水道，環境水分析用の金属元素分析システム

—原子吸光光度法，ICP発光法—

New Technologies for Analysis of Trace Elements in City and Environmental Water

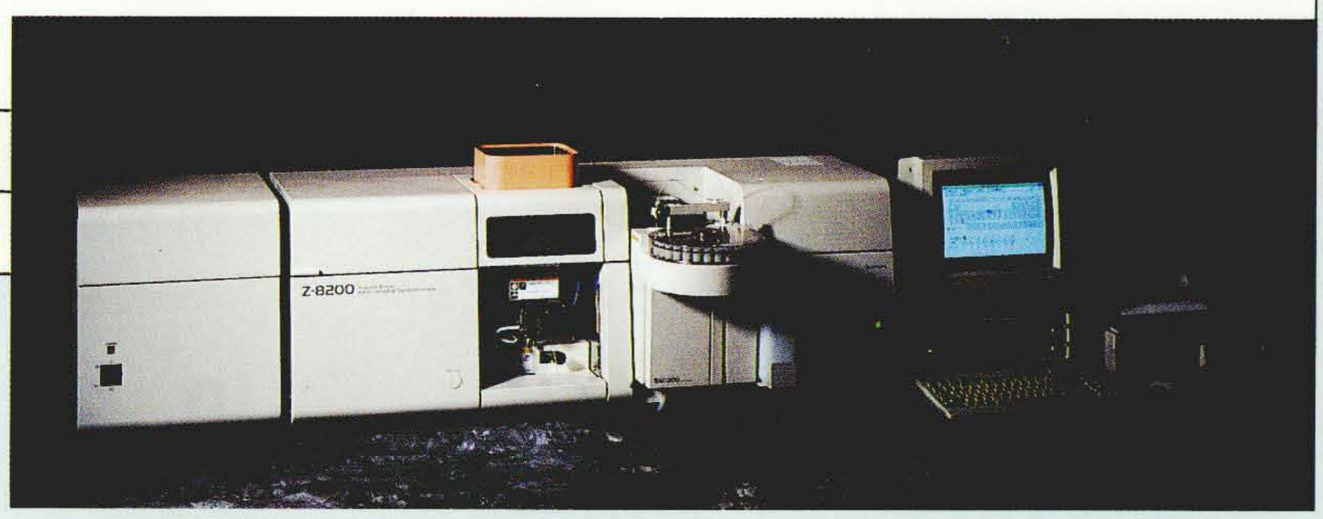
—Atomic Absorption, ICP Atomic Emission Spectrophotometric Method—

大石公之助* *Kônosuke Ôishi*　内野興一*** *Kôichi Uchino*
厚谷郁夫** *Ikuo Atsuya*　原田勝仁**** *Katsuhito Harada*

Ⅰa	Ⅱa	Ⅲa	Ⅳa	Ⅴa	Ⅵa	Ⅶa	Ⅷ			Ⅰb	Ⅱb	Ⅲb	Ⅳb	Ⅴb	Ⅵb	Ⅶb	0
H 1																	He 2
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88	Ac 89															

Lanthanides　Ce 58　Pr 59

Actinides　Th 90　Pa 91



微量の有害元素を測定する原子吸光光度計　河川などの環境水，水道水には鉄，カルシウムなどの必須(す)元素とともに，時に鉛，カドミウムなどの有害元素が含まれている場合がある。これらの微量元素の分析，評価にフレームレス原子吸光光度計(下段の写真)が用いられる。上段は元素周期律表(一部分)を示す。

新しい水質基準，環境基準[1)~5)]で鉛，ヒ素，セレンなどの金属元素は従来値の$\frac{1}{5}$の0.01 mg/lに，さらに検出下限はその$\frac{1}{10}$の0.001 mg/lに改正された。分析方法としては元素の選択性が高い原子吸光光度法と，多元素の一斉分析による作業能率の高い誘導結合プラズマ発光分析法が採用された。しかし，従来の原子吸光光度計では，これらの低濃度レベルに対し感度で余裕が少なく，これを補う方法として煩雑ではあるが，水素化物発生装置と還元気化装置の組み合わせが推奨されている。一方，試料数の増加に伴い，分析作業の能率向上も望まれている。

そのため，原子吸光光度計での分析感度と能率の向上を図る幾つかの新しい技術を開発した。明るい光源の採用，自動選択可能な干渉抑制剤の添加などにより，フレームレス原子吸光光度法では，水銀を除いた全項目に対応できるようにした。またICP (Inductively Coupled Plasma：誘導結合プラズマ)発光分析法では，超音波噴霧を利用する試料導入法により，従来法に対して10倍の感度向上を図り，基準に対応できるようにした。

* 日立製作所 計測器事業部 工学博士　** 北見工業大学 工学部機能材料工学科 理学博士
*** 日立計測エンジニアリング株式会社　**** 日立製作所 計測器事業部

1 はじめに

金属元素の分析法としては，1975年ごろまで主として比色分析が用いられていたが，1978年の水質基準の改正に伴い，より感度の高い原子吸光光度法に移行してきた。原子吸光法は0.01 mg/l以下のヒ素，セレン，鉛など有害元素の測定を得意とするが，「水道水が有すべき性状」に関連する項目[3]の広い濃度範囲の測定には，ICP(Inductively Coupled Plasma：誘導結合プラズマ)発光分析法のほうがむしろ適している。ICP発光分析法は，さらに多元素の一斉分析や作業能率の向上が可能である。

