

短報

誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS)による ミネラルウォーター中の金属の 分析方法の検討

岩淵真樹, 長谷川一夫

On the method for determination of metals in mineral water by ICP-MS

Masaki IWABUCHI and Kazuo HASEGAWA

はじめに

水道水の味への不満や安全性への不安から、ミネラルウォーターの需要が年々増加している¹⁾。しかし、ミネラルウォーター中の含有成分については、報告例がなく不明な点が多い。とりわけ金属について分析方法を確立して、成分濃度を把握することは重要な課題である。

水道水中の金属の分析に関しては、フレイムレス原子吸光光度計、フレイム原子吸光光度計、誘導結合プラズマ発光分光分析装置及び誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)による分析法が告示法²⁾となっている。この中でICP-MS法は、金属の一斉分析が可能で、他に比べて低濃度まで測定可能な方法として近年急速に利用されてきている。しかし、試料によっては共存元素に起因して分子イオンが生成され、その質量数が目的元素の質量数と同じになるので、分析を困難にしているという問題が知られている^{3)~5)}。

そこで、今回我々は、共存物質が多く含まれる可能性があるミネラルウォーター中の金属濃度を精度よく測定することを目的に、アルゴンガスの他に水素ガス又はヘリウムガスを反応ガスとして使用する方法を装備したICP-MS装置を用いて、共存物質の影響を低減化する条件を検討したので報告する。

方法

1 試料

県内に流通している国産及び輸入のミネラルウォーター

53試料を用いた。

2 測定元素

水道法における水質基準項目 (B, Al, Cr, Fe, Mn, Cu, Zn, As, Se, Cd, Pb), 水質管理目標設定項目 (Ni, Sb, U), 要検討項目 (Mo, Ag, Ba, Bi) 及びその他 (Be, V, Tl) の21元素とした。

3 試薬, 標準液

硝酸は関東化学社製の超高純度試薬を用いた。

B, Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Pb及びUの15元素は, SPEX社製 XSTC-760Aを15元素混合標準液として用いた。Ag, Ba及びVの3元素は関東化学社製の原子吸光分析用1,000mg/l溶液を超純水で100倍希釈した硝酸(以下, (1+99)硝酸)で希釈して各濃度を10mg/lに調製した。また, Bi, Be及びTlの3元素は関東化学社製の原子吸光分析用又は化学分析用1,000mg/l溶液を(1+99)硝酸で希釈して各濃度を1mg/lに調製した。

内部標準液は, 関東化学社製の原子吸光分析用又は化学分析用Co, Y及びIn各 1,000mg/l溶液を超純水で20倍希釈した硝酸(以下, (5+95)硝酸)で希釈して各濃度を10mg/lに調製した。使用した内部標準物質と対象とする元素の関係を表1に示した。

Ca標準液は, MERCK社製硝酸カルシウムを用いて5,000mg/lに調製した。Mg標準液は, 和光純薬工業社製硝酸マグネシウム溶液原子吸光分析用(10,000mg/l)を

表1 測定元素と検討濃度

元素	測定質量数	内部標準物質	基準値等濃度 (μg/l)	検討濃度 (μg/l)
Be	9	Co	4	1
B	11	Co	1,000	10
Al	27	Co	200	10
V	51	Co	-	10
Cr	52,53	Co	50	5
Fe	54,56	Co	300	30
Mn	55	Co	50	5
Ni	60,62	Co	10	1
Cu	63,65	Co	1,000	10
Zn	64,66	Co	1,000	10
As	75	Y	10	1
Se	78,82	Y	10	1
Mo	95,98	Y	70	7
Ag	107,109	In	100	10
Cd	111,114	In	10	1
Sb	121,123	In	15	0.2
Ba	136,137	In	700	10
Tl	205	In	2	1
Pb	208	In	10	1
Bi	209	In	-	1
U	238	In	2	0.2

使用した。Na及びK標準液は和光純薬工業社製硝酸ナトリウム及び硝酸カリウム用いて各5,000mg/lに調製した。

Cl及びSO₄標準液は、和光純薬工業社製容量分析用1mol/l塩酸及び0.5mol/l硫酸を用いた。

4 装置と分析条件

装置と測定条件は表2に示した。共存元素の影響の低減化を確認するために、反応ガスを使用しない方法と反応ガスとして「水素ガス」、「ヘリウムガス」を使用した方法で測定した。測定質量数は表1に示した。

