報 文

キレート樹脂濃縮法を併用した誘導結合プラズマ質量分析法
及び誘導結合プラズマ発光分析法による河川水標準物質
(JAC 0031, JAC 0032) 中の微量元素の多元素定量伊藤 彰英*, 岩田 浩介**, 紀 杉**, 薮谷 智規**,
木全 千泉**, 猿渡 英之**, 原口 紘丞***Multielement determination of trace elements in river water
certified reference materials (JAC 0031, JAC 0032) by ICP-MS
and ICP-AES with chelating resin preconcentrationAkihide ITOH*, Kosuke IWATA, Shan Ji, Tomoki YABUTANI, Chisen KIMATA,
Hideyuki SAWATARI and Hiroki HARAGUCHI***Research Center for Advanced Waste and Emission Management, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603**Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya Uni-
versity, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

(Received 27 October 1997, Accepted 28 November 1997)

The multielement determination of trace elements in river water certified reference materials (JAC 0031 and JAC 0032), issued from the Japan Society for Analytical Chemistry, has been carried out by ICP-MS and ICP-AES. The chelating resin preconcentration method, using Chelex[®] 100, was employed for the enrichment of most trace elements, including rare-earth elements, while some of the elements were determined by direct sample introduction without any pretreatment. As a result, the concentrations of 37 elements in river-water certified reference materials were obtained in the present experiments. Their concentrations ranged from $1.23 \times 10^{-3} \text{ g l}^{-1}$ for Ca to $1.2 \times 10^{-12} \text{ g l}^{-1}$ for Tm. The analytical values for Ca, Na, Mg, K, Al, B, Fe, Cu, Zn, and Mn were almost in good agreement with the certified values, while that for Cr was not because of poor recovery in preconcentration. In addition, the REE (rare earth elements) distribution pattern of JAC 0031, normalized by the REE concentrations of continental shale, was compared with those of the Lake Biwa surface water and samples from 24 rivers in Japan.

Keywords: river water certified reference materials; trace elements; ICP-MS; ICP-AES; chelating resin preconcentration.

*名古屋大学難処理人工物研究センター: 464-8603 愛
知県名古屋市中種区不老町**名古屋大学大学院工学研究科応用化学専攻: 464-8603
愛知県名古屋市中種区不老町

ダ NRC (National Research Council of Canada) などから頒布されているが、国内にはこれまで例がなく、天然水試料の測定値の正確さの評価や精度管理は困難であった。このような現状から、1995 年に日本分析化学会は国内河川を原水とする河川水標準物質を作製し、国内 33 機関の共同分析を行って 16 元素について認証値を決定した。測定法としては、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)、誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES)、電気加熱原子吸光法、水素化物発生/原子吸光法、中性子放射化分析法、フレイム光度法、蛍光光度法等が用いられた。この中で中性子放射化分析法と ICP-MS を用いた測定結果の一部は既に報告されている¹⁾²⁾。

共同分析において最も多く用いられた ICP-MS は、 $\mu\text{g l}^{-1}$ (ppb) $\sim$ ng l^{-1} (ppt) レベルの多元素同時分析が行えるため、前濃縮を行わなくても多くの元素の直接定量が可能である。しかし、直接分析では測定感度が不足する元素が多く、かつ共存主成分元素によって引き起こされる減感効果やスペクトル干渉などが分析時に問題となる。よって、より多くの元素の定量を正確に行うためには、前処理として主成分元素の除去を伴った微量元素の多元素同時濃縮を行うことが望ましい。

ICP-MS による天然水中微量元素定量のための多元素濃縮法は、共沈法³⁾⁴⁾、8-キノリノール固定-シリカゲル (I-8-HOQ) を用いたカラム法⁵⁾⁶⁾、溶媒抽出法⁷⁾などが報告されているが、本法ではキレート樹脂を用いた濃縮法を採用した。この方法は、試料の少量化、分析時間の短縮、環境からの汚染の抑制などを考慮してオンライン化システムを用いて行われることが多いが、本研究ではバッチ式のキレート樹脂濃縮法を用いた。バッチ式樹脂濃縮法を採用した理由は、多量の試料を用いることができ、微量元素に関して高い濃縮率を得ることが可能となるためである。その結果、ICP-MS 測定により、同一環境水中の多元素の定量が可能となり、地球化学的及び環境化学的な考察をする上で有用な知見を得ることができる。著者らは、これまでに海水、湖水試料の多元素測定に本法を適用し、ICP-MS 及び ICP-AES の測定により、同一試料中の主成分元素から超微量元素までの全希土類元素を含む約 40 元素の定量値を得ている⁸⁾⁹⁾。

今回、このキレート樹脂濃縮法を河川水標準物質中の微量元素の濃縮に適用し、ICP-MS 及び ICP-AES による多元素同時定量分析を行うことにより、可能な限り多くの元素の定量を試みたので、その結果について報告する。

Table 1 Operating conditions for ICP-MS and ICP-AES

ICP-MS Seiko SPQ 8000A

Plasma conditions:

Incident power	1.0 kW
Coolant gas flow rate	16 l min^{-1}
Auxiliary gas flow rate	1.0 l min^{-1}
Carrier gas flow rate	1.0 l min^{-1}
Sample uptake rate	1.0 ml min^{-1}
Nebulizer	concentric type
Sampling depth	12 mm

Data acquisition:

Dwell time	10 ms/channel
Data points	3 points/peak
Number of scans	100

ICP-AES Jarrell-Ash Plasma AtomComp MK II

Plasma conditions:

Incident power	1.0 kW
Coolant gas flow rate	20 l min^{-1}
Auxiliary gas flow rate	1.0 l min^{-1}
Carrier gas flow rate	0.48 l min^{-1}
Sample uptake rate	1.2 ml min^{-1}
Nebulizer	cross-flow type
Observation height	18 mm

Data acquisition:

Integration time	10 s
Accumulation time	3 times
Repetition	3~10 times

2 実 験

2.1 装 置

微量元素の定量に用いた ICP-MS 装置は、セイコーインスツルメント製 ICP-MS SPQ8000A を使用した。この装置は最大 30 の同位体 (m/z) の同時測定が可能である。主成分元素、及びキレート樹脂濃縮液中の Fe などの一部の微量元素は 39 元素同時分析可能なマルチチャンネル型 ICP-AES (Jarrell Ash 製 Plasma AtomComp MK II) により定量した。ICP-MS と ICP-AES の測定条件は Table 1 に示す。pH 調整に用いた pH メーターは、電極からの不純物汚染を防ぐために、試料水中に直接つけ込まずに測定できる簡易型 pH メーター (堀場製作所製 Twin pH メーター) を用いた。

2.2 試 薬

検量線測定用の標準溶液、及び添加回収率測定用の添加溶液は、和光純薬製の原子吸光分析用標準溶液 (1000 ppm; $1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg l}^{-1}$) を希釈・混合して用いた。

硝酸, 酢酸, 及びアンモニア水は関東化学製の電子工業用試薬を使用した。酢酸アンモニウムとして使用する場合は, 酢酸とアンモニア水を等モル量ずつ混合し, それぞれの溶液で目的 pH となるように調整して用いた。キレート樹脂は, Bio-Rad Laboratories の Chelex[®] 100 (100~200 メッシュ) を用い, 6 M HCl と純水, 及び 2 M HNO₃ と純水で前洗浄したものを使用した。空試験用の硝酸は, 多摩化学製の Tamapure AA-100 グレードを用いた。試料溶液の調整及び希釈に用いた純水は, すべて日本ミリポア製 Milli-Q システム (Milli-Q SP TOC) で製造した。

2.3 試料

河川水標準物質としては, “無添加” (JAC 0031) と “添加” (JAC 0032) の 2 種類がある。無添加試料は河川水を汚過後, 硝酸添加したものである。一方, 添加試料ではこの溶液に環境基準値及び水道基準値を考慮し, あらかじめ, Cd, Mn, As, Se, Ni, Cu, Zn, Cr, Pb, B, Al, Fe の 12 元素が 1~50 µg l⁻¹ 添加してある。これら 2 種類の試料を 500 ml ずつテフロン製容器に詰めたものが 1 セットである。本研究では両試料とも, ICP-AES による主成分元素測定用に 20 ml, ICP-MS による直接定量用に 30 ml を用いた。無添加試料については残りの 450 ml をキレート樹脂濃縮の添加回収率測定用とし, 更にボトル 1 本 (500 ml) をキレート樹脂濃縮・定量分析用とした。

2.4 キレート樹脂濃縮法

バッチ式キレート樹脂濃縮法の操作は, 通常行っている海水試料, 陸水試料中の微量元素濃度測定の場合と同様に行い, 操作条件は主成分元素濃度がほぼ同程度である琵琶湖試料測定の場合と同一とした⁹⁾。一連の濃縮操作では, 試料溶液, 空試験用の硝酸溶液, 及び回収率測定のために両方の溶液に一定量の測定元素混合液を添加した溶液の合計 4 種類の溶液についてキレート樹脂濃縮を行った。添加溶液は, 試料 500 ml に対して各元素を 5 mg l⁻¹ 又は 500 µg l⁻¹ 含む混合液を 10 ml 添加したものである。

キレート樹脂濃縮法の操作は, 以下のような手順で行った。まず, 試料 500 ml に酢酸 2 ml とアンモニア水 2 ml を加えて緩衝作用を持たせた後, アンモニア水で pH を 5 に調整した。この溶液にキレート樹脂 (Chelex[®] 100) を 0.3 g 添加し, 磁気かくはん機で 2 時間かくはんして樹脂に微量元素を吸着させた。その後, 樹脂を G4 ガラスフィルター上に捕集した。この場合キ