この二つの方法が，元素の高い選択性と検出感度を持っているのは，きわめて幅の狭い($<10^{-6}$)原子固有の吸収，発光スペクトルを利用することにある。物質は一般に他の元素と化合物を形成しているので，このままでは原子吸収あるいは原子発光を利用することはできない。そのため，これらの分析機器では高温の電気炉あるいは放電プラズマ中に分析試料を導入し，化合物を原子に解離することが行われる。

この場合，水道水などの実試料分析で，分析精度に関して問題になるのは，高温雰囲気に導入された物質の原子化効率が，試料に共存する塩化ナトリウム，塩化カルシウムなどの他の物質の量に影響されることである。このため実試料分析では，このマトリックスによる影響を減少する対策が必要となる。

ここでは，このような水道水，河川水などの金属元素の分析での新しい基準に対応する分析精度，および感度に関する課題と，分析機器でのこれらの課題の解決を目的とした新しい技術開発の内容について述べる。

2 金属についての改正基準の要点

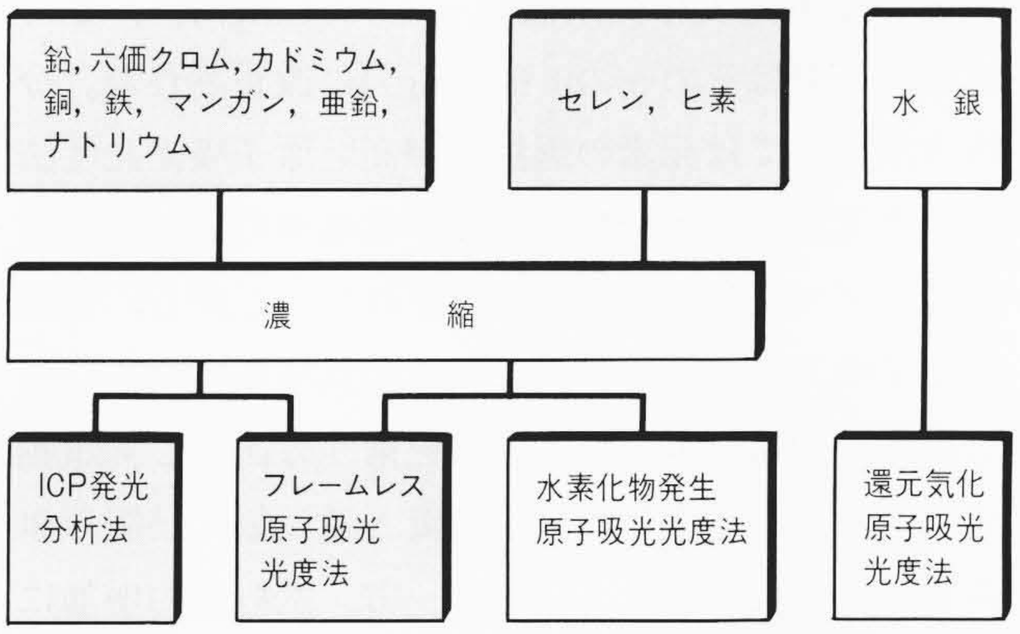
平成4年12月，厚生省の生活環境審議会から水道水の水質基準を大幅に見直す答申がなされた。厚生省はこれに基づいて水道水質基準を改正し，平成5年12月から施行されている。今回改正された水道水質基準(46項目)[3]で特に強調されている点は次のとおりである。(1) 鉛は基準値を0.05 mg/l以下とし，さらに10年後の目標を0.01 mg/lとした。(2) ヒ素は従来の0.05 mg/lを0.01 mg/lと$\frac{1}{5}$に下げた。(3) 新たにアンチモンを監視項目として追加した。(4) マンガンは現行の指導値0.05 mg/lを基準とした。これらの基準の引き下げに対応する分析法の高感度策について以下に述べる。

3 基準項目と分析方法

厚生省が示す水質基準の中で，各金属元素に対する分析方法を**図1**に示す。具体的な分析機器としては，元素の検出感度が高く選択性に優れたフレームレス(無炎)原子吸光光度計がほとんど全項目に採用された。超微量であるため特に高感度が要求される水銀については，還元気化(200 mlの試料に含まれる水銀を，還元剤の添加によって一斉に気化する。)装置の付属によって感度の向上を図る。また，原子吸収線の波長が紫外端にあるため光源の光量の減衰が著しいヒ素，セレンについては，同じく試料量を増加し，還元剤の添加によって一斉に気化させる水素化物発生装置の付属によって感度の向上を図る。このように，今回の改正によって基準は0.01～0.0005 mg/lと大幅に引き下げられたため，分析機器も一つの方法で全項目の消化は困難となり，同図に示すように幾つかの方法の組み合わせが推奨されている[5]。しかし，元素ごとに分析方法を選択することは作業能率の低下をもたらすことになる。そのため，フレームレス原子吸光光度計の感度向上の技術開発を行い，水銀を除く全元素(項目)を一つの分析方法で消化する，より能率の高い分析システムを開発した。その内容について以下に述べる。

4 フレームレス原子吸光光度計システム

提案する新しい水質分析用途の原子吸光光度計システムでは，以下に述べる3項目の感度向上策により，水銀を除く他の10元素に対して，単一の分析方法で対応できるようにした。



