「環境問題と分光計測」 II-2 環境水質計測器と分光光学

原 田 勝 仁

㈱日立ハイテクノロジーズ ライフサイエンス事業統括本部 事業企画本部 インフォメーションセンタ
東京都港区西新橋一丁目24番14号 (〒105-8717)

(2002年2月21日 受理)

Spectroscopic Approaches to Environmental Science II-2 The role of the spectroscopy in the environmental water analysis

Katsuhito HARADA

Information Center, Business Planning Div., Life Science Business Group,
Hitachi High-Technologies Corporation
24-14, Nishi-shinbashi, 1-choume, Minato-ku, Tokyo, 105-8717, Japan

(Received February 21, 2002)

1. はじめに

産業活動の高度化や生活様式の変化に伴い、湖沼などでの富栄養化が進行し、これらを水源とする水道では異臭味水が深刻な問題となっている。また、各種の化学物質の利用の拡大により、これらの物質が微量ではあるが、河川などの公共用水域から検出されるようになってきている。一方、諸外国でも、自然水域での有害化学物質による汚染問題は同様で、WHO (World Health Organization: 世界保健機構)、米国環境保護庁では、微量な化学物質を中心として水質基準の項目を大幅に増やす方向で検討を進めている。

このような水道水を取り巻く現状に的確に対応してゆくために、厚生労働省(当時は厚生省)は平成2年(1990年)9月、生活環境審議会に「今後の水道の質的向上のための方策について」の諮問を行い、同審議会の答申に基づき、平成4年(1992年)12月21日付けで、水道法に基づく新しい水質基準に関する省令が交付され¹⁾、平成5年12月から施行された。この新しい水質基準に対応して平成5年(1993年)に上水試験方法が発行された²⁾。この基準の見直しは、昭和33年(1958年)以来、34年ぶりの大幅なものである。従来の水質基準のほか水道水源で検出される可能性のある物質を広く網羅し、微量化学物質を中心に、基準項目が26項目から46項目に大幅に拡充強化された。

水道水の水質は、水源である公共用水域の水質に大きく影響される。水道水の水質基準見直しと連動して、環境省(当時は環境庁)からは、平成5年(1993年)3月8日付けで「水質汚濁にかかわる人の健康の保護に関する環境基準」が公布され³⁾、平成6年(1994年)4月から施行された。この中で、有機塩素系化合物、農薬などの中から新たに15項目が環境基準項目に追加された。環境基準の強化に伴って排水基準の見直しが行われ、新基準が平成6年(1994年)2月から施行されている⁴⁾。その後、土壤汚染基準、地下水水質基準、産業廃棄物基準、閉鎖性水域基準と展開され、平成9年(1997年)の大気汚染防止法の改正へと繋がっていった。これらの各種基準の特徴は、リスクアセスメントに基づき基準値が定められたため、非常に高感度な分析装置が必要になったこと、微量な化学物質にかかわる基準項目が大幅に増加したため、今までラボ用として使用されていた分析装置が大幅に採用されたこと、前処理による濃縮や精製が必要になり、高機能な前処理システムが導入されたことである。

平成13年(2001年)9月に上水試験方法が改訂された⁵⁾。改訂の要点は本改訂の前提条件として、対象項目が多いこと、定量下限値が原則として水道水質基準値の1/10であること、低濃度測定が要求されていることがあり、これに対応するため、多成分が同時に測定可能な一斉分析法を基本とすること、複数の方法を導入すること、短時間で迅速

に結果が得られる前処理装置の簡略化、定量下限値の明確化を基本原則とされている。更に日常的な検査業務の管理として、自動化を可能にするための機器及び検査体制の整備が可能で、精度管理体制の構築による測定データの信頼性の確保が可能となされたことである。

一方、使用試薬の低減、排出物質の無害化など、マイクロ技術の応用、グリーンアナリシスの要求が強まっており、分析技術にもこれらに対応する方向が示唆されている。

本稿では「環境水質計測器と分光光学」という観点から、水質規制に対応した計測器（公定法で主に光計測を応用したもの）を中心に解説する。

2. 各種基準とその測定方法

代表的な水質基準である上水水質基準、河川等の公用水域の水質基準とその測定法を表1および表2に示す。なお、表1には上水水質基準とそれに対応する試験方法を定めた2001年版上水試験方法に記載されている測定法を示した。1993年版に比べ、一斉分析に対応する ICP-MS 法、GC/MS 法およびイオンクロマト法の測定項目の拡大と自動化を重視した連続流れ分析法や LC/MS 法の採用などに特徴がある。

