

## 誘導結合プラズマ質量分析法による 環境水中の微量金属の定量

李 啓熒\*・大島光子\*・高柳俊夫\*・本水昌二\*

Determination of trace metals in environmental water samples  
by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)

Kyue-Hyung LEE, Mitsuko OSHIMA, Toshio TAKAYANAGI  
and Shoji MOTOMIZU

Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University

### 1. はじめに

世界保健機関 (WHO) のガイドラインに沿って厚生省は1992年12月, 水道水質基準の改訂を行った<sup>1)</sup>。また, 環境庁は1993年3月, 水質汚濁に係る環境基準のうちの健康項目の追加及び既定項目の改訂<sup>2)</sup>, 更に1993年11月には水質汚濁防止法に基づく排出水に係る項目の追加等を行った<sup>3)</sup>。新しい水質環境基準値は長期間の摂取に伴う健康への影響を考慮して算定され, 全シアンを除き年間平均値で評価することになった。これらの各項目の測定に用いられる分析法は, 原則として基準値の1/10以下の濃度レベルを測定できることが要求され, それに伴い微量元素の低濃度レベルの分析が可能な高感度な誘導結合プラズマ発光分光分析計 (ICP-AES) や誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) が採用されることになった<sup>4)</sup>。

従来の微量金属元素の分析法としては, 原子吸光分析法 (AAS), 蛍光X線分析法 (XRF), 中性子放射化分析法 (NAA), 表面電離型質量分析

一同位体希釈法 (TIMS-ID) などが挙げられる。AAS の場合は, 一回の測定で一種類の元素しか測れないという短所がある。また, XRF は ppb ( $10^{-9}\text{gml}^{-1}$ ) 以下の低濃度に対しては感度が足りない。NAA は感度とデータの信頼性の面では格段に優れているが装置の特殊性に問題がある。TIMS-ID は測定精度の面では優れているが分析コストが高く, 少なくとも二つの安定同位体が必要であり, これが致命的な短所となっている。一方, ICP-AES は比較的高感度ではあるが ppt ( $10^{-12}\text{gml}^{-1}$ ) レベルの分析の際は前濃縮が必要である。これらに対して, ICP-MS は現存する分析機器中最高の感度と検出限界を持ち ICP-AES に比べて2~3桁高感度で, 2~3分で30元素を同時に測定できる理想的な微量分析法と言える。

本研究では, まず ICP-MS 測定のバックグラウンドノイズとなり, 測定感度を左右する硝酸中の不純物量を調べた。市販品の試薬特級レベル以

\*岡山大学理学部化学科

上の高純度硝酸11種を用い、金属不純物量をチェックした。身近な水の分析として、岡山大学ベンチャービジネスラボラトリー（VBL）のICP-MS室の水道水を一定流量（2L/min）で流しながら時間経過に伴う重金属の濃度変化について調べた。さらに、岡山大学理学部の水道水、河川水（座主川）、海水（渋川）試料に対して各々10倍希釈した後、ネブライザーに直接導入して34種の金属成分の濃度を求めた。

## 2. 誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）について

1980年に Houk ら<sup>5)</sup>によって初めてICPが質量分析のイオン源として用いられ、1983年には英国とカナダからICP-MS装置の市販品が発表された。ICP-MSの登場以来、ppbレベル以下の金属成分を高感度かつ迅速に測定できる性能は、分析の世界に大きな進歩をもたらした。ICP-MS装置の普及は、当初日本では半導体関連分野が中心であったが、近年は水質環境基準の測定法として採用され、その普及が飛躍的に進展している<sup>6)</sup>。

ICP-MSは簡単に言えば、高周波誘導プラズマをイオン源とした質量分析法である。その測定原理は、溶液化した試料がネブライザーにより霧化され、そのうちのごくわずかのミストがプラズマによりイオン化され、ゼット気流としてインターフェースと呼ばれるコーンを通過した後、イオンレンズ系で効率よく絞られて高真空中の四重極質量分析計で質量分離され、イオン検出器で計測される。

