

2025/11/21

秋田県環境計量証明事業所連絡協議会 主催

第28回技術研修会

自動酸分解装置 AATM を用いた ICP-MSによる金属項目の自動測定事例

ビーエルテック株式会社 東京R&Dセンター

神野 良誠

1：環境試料中の金属項目の測定について

2：自動酸分解装置(AATM (アトム))について

3：AATMを用いた測定事例

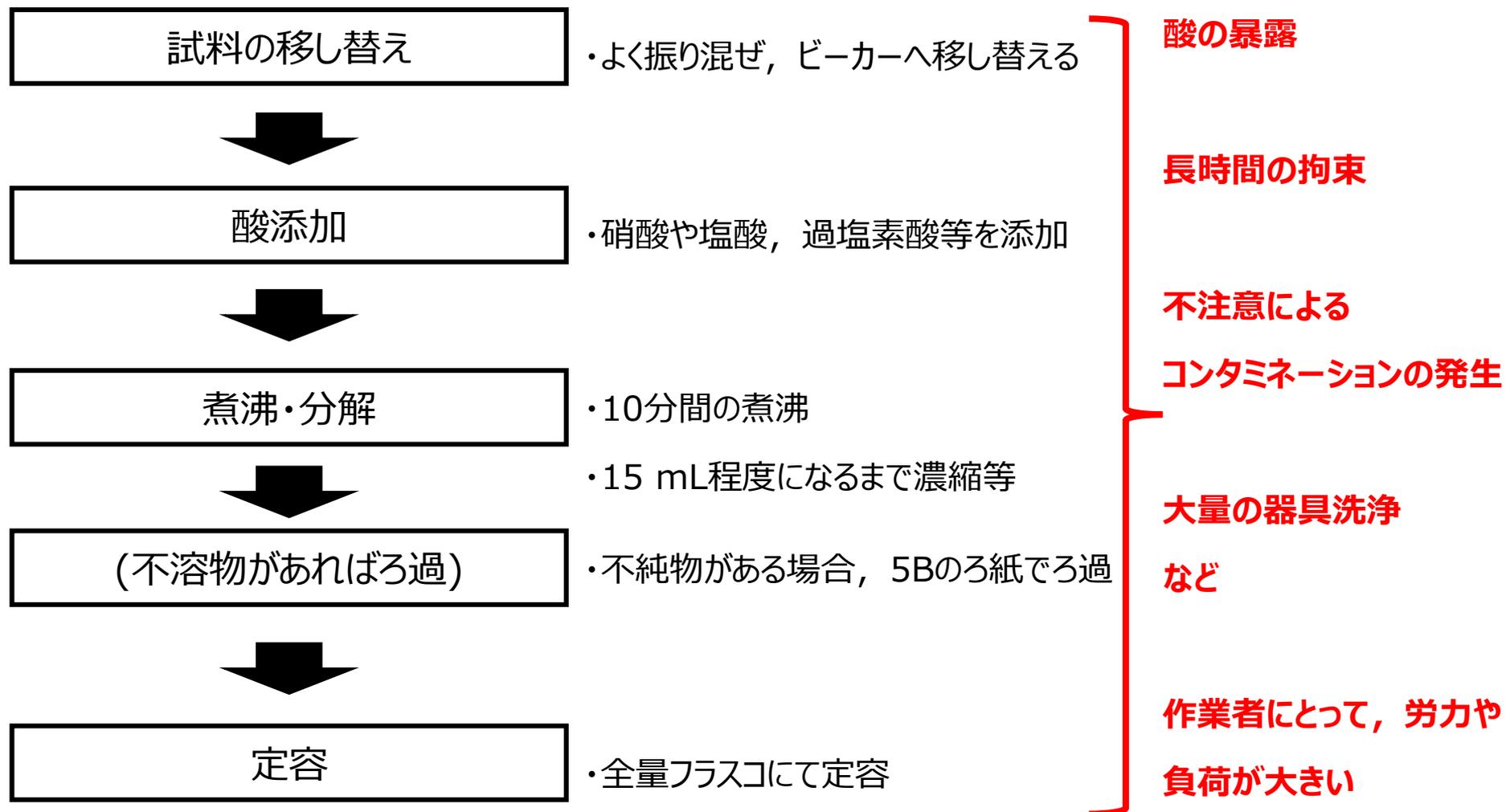
[1] AATM+ICP-MSを用いた，環境試料中の金属一斉分析
の測定事例

[2] AATM+ICP-MSを用いた，Hgを含む
金属一斉分析法の水道水への応用

4：まとめ

