

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)—

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事業は、本府環境水質課が公衆衛生研究所の協力を得て、府内の試験研究機関および水道事業所を対象に実施している。平成18年度の対象項目として「陰イオン界面活性剤」を選んだ。分析法は固相抽出-高速液体クロマトグラフ法を用いた。評価は、各機関の検査結果の分布からZスコアを求め、その絶対値が3未満であるか、またその機関の検査における変動係数が±10%以内にあるかで判定した。同様に、陰イオン界面活性剤の5構成成分についても評価を行った。外れた機関を対象に原因等について検討した結果、下記のような留意点が得られた。

1) 検量線を作成する時は、各構成成分の総面積値を用いる。

2) 陰イオン界面活性剤の各構成成分のピーク面積値を求める際、コンピュータによる計算結果をそのまま検査結果とするのではなく、標準品と試料の波形処理が同一であることを、クロマトグラムを見て判断し、異なっておれば同一にして検査結果を求める。

キーワード：水道、陰イオン界面活性剤、固相抽出、高速液体クロマトグラフ法

key words： Water, Anionic Surfactants, Solid-Phase Extraction, High-Performance Liquid Chromatography

大阪府水道水質検査外部精度管理事業は水道水質検査精度の向上を図ることを目的として、大阪府健康福祉部(現:健康医療部)環境衛生課が公衆衛生研究所の協力を得て、平成5年度より大阪府内の試験研究機関および水道事業所の参加と協力を得て実施している。平成18年度の対象項目は「陰イオン界面活性剤」とした。陰イオン界面活性剤を選んだのは、平成19年度より分析法が限定されるためである。すなわち、平成18年度までは「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」¹⁾で①固相抽出-高速液体クロマトグラフ法②流路型吸光光度法の2種類の 방법이

認められていたが、平成19年4月1日からは①法しか認められなくなるためである。

実施方法

1. 対象項目

陰イオン界面活性剤(デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、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)を対象項目とした。

2. 参加機関

参加は表1に示した22機関であった。

3. 実施方法

3-1. 試料の調製

試料調製は、平成19年1月15日(月)に公衆衛生研

*大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

The Examination for the Acquisition of Precise Water Analyses in Osaka Prefecture —Anionic Surfactants (2006)—

by Keiichi MIYANO, Yoshihiko KOIZUMI, Sokichi TAKAGI, Fumie ADACHI and Isao WATANABE

表 1. 陰イオン界面活性剤の検査に参加した機関名

機 関 名	担 当 部 局
大阪市水道局	水質試験所
豊中市水道局	浄水課
吹田市水道部	浄水課水質管理センター
茨木市水道部	浄水課水質係
枚方市水道局	浄水管理室水質グループ
守口市水道局	浄水課水質担当
門真市水道局	工務課
河内長野市水道局	浄水課水質担当
岸和田市上下水道局	浄水課水質担当
大阪府水道部	村野浄水場水質課
大阪府水道部	庭窪浄水場水質グループ
大阪府水道部	水質管理センター
大阪府水道部	水質管理センター(共同検査)
堺市衛生研究所	理化学グループ
高槻市保健所	環境部環境政策室環境保全課環境科学センター
東大阪市環境衛生検査センター	水質検査担当
大阪府茨木保健所	生活衛生室検査課
大阪府四條畷保健所	生活衛生室検査課
大阪府藤井寺保健所	生活衛生室検査課
大阪府泉佐野保健所	生活衛生室検査課
社団法人大阪府薬剤師会	試験検査センター
大阪府立公衆衛生研究所	生活環境部環境水質課

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を用いて行った。予めステンレス製タンクに水道水(pH 7.5、全有機炭素 0.8mg/L、残留遊離塩素 0.2mg/L)を約 100L 採水し、アスコルビン酸ナトリウムで定量的に残留塩素の消去を行った。水道法では、試料に対し脱塩素処理をしないことになっているが、残留塩素存在下にポリマー系固相を用い前処理すると陰イオン界面活性剤のクロマトグラム上に定量を妨害する物質が検出されるため脱塩素処理を行った。

試料調製用添加標準溶液は、200mL 有栓メスシリンダーに水質試験用デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準液(和光純薬製、1mg/mL メタノール溶液) 2.0mL、ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準液(和光純薬製、1mg/mL メタノール溶液) 3.2mL、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準液(和光純薬製、1mg/mL メタノール溶液) 2.6 mL、トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準液(和光純薬製、1mg/mL メタノール溶液) 2.2 mL、およびテトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準液(和光純薬製、1mg/mL メタノール溶液) 2.0 mL を採取し、メタノール(和光純薬製、LC-MS 用)で 200 mL に定容し調製した。この濃度は、陰イオン界面活性剤として 60mg/L に相当する。

