

## 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18年度 —

鳥居南豊 坂 雅宏 安田 知生 井上 知明

Overview of a Quality Assurance Workshop  
on Interlaboratory Chemical Analyses of Tap Water performed in 2006

Yutaka TORIIMINAMI, Masahiro SAKA, Tomoo YASUDA and Tomoaki INOUE

キーワード：水銀、フェノール類、精度管理  
key words : mercury, phenols, quality assurance

## はじめに

当研究所では、京都府水道水質検査計画に基づく水道水質検査機関の分析技術の改善と測定精度の向上を図ることを目的に、府内の水道の水質検査を実施する機関を対象とした分析精度管理調査を平成6年度から実施している。そして、その結果を各検査機関にフィードバックするため、研修会を毎年開催し、技術的な問題点の改善を図ってきた<sup>1-3)</sup>。

平成18年度は、水銀及びその化合物とフェノール類の2項目について、精度管理調査を実施したのでその結果を報告する。

## 調査方法

## 1. 対象機関

京都府における水道事業体の試験検査機関5機関(うち2機関は水銀についてのみ参加)、府内の検査を受託している民間水道水質検査機関22機関(うち1機関は水銀についてのみ参加)、合計27機関が参加した。

## 2. 配付試料調製方法

## 2.1 水銀及びその化合物

市販の水銀標準液(1000mg/L、和光純薬製)を超純水で200mg/Lに希釈し、この希釈標準液750 $\mu$ Lを超純水約3.8Lに加え、EL硝酸(関東化学製)40mL及び安定剤としてL-システイン(和光純薬製)40mgを添加し、超純水で4L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(調製濃度:35.0 $\mu$ g/L)。調製した試料は即日、冷蔵便にて各機関へ配付した。

## 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、配付する試料に2,4-ジクロロフェノールは添加せず、かわりに、妨害物質として2,3-ジクロロフェノールを添加することとした。

市販のフェノール標準液(1mg/mL、関東化学製)、2-クロロフェノール(和光純薬製)、4-クロロフェノール(和光純薬製)、2,6-ジクロロフェノール(和光純薬製)及び2,4,6-トリクロロフェノール(和光純薬製)を、それぞれアセトンで希釈し、各100mg/L標準液を作成した。作成した各標準液及び妨害物質として各標準液と同様に調製した2,3-ジクロロフェノール(和光純薬製)100mg/L標準液を表1のとおり精製水50Lに添加した後、硫酸銅(5水塩)(関東化学製)50gを保存試薬として添加し、(1+9)リン酸(和光純薬製)でpHを約4に調整した。その後、十分混合し、初流液約1Lを廃棄し、攪拌しながら、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。調製した試料は即日、冷蔵便にて各機関へ配付した。

表1 フェノール類分析用配付試料の組成

物質名	標準液 濃度 (mg/L)	添加量 (mL/50L)	調製 濃度 (mg/L)
対象物質 フェノール	100	9.0	0.018
対象物質 2-クロロフェノール	100	1.5	0.003
対象物質 4-クロロフェノール	100	6.5	0.013
対象物質 2,6-ジクロロフェノール	100	7.5	0.015
対象物質 2,4,6-トリクロロフェノール	100	4.0	0.008
妨害物質 2,3-ジクロロフェノール	100	5.0	0.010

## 3. 分析方法

水銀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、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<sup>10)</sup>(以下、公定法という)別表第7で定められた方法、すなわち、過マンガン酸カリウムによる加熱分解後、還元気化原子吸光光度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

(平成19年8月31日受理)

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、GC/MSで測定する方法によった。

## 結果及び考察

### 1. 調査結果

#### 1.1 水銀及びその化合物

分注した順に6本を等間隔に抜き取り、均一性及び安定性確認用試料として当研究所で冷暗所にて保管した。抜き取った6試料については、その濃度に有意差は認められず、また、試料調製直後及び2日、2週間、1ヶ月後に各試料の水銀濃度を測定したところ、経過時間による有意差も認められなかった。

