

プラズマ利用発光分析法、質量分析法による水中無機汚染物質の計測技術開発とその応用

宮崎章（公害資源研究所・資源環境技術総合研究所）

## 要旨

工業技術院公害資源研究所に入所以来研究してきた、プラズマを用いた発光分析法、質量分析法（ここではまとめて「プラズマ分光法」と記す）による水中の無機汚染物質の計測技術開発について、開発上の課題と研究の成果を紹介するとともに、その応用例についても記述する。

### 1. はじめに

水中の汚染物質というと、無機、有機の広範な元素、化合物が考えられるが、本稿では、工業技術院公害資源研究所及び工業技術院資源環境技術総合研究所で行われた、排水及び環境水中のプラズマ分光法による無機汚染物質の計測技術開発に述べる。年代からいえば、私が入所した工業技術院公害資源研究所において、昭和 47(1972)年から昭和 54(1979)年頃まで実施した、直流プラズマ (DCP) 発光分析法（以下 DCP-AES）を用いた研究、及び昭和 54(1979)年頃から平成 12(2000)年に行った誘導結合プラズマ(ICP)発光分析法（以下 ICP-AES）及び ICP 質量分析法（以下 ICP-MS）による研究について記述するということになる。

発光分析法、質量分析法の利点は、原子吸光法などとは異なり、多くの分析目的元素を同時に、あるいは迅速逐次に定量できることで、このことは、環境分析のように多数の試料を分析しなければならない場合には好都合である。

### 2. DCP-AES

#### 2.1 DCP-AES の発展の経緯

発光分析法は、アーク、スパークなどの放電現象によって、主に金属、合金、金属間化合物、粉末試料、地質学的素材など、固体試料を分析するために用いられ、溶液試料の分析への適用例は限られていた<sup>1)</sup>。1920年代にドイツの H. Gerdien らによって（プラズマジェット (DCP の 1 種) が開発されたが、主として溶断用、細工用の装置として使用された<sup>2)</sup>。

しかし、DCP を液体試料の分析にも応用しようとする試みは、すでにわが国でも 1958 年頃から行われており<sup>3)4)</sup>、1959 年に、アメリカの Margoshes と Scribner<sup>5)</sup>、並びにソ連の Korolev と Vainshtein<sup>6)</sup>が 分光分析用プラズマジェット装置を発表すると、液体試料分析が可能な DCP 発光分析装置も使われるようになった。

#### 2.2 DCP 発光分析装置の使用と問題点及びその解決法

「プラズマ」とは、「正負の荷電粒子が自由に運動しながら共存し、全体として電氣的に中

性となっている物質の状態」<sup>7)</sup>と定義されている。しかし、大学で、表面電離型質量分析装置による岩石、鉱物中の鉛同位体比測定を研究してきた私が、昭和 47 (1972) 年に工業技術院公害試験研究所に入所して、我が国で初めて輸入された Spectra Metrics 社 (アメリカ、後に Beckman 社に編入) の Spectra Span 101 という DCP 発光分析装置による水中汚染物質の測定法を研究するよう言われた時には、プラズマというと“高温の火の玉”という程度の知識しか持ち合わせていなかったため、この装置を使いこなせるようになるか初めは全く不安であった。

この装置は、タングステンを陽極と陰極に用い、直流電源でアルゴンガスによりプラズマを生成した。最初の装置は陽極と陰極が直交しており、図 1 に示すように、その電極の間に逆 L 字型のプラズマが生成する。溶液試料はネブライザーで噴霧され、プラズマに導入される。図の白い長方形は、シグナルを観測する部分で、この部分の発光が入口スリットに入るようにプラズマの位置を調整する。プラズマ位置の調整は、DCP を載せた架台の高さ、左右の位置をダイヤルで変化させることによって行うことができる。

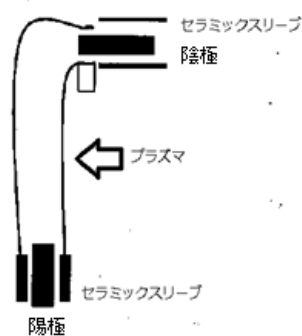


図 1 Spectra Span101  
逆 L 字型の DCP の例

入口スリットから入った発光は、エシエル型分光器で分光され、目的元素のシグナルを用いて分析が行われる。

現在は ICP 発光分析装置でもエシエル型分光器を使用している装置があるが、Spectra Span 101 のエシエル型分光器は、プラズマ発光分析装置では、おそらくわが国で初めて使われたもので、現在のエシエル型分光器に比べると操作が大変であった。というのも、エシエル型分光器で得られるシグナルは、図 2 に示すように平面に 2 次元で分布するため、平面上のシグナルの縦位置と横位置をきっちりと合わせないとシグナルを把握することはできない。現在のエシエル型分光器は目的元素の波長を選べば、コンピューター制御でシグナルの縦位置、横位置を自動で合わせてくれるが、当時は、縦位置及び横位置のダイヤルと波長との関係表があり、それを用いて手動で位置を合わせなければならなかったため、位置を合わせるのにかなりの時間がかかった。それでも何回も測定を行ううちに次第にダイヤルを合わせるのにも慣れてきて、シグナル位置の調整もかなり短時間でできるようになった。

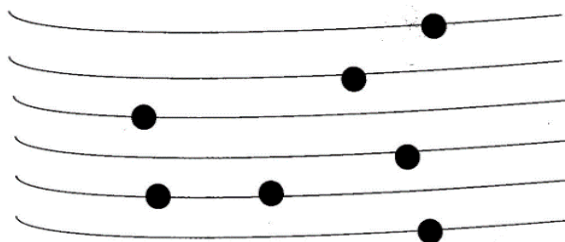


図 2 エシエル型分光器のスペクトルの例 (各スポットが、目的元素のシグナル波長となる。)

DCP-AES は、精製水に目的元素を溶かした試料や水道水では、あまり問題なく測定ができたが、試料の霧がプラズマを包むようにプラズマの外側を流れるために、検量線の直線範囲（ダイナミックレンジ）は2桁程度であった。しかも、環境試料では、アルカリ、アルカリ土類元素などが共存していることが多いため、これらの元素による影響が大きく、検量線法による分析では良い結果が得られなかった。そこで、標準添加法で分析を行ったところ、ほぼ満足できる結果が得られることもあったが、アルカリ、アルカリ土類元素の存在によるバックグラウンド強度が大きく、これらの元素が多い試料では、分析結果は芳しくなかった。

全ての試料を標準添加法で測定することは、測定操作が煩雑になるため、効率的な測定法とは言えない。そこで、試料から目的元素を気化分離して、そのガスをプラズマ中に導入する方法を検討することにした。丁度そのころに、Spectra Span の DCP が改良されて、図 3 のように陽極、陰極が逆 Y 字型に配置されるプラズマが発表された。このプラズマは逆 Y 字型のプラズマの角のところでシグナルを観測するので、図 1 のプラズマに比べて、安定したシグナルを得られた。

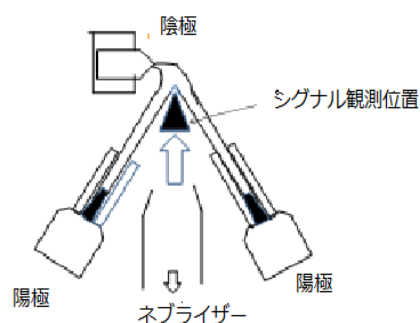


図 3 逆 Y 字型 DCP の例

以上に述べた DCP-AES の発展の経緯, 問題点及び解決法を表 1 に示す。

表 1 DCP-AES の発展の経緯など

1920 年代	1920 年代から 1958 年頃	1958 年～1972 年	1972 年	1972 年から 1974 年頃	1974 年頃から 1979 年
H. Gerdien らによるプラズマジェットの開発	プラズマジェットの材料の溶断、細工への利用	1) 石田、久保田による分光分析用プラズマジェットの開発 2) Margoshes, Scribner 及び Korolev, Vainshtein によるプラズマジェットの開発	公害資源研究所で、わが国で初めて Spectra Span 101 型 DCP-AES 装置を購入	Spectra Span101 型の逆 L 字型 DCP で水中汚染物質の定量法の研究	Spectra Span 101 型の逆 Y 字型 DCP による水中汚染物質の定量法の研究
環境試料には、あまり適用されなかった。			排水、環境水などではダイナミックレンジが狭く、共存元素の影響も大きいという問題点があった。そこで、ネブライザーで水試料を DCP に導入し、標準添加法で水中の目的元素を定量した。	排水、環境水、底質などから目的元素を気化分離して、DCP-AES で測定した。	

## 2.3 目的元素の気化分離と DCP-AES による水中環境汚染物質の測定

### 2.3.1 水中の Hg の測定

水試料から有害元素を気化分離して測定した私の最初の仕事は、図 1 の逆 L 字型 DCP による工場排水試料中の微量 Hg の定量である<sup>8)</sup>。この研究の装置は、図 4 に示すように、分液ロートを改良した反応容器と、生成する水蒸気を除去するための過塩素酸マグネシウム並びにアルゴンガスと三方コックから構成されている。Hg 蒸気の生成には、塩化第一スズを 1N 硫酸に溶かしたものをを用いた。Fe(III)や塩化物イオンなどの共存イオンの影響は、還元気化原子吸光法とほとんど同じであった。後述のように、還元気化原子吸光法では、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトンなどの有機溶媒が存在すると、これらの溶媒による吸収が Hg の分析線 (253.7 nm) に影響し正の誤差を与える<sup>9)10)</sup>。