レート樹脂に Ca²⁺, Mg²⁺ もかなりの量が捕集されるため, 1 M 酢酸アンモニウム 15 ml で樹脂に残存しているアルカリ土類元素を洗浄, 除去した⁹⁾。最後に, 樹脂に吸着した微量金属元素を 2 M 硝酸溶液 10 ml で溶出し, 50 倍濃縮液を得た。

2.5 測定法及び測定条件

いずれの試料溶液も ICP-MS と ICP-AES の両方で測定し, 2 点検量線法で定量した。測定元素の測定質量 (m/z) 又は測定波長は Table 2 にまとめた。

ICP-AES では, 各元素濃度が 1~20 mg l⁻¹ の検量線用標準溶液を用い, すべての元素を同時に定量した。

ICP-MS では, ピークジャンピングモードを採用し, m/z 120 以下の低質量側と 120 を超える高質量側に分けて測定した。内標準元素としては Ge, In, Re, Tl を選び, 測定に先立ち, すべての試料中にそれぞれ 10 µg l⁻¹ となるように添加した。検量線用標準溶液の各元素濃度は 5~50 µg l⁻¹ で, 0.1 又は 2 M HNO₃ 溶液とした。キレート樹脂濃縮/ICP-MS 法における定量値の算出では, 添加回収率により測定値の補正を, 又スペクトル干渉補正としては ¹³⁷Ba¹⁶O の ¹⁵³Eu に対する補正を行い, 更に空試験値を差し引いて定量値を求めた。

3 結果と考察

3.1 測定元素と検出限界

Table 2 には, ICP-MS 及び ICP-AES による測定において, 試料直接導入測定によって得られた装置検出限界 (instrumental detection limit) とキレート樹脂濃縮法の併用によって得られた分析検出限界 (analytical detection limit) を示した。装置検出限界はそれぞれの装置で 0.1 M HNO₃ を 10 回測定したときの各元素の m/z 又は測定波長における信号強度の標準偏差 (σ) の 3 倍に相当する濃度とした。キレート樹脂濃縮/ICP-MS 法における分析検出限界は, 濃縮倍率 (49 倍) と添加回収率から換算して求めた。直接定量の場合と比べて, キレート樹脂濃縮を併用した場合にはおよそ 10~50 倍低い検出限界となった。Table 2 に示した元素の中で最も分析検出限界の高い元素は Fe で 28 ng l⁻¹, 最も分析検出限界の低い元素は Tm で 2.7 pg l⁻¹ であった。

3.2 試料直接導入の場合の ICP-MS 及び ICP-AES による定量

3.2.1 河川水標準物質 “添加” (JAC 0032) 前処理を行わずに試料を直接導入して ICP-MS 及び ICP-

Table 2 Instrumental and analytical detection limits for trace elements obtained by ICP-MS and ICP-AES

Element	<i>m/z</i> or wavelength ^{a)}	Instrumental detection limit/ $\mu\text{g l}^{-1}$	Analytical detection limit ^{b)} / $\mu\text{g l}^{-1}$
B	11	0.08	—
	249.7 nm	7	—
Na	589.0 nm	9	—
Mg	279.0 nm	10	—
Al	27	0.05	0.001
	308.2 nm	5.8	0.12
Si	288.1 nm	4.9	—
Ca	317.9 nm	4.2	—
K	766.5 nm	69	—
Ti	49	0.3	0.015
V	51	0.04	0.0011
Cr	52	0.03	0.0018
Mn	55	0.1	0.01
Fe	57	1.1	0.028
	259.9 nm	1.8	0.052
Co	59	0.003	0.00008
	228.6 nm	2	0.03
Ni	60	0.008	0.0001
	231.6 nm	7	0.16
Cu	63	0.1	0.0025
	324.7 nm	0.8	0.02
Zn	66	0.25	0.0061
Y	89	0.0004	0.00001
Mo	98	0.004	0.00014
Cd	111	0.005	0.00013
Sn	120	0.005	0.0002
Ba	137	0.0036	0.00008
La	139	0.0004	0.00001
Ce	140	0.0004	0.000012
Pr	141	0.0003	0.00001
Nd	143	0.0003	0.00008
Sm	147	0.002	0.00001
Eu	153	0.0004	0.000012
Gd	158	0.0005	0.000014
Tb	159	0.0002	0.000004
Dy	163	0.0004	0.000011
Ho	165	0.0001	0.000004
Er	166	0.0005	0.000013
Tm	169	0.0001	0.0000027
Yb	174	0.0004	0.000011
Lu	175	0.00013	0.0000037
Pb	208	0.003	0.00008
U	238	0.00029	0.0000073

a) The numbers with the unit "nm" indicate wavelengths of emission lines in ICP-AES.

b) Detection limits obtained after chelating resin preconcentration.

