

ユーザーベネフィット

- ◆ 「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」による排水中9元素の分析ができます。
- ◆ 排水中のHg、Feについても、ICPMS-2050による分析が可能です。
- ◆ ICPMS-2050を用いた排水分析の検出下限は、基準値に対して十分低く、高感度分析を実現できます。

■はじめに

異常気象や人口増加などにより、廃棄物が環境中に放出され、生態系にダメージを与えています。特に排水中の重金属濃度の上昇による、人間、動植物の健康に対する潜在的な影響は重要な懸念事項です。そのため、排水中の元素含有量のモニタリングは環境分析において最も頻繁に実行されている分析の1つです。ICP-MS法は、排水試料中の元素項目について高感度な分析が可能な手法であり、微量元素を簡便に分析することができます。

本アプリケーションニュースでは、ICPMS-2050を用いて一般排水基準¹⁾に記載のある11項目の元素を分析しました。標準物質の分析、添加回収試験による妥当性確認を行い、その有効性を確認しましたので紹介します。

■排水分析について

一般排水基準では、「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」²⁾により、有害元素の検定方法が定められています(表1)。

ICP-MS法はCd、Pb、Cr、As、Se、B、Cu、Zn、Mnの9項目の検定方法として適用されており、これらの項目についての分析および添加回収試験を実施しました。

一般排水基準で管理されている排水中11種の元素の中で、Hgについては、ICP-MS法は適用されていませんが、日本工業規格JIS K0102³⁾ 附属書B(参考)にICP-MS法が記載されており、この手法を参考にした分析を実施しました。

また、Feについては、一般排水基準の検定方法およびJIS K0102の排水分析としてICP-MS法は適用されていませんが、ICPMS-2050は、コリジョン・リアクションセルにより、JIS K0102の解説の鉄(箇条16)に記載のある、多原子イオン(⁴⁰Ar¹⁶O、⁴⁰Ca¹⁶O)の影響を除去した分析が可能ですので、参考として同様に分析を実施しました。

上記を踏まえて、本アプリケーションでは下記について紹介します。

- ①排水基準に係る検定方法に準拠した分析(分析元素: Cd、Pb、Cr、As、Se、B、Cu、Zn、Mn)
- ②JIS K0102 附属書B ICP質量分析法によるHgの定量方法による排水中Hg分析
- ③排水中Feの分析

表1 一般排水基準許容限度および検定方法

番号	項目	元素	一般排水基準許容限度	環境大臣が定める排水基準に係る検定方法	JIS K0102-3:2022の対応項目
有害物質					
1	カドミウム及びその化合物	Cd	0.03 mg Cd/L	日本産業規格 K0102 (以下「規格」という。) 55に定める方法	14
4	鉛及びその化合物	Pb	0.1 mg Pb/L	規格54に定める方法	13
5	六価クロム化合物	Cr ⁶⁺	0.2 mg Cr(VI)/L	日本産業規格 K0102-3の24.3.1に定める方法	24.3
6	砒素及びその化合物	As	0.1 mg As/L	規格61に定める方法	20
7	水銀及びアルキル水銀その他の水銀化合物	Hg	0.005 mg Hg/L	昭和四十六年十二月環境庁告示第五十九号(水質汚濁に係る環境基準について) 付表二に掲げる方法	
24	セレン及びその化合物	Se	0.1 mg Se/L	規格67に定める方法	26
25	ほう素及びその化合物	B	10 mg B/L 海域以外の公共用水域に排出されるもの	規格47に定める方法	5
その他の項目					
35	銅含有量	Cu	3 mg/L	規格52.2、52.3、52.4又は52.5に定める方法	11.3、11.4、11.5、11.6
36	亜鉛含有量	Zn	2 mg/L	規格53に定める方法	12
37	溶解性鉄含有量	Fe	10 mg/L	規格57.2、57.3又は57.4に定める方法	16.2、16.3、16.4
38	溶解性マンガン含有量	Mn	10 mg/L	規格56.2、56.3、56.4又は56.5に定める方法	15.2、15.3、15.4、15.5
39	クロム含有量	Cr	2 mg/L	規格65.1に定める方法	24.2

■ 分析装置および分析条件

表2にICP-MSの装置構成を示します。ランニングコストを抑えるため、アルゴンガス消費量の少ないミニトーチを用いて分析しました。また、内標準自動添加キットを使用し、オンラインで内標準元素を自動添加することにより、試料調製を省力化しました。表3にすべての分析元素の分析条件を示します。

