

水道水質検査におけるICP質量分析の導入について

砂古口博文・藤田 久雄・毛利 孝明・黒田 弘之

Appreciation of ICP-MS for Tap Water

Hirofumi SAKOGUCHI, Hisao FUJITA, Takaaki MOURI and Hiroyuki KURODA

I はじめに

平成4年度に行われた「水道法に基づく水質基準に関する省令」の改正によって、基準項目の項目数が大幅に増えただけでなく、新たに、監視項目や快適水質項目が追加された。また、平成10年6月1日においても、小規模ながら一部が改定され、監視項目に亜硝酸性窒素とウランが新たに追加され、ホウ素の指針値の改定が行われ、監視項目として設定されている金属も基準項目に追加されるのではないかと動きも一部にあるように、無機物質や重金属の測定の重要性が増してきている。

平成10年度の改正において、もうひとつ重要なことは、ウランの追加によって、測定方法にはじめて、ICP質量分析法が採用されたことである。従来、重金属の測定方法は、原子吸光光度法やICP発光分析法が採用されているが、ICP質量分析法は、より高感度で多元素同時分析が可能である。また、工業用水試験方法(JIS K 0101¹⁹⁹⁶)及び工場排水試験方法(JIS K 0102¹⁹⁹⁸)においても、一部の項目でICP質量分析法が採用され、徐々に普及しつつある。

当所でも、ウランの追加に伴って、ICP-MSが導入されたことにより、水道水質検査の大幅な省力化が期待されるが、現在、公定法では、ウラン以外には導入されていない。そこで、本報告では、水道基準項目等の金属について、ICP-MSを用いて正確に測定できるかどうか、従来法と比較することによって検討を行った。

II 調査方法

1) 測定方法

ICP-MSは、島津製作所製ICPM-8500を用いた。プラズマ条件は、高周波出力1.2kW、サンプリング深さ5.0mm、クーラントガス7ℓ/min、プラズマガス1.5ℓ/min、キャリアガス0.6ℓ/minである。サンプリングインターフェイスはCu製を用いた。各元素の測定条件は、表1に示した。マトリックス補正式は、以下の2式を使用し

た。

$$As = {}^{75}C - 3.127({}^{77}C - 0.825 \times {}^{82}C)$$

$$Fe = {}^{56}C - {}^{52}C \times (2.365/83.79)$$

従来法としては、Cd, Pb, Cr, Zn, Fe, Cu, Mn, Ni, Alについては、フレイムレス原子吸光光度法、Na, Kはフレイム原子吸光光度法、As, Se, Sbは水素化物発生一原子吸光光度法(装置はいずれも、島津製作所製AA-6500を用いた。)、Hgは還元気化一原子吸光光度法(日本インスツルメンツ製RA-1)、Bはクルクミン法、Ca, MgはEDTA滴定法による硬度として求めた。

表1 各元素の測定条件

元素	測定質量数	積分時間(秒)	内部標準物質
Be	9	0.5	—
B	11	0.5	Be
Na	23	0.5	Be
Mg	25	0.5	Be
Al	27	0.5	Sc
K	39	0.5	Sc
Ca	42	0.5	Sc
Sc	45	0.5	—
Cr	52	1.0	Co
Mn	55	1.0	Co
Fe	54	1.0	Co
Co	59	0.5	—
Ni	60	1.0	Co
Cu	65	0.5	Co
Zn	66	0.5	Co
As	75	5.0	Y
Se	77	5.0	Y
Se	82	5.0	Y
Y	89	0.5	—
Mo	98	1.0	Y
Cd	111	1.5	In
In	115	0.5	—
Sb	121	1.5	In
Hg	200	1.0	Tl
Tl	205	0.5	—
Pb	208	1.0	Tl

2) 試薬および器具

硝酸は、多摩化学製超高純度硝酸100を用いた。標準

液は、SPEX製XSTC-187、関東化学製ICP混合標準液D、および、和光純薬製金属標準溶液1000mg/l (Hg, Se, As, Sb, Mo, Ni) および100mg/l (Cr, Mn, Cd, Pb) を用いた。ICP-MS用の内部標準物質は、すべて、和光純薬製金属標準溶液1000mg/l (Be, Sc, Co, Y, In, Tl) を用いた。希釈用の水は、ヤマト科学製WR-600Aで作成した超純水を用いた。試薬保存容器は、ICP混合標準液D以外は、すべてPFA製品を用いた。

