

ICP-MS による地下水中の鉛同位体比分析法の検討

座間味佳孝

Analysis of lead isotope ratios in groundwater using ICP-MS.

Yoshitaka ZAMAMI

要旨：地下水中の鉛同位体比を分析するための ICP-MS における装置条件を検討し、沖縄県中南部で採取された地下水 8 試料の鉛同位体比の分析を行った。結果として $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ が 2.083 - 2.120, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ が 0.855 - 0.875 であり、RSD%は $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ で 0.37% - 1.58%, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ で 0.31% - 0.80%であった。また、総 Pb の定量値は 0.03ppb - 0.21ppb であり、定量値が低い試料で RSD%が大きい傾向がみられたことから、今後は試料の濃縮等により測定時の信号強度を大きくする必要がある。今回測定した地下水中の鉛同位体比の結果と RSD%について、沖縄県内におけるローカルな特徴を見出すことは難しいが、世界各国の鉛鉱石の鉛同位体比に対しては比較・判別可能なレベルであった。

Key words：鉛同位体比, ICP-MS, 誘導結合プラズマ質量分析装置, 地下水

I はじめに

周辺環境に影響を及ぼす事件・事故等が発生した際、当所においても対象地域の汚染状況について調査を行ってきたが、検出された物質がその事故等に由来するものと断定できるかが問題となってきた。特に鉛は、土壤中に多く存在するため、試料から検出されても自然由来か、人為的な汚染によるものなのか判断が難しくなる事例も少なくない。

土壌汚染対策法における溶出試験においては、0.45 μm のろ紙でろ過したろ液を検査試料とするが、沖縄県の土壌は粒子が細かく、粒径が 0.45 μm 以下の粒子も存在するため¹⁾、ろ液に土壌粒子が混入し、鉛が検出される事がある。これにより、基準値を超過する事例もあった。こうした事例について当所では、含有試験や、さらに粒度分布計等により土壌の性状を調べ、鉛が天然由来（土壌由来）かを判定してきた。

しかしながら、地下水試料の場合、供給源となりうる土壌を採取することが難しいため、上記のような手法を用いることができない。特に鉛濃度が低い地下水試料の場合は、継続的な水質調査が実施されており、鉛濃度の変動が把握できている湧水でないかぎり、自然由来か人為的な汚染かを判定することは難しい。

そこで、本報では、鉛の安定同位体比による判別手法に着目した。鉛には 4 つの安定同位体が存在し、それぞれ生成起源が異なる。 ^{204}Pb は地球誕生時から存在しているが、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb はそれぞれ ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th の放射性壊変による生成物である。4 つの安定同位体の存在比は地域により異なり、その存在比を利用すること

で、文化財等の産地同定等に用いられてきた^{2,3)}。また、環境試料についても鉛同位体比の分析が行われており、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS)⁴⁾ およびマルチコレクタ型誘導結合プラズマ質量分析装置 (MC-ICP-MS)⁵⁾ による分析では装置条件や分析方法について検討・報告がなされている。

したがって、これらの技術を応用し、平常時の地下水中の鉛同位体比を把握できれば、土壌、地下水汚染発生時にその起源推定の一助になると考えられる。

しかしながら、MC-ICP-MS に対し感度、精度が劣る ICP-MS では、地下水のような鉛濃度 1 $\mu\text{g/L}$ 未満の試料を対象とした報告は少ない。また、沖縄県の環境試料を対象とした報告も少ない。

よって本報では、地下水中の鉛同位体比を精度良く分析するために、ICP-MS の最適な装置条件の検討し、その条件のもと、沖縄県中南部で採取された地下水試料の鉛同位体比を把握することを目的として、分析を行ったので報告する。

II 装置条件の検討

1. 装置・実験器具・試薬類

鉛同位体比測定には、Agilent Technology 製の ICP-MS である Agilent 7900 を用いた。

試料の調整には、超純水製造装置 (ADVANTAGE A10, MILLI-Q 製) で製造された超純水を用いた。試料の分解には電子工業用 EL 硝酸 (富士フィルム和光純薬製 70%w/w, 以降に表記する硝酸溶液のパーセンテージは

