ICP発光分析法による水中の微量元素の分析

Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometric Method for Trace Element Analysis of Water

杉 前 昭 好*

1. はじめに

誘導結合高周波プラズマ (Inductively Coupled Plasma, ICP) 発光分析法は、最近めざましい発展をした分析法であり、高い感度と精度を有し、多元素同時 (あるいは逐次) 分析の出来ることなどから極めて注目されている。りん、硫黄、よう素、臭素などを含めて、ほとんどすべての元素の分析が可能であり、数多くの装置が市販されている。

水質分析に応用した報告も多いが、現在のところは原子吸光法が微量金属元素分析の主流である¹⁾。しかし性能的にみて、ICP発光分析法は原子吸光法をはるかにしのぐものがあり、今後の普及はほぼ間違いのないところとされている。

昭和59年11月には「発光分光分析方法通則 (JIS K 0116)」が改正されて、ICP発光分析法が追加されている。[抗水・廃水試験方法 (JIS M0202)] にも本法が正式に採用される予定であり、本年度中にも、改正される。このほか、米国環境保護庁 (USEPA) には早くから、ICP発光分析法を水質分析の公定法として採用しようとする動きがあり、1979年には一応の検討を終えて、官報に分析方法原案を提示²⁾、意見聴取などを経て、最終案を作成し、1984年10月には、飲料水、表層水、家庭排水、工場排水中の金属分析のための公定法として、ICP発光分析法の採用が公示されている³⁾。水中の25元素が測定対象となっているが、USEPAの無機放射性核種調査 (National Inorganic Radionuclide Survey) に係る地下水分析法原案では、更に測定対象が拡大されて37元素にのぼる⁴⁾。元素名を列举すると、Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, SiO₂, Sn, Sr, Te, Th, Ti, Tl, U, V, Y, Zn, Zr となる。

水質分析でその測定対象となる検水は、河川水、湖沼水、地下水、温泉水、雨水、水道水、かんがい水、工業用水、家庭排水、下水、工場排水、選炭廃水、抗水・廃水から海水まで多岐にわたる。海水のように塩濃度が高く、金属元素濃度レベルの低い試料では、何らかの分離濃縮手段との組み合わせが必要となり、イオン交換分離、溶媒抽出、共沈、共沈浮選、電解濃縮などの種々の手法が駆使されている。海水以外でも、超微量元素を定量する場合には同様なことが言えるが、通常はあまり高度の濃縮はされていない。本法の高感度をもってすれば、迅速、簡便化を指向すべきであり、ルーチンの水質分析では簡単な前処理だけで、主成分元素から微量元素までの多元素同時定量の事ができることが判明している。

ICP発光分析に関する成書^{5), 6)}、水質分析への適用性についての総説もかなりあり^{7), 13)}、著者も本誌¹¹⁾上で紹介した。できるだけ重複をさけながら、ICP発光分析法の概要と水質試料への適用性について述べてみたい。

2. 装置

ICP発光分析装置は光源部、分光部、測光部、制御・データ処理部から構成される。図-1はICP光源の概略図であるが、試料溶液を霧化し、生成したエアロゾルをICPに導入し、4000~8000Kに加熱して、励起発光させる。ICPからの光は分光器で分光され、各元素が発する各元素に特有の波長の光を光電子増倍管に受光し、増巾、積分して、スペクトル線強度を表示するが、最近の装置では、濃度計算、検量線の補正、共存元素による干渉の補正、平均値、変動係数の算出はもとより、波長走査、オートサンプラーの制御もできるようになっている。

装置各部の詳細にわたる解説は割愛し、装置の性能を決める重要因子と思われる分光系を中心にその概略を述べる。

* 大阪府公害監視センター水質検査課 主査
Akiyoshi SUGIMAE

図-1 プラズマトーチの構成図

分光系はポリクロメータ方式とモノクロメータ方式に大別される。従来のアーク、スパークを光源とする発光分析で多元素同時定量に使用されてきたのが、ポリクロメータ方式である。スペクトルの焦点面に出口スリット、光電子増倍管、増幅器、積分器が並べられており、最高48本の光電子増倍管が設置できる。安定な分光器であり、多数の光電子増倍管からの信号を処理して、短時間のうちにデータが打ち出される。