ICP-MSの特徴としては、①検出限界がこれまでの分析法よりも100～1000倍も低い元素が多く、超微量分析が可能である、②定性分析、あるいは半定量分析が迅速かつ簡単にできる、③同時に約30元素の分析が可能である、④同位体比を測定できる、⑤同位体希釈法による高精度の分析が

可能であることなどが挙げられる。短所としては、①非スペクトル干渉と呼ばれる共存元素の影響、②スペクトル干渉と呼ばれる水、アルゴン、硝酸に由来する分子イオンの影響、③長期の使用によりサンプリングオリフィスやイオンレンズ系、さらに四重極質量分析計の汚れによる信号の低減や不安定化、④チャンネルトロンと呼ばれるイオン検出器の劣化が比較的大きいこと等が挙げられる。このように、ICP-MS法は優れた長所もあれば、短所もあるためその能力と限界をよく見極め、分析的応用を考えなければならない。装置の検出感度がppt～ppqのレベルに達した現在、前処理過程における汚染をいかに抑え、クリーンな状態で効率良くプラズマに導入するかが、今後のICP-MSにおける超微量分析の大きな課題と言える。

## 3. 実験

### 1) 測定条件

装置はICP-MS Model SPQ8000H（Seiko Instruments Co.）を使用した。Fig.1に本研究に用いたICP-MSシステムの模式図を示した。システムはプラズマ光源部、質量分析部、真空排気部、制御計測部、データ処理部、ソフトウェア部の六部から構成されている。分析条件としてRFパワーは1.2kW、反射波は5W以下になるよう調整した。アルゴンガスの流量は各々ネブライザーガス $0.45\text{dm}^3\text{min}^{-1}$ 、補助ガス $0.7\text{dm}^3\text{min}^{-1}$ 、プラズマガス $15\text{dm}^3\text{min}^{-1}$ で、サンプリング深さは10mmとした。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（ $120^\circ$ 頂角円錐形、オリフィス径1.1mm）とスキマーコーン（ $60^\circ$ 頂角円錐形、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Meinhard社のModel TR-30-C2（California, USA）を用いた。試料溶液のネブライザーへの導入速度は約1 ml/minであった。質量分析

計の真空度は1段階で0.18kPa, 2段階で $1.8 \times 10^{-5}$ kPa, 3段階で $2.0 \times 10^{-6}$ kPaであった。イオンの検出はチャンネルトロン(ラップ状の開口をもった中空ガラス製)を使用した。データ取得には、デュエルタイム100msec, チャンネル幅は1, 20スキャンを3回繰り返した。

## 2) 超純水の製造

純水の製造には Advantec 社 Model GS-200自動蒸留水装置を使用し, 水道水をイオン交換樹脂, 蒸留処理した脱イオン/蒸留水を得た。超純水の製造には Millipore 社 Model Milli-Q Labo 装置を使用した。この装置には4リットル容量の循環タンクが装着されており, そこに脱イオン/蒸留水を入れた後6時間循環させて不純物の量をさらに減らした。

## 3) 金属元素標準溶液の調製

検量線作成用の混合金属元素標準溶液の調製には原子吸光分析用標準液(和光,  $1000 \mu\text{g}/\text{ml}$ )を用い, 0.1M硝酸(Nacalai, 60%, 比重1.38, 有害金属測定用)で希釈して用いた。

## 4) 0.1M硝酸溶液の調製

市販の硝酸中の不純物分析には, 最終酸濃度が0.1Mになるよう超純水(比抵抗 $18\text{M}\Omega\text{cm}$ 以上)を加えて希釈調製した溶液を用いた。

## 5) 水道水の採水及び保存

水道水試料は蛇口を開けて水道水を一定流量( $2\text{L}/\text{min}$ )で流しながら, 初液, 5分, 10分, 20分, 30分, 45分, 60分経過後まで各々200mlずつ採水した。採水したサンプルは250ml用ポリプロピレン製瓶に移し, 高純度硝酸(Nacalai, 60%, 有害金属測定用)を1mlずつ加え, pHを1程度に合わせて, 冷蔵庫に保存した。

