

## 重金属の機器分析

### 1. はじめに

現在、国内外には環境調査を目的として化学分析を商業ベースで行う会社が多数存在し、土壌や地下水、あるいは生物などの様々な試料の分析を請け負っている。こうした会社では価格に応じて UV-VIS（紫外 - 可視分光法）、AAS（フレイム原子吸光分光法）、FLAA（フレイムレス原子原子吸光分光法）、ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光分析法）、ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析法）、XRF（蛍光 X 線分析法）など様々な分析メニューをラインアップしているが、高い分析精度を求めるほど、あるいは前処理に時間と労力を要する試料ほど、分析料金は必然的に高くなる。これは精度の高い分析には高額な分析装置が使われ、その維持管理も高額となるためである。

小論では「環境基本法第 16 条第 1 項による土壌の汚染に係わる環境上の条件に定められた環境基準測定法で揚げられた検液」を分析することを前提として、公定法で利用されている機器分析方法の原理と特徴について紹介したい。これらの機器はいずれも商業ベースの分析業務で使われているものであり、残土が汚染土壌かどうかを判断する上で重要である。

公定法では、採取した土壌を pH5.8~6.3 の水（量は重量体積比で土壌の 10 倍）と混合して重金属を水に溶出させて試料液を作成し、フィルターで濾過した後に検液とすると定められている。従って残土の重金属分析といっても検液中に溶解している重金属の分析をすることになり、もし重金属が溶出しなければ残土は汚染土壌にはならない。

しかし欧米では残土そのものに含まれる重金属の絶対量が問題とされており、日本でも公定法に対する見直しが迫られる可能性が高い。そのため、小論では公定法による分析機器を紹介するだけでなく、残土そのものに含まれる重金属の絶対量を測定する機器分析技術についても言及する。

### 2. 公定法で使われる機器分析の原理と特徴

採取した土壌と水とを混合して調整された検液の公定分析法では、UV-VIS（紫外 - 可視分光法）、AAS（フレイム原子吸光分光法）、FLAA（フレイムレス原子吸光分光法）、ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光分析法）、及び ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析法）が使用されている（第 1 表）。これらのうち ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析法）を除いた手法はいずれも検液中に溶存する重金属が光を吸収したり、発光したりする現象を利用したものであり、光の吸収量や発光量を電気信号に変換して重金属濃度を測定している。こうした分析手法は分光分析法と呼ばれている。

#### 2.1 紫外 - 可視分光光度計

UV-VIS（紫外 - 可視分光法）は、検液中に溶存する重金属元素を化学処理によって光吸収物質に変えた後にランプを用いて特定の波長の光を吸収させ、その光の吸収量を測定して光吸収物質となった重金属成分濃度を測定する方法である（第 1 図）。特に可視光領域での定量分析は肉眼で検液の色の濃淡を見比べることができるので、比色分析とも呼ばれる。

紫外 - 可視分光光度計の構造は比較的簡単で、タングステンランプやハロゲンランプなどを光源として使い、モノクロメーターや光学フィルターで光源から特定の波長の光を取り出し、光吸収物質となった重金属元素イオンを含む溶液のセル（試料室）に特定の波長の光を通して、その光量を光電子増倍管

やフォトダイオードで検出し、光の信号を記録するものである（第2図）。

紫外 - 可視分光光度計は小型軽量であり、特殊なガスなどを使う必要がないため、電源さえ供給できれば現場に持ち込むことも可能である。またカドミウムや六価クロム、鉛の公定法分析にも採用されている（第1表）。重金属元素を化学処理によって光吸収物質にうまく変えることができれば分析精度も0.1ppmレベルに達する。

