

<報 文>

誘導結合プラズマ質量分析法による

降水中鉛安定同位体比の測定条件の検討*

中 込 和 徳^{*1}・鹿 角 孝 男^{*1}・川 村 實^{*1}
野 中 卓^{*2}・向 井 人 史^{*3}・村 野 健太郎^{*3}

キーワード ①鉛安定同位体比 ②ICP/MS ③測定精度 ④測定条件 ⑤降水試料

要 旨

誘導結合プラズマ質量分析法による降水試料中鉛安定同位体比の測定条件について検討した結果、高質量数側の感度を上げたチューニング条件により、低濃度試料の同位体比測定精度が向上することが明らかになった。また、同位体比補正用標準液については10ppbの標準液を未知試料3～5個おきに挿入し、積分時間については1～4秒の範囲で設定する方法が最適であった。これら測定条件の最適化により、2ppb標準液の同位体比測定精度は、CV%で約0.2となった。

1. はじめに

鉛の安定同位体には²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pbの4種類があり、自然界における平均的な存在率は各々1.4, 24.1, 22.1, 52.4%である¹⁾。大気汚染物質中の鉛安定同位体比(²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb等)は発生地域ごとに特徴的な値をとる²⁾ことから、降水等に捕捉された大気汚染物質中の鉛安定同位体比を測定することで、その起源を推定できる可能性がある^{2), 3)}。

鉛安定同位体比の測定方法としては、近年誘導結合プラズマ質量分析法(ICP/MS法)が多用されるようになってきた。一般的に鉛安定同位体比を測定するには、まず鉛安定同位体比の標準液について各同位体の指示値(カウント)を測定し、それらの比の保証値に対する割合を補正係数(保証値

／実測値)として求める。続いて未知試料の各同位体指示値を測定し、それらの比に先の補正係数を乗じて未知試料の鉛安定同位体比を求める。

向井ら⁴⁾は、粒子状物質中の鉛安定同位体比を測定するために、標準液の濃度を50～500ppbの範囲で変化させて同位体比を測定し、標準液の鉛濃度によって同位体比の測定値が変化することを示しているが、降水中の鉛濃度はそれよりも低濃度(1～10ppb)であることから、ICP/MS法を用いて鉛安定同位体比を精度よく測定するためには、分析装置や測定条件等を鉛安定同位体比測定用に最適化する必要がある。そこで、本研究では次の5項目について検討し、降水中鉛安定同位体比の測定条件を確立したので報告する。

*Method for Measurements of Lead Isotope Ratios in Precipitation by ICP/MS

^{*1}Kazunori NAKAGOMI, Takao KATSUNO, Minoru KAWAMURA (長野県環境保全研究所) Nagano Environmental Conservation Research Institute^{*2}Suguru NONAKA (和歌山県環境衛生研究センター) Wakayama Prefectural Research Center of Environment and Public Health^{*3}Hitoshi MUKAI, Kentaro MURANO (国立環境研究所) National Institute for Environmental Studies

表1 分析装置および測定条件の概要

本体	HP4500 (Hewlett-Packard)
オートサンブラ	ASX500
ネブライザ	バビントン型ネブライザ
トーチ	標準トーチ
キャリアガス	純 Ar (G3) : 圧力=0.6MPa
助燃ガス	なし
測定ポイント数	1 質量当たり中心と両隣の3点
積分時間	1 ポイント当たり 4s (積分時間の影響実験を除く)
連続測定回数	5 回

- ① チューニングパラメータの調整による鉛の測定感度の向上
- ② スペクトルモード(通常の測定モード)と同位体モードとの比較
- ③ 標準液の濃度の影響
- ④ 標準液の測定頻度
- ⑤ 積分時間の影響

2. 実 験

2.1 試 薬

鉛安定同位体比測定用の標準試料としては、NIST (National Institute of Standards and Technology, 米国) の SRM981 を使用した。この SRM981 を約 200mg 計り取り、2 ml の超高純度硝酸(関東化学製 Ultrapur ; Pb = 1ppm) を加えて溶解後、100 ml にメスアップして標準原液とした。さらに、この標準原液を鉛濃度で 10ppb、酸濃度で約 0.2% に調製し鉛安定同位体比の標準液とした。純水は ADVANTEC GS-590 (導電率 0.05 μ S/cm) により、蒸留水をイオン交換後メンブランフィルターでろ過して精製したものを用いた。

