

平成9年11月

原 著

ICP-MS法による温鉱泉水および
岩石中の微量元素の定量

東邦大学医学部化学研究室*1, 東邦大学理学部化学科*2

加藤 尚之*1, 高松 信樹*2
今橋 正征*2, 相川 嘉正*1

(平成9年4月1日受付, 平成9年6月11日受理)

Determination of Trace Elements
in Hot and Mineral Spring Waters and Rocks
by Inductively Coupled Plasma Mass SpectrometryNaoyuki KATO *1, Nobuki TAKAMATSU *2
Masayuki IMAHASHI *2 and Kasyo AIKAWA *1

*1Department of Chemistry, Toho University School of Medicine

*2Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University

Abstract

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) has been applied to the simultaneous determination of 26 trace elements (Li, Be, B, Al, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Mo, Cd, Cs, Ba, W, Pb, Th, U) in hot and mineral spring waters. Signal intensities of Sc, Cr, Mn, Co, Ga, Cs decreased with increasing salt concentration. However, matrix effects encountered were corrected by using ^{103}Rh as an internal standard.

In spite of the use of the internal standard, signal intensities of ^{51}V , ^{57}Fe , ^{63}Cu , ^{75}As , ^{88}Sr , ^{97}Mo , ^{182}W , ^{232}Th , ^{238}U increased by isobaric polyatomic ions in the plasma (^{51}V , ^{63}Cu , ^{75}As) and by memory effect (^{57}Fe , ^{88}Sr , ^{97}Mo , ^{182}W , ^{232}Th , ^{238}U). Copper was determined using ^{65}Cu , because signal intensity of ^{65}Cu was not affected by sample salt concentration. All trace elements other than these were determined by only diluting the solutions.

Accuracy of the ICP-MS was determination checked using several standard rocks which were decomposed with HF, HNO_3 and H_2O_2 using a microwave digestion system. The relative errors for the 26 trace elements in a standard rock (JG-2) were within $\pm 10\%$.

Further, the reliabilities of the analysis were examined by the recovery (90~110%) of known amounts of the 26 elements added to a diluted sea water. The 26 trace elements in hot and mineral spring waters were determined by both calibration and standard addition method. These difference

in the respective values were within $\pm 10\%$.

Using the method developed here the 26 trace elements in hot spring water and rock were reasonably determined.

Key words : ICP-MS(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), Hot and mineral spring waters, Rocks, Trace elements, Simultaneous determination

キーワード : ICP-MS(誘導結合プラズマ-質量分析法), 温鉱泉水, 岩石, 微量元素, 同時定量

1. 緒 言

近年本邦においては温鉱泉の開発が活発に行われ多方面に利用されている。特に飲泉用の温鉱泉水の微量元素含量については健康および毒性の面から関心が高く、温鉱泉水の迅速な分析が要求されている。我々は温鉱泉水の迅速な多元素同時分析法として誘導結合プラズマ-質量分析(ICP-MS)法の半定量分析法が有効であることを報告した¹⁾。

ICP-MSは、Inductively coupled plasma (ICP)をイオン源とした質量分析法として1980年にHoukら²⁾によって発表され、その後急速に発展した分析法である。これまでの分析法に比べ高感度(多くの元素に対してpptレベルの検出限界を持っている)であり、多元素を同時に分析可能であることから、地球化学³⁾、環境化学⁴⁾、考古学⁵⁾および医学⁶⁾など多方面で応用されている。しかし、温泉科学の分野では分析法の検討が不十分であり、一般的な方法が確立されていないことから応用例は少ない。

これまで、温鉱泉の生成機構の考察は主成分から行っている場合が圧倒的に多く、多元素微量成分による報告例は少ない。温鉱泉水には成分含量が天水に近い希薄なものから海水を越える高塩分のものや、またpHが1以下の強酸性のものから10を越える強アルカリ性のものまで様々なものが存在する。そのため泉質によっては微量元素濃度もppt~ppbのオーダーからppmのオーダーまで存在する場合があります。ダイナミックレンジの小さい単一の分析法では不正確になることが予想される。温鉱泉水中の微量元素は温鉱泉の生成機構や湧出母岩の違いを反映して特徴的な挙動を示すと期待され、温鉱泉の生成機構の考察や湧出母岩を推定するための有力な手段になりうるものと考えられる。そのためには温鉱泉水と湧出母岩の微量元素を同じ分析法によって正確かつ迅速に測定する事が要求される。

本研究では特に、ICP-MS法を温鉱泉水および岩石の分析に応用するため、1) 標準岩石、標準堆積物の分解方法の検討、2) 海水(高塩溶液の標準溶液とした)中の微量元素に対する塩濃度の影響および分析の再現性などの検討を詳細に行った。これらの結果を踏まえて温鉱泉水および岩石の分析に応用するための方法を確立したので報告する。

