

令和5年度富山県水道水質検査精度管理事業 (理化学検査項目)について(2023年度)

遊道 梓 健名 智子 安川 和志

Quality Control Survey of Chemical Analysis of Drinking Water in Toyama Prefecture in the Fiscal Year 2023

Azusa YUDO, Tomoko KEMMEI, and Kazuyuki YASUKAWA

目的：富山県では、1996年度より、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、県内で水道水等の水質検査を実施している検査機関を対象に、「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、2023年度に実施した蒸発残留物、塩化物イオン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：蒸発残留物、塩化物イオン
(2) 検体の配布年月日：2023年11月7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：蒸発残留物測定用検体は、検体配布前日に同一ロットの市販ミネラルウォーター48L(1.5L容量、32本)を混合し、1L角型ポリビンに分注した。あらかじめ分注した順に3検体を等間隔に抜き出し、蒸発残留物濃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、検体配布の7日後(2023年11月14日)、14日後(2023年11月21日)においても蒸発残留物濃度に変化はなく、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。配布に際し、蒸発残留物の濃度範囲は50～500 mg/Lであると明示した。

塩化物イオン測定用検体は、検体配布前日に精製水に、1 mol/L 塩化ナトリウム溶液(容量分析用、富士フイルム和光純薬株式会社製)を2 mL/L(塩化物イオン：70.9 mg/L)添加し15 L調製し、500 mL角型ポリビンに分注した。あらかじめ

め分注した順に3検体を等間隔に抜き出し、塩化物イオン濃度を測定したところ、そのビン間変動係数は0.2%であった。また、検体配布の7日後(2023年11月14日)、14日後(2023年11月21日)においても塩化物イオン濃度に変化はなく、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。配布に際し、塩化物イオンの濃度範囲は20～200 mg/Lであると明示した。

(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

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

変動係数(CV%) = 各機関の標準偏差 / $X \times 100$

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) = $(X - X_2) / \sigma$

CL：中心線、UCL：上方管理限界線

結果と考察：

(1) 蒸発残留物

蒸発残留物の精度管理には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。解析の結果、誤差率が中央値 $\pm 10\%$ 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 $\pm$ 標準偏差は349.3 $\pm$ 4.1 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0.2～2.1%、16機関間の室内変動係数は1.2%であった。

Xbar-R管理図を図2に示す。A、P機関以外の測定値は平均値 ± 2 標準偏差の範囲(341.1～357.5 mg/L)内に収まった。また、C、O機関の

範囲 R は上方管理限界値 (14.4 mg/L) を超えた。

Z スコアの順位を図 3 に示す。Z スコアの算出には、16 機関の測定値の平均値と標準偏差を用いた。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。その結果、A、P 機関が「疑わしい」となった。

参加したすべての機関が測定方法として重量法を用いていた。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 (告示法) [1] において、蒸発残留物は、試料採取後 2 週間以内に試験することとされている。今回、試料配布日～4 日目までに試験を開始した機関が 12 機関、5～8 日目が 2 機関、9～11 日目が 2 機関だった。

告示法では試料の採取量は 100～500 mL とされており、採取量が 100 mL の機関が 7 機関、200 mL の機関が 7 機関、250 mL の機関が 1 機関、500 mL の機関が 1 機関だった。

蒸発乾固前の蒸発皿は告示法で、105～110℃ で乾燥させると規定されており、すべての機関が告示法どおりの温度で乾燥させていた。また、乾燥時間は 30～180 分だった。蒸発乾固後の蒸発皿については、告示法に 105～110℃ で 2～3 時間乾燥させると規定されており、すべての機関が告示法どおりの乾燥時間・乾燥温度で乾燥させていた。

蒸発乾固については、告示法に水浴上で行うこととされており、すべての機関が水浴を使用していた。水浴に使用した水として精製水を用いた機関が 9 機関、水道水を用いた機関が 7 機関あった。水浴に精製水を用いた場合と水道水を用いた場合の測定値について有意水準 5% で t 検定を行った結果、有意差は認められなかった。本調査では有意差は認められなかったが、水浴に水道水を使用する際は、蒸発皿の外側に水道水由来の蒸発残留物が付着する可能性があるため、水浴から出した後はよく水分をふき取る等の注意が必要である。

