

コリジョンセル ICP-MS 法による水試料における多元素測定

溝呂木彩加* 小林浩

Multielemental Analysis in the Water Samples with Collision cell/ ICP-MS

Sayaka MIZOROGI and Hiroshi KOBAYASHI

キーワード：コリジョンセル、ICP-MS、多元素測定

本県では水道水の約 6 割が地下水を活用し、また本県の主要産業のひとつであるミネラルウォーター（以下 MW）にも地下水が多く利用されている。水道水や MW の規制項目には、主に健康影響が推定される元素に基準値が設定されているが、水試料には涵養される地質や土壌、また、地表部の人為的影響による多くの元素が含まれる。水試料に含まれる元素やその濃度状況およびそれらの濃度推移を把握することは水質管理に重要である。

水試料中の金属類の測定方法のひとつとして ICP-MS 法が用いられている。この方法は、多元素を高感度にかつ迅速に測定することが可能であり、多数の測定事例が報告されている¹⁻⁴⁾。しかし、この測定方法は共存する様々な多原子イオンの干渉が指摘されている。多原子イオンを生成する主な要因として、プラズマ生成に用いられる Ar ガスや試料に添加される酸（硝酸や塩酸など）などが指摘されている。主な多原子イオンを生成する元素とし N、S、Ca、O、Cl、Ar などがある^{5、6)}。これら原子を含む多原子イオンを除去もしくは解離する方法として、H₂ ガスによるリアクションセル法や He ガスによるコリジョンセル法などがあり、⁵⁶Fe（干渉イオン：⁴⁰Ca¹⁶O、⁴⁰Ar¹⁶O）や ⁷⁵As（干渉イオン：⁴⁰Ar³⁵Cl）の測定が可能となった。

一方、地下水には、先に触れた主要陰・陽イオンの他にシリカ（Si）が数十 mg/L 程度含まれる。本県の地下水を調査した報告⁷⁾では Si として 20 mg/L 程度（平均）含まれている。Si による他の元素への影響の有無について確認し、測定精度を高めることは、先に述べた水質管理に必要と考えた。MW の測定では、妥当性評価が必要となっており、測定対象元素とほぼ等しい質量数を持つ多原子イオンによる干渉は添加回収試験での判断は難しい。本研究では、飲用地下水や MW（以下、これらを「水試料」と記す）を ICP-MS 法により元素測定を行ない、水試料に含まれる Si による他の質量数への影響を検討することと、新たに整備された ICP-MS 法に採用した He ガスによるコリジョンセル法の有用性について検証した。

検討方法

1 水試料における Si と各元素の相関性の検証

試験対象とした水試料は MW の 48 試料を用いた。試料は、あらかじめ高純度硝酸及び精製水で洗浄した 50mL のポリエチレン容器に分取し、各試料に超高純度硝酸（関東化学社製）を 1%（0.5mL/50 mL）になるように加えた。ICP-MS 測定は H₂ ガスや He ガスを用いないコリジョン/リアクションセル法（以下 ノンコリジョン法）と He ガスを用いたコリジョン法（以下コリジョン法）により行った。

対象とした元素は、水道水や MW の規格基準項目や、地域的な特徴を示す可能性があり水質管理に有用と思われる元素を選んだ。対象元素及び質量数は、Sc (45)、Ti (47)、V (51)、Cr (52)、Mn (55)、Fe (56)、Co (59)、

表 1 ICP-MS の装置条件

使用機種	Agilent 7900
RF 出力	1.6 KW
プラズマガス流量	15 L/min
ネブライザーガス流量	1.0 L/min
コリジョンセル ガス	He
サンプル流量	1.0 mL/min
サンプリングタイム	0.5 ms/u
プラズマモード	低マトリックス
H ₂ ガス流量	6 mL/min
ディスクリミネーション電圧	3 V
He ガス流量	4.3 mL/min
ディスクリミネーション電圧	5 V

