



誘導結合プラズマ質量分析法による下水汚泥中の重金属の分析

北 田 久美子*

伊 藤 歩**

相 澤 治 郎***

海 田 輝 之****

1. はじめに

下水処理場から発生する下水汚泥の量は、下水道普及率の増加とともに今後も増加すると考えられるが、埋立処分地の確保が困難になりつつある。このため、緑農地や建設資材への利用など、下水汚泥の有効利用が注目されている。一方、下水中に含まれる重金属は下水処理過程で汚泥に濃縮されるため、汚泥中の重金属の含有量やその挙動を把握することは、下水汚泥を安全に有効利用するためには不可欠である。

下水試験法の改訂に伴い、下水および下水汚泥中の重金属の分析方法として、従来の吸光光度法、原子吸光法¹⁾に加え、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法が新たに追加された²⁾。ICP発光分光分析法 (ICP-AES)、ICP質量分析法 (以下ICP-MSとする) はどちらも誘導結合プラズマ (ICP) を利用した元素分析方法であるが、多元素同時分析を高感度で行うことが可能であり、検量線の直線範囲が広いという特徴を持つ。特に、ICP-MSはpptからppmオーダーの試料を直接測定することが可能であり、海水、河川水、水道水、生体関連試料あるいは半導体試料などの微量元素分析への適用が報告されている^{3)~8)}。しかしながら、下水汚泥や土壌、底質などのマトリックス濃度が

非常に高い試料をICP-MSを用いて分析した報告は少ない。

ICP-MSは、分析試料をアルゴンプラズマによってイオン化し、電界を利用してイオンを束束させ、質量分析計で質量別に検出するものである。このため、測定における主な干渉は、分析目的元素の一価イオンと等しい質量対電荷比 (m/z) を持つその他のイオンの存在によって生じる⁹⁾。干渉を起こすイオンは、アルゴンガスに由来する分子イオンや、試料中に共存する元素の同位体イオン、二価イオンおよび分子イオンなどである。したがって、下水汚泥中の重金属の分析にICP-MSを用いる場合、汚泥中のマトリックスや前処理に使用される酸などによって、分析目的元素への干渉が起こることが予測される。

一方、改訂に伴い、試料の前処理方法についても、使用機器および目的元素ごとに細分化された。汚泥の前処理方法として、原子吸光法による測定には、従来の「硝酸・塩酸 (王水) 煮沸法」¹⁾に代わり、「硝酸と塩酸による煮沸溶出法」および「硝酸と塩酸による分解法」²⁾が適用され、このうち「硝酸と塩酸による煮沸溶出法」は、ICP-MSへの適用も推奨されている。

そこで、本研究では、前処理方法の比較、酸添加実験、添加回収実験等を行い、クリーンルームや超純水製造装置を有しない実験室において、

ICP-MSを用いて下水汚泥中の重金属を分析する場合の実際的な条件を検討した。

2. 実験装置および実験方法

2.1 前処理方法の検討

2.1.1 目的

「硝酸・塩酸（王水）煮沸法」, 「硝酸と塩酸による煮沸溶出法」および「硝酸と塩酸による分解法」について, 各分解方法による分解の程度を確認するため, 下水汚泥試料に3種類の分解方法を適用し, 原子吸光法により分解液中の重金属濃度を測定し, 汚泥中の重金属含有量を比較した。

2.1.2 試料および試薬

本研究で使用した下水汚泥試料は, 全て岩手県北上川上流流域下水道都南処理区の浄化センターから採取した消化脱水汚泥（含水率83.2~83.7%）である。また, 分解には特級の硝酸・塩酸（関東化学）を用い, 分解液の作製および測定用試料の希釈は蒸留水で行った。蒸留装置（東京理化学器械製, SA-2000E型）は, イオン交換後に蒸留するタイプである。

2.1.3 分解方法

A) 硝酸・塩酸（王水）煮沸法¹⁾

湿潤試料20.0gをビーカーにとり, 硝酸15mlおよび塩酸45mlを加えて時計皿で覆い, 熱板上で内容物が5~10mlになるまで緩やかに加熱分解したのち放冷し, 100ml定容とした。これを孔径0.1 μ mのメンブレンフィルターでろ過し, 分解液とした。