精度管理用標準試料は、平成 19 年 1 月 16 日(火)に、ステンレス製タンクから試料調製用水道水をメスシリンダーで 500mL 分取し、500mL ガラス製ネジ口瓶(内容量は約 525mL)に分注し、そこに上記の試料調製用添

加標準溶液を 0.5mL 加え調製した。なお、試料調製用水道水に含まれる陰イオン界面活性剤の各構成成分濃度は定量下限値未満(0.002mg/L 未満)であった。そのため、試料中の陰イオン界面活性剤濃度は、標準溶液の添加量から 0.06mg/L(=60 μg/L)であると推定された。

3-2. 配布方法

試料は 500mL 瓶 6~7 本を平成 19 年 1 月 17 日(水)に、当所環境水質課(現:生活環境課)微量有機分析室において各検査機関に配布した。

3-3. 検査方法

検査方法は固相抽出-高速液体クロマトグラフ法を採用し実施した。その検査法の前処理は当日に行うこととしたが、できない場合は冷蔵庫で保存しできるだけ速やかに行うように指示した。

3-4. 検査結果の回収

検査結果として、検査結果報告書(陰イオン界面活性剤の濃度結果、各構成成分濃度結果、定量下限値、検査操作法、検査操作の作業記録、高速液体クロマトグラム、検量線のチャート等)を平成 19 年 2 月 28 日(水)までに回収した。

3-5. 検査結果の検証方法

3-5-1. Zスコアによる評価²⁻⁴⁾

全体の検査結果から、各機関の Zスコアを求めた。評価は、Zスコアの絶対値が 2 未満は満足な結果、2 以上 3 未満の結果は疑わしい結果、3 以上は不満足な結果である。

3-5-2. 変動係数による評価

各検査機関の結果について変動係数を求めた。変動係数は 10% 以下を検査精度として良好とした。

今回は、Zスコアが 2 以上もしくは変動係数が 10% 超過した機関についてはその原因を検証することとした。

検査結果と考察

1. 検査結果のまとめ

陰イオン界面活性剤とその構成成分の検査結果について、設定値、平均値、最大値、最小値を表 2 に示す。

陰イオン界面活性剤の結果は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成分を合計した結果の 5 回平均値を表示しているため、各成分の 5 回平均値の合計値とは必ずし

表 2. 陰イオン界面活性剤と各構成成分の検査結果

検査機関名	陰イオン界面活性剤 ($\mu\text{g}/?$)	デシルベンゼンスルホン酸 ナトリウム ($\mu\text{g}/?$)	ウンデシルベンゼンスルホン酸 ナトリウム ($\mu\text{g}/?$)	ドデシルベンゼンスルホン酸 ナトリウム ($\mu\text{g}/?$)	トリデシルベンゼンスルホン酸 ナトリウム ($\mu\text{g}/?$)	テトラデシルベンゼンスルホン酸 ナトリウム ($\mu\text{g}/?$)
B-01	48.2	9.05	14.1	10.6	8.02	6.41
B-02	48.9	9.25	14.6	11.0	8.19	5.85
B-03	50.9	10.1	15.2	10.6	8.35	6.71
B-04	52.8	9.87	15.5	11.5	8.68	7.24
B-05	53.4	10.5	15.7	12.1	8.51	6.62
B-06	53.7	9.94	15.8	11.8	9.08	7.10
B-07	56.2	9.96	15.7	12.6	9.94	7.90
B-08	56.3	10.1	16.0	12.2	9.99	7.99
B-09	56.5	10.8	16.5	11.7	9.60	7.93
B-10	56.9	7.70	17.1	12.9	11.0	8.22
B-11	57.2	10.7	15.8	11.6	10.4	8.84
B-12	57.8	10.6	16.7	13.8	9.33	7.48
B-13	58.3	10.3	16.4	12.7	10.3	8.55
B-14	58.4	11.1	17.5	12.5	9.64	7.60
B-15	59.0	11.7	17.6	12.6	10.2	6.91
B-16	59.9	10.9	17.7	13.6	10.3	7.41
B-17	61.5	11.3	17.7	13.0	10.7	8.53
B-18	62.4	11.6	17.8	13.2	11.0	8.79
B-19	62.6	11.3	17.3	13.2	11.3	9.44
B-20	64.3	11.8	18.5	14.3	11.0	8.70
B-21	64.4	13.2	20.3	12.2	10.3	8.51
B-22	68.7	11.6	17.8	15.4	12.8	11.1
設定値	60.0	10.0	16.0	13.0	11.0	10.0
平均値	57.7	10.6	16.7	12.5	9.94	7.90
最大値	68.7	13.2	20.3	15.4	12.8	11.1
最小値	48.2	7.70	14.1	10.6	8.02	5.85
標準偏差	5.03	1.12	1.38	1.14	1.15	1.13
変動係数(%)	8.72	10.52	8.25	9.13	11.53	14.35

