

&lt;報 文&gt;

# コリジョン型 ICP-MS による 環境試料中の金属分析への適応性\*

安部 隆 司\*\*・八重樫 香\*\*・佐々木 和 明\*\*  
高橋 悟\*\*・齋藤 憲 光\*\*

キーワード ① ICP-MS ② 有害金属 ③ 環境基準 ④ 海水 ⑤ 底質

## 1. はじめに

金属分析で ICP-発光と ICP-MS を比較した場合、ICP-MS の方が ICP-発光よりも数百倍から数千倍も感度よく測定することができる<sup>1)</sup>。

環境モニタリングの分析では、少なくとも環境基準の1/10の値まで測定することが要求される。この場合、ICP-発光で分析すると10倍の試料濃縮操作が必要となり、高感度分析が可能な ICP-MS では試料を希釈して分析を行うことになる。

しかし、ルーチン分析を行う場合、試料を10倍濃縮して ICP-発光で測定するのと、希釈して ICP-MS で測定するのでは、濃縮操作に伴う分析精度の低下や前処理に要する分析時間が大きく異なり、ICP-発光よりも ICP-MS の方が断然優れている<sup>2-5)</sup>。

従来の ICP-MS は、プラズマガスにアルゴンを使用するために、アルゴンガスの生成物と質量が重なる元素の測定ができないという欠点があった。近年、反応ガスを使用することによって、アルゴンガスとの生成物を壊し、従来の ICP-MS では測定できなかった元素の測定を可能とするコリジョン型と呼ばれる ICP-MS が開発された。植物<sup>6)</sup>・生体<sup>7)</sup>試料など今までは妨害塩類が多く存在するため測定が難しかった試料の分析をコリジョン型 ICP-MS で試みられている。

今回、このコリジョン型 ICP-MS で海水を含む

環境水や夾雑物の多い底質試料を対象にルーチン分析への適用性について検討したところ、環境基準値が定められている測定項目の一斉分析が可能であったので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 測定元素

測定対象とした元素は、岩手県が監視項目として定める環境水中14元素(<sup>11</sup>B, <sup>27</sup>Al, <sup>52</sup>Cr, <sup>55</sup>Mn, <sup>56</sup>Fe, <sup>58</sup>Ni, <sup>65</sup>Cu, <sup>66</sup>Zn, <sup>75</sup>As, <sup>78</sup>Se, <sup>95</sup>Mo, <sup>111</sup>Cd, <sup>121</sup>Sb, <sup>208</sup>Pb)と底質中5元素(<sup>65</sup>Cu, <sup>66</sup>Zn, <sup>75</sup>As, <sup>111</sup>Cd, <sup>208</sup>Pb)である。

### 2.2 試薬

1000mg/l の各標準溶液(Asのみ100mg/l)、硝酸および塩酸は、関東化学(株)製の原子吸光用を用い、内標準元素(1000mg/l, Beのみ100mg/l)および過酸化水素は、和光純薬工業(株)製の原子吸光用を使用した。なお、精製水は、イオン交換した後 Millipore 社製 Milli-Q Element で精製したものをを用いた。

使用する器具の洗浄は、10%硝酸に一昼夜浸漬し、精製水で洗浄したものをを用いた。

### 2.3 装置と分析条件

コリジョン型 ICP-MS は、Agilent7500c ORS を用い、表1の条件で分析した。また、試料溶液のプラズマへの導入は、バリスタルティックポンプ

\*Adaptability of Analysis for Metals in Environmental Samples by Collision Type ICP-MS

\*\*Takashi ABE, Kaori YAEGASHI, Kazuaki SASAKI, Satoru TAKAHASHI and Norimitsu SAITO (岩手県環境保健研究センター) (Research Inst. for Env.Sci. and Public Health of Iwate Pref.)