2. 実 験

2-1 装置および試薬

ICP-MS装置はPERKIN ELMER ELAN5000型を用いた。試料はペリスタルティックポンプを用い1.20 ml/minの流速で導入した。洗浄(clean-up)は各試料の測定前に、1.20 ml/minの流速で $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ 溶液を2分、さらに測定試料溶液を40秒流して行った。測定は1つの試料につき5回測定を繰り返し、その平均値を測定値とした。表1に本実験におけるICP-MSの最適条件を示した。この条件で作成した各微量元素の検量線は $0 \sim 100 \mu\text{g dm}^{-3}$ の範囲では良好な直線性が得られた。表2に本研究で測定した微量元素の質量および同位体存在度を示した。

Table 1 Operating conditions of ICP-MS

RF power* ¹	1050 W
CEM voltage* ²	3.4 Kv
Argon gas flow rate	
Plasma	15 L/min
Auxiliary	0.8 L/min
Nebulizer	0.7 L/min
Sample uptake rate	1.2 mL/min
Sample cone	Pt
Skimmer cone	Pt
Resolution	Normal
Number of replicates	5

*¹ the radio frequency power for the ICP*² the channel electron multiplier's voltage

Table 2 The selected stable isotope mass numbers and their relative abundances of the elements determined by the present method

Element	Isotope	Abundance (%)	Element	Isotope	Abundance (%)
Li	7	92.5	Ga	69	60.2
Be	9	100	Ge	72	27.4
B	11	80.4		73	7.61
Al	27	100		74	36.7
Sc	45	100	As	75	100
V	51	99.8	Rb	85	72.2
Cr	52	83.8	Sr	88	82.7
	53	9.55	Mo	97	9.45
Mn	55	100	Cd	111	12.8
Fe	54	5.84	Cs	133	100
	56	91.7	Ba	137	11.3
	57	2.17	W	182	26.4
Co	59	100		183	14.4
Ni	60	26.2		184	30.6
Cu	63	69.1	Pb	208	52.3
	65	30.9	Th	232	100
Zn	64	48.9	U	238	99.3
	66	27.8			

2-2 試薬および試料調製

標準溶液はICP-MS用多元素同時分析標準溶液 10 mg dm^{-3} (Li, Be, Al, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Pb, Th, U) (SPEX Industries, Inc.製)と, B, Ge, Mo およびWの原子吸光用標準溶液 1000 mg dm^{-3} (関東化学社製)を 10 mg dm^{-3} に調製したものをを用いた. 分析に使用する際はそれらの標準溶液 10 mg dm^{-3} を混合し, さらに一定濃度に調製した. 使用した全ての酸は分析用超高純度試薬TAMA-PURE 100 (多摩化学工業社製)を用いた.

標準岩石および標準堆積物試料は工業技術院地質調査所調整のJG-2(花崗岩), JR-1(流紋岩), JA-2(安山岩), JB-2(玄武岩)およびJLk-1(琵琶湖湖底堆積物)を用いた. 海水は鴨川(千葉県)海岸で採取した. 岩石および堆積物の分解にはマイクロウェーブ(O. I. Analytical社製)分解法を用いた. 温鉱泉水および海水は採水後, 直ちに $0.45 \mu\text{m}$ メンブランフィルターで濾過し, $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{HNO}_3$ 溶液にして持ち帰った. 試料および標準溶液は内部標準元素(Rh)および硝酸を添加し, 最終測定溶液が $10 \mu\text{g dm}^{-3} \text{Rh}$ および $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{HNO}_3$ 溶液になるように調製した.

3. 結果および考察

3-1 装置の安定性の検討

低質量元素のMg, Cu, 中質量元素のCd, 高質量元素のPbの各 $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ を10分毎に約4時間, 25回測定を行い装置の安定性について検討を行った. 1回の測定値は5回測定の平均値で得られている. この1回の測定値のRSDの最大値(%)はMg 1.92%, Cu 2.04%, Cd 2.19%, Pb 2.22%であった. 25回の測定値のRSDはそれぞれMg 1.44%, Cu 1.61%, Cd 1.85%, Pb 2.59%であった.

3-2 微量元素に対する塩濃度の影響

一般にICP-MS法では試料のマトリックスによる大きな干渉効果が観測されている⁷⁾. しかし, 本法は検出感度が高いので試料の希釈とBlank溶液の値を差し引くことである程度干渉が回避できる.

温鉱泉水の主成分イオンは Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} 等である. 本研究では, Li, Be, B, Al, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Mo, Cd, Cs, Ba, W, Pb, Th, Uの26元素に対してマトリックス干渉が観測されたNa, Cl, SO_4 イオンの影響について詳しく検討を行った. 検討は $0.1 \sim 200 \text{ mg dm}^{-3}$ Na (NaCl および Na_2SO_4)水溶液による26元素(各 $10 \mu\text{g dm}^{-3}$)の信号強度への影響について行った.

