

水道水質検査方法改正に対応した分析法の妥当性評価

Validation of analytical methods corresponding to the revised drinking water quality inspection methods

水質基準項目は、「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」(告示法)に従って検査を行う必要があります。告示法は、検査方法の効率化や簡便化を目的として、或いは機器分析法の高性能化に合わせて、ほぼ毎年、改正されています。平成 30 年 4 月の改正では、検水の濃度範囲に係る規定が改正され、検査可能な濃度範囲が拡大されました。イオンクロマトグラフィーが採用されている検査法のうち、別表 13 (陰イオン)及び別表 20(陽イオン)において水質

基準値よりも高い値が上限として設定されたことで、基準値超過を判断する際の検水の希釈が不要となりました(表 1)。これは、検量線の妥当性を保証するものではなく、各検査機関において妥当性評価を行い、濃度範囲を設定する必要があります。

本報では、「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」(薬生水発 1018 第 1 号)に従い、水道水質検査法の妥当性評価を行った結果を紹介します。検量線の作成及び評価に関するガイドラインを表 2 に示します。

表 1 告示法の改正前後の検水の濃度範囲(ICが採用されている方法)

項目	水質基準値(mg/L)	検水の濃度範囲(mg/L)		
		改正前	改正後	
別表13	硝酸態窒素	10*	0.02-2	0.02-20
	亜硝酸態窒素	0.04	0.004-0.4	0.004-0.4
	フッ素	0.8	0.05-5	0.05-5
	塩化物イオン	200	0.2-20	0.2-200
別表20	ナトリウム	200	0.1-50	0.1-200
	カルシウム	120**	0.1-50	0.1-200
	マグネシウム	73**	0.1-50	0.1-200
別表16-2	塩素酸	0.6	0.06-1.2	0.06-1.2

*) 硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素の基準値

**) 硬度からの換算値

表 2 妥当性評価ガイドライン(検量線の作成と評価)

検量線の作成

(1)濃度範囲

標準試料中の検査対象物の濃度と応答値との間に**正の相関関係が見られる濃度範囲**内で検量線を作成し、添加試料は検量線の濃度範囲内で定量する。

(2)各濃度点の設定

1本の検量線につき**ブランク試料を含まない4点以上の濃度点**を設定し、各濃度点はできるだけ均等に配置して特定の濃度範囲に集中しないようにする。また、各濃度点を**公比(隣り合う2つの濃度点の濃度比)が原則4以内**になるように設定する。

(3)測定順序と測定回数

標準試料は、最初にブランク試料を測定し、次に低濃度の標準試料から高濃度の標準試料を順番に測定し、最後にブランク試料を測定する。この一連の測定を繰り返して、各濃度の標準試料の測定データを**3個以上**取得する。

(4)回帰式の算出方法

検量線の回帰式にはできるだけ**直線回帰モデル**を用いる。各濃度点の**重み付けを行ってもよい**。なお、回帰式は原点を強制的に通過させず、原則としてブランク試料を含めずに応答値が得られた濃度の標準試料のみを用いて算出する。

