

全自動試料前処理装置の性能評価と水道水質検査への適用

多田 哲子 中居 千和

Performance Evaluation of a Fully Automatic Sample Pretreatment System and Its Application to the Measurement of Tap Water Quality

Noriko TADA Chiyori NAKAI

全自動試料前処理装置の性能を評価し、「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年厚生労働省告示第261号）」別表第6（誘導結合プラズマ質量分析法、以下、ICP-MS法）と別表第7（還元気化/原子吸光度法、以下、水銀分析法）における試料の前処理と標準溶液の作製に適用できるかどうかを検討した。本装置による試薬添加試験と定容試験において、相対標準偏差は各々1.34%未満と0.85%未満、正確度はそれぞれ99-106%と99-100%だった。本装置を用いてICP-MS法に定める前処理を行った空試験用試料は、いずれの項目においても検量線の濃度範囲の下限値を大きく下回り、操作中の汚染をほとんど受けなかった。また、自動作製した標準列から作成した各元素の検量線の相関係数は、 $r = 0.9997$ 以上、正確度は98-106%だった。さらに、水銀分析法に示された複雑な前処理を完全に自動化することが可能となった。

キーワード：全自動試料前処理装置、水道水質、検査方法、誘導結合プラズマ質量分析、還元気化-原子吸光度法、金属元素、水銀

Keywords：Fully automatic sample pretreatment system, Tap water quality, Standard test method, Inductively coupled plasma mass spectrometry, Reduction vaporization-atomic absorption spectrometry, Metal elements, Mercury

はじめに

水道水質基準項目の中で、鉛やカドミウムのような元素（その化合物を含む）は「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年厚生労働省告示第261号）」（以下、告示法）別表第3～第6のいずれかの方法で分析することが定められている。カドミウム、セレン、鉛、ヒ素、六価クロム（クロムとして測定）、ホウ素、亜鉛、アルミニウム、鉄、銅、ナトリウム、マンガン、カルシウム、マグネシウムの14項目の元素（以下、元素記号で示す）については、これらすべてを一斉分析できること、高感度な分析法であるために濃縮操作が不要なこと、Se、Asに関しては、分解後に予備還元して水素化物にするなどの複雑な前処理が不要なことなどから、近年、告示法別表第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）が広く採用されている¹⁻⁴⁾。

告示法においては、空試験の濃度が検量線の濃度範囲の下限値を下回ることが求められ、高感度なICP-MS法では、その下限値も非常に低く設定されている。ICP-MS法では、試料に硝酸を加えて加熱するという前処理操作が必要であるが、この操作において、測定環境、器具や試薬、検査者などを通じて、さまざまな汚染を受ける可能性がある。例えば、ガラス器具からのホウ素による汚染やゴム手袋からの亜鉛による汚染はよく知られていることであるが、それ以外の元

素についても、外部からの汚染を防止するために最大限の注意が必要とされる⁵⁻⁸⁾。

我々は、前処理操作における汚染と操作に要する労力を大幅に減らすことが期待できる全自動試料前処理装置（DEENA™）を使用する機会を得た。そこで、本装置の試薬添加、定容などの操作の精度とICP-MS法の前処理に用いた場合、汚染がどの程度低減できるのかということについて評価した。加えて、本装置に備えられたソフトウェアによる操作のプログラム機能を用いて、ICP-MS法の標準列の作製と告示法別表第7還元気化-原子吸光度法（以下、Hg分析法）におけるHgの前処理操作と標準列の作製を全自動化し、水道水質試験に応用することの妥当性について評価したので報告する。

材料と方法

1. 使用装置

全自動試料前処理装置は、ビーエルテック社から貸与されたものを使用した。本装置は、チューブポンプによるディスプレイ（8連+別系統1連）、ヒートブロックと超音波液面センサーを付属したバイアルトレイ、すべての操作を制御するコンピュータソフトウェアにより構成されている。さらにオプションとして、内部標準液など微量の溶液を添加するためのシリンジポンプモジュール（6連）、測定環境からの汚染の低減や酸ミストから検査者を保護するために、装置全体を覆うヒュームフードと排気装置が用意されている。主な機能は、ディスプレイやシリンジポンプモジュールを用いた試

