

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17年度 —

堀口 貞明 鳥居南 豊 田口 寛 井上 知明

Evaluation of Quality Control of Accuracy Management for Interlaboratory Chemical Analyses in 2005

Sadaaki HORIGUCHI, Yutaka TORIIMINAMI, Hiroshi TAGUCHI and Tomoaki INOUE

キーワード：非イオン界面活性剤、陰イオン類、臭素酸、精度管理

key words : Nonionic surfactants, anions, bromic acid, accuracy management

はじめに

当研究所では、平成6年度から京都府水道水質検査計画に基づき、水道水質検査機関の分析技術の改善と測定精度の向上を図ることを目的に、分析精度管理調査を実施しており、その結果については研修会を開催して、各機関にフィードバックし、技術的な問題点の改善を図ってきた¹⁻⁸⁾。

平成17年度は、陰イオン類及び水道水質基準の改正により新たに水道水質基準項目となった非イオン界面活性剤、臭素酸について、精度管理調査を実施したのでその結果を報告する。

調査方法

1. 対象機関

京都府内の水道事業者の試験検査機関8機関（内、5機関は陰イオン類のみ参加）及び府内の検査を受託している民間水道水質検査機関21機関の計29機関が参加した。

2. 配付試料調製方法

2.1 非イオン界面活性剤

精製水40Lに、非イオン界面活性剤標準原液（関東化学製1mg/mL）を12mL添加し、混合水溶液を調製した（調製濃度=300 µg/L）。これを1Lガラス瓶に満水になるように分注密栓し、各機関に宅配便（冷蔵）で1本ずつ送付した。

なお、分析時、各機関が10倍に希釈することとした（分析時設定濃度=30 µg/L）。

2.2 陰イオン類、臭素酸

陰イオン類及び臭素酸の標準原液（和光純薬製1mg/mL）を、以下の設定濃度となるように入れ、精製水を加え20Lとした（設定濃度：ふっ化物イオン400 µg/L、塩化物イオン4000 µg/L、亜硝酸態窒素100 µg/L、

硝酸態窒素2000 µg/L、臭素酸10 µg/L）。これを250mLガラス瓶に満水になるように分注密栓し、各機関に宅配便（冷蔵）で1本ずつ送付した。

3. 分析方法

公定法⁹⁾に従い、非イオン界面活性剤は固相抽出-吸光光度法、陰イオン類はイオンクロマトグラフによる一斉分析法、臭素酸はイオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法によることとした。

結果及び考察

1. 調査結果

1.1 非イオン界面活性剤

表1に各機関からの報告値及びZスコアを示した。Grubbsの棄却検定により、2機関がいずれも低値で棄却された。棄却された機関を除いた報告値平均は27.7 µg/Lであり、室間変動係数は22.0%であった。

1.2 塩化物イオン

表2に各機関からの報告値及びZスコアを示した。Grubbsの棄却検定により、3機関がいずれも低値で棄却された。棄却された機関を除いた報告値平均は3932 µg/Lであり、室間変動係数は3.6%であった。

1.3 フッ化物イオン

表3に各機関からの報告値及びZスコアを示した。フッ化物イオンについては、今回ガラス瓶で送付したため、参考値とした。Grubbsの棄却検定により、2機関がいずれも高値で棄却された。棄却された機関を除いた報告値平均は386 µg/Lであり、室間変動係数は7.2%であった。

1.4 亜硝酸態窒素

表4に各機関からの報告値及びZスコアを示した。Grubbsの棄却検定により、5機関が低値または高値で棄却された。棄却された機関を除いた報告値平均は98 µg/Lであり、室間変動係数は6.9%であった。

(平成18年7月31日受理)