図1に NaCl 溶液中における ^{55}Sc , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{69}Ga , ^{133}Cs の信号強度の変化を示した. これらの信号強度は 10 mg dm^{-3} まではほぼ一定値を示したが, それ以上では NaCl の増加に伴い減少した. 一方, Na_2SO_4 溶液ではこのような傾向は見られなかった. この試料に内部標準として低質量元素のLiから高質量元素のUまでのほぼ中間に位置している ^{109}Rh を添加して測定を行った所, 信号強度の減少は, 今回検討を行った $0.1 \sim 200 \text{ mg dm}^{-3}$ Naでは抑制された^{8,9)}. 図2に示した元素は, 内部標準を添加しているにも係わらず, NaCl 溶液中では, Naの増加に伴い信号強度が増加する傾向を示した. 中でも ^{51}V および ^{182}W のRSDは10.3%, 12.5%と10%以上の値を示した. ^{57}Fe , ^{63}Cu , ^{75}As , ^{88}Sr , ^{97}Mo , ^{232}Th , ^{238}U の7元素は, 5~10%のRSDを示した. そこで塩濃度の影響が見られた元素についてさらに詳しく検討を行った.

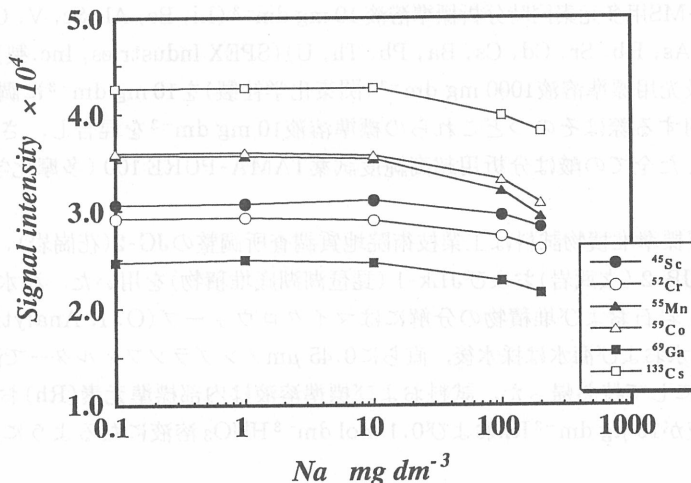


Fig. 1 Effect of NaCl on the signal intensity of Sc, Cr, Mn, Co, Ga and Cs ($10 \mu\text{g dm}^{-3}$).

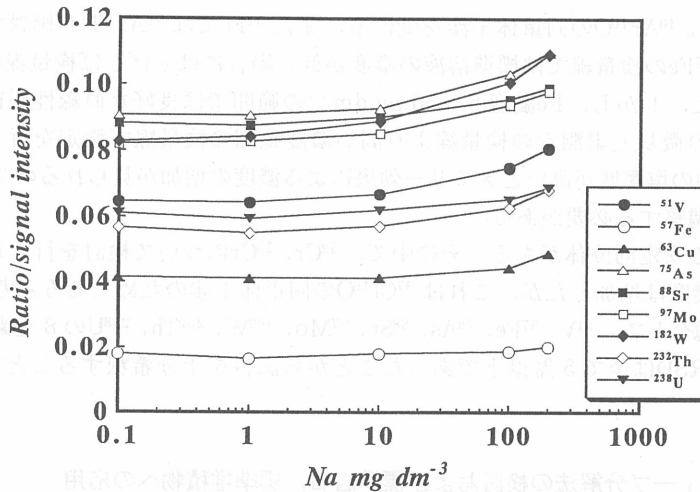


Fig. 2 Effect of NaCl on the signal intensity of V, Fe, Cu, Sr, Mo, As, W, Th and U ($10 \mu\text{g dm}^{-3}$). Values of V, Cu, and Sr were 10^{-1} of those observed. ^{103}Rh was added as an internal standard. Signal intensity ratio of the trace elements relative to the internal standard.

Cu : Cuは ^{63}Cu , ^{65}Cu の2つの安定同位体を持っている。H. Vanhoeら¹⁰⁾はNaClの1~10 gまでの高い濃度でのCuに対する影響について検討を行い、 ^{63}Cu はNaの増加に伴う $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$ の生成により直線的に増加し、 ^{65}Cu には影響がない事を報告した。本実験ではそれよりも低い濃度で検討を行った。 ^{63}Cu はNaClと Na_2SO_4 でのNa濃度で比較すると、いずれもNaが 10 mg dm^{-3} までは変化が無く、それ以上では直線的に増加した。尚、 ^{65}Cu はいずれの場合もRSD 5%以下であることからこれらの影響は無いことが分かった。

