

資 料

水道水中の陰イオン類(F, Cl, NO₃-N, NO₂-N), シアン及び金属(B, Hg, As)の分析に関する精度管理

寺内正裕, 高田久美代, 日浦盛夫*, 井手吉範久

Analytical Quality Control of F, Cl, NO₃-N, NO₂-N, CN, B, Hg and As in Drinking-Water

MASAHIRO TERAUCHI, KUMIYO TAKATA, MORIO HIURA* AND NORIHISA IDEYOSHI
(Received Oct.30,1999)

緒 言

平成4年12月の水道法の水質基準改正に伴い、厚生省から水道水質検査における精度管理の実施を徹底するよう指示がなされた。広島県では平成6年度に精度管理委員会を設置し、水道事業者等を中心とする検査機関を対象に外部精度管理調査を実施している。前報で平成7,8年度に実施した金属類の水質基準4項目(鉄、マンガ、クロム、鉛)の精度管理の結果を報告した〔1〕。今回は平成9年度に実施した陰イオン類(フッ素、塩素、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素)及び水質基準を補完する「監視項目」として指針値が示されたホウ素及び平成10年度に実施したシアン、水銀、ヒ素の水質基準6項目、監視項目1項目の精度管理の結果について報告する。

調査方法

1 参加試験機関

広島県内の水道事業者、指定検査機関、衛生研究所等のうち、平成9年度は9機関、平成10年度は10機関が参加した。

2 共通試料

分析用の共通試料は、広島県保健環境センターが調製し、各機関へ送付した。各検査対象物質の共通試料は表1に示すとおり調製した。

3 分析方法

各検査機関において、水質基準に関する省令(平成4年12月12日厚生省令第69号)で定める方法により、1試

表1 共通試料の調製

項 目	調 整 法	添 加 量	基 準 値
フッ素	水道水に市販のフッ素標準溶液を添加	0.08 mg/L	0.8 mg/L以下
塩素	水道水をそのまま使用		200 mg/L以下
硝酸性窒素及び 亜硝酸性窒素	水道水をそのまま使用		10 mg/L以下
ホウ素	水道水にホウ素標準溶液を添加	0.16 mg/L	(指針値) 0.2 mg/L以下
シアン	水酸化ナトリウムでpH 12以上になるよう調製した蒸留水に、シアン化カリウムを添加	0.005 mg/L	0.01 mg/L以下
ヒ 素	・水素化物発生法で測定する機関用 検体1Lにつき塩酸2mLを添加した蒸留水に、市販のヒ素標準液を添加 ・フレイムレス原子吸光法で測定する機関用 検体1Lにつき硝酸10mLを添加した蒸留水に、市販のヒ素標準液を添加	0.003 mg/L	0.01 mg/L以下
水 銀	検体1Lにつき硝酸10mLを添加した蒸留水に、市販の水銀標準液を添加	0.0003 mg/L	0.0005 mg/L以下

*広島県下水道公社:Foundation Hiroshima Prefecture Sewerage Corporation

料につき5回の平行試験を実施した。なお、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素、シアン分析にあたっては、経時変化を考慮し、分析実施日を指定して実施した。

4 分析結果の評価

各検査機関が実施した5回の平行試験の分析値を統計処理し評価した。分析結果は異常値の有無 (Grubbsの方法, 危険率5%), 平行試験の変動係数, 全データの平均値との比較, 回収率 (期待値に対する測定値の割合), により評価・検討した。評価に当たっては, 上水試験法に基づき回収率は0.9~1.1の範囲, 変動係数は10%以下を良好とした [2]。ただし, フッ素, 塩素, 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素, ホウ素については共通試料として水道水を使用しており, 各項目の真値が明らかでないため, 各検査機関の分析値 (平行試験の平均値) と全データの平均値の比が0.9~1.1の範囲を良好とした。

また, 検査方法毎の平均値の差の検定には, 分散の同一性 (F検定) を評価したうえでt検定を実施した。

調査結果

各検査機関の結果を図1,2に示した。また, 各検査機関の平均値を基に算出した全体の平均値, 検査機関間の変動係数を表2,3に示した。

1 フッ素 (図1-ア)

