

## 大阪府水道水質検査外部精度管理結果

### — ナトリウム及びその化合物 (平成19年度) —

田中榮次\*1 安達史恵\*1 渡邊 功\*2

大阪府環境衛生課と共同で、府内水道事業体の協力を得て、ナトリウムを無機物質の対象項目として外部精度管理を実施した。参加機関(府内39事業体)に対して、検査対象物質を一定濃度に調製した精度管理試料を送付し、各機関で上記試料の検査を実施し、その回答結果を検証する方法で行った。今回の調査では、フレームレス原子吸光光度計による一斉分析法、フレーム原子吸光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、イオンクロマトグラフ(陽イオン)による一斉分析法の内から各機関が分析可能な方法を選択して用いられた。ただし、複数の分析機器が整備されている機関には、複数の方法での検査を依頼した。その結果、フレームレス原子吸光光度計による一斉分析法は3機関、フレーム原子吸光光度計による一斉分析法は14機関、誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法は4機関、イオンクロマトグラフ(陽イオン)による一斉分析法は23機関で実施され、報告された44の検査値のうちグラブズ棄却検定で棄却された検査値は1つ存在し、Zスコアでは許容範囲 $\pm 3$ を超える検査値は5つ、「真値」に対する誤差率では許容範囲 $\pm 10\%$ を超える検査値は3つ存在した。Zスコアと誤差率の両方の許容範囲を超えた検査値を「外れ値」と評価したが、この「外れ値」に該当する検査値は3つ存在した。「外れ値」の存在率は全体では7%(3/44)であったことから、概ね良好な外部精度管理結果であった。

**キーワード** : 外部精度管理、水道水、ナトリウム、大阪府

**key words** : external quality control, tap water, sodium, Osaka prefecture

大阪府水道水質検査外部精度管理は、水道水質検査精度の向上を図ることを目的として、平成5年度より大阪府環境衛生課と共同で、府内水道事業体等の協力を得て実施<sup>1,2)</sup>して来た。平成19年度はナトリウム及びその化合物(以下ナトリウム)を無機物質の対象項目として実施した。

ナトリウムはクラーク数2.63で順位としては六番で地球上の至る所に存在している。水道原水には+1価のナトリウムイオンとして溶解し、陽イオンの代表の一つである。また、ナトリウムは味に大きく関連することから、平成15年の水質基準に関する省令改正<sup>3)</sup>に伴い、新た

に水質基準に加えられた項目である。ナトリウムは消毒過程で塩素剤として次亜塩素酸ナトリウムが添加されるとその添加量だけ増加し、また、浄水場以後の配水過程においてクロソコネクション等の汚染があると増加する可能性があり、水道水の維持管理をする上で重要な水質基準項目の一つとなる。これらの理由から、当該年度外部精度管理の無機項目の対象としてナトリウムを選定した。

### 調査方法

#### 1. 対象物質

ナトリウム

#### 2. 実施機関

府内の39機関

\*1 大阪府立公衆衛生研究所 衛生化生部 生活環境課

\*2 旧 大阪府立公衆衛生研究所 生活環境部 環境水質課

Result of External Quality Control on the Analytical Measures for Tap Water in Osaka Prefecture – Sodium (2007) -

by Hidetsugu TANAKA, Fumie ADACHI and Isao WATANABE

### 3. 実施方法

#### 3-1. 実施期間

平成20年1月9日(試料配布)～1月31日(報告書提出期限)

#### 3-2. 精度管理試料の調製方法

平成20年1月7日(月)に大阪府立公衆衛生研究所(大阪市東成区中道1丁目3番69号)に給水されている水道水70Lをポリタンクに採水し、精度管理試料とした。精度管理試料は500mLポリ瓶に分注し、平成20年1月9日(水)～11日(金)に当所上水試験室において検査実施機関に配布した。上記水道水の水質分析結果は表1に示す。なお、当所でフレームー原子吸光光度法により上記水道水のナトリウムの濃度を測定した。その結果、精度管理試料中のナトリウム濃度は、16.7mg/Lと推定された。

表1 当所水道水水質データ(2008/1/7)

試験項目	試料	公衛研 別館4F
1. 一般細菌(1mL中)		0/mL
2. 大腸菌(100mL中)		0/100mL
10. 硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素		1.52mg/L
33. 鉄 及びその化合物		0.01mg/L未滿
35. ナトリウム 及びその化合物		16.7mg/L *
36. マンガン 及びその化合物		0.005mg/L未滿
37. 塩化物イオン		17.3mg/L
38. カルシウム・マグネシウム等(硬度)		47.2mg/L
45. 有機物(全有機炭素(TOC)の量)		0.9mg/L
46. pH値		7.6
47. 味		異常を認めない
48. 臭気		異常を認めない
49. 色度		0.4
50. 濁度		0.01未滿
アンモニア態窒素		0.02mg/L未滿
遊離残留塩素		0.3mg/L

\* : フレームー原子吸光光度法(無補正)で分析(N=5)

