

# 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 23 年度、カドミウム及びその化合物と 1, 4-ジオキサン —

多田 哲子 近藤 博文 宇野 玲子

## Annual Quality Assurance of Interlaboratory Chemical Analysis of Tap Water, 2011 — For the Determination of Cadmium Compounds and 1, 4-dioxane —

Noriko TADA Hirofumi KONDO Reiko UNO

京都府の水道水質検査を行っている機関を対象に、共通試料の分析による外部精度管理調査を実施した。調査項目は「カドミウム及びその化合物」及び「1, 4-ジオキサン」の2項目とした。「カドミウム及びその化合物」には、33機関が参加した。1機関が統計的外れ値となり、棄却後の平均値及び中央値はそれぞれ 0.687 µg/L 及び 0.695 µg/L であり、設定濃度 0.7 µg/L と極めて近い数値となった。Zスコアに基づき「不満足」と判定された機関が3機関、「疑義有り」と判定された機関が4機関あった。また、R管理図による上限管理限界を超えた機関が5機関あった。フレームレス-原子吸光光度計による一斉分析法を採用した機関においては、測定条件に起因すると思われる測定値の変動が、誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法を採用した機関では、試料の濃縮を実施しなかったため定量下限値を満たしていないことに起因すると思われる測定値の変動が観察された。誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法は多くの機関で採用されたが、検量線の濃度範囲が不適切と考えられた機関を除き、概ね良好な結果であった。「1, 4-ジオキサン」には、31機関が参加した。3機関が統計的外れ値となり、棄却後の平均値及び中央値はいずれも 0.00533 mg/L であり、設定濃度 0.005 mg/L と同程度であった。室間変動係数は 5.85% であり、おおむね良好な結果であった。Zスコアに基づき 1機関が「不満足」、1機関が「疑義あり」と判定された。

キーワード：水道水、カドミウム化合物、1, 4-ジオキサン、精度管理

key words : Tap water, Cadmium compounds, 1, 4-dioxane, Quality assurance

### はじめに

飲用水の安全性を保証するための水道水質検査では、その結果が精確であり、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機関においては、その分析精度を客観的に評価するための外部精度管理が不可欠である。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機関を対象に、共通試料の分析による外部精度管理調査を実施してきた。さらに、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、検討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きた。平成23年度は、「水質基準に関する省令（平成15年厚生労働省令第101号）」の改正により平成22年4月1日より水質基準が「0.01 mg/L 以下」から「0.003 mg/L 以下」に改正された「カドミウム及びその化合物」と同省令により平成16年4月1日から新たに基準項目に追加され、「水道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年厚生労働省告示第261号）」（以下「告示法」という。）において、平成20年4月1日より検査方法が追加された「1, 4-

(平成24年7月31日受理)

ジオキサン」について精度管理調査を実施したので、その概要を報告する。

### 材料と方法

#### 1. 調査対象機関

京都府内の水道事業者を含む公的検査機関又は水道事業者から検査を委託されている民間登録検査機関を対象に本精度管理調査への参加を募った。カドミウム及びその化合物には、公的機関5機関、登録検査機関28機関の合計33機関が、1, 4-ジオキサンには、公的機関4機関、登録検査機関27機関の合計31機関が参加した。

#### 2. 共通試料の組成及びその調製方法

##### 2-1. カドミウム及びその化合物

ポリプロピレン製タンクに、蒸留水 29.7 L を重量法 (29.7 kg) で量り取った後、濃硝酸を加えて 30 L とした。これに、カドミウム市販標準液 (和光純薬工業 (株) 製、カドミウムとして 1000 mg/mL) 21 µL をマイクロピペットを用いて添加し、テフロン性プロペラ付き電動攪拌機 (ケニス製 SC-50) を用いて 1 時間攪拌した後、攪拌を続けながら容量 500 mL のポリプロピレン製容器に、ほぼ満水まで分注したものを共通試料 (設定濃度: カドミウムとして 0.7 µg/L) とした。

なお、配布試料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2週間後にカドミウム濃度を測定した。抽出された5本の試料濃度のばらつきは、1.2%であり、2週間での濃度変動は見られなかった。従って、配布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. 1,4-ジオキサン

