

水道水質検査機関を対象とした分析精度管理調査結果

—平成19年度—

坂 雅宏 鳥居南 豊 橋本 明夫 岡嶋 伸親

キーワード：ヒ素化合物、フェノール類、精度管理

はじめに

飲用水の安全性を保証するための水質検査では、その結果が正確であり、信頼性の高いことが要求される。従って、水道水質検査を行う検査機関においては、定期的な分析精度を確認するための精度管理が極めて重要となる。当研究所では平成6年度より、京都府水道水質検査計画に基づき、分析技術の改善と測定精度の向上を図ることを目的として、府内の水道水について水質検査を行っている検査機関を対象に、外部精度管理調査を実施している。更に、調査結果より得られた知見を検査業務に反映させるべく、研修会を開催して測定上の問題点を指摘するとともに、その改善についての技術指導を行っている。平成18年度に実施した精度管理調査では、フェノール類について、クロマトグラフ上でのピーク同定ミス等極めて重大な問題点が、少なからぬ検査機関において見受けられた¹⁾。このため、平成19年度においても引き続き、フェノール類について精度管理調査を実施した。また、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²⁾（以下、公定法という）において、平成17年4月1日より、前処理方法に一部変更が加えられたヒ素及びその化合物についても、新たに精度管理調査を行った。その調査結果の概要をここに報告する。

方 法

1. 参加機関

京都府における水道事業体等公的検査機関5機関（うち2機関はヒ素及びその化合物についてのみ参加）、府内の検査を受託している民間の水道水質検査機関29機関、合計34機関が参加した。

2. 配付試料の組成及びその調製方法

2.1 ヒ素及びその化合物

試料は有機ヒ素化合物及び無機ヒ素化合物の混合液として調製した。まず、フェニルアルソン酸（関東化学製）10mgを1Nの水酸化ナトリウム水溶液10mLに溶かして有機ヒ素標準液を調製した。次に、約4Lの超純水に有機ヒ素標準液3230 μ L及び市販の無機ヒ素標準液（Asとして1000mg/L、成分：三酸化二ヒ素、和光純薬製）200 μ L

（平成20年9月1日受理）

を添加し、EL硝酸（関東化学製）50mLを加え、超純水で5Lに定容した後、30分間攪拌して100mL容量のポリ瓶に分注した（設定濃度：総ヒ素として0.44mg/L）。調製した試料は即日、冷蔵便にて各機関へ配付した。

なお、分注した試料について、濃度の均一性及び安定性を保証するため、5本を無作為抽出し、試料調製直後及び報告期限である1ヶ月後にヒ素濃度を測定した。抽出された5本の試料濃度はいずれも設定濃度に対して $\pm 3\%$ 以内の誤差であり、1ヶ月間での濃度変動も認められなかった（試料調製直後の実測濃度に対して $\pm 5\%$ 以内の誤差）。従って、配付した試料間による濃度のばらつきや、測定開始日の違いは、本精度管理調査結果に影響しないことが確認された。

2.2 フェノール類

フェノール類として分析の対象となっている物質はフェノール、2-クロロフェノール、4-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、2,6-ジクロロフェノール及び2,4,6-トリクロロフェノールの6物質である。今回の調査では、配付試料にフェノール及び2,6-ジクロロフェノールを添加せず、代わりに、測定対象外のダミー物質として3-クロロフェノール及び2,3-ジクロロフェノールを添加した。まず、市販の2-クロロフェノール、3-クロロフェノール、4-クロロフェノール、2,3-ジクロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール及び2,4,6-トリクロロフェノール（以上、和光純薬製）をアセトンに溶かし、それぞれの濃度が100, 50, 20, 50, 50, 50mg/Lとなる混合標準液を作成した。精製水50Lに混合標準液10mLを加えて混合した後、保存のために硫酸銅五水和物（関東化学製）50gを添加し、(1:9)リン酸を加えてpHを4に調整した。1時間以上攪拌を続けながら、初流液の約1Lは廃棄し、1/3容量ずつ3回に分けて1Lガラス瓶に分注し、満水密封した（設定濃度：フェノール類として28.1 μ g/L）。調製した試料は即日、冷蔵便にて各機関へ配付した。