（平成29年12月18日受理）

薬や内部標準液等の添加、バイアルトレイを振動させることによる攪拌混合、ヒートブロックからトレイを上下させることによる加熱・放冷、超音波液面センサーを用いた定容などであり、これらの機能を用いて、元素分析の前処理に必要な操作を全自動で行うことが可能とされている。貸与された機種は、バイアルトレイに 50 mL 容量のポリプロピレン製専用バイアルが最大 60 本セットできるタイプで、上述のオプション機能をすべて備えたものであった

2. 使用した水、試薬

本装置の性能評価試験で、試料の希釈や試薬の調製にはすべて超純水 (Milli-Q 水、全有機炭素 0.005 mg/L 以下) を用いた。Cd、Se、Pb、As、Cr、B、Zn、Al、Fe、Cu、Mn の 11 元素を分析するための混合標準液として XSTC-1615 (Spex 社製) を、Na、Ca、Mg の 3 元素を分析するための混合標準液として ICAL 1 (Spex 社製) を、Hg を分析するための標準液として、水銀標準液 (1000 mg/L、和光純薬社製) を使用した。XSTC-1615 と ICAL 1 の各元素濃度について、表 1 に示す。ICP-MS 法における標準液の作成及び試料の前処理に硝酸 (電子工業用、関東化学社製) を、Hg 分析法における試料の前処理に過マンガン酸カリウム溶液 (50 g/L、水銀分析用、関東化学社製)、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液 (8 g/L、水銀分析用、関東化学社製)、硫酸 (有害金属測定用、和光純薬社製) を、還元剤として塩化スズ (II) 水和物 (有害金属測定用、和光純薬社製) を用いた。

3. 装置の基本性能に関する評価

3-1. ディスペンサーによる試薬添加試験

ヒートブロックトレイに 7 本のバイアルをセットし、ソフトウェアで、ディスペンサー 1 の添加量を 0.5 mL (メーカー推奨最小容量) に設定し、7 つのバイアルに超純水を添加した。添加後重量から容器の空重量を差し引いた重量を添加量 (mL) とした。設定量を 2.5、10 mL に変えて同様に操作した。

3-2. シリンジポンプモジュールによる試薬添加試験

ヒートブロックトレイに 7 本のバイアルをセットし、ソフトウェアで、シリンジ 1 の添加量を 0.25 mL (メーカー推奨最小容量) に設定し、7 つのバイアルに超純水を添加した。添加後重量から容器の空重量を差し引いた重量を添加量とした。設定量を 2.5、10 mL に変えて、同様に操作した。

3-3. 液面センサーによる定容試験

ヒートブロックトレイに 7 本のバイアルをセットし、ソフトウェアで液面センサーの定容量を 5 mL に設定し、7 つの

バイアルに超純水を定容した。定容後重量から容器の空重量を差し引いた重量を定容量とした。設定量を 25、50 mL に変えて同様に操作した。

3-4. 試薬添加試験、定容試験の精度と正確度

試薬添加試験及び定容試験の精度は、各設定量において、7 つのバイアルの添加量または定容量のばらつきを相対標準偏差 (%) として示した。正確度は、各設定量において、添加量または定容量の平均値を設定量 (真値) で除したものを % で示した。

3-5. 加熱条件の検討

ICP-MS 法の前処理における加熱条件を検討した。本装置はヒートブロックとバイアルの間に、自動振とう操作のための隙間が生じるため、実際の試料温度は設定温度より低くなる。そこで、初期の温度を 135°C に設定し、ヒートブロックトレイに 7 本の 1% 硝酸溶液 50 mL を加えたバイアルをセットし、30 分加熱 (トレイの下降) 後、30 分放冷 (トレイの上昇) するメソッドを作成し、実行した。メソッド実行中は、バイアルの 1 つに装置付属の温度センサーを浸漬して、5 分毎に溶液の温度を測定した。メソッド終了後に、残液量を重量法により測定した。

さらに、前処理に要する時間を見積もるために、ディスペンサー 1 に超純水を、シリンジポンプモジュール 3 に内部標準液をセットし、あらかじめ 1% の濃度になるように硝酸を添加した試料 50 mL (空試験を含む) を専用バイアルに分取したものをヒートブロックトレイのすべての位置 (60 本) にセットした。試料を 30 分加熱後、30 分放冷し、続いて内部標準液を 1 mL 添加し、超純水で 50 mL に定容するメソッドを実行した。