B) 硝酸と塩酸による煮沸溶出法²⁾

湿潤試料20.0gをビーカーにとり, 塩酸30mlおよび硝酸30mlを加え, 加熱器上で液量が約5mlになるまで30分以上加熱分解し, 放冷後, 塩酸（1+10）20mlを加えて容器内壁を洗い落としながら5~6分間加熱して残留物を溶解した。放冷後, 100ml定容とし, 孔径0.1 μ mのメンブレンフィルターでろ過し, 分解液とした。

C) 硝酸と塩酸による分解法²⁾

湿潤試料20.0gをビーカーにとり, 塩酸10mlおよび硝酸10mlを加え, 加熱器上で乾固間まで緩やかに加熱分解し, 放冷後, 再び塩酸10ml

および硝酸10mlを加え, 混合物が淡黄褐色となるまで3回有機物の分解を繰り返した。放冷後, 塩酸（1+1）5mlを加えて容器内壁を洗い落としながら数分間加熱溶出したのち, 再度放冷し, 100ml定容とし, 孔径0.1 μ mのメンブレンフィルターでろ過し, 分解液とした。

2.1.4 測定

原子吸光光度計はSHIMADZU製 AA-680を用い, 分解液のCd, Ni, Cr, Pb, Cu, Mn, Zn, Fe濃度を検量線法で測定した。本装置はアセチレン・空気フレーム式であるが, このフレームではCrの測定時にFeによる負の干渉が生じる。この干渉を抑制するにはアセチレン・一酸化二窒素フレームを用いるか²⁾, 検量線用標準液のマトリックスマッチングが有効であるが¹⁰⁾, 今回はこれらの操作は行わなかった。なお, 分解・測定操作は, 採取日が異なる下水汚泥試料について, 全く同じ方法で2回行い, 分解方法の再現性を確認した。

2.2 希釈・添加回収実験

2.2.1 目的

下水汚泥中の重金属は, 各元素ごとにさまざまな濃度レンジで存在する。例えば, 本研究で使用した汚泥では, 乾燥重量1kg当り, Cdでは概ね3mg程度であるが, Caでは30g近く含まれている。このような条件で, ICP-MSを用いて多くの元素を迅速かつ正確に測定するには, 各元素ごとに適切に希釈した試料を用いなければならない。また, ICP-MSにおけるマトリックスの影響を軽減するには希釈が有効である¹⁰⁾。そこで, 各元素ごとの測定に最適な濃度レンジを把握するために, 下水汚泥を酸で分解した試料を数段階に希釈する希釈実験を行った。さらに, 分析の正確さを確認するため, 希釈した試料に濃度既知の標準液を添加する添加回収実験を行った。

2.2.2 試料および試薬

下水汚泥試料は, 2.1.2の汚泥10.0gを, 電子工業用の硝酸および塩酸（関東化学）を用いて「硝酸・塩酸（王水）煮沸法」で分解し, 分解液を10倍, 100倍, 1000倍, 10000倍に希釈して調製し, これを「汚泥希釈試料（標準液無添加試料）」とした。なお, 無希釈の分解液は, マトリックス濃度が非常に高く, 塩類の析出による試料導入系

の目詰まり等の物理干渉を起こす可能性があるため¹⁰⁾、測定は行わなかった。標準液としては、Al, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pbの原子吸光用標準原液（関東化学, 1000 mg/l）を用いて、各元素の濃度が5000 µg/lとなるように混合標準原液を作製した。この混合標準原液を、それぞれの「汚泥希釈試料」に、試料中の重金属濃度が0.5, 5, 50, 500 µg/l増加するように添加して「標準液添加試料」とした。また、検量線作成用標準液は、上記の混合標準原液を用いて、0.1~1000 µg/lの濃度範囲で作製した。汚泥試料と標準液の作製および希釈は2.1.2で示した蒸留水で行い、全ての標準液および測定用試料は硝酸の濃度が0.5%となるように調製した。

2.2.3 測定

ICP-MSは横河アナリティカルシステムズ製HP 4500を用い、上記11元素を内標準法¹⁰⁾で測定した。本装置のプラズマトーチとネブライザは、それぞれ標準トーチとパピントンタイプである。測定質量数は、明らかに測定が困難な⁴⁰Ca, ⁵²Cr, ⁵⁶Fe, ⁵⁸Niは除外し²⁾、²⁷Al, ⁴³Ca, ⁴⁴Ca, ⁵³Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁷Fe, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁵Cu, ⁶⁶Zn, ⁶⁷Zn, ⁶⁸Zn, ⁷⁵As, ¹¹¹Cd, ¹¹⁴Cd, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pbとした。また、本装置では、分子イオンによる干渉を補正したり、同位体を足し合わせて測定する干渉補正式を適用することができるため、⁷⁵As, ¹¹¹Cd, ²⁰⁶Pbの測定に関して、干渉補正式を用いた場合についても検討した。干渉補正式としては、U.S.EPA Method 200.8で使用されている式(1)~(3)を用いた。以後、干渉補正式を用いた場合を⁷⁵As(補)、¹¹¹Cd(補)、²⁰⁶Pb(補)と表す。内標準元素とし

