

5 水素化物発生 ICP 法による ヒ素・セレンの同時分析

横浜市

○米本 豊

現在横浜市では、工場排水規制に係る重金属の測定については ICP 発光分光分析法で行っているが、下水道法が一部改正され平成 6 年に施行されたセレン等 13 項目が追加されたことにより、セレンの測定をする必要性が生じて来た。セレンの測定方法としては、水素化物発生原子吸光法（以下「原子吸光法」という）や吸光光度法が広く使用されているが、水素化物発生 ICP 法（以下「ICP 法」という）を行うことによりヒ素の測定も同時に行え効率の良い測定が出来る。そこで、ICP 法によるヒ素・セレンの同時分析を検討した。基本的な検討として ICP 法の適応範囲や、高重金属・塩類の試料の場合、分析精度に影響を与えるため、工場排水やそれに類似した汚泥を用いて検討を行った。また、原子吸光法と吸光光度法と ICP 法の三法の回収率、変動係数についての検討も行った。

1. ICP 装置の仕様及び測定条件

ICP の基本仕様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、焦点距離 1 m、回析格子数 3600 本/mm、電源の周波数 27.12 MHz、出力 1.8 kW の測定器である。ヒ素・セレンの同時測定条件等は表-1 に示した。吸光光度法としては、ヒ素がメチルチオホルミド酸銀法、セレンが 3,3'-ジニトロベンジジン法である。原子吸光法は

表-1 測定条件、検出限界

	ヒ 素	セ レ ン
測定波長 (nm)	193.759	196.088
検出限界 (ppb)	0.4	0.4
共通条件		
出力	1.0 (kw)	
プラズマガス流量	16 (ℓ/min)	
補助ガス流量	0.5 (ℓ/min)	
測光高さ	14 (mm)	
積分時間	5 sec	
測定回数	3 回	

原子吸光光度計本体と水素化物発生装置、水素化物原子化装置から構成された分析機器である。水素化物発生装置は原子吸光法がサンプル・1%水素化ホウ素ナトリウム・塩酸の量を調整できるタイプ、ICP 法が等量混合されるタイプの装置である。測定時の標準溶液は原子吸光測定用を使用した。水素化ホウ素ナトリウムは化学用、酸試薬は有害金属測定用及びその他の薬品は全て特級以上のものを使用した。

2. ICP 法による定量範囲

最初に ICP 法による検量線の範囲を図-1 に示した。ICP 法の長所であるダイナミックレンジが広いこと、強度で 2,000 までの検量線を引いても 200,000 まで、濃度では同様に 5 μg (0.1 mg/ℓ) までで 250 μg (5 mg/ℓ) まで直線性が得られた。このことから、重金属・塩類等の高濃度のサンプルを除き希釈なしで 250 μg (5 mg/ℓ) まで測定可能と考えられる。

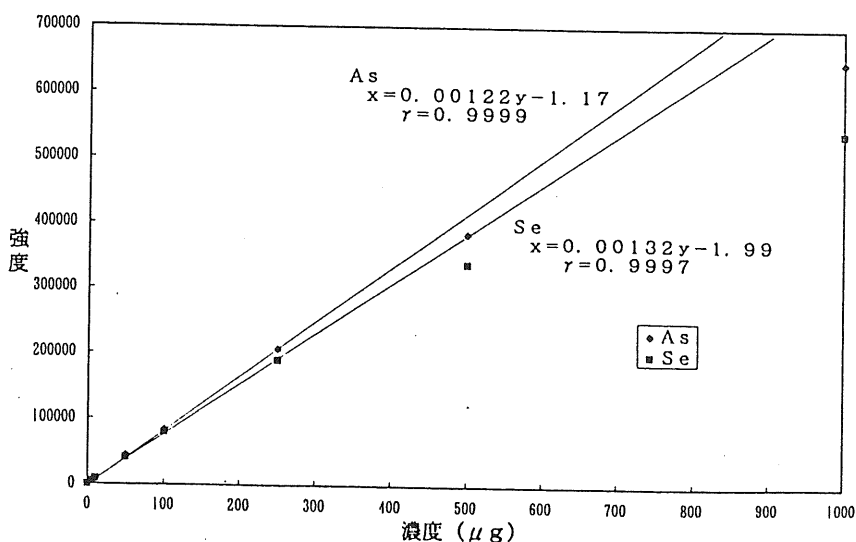


図-1 ICP 法による検量線

図-1 中では直線範囲である 250 μg までの測定値の 6 点についての最小二乗直線を示した。

検出限界としては、純水中でヒ素・セレンとも $0.02 \mu\text{g}$ ($0.4 \mu\text{g}/\ell$) が得られた。定量限界は、純水中でヒ素・セレン共 $0.1 \mu\text{g}$ ($2 \mu\text{g}/\ell$) となった。