検量線の評価

(1)キャリアオーバー

最高濃度の標準試料の測定後に測定したブランク試料中の検査対象物の濃度が、**検量線の濃度範囲の下限値を下回る**ことを確認する。

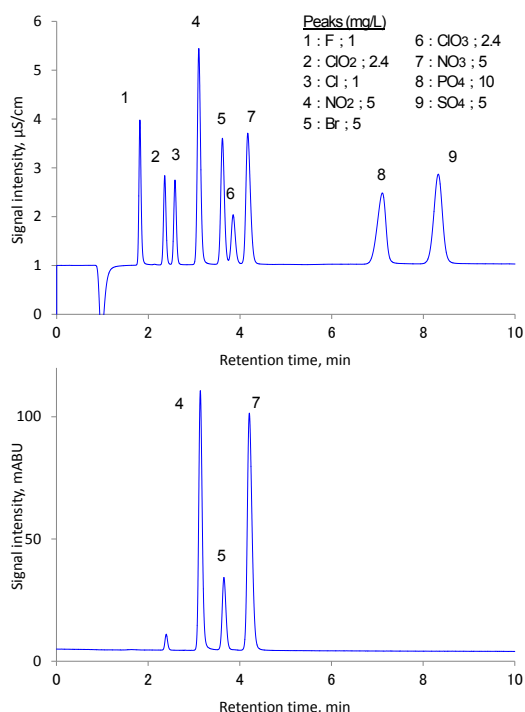
(2)真度

標準試料を繰り返し測定し、各濃度の標準試料を検量線により定量した濃度の平均値が、**いずれの濃度点においても調製濃度の80%から120%**であることを確認する。

(3)精度

標準試料を繰り返し測定し、各濃度の標準試料を検量線により定量した濃度の**相対標準偏差(RSD)**が、**いずれの濃度点においても20%以下**であることを確認する。通知において変動係数(併行精度)の目標が10%以下と定められている項目においては、**いずれの濃度点においても相対標準偏差(RSD)が10%以下**であることを確認する。

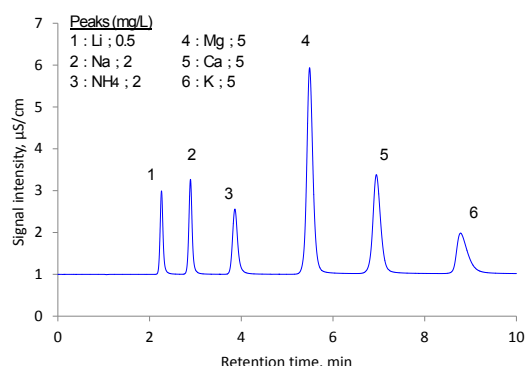
今回妥当性評価を行った検査法の分析条件及び標準物質のクロマトグラムを図1及び図2に示



カラム: TSKgel SuperIC-Anion HS (4.6 mmID. × 100 mm)
 ガードカラム: TSKgel guardcolumn SuperIC-A HS (4.6 mmID. × 10 mm)
 溶離液: 7.5 mmol/L NaHCO₃ + 0.8 mmol/L Na₂CO₃
 流速: 1.5 mL/min
 検出: 電気伝導度検出 (サブレッサー方式)
 紫外吸光度検出 (210 nm)
 温度: 40 °C
 注入量: 30 µL

図1 陰イオン分析条件とクロマトグラム

します。なお、陽イオン分析では、サブレッサー方式によるクロマトグラムを示しています。



カラム: TSKgel SuperIC-Cation HS II (4.6 mmID. × 100 mm)
 ガードカラム: TSKgel guardcolumn SuperIC-C HS II (4.6 mmID. × 10 mm)
 溶離液: 3.0 mmol/L マンズルン酸 + 2.7 mmol/L 18-クラウン 6-エーテル
 流速: 1.0 mL/min
 検出: 電気伝導度検出 (サブレッサー方式)
 温度: 40 °C
 注入量: 10 µL

図2 陽イオン分析条件とクロマトグラム

妥当性評価(1)～キャリーオーバー～

各検査対象の最高濃度の標準試料を測定した後、ブランク試料を測定し、ブランク試料中の濃度を調べました。結果を表3に示します。

いずれの検査対象物質についても、キャリーオーバーは検量線の濃度範囲の下限值を下回り、測定に影響を及ぼさないことが確認されました。

表3 キャリーオーバーの評価結果

検査対象	検量線の下限值(mg/L)	ブランク試料中の定量値(mg/L)	検出器
硝酸態窒素	0.02	N.D.	CM
		N.D.	UV
亜硝酸態窒素	0.004	N.D.	CM
		N.D.	UV
フッ素	0.05	0.00049	CM
塩化物イオン	0.2	0.0034	CM
塩素酸	0.06	N.D.	CM
ナトリウム	0.1	0.0015	CM
カルシウム	0.1	0.0038	CM
マグネシウム	0.1	0.0028	CM

