

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 21 年度、ナトリウム及びその化合物と陰イオン界面活性剤 —

辻 厚男 坂 雅宏 田口 寛

Annual Quality Assurance of Interlaboratory Chemical Analysis of Tap Water, 2009
— For the Determination of Sodium Compounds and Anionic Surfactants —

Atsuo TSUJI Masahiro SAKA Hiroshi TAGUCHI

要 旨

京都府内の水道水について水質検査を行っている検査機関を対象に、共通試料の分析による精度管理調査を実施した。調査項目は「ナトリウム及びその化合物」及び「陰イオン界面活性剤」の2つとした。「ナトリウム及びその化合物」については37機関が参加した。測定結果の範囲は14.2–16.3 mg/Lであり、統計的外れ値として検出された測定値はなかった。平均値及び中央値はいずれも15.3 mg/Lであり、設定濃度の15.0 mg/Lに極めて近い数値となった。室間変動係数は2.73%であり、全体的に極めて良好な結果であった。ただし、Zスコアに基づくと、測定値について「疑義あり」と判定された測定機関が2つ認められ、試料の希釈操作や検量線の作成方法に不備のあったことが推測された。「陰イオン界面活性剤」については31機関が参加した。測定結果の範囲は0.096–0.137 mg/Lであり、統計的外れ値として検出された測定値はなかった。平均値及び中央値はいずれも0.116 mg/Lであり、設定濃度の0.120 mg/Lに近い数値となった。室間変動係数は8.81%であり、全体的には概ね良好な結果であった。ただし、Zスコアに基づくと、測定値について「疑義あり」と判定される機関が5機関認められた。更に、「陰イオン界面活性剤」に含まれる5種類の成分について、成分ごとに測定結果を解析すると、統計的外れ値として検出された測定値や、Zスコアにより「疑義あり」又は「不満足」と判定された測定値が少なからず見受けられた。これらの原因として、指定された測定方法からの逸脱（固相抽出における溶出溶媒量の変更等）や、高速液体クロマトグラフにおけるクロマトグラムの不適切な波形処理方法等が推測された。

キーワード：水道水質検査、ナトリウム化合物、陰イオン界面活性剤、精度管理

key words : Chemical analysis of tap water, Sodium compounds, Anionic surfactants, Quality assurance

はじめに

飲用水の安全性を保証するための水質検査では、その結果が正確であり、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検査機関においては、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検査機関を対象に、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。更に、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¹⁾。平成21年度は、これまでに一度も採り上げたことのない検査項目を優先させ、「ナトリウム及びその化合物」及び「陰イオン界面活性剤」について精度管理調査を行った。その概要を報告する。

(平成22年9月1日受理)

材料と方法

1. 調査対象機関

京都府内の水道事業者である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の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。公的検査機関6機関、民間の検査機関31機関、合計37機関が参加し、前者のうち4機関及び後者のうち2機関は「ナトリウム及びその化合物」についてのみ参加した。

2. 共通試料の組成及びその調製方法

2-1. ナトリウム及びその化合物

塩化ナトリウム（600℃で1時間加熱し、デシケーター中で放冷したもの。和光純薬工業製、特級）2.542 gを精製水に溶かして100 mLとし、ナトリウムとして1% (w/v)の標準原液を調製した。この標準原液22.5 mLに精製水を加えて15 Lとし、これを20 L容量のポリタンクへ移し、テフロン®製プロペラ付き電動かく攪拌機（ケニス製SC-50）を使って1時間かく拌した後、かく拌を続けなが

ら 250 mL 容量のポリ瓶に分注したものを共通試料（設定濃度：ナトリウムとして 15.0 mg/L）とした。

2-2. 陰イオン界面活性剤

陰イオン界面活性剤として分析の対象となっている物質はデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (C10)、ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (C11)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (C12)、トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (C13)、テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (C14) の 5 物質であり、陰イオン界面活性剤の濃度はこれら 5 物質の濃度を合算することによって算出される。今回の精度管理調査では、陰イオン界面活性剤 5 種混合標準原液（各 1000 mg/L、和光純薬工業製）を 3 mL、C13 及び C14 標準原液（いずれも 1000 mg/L、和光純薬工業製）をそれぞれ 1.5 mL ずつ、混合してメタノールで 100 mL に定容し、これを 50 L 容量のポリタンクに入った 29.9 L の精製水に添加した。これをテフロン[®]製プロペラ付き電動かく攪拌機（ケニス製 SC-50）を使って 1 時間かく拌した後、かく拌を続けながら初流液の約 1 L を廃棄し、1/2 容量ずつ 2 回に分けて 500 mL 容量の褐色ガラス瓶に分注し、満水密封したものを共通試料（設定濃度：C10-C12 は各 0.100 mg/L、C13 及び C14 は各 0.150 mg/L、陰イオン界面活性剤として 0.600 mg/L）とした。

