

コリジョン/リアクションセル付き ICP-MS 法による水試料中臭化物 (Br) の定量

小林浩 小泉美樹 溝呂木彩加*

Quantitative Analyses of Bromine in Drinkable Waters by Collision/Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Hiroshi KOBAYASHI, Miki KOIZUMI and Sayaka MIZOROGI*

キーワード: ICP-MS、臭化物イオン、コリジョン・リアクションセル

水試料中に含まれる概ね $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上の臭化物イオン (以下 Br) の分析は、イオンクロマトグラフ法にて行われている¹⁻³⁾。平成26年12月の食品衛生法一部改正により清涼飲料水に分類されるミネラルウォーター (以下 MW) の規格基準に、Br を含む無機化合物として、新たに臭素酸 (HBrO_3) が追加された。臭素酸の規格基準値は $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ である。水試料に含まれる臭素酸の起源として、殺菌・消毒剤として用いられる次亜塩素酸溶液に含まれ、殺菌・消毒過程で飲料水に混入する場合⁴⁾ や、水試料に含まれる Br がオゾン処理により殺菌・消毒過程により副生成物として生じる場合などが指摘されている⁵⁾。水試料中に含まれる Br が殺菌・消毒処理過程で BrO_3 を生成する場合、分子量を元にした必要とされる Br の定量下限値は概ね $0.005 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ である。この濃度を測定する場合、イオンクロマトグラフ法で測定される Br 濃度の定量下限値が高く、理論上生成される臭素酸が規格基準値を上回り、規格規準への影響の有無の判断は困難である。そのため、より感度の高い Br の測定方法の確立が必要である。

Br の高感度分析法として ICP-MS 法⁶⁻⁸⁾ や、IC-ICP-MS 法^{9, 10)}、LC-MS/MS 法¹¹⁾ による分析が報告されている。ICP-MS 法は多元素を短時間に高感度に分析が可能であり、飲用水などの清浄な水試料では $0.45 \mu\text{m}$ 程度のろ過による前処理後、装置への導入が可能である。しかし、共存する多元素の影響やプラズマ内で生成する多原子イオンの影響が指摘され^{10, 12)}、測定値への影響の有無を確認する必要がある。多原子イオンの干渉を除去するための ICP-MS 法への付加機能として、 H_2 ガスを用いたリアクションセル法 (以下 H_2 法) や He ガスを用いたコリジョン法 (以下 He 法) が活用されつつある¹³⁾。一方、IC-ICP-MS 法や LC-MS/MS 法は Br 及び Br を含むイオン種を分析カラ

ムにより分離後測定するため、共存イオンの影響を受けにくく、Br の高感度の測定が可能であるが、ICP-MS 法に比較し測定可能な元素は極めて少ない。また、ガスクロマトグラフ法による Br の定量法が衛生試験法¹⁴⁾ に収載されているが、この方法では試料中 Br を誘導体化し GC 法により測定するため、水試料などの多試料を短時間に分析することは難しい。

我々は、ICP-MS 法により MW や飲用地下水に含まれる Br 濃度の定量を試みた。Br の同位体存在比は ^{79}Br が 50.7%、 ^{81}Br が 49.3% であり、質量数 79 と 81 の ICP-MS 法による Br の既知濃度試料では、濃度ごとにほぼ等しいカウント値が得られると推測した。しかし、全く異なるカウント値が確認されたばかりでなく、イオン干渉除去の有無及び H_2 法及び He 法による干渉除去機能の違いによるカウント値の隔たりが観察された。水試料には主要陽イオン (Na, K, Mg, Ca) や主要陰イオン (Cl , SO_4 , HCO_3) の他、試薬として添加する硝酸や、プラズマ生成に使用される Ar ガスに起因する多種類の多原子イオンが報告されている^{10, 13)}。これら元素以外に、MW や地下水にはケイ