検査機関名の B-01～B-22は、陰イオン界面活性剤の結果を昇順に便宜上付けた。

も一致しない。

陰イオン界面活性剤結果の平均値／設定値の比率は 96.2%となり、添加推定値とよく一致していた。しかし、各成分の平均値/設定値の比率はデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、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で各々106、104、96.2、90.4、79.0%となり炭素数の増加と共に減少した。それに対し、変動係数はデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを除けば炭素数の増加と共に増加傾向であった。

2. 陰イオン界面活性剤(5構成成分の合計)の検証

検査結果と変動係数、およびZスコアを表3に示す。Zスコアは-1.84～2.22で、21検査機関が満足、1機関が疑わしい評価となった。ただし、全機関のZスコアが3未満であり、良好な結果と言える。この結果の度数分布を図1に示す。

機関の変動係数は0.532～10.8%で、10%を超過した機関は22機関中1機関(B-02)であった。

B-02機関の変動係数が超過した点の検討を行った。

表 3. 陰イオン界面活性剤の検査結果

検査機関名	検査結果 ($\mu\text{g}/\ell$)	変動係数(CV%)	Zスコア
B-01	48.2	1.98	-1.84
B-02	48.9	10.8	-1.71
B-03	50.9	6.38	-1.31
B-04	52.8	1.90	-0.93
B-05	53.4	1.31	-0.81
B-06	53.7	2.51	-0.75
B-07	56.2	1.58	-0.26
B-08	56.3	4.08	-0.24
B-09	56.5	6.06	-0.20
B-10	56.9	9.58	-0.12
B-11	57.2	1.32	-0.06
B-12	57.8	5.26	0.06
B-13	58.3	2.28	0.16
B-14	58.4	1.81	0.18
B-15	59.0	4.59	0.30
B-16	59.9	5.46	0.48
B-17	61.5	3.34	0.79
B-18	62.4	3.34	0.97
B-19	62.6	0.532	1.01
B-20	64.3	2.04	1.35
B-21	64.4	0.336 ^{*1}	1.37
B-22	68.7	3.60	2.22
検査結果数	22		
平均値	57.7		
最大値	68.7		
最小値	48.2		
標準偏差	5.03		
変動係数(%)	8.72		

*1:1試料を5回注入した結果

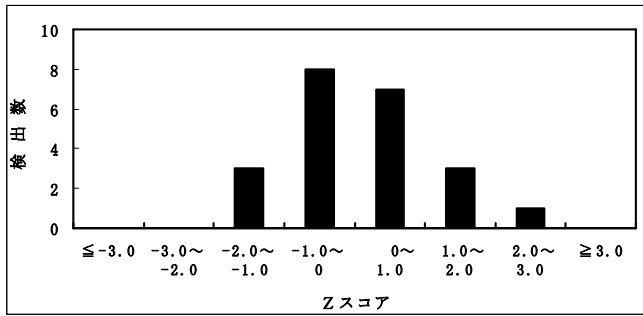


図1. 陰イオン界面活性剤の検査結果の度数分布

その結果、5 検体中 3 検体はほぼ揃った結果であるのに対し、残りの 2 検体の結果はそれらに比べ約 9% 低いために変動係数が高くなった。しかし、その原因は解らなかった。

3. 陰イオン界面活性剤構成成分の検証

今回対象物質とした陰イオン界面活性剤の構成成分であるデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、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およびテトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの各検査結果についても同様に Z スコアと変動係数で検証を行った。また、Z スコアの絶対値が 2 超過、もしくは変動係数が 10% 超過した機関について、その問題点の検討を行った。

