

誘導結合プラズマ質量分析法による排水 中の有害金属の迅速定量

藤田 久雄・田中さと子・毛利 孝明・西岡 千鶴・吉田 明美・黒田 弘之

Rapid Determination of Harmful Metals in Waste water by Inductively
Coupled Plasma Mass Spectrometry

Hisao FUJITA, Satoko TANAKA, Takaaki MOURI, Chizuru NISHIOKA, Akemi YOSIDA and Hiroyuki KURODA

I はじめに

近年、危機管理や監視指導の強化に対応した試験検査の迅速化が強く求められてきている。有害金属の分析法として、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は、高感度・多元素同時分析が可能で、1998年に改訂された工場排水試験方法や水道法等各種公定法に採用されている¹⁻²⁾。しかし、ICP-MSは共存元素の影響を受けやすく、元素によっては測定が困難なものもある³⁻⁵⁾。そこで今回、排水等を硝酸で高圧マイクロ波分解処理した後、ICP-MSで迅速に分析する方法について検討した。本法では、Cd、Se、Pb、As、Sbの5素について、酸や共存元素の影響、排水等の添加回収実験を行い、基準値等の濃度を正しく測定できるかどうか検討した。

II 実験方法

1. 試料

① 河川水標準物質 : JAC 0031 (無添加), JAC 0032 (添加); 日本分析化学会

② 廃棄物処分場の廃水, 原水等 6 検体

2. 試薬

硝酸、塩酸は多摩化学工業製の超高純度試薬TAMAPURE-AA-100を、硫酸は関東化学製超高純度試薬(Ultra pur)を用いた。標準液はEM社製25種混合標準液(ICPMS061-1)と単元素は和光純薬製金属標準液(1000 µg/ml)を用いた。マトリックス元素は和光純薬製イオンクロマトグラフ用を用いた。水はヤマト科学製WR-600Aで製造した超純水を用いた。

3. 器具

TPT試験管, テフロン瓶, TFMテフロン分解瓶を用いた。マイクロピペット及びチップはFinnpipette製を使用した。

4. 器具の洗浄

使用する器具は全て 20%硝酸 (原子吸光分析用) 溶液に漬けておき, 1 昼夜以上浸したものを, 使用前に精製水で良く洗浄して用いた。さらにTFM分解容器は20%硝酸洗浄後, 高純度硝酸 1 ml 蒸留水15mlを加えてマイクロウェーブで加熱後, 精製水で良く洗浄した。TPX試験管は20%硝酸洗浄後, 0.05M硝酸 (超高純度) を満たしておき, 使用前に精製水で良く洗浄した。

5. 装置

① マイクロウェーブ分解システムは日本ゼネラル(株) MILESTONE MLS-1200MEGA (MDS-1000/6 高圧分解ローラー, 100ml TFM分解容器)を用いた。

② ICP-MSは島津製作所製ICPMS-8500を用いた。

③ 原子吸光分光光度計は島津製作所AA-6700F (GFA-6500)を用いた。

6. 分析操作

6-1 試料の分解

排水10mlを100mlTFM分解容器に量り取り, 超高純度硝酸 1ml加える。マイクロウェーブ分解システムを使用して表1のプログラム条件で分解する。冷却後, TPT試験管に移しさらに純水で洗いこみ, 重量法で20.4gとして試験溶液とする。

表1 マイクロウェーブ分解条件

250 w	1分
0 w	5分
250 w	5分
400 w	5分
600 w	5分
VENT	5分

④ 測定条件

ICP-MSの測定条件を表2に示す。測定溶液は共存元素等の絶対量を減少させるため、分解した試験溶液5mlに純水5ml加えて希釈（原液の4倍希釈）した。内部標準はSc, Y, In, Biを100μg/L添加しているが、本法では実排水中で最も減感作用の少ないInで内標準補正した。標準溶液は酸濃度を試料と一致させるため、混合標準液を0.4mol/L硝酸で希釈して調整した。

表2 ICP-MS測定条件

高周波出力	1.2 kw	
サンプリング深さ	5.0 mm	
クーラントガス流量	7 L/min	
プラズマガス流量	1.5 L/min	
キャリアガス流量	0.60 L/min	
元素名	質量	積分時間(秒)
As	75	5
Se	77	5
Se	82	5
Cd	111	1
Sb	123	1
Pb	208	1
In(内部標準)	115	0.5

