

3 ICP発光分光分析装置による 多元素同時分析について

○工場排水指導課 竹田隆彦
水質管理課 伊藤恵一

ICP発光分光分析装置（以下ICPと略する）を導入してから約1年が経過した。現在、工場排水指導課では水質基準に関わる重金属の規制項目の分析についてはICPによって測定を行っている。下水道法の改正により、鉛、砒素の水質基準値が強化され、原子吸光光度計での鉛の測定は定量限界が水質基準値を上回ってしまうため対応が困難となった。しかしICPで測定することにより、鉛の水質基準値の5分の1の定量限界を確保することができ、ICPは日常業務における測定機器として活躍している。

ICPは約70元素の測定が可能であり、多元素を同時に測定できるという長所を持つが個々の元素によって測定の感度が異なる。今回、アルカリ、アルカリ土類金属等15元素の検出限界を求め、元素毎の分析精度及び感度について調査した。また、下水処理場流入水、処理水の重金属の分析における前処理法である王水分解法と前処理操作が容易である硝酸煮沸法(JIS K0102 5.1)についての測定値の有意差についても同時に検討を行ったので報告する。

1. 装置の仕様及び測定条件

ICP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、A分光器が焦点距離0.5m、回折格子溝数1800本/mm、B分光器が焦点距離1m、回折格子溝数3600本/mm、RF電源の周波数 27.12MHz、出力1.8kwの機器を使用した。測定時の標準溶液は和光純薬社（原子吸光測定用）そして SPEX社（XSTC-22）を使用した。

2. 調査検討項目及び結果

(1) 各元素の検出限界及び繰り返し精度について

測定を行った元素とその検出限界、相対標準偏差(RSD) および測定条件を表-1に示す。尚、相対標準偏差は検量線を 0.0, 0.1, 1.0, 10mg/lとし標準溶液1.0mg/lを繰り返し5回測定した値によって算出した。検出限界の測定で使用した標準液の濃度は元素毎に1.0または0.1mg/lとし、積分時間3秒、積分回数5回とし測定を行った。検出限界の算出式を以下に記す。

$$\text{検出限界} = \frac{(\text{ブランク強度の平均値}) * (\text{標準の濃度}) * (\text{ブランクの相対標準偏差(RSD)\%}) * 0.03}{(\text{標準の強度の平均値}) - (\text{ブランク強度の平均値})}$$

表-1 測定条件、検出限界、相対標準偏差一覧表

測定元素名	B	Al	Si	Ti	V	Co	Mo	Sb	Ba	P	Ca	Mg	Li	Na	K
測定波長(nm)	249.77	396.15	251.61	334.94	309.31	228.62	202.03	217.58	455.40	178.29	317.93	285.21	670.78	589.00	766.49
検出限界(μg/l)	2.1	4.4	18	0.47	0.80	1.7	4.5	14	0.090	36	3.0	0.58	0.93	8.0	160
最大値(mg/l)	1.06	1.06	1.07	1.03	0.99	1.07	1.03	0.68	1.02	1.10	0.88	1.05	0.94	0.82	0.89
最小値(mg/l)	1.03	1.03	1.05	0.94	0.94	1.02	0.99	0.62	0.99	1.05	0.86	1.01	0.89	0.77	0.79
平均(mg/l)	1.04	1.04	1.06	1.00	0.97	1.05	1.01	0.65	1.00	1.08	0.87	1.03	0.91	0.80	0.85
標準相対偏差(%)	1.13	0.98	0.91	3.57	1.92	2.11	1.57	3.30	1.32	2.10	0.61	1.23	2.87	2.41	4.60
出力(kw)	1.3	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	0.8	←	←
測光高さ(mm)	10	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	12	←	←
分光器	B	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	A	←	←
積分時間(sec)	1	←	3	1	←	←	←	3	1	5	3	←	←	←	←
積算回数	1	←	←	←	←	←	2	1	←	2	1	←	2	←	←

* 共通条件 積分回数3回、プラズマガス流量 16.0(l/min)、補助ガス流量 0.5(l/min)、フォトマル出力 H

①アルカリ，アルカリ土類金属について アルカリ金属については検出限界から，カリウムの感度が最も悪く，1.0mg/lの標準溶液を5回測定した相対標準偏差(RSD)も4%と15元素中最も高かった。実際の定量限界は1mg/l前後であると思われる。一方，アルカリ土類金属についてはマグネシウム，カルシウム，バリウムとも検出限界から感度がよいといえる。第1波長による測定はカルシウム(393.366nm)，マグネシウム(279.553nm)共に10mg/l程度でサチレーションし測定不可能となるため，環境水の測定については適していない。そのため検出限界の測定，定量試験に用いた波長は共に第3波長にて測定を行った。アルカリ，アルカリ土類金属は今後測定頻度が増加すると考えられるため，今後は実試料による測定，回収率，検量線の直線性等について検討していきたい。