3) 検査試料

香川県下で採水された水道水およびその原水等、計27検体について、測定を行った。試料採水容器は、すべて、FLPE製品を用いた。

Ⅲ 結果および考察

測定結果は、表2に示した。

Cd, Hg, Zn, Cu, Na, 硬度, Moについては、従来法と完全に一致した。また、Pb, SbはややICP-MSのほうが高く、Mnは逆にICP-MSのほうが低く検出されているが、特に問題はないと考えられる。

Asは、一部一致している試料もあるが、おおむねICP-MSのほうが高く検出されている。Seについては、従来法に比べ測定値が高く全く一致していない。Seの同位体は数多くあるが、質量数82は分子イオン干渉がほとんどなく、最適な質量数であるとされているが、実試料を測定すると、ArClの分子イオン干渉を受ける事がわかっている質量数77よりも高い場合があることから、何らかの分子イオン干渉を受けている可能性が示唆される。ICP-MSで測定可能な元素の中で、Seは、最も感度の悪い元素のひとつであるので、他の元素に比べ、分子イオン干渉を過大に受ける性質を持っている。また、Asにおいては、ArClの分子イオン干渉をSeで補正することが一般に行われているが、このように、⁸²Seに分子イオン干渉があると、Asの測定値にプラスの誤差を与えてしまう。このことから、ICP-MSにおいては、AsとSeの測定値は信頼できるものではないことがわかる。しかしながら、Seは分子イオン干渉によって、AsはSeの影響で、それぞれプラスの誤差を受けているということを考慮すると、測定値が報告下限値未満 (Seの場合は質量数77と

82のどちらか一方だけでも可) なら、報告下限値未満として切り捨てても、差し支えないと考えられる。

CrとBの場合は、地表水では測定値は一致しているが、地下水の場合はICP-MSのほうが高く検出されている。このことから、地表水にはないか、あるいは希少な成分であって、地下水には、普遍的に含まれる成分由来の分子イオン干渉等による影響を受けていると考えられる。現在は、この成分の詳細については不明である。

FeとAlについては、従来法のほうが高く検出されている。水源別に見ても特色がなく、従来法のコンタミネーションか、あるいは、ICP-MSの非スペクトル干渉の2通りの原因が考えられるが、詳細は不明である。Feの場合は、一部Crのプラスの誤差によって、過剰に補正され、マイナスの誤差がある可能性もある。また、ブランク値が高いのも影響しているかもしれない。

逆にKは、ICP-MSのほうが約2倍高く検出されており、何らかのスペクトル干渉があると考えられる。

Niについては、従来法とICP-MS法の値は全く一致していない。また、ICP-MSのほうが高く検出されているといったような法則性も全くない。

Ⅳ まとめ

今回行ったICP-MSと従来法の比較はほとんどの元素で測定値が一致し、ICP-MSを導入しても特に問題はないと考えられるが、基準項目では、As, Se, Cr, Feのみ一致せず、ICP-MSの適用には一部問題があることがわかった。特にAsは、⁸²Seに対する分子イオン干渉のため、補正式を使用不使用にかかわらず正確な測定値を求めることは困難である。同様に、⁸²Seに対する分子イオン干渉の存在が明らかになったため、Seの正確な測定値を求めることができない。

しかしながら、並行してAsとSeは、Sbとともに、水素化物発生-原子吸光光度法で測定し、CrとFeは原子吸光光度法で測定することとし、その他の項目についてはICP-MSを適用することにより、従来は、一週間程度かかっていた金属の分析がわずか2日間で測定できることになり、大幅な省力化が行えることが期待できるようになった。

