

ICP-質量分析法及び放射化分析法による河川水中の溶存態微量元素の分析

山崎正夫 安藤晴夫

要 旨

多摩川の水源地域から下流部までの8地点、及び多摩川の支流4地点において水試料を採取し、けん濁成分をろ別して得たる過水について、ICP-質量分析法(ICP-MS)及び中性子放射化分析法(INAA)で微量元素濃度を測定し、両分析法の適用性について比較した。

水試料に関しては、前処理の簡便性及び測定精度の点から、ICP-MSの方がINAAよりも優れた手法であった。また、各元素濃度は、概ね上流から下流に向かって増加しており、全体的に見れば拝島堰から上流の低濃度地域と、日野橋以降の高濃度地域に2分されることがわかった。環境基準値の定められている元素に関しては、いずれも12地点中の最高濃度でも、基準値をかなり下回ったが、支流の野川で見られたNiのように、基準値(指針値)に近い濃度で存在する元素のあることも判明した。

キーワード：中性子放射化分析法、ICP-質量分析法、河川水、微量元素、多摩川

Analysis of Dissolved Trace Elements in River Water by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry and Instrumental Neutron Activation Analysis

Masao Yamazaki and Haruo Ando

Summary

Water samples were collected from 8 stations of Tama River and 4 stations of its 4 branches. Suspended solids were removed by filtration with membrane filters and the filtrates were analyzed for trace elements. The analytical methods employed were multi-elemental analyses such as ICP-mass spectrometry (ICP-MS) and instrumental neutron activation analysis (INAA), which were evaluated for the applicability to water samples.

The ICP-MS was superior to the INAA for the water sample analysis because of its simple pre-treatment and accuracy. It was found that the concentrations of trace elements in Tama River were low in the upstream from Haijima Dam, and they were apparently high in the downstream from the Hino Bridge. The observed highest concentrations of the elements listed under the environmental standard were much lower than the standard value. One exception was that Ni concentration of the sample from a branch, Nogawa River, showed similar level with the standard (guideline) value.

Keywords: neutron activation analysis, ICP-mass spectrometry, river water, trace element, Tama River

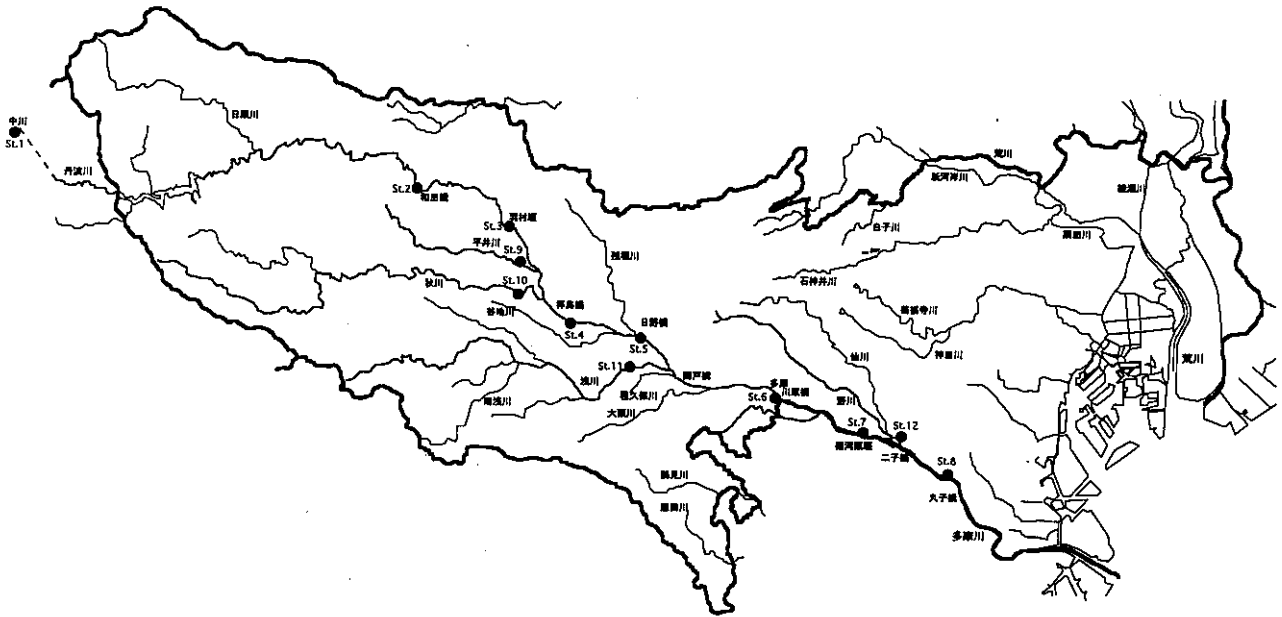


図1 河川水試料の採取地点

1. まえがき

近年、都内ではより多くの有害化学物質が使用・製造されるようになり、これらによる環境汚染の未然防止に積極的に取り組むことが求められている。具体的方策の一つとして、環境中の有害化学物質による汚染状況等を的確に把握することが、未然防止対策を進めるための基礎情報として重要であることが指摘されている¹⁾。