また、Hg 分析法では、前処理において約 95°C で 2 時間加熱することになっており、これを満たす加熱条件を検討した。すなわち、初期の温度を 115°C に設定し、ヒートブロックトレイに 7 本の超純水 20 mL を入れたバイアルをセットした。ディスペンサー 2 に硝酸、ディスペンサー 3 に硫酸、独立した別経路のディスペンサー (マンガンの経路の汚染を防ぐため) に過マンガン酸カリウム溶液をセットし、各バイアルに硫酸 1 mL、硝酸 0.5 mL、過マンガン酸カリウム溶液 2 mL を添加するメソッドを実行した後、ポリプロピレン製時計皿で蓋をした。バイアルの 1 つに装置付属の温度センサーを浸漬して、5 分毎に溶液の温度を測定し、設定温度で加熱 (トレイの下降) を続け、溶液の温度が 95°C 付近でほぼ安定した時点で放冷 (トレイの上昇) した。

表 1 誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法に用いた混合標準液の濃度

元素名	XSTC-1615濃度 (mg/L)											ICAL 1濃度 (mg/L)		
	B	Al	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Se	Cd	pb	Na	Ca	Mg
濃度 (mg/L)	0.05	0.02	0.01	0.004	0.15	0.01	0.01	0.003	0.005	0.002	0.005	5000	5000	5000

4. 前処理操作による汚染度合いの評価

ICP-MS 法の前処理操作による空試験の濃度が検量線の濃度範囲の下限値を下回っているかどうかを評価するために、1% 硝酸溶液を試料として、①本装置によるポリプロピレン製バイアルを用いた前処理、②ホットプレートによるガラス製ビーカーとガラス製時計皿を用いた前処理、③ホットプレートによるテフロン製ビーカーとテフロン製時計皿を用いた前処理を行い、各試験溶液の元素濃度を ICP-MS を用いて測定し、得られた濃度を比較した。

以下、手順の概略を述べる。すべての容器は、10% 硝酸溶液に 2 日以上浸漬後、超純水で洗浄して試験に用いた。各容器に、1% 硝酸溶液 25 ml を分取し、①本装置のヒートブロックトレイにバイアルをセットし、ヒートブロックを 135℃ に設定、30 分加熱（トレイの下降）、30 分放冷（トレイの上昇）後、超純水で 25 mL に定容するメソッドを実行、②ホットプレートの温度を 120℃ に設定し、ガラス製ビーカーを並べ、時計皿をかぶせて 30 分加熱し、放冷後超純水で 25 mL に定容、③ホットプレートの温度を 120℃ に設定し、テフロン製ビーカーを並べ、時計皿をかぶせて 30 分加熱し、放冷後超純水で 25 mL に定容した。以上の操作で得られたそれぞれを試験溶液とした。ただし、内部標準液は、後述の分析装置により自動添加されるので、前処理段階では添加しなかった。標準液に XSTC-1615 を用いた試験は 5 併行で、ICAL 1 を用いた試験は 3 併行で行った。

検量線作成のために、全量フラスコとマイクロピペット、1% 硝酸溶液を用いて、表 2 に示すように、XSTC-1615 については 8 段階、ICAL 1 については 5 段階の標準液を作製した。作製した標準液と各前処理方法で前処理した試験溶液を誘導結合プラズマ質量分析装置（iCAPQ、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、以下、ICP-MS）に導入し、内部標準法により分析装置付属のソフトウェアを用いて検量線を作成し、それより各試験溶液の元素濃度を求めた。別に 1% 硝酸溶液を 10 回繰り返し測定し、その標準偏差を 10 倍したものを ICP-MS 法の定量下限値とした。

5. 水道水質試験への応用

5-1. ICP-MS 法への応用

本装置の試薬添加機能と定容機能を用いて、検量線作成用の標準液の自動作製を試みた。ICP-MS 法では、2 種類の混合標準液を用意したことから、それぞれについて標準液を作製した。