表2 従来法とICP-MS法との比較

No. 区分 原水の種類 測定方法	No.1 浄水 河川水		No.2 浄水 河川水		No.3 浄水 河川水		No.4 浄水 河川水		No.5 浄水 湖沼水		No.6 浄水 湖沼水		No.7 浄水 ダム水	
	従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法
基準項目														
Cd ($\mu\text{g/l}$)	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.00	0.02
Hg ($\mu\text{g/l}$)	0.000	0.002	0.000	0.004	0.000	0.008	0.000	0.007	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
⁷⁵ Se ($\mu\text{g/l}$)	0.1	0.5	0.1	0.4	0.1	0.5	0.0	0.4	0.1	0.6	0.1	0.5	0.3	0.5
⁷⁶ Se ($\mu\text{g/l}$)	0.1	0.6	0.1	0.6	0.1	0.6	0.1	0.5	0.1	0.6	0.1	0.8	0.3	1.0
Pb ($\mu\text{g/l}$)	5.4	6.5	6.5	7.3	0.0	0.1	0.2	0.4	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.0
As ($\mu\text{g/l}$)	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.0	0.2	0.0	0.3	0.0	0.4	0.2	0.4
Cr ($\mu\text{g/l}$)	0.4	0.6	0.5	0.6	0.5	0.7	0.5	0.7	0.1	0.2	0.1	0.6	0.0	0.1
Zn ($\mu\text{g/l}$)	6	9	11	15	0	1	4	4	12	14	4	6	5	4
Fe ($\mu\text{g/l}$)	7	0	7	0	5	0	23	4	8	0	9	0	11	1
Cu ($\mu\text{g/l}$)	3	3	6	6	1	1	1	1	1	1	5	5	0	1
Na (mg/l)	5.25	5.30	4.16	3.68	4.09	4.32	3.73	3.45	8.58	8.38	6.60	6.35	9.32	8.88
Mn ($\mu\text{g/l}$)	0.3	0.1	0.1	0.0	0.3	0.1	0.4	0.2	0.5	0.3	0.8	0.5	0.1	0.0
Ca (mg/l)	—	11.5	9.4	9.4	9.2	9.2	9.4	9.4	10.7	10.7	15.3	15.3	—	13.9
Mg (mg/l)	—	1.9	1.5	1.5	1.6	1.6	1.5	1.5	1.6	1.6	2.3	2.3	—	1.6
硬度 (mg/l)	35.0	36.4	27.2	29.6	28.0	29.4	27	29.7	30.6	33.1	47.6	47.6	41.6	41.4
監視項目														
Ni ($\mu\text{g/l}$)	0.4	0.7	0.2	0.5	0.9	0.5	0.1	0.5	0.0	0.4	0.0	1.0	0.3	0.6
Sb ($\mu\text{g/l}$)	0.03	0.07	0.03	0.06	0.03	0.06	0.03	0.05	0.05	0.06	0.05	0.07	0.03	0.09
B ($\mu\text{g/l}$)	14	15	10	10	12	10	10	9	4	5	17	17	5	10
Mo ($\mu\text{g/l}$)	0.3	0.4	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.1	0.3	0.2	0.4	0.2	0.1
快適水質項目														
Al ($\mu\text{g/l}$)	55.6	43.3	40.8	35.8	26.9	13.4	58.7	46.3	13.5	4.4	19.8	12.4	4.3	0.0
その他														
K (mg/l)	1.0	2.1	0.6	1.2	0.6	1.2	0.6	1.2	1.3	2.7	1.8	3.7	2.1	4.4

