

ICP-質量分析法による超微量多元素同時分析 (廃棄物処理施設等における再生利用促進事業)

中村公生・関屋幸一・赤崎いずみ・岩佐美紀子・富山幸子・関戸知雄*

Simultaneous Analysis of Trace Elements by ICP-MS

(Promotion of recycling in waste matter processing facilities)

Kimio NAKAMURA, Kouichi SEKIYA, Izumi AKAZAKI, Mikiko IWASA, Sachiko TOMIYAMA
and Tomoo SEKITO

Abstract

A method for simultaneous analysis of trace elements (heavy metals etc.) by ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) was studied. Optimum measurement parameters of ICP-MS for element analysis of high matrix elute of the slag were developed and excellent results were obtained such as 80% to 110% recoveries and 0.005-0.11 µg/L quantitation limits. We also confirmed that CCT-KED (Collision Cell Technology-Kinetic Energy Discrimination) method of ICP-MS was effective for analysis of As (Arsenic) in higher matrix elute such as 1M-HCl dissolution.

Key words : heavy metals, ICP-MS, slag.

はじめに

溶融スラグ等の有効利用をめざす「廃棄物処理施設等における再生利用促進事業」において、当所は宮崎大学工学部等とともに環境影響評価試験（化学試験）を担当している。この試験は溶融スラグ等からの重金属等有害物質溶出の可能性を評価するものであり、各種試験液の調製とこれらに含まれる重金属等の分析が必須となる。

重金属等の分析においては、従来から原子吸光光度法、ICP 発光光度（ICP-AES）法等種々の方法が用いられてきているが近年 ICP-質量分析法（Inductivity Coupled Plazuma Mass Spectrometry）が徐々に普及してきており、JIS 等公定法¹⁾にも一部取り入れられてきている。

ICP-質量分析装置（ICP-MS）は、高温のアルゴンプラズマによって試料溶液中の元素をイオン化し、これを質量分析計部分に導入して各元素を同時に分析する装置であり、従来法より高感度で多くの元素を同時分析できる特長を有し

ている。一方、アルゴンや試料に共存する成分等由来の各種干渉を低減する操作条件の確立が課題となる。

環境影響評価試験においては、最終的には重金属等 27 元素を分析する予定であり、うち 18 元素を ICP-MS により測定する方向で検討を進めている。今回分析対象とする試料は高マトリックスであるうえ、微量元素を分析対象としているため、共存成分由来の干渉低減に特に留意しながら、高感度で測定可能な最適操作条件を確立する必要がある。

今回はこれらのうち Cd,Pb 等主要 8 元素について定量下限値及び添加回収試験の結果を報告する。

使用機器及び方法

1 使用機器

サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 ICP-質量分析装置（ICP-MS X シリーズ II）

2 方法

硝酸は和光純薬工業（株）製超微量分析用硝

酸を用い、標準液には SPEX 社製多元素混合標準液 XSTC-331 及び XSTC-469 を用いた。定量下限値は BL 液 (1(v/v)%硝酸) を 10 回ずつ測定したデータの標準偏差の 10 倍値を各元素の濃度に換算して算出した。添加回収試験の試料検液としては、溶融スラグの水による振とう溶出試験の検液を用いた。試料検液の調製及び調製に必要な溶融スラグの採取等は宮崎大学工学部において行われた。添加回収試験は、試料検液を 5 倍希釈する際に、希釈後各元素濃度が 1 または 5 μ g/L 増加するように標準液を添加し、各元素の回収率を求めた。

結果及び考察

現在の ICP-MS では各種干渉低減のため多原子イオン低減化機能 (CCT=Collision Cell Technology, 以下 CCT と略記) を併用した測定が一般的である。^{2), 3)} 今回の環境影響評価試験 (化学試験) で分析対象とする試料も高マトリックスであり、共存する Cl, Ca 等由来の多原子イオンが, Cr, As 等測定 of 妨害となるため, この CCT モードを併用し測定することとした。さらに, 共存成分による干渉を低減するには試料の希釈も必須である。これらの条件は, 干渉低減には有効であるが, 逆に CCT モードや希釈にとともに感度低下が生じることになるので, ICP-MS 操作条件を工夫し感度低下を補う必要がある。今回の試料測定にあたっては, まず, ネブライザー流量, トーチ位置, レンズ電

圧等の条件を検討し, 高感度で干渉除去できる操作条件を選定した。主な測定条件例を Table 1, 2 に示した。

Table 2 Measurement Parameters

Mode	STD	CCT
Plazma Power (W)	1400	1400
Nebulizer Gas Flow (L/min)	0.93	0.91
Lens1 (V)	-125.00	-124.00
Lens2 (V)	-80.00	-75.30
Lens3 (V)	-195.30	-195.30
Hexapole Bias	-4.0	-4.0
Pole Bias	-4.5	-15.0
Torch Horizontal	90	90
Torch Vertical	450	450
Torch Depth	145	145
CCT Gas Flow (L/min)	0	6.3