なお、分注した試料について、濃度の均一性及び安定性を保証するため、4本を無作為抽出し、確認用の試料とした。試料調製の翌日に4本の試料について、測定対象となる4物質の濃度を測定した結果、いずれの物質についても設定濃度に対して10%以内の誤差であり、試料間の変動係数は4%以内であった。また、1本の試料について、試料調製翌日、9日後、15日後、27日後に測定対象の4物質について測定したところ、いずれの物質も設定濃度に

対して10%以内の誤差であり、経過時間による変動係数は7%以内であった。従って、配付した試料間による濃度のばらつきや、測定開始日の違いは、本精度管理調査結果に影響しないことが確認された。

3. 分析方法

ヒ素及びその化合物については、配付試料を精製水で100倍に希釈した後、公定法別表第3, 6, 10又は11で定められた方法、すなわち、フレームレス原子吸光光度法、誘導結合プラズマ質量分析法、水素化物発生原子吸光光度法又は水素化物発生誘導結合プラズマ発光分光法により測定することとした。

フェノール類については、配付試料を精製水で10倍に希釈した後、公定法別表第29で定められた方法、すなわち、フェノール類を固相抽出した後、誘導体化し、ガスクロマトグラフ質量分析計で測定することとした。

いずれの項目においても、測定は5回の並行分析とし、その平均値をもって報告データとした。また、データの誤差要因を検討する際の資料とするため、分析手順、機器の測定条件、検量線データ等も報告するよう指示した。

4. 統計解析

まず、Grubbs-Smirnovの検定（有意水準5%）により、統計的外れ値の有無を確認し、外れ値が計算ミス等に起因する明らかな異常値であると判断される場合は、これを解析対象データから除外した。各測定値の精度評価の指標としてZスコアを利用した。ZスコアはJIS-Q0043-1に示されているとおり、 $(\text{測定値} - \text{中央値}) \div \{(\text{第3四分位数} - \text{第1四分位数}) \times 0.7413\}$ により算出し、その絶対値が2以下であれば「満足」、3以上であれば「不満足」、それ以外は「疑義あり」と判定した。

結果及び考察

1. ヒ素及びその化合物

34機関より報告された測定値は表1に示すとおりである。Grubbs-Smirnovの検定により外れ値として検出された測定値はなく、全測定値の平均値、中央値はそれぞれ4.33, 4.35 $\mu\text{g/L}$ であり、いずれも設定濃度の4.40 $\mu\text{g/L}$ （100倍希釈時）に極めて近い数値となった。室間変動係数は9.81%であり、全体的に良好な結果であったと判断できる。しかし、個々の測定値について、Zスコアの絶対値に基づくと、「疑義あり」又は「不満足」と判定される機関が6機関認められた。これらの機関については後述するとおり、測定精度上、何らかの問題点を有していることが示唆された。

測定方法別に考察した場合、全34機関中、半数近くの16機関が採用した誘導結合プラズマ質量分析法では、測定値の変動が最も小さく（室間変動係数4.09%）、極めて良好な結果であった。本法によりヒ素を測定する際に、最も留意すべき点は多原子イオン（特に $^{41}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ ）による

スペクトル干渉であるが、今回調製した試料は塩化物イオンをほとんど含んでおらず、このような干渉による影響はほとんど起こらなかったものと推測される。更に、本法を採用した16機関中、10機関が多原子イオン低減機能搭載マシンを利用しており、特に注意を促すべき事項は見あたらなかった。