No. 区分 原水の種類 測定方法	報告下限値	No.8 浄水 ダム水+伏流水		No.9 浄水 浅層地下水		No.10 浄水 浅層地下水		No.11 浄水 浅層地下水		No.12 浄水 浅層地下水		No.13 浄水 不明		No.14 原水 湖沼水	
		従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法
基準項目															
Cd (μg/l)	0.1	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
Hg (μg/l)	0.05	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007
⁷⁶ Se (μg/l)	1	0.0	0.7	0.3	0.6	0.2	0.7	0.1	0.8	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.5
⁸² Se (μg/l)	1	0.0	0.8	0.3	1.9	0.2	1.7	0.1	1.6	0.1	1.4	0.1	0.1	0.5	0.5
Pb (μg/l)	1	1.0	1.6	9.1	9.5	0.2	0.2	0.1	0.0	4.2	5.5	0.0	0.1	0.1	0.3
As (μg/l)	1	0.2	0.6	0.3	0.6	0.2	0.5	0.2	0.5	0.3	0.5	0.1	0.1	0.1	0.3
Cr (μg/l)	1	0.1	0.3	0.1	1.2	0.1	1.2	0.1	0.7	0.6	1.3	0.4	0.2	0.2	0.3
Zn (μg/l)	10	2	2	4	8	2	4	2	3	16	20	1	7	8	
Fe (μg/l)	30	15	0	122	84	57	41	4	0	49	32	43	77	42	
Cu (μg/l)	10	3	2	5	5	4	4	2	1	14	15	1	3	3	
Na (mg/l)	0.1	10.03	9.16	14.43	14.20	12.40	12.94	29.47	25.42	18.22	19.29	4.73	7.33	7.63	
Mn (μg/l)	1	0.6	0.2	7.3	5.5	11.3	8.0	2.8	0.0	1.6	1.4	0.3	14.6	13.9	
Ca (mg/l)	—	—	10.8	26.4	26.4	25.9	25.9	24.0	24.0	12.3	12.3	10.6	10.3	10.3	
Mg (mg/l)	—	—	1.3	5.2	5.2	4.8	4.8	4.3	4.3	5.0	5.0	1.7	1.6	1.6	
硬度 (mg/l)	0.5	32.6	32.5	88.8	87.3	84.2	84.6	79.6	77.5	52.0	51.4	31.8	31.8	32.4	
監視項目															
Ni (μg/l)	1	0.8	0.6	0.1	1.4	0.1	1.0	0.0	0.8	0.2	1.0	0.1	0.1	0.5	
Sb (μg/l)	0.2	0.04	0.09	0.04	0.09	0.02	0.05	0.03	0.03	0.04	0.01	0.02	0.09	0.07	
B (μg/l)	20	10	11	26	52	24	37	8	20	9	21	10	6	4	
Mo (μg/l)	7	0.4	0.7	0.8	1.2	0.3	0.6	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	
快適水質項目															
Al (μg/l)	1	131.4	104.7	2.6	0.0	2.4	0.0	1.2	0.0	0.8	0.0	68.6	49.9	25.0	
その他															
K (mg/l)	—	1.2	2.4	7.1	14.2	4.3	9.0	3.5	6.8	2.7	5.1	0.9	1.2	2.6	

No. 区分 原水の種類 測定方法	報告下限値	No.15 原水 ダム水		No.16 原水 ダム水		No.17 原水 ダム水+伏流水		No.18 原水 浅層地下水		No.19 原水 浅層地下水		No.20 原水 浅層地下水		No.21 原水 浅層地下水	
		従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法
基準項目															
Cd (μg/l)	0.1	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.02	0.1	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01
Hg (μg/l)	0.05	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.05	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007
⁷⁵ Se (μg/l)	1	0.2	0.4	0.1	0.6	0.0	0.6	0.2	0.8	0.3	0.6	0.2	0.6	0.1	0.7
⁸⁰ Se (μg/l)	1	0.6	0.6	0.3	0.3	0.4	0.4	0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	0.5	0.7	0.7
Pb (μg/l)	1	0.2	0.2	0.0	0.1	0.1	0.1	0.4	0.4	0.0	0.2	0.4	0.4	0.2	0.4
As (μg/l)	1	0.3	0.5	0.3	0.6	0.3	0.8	1.2	1.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3
Cr (μg/l)	1	0.1	0.2	0.1	0.3	0.2	0.4	1.2	1.2	0.1	1.3	0.1	1.1	0.1	0.2
Zn (μg/l)	10	2	3	1	1	2	1	11	11	2	3	8	15	3	5
Fe (μg/l)	30	138	86	108	67	78	43	1588	1055	119	81	52	30	9	0
Cu (μg/l)	10	1	0	0	0	0	0	2	1	2	1	3	3	7	7
Na (mg/l)	0.1	8.08	8.48	8.70	9.12	9.70	10.10	14.49	13.75	14.04	12.54	11.74	11.69	11.83	11.46
Mn (μg/l)	1	18.8	15.3	37.4	35.6	9.9	9.3	99.8	105.3	7.3	5.6	11.7	7.6	0.0	0.0
Ca (mg/l)	—	—	13.5	11.8	11.8	11.2	11.2	31.9	31.9	26.7	26.7	25.1	25.1	21.0	21.0
Mg (mg/l)	—	—	1.9	1.7	1.7	1.5	1.5	5.1	5.1	4.8	4.8	4.6	4.6	4.1	4.1
硬度 (mg/l)	0.5	39.6	41.4	34.0	36.3	33.2	34.2	103.2	100.4	96.0	86.4	83.0	81.8	71.6	69.4
監視項目															
Ni (μg/l)	1	6.8	0.6	0.0	0.5	0.1	0.4	0.2	1.2	7.1	1.3	0.2	0.8	0.0	0.8
Sb (μg/l)	0.2	0.03	0.09	0.02	0.10	0.00	0.09	0.01	0.13	0.04	0.09	0.01	0.05	0.08	0.03
B (μg/l)	20	5	10	15	18	8	12	18	41	30	53	18	36	8	21
Mo (μg/l)	7	0.2	0.1	0.3	0.5	0.4	0.7	0.2	0.6	0.7	1.1	0.4	0.5	0.1	0.3
快適水質項目															
Al (μg/l)	1	70.1	20.5	61.7	27.9	139.3	66.0	52.9	35.2	1.7	0.0	0.8	0.0	1.7	0.0
その他															
K (mg/l)	—	1.9	4.0	1.3	2.6	1.2	2.5	6.2	12.7	7.2	13.7	4.3	8.6	3.4	6.6

