

ICP-MS分析におけるマトリックスの影響について —As, Se, Sbの場合—

砂古口博文・藤田 久雄・毛利 孝明・黒田 弘之

Influences of Matrix in Tap Water Using ICP-MS

—Selenium, Arsenic and Antimony—

Hirofumi SAKOGUCHI, Hisao FUJITA, Takaaki MOURI and Hiroyuki KURODA

I はじめに

平成10年6月1日に行われた「水道法に基づく水質基準に関する省令」の改正によって、監視項目にウランが追加されるとともに、試験方法にはじめてICP-MS法が採用された。

これを受け、当所にもICP-MSが導入され、他の金属に対しても適用が可能かどうか検討を行ったところ、いくつかの金属では、マトリックスの影響によって適用できないということがわかった。特に、手間のかかる水素化物発生—原子吸光光度法で測定しなければならないAsやSeの場合、よく知られているAsや⁷⁷SeのArClによる分子イオン干渉のほかに、⁸²Seに影響を与え、結果的に、Seの値を使用してArClを補正しなければならないAsの値に多大な影響を与えるマトリックスの存在が示唆された。

本報告では、水素化物発生—原子吸光光度法で測定しなければならないAs, Se, Sbについて、水道水のマトリックスが測定に与える影響を調査することを目的とした。今回使用したマトリックス元素（化合物）は、フッ素イオン、ナトリウム、マグネシウム、塩素イオン、カリウム、カルシウム、臭素イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオン、リン酸イオンである。マトリックスの影響を調査することは、今回目的とする水道水試料だけでなく、排水や食品など高マトリックス試料への適用や前処理の適用を考えるうえで非常に重要なデータになりうる。

II 調査方法

1) 測定方法

ICP-MSは、島津製作所製ICPM-8500を用いた。プラズマ条件は、高周波出力1.2kW、サンプリング深さ5.0mm、クーラントガス7ℓ/min、プラズマガス1.5ℓ/min、キャリアガス0.6ℓ/minである。サンプリングインター

フェイスはCu製を用いた。内部標準（As, SeはY, SbはIn）は使用したが、今回は、マトリックス補正式は適用しなかった。

2) 試薬および器具

硝酸は、多摩化学製超高純度硝酸100を用いた。標準液は、和光純薬製金属標準溶液1000mg/ℓを用いた。ICP-MS用の内部標準物質も同様に和光純薬製金属標準溶液1000mg/ℓを用いた。マトリックス元素はすべて、和光純薬製イオンクロマトグラフ用を用いた。希釈用の水（ブランク水）は、ヤマト科学製WR-600Aで作成した超純水を用いた。

3) 検査試料

検査試料は、各1μg/ℓ（As, Se, Sb）の0.1N硝酸溶液をコントロールとし、これに各マトリックスを所定量加え、測定を行い、コントロールとの強度比をグラフにして表した。なお、Seは、Asのマトリックス補正式の関係から質量数77と82の両方について調査した。

その結果、著しい影響があると思われた組み合わせについて、ブランク水と各1μg/ℓ（As, Se, Sb）の0.1N硝酸溶液に所定量加え、定量を行い、詳細に調べた。

III 結果及び考察

各マトリックス標準はナトリウム塩（リン酸はカリウム塩）または硝酸塩であるので、あらかじめ、硝酸の影響を調べ、硝酸濃度は、今回選択したAs, Se, Sbについては、特に影響を与えないということは確認済みである。なお、アウトラインは、図1に示し、詳細は、図2～5に示した。

