

水道水質の水質基準対応分析技術 (I)

— ICPによる金属類の分析—

An Analytical Technique Conforming to Drinking Water Quality Standards (I)

—ICP method for metal analysis—



(環)製品開発室
中 町 真 美
Mami Nakamachi
(環)技術部
針 間 矢 研 二
Kenji Harimaya

The ministerial ordinance concerning water quality standards based on the Waterworks Law was reviewed in 1992, and the revised ordinance went into effect in December 1993. The new ordinance has increased analysis items and requires analytical techniques with high precision. To comply with the new requirement for more precise analysis, a study was made on the newly introduced ICP method for metal analysis. The method enables simultaneous analysis of many items with an accuracy on the order of $\mu\text{g}/\ell$.

まえがき

1992年に水道法に基づく「水質基準に関する省令」の見直しが行われ、安全でおいしい、より質の高い水道水を供給することを目的とし、基準項目、快適水質項目及び監視項目が定められた。改訂された検査方法では、検査項目が大幅に増加すると共に、基準値の1/10値に対する測定精度が明確にされ、多物質を精度良く低濃度まで測定することが要求されることとなった。

これら項目のうち金属類の分析については、第1表に示すような検査方法が測定精度CV 10%で定められている。原子吸光光度法は、従来より行われている感度の高い分析法であるが、1元素毎の測定であり、かつ1元素の測定に時間を要することから、多くの金属類を多検体測定することは困難である。そこで、感度は多少劣るが、多元素同時測定可能である誘導結合プラズマ発光分光分析法（以下、ICP法）について、前処理を含めた測定法の検討を行ったので次に述べる。

1. ICP法について

第1図に示すように、試料溶液は高温のアルゴンプラズマ中に導入される。そこで、対象元素の原子またはイオンが励起され発光する。この発光線を集光して分光器の入口スリット上に結像させ、分光器で測定元素の発光線を選択

し、出口スリットを通して検出器で対象元素を検出する。この時、対象とする元素の波長における強度を順次測定することで、多元素を同時に定量する。また、一定速度で波長をスキャンしていくことで、試料中に含有される未知元素の定性分析が可能である。

ICPへの試料導入方法は、通常は試料溶液をネブライザーで噴霧して行う。しかし、生成する霧のうち実際にプ

第1表 検査方法
Table 1 Test method

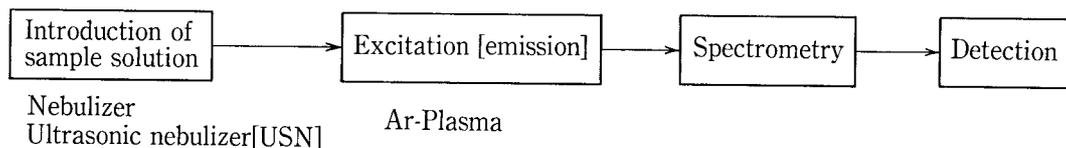
		B
Furnace-AAS	ICP	Pb, Cr ⁶⁺ , Cd, Cu, Fe, Mn, Zn, Na, Al, Ni, Mo
	HG-AAS	Se, As, Sb
AAS ^(※)		Hg

ICP : Inductivity coupled plasma atomic emission spectrometry

AAS : atomic absorption spectrometry

HG : hydride generation

AAS^(※) : AAS using a device for producing atomic vapor by reduction



第1図 ICP法原理
Fig. 1 Principle of ICP

ラズマ中に導入されるのは数%以下である。機器の感度をさらに向上させるためには、超音波ネブライザー（以下、USN）により試料を導入する。これは、超音波で数 μm の細かい均一な霧を発生させ、プラズマへの試料導入効率を上げることにより、通常のネブライザー法に比較し、10~50倍感度を上げることが可能である。

