

事業場排水中の金属分析における分析装置間の差に関する研究

Study on the differences between analysis equipments in analysis of metals in industrial wastewater

田邊 智弘 TANABE Tomohiro 福永 顕規 FUKUNAGA Akinori
豊田 恵子 TOYODA Keiko 中村 弘造 NAKAMURA Kouzou

要旨

市内事業場の排水中の金属分析において、ICP 発光分光分析法と ICP 質量分析法との間で、Pb の定量値に差異が生じる事象が以前から確認されていたため、当該事象の原因を検証した。その結果、当該排水検体には、Tl が含まれており、ICP 質量分析法を用いた際、内標準物質として Tl を使用していたため、それが定量結果に影響を与えていたことがわかった。また、Na、K、Ca などの共存成分を多く含む排水検体における金属成分 (Pb、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Zn) の信号強度の低下傾向は、ICP 質量分析法と比較すると ICP 発光分光分析法では小さいため、これらの金属成分については、ICP 発光分光分析法による測定が妥当であるといえる。

キーワード: ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法、鉛、タリウム、内標準物質

Key words: Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, Inductively coupled plasma mass spectrometry, Lead, Thallium
Internal standard substance

1 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。その分析手法は ICP 発光分光分析法 (以下、ICP-AES)、ICP 質量分析法 (以下、ICP-MS)、フレーム原子吸光法、電気加熱原子吸光法等がある。

本市における事業場排水の分析においては、以前から、排水検体に含まれる Pb について、ICP-AES の定量結果と、ICP-MS の定量結果との間に差異が生じる事象が確認されていた。定量結果の精度を確保するため、今回は、当該2つの分析方法について比較検討を行うことで、当該事象の原因を検証した。

2 分析方法

2.1 分析試料

分析に用いた検体については、2020 年度から 2021 年度までの排水検体で本市が保管していたもののうち、金属成分 (Pb、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Zn) を含むものを選定した。

2.2 分析方法

JIS K 0102 5 に定める方法で前処理を行った後、ICP-AES については JIS K 0102 54.3 に定める方法で、ICP-MS については JIS K 0102 54.4 に定める方法で分析を行い、得られた結果について比較を行った。

3 結果

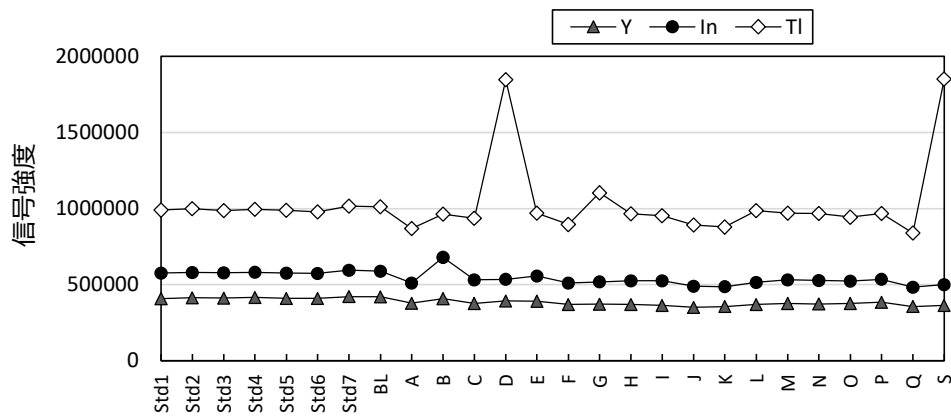
3.1 定量結果の差異の主要因

ICP-MS の測定で内標準物質として一般的に用いられている Y、In、Tl についての定量結果を図 1 に示す。なお、Tl は Pb と質量数が近いいため、Pb 定量の際の内標準物質として用いられている。検体 D 及び検体 S において、Tl の信号強度が他の検体に比べて著しく高かった。要因と