III 結果及び考察

1. ICP-MSにおける酸の影響

試料の分解に使用し残存する酸がICP-MS分析法の目的元素1μg/LのICP-MS測定に及ぼす影響を調べ表3にしめす。硝酸の影響は比較的少ないが、Se, As, SbはIn内部標準で補正できない負の影響を受ける。塩酸1mol/LはAs(75), Se(77)に著しい正の影響を、Se(82), Sb(123)に1.5倍以上の正の影響を与える。硫酸はSe(82)に著しい正の影響を与え、As(75), Se(77)に1.5倍以上の正の影響を与える。そこで、試料の分解は硝酸のみを使用し、ICP-MSへの導入は、試料を希釈して硝酸濃度を0.5mol/L以下で標準と合わせる必要がある。

表3 ICP-MSにおける酸の影響

酸濃度 (mol/L)	各元素1μg/Lの測定値(μg/L)					
	As (75)	Se (77)	Se (82)	Cd (111)	Sb (123)	Pb (208)
硝酸	0.1	1.00	1.05	0.92	1.00	0.99
	0.5	0.84	0.61	0.69	0.86	1.02
	1.0	0.79	0.63	0.73	0.76	0.90
	2.0	0.69	0.79	0.68	0.65	0.79
	4.0	0.63	0.99	0.77	0.55	0.66
塩酸	0.1	5.3	15.3	1.17	1.06	1.17
	1.0	60.3	201	2.10	1.23	1.79
	2.0	117	396	3.55	1.39	1.88
硫酸	0.1	1.27	1.76	34	1.02	1.01
	1.0	1.58	3.56	436	0.73	0.78
	2.0	1.38	3.78	1792	0.59	0.64

2. ICP-MSにおける共存元素等の影響

廃棄物処分場排水・原水等52検体の共存元素を測定し、濃度レベルを表4に示す。共存元素濃度が100mg/L以上含まれる試料は52検体中Na 31%, Cl 40%, Ca 23%, K 8%, Mg 4%で、これらの干渉が懸念される。

表4 排水・原水中の共存元素濃度レベル
(検体数: 52)

濃度範囲 (mg/L)	Na	Cl	K	Ca	Mg	Fe	Mn
10>	13	0	42	20	27	45	49
10-100	23	31	6	20	23	7	3
100-1000	11	16	4	12	2	0	0
1000-10000	5	5	0	0	0	0	0

これらの影響を調べるため、共存元素(Na, Ca, K, Mg, Fe, Mn, Cl⁻, SO₄²⁻, Br⁻)1, 10, 100, 200mg/LがICP-MS法の目的元素1μg/L測定に及ぼす影響を調べ、100mg/Lの影響を表5に示す。個々の共存元素100mg/Lの目的元素1μg/L測定値に与える影響はほとんどが0.2μg/L以下であった。共存元素濃度にほぼ簿比例して上乗せ計測されるのは、Br⁻がSe(82)に275μg/Lの著しい干渉与え、他Se(77)1.7μg/L, Sb(123)2.8μg/Lであり、Cl⁻がAs(75)1.15μg/L, Se(77)1.16μg/Lで、SO₄²⁻がSb(123)1.32μg/Lで、NaがAs(75)1.26μg/L, Se(82)1.20μg/Lで、KがAs(75)1.29μg/L, Se(77)1.55μg/L, Se(82)1.22μg/Lであった。この影響はInで内部標準補正をしているため、測定元素とInの信号強度比の影響である。なお、表6の標準溶液の測定値は、前で測定した元素の影響を見るため、高濃度共存元素(100又は200mg/L)の

試料の測定に続いて測定したものである。Se (77) 及びSe (82) に影響が見られる。

表5 ICP-MSにおける共存元素の影響

共存元素	濃度 mg/L	各元素1 µg/Lの測定値 (µg/L)					
		As75	Se77	Se82	Cd111	Sb123	Pb208
Na	100	1.26	1.13	1.20	1.01	1.17	0.94
k	100	1.29	1.55	1.22	1.08	1.19	1.02
Ca	100	1.06	1.03	0.92	0.97	0.96	0.95
Mg	100	1.09	1.00	0.97	0.99	0.97	0.92
Fe	100	0.95	0.76	0.84	0.93	0.92	0.94
Mn	100	1.02	0.89	0.85	1.00	0.96	1.09
Cl ⁻	100	1.15	1.61	0.84	0.97	1.05	0.96
SO ₄ ²⁻	100	1.01	1.07	1.47	1.00	1.32	1.00
Br ⁻	100	1.10	1.74	283	0.99	2.86	1.04
標準溶液 (0.1MHNO ₃)		1.00	0.95	0.94	1.00	0.99	0.99

標準溶液の測定値±標準偏差 (n=10)