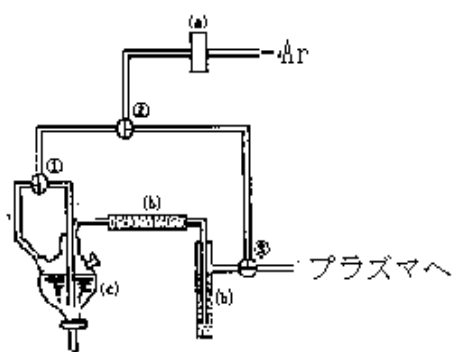
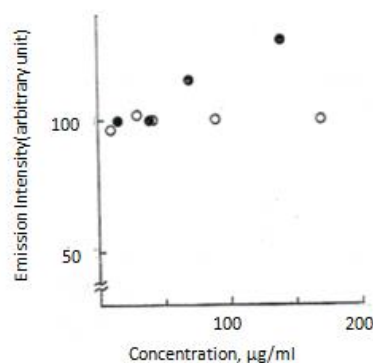


図 4 DCP への Hg の導入装置  
(文献 8 から許可を得て引用)  
① ② ③:ストップコック、  
(a) フローメーター  
(b)  $Mg(ClO_4)_2$   
(c) 改良分液ロート



○ $C_6H_6$  ● $CHCl_3$   
図 5 DCP への有機溶媒の影響  
(文献 8 から許可を得て引用)

しかし、DCP-AES では、ベンゼンは 200 ppm、エタノール、メタノール、フェノール、アセトンは 500 ppm 存在しても影響しなかった。一方、クロロホルムは 70 ppm で 15 %程度の正の誤差を与えた。この様子を図 5 に示す。四塩化炭素も 500 ppm で 10 %程度の正の誤差を与えた。これらの原因は、クロロホルムや四塩化炭素から生じた塩素により電極に用いているタングステンが侵食され、 $\lambda = 253.66\text{nm}$  の発光が Hg の分析波長 (253.65 nm) に影響を与えるためと思われる。しかし、四塩化炭素の排水基準は 0.02 ppm, 環境基準は、0.002 ppm, クロロホルムは要監視項目とされており、河川などでの指針値は 0.06 ppm であるため、ここで検討した濃度のクロロホルムや四塩化炭素が、排水や河川水に存在することは無いと思われ、実用上はほとんど問題なく測定できる。検出限界は 1.6 ng (S/N=2)であった。測定では、試料と 5mL の硫酸、及び水を加えて約 100 mL とした。従って仮に試料量を 90 mL とすれば、検出限界は約 0.018 ng/mL (0.018 ppb) となる。

JIS K 0102 (工場排水試験方法)<sup>11)</sup>の還元気化原子吸光法による全水銀の定量では、定量

範囲は 0.5~10  $\mu\text{g/L}$  (0.5~10 ppb)とされている。定量下限は、 $10\sigma$  ( $\sigma$ は、ブランクのシグナルを少なくとも 10 回測定した場合のブランク値の標準偏差)とするのが一般的である。DCP の  $S/N=2$ 、( $2\sigma$ と同程度)の検出限界が 0.018 ppb であるから定量下限は  $0.018 \times 10\sigma / 2\sigma = 0.09$  ppb となる。従って DCP の方が、原子吸光法に比べて約 5.6 倍程度低い濃度まで定量できる。

また、JIS K 0102 では、還元気化原子吸光法を用いて Hg を測定する際、試料がベンゼン、アセトンなどの揮発性有機物を含む場合には、波長 253.7 nm の光を吸収して正の誤差を生じるため、過マンガン酸カリウムなどによる前処理を行った後、次のいずれかの操作を適用するとされている。(a) ヘキサンによる揮発性有機物の抽出除去、(b) 重水素ランプなどによるバックグラウンド補正、(c) Hg 測定用の光源と重水素ランプを使用して指示値の差を求め、次に塩化スズ (II) 溶液を添加しないで同様の測定を行い、両指示値の差としての Hg の定量、(d) Hg をジチゾン錯体として抽出分離した後、加熱気化法で測定。

このような操作には手数がかかるため、DCP-AES は有機溶媒の影響が少ないという点で有利である。

銅精錬工場の三つの排水試料について、標準添加法を用いて、DCP-AES 並びに還元気化原子吸光法で Hg を測定した結果は、よく一致した。以上のように、DCP-AES で排水中の Hg を正確に測定する技術を確立することができた。

### 2.3.2 水中の As, Sb の測定

次に、気化した試料を図 3 の逆 Y 字型 DCP に導入して測定する方法として、水中の As と Sb の定量法を開発した<sup>12)</sup>。As の測定法は以下の通りである。(1) 溶液 20 mL を 50 mL の三角フラスコに入れる。(2) この溶液に 2 mL の 20 % ヨウ化カリウム溶液、2 mL の 10 % 塩化スズ(II)溶液と 8 mL の 11 M 塩酸を加え、テフロン攪拌子で攪拌する。(3) 次に三角フラスコを水素化物捕集装置に連結し、窒素ガスを流して系の中の空気を置換した後、水素化物捕集のためのコールドトラップ(U 字管)を、液体窒素を入れたデュワー瓶で冷却する。(4) この状態で、先の三角フラスコに 5 g の粒状亜鉛を加え、テフロン攪拌子で 6 分間攪拌しながら生成した水素化ヒ素をコールドトラップに捕集する。(5) 系の中に残っている水素を追い出すために、窒素ガスを流す。(6) コールドトラップをデュワー瓶から取り出し、30 秒間室温で放置する。(7) 水素化物捕集装置の三方コックを操作して、アルゴンガスで生成した水素化ヒ素を DCP 中に導入し、235.0 nm の As の発光を測定する。最初から水素化物の捕集にアルゴンガスを用いると、液体窒素中でアルゴンガスが液化して水素物を捕集できないので、やや面倒であるが水素化物捕集には窒素ガスを用いなければならない。

Sb は以下の要領で定量する。(1) 0.2~2.0  $\mu\text{g}$  の Sb を含む試料溶液 20 mL を 50 mL の三角フラスコに入れる。(2) この溶液に 12 mL の 11 M 塩酸を加え、よく混合する。(3) コールドトラップを、液体窒素を入れたデュワー瓶で冷却する。(4) ピペットでスラリー状の亜鉛 2 mL を加える。(5) 生成した水素化アンチモンを 3 分間、コールドトラップに捕集す

る。(6) 残留している水素ガスを窒素ガスで追い出し、コールドトラップを室温で 60 秒間放置した後、水素化物捕集装置の三方コックを操作して、アルゴンガスで生成した水素化アンチモンを DCP 中に導入し、259.8 nm の Sb の発光を測定する。

0.5  $\mu\text{g}$  の As に対して、500  $\mu\text{g}$  の Na, K, Li, Mg, Ca など 19 元素は影響しなかったが、500  $\mu\text{g}$  の Te (IV) は、30 % の負の誤差を生じた。1.0  $\mu\text{g}$  の Sb に対しては、1 mg の Co(II), Ni(II), Cu(II), Se(IV) は、それぞれ 69 %, 75 %, 51 %, 75 % の負の誤差を生じた。これは、これらの元素が Sb の水素化を妨害しているためと考えられる。一方、1 mg の Te(IV), As(III) は、それぞれ 42 %, 33 % の正の誤差を生じた。この原因は明らかではないが、これらの元素が存在すると Sb の水素化が促進されるためかもしれない。

0.5~2 M の硫酸は影響がなかったが、 $5 \times 10^{-3}$  M の硝酸は、75 % も発光強度を低減させた。硫酸の存在下で加熱すれば、硝酸を追い出すことはできるが、それには時間がかかり、また、As や Sb が揮散する恐れもある。そこで、強い還元剤で硝酸を還元して硝酸の妨害を除くことを検討した。

As の水素化物生成反応は、 $\text{As} + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e} = \text{AsH}_3$ ;  $-0.60 \text{ V}$ 、Sb の水素化物生成反応は、 $\text{Sb} + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e} = \text{SbH}_3$ ;  $-0.51 \text{ V}$  である。従って、還元剤の酸化還元電位は、 $-0.60 \text{ V}$  よりも高くなければならない。そうでないと As や Sb が揮散する恐れがある。最終的には、還元剤として Cr(II) を採用した。反応式は次の通りである。 $\text{Cr}^{3+} + \text{e} = \text{Cr}^{2+}$ ;  $-0.41 \text{ V}$ 。

Cr(II) 溶液は、硫酸クロム(III)の 20 % 溶液を窒素雰囲気中で粒状亜鉛と攪拌して調製した。しばらく攪拌していると Cr(III) の緑色溶液が、鮮やかな Cr(II) の青色に変わってくる。この Cr(II) 溶液 (20 %) と尿素あるいは硫酸ヒドラジンを、窒素雰囲気中で硝酸が入っている試料に添加する。As の 235.0 nm の発光を、硝酸が入っていない試料の発光と比較すると、4 mL の Cr(II) 溶液 (20 %) と 2 g の尿素を加えた場合には、0.3 M までの硝酸の影響を除去できた。さらに、Cr(II) 溶液 (20 %) の量を 8 mL とし、2 g の尿素を加えた場合には、0.5 M まで硝酸の妨害を除去できた。また、4 mL の Cr(II) 溶液 (20 %) と 2 g の尿素を添加した場合には、6 mg の Fe(III), Cd など 10 元素の影響は認められなかった。しかし、尿素が存在しないと、Ni と Co は大きな負の影響を示した。

Sb の場合には、1 mL の Cr(II) 溶液 (20 %) と 2 g の硫酸ヒドラジンを加えると 0.3 M の硝酸まで影響を除去できた。硫酸ヒドラジンの代わりに尿素を用いた場合には、As の場合のような効果は認められなかった。この原因は不明である。