本報告では、未規制の微量元素及び平成5年に水質環境基準の改定により基準値が強化されたPb、As、新規規制項目となったSe並びに要監視項目となったNi等について、ICP-質量分析法（以下、ICP-MSと言う。）及び中性子放射化分析法（以下、INAAと言う。）という、異なる2種類の多元素同時分析法を利用して多摩川水系における汚染実態について検討した結果を報告する。

2. 試料と方法

河川水試料は、図1に示す多摩川本流の8地点及び主な支流の4地点から採取した。試料は、図2に示すような手順で分析した。使用した水、薬品類、器具類、前処理及び分析法は以下のとおりである。

(1) 水

器具類の洗浄、標準溶液の調製には、水道水をイオン交換と蒸留により精製した水を原水とし、ミリポア社製の超純水製造装置で得られた水（以下、milli-Q水と言う。）を使用した。

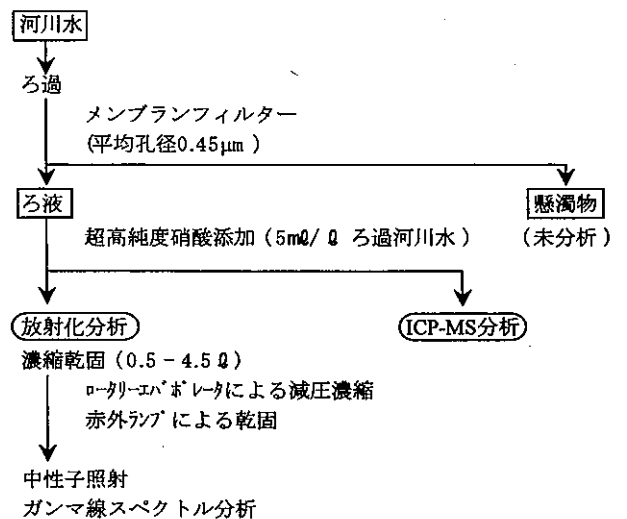


図2 河川水試料の分析手順

(2) 硝酸

標準溶液の調製及び試料の液性調整のために、超高純度硝酸（多摩化学製TAMAPURE-AA-100）を使用した。

(3) 器具類

ガラス製器具類及びポリプロピレン、フッ素樹脂等のプラスチック製器具類は、中性洗剤で濯ぎ洗った後、試薬特級の硝酸を水で2倍程度に希釈した液に長時間漬けて洗浄し、最終的にmilli-Q水で濯いでから使用した。

(4) 標準溶液

ICP-MS用の標準溶液は、和光純薬及び関東化学製の

原子吸光分析用標準液を、適宜混合して調製した。各混合標準液には、100mlあたり0.5mlの硝酸を加えた。元素の組み合わせなどについては、結果と考察で述べる。

調製した混合標準液のほかに、河川水標準物質（日本分析化学会製JAC0031、JAC0032）も合わせて利用した。

(5) 河川水試料のろ過処理

試料は、平均孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルター（ミリポア社製HAろ紙）でろ過し、ろ液1ℓあたり5mlの割合で硝酸を加えた。ろ過は可能な限り採水現場で直ちに行い、それができなかった場合、ガラスビンに採取して実験室まで持ち帰り、できるだけ速やかにろ過処理を行った。ろ紙については、あらかじめ酸洗浄は行わず、少量の試料で2回以上共洗いしてから使用した。