#### 3-2. 精度管理試料の検査方法

今回の外部精度管理に参加した39機関において実施された検査方法を表2に示した。検査方法は「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<sup>4)</sup>」で定めている以下の4方法により、それぞれの機関において測定可能な方法で行うこととした。なお、複数の分析機器が整備されている機関にあっては、複数の方法での検査を依頼した。

a) 別表第3に定める方法: フレームレスー原子吸光光度計による一斉分析法(以下FLAA法)。なお、キュベットの処理法として-Nはノーマル処理、-Pはパイロ処理を示す。

表2 検査実施機関の検査方法等

検査機関No.	検査方法	検量線			試料の前処理	硝酸濃度
		計算方法	相関係数	標準列(mg/L)		
1	ICP-AES	一次式	0.9999	BL, 0.02, 0.1, 0.2, 0.4, 1	25倍希釈	10%
2	FLAA-N	二次式	0.9997	BL, 0.05, 0.15, 0.2, 0.25	100倍希釈	1%
3	AAS	二次式	0.9999	BL, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5	100倍希釈	1%
4	AAS	二次式	0.9998	BL, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6	40倍希釈	10%
5	AAS-Z	一次式	0.9997	BL, 0.1, 0.3, 0.5	100倍希釈	1%
6	IC	二次式	0.9990	BL, 1, 5, 10, 15, 25	-	-
7	IC	一次式	0.9999	BL, 5, 10, 15, 30, 50	-	-
8	IC	一次式	0.9999	BL, 10, 20, 30	-	-
9	IC	一次式	0.9999	BL, 0.1, 0.5, 2, 10, 30	-	-
10	AAS	一次式	0.9997	BL, 0.1, 0.3, 0.6	50倍希釈	10%
11	IC	一次式	0.9999	BL, 10, 20, 30	-	-
12	IC	一次式	0.9999	BL, 4, 10, 20	-	-
13	IC	一次式	0.9999	BL, 2, 5, 10, 20, 30	-	-
14	IC	一次式	1.0000	BL, 8, 16, 32	-	-
15	IC	一次式	0.9985	BL, 10, 20, 30	-	-
16	IC	一次式	0.9999	BL, 5, 15, 25, 35, 50	-	-
17	IC	一次式	0.9999	BL, 5, 10, 20	-	-
18	AAS-Z	一次式	0.9999	BL, 0.5, 1, 2, 5	10倍希釈	1%
19	IC	一次式	1.0000	BL, 10, 20, 30	-	-
20	IC	一次式	1.0000	BL, 5, 10, 15, 20	-	-
21	IC	二次式	0.9999	BL, 5, 25, 50	-	-
22	IC	二次式	0.9990	BL, 10, 20, 30	-	-
23	AAS-Z	一次式	0.9999	BL, 0.06, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6	50倍希釈	10%
24	IC	一次式	0.9997	BL, 7.5, 15, 22.5, 30	-	-
25	IC	一次式	0.9999	BL, 0.1, 0.4, 2, 10, 50	-	-
26	IC	一次式	0.9999	BL, 10, 20, 30	-	-
27	IC	一次式	0.9999	BL, 1, 5, 10, 30	-	-
28	AAS	一次式	0.9998	BL, 10, 30, 50	-	10%
29	AAS	二次式	0.9997	BL, 5, 10, 20	-	-
30	AAS	一次式	0.9990	BL, 10, 15, 20	-	1%
31	IC	一次式	0.9999	BL, 12.5, 25, 37.5, 50	-	-
32	AAS	一次式	1.0000	BL, 0.1, 0.3, 0.6	50倍希釈	10%
33	AAS	二次式	1.0000	BL, 2, 5, 10, 20	10倍希釈	1%
34	IC	一次式	1.0000	BL, 6, 12, 18, 24, 30	-	-
35	IC	一次式	0.9999	BL, 5, 10, 20	-	-
36	ICP-AES	一次式	1.0000	BL, 1, 5, 10	4倍希釈	-
37	AAS	一次式	0.9999	BL, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6	50倍希釈	-
38	ICP-AES	一次式	0.9998	BL, 0.5, 1, 2.5, 5, 10	2.5倍希釈	1%
39	AAS-Z	一次式	0.9999	BL, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5	40倍希釈	10%
40	ICP-AES	一次式	0.9997	BL, 5, 10, 20	-	1%
41	AAS-Z	一次式	0.9990	BL, 1, 3, 5	10倍希釈	1%
42	IC	一次式	0.9940	BL, 6, 12, 18, 24, 30	-	-
43	FLAA-P	一次式	0.9930	BL, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5	10倍希釈	1%
44	FLAA-P	一次式	0.9910	BL, 10, 30, 50	-	-

FLAA: フレームレスー原子吸光光度法(-N: ノーマル処理, -P: パイロ処理)

AAS: フレームー原子吸光光度法(-Z: ゼーマン補正, なし: 無補正)