2. 実験方法

2.1 試薬

金属標準原液：和光純薬工業(株)製
 原子吸光分析用標準液 1 000 mg/l
 硝酸：関東化学(株)製 E L グレード

2.2 装置及び測定条件

装置：ICP セイコー電子工業(株)製 SPS1500VR
 USN CETAC TECHNOLOGIES INC. 製
 U-5000AT

測定条件：高周波出力 1.3 kW

ガス流量 プラズマガス 18 l/min
 補助ガス 0.2 l/min
 キャリアーガス 1.0 l/min
 パージガス 10 l/min
 (Al; 167.080 nm 測定時)
 チャンバーガス 1.3 l/min
 (Na; 589.592 nm 測定時)

プラズマトーチ高さ
 Na 18 mm
 B, Mg, Ca 4 mm
 その他 10 mm
 入口スリット 20 μm
 出口スリット 30 μm

2.3 測定方法

測定対象濃度が低レベルであることから、USN-ICP法を主体として行い、Al, Mo, Zn, Cd, Pb, Ni, Mn, Fe, Cr, Cu を本法で同時に測定した。一方、USNはガラス及び石英で構成されているため、それらの材質より溶出すると考えられる B 及び Na については、通常のネブライザー法で測定した。さらに、水道水中に比較的多量に含有される Mg 及び Ca についてもネブライザー法で測定した。

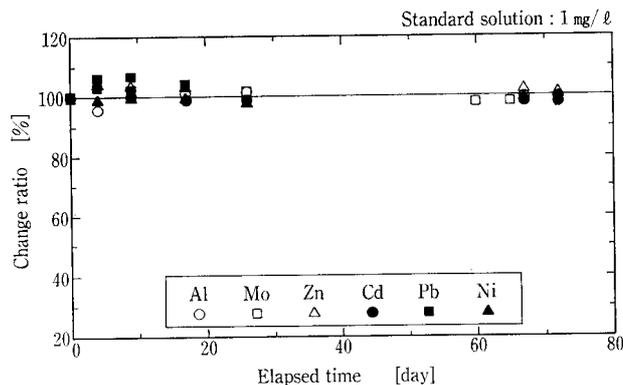
定量方法は、USN法では、試料導入時の変動を補正するためイットリウム (Y) を用いた内部標準法で行った。一方、ネブライザー法では絶対検量線法にて行った。

前処理は、USN法では、試料に硝酸1V/v%及びYを添加した後、加熱し酸分解を行った。ネブライザー法では、硝酸のみ添加し、分解は行わなかった。

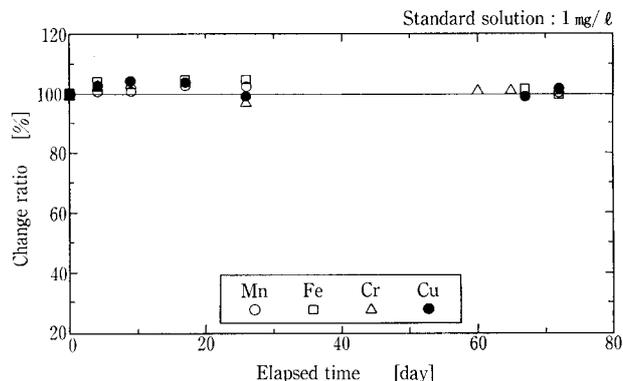
3. 結果

3.1 混合標準液の経時変化

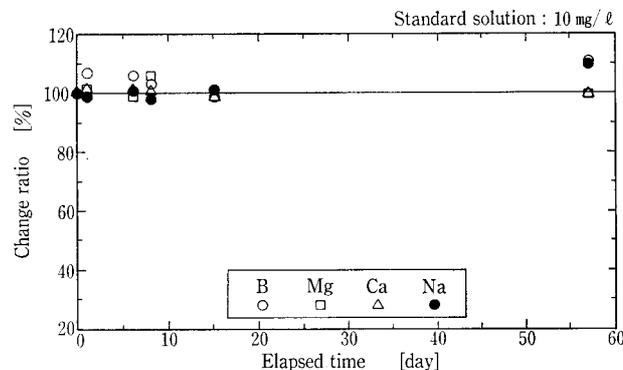
各標準液原液を用いて、Pb, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn, Al, Ni 混合標準原液及び Cr, Mo 混合標準原液を1 mg/l, B, Mg, Ca, Na 混合標準原液を 10 mg/l 濃度となるように調整した。これら、三種類の混合標準原液の経時変化を第2~4図に示した。この結果より、60~70日経過後においても経時変化は認められず、これらの混合標準原液は、本期間において保存可能であった。