注：略語説明　ICP (Inductively Coupled Plasma：誘導結合プラズマ)

図1　水道水の金属元素の分析方法　　フレームレス原子吸光光度法とICP発光分析法を用いる。低濃度のセレン，ヒ素，水銀は水素化物発生，還元気化原子吸光光度法を用いて感度向上を図る。

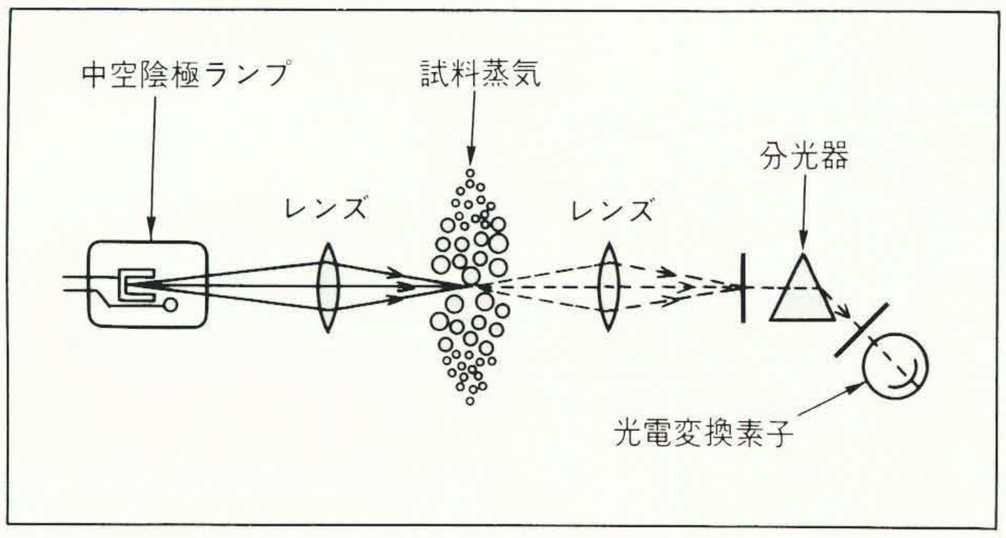


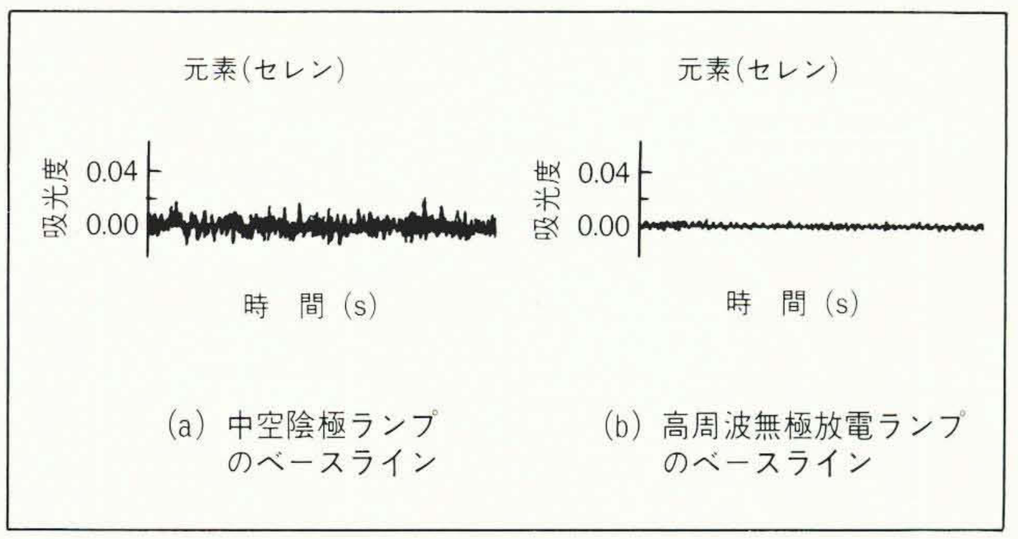
図2　原子吸光光度法の原理　　分析試料を加熱し原子状にする。この蒸気に中空陰極ランプから放出された原子スペクトル光線を通すと共鳴吸収される。吸収の大きさから原子蒸気の密度を求める。

4.1　原　　理

原子吸光光度法の原理を**図2**に示す。説明を簡単にするため元素カドミウムの場合について述べる。中空陰極ランプから放射されたカドミウムの原子スペクトル光線は，分析試料の蒸気層を透過する際に，この中に含まれるカドミウム原子の密度に応じて吸収され，残りの光線が分光器によって波長選択されて光電変換器に受光される。試料を加熱蒸発させる目的に電気加熱炉が用いられる。加熱管およびこれを支持する電極に高純度のグラファイトを用いることから，グラファイトファーネス(Graphite Furnace)とも称される。加熱体としてのグラファイトキュベット(Graphite Cuvette)に0.01 mlの分析試料を注入し，一定の加熱温度プログラムで乾燥，灰化(含まれる有機物を炭素に分解する。)，および原子化(蒸発)する。

