

鉱泉分析におけるICP-MS法の応用

中山 和好, 成富 武治¹⁾, 中西 成子
小高 陽子, 日向 瞳, 福嶋 得忍

Application of inductively coupled plasma mass
spectrometry for spring water analysis

Kazuyoshi NAKAYAMA, Takeharu NARITOMI, Sigeko NAKANISHI
Yoko ODAKA, Hitomi HYUGA, Tokunin HUKUSHIMA

I はじめに

温泉法における温泉の成分等の分析方法は鉱泉分析法指針¹⁾に示されている。鉱泉分析法指針に示されている分析の対象物質中、化学分析の対象となる物質は約30種となっている。それらの分析方法は、個々の物質を個々に測定する方法が主にあげられており、数種の物質について一斉分析する方法は陰イオン類のイオンクロマトグラフ法によるもののみである。そのため分析は煩雑な操作と、長時間必要とするものが多い。誘導結合プラズマ-質量分析法 (ICP-MS法) は多種の元素を同時に一斉分析出来、操作、時間の面で非常に有効な分析手段で、飲料水のみならず河川水、工場排水などの分析において検討^{2),3),4)}され利用されている。当所では県内の鉱泉水の分析を行っており、ICP-MS法で分析出来る物質についてはICP-MS法で分析を行って来た。今回その結果について他の分析方法 (陽イオン類のイオンクロマトグラフ法による一斉分析、メタケイ酸については比色法) との比較を行った。また、鉱泉水中にはICP-MS法による測定に影響を与える共存物質が含まれる可能性が高く、検量線法と標準添加法による定量値を比較検討したので報告する。

II 実験方法

1 試料

県内の34の鉱泉水を用いた。内訳は療養泉26 (ナトリウム-塩化物泉8, ナトリウム-炭酸水素塩・塩化物泉5, ナトリウム-炭酸水素塩泉4, ナトリウム-塩化物・炭酸水素塩泉4, ナトリウム-炭酸水素塩・硫酸塩泉1, ナトリウム・カルシウム-硫酸塩・炭酸水素塩泉1, 含硫黄-カルシウム・マグネシウム-硫酸塩・炭酸水素塩泉1, 含硫黄-ナトリウム-炭酸水素塩・塩化物泉1, 含硫黄-ナトリウム-塩化物泉1), およびメタケイ酸、炭酸水素イオンで適合する温泉法上の温泉が8である。溶存物質の量は、0.54~31.18g/kgの範囲であった。

2 装置及び操作条件

1) ICP-MS分析装置: パーキンエルマー社 ICP-MS ELAN5000

測定条件: プラズマ電力 1000W

プラズマガス流量 15L/min

補助ガス流量 0.8L/min

ネブライザーガス流量 1.2L/min

2) イオンクロマトグラフ: 横河アナリティカルシステムズ

イオンクロマトアナライザー Model IC7000

測定条件: カラム 陽イオン用ガードカラム ICS-C2G

(I.D 4.0mm ×L 10mm)

陽イオン用分離カラム ICS-C25

(I.D 4.6mm×L 125mm)

カラムオープン 40℃

陽イオン用溶離液 5mM酒石酸+1mM 2,6-ピリ

ジンカルボン酸+24mMホウ酸

溶離液流量 1mL/min

検出器 電気伝導度検出器

オートサンプラー試料注入量 100μL

3) 分光光度計: 日立製作所 HITACHI U-2000A

4) 超純水製造装置: 日本ミリポア社 MilliQ-SP-TOC

3 試薬

1) ICP-MS法

混合標準液 XSTC-22 (23元素 100mg/L) SPEX社製

高濃度成分 5元素 (Na, Ca, K, Mg, Si) 対象に使用

混合標準液 XSTC-331 (29元素 10mg/L) SPEX社製

低濃度成分 12元素 (Li, Al, Sr, Cr, Fe, Mn, Cu, Zn, As,

Cd, Ba, Pb) 対象に使用

混合内部標準溶液

イットリウム (1000mg/L), ランタン (1000mg/L)

原子吸光分析用標準液 関東化学社製, 5mg/Lとなるように調製した。

超高純度硝酸 TAMAPURE 多摩化学社製

2) イオンクロマトグラフ法

イオンクロマトグラフィー用陽イオン混合標準液 III

(Na⁺100mg/L, NH₄⁺100mg/L, K⁺100mg/L) 関東化学社製

カルシウム標準原液 (Ca²⁺1000mg/L) イオンクロマトグラフィー用 関東化学社製

マグネシウム標準原液 (Mg²⁺1000mg/L) イオンクロマトグラフィー用 関東化学社製

標準試料 Environment Canada CERTIFIED REFERENCE MATERIAL Ion-20

千葉県衛生研究所

1) 現: 君津健康福祉センター

(2006年1月31日受理)