V, As : ^{51}V および ^{75}As は Na_2SO_4 溶液中ではNaClのような増加傾向を示さなかったことから、Clによる ^{51}V では $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ が、 ^{75}As では $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ が同重体干渉を示し、図2の様な結果を示しているものと考えられる。

Sr, Mo, Th, U : ^{88}Sr , ^{97}Mo , ^{232}Th , ^{238}U に関してはNaCl, Na_2SO_4 いずれもNaの増加に伴いほぼ同様なRSDを示していることから塩濃度によるメモリー効果ではなく、Naによるメモリー効果の影響と考えられる。

W : Wは ^{182}W , ^{183}W , ^{184}W の3つの安定同位体について検討を行った。これらは塩濃度の増加に対して同様にメモリー効果による濃度上昇を示した。 ^{182}W では塩濃度 254 mg dm^{-3} までのRSDは9.3%, 61.8 mg dm^{-3} では6.1%であったことから試料溶液の塩濃度を調製することで測定におよぼすメモリー効果を解消することができた。

Zn : Znは ^{64}Zn では Na_2SO_4 でのみ塩濃度の増加に伴い著しい濃度上昇を示した。これは $^{32}\text{S}^{32}\text{S}$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 等による同重体干渉によるものと考えられる。 ^{66}Zn ではこの影響が見られないことから測定は ^{66}Zn で行うこととした。

Ge : Geには ^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge の5つの安定同位体が存在する。本研究では同位体存在度の高い74および他の元素と質量数が重ならない72, 73について検討を行った。 Na_2SO_4 では塩濃度の増加に伴い僅かに信号強度の増加が見られたが、RSDは Na_2SO_4 ではいずれも5%以下であり、NaClに至っては2%以下と測定値の変動が小さかった。そこで同位体存在度が最も高い ^{74}Ge がSeの影響を受けることからGeの測定は ^{72}Ge について行うと良いことがわかった。

Fe : Feは ^{56}Fe では $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ の同重体干渉を受ける。また ^{54}Fe では $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$ が影響することが報告されている¹¹⁾。 ^{57}Fe の検量線では標準溶液の濃度が低い場合にはしばしば検量線の直線性が悪くなる傾向を示した。しかし、Fe濃度 $5\sim 50\ \mu\text{g dm}^{-3}$ の範囲では良好な直線性が得られることからFe測定では他の微量元素測定の検量線より高い濃度範囲の検量線で測定を行う必要がある。この時、測定液中の塩濃度が高いとメモリー効果による濃度の増加が見られるので、塩濃度を $500\ \text{mg dm}^{-3}$ 以下に調整する必要がある。

Cr : Crには4つの安定同位体がある。その中で、 ^{52}Cr 、 ^{53}Cr について検討を行った。 ^{53}Cr はNaCl溶液中ではその濃度は増加したが、これは $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$ の同重体干渉のためであると考えられる。

以上の結果を総合して、 ^{51}V 、 ^{57}Fe 、 ^{75}As 、 ^{88}Sr 、 ^{97}Mo 、 ^{182}W 、 ^{232}Th 、 ^{238}U の8元素は、NaCl $25.5\ \text{mg dm}^{-3}$ までのRSDは全て5%以下であったことから試料を十分希釈することで同時定量が可能となった。

3-3 マイクロウェーブ分解法の検討および標準岩石、標準堆積物への応用

マイクロウェーブ分解法は試料と試薬を入れた容器にマイクロウェーブ(周波数1000 Mcから1000 kMcの電磁波)を照射し、容器内を高温、高圧(150 psi)にして分解する方法であり、従来の方法に比べ分解時間が短く更に多数の試料を同時に分解できる等の利点を有している¹²⁾。

岩石の分解に塩酸や過塩素酸を用いると、 Cl^+ 、 ClO^+ 、 ArCl^+ 等のイオンが生成し、また硫酸を使用すると S^+ 、 SO^+ 、 SO_2^+ 等のイオンを生成する¹³⁾ことから、いずれも同重体干渉を示すことが報告されている¹⁴⁾。従って、岩石の分解には硝酸、過酸化水素、フッ酸を用いて検討を行った。

マイクロウェーブ法を岩石の分解に応用するため、JG-2を用いて、1) 硝酸の添加量、2) 過酸化水素の添加量、3) フッ化水素酸の添加量、4) 蒸留水の添加量、5) マイクロウェーブ照射条件、6) 圧力条件、7) 分解時間、8) 有機物の分解の有効性についての検討を行い、得られた最適分解条件を図3に示した。さらにJG-2のICP-MS法で得られた測定値と文献値との比較を図4に示した。図4よりV、Ge等を除いた元素は相対誤差 $\pm 10\%$ 以内で一致した。マイクロウェーブ法によって分解した、JG-2、JB-2、JR-1、JA-2、JLk-1の標準岩石を用いて再現性の検討を行い、それらの値を文献値と比較した(表3)。表3の値は標準岩石を4回酸分解し、それぞれICP-MS法で測定した平均値である。その結果、Mo、Cd等の元素を除いてRSDは10%以下であった。JG-2ではMo以外にもCr、Cu、AsにRSDの高いものがあったが、JG-2のような深成岩類は岩石の主要鉱物である長石、石英、角閃石等の結晶が大きく、また岩石中に極少量存在する磁鉄鉱、ジルコン等に微量元素が濃集される特性がある。一方、JB-2、JR-1、JA-2のような火山岩類は、岩石の主要鉱物であるカンラン石、輝石、角閃石等の粒径が小さく、冷却速度の関係で微量元素が特定鉱物へ濃集しにくいために良い再現性が得られたものと考えられる¹⁵⁾。表4に山梨県および福島県で採取した花崗岩の微量元素含量の測定値を示した。

