

水道水中のナトリウムの分析に関する外部精度管理

小 杉 有 希, 栃 本 博, 富 士 栄 聡 子, 保 坂 三 継, 矢 口 久 美 子

External Quality Assurance on Analysis of Sodium in Tap Water

Yuki KOSUGI, Hiroshi TOCHIMOTO, Satoko FUJIE, Mitsugu HOSAKA and Kumiko YAGUCHI

水道水中のナトリウムの分析に関する外部精度管理

小杉 有希*, 栃本 博*, 富士栄 聡子*, 保坂 三継*, 矢口 久美子**

External Quality Assurance on Analysis of Sodium in Tap Water

Yuki KOSUGI*, Hiroshi TOCHIMOTO*, Satoko FUJIE*, Mitsugu HOSAKA* and Kumiko YAGUCHI**

Keywords : ナトリウム sodium, 外部精度管理 external quality assurance, 誘導結合プラズマ発光分光分析法 ICP-AES, イオン化干渉 ionic interference

はじめに

東京都では、「東京都水道水質管理計画」¹⁾に基づき、東京都健康安全研究センター（以下当センターと略す）が中心となり、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を対象とした外部精度管理を実施している。これは、対象となる検査機関が同一の試料を分析し、それらのデータから当センターが分析実施上の問題点やデータのバラツキの程度と正確さに関する実態を把握、解析し、それに基づいて各検査機関が分析技術の改善を図ることにより、検査機関の水質検査の信頼性を一層高めることを目的としている。

平成18年度は、硬度、ナトリウム、陰イオン界面活性剤について実施した。このうち、ナトリウムにおいて評価基準値を超過した機関が3機関あり、超過した原因に対する改善策を求めるレポートの提出を求めた。その際、評価基準を下回った1機関が、使用したナトリウム標準液が規定濃度よりも4割程度高い濃度であったという原因を回答してきた（以下この機関を当該機関とする）。

そこで、当センターでナトリウム各種標準液を各種分析法を用いて検討し、ナトリウムの分析法に関する興味深い結果を得たので、精度管理結果の概要と併せて報告する。

方法

1. 精度管理の実施方法

1) 配布試料 当センター水質研究科実験室の水道水をステンレス製容器に40 L採り、混和して均一にした後、初めの1Lを捨て、それ以降の試料をポリエチレン容器にいれた。配布量は1Lとした。

試料10本ごとに抜き取り、ナトリウム濃度を測定しロット差を調べた。また、参加機関に配布した残りの試料は冷蔵保存し経時変化を調べた。

2) ナトリウムの分析方法 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²⁾に従い、以下のい

ずれかの方法をもちいて5回測定した分析値を報告することとした。5回の測定は、配布試料を5回分に分けてそれぞれを分析することとした。

- ・原子吸光光度（以下AAと略す）法
- ・誘導結合プラズマ発光分光分析（以下ICPと略す）法
- ・イオンクロマトグラフ（以下ICと略す）法

3) 実施時期 平成18年11月14日に試料配布し、11月30日までに分析結果の提出を求めた。

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

5) 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³⁾に準じて行った。すなわち、各機関の5回測定の平均値（以下平均値と略す）を用いて Grubbs の棄却検定で外れた機関の値を棄却した後、zスコア及び中央値に対する誤差率の計算を行った。

評価基準は平均値及び機関内の変動係数について設けた。平均値については、 $|z| < 3$ （ $|z|$ はzスコアの絶対値）または中央値の誤差率の絶対値が10%以内に入ることとした。機関内変動係数については10%以下であることとした。判定基準から外れた機関に対してはその原因及び改善策についてレポートの提出を求めた。

2. 評価基準を下回った事例の検討

1) 標準液の比較

(1) 比較した標準液 当該機関が使用した標準液及び当センターで所持しているナトリウムを含む4社6種の標準液を使用した。各標準液に含有する金属の種類を表1に示す。

