

I C P 発光分析における塩類濃度の影響

横浜市 ○竹田隆彦
芳野太郎

平成5年12月の下水道法の一部改正により新規規制物質13項目が追加指定され、鉛、砒素の水質基準値も同時に強化された。このことにより水質測定にあたってはより低濃度まで精度よく測定するとともに効率的な測定を行うことが必要となっている。重金属の公定分析方法の1つであるI C P 発光分析法はフレイム原子吸光光度法と比較し感度が優れ、しかも多元素を同時かつ迅速に測定できるという利点があり、前述した課題に対応できる可能性がある。

工場排水は事業場により水質の性状は様々であるが、特徴としてアルカリ金属が多く含まれていることが多い。I C P 発光分析を行う上でアルカリ金属などの塩類の存在は、粘性等の影響によりプラズマに導入される試料の量に変化するため測定値に影響を及ぼすといわれている。今回、測定値の補正方法としてイットリウムによる内部標準法を用い、同軸型ネブライザー及び超音波ネブライザーにより、蒸留水中に塩類が含まれる試料を測定したところ若干の知見を得た。また実排水として工場排水、下水処理場流入水、処理水についても測定を行ったので併せて報告する。

1. 装置の仕様及び測定条件

I C P 発光分析装置は検出器がシーケンシャル型、分光器が焦点距離1 m、ツェルニターナ型、回折格子溝数3600本/mm、RF電源の周波数が27.12 MHz、出力1.8 kwの機器を使用し、また測定の比較のため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D2補正、ゼーマン補正の2機種を使用した。標準溶液は原子吸光測定用又はI C P 発光分析用を用い、その他の薬品はすべて特級以上のものを使用した。I C P 発光分析における測定項目及び測定条件の詳細を表-1に示した。

表-1 測定項目及び測定条件

項目	波長(nm)	検量線A	検量線B	対(1)濃度	I C P 発光分析共通条件:
C r	267.716	5.0.5.0	20.10.0	0.2	積分時間 Pb 10(sec) Cd 5(sec)
M n	259.373	"	"	0.1	その他 3(sec)
F e	238.204	"	"	0.3	測定回数 3回/試・BG証
N i	221.647	"	"	0.1	出力 1.3(kw)
C u	324.754	"	"	"	プラズマガス 16(l/min)
Z n	213.856	"	"	"	キャリアガス 1 (l/min)
C d	226.502	1.0.1.0	"	0.01	補助ガス 0.5 (l/min)
P b	220.353	"	"	"	測光高さ 10 (mm)
Y	371.030	5(mg/l)	5(mg/l)	5(mg/l)	超音波ネブライザー使用時 378.870nm

備考：Aは検討項目(1)(3)(4)にBは検討項目(3)の除害施設流入水の測定に使用

2. 検討項目及び結果

(1)内部標準法における塩類の影響について

I C P 発光分析法による測定にあたり、内部標準液の標準物質イットリウムに対する塩類の影響を検討するため、既知のイットリウムを含んだ硫酸ナトリウム溶液及び塩化カルシウム溶液をアルカリ金属として10000, 1000, 100mg/lに調製し、それぞれのイットリウム(5mgY/l)の発光強度を超音波ネブライザー及び同軸型ネブライザーを用いて測定した。塩類を添加しなかった時のイットリウムの発光強度を100とし各塩類濃度に対応する相対強度の変化を図

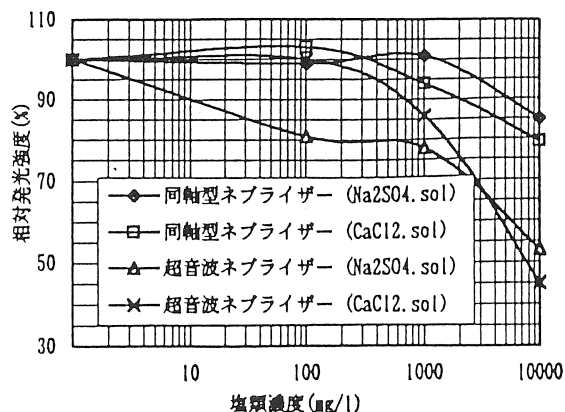


図-1 塩類濃度とイットリウムの相対発光強度の関係

ー1に示す。超音波ネブライザーの相対発光強度が塩類濃度の上昇に伴い顕著に低下するが、これは超音波ネブライザーによって塩類が濃縮され試料の粘性が高くなったために、塩類を含まない試料よりプラズマに導入される試料の量が減少したためと考えられる。また、超音波ネブライザーの使用において塩類が1%含まれる試料はトーチ等の詰まりが生じ易くなるため蒸留水による洗浄時間を長く取る等の注意が必要である。次に重金属の測定において内部標準法が塩類による発光強度の低下をどの程度補正できるか調査した。図-2、3は硫酸ナトリウム溶液（ナトリウムとして0.1, 1%）に表-1に記した濃度で各金属を添加したときの回収率である。超音波ネブライザーを使用する場合は塩類濃度が0.1%程度であれば特に測定に支障はないが、1%を超える試料に対しては内部標準法で補正しきれない項目もあるため、試料を希釈するなどの対応を施す必要がある。同軸型ネブライザーの場合は水質基準値の1/10程度の濃度の重金属の測定であれば鉛を除き可能であると考えられる。