また, Fig.1, 2 に検量線例 (Pb 及び As) を示し, Table 3 に添加回収試験等の結果を示した。定量下限値は全元素 1 μ g/L 未満だった。特に Pb, Cd の定量下限値は ppt クラスであり, ICP-AES 法等当所の既存法と比べて最大 3 桁向上した。また, 添加回収試験の結果も, 回収率 94.7 ~ 108% と良好な結果であった。

Table 1 Equipment Conditions

Torch	Quartz
Chamber	Electronic Ccooling Inpactbeam Type (Setting Temperature 3°C)
Nebulizer	Conical Nebulizer
Sampling Corn	Ni Interface
Skimmer Corn	Ni Interface
CCT Gas	8% Hydrogen in Helium
Measurement time	1 sec Integrate/Each Element (Peak Jump, 10ms \times 3ch \times 33sweep)

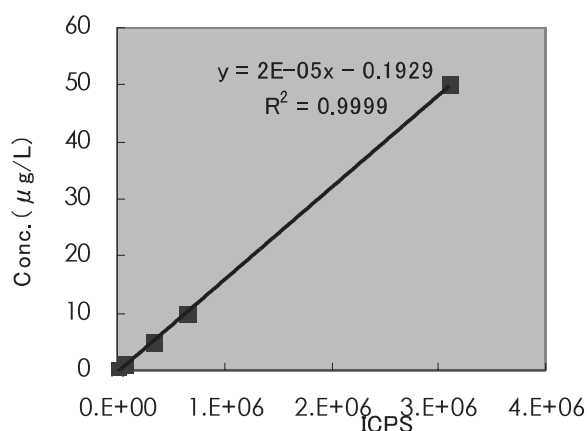


Fig.1 Calibration curve of Pb

ICPS=CPS (Counts Per Second) After
internal standard correction

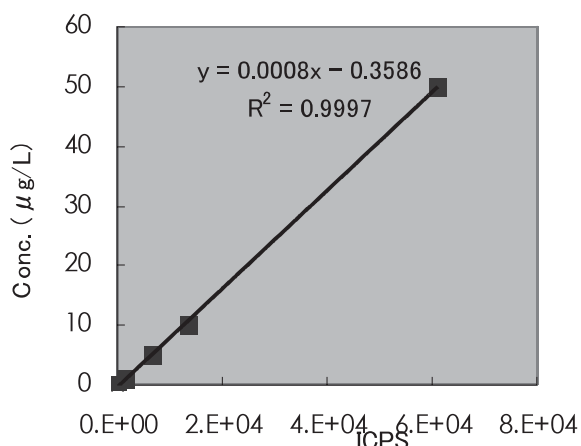


Fig.2 Calibration curve of As

含有量試験（1M-HCL による溶出試験）検液のように、さらに高マトリックスな試料中の As 測定に際しては、通常の CCT モードでは Cl, Ca 由来の多原子イオン低減化が不十分なため、ヘキサポール（六重極）と四重極間の電位差により、多原子イオンをさらに強力に除去する CCT-KED (KED=Kinetic Energy Discrimination) モードで測定する予定である。なお、平成 20 年度環境測定分析統一精度管理調査の配付試料中の As を CCT-KED モードにより測定したところ、全国平均値とほぼ一致する結果が得られ、このモードによる測定の有効性を確認できている。(Table 4)。今後とも前処理や ICP-MS 操作条件の検討を進め、高感度、高精度かつ迅速な分析技術を確立することにより、溶融スラグ等からの有害物質溶出ポテンシャルの把握を加速して行きたい。

まとめ

- 1 溶融スラグの溶出試験検液等高マトリックス試料の最適 ICP-MS 操作条件を確立した。
- 2 Cd,Pb 等主要 8 元素について定量下限値は 1 μg/L 未満であり、添加回収試験の結果も、回収率 94.7 ~ 108%と良好であった。

- 3 含有量試験（1M-HCL による溶出試験）検液のように、さらに高マトリックスな試料中の As 測定に際しては、CCT-KED 法が有効なことを確認できた。

参考文献

- 1) 日本工業規格 JIS K0102-2008
- 2) 安部隆司他：コリジョン型 ICP-MS による環境試料中の重金属分析への適応性，岩手県環境保健研究センター年報，2003
- 3) 平成 20 年度環境測定分析統一精度管理調査九州ブロック会議資料，2008

Table 3 Quantitation limits and Recoveries

Elemnt	Quantitation limit (μg/L)	Concentration in sample (μg/L)	Concentration after addition (μg/L)	Recovery (%)
Cd	0.005	0.041	1.011	97.0
Pb	0.007	0.143	1.090	94.7
Cr	0.033	0.239	1.211	97.2
As	0.043	0.155	1.185	103
Se	0.11	0.28	1.36	108
Fe	0.057	2.967	8.178	104
Cu	0.064	1.778	2.836	106
Zn	0.042	1.438	6.523	102

*1) Additive concentration

1 μg/L : Cd,Pb,Cr,As,Se

5 μg/L : Fe,Cu,Zn

2) Recovery = { (Conc. after addition) - (Conc. in sample) } / (Additive conc.) × 100

Table 4 Measurements of As (mg/L)

National Average	CCT Mode	CCT-KED Mode
0.0392	0.0747	0.0396