

ICP-AES を用いた事業場排水中の重金属類分析法の検討

立山諒・赤崎いずみ・岩佐美紀子・山元一作・杉本恵・中村公生

Analysis of heavy metals in industrial wastewater by ICP-AES

Ryo TACHIYAMA, Izumi AKAZAKI, Mikiko IWASA, Issaku YAMAMOTO,
Megumi SUGIMOTO and Kimio NAKAMURA

Abstract

For the ICP atomic emission spectrophotometric analysis of the heavy metals in industrial wastewater, it is important to take the spectral interferences and nonspectral interference of major elements into consideration, because in some cases the interferences lead wrong analytical values.

We studied that the spectral interferences and nonspectral interference of nitric acid, sodium and calcium have influence on analytical values of heavy metals (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb). The results showed that these interferences gave a wrong recovery of heavy metals. However the wrong effect was almost controlled by internal standard method. We also confirmed that internal standard method was effective for simulations analysis of the heavy metals in industrial wastewater.

Key words : ICP-AES, heavy metal, industrial wastewater, interference, internal standard method

はじめに

水質汚濁防止法に基づく事業場排水中の重金属類の分析は、JIS K 0102 (JIS 公定法)に定められている数種の方法からそれぞれ最適な方法を選定して行うようになっている。その分析方法は ICP 発光分光分析法 (ICP-AES)、ICP 質量分析法 (ICP-MS)、フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法等がある。

重金属類の分析は一事業場で数項目を対象とすることも多いため、当所では、簡便でかつ多元素同時分析が可能という利便性から、ICP-AES を用いて測定している。

事業場排水を ICP-AES で測定する際に、JIS で規定されている前処理法を行う必要があるが、当所では ICP-AES の検出感度の関係上、排水検体を 10 倍濃縮して測定することが必要である。ICP-AES に用いる検体は JIS 公定法に、試料のナトリウム(Na)、カリウム(K)、マグネシウム(Mg)、

カルシウム(Ca) などの濃度が高く、分析対象元素の濃度が低い場合にはその妨害金属類を取り除く処理を行わなければならないと注意書きが記載されており、当所では事業場及び項目毎に共沈法や使用する酸の種類を替えそれぞれ前処理を行っている。しかし、その操作は煩雑であり、多検体を同時に処理するルーチン分析には適さない。また、事業場排水は検体の種類や採取時期で成分濃度が異なり、測定の都度妨害金属類の濃度を把握し、前処理法を選択しては迅速に分析結果を得ることは困難である。そこで、すべての事業場及び項目について同一の前処理により ICP-AES で測定することを検討した。前処理方法としては簡便な方法として、排水検体を硝酸によって加熱分解し、10 倍濃縮する方法を選定した。

今回、当所で測定している事業場排水の妨害金属の濃度とその妨害の影響等について検討を行い、若干の知見が得られたので、その対策も含め概要を報告する。

使用機器及び方法

1 分析対象元素及び使用試薬

1) 分析対象元素

排水基準が定められている重金属類のうち、ICP-AES で一斉分析を行っているカドミウム(Cd)、鉛(Pb)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、クロム(Cr)の7元素。

2) 試薬

硝酸：有害金属測定用硝酸 (WAKO)

Cd, Pb, Cu, Zn, Fe, Mn, Cr 標準液：ICP 分析用多元素混合標準液 W-IV 各 100mg/L(WAKO), Y 標準液, Na 標準液, Ca 標準液, K 標準液, Mg 標準液：原子吸光分析用 各 1000mg/L(WAKO)
使用した水：ミリポア製超純水製造装置で精製

2 方法

1) 事業場排水の前処理法

500mL の検体をビーカーにはかりとり、硝酸が 5% (25mL) となるように加え、ホットプレート上で液量が 15mL 程度となるように加熱する。その後、沈殿物が生じた場合にはろ紙 (5B) でろ過を行い、精製水で 50mL に定容して 10 倍濃縮検体とする。

2) 標準液の調製

測定項目ごとに各標準液を 0.1N 硝酸で希釈し、検量線作製用標準液を調製した。

検量線作成濃度

標準ネブライザー使用時：0, 0.1, 1.0, 10 mg/L

超音波ネブライザー使用時：0, 0.05, 0.1, 1.0 mg/L

3) 添加回収試験

測定試料中に 1mg/L となるように多元素混合標準液を加えた。また、事業場排水検体については前処理後、最終濃度 1mg/L となるように多元素混合標準液を加え測定し、回収率を算出した。

