

令和2年度富山県水道水質検査精度管理調査結果 (2020年度)

村元 達也 山下 智富 堀井 裕子

Survey Results of Quality Assessment for Drinking Water in Toyama (2020)

Tatsuya MURAMOTO, Tomohisa YAMASHITA, and Yuko HORII

目的：富山県では、1996年度より、県内の水質検査機関における試験分析技術及び検査精度の向上を図るため、県内検査機関を対象に、「富山県水道水質検査精度管理実施要領」に基づく精度管理事業を実施している。この事業において、当所は配布検体の作製、参加機関から報告されたデータの集計及び解析並びに技術研修を担当している。今回、2020年度に実施した塩素酸、硬度の精度管理事業の調査結果について報告する。

材料と方法：

- (1) 検査項目：塩素酸、硬度
- (2) 検体の配布年月日：2021年1月19日
- (3) 参加機関：富山県内で水道水等の水質検査を実施している検査機関で、水道事業者、水道用水供給事業者、水道法第20条に規定する登録検査機関及び地方公共団体の19機関
- (4) 配布検体：塩素酸測定用検体は、検体配布前日に衛生研究所の水道水に、0.3(w/v)%チオ硫酸ナトリウムを検体500 mLにつき1 mL加えた後、塩素酸イオン標準液(1,000 mg/L：富士フイルム和光純薬株式会社製)を0.15 mg/L相当になるよう添加して作製したもので、配布に際し、塩素酸の濃度範囲は0.06～0.6 mg/Lであると明示した。あらかじめ任意の3本を抜き出して塩素酸を測定したところ、そのビン間変動係数は1.8%であった。また、検体配布7日後(2021年1月26日)、14日後(2021年2月2日)においても塩素酸の濃度に変化はなく、配布検体間の濃度のばらつきや測定日の違いによる測定値の差は無視できる範囲であると考えられた。

硬度測定用検体は、検体配布前日に衛生研究所の水道水に、炭酸カルシウム(特級：富士フイルム和光純薬株式会社製)及び硝酸マグネシウム六水和物(特級：富士フイルム和光純薬株式会社製)を用いて調製したカルシウム及びマグネシウム標準液(1,000 mg/L)を、それぞれ20、10 mg/L

相当になるよう添加して作製した。配布に際し、硬度の濃度範囲は30～300 mg/Lであると明示した。あらかじめ任意の3本を抜き出して硬度を測定したところ、そのビン間変動係数は2.3%であった。また、検体配布7日後(2021年1月26日)、14日後(2021年2月2日)においても硬度の値に大幅な変化はなく、配布検体間の値のばらつきや測定日の違いによる測定値の差は無視できる範囲であると考えられた。

(5) 検査方法及び検査結果：検査は、当該検査項目の検査担当者が、日常の検査業務と同じ方法を用いて、5回の併行測定を行うこととした。この5回の併行測定値の平均値を求め、各機関の測定値として解析を行った。

(6) 集計項目

変動係数(CV%) = 各機関の標準偏差 / $\bar{X}$ × 100

誤差率(E%) = $(\bar{X} - X_1) / X_1 \times 100$

範囲(R) = | 最大値 - 最小値 |

Zスコア(Z) = $(\bar{X} - X_2) / \sigma$

X：各機関の測定値、 X_1 ：全機関の中央値、 X_2 ：全機関の平均値、 σ ：全機関の標準偏差

結果と考察：**(1) 塩素酸**

塩素酸の精度管理には16機関が参加した。各機関の測定値を大きさの順に並べて表1に、またその度数分布を図1に示す。誤差率が中央値±10%の範囲から外れる機関はなかった。16機関の測定値の平均値±標準偏差は0.1550±0.0053 mg/Lであった。各機関内での併行測定における室内変動係数は0.0～3.8%、16機関間の室間変動係数は3.4%であった。

Xbar-R管理図を図2に示す。A及びPの測定値が平均値±2標準偏差の範囲(0.1444～0.1656 mg/L)から外れた。範囲の上方管理限界値(UCL)は0.0082 mg/Lであった。

表 1. 塩素酸 結果

検査機関	測定値 X (mg/L)	変動係数 CV%	誤差率 E%
A	0.1438	0.8	-8.9
B	0.1504	0.4	-2.6
C	0.1504	1.4	-2.6
D	0.1516	0.9	-1.8
E	0.1524	0.4	-1.3
F	0.1528	3.8	-1.2
G	0.1532	0.5	-0.8
H	0.1544	1.7	0.0
I	0.1544	1.1	0.0
J	0.1558	1.4	0.9
K	0.1570	0.0	1.7
L	0.1578	0.5	2.2
M	0.1578	1.5	2.2
N	0.1598	0.5	3.5
O	0.1610	1.3	4.3
P	0.1668	0.3	8.0
機関数	16		
平均値 $\bar{X}_2$ (mg/L)	0.1550		
標準偏差 σ (mg/L)	0.0053		
変動係数 (%)	3.4		