河川等の公用水域の水質基準と測定法を表2に示した。基本的には JIS 法をベースとしているが、各基準に先がけて ICP-MS 法を採用するなど新しい手法の採用や精度管理にも積極的に対応している。

3. 元素分析法

1993年に施行された上水水質基準および環境基準では、Cd, As, Se などの金属元素は従来の各基準に比べ、1/5～1/10の0.01 mg/Lに規定され、さらに定量としてその1/10まで測定することが義務づけられた。このような低濃度の測定と多くの元素の効率的な分析のため、分析方法として、例えば、上水水質基準では、フレイムレス原子吸光法（電気加熱原子吸光法）が、また効率的な点から、多元素の一斉分析が可能な ICP (Inductively Coupled Plasma : 誘導結合プラズマ) 発光分析法が採用され、環境基準では上記に加え、元素の選択性が高く高感度測定が可能な水素化物発生原子吸光法や水素化物発生 ICP 発光分析法および ICP 質量分析法が採用された。ICP 質量分析法については上水試験方法2001年版で大幅に採用された。

3.1 電気加熱原子吸光法

原子吸光法には大別すると二つの原子化法がある。一つはフレイム法と呼ばれる方法で、試料をアトマイザと呼ばれる霧化器で霧状にし、フレイム(炎)内に導入し、フレイムの熱により、試料中の目的元素を原子化し、原子吸光測定を行うものである。他の一つは電気加熱法（上水水質基準ではフレイムレス法）と呼ばれる方法で、グラファイトなどから成る中空の電気抵抗体中に試料を直接注入し、こ

表1 上水水質基準と測定方法

項 目	水質基準 (mg/L)	測定方法 (光計測応用に★)
一般細菌	100個/mL	● 培地法
大腸菌群	N.D.	● 培地法
Cd	0.01	● 原子吸光光度法(★) ● ICP 発光法(★) ● ICP-MS 法
Hg	0.0005	● 原子吸光光度法(★)
Se	0.01	● 原子吸光光度法(★) ● ICP 発光法(★) ● ICP-MS 法
Pb	0.05	● 原子吸光光度法(★) ● ICP 発光法(★) ● ICP-MS 法
As	0.01	● 吸光光度法(★) ● 原子吸光光度法(★) ● ICP 発光法(★) ● ICP-MS 法
六価 Cr	0.05	● 原子吸光光度法(★) ● ICP 発光法(★) ● ICP-MS 法
シアン	0.01	● 吸光光度法(★) ● 連続流れ分析法(★)
硝酸性窒素および 亜硝酸窒素	10	● 吸光光度法(★) ● 連続流れ分析法(★) ● イオンクロマトグラフ法
フッ素	0.8	● 吸光光度法(★) ● 連続流れ分析法(★) ● イオンクロマトグラフ法
四塩化炭素	0.002	● ガスクロマトグラフ法 ● GC/MS 法
1,2-ジクロロエタン	0.004	● ガスクロマトグラフ法 ● GC/MS 法
1,1-ジクロロエチレン	0.02	● ガスクロマトグラフ法 ● GC/MS 法
ジクロロメタン	0.02	● ガスクロマトグラフ法 ● GC/MS 法
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.04	● ガスクロマトグラフ法 ● GC/MS 法
テトラクロロエチレン	0.01	● ガスクロマトグラフ法 ● GC/MS 法
1,1,2-トリクロロエタン	0.006	● ガスクロマトグラフ法 ● GC/MS 法
トリクロロエチレン	0.03	● ガスクロマトグラフ法 ● GC/MS 法
ベンゼン	0.01	● ガスクロマトグラフ法 ● GC/MS 法
クロロホルム	0.06	● ガスクロマトグラフ法 ● GC/MS 法
ジブロモクロロメタン	0.1	● ガスクロマトグラフ法 ● GC/MS 法
ブロモジクロロメタン	0.03	● ガスクロマトグラフ法 ● GC/MS 法
ブロモホルム	0.09	● ガスクロマトグラフ法 ● GC/MS 法
総トリハロメタン	0.1	● ガスクロマトグラフ法 ● GC/MS 法
1,3-ジクロロプロペン	0.002	● ガスクロマトグラフ法 ● GC/MS 法
シマジン	0.003	● ガスクロマトグラフ法 ● GC/MS 法
チウラム	0.006	● HPLC 法
チオベンカルブ	0.02	● ガスクロマトグラフ法 ● GC/MS 法
Zn	1.0	● 原子吸光光度法(★) ● ICP 発光法(★) ● ICP-MS 法
Fe	0.3	● 原子吸光光度法(★) ● ICP 発光法(★)