蒸発乾固前の蒸発皿の放冷時間と測定値の散布図を図 4、蒸発乾固後の蒸発皿の放冷時間と測定値の散布図を図 5 に示す。蒸発乾固前の蒸発皿の放冷時間は 60～1,080 分、蒸発乾固後の蒸発皿の放冷時間は 60～1,080 分であった。測定値が平均値 ± 2 標準偏差の範囲から外れた A、P 機関は蒸発乾固前の蒸発皿の放冷時間が 990 分、1,080 分、P 機関は蒸発乾固後の蒸発皿の放冷時間が 1,080 分と長い傾向にあった。すべての機関が乾燥剤としてシリカゲルが入ったデシケーター内で蒸発皿

を放冷していたが、デシケーター内の湿度が高い場合、放冷時間が長くなると湿気により蒸発皿の質量が上昇し、測定値に影響を与える可能性がある。本調査では判断は難しいが、デシケーター内の湿度が平均値 ± 2 標準偏差の範囲から外れた要因の一つである可能性も考えられる。検査の際は、シリカゲルの色やデシケーター内の湿度計を確かめ、低湿度に保たれているか確認する必要がある。また、乾燥機からデシケーターへの移動やデシケーターから秤量までのわずかな時間でも吸湿が起こるので、これらの操作は速やかに行うよう注意が必要である。

使用した天秤について、定期的な校正を実施していない機関が 1 機関あった。天秤は測定値に大きく影響を及ぼすため、定期的な校正を行うことが望ましい。また、秤量の際に静電気除去を実施している機関は 6 機関であった。空気が乾燥する時期は静電気が秤量値に影響を及ぼす可能性があるため、静電気除去を実施することは有用である。

(2) 塩化物イオン

塩化物イオンの精度管理には 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 6 に示す。解析の結果、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 69.98 ± 1.78 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 0.0～1.6%、19 機関間の室間変動係数は 2.5% であった。

Xbar-R 管理図を図 7 に示す。a、b 機関以外の機関の測定値は平均値 ± 2 標準偏差の範囲 (66.42～73.54 mg/L) 内に収まった。また、g、s 機関の範囲 R は上方管理限界値 (1.39 mg/L) を超えた。

Z スコアの順位を図 8 に示す。Z スコアの算出には、19 機関の測定値の平均値と標準偏差を用いた。a、b 機関が「疑わしい」となった。

参加したすべての機関が測定方法としてイオンクロマトグラフ法を用いており、検出器として電気伝導度検出器を使用していた。4 機関がグラジエント分析をしており、いずれも溶離液ジェネレーターシステムを使用していた。

告示法において、塩化物イオンは、試料採取後 2 週間以内に試験することとされている。今回、試料配布日～4 日目までに試験を開始した機関が 17 機関、5～8 日目が 1 機関、9～11 日目が 1 機関だった。

標準原液として、市販標準原液を使用していた

機関は17 機関，市販混合標準原液を使用していた機関は2 機関だった。

前処理について，1 機関が試料のろ過を実施していなかった。告示法では，イオンクロマトグラフ法の前処理では，ろ過を実施することとなり，当該操作が必要である。本精度管理試料の塩化物イオン濃度は，すべての機関で検量線の最高濃度点よりも高い値であったが，すべての機関が2.5～10 倍の希釈操作を実施し，検量線の範囲内で定量を行っていた。

検量線の作成について，厚生労働省から通知されている水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラ

イン（妥当性評価ガイドライン）[2] では，各濃度点の公比が原則 4 以内になるように設定するように記載されているが，公比が4 を超えている機関が 2 機関あった。

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 261 号
2. 厚生労働省（2017），平成 29 年 10 月 18 日付薬生水第 1018 第 1 号