3-1. デシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの検証

検査結果と変動係数、および Z スコアを表 4 に示す。また、その度数分布を図 2 に示す。

Z スコアの範囲は -3.11 ~ 2.59 となり、20 検査機関が満足、1 機関(B-21)が疑わしい、1 機関(B-10)が不満足な結果であった。変動係数が 10% 超過した機関は無かった。

Z スコアが疑わしい結果の B-21 と、不満足な結果の B-10 についての問題点を検討した。

① B-21 について

試料の前処理は 5 本行うと規定していたのに、この機関は 1 本だけ行ない同一試料を 5 回注入しているため、偶然濃度が高くなったものと推察された。もしくは、オクタデシルシリカ基結合シリカゲル(ODS)カラムによるクロマトグラム(図 3)では異性体ピークが数本検出されているのに、一つの異性体ピーク値のみで検量線を作成しているため、疑わしい結果になった可

表 4. デシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの検査結果

検査機関名	検査結果 (μg/l)	変動係数(CV%)	Zスコア
B-10	7.70	9.09	-3.11
B-01	9.05	2.10	-1.71
B-02	9.45	9.72	-1.30
B-04	9.87	2.10	-0.86
B-06	9.94	2.58	-0.79
B-07	10.0	1.49	-0.77
B-03	10.1	5.61	-0.62
B-08	10.1	3.51	-0.62
B-13	10.3	1.86	-0.42
B-05	10.5	0.673	-0.21
B-12	10.6	2.47	-0.10
B-11	10.7	0.839	0.00
B-09	10.8	8.25	0.10
B-16	10.9	5.66	0.21
B-14	11.1	2.34	0.42
B-17	11.3	3.58	0.62
B-19	11.3	0.885	0.62
B-22	11.6	5.10	0.93
B-18	11.6	3.07	0.93
B-15	11.7	4.31	1.04
B-20	11.8	1.66	1.14
B-21	13.2	0.523 ^{*1}	2.59
検査結果数	22		
平均値	10.6		
最大値	13.2		
最小値	7.70		
標準偏差	1.11		
変動係数(%)	10.4		

*1: 1試料を5回注入した結果

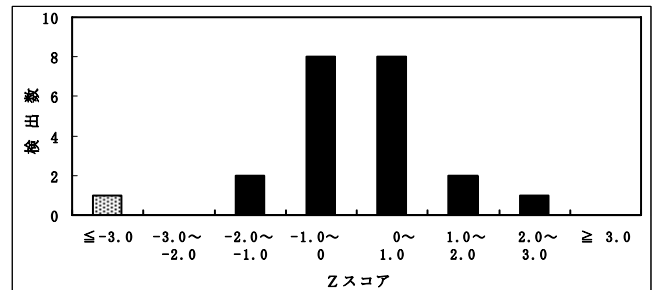


図 2. デシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの検査結果の度数分布

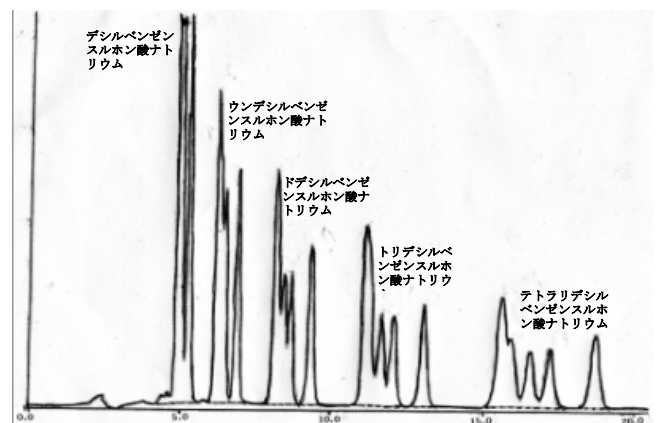


図 3. 陰イオン界面活性剤の ODS クロマトグラム

能性があった(この機関は5成分共に各異性体の1本のピーク値のみで検量線を描いている)。この場合、標準品が製造業者やロットにより、異性体パターンが異なることが予想されるので、水道法で記載されているように、異性体全ての面積値を合計した値で検量線を描く必要がある。