第2図 経時変化(1)
 Fig. 2 Change on Standing (1)



第3図 経時変化(2)
 Fig. 3 Change on Standing (2)



第4図 経時変化(3)
 Fig. 4 Change on Standing (3)

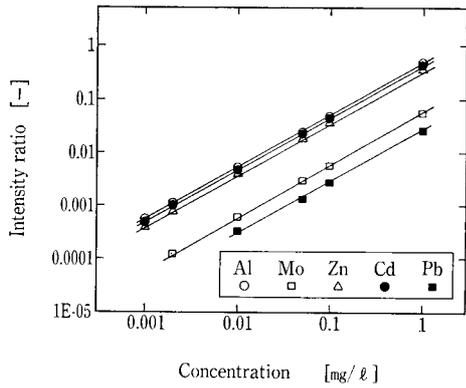
3.2 検量線

各金属の検量線を第5~7図に示した。

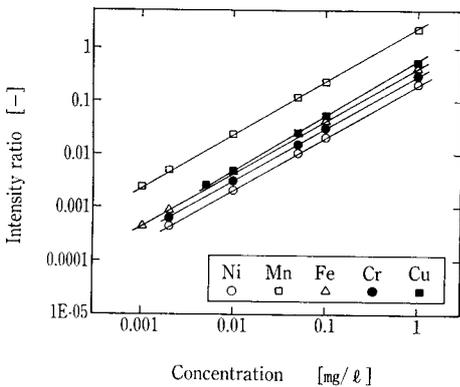
これらより、USN法では数 $\mu\text{g/l}$ ~数 mg/l 、ネブライザー法では数十 $\mu\text{g/l}$ ~数十 mg/l といった範囲で良好な直線性が得られた。USN法を用いることで低濃度まで測定可能であった。また、原子吸光度法に比較し、ダイナミックレンジが広く、広濃度範囲での測定が可能であることが判った。

3.3 定量下限及び測定精度

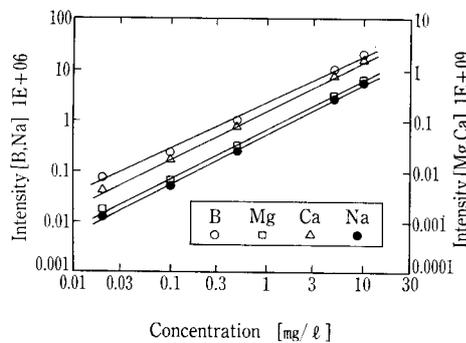
各金属の定量下限及び測定精度を第2表に示した。



第5図 検量線(1)
Fig. 5 Calibration curve (1).



第6図 検量線(2)
Fig. 6 Calibration curve (2).



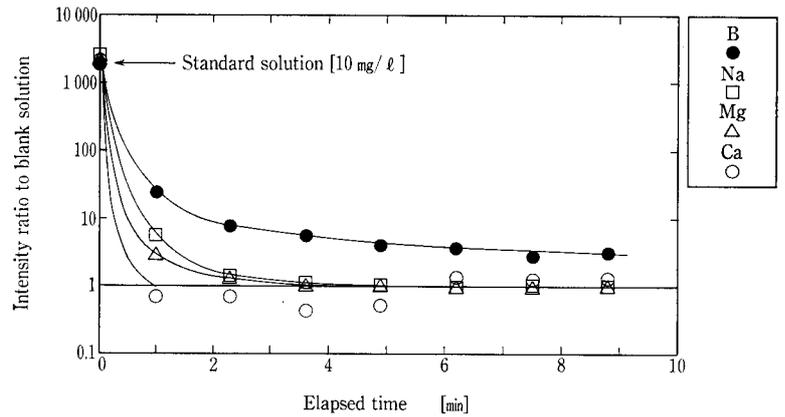
第7図 検量線(3)
Fig. 7 Calibration curve (3).