3. 共通試料の均一性及び安定性

調製した共通試料は即日、冷蔵便にて各参加機関へ配付するとともに、共通試料における濃度の均一性及び安定性を保証するため、分注した順に等間隔で 5 本を抽出して冷暗所（4℃）に保存し、試料調製の翌日、1 週間後、2 週間後（測定結果の報告期限 2 日前）に、測定対象項目の濃度を、後述する分析方法により測定した。抽出された 5 本の試料濃度について、試料間及び経過日数による変動係数はいずれも 1% 程度（0.7-1.5%）であり、従って、調製した共通試料間での濃度のばらつきや、調製後の経過日数による濃度変化は、本精度管理調査において無視できることが確認された。

4. 分析方法

「ナトリウム及びその化合物」については、公定法である「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、厚生労働省告示第 261 号：一部改正 平成 19 年 3 月 30 日、同省告示第 74 号）」の別表第 3、4、5、6 又は 20 で定められた方法、すなわち、フレームレス原子吸光光度法、フレーム原子吸光光度法、誘導結合プラズマ発光分光分析法、誘導結合プラズマ質量分析法又はイオンクロマトグラフ法による測定方法を指定した。

「陰イオン界面活性剤」については、共通試料を精製水で 5 倍に希釈した後、同法の別表第 24 で定められた方法、すなわち、試料を固相抽出し、蛍光検出器を備えた高速

液体クロマトグラフ（HPLC）により測定することとした（測定結果は、共通試料を精製水で 5 倍に希釈したものについて報告するよう指示した）。

いずれの項目においても、測定は 5 回の並行分析とし、その平均値をもって報告データとした。また、データの誤差要因を検討する際の資料とするため、分析手順、機器の測定条件、検量線等の提出も求めた。

5. 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、外れ値が計算ミス等に起因する明らかな異常値であると判断される場合は、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 0043-1²⁾ に示されているとおり、 $(\text{測定値} - \text{中央値}) \div \{(\text{第 3 四分位数} - \text{第 1 四分位数}) \times 0.7413\}$ 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。測定方法・条件の違いによる測定結果の有意差については、t 検定又は一元配置分散分析により判定した。有意水準はすべて 5% とした。

結果及び考察

1. ナトリウム及びその化合物

測定方法に関して、公定法では 5 つの選択肢がある。37 機関中、16 機関が誘導結合プラズマ発光分光分析法、11 機関がイオンクロマトグラフ法、10 機関がフレーム原子吸光光度法による測定であったが、測定方法の違いによる測定結果の有意差はなかった。

37 機関より報告された測定結果に関する統計データ値は表 1 に示すとおりであった。外れ値として検出された測定値がなく、全測定値の平均値及び中央値がいずれも設定濃度に極めて近い数値であったこと、室間変動係数が 2.73% であったことを考えると、全体的には非常に良好な結果であったと判断できる。しかし、Z スコアに基づくと、「疑義あり」と判定された機関が 2 機関認められた。これらの機関が報告したデータは、全データ中の最小値と最大値であった。

これら 2 機関から提出された資料に基づき、報告データが「疑義あり」と判定された要因について検討を行った。まず、最小値を報告した機関では、分析手順や機器の測定条件、検量線の直線性や濃度範囲、室内変動係数等に関して問題点は特に見あたらなかった。この機関はフレーム原子吸光光度法を採用し、配付試料を 40 倍希釈（250 μ L を分取し、精製水で 10 mL に定容）して測定していたため、あるいは希釈操作に不備な点があったのかも知れない。例えば、金属分析で汎用されるチップ着脱式のピペット類は、頻繁に使用していると誤差が次第に大きくなることもあり、このような秤量器具類は定期的に校正を行う必要がある。

表 1 平成 21 年度水道水質検査精度管理調査における「ナトリウム及びその化合物」(参加機関数 37) と「陰イオン界面活性剤」(参加機関数 31) の測定結果に関する統計データ (Grubbs-Smirnov の検定により統計的外れ値とされたデータも含めて算出)