全検査機関 (9機関) の平均値は0.154mg/L (保健環境センターを含む場合: 0.151mg/L) であった。各検査機関内の変動係数は, 1機関が10%をわずかに超えていたが, その他の機関では全て10%以下と良好であった。

各検査機関の分析結果は図1-アに示すように, 分析値と全データの平均値の比が0.9~1.1の範囲を超えた所が3機関あった。このうちA, Gの2機関は, イオンクロマトグラフ法により分析を行っている。この2機関はいずれも共通試料のフッ素濃度よりかなり濃い標準溶液による検量線を使用していた。したがって, 定量に使用した検量線が適してなかったため誤差が生じたと考えられる。一般にイオンクロマトグラフ法では検量線の直線性の範囲は広いが, フッ素の場合はクロマトピークの近辺にウォーターディップ (試料中の水がベースラインである炭酸イオンより低電導度であるため生じる負のピーク) があるためその影響を受け, 直線性が悪くなる事があり注意を要する。また, 先の2機関の他に分析値と全データの平均値の比が0.9~1.1の範囲を超えたF機関は吸光光度法により分析を行っているが, 前処理に蒸留操作を行ったのはこの機関だけである。他機関の結果から今回の共通試料は試料中のマトリクスによる妨害は見られない。したがって蒸留による前処理に

よって操作が煩雑になる分誤差が生じた可能性がある。

2 塩素 (図1-イ)

全検査機関 (9機関) の平均値は7.35mg/L (保健環境センターを含む場合: 7.28mg/L) であった。検査機関内の変動係数は全て10%以下と良好であった。また, 各検査機関の結果は図1-イに示すように, 全て分析値と全データの平均値の比が0.9~1.1の範囲内であり良好であった。

3 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素 (図1-ウ)

全検査機関 (9機関) の平均値は0.426mg/L (保健環境センターを含む場合: 0.427mg/L) であった。検査機関内の変動係数は全て10%以下と良好であった。

各検査機関の結果は図1-ウに示すように, 分析値と全データの平均値の比が0.9~1.1の範囲を超えた所が3機関あった。このうちC, Hの2機関は, イオンクロマトグラフ法により分析を行っているが, 図1に示すように0.9~1.1の範囲をわずかに超える程度であった。またF機関は吸光光度法により分析を行っているが, 呈色に係る操作では特に問題は考えられない。したがって分析に使用した還元カラムの調製, あるいは還元操作に原因があるのではないかと考えられる。

なお, イオンクロマトグラフ法による分析では全ての機関で亜硝酸イオンは検出されなかった。

4 ホウ素 (監視項目) (図1-エ)

ホウ素は監視項目であるため, 分析を実施したのは4機関であった。全検査機関の平均値は0.176mg/L (保健環境センターを含む場合: 0.170mg/L) であった。共通試料は水道水1Lにつきホウ素を0.16mg添加し調製したが, 共通試料の調製に使用した水道水中のホウ素濃度は0.02 mg/L未満であり, 得られた平均値は妥当な値と考えられる。

検査機関内の変動係数は, 全て10%以下と良好であった。

各検査機関の結果は図1-エに示すように誘導結合プラズマ発光分光質量分析法 (ICP/MS法) を用いて測定したB, Dの2機関は良好な結果が得られた。しかし吸光光度法を用いて測定したA, Cの2機関は分析値と全データの平均値の比が0.9~1.1の範囲を超えていた。吸光光度法による分析は, ホウ素がシュウ酸及びクルクミンと作用して生じる赤色の錯化合物の吸光度を測定しホウ素濃度を求める方法である。この方法ではクルクミン溶液を添加後, 水浴上で蒸発乾固する操作において水浴の温度が $55 \pm 3^{\circ}\text{C}$ と規定されている。この過程で温度条件等により呈色のバラツキが生じる。したがって, このことが誤差の一因と考えられる。

5 シアン (図2-オ)