4) 内部標準法

イットリウム(Y)標準液が、標準ネブライザー使用時には 1mg/L、超音波ネブライザー使用時には 0.1mg/L となるように試料中に加えた。

5) Na, K, Ca, Mg 濃度調製

目的濃度となるように NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂ を 0.1N 硝酸に溶解し、使用した。

Table 1 Operating conditions of ICP-AES

Spectroscope	Sequential monochromator
Frequency	27.12 MHz
RF power	1.2 kW
Coolant gas	14 L/min
Plasma gas	1.2 L/min
Carrier gas	1.0 L/min
Observation height in plasma	15 mm
Integration time	5.0 sec
Analytical line	Cr : 267.716 nm Cu : 327.396 nm Zn : 213.856 nm Cd : 226.502 nm Mn : 257.610 nm Y : 371.029 nm Pb : 220.351 nm Fe : 259.940 nm Na : 589.592 nm K : 766.491 nm Ca : 393.366 nm Mg : 279.553 nm

3 使用機器

島津製作所製 ICPS-2000 SV/V

測定条件及び測定波長は Table 1 のとおりである。測定はダイレクトピークキャッチモードでシークエンシャル検出器を用いて測定し、検量線法又は内部標準法で濃度を算出した。

結果及び考察

1 硝酸濃度の影響

JIS 公定法に定められている硝酸での加熱分解濃縮では、液量が約 15mL になるまで濃縮となっている。一般的に、測定試料中の硝酸濃度に応じて、物理干渉がおこり、回収率が変化することが知られている^{1)~3)}。そこで、濃縮後の検体の硝酸濃度がどの程度あるのか測定した。

その結果、加熱後の液量によって硝酸濃度が異なり、約 15mL まで濃縮した場合、約 5N の硝酸濃度となった。乾固直前まで加熱を続けなければ硝酸が完全に揮散しないことが明らかとなった。

この硝酸濃度が測定結果に与える影響について確認するため、添加回収試験を行った。その結果、全元素同様な傾向で、硝酸濃度の増加に伴って回収率が減少し、前処理で生じうる 5N の硝酸濃度では平均して 80%程度に回収率が減少することが明らかとなった(Fig.1)。

JIS 法では、検体の酸濃度に合わせて検量線を

作成しなければならないとあるが、加熱処理後の液量の差や加熱状態で硝酸濃度が変化するため、濃縮した検体の硝酸濃度を把握することは非常に困難である。一般的に、硝酸や硫酸などによる物理干渉は内部標準法で補正が可能なが知られている⁴⁾。そこで、内部標準物質(Y)を用いて補正を行った結果を Fig.2 に示す。

ほとんどの元素において内部標準法を行うことにより、回収率は 100±10%の範囲におさまり、前処理によって生じる硝酸の影響は補正可能であることが明らかとなった。ただし、Pb に関しては他の元素と比べて回収率が高めの値を示した。Pb は硝酸濃度が高くなるとバックグラウンドが高く