次に ICP 法による標準液、実サンプルでの回収率と変動係数を表-2 に示した。実サンプルとしては、工場排水を用いた。測定モードとしては PSM (ピークサーチモード) と DPM (ダイレクトピークモード) の二方法である。添加濃度としては、排水基準の $0.1 \text{mg}/\ell$ ($5 \mu\text{g}$)、最低分析値としている $0.02 \text{mg}/\ell$ ($1 \mu\text{g}$) である。

表-2 ICP 水素化法の回収率と変動係数

この結果、標準液による結果は比較的良好いが、実サンプルでの結果は良くなかった。これは、実サンプルに高塩類が含まれている場合や、原水等への添加測定 ($50 \sim 100 \mu\text{g}$ に $1.5 \mu\text{g}$ の添加) も行っているためである。測定モードでは DPM モードでの測定が良い事が示された。これは、PSM モードでの測定では特に低濃度でノイズを測定してしまうためである。

		添加濃度 (μg)	P S M		D P M	
			ヒ 素	セ レ ン	ヒ 素	セ レ ン
標準液	回収率 平均 (%)	1	97.2	99.0	99.4	98.3
		5	97.8	104	100	101
	変動係数	1	3.9	2.6	2.4	2.4
		5	4.8	5.4	4.7	3.2
実サンプル	回収率 平均 (%)	1	116	94.6	105	102
		5	107	89.8	103	92.8
	変動係数	1	49.3	58.1	18.5	39.5
		5	18.2	25.9	15.4	22.6

標準液 : n = 12 個の繰り返し 実サンプル : n = 19 個

3. ICP 法 (水素化物発生法) の検討点

実サンプルの測定では、回収率、変動係数の悪かったサンプルがあり、それらについての検討を行った。高重金属・塩類濃度を含有する汚泥等 (下水汚泥・焼却灰) の結果を表-3 に示した。例としてサンプルの一つでは、鉄 $50,000 \text{mg}/\text{kg-w}$ ・銅 $1,000 \text{mg}/\text{kg-w}$ ・カルシウム $40,000 \text{mg}/\text{kg-w}$ であり、水素化物発生法に於ける妨害 (鉄でセレンの $10,000$ 倍・銅で 50 倍) 以上の濃度となっている。水素化発生試薬の塩酸濃度 1N は ICP マニュアルに指定されていた濃度であるが、ヒ素については、塩酸濃度 6N にすることで一応測定が可能となった。しかし、セレンについては、回収率、変動係数がまだ十分ではなく引き続き検討が必要である。機器類の腐食等を考えると重金属・塩類の濃度の低い除害施設処理水等のサンプルは 1N 塩酸で十分測定出来るのでサンプルによって使い分けることが望ましい。

表-3 水素化発生試薬塩酸濃度の検討

n = 5	添加濃度 (μg)	ヒ 素		セ レ ン	
		1 N	6 N	1 N	6 N
回収率 平均 (%)	1	160	98	16	82
	5	85	96	5.0	87
変動係数	1	94	4.0	94	20
	5	22	4.4	110	15

1 N : 水素化発生試薬塩酸濃度が 1N

6 N : 水素化発生試薬塩酸濃度が 6N

表-4 As の各測定法の相関

n = 15	原子吸光法	吸光光度法
吸光光度法	0.950	---
ICP 法	0.994	0.970

表-5 Se の各測定法の相関

n = 16	原子吸光法	吸光光度法
吸光光度法	0.899	---
ICP 法	0.988	0.927

4. 原子吸光法・吸光光度法・ICP 法の三法の比較

最初に三法の相関を表-4・5 に示した。この結果、ヒ素・セレンとも原子吸光法と ICP 法の相関が高かったが、セレンの吸光光度法とは相関が低く、高重金属・塩類の影響と思われる。次に表-6・7 に数種類のサンプルについての回収率の比較を示す。この結果、セレンについては吸光光度法、原子吸光法、ICP 法とも回収率が悪いが、特に吸光光度法は重金属・塩類の影響で悪く、引き続き検討を要する。

