

技術論文

キトサンキレート樹脂前処理法を用いる空気分節試料導入/誘導結合プラズマ質量分析法による天然水中の多元素同時定量

李 啓 燐*, 大島 光子*, 本水 昌二®*

Determination of trace elements in natural water samples by air-segmented flow-injection/ICP-MS after preconcentration with a chitosan-based chelating resin

Kyue-Hyung LEE, Mitsuko OSHIMA and Shoji MOTOMIZU*

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushimanaka, Okayama 700-8530

(Received 18 January 2000, Accepted 7 March 2000)

Ultratrace elements in natural water samples were determined simultaneously by air-segmented flow-injection/inductively coupled plasma-mass spectrometry (SFI/ICP-MS). A small volume of the sample solutions (80 μ l) was introduced into a nebulizer by an air-segmented flow-injection (SFI) system, and a maximum of fifteen elements were measured during each run. A chitosan-based chelating resin containing functional groups of iminodiacetate was used to separate and enrich analyte metal ions. A 50-fold preconcentration using 50 ml of sample solutions was achieved by the proposed method, where 1 ml of 0.1 M nitric acid was added to residues after drying the chelating column effluent. At pH 6, several heavy metals (Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Pb and U) and rare earth elements (REEs) were quantitatively retained on the chelating resin column, whereas alkali and alkaline earth metals were eluted from the column by rinsing with 5 ml of a 0.2 M ammonium acetate solution. Metals adsorbed on the chelating resin column were recovered by elution with 10 ml of 1 M nitric acid. The proposed method was applied to the determination of trace elements in several natural water samples, such as river water and mineral drinking water.

Keywords : ICP-MS; segmented-flow injection; chelating resin; chitosan; iminodiacetic functional group; natural waters; preconcentration.

1 緒 言

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は装置の高感度性, 多元素同時測定能に加え, 同位体希釈分析もできるという優位性から, 環境科学分野において微量・超微量成分分析に大きな期待が寄せられてきた^{1)~3)}. しかし, ICP-MSでも海水や河川水のような天然水中の 10^{-9} g ml⁻¹ (ppb) ~ 10^{-12} g ml⁻¹ (ppt) レベルの多元素同時分析時には, 直接定量では測定感度が不足する微量元素も多い. し

かも測定時に共存主成分元素による減感効果や質量干渉などの問題点がある. このため, 主成分元素を取り除くと同時に, 微量金属成分を選択的に分離・濃縮する効果的な前処理の開発が必要である.

従来報告されてきた重金属成分の分離・濃縮法の中でキレート樹脂を用いる方法は, 処理の面倒な有機溶媒を用いず, 水系のみで操作できるという利点があり, ICP-MSの前処理法としてよく用いられている. 用いられるキレート樹脂の代表的な例として, イミノ二酢酸キレート官能基を有するポリスチレンジビニルベンゼン共重合体を基材とした Chelex-100^{4)~8)} や, 8-キノリノール固定化シリカゲル

* 岡山大学理学部化学科: 700-8530 岡山県岡山市津島中 3-1-1

(I-8HOQ)^{9)~13)}などが挙げられる。しかし、Chelex-100を用いた場合には、キレート樹脂体積が溶離液のpH変化に伴い大きく変化(膨潤・収縮)するという致命的な短所を持っている。また、I-8HOQではpH変化に伴う膨潤・収縮現象は見られないが、金属の補集能が弱いため高pH領域(pH 8~9)で行わなければならない、その結果多量成分であるCaやMgまでも濃縮・回収され、更にはシリカゲル基材の溶出も起こる恐れがある。

著者らは既報¹⁴⁾で、キトサン基材/イミノ二酢酸型キレート樹脂(以下、IDA型キトサン樹脂と称する)を用い、アルカリやアルカリ土類金属成分を除去するとともに、微量重金属成分を濃縮する前処理操作に関して詳細な検討を行い、河川水標準物質(JAC 0031及びJAC 0032)に適用した。このIDA型キトサン樹脂は、溶離液のpH変化にもほとんど膨潤・収縮せず安定な流量を保つことができ、更にCaやMgは吸着しないが遷移金属への選択性は高いことが分かった。

本研究に用いたICP-MS装置は、通常連続噴霧による試料注入法に加え、微量(数十 μ l)の試料導入用オートサンプラー(空気と導入溶液との分節流れによる試料導入系:SFI)と結合させたSFI/ICP-MS測定システムであり、50個までの試料を自動的に連続測定することが可能である。また、本システムでは、1ml程度の溶液試料でも数回反復測定可能であり、特に少量しか使用できない貴重な実試料の場合、いっそうその偉力が発揮される。したがって、濃縮が必要な場合には、最終液量を1mlとすれば、数十mlの試料があれば数十倍という高倍率濃縮が行われることになる。本研究では、まず前処理せず試料溶液を直接導入して、SFI/ICP-MSによる希土類元素を含む重金属成分の検出限界と再現性について基礎検討を行った。更に、一部感度不足の元素については、IDA型キトサン樹脂充填カラムを用いて微量重金属の50倍濃縮を行うとともに、高濃度で共存するマトリックス成分の分離・除去も併せて行うこととした。これにより、精度良く、正確な定量方法が確立された。新たに確立した分離・濃縮法の信頼性と有用性を確認し、河川水、市販のミネラルウォーター等の分析に応用し、金属成分の相互比較を行った。

