

令和元年度富山県水道水質検査精度管理調査結果

村元 達也 中山恵理子 五十嵐笑子 健名 智子

Survey Results of Quality Assessment for Drinking Water in Toyama (2019)

Tatsuya MURAMOTO, Eriko NAKAYAMA, Emiko IGARASHI, and Tomoko KEMMEI

目的：富山県では、平成8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、令和元年度に実施した六価クロム化合物、色度の精度管理事業の調査結果についてまとめたので報告する。

材料と方法：

(1) 検査項目：六価クロム化合物、色度
(2) 検体の配布年月日：令和2年1月21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18機関
(4) 配布検体：六価クロム化合物測定用検体は、検体配布前日に衛生研究所の水道水に、硝酸を検体1 Lにつき10 mL加えた後、クロム標準液(1,000 mg/L：富士フイルム和光純薬株式会社製)を0.016 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、六価クロム化合物の濃度範囲は0.005～0.05 mg/Lであると明示した。あらかじめ任意の3本を抜き出して六価クロム化合物を測定したところ、そのビン間変動係数は0.3%であった。また、検体配布7日後(令和2年1月28日)、14日後(令和2年2月4日)においても六価クロム化合物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。

色度測定用検体は、検体配布前日に衛生研究所の水道水に、色度標準液(1,000度：関東化学株式会社製)を3.0度相当になるよう添加して作製した。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]では、色度の試料は冷暗所に保存し、12時間以内に測定を行うこととなっている。本調査においては、あらかじめこの調製法で作成した試料は低温保存条件下1週間後においても色度の大幅な減衰がないことを確認したことから、検体配布後1週間以内に測定を行うこととした。配布に際し、色度の濃度範囲は1～5度であると明示した。あらかじめ任意の3本を抜き出して色度を測定したところ、そのビン間変動係数は0.6%であった。また、検体配布3日後(令和2年1月24日)、7日後(令和2年1月28日)においても色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%) = $(X - X_1) / X_1 \times 100$

範囲(R) = | 最大値 - 最小値 |

Zスコア(Z) = $(X - X_2) / \sigma$

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) 六価クロム化合物

六価クロム化合物の精度管理には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0.01602 ± 0.00034 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0.0～1.9%、16機関間の

表 1. 六価クロム化合物 結果

検査機関	測定値 X (mg/L)	変動係数 CV%	誤差率 EV%
A	0.01530	0.5	-4.3
B	0.01568	0.3	-1.9
C	0.01574	1.0	-1.6
D	0.01578	1.0	-1.3
E	0.01586	0.7	-0.8
F	0.01596	0.3	-0.2
G	0.01596	1.9	-0.2
H	0.01598	0.7	-0.1
I	0.01600	0.0	0.1
J	0.01602	1.6	0.2
K	0.01604	0.9	0.3
L	0.01618	0.5	1.2
M	0.01632	1.1	2.1
N	0.01640	0.4	2.8
O	0.01644	0.5	2.8
P	0.01674	1.9	4.7
機関数	16		
平均値 $\bar{X}_2$ (mg/L)	0.01602		
標準偏差 σ (mg/L)	0.00034		
変動係数 (%)	2.1		

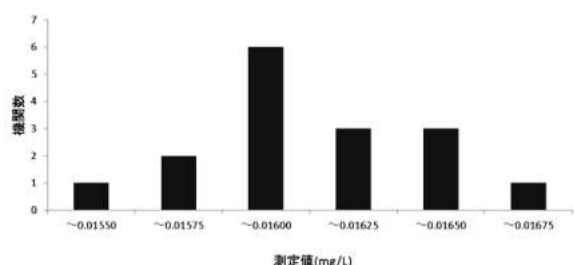


図 1. 六価クロム化合物 ヒストグラム

空間変動係数は2.1%であった。

Xbar-R 管理図を図2に示す。A及びP機関の測定値が平均値 ± 2 標準偏差の範囲(0.01534～0.01670 mg/L)から外れた。範囲の上方管理限界値(UCL)は0.00070 mg/Lであった。

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機関が「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。

参加した16機関のうち、誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)を使用した機関が1機関で、その他の15機関は誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)を使用していた。試験開始日は、検体配布当日～3日目が9機関、4～7日目が4機関、8～10日目が3機関であった。いずれも検査方法告示で定められる保存方法及び期間を遵守しており、試験開始日による測定値の有意な差は確認されなかった。

すべての機関が市販の標準原液から検量線を作成しており、5機関でSPEX CertiPrep製の混合標準液が使用されていた。内部標準原液について

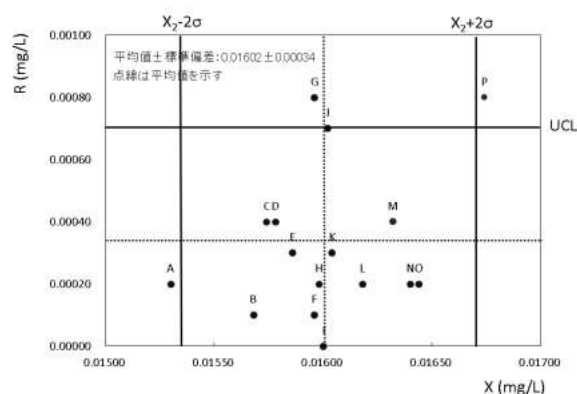


図 2. 六価クロム化合物 Xbar-R 管理図

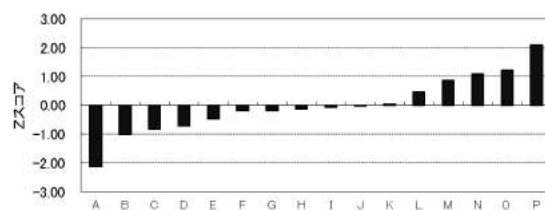


図 3. 六価クロム化合物 Zスコアの順位

も、すべての機関で市販品が使用されていた。内部標準物質の種類としては、コバルトが8機関、ガリウムが4機関、イットリウムが3機関(そのうち1機関はICP-AESで測定)、インジウムが1機関であった。半数以上の機関が、分析装置による内部標準液の自動添加を行っていた。

