

平成25年度 東京都水道水質外部精度管理調査結果について

— 亜鉛、銅及び陰イオン界面活性剤 —

木下 輝昭^a, 小杉 有希^a, 栃本 博^a, 生嶋 清美^a, 小西 浩之^a,
富士栄 聡子^a, 鈴木 俊也^a, 保坂 三継^a, 中江 大^b

東京都では、「東京都水道水質管理計画」に基づき、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を対象とした外部精度管理を実施している。本稿においては、平成25年度に実施した亜鉛及びその化合物（以下亜鉛と略す）、銅及びその化合物（以下銅と略す）及び陰イオン界面活性剤に関する外部精度管理の概要を報告する。

亜鉛及び銅では、参加機関38機関のうち判定基準外に該当する機関はなかった。一方、陰イオン界面活性剤では、参加機関33機関のうち、Grubbsの棄却検定により2機関が棄却され、別の2機関が5成分総和の計算間違いにより評価対象外となり、1機関が検査機関内変動係数が20%を超えたことによる判定基準外となった。評価対象外及び判定基準外となった原因は検査結果の転記ミスであり、改善策としてはチェック体制の改善が必要であった。また、Grubbs棄却検定により棄却となった原因は、定量下限値の求め方の解釈の違いによるものであり、定量下限値の設定について再検討を助言した。試験方法が告示法に基づいているかどうか調査した結果、亜鉛及び銅の検査で、濃度0 mg/Lを検量線作成のためのデータに加えている機関が21機関あり、告示法と異なっていた。そのほかの項目においても数機関が告示法とは異なった方法で試験を行っており、当該機関においては告示法の遵守を含めた標準作業書（SOP）の見直しが必要であった。

キーワード：外部精度管理、水道水、亜鉛、銅、陰イオン界面活性剤、告示法

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）が中心となって、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（以下、検査機関と略す）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統一試料を分析し、それらのデータから分析実施上の問題点やデータのばらつきの程度など、分析結果の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。

本稿は、平成25年度に実施した亜鉛、銅及び陰イオン界面活性剤に関する外部精度管理の概要を報告する。

調査方法

1. 参加機関

平成25年度の外部精度管理には、東京都内の水道事業者4機関及び都内を営業区域とする厚生労働大臣登録検査機関34機関の合計38機関が参加した。

2. 実施項目

平成25年度の外部精度管理は、亜鉛、銅及び陰イオン界

面活性剤について実施した。

3. 実施日程

平成25年度の外部精度管理は、以下の日程で実施した。

試料配付：平成25年9月30日（参加機関への到着日）

報告書等の提出期限：平成25年10月21日（必着）

講評会：平成26年3月11日

4. 配付試料の調製

配付試料の調製は、試薬メーカーに依頼し、平成25年9月25日及び26日に以下のように調製した。

1) 亜鉛及び銅

超純水に硝酸（超微量分析用硝酸 関東化学）を1%（v/v）になるように添加し、亜鉛標準液（100 mg/L 関東化学）、銅標準液（100 mg/L 関東化学）を加えて配付試料を調製し、3 Lのポリエチレン瓶に分注した。亜鉛及び銅の最終目標濃度は、それぞれ0.4 mg/L及び0.2 mg/Lとした。

2) 陰イオン界面活性剤

超純水に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）及びテトラデシル

^a 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部環境衛生研究科
169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

^b 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部

ベンゼンスルホン酸ナトリウム (C14) (それぞれ100 mg/L 和光純薬) を添加して, 3 Lのガラス容器に分注した. 陰イオン界面活性剤の最終目標濃度は, 0.04 mg/L (C10 : 0.004 mg/L, C11 : 0.012 mg/L, C12 : 0.012 mg/L, C13 : 0.008 mg/L, C14 : 0.004 mg/L) とした.

5. 配付試料の均一性及び濃度の経時変化

配付試料のばらつきを把握するため, 以下の検討を実施した. なお, 各項目の分析は, 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 (以下告示法と略す) ²⁾に従った.

1) 配付試料の均一性

亜鉛, 銅及び陰イオン界面活性剤の配付試料からランダムに10本を抜き取り, 1本ごとに2回ずつ測定して平均値を算出し, その標準偏差 S_s を算出し, S_s と検査機関間標準偏差 σ_R の0.3倍を比較した³⁾.

2) 配付試料濃度の経時変化

告示法では, 試料を速やかに試験できない場合, 冷暗所に保存し, 亜鉛及び銅は2週間以内に, 陰イオン界面活性剤は72時間以内に試験することとしている²⁾. 冷蔵保存している配付試料について, 亜鉛及び銅は試料配付日 (0日目), 1日目, 3日目, 7日目及び15日目, 陰イオン界面活性剤は0日目, 1日目, 3日目及び7日目に1本ずつ抜き取り, 5回ずつ測定し, 経時変化の有無を判断するために, 試料配付日の濃度を対照としてDunnnettの検定^{4,5)}を行った.

6. 実施方法

1) 試料の配付

試料は, 各検査機関宛に, 到着日を9月30日に指定して冷蔵配送した.