して、①Tl として定量していた m/z205 に相当する成分が Tl 以外の成分を含んでいること、②当該検体に元々 Tl が含まれていること、の2つを仮定して確認を行った。結果を表 1 に示す。検体 S における m/z205 に対する m/z203 の信号強度の比率が Tl の天然同位体の存在比 (203Tl : 29.52%の 205Tl : 70.48%に対する比率: 0.42) と一致したため、m/z205 は Tl と同定された。また、内標準物質を添加しないで測定した結果、検体 S で数百 ppb 程度に相当する Tl の信号強度が得られたため、検体 S には元々 Tl が含まれているといえる。

検体 S について、ICP-MS で測定したときの定量値を、絶対検量線法、内標準法とで比較した。結果を表 2 に示す。内標準法で Tl を使用した場合が他の場合と比べて、Tl の信号強度の上昇の影響を受けて低減して 0.05 mg/L を示したのに対し、その他は 0.10~0.11 mg/L と同程度の定量値となった。

以上のことから ICP-MS で Pb を測定する際、検体に Tl が含まれている場合は内標準法で Tl を使用することは避け、内標準法で Y または In を使用するか、絶対検量線法、標準添加法のいずれか測定することが妥当である。



※Std: 標準溶液 BL: ブランク試料 A~S: 事業所排水検体

図1 内標準物質の信号強度の変動

表1 m/z203 と m/z205 の信号強度比

試料名	内標準物質※ ¹	信号強度		信号強度比
		m/z203	m/z205	(m/z203 vs m/z205)
5 %硝酸	あり	391, 074	927, 786	0. 42
検体 S	あり	659, 872	1, 579, 155	0. 42
(5 倍希釈)				
5 %硝酸	なし	2, 654※ ²	6, 543※ ²	0. 42
検体 S	なし	319, 143	748, 400	0. 43
(5 倍希釈)				

※1 内標準物質濃度: 200 ppb

※2 信号強度が数千程度出ているのは、検体 S のメモリー効果（測定の際に高濃度試料が装置内に残留して後の低濃度試料の分析に及ぼす影響）である。

表2 ICP-MS における定量方法の比較

					単位: mg/L
	絶対検量線法	内標準法			標準添加法
		Y	In	Tl	
検体 S	0.10	0.11	0.11	0.05	0.11

3.2 装置間の違い

ICP-AES と ICP-MS はいずれも様々な要因で共存元素による干渉を受けるため、定量値に差が生じることが考えられる。¹⁾²⁾³⁾

Pb 及びその他の金属成分の定量値について、ICP-AES と ICP-MS とでどの程度の差が生じるのかを確認した。検体 S を前処理した後、金属成分の標準物質を添加した試験液の信号強度について、標準溶液の信号強度に対する比率を調べた。添加した金属成分の一覧及び当該結果を図2に示す。

ICP-AES では、排水検体においても信号強度は±5%程度の差に収まっていた。一方、ICP-MS では10~20%程度の低下が見られ、特に、Pb、Cu が20%程度低下しているのに対し、内標準物質の Y、In、Tl は10%程度の低下を示し、Pb、Cu と挙動が一致していないことから、内標準物質として機能していない。ICP-MS は共存成分によるマトリックス干渉やイオン化干渉の影響を受けやすいという特徴を有する

¹⁾²⁾³⁾ため、排水検体に含まれる何らかの共存成分が影響した可能性がある。そのため、検体 S のような共存成分の影響が大きい排水検体を ICP-MS で測定する場合は、希釈倍率を増やすことにより共存成分の影響を小さくするか、標準添加法で測定することが妥当であるといえる。

