

# 東京都水道水質検査精度管理で判明した検査機関における塩素酸分析実施上の問題点

小西 浩之, 栃本 博, 鈴木 俊也, 富士栄 聡子, 小杉 有希,  
保坂 三継, 中江 大

## **Some Practical Problems of Chlorate Analysis Recognized by External Quality Control Program on Drinking Water Examination**

Hiroyuki KONISHI, Hiroshi TOCHIMOTO, Toshinari SUZUKI, Satoko FUJIE,  
Yuki KOSUGI, Mitsugu HOSAKA and Dai NAKAE

## 東京都水道水質検査精度管理で判明した検査機関における塩素酸分析実施上の問題点

小西 浩之\*, 栃本 博\*, 鈴木 俊也\*, 富士栄 聡子\*, 小杉 有希\*  
保坂 三継\*, 中江 大\*\*

水道事業者及び厚生労働大臣の登録を受けた検査機関に対し、塩素酸と全有機炭素の2項目について外部精度管理を行ったところ、塩素酸で参加39機関中8機関(20.5%)が判定基準外となった。判定基準外8機関のうち6機関は塩素酸イオンと他の共存イオンとの分離不良が原因であった。いずれの機関も信頼性確保に必要な書類は完備していたが、分析技術的な面では検討が不十分な場合があることがうかがえた。外部精度管理を通して水質検査項目の分析実施上の問題点を把握し、検査機関に対して技術的指導を行っていくことの重要性が示された。

**キーワード**：外部精度管理，水道水，塩素酸，zスコア，分析技術

### はじめに

東京都では、「東京都水道水質管理計画」<sup>1)</sup>に基づき、水質検査の信頼性を一層高めることを目的に、平成6年度から水道事業者及び厚生労働大臣の登録を受けた水道水質検査機関(水質検査を行う区域に東京都が含まれる機関)を対象に、東京都福祉保健局健康安全部及び東京都健康安全研究センター(以下当センターと略す)が中心となって、外部精度管理を実施している。平成15年度から、厚生労働省の外部精度管理にあわせ集計解析にzスコアを採用し、18年度からは判定基準外になった施設に対してレポートを求め原因究明および分析技術向上のための指導を行っている。

平成21年度は水質基準項目である塩素酸および全有機炭素の2項目について実施したところ、塩素酸で参加39機関中8機関(20.5%)でzスコアが判定基準外となった<sup>2)</sup>。これはzスコアによる集計を採用して以来、最も高い不適率であった。レポートによる原因究明を行ったところ、塩素酸分析実施上の問題点が判明したので、その詳細について報告する。

### 外部精度管理の実施

#### 1. 実施日程

配付試料調整：平成21年10月5日

試料配付：平成21年10月7日

報告書提出期限：平成21年10月21日

精度管理講習会：平成22年3月12日

#### 2. 配付試料の調製

塩素酸の配付試料は、設定濃度が約120 µg/Lとなるように当センターの水道水に塩素酸標準液(1 mg/mL)及びエチレンジアミン溶液を添加して調製し、100 mLのポリエチレン容器に分注して、冷暗所(冷蔵庫)に保存した。

#### 3. 試料間の濃度差および経時変化の有無の確認

調製当日、4本の試料を抜き取り、それぞれ5回ずつ測定し、試料間の濃度差を分散分析により検定した。また、試料配付日、配付翌日、2日目、7日目及び14日目毎に1本の試料を抜き取り4回測定し、経時変化の有無についてダネットの検定を行った。

塩素酸の測定は厚生労働省告示の方法<sup>3)</sup>に従い、イオンクロマトグラフはDIONEX社製DX-120、分離カラムはDIONEX社製AS-9HCを用いた。

#### 4. 参加機関

東京都内の水道事業者4機関及び厚生労働大臣登録検査機関35機関の合計39機関。

#### 5. 精度管理の実施

##### 1) 試料の配布および分析開始日

当センターで実施方法の説明を行い、参加機関に配付試料を手渡した。

分析は速やかに開始することとし、速やかに開始できない場合は冷暗所に保存することとした。

##### 2) 測定方法

塩素酸の測定方法は厚生労働省告示の方法<sup>3)</sup>とし、測定は日常業務における当該分析項目の担当者が行うものとした。配付試料を5回測定し、5回分すべての分析値について有効数字3桁で報告を求めた。