Al については、167.080 nm が高感度であるが、試料中の金属類の組成によっては、Fe 等の他金属の妨害を受けることがあるため、396.152 nm でも測定を行った。

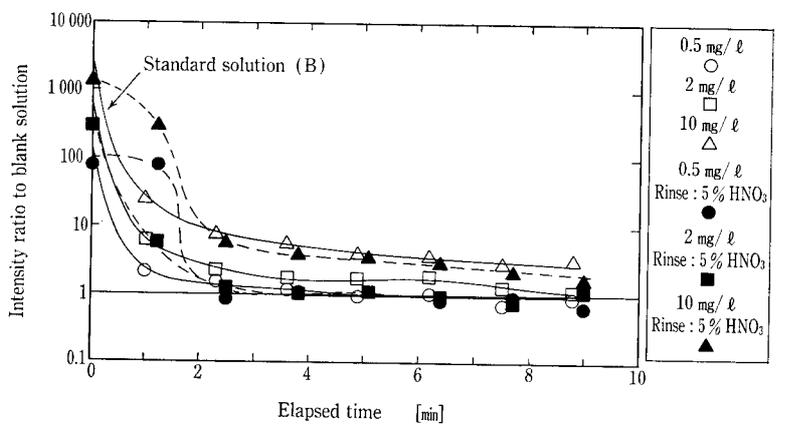
定量下限は、ほぼ全金属についてシングル $\mu\text{g}/\ell$ が得られ、基準の1/10値を満足した。しかし、Pb と Ni については、基準値は満足するものの1/10値の感度は得られなかった。これらについては、フレイムレス原子吸光光度法との併用分析を行うか、または、前処理として濃縮を行い ICP 分析法の定量下限をさらに下げる必要がある。

3.4 メモリー効果

ネブライザー法で測定する場合、B, Na, Mg について、



第8図 標準液のメモリー(1) —B, Na, Mg, Ca—
Fig. 8 Remaining effect of standard solution (1) —B, Na, Mg, Ca—.



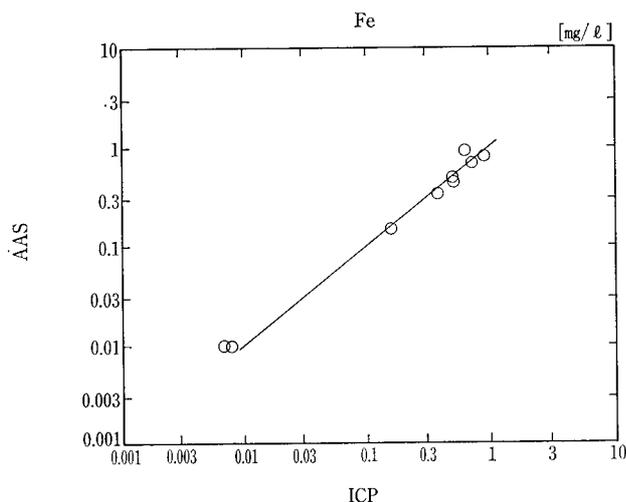
第9図 標準液のメモリー(2) —B—
Fig. 9 Remaining effect of standard solution (2) —B—.