Table 3 Analytical results for the certified reference material of spiked river water (JAC 0032) obtained by direct sample introduction without sample pretreatment

Element	Concentration ^{a)} / $\mu\text{g l}^{-1}$		Certified value/ $\mu\text{g l}^{-1}$
	ICP-MS	ICP-AES	
B	48 ± 3	59 ± 3	59 ± 2
Na		4510 ± 180	4500 ± 100
Mg		2920 ± 10	2860 ± 40
Al	57 ± 2	59 ± 3	61 ± 2
Si		10400 ± 100	
K		690 ± 80	670 ± 10
Ca		12400 ± 400	12500 ± 200
V	8.2 ± 0.3	7.9 ± 1.0	
Cr	9.61 ± 0.07		10.1 ± 0.2
Mn	5.3 ± 0.1		5.4 ± 0.1
Fe	103 ^{b)}	56 ± 4	57 ± 2
Co	34 ± 4 ^{b)}	7 ± 2	
Ni	10.3 ± 0.1	10	10.2 ± 0.3
Cu	11.2 ± 0.8	9.3	10.5 ± 0.2
Zn	11.7 ± 0.3		11.3 ± 0.3
Sr		19.6 ± 0.2	
Y	0.0082 ± 0.0003		
Mo	0.49 ± 0.01		
Cd	1.08 ± 0.02		1.00 ± 0.02
Ba	0.79 ± 0.01		
Pb	10 ± 1		9.9 ± 0.2
U	0.0026 ± 0.0007		

a) The bold values may be the most reliable ones of the elements determined in the present work.

b) The marked values are possibly interfered with polyatomic ions of matrix elements.

AES により測定した JAC 0032 の定量結果を Table 3 に示す。表中の定量値は独立 3 回測定の平均値で、 $\pm\sigma$ を誤差範囲とした。又、日本分析化学会によって決定された認証値も合わせて表示した。Table 3 の分析値は ICP-MS 測定におけるスペクトル干渉補正を行っていないので、元素によっては実際よりもかなり高い値となっている。これらの元素については表中に記号 b) と付記した。⁵⁷Fe は ⁴⁰Ca¹⁶O⁺H、⁵⁹Co は ⁴³Ca¹⁶O の影響を受ける。As、Se については、四重極型質量分析計を用いた本研究では、それぞれ ArCl、Ar₂ からのスペクトル干渉が大きいため正確な測定が行えないと判断した。一方、Table 3 に示した元素については ICP-AES 測定における分光干渉は問題にならなかった。表中ではスペクトル干渉と ICP-AES、ICP-MS それぞれの測定における検量線の直線範囲を考慮し、本法の中で最も信頼度の高いと思われる値を太字で示した。Table 3 の JAC 0032 の定量結果を認証値と比較すると、ICP-MS で定量した元素のうち Mn、Ni、Zn、Pb に関しては認

証値とよく一致した。Al については認証値よりやや低く, Cu についてはやや高い値を示したが, いずれも誤差の範囲内では認証値との一致が見られた。Cr, Cd も認証値より高い値を示したが, 認証値とのずれはそれぞれ 5% と 8% におさまっている。一方, B については, 認証値と比べて 20% 程度低い値となった。これは B の m/z が 11 と低くマトリックス効果を受けやすいことと, 今回内標準として用いた Ge の m/z が 74 であり, ^{11}B と大きく離れていることから, 内標準補正が十分でなかったことが考えられる。逆に, ICP-AES による B の定量値は, 認証値とよく一致している。ICP-AES で測定した他の元素は, Cu が認証値よりも 10% 程度低い値を示したが, それ以外の元素は認証値とほぼ一致した値となった。認証値が求められていない元素についても, Si, V, Co, Sr, Y, Mo, Ba, U の 8 元素については, ICP-MS 又は ICP-AES による試料直接導入測定によって定量値を求めることができた。しかし, ICP-MS 測定によって求めた V の定量値は $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ によるスペクトル干渉のために正確さにはやや問題があり, ICP-AES 測定のほうが信頼度が高いと考えられる。

3.2.2 河川水標準物質“無添加”(JAC 0031)

JAC 0031 の定量結果については Table 4 に示した。ICP-MS で測定した Al と Mn の定量値は, 認証値とほぼ一致した。しかし, その他の元素については認証値よりやや高い値になる元素が多かった。定量値を求めることができた元素は Table 3 の添加試料と同様に 22 元素であった。この中でスペクトル干渉を受けやすい元素としては ^{57}Fe , ^{51}V , ^{59}Co があり, ^{60}Ni も $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$ による影響が無視できずやや高い値となっている。その他の認証値のある元素のうち, Cu, Zn については認証値の 1.2~1.3 倍, Cr, Pb は 2 倍近い値となった。このような認証値からのずれは, これらの元素の定量値が検出限界と比べて 4~17 倍しかなく, 測定精度に問題があることが原因と考えられる。Y, Mo, Ba, U に関しては認証値が求められていないが, 特に問題となるスペクトル干渉もなく, 測定感度も十分なため, 正確な定量値が得られていると考えている。ICP-AES で測定した B, Na, Mg, Al, K, Ca, Fe は, 誤差範囲内で認証値と一致した。又, Si, Sr についても精度よく測定された。以上のように, 無添加試料の場合, 四重極型 ICP-MS で精度よく, 正確な分析を行うためには濃度が低すぎる元素が多く, 又 Ca などからのスペクトル干渉の影響も大きい。故に, 元素によっては, 次節に述べるキレート樹脂濃縮法による分離・濃縮操作を行うこと