表2 ICP-MS装置構成

装置	:	ICPMS-2050
ネブライザー	:	ネブライザー DC04
チャンバー	:	サイクロンチャンバー
トーチ	:	ミニトーチ
サンプリングコーン	:	ニッケル製
スキマーコーン	:	ニッケル製
オートサンプラ	:	AS-20
内標準元素添加方法	:	内標準自動添加キット (試料:内部標準液=約9:1)

表3 分析条件

高周波出力	:	1.20 kW		
サンプリング深さ	:	10.0 mm		
プラズマガス流量	:	9.0 L/min		
補助ガス流量	:	1.10 L/min		
キャリアガス流量	:	0.45 L/min		
希釈ガス流量	:	0.40 L/min		
ペリスタルティックポンプ回転数	:	20 r.p.m.		
セルガス種	:	He	H ₂	H ₂ (Cd条件)
セルガス	:	5.5 mL/min	6.5 mL/min	6.5 mL/min
セル電圧	:	-30 V	-30 V	-20 V
エネルギー	:	7 V	7 V	7 V
フィルター	:			

■ 試料

- ①標準物質 (Reference Material, RM) :
一般社団法人日本環境測定分析協会の模擬排水標準物質
金属成分分析用 (JEMCA 0001-6、JEMCA 0001-7)⁴⁾
- ②実排水試料:
2種類の工場排水を採取しました。保存するために試料を濾過後、1v/v%となるように硝酸を添加しました。

①排水基準に係る検定方法に準拠した分析

「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」に従った分析を行いました。

● 分析元素

Cd、Pb、Cr、As、Se、B、Cu、Zn、Mn

● 検量線試料

市販の単元素標準液を混合し、1v/v%硝酸で希釈し、検量線試料を調製しました。各検量線試料中に含まれる分析元素の濃度を表4に示します。

表4 検量線試料

単位: μg/L	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Cd、Pb、 Cr、As、 Se	0	1	5	10	50	100
B、Cu、 Zn、Mn	0	50	250	500	2,500	5,000
硝酸	1v/v%					

● 内標準溶液

市販のBe、Bi、Ga、Inの単元素標準液を混合し、1v/v%硝酸で希釈し、調製しました。溶液中のBeの濃度は8 mg/L、Gaの濃度は2 mg/L、Bi、Inの濃度は0.5 mg/Lとしました。

● 試料の前処理

- ・ B: 試料をそのまま分析に供しました。
- ・ Cd、Pb、Cr、As、Se、Cu、Zn、Mn:
各ビーカーにそれぞれの試料100 mL、および硝酸5 mLを加えました。ホットプレートで加熱して約10分間静かに煮沸しました。放冷後、純水で100 mLにメスアップしました。

● 分析と検出下限

ICPMS-2050を用い、表4に示す検量線試料で検量線を作成し、標準物質および排水試料の定量分析を行いました。各分析元素の検出下限 (Instrument Detection Limit、IDL: 3σ) を表5に示します。検出下限は、ブランク試料の標準偏差から算出しました。

Mnについては、Feを多量に含む試料の場合、⁵⁶Feのスペクトルのテーリングが、⁵⁵Mnに干渉することがあります。今回は微量のMnの分析を想定し、⁵⁶Feによるスペクトル干渉除去のため、高分解能モードを用いました。高分解能モードは、通常の分解能の半分の0.5[u]毎に定量分析を行うことができます。これにより、強度は低くなるものの、隣の質量数の高カウントのピークと分離され、スペクトル干渉を受けずに分析できるメリットがあります。その他の元素については、通常モードで分析を行いました。

表5 各分析元素のIDL

元素	ガスモード	内標準元素	IDL (μg/L)	一般排水基準許容限度
¹¹¹ Cd	H ₂	¹¹⁵ In	0.004	0.03 mg/L
²⁰⁸ Pb	He	²⁰⁹ Bi	0.001	0.1 mg/L
⁵² Cr	He	⁷¹ Ga	0.04	0.2 mg/L
⁷⁵ As	He	⁷¹ Ga	0.03	0.1 mg/L
⁷⁸ Se	H ₂	⁷¹ Ga	0.01	0.1 mg/L
¹¹ B	No Gas	⁹ Be	0.2	10 mg/L
⁶³ Cu	He	⁷¹ Ga	0.008	3 mg/L
⁶⁶ Zn	He	⁷¹ Ga	0.02	2 mg/L
⁵⁵ Mn	He	⁷¹ Ga	0.06	10 mg/L