妥当性評価(2)～真度～

真度の確認は、1次近似式($y=ax+b$)により検量線を作成し、各検量点の値と近似値とを比較することで行いました。また、必要に応じて、近似の際に重み付け補正を行いました。補正方法には、濃度 x とシグナル強度 y の標準偏差が比例している場合に有効とされる重み付け $1/x^2$ を用いました。

塩化物イオンの検量線の評価結果を図 3-a、3-b に示します。0.2～200 mg/L の全濃度範囲で検量線を作成した場合、重み付け補正の有無に係らず、ガイドラインの基準である 80～120 % の範囲を逸脱する結果となりました(図 3-a)。濃度範囲を低濃度域(0.2～75 mg/L)又は高濃度域(2～200 mg/L)に限定することにより、ガイドラインの基準を満たす結果となりました(図 3-b)。

フッ素、塩素酸、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素の評価結果を図 3-c～3-h に示します。いずれも重み付け補正を行うことでガイドラインの基準を満たすことが確認されました。また、塩素酸等の濃度域の狭い検査対象では重み付け無しでも基準内となることが判りました。

陽イオン(ナトリウム、カルシウム、マグネシウム)の評価結果を図 3-i～3-n に示します。重み付け補正を行うことで、サブレッサー方式、ノンサブレッサー方式のいずれでも基準内の真度が得られました。

評価結果の一覧を表 4 に示します。

表 4 真度の評価結果

検査対象	濃度範囲(mg/L)	検出器	判定
硝酸態窒素	0.02-20	CM	○
		UV	○
亜硝酸態窒素	0.004-0.4	CM	○
		UV	◎
フッ素	0.05-5	CM	○
塩化物イオン	0.2-200	CM	●
	0.2-75	CM	○
	2-200	CM	○
塩素酸	0.06-1.2	CM	◎
ナトリウム	0.1-200	CM	○
		CM*	○
カルシウム	0.1-200	CM	○
		CM*	○
マグネシウム	0.1-200	CM	○
		CM*	○