表 1 ICP-MS の装置条件

使用機種	Agilent 7900
RF 出力	1.55 kW
プラズマガス流量	15 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
ネブライザーガス流量	1.0 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
コリジョン ガス	He
リアクション ガス	H_2
サンプル流量	0.35 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$
サンプリングタイム	0.1-0.3 s
プラズマモード	低マトリックス
H_2 ガス流量	6 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$
デイスクリミネーション電圧	3 V
He ガス流量	4.3 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$
デイスクリミネーション電圧	5 V

* 現 中北保健福祉事務所

素（以下Si）が数十 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度含まれる¹⁵⁾。Siによる一部の元素への多原子イオン干渉が報告されている¹²⁾ことから、Br測定の際にSi影響の有無を検討する必要があると考えた。

本研究では、コリジョン/リアクションセル法によるICP-MS分析による水試料に含まれる $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ レベルのBr濃度の測定可能性と定量性を検討した。

分析及び解析

1 試薬及び分析装置

Brは和光純薬社製イオンクロマトグラフ標準液を用い、Siは関東化学社製の $1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 標準液を用いた。多元素混合標準液にはこれらの標準液に、ICP-MS分析用標準液（W-X、W-V、W-XI）（和光純薬社製）を加え作成した。標準液の希釈には高純度精製水（アドバンテック社Aquarius GS500）を用い、各溶液に超高純度硝酸（関東化学社製）を1%（10mL中0.1mL）になるように加えた。

ICP-MS法の測定方法は、コリジョン/リアクションセルを用いない方法（以下No-Gas法）、 H_2 法、He法の3法である。分析にはAgilent社製ICP-MS 7900を用いた。標準系列及び試料溶液はペリポンプによりICP-MS装置に導入した。測定条件を表1に示した。なお、本検討ではIS（内部標準元素）は用いず絶対検量線法により定量した。標準系列溶液、試料溶液、標準系列溶液を順次測定し、試料測定前後に測定した標準系列のカウント値の変動が10%以内であることを確認した。そのため試料測定値のドリフト補正は行なっていない。

2 Si及びBrの濃度・カウント値の相関性と試料濃度

(1) Br既知試料における検量線

Br既知濃度試料は $0 \sim 20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ とした。測定方法はNo-Gas法、 H_2 法、He法の3法である。 ^{79}Br 及び ^{81}Br の濃度とカウント値との相関性を検証した。

(2) Si既知試料における検量線

既知濃度のSi試料における ^{79}Br 及び ^{81}Br のカウント値との相関性を検証した。測定方法は(1)と同様である。Si既知濃度は本県地下水の測定値¹⁵⁾を参考に $0 \sim 20\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ とした。

(3) MW分析における測定値の差異の検証

多元素混合標準ICP-MS分析用液（W-X、W-V、W-XI）、Br及びSiを混合し、標準系列を作成した。濃度は各元素が $0 \sim 20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、Siは(2)と同様な濃度とした。 ^{79}Br 及び ^{81}Br についてNo-Gas法、 H_2 法、He法による試料中濃度を求めた。これら3つの方法により得られた ^{79}Br 及び ^{81}Br 濃度について、分散の隔たりはF検定を用い、一対のデータに対する「平均濃度の差（等分散を仮定した2標本による検定）」はt検定により、統計的な有意さの有無を確かめた。F検定及びt検定は有意水準1%の両側検