5-1-1. XSTC-1615 を使用した標準液の自動作製

全量フラスコとマイクロピペット、1% 硝酸溶液を用いて、XSTC-1615 混合標準液の 50 倍希釈液（標準原液 -A1）を作製し、さらにこれを 50 倍希釈したもの（標準原液 -A2）を作製した。ディスペンサー 2 に 1% 硝酸溶液、シリンジポンプモジュール 1 に標準原液 -A1、シリンジポンプモジュール 2 に標準原液 -A2 を、ヒートブロックトレイにバイアルをセットし、表 2 に示した量で標準原液を添加後、1% 硝酸溶液で 25 mL に定容するメソッドを実行し、標準液を作成した。

自動作製した標準液の正確度を評価するために、既知濃度の試料溶液として、標準原液 -A2 を用いた。

5-1-2. ICAL-1 を使用した標準液の自動作製

全量フラスコとマイクロピペット、1% 硝酸溶液を用いて、ICAL-1 混合標準液の 50 倍希釈液（標準原液 -B1）と 1,000 倍希釈液（標準原液 -B2）を作製した。ディスペンサー 2 に 1% 硝酸溶液、シリンジポンプモジュール 1 に標準原液 -B1、シリンジポンプモジュール 2 に標準原液 -B2 を、ヒートブロックトレイにバイアルをセットし、表 2 に示した量で標準原液を添加後、1% 硝酸溶液で 25 mL に定容するメソッドを実行した。

自動作製した標準液の正確度を評価するために、既知濃度の試料溶液として標準原液 -B2 を用いた。

5-2. Hg 分析法への応用

全量フラスコとマイクロピペット、1% 硝酸溶液を用いて、水銀標準液の 100 倍希釈液（10 mg/L）を作製し、そこからさらに 5,000 倍希釈液（標準原液 -C、0.002 mg/L）を作製した。ディスペンサー 1 に超純水、ディスペンサー 2 に硝酸、

表 2 全自動試料前処理装置による各標準液を用いた標準液作製方法

標準液の種類		STD-1	STD-2	STD-3	STD-4	STD-5	STD-6	STD-7	STD-8
XSTC-1615	最終希釈倍率	125,000	50,000	25,000	12,500	5,000	2,500	1,000	500
	標準原液-A1	—	—	—	—	0.25	0.5	1.25	2.5
	標準原液-A2	0.5	1.25	2.5	5	—	—	—	—
ICAL1	最終希釈倍率	50,000	10,000	2,500	500	250			
	標準原液-B1	—	—	0.5	2.5	5			
	標準原液-B2	0.5	2.5	—	—	—			
水銀	作製濃度 (mg/L)	0.00005	0.0001	0.00025	0.0005				
	標準原液-C	0.5	1	2.5	5				

標準原液-A1, A2 B1, B2, Cの作製方法については、それぞれ本文参照。添加量の単位はmL。作成した各標準液について、XSTC-1615とICAL1については、含有元素の濃度が異なるため、もとの標準液に対する希釈倍率で、水銀については、作成濃度で示した。

ディスペンサー 3 に硫酸、ディスペンサー 4 に 8% 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液、独立した別経路のディスペンサー（マンガンによる経路の汚染を防ぐため）に 5% 過マンガン酸カリウム溶液、シリンジポンプモジュール 1 に標準原液-C をセットした。

Hg 分析法では、検量線作成用の標準液は試料と同じ前処理をする必要があるため、ヒートブロックトレイに標準列用のバイアル 4 本をセットした。次いで、前処理に要する総時間を知るために、あらかじめ 1% の濃度になるように硝酸を添加した試料 20 mL（空試験を含む）を分取したバイアルを残りのすべての位置（56 本）にセットした。バイアル 1～4 に超純水 20 mL と表 2 に示した量で標準原液を添加後、すべてのバイアルに硫酸 1 mL、硝酸 0.5 mL、過マンガン酸カリウム溶液 2 mL を順次加えて振とうさせ、95℃ で 2 時間加熱後 40 分放冷、その後 8% 塩酸ヒドロキシルアンモニウム溶液 1 mL を添加して振とうさせ、30 mL に定容するメソッドを実行した。なお、2 時間の加熱中は、溶液の過度な蒸発を防ぐため、手でポリプロピレン製時計皿をバイアルに載せた。

自動作製した標準列の正確度を評価するために、既知濃度の試料溶液として全量フラスコとマイクロピペット、1% 硝酸溶液を用いて、水銀標準液の 20,000 倍希釈液（0.0001 mg/L）を作製し、Hg 分析法に従って、前処理を行った。