(2) 測定方法 ICP法、誘導結合プラズマ質量分析計（以下ICP-MSと略す）法、IC法で測定した。

①ICP法 測定用試料は、各標準液の表示値から1 mg/L

* 東京都健康安全研究センター環境保健部水質研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

** 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

表1. 各標準液に含有する金属

No	試料名	含有金属
1	A社 混合標準液 XSTC-22 (当該機関標準液)	Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Si, Ti, V, Zn
2	A社 混合標準液 XSTC-13	Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, Th, V, Zn, U
3	B社 混合標準液 ICP-IV	Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, V, Zn
4	C社 金属類混合標準液 VII	Al, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Pb, Zn
5	C社 ICP混合標準液D	Ba, Ca, K, Mg, Na, Sr
6	C社 Na標準液	Na
7	D社 Na標準液	Na

及び10 mg/Lになるように希釈し、上水試験方法⁴⁾に準拠して和光純薬製有害金属測定用硝酸を検水50 mLに対し5 mL添加した後95 °C、90分加熱し、放冷後、超純水で50 mLにメスアップした。分析条件は以下の通りである。

装置：サーモフィッシャー IRIS AP-Advantage, RFパワー：1,150 W, 測定波長：ナトリウム 589.592 nm, イットリウム (内部標準物質) 371.030 nm

各元素の発光強度を測定し、ナトリウム/イットリウムの発光強度比を得た。

②ICP-MS法 測定用試料は、各標準液の表示値より 1 mg/Lになるように希釈し、和光純薬製有害金属測定用硝酸を検水50 mLに対し0.5 mL添加した後、ICP法と同様に加熱、メスアップした。分析条件は以下の通りである。

装置：Agilent HP4500, RFパワー：1,500 W, 測定質量数：ナトリウム 23, イットリウム 89

各元素のカウント値を測定し、ナトリウム/イットリウムのカウント比を得た。

③IC法 測定用試料は、各標準液の表示値から10 mg/Lになるように希釈し、上水試験法に準拠してナトリウムの面積値を測定した。分析条件は以下の通りである。

装置：日本ダイオネクス ICS-3000, カラム：CS12A (4 × 250 mm, Dionex), 移動相：0.02 mol/Lメタンスルホン酸, カラム温度：35 °C, 流速：1 mL/min, 注入量：25 µL

2) ICP法によるナトリウム測定に及ぼす共存元素の影響

超純水に和光純薬製有害金属測定用硝酸を検水50 mLに対し5 mL, ナトリウム標準液及び以下の標準液をそれぞれ各20 mg/Lになるように添加した水溶液を作成し、前項のICP法にしたがって発光強度を測定した。ただし、内部標準物質は使用しなかった。

①カルシウム (以下Caと略す) ②マグネシウム (以下Mgと略す) ③コバルト (以下Coと略す) ④リチウム (以下Liと略す) ⑤ニッケル (以下Niと略す) ⑥バナジウム (以下Vと略す)

結果及び考察

1. 精度管理結果

1) 配布試料のロット差及び経時変化 調製試料10本毎に1本の割合での抜き取り検査及び保管試料の調査期間中の定期的な測定の結果、配布試料のロット差及び配布から分析結果の提出締め切りまでの間の経時変化は見られなかった。

2) 解析結果 検査機関数は30機関であった。全参加機関 (30機関) の結果を図1に示す。このうち、厚生労働大臣が定める方法²⁾でないICP-MS法で測定した1機関 (図1の#5) を統計処理から除いた。29機関における解析結果を表1に示す。各分析機関の平均値濃度は15.0~28.5 mg/L,

表2. ナトリウムの外部精度管理の解析結果

参加検査機関数*	30
最大値 (mg/L) **	28.5
最小値 (mg/L) **	15.0
平均値 (mg/L) ***	19.4
標準偏差 (mg/L)	1.14
機関間変動係数 (%)	5.9
中央値 (mg/L)	19.7
中央値の-10%値 (mg/L)	17.7
中央値の+10%値 (mg/L)	21.7
zスコアの-3値 (mg/L)	18.4
zスコアの+3値 (mg/L)	21.0
中央値の誤差率の絶対値が10%を超え、 z が3以上の機関数	3
機関内変動係数が10%以上の機関数	0