4.2　高輝度光源の採用

ヒ素とセレンは原子吸収線の波長がそれぞれ193.70 nm，196.03 nmと紫外端域にあるため，分光光度計のレンズ，反射鏡の透過率，反射率が低下する。その結果，原子吸収信号に含まれるノイズが高く十分なSN比の信号が得られていない。改正された両元素の新しい基準は0.01 mg/lであり，さらにこの$\frac{1}{10}$まで測定可能なことが要求されているが，従来の装置では信号のSN比に余裕がない。そこで，今回の改正に対応するために光源の輝度の向上を図った。従来の直流放電を用いる中空陰極ランプに代えて，新しく高周波無極放電ランプ(Electrodeless Discharge Lamp)を採用した。セレンについて両ランプを用いた場合の装置の出力信号を**図3**に示す。新しい高周波無極放電ランプでは，従来の中空陰極ランプに比較してノイズレベルを$\frac{1}{4}$に改善することができた。



(a) 中空陰極ランプのベースライン　　(b) 高周波無極放電ランプのベースライン

図3　中空陰極ランプと高周波無極放電ランプのベースラインの比較　　原子吸光光度計の光源として高周波無極放電ランプを用いることにより，信号のノイズを低減して元素の検出感度を高めることができる。

4.3　分析精度の改善

フレームレス原子吸光光度法での分析結果の変動要因として，試料中の共存元素の影響が指摘されている[6),7)]。近時この改善策として，干渉抑制剤(Matrix Modifier)と呼ばれる試薬を試料に添加する方法が応用されている[8),9)]。例えばセレンの分析では，一定量(500 mg/l, 0.01 ml)のニッケル溶液を分析試料に添加する。このニッケルはグラファイト炉の加熱過程でセレンと反応し合金となる。こうして分析対象元素を一定の化合物形態に統一することにより，グラファイト炉の加熱過程での原子化開始温度の統一を図ることができる。この分析システムでは，**図4**に示すように3種類の干渉抑制剤の容器がオートサンプラ(自動試料注入装置)に備えられていて，分

図4　フレームレス原子吸光光度計システムのオートサンプラ部　　試料の秤(ひょう)量とグラファイトキュベットへの自動注入を行うオートサンプラを示す。回転ディスクに試料容器と干渉抑制剤容器(3個)，空試料容器(1個)が用意されている。

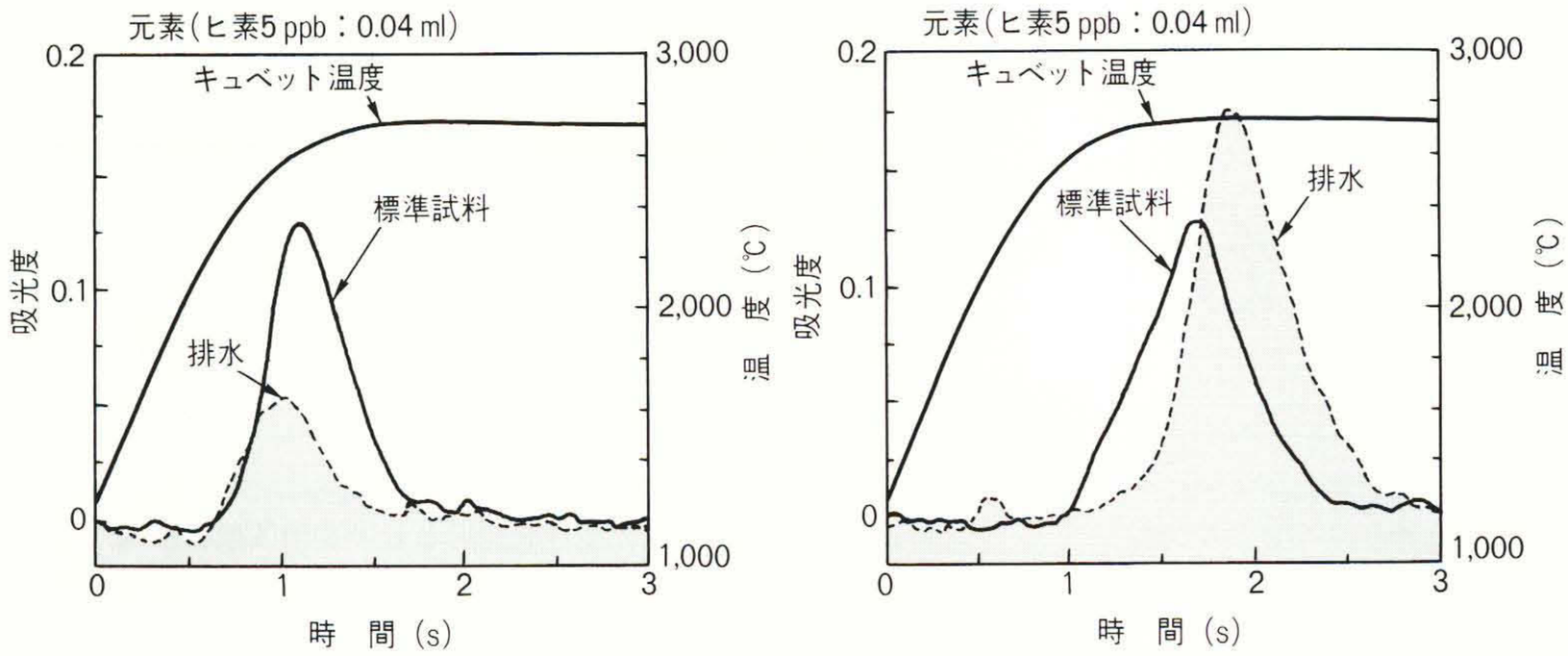


図5 排水中のヒ素分析におけるパラジウム添加の効果
排水中に含まれる塩化ナトリウムなどの影響(干渉)により,ヒ素の原子化効率が低下している(a)。これにパラジウムを添加するとこの影響を除去できる(b)。

