

〔資料〕

# ICP-MSを用いた環境水中の金属の一斉分析法の検討

石川県保健環境センター 環境科学部 金 曾 将 弘

## 〔和文要旨〕

水質の要監視項目等のスクリーニングを目的として、ICP-MSを用いた金属の一斉分析法の検討を行った。河川水に対して添加回収試験を実施したところ、87.2～105.4 %の回収率を得た。海水を5倍に希釈した試料に対して添加回収試験を実施したところ、適切な内標準元素を選択した場合には回収率は89.6～101.0 %となり、単一の内標準元素を用いる場合(66.1～149.0 %)に比べて良好な回収率が得られた。また、検討した測定方法の定量下限値は、河川水及び海水の両方において、要監視項目については現在設定されている指針値の1/10に、石川県水質測定計画に規定があるものについてはその値に設定することが可能であると考えられた。

キーワード：ICP-MS, 河川水, 海水, 金属, 一斉分析

本稿の一部は、令和5年度(公社)日本水環境学会中部支部研究発表会(2023年11月)にて発表した。

## 1 はじめに

水質汚濁に係る人の健康の保護に関する基準については、環境基本法に基づき設定されている環境基準(健康項目)のほか、「人の健康の保護に関連する物質ではあるが、(中略)引き続き知見の集積に努めるべきと判断される」<sup>1)</sup>ものとして要監視項目が存在する。

要監視項目については、平成11年には「ふっ素」, 「ほう素」及び「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」が要監視項目から環境基準(健康項目)に変更となっている<sup>2)</sup>。今後要監視項目が環境基準(健康項目)へ変更になることが考えられるため、要監視項目の分析方法について検討しておく必要がある。

環境基準(健康項目)及び要監視項目の分析方法については「水質汚濁に係る環境基準について」(昭和46年環告第59号)や「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について(通知)」(令和2年5月28日付け環水大発第2005281号, 環水大土発第2005282号)などにより規定されているが、それらの項目の一斉

分析の可否については必ずしも明示されていない。環境基準(健康項目)及び要監視項目のうち、金属類については自然界に存在することから、今後、スクリーニングとして多数の検体の測定を行うことが考えられ、一斉分析による効率化が必要と考えられる。これを踏まえ、今回ICP-MSによる環境水中の金属類の一斉分析法について検討したのでその結果を報告する。

## 2 材料と方法

### 2・1 分析対象

分析対象とする項目は、要監視項目のうち全マンガン(Mn), ニッケル(Ni), モリブデン(Mo), アンチモン(Sb), ウラン(U)の5項目とし、これに加え健康項目のうちカドミウム(Cd), 鉛(Pb)の2項目, 健康項目である六価クロムのスクリーニングとしてクロム(Cr), 及び石川県水質測定計画<sup>3)</sup>において主に梯川水系を中心に測定されている特殊項目の銅(Cu), 亜鉛(Zn)の計10項目とした。

---

Simultaneous Analysis of Metal Elements in Environmental Water Using ICP-MS. by KANESO Masahiro(Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : ICP-MS, River Water, Sea Water, Metal Elements, Simultaneous Analysis

表 1 使用した試薬及び機器

種別	名称	製造者	型番・名称	備考
試薬	硝酸	関東化学(株)	Ultrapur-100	
	超純水	ADVANTEC(株)	RFD240NC	前処理(蒸留)
	標準液	Thermo scientific(株) ジーエルサイエンス(株)	Genpure UV-TOC xCAD plus DWS-4	精製 水質分析用無機混合標準液
機器	分解チューブ	GLサイエンス(株)	DigiTUBEs	容量 50 mL
	加熱分解システム	SCP SCIENCE(現: AnalytiChem Canada)	DigiPREP MS	ヒートブロック型
	ICP-MS	アジレント・テクノロジー(株)	7700 series	
	導電率メータ	株堀場製作所	DS-52	

2・2 分析方法

(1) 分析方法

分析は日本産業規格(JIS)K0102(工場排水試験方法)<sup>4)</sup>等を参考に、表1の試薬及び機器を用いて図1に示す方法により実施した。分析機器はICP-MSを使用し、内標準元素はイットリウム(Y)、インジウム(In)及びビスマス(Bi)とした。分析条件を表2に示す。