ては、Al, Ca, CrにはScを、Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, AsにはCoを、CdにはIn, PbにはBiを適用し、検量線作成用標準液および測定用試料の全てにこれらの内標準元素を200 µg/lとなるように添加した。この測定の際の主な装置運転条件を表-1の①に示す。

$${}^{75}\text{As} = {}^{75}\text{C} - 3.127 \times ({}^{77}\text{C} - 0.815 \times {}^{82}\text{C}) \quad (1)$$

$${}^{111}\text{Cd} = {}^{111}\text{C} - 1.073 \times ({}^{108}\text{C} - 0.712 \times {}^{106}\text{C}) \quad (2)$$

$${}^{206}\text{Pb} = {}^{206}\text{C} + {}^{207}\text{C} + {}^{208}\text{C} \quad (3)$$

^xC: 質量数 x のカウント数

2.3 酸添加実験

2.3.1 目的

ICP-MSによる分析では、硝酸酸性の溶液を用いることが推奨されている。これは、硝酸によるバックグラウンドは純水とほぼ等しく、窒素を含む分子イオンが特に増加することはないためである⁹⁾。一方、試料中に塩酸や硫酸が存在すると、塩素原子や硫黄原子を含む分子イオンによる干渉が起こる場合がある。下水汚泥の分解に「2.1 前処理方法の検討」で述べたような方法を適用した場合、調製された分解液には塩酸が揮散せずに残存する可能性がある。また、下水汚泥中の重金属を溶出除去する場合、汚泥のpHを低下させるために硫酸を添加する方法が報告されている^{11)~13)}。そこで、既知濃度の標準液試料に塩酸、硫酸あるいは硝酸を添加し、各測定元素に及ぼす酸濃度の影響について検討した。

2.3.2 試料および試薬

混合標準液は2.2.2と同様の方法により作成し、これを希釈して50 µg/l, 500 µg/lの標準液試料

表-1 ICP-MSの運転条件

| | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ |
|----------------|------|------|------|------|------|
| R F パワー (W) | 1350 | 1350 | 1350 | 1350 | 1350 |
| サンプリング位置 (mm) | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| トーチ水平位置 (mm) | 0 | -0.1 | 0 | 0 | -0.1 |
| トーチ垂直位置 (mm) | -0.2 | -0.2 | -0.2 | -0.2 | -0.2 |
| プラズマガス (L/min) | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| キャリアガス (L/min) | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 |
| 積分時間 (sec) | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 繰り返し回数 (回) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |

を調製した。この標準液試料に、塩酸または硫酸で0.0005～5%，硝酸で0.5～30%の酸濃度になるように酸を添加したものを測定用試料とした。検量線作成用の標準液も2.2.2と同様に調製した。塩酸、硫酸および硝酸は電子工業用（関東化学）を用い、希釈には全て蒸留水を用いた。なお、測定用試料のうち、塩酸、硫酸を添加した試料には、検量線用標準液との硝酸濃度のマッチングのため、硝酸を濃度が0.5%となるように添加した。

2.3.3 測定

測定機器、内標準元素などは2.2.3と同様である。測定質量数は、²⁷Al, ⁴⁴Ca, ⁵³Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁷Fe, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁶Zn, ⁷⁵As, ⁷⁵As(補), ¹¹¹Cd, ²⁰⁸Pbとした。この測定の際の主な装置運転条件を表-1の②～④に示す。なお、②は塩酸添加実験時、③は硫酸添加実験時、④は硝酸添加実験時の条件である。

2.4 下水汚泥中の重金属の定量

2.4.1 目的

2.1～2.3の各実験で得られた結果をもとに、ICP-MSで下水汚泥中の重金属を定量した。ICP-MSでの定量値の正確さを確認するため、同じ汚泥試料をICP-MSと原子吸光法の二つの方法で測定し、比較した。