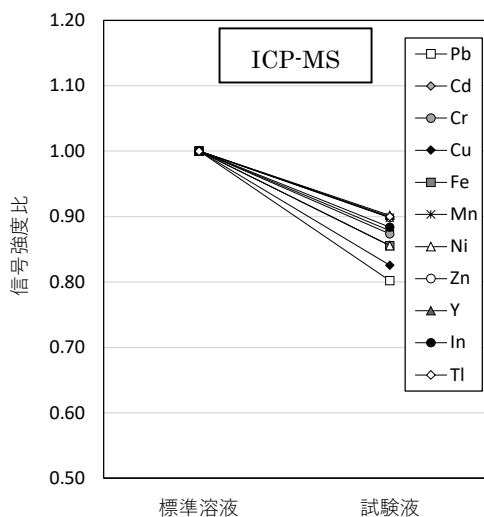
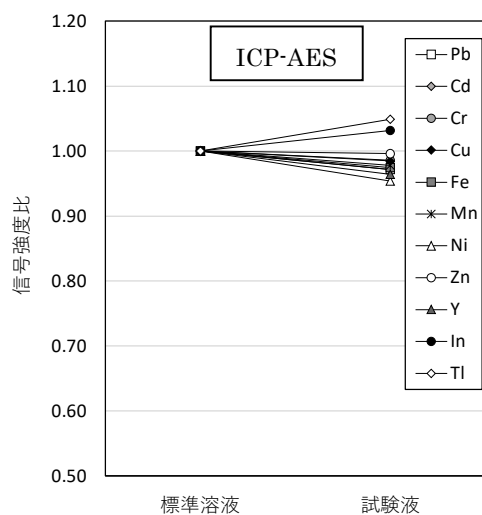


図2 信号強度の変化

※測定用バイアル中の濃度が 0.1mg/L に相当する量を添加した。

3.3 共存元素の推定

検体の中に、ナトリウム、カルシウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属のようなイオン化されやすい元素（イオン化エネルギーの小さい元素）が目的元素に比べて多く存在すると、目的元素のイオン化が抑制され（イオン化干渉）、その感度が減少することがいわれている。¹⁾²⁾³⁾

ICP-MS における信号強度の低下に影響している共存成分を調べるために、3.1 と同様の事業所排水検体について、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、カルシウム (Ca) を測定した。結果を図3に示す。検体DではNaが280 mg/L、Kが250 mg/L、Caが14 mg/Lであり、検体SではNaが300 mg/L、Kが660 mg/L、

Caが17mg/Lであり、他の検体と比較すると、Kが多く含まれていることがわかった。

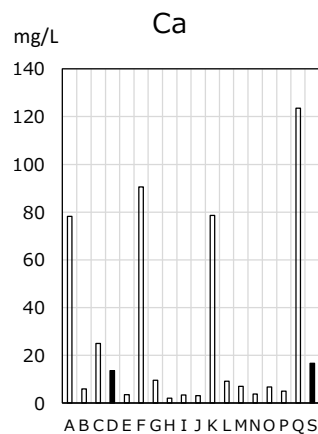
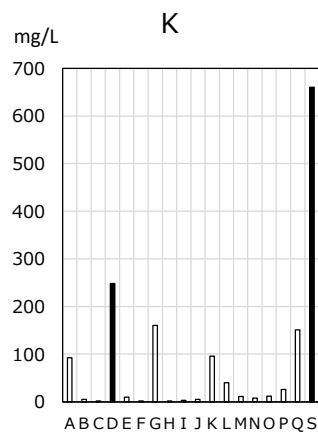
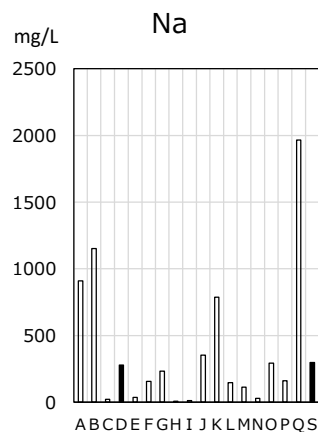


図3 排水試料中におけるアルカリ金属等の濃度
(検体Dと検体Sは黒色で表示)

3.4 Na、K、Caの影響

3.3の結果を踏まえ、Na、K、Caの濃度と信号強度の関係について調べた。一定濃度の金属成分の標準溶液にNaイオン、Kイオン、Caイオンの標準溶液を添加して信号強度の変化を確認した。Pbと内標準物質の結果を図4-1及び図4-2に、その他の金属成分の結果を図4-3及び図4-4に示す。ICP-AESでは変動は概ね±5%以内にとどまっており、検体Sの濃度（Na：300 mg/L、K：660 mg/L、Ca：17 mg/L）のレベルでは変動はさらに小さかった。一方、ICP-MS

