

ICP - MSによる水質中 15微量元素の同時定量

A study on simultaneous determination of 15 trace elements in tap, river and waste water by ICP-MS

西村 貴司*

Takashi Nishimura

Summary

A method was described for the simultaneous determination of 15 trace elements such as B,Al,Cr,Mn,Fe,Ni,Cu,Zn,As,Se,Mo,Cd,Sb,Pb and U in water samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). A 30mL volume of a filtered sample was adjusted to 1.0% of HNO₃, heated in an oven at 80 for 2 hours, cooled at room temperature, and then injected to ICP-MS. Be,Co,Y,Te,Tl were used as the internal standards for the determination. The determination limits were at ng/L(U) ~ μg/L(Fe)levels. The determined values were influenced by the concentration of HNO₃. The recoveries of 15 elements from tap, river and waste water, also from filtered rain and well water were above 90% with low R.S.D.,except for B and Zn in some cases. The results of applications to river water and waste water indicated that dilution of samples could be effective for decreasing the effects of matrix.

* 大阪府公害監視センター水質環境課

Water Analysis Section, Environmental Pollution Control Center, Osaka Prefecture

1.はじめに

環境水に含まれる元素の中には環境や生体にとって必須のものも多くあるが、ある量を超えて摂取すれば有害となる物質もあり¹⁾、これらに含まれる微量元素を定量する事は、環境中で

の元素の挙動や汚染等を把握する上で重要である。
定量方法としては、従来から原子吸光光度法や ICP 発光分析法が用いられてきたが、近年 Houk²⁾らにより ICP-MS 法が報告され、国内でも最近では ICP-MS の解説書が刊行されるまでになった³⁾。

ICP-MS は、従来法より多元素同時定量に適しているが、共存塩類による干渉等の欠点も指摘されている。

また、ICP-MS 測定については、河川水などについて多くの報告があるものの、比較的少数の元素を対象にしたものが多く⁴⁾⁻⁹⁾、多元素同時定量を行った研究¹⁰⁾⁻¹⁴⁾でも、基礎的分析条件で不明な点が残っている。そこで、ICP-MS により高感度で精度よく多元素同時定量を行うため、測定条件、酸の影響や共存塩類の干渉及び前処理について詳細に検討し、分析法を確立することが必要である。

本報告では、国内において、何らかの水質環境基準値が定められている元素や要監視項目として知見の蓄積が待たれる 15 種の元素 (B、Al、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Cd、Sb、Pb、U) を対象に、内標準法による基礎的な分析条件の検討を行うとともに、試料溶液における硝酸濃度の定量値への影響や試料の処理方法の検討及び各種試料への希釈による適用性を検討したので報告する。

2.実験方法

2.1 試薬及び標準溶液の調製

標準溶液の調製には、混合標準原液として SPEX 社製の XSTC-480 (5 %硝酸ベース) を用いた。内標準溶液は同社製の XSTC-538 (1 %硝酸ベース) を用いた。この内標準溶液は Be、Te が 1.0mg/L、Co、In、Tl、Y が 0.5mg/L であった。試料の希釈等には MILLIPORE 純水装置を用いて精製した MILLI-Q 水 (以下、超純水と略す) を用いた。

硝酸は関東化学製の Ultrapur 硝酸を用いた。内標準物質及び測定対象元素の一覧を Table 1 に示す。

試料のろ過には TOYO ADVANTEC 製 DISMIC-25 (0.45 μ m) を用いた。

2.2 試料の調製

試料の調製方法を Fig.1 に示す。試料はポリプロピレン製の採水瓶に試料で共洗いしてから採水した。採水した試料のうち、水道水はろ過せず、河川水や工場排水等はろ過した。ろ過試料及び空試験としての超純水をそれぞれ全量 50mL のポリプロピレン製ねじ栓付遠沈管に 30mL とり、硝酸濃度が 1.0%となるように硝酸を加えた。これを密栓後、オーブンで 80℃で 2 時間加熱した。これを放冷し、ICP-MS により内部標準法を用いて定量した。各測定対象元素に対する内標準物質は、測定対象元素と質量数の近いものを選定した。

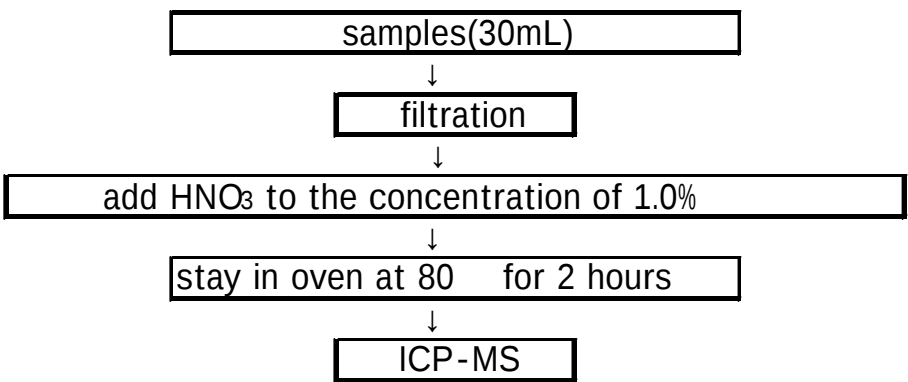


Fig.1 Treatment of samples

2.3 ICP-MS測定

ICP-MS は、横河アナリティカルシステムズ社製 Agilent 7500ICP - 質量分析装置を用いた。装置の測定条件を Table 2 に示す。本装置は試料溶液と内標準溶液を別経路から導入し、ICP-MS 導入直前に混合できる仕組みとなっている。この時、内標準の濃度は元の 1/20 程度となる。また、試料の測定値は 3 回繰り返し測定の平均値を用いた。RF パワーやキャリアガス流量などについては解説書³⁾を参考に設定した。また、測定時にはオートチューニングと P / A 係数の調整を行うようにした。また、本装置は干渉補正を自動で行えるシステムとなっている。

Table 2 Operational conditions for ICP-MS

ICP-MS	Agilent 7500(YOKOGAWA)
RF power	1400W
RF matching	1.75V
Carrier gas flow	1.18L/min(Ar)
Sampling depth	8.2mm
Time for integral calculus	0.1-4.0s/point

Table 1 Internal standards and determined elements

determined elements	B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
(mass number)	11	27	52	55	56	60	65	66	75	82	95	111	121	208	238
internal standards	Be	Co	Co	Co	Co	Co	Co	Y	Y	Y	Y	Te	Te	Tl	Tl
(mass number)	9	59	59	59	59	59	59	89	89	89	89	125	125	205	205

3.結果と考察

3.1 共存物質の影響についての考察

定量値に及ぼす影響が大きいといわれている Na、Ca、Cl を共存させたときの定量値の変化を調べた。Table 5 に示す standard-2 について Na、Ca は 0 ～ 200mg/L、Cl は 0 ～ 300mg/L 共存させ、共存物質を含まないときの定量値を 1 として、各共存物質濃度に対する相対値を Table 3-1 ～ 3-3 に示す。

Na 共存下においては、B、Al 以外の測定元素では検討した範囲では影響は認められなかった。また、Al は 200mg/l 共存の時にやや高い値を示したが、今回の対象試料（水道水、河川水、工場排水）では影響はないか、また希釈により影響を低減させることができると考えた。B については、本研究の測定対象元素のうち U を除く 14 種について検討した齊藤ら¹³⁾は、Na の影響がないとしていたが、今回の検討では Na の共存濃度が増加するにつれかなり定量値が高くなった。この原因としては、メモリ効果や試料調製時の汚染も考えられるが、原因については検討中である。また、実試料を分析するときは原液と希釈試料の濃度比較を行って定量値の確認を行う必要があると考えられた。