* 現 中北保健福祉事務所

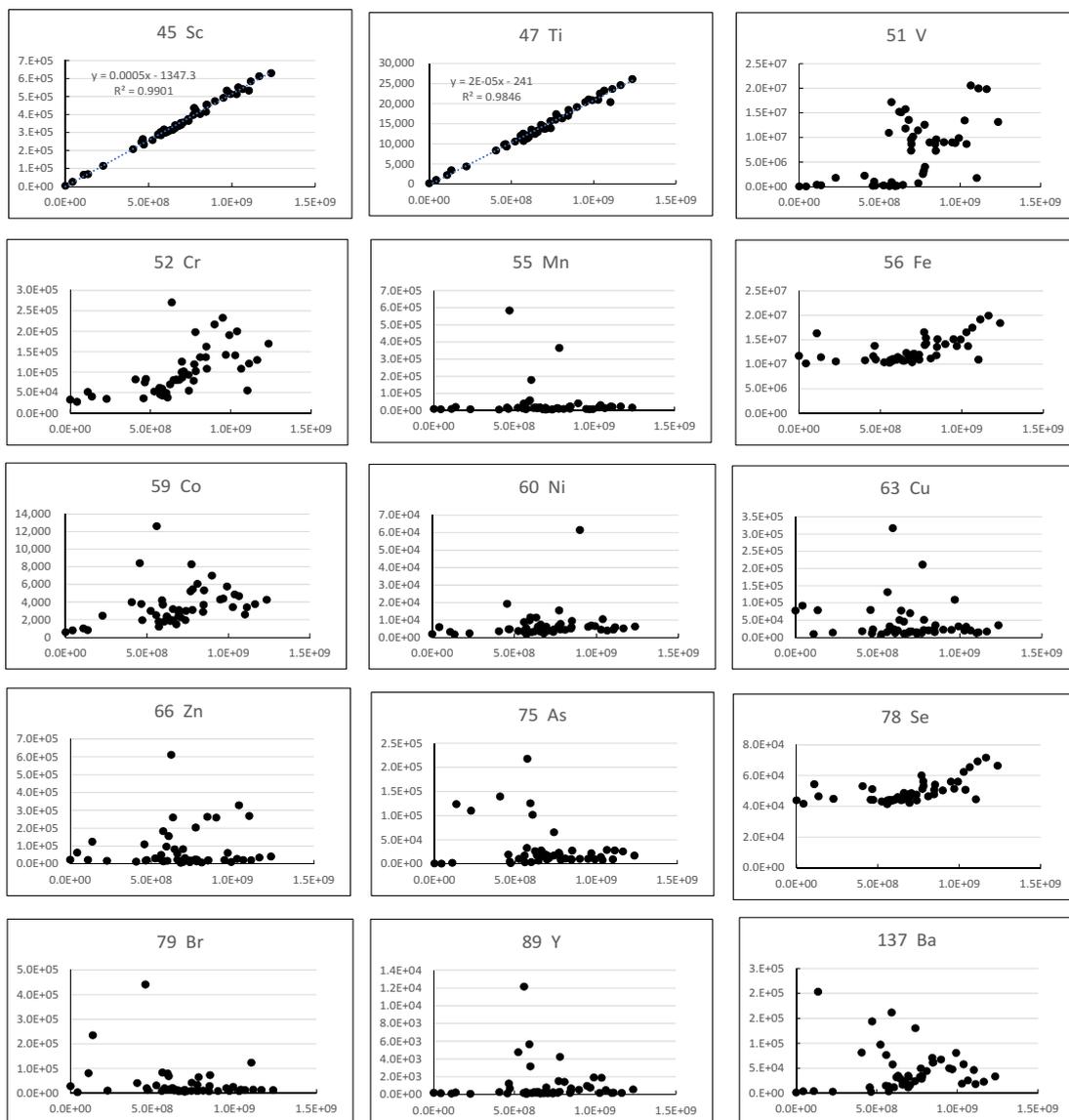


図1 ノンコリジョン法によるSi と他の元素のカウント値の概要

(横軸 ; Si カウント値、縦軸 : 各元素カウント値)