モノクロメータ方式では、入口スリットを入った光は回折格子で分光され、出口スリットを経て、光電子増倍管に受光される。回折格子を回転させて、波長走査をし、希望する波長の光が受光されるように波長設定される。炎光分析と同じ手法である。初期の装置では手動で波長設定する方式もあったが、種々の改良が進められ、最近では波長走査をコンピュータ制御し、スペクトル線近傍でのピークサーチと測光を指定されたスペクトル線について逐次実施するシステムが一般化しており、毎分10元素程度的高速分析も可能となっている。

ポリクロメータ方式、モノクロメータ方式（あるいはシーケンシャル方式とも呼ばれる）のどちらが水質分析に適しているかは、議論のわかれるところである。

前者では波長が固定されており、多元素同時定量に適している。従って、定量目的元素が定まっているルーチン分析には便利であるが、一たん設定してしまうと、その後の波長変更ができない。工場排水などのよ

うに組成が多種多様な試料では、近接するスペクトル線による妨害があっても、簡単に別のスペクトルに変更というわけにはいかない。このほか発光強度の強いアルカリ土類元素が多量に共存すると迷光によるバックグラウンドの上昇がある。またマグネシウム、アルミニウムなどの共存下では、連続スペクトルによるバックグラウンドの上昇が観測されており、これらがスペクトル干渉の原因となる。近接線との重なり、バックグラウンドの上昇については、共存元素を定量し、あらかじめ測定しておいた補正係数を用いて、補正計算することは可能である。

表1は共存元素100mg/lの存在が分析元素濃度におよぼす影響を示したものであり、例えばマンガンが100mg/l共存すると、アルミニウム濃度にして、0.21mg/l分の見かけの濃度上昇がある。多成分からの影響があっても加成性が成立するので、あらかじめ、各分析条件下での影響度を調べておけば、補正值は算出できるが、正確度は若干低下する。

後者のモノクロメータ方式では、波長走査により、スペクトル線近傍を含めたスペクトル線プロファイルがCRT上に表示され、試料に応じた最適スペクトル線の選択が可能である。コンピュータ制御、回折格子駆動方式の改良などにより、波長設定が高速化し、また再現性も向上している。

水質の監視などのルーチン分析には多元素同時定量のできるポリクロメータ方式が適しているといえよう。しかし、例えば農作物被害、魚の斃死などの原因究明や影響調査などでは、工程水、原材料分析なども必要であり、測定対象元素は多種多様となる。このような複雑な組成をもつ未知試料の分析では、上記の特徴を有するモノクロメータ方式が有利である。測定元素を固定して、見逃していた元素の濃度レベルの把握も可能となり、最近の装置は、各元素の存在の有無をコンピュータで判定する、いわゆる定性分析モードの機能も有している。

3. 試料処理

ICP発光分析のために特別に開発された方法はない。固体、粉末試料の分析も可能であるが、現在のところは溶液分析が主流である。従って、上水、下水、工場排水分析などで公定法に採用されている方法をそのまま採用してもよいだろう。しかし試料噴霧のためのネブライザーが微妙にできているため、溶液の吸い上げ量が液性によって変化する。硫酸のように粘度の高い