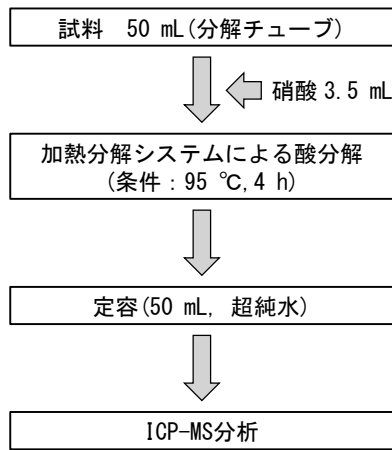


図 1 分析方法

表 2 ICP-MS分析条件

チューニング	低マトリックス RF パワー 1550 W サンプリング距離 8 mm				
キャリアガス	アルゴン				
キャリアガス流量	1.05 mL/min				
セルガス	ヘリウム				
セルガス流量	4.3 mL/min				
内標準	イットリウム(Y)	} 混合内標準(各 0.1 mg/L)	インジウム(In)		
	ビスマス(Bi)				
内標準導入方法	混合標準液をペリスタルティックポンプにてオンライン導入				
元素	質量数	積分時間(sec)	元素	質量数	積分時間(sec)
Cr	52	0.99	Cd	111	3.00
Mn	55	0.99	In	115	0.99
Ni	60	3.00	Sb	121	0.99
Cu	63	0.99	Pb	208	0.99
Zn	66	0.99	Bi	209	0.99
Y	89	0.99	U	238	3.00
Mo	95	0.99			

また、導電率メータを使用して試料の電気伝導率(EC)を測定した。

(2) 添加回収試験

超純水、河川水及び海水に対して添加回収試験を実施した。河川水は御祓川水系の藤橋二号橋で令和5年(2023年)6月に採取したものを、海水は加賀沿岸海域の白山市笠間沖で同年8月に採取したものを使用した。なお、海水のICP-MSへの直接導入はネブライザーの目詰まり、サンプリングコーンやスキマーコーンの目詰まり、イオンレンズ系の汚れの原因となる<sup>5)</sup>ことから、海水は超純水で希釈して測定し、希釈率は10倍と5倍について検討した。(以下、それぞれ「10倍希釈海水」、「5倍希釈海水」という。)添加回収試験は各3回実施し、各内標準元素における回収率を比較した。

超純水及び河川水に対する添加濃度については、環境庁の要調査項目等調査マニュアル<sup>6)</sup>において「添加回収試験では、試料液中の濃度が定量下限値の10倍量程度となるよう測定対象の標準物質を試料マトリックスに添加」とされていること、定量下限値は環境基準値の1/10程度に設定されることが多いことを踏まえ、環境基準値又は指針値の1倍~1/10倍の濃度範囲に入る項目が可能な限り多くなるように0.8~40 µg/Lの範囲で設定した。5倍希釈海水及び10倍希釈海水については、試料中に一部の金属が若干高い濃度で含まれており、同マニュアルにおいて「試料中に対象物質が含まれる場合は、その濃度が回収率に影響しない程度に標準物質の添加量を増やして試験する」とされていることから、超純水、河川水と比較し1.5倍の添加濃度とした。

(3) 方法定量下限値

方法定量下限は、JIS K0133(高周波プラズマ質量分析通則)<sup>7)</sup>及び大気中微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)成分測定マニュアル<sup>8)</sup>を参考に、超純水を使用した空試験(n=5)で得られたシグナルの不偏標準偏差σに√2×10を乗じたものを、空試験と同時に作成した検量線の傾きで除して求めた。これを検量線の作成を含め独立に5回実施し、方法定量下限の最大値を求めた。また、内標準元素を変更して方法定量下限を計算し、各内標準元素における方法定量下限を比較した。

### 3 結果と考察

#### 3・1 添加回収試験

各内標準元素に対する添加回収試験の結果を表3に示す。各表の網掛けは内標準元素と質量数が近いものを示す。

超純水、河川水では、全項目についていずれの内標準元素の場合においても回収率の平均値は超純水で93.1～104.1%、河川水で87.2～105.4%であった。一方、希釈海水では、回収率の平均値は10倍希釈海水で76.8～132.8%、5倍希釈海水で66.1～149.0%であり、内

標準元素と測定対象元素の質量数の差の絶対値が大きくなるほど回収率が100%から乖離する傾向が見られた。質量数が近い内標準元素(表中網掛け)を選択した場合には、回収率の平均値は10倍希釈海水で93.1～103.9%、5倍希釈海水で89.6～101.0%であり、単一の内標準元素を用いる場合と比較して良好な回収率が得られた。

また、ECは、希釈前の海水は4,140 mS/m、10倍希釈海水は439 mS/m、5倍希釈海水は824 mS/mであった。本県の一部の環境基準点は河川水と海水が混合した汽水域となっており、汽水域における海水の混合率は地点、採水時間などにより様々である。適切な内標準