Ca 共存下においては、B、Al、Fe、Ni、Zn 以外の測定元素では検討した範囲では影響は認められなかった。また、共存物質の濃度が高くなることにより定量値に変化があったこれらの物質でも、一般的な河川中の Ca 濃度は 10mg/L 程度であるので、希釈により影響を低減できると考えられた。また、齊藤ら¹³⁾が大きく影響を受けると報告していた Fe、Ni については今回の検討では、Ca 濃度が 30mg/L 程度までは大きな影響は認めら

れなかった。

Cl 共存下において、B、Fe、As、Sb 以外の測定元素では検討した範囲では影響は認められなかった。このうち、B、Fe、Sb は試料の希釈により定量が可能と考えられた。ただこれらについては、B と同様に実試料で原液と希釈試料の比較により定量可能か判断する必要があると考えられた。As については齊藤ら¹³⁾の報告しているように Cl 濃度が高くなると定量値はかなり高くなった。これは ⁴⁰As³⁵Cl の妨害によると考えられた。試料によっては希釈により Cl の濃度を下げることで定量できると考えられるが、干渉補正等も検討していく必要があると考えられた。

また、本研究により U について検討した共存濃度の範囲で Na、Ca、Cl の U の定量値への影響が認められないことが明らかとなった。

3.2 Asの干渉補正式による定量値の補正効果

米国 EPA の'EPA Method 200.8'を用いて、Cl 共存時における As の定量値の補正を試みた。Na、Ca、Cl を同時に 0 ～ 100mg/L 共存させて、3.1 と同様に実験を行った。結果を Table 4 に示す。ArCl に由来する質量数 77 のカウント値は Cl 濃度が増大するにつれて大きくなっており、Table 3-3 の As の結果は、この ArCl の ⁴⁰As³⁵Cl による影響を受けての結果であることがわかる。そこで、この影響を考慮した干渉補正式を使用すると、Table 4 に示すように、Na、Ca、Cl が合計 300mg/L の濃度で存在しても、共存物質が存在しないときに比べ 2 割程度高い定量値で収まっており、3.1 の結果よりかなり改善されたことがわかった。今後、他の測定対象元素についても干渉補正が有効か検討していく必要がある。

Table 3-1 Effect of Na concentration on relative concentration of determined elements*

Na concentration(mg/L)	B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
0mg/L	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
10mg/L	1.0	1.0	0.97	0.97	0.88	1.0	0.98	1.0	0.95	0.98	0.98	0.97	0.91	0.96	0.99
30mg/L	1.0	1.1	0.99	1.0	1.1	1.1	0.99	1.1	1.0	0.95	0.99	0.99	0.97	0.99	1.0
80mg/L	1.4	1.1	0.98	1.0	0.87	1.0	0.97	1.0	0.98	0.89	0.96	0.96	0.94	0.98	0.99
200mg/L	2.0	1.4	0.98	0.96	1.2	0.94	0.94	0.94	0.94	0.87	0.97	1.0	1.0	0.98	1.0

*concentration without Na was regarded '1'

Table 3-2 Effect of Ca concentration on relative concentration of determined elements*

Ca concentration(mg/L)	B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
0mg/L	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
10mg/L	1.0	1.1	0.97	0.98	1.0	1.0	0.97	1.0	0.97	0.89	0.94	0.94	0.98	0.96	0.94
30mg/L	1.0	1.2	0.96	0.96	1.0	1.1	0.95	1.2	1.0	0.90	0.95	0.94	0.87	0.97	0.96
80mg/L	1.2	1.2	0.95	0.96	1.7	1.2	0.95	1.3	0.98	0.89	0.94	0.94	0.88	0.97	0.96
200mg/L	1.2	1.6	0.97	0.94	1.8	1.5	0.92	1.9	1.0	0.88	0.93	0.97	0.92	0.96	0.97

*concentration without Ca was regarded '1'

Table 3-3 Effect of Cl concentration on relative concentration of determined elements*

Cl concentration(mg/L)	B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
0mg/L	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
10mg/L	1.0	1.0	0.97	0.95	1.0	1.0	0.98	1.0	1.0	0.96	0.96	0.93	0.87	0.94	0.94
50mg/L	1.1	1.0	0.98	0.98	1.0	1.1	0.96	1.1	1.5	1.0	0.95	0.96	1.0	0.97	0.97
120mg/L	1.3	1.0	0.96	0.97	1.2	1.0	0.97	1.0	2.3	0.83	0.94	0.95	1.3	0.95	0.95
300mg/L	2.0	0.98	1.0	1.0	1.2	1.2	0.96	1.1	4.5	0.90	0.96	1.0	2.0	0.97	1.0

*concentration without Cl was regarded '1'

Table 4 Effect of correcting the determined value of As with 'EPA Method 200.8'

Na,Ca,Cl conc.(mg/L)	intensity of m/z'77'	relative determined value*
0mg/L	14	1
10mg/L	139	0.98
30mg/L	662	0.93
50mg/L	1290	1.14
100mg/L	1830	1.18

*concentration without Na,Ca,Cl was regarded '1'

なお、この実験では、他の 14 種の測定対象元素についても同様に定量値への影響を見たが、3.1 で述べたような個別の共存物質の影響は見られたものの、Na、Ca、Cl の複合による相乗的な影響は見られなかった。

3.3 感度比と変動係数

通常、感度比が大きいと安定した応答が得られるため、測定値の変動係数（以下 RSD と略す）はより小さくなると考えられるため、感度比と変動係数との間に相関があるか調べた。ここでは、ICP-MS が全質量数にわたって感度がほぼ一定であると言われていることから、同一の内標準に対する数種の測定対象元素の感度比と RSD を同一に取り扱った。内標準 Co と Y の場合について、それぞれの測定対象元素についての結果を Fig.2,3 に示す。これらのプロットを見ると、全体として上述の現象が見られるものの、相関はあまり高くなかった。

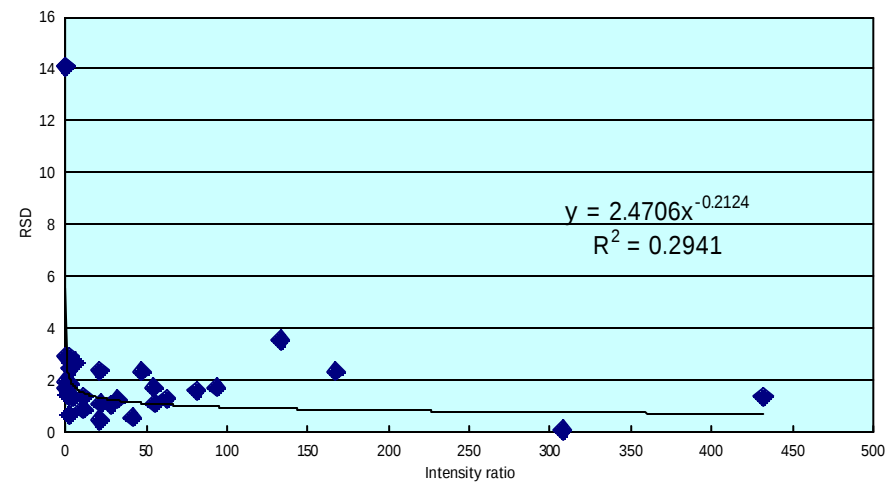


Fig.2 Intensity ratio v.s. RSD (internal standard : Co)

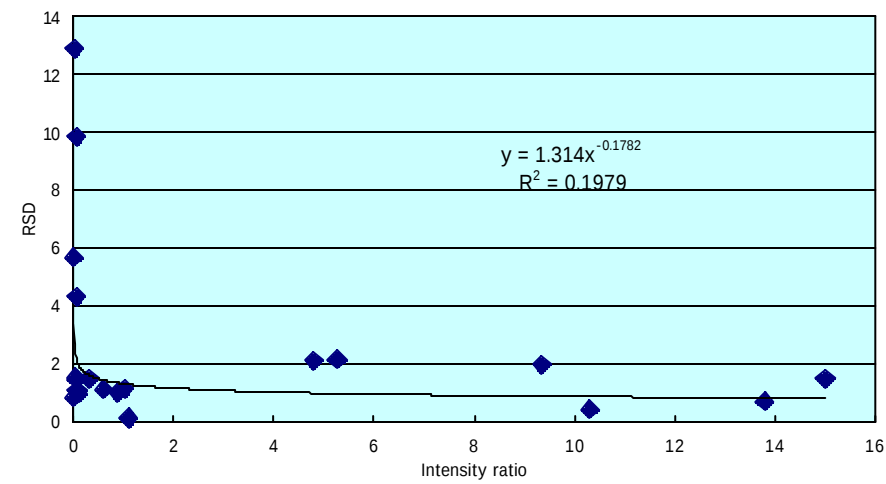


Fig.3 Intensity ratio v.s. RSD (internal standard : Y)