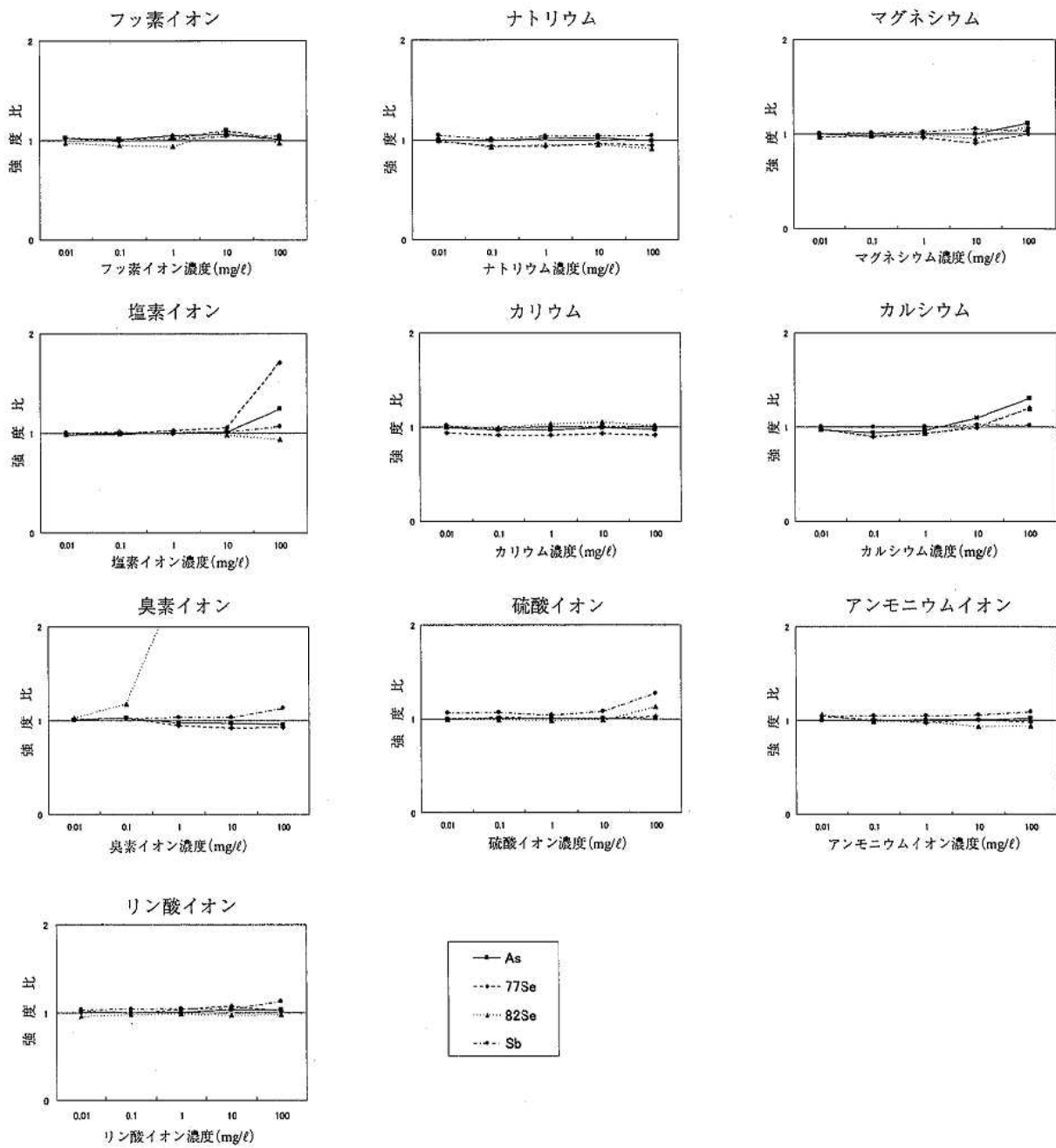


図1 ICP-MSマトリックス調査

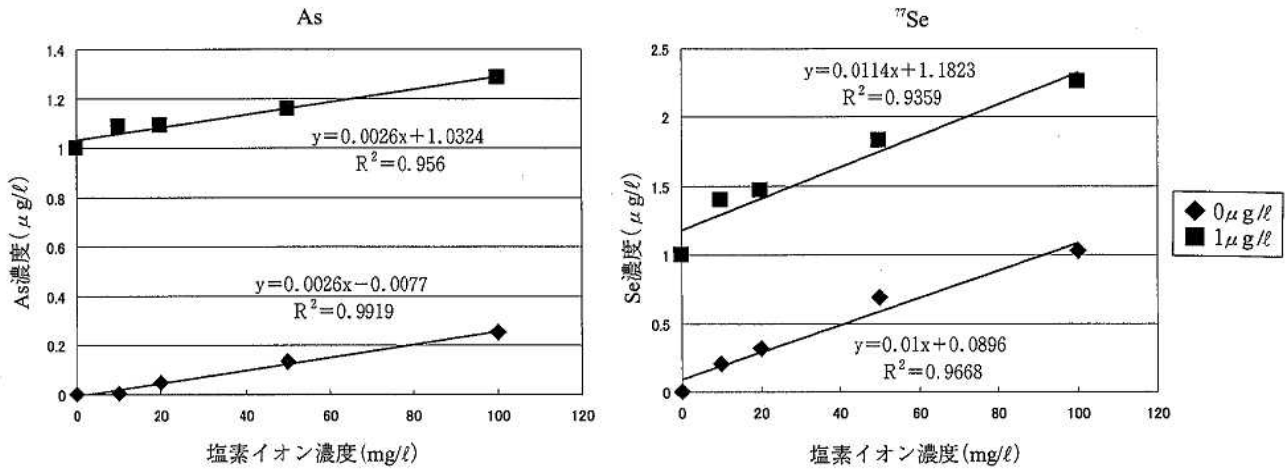


図2 塩素イオンによる分子イオン干渉

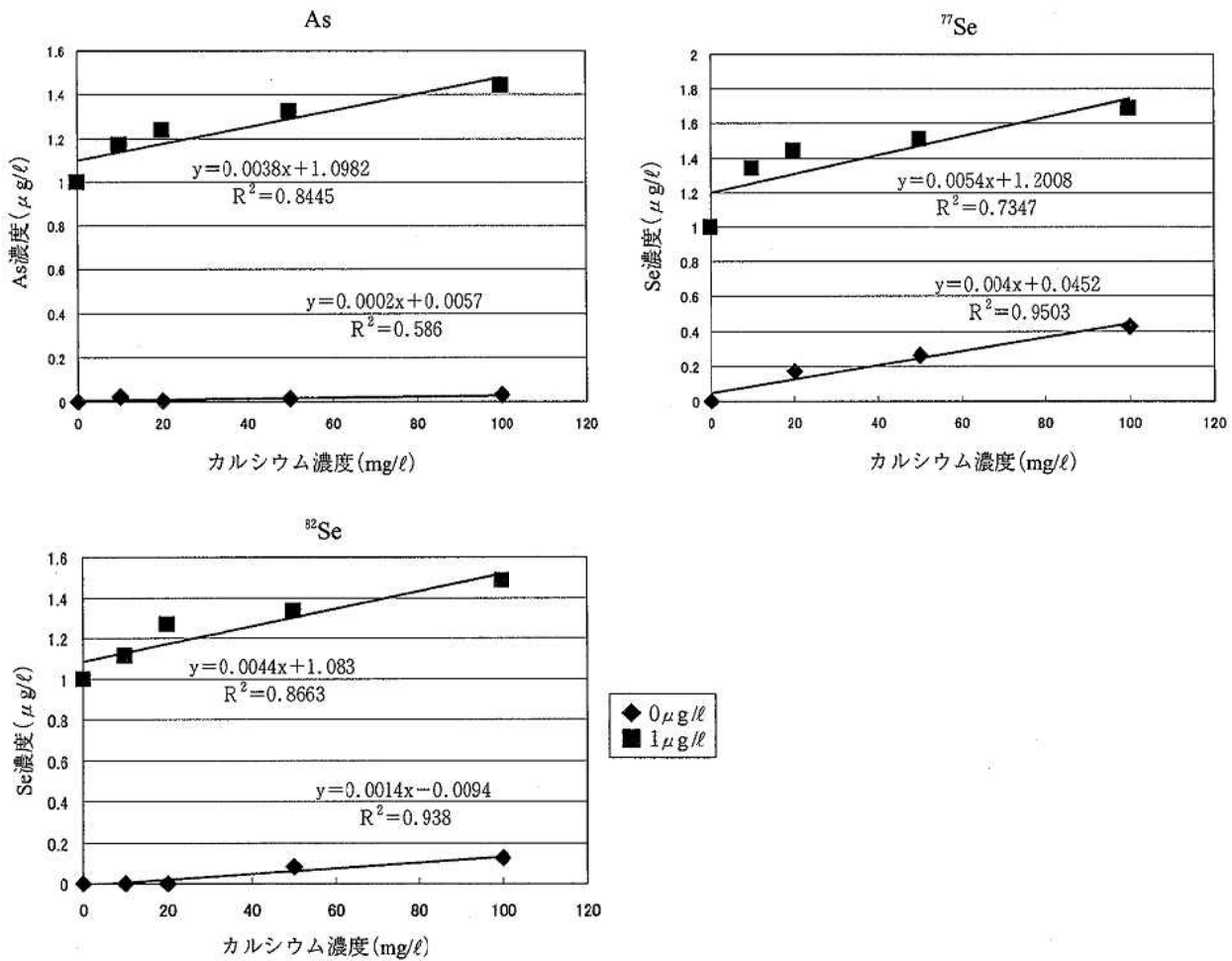


図3 カルシウムによる分子イオン干渉

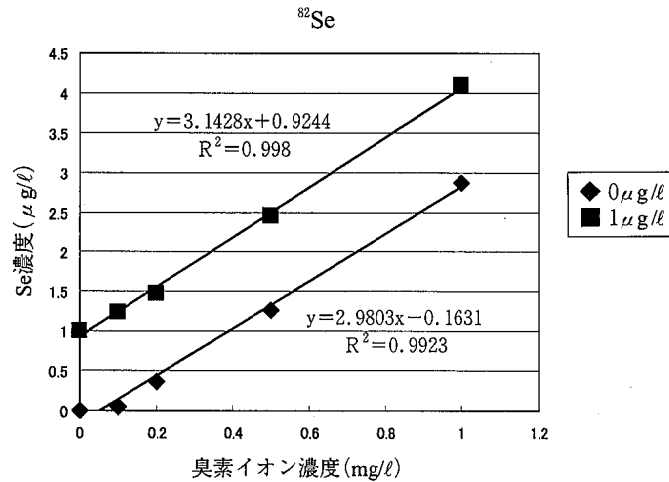


図4 臭素イオンによる分子イオン干渉

