

(8-29) コリジョン型 ICP-MS による自己水源型(地下水)水道水中の Fe, Na, Ca, Mg の定量

○吉川 循江(横浜市衛生研究所) 荒井 桂子(横浜市衛生研究所)
 田中 礼子(横浜市衛生研究所) 林 宏子(横浜市衛生研究所)
 山口 正(横浜市衛生研究所)

はじめに

水道法水質基準の改正¹⁾に伴い提示された、検査方法告示(平成16年4月施行)²⁾に対応するために、コリジョン型の誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)が同年9月、当所に整備された。

従来、ICP-MSによる分析法では質量数80以下の元素は測定困難³⁾とされてきた。このため、告示に定められたICP-MSによる10元素の一斉分析法(別表第6)では、Fe, Na, CaおよびMgの各元素は分析対象とされていない。よって告示の中から「鉄及びその化合物(Fe)」はフレイム-原子吸光光度計(フレイム)による分析法を、「ナトリウム及びその化合物(Na)」及び「カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)等(硬度)」の各項目はイオンクロマトグラフ(陽イオン)による一斉分析法を採用せざるを得ない状況にある。近年、分子イオン分解部に水素(H₂)またはヘリウム(He)のコリジョン(またはリアクション)ガスを流すことが可能な構造に改良されたコリジョン型ICP-MSが開発されてきている。

そこで、ICP-MSによる10元素の一斉分析法に加え、Fe, Na, Ca, Mgを含めた多元素一斉分析が可能かどうかを検討した。検討に当たっては、自己水源型(地下水)簡易給水道及び専用水道の水試料を用い、コリジョン型ICP-MS法により、Fe, Na, Ca, Mgを定量し、その結果を告示法と比較したので報告する。

方法

1. 試料

(1)自己水源型簡易給水道施設(市条例)から採水された試料

16年度に検査を実施⁴⁾した施設数:20。試料:原水15, 浄水17。採水時期:平成16年11月~17年2月。

17年度に検査を実施⁴⁾した施設数:18。試料:原水14, 浄水16。採水時期:平成17年9月~17年10月。

(2)自己水源型専用水道水から採水された試料

17年度に検査を実施⁴⁾した施設数:28。試料:原水29, 浄水28。採水時期:平成17年12月~18年1月。

2. 試験方法, 装置, 条件

Fe: フレイム-原子吸光光度計(フレイム)。試験方法告示(告示)^{2, 6, 7)}に準拠した。

装置: 島津製作所製フレイム原子吸光AA-660x。波長:248.3nm。ガス: 空気-アセチレン

Na, K, Ca及びMg: イオンクロマトグラフ(陽イオン)による一斉分析法。告示に準拠した。

装置: ダイオネックス社製イオンクロマトグラフDX320, 電気伝導度検出器。オートサンプラー: AS3500, サンプル温度: 室温。

サプレッサ: ASRS-ULTRA, 50mA。試料導入量: 25 µL。溶離液: マンソルホン酸20mmol/L, 流量1.0mL/min。

分離カラム, ガードカラム: ダイオネックス社製IonPacGS-12A(4×250mm), IonPacCG-12A(4×50mm)。カラム温度: 35°C。

Fe, Na, K, Ca, Mg: 告示のICP-MS法による10元素の一斉分析法(別表第6)を応用した。

Fe, Na, K, Mg: 各元素の測定質量数, 内部標準液, 取り込み時間(Time)は、以下のとおり。

Fe: 質量数56, 内標ガリウム(Ga), Time0.99sec。Na: 質量数23, 内標ベリリウム(Be), Time0.09sec。

K: 質量数39, 内標Be, Time0.09sec。Ca: 質量数43, 内標Be, Time0.30sec。Mg: 質量数25, 内標Be, Time0.09sec。

リアクションガスは全てH₂とした。またCa, Mgは干渉イオンの影響をさけるため、存在比の低い同位体の質量数を選択した。

装置: Agilent社製7500ce(コリジョン型)。混合内部標準液(内標)はベリスタリックポンプを利用し、試料内標は混合比

20対1で自動添加した。

表1 コリジョン型ICP-MS法による検量線, 範囲, 相関係数

結果

1. Feの定量

(1)検量線

Feの標準液を(0.0003~3.0mg/L)調製し、コリジョン型ICP-MS法でFeの検量線を作成した。両検量線を比較した結果(表1)、ICP-MS法でも検量線の相関係数は0.999以上であり、直線性を示した。Y切片は、プラス方向に移動する傾向が見られなかった。