3.4 繰り返し分析精度

同一濃度の標準溶液を 4 回繰り返し分析した時の精度を調べた。一例として、試料は混合標準原液を希釈し、U 0.625 – Fe 93.75 μg/L となるように調製した。結果として、RSD は 1 % 程度と良好な結果であった。通常、3 回繰り返し測定した平均を 1 回の測定値としているが、1 回の測定値の RSD も標準溶液か試料かに関わらず、定量下限以上の濃度では数 % 程度であった。

3.5 検量線

検量線は通常、混合標準原液を希釈し、Table 5 に示す 5 点の標準溶液を用いて調製した。検量線の一例を Fig.4-1 ~ 4-5 に示す。それぞれの測定元素につき、良好な直線性が得られた。

3.6 定量下限

定量下限は Table 5 の standard-1、つまりブランク溶液を繰り返し測定したときの標準偏差の 10 倍に相当する濃度とした。結果を Table 6 に示す。得られた定量下限は各元素とも水道基準等の 1/100 程度以上低く、ng/L (U) ~ μg/L (Fe) のレベルで分析できることがわかった。また、既に報告されている値⁶⁾⁷⁾¹³⁾があるものは、報告値と比べても妥当な値と考えられた。

3.7 硝酸濃度の感度への影響

標準溶液を用いて、試料溶液中の硝酸濃度が内標準物質の感度及び測定対象元素の定量値に及ぼす影響について検討した。なお、2.3 で述べたように試料溶液と内標準溶液を別経路で導入するので、ここでの硝酸濃度は試料溶液の硝酸濃度とした。

同一濃度の標準溶液を調製する際に、最終硝酸濃度を 0.006 ~ 5.0% となるようにし、ICP-MS で定量した。内標準物質のカウント値の変化を Fig.5 に、各内標準物質ごとの測定対象元素の定量値の変化を Fig.6-1 ~ 6-5 に示した。測定対象元素については、硝酸濃度が 1 % の時の定量値を 1 (以下基準値という) として、硝酸濃度の変化についての相対値を示した。また今回 In は内標準として使用していないが、あわせて図に表示している。

内標準物質のカウント値は、硝酸濃度が上がるにつれて一様に減感傾向を示した。Te 以外の元素は濃度が 0.006 % から 5.0 % になるに従い 70 ~ 80 % 程度まで減感したが、Te は 50 % まで減感した

B の相対定量値は、硝酸濃度が上がるにつれ、やや増感傾向を示したが、硝酸濃度 5.0 % の時で基準値の 1 割程度であった。

Al から Cu については、Fe を除き 0.5 % 以上の硝酸濃度では相対定量値はほぼ一定であった。Fe は、硝酸濃度が 0.006 % では、検出できないほど定量値が低下した。Fe の定量値は硝酸濃度の影響を相当受けると考えられた。

Zn から Mo については、硝酸濃度が上がるにつれ、相対定量値がやや減感傾向を示したが、硝酸濃度が 5.0 % の時で基準値の 1 割程度であった。

Table 5 Standards for calibration

determined elements	B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
standard-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
standard-2	10	10	5	5	30	1	10	10	1	1	7	1	0.2	5	0.2
standard-3	50	50	25	25	150	5	50	50	5	5	35	5	1	25	1
standard-4	100	100	50	50	300	10	100	100	10	10	70	10	2	50	2
standard-5	150	150	70	75	450	15	150	150	15	15	105	15	3	75	3

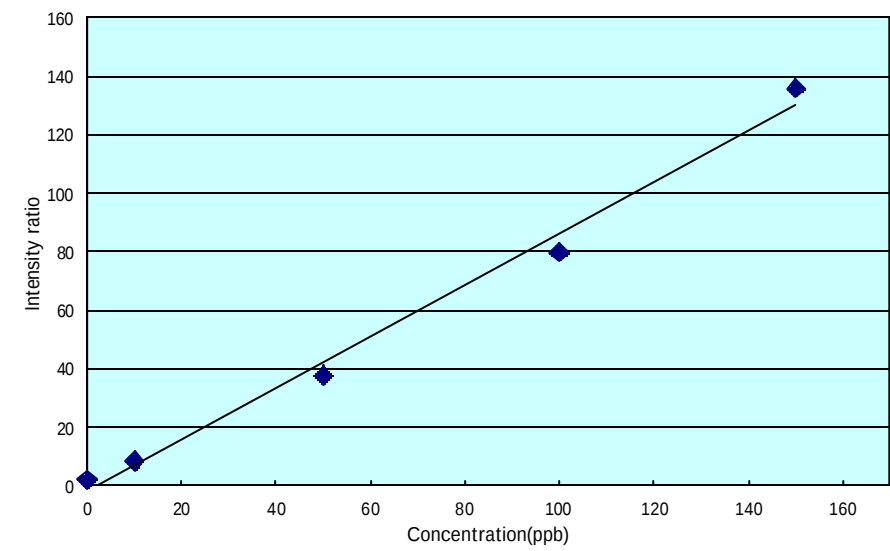


Fig.4-1 Calibration curve for B(internalstandard : Be)

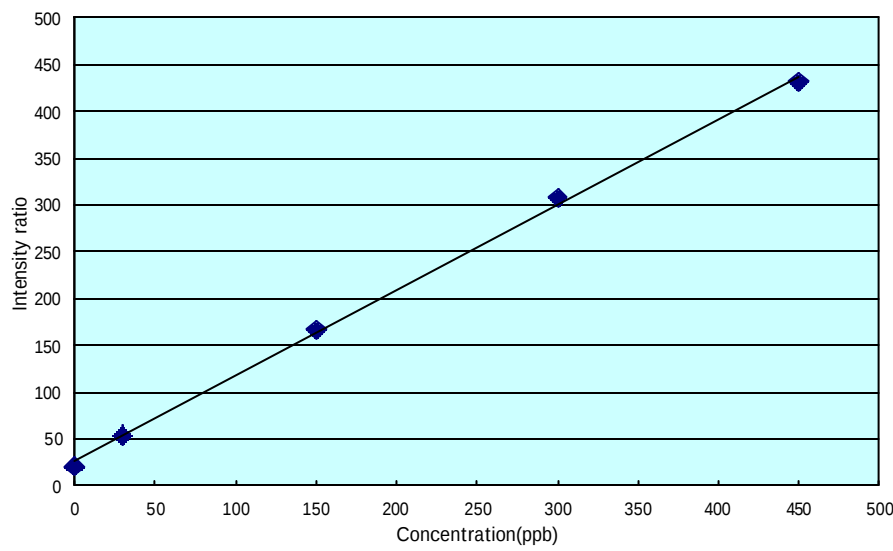


Fig.4-2 Calibration curve for Fe(internal standard : Co)