3) その他

ケイ酸標準原液 (SiO₂: 100mg/L) は和光純薬製, 特級ヘキサフルオロけい酸ナトリウム (Na₂SiF₆) より調製した²⁾。

4 試験操作

1) ICP-MS法による測定

試料の前処理

現地採水後なるべく早く, 鉱泉水100mLに対して超高純度硝酸 1 mLと混合内部標準液1mLを添加した。濃度の高い試料については検量線の範囲に入る様に適宜超純水で希釈し, 同様に超高純度硝酸と混合内部標準液を添加した。ICP-MS法で測定する試料の希釈においては, マクロピペットと100mLポリプロピレン製メスフラスコを用いた。測定前に0.45 μmのメンブレンフィルターでろ過した。

検量線用溶液の調製

高濃度成分 5 元素 (Na, Ca, K, Mg, Si) 用: 混合標準液 XSTC-22 (100mg/L) を, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4mg/Lになるように超純水で希釈後, 100mLに対し超高純度硝酸 1 mLと混合内部標準液 1 mLを添加した。

低濃度成分 12元素 (Li, Al, Sr, Cr, Fe, Mn, Cu, Zn, As, Cd, Ba, Pb) 用: 混合標準液 XSTC-331 (10mg/L) を0.001, 0.01, 0.05, 0.1mg/Lになるように超純水で希釈後, 100mLに対し超高純度硝酸 1 mLと混合内部標準液 1 mLを添加した。

標準添加法試料の調製

低濃度成分について行った。前処理を行った試料について, 混合標準液 XSTC-331を0.01, 0.05, 0.1mg/Lになるよう添加し測定

した。

内部標準物質と測定元素の質量数

89Y: 7Li, 23Na, 26Mg, 28Si, 39K, 44Ca, 27Al, 88Sr, 137Ba
139La: 53Cr, 54Fe, 55Mn, 65Cu, 66Zn, 75As, 111Cd, 208Pb

2) 陽イオン類のイオンクロマトグラフ法による測定

試料の前処理

鉱泉水を測定前に0.2 μmのメンブレンフィルターでろ過し, 濃度の高いものについては検量線の範囲に入る様に適宜超純水で希釈した。イオンクロマトグラフ法, メタケイ酸の測定における希釈はガラス製のホールピペット, メスフラスコを用いた。

検量線用溶液の調製

Na⁺, K⁺, Mg²⁺は0.2, 1, 5, 10mg/L, Ca²⁺については0.4, 2, 10, 20mg/Lの濃度となるように調製した。

3) メタケイ酸の比色法 (モリブデンイエロー法)¹⁾による測定

試料の前処理

鉱泉水200mLに対し塩酸 (1+1) 2 mLを添加した後, 0.45 μmのメンブレンフィルターでろ過した。濃度の高いものについては検量線の範囲に入る様に適宜超純水で希釈した。

