

水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに基づいた水道水の分析

仲 康佑

ユーザーベネフィット

- ◆ 「水質基準に関する省令」の改正後の六価クロム化合物を含む水質基準項目、水質管理目標設定項目の全ての元素について妥当性評価に適合した分析が可能です。
- ◆ 内標準自動添加キットの使用により、内標準元素の添加作業が簡略化され、ミスの低減が期待できます。

■はじめに

「水質基準に関する省令」が2020年3月に一部改正され、六価クロム化合物の基準値が0.05 mg/Lから0.02 mg/Lに改められました¹⁾。水質基準に係る検査については、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに基づき検査方法の妥当性を評価する必要があります²⁾。

今回はICPMS-2030、内標準自動添加キットを用いて、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに基づき検量線、添加試料の妥当性を評価しました。良好な結果を得られたので報告します。

■ 試料

- 京都市水道水
- 水質分析用混合標準液 XSTC-760D (SPEX社製)
- Na, Ca, Mg, Be, Co, Ga, In, Tl 単元素標準液

■ 分析試料と添加試料の前処理

採取した水道水50 mLに硝酸0.5 mLを添加し、液量が45 mL以下になるまで加熱しました。その後、純水で50 mLに定容したものを分析試料とし、混合標準液及び単元素標準液を添加後、純水で50 mLに定容したものを添加試料としました³⁾。

■ 標準試料の調製

標準試料は混合標準液及び単元素標準液を適宜希釈混合し調製しました。このとき硝酸0.5 mLを添加後、純水で50 mLに定容しました。

標準試料の濃度範囲は混合標準液を希釈して調製できるように設定しました。また、混合標準液に含まれないNa, Ca, Mgの濃度範囲は分析試料中の濃度に合わせて別途設定しました。各標準試料中に含まれる測定元素の濃度を表1に示します。

表 1 標準試料中の測定元素濃度

測定元素	m/z	内標準元素	基準値等 ¹⁾ [mg/L]	標準試料 [mg/L]			
				STD1	STD2	STD3	STD4
Cd	111	In	0.003	0.0003	0.0006	0.0015	0.003
Se	78	Ga	0.01	0.001	0.002	0.005	0.01
Pb	208	Tl	0.01	0.001	0.002	0.005	0.01
As	75	Ga	0.01	0.001	0.002	0.005	0.01
Cr	52	Co	0.02	0.002	0.004	0.01	0.02
B	11	Be	1	0.01	0.02	0.05	0.1
Zn	66	Co	1	0.01	0.02	0.05	0.1
Al	27	Co	0.2	0.01	0.02	0.05	0.1
Fe	56	Co	0.3	0.03	0.06	0.15	0.3
Cu	63	Co	1	0.01	0.02	0.05	0.1
Na	23	Co	200	2	4	10	20
Mn	55	Co	0.05	0.005	0.01	0.025	0.05
Ca	44	Co	120*	2	4	10	20
Mg	24	Co	73*	1	2	5	10
Sb**	121	In	0.02	0.0002	0.0004	0.001	0.002
U**	238	Tl	0.002	0.0002	0.0004	0.001	0.002
Ni**	60	Co	0.02	0.001	0.002	0.005	0.01

* 硬度として設定されている水質基準 (300 mg/L) をCa, Mgの濃度に換算した値

**水質管理目標設定項目

■ 内標準自動添加キットと内部標準液

水道水の分析では内標準補正法の使用が一般的です。各試料に内標準元素を同量添加する必要があり、手作業では煩雑になり、添加忘れといったミスが発生しやすくなります。内標準自動添加キットを使用することで内標準元素を自動で添加しながら測定を行えるため、作業が簡略化され、ミスの低減が期待できます。

内標準自動添加キットを用いて内標準元素を添加する場合、試料：内部標準液 = 9：1の割合で内部標準液が自動で添加されます。そのため、内部標準液は測定溶液中の濃度に対して10倍の濃度に調製する必要があります。

内部標準液は単元素標準液を適宜希釈混合し調製しました。このとき硝酸0.5 mLを添加後、純水で50 mLに定容しました。内部標準液中の内標準元素の濃度を表2に示します。

表2 内部標準液中の内標準元素濃度

内標準元素	m/z	内部標準液中の濃度 [mg/L]
Be	9	0.25
Co	59	0.15
Ga	69	0.50
In	115	0.05
Tl	205	0.05

■ 装置と測定条件

測定には、ICPMS-2030、内標準自動添加キットを用いました。測定条件を表3に示します。

表3 ICP-MS分析条件

装置	: ICPMS-2030
高周波出力	: 1.2 kW
プラズマガス流量	: 9.0 L/min
補助ガス流量	: 1.1 L/min
キャリアーガス流量	: 0.7 L/min
試料導入	: ネプライザー07 UES
ポンプ回転数	: 20 r.p.m.
チャンバー	: サイクロンチャンバー(電子冷却)
プラズマトーチ	: ミニトーチ
サンプリングコーン/ スキマーコーン	: 銅製
コリジョンガス	: He
内標準元素添加方法	: 自動添加

■ 検量線の妥当性評価

水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに基づき、検量線の妥当性評価を行いました²⁾。結果を表4に示します。

