

ICP-MS 法による飲料水の金属類一斉分析法導入の検討

金行 良隆 石村 勝之 光野 幸一

飲料水中の金属類 11 元素について、「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」の別表第 6 に掲げる方法(誘導結合プラズマ質量分析法)による一斉分析法の導入を検討した。低濃度でのばらつき、検量点等について検討を行い、本方法が適用できることを確認し、検査時間の短縮および検査の省力化等に資することができた。

キーワード：ICP-MS, 飲料水, 金属類

はじめに

飲料水中の Cd, Se, Pb, As, Cr, Zn, Al, Fe, Cu, Mn について、当所では「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」の別表第 3 に掲げる方法(フレイムレス原子吸光度法)により測定を行っている。また、B については、別表第 5 に掲げる方法(誘導結合プラズマ発光分光分析法)により測定を行っているが、当所は新たに誘導結合プラズマ質量分析装置を導入した。上記の計 11 元素については、「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」の別表第 6 に掲げる方法(誘導結合プラズマ質量分析法, 以下 ICP-MS 法)による一斉分析が可能となっている。

フレイムレス原子吸光度法では、1 元素ずつ測定を行う。多元素を測定する際には、測定元素ごとにランプを自動で替えている。当所所有の機器は 10 本のランプを一度に装着できないため、対象の 10 元素を一度に測定することは不可能である。一方、ICP-MS 法では、測定元素が多くなっても検体ごとの測定時間はほとんど増加せず、多元素を一度で測定することが可能である。このため、ICP-MS 法を導入できれば、検査時間の短縮、分析の省力化等の面で大幅に有利である。このため ICP-MS 法の導入を検討した。

方法

1 試薬および標準溶液の調製

測定対象金属標準溶液の調製には、和光純薬工業株式会社製の多元素混合標準液(Cd, Se, Pb, As, Cr, Zn, Al, Cu, Mn 各 100mg/L), ならびに関東化学株式会社製の鉄標準液およびホウ素標準

表 1 内部標準元素

内標元素		内標元素	
¹¹¹ Cd	¹¹⁵ In	⁶⁶ Zn	⁷¹ Ga
⁷⁸ Se-H ₂	⁵⁹ Co-H ₂	²⁷ Al	⁹ Be
²⁰⁸ Pb	²⁰⁵ Tl	⁵⁶ Fe-H ₂	⁵⁹ Co-H ₂
⁷⁵ As-H ₂	⁵⁹ Co-H ₂	⁶⁵ Cu	⁷¹ Ga
⁵² Cr-H ₂	⁵⁹ Co-H ₂	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co
¹¹ B	⁹ Be		

液(各 1000mg/L)を使用した。また、内部標準溶液は和光純薬工業株式会社製の多元素混合標準液(Be, Co, Ga, Y, In, Tl 各 100mg/L)を使用した。希釈等には日本ミリポア株式会社製 MILLIPORE 純水装置により精製した MILLI-Q 水を使用した。硝酸は関東化学株式会社製の有害金属測定用および Ultrapur を使用した。

2 ICP-MS 測定

ICP-MS は、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製 X-Series II を用いた。本装置は、試料と内部標準溶液を別々に導入し、混合できるようになっている。各測定元素に対する内部標準元素を表 1 に示す。表内の H₂ とは、干渉イオンの妨害を低減するため、コリジョンセル(CCT)モードで測定することを表す。

3 低濃度領域でのばらつきの測定

上水試験方法¹⁾に記載されている方法に準じて、全元素について、水質基準値の 1/10 の濃度より低い 0.1μg/L(B と Fe は 1μg/L)で 5 回ずつ測定を行った。

4 検量線の作成

ICP-MS 法において上水試験方法に記載されている定量範囲について、混合標準溶液により段階的に標準試料を調製し、検量線を作成した。調製

濃度は、B と Fe 以外については 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40 $\mu\text{g/L}$ であり、B と Fe についてはこれらの 10 倍の濃度である。この 9 点のうちで定量範囲のものを検量点とした。