を用いて行い、シールドトーチを装着して各元素のバックグラウンド低減を図った。

底質は、マイクロウェーブ分解装置(マイルストーン社製 ETHOS900)を用い、高压分解容器の外部温度を100℃に保持した状態で、マイクロウェーブパワーを6段階に変えながら分解した(表2)。

これは、高压分解容器内での急激な圧力上昇により、高压分解容器の変形や突沸による内容物の流出を防ぐためである。

## 2.4 分析試料

分析方法の検討に用いた試料には、釜石湾で採水した海水と宮古湾で採取した底質を用いた。

なお、海水試料については、10倍に希釈し0.1 M 硝酸溶液としたものを検液として、ICP-MSで測定した。

底質は、105℃で2時間乾燥させた後、メノウ乳鉢で粉碎し、均一にしたものを試料とした。試料0.5gをテフロン製の分解容器に秤量し、硝酸9 ml および過酸化水素1 mlを加え、底質試料を十分に酸に浸漬させた。この状態で分解容器をマイクロウェーブのローターにセットし、表2の条

件で分解を行った。

分解後、内容物をろ紙5種Bでろ過し、精製水で100mlに定容したものを検液とした。

## 3. 結果および考察

### 3.1 内標準の選択

海水と底質では各元素の存在比が異なるために、同一の内標準を用いてICP-MS分析を行うことができない。表3に海水と底質の各元素含有量をそれぞれ示した。

上水など通常の環境水分析では<sup>27</sup>Al, <sup>52</sup>Cr, <sup>55</sup>Mn, <sup>56</sup>Fe, <sup>58</sup>Ni, <sup>65</sup>Cu, <sup>66</sup>Znの内標準として<sup>59</sup>Coが用いられている。しかし、海水中には<sup>59</sup>Coが2.10μg/lと多量に存在するため、<sup>59</sup>Coを内標準として用いることができなかった。そこで、目的元素に比べて、存在量が低くかつイオン化ポテンシャルが類似する元素を選定し、内標準の検討を行った。その結果、海水を分析する時には、<sup>59</sup>Coに代わる内標準として<sup>89</sup>Yを使用することが可能であった。

一方、底質分析では、海水分析で使用した<sup>89</sup>Y, <sup>115</sup>Inの存在量が高いため、<sup>59</sup>Co, <sup>125</sup>Te, <sup>209</sup>Pbを内標準として用いた(表4)。

表1 コリジョン型ICP-MSの分析条件

|                   |                   |
|-------------------|-------------------|
| ICP-MS            | Agilent 7500c ORS |
| RF パワー            | 1600W             |
| プラズマガス(Ar)        | 15l/min           |
| キャリアガス(Ar)        | 0.8l/min          |
| サンプリング位置          | 9.0mm             |
| ネブライザ             | Babington type    |
| H <sub>2</sub> ガス | 5.5ml/min         |
| He ガス             | 5ml/min           |
| 測定                | 内標準補正法            |

表2 マイクロウェーブ分解のプログラム

| Step | Time (min) | Power (W) | Temp (°C) |
|------|------------|-----------|-----------|
| 1    | 2:00       | 250       | 100       |
| 2    | 3:00       | 0         | 100       |
| 3    | 5:00       | 250       | 100       |
| 4    | 5:00       | 400       | 100       |
| 5    | 5:00       | 600       | 100       |
| 6    | 20:00      | 400       | 100       |

Total Time 45:00 (VENT Time 5:00を含む)

表3 海水および底質中の元素含有量

| 元素 | 海水 <sup>1)</sup><br>(μg/l) | 底質 <sup>2)</sup><br>(mg/kg) | 元素 | 海水 <sup>1)</sup><br>(μg/l) | 底質 <sup>2)</sup><br>(mg/kg) |
|----|----------------------------|-----------------------------|----|----------------------------|-----------------------------|
| Fe | 0.22                       | 72000                       | Co | 2.10                       | 0.78                        |
| Al | 2.46                       | 22000                       | Yb | nd                         | 0.68                        |
| Mg | 1410000                    | 17000                       | Li | 300                        | 0.66                        |
| Mn | 0.37                       | 2800                        | U  | 2.28                       | 0.66                        |
| K  | 192000                     | 2400                        | Cr | 0.24                       | 0.54                        |
| Na | 18300000                   | 1680                        | As | 1.56                       | 8.1                         |
| Ca | 282000                     | 980                         | Cu | 8.1                        | 43.40                       |
| Y  | nd                         | 116                         | Be | nd                         | 0.46                        |
| Zn | 1.77                       | 85                          | Ni | 0.4                        | 0.194                       |
| Ba | 3.0                        | 34                          | Cd | 0.06                       | 0.15                        |
| Pb | 0.25                       | 16.8                        | Br | 84000                      | 0.114                       |
| Tl | nd                         | 9.2                         | Bi | nd                         | 0.112                       |
| V  | 22.2                       | 5.2                         | Ag | nd                         | 0.022                       |
| In | nd                         | 5.2                         | Pt | nd                         | 0.0032                      |
| Zr | 6.3                        | 2.2                         | Au | nd                         | 0.0020                      |
| B  | 4800                       | 1.1                         | Te | nd                         | nd                          |