2.4.2 試料および測定

汚泥試料は、「2.1 前処理方法の検討」において2回目の実験で作成した3種類の分解方法の試料を用いた。これらの試料を適宜希釈し、ICP-MSにより内標準法で測定した。測定機器、内標

準元素などは2.2.3と、測定質量数は2.3.3と同様である。この測定の際の主な装置運転条件を表-1の⑤に示す。なお、原子吸光法による測定は2.1.4と同一である。

3. 実験結果および考察

3.1 前処理方法の検討

表-2, 3に2.1.3の3種類の方法で分解し、原子吸光法で測定した2回の実験結果をそれぞれ示す。1回目、2回目のいずれにおいても、Crを除く全ての金属で、A)硝酸・塩酸(王水)煮沸法→B)硝酸と塩酸による煮沸溶出法→C)硝酸と塩酸による分解法の順で高い含有量を示した。このことから、A法と比較してB法およびC法(3回の分解)では、汚泥が十分に分解されないと考えられる。また、FeでA法→B法→C法の順で含有量が多くなったのに対し、CrではC法→B法→A法の順で含有量が多くなった。これは、2.1.4で述べたような試料中のFeによる負の干渉も一因ではないかと思われる。

3.2 希釈・添加回収実験の結果

3.2.1 検出限界

ICP-MSにおける検出限界は、一般に、測定目的元素を全く含まないブランク溶液のカウント値と、10 μg/l 標準溶液のカウント値を用いて、次式で表される⁹⁾。

$$D.L. = \frac{3\sigma \times 10}{(S - B)} \tag{4}$$

表-2 各分解方法による下水汚泥中の重金属含有量 (1回目) (単位: mg/kg-dry sludge)

| 分解方法 | Cd | Ni | Cr | Pb | Cu | Mn | Zn | Fe |
|------------------|------|------|------|------|-----|-----|----------------------|----------------------|
| A) 硝酸・塩酸(王水)煮沸法 | 2.76 | 26.5 | 4.50 | 46.9 | 358 | 595 | 1.30×10 ³ | 1.79×10 ⁴ |
| B) 硝酸と塩酸による煮沸溶出法 | 2.64 | 25.6 | 7.66 | 46.2 | 335 | 548 | 1.24×10 ³ | 1.61×10 ⁴ |
| C) 硝酸と塩酸による分解法 | 2.39 | 23.8 | 7.39 | 43.1 | 318 | 531 | 1.16×10 ³ | 1.53×10 ⁴ |

表-3 各分解方法による下水汚泥中の重金属含有量 (2回目) (単位: mg/kg-dry sludge)

| 分解方法 | Cd | Ni | Cr | Pb | Cu | Mn | Zn | Fe |
|------------------|------|------|------|------|-----|-----|----------------------|----------------------|
| A) 硝酸・塩酸(王水)煮沸法 | 2.83 | 28.4 | 4.61 | 55.4 | 406 | 607 | 1.38×10 ³ | 1.76×10 ⁴ |
| B) 硝酸と塩酸による煮沸溶出法 | 2.83 | 27.5 | 8.19 | 50.8 | 389 | 570 | 1.38×10 ³ | 1.57×10 ⁴ |
| C) 硝酸と塩酸による分解法 | 2.65 | 25.9 | 8.42 | 49.0 | 373 | 540 | 1.32×10 ³ | 1.52×10 ⁴ |

$D.L.$: 検出限界 ($\mu\text{g/l}$)

σ : ブランク溶液の標準偏差

S : $10 \mu\text{g/l}$ 標準溶液のカウント値

B : ブランク溶液のカウント値

各元素について、この式を用いて算出した検出限界を表-4に示す。ブランク溶液には蒸留水を用いたが、検出限界は、Ca, Feを除き、 $1 \mu\text{g/l}$ 以下の値が得られた。

3.2.2 検量線

検量線は、各元素について、 $0 \sim 1000 \mu\text{g/l}$, $0 \sim 100 \mu\text{g/l}$, $0 \sim 10 \mu\text{g/l}$, $0 \sim 1 \mu\text{g/l}$ の4種類の濃度範囲で、それぞれ4点プロットで作成し、試料の測定濃度に近い濃度範囲の検量線を選択して定量に用いた。例として、図-1~8に ^{44}Ca および ^{63}Cu の各濃度範囲における検量線を示す。 ^{44}Ca では、検量線の濃度範囲が低くなるに従い、蒸留水のバックグラウンドが顕著になったが、 ^{63}Cu