## 6) 河川水・海水試料の採水及び保存

河川水試料として岡山大学津島キャンパスの理学部付近の座主川から試料を約1リットル採水し, 高純度硝酸4mlを添加した後, 孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過して冷蔵庫に保存した。海水試料としては渋川の水を採水し, 同一操作を行った。

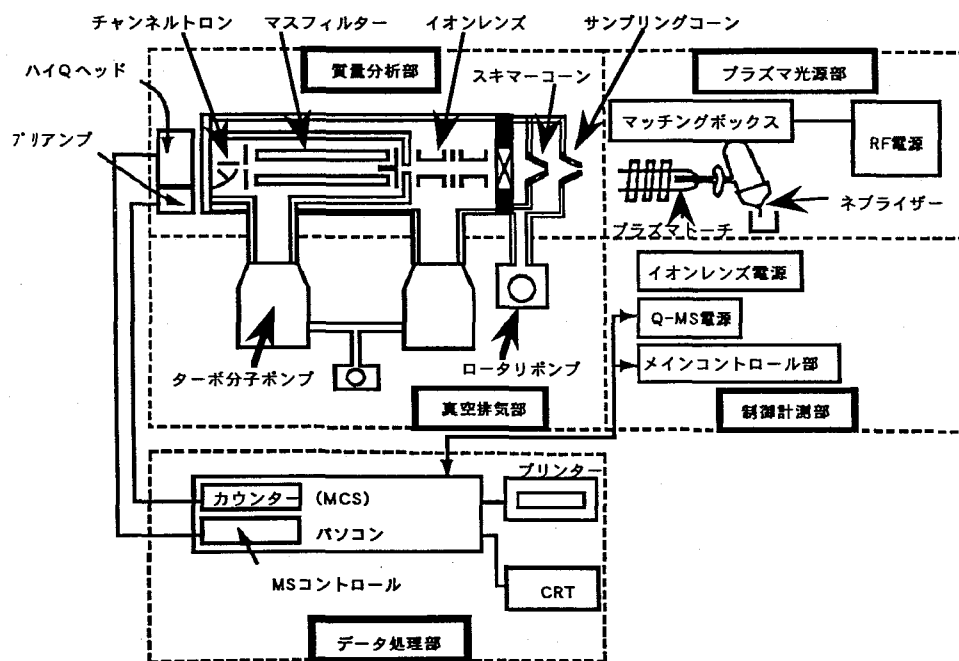


Fig. 1 Schematic diagram of ICP-MS system (SPQ8000H)

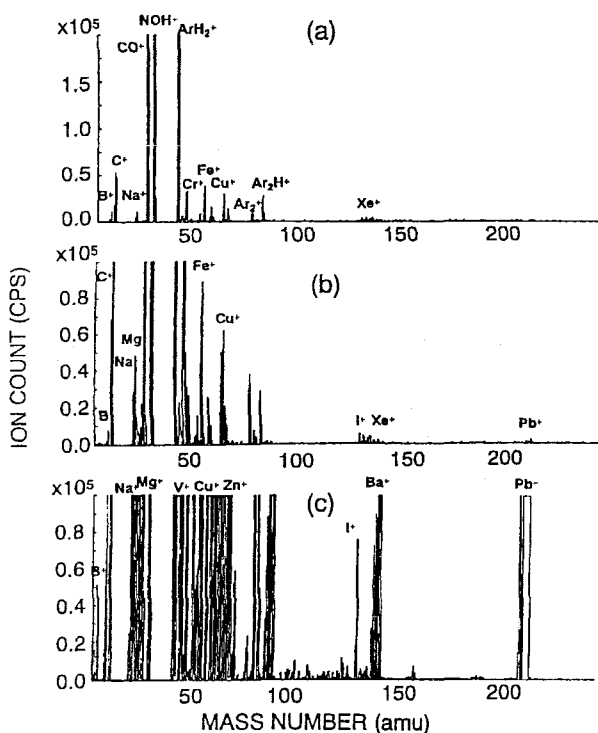


Fig. 2 Mass Spectra of ultrapure water (a), 0.1 M nitric acid (b), and Tap water (c)