ICP-AES: 誘導結合プラズマ発光分光分析装置

IC: イオンクロマトグラフ法

-: 無希釈

=: 0%

b) 別表第4に定める方法: フレームー原子吸光光度計による一斉分析法(以下AAS法)。なお、吸光における補正法として-Zはゼーマン補正、なしは無補正を示す。

c) 別表第5に定める方法: 誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法(以下ICP-AES法)。

d) 別表第20に定める方法: イオンクロマトグラフ(陽イオン)による一斉分析法(以下IC法)。

なお、検量線は3点以上(ブランクを除く)で作成することとし、各濃度において3回以上の測定、配布した標準試料においては5回の測定を行い、その結果を「測定結果報告書」に、その分析法の分析条件は「分析条件等調査票」に記入することとした。

#### 3-3. 結果の検証方法

検査値はZスコア±3と「真値」に対する誤差率±10%を許容範囲とする二つの方法で評価した。今回、報告された検査結果はバラツキの少ない集団であるため、Zスコア±3を超える検査値であっても、「真値」

に対する誤差率で見ると±10%以内に収まる検査値が観察された。今年度は、どちらか一方が許容範囲を超えても、その検査値を「外れ値」と評価しないで、両方法で許容範囲を超えた検査値のみを「外れ値」と評価し、また、許容範囲を越えた実施機関については、検量線等の添付データ等を検証し、その原因等について検討した。

### 3-3-1. Zスコアによる評価

Zスコアの絶対値が3未満であることを許容範囲として評価を行った。なお、Zスコアの算出は、ISO/IEC43-1(JIS Q0043-1)付属書 A に記載されている四分位数法<sup>5-7)</sup>で行った。以下に計算式を示す。

#### Zスコアの計算式

$$Z = (x - X) / s$$

ここで x = 各データ

X = データの第2四分位数（中央値）

s = 0.7413 × (データの第3四分位数 - データの第1四分位数)

データの第i四分位数とは、N個のデータを小さい順に並べた時の [(i(N-1)/4) + 1] 番目のデータを示す。(少数の場合はデータ間をその割合で補完して求める)

### 3-3-2. 誤差率による評価

「真値」に対する誤差率が±10%以内であることを許容範囲として評価を行った。なお、以下に計算方法を示す。

#### 誤差率の計算方法

- 1) 棄却限界を5%とした Grubbs の棄却検定<sup>8)</sup> で外れた検査値を棄却した後、平均を求め、それを「仮の真値」とする。
- 2) 「仮の真値」から±10%以内に入っているものの平均を「真値」とする。
- 3) 誤差率(%) = {(各機関の値 - 真値) / 真値} × 100

## 結果および考察

### 1. 検査結果の検証

39機関が参加し、IC法は23機関、AAS法は14機関、ICP-AES法は4機関、FLAA法は3機関で実施された。報告された44の検査値とその変動係数、Zスコア、「真値」に対する誤差率を表3に、検査値の分布を図1に示した。

表3 全検査値と評価値

検査機関 No.	検査方法	検査結果	変動係数	Zスコア	仮の真値 (16.4mg/L) に対する誤差率 (%)	真値 (16.3mg/L) に対する誤差率 (%)
		(mg/L)	(CV%)			
1	ICP-AES	14.8	1.1	-3.9	-9.8	-9.0
2	FLAA-N	14.8	3.1	-3.9	-9.8	-9.0
3	AAS	15.3	1.3	-2.6	-6.7	-5.9
4	AAS	15.6	0.6	-1.8	-4.9	-4.0
5	AAS-Z	15.8	1.3	-1.3	-3.7	-2.8
6	IC	15.8	1.3	-1.3	-3.7	-2.8
7	IC	16.0	0.0	-0.8	-2.5	-1.6
8	IC	16.0	0.3	-0.8	-2.5	-1.6
9	IC	16.0	0.5	-0.8	-2.5	-1.6
10	AAS	16.0	1.4	-0.8	-2.5	-1.6
11	IC	16.1	1.7	-0.5	-1.8	-1.0
12	IC	16.1	0.0	-0.5	-1.8	-1.0
13	IC	16.2	0.4	-0.3	-1.2	-0.3
14	IC	16.2	0.4	-0.3	-1.2	-0.3
15	IC	16.2	0.3	-0.3	-1.2	-0.3
16	IC	16.2	0.1	-0.3	-1.2	-0.3
17	IC	16.2	0.0	-0.3	-1.2	-0.3
18	AAS-Z	16.3	0.9	0.0	-0.6	0.3
19	IC	16.3	0.3	0.0	-0.6	0.3
20	IC	16.3	0.2	0.0	-0.6	0.3
21	IC	16.3	0.6	0.0	-0.6	0.3
22	IC	16.3	0.0	0.0	-0.6	0.3
23	AAS-Z	16.3	0.7	0.0	-0.6	0.3
24	IC	16.4	1.2	0.3	0.0	0.9
25	IC	16.4	0.5	0.3	0.0	0.9
26	IC	16.4	0.3	0.3	0.0	0.9
27	IC	16.4	0.1	0.3	0.0	0.9
28	AAS	16.4	0.9	0.3	0.0	0.9
29	AAS	16.4	0.3	0.3	0.0	0.9
30	AAS	16.5	0.9	0.5	0.6	1.5
31	IC	16.6	0.0	0.8	1.2	2.1
32	AAS	16.6	0.3	0.8	1.2	2.1
33	AAS	16.6	0.6	0.8	1.2	2.1
34	IC	16.7	0.0	1.0	1.8	2.7
35	IC	16.7	0.4	1.0	1.8	2.7
36	ICP-AES	16.7	0.9	1.0	1.8	2.7
37	AAS	16.7	0.0	1.0	1.8	2.7
38	ICP-AES	16.8	0.8	1.3	2.4	3.3
39	AAS-Z	16.9	1.8	1.5	3.0	4.0
40	ICP-AES	17.0	0.7	1.8	3.6	4.6
41	AAS-Z	17.2	0.4	2.3	4.9	5.8
42	IC	18.7	2.0	6.2	14.0	15.0
43	FLAA-P	20.1	1.7	9.8	22.5	23.6
44	FLAA-P	25.4	5.5	23.4	54.9	56.2