表1 共存元素100mg/l存在下における分析元素の見かけ上の濃度上昇

分析元素	波長 (nm)	共存元素									
		Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Ti	V
Al	308.215	—	—	—	—	—	—	0.21	—	—	1.4
Sb	206.833	0.47	—	2.9	—	0.08	—	—	—	0.25	0.45
As	193.696	1.3	—	0.44	—	—	—	—	—	—	1.1
Ba	455.403	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Be	313.042	—	—	—	—	—	—	—	—	0.04	0.05
B	249.773	0.04	—	—	—	0.32	—	—	—	—	—
Cd	226.552	—	—	0.08	—	0.03	—	—	0.02	—	—
Ca	317.993	—	—	—	—	0.01	0.01	0.04	—	0.03	0.03
Cr	267.776	—	—	0.03	—	0.003	—	0.04	—	—	0.04
Co	228.666	—	—	—	—	0.005	—	—	0.03	0.15	—
Cu	324.774	—	—	—	—	0.003	—	—	—	0.05	0.02
Fe	259.990	—	—	—	—	—	—	0.12	—	—	—
Pb	220.333	0.17	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	279.009	—	0.02	1.11	—	0.13	—	0.25	—	0.07	0.12
Mn	257.660	0.005	—	0.01	—	0.002	0.002	—	—	—	—
Mo	202.000	0.05	—	—	—	0.03	—	—	—	—	—
Ni	231.664	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Se	196.006	0.23	—	—	—	0.09	—	—	—	—	—
Si	288.118	—	—	0.07	—	—	—	—	—	—	0.01
Na	588.995	—	—	—	—	—	—	—	—	0.08	—
Tl	190.884	0.30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V	292.442	—	—	0.05	—	0.005	—	—	—	0.02	—
Zn	213.886	—	—	—	0.14	—	—	—	0.29	—	—

単位 mg/l

酸を使用したり、塩濃度が高い試料の場合には、吸い上げ量が減少して、スペクトル線強度は低下する。またアルカリ融解などをした試料などではネブライザーの先端がつまり、吸い上げ不能になることもある。

USEPAの水質分析公定法³⁾ ¹⁴⁾では、硝酸-塩酸分解を採用し、最終溶液100ml、(1+1)塩素2mlに調整し、同じ酸濃度の標準溶液を用いて定量している。

初期の報文では、硝酸-過塩素酸分解などが採用されていた¹⁵⁾が、最近では比較的穏やかな分解法で充分と考えられている。

濃縮にしても、海水を除く水質試料では、高度の濃縮は不要である。表2に検出下限値と各種水質基準値の比較を示したが、水銀、セレン以外の元素について、検出下限値が基準値を大巾に下回っている。ここに示した検出下限値は通常の分光器を用い、溶液噴霧法によって得られたものである。水銀のほか硫黄、りん、ほう素などの強いスペクトル線は真空紫外領域にあるので、分光器内および分光器とICPの間の光路を窒素ガスでパージして、170~200nmの分析線を使用することにより、一桁程度の感度上昇が期待できる。また

セレン、ひ素、アンチモン、ビスマス、テルル、鉛、ゲルマニウムについては水素化物発生気化導入法が高感度であり、これについては後述する。

検出下限値はブランク値（あるいはバックグラウンド値）の標準偏差の2倍の信号強度を与える濃度と定義されており、表中の検出下限値は装置を最適化しておけば、市販の機器で比較的容易に達成できる。分析精度も検出下限値レベルでは50%、検出下限値の5倍濃度レベル（通常定量下限値と称する）で10%、検出下限値の約40倍の濃度レベルで1%となることもすでに確認されている¹⁶⁾。

上記検出下限、分析精度などを勘案すれば、5~10倍程度の蒸発濃縮で充分である。分析所要時間はポリクロメーター方式で試料溶液の吸い上げ開始より40秒後に20秒の光量積分を開始、5回の繰り返し分析を実施した場合で2分20秒、モノクロメータ方式では測定元素数にもよるが、5~10元素/分の測定能力を有している。30元素逐次分析でも5分以内である。溶液吸い上げ量を0.5~3ml/分とすれば、最終液量25mlもあれば充分である。著者らは250mlの水質資料を分取

表2 ICP発光分析法の検出下限と各種基準値との比較 (単位 $\mu\text{g/l}$)