表1 つづき

項 目	水質基準 (mg/L)	測定方法 (光計測応用に★)
Cu	1.0	• 原子吸光度法(★) • ICP 発光法(★) • ICP-MS 法
Na	200	• 原子吸光度法(★) • ICP 発光法(★) • イオンクロマトグラフ法
Mn	0.05	• 原子吸光度法(★) • ICP 発光法(★) • ICP-MS 法
塩素イオン	200	• イオンクロマトグラフ法
カルシウム, マグネシウム など (硬度)	300	• 原子吸光度法(★) • ICP 発光法(★) • イオンクロマトグラフ法
蒸発残留物	500	• 重量法
陰イオン界面活性剤	0.2	• 吸光度法(★) • 連続流れ分析法(★)
1,1,1-トリクロロエタン	0.3	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
フェノール類	0.005	• 吸光度法(★) • 連続流れ分析法(★)
有機物など (過マンガン酸カリウム消費量)	10	• 滴定法
pH 値	5.8~8.6	• 電極法 • 比色法(★)
味	異常でないこと	• 官能法
臭気	異常でないこと	• 官能法
色度	<5 度	• 吸光度法(★) • 比色法(★)
濁度	<2 度	• 吸光度法(★) • 比濁法
快適水質項目 (目標値) (水質基準と重複しているものあり)		
Mn	0.01	• 原子吸光度法(★) • ICP 発光法(★) • ICP-MS 法
Al	0.2	• 原子吸光度法(★) • ICP 発光法(★) • ICP-MS 法
残留塩素	1	• 比色法(★)
2-メチルイソボルネオール	0.00001 mg/L 以下	• GC/MS 法
ジェオスミン	0.00001 mg/L 以下	• GC/MS 法
臭気強度	3 以下	• 官能法
遊離炭酸	20 以下	• 滴定法
有機物など (過マンガン酸カリウム消費量)	3 以下	• 滴定法
カルシウム, マグネシウム など (硬度)	10~100	• 原子吸光度法(★) • ICP 発光法(★) • イオンクロマトグラフ法
蒸発残留物	30~200	• 重量法
濁度	<1 度	• 吸光度法(★) • 比濁法
ランゲリア指数	(-1 程度)	• pH 値等から算出
pH 値	7.5程度	• 電極法 • 比色法(★)
監視項目 (指針値)		
トランス-1,2-ジクロロエチレン	0.04	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
トルエン	0.6	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
キシレン	0.4	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
p-ジクロロベンゼン	0.3	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
1,2-ジクロロプロパン	0.06	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法