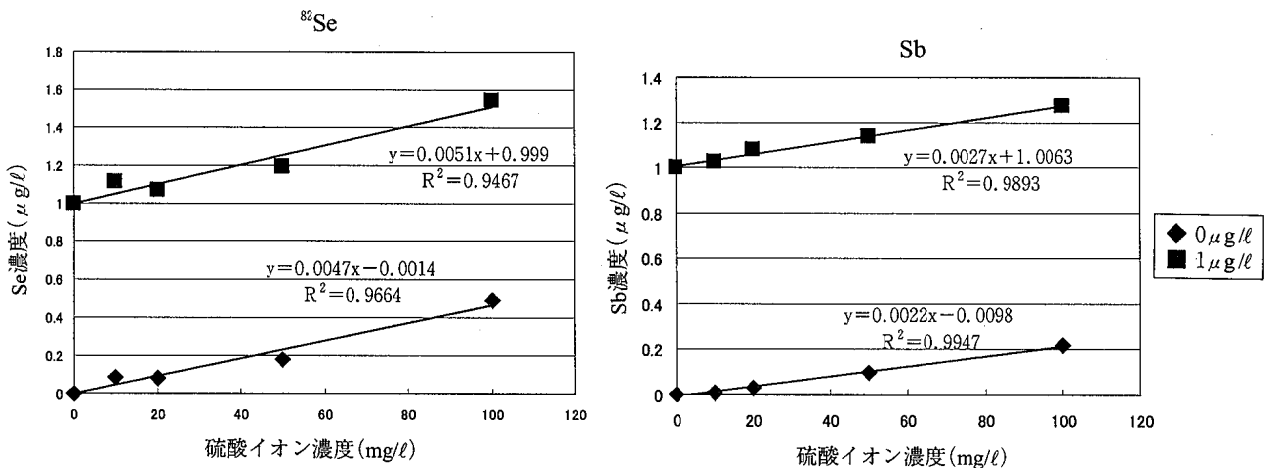


図5 硫酸イオンによる分子イオン干渉

1) フッ素イオンの影響

フッ素イオンの100mg/l程度の共存は、この3元素の測定値に何の影響も与えていない。

2) ナトリウムの影響

ナトリウムの100mg/l程度の共存は、この3元素の測定値に何の影響も与えていない。

3) マグネシウムの影響

マグネシウムの100mg/l程度の共存は、この3元素の測定値に何の影響も与えていない。

4) 塩素イオンの影響

塩素イオンが10~100mg/lの共存によって、Asと⁷⁷Seに大きい分子イオン干渉を受けていた。この干渉は一般に言われているようにArClに起因するものと考えられる。そこで、より詳細に検討したところ、Asでは、350~420 mg/lの塩素イオンがAsとして1 μg/lの影響として表れていることが分かった。同様に、⁷⁷Seとして1 μg/lの

なるほどに影響を与える塩素イオン濃度は、75~80mg/lとAsの5倍程度強く干渉を受けることが分かり、ごく普通の水でも⁷⁷Seの測定には、深刻な影響があることが分かった。