析元素に応じてその一つが選択され，測定に際して自動的に一定量が分析試料に添加される。排水中のヒ素分析での干渉抑制剤(パラジウム3,000 mg/l)添加の効果を**図5**に示す。

排水試料は塩化ナトリウム，塩化カルシウムなど多くの共存物を含むため，ヒ素はグラファイトキュベットでの灰化加熱過程で，より融点の低い塩化物となる。これに対して，排水試料に多量のパラジウム(3,000 mg/l)を添加すると，ヒ素は灰化加熱過程でより蒸発温度の高いパラジウム合金に統一される。その結果，原子化加熱過程ではより高い温度に至ってヒ素の蒸発が開始し，その結果ヒ素の原子化効率が高められる。**図5**(a)はパラジウムを添加しない場合である。これに対してパラジウムの添加を行った同図(b)では，より高い温度で原子が蒸発し,またその蒸発量も増加するため原子吸光信号(吸光度対時間曲線の面積)も増加し検出感度が向上している。

標準試料の濃度は5 ppbであり，ヒ素の水質基準10 ppbの$\frac{1}{10}$の濃度を十分検出できることがわかる。先の**図1**に示したように新しい水質基準での分析方法では,ヒ素,セレンに対し高感度化策として能率の低い還元気化法が採用されていたが，このシステムでは，自動化されたフレームレス原子吸光法にこれらの元素も含めることが可能であり，作業能率の向上を図ることができる。

4.4 分析作業能率の向上

従来，原子吸光光度法は分析対象元素に対して1個の中空陰極ランプを設定し，測定を行う単元素分析法であ

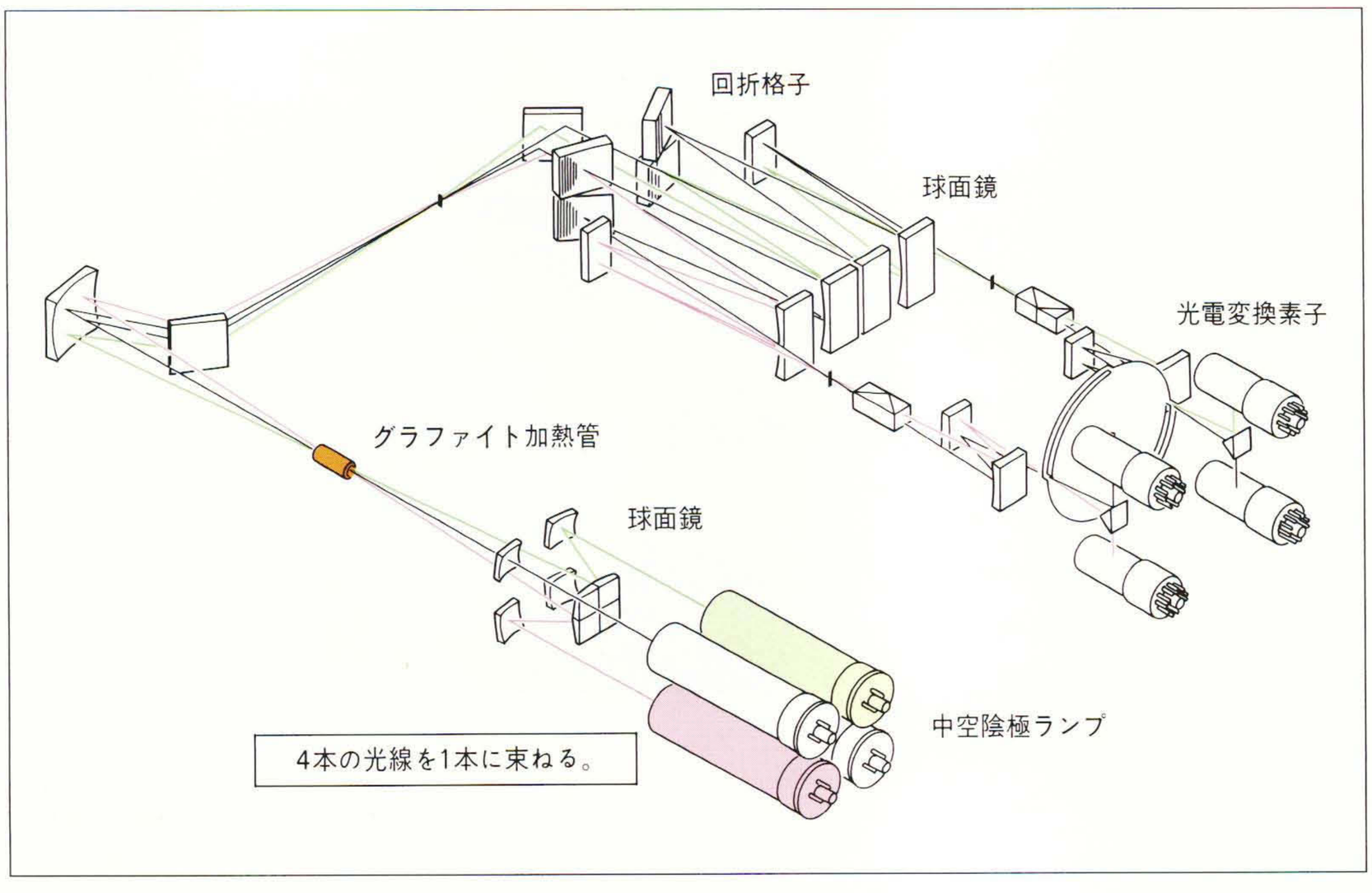
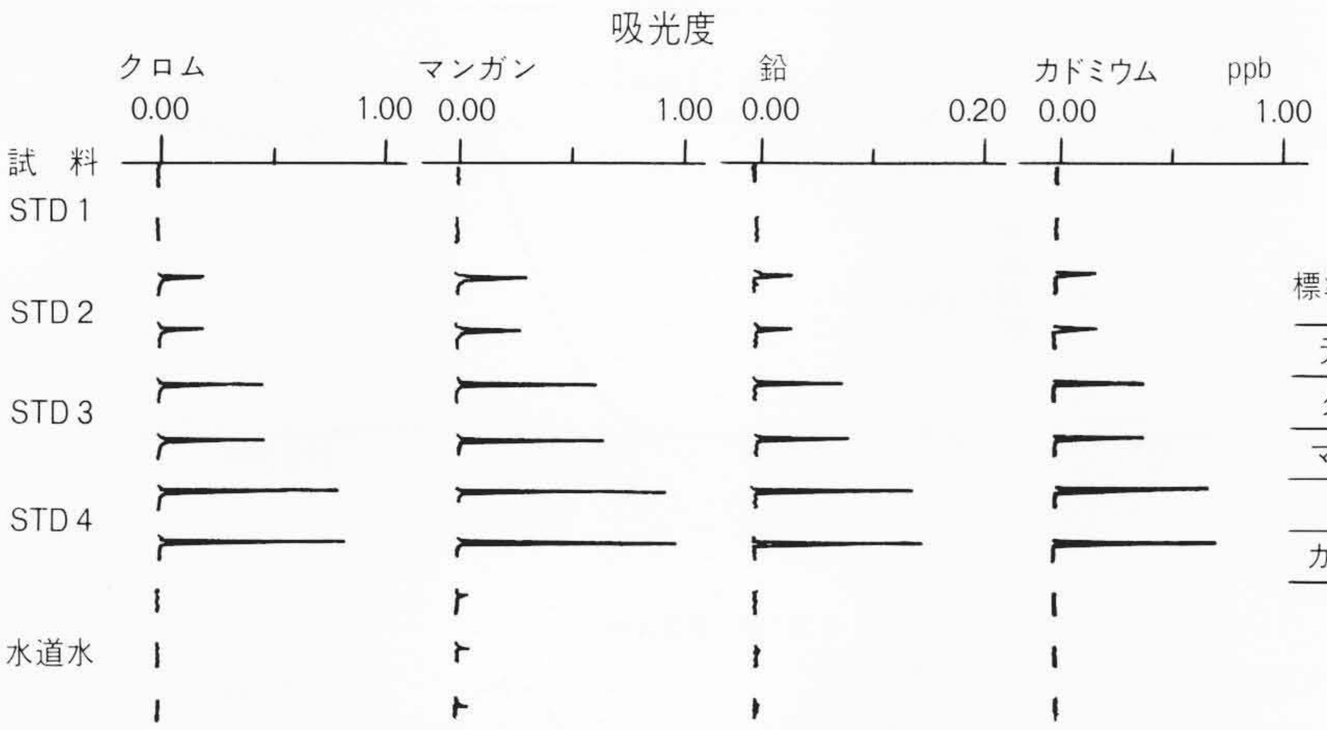