(6) ICP-MS

横河アナリティカルシステムズ社製HP4500型ICP-質量分析装置で分析した。主な測定条件は、

高周波出力：1200 W；

プラズマガス流量：15 ℓ/min；

補助ガス流量：1 ℓ/min；

キャリアガス流量：1.2 ℓ/min；

スプレーチャンバー温度：2℃；

サンプリング位置：6 mm；

送液ポンプ回転速度：0.1 rps；

積分時間：0.1sec；積分回数：3回

などである。

ろ過水試料に関しては、硝酸を添加した以外、濃縮等の操作は全く行わなかった。

(7) INAA

ろ過水試料（0.5～4.5ℓ）は、一旦ロータリーエバポレータを用いて減圧下約50℃の条件で100ml以下にまで濃縮した。次にフッ素樹脂製の蒸発皿に移し、ドラフト内で赤外線ランプを用いて沸騰しないように徐々に水分を蒸発させて乾固し、恒量となるまでランプ照射と乾燥重量の測定を繰り返した。蒸発残さの100mg前後を分取してポリエチレン袋に二重に封入し、INAAによる分析を行った。中性子照射は、立教大学原子力研究所のTRIGA-II型炉で行い、長寿命核種の放射能測定は、東京都立アイソトープ総合研究所（現在、東京都立産業技術研究所深沢庁舎）で行った。照射及び測定条件等は別報とほぼ同様である²⁾。

3. 結果及び考察

(1) ICP-MS分析用の標準試料について

ICP-MSは、INAAと同様、多元素同時分析法である。したがって、標準溶液については、可能な限り多くの元素を混合しておけば有利である。しかし、市販されている原子吸光用標準液の液性により、混合することのできない組み合わせが存在した。すなわち、ICP-MS分析で望ましい液性は硝酸酸性であるが、一部の元素は塩酸、もしくは硫酸酸性の溶液として供給されている。このため、硫酸塩として沈殿しやすい元素（Ba、Pbなど）は硫酸酸性の標準液と混合できず、Agのように塩化物として沈殿する元素は塩酸酸性の標準液とは混合することができない。また、Cr標準液のようにカリウム塩（ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）を原料として調製されている標準液は、K標準液と混合することはできない。結果的には、高濃度（mg/ℓレベル）のアルカリ金属類（Na、K、Mg、Ca）、硝酸酸性の標準液で供給されている元素類（Co、Niなど）、及び塩酸、硫酸酸性の標準液として供給されている元素類（V、Tiなど）の、計3種類の混合標準液を調製した。全ての元素について検量線の直線性は非常に良好であったが、B（m/z：11）、Na（m/z：23）、K（m/z：39）のように、バックグラウンドカウントの高い元素も見られた。

(2) ICP-MSによる河川水標準物質の分析結果

河川水標準物質は、ある河川水（試料名JAC0031）とそれにPb、Cr、Cd、Se、As、Cu、Fe、Mn、Zn、B、Al、Niの一定量を添加したもの（試料名JAC0032）のセットで供給されている。表1に、この2種類の標準試料をそれぞれ2回ずつ分析した結果と、各元素の認証値（一部、参考値）を示す。

いずれの元素も、認証値と概ね良好な一致を示したが、2回の分析値には僅かながら差が見られた。これは、主として測定時間の経過に伴う感度変化の影響と思われる。感度の変動幅は約20%まで達する場合もあったため、今回の測定では絶対検量線法を用い、試料数個に1個の割合で標準試料を挟むことにより分析値の補正を行ったが、内部標準法の適用を検討することも必要であろう。