#### 4. 結果及び考察

##### 1) 硝酸中の不純物定量

通常、ICP-MSでは0.1M硝酸が試料調製によく用いられる。これは金属成分が酸の中で安定に存在することと、装置の洗浄効果も兼ねているためである。さらに、硝酸の質量スペク

トルは水の質量スペクトルに窒素元素が加わるだけであるので、塩酸や硫酸に比べ分子イオンの発生率が少なく、よりシンプルなスペクトルを得ることができる。Fig.2は、超純水、0.1M硝酸溶液、水道水を用いて、質量範囲を3から240まで測定したマススペクトルを示している。特に、質量数80以下の金属元素定量の際、バックグラウンド値をどれくらい低くすることができるかによって定量下限が決まるので硝酸の選択は非常に重要である。

本研究では、試薬メーカー4社（A社、B社、C社、D社）から有害金属測定用、精密分析用Ultrapure級、原子吸光分析用、精密分析用、特級試薬等、計11種類の市販硝酸を入手して検討した。これらの硝酸に超純水を加え0.1Mになるように調製してその中の不純物の量を定量した。結果をTable 1にまとめた。Table 1から分かるように、硝酸としては関東製Ultrapure級（Cica-MERCK）が格段に不純物が少なかった。4社の有害金属測定用試薬中では主要な重金属の濃度間には有意な差は見られなかった。しかし、全般的に精密分析用試薬中では幾つかの金属が比較的高濃度で存在していたため、

Table 1 Concentrations of metal impurities in 0.1 M nitric acids

HNO <sub>3</sub>	Metal concentration (pg / ml)																
	Li	Tl	V	Cr	Mn	Ni	Co	Cu	Zn	Mo	Cd	In	Sn	Sb	Ba	W	Pb
Sample 1	5.2	9.2	1.0x10 <sup>1</sup>	9.5	2.8	8.8	1.6	1.2	1.6	3.0	0.8	1.1	1.7	0.7	2.3	1.6	4.1
Sample 2	5.6	1.0x10 <sup>1</sup>	1.2x10 <sup>1</sup>	1.0x10 <sup>1</sup>	3.8x10 <sup>1</sup>	9.9	8.0	6.3x10 <sup>1</sup>	6.3	1.4x10 <sup>2</sup>	3.5	0.4	3.7x10 <sup>1</sup>	9.0	2.8x10 <sup>2</sup>	8.8x10 <sup>1</sup>	3.8x10 <sup>1</sup>
Sample 3	4.9	1.0x10 <sup>1</sup>	1.1x10 <sup>1</sup>	9.5	5.8	9.0	2.7	6.3	2.5	1.9x10 <sup>1</sup>	1.5	0.2	1.5x10 <sup>1</sup>	3.1	5.2x10 <sup>1</sup>	23	8.9
Sample 4	4.9	9.7	1.0x10 <sup>1</sup>	9.4	5.7	8.8	1.9	2.0	2.1	3.8x10 <sup>1</sup>	1.1	0.2	1.8x10 <sup>1</sup>	2.4	1.5x10 <sup>1</sup>	7.3	4.2
Sample 5	4.8	9.7	1.0x10 <sup>1</sup>	9.4	4.5	8.7	1.9	0.5	2.1	3.1x10 <sup>1</sup>	1.1	0.2	5.8	2.1	1.9x10 <sup>1</sup>	5.6	3.9
Sample 6	4.6	1.0x10 <sup>1</sup>	1.0x10 <sup>1</sup>	1.0x10 <sup>1</sup>	0.8	8.7	2.2	8.5	2.4	1.9x10 <sup>2</sup>	1.0	0.1	3.9	2.0	2.6x10 <sup>1</sup>	7.8	3.7
Sample 7	4.7	9.7	1.0x10 <sup>1</sup>	9.6	4.0	8.6	1.7	8.0	2.2	13	1.0	0.1	2.8	1.3	8.2	4.5	2.1
Sample 8	4.8	1.2x10 <sup>1</sup>	1.0x10 <sup>1</sup>	1.1x10 <sup>1</sup>	5.8	8.7	1.9	8.2	0.1	3.0x10 <sup>3</sup>	8.4x10 <sup>1</sup>	3.5x10 <sup>1</sup>	0.9	1.1	5.8	2.7	2.5
Sample 9	4.5	9.6	1.0x10 <sup>1</sup>	9.2	1.3	8.7	1.7	7.9	2.0	2.3	1.4	0.2	32	1.0	3.9	2.6	2.5
Sample10	4.5	1.1x10 <sup>1</sup>	1.0x10 <sup>1</sup>	1.0x10 <sup>1</sup>	6.3	8.7	1.8	4.5	2.1	3.1	2.1	0.3	54	2.0	1.5x10 <sup>1</sup>	2.6	3.1
Sample11	4.6	1.5x10 <sup>1</sup>	1.0x10 <sup>1</sup>	1.0x10 <sup>1</sup>	6.9	8.7	1.6	1.7x10 <sup>2</sup>	2.6	2.3	1.4	0.2	29	1.4	5.3	2.2	3.1