3-4 海水を用いた回収実験および共存塩濃度による干渉の検討

ICP-MS法をどのように温鉱泉水に適用できるかを検討するには標準温鉱泉水のようなものが必要である。しかし、現実には存在しないことから、各微量元素の回収実験を海水を用いて行った。海水を70倍(B、Srの測定は350倍)に希釈した溶液中の微量元素含量を測定した。さらにその中に各元素につき $1\ \mu\text{g dm}^{-3}$ および $10\ \mu\text{g dm}^{-3}$ を添加し、それぞれの回収率を求めた。その結果回収率はいずれも91~110%の範囲であった(表5)。一方、高濃度の塩分を含んだ温鉱泉水の測定では共存する塩濃度による干渉を抑制するために希釈する必要がある。そこで海水を用いて

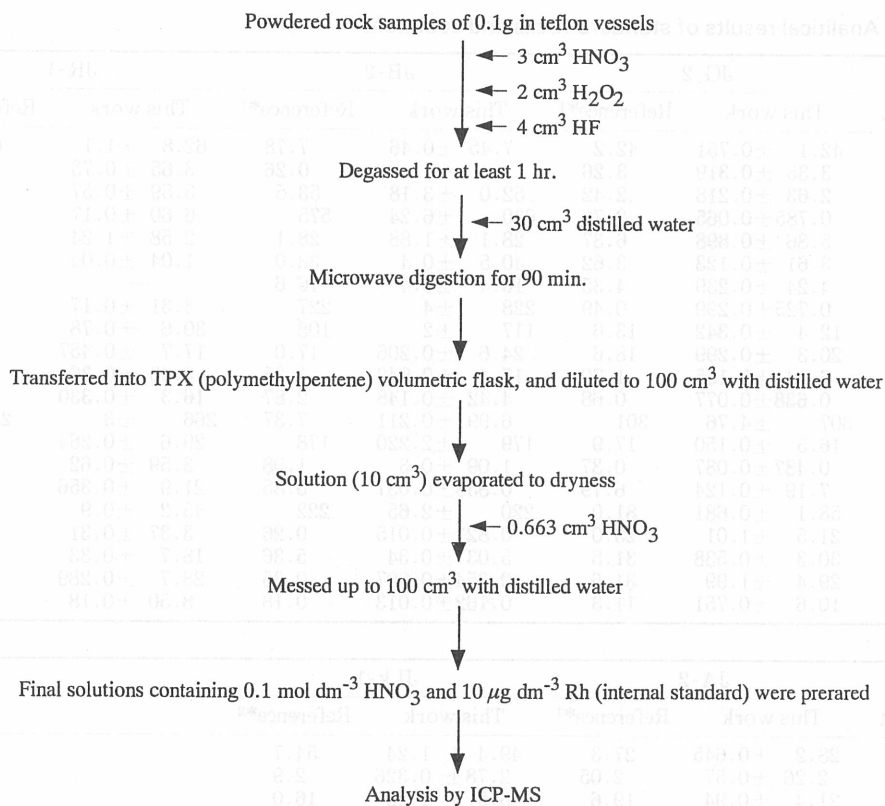


Fig. 3 Scheme of microwave acid digestion processes of standard rocks and sediments.

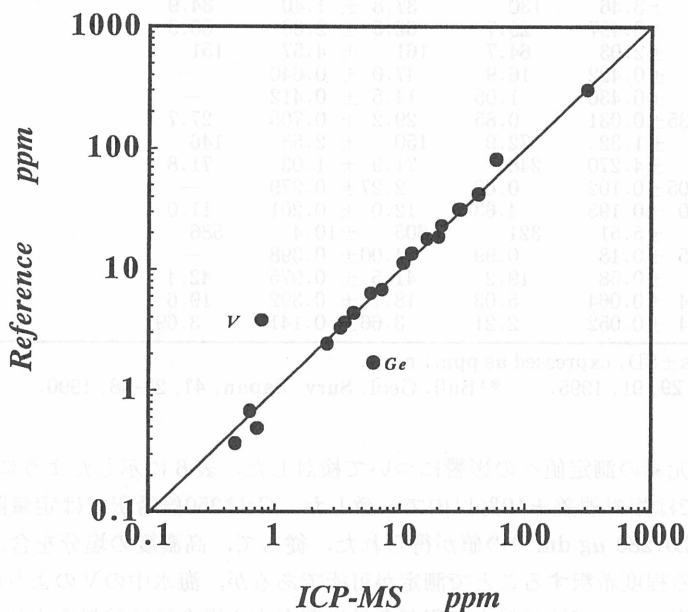


Fig. 4 Comparison of the analytical results of JG-2 by ICP-MS in this study with the recommended values.