2.2 分析装置および測定条件の概要

分析に使用した装置と測定条件の概要を表 1 に示す。なお測定ポイント数については、定量分析用としてメーカーが推奨する方法に従った。

3. 結果および考察

3.1 通常チューニングとハイマス高感度チューニングとの比較

通常、ICP/MS 法により Al, Mn, Cu, Zn, Pb 等の多元素同時定量を行う場合、チューニング液中の ^7Li , ^{89}Y , ^{205}Tl 等の感度(カウント)が均等に

高くなり、かつ値が安定するようにチューニングパラメータを調整する必要がある⁵⁾。また 2 価イオンや酸化物の干渉を避けるため、これらの生成比を低く抑える必要がある⁵⁾(通常チューニング)。

一方、鉛安定同位体比を測定する場合は、測定対象の質量数が 204 から 208 の間に限られるため、 ^7Li , ^{89}Y 等の低質量数側の感度が下がっても、 ^{205}Tl 付近の高質量数側の感度をできるだけ高く、かつ安定するようにチューニングパラメータを最適化することで測定精度が向上する可能性がある。また、この質量数域では 2 価イオンや酸化物の干渉はほとんど受けないため、これらの生成比が多少高くとも測定には影響しないものと考えられる(ハイマス高感度チューニング)。

これらの各チューニング方法における、チューニングパラメータの設定例とその時の感度、安定性、2 価イオンおよび酸化物生成比等の値を表 2 に示す。

ハイマス高感度チューニングでは、河口ら⁶⁾等を参考にしてサンプリング位置を近く、キャリアガス流量を大きく設定する等により、 ^{205}Tl (Tl 濃度で 10ppb) のカウントが 13,000 から 28,000 に増加し、通常チューニングの 2 倍以上の感度が得られた。一方、安定性 (RSD%) は同程度であった。そこで各チューニング条件において、2ppb 標準液を 5 検体ずつ同位体モードで測定し、同位体比の測定精度について検討した。各検体の同位体比は、5 回連続測定の平均値から求めるが、これら 5 回の測定値それぞれから同位体比を計算し、その CV% を求め、表 3 に示した。

CV% の平均値は、通常チューニングでは $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ それぞれ 0.45 および 0.55 であったのに対し、ハイマス高感度チューニングではそれぞれ 0.40 および 0.29 であり、同位体比のばらつきが減少し測定精度が向上した。

3.2 スペクトルモードと同位体モードとの比較

ICP/MS 法により同位体比を測定する場合、感度の時間変化の影響を低減するために、各同位体をできるだけ同時に測定する必要がある。HP 4500 の同位体モードのスキャン回数は 1,000 回であり、スペクトルモードの 100 回に比べてスキャン回数を 10 倍に増やすことで各同位体測定の同時性を高めており⁷⁾、より同位体比の分析に適した

表2 チューニングパラメータの代表的な値とチューニング結果

パラメータ等	通常	ハイマス高感度
RF パワー(W)	1500	←
RF マッチング(V)	1.8	←
サンプリング位置(mm)	6.2	5.1
トーチ水平位置(mm)	0.2	←
トーチ垂直位置(mm)	0.2	←
キャリアガス(L/min)	1.12	1.14
ペリポンプ(rps)	0.1	←
S/C 温度(℃)	0	←
引出し電極1(V)	-81	-75
引出し電極2(V)	-100	←
アインツェル1, 3(V)	-100	←
アインツェル2(V)	5	6
オメガバイアス(V)	-43	-40
オメガ(+)(V)	2	4
オメガ(-)(V)	-2	-4
QP フォーカス(V)	1	2
偏向電極(V)	68	←
AMU ゲイン	120	←
AMU オフセット	175	←
マス軸ゲイン	0.9991	0.9993
マス軸オフセット	-0.2	-0.15
プレートバイアス(V)	-7	-10
ポールバイアス(V)	-5	-10
ディスクリミネータ(mV)	11.9	←
EM 電圧(V)	-1830	←
EM 最終段(V)	-317	←
²⁰⁵ Tl の感度(カウント)	13,000	28,000
²⁰⁵ Tl の RSD(%)	1.9	1.9
2 価イオン生成比(%)	0.90	2.8
酸化物生成比(%)	0.42	2.2

