

平成 21 年度千葉県水質検査外部精度管理調査結果

— 塩素酸 —

安齋馨子, 中西成子

Report of External Quality Control Program for Analysis of Drinking Water, Chiba, in 2009 - Chloric acid -

Keiko ANZAI, Shigeko NAKANISHI

要旨

「千葉県水道水質管理計画」に基づき、水道事業者及び厚生労働大臣の登録を受けた水道水質検査機関を対象に、外部精度管理を実施した。平成 21 年度の第 2 回外部精度管理の対象項目は塩素酸で、濃度 560 $\mu\text{g/L}$ と 60 $\mu\text{g/L}$ の 2 種類の調製を行い統一試料として配付した。判定には、Grubbs の棄却検定を行った後に Z スコアと機関内変動係数を用いて評価した。棄却された検査機関は 1 機関、Z スコアで「疑義あり」の機関は 5 機関（延べ 6 機関）、及び機関内変動係数が 10% を超えた機関は 2 機関であった。

はじめに

本県では平成 5 年 11 月に策定された「千葉県水道水質管理計画」¹⁾に基づき、平成 7 年から水道事業者及び厚生労働大臣の登録を受けた水道水質検査機関を対象に、外部精度管理を行っている。毎年度 2 回実施し、通常水質基準値近くの濃度（以下「高濃度試料」と略す）と検出限界値近くの濃度（以下「低濃度試料」と略す）の 2 種類を統一試料として配付し、各機関からの測定結果をもとに、正確さ及び精度の実態を把握し問題点を解決し、参加機関の分析技術の向上を図ることを目的としている。

平成 21 年度の第 2 回外部精度管理は塩素酸(基準値：0.6mg/L 以下)²⁾を対象項目として実施した。その調査結果について報告する。

方法

1. 参加機関

千葉県内の水道事業者 9 機関、厚生労働大臣登録検査機関 15 機関及び公的機関 1 機関の合計 25 機関

2. 試験項目

塩素酸

3. 実施日程

試料配送：平成 21 年 10 月 21 日

報告書等の提出期限：平成 21 年 10 月 30 日

4. 配付試料の調製

試料配送の前日の平成 21 年 10 月 20 日に当所で調製した。配付試料用の容器は洗浄後クリーンパックされた容量 250mL のポリプロピレン製のビンを用いた。

1) 高濃度試料

塩素酸イオン標準原液(1000 $\mu\text{g/mL}$) 2mL と原液を 10 倍希釈した塩素酸イオン標準液(100 $\mu\text{g/mL}$) 8mL を容量 5L のメスフラスコにとり、これに 5w/v%エチレンジアミン溶液 5mL を加えた後、日本ミリポア製純水製造装置 (Elix5/Milli-Q Plus) で製造した超純水を標線まで加えた。同様に、合計 15L を調製し

た後 20L のポリ容器に入れ振とう混和したものを高濃度試料（配付濃度 560 $\mu\text{g/L}$ ）とした。

2) 低濃度試料

塩素酸イオン標準液(100 $\mu\text{g/mL}$) 3mL を容量 5L のメスフラスコにとり、これに 5w/v%エチレンジアミン溶液 5mL を加えた後日本ミリポア製純水製造装置 (Elix5/Milli-Q Plus) で製造した超純水を標線まで加えた。同様に、合計 15L を調製した後 20L のポリ容器に入れ振とう混和したものを低濃度試料（配付濃度 60 $\mu\text{g/L}$ ）とした。

5. 分析方法

1) 測定値のばらつきと経時変化

試料調製日、2 日後、9 日後及び 24 日後に、高濃度試料及び低濃度試料をランダムに 5 本ずつ抜き取りイオンクロマトグラフ法で塩素酸の測定を当所で行った。

2) 参加機関での分析方法

配付試料を室温に戻した後、高濃度試料及び低濃度試料を各々 5 つの容器に分取し、日常業務で使用している検査実施標準作業書(以下「SOP」と略す)に従って、各々速やかに分析を行うこととした。測定は必ず平行測定（測定時間、測定者、測定機器、測定条件及び測定場所を同一にして試験を行うこと）で行うことを条件とした。