各検査機関の分析値 (平行試験の平均値) について、異常値の有無の検定をGrubbsの方法により行った結果、F機関のデータが棄却された。シアンの設定値0.005 mg/Lに対し、棄却されたF機関のデータを除く検査機関の平均値は0.0046 mg/L (保健環境センターを含む場合: 0.0046 mg/L) であった。

検査機関内の変動係数はJ機関が17%であった他は全て10%以下と良好であった。

各検査機関の分析結果は図2-オに示すように、C, E, Fの3機関が回収率0.9~1.1の範囲を超えていた。

C機関はピリジン-ピラゾロン法によるものであるが、図2-オにみられるように外れていると言ってもごく僅かである。

E機関では、塩化シアンが検出されたため分析結果からその値を差し引いたシアンイオンの値で報告している。しかし上水試験法ではシアンは、シアンイオンと塩化シアンの合計量と定義されており、補正をようになっていない。さらに、今回の共通試料はシアンイオン (シアン化カリウム) のみを添加した物であり、塩化シアンが検出される可能性は少ない。また、イオンクロマト法で分析したJ機関からは塩化シアンは検出されていない。

い。ピリジン-ピラゾロン法、4-ピリジジカルボン酸-ピラゾロン法はいずれも検出下限値付近の吸光度は0.005あたりと非常に低い。したがって、分光光度計の精度から考えて、吸光度が0.005以下の場合検出されたとは言いがたい。E機関の場合、吸光度が0.005以下であるにもかかわらず、表示された吸光度の数値をそのまま塩化シアンとして補正したことが誤差の一因と考えられる。

また、棄却されたF機関は設定値の約5倍の値である。検量線の吸光度が他の検査機関のものとは極端に異なり、さらに低濃度域では検量線が直線を示していない。したがって標準溶液の調製及び発色など実験操作について検討する必要があると思われる。

また、J機関も、回収率が0.9~1.1の範囲内ではあるが、変動係数が他の4-ピリジジカルボン酸-ピラゾロン法により分析した機関に比べ非常に大きいことから、試薬の添加量や添加方法、反応温度や時間等、実験操作を見直す必要があると思われる。

6 ヒ素 (図2-カ)

各検査機関の分析値 (平行試験の平均値) について、異常値の有無の検定をGrubbsの方法により行った結果、C機関のデータが棄却された。ヒ素の設定値0.0030 mg/L

表2 検査機関間の平均値など (平成9年度)

	フッ素	塩素	硝酸性窒素, 亜硫酸性窒素	ホウ素
	n=9	n=9	n=9	n=4
平均値 (mg/L)	0.154	7.35	0.426	0.176
標準偏差 (mg/L)	0.021	0.397	0.062	0.038
変動係数 (%)	14	5.4	14	21
	n=11	n=11	n=10	n=6
平均値 (mg/L)	0.151	7.28	0.427	0.170
標準偏差 (mg/L)	0.020	0.385	0.058	0.031
変動係数 (%)	14	5.3	14	18
信頼区間 (95%) (mg/L)	0.137~0.164	7.02~7.54	0.385~0.468	0.137~0.203

表中段は、保健環境センター分を加えた結果

表3 検査機関間の平均値など (平成10年度)

	水銀	ヒ素	シアン
	n=9	n=11	n=9*
平均値 (mg/L)	0.00020	0.0026	0.0046
標準偏差 (mg/L)	0.000043	0.00050	0.00070
変動係数 (%)	22	19	15
回収率	0.7	0.9	0.9
	n=10	n=13	n=10*
平均値 (mg/L)	0.00019	0.0027	0.0046
標準偏差 (mg/L)	0.000041	0.00047	0.00066
変動係数 (%)	21	18	14
回収率	0.6	0.9	0.9

表下段は、保健環境センター分を加えた結果

*: 機関Fの値は含まれていない

に対し、棄却されたC機関のデータを除く検査機関の平均値は0.0026 mg/L (保健環境センターを含む場合: 0.0027 mg/L) であった。

検査機関内の変動係数はB機関が11%であった他は全て10%以下と良好であった。

各検査機関の分析結果は図1-カに示すように、C, B, E, Fの4機関が回収率0.9~1.1の範囲を超えていた。このうちB機関は、水素化物発生-原子吸光度法のフレイム方式を用いて分析している。フレイム方式は、他の水素化物発生-原子吸光度法のフレイムレス方式や加