元素	波 長 (nm)	検査下限	USEPA		日 本		
			水道水	かんがい水	環境基準	水道水	工場排水
Ag	328.07	2	50	—	—	—	—
Al	308.22	20	—	5000	—	—	—
Al	396.15	4	—	—	—	—	—
As	193.76	30	50	100	50	50	500
B	249.68	5	—	750	—	—	—
Be	313.04	0.2	—	100	—	—	—
Cd	226.50	2	10	10	10	10	100
Co	238.89	2	—	50	—	—	—
Cr	267.72	5	50	100	—	—	2000
Cu	324.75	1	1000	200	—	1000	3000
Fe	261.19	7	300	5000	—	300	10000
Hg	253.65	20	2	—	0.5	検出されな いこと	5
Mn	257.61	0.2	50	200	—	300	10000
Mn	403.08	2	—	—	—	—	—
Mo	386.41	5	—	10	—	—	—
Ni	231.60	10	—	200	—	—	—
Ni	341.48	20	—	—	—	—	—
P	231.62	40	—	—	—	—	16000
Pb	220.35	20	50	5000	100	100	1000
Pb	405.78	40	—	—	—	—	—
Se	196.03	30	10	20	—	—	—
V	311.07	2	—	100	—	—	—
Zn	202.55	2	5000	2000	—	1000	5000
Zn	213.86	2	—	—	—	—	—

検出下限はネマティックネブライザー，ポリクロメータ方式の分光器を用いて算出

し，蒸発濃縮したのち，25～50mlに希釈し，酸濃度を調整して分析に供しているが，ほぼ満足すべき結果が得られている¹⁶⁾。あまり蒸発濃縮をしすぎると，塩濃度が高くなり，前述の迷光などによる干渉が顕在化するのので，総塩濃度は1,500 mg/l以下で分析するのが望ましい¹⁴⁾。

海水あるいは河川感潮域の河川水中の微量元素分析では，塩濃度が高いため，直接噴霧による分析ができない。溶存濃度も低く，共存する塩（主として，アルカリ金属，アルカリ土類金属）の分離と濃縮を兼ねた前処理法が必要であり，20～50倍程度の濃縮で沿岸海水中の微量金属元素の定量が可能となる。図-2は海水を20倍濃縮した試料溶液中の金属元素濃度とICP発光分析の検出下限値のプロットである¹⁷⁾が，鉄，マンガン，亜鉛，銅，ニッケルが定量下限値（図中点線のプロット）を上回っており，10%以下の分析精度で定量できる。クロム，カドミウム，コバルトなども，あと数倍の感度上昇があれば定量可能である。Barmanらは溶液噴霧量の多い脱溶媒系付超音波ネブライザー

を用いて，感度を一桁向上させ，測定対象元素の拡大をはかっている¹⁷⁾が，外洋海水の分析となると，100～500倍の濃縮も必要となり，今後の検討課題といえる。

図-2 海水中平均濃度と検出下限値の比較

4. 分析操作

プラズマを点灯し、高周波電源を安定化させたのち、標準溶液を噴霧して検量線を作製、実際試料の分析にうつる。プラズマ作動の最適条件は、測定対象の元素によって多少変わるが、多元素同時あるいは逐次分析でもあり、元素毎に設定しない。多元素について、ほぼ妥当と考えられる条件は現在までのデータの蓄積から定められ、それに従えばほぼ満足すべき結果が得られる。

USEPAの水質分析に係る公定法でも作動条件は明記されておらず、メーカーのマニュアルに従いなさいとある。しかし感度、精度、ダイナミックレンジ、干渉を各分析線についてチェックし、装置が満足すべき作動条件下におくのは、分析担当者の責務であるとも付記されている。

装置全体の作動条件はその型式（たとえばポリクロメータ方式とモノクロメータ方式）などによって、かなり異なるが、プラズマの作動条件は、高周波電力：1.1～1.4kW、アルゴンガス流量（冷却ガス：10～20ℓ/分、プラズマガス：1～2ℓ/分、キャリアガス：0.5～1ℓ/分）プラズマ内測光位置：コイル上15～18mmに設定されることが多く、報文などに記載の設定値はほとんどがこの範囲に入っている。

さて、検量線の作成であるが、検量線の直線域が広いので、濃度を段階的に変えて、標準列溶液を作製する必要はない。通常、標準溶液は高濃度と低濃度用の2段階くらいである。装置は長時間安定作動する。従って、標準化の頻度は3～4時間に1回で充分ともいわれるが、正確度などの管理の上からは、10試料毎に1回程度のチェックが望ましい¹⁴⁾。