(2)フレイム法とICP-MS法の相関

17年度に行政検査で実施した簡易給水道水道水試料および自己水源型専用水道水試料について、コリジョン型ICP-MS法で測定した。その結果、Feが0.01mg/L以上検出された62試料についてフレイム法で測定した。フレイム法の前処理操作として濃縮を必要としない検量線範囲(0.1~2.0mg/L)に該当した35試料について、ICP-MS法の結果と合わせて図1に示した。その結果、Feの回帰直線は $y=0.9160x+0.0642$ 、相関係数は $R=0.9880$ となり、フレイム法とICP-MS法におけるFeの定量結果は危険率1%で相関が認められた。

コリジョン型ICP-MS			
検量線範囲 (mg/L)	検量線	相関係数	装置条件
Fe 0.0003~3.0	$Y=5.329e^{-2}X+1.414e^{-2}$	0.9999	アルゴン(Ar)ガス流量: プラスマガス15L/min, 補助ガス1.0L/min, キャリアガス0.8L/min, メイクアップガス0.35L/min。スキマー及びサンプリングコーン: Ni製。プラズマ条件: 高周波出力1500W。サンプリング位置: 8.0mm。リアクションガス流量: 水素(H ₂)ガス4.5mL/min, ヘリウム(He)ガス4.5mL/min。試料導入系: 石英製スプレーチャンパー, シール板付石英製トーチ, ガラス製同軸マイクロストンプライザー, ネブライザーポンプ: 0.1rps
Na 0.2~40	$Y=1.554e^2X+2.142$	1.0000	
K 0.1~20	$Y=2.954e^2X+2.420$	1.0000	
Ca 0.2~40	$Y=8.972e^{-1}X+5.195e^{-3}$	0.9993	
Mg 0.2~40	$Y=1.599e^1X+1.758e^{-2}$	1.0000	

Y: 強度比, $Y=aX+b[\text{blank}]$

2. Na, K, Mg, Caの定量

(1)検量線

イオンクロマトグラフ法と同様な濃度にNa, K, Ca, Mg標準液を調製し、コリジョン型ICP-MS法で各の検量線を作成した。両検量線を比較した結果(表1)、ICP-MS法でも検量線の相関係数は0.999以上であり、直線性を示した。各検量線のY切片については、プラス方向に移動する傾向が見られなかった。

(2)イオンクロマトグラフ法とICP-MS法との相関

16年度に行政検査で実施した簡易給水道水道水試料について、イオンクロマトグラフ法とコリジョン型ICP-MS法で測定した。なお、検量線範囲から外れたNa 5, Ca 2試料は除き、Na27, K32, Ca30, Mg32の試料数を用いた。その結果を図1で示した。イオンクロマトグラフ法とICP-MS法におけるNa, K, Ca, Mgの定量結果は危険率1%で相関が認められた。なお、各元素の回帰直線及び相関係数(R)は次のとおり。

Na: $y=1.0291x+0.5525$, $R=0.9772$ 。K: $y=1.0053x+0.0349$, $R=0.9930$

Ca: $y=0.9252x+1.2027$, $R=0.9806$ 。Mg: $y=0.9692x+0.2610$, $R=0.9765$

考察

1. 干渉分子イオン/多原子イオンの生成抑制

コリジョン型ICP-MS法で得られたFe, Na, K, Ca, Mgの各検量線のY切片については、プラス方向に移動する傾向が見られなかった。したがって、その原因とされる⁹⁾干渉分子イオン/多原子イオンは選択的に除去または低減され、妨害が抑制されていたと考えられた。

2. 地下水試料中のマトリックス成分の影響

荒井らの報告⁴⁾のように、実試料として用いた自己水源型簡易給水道水や専用水道水は、干渉分子イオンを生成させる塩素イオン(Cl)等のマトリックス成分を多種多様に含有している。このような試料を用いてもコリジョン型ICP-MS法によるFe, Na, K, Ca, Mgの測定結果は、イオンクロマトグラフ法やフレイム法の測定結果と高い相関が認められた。したがって、マトリックス成分の濃度変動が、検討に用いた試料水の濃度変動の範囲内であれば、コリジョン型ICP-MSにおいては、イオンクロマトグラフ法やフレイム法と同等な結果が得られることが示唆された。