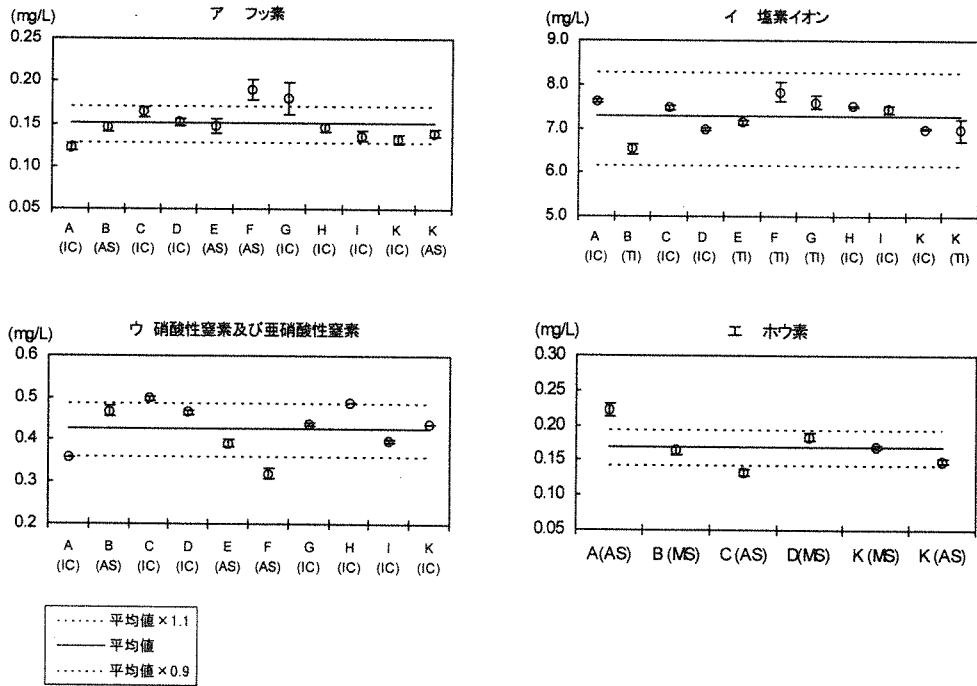


図1 検査機関の分析結果 1
 () : 分析法 IC;イオンクロマトグラフ法, AS;吸光度法, Ti;滴定法, MS;ICP-MS法
 分析結果は5回の平行試験の平均値±標準偏差で示す。 検査機関Kは広島県保健環境センター

