

イオンクロマトグラフ法による温泉水の
チオ硫酸イオンの分析における妥当性評価試験

Validation Test on Analysis for Thiosulfate Ion
of Hot Spring Water by Ion Chromatography

高野 敬志

Keishi TAKANO

Key words : validation test (妥当性評価試験) ; thiosulfate ion (チオ硫酸イオン) ;
ion chromatography (イオンクロマトグラフ法) ; hot spring water (温泉水)

療養泉は特定の疾患の治療や体の痛みの緩和が期待される温泉であり、10の泉質に分類される。硫黄泉は療養泉の泉質の一つで、遊離硫化水素、硫化水素イオン及びチオ硫酸イオンの合計した濃度が⁸、硫黄として2 mg/kg以上であることが定義されている。従って、これらの3成分の定量は温泉分析では必須項目である¹⁾。

平成14年に発行された鉱泉分析法指針²⁾には、チオ硫酸イオンの分析法はメチレンブルー法とクロノメトリー法が掲載されており、平成26年改訂版¹⁾では新たにイオンクロマトグラフ法が追加された。北海道立衛生研究所では、メチレンブルー法を採用し、チオ硫酸イオンを定量している。メチレンブルー法は、チオ硫酸イオンが塩酸性下でメチレンブルーを脱色する反応を利用した比色法であるが³⁾、脱色に5時間を要すること、さらに亜鉛や酸性水の廃液が生じることの難点があり、イオンクロマトグラフ法の採用を検討することとなった。

新しい機器分析方法を導入する場合、水道水や食品を対象とした分析では妥当性評価試験を行い、正確で精密な分析が行われていることを確認することが強く推奨されてお

り、ガイドラインが設定されている^{4,5)}。温泉分析では必ずしも妥当性評価試験を行うような必要性は公式に定められていないが、公用的な分析書を発行することを考慮すると、分析法の正確性及び精密性の確認は必要と考えられる。

本報告ではイオンクロマトグラフ法による温泉水のチオ硫酸イオンの分析における妥当性評価試験を行った結果を報告する。なお、温泉分析を対象とした妥当性評価試験に関するガイドラインは存在しないため、水道水質試験を対象とした妥当性評価試験に関するガイドライン⁴⁾に準じて試験を行った。

方 法

1. イオンクロマトグラフ測定条件

イオンクロマトグラフの測定条件を表1に示した。

2. 検量線の妥当性評価試験

当所の温泉分析において、メチレンブルー法によるチオ硫酸イオン濃度の定量下限値は0.1 mg/kgである。従って、その濃度を定量できるように、0.1 mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液（容量分析用、富士フィルム和光純薬(株)製）

表1 イオンクロマトグラフの測定条件

項目	測定条件
装置	Shimadzu HIC-20A SUPER
分離カラム	Shimadzu Shim-pack IC-SA2
ガードカラム	Shimadzu Shim-pack IC-SA2 (G)
サプレッサー	Shimadzu Anion Suppressor Cartridge
溶離液組成	12 mmol/L 炭酸水素ナトリウム、0.6 mmol/L 炭酸ナトリウム
流量	1.0 mL/分
カラムオープン温度	30℃
注入量	50 µL
検出器	電気伝導度検出器（サプレッサー方式）及び吸光度検出器（214 nm）

表2 検量線の妥当性評価試験の内容と評価基準

評価項目	内容	評価基準
ターンオーバー	最高濃度の標準試料の測定後にブランク試料を測定する。	検量線の濃度範囲の下限値を下回ることを確認する。
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て濃度別に平均値を算出する。	いずれの濃度点においても平均値が調製濃度の80%から120%であることを確認する。
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)を算出する。	いずれの濃度点においても10%以下であることを確認する。

を蒸留水で段階的に希釈し、0.5、1、2、5及び10 µmol/Lの標準溶液5点の分析による検量線を5回繰り返し作成した。検量線の妥当性評価試験の内容と評価基準を表2に示した。評価基準のターンオーバーを評価するため、検量線の最高濃度である10 µmol/Lの標準溶液の次にブランク試料を測定した。

3. 添加回収試験の妥当性評価試験

添加回収試験に定山溪温泉の温泉水を用いた。その主要な解離成分濃度を表3に示した。温泉試料にチオ硫酸イオンを最終的に1 µmol/Lとなるように添加した。添加試料を、分析1回につき2併行で測定し、分析を1日1回、5日間繰り返した。評価基準の内容を表4に示した。