No. 区分 原水の種類 測定方法	報告下限値	No.22 原水 浅層地下水		No.23 原水 深層地下水		No.24 原水 深層地下水		No.25 原水 深層地下水		No.26 イオン交換水		No.27 超純水	
		従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法	従来法	ICP-MS法
基準項目													
Cd ($\mu\text{g/l}$)	0.1	0.02	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01
Hg ($\mu\text{g/l}$)	0.05	0.000	0.005	0.000	0.004	0.000	0.012	0.000	0.008	0.006	0.006	0.000	0.002
⁷⁵ Se ($\mu\text{g/l}$)	1		1.2	0.0	0.8	0.1	1.0	0.3	2.0	0.2	0.2	0.0	0.2
⁸³ Se ($\mu\text{g/l}$)	1		1.1	0.0	0.5	0.0	0.6	0.1	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0
Pb ($\mu\text{g/l}$)	1	0.1	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
As ($\mu\text{g/l}$)	1		0.6	0.4	0.5	0.4	0.5	0.3	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
Cr ($\mu\text{g/l}$)	1	0.1	0.9	0.9	1.5	0.7	1.3	0.6	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0
Zn ($\mu\text{g/l}$)	10	10	17	5	6	4	5	4	5	1	0	0	0
Fe ($\mu\text{g/l}$)	30	20	11	169	134	163	122	802	537	1	0	2	0
Cu ($\mu\text{g/l}$)	10	21	22	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
Na (mg/l)	0.1	15.87	15.04	15.14	15.19	16.56	17.44	20.39	21.06	0.04	0.00	0.04	0.00
Mn ($\mu\text{g/l}$)	1	0.2	0.0	2.1	2.2	7.1	6.6	18.9	17.9	0.0	0.0	0.0	0.0
Ca (mg/l)	—		26.5	7.5	7.5	9.1	9.1	18.2	18.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Mg (mg/l)	—		5.1	3.1	3.1	3.7	3.7	7.3	7.3	0.1	0.1	0.1	0.1
硬度 (mg/l)	0.5		87.1	32.8	31.5	39.0	38.2	78.6	75.6	0.8	0.8	0.8	0.7
監視項目													
Ni ($\mu\text{g/l}$)	1	0.0	1.3	0.0	0.6	0.2	0.7	0.3	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0
Sb ($\mu\text{g/l}$)	0.2		0.08	0.05	0.01	0.05	0.01	0.08	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
B ($\mu\text{g/l}$)	20		41	5	12	5	9	17	34	0	0	0	0
Mo ($\mu\text{g/l}$)	7	0.3	0.6	0.1	0.2	0.1	0.2	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
快適水質項目													
Al ($\mu\text{g/l}$)	1	38.4	32.2	2.5	0.0	3.3	0.0	47.6	9.2	0.1	0.0	0.1	0.0
その他													
K (mg/l)	—	3.9	7.6	2.3	4.2	2.4	4.6	3.2	6.1	0.0	0.0	0.0	0.0