図6 4元素同時分析原子吸光法の原理 4個の中空陰極ランプの光線を1本に束ねて1個のグラファイト加熱管に入射させ，4種類の金属蒸気を同時に測定する。



標準液構成　　単位：mg/l

元　素	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4
クロム	0.000	0.010	0.025	0.050
マンガン	0.000	0.010	0.025	0.050
鉛	0.000	0.010	0.025	0.050
カドミウム	0.000	0.002	0.005	0.010

図 7　多元素同時分析原子吸光光度計システムによるクロム，マンガン，鉛，カドミウムの同時分析　　標準試料STD1，2，3，4の濃度から水道水中のクロム，鉛，カドミウムの濃度が0.001 mg/l以下であることがわかる。

った。そこで分析作業の能率向上を図るため，4個の中空陰極ランプを同時に設置する多元素同時分析原子吸光光度計システムを開発した。4元素同時測定の原理を**図6**に，水質基準の4元素であるクロム，マンガン，鉛，カドミウムの同時測定の原子吸収信号を**図7**に示す。このシステムにより，従来装置を用いた場合に比べて約4倍の作業能率の改善を図ることができる。

5　ICP発光分析装置

原子吸光光度法での作業能率の向上策として4元素同時分析システムについて述べたが，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。水道水の水質基準項目のカドミウム，鉛，クロム，亜鉛，銅，ナトリウム，マンガンなどの一斉分析を行うことができる。しかし，高速分析法である反面フレームレス原子吸光光度計に比べると元素の検出感度はいくぶん低い。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の組み合わせが推奨されている[5]。

5.1　原　　理

ICP発光分析法の原理を**図8**に示す。溶液試料はアルゴンガスを用いて霧化され，ICPの中に導入される。中心温度約6,000 KのICPに導入された霧は溶媒の水が蒸発し，溶質の無機質が原子に解離され，原子固有の波長を持つ輝線スペクトルが放射される。スペクトルの光強度は，ICPに導入する溶液試料の濃度に比例することを用いて元素の定量分析を行う。