表 1. 蒸発残留物 結果

検査機関	測定値 X (mg/L)	変動係数 CV%	誤差率 E%	範囲 R (mg/L)
A	340.0	0.6	-2.5	5
B	346.6	0.7	-0.6	5
C	346.8	1.7	-0.6	15
D	347.2	0.3	-0.5	3
E	347.8	0.4	-0.3	3
F	348.0	0.4	-0.2	3
G	348.2	0.8	-0.2	7
H	348.8	・・・X ₁ 348.8	0.8	6
I	348.8		0.5	4
J	348.8		1.4	12
K	350.4	0.4	0.5	3
L	350.8	0.2	0.6	2
M	351.2	1.1	0.7	9
N	352.4	0.6	1.0	5
O	353.6	2.1	1.4	20
P	359.4	0.7	3.0	7
機関数	16			
平均値 (mg/L)	349.3 ・・・X ₂			6.8 ・・・CL
標準偏差 σ (mg/L)	4.1			
変動係数 (%)	1.2			

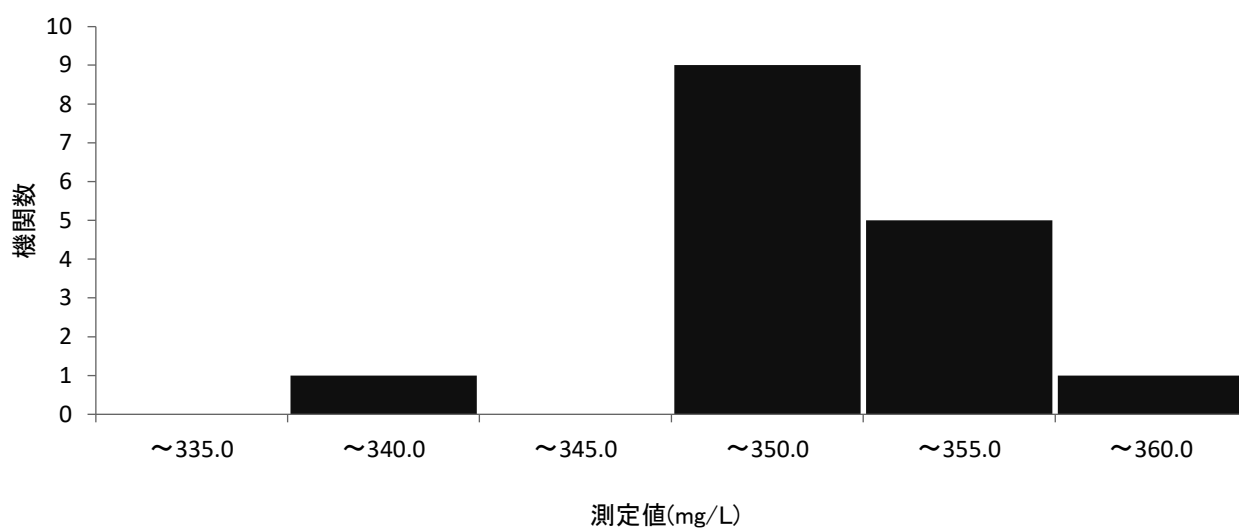


図 1. 蒸発残留物 ヒストグラム

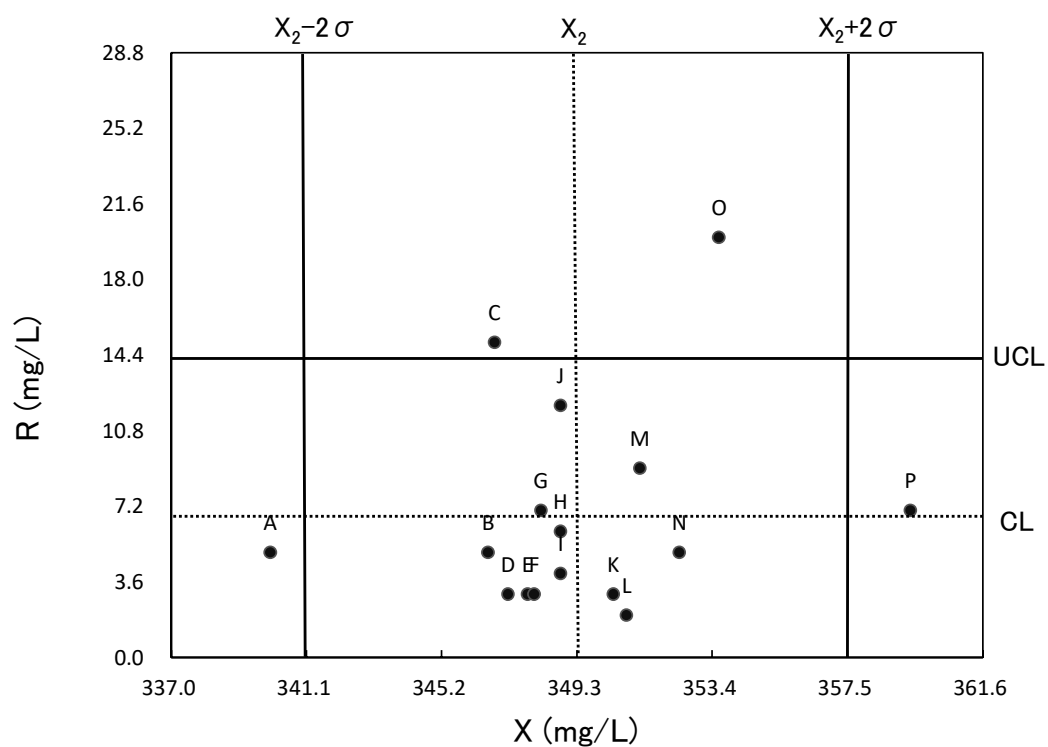


図2. 蒸発残留物 Xbar-R 管理図

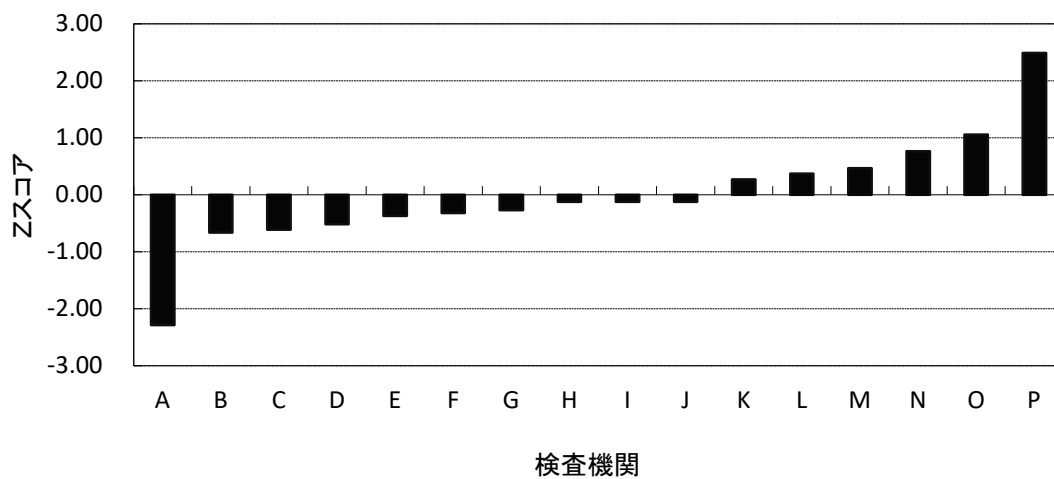


図3. 蒸発残留物 Zスコアの順位

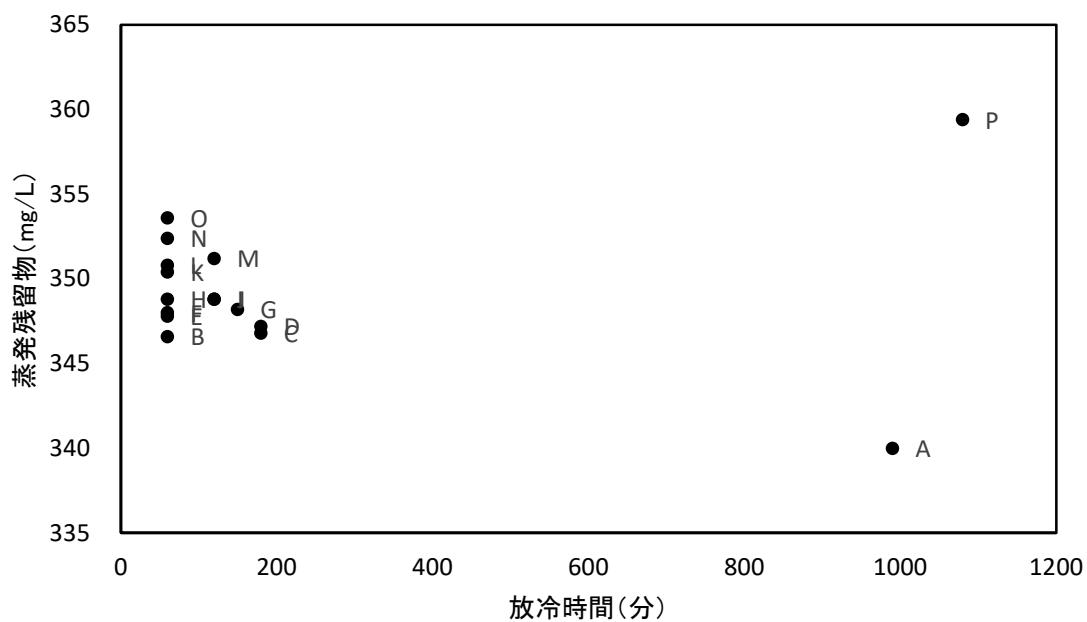


図4. 蒸発乾固前の蒸発皿の放冷時間と測定値の散布図

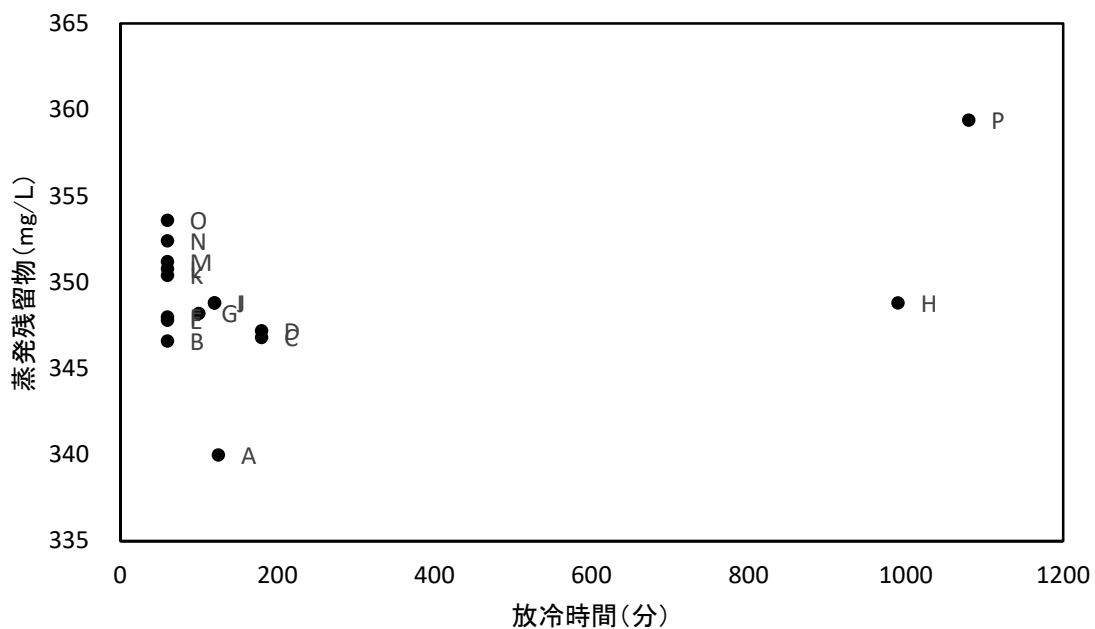


図5. 蒸発乾固後の蒸発皿の放冷時間と測定値の散布図

表2. 塩化物イオン 結果

検査機関	測定値 X (mg/L)	変動係数 CV% (%)	誤差率 E% (%)	範囲 R (mg/L)
a	64.94	0.2	-7.6	0.3
b	66.30	0.2	-5.7	0.3
c	69.14	0.4	-1.7	0.6
d	69.38	0.1	-1.3	0.1
e	69.40	0.0	-1.3	0.0
f	69.92	0.3	-0.5	0.5
g	70.12	1.6	-0.3	2.8
h	70.18	0.3	-0.2	0.5
i	70.24	0.1	-0.1	0.1
j	70.30	...X ₁	0.0	0.5
k	70.34		0.1	1.3
l	70.50		0.3	0.2
m	70.54		0.3	0.3
n	70.56	0.5	0.4	0.8
o	70.72	0.3	0.6	0.6
p	70.84	0.2	0.8	0.3
q	71.40	0.6	1.6	0.9
r	72.16	0.4	2.6	0.7
s	72.70	0.9	3.4	1.7
機関数	19			
平均値 (mg/L)	69.98	...X ₂		0.66 ...CL
標準偏差 σ (mg/L)	1.78			
変動係数 (%)	2.5			

