

# ICP-MS法による環境水中のほう素同位体比の測定 —水質汚染のプローブとしての可能性について—

天日美薰\*

## 1. はじめに

ほう素は、環境水中に広く存在し、その起源は天然由来と生活排水や工業廃水等の人為由来の2種類が考えられる。天然由来のほう素は岩石等からの溶解等により、環境中に供給されており、特に火山帯の地下水及び温泉水に高濃度のほう素が含まれている。また、人為由来のほう素の主な起源としては、これまで工場排水が挙げられてきた。

一方、近年では廃棄物最終処分場からの浸出水による周辺地域環境へのほう素の水質汚染が顕在化している<sup>1)</sup>。国立環境研究所と地方自治体との共同研究による廃棄物埋立処分場の浸出水化学調査では、ほう素の検出率及びその濃度が高いことが明らかとなつた<sup>2)</sup>。

このような高濃度のほう素が含まれる排水や浸出水の処理法は、イオン交換樹脂を利用する方法等が利用されているが、効率的かつ経済的にほう素を除去する技術は確立されていない。そのため、これらの排水や浸出水は、環境水中へのほう素汚染源になる可能性が高いと考えられる。しかし、環境中でのほう素の挙動や分布等に関する情報がほとんど明らかになつてないため、ほう素による汚染の対策に不可欠である汚染経路や汚染源を特定することは困難である。

これまで、環境における物質の起源の特定には、安定同位体を用いた手法が硫黄や鉛等の元素について用いられている。ほう素は質量数が10と11の2種類の安定同位体を持ち、その質量差が10%と大きいため、環境中での物理・化学反応過程等において同位体分別が生じやすいと考えられている。したがって、これまで主に表面電離型質量分析法により

行われていたほう素安定同位体比測定をICP質量分析法により、迅速に行うことができれば、測定精度はやや劣るが、環境中のほう素の安定同位体比分布が明らかになってくることと期待される。

本研究では、ICP質量分析装置によるほう素安定同位体比の測定法の確立を目的として、バックグラウンドの影響、メモリー効果、安定性、マトリックス成分の影響及び同位体比測定精度などの基礎的な条件の検討を行った。また、様々な環境水中のほう素濃度とその安定同位体比を測定し、環境中のほう素安定同位体比の分布に関する知見を得ることができたので紹介する。

## 2. 実験

### 2. 1 試薬

ほう素の同位体比の標準試薬としてNIST (National Institute of Standard and Technology) のSRM951を用いた。SRM951のほう素同位対比 ( $^{10}\text{B} / {^{11}\text{B}}$ ) は、 $0.2473 \pm 0.0002$ である。

塩酸は、市販の超高純度分析用試薬 (Ultrapure HCl, 関東化学) を用いた。

### 2. 2 試料の前処理

SRM951は、塩酸に溶解させ、 $20\mu\text{g/L}$  ( $1\text{mol dm}^{-3}$  塩酸酸性) に調製した。

試料は、テフロンビーカーに分取し、塩酸を加え、静かに加熱分解した。試料水中のほう素濃度は予めICP発光分光分析装置 (SPS4500, セイコー電子製) により定量し、 $20\mu\text{g/L}$  ( $1\text{mol dm}^{-3}$  塩酸酸性) になるように希釈した後、ICP質量分析装置

\* (財)九州環境管理協会 分析科学部

により同位体測定をした。

### 2. 3 同位体測定

ほう素の同位体の測定には、ICP質量分析装置(HP4500, 横河アナリティカルシステムズ社製)を用いた。装置に関する初期条件を表1に示す。ほう素同位体比( $^{10}\text{B} / ^{11}\text{B}$ )は、SRM951( $^{10}\text{B} / ^{11}\text{B} = 0.2473 \pm 0.0002$ )を用いた外部標準法により決定した。

表1. HP4500の初期条件

装置名	HP4500
RFパワー	1500kW
測定質量数(m/z)	10, 11
積分時間	1.0秒
繰り返し回数	5回

## 3. 結果および考察

### 3. 1 試薬バックグラウンドの影響

本実験で使用した試薬中のほう素のカウント数を測定した。ブランク試料(1mol dm<sup>-3</sup> 塩酸)とSRM951溶液(20μg/L)の $^{10}\text{B}$ と $^{11}\text{B}$ のカウント数と標準偏差を表2に示す。これより、試薬中に不純物として含まれる $^{10}\text{B}$ と $^{11}\text{B}$ のカウント数は、SRM951溶液の双方の質量数のカウント数に対してそれぞれ4.0と4.2%であった。1試料の測定内の5回の繰り返し測定による $^{10}\text{B}$ と $^{11}\text{B}$ のカウント数の変動が数%程度であることから、同位体比測定に対するバックグラウンドの影響は小さく、無視できるものと考えられる。

表2. ブランク試料とSRM951のカウント数(n=5)

試料名	カウント数(cps)	
	$^{10}\text{B}$	$^{11}\text{B}$
1mol dm <sup>-3</sup> HCl	1944 ± 88	8182 ± 412
SRM951	48982 ± 1434	191980 ± 6058

