

令和6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(2024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 2024

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、2024年度に実施した鉛及びその化合物、ナトリウム及びその化合物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：鉛及びその化合物（以下、鉛とする）、ナトリウム及びその化合物（以下、ナトリウムとする）
- (2) 検体の配布年月日：2024年11月6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16機関
- (4) 配布検体：鉛測定用検体は、検体配布前日に作製した。5 L ガラス製メスフラスコに精製水を採り、濃硝酸（電子工業用、富士フイルム和光純薬株式会社製）50 mL と鉛標準液（1000 mg/L、原子吸光分析用、ICP 分析用、関東化学株式会社製）を100倍希釈したもの（10 mg/L）2.5 mL を添加後、5 L に定容した（鉛：0.005 mg/L）。この調製工程を4回繰り返して20 L 調製し、硝酸及び精製水で洗浄した500 mL 角型ポリエチレンビンに分注した。あらかじめ分注した順に3検体を等間隔に抜き出し、鉛濃度を測定したところ、そのビン間変動係数は1.3%であった。また、検体配布の7日後（2024年11月13日）、14日後（2024年11月20日）においても鉛濃度に変化はなく、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、鉛の濃度範囲は0.001～0.01 mg/L であると明示した。

ナトリウム測定用検体は、検体配布前日に作製した。5 L ガラス製メスフラスコに精製水を採り、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）10 mL を添加後、5 L に定容した（ナトリウム：46.0 mg/L）。この調製工程を4回繰り返して20 L 調製し、精製水で洗浄した500 mL 角型ポリエチレンビンに分注した。あらかじめ分注した順に3検体を等間隔に抜き出し、ナトリウム濃度を測定したところ、そのビン間変動係数は1.1%であった。また、検体配布の6日後（2024年11月12日）、14日後（2024年11月20日）においてもナトリウム濃度に変化はなく、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、ナトリウムの濃度範囲は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) 鉛

鉛の精度管理には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 0.004936 ± 0.000116 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 $0.1 \sim 1.9\%$ 、16機関間の室間変動係数は 2.4% であった。

Xbar-R 管理図を図2に示す。P機関以外の測定値は平均値 ± 2 標準偏差の範囲 ($0.004704 \sim 0.005168$ mg/L) 内に収まった。また、P機関の範囲Rは上方管理限界値 (0.000214 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、P機関が「疑わしい」となった。

参加した16機関のうち測定方法として誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) を用いた機関は1機関、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を用いた機関は15機関だった。水質基準に関する省令の規定に基づき環境大臣が定める方法 (告示法) [1] において、鉛は、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、すべての機関が期間内に試験を実施していた。

標準原液として、市販標準原液を使用していた機関は10機関、市販混合標準原液を使用していた機関は6機関だった。内部標準原液として、市販標準原液を使用していた機関が13機関、市販混合標準原液を使用していた機関が3機関だった。内部標準物質について、告示法では、ICP-AESでイットリウム、ICP-MSでベリリウム、コバルト、ガリウム、イットリウム、インジウム、タリウムのいずれかを選択することと規定されている。ICP-AESを用いた機関はイットリウム、ICP-MSを用いたすべての機関はタリウムを選択していた。

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 [2] では、回帰式は原点を強制的に通過させず、原則としてブランク試料を含めずに応答値が得られた濃度の標準試料のみを用いて算出すると記載されているが、1機関がブランク試料を含めた検量線を作成していた。定量下限値はすべての機関が基準値の10分の1 (0.001 mg/L) 以下に設定していた。

前処理について、すべての機関が加熱操作を実施していた。

使用した容器の材質について、検量線溶液の調製で2機関、加熱操作で1機関がガラス製の容器を使用していた。金属の一齐分析では、ガラスに含まれる金属が溶出するおそれがあるため、樹脂製の容器を用いることが望ましい。繰り返し使用する器具の洗浄について、すべての機関が硝酸で洗浄していた。また、使い捨て器具の場合は、使用前に共洗いしていた。