ICP-MSでは、プラズマ内で生成される多原子イオンによる干渉を抑えるため、多原子イオン低減化用ガスが一般的に使用される。ICP-MSで測定した15機関のうち、11機関がヘリウムガスを、2機関が水素ガスを、1機関がメタンガスを使用しており、1機関はガスを使用していなかった。六価クロム化合物については、 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 、 $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 等の試料中の夾雑成分を原因とする干渉イオンが生成される場合があり、注意が必要である。

検量線については、すべての機関が検査方法告示で示される濃度範囲内に4点以上の濃度点を設定して作成し、相関係数は0.999以上と良好であった。ブランク溶液を検量線に含めた機関が2機関あったが、低濃度側で良好な応答値が得られない場合等に誤差の原因となる恐れがあるため、原則として含めてはいけない。

(2) 色度

色度の精度管理には18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 $\pm 20\%$ の範囲から外れる機関はなかった。18機関の測定

表 2. 色度 結果

検査機関	測定値 X (度)	変動係数 CV% (%)	誤差率 E% (%)
a	2.60	2.7	-11.3
b	2.76	2.0	-5.8
c	2.76	3.2	-5.8
d	2.80	0.0	-4.4
e	2.82	1.6	-3.8
f	2.88	5.2	-1.7
g	2.88	1.6	-1.7
h	2.90	0.0	-1.0
i	2.92	1.5	-0.3
中央値 X_1			
j	2.94	1.9	0.3
k	3.00	0.0	2.4
l	3.00	0.0	2.4
m	3.00	0.0	2.4
n	3.02	1.5	3.1
o	3.02	1.5	3.1
p	3.10	0.0	5.8
q	3.20	0.0	9.2
r	3.24	1.7	10.6
機関数	18		
平均値 X_2 (度)	2.94		
標準偏差 σ (度)	0.16		
変動係数 (%)	5.4		

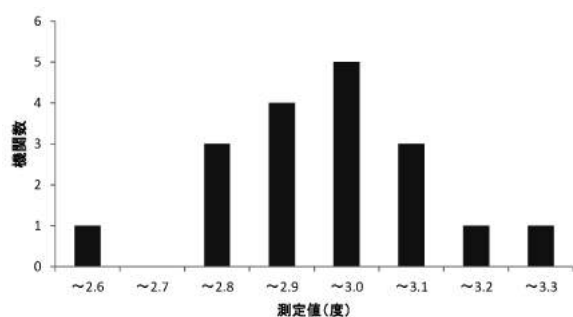


図 4. 色度 ヒストグラム

値の平均値±標準偏差は2.94 ± 0.16 度であった。各機関内での併行測定における室内変動係数は0.0～5.2%，18機関間の室間変動係数は5.4%であった。

Xbar-R 管理図を図5に示す。a機関の測定値が平均値±2標準偏差の範囲（2.62～3.26度）から外れた。範囲のUCLは0.19度であった。

Zスコアの順位を図6に示す。a機関が2<|Z|<3となり、「疑わしい」と評価された。3≤|Z|となる機関はなかった。

参加した全機関が透過光測定法を採用し、日本電色工業株式会社製のWater Analyzer W6000（13機関）または2000N（5機関）を使用していた。

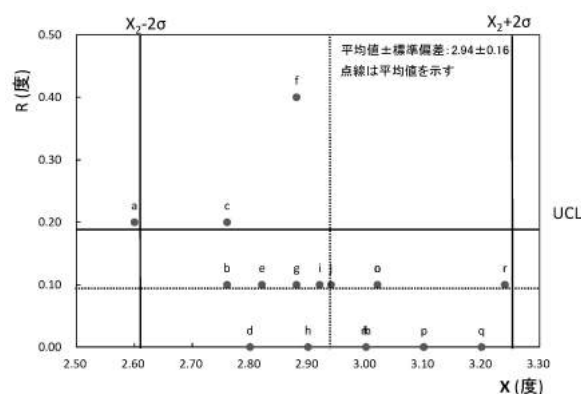


図 5. 色度 Xbar-R 管理図

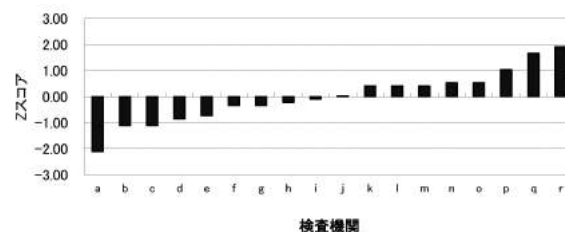


図 6. 色度 Z スコアの順位

また、全機関が検体配布日から3日後までに測定を行っていた。

検体の測定については、予め作成された内蔵検量線に基づいて定量値を算出した機関が7機関（そのうち6機関は標準液も測定し、値の確認を実施）、検量線系列を測定し、それをもとに内蔵検量線を作成しなおした機関が11機関あった。

今回の調査では棄却される機関はなかったが、Zスコアが2以上であったa機関の吸光度が、標準液及び検体ともに低値となる傾向が見られ、光源ランプの劣化が原因の1つとして考えられた。光源ランプの劣化は測定値のばらつきの原因ともなるため、光源ランプの出力確認を定期的に行うと良いと思われた。

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