2 実 験

2.1 装置及び測定条件

ICP-MS装置はセイコー電子工業製四重極型モデルSPQ8000Hを用いた。分析条件としては、RFパワーを1.1kWに維持しながら、反射波を5W以下になるよう調整した。アルゴンガスの流量は、冷却ガス15 $\text{dm}^3\text{min}^{-1}$ 、補助ガス0.5 $\text{dm}^3\text{min}^{-1}$ 、キャリアーガス0.45 $\text{dm}^3\text{min}^{-1}$ とした。サンプリング深さは10mmとし、サンプリングインターフェース部のサンプリングコーン(オリフィス径

1.1mm)とスキマーコーン(オリフィス径0.35mm)は銅材質のものを用いた。ネブライザーは同軸型ガラス製モデルTR-30-C2(J. E. Meinhard製, California, USA)を用いた。試料溶液のネブライザーへの導入流量は約1.6 ml min^{-1} であった。毎回、試料測定直前に1 ng ml^{-1} のLi, Ba, Pb混合溶液を噴霧しながら、3元素のイオン強度が最大値になるようにトーチの位置(上下左右)、RFパワー、キャリアーガスの流量、サンプリング深さ、各種イオンレンズを調整した。その後、酸化物等分子イオンの発生率を抑制するため、10 ng ml^{-1} のPr溶液を噴霧しながら質量157(¹⁴¹Pr¹⁶O⁺)のピークが最小限になるように再度サンプリング深さなどの調整を行った。

以上の連続噴霧式ICP-MSの最適測定条件決定に加え、微量試料注入用オートサンプラーの条件設定を行った。SFIシステムの主な構成は、オートサンプラー本体(モデルAT-600, セイコー電子工業製)とデータ取得やICP-MS装置をコントロールするためのソフトウェア(MS, Ver. 1.8M)からなっている。SFI/ICP-MSは簡単なコネクタによってICP-MSシステムにSFIシステムのノズルチューブを連結することにより組み立てた¹⁴⁾¹⁵⁾。試料の導入量はノズルを試料溶液につける時間と吸引速度で制御される。これらの動作によって試料チューブに各種溶液が空気中で分離されて導入され、ネブライザーに入っていく。測定には、積分開始と終了のカーソルで挟まれたピークの面積を用いる。MSソフトウェアは、1回の測定で最大15元素を同時にデータ処理することができる。測定条件としては、デュエルタイム50ms, チャンネル幅は1, 反復3回測定, 検量線法による定量モードで行った。

2.2 カラム分離・濃縮器具及び試薬

金属濃縮・分離剤として用いたイミノ二酢酸型キレート樹脂は、富士紡績から購入した(商品名、キレートキトパールCI-03)。キレート樹脂の精製には、ぬれたままの樹脂50mlを200mlのガラスビーカーに移し、2M硝酸100mlを加え6時間ゆっくりとかくはん(100rpm以下)した後、超純水で2~3回洗った。以上の精製操作を更にもう一度繰り返した後、カラム分離操作に用いた。キレート樹脂充填用カラムは、室町化学製のポリプロピレン製ミニカラム(容量1ml, 流量調節コントローラー付き)である。硝酸溶出液の蒸発・乾固操作には、三愛科学製のPTFE製エバポレーションチャンバーとクリーンエアポンプ及び円形型ホットプレートを用いた。この際、周りからの汚染を防ぐため、エバポレーションチャンバーの上下に2枚のクリアシートを挟んだ。本実験に用いたすべてのプラスチック製容器, PTFE製容器は、1M硝酸に1週間以上浸け、超純水で洗浄した後、使用した。

検量線作成用の重金属、希土類混合標準溶液の調製に

は、ICP-MS測定用 $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ 多元素混合標準溶液 (XSTC-13, Spex CertiPrep Inc. 製, New Jersey, USA) 及び原子吸光分析用単元素標準溶液 (和光純薬製, $1000 \mu\text{g ml}^{-1}$) を用い、 0.1 M 硝酸で正確に希釈した。SFI/ICP-MS測定では、カラム前処理による試料の溶液組成 (0.1 M 硝酸) と合わせるため、空試験溶液や検量線作成用標準試料すべてを 0.1 M 硝酸とした。重金属混合標準溶液としては、 $0.01, 0.1, 1, 10, 500 \text{ ng ml}^{-1}$ の5種類を準備し、希土類混合標準溶液としては、 $0.001, 0.01, 0.1, 1, 10 \text{ ng ml}^{-1}$ の5種類を用意した。

各種試薬の希釈や容器の洗浄に用いた超純水 (比抵抗 $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ 以上) は、Millipore 製の Milli-Q Labo 装置から採水したものを使用した。微量重金属成分の溶離・カラム洗浄や標準溶液の調製等に用いた $0.1, 1, 2 \text{ M}$ 硝酸は、関東化学製の Ultrapure (60% , Cica-MERCK) を超純水で希釈して調製した。カラム分離に用いた 0.2 M 酢酸アンモニウム緩衝液 (pH 6) の調製には、関東化学製の電子工業用試薬である水酢酸 (min. 96%) と濃アンモニア水 (29%) を用い、 $1:1$ のモル比で混合し、超純水で希釈した後、少量の硝酸又はアンモニア水で pH 6 に合わせた。

2.3 河川水試料の採取と保存

岡山県内の三大河川である旭川 (上・中・下流)、高梁川 (下流)、吉井川 (下流) から試料水を 11 ずつポリプロピレン瓶に採水した後、濃硝酸 4 ml ずつ加えて試料の pH を 1 程度に調整した。旭川の上流水は、塩釜源流水である。以上5種類の試料を $0.45 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過し、測定開始まで冷蔵庫にて保管した。市販のミネラルウォーターとしては、シャスタ水源水 (商品名: クリスタルガイザー, California, USA), 奥入瀬源流水 (採水地: 青森県上北郡十和田湖町焼山), 六甲の水 (採水地: 神戸市灘区), 南アルプスの水 (採水地: 山梨県北巨摩郡白州町) の4種類であり、酸を加えずそのまま冷蔵庫に保管した。これらミネラルウォーター中には、Na, K, Mg, Ca のような主成分が数~数十 mg l^{-1} 程度含まれており、河川水と同程度の濃度であった。