25.4 は、Grubbs棄却検定において有意差 (P<0.05) で棄却される検査値

は、外れ値となった検査値

は、Zスコアが±3を超える検査値

は、仮の真値から誤差率±10%を超えたため、真値を求めるときに除外された検査値

は、真値から誤差率±10%を超えた検査値

検査結果数	44
検査機関数	39
平均値 (mg/L)	16.6
最大値 (mg/L)	25.4
最小値 (mg/L)	14.8
標準偏差 (mg/L)	1.59
変動係数 (%)	9.6

仮の真値 (mg/L) *1	
検査結果数	43
平均値 (mg/L)	16.4

\*1: 検査値25.4mg/Lを除いた平均

真値 (mg/L) *2	
検査結果数	41
平均値 (mg/L)	16.3

\*2: 検査値18.7、20.1、25.4mg/Lを除いた平均

検査値は、最小値 (14.8 mg/L)、最大値 (25.4 mg/L)、平均濃度 (16.6 mg/L)、標準偏差 (1.59 mg/L)、変動係数 (9.6%) であった。平均濃度は推定濃度 (16.7 mg/L) とほぼ同一の濃度を示したが、変動係数は10%を少し切る高い値を示した。

次に、「仮の真値」を算出するため、検査値を有意水準5%で Grubbs 棄却検定<sup>8)</sup> を行った。その結果、No.44 (25.4 mg/L) が棄却され、残り43の検査値を平均し16.4 mg/Lの「仮の真値」を得た。その「仮の真値」に対し誤差率±10%を超える検査値が3つ存在

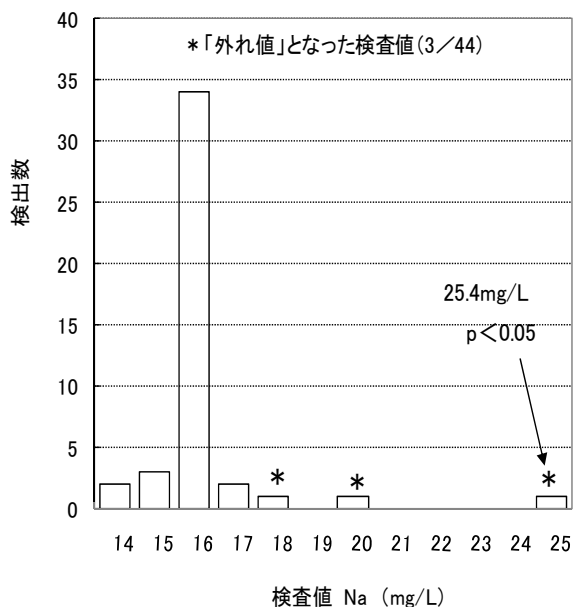


図1 全検査値とその分布

(No.42,43,44) したので、さらに、この3つの検査値を除外して平均を求め、16.3 mg/Lの「真値」を得た。なお、得られた「真値」(16.3 mg/L)は精度管理試料の推定濃度(16.7 mg/L)とほぼ良く一致していた。

Zスコアと「真値」に対する誤差率を見ると、Zスコアは-3.9~23.4、「真値」に対する誤差率は-9.0~56.2に分布した。Zスコア±3を超えた検査値はNo.1、2、42、43、44で5つ存在し、「真値」に対する誤差率±10%を超えた検査値はNo.42、43、44で3つ存在した。検査値の検証方法で示した「外れ値」で検討すると、Zスコア±3を超えた5つの内の3 (No.42、43、44) については明らかに「真値」に対する誤差率も±10%を同様に超えていたので「外れ値」と評価されたが、残りの2 (No.1、2) については「真値」に対する誤差率は±10%を超えていなかったため「外れ値」と評価されなかった。

以上の結果、外部精度管理(ナトリウム)において報告された44の検査値を「外れ値」で検証すると、「外れ値」の存在率は全体で7% (3/44)であったが、残り93%の検査値はZスコア±3および誤差率±10%以内の許容範囲に入っていたことから、概ね良好な外部精度管理結果であったと考えられる。