1 : 環境試料中の金属項目の測定について

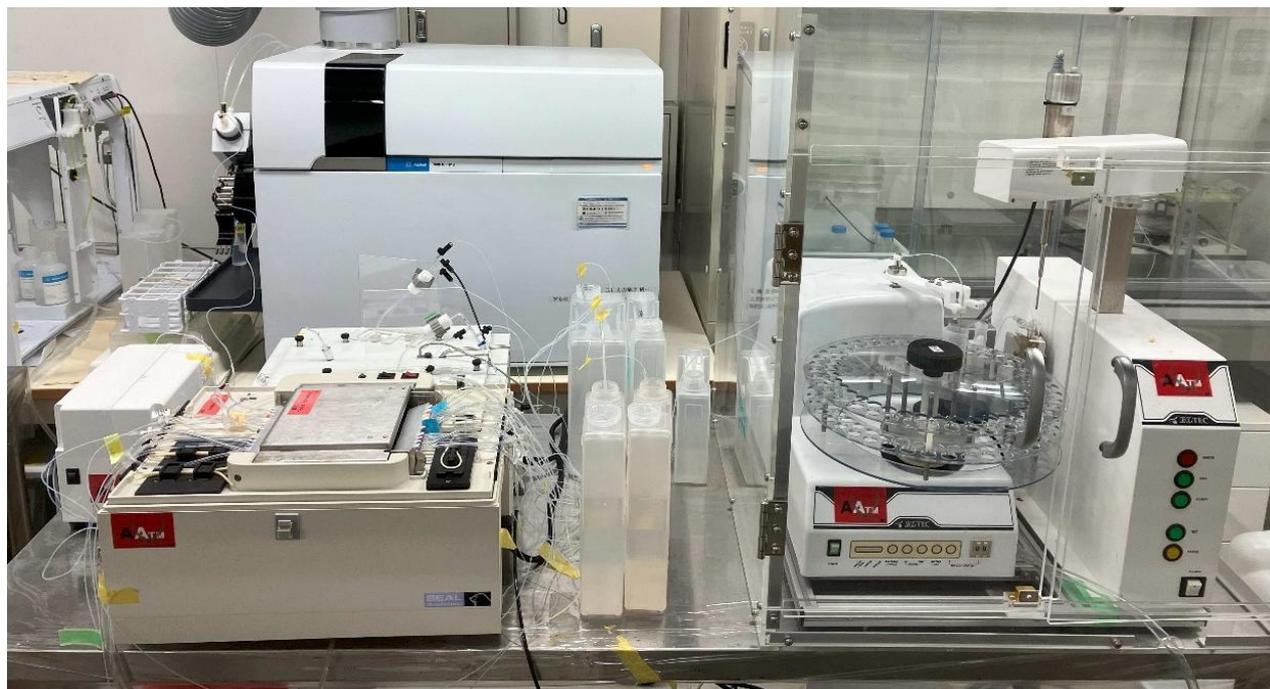
JIS K0102-3 (2022) 4.2.3 工業用水・工場排水試験方法 – 第3部:金属



2：自動酸分解装置(AATM (アトム))について

[自動酸分解前処理装置(AATM (アトム))^{1), 2)}]

金属分析における酸分解前処理から、ICP-MS測定を自動化した連続流れ分析装置



AATMの装置(コンプレッサー除く)写真

1)熊澤ら, 2022, 環境と測定技術, 40 (1), 29.

2)神野ら, 2024, 環境技術, 53(4), 206.