表3 定山溪温泉の主要な解離成分の濃度

陽イオン	濃度 (mg/kg)	陰イオン	濃度 (mg/kg)
Na ⁺	973.3	Cl ⁻	1608
K ⁺	175.5	SO ₄ ²⁻	98.7
Ca ²⁺	121.0	HCO ⁻	304.8
Mg ²⁺	9.2	S ₂ O ₃ ²⁻	0.0

結 果

1. クロマトグラム

チオ硫酸イオン標準液0.5 µmol/Lを測定したクロマトグラフを図1に示した。目的のピークは15分過ぎに現れ

表4 添加回収試験の妥当性評価試験の内容と評価基準

評価項目	内容	評価基準
選択性	検査対象物を含まない検体等を自らの標準作業書に基づく検査方法に従って試験する。	定量を妨害するピークがないことを確認する。
真度	5個以上の添加試料を検査方法に従って試験し、得られた試験結果の平均値の添加濃度に対する比を求める。	70～130%
併行精度	添加試料を検査方法に従って複数回試験し、得られた試験結果の併行精度(RSD)を算出する。自由度が4以上となるように試験を行う。	≤ 10%
室内精度	添加試料を検査方法に従って検査日により複数回試験し、得られた試験結果の室内精度(RSD)を算出する。自由度が4以上となるように試験を行う。	≤ 15%

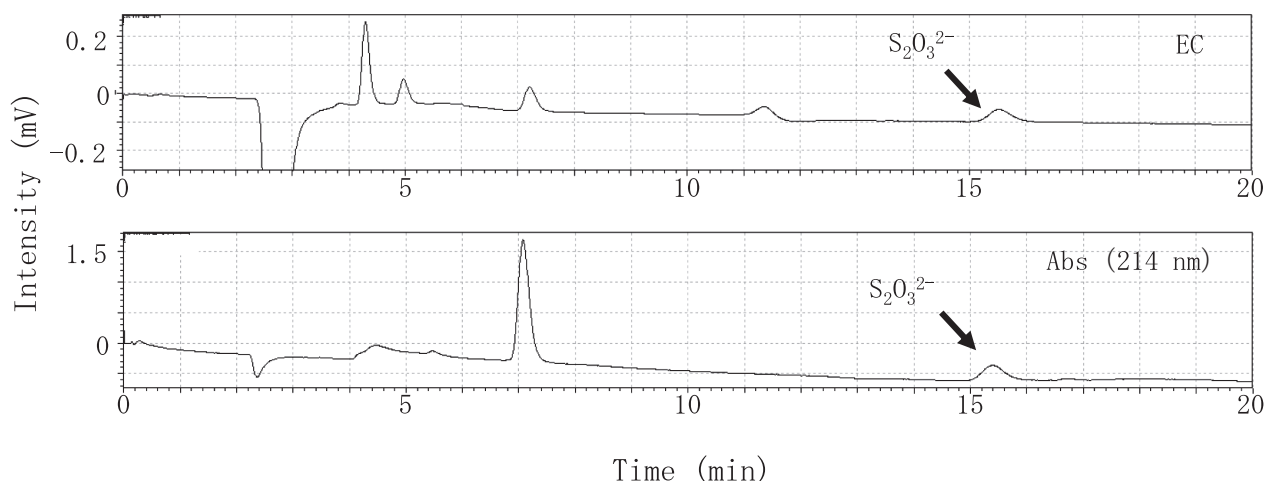


図1 チオ硫酸イオンのクロマトグラム

たことから、1回のサンプルの測定につき20分の測定時間を要すると判断した。ガイドライン⁴⁾では一本の検量線につき、濃度0 µmol/Lを含まない4点以上の濃度点を設定することとなっている。濃度0 µmol/Lを含めた標準溶液4点による温泉試料の分析を行う場合、6試料以内の分析であればメチレンブルー法よりも分析時間が短縮される。ピーク面積は電気伝導度（以下EC）よりも吸光度（以下Abs）の方が5倍ほど大きく、感度が高かった。

2. 妥当性評価試験結果

表5に検量線の妥当性評価試験結果を示した。結果には表していないが、検量線の最高濃度の次に測定したブランクの分析では5回ともピークが現れず、ターンオーバーは評価基準を満たしていた。検量線の0.5 µg/Lは、EC及びAbsとも、真度及び精度がそれぞれ110%超及び5%超であり、他の濃度と比較して数値が高かったが、評価基準を