1) 釜石湾海水

2) 宮古湾の底質0.5g採取

表 4 海水および底質の分析における内標準物質

| 元素名               | 内標準物質             |                   |
|-------------------|-------------------|-------------------|
|                   | 海水                | 底質                |
| <sup>11</sup> B   | <sup>9</sup> Be   | —                 |
| <sup>27</sup> Al  | <sup>89</sup> Y   | —                 |
| <sup>52</sup> Cr  | <sup>89</sup> Y   | —                 |
| <sup>55</sup> Mn  | <sup>89</sup> Y   | —                 |
| <sup>56</sup> Fe  | <sup>89</sup> Y   | —                 |
| <sup>60</sup> Ni  | <sup>89</sup> Y   | —                 |
| <sup>65</sup> Cu  | <sup>89</sup> Y   | <sup>59</sup> Co  |
| <sup>66</sup> Zn  | <sup>89</sup> Y   | <sup>59</sup> Co  |
| <sup>75</sup> As  | <sup>89</sup> Y   | <sup>59</sup> Co  |
| <sup>78</sup> Se  | <sup>89</sup> Y   | —                 |
| <sup>95</sup> Mo  | <sup>89</sup> Y   | —                 |
| <sup>111</sup> Cd | <sup>115</sup> In | <sup>125</sup> Te |
| <sup>121</sup> Sb | <sup>115</sup> In | —                 |
| <sup>208</sup> Pb | <sup>205</sup> Tl | <sup>209</sup> Bi |

表 5 コリジョン型 ICP-MS の検出限界

| 元素名               | 検出限界 (μg/l) |                   |       |
|-------------------|-------------|-------------------|-------|
|                   | 反応ガス無       | H <sub>2</sub> ガス | He ガス |
| <sup>11</sup> B   | 0.060       | 0.048             | 0.081 |
| <sup>27</sup> Al  | 0.048       | 0.018             | 0.195 |
| <sup>52</sup> Cr  | 0.060       | 0.006             | 0.006 |
| <sup>55</sup> Mn  | 0.030       | 0.003             | 0.009 |
| <sup>56</sup> Fe  | —           | 0.030             | —     |
| <sup>60</sup> Ni  | 0.009       | 0.048             | 0.009 |
| <sup>65</sup> Cu  | 0.009       | 0.027             | 0.009 |
| <sup>66</sup> Zn  | 0.018       | 0.030             | 0.018 |
| <sup>75</sup> As  | 0.004       | 0.012             | 0.004 |
| <sup>78</sup> Se  | 0.096       | 0.012             | 0.096 |
| <sup>95</sup> Mo  | 0.008       | 0.008             | 0.005 |
| <sup>111</sup> Cd | 0.008       | 0.005             | 0.009 |
| <sup>121</sup> Sb | 0.002       | 0.002             | 0.002 |
| <sup>208</sup> Pb | 0.004       | 0.004             | 0.004 |

検出限界：7 回測定から次式で求めた

$$\text{検出限界} = \frac{3 \times (\text{ブランクの標準偏差}) \times (\text{標準溶液の濃度})}{(\text{標準溶液のカウント} - \text{ブランクのカウント})}$$

3.2 検出限界とコリジョンガス

通常の ICP-MS で測定した場合、ArCl や CaCl が干渉するために、As 測定では試料ごとの Cl 濃度で As カウントを補正して濃度を求める必要があった。同様に、ArO や CaO の干渉を受けるために、<sup>56</sup>Fe は測定不能となり、<sup>56</sup>Fe を含めての一斉分析は不可能であった<sup>1, 9)</sup>。