表-4 ICP-MSの検出限界

(単位: $\mu\text{g/l}$)

| | | | | | | | | | |
|------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| 元素 | ^{27}Al | ^{43}Ca | ^{44}Ca | ^{53}Cr | ^{55}Mn | ^{57}Fe | ^{60}Ni | ^{63}Cu | ^{65}Cu |
| 検出限界 | 0.414 | 5.323 | 2.447 | 0.048 | 0.064 | 1.968 | 0.072 | 0.051 | 0.046 |
| 元素 | ^{66}Zn | ^{67}Zn | ^{68}Zn | ^{75}As | ^{111}Cd | ^{114}Cd | ^{206}Pb | ^{208}Pb | |
| 検出限界 | 0.068 | 0.125 | 0.188 | 0.033 | 0.024 | 0.019 | 0.030 | 0.519 | |

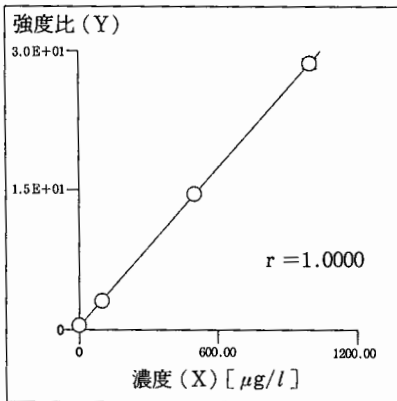


図-1 ^{44}Ca の検量線 ($0 \sim 1000 \mu\text{g/l}$)

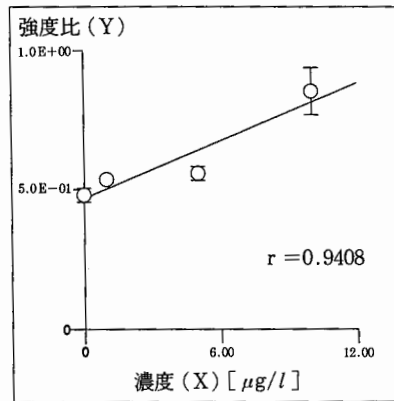


図-3 ^{44}Ca の検量線 ($0 \sim 10 \mu\text{g/l}$)

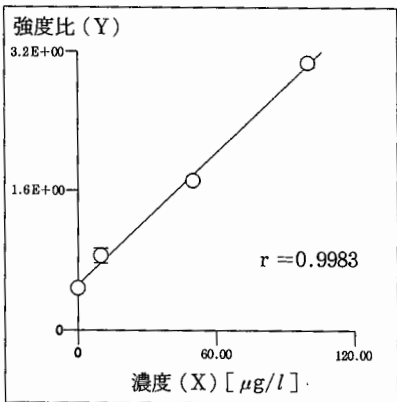


図-2 ^{44}Ca の検量線 ($0 \sim 100 \mu\text{g/l}$)

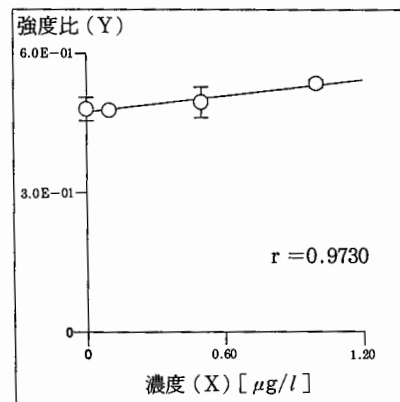


図-4 ^{44}Ca の検量線 ($0 \sim 1 \mu\text{g/l}$)

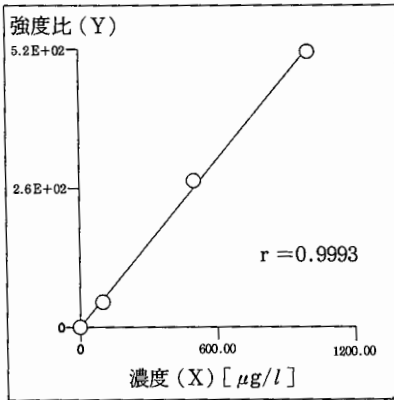


図-5 ⁶³Cuの検量線 (0~1000 µg/l)