2) 分析開始日

分析開始日は, 9月30日とした.

3) 分析方法

亜鉛及び銅は, 告示法²⁾の別表第3, 4, 5及び6に定めるフレームレス-原子吸光度計による一斉分析法, フレーム-原子吸光度計による一斉分析法, 誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法及び誘導結合プラズマ-質量分析装置による一斉分析法のいずれかを選択し, 陰イオン界面活性剤は別表第24に定める固相抽出-高速液体クロマトグラフ法を用いて測定することとした. 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, 配付試料から5回分の検体を分取し, それぞれについて分析を行い, 5回の分析値を全て報告することとした.

4) 報告書等の提出

5回の分析値, 測定条件, 検量線, 分析チャート, 検査機関の水質検査実施作業書及び作業書に準じた操作手順を示したフローシート, 本分析に係る作業記録, 分析結果の計算過程を記載したメモの提出を求めた.

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外部精

度管理⁶⁾を参考に行った. 具体的には, 各機関の5回測定 の平均値 (検査機関内平均値) を用いてGrubbsの棄却検定⁷⁾を行い, 棄却率1%に入る検査機関の値を外した後, データの第1四分位数, 第2四分位数 (中央値) 及び第3四分位数の算出を行い, 全機関の報告値についてzスコア⁸⁻¹¹⁾及び検査機関間中央値に対する各検査機関内平均値の割合 (%) (以下誤差率と略す) の計算を行った. 各項目の検査機関のzスコア, 誤差率及び検査機関内変動係数が以下の判定基準①から③のいずれかに当てはまる場合は, 当該項目において判定基準外とし, 原因究明及び改善報告書の提出を求めた. また, 陰イオン界面活性剤については, 告示法でC10~C14の濃度を合計して陰イオン界面活性剤としての濃度を算定することになっており, 結果報告値と各成分の合計値が異なっていた場合には評価対象外として, 原因究明及び改善報告書の提出を求めた.

(判定基準)

- ①検査機関のzスコアが $|z| \geq 3$ かつ検査機関内平均値と検査機関間中央値の誤差率が, 亜鉛及び銅は $\pm 10\%$ を, 陰イオン界面活性剤は $\pm 20\%$ をそれぞれ超えること ($|z|$ はzスコアの絶対値).
- ②検査機関内変動係数が亜鉛及び銅は10%を, 陰イオン界面活性剤は20%を超えること.
- ③無添加の化合物が基準値の1/10以上検出されること.

結果及び考察

1. 配付試料の結果

1) 配付試料の均一性

5.1) によって得られた標準偏差 S_s , 検査機関間標準偏差 σ_R 及び σ_R の0.3倍 ($0.3\sigma_R$) の値を表1に示す. $S_s \leq 0.3\sigma_R$ を満たせば配付試料の濃度が均一であると判断できる³⁾. S_s と $0.3\sigma_R$ を比較したところ, 全項目で S_s の方が低かったため, 配付試料は均一であったと判断した.

2) 配付試料濃度の経時変化

5.2) によって測定された経時変化を図1に示す. 試料配付日の濃度を対照とするDunnnett検定の結果, 全項目で有意差が認められなかった ($p < 0.05$) ことから, 時間経過による濃度の変化は無かったものと判断した.

2. 精度管理結果

解析結果の概要を表2に, 各検査機関の平均値, 機関内変動係数, zスコア及び誤差率を表3に, zスコアのヒストグラムを図2に, 各検査機関の結果を図3に示す.

1) 亜鉛

(1) 解析結果

参加機関数は38機関で, 各機関の5回測定 の平均値を報告濃度として統計処理を行った. zスコア $=\pm 3$ の濃度範囲の方が中央値 $\pm 10\%$ の濃度範囲より広がった. また, 機関内及び機関間の変動係数は共に10%以内であり, 良好な結果であった.

表1. 配付試料の均一性

	亜鉛	銅	陰イオン界面活性剤
σ_R	0.01840	0.00690	0.00627
$0.3 \sigma_R$	0.00550	0.00210	0.00188
Ss	0.00420	0.00200	0.00074

Ss : 2回測定値の平均値の標準偏差 (n=10)