(3) ICP-MS及びINAAによる河川水の分析結果

約20元素について得られた分析結果を、表2に示す。

表1 ICP-MSによる標準河川水の分析結果

元素 質量数	濃度 標準偏差	標準河川水(JA C 0031)			標準河川水(JA C 0032)		
		(測定1)	(測定2)	保証値	(測定1)	(測定2)	保証値
Al	μg l ⁻¹	13.2	12.0	13.4	57.2	53.6	61.0
27	sd	0.1	0.1	0.7	1.0	0.5	2.0
As	μg l ⁻¹	0.25	0.25	0.28	5.26	4.99	5.50
75	sd	0.02	0.01	0.04	0.09	0.10	0.30
B	μg l ⁻¹	10.4	7.8	9.1	61.4	56.6	59.0
11	sd	0.4	0.3	0.5	0.6	0.8	2.0
Ba	μg l ⁻¹	0.93	0.82	—	0.95	0.88	—
137	sd	0.03	0.02	—	0.04	0.07	—
Ca	μg l ⁻¹	11200	14300	12500	11100	13500	12500
43	sd	100	30	200	100	100	200
Cd	μg l ⁻¹	0.006	ND	0.003	0.99	1.01	1.00
111	sd	0.001	—	(参考値)	0.05	0.06	0.02
Co	μg l ⁻¹	0.024	0.028	—	0.025	0.024	—
59	sd	0.009	0.003	—	0.004	0.006	—
Cr	μg l ⁻¹	0.11	0.17	0.14	10.3	9.9	10.1
53	sd	0.04	0.06	0.02	0.1	0.4	0.2
Cu	μg l ⁻¹	0.97	0.79	0.88	10.8	10.2	10.5
63	sd	0.05	0.39	0.03	0.1	0.1	0.2
K	μg l ⁻¹	610	860	680	500	740	670
39	sd	120	20	20	10	60	10
Mg	μg l ⁻¹	2510	3250	2830	2650	2970	2860
24	sd	220	80	60	60	70	40
Mn	μg l ⁻¹	0.50	0.42	0.46	5.59	5.21	5.40
55	sd	0.01	0.01	0.02	0.04	0.03	0.10
Mo	μg l ⁻¹	0.53	0.46	—	0.51	0.50	—
95	sd	0.01	0.01	—	0.02	0.02	—
Na	μg l ⁻¹	3770	4850	4200	4020	4760	4500
23	sd	80	80	100	30	30	100
Ni	μg l ⁻¹	0.20	0.16	—	10.1	9.6	10.2
60	sd	0.04	0.01	—	0.0	0.1	0.3
Pb	μg l ⁻¹	0.026	0.023	0.026	10.3	10.5	9.9
208	sd	0.003	0.001	0.003	0.2	0.1	0.2
Sb	μg l ⁻¹	0.084	0.076	—	0.174	0.165	—
121	sd	0.001	0.004	—	0.009	0.005	—
Se	μg l ⁻¹	ND	ND	0.10	5.79	4.93	5.20
82	sd	—	—	(参考値)	0.69	0.27	0.30
Tl	μg l ⁻¹	0.0043	0.0023	—	0.0034	0.0032	—
205	sd	0.0006	0.0003	—	0.0002	0.0012	—
Zn	μg l ⁻¹	0.76	0.70	0.79	10.3	9.8	11.3
66	sd	0.07	0.06	0.05	0.0	0.1	0.4

ICP-MSでは3回測定標準偏差の、またINAAでは放射能計測に基づく標準偏差の3倍に達しなかった試料は未検出 (ND) とした。

(ア) ICP-MS及びINAAによる分析値の比較

多くの元素は、ICP-MSとINAAの両方でかなり低濃度まで定量することが可能であった。環境基準値等の定められている元素については、Cdを除き、環境基準値等の10分の1以下のレベルで十分な感度を得られた。ただし、B、Fe、Pbなどのように、分析法により原理的に高感度分析ができないことが分かっている元素については、初めから分析を行わなかった。すなわち、ICP-MSでは、Feの質量数(m/z: 56)がプラズマガスとして用いているArの酸化物、すなわちArO (m/z: 40+16=56)と重なるため、天然存在比の低い別の質量数で分析しなければならず、結果的に低濃度試料の分析は困難であった。また、INAAでは放射化断面積の低いB、Pbの分析はできなかった。

元素ごとに2つの分析法で得られた濃度値を比較すると、Ba、Ca、Co、Mn、Ni、Sb、Znなどは比較的よく一致した。また、K、Na、Mgは、オーダー的にはよく一致したが、試料によってやや差異が認められた。Cd、Cu、Moについては、INAAによる感度が低く、全ての試料について未検出であった。Cdは、ICP-MSでも未検出の試料が大半であった。Asについては、INAAの放射能測定において、試料中に共存するBrのガンマ線スペクトル干渉のため誤差がやや大きく、ICP-MSの方が適していると考えられた。逆に、Seに関しては、ICP-MSにおける誤差が大きく、未検出試料が多かった。AlとCrについては、ICP-MSとINAAでの分析値が大きく異なり、とくにAlはINAAで著しく高い値が得られた。いずれの分析法でも、それぞれ標準試料を分析しており、単純なミスとは考えられない。最も可能性のある原因は、前処理操作中の汚染である。図2に示したように、INAAの前処理では赤外線ランプを用いた濃縮水の乾固操作があるが、この操作では数時間に渡り試料を外気に曝すことになる。また、操作は通常の実験室内のドラフトを利用して行ったが、ドラフトに引き込まれる空気中の粒子により分析試料の汚染の起こることが知られている³⁾。