## 2.2 原子吸光分光分析装置

AAS（フレーム原子吸光分光法）やFLAA（フレームレス原子吸光分光法）では、重金属元素を原子の蒸気にして、中空陰極ランプを用いて特定の波長の光を原子蒸気に当てる。このときに光の一部は原子にエネルギーを与えて原子の電子状態を励起させ（第3図）、特定の波長の光の吸収が光電子増倍管やフォトダイオードで検出される。原子の数が多いほど、エネルギーを失う光の量も増加するので、光の吸収量は原子の濃度に比例する。また吸収される光の波長は原子の種類によって異なるため、これらの原子の励起に適した様々な波長の光を照射する単色光ランプを使うことにより、様々な重金属の濃度を測定できる。

原子吸光分光分析装置の構造を第4図に示す。この装置は紫外 - 可視分光分析装置と同様にモノクロメーターや光電子増倍管やフォトダイオードを用いており、一種の分光光度計である。ただし原子吸光分光分析装置は光源部とモノクロメーターの間に試料原子化部（紫外 - 可視分光光度計の試料セルにあたる）がある。

フレーム原子吸光分光法では試料原子化部でアセチレンなどを燃焼させ、そのアセチレンの燃焼で発生する炎（フレーム）中に試料溶液を噴霧して、炎の中で検液中に溶存する重金属元素を原子蒸気化している。電気加熱型と呼ばれているフレームレス原子吸光分光法では試料の原子化にグラファイト炉などを用いているため、無炎で分析できる。

フレーム原子吸光分光法やフレームレス原子吸光分光法ではカドミウムやクロム、銅、鉛、亜鉛などの重金属をppmレベルの精度で分析することができるが、土壌汚染で問題とされる砒素やセレンについては感度が低い。そこでこれらの元素に対しては水素化物発生装置を原子吸光分光分析装置の試料部に接続し、溶液中で砒素やセレンを還元して気体状の水素化物（ $AsH_3$ 、 $H_2Se$ ）にして、原子吸光分光法で分析する手法（水素化物法）が公定法で認められている（第1表）。さらに水銀については還元気化装置を試料部に接続して分析する（還元気化法）方法が公定法で認められている（第1表）。

## 2.3 誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析装置

誘導結合プラズマ発光分光分析法では、高周波電力を誘導結合させて発生させるアルゴンのプラズマ（誘導結合プラズマ、ICP）の中に溶液試料を噴霧し、試料中の分析対象元素の原子を気化・励起させる。このときに励起された原子の外側の軌道の電子が、低いエネルギー順位の軌道に遷移するときに各元素特有の光を発するが、その原子スペクトルの波長や強度を測定することにより試料の分析が可能となる。

誘導結合プラズマ発光分光分析装置の構造を第5図に示す。光源部の励起電源とアルゴンガスを供給系はアルゴンのプラズマを維持するためのもので、光源部は試料導入系に直結している。この光源部では分析対象元素の原子が気化・励起させ、その原子スペクトル波長と強度の測定を集光系、分光器、検

出器で行っている。分光器として同時測定型分光器を用いることによって、多元素を同時に分析できることになる。回折格子を使って各原子のスペクトル波長を逐次追跡してその強度を測定する場合でも複数元素を短時間に測定できる。こうした多元素同時、あるいは逐次分析ができる点が、誘導結合プラズマ発光分光分析装置が原子吸光分光分析に比べて優れた点である。また誘導結合プラズマ発光分光分析装置は安定な高温プラズマを用いるため、励起効率が高くなり、分析感度も原子吸光分光分析より有利である。そのため公定法でも誘導結合プラズマ発光分光分析法は重要な位置を占めている。ただしアルゴンガスの消費量が多いため、運転コストはかなりかかる。

また、原子原子吸光分光法と同様に砒素やセレンについては感度が低いいため、これらの原子を溶液中で還元して気体状の水素化物にする水素化物法が公定法で認められている（第1表）。

誘導結合プラズマ発光分光分析法の発展型に誘導結合プラズマ（ICP）をイオン源として、プラズマ中のイオンを真空中に引き込み、質量分析計でイオン量を分析する誘導結合プラズマ質量分析法がある。この分析法では元素の検出限界がppbからpptに達するため、極微量元素の分析が可能となる。公定法ではカドミウムや六価クロム、鉛の分析で認められている（第1表）。