表3 通常チューニングおよびハイマス高感度チューニングにおける5回連続測定 CV%

試料 No.	通常 (²⁰⁶ Pb で約7,000カウント)		ハイマス高感度 (²⁰⁶ Pb で約16,000カウント)	
	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb
No. 1	0.45	0.46	0.29	0.25
No. 2	0.41	0.94	0.38	0.26
No. 3	0.34	0.54	0.37	0.32
No. 4	0.73	0.73	0.49	0.35
No. 5	0.35	0.05	0.50	0.26
平均	0.45	0.55	0.40	0.29

測定モードであると考えられる。

そこで各測定モードにおいて2 ppb 標準液を5検体ずつ測定し、同位体比の測定精度について検討した。各検体の5回連続測定のCV%を表4に示す。

CV%の平均は、スペクトルモードでは²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb、²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pbそれぞれ0.34および0.40で

あったのに対し、同位体モードではそれぞれ0.40および0.29であり、同位体比のばらつきは同程度であった。このことから、測定モードの違いによる測定精度の差は小さいことが示唆された。なおチューニング条件はハイマス高感度チューニングを使用した。

表4 スペクトルモードおよび同位体モードにおける5回連続測定 CV%の平均値

試料 No.	スペクトルモード		同位体モード	
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
No. 1	0.59	0.56	0.29	0.25
No. 2	0.07	0.19	0.38	0.26
No. 3	0.45	0.34	0.37	0.32
No. 4	0.39	0.58	0.49	0.35
No. 5	0.19	0.36	0.50	0.26
平均	0.34	0.40	0.40	0.29

表5 2 ppb および 10 ppb 標準液の5回連続測定 CV%の平均値とその標準偏差

標準液の濃度 (ppb)	CV%の平均値		CV%の標準偏差	
	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
2	0.32	0.29	0.11	0.13
10	0.19	0.18	0.07	0.04

3.3 鉛の濃度と同位体比測定精度

向井ら⁴⁾は、鉛濃度が50~500ppbと高濃度の場合には濃度ごとの補正係数を求める必要があると報告している。しかし降水試料の場合、鉛濃度は大部分が10ppb以下であり、濃度範囲が狭いため標準溶液は1種類で代表できると考えられ、この点を確認するため10ppbと2ppbの標準液を測定して検討した。10ppb標準液は1検体ずつ、2ppb標準液は3検体ずつ交互に連続して測定し、それぞれ合計5および12検体測定した。測定条件はハイマス高感度チューニングおよび同位体モードを使用した。測定の結果、同位体比の値には濃度による差は見られなかった(図1)。このことから、鉛濃度が2~10ppbの範囲では1つの標準液で同位体比の測定が可能であるといえる。

一方、5回連続測定 CV%については表5に示したように、2ppbに比べ10ppbの方が低い値を示した。以上のことから、降水試料等の10ppb程度の検体については、標準液として10ppb標準液を用いるのがよいと考えられる。

3.4 標準液の測定頻度

はじめにも述べたように、鉛安定同位体比を測定するためには未知試料とともに標準液の同位体比を測定し、補正する必要がある。しかし図1に見られるように、場合によって鉛安定同位体比の測定値は2%/h程度の変動を示す。このため標準液の測定間隔を短くするほど測定精度は向上すると考えられる。一方、標準液の測定頻度を多

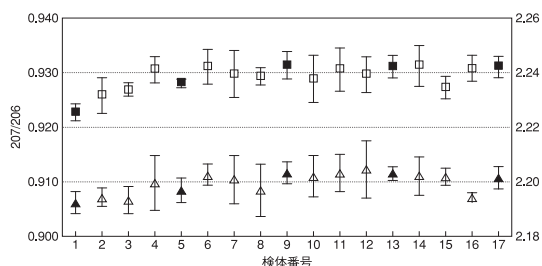


図1 2 ppb 標準液および 10 ppb 標準液の同位体比測定結果

(□: $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -2ppb, ■: $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -10ppb, △: $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -2ppb, ▲: $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -10ppb, 5回連続測定の標準偏差を誤差範囲として示す)

くするほど全体の検体数は多くなる。そこで、これら測定精度とコストの兼ね合いを考慮すると、3~5個おきに標準液を測定するのが現実的な方法と考えられ、その場合、測定誤差は0.2%以内にと抑えることが可能であると考えられる。