表1 つづき

項 目	水質基準 (mg/L)	測定方法 (光計測応用に★)
フタル酸ジエチルヘキシル	0.06	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
Ni	0.01	• 原子吸光度法(★) • ICP 発光法(★) • ICP-MS 法
Sb	0.002	• 原子吸光度法(★) • ICP-MS 法
B	1	• 吸光度法(★) • ICP 発光法(★) • ICP-MS 法
Mo	0.07	• 原子吸光度法(★) • ICP 発光法(★) • ICP-MS 法
U	0.002	• ICP 発光法(★) • ICP-MS 法
亜硝酸窒素	0.05	• 吸光度法(★) • 連続流れ分析法(★) • イオンクロマトグラフ法
二酸化塩素	0.6	• 吸光度法(★) • イオンクロマトグラフ法 • 滴定法
亜塩素酸イオン	0.08	• 吸光度法(★) • イオンクロマトグラフ法 • 滴定法
ホルムアルデヒド	0.08	• ガスクロマトグラフ法
ジクロロ酢酸	0.02	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
トリクロロ酢酸	0.3	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
ジクロロアセトニトリル	0.08	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
抱水クロラル	0.03	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
イソキサチオン	0.008	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
ダイアジノン	0.005	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
フェニトロチオン (MEP)	0.003	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
イソプロチオラン	0.04	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
クロロタロニル (TPN)	0.05	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
プロピサミド	0.05	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
ジクロロボス (DDVP)	0.008	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
フェノブカルブ (BPMC)	0.03	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
クロルニトロフェン (CNP)	0.0001	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
イプロベンホス (IBP)	0.008	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
EPN	0.006	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
ベンタゾン	0.2	• GC/MS 法
カルボフラン	0.005	• HPLC 法
2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 (2,4-D)	0.03	• GC/MS 法
トリクロビル	0.006	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
ダイオキシシキソ	1 pg-TEQ/L	• GC/MS 法

表 2 河川等の公用水域の水質基準

項 目	水質基準 (mg/L)	測定方法 (光計測応用に★)
基準項目		
Cd	0.01	• 原子吸光光度法(★) • ICP 発光法(★) • ICP-MS 法
全シアン	N.D.	• 吸光光度法(★)
Pb	0.01	• 原子吸光光度法(★) • ICP 発光法(★) • ICP-MS 法
六価 Cr	0.05	• 吸光光度法(★) • 原子吸光光度法(★) • ICP 発光法(★) • ICP-MS 法
As	0.01	• 吸光光度法(★) • 原子吸光光度法(★) • ICP 発光法(★)
総 Hg	0.0005	• 原子吸光光度法(★)
アルキル水銀	N.D.	• ガスクロマトグラフ法
PCB	N.D.	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
ジクロロメタン	0.02	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
四塩化炭素	0.002	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
1,2-ジクロロエタン	0.004	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
1,1-ジクロロエチレン	0.02	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.04	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
1,1,1-トリクロロエタン	1	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
1,1,2-トリクロロエタン	0.006	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
トリクロロエチレン	0.03	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
テトラクロロエチレン	0.01	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
1,3-ジクロロプロペン	0.002	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
チウラム	0.006	• HPLC 法
シマジン	0.003	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
チオベンカルブ	0.02	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
ベンゼン	0.01	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
Se	0.01	• 原子吸光光度法(★) • ICP 発光法(★) • ICP-MS 法
硝酸性窒素および 亜硝酸窒素	10	• 吸光光度法(★)
フッ素	0.8	• 吸光光度法(★)
B	1	• 吸光光度法(★) • ICP 発光法(★)
監視項目 (指針値)		
クロロホルム	0.06	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
トランス-1,2-ジクロロエチレン	0.04	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
1,2-ジクロロプロパン	0.06	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
p-ジクロロベンゼン	0.3	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
イソキサチオン	0.008	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
ダイアジノン	0.005	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法

表 2 つづき

項 目	水質基準 (mg/L)	測定方法 (光計測応用に★)
フェニトロチオン (MEP)	0.003	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
イソプロチオラン	0.04	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
オキシ銅 (有機銅)	0.04	• HPLC 法
クロロタロニル (TPN)	0.05	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
プロピサミド	0.008	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
EPN	0.006	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
ジクロロボス (DDVP)	0.008	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
フェノブカルブ (BPMC)	0.03	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
イプロベンホス (IBP)	0.008	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
クロルニトロフェン (CNP)	(0.005)	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
トルエン	0.6	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
キシレン	0.4	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
フタル酸ジエチルヘキシル	0.06	• ガスクロマトグラフ法 • GC/MS 法
Ni	(0.01)	• 原子吸光光度法(★) • ICP 発光法(★) • ICP-MS 法
Mo	0.07	• 原子吸光光度法(★) • ICP 発光法(★) • ICP-MS 法
Sb	(0.002)	• 原子吸光光度法(★) • ICP 発光法(★)