2 : 自動酸分解装置(AATM (アトム))について

① 攪拌, 希釈



② 酸添加, 加熱分解



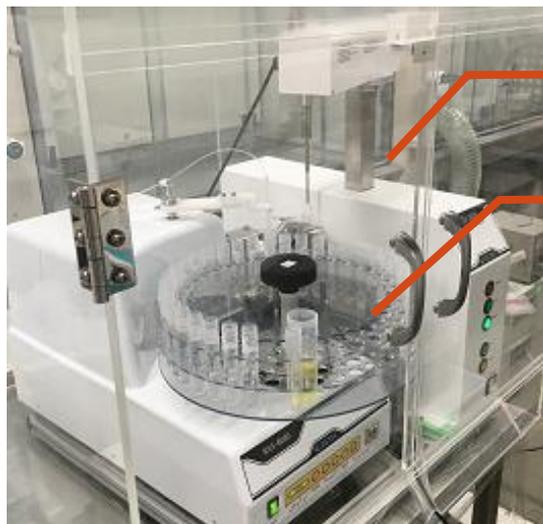
③ 放冷, 分離



④ トリガー検出



⑤ ICP-MS測定



超音波
ホモジナイザー

オートサンプラー



↑
マグネティックスターラー

- ・ サンプラーよりサンプルを吸引
- ・ 懸濁物質はホモジナイザーによって粉碎可能
- ・ チューブ内で5倍希釈することが可能

2 : 自動酸分解装置(AATM (アトム))について

① 攪拌, 希釈



② 酸添加, 加熱分解



③ 放冷, 分離



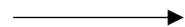
④ トリガー検出



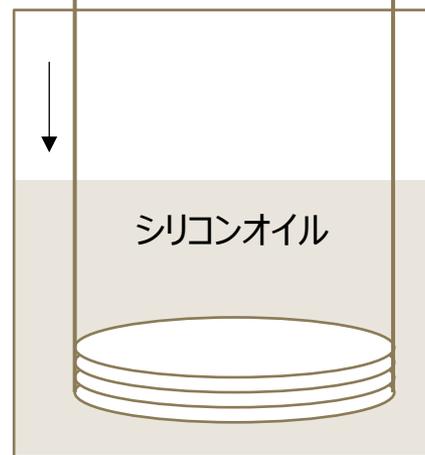
⑤ ICP-MS測定

- ・チューブ内で酸と混合
- ・圧力をかけ, 100℃程度で40分以上の加熱分解を行う

サンプル + 酸試薬



次工程へ



加熱槽

2 : 自動酸分解装置(AATM (アトム))について

① 攪拌, 希釈



② 酸添加, 加熱分解



③ 放冷, 分離

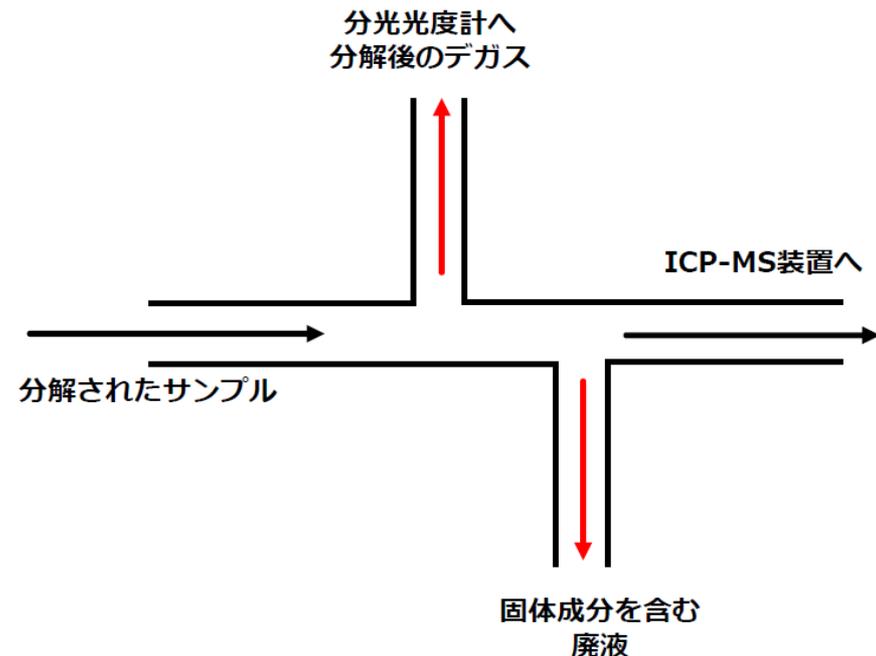


④ トリガー検出



⑤ ICP-MS測定

- ・分解後のサンプルはチューブ内で自然放冷
その後, 内部標準物質と混合
- ・分解によって生じた気体, 固体を分離



2 : 自動酸分解装置(AATM (アトム))について

① 攪拌, 希釈



② 酸添加, 加熱分解



③ 放冷, 分離



④ トリガー検出



⑤ ICP-MS測定

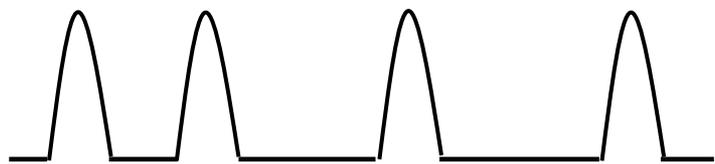
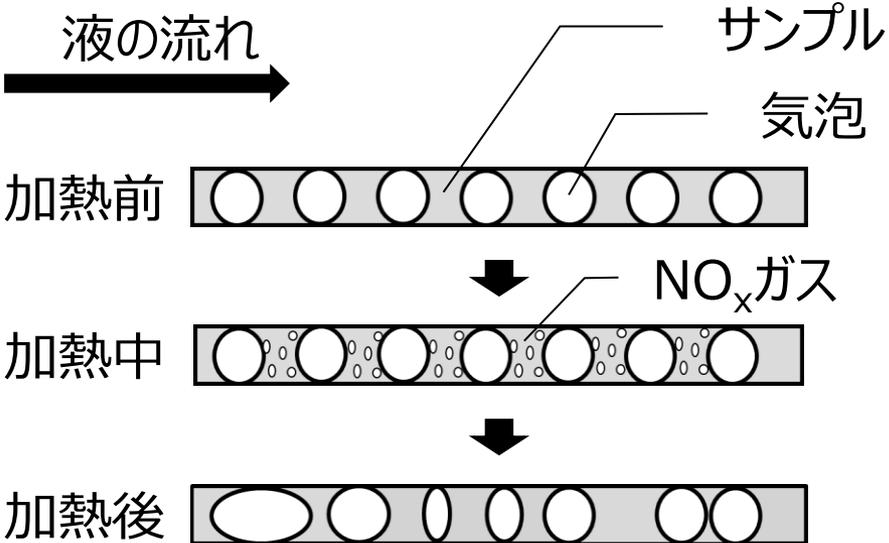
- ・硝酸溶液を実試料とともに加熱
 - 窒素酸化物(NO_x)のガスの発生
 - 気泡の体積による誤差により, サンプルの位置が不規則
- ⇒目印となる「トリガー試薬」の採用
 - トリガー試薬を認識し, 適切なタイミングで測定信号を発信