6. 報告書等の提出

測定結果報告書はメールで提出してもらい、中間報告書作成に用いた。SOP のコピー、分析チャート、検量線及び結果レポート等についても別途提出を求めた。

7. 評価方法

各機関への評価結果の報告は、棄却検定、Z スコア及び変動係数を用いた。本報告ではさらに設定濃度に対する割合を追加して評価を試みた。

1) 棄却検定

各機関からの5回測定値の平均値(機関内平均値)を該当機関の報告値とし、Grubbsの棄却検定³⁾を行った。棄却率を1%とした。

2) Zスコア

棄却されたデータを除き以下の式で求めた。

$$Z \text{スコア} = (x - X) / S$$

x: 機関内平均値 X: 全平均値 S: 全標準偏差

$Z \leq 2$ 満足

$2 < Z < 3$ 疑義あり

$Z \geq 3$ 不満足

3) 機関内変動係数⁴⁾

$$CV\% = s / x \times 100$$

x: 機関内平均値 s: 機関内標準偏差

10%以下とした。

4) 設定濃度に対する割合⁵⁾

期間内平均値 / 設定濃度で求め、0.9~1.1とした。

結果及び考察

1. 試料間のばらつきと経時変化

試料調製日に測定した結果は、高濃度試料 560.7µg/L 低濃度試料 61.8µg/L 変動係数はともに1%であり、試料間に差がないと判断した。

また、試料調製後2日後、9日後、24日後の測定結果を表1に示した。変動係数は高濃度試料で0.4%、低濃度試料で2.9%であり、ばらつきや経時時変化は認められなかった。

表1 試料の経時変化

項目	高濃度試料	低濃度試料
日数		
当日(µg/L)	560.7	61.8
2日(µg/L)	560.1	61.8
9日(µg/L)	557.6	58.4
24日(µg/L)	562.6	59.4
平均値(µg/L)	560.3	60.4
標準偏差(µg/L)	2.063	1.723
変動係数(%)	0.4	2.9

2. 測定方法等

表2に測定方法等について示した。塩素酸の測定方法は、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⁶⁾(以下「告示法」と略す)の別表第16の2(イオンクロマトグラフ法)(以下「塩素酸分析法」と略す)が定められている。また他の陰イオン項目の分析に影響がないとき別表第13(イオンクロマトグラフ(陰イオン)による一斉分析法)(以下「一斉分析法」と略す)を用いることができるとなっている。今回の外部精度管理では、実際の測定は一斉分析法で行っていてもSOPの改訂が行われず、塩素酸分析法が記載されている機関があった。反対に記載は一斉分析法で実際の測定は塩素酸分析法の機関もあった。実情にあったSOPの改訂が望まれる。また、クロマトグラムの提出を求めた

が提出されていない機関が4機関あった。実施要領を熟知し、さらに結果や提出物を複数で確認しての送付が望まれる。

サプレッサは全ての機関で使用され、検出器は電気伝導度検出器であった。カラムは全ての機関で、分離カラムの前に保護カラムが用いられていた。3機関がグラジエント法での測定を行っていた。

3. データ解析

図1に各機関における高濃度試料の結果を、図2に低濃度試料の結果を昇順番号順に示した。昇順番号は高濃度試料の平均値を小から大に並び替えたデータ集計番号である。

Grubbsの棄却検定を行った結果、低濃度試料の最大値が1%棄却限界値を超え棄却された。棄却検定後の基本統計量を表3に示した。表4に棄却検定後のZスコア、機関内変動係数及び設定値に対する割合を示した。

高濃度試料の全平均値は562.1µg/L、機関間変動係数は5.0%、低濃度試料の全平均値は59.7µg/L、機関間変動係数は7.1%であった。いずれの全平均値とも配付試料の設定濃度とほぼ一致した値であった。また、中央値も高濃度試料で562.4µg/L、低濃度試料で60.0µg/Lであり設定濃度とほぼ一致していた。

機関内変動係数は高濃度試料で0.0~5.2%であった。低濃度試料では0.0~11.6%であり、2機関が10%を超えた。

Zスコアの評価で「不満足」となった機関は、高濃度試料及び低濃度試料ともになかった。「疑義あり」となった機関は高濃度試料で2機関あり、昇順で示したデータの低濃度側と高濃度側に1機関ずつあった。低濃度試料では「疑義あり」となった機関は3機関であった。これらのうち1機関が高濃度試料及び低濃度試料で「疑義あり」であった。また、低濃度試料で「疑義あり」となった3機関のうちの1機関機関内変動係数が10%を超えていた。

