

資料

水道水中の金属類（亜鉛，六価クロム）及び 化学天秤の外部精度管理

寺内 正裕，金森 久幸，中川 裕将*

Analytical Quality Control of Metals (Zn, Cr) in Tap-Water and Chemical Balance

MASAHIRO TERAUCHI, HISAYUKI KANAMORI and HIROYUKI NAKAGAWA*

(Received Sept. 30, 2004)

県内の水道検査機関10機関を対象に，重金属類（亜鉛，六価クロム）及び化学天秤について精度管理を実施した。

まず，重金属類の測定では，異常値の有無の検定をGrubbsの方法で行った結果，亜鉛で1機関が5%の危険率で異常値と見なされたが，その他は亜鉛，六価クロムともに変動係数，回収率等おおむね良好な結果であった。次に化学天秤では，天秤の保守管理項目において8機関が「異常」と判定された。これは適切に校正された分銅を使用していなかったことに起因すると考えられる。しかし，試料の秤量結果は，いずれの機関も保健環境センターで秤量した値と一致していることから，化学天秤はいずれの機関もおおむね正常と思われる。

キーワード：水道水，精度管理，金属，亜鉛，六価クロム，化学天秤，保守管理。

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を実施している。当センターは，外部精度管理の分析結果の取りまとめを担当しており，これまでの結果を前報で報告した[1-9]。今回は，水道法に基づく水質基準の改正（平成11年6月）により，新たにICP-MS法が追加されたことから平成13年度に実施したカドミウム，鉛に引き続き，金属類（亜鉛，六価クロム）について実施した。さらに，化学分析の要となる天秤について，保守管理手法の習得を目的に化学天秤についても実施したのでその結果を報告する。

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，衛生研究所の

10機関が参加した。

2 試料

分析用の試料は，広島県保健環境センターが調製し，各機関へ送付した。

重金属類用試料は，市販の亜鉛，六価クロム標準液（原子吸光分析用1mg/mL）を，1Lにつき硝酸10mLを添加した蒸留水で希釈し，濃度が，亜鉛0.1mg/L，六価クロム0.01mg/Lになるよう混合し調製した。

天秤用試料は，市販のクリップを「保健環境センター天秤保守管理標準作業書」[10]に基づいて保守点検を行った化学天秤を用いて5回測定し，その平均値を試料の値とした。

3 分析方法

重金属類は，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試料につき5回の平行試験を実施した。また，化学天秤は「保健環境センター 天秤保守管理標準作業書」[10]により保守点検の操作を行った後，1試料に

*広島県福祉保健部衛生・被爆者総室生活衛生室：Hiroshima Prefectural, Public Sanitation Office, Sanitation and Atomic Bomb Victims Management Office, Welfare and Health Affairs Department.

つき5回の秤量を実施した。

4 分析結果の評価

重金属類は、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、上水試験法にしたがって回収率は0.9~1.1の範囲を、変動係数は、10%以下を良好とした[11]。検査方法による影響は、各方法について平均値, 標準偏差及び変動係数を比較し評価した。

化学天秤は「保健環境センターにおける天秤の管理基準」(表4)に基づいて評価した。

調査結果

重金属類は、各検査機関が実施した5回の平行試験の平均値, 標準偏差及び変動係数を亜鉛は図1, 六価クロ

表1 全検査機関の分析結果

		亜鉛 (n=12)*	六価クロム (n=13)
設定値	(mg/L)	0.10	0.010
平均値	(mg/L)	0.103	0.0101
標準偏差	(mg/L)	0.0056	0.0004
変動係数	(%)	5.4	3.9
回収率		1.0	1.0

*: 機関Bの値を除く
保健環境センターの値を含む

ムは図2に示した。また各検査機関の平均値を基に算出した全検査機関の平均値, 標準偏差及び変動係数を表1に示した。

化学天秤は保守点検結果及び試料の秤量結果を表3に示した。

1 重金属類(亜鉛, 六価クロム)