では、Na、K、Caの濃度が増加するにつれて信号強度の減少がみられ、Na、Kについては、検体Sの濃度のレベルではPb、Y、Inでは5～10%程度、Tlは20%程度の減少がみられた。これは、アルカリ金属等が高濃度で共存することによるイオン化干渉を受けたためであると推察される。

以上のことから、排水検体に多量に含まれるNa、K、CaはICP-MSにおいてICP-AESと比較して定量値を低下させる要因の一つであるといえる。

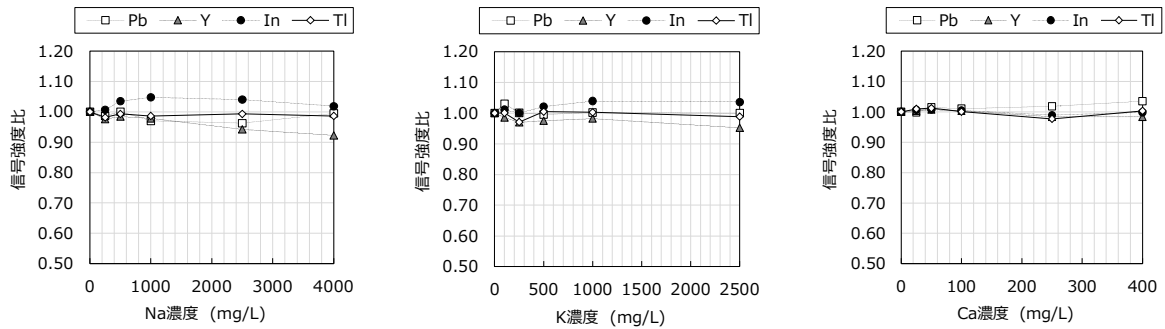


図4-1 Na、K、Ca添加による信号強度の変動（ICP-AES）（Pb、Y、In、Tl）

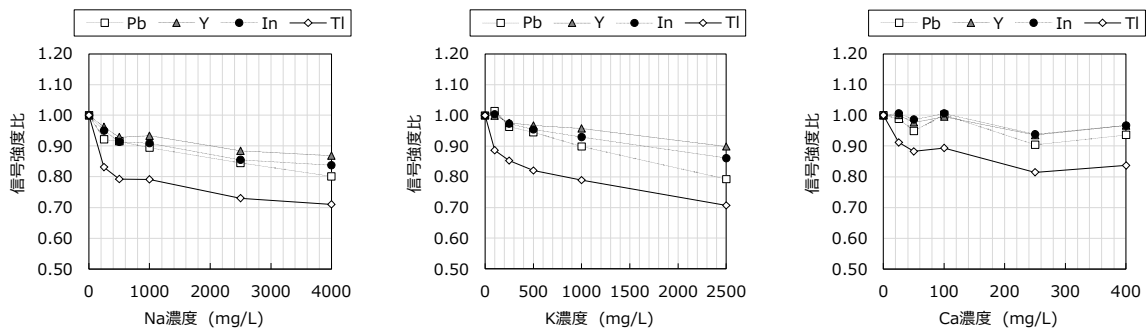


図4-2 Na、K、Ca添加による信号強度の変動（ICP-MS）（Pb、Y、In、Tl）

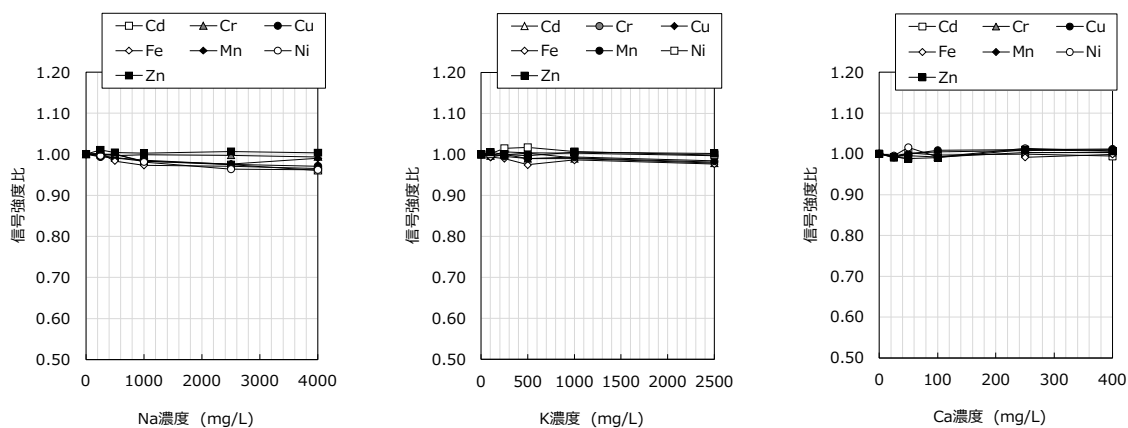


図4-3 Na、K、Ca添加による信号強度の変動（ICP-AES）（Pb以外の金属成分）

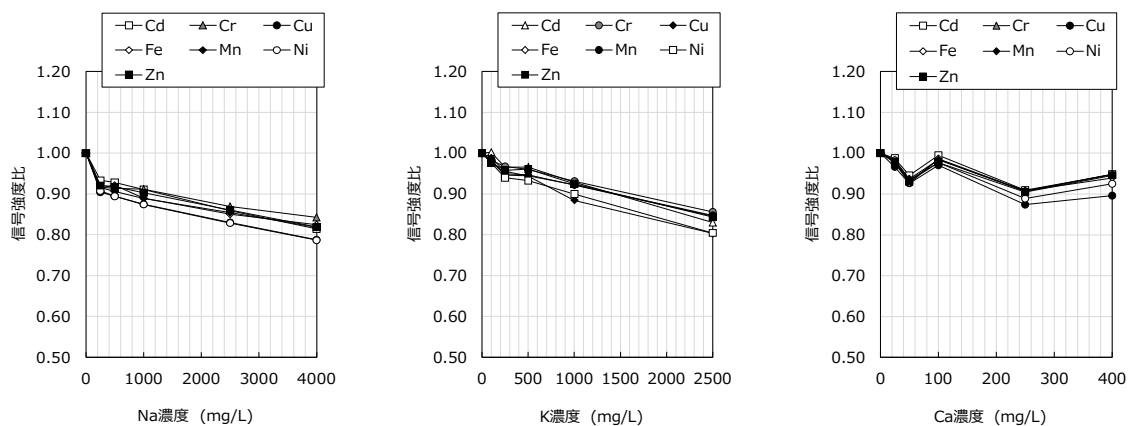


図4-4 Na、K、Ca 添加による信号強度の変動 (ICP-MS) (Pb 以外の金属成分)

4 まとめ