Ni (60)、Cu (63)、Zn (66)、As (75)、Se (78)、Br (79)、Y (89)、Ba (137) (() 内は質量数) の 15 元素である。測定条件を表 1 に示した。Si には 28、29、30 の同位体があり、存在比は 92.21、4.7、3.09% である。これら元素と存在比が最も高い ²⁸Si のカウント値との相関性を検討した。

(() 内は質量数) である。これら 3 つの元素と ⁴³Ca のカウント値とを比較した。⁵⁷Fe は ⁴⁰Ca の干渉が指摘⁵⁾されているが質量数 40 が禁則質量数のため、同位体存在比に比例すると仮定して ⁴³Ca のカウント値と比較した。また、Fe (56) と Se (78) (() 内は質量数) の相関性を検証した。

2 Ca と各元素の相関性の検証と Ar の影響

水試料における Ca のカウント値との相関性を検証した。Ca には質量数 40、42、43、44、46、48 の同位体があり、この元素の多原子イオン干渉が報告されている⁵⁾。これら質量数のうち、40、42 は装置の禁則質量数になり測定できない。Ca の多原子イオン干渉が指摘されている主な元素及びその質量数は、Fe (57)、Co (59)、Ni (60)

結果及び考察

1 Si 濃度と他の元素のカウント値の相関性

ノンコリジョン法における測定結果を図 1 に示した。この方法では Si のカウント値に対して、⁴⁵Sc と ⁴⁷Ti に強い相関性が認められた。⁴⁵Sc は ²⁸SiOH や ²⁹SiO が指摘されてい