DCP-AES により、排水、海水中の As を測定した結果は、吸光光度法による結果とよく一致した。

また、坑内水、排水、河川水、海水を用いて Sb の添加回収試験を行った結果、92 % 以上の回収率が得られた。

### 2.3.3 水中のホスホン酸、ホスフィン酸の分別定量

ホスホン酸、ホスフィン酸はリンのオキソ酸で、還元剤、触媒、金属表面処理剤、メッキ

材料などとして工業的に広く利用されている化合物である。ACGIH（米国産業衛生専門家会議）のTLVs（作業環境許容濃度）とBEIs（生物学的暴露指標）の表によれば、ホスホン酸のTWA（時間加重平均）は、1日8時間、週40時間労働する場合、環境中では1 mg/m<sup>3</sup>を超えてはならないとされ、また、15分間労働する場合では、3 mg/m<sup>3</sup>を超えてならないとされている<sup>13)</sup>。また、ある化学会社<sup>14)</sup>のSDS(安全データシート)では、皮膚腐食性・刺激性は区分1 A、目に対する重篤な損傷・目刺激性も区分1 Aとされている。1 Aという分類は、それぞれの性質で最も危険であるとされている分類である。従って、ホスホン酸に暴露されると、重篤な皮膚障害、目への障害が懸念される。しかし、急性毒性（経口）は区分4で、命に危険は無いが有害であるとされている。

ホスフィン酸も無色の結晶で、別の会社のSDS<sup>15)</sup>では、皮膚腐食性・刺激性、及び目に対する重篤な損傷・目刺激性は区分1 Aとなっている。

以上に示したように、ホスホン酸、ホスフィン酸は有害であり、これらの酸の定量法としては、吸光度法、滴定法などが知られているが、ng/mLレベルの定量はほとんど行われていなかった。そこで、逆Y字型のDCP-AESで、これらの酸を分別定量する方法の開発を試みた<sup>16)</sup>。

定量方法は、ホスホン酸、ホスフィン酸がそれぞれ単独に含まれる場合と、ホスホン酸、及びホスフィン酸が共存する場合では異なっている。

単独に存在する場合には、試料20 mLを50 mL三角フラスコに採り、塩酸4 mL、10%塩化ニッケル溶液3 mL、0.5%塩化スズ(II)溶液1 mLを添加した後、三角フラスコを水素化物捕集装置に連結する。次に窒素ガスを流して系の中の空気を置換した後、コールドトラップを液体窒素を入れたデュワー瓶に入れる。窒素ガスを流しながら、三角フラスコに亜鉛粒5 gを手早く加え、10分間反応させて水素化リンをコールドトラップに捕集する。捕集後、コールドトラップをデュワー瓶から引き上げ、三方コックを半開とした状態でアルゴンガスを流しながら約20秒間室温で放置したのち、三方コックを全開して水素化リンをDCP中に導入し、リンのシグナルの高さを読み取る。

ホスホン酸とホスフィン酸が共存する場合には、試料20 mLを50 mL三角フラスコに採り、リン酸緩衝液2 mLを加えpH7とする。これにヨウ素溶液5 mLを加え、冷暗所に1時間放置して、ホスホン酸をリン酸イオンに酸化する。1時間後、溶液に塩酸5 mL、10%塩化ニッケル溶液3 mL、0.5%塩化スズ(II)溶液1 mLを添加し、三角フラスコを水素化物捕集装置に連結し、酸化されずに残っていたホスフィン酸を定量する。

以上の測定を行った後に、同じ試料を別に採り、ヨウ素による処理を行わずに、以上のような水素化リン捕集によるホスホン酸とホスフィン酸の含量をホスフィン酸の検量線から算出する。ホスホン酸の検量線の勾配はホスフィン酸の検量線の勾配の1/5.18になったので、既知のホスフィン酸の量から次の式を用いホスホン酸の量を算出する。

ホスホン酸の量(μg) = 5.18 × {(ホスフィン酸の検量線から求めたホスフィン酸 + ホスホン酸の含量, μg) - (前もって求めたホスフィン酸の量, μg)}

現在、As、Sb などの水素化物の測定には、テトラヒドロホウ酸ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) が広く使われているが、リンとして  $40 \mu\text{g}$  を含むホスホン酸溶液を  $\text{NaBH}_4$  によって還元したところ、水素化リンは極めてわずかししか生成しなかった。そこで、ここでは、容易に水素化リンが発生した亜鉛粒を還元剤として用いた。しかし、亜鉛粒のみでは、ホスホン酸、ホスフィン酸とも水素化リンへの還元反応は非常に遅く、30 分間反応させても十分な感度は得られなかった。そこで、種々の化合物を添加して還元反応を促進させることを検討した。その結果、塩化ニッケルを添加したときは添加しないときに比べて 126 倍、塩化第一鉄では 59 倍、塩化コバルトでは 61 倍の発光強度が得られたため、ここでは、塩化ニッケルを添加する方法を用いた。この原因は、これらの元素の添加で亜鉛の溶解速度が加速されるためと考えられる<sup>17)</sup>。ホスホン酸のみが含まれている場合、並びにホスフィン酸をヨウ素処理した場合とヨウ素処理しない場合の、共存元素の影響を検討した。ホスホン酸に対しては、Hg, As(III), Se(IV), Cd, Pb 硫化物イオン、硝酸イオンが存在すると約 70 %以下の回収率となった。ホスフィン酸をヨウ素処理した場合とヨウ素処理しない場合には、Cd, Pb はほぼ 100 %の回収率であったが、他の項目はホスホン酸のみの場合と同様であった。

検出限界はホスホン酸で  $1.5 \text{ ng P/mL}$ 、ホスフィン酸は  $7.9 \text{ ng P/mL}$  であった。また測定の標準偏差パーセント (RSD,  $n=10$ ) は、 $150 \text{ ng/mL}$  のホスホン酸に対して 3.7 %,  $25 \text{ ng/mL}$  のホスフィン酸に対して 3.5 %であった。本法の適用性の確認のため、種々の濃度のホスホン酸、ホスフィン酸を含む水試料を調製し、回収率試験を行った。その結果、試料  $20 \text{ mL}$  にホスホン酸を  $5.0 \sim 20.0 \mu\text{g}$ 、ホスフィン酸を  $0.08 \sim 15.0 \mu\text{g}$  含む 7 試料の回収率は、91 ~ 100 %で良い結果が得られた。

本法により、 $\text{ng/mL}$  レベルのホスホン酸、ホスフィン酸の分別定量が可能となった。

#### 2.3.4 塩化物生成による底質中の As の定量<sup>18)</sup>

底質中の As を定量する場合には、通常は試料を酸で溶解した後、測定する。しかし、この方法では試料の溶解に時間がかかり、また、その過程で As が揮散するおそれもある。そこで、酸分解を行わずに底質中の As を測定する方法を検討した。

具体的な操作は次の通りである。200 メッシュ以下に粉碎した試料と、二酸化ケイ素に 20 %のグラファイト粉末と 15 %の  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  を混ぜたものをミキサーで 15 分間混合する。その混合物  $30 \text{ mg}$  をグラファイト電極に充填し、塩化水素ガスとアルゴンガスの雰囲気中で 3 kW の誘導電気炉で  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  に加熱し、底質中の As を三塩化ヒ素とする。生成した三塩化ヒ素を、ドライアイス・エタノールを用いたコールドトラップで 90 秒間捕集する。次に、デュアー瓶中のコールドトラップを取り出し、 $200 \text{ }^\circ\text{C}$  で 60 秒間電気炉で加熱して三塩化ヒ素を気化させる。その後、三方コックを操作し、コールドトラップ中の三塩化ヒ素をアルゴンガスで逆 Y 字型の DCP に導入する。ここで、 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  を添加したのは、As の発光強度を約 40 %高めたからである。この発光強度が 40 %高くなるという現象は、10~30 %の  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  の添加で認められたので、試料の測定は、15 %の  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  を添加して



行った。CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O が混合された場合でも、1.5 μg の As に対して、1.5 mg の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaO, MgO など 8 個の化合物が共存しても妨害は認められなかった。

底質中に共存することが多いフミン酸とタンニン酸が、1.1 μg の As に対して与える影響を検討したところ、CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O が存在すると、これらの酸は 3 % まで妨害が認められなかった。しかし、CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O が存在しないと、これらの有機物は発光強度を著しく低減させた。また、As (V) を KH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> として二酸化ケイ素に添加して測定した場合の回収率は 97 % であった。従って、この方法で、底質中の As は、3 価も 5 価も、すべて三塩化ヒ素に変えられていると思われる。この方法の検量線は、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 0.3~4.5 μg の範囲で直線であった。1.5 μg の As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対する RSD(n=10) は 3.4 % であった。また、S/N=3 として計算した場合の検出限界は、7.5 μg As/g であった。

ヒ素鉱山近くの工場排水のスラッジ 2 試料、河川底質 3 試料、海岸の底質 1 試料を用いて、本法と湿式法で As を測定した。どの試料も結果がよく一致しており、本法の実用性が示された。

### 3. ICP-AES、ICP-MS

#### 3.1 ICP-AES、ICP-MS により環境試料を分析する場合の原則

ICP-AES、ICP-MS で分析する場合には、DCP とは異なり ICP の中を試料が通り、周囲から高温のプラズマで加熱されるため、感度が高い、検量線のダイナミックレンジが広い、また、共存元素による妨害が少ないなどの特徴がある。従って、水道水のようにきれいな試料では試料をそのまま ICP に導入して測定ができる。しかし、環境試料では共存成分として何が入っているか分からない、試料がどのような酸、アルカリを含むか分からないなど、水道水とは異なり、試料をそのまま ICP に導入して測定すると正確な分析値が得られないことがある。

