

ICP発光分析装置による 下水試料の重金属分析について

横浜市 米本 豊
○広沢 昭一

1. はじめに

下水試料中の重金属測定には、原子吸光光度計が広く用いられ、近年ではICP発光分析装置（同軸型ネブライザー）の利用が拡大されつつある。しかしながら、両装置ともに規制対象物質のうち、鉛・ニッケル（神奈川県横乗せ規制項目）の測定感度が低いといった欠点を持っており、本市においては、前処理である酸分解の際に10倍に濃縮を行った上で、原子吸光光度計による下水試料中の重金属の測定を行っている。

今回、鉛・ニッケルを含めた重金属の測定感度に優れている超音波ネブライザーを用いたICP発光分析装置による下水試料中の重金属測定への適用性について、前処理の合理化、塩類濃度の測定値に及ぼす影響を含めて検討を行ったので報告する。

2. 装置の仕様及び測定条件

検討に用いたフレイム原子吸光光度計は、バックグラウンド補正方式がゼーマン補正のものである。また、ICP発光分析装置は、検出器がシーケンシャル型、分光器はツェルニターナ型のものであり、試料の導入には同軸型ネブライザー、超音波ネブライザーの2つの方式を用いた。

超音波ネブライザーの操作条件を表-1に示す。

表-1 超音波ネブライザー操作条件

キャリアーガス流量：0.8 l/分
試料導入量：2.0 ml/分
ネブライザー加熱温度：140℃
エーロゾル冷却温度：5℃

3. 検討内容及び結果

(1) 測定感度に関する検討

ICP発光分析装置において同軸型ネブライザー及び超音波ネブライザーを使用した場合の測定感度の比較を金属標準液を用いて行った。測定対象元素は、ニッケルを含めた重金属規制項目8物質である。

測定結果の一例を表-2に示す。また、ICP発光分析装置を用いた場合の鉛の検量線を図-1に示す。

各物質とも超音波ネブライザーを用いることにより、測定感度が10倍程度向上しており、また、低濃度においても直線性は非常に良好である。ただし、マンガンのように測定感度が良すぎる物質では定量上限値が低いため、試料によっては測定の際に希釈操作が必要となる。

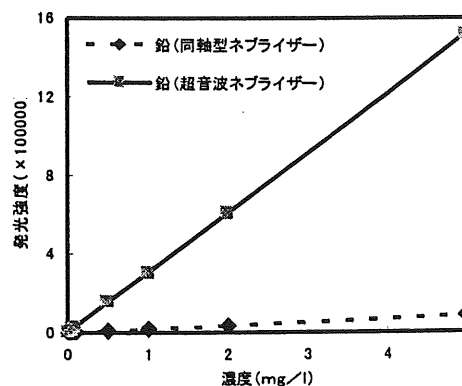


図-1 鉛の検量線

表-2 各測定方法における重金属の定量範囲

	マンガン			銅			鉛			ニッケル		
	原子吸光	ICP発光分析装置		原子吸光	ICP発光分析装置		原子吸光	ICP発光分析装置		原子吸光	ICP発光分析装置	
		同軸型	超音波		同軸型	超音波		同軸型	超音波		同軸型	超音波
定量下限値(mg/l)	0.02	0.002	0.0002	0.07	0.01	0.001	0.1	0.18	0.009	0.1	0.03	0.001
定量上限値(mg/l)	2	20	1.7	2	100	10	3	1800	100	3	260	15

(2) 塩類濃度の影響に関する検討

本市の下水処理場の中には臨海部に隣接しているため海水の混入により塩類濃度が高いところが存在する。今回、ICP発光分析において超音波ネブライザーを使用した場合の塩類濃度が測定値に及ぼす影響について検討を行った。

検討方法としては、金属標準液に塩化ナトリウムを0～3000 mg/lとなるように段階的に添加したものについて発光強度の測定を行った。

図-2に鉛の測定結果を示す。各金属元素とも塩化ナトリウムの濃度が高くなるにつれて発光強度が低下している。塩化ナトリウムの濃度が3000 mg/lでは、無添加のものに比べて発光強度が85%程度となっており、試料中の塩類濃度が測定値に影響を及ぼすことが推測できる。下水のように塩類が含まれる試料中の重金属を測定する場合、定量方法として標準添加法、またはイットリウム等の添加による内標準法を用いることが必要であると考えられる。

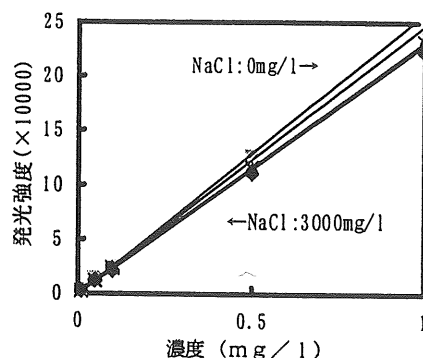


図-2 塩類濃度による影響(鉛)