Table 4 Analytical results for the certified reference material of unspiked river water (JAC 0031) obtained by direct sample introduction without sample pretreatment

Element	Concentration ^{a)} / $\mu\text{g l}^{-1}$		Certified value/ $\mu\text{g l}^{-1}$
	ICP-MS	ICP-AES	
B	7.9 $\pm$ 0.5	8.3 $\pm$ 0.2	9.1 $\pm$ 0.5
Na		4260 $\pm$ 190	4200 $\pm$ 100
Mg		2900 $\pm$ 30	2830 $\pm$ 60
Al	14 $\pm$ 1	17 $\pm$ 6	13.4 $\pm$ 0.7
Si		10300 $\pm$ 100	
K		700 $\pm$ 30	680 $\pm$ 20
Ca		12300 $\pm$ 500	12500 $\pm$ 200
V	8.35 $\pm$ 0.25 ^{b)}	7.8 $\pm$ 0.5	
Cr	0.27 $\pm$ 0.01		0.14 $\pm$ 0.02
Mn	0.50 $\pm$ 0.5		0.46 $\pm$ 0.02
Fe	53 $\pm$ 8 ^{b)}	7.2 $\pm$ 0.9	6.9 $\pm$ 0.5
Co	0.038 $\pm$ 0.004 ^{b)}		
Ni	0.59 $\pm$ 0.01 ^{b)}		
Cu	1.2 $\pm$ 0.1		0.88 $\pm$ 0.03
Zn	0.99 $\pm$ 0.08		0.79 $\pm$ 0.05
Sr		19.4 $\pm$ 0.3	
Y	0.0081 $\pm$ 0.0004		
Mo	0.50 $\pm$ 0.008		
Cd	0.0061 $\pm$ 0.0009		(0.003)
Ba	0.77 $\pm$ 0.009		
Pb	0.05 $\pm$ 0.02		0.026 $\pm$ 0.003
U	0.0027 $\pm$ 0.0002		

a) The bold values may be the most reliable ones of the elements determined in the present work.

b) The marked values are possibly interfered with polyatomic ions of matrix elements.

が望ましい。

3.3 キレート樹脂濃縮を併用した場合の ICP-MS 及び ICP-AES による定量

キレート樹脂濃縮/ICP-MS 法による JAC 0031 の定量結果を, 添加回収率, 空試験値と共に Table 5 に示した。Fe の定量だけは, キレート樹脂濃縮/ICP-AES 法で行った。なお, Table 5 の定量値は, 使用できる試料量が限られていたために, 独立 2 回測定の平均値である。表から分かるように, 29 元素の定量値が得られており, ICP-MS で直接測定できなかった希土類元素についても, キレート樹脂濃縮を行うことにより全元素について定量できた。最も濃度が低い Tm は 100 pg l^{-1} レベルであった。

ここでは 2 回測定のため測定精度は求めているが, 著者らが行った琵琶湖水試料の測定の際にも, 同じ条件で測定を行った⁹⁾。その結果によると, 独立 9 回測定の相対標準偏差 (RSD) がほとんどの元素について 10%

Table 5 Concentrations of the elements in the certified reference material of unspiked river water (JAC 0031) determined by ICP-MS after chelating resin preconcentration

Element	Concentration ^{a)}		Recovery, %	Blank value/ $\mu\text{g l}^{-1}$
	Mean ($n=2$)/ $\mu\text{g l}^{-1}$	RSD ^{b)} , %		
Al	12.3	3.9	103.4	0.54
Ti	0.15	24.5	42.5	0.056
V	7.83	7.1	75.7	0.0077
Cr	0.068	—	3.7	0.037
Mn	0.49	7.6	34.9	<0.03
Fe	7.85 ^{c)}	9.1	73.4	0.43
Co	0.013	8.3	85.6	0.003
Ni	0.090	4.7	91.3	0.0099
Cu	0.83	5.0	91.2	0.01
Zn	0.64	26.6	100.4	0.099
Y	0.0076	4.3	84.8	0.00021
Mo	0.42	6.4	65.2	0.00086
Cd	0.0037	9.2	92.7	0.00052
La	0.0013	—	86.8	<0.0003
Ce	0.0018	6.9	82.9	0.00056
Pr	0.00047	6.1	84.3	0.000082
Nd	0.0024	6.2	83.6	0.00017
Sm	0.00068	12.5	81.7	<0.00004
Eu	0.00027	6.9	82.1	<0.00002
Gd	0.0010	6.2	82.3	0.000043
Tb	0.00013	7.1	82.6	0.000017
Dy	0.00092	6.0	79.2	0.000039
Ho	0.00024	5.9	79.1	0.000025
Er	0.00073	5.6	81.3	0.00003
Tm	0.00012	5.1	79.2	0.000015
Yb	0.00082	5.9	78.3	0.000045
Lu	0.00016	6.2	80.7	0.000014
Pb	0.025	20.3	87.4	0.020
U	0.0031	6.6	80.5	<0.00002

a) The bold values may be the most reliable ones of the elements determined in the present work.

b) The RSDs (relative standard deviations) obtained for Lake Biwa water samples ($n=9$)⁹⁾.

c) The values determined by ICP-AES after chelating resin preconcentration.