各機関の報告データ等を表2に示す。27機関のデータのうち、2機関のデータがGrubbsの棄却検定 ( $\alpha=0.05$ )

(以下、棄却検定という) により外れ値として検出された。これらの外れ値を棄却すると、Zスコアの絶対値が2を少し超過した機関が1機関あったものの、全体の平均値は0.351 $\mu\text{g/L}$ で、設定濃度(0.350 $\mu\text{g/L}$ )とほぼ等しく、室内変動係数は7.44%と良好な結果を示した。

表2 平成18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 (水銀及びその化合物)

機関コード	報告値 (mg/L)	室内標準偏差	室内変動係数%	異常値棄却後のZスコア
A	0.349	0.0022	0.63	-0.09
B	0.349	0.0016	0.45	-0.09
C	0.334	0.00091	0.27	-0.67
D	0.326	0.0040	1.23	-0.97
E	0.313	0.0042	1.34	-1.47
F	0.365	0.0028	0.76	0.52
G	0.346	0.0061	1.75	-0.21
H	0.335	0.0020	0.60	-0.83
I	0.336	0.0039	1.16	-0.59
J	0.439	0.00089	0.20	-
K	0.330	0.00084	0.25	-0.82
L	0.223	0.024	10.58	-
M	0.306	0.0055	1.79	-1.74
N	0.407	0.0087	2.13	2.12
O	0.329	0.0089	2.70	-0.86
P	0.383	0.0037	0.97	1.21
Q	0.370	0.0033	0.88	0.71
R	0.359	0.0089	2.47	0.29
S	0.351	0.0081	2.31	-0.02
T	0.339	0.0080	2.37	-0.48
U	0.352	0.0027	0.77	0.02
V	0.357	0.035	9.72	0.21
W	0.380	0.0056	1.55	1.09
X	0.393	0.0073	1.85	1.59
Y	0.343	0.0040	1.17	-0.32
Z	0.402	0.043	10.72	1.93
A'	0.332	0.0042	1.26	-0.74

注1) 「報告値」中の斜体太字は、Grubbsの検定により有意水準5%で外れ値と判定されたデータを示す。

注2) 「室内変動係数」中の斜体太字は、10%を超えたデータを示す。

注3) 「異常値棄却後のZスコア」中の斜体太字は、Zスコアが2を超えたデータを示す。

### 1.2 フェノール類

42本の試料の中から、分注した順に5試料を等間隔に抜き出し、均一性及び安定性確認用試料として当研究所で冷暗所にて保管した。均一性については、各対象物質の変動係数は3.5~5.7%であった。また、調製後1ヶ月間の安定性を確認した結果、各対象物質の濃度変化は96.1~100.8%の範囲内であった。従って、配付試料間の濃度のばらつきや、測定開始日の違いによる測定値の差は無視できる範囲内に収まっていると考えられた。

各機関のフェノール類の報告データ等を表3に示す。23機関中、3機関のデータが棄却検定により外れ値として検出された。これらの外れ値を棄却すると、Zスコアの絶対値が2を超過した機関が1機関あったものの、全体の平均値は4.42 $\mu\text{g/L}$ で、設定値4.22 $\mu\text{g/L}$ と大きな差はなく、また、室内変動係数は13.3%であった。

さらに、本調査の目的の一つは精度の向上であることから、各機関の報告データについて、対象物質ごとに精査を行った。その結果、異なる物質の定量値を報告している機関があった。当該機関の報告値を修正した後で棄却検定を行ったところ、外れ値として検出された機関の他、棄却後のZスコアの絶対値が2を超過した機関、室内変動係数が10%を超過した機関が見受けられ、測定結果の信頼性において、何らかの問題を有している機関は、各項目につき23機関中3~15機関あった。