### 3. 2 メモリー効果に関する検討

ほう素は、サンプル導入チューブの壁面に吸着しやすい性質を有しているため、ICP-MSで定量す

る場合でも直前に測定した試料中のほう素の影響を受けないように十分に注意する必要がある。本研究内の同位体測定においても、1試料の測定に約3分間試料の導入ラインに試料溶液を流すため、次試料の測定に影響を与えやすい。したがって、このメモリーによる測定値への影響を防ぐため、測定毎に機器内のラインを塩酸で洗浄する必要がある。図1にSRM951溶液(20μg/L)の測定直後を0分とした時の、1mol dm<sup>-3</sup> 塩酸による洗浄時間と $^{10}\text{B}$ と $^{11}\text{B}$ のカウント数の関係を示した。この結果より、1mol dm<sup>-3</sup> HClで4分間洗浄すれば、 $^{10}\text{B}$ と $^{11}\text{B}$ のカウント数は、それぞれ2163cpsと9417cpsと試薬ブランク溶液とほぼ同じカウント数まで低下することが確認された。従って、1試料の測定終了後に、1mol dm<sup>-3</sup> HClで5分間の洗浄時間を設定した。

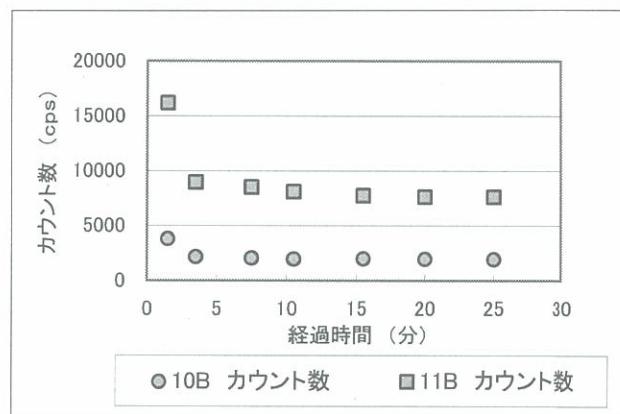


図1.  $^{10}\text{B}$ と $^{11}\text{B}$ のカウント数と洗浄時間の関係

### 3. 3 測定における時間安定性

ICP-MSによる長時間の測定においては、一般にカウント数が時間と共に変動し、その変動は質量数に依存する。そこで、 $^{10}\text{B}$ と $^{11}\text{B}$ のカウント数と同位体比( $^{10}\text{B} / ^{11}\text{B}$ )の安定性について検討した。その結果、 $^{10}\text{B}$ と $^{11}\text{B}$ のカウント数は、徐々に減少し、測定を開始してから4時間後には16~20%のカウント数の減少が観測された。この変動は、1試料の測定時間である数分間内では無視できるものと考えられる。それに対して、同位体比( $^{10}\text{B} / ^{11}\text{B}$ )は、約4時間の測定において、0.2446から0.2494まで約20%変動することが確認された。さらに同

位体比の変動は、短時間の測定の中でも±10%以上と非常に大きいことから、実試料の測定の直前にSRM951溶液を測定し、外部標準法において補正した。

### 3.4 マトリックス成分の影響

実際の試料をICP-MSで分析する場合、マトリックス成分が目的元素の測定質量数に影響することがある。ほう素の安定同位体比測定では、測定質量数が10, 11と小さいため、他の分子イオンの化学的干渉による同位体比の測定値への影響は、ほとんど無視できると考えられる。逆に測定質量数が小さいと、プラズマによりイオン化され、イオンビームとして質量分析部に導入される場合、より質量数の大きい元素に弾き飛ばされる等の物理的干渉が生じる可能性がある。ここで、SRM951にマトリックス成分(Na, K, Ca, Mg)のほう素安定同位体比値への影響について検討した。マトリックス成分が存在しない場合の同位体比値を1とした場合の相対値を表3に示す。

その結果、100mg/L程度のマトリックス成分が共存していても、同位体比値への影響は小さいことが確認された。高濃度のマトリックス成分を含む試料でも、安定同位体比の測定時には、試料中のほう素濃度を20μg/Lに希釈することにより、高濃度のマトリックス成分も同時に希釈される。したがって、処分場浸出水等の高濃度マトリックス成分を含む試料でも、ほう素の安定同位体比測定が可能であることが確認された。

表3. マトリックス成分の影響

元素	マトリックス成分濃度 (mg/L)			
	20	100	150	200
Na	0.997	0.998	0.956	0.903
K	0.992	0.993	0.968	0.912
Ca	0.998	0.981	0.954	0.895
Mg	0.995	0.938	0.966	0.875

### 3.5 環境水試料への適用

約30試料の環境水中のほう素の濃度と安定同位体比を測定した。そのうち、16試料の測定結果を

表4に示す。

5回の繰り返し測定による相対標準偏差は5%以内であった。また、前処理操作における5回の繰り返し操作による相対標準偏差も数%内であり、精度の良い同位体比測定が可能であることが確認された。