Sample 1 : 硝酸(60%, 比重1.38, 関東化学) Ultrapure, Cica-MERCK ;  
 Sample 3 : 硝酸(60%, 比重1.38, A社) Cica-MERCK, 原子吸光分析用 ;  
 Sample 5 : 硝酸(60%, 比重1.38, A社) Cica-Reagent, 精密分析用 ;  
 Sample 7 : 硝酸(60%, 比重1.38, B社) 有害金属測定用 ;  
 Sample 9 : 硝酸(60%, 比重1.38, C社) 有害金属測定用 ;  
 Sample11 : 硝酸(60%, 比重1.38, D社) 精密分析用

Sample 2 : 硝酸(69%, 比重1.42, A社) UGR, Cica-Reagent, 精密分析用 ;  
 Sample 4 : 硝酸(60%, 比重1.38, A社) Cica-MERCK, 有害金属測定用 ;  
 Sample 6 : 硝酸(60%, 比重1.38, A社) Cica-Reagent, 特級 ;  
 Sample 8 : 硝酸(60%, 比重1.38, B社) 精密分析用 ;  
 Sample10 : 硝酸(60%, 比重1.38, D社) 有害金属測定用 ;

ICP-MS 用試薬としては不相当と考えられる。表中の17種の金属中で Ultrapure 硝酸と有害金属測定用硝酸の品質に差が見られたのは錫とモリブデンであった。これら試薬中の不純物によるバックグラウンドを参考に、分析目的に応じて用いる硝酸を選択すれば分析コストの節約効果も期待できる。

## 2) 水道水中の金属類の定量

16種の金属について開栓後の流水時間経過による水道水（VBL棟）中の金属濃度の変化を追跡定量した結果を Table 2 にまとめた。これらの分析結果から Pb, Cu, Ba, Ni, Zn 等の濃度が比較的高いことが分かった。これは、水道配管の材質の問題かあるいは新築工事時の残留物質の影響と考えられる。

Fig. 3 に採水時間による金属イオンの濃度変化を示した。初液の濃度は大部分の元素に対して最大値を示し、時間が経過するにつれて各元素の濃度は低くなった。金属の濃度変化パターンは元素ごとに多少異なるが、次の3グループに分類できる。

第1グループ：濃度が急激に減少した後、安定する元素 (Ni, Cu, Zn, Cd, Sb, Pb)

第2グループ：濃度が徐々に減少して行く元素 (Li, Cr, Mn, Ba)

第3グループ：大きな濃度変化のない元素 (V, Ti, Co, Mo, Sn, W)

今回の実験で明らかになったのは、水道水を採水しはじめてから最初の5分間は有害金属濃度が高いことである。この濃度変化パターンは他所の水道水でも同様であるので、一般家庭で使用している水道水にも当てはまると思われる。現在、VBL の水道水は実験目的以外には使用していないが、大部分の重金属の濃度が一般の水道水中の濃度に比べて1-2桁高いことが分