設定濃度に対する割合⁴⁾を求めたところ、棄却された1機関及び「疑義あり」となった5機関(延べ6機関)は、0.9~1.1の範囲外の値であった。

表2 測定方法等

昇順番号	SOP	実際の測定	サプレッサ	検出器	保護カラム	溶出法
1	塩素酸分析法	STクロマトグラムなし	有	CDD	有	インクラティック
2	一斉分析法	一斉分析法	有	CDD	有	インクラティック
3	塩素酸分析法	塩素酸分析法	有	CDD	有	インクラティック
4	塩素酸分析法	一斉分析法	有	CDD	有	グラジエント
5	塩素酸分析法	一斉分析法	有	CDD	有	インクラティック
6	一斉分析法	塩素酸分析法	有	CDD	有	インクラティック
7	塩素酸分析法&一斉分析法	塩素酸分析法	有	CDD	有	インクラティック
8	塩素酸分析法	塩素酸分析法	有	CDD	有	インクラティック
9	塩素酸分析法	一斉分析法	有	CDD	有	インクラティック
10	塩素酸分析法	一斉分析法	有	CDD	有	グラジエント
11	塩素酸分析法	塩素酸分析法	有	CDD	有	インクラティック
12	一斉分析法	STクロマトグラムなし	有	CDD	有	インクラティック
13	塩素酸分析法	塩素酸分析法	有	CDD	有	インクラティック
14	一斉分析法	一斉分析法	有	CDD	有	インクラティック
15	塩素酸分析法	塩素酸分析法	有	CDD	有	インクラティック
16	塩素酸分析法	塩素酸分析法	有	CDD	有	インクラティック
17	一斉分析法	一斉分析法	有	CDD	有	インクラティック
18	塩素酸分析法&一斉分析法	STクロマトグラムなし	有	CDD	有	インクラティック
19	塩素酸分析法&一斉分析法	一斉分析法	有	CDD	有	インクラティック
20	一斉分析法	塩素酸分析法	有	CDD	有	インクラティック
21	一斉分析法	塩素酸分析法	有	CDD	有	インクラティック
22	塩素酸分析法&一斉分析法	一斉分析法	有	CDD	有	インクラティック
23	塩素酸分析法	塩素酸分析法	有	CDD	有	インクラティック
24	一斉分析法	STクロマトグラムなし	有	CDD	有	インクラティック
25	一斉分析法	一斉分析法	有	CDD	有	グラジエント

塩素酸分析法:別表第16-2(イオンクロマトグラフ法)

一斉分析法:別表第13(イオンクロマトグラフ(陰イオン)による一斉分析法)

STクロマトグラム:標準液のクロマトグラム

表3 基本統計量

項目	高濃度試料	低濃度試料
設定濃度(μg/L)	560	60
参加機関数	25	25
棄却検定後の機関数	25	24
平均値(μg/L)	562.1	59.7
標準偏差(μg/L)	28.07	4.22
範囲(symbolg/L)	144.1	20.7
中央値(μg/L)	562.4	60.0
機関間変動係数(%)	5.0	7.1

4. 「棄却」、「疑義あり」及び「変動係数 10%以上」の機関

後日、棄却された機関、Zスコアが2を超えた機関及び機関内変動係数が10%を超えた機関に、原因と対応策について千葉県水質検査精度管理委員会事務局より回答を求めた。

1) 棄却された機関は検量線の上限を6mg/Lと水質基準値の10倍という高濃度にとっており、低濃度試料の設定値に対する割合が2.10と設定濃度の2倍以上の値となった。検量線が高濃度の標準液の影響を受けて引かれ、低濃度側で影響が大きく現れた結果となった。告示法の別表第16-2に、上限は1.2mg/Lと記載されている。

2) 高濃度試料及び低濃度試料ともZスコアで「疑義あり」となった機関は、塩素酸のピークが亜硝

酸態窒素のピークと分離できず検量線が不適切となり、高濃度試料及び低濃度試料の設定値に対する割合が各々0.86と0.82と低い値であった。

3) 高濃度試料がZスコアで「疑義あり」となった機関は、検量線のピーク処理を行なわなかったため、行ったところ高濃度試料で625.1 mg/L(設定値に対する割合:1.12)から602.3 mg/L(同:1.08)に、低濃度試料では56.9 mg/L(同:0.95)が56.0 mg/L(同:0.93)になったと回答している。この機関は、機関内変動係数は基準内だが、他の機関より高めでこれがZスコアに影響している可能性があるとして機器のサンプラーのメンテナンスにつなげた。