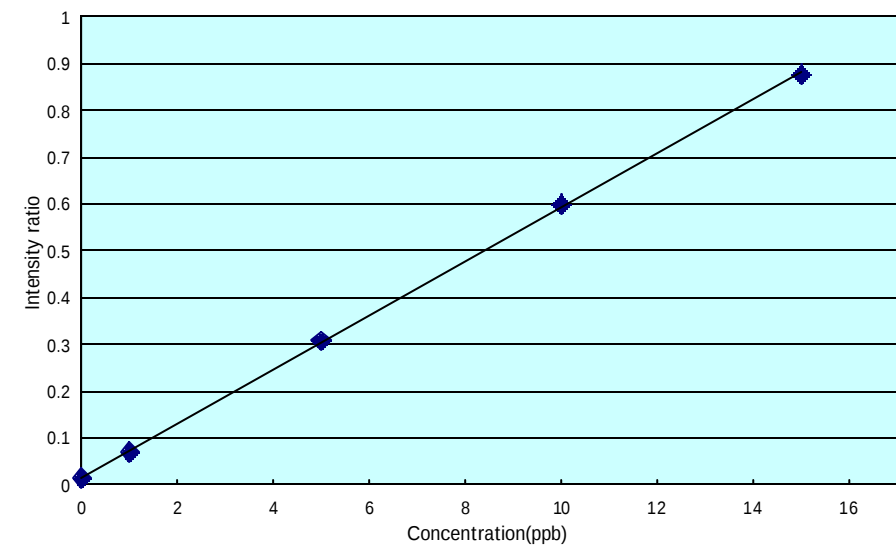


Fig.4-3 Calibration curve for As(internalstandard : Y)

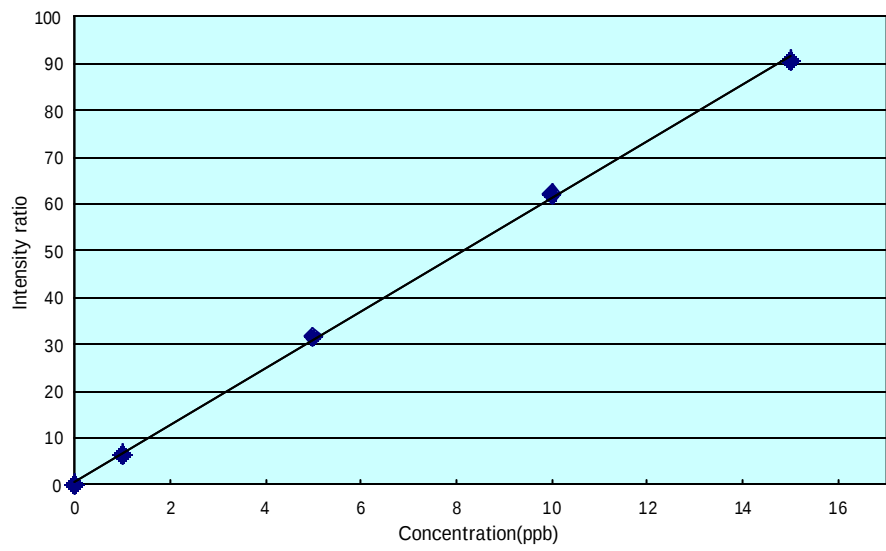


Fig.4-4 Calibration curve for Cd(internalstandard : Te)

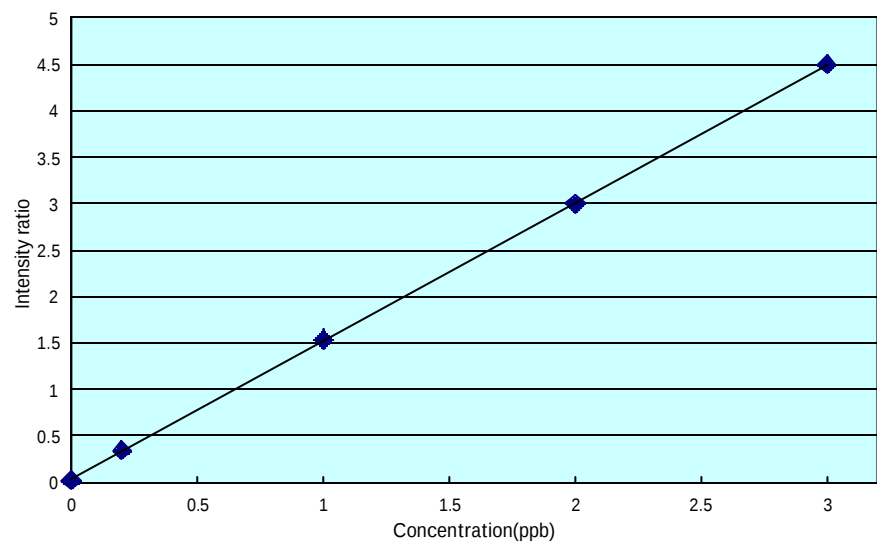


Fig.4-5 Calibration curve for U(internal standard : Tl)

Table 6 Determination limits (DL)

determined elements	B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
DL(μ g/L)	0.21	2.0	0.037	0.019	5.1	0.072	0.090	0.27	0.15	0.14	0.011	0.0090	0.015	0.016	0.0023

Cd、Sb については、硝酸濃度が上がるにつれカウント値が増感傾向を示したことから、相対定量値は増感傾向を示した。硝酸濃度 0.006 %と 5.0 %では相対定量値にかなり差が見られ、これらの元素の定量値は硝酸濃度の影響をかなり受けると考えられた。また、硝酸濃度の影響の受け方が、いずれの内標準物質とも異なることから、内標準の選定も含めさらに定量法の検討が必要と考えられた。

Pb、U については、0.5 %以上の硝酸濃度では相対定量値は

ほぼ一定であった。

以上の結果から、内標準物質で補正しなければ ICP-MS に注入する試料溶液の硝酸濃度によってかなり定量値が変わると考えられた。内標準溶液は、試料溶液とは別経路から導入し、ICP-MS に導入する前に試料溶液と混合するが、内標準溶液は市販の 1 %硝酸ベースのものをそのまま用いており、試料溶液の硝酸濃度も内標準溶液にあわせて 1 %とすることとした。

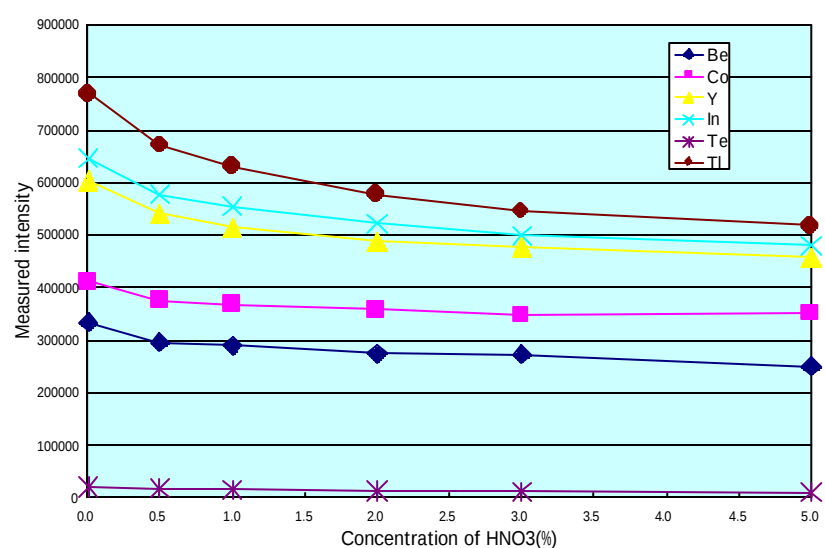


Fig.5 Effect of HNO₃ concentration in a sample solution on determined intensity of internal standards