1,4-ジオキサン標準原液（関東化学（株）製 1.0 mg/mL）をメタノールで希釈し、0.1 mg/mL 溶液を調製した。この溶液をさらに蒸留水で希釈し、0.5 mg/L 水溶液を調製した。あらかじめ蒸留水をいれた 50 L ポリプロピレン製タンクに 0.5 mg/L 1,4-ジオキサン水溶液 500 mL を加え、よく攪拌し、蒸留水で 50 L としたのち、攪拌しながら、1L ガラス瓶に満水密栓したものを共通試料（設定濃度：0.005 mg/L）とした。

なお、配布試料の均一性を確認するため、等間隔に 10 本おきに 4 試料を抜き取り、その濃度を測定したところ、平均値は 0.00535 mg/L、変動係数は 0.5% であった。また、配付試料の保存性を確認するため、1 日後、2 日後、4 日後及び 7 日後に、それぞれ濃度を測定したところ、1 日後を 100% とした場合 95～99% であった。

## 3. 測定方法

「カドミウム及びその化合物」については、告示法の別表 3、5 又は 6 で定められた方法、すなわちフレームレス-原子吸光光度計による一斉分析法（以下「FLAA 法」という。）、誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法（以下「ICP-OES 法」という。）又は、誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法（以下「ICP-MS 法」という。）による測定方法を指定した。

「1,4-ジオキサン」については、同法 14、15 又は 16 で定められた方法、すなわちパージ・トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法（以下「PT 法」という。）、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法（以下「HS 法」という。）又は固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法（以下「SPE 法」という。）を指定した。

いずれの項目においても、測定は 5 回の併行分析とし、その平均値を持って報告値とした。ただし、配布試料量の関係上、1,4-ジオキサンにおいて SPE 法を採用する場合は 4 回の併行分析を認めた。また、データの誤差要因を検討する際の資料とするため、機器の測定条件や検量線、クロマトグラム等の提出を求めた。

## 4. 統計解析

まず、Grubbs-Smirnov の検定により、統計的外れ値の有無を確認し、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 Q 0043-1<sup>1)</sup> に示されているとおり、(測定値

-中央値) ÷ {(第3四分位数-第1四分位数) × 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。さらに、「カドミウム及びその化合物」については、R 管理図を作成し、5 併行分析の最小値と最大値の差 (R 値) が上限管理限界を超えていないかどうかについても評価した。

## 結果と考察

### 1. カドミウム及びその化合物

33 機関より報告された測定値は表 1 に示すとおりである。1 機関の測定値が外れ値として棄却された。棄却後解析対象とした 32 機関の平均値及び中央値はそれぞれ 0.687 µg/L 及び 0.695 µg/L であり、設定濃度 0.7 µg/L と極めて近い数値となった。室間変動係数は、6.91% であり、概ね良好な結果と言える。しかし、個々の測定値については、Z スコアに基づき、3 機関が「不満足」、4 機関が「疑義あり」と判定された。また、R 管理図の中心線は 0.032 µg/L、上限管理限界は 0.067 µg/L であり、R 値が上限管理限界を超えた機関が 5 機関あった。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。

分析方法に関して、33 機関中 24 機関が ICP-MS 法を採用し、FLAA 法は 5 機関、ICP-OES 法を採用したのは 4 機関のみであった。多くの機関が採用した ICP-MS 法は、測定値の変動が最も小さく（室内変動係数の平均：1.28%、室間変動係数：4.92%）、R 値が上限管理限界を超えた機関は 1 機関のみであった。R 値が管理限界を超えた機関 No. 32 は、0.3 µg/L の標準液における RSD（相対偏差）が 25% もあり、装置の安定性に問題があったのかもしれない。また、Z スコアに基づき、「不満足」とされた機関が 1 機関、「疑義有り」が 2 機関あった。「不満足」とされた機関 No. 30 は、0 を除く検量線の最小濃度を設定濃度の約 30 倍に相当する 20 µg/L に設定しており、検量線の範囲が不適切であることが原因と考えられた。ちなみに、他の参加機関は、測定値を挟み込む形で、0 を除く検量線の濃度が設定されていた。「疑義有り」とされた 2 機関の報告書からは、測定感度（カドミウムのカウント数）、検量線濃度範囲及び直線性など測定上の問題は見つけられなかった。