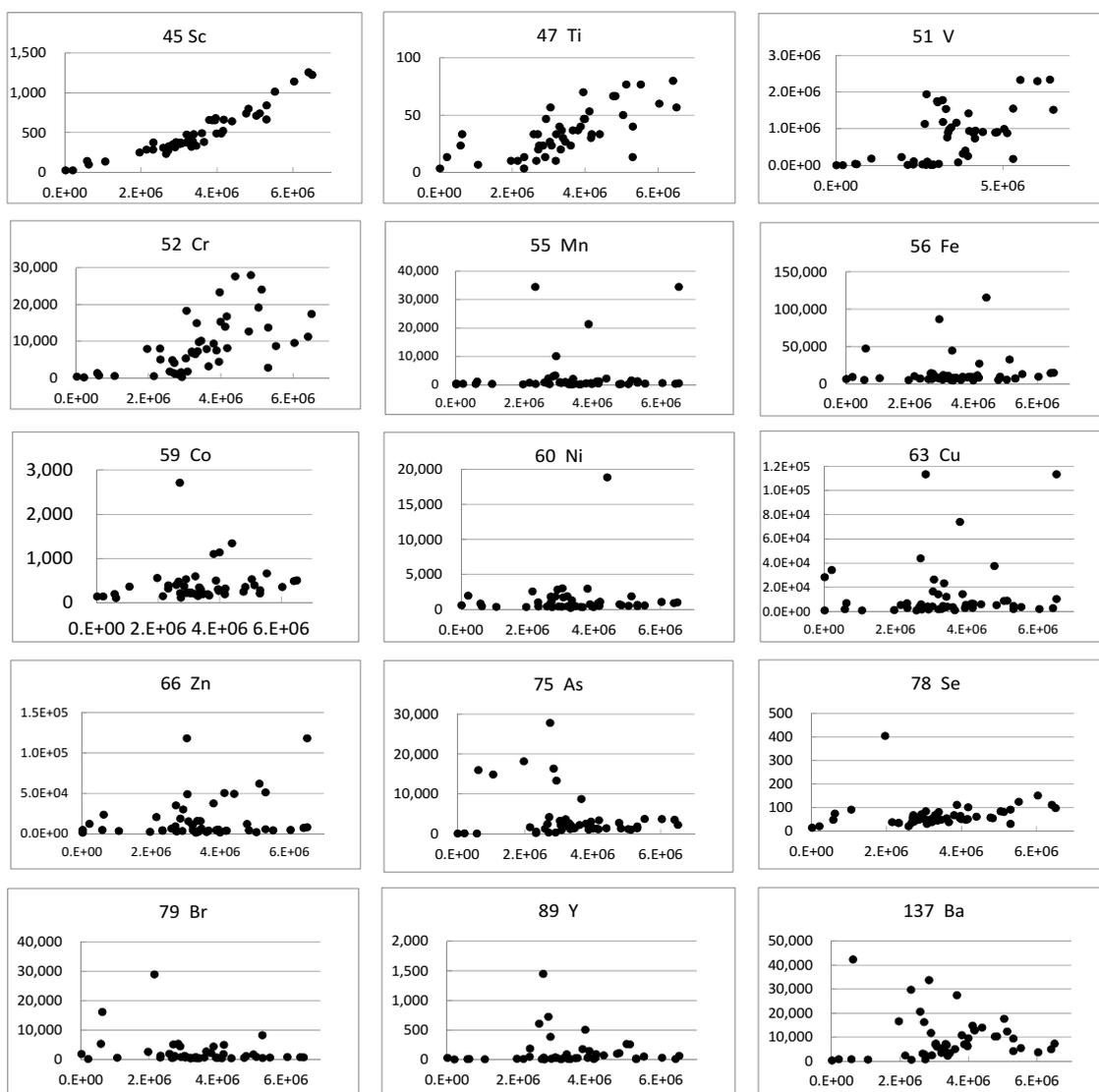


図2 コリジョン法によるSi と他の元素のカウント値の概要

(横軸: Si カウント値 縦軸: 各元素カウント値)

る⁶⁾。また⁴⁷Ti は³⁰SiOH が指摘されている⁶⁾。この2つの元素以外ではSi との強い相関性は観察されなかった。しかし、ノンコリジョン法では、Fe やSe においてAr 由来⁵⁾のバックグラウンド値の上昇が顕著である。

コリジョン法での測定結果を図2 に示した。この方法では、⁴⁵Sc においてSi との相関性が観察されたがノンコリジョン法にてSi との相関性が観察された⁴⁷Ti では相関性は観察されず、また、その他の元素でも相関性は観察されなかった。Fe やSe でのバックグラウンドの低減が確認され、定量下限値を下げることができると推定された。

これらの結果から、He ガスによるコリジョン法により、Sc を除き、測定対象とした元素を測定できるものと考えられた。

2 Ca や Ar による他の元素とのカウント値の相関性

Ca 及びAr との相関性を検証し、その結果を図3(a)に示した。⁵⁷Fe、⁵⁹Co、⁶⁰Ni の元素は、水試料に含まれることがあり、カウント値との比較による相関性の判断には注意が必要である。⁵⁷Fe (推定される多原子イオンは⁴⁰Ca¹⁶OH など⁵⁾) では⁴³Ca のカウント値に明らかに強い相関性が認められた。⁵⁹Co や⁶⁰Ni (カウント値が高い一試料について試料含有元素と判断して除外した) においてCa との相関性 ($r=0.7$ 以上) が認められCa の影響を受けていると判断された。また、⁷⁸Se と⁵⁶Fe に相関性を認め、この2つの元素はAr に起因する多原子イオンが要因と考えられた。