分光光度計

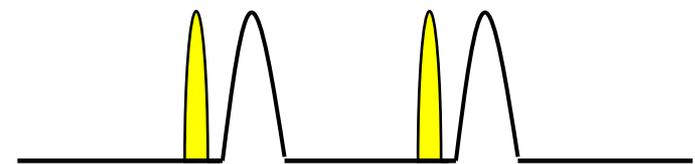
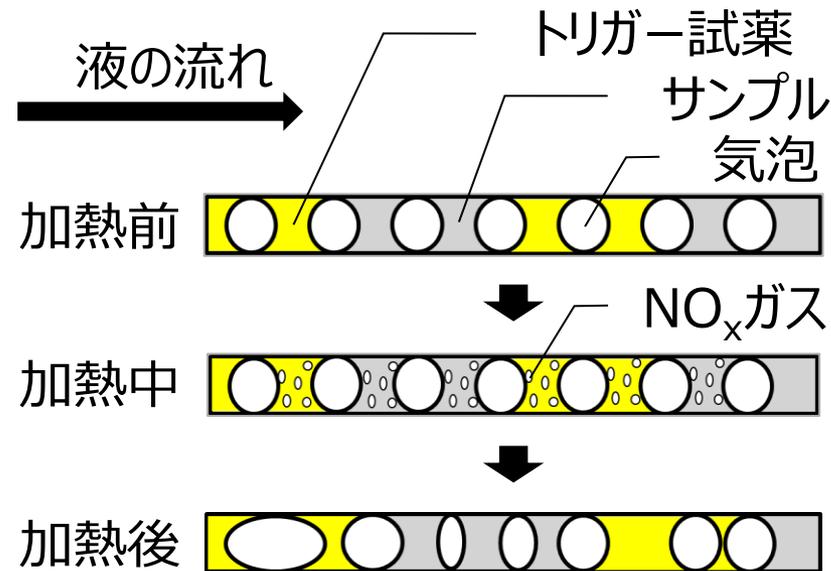
2 : 自動酸分解装置(AATM (アトム))について

<トリガーを使用しない場合>



加熱することで、生じたNO_xガスにより
サンプルの位置が不規則になる

<トリガーを使用する場合>



トリガー試薬により、正確にサンプルの
位置を把握することが可能

- [1] AATM + ICP-MSを用いた, 環境試料中の
金属一斉分析の測定事例

- [2] AATM + ICP-MSを用いた, Hgを含む
金属一斉分析法の水道水への応用

[1] AATM + ICP-MSを用いた, 環境試料中の
金属一斉分析の測定事例

[2] AATM + ICP-MSを用いた, Hgを含む
金属一斉分析法の水道水への応用

* 特に断りが無い限り,

ICP-MS: Agilent 7800 ICP-MS

測定モード : 低マトリックス コリジョンガス He

リアクションガス H₂ を使用し測定した

3-[1]：環境試料の測定事例

測定事例① 精度管理試料の測定

・一般社団法人 日本環境測定分析協会 様 精度管理試料測定結果

測定項目	値付け (mg/L)	測定値 (n=3) (mg/L)	RSD (%)
Cd-1	0.0049	0.0047	1.4
Cd-2	0.0039	0.0037	0.37
Cu-1	0.69	0.71	2.8
Cu-2	0.89	0.89	2.7
Se-1	0.0108	0.0105	0.56
Se-2	0.0128	0.0125	3.2

ばらつきが少なく、値付け値と同様の結果であった

3-[1] : 環境試料の測定事例

測定事例② 実試料を用いた添加回収試験¹⁾

評価範囲 : 回収率70%~120%, RSD < 10%

測定項目	各試料の添加回収率とRSD							
	河川水		海水 (10倍希釈)		工場排水 (10倍希釈)		滲出水 (10倍希釈)	
	回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)
B	96	0.8	102	0.6	99	0.6	104	1.0
Al	97	1.3	105	1.3	96	1.1	93	1.4
Cr	102	0.8	108	0.5	103	0.4	102	0.2
Mn	97	1.2	118	5.2	100	0.7	100	1.1
Co	95	0.5	95	0.2	95	0.4	95	0.3
Ni	100	0.4	100	0.4	102	0.2	100	0.4
Cu	110	0.8	100	0.8	109	0.5	110	0.6
Zn	100	0.4	100	0.4	104	0.2	100	0.3
As	101	1.0	102	1.4	105	0.8	97	1.4
Se	103	1.2	102	1.3	102	1.7	103	1.7
Cd	103	1.5	100	1.1	102	0.6	101	1.3
Pb	96	1.0	107	1.1	100	1.0	106	1.0

添加量は環境基準値および水道水質基準値の1/10, 回収率およびRSDは7回の繰り返し測定結果から算出, NiおよびCoは20 µg/Lを添加

1) 神野ら, 2024, 環境技術, 53(4), 206.

3-[1] : 環境試料の測定事例

測定事例③ Bのメモリー効果の程度について

標準液調製 濃度 ($\mu\text{g/L}$)	AATM使用時の イオンカウント強度 (CPS)	オートサンプラー使用時の イオンカウント強度 (CPS)	オートサンプラーと AATMのCPSの比
0	147	230	-
2000	242000	251000	-
0	776	1470	1.9
0	471	928	2.0
0	396	608	1.5
0	354	500	1.4
0	274	397	1.4

AATMを使用することで、メモリー効果の程度を約2倍減少

3-[1] : 環境試料の測定事例

測定事例④ 手分析の結果比較

試料	測定値(μg/L)							
	⁷⁵ As		⁷⁸ Se		¹¹¹ Cd		²⁰⁸ Pb	
	AATM	手分析	AATM	手分析	AATM	手分析	AATM	手分析
環告19号試験	83	71	5.1	0.00	22	16	45000	42000
環告18号試験	1.6	1.5	0.37	0.29	0.09	0.0	15	16
廃棄物13号試験	0.49	0.06	1.4	0.90	1.02	0.7	1100	1100
廃棄物13号試験	1.00	0.53	2.2	1.3	1.22	0.5	210	220

3-[1] : 環境試料の測定事例

測定事例⑤ Hgを含めた金属一斉分析の自動化例

原子吸光光度法

- 公定法として規定 (還元気化原子吸光度法, 加熱気化原子吸光度法等)
- 高感度の分析が可能

- * 公定法として唯一の方法
- * 多くはHg専用の測定装置



他の金属との測定が難しい
装置の故障, 試薬不足により測定が
困難

誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)

- 金属一斉分析が可能
- ダイナミックレンジが広い

- * Hgに関して, 低感度, 揮発損失, 高いメモリー効果が課題

1) Louie, H. et al., 2012, *Anal. Method*, 4, 522.