2.4 標準のカラム分離・濃縮操作

IDA型キトサン樹脂 (CI-03) をプラスチック製ミニカラム (容量 1 ml , 内径 $5.0 \sim 5.5 \text{ mm}$, 長さ 50 mm) に詰め、まず 2 M 硝酸 5 ml を通した後、 0.1 M 硝酸 5 ml を通した。次に、 5 ml の 0.2 M 酢酸アンモニウム緩衝液を加えて樹脂の pH を 6 に調節した。また、河川水試料では、 50 ml の試料に 2 ml の水酢酸及び 2 ml の濃アンモニア水を加えて試料の pH を 6 に調節した後、カラムに通した。次に多量に共存するアルカリ金属やアルカリ土類金属類を除くために、 5 ml の 0.2 M 酢酸アンモニウム緩衝液 (pH

6) を通した。更に、カラムに残留している酢酸アンモニウムを洗い流すために、超純水 5 ml を流した。最後に、 10 ml の硝酸 (1 M) を用いてキレート樹脂に捕集されている重金属成分を溶出させた。これらすべての段階における流量は、コントローラーを用いて約 2 ml min^{-1} に固定した (最初に一度固定しておけば、ほとんど変わらない)。カラム分離・濃縮の所要時間は 1 時間以内であり、その間樹脂の体積変化などはほとんど見られなかった。 10 ml の硝酸溶出液は 100 ml の PTFE 製ビーカに採り、ドラフト内のエバポレーションチャンバー中で蒸発・乾固した。乾固後、 0.1 M 硝酸 1 ml を加えて再溶解した。この溶液 1 ml を SFI/ICP-MS 測定用の試料として用いた。

2.5 SFI/ICP-MSによる測定の操作手順

SFI/ICP-MS システムでは、 1 回の試料測定で最大 15 元素まで同時にデータ処理することができるので、目的元素数が 15 元素以上の場合は試料を反復注入して目的とする数のデータを得た。本研究の目的元素は 45 種とし、次のように三つのグループに分けた。

Group 1 (15 種): Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Pb, U.

Group 2 (15 種): Li, B, Al, Ga, Rb, Sr, Zr, Mo, Pd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, W.

Group 3 (15 種): Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

各金属のピークの積分範囲を求めるために、検量線作成用の標準試料や実試料を導入する前に 10 ng ml^{-1} の混合標準溶液を導入して、最適積分時間を決めた。SFI/ICP-MSによるカラム処理した試料の測定順序は、(1) 空試験溶液 (0.1 M 硝酸), (2) 検量線作成用標準溶液, (3) 前処理過程をすべて含む空試験溶液, (4) 実試料の順である。各天然水試料は、 3 回繰り返し測定した後、平均のピーク面積を定量結果の算出に用いた。

3 実験結果と考察

3.1 検出限界

SFI/ICP-MSによる検出限界は、 0.1 M 硝酸溶液 (空試験溶液) を 10 回繰り返し測定し、各元素の質量対電荷比 (m/z) におけるイオン強度 (cps) の標準偏差値 (σ) の 3 倍に相当する濃度とした (3σ 法)¹⁴⁾¹⁵⁾。それら値を Table 1 にまとめた。Feを除いて重金属に対する検出限界は大体 $10 \sim 100 \text{ pg ml}^{-1}$ であり、希土類元素群はほとんど $0.1 \sim 1 \text{ pg ml}^{-1}$ の範囲内にあった。また、オートサンプラー以外の測定条件をすべて一致させた条件下で、普通の連続噴霧 ICP-MS 法による検出限界を 3σ 法により求めた結果も Table 1 に示す。これらを比較すると、SFI/ICP-MSによる検出限界濃度が連続噴霧 ICP-MSによるものよ

Table 1 Comparison of LODs (limits of detection) for trace metals obtained by SFI/ICP-MS and with those contained by normal ICP-MS

Element	<i>m/z</i>	LOD/ng ml ⁻¹ a)	
		SFI ^{b)}	Nomal ^{c)}
Li	7	0.014	0.002
B	11	0.09	0.015
Al	27	0.04	0.003
Ti	48	0.015	0.002
V	51	0.06	0.017
Cr	52	0.02	0.006
Mn	55	0.019	0.002
Fe	57	1.3	0.25
Ni	58	0.05	0.007
Co	59	0.008	0.002
Cu	65	0.054	0.013
Zn	66	0.11	0.016
Ga	69	0.013	0.002
As	75	0.039	0.025
Se	78	0.56	0.08
Rb	85	0.016	0.002
Sr	88	0.02	0.002
Y	89	0.00036	0.00009
Zr	90	0.018	0.003
Mo	98	0.028	0.002
Pd	105	0.019	0.007
Ag	107	0.011	0.002
Cd	114	0.005	0.001
Sn	120	0.03	0.002
Sb	121	0.02	0.004
Te	130	0.014	0.007
Cs	133	0.0012	0.0009
Ba	138	0.008	0.002
La	139	0.00038	0.00013
Ce	140	0.00043	0.00014
Pr	141	0.00012	0.00007
Nd	146	0.0011	0.00055
Sm	147	0.00074	0.00033
Eu	151	0.00023	0.00022
Gd	157	0.00061	0.00060
Tb	159	0.00018	0.00007
Dy	164	0.00034	0.00009
Ho	165	0.00012	0.00007
Er	166	0.00029	0.00013
Tm	169	0.00015	0.00005
Tb	174	0.00027	0.00009
Lu	175	0.00017	0.00008
W	184	0.014	0.002
Pb	208	0.03	0.003
U	238	0.008	0.001

a) LOD: limits of detection, 0.1 M nitric acid, 3σ (*n* = 10).

