

ICP-MSを用いた飲料水中のナトリウムおよび硬度の一斉分析法における妥当性評価

草原紀子, 神力絢子, 橋本博之, 橋本レイコ, 小倉裕子, 西村真紀

Validation of Simultaneous analysis of Sodium and Hardness in Drinking-water by ICP-MS

Noriko KUSAHARA, Ayako SHINRIKI, Hiroyuki HASHIMOTO, Ruiko HASHIMOTO, Yuko OGURA
and Maki NISHIMURA

要旨

水道水の水質基準項目であるナトリウム及びその化合物とカルシウム、マグネシウム等(硬度)の検査を、当所では検査法告示別表第20「イオンクロマトグラフによる一斉分析法」に準拠して水質検査を実施しているが、機器故障時の際にも継続的に分析が可能となるよう、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)による一斉分析法の妥当性評価を実施した。ICP-MSによる測定には3種類のガスモードを使用し、各元素の質量数は検査法告示別表第6に従い ^{23}Na 、 ^{24}Mg 、 ^{25}Mg 、 ^{43}Ca 、 ^{44}Ca および内部標準物質のベリリウムを ^9Be とした。本検査法で水道水の10倍希釈試料を測定したところ、 ^{43}Ca を除く全ての元素で、いずれのガスモードにおいても検量線および添加試料の評価目標値を満たした。

キーワード：誘導結合プラズマ質量分析装置、飲料水、元素、ナトリウム、硬度、一斉分析、妥当性評価

Keywords : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Drinking-water, Elements, Sodium, Hardness, Simultaneous analysis, Validation Study

(令和4年8月12日受付 令和4年9月13日受理)

はじめに

水質基準項目であるナトリウム及びその化合物(以下、「ナトリウム」とカルシウム、マグネシウム等(硬度)について、検査法告示²⁾では別表第6「誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法」(以下、「ICP-MS法」)や別表第20「イオンクロマトグラフによる一斉分析法」(以下、「IC法」)等の検査法が規定されている。

当所では検査法告示に準拠してIC法によりナトリウム(Na)、カルシウム(Ca)およびマグネシウム(Mg)(以下、「IC3項目」)の水道水質検査を実施しているが、機器故障時の際にも継続的に分析が可能となるよう、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン(以下、「ガイドライン」)³⁾に従いICP-MS法を用いた妥当性評価を実施したので報告する。

実験方法

1. 試薬および標準品

1) 試薬

硝酸は、硝酸1.42(Ultrapure-100、関東化学(株)製)を、以下の「3. 検量線用標準試料の調製」、「4. 添加試料の調製」および「5. 内部標準溶液の調製」において全ての試料に対し硝酸1%となるよう添加した。

超純水はメルクミリポア社製 Milli-Q 製造装置(Advantage A10)により製造したもの(比抵抗 $>18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 、TOC $<5\text{ ppb}$)を用いた。

2) 標準品

検量線用標準液は当所のIC法で採用しているナトリウム標準液(Na 1000)、マグネシウム標準液(Mg 1000)およびカルシウム標準液(Ca 1000)(各1,000 mg/L、富士フィルム和光純薬(株)製)を用いた。

内部標準液は当所の水質検査においてICP-MS法による水質基準11項目⁴⁾の一斉分析で採用している内部標準液と共用できるよう、ベリリウム標準原液(Be 1000)、ガリウム標準液(Ga 1000)、インジウム標準液(In 1000)およびタリウム標準液(Tl 1000)(各1,000 mg/L、関東化学(株)製)を用いた。

2. 機器および器具

測定には7900x ICP-MS(アジレントテクノロジー社製)を使用した。

また、試料の加熱処理にはデジプレップ分解システム(SCP Science 社製)およびデジチューブ(50 mL)を使用した。

3. 検量線用標準試料の調製

各検量線用標準液を超純水で希釈し、各元素の濃度が2 mg/L(Std1)、5 mg/L(Std2)、10 mg/L(Std3)および20 mg/L(Std4)となるよう検量線用標準試料を調製した。検量線用標準試料の濃度点は当所のIC法と統一した。

また、超純水を同様に操作しブランク試料とした。

4. 添加試料の調製

1) 添加を行う水

当所(千葉市中央区)の給水末端を開栓し5分以上通水し、止水せずに採取した水道水および超純水を用いた。

2) 添加濃度

ガイドラインに従い、水道水に添加する濃度は2 mg/L(Std1)および5 mg/L(Std2)の計2種類とした。

また、超純水に添加する濃度は2 mg/L(Std1)の1種類とした。

3) 添加および前処理方法

検量線用標準試料を水道水および超純水で希釈し、水道水の添加試料(Std1)、水道水の添加試料(Std2)および超純水の添加試料(Std1)を調製した。

また、当所の水道水は無希釈の場合、NaおよびCaの常在成分の測定値が検量線の上限値を超過することから、水道水の添加試料を検量線の濃度範囲内で測定できるよう10倍希釈試料も調製した。

さらに、水道水および超純水を上記と同様に操作し、空試験試料を調製した。水道水の空試験試料は無希釈と10倍希釈の2種類および超純水の空試験試料は無希釈の1種類とした。

添加試料および空試験試料は調製後、デジチューブに入れデジプレッパ分解システムで95℃、2時間、加熱処理を行った。

5. 内部標準溶液の調製

各内部標準液を超純水で希釈し、Beが1 µg/mL、Ga、InおよびTlが各0.1 µg/mLとなるよう内部標準溶液を調製した。

6. ICP-MSの測定条件

ICP-MSの測定条件を表1に示す。

ICP-MSによる測定にはアルゴンガスのみ使用するNo Gasモードの他、マトリクスおよびプラズマ起因の多原子イオンを低減化する水素ガス(H₂)モードおよびヘリウムガス(He)モード(以下、「3種類のガスモード」)を全て使用した。

試験操作または検量線の作成における内部標準溶液の添加は、試料100 mLに対し内部標準溶液を10 mLの割合でICP-MSにより自動添加した。

また、IC3項目の質量数は検査法告示別表第6に従いNaは23(以下、「²³Na」)、Mgは24と25(以下、「²⁴Mg」と「²⁵Mg」)、Caは43と44(以下、「⁴³Ca」と「⁴⁴Ca」)および内部標準物質としてBeを採用し質量数は9(以下、「⁹Be」)とした。

さらに、各元素を測定する積分時間は⁹BeのHeモードを1秒および他の元素はいずれのモードも0.1秒とした。

7. 妥当性評価の方法

1) 検量線の作成

(1)濃度範囲

ガイドラインに従い、検量線用標準試料中のIC3項目の濃度と、IC3項目と内部標準物質の信号強度比との間に正の相関関係がみられる2 mg/Lから20 mg/Lの濃度範囲で検量線を作成した。

(2)回帰式および各濃度点

信号強度比を縦(Y軸)に、標準試料濃度を横(X軸)にとり、直線回帰式の検量線を最小二乗法で作成した。

また、回帰式は原点を強制的に通過させず、各元素の1本の検量線につきブランク試料を含まない4点の濃度点を用いて算出した。各濃度点は重み1/Xで補正を行った。

表1 ICP-MSの測定条件

測定パラメータ	ピークパターン(ポイント)	1		
	繰り返し回数(回)	3		
プラズマ	プラズマモード	低マトリクス		
	RFパワー[W]	1550		
	ネブライザガス[L/min]	1.05		
セルガス	ガスモード	No Gas	H ₂	He
	H ₂ 流量[mL/min]	オフ	6.0	オフ
	He流量[mL/min]	オフ	オフ	4.3

(3)測定順序と測定回数

ガイドラインに従い、最初にブランク試料を測定し、次に低濃度から高濃度の検量線用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一連の測定を繰り返し、各濃度の検量線用標準試料の測定データを3個取得した。

2) 検量線の評価

ガイドラインに従い、以下のとおり評価した。

(1)キャリアオーバー

検量線用標準試料の最高濃度(Std4)の測定後にブランク試料中の各元素の濃度を測定し、定量下限値を下回ることを確認した。

本妥当性評価では、定量下限値は検量線用標準試料の最低濃度(Std1)である2 mg/Lとした。

(2)真度

検量線用標準試料を繰り返し3回測定し、各濃度の検量線用標準試料を検量線により定量した濃度の平均値が調製濃度の80%から120%であることを確認した。

(3)精度

検量線用標準試料を繰り返し測定し、各濃度の検量線用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10%以下⁵⁾であることを確認した。

(4)信頼性の確認

本妥当性評価では、測定結果の信頼性を確認するための検量線の相関係数について、当所の金属類11項目のICP-MS法による金属類11項目の一斉分析で採用している0.995以上であることをとした。

3) 添加試料の評価

ガイドラインに従い、以下のとおり評価した。

(1) 選択性

水道水の空試験試料 2 種類および超純水の空試験試料 1 種類について併行条件下でデータを 2 個取得した。

本妥当性評価では、選択性の確認について、超純水の空試験試料で得られた測定値の平均値が定量下限値の 30% 未満であることとした。

なお、水道水の空試験試料 2 試行で得られた測定値の平均値が定量下限値の 30% 以上の場合、各濃度の水道水の添加試料の試験結果から水道水の空試験試料の平均値を差し引いた値を使用して真度および併行精度を評価することとした。

(2) 真度

各濃度の添加試料について併行条件下でデータを 5 個取得し、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、真度が 70% から 130% であることを確認した。

(3) 併行精度

検査員 1 名が、同一の添加試料を同一日に 5 併行で自由度が 4 となるよう試験し、得られた試験結果の併行精度 (RSD) が 10% 以下であることを確認した。

結果および考察

1. 妥当性評価の結果

1) 検量線の評価

検量線の評価結果を表 2 に示す。

(1) キャリーオーバー

全ての元素で、いずれのガスモードも定量下限値を下回り、評価目標値を満たした。

(2) 真度

全ての元素で、いずれのガスモードも調製濃度の 80% から 120% の範囲内であり評価目標値を満たした。

(3) 精度

全ての元素で、いずれのガスモードも RSD が 10% 以下であり評価目標値を満たした。

(4) 信頼性の確認

全ての元素で、いずれのガスモードも検量線の相関係数は 0.995 以上であった。

2) 添加試料の評価

添加試料の評価結果を表 3 に示す。

^{23}Na 、 ^{43}Ca および ^{44}Ca は水道水中の常在成分の濃度が検量線の上限界を超過したことから、無希釈の水道水の空試験試料、添加試料 (Std1) および添加試料 (Std2) の評価については除外した。

(1) 選択性

超純水の空試験試料では、全ての元素で、いずれのガスモードも測定値の平均値は定量下限値の 30% 未満であり、評価目標値を満たした。

なお、無希釈の水道水の空試験試料では ^{24}Mg と ^{25}Mg および 10 倍希釈の水道水の空試験試料では全ての元素で、

いずれのガスモードも測定値の平均値が定量下限値の 30% 以上を示したことから、各濃度の水道水の添加試料の試験結果から水道水の空試験試料の平均値を差し引いた値を使用して真度および併行精度を評価することとした。

(2) 真度

無希釈の水道水の添加試料 (Std1) では ^{24}Mg および ^{25}Mg の 3 種類のガスモードの真度は 70% から 130% の範囲内であり評価目標値を満たした。無希釈の超純水の添加試料 (Std1) では全ての元素で、いずれのガスモードも真度は 70% から 130% の範囲内であり評価目標値を満たした。

また、10 倍希釈の水道水の添加試料 (Std1) では、 ^{23}Na の He モードの真度が 70% 未満を示し評価目標値を満たさなかったが、 ^{23}Na の H_2 モードと No Gas モード、 ^{24}Mg 、 ^{25}Mg 、 ^{43}Ca および ^{44}Ca の 3 種類のガスモードの真度は 70% から 130% の範囲内であり評価目標値を満たした。

さらに、 ^{23}Na と ^{43}Ca の 3 種類のガスモードおよび ^{44}Ca の He モードと No Gas モードは、下記「(3) 併行精度」を 10 倍希釈の水道水の添加試料 (Std2) を用いて評価したことから、真度も評価した。その結果、 ^{43}Ca の H_2 モードと He モードの真度が 70% 未満を示し評価目標値を満たさなかったが、 ^{23}Na の 3 種類のガスモード、 ^{43}Ca の No Gas モードおよび ^{44}Ca の He モードと No Gas モードの真度は 70% から 130% の範囲内であり評価目標値を満たした。

(3) 併行精度

無希釈の水道水の添加試料 (Std1) では、 ^{24}Mg および ^{25}Mg の 3 種類のガスモードの併行精度は 10% 以下であり評価目標値を満たした。無希釈の超純水の添加試料 (Std1) では、全ての元素で、いずれのガスモードも併行精度は 10% 以下であり評価目標値を満たした。

また、10 倍希釈の水道水の添加試料 (Std1) では、 ^{23}Na と ^{43}Ca の 3 種類のガスモードおよび ^{44}Ca の He モードと No Gas モードの併行精度が 10% 超過を示し評価目標値を満たさなかったが、 ^{24}Mg と ^{25}Mg の 3 種類のガスモードおよび ^{44}Ca の H_2 モードの併行精度は 10% 以下であり評価目標値を満たした。

さらに、10 倍希釈の水道水の添加試料 (Std2) では、 ^{43}Ca の H_2 モードの併行精度が 10% 超過を示し評価目標値を満たさなかったが、 ^{23}Na の 3 種類のガスモードおよび ^{43}Ca と ^{44}Ca の He モードと No Gas モードの併行精度は 10% 以下であり評価目標値を満たした。

2. 考察

本報告では、10 倍希釈の水道水の添加試料 (Std1 および Std2) の評価において ^{43}Ca の H_2 モードと He モードの真度および ^{43}Ca の H_2 モードの併行精度が評価目標値を満たさなかった。ICP-MS 法の SOP を策定する上では分析に採用する全ての元素において複数のガスモードを確保し、特定の多原子イオン低減化ガスを使用できない不測の事態が生じた場合にも残りのガスモードで分析が可能であることが望ましいと考えられる。

また、 ^{43}Ca の H_2 モードと He モードにおいても ICP-MS の

分析条件の変更等により上記の評価目標値を満たす可能性があることから、SOPに採用可能な分析条件およびNaと硬度の質量数の検討を今後も継続することにより、本検査法の精度向上は可能と考えられる。

まとめ

今回、ICP-MSの3種類のガスモードおよび内部標準物質の⁹Beを用いて²³Na、²⁴Mg、²⁵Mg、⁴³Caおよび⁴⁴Caの一斉分析法の妥当性評価を実施したところ、10倍希釈の水道水を用いた場合、⁴³Caを除く全ての元素で、いずれのガスモードにおいても検量線および添加試料の評価目標値を満たした。

本報告を基に、今後もICP-MS法によるNaおよび硬度の一斉分析法の精度向上に取り組んでいきたい。

引用文献

- 1) 水質基準に関する省令,厚生労働省令第101号,平成15年5月30日
- 2) 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,厚生労働省告示第261号,平成15年7月22日
- 3) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン,健水発0906第1号別添,平成24年9月6日
- 4) ICP-MSを用いた飲料水中の元素類一斉分析法における妥当性評価,千葉県衛研年報 第69号 2020年
- 5) 水質基準に関する省令の制定および水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について,健水発第1010001号,平成15年10月10日

表2 検量線の評価結果(重み=1/X 検量線)

質量数 元素	ガス モード	キャリーオーバー			真度(%)				精度(RSD%)			
		目標: Std4 測定直後の ブランク試料が定量下限値 (2 mg/L) 未満 n=3			目標: 80~120%の範囲内				目標: 10%以下			
		Std1	Std2	Std3	Std4	Std1	Std2	Std3	Std4			
²³ Na	H ₂	0.1841	0.1922	0.1948	95.7	93.5	94.0	93.8	4.5	4.9	6.3	5.7
	He	0.1623	0.1701	0.1735	99.1	95.4	95.8	96.0	2.0	4.7	4.5	4.2
	No Gas	0.0000	0.0000	0.0000	100.2	101.8	101.9	102.0	1.0	2.6	3.4	1.7
²⁴ Mg	H ₂	0.1549	0.1606	0.1629	95.7	93.8	94.3	93.7	4.1	5.0	6.0	5.7
	He	0.1373	0.1423	0.1447	98.6	95.3	95.8	95.7	2.3	4.7	4.6	4.6
	No Gas	0.0000	0.0000	0.0000	100.4	101.1	101.3	101.5	0.8	2.3	2.9	1.4
²⁵ Mg	H ₂	0.1309	0.1367	0.1388	95.5	93.4	94.7	93.7	4.1	5.4	6.1	5.4
	He	0.1090	0.1141	0.1162	103.1	95.7	94.5	95.5	3.8	3.7	5.4	5.0
	No Gas	0.0000	0.0000	0.0000	99.9	101.2	101.1	101.5	1.1	2.9	2.8	1.5
⁴³ Ca	H ₂	0.1614	0.1670	0.1699	99.2	94.8	94.5	93.2	3.2	2.9	3.6	7.4
	He	0.0453	0.0505	0.0529	100.8	98.5	98.9	99.3	4.1	5.1	5.0	4.1
	No Gas	0.0000	0.0000	0.0000	96.4	100.5	98.5	98.1	1.2	2.8	0.7	1.6
⁴⁴ Ca	H ₂	0.1134	0.1198	0.1218	93.2	90.8	92.2	91.2	6.5	7.4	9.1	7.9
	He	0.0681	0.0762	0.0821	100.4	97.7	94.6	93.7	4.0	4.7	6.7	6.5
	No Gas	0.0000	0.0000	0.0000	95.5	99.1	99.0	98.4	3.6	2.5	0.5	1.5

表3 添加試料の評価結果(重み=1/X 検量線)

質量数 元素 希釈の区分	ガス モード	選択性(%)		真度(%)			併行精度(RSD%)		
		目標: 定量下限値 の30%未満		目標: 70~130%の範囲内			目標: 10%以下		
		水道水 ¹⁾	超純水	水道水		超純水	水道水		超純水
				Std1	Std2	Std1	Std1	Std2	Std1
²³ Na 無希釈	H ₂	* ²⁾	9.4	*	*	91.1	*	*	0.5
	He	*	8.2	*	*	96.5	*	*	0.7
	No Gas	*	0.0	*	*	100.6	*	*	0.4
²³ Na 10倍希釈	H ₂	1165.7	- ³⁾	78.3	70.0	-	12.1	9.8	-
	He	1181.2	-	68.1	71.8	-	17.2	5.4	-
	No Gas	1236.2	-	79.8	77.1	-	23.2	8.0	-
²⁴ Mg 無希釈	H ₂	289.6	7.9	75.3	-	91.2	5.8	-	0.8
	He	291.0	7.0	75.1	-	96.4	6.9	-	0.6
	No Gas	300.8	0.0	94.6	-	101.0	2.3	-	0.6
²⁴ Mg 10倍希釈	H ₂	391.9	-	87.9	-	-	1.8	-	-
	He	400.8	-	84.7	-	-	5.3	-	-
	No Gas	330.1	-	99.2	-	-	6.0	-	-
²⁵ Mg 無希釈	H ₂	289.7	6.7	77.7	-	90.7	6.9	-	0.9
	He	292.8	5.6	73.2	-	103.5	8.1	-	0.9
	No Gas	302.8	0.0	93.1	-	99.2	3.4	-	0.4
²⁵ Mg 10倍希釈	H ₂	384.5	-	90.8	-	-	2.9	-	-
	He	388.3	-	92.8	-	-	5.3	-	-
	No Gas	320.1	-	100.9	-	-	5.3	-	-
⁴³ Ca 無希釈	H ₂	*	8.4	*	*	95.0	*	*	0.9
	He	*	2.5	*	*	100.9	*	*	1.1
	No Gas	*	0.0	*	*	94.1	*	*	0.7
⁴³ Ca 10倍希釈	H ₂	1320.4	-	92.1	68.8	-	18.8	14.4	-
	He	1339.7	-	90.1	67.9	-	31.7	5.4	-
	No Gas	1393.0	-	96.6	77.9	-	27.9	3.8	-
⁴⁴ Ca 無希釈	H ₂	*	5.9	*	*	86.8	*	*	0.9
	He	*	3.7	*	*	100.5	*	*	1.0
	No Gas	*	0.0	*	*	90.9	*	*	0.6
⁴⁴ Ca 10倍希釈	H ₂	1293.2	-	77.4	-	-	9.1	-	-
	He	1336.3	-	87.2	72.7	-	15.9	5.3	-
	No Gas	1383.5	-	95.8	82.7	-	27.9	4.4	-

- 1) 水道水の選択性は水道水(Std1)測定時の空試験の結果を記載
(水道水(Std2)は別日に測定し、空試験の結果は不掲載)
- 2) 検量線の上限界を超過したことから評価から除外
- 3) 評価を未実施