2) 高久ら, 2010, *環境化学*, 20(1), 45.

3-[1]：環境試料の測定事例

AATMは「密閉系の装置」「Bのメモリー効果を低減できる」
→Hgの揮発損失を抑え、メモリー効果も低減できるのではないか？

- ベースとなる酸溶媒について¹⁾

塩酸を添加することで、安定な $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ を生じる…硝酸と塩酸の混合溶媒を使用

- 測定項目

B, Al, Cr, Fe, Mn, Cu, Zn, As, Se, Cd, Pb + Hg

Se：リアクションガスとして H_2 を使用

その他はコリジョンガスとしてHeを使用

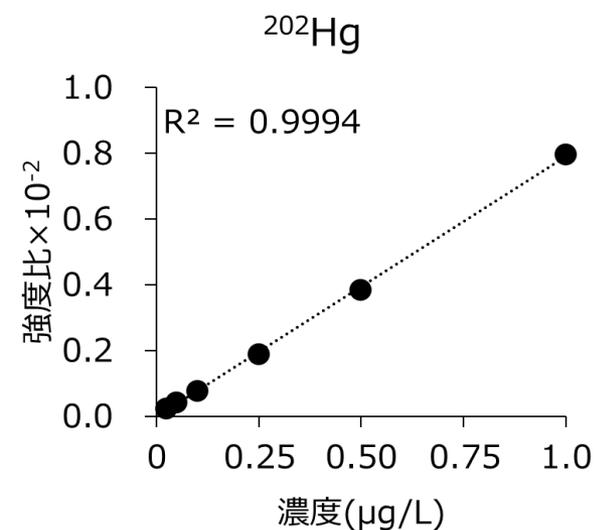
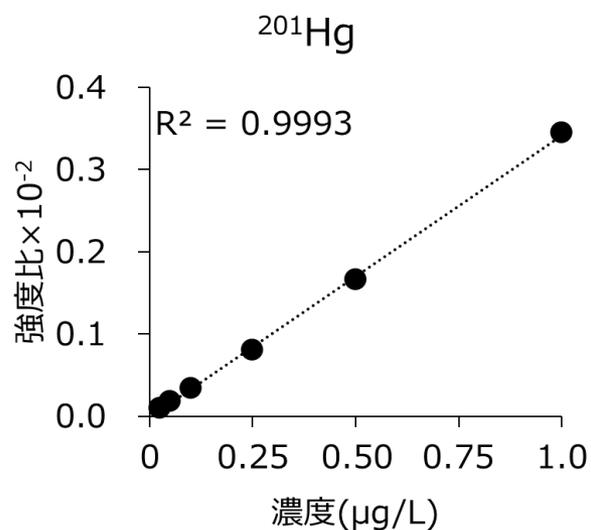
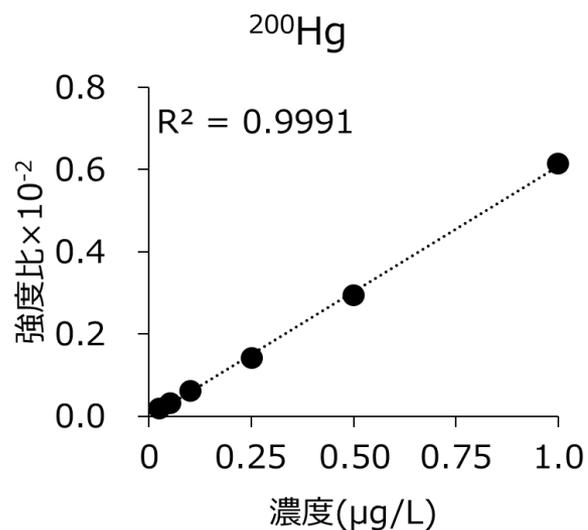
- 検討内容

標準試料の測定

実試料を用いた添加回収試験($n=7$)

1) Louie, H. et al., 2012, *Anal. Method*, 4, 522.