標準偏差の大きさ、測定原理などから、各元素について2つの分析方法のいずれが適しているかを判断すると、

次の4種類となった。

①ICP-MSが優れている：Al、As、B、Ba、Ca、

Cr、Cu、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb

②INAAが優れている：Fe、Se

③ICP-MS、INAAの両方も優れている：Co、Sb

④ICP-MS、INAAの両方も適していない：Cd

また、試料の前処理がろ過と硝酸の添加だけという簡便さ、測定値の標準偏差の低さ、及び分析時間の短さなどを総合的に考慮すると、水試料の多元素同時分析法としては、ICP-MSがINAAよりも適していると判断された。INAAは濃縮乾固操作が必要な水試料ではICP-MSよりも不利と判断されたが、逆に底泥や生体試料のような固体試料では、ICP-MSでは溶液にするための前処理が必要不可欠であるのに対し、INAAでは固体試料を分析できるため酸処理等の化学処理を必要としないことから、INAAの優位性が増すと考えられる。

(イ) 河川水中の元素濃度

多摩川水系の溶存態微量元素濃度を地点ごとに比較しやすくするために、図3に、表2に示したデータのうちFeとSeはINAAで得られた値を、それ以外の元素はICP-MSによって得られた値を示した。なお、Kについては、St.1でやや高かったことを除けば、Naなどとほぼ同様の傾向であったので省略した。

図3から、多摩川本流については、一般的傾向として、最上流部から下流に向かい各元素の濃度は増加していることがわかる。なかでもB、Co、Cu、Fe、Mo、Mn、Na、Ni、Pb、Sb、Znなどをみると、St.1からSt.4までの低濃度領域とSt.5からSt.8までの高濃度領域に大きく二分される。すなわち、St.4 (拝島堰) とSt.5 (日野橋) の間に、何らかの汚染源が存在していることが推測される。この区間における主な流入は、谷地川といくつかの終末処理場である。これらのいずれが供給源となっているかについては、今後、詳細に調査したい。

また、調査した最下流であるSt.8 (丸子堰) で最高濃度が見られたのはBaとFeだけで、As、B、Ca、Co、Cr、Cu、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pbなどの最高値はSt.7 (宿河原堰) で、また、Mo、Sb、Znの最高値はSt.6 (多摩川原橋) で見られた。St.6からSt.8における濃度の高低については、ただ1度だけの採水結果でもあり、恒常的なものであるのかどうかなどについては、今後の調査で明らかにしたい。