##### 3) 報告書等の提出

5回測定した分析値、測定条件、検量線、分析チャート、操作手順書のフローシートなどの提出を求めた。

#### 6. データ解析及び評価方法

データ処理と評価は、厚生労働省の水道水質検査の外部精度管理に準じて行った<sup>4)</sup>。各機関の5回測定の平均値(機関内平均値)を用いてGrubbsの棄却検定<sup>5)</sup>を行い、棄却率

\* 東京都健康安全研究センター環境保健部環境衛生研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

\*\* 東京都健康安全研究センター環境保健部

1%に入る検査機関の値を外した後、 $z$ スコア<sup>6-9)</sup>及び中央値に対する誤差率（以下誤差率と略す）の計算を行った。各検査機関の機関内平均値について、以下の判定基準①又は②に当てはまる場合を判定基準外とし、原因究明及び改善報告書の提出を求めた。

- ① 検査機関内平均値が $|z| \geq 3$ かつ検査機関間中央値に対する誤差率が $\pm 10\%$ を超えること。（ $|z|$ は $z$ スコアの絶対値）
- ② 検査機関内変動係数が10%を超えること。

## 7. 原因究明及び改善報告書の精査

判定基準外となった検査機関から提出された原因究明及び改善報告書について当センターで精査した。提出された報告書の内容を検討の結果、原因究明または改善方法が不十分と考えられる機関については報告書の再提出を求めた。

## 8. 精度管理講習会の実施

精度管理結果について外部精度管理参加機関を対象に講習会を実施した。講習会では塩素酸の集計解析結果、判定基準外になった事例の原因、改善策および塩素酸分析実施上の問題点について質疑応答し、情報の共有化を図った。

### 結果及び考察

#### 1. 試料間の濃度差および経時変化の有無

調製当日に4本の試料を抜き取り、測定した結果を表1に示した。分散分析で試料間の有意差は認められず、試料間の濃度差はないものと判断した。

表2に試料配付日から配付14日後まで経時的に測定した結果を示した。ダネットの検定で配付日と各測定日間の測定結果に有意差は認められず、配付日から配付14日目までの間に塩素酸濃度の経時変化はないものと判断した（表2）。

#### 2. 精度管理結果

データ解析結果の概要を表3に、検査機関の塩素酸濃度と $z$ スコアの度数分布を図1に示した。全参加機関の測定値（5回測定平均値濃度）の範囲は51.6～195.6  $\mu\text{g/L}$ であった。Grubbsの棄却検定で1機関が棄却され、棄却後の範囲は51.6～151.6  $\mu\text{g/L}$ であった。棄却後の中央値は118.3  $\mu\text{g/L}$ 、中央値 $\pm 10\%$ の範囲は106.5～130.1  $\mu\text{g/L}$ 、 $z$ スコア $=\pm 3$ の範囲は96.3～140.3  $\mu\text{g/L}$ で、 $z$ スコア $=\pm 3$ の範囲の方が中央値 $\pm 10\%$ の範囲より広がった。各機関の $z$ スコアの範囲は-9.09～+10.53、中央値に対する誤差率の範囲は-56～+65%であった。解析の結果、検査機関内平均値が $|z| \geq 3$ かつ検査機関間中央値に対する誤差率が $\pm 10\%$ を超えた8機関を判定基準外とした。なお、機関内変動係数は8.1%以下で、厚生労働省の求める精度10%の範囲内であった。また、検査機関間の変動係数は14.1%であった。

表1. 試料間の濃度差

試料	n	平均 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	5	119.798
2	5	120.044
3	5	119.978
4	5	120.12

分散分析表					
要因	自由度	偏差平方和	不偏分散	分散比	P 値
全体	19	37.2005			
A	3	0.28362	0.09454	0.04097	0.9885
誤差	16	36.9169	2.30731		

表2. 配付試料の経時変化（ダネットの検定）

信頼水準 95%				
配付後 日数	塩素酸濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	差	下限値	上限値
配布日	122.1			
1日目	123.4	-1.2975	-2.619086	0.024086
2日目	122.0	0.1025	-1.219086	1.424086
7日目	122.3	-0.1850	-1.506586	1.136586
14日目	122.6	-0.5325	-1.854086	0.789086