かった。

Table 2 Changes in metal concentrations in tap water

Element	m/z	Sampling time***						(ng/ml)
		1min	5min	10min	20min	30min	45min	
Li	7	0.41	0.41	0.39	0.38	0.35	0.33	0.32
Ti	48	42	43	40	40	37	35	35
V	51	3.2	4.0	5.3	3.3	3.2	3.1	2.9
Cr	52	0.53	0.58	0.44	0.33	0.29	0.19	0.20
Mn	55	4.6	1.4	1.0	0.81	0.57	0.64	0.49
Ni	58	216	4.2	3.4	1.9	1.5	1.3	0.8
Co	59	0.55	0.11	0.09	0.09	0.08	0.08	0.07
Cu	63	125	15	31	11	11	10	6.9
Zn	66	117	9.6	7.3	4.0	3.1	3.3	2.2
Mo	98	0.48	1.8	0.54	0.46	0.42	0.46	0.41
Cd	114	0.19	0.09	0.05	0.03	0.01	0.01	0.01
Sn	120	0.15	0.04	0.06	0.05	0.03	0.03	0.04
Sb	121	0.35	0.1	0.1	0.07	0.06	0.06	0.06
Ba	138	8.3	7.4	7.0	6.8	6.3	6.2	6.0
W	184	0.04	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05
Pb	208	77	4.2	13	3.9	5.4	5.7	2.8

※ Okayama University VBL Building.

※ Flow rate : 2 L/min

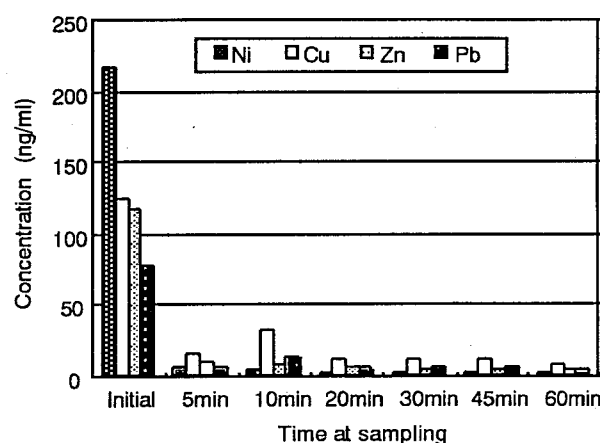


Fig. 3 Changes in several metal concentrations in tap water after turning on a faucet

## 3) 生活系水道水、河川水、海水中の微量金属の定量

身近な環境水として水道水（岡山大・理）、河川水（座主川）、海水（渋川）を採取し、分析した。ICP-MSによる直接測定のとときは、硝酸酸性（約pH 1程度）の試料を超純水で10倍に薄めて装置に導入した。これらの試料水中の34元素の定量結果を Table 3 にまとめた。海水中の主成分の一つである Mg (25700ppb) と

超微量成分である In (0.002ppb) までの濃度の差はおよそ $10^8$ オーダーであった。これら三種の環境水中の Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Pb 等のような重金属の濃度は殆ど sub-ppb レベルであり, ICP-MS を用いれば十分直接定量が可能であった。