表2 河川水の分析結果

元素	St.1 中川 061125 (竹野ヶ沢7号)		St.2 多摩川 061113 (和田橋)		St.3 多摩川 061112 (野村)		St.4 多摩川 061008 (岸島)		St.5 多摩川 061008 (日野橋)		St.6 多摩川 061008 (多摩川原橋)		St.7 多摩川 061203 (笹河原橋)		St.8 多摩川 061108 (丸子渡上)		St.9 平井川 061112 (平高橋)		St.10 秋川 061112 (東秋川橋)		St.11 浅川 061008 (高橋橋)		St.12 野川 061203 (野二子橋)		測定基準 排水基準	
	ICP-MS	INAA	ICP-MS	INAA	ICP-MS	INAA	ICP-MS	INAA	ICP-MS	INAA	ICP-MS	INAA	ICP-MS	INAA	ICP-MS	INAA	ICP-MS	INAA	ICP-MS	INAA	ICP-MS	INAA	ICP-MS	INAA		
Al	μg/l sd	3.0 0.1	60 2	5.8 0.1	37 1	9.4 0.1	65 3	6.2 0.3	109 4	14.0 0.1	9.1 0.2	12.3 0.1	68 3	8.7 0.4	8.7 0.4	29.9 0.5	105 4	10.9 0.2	83 3	8.8 0.2	7.7 0.2	11.8 0.2	15.3 0.7			
As	μg/l sd	0.03 0.01	0.02 0.00	0.72 0.01	0.58 0.03	0.63 0.02	0.54 0.04	0.50 0.01	0.39 0.06	0.60 0.05	0.89 0.03	0.56 0.11	1.01 0.05	0.72 0.19	0.84 0.04	0.39 0.14	0.34 0.02	0.28 0.05	0.55 0.03	0.36 0.01	0.43 0.13	0.69 0.06	0.36 0.16		10	
B	μg/l sd	1.1 0.2	NA	3.8 0.7	NA	5.7 0.2	NA	12.5 0.7	NA	37.4 1.3	43.8 2.2	NA	58.7 0.6	NA	41.1 2.4	NA	24.1 0.8	NA	9.4 0.3	38.2 0.3	NA	48.1 1.2	NA		200	
Ba	μg/l sd	1.7 0.0	1.6 0.1	6.4 0.0	7.1 0.4	8.5 0.1	8.9 0.6	10.2 0.1	15.5 0.7	10.3 0.1	16.1 1.2	12.7 0.1	12.6 1.1	17.4 0.3	16.2 1.2	18.0 1.0	17.6 1.0	13.7 0.1	14.2 0.3	13.8 1.1	13.9 0.2	13.5 1.7				
Ca	μg/l sd	3600 40	3200 200	15500 200	14600 1000	17700 100	18100 1200	18000 100	27200 1800	18500 200	20300 30	19300 1300	24300 200	18700 1300	22000 100	21300 1500	25200 200	24500 1600	15500 100	15200 1000	15900 200	14800 1000	23000 200	20200 1500		100
Cd	μg/l sd	ND	ND	ND	ND	0.045 0.014	ND	ND	ND	ND	0.038 0.008	ND	0.044 0.008	ND	ND	ND	0.052 0.015	ND	ND	ND	ND	ND	ND		10	
Co	μg/l sd	0.013 0.002	0.011 0.000	0.027 0.002	0.019 0.001	0.035 0.002	0.050 0.001	0.036 0.006	0.051 0.002	0.131 0.007	0.155 0.013	0.170 0.004	0.337 0.007	0.363 0.007	0.243 0.005	0.254 0.005	0.080 0.003	0.074 0.002	0.042 0.003	0.040 0.001	0.171 0.004	0.170 0.004	0.414 0.014	0.437 0.008		20000
Cr	μg/l sd	0.06 0.10	0.11 0.01	0.20 0.02	0.56 0.03	0.25 0.02	0.53 0.02	0.16 0.03	0.66 0.02	0.27 0.01	0.41 0.02	0.91 0.04	0.53 0.00	1.18 0.05	0.42 0.03	0.67 0.03	0.52 0.06	0.87 0.03	0.27 0.03	0.56 0.02	0.59 0.01	1.18 0.03	0.79 0.05	2.00 0.05	50	
Cu	μg/l sd	ND	ND	0.28 0.01	ND	0.51 0.02	ND	ND	ND	2.67 0.05	5.28 0.19	ND	6.89 0.07	ND	4.76 0.11	ND	1.67 0.15	ND	0.74 0.12	5.55 0.24	ND	4.03 0.07	ND		3000	