表4 機関内平均値、Zスコア、機関内変動係数及び設定値に対する割合

高濃度試料 昇順番号	高濃度試料			低濃度試料		
	Zスコア	機関内変動 係数(%)	設定値に 対する割合	Zスコア	機関内変動 係数(%)	設定値に 対する割合
1	-2.9	2.5	0.86	-2.5	2.3	0.82
2	-1.3	0.3	0.94	-0.5	1.7	0.96
3	-1.0	3.0	0.95	-2.6	11.4	0.81
4	-0.7	2.1	0.97	2.3	1.5	1.15
5	-0.5	0.4	0.98	-0.3	1.5	0.98
6	-0.5	0.0	0.98	-0.1	0.0	0.99
7	-0.4	0.5	0.98	-0.1	2.9	0.99
8	-0.3	1.3	0.99	0.9	11.8	1.06
9	-0.2	0.3	0.99	0.1	0.5	1.00
10	-0.2	0.2	0.99	-0.2	1.2	0.98
11	-0.1	0.2	1.00	0.0	1.4	1.00
12	0.0	1.6	1.00	1.0	2.7	1.06
13	0.0	0.4	1.01	0.2	0.2	1.01
14	0.1	0.2	1.01	0.1	0.4	1.00
15	0.1	0.7	1.01	0.1	0.6	1.00
16	0.1	0.4	1.01	-0.4	2.3	0.96
17	0.1	1.0	1.01	0.4	3.1	1.03
18	0.1	0.4	1.01	0.2	0.3	1.01
19	0.5	0.3	1.01	-0.1	2.2	0.99
20	0.5	2.7	1.03	0.2	7.5	1.01
21	0.7	2.7	1.04	0.1	3.8	1.00
22	1.0	0.2	1.05	1.1	0.6	1.07
23	1.0	0.7	1.06	0.8	0.5	1.05
24	1.8	1.7	1.10	/	1.5	2.10
25	2.2	5.2	1.12	-0.7	6.7	0.95

- 4) ベースラインが変動していた機関は、低濃度試料で機関内変動係数が10%を超えていた。対応策として流路チューブ等の交換を行ったと回答していた。測定時にポンプ圧やバックグラウンド値等を記録しておき、毎回比較すると機器や溶離液の状況を把握しやすいと思われる。
- 5) 低濃度試料で「疑義あり」及び機関内変動係数が10%を超えていた機関は、イオンの分離不十分を挙げておりカラム交換を行ったと回答していた。測定時に検量線の各濃度における各ピークの面積値等を記入しておくことで機器等の変化や劣化の把握が容易になるとと思われる。
- 6) 低濃度試料で「疑義あり」の機関は、検量線濃度範囲の見直しを行い、対応後、定量下限値とそれの2倍の濃度で確認して、結果が良好となったと回答している。千葉県での水質検査外部精度管理では、Zスコア「疑義あり」の評価から参加機関に対応してもらうため、自施設の問題点に早く対応することができると考えられる。また、配付試料の設定濃度が高濃度試料は水質基準値付近、低濃度試料では定量下限値なので広い範囲での定量性をみることになる。本報告で設定濃度に対する割合を加えて評価を行ったが、日常の検査を行うときに既知濃度の試料を測定しこのように回収率をみることは検査状態を把握する上で有効と思われる。

まとめ

塩素酸を対象項目として、平成21年度第2回の外部精度管理を行った。基準値近くの高濃度試料と検出限界値の低濃度試料の2種類を統一試料とした。参加機関は25機関であった。

Grubbsの棄却検定の結果1機関が棄却された。Zスコアの評価で「満足」、機関内変動係数が10%以下及び設定濃度に対する割合が0.9~1.1の機関は、25機関中、高濃度試料で23機関(92%)、低濃度試料で20機関(80%)であり、高濃度試料の方がよい結果であった。高濃度試料及び低濃度試料ともに上記の基準を満たした機関は、19機関(76%)であった。

機関内変動係数が10%を超えた機関は、高濃度試料ではなく、低濃度試料で2機関あった。

Zスコアの評価で「疑義あり」の機関の絶対値に対する割合は、0.9~1.1の範囲外の値であった。

機関間変動係数は、高濃度試料で5.0%及び棄却後の低濃度試料で7.1%と良好であった。

評価外となった機関は、検量線濃度範囲の不適切、イオンの分離不十分、カラムの劣化、ピークの未処理及び流路チューブの劣化等を挙げていた。これらの対応策として検量線濃度範囲の変更、分離カラムの交換、イオンクロマトグラム確認の徹底、部品交換及び機器のメンテナンス等が挙げられる。

