

ICP-MS による水道水中の重金属等一斉分析法の妥当性評価

徳島県立保健製薬環境センター

村田 武史

Validation study on simultaneous analytical method of elements such as heavy metals by ICP-MS

Takeshi MURATA

Tokushima Prefectural Public Health, Pharmaceutical and Environmental Sciences Center

要 旨

水道水質基準の水質基準項目 11 項目と水質管理目標設定項目 3 項目及び要検討項目 1 項目の計 15 項目について、ICP-MS による水道水中の重金属等一斉分析法の妥当性評価を実施した。妥当性評価ガイドラインに基づき、選択性、真度、精度及び定量下限を評価した結果、全 15 項目で良好という評価が得られた。

Key words : 重金属, 妥当性評価, ICP-MS, 水道水

I はじめに

当センターにおける水道水中の重金属等の検査は、厚生労働省から示された標準検査法に準拠して実施している¹⁾。

平成24年9月に厚生労働省から示された「水道水質基準方法の妥当性評価ガイドライン」(以下、ガイドラインという。)により、標準試験法に従って検査を実施する場合であっても、各検査機関における使用機器、設備及び検査体制等が十分な精度を確保できることなどを検証する目的で、試験法の妥当性を評価することが必要となった²⁾。

今回、水道水質基準の水質基準項目11項目と水質管理目標設定項目3項目及び要検討項目1項目の計15項目について、ICP-MSによる水道水中の重金属等一斉分析法の妥当性評価を実施した。

II 方法

1 試料

検査対象物質を含まない水道水等を得ることが困難であるため、超純水を用いた。

2 試薬等

金属混合標準液は、SPEC社製のXSTC-760C (B,Al,Cu,Zn : 10 mg/L, Cr,Mn : 5 mg/L, Fe : 30 mg/L, Mo : 7 mg/L, Ni,As,Se,Pb : 1 mg/L, Cd : 0.3 mg/L, Sb : 0.2 mg/L, U : 0.2 mg/L

含む)を使用した。Be, Y, In及びTl標準原液は、関東化学(株)製(各1000 mg/L)のものを、硝酸1.42は、関東化学(株)製(Ultrapur-100)を使用した。

標準溶液及び試験溶液の調製には、デジチューブ50 ml又は15 mlを使用した。

3 標準溶液の調製

検量線用の標準溶液は、金属混合標準液を超純水で希釈し、B濃度として0, 0.01, 0.02, 0.05 及び0.1 mg/L となるように調製した。

内部標準溶液は、Be, Y, In 及び Tl 標準原液を超純水で希釈及び混合し、それぞれ2, 0.25, 0.25 及び0.25 mg/L の混合溶液となるように調製した。

各標準溶液の希釈の際には、硝酸 1.42 を 1 %容量添加した。

4 試験溶液の調製

妥当性評価用の試験溶液は、試料に金属混合標準液を添加し、B濃度として0.01 mg/L に調製した。次に前処理として、デジチューブに調製試料 50 ml を分取し、硝酸 1.42 を 0.5 ml 加え、ドライブロックを用いて 100 °C前後で 2 時間加熱した。放冷後に超純水で 50 ml にメスアップし、内部標準溶液を装置で自動添加しながら測定を行った。

また、金属混合標準液を添加しない試料をブランク試料とし、同様の前処理を行った。

5 装置及び測定条件

装置：ICP-MS 7700（Agilent Technologies 社製）

キャリアガス：Ar

コリジョン/リアクションガス：He, H₂

反射電力：4 W

入射電力：1550 W

試験項目条件：表 1 参照

表 1 試験項目条件

試験項目	質量数	内部標準	質量数
B	11	Be	9
Al	27	Y	89
Cr	52		
Mn	55		
Fe	56		
Ni	60		
Cu	63		
Zn	64		
As	75		
Se	78		
Mo	95		
Cd	111	In	115
Sb	121		
Pb	208	Tl	205
U	238		

6 妥当性評価実施方法

精度評価のための実験は、検査員 1 名が、同一の添加試料を 1 日 1 回（2 併行）、5 日間実施する枝分かれ実験計画で、ガイドラインに基づき妥当性評価を行った。

Ⅲ 結果及び考察

1 選択性

ブランク試料の定量結果を確認したところ、全ての項目でカウント値は定量下限値（B 濃度として 0.01 mg/L）の 1/10 未満であった。したがって、許容範囲である定量下限値の 1/3 未満の条件を満たしており、選択性のあることが確認できた。

2 真度

妥当性評価実施結果を表 2 に、ガイドラインに記載の真度及び精度の目標を表 3 に示す。真度は全項目を通して 96.7～104.8 % の範囲にあり、非常に良好な結果が得られ、全ての項目で真度の目標である 70～120 % を満たした。