σ_R : 検査機関間標準偏差

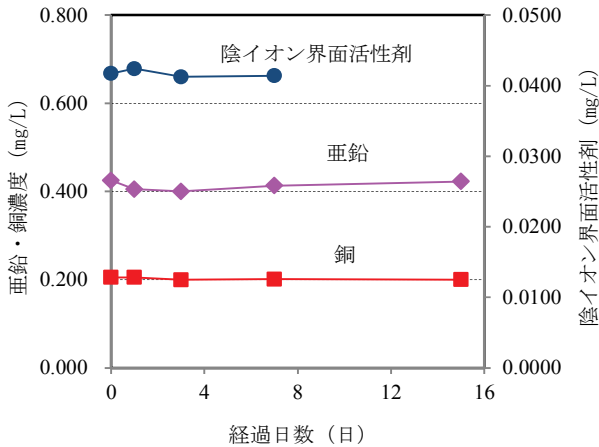


図1. 配付試料濃度の経時変化

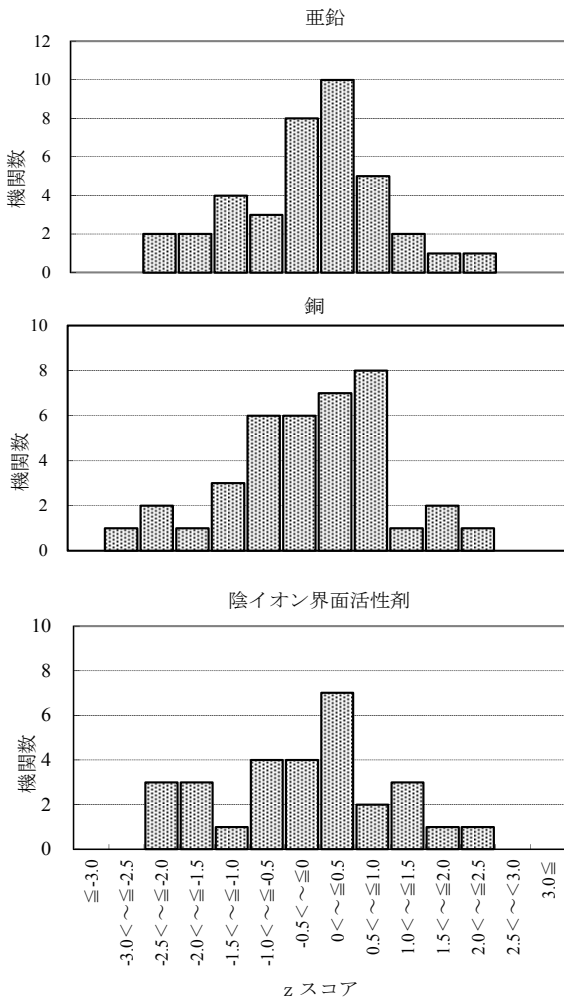


図2. zスコアのヒストグラム

(2) 判定基準外の検査機関

判定基準外となった機関はなかった。

2) 銅

(1) 解析結果

参加機関数は38機関で、各機関の5回測定の平均値を報告濃度として統計処理を行った。zスコア=±3の濃度範囲と中央値±10%の濃度範囲はほぼ同じであった。また、機関内及び機関間の変動係数は共に10%以内であり、良好な結果であった。

(2) 判定基準外の検査機関

判定基準外となった機関はなかった。

3) 陰イオン界面活性剤

(1) 解析結果

参加機関数は33機関で、Grubbsの棄却検定で棄却された2機関及び5成分総和の計算間違いにより評価対象外となった2機関を除く29機関の報告値を用いて統計処理を行った。zスコア=±3の濃度範囲の方が中央値±20%の濃度範囲より広がった。zスコア範囲が±3を超えた機関はなかったが、中央値に対する誤差率の範囲は-30.4~26.5%と大きかった。また、機関内変動係数は最大で49.2%であったが、機関間変動係数は20%以内であった。

(2) 判定基準外の検査機関

Grubbs棄却検定により2機関 (No.3, No.9) が棄却され、2機関 (No.25, No.33) が評価対象外となり、1機関 (No.20) は検査機関内変動係数が20%を超えたことにより判定基準外となった。

(3) 原因究明及び改善報告書の内容

検査機関No.20が判定基準外となった原因は、報告書への測定値の記入において、5回の測定値のうち1回で転記ミスにより小数点の位置が1桁異なり、機関内変動係数が49.2%となったためであった。改善報告書は、測定値を記入後、計測値との読みあわせを2人以上で行うことや、平均値や標準偏差、変動係数を計算して数値の異常を確認し、確実に転記ミスに気付くようにチェック体制を改善することの内容であった。

評価対象外となった検査機関No.25, No.33については、結果報告値とC10~C14の5成分の合計値が異なっており、どちらも記載ミスといったケアレスミスであった。改善報告書は、転記ミスに気付くようチェック体制を改善するとともに、複数成分の合計値を測定値とする項目では、合計値についても正しく計算されているかどうか厳しくチェックするという内容であった。

Grubbsの棄却検定により棄却されたNo.3, No.9については、両機関とも測定値が0.0000 mg/Lであった。これは、C10~C14の各成分の定量下限値を0.02 mg/Lとし、各成分の測定結果が定量下限値未満であったため、「0」と入力したことによるものであった。定量下限値の考え方として、厚生労働省では、複数成分の合計値を基準値としている項目においては、基準値の1/10を測定対象成分で除した値