試料は、各検査機関へ配布後、引き続き保健環境センターで1ヶ月間の保存試験を実施した。その結果, 試料

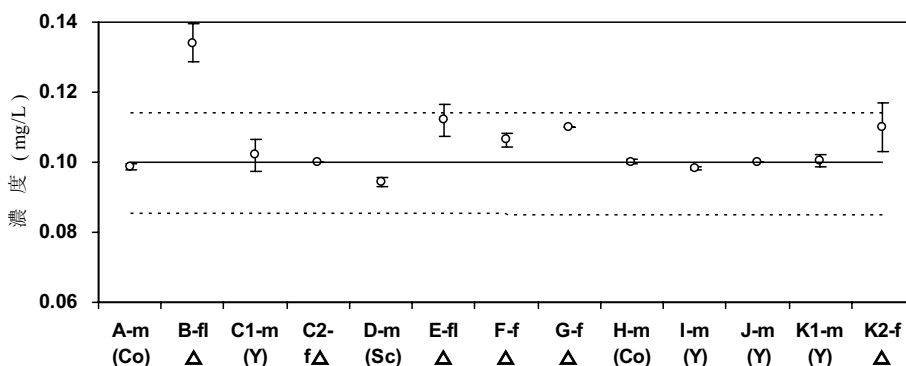


図1 検査機関別の亜鉛の分析結果

m: ICP-MS法(内標, Co: コバルト, Y: イットリウム, Sc: スカンジウム),
fl: フレームレス原子吸光法, f: フレーム原子吸光法
マトリクス修飾剤 ○: 添加(パラジウム, マグネシウム), △: 未添加
注) グラフ中の直線と破線は、それぞれ設定値とその0.9-1.1の範囲を示す

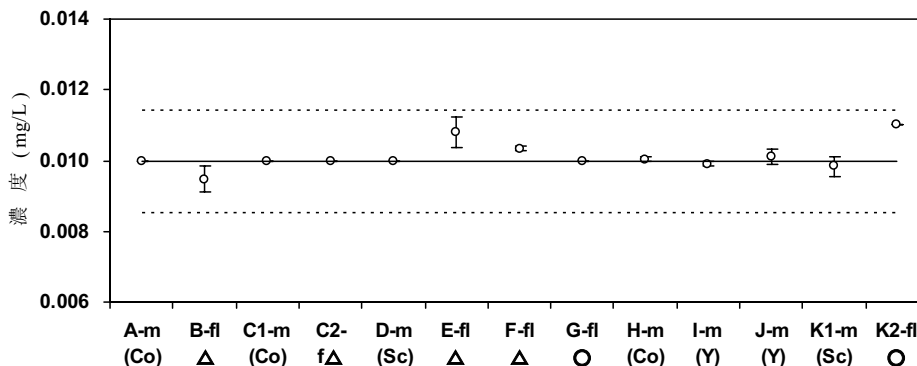


図2 検査機関別の六価クロムの分析結果

図1に同じ

中の亜鉛及び六価クロムの濃度はいずれも試料配布1ヶ月後も変動は見られなかった。したがって、各検査機関へ配布した試料による差異はないものと考えられた。

各検査機関の測定値(平行試験の平均値)について、異常値の有無の検定をGrubbsの方法によって行った結果、亜鉛でB機関のデータが異常値と見なされた。

(1) 亜鉛

亜鉛の設定値0.10mg/Lに対し、B機関を除く全検査機関の平均値は0.102mg/L(保健環境センターを含む場合:0.103mg/L)であった(表1)。

各検査機関の分析結果は、図1に示すように、検査機関内の変動係数は全て10%以下であり、また、回収率もB機関を除き0.9~1.1の範囲内であり良好であった。

異常値とみなされたB機関は、フレームレス原子吸光度法により分析を行っている。他にE機関もフレームレス原子吸光度法により分析を行っているが、測定結果は良好の範囲内であった。しかし変動係数は他の機関に比べ大きい値を示している。亜鉛の分析では、他の塩類の影響が考えられフレームレス原子吸光度法では正確な測定が困難と考えられる。また、その他の分析法により分析を行った機関でも、変動係数がC機関(ICP-質量分析法)で4.4%、K機関(フレーム原子吸光度法)で6.4%と他に比べ高い値を示していた。これは、分析に使用した器具の洗浄が不十分であった可能性がある。

(2) 六価クロム

六価クロムの設定値0.010mg/Lに対し、全検査機関の平均値は0.0101mg/L(保健環境センターを含む場合:0.0101mg/L)であった(表1)。検査機関内の変動係数は全て10%以下であり良好であった。