5 機関が採用した FLAA 法は、Z スコアに基づき「不満足」とされた機関が 1 機関、「疑義有り」が 2 機関あった。これら 3 機関のうち 2 機関は R 値も管理限界を超えていた。FLAA 法は、分光干渉をほとんど受けない一方、化学干渉、特に試料マトリックスの影響を受けやすいという特性があるため、バックグラウンド補正やマトリックス修飾剤添加などの方法が用いられることが多い。また、試料乾燥時の突沸や灰化時間/温度条件がばらつきや低値の要因となりやすい。加えて測定中のキュベットや光源ランプの劣化による感度変化も生じやすいので、多検

表1 平成23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 (カドミウム及びその化合物)

機関 No.	報告値 ( $\mu\text{g/L}$ )	標準偏差 ( $n=5$ )	室内変動係数 (%)	分析方法 <sup>2)</sup>	Zスコア	判定	R-管理図における R値 <sup>3)</sup>
1	0.636	0.0405	6.37	ICP-OES	-1.97	満足	0.099
2	0.716	0.0068	0.94	ICP-MS	0.73	満足	0.017
3	0.553	0.0516	9.33	FLAA	-4.77	不満足	0.132
4	0.596	0.0240	4.03	ICP-OES	-3.32	不満足	0.072
5	0.679	0.0075	1.11	ICP-MS	-0.52	満足	0.018
6	0.699	0.0027	0.39	ICP-MS	0.15	満足	0.007
7	0.695	0.0050	0.72	ICP-MS	0.02	満足	0.011
8	0.670	0.0058	0.86	FLAA	-0.83	満足	0.015
9	0.707	0.0052	0.73	ICP-MS	0.42	満足	0.013
10	0.773	0.0163	2.11	ICP-MS	2.65	疑義有り	0.045
11	0.645	0.0025	0.39	ICP-MS	-1.67	満足	0.006
12	0.684	0.0130	1.90	ICP-MS	-0.35	満足	0.033
13	0.701	0.0008	0.12	ICP-MS	0.22	満足	0.002
14	0.695	0.0059	0.84	ICP-MS	0.02	満足	0.013
15	0.719	0.0170	2.36	ICP-MS	0.83	満足	0.044
16	0.717	0.0214	2.98	ICP-MS	0.76	満足	0.057
17	0.694	0.0060	0.87	FLAA	-0.02	満足	0.015
18	0.673	0.0057	0.85	ICP-MS	-0.73	満足	0.016
19	0.678	0.0073	1.07	ICP-MS	-0.56	満足	0.015
20	0.720	0.0034	0.47	ICP-MS	0.86	満足	0.008
21	0.667	0.0048	0.71	ICP-MS	-0.93	満足	0.013
22	0.697	0.0078	1.12	ICP-MS	0.08	満足	0.019
23	0.681	0.0037	0.54	ICP-MS	-0.45	満足	0.010
24	0.696	0.0071	1.01	ICP-MS	0.05	満足	0.018
25	0.632	0.0175	2.77	ICP-MS	-2.11	疑義有り	0.039
26	0.692	0.0060	0.87	ICP-MS	-0.08	満足	0.014
27	0.767	0.0095	1.24	FLAA	2.45	疑義有り	0.026
28	0.681	0.0211	3.10	ICP-OES	-0.46	満足	0.045
29	0.625	0.0296	4.74	FLAA	-2.34	疑義有り	0.074
30	0.796	0.0065	0.81	ICP-MS	3.42	不満足	0.019
31	1.049 <sup>1)</sup>	0.0812	7.74	ICP-OES	-	-	-
32	0.700	0.0370	5.29	ICP-MS	0.19	満足	0.081
34	0.712	0.0048	0.68	ICP-MS	0.59	満足	0.012