そこで、工場排水、河川水、海水などの環境試料を ICP-AES、ICP-MS で測定する場合には正確な分析値を得るために、原則として試料の前処理を行って目的元素を試料から取り出した後、分析することにした。

#### 3.2 キレート樹脂濃縮と ICP-AES の結合

##### 3.2.1 ポリジチオカルバメート樹脂による遷移金属、希土類元素、トリウムの錯形成能の検討<sup>19)</sup> と Cr (III) と Cr (VI) の分別定量<sup>20)</sup>

私が ICP-AES による本格的な研究を開始したのは、昭和 54 (1979) 年にアメリカのマサチューセッツ州立大学の Professor, R. M. Barnes の研究室にリサーチフェローとして出張した時であった。マサチューセッツ州立大学には、ボストンにもキャンパスがあるが、私が行ったのはボストンから西に 200 km ほど離れた、マサチューセッツ州立大学の旗艦校であるアマースト校であった。アマーストは人口が 3 万人程度の小さな町であるが、新島 襄や

内村鑑三が卒業したアマーストカレッジなど、いくつか大学がある静かな町であった。また、札幌農学校に来られたクラーク博士がマサチューセッツ州立大学の農学部で教鞭をとっておられたこともあり、大学の中庭には吉野桜の木が植えられていた。

Barnes 教授からは、ポリジチオカルバメート樹脂による元素類の錯形成能の検討という課題が出された。この樹脂は、D. S. Hackett と S. Siggia<sup>21)</sup> が開発したもので、PEI 18(ポリエチレンイミン、平均分子量 1800) と PAPI (ポリメチレンポリフェニルイソシアネート) を反応させたのち、二硫化炭素で処理して合成される。検討の結果、アルカリ、アルカリ土類元素と Mn は錯形成しないが、他の金属類では、遷移金属、希土類元素、Th, U など、pH 3 付近で 50 以上の元素と錯形成が可能であることが分かった。このうち、Fe(II) と Fe(III), Cr(III) と Cr(VI) では、pH によって錯形成の割合が大きく異なっていた。そこで、Cr(III) と Cr(VI) の分別定量を検討した。結果を表 2 に示す。

表 2 Cr(III), Cr(VI) の分別定量の結果

Cr(VI)			Cr(III)			全 Cr		
添加量	測定値	回収率	添加量	測定値	回収率	添加量	測定値	回収率
$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	%	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	%	$\mu\text{g}$	$\mu\text{g}$	%
20	18.3	91.5	60	57.9	96.5	80	76.2	95.3
20	19.0	95.0	20	20.8	104	40	39.8	99.5
20	18.9	94.5	10	10.1	101	30	29.0	96.7
30	28.5	95.0	30	30.5	102	60	59.0	98.3
20	20.0	100	60	58.0	96.7	80	78.0	97.5
10	9.5	95.0	30	29.5	98.3	40	39.0	97.5

表から、ポリジチオカルバメート樹脂を用いると、Cr(III) と Cr(VI) を精度よく分別定量できることが分かる。

この樹脂は、樹脂に捕集された元素を酸で溶離させることは困難で、測定のためには、樹脂を硝酸によって分解する必要がある。この点は難点ではあるが、多くの元素の捕集及び Cr(VI) と Cr(III) の分別定量を行えるという点で優れている。

### 3.2.2 Chelex-100 による濃縮と水素化物生成による海水中の鉛の定量<sup>22)</sup>

海水中の Pb は、濃度が低く、塩分濃度が高いため、ICP-AES に試料を直接に導入して測定しても正確な測定は困難である。そこで、アルゼンチンから我々の研究室に来られた R. A. Reimer 氏と Chelex-100 というキレート樹脂で試料中の Pb を濃縮後、NaBH<sub>4</sub> で水素化し、ICP-AES で測定する方法を研究した。

先ず試料 (1 L) を 0.45  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターでろ過し、pH 6 の 1 mol/L 酢酸アンモニウム緩衝液 10 mL を加え、アンモニア水 (2 mol/L) と酢酸 (1 mol/L) で pH 6 に調

整する。次に、ペリスタルティックポンプを用い試料を Chelex-100 のカラムに通した後、樹脂を 50 mL の水で洗浄し、10 mL の硝酸 (5 mol/L) と 10 mL の水で、Pb を溶離させ、テフロンビーカーに採る。テフロンビーカーをホットプレートで加熱し、ビーカー中の溶離液を蒸発乾固して残渣を 5 mL の硝酸 (0.2 mol/L) に溶かす。これに、0.6 mL の過酸化水素 (35 %) を加え、溶液の量を 10 mL とする。この操作で、濃縮倍率は 100 となる。この溶液を、NaBH<sub>4</sub> の水酸化ナトリウム溶液 (0.1 %) を還元剤とする水素化物発生装置に導入し、水素化鉛を発生させ Pb を ICP-AES で測定する。

人工海水 (Pb 濃度、0.1 μg/L) を調製し分析した結果は、0.096 μg/L であった。また、National Research Council of Canada の海水標準試料 {保証値、0.251 ± 0.027 μg/L (n=5)} を測定した結果は、0.246 ± 0.011 μg/L (n=5) で、よく一致した。この方法の空試験値は、0.010 μg/L、検出限界 (3σ) は、0.006 μg/L であった。

北緯 0 度東経 175 度から北緯 48 度東経 175 度の太平洋の海水 (16 試料)、及び沖縄の那覇、辺野古、本部、北海道の苫小牧の海水中の Pb 濃度は、0.040 ng/mL (太平洋) から、0.306 ng/mL (苫小牧) の範囲であった。以上の結果から、Chelex-100 濃縮と水素化物生成を用いた ICP-AES により、精度よく海水中の Pb を測定できることが示された。

### 3.3 流れ分析法と ICP-AES の結合

#### 3.3.1 FIA と ICP-AES によるリン酸イオンと全リンの分別定量

流れ分析法とは試料と試薬を、細い管の流れの中で反応させて目的物質を定量する方法で、フローインジェクション分析法 (FIA) と連続流れ分析法 (CFA) がある。そこで、FIA と ICP-AES を結合し、リン酸イオンと全リンの分別定量法を研究した<sup>23)</sup>。

測定操作は以下の通りである。まず、試料を FIA の装置に導入し、モリブドバナドリル酸吸光光度法でリン酸イオンを定量し、フローセルを通過した溶液を、そのまま ICP 発光分析装置に導入し全リンを定量する。FIA の装置は、発色試薬、及びキャリヤー (ここでは水) を送るペリスタルティックポンプ、キャリヤーの流路の途中に設置された試料注入バルブ、発色試薬とキャリヤー並びに注入された試料を混合するコイル、反応後の目的物質の吸光度を測定するフローセル、及び記録計からなっている。モリブドバナドリル酸吸光光度法では、発色試薬としてモリブデン酸アンモニウムとバナジン酸アンモニウムの溶液を用い、470 nm でリン酸イオンの吸光度を測定する。ICP-AES における 200 nm 以上の P の分析線としては、213.618 nm と 214.912 nm があるが、前者には Mo 213.606 nm、後者には Mo 214.977 nm、V 214.939 nm の波長が近傍にあるため、発色試薬中の Mo、V によりバックグラウンドが増加する。検討の結果、前者の波長の方が少ないバックグラウンド量であったため、前者の波長 213.618 nm を用いた。

使用した ICP 発光分析装置には、Scott 型のスプレーチャンバーが設置されていたが、FIA の装置のような微小量の試料を導入した場合には、ピークの分離が悪く、半値幅も広いピークしか得られなかった。これは、スプレーチャンバーの内容積が大きいため、試料の滞留時

間が長いと考えられた。そこで、容積の小さいサイクロン型のスプレーチャンバーを製作し使用したところ、半値幅が減少し、完全なピークの分離が得られた。検出限界(3 $\sigma$ )は、吸光光度法で5.0 mg/L, ICP-AESでは0.6 mg/Lであった。

リン酸イオン 50 mg/L の溶液を用いてリン酸イオンの定量における共存元素の影響を検討したところ、Al, Ba など 11 元素の影響は見られなかった。しかし、Cu(II), Ni は 1000 mg/L, Fe(II)及びFe(III)は、100 mg/L 以上共存すると負の影響を示した。また、陰イオンでは、炭酸イオン、臭化物イオンなどは妨害しないが、塩化物イオンは 500 mg/L 以上共存すると負の影響が見られた。従って Cl が多量に存在する場合は、標準添加法を用いる必要がある。

Mo 及び V が多量に存在する系における ICP 発光分析法の共存元素による影響の検討を目的として、全リン 50 mg/L の溶液に各種イオンを共存させ場合には、Cu(II)の正の干渉が著しく、Ca, Mg も若干の正の干渉を示した。Cu は 213.598 nm の発光線の重なりによるものと考えられた。従って、Cu を多量に含む場合には、Cu 濃度を測定し、その影響を補正しなければならない。また、Ca, Mg を多量に含む場合には、バックグラウンド補正を行わなければならない。

リン酸塩 50 mg/L, リン酸塩 50mg/L+ピロリン酸塩 50 mg/L, リン酸塩 50mg/L+亜リン酸塩 50 mg/L, リン酸塩 50mg/L+トリポリリン酸塩 50 mg/L, リン酸塩 100 mg/L という 5 つの溶液を調製し、吸光光度測定、ICP-AES による測定を行った結果、それぞれの測定法の回収率はほぼ 100 %で、この方法の正確さを確認できた。また、メッキ工場工程水、メッキ工場排水、メッキ工場雑排水、漬物工場工程水、電子部品工場排水について全リンとリン酸イオンの定量を行ったところ、メッキ工場工程水と漬物工場工程水の全リン濃度がそれぞれ 604.5 mg/L, 349.5 mg/L と高濃度であり、試料中のリン酸イオン以外のリン化合物の割合は、メッキ工場排水、32.2 %, 電子部品工場排水、27.2 %と高率であった。