各検査機関の分析結果は、図2に示すように、異常値とみなされる機関は無く、回収率も0.9~1.1の範囲内であり良好な結果であった。

(3) 分析法

亜鉛の分析は、2機関がフレームレス原子吸光度法、3機関がフレーム原子吸光度法、6機関がICP-質量分析法により実施されていた。フレームレス原子吸光度法による亜鉛の分析は先に示すとおりである。

六価クロムの分析は、1機関がフレームレス原子吸光度法、4機関がフレーム原子吸光度法、6機関がICP-質量分析法により実施されていた。

そこで、亜鉛はICP-質量分析法とフレーム原子吸光度法、六価クロムはICP-質量分析法とフレームレス原子吸光度法について、それぞれ分析法の有意差の検定を試みた。参加機関の測定値を基に平均値の差(t-検定, 危険率5%)および分散比の検定(F-検定, 危険率5%)を行い両分析法の有意差を見た。(表2)

亜鉛はICP-質量分析法とフレーム原子吸光度法

表2 分析法の違いによる検定結果

分析方法	Zn(0.10mg/L)		Cr(0.010mg/L)	
	ICP-MS	F	ICP-MS	FL
実施機関数	6	3	6	4
データ数	30	15	30	20
平均値 (mg/L)	0.099	0.105	0.0100	0.0102
標準偏差 (mg/L)	3.0E-03	4.4E-03	1.1E-04	5.6E-04
変動係数	3.0	4.2	1.1	5.5
有意差 (平均値)*	有		無	
有意差 (分散)*	無		有	

*: 危険率5%

ICP-MS:ICP質量分析法, F: フレーム原子吸光度法,

FL: フレームレス原子吸光度法

の間で平均値の差に有意差が見られたが、分散比では両分析法の間に有意差は見られなかった。

六価クロムはICP-質量分析法とフレームレス原子吸光度法の間で平均値の差に有意差は見られなかったが、分散比では両分析法の間に有意差が見られた。

2 化学天秤

使用天秤を「保健環境センター 天秤保守管理標準作業書」に準じて保守点検した後、試料を測定することとした。ただし、保守管理の項目は、実際に天秤の保守管理手法を体験することを目的とした。

各検査機関の試料の測定結果は、表3に示すように、いずれの機関も保健環境センターで測定した値と一致していた。

天秤の保守管理については、「保健環境センターにおける天秤の管理基準」(表4)に基づいて判定した結果、「異常」となった機関が8機関あった。これらの機関はいずれも、再現性、器差の2項目が「否」であった。「正常」と判定された4機関(保健環境センターを含む)は、いずれも十分管理されたF-1またはE-1の標準分銅を使用している。このことから、「異常」の判定は、保守管理を実施する際、適切に校正された分銅を使用していなかったことに起因すると考えられる。なお、今回の保守管理に使用する分銅は、各機関が所有しているものを使うこととし、分銅のグレードや校正の実施等は指定していないため判定は参考結果とした。

ま と め

県内の水道検査機関10機関を対象に、天秤、重金属類(亜鉛、六価クロム)の3項目について精度管理を実施した。

天秤の保守管理では8機関が「異常」と判定された。これは適切に校正された分銅を使用していなかったことに起因すると考えられる。しかし、試料の測定結果は、いずれの機関も保健環境センターで測定した値と一致し

表3 検査機関別の化学天秤の秤量結果及び保守管理結果

試料 No.	保健環境C 測定値 ¹⁾ (g)	測定値 (g)	分銅の グレード	外観	再現性			器差	直線性	偏置 誤差	感度	判 定 (参考) ²⁾
					A-B	偏差	0点					
1	1.1478	1.1478	3級	良	否	良	良	否	良	良	良	異常
2	1.1481	1.1482	F-1	良	良	良	良	良	良	良	良	正常
3	1.1469	1.1469	E-2	良	良	良	良	良	良	良	良	正常
4	1.1493	1.1493	不明	良	否	良	良	否	良	良	—	異常
5	1.1482	1.1482	不明	良	良	良	良	否	良	良	良	異常
		1.1483	不明	良	良	良	良	否	良	良	良	異常
6	1.1491	1.1491	不明	良	否	良	良	否	良	良	良	異常
7	1.1473	1.1474	不明	良	否	良	良	否	良	良	良	異常
8	1.1497	1.1497	F-1	良	否	良	良	否	良	良	良	異常
9	1.1466	1.1466	国検合格品	良	否	良	良	否	良	良	—	異常
10	1.1469	1.1470	F-1	良	良	良	良	良	良	良	良	正常
11	1.1475	1.1475	F-1	良	良	良	良	良	良	良	良	正常