1) Grubbs-Smirnov の検定により統計解析から棄却された値

2) 各分析方法の正式名称は本文に記載

3) 5回の併行分析による最大値と最小値の差であり、太字斜体は、上限管理限界 (0.0669  $\mu\text{g/L}$ ) を超えたもの

体測定時には、感度管理用の試料を挿入する必要がある。今回 FLAA 法を採用した 5 機関すべてがバックグラウンド補正を行っていた。「不満足」とされた機関 No. 3 のみが D2 ランプによる補正、他機関はゼーマン補正を行っていたが、配布試料には蒸留水を用いており、バックグラウンド補正方法の違いが結果に影響を及ぼしたとは考えにくい。同機関は、検量線の相関も悪く、R 値が管理限界を超えていた。そこで、測定値の低値やばらつきの要因を生じやすい乾燥-灰化-原子化条件を検討した。機関 No. 3 と機関 No. 29 (Z スコアに基づき「疑義有り」、R 値が上限管理限界超過) は、他の 3 機関に比べ、乾燥時の温度上昇勾配が急であり、試料の突沸を生じた可能性がある。加えて、機関 No. 3 は、原子化温度が 2500℃ と他機関 (1200-1800℃) に比べて高く、機関 No. 29 は、

灰化温度が 800℃ と他機関 (300-500℃) に比べて高かった。両機関の低値やばらつきは、これら条件の違いに起因しているのかもしれない。Z スコアに基づき「疑義有り」とされた機関 No. 27 の報告書からは、測定感度 (カドミウムの吸光度)、検量線濃度範囲及び直線性など測定上の問題は見つけられなかった。

ICP-OES 法を採用した 4 機関中、No. 31 の測定値は棄却検定により、外れ値として棄却された。また、Z スコアに基づき、「不満足」とされた機関が 1 機関、R 値が管理限界を超えた機関が 2 機関あった。ICP-OES 法は、告示法に定められた 3 方法で、最も測定濃度下限値が高い。外れ値となった No. 31、Z スコアに基づき「不満足」とされた No. 4 はいずれも試料の濃縮を行っていなかった。告示法によると ICP-OES 法による測定濃度下限値は 0.3

µg/Lとされているが、シーケンシャル型 ICP-OES 装置でかつ超音波ネブライザーを使用しない場合、この濃度を精確に測定することは困難と思われる。ちなみに、上水試験方法<sup>2)</sup>では、標準ネブライザーの場合の測定濃度下限値は、7 µg/Lとされている。No. 31 は、マルチ型装置で標準ネブライザーを使用、No. 4 は、シーケンシャル型装置で超音波ネブライザーを使用していたものの、いずれも試料の濃縮を行わなかったため、結果的に感度不足となり満足な結果を得られなかったと考えられる。一方、Zスコアに基づき「満足」とされた2機関は、いずれも試料の濃縮を行っていた。R値が管理限界を超えた2機関（機関 No. 1, 4）は、いずれも超音波ネブライザーを使用していた。超音波ネブライザーは、感度を向上させる効果が大いだが、脱溶媒の過程で試料エアロゾルの微細粒子化が不十分である場合には、発光強度にばらつきが生じやすい。超音波ネブライザーの使用が、これら2機関のばらつきの要因になった可能性がある。

報告書から特に測定上の問題は見つけられなかったにも関わらず、満足な結果が得られなかった機関については、標準液調製時の使用器具やピペット操作などによる

秤量誤差も考慮に入れる必要がある。

2. 1,4-ジオキサン

31 機関より報告された測定値は表2に示すとおりである。3 機関の測定値が外れ値として棄却された。その原因としては2 機関（機関 No. 13, 29）が報告単位の間違い、1 機関（機関 No. 26）がピークの誤同定によるものであった。棄却後、解析対象とした28 機関の平均値及び中央値はいずれも0.00533 mg/Lであり、設定濃度0.005 mg/Lと同程度であった。室間変動係数は5.85%であり、おおむね良好な結果であった。Zスコアに基づき1 機関（機関 No. 17）が「不満足」、1 機関（機関 No. 24）が「疑義あり」と判定された。これらの機関の報告書からは、検量線の直線性、ピーク同定、前処理条件等の問題は見つけられなかった。

分析方法に関して、31 機関中6 機関がPT法、7 機関がHS法、18 機関がSPE法をそれぞれ採用しており、半数以上がSPE法を採用した。SPE法は、1,4-ジオキサンが基準項目に追加されたときから採用されている方法であり、前処理が他法に比べ煩雑ではあるが、感度もよく、

表2 平成23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 (1,4-ジオキサン)