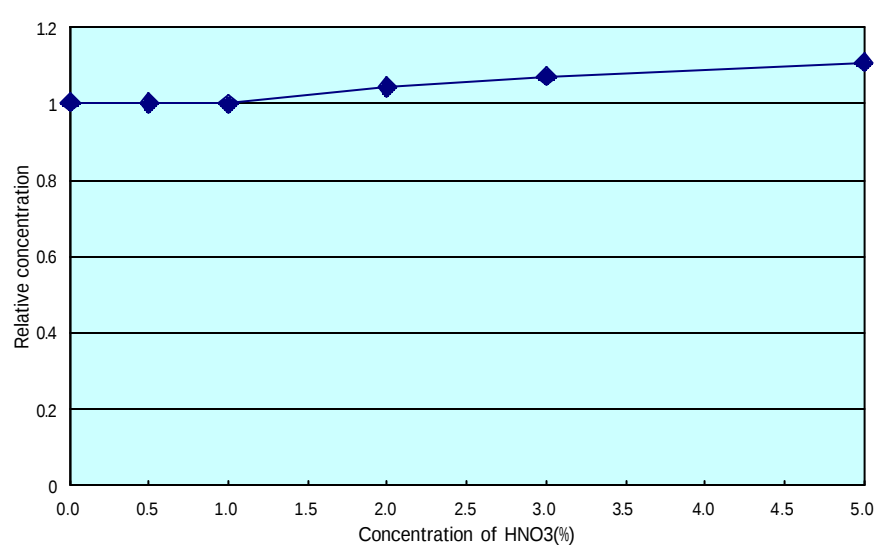


Fig.6-1 Effect of HNO₃ concentration in a sample solution on relative concentration of B (internal standard : Be)

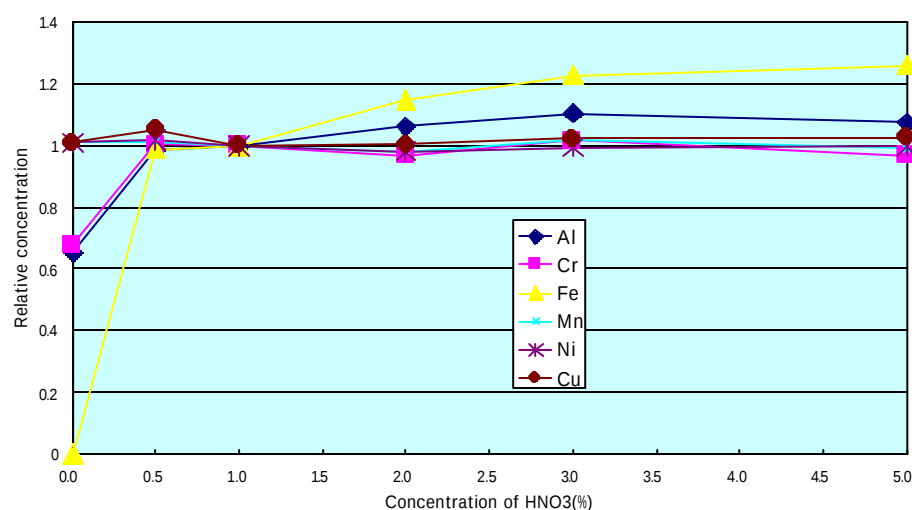


Fig.6-2 Effect of HNO₃ concentration in a sample solution on relative concentration of determined elements (internal standard : Co)

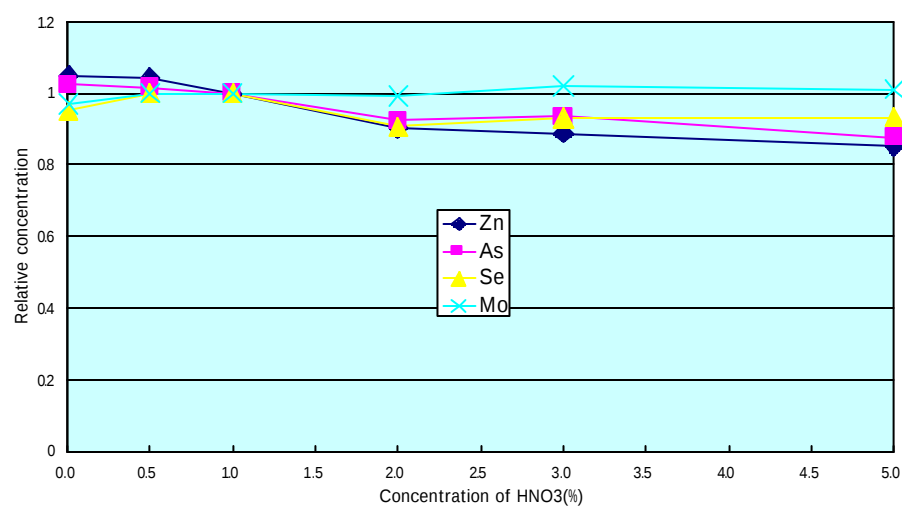


Fig.6-3 Effect of HNO₃ concentration in a sample solution on relative concentration of determined elements (internal standard : Y)

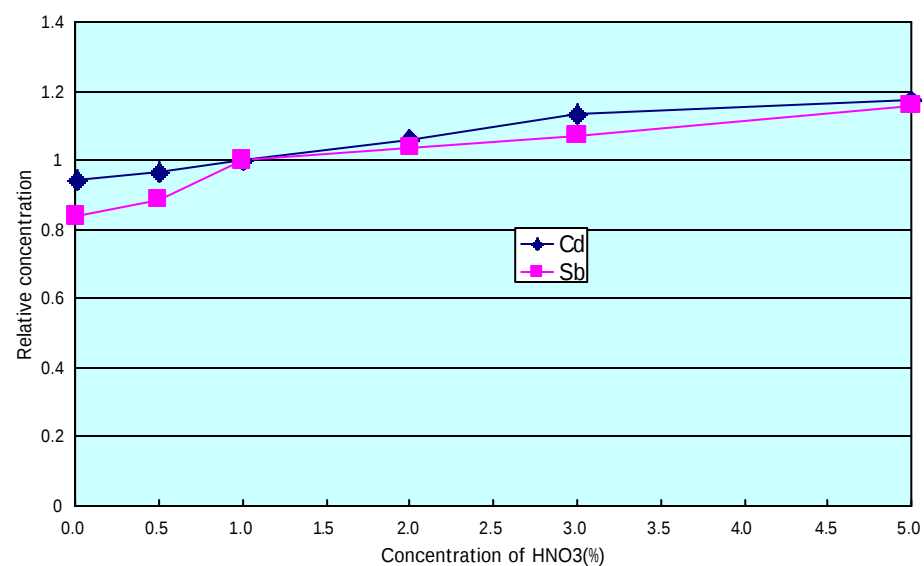


Fig.6-4 Effect of HNO₃ concentration in a sample solution on relative concentration of determined elements (internal standard : Te)

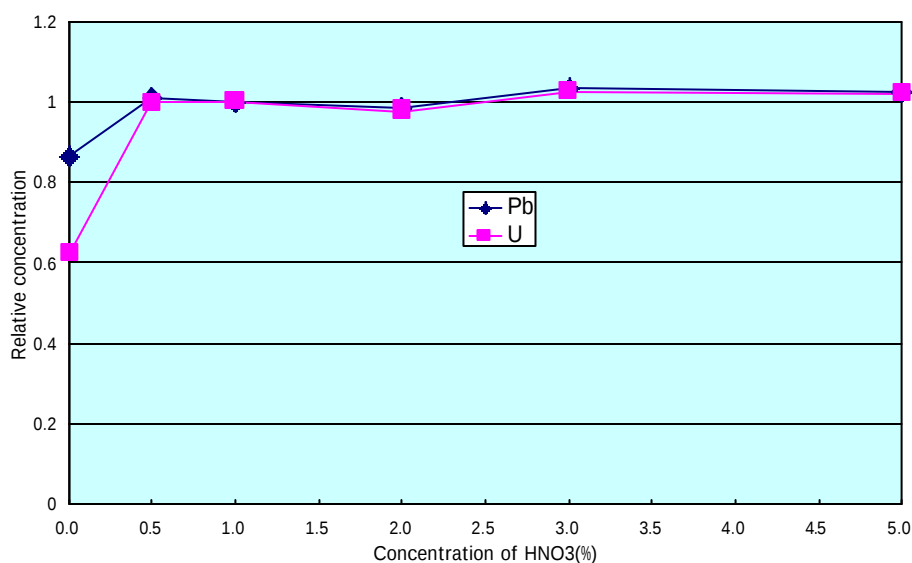


Fig.6-5 Effect of HNO₃ concentration in a sample solution on relative concentration of determined elements (internal standard : Tl)