Fe	μg/l sd	NA	1.8 0.2	NA	3.7 0.4	NA	5.9 0.6	NA	6.0 0.8	NA	18.6 1.8	NA	17.7 2.2	NA	19.2 1.7	NA	35.4 2.0	NA	9.7 0.8	25.1 1.9	NA	45.3 3.8			10000	
K	μg/l sd	1300 60	1120 100	680 70	750 170	840 80	920 200	1270 100	1890 330	3340 30	5150 30	3490 600	7200 170	6030 800	4890 60	3880 620	2180 80	2130 430	1250 30	1450 230	4120 40	3370 420	6260 60	5450 1110		10000
Mg	μg/l sd	520 10	440 50	1480 200	1070 120	1420 270	1250 110	2310 280	3340 250	2830 160	3940 20	3340 240	5190 10	4400 410	4630 120	3640 340	4260 120	4310 250	2190 40	3800 40	3600 270	8140 80	7350 590		10000	
Mn	μg/l sd	0.3 0.0	0.3 0.0	0.7 0.0	0.8 0.1	0.9 0.1	0.8 0.1	2.0 0.5	2.7 0.2	21.9 0.3	10.0 0.1	7.5 0.4	14.1 0.1	11.7 0.6	9.8 0.5	7.8 0.5	4.5 0.1	3.9 0.3	1.3 0.2	1.2 0.1	15.4 0.4	12.8 0.4	31.9 0.2	27.2 1.0	10000	
Mo	μg/l sd	0.16 0.01	ND	0.40 0.01	ND	0.44 0.03	ND	0.51 0.02	ND	2.20 0.03	2.89 0.06	ND	2.34 0.09	ND	1.29 0.02	ND	0.79 0.04	ND	0.51 0.00	0.84 0.01	ND	4.09 0.07	ND		70	
Na	μg/l sd	1310 40	1470 30	2800 40	3000 100	3800 100	4100 100	6070 50	9200 200	14500 200	22300 200	19800 400	32500 700	26800 500	22000 100	19300 400	8900 100	9900 200	4800 100	5200 100	14500 100	13200 200	38700 300	34600 700		10
Ni	μg/l sd	ND	0.03 0.01	0.30 0.04	0.22 0.02	0.23 0.04	0.27 0.04	1.01 0.04	1.48 0.08	3.39 0.09	2.63 0.02	2.85 0.14	3.84 0.47	3.86 0.17	2.14 0.01	2.34 0.14	0.51 0.05	0.63 0.09	0.30 0.02	0.37 0.06	6.42 0.08	6.66 0.18	8.42 0.99	9.37 0.33		10
Pb	μg/l sd	ND	NA	0.013 0.003	NA	0.040 0.003	NA	0.046 0.001	NA	0.227 0.006	0.363 0.010	NA	0.476 0.013	NA	0.296 0.003	NA	0.070 0.004	NA	0.029 0.003	0.229 0.009	NA	0.177 0.002	NA		100	
Sb	μg/l sd	0.01 0.00	0.01 0.00	0.17 0.01	0.09 0.01	0.17 0.01	0.18 0.01	0.20 0.01	0.29 0.01	0.47 0.01	0.44 0.01	0.43 0.01	0.26 0.02	0.27 0.01	0.37 0.01	0.38 0.01	0.25 0.00	0.23 0.01	0.16 0.00	0.54 0.01	0.54 0.01	0.17 0.01	0.17 0.01		2	
Se	μg/l sd	ND	0.01 0.00	ND	0.09 0.01	ND	0.06 0.01	ND	0.13 0.01	0.14 0.02	0.65 0.16	0.17 0.01	0.69 0.16	0.13 0.02	0.13 0.11	0.17 0.01	ND	0.09 0.01	ND	0.07 0.01	ND	0.17 0.01	ND		100	
Zn	μg/l sd	ND	0.10 0.03	4.8 0.1	3.4 0.1	7.3 0.1	8.8 0.1	2.0 0.0	3.5 0.1	12.0 0.3	18.3 0.2	20.3 0.3	16.7 0.3	19.0 0.3	11.9 0.5	12.9 0.3	8.2 0.1	9.1 0.2	5.0 0.1	6.1 0.1	14.7 0.7	15.9 0.3	19.8 0.3	23.1 0.4	5000	