以内であった。今回もほぼ同様の測定精度が得られているものと考えられるので、Table 5 中に琵琶湖水試料測定の場合の精度を参考として付記した⁹⁾。

濃度補正に用いた添加回収率は、Ti, Cr, Mn については 50% 以下と低かったが、それ以外の元素についてはおおむね 80% 以上の回収率となり、十分な回収が行われている。Ti, Mn については、キレート樹脂への元素吸着時の pH をそれぞれ 4 あるいは 6 とすれば十分

な回収率が得られるが¹⁰⁾、ここでは試料量の制限から pH 5 のみで行ったため低い回収率となった。Cr については、添加溶液中での化学形態が主に六価の CrO_4^{2-} の形態であり、キレート樹脂濃縮では Cr^{3+} のみの回収しか行われないために、回収率が低くなったと考えられる。

空試験値は、実験室環境あるいは Chelex[®] 100 に含まれていた不純物に影響されるが、ほとんどの元素の空試験値は定量値に比べ 1 けた以上低い濃度となっており、定量値への影響は少ないと考えられる。但し、Sn と Pb に関しては、定量値とほぼ同レベルであった。特に Sn に関しては、空試験値が測定値を上回ったため定量結果から除外した。

次に Table 5 の定量値を Table 4 に示した試料直接導入測定の結果と比較する。認証値が求められている Al, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb の中で、Al, Mn は ICP-MS の直接定量では認証値と誤差範囲内で一致していた。このように直接定量で感度が十分であり、かつスペクトル干渉の影響がない元素は、直接定量のほうが正確な値が得られると判断した。しかし、Mn についてはキレート樹脂濃縮の回収率は低いが、認証値とよく一致した。Al は認証値よりもやや低い値となったが、認証値の誤差範囲の下限からのずれは 6% と小さかった。Cr, Fe, Cu, Zn, Pb については、Table 4 に示す ICP-MS の直接測定による定量値は認証値と異なっていた。しかし、Pb の場合、Table 5 に見られるようにキレート樹脂濃縮/ICP-MS 法では、空試験値が定量値とほぼ同レベルであるにもかかわらず認証値と誤差範囲内ではほぼ一致した。これはキレート樹脂濃縮法による濃縮の効果が現れた結果と考えられる。Fe の場合、ICP-MS は ICP-AES と検出感度がほぼ同じであるが、ICP-AES のほうが測定精度がよく、干渉も受けにくいために、Table 5 のキレート樹脂濃縮/ICP-AES と Table 4 の ICP-AES の直接測定による定量値が認証値に近い値となった。ここでも直接測定のほうが正確な値と判断して Table 4 の ICP-AES の直接測定による定量値を太字で示した。Cu, Zn については、添加回収率がいずれも $100 \pm 10\%$ と問題ないレベルであったにもかかわらず、認証値よりやや低い値になった。この結果は、Table 4 では共に認証値よりもやや高い値となっていたことと異なる。原因としては、Cu, Zn は天然水中でかなりの割合が有機物と錯体を形成しているため¹¹⁾、酸添加を行った河川水標準物質中でも完全に分解されない有機錯体として存在し、キレート樹脂による捕集が妨げられて定量値が低くなった可能性が考えられる。Cr

Table 6 Concentrations of the elements in the certified reference material of unspiked water (JAC 0031)