### 3. 蛍光X線分析装置の原理と特徴

土壤に含まれる重金属の絶対濃度を測定するためには、土壤試料をフッ化水素酸や硝酸、塩酸などを用いて溶解し、適切な化学処理を施した後に検液とし、上述した分光分析法で分析すれば良い。しかしこの方法は公定法による溶出試験に比べて遙かに手間がかかり、商業ベースで行う分析では高価となる。

土壤に含まれる重金属の絶対濃度を効率的に分析する手法として確立しているものが、蛍光X線分析法である。この分析法は固体試料を対象とした非破壊分析であり、土壤の重金属分析に限って言えばサンプルは粉にしてプレスするだけで十分である。

X線管で発生したX線（一次X線）を土壤試料に照射すると、X線は土壤構成元素の原子と相互作用を起し、原子中の電子を基底状態から励起するのに使われる。励起された原子の電子状態が基底状態に戻る際には、励起状態と基底状態との電子状態のエネルギー差に相当する蛍光X線が発生する（第6図）。この蛍光X線のエネルギーは原子に特有な値を持つため、元素の同定に利用できる。また蛍光X線の強度を測定することにより、試料中の原子の存在量を定量分析することが可能である。

蛍光X線のエネルギーを測定する手段としてはX線検出器が使われるが、検出器の種類によって蛍光分析装置は波長分散型とエネルギー分散型に分類される（第7図）。波長分散型では試料から発生する様々な波長（蛍光X線のエネルギーは波長によって変わる）の蛍光X線のうち、測定したい特定の波長の蛍光X線だけを分光結晶を用いて取り出し、そのX線強度をシンチレーションカウンターやガスフロー型比例計数管で測定している。一方、エネルギー分散型では各波長の蛍光X線をエネルギー分散型半導体検出器で検出し、蛍光X線のエネルギーに比例したパルス高の電気信号を計測して直接X線スペクトルを得ている。

波長分散型蛍光X線分析装置は分光結晶やシンチレーションカウンターやガスフロー型比例計数管を装備し、かつX線管球を水で冷やさなくてはならないため冷却水循環装置が必要で、一般に大型の装置となる。しかし分析精度はエネルギー分散型のものより高い。

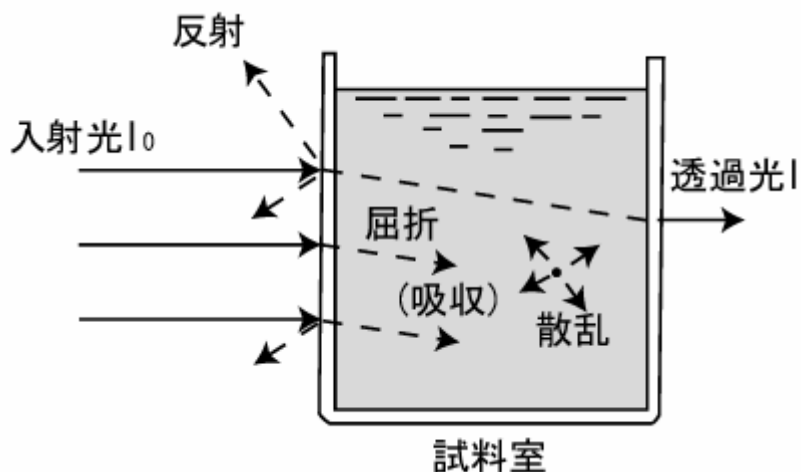
エネルギー分散型蛍光X線分析装置は小型で空冷式のX線管球を使用するため、特別な冷却水循環装

置は必要なく、小型・軽量で現場に携帯することができる。また従来のエネルギー分散型蛍光X線分析装置に使われていたエネルギー分散型半導体検出器は、液体窒素で検出器を冷却する必要があったため、運転コストがかかっていたが、最近では液体窒素を使用しない検出器を搭載した装置も市販されるようになった。

