

誘導結合プラズマ質量分析法を用いた環境水中微量有害金属元素分析

大 嶋 倫 和*・佐 藤 久 佳**・村 中 健***・小比類巻 孝幸****

Analysis of Trace and Toxic Metal Elements in Environmental Water by Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Norikazu OSHIMA*, Hisayosi SATO**, Takeshi MURANAKA*** and Takayuki KOHIRUIMAKI****

Abstract

To clarify the influence of unlawfully dumped wastes in the boundary area between Aomori and Iwate prefecture, we are analyzing the trace and toxic metal elements in leached water from the field and collected water samples around the field by using inductively coupled plasma spectrometry. We collected water samples from eleven points and confirmed that the concentrations of cadmium, lead and mercury indicate below the environmental standard values. But the obtained values for arsenic and selenium in some of the samples showed the higher values affected by the coexistence materials. We therefore measured these concentrations of the two elements by another method of atomic absorption analysis and clarified that each concentration for arsenic and selenium is also lower than the environmental standard for each element.

Key words: dumped waste, trace and toxic element, water sample, ICP-MS

1. はじめに

青森・岩手県境域に産業廃棄物が多量に不法投棄されているのが発見され、議論の結果それらの産業廃棄物は搬出処分することに決まっている。しかし、不法投棄量が膨大であり搬出には長期の年月を要するため、完全な搬出処分までの間にそれらの産業廃棄物が空気、水、土、微生物との関わりと温度、圧力の影響によって変質し環境に影響を及ぼすことが懸念されている。

そこで本研究では県境産廃不法投棄現場からの浸出水の性状と現場周辺水系に対する影響を、特に微量有害金属元素に着目して調査することを目的とした。着目した微量有害金属元素はひ素 ^{33}As 、セレン ^{34}Se 、カドミウム ^{48}Cd 、水銀 ^{80}Hg 、鉛 ^{82}Pb の5元素である。これらの金属元素については環境基本法第16条に環境基準が設けられているために選択した。この環境基準に照らして現在はどういう状況であるのか、また、経時的にどのように変化しているのかについて調査をおこなっている。

定量方法としてはいろいろな分析方法がある中で、近年無機イオン分析に広く利用されている、誘導結合プラズマ質量分析法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, 略称 ICP-MS 法) を採用した。分析結果

の質を上げるために、装置の測定条件設定、マトリクス効果、内標準について検討をおこなっている¹⁾。

2. 試料採取

2.1 採取地点

現場からの浸出水およびその周辺水系から11地点を試料採取地点として選択した。内訳は簡易水処理施設周辺3ヶ所、他の青森県側現場周辺7ヶ所、岩手県側現場周辺1ヶ所である。図1に採取地点を示す。

具体的には場内浸出水は簡易処理施設に導かれ水処理されているが、その簡易処理施設への流入水を①、簡易処理水を②、簡易処理施設からの放出水を③とした。ま

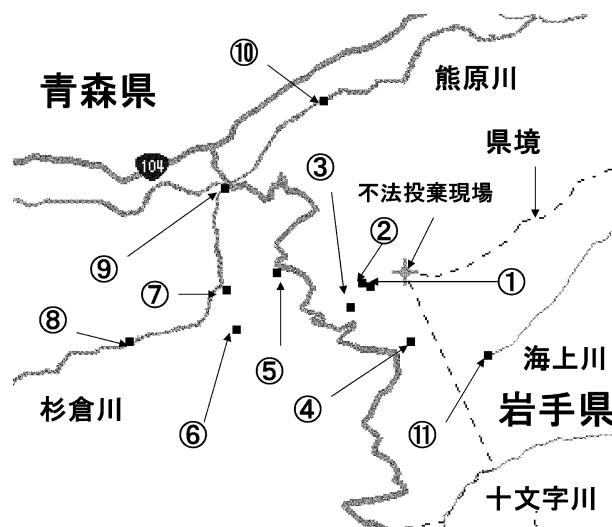


図1 試料採取地点

平成17年1月7日受理

* 循環型社会技術システム研究センター・任期付研究支援員

** 大学院工学研究科機械システム工学専攻博士後期課程・2年

*** 大学院工学研究科機械システム工学専攻/生物環境化学工学科・教授・異分野融合科学研究所併任

**** 大学院工学研究科機械システム工学専攻/生物環境化学工学科・助教授

表1 水試料採取地点のGPS データ

採 取 地 点	緯 度	経 度
①簡易処理施設流入水	40°16.730'-N	141°05.802'-E
②簡易処理水	40°16.749'-N	141°05.773'-E
③簡易処理施設からの放出水	40°16.657'-N	141°05.603'-E
④場内付近ため池	40°16.404'-N	141°06.019'-E
⑤旧水源	40°16.867'-N	141°05.109'-E
⑥新水源	40°16.447'-N	141°04.782'-E
⑦小板沢	40°16.670'-N	141°04.686'-E
⑧杉倉川上流（杉倉川橋）	40°16.396'-N	141°03.935'-E
⑨杉倉川下流（落合橋）	40°17.358'-N	141°04.694'-E
⑩熊原川（平成橋）	40°17.933'-N	141°05.477'-E
⑪岩手県側沢	40°16.343'-N	141°06.548'-E