Table 3 Metal concentrations in water samples

Element	m/z	Concentration (ngml <sup>-1</sup> )		
		Zasu River	Tap water	Sibukawa
Li	3	0.26	0.15	4.8x10 <sup>1</sup>
Be	4	0.19	0.15	0.09
Mg	12	7.1x10 <sup>3</sup>	5.2x10 <sup>3</sup>	2.6x10 <sup>4</sup>
Al	27	4.6	0.51	0.37
Ti	48	3.3x10 <sup>1</sup>	3.4x10 <sup>1</sup>	5.3x10 <sup>2</sup>
Cr	52	0.48	0.31	0.61
Mn	55	0.85	0.77	0.22
Fe	57	6.4	7.5	1.8x10 <sup>2</sup>
Co	59	0.14	0.12	0.51
Ni	60	0.11	3.1	0.46
Cu	63	0.41	0.35	0.79
Zn	66	1.7	2.2x10 <sup>1</sup>	7.3
Ga	69	0.32	0.19	4.4
As	75	0.40	0.21	8.2x10 <sup>1</sup>
Rb	85	0.97	0.99	2.2x10 <sup>1</sup>
Sr	88	5.3x10 <sup>1</sup>	5.4x10 <sup>1</sup>	2.1x10 <sup>3</sup>
Zr	90	0.04	0.03	0.01
Nb	93	0.03	0.02	0.06
Mo	98	0.60	0.36	0.27
Ru	102	0.01	0.01	0.56
Rh	103	0.12	0.03	0.12
Pd	106	0.25	0.17	0.10
Ag	107	0.03	0.01	0.01
Cd	114	0.07	0.05	0.11
In	115	0.01	0.003	0.002
Sb	121	0.11	0.13	0.14
Te	130	0.58	0.54	0.11
Cs	133	0.01	0.004	0.03
Ba	138	4.0	1.8	0.14
Pt	195	0.008	0.007	0.009
Au	197	0.024	0.007	0.027
Hg	202	0.046	0.048	0.015
W	184	0.12	0.14	0.03
Pb	208	0.43	0.39	0.37

## 5. まとめ

ICP-MS 測定におけるバックグラウンドの大きな原因となる硝酸について検討したところ, 11 種の高純度硝酸の中では関東化学の Ultrapure

硝酸が不純物量が最も少なかった。水道水, 河川水, 海水試料を10倍に希釈して直接 ICP-MS で測定したところ, 34元素のうち主要な重金属の濃度は0.1~1 ppb であることが分かった。水道栓を開けてから最初1分間の流水中で大部分の金属濃度が一番高く, 流水量が増すにつれ段々減少した。また希釈等に用いる水については, 超純水製造装置による脱イオン/蒸留水を6時間循環処理すればほぼ十分であることが分かった。

今後の水質管理および水質分析における ICP-MS の利用においては, 高感度, 迅速性, 簡便性を有効に利用した分析法の確立が必要である。ppq~ppt の極低濃度レベルの測定ではそれぞれの目的に応じた濃縮・分離の前処理を行い, ICP-MS の持つ優れた性能を最大限に生かす分析方法の開発が必要と考えられる。

## 謝辞

本研究は岡山大学大学院ベンチャー・ビジネス・ラボラトリーの誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) を用いて行われた。ここに深謝する。

## 6. 引用文献

- 1) 水質基準に関する省令 (1992年12月21日, 厚生省令第69号) .
- 2) 水質汚濁に係る環境基準について (1993年3月8日, 環境庁公示第16号) .
- 3) 水質汚濁防止法 (抄) (1993年11月19日, 法律第138号) .
- 4) M.Iwashita and T.Shimamura, *Bunseki Kagaku*, 46, 235 (1997).
- 5) R.S.Houk, V.A.Fassel, G.D.Flesch, H.J.Svec, A.L.Gray, C.E.Taylor, *Anal. Chem.*, 52, 2283 (1980).
- 6) 増田 公彦, *ぶんせき*, 8, 619 (1994).

# Determination of trace metals in environmental water samples by inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP–MS)

Kyue-Hyung LEE, Mitsuko OSHIMA, Toshio TAKAYANAGI  
and Shoji MOTOMIZU

Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University

## Abstract

Trace metals in water samples, such as tap water, river water, and sea water, were determined by inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP–MS). ICP–MS has sufficient sensitivity to detect even below the concentrations of ppt level, and therefore the samples were not pretreated with a concentration column. Practical samples were diluted by 10-fold with ultrapure water and measured directly by ICP–MS. The measuring time of one sample was 2.5 min, and the data for 30 elements were obtained simultaneously. The concentrations of heavy metals, such as Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb, and Pb, in the water samples were in the ranges of 0.05~82ng/ml. Zasu river and Sibukawa (sea water) contained various kinds of metals, and the concentration ranges were spread in a wide range; for example, Mg was 25700 ppb and In was 2 ppt. ICP–MS is found to be a useful and a powerful instrument for trace amounts of elements, and can be applied satisfactorily to the environmental water analysis.