表2. 解析結果の概要

項目	亜鉛		銅		陰イオン界面活性剤	
	38 機関	38 機関	38 機関	38 機関	33 機関	33 機関
検査機関数	38 機関	38 機関	38 機関	38 機関	33 機関	33 機関
棄却検定後の機関数	38 機関	38 機関	38 機関	38 機関	29 機関	29 機関
最大値	0.437 mg/L	0.212 mg/L	0.212 mg/L	0.212 mg/L	0.0516 mg/L	0.0516 mg/L
最小値	0.357 mg/L	0.181 mg/L	0.181 mg/L	0.181 mg/L	0.0284 mg/L	0.0284 mg/L
					(0.0000 mg/L)*	
機関内変動係数						
最大値	7.5 %	5.1 %	5.1 %	5.1 %	49.2 %	49.2 %
平均値	0.397 mg/L	0.199 mg/L	0.199 mg/L	0.199 mg/L	0.0396 mg/L	0.0396 mg/L
標準偏差	0.01835 mg/L	0.00693 mg/L	0.00693 mg/L	0.00693 mg/L	0.00627 mg/L	0.00627 mg/L
機関間変動係数	4.6 %	3.5 %	3.5 %	3.5 %	15.8 %	15.8 %
中央値	0.399 mg/L	0.200 mg/L	0.200 mg/L	0.200 mg/L	0.0408 mg/L	0.0408 mg/L
zスコアの±3の範囲 (mg/L)	0.345~0.453	0.181~0.218	0.181~0.218	0.181~0.218	0.0249~0.0567	0.0249~0.0567
中央値の±10% (a) 又は±20% (b)の範囲 (mg/L)	0.359~0.439 ^(a)	0.180~0.220 ^(a)	0.180~0.220 ^(a)	0.180~0.220 ^(a)	0.0326~0.0490 ^(b)	0.0326~0.0490 ^(b)
zスコアの範囲	-2.35~2.08	-2.91~2.04	-2.91~2.04	-2.91~2.04	-2.34~2.04	-2.34~2.04
誤差率の範囲 (%)	-10.6~9.4	-9.1~6.4	-9.1~6.4	-9.1~6.4	-30.4~26.5	-30.4~26.5
評価対象外の機関数 ¹⁾	—	—	—	—	2 機関	2 機関
Grubbs棄却検定	0 機関	0 機関	0 機関	0 機関	2 機関	2 機関
判定基準外の機関数 ²⁾	0 機関	0 機関	0 機関	0 機関	0 機関	0 機関
判定基準外の機関数 ³⁾	0 機関	0 機関	0 機関	0 機関	1 機関	1 機関
水質基準値	1.0 mg/L	1.0 mg/L	1.0 mg/L	1.0 mg/L	0.2 mg/L	0.2 mg/L

*) : 棄却検定前

誤差率：検査機関間中央値に対する各検査機関内平均値の割合

- 1) : 陰イオン界面活性剤について、5成分の総和が計算間違いしていた検査機関数
- 2) : 検査機関におけるzスコア及び誤差率で判定基準外であった検査機関数
- 3) : 検査機関内変動係数が判定基準外であった検査機関数