これら⁵⁷Fe、⁵⁹Co、⁶⁰Ni についてコリジョン法による結果

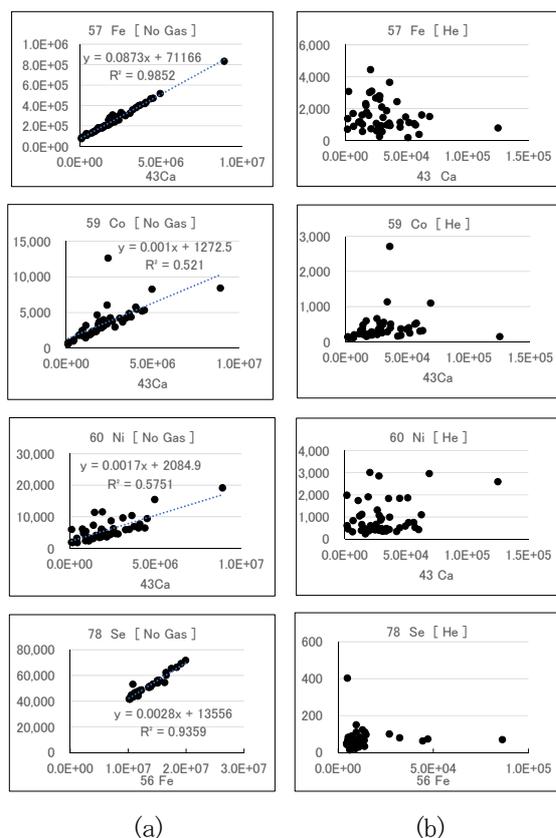


図3 Ca、Arによる多原子イオン干渉
(左側：ノンコリジョン法 右側：コリジョン法)
(横軸、縦軸は各元素のカウント値)

を図3(b)に示した。先に示した元素では相関性は観察されなかった。この要因は、コリジョン法により多原子イオンの干渉が除去されたと考えられた。

まとめ

He ガスコリジョン/ICP-MS 法により水試料の分析を行った。水試料に共存する Si や Ca、Ar による干渉イオンの影響を、各元素のカウント値と比較し検討した。その結果、

1) ノンコリジョン法では Si の影響が Sc と Ti において確認されたが、コリジョンセル法を用いることにより Si と Ti とのカウント値の相関性は観察されなかった。この

ことから、Ti の水試料における濃度を把握できる可能性が示唆された。

2) ノンコリジョン法では水試料に共存する Ca やプラズマ生成に用いられる Ar により Fe や Co、Ni などにイオン干渉が観察された。しかし、コリジョンセル法を用いることによりこれら元素における影響が観察されなくなった。

3) コリジョンセルのガス流量やディスクリミネーション電圧は、通常の分析に用いる値を用いた。このパラメーターにより水道水質基準や MW の規格基準項目は干渉イオンの影響なく測定できることが確認できた。現在使用している測定パラメーターにより Sc を除き、概ね良好な結果が得られると思われるが、多数の試料を測定し、測定精度を検証したいと考えている。

参考文献

- 1) 衛 蓉, 池田克弥, 原口紘丞: ICP 及び ICP-MS 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)
- 2) 興水達司, 京谷智裕: バナジウム濃度を指標とした富士川及び相模川水系河川水中他元素の地球化学的挙動, 陸水学雑誌, **63**, 113-124 (2002)
- 3) 天谷仁一 ほか: 相模川水系水質の地域変動—主要及び微量成分からみた水域分類—, 環境化学, **8**, 1-12 (1998)
- 4) 岩下正人 ほか: ICPMS 分析法による相模川水系の水質評価, 分析化学, **43**, 925-932 (1994)
- 5) 原口紘丞 他 共訳: 微量元素分析の実際 (丸善) (1995)
- 6) 高橋純一, 山田憲幸: 誘導結合プラズマ質量分析法におけるコリジョン/リアクションセル技術の展開, 分析化学, **53**, 1257-1277 (2004)
- 7) 深澤喜延, 小林 浩: 山梨県内の浅井戸の水質について, 山梨衛環研年報, **38**, 5-8 (1994)