表3. データ解析結果の概要

検査機関数	39	機関
棄却検定後の機関数	38	機関
最大値	151.6	$\mu\text{g/L}$
(棄却検定前)	(195.6)	$\mu\text{g/L}$
最小値	51.6	$\mu\text{g/L}$
平均値	116.2	$\mu\text{g/L}$
標準偏差	16.4	$\mu\text{g/L}$
機関間変動係数	14.1	%
中央値	118.3	$\mu\text{g/L}$
中央値の-10%	106.5	$\mu\text{g/L}$
中央値の+10%	130.1	$\mu\text{g/L}$
$z$ スコアの-3値	96.3	$\mu\text{g/L}$
$z$ スコアの+3値	140.3	$\mu\text{g/L}$
判定基準① <sup>1)</sup> で判定基準外の機関数	8	機関
判定基準② <sup>2)</sup> で判定基準外の機関数	0	機関
水質基準値	600	$\mu\text{g/L}$

- 1) 判定基準① 検査機関内平均値が $|z| \geq 3$ かつ検査機関間中央値に対する誤差率が $\pm 10\%$ を超えること。（ $|z|$ は $z$ スコアの絶対値）
- 2) 判定基準② 検査機関内変動係数が10%を超えること。

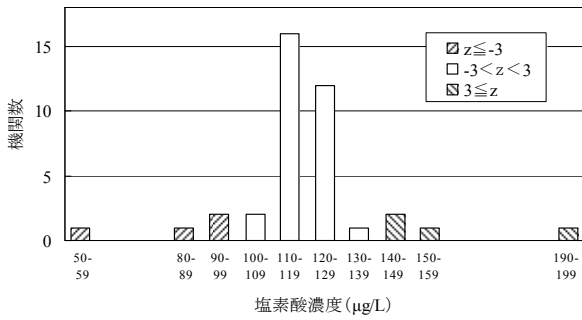


図1. 各検査機関の塩素酸濃度とzスコアの度数分布

3. 原因究明

参加39機関中20.5%となる8機関が判定基準外となったことは、zスコアによる集計解析をとり入れた平成15年度(表4)以来、最も高い不適率であった。

表4. 精度管理実施項目と不適率 (平成15 ~21年度) <sup>10-13)</sup>

実施年度	実施項目	参加機関数	判定基準外機関数	不適率 (%)
15	水銀	14	0	0.0
	ヒ素	13	1	7.7
	セレン	13	2	15.4
16	ホウ素	27	3	11.1
	アルミニウム	28	5	17.9
	ホルムアルデヒド	26	5	19.2
17	蒸発残留物	30	4	13.3
	トリクロロ酢酸	29	1	3.4
18	ナトリウム	30	3	10.0
	硬度	31	0	0.0
	陰イオン界面活性剤	25	3	12.0
19	臭素酸	32	2	6.3
	全有機炭素	34	1	2.9
20	マンガン	36	0	0.0
	1,4-ジオキサン	33	3	9.1
21	塩素酸	39	8	20.5
	全有機炭素	40	0	0.0

判定基準外となった検査機関に対して原因究明及び改善報告書の提出を求めた。

報告書の回答によると、判定基準外となった原因は、標準液の調製ミス 2 機関、機器の調整不良 (塩素酸イオンと他の共存イオンとのクロマトピークの分離不良) 6 機関であった。

表 5 に平成 18 年度からの原因究明結果を示した。判定基準外になる原因は標準液や検量線のミスなど標準作業書に正しく従えば起こり得ない人的なミスと回収率不良や機器の調整不良などの技術的なミスの 2 つに分けられる。今回の塩素酸では、技術的なミスの頻度が非常に高かった。

塩素酸イオンと分離不良となった他の共存イオンは、硝酸イオン 3 機関、臭化物イオン 2 機関、塩化物イオン 1 機関であった。

共存イオンとの分離不良で判定基準外となった 6 機関の原因究明結果では、塩素酸イオンと他の共存イオンを分離するのに不適切と考えられるカラムを使用したもの 4 機関、カラムの劣化と考えられるもの 2 機関であった。主な改善策としては次の 3 点が示されていた。① 塩素酸イオンと他の共存イオンの分離が可能なカラムに変更 (3 機関)、② カラムの劣化が原因であるため新しいカラムに変更 (2 機関)、③ 共存イオンと同量を標準品に添加して検量線を作成し、ピーク面積の切り取り方を一定にして対応 (1 機関)。③の回答は日常業務の中で毎回実施するには現実的でなく不適切と考えられたので健康安全部をとおしてカラムの変更を勧めた。