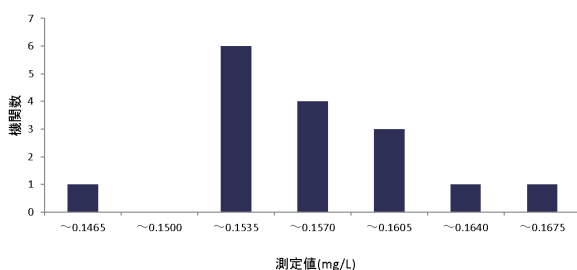


図 1. 塩素酸 ヒストグラム

Zスコアの順位を図3に示す。Zスコアの評価基準は、 $|Z| \leq 2$ の場合を「満足」、 $2 < |Z| < 3$ の場合を「疑わしい」、 $3 \leq |Z|$ の場合を「不満足」とした。A及びPが「疑わしい」と評価された。「不満足」と評価される機関はなかった。

検査方法は、参加したすべての機関がイオンクロマトグラフ法（サブプレッサ型）で測定し、検出器として電気伝導度検出器を使用していた。検体の保存及び試験開始までの期間について、すべての機関が水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（検査方法告示）[1]に準じ、適切に行っていた。

標準原液は、すべての機関が市販の塩素酸イオン標準液（1,000 mg/L）を使用し、検査方法告示で規定される濃度範囲を超えない4点以上の濃度点を設定し、検量線を作成していた。ただし、1機関（A）は原点を強制的に通過した検量線を作成し、1機関（F）は濃度点の公比（隣り合う2つの濃度点の濃度比）が4を超える区間があった。それぞれ誤差の原因となるため、是正されることが望ましい。

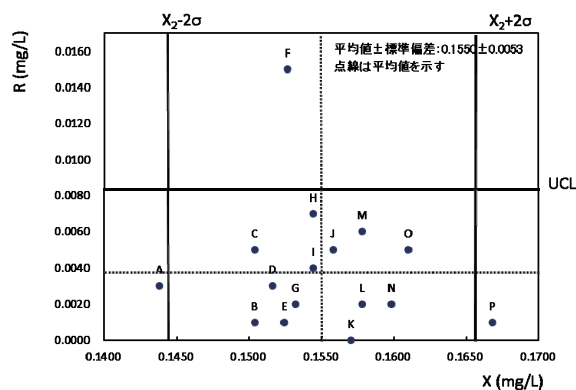


図 2. 塩素酸 Xbar-R 管理図

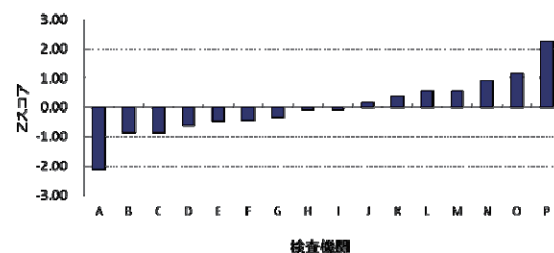


図 3. 塩素酸 Zスコアの順位

(2) 硬度

硬度の精度管理には19機関が参加した。各機関の測定値を大きさの順に並べて表2に、またその度数分布を図4に示す。誤差率が中央値 $\pm 10\%$ の範囲から外れる機関はなかった。19機関の測定値の平均値 $\pm$ 標準偏差は 114.2 ± 1.8 mg/Lであった。各機関内での併行測定における室内変動係数は0.0～2.8%、19機関間の室間変動係数は1.6%であった。

表 2. 硬度 結果

検査機関	測定値 X (mg/L)	変動係数 CV%	誤差率 E%	測定方法
a	111.0	0.0	-2.6	IC
b	112.0	0.0	-1.8	滴定法
c	112.4	0.5	-1.4	滴定法
d	112.6	1.3	-1.2	ICP-MS
e	113.0	0.9	-0.9	ICP-MS
f	113.2	0.4	-0.7	滴定法
g	114.0	0.0	0.0	滴定法
h	114.0	0.0	0.0	滴定法
i	114.0	0.0	0.0	滴定法
j	114.0	0.0	0.0	IC
k	114.0	0.0	0.0	IC
l	114.2	0.7	0.2	ICP-OES
m	114.6	0.5	0.5	滴定法
n	114.8	2.8	0.7	IC
o	115.4	0.8	1.2	滴定法
p	115.4	0.5	1.2	ICP-MS
q	115.4	0.5	1.2	ICP-MS
r	118.0	0.8	3.5	IC
s	118.0	0.6	3.5	ICP-MS
機関数	19			
平均値 $\bar{X}_2$ (mg/L)	114.2			
標準偏差 σ (mg/L)	1.8			
変動係数 (%)	1.6			