(3) 前処理方法の検討

ICP発光分析において超音波ネブライザーを使用した場合、測定感度の向上がみられるため、前処理である酸分解の際に濃縮操作を必要としなくなるので、図-3に示すような前処理方法と測定方法の組み合わせによる検討を行った。

検討内容としては、試料として臨海部で塩類濃度の高い下水処理場の流入下水を用い、それぞれの前処理操作を3回繰り返し行い、重金属の測定を行った。また、回収率をみるために各試料に重金属濃度が0.1 mg/l・1.0 mg/lとなるように標準添加したものについても測定を行った。ICP発光分析における定量はイットリウムによる内標準法により行った。

表-3に測定した重金属のうち鉛・マンガンの結果を示す。下水試料そのものでは、前処理方法の違いによる有意差は認められず、3回繰り返した中でのバラツキもほとんどみられなかった。

また、金属を標準添加したものの回収率については、95%程度と非常に良好な結果であった。

ただし、前処理で硝酸煮沸を行った場合、測定が低めとなる傾向がみられた。これは、流入下水を用いたため、有機物・SS分が多いことにより、酸分解が十分でなかったためと考える。

超音波ネブライザーを使用する場合、前処理として王水分解(無濃縮)を行うことにより、信頼性の高い測定が可能と考える。

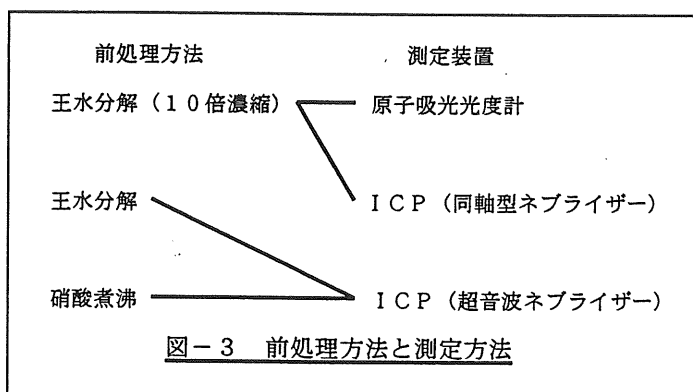


図-3 前処理方法と測定方法

表-3 測定結果

鉛		原子吸光度計 王水分解10倍濃縮	ICP発光分析装置			
			同軸型ネブライザー		超音波ネブライザー	
			王水分解10倍濃縮	王水分解無濃縮	王水分解無濃縮	硝酸煮沸
無添加	1	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0
	3	0	0	0	0	0
	平均	0	0	0	0	0
	回収率	95.3	99.5	96.4	95.5	
標準添加 (0.1mg/l)	1	0.098	0.097	0.098	0.095	
	2	0.095	0.100	0.099	0.096	
	3	0.093	0.101	0.092	0.095	
	平均	0.095	0.099	0.096	0.096	
	回収率	95.4	97.7	95.7	94.9	
標準添加 (1.0mg/l)	1	0.936	0.972	0.965	0.952	
	2	0.956	0.982	0.957	0.948	
	3	0.971	0.978	0.948	0.947	
	平均	0.954	0.977	0.957	0.949	
	回収率	95.4	97.7	95.7	94.9	
マンガン		原子吸光度計 王水分解10倍濃縮	ICP発光分析装置			
			同軸型ネブライザー		超音波ネブライザー	
			王水分解10倍濃縮	王水分解無濃縮	王水分解無濃縮	硝酸煮沸
無添加	1	0.0568	0.0561	0.0572	0.0501	
	2	0.0513	0.0515	0.0538	0.0526	
	3	0.0525	0.0512	0.0519	0.0523	
	平均	0.0535	0.0529	0.0543	0.0517	
	回収率	96.8	99.1	96.8	92.7	
標準添加 (0.1mg/l)	1	0.152	0.150	0.153	0.141	
	2	0.151	0.154	0.151	0.143	
	3	0.148	0.152	0.150	0.150	
	平均	0.150	0.152	0.151	0.144	
	回収率	96.8	99.1	96.8	92.7	
標準添加 (1.0mg/l)	1	0.930	0.992	0.985	0.971	
	2	1.021	0.939	0.986	0.972	
	3	1.038	0.988	0.949	0.972	
	平均	0.996	0.973	0.973	0.972	
	回収率	94.3	92.0	91.9	92.0	