表 5. 判定基準外となった原因 (平成 18 ~21 年度) <sup>10-13)</sup>

実施年度	実施項目	機関数	判定基準外となった原因
18	ナトリウム	1	不適切な検量線 (定量範囲不適切)
	ウム	1	標準液の調製ミス
		1	機器の調整不良 (動作不安定)
	陰イオン界面活性剤	1	測定結果の濃度計算ミス
19	臭素酸	1	標準液の調製ミス (古い標準液を誤って使用)
	面活性剤	2	回収率不良 (抽出操作の不良)
		1	不適切な検量線 (作成ミス)
20	全有機炭素	1	機器の調整不良 (動作不安定)
	1,4-ジオキサン	1	回収率不良 (内部標準物質の回収率)
	キサン	1	機器の調整不良 (感度不足)
21	塩素酸	2	不適切な検量線 (以前に作成したもので定量)
		6	標準液の調製ミス
			機器の調整不良 (クロマトピークの分離不良)

4. 塩素酸分析実施上の問題点

配付試料は当センターの水道水に塩素酸標準液を添加したものであり、水道水中には共存イオンとして塩化物イオン 25000 µg/L、臭化物イオン 20 µg/L、硝酸イオン 2360 µg/L が含まれていた。DIONEX 社製の分離カラム AS-9HC で測定した配付試料のクロマトグラムを図 2(a)に、塩素酸イオンのピーク形状を確認するために塩素酸イオン付近を約 6 倍に拡大したものを図 2(b)に示した。AS-9HC では、各イオンは臭化物イオン、塩素酸イオン、硝酸イオンの順に溶出する。それぞれ近い位置に溶出するので、いずれかの成分の濃度が高く大きなピークが得られたとき、または、今

回の配布試料程度の濃度でもカラムが劣化して溶出時間が早くなった場合には塩素酸イオンと前後に溶出する他の共存イオンのピークが重なる場合がある。他の製品でも塩素酸イオンの溶出位置は塩化物イオンのすぐ後、あるいは硝酸イオンの直後など分離カラムの種類によって様々であるが、同様のことが起こり得る。中には、明らかに塩素酸分析に向かないカラムもあるので、塩素酸の測定にあたってはあらかじめ分離の状況を把握しておく必要がある。

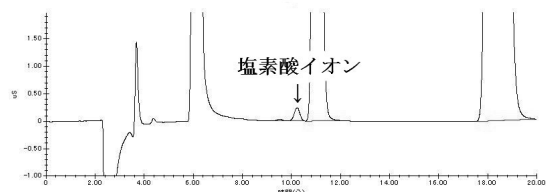


図2(a). 配付試料のクロマトグラム (DIONEX AS-9HC)

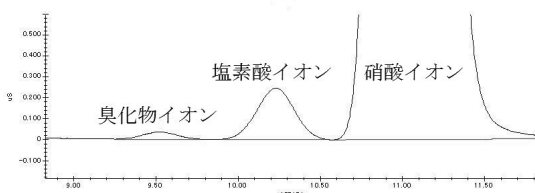


図2(b). (a)の塩素酸イオン付近を約6倍に拡大したクロマトグラム

分離不良で判定基準外になった6機関のうち5機関は塩素酸イオンと共存イオンの分離不良が容易に確認できるクロマトグラムを提出していた。原因究明で塩素酸イオンと他の共存イオンを分離するのに不適切と考えられるカラムを使用していた4機関のうち3機関はイオンクロマトグラフで最後に溶出する硫酸イオンまでの溶出時間が短いカラムであった。1機関は塩素酸イオンと臭化物イオンがほぼ同じ時間で溶出する塩素酸分析にはきわめて不適切なカラムであり、日常の測定で分離不良に気がつかずに使用していたものと考えられた。表3及び図1で最小値(51.6 µg/L)、最大値(195.6 µg/L)となった機関はいずれも分離不良が原因で最小値はカラムの劣化、最大値は不適切なカラムを使用した機関であり、分離不良が測定に大きく影響する可能性があることがうかがえた。