*: 参加機関数のみICP-MS法含む。その他の数値はICP-MS法を除く29機関の結果。

** : 棄却前

***: 棄却した機関を除く28機関における各分析機関平均値の平均値。以下の値は28機関の解析値。

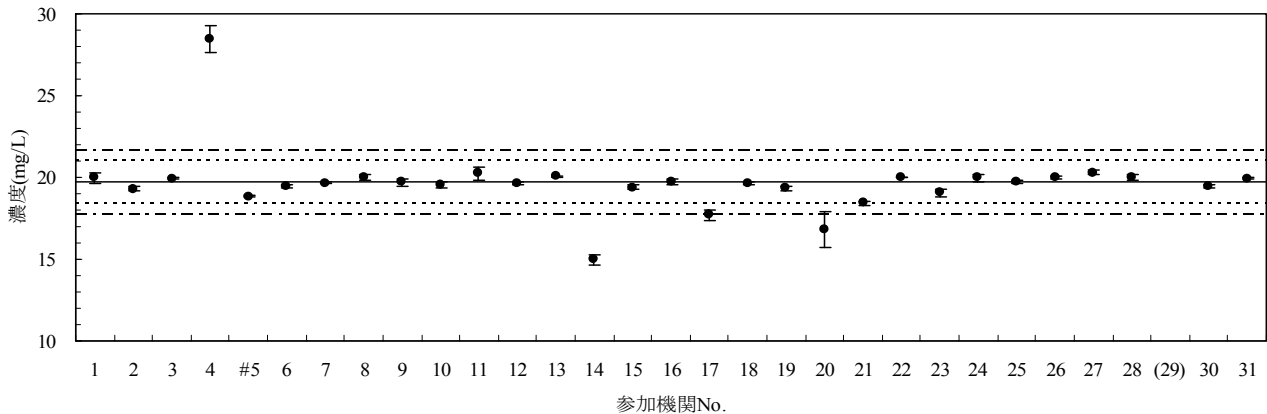


図1. 参加機関のナトリウムの測定値

参加機関において、#はICP-MSの機関。()内は当該項目不参加の機関である。

●：平均値±標準偏差，実線：中央値，一点鎖線：中央値±10%，破線：zスコア±3

zスコアは-10.86~20.27の範囲であった。中央値に対する誤差率は-24~+45%の範囲であった。機関内変動係数は、すべての機関において7%未満で、厚生労働省の求める精度10%の範囲内であった。

このうち棄却検定により1機関(図1のNo.4)を棄却した。棄却された機関を除く検査機関間(28機関)の変動係数は、5.9%と良好であった。

判定基準を外れた機関は3機関(図1のNo.4, 14, 20)であった。このうちの1機関は棄却検定で棄却した機関である。いずれの機関も平均値のzスコアの絶対値が3以上であり、また中央値の誤差率の絶対値が10%を超えているため判定基準値外となった。

使用した分析手法は、ICP法が15機関、AA法が8機関、IC法が6機関、ICP-MS法が1機関であった。

AA法、ICP法、IC法で測定した29機関のうち、棄却した1機関を含む評価基準外の3機関を除いた26機関の平均値を、分析法別に比較したところ有意な差はみられなかった(図2)。なお、ICP-MS法による測定値も評価基準内であった。

3) レポートの内容及び対応 評価基準外であった3機関(そのうち1機関は棄却した機関)に対して、評価基準を外れた原因についてレポートの提出を求めた。

評価基準濃度を上回った1機関(報告値28.5 mg/L, 図1のNo.4)は、検量線を高濃度域までの広い範囲(0-2.0 mg/L)に設定したためであり、検量線を低濃度域の範囲(0-0.2 mg/L)にしたところ、中央値にほぼ近い値が得られたと回答した。

一方、評価基準濃度を下回った1機関(報告値16.8 mg/L, 図1のNo.20)は、ICP室内の室温が低かったため装置が不安定であり、機器が安定する前に測定を行った結果、感度の変動が大きくなった。改善策はICP室の室温を一定にすること及び試料測定時に既知濃度試料を定期的に測定することであると回答した。感度の変化に対し、既知濃度試料を定期的に測定するという改善策は妥当であり、さらに分

析値を保障する方法として、認証標準物質を利用することを推奨した。

評価基準濃度を下回った他の1機関(当該機関、報告値15.0 mg/L, 図1のNo.14)は、使用した標準液を他社製標準液と濃度20 mg/Lで比較したところ、約4割高めであるため報告濃度が低値となり、改善策は他社製の標準液を使用することであると回答した。