統計データ	ナトリウム及びその化合物	陰イオン界面活性剤					左記 5 成分の合計値
		デシルベンゼン スルホン酸ナ リウム	ウンデシルベン ゼンスルホン酸 ナトリウム	ドデシルベンゼ ンスルホン酸ナ トリウム	トリデシルベン ゼンスルホン酸 ナトリウム	テトラデシルベン ゼンスルホン 酸ナトリウム	
設定値 (mg/L)	15.0	0.0200	0.0200	0.0200	0.0300	0.0300	0.120
平均値 (mg/L)	15.3	0.0206	0.0203	0.0201	0.0281	0.0263	0.116
中央値 (mg/L)	15.3	0.0206	0.0204	0.0201	0.0289	0.0267	0.116
最小値 (mg/L)	14.2	0.0149	0.0160	0.0161	0.0228	0.0200	0.0957
最大値 (mg/L)	16.3	0.0267	0.0260	0.0245	0.0339	0.0338	0.137
標準偏差 (mg/L)	0.419	0.00220	0.00196	0.00170	0.00255	0.00359	0.0102
室間変動係数%	2.73	10.7	9.64	8.44	9.00	13.6	8.81
Grubbs-Smirnov の検定 (有意水準 5%) により統計的外れ値と判定された機関数	0	2	1	0	0	0	0
Z スコアにより「不満足」と判定された機関数	0	0	1	1	6	0	0
Z スコアにより「疑義あり」と判定された機関数	2	3	4	4	0	1	5

一方、最大値を報告した機関は誘導結合プラズマ発光分光分析法を採用していたが、検量線に関する問題点が見受けられた。一般に、濃度が広範囲に及ぶ検量線の場合、最小二乗法により計算すると、低濃度側でのかい離度が大きくなる可能性がある。これを是正するために重みづけによる検量線を用いることがあるが、不適切な重みづけは不正確な定量結果を招く。この機関では、設定濃度 15.0 mg/L の配付試料に対し 1-20 mg/L の範囲で検量線を作成していたが、重みづけを行ったため、逆に高濃度側でのかい離度が大きくなり、高めの値が算出されたものと推測される。実際、この機関のデータを最小二乗法による検量線で計算し直すと、測定結果は 15.3 mg/L となった。このように、検量線の計算方法は状況に応じて適切に判断しなければならない。

2. 陰イオン界面活性剤

公定法に基づく陰イオン界面活性剤の分析方法は 1 つしかなく、試料を固相抽出した後、蛍光検出器に接続された HPLC により行うことになっている。しかし、固相抽出カラムの種類及び HPLC での分離カラムの種類には、大別してそれぞれ 2 つの選択肢がある。参加した 31 機関のうち、固相抽出カラムとして、ポリマー系樹脂を担体とするスチレンジビニルベンゼン共重合体を使用した機関が 22 機関、シリカゲルを担体とするオクタデシルシリル基結合シリカゲルを使用した機関が 8 機関、これら以外のカラムを使用した機関が 1 機関であったが、固相抽出カラムの違いによる測定結果の有意差はなかった。また、HPLC での分離カラムとして、全ピーク測定型 (C10-C14 の個々の成分が複数のピークとして分離されるカラム) と単一ピーク測定型 (C10-C14 の個々の成分が単

一のピークとして分離されるカラム) の 2 種類がある。前者を使用した機関が 23 機関、後者を使用した機関が 7 機関、いずれを使用したか不明な機関が 1 機関であったが、HPLC での分離カラムの違いによる測定結果の有意差はなかった。

31 機関より報告された測定結果に基づく統計データは表 1 に示すとおりであった。陰イオン界面活性剤 (C10-C14 の合計値) に関しては、外れ値として検出された測定値がなく、全測定値の平均値及び中央値がいずれも設定濃度に近い数値であったこと、室間変動係数が 8.81% であったことを考えると、全体的には概ね良好な結果であったと判断できる。しかし、Z スコアに基づく、「疑義あり」と判定された機関が 5 機関認められた。これら 5 機関のうち、低値側に偏ったデータを報告した機関が 3 機関、高値側に偏ったデータを報告した機関が 2 機関であった。