② B-10 について

デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準品のクロマトグラムのピーク形状は、異性体ピーク比が P-1:P-2≒2:1 となっている(図 4-①)のに対し、B-10 の結果の異性体ピーク比が P-1:P-2≒1:1(図 4-②)となり P-1 のピークの回収率が低下している。しかし、そのクロマトグラムを見る限り P-1:P-2≒2:1 となっており、波形処理の間違いではないかと推測された。試料の P-1 は 2 つピークからなっているが、この検査機関に P-1 の前のピークが P-1 として同定されているか否か確認した。その結果、前のピークが P-1 として同定されていなかったため、低い検査結果となったことが分かった。

3-2. ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの検証

検査結果と変動係数、および Z スコアを表 5 に示す。また、その度数分布を図 5 に示す。

検査濃度の Z スコア範囲は-1.69~2.50 となり、21

表 5. ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの検査結果

検査機関名	検査結果 (μg/ℓ)	変動係数 (CV%)	Zスコア
B-01	14.1	2.04	-1.69
B-02	14.6	9.91	-1.36
B-03	15.2	6.00	-0.94
B-04	15.5	2.75	-0.74
B-05	15.7	0.450	-0.61
B-07	15.7	1.71	-0.61
B-06	15.8	1.15	-0.54
B-11	15.8	2.25	-0.54
B-08	16.0	3.39	-0.40
B-13	16.4	1.90	-0.13
B-09	16.5	6.18	-0.07
B-12	16.7	1.53	0.07
B-10	17.1	9.81	0.34
B-19	17.3	1.33	0.47
B-14	17.5	1.55	0.61
B-15	17.6	4.53	0.67
B-16	17.7	3.54	0.74
B-17	17.7	5.29	0.74
B-22	17.8	2.22	0.81
B-18	17.8	2.96	0.81
B-20	18.5	1.92	1.28
B-21	20.3	0.413 ^{*1}	2.50
検査結果数	22		
平均値	16.7		
最大値	20.3		
最小値	14.1		
標準偏差	1.38		
変動係数(%)	8.25		