第2表 定量下限
Table 2 Minimum quantitation limit

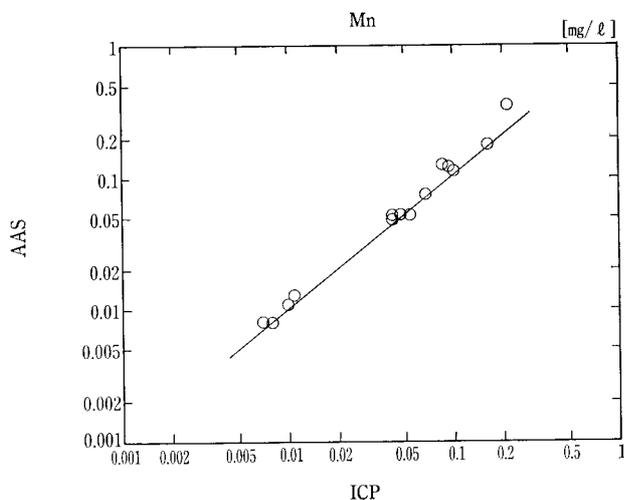
Item	Wavelength (nm)	Minimum quantitation limit (mg/l)	C.V. (%)	Water quality standard $\times 1/10$ (mg/l)
Pb	220.353	0.01	6.6	0.005
Cr	267.716	0.002	4.3	0.005
Cd	214.438	0.001	3.0	0.001
Cu	324.754	0.005	6.1	0.10
Fe	259.940	0.001	6.5	0.03
Mn	257.610	0.001	1.6	0.005
Zn	213.856	0.001	7.7	0.10
Al	167.080	0.001	8.1	0.02
	396.152	0.01	11.7	
Ni	231.604	0.002	6.4	0.001
Mo	202.030	0.002	8.0	0.007
B	249.773	0.02	2.8	0.02
Mg	279.553	0.02	0.6	30
Ca	393.366	0.02	0.8	(as hardness)
Na	589.592	0.02	4.8	20

C.V.: coefficient of variation

機器へのメモリーが認められたため、メモリー効果を調査した。10 mg/l 標準液測定後、ブランク水(超純水)を測定し、ブランク水の強度レベルまで戻る時間を測定し第8図に示した。



第10図 ICP法と原子吸光法の比較(1)
Fig. 10 Comparison between ICP and AAS (1).



第11図 ICP法と原子吸光法の比較(2)
Fig. 11 Comparison between ICP and AAS (2).

Na 及び Mg は約2分後にブランク水の強度レベルに戻ったが、Bは9分後においてもブランクレベルに到達しなかった。

そこで、Bについて、初期濃度の影響及び硝酸洗浄によるメモリー低減効果の調査を行い第9図に示した。初期濃度が 0.5 mg/l ではブランクレベルに戻るのに約5分、2 mg/l では約9分必要であった。そこで、標準液測定後に5%硝酸液を10秒間噴霧し、試料導入部の洗浄を行った後、ブランク水の測定を行った。この時、初期濃度 0.5 及び 2 mg/l では、2~4分程度でブランクレベルまで戻り、酸洗浄効果が認められた。しかし、初期濃度 10 mg/l では9分後においてもブランクレベルには戻らなかった。

これらより、標準液調整濃度は、実試料中のB濃度レベルが µg/l オーダーであることから、2 mg/l 以下で調整すべきであると考えられる。また、低濃度レベルの測定を行うときは、硝酸で導入系の洗浄を行った後、ブランク水を噴霧しブランクレベルまでメモリーが低減したことを確認する必要がある。

第3表 分解容器からの溶出量

Table 3 Dissolution from the decomposition vessels

Item	Glass vessel (mg/l) (n=5)	Teflon vessel ^(*) (mg/l) (n=3)
Pb	<0.01	<0.0001
Cr	<0.002	<0.0001
Cd	<0.001	—
Cu	<0.005	<0.0001
Fe	<0.001	<0.0001
Mn	<0.001	<0.0001
Zn	<0.001	—
Al	0.004	<0.0001
Ni	<0.002	<0.0001
Mo	<0.002	<0.0001
Na	—	<0.0001

(*) ICP-mass spectrometry

第4表 回収率

Table 4 Recovery rate

Item	Quality of raw water (mg/l)	Addition —standard solution— (mg/l)	Mesured value (mg/l)	Recovery rate (%)
Pb	<0.01	0.02	0.02	100
Cr	<0.002	0.020	0.018	90
Cd	<0.001	0.005	0.006	120
Cu	<0.005	0.020	0.020	100
Fe	0.201	0.100	0.304	103
Mn	0.032	0.020	0.052	100
Zn	0.003	0.020	0.022	95
Al	0.073	0.100	0.165	92
Ni	<0.002	0.020	0.019	95
Mo	0.002	0.020	0.021	95
B	<0.02	0.10	0.11	110

3.5 酸分解容器からの溶出調査結果

測定対象濃度が低いため、酸分解時の容器からの溶出調査を行った。酸分解容器は、ガラス製とテフロン製を用いた。なお、容器は、酸及び超純水にて洗浄を行った後、試験に用いた。