この製品を基準とした v/v%である) を用いた。

試料の分解容器には、事前に 5%硝酸で一晩以上浸漬し、超純水で洗浄したポリプロピレン製容器を用いた。

装置のオートチューニングには Turning solution for ICP-MS (Ce, Co, Li, Mg, Tl, Y 各 1 µg/L Agilent Technology 製), 装置条件検討時のチューニング溶液には原子吸光用 Tl 標準液 (1,000 mg/L を 4 µg/L 5%硝酸溶液となるように希釈) を用いた。

総 Pb の定量は内部標準法を用いた。検量線作成用の標準液には Custom Assurance Standard XSTC-760C (Pb 濃度 1 mg/L, SPEX CertiPrep 製) を用い、希釈して 0.1 µg/L - 10 µg/L (5%硝酸溶液) の範囲で検量線を作成した。

内部標準液は Multi-element Internal Standard CLISS-1 (SPEX CertiPrep 製 Bi, Ho, In, ⁶Li, Sc, Tb, Y 各 10 µg/L) を 1 µg/L 5%硝酸溶液に希釈したものを用いた。

質量差別効果補正用の鉛同位体標準液には NMIJ CRM 3681-a No.25 (産業総合研究所作成 総 Pb 1003.7 mg/L) を 1 µg/L 5%硝酸溶液に希釈したものを用いた。同位体存在度の認証値と拡張不確かさを表 2-1 に示す。

2. 装置・分析条件の検討

(1) 試料の導入

ICP-MS にはオートサンプラー (SPS4, Agilent technology 製) が付属しており、試料はペリスタポンプにより導入される。しかしながら、ペリスタポンプのチューブを抜くことによるシグナルの乱れが確認されたため (図 2-1), 負圧吸引により試料を導入した。

表 2-1. 鉛同位体標準液の同位体存在度の認証値と拡張不確かさ。

	認証値 同位体存在度 (mol/mol)	拡張不確かさ 同位体存在度 (mol/mol)
²⁰⁸ Pb	0.522978	0.000016
²⁰⁷ Pb	0.214725	0.000010
²⁰⁶ Pb	0.248557	0.000009

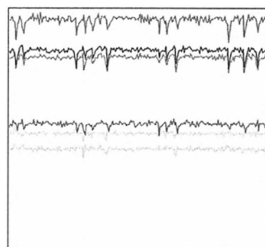


図 2-1. ペリスタポンプに起因する ICP-MS の信号乱れ。

(2) 装置条件の検討

ICP-MS 起動時に行うオートチューニングでは、低質量数から高質量数の元素の測定ができるよう、装置のパラメータが設定されるが、本報では質量数の大きい ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb のみをより精度良く分析することが重要である。よってオートチューニング後、鉛と質量数の近い Tl 標準液 (4 µg/L 5%硝酸溶液) をチューニング溶液として、Tl のカウントが大きく、かつ RSD% が小さくなるよう、各パラメータを調整した。その後、鉛同位体標準液 (1 µg/L 5%硝酸溶液) を通液し、標準液の鉛同位体比と測定値の差が小さいことを確認した。

チューニング時に設定する各種パラメータの内、²⁰⁵Tl のカウント数、RSD% に影響を与えたものについて、表 2-2 に記す。表内で ²⁰⁵Tl カウント数が大きく、RSD% が小さいものを、実際の測定条件として採用した。また、表 2-3 に最適化前後の装置条件をまとめた。

表 2-2. 各パラメータ変更による ²⁰⁵Tl カウント数、RSD(%) の変化 (A: サンプリング位置, B: ガス流量, C: 引き出し電極 2, D: オメガバイアス, 最適と判断したパラメータに網掛けをした)。