次に多くの機関（11機関）が採用した水素化物発生原子吸光光度法においては、データの変動が比較的大きく（室間変動係数13.8%）、Zスコアの絶対値に基づく判定が「疑義あり」又は「不満足」とされた機関が4機関見受けられた。同法による分析の場合、前処理として過マンガン酸カリウム溶液・硝酸・硫酸による加熱分解及びヨウ化カリウム溶液による予備還元が必要となるが、この操作において注意すべき事項が幾つかある。まず、加熱分解の際には徐々に温度をあげながら、最高加熱温度を250°Cとする必要がある。急激な加熱は無機ヒ素化合物の揮散・損失を招き、不十分な加熱は有機ヒ素化合物の不完全な分解や、硝酸の残存による水素化ヒ素の発生阻害を引き起こすことになる。また、加熱分解後のヒ素は5価の状態となっており、水素化ヒ素への反応効率が著しく低下するため、測定前にヨウ化カリウム溶液を添加することによって、3価に還元しておく必要がある。しかし、試料によっては、この還元反応に時間を要する必要があるため、ヨウ化カリウム溶液添加後、室温で60分程度放置の方がよい。このような操作上の注意点を疎かにした場合、著しく低い定量結果を招くことになる。逆に、著しく高い定量結果を招く要因としては、検量線が不適当であったこと等が挙げられる。装置の性能にもよるが、本法による検量線は直線範囲が極めて狭く、一次式よりも二次式の方が、検量線としての近似が良好となる場合が少なくない。このような場合、一次式で定量すると、多少高めの結果が得られることになるが、それが希釈した試料である場合には特に、希釈倍率によって誤差は無視できないほど増幅されることになる。このほか、本法による原子吸光光度計でのシグナルは、ヒ素濃度が高くなると安定しない傾向がある。このような場合は積分時間を長めに設定しなければ、シグナルの読み取り誤差によって、検量線や定量結果は一層、不正確なものとなる。Zスコアの絶対値に基づき「疑義あり」又は「不満足」と判定された機関については、以上のような要因が大きな測定誤差に結びついた可能性がある。

フレームレス原子吸光光度法を採用した機関は4機関で、Zスコアの絶対値に基づき「疑義あり」と判定された1機関を含んでおり、室間変動係数は11.0%とやや高かった。本法を採用する場合、マトリックス修飾剤を添加しなければ、感度の著しい低下や測定値の大きな変動を招くが、4機関ともマトリックス修飾剤を添加して測定しており、測定結果に大きな変動が見られた原因については推測できなかった。しかし、「疑義あり」と判定された機関においては、本法を採用した他機関と比べ、室内変動係数が大きかったことから、測定時における試料の

表1 平成19年度水道水質検査精度管理における各機関の報告データ (ヒ素及びその化合物)

機関 コード	報告値 ($\mu\text{g/L}$)	標準偏差	室内 変動係数%	測定方法	Zスコア	判定
1	4.50	0.0055	0.12	誘導結合プラズマ質量分析法	0.53	満足
2	3.83	0.1060	2.77	フレイムレス原子吸光光度法	-1.76	満足
3	4.43	0.0429	0.97	誘導結合プラズマ質量分析法	0.29	満足
4	4.34	0.1024	2.36	水素化物発生原子吸光光度法	-0.02	満足
5	4.17	0.0425	1.02	誘導結合プラズマ質量分析法	-0.60	満足
6	4.45	0.0479	1.08	誘導結合プラズマ質量分析法	0.36	満足
7	4.57	0.0614	1.34	水素化物発生原子吸光光度法	0.77	満足
8	4.18	0.1310	3.13	誘導結合プラズマ質量分析法	-0.56	満足
9	4.64	0.1520	3.28	フレイムレス原子吸光光度法	1.01	満足
10	4.01	0.0444	1.11	誘導結合プラズマ質量分析法	-1.14	満足
11	4.42	0.1146	2.59	誘導結合プラズマ質量分析法	0.26	満足
12	4.12	0.0301	0.73	誘導結合プラズマ質量分析法	-0.77	満足
13	4.03	0.0398	0.99	誘導結合プラズマ質量分析法	-1.08	満足
14	4.44	0.0660	1.49	誘導結合プラズマ質量分析法	0.32	満足
15	4.49	0.0119	0.27	フレイムレス原子吸光光度法	0.50	満足
16	4.23	0.1570	3.71	誘導結合プラズマ質量分析法	-0.39	満足
17	5.01	0.3500	6.99	フレイムレス原子吸光光度法	2.27	疑義あり
18	4.08	0.0800	1.96	誘導結合プラズマ質量分析法	-0.91	満足
19	4.21	0.0600	1.43	水素化物発生原子吸光光度法	-0.46	満足
20	3.87	0.0512	1.32	水素化物発生原子吸光光度法	-1.62	満足
21	3.42	0.1370	4.01	水素化物発生誘導結合プラズマ発光分光法	-3.16	不満足
22	4.41	0.0230	0.52	誘導結合プラズマ質量分析法	0.22	満足
23	4.21	0.2820	6.70	水素化物発生原子吸光光度法	-0.46	満足
24	4.60	0.1850	4.02	水素化物発生原子吸光光度法	0.87	満足
25	4.24	0.1200	2.83	誘導結合プラズマ質量分析法	-0.36	満足
26	5.39	0.2000	3.71	水素化物発生原子吸光光度法	3.57	不満足
27	4.35	0.0380	0.87	誘導結合プラズマ質量分析法	0.02	満足
28	4.54	0.0415	0.91	誘導結合プラズマ質量分析法	0.67	満足
29	5.03	0.1400	2.78	水素化物発生原子吸光光度法	2.34	疑義あり
30	5.03	0.0543	1.08	水素化物発生原子吸光光度法	2.34	疑義あり
31	4.34	0.0566	1.30	水素化物発生誘導結合プラズマ発光分光法	-0.02	満足
32	3.20	0.0999	3.12	水素化物発生原子吸光光度法	-3.91	不満足
33	4.40	0.0940	2.14	水素化物発生誘導結合プラズマ発光分光法	0.19	満足
34	4.10	0.0574	1.40	水素化物発生原子吸光光度法	-0.84	満足