表2 ICP-MSの測定条件

ICP-MS	: Agilent 7500 c
RFパワー	: 1,490 W
プラズマガス(Ar)	: 15 l/min
キャリアガス(Ar)	: 1.18 l/min
ネブライザー	: Babington type
H ₂ ガス	: 5.2 ml/l
Heガス	: 4.6 ml/l
測定	: 内部標準法

5 検討溶液の調製

水道水質基準値、水質管理目標値、要検討項目の目標値、EPAの飲水基準の1/2から1/100の濃度への共存元素の影響を明らかにするために、以下の検討溶液を調製した。21元素の濃度は下記の(1)、(2)に記した元素の添加、無添加ともに表1のとおりとした。

(1) Ca, Mg, Na及びK

共存元素としてCa, Mg, Na及びKの影響を検討するために、3種の混合標準液を一定量メスフラスコに採取して混合した後、Ca, Mg, Na及びKを添加したものと、しないものを調製した。添加後のCa, Mg, Na及びK濃度はそれぞれ200, 100, 200及び20mg/lになるようにした。

(2) Cl及びS

共存元素としてCl及びSの影響を検討するために標準液に塩酸及び硫酸を使用した。3種の混合標準液を一定量メスフラスコに採取して混合した後、1mol/l塩酸及び0.5mol/l硫酸を添加したものと、しないものを調製した。添加後のClとSO₄濃度設定はミネラルウォーター53試料について測定した結果から、低濃度用としてそれぞれ100, 200mg/l及び高濃度用としてそれぞれ500, 2,000 mg/lになるようにした。

6 試料溶液の調製

各ミネラルウォーターは水道水と同様な前処理方法²⁾を用いて調製した。

結果及び考察

1 検量線の検討

反応ガスを用いない方法 (Arモード) と反応ガスと

して水素ガスまたはヘリウムガスを用いた方法 (それぞれH₂モード, Heモード) について、表1に示す検討濃度からその10倍濃度の範囲で検量線を作成したところ、相関係数は0.9852以上であり、すべての元素で良好な直線性を示した。

Arモードでは特に、Fe (54), Fe (56), Se (78) のブランクの信号は51,400cps, 645,000cps, 3,330cpsと高かったが、H₂モードでは61cps, 97cps, 2cps, Heモードでは56cps, 194cps, 7cpsに減少した。一般にArモードではAr(40)-N(14), Ar(40)-O(16), Ar(40)-Ar(38)による分子イオン干渉が生じるが、H₂モード, Heモードではこの干渉が低減化するためと報告されている⁶⁾。従ってFe, Seを低濃度まで精度よく測定するには、H₂モードまたはHeモードの検量線を用いることが必要であると考えられる。

2 Ca, Mg, Na及びKの影響

検討溶液について、Arモード, H₂モード及びHeモードの3つの方法で濃度を測定した。測定誤差を考慮して、Ca, Mg, Na, Kの添加により、測定結果が無添加の検討溶液濃度と比して±20%値を超えた元素を、添加元素により影響を受けたと考えた。その元素を表3に示した。

表3 Ca, Mg, Na, K¹⁾添加による影響

元素 (質量数)	濃度比 ²⁾		
	Arモード	H ₂ モード	Heモード
Fe(54)	1.26	1.07	1.13
Fe(56)	2.24	1.07	1.09
Ni(60)	2.34	1.25	1.09
Zn(66)	0.76	0.88	0.88
Se(78)	3.11	0.90	1.39

1) Ca濃度:200mg/l, Mg濃度:100mg/l, Na濃度:200mg/l
K濃度:20mg/l

2) Ca, Mg, Na, Kが無添加の検討溶液濃度に対する添加した検討溶液濃度の比

Arモードの濃度比に比べてH₂モード, Heモードの濃度比がより1に近い場合を反応ガスの効果があると考えられると、該当する元素は、Fe(54,56), Ni(60), Zn(66), Se(78)であった。Fe(54,56), Zn(66)は、ArモードではCa, Mg, Na, Kの影響を受けたが、H₂モード, Heモードではこれらの添加元素の影響をなくすることができ、反応ガスの効果があった。Ni(60), Se(78)は、Arモードでは添加元素の影響を受けたが、Ni(60)はヘリウムガス, Se(78)は水素ガスの効果により、添加元素の影響をなくすることができた。表3に示した以外の元素とその質量数について

はCa, Mg, Na, Kの影響を受けなかった。

ミネラルウォーターの中には、今回の検討条件よりCa, Mg, Na, Kを多く含むものがあることから、Arモードで影響がみられる元素は、反応ガスを使用することが必要である。