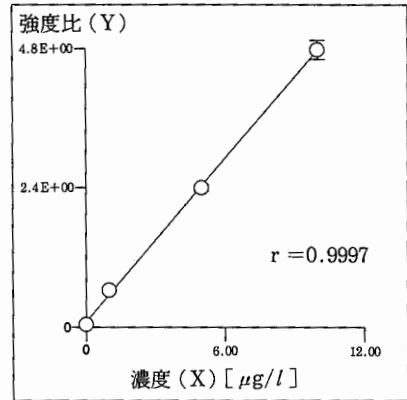


図-7 ⁶³Cuの検量線 (0~10 µg/l)

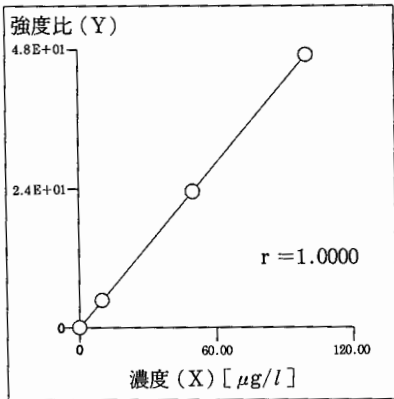


図-6 ⁶³Cuの検量線 (0~100 µg/l)

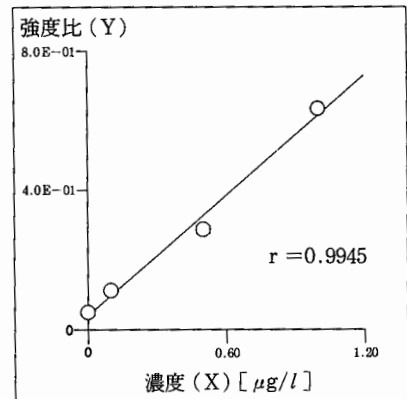


図-8 ⁶³Cuの検量線 (0~1 µg/l)

ではいずれの濃度範囲でも良好な検量線が得られた。²⁷Al, ⁴³Ca, ⁵⁷Fe, ⁶⁶Zn, ⁶⁷Zn, ⁶⁸Zn, ²⁰⁶Pb (補), ²⁰⁸Pbは⁴⁴Caと同様の傾向を示し、それ以外の金属では⁶³Cuと同様であった。表-5に、各濃度範囲における各金属の相関係数を示す。0~1000 µg/lの検量線では、全ての金属で良好な直線性が得られ、相関係数は0.99以上であった。しかしながら、0~1.0 µg/lの検量線では、⁴³Ca, ⁴⁴Ca, ⁵⁷Fe, ²⁰⁶Pb (補), ²⁰⁸Pbで、切片およびばらつきが大きく、相関係数は0.98以下であった。これは、蒸留水のバックグラウンドが大きいこと、また、⁵⁷FeではArに起因する分子イオンの干渉があるためと考えられるが、前者については、超純水を使用することにより改善されると思われる⁹⁾。

3.2.3 希釈の影響

希釈倍率の変化に伴う試料の測定値の変動を次式によって定義し、評価した。

$$H = \frac{C_{\min}}{C_{\max}} \times 100 \quad (5)$$

H : 希釈倍率の変化に伴う試料の測定値の変動 (%)

C min, C max : 汚泥希釈試料測定値に希釈倍率を乗じた定量値の最小値および最大値 (µg/l)

表-6~11に、各金属の希釈倍率の変化に伴う試料の測定値の変動を示す。変動の算出には、原則として、定量値の最大値および最小値を用いたが、元素により測定値が検出限界に近い場合には、その値を除き、表中の*印をつけた値を用いて算出した。²⁷Al, ⁴³Ca, ⁴⁴Ca, ⁵⁷Feでは90%以上、