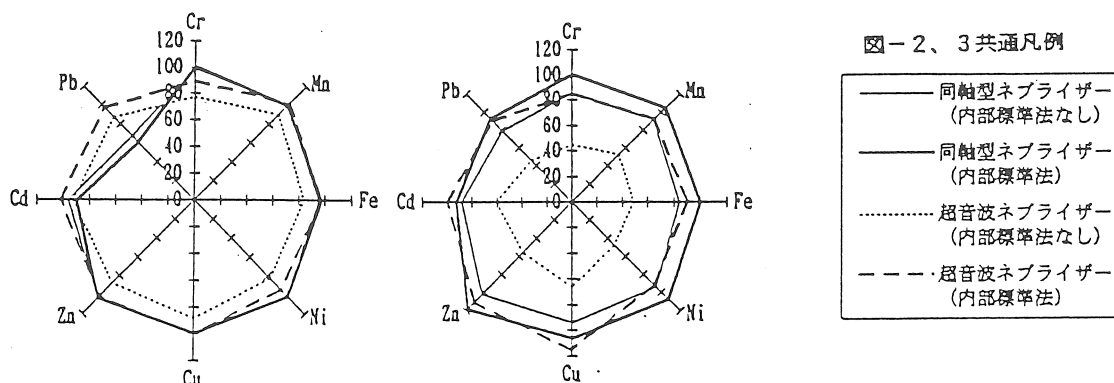
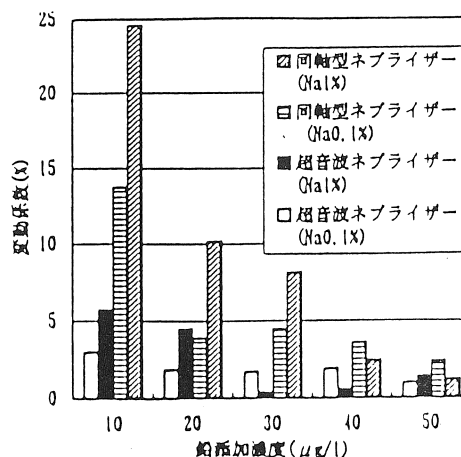
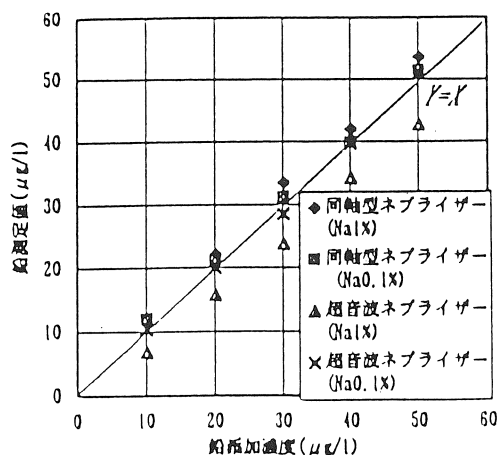


図-2 0.1%硫酸ナトリウム溶液中の重金属の回収率 図-3 1%硫酸ナトリウム溶液中の重金属の回収率

(2)鉛の感度について

鉛の水質基準値が従来の1mg/lから0.1mg/lに強化されより分析精度が要求されるようになったことにより、フレイム原子吸光光度法による分析では溶媒抽出などによる試料の濃縮操作等が必要となっている。そこで濃縮しないでICP発光分析を行った場合の鉛の分析精度の一例を紹介する。ここでは同軸型ネブライザー、超音波ネブライザーを用い、ナトリウムイオンとしてそれぞれ0.1, 1%の硫酸ナトリウム溶液に鉛標準液を段階的に添加した試料(10, 20, 30, 40, 50 $\mu\text{g/l}$)の内部標準法による測定を行った。図-4に添加濃度に対する測定値、図-5に各測定の変動係数の結果を示した。同軸型ネブライザーの場合、鉛添加濃度20 $\mu\text{g/l}$ 以下で変動係数が10%を超えるが、超音波ネブライザーの場合は鉛添加濃度10 $\mu\text{g/l}$ であっても変動係数は10%未満と良好な結果が得られた。しかし、ナトリウム1%が含まれる試料を超音波ネブライザーにて測定をした場合、鉛添加濃度より測定値は低くなる傾向がある。高濃度の塩類を含む試料については、試料を希釈するか同軸型ネブライザーでの測定を行った方が良好な結果を得ることができるであろう。