● 標準物質の分析結果

本分析の真度を評価するために、標準物質を分析しました。標準物質の分析値および特性値に対する回収率を表6に示します。97%~107%の良好な回収率が得られました。

表6 JEMCA 0001-6およびJEMCA 0001-7の分析結果

JEMCA 0001-6			
元素	特性値(mg/L)	分析値(mg/L)	回収率 (%) ^{*1}
Cd	0.0029	0.00267	93
Cu	0.44	0.465	107
Mn	0.107	0.105	98
JEMCA 0001-7			
元素	特性値(mg/L)	分析値(mg/L)	回収率 (%)
Cd	0.0032	0.00306	97
Cu	0.49	0.499	102
Mn	0.097	0.0946	98

*1 回収率 = 平均分析値 / 認証値 × 100

● 実試料の分析結果と添加回収率

2種類の工場排水試料、および妥当性確認のための添加試料の定量分析を行いました。分析結果を表7に示します。

すべての分析元素に対して、95~103%の添加回収率が得られ、ICPMS-2050により正確な分析値が得られることを確認しました。

表7 実排水試料の分析結果と添加回収率

元素	添加濃度 (µg/L)	排水 A			排水 B		
		未添加試料濃度(µg/L)	添加試料濃度(µg/L)	添加回収率 *1	未添加試料濃度(µg/L)	添加試料濃度(µg/L)	添加回収率
¹¹¹ Cd	10	0.073	9.84	98%	4.91	14.6	97%
²⁰⁸ Pb	10	0.385	10.6	102%	5.39	15.5	101%
⁵² Cr	10	0.23	10.5	103%	1.17	11.3	101%
⁷⁵ As	10	1.18	11.1	99%	1.01	10.9	99%
⁷⁸ Se	10	0.10	9.89	98%	0.10	9.88	98%
¹¹ B	500	60	535	95%	42	516	95%
⁶³ Cu	500	7.36	515	102%	9.40	511	100%
⁶⁶ Zn	500	24	519	99%	55	549	99%
⁵⁵ Mn	500	107	606	100%	28.7	522	99%

*1 添加回収率：(添加試料濃度 - 未添加試料濃度) / 添加濃度 × 100

②JIS K0102 付属書B ICP質量分析法によるHgの定量方法による排水中Hg分析

排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法では、ICP-MSはHgの検定方法として適用されていませんが、今回、日本工業規格JIS K 0102を参照し、ICP-MSで分析を実施しました。

- **分析元素**
・ Hg

● L-システイン添加によるキャリアオーバー低減の確認

ICP-MSを用いるHg分析は、容器やサンプル導入壁面への吸着が発生しやすく、また導入系にキャリアオーバーとして残りやすいことが知られています。キャリアオーバーが存在すると、以降の分析値に影響するので、一般的には、Hgを含む試料を導入した後は十分な洗浄を行い、次の分析値に影響が出ないことを確認する必要があります。

このため、L-システイン添加によるHgキャリアオーバーの低減を検討しました。以下の2種類の標準液をそれぞれ5回分析した後、ブランク溶液を分析し、キャリアオーバーを確認しました。

- ① Hg 10 µg/L (1v/v%硝酸)
- ② Hg 10 µg/L (1v/v%硝酸 + 10 mg/L L-システイン)

検討結果を表8に示します。標準液②のL-システインを添加した試料では、分析後のブランク溶液中Hg濃度が基準許容限度の1/100以下に抑えられ、L-システインの添加によるHgキャリアオーバーの低減が確認できました。

表8 Hgキャリアオーバーの確認

	① Hg 10 µg/L (1v/v%硝酸)	② Hg 10 µg/L (1v/v%硝酸 + 10 mg/L L-システイン)
分析後ブランク濃度 (µg/L)	0.335	0.024

Hgのキャリアオーバーをさらに低減したい場合は、L-システインの添加と共に、検量線試料の上限濃度を低めに設定することや、高濃度試料分析後の洗浄時間を長くすることなどを併用するのが有効です。

● 検量線試料

市販のHg標準液を採取し、1v/v%硝酸と10 mg/LのL-システインで希釈し、検量線試料を調製しました。検量線試料中に含まれるHgの濃度を表9に示します。

表9 Hgの検量線試料濃度

単位：µg/L	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Hg	0	0.1	0.5	1	5	10
硝酸	1v/v%硝酸					
L-システイン	10 mg/L L-システイン					

● 内標準溶液

「①排水基準に準拠した分析」の内標準溶液を使用しました。

● 試料の前処理

各ビーカーにそれぞれの試料100 mL、および硝酸5 mLを加えました。ホットプレートで加熱して約10分間静かに煮沸しました。放冷後、L-システインの最終濃度が10 mg/Lとなるように添加し、純水で100 mLにメスアップしました。