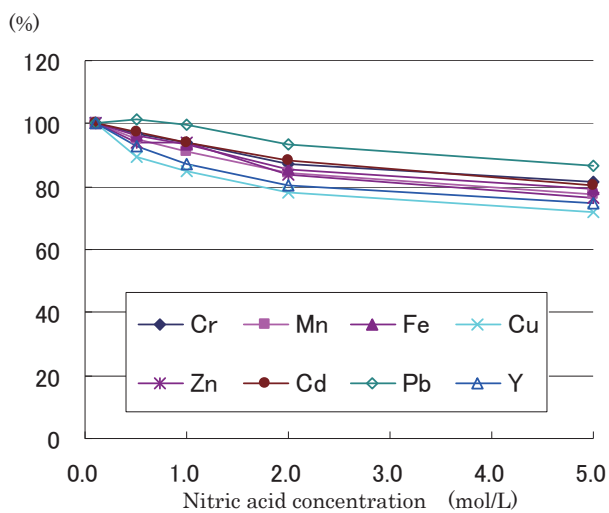


Fig.1 Effect of nitric acid concentration on recovery of heavy metals

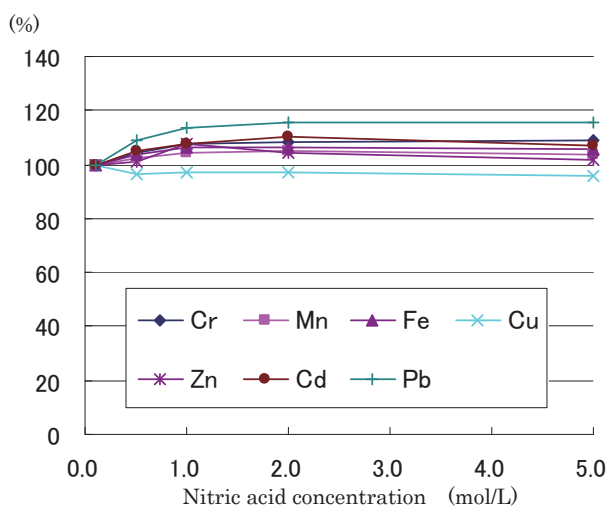


Fig.2 Effect of nitric acid concentration on recovery of heavy metals by internal standard method

なるため、バックグラウンド補正を正しく行うことで、高めになるのを防ぐことができる。

2 妨害金属の影響

検体中に含まれる Na, K, Mg, Ca などのアルカリ金属, アルカリ土類金属はイオン化干渉をおこし、測定値に誤差を与える事が知られている。今回、妨害金属による影響を把握するために、当所で分析している全事業場排水の Na, K, Mg, Ca 濃度を測定した。その結果、10 倍濃縮後の濃度は最大で、Na が約 15000 mg/L, Ca が約 10000 mg/L, Mg 及び K が約 20 mg/L であった。さらに、この濃度において測定元素にどの程度影響があるのか

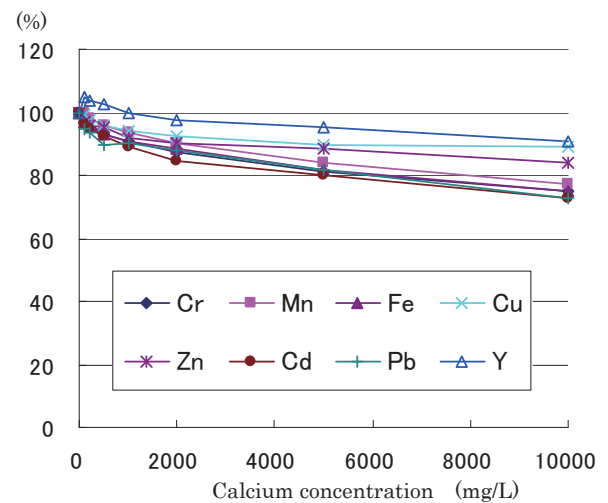


Fig.3-1 Effect of calcium concentration on recovery of heavy metals

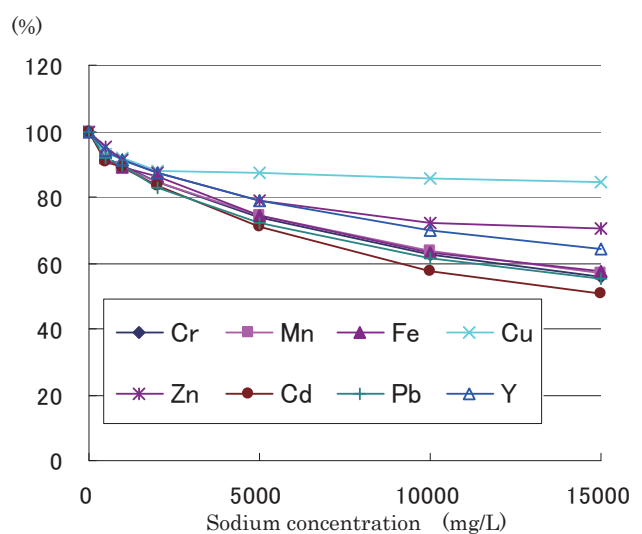


Fig.3-2 Effect of sodium concentration on recovery of heavy metals

添加回収試験を行った。その結果, K, Mg はそれぞれ 100 mg/L まで添加した場合でもすべての元素に大幅な回収率の減少は見られなかった。しかしながら, Ca, Na については濃度依存的に回収率が減少することが明らかとなった(Fig.3)。

Ca 濃度による回収率の減少傾向は全ての元素で一様であり, 最も Ca の妨害を受ける元素は Cd(10000 mg/L での回収率: 約 70%)であり, 最も妨害が少ない元素は Cu(約 90%)であった。一方, Na 濃度による回収率の減少傾向は Cu 以外の元素は一様であり, 最も Na の妨害を受ける元素は