Table 3 Analytical results of standard rocks and sediment

Element	JG-2		JB-2		JR-1	
	This work	Reference*1	This work	Reference*1	This work	Reference*1
Li	42.1 ±0.751	42.2	7.45 ±0.46	7.78	62.8 ±1.1	61.4
Be	3.35 ±0.319	3.26	—	0.26	3.65 ±0.73	3.34
Sc	2.63 ±0.218	2.42	52.0 ±3.18	53.5	5.59 ±0.57	5.07
V	0.785±0.065	3.78	630 ±6.24	575	6.60 ±0.17	7.0
Cr	5.86 ±0.898	6.37	28.1 ±1.88	28.1	2.58 ±1.24	2.83
Co	3.61 ±0.123	3.62	40.5 ±0.4	38.0	1.04 ±0.05	0.83
Ni	4.24 ±0.239	4.35	16.4 ±0.4	16.6	—	1.67
Cu	0.725±0.299	0.49	228 ±4	227	3.31 ±0.17	2.68
Zn	12.4 ±0.342	13.6	117 ±2	108	30.6 ±0.78	30.6
Ga	20.3 ±0.299	18.6	24.6 ±0.206	17.0	17.7 ±0.457	16.1
Ge	6.14 ±0.155	1.70	17.4 ±0.942	1.35	4.43 ±0.36	1.88
As	0.638±0.077	0.68	4.42 ±0.148	2.87	16.3 ±0.330	16.3
Rb	307 ±4.76	301	6.99 ±0.211	7.37	266 ±3	257
Sr	16.5 ±0.150	17.9	179 ±2.220	178	29.6 ±0.264	29.1
Mo	0.487±0.087	0.37	1.09 ±0.3	1.08	3.59 ±0.62	3.25
Cs	7.19 ±0.124	6.79	0.858±0.037	0.85	21.9 ±0.356	20.8
Ba	58.1 ±0.681	81.0	220 ±2.65	222	45.2 ±0.9	50.3
W	21.5 ±1.01	23.0	0.821±0.015	0.26	3.37 ±0.31	1.8
Pb	30.3 ±0.538	31.5	5.03 ±0.34	5.36	18.7 ±0.33	19.3
Th	29.4 ±1.99	31.6	0.354±0.007	0.35	28.7 ±0.289	26.7
U	10.6 ±0.751	11.3	0.162±0.013	0.18	8.50 ±0.18	8.88

Element	JA-2		JLk-1	
	This work	Reference*1	This work	Reference*2
Li	28.2 ±0.645	27.3	49.4 ± 1.24	54.7
Be	2.26 ±0.57	2.05	2.78± 0.326	2.9
Sc	21.4 ±0.94	19.6	18.5 ± 1.58	16.0
V	125 ±1.73	126	117 ± 2.58	119
Cr	468 ±6.35	436	72.1 ± 1.52	74.2
Co	30.0 ±1.14	29.5	16.6 ± 0.360	16.6
Ni	135 ±3.46	130	37.8 ± 1.40	34.9
Cu	30.2 ±0.497	29.7	62.5 ± 2.38	60.9
Zn	67.7 ±2.03	64.7	161 ± 4.57	151
Ga	22.5 ±0.492	16.9	47.0 ± 0.640	—
Ge	12.0 ±0.436	1.05	14.5 ± 0.412	—
As	0.935±0.031	0.85	29.2 ± 0.705	27.7
Rb	72.6 ±1.32	72.9	150 ± 2.58	146
Sr	255 ±4.270	248	71.9 ± 1.03	71.8
Mo	0.605±0.102	0.60	2.27± 0.279	—
Cs	4.90 ±0.193	4.63	12.0 ± 0.201	11.0
Ba	321 ±5.51	321	605 ±10.4	586
W	1.45 ±0.18	0.99	4.00± 0.398	—
Pb	19.1 ±0.58	19.2	41.5 ± 0.975	42.4
Th	5.34 ±0.064	5.03	18.1 ± 0.392	19.6
U	2.44 ±0.052	2.21	3.66± 0.141	3.69

Values are means±SD, expressed as ppm; n=4.

*1 Geochem. J., 29, 91, 1995. *2 Bull. Geol. Surv. Japan, 41, 27-48, 1990.