表1 非イオン界面活性剤 (設定濃度) 20 µg/L

機関番号	報告値 (µg/L)	標準偏差 (µg/L)	Zスコア	室内変動係数 (%)
1	22.5	0.800	-0.32	3.6
2	33.0	0.270	0.79	0.8
3	26.8	1.63	0.14	6.1
9	26.5	0.929	0.11	3.5
10	24.5	0.115	-0.11	0.5
11	25.2	0.379	-0.03	1.5
12	29.3	0.183	0.40	0.6
13	24.7	0.500	-0.08	2.0
14	26.6	0.351	0.12	1.3
15	25.1	0.757	-0.04	3.0
16	18.6	0.208	-0.73	1.1
17	22.1	0.942	-0.36	4.3
18	21.4	2.29	-0.43	10.7
19	32	0.580	0.69	1.8
20	38.2	1.37	1.34	3.6
21	30.1	0.321	0.49	1.1
22	28.8	0.651	0.35	2.3
23	0.0211	0.000458	-2.69	2.2
24	20.4	2.00	-0.54	9.8
25	38.7	1.69	1.40	4.4
26	35.6	0.254	1.07	0.7
27	37.1	0.316	1.23	0.9
28	20.3	2.47	-0.55	12.1
29	2.55	0.204	-2.43	8.0

注) 0.0211 はGrubbsの棄却検定により棄却されたことを示す。

表3 フッ化物イオン (設定濃度) 400 µg/L

機関番号	報告値 (µg/L)	標準偏差 (µg/L)	Zスコア	室内変動係数 (%)
1	385	2.70	-0.20	0.7
2	501	3.32	2.82	0.7
3	396	8.14	0.08	2.1
4	360	0	-0.85	0
5	331	7.02	-1.60	2.1
6	343	5.77	-1.30	1.7
7	387	8.89	-0.15	2.3
8	398	3.42	0.14	0.9
9	400	2.97	0.19	0.7
10	417	8.02	0.63	1.9
11	389	4.39	-0.11	1.1
12	411	20.2	0.48	4.9
13	386	0.837	-0.18	0.2
14	418	22.5	0.65	5.4
15	388	15.7	-0.12	4.0
16	402	3.36	0.24	0.8
17	393	4.83	0.01	1.2
18	318	6.24	-1.95	2.0
19	481	2.51	2.31	0.5
20	396	1.48	0.08	0.4
21	381	0.837	-0.31	0.2
22	384	1.58	-0.23	0.4
23	329	3.61	-1.66	1.1
24	423	2.30	0.80	0.5
25	384	4.09	-0.23	1.1
26	371	0.447	-0.57	0.1
27	395	12.2	0.07	3.1
28	399	0.548	0.16	0.1
29	425	0.837	0.84	0.2

注) 481 はGrubbsの棄却検定により棄却されたことを示す。

表2 塩化物イオン (設定濃度) 4000 µg/L

機関番号	報告値 (µg/L)	標準偏差 (µg/L)	Zスコア	室内変動係数 (%)
1	3890	15.2	0.23	0.4
2	3940	34.9	0.29	0.9
3	3990	13.4	0.34	0.3
4	3440	5.77	-0.24	0.2
5	3770	257	0.10	6.8
6	366	0	-3.55	0
7	3770	37.9	0.11	1.0
8	3950	1.31	0.30	0.0
9	3900	11.4	0.24	0.3
10	4270	113	0.65	2.6
11	3590	43.4	-0.09	1.2
12	4010	15.2	0.36	0.4
13	4000	0	0.36	0
14	3820	8.94	0.17	0.2
15	3930	23.9	0.28	0.6
16	3960	20.0	0.31	0.5
17	3900	12.2	0.25	0.3
18	3720	47.6	0.05	1.3
19	4170	13.4	0.53	0.3
20	3920	37.8	0.27	1.0
21	3870	4.47	0.22	0.1
22	3940	27.0	0.29	0.7
23	360	1.73	-3.56	0.5
24	4110	8.37	0.48	0.2
25	3810	19.2	0.15	0.5
26	4050	66.0	0.41	1.6
27	4060	5.77	0.42	0.1
28	3970	5.48	0.32	0.1
29	3960	30.8	0.31	0.8