5 塩素による影響の検討

試料中に多量に存在する可能性のある塩素の影響を調べるため、Se, As, Cr の濃度を 1 $\mu\text{g/L}$ に固定して、塩素イオンを水道水質基準である 200mg/L まで段階的に添加した溶液を調製し、これらの金属濃度を通常(STD)モードおよび CCT モードでそれぞれ測定することにより塩素による影響を調べた。

結果と考察

1 低濃度でのばらつき測定結果

全元素について、水質基準値の 1/10 の濃度より低い 0.1 $\mu\text{g/L}$ (B と Fe は 1 $\mu\text{g/L}$) で 5 回ずつ測定を行った結果、表 2 のとおり、すべての元素について変動係数が 5%を下回る結果となった。測定元素に対する機器の感度は良好であると考えられる。

表 2 0.1 $\mu\text{g/L}$ で 5 回測定した時の変動係数 (B と Fe は 1 $\mu\text{g/L}$)

変動係数 (%)		変動係数 (%)	
Cd	3.7	Zn	1.1
Se	4.3	Al	0.9
Pb	0.3	Fe	0.8
As	2.0	Cu	1.8
Cr	0.8	Mn	0.8
B	0.6		

2 検量線

当初、検量線を作成した際には、上水試験方法に記載の検量点すべてで作成した検量線の決定係数(R^2)について、Al 以外の元素では 0.999 以上が得られていた一方で、Al については、特に低濃度の領域において検量線が曲がる現象が見られていた。このため、検量線用試料の希釈を 2 段階から 1 段階に減らすなどの対策を講じた結果、すべての元素について $R^2 > 0.999$ を得ることができた。検量線の一例を図 1 に示す。