の電気抵抗体に電流を流し、高温化し、この熱により、元素を原子化し、原子吸光測定を行うものである。実際にはこの電流を制御することにより、試料の乾燥、灰化（試料中に含まれる共存物を炭化あるいは気化して除去する）、および原子化（高温化し、この熱により試料中の目的元素を原子化し原子吸光測定を行う）という測定（温度）プログラムを実行する⁶⁾。

フレイム法は一般的に用いられているが、感度的には mg/L レベルの分析に適しており、環境水水質基準に対応するには濃縮等の対策が必要である。一方、電気加熱原子吸光法はフレイム原子吸光光度法に比べ10～100倍高感度であるが、共存物質の影響を受けやすく、精度的にも必ずしも満足できるとは言えなかった。

3.1.1 分析精度の改善

電気加熱原子吸光法での変動要因として、試料中の共存物質の影響が指摘されている。この共存物による影響は複雑であり、単純に述べることはできないが、その大きな要因として二つのことが言える。

その一つは、原子化時に生じるバックグラウンド吸収の問題であり、他の一つは電気加熱炉内の原子化過程における問題である。

3.1.2 バックグラウンド吸収の補正

原子吸光法の誤差の要因にバックグラウンド吸収があげられる。これは共存物質が光源からの光を吸収あるいは散乱することにより生じる見かけの吸収である。このバックグラウンド吸収の中から目的元素の吸収を的確に読み取る高精度の補正方法が必要である。電気加熱原子吸光法は信号が瞬時に生じること、炉内で高密度な雰囲気が生じることなどから、特に高精度な補正方法が必要とされる。バックグラウンド補正方法として、JIS K 0121原子吸光分析通則⁷⁾に記載されているので、ここでは詳細を省略するが、高精度なバックグラウンド補正を行うためには、原子吸光を測定する光とバックグラウンド吸収を測定する光が同一光路であること、補正波長が同一であること、サンプリング時間周期が短いこと、エネルギーが同一であることが要求される。詳細はJIS K 0121や文献を参照されたい⁸⁻¹⁰⁾。

3.1.3 マトリックス・モディファイアの活用

電気加熱法においては、灰化段階において共存物質を除去すべきであるが、沸点が比較的低い元素、例えばヒ素やカドミウムにおいては、目的元素の沸点が低いため、共存物質を除去できる温度に灰化の温度を設定できない。そのため共存物質が残る、原子吸光測定を行う原子化段階に目的元素の原子化と同時に残存した共存物が蒸気化するため、目的元素の原子化が不安定となり、精度の低下をもたらすことがある。また、灰化段階で共存物質と目的元素が反応し、沸点の異なった化合物を生成する事により、原子化過程が共存物により異なり、吸収信号の大きさが変化することも知られている。

これらは結果として、再現性の低下と定量値の不確実をもたらすことになる。

この改善策として、マトリックスモディファイア(Matrix Modifier：日本では修飾剤あるいは干渉抑制剤と呼ばれる、以下モディファイアと記す)を試料に添加する方法が応用されている。表3にマトリックスモディファイアと灰化温度の変化を示す。

例えばヒ素の分析の場合、沸点が低いため、灰化温度は400℃程度にしか設定できず、これでは塩化ナトリウム等の塩を十分に除去することは困難であり、原子化段階で塩化ナトリウムの蒸気が目的元素と同時に発生する。塩化ナトリウム等によるバックグラウンド吸収(これも精度の低下をもたらす)の補正は参考文献8), 9), 10)に示される偏光ゼーマン補正法等により近年かなり精度は向上しているが、前述した問題は依然として残っている。

しかし、表3に示す試薬(Pd, NiあるいはMg)を添加すると、ヒ素と添加されたこれらの試薬との間で反応し、合金をつくり、沸点が高くなる。これにより、灰化温度を高く設定でき(添加しない場合に比べ約1000℃高く設定可能)、塩化ナトリウムを含めほとんどの共存物を除去で