コリジョン型 ICP-MS は、反応ガスの選択により「通常の ICP-MS (反応ガスなし)」「H<sub>2</sub>を使用した場合」および「He を使用した場合」の 3 通りの測定を、モードを切り替えながら一度の操作で分析することができる。そこで各元素の標準溶液 (0.1~12μg/l) を使い、7 回の繰返し測定を行いながら、各測定モードでの検出限界値を比較した。検出限界値は、ICP-MS で測定した際のブランクカウント値の 3 倍濃度で算出した (表 5)。その結果、「反応ガスなし」に比べ、「H<sub>2</sub>を使用した場合」または「He を使用した場合」の方が、検出限界を低濃度まで測定することが可能であった。「H<sub>2</sub>を使用した場合」の 5 元素 (<sup>60</sup>Ni, <sup>65</sup>Cu, <sup>66</sup>Zn, <sup>75</sup>As, <sup>95</sup>Mo) は、「He を使用した場合」の検出下限値よりも高い値であったが、他の元素については同等かあるいはそれよりも低い検出限界であった。とくに<sup>56</sup>Fe は、反応ガスとして「H<sub>2</sub>を使用した場合」のみ測定が可能であった。そこで、本法では H<sub>2</sub> と He の 2 種類のガスを使用し、H<sub>2</sub> ガスでは 8 元素 (<sup>11</sup>B, <sup>27</sup>Al, <sup>55</sup>Mn, <sup>56</sup>Fe, <sup>78</sup>Se,

<sup>111</sup>Cd, <sup>121</sup>Sb, <sup>208</sup>Pb), He ガスでは 6 元素 (<sup>52</sup>Cr, <sup>60</sup>Ni, <sup>65</sup>Cu, <sup>66</sup>Zn, <sup>75</sup>As, <sup>95</sup>Mo) を測定することにした。

3.3 検量線範囲

各元素の標準溶液 (0.1~12μg/l) を使い、反応ガスとして「H<sub>2</sub>を使用した場合」と「He を使用した場合」の各モードで、検量線を作成した。2 つのモードを切り替えながら測定した場合の検量線は、 $\gamma=0.9999$  以上の良好な直線性を示し、<sup>56</sup>Fe 及び<sup>75</sup>As を含めた一斉分析が可能であった (図 1)。

3.4 共存塩類の影響

海水や底質分析を想定し、1μg/l の測定元素に対し、10 万倍濃度の塩類が試料中に共存した場合の測定値への影響について検討した。とくに、「反応ガスなし」モードで影響が大きい 5 元素の結果を表 6 に示した。

「反応ガスを使用しない場合」に、<sup>56</sup>Fe の測定がまったく不可能であることは、上記の検討で示したが、「反応ガスを使用した場合」にはこの<sup>56</sup>Fe 分析が可能になった。

<sup>60</sup>Ni, と<sup>65</sup>Cu は、Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が共存すると影響を受けるが、「反応ガスを使用した場合」には問題なく測定可能であった。<sup>75</sup>As は、「反応ガスを使用した場合」のコリジョン型 ICP-