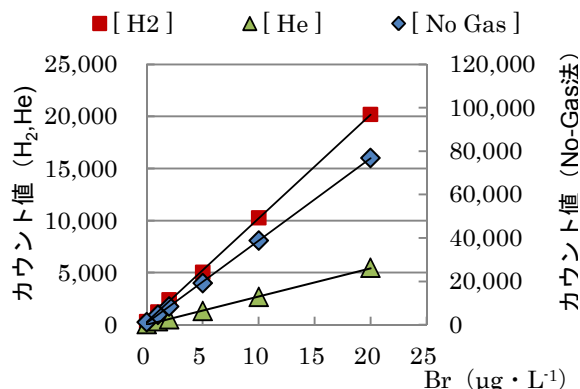


図1-1 ^{79}Br の検量線

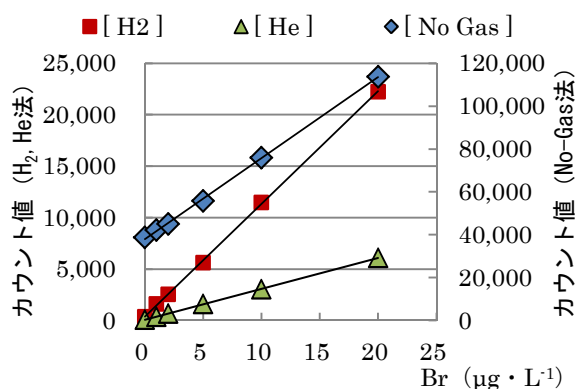


図1-2 ^{81}Br の検量線

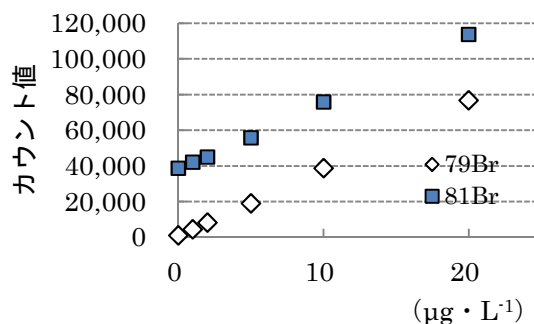


図1-3 No-Gas法のBr検量線

定（試料数49）を行なった。

結果

1 Br既知濃度試料による検量線の特徴

Br既知濃度とカウント値との相関性を図1-1~3に示した。いずれの方法においても高い相関性($r=0.99$ 以上)が観察された。しかし、No-Gas法では ^{79}Br と ^{81}Br のカウント値やy切片の隔たりが大きかった。 ^{79}Br では原点を通る直線が得られたが、 ^{81}Br の検量線のy切片は正の方向に大きく分離していた（図1-3）。一方、 H_2 法及びHe法では、 ^{79}Br 及び ^{81}Br 共に原点付近を通る直線性の高い検量

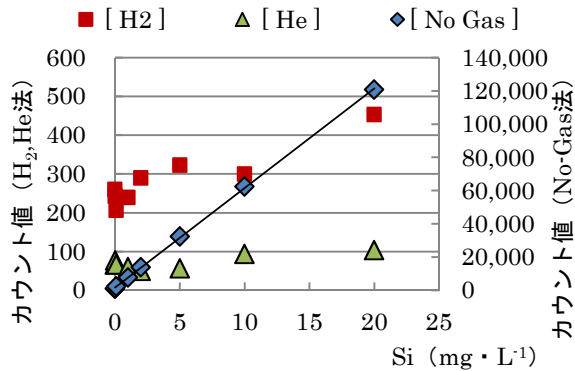


図2-1 Siに対するカウント値(M/Z 79)

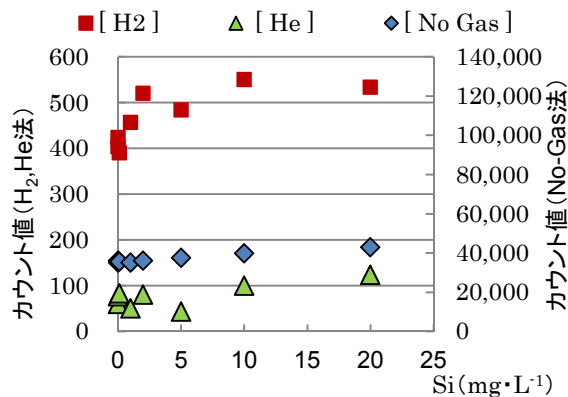


図2-2 Siに対するカウント値(M/Z 81)