CM: サブレッサー方式 ◎: 重み付け補正無しで基準内
 CM*: ノンサブレッサー方式 ○: 重み付け補正により基準内
 ●: 重み付け補正でも基準外

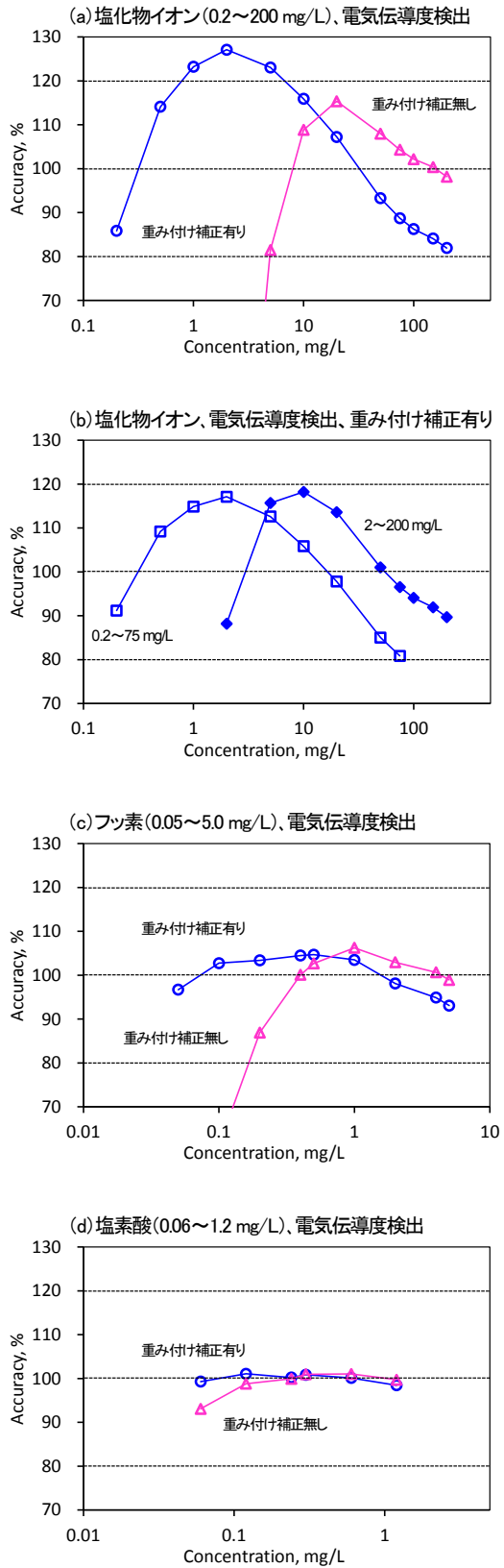


図 3 各検査対象種の真度

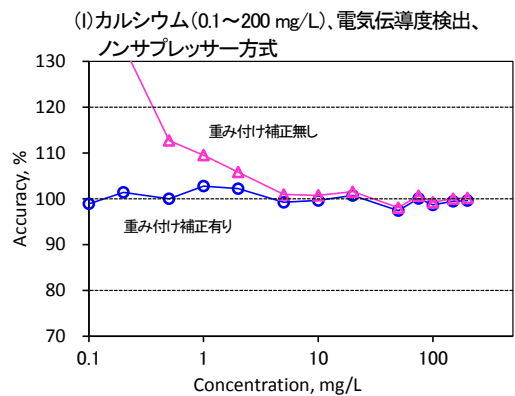
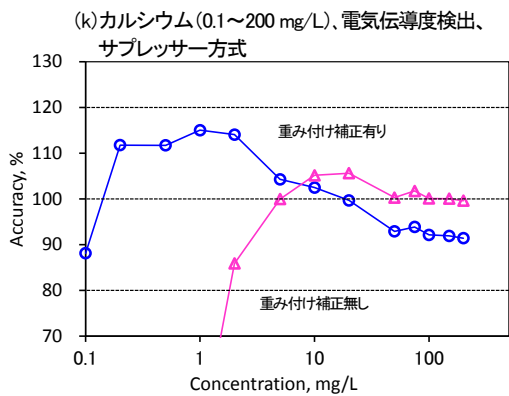
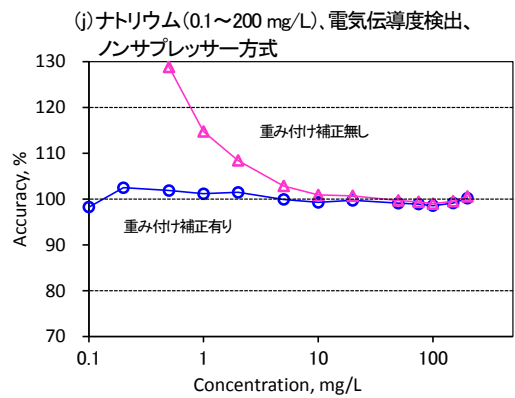
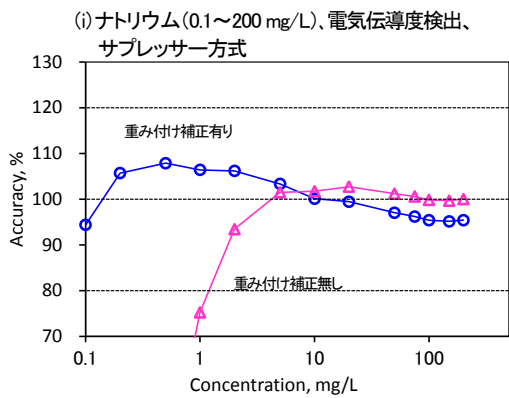