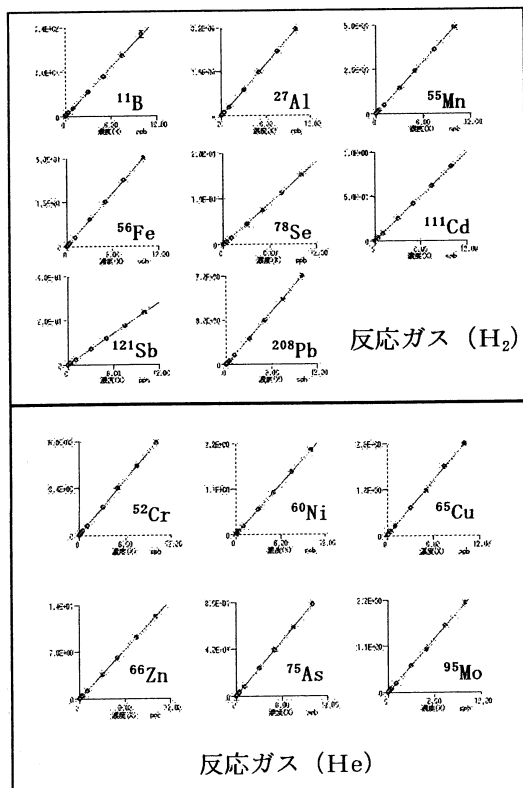


図1 コリジョン型ICP-MSの検量線

表6 共存塩類の影響

| 元素   | 反応ガスの有無 | 共存塩類100(mg/l)   |                  |                 |                               |
|------|---------|-----------------|------------------|-----------------|-------------------------------|
|      |         | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| 56Fe | 有       | 0.98            | 1.16             | 1.01            | 0.90                          |
|      | 無       | 不可              | 不可               | 不可              | 不可                            |
| 60Ni | 有       | 1.01            | 1.07             | 0.99            | 0.99                          |
|      | 無       | 0.89            | 1.53             | 0.98            | 0.92                          |
| 65Cu | 有       | 0.95            | 0.99             | 0.96            | 0.92                          |
|      | 無       | 1.03            | 1.11             | 0.85            | 0.89                          |
| 75As | 有       | 0.97            | 1.00             | 1.00            | 0.94                          |
|      | 無       | 1.07            | 1.00             | 1.11            | 0.96                          |
| 78Se | 有       | 0.96            | 1.04             | 0.99            | 0.91                          |
|      | 無       | 0.36            | 0.86             | 0.69            | 0.87                          |

1) 目的元素濃度は1(μg/l)で検討

MSでは濃度補正を行わずに分析可能であった。78Seはいずれかの塩類が共存しただけでも、測定誤差が生じてくるが、「反応ガスを使用した場合」には塩類の影響を受けることなく、精度良

表7 海水の標準添加回収試験

| 元素    | 海水濃度(μg/l) | 回収量(μg/l) | 回収率(%) |
|-------|------------|-----------|--------|
| 11B   | 4740       | 5740      | 100    |
| 27Al  | 2.46       | 15.46     | 130    |
| 52Cr  | 0.24       | 10.25     | 100    |
| 55Mn  | 0.37       | 10.5      | 101    |
| 56Fe  | 0.22       | 9.89      | 97     |
| 60Ni  | 0.41       | 9.45      | 90     |
| 65Cu  | 8.10       | 9.92      | 91     |
| 66Zn  | 1.77       | 13.45     | 110    |
| 75As  | 1.56       | 11.03     | 95     |
| 78Se  | 8.14       | 16.82     | 88     |
| 95Mo  | 10.34      | 20.23     | 99     |
| 111Cd | 0.06       | 11.27     | 112    |
| 121Sb | 0.92       | 10.84     | 99     |
| 208Pb | 0.25       | 9.87      | 96     |

- 1) 添加濃度：11B;1000(μg/l), その他;10(μg/l)
- 2) 標準物質を添加した試料の測定結果を回収量とする

く測定することが可能であった。

以上、通常の「反応ガスを使用しない場合」のICP-MSでは、測定誤差が大きな元素でも、「反応ガスを使用した場合」の本法で精度よく測定できることが確認された。

### 3.5 海水への適用

本法により、海水中14元素の一斉分析による標準添加回収試験を行った(表7)。

標準添加回収試験は、海水濃度が高い11Bは1000μg/l, 他の元素についてはそれぞれ10μg/l濃度を添加したものを使用し、本法で実際に測定する際には、10倍に希釈した検液で測定した。

その結果、27Alが130%の高い回収率であったが、報告下限値は100μg/lであり、実試料の測定でほとんど問題にならない誤差である。78Seと111Cdでは回収率が±10%をわずかに超えたが、この濃度レベルの測定では許容できる誤差範囲であると考えられる。他の元素についても本法で測定した場合の測定値のばらつきは小さく、標準添加回収試験の回収率(88~130%)が良好であることから、海水分析への適用性が高いことが分かった。

### 3.6 底質試料の分解

底質の分解法は、酸による加熱分解法が公定法(底質調査方法<sup>8)</sup>)として採用されている。そこで

表8 マイクロウェーブの分解と公定法の比較(<sup>111</sup>Cd)

| No.  | マイクロウェーブ分解    |                |            | 公定法による分解      |                |            |
|------|---------------|----------------|------------|---------------|----------------|------------|
|      | 濃度<br>(mg/kg) | 回収量<br>(mg/kg) | 回収率<br>(%) | 濃度<br>(mg/kg) | 回収量<br>(mg/kg) | 回収率<br>(%) |
| 1    | 0.14          | 1.17           | 102        | 0.15          | 1.23           | 108        |
| 2    | 0.14          | 1.13           | 98         | 0.16          | 1.18           | 103        |
| 3    | 0.15          | 1.21           | 106        | 0.14          | 1.17           | 102        |
| 4    | 0.15          | 1.13           | 98         | 0.20          | 1.17           | 102        |
| 5    | 0.16          | 1.13           | 98         | 0.21          | 1.22           | 107        |
| 6    | 0.15          | 1.13           | 98         | 0.22          | 1.18           | 103        |
| mean | 0.15          | 1.15           | 100        | 0.18          | 1.19           | 104        |
| SD   | 0.0           | 0.0            | 3.3        | 0.0           | 0.0            | 2.9        |
| CV   | 5.1           | 2.9            | 3.3        | 19.5          | 2.2            | 2.5        |