(2) ナトリウム

ナトリウムの精度管理には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2に、またその度数分布を図4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 46.28 ± 1.33 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 $0.2 \sim 2.3\%$ 、16機関間の室間変動係数は 2.9% であった。

Xbar-R 管理図を図5に示す。すべての機関の測定値は平均値 ± 2 標準偏差の範囲 ($43.62 \sim 48.94$ mg/L) 内に収まった。また、i機関の範囲Rは上方管理限界値 (1.88 mg/L) を超えた。

Zスコアの順位を図6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。すべての機関が「満足」となった。

参加した16機関のうち測定方法としてフレイム原子吸光度法 (F-AAS) を用いた機関は4機関、ICP-AESを用いた機関は1機関、ICP-MSを用いた機関は5機関、イオンクロマトグラフ法 (IC) を用いた機関は6機関だった。告示法において、F-AAS、ICP-AES、ICP-MSでは、試料採取後2週間以内、ICでは試料採取後72時間以内に試験することとされている。今回、すべての機関が期間内に試験を実施していた。

標準原液として、すべての機関がナトリウム濃度 1000 mg/L の市販標準液を使用していた。ICP-AES、ICP-MSを用いた機関は内部標準法によって定量を行っており、内部標準原液として、市販標準原液を使用していた機関が4機関、市販混合標準原液を使用していた機関が2機関だった。内部標準物質として、ICP-AESを用いた機関はイットリウムを選択していた。また、ICP-MSを用いた機関が選択した内部標準物質の内訳は、コバルトが3機関、ガリウムが1機関、イットリウムが1機関であった。

検量線について、1機関がブランク試料を含めた検量線を作成していた。定量下限値はすべての機関が基準値の10分の1 (20 mg/L) 以下に設定

していた。また、2 機関において定量下限値が検量線の下限より低かった。

前処理について、F-AAS, ICP-AES, ICP-MS を用いた機関のうち、1 機関が加熱操作を行っていなかった。告示法では、上記の3つの測定法の前処理において、加熱操作をすることとなっており、当該操作が必要である。また、15 機関が試料の希釈操作を実施していた。F-AAS, ICP-AES, ICP-MS では、希釈試料の加熱操作が必要であると告示法に記載されているが、2 機関が行ってなかった。

使用した容器の材質について、検量線溶液の調製で7 機関、加熱操作で2 機関、希釈操作で7 機関がガラス容器を使用していた。ガラス製の器具

はナトリウムを組成に含んでいることが多いので、使用する場合には測定に影響がないことを確認する必要がある。繰り返し使用する器具の洗浄について、F-AAS, ICP-AES, ICP-MS を用いたすべての機関が硝酸で洗浄していた。また、使い捨て器具の場合は、使用前に共洗い又は超純水で洗浄していた。

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 261 号
2. 厚生労働省 (2007), 平成 29 年 10 月 18 日付薬生水第 1018 第 1 号

表1. 鉛 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	0.004790	1.0	-2.7	0.00013
B	0.004804	0.3	-2.4	0.00004
C	0.004816	1.3	-2.2	0.00016
D	0.004822	1.6	-2.1	0.00020
E	0.004844	0.2	-1.6	0.00002
F	0.004902	1.0	-0.4	0.00012
G	0.004906	0.1	-0.3	0.00001
H	0.004920	1.2	-0.1	0.00016
I	0.004926	0.8	0.1	0.00011
J	0.004960	0.3	0.8	0.00004
K	0.004972	0.4	1.0	0.00005
L	0.004976	0.6	1.1	0.00008
M	0.004976	0.7	1.1	0.00009
N	0.005014	0.6	1.8	0.00008
O	0.005120	0.8	4.0	0.00010
P	0.005220	1.9	6.0	0.00023
機関数 16				
平均値 (mg/L)	0.004936	---X ₁ 0.004923		0.000101 ---CL
標準偏差 σ (mg/L)	0.000116			
変動係数 (%)	2.4			