3.8 添加回収

各種試料に対する添加回収試験を行った。試料は、水道水、河川水 2 種、工場排水 2 種、雨水、井戸水を用いた。

まず、水道水は公害監視センターのものを用いた。水道水 30mL に標準原液 50 μ L を添加し、Fig.1 に示す方法で定量した。これを 4 回繰り返した。また、定量値の補正用として、同じ水道水及び超純水も定量した。各元素の平均回収率及び RSD を Table 7-1 に示す。Ni、Zn の RSD がかなり高くなったが、その他の元素については平均回収率、RSD とも良好な結果が得られた。Fe に関しては良好な結果が得られたが、3.1 で示したように共存物質の影響も懸念され、精度良く Fe を分析するためには、さらに知見を収集していく必要があると考えられた。

河川水について同様な添加回収試験を行った結果を Table 7-2,7-3 に示す。河川水 A では Zn の変動係数が高かったが全体として良好な結果であった。河川水 B でも良好な結果が得られたが、Zn については 1 回目の測定値が相当高かったため、平均回収率及び変動係数が高くなったものである。また、河川水 B では B の濃度が約 250 μ g/L と高かったため回収率の計算は行っていない。

次に工場排水（A：織物工場、B：建材）への添加回収試験結果を Table 7-4,7-5 に示す。工場排水 A では、B の平均回収率が高かったが全体として良好な結果であった。工場排水 B でも良好な結果が得られた。この試料では Mn 及び Fe は排水中濃度がかかなり高かったので添加回収試験からはずした。

さらに、Table 7-6,7-7 には以上に関連する水試料として雨水及び井戸水への添加回収試験結果を示している。雨水は公害監

視センター屋上で採水したものをろ過したもの、井戸水はヒ素の定期モニタリング用試料を用いた。Table 7-6 に示すように雨水については良好な結果が得られた。井戸水についても全体として良好な結果であったが、B は平均回収率が 200%と高く、原因について調査中なので Table 7-7 には記載していない。

以上により、全体として各種試料への添加回収試験結果が良好であったことから、本方法は水道水、河川水及び排水等の 15 微量元素の定量を行えると考えられた。

ただし、B は濃度の高い試料のメモリー効果、Zn はイオン化しにくい元素であることによる回収率の変動、またこれは全元素について言えることであるが試料による共存物質の影響について注意し、今後も知見の蓄積が必要と考えられた。

3.9 試料前処理における加熱の効果の検討

試料は通常、目的元素の溶出と有機物の分解のため、Fig.1 に示すようにオープンで 80 に加熱しているが、水道水レベルでも加熱が必要か検討した。

大阪府公害監視センターの水道水を用い、2 試料については硝酸添加後、80 で 2 時間加熱し室温まで放冷した。他の 2 試料については、硝酸添加後分析まで室温放置した。それらの結果を Table 8 に示す。結果として、水道水のレベルでは加熱は必要なく、硝酸添加後直接分析できることがわかった。なお藤波は、Zn、Cd、Cu、Pb、Cr、Mn を含む工場排水について同様の結果を得ている⁷⁾。

また、水道水の定量値のレベルについては、供給源の違いによる各元素の定量値の差を示すデータを得ており、日間変動も考慮しつつさらに知見を蓄積したいと考えている。

Table 7-1 Recovery test of determined elements from tap water

determined elements	B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
sample(μ g/L)	26	10	1.0	2.8	19	5.3	12	39	0.16	<0.14	0.70	0.063	0.29	2.4	0.0098
amount added(μ g)	0.5	0.5	0.25	0.25	1.5	0.05	0.5	0.5	0.05	0.05	0.35	0.05	0.01	0.25	0.01
Recovery(%)*	91	101	101	104	99	107	99	98	105	101	95	101	105	99	103
RSD(%)*	5.0	6.1	2.0	2.1	2.0	26	3.5	19	2.4	1.9	0.89	2.3	2.9	0.95	2.1

*on 4 runs

Table 7-2 Recovery test of determined elements from river water sample-A

determined elements	B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
sample(μ g/L)	50	6.4	1.3	1.2	3.7	0.66	2.9	8.3	1.9	<0.14	1.8	0.072	0.31	1.1	0.34
amount added(μ g)	0.5	0.5	0.25	0.25	1.5	0.05	0.5	0.5	0.05	0.05	0.35	0.05	0.01	0.25	0.01
Recovery(%)*	120	101	106	106	109	109	101	122	102	101	107	104	105	100	103
RSD(%)*	1.9	5.8	3.7	4.2	6.0	11	4.0	26	3.9	3.8	4.2	3.5	4.3	3.3	3.2

*on 4 runs

Table 7-3 Recovery test of determined elements from river water sample-B

determined elements	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
sample(μ g/L)	6.0	1.3	1.3	<5.1	0.64	3.1	6.9	1.8	<0.14	1.8	0.074	0.3	1.0	0.35
amount added(μ g)	0.5	0.25	0.25	1.5	0.05	0.5	0.5	0.05	0.05	0.35	0.05	0.01	0.25	0.01
Recovery(%)*	105	105	108	107	102	110	145	101	102	107	103	110	103	104
RSD(%)*	2.4	2.9	2.6	6.4	2.3	9.9	45	3.5	4.0	3.0	4.7	3.0	2.1	2.8

*on 4 runs

Table 7-4 Recovery test of determined elements from waste water sample-A

determined elements	B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
sample(μ g/L)	130	<2.0	0.94	5.3	9.6	1.0	3.3	6.0	0.64	0.33	0.28	<0.0090	0.17	1.2	0.0
amount added(μ g)	0.5	0.5	0.25	0.25	1.5	0.05	0.5	0.5	0.05	0.05	0.35	0.05	0.01	0.25	0.01
Recovery(%)*	147	102	100	100	107	98	100	93	100	95	104	104	111	91	103
RSD(%)*	11	1.6	1.4	2.5	3.4	2.4	1.7	0.86	1.1	1.7	0.91	1.6	2.1	0.20	0.8

*on 4 runs

Table 7-5 Recovery test of determined elements from waste water sample-B

determined elements	B	Al	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
sample(μ g/L)	110	2.0	0.59	0.47	<0.090	<0.27	1.5	0.12	0.20	<0.0090	0.1	1.1	0.084
amount added(μ g)	0.5	0.5	0.25	0.05	0.5	0.5	0.05	0.05	0.35	0.05	0.01	0.25	0.01
Recovery(%)*	123	109	102	95	101	95	102	96	104	104	114	91	103
RSD(%)*	8.2	7.2	2.1	2.1	1.5	1.8	2.6	3.0	2.3	2.1	2.5	2.0	2.5

*on 4 runs

Table 7-6 Recovery test of determined elements from filtered rain water

determined elements	B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
sample(μ g/L)	6.4	3.3	1.3	2.8	<5.1	0.47	2.7	230	0.10	<0.14	0.43	0.079	0.078	1.5	<0.0023
amount added(μ g)	0.5	0.5	0.25	0.25	1.5	0.05	0.5	0.5	0.05	0.05	0.35	0.05	0.01	0.25	0.01
Recovery(%)*	110	95	101	100	102	99	99	126	100	100	103	100	99	100	101
RSD(%)*	0.86	6.6	1.1	0.77	1.7	0.73	0.80	6.9	0.59	2.1	1.4	0.70	0.49	0.70	1.0

*on 4 runs

Table 7-7 Recovery test of determined elements from filtered well water

determined elements	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
sample(μ g/L)	4.9	1.0	220	380	<0.072	0.87	10	11	<0.14	2.6	0.039	<0.015	1.1	0.0078
amount added(μ g)	0.5	0.25	0.25	1.5	0.05	0.5	0.5	0.05	0.05	0.35	0.05	0.01	0.25	0.01
Recovery(%)*	103	109	101	102	101	97	91	100	95	102	105	106	99	104
RSD(%)*	3.1	12	17	5.6	6.0	2.2	3.5	3.3	2.5	2.7	2.7	4.8	3.3	4.1