多元素同時あるいは逐次分析を前提とすれば、標準

溶液も当然多元素混合系となる。原子吸光分析用の標準溶液を混合し、酸濃度が実際試料と同一になるように調整するとよい。鉄鋼分析などでは、溶液組成をマッチングさせるために、主成分元素を添加して、マトリックスを合わせているが、水質分析ではあまり例がない。

既に数社からICP発光分析用の標準溶液も市販されているが、濃度範囲などが測定目的によって変わることもあり、目的に合致した標準溶液を自家調製する場合の方が多い。その場合の留意点としては、単一元素の標準溶液に不純物としての他元素の混入のないこと、保存中に化学変化を起したり、沈澱を生じないような元素の組み合わせとすることなどがあげられる。

元素をグループ分けして、標準溶液を調整することが推奨されており、前述の無機放射性核種調査に係る地下水分析では表3に示す6種類の標準溶液が使用されている⁴⁾。

ヒ素、セレン、テルル、アンチモン、ゲルマニウムなどの非金属元素も分析対象となっている。しかし通常の水溶液噴霧方式では感度不足である。検出下限を明確にしておけば、濃度レベルのある程度の把握は可能であり、高濃度出現のチェックもでき、水質監視の立場からは、それなりの意義はある。しかし、これら元素の高感度化をはかり、実際の濃度レベルを正確に把握する必要もある。

水素化物発生気化導入法が高感度であり¹⁸⁾、図-3に装置の構成を示す。

試料溶液は5M塩酸酸性、臭化カリウム濃度を5%とし、50℃で50分間加熱して調製、1%水素化ほう素ナトリウム溶液と混合し、発生した水素化物をプラズマに導入する方式である。塩酸、臭化カリウム溶液は最も低い酸化数のイオンに還元（例えばAs(V)→Ⅲ）するため

表3 標準溶液組成

Std. #1		Std. #2		Std. #3		Std. #4		Std. #5		Std. #6	
元素	濃度	元素	濃度	元素	濃度	元素	濃度	元素	濃度	元素	濃度
Ag	2.0	Ba	1.0	As	10.0	Ge	10.0	Na	10.0	Be	1.0
Al	10.0	Fe	10.0	B	1.0	K	20.0	Pb	10.0	SiO ₂	21.4
Ca	10.0	Li	5.0	Ce	2.0	P	10.0	Sn	4.0	U	10.0
Cd	2.0	Mo	10.0	Co	2.0	V	1.0	Tl	5.0		
Cu	1.0	Ni	2.0	Cr	5.0			Zn	5.0		
Mg	10.0	Sr	1.0	Mn	2.0			Zr	5.0		
Sb	5.0	Ti	10.0	Te	5.0						
Se	5.0	Th	2.0	Y	1.0						

単位 ng/l

図-3 水素化物発生方式の試料導入系

図-4 水素化物発生方式の試料導入系

に添加されているが、最近の装置は塩酸、水素化ほう素ナトリウム溶液をペリスタポンプで送液して混合するシステムとなっており、前処理も簡略化されている。

本法により、ひ素、アンチモン、ビスマス、セレンテルルについて、約 $1\mu\text{g}/\ell$ の検出下限が得られているが、Thompson らは水酸化ランタン共沈法との組み合わせにより、更に高感度化し、環境水中のバックグラウンドレベルといわれる $0.1\mu\text{g}/\ell$ レベルのひ素、セレンの定量を可能にしている¹⁹⁾。

本法は水素化物を生成する多元素を同時分析できる利点を有しているが、直接噴霧によって高感度を示すその他の元素も含めて同時分析ができれば、更に適用範囲が拡大される。図-4は Wolnik らによって開発さ

れたシステムである²⁰⁾が、2連のチャンバーからなる。水素化ほう素ナトリウム溶液を噴霧し、生成したエアロゾルが2番目のチャンバー内で試料溶液エアロゾルと反応して水素化物を生成する。水素化物を生成しない元素の感度を低下させることなく、多元素を同時定量でき、水素化物の生成元素の感度が上昇し、検出下限として、ひ素 $3\text{ng}/\text{ml}$ 、ビスマス $0.9\text{ng}/\ell$ 、ゲルマニウム $20\text{ng}/\text{ml}$ 、アンチモン $0.7\text{ng}/\ell$ 、セレン $0.5\text{ng}/\ell$ 、テルル $0.7\text{ng}/\ell$ が得られている。