一方、リアクションガスを流す場合は、流さない場合に比べ、各元素の感度低下が生じている。Fe, Naおよび硬度の水質基準3項目は、水質基準値および含有濃度が他の元素に比べ比較的高いため、感度を犠牲にしても分子イオン干渉を低減するこの手法は有効であると考えられた。

3. 検査方法告示(別表第6)による一斉分析法

告示に定められたICP-MSによる10元素の一斉分析法は、各元素の測定濃度範囲が広く、試料の前処理操作において、フレイム法が必要とされる濃縮を必要としない利点がある。しかし、この告示法は近年開発されたコリジョン型ICP-MSで使用するリアクションガスに関して言及されておらず、Fe, Na, Ca, Mgの各元素は分析対象とされていない。このため、コリジョン型ICP-MSによる多元素一斉分析の利点が十分に発揮されているとはいえない。

まとめ

実試料として自己水源(地下水)型簡易給水道水および専用水道水を用い、コリジョン型ICP-MS法により、Fe, Na, K, Ca, Mgを定量した。その結果、告示法であるフレイム-原子吸光光度法とコリジョン型ICP-MS法におけるFeの定量結果は危険率1%で相関が認められた。また、告示法であるイオンクロマトグラフ法(陽イオン)とコリジョン型ICP-MS法におけるNa, K, Ca, Mgの定量結果は危険率1%で相関が認められた。

今後、Fe³⁾だけでなく、Na, Ca, Mgについても検討が重ねられ、Fe, Na, 硬度の水質基準に対し、コリジョン型ICP-MSによる一斉分析の利点を生かした検査方法も提示されるならば、水道法水質基準適合検査は、より速やかに実施可能であり、かつ検査機関における機器の整備状況に応じた検査方法の選択が可能となると考える。

文献

- 厚生労働省令 第101号 平成15年5月30日 水質基準に関する省令
- 厚生労働省告示 第261号 平成15年7月22日 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
- 大沼章子, 他. 誘導結合プラズマ質量分析による環境水の多元素一斉分析について. 愛知衛研報, 2003; 53: 51-63
- 荒井桂子, 他. 横浜市における地下水を水源とした簡易給水道水および専用水道の水質実態調査. 横浜衛研年報, 2006; 45: 投稿中
- 吉川循江, 他. シアン化物イオンおよび塩化シアン分析-地下水試料に関する測定上の検討-. 横浜衛研年報, 2005; 44: 123-127
- 厚生労働省告示 第125号 平成17年3月30日 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一部改正する件
- 厚生労働省告示 第191号 平成18年3月30日 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一部改正する件
- 安部隆司, 他. コリジョン型ICP-MSによる環境試料中の金属分析への応用性. 岩手県環境保健センター年報, 2003; 3: 73-77

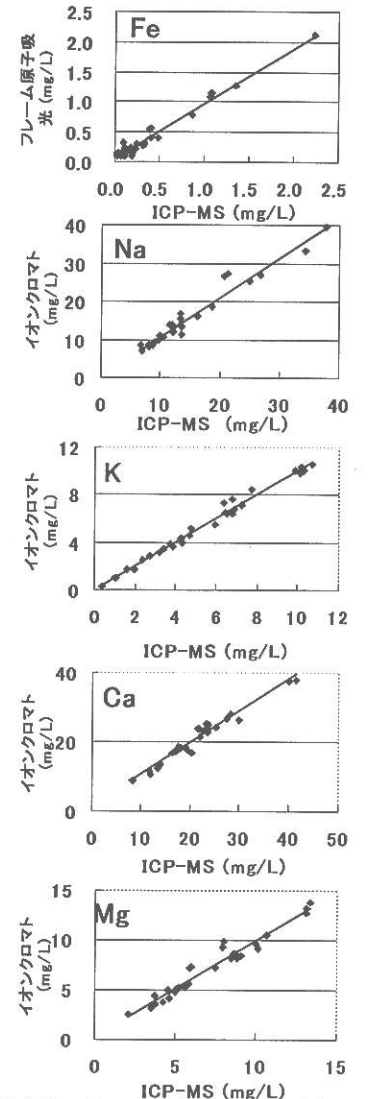


図1 実試料を用いたフレイム原子吸光法とコリジョン型ICP-MS法, イオンクロマトグラフ法とコリジョン型ICP-MS法による相関