b) SFI: air segmented flow injection/ICP-MS method

c) Nomal: normal ICP-MS method

りも重金属群で約 10 倍, 希土類元素群で 2~3 倍程度悪くなっているが, それぞれ重金属群で 1 ppb, 希土類元素群で 0.1 ppb 濃度レベルの定量には十分であった. 希土類元素群が重金属類に比べ検出限界の面で 10 倍くらい良いのは, 通常自然界に存在する量が非常に少なく汚染を受けにくいいため, バックグラウンドの変動値がより小さいことに起因すると考えられる.

Table 2 Reproducibility of metal signals at wide range concentrations (10⁴ order) in the measurement with SFI/ICP-MS

Element	RSD, % ^{a)}					
	10 ⁻³ b)	10 ⁻² b)	10 ⁻¹ b)	10 ⁰ b)	10 ¹ b)	10 ² b)
V		20	8.0	4.6	2.8	3.5
Cr		3.0	2.8	4.1	0.9	1.2
Mn		1.0	5.5	3.5	1.8	1.6
Fe		2.6	1.6	3.5	1.7	1.5
Ni		20	14	3.2	2.3	0.4
Co		11	7.0	3.1	2.4	2.1
Cu		6.3	1.7	4.0	2.9	1.5
Zn		2.7	7.6	4.2	1.9	2.7
As		30	15	3.6	4.2	2.0
Mo		25	21	7.0	3.2	2.6
Ag		20	8.4	2.9	1.8	1.7
Cd		24	11	4.8	1.7	1.6
Pb		6.1	3.8	3.9	4.3	3.7
U		38	11	4.8	2.5	1.9
Y	18	7.2	0.9	1.7	1.9	
Ce	7.2	6.7	2.7	1.6	2.1	
La	15	6.7	5.2	2.4	1.4	
Pr	27	7.4	3.5	2.1	2.5	
Nd	14	16	5.3	2.5	2.4	
Sm	5.7	13	3.0	1.9	1.4	
Eu	12	11	3.7	1.1	2.3	
Gd	27	10	6.2	2.5	1.1	
Tb	26	6.5	1.6	2.1	1.4	
Dy	29	10	2.1	2.0	1.6	
Ho	10	6.2	1.0	2.5	0.7	
Er	18	5.9	4.4	2.2	1.5	
Tm	5.0	8.7	3.0	1.6	2.4	
Yb	20	13	5.9	2.2	3.9	
Lu	27	7.9	2.6	1.7	2.0	

a) RSD: relative standard deviation (*n* = 10).

b) Mixed solutions of metals (ng ml⁻¹).

Table 3 Metal recovery in the procedure of chelating column preconcentration

Element	Recovery, % ^{a)}	Element	Recovery, % ^{a)}
Li	<0.1	Sb	13 ± 2
B	4 ± 1	Te	2 ± 0.2
Al	101 ± 3	Cs	<0.1
Ti	48 ± 4	Ba	<1.0
V	90 ± 2	W	11 ± 3
Cr	4 ± 0.5	Pb	95 ± 6
Mn	50 ± 5	U	98 ± 3
Fe	96 ± 3	Y	99 ± 2
Ni	99 ± 2	La	101 ± 2
Co	98 ± 2	Ce	102 ± 3
Cu	100 ± 3	Pr	100 ± 2
Zn	98 ± 5	Nd	98 ± 4
Ga	85 ± 3	Sm	99 ± 2
As	52 ± 4	Eu	100 ± 2
Se	20 ± 4	Gd	104 ± 3
Rb	<0.2	Tb	99 ± 3
Sr	<0.2	Dy	97 ± 3
Zr	3 ± 0.3	Ho	101 ± 3
Mo	13 ± 2	Er	96 ± 4
Pd	5 ± 2	Tm	96 ± 3
Ag	99 ± 2	Yb	103 ± 5
Cd	100 ± 2	Lu	98 ± 4
Sn	14 ± 1		

a) Figures with ± mean standard deviation (SD, *n* = 7).