表3 平成18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 (mg/L)	室内標準偏差	室内変動係数%	異常値棄却後のZスコア
A	3.86	0.093	2.41	-1.00
B	4.28	0.084	1.97	-0.27
C	3.73	0.065	1.75	-1.23
D	3.79	0.032	0.84	-1.12
E	0.00448	0.00025	5.56	-
F	4.77	0.14	2.96	0.58
G	4.74	0.33	7.05	0.53
H	4.28	0.091	2.12	-0.26
I	5.11	0.034	0.67	1.18
J	4.2	0.0028	0.07	-0.41
K	4.38	0.051	1.15	-0.09
L	3.16	0.50	15.7	-2.22
M	4.35	0.27	6.30	-0.15
N	4.50	0.052	1.16	0.11
O	5.20	0.040	0.77	1.33
P	52.4	2.7	5.15	-
Q	5.23	0.35	6.62	1.38
R	5.36	0.064	1.20	1.61
S	4.31	0.054	1.26	-0.22
T	0.00404	0.000055	1.36	-
U	3.67	0.18	4.77	-1.33
V	4.70	0.18	3.83	0.46
W	4.86	0.060	1.23	0.74
X	4.64	0.069	1.48	0.36

注1) 「報告値」中の斜体太字は、Grubbsの検定により有意水準5%で外れ値と判定されたデータを示す。

注2) 「室内変動係数」中の斜体太字は、10%を超えたデータを示す。

注3) 「異常値棄却後のZスコア」中の斜体太字は、Zスコアが2を超えたデータを示す。

## 2. 棄却された要因

### 2.1 水銀及びその化合物

棄却された2機関のうち、1機関の報告データは室内変動係数が他機関のものに比べ10倍ほど高く、繰り返し測定における分析精度上の問題点も露呈していたが、その原因は不明であった。また、データが棄却された2機関に加えて、Zスコアの絶対値が2を超えた1機関を含めて考察すると、いずれも検量線における標準試料濃度のばらつきが大きく、これが試料の定量結果に影響を及ぼしたことが示唆された。

### 2.2 フェノール類

フェノール類で棄却された3機関は、計算過程での単位換算等の計算ミスが大きな原因であると推察された。これらの機関以外でも、換算係数の間違いによる計算ミスや有効数字の取り扱いの不備等、不注意による単純なミスは少なからず見受けられた。

フェノール類で棄却された3機関に加えて、対象物質ごとの検定で棄却された機関の中には、検量線の濃度範囲外で定量している機関や、検量線作成範囲が広いために相関係数が低い機関、さらに3点で検量線を作成している機関が計7機関あった。また、各対象物質の定量下限値が0.5 $\mu\text{g/L}$ と他機関より高く設定していたために、外れ値となっている機関が2機関あった。フェノール類の基準値は5 $\mu\text{g/L}$ であり、定量下限値はフェノール類として1/10である0.5 $\mu\text{g/L}$ 以下が要求されている。その要求を満たすためには、各対象物質の定量下限値を、さらに低く設定する必要があると考えられる。

## 3. 公定法の遵守状況

### 3.1 水銀及びその化合物

27機関中、4機関が過マンガン酸カリウムによる加熱分解操作を行わずに測定していた。公定法において、本操作を試料の性状によっては省略してよい、という記載はなく、また、試料中に含まれる水銀化合物の形態によっては、本操作を省略すると検出されないことがあるので、本操作を行った上で還元気化原子吸光度法を適用すべきである。

### 3.2 フェノール類

固相からの溶出させる溶媒量を変更している機関が2機関あり、その内1機関は酢酸エチル2mL（公定法では5ml）で溶出を行っていた。この機関は、いずれの対象物質においても室内変動係数が大きく、溶媒量の削減による影響の可能性が示唆された。

また、固相からの溶出液の分取量を、公定法で定められた量よりも少なくしている機関が9機関あった。その理由は、GC/MSの感度がよいため濃縮操作を省略する、あるいは、コンタミネーション防止のため濃縮操作を省略するというものであった。今回の測定結果においては、分取量を少なくすることと、問題があるとみられる分析結果との間に関連性はみられなかった。