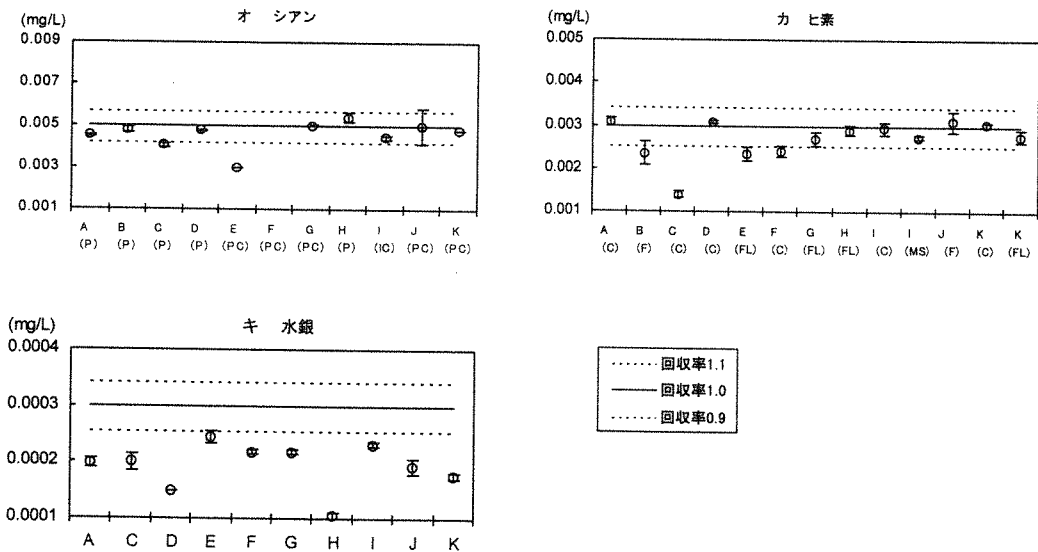


図2 検査機関の分析結果 2
 () : 分析法 P;ピリジン-ピラゾロン法, PC;ピリジナルボン酸-ピラゾロン法, IC;イオンクロマトグラフ法, C;水素化物発生-加熱セル法, F;水素化物発生-フレイム法, FL;フレイムレス法, MS;ICP-MS法。
 分析結果は5回の平行試験の平均値±標準偏差で示す。 検査機関Kは広島県保健環境センター

表4 分析方法の違いによる検定結果等

項目	フッ素		塩素		硝酸性窒素, 亜硫酸性窒素		ホウ素	
	イオンクロマト法	吸光光度法	イオンクロマト法	滴定法	イオンクロマト法	吸光光度法	ICP法	吸光光度法
データ数	7	4	6	5	7	3	3	3
平均値 (mg/L)	0.15	0.16	7.3	7.2	0.44	0.39	0.17	0.17
標準偏差 (mg/L)	0.020	0.023	0.28	0.51	0.050	0.074	0.010	0.048
変動係数 (%)	13	15	3.8	7.1	11	19	6.1	29
有意差(平均値) *1	無		無		無		無	
有意差(分散) *1	無		無		無		有	

*1: 危険率5%

表5 分析方法の違いによる検定結果等

項目	ヒ素				シアン		
	水素化物発生-加熱吸収セル法	水素化物発生-フレイム法	フレイムレス法	ICP-MS法	火リジン-ピラゾロン法	ピリジニカルボン酸-ピラゾロン法	イオンクロマト法
データ数	6	2	4	1	5	4*2	1
平均値 (mg/L)	0.0026	0.0027	0.0027	0.0027	0.0047	0.0045	0.0045
標準偏差 (mg/L)	0.00065	0.00052	0.00024		0.00048	0.0010	
変動係数 (%)	25	19	9.0		10	22	
有意差(平均値) *1	無				無		
有意差(分散) *1	無				無		

*1: 危険率5%

*2: 機関Fの値は含まれていない

熱吸収セル方式に比べ感度が低い。したがってフレイム方式を用いて低濃度の試料を測定する場合、濃縮するなどの検討が必要である。B機関は共通試料をそのまま分析したことが誤差の一因となった可能性がある。また、E機関はフレイムレス方式、C、F機関は加熱吸収セル方式を用いて分析している。これら3機関はいずれも共通試料を加熱濃縮し測定しているが、濃縮時の加熱によるヒ素の気散も考えられ、加熱温度及び時間に注意する必要がある。さらに、棄却されたC機関は、共通試料の濃度を含まない濃度範囲の検量線を使用して定量を行っている。このことも誤差の一因と考えられる。

7 水銀 (図2-キ)

各検査機関の分析結果は回収率が0.4~0.8と低く、各検査機関間での変動係数も22% (保健環境センターを含む場合: 21%) と大きかった。これは共通試料中の水銀の気散、吸着等による減衰が疑われる。したがって今回の結果から各検査機関の分析値の評価は困難と考える。

なお、水銀濃度の減衰の原因及び対策は今後詳細に検討する。

8 分析法

平成9年度に実施した陰イオン類 (フッ素, 塩素, 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素) 及びホウ素では、いずれの項目も2種類の分析方法が用いられている。分析方法別の測定結果は、保健環境センターの結果も合わせて表4