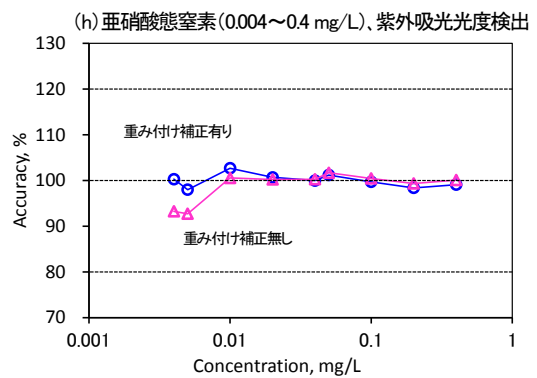
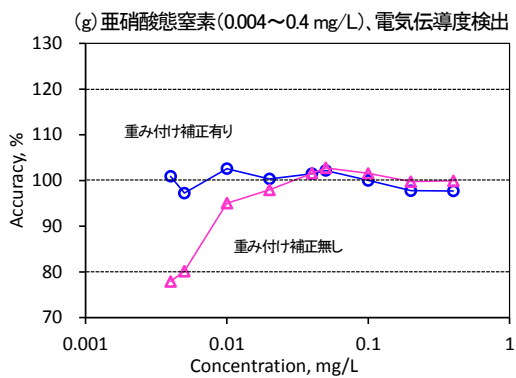
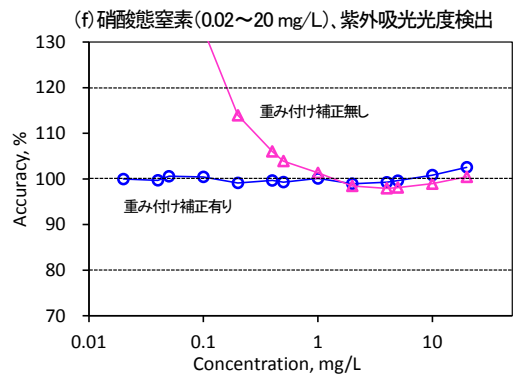
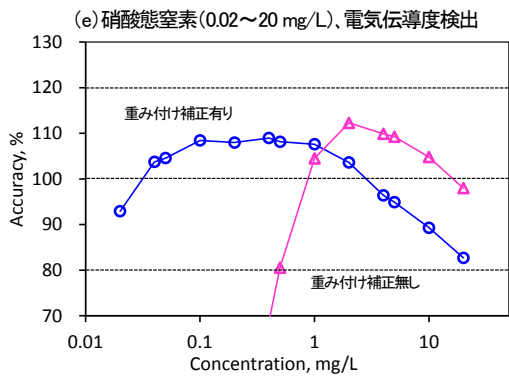


図3 各検査対象種の真度(続き)

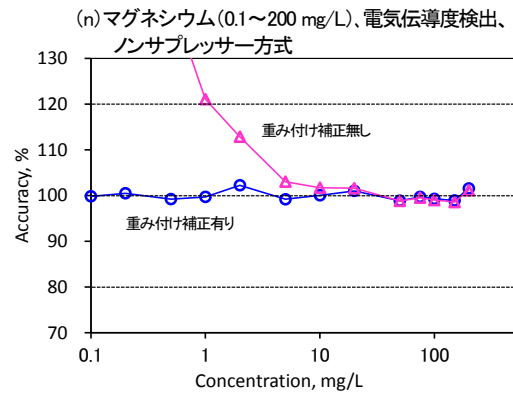
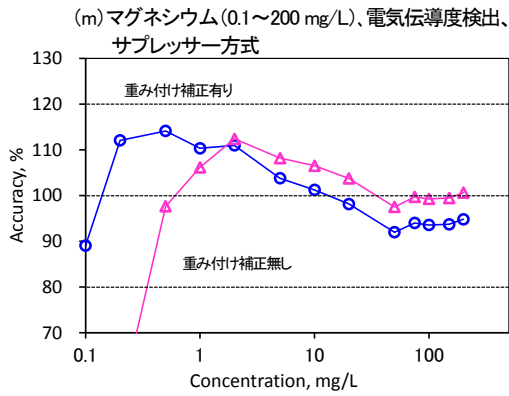