注) 360 はGrubbsの棄却検定により棄却されたことを示す。

表4 亜硝酸態窒素 (設定濃度) 100 µg/L

機関番号	報告値 (µg/L)	標準偏差 (µg/L)	Zスコア	室内変動係数 (%)
1	102	1.87	-0.01	1.83
2	99.1	0.853	-0.06	0.86
3	102	4.12	0.00	4.03
4	100	0	-0.04	0
5	81.7	4.04	-0.39	4.95
6	8.67	0.577	-1.79	6.66
7	147	8.08	0.86	5.49
8	96.6	1.53	-0.11	1.58
9	103	0.837	0.01	0.81
10	101	8.96	-0.03	8.84
11	104	2.70	0.02	2.61
12	108	7.23	0.10	6.72
13	91.2	0.550	-0.21	0.60
14	85.8	2.24	-0.31	2.60
15	334	1.22	4.42	0.37
16	98.1	1.03	-0.08	1.05
17	102	0.548	-0.01	0.54
18	94.7	2.25	-0.15	2.38
19	84.6	0.370	-0.34	0.44
20	88.8	1.68	-0.26	1.89
21	100	0	-0.04	0
22	103	1.22	0.01	1.19
23	0	0	-1.95	0
24	127	3.13	0.48	2.46
25	103	1.30	0.02	1.26
26	103	0.707	0.01	0.69
27	98.8	2.91	-0.07	2.95
28	100	0.230	-0.05	0.23
29	101	0	-0.03	0

注) 334 はGrubbsの棄却検定により棄却されたことを示す。

表5 硝酸態窒素 (設定濃度) 2000 µg/L

機関番号	報告値 (µg/L)	標準偏差 (µg/L)	Zスコア	室内変動係数 (%)
1	2000	7.07	-0.06	0.4
2	2010	13.0	-0.05	0.6
3	1960	14.1	-0.09	0.7
4	1980	0	-0.07	0
5	1650	78.7	-0.32	4.8
6	182	0	-1.40	0
7	1550	5.77	-0.39	0.4
8	1970	3.50	-0.08	0.2
9	1970	7.07	-0.08	0.4
10	1940	17.3	-0.10	0.9
11	1870	21.9	-0.15	1.2
12	1970	10.0	-0.08	0.5
13	1990	0	-0.07	0
14	1980	5.48	-0.08	0.3
15	8800	18.7	4.97	0.2
16	1990	11.4	-0.07	0.6
17	1980	4.45	-0.07	0.2
18	1730	25.0	-0.26	1.4
19	1960	11.4	-0.09	0.6
20	1990	13.0	-0.06	0.7
21	2000	0	-0.06	0
22	2020	14.1	-0.04	0.7
23	850	1.73	-0.91	0.2
24	2090	8.94	0.01	0.4
25	2010	8.37	-0.05	0.4
26	1970	7.07	-0.08	0.4
27	1930	5.77	-0.11	0.3
28	1990	0	-0.07	0
29	1970	4.47	-0.08	0.2

表6 臭素酸 (設定濃度) 10 µg/L

機関番号	報告値 (µg/L)	標準偏差 (µg/L)	Zスコア	室内変動係数 (%)
1	9.99	0.055	-0.20	0.5
2	9.44	0.354	-0.20	3.8
3	9.34	0.0407	-0.20	0.4
9	9.71	0.0576	-0.20	0.6
10	9.32	0.0701	-0.20	0.8
11	9.98	0.127	-0.20	1.3
12	9.88	0.0217	-0.20	0.2
13	9.97	0.0495	-0.20	0.5
14	9.50	0.0572	-0.20	0.6
15	9.76	0.0996	-0.20	1.0
16	9.32	0.0436	-0.20	0.5
17	9.73	0.289	-0.20	3.0
18	10.0	0	-0.20	0
19	9.26	0.196	-0.20	2.1
20	9.45	0.0644	-0.20	0.7
21	9.60	0.0747	-0.20	0.8
22	9.57	0.0968	-0.20	1.0
23	9.67	0.0715	-0.20	0.7
24	9.96	0.0897	-0.20	0.9
25	10.0	0.0864	-0.20	0.9
26	9400	57.7	4.69	0.6
27	9.94	0.279	-0.20	2.8
28	9.78	0.114	-0.20	1.2
29	9.59	0.168	-0.20	1.8

注) 9400 は Grubbs の棄却検定により棄却されたことを示す。

1.5 硝酸態窒素

表5に各機関からの報告値及びZスコアを示した。各報告値間のばらつきが小さく、Grubbsの棄却検定を行うと、大きく外れた機関だけでなく少し外れただけの機関も入れて半分近くの機関を棄却することになり、棄却検定による評価は行わなかった。