なお、「外れ値」の存在率を検査方法別にみると、IC法は4% (1/23)、AAS法は0% (0/14)、ICP-AES法は0% (0/4)、FLAA法は66% (2/3)を示した。

## 2. 検査方法別による検討

### 2-1. IC法

IC法により検査された23機関で、その検査値を表4に、分布を図2にそれぞれ示した。

平均濃度(16.4 mg/L)は「真値」(16.3 mg/L)とほぼ同じ濃度を示し、標準偏差は0.55 mg/L、変動係数は3.4%で良好な結果であった。しかし、No.42の18.7 mg/Lは、Zスコアは±3を超え、誤差率も±10%を超えた検査値であることから、このNo.42の18.7 mg/Lは「外れ値」と評価された。なお、この18.7 mg/LはIC法(23機関)でGrubbs棄却検定<sup>8)</sup>を行うと有意差(P<0.05)が認められ、棄却される検査値でもあった。

表4 IC法による検査値と評価値

検査機関 No.	検査方法	検査結果	変動係数	Zスコア (44検査値における)	真値(16.3mg/L)に 対する誤差率(%)
		(mg/L)	(CV%)		
6	IC	15.8	1.3	-1.3	-2.8
7	IC	16.0	0.0	-0.8	-1.6
8	IC	16.0	0.3	-0.8	-1.6
9	IC	16.0	0.5	-0.8	-1.6
11	IC	16.1	1.7	-0.5	-1.0
12	IC	16.1	0.0	-0.5	-1.0
13	IC	16.2	0.4	-0.3	-0.3
14	IC	16.2	0.4	-0.3	-0.3
15	IC	16.2	0.3	-0.3	-0.3
16	IC	16.2	0.1	-0.3	-0.3
17	IC	16.2	0.0	-0.3	-0.3
19	IC	16.3	0.3	0.0	0.3
20	IC	16.3	0.2	0.0	0.3
21	IC	16.3	0.6	0.0	0.3
22	IC	16.3	0.0	0.0	0.3
24	IC	16.4	1.2	0.3	0.9
25	IC	16.4	0.5	0.3	0.9
26	IC	16.4	0.3	0.3	0.9
27	IC	16.4	0.1	0.3	0.9
31	IC	16.6	0.0	0.8	2.1
34	IC	16.7	0.0	1.0	2.7
35	IC	16.7	0.4	1.0	2.7
42	IC	18.7	2.0	6.2	15.0

■ は、外れ値となった検査値

■ は、Zスコアが±3を超える検査値

■ は、真値から誤差率±10%を超えた検査値

検査機関数	23
平均値 (mg/L)	16.4
最大値 (mg/L)	18.7
最小値 (mg/L)	15.8
標準偏差 (mg/L)	0.55
変動係数 (%)	3.4

検査値18.7mg/Lを除外した場合	
検査機関数	22
平均値 (mg/L)	16.3
最大値 (mg/L)	16.7
最小値 (mg/L)	15.8
標準偏差 (mg/L)	0.23
変動係数 (%)	1.4

No.42の測定結果報告書によると、検量線の相関係数は1.000で良好であったが、Blank値が測定された。その結果、設定濃度Blank、6、12、18、24、30 mg/Lの検量線の傾きが、Blank値が観測されない時より緩やかになり、平均濃度16.4 mg/Lより高い濃度の検査値と算出されたものと推定された。なお、この原因については、クロマトカラムの劣化、若しくは検出部の汚れ等が考えられる。

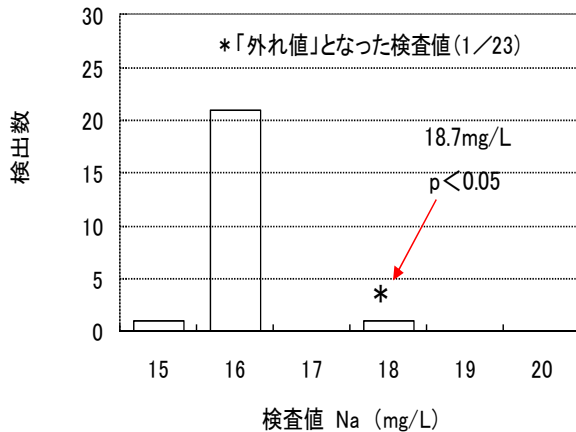


図2 IC法による検査値とその分布

上記の「外れ値」No.42の18.7 mg/Lを検査結果の集計から除外すると、平均濃度は16.3 mg/Lで「真値」(16.3 mg/L)と同じ濃度を示し、特に標準偏差は0.23 mg/L、変動係数は1.4%を示し、除外前よりさらにバラツキの少ない良好な値を示した。

## 2-2. AAS法

AAS法により検査が行われたのは14機関で、その検査値を表5に、分布を図3にそれぞれ示した。平均濃度は16.3 mg/Lで「真値」(16.3 mg/L)と同じ濃度を示し、標準偏差は0.51 mg/L、変動係数は3.1%で良好な結果であった。また、Zスコア±3を超えたもの、誤差