Table 4 Analytical results for trace metals in river waters by SFI/ICP-MS

Element	m/z	Found/ng ml ⁻¹									
		Shiogama		Asahi R. (middle)		Asahi R. (down)		Takahashi R.		Yoshii R.	
		direct (n = 5)	column (n = 3)	direct (n = 5)	column (n = 3)	direct (n = 5)	column (n = 3)	direct (n = 5)	column (n = 3)	direct (n = 5)	column (n = 3)
Li	7	0.66	n.d.	0.16	n.d.	0.16	n.d.	0.25	n.d.	0.11	n.d.
B	11	4.25	(4)	5.90	(5)	6.37	(6)	5.48	(5)	6.68	(7)
Al	27	4.63	4.40	280	310	160	150	18.5	16.0	28.4	23.7
Ti*	48	14.7	0.39	34.5	3.51	34.1	1.72	59.6	1.60	25.8	2.5
V*	51	3.49	3.01	3.40	1.44	2.01	0.99	2.65	0.68	2.06	0.76
Cr	52	0.28	(0.3)	0.52	(0.5)	0.37	(0.3)	0.29	(0.3)	0.10	(0.1)
Mn	55	0.11	0.12	95.1	90	115	105	6.64	6.2	9.70	9.3
Fe*	57	23.5	0.58	370	150	150	37	160	11	130	38
Ni*	58	0.58	0.35	3.70	2.84	0.90	1.10	1.30	1.33	0.64	0.89
Co*	59	0.034	0.030	0.53	0.51	0.36	0.37	0.09	0.04	0.08	0.06
Cu	65	1.50	0.74	2.20	2.49	2.05	2.82	2.29	2.10	2.04	1.88
Zn	66	1.85	1.30	5.25	4.20	13.0	13.6	3.99	3.50	1.42	1.80
Ga	69	0.13	0.09	0.30	0.34	0.28	0.23	0.11	0.08	0.12	0.16
As*	75	0.31	0.37	1.85	0.74	1.27	0.61	1.89	0.54	0.75	0.60
Se	78	0.12	(0.1)	0.13	(0.1)	1.75	(2)	2.08	(2)	0.01	(0.01)
Rb	85	4.42	n.d.	1.44	n.d.	1.37	n.d.	1.26	n.d.	0.95	n.d.
Sr	88	39.6	n.d.	52.5	n.d.	54.1	n.d.	57.5	n.d.	50.4	n.d.
Zr	90	0.15	n.d.	0.18	n.d.	0.08	n.d.	0.07	n.d.	0.06	n.d.
Mo	98	0.15	(0.2)	0.50	(0.5)	0.54	(0.6)	0.42	(0.4)	0.34	(0.4)
Pd	106	0.10	n.d.	0.10	n.d.	0.13	n.d.	0.24	n.d.	0.03	n.d.
Ag	107	n.d.	0.012	n.d.	0.016	n.d.	0.017	n.d.	0.012	n.d.	0.010
Cd	114	0.04	0.03	0.05	0.06	0.18	0.14	0.06	0.06	0.04	0.03
Sn	120	0.09	(0.1)	0.06	(0.1)	0.05	(0.06)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Te	130	0.09	n.d.	0.22	n.d.	0.39	n.d.	0.19	n.d.	0.04	n.d.
Sb	121	0.06	(0.05)	0.08	(0.07)	0.08	(0.09)	0.08	(0.08)	0.10	(0.08)
Cs	133	0.42	n.d.	0.06	n.d.	0.01	n.d.	0.01	n.d.	0.01	n.d.
Ba	138	0.70	n.d.	13.0	n.d.	22.4	n.d.	8.46	n.d.	6.25	n.d.
W	184	0.09	n.d.	0.10	n.d.	0.06	n.d.	0.05	n.d.	0.05	n.d.
Pb	208	0.51	0.50	2.84	3.08	2.23	2.28	1.04	1.07	1.30	1.11
U	238	0.073	0.068	0.044	0.059	0.031	0.039	0.043	0.048	0.036	0.038
Y	89	0.0012	0.0015	1.23	1.23	0.81	0.82	0.057	0.056	0.091	0.089
La	139	0.0009	0.0010	1.36	1.09	0.92	0.60	0.053	0.048	0.10	0.090
Ce	140	0.0052	0.0048	1.74	1.80	1.09	0.99	0.082	0.079	0.16	0.13
Pr	141	n.d.	0.0007	0.32	0.36	0.17	0.17	0.014	0.014	0.025	0.023
Nd	146	n.d.	0.0024	1.33	1.30	0.64	0.65	0.043	0.049	0.095	0.081
Sm	147	n.d.	0.0026	0.26	0.27	0.14	0.13	0.011	0.011	0.024	0.019
Eu	151	n.d.	0.00006	0.062	0.059	0.031	0.027	n.d.	0.0021	0.0047	0.0037
Gd	157	n.d.	0.00043	0.28	0.29	0.15	0.15	0.016	0.0013	0.025	0.022
Tb	159	n.d.	0.00006	0.047	0.049	0.024	0.027	n.d.	0.002	n.d.	0.0036
Dy	164	n.d.	0.00023	0.23	0.24	0.13	0.13	n.d.	0.010	0.015	0.0018
Ho	165	n.d.	0.00005	0.040	0.043	0.021	0.025	n.d.	0.002	n.d.	0.0037
Er	166	n.d.	0.00017	0.11	0.12	0.064	0.072	n.d.	0.0067	0.011	0.012
Tm	169	n.d.	0.00002	0.011	0.014	0.0093	0.0093	n.d.	0.0009	n.d.	0.0017
Yb	174	n.d.	0.00010	0.066	0.076	0.045	0.051	n.d.	0.0059	0.008	0.010
Lu	175	n.d.	0.00003	0.008	0.010	0.0057	0.0076	n.d.	0.0009	n.d.	0.0017

n.d.: not determined. * These elements are susceptible to the interference from polyatomic ions.