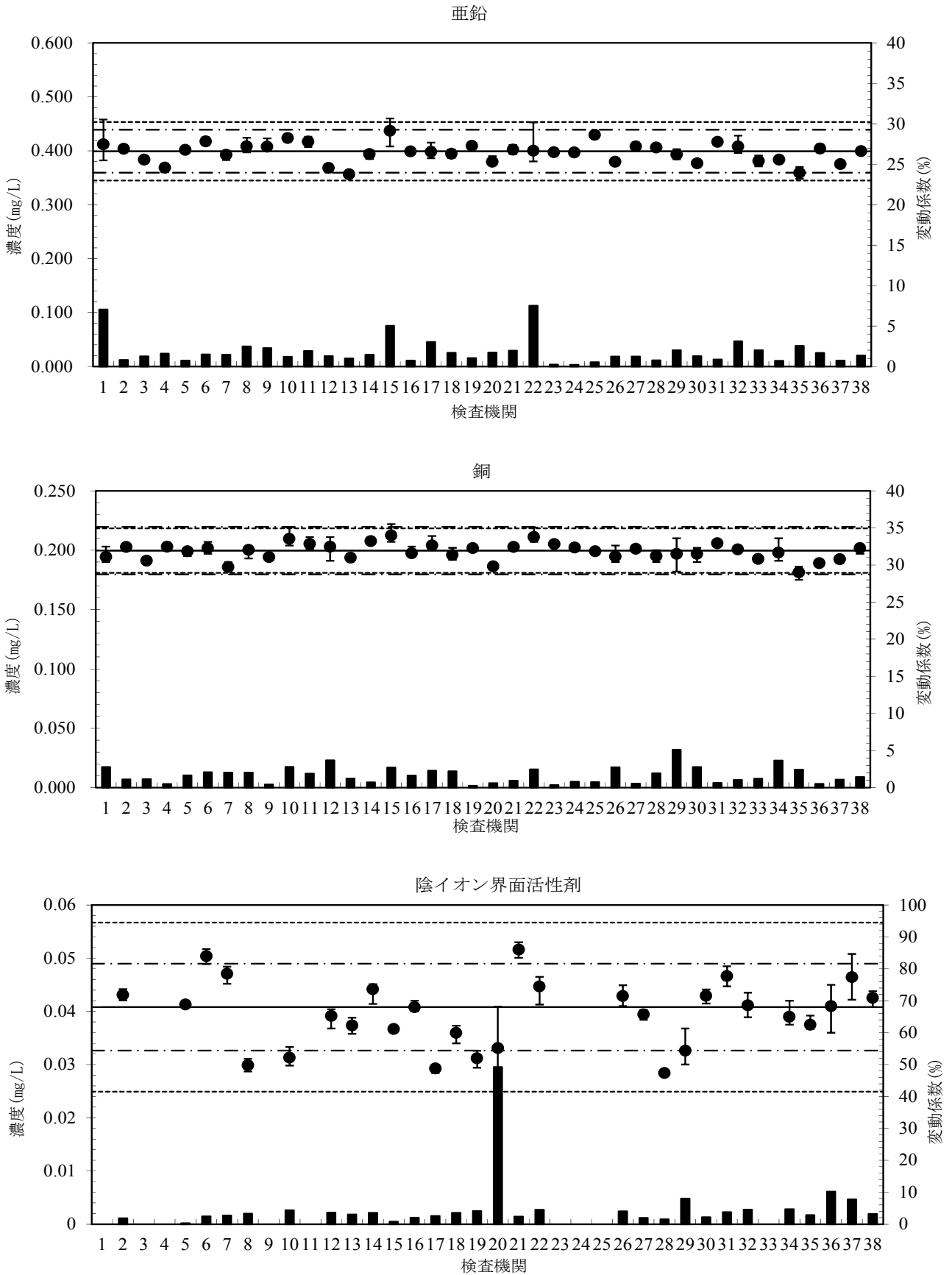
表3. 各検査機関の平均値, 変動係数, zスコア及び中央値に対する誤差率

検査機関番号	亜鉛				銅				陰イオン界面活性剤			
	平均値 (mg/L)	変動係数 (%)	zスコア	誤差率 (%)	平均値 (mg/L)	変動係数 (%)	zスコア	誤差率 (%)	平均値 (mg/L)	変動係数 (%)	zスコア	誤差率 (%)
1	0.412	7.0	0.70	3.2	0.194	2.8	-0.83	-2.6	—	—	—	—
2	0.404	0.8	0.25	1.1	0.203	1.1	0.51	1.6	0.0431	1.8	0.43	5.6
3	0.383	1.3	-0.87	-3.9	0.191	1.1	-1.34	-4.2	/	/	/	/
4	0.368	1.6	-1.70	-7.7	0.203	0.5	0.54	1.7	—	—	—	—
5	0.402	0.7	0.14	0.6	0.199	1.7	-0.10	-0.3	0.0413	0.3	0.10	1.3
6	0.417	1.5	1.01	4.6	0.202	2.1	0.32	1.0	0.0504	2.5	1.82	23.6
7	0.392	1.5	-0.37	-1.7	0.186	2.0	-2.20	-6.9	0.0471	2.7	1.19	15.4
8	0.408	2.5	0.50	2.3	0.200	2.0	0.09	0.3	0.0299	3.3	-2.06	-26.8
9	0.407	2.3	0.46	2.1	0.194	0.4	-0.86	-2.7	/	/	/	/
10	0.423	1.2	1.34	6.1	0.210	2.8	1.59	5.0	0.0313	4.4	-1.79	-23.2
11	0.417	1.9	0.99	4.5	0.205	1.9	0.89	2.8	—	—	—	—
12	0.368	1.3	-1.71	-7.7	0.203	3.7	0.54	1.7	0.0391	3.7	-0.31	-4.1
13	0.357	1.0	-2.35	-10.6	0.194	1.2	-0.96	-3.0	0.0374	3.0	-0.65	-8.4
14	0.394	1.5	-0.30	-1.4	0.208	0.7	1.28	4.0	0.0442	3.5	0.63	8.2
15	0.437	5.0	2.08	9.4	0.212	2.7	2.04	6.4	0.0367	0.8	-0.78	-10.1
16	0.399	0.7	-0.02	-0.1	0.197	1.6	-0.35	-1.1	0.0408	2.1	0.00	0.0
17	0.398	3.0	-0.06	-0.3	0.204	2.3	0.70	2.2	0.0293	2.5	-2.18	-28.3
18	0.394	1.7	-0.26	-1.2	0.196	2.2	-0.58	-1.8	0.0360	3.5	-0.91	-11.9
19	0.409	1.1	0.55	2.5	0.202	0.3	0.32	1.0	0.0312	4.1	-1.82	-23.6
20	0.379	1.7	-1.09	-4.9	0.186	0.6	-2.11	-6.6	0.0331	49.2	-1.45	-18.8
21	0.402	1.9	0.15	0.7	0.203	0.9	0.51	1.6	0.0516	2.3	2.04	26.5
22	0.400	7.5	0.06	0.3	0.211	2.4	1.85	5.8	0.0447	4.5	0.73	9.5
23	0.397	0.2	-0.09	-0.4	0.205	0.3	0.86	2.7	—	—	—	—
24	0.397	0.2	-0.13	-0.6	0.202	0.8	0.41	1.3	—	—	—	—
25	0.429	0.5	1.68	7.6	0.199	0.7	-0.09	-0.3	***	***	***	***
26	0.380	1.2	-1.08	-4.9	0.195	2.8	-0.77	-2.4	0.0429	4.0	0.39	5.1
27	0.408	1.2	0.48	2.2	0.201	0.5	0.25	0.8	0.0394	2.0	-0.26	-3.3
28	0.406	0.8	0.38	1.7	0.195	2.0	-0.74	-2.3	0.0284	1.5	-2.34	-30.4
29	0.393	2.0	-0.34	-1.5	0.197	5.1	-0.45	-1.4	0.0326	8.0	-1.55	-20.0
30	0.377	1.3	-1.22	-5.5	0.197	2.8	-0.45	-1.4	0.0429	2.2	0.40	5.2
31	0.417	0.9	0.97	4.4	0.206	0.6	0.99	3.1	0.0467	3.8	1.11	14.4
32	0.408	3.1	0.48	2.2	0.201	1.0	0.16	0.5	0.0411	4.6	0.06	0.8
33	0.381	2.0	-0.99	-4.5	0.193	1.2	-1.12	-3.5	***	***	***	***
34	0.383	0.7	-0.87	-3.9	0.198	3.7	-0.26	-0.8	0.0390	4.7	-0.34	-4.4
35	0.359	2.5	-2.21	-10.0	0.181	2.4	-2.91	-9.1	0.0375	2.8	-0.63	-8.1
36	0.404	1.7	0.26	1.2	0.189	0.5	-1.69	-5.3	0.0410	10.2	0.04	0.5
37	0.375	0.7	-1.31	-5.9	0.192	1.1	-1.15	-3.6	0.0465	7.7	1.07	13.9
38	0.399	1.4	0.02	0.1	0.202	1.4	0.32	1.0	0.0425	3.1	0.32	4.2