表5 AAS法による検査値と評価値

検査機関 No.	検査方法	検査結果	変動係数 (CV%)	Zスコア (44検査値における)	真値(16.3mg/L)に対する誤差率 (%)
		(mg/L)			
3	AAS	15.3	1.3	-2.6	-5.9
4	AAS	15.6	0.6	-1.8	-4.0
5	AAS-Z	15.8	1.3	-1.3	-2.8
10	AAS	16.0	1.4	-0.8	-1.6
18	AAS-Z	16.3	0.9	0.0	0.3
23	AAS-Z	16.3	0.7	0.0	0.3
28	AAS	16.4	0.9	0.3	0.9
29	AAS	16.4	0.3	0.3	0.9
30	AAS	16.5	0.9	0.5	1.5
32	AAS	16.6	0.3	0.8	2.1
33	AAS	16.6	0.6	0.8	2.1
37	AAS	16.7	0.0	1.0	2.7
39	AAS-Z	16.9	1.8	1.5	4.0
41	AAS-Z	17.2	0.4	2.3	5.8

検査機関数	14
平均値 (mg/L)	16.3
最大値 (mg/L)	17.2
最小値 (mg/L)	15.3
標準偏差 (mg/L)	0.51
変動係数 (%)	3.1

率±10%を超えたものもなく、「外れ値」と評価されるものはなかった。なお、AAS法(14機関)でGrubbs棄却検定<sup>8)</sup>を行っても有意差(P<0.05)が認められる検査値はなかった。

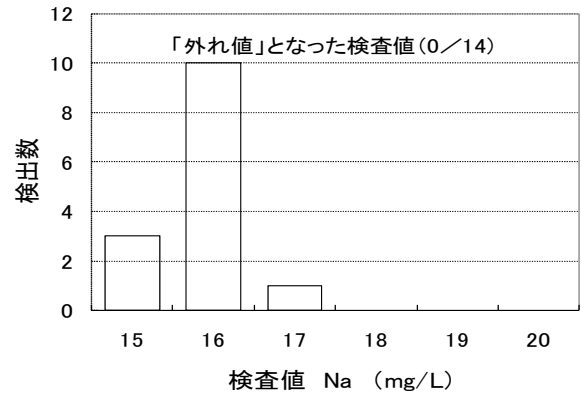


図3 AAS法による検査値とその分布

## 2-3. ICP法

ICP法により検査が行われたのは4機関で、その検査値を表6に、分布を図4にそれぞれ示した。平均濃度は16.3 mg/Lで「真値」(16.3 mg/L)と同じ濃度を示し、標準偏差は1.02 mg/L、変動係数は6.3%で良好であった。なお、No.1の14.8 mg/LはZスコアが±3を超えたが、誤差率は±10%を超えなかったことから、「外れ値」でないと評価された。No.1の14.8 mg/LがZスコア3.9及び誤差率は9.0%となった原因は、標準列調製時に後述の硝酸ブランクと環境中のコンタミによると推察される。なお、この14.8 mg/LはICP法(4機関)でGrubbs棄却検定<sup>8)</sup>を行うと有意差(P<0.05)が認められ、棄却される検査値でもあった。

表6 ICP法による検査値と評価値

検査機関 No.	検査方法	検査結果	変動係数 (CV%)	Zスコア (44検査値における)	真値(16.3mg/L)に対する誤差率 (%)
		(mg/L)			
1	ICP-AES	14.8	1.1	-3.9	-9.0
36	ICP-AES	16.7	0.9	1.0	2.7
38	ICP-AES	16.8	0.8	1.3	3.3
40	ICP-AES	17.0	0.7	1.8	4.6

は、Zスコアが±3を超える検査値

検査機関数	4
平均値 (mg/L)	16.3
最大値 (mg/L)	17.0
最小値 (mg/L)	14.8
標準偏差 (mg/L)	1.02
変動係数 (%)	6.3

検査機関数	3
平均値 (mg/L)	16.8
最大値 (mg/L)	17.0
最小値 (mg/L)	16.7
標準偏差 (mg/L)	0.15
変動係数 (%)	0.9

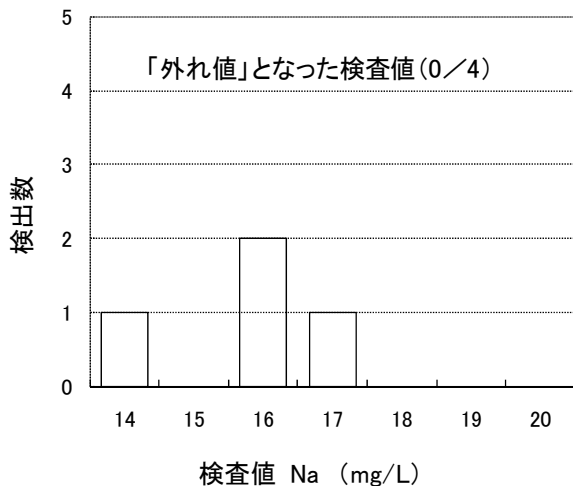


図4 ICP法による検査値とその分布

#### 2-4. FLAA法

FLAA法により検査が行われたのは3機関で、その検査値を表7に、分布を図5にそれぞれ示した。

平均濃度は20.1 mg/Lで「真値」(16.3 mg/L)より高い濃度を示し、標準偏差は5.30 mg/L、変動係数は26.4%でバラツキの大きい結果であった。