②リンについて リンは15元素中カリウムに次いで検出限界から感度の悪い元素といえる。ところで環境水や工場排水に含まれるリンは富栄養化の原因となるため，その挙動が注目されると共に分析頻度もこれから増加してくる傾向にある。測定が迅速であるICPにより測定ができれば，多検体を分析する際のスクリーニング等に活用できる。

そこで中部下水処理場における下水処理場流入下水，最初沈殿池流出水，重力汚泥濃縮槽分離液および重力濃縮汚泥による実試料における比色法との相関関係について調査した。分析方法は試料適量を硫酸-硝酸分解を行った後100mlとし，比色法についてはこれを適量採取し，モリブデン酸アンモニウム法によって測定した。ICPについては同試料分解後を100mlとした試料について直接測定を行った。分解後，定容した試料の濃度の相関関係は図-1のとおりである。

今回の調査結果では比色法とICPによる測定値との相関関係は非常に高く，回帰式の傾きも1に近似していることから，スクリーニング等有効に機器の活用が期待できる。

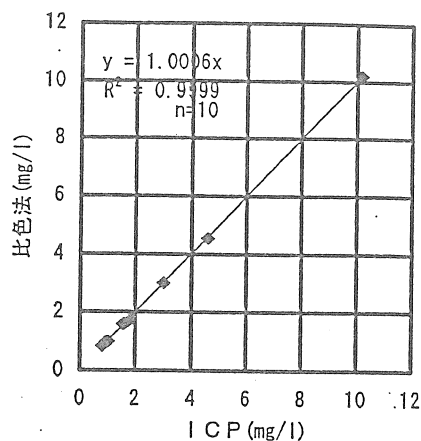


図-1 ICPと比色法の
相関関係(リン)

③その他の元素について すべての元素が相対標準偏差5%以内であり，検出限界も低いことから，mg/l単位での測定は可能と思われる。例えばアルミニウムが測定可能であるため除害施設，下水処理場で使用される硫酸バンドの添加量の確認が精度良く容易に行えると考えられる。

(2) 重金属の測定における前処理方法の違いによる測定値の有意差について

現在，下水処理場の流入下水，処理水についての重金属の測定は試料を王水分解することにより有機物を分解し，また，同時に試料を濃縮し，試料中に含まれる重金属の濃度を高め，原子吸光度計にて行っている。ICPは原子吸光と比べると感度が良く，しかも高温(6000K)にて測定を行うため，有機物の影響を受けにくい。重金属の前処理における王水分解法は，硝酸煮沸法に比べ，試料の濃縮を行うため多くの時間が必要である。前処理操作が容易である硝酸による煮沸法(JIS K0102 5.1)と王水分解法との前処理法の違いによる測定値の比較を行った。各前処理法のフローチャートを図-2に示す。調査に使用した試料は中部下水処理場流入下水，処理水を使用した。測定した試料はブランク試料及び試料100ml中に10μgの重金属を添加した試料を分解後測定をした。それぞれ同一試料を5検体調製し，標準添加を行った試料について，分解の違いによる有意差を統計解析の手法の一つである一元配置によって評価を行った。