基準値・測定方法	基準値		原子吸光分光法				ICP-AES		ICP-MS	紫外 可視 分光法
	土壌	産業廃棄物	フレーム	還元気化	水素化物	電気加熱	ICP	水素化物		
ヒ素 (As)	0.01mg/L	0.3 mg/L								
ベリリウム (Be)	-	-								
カドミウム (Cd)	0.01 mg/L	0.3 mg/L								
六価クロム (Cr)	0.05 mg/L	1.5 mg/L								
銅 (Cu)	125mg/kg (農地)	-								
総水銀 (Hg)	0.0005 mg/L	0.005 mg/L								
アルキル水銀	N.D.	N.D.								
鉛 (Pb)	0.01 mg/L	0.3 mg/L								
セレン (Se)	0.01 mg/L	0.3 mg/L								

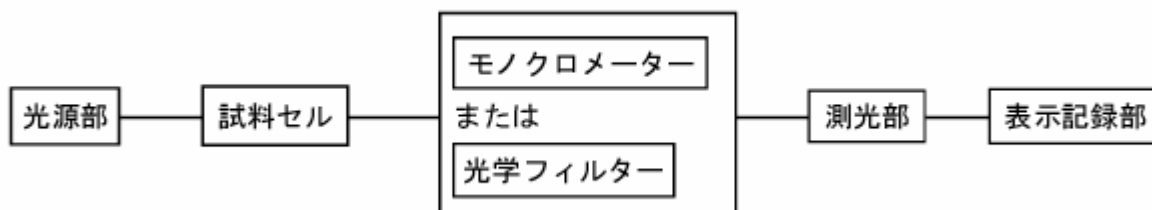
公定分析法 : 土壌環境基準 : 廃棄物環境基準

第1表 各種基準と測定法

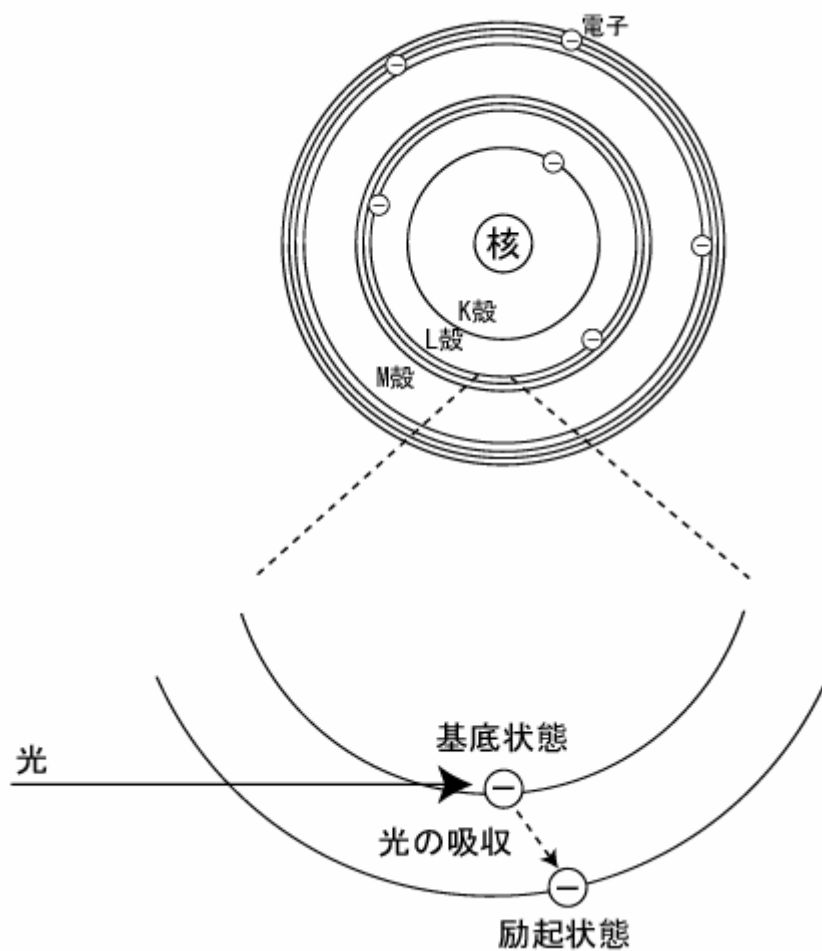


第1図 紫外 可視分光光度計の試料セル内の光吸収物質となった重金属成分の光照射現象

入射光( $I_0$ )と透過光( $I$ )の強度比により重金属成分濃度を測定。 $I/I_0$ を透過度といい、 $\log I/I_0$ を吸光度という。紫外 可視分光光度計は、吸光度を測定し、比例関係から濃度を求める方法である。

