

短報

平成23年度神奈川県水道水質 外部精度管理結果 — 蒸発残留物について —

佐藤 学, 長谷川一夫, 上村 仁, 辻 清美

Result of external quality control on analysis of drinking water, Kanagawa, in 2011 - Evaporation residue -

Manabu SATO, Kazuo HASEGAWA, Hitoshi
UEMURA and Kiyomi TSUJI

はじめに

神奈川県では平成6年度から神奈川県水道水質管理計画に基づいて分析技術・測定精度の把握と向上, 分析の信頼性確保を目的に, 県内の水道事業者, 衛生研究所等, 水道法第20条登録検査機関を対象として外部精度管理調査を実施している。平成23年度は蒸発残留物を無機物質の対象項目として実施した¹⁾。調査結果の報告に基づき蒸発残留物の誤差要因について検討を行ったところ, 測定上の注意点について若干の知見を得たので報告する。

調査方法

1. 対象項目

蒸発残留物を無機物質の対象項目とした。

2. 試料調製方法

試料調製は平成23年10月7日(金)に行った。基準値の1/3程度の濃度の精度を見ることを目的に, 孔径1.0 mのメンブランフィルターでろ過した硬度の高いミネラルウォーター(コントレックス)150mlに神奈川県衛生研究所の実験室に給水されている水道水を加えて5lとし, 120lポリエチレン容器に入れた。この操作を16回繰り返して80lの試料を調製し, 良く混合した後1lポリエチレン瓶に分注して配布用試料とした。調製した試料は配布時まで冷蔵室(4℃)で保存した。配布試料の蒸発残留物を告示²⁾の別表第23に定める重量法によって求める

と163mg/lであった。調製した試料について, 当所で重量法により濃度の安定性を調べたところ, 試料配布日である平成23年10月12日(水)からの冷蔵保管期間20日間では顕著な濃度変化は見られなかった。

3. 試料配布及び検査方法

調製した試料を平成23年10月12日(水)午前中に神奈川県衛生研究所内で対象検査機関に配布した。試料が検査担当へ到着した日は, 平成23年10月12日~13日であった。

検査方法は重量法とし, 配布した試料について独立して5回測定を行い, 各種の測定条件とともにその結果を報告することとした。

4. 参加機関

神奈川県内の水道事業者(6機関), 衛生研究所等(4機関), 水道法第20条登録検査機関(県内機関7機関, 県外機関13機関)の合計30機関であった。

5. 結果の評価方法

Grubbsの棄却検定により異常値の棄却検定を行った。異常値(外れ値)は棄却率1%に入るものとした。Zスコアは四分位数による方法で算出し, Zスコアの絶対値が3以上の機関を「不満足」, 2~3の機関を「質疑あり」, 2以下の機関を「満足」と評価した。

機関評価の方法としてはZスコアと機関内変動を用いた。機関内変動についての評価基準は10%とし, 評価基準を超えた機関, またはZスコアで「不満足」とされた機関を対象に, 原因と対策について回答を求めた。

6. 検証方法

蒸発残留物測定における測定結果のバラツキの要因の検討のため, 600℃で4h加熱し, 恒量にした試薬特級のNaClを超純水に溶解し, 150mg/lのNaCl標準試料を作成した。蒸発皿を超純水で洗浄した後, 乾燥器を用いて110℃で2.5h乾燥させ, 素早くデシケーターに入れて3h放冷した後, 天秤を用いて秤量し, 空の蒸発皿の恒量とした。次にメスシリンダーを用いて標準試料100mlを量り取り, 蒸発皿に入れて水浴上で蒸発乾固させた後, 空の蒸発皿と同様の乾燥, 放冷操作を行って試料蒸発乾固後の恒量とした。試料蒸発乾固後の蒸発皿と空の蒸発皿の重量差から蒸発残留物の濃度を求めた。