希釈による微量元素の測定値への影響について検討した。表6に示したようにVを除き350倍希釈と140倍希釈では相対誤差±10%以内で一致した。Csは350倍希釈では定量限界以下であったが140倍希釈では $0.280 \mu\text{g dm}^{-3}$ の値が得られた。従って、高濃度の塩分を含んだ温鉱泉水の測定では試料をある程度希釈することで測定が可能であるが、海水中のVのようにClによる同重体干渉を受ける元素については試料中にClが多量に存在する場合には試料を十分希釈する必要がある。

Table 4 Trace element contents in granitic rocks

Element	Sakeishi (Yamanashi pref.)	Nisizawa (Yamanashi pref.)	Abukuma (Fukushima pref.)
	ppm ±SD	ppm ±SD	ppm ±SD
Li	41.2 ±1.4	28.8 ±1.0	56.1 ±0.9
Be	1.98±0.4	1.96±0.3	2.09±0.5
Sc	11.4 ±0.4	20.2 ±0.5	13.7 ±0.4
V	98.6 ±0.7	163 ±2.9	105 ±2.6
Cr	5.51±0.4	11.2 ±0.7	19.7 ±0.8
Co	9.20±0.3	15.8 ±0.3	11.5 ±0.2
Ni	7.64±0.4	11.7 ±0.7	12.0 ±0.4
Cu	20.8 ±0.5	67.2 ±1.4	12.2 ±0.4
Zn	54.9 ±2.5	83.1 ±1.9	83.4 ±1.8
Ga	22.4 ±0.5	24.8 ±0.7	31.5 ±0.1
Ge	1.52±0.2	1.44±0.4	1.79±0.3
As	4.57±0.5	4.70±0.4	3.44±0.6
Rb	112 ±1.4	69.4 ±0.4	79.6 ±0.8
Sr	153 ±2.0	199 ±2.6	299 ±3.5
Mo	9.25±0.3	2.01±0.2	4.45±0.3
Cs	8.38±0.2	4.51±0.1	4.24±0.1
Ba	341 ±4.0	388 ±6.0	505 ±7.6
W	2.83±0.2	3.75±0.3	1.19±0.1
Pb	12.9 ±0.4	12.8 ±0.2	14.5 ±0.3
Th	18.7 ±0.5	6.93±0.2	8.80±0.1
U	4.18±0.1	1.80±0.1	1.95±0.0

Table 5 Recovery of trace elements added to the sea water
(The sea water was diluted 70times)

	Added 0	Added 1 $\mu\text{g dm}^{-3}$	Recovery (%)	Added 10 $\mu\text{g dm}^{-3}$	Recovery (%)
Li	2.44	3.49	101	13.1	105
Be	0.00	1.10	110	10.7	107
B*	13.9	15.7	105	25.2	105
Al	0.00	1.08	108	10.9	109
Sc	0.00	1.02	102	11.0	110
V	1.25	2.36	105	12.2	108
Cr	0.00	1.04	104	10.7	107
Mn	0.00	1.06	106	10.3	103
Co	0.00	0.998	100	10.1	101
Ni	0.00	1.08	108	9.90	99
Cu	0.00	1.10	110	10.8	108
Zn	0.00	0.913	91	9.05	91
Ga	0.00	1.01	101	9.97	100
Ge	0.00	0.980	98	10.2	102
As	1.09	2.20	105	11.6	105
Rb	1.78	2.84	102	12.5	106
Sr*	22.1	24.0	104	33.3	104
Mo	0.116	1.11	99	11.0	109
Cd	0.00	0.987	99	10.4	104
Cs	0.003	1.08	108	10.7	107
Ba	0.103	1.17	106	11.0	109
W	0.110	1.06	95	11.0	109
Pb	0.00	0.998	100	9.58	96
Th	0.00	1.07	107	10.7	107
U	0.051	1.13	108	10.7	106

* The sea water was diluted 350 times.

Table 6 Influence of coexistent salinity on the determination of trace elements in sea water

	$\mu\text{g dm}^{-3} *1$	$\mu\text{g dm}^{-3} *2$
Li	170	173
B	4630	4630
V	126	93.6
As	77.2	70.2
Rb	116	121
Sr	7370	7490
Mo	7.50	7.14
Cs	n.d.	0.280
Ba	8.40	8.83
W	11.8	10.6
U	3.83	3.44

*1 The data were obtained from the sea water diluted by 350 times

*2 The data were obtained from the sea water diluted by 140 times

n. d. : not detected

Table 7 Comparison between calibration curve method and standard addition method of trace elements in hot spring water by ICP-MS (Ichinohashi, Ymanashi pref.)