● 検出下限

Hgの検出下限を表10に示します。

表10 Hgの検出下限

元素	ガスモード	内標準元素	IDL (µg/L)	一般排水基準許容限度
²⁰⁰ Hg	He	²⁰⁹ Bi	0.005	0.005 mg/L

● 排水試料の分析結果と添加回収率

2種類の工場排水試料および添加試料の定量分析を行い、添加回収率を計算しました。結果を表11に示します。98~99%と良好な回収率が得られました。

表11 実排水試料の分析結果と添加回収率

元素	添加濃度 (µg/L)	未添加試料濃度(µg/L)	添加試料濃度(µg/L)	添加回収率*1
²⁰⁰ Hg	1	排水 A		
		0.048	1.04	99%
		排水 B		
		0.043	1.02	98%

*1 添加回収率：(添加試料濃度 - 未添加試料濃度) / 添加濃度 × 100

③排水中Fe分析

日本工業規格JIS K 0102では、排水中のFeの分析手法としてICP-MS法は記載されていませんが、ここでは、参考情報としてICP-MS法による分析を実施しました。

● 分析元素

・ Fe

● 検量線試料

市販のFe標準液を採取し、1v/v%硝酸で希釈し検量線試料を調製しました。各検量線試料中に含まれるFeの濃度を表12に示します。

表 12 Feの検量線試料濃度

単位 μg/L	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Fe	0	50	250	500	2,500	5,000
硝酸	1v/v%硝酸					

● 内標準溶液

「①排水基準に準拠した分析」の内標準溶液を使用しました。

● 試料の前処理

「①排水基準に準拠した分析」と同処理を行いました。

● 検出下限

Feの検出下限を表13に示します。

表 13 Feの検出下限

元素	ガスモード	内標準元素	IDL (μg/L)	一般排水基準許容限度
⁵⁶ Fe	H ₂	⁷¹ Ga	0.02	10 mg/L

● 標準物質の分析結果

排水分析方法の真度を評価するために、標準物質を分析しました。標準物質の分析値および、特性値に対する回収率を表14に示します。102~103%と良好な回収率が得られました。

表 14 JEMCA 0001-6およびJEMCA 0001-7の分析結果

JEMCA 0001-6			
元素	特性値(mg/L)	分析値(mg/L)	回収率(%)*1
Fe	1.97	2.02	103
JEMCA 0001-7			
元素	特性値(mg/L)	分析値(mg/L)	回収率(%)
Fe	1.77	1.80	102

*1 回収率 = 平均分析値 / 認証値 × 100

● 排水試料の分析結果と添加回収率

2種類の工場排水試料および添加試料の定量分析を行い、添加回収率を計算しました。結果を表15に示します。いずれの試料も99%の良好な回収率が得られました。

表 15 実排水試料のFeの分析結果と添加回収率

元素	添加濃度 (μg/L)	未添加試料濃度(μg/L)	添加試料濃度(μg/L)	添加回収率 *1
⁵⁶ Fe	500	排水 A		
		246	743	99%
		排水 B		
		283	778	99%

*1 添加回収率：(添加試料濃度 - 未添加試料濃度) / 添加濃度 × 100

■ まとめ

ICPMS-2050を用いて一般排水基準に規定された9項目の分析を行いました。得られた検出下限は排水分析の基準値に対して十分低く、高感度分析を実現できました。標準物質および実排水試料の添加回収試験で良好な回収率が得られ、前処理およびICPMS-2050分析の正確性が確認されました。

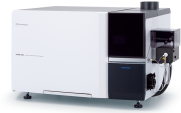
また、HgとFeについても、良好な結果が得られており、ICPMS-2050でこれらの項目を含めた一斉分析の可能性を示しました。

<参考文献>

- 1) 環境省 一般排水基準 (2025年1月参照)
<https://www.env.go.jp/water/impure/haisui.html>
- 2) 排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法 (2025年1月参照)
<https://www.env.go.jp/content/000210341.pdf>
- 3) 工業用水・工場排水試験方法一第3部：金属 JIS K0102-3-2022
- 4) 一般社団法人 日本環境測定分析協会 特性値証明書 JEMCA 0001-6、JEMCA 0001-7 模擬排水標準物質 金属成分分析用(2024年11月参照)
https://www.jemca.or.jp/wp-content/uploads/2024/03/RM_JEMCA0001-6_7_cert.pdf

▶ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



▶ ICPMS-2040/2050
ICP質量分析計

関連分野

▶ 環境

▶ 水

▶ 価格お問い合わせ

▶ 製品お問い合わせ

▶ 技術お問い合わせ

▶ その他お問い合わせ