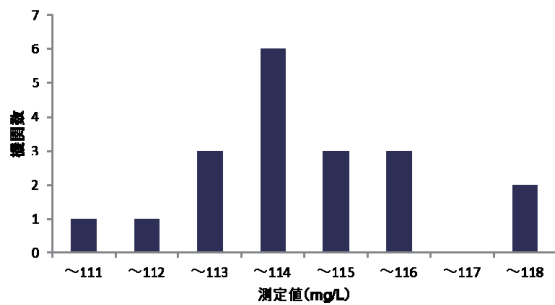


図 4. 硬度 ヒストグラム

Xbar-R 管理図を図 5 に示す。r 及び s の測定値が平均値 ± 2 標準偏差の範囲 (110.6 ~ 117.8 mg/L) から外れた。範囲の UCL は 2.9 mg/L であった。

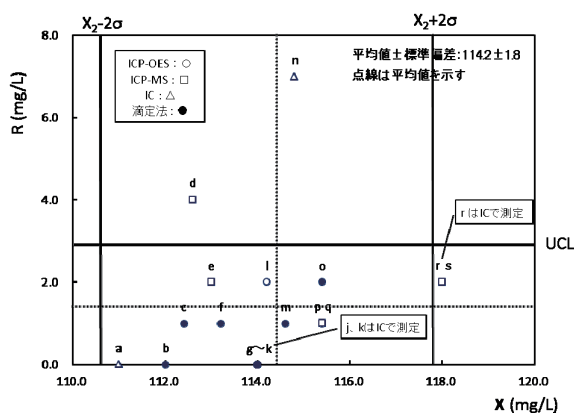


図 5. 硬度 Xbar-R 管理図

Z スコアの順位を図 6 に示す。r 及び s が $2 < |Z| < 3$ となり、「疑わしい」と評価された。 $3 \leq |Z|$ となる機関はなかった。

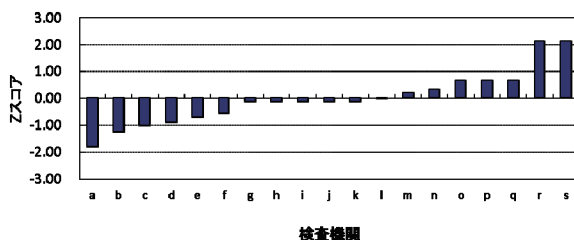


図 6. 硬度 Z スコアの順位

参加した 19 機関が使用した検査方法は、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES) が 1 機関、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) が 5 機関、イオンクロマトグラフ法 (IC) が 5 機関、滴定法が 8 機関であった。IC で測定した 5 機関のうち、1 機関 (n) はノンサプレッサ型を使用していた。測定方法間で測定値に有意差は確認されなかったが、測定値が平均値 ± 2 標準偏差から外れた 2 機関及び R が UCL を超えた 2 機関 (d 及び n) は、いずれも ICP-MS 等の機器分析法で測定していた。今回の精度管理検体は、カルシウム、マグネシウムともに比較的濃度が高く、機器分析法では検体を希釈して測定する機関が多くみられたことから、滴定法に比べて誤差が生じやすかったと考えられた。

検体の保存及び試験開始までの期間について、すべての機関が検査方法告示に準じ、適切に行っていた。

標準原液は、機器分析法で測定したすべての機関が市販のカルシウム及びマグネシウム標準液 (各 1,000 mg/L) を使用し、それぞれ検査方法告示で規定される濃度範囲を超えない 4 点以上の濃度点を設定し、検量線を作成していた。1 機関 (n) は、濃度点の公比が 4 を超える区間があり、是正の必要があった。

試験操作について、すべての機関が検査方法告示に準じた適切な方法で実施していた。機器分析法で測定した 11 機関のうち 6 機関 (a, d, l, n, q 及び r) が、検体を 5 ~ 10 倍希釈し測定していた。

文 献

1. 厚生労働省 (2003), 平成 15 年 7 月 22 日 厚生労働省告示第 138 号