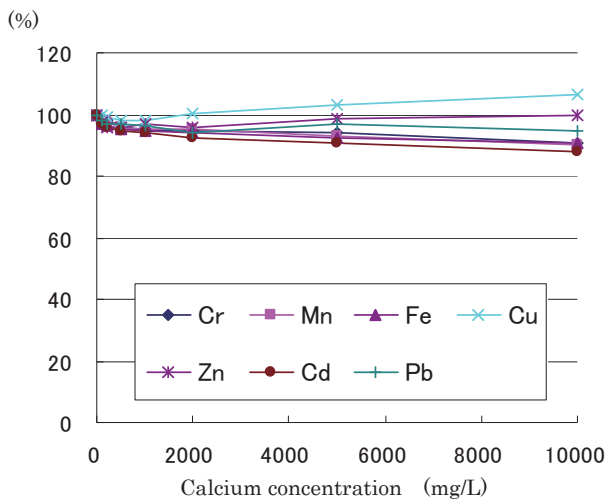


Fig.4-1 Effect of calcium concentration on recovery of heavy metals by internal standard method

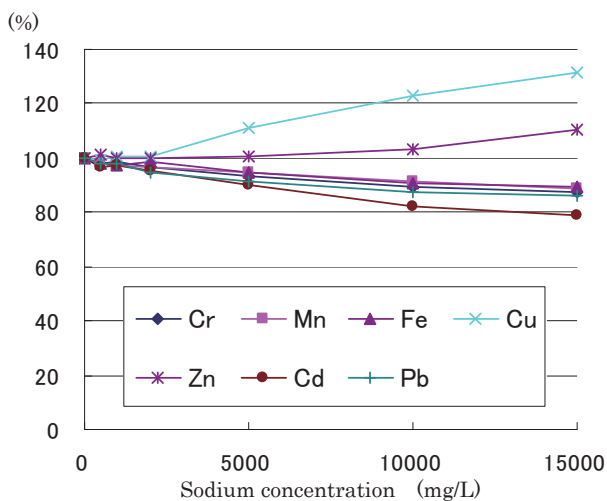


Fig.4-2 Effect of sodium concentration on recovery of heavy metals by internal standard method

Pb(15000 mg/L での回収率: 約 45%)であり, 最も妨害が少ない元素は Cu(約 90%)であった。Ca よりも Na の方が妨害金属の影響を受ける程度が元素毎に差が大きいため, Na 濃度が高い検体に関しては注意が必要であると考えられた。

次に, 内部標準物質 (Y) を用いて補正を行った結果を Fig.4 に示す。Ca は全ての元素で 100±10%の回収率を確保出来た。一方, Na では元素毎に妨害の影響が異なるため, 補正後の回収率も元素毎に傾向が異なっていた。Cd は内部標準補正を行うと測定値が若干低めの値となり, Cu は測定値が高めになった。

Na 等のイオン化されやすい元素が共存すると, イオン化平衡がずれて発光強度が変化し, 中性原子線では強度の増加, イオン線では強度の減少が起こる²⁾。Cu の測定波長 327.396nm は中性原子線であり, イオン化干渉の為に回収率が増加したと考えられる。そこで, イオン線である 224.700nm で測定したところ, Na が 15000ppm 存在しても内標法で補正すると回収率は 93%であった (Fig.5)。しかしながら, 224.700nm は Fe, Ni, Pb の妨害を受ける為⁴⁾, 通常の測定波長として選定することは困難であると思われる。Cu 及び Cd に関しては, 検出感度が他元素に比べて良好なため検体を 5 倍希釈(2 倍濃縮)して測定する事が望ましいと考えられた。

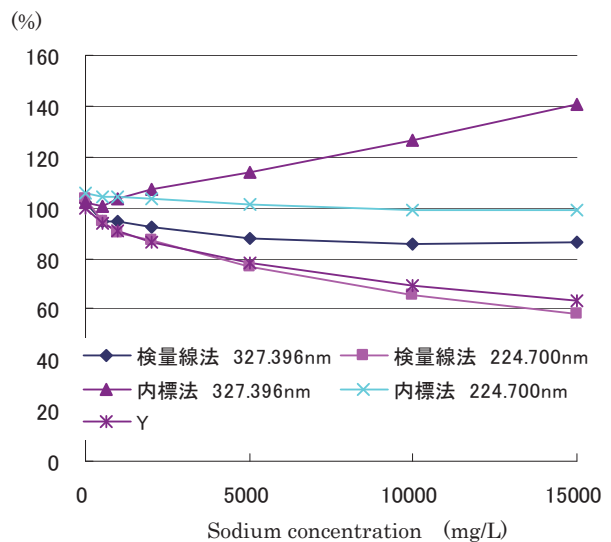


Figure 5 Effect of sodium concentration on recovery of heavy metals by various wavelength