IV 排水等への適用

本法の排水への適用性を検討するために、表6に示す共存元素を含む実排水等へ基準値レベル (10 µg/L) の添加回収実験と日本分析化学会の標準河川水の分析を行った。本法で3回の繰り返し実験を行った結果を表7に示す。なお、表の元素濃度はJIS法に基づいてAs, Se, Sbが水素化物発生原子吸光度法で、Pb, CdがDDTC溶媒抽出-ICP-MS法で測定した値であり、実試料の回収率はこの濃度を測定値から減算して添加濃度で除して求めた。

表6 添加回収に用いる排水等の共存元素濃度

試料名	Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Cl ⁻
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
W1	58	17	4	128	<1	9.1	51
W2	516	27	16	102	7.5	61.8	797
W3	148	<1	18	<1	<1	<1	50
W4	1750	54	187	228	<1	<1	4450
W5	482	50	87	121	<1	<1	818
W6	138	56	7	186	1.2	<1	23

河川標準物質添加試料 (JAC0032) 中のCd, Se, Pb, As, Sbの測定値は、回収率 (認証値との比) 100~104%, 変動係数0.9~2.7%であった。また、純水の平均回収率 (変動係数) は103~106% (0.8~2.4%) で良好な結果であった。しかし、Se (82) の回収率は279%で適正な測定ができなかった。これは、Se (82) の強度が低く、前の試料の分析計 (コーン等) に残存するマトリックスの影響を受けるものと思われる。塩濃度の高い試料W4を3回測定に続いて測定した標準溶液2.5 µg/Lの測定値はAs (75) 2.52, Se (77) 2.66, Se (82) 7.87, Cd (111) 2.50, Sb (123) 2.52, Pb (208) 2.57 µg/で、Se (82) の測定値に影響が観察される。

6種類の排水等に各元素を10 µg/L添加した時の平均回収率 (変動係数) はCdが99~109% (0.2~4.9%) で、Sbが107~122% (1.1~5.0%) で、Pbが91~105% (0.5~3.9%) で良好であった。しかし、セレンの平均回収率 (変動係数) はSe (77) が129~1246% (0.3~4.4%), Se (82) が217~4602% (2.5~16.8%) であった。As (75) の平均回収率 (変動係数) は122~396% (0.5~4.4%) であった。また、As測定には、EPA (Environmental Protection Agency) Method 200.8で補正する方法を試みたが、共存元素の高い試料の補正法は困難であった。以上、本法は排水等中のPb, Cd, Sbの測定は可能であったが共存元素の高い排水中のAs, Seの測定は事実上困難であると判断した。

表7 ICP-MSによる排水中の測定値と添加回収結果

元素	試料名	ICP-MS法							
		試料			添加試料				
		濃度 1) μg/L	測定値 μg/L	SD μg/L	添加 μg/L	測定値 μg/L	SD μg/L	回収率 %	RSD %
ヒ素 (As75)	純水	-	<0.1	-	10	10.6	0.1	106	1.2
	JAC0032	5.5	-	-	-	5.5	0.1	100	0.9
	W1	4.1	5.4	0.1	10	17.1	0.5	130	3.6
	W2	2.2	5.8	0.1	10	17.8	0.4	156	2.4
	W3	0.1	0.8	0.0	10	12.3	0.3	122	2.4
	W4	3.4	33.3	1.3	10	43.0	1.7	396	4.4
	W5	1.0	3.7	0.0	10	13.2	0.4	122	3.6
	W6	0.2	1.3	0.1	10	15.3	0.1	151	0.5
セレン (Se77)	純水	0.0	<0.1	-	10	10.6	0.2	105	2.0
	JAC0032	5.2	-	-	-	5.3	0.1	101	1.0
	W1	0.0	1.4	0.2	10	13.1	0.1	133	0.9
	W2	0.0	10.1	0.2	10	22.4	0.4	224	1.7
	W3	7.5	9.2	0.3	10	20.4	0.0	129	0.3
	W4	0.5	120.3	5.2	10	125.1	2.7	1246	2.2
	W5	0.2	9.6	0.2	10	14.5	0.6	144	4.4
	W6	0.4	2.2	0.2	10	20.4	0.6	200	2.8
セレン (Se82)	純水	-	0.7	2.0	10	28.5	20.8	279	79.8
	JAC0032	5.2	-	-	-	13.9	8.4	268	60.5
	W1	0.0	88.8	11.0	10	35.3	4.0	353	11.2
	W2	0.0	62.2	9.8	10	67.4	9.0	674	13.3
	W3	7.5	19.3	1.5	10	29.2	1.6	217	7.4
	W4	0.5	481.7	22.5	10	460.7	11.5	4602	2.5
	W5	0.2	113.8	23.5	10	24.7	1.7	245	6.9
	W6	0.4	15.6	3.2	10	110.0	18.4	1096	16.8
カドミウム (Cd111)	純水	-	<0.1	-	10	10.3	0.2	104	1.5
	JAC0032	1.0	-	-	-	1.0	0.0	104	2.7
	W1	0.0	0.1	0.0	10	10.7	0.5	107	4.9
	W2	0.0	0.0	0.0	10	10.7	0.2	108	0.2
	W3	0.0	0.1	0.0	10	10.9	0.3	109	2.5
	W4	0.0	0.4	0.2	10	9.9	0.3	99	2.6
	W5	0.0	0.1	0.0	10	10.7	0.3	107	2.4
	W6	0.0	0.0	0.0	10	10.6	0.2	106	2.2
アンチモン (Sb123)	純水	-	<0.1	-	10	10.5	0.1	105	0.8
	JAC0032	-	-	-	-	0.2	0.2	-	-
	W1	0.3	0.7	0.0	10	11.0	0.5	107	5.0
	W2	0.2	0.2	0.0	10	11.2	0.2	110	1.9
	W3	0.2	0.1	0.0	10	11.0	0.2	108	2.3
	W4	9.6	11.0	0.2	10	21.8	0.5	122	4.4
	W5	0.3	0.6	0.1	10	11.3	0.5	110	4.8
	W6	0.3	0.3	0.0	10	11.7	0.1	114	1.1
鉛 (Pb208)	純水	-	<0.1	-	10	10.3	0.2	103	2.4
	JAC0032	9.9	-	-	-	10.3	0.1	104	0.9
	W1	1.0	0.8	0.1	10	11.5	0.4	105	3.8
	W2	0.0	0.2	0.0	10	9.7	0.4	97	3.9
	W3	0.0	0.2	0.0	10	10.2	0.1	102	1.4
	W4	0.7	0.7	0.0	10	9.8	0.2	91	2.6
	W5	0.8	0.3	0.0	10	10.3	0.1	95	1.6
	W6	0.4	0.6	0.0	10	9.8	0.0	94	0.5