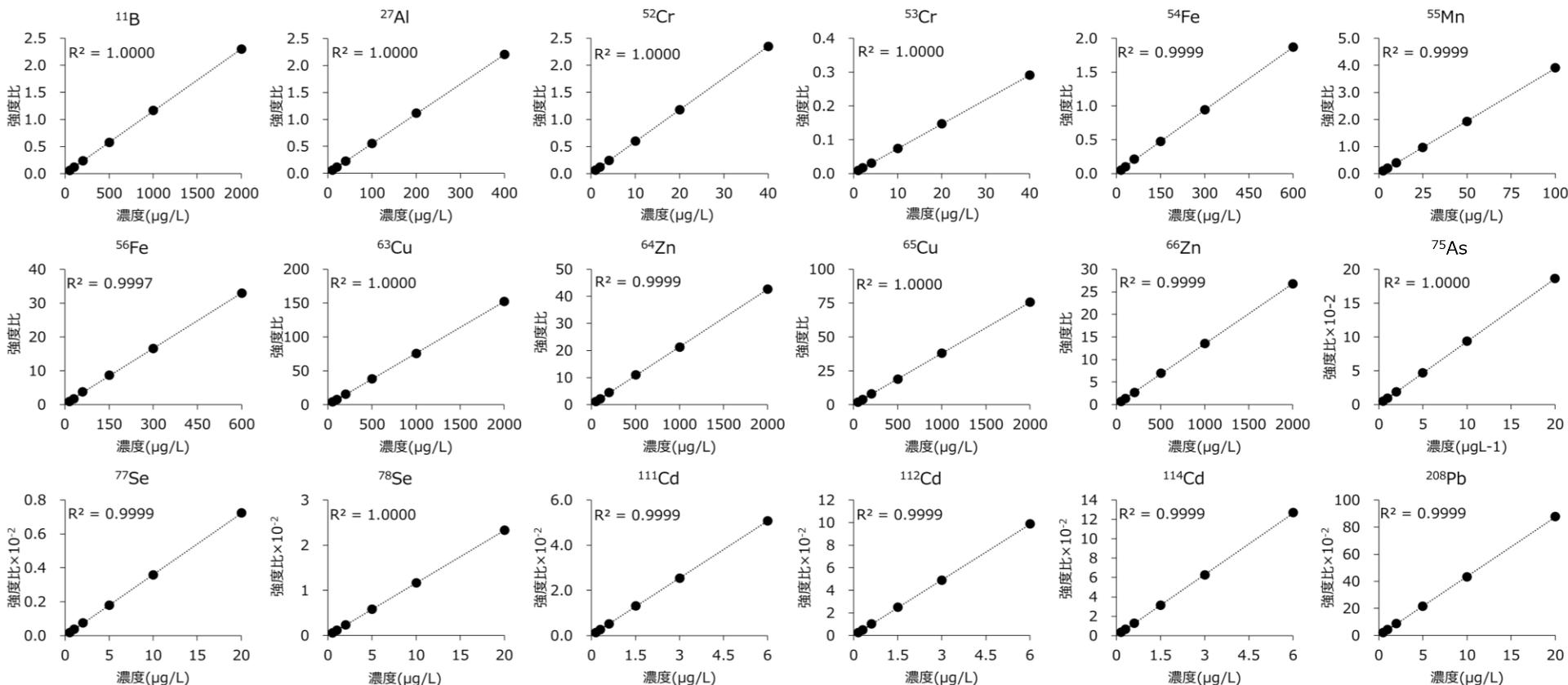
(Hgの標準試料測定結果)



$R^2 > 0.999$ 以上の良好な検量線が得られた

3-[1] : 環境試料の測定事例

(その他測定項目の標準試料測定結果)



その他の測定項目に関してもR²>0.999以上の良好な検量線が得られた

3-[1] : 環境試料の測定事例

[BおよびHgのメモリー効果について]

$$\text{メモリー効果の程度(\%)} = \frac{\text{検量線最低濃度のCPS}}{\text{検量線最高濃度を測定した後の、ブランクのCPS}}$$

CPS : 1秒間あたりのイオンカウント強度

算出したメモリー効果の程度

	測定項目 : ¹¹ B		測定項目 : ²⁰⁰ Hg	
	AATM 未使用	AATM 使用	AATM 未使用	AATM 使用
検量線 最高濃度	-	-	-	-
ブランク1本目	34%	13%	35%	27%
ブランク2本目	19%	8%	25%	16%

高いメモリー効果低減効果を維持
 洗浄時間の短縮(オートサンプラー : 300s AATM : 140s)

3-[1] : 環境試料の測定事例

[回収率 : Hgの結果]

評価基準 回収率 : 70%~120% RSD : 10%以内

* : 10倍希釈溶液を使用

測定試料	添加回収率(% , n=7, 添加量 : 0.05 µg/L)		
	²⁰⁰ Hg	²⁰¹ Hg	²⁰² Hg
河川水	94	92	94
海水*	82	80	79
土壌溶出液*	98	96	96
流入水*	70	66	70
無機排水*	98	91	98
有機排水*	89	86	87
地下水	93	92	100

3-[1] : 環境試料の測定事例

[回収率 : Hgの結果]

評価基準 回収率 : 70%~120% RSD : 10%以内

* : 10倍希釈溶液を使用

測定試料	添加回収率(% , n=7, 添加量 : 0.05 µg/L)		
	²⁰⁰ Hg	²⁰¹ Hg	²⁰² Hg
河川水	94	92	94
海水*	82	80	79
土壌溶出液*	98	96	96
流入水*	70	66	70
無機排水*	98	91	98
有機排水*			
地下水			

還元されて, 揮発損失していると推測
⇒酸化性雰囲気を保つため,
酸化剤を添加

3-[1] : 環境試料の測定事例

[回収率 : Hgの結果] * : 10倍希釈溶液を使用

評価基準 回収率 : 70%~120% RSD : 10%以内

添加回収率(% , n=7 , 添加量 : 0.05 µg/L)