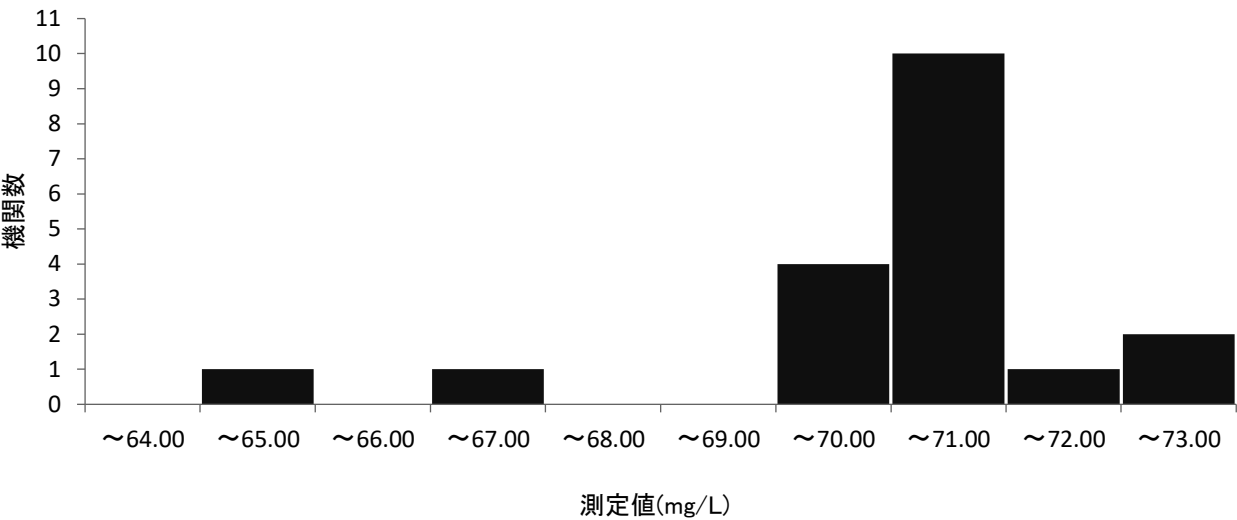


図6. 塩化物イオン ヒストグラム

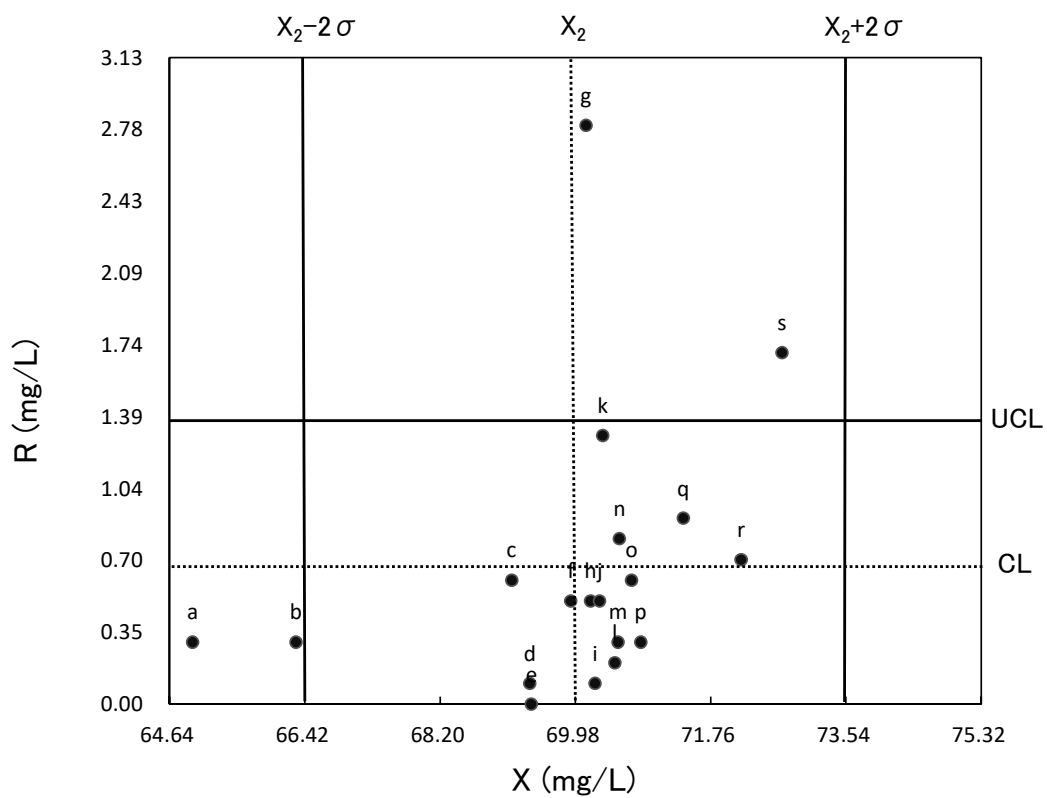