1) : sartorius LA230S (2002年10月校正) を使用 (5回測定の平均値)

2) : 今回は各検査機関に対して、分銅のグレードや校正の実施等を指定していないため、判定は参考とした

偏置誤差は、各機関が再現性で秤量した50gの分銅の秤量値の平均を基に評価した

保守管理の判定は、保健環境センターにおける天秤の管理基準による

表4 保健環境センターにおける天秤の管理基準

天 秤 (保健環境センター)	最大秤量 230g, 最小表示 0.1mg
外 観	良好なこと
A-B	±0.2 mg (50 g) ¹⁾
再現性 ¹⁾ ゼロ点との差	±0.1 mg
標準偏差	±0.2 mg
1/2000 ²⁾	±0.5 mg (100 mg) ²⁾
1/200	±0.5 mg (1 g)
器 差 ²⁾ 1/20	±0.5 mg (10 g)
1/4	±1 mg (50 g)
2/4	±1 mg (100 g)
直線性	0.97-1.03
勾 配	0.999
相関係数	0.999
偏置誤差 ³⁾	±1 mg (50 g) ³⁾
感 度 ⁴⁾	0.7-1.3 mg (1 mg) ⁴⁾

() 内は本調査で指定した使用分銅

1) : 最大秤量の約1/4に相当する分銅を使用

標準偏差は天秤の仕様書記載の再現性の値の2倍以内

2) : 最大秤量の約1/2000, 1/200, 1/20, 1/4, 2/4に相当する分銅を使用

3) : 最大量の約1/4又は1/3に相当する分銅を使用

4) : 読み取り限度(最小表示)の10倍量に相当する分銅を使用

ていることから、天秤はいずれの機関もおおむね正常と思われる。

重金属類の測定では、異常値の有無の検定をGrubbsの方法で行った結果、亜鉛で1機関が5%の危険率で異常値と見なされたが、その他は亜鉛、六価クロムともに変動係数、回収率等おおむね良好な結果であった。

最後に、今回の精度管理では、分析法、分析機器等の精度や感度などの特性を十分理解した操作が行われており、また、担当者検討会において、独自で検討されたこ

とについて報告されるなど、分析精度の向上に向けた積極的な取り組みが伺われた。今年度をもって、県で実施する外部精度管理は終了するが、これからも、参加各機関が相互に、問題点の抽出・提示や、それらの解決策について検討することにより、さらに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] 寺内正裕, 高田久美代, 日浦盛夫, 井手吉範久: 広島県保健環境センター研究報告, 7, 5-10, 1999.
- [3] 寺内正裕, 中川裕将, 井手吉範久, 伊豫浩司: 広島県保健環境センター研究報告, 8, 7-10, 2000.
- [4] 寺内正裕, 中川裕将, 井手吉範久, 伊豫浩司: 広島県保健環境センター研究報告, 8, 11-14, 2000.
- [5] 寺内正裕, 杉村光永, 井手吉範久, 伊豫浩司: 広島県保健環境センター研究報告, 9, 55-59, 2001.
- [6] 寺内正裕, 杉村光永, 井手吉範久, 伊豫浩司: 広島県保健環境センター研究報告, 9, 61-65, 2001.
- [7] 寺内正裕, 桑山 勝, 井手吉範久, 上堀慎也: 広島県保健環境センター研究報告, 10, 35-38, 2002.
- [8] 寺内正裕, 桑山 勝, 井手吉範久, 上堀慎也: 広島県保健環境センター研究報告, 10, 39-42, 2002.
- [9] 寺内正裕, 中村寿夫, 上堀慎也: 広島県保健環境センター研究報告, 11, 35-39, 2003.
- [10] 保健環境センター天秤保守管理標準作業書.
- [11] 日本水道協会: 上水試験法2000年版.