Element	Concentration/ $\mu\text{g l}^{-1}$			Certified value/ $\mu\text{g l}^{-1}$
	Present work [Method employed]	Ref. 1	Ref. 2	
Ca	12300 $\pm$ 500	[a] 11700 $\pm$ 500		12500 $\pm$ 200
Si	10300 $\pm$ 100	[a] 20000 $\pm$ 2000		
Na	4260 $\pm$ 190	[a] 3900 $\pm$ 100		4200 $\pm$ 100
Mg	2900 $\pm$ 30	[a] 2600 $\pm$ 200	2590 $\pm$ 90	2830 $\pm$ 60
K	700 $\pm$ 30	[a] 640 $\pm$ 30		680 $\pm$ 20
Sr	19.4 $\pm$ 0.3	[a] 20 $\pm$ 1		
Al	14 $\pm$ 1	[b] <38	13.6 $\pm$ 0.8	13.4 $\pm$ 0.7
B	8.3 $\pm$ 0.2	[a]		9.1 $\pm$ 0.5
V	7.8 $\pm$ 0.5	[a] 7.4 $\pm$ 0.4		
Fe	7.2 $\pm$ 0.9	[a] 7.2 $\pm$ 0.9		6.9 $\pm$ 0.5
Cu	0.83	[d] <4.7	0.91 $\pm$ 0.02	0.88 $\pm$ 0.03
Ba	0.77 $\pm$ 0.009	[b] 0.88 $\pm$ 0.07		
Zn	0.64	[d] 0.81 $\pm$ 0.2	0.94 $\pm$ 0.01	0.79 $\pm$ 0.05
Mn	0.50 $\pm$ 0.05	[b] 0.45 $\pm$ 0.04	0.45 $\pm$ 0.01	0.46 $\pm$ 0.02
Mo	0.50 $\pm$ 0.008	[b] 0.41 $\pm$ 0.05		
Ti	0.15	[d] <8.4		
Cr	0.27 $\pm$ 0.01	[b] 0.139 $\pm$ 0.009		0.14 $\pm$ 0.02
Ni	0.090	[d] 0.38 $\pm$ 0.19	0.122 $\pm$ 0.002	
Pb	0.025	[d] 0.026 $\pm$ 0.002	0.026 $\pm$ 0.002	
Co	0.013	[d] 0.022 $\pm$ 0.007		
Y	0.0081 $\pm$ 0.0004	[b]		
Cd	0.0037	[d] <0.020	0.003 $\pm$ 0.001	(0.003)
Nd	0.0024	[d] <0.021		
U	0.0023 $\pm$ 0.0002	[b] 0.0035 $\pm$ 0.0008		
Ce	0.0018	[d] <0.0042		
La	0.0013	[d] <0.0099		
Gd	0.0010	[d] <0.0077		
Dy	0.00092	[d] <0.011		
Yb	0.00082	[d] <0.00097		
Er	0.00073	[d]		
Sm	0.00068	[d] <0.0061		
Pr	0.00047	[d] <0.64		
Eu	0.00027	[d] 0.00034 $\pm$ 0.00003		
Ho	0.00024	[d] <0.0044		
Lu	0.00016	[d] 0.00023 $\pm$ 0.00005		
Tb	0.00013	[d] <0.00026		
Tm	0.00012	[d] <0.00047		

a) ICP-AES without sample pretreatment, b) ICP-MS without sample pretreatment, c) ICP-AES after chelating resin preconcentration, d) ICP-MS after chelating resin preconcentration

は回収率が約 3% と非常に低く, 正確な値が求められなかった。

認証値が求められていない元素についても, 本法により Ti, V, Co, Ni, Y, Mo, Cd, U, 全希土類元素の 22 元素について定量値を得ることができた。このなかで, Table 4 に示した直接測定で定量値が求められた元素 (V, Co, Ni, Y, Mo, Cd) と比較すると, Y, Mo, U については Table 4 と 5 の値はほぼ近い値となったが, これらの元素は Al, Mn の場合と同様に,

Table 4 の ICP-MS 直接測定による定量値を最も信頼できると考えて太字で示した。V, Co, Ni に関しては, ICP-MS の直接定量ではそれぞれ ClO_4^- , CaO によるスペクトル干渉を受けるので, キレート樹脂濃縮/ICP-MS 法によって求めた分析値がより正確と考えられる。V については, Table 5 の定量値は Table 4 の中に示す ICP-AES で測定した結果とほぼ等しく, いずれの方法でも正確な定量値が求められる。

希土類元素については, 回収率はほぼ 80% 以上と高

い値が得られたが、認証値がないために定量値の正確さを直接的には確認できない。但し、後出の Table 6 に示すように、放射化分析によって求められた定量結果 (Eu 0.00034, Lu 0.00023 $\mu\text{g l}^{-1}$) と比較するとかなり近い値となっている。次節において、希土類元素の濃度分布パターンについて議論し、更に詳しい考察を行う。

以上の結果から、Table 5 に示す元素のなかでは、Cr 以外のほとんどの元素については認証値からの誤差が 10% 以内であり、認証値にかなり近い値が求められている。更に、キレート樹脂濃縮法を適用することにより、主要なスペクトル干渉を除去することができ、共同分析で測定されていない多くの元素についても同時に定量することが可能であった。

3・4 希土類元素濃度分布パターン

天然水中の希土類元素は、水中での元素の地球化学的分配過程を検討する上で重要な元素である。Fig. 1 には、Table 5 に示された JAC 0031 中の希土類元素濃度を、大陸地殻中の希土類元素存在度を代表する頁岩 (Continental Shale) 中の希土類元素濃度で規格化して希土類元素濃度分布パターン (“希土パターン” と略) として示した。参考として、著者らが測定した琵琶湖表層水試料 (b) と、津村らの文献¹²⁾ から引用した日本全国 24 の一級河川についての測定データの平均値 (c) の希土

Fig. 1 Shale-normalized REE (rare earth elements) patterns for the certified reference material of unspiked river water (JAC 0031), the surface water of Lake Biwa, and the 24 river waters in Japan

(a): certified reference material of river water (JAC 0031); (b): surface water of Lake Biwa⁹⁾; (c): river waters in Japan¹²⁾