— : 不参加

/ : Grubbs棄却検定により棄却された機関

*** : 評価対象外となった機関



● : 各検査機関平均値±標準偏差, 実線 : 中央値, 一点鎖線 : 中央値±10% (上・中図), 中央値±20% (下図), 破線 : $|z|=3$ となる値, 棒グラフ : 変動係数

図3. 各参加機関の測定値及び変動係数

以下に各成分の定量下限値を設定し、各成分の合計値で、項目としての定量下限値が確保できるようにすることが望ましいとしている。したがって、陰イオン界面活性剤の基準値は0.2 mg/Lであり、基準値の1/10を5成分で除した0.004 mg/Lまで各成分について定量することが必要と考えられる。上記の機関以外に、No.20, No.25においても各成分の定量下限値を0.02 mg/Lとしているため、当該機関の改善策として、定量下限値の設定を改めることを助言した。

3. 告示法に基づく検査の実施状況

本精度管理に参加した機関の試験が告示法に基づいているか否かを判断できる事項を水質精度管理報告書の内容から抜き出して、整理した。

1) 亜鉛における試験の実施状況

(1) 分析方法

告示法では、亜鉛の分析方法はフレームレス-原子吸光度計 (FL-AAS) による一斉分析法 (別表第3), フレーム-原子吸光度計 (F-AAS) による一斉分析法 (別表第4), 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) による一斉分析法 (別表第5) 及び誘導結合プラズマ-質量分析装置 (ICP-MS) による一斉分析法 (別表第6) がある。38機関における分析方法をまとめると、FL-AASが1機関、F-AASが1機関、ICP-AESが7機関、ICP-MSが29機関であった。

(2) 前処理における加熱操作の実施

告示法では、分析方法によらず前処理で加熱操作を実施することとしているが、38機関中3機関については実施していなかった。

(3) 試験開始までの日数

告示法では、試料は速やかに試験し、速やかに試験できない場合は、冷暗所に保存し、2週間以内に試験することとしているが、38機関中1機関が2週間を超えて試験をしていた。

(4) 金属類標準液の調製

告示法では、金属類標準液は使用の都度調製することとしているが、38機関中1機関は、使用日以前に調製した標準液を使用していた。

(5) 測定波長又は測定質量数

告示法では、FL-AAS及びF-AASでは213.8 nm, ICP-AESでは202.546 nm, 213.856 nm, ICP-MSでは質量数64又は66を使用することとしている。FL-AAS, F-AAS及びICP-MSで分析した機関は、告示法どおり行っていた。ICP-AESで分析した7機関のうち1機関が告示法に規定されていない324.752 nmを使用していた。

(6) 検量線法

告示法では、ICP-AES及びICP-MSでは内部標準法を使用することとしており、ICP-AESで分析した7機関、ICP-MSで分析した29機関はすべて内部標準法を使用していた。

(7) 内部標準物質

告示法では、ICP-AESではイットリウムを使用し、ICP-

MSではベリリウム、コバルト、ガリウム、イットリウム、インジウム及びタリウムのうち使用する内部標準物質を選択することとしている。ICP-AESで分析した7機関はすべてイットリウムを使用していた。ICP-MSで分析した29機関は、9機関がコバルト、16機関がガリウム、4機関がイットリウムを選択していた。