*on 4 runs

Table 8 Effect of heating on the determination of tap water sample

															μg/L
determined elements	B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
treatment -A *	21	8.3	0.19	3.0	25	0.32	3.7	7.3	0.25	<0.14	0.57	<0.0090	0.21	0.90	<0.0023
treatment -B **	22	9.5	0.25	2.9	24	0.34	3.7	7.8	0.25	<0.14	0.53	<0.0090	0.21	0.93	<0.0023

*,** average on 2 runs

*samples were stayed in an oven at 80 for 2 hours,then at room temperature

**samples were stayed at room temperature before analysis

3.10 河川水及び工場排水への適用と希釈による定量値への影響

3.8や3.9での結果から水道水は直接定量が可能と考えられた。また、河川水や工場排水でも3.8の添加回収試験の結果から定量は可能と考えられるが、これらの試料では目的物質以外の共存物質の濃度が高かったり、目的物質のうち特定の元素の濃度が高かったりすることがあり、実際の定量ではこうした影響を除くため試料を希釈することがよくある。ここでは、試料原液と希釈溶液の濃度比較を行うことにより、定量値に大きな変動がないか検討した。つまり河川水や工場排水を10倍から300倍程度まで希釈し、原液の定量値と比較することで定量値を確定するという方法を検討した。なお、試料は最終硝酸濃度が1.0%となるように希釈した。試料原液で検出された元素のうち、試料原液と希釈溶液の希釈効果が比較できるものについての結果をTable9-1～9-4に示す。

河川水では、Table9-1に示すようにB、Mn、Fe、Ni、Zn、As、Se、Sb、Uは希釈による定量値の変化は小さくなく、希釈による共存物質の影響の低減が見込めると考えられた。Cr、

Cuについては希釈により、定量値がやや大きく変動した。

工場排水1(食品工場)では、Table9-2に示すようにAl、Mn、Fe、Zn、As、Pbについては希釈による定量値の変化は大きくなかった。Cr、Niは希釈により定量値が大きく変動した。これはブランク値が高かったことが関係していると考えられるが、予想していない共存物質の影響も考えられ、現在検討中である。

工場排水2(織物工場)ではTable9-3に示すようにB、Mn、Ni、As、Sbにつき10倍希釈により定量値の大きな変化はなかった。Cuはやや変動した。

工場排水3(建材)では、Table9-4に示すようにB、Mn、Fe、As、Uにつき希釈により定量値の大きな変化はなかった。

結果として、この方法で定量値を確定することが共存物質の影響を見る上でも有効と考えられた。また検討した3つの試料でFeが検出されたが希釈による定量値の大きな変化は認められず、定量の可能性が示された。ただCr等一部の元素で希釈により定量値の変動が認められたのでさらに多数の試料の希釈効果を調査し知見の収集に努めたい。

Table 9-1 Effect of dilution on the determination of a river water sample

Dilution	μg/L										
	B	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sb	U
300 times	4.4	<0.037	0.23	<5.1	<0.072	<0.090	<0.27	0.05	<0.14	<0.015	<0.0023
100 times	19	<0.037	0.52	<5.1	0.057	0.57	<0.27	0.14	<0.14	0.0047	0.015
50 times	41	0.011	1.1	<5.1	0.12	0.38	0.26	0.31	0.52	0.011	0.029
10 times	290	0.10	5.8	9.9	0.61	2.2	2.9	1.3	2.7	0.11	0.12
sample itself	2600	0.50	53	60	6.8	7.0	24	6.3	24	0.95	1.2

Table 9-2 Effect of dilution on the determination of a waste water sample-1

Dilution	μg/L							
	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn	As	Pb
300 times	<2.0	<0.037	1.1	6.2	0.027	<0.27	<0.15	<0.016
100 times	5.6	0.025	3.6	15	0.38	<0.27	<0.15	<0.016
50 times	9.9	1.5	6.6	38	1.0	0.97	<0.15	<0.016
10 times	48	0.11	32	140	0.33	3.9	0.052	0.083
sample itself	490	1.8	350	1300	3.2	30	0.83	0.75

Table 9-3 Effect of dilution on the determination of a waste water sample-2

Dilution	μg/L					
	B	Mn	Ni	Cu	As	Sb
10 times	6.5	0.55	0.092	1.1	0.063	0.019
sample itself	120	4.9	1.1	4.1	0.72	0.17

Table 9-4 Effect of dilution on the determination of a waste water sample-3

Dilution	μg/L				
	B	Mn	Fe	As	U
50 times	<0.21	10	36	<0.15	<0.0023
10 times	5	57	180	0.16	0.011
sample itself	82	570	1800	1.6	0.089

3.11 長時間使用時における内標準の相対感度の変動について

5 時間程度連続運転した後の、内標準の感度変動を調査した。試料は Fe や Mn の濃度が高い汚染河川水を 10 倍希釈した試料群である。結果を Fig.7 に示す。長時間運転により、どの内標準も減感傾向が見られた。しかし、Te 以外の内標準の減感は、最大でも初期値の 8 割程度であった。Te は最大で初期値の 6 割程度まで減感した。

いずれの内標準も変動パターンはよく似ており、いずれの内標準を用いても得られる結果は本質的に変わらないと考えられるが、試料の性状によっては、この内標準物質群では Te を用いるのは不適当な場合があるだろう。

また、Co などは河川水においても検出例の高い元素であるため、本実験で使用した内標準溶液が適当かどうかについても検討が必要と思われる。

3.12 本研究期間におけるブランク値のレベルについて

本研究期間（半年程度）における、ブランク値、つまり超純水の定量値の変動を Table 10 に示す。B、Cr、Cu、Zn、Mo、Cd 及び Pb のブランク値の変動が大きかった。

超純水は分析時に適宜用意したが、用いる各容器からの汚染などによりこのような変動を生じると考えられる。今後、試料を希釈して定量する場合、ブランク値について十分注意する必要があると認められる。

3.13 試料の保存性の一例

試料として 3.11 で述べた汚染河川水を用い、試料採取後すぐの分析値と、10 日後の分析値を比較した。結果を Table 11 に示す。なお、試料は硝酸添加後冷蔵庫に保管した。本試料群は濃度レベルが高いため 10 倍希釈して定量した。Cr、Mo、Cd や Sb でやや大きな分析値の変動が見られた。特に Mo と Cd では 10 日後は不検出となった。これらの原因として、ブランク値の変動が大きいため、希釈によりその影響を強く受けたこと、そして、検出レベルも低かったことが考えられる。他の元素については、保存性という観点からは特に問題は見られなかった。