3・2 測定精度の検討

SFI/ICP-MSによる測定精度を調べるため、主要な重金属14種及び全希土類元素について、10⁴オーダーにわたってそれぞれ5種類の等濃度混合標準溶液を用いて、10回繰り返し測定した。その結果を基に、各元素の各濃度レベルにおける相対標準偏差 (RSD%) を求めた。結果をTable 2にまとめた。予想どおり金属の濃度が高くなるにつれてRSD値は小さくなっている。重金属の場合は元素にもよるが、約1 ng ml⁻¹以上でRSD 5%以内、希土類元

素群では0.1 ng ml⁻¹以上ではおおむねRSD 3.5%以内に収まるという結果が得られた。通常の原子スペクトロメトリーでは、RSDは5%程度で測定されているので、重金属類でも1 ng ml⁻¹以上の濃度では満足のいく結果が得られるものと考えて良い。

3・3 回収率の検討

IDA型キトサン樹脂(CI-03)充填ミニカラムによる微量重金属及び希土類元素の回収率を調べるため、2種類の

人工河川水を調製し、最適分離・濃縮操作条件について検討を行った。重金属測定用の人工河川水は、目的とする30元素の濃度をそれぞれ 1 ng ml^{-1} になるように、希土類測定用の人工河川水は、目的15元素の濃度をそれぞれ 10 pg ml^{-1} になるように調製した。双方の溶液には高濃度成分として $\text{Na } 20, \text{K } 10, \text{Ca } 50, \text{Mg } 15 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$ を添加した。添加した高濃度成分の濃度は、日本の河川水の平均値より数倍高い濃度である。前処理による濃縮倍率は、50倍として条件を設定した。各々7本の別個のミニカラムを用いて、2.4に記した手法に基づいて検討した。回収率の実験結果をTable 3にまとめて示した。重金属類ではFe, Ni, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Pb, U等の元素及びAlが定量的にキレート樹脂に補集されることが分かった。一方、希土類元素群では、すべての元素がほぼ100%の回収率を示すことが確認された。カラム間誤差は元素にもよるが、定量的に補集される金属においてはたいいていRSD 6%以内であった。

3.4 高濃度成分の除去

代表的なIDA型キレート樹脂であるChelex-100においては、酢酸アンモニウム溶液によるアルカリ又はアルカリ土類金属の除去効果がよく知られている^{16)~18)}。著者らはIDA型キトサン樹脂における酢酸アンモニウム溶液のマトリックス成分の除去効果を調べるため、既知濃度の人工河川水¹⁴⁾ ($\text{Na}: 20, \text{K}: 10, \text{Ca}: 50, \text{Mg}: 15 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$, その他の目的金属の濃度: 1 ng ml^{-1} ; pH 6) や人工海水¹⁵⁾ ($\text{Na}: 11500, \text{K}: 39, \text{Ca}: 40, \text{Mg}: 1200 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$, その他の目的金属の濃度: 1 ng ml^{-1} ; pH 6) を用いてアルカリ金属、アルカリ土類金属成分の残留量を求めた。人工河川水、人工海水の両方共、検討した4元素すべてにおいて99.9%以上除かれることが分かり、これらの元素による微量重金属、希土類金属定量への妨害はないことが判明した。

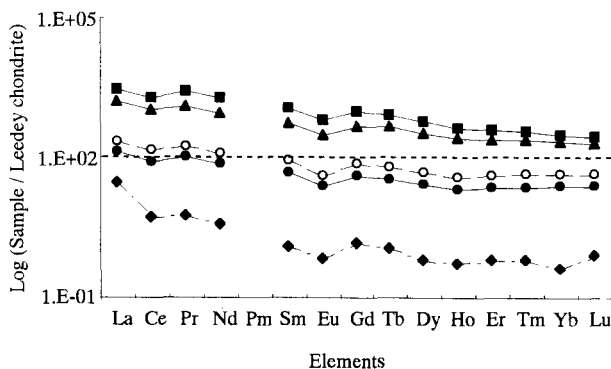


Fig. 1 REEs patterns of river waters in Okayama Prefecture

◆ : Shioyama; ■ : Asahi R. (middle); ▲ : Asahi R. (down); ● : Takahashi R.; ○ : Yoshii R.

3.5 SFI/ICP-MSによる河川水試料の分析

岡山県内三大河川水の下流の水並びに、旭川の場合は源流となる塩釜の水(蒜山)と中流(旭町)の水も同時に分析した。まず、 0.1 M HNO_3 に調整された5種の試料水を用いて、前処理せず直接SFI/ICP-MSに5回ずつ繰り返し注入して各元素の平均濃度を求めた。次に、IDA型キトサン樹脂カラムを1試料当たり3本ずつ用いて25倍濃縮操作(希土類は50倍濃縮)後、Table 3の回収率と検量線を用いて定量値を得た。結果をTable 4に示した。直接注入による定量の際には、 $^{48}\text{Ti}^+, ^{51}\text{V}^+, ^{58}\text{Ni}^+, ^{59}\text{Co}^+, ^{57}\text{Fe}^+, ^{75}\text{As}^+$ 等の重金属元素は共存主成分であるNa, Ca, Cl等からの分子イオンや同重体干渉を受けるため正の誤差を与えた。しかし、カラム分離操作を併用すれば、ほとんどスペクトルや非スペクトル干渉がなくなるのではるかに信頼性ある分析データが得られた。一方、希土類元素群の場合では、本研究によるカラム分離操作を行えば、Baがほとんど除去されるため、Baからのスペクトル干渉は無視できる。キレート樹脂カラムにほとんど補集されないLi, Rb, Sr, Zr, Pd, Cs, Ba等の金属では、直接注入により得られた分析データを採用することができる。以上、検討を行った45元素のうちTi, Fe, V, Ni, Co, Asの値は直接試料導入法では信頼性に乏しいデータであるので、カラム分離・濃縮操作したデータを採用した。一方、Table 4中の()内のデータはカラム分離操作時の回収率が低かったため、参考値として一けたで表したものであり、これらの元素は直接試料導入法のデータを採用した。希土類元素群については、塩釜水と高梁川の水以外は両方法間で一致した結果が得られた。