### 3.3.2 FIA と真空紫外領域の発光線を用いる ICP-AES によるリン酸イオンと全リンの分別定量

イランのタブリッツ大学から我々の研究室に來られた Dr. J. L. Manzoori と、FIA と真空紫外領域の 177.499 nm の P の発光線を用いた ICP-AES による、リン酸イオンと全リンの分別定量を行った<sup>24)</sup>。3.3.1 の FIA の装置のキャリヤーには水を用いたが、長く用いていると管やバルブが詰まる現象が見られたので、ここでは 0.5 M の硝酸を用いた。また、3.3.1 で記したように、ICP-AES 測定 of 213.618 nm の波長では、Mo や V によるバックグラウンドの上昇、Cu の発光線の重なりなどが見られたので、ここでは、真空紫外領域の 177.499 nm の発光線を用いて検討した。その結果、Mo と V が大量に存在してもスペクトルに全く変化が見られず、177.499 nm における測定の優位性が明らかとなった。この方法における ICP-AES による検出限界(3 $\sigma$ )は、0.07  $\mu$ g/ml で、3.3.1 の値よりも 8.6 倍ほど優れていた。検量線は、200  $\mu$ g/mL の P まで直線であった。1000  $\mu$ g/mL の Na, K など 11 元素の影響を検討し

た結果、Cr は 40 %ほど吸光度を増加させた。これは、Cr 溶液の着色のためと思われる。また、本法で求めたリン酸態リンと全リンの濃度は、それぞれモリブデン青吸光光度法（リン酸態リン）、並びに、酸性で過硫酸カリウム処理後、モリブデン青吸光光度法で測定した値（全リン）とよく一致した。以上の結果から、波長の短い発光線を測定できる ICP 発光分析装置では、177.499 nm で P を測定する方が優れていることが明らかとなった。

### 3.4 溶媒抽出法による前処理と ICP-AES の結合

#### 3.4.1 溶媒としてジイソブチルケトン（DIBK）並びにキシレンを用いる抽出法と JIS への採用

溶媒抽出法は、原子吸光法、吸光光度法などでは以前から広く使われてきたが、私が ICP-AES の研究を始めた当時は、ICP-AES ではあまり用いられていなかった。そこで、広範な金属類を抽出できるキレート剤と抽出溶媒を用いた ICP-AES を検討した。まず ICP に安定して導入できる溶媒を検索した<sup>25)</sup>。30 の溶媒について検討した結果、n-ヘキシルアルコール、ジイソブチルケトン（DIBK）、キシレン、ジメチルスルホキシド、四塩化炭素など 14 の溶媒を極めて容易に導入できることが分かった。これらは 20 °C での蒸気圧が低い溶媒で、蒸気圧が低い溶媒が、安定に ICP に導入できることが明らかとなった。よく溶媒として使われるメタノール、アセトン、ヘキサン、ベンゼン、ジオキサンは導入できず、エタノールは導入すると ICP の反射波の値が高くなり、プラズマが安定しなかった。これらの結果は、マニュアルで ICP のチューニングを行って得られたものであるが、最近の ICP 発光分析装置では、ICP のオートチューニング機構の発達により、当時は導入が困難であった溶媒でも導入できる場合があるようである。

その後、田尾氏らと共同で<sup>26)</sup>、アンモニウムピロリジン-ジチオカルバメート（APDC）とヘキサメチレンアンモニウム-ヘキサメチレンジチオカルバメート（HMAHMD）をキレート剤として用い、キシレンで溶媒抽出する水中の重金属類の定量法を開発した。ここでは、まず、Fe, Cr, V, Mo, Cd, Ni, Zn, Mn, Co, Pb, Cu の 11 元素について、キレート剤として APDC と HMAHMD の混合キレート、HMAHMD、APDC、ジエチルジチオカルバメート（DDC）の 4 種を用い、溶媒として DIBK を用いた場合の pH によるこれらの元素の抽出率の変化を検討した。その結果、APDC と HMAHMD の混合キレートを用いた場合には、Mo が pH5 までよく抽出されるが、それより高い pH では抽出率がかなり減少すること、V は pH3~5 の間で抽出率が一定であるが、それより高い pH では抽出率が極度に減少することが分かった。また、Mn は APDC と HMAHMD の混合キレートを用いた場合、並びに HMAHMD のみを用いた場合では、pH4 まで抽出されず、その後 pH5.3 で抽出率がピークとなり pH8 まで抽出率が減少した。一方、DDC のみでは Mn は全く抽出されなかった。APDC と HMAHMD の混合キレートを用い、溶媒をキシレンに変えると、他の元素の抽出率は DIBK と変わらないが、Mo は pH5.3 まで抽出率が一定となり、V は pH5.6 まで一定の抽出率が得られ、Mn は pH5.0 から 5.9 の範囲で一定の抽出率が得られることが分かった。

以上のことから、重金属類の抽出には、APDC と HMAHMDC を混合キレートとして用い、溶媒をキシレンとする溶媒抽出法が優れていることが明らかになった。

この方法を用いて、河川水 1 試料、海水 2 試料中の Cd など 10 元素を迅速逐次定量した。その結果、河川水では Co, Mo, Cd の測定値の RSD(n=6) が 10 % を超えていたが、他の元素は 1.4~9.0 % であった。海水試料では二つの試料とも Cd, Pb の RSD(n=6) が 10 % を超えたが、他の元素の RSD は 1.1~9.7 % であった。

以上述べたように APDC/HMAHMDC を錯形成剤とし、キシレンを抽出溶媒とする方法が多く、重金属類を定量するのに有効であると分かったので、さらに研究を進めた<sup>27)</sup>。Ag(I) から Zr(IV) まで 55 種類のイオン種の抽出効率を検討した結果、アルカリ、アルカリ土類、B, Al, Si, Ge, La, Sm などは抽出されないが、他の元素は高い効率で抽出された。

pH 4 で抽出されるイオン種をまとめると、Ag(I), As(III) など 27 イオン種である。pH 5 で抽出した場合には、Ti(IV), Sn(IV), Nb(V) の代わりに、Tl(I) と Mn(II) が抽出される。

この方法の濃縮倍率 20 における検出限界は、Zn の 0.21 ng/mL~Hg の 110 ng/mL であったが、他のすべての元素の検出限界は 15 ng/mL より優れていた。また、この方法の正確さを検証するために、NBS の標準試料 SRM 1571 Orchard Leaves の Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn を測定した結果は、保証値とよく一致した。

このように、この方法の実用性も確かめられたため、この溶媒抽出法は JIS K01012(工場排水試験方法)<sup>28)</sup> において、Cu, Zn, Pb, Cd など 10 元素の定量法として採用されている。

### 3.4.2 ICP-AES のための自動溶媒抽出装置の開発と、注目発明への選定

3.4.1 で述べた溶媒抽出法は、手分析で溶媒抽出するものであるが、手分析で行うと溶媒を扱う際にその蒸気を吸うことがあり、分析者の健康に悪い影響を及ぼす危険がある。また、数多くの試料を手分析で溶媒抽出する時には、試料と抽出用のキレート剤、緩衝液、有機溶媒などを入れた 10 本程度の分液ロートを扱うことになり、試料やこれらの試薬を分液ロットに入れるだけでかなりの時間を必要とする。

そこで、分析者の健康の維持、分析にかかる手間を軽減することを目的として、ICP-AES のための、プログラマブル シークエンス コントローラーによる自動溶媒抽出装置を開発した<sup>29)</sup>。

この装置の溶媒抽出用の容器は、内容積 約 650 mL のナス型フラスコの上部に直径 23 mm のガラス管を垂直に取り付け、底部に細いガラス管を水平に取り付けたものである。この溶媒抽出用の容器は、二つ設置されている。この容器の上部に楕円形のガラス球を設置し、そこには、(1)エタノールと水の入口(その管の先は、エタノールと水をシャワー状に噴霧できるように細い径の穴が数多くあいたガラス球となっている。)、(2)APDC 溶液の入り口、(3)HMAHMDC のエタノール溶液の入口、(4) 緩衝液入口、(5)キシレンの入口、(6)試料溶液の入り口、(7)抽出容器を真空にするための開口部、(8)空気の入り口、(9)アルゴンガスの入り口、(10)プラスチックのキャップ が取り付けられている。この楕円形のガラス球とナス

型フラスコ上部の垂直ガラス管は、すり合わせで連結されており、その垂直ガラス管には光レベルセンサーの入口及び抽出を行ったキシレンの出口が取り付けられている。ナス型フラスコの底部の細いガラス管は、精製水を導入するため、及び抽出が終わった溶液を排出するための管である。すべての溶液が流れる管及びソレノイドバルブはテフロン製で、コンタミネーションが起こらないようになっている。