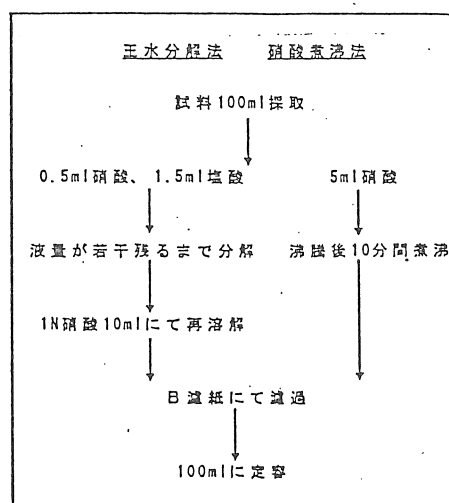


図-2 重金属分析の前処理法
フローチャート

尚、検量線は 0, 0.1, 1.0mg/lとし、イットリウムによる内部標準法を行った。標準添加をした試料についての流入下水の測定結果を表-2、処理水の測定結果を図-3に示す。(但し、表-2の全鉄の結果は、組み合わせは無作為に測定値からブランク値を差し引いた値である) 流入下水について、棄却値(5.32)から棄却された項目は全鉄のみであった。これは試料の全鉄のブランク値が王水分解法で最大0.70mg/l、最小0.53mg/lと変動が大きかったためである。原因は試料中に含まれるSSに起因したと考えられる。また、処理水は銅、ニッケルについて判定が棄却されたが、分解法の違いによる測定値の平均の差は銅で0.007mg/l、ニッケルで0.003mg/lと僅かであった。

今回の検討試験の結果についてはICPでの重金属の測定においての前処理方法は王水分解法、硝酸煮沸法の間に顕著な有意差は認められなかった。

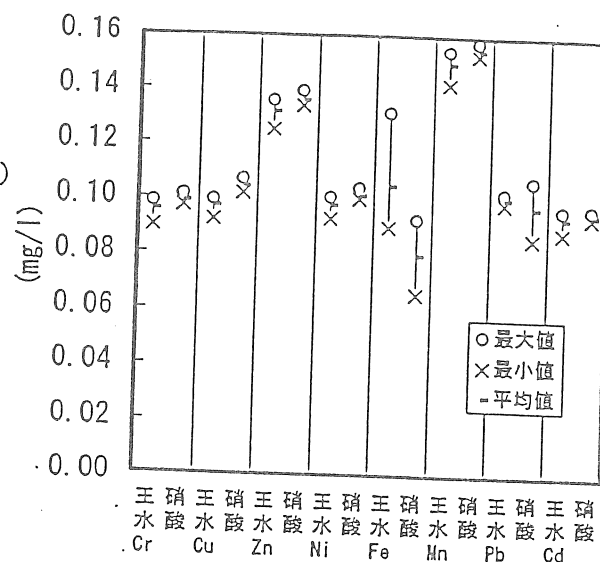


図-3 標準添加した
処理水の測定結果

表-2 標準添加した流入下水の測定結果

測定項目	測定波長	検出限界	前処理法	平均値 (最大値～最小値)	分散比	判定
Cr	267.716	2.07	王水分解法	0.091 (0.097～0.086)	3.12	A
			硝酸煮沸法	0.095 (0.097～0.092)		
Cu	324.754	1.43	王水分解法	0.104 (0.111～0.097)	3.38	A
			硝酸煮沸法	0.109 (0.112～0.106)		
Zn	213.856	0.66	王水分解法	0.175 (0.188～0.162)	1.70	A
			硝酸煮沸法	0.167 (0.174～0.160)		
Ni	221.647	0.95	王水分解法	0.092 (0.100～0.086)	2.23	A
			硝酸煮沸法	0.097 (0.100～0.092)		
Fe	238.204	0.71	王水分解法	0.784 (0.818～0.720)	118.67	B
			硝酸煮沸法	0.594 (0.610～0.578)		
Mn	259.373	0.27	王水分解法	0.154 (0.164～0.148)	2.70	A
			硝酸煮沸法	0.160 (0.163～0.156)		
Pb	220.353	6.94	王水分解法	0.089 (0.104～0.073)	0.49	A
			硝酸煮沸法	0.093 (0.100～0.088)		
Cd	226.502	1.21	王水分解法	0.087 (0.092～0.081)	1.84	A
			硝酸煮沸法	0.090 (0.092～0.087)		

*単位は測定波長(nm), 検出限界(μ g/l), 測定値(mg/l)

*棄却値(5.32) 判定A: 棄却されない 判定B: 棄却される

3. まとめ

ICP発光分光分析法では測定対象とした元素の殆どが検出限界、相対標準偏差共に低く高感度、高精度にて測定が可能である。しかし、アルカリ金属であるカリウムは他の元素と比べると精度、感度共に劣る。一方、アルカリ土類金属は特に高感度であり低い検出限界を得ることができた。また、リンに関してもmg/l単位であれば実試料に十分対応できる。また、ICPで重金属を測定する場合、下水試料の分解方法である王水分解法と硝酸煮沸法に顕著な有意差は認められなかった。

今回十数元素の検出限界の報告を行ったが、更に実試料について回収率の検討を引き続き行っていきたい。また、環境水に含まれる微量元素、工場排水中に含まれる特異な元素の挙動等も調査し、環境調査や、行政指導に役立てていきたい。