最後に表-8, 9に三法の測定値の比較を示した。繰返しは5回とした。標準液については、通常の変動係数の出し方では目的濃度からの偏差が分からないため濃度0.1mg/lとした変動係数も示した。これは、一般的には正確さを示している。サンプルは、汚泥サンプルの混合としたが、真の値が分からないため、各測定法の平均値を使用して計算した。また、サンプルは、混合して希釈したものを用いたことから、それぞれの測定結果から推定量を計算した。

I) ヒ素の結果

表-8の標準液で吸光光度法が異常に低値となったのは硝酸溶液としたためである。この結果を分散分析したところ、標準液では上記のため吸光光度法に差が見られ、サンプルでは原子吸光法に差が見られた。しかし、推定値とのズレが無いため、測定方式の違いと考えられる。

II) セレンの結果

表-9では、サンプルでICP法に差が見られた。この結果も推定値とのズレが無いため測定方式の違いと考えられる。

5. 考察

吸光光度法はこの測定比較の条件ではヒ素の標準液の場合のみ差が見られた。しかし、硝酸がサンプルに含まれていることも十分に考えられヒ素の吸光光度法には問題が残る、特にセレンの吸光光度法の場合、塩類・重金属類等の影響を受ける場合がある。また、ヒ素・セレンの吸光光度法は多くの検体を分析出来ない欠点がある。原子吸光法、ICP法の場合も塩類・重金属等の影響を受ける場合があるが水素化するため比較的影響は少ない。したがって、同様に水素化して測定する原子吸光法、ICP法の二法には測定結果に差が出て来る場合があるが、測定法の差によって現れる差であり吸光光度法の欠点をカバーできる測定方法である。特にICP法は他の測定方法に比べヒ素とセレンを同時に測定できるメリットがあり今後の測定法として期待が持てる。

6. まとめ

ICP法によるヒ素・セレンの同時分析は、操作性や効率が良い長所があり、原子吸光法や吸光光度法に比べて精度的に劣る面は、測定法や水素化発生試薬を検討することにより改良できるものと思われる。吸光光度法は、多くのサンプルを測定するには欠点があり、今後、ICP法をルーチンの方法とするため、ICP法で回収率の悪いセレンについて、マスク剤等の使用による検討を行っていきたい。

表-6 Asの各測定法の回収率

	原子吸光法	吸光光度法	ICP法
回収率	98.7	99.7	101

n=6 汚泥サンプル

表-7 Seの各測定法の回収率

	原子吸光法	吸光光度法	ICP法
回収率	82.3	131	118

n=6 汚泥サンプル2+工場排水サンプル4

表-8 ヒ素の三法による比較

		原子吸光法	吸光光度法	ICP法
標準液	平均濃度	0.105	0.0330[0.104]	0.0987
	変動係数	1.67	11.8 [4.43]	1.29
	1)変動係数	6.26	75.8 [6.68]	1.89
サンプル	平均濃度	0.207	0.239	0.243
	*推定値	0.211	0.225	0.224
	標準偏差	0.00412	0.00867	0.00391
	2)変動係数	1.99	3.85	1.61

1) 平均値を0.1とした標準偏差から計算した時
2) 平均値を各測定法の平均濃度を使用した時
* 各測定法をベースとして計算した時の推定値
[] 硝酸溶液でない場合

表-9 セレンの三法による比較

		原子吸光法	吸光光度法	ICP法
標準液	平均濃度	0.108	0.101	0.0981
	変動係数	2.70	2.64	1.72
	1)変動係数	9.77	2.85	4.83
サンプル	平均濃度	0.125	0.128	0.0878
	*推定値	0.0968	(0.0622)	0.0844
	標準偏差	0.00396	0.00277	0.00278
	2)変動係数	3.16	2.16	3.16

補注はヒ素と同じ
() 内 重金属、塩類の影響を受けているので参考

問い合わせ先：横浜市下水道局工場排水指導課 横浜市中区本牧十二天1-1 045(621)4343