- 1) 標準を 1 mg/kg 添加  
2) 標準物質を添加した試料の測定結果を回収量とする

表9 マイクロウェーブ分解と公定法のブランク値

| 元素                | マイクロウェーブ分解         |      | 公定法による分解           |      |
|-------------------|--------------------|------|--------------------|------|
|                   | AV<br>( $\mu$ g/l) | SD   | AV<br>( $\mu$ g/l) | SD   |
| <sup>65</sup> Cu  | 0.686              | 0.09 | 1.426              | 0.36 |
| <sup>66</sup> Zn  | 3.418              | 0.84 | 9.057              | 4.95 |
| <sup>75</sup> As  | 0.000              | 0.00 | 0.033              | 0.03 |
| <sup>111</sup> Cd | 0.000              | 0.00 | 0.032              | 0.02 |
| <sup>206</sup> Pb | 0.095              | 0.04 | 4.292              | 6.71 |

- 1) AV: ブランク 6 個の測定値の平均値  
SD: ブランク 6 個の測定値の標準差値

表10 底質の標準添加回収試験

| No.  | <sup>65</sup> Cu <sup>3)</sup> |                              |            | <sup>66</sup> Zn <sup>3)</sup> |                              |            | <sup>75</sup> As <sup>4)</sup> |                              |            | <sup>111</sup> Cd <sup>5)</sup> |                              |            | <sup>206</sup> Pb <sup>4)</sup> |                              |            |
|------|--------------------------------|------------------------------|------------|--------------------------------|------------------------------|------------|--------------------------------|------------------------------|------------|---------------------------------|------------------------------|------------|---------------------------------|------------------------------|------------|
|      | 濃度 <sup>1)</sup><br>(mg/kg)    | 回収量 <sup>2)</sup><br>(mg/kg) | 回収率<br>(%) | 濃度 <sup>1)</sup><br>(mg/kg)    | 回収量 <sup>2)</sup><br>(mg/kg) | 回収率<br>(%) | 濃度 <sup>1)</sup><br>(mg/kg)    | 回収量 <sup>2)</sup><br>(mg/kg) | 回収率<br>(%) | 濃度 <sup>1)</sup><br>(mg/kg)     | 回収量 <sup>2)</sup><br>(mg/kg) | 回収率<br>(%) | 濃度 <sup>1)</sup><br>(mg/kg)     | 回収量 <sup>2)</sup><br>(mg/kg) | 回収率<br>(%) |
| 1    | 41.8                           | 224                          | 90         | 82.5                           | 268                          | 90         | 8.19                           | 26.1                         | 90         | 0.14                            | 1.17                         | 102        | 16.6                            | 36.4                         | 99         |
| 2    | 45.0                           | 232                          | 94         | 85.2                           | 273                          | 93         | 7.79                           | 25.9                         | 89         | 0.14                            | 1.13                         | 98         | 17.7                            | 36.3                         | 98         |
| 3    | 43.4                           | 228                          | 92         | 83.6                           | 273                          | 93         | 8.33                           | 26.9                         | 94         | 0.15                            | 1.21                         | 106        | 16.8                            | 38.8                         | 111        |
| 4    | 43.2                           | 228                          | 92         | 85.1                           | 260                          | 86         | 8.15                           | 25.2                         | 86         | 0.15                            | 1.13                         | 98         | 16.7                            | 34.5                         | 89         |
| 5    | 44.0                           | 224                          | 90         | 89.7                           | 277                          | 95         | 8.34                           | 26.3                         | 91         | 0.16                            | 1.13                         | 98         | 16.7                            | 36.5                         | 100        |
| 6    | 42.9                           | 225                          | 91         | 84.1                           | 276                          | 94         | 7.82                           | 26.2                         | 90         | 0.15                            | 1.13                         | 98         | 16.5                            | 36.4                         | 99         |
| mean | 43.4                           | 227                          | 92         | 85.0                           | 271                          | 92         | 8.10                           | 26.1                         | 90         | 0.15                            | 1.15                         | 100        | 16.8                            | 36.5                         | 99         |
| SD   | 1.1                            | 3.1                          | 1.5        | 2.5                            | 6.5                          | 3.2        | 0.2                            | 0.5                          | 2.7        | 0.0                             | 0.0                          | 3.3        | 0.4                             | 1.4                          | 6.9        |
| CV   | 2.5                            | 1.4                          | 1.7        | 2.9                            | 2.4                          | 3.5        | 3.0                            | 2.1                          | 3.0        | 5.1                             | 2.9                          | 3.3        | 2.6                             | 3.8                          | 6.9        |