自動作製した標準列、前処理後の水銀標準液の 20,000 倍希釈液を還元気化水銀分析装置（マーキュリー RA-3、日本インスツルメンツ社製）で測定した。

結果

1. 装置の基本性能に関する評価

ディスペンサーによる試薬添加試験、シリンジポンプモジュールによる試薬添加試験、液面センサーによる定容試験の結果を表 3 に示す。ディスペンサーによる試薬添加量の相対標準偏差は、最大でも 1.34% であり、添加量が大きくなるに従って小さくなった。シリンジポンプモジュールによる試薬添加量の相対標準偏差も同様の傾向を示し、相対標準偏差はさらに小さかった（最大 1.06%）。液面センサーを用いた定

表 3 全自動試料前処理装置の試薬添加試験・定容試験の精度と正確度 (n = 7)

	設定量 (mL)	平均添加量 (g)	精度 (%)	正確度 (%)
ディスペンサーによる添加	0.5	0.51	1.34	102
	2.5	2.53	0.41	101
	10.0	10.60	0.28	106
シリンジモジュールによる添加	0.25	0.25	1.06	99
	2.50	2.50	0.12	100
	10.00	10.24	0.04	102
液面センサーによる定容	5.0	5.44	5.93	109
	25.0	24.80	0.85	99
	50.0	50.18	0.42	100

容試験における相対標準偏差は、定容量が 5 mL の時は 5% を超えたが、25、50 mL では、いずれも 1% を下回った。正確度は、ディスペンサー、シリンジポンプモジュール、液面センサーのいずれにおいても、ほぼ 100% を示した。

2. 加熱条件と必要時間

ICP-MS 法の前処理における加熱条件について検討した結果を図 1 に示す。試料溶液の温度は、加熱開始後 25 分で 99℃ に達し、そのまま維持され、放冷開始後 30 分で 50℃ 付近まで下降した。この時の 7 バイアルの液量は、42-43 g (≒ ml) であった。また、60 試料を加熱放冷し、内部標準液を添加後、定容するのに要した時間は、約 90 分であった。

Hg 分析法の前処理における加熱条件について、検討した結果を図 2 に示す。試料温度は加熱後 20 分で 92℃、25 分後には約 95℃ に達し、その後その温度が維持された。放冷を開

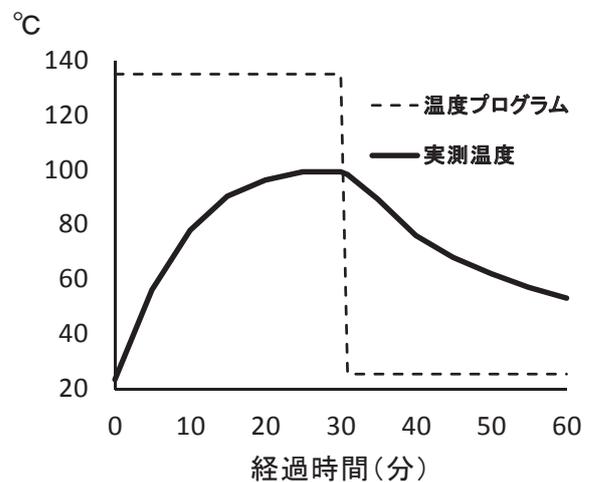


図 1 全自動試料前処理装置の温度プログラムによる設定温度と実測温度の変化（誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法の前処理）