三大河川水の下流域での重金属の濃度分布はほぼ同一レベルであり、特別深刻な汚染等は見られなかった。但し、旭川の場合では、源流水である塩釜の水は全般的に重金属や希土類元素濃度が非常に低かったが、中流の試料では数十~数百倍以上の重金属や希土類元素が検出された。その

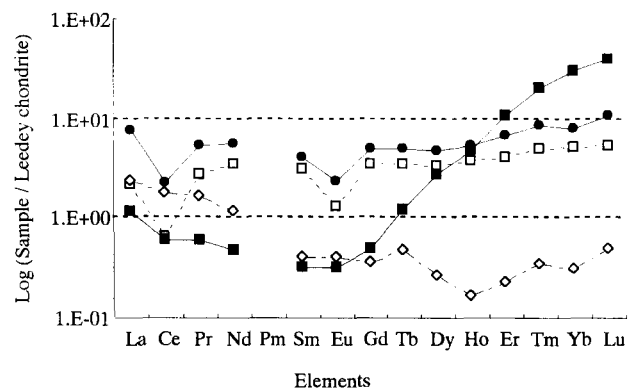


Fig. 2 REEs patterns of mineral drinking waters

● : Shasta; □ : Oirase; ◇ : Rokko; ■ : South Alps.

Table 5 Analytical results for trace metals in mineral drinking waters by SFI/ICP-MS

Element	m/z	Found/ng ml ⁻¹							
		Shasta		Oirase		Rokko		South Alps	
		direct (n = 5)	column (n = 3)	direct (n = 5)	column (n = 3)	direct (n = 5)	column (n = 3)	direct (n = 5)	column (n = 3)
Li	7	20.4	n.d.	0.10	n.d.	2.87	n.d.	1.20	n.d.
B	11	26.9	(30)	5.72	(5)	28.6	(30)	3.70	(4)
Al	27	0.80	0.82	0.25	0.27	0.40	0.41	0.11	0.09
Ti*	48	23.1	0.71	23.6	0.48	85.4	3.38	35.7	0.78
V*	51	72.4	26.5	17.8	1.06	24.1	0.39	11.5	0.65
Cr	52	2.00	(2)	1.09	(1)	1.37	(1)	0.35	(0.2)
Mn	55	0.19	0.23	2.30	2.20	0.24	0.22	0.27	0.27
Fe*	57	44	0.02	53	0.01	150	0.39	76	0.01
Ni*	58	0.42	1.02	0.20	0.19	0.31	0.33	0.18	0.24
Co*	59	0.034	0.030	0.53	0.51	0.36	0.37	0.09	0.04
Cu	65	0.75	0.83	0.59	0.71	0.60	0.55	0.35	0.36
Zn	66	0.64	1.01	0.37	0.36	0.23	0.27	0.25	0.18
Ga	69	0.45	0.43	0.25	0.26	0.51	0.45	0.23	0.25
As*	75	3.47	0.68	3.22	0.34	1.70	0.64	1.77	0.35
Se*	78	0.83	(0.5)	1.69	(0.2)	1.54	(0.1)	1.76	(0.4)
Rb	85	5.14	n.d.	1.67	n.d.	0.05	n.d.	0.07	n.d.
Sr	88	67.1	n.d.	32.1	n.d.	123	n.d.	29.0	n.d.
Zr	90	0.05	n.d.	0.03	n.d.	0.04	n.d.	0.03	n.d.
Mo	98	0.38	(0.5)	0.34	(0.3)	2.61	(2)	1.39	(2)
Pd	106	0.29	n.d.	0.34	n.d.	0.28	n.d.	0.33	n.d.
Ag	107	n.d.	0.012	n.d.	0.009	n.d.	0.007	n.d.	0.015
Cd	114	0.066	0.062	0.065	0.063	0.078	0.076	0.067	0.070
Sn	120	0.014	(0.01)	0.046	(0.05)	0.026	(0.03)	0.025	(0.03)
Sb	121	0.18	(0.2)	0.039	(0.04)	0.11	(0.1)	0.11	(0.1)
Te	130	0.13	n.d.	0.14	n.d.	0.19	n.d.	0.14	n.d.
Cs	133	0.27	n.d.	0.06	n.d.	0.005	n.d.	0.005	n.d.
Ba	138	2.92	n.d.	1.64	n.d.	8.14	n.d.	3.71	n.d.
W	184	0.08	n.d.	0.01	n.d.	0.02	n.d.	0.04	n.d.
Pb	208	0.69	0.83	0.23	0.21	0.43	0.44	0.41	0.39
U	238	0.12	0.14	n.d.	0.007	0.022	0.019	0.064	0.054
Y	89	n.d.	0.030	n.d.	0.018	n.d.	0.00064	n.d.	0.0087
La	139	n.d.	0.0029	n.d.	0.00081	n.d.	0.00087	n.d.	0.00044
Ce	140	n.d.	0.0022	n.d.	0.00063	n.d.	0.0017	n.d.	0.00057
Pr	141	n.d.	0.00073	n.d.	0.00039	n.d.	0.00023	n.d.	0.00008
Nd	146	n.d.	0.0039	n.d.	0.0024	n.d.	0.00080	n.d.	0.00003
Sm	147	n.d.	0.00092	n.d.	0.00069	n.d.	0.00009	n.d.	0.00007
Eu	151	n.d.	0.00021	n.d.	0.00011	n.d.	0.00003	n.d.	0.00003
Gd	157	n.d.	0.0015	n.d.	0.0011	n.d.	0.00011	n.d.	0.00015
Tb	159	n.d.	0.00029	n.d.	0.00021	n.d.	0.00003	n.d.	0.00007
Dy	164	n.d.	0.0018	n.d.	0.0013	n.d.	0.0001	n.d.	0.0011
Ho	165	n.d.	0.00054	n.d.	0.00037	n.d.	0.00002	n.d.	0.00047
Er	166	n.d.	0.0020	n.d.	0.0012	n.d.	0.00007	n.d.	0.0032
Tm	169	n.d.	0.00033	n.d.	0.00020	n.d.	0.00001	n.d.	0.0008
Yb	174	n.d.	0.0019	n.d.	0.0013	n.d.	0.00008	n.d.	0.0073
Lu	175	n.d.	0.00041	n.d.	0.0002	n.d.	0.00002	n.d.	0.0015

n.d.: not determined. * These elements are susceptible to the interference from polyatomic ions.