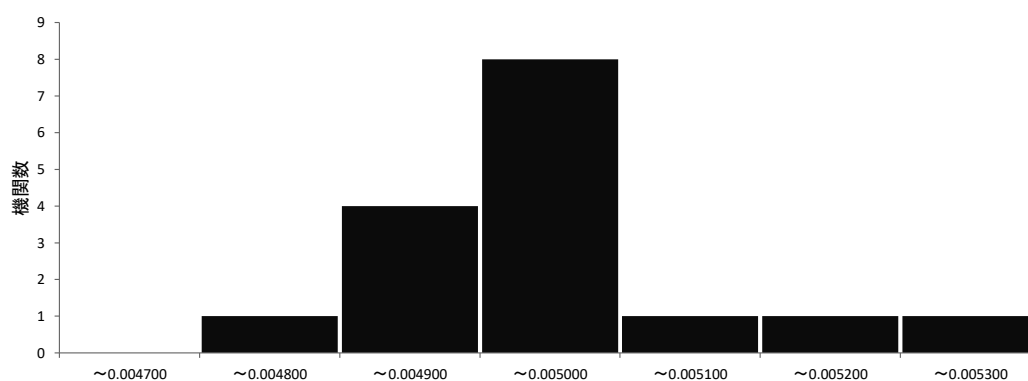


図1. 鉛 ヒストグラム

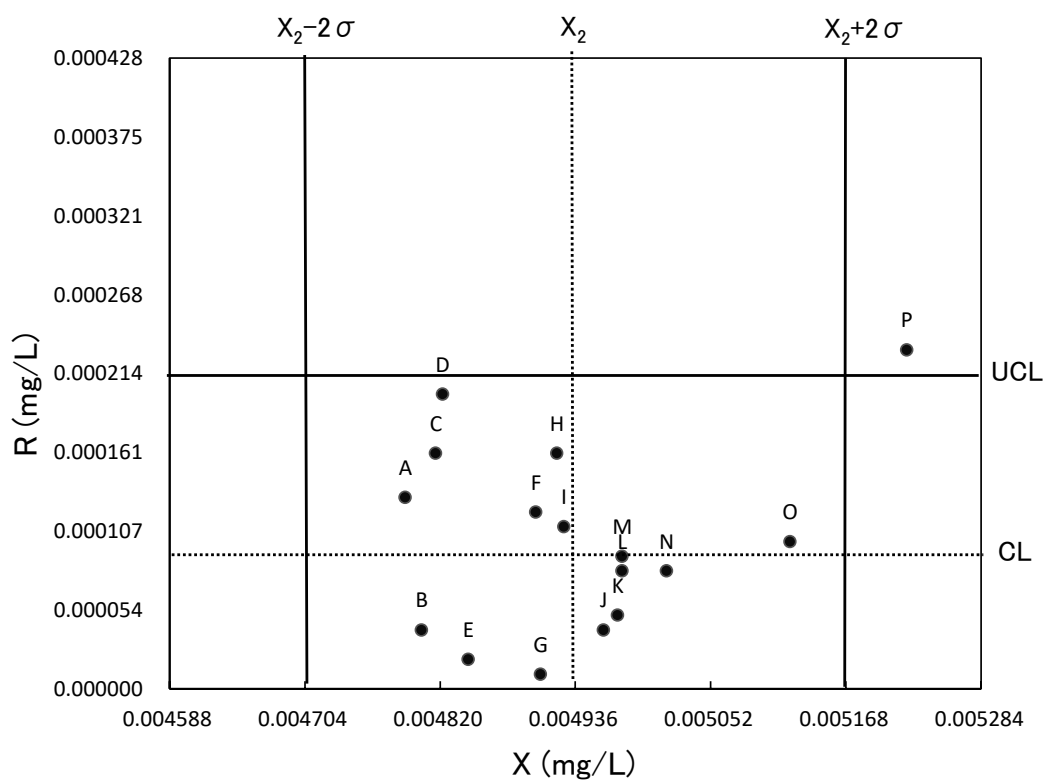


図2. 鉛 $\bar{X}$ -R 管理図

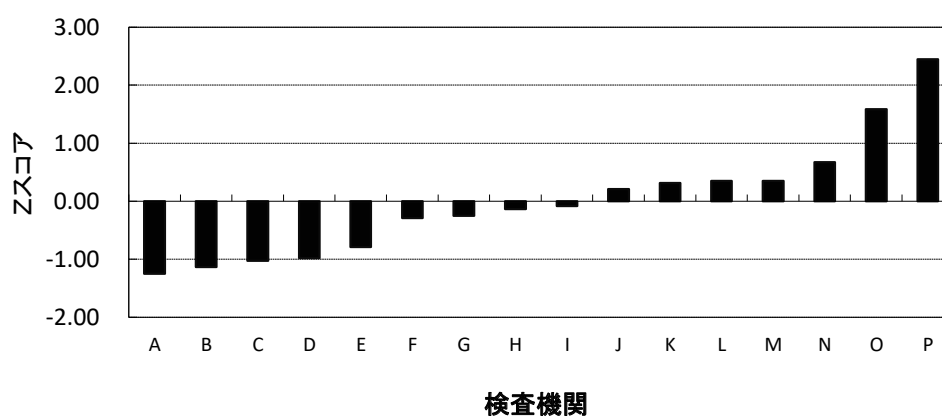


図3. 鉛 Zスコアの順位

表2. ナトリウム 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	43.62	0.5	-5.6	0.6
b	44.68	0.9	-3.3	0.9
c	44.96	0.4	-2.7	0.5
d	45.30	0.2	-1.9	0.2
e	45.48	1.4	-1.5	1.3
f	45.78	1.1	-0.9	1.3
g	45.94	1.1	-0.5	1.3
h	46.00	0.3	-0.4	0.4
i	46.38	2.3	0.4	2.4
j	46.40	1.7	0.5	1.8
k	46.88	1.0	1.5	1.1
l	47.08	0.8	1.9	0.8
m	47.54	0.2	2.9	0.2
n	47.98	0.7	3.9	0.9
o	48.22	0.2	4.4	0.2
p	48.28	0.3	4.5	0.3
機関数	16			
平均値 (mg/L)	46.28	***X ₁ 46.19		0.89 ***CL
標準偏差 σ (mg/L)	1.33			
変動係数 (%)	2.9			