測定試料	²⁰⁰ Hg		²⁰¹ Hg		²⁰² Hg	
	NaClO 無添加	NaClO 添加	NaClO 無添加	NaClO 添加	NaClO 無添加	NaClO 添加
	河川水	94	95	92	102	94
海水*	82	97	80	108	79	102
土壌溶出液*	98	108	96	112	96	108
流入水*	70	100	66	106	70	102
無機排水*	98	98	91	110	98	100
有機排水*	89	97	86	98	87	102
地下水	93	95	92	102	100	104

3-[1] : 環境試料の測定事例

[回収率 : Hgの結果] * : 10倍希釈溶液を使用

評価基準 回収率 : 70%~120% RSD : 10%以内

添加回収率(% , n=7 , 添加量 : 0.05 µg/L)

測定試料	²⁰⁰ Hg		²⁰¹ Hg		²⁰² Hg		
	NaClO 無添加	NaClO 添加	NaClO 無添加	NaClO 添加	NaClO 無添加	NaClO 添加	
	河川水	94	95	92	102	94	100
海水*	82	97	80	108	79	102	
土壌溶出液*	98	108	96	112	96	108	
流入水*	70	100	66	106	70	102	
無機排水*	98	<div style="border: 2px solid red; border-radius: 15px; padding: 10px; text-align: center;"> NaClOの添加により, Hgの回収率が大幅に改善 </div>					98
有機排水*	89						92
地下水	93	95	92	102	100	104	

3-[1] : 環境試料の測定事例

[RSD : Hgの結果] * : 10倍希釈溶液を使用

評価基準 回収率 : 70%~120% RSD : 10%以内

RSD(% , n=7 , 添加量 : 0.05 µg/L)

測定試料	²⁰⁰ Hg		²⁰¹ Hg		²⁰² Hg	
	NaClO 無添加	NaClO 添加	NaClO 無添加	NaClO 添加	NaClO 無添加	NaClO 添加
河川水	3.8	1.8	3.9	4.5	2.6	1.8
海水*	5.2	2.5	4.8	1.4	4.5	1.6
土壌溶出液*	3.4	2.2	4.2	3.2	2.0	2.5
流入水*	5.4	1.5	8.7	3.8	3.8	1.0
無機排水*	1.8	3.5	3.5	1.7	2.2	3.5
有機排水*	4.2	2.5	2.2	2.9	2.4	3.1
地下水	3.4	1.4	4.6	4.0	1.7	1.2



AATMの装置(コンプレッサー除く)写真

- ✓ 酸分解～ICP-MSの操作を自動化
- ✓ 様々な実試料において、良好な添加回収試験結果
- ✓ 手分析と同様の結果
- ✓ Hgを含む金属一斉分析が可能
- ✓ BやHgのメモリー効果の程度を減少

[1] AATM + ICP-MSを用いた, 環境試料中の
金属一斉分析の測定事例

[2] AATM + ICP-MSを用いた, Hgを含む
金属一斉分析法の水道水への応用

* 特に断りが無い限り,

ICP-MS: Agilent 7800 ICP-MS

測定モード: 低マトリックス コリジョンガス He

リアクションガス H₂ を使用し測定した

水質基準に関する省令の規定に基づき環境大臣が定める方法の一部を改正する件（案）等に関する御意見の募集について

2 改正の概要

1 検査方法告示の改正

(1) 総則的事項の改正

総則的事項の2において、使用できる標準原液及び標準液について、新たに独立行政法人製品評価技術基盤機構の認定制度に基づき認定された事業者が発行する認証書が添付されたものを認めることとするほか、所要の改正をすることとする。

(2) 誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法の改正

水銀を含む金属類の誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法について、新たに連続流れ分析—誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法を別表第6の2として追加することとする。

(3) パージ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析法における検量線作成に係る規定の改正

別表第14における検量線の作成方法について、新たにより効率的な調製方法を追加することとするほか、所要の改正をすることとする。

(4) 固相抽出—液体クロマトグラフ質量分析法の改正

ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 及びペルフルオロオクタン酸 (PFOA) の分析方法として、新たに固相抽出—液体クロマトグラフ質量分析法を別表第45として追加することとする。

(5) その他

- ・別表第1における器具のペトリ皿の高さに関する改正

水質基準に関する省令の規定に基づき環境大臣が定める方法の一部を改正する件（案）等に関する御意見の募集について

2 改正の概要

1 検査方法告示の改正

(1) 総則的事項の改正

総則的事項の2において、使用できる標準原液及び標準液について、新たに独立行政法人製品評価技術基盤機構の認定制度に基づき認定された事業者が発行する認証書が添付されたものを認めることとするほか、所要の改正をすることとする。

(2) 誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法の改正

水銀を含む金属類の誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法について、新たに連続流れ分析—誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法を別表第6の2として追加することとする。

(3)

別
する

(4)

べ
して

(5)



別表第6の2

連続流れ分析—誘導結合プラズマ—質量分析装置による一斉分析法

ここで対象とする項目は、カドミウム、水銀、セレン、鉛、ヒ素、六価クロム、ホウ素、亜鉛、アルミニウム、鉄、銅、ナトリウム、マンガン及びカルシウム、マグネシウム等（硬度）である