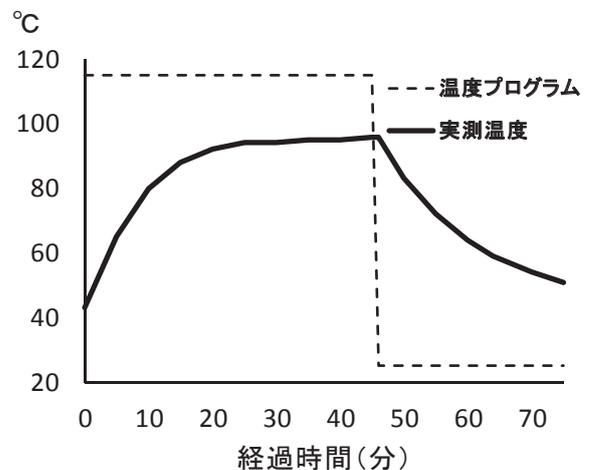


図 2 全自動試料前処理装置の温度プログラムによる設定温度と実測温度の変化（還元気化-原子吸光度法の前処理）

始後 40 分で、試料温度は約 50℃ まで下降した。

3. 前処理方法の違いによる汚染度合い

3つの方法により 1% 硝酸溶液を試料として前処理を行い、ICP-MS により測定した結果を表 4 に示す。本装置による前処理とテフロンビーカーを用いた前処理を行った試料溶液は、測定したすべての項目で、告示法第 6 別表 2 に示された濃度範囲の下限值未満であった。特に、本装置による前処理の結果は、すべての項目で ICP-MS 法の定量下限値をも下回った。一方、ガラスビーカーを用いた前処理を行った試料溶液は、As、Se を除いた項目で ICP-MS 法の定量下限値以上の値となり、B、Al、Zn、Na においては、告示法第 6 別表 2 に示された濃度範囲の下限值を大きく上回った。

4. 水道水質試験への応用

本装置を用いて XSTC-1615 混合標準液と ICAL-1 混合標準液から表 2 に示す標準列を自動作製するのに要した時間は、それぞれ約 30 分と約 20 分であった。Hg 分析法における標準列の作成と標準液を含む 60 の試料溶液の前処理に要した時間は、2 時間の加熱時間と 40 分の放冷時間を含み約 4 時間であった。

ICP-MS 法が対象とする 14 元素の自動作製した標準列による検量線の直線性は、 $r = 0.9997$ 以上であった。これらの検量線より、既知濃度の試料溶液中の元素濃度を測定した結果を表 5 に示す。正確度は、98-106% の範囲であった。同様に、Hg 分析法の標準列による検量線の直線性は、 $r = 0.9987$ であり、既知濃度の試料溶液中の Hg 濃度の正確度は 102% であった (表 5)。

考察

全自動試料前処理装置の性能を評価するとともに、ICP-MS 法の前処理操作に適用するため、前処理時間や操作中の汚染度合いについて検討した。さらに、ICP-MS 法にお

ける 14 元素を分析するための標準列の自動作製と Hg 分析法における標準列の自動作製と前処理操作に応用できるかどうかを検討した。

ディスペンサーやシリジポンプモジュールによる試薬添加試験の結果は、いずれの添加量においても精度、正確度も非常に良好であった。液面センサーを用いた定容試験の結果は、定容量が 5 mL の時には相対標準偏差が 5% を超えたが、定容量が 25、50 mL の時の相対標準偏差は、いずれも 1% 未満となった。定容量 5 mL で相対標準偏差が大きくなったのは、水位が低いことにより、液面センサーとの距離が大きくなったせいであると考えられるが、標準液や試料の実際の定容量を考慮すると、定容の精度は、ほぼ問題がないと言える。正確度は、いずれの定容量においても良好であった。以上から、本装置は、水道水質試験における試薬添加や定容などの操作に十分使用できると考えられた。

ICP-MS 法では、「液量が検水 100ml に対して 90ml の割合以下になったら加熱をやめる」とされているが、検討した加熱条件と時間において最終液量は 42-43 mL であり、これを満たすとともに、最終液量のばらつきが極めて小さかった。ホットプレートによる加熱は、温度むらが生じるので、最終液量を揃えるためにはビーカーの位置を変えたり、あるいは試料によって加熱時間を変えたりと、操作が煩雑である。本装置による前処理は、約 90 分で 60 試料をほぼ均等に加熱・放冷し、内部標準の添加や定容まですべて自動で行うことができるので、非常に効率的であると考えられた。Hg 分析法による前処理の加熱時間は、加熱開始後 25 分で試料温度が 95℃ に達したことから、そこを起点として 2 時間加熱を続けることが適当と考えられた。

前処理操作時の汚染に関して、本装置を用いた前処理とテフロンビーカーを用いた前処理は、いずれも ICP-MS 法の対象であるすべての元素で、検量線の濃度範囲の下限值を下回った。とりわけ、本装置による前処理操作は、操作中の汚染を受けやすいとされる B、Zn、Pb などを含むすべての元素が測定した定量下限値をも下回った。一方、ガラスビーカー

表 4 誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法 (ICP-MS 法) の各前処理方法における空試験の元素濃度