線が得られた。これらの結果から、Brの定量にはH₂法及びHe法により測定の可能性が示唆された。

2 Siによる⁷⁹Brおよび⁸¹Brへの影響

既知濃度Si試料による⁷⁹Br及び⁸¹Brのカウント値との相関性を図2-1~2に示した。No-Gas法の⁷⁹BrではSi濃度が増加するに従いカウント値の増加が観察され、Brの標準系列でないにも関わらず高い相関性が観察された(図2-1)。H₂法とHe法による⁷⁹Brでは相関性は観察されなかった。この結果から、Siを含む試料の場合、No-Gas法では⁷⁹Brの測定値に大きな影響があると判断された。一方、⁸¹Brでは常に高いバックグラウンドが観察され(図2-2)、Si既知濃度試料の影響は観察されないが、図1-2で述べた⁸¹Brの検量線が原点から大きく分離していたことを加味すると、低濃度試料への測定影響が危惧された。これらの結果から、No-Gas法でのBrの定量は困難であると考えられた。

H₂法及びHe法ではSi既知濃度試料とのカウント値の相関性は観察されず、Siの干渉影響のないことが確認できた。

3 実試料の定量性

No-Gas法、H₂法、He法による⁷⁹Br及び⁸¹Brの測定値を比較した。測定結果の概要を図3-1~3に示した。⁷⁹Br

及び⁸¹Brの測定値には高い相関性が認められた。これら測定値について統計的な有意性の有無を確認した。

(1) F検定結果

⁷⁹Br及び⁸¹Brの測定値に対する等分散を仮定したF検定(有意差1%、両側検定)を行なった。概要を表2に示した。No-Gas法では⁸¹Brの測定値は⁷⁹Brの測定値より2.4倍程度高かった。No-Gas法での分散比は約0.16であり有意差(p<0.01)が認められ、測定値に隔たりがあると判断された。H₂法での分散比は1.43だったが、統計解析での有意差は認められなかった。また、He法では分散比は1.05であり有意差は認められず、分散がほぼ等しいと判断された。

(2) t検定結果

各試料において⁷⁹Br及び⁸¹Brの「1対の測定値について等分散を仮定した2標本の平均濃度の差」の検定を、有意水準1%で両側検定のt検定を行なった。No-Gas法ではP(T<t)=0.01であり、二つの質量の平均濃度の差に有意差が認められた。H₂法ではP(T<t)<0.01となりNo-Gas法と同様に有意差が認められた。He法ではP(T<t)>0.01であり有意差は認められなかった。

先のF検定及びt検定の結果から、No-Gas法およびH₂法では測定値に隔たりがあると判断され、He法での測定値には隔たりはないと判断された。

考 察

Br既知濃度試料では良好な直線性の高い検量線が得られた(図1-1~3)。しかし、No-Gas法の⁸¹Brの検量線は、y切片での原点からの隔りがあった。⁸¹Brに対するArによる多原子イオンは⁴⁰Ar⁴⁰ArHが指摘されている^{10,12}。一方、⁷⁹Brに対するArによる多原子イオンは³⁸Ar⁴⁰ArHが指摘されている¹⁰。³⁸Arと⁴⁰Arの同位体存在比は0.06%の³⁸Arに対して⁴⁰Arの存在比は99.6%と極めて高く、生成される多原子イオン(³⁸Ar⁴⁰ArH)は少ないと思われる。さらに⁷⁹BrではSi濃度とカウント値に相関性が認められ(図2-1)、Siを含む⁷⁹Brに対する多原子イオン(²⁸Si²⁸Si²³Na)が影響していると推定される。No-Gas法での⁷⁹Br、⁸¹Brの定量は、Ar及びSiに起因する多原子イオンの干渉が大きいと考えられた。また、No-Gas法では⁷⁹Br、⁸¹Brの測定値が2.4倍程度異なっていた(図3-1)。⁷⁹BrではSiに相関性が観察されている(図2-1)ことから、Brのカウント値にSiカウント値が加算され、検量線の傾きが大きくなり、各試料のカウント値に対する濃度が過少評価になったと考えられた。F検定およびt検定において、⁷⁹Brと⁸¹Brの測定値には有意な差異が認められ、No-Gas法でのBrの測定はできないと判断した。