塩素酸イオンと他の共存イオンとの分離の状況を参加39機関から提出されたすべてのクロマトグラムについて確認したところ、目視で読み取ることができなかった1機関を除く38機関のうち判定基準外となった6機関に加え7機関、合計13機関で分離不良のまま測定していたことがわかった。また、塩素酸イオンのピーク形状を目視で読み取ることができなかった1機関は、塩素酸イオンのピークが非常に小さく、塩素酸の位置にマーキングされているのみで、同様に塩素酸ピークが小さく読み取りにくいクロマトグラフは6機関でみられた。塩素酸よりも検出下限値が高いフッ化物イオン、塩化物イオン、硝酸イオンなど他のイオンと同時測定しているためこのようなクロマトグラフになっ

たものと推察された。これらの分離不良や読み取りにくいクロマトグラムを提出した機関についても、塩素酸イオンのピーク形状を毎回確認してデータ処理を行っているのかどうか疑問が残った。

今回、共存イオンとの分離不良で判定基準外となった6機関のうち3機関は平成20年度の厚生労働省の精度管理での評価結果はS(全項目(物質)のZスコア評価が「満足」であった機関)であった。S評価であったにもかかわらず今回の精度管理で判定基準外になった原因を検討した。

平成20年度の厚生労働省の精度管理は当センターは衛生研究所等地方公共団体の機関として参加した。測定した統一試料のクロマトグラムでは塩素酸イオン以外に塩素イオン、硝酸イオンはほとんど含まれず、統一試料は精製水に塩素酸の標準品を添加して作製したと推察された。この場合、共存イオンがほとんどないので、塩素酸の標準液のみで検量線を作成すれば正しい結果が得られた。一方、当センターでは実検体と同じく水道水で精度管理用試料を作成したため、使用したカラムによってははもともと水道水中に含まれていた臭素イオン、硝酸イオンが塩素酸の測定を妨害し、間違った測定値が得られたものと考えられた。

告示<sup>3)</sup>の別表16の2では塩素酸と他の基準項目の同時分析について、「各測定対象成分の分析に影響がないことを確認した上で、塩素酸と一斉分析を行うことができる。」とされている。また、塩素酸イオンの前後に硝酸イオンや臭化物イオン等のピークがあり、分析条件によってはこれらのピークが塩素酸の分析に影響を与えることが平成20年度に厚生労働省が実施した精度管理に関する調査において指摘された。これらについて十分に理解して測定する必要があった。

## 5. 精度管理講評会

精度管理で判明した塩素酸分析実施上の問題点について、平成22年3月に開催した精度管理講評会において詳細に報告した。また、判定基準外となった機関には提出された原因究明及び改善報告書の内容について、原因究明結果の適否、改善内容が不十分と考えられる場合には具体的な対応方法等を個別に回答した。

分離不良で判定基準外となった原因は、カラムの選択ミス及び劣化したカラムの使用であったが、クロマトグラムを注意深く観察し、告示の方法あるいは厚生労働省の精度管理結果などを熟知していれば避けられる問題であった。なお、判定基準外になったうち1機関では、分析に使用したカラムと標準作業書に記載されたカラム名が異なっていた。参加機関はいずれも標準作業書を作成し、信頼性確保に必要な書類は完備していたが、書面には現れない技術的な面では検討が不十分な場合があることがうかがえ、外部精度管理を通して水質項目の分析実施上の問題点を把握し、検査機関に対して技術的指導を行っていくことの重要性が示された。また、標準作業書も実情に応じて適宜書き換えていく必要が示唆された。検査機関においては、これらの