*1:1試料を5回注入した結果

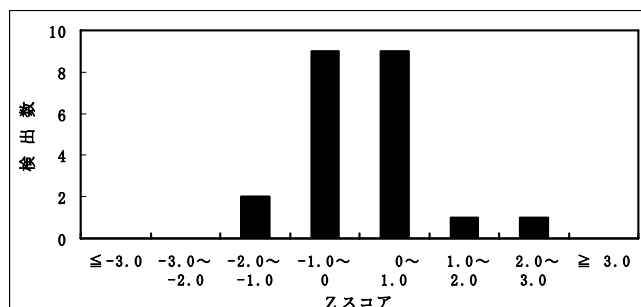


図 5. ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの検査結果の度数分布

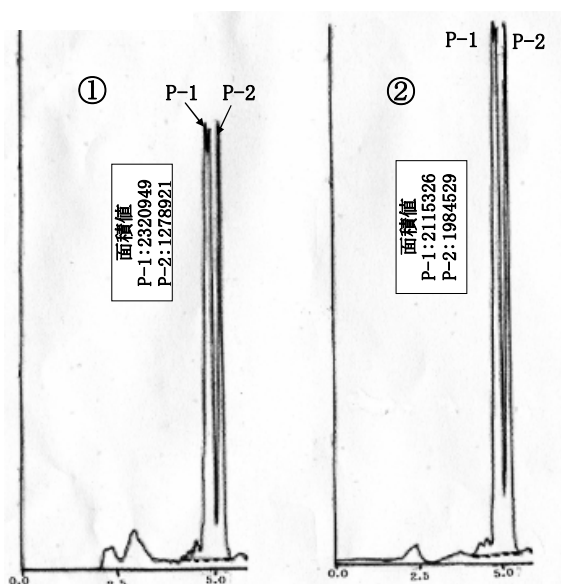


図 4. 機関 B-10 の ODS クロマトグラム

- ①: デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準品の処理
- ②: 試料の処理

検査機関が満足、1 機関が疑わしい結果であった。変動係数が 10% 超過した機関は無かった。

Z スコアが疑わしい結果の B-21 の問題点は、前述の C10-LAS の場合と同じ検量線作成時の問題点であった。

3-3. ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの検証

検査結果と変動係数、および Z スコアを表 6 に示す。また、その度数分布を図 6 に示す。

検査結果の Z スコア範囲は-1.80~2.52 となり、21 検査機関が満足、1 機関(B-22)が疑わしい結果であった。

表 6. ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの検査結果

検査機関名	検査結果 (μg/l)	変動係数(CV%)	Zスコア
B-03	10.6	6.65	-1.80
B-01	10.6	2.05	-1.80
B-02	11.0	10.8	-1.41
B-04	11.5	2.13	-0.99
B-11	11.6	1.42	-0.90
B-09	11.7	6.11	-0.81
B-06	11.8	1.59	-0.72
B-05	12.1	2.08	-0.45
B-21	12.2	0.448 ^{*1}	-0.36
B-08	12.2	4.59	-0.36
B-14	12.5	1.21	-0.09
B-15	12.6	5.05	0.00
B-07	12.6	2.14	0.00
B-13	12.7	1.96	0.09
B-10	12.9	9.78	0.27
B-17	13.0	3.51	0.36
B-18	13.2	2.04	0.54
B-19	13.2	2.81	0.54
B-16	13.6	4.82	0.90
B-12	13.8	17.7	1.08
B-20	14.3	2.80	1.53
B-22	15.4	7.61	2.52
検査結果数	22		
平均値	12.5		
最大値	15.4		
最小値	10.6		
標準偏差	1.14		
変動係数(%)	9.13		

*1:1試料を5回注入した結果

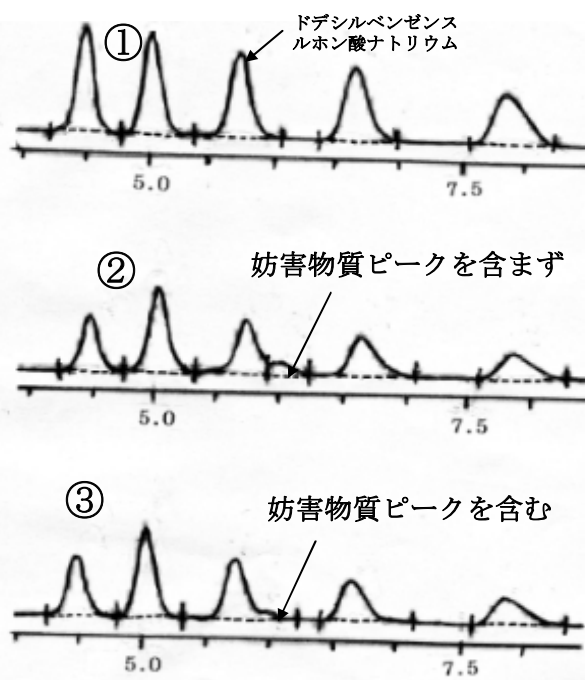


図 7. 機関B-22のTeSクロマトグラム

- ①: ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準品
- ②: 正常処理している試料
- ③: 正常処理していない試料

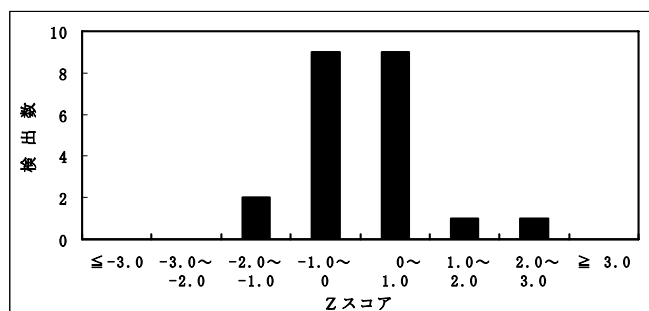


図 6. ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの検査結果の度数分布

変動係数が10%超過した機関(B-02)は1機関であった。

Zスコアが2を超えたB-22と変動係数が10%超過したB-02について問題点を検証した。

①B-22について

5検査結果の内2検査結果が高い値を示した。この機関はテトラシル基結合シリカゲル(TeS)カラムを用いている。そのクロマトグラムは、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準品のクロマトグラムはほぼ左右対称ピーク(図7-①)であるのに対し、試料のクロマトグラムはピークの後に小ピークの妨害物質が検出されている。5つの結果の内3つは妨害物質の面積

を除去して算出している(図7-②)のに対し、2つの結果は妨害ピークの面積もドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムと同定して算出されており、これが原因で高い値となっている(図7-③)。従って、クロマトグラムを確認し標準品と試料の波形処理が同一であることを確認する必要がある。

②B-02について

5検査結果の内3検査結果が高い値、もしくは2検査結果が低い値であったが、その原因はクロマトグラムを見た限りでは解らなかった。

3-4. トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの検証

検査結果と変動係数、およびZスコアを表7に示す。また、その度数分布を図8に示す。

検査濃度のZスコア範囲は-1.87~2.43となり、21検査機関が満足、1機関(B-22)が疑わしい結果であった。変動係数が10%超過した機関は1機関(B-02)であった。