きる。原子化段階では、さらに高温に加熱するため、これらの合金は分解し、目的元素の原子化が起こり、原子吸光測定は支障なくできる。図2に排水中のヒ素分析におけるパラジウム添加効果を示す。また、本方法は上記の共存物による異なった化合物生成による影響も同時に解決することができる。このように目的元素を一定の化合物形態に統一することにより、安定した原子化を確保することができる。

表3では3種類のモディファイアを例として示したが、水質基準項目に含まれている元素もあり、実際には、

表3 マトリックスモディファイアと灰化温度の変化

マトリックス モディファイア	ヒ		セ		鉛	
	灰化温度 (°C)	差 (°C)	灰化温度 (°C)	差 (°C)	灰化温度 (°C)	差 (°C)
無添加	400	—	600	—	600	—
Pd	1400	+1000	1000	+400	1400	+800
Ni	1400	+1000	1400	+800	1200	+600
Mg	1300	+900	1200	+600	1200	+600

添加濃度 Pd：硝酸パラジウム 500 ppm

Ni：硝酸ニッケル 1000 ppm

Mg：硝酸マグネシウム 1000 ppm

図1 原子吸光光度法の原理

分析試料を加熱し原子状にする。この蒸気に中空陰極ランプから放出された原子スペクトル光線を通すと共鳴吸収される。吸収の大きさから原子蒸気の密度を求める。

図2 排水中のヒ素分析におけるパラジウム添加効果

共存物質の比較的多い排水の測定例を図に示す。パラジウムを添加すると信号の得られる温度が高くなり、共存する塩化ナトリウムなどの影響(干渉)によって生じる原子化効率の低下を除去できる。

図3 ICP発光分析法の原理

試料を霧状にしてICPに導入する。中心温度6,000 Kのプラズマによって、霧の中に含まれていた金属元素が元素固有のスペクトルを放射する。分光器によって波長を選択し、元素の種類とその量を求める。

図4 超音波ネブライザの効果

銅、亜鉛、マンガン、鉄の波長走査スペクトルを示す。超音波噴霧装置を使用しない場合（下側の破線）に対し、使用した場合（上側の実線）は感度が約10倍向上する。

Pd（硝酸パラジウム）が一般的に用いられている^{11,12)}。

この他、目的元素あるいは試料により特有の効果をもたらす試薬もあり、随時用いられる^{13,14)}。最近の電気加熱原子吸光度計では、オートサンブラ（自動試料注入装置）が組込まれており、このモディファイア添加機能も備えられ、分析元素に応じて選択され、自動的に一定量が分析試料に添加されるなどの機能を有するようになってきている。

3.2 ICP 発光分析法

原子吸光度法は原則的には、1 元素ずつ測定を行う方法である。より高能率の分析方法として ICP 発光分析法が用いられている。試料をネブライザと呼ばれる霧化器により霧にし、ICP 中に導入する。ICP とは高周波によりアルゴンガスをプラズマ状にしたものを言い、中心では約 6000 K の温度を有している。ICP 中に導入された霧状の試料は、ICP の熱により原子になり、各原子特有の光を発する。この光の強度は試料中の各元素の濃度に比例するので、順次各原子特有の光強度を測定することにより、多元素を同時に分析できる⁶⁾。図3に ICP 発光分析法の原理を示す。

図5 FIAの基本的流路

プラスチックから成る細管中における一定流量の試薬の流れへ、一定量の試料溶液を注入し、層流状態の細管内の流れの中で試薬—試料間の混合を自動的に制御しながら化学反応を行わせて計測する。

図6 上水試験方法2001年版記載の構成図

上水試験方法では「本法は4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロンによる吸光度法と同一の原理であり、検水の採取から濃度計算までを自動化したものである。」と記載されている。

本方法は多元素を同時に測定できるという利点を有する反面電気加熱原子吸光度法に比べると元素の検出感度はいくぶん低く、そのため各水質基準値を満足することはできない。これを補う方法として、試料の濃縮を行う超音波噴霧装置を、また上水試験方法2001年版ではウラン測定に対しキレート樹脂濃縮との組み合わせが推奨されている。