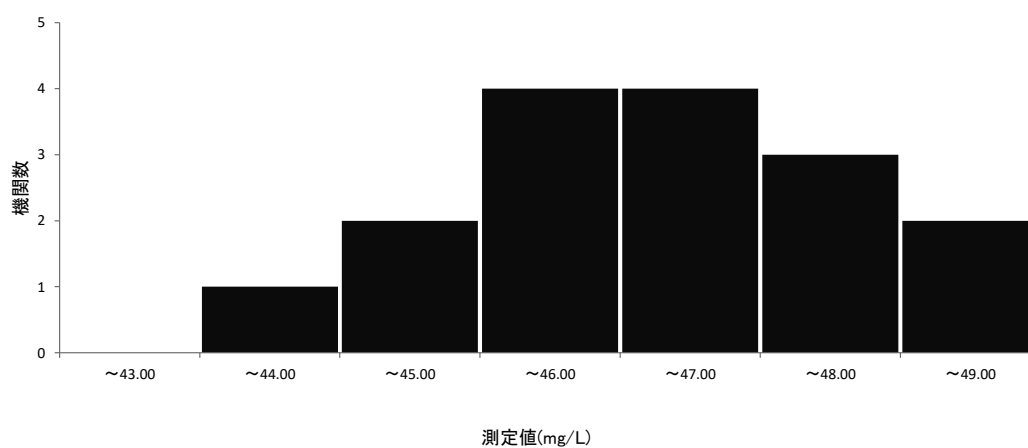


図4. ナトリウム ヒストグラム

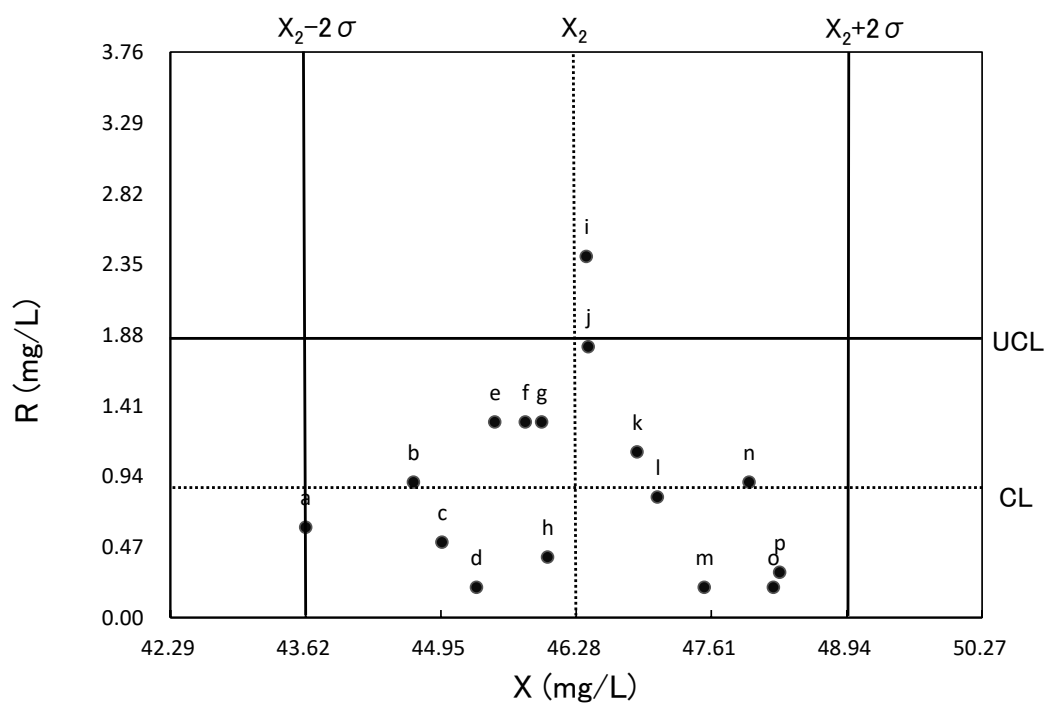


図5. ナトリウム Xbar-R 管理図

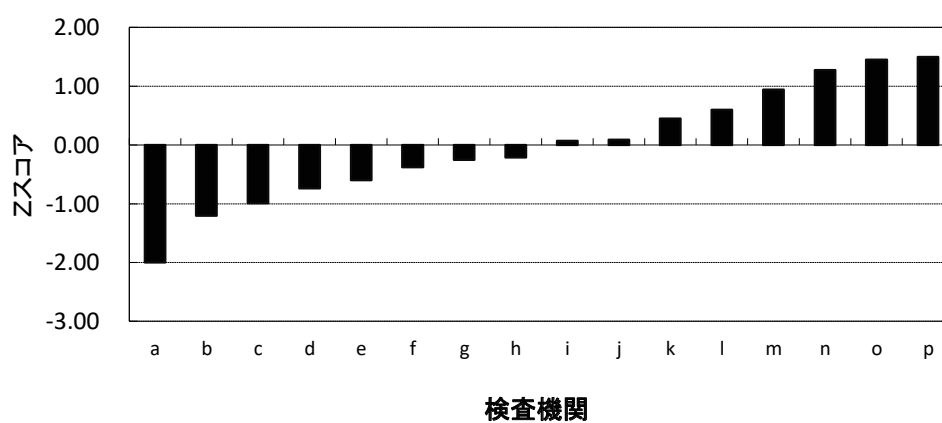


図6. ナトリウム Zスコアの順位