3.5 積分時間と同位体比測定精度

積分時間と同位体比の測定精度との関係を明らかにするために、1ポイント当たりの積分時間を0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 4sの6段階に変化させ、2ppb標準液をそれぞれ5検体ずつ測定した。図2に1ポイント当たりの積分時間と、各検体の5回連続測定 CV%の平均値を示す。また図3に同じく積分時間と5検体の繰返し測定における CV%および1検体当たりの測定時間を示す。

図2から積分時間を長くすると5回連続測定 CV%が低下することがわかる。しかし図3に

見られるように、5検体の繰り返し測定におけるCV%は積分時間を長くしても単純には小さくならない。これは、3.4節で見たように、各同位体の感度の時間変化によると思われる同位体比変動が2%/h程度存在するためである。また積分時間を長くするほど1検体当たりの測定時間は長くなる。そこで、目的とする最低濃度試料の測定精度とコストの兼ね合いを考慮して、1ポイント当たり1~4秒の範囲内で積分時間を設定するのがよいと考えられる。

3.6 測定精度の評価

以上の検討結果から、測定条件としてはハイマス高感度チューニングおよび同位体モードを用い、また同位体比補正用標準液としては10ppb標準液を未知試料3個につき1回測定し、積分時間を4sにして分析するのが最適であると考えられた。そこで、この条件で3.3節と同様に測定を行い、同位体比測定精度について検討した。2ppb

標準液を未知試料に見立て、3個おきに挿入した10ppb標準液の同位体比で、2ppb標準液の同位体比を補正した値を図4に示す。

未知試料に見立てた2ppb標準液の同位体比は $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ および $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ それぞれの平均値が 0.9146 ± 0.0022 (0.24CV%)および 2.1678 ± 0.0031 (0.14CV%)であり、保証値 0.9146 および 2.1681 とよく一致していた。しかし、4番、15番および16番の検体では保証値からのずれが認められたことから、実際の測定では3~5回の繰り返し測定を行う必要がある。

3.7 実試料の鉛安定同位体比測定例

試料採取は長野県北アルプス八方尾根(標高1,850m)の国設酸性雨測定所において、降水試料自動採取装置(小笠原計器製作所製US-420型)を用いて湿性降下物を採取した。採取装置のロート部は表面をテフロンコーティングされたステンレス製で、降水はテフロン配管を通して冷蔵庫内の

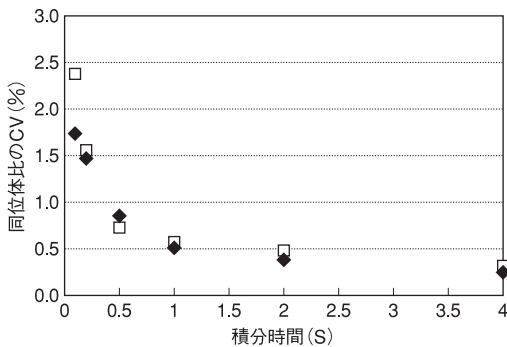


図2 1ポイント当たりの積分時間と5回連続測定CV%の平均値

(□ : $^{207}/^{206}$, ◆ : $^{208}/^{206}$)

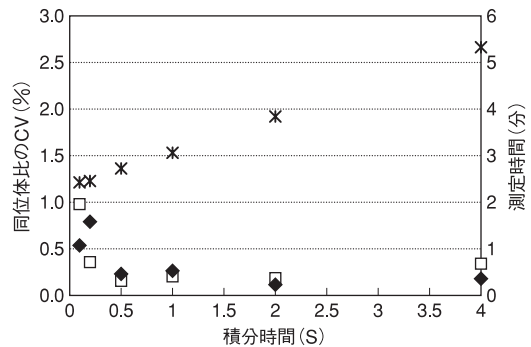


図3 1ポイント当たりの積分時間と5検体繰り返し測定におけるCV%および1検体当たり測定時間

(□ : $^{207}/^{206}$, ◆ : $^{208}/^{206}$, * : 測定時間)