この回答について、著者らは次項に示した検討を行った。

2. 評価基準を下回った事例の検討

1) 標準液の比較

当該機関からのレポートにおいて、使用している市販標準液が他社製品と比べて4割高濃度であったとの回答を受けた。これが事実であるとすれば、使用する標準液によって分析の結果が異なる恐れがあり、検査の信頼性を揺るがす大きな問題である。そこで、著者らは、当該機関から使

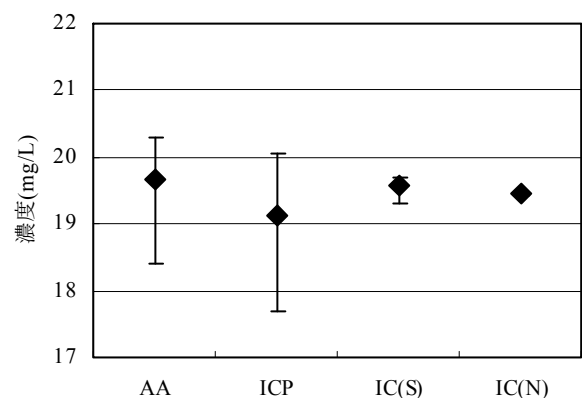


図2. 各分析法別の報告 ナトリウム濃度の平均値及び濃度範囲

●：各分析法 報告値平均(最大値-最小値)

IC(S)：サブプレッサー方式イオンクロマトグラフ法

IC(N)：ノンサブプレッサー方式イオンクロマトグラフ法

表3. D社 Na標準液 (No.7) に対する各標準液分析値の比率

No	試料名	IC	ICP/MS	ICP	
		(10mg/L)*	(1mg/L)*	(10mg/L)*	(1mg/L)*
1	A社 混合標準液 (当該機関標準液)	0.97	1.02	1.23	1.07
2	A社 混合標準液 XSTC-13	1.00	1.04	—	1.12
3	B社 混合標準液 ICP-IV	1.16	0.99	1.28	1.15
4	C社 金属類混合標準液 VII	1.03	0.96	1.12	1.00
5	C社 ICP混合標準液D	1.01	0.94	1.10	1.00
6	C社 Na標準液	1.01	1.06	0.98	0.99
7	D社 Na標準液	1.00	1.00	1.00	1.00

分析法毎にNo.7 D社ナトリウム標準液を1.00とした相対値で示す

* 試料名欄の () は各社標準液を希釈した後の濃度を示す

用した標準液の提供を受け、当センターで保有している標準液との比較を試みた。

分析法毎の各標準液の測定結果を表3にまとめた。ナトリウム単元素標準液との比較を行うために、No.7 D社ナトリウム標準液を1.00とした相対値で示した。IC法及びICP-MS法では、当該機関の標準液 (No.1) と他の標準液に差は認められなかった。よって、当該機関の標準液の濃度は他社の標準液と同濃度であると判断した。

しかし、ICP法の結果では、当該機関の標準液を含むNo.1～3の試料において測定値の上昇が認められた。またこの現象は、濃度が高くなるとより顕著に観察され、10 mg/LではNo.4, No.5においても上昇が認められた。No.1～5の標準液において共通に含有している元素があることから、ICPにおける測定値の上昇の原因はこれらの元素による発光強度の増加である可能性が推察された。

2) ICP法によるナトリウム測定に及ぼす共存元素の影響

ナトリウムの測定値の上昇が認められた、No.1からNo.5に共通して含有する元素 (Ca, Mg) 及び特に発光強度が増加したNo.1からNo.3に共通して含有する元素 (Li, Co, V, Ni) が、ナトリウムの発光強度にどのような影響を与えるかを調べた。超純水にナトリウム標準液及びこれら6種の標準液をそれぞれ20 mg/Lになるように添加した溶液をICPで分析した。その結果、発光強度はナトリウム単独の場合と比較してLiを加えた場合は20%、Mgでは4%、Caでは3%、有意に増加することが認められた (図3)。また、Co, Ni, Vは有意な発光強度の増加が認められなかった。

また、当該機関が使用している機器メーカーの資料⁵⁾によると、アルカリ金属やアルカリ土類金属が多量に含まれている場合、イオン化干渉によりナトリウムの発光強度の増加が認められる。この現象は、微量金属を高感度に測定することができる軸方向測光方式のICPに発生する⁵⁾。当該機関及び当センターでは、軸方向測光方式ICPである同じ機種を使用していた。一方、ICPのもう一つの測光法である放射光測光タイプではこの現象は見られない。