ICP-MS での Pb の定量は、検体に Tl が含まれていないことが確認できている場合にのみ、内標準物質として Tl の使用が可能である。Pb と Tl の関係に限らず、選定した内標準物質が検体中に含まれていないことの確認は、定量結果の精度を確保するために重要である。また、内標準法の使用にあたっては、測定対象とする検体において、分析対象成分と内標準物質の挙動が一致することを確認した上で適用する必要がある。内標準法の適用が困難な場合は、標準添加法を選択することが妥当である。

共存成分を多く含む排水検体における金属成分 (Pb、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Zn) の信号強度の低下傾向は、ICP-MS と比較すると ICP-AES では小さいため、これらの金属成分については ICP-AES による測定が妥当であるといえる。さらに、ICP-MS では共存成分を多く含む排水検体では、一部の分析対象成分と内標準物質との挙動が一致しない事象が生じるため、ICP-MS で測定する場合は、標準添加法か、検体を希釈して共存成分の影響を低減することが必須である。

文献

- 1) 上水試験方法 2020 年度版
Ⅱ. 一般理化学・無機物編 日本水道協会
- 2) ICP-AES を用いた事業場排水中の重金属類分析法の検討
立山諒ほか、宮崎県衛生環境研究所年報 (21), 95-100, 2009
- 3) ICP 質量分析法による微量元素定量分析
地球化学 31, 133-151 (1997)