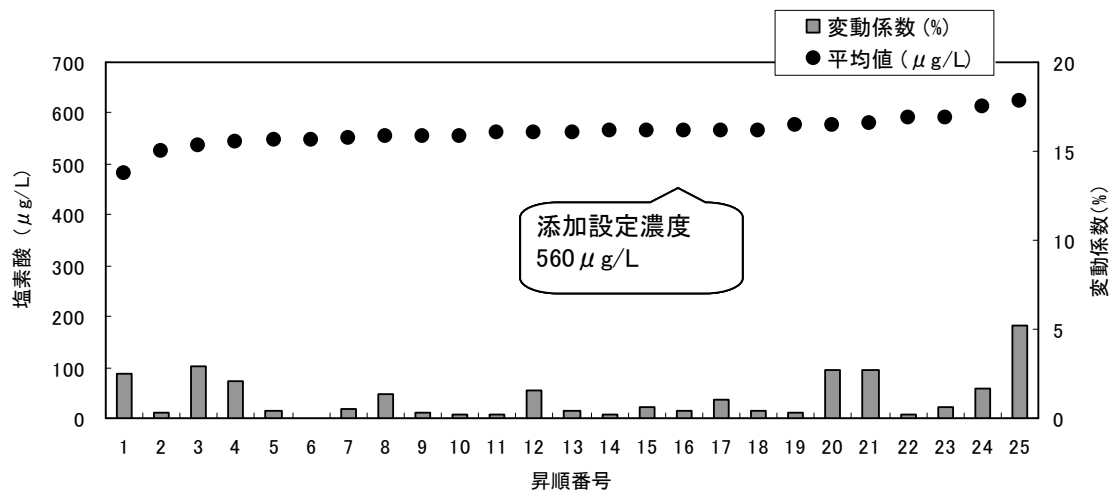


図1 高濃度試料の機関内平均値と変動係数

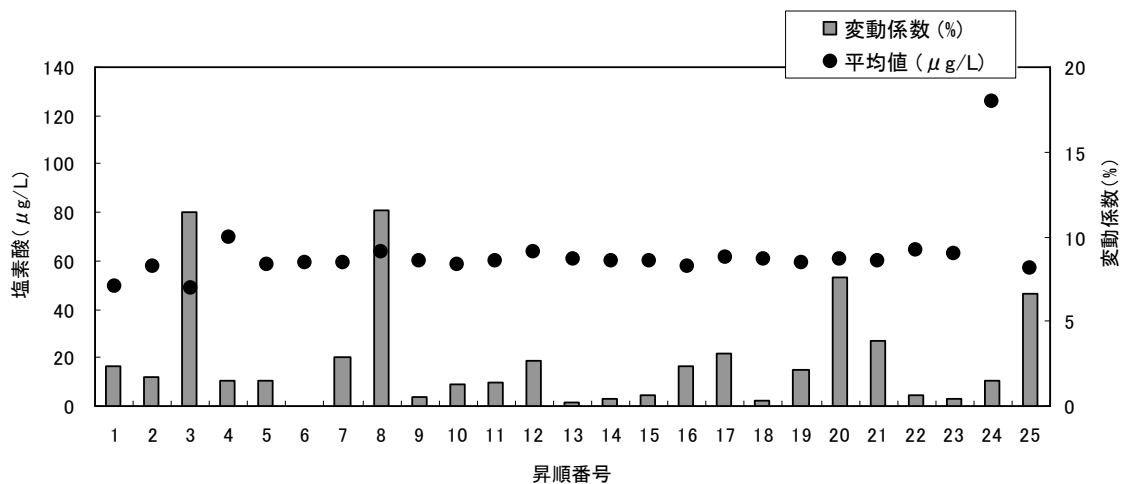


図2 低濃度試料の機関内平均値と変動係数

引用文献

- 1) 千葉県水道水質管理計画, 平成 21 年 3 月改正
- 2) 水質基準に関する省令, 厚生労働省令第 101 号, 平成 15 年 5 月 30 日
- 3) 測定方法及び測定結果の精確さ(真度と及び精度) - 第 2 部, 標準測定法宇野平行精度及び再現精度を求めるための基本的な方法, JIS Z 8402-2, 1999 1999, 日本規格協会
- 4) 水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について, 厚生労働省健康局水道課長通知 健水発 1010001 号, 平成 15 年 10 月 10 日
- 5) 上水試験方法, 2001 年版, 15-17, (社)日本水道協会(2001)
- 6) 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, 厚生労働省告示 261 号, 平成 15 年 22 日, 厚生労働省告示第 191 号一部改正, 平成 18 年 3 月 30 日