自動溶媒抽出装置の操作は次の通りである。

- (1) 試料 500 mL を二つの 300 mL トールビーカーに分けとり、これらをオートサンプラーに設置する(オートサンプラーには 24 個のトールビーカーが設置できる)。
- (2) 最初の溶媒抽出用容器を空気ポンプで真空にひきながら、二つのトールビーカーの試料を交互に吸い入れる。
- (3) 容器内を大気圧に戻した後、緩衝液 10 mL、APDC 溶液 2 mL、HMAHMDc のエタノール溶液 2 mL、及びキシレン 6.0 mL をそれぞれの容器から抽出容器内に流し込む。
- (4) 抽出容器内の溶液を磁気攪拌子で 7 分間激しくかき混ぜた後、2 分間静置する。
- (5) 次に、抽出液が抽出容器に取り付けられた垂直ガラス管のキシレン出口に達するまで、精製水を抽出容器底部の管から導入する。
- (6) ソレノイドバルブの操作で、アルゴンガスを用い、抽出したキシレンをオートサンプラー上の容器に押し出し、ICP 発光分析用の試料とする。
- (7) 最初の溶媒抽出容器で、キシレンが出口まで達した時に、次の試料が 2 番目の抽出容器に吸い入れられ、以上と同じ操作を行う。
- (8) 同時に最初の抽出容器中に残っている溶液は、抽出容器底部の細い管から、アルゴンガスでドレインに排出される。次に抽出容器上部の楕円形のガラス球のエタノールの出口から、50 mL のエタノールがシャワー状に噴霧され、抽出容器を洗浄する。洗浄に使われたエタノールが排出された後、100 mL の精製水が抽出容器内に噴霧され、排出される。また、オートサンプラーと抽出容器を結ぶテフロン管も精製水で洗浄され、排出される。

この装置で、1 時間に 6~7 試料中の 10 元素以上を、濃縮倍率、最大 80 倍で測定できる。NBS 標準試料 1643(trace elements in water)中の Cd など 10 元素を測定した結果は良い一致を示した。

また、各元素 4  $\mu$ g を含む溶液を 6 回測定した場合の RSD(%) は、Cd 2.4, Co 2.9, Cu 2.6, Fe 2.8, Mn 3.8, Mo 3.6, Ni 2.2, Pb 2.6, V 1.6, Zn 2.4 と良い結果であった。

以上のように、この自動溶媒抽出装置は良い結果が得られたので、国内、外国特許を出願した。国内特許の出願は、番号：61-58959、発明の名称：水中微量元素分析用自動溶媒抽出装置、発明者：宮崎 章、田尾博明、木村 明、番匠賢治である。この出願は、平成元(1989)年 4 月 19 日に注目発明として表彰された。また、平成 3(1991)年 9 月 12 日に、特許番号 1617164 として特許権を得た。

外国特許の出願は、米国 番号：24715、発明の名称：金属イオンの抽出方法及び装置、発

明者：宮崎 章、田尾博明、木村 明、番匠賢治である。この出願は、昭和 63 (1988) 年 8 月 9 日に、米国特許番号 4,762,691 として特許権を得た。

### 3.4.3 ICP-AES による陰イオンを形成する元素の定量

陰イオンを形成する元素の発光線は、真空紫外領域にあるものが多い。分光器が真空紫外領域まで測定できる場合には、対象の発光線を用いて測定できるが、真空紫外領域まで測定できない場合には、間接定量法を用いなければならない。ここでは、陰イオンを形成する元素の ICP-AES による定量法の開発について記す。

#### 3.4.3.1 ICP-AES による水中ヨウ化物とヨウ素酸塩の分別定量<sup>30)</sup>

ヨウ化物イオンは、急性毒性は低いが、唾液の過度の分泌などを起こすことがある<sup>31)</sup>。ACGIH の TWA は、0.01 ppm である。ヨウ素酸イオンも毒性はそれほど強くないが、マウスに対するヨウ素酸カリウムの LD50 (半数致死量) の値は、531 mg/kg, 1177 mg/kg とされている<sup>32)</sup>。この値は、酢酸鉛のラットに対する LD50、4665 mg/kg<sup>33)</sup> より低い値で、マウスとラットという種の違いはあるが、ヨウ素酸イオンも毒性があることが分かる。

これらの化合物の測定には、最近では、紫外吸光光度検出イオンクロマトグラフィーが使われているが、この方法は ng/mL レベルのヨウ化物イオン、ヨウ素酸イオンを精度よく定量するためには検出限界が十分ではない。また、従来のセリウムとヒ素の反応におけるヨウ素の触媒能を利用する吸光光度法<sup>34)</sup> では、毒性のある亜ヒ酸を用いなければならない。そこで、ICP-AES によるヨウ化物とヨウ素酸塩の分別定量法を研究した。

全ヨウ素 (ヨウ化物とヨウ素酸塩の含量) の測定には、500 mL の試料を分液ロートに採り、2 %アスコルビン酸溶液 5 mL を加え、5 分間静置後、硫酸 (1+1) 4 mL, 10 %亜硝酸ナトリウム溶液 5 mL を加える。生成したヨウ素を、キシレン 5 mL と振り混ぜ、抽出する。水相を別の分液ロートに採り、ヨウ素を再びキシレン 5 mL で抽出する。二つのキシレン相を併せ (濃縮倍率は 50 倍となる)、ICP に導入し、170.28 nm の波長で測定する。

ヨウ化物の分析は、アスコルビン酸による還元操作を除き、全ヨウ素の定量法と同様である。ヨウ素酸塩の濃度は、全ヨウ素の濃度からヨウ化物の濃度を差し引いて求める。上記の方法では、ヨウ化物の検出限界は、海水中のヨウ化物を精度よく測定するためには不十分であった。そのため、海水の分析では、二つのキシレン相 (10 mL) を 0.5 %アスコルビン酸溶液 5 mL と振り混ぜ、ヨウ素をヨウ化物として水相に逆抽出し、ICP に導入した。この操作で濃縮倍率は 100 倍となる。

ヨウ素の溶媒抽出/ICP-AES に適した有機溶媒を決定するために、(1) ICP に容易に導入できる。(2) 水への溶解度が低いという観点から、50  $\mu$ g/mL のヨウ素を含む 8 つの有機溶媒を選択し、SB 比 (S/B) を比較した。その結果を表 3 に示す。

ヨウ素の ICP-AES で用いられる波長には、178.28nm, 183.04 nm, 206.16 nm などがあるが、有機溶媒を導入した場合の S/B は、178.28 nm が優れていたため、178.28 nm で測定し



た。また、表 3 に示すように、ノナンなどの無極性溶媒の方が、キシレンなどの極性溶媒より S/B が優れていた。しかし、無極性溶媒は、ICP-AES の測定時のメモリー効果が大きく、ヨウ素の測定後、ヨウ素が入っていない溶媒を ICP に導入すると、キシレンでは 30 秒間ほどでシグナルがバックグラウンドのレベルとなるが、例えばウンデカンでは、2 分 30 秒間も必要であった。これは、無極性溶媒の方がヨウ素の溶解度が低いために、生成したヨウ素が揮発して ICP 発光分析装置のスプレーチャンバーなどに沈着するためと思われる。

0.5 mg の全ヨウ素に対して、硝酸イオン、塩化物イオン、カルシウム、マグネシウムなど 11 物質は影響がなかったが、臭化物イオンは 0.5 g 存在すると、ヨウ素の回収率は約 67 % となった。

表 3 ヨウ素の測定における有機溶媒の S/B

有機溶媒	S/B	
	178.28 nm	206.16 nm
キシレン	2.1	0.86
DIBK	1.4	0.57
酢酸ブチル	2.1	0.86
酢酸イソアミル	2.1	0.93
ノナン	8.8	3.4
デカン	7.2	2.8
ウンデカン	8.5	3.3
ドデカン	7.0	2.7

0~2.0 mg までのヨウ化物イオン並びの 2.0~0 mg までのヨウ素酸イオンを共存させた溶液の回収率は、95~103 % と良い結果であった。また、灌水 (4 試料) と沿岸海水 (2 試料) のヨウ化物とヨウ素酸塩を ICP-AES で分析した結果のうち、灌水 1 試料の値は吸光光度法による値とよく一致した。また、沿岸海水 1 試料の値は、凝集沈殿濃縮-吸光光度法<sup>35)</sup>の値とよく一致した。

以上の結果から、ICP-AES で水中のヨウ化物とヨウ素酸塩を精度よく分別定量することができることが示された。

#### 3.4.3.2 ICP-AES によるフッ化物イオンの間接定量

フッ化物イオンは、通常、ランタンアリザリンコンプレキソン (La-AC) 吸光光度法で定量される。そこで、ランタンアリザリンコンプレキソンのフッ素錯体 (La-AC-F) を溶媒抽出し、その中の La を測定することにより、フッ化物イオンを間接定量する方法を研究した<sup>36)</sup>。その定量操作は以下の通りである。(1) 100 mL の分液ロートに試料 50 mL, 酢酸—酢酸ナトリウム緩衝液 A 4 mL を採り、La-AC 溶液 6 mL を加える。(2) 15 分間静置後、4 % (v/v) N-

*N*-ジエチルアニリンのヘキサノール溶液 10 mL と 6 分間振り混ぜて La-AC-F を抽出する。(3) 最低 5 分間放置して、相分離させた後、水相を捨てる。(4) 有機相を酢酸—酢酸ナトリウム緩衝液 B (試薬の濃度は緩衝液 A より薄い) 3 mL で 2 分間洗浄する。(5) 約 2 分間、相分離のため放置し、水相を捨て有機相中の La を La II 333.75 nm の波長で測定する。

この方法の検出限界(3 $\sigma$ )は、濃縮倍率が 5 倍の場合 0.59 ng/mL であった。定量限界(10 $\sigma$ )は、1.97 ng/mL であった。*N-N*-ジエチルアニリンを含むイソアミルアルコールを用いた吸光光度法では、検出限界は 25 ng/mL と報告されている<sup>37)</sup>。従って、ICP-AES を用いる間接定量法の方が約 42 倍、検出限界が優れている。2  $\mu$ g のフッ化物を含む試料の RSD (n=10) は、2.6 %であった。検量線は、検出限界から少なくとも 1.2  $\mu$ g/mL (60  $\mu$ g) まで直線であった。