1.6 臭素酸

表6に各機関からの報告値及びZスコアを示した。Grubbsの棄却検定により、1機関が高値で棄却された。棄却された機関を除いた報告値平均は9.69 µg/Lであり、室内変動係数は2.6%であった。

2. 棄却原因

報告書作成時の単位の取り違いは、複数機関で複数項目にわたり散見された。分析データの精度管理の面からチェック体制の脆弱さが見受けられた。棄却原因を項目別にみると、以下のとおりであった。

2.1 非イオン界面活性剤

報告書記入時に単位の取り違いがあった。また別の機関では配付試料の希釈ミスが推測された。

2.2 塩化物イオン

報告書記入時に単位の取り違いをしていた。

2.3 フッ化物イオン

検量線濃度の1段毎の濃度差が10倍であり、事実上1点検量線で定量していた。また、設定濃度に近い検量線の最低濃度の測定値を無視し、原点通過をさせているため棄却されていた。

2.4 亜硝酸態窒素

報告書記入時における単位の間違いのほかに、標準液に亜硝酸イオンを使用した機関があった。またクロマトの分離が不十分で塩化物イオンのピークに隠れて検出できていない機関があった。

2.5 硝酸態窒素

亜硝酸態窒素と同様に、報告書記入時に単位の間違い及び標準液に硝酸イオンを使用した機関があった。

2.6 臭素酸

報告書記入時に単位の取り違いがあった。

3. 定量下限値

各項目の測定精度については、通知¹⁰⁾により非イオン界面活性剤は基準値の1/4において変動係数が20%以内、その他の項目は1/10において10%以内を満足することが求められている。そこで、参加機関に対し各項目の定量下限値について報告を求めた。塩素イオン、硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素は、基準値が200mg/L及び10mg/Lと極めて高いことから、参加機関のすべてで基準値の1/10以下を満足していた。非イオン界面活性剤、フッ化物イオン及び臭素酸は、表7に示したとおり、各項目とも報告のあった機関の80%以上が告示の規定濃度を満足しており、測定精度の面からは概ね良好なデータが得られた。

表7 各項目別定量下限値と機関数

	規定濃度	規定濃度未満	規定濃度より高値
非イオン界面活性剤	11	9	3
フッ化物イオン	4	18	4
臭素酸	9	11	4

4. 留意事項

4.1 非イオン界面活性剤

使用器具を硝酸で洗浄（コンタミネーションの防止）、固相カートリッジに試料を通水後、乾燥時間は30分以上確保、塩化カリウム添加後の振とうは強く等の工夫をしている機関があった。

4.2 陰イオン類、臭素酸

カラムが古く感度が悪くなったことがあり、常にピークの形状等に注意し、カラムは使用後1年くらいで交換する方がよいと記載した機関があった。

まとめ

京都府内の水道事業体の試験検査機関8機関（内、5機関は陰イオン類のみ参加）及び府内の検査を受託している民間水道水質検査機関21機関に対し、陰イオン類と新たに水道水質基準項目となった非イオン界面活性剤、臭素酸について、精度管理調査を実施したところ、次の結果が得られた。

1. Grubbsの棄却検定を行ったところ、複数項目、複数機関で単位間違いにより棄却された。

2. 複数機関で、1点検量線であったり希釈段階の濃度差が大きいことなど、検量線濃度設定に問題があったため棄却された。

以上のことから、各参加機関の分析精度を向上させるためにも、継続的な精度管理事業の必要性が認識された。

なお、本報告の内容は、今後の分析技術の向上に資するため平成18年3月13日に開催された平成17年度水道水質（高度）検査技術研修精度管理検討会において、参加機関に対して説明を行ったものである。

引用文献

- 1) 山田豊ほか：本誌、42、94（1997）
- 2) 山田豊ほか：本誌、43、72（1998）
- 3) 山田豊ほか：本誌、44、68（1999）
- 4) 橋本明夫ほか：本誌、46、100（2001）
- 5) 山田豊ほか：本誌、47、71（2002）
- 6) 山田豊ほか：本誌、48、124（2003）
- 7) 田口寛ほか：本誌、49、103（2004）
- 8) 鳥居南豊ほか：本誌、50、95（2005）
- 9) 告示：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18年3月30日 厚生労働省告示第191号〕）
- 10) 通知：水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について（健水発第1010001号 平成15年10月10日）