(3)工場排水の測定結果

メッキ業、試験研究機関、産業廃棄物処理業の中から30事業所の除害施設処理水、10事業所の除害施設流入水を採水し、重金属8項目（Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb）についてICP発光分析法（同軸型ネブライザー使用）とフレイム原子吸光光度法にて同時に測定を行った。また、ICP発光分析における塩類濃度の影響を把握するため、排水中に含まれるアルカリ金属の測定も行った。工場排水中に含まれるアルカリ金属イオンはナトリウムイオンが主体であり、アルカリ金属のイオン濃度は最大で4000mg/l含む事業所も存在したが、1000mg/l以下の事業所がほとんどで平均約1500mg/lであった。試料の前処理は硝酸による煮沸を行った（分解が不十分と思われる試料については硝酸-過塩素酸分解を行った）。ICP発光分析法とフレイム原子吸光光度法による除害施設流入水、処理水の重金属類8項目の測定値の相関を図-6、7に示す。ICP発光分析は内部標準法を用いたが、測定した試料は塩類濃度が1000mg/l程度であり、除害施設流入水、処理水ともに良好な相関が得られた。また、ICP発光分析はダイナミックレンジが広いため検量線より高い測定値が得られた場合でも発光強度がサチレーションを生じていないことを確認することによって希釈操作を行わずに正確な測定値を得ることができた。

(4)下水処理場流入水、処理水の測定結果

下水処理場流入水、処理水のICP発光分析（同軸型ネブライザー使用）とフレイム原子吸光光度法との測定値の相関を図-8に示す（測定項目は工場排水と同じ項目）。試料の前処理は王水分解を行い、測定項目の銅、亜鉛、ニッケル、カドミウム、鉛、クロムについては10倍濃縮、溶解性鉄、溶解性マンガンについては5倍濃縮した試料を測定した値である。試料の酸の規定度は約0.2から2Nと様々であったが内部標準法を行うことにより良好な相関が得られた。

3. まとめ

ICP発光分析において超音波ネブライザーを使用すると、より微量な重金属の測定に対応が可能であるが、試料中に塩類が1%程度存在する場合は内部標準法を行っても測定値が実際の濃度より低くなる傾向がある。この場合試料を希釈するか、同軸型ネブライザーでの測定を行った方がよい。工場排水、下水流入水、処理水の測定は内部標準法を用いることによって原子吸光光度法による測定と良好な相関が得られた。

今回の報告ではルーチンワークへの導入を目的として重金属の測定を中心に検討を行ったがICP発光分析は約70の元素が測定可能であり、今後は砒素、セレンの測定や環境水への応用にも活用していきたい。

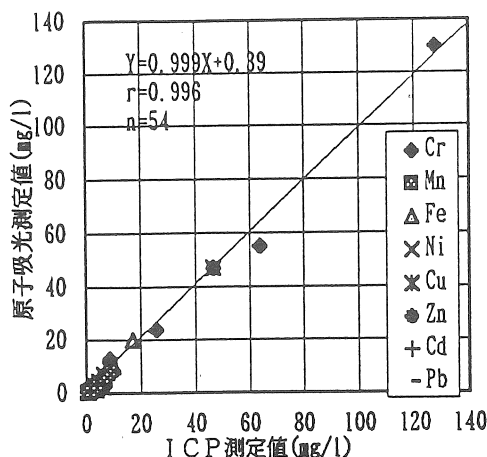


図-6 除害施設流入水のICPと原子吸光測定値の相関

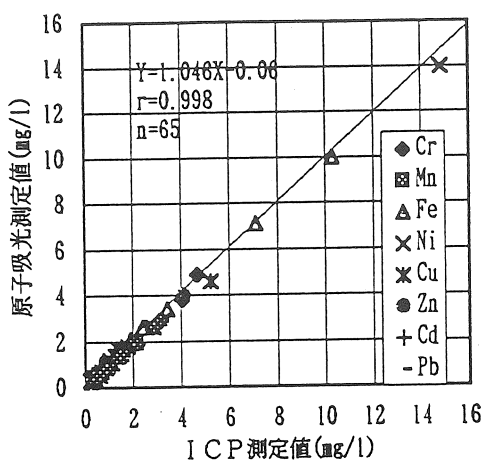


図-7 除害施設処理水のICPと原子吸光測定値の相関

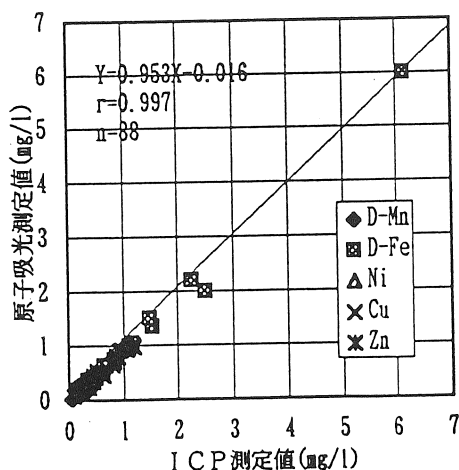


図-8 下水処理場流入水、処理水のICPと原子吸光測定値の相関