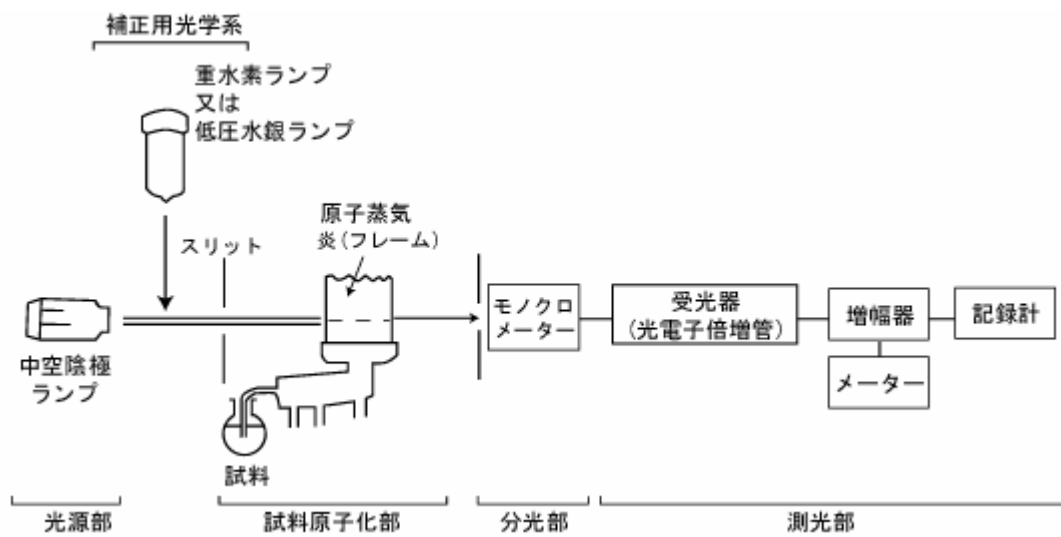


第2図 紫外 - 可視分光光度計の基本構成例

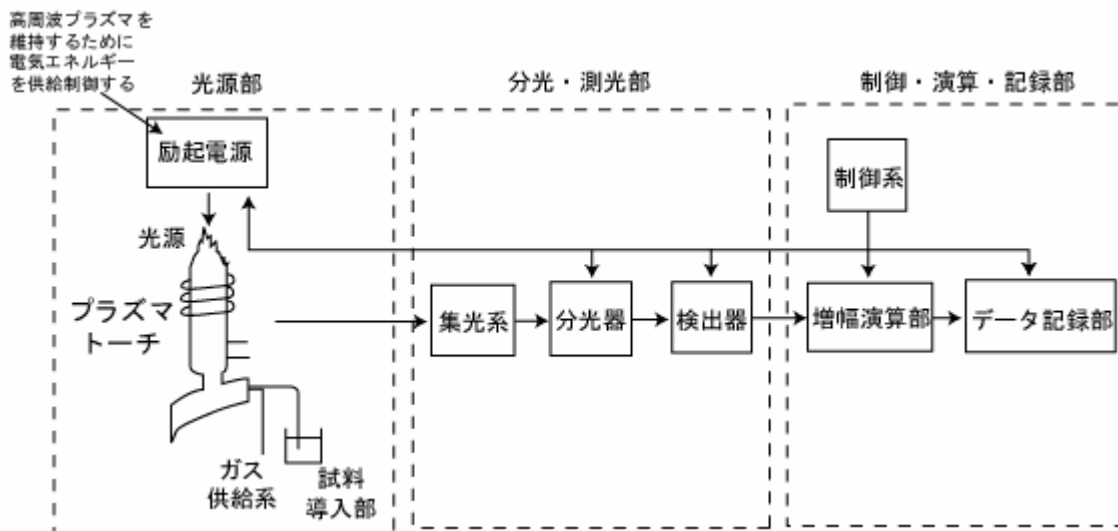


第3図 原子の基底状態と励起状態

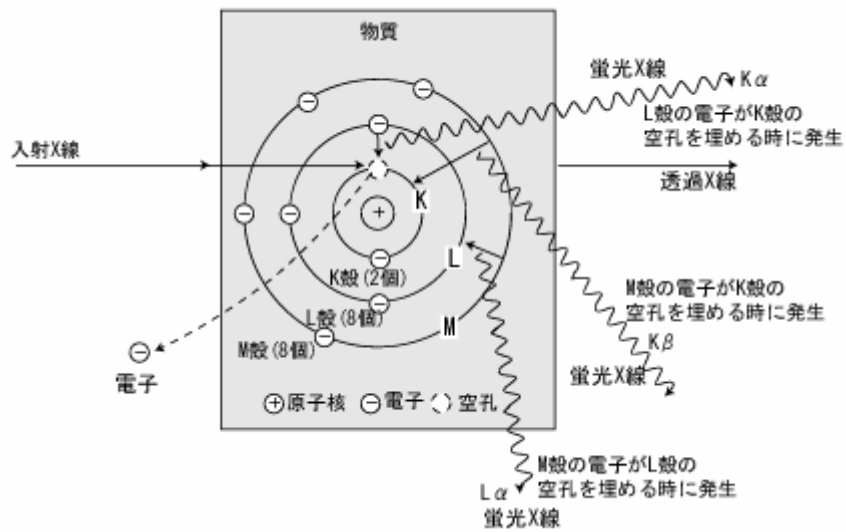