(4) 下水試料への適用性について

ICP発光分析で超音波ネブライザーを用いた場合の下水試料への適用性について検討を行った。

検討方法としては、表－4に示す下水処理場の流入下水及びそれぞれの試料に金属標準液を濃度が0.1, 1.0 mg/lとなるように添加したものについて、前処理として王水分解（無濃縮）を行ったうえで、超音波ネブライザーによる測定を行った。

また、各試料について王水分解（10倍濃縮）を行い原子吸光光度計による測定も行った。

図－4にマンガンの測定結果を示す。

ICP法と原子吸光光度法の両方で重金属の測定結果に差はみられず、高い相関があった。また、各試料について、繰り返し分析を3回行ったがバラツキも小さいものであった。

図－5に重金属を1.0 mg/lとなるように添加した試料について、超音波ネブライザーによる測定を行ったときの各重金属回収率の算出結果を示す。

亜鉛・銅についての回収率がやや低いものの各金属の回収率は90%以上あり、良好な結果であった。処理場の立地条件が違っていても重金属の回収率に差はみられなかった。

臨海部の下水処理場で海水の混入があり、塩類濃度が高めである下水試料中の重金属を測定する場合、定量方法としてイットリウムを用いた内標準法を行うことにより、測定値への影響を軽減することが可能と考える。

4. まとめ

以上の検討結果により次のような知見が得られた。

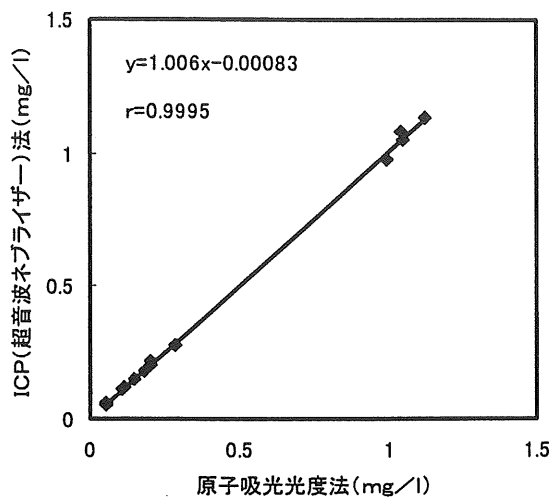
- ・ ICP発光分析法（超音波ネブライザー）により重金属の測定では、測定感度が高いため、前処理の際に濃縮操作を行わなくても鉛・ニッケル等を低濃度まで測定することが可能である。
- ・ ICP発光分析法（超音波ネブライザー）により下水試料中の重金属を測定するための前処理としては、硝酸煮沸よりも王水分解を行った方が金属の回収率は高い結果となった。
- ・ 塩類濃度が測定値に影響を及ぼすが、定量方法としてイットリウムを用いた内標準法を行うことで測定結果への影響を軽減することが可能である。
- ・ 多元素同時測定ができるICP発光分析装置（超音波ネブライザー）を用いて下水試料中の重金属測定を行うことにより、原子吸光光度法と比較して測定時間の短縮と省力化が図れる。

今回の検討で下水試料中の重金属の測定をICP発光分析法（超音波ネブライザー）で行えることが確認できたので、今後は本方法を下水試料の重金属測定に活用していきたい。

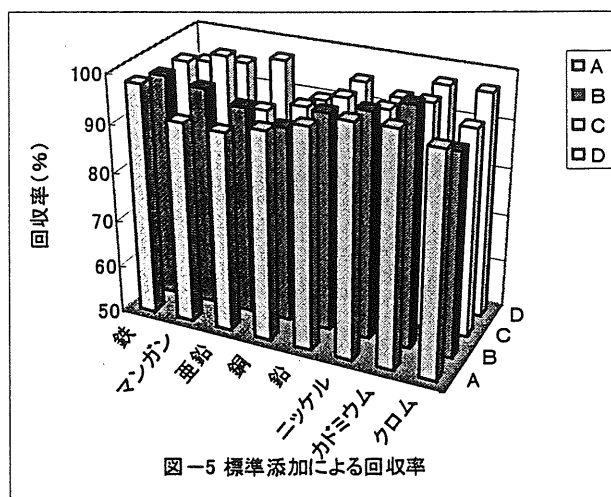
問い合わせ先：横浜市下水道局水質管理課 横浜市中区本牧十二天1-1 TEL 045(621)4343

表－4 測定対象下水処理場

- A：臨海部合流式下水処理場（家庭排水が主）
B：臨海部合流式下水処理場
C：内陸部分流式下水処理場
D：臨海部合流式下水処理場（工場排水の流入が多い）



図－4 マンガン測定結果



図－5 標準添加による回収率