図7. 塩化物イオン Xbar-R 管理図

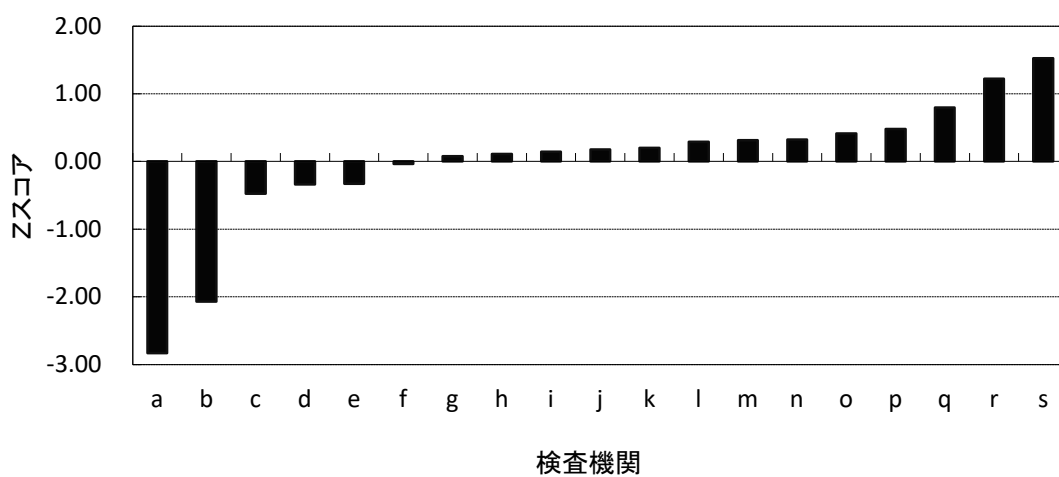


図8. 塩化物イオン Zスコアの順位