注入方法に問題があったのかもしれない。

水素化物発生誘導結合プラズマ発光分光法を採用した機関は3機関のみで、Zスコアの絶対値に基づき「不満足」と判定された1機関を含み、室内変動係数は13.6%と高かった。本法では、前処理操作における事項として、水素化物発生原子吸光光度法の場合と同じことが挙げられる。「不満足」と判定された機関では、著しく低い定量結果が得られており、前処理操作において、不備があったものと推測される。

なお、定量結果に問題は認められない場合であっても、

分析操作や検量線等に問題点があることを指摘せざるを得ない機関が幾つか見られた。例えば、水素化物発生原子吸光光度法を採用した機関において、過マンガン酸カリウム・硝酸・硫酸による加熱分解後、更に塩酸を加え、120°Cで数分間、加熱処理を施した例が見られた。しかし、この操作は不必要であるばかりでなく、加熱方法によっては、分解されたヒ素化合物の揮散を招くおそれがある。検量線についての指摘事項は、より基本的なことである。すなわち、検量線は、測定対象となる試料濃度に近く、かつその前後の濃度を含むような範囲で設定すべきであ

るが、検量線における標準液の最低濃度が、測定した試料濃度よりも2倍以上高い濃度であった機関が見られた。このような場合、測定対象となる試料濃度付近での検量線の信頼性を客観的に確認することが難しい。また、別の機関では、検量線における標準液の作成点数が、原点を除き、わずか2点であった。検量線の元データとなる標準液の作成点数について、公定法では特に明記されていないものの、2点のみでは、その検量線の信頼性を客観的に評価するうえで、不十分と判断せざるを得ない。

少なくとも、正確な定量結果を得る目的であれば、このような方法は是正すべきである。

2. フェノール類

32機関より報告された、フェノール類としての測定値は表2に示すとおりであるが、5つの機関において、ピークの同定ミスが認められたため、これらのデータを除外して統計解析を行った。27機関の中で、Grubbs-Smirnovの検定により外れ値として検出された測定値はなく、全

表2 平成19年度水道水質検査精度管理における各機関の報告データ (フェノール類)