た、不法投棄場内に近い所にあるため池を④、旧水源を⑤、新水源を⑥、杉倉川へ流入する小板沢を⑦、不法投棄場から流入していない箇所として杉倉川上流の杉倉川橋付近を⑧、その下流の落合橋付近を⑨、杉倉川が流入する熊原川の平成橋付近を⑩、岩手県側の沢を⑪である。表1にGPS（GARMIN 社製 POKE・NAVI）で調べた緯度、経度を示す。

2.2 試料の採取と保管

微量金属分析用試料水の保存は、容器からの汚染と容器への吸着や試料水の変質による損失を考慮して容器を選ぶ必要がある。本研究ではあらかじめ希硝酸および超純水で洗浄したポリエチレン製の瓶に試料水で共洗いしてから採水した。さらに、対象とした5元素の保存のために、採水した試料水1Lあたり濃硝酸10ml添加し、pHを約1とした。また、試料水のろ過にはTOYO ADVANTEC 製 DISMIC-25cs (孔径 0.45 μm) のろ紙を用いた。

3. 分析方法

3.1 導入装置

ICP-MS 法は代表的な無機元素分析法の一つであり、多くの元素に対して ppt レベルの超高感度分析ができるだけでなく、多元素同時分析に適している。今回導入した装置は ParkinElmer 社製の Elan DRC-e である。図2に装置の概略図を示す。三重構造の石英管から成るプラズマトーチの先端付近周囲に巻きつけた誘導コイルに高周波電流を流し、ここにテストコイルであらかじめわずかにイオン化したアルゴンガスを流すと、アルゴンガスの高温プラズマ炎を生成する。あらかじめネブライザーで試料水を霧化してこれをキャリアガス（アルゴンガス）によってプラズマ炎に導入すると、試料水は脱溶媒、気化、原子化、励起およびイオン化される。

生成されたイオンはイオンレンズにより軌道を修正される。イオンレンズを通過したイオンの内、分子イオン

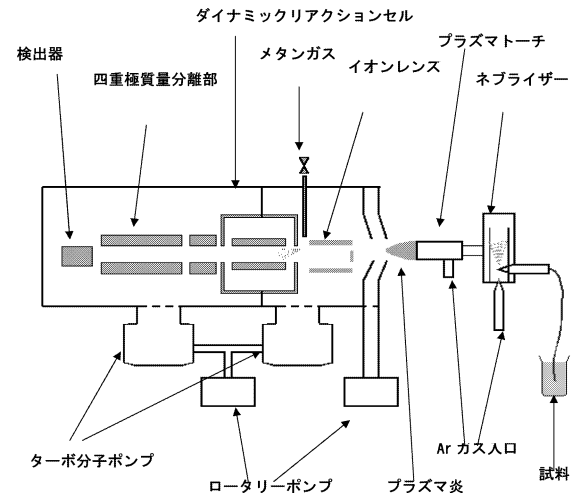


図2 誘導結合プラズマ質量分析装置概略図

などはダイナミックリアクションセル（Dynamic Reaction Cell, 略称 DRC）と呼ばれる反応セルを通過する際、メタンガスとのイオン化ポテンシャルの違いおよび DRC 内部の高周波四重極による質量バンドフィルターにより除去される。

分析目的対象元素はメタンガスによる影響を受けずに四重極型質量分析部に導かれ、質量対電荷比 (m/z) で分離されたのちパルス/アナログ検出器で検出される。イオンの m/z 値から定性分析を、イオン強度から定量分析をおこなう。この DRC により分析目的対象元素の感度を落とすことなく、正確で精度のよい定量値を得ることができる^{2~4)}。

3.2 操作

3.2.1 標準液の調製および試料の希釈

検量線作成のための標準液の調製には、混合標準原液として ParkinElmer 社製 Multi-element ICP-MS Calibration Std.3 (5%硝酸ベース, As, Se, Cd, Pb 濃度 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$) および同社製の Mercury Standard (5%硝酸ベース, Hg 濃度 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$) を用いた。試料の希釈等には TOYO ADVANTEC 社製の小型超純水器 RFU354TA を用いて精製した超純水と和光純薬製の超微量分析用の硝酸を用いて硝酸1, 超純水100の割合で調製した溶液を用いた。その他に和光純薬製の金標準液 (1,000 ppm) を用いた。