に示す。イオンクロマトグラフ法やICP/MS法に比べ、分析操作が煩雑な吸光光度法や滴定法が、やや機関間の変動係数が大きくなる傾向が見られるが、平均値の差 (t検定, 危険率5%) 及び分散比の検定 (F検定, 危険率5%) を行ったところ、フッ素, 塩素, 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素については、イオンクロマトグラフ法と吸光光度法又は滴定法の間には平均値及び分散についての差は見られなかった。ホウ素については、平均値の差は見られなかったものの、分散に有意差が認められた。

平成10年度に実施した調査項目では、水銀は1種類、ヒ素は4種類、シアンは3種類の分析法が用いられた。分析法ごとの測定結果について、保健環境センターの結果も合わせて表5に示す。

ヒ素は水素化物発生-原子吸光光度法のうち加熱吸収セル方式で回収率が最も高く、他の2方式は低めに出る傾向がみられた。また、フレイム方式は、他の2方式に比べ標準偏差、変動係数とも大きい。これはフレイム方式が他の方式に比べ感度が低いためと考えられる。

吸光光度法によるシアンの測定では、表4で見ると、4-ピリジニカルボン酸-ピラゾロン法がピリジン-ピラゾロン法に比べ変動係数が大きい。しかし4-ピリジニカルボン酸-ピラゾロン法を用いた4機関の内変動係数が大きいのは1機関だけであり、今回の結果だけでは4-ピリジニカルボン酸-ピラゾロン法がピリジン-ピラゾロン法に比べバラツキが多いとは言いがたい。

今回の調査項目では、ヒ素で4種類、シアンで3種類と複

数の分析法が使用され、また各分析法ごとのデータ数も少ない。さらに、同一の分析法でも検査機関により濃縮の有無等、試料の前処理条件が異なる。したがって今回の調査結果だけでは分析法の有意差の評価は困難と思われる。

まとめ

水道水質検査機関を対象に陰イオン類（フッ素、塩素、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素）、ホウ素、シアン、ヒ素及び水銀について外部精度管理を実施した。異常値の有無はGrubbsの方法により行い、危険率5%で棄却されるデータが、シアン及びヒ素でそれぞれ1機関あった。棄却されることとなったデータは、単なる分析上のバラツキでなく分析操作上見過ごすことのできない異常があった可能性が高く、分析実施機関においてその原因究明と対策が必要である。その他に次の注意点が挙げられた。

① 水銀が保存方法により気散、吸着等により減衰することがわかった。これは、実試料でも検体の採取、運搬、保存、分析の過程でも起こりうることであり、今回共通試料を調製した保健環境センターだけでなく他の検査機関においても今後充分検討する必要があると考える。

② 吸光光度法において吸光度0.005以下の表示値を「検出された」と見るのは分光光度計の感度から考えて困難と思われる。したがって吸光度が0.005以下の場合には試料を濃縮したり、セル長を長くする等の対策が必

要と考える。

③ 平成7,8年度に引き続き今回の調査でも試料濃度に対し不適当な濃度の検量線を使用して定量を行っている機関があった。分析対象物の濃度が含まれる範囲の検量線を使用するか、分析対象物を検量線の濃度の範囲内になるよう調製して測定する必要がある。

その他、ヒ素のように気散しやすいものや、ホウ素のように温度条件の影響を受けやすいものの加温・加熱法などさらに検討する必要があると思われる。

また、各検査機関により分析機器等の整備状況が異なるが、選択した分析法の特徴（長所、短所、検出下限、精度）や、分析法に記載された分析条件（加熱温度・時間や加熱方法、反応試薬や反応時間等）が決められた理由、また使用機器の特徴（長所、短所、検出感度・精度等）等を充分理解・検討し実験を行う必要がある。さらに試料の濃縮、希釈、精製（蒸留、カラムの調整等）や、反応、滴定等における使用器具の選択や操作及び分析機器の取り扱い等、分析操作を習熟することにより、より精度の向上が期待される。

文献

- [1] 日浦盛夫, 高田久美代, 信宗正男: 広島県保健環境センター研究報告 5, 23-26, 1997
- [2] 日本水道協会: 上水試験法1993年版, 43-44