5) カリウムの影響

カリウムの100mg/l程度の共存は、この3元素の測定値に何の影響も与えていない。

6) カルシウムの影響

カルシウムの共存により、分子イオン干渉を受けていたのは、As、⁷⁷Se、⁸²Seであった。より詳細に検討したところ、全体的に、ブランク水よりも標準1 μg/l溶液のほうが分子イオン干渉を強く受けている傾向にあり、標準液に含まれる塩素によって生成されたCaCl等に起因するものと考えられる。通常の試料水に塩素イオンが含まれないということは考えられないので、標準1 μg/l溶液のほうを中心に考えたほうがよいと考えられる。そ

の場合、カルシウムの分子イオン干渉がそれぞれの元素として、 $1 \mu\text{g}/\ell$ の強度になるのに必要な濃度は、Asでは約 $300\text{mg}/\ell$ 、 ^{77}Se では約 $200\text{mg}/\ell$ 、 ^{82}Se では約 $240\text{mg}/\ell$ であった。

7) 臭素イオンの影響

^{82}Se の分子イオン干渉の原因となっていたとなっていたマトリックスは、臭素イオンに起因するBrHであることが分かった。詳細に検討すると、約 $0.3\sim 0.4\text{mg}/\ell$ の濃度が ^{82}Se として $1 \mu\text{g}/\ell$ に匹敵する分子イオン干渉を作り出していることになる。通常、水中には塩素イオンの1%量の臭素イオンが含まれているとされており、これは無視できない量として存在していることになる。また地質や環境によっては、それ以上の臭素イオンが含まれている可能性もある。また、BrHには、質量数82以外にも臭素の同位体のため、質量数80のものも存在しており、一見BrHの補正も可能なように見えるが、質量数80には、ほかにArArやArガスの不純物としてのKrなどもあり、単純な補正式を用いることは不可能である。

8) 硫酸イオンの影響

硫酸イオンの存在により、分子イオン干渉を受けていたのは、 ^{82}Se とSbであった。より詳細に検討すると、 $1 \mu\text{g}/\ell$ の ^{82}Se になる硫酸イオン濃度は、約 $200\text{mg}/\ell$ で、 $0.2 \mu\text{g}/\ell$ のSbになる硫酸イオン濃度は、約 $100\text{mg}/\ell$ であった。

9) アンモニウムイオンの影響

アンモニウムイオンの $100\text{mg}/\ell$ 程度の共存は、この3元素の測定値に何の影響も与えていない。

10) リン酸イオンの影響

リン酸イオンの $100\text{mg}/\ell$ 程度の共存は、この3元素の測定値に何の影響も与えていない。

IV まとめ

As, Se, Sbの3元素について、ICP-MSを用い、水道水を測定したとき、分子イオン干渉の元になる元素は、塩素イオン、カルシウム、臭素イオン、硫酸イオンであることが分かった。

カルシウムは、単独ではほとんど分子イオン干渉を持たないが、塩素イオンが共存するとAsとSeに分子イオン干渉をもたらすが、程度としては無視はできないが、それほど気にする必要はないと思われる。

硫酸イオンは、 ^{82}Se とSbに分子イオン干渉をもたらすが、カルシウムの場合と同様に、無視できる量ではないが、気にするほどではない。

塩素イオンは、よく知られているように、ArClとして、Asと ^{77}Se に分子イオン干渉をなし、特に測定感度の悪い ^{77}Se の場合、水道水レベルの濃度で測定に深刻な影響を与えることが分かった。

臭素イオンは、BrHとして、 ^{82}Se に分子イオン干渉を与えることが分かり、ごく微量でも測定値に深刻な影響を与えることが分かった。また、本来、Asの測定では、ArClの分子イオン干渉を打ち消すため、同じ干渉を受ける ^{77}Se と ^{82}Se で補正する方法が一般に推奨されているが、臭素イオンが存在することによって、結果的にプラスの誤差を生じさせてしまう原因にもなることが明らかとなった。また、単純に質量数80のBrHの値を用いて補正する手段も考えられるが、質量数80には、さまざまな分子イオン干渉が存在するため、補正は不可能である。臭素イオンを含んだ試料のAsを測定するためには、補正式を使用しないのもひとつの方法であると考えられる。

なお、今回は、各マトリックス単独で分子イオン干渉の調査を行ったが、カルシウムの例もあるように複数のマトリックスの組み合わせで分子イオン干渉が起こる場合もあるので、マトリックスの組み合わせについて、より詳細に調査する必要がある。