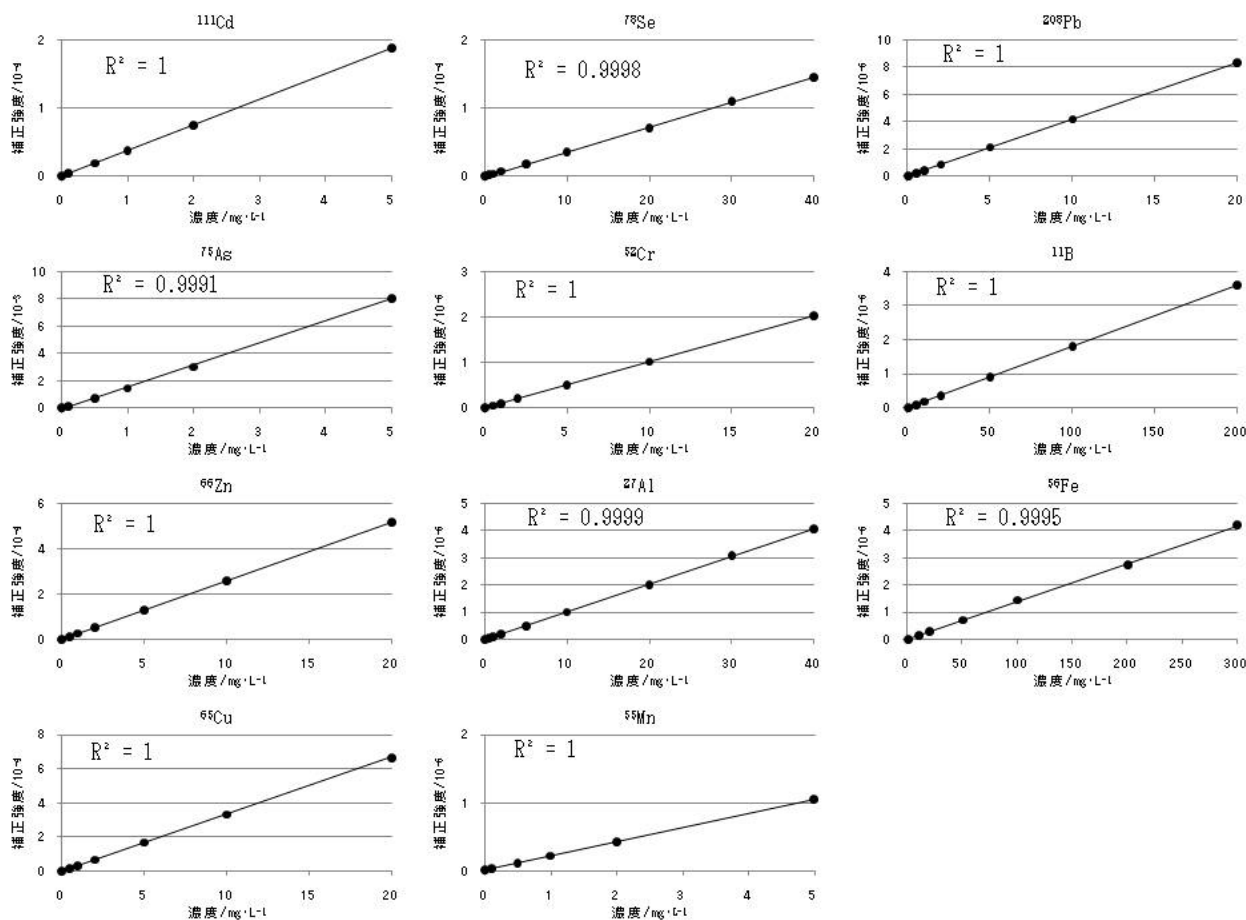


図 1 各測定元素の検量線

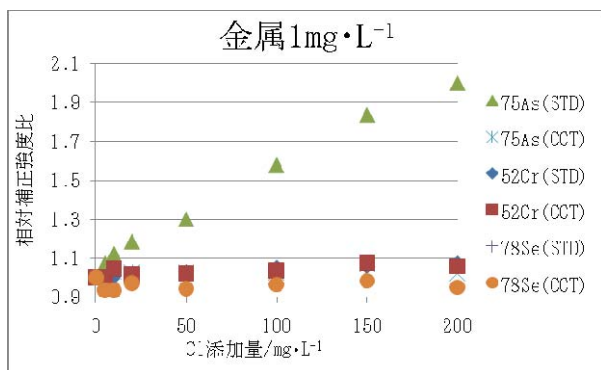


図2 塩素イオンによる金属濃度への影響

3 塩素による影響

As, Cr, Se の 3 元素について、塩素イオンを 200mg/L まで添加して STD および CCT モードで測定した結果を図 2 に示す。測定結果は、塩素イオンを添加しなかったときの補正強度を 1 とした相対補正強度で表している。

試験の結果、As の STD モードにおいて塩素の添加量にほぼ比例して As の相対補正強度が増加するという結果が見られた。ICP-MS 法では、CCT モードで行うことが明記されているのは、⁴⁰Ar-¹⁶O の妨害が顕著な ⁵⁶Fe のみである。しかし、今回の

結果から As についても CCT モードにより測定した方が良いことが解った。塩素以外の元素が測定に及ぼす影響についての検討は、これからの検討課題である。

4 検査期間の短縮

フレームレス原子吸光法では、検量線試料の測定時間を除いても、1 検体 1 元素の測定結果を得るために約 6 分程度がかかっていた。当所における通常の測定では、半日で 2~3 元素を測定しており、B 以外の 10 元素の結果を得るのに延べ 2~3 日程度、B の結果を得るのに半日程度がかかっていた。

一方、ICP-MS 法では、1 検体の測定時間は 4~5 分程度であり、検量線試料調製の時間を含めても、約 1 日程度で 11 元素すべての結果を得ることができる。このため、重金属測定において効率化および省力化に大いに資することができた。

今後も内標元素の検討および検量線範囲の拡大等により、さらに分析の効率化および精度の向上を図る予定である。

文 献

- 1) 日本水道協会：上水試験方法 2011 版(2011)