	サンプリング位置(mm)	²⁰⁵ Tl カウント	RSD(%)
A	5.0	128,289	4.04
	6.5	179,538	1.59
	7.0	177,460	1.24
	7.5	171,077	1.22
	10.0	105,398	1.42
	ガス流量(mL/min)	²⁰⁵ Tl カウント	RSD(%)
B	0.80	57,654	2.45
	0.95	167,962	1.35
	0.98	180,506	1.19
	0.99	178,948	1.14
	1.00	181,476	1.39
	1.20	27,653	3.16
	引き出し電極2(V)	²⁰⁵ Tl カウント	RSD(%)
C	180	184,787	1.75
	190	193,589	1.92
	198	198,268	1.42
	200	193,768	1.49
	205	196,530	1.4
	210	190,252	1.53
	215	187,093	1.57
	220	183,373	1.3
	225	173,890	1.13
	225	173,890	1.13
	オメガバイアス(V)	²⁰⁵ Tl カウント	RSD(%)
D	50	88,357	1.33
	80	166,983	1.26
	85	173,890	1.13
	90	177,745	1.09
	95	182,691	1.43
	100	181,356	1.22
	110	178,163	1.26
	110	178,163	1.26

表 2-3. 装置条件最適化前後の ICP-MS のパラメータ (左: オートチューニング時, 右: 最適化後).

プラズマパラメータ		プラズマパラメータ	
RFパワー	1600 W	RFパワー	1600 W
RFマッチング	1.8 V	RFマッチング	1.8 V
サンプリング位置	10.0 mm	サンプリング位置	7.0 mm
キャリアガス	0.71 mL/min	キャリアガス	0.99 mL/min
オプションガス	0.00%	オプションガス	0.00%
ネブライザポンプ	0.10 rps	ネブライザポンプ	0.10 rps
スプレーチャンバ温度	2°C	スプレーチャンバ温度	2°C
ガス切り替え	希釈ガス	ガス切り替え	希釈ガス
メークアップ/希釈ガス	0.28 mL/min	メークアップ/希釈ガス	0.28 mL/min

レンズパラメータ		レンズパラメータ	
引き出し電極1	0.0 V	引き出し電極1	0.0 V
引き出し電極2	-250 V	引き出し電極2	-225 V
オメガバイアス	-105 V	オメガバイアス	-90 V
オメガレンズ	11.0 V	オメガレンズ	11.8 V
セル入射	-30 V	セル入射	-30 V
セル出射	-50 V	セル出射	-50 V
偏向レンズ	150 V	偏向レンズ	150 V
プレートバイアス	-35 V	プレートバイアス	-55 V

セルパラメータ		セルパラメータ	
ガスの使用	いいえ	ガスの使用	いいえ
He流量	0.0 mL	He流量	0.0 mL
H2流量	0.0 mL	H2流量	0.0 mL
OctP バイアス	-8.0 V	OctP バイアス	-8.0 V
OctP RF	180 V	OctP RF	190 V
エネルギーディスクミネーション	5.0 V	エネルギーディスクミネーション	3.0 V

(3) 分析条件の検討

鉛同位体比測定時の条件のうち、各同位体測定時の積分時間、スイープ回数/繰り返し、ピークポイント数が、主に鉛同位体比の測定値および RSD% に影響を与えることが知られており、先行研究から、積分時間を長く、スイープ回数/繰り返しを多くすることで精度良く測定できることが知られている⁶⁾。

積分時間は質量数毎に設定が可能であり、長く取ることによって分析精度が向上するが、その分測定時間が長くなる。当所で所有する ICP-MS は、スイープ回数/繰り返しを 1000 以上に設定できないため、表 2-4 のとおりに積分時間、スイープ回数/繰り返しを設定した。

表 2-4. ピークポイント数検討時の分析条件.

	積分時間	繰り返し	スイープ回数/繰り返し
²⁰⁸ Pb	1.0 s		
²⁰⁷ Pb	10.0 s	10回	1000
²⁰⁶ Pb	10.0 s		

表 2-5. ピークポイント数と測定値.