5.2　超音波噴霧装置による感度の向上

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(エアロゾール)を250℃に加熱し，水を蒸発した後に5℃に急冷して水を凝縮し，

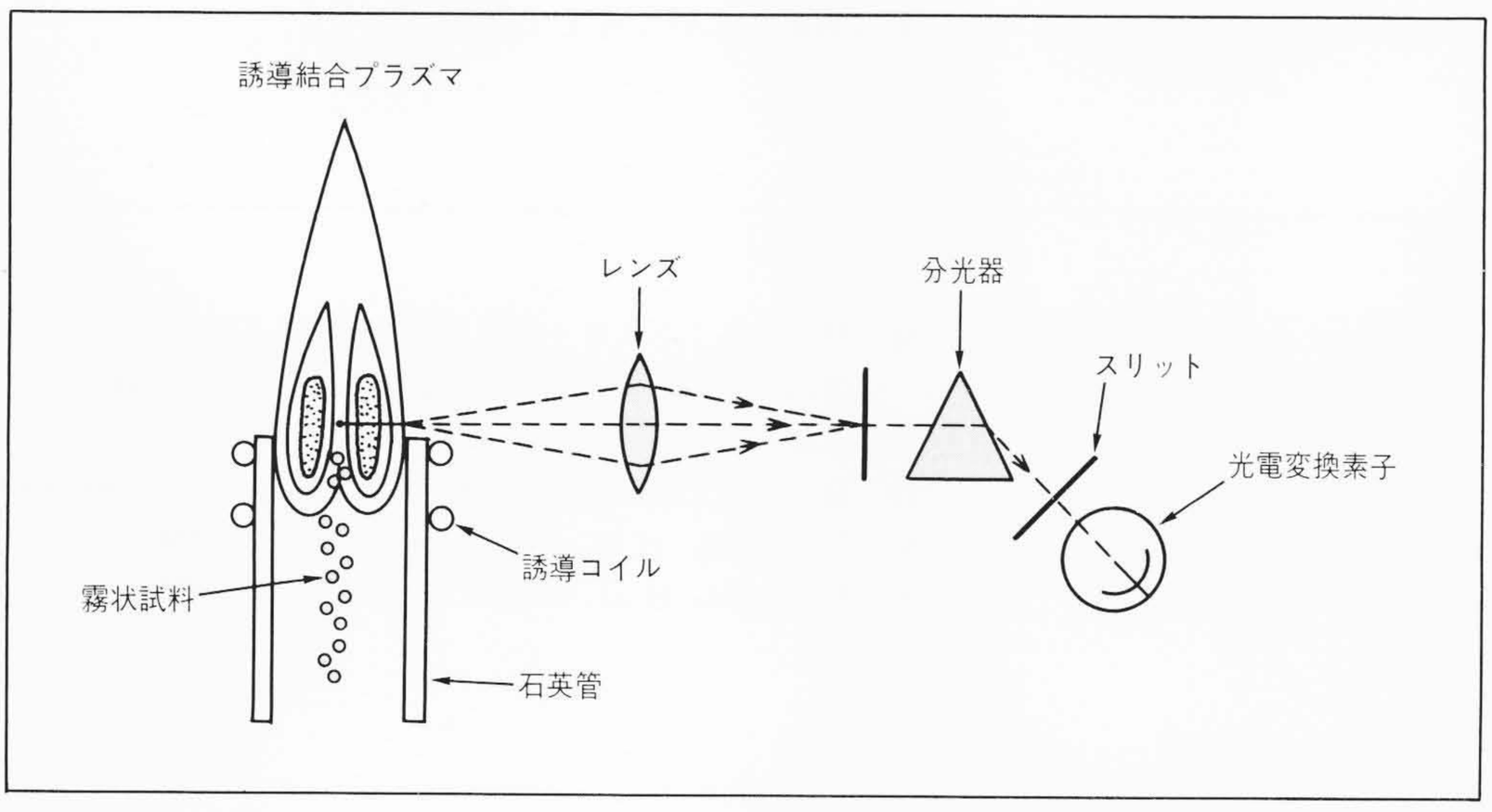


図 8　ICP発光分析法の原理
試料を霧状にしてICPに導入する。中心温度6,000 Kのプラズマによって，霧の中に含まれていた金属元素が元素固有のスペクトルを放射する。分光器によって波長を選択し，元素の種類とその量を求める。