(8) 内部標準物質の測定質量数

告示法では、ICP-MSにおける内部標準物質の測定質量数について、ベリリウムは9, コバルトは59, ガリウムは71, イットリウムは89, インジウムは115, タリウムは205を使用することとしている。コバルトを使用した9機関、イットリウムを使用した4機関は告示法どおりであったが、ガリウムを使用した2機関で、告示法以外の59, 69を使用していた。

(9) 検量線の濃度範囲

告示法では、各分析法の検量線範囲は、FL-AASでは0.001~0.1 mg/L, F-AASでは0.02~0.2 mg/L, ICP-AESでは0.0006~0.06 mg/L, ICP-MSでは0.0002~0.02 mg/Lで測定することとしている。告示法どおりに行っている機関は、38機関中11機関であった。告示法と異なった方法を用いていた27機関のうち21機関が濃度0 mg/Lを含んだ検量線を作成していた。

(10) 空試験の実施

告示法では、空試験を実施し、測定対象の金属濃度が検量線範囲の下限値を下回ることとしている。参加機関の全機関が空試験を実施しており、38機関中3機関で検量線範囲の下限値を上回っていた。

2) 銅における試験の実施状況

(1) 分析方法

1) (1) 亜鉛における試験の実施状況と同じ

(2) 前処理における加熱操作の実施

1) (2) 亜鉛における試験の実施状況と同じ

(3) 試験開始までの日数

1) (3) 亜鉛における試験の実施状況と同じ

(4) 金属類標準液の調製

1) (4) 亜鉛における試験の実施状況と同じ

(5) 測定波長又は測定質量数

告示法では、FL-AAS及びF-AASでは324.7 nm, ICP-AESでは324.754 nm, 224.700 nm, ICP-MSでは質量数63又は65を使用することとしている。FL-AAS, F-AASで分析した機関は、告示法どおり行っていた。ICP-AESで分析した7機関のうち1機関は記載がなく、ICP-MSで分析した29機関のうち2機関で、告示法に規定されていない66を使用していた。

(6) 検量線法

1) (6) 亜鉛における試験の実施状況と同じ

(7) 内部標準物質

告示法では、内部標準物質の選択は亜鉛と同じである。ICP-AESで分析した7機関はすべてイットリウムを使用していた。ICP-MSで分析した29機関は、13機関がコバルト、

12機関がガリウム, 4機関がイットリウムを選択していた。

(8) 内部標準物質の測定質量数

告示法では, ICP-MSにおける内部標準物質の測定質量数については, 亜鉛と同じである。ガリウムを使用した12機関, イットリウムを使用した4機関は告示法どおりであったが, コバルトを使用した13機関のうち1機関で, 告示法以外の71を使用していた。

(9) 検量線の濃度範囲

告示法では, 各分析法の検量線範囲は, FL-AASでは0.001~0.1 mg/L, F-AASでは0.04~0.4 mg/L, ICP-AESでは0.0006~0.06 mg/L, ICP-MSでは0.0002~0.02 mg/Lで測定することとしている。亜鉛と同様に, 告示法どおりに行っている機関は38機関中11機関であった。また, 告示法と異なった方法を用いていた27機関のうち21機関が濃度0 mg/Lを含んだ検量線を作成していた。

(10) 空試験の実施

告示法では, 空試験を実施し, 測定対象の金属濃度が検量線範囲の下限値を下回ることとしている。参加機関の全機関が空試験を実施しており, 38機関中2機関で検量線範囲の下限値を上回っていた。

3) 陰イオン界面活性剤における試験の実施状況

(1) 試験開始までの日数

告示法では, 試料は速やかに試験し, 速やかに試験できない場合は, 冷暗所に保存し, 72時間以内に試験することとしているが, 33機関中3機関が72時間を超えて試験をしていた。

(2) 前処理における固相カラムの活性化の実施

告示法では, 固相カラムにメタノール5 mL, 精製水5 mLを順次注入するとしているが, 33機関中5機関がメタノールのみで活性化していた。

(3) 固相抽出における検水量

告示法では, 検水量を500 mLとしているが, 33機関中1機関が検水量を250 mLとしていた。

(4) 固相抽出における流速

告示法では, 流量を毎分約30 mLとしており, 33機関中29機関は毎分30 mLで行っていた。その他, 毎分10 mL, 毎分15 mL及び毎分25 mLがそれぞれ1機関ずつあった。

(5) 固相抽出における最終液量

告示法では, 最終液量を2 mLとしており, 33機関中31機関が2 mLであった。その他, 1 mLと5 mLがそれぞれ1機関ずつあった。

(6) 検量線の濃度範囲

告示法では, 標準液を段階的に4個以上採るときに, それぞれの陰イオン界面活性剤の濃度は0.02~0.5 mg/Lから算定される試験溶液の濃度範囲を超えてはならないとしている。33機関中4機関が濃度範囲を超えていた。4機関のうち3機関は, 評価対象外または判定基準外となっており, 1機関は濃度範囲外で定量を行っていた。