結果及び考察

1. 報告された結果と統計処理

測定結果を機関内平均値の小さい順に並べて, 表1に示した。機関内の5測定値の機関内変動係数は0.31~5.47%(平均1.72%)であり, 10%を超える機関はなく, 機関内精度は良好な結果が得られた。報告された濃度範囲は151~201mg/lで, 中央値は169mg/lであった。

Grubbsの棄却検定で棄却される機関はなかった。Zスコアは-2.19~3.81であり、参加した30機関中Zスコアの絶対値が2以下で「満足」と評価されたのは25機関、Zスコアが2より大きく3未満で「質疑あり」と評価された

のは3機関、Zスコアの絶対値が3以上となり「不満足」と評価されたのは2機関であった。機関内平均値の平均値は170mg/l、標準偏差は11.6、変動係数は6.8%であった。

表1 蒸発残留物の結果

機関名	平均値(n=5) (mg/l)	変動係数 (%)	Zスコア	誤差率** (%)	試料採取量 (ml)	蒸発皿材質	天秤最小表示 (mg)
1	151	0.55	-2.19	-10.7	100	磁製	0.1
2	152	0.75	-2.05	-10.0	100	アルミニウム	0.1
3	153	4.67	-1.95	-9.6	100	磁製	0.1
4	158	2.46	-1.35	-6.6	100	ステンレス	0.1
5	160	2.10	-1.08	-5.3	100	ガラス	0.1
6	161	5.47	-1.01	-5.0	100	磁製	0.1
7	162	0.83	-0.94	-4.6	200	磁製	0.1
8	162	1.41	-0.87	-4.3	200	ガラス	0.1
9	163	1.89	-0.77	-3.8	100	ガラス	0.1
10	164	2.47	-0.70	-3.4	100	ステンレス	0.01
11	166	1.67	-0.43	-2.1	100	ガラス	0.01
12	166	0.74	-0.41	-2.0	200	ステンレス	0.1
13	167	4.91	-0.34	-1.7	100	磁製	0.1
14	167	2.80	-0.34	-1.7	100	磁製	0.1
15	168	2.12	-0.14	-0.7	100	ガラス	0.1
16	171	1.28	0.14	0.7	100	磁製	0.1
17	171	1.13	0.17	0.8	100	磁製	0.1
18	171	1.57	0.22	1.1	100	磁製	0.1
19	171	1.21	0.24	1.2	100	磁製	0.1
20	172	1.54	0.31	1.5	100	ガラス	0.01
21	173	0.75	0.46	2.2	200	ガラス	0.1
22	174	0.32	0.51	2.5	100	磁製	0.1
23	174	1.94	0.51	2.5	100	磁製	0.01
24	174	0.31	0.60	3.0	100	ガラス	0.1
25	178	0.47	1.01	5.0	100	アルミニウム	0.1
26	178	1.56	1.01	5.0	100	磁製	0.1
27	179	1.09	1.11	5.4	100	磁製	0.01
28	190	1.02	2.53	12.4	100	アルミニウム	0.01
29*	196	1.38	3.25	15.9	100	磁製	0.1
30*	201	1.17	3.81	18.7	100	磁製	0.1

*Zスコアが3以上

**中央値との誤差率

「不満足」と評価された2機関を対象に、その原因と今後の対応について回答を求めた。蒸発皿が多すぎてデシケーターでの放冷が不十分であった、秤量時の湿度が高く吸湿が生じた等が原因であり、今後の対応として放冷時間やデシケーターに入れる蒸発皿の数を定める、恒量を正確に測定するための手順書を整備するとの回答であった。

2. バラツキの要因の検討

測定結果が変動する要因としては、天秤の最小表示、蒸発皿の材質、測定室の湿度の影響等が考えられる。表1より、秤量に使用された天秤の最小表示は0.1mgが24機関、0.01mgが6機関であった。告示法に天秤の最小表示についての規定はないが、試料採取量を100mlとした