10  $\mu$ g のフッ化物に対する 20  $\mu$ g の共存イオンの影響では、Al が 40 %発光強度を弱める以外は、Co, Cu, など 13 元素は妨害しなかった。これは、Al がヘキサフルオロアルミン酸塩を生ずるからと考えられる。しかし、Al も 10  $\mu$ g の共存では妨害が見られなかった。

また、B, Cd, Cr(VI)はフッ化物の 10 倍量共存しても妨害しなかった。この方法を用いて河川水 3 試料、海水 2 試料、飲料水 2 試料を分析した結果は、吸光光度法による結果とよく一致した

さらに先述の Dr. J. L. Manzoori と、この方法に基づいたフローインジェクション-溶媒抽出法を用いた ICP-AES によるフッ化物イオンの間接定量法を開発した<sup>38)</sup>。溶媒抽出には、格子状の板と PTFE の多孔性メンブランを用いた。

この方法の分析速度は、1 時間に 36 試料で、検量線は 0.03  $\mu$ g~1.3  $\mu$ g まで直線であった。RSD(n=10)は、1  $\mu$ g のフッ化物 200  $\mu$ L に対して、2.16 %で、この方法をいくつかの水試料の分析に適用したところ、良い結果が得られた。

### 3.5 ICP-MS による海水中の鉛同位体比の測定<sup>39)</sup>

ICP-MS は、感度が高く、目的元素の検出限界も ICP-AES に比べて優れているため、環境試料の目的元素濃度の測定には広く使われている。

質量分析法の大きな利点は、同位体比を測定できることである。しかし、ICP-MS で環境試料中の元素の同位体比を測定する研究は、当時はほとんど行われていなかった。

鉛には質量数が 204, 206, 207, 208 の 4 つの安定同位体があり、これらの同位体比を測定することによって、いろいろな環境に関する情報を得ることができる。

そこで、日本近海などの鉛の同位体比を測定し、都市などからの汚染が見られる海域と、人が住まない海域における同位体比の違いを明らかにして、人間活動による鉛の同位体比への影響を検討した。

先ず、ICP-MS でどれだけ正確に同位体比が測定できるかを検証するため、NIST の同位体比標準試料 (SRM981) 及び NRCC(カナダ国立研究評議会)の標準試料 (NASS-3) を測定した。その結果を表 4 に示す。

表 4 鉛同位体比測定用標準試料の ICP-MS 装置による測定値と保証値の比較

NIST SRM981		
同位体比	測定値	保証値
$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$0.05882 \pm 0.00015$	$0.059042 \pm 0.000037$
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$0.9174 \pm 0.0018$	$0.91464 \pm 0.00033$
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$2.1701 \pm 0.0012$	$2.1681 \pm 0.0008$
NRCC NASS-3		
同位体比	測定値 (ICP-MS)	L. Beauchemin らの測定値 <sup>40)</sup> (ICP-MS)
$^{204}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	$0.0284 \pm 0.0004$	$0.0323 \pm 0.0040$
$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	$0.479 \pm 0.005$	$0.494 \pm 0.009$
$^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	$0.4106 \pm 0.002$	$0.425 \pm 0.020$

表 4 の保証値は、非常に精密な同位体比測定ができる二重収束の表面電離型質量分析計で測定した値であり、測定値は ICP-MS の装置で測定した値である。両者を比較すると誤差は、保証値の方が少ないが、同位体比の測定値はよく一致している。また、NRCC NASS-3 の L. Beauchemin らの測定値は、我々と同じく四重極型の ICP-MS の装置で測定したもので、 $^{204}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$  が約 14%異なっているが、他の同位体比は、最大で 3.5 %程度しか異なっていない。

図 6 には、東京湾、千葉新港、仙台港など大都市の港湾と、人が少ない海域からの  $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$  (横軸) 対  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (縦軸) の関係図を、また、図 7 には、他の海域の  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (横軸) 対  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (縦軸) の関係図を示す。

図 6 から、東京湾、千葉新港、仙台港など大都市の港湾の  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  は、人が少ない海域からの試料の値に比べて明らかに高いことが分かる。また、図 7 でも人が少ない海域からの試料の値に比べて、千葉新港、苫小牧港、対馬の小茂田浜、巖原の  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  の値が高いことが分かる。ここに示したように、鉛の同位体比が、沿岸水と人里離れた海域では異なっていることは、人間活動における鉛の汚染を反映しているものと思われる。

また、図 8 には、北太平洋における  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  の分布を示す<sup>41)</sup>。図 8 では、東京湾、仙台湾などでは  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  の値が高く、東に行くにつれて次第に低くなるが、また、アメリカ大陸に向かうにつれて再び高くなる。すでにアメリカの研究者によって、 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  の値は、アメリカ西海岸からハワイ方向に向かって次第に低くなることが示されている<sup>42)</sup> が、著者らの測定結果は、その傾向とほぼ一致している。

現在、鉛の同位体比は、例えば人体汚染源の解析<sup>43)</sup> など広い分野でも使われている。我々が研究した四重極質量分析計を用いた ICP-AES による鉛同位体比測定の精度が高いことが実証されて、最近いろいろな環境研究の分野などで使われていることは興味深く、更なる発展を期待したい。

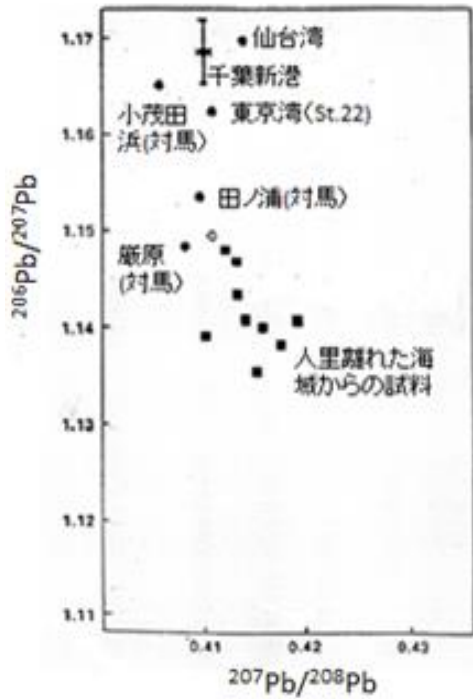


図6  $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$  対  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  の関係 (○印は NASS-3)

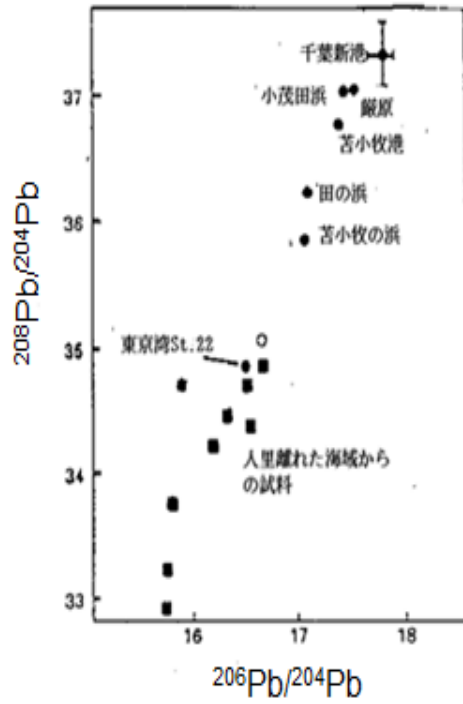


図7  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  対  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  の関係 (○印は NASS-3)

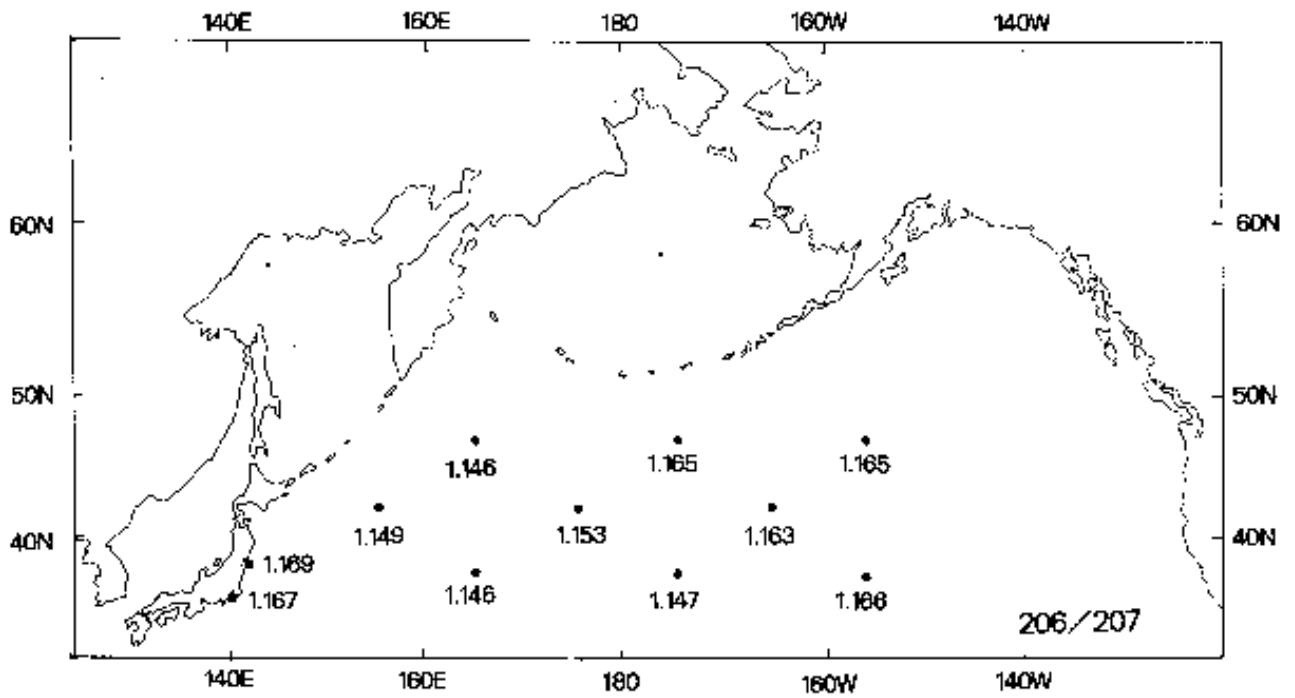


図8 北太平洋の  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (文献41から許可を得て引用)