検量線溶液の調製

ケイ酸標準原液 (SiO₂: 100mg/L) より, 5, 10, 15, 20mg/Lの濃度となるように超純水で希釈し調製した。

III 結果と考察

1. 陽イオン類のイオンクロマトグラフ法とICP-MS法の比較

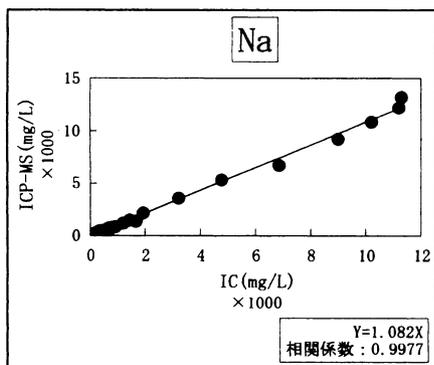


図-1 ナトリウムイオンのICP-MSとイオンクロマトグラフ法における測定値の相関

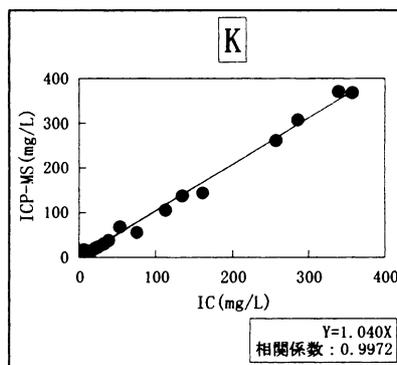


図-2 カリウムイオンのICP-MSとイオンクロマトグラフ法における測定値の相関

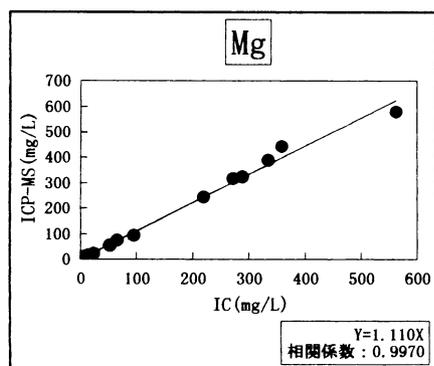


図-3 マグネシウムイオンのICP-MSとイオンクロマトグラフ法における測定値の相関

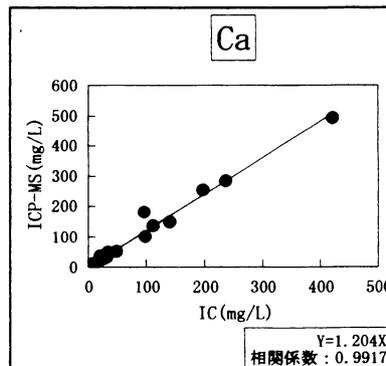


図-4 カルシウムイオンのICP-MSとイオンクロマトグラフ法における測定値の相関

図-1～4に鉱泉水の主成分である、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムのイオンクロマトグラフ法での一斉分析結果とICP-MS法での結果の相関関係を示した。イオンクロマトグラフ法での分析においては標準試料を同時に測定し、その測定値が保証値に入っている事を確認した。ICP-MS法での4物質の検量線は0.4mg/Lの濃度範囲まで非常に良い直線性を示した。イオンクロマトグラフ法に用いた濃度範囲と比較すると上限で1/25～1/50の低い濃度である。ICP-MS法は原子吸光光度法、イオンクロマトグラフ法など他の分析法に比べ非常に感度が良い方法である。その定量下限値はng/L～μg/Lの濃度レベルである^{21,6)}。主成分のナトリウム、カルシウムなどの測定においては検量線の濃度範囲を越え、無希釈での測定は困難である。また鉱泉水によっては海水と同程度のNaClを含むものもあり、この様な塩分濃度の高い試料の場合、装置試料導入部のサンプリングコーンの穴の目詰まりを起こす事もあり希釈操作が必要となる。そのため鉱泉水をICP-MS法で測定する場合、他の分析方法と比較し何段階もの希釈が必要となる。今回分析を行った試料でもナトリウムが10000mg/Lを超えるものがあった。検量線範囲の濃度まで希釈するには1/25000～1/50000の希釈が必要となる。希釈操作段階で誤差が入る可能性が考えられたが、2方法における相関係数は0.99以上と非常に良い相関を示した。ICP-MS法とイオンクロマトグラフ法による測定値の関係は、ナトリウムで $Y=1.082X$ 、カリウム $Y=1.040X$ 、マグネシウム $Y=1.110X$ 、カルシウム $Y=1.204X$ となり、マグネシウム、カルシウムでICP-MS法の測定値がイオンクロマトグラフ法より若干高め値を示した。

2. メタケイ酸のモリブデンイエロー法とICP-MS法の比較

モリブデンイエロー法においてはSiO₂を、ICP-MS法ではSiを定量し係数を掛けメタケイ酸(H₂SiO₃)を算出した。その相関関係を図-5に示した。相関係数0.8605であった。図を見ると濃度の高い方で直線からはずれるものが見られた。ICP-MS法とイオンクロマトグラフ法による測定値の関係は、 $Y=0.959X$ であつ

た。ICP-MS法測定における²⁸Siの測定では²⁸COによる妨害が考えられたが、²⁸Siの存在比が大きくその影響は少なかった。Siそのもののバックグラウンドが高く、希釈等で誤差が入る可能性が考えられた。

3. 低濃度成分の検量線法と標準添加法の比較

標準添加法は試料溶液中の共存成分の妨害が考えられる時に利用される。用いた5試料の泉質とその溶存物質質量、および測定の結果を表-1に示した。希釈は検量線の範囲に入るよう、また、装置試料導入部の目詰まりを考慮し行った。12元素中、0.01mg/L以上の濃度で比較的多く測定されるものは、鉄、ストロンチウム、マンガン、バリウム、リチウムなどであった。検討に用いた試料以外の鉱泉水においても、これらの物質が測定されるものが多かった。表中、ナトリウム-塩化物泉の試料において、マンガンは検量線法で0.02mg/L、標準添加法で0.06mg/Lと若干差が見られたが、他の物質では大きな差は見られなかった。0.01mg/Lのオーダーでは検量線法を用いても問題が無いと思われた。