ピークポイント数	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	RSD(%)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	RSD(%)
1点	2.1035	0.18917	0.8607	0.15999
3点	2.0892	0.16522	0.8612	0.15420
6点	2.1643	0.20825	0.8777	0.21807
認証値	2.10406		0.863888	

この条件下で分析時の最適なピークポイント数を検討した。結果を表 2-5 に示す。

ピークポイントが 1 点、3 点の時に認証値とのずれが小さく、RSD% も 0.2 未満となった。両者を比較すると大きな差は見られなかったため、1 試料あたりの測定時間を短くすることのできる 1 点を実試料測定時のピークポイント数として採用した。

III 地下水試料の分析

1. サンプリング地点

沖縄本島中南部 8 地点で地下水を採取した (図 3-1, 表 3-1)。採取後、試料の体積に対して 1% 容量の硝酸を加えて保存した。

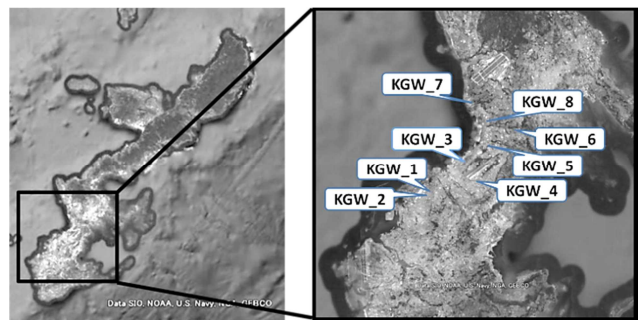


図 3-1. 採水地点.

表 3-1. 採水地点と地点番号.

地点名	市町村	地点番号
宮城ミーガー	浦添市	KGW_1
屋富祖メヌガー		KGW_2
メンダカリヒージャーガー	宜野湾市	KGW_3
沖縄国際大学		KGW_4
チュンナガー	北中城村	KGW_5
喜舎場ウブガー		KGW_6
北谷町役場	北谷町	KGW_7
宇地原ホースガー		KGW_8

2. 試料の前処理

事前に洗浄した 65 mL ポリプロピレン容器に試料を 50 mL 分取し、電子工業用 EL 硝酸を 2.5 mL 加え、ヒートブロック (DigiPREP, GL サイエンス製) で 100°C, 2 時間加熱後、50 mL に定容して ICP-MS により総 Pb, 鉛同位体を測定した。

3. 測定時の装置条件

(1) 総 Pb の測定

総 Pb の測定では、オートチューニングで設定された装置条件を用いた (表 2-3, 左)。また、定量は ²⁰⁸Pb で行い、測定時の積分時間は 0.3 s, 繰り返し回数 3 回, スイープ/繰り返しを 100 として分析を行った。

(2) 鉛同位体比の測定

鉛同位体比の測定では、装置条件、分析条件の検討で定めた表 2-3 右, 表 2-4, 表 2-5 の条件を用いた。

4. 質量差別効果の補正

ICP-MS で同位体比を測定する場合、試料中の元素がイオン化され四重極部に到達するまでに、各同位体の質量の違いによる質量差別効果が生じる。それにより、実試料中の同位体比と ICP-MS により検出される同位体比にずれが生じるため、その補正が必要となる。補正には比較標準化法、内部標準法等が用いられる^{6, 7)}。

鉛同位体比分析の場合、比較標準化法では、測定試料の前後に鉛同位体比既知の試料を測定し、各タイミングの測定値と真値とのずれを係数で表す。それを間に測定した試料に乗じることで質量差別効果を補正する。

一方、内部標準法では、鉛と質量数が近く 2 つの安定同位体 (²⁰⁵Tl, ²⁰³Tl) をもつタリウムを内部標準元素とし、同位体存在度既知のタリウムを試料に添加する。測定時の ²⁰⁵Tl と ²⁰³Tl の測定値と真値のずれを質量差別効果の大きさとみなし、鉛同位体比を補正する。しかしながら、同法では、添加する ²⁰⁵Tl と ¹H により偶発的に発

生する ²⁰⁵Tl¹H が ²⁰⁶Pb と干渉することで、測定値の RSD% が大きくなる例も報告されている⁶⁾。また、測定対象である地下水は総 Pb 濃度が低く、²⁰⁵Tl¹H の干渉を避けることが難しいと考えられる。