4. 考察 プラズマを用いた分析法では、現在は ICP を用いた分析法が主流である。この方法は、共存元素の影響が少ない、検量線のダイナミックレンジが広いなどの利点があるが、他方、用いるアルゴンガスの流量が大きく、アルゴンガスの消費量が多いという問題もある。また、電源出力は、少なくとも 1 kW 以上必要である。さらに、蒸気圧の高い有機溶媒を ICP に導入すると、プラズマが不安定になったりすることもある。その点、DCP は、ICP と比べると共存元素の影響が大きいなどの不利な点もあるが、電源出力は 0.3 kW 程度、アルゴンガス流量は約 5 L/min で、電極があるため蒸気圧の高い有機溶媒を導入しても安定なプラズマが得られるという利点がある。現在、わが国では DCP-AES による分析はほとんど行われていないが、アメリカの ASTM インターナショナルの規格には、DCP-AES による水質の分析 (ASTM D4190-15)<sup>44)</sup> などがある。アルゴンガスなどの資源の使用量削減、及び電気使用量の削減という観点からも、DCP による分析方法をわが国でも見直してもよいのではと思われる。また、環境基準、排水基準には指定されていないが、今後は、要監視項目に指定されている元素による水質汚染も問題となる可能性があり、感度の高い ICP-MS で国内の河川、湖沼、海域の分析を進める必要があると考える。

#### 5. まとめ

昭和 47(1972)年から平成 12(2000)年におけるプラズマを用いた水中環境汚染物質の分析法の研究・開発について、研究の視点、問題点、その解決法、JIS への採用、及び特許などを記した。この研究は、公害防止技術に関する研究、並びに、地球環境研究総合推進費の予算で実施されたものである。我々が用いた DCP 発光分析装置、ICP 発光分析装置、ICP 質量分析装置は、現存していないが、よく機能して、研究を円滑に行うことができた。

6. 謝辞 以上の研究を共同で行っていただいた(故)梅崎芳美氏、番匠賢治氏、木村 明氏、田尾博明氏に感謝する。また、北太平洋の試料採取をしていただいた当時の遠洋水産研究所の馬場徳寿氏に深謝する。

#### 7. 参考文献

- 1) 広川吉之助、高田久二雄、分析化学、22, 43R (1973).
- 2) 武内次夫、桜井茂徳、分析化学、16, 888 (1967).
- 3) 石田良平、分光研究、7, 36 (1958).
- 4) 石田良平、久保田正明、分光研究、21, 255 (1972).
- 5) M. Margoshes, S. F. Scribner, Spectrochim Acta, 15, 138 (1959).
- 6) V. V. Korolev, E. E. Vainshtein, Zhur. Anal. Khim(U. S. S. R), 14, 658 (1959) .
- 7) 日本化学会編、標準化学用語辞典 (1991).
- 8) 宮崎 章、梅崎芳美、分析化学、24, 562 (1975) .
- 9) G. Lindstedt, Analyst, 95, 264 (1970).

- 10) 近藤雅臣、PPM, 4, No11, 44 (1973).
- 11) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (2013).
- 12) A. Miyazaki, A. Kimura, Y. Umezaki, Anal. Chim. Acta, 90, 119 (1977).
- 13) ACGIH, (米国産業衛生専門家会議)、TLVs, (作業環境許容濃度) and BEIs, (生物学的暴露指標) (2011).
- 14) 昭和化学株式会社 安全データシート、ホスホン酸 (2016).
- 15) 米山薬品工業株式会社、製品安全データシート、ホスフィン酸 (2016).
- 16) 宮崎 章、木村 明、梅崎芳美、分析化学、30, 379 (1981).
- 17) 西村耕一、柏木 寿、分析化学、1, 197 (1952).
- 18) A. Miyazaki, A. Kimura, Y. Umezaki, Anal. Chim. Acta, 107, 395 (1979).
- 19) A. Miyazaki, R. M. Barnes, Anal. Chem., 53, 299 (1981).
- 20) A. Miyazaki, R. M. Barnes, Anal. Chem., 53, 364 (1981).
- 21) D. S. Hackett, S. Siggia, Environmental Analysis, Academic Press (1977).
- 22) R. A. Reimer, A. Miyazaki, J. Anal. At. Spectrom., 7, 1239 (1992).
- 23) 宮崎 章、番匠賢治、公害、24, 87 (1989).
- 24) J. A. Manzoori, A. Miyazaki, H. Tao, Analyst, 115, 1055 (1990).
- 25) A. Miyazaki, A. Kimura, Y. Umezaki, Anal. Chim. Acta, 144, 213 (1982).
- 26) H. Tao, A. Miyazaki, K. Bansho, Y. Umezaki, Anal. Chim. Acta, 156, 159 (1984).
- 27) H. Tao, A. Miyazaki, K. Bansho, Anal. Sci., 1, 169 (1985).
- 28) JIS K0102 工場排水試験方法 (2013).
- 29) A. Miyazaki, H. Tao, A. Kimura, K. Bansho, Anal. Sci., 3, 185 (1987).
- 30) A. Miyazaki, K. Bansho, Spectrochim. Acta, 41B, 227 (1987).
- 31) 医師向け中毒情報、ヨウ素及びヨウ化物、財団法人 日本中毒情報センター (2009).
- 32) 安全衛生情報センター、職場のあんぜんサイト、ヨウ素酸カリウム (2016).
- 33) 昭和化学株式会社 安全データシート、酢酸鉛 (2016).
- 34) S. D. Jones, C. P. Spencer, V. W. Truesdale, Analyst, 107, 1417 (1982).
- 35) K. Sugawara, T. Koyama, K. Teraoka, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 494 (1955).
- 36) A. Miyazaki, K. Bansho, Anal. Chim. Acta, 198, 297 (1987).
- 37) S. Hirano, H. Fujinuma, T. Kasai, 分析化学、15, 1339 (1966).
- 38) J. L. Manzoori, A. Miyazaki, Anal. Chem., 62, 2457 (1990).
- 39) A. Miyazaki, R. A. Reimer, J. Anal. At. Spectrom., 8, 449 (1993).
- 40) D. Beauchemin, J. W. McLaren, A. P. Mykytiuk, S. S. Berman, J. Anal. At. Spectrom., 3, 305 (1988).
- 41) 宮崎 章、工業用水、457, 60 (1996).
- 42) A. Flegal, V. Stakes, Mar. Chem., 228, 163 (1987).
- 43) 馬淵久雄、宮崎章、山下信義編、同位体環境分析、p273, 吉永 淳著「鉛同位体分析に

よる人体汚染源の解析」丸善、(2013).

44) ASTM D 4190-15 Standard Test Method for Elements in Water by Direct Current Plasma Atomic Emission Spectroscopy.

8. 著者略歴 (Miyazaki Akira)

昭和 47 年 4 月 通商産業省工業技術院公害資源研究所入所

この間、DCP による水中環境汚染物質の定量法を研究

昭和 52 年 4 月 公害資源研究所公害第 3 部主任研究官

ICP-AES による研究を始める。

昭和 54 年 8 月～昭和 55 年 8 月 マサチューセッツ州立大学理学部化学科に出張

平成元年 4 月から平成 4 年 9 月 埼玉大学工学部非常勤講師

平成 2 年 4 月 公害資源研究所水環境保全部水質計測研究室長

平成 3 年 10 月 資源環境技術総合研究所に組織替

ICP-MS による研究を始める。

平成 5 年 7 月 資源環境技術総合研究所企画室長

平成 6 年 12 月 資源環境技術総合研究所水圏環境保全部長

平成 13 年 4 月 岡山県工業技術センター所長

平成 15 年 4 月 産業技術総合研究所つくばセンター西事業所管理監

平成 16 年 4 月 産業技術総合研究所つくばセンター次長

平成 17 年 4 月 産業技術総合研究所環境管理技術研究部門計測技術研究グループテクニカルスタッフ

平成 18 年 4 月 産業総合研究所環境管理技術研究部門 計測技術研究グループ招聘研究員

平成 23 年 4 月 産業総合研究所環境管理技術研究部門 計測技術研究グループ研究顧問

平成 21 年 4 月～平成 26 年 3 月 東邦大学理学部生命圏環境科学科 非常勤講師

平成 18 年 10 月～平成 24 年 3 月 放送大学千葉学習センター講師

受賞

平成元年 4 月 第 48 回注目発明 「水中微量元素分析用自動溶媒抽出装置」

平成 6 年 6 月 環境化学研究会論文賞

平成 10 年 5 月 造水促進センター功労賞

平成 14 年 10 月 日本環境化学会環境化学功績賞

平成 26 年 5 月 日本環境測定協会功労者賞

以上

受理日：2016年10月24日