重量法において1mg/lの桁まで測定値を求めるには0.1mgの桁まで秤量値を求める必要がある。このため最小表示が0.01mg以下であることが望ましいと考えられる。しかし、天秤の最小表示が0.01mgの機関が中央値付近に集中する結果とはならなかったことから、今回の配布試料の条件においては天秤の最小表示が測定結果に与える影響は小さいと考えられる。

蒸発皿の材質の測定結果への影響を検証した。今回の調査では蒸発皿の材質としてアルミニウム、ガラス、ステンレス、磁製が使用されていた。報告された測定結果の蒸発皿材質別のヒストグラムを図1に、統計量比較を表2に示した。アルミニウム製蒸発皿で変動係数が大きくなり、平均値、中央値共に高めとなった。大阪府の報告³⁾ではアルミニウム製蒸発皿を使用した際に、アルミ

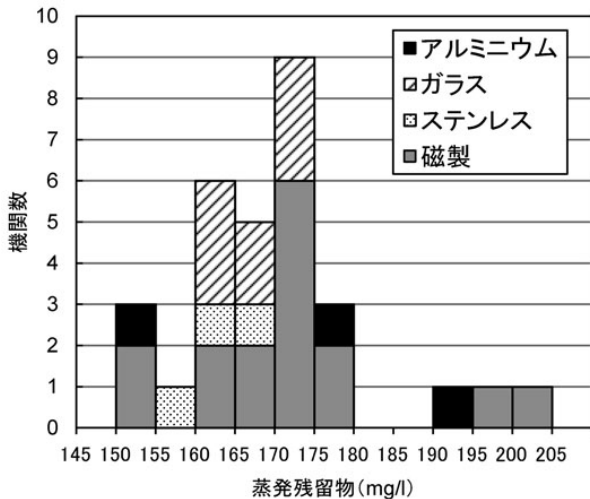


図1 蒸発残留物の機関内平均値ヒストグラム

表2 報告値の蒸発皿材質別の統計量比較

蒸発皿材質	アルミニウム	ガラス	ステンレス	磁性
データ数	3	8	3	16
平均値(mg/l)	174	167	163	172
標準偏差	19.4	5.4	4.0	13.1
変動係数(%)	11.2	3.2	2.5	7.7
最大値(mg/l)	190	174	166	201
最小値(mg/l)	152	160	158	151
中央値(mg/l)	178	167	164	171

ニウム酸化物及び水酸化物の生成により、測定結果に正の誤差を生じやすいとされている。今回の調査結果をもとに統計処理を行ったところ、データ数が少ないため影響があったと断定は難しいが、大阪府の結果と同じことが起きている可能性が示唆された。他の材質の蒸発皿については測定結果への顕著な影響は見られなかった。なお、Zスコアが3を超えた2機関はいずれも磁製の蒸発皿を使用していた。

そこで、さらに蒸発皿の材質について詳細な検討を行うため、真値の評価ができ、配布試料と濃度の近い150 mg/lのNaCl標準溶液を用いた検証を行った。結果を表3に示す。蒸発残留物の濃度平均値は144~153mg/lで、

表3 蒸発皿材質別の検証結果

蒸発皿材質	蒸発残留物平均値(mg/l)	標準偏差	変動係数(%)
アルミニウム	153	6.7	4.4
ガラス	144	2.4	1.7
ステンレス	152	2.7	1.8
磁製	147	2.9	1.9

各容器について真値に近い結果が得られた。アルミニウム製蒸発皿で変動係数がやや大きくなる傾向が認められ

たが、磁製蒸発皿を基準として他の各材質の蒸発皿の平均値を比較したところ（危険率1%でt検定）、有意な差は見られなかった。アルミニウム製蒸発皿を用いると真値より大きくなるという大阪府の報告と異なる結果となったのは、検証ではマトリックスが含まれていない試料を用いたため、酸化物等の生成が起きていないことが原因と考えられる。

一般的に、蒸発残留物の質量測定時には湿度の影響があることが知られている。湿度が高い場合、今回「不満足」と評価された2機関の回答にあるように、秤量時の外部雰囲気からの吸湿によって測定結果が真値よりも大きくなるのが考えられる。

そこで、湿度の影響について150mg/lのNaCl標準溶液を用いて検証した。測定室の湿度が52%における測定結果は150mg/lに近い値となったが、湿度22~28%では蒸発残留物の測定結果にバラツキが生じ、150mg/lよりも低い値となる傾向を示した。湿度が低い場合には磁製蒸発皿が静電気帯電していたことから、静電気の影響で天秤の秤量値に誤差が生じたと考えられた。150mg/lのNaCl標準溶液を用い、アースした金属を蒸発皿に接触させて静電気を除去して秤量した場合と除去せずに秤量した場合について比較した蒸発残留物の測定結果を表4に示す。静電気の除去前には蒸発残留物の測定結果が

表4 静電気の測定結果への影響

容器	蒸発残留物(mg/l)	
	静電気除去前	静電気除去後
A	150	151
B	126	149
C	100	151
D	102	145
E	144	149
平均	124	149
標準偏差	23.1	2.4
変動係数(%)	18.6	1.6

(測定時湿度：25~33%)

真値である150mg/lよりも小さくなる傾向を示した。静電気の除去後には真値に近い値となった。同一の蒸発皿でも空の状態と試料乾固後を比較すると、空の蒸発皿が静電気の影響をより強く受けて秤量値が大きくなる傾向がみられ、測定結果が真値より小さくなる原因であると考えられた。静電気の除去による重量変化は蒸発皿ごとに異なるため、測定結果のバラツキが大きくなる。静電気の除去によってバラツキが改善され、変動係数も小さく真値に近い値となった。

今回の静電気の影響の検証において蒸発皿材質別の比較は行っていないが、蒸発皿の材質によって静電気の発

生や帯電の状況は異なると考えられる。どの材質の蒸発皿でも帯電している状況では測定結果への影響を防ぐために静電気の除去が必要であると考えられる。湿度が高い場合は吸湿について、湿度が低い場合は静電気について、測定の際には注意する必要があると思われる。検査精度の向上のためには適度な湿度の恒温室で素早く秤量を行うことが望ましい。

以上のように濃度既知のNaCl標準試料を測定することは分析結果を保証するために有用であった。

まとめ

平成23年度の神奈川県外部精度管理調査は、蒸発残留物を無機物質の対象項目として実施した。参加した検査機関30機関において機関内平均値の平均値は170mg/l、標準偏差は11.6、変動係数は6.8%であった。Zスコアが3以上となり「不満足」と評価されたのは2機関であった。

試験に用いる天秤の最小表示は0.01mg以下であることが望ましいと思われるが、今回の配布試料と測定条件においては、天秤の最小表示が0.1mg、0.01mgのいずれであっても測定結果への影響は小さいと考えられる。

NaCl標準試料を用いて蒸発皿の材質別に検討を行ったところ、アルミニウム製蒸発皿と他の材質の蒸発皿の差はみられなかったが、マトリックスが含まれている試

料では酸化物等の生成により真値より大きくなる可能性が示唆される。

湿度が低い場合、静電気の影響で測定結果が真値より小さくなり、バラツキが大きくなる。静電気の除去によって測定結果のバラツキが改善され、変動係数も小さく真値に近い値となった。湿度が高い場合、秤量時に外部雰囲気からの吸湿によって測定結果が真値よりも大きくなることが考えられる。

検査精度を向上するためには、測定試料に応じた濃度既知の標準試料の測定を行って分析結果を保証する、適度な湿度の恒温室で素早く秤量を行うことが望ましいと考えられる。

(平成25年8月1日受理)

文献

- 1) 神奈川県ホームページ：神奈川県外部精度管理調査〈<http://www.pref.kanagawa.jp/cnt/f1029/p70894.html>〉
- 2) 「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」(厚生労働省告示第二百六十一号，平成15年7月22日付)
- 3) 田中 榮次ら：大阪府水道水質検査外部精度管理－蒸発残留物（平成21年度）－，水道協会雑誌，80（10），12-22（2011）