陰イオン界面活性剤は C10-C14 の合計値として算出されるため、分析上の問題点を考察する際、個々の成分についての測定結果も同様に検討する必要がある。これら 5 つの成分のうち、C13 及び C14 の平均値や中央値が設定濃度より 10% 程度低くなっているが、これは固相抽出において、陰イオン界面活性剤の炭素数が増えるほど回収率が低下するためであり³⁾、参加機関における分析上の問題点とは必ずしも直結しない。また、成分ごとの室間変動係数では、C14 が他の成分に比べて高かったが、これと同じ結果は平成 18 年度に大阪府が実施した精度管理調査³⁾においても報告されている。一般的に、C14 の測定値は 5 つの成分の中で最もばらつきやすいことが示唆される。

各成分について、Z スコアに基づく「疑義あり」又

は「不満足」と判定されたデータや、統計的外れ値と判定されたデータ（計算ミス等に起因する明らかな異常値ではない）が少なからず見受けられたことに関しては、該当するデータを報告した機関に固有の問題点があったものと推測される。実際、これらの機関では、各成分の測定結果に共通した傾向が認められる場合が多かった。すなわち、陰イオン界面活性剤又はその5つの成分のうちのいずれかにおいて、低値側に偏ったデータであるために「疑義あり」、「不満足」あるいは「統計的外れ値」として判定された機関では、他の成分においても同様に低めの測定結果を報告していることが多かった。これと同じ傾向は、高値側に偏ったデータを報告した機関においても見られた。このことは、分析上の問題点として、固相抽出における不備、検量線の作成方法やピークの読み取り方の設定等、5つの成分の抽出や測定に共通している要因が関与していたことを示唆している。

問題点が示唆された機関について、提出された資料等を精査すると、固相抽出やHPLCによる定量の過程での問題点が幾つか浮上してきた。例えば、低めの測定結果を報告した機関では、固相抽出の際、カラムから溶出させる溶媒（メタノール）の量を、公定法で示されている5 mLから3 mLに変更していた機関があり、各成分が完全に溶出されなかった可能性がある。また、直線性の悪い検量線で定量している例や、検量線の範囲外で定量している例も幾つか見られた。これらの他にも、試料通水前の固相カラムのコンディショニングや、試料通水後の固相カラムの乾燥が不十分だった場合、回収率が低下して低値を与える可能性がある。

一方、高めの測定結果を報告した機関はすべて、HPLCにおいて全ピーク測定型カラムを使用しており、複数のピークをどのように読み取るか、その波形処理方法に原因のあることが示唆された。例えば、標準試料と未知試料との間で波形処理の方法が異なっている機関があり、この機関では未知試料のクロマトグラムにおいて、ピークのベースラインを標準試料のそれよりも低い位置で引いていた。そのため、未知試料の面積値が多くなり、高

めの測定値を算出したものと推測される。このような波形処理方法の不統一性は、標準試料の中でも見られた。全ピーク測定型のカラムを使用した場合、C10-C14の各成分について、大きささまざまなサイズのピークが複数現れるが、低濃度の標準試料のクロマトグラムにおいて、小さなピークを読み取っていない機関があった。これは、データ解析の際、一定面積値以下のピークを処理しない設定にしていたためと推測される。このため、当該ピークが、設定した面積値を超えるような高濃度の標準試料では、これを面積値として含めて波形処理され、結果として、低濃度と高濃度の試料の間で、波形処理方法が異なるということが生じた。この場合、低濃度と高濃度とでは検量線の勾配が明らかに異なるにもかかわらず、これを一本の一次式による検量線として作成したために不正確な検量線となり、未知試料の定量結果に影響を与えたことが推測される。

以上のような波形処理方法に関する問題は、検査者がクロマトグラムを視覚的に確認していないために起こることである。先に述べた「ナトリウム及びその化合物」における検量線の問題点と同様に、測定装置での定量に関するパラメータが適切であるかどうか状況に応じて判断するとともに、測定で得られたクロマトグラム等は必ず、検査者がチェックして正しく解析されているかどうか確認することが不可欠である。

引用文献

- 1) 辻厚男, 山田豊, 近藤博文, 田口寛. 2009. 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20年度—. 京都府保健環境研究所年報, 54, 66-69.
- 2) 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.
- 3) 栃本博, 小杉有希, 富士栄聡子, 保坂三継, 矢口久美子. 2007. 固相抽出—高速液体クロマトグラフ法による陰イオン界面活性剤の分析に関する外部精度管理. 東京都健康安全研究センター研究年報, 58, 343-348.