3.2.2 定量下限試験

Pb, Cd, As, Se については標準液濃度を 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ の7段階に、Hg については 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ の5段階に調製した。各元素についての定量下限値を求めるために調製した標準液と希釈に用いた硝酸ブランク溶液をそれぞれ5回分析した。この分析結果から相対標準偏差 (RSD) を求め、

RSD が 10%以下で、かつ、ブランク強度の 10 倍以上の強度であるような濃度を補間法で求め定量下限とした。

3.2.3 採取試料水分析

元素によって以下の 3 つの分析を試みた。(1) 標準液を 3 段階に調製して絶対検量線を作成し、DRC を作動せずに試料水の各元素濃度を分析するスタンダードモード。(2) DRC を作動させて内標準を用いて検量線を作成する DRC-内標準法。(3) 水素化物発生-原子吸光度法。

4. 環境基準と公定測定法

4.1 環境基準

環境基準は「水質汚濁に係る環境基準」の中で「人の健康の保護に関する環境基準」として維持されることが望ましい基準であり、行政上の政策目標として、現に得られる科学的知見を基礎として定められている。選択した 5 元素についての基準値は Pb, Cd, As, Se については $10.0 \mu\text{g/L}$ 以下、Hg については $0.5 \mu\text{g/L}$ 以下と定められている⁵⁾。これは、人の健康等を維持するための最低限度としてではなく、より積極的に維持されることが望ましい目標である。

4.2 公定測定法

環境基準の達成状況を確認するための測定方法として公定法が定められている。本研究で分析をおこなっている 5 元素についての公定法を表 2 に示す⁵⁾。各元素については数種類の測定方法が掲げられているが、ICP-MS 法は Pb と Cd で採用されている。

表 2 各元素の公定測定方法

元 素	測 定 方 法
As	HG-AAS, HG-ICP-AES
Se	HG-AAS, HG-ICP-AES
Cd	AAS, FLAAS, ICP-AES, ICP-MS
Hg	HG-AAS
Pb	AAS, FLAAS, ICP-AES, ICP-MS

AAS: フレーム原子吸光度法
 FLAAS: 電気加熱原子吸光度法
 ICP-AES: 誘導結合プラズマ発光分光分析法
 ICP-MS: 誘導結合プラズマ質量分析法
 HG: 水素化物発生法 (還元気化法)

5. 測定結果と考察

5.1 定量下限の決定

各元素の分析結果から As, Se, Cd, Pb については RSD が 10%以下になる濃度が得られた。しかし、Hg についてはどの濃度でも RSD が 10%より高い結果であっ

表 3 定量下限値結果
(単位 $\mu\text{g/L}$)

元 素	定量下限値
As	0.2
Se	1.0
Cd	0.1
Hg	0.5
Pb	0.6

た。そこで Hg と同じ濃度に調製した金を添加して分析をした。その結果 Hg についても RSD が 10%以下となった。表 3 に定量下限測定結果を示す。これらの値は全て環境基準以下である。試料水中の各元素の濃度はこれ以下の値が算出される場合は定量下限値未満と表記した。

5.2 スタンダードモードでの結果

図 3 にスタンダードモード測定での検量線の一例として Cd に関する 5 月採取試料に対する検量線を示す。検量線の式は $y=1978.90x-4.96$ 、相関係数 $R^2=1.00$ であった。検量線についてはそれぞれの測定元素につき、良好な直線性が得られた。

このような各元素に対する検量線を用いて Cd, Hg, Pb の 3 元素についての測定結果を表 4 に示す。表中の“-”は採取していないことを示す。Cd, Hg, Pb の 3 元素については、5 月、6 月、7 月、9 月に採取した全地点で環境基準以下であり、さらに定量下限値未満であった。

As についても全地点で環境基準以下であった。しかし、下記に述べる理由により値が高めに出る場合があった。

Se については概ね環境基準以下であった。しかし、As の場合と同様に値が高めに出る場合があった。

As と Se について値が高めであったのは、試料水中のマトリクス内の分子イオンによる同重体干渉が考えられる。このようなマトリクス効果に対しては、内標準の使用により改善される可能性がある^{2,4)}。