結果を踏まえ、精度管理結果報告書等から常に情報を収集し、必要な内部精度管理について検討すべきである。

東京都が実施する精度管理は、参加対象が水質検査を行う区域に東京都が含まれる機関及び水道事業者に限られるため、日本全国で一斉に実施される厚生労働省の精度管理に比べると実施規模は小さい。しかし、一つひとつの検査機関に対してきめ細かく指導が行きわたり、情報の共有化と分析技術の向上を図れるメリットがある。表4が示すとおり参加機関数は年々増加していく傾向にあり、また、表5のとおり標準液の調整ミスや不適切な検量線による定量が原因で毎回必ず判定基準外の機関が生じる現状からも、今後も外部精度管理実施の必要性は増していきと考えられる。精度管理実施項目を選定にあたっては、複数の分析法が存在する場合の分析法間のデータの整合性の検討、配布試料の設定濃度及び安定性（経時変化の有無）の検討、判定基準外となった機関の原因究明まで多くの時間と労力を有する。加えて、揮発性有機化合物を対象項目とした場合、一度に多数の均質な配布試料をコンタミネーションなく調整するには、当センターの実験室のみで対応するには設備的に限界もある。これらの課題を一つひとつ解決しながら、毎年の外部精度管理を実施しているところである。

#### まとめ

水質基準項目である塩素酸について外部精度管理を実施したところ、参加39機関中8機関（20.5%）でzスコアが判定基準外となった。原因究明を行ったところ、判定基準外となった6機関で、カラムの選択ミス及び劣化したカラムの使用が原因であった。共存イオンのピークが塩素酸分析に影響を与えることは、平成20年度に厚生労働省が実施した精度管理に関する調査においても指摘された事項であり、情報を収集し、注意深く分析していれば避けられる問題であった。一方、外部精度管理を通して水質項目の分析

実施上の問題点を把握し、検査機関に対して技術的指導を行っていくことと、標準作業書を適宜改正していくことの重要性が示された。

#### 文献

- 1) 東京都水道水質管理計画, 平成16年7月5日改正.
- 2) 小杉有希, 栃本博, 小西浩之, 他: 東京健安研七 年 報, 61, 2010.
- 3) 厚生労働省告示第261号 "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, 平成19年11月15日改正.
- 4) 平成20年度水道水質検査の精度管理に関する調査結果: 厚生労働省健康局水道水質管理室  
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/jouhou/suisitu/pdf/o10.pdf> (2010年7月31日現在, なお, 本URLは変更または抹消の可能性がある).
- 5) JIS Z 8402-2, 測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度) - 第2部: 標準測定方法の併行精度及び再現精度を求めるための基本的方法, 7-27, 1999.
- 6) JIS Q 0043-1, 試験所間比較による技能試験 第1部: 技能試験スキームの開発及び運営, 12-15, 1998.
- 7) 藤井賢三: 環境と測定技術, 27, 42-44, 2000.
- 8) 藤井賢三: 環境と測定技術, 27, 51-56, 2000.
- 9) 藤井賢三: 環境と測定技術, 27, 56-60, 2000.
- 10) 栃本博, 小杉有希, 富士栄聡子, 他: 東京健安研七 年 報, 58, 343-348, 2007.
- 11) 栃本博, 小杉有希, 富士栄聡子, 他: 東京健安研七 年 報, 58, 349-353, 2007.
- 12) 富士栄聡子, 栃本博, 小輪瀬勉, 他: 東京健安研七 年 報, 59, 373-380, 2008.
- 13) 小杉有希, 栃本博, 鈴木俊也, 他: 東京健安研七 年 報, 60, 293-299, 2009.

**Some Practical Problems of Chlorate Analysis Recognized by External Quality  
Control Program on Drinking Water Examination**

Hiroyuki KONISHI\*, Hiroshi TOCHIMOTO\*, Toshinari SUZUKI\*, Satoko FUJIE\*,  
Yuki KOSUGI\*, Mitsugu HOSAKA\* and Dai NAKAE\*

The Tokyo Metropolitan Government conducts an external quality control program for drinking water examination laboratories. We selected chlorate ion and total organic carbon (TOC) in 2009. The results indicated that 8 of 39 laboratories (20.5%) performed the analysis with poor accuracy when measuring chlorate ion levels. In 6 cases, chlorate ion and other ion measurements were unsatisfactorily separated on chromatographs. These laboratories completely possess necessary documents to maintain reliability. However, it was clear that immature techniques and insufficient effort were employed for information collection. Therefore, it is important to continue the external quality control program to understand the state of analytical techniques in participants of this project and to provide the informative guidance to laboratories.

**Keywords:** external quality control program, drinking water, chlorate, z-score, analysis technique

---

\* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health  
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan