

(8-54) ICP-MSによる一斉分析法における環境組成標準物質の活用

○吉川 循江(横浜市衛生研究所) 堀切 佳代(横浜市衛生研究所)

[はじめに] 近年、環境組成標準物質が日本の国家計量標準機関(産業技術総合研究所)において認証され頒布されている。こうした認証標準物質は検査方法が信頼性のある方法か否かを評価する「方法のバリデーション」、「分析機器の調整」、「検査機関や検査者の技能確認」に用いられ、検査の信頼性確保に欠くことのできないものである。河川水認証標準物質は日本国内の河川水から調整され有害金属元素を中心に濃度が認証されていることから、水道法告示に示された金属元素分析法(別表第3「フレイムレス-原子吸光度計による一斉分析法」、別表第4「フレイム-原子吸光度計による一斉分析法」、別表第5「ICP発光分光分析装置による一斉分析法」、別表第6「ICP-MSによる一斉分析法」、別表第8、別表第9、別表第10、別表第11)の比較検討、分析機器の機種比較、前処理手順の変更などの際にも使用される。

そこで、横浜市衛生研究所で数年間に得られた認証標準物質の検査結果を認証値と比較し、真度、変動を把握することで得られた活用例や留意点について報告する。

[試料] 産業技術総合研究所認証標準物質NMIJ CRM 7202-a No.328, 7202-b No.46,

日本分析化学会河川水認証標準物質JSAC 0301-3 N-0223, 0302-3 A-0223.

[方法] 2009年9月~2011年10月に横浜市内の自己水源型専用水道水、地下水、受水槽水などの水質検査の際、及び外部精度管理調査の際に認証標準物質をICP-MSによる一斉分析法で測定した。装置はAgilent製7500ce。標準液はSPEX製760C, Na, K, Ca, Mg各標準液(1000mg/L)を用い検量線を作成した。混合内部標準溶液はBe:2.0mg/L, Ga, In, Tl:0.5mg/Lの濃度になるように硝酸(1+99)で希釈して調整し、試料:内標は混合比20:1で自動添加した。分析条件を表1に示した。

[結果] 認証標準物質(NMIJ CRM 7202-a)を検査員1名が2年間16日(のべ19回)にわたり別表第6「ICP-MSによる一斉分析法」によって検査した結果を表1に示した。検査結果を認証値及び拡張不確かさと比較すると、中央値はほぼ19元素の認証値と一致しており真度(正確さ)は良好と考えられた。7202-aの認証値は水質基準値の1/10程度であり、標準作業書に示す検査方法の妥当性評価<sup>1)</sup>を行う際の対象試料として活用できると考えられた。Bにおいて最小値が44.83 μg/Lと低い値があるが、これは至急検査で1週間前の検量線を用いて7202-aを検査した際に得られた結果であり、Bは認証値と比べて低下傾向を示したが他の元素は認証値と一致していた。このことから、水質事故などで検量線作成に要する時間、

表1 認証標準物質 NMIJ CRM 7202-a No.328 の検査結果

横浜市衛生研究所の分析条件		7202-a		拡張不 確かさ	回 数	最小値	最大値	中央値	平均値	標準偏 差	変動係 数(%)	2009年 11月	
元素・質 量数	H2/He 素・質量数	単位	認証値										
B	11 H2	Be	9 μg/L	48.7	0.8	19	44.83	49.53	47.94	47.85	1.132	2.37	46.53
Na	23 H2	Be	9 mg/L	3.68	0.08	19	3.285	3.665	3.436	3.447	0.098	2.83	3.509
Mg	25 H2	Be	9 mg/L	1.24	0.05	19	1.111	1.204	1.165	1.158	0.025	2.14	1.137
Al	27 H2	Be	9 μg/L	15.0	0.4	19	13.27	16.67	14.83	14.89	0.766	5.14	14.30
K	39 H2	Be	9 mg/L	0.85	0.03	19	0.7302	0.8912	0.7910	0.7891	0.037	4.64	0.8565
Ca	43 H2	Be	9 mg/L	4.67	0.14	19	4.036	4.682	4.292	4.318	0.138	3.20	4.522
Cr	52	He Ga	71 μg/L	4.81	0.18	19	4.313	4.908	4.550	4.559	0.176	3.87	4.511
Mn	55 H2	Ga	71 μg/L	5.03	0.14	19	4.686	5.373	4.993	5.033	0.167	3.33	4.702
Fe	56 H2	Ga	71 μg/L	30.1	0.9	19	29.04	31.71	30.37	30.45	0.721	2.37	28.47
Ni	60	He Ga	71 μg/L	1.07	0.03	19	0.9272	1.101	0.9999	1.004	0.057	5.70	0.9435
Cu	63	He Ga	71 μg/L	10.1	0.3	19	9.002	10.64	9.936	9.839	0.453	4.60	9.497
Zn	66 H2	Ga	71 μg/L	10.3	0.3	19	10.15	12.86	11.06	11.10	0.636	5.73	9.376
As	75	He Ga	71 μg/L	1.18	0.04	19	1.121	1.305	1.172	1.180	0.038	3.20	1.186
Se	78 H2	Ga	71 μg/L	1.04	0.04	19	1.009	1.117	1.064	1.062	0.029	2.73	1.022
Mo	95	He Ga	71 μg/L	0.186	0.002	19	0.1720	0.2397	0.1925	0.1970	0.0202	10.24	0.1680
Cd	111 H2	In	115 μg/L	1.02	0.02	19	1.010	1.096	1.050	1.050	0.023	2.19	4.277
Sb	121 H2	In	115 μg/L	0.0098	0.0003	19	0.009495	0.01073	0.009988	0.01001	0.00033	3.28	0.009176
Pb	208 H2	Tl	205 μg/L	1.01	0.02	19	0.9710	1.095	1.044	1.045	0.028	2.72	1.066
U	238 H2	Tl	205 μg/L	-----	-----	19	0.007095	0.008377	0.007520	0.007549	0.00034	4.55	0.006979

検査結果を得るまでの時間を短縮したい際に認証標準物質を活用することも可能と考えられた。

また、各元素の推移グラフを作成するとMoは増加傾向にあることや、同一の日にNi, As濃度が高いことが分かる。次に、Cdのみ認証値とずれが生じている2009年11月の結果を表1に示した。硝酸での洗浄操作前後の結果を比較したところ、前に検査した試料のCd濃度が1.1mg/Lと高かったことから洗浄操作で低下できずにメモリしたため4.277 μg/Lまで増加したと考えられた。これらのことから、範囲(最大値と最小値の差)、平均値、標準偏差などの統計値をあらかじめ把握することで、検査日ごとの検査操作に関する自己精度管理、分析装置の精度確認に活用できると考えられた。そこで、イオンクロマトグラフ用やTOC用などの検査項目に関しても水道水認証標準物質の開発をニーズ調査を通じて要望している。  
[留意点] 7202-aから再調整された別ロット7202-bが2011年10月に供給されたことから1ヶ月間に8日(のべ11回)検査した結果を表2に示した。変動係数が高く認証値とのずれが7202-aに比べて大きかった。その一因を検証するため認証書を調査したところ7202-aは硝酸濃度0.1mol/Lであったが7202-bは0.3mol/Lに変更されていた。産業技術総合研究所では硝酸濃度が標準液と試料で異なってもオフラインで内部標準液を添加して補正すれば認証値と一致するとしており、その分析条件を表3に示した。7202-b値付の際の検査方法はSbを除きICP-MS法が用いられ、装置はAgilent製7700xHeモード、標準液の硝酸濃度を0.4mol/L(100gの標準液に対し密度1.38の硝酸、約2.8gを添加)とし、0.1mol/Lの7202-aを用いた妥当性確認においても認証値と一致したとされる。一方、水道法告示別表第6「ICP-MS法」では内部標準液としてBe, Co, Ga, Y, In, Tlが示されているが、示されていないRhがCd及びSbに使用されていた。硝酸濃度は100mLの試料に対し1.0mLの硝酸1.38と規定され、標準液と試料の液性は一致させている。7202-bは硝酸濃度が高く標準液の濃度と異なるためばらつきが大きかったとも考えられた。現在、当所では7202-aの提供を受け使用している。産総研では河川水認証標準物質に関して次ロット7202-cを開発の際に硝酸濃度0.1mol/Lに変更予定と聞いている。

河川水認証標準物質(JSAC 0301-3無添加, 0302-3添加)を2009年9月に測定したところ、Al, Mn, Feなどで認証値とのずれが大きかった。その一因としてJSAC0302-3添加にはBeが認証値として0.99 μg/Lと記載されているため、Beを内標準物質として測定するB, Na, Mg, Al, K, Caに関して認証値とずれが生じる可能性があると考えられた。一方、内標準としてのBe濃度は2mg/Lと高くその影響は限定的とも考えられた。そこで、2010年12月分析化学会に問い合わせたところ、「瓶詰め後の均一性試験を実施したところAlについては容器間で有意な差が認められ、中には認証値±2×SDを超えるものもある。」との回答を得た。その後、認証書の一部修正が行われた。さらに、安定性試験でドラム容器毎の比較試験を行ったところドラム容器間でAl, Feの濃度に差があることが判明し、2011年12月からAl, Feの再認証を行うにあたり再認証値を決定するための共同実験に当所も参加した。

[まとめ] これまでに受けた国や神奈川県が行う外部精度管理調査についても同一の手順で行うCd, Se, Pb, As, Al, Fe, B, Cuについて良好な結果を得ており、標準作業書に示す検査方法の妥当性評価を1度行うだけでなく、認証標準物質を活用した検査日ごとの検査操作に関する自己精度管理、分析装置の精度管理が重要と考えている。

表2 認証標準物質 NMIJ CRM 7202-b No.46 の検査結果

元 素	単 位	7202-b 認証値	拡張 不確 かさ	回 数	最小値	最大値	中央値	平均値	標準偏 差	変動係 数(%)
B	μg/L	47.8	0.9	11	44.47	52.52	49.22	48.66	2.367	4.87
Na	mg/L	3.64	0.06	11	3.127	4.371	3.739	3.775	0.369	9.78
Mg	mg/L	1.23	0.04	11	0.9464	1.394	1.188	1.195	0.138	11.57
Al	μg/L	17.0	0.5	11	12.21	22.76	16.34	16.98	3.195	18.82
K	mg/L	0.833	0.023	11	0.5605	1.022	0.7400	0.7593	0.1452	19.12
Ca	mg/L	4.51	0.15	11	3.347	5.138	4.255	4.255	0.543	12.75
Cr	μg/L	4.65	0.06	11	3.787	4.641	4.203	4.233	0.326	7.71
Mn	μg/L	4.93	0.13	11	3.882	5.021	4.302	4.407	0.415	9.42
Fe	μg/L	29.8	0.4	11	24.6	32.01	27.39	28.04	2.854	10.18
Ni	μg/L	1.05	0.03	11	0.9174	1.231	1.067	1.070	0.101	9.44
Cu	μg/L	9.88	0.13	11	7.712	10.05	8.985	8.923	0.800	8.96
Zn	μg/L	9.83	0.20	11	7.722	8.778	8.414	8.390	0.337	4.02
As	μg/L	1.10	0.05	11	0.8696	1.065	0.9800	0.9852	0.054	5.44
Se	μg/L	1.00	0.06	11	0.726	0.8191	0.7688	0.7713	0.028	3.60
Rb	μg/L	0.651	0.018	---	---	---	---	---	---	---
Sr	μg/L	32.7	0.6	---	---	---	---	---	---	---
Mo	μg/L	0.184	0.006	11	0.1403	0.2114	0.1735	0.1741	0.0198	11.39
Cd	μg/L	0.98	0.03	11	0.7915	0.9136	0.8696	0.8595	0.034	3.95
Sb	μg/L	0.0103	0.0004	11	0.007588	0.01109	0.009794	0.009715	0.00096	9.88
Ba	μg/L	5.69	0.11	---	---	---	---	---	---	---
Pb	μg/L	1.002	0.018	11	0.7546	1.016	0.8298	0.8533	0.0785	9.20
U	μg/L	0.0076	0.0005	11	0.004927	0.006928	0.006234	0.006033	0.00063	10.48

表3 産業総研究所分析条件

元素・ 質量数	コリ ジョン ガス	質量数 内 標準元素
B	11	He 9Be
Na	23	He 59Co 9Be
Mg	26, 25	He 59Co 9Be
Al	27	He 59Co
K	39	He 59Co 9Be
Ca	42, 43, 44	He 59Co 9Be
Cr	52	He 59Co
Mn	53	He 59Co
Fe	56	He 59Co
Ni	60	He 59Co
Cu	63	He 59Co
Zn	66	He 59Co
As	75	He 89Y
Se	78	He 89Y
Rb	85	He 89Y
Sr	88	He 89Y
Mo	98	He 89Y
Cd	111	He 103Rh
Sb	121	He 103Rh
Ba	138	He 103Rh
Pb	208	He 205Tl
U	238	He 205Tl

謝辞: 独立行政法人 産業技術総合研究所 稲垣和三氏に分析条件等に関して技術的助言を頂戴いたしました。

文献 1) 厚生労働省健康局水道課長通知; 水道水質検査方法の妥当性ガイドラインについて、健康水9906第1号, 平成24年9月6日。