図3 各検査対象種の真度(続き)

妥当性評価(3)～精度～

精度は、検量線範囲の下限濃度における相対標準偏差(RSD)及び定量下限濃度の算出により評価しました。結果を表5に示します。

いずれの検査対象においても、検量線範囲の下限濃度におけるRSDが10%以下となり、定量下限濃度が検量線範囲の下限濃度を下回りました。

表5 精度の評価結果

検査対象	濃度 (mg/L)	検出器	RSD(%) n=10	LOQ# (mg/L)
硝酸態窒素	0.02	CM	2.4	0.0017
		UV	0.45	0.0012
亜硝酸態窒素	0.004	CM	5.8	0.0013
		UV	2.4	0.0025
フッ素	0.05	CM	0.91	0.0026
塩化物イオン	0.2	CM	0.76	0.0053
塩素酸	0.06	CM	1.6	0.014
ナトリウム	0.1	CM	3.6	0.0011
		CM*	1.1	0.015
カルシウム	0.1	CM	1.6	0.0040
		CM*	5.8	0.036
マグネシウム	0.1	CM	1.1	0.0017
		CM*	0.96	0.017

CM: サプレッサー方式
 CM*: ノンサプレッサー方式
 LOQ#: 上水試験法(2011年版)に基づき RSD<10%で算出

実試料測定例

今回の測定条件を用いた水道水の測定例を図4に示します。

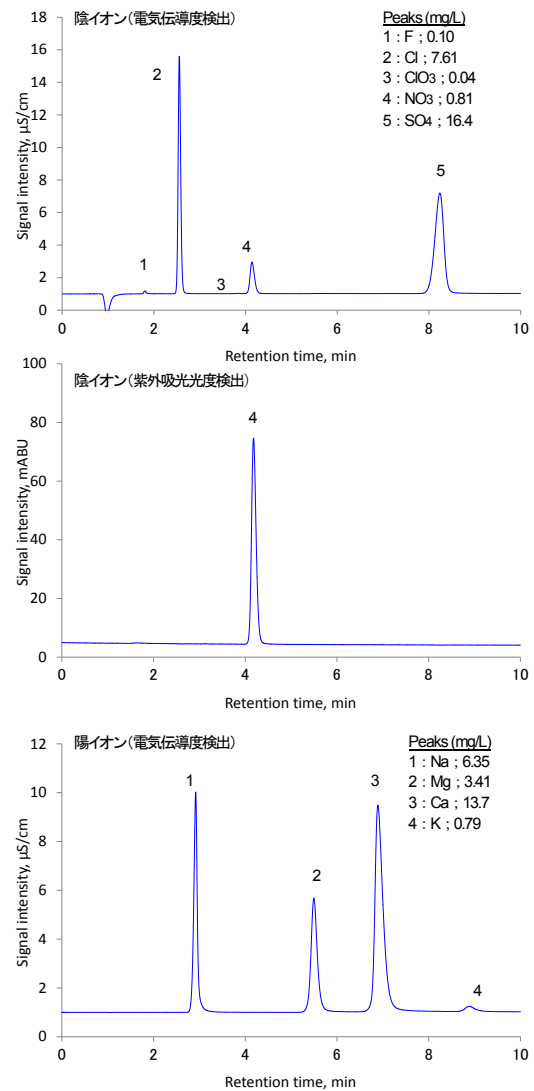


図4 水道水のクロマトグラム