通常、イオン化干渉による測定元素への影響は測定元素によって異なり、内部標準による補正だけでは困難であるとされている。本装置は横方向の測光方式のシーケンシャル型検出器であり、軸方向のマルチ型検出器と比べて妨害の影響を受けにくいという性質があるため、10%以内の誤差の測定が可能であったと考えられた。検体中のCa, Na濃度に注意は必要だが、内部標準法で補正を行うことで、より真値に近い測定結果を出すことができると考えられた。

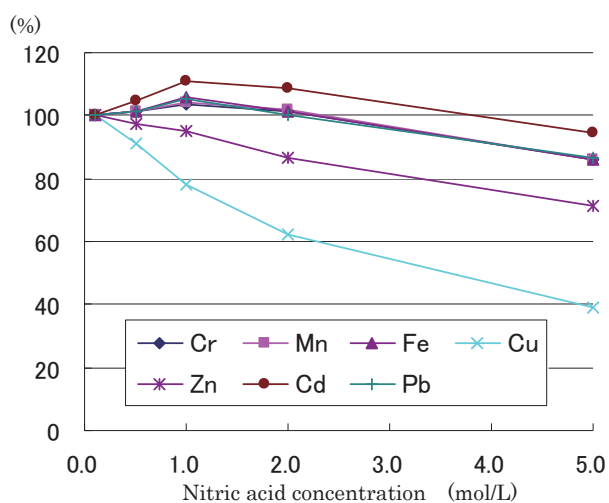


Fig.6-1 Effect of nitric acid concentration on recovery of heavy metals on ultra sonic aerosol generator

3 試料導入方法による影響

ICP-AES では試料導入の方法として、標準ネブライザーを用いる方法と超音波ネブライザーを用いる方法があり、超音波ネブライザーを用いることで検出感度が増加することが知られている。

そこで、超音波ネブライザーを使用した場合の硝酸濃度、Ca濃度、Na濃度に対する各元素の添加回収試験を行った(Fig.6). 一般的に超音波ネブライザーでは試料導入効率が増すため、測定元素の検出感度が上がる一方、硝酸濃度による物理干渉や、Ca, Naによるイオン化干渉の影響も大きくなることが知られているが、今回の結果でもそれを裏付ける傾向が得られた。

硝酸濃度の影響は内部標準補正を行うことでCu以外の金属の回収率が向上した。Cuについては硝酸濃度の増加に伴って大きく回収率が低下し、その原因について解明には至らなかった。Ca及びNa濃度による影響は内部標準物質の補正を行っても標準ネブライザー使用時ほどの改善はみられなかった。これは超音波ネブライザー使用時にはCaやNaのイオン化干渉の影響を大きく受けてしまい、標準ネブライザー使用時と比べて回収率が大幅に低下したためと考えられた。

妨害物質を多く含む試料の場合には、超音波ネブライザーの使用は注意が必要である。

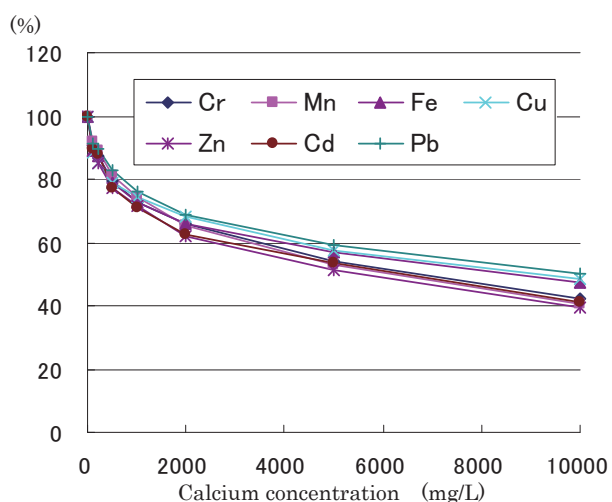


Fig.6-2 Effect of calcium concentration on recovery of heavy metals on ultra sonic aerosol generator