3.2.1 超音波ネブライザによる感度向上

ポンプで吸引した水溶液試料を超音波振動板に当てて連続的に霧化する。次に、この霧（エアロゾル）を250℃に加熱し、水を蒸発した後に約5℃に急冷して、水を凝縮し、除去する。水を除去されたエアロゾルをICPに導入することにより、感度は約10倍程度向上する。超音波ネブライザを組み合わせたICP発光分析法による銅、亜鉛、マンガン、鉄の波長走査スペクトルを図4に示す。

4. 連続流れ分析法

上水試験方法2001年版から連続流れ分析法が採用された。連続流れ分析には気泡分節型連続流れ分析（SFE: Segmented-Flow Analysis 以下SFEと記す）とフローインジェクション分析（FIA: Flow Injection Analysis 以下

図7 2-モードシアン分析システム例

実線は迅速高感度モード（上水試験方法2001年版記載と同方法）、破線は個別定量モード（イオンクロマトグラフーポストカラム吸光光度法）である。

図8 2-モードシアン分析システムデータ例

図は個別定量モードで3種標準試薬の混合信号と実際の水道水の測定データを示す。なお、迅速高感度モードの測定時間は約3分、個別定量モードは約14分であった。

FIA と記す）がある。

SFEは試料送液管内での試料の拡散を防止するため空気等の泡により分節し、個々の分節内で独立して反応させることを特徴とする。一方、FIAは試料送液中の内部の拡散により試料と試薬の混合が連続的になされることを特徴とする。これらの手法はいずれも、試料・試薬の低減、自動化が容易、外部・雰囲気からの汚染（コンタミ）防止の効果がある。FIAの基本的流路を図5に示す。

なお、FIAについてはJIS K 0126フローインジェクション分析方法通則¹⁵⁾にその詳細が記載されているのでそちらを参照願いたい。ここでは連続流れ分析法の一例としFIA法とその応用例であるシアン分析を紹介する。

図6に上水試験方法2001年版に記載されている図を示す。

近年、水道水中のシアン成分を確認するため、FIA法とイオンクロマトグラフーポストカラム吸光光度法を組み合わせ、シアンのトータル量測定（迅速高感度モード）と成分確認測定（個別定量モード）をバルブ切り替えて行

P1~P3：ポンプ、V1~V5：バルブ

図9 FIAシステムの流路図

(a)海水のみ (b)海水+Pb20 $\mu\text{g/L}$ (c) 海水+Pb50 $\mu\text{g/L}$
(d)FIA装置なしでのPb1000 $\mu\text{g/L}$

図10 FIAシステムによる海水中の鉛の測定

えるシステムも提案されている。図7にその構成を、図8に信号例を示す。

5. FIA法の発展

連続流れ分析法、特にFIAは流路の組換えや小型化によりさまざまな発展が期待されている。ここではICP発光分析装置の前処理に用いられた例とモニタリング用小型計測器として用いられた例を紹介する。

5.1 FIAシステムによる共存物の影響除去と感度向上

水質分析に供される試料には、NaやKなどの塩濃度の高いものも含まれる。これらの試料を超音波ネブライザに導入すると塩類の析出により装置を汚染し、分析に支障をきたす場合がある。このような試料に対しては、溶媒抽出やキレート樹脂による塩類の分離などの前処理が必要になる。FIAシステムでは、キレート樹脂による塩類の分離と濃縮の前処理を同時に自動的に行うことができる¹⁶⁾。図9にFIAシステムの流路図を、図10にFIAを用いて得られた海水中の鉛のデータを示す。

キレート樹脂によりNaCl等の塩が除かれ、同時に濃縮も実行される。本システムでは約20倍の感度向上が図られた。最近ではFIAと電気加熱原子吸光を組み合わせ、

図11 小型水質計の測定部位の外観

光造形技術により作成され、3次元構造となっている。マイクロFIA技術、シリコン微細加工技術の応用により、上水試験方法の公定法に準拠する光学センシング技術を採用している。本ユニットは残留塩素、色度、濁度の3項目用で寸法は120×45×20 mmである。最近、これらの項目にpH、導電率、水圧、水温を加えた7項目用も出てきた。

図12 測定部位の流路

試料水や試薬は図示された部位から導入され、マイクロミキサで混合される。このマイクロミキサはシリコン基盤で作られており、半導体製造技術によって作られた微細孔からの噴出で瞬時の混合が行える。