## 4. 分析機関に対する助言指導

### 4.1 水銀及びその化合物

水銀は水道水質基準値が極めて微量濃度であるため、検量線作成のための標準液調製は、市販標準液の微量を採取し、数段階に希釈して行われることが多い。このため、マイクロピペット類を利用するケースが多いと思われるが、その誤差が許容範囲内であることを定期的に確認するとともに、適切な方法で試料の吸引・排出が行われるよう注意しなければ、誤差は相乗的に拡大し、結果として定量結果に大きな影響を与えることになる。

また、微量の水銀溶液では、水銀の損失を防止するための錯化安定剤として、L-システインが有効であることはよく知られている。しかし、L-システインは水銀イオンの還元を抑制する作用もあるため、過剰に加えると還元気化原子吸光度法において吸光度が著しく低下する。また、適正濃度で添加した場合であっても、水銀イオンの還元反応速度に影響するため、シグナルの読み取りはピーク高さよりも積分値で行う方がよい。

### 4.2 フェノール類

フェノール類は、先述したとおり6種類の対象物質からなっているが、対象物質ごとに精査を行った結果、クロマト上での同定ミスをおこなっている機関が数多くみられた。特に、2,4-ジクロロフェノールと2,6-ジクロロフェノールの同定間違いが多く、23機関中15機関が逆に同定していた。また、妨害物質として添加された2,3-ジクロロフェノールを、対象物質と誤って同定した機関も6機関あった。これら3物質は、同じ定量イオンや確認イオンの質量数で検出されるため、保持時間のみにより同定を行っている機関が多い。このような場合は、あらかじめ単品を測定し、保持時間を確認しておく必要がある。また、公定法で採用されている抽出方法では、他のクロロフェノール類やアルキルフェノール類等も同時に抽出されると推測される。GC/MSの分析時間や昇温条件は、これらのことを考慮して設定する必要がある。

## まとめ

水銀及びその化合物、フェノール類の2つの検査項目について、京都府における水道事業者の試験検査機関5機関（うち2機関は水銀についてのみ参加）、府内の検査を受託している民間水道水質検査機関22機関（うち1機関は水銀についてのみ参加）、合計27機関を対象に精度管理を実施したところ、以下の結果を得た。

1. 水銀及びその化合物については、27機関のデータのうち、2機関のデータが外れ値として棄却された。これらの外れ値を除外すると、Zスコアの絶対値が2を少し超過した機関が1機関あったものの、全体の平均値は設定濃度とほぼ等しく、室間変動係数は7.44%と良好な結果を示した。
2. フェノール類については、23機関中3機関のデータが外れ値として棄却された。外れ値棄却後の平均値は

4.42 $\mu\text{g/L}$ で、設定値4.22 $\mu\text{g/L}$ と大きな差はなく、また、室間変動係数は13.3%であった。しかし、分析値を対象物質別に精査すると、問題が多く見られ、次年度、これらの問題点が解決されているかどうか、検証を行う必要がある。

### 引用文献

- 1) 山田豊ほか：本誌、42、94 (1997)
- 2) 山田豊ほか：本誌、43、72 (1998)
- 3) 山田豊ほか：本誌、44、68 (1999)
- 4) 橋本明夫ほか：本誌、46、100 (2001)
- 5) 山田豊ほか：本誌、47、71 (2002)
- 6) 山田豊ほか：本誌、48、124 (2003)
- 7) 田口寛ほか：本誌、49、103 (2004)
- 8) 鳥居南豊ほか：本誌、50、95 (2005)
- 9) 堀口貞明ほか：本誌、51、96 (2006)
- 10) 告示：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 厚生労働省告示第261号〔一部改正 平成19年3月30日 厚生労働省告示第74号])