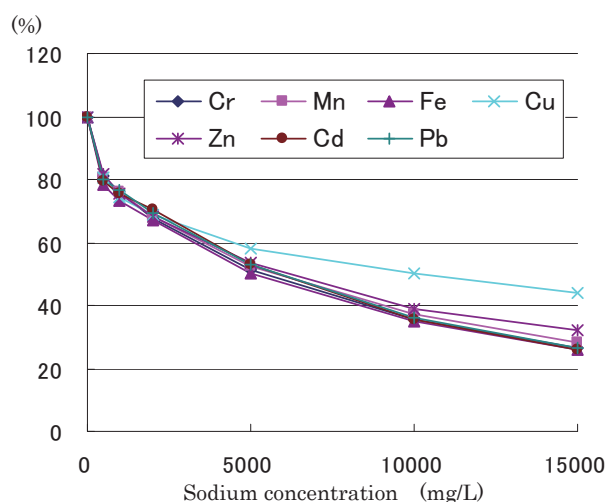


Fig.6-3 Effect of sodium concentration on recovery of heavy metals on ultra sonic aerosol generator

4 実試料への適用

実際の事業場排水の Na, K, Ca, Mg の濃度及び、添加回収結果の一例を Table2 に示す。

Na, K, Ca, Mg の濃度は10倍濃縮後の濃度を示している。A-1, A-2 は同一事業所で採水時期の異なる検体である。採水時期により, Na 等の濃度が大きく異なった。また, Na や Ca 等は単独で高い場合もあれば, 複合的に高い場合もあった。

10倍濃縮した検体をそのまま検量線法で測定を行うと, 検体 A-1 や検体 C のように元素によっては回収率が 50% と, 実際の検体中の濃度より低く検出してしまう。内部標準補正を行うことで回収率は改善し, より良好な結果を得られることが考えられた。しかし, 検体 C のように複合的に妨害金属の影響がある場合には注意が必要である。そのため, 検体中の内部標準物質 (Y) の強度に注意しながら測定結果を評価していくのが望ましい。

今後は, 他の内部標準物質を利用した補正や固相抽出法を検討するとともに, Na や Ca が高い検体を簡便に判別し, その条件に合った分析法の確立を目指して取り組んでいきたい。

まとめ

- 1 ICP-AES を用いて, 排水中の重金属類分析をする際, 硝酸濃度の増加によって測定金属の回収率は減少するため, 前処理後に生じる硝酸濃度は注意が必要である。しかしながら, 内部標準物質 (Y) で補正することでその回収率の減少は改善されることが認められた。
- 2 また, 上記同様に Ca 濃度や Na 濃度の増加によって測定金属の回収率は減少し, 通常測定している検体で注意が必要なレベルであった。しかしながら, 内部標準物質 (Y) で補正することによってその回収率の減少は改善することが認められた。しかし, Cd, Cu に関しては前処理後の検体を希釈して測定することが望ましい。
この方法により, 事業場排水の重金属類分析は同一の前処理及び測定をすることによって, 10%の精度誤差で測定結果を出すことが可能となった。
- 3 妨害物質を多く含む検体は, 超音波ネブライザーを使用することで更に回収率が減少してしまうため, 注意が必要であると考えられた。

参考文献

Table 2 Recovery of heavy metals on industrial wastewater

		A-1		A-2		B		C	
mg/L	Na	14000		750		4500		2400	
	K	14		16		16		23	
	Ca	4400		85		43		11000	
	Mg	23		25		5.6		16	
internal standard method		-	+	-	+	-	+	-	+
recovery (%)	Cr	46	89	91	96	71	93	56	81
	Mn	49	88	95	110	77	94	69	83
	Fe	46	102	113	110	96	103	65	79
	Cu	62	115	105	108	101	105	91	110
	Zn	55	98	97	95	86	101	96	100
	Cd	46	95	88	98	67	89	63	77
	Pb	50	89	75	91	70	90	70	84

- 1) 化学同人編：第2版 機器分析のてびき(3), 43-49, 化学同人, (1997)
- 2) 日本分析化学会編：現場で役立つ環境分析の基礎, 90-118, オーム社, (2007)
- 3) 林光一, 山田大介, 荻久保豊, 吉田謙一：キレートディスク濃縮/ICP-AESによる排水中重金属の定量法の検討, 川崎市公害研究所年報, 30, 45-50, (2003)
- 4) 佐藤正光, 中村建次, 宇佐見義博, 石田康雄：ICP 発光分光分析法の環境分析への適用性, 愛知県公害調査センター所報, 16, 61-69, (1988)
- 5) 小倉久子：内標準法を用いる誘導結合プラズマ発光分析法による工場排水中の重金属の定量, 分析化学, 40, 101-106, (1991)