ガラス容器については、超純水50 ml を採取し、前処理後50 ml 定容とした後、ICPにて測定を行った。テフロン容器については、硝酸のみを添加し同様の処理を行った後、ICPよりさらに高感度であるICP質量分析装置にて測定を行った。

結果を第3表に示すように、ガラス容器では、Al が平均値で0.004 mg/l 測定された。Al は、Na, Si, B と同様にガラスの主成分であるため、容器からの溶出であると考えられる。

一方、テフロン容器を用いた場合は、測定値は全て0.0001 mg/l 以下であった。これは、ICP分析における各金属の定量下限の1/10以下であった。

さらに、酸分解後定容を行う容器についても、ガラス製を用いると0.001 mg/l 前後のAlの溶出が認められた。

これらより、低濃度のAlについては、テフロン容器で酸分解を行った後、テフロン等の樹脂製容器にて定容とし、測定を行わなければならないことが判った。

3.6 実試料測定結果

前述の結果に基づき、河川表流水(過マンガン酸カリウ

ム消費量：約 3 mg/l) を用いて、標準液添加回収実験を行った。結果を第 4 表に示したように、標準液を 0.005~0.1 mg/l 添加した時の回収率は 90~120 % であり、全金属について良好な回収率が得られ、これら分析法は十分実試料に適用可能であった。

3.7 原子吸光度法との比較

続いて、実試料中の Fe 及び Mn を ICP 法と、もう一つの検査方法である原子吸光度法で測定を行い、分析法の比較を行った。結果を第 10 図、第 11 図に示すように、良好な相関を示し分析法による差異は認められなかった。

4. 結果まとめ

ICP 法による、金属の同時分析において、次の結果を得、本法は水道水の分析において有効な手法であった。

- ① 広濃度範囲で、多金属の同時測定が可能であった。
- ② USN-ICP 法では、シングル $\mu\text{g/l}$ の低濃度まで測定可能であった。

しかし、Pb と Ni については基準の 1/10 値を満足することが出来なかった。

- ③ 酸分解は、ガラス製の器具を用いると Al の溶出が認められるため、テフロン等の樹脂製容器を用いる必要があることが判った。
- ④ 実試料に、標準液を添加した結果、100 % 近くの回収率を得た。また、Fe と Mn について原子吸光度法と本法の差異は認められなかった。

今後、これらの結果に基づき分析を実施していくと共に、基準値を満足できなかった金属については、前処理として

試料を濃縮し、定量下限を下げる手法の検討を行う予定である。また、B, Na 等についてもテフロン容器を用いた前処理法の検討を行う予定である。

むすび

水道水の水質基準の見直しに見られるように、我々を取りまく様々な種類の水について、より多くの物質をより微量まで測定し、評価する事が要求されるようになってきた。これらのニーズに応えるために、水質基準に示された分析法で測定を行っていくと共に、今後も種々の分析手法の検討を行い測定技術を蓄積していく必要がある。

さらに、このような低濃度レベルの分析においては、試料採取後、分析を行う試験室まで目的物質の変質、吸着及び汚染のない状態で持ち込まなければならず、それら周辺技術も併せて確立していかなければならない。

〔参考文献〕

- 1) 上水試験方法 (1993), 日本水道協会
- 2) 原口紘丞: ICP 発光分析の基礎と応用, 講談社, (1992)
- 3) 河岡克馬ら: 上水試験方法の改訂に伴う試験方法の検討(VIII) — 金属の分析法 —, 第 44 回全国水道研究発表会講演集, p. 798, (1993)
- 4) 山垣浩司ら: 原子吸光度法及び ICP 発光分光分析法における金属元素の定量下限及び共存元素の影響, 水道協会雑誌, 第 62 巻, 9 号, p. 51, (1993)
- 5) 宮崎章: 誘導結合プラズマ発光分光分析計 (ICP 発光分析法), 工業用水, 第 395 号, p. 65, (1991)
- 6) 竹谷実: 超音波ネブライザーを用いた ICP 発光分光分析について, 環境と測定技術, Vol. 19, No. 6, p. 32, (1992)