表3 添加回収試験結果

試料	内標準元素	分析対象元素									
		Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Sb	Pb	U
添加濃度(超純水, 河川水)(mg/L)		0.02	0.02	0.004	0.04	0.04	0.028	0.0012	0.0008	0.004	0.0008
添加濃度(希釈海水)(mg/L)		0.03	0.03	0.006	0.06	0.06	0.042	0.0018	0.0012	0.006	0.0012
超純水	Y	99.7	99.5	97.9	103.3	97.8	99.9	100.2	99.3	101.2	104.1
	In	99.3	99.0	97.3	102.8	97.3	93.1	99.9	93.1	100.8	103.8
	Bi	96.4	96.0	94.4	99.7	94.2	96.8	96.9	96.1	97.8	100.7
河川水	Y	94.6	91.0	92.1	97.7	95.8	95.7	97.0	95.2	97.0	101.1
	In	98.6	97.1	96.4	102.2	100.3	87.2	101.1	87.8	101.2	105.4
	Bi	95.9	94.3	93.5	100.7	98.8	97.3	98.3	96.7	98.3	102.4
10倍希釈海水	Y	101.5	99.8	93.1	94.5	99.4	98.7	91.0	95.7	76.8	78.9
	In	110.2	108.6	101.1	102.8	108.1	107.1	98.8	103.9	83.4	85.8
	Bi	132.8	130.7	122.0	123.7	130.1	129.1	119.0	125.2	100.4	103.7
5倍希釈海水	Y	101.0	98.1	90.3	89.6	94.4	92.1	82.7	87.2	66.1	67.0
	In	113.7	110.7	101.8	101.1	106.4	103.8	93.1	98.2	74.5	75.8
	Bi	149.0	146.6	133.6	133.6	140.8	136.1	122.0	128.8	97.6	100.2

平均回収率(n=3)(%)

表4 方法定量下限の計算結果

内標準Y	(μg/L)									
	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Sb	Pb	U
方法定量下限(1回目)	0.0892	0.010	0.012	0.015	0.648	0.016	0.00051	0.0015	0.1987	0.000062
方法定量下限(2回目)	0.0134	0.015	0.034	0.013	0.105	0.026	0.00037	0.0034	0.0014	0.000072
方法定量下限(3回目)	0.0199	0.018	0.109	0.038	0.281	0.016	0.00052	0.0048	0.0203	0.000088
方法定量下限(4回目)	0.0082	0.012	0.076	0.031	0.032	0.019	0.00027	0.0026	0.0596	0.000047
方法定量下限(5回目)	0.0170	0.023	0.165	0.060	0.152	0.057	0.00023	0.0037	0.0245	0.000463
方法定量下限(平均)	0.0295	0.016	0.079	0.031	0.244	0.027	0.00038	0.0032	0.0609	0.000147
方法定量下限(最大)	0.0892	0.023	0.165	0.060	0.648	0.057	0.00052	0.0048	0.1987	0.000463

内標準In	(μg/L)									
	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Sb	Pb	U
方法定量下限(1回目)	0.1249	0.015	0.017	0.021	0.910	0.019	0.00072	0.0019	0.2781	0.000087
方法定量下限(2回目)	0.0131	0.015	0.032	0.013	0.106	0.025	0.00037	0.0034	0.0014	0.000072
方法定量下限(3回目)	0.0201	0.018	0.098	0.038	0.280	0.016	0.00051	0.0048	0.0203	0.000087
方法定量下限(4回目)	0.0084	0.012	0.081	0.031	0.032	0.020	0.00027	0.0026	0.0593	0.000047
方法定量下限(5回目)	0.0168	0.023	0.167	0.061	0.153	0.057	0.00023	0.0037	0.0244	0.000461
方法定量下限(平均)	0.0367	0.017	0.079	0.033	0.296	0.027	0.00042	0.0033	0.0767	0.000151
方法定量下限(最大)	0.1249	0.023	0.167	0.061	0.910	0.057	0.00072	0.0048	0.2781	0.000461

内標準Bi	(μg/L)									
	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Sb	Pb	U
方法定量下限(1回目)	0.1222	0.015	0.018	0.021	0.905	0.022	0.00070	0.0021	0.2712	0.000086
方法定量下限(2回目)	0.0132	0.016	0.031	0.013	0.109	0.026	0.00037	0.0034	0.0014	0.000073
方法定量下限(3回目)	0.0205	0.019	0.108	0.038	0.281	0.016	0.00051	0.0048	0.0203	0.000088
方法定量下限(4回目)	0.0080	0.013	0.083	0.031	0.033	0.020	0.00027	0.0026	0.0604	0.000048
方法定量下限(5回目)	0.0162	0.024	0.158	0.062	0.157	0.057	0.00024	0.0038	0.0248	0.000478
方法定量下限(平均)	0.0360	0.017	0.079	0.033	0.297	0.028	0.00042	0.0033	0.0756	0.000155
方法定量下限(最大)	0.1222	0.024	0.158	0.062	0.905	0.057	0.00070	0.0048	0.2712	0.000478