(7) 空試験の実施

告示法では, 空試験を実施し, それぞれの陰イオン界面

活性剤の濃度が0.02~0.5 mg/L範囲の下限値を下回ることとしている。参加機関の全機関が空試験を実施しており, 全てにおいて下限値を下回っていた。

ま と め

平成25年度は, 亜鉛, 銅及び陰イオン界面活性剤について精度管理を実施し, Grubbsの棄却検定後, zスコア及び中央値の誤差率で各項目の測定値の評価を行った。

亜鉛及び銅は, 38機関について統計処理を行ったところ, 判定基準外となった機関はなく, 測定における問題は見られなかった。陰イオン界面活性剤は, Grubbsの棄却検定で棄却された2機関, 5成分総和の計算間違いにより評価対象外となった2機関を除く29機関について統計処理を行ったところ, 1機関が検査機関内変動係数が20%を超えたことにより判定基準外となった。

評価対象外や判定基準外となった原因は, チェック体制の不備により, 測定結果の結果書への転記ミスや5成分総和の計算間違いに気付かなかったことで, チェック体制を改善することが必要であった。また, Grubbsの棄却検定で棄却された原因は, 定量下限値の求め方の解釈の違いによるものであった。複数成分の合計値を基準値としている項目における各成分の定量下限値の設定を改めることを助言した。

水質精度管理報告書の内容から試験方法が告示法に基づいているかどうかを判断できる事項を抜き出して整理した。亜鉛及び銅の場合は, 検量線の作成に濃度0 mg/Lを加えている機関が21機関あり, 告示法と異なっていた。そのほか, 前処理における加熱操作の実施, 試験開始までの日数, 金属標準液の調製, 測定波長及び測定質量数, 内部標準物質の測定質量数及び空試験の実施で, それぞれ1~3機関が告示法と異なっていた。陰イオン界面活性剤の場合は, 試験開始までの日数, 前処理における固相カラムの活性化の実施, 固相抽出における検水量, 最終液量, 検量線の濃度範囲で, それぞれ1~5機関が告示法とは異なっていた。告示法とは異なる方法を用いていた機関においては, 告示法の遵守を含めた標準作業書(SOP)の見直しが必要であった。

文 献

- 1) 東京都水道水質管理計画, 平成22年3月23日改正
- 2) 厚生労働省告示第261号, 平成24年3月30日改正
- 3) ISO/IECガイド43-1 (JIS Q 00430-1) 付属書A「技能試験プログラムにおける安定性試験・均質性試験手順書」
- 4) Dunnett, C. W.: *J. American Statistical Association*, **50** (272), 1096-1121, 1955.
- 5) Dunnett, C. W.: *Biometrics*, **20** (3), 482-491, 1964.
- 6) 厚生労働省: 平成24年度水道水質検査の精度管理に関する調査結果
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kentou>

- kai/dl/h24report.pdf (2014年7月4日現在, なお, 本URLは変更または抹消の可能性ある).
- 7) 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な方法, 7-27, 1999, 日本規格協会, 東京.
 - 8) 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, 日本規格協会, 東京.
 - 9) 藤井賢三: 環境と測定技術, **27** (2), 51-56, 2000.
 - 10) 藤井賢三: 環境と測定技術, **27** (3), 42-44, 2000.
 - 11) 藤井賢三: 環境と測定技術, **27** (5), 56-60, 2000.

**External Quality Control Program on Drinking Water Analysis in 2013:
— Zinc, Copper, and Anionic Surfactants —**

Teruaki KIINOSHITA^a, Yuki KOSUGI^a, Hiroshi TOCHIMOTO^a, Kiyomi IKUSHIMA^a, Hiroyuki KONISHI^a,
Satoko FUJIE^a, Toshinari SUZUKI^a, Mitsugu HOSAKA^a and Dai NAKAE^a

Since 2003, the Tokyo Metropolitan Government has conducted an external quality control program for laboratories that examine drinking water, in order to evaluate and improve their analytical performance.

In 2013, we selected zinc, copper, and anionic surfactants as targets. For zinc and copper analyses, all of the 38 laboratories that participated in this program showed good accuracy. For anionic surfactant analyses, we found that two laboratories made mistakes in the sum of 5 components and another laboratory submitted a result in which the coefficient of variation exceeded 10%. The cause of these failures was the transcription error of the test result. These laboratories needed to improve their checking system. Moreover, two laboratories were rejected by Smirnov-Grubbs test. The cause was the incorrect understanding of the threshold limit value of the determination. We suggested that they improve their understanding of the notified method of examination.

We compared the testing methods used by the laboratories participating in this program with the method notified by the Ministry of Health, Labour and Welfare. For zinc and copper analyses, 21 laboratories were found to follow inaccurate procedures such as using a calibration curve with an inappropriate range and the adoption of 0 mg/L in data for the calibration curve. In addition, some of the laboratories used a testing method different from the notified method. These laboratories had to be advised that the contents of their standard operation procedure should be improved in order to follow the notified method.

Keywords: external quality control program, drinking water, zinc, copper, anionic surfactants, notified method

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