表1 各金属の濃度範囲及び質量数

金属類	濃度範囲 (mg/L)	質量数
カドミウム	0.0002~0.006	111、112、114
水銀	0.00003~0.001	198、199、200、201、202
セレン	0.0005~0.02	77、78
鉛	0.0005~0.02	208
ヒ素	0.0005~0.02	75
六価クロム	0.001~0.04	52、53

ホウ素	0.05~2	11
亜鉛	0.05~2	64、66
アルミニウム	0.005~0.4	27
鉄	0.02~0.6	54、56
銅	0.05~2	63、65
ナトリウム	1~40	23
マンガン	0.0005~0.1	55
カルシウム	1~40	43、44
マグネシウム	1~40	24、25
ベリリウム ※		9
コバルト ※		59
ガリウム ※		71
イットリウム ※		89
インジウム ※		115
タリウム ※		205

3-[2] : 水道水への応用

(標準試料測定)

繰り返し測定 : 3回, 真度 : 80%以上120%以下, RSD : 10%以下

項目	m/z	調製濃度 ($\mu\text{g/L}$)	真度 (%)	RSD (%)	項目	m/z	調製濃度 ($\mu\text{g/L}$)	真度 (%)	RSD (%)
B	11	50	101	1.2	Cu	65	50	95	0.9
Na	23	1000	99	1.4	Zn	66	50	101	0.8
Mg	24	1000	101	2.4	As	75	0.5	102	2.7
Mg	25	1000	98	0.9	Se	77	0.5	100	4.2
Al	27	10	99	0.3	Se	78	0.5	103	0.6
Ca	43	1000	103	1.0	Cd	111	0.15	103	1.8
Ca	44	1000	106	0.3	Cd	112	0.15	102	1.6
Cr	52	1	101	0.8	Cd	114	0.15	101	1.1
Cr	53	1	102	3.0	Hg	198	0.025	107	5.2
Fe	54	15	100	0.2	Hg	199	0.025	107	2.2
Mn	55	2.5	101	0.6	Hg	200	0.025	107	3.1
Fe	56	15	100	0.5	Hg	201	0.025	108	2.1
Cu	63	50	99	0.9	Hg	202	0.025	100	5.6
Zn	64	50	99	0.9	Pb	208	0.5	102	1.9

Hgの濃度が0.025 $\mu\text{g/L}$ でも, 高い精度を持つことを確認

3-[2] : 水道水への応用

(添加回収測定)

繰り返し測定 : 5回, 回収率 : 70%以上120%以下, RSD : 10%以下

水道水採水箇所 : 東京都 添加量 : 水道水質基準値の1/10

項目	m/z	回収率 (%)	RSD (%)	項目	m/z	回収率 (%)	RSD (%)
B	11	103	2.6	Cu	65	108	3.0
Na	23	101	2.3	Zn	66	101	1.8
Mg	24	104	1.5	As	75	99	2.3
Mg	25	100	2.0	Se	77	103	2.3
Al	27	99	2.0	Se	78	102	1.0
Ca	43	98	1.5	Cd	111	103	2.7
Ca	44	95	1.9	Cd	112	103	1.5
Cr	52	101	1.8	Cd	114	103	1.6
Cr	53	100	2.0	Hg	198	104	3.6
Fe	54	101	1.9	Hg	199	104	5.1
Mn	55	102	2.6	Hg	200	105	4.3
Fe	56	99	1.8	Hg	201	102	3.8
Cu	63	108	3.3	Hg	202	105	3.1
Zn	64	102	1.7	Pb	208	102	0.9

3-[2] : 水道水への応用

(添加回収測定)

繰り返し測定 : 5回, 回収率 : 70%以上120%以下, RSD : 10%以下

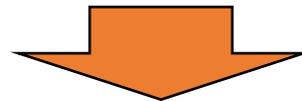
水道水採水箇所 : 東京都 添加量 : 水道水質基準値の1/10

項目	m/z	回収率 (%)	RSD (%)	項目	m/z	回収率 (%)	RSD (%)
B	11	103	2.6	Cu	65	108	3.0
Na	23	101	2.3	Zn	66	101	1.8
Mg	24	104	1.5	As	75	99	2.3
Mg	25	100	2.0	Se	77	103	2.3
Al	27	99	2.0	Co	78	102	1.0
Ca							7
Ca							5
Cr							6
Cr	53	100	2.0	Hg	198	104	3.6
Fe	54	101	1.9	Hg	199	104	5.1
Mn	55	102	2.6	Hg	200	105	4.3
Fe	56	99	1.8	Hg	201	102	3.8
Cu	63	108	3.3	Hg	202	105	3.1
Zn	64	102	1.7	Pb	208	102	0.9

全ての項目において, 良好な回収率, 精度を確認!

自動酸分解装置 AATMとICP-MSを接続した自動測定システムを用いることで、以下の結果が得られた

- 金属一斉分析の前処理を自動化可能
- 手分析の値と良好な結果
- Hgを含む金属一斉分析が可能
- BやHgのメモリー効果の程度を低減
- 酸化剤を用いることで、Hgの阻害物質が存在していても精度よく測定可能



**今回の結果から、様々な試料において、
Hgも含めた金属一斉分析の自動化が可能**

<問い合わせ先>

Tel : 06-6445-2332 (大阪本社)

03-5847-0252 (東京本社)



BLTEC ウェブサイト