表 5 方法定量下限値と環境基準値・指針値の比較

	(μg/L)									
対象元素	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	Sb	Pb	U
内標準元素	Y	Y	Y	Y	Y	Y	In	In	Bi	Bi
方法定量下限(最大) (河川水)	0.089	0.023	0.17	0.060	0.65	0.057	0.00072	0.0048	0.27	0.00048
方法定量下限((最大)×5) (海水)	0.446	0.116	0.83	0.302	3.24	0.283	0.00359	0.0240	1.36	0.00239
石川県水質測定計画に規定する定量下限値	(10)			10	5		0.3		5	
環境基準値	(20)				10		3		10	
指針値		200	(10)			70		20		2

注) Cr の環境基準値及び石川県水質測定計画に規定する定量下限値は六価クロム化合物の値

注) Ni の指針値は平成 5 年 3 月 8 日付環水管第 21 号で記載されていた値

平成 11 年 2 月 22 日付環水企第 58 号、環水管第 49 号にて現在は削除されている

注) Zn の環境基準値は水生生物の保全に係る環境基準のうち、最も値の小さい海域生物特 A 類型の値

元素を選択することにより、前述のとおり海水については 5 倍希釈で回収率が 89.6～101.0 % の範囲に入ることから、汽水域の試料についても、海水の約 5 倍、EC にして約 800 mS/m になるように希釈することで同程度の回収率が得られると考えられる。

### 3・2 方法定量下限

今回検討した方法の定量下限値について、要監視項目については指針値の 1/10 を下回るか検討した。また、石川県水質測定計画において報告下限値が定められている項目については、その値を下回るかを検討した。

5 回の方法定量下限の計算結果を表 4 に示す。海水の測定では 5 倍に希釈する必要があることから、この 5 倍の値が海水に対する方法定量下限値となる。

適切な内標準元素(表 4 中網掛け)を選択した場合の方法定量下限値の最大値と、その 5 倍の値((最大値)×5)、環境基準値、指針値、及び石川県水質測定計画に定める報告下限値の比較を表 5 に示す。要監視項目(Mn, Ni, Mo, Sb, U)については、現在指針値の規定のない Ni を除き、最大値及び(最大値)×5 の値は指針値の濃度の 1/10 より小さかった。石川県水質測定計画に規定のある項目(Cr, Cu, Zn, Cd, Pb)については、最大値及び(最大値)×5 の値は石川県水質測定計画に規定する報告下限値より小さかった(ただし、Cr は六価クロム化合物の値である)。以上より、定量下限値は、河川試料及び海水試料の両方において、石川県の水質測定計画に規定があるものについてはその値に、規定のないものは現在設定されている指針値の 1/10 に設定することが可能であると考えられた。

## 4 まとめ

ICP-MS を用いた金属類の一斉分析法の検討を行い、次の結果を得た。

- (1) 河川水に対して添加回収試験を実施したところ、87.2～105.4 % の回収率を得た。
- (2) 海水を 5 倍に希釈した試料に対して添加回収試験を実施したところ、適切な内標準元素を選択した場合

には回収率は 89.6～101.0 % となり、単一の内標準元素を用いる場合(66.1～149.0 %)に比べて良好な回収率が得られた。

- (3) 検討した測定方法の定量下限値は、河川試料及び海水試料の両方において、要監視項目については現在設定されている指針値の 1/10 に、石川県水質測定計画に規定があるものについてはその値に設定することが可能であると考えられた。

## 文 献

- 1) 水質保全局長通知：水質汚濁に係る環境基準の一部を改正する件の施行等について、平成 5 年 3 月 8 日、環水管第 21 号
- 2) 環境庁水質保全局長：水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件及び地下水の水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件の施行等について、平成 11 年 2 月 22 日、環水企第 58 号及び環水管第 49 号
- 3) 石川県：令和 6 年度 水質測定計画(2024)
- 4) 日本工業標準調査会 審議：工場排水試験方法 JIS K0102(2019)
- 5) サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)：ICP-MS Application Note EL06002 ICP-MS 法による海水分析 X シリーズ 2 の第三世代コリジョンセルテクノロジー(KED)による海水迅速分析、<https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/EL06002-JA.pdf>, 2024 年 11 月 27 日閲覧
- 6) 環境庁水質保全局水質管理課：要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)(2000)
- 7) 日本工業標準調査会 審議：高周波プラズマ質量分析通則 JIS K0133(2007)
- 8) 環境省：微小粒子状物質の成分分析 | 大気中微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)成分測定マニュアル, <https://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual.html>, 2024 年 10 月 30 日閲覧