H₂法では多原子イオン干渉が排除され、⁷⁹Br、⁸¹Brの検量線は良好であり(図1-1~2)、Siの影響のないことが確認できた(図2-1~2)。しかし、各試料の⁷⁹Br、⁸¹Br

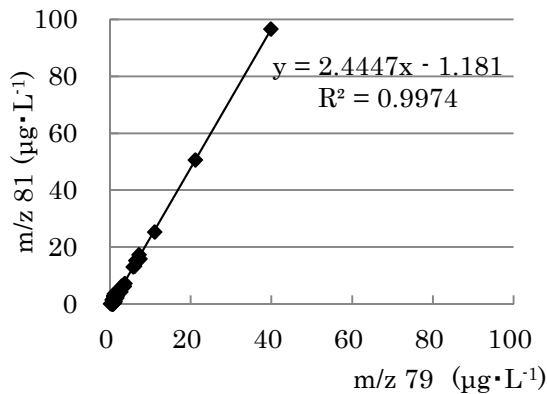


図3-1 No-Gas 法による Br 測定結果

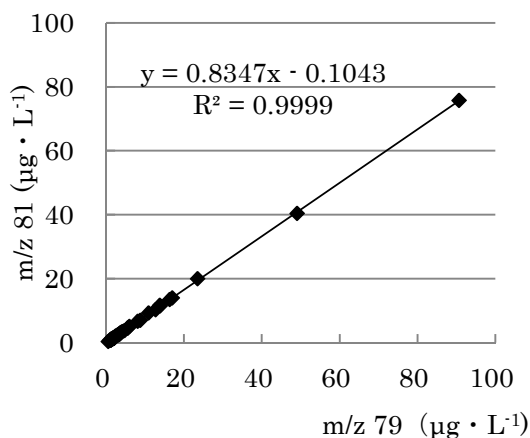


図3-2 H₂法による Br 測定結果

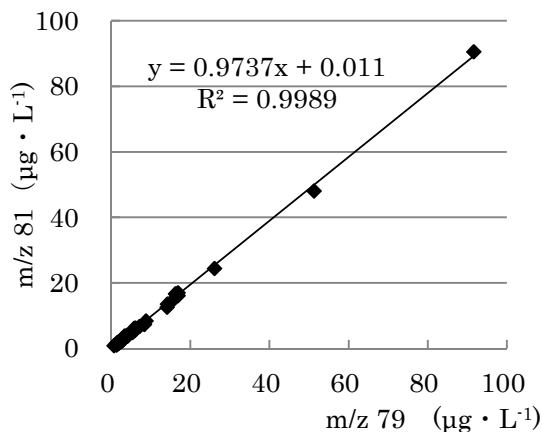


図3-3 He 法による Br 測定結果

の測定値は統計解析上異なると判断された。⁷⁹Br、⁸¹Br の検量線の傾きを比較すると、⁷⁹Br の傾きに対する ⁸¹Br の傾きが 1.3 倍程大きく、このことが測定値への僅かな低下になったと思われた。

He 法による測定では、各試料の ⁷⁹Br 及び ⁸¹Br 測定値は、統計解析での有意差は認められなかった。このことから Si の影響や多原子イオン干渉を受けずに測定できると考えられた。

これらの結果から、水試料中の Br の測定は He ガスによるコリジョンセル機能を用いた ICP-MS 法により測定することが可能であると考えられた。

まとめ

水試料には Si が必ず含まれ、その濃度は涵養される地質や地層の影響を反映する。そのため測定の際に Si の影響を受けるか否かの検討は十分に行なう必要がある。水試料に含まれる Br は希薄 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ レベル) であり、地質や海水の影響の有無により、含有濃度には濃淡がある。MW 中の Br は臭素酸を生成する可能性があり、特にオゾンや次亜塩素酸による殺菌・消毒を実施する水試料では、原水中 Br 濃度の把握は規格基準への影響の有無を判断するうえで重要である。