以上のことから、No.1～5の標準液がICPの軸方向測定方式における高濃度領域測定でナトリウム単独の標準液に比

較して高い値を示した原因は、これらの標準液がアルカリ金属やアルカリ土類金属を含有し、ナトリウムに対してイオン化干渉を起こしたことにあり、このイオン化干渉が当該機関の測定結果が誤っていた原因の一部であることが考えられた。

しかし、この現象だけでは当該機関が回答した他社製標準液との約4割もの差を説明することはできない。そこで、当該機関には標準液の濃度は正しいこと、及びICPの軸方向測光方式ではナトリウム測定の場合イオン化干渉が存在することを伝え、その他の要因に対しては標準液の希釈方法や分析機器の調整などについて再検討するよう指導した。

ICP分析においては共存元素による干渉作用に注意を払う必要がある。今回のように多元素混合標準液を高濃度で使用の際は、必ず単品の標準液と比較してから使用するべきであることがわかった。

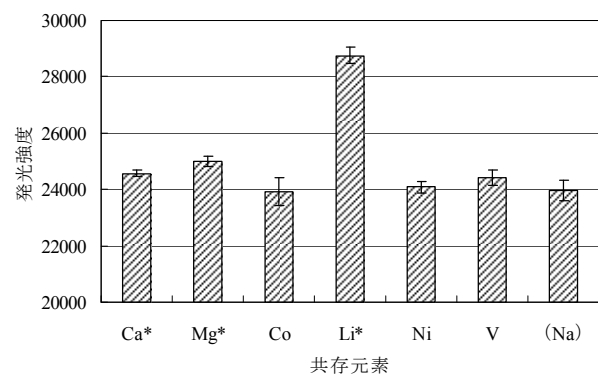


図3. 他元素の共存によるナトリウムの発光強度の増加

Ca: カルシウム Mg: マグネシウム Co: コバルト

Li: リチウム Ni: ニッケル V: バナジウム

(Na): ナトリウム単独 (対照)

濃度は各元素 20 mg/L

発光強度の値は3回測定の平均値±標準偏差

Na単独溶液との比較で有意差あり (t検定; p<0.05)

ま と め

東京都では、東京都健康安全研究センターが中心となり、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における外部精度管理を実施している。平成18年度は硬度、ナトリウム、陰イオン界面活性剤を実施した。このうち、ナトリウムの精度管理結果及び判定基準外の機関に対する対応について報告した。

1. 参加検査機関数は30機関であった。全参加機関の平均値濃度は15.0～28.5 mg/Lの範囲であった。機関内変動係数は厚生労働省の求める精度10%の範囲内であった。棄却された機関を除く検査機関（28機関）間の変動係数は5.9%と良好であった。

使用した分析方法は、ICP法が15機関、AA法が8機関、IC法が6機関、ICP-MS法が1機関であった。AA法、ICP法、IC法で測定した29機関の測定値の平均値を評価基準外の検査機関（3機関）を除いて比較したところ、有意な差はみられなかった。ICP-MS法の測定値も評価基準内であった。

2. 評価基準外であった機関は3機関であり、このうち2機関では検量線の範囲の適正化、機器を安定させてからの測定に留意すれば問題を解決することができた。

残りの1機関では、市販標準液濃度が規定濃度よりも4割程度高い濃度であったという原因を回答してきたため、著者らが検討を行ったところ、

①当該機関の使用した標準液濃度は表示値通りであること
②ICPの軸方向測定方式では、高濃度測定の場合にアルカリ金属やアルカリ土類金属によるイオン干渉のために発光強度の増加が起こることが判明した。

今回のように多元素混合標準液を高濃度で使用する際は、必ず単品の標準液と比較してから使用するべきであることがわかった。

文 献

- 1) 東京都水道水質管理計画，平成16年7月5日
- 2) 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
- 3) 平成17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/o2.pdf>（2007年8月30日現在，なお，本URLは変更または抹消の可能性がある）
- 4) 上水試験方法（2001年度版），2001，日本水道協会
- 5) Yoshimori Yashima, EIE effect on Axial viewing ICP- OES, 2003, 4