したがって、本報では内部標準法は用いず、比較標準化法により質量差別効果を補正した。

IV 結果と考察

1. 地下水における鉛同位体比の分析結果

沖縄県中南部 8 地点で採取された地下水中の鉛同位体比を分析した結果、鉛同位体比は ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb が 2.083 - 2.120, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb が 0.855 - 0.875 であり、RSD% は ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb で 0.37% - 1.58%, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb で 0.31% - 0.80% であった (図 4-1)。

今回の測定結果では、誤差範囲を含めると、各採取地点の地域差はほとんど見られなかった。しかしながら、図 4-2 で示すように、世界各地の鉛鉱床の鉛同位体比と今回の測定結果を比較すると、誤差範囲を含め、沖縄県中南部の地下水の鉛同位体比と世界各国の鉛鉱床における鉛同位体比が比較・判別することができるレベルだと考えられた。

Sample	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	RSD(%)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	RSD(%)
KGW_1	2.096	0.75	0.856	0.44
KGW_2	2.108	0.64	0.865	0.37
KGW_3	2.120	1.29	0.864	0.72
KGW_4	2.113	0.37	0.874	0.38
KGW_5	2.099	1.58	0.861	0.81
KGW_6	2.112	0.79	0.875	0.60
KGW_7	2.083	1.27	0.861	0.65
KGW_8	2.087	1.08	0.855	0.65

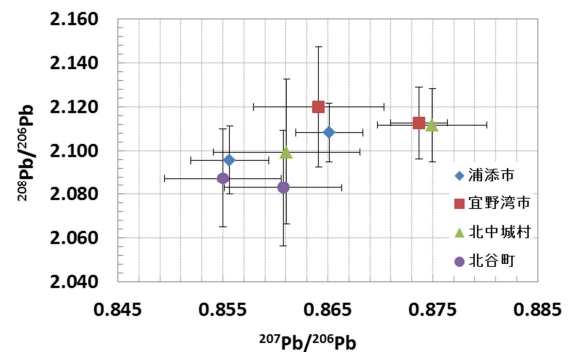


図 4-1. 沖縄県中南部で採取された地下水の鉛同位体比 (上: 個別データ, 下: 分布図)。

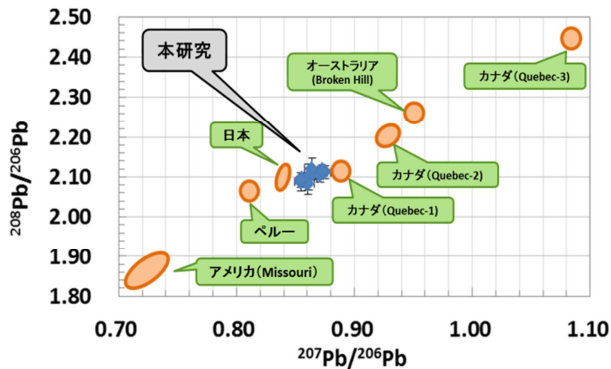


図 4-2. 本研究の鉛同位体比と世界各地の鉛鉱床における鉛同位体比の比較 (Hirao *et al.*,1986⁸⁾, 加田平 2010⁹⁾ を参考に作成).

2. 鉛同位体比の RSD%について

採取された地下水の総 Pb の定量値は 0.03ppb - 0.21ppb となった (表 4-1).

総 Pb 濃度の低い試料は、鉛同位体比の RSD%が大きくなる傾向が見られた (図 4-3). これは、濃度が低いことで ICP-MS で計数されるカウント数が少なくなったことが原因だと考えられる. 今回の分析では濃縮等の操作は行っていないが、地下水より総 Pb 濃度の低い海水について、キレート樹脂を用いて濃縮する方法が報告されていることから¹⁰⁾, 今後は熱濃縮, キレート樹脂等を用いて試料を濃縮することで, RSD%をさらに小さくできると期待される.

表 4-1. 採取された地下水の総 Pb 定量値.