元素名	B	Al	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb	Na	Mg	Ca
下限値 (mg/L)*	0.002	0.0004	0.0002	0.0001	0.001	0.0002	0.0002	0.00006	0.0004	0.00007	0.0002	0.1	0.1	0.1
全自動前処理装置+ポリプロピレン製バイアル	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ホットプレート+ガラスビーカー	0.058	0.0073	0.00002	0.0001	0.0009	0.0001	0.0004	ND	ND	0.000004	0.00007	0.1485	0.0026	0.0094
ホットプレート+テフロンビーカー	ND	ND	ND	ND	ND	0.0000	0.0001	ND	ND	0.000001	0.00001	ND	ND	0.0013

各前処理方法の詳細については、本文に示す。

*: ICP-MS 法における各金属の濃度範囲の下限值のことで、空試験の濃度はこの値を下回ることを求められる。

ND: ICP-MS 法における定量下限値未満であることを示す。

表 5 全自動試料前処理装置を用いて自動作製した標準列から作成した検量線を用いて測定した各元素濃度の正確度

元素名	B	Al	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb	Na	Mg	Ca	Hg
設定値 (mg/L)	0.0200	0.0080	0.0040	0.0016	0.0600	0.0040	0.0040	0.0012	0.0020	0.00060	0.0020	5.00	5.00	5.00	0.00010
測定値 (mg/L)	0.0201	0.0080	0.0041	0.0017	0.0604	0.0042	0.0042	0.0013	0.0020	0.00061	0.0020	4.89	5.15	4.92	0.00010
正確度 (%)	101	100	101	104	101	104	106	106	101	102	102	98	103	98	102

による前処理は、4元素で検量線の濃度範囲の下限値を上回り、ICP-MS法の前処理操作に用いることは、問題があると考えられた。

本装置を用いて作製したICP-MS法用の14元素の標準列とHg分析法用の標準列の直線性は、いずれも良好であった。また、これらの標準列から作成した検量線を用いて既知濃度の試料溶液を測定したときの正確度は98-106%であり、十分満足できる正確性を有していると判断された。それぞれの標準列の自動作製には一定の時間を要するとしても、ピペット操作の熟練者が不要で、汚染の心配もほとんどなく、誰にでも精度、正確度とも優れた標準列が作製できるのは、検査室としても大きなメリットであろう。また、本装置の機能を用いて、Hg分析法における煩雑な前処理を完全に自動化でき、約4時間で標準列の作製を含め、60試料を処理できることがわかった。

今回、我々は、本装置を水道水質検査の精度、正確度を高め、さらに、検量線の作製や煩雑なHg分析法における前処理の自動化に応用できることを明らかにした。これらの結果は、水道水のみならず、環境分野の検査、例えば排水や地下水、河川水などの検査においても、高い信頼性と効率化をもたらすであろう。さらに、例えば、吸光光度法など手分析における試薬添加や攪拌、定容など、広い分野での応用が可能であろう。

謝辞

本装置の評価を行うにあたり、装置の設置や調整、試薬提供などご尽力いただいたビーエルテック株式会社の堀田真克氏、東根和也氏、服部裕史氏に感謝申し上げます。

引用文献

- 1) 厚生労働省健康局水道課. 2013. 平成24年度水道水質検査の精度管理に関する調査結果. 5-33.
- 2) 厚生労働省健康局水道課. 2014. 平成25年度水道水質検査の精度管理に関する調査結果. 8-18.
- 3) 厚生労働省健康局水道課. 2015. 平成26年度水道水質検査の精度管理に関する調査結果. 8-19.
- 4) 厚生労働省医薬・生活衛生局生活衛生・食品安全部. 2017. 平成28年度水道水質検査精度管理のための統一試料調査結果. 8-27.
- 5) 水池 敦. 1987. 無機超微量成分分析のための予備濃縮. 分析化学, 36 (11), 635-646.
- 6) 中村穰, 福田政志. 1978. ppmレベルの亜鉛定量における空試験値変動の原因. 分析化学, 27, 597-599.
- 7) 毛利孝明. 2002. トレースアナリシスにおける問題点. 香川県環境保健研究センター所報, 創刊号, 35-40.
- 8) 井上達也. 2005. 化学分析における基礎技術の重要性 (3) - 微量分析における汚染源の特定とその対策 -. THE CHEMICAL TIMES, 197 (3), 17-21.