No.43の20.1 mg/L、No.44の25.4 mg/Lは誤差率が±10%を超えていたが、残り一つのNo.2の14.8 mg/Lは誤差率9.0%でぎりぎり許容範囲以内であった。一方、Zスコアでは、No.2、No.43、No.44の検査値はすべて±3を超えていた。これらのことから、No.43の20.1 mg/L、No.44の25.4 mg/Lは「外れ値」と評価された。

なお、No.44の25.4 mg/Lは全体の44機関でGrubbs棄却検定を行った時、有意差(P<0.05)が認められた検査値であった。

No.43の20.1 mg/Lが「外れ値」となった原因については、以下の三つが推察される。

(イ) FLAA法におけるナトリウムの感度が非常によいことから、わざわざ感度を低下させて検査を行っており、ベストの測定条件で検査を行っていないこと (No.43、No.44とも感度の良い測定波長589.0 nmを使用せず感度の低い330.2 nmを使用していた)。

(ロ) 硝酸にブランクとして少量のナトリウムが含まれていることから、検水の希釈倍率が高くなると硝酸ブランクが大きく検査値に影響すること。

(ハ) 検査環境中至る所にナトリウムが存在することから、検水の希釈倍率が高くなるとコンタミによる影響が大きいこと。

表7 FLAA法による検査値と評価値

検査機関 No.	検査方法	検査結果	変動係数	Zスコア (44検査値における)	真値(16.3mg/L)に対する 誤差率(%)
		(mg/L)	(CV%)		
2	FLAA-N	14.8	3.1	-3.9	-9.0
43	FLAA-P	20.1	1.7	9.8	23.6
44	FLAA-P	25.4	5.5	23.4	56.2

- は、外れ値となった検査値
- は、Zスコアが±3を超える検査値
- は、真値から誤差率±10%を超えた検査値
- 25.4 は、全ての検査結果44のGrubbs棄却検定において有意差(P<0.05)で棄却される検査値

検査機関数	3
平均値 (mg/L)	20.1
最大値 (mg/L)	25.4
最小値 (mg/L)	14.8
標準偏差 (mg/L)	5.30
変動係数 (%)	26.4

No.44の25.4 mg/Lが「外れ値」となった原因については、上記の三つの原因の他、原子吸光法では吸光度が0.5以上になってくると濃度と吸光度の関係に直線性がなくなってくる。にもかかわらず、無理に直線の検量線を適用して濃度を算出したことが推察される。

No.2の14.8 mg/LがZスコア-3.9及び誤差率9.0%となった原因は、標準列調整時に上記の硝酸ブランクと環境中のコンタミによると推察される。

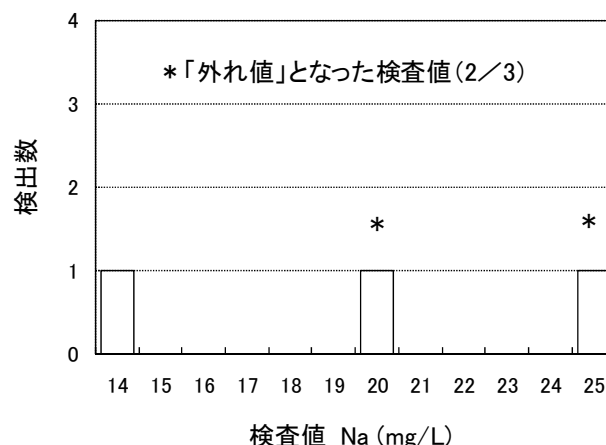


図5 FLAA法による検査値とその分布

これらのことから、FLAA法によるナトリウム検査は非常にバラツキが大きく、Zスコアを±3以内、「真値」に対する誤差率を±10%以内に収めることは非常に難しい検査方法であったと考えられる。

### 3. 検査法の比較

各検査法の平均濃度、標準偏差、変動係数を表8に示した。ただし、IC法では「外れ値」を除外した後に、ICP法ではZスコアを±3を超えた検査値を除外した後に

表8 検査法の比較

検査法	IC法	ASS法	ICP-AES法	FLAA法
検査機関数	23	14	4	3
平均値 (mg/L)	16.3 <sup>*</sup>	16.3	16.3 <sup>**</sup>	20.1
最大値 (mg/L)	16.7 <sup>*</sup>	17.2	17.0 <sup>**</sup>	25.4
最小値 (mg/L)	15.8 <sup>*</sup>	15.3	16.7 <sup>**</sup>	14.8
標準偏差 (mg/L)	0.23 <sup>*</sup>	0.51	0.15 <sup>**</sup>	5.30
変動係数 (%)	1.4 <sup>*</sup>	3.1	0.9 <sup>**</sup>	26.4
「外れ値」の存在率 (%)	変動係数 (%)	0 (0/14)	0 (0/4)	66 (2/3)