機関コード	報告値 (µg/L)	標準偏差	室内変動係数%	Zスコア	判定
1	2.71	0.0283	1.04	0.12	満足
2	2.10	0.0526	2.50	-2.24	疑義あり
3	2.59	0.0381	1.47	-0.35	満足
4	2.68	0.0274	1.02	0.00	満足
5	2.59	0.0598	2.31	-0.35	満足
6	2.80	0.0537	1.92	0.46	満足
7	2.95	0.1030	3.49	1.04	満足
8	3.00	0.0320	1.07	1.23	満足
9	2.89	0.0856	2.96	0.81	満足
10	2.64	0.0714	2.70	-0.15	満足
11	2.25	0.0566	2.52	-1.66	満足
12	2.83	0.0460	1.63	0.58	満足
13	1.99	0.0122	0.61	-2.66	疑義あり
14	2.42	0.1624	6.71	-1.00	満足
15	2.72	0.0225	0.83	0.15	満足
16	2.45	0.0175	0.71	-0.89	満足
17	2.70	0.1515	5.61	0.08	満足
18	2.75	0.0182	0.66	0.27	満足
19	2.51	0.2190	8.73	-0.66	満足
20	2.28	0.0694	3.04	-1.54	満足
21	2.70	0.0668	2.47	0.08	満足
22	2.70	0.0130	0.48	0.08	満足
23	2.54	0.0314	1.24	-0.54	満足
24	1.93	0.1220	6.32	-2.89	疑義あり
25	2.54	0.0820	3.23	-0.54	満足
26	2.86	0.0633	2.21	0.69	満足
27	2.84	0.0718	2.53	0.62	満足
28	2.61	0.0431	1.65	-	-
29	6.72	0.3310	4.93	-	-
30	3.72	0.0089	0.24	-	-
31	3.95	0.1960	4.96	-	-
32	5.12	0.0754	1.47	-	-

(注) 機関コード28~32については、ピーク同定ミスが認められたため、Zスコアに関する統計解析から除外した。

表3 平成19年度水道水質検査精度管理における各フェノールの測定結果に関する統計データ(機関コード28~32を除く)

測定項目及び設定濃度(μg/L)	Grubbs-Smirnov の検定(有意水 準5%)による外 れ値除外後の データ数	範囲(μg/L)	平均値 (μg/L)	中央値 (μg/L)	室間変動係 数(%)	Zスコアに基づき 「疑義あり」と判定 されたデータ数	Zスコアに基づき 「不満足」と判定 されたデータ数
2-クロロフェノール(2.00)	27	1.43-2.11	1.88	1.92	9.23	1	0
4-クロロフェノール(0.40)	25	0.31-0.48	0.39	0.39	10.3	4	0
2,4-ジクロロフェノール(1.00)	27	0.56-1.18	0.90	0.92	15.4	4	1
2,4,6-トリクロロフェノール(1.00)	27	0.59-1.06	0.90	0.93	13.4	2	0

(注) 各フェノールの濃度については、フェノールとしての換算係数を乗じていない。

測定値の平均値、中央値はそれぞれ2.59, 2.68 μg/Lであり、いずれも設定濃度の2.81 μg/L (10倍希釈時) に近い数値となった。室間変動係数は10.8%であり、全体的には概ね良好な結果であったと判断できる。しかし、個々の測定値について、Zスコアの絶対値に基づくと、「疑義あり」と判定される機関が3機関認められた。

まず、ピークの同定ミスについて考察すると、2,4-ジクロロフェノールと2,6-ジクロロフェノールの溶出順序を逆に認識していた機関が2つ、ダミー物質として添加された2,3-ジクロロフェノールを2,4-ジクロロフェノールとして認識し、2,4-ジクロロフェノールを2,6-ジクロロフェノールとして認識していた機関が2つ、コンピューターによる同定・定量結果を目視で確認しなかったため、分離が不十分な2つのピークを単一のピークとして定量した結果や、リテンションタイムの違いを無視して同定した結果をそのまま報告し、同定ミスに一貫性・法則性すら見出せなかった機関が1つ、それぞれ見受けられた。前二者のようなピーク同定ミスが起こる理由として、カラムや標準液メーカーが発行するアプリケーションデータを過信し、ユーザー自らが各物質の溶出順序やリテンションタイムを確認していないことが推測される。後者の例に至っては、分析結果が検査者によってまったくチェックされておらず、まさに、検査者としての資質が疑われるようなミスであると断じざるを得ない。フェノール類に関するピークの同定ミスは、昨年度の水道水質検査精度管理においても、23機関中18機関、参加機関の実に80%近い機関に見られたため、研修会において十分に注意したばかりである。今回、同定ミスを犯した機関の割合(参加機関の約15%)は、昨年度に比べるとかなり減少しているが、これらの中には昨年度と同じミスを繰り返している機関もあった。このことは、精度管理以前の問題として、機関内での検査者に対する教育が不十分であることを明白に示しており、該当する機関はこの点、厳しく反省しなければならない。