原因に関してはまだ確実ではないが、これら重金属濃度の増加は下流域の人間活動によるものと考えられる。希土類の場合には、三大河川水間の濃度差は若干見られるものの、Fig. 1 に示すように希土パターンはほぼ一致していることから、人間活動によるものよりもむしろ地形的な影響、すなわち河川域の同種の岩石や土壌中の希土類元素の溶出により、その存在量が増えたものと考えられる。

3.5 SFI/ICP-MSによるミネラルウォーター試料の分析

4種類の市販ミネラルウォーターの分析は、河川水試料と同様に行った。結果をTable 5に示した。特に目立ったのは、ミネラルウォーター試料中の希土類の存在度はsub-pptレベルであり、岡山の河川水に比べ非常に低いことであった。したがって、すべての希土類元素の直接試料導入による定量は不可能と判断した。Fig. 2にプロットした各試料の希土パターンから分かるように、シャスタ水源

試料と奥入瀬源流水試料中の規格化 (Leedey Chondrite) した希土パターンが互いによく似ている。これらの結果は昔の地球環境を理解するための参考になるかも知れない。このように、各天然水試料は、岩石試料と同様にそれぞれ特有な希土パターンを示しているため、それらのデータを用いれば地球化学的解析はもちろん水の産地識別への利用も期待できる。

文 献

- 1) S. N. Willie, Y. Iida, J. W. McLaren: *At. Spectrosc.*, **19**, 67 (1998).
- 2) A. Stroth, U. Völlkopf: *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 35 (1993).
- 3) M. J. Bloxham, S. J. Hill, P. Worsfold: *J. Anal. Proc.*, **30**, 159 (1993).
- 4) 伊藤彰英, 岩田浩介, 紀 杉, 藪谷智規, 木全千泉, 猿度英之, 原口紘丞: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 109 (1998).
- 5) A. Itoh, C. Kimata, H. Miwa, H. Sawatari, H. Haraguchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 3469 (1996).
- 6) H. Haraguchi, H. Akihide, C. Kimata, H. Miwa: *Analyst* (London), **123**, 773 (1998).
- 7) S. Ji, C. Kimata, T. Yabutani, A. Itoh, E. Fujimori, K. Chiba, H. Haraguchi: *Biomed. Res. Trace Elem.*, **8**, 37 (1997).
- 8) H. Sawatari, T. Toda, T. Saizuka, C. Kimata, A. Itoh, H. Haraguchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 3065 (1995).
- 9) J. W. McLaren, J. W. Lam, S. S. Berman, K. Akatsuka, M. A. Azeredo: *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 279 (1993).
- 10) K. Akatsuka, J. W. McLaren, J. W. Lam, S. S. Berman: *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 889 (1992).
- 11) V. Dupont, Y. Auger, C. Jeandel, M. Wartel: *Anal. Chem.*, **63**, 520 (1991).
- 12) D. Beauchemin, S. S. Berman: *Anal. Chem.*, **61**, 1857 (1989).
- 13) D. Beauchemin, J. W. McLaren, A. P. Mykytiuk, S. S. Berman: *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 305 (1988).
- 14) K.-H. Lee, M. Oshima, T. Takayanagi, S. Motomizu: *Anal. Sci.*, in contribution.
- 15) K.-H. Lee, M. Oshima, T. Takayanagi, S. Motomizu: *J. Flow Injection Anal.*, **16**, 255 (1999).
- 16) S. C. Pai, P. Y. Whung, R. L. Lai: *Anal. Chim. Acta.*, **211**, 257 (1988).
- 17) C. J. Cheng, T. Akagi, H. Haraguchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 3229 (1985).
- 18) H. M. Kingston, I. L. Barnes, T. J. Brady, T. C. Rains, M. A. Champ: *Anal. Chem.*, **50**, 2064 (1978).

要 旨

本法では、各種天然水中の極微量金属成分を同時定量する目的で空気分節試料導入/ICP-MS システムを用いて、微量試料 (数十 μl) を前処理せずにネブライザーに送り込み、多数の金属成分の定量が可能であった。共存主成分による質量干渉を受ける一部遷移金属や直接試料導入では感度の足りない元素については、イミノ二酢酸型キトサンキレート樹脂充填カラムによる分離・濃縮操作の併用によって更に信頼性の高いデータが得られることが分かった。前処理においては、体積 1 ml のミニカラムを用いて 50 ml の溶液試料から 50 倍濃縮を行い、試料・試薬・廃液すべてを少量化することができた。本 ICP-MS システムでは試料導入量は 80 μl で十分であり、1 ml でも数回繰り返し測定が可能で、しかも多元素同時分析ができた。確立した分析法を用いて河川水や市販のミネラルウォーターに応用し、希土類を含め 45 種の微量元素の定量が可能となった。