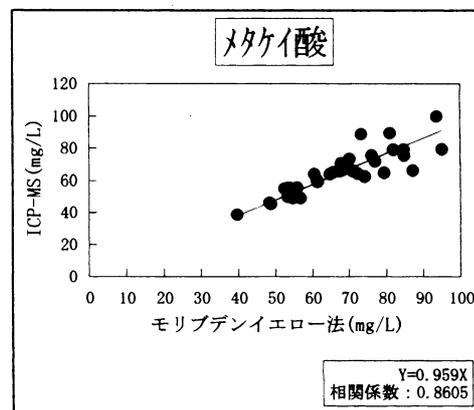


図-5 メタケイ酸のICP-MSと比色法における測定値の相関

表-1 低濃度成分の検量線法と標準添加法の比較

泉 質	溶存物質 (g/kg)	試 料 中 の 元 素 濃 度 (mg/L)												
		区 分	Li	Al	Cr	Fe	Mn	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Ba	Pb
ナトリウム-塩化物泉	1.84	希釈倍率	1/2	1/2	1/2	1/20	1/2	1/2	1/2	1/2	1/20	1/2	1/2	1/2
		検量線法	0.03	0.01未満	0.01未満	1.08	0.02	0.01未満	0.01未満	0.01	0.54	0.01未満	0.01未満	0.01未満
		標準添加法	0.04	0.01未満	0.01未満	1.29	0.06	0.01未満	0.01	0.01	0.57	0.01未満	0.01未満	0.01未満
ナトリウム-炭酸水素塩・塩化物泉	1.78	希釈倍率	無希釈	無希釈	無希釈	無希釈	無希釈	無希釈	無希釈	無希釈	無希釈	無希釈	無希釈	無希釈
		検量線法	0.03	0.01	0.01未満	0.06	0.01	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.05	0.01未満	0.07	0.01未満
		標準添加法	0.03	0.01	0.01未満	0.09	0.01	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.05	0.01未満	0.08	0.01未満
含硫黄・ナトリウム-炭酸水素塩・塩化物泉	2.18	希釈倍率	無希釈	無希釈	無希釈	無希釈	無希釈	無希釈	無希釈	無希釈	無希釈	無希釈	無希釈	無希釈
		検量線法	0.03	0.02	0.00	0.02	0.01	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.06	0.01未満	0.05	0.01未満
		標準添加法	0.04	0.02	0.01	欠	0.01	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.07	0.01未満	0.05	0.01未満
メタケイ酸、炭酸水素イオンで温泉法上の温泉	0.98	希釈倍率	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5
		検量線法	0.01	0.01未満	0.01未満	0.07	0.08	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.21	0.01未満	0.04	0.01未満
		標準添加法	0.04	0.01未満	0.01未満	0.05	0.08	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.24	0.01未満	0.01	0.01未満
ナトリウム-炭酸水素塩・硫酸塩泉	1.42	希釈倍率	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5
		検量線法	0.02	0.01未満	0.01未満	0.18	0.08	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.19	0.01未満	0.01	0.01未満
		標準添加法	0.02	0.01未満	0.01未満	0.19	0.09	0.01未満	0.01未満	0.01未満	0.19	0.01未満	0.01	0.01未満

IV まとめ

鉱泉分析においてICP-MS法が多元素の一斉分析という点で非常に有効である事がわかった。近年、共存物質の影響を低減する目的で反応ガスを用いた、コリジョン型のICP-MS法が開発され利用されるようになった。コリジョン型の場合、高濃度の塩類が共存するようなサンプルでも精度良く測定出来るという検討結果¹⁾もあり、鉱泉水の場合、塩類濃度の高いナトリウム-塩化物泉などの測定にますます有効であると思われる。

文 献

- 1) 環境省自然環境局:鉱泉分析法指針(改訂),平成14年3月.
- 2) 西村貴司(2002):ICP-MSによる水質中15微量元素の同時定量,大阪府公害監視センター所報,22,43-53.
- 3) 下村光一郎,若林信夫,小野寺典好(2005):横浜市内の中小河川の重金属類調査,横浜市環境科学研究所報,29,126-127.
- 4) 安部隆司,佐々木和明,高橋悟,齋藤憲光(2001):コリジョン型ICP-MSによる環境水中の金属分析への適応性,岩手県環境保健研究センター年報,1,125-127.
- 5) 日本水道協会:上水試験方法2001年版,242.
- 6) 千賀暢子(2001):ICP-MSによる29元素同時定量,和歌山市衛生研究所報,13,78-82.