フェノール類は、測定対象となる6つの物質(今回の配付試料の場合は4物質)の定量結果にフェノールとしての換算係数を乗じ、その合算値として報告されるため、各フェノールについての測定結果の概要を表3に示し、データの変動とその要因について考察した。4つのフェ

ノールの中で、4-クロロフェノールについては、Grubbs-Smirnovの検定により外れ値として検出された測定値が2つ見受けられた。他の3つのフェノールについては、統計的外れ値として検出されたデータはなかったものの、Zスコアの絶対値に基づき「疑義あり」又は「不満足」と判定されたデータが幾つか見られた。室間変動係数は9.23~15.4%であり、項目によっては必ずしも良好とは言えない結果であった。統計的外れ値やZスコアの絶対値に基づく判定結果が「満足」ではなかった機関のクロマトグラフ、検量線等を精査したところ、2つの問題点が浮かび上がってきた。一つは測定対象物質のピークが他の物質のピークと十分に分離されていないことである。これについては、ガスクロマトグラフの昇温条件を見直し、ピークが十分に分離できるよう、昇温プログラムを変更する必要がある。もう一つは検量線の問題で、線形回帰が良好とは認め難いような検量線に基づいて、定量した機関が見受けられた。検量線における直線性とその範囲を確認しておくことは、正確な定量結果を得るうえで不可欠であるが、検量線の可否を決定するための具体的なルールを定めておくことも必要である。

最後に、定量下限値に関する問題点を挙げておく。フェノール類の水道水質基準値は5 μg/Lであり、定量下限値はその1/10である0.5 μg/L以下であることが求められる。先に述べたとおり、フェノール類は6つのフェノールの合算値として測定することになっているので、各フェノールの定量下限値は、換算係数を無視すると、0.5 μg/Lを6で除した濃度、すなわち0.08 μg/L以下でなければならない。今回、解析の対象とした27機関の中で、この条件を満足していた機関は半数以下の12機関であった。この定量下限値に関する問題点は、昨年度の水道水質検査精度管理に関する研修会で指摘したにもかかわらず、依然として半数以上の参加機関において、これが改善されていないことが明白となった。先述のピーク同定ミスの場合と同様に、該当する機関には猛省が求められる。

まとめ

京都府内の水道水質検査を行っている34の検査機関を対象に、ヒ素及びその化合物、昨年度にも実施したフェ

ノール類の2つの項目について、共通試料の分析による精度管理調査を実施した。ヒ素及びその化合物については34機関が参加した。Grubbs-Smirnovの検定により外れ値として検出された測定値はなく、平均値、中央値はそれぞれ4.33, 4.35 $\mu\text{g/L}$ であり、いずれも設定濃度の4.40 $\mu\text{g/L}$ に極めて近い数値となった。室間変動係数は9.81%であり、全体的に良好な結果であった。ただし、個々の測定値について、Zスコアの絶対値に基づくと、「疑義あり」又は「不満足」と判定される機関が6機関認められた。誘導結合プラズマ質量分析法以外の測定法を採用した機関においては、前処理操作や検量線等に起因する測定値の変動が推測された。フェノール類については32機関が参加したが、5機関にピーク同定ミスが認められた。これらの機関を除外すると、Grubbs-Smirnovの検定により外れ値として検出された測定値はなく、平均値、中央値はそれぞれ2.59, 2.68 $\mu\text{g/L}$ であり、いずれも設定濃度の2.81 $\mu\text{g/L}$ に近い数値となった。室間変動係数は10.8%であり、全体的には概ね良好な結果であった。個々

の測定値について、Zスコアの絶対値に基づくと、「疑義あり」と判定される機関が3機関認められた。更に、各フェノールについての結果を解析すると、項目によっては統計的外れ値として検出された機関や、Zスコアの絶対値により「疑義あり」又は「不満足」と判定された機関が幾つか見受けられた。これらのほか、定量下限値の設定についても問題が認められた。ピーク同定ミスと定量下限値の問題点は、昨年度から引き続き指摘された事項であり、これらの問題点が依然として解決されていないことが明白となった。

引用文献

- 1) 鳥居南豊ほか：本誌、52、83 (2007)
- 2) 厚生労働省：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（平成15年7月22日、同省告示第261号：一部改正 平成19年3月30日、同省告示第74号）