ヒ素の分別定量を行ったとの報告もある¹⁷⁾。

5.2 FIAの連続モニタリング装置への応用

給水栓末端の水質安全性監視と監視ネットワークの容易な構築、及び水質計本体のイニシャル及びメンテナンスコスト低減による導入の容易化を目的に、特に小型なオンライン計測装置が現れてきた。この種の装置は、従来は前述した各種基準や測定装置とは別個に発展してきたが、近年これらの基準に対応あるいは準拠した手法を取り入れる傾向がある。例えば、次に説明する装置は残留塩素、色度、濁度の測定方法にFIAを取り入れている。また、測定部位を超小型化し、試薬消費量の低減を図るとともに、自動校正機能を持たせることにより、試薬の交換やメンテナンスの頻度を大幅に低減し、モニタリング装置として活用されている。図11に測定部位の外観を、図12に測定部位の流路を、図13に測光セル部の構造図を示す。測定周期は1

図13 測光セル部の構造図

マイクロ加工技術により作成されたセルである。これにより、上水試験方法に準拠した測定がなされている。

回/10分であり、0.1 Lの試薬で約2ヶ月の継続測定が可能である。

6. おわりに

環境計測で特に光学的計測装置について記した。また、精度向上や自動化についてFIAを例に紹介した。最後に記述した小型水質モニタリングシステムは感度的にはラボ用機器には及ばないとしてもモニタリングには十分な感度を有しており、はじめに記述した使用試薬の低減、マイクロ化、グリーンアナリシスの要求に対応するものであり、今後の分析装置の動向を示唆しているのではないだろうか。

文 献

- 1) 厚生省令第69号：水道水の水質基準（平成4年12月1日）
- 2) 日本水道協会：上水試験方法（1993）
- 3) 環境庁告示第16号：水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準（平成5年3月8日）
- 4) 総理府令第54号：排水基準（平成5年12月27日）
- 5) 日本水道協会：上水試験方法（2001）
- 6) 保田他：高感度原子吸光・発光分析，講談社（1976）
- 7) JIS K 0121 原子吸光分析通則
- 8) H. Koizumi and K. Yasuda: A novel method for atomic absorption spectroscopy based on the analyte-Zeeman effect, Spectrochim. Acta Part B 31 (1977) 523-535
- 9) H. Koizumi and K. Yasuda: Determination of Lead, Cadmium, and Zinc Using the Zeeman Effect Atomic Absorption Spectrometry, Anal. Chem. 48 (1976) 1178-1182
- 10) H. Koizumi, K. Yasuda, and M. Katayama: Atomic Absorption Spectrophotometry Based on the Polarization Characteristics of the Zeeman Effect, Anal. Chem. 49 (1977) 1106-1112
- 11) D. A. Bass and J. A. Holcombe: Spectral investigation of mechanisms of lead vaporization from a graphite surface used in electrothermal atomizer, Anal. Chem. 59 (1987) 974
- 12) K. Matsumoto: Palladium as a matrix modifier in graphite-furnace atomic absorption spectrometry of Group IIIB-VIB elements, Anal. Sci. 9 (1993) 447
- 13) K. Yasuda, Y. Hirano, K. Hirokawa, T. Kamino, and T. Yaguchi: Observation of vaporization of atoms in tin-palladium alloy in graphite furnace atomic absorption spectrometry

- by means of electron microscopy, Anal. Sci. 9 (1993) 52
- 14) K. Yasuda, K. Yamamoto, T. Yaguchi, K. Uchino, and K. Hirokawa: Electron microscope observation of thermal pretreatment and vaporization processes of Ag-Sb and Pd-Sb systems in graphite furnace atomic absorption spectrometry, Spectrochim. Acta Part B 54 (1999) 2095-2104
- 15) JIS K 0126 フローインジェクション分析方法通則
- 16) 計測技術 第22巻第11号, 日本工業出版 (1994)
- 17) 平野, 桜井, 遠藤, 小熊, 照井: FI 前処理/GFAAS による水中ヒ素 (Ⅲ) 及び (Ⅴ) の分別定量, 分析化学, Vol 50, No. 12 pp. 885-891 (2001)