機関 No.	報告値 (mg/L)	標準偏差 (n=5) <sup>2)</sup>	室内変動係数 (%)	分析方法 <sup>3)</sup>	Zスコア	判定
1	0.00530	0.000133	2.51	SPE	-0.11	満足
2	0.00522	0.000118	2.26	PT	-0.40	満足
3	0.00527	0.000167	3.17	SPE	-0.22	満足
5	0.00563	0.0000323	0.57	SPE	1.09	満足
6	0.00543	0.0000824	1.52	SPE	0.36	満足
7	0.00561	0.0000638	1.14	HS	1.02	満足
8	0.00533	0.0000845	1.59	HS	0	満足
9	0.00517	0.0000832	1.61	PT	-0.58	満足
10	0.00576	0.000254	4.41	SPE	1.57	満足
11	0.00527	0.0000469	0.89	SPE	-0.22	満足
12	0.00538	0.0000669	1.24	SPE	0.18	満足
13	5.21 <sup>1)</sup>	0.0518	0.99	PT	-	
14	0.00567	0.000299	5.27	SPE	1.24	満足
15	0.00558	0.000285	5.11	SPE	0.91	満足
16	0.00527	0.0000580	1.10	SPE	-0.22	満足
17	0.00438	0.0000814	1.86	PT	-3.46	不満足
18	0.00558	0.0000858	1.54	SPE	0.91	満足
19	0.00563	0.000211	3.75	PT	1.09	満足
20	0.00512	0.0000956	1.87	HS	-0.77	満足
22	0.00514	0.0000844	1.64	SPE	-0.69	満足
23	0.00557	0.0000327	0.59	SPE	0.88	満足
24	0.00474	0.0000340	0.72	SPE	-2.15	疑義有り
25	0.00573	0.0000592	1.03	HS	1.46	満足
26	0.00757 <sup>1)</sup>	0.000202	2.67	PT	-	
27	0.00559	0.000189	3.38	SPE	0.95	満足
28	0.00497	0.000115	2.31	HS	-1.31	満足
29	7.32 <sup>1)</sup>	0.0785	7.74	SPE	-	
31	0.00534	0.000229	1.04	SPE	0.04	満足
32	0.00496	0.000156	3.15	SPE	-1.35	満足
33	0.00532	0.000153	2.88	HS	-0.04	満足
34	0.00531	0.0000164	0.31	HS	-0.07	満足

1)Grubbs-Smirnovの検定により統計解析から棄却された値  
 2)SPE法を用いる場合は、n=4でも可とした。  
 3)各分析法の正式名称は本文に記載

他成分の影響を受けにくいことから、本法を採用している機関が多かったものと考えられる。PT法及びHS法は、他の揮発性有機物との一斉分析法であり、前処理等は簡便であるが、それぞれの装置に適した条件を検討する必要がある。加えて、HS法は、感度が低いためピーク同定についても注意が必要である。

SPE法について、報告書から、標準列、サンプルそれぞれの内部標準物質の面積値の平均値を求め、その比から回収率を求めたところ50%以下となった機関が1機関あった。クロマトグラムを確認するとピークが大きくテーリングしており、ピークの取り方も不自然であった。また、回収率が50～60%の機関が5機関あった。これは、固相抽出時の脱水操作、通水速度の設定等が不適切であったためと考えられ、このような機関においては、固相抽出条件の再検討が必要と考えられる。

クロマトグラムを確認すると、ピーク分離が不十分なケース、ピークが大きくテーリングしているケース、サンプル間でピーク形状が大きく異なるケースなどが見受

けられた。このような機関においては、前処理条件、測定条件等を再検討する必要があると考えられる。ある機関において、平均値、変動係数のいずれもが良好であったにもかかわらず、クロマトグラムを確認すると他成分とのピーク分離が不十分な上、不自然なピーク同定を行っていた。

報告書において、空欄や不明なものがいくつか見受けられ、機関内のチェック体制に疑問が残った。また、装置の原理や仕組みについて、理解していないものと考えられる回答がいくつか見受けられ、機関内の教育体制にも問題があるものと考えられた。

## 引用文献

- 1) 日本規格協会. 1998. 試験所間比較による技能試験, 第一部: 技能試験スキームの開発及び運営. 日本規格協会, 東京
- 2) 日本水道協会. 2011. 上水試験方法 2011年版 III. 金属類編, pp. 135-142, 日本水道協会, 東京