我々は ICP-MS 法により Br 定量を行なった。その結果、He ガスコリジョン機能を付加した ICP-MS 装置により、⁷⁹Br 及び ⁸¹Br のいずれの質量数において同じ結果を得ることができた。この方法で求められる Br 濃度は化学種によらず総 Br であるが、規格基準の BrO₃ 濃度を検討するうえで重要な分析法であることが分かった。

参考文献

- 1) 小西浩之ら：飲料水中の塩素酸及び臭素酸の実態調査，東京都安研七報，**59**，271-278 (2008)
- 2) 小西浩之ら：多摩地域における地下水中の臭化物の実態調査，東京都安研七報，**52**，240-244 (2001)
- 3) 越後信哉ら：琵琶湖・淀川水系における臭化物イオンの発生機構，土木学会論文集 G，**65**，218-225 (2009)
- 4) Howard S. Weinberg, Carrie A. Delcomyn, and Vasu Unnam: Bromate in Chlorinated Waters (Occurrence and Implications for Future Regulation), Environ. Sci. Tech., **37**, 3104-31110 (2003)
- 5) 浅見真理, 相沢貴子: 水中の臭素酸—毒性, 生成及び制御, J. Health Science, **45**, 344-355 (1999)
- 6) 松本明弘ら: マイクロウェーブ加圧酸分解-ICP 質量

表2 方法別測定結果(F 検定)の概要

	No-Gas 法		H ₂ 法		He 法	
	m/z 79	m/z 81	m/z 79	m/z 81	m/z 79	m/z 81
Max	39.84	96.56	90.70	75.71	91.66	90.57
Min	0.15	0	0.54	0.37	0.66	0.96
Ave	3.27	6.81	7.25	5.95	7.87	7.67
STD	6.43	15.74	14.61	12.19	14.92	14.53
検定	0.17		1.43		1.05	

単位: $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

- 分析法によるプラスチック中臭素の分析, 分析化学, **63**, 147 - 150 (2014)
- 7) Thi Kim Dzung Nguyen and Rainer Ludwig: Quantitative Determination of Bromine and Iodine in Food Samples Using ICP-MS, Anal. Sci., **30**, 1089-1092(2014)
- 8) Keiko Tagami and Shigeo Uchida: Concentrations of chlorine, bromine and iodine in Japanese rivers, Chemosphere, **65**, 2358-2365 (2006)
- 9) 倉田圭吾, 鈴木美成, 吉田直紀: イオンクロマトグラフィ-誘導結合プラズマ質量分析法及びエレクトロスプレーイオン化質量分析法を用いた水道水中の臭素の化学形態別分析, 分析化学, **59**, 811-816 (2010)
- 10) Kai-en Wang and Shih-Jan Jiang: Determination of Iodine and Bromine Compounds by Ion Chromatography / Dynamic Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Anal. Sci., **28**, 509-514(2008)
- 11) 古川 浩司ら: マルチモードカラムを用いたLC/MS/MS法による水道水中の臭素酸分析, 分析化学, **65**, 587-592 (2016)
- 12) 原口紘丞 他 共訳: 微量元素分析の実際 (丸善) (1995)
- 13) 高橋純一, 山田憲幸: 誘導結合プラズマ質量分析法におけるコリジョン/リアクションセル技術の展開, 分析化学, **53**, 1257-1277 (2004)
- 14) 衛生試験法・注解 (2015年版): 日本薬学会, 447-448 (2015)
- 15) 深澤喜延, 小林 浩: 富士川 (釜無川) 左岸の水質について, 山梨県衛環研所報, **34**, 6-10 (1990)

(なお, この報告の一部は, 第54回全国衛生化学技術協議会年会 (奈良市 2018年11月) にて発表した。)