ほう素濃度と同位体比値の関係を検討した結果、相関関係は得られなかった。ここでは、環境中のほう素安定同位体比の分布に関する情報が得られたので紹介する。

### 3.5.1 A処分場とB処分場の同位対比の違い

2箇所の最終埋立処分場からの浸出水中のほう素濃度及び安定同位体比の測定を行った。その結果を表4に示す。

A処分場の浸出水中のほう素濃度は0.22~1.37mg/L, B処分場の浸出水中は、0.20~0.66mg/Lであった。各処分場からの浸出水中のほう素濃度と安定同位体比値の関係を図2に示す。これより、A処分場のほう素同位体比は0.255~0.260付近、B処分場の場合は、0.240~0.245付近に分布することが確認された。また、A処分場とB処分場の同位対比を平均すると、それぞれ0.2578と0.2431となり、その差は0.0147と測定による変動より大きいことから、各処分場からの浸出水中のほう素安定同位体比値の違いは有意差であると考えられる。この浸出水中のほう素安定同位体比値が異なる要因として、浸出水中のほう素の起源が処分場内のガラスくずや陶器類等の廃棄物であるという報告がなされて

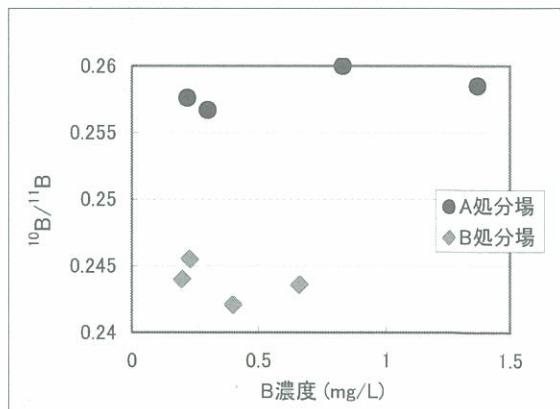


図2. 浸出水中のほう素濃度と同位体の関係

いる<sup>3)</sup>。したがって、今後これらの各処分場内の廃棄物中のほう素の安定同位対比値を測定することができれば、浸出水との関連がより明確になると思われる。

### 3. 5. 2 C 地区におけるほう素同位体比の分布

C 地区内では、ダム水、浄水及び周辺の河川水の測定を行った。ダム水と浄水のほう素濃度は 0.02 mg / L と低く、安定同位体比値はそれぞれ 0.2408 と 0.2421 であった。一方、河川水では、ほう素濃度は低く、河川水 1 のほう素安定同位体比値は 0.2394～0.2411 とダム水や浄水と近い値を示したのに対し、河川水 2 の試料では 0.2494～0.2517 とダム水や河川水 1 と比較して高かった。従って、河川水 2 においては、他の地点とは異なる起源のほう素が混入している可能性が示唆され、同一地域内の河川水において、ほう素濃度が同じレベルの濃度であっても、その安定同位体比値は異なることが確認された。

## 4. おわりに

本研究により、ICP-MS を用いた環境水中のほう素安定同位体比の測定が数%の精度で測定可能であることが確認された。また、本法により、河川水等の環境水試料のほう素安定同位体比を測定した結果、ほう素の安定同位対比値の分布に関する情報を得ることができ、水質汚染等の起源を特定する手法としての有用性が示唆された。今後、廃棄物試料や土壌等の固体試料中のほう素の安定同位対比の測定が可能になれば、さらに本法の汎用性が広がると考

えられる。

## <参考文献>

- 1) 白石寛明, 国立環境研究所特別研究報告, SR - 28 - 99, 1999.
- 2) 安原昭夫, 水環境学会誌, 17, 299 - 303, 1994.
- 3) 吉永淳一, 環境化学, 11, 17 - 25, 2001

表4. 環境中のほう素の濃度と同位体比測定の結果

分類	種類	B濃度 (mg / L)	$^{10}\text{B} / ^{11}\text{B}$ 値	分類	種類	B濃度 (mg / L)	$^{10}\text{B} / ^{11}\text{B}$ 値
A 処分場	浸出水	1.37	$0.2585 \pm 0.0017$	C 地区	ダム水	0.02	$0.2408 \pm 0.0005$
		0.22	$0.2576 \pm 0.0016$		浄水	0.02	$0.2421 \pm 0.0008$
		0.30	$0.2567 \pm 0.0023$		河川水 1	0.08	$0.2411 \pm 0.0009$
		0.83	$0.2600 \pm 0.0011$		1	0.10	$0.2394 \pm 0.0018$
B 処分場	浸出水	0.66	$0.2436 \pm 0.0010$		河川水 2	0.31	$0.2397 \pm 0.0028$
		0.20	$0.2440 \pm 0.0020$		2	0.10	$0.2517 \pm 0.0030$
		0.23	$0.2445 \pm 0.0023$			0.42	$0.2508 \pm 0.0005$
		0.40	$0.2441 \pm 0.0019$			0.56	$0.2494 \pm 0.0058$