光の吸収により電子が基底状態から励起状態に遷移する



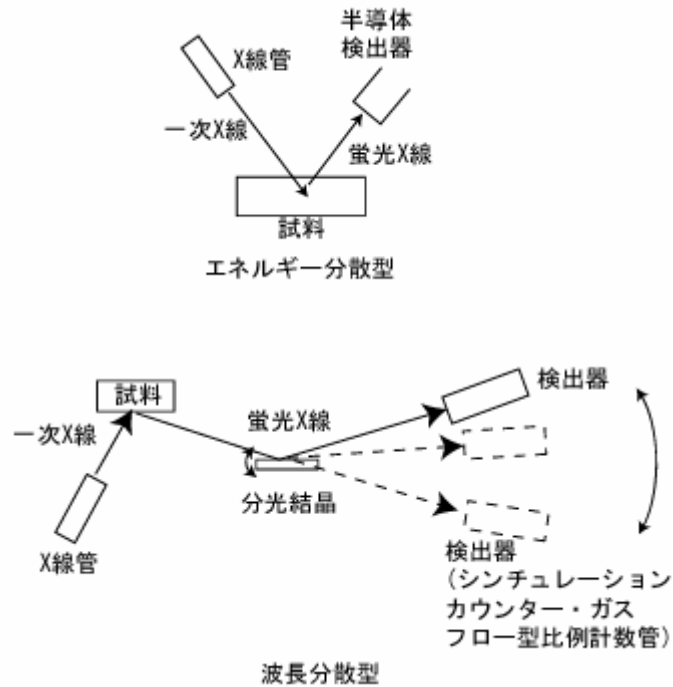
第4図 原子吸光分光分析装置の基本概念図



第5図 誘導結合プラズマ発光分光分析装置の基本概念図



第6図 X線と物質の相互作用



第7図 蛍光X線分析装置(波長分散型・エネルギー分散型)の比較