満たしていた。1~10 µg/Lは、EC及びAbsとも、真度及び精度がそれぞれ評価基準を十分に満たす数値であった。

表6に添加回収試験の妥当性評価試験結果を示した。ECの真度は91%で評価基準は満たしていたが、定山溪温泉の硫酸イオンのピークが高く、チオ硫酸イオンのピークと重なっていたので、選択性に難が認められた。Absは硫酸イオンが紫外吸収を持たないため、その影響を受けることがなく、選択性は問題がなかった。真度も101.5%と満足できる値であった。その他、EC及びAbsとも併行精度及び室内精度は評価基準を十分満たす数値であった。以上のことから、選択性を考慮し、硫酸イオン濃度が高い試料ではAbsによる測定が適していることが明らかとなった。

3. 分析方法の変更における問題点

妥当性評価試験の結果から、イオンクロマトグラフ法によってチオ硫酸イオンの試験を行うことに対し、正確性及

表5 検量線の妥当性評価試験結果

EC							
設定濃度 (µmol/L)	回収率 (%)					真度 (%)	精度 (%)
	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目		
0.5	122.2	115.2	110.6	106.8	100.0	111.0	7.6
1.0	99.6	104.2	102.7	101.1	103.1	102.1	1.8
2.0	96.8	99.5	100.4	97.8	99.9	98.9	1.5
5.0	98.0	95.9	96.7	99.7	99.0	97.9	1.6
10.0	100.6	101.0	100.7	100.1	100.2	100.5	0.3

Abs							
設定濃度 (µmol/L)	回収率 (%)					真度 (%)	精度 (%)
	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目		
0.5	116.7	119.2	113.4	115.4	102.4	113.4	5.7
1.0	96.3	103.3	101.2	104.4	102.0	101.4	3.1
2.0	96.9	96.6	99.8	96.8	101.3	98.3	2.2
5.0	100.2	97.3	97.2	97.5	98.0	98.0	1.3
10.0	100.1	100.7	100.7	100.7	100.4	100.5	0.3

表6 添加回収試験の妥当性評価試験結果

EC					
	測定ごとの回収率 (%)		真度 (%)	併行精度 (%)	室内精度 (%)
	1回目	2回目			
1日目	102.6	102.6	91.6	2.8	8.7
2日目	92.4	91.2			
3日目	92.8	91.9			
4日目	86.6	94.5			
5日目	81.7	79.9			

Abs					
	測定ごとの回収率 (%)		真度 (%)	併行精度 (%)	室内精度 (%)
	1回目	2回目			
1日目	105.1	105.4	101.5	2.6	6.1
2日目	103.1	102.1			
3日目	102.8	102.7			
4日目	100.6	107.8			
5日目	91.2	90.9			

び精度に問題がないことが明らかとなった。一方で、チオ硫酸イオンは不安定な物質であり、分解しやすいことが知られている¹⁾。メチレンブルー法では、試料採取時に水酸化ナトリウム溶液によってアルカリ性とし、硫酸亜鉛を添加し、保存して実験室に持ち帰る。これは、硫化物イオンを硫化亜鉛として分離し⁶⁾、チオ硫酸イオン測定時に影響がないようにするためである。しかしながら、イオンクロマトグラフ法では、試料採取時に試薬を添加すると、添加された陰イオンが分析の妨害となる可能性があるため、採取試料をそのままの状態の実験室まで持ち帰ることが望ましい¹⁾。面積が大きい北海道では、試料の搬送に1～2日の時間を要する場合がある。正確な測定値を得るために、試料採取から分析時までの的確な試料の保存方法を検討する必要があると考えられる。

文 献

- 1) 環境省自然環境局：鉍分析法指針（平成 26 年改訂），環境省自然環境局，東京，2014
- 2) 環境省自然環境局：鉍分析法指針（改訂），環境省自然環境局，東京，2002
- 3) 甘露寺康雄：鉍分析法指針の改訂の要点について，温泉科学，**30**，37-48（1979）
- 4) 厚生労働省健康局水道課長通知健水発 0906 第 1 号「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて」，平成 24 年 9 月 6 日
- 5) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発 1222 第 7 号「食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性確認ガイドラインについて」，平成 26 年 12 月 22 日
- 6) 日本規格協会：工場排水試験方法 JIS K 0102，日本規格協会，東京，2016，p.140