NA: 未分析; ND: 未検出 ICP-MS: 誘導結合プラズマ質量分析法

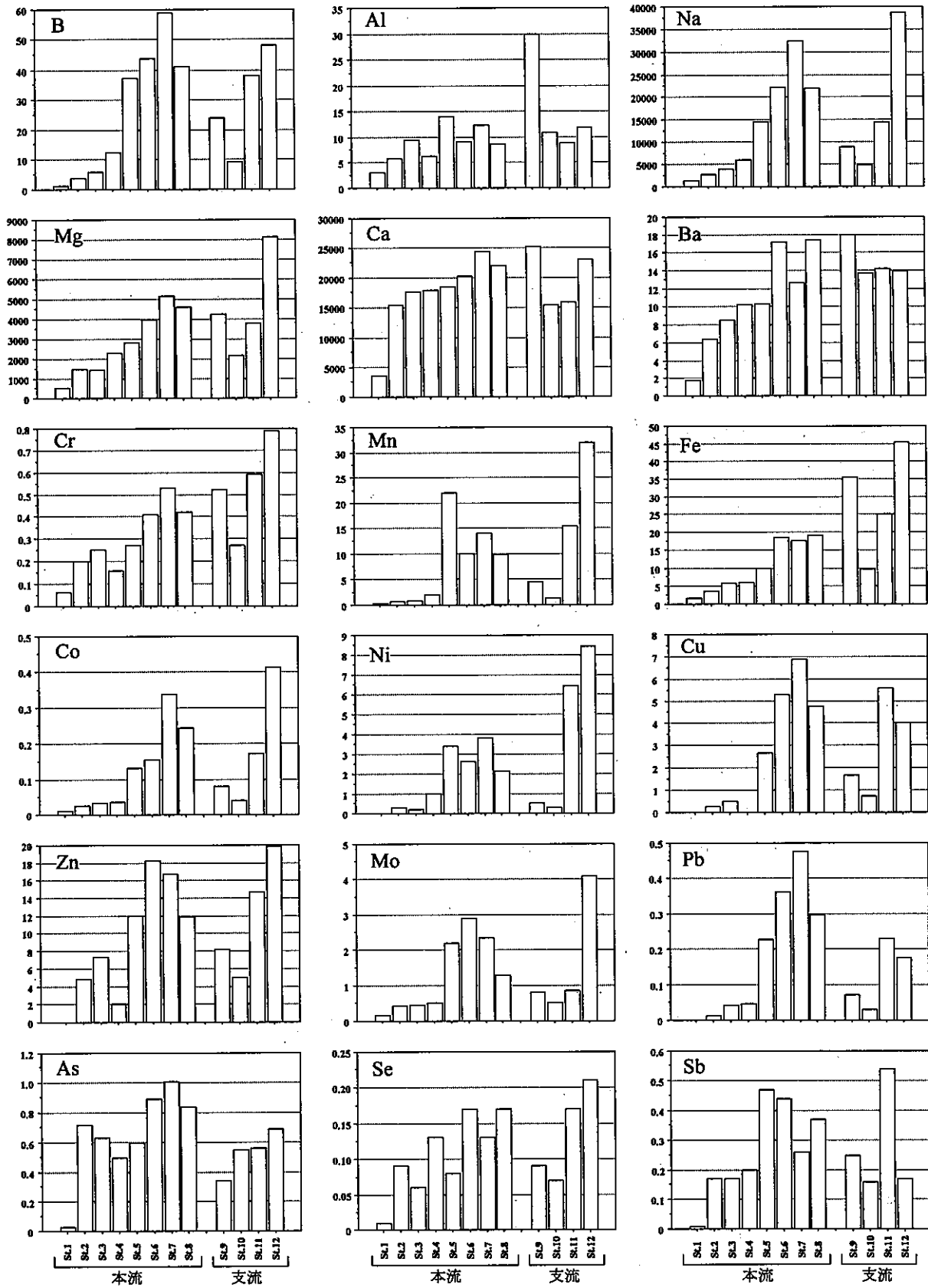


図3 多摩川水系の溶存態元素濃度 (単位 $\mu\text{g/l}$)

一方、支流4河川の中ではSt.12(野川)における元素濃度が高く、今回調査した全12地点中、最高濃度を示した元素の数は10に達した(Co、Cr、Fe、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Se、Zn)。表には示さなかったが、希土類元素の一部(Ybなど)も、他地点に比べ突出した濃度を示した。この現象は既に谷崎らによって指摘されているが^{4,5)}、それらの起源については全く触れられておらず、今後調査を進めたいと考えている。

環境基準値又は指針値、あるいは排水基準値の定められている元素については、それらの数値を表2に示した。今回得られた河川水中の濃度をそれらの値と比較してみると、ほとんどの元素は12地点中の最高濃度と比較しても、相当低いレベルであることがわかる。唯一、Niに関しては、St.12における濃度が指針値($10 \mu\text{g l}^{-1}$)に極めて近い値($9 \mu\text{g l}^{-1}$)であった。今回の試料はあらかじめ過処理を行っているのに対し、公定法ではろ過を行わず酸処理した後、分析するようになっていることを考慮すると、懸濁物質由来のNiが存在すれば、この指針値を上回ることも予想されるため、非常に注目される。

4. まとめ

ICP-MSとINAAという、原理の異なる2種類の多元素同時分析法により多摩川水系の溶存態微量元素の分析を実施した結果、元素の種類にも関係するが、いずれの分析法とも概ね環境基準値等の10分の1以下の濃度まで定量することが可能であった。また、測定値の標準偏差や前処理の相違等について比較した場合、水試料に関してはICP-MSがINAAよりも有利であると判断された。例外として、FeはICP-MSでは測定困難であり、SeはINAAの方が感度、精度ともに優れていた。また、Cdのように、いずれの方法でも測定困難な元素もあったが、このような元素については、何らかの濃縮方法の採用も必要となろう。

多摩川水系における未規制微量元素等による汚染は、現在のところ拝島堰から上流域ではほとんど見られず、日野橋から下流域において認められることが明らかとなった。ただし、基準値等の定められている元素については、12地点中最も高かった値でも大部分が基準値等よりも相当低いレベルにあることが明らかとなった。ただし、NiはSt.12(野川)において指針値にごく近い濃度であ

った。

引用文献

- 1) 東京都環境保全局：東京都有害化学物質対策検討会報告 東京都における有害化学物質対策の方向、平成6年度環境資料06013号(1994)。
- 2) 山崎正夫ら：ムラサキイガイの多元素分析による東京湾水質のモニタリングに関する研究(その1)分析手法の検討、東京都環境科学研究所年報1991-2, p.138-142(1991)。
- 3) 坂尾昇治ら：超微量分析のための試料処理における実験環境からの汚染に関する一考察、*BUNSEKI KAGAKU*, 43, p.1101-1105(1994)。
- 4) 谷崎良之ら：都市河川水中の微量元素の存在形態の分析、*公害*, 24, p.17-32(1989)。
- 5) Tanizaki Y. *et al.* : Physico-chemical speciation of trace elements in urban streams by size fractionation, *Wat. Res.*, 26, p.55-63(1992)。