\*: No.42を除いた

\*\*: No.1を除いた

平均濃度、標準偏差、変動係数を求めた。FLAA法については「外れ値」となった検査値を除外せずに平均濃度、標準偏差、変動係数を求めた。

第一に平均濃度について比較すると、IC法、AAS法は共に16.3 mg/Lで、「真値」の16.3 mg/Lと同じ濃度であったが、ICP法は16.8 mg/Lで、「真値」の16.3 mg/Lより若干高い濃度であった。一方、FLAA法は20.1 mg/Lで「真値」より遙かに高い濃度であった。FLAA法の高い平均濃度の原因は、2-4. FLAA法で述べた「外れ値」の原因と同じであったと考えられる。

第二に変動係数について比較すると、ICP法は0.9%、IC法は1.4%、AAS法は3.1%、FLAA法は26.4%でICP法の0.9%が一番小さいが、ICP法はn=4、FLAA法はn=3で検査機関数が少ないことから比較対象から除外するとIC法の1.4%、AAS法の3.1%の順で精度が良好であった。

最後に「外れ値」の存在率を比較すると、ASS法は0% (0/14)、ICP法は0% (0/4)、IC法は4% (1/23)、FLAA法は66% (2/3)を示した。

以上の結果、今回使用された検査方法の中で信頼性が高い検査方法（精度良く、しかも「外れ値」の存在率の少ない）はASS法、IC法であり、FLAA法はバラツキが大きく信頼性が最も低い検査方法あることが示唆された。ICP法については、変動係数が一番小さく、「外れ値」の存在率は0%であったが、n=4で検査機関数が少ないことから、検査方法の信頼性については判断できなかった。

### まとめ

#### 1. 外部精度管理の評価

(1) 平成19年度の大阪府水道水質検査外部精度管理において無機の対象項目としたナトリウムの検査結果をZスコア±3と「真値」に対する誤差率±10%を許容範囲とする二つの方法で評価を行った。報告された44の検査値の内、Zスコア±3を超える検査値は5つ、「真値」に対する誤差率では±10%を超える検査値は3つ存在した。さらに両方法で許容範囲を超えた検査値を「外れ値」と評価したが、この「外れ値」に該当する検査値は3つ存在した。「外れ値」で検査結果を検証するとその存在率は7% (3/44)であったが、10%以内に収まっていたことから、外部精度管理は概ね良好な結果であると考えられた。

(2) 今回使用された検査方法の中で信頼性の高い検査方法（精度良く、しかも「外れ値」の存在率の少ない）について検証すると、ASS法、IC法が信頼性の高い検査方法であるという結果が得られた。しかし、FLAA法については、特にバラツキが大きく信頼性が最も低い結果が得られた。

#### 2. 検査精度を向上するために考えられる留意点

(1) 硝酸には微量のナトリウムが含まれ試薬ブランクが存在する。IC法以外の方法では、試薬ブランクによる影響を少なくするため、検水のナトリウム濃度が定量範囲の高濃度の領域に収まる（検水における試薬ブランクのナトリウム占有率が小さくなる）ように、試料を希釈して検水を調製し、検査を行うことが重要である。

(2) いずれの検査法においても、検量線の直線性を確認し検査を行う必要がある。

(3) ナトリウムは通常の検査環境中に種々の形状で存在しており、試料の前処理時に汚染を受け易いと考えられ、特に試料を希釈して低濃度の検水を調製する場合には器具の汚染やコンタミに細心の注意を払う必要がある。

(4) 検査機器は日頃から何時でも検査が行えるように調整並びに整備を行う必要がある。

### 文献

1) 小泉義彦, 宮野啓一, 足立伸一, 高木総吉, 安達史恵,

渡邊 功：大阪府水道水質検査外部精度管理結果と分析の留意点 - フェノール類（平成 17 年度）-, 大阪府立公衆衛生研究所報, **46**, 61-73 (2008)

- 2) 宮野啓一, 小泉義彦, 高木総吉, 安達史恵, 渡邊 功：大阪府水道水質検査外部精度管理結果 - 陰イオン界面活性剤（平成 18 年度）-, 大阪府立公衆衛生研究所報, **47**, 81-88 (2009)
- 3) 水質基準に関する省令（平成 15 年 5 月 30 日厚生労働省令第 101 号）
- 4) 「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 日付け厚生労働省告示第 261 号〔一部改正 平成 18 年 3 月 30 日付〕
- 5) 藤井賢三：試験所認定制度における技能試験 (1), 環境と測定技術, **27**, 51-56 (2000)
- 6) 藤井賢三：試験所認定制度における技能試験 (2), 環境と測定技術, **27**, 42-44 (2000)
- 7) 藤井賢三：試験所認定制度における技能試験 (3), 環境と測定技術, **27**, 56-60 (2000)
- 8) ISO 5725-2 (JIS Z8402-2)