- 1) 標準物質を添加していない試料の測定結果を濃度とする  
2) 標準物質を添加した試料の測定結果を回収量とする  
3) 標準を200mg/kg  
4) 標準を20mg/kg 添加  
5) 標準を 1 mg/kg 添加

本法で使用したマイクロウェーブ加熱分解法と公定法の分析精度を比較検討した。すべての元素でマイクロウェーブ分解法および公定法による添加回収試験の結果に大きな差は認められなかった(表8)。さらに全般的に、マイクロウェーブ分解では公定法に比べて試薬ブランク値が小さい傾向がみられた(表9)。公定法における試薬ブランク値は、環境基準の定量下限値を求めるのに影響を及ぼすレベルではなかった。

分解操作に2日前後を要する公定法に比べて、マイクロウェーブ加熱分解法は約1時間で完了し、ルーチン分析での有用性が高いと考えられた。

### 3.7 底質への適用

底質分析項目の5元素に対し、各6回繰り返しの標準添加回収試験を行った。標準添加回収試験の回収率は5元素ともほぼ90%以上の高い回収率であった(表10)。

マイクロウェーブ分解法を用いた本法は、測定値のバラツキもほぼCV5%以下と小さく、底質分析への適用性が高いという結果であった。

### 4. ま と め

従来の公定法(原子吸光法, ICP-発光法)では、対象とした環境測定項目の14元素を一斉分析することは不可能であった。さらに従来法では、試料

の濃縮操作が必要で分析操作が煩雑であり、 $^{75}\text{As}$ ,  $^{78}\text{Se}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ などは還元気化法の別分析法で分析しなければならないといった欠点があった<sup>9)</sup>。

コリジョン型ICP-MSは、今回対象とした元素についてみれば、環境水および底質試料でも、反応ガスの種類と内標準を選択することで、 $^{56}\text{Fe}$ を含めた一斉分析が可能であった。底質分解に用いたマイクロウェーブ加熱分解法は、酸分解法に比べて分析精度と迅速性に優れており、ルーチン分析に最適な方法と判断された。

#### —参考文献—

- 1) 齋藤憲光, 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**, 23-31(2000).
- 2) 松本博孝, 保倉明子, 原口紘亮: 誘導結合プラズマ発光分析法及び誘導結合プラズマ質量分析法による緑茶葉試料の多元素定量分析と化学形態別分析, 分析化学, **49**, 397-404(2000).
- 3) 保倉明子, 小栗佐知子, 松本博孝, 原口紘亮: 誘導結合プラズマ発光分析法及び誘導結合プラズマ質量分析法による野菜試料の多元素定量分析, 分析化学, **49**, 387-396(2000).
- 4) 衛蓉, 池田克弥, 竹内章浩, 定免慶, 山中克仁, 猿渡英之, 原口紘亮: 誘導結合プラズマ発光分析法及び誘導結合プラズマ質量分析法による湖底堆積物試料の多元素定量分析, 分析化学, **48**, 365-375(1999).
- 5) 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ウランの定量, 環境化学, **9**, 939-945(1999).
- 6) Miguens-Rodriguez M, Pickford R, Thomas-Oates JE, Pergantis SA: Arsenosugar identification in seaweed extracts using high-performance liquid chromatography/electrospray ion trap mass spectrometry, *Rapid Commun Mass Spectrom*, **16**(5), 323-331(2002).
- 7) Lippincott J, Fattor TJ, Lemon DD, Apostol I: Application of native-state electrospray mass spectrometry to identify zinc-binding sites on engineered hemoglobin, *Anal Biochem*, **284**(2), 247-255(2000).
- 8) 環境庁: 底質調査方法 水質保全局長通達(昭和63年環水管第127号)
- 9) S.H.Tan and G. Horlick: Background spectral features in inductively coupled plasma/mass spectrometry, *Appl. Spectroscopy*, **40**(2), 445-460(1986)