このほか、ICP発光分析法による水中のアンモニア態窒素の定量も興味深い。アンモニアをアルカリ性溶液下で次亜臭素酸ナトリウムで窒素に酸化、気化させて、プラズマに導入し、窒素のNH分子スペクトル(波

長336.0 nm)を用いて、0.1~20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ のアンモニア態窒素を定量している²¹⁾。都市河川、工場排水、生活雑排水などの分析には十分な感度を有しており、応用が期待される。

4. おわりに

ICP発光分析法の水質分析への応用は地道ながら拡大の一途をたどっているようである。国立研究機関にはほぼ行き渡り、地方公害研究所等の機器整備計画をみても、導入を予定している機関が多い。発光分析の励起源もアーク、スパークからDCアークプラズマ、単電極型高周波プラズマを経て、現在のICPに至っている。発光分析のよさが見直されており、今後ますますの発展が期待される。そのためには公定法としての採用あるいはマニュアルの作製なども急がれるが、まだ装置が高価である。アルゴン消費量が多くて、ランニングコストが高いという問題点も有しており、これらが若干でも解消されれば、飛躍的な普及をみるであろう。

文 献

- 1) JIS K 0102工場排水試験方法 (1985)。
- 2) Environmental Protection Agency: Federal Register **49** 69559 (1979)。
- 3) Environmental Protection Agency: Federal Register, **49** 43234 (1984)。
- 4) T. D. Martin, G. D. McKee: "Standard Operating Procedure and Quality Assurance Protocol for the National Inorganic Radionuclide Survey (NIRS) Induc-

- tively Coupled Plasma Atomic Emission (ICP) Analysis", Environmental Monitoring and Support Laboratory, USEPA.
- 5) 不和敬一郎, 原口紘基編: "ICP発光分析", 南江堂 (1980)。
- 6) 高橋務 村山精一編: "溶液試料の発光分光分析 ICPを中心として", 学会出版センター (1983)。
- 7) 野尻幸宏, 原口紘基: ふんせき, **1982**, 60。
- 8) 赤木右, 原口紘基: 同上, **1984**, 572。
- 9) 野尻幸宏, 白石寛明, 大概晃: 同上, **1985**, 625。
- 10) 杉前昭好: 公害と対策, **17**, 307 (1981)。
- 11) 杉前昭好: 環境技術, **10**, 349 (1981)。
- 12) 杉前昭好: 環境研究 **1985**, 125。
- 13) 原口紘基, 角田欣一: 水質汚濁研究, **8**, 766 (1985)。
- 14) T. D. Martine, J. F. Kopp: "Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Method for Trace Element Analysis of Water and Wastw", Environmental Monitoring and Support Laboratory, USEPA.
- 15) N. R. McQuaker, D. F. Brown, P. O. Klucker: Anal. Chem., **51**, 1083 (1979)。
- 16) 杉前昭好: 分析化学, **28**, 555 (1979)。
- 17) S. S. Berman, J. W. McLaren, S. N. Willie: Anal. Chem., **52** 488 (1980)。
- 18) M. Thompson, B. Pahlavanpour, S. J. Watson, G. F. Kirkbright: Analyst, **103**, 568, 705 (1978)。
- 19) M. Thompson, B. Pahlavanpour, L. T. Thorne: Water Research, **15**, 407 (1981)。
- 20) K. A. Wolnik, F. L. Fricke, M. H. Hahn, J. A. Caruso: Anal. Chem., **53**, 1030 (1981)。
- 21) J. F. Alder, A. M. Gurn, G. F. Kirkbright: Anal. Chim. Acta, **92**, 43 (1977)。

正 誤 表

「環境技術」6月号65頁表6
処理方式別建設費(単位百万円)
区分 500 m^3 /日・回転円板法の単価
比率につき下記のように訂正します。

誤	正
1.94	0.94