パターンも合わせて示した。河川水標準物質 (a) の場合、重希土類元素の存在度が徐々に高くなり、かつ Ce に負の異常が見られる天然水に特有なパターンが得られている。又、これに加えて、全体的に滑らかなパターンが得られていることから、本研究で求めた河川水標準物質中の希土類元素の定量値のばらつきは少ないと考えられる。図中に見られる重希土類元素の存在度が徐々に上昇していくパターンは、水中において重希土類元素が軽希土類元素に比べて相対的に安定な溶存形態で存在することを示唆する¹³⁾。このような重希土類元素の安定化要因の一つとしては、重希土類元素が軽希土類元素に比べて錯形成能を有する水中の溶存有機物と錯体を形成しやすく、水中から除去されにくいためであることが推察される。全国河川水の平均値と比較してみると、JAC 0031 の希土パターンは、濃度レベルに差はあるが、全国河川水の平均値のパターンとかなり類似している。河川水の希土パターンは周辺地質の影響を強く受けるため、一般には場所によって大きく異なるが、今回の河川水標準物質は希土パターンから見るとかなり平均的な河川水であると言える。しかし、希土類元素濃度が比較的低濃度であることから、周辺地質からの希土類元素の溶出は少ない河川水であると考えられる。

キレート樹脂濃縮法を ICP-AES 又は ICP-MS における試料直接導入法と併用することにより、河川水標準物質 JAC 0031, JAC 0032 中の 37 元素の定量を行うことができた。JAC 0031 の定量値のうち、今回測定した中で最も信頼度が高い濃度を文献値と共に Table 6 に示す。Ca の 12300 から Tm の 0.00012 $\mu\text{g l}^{-1}$ まで 9 けたに及ぶ広い濃度範囲の定量値が得られた。

認証値が求められている元素については、誤差範囲内からはずれる元素もあったが、おおむね 10% 以内の誤差範囲の定量値を得ることができた。常に状態が変化する天然水試料は、たとえ同一地点で採水したとしても全く同じ試料は二度と採水できない。従って、比較的少量の試料から多くの元素の定量値が得られるキレート樹脂濃縮法を併用する本法は、地球化学的及び環境化学的な考察を行う上で有効な分析法である。更に本法は、河川水より塩分濃度が高く、ICP-MS と ICP-AES によって直接測定が困難な海水、汽水などの天然水中の超微量元素の定量にも応用することが可能である。

本研究は、笹川科学研究助成、及び文部省科学研究費基盤研究 (A) (課題番号 08308034) による補助を受けて行ったものである。

文 献

- 1) 鈴木章悟, 岡田往子, 平井昭司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 223 (1997).
- 2) T. Shimamura, M. Iwashita: *Anal. Sci.*, **13**, 177 (1997).
- 3) H. Sawatari, E. Fujimori, H. Haraguchi: *Anal. Sci.*, **11**, 369 (1995).
- 4) H. Sawatari, T. Hayashi, E. Fujimori, H. Haraguchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1925 (1996).
- 5) 赤塚邦彦, J. W. McLaren, S. S. Berman: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, 423 (1993).
- 6) D. Beauchemin, S. S. Berman: *Anal. Chem.*, **61**, 1857 (1989).
- 7) M. B. Shabani, T. Akagi, A. Masuda: *Anal. Chem.*, **64**, 737 (1992).
- 8) H. Sawatari, T. Toda, T. Saizuka, C. Kimata, A. Itoh, H. Haraguchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 3065 (1995).
- 9) H. Haraguchi, A. Itoh, C. Kimata: *Anal. Sci. & Technol.*, **8**, 405 (1995).
- 10) C. J. Cheng, T. Akagi, H. Haraguchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 3229 (1985).
- 11) A. Itoh, C. Kimata, H. Miwa, H. Sawatari, H. Haraguchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 3469 (1996).
- 12) 津村昭人, 山崎慎一, 木方展治: *Radioisotope*, **40**, 279 (1991).
- 13) M. J. Greaves, H. Elderfield, G. P. Klinkhammer: *Anal. Chim. Acta*, **218**, 265 (1989).

要 旨

誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) 及び誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) を, 日本分析化学会より頒布されている河川水標準物質 (JAC 0031, JAC 0032) 中の微量元素の多元素定量に適用した. ICP-MS 及び ICP-AES による多元素分析においては, 河川水試料の直接導入法とともに微量元素に対してキレート樹脂濃縮法を併用することにより, 河川水標準物質中の 37 元素の定量を行うことができた. Ca の 12300 から Tm の $0.00012 \mu\text{g l}^{-1}$ まで 9 けたに及ぶ広い濃度範囲の定量値が得られた. 認証値が求められている元素については, おおむね認証値と一致した結果であった. 又, 希土類元素についても, すべて定量することができ, 頁岩中濃度で規格化した希土パターンでは重希土類元素の相対存在度が高く, Ce の負の異常がある天然水特有のパターンが得られた.