Sample	総Pb定量値(ppb)	RSD(%)
KGW_1	0.21	3.28
KGW_2	0.11	3.26
KGW_3	0.06	4.55
KGW_4	0.16	0.95
KGW_5	0.03	2.11
KGW_6	0.15	4.91
KGW_7	0.03	2.13
KGW_8	0.06	2.88

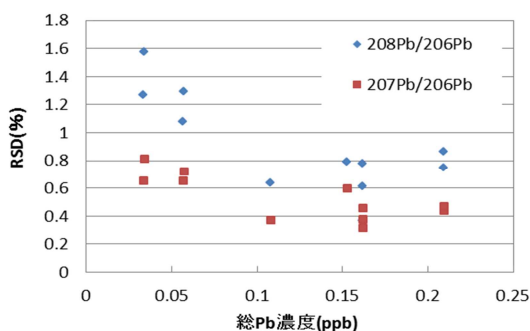


図 4-3. 総 Pb 濃度が鉛同位体比測定時の RSD(%)に与える影響.

V まとめ

ICP-MS の装置条件の内, サンプリング位置, キャリアガス, 引き出し電極 2, オメガバイアスを調整し, 測定条件の内, 積分時間を ²⁰⁸Pb で 1.0 s, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁶Pb で 10.0 s とし, スイープ回数/繰り返しを 1000, ピークポイントを 1 点とすることで, 鉛同位体比分析時の RSD (%) を 0.2 未満の水準で測定することができた.

同条件にて沖縄本島中南部で採取された地下水の鉛同位体比を分析した結果, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb が 2.083 - 2.120, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb が 0.855 - 0.875 であり, RSD%は ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb で 0.37% - 1.58%, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb で 0.31% - 0.80% となった. 総 Pb 定量値の低い試料で RSD%が高くなる傾向がみられ, 今後は, 試料の濃縮などを検討する必要がある.

今回の測定結果から, 地下水中の鉛同位体比について, ローカルな違いは判別できなかったが, 世界各地の鉛鉱床の値と比較した場合は, 誤差範囲を含めて判別可能な水準で測定ができた.

VI 参考文献

- 座間味佳孝, 知花睦, 金城孝一 (2014) 沖縄県内主要土壌の粒度分布および流出濁水における懸濁物質の粒度分布, 沖縄県衛生環境研究所報, 48, 63-66.
- 平尾良光 (2008) 鉛同位体比法の応用 - 歴史資料の産地推定 -. RADIOISOTOPES, 57, 709-721.
- 平尾良光, 榎本淳子 (1994) 鉛同位対比法による古代鉄器の原料産地推定の試み. 日本文化財科学会誌, 29, 41-54.
- 中込和徳ほか (2005), 誘導結合プラズマ質量分析法による降水中鉛安定同位体比の測定条件の検討. 全国環境研会誌, 30, No.4, 227-232.
- Masaharu.T, Tsuyoshi.I (2006), Development of rapid and precise Pb isotope analytical techniques using MC-ICP-MS and new results for GSJ rock reference samples, Geochemical Journal, 40, 121-130.
- 島村佳典, 中井泉 (2013) 単一検出器型高分解能 ICP-MS を用いる鉛同位体比分析の銃弾識別への応用. 分析化学, 62, No.9, 765-774.
- 野々瀬菜穂子ほか (1998) 同位体希釈/誘導結合プラズマ質量分析法による金属イオン濃度測定の国際比較, 分析化学, 47(4), 239-247.
- Hirao. Y, Mabuchi. H, Fukuda. E, Tanaka. H, Imamura. T, Todoroki. H, Kimura. K, Matsumoto. E, (1986) Lead isotope ratios in Tokyo Bay sediments and their

implications in the lead consumption of Japanese industries.
Geochemical Journal, 20, 1-15.

9) 加田平賢史 (2010) 堆積物コア中鉛同位体比を用いた
環境鉛汚染の歴史的な由来の識別に関する研究, 京都
大学学位論文.

10) 永石一弥ほか (2018) MC-ICP-MS を用いた海水試料
中のサブナノグラムレベルの鉛同位体比分析, 第 65
回日本地球化学会年会, 3P25.