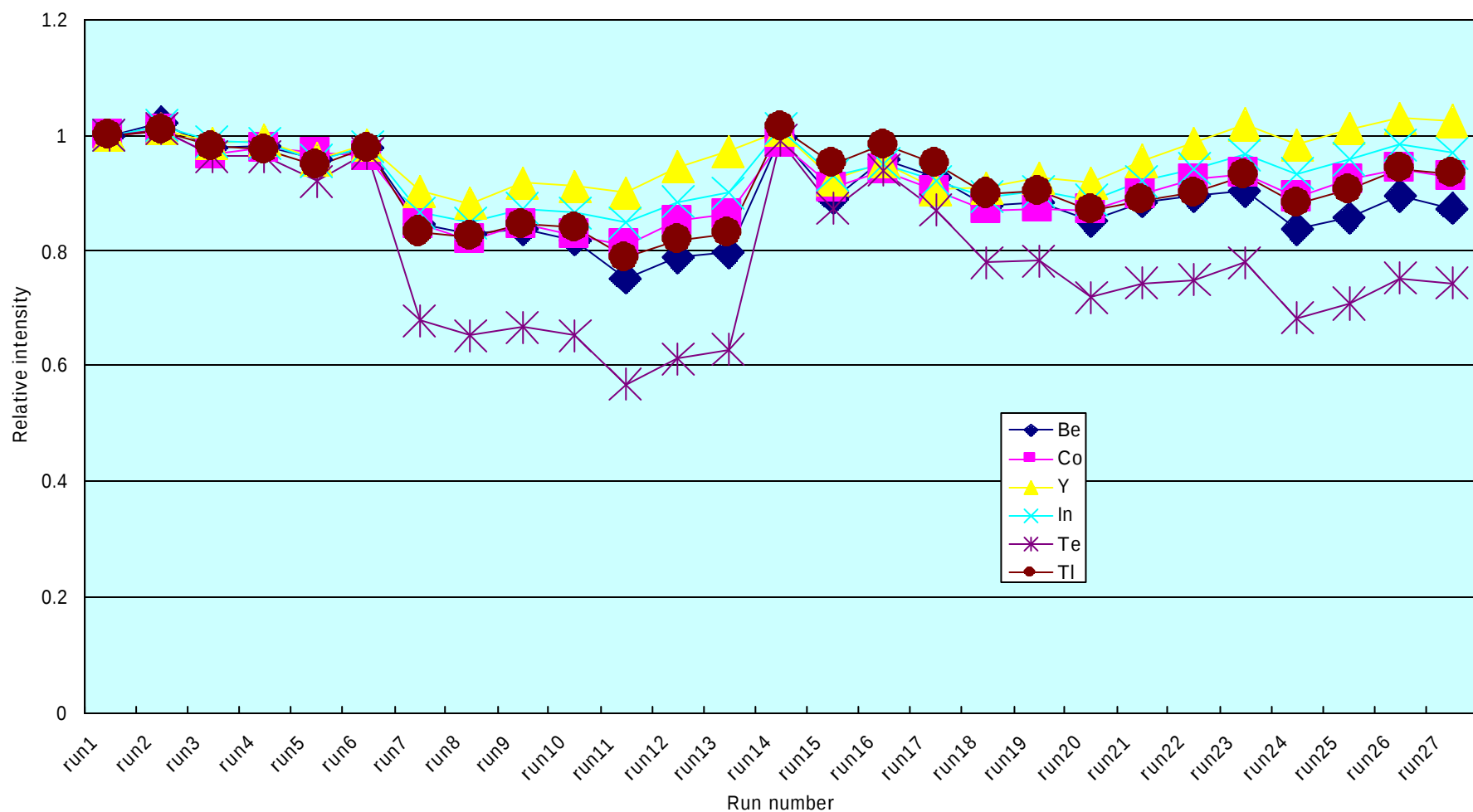


Fig.7 Change of relative intensity of internal standards after a long time operation

Table 10 Blank levels in this study

determined elements	B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
Blank($\mu\text{g/L}$) min	0.6	<2.0	<0.037	<0.019			<0.090	<0.27			<0.011	<0.0090	<0.015	<0.016	<0.0023
max	8	3	1	0.8	<5.1	<0.072	1	2	<0.15	<0.14	1	0.07	0.02	1	0.01

Table 11 Stability of a sample (The samples were polluted river water samples)

determined elements	B	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Pb	U
Sample 1	-	450	2.9	170	2900	14	11	280	2.0	0.70	3.1	0.089	0.35	15	0.18
Sample 1 /10 days later	-	510	3.2	170	3100	15	13	270	1.8	0.90	<0.011	<0.0090	0.21	17	0.18
Sample 2	310	290	2.6	130	1800	3.4	6.0	68	2.8	6.0	4.3	0.034	0.38	4.5	0.49
Sample 2 /10 days later	440	320	1.7	130	1800	4.5	4.2	67	2.4	5.2	<0.011	<0.0090	0.25	3.5	0.47
Sample 3	1000	190	3.7	120	1300	7.7	5.4	30	4.2	16	7.0	0.023	0.46	3.4	1.0
Sample 3 /10 days later	1100	150	1.1	120	1300	8.4	5.6	29	3.8	16	<0.011	<0.0090	0.24	2.3	1.0

要 約

水質試料中の15種の微量元素をICP-MSで定量する方法について検討した。採取した試料はポリプロピレン製の遠沈管に30mLとり、硝酸濃度が1.0%となるように調製し、80℃で2時間加熱したものを定量した。定量下限はng/L～ $\mu\text{g/L}$ レベルであった。試料の定量値は硝酸濃度の影響を受けることがわかった。水道水、河川水及び工場排水等への添加回収試験での回収率はいずれも90%以上と良好であった。ただし、B及びZnでは平均回収率やRSDが高くなる試料があり、検討の余地があった。ICP-MS測定では定量値へのNa、Ca、Cl等の共存物質の影響が大きいと言われるので、河川水や各種工場排水を希釈して定量したところCr等一部を除き、定量値に大きな変動はなく、希釈による共存物質影響の低減が見込めると考えられた。以上のように、共存物質の影響及び前処理方法について検討し、環境水等にICP-MSが適用できるという知見を得た。今

後これらの知見を基に、前処理方法の妥当性などについてさらに検討を加え、検体分析においてICP-MSを最大限に活用できるようにしたい。

文 献

- 1) ジョン レニハン、山越幸江訳：証人席の微量元素 地人書館（1991）
- 2) Houk, R.S., Fassel, V.A., Flesch, G.D., Svec, H.J., Gray, A.L., Taylor, C.E.: Inductively Coupled Argon Plasma as an Ion Source for Mass Spectrometric Determination of Trace Elements, Anal. Chem., 52, 2283-2289（1980）
- 3) 河口広司, 中原武利：プラズマイオン源質量分析学会出版センター（1994）

4)高久雄一、増田公彦、小林豊和、島村匡：誘導結合プラズマ質量分析法による環境水及び水道水中のヒ素の定量分析,分析化学,**43**,897-903 (1994)

5)Wu Jingfeng and Boyle,E.A. : Low Blank Preconcentration Technique for the Determination of Lead,Copper,and Cadmium in Small-Volume Seawater Samples by Isotope Dilution ICPMS, Anal.Chem.,**69**,2464-2470 (1997)

6)新矢将尚：水試料の ICP 質量分析におけるマトリックスの影響について,大阪市立環科研報告,**60**,75-82 (1998)

7)藤波洋征：事業所排水の ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析計) によるスクリーニング方法の検討,群馬県衛環研年報 ,**32**,99-102 (2000)

8)白崎俊浩、坂元秀之、中口譲、平木敬三：同位体希釈 / マイクロ波誘導プラズマ質量分析法による水試料中のモリブデンの定量分析化学,**49**,175-179 (2000)

9)小倉光夫：誘導結合プラズマ質量分析法による環境試料中のタリウムの定量,環境化学,**8**,781-786 (1998)

10)岩下正人、安藤寛、影山英紀、島村匡：誘導結合プラズマ質量分析法による相模川水系の水質評価分析化学,**43**,925-932 (1994)

11) Beauchemin D.,McLaren J.W.,Mykytiuk A.P.,Berman S.S.,:Determination of trace metals in a river water reference material by inductively coupled plasma mass spectrometry,Anal.Chem.**59**,778-783 (1987)

12)山崎正夫,安藤晴夫：ICP - 質量分析法及び放射化分析法による河川水中の溶存態微量元素の分析,東京都環境科学研究所年報 1997,113-120 (1997)

13)齊藤憲光,林崎伸師,遠藤美帆,佐々木博也,中村環,千葉和久：水質試験への ICP-MS 分析法の適用,水道協会雑誌,**68**,23-32 (1999)

14) Henshaw,J.M.,Heithmar,E.M.,Hinnars,T.A.:Inductively coupled plasma mass spectrometric determination of trace elements in surface waters subject to acidic deposition,Anal.Chem.,**61**,335-342 (1989)