3 精度

精度は併行精度及び室内精度で評価した。表 2 のとおり、併行精度は B で 12.2 % と少し高かったが、その他の項目では 0.6～1.9 % と非常に良好な値であった。室内精度も同様に B が 12.4 % で高く、その他の項目で 1.4～7.2 % であった。精度の目標については表 3 のように、添加濃度の基準値等に対する割合で変化するが、全ての項目で目標値を満たしている。

B の精度が悪かった理由として、1 つは前処理中に B が揮発したことが考えられる。B は揮発性の物質で、前処理中の 2 時間加熱する行程で揮発し失われた可能性がある³⁾。参考に工場排水試験方法では、B は加熱処理を行わず、ろ過のみの前処理方法としている⁴⁾。そのため、他の金属元素との同時定量も行っていない。

2 つ目の理由は、B の溶液中での安定性が悪かったことが考えられる。試験溶液と同じ濃度の検量線試料の測定値を見ると、前処理を行っていないにも関わらず RSD は 10～30 % と悪く、混合標準液に含まれる他の項目と比較しても B のみ顕著に悪い値となった。この原因については今後究明する必要がある。

4 定量下限

定量下限値に対応する濃度になるように添加した試料を検査方法に従って試験し、真度及び精度を評価した結果、真度並びに併行精度及び室内精度の目標を満たしており、定量下限値が適切であることが確認できた。

5 妥当性評価

妥当性評価を実施した 15 項目について、1～4 の選択性、真度、精度及び定量下限の結果より、15 項目全て「良好」と評価した。

Ⅳ まとめ

水道水質基準の水質基準項目等 15 項目について、ICP-MS による水道水中の重金属等一斉分析法の妥当性評価を実施した結果、次のことが分かった。

- (1) 妥当性評価を実施した 15 項目について、選択性、真度、精度及び定量下限を評価した結果、全ての項目で良好という評価が得られた。
- (2) B の併行精度及び室内精度が他の項目と比較して少し悪かった理由について、前処理中に B が揮発することや、溶液中での分散性の悪さなどが推測された。この原因については今後検証する必要がある。

表 2 妥当性評価実施結果

試験項目	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	定量下限 (mg/L)	添加濃度 (mg/L)	添加濃度の基準値等 に対する割合	評価
B	96.7	12.2	12.4	0.01	0.01	1/100 以下	良好
Al	100.9	1.6	1.7	0.01	0.01	1/100 超 1/10 以下	良好
Cr	100.5	1.2	2.0	0.005	0.005	1/100 超 1/10 以下	良好
Mn	100.8	1.4	1.7	0.005	0.005	1/100 超 1/10 以下	良好
Fe	98.9	1.3	2.8	0.03	0.03	1/100 超 1/10 以下	良好
Ni	100.7	1.2	2.4	0.001	0.001	1/100 超 1/10 以下	良好
Cu	98.9	1.1	1.9	0.01	0.01	1/100 以下	良好
Zn	104.8	1.8	7.2	0.01	0.01	1/100 以下	良好
As	101.0	1.9	2.3	0.001	0.001	1/100 超 1/10 以下	良好
Se	100.0	0.6	1.6	0.001	0.001	1/100 超 1/10 以下	良好
Mo	98.6	1.7	2.6	0.007	0.007	1/100 超 1/10 以下	良好
Cd	100.1	1.7	2.6	0.0003	0.0003	1/100 超 1/10 以下	良好
Sb	100.4	1.8	2.9	0.0002	0.0002	1/100 以下	良好
Pb	101.2	1.2	2.2	0.001	0.001	1/100 超 1/10 以下	良好
U	100.2	0.8	1.4	0.0002	0.0002	1/100 超 1/10 以下	良好

表 3 真度及び精度の目標

添加濃度の基準値等 に対する割合	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
1/100 以下	70～120	< 30	< 35
1/100 超 1/10 以下	70～120	< 25	< 30
1/10 超 1 倍以下	70～120	< 15	< 20
1 倍超	70～120	< 10	< 15

参考文献

- 1) 厚生労働省告示第261号：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
- 2) 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
- 3) アジレント・テクノロジー株式会社：Agilent ICP-MS ジャーナル2008年10月ー第36号，
http://www.chem-agilent.com/pdf/low_5989-9877JAJ.pdf#search=%E3%83%9B%E3%82%A6%E7%B4%A0+%E6%8F%AE%E7%99%BA%E6%80%A7
- 4) 並木博：詳解工場排水試験方法〔JIS K 0102:2013〕