3 Cl及びSの影響

Ca, Mg, Na及びKと同様に、Cl, Sが無添加の検討溶液濃度に対するCl, S添加の検討溶液濃度の比を測定モードごとに求め、Cl, Sの添加の影響のあった元素を表4にまとめた。それらの元素はZn(64), As(75), Bi(209)で

表4 Cl, S添加による影響

元素 (質量数)	添加濃度	濃度比 ¹⁾		
		Arモード	H ₂ モード	Heモード
Zn(64)	低濃度 ²⁾	1.60	1.06	1.05
	高濃度 ³⁾	5.77	1.08	1.06
As(75)	高濃度	1.28	1.14	1.09
Bi(209)	高濃度	1.42	1.38	1.43

1) Cl, Sが無添加の検討溶液濃度に対する添加した検討溶液濃度の比
 2) Cl濃度：100mg/l S04：濃度200mg/l
 3) Cl濃度：500mg/l S04：濃度2,000mg/l

あった。このうち低濃度の添加では影響を受けないが、高濃度になると影響を受ける元素は、As(75), Bi(209)であった。As(75)は水素ガス、ヘリウムガスの効果はあったが、Bi(209)は反応ガスの効果はなかった。As(75)はAr(40)-Cl(35)の干渉を受けたが、水素ガス、ヘリウムガスによって低減化されたと思われる。また、Arモードで低濃度添加でも影響を受けるが高濃度でさらに影響が増す元素は、Zn(64)であった。Zn(64)はS(32)-S(32)の干渉を受けたが、水素ガス、ヘリウムガスによって低減化されたと思われる。ミネラルウォーター中のSO₄濃度は1,000mg/l程度含まれるものもあり、ZnについてはH₂モード、Heモードで測定することが必要である。表4に示した以外の元素とその質量数についてはCl, Sの影響を受けなかった。

4 試料溶液

アルゴン、水溶液に起因する干渉や試料中の共存物質による干渉を考慮に入れて最適な測定モードを選択した後、ミネラルウォーター53試料中の21元素の濃度を測定した。B, Mn, Fe, As, Ba及びUは表5に示すように水道水の水質基準値等を超過していた。しかし、超過した元素のうち食品衛生法によるミネラルウォーター類の規制に該当する元素(B, Mn, As, Ba)は規格基準に適合していた。水道水の基準が一人一日2リットル飲用するという想定で作られていること、日本におけるミネラルウォーターの消費量が20リットル/年・人¹⁾である

ことを考慮すると、現在では問題とする濃度ではないと考えられる。ミネラルウォーターは、いろいろな成分を溶解している可能性があることを考慮すると、ICP-MS

表5 水質基準等を超過していた元素
(ミネラルウォーター：53試料)

元素	超過試料数	基準値等濃度 (μg/L)	最大値(μg/L)
B	2	1,000	1,400
Mn	2	50	310
Fe	1	300	460
As	1	10	39
Ba	1	700	1,500
U	5	2	21

法による金属を分析する際には、これらの影響に十分注意することが重要である。

まとめ

ICP-MS装置を用いてミネラルウォーター中の共存物質の影響を低減化する条件を検討した。

反応ガスなしの従来法で試料中の金属を測定すると、Ca, Mg, Na, K, Cl, Sの影響を受けるものがあるが反応ガスを使用することによりこれらの影響を低減化することができた。したがって、共存物質を多く含むミネラルウォーターは、反応ガスを使用して測定する必要がある。

(平成20年7月28日受理)

文 献

- 1) 日本ミネラルウォーター協会：ミネラルウォーターの一人当たり消費量の推移
 〈http://www.minekyo.jp/sub3.htm〉
- 2) 厚生労働省告示第261号(2003), 平成15年7月22日
- 3) 大沼章子, 池田清栄, 富田伴一：誘導結合プラズマ質量分析による環境水の多元素一斉分析について, 愛知衛研報, 53, 51-63 (2003)
- 4) 吉川循江, 田中礼子, 荒井恵子, 林宏子, 山口正：コリジョン型ICP-MSによる自己水源型(地下水)水道水中のNa, K, Ca, Mg, Feの定量, 横浜衛研年報, 45, 119-123 (2006)
- 5) 安部隆司, 八重樫香, 佐々木和明, 高橋悟, 斎藤憲光：コリジョン型ICP-MSによる環境試料中の金属分析への適応性, 岩手県環境研センター年報, 3, 73-77 (2003)
- 6) 森田久男, 森永安司, 川名孝雄, 堀江正一：反応セルICP-MSによる鉄およびセレンの分析について, 平成16年度地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部第17回理化学研究部会総会・研究会, 89-92 (2005)