■ 添加試料の妥当性評価

水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに基づき、添加試料の妥当性評価を行いました²⁾。結果を表5に示します。

また水道水の常在成分として検出されたAl, Na, Ca, Mgを精製水に添加し、定量下限における評価を行いました²⁾。結果を表6に示します。

表4 検量線の妥当性評価結果

測定元素	基準値等 ¹⁾ [mg/L]	検量線範囲 [mg/L]	評価項目		
			キャリアーオーバー最大値	各濃度点の真度	各濃度点の精度
			結果 [mg/L] 目標値：検量線下限濃度以下	結果 [%] (目標値：80~120 %)	結果 [%] (目標値：10 %以下)
Cd	0.003	0.0003~0.003	N.D.	99~101	<1.4
Se	0.01	0.001~0.01	N.D.	96~101	<0.9
Pb	0.01	0.001~0.01	N.D.	98~101	<0.8
As	0.01	0.001~0.01	N.D.	98~101	<0.3
Cr	0.02	0.002~0.02	N.D.	98~100	<2.1
B	1	0.01~0.1	0.00031	96~101	<1.1
Zn	1	0.01~0.1	N.D.	99~101	<0.8
Al	0.2	0.01~0.1	N.D.	99~102	<0.6
Fe	0.3	0.03~0.3	0.00002	97~101	<0.5
Cu	1	0.01~0.1	N.D.	100~101	<1.2
Na	200	2~20	N.D.	99~102	<0.6
Mn	0.05	0.005~0.05	N.D.	98~100	<1.7
Ca	120*	2~20	N.D.	97~101	<1.1
Mg	73*	1~10	0.00060	97~101	<0.8
Sb**	0.02	0.0002~0.002	N.D.	100	<1.8
U**	0.002	0.0002~0.002	N.D.	99~102	<0.8
Ni**	0.02	0.001~0.01	N.D.	100	<1.6

N.D.: 未検出

* 硬度として設定されている水質基準 (300 mg/L) をCa, Mgの濃度に換算した値

** 水質管理目標設定項目

■まとめ

検量線の真度はほぼ100 %の結果が得られており、精度も目標値10 %以下に対して最大の元素で2.1 %以下と十分な精度が得られました。これはICPMS-2030が水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインの評価項目に十分適合する性能を有し、水質基準に係る検査に有用であることを示しています。一方、京都市の水道水を用いた添加試料の評価でも、真度は目標値70~130 %に対して87~102 %と目標値を十分に満たす結果が得られました。併行精度も最大の元素で1.7 %と十分な精度が得られました。

今回の測定では内標準自動添加キットを用いて測定を行いました。手作業で内標準元素を添加したときと同等の精度であり、内標準自動添加キットが有用なオプションであることが分かりました。

<参考文献>

- 1) 水質基準に関する省令(平成15年5月30日厚生労働省令第101号, 令和2年3月25日改正 厚生労働省令第38号)
- 2) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン(平成24年9月6日付け健水発0906第1号別添 平成29年10月18日付け薬生水発1018第1号)
- 3) 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(平成15年7月22日厚生労働省告示第261号, 令和2年3月25日改正 厚生労働省告示第95号)

表5 添加試料の妥当性評価結果

測定元素	基準値等 ¹⁾ [mg/L]	水道水中測定濃度 [mg/L]	添加濃度 [mg/L]	評価項目	
				真度	併行精度
				結果 [%] (目標値: 70~130 %)	結果 [%] (目標値: 10 %以下)
Cd	0.003	N.D.	0.0003	98	0.7
Se	0.01	N.D.	0.001	97	1.2
Pb	0.01	0.000028	0.001	100	0.4
As	0.01	0.0005	0.001	99	0.3
Cr	0.02	N.D.	0.002	97	1.5
B	1	0.0091	0.01	96	1.1
Zn	1	0.0049	0.01	101	0.5
Al	0.2	0.042	0.05	93	0.8
Fe	0.3	0.0032	0.03	102	0.5
Cu	1	0.0013	0.01	99	0.4
Na	200	7.4	10	98	1.0
Mn	0.05	0.00015	0.005	98	1.0
Ca	120*	11.0	10	87	0.5
Mg	73*	1.8	2	97	0.6
Sb**	0.02	0.00011	0.0002	102	1.0
U**	0.002	0.000006	0.0002	97	1.7
Ni**	0.02	0.00020	0.001	95	1.0

N.D.: 未検出

* 硬度として設定されている水質基準(300 mg/L)をCa, Mgの濃度に換算した値

**水質管理目標設定項目

表6 常在成分の定量下限における妥当性評価結果

測定元素	基準値 ¹⁾ [mg/L]	添加濃度 [mg/L]	評価項目	
			真度	併行精度
			結果 [%] (目標値: 70~130 %)	結果 [%] (目標値: 10 %以下)
Al	0.2	0.01	100	1.1
Na	200	2	101	0.6
Ca	120*	2	95	0.8
Mg	73*	1	98	0.7

* 硬度として設定されている水質基準(300 mg/L)をCa, Mgの濃度に換算した値

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

01-00268-JP 初版発行: 2021年10月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。

<https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm>

会員情報サービス Shim-Solutions Club にご登録いただけますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。

新規登録は、<https://solutions.shimadzu.co.jp/> よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2021