Zスコアが2を超えたB-22と、変動係数が10%超過したB-02について問題点を検討した。

①B-22について

5検査結果の内2検査結果が高い値を示した。この原因として、トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウ

表 7. トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの検査結果

検査機関名	検査結果 ($\mu\text{g}/\ell$)	変動係数(CV%)	Zスコア
B-01	8.02	2.66	-1.87
B-02	8.19	12.1	-1.72
B-03	8.35	7.48	-1.57
B-05	8.51	2.29	-1.43
B-04	8.68	2.80	-1.28
B-06	9.08	2.66	-0.92
B-12	9.33	6.55	-0.69
B-09	9.60	4.91	-0.45
B-14	9.64	2.29	-0.41
B-07	9.94	2.17	-0.14
B-08	9.99	5.27	-0.10
B-15	10.2	5.12	0.09
B-16	10.3	6.12	0.18
B-21	10.3	0.495 ^{*1}	0.18
B-13	10.3	2.91	0.18
B-11	10.4	1.26	0.27
B-17	10.7	3.68	0.54
B-20	11.0	2.09	0.81
B-10	11.0	9.85	0.81
B-18	11.0	4.45	0.81
B-19	11.3	1.01	1.08
B-22	12.8	3.74	2.43
検査結果数	22		
平均値	9.94		
最大値	12.8		
最小値	8.02		
標準偏差	1.15		
変動係数(%)	11.5		

*1:1試料を5回注入した結果

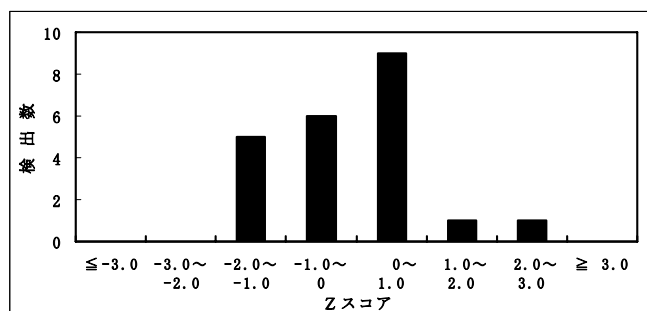


図 8. トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの検査結果の度数分布

ム結果と同様に標準品のクロマトグラムはほぼ左右対称ピークであるのに対し、試料のクロマトグラムはショルダーがあった。今回、そのショルダー箇所の面積もトリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムと同定していたため、高い検査結果となっている。この場合もクロマトグラムを確認し、波形処理を同一にする必要がある。

②B-02 について

5 検査結果の内 3 検査結果が高い値、もしくは 2 検査結果が低い値であったが、その原因はクロマトグラムを見た限りでは解らなかった。

3-5. テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの検証

検査結果と変動係数、および Z スコアを表 8 に示す。また、その度数分布を図 9 に示す。

検査濃度の Z スコア範囲は-1.98~3.04 となり、21 検査機関が満足、1 機関(B-22)が不満足な結果であった。この結果の度数分布を図 9 に示す。変動係数が 10% 超過した機関は 1 機関(B-02)であった。

Z スコアが 3 を超えた B-22 と、変動係数が 10% 超過した B-02 について問題点を検証した。

表 8. テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム成分の検査結果

検査機関名	検査結果 ($\mu\text{g}/\ell$)	変動係数(CV%)	Zスコア
B-02	5.85	13.4	-1.98
B-01	6.41	3.30	-1.44
B-05	6.62	3.00	-1.24
B-03	6.71	7.28	-1.16
B-15	6.91	4.24	-0.97
B-06	7.10	6.45	-0.78
B-04	7.24	3.86	-0.65
B-16	7.41	6.77	-0.49
B-12	7.48	4.87	-0.42
B-14	7.60	4.08	-0.31
B-07	7.90	2.17	-0.02
B-09	7.93	5.19	0.01
B-08	7.99	5.25	0.07
B-10	8.22	9.74	0.29
B-21	8.50	0.368 ^{*1}	0.55
B-17	8.53	3.46	0.58
B-13	8.55	3.85	0.60
B-20	8.70	2.28	0.75
B-18	8.79	9.04	0.83
B-11	8.84	2.74	0.88
B-19	9.44	3.22	1.45
B-22	11.1	6.01	3.04
検査結果数	22		
平均値	7.90		
最大値	11.1		
最小値	5.85		
標準偏差	1.13		
変動係数(%)	14.3		