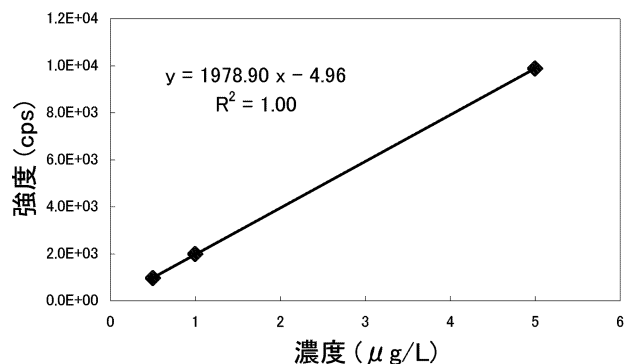


図 3 検量線の一例 (As について)
標準試料濃度は 0.5, 1.0, 5.0 $\mu\text{g/L}$

表4 試料測定結果

(単位 $\mu\text{g/L}$)

元 素	Cd				Hg				Pb			
環 境 基 準	10.0 以下				0.5 以下				10.0 以下			
試 料 名	5月	6月	7月	9月	5月	6月	7月	9月	5月	6月	7月	9月
①簡易処理施設流入水	-	<0.1	<0.1	<0.1	-	<0.5	<0.5	<0.5	-	<0.6	<0.6	<0.6
②簡易処理水	-	<0.1	<0.1	<0.1	-	<0.5	<0.5	<0.5	-	<0.6	<0.6	<0.6
③簡易処理施設からの放出水	-	<0.1	<0.1	<0.1	-	<0.5	<0.5	<0.5	-	<0.6	<0.6	<0.6
④場内付近ため池	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6
⑤旧水源	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6
⑥新水源	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6
⑦小板沢	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6
⑧杉倉川上流(杉倉川橋)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6
⑨杉倉川下流(落合橋)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6
⑩熊原川(平成橋)	-	<0.1	<0.1	<0.1	-	<0.5	<0.5	<0.5	-	<0.6	<0.6	<0.6
⑪岩手県側沢	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6

5.3 水素化物発生-原子吸光光度法での結果

As と Se について値が高めにしていた9月採取②、⑤試料水について、公定法である水素化物発生-原子吸光光度法で分析を実施した。その結果、両元素とも環境基準以下の $1.0 \mu\text{g/L}$ またはそれ以下の値が得られた⁹⁾。

5.4 DRC モードを用いた内標準法の結果

As, Se について DRC モードおよび内標準法を用いて分析をおこなった。内標準元素として和光純薬製の原子吸光分析用ガリウム標準液 ($1,000 \text{ ppm}$) を用いた。その結果 As については公定法での分析結果に近い値が得られた。しかし、Se については依然として水素化物発生-原子吸光光度法によって得られた値よりも高い値であり、さらなる検討を要する。

(3) 今後 ICP-MS 法にて試料前処理法、定量下限値を下げる測定法を検討する。

謝辞：本研究は「文部科学省ハイテク・リサーチ・センター整備事業(平成15年度～平成19年度)」による私学助成を得ておこなわれました。

分析結果について討論いただいた青森県特別対策局県境再生対策室 環境再生対策監 鎌田啓一氏ほか感謝致します。試料採取の際にご案内いただいた青森県県境再生対策室現地事務所 総括副参事 山田秀二氏、同総括主査 岩館聖治氏に感謝致します。

また、試料採取に協力いただいた八戸工業大学異分野融合科学研究所 助手 鮎川恵理氏、八戸工業大学大学院工学研究科機械システム工学専攻博士後期課程1年 島 長義氏に感謝します。

6. ま と め

本研究の結果と今後の方針をまとめると以下のようになる。

- (1) Cd, Hg, Pb については ICP-MS 法によって①～⑪試料水について環境基準値以下であり、さらに定量下限値以下であることを確認した。
- (2) As, Se については ICP-MS 法を用いると一部の試料にマトリクス効果による同重体干渉がみられて、測定値の増加傾向がみられた。しかし、公定法である水素化物発生-原子吸光光度法による測定では、As, Se 共に環境基準以下であることが確認された。

参 考 文 献

- 1) 庄野利之・脇田久信編著：入門機器分析化学，三共出版(1988)
- 2) 久保田正明監訳：誘導結合プラズマ質量分析，化学工業日報社(2000)
- 3) 河口広司・中原武利編：プラズマイオン源質量分析，学研出版センター(1994)
- 4) パーキンエルマー：ELAN DRC-e ICP 質量分析装置カタログ
- 5) 環境庁告示第59号 別表1(1971)，改正環境庁告示16号(1993)
- 6) 島津テクノリサーチ：環境水中のセレンとヒ素の定量分析結果報告書，KC-18425(2004)