1) 試料の元素濃度はJIS法のAs, Se, Sbは水素化物発生原子吸光光度法、Pb, CdはDDTC抽出-ICP-MS法の測定値

2) 測定値は3回繰り返し試験の平均値

3) W1-6 :排水・原水等の実試料

4) JAC0032 (日本分析化学会:河川標準物質)の回収率は認証値との比。

IV ま と め

廃棄物処分場排水中の金属元素 (As, Se, Cd, Sb, Pb) の迅速定量法として、硝酸による高圧マイクロ波分解処理したのち、水で希釈してICP-MSで測定する方法を検討した。試料の分解に使用する硝酸 1 mol/LはSe, As, Sbの測定値にIn内部標準で補正できない負の影響を与え、標準溶液と酸濃度を一致させる必要があった。また、共存元素 (Na, Ca, K, Mg, Fe, Mn, Cl⁻, SO₄²⁻, Br⁻) 100 mg/Lの目的元素 1 μg/L測定値に与える影響はほとんどの元素が0.2 μg/L以下であった。共存元素濃度にはほぼ比例して上乘せ計測されるのは、Br⁻がSe (82) に275 μg/Lの著しい干渉を与え、他Se (77) 1.7 μg/L, Sb (123) 2.8 μg/Lであり、Cl⁻がAs (75) 1.15 μg/L, Se (77) 1.16 μg/Lで、SO₄²⁻がSb (123) 1.32 μg/Lで、Na がAs (75) 1.25 μg/L, Se (82) 1.20 μg/Lで、KがAs (75) 1.29 μg/L, Se (77) 1.55 μg/L, Se (82) 1.22 μg/Lであった。また、6種類の排水等に各元素を10 μg/L添加

した時の平均回収率はカドミウム99~109%, アンチモン107~122%, 鉛91~105%と良好であったが、ヒ素122~396%, セレン (77) 129~1246%と悪かった。本法は鉛, カドミウム, アンチモンの定量は良好であったが、排水等共存元素濃度の高い試料中のヒ素及びセレンの定量には、干渉イオンを除去する水素化物発生法等の前処理が必要である。

文 献

- 1) 河口広司, 中原武利 編: プラズマイオン源質量分析, 学会出版センター, 1994
- 2) 厚生省生活衛生局水道環境部監修: 上水試験方法, 日本水道協会, 1994
- 3) 新矢将尚: 水試料のICP質量分析におけるマトリックスの影響について, 大阪市立環科研報告, 61, 83~ 91, 1999
- 4) 齋藤憲光, 林崎伸師, 遠藤美帆他: 水質試験へのICP-MS分析法の適用, 岩手衛研年報, 41, 20-29, 1998
- 5) 中川順一, 土屋悦輝: ICP発光分光分析及びICP質量分析法, 衛生化学, 41, 116-126, 1995