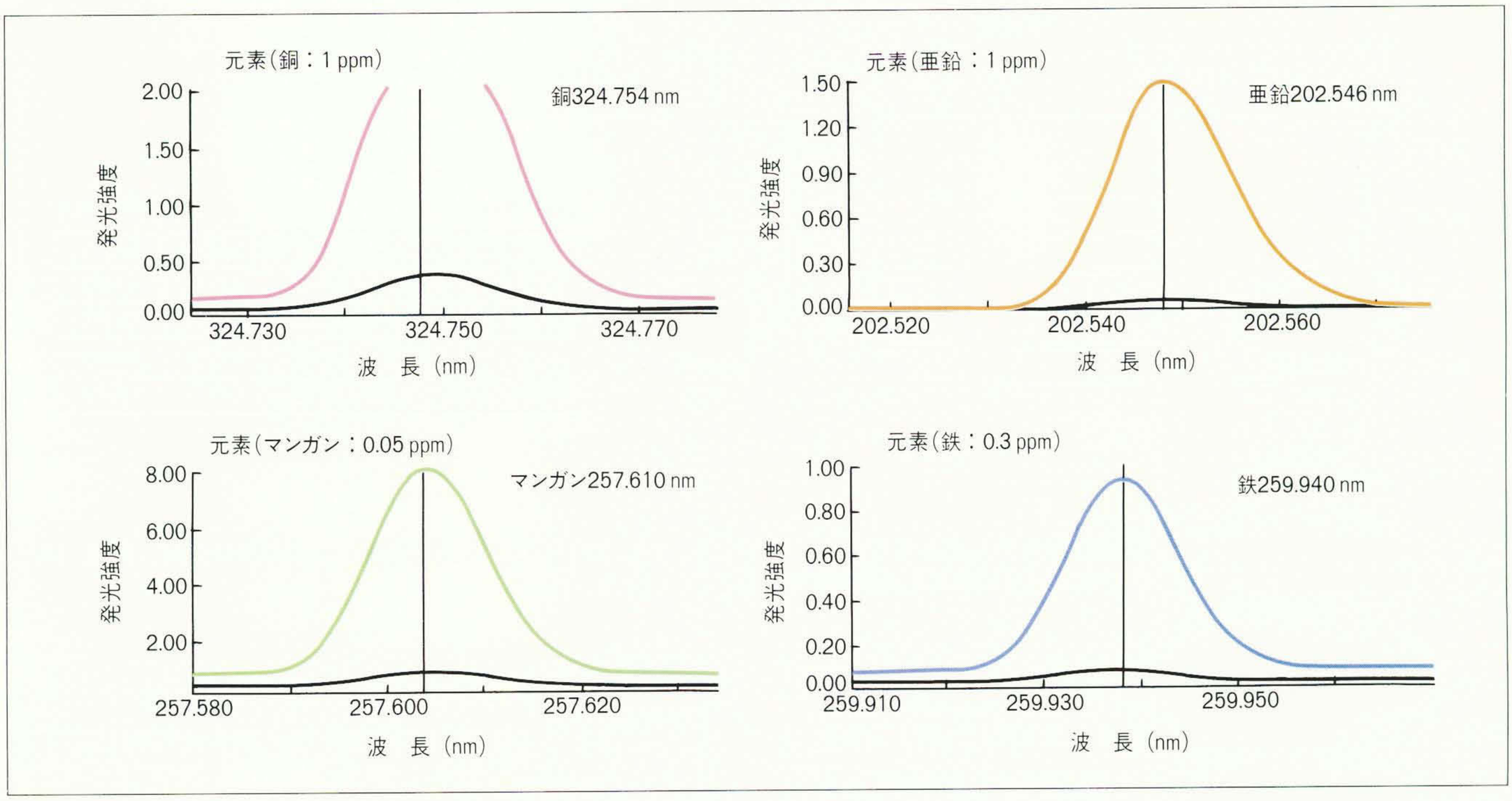


図9 ICP発光分析法における超音波噴霧装置組み合わせの効果 銅，亜鉛，マンガン，鉄の波長走査スペクトルを示す。それぞれのグラフでわかるように，超音波噴霧装置を使用しない場合(下側の波長)に対し，これを用いた場合(上側の色塗りの波長)は感度が約10倍向上する。

除去する。溶質を除去し濃縮したエアロゾールをICPに導入することにより，原子の発光効率は約10倍高められる。超音波噴霧装置を組み合わせた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9**に示す。発光スペクトルの強度が10倍以上高められ，新しい水道水の水質基準に対応できることがわかる。

6 おわりに

生物が長期にわたって生息できる安全な水質源の回復と，将来にわたって信頼できる水道水の確保を目指したわが国の新しい水質基準のうち，特に金属元素の基準の検査方法としての分析技術の開発について述べた。河川水，水道水などの実試料分析での従来の課題である，(1)共存物質による干渉の軽減，(2)検出感度の向上，(3)分析作業能の向上を図る新しい技術開発を紹介した。すなわち，前記(1)に対してはパラジウムなどの干渉抑制剤の応用，(2)に対しては原子吸光法では高輝度ランプの利用による解決策を，ICP発光分析法では超音波噴霧装置の組み合わせ，具体的効果を紹介した。(3)に対してはオートサンプラによる自動化の例を紹介した。今後も，より正確で能率の高い分析方法の技術を開発し，地球の環境保全に貢献していく考えである。

参考文献

1) 紀谷，外：暮らしをささえる水，彰国社サイエンス(1987)
2) 生活環境審議会 水道部会 水質専門委員会報告(1992)
3) 厚生省：水道法に基づく水質基準(1992)
4) 環境庁：環境基準(1993)
5) 厚生省：水質基準の改正について，生活衛生局水道環境部水道整備課，社団法人日本水道協会(1993)
6) 厚谷，外：ミニカップ原子吸光法による微量金属の多元素同時直接定量，第50回分析化学討論会講演要旨，1E19，p.381(1989)
7) 保田，外：高感度原子吸光・発光分析，p.170～176(1976)
8) Y. Terui, et al.：Anal. Sci., **7**, 599(1991)
9) K. Oishi, et al.：Anal. Sci., **7**, 883(1991)