*1:1試料を5回注入した結果

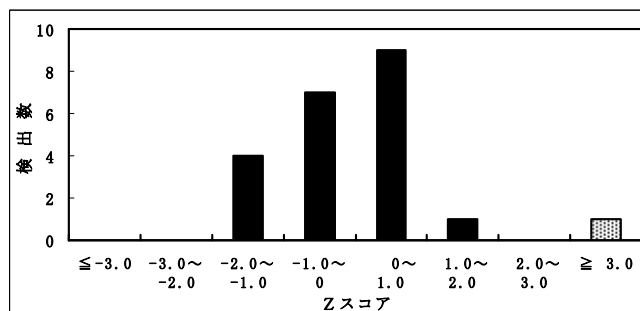


図 9. テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

の検査結果の度数分布

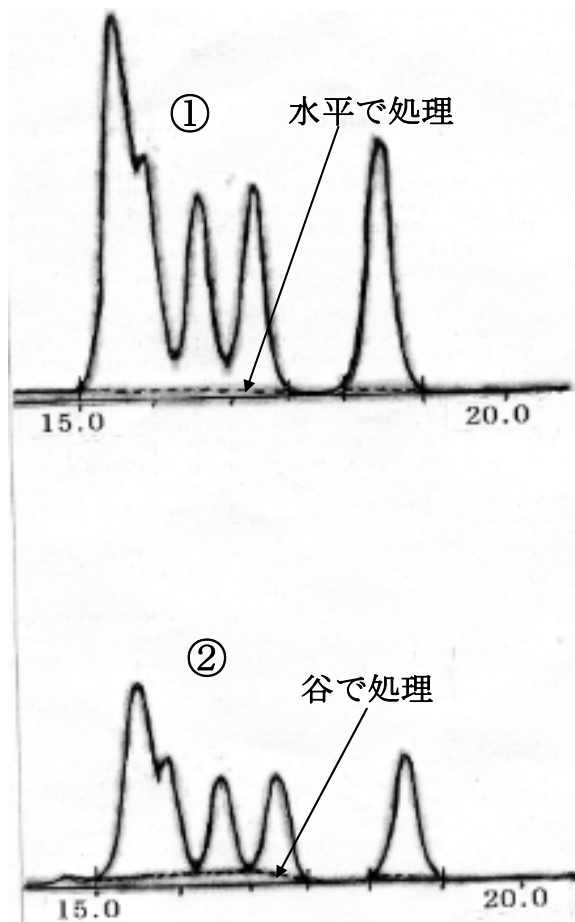


図 10. 機関B-22 の ODS クロマトグラム

- ①：テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準品
- ②：処理の異なる試料

①B-22 について

5 検査結果の内 3 検査結果が高い値であったが、その原因はクロマトグラムを見た限りでは不明であった。

②B-02 について

テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの標準品ではピークのベースラインを水平に処理し(図 10-①)、一方、試料では谷で処理しており(図 10-②)、この処理法が異なった結果、試料の検査値が低くなったと思われる。必ずクロマトグラムを見て、波形処理法を統一する必要がある。

4. まとめ

1) 陰イオン界面活性剤(5 構成成分の総和)の検査結果について Z スコアで評価を行った。結果は、Z スコアの絶対値が 3 以上の不満足な結果を報告した機関は

無かった。変動係数は、10% 超過する機関が 1 機関(10.8%)あったものの良好な外部精度管理の結果を得た。

2) 陰イオン界面活性剤の 5 構成成分についても個別に Z スコアと変動係数で評価したところ、Z スコアの絶対値が 3 以上の不満足な結果はテトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム成分の 1 件だけで、構成成分の測定についても概ね良好な精度を有していることが分かった。

なお、Z スコアの絶対値が 2 以上疑わしい結果と変動係数が 10% 超過した原因を考察したところ、

- (1) 検量線の作製を水道法が示す各構成成分の面積値の総和で行っていない。
- (2) 面積値の得る際の検出開始点と検出終了点、もしくはベースラインの引き方等、波形処理法が標準品と試料で異なっていることが考えられた。

文 献

- 1) 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 10 号)
- 2) 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(2)**, 51-56, 2000
- 3) 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(3)**, 42-44, 2000
- 4) 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(5)**, 56-60, 2000