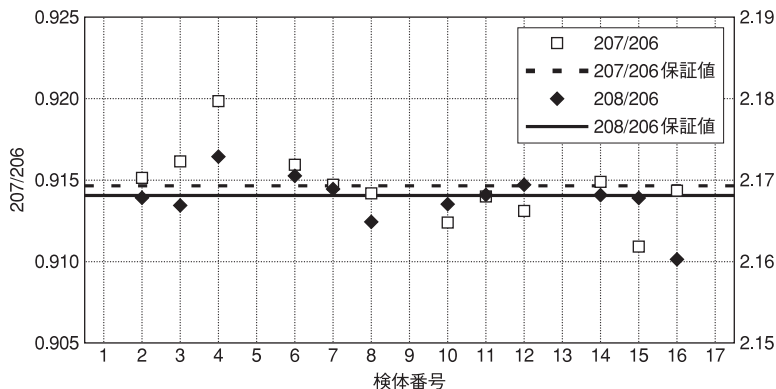


図4 10ppb標準液で補正した2ppb標準液の同位体比と保証値

表 6 実試料(八方尾根降水)の鉛安定同位体比繰返し測定結果の例

採取年月日	鉛濃度(ppb)	鉛安定同位体比		繰返し測定 CV%	
		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
2003年 11月8日	5	0.859	2.11	0.16	0.33
		0.859	2.12		
		0.860	2.11		
		0.857	2.10		
2003年 11月10日	1	0.866	2.11	0.11	0.08
		0.864	2.12		
		0.866	2.11		

1 L ポリエチレンびんに1日単位で自動的に蓄えられる。これら降水試料は2週間ごとに回収した。試料は孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルター(MILLIPORE HAWP 047を純水で洗浄・乾燥後使用)でろ過後、超高純度硝酸を約0.2%の酸濃度になるように加えて測定試料とした。

降水中の鉛濃度に関しては、1996年に八方尾根で測定された溶存態鉛濃度の中央値が1.6ppbであったと報告されており⁸⁾、実際の降水試料の中には鉛濃度がきわめて低い試料も存在する。しかし表5に示したように、試料の鉛濃度が低いほど同位体比の測定誤差が大きくなり、またフィールドブランクの値が0~0.2ppb程度であったため、本研究では鉛濃度が1ppb以上の試料を同位体比測定の対象とした。

表6に測定結果を示す。2003年11月8日採取試料では、4回の繰返し測定の結果、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ および $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ のCV%は、それぞれ0.16および0.33であった。また2003年11月10日採取試料では、3回の繰返し測定の結果、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ および $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ともにCV%は約0.1であった。

4. ま と め

ICP/MS法による降水試料中鉛安定同位体比の測定条件について検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) 高質量数側の感度を上げたチューニング条件により測定値のCV%が改善され低濃度試料の

測定精度が向上した。

- (2) 同位体比補正用標準液は10ppbの標準液を未知試料3~5個おきに挿入するとよい。
- (3) 積分時間は測定精度とコストの兼ね合いを考慮して1~4秒の範囲で設定するのがよい。
- (4) 測定条件の最適化により2ppb標準液の同位体比測定精度はCV%で約0.2となった。

—引用文献—

- 1) 日本化学会編：改訂3版化学便覧基礎編I，丸善，pp. 46(1984)
- 2) Mukai, H., A. Tanaka, T. Fujii and M. Nakao: Lead isotope ratios of airborne particulate matter as tracers of long-range transport of air pollutants around Japan, *J. Geophys. Res.*, **99**, No. D2, 3717-3726(1994).
- 3) Takeda, K., K. Marumoto, T. Minamikawa, H. Sakugawa and K. Fujiwara: Three-year determination of trace metals and the lead isotope ratio in rain and snow depositions collected in Higashi-Hiroshima, Japan, *Atmos. Environ.*, **34**, 4525-4535(2000)
- 4) 向井人史，安部喜也：誘導結合プラズマ質量分析法を用いた大気粉じん中の鉛の安定同位体比の測定，*分析化学*，**39**，177-182(1990)
- 5) 横河アナリティカルシステムズ：ICP質量分析装置Agilent 4500オペレーションマニュアル，横河アナリティカルシステムズ，pp. 3・1-3・2(1998)
- 6) 河口広司，中原武利編：プラズマイオン源質量分析，学会出版センター，pp. 45-62(1994)
- 7) 横河アナリティカルシステムズ：ICP質量分析装置Agilent4500リファレンスマニュアルソフトウェア編，横河アナリティカルシステムズ，pp. 6・8(1998)
- 8) 鹿角孝男，川村實，塩澤憲一，岩附正明，向井人史，村野健太郎：八方尾根における降水中の微量金属成分測定，*環境科学会誌*，**17**(2)，129-134(2004)