	Calibration curve method $\mu\text{g dm}^{-3}$	Standard addition method $\mu\text{g dm}^{-3}$
Tw	24.5°C	
pH	8.2	
Cl	61.4mg dm ⁻³	
SO ₄	108mg dm ⁻³	
Li	68.1	67.2
B	320	306
Al	3.50	3.34
V	14.7	13.6
Cr	0.451	0.414
Mn	0.070	0.068
Co	0.035	0.036
Ni	n.d.	0.00
Cu	n.d.	0.02
Zn	6.15	6.67
Ga	0.943	0.966
Ge	1.02	1.11
As	76.6	75.8
Rb	8.41	8.41
Sr	171	163
Mo	3.97	3.68
Cs	10.4	10.6
Ba	2.80	2.79
W	9.36	8.98
U	n.d.	0.013

n. d. : not detected

3-5 ICP-MSによる温鉱泉分析への適用

温鉱泉水中の微量元素含量をICP-MSによる検量線法と標準添加法で測定し、得られた値を比較した(表7)。その結果検量線法では測定した温鉱泉水の中で一部の微量元素は定量限界以下の値を示したが、他の微量元素については検量線法の値と標準添加法の値は相対誤差±10%以内で一致した。

4. ま と め

ICP-MS法で温鉱泉水の微量元素を測定するために種々の検討を行った。その結果、

- 共存塩濃度の増加に伴い信号強度は減少したが、内部標準元素としてRhを添加することでこの影響は補正されRSDは5%以下の値が得られた。しかし、⁵¹V, ⁵⁷Fe, ⁶³Cu, ⁷⁵As, ⁸⁸Sr, ⁹⁷Mo, ¹⁸²W, ²³²Th, ²³⁸Uについては増加傾向を示した。このことは⁵¹V, ⁶³Cu, ⁷⁵Asに関しては同重体干渉が、⁵⁷Fe, ⁸⁸Sr, ⁹⁷Mo, ¹⁸²W, ²³²Th, ²³⁸Uについてはメモリー効果が考えられた。これらの影響はCuでは⁶³Cuの同位体である⁶⁵Cuを用い、他の元素は共存塩濃度を調整することで回避された。
- マイクロウェーブ分解法の検討を行い、標準岩石および標準堆積物などの分析に応用した。標準岩石のJG-2の測定値と文献値との比較実験では相対誤差±10%以内で一致した。また他の標準岩石および堆積物での再現性の検討でもRSD 10%以下を示した。
- 海水を用いた回収実験では回収率は91~110%の範囲であった。さらに温鉱泉分析に応用し、

検量線法と標準添加法での比較を試みたところ検量線法の値と標準添加法による値の相対誤差は±10%以内であった。

以上より、温鉱泉水および岩石中のLi, Be, B, Al, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Mo, Cd, Cs, Ba, W, Pb, Th, Uの26元素について同時定量が可能となった。

謝 辞

本研究を行うにあたり、東邦大学学生の宮野正直、三井純一、川村隆夫の諸氏の協力を得ました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 相川嘉正, 加藤尚之: 第43回日本温泉科学会大会講演要旨集, pp 27, 1990.
- 2) Houk, R.S., Fassel, V.A., Flesch, G.D., Svec, H.J., Gray, A.L., Taylor, C.E.: *Anal. Chem.*, **52**, 2283-2289, 1980.
- 3) McLaren, J.W., Beauchemin, D., Berman, S.S.: *Spectrochim. Acta*, **43B**, 413-420, 1988.
- 4) Boomer, D.W., Powell, M.J.: *Can. J. Spectrosc.*, **31**, 104-109, 1986.
- 5) Longerich, H.P., Fryer, B.J., Strong, D.F.: *Spectrochim. Acta*, **42B**, 101-109, 1987.
- 6) Janghorbani, M., Davis, T.A., Ting, B.T.G.: *Analyst*, **113**, 405-411, 1988.
- 7) Kawaguchi, H., Tanaka, T., Nakamura, T., Morishita, M., Mizuike, A.: *Anal. Sci.*, **3**, 305-308, 1987.
- 8) Thompson, J.J., Houk, R.S.: *Appl. Spectrosc.*, **41**, 801-806, 1987.
- 9) Imai, N.: *Anal. Sci.*, **6**, 389-395, 1990.
- 10) Vanhoe, H., Vandecasteele, Carlo, Versieck, J., Dams, R.: *Anal. Chem.*, **61**, 1851-1857, 1989.
- 11) Date, A.R., Hutchison, D.: *Spectrochim. Acta*, **41B**, 175-181, 1986.
- 12) Suzuki, T., Sensui, M.: *Analytica Chimica Acta*, **245**, 43-48, 1991.
- 13) Gray, A.L.: *Spectrochim. Acta*, **41B**, 151-167, 1986.
- 14) Vaughan, M.A., Horlick, G.: *Appl. Spectrosc.*, **40**, 434-445, 1986.
- 15) 寺島 滋, 今井 登, 氏家真澄: *分析化学*, **44**, 965-969, 1995.