表-5 相関係数

| 検量線濃度範囲 | ²⁷ Al | ⁴³ Ca | ⁴⁴ Ca | ⁵³ Cr | ⁵⁵ Mn | ⁵⁷ Fe | ⁶⁰ Ni | ⁶³ Cu | ⁶⁵ Cu | ⁶⁶ Zn |
|-------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|-------------------|----------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-------------------|
| 0~1000 µg/l | 0.9999 | 0.9999 | 1.0000 | 0.9999 | 0.9995 | 0.9995 | 0.9996 | 0.9993 | 0.9998 | 0.9994 |
| 0~100 µg/l | 0.9986 | 0.9955 | 0.9983 | 0.9999 | 1.0000 | 0.9995 | 1.0000 | 1.0000 | 1.0000 | 1.0000 |
| 0~10 µg/l | 0.9974 | 0.9118 | 0.9408 | 1.0000 | 0.9997 | 0.8555 | 0.9998 | 0.9997 | 0.9994 | 0.9995 |
| 0~1 µg/l | 0.9802 | 0.9383 | 0.9730 | 0.9985 | 0.9977 | 0.7781 | 0.9998 | 0.9945 | 0.9921 | 0.9892 |
| 検量線濃度範囲 | ⁶⁷ Zn | ⁶⁸ Zn | ⁷⁵ As | ⁷⁵ As(補) | ¹¹¹ Cd | ¹¹¹ Cd(補) | ¹¹⁴ Cd | ²⁰⁶ Pb | ²⁰⁶ Pb(補) | ²⁰⁸ Pb |
| 0~1000 µg/l | 0.9999 | 0.9998 | 0.9996 | 0.9996 | 1.0000 | 1.0000 | 0.9961 | 0.9999 | 0.9997 | 0.9999 |
| 0~100 µg/l | 1.0000 | 1.0000 | 0.9999 | 0.9999 | 0.9999 | 0.9999 | 1.0000 | 0.9892 | 0.9873 | 0.9861 |
| 0~10 µg/l | 0.9994 | 0.9991 | 0.9999 | 1.0000 | 0.9999 | 0.9999 | 1.0000 | 0.9998 | 0.9976 | 0.9904 |
| 0~1 µg/l | 0.9916 | 0.9821 | 0.9975 | 0.9982 | 1.0000 | 0.9998 | 1.0000 | 0.9998 | 0.6276 | 0.0394 |

表-6 ICP-MSによる²⁷Al, ⁴³Ca, ⁴⁴Ca, ⁵⁷Feの回収率

| 元素名 | | ²⁷ Al | | ⁴³ Ca | | ⁴⁴ Ca | | ⁵⁷ Fe | |
|--------------|---|------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|
| <i>Cn(D)</i> | | 40.5(10000) | | 46.1(10000) | | 44.3(10000) | | 25.6(10000) | |
| S(Cs) | R | 5(4.55) | 129.0 | 5(2.40) | 317.5 | 5(2.59) | 318.5 | 5(1.32) | 337.6 |
| | | 50(53.1) | 111.9 | 50(50.1) | 98.8 | 50(47.3) | 107.1 | 50(48.1) | 112.2 |
| | | 500(507) | 92.0 | 501(508) | 98.0 | 500(501) | 99.1 | 500(522) | 94.6 |
| <i>Cn(D)</i> | | 380.1(1000) | | 439.6(1000) | | 446.4(1000) | | 276.5(1000) | |
| S(Cs) | R | 50(53.1) | 66.8 | 50(50.1) | 137.8 | 50(47.3) | 117.8 | 50(48.1) | 69.2 |
| | | 500(507) | 101.7 | 501(508) | 104.3 | 500(501) | 104.5 | 500(522) | 95.3 |
| H | | 93.8 | | 95.4 | | 99.2 | | 92.6 | |

Cn: 汚泥希釈試料(標準液無添加試料)測定値(µg/l)

D: 希釈倍率 S: 標準液濃度(µg/l)

R: 回収率(%) Cs: 標準液測定値(µg/l)

H: 希釈倍率の変化に対する試料の測定値の変動(%)

⁵⁵Mn, ⁶⁶Zn, ⁶⁷Zn, ⁶⁸Znでは3段階の希釈で80%以上の良好な値を示し、希釈による影響が少ないことが確認された。⁵³Cr, ⁶⁰Ni, ⁷⁵As, ⁷⁵As(補), ¹¹¹Cd, ¹¹¹Cd(補), ¹¹⁴Cdでは、100倍および10倍希釈の測定値の間で変動は85%以上であった。⁶³Cuでは、4段階の希釈で80%以上の値を示し、⁶⁵Cuでは⁶³Cuよりも若干変動が大きくなった。²⁰⁶Pb, ²⁰⁶Pb(補), ²⁰⁸Pbでは、変動が70%代の値を示し、ばらつきが見られた。この原因としては、繰り返し測定におけるイオンカウント値が不安定で標準偏差が大きく、他の金属に比べ感度が良くなかったことが考えられる。

3.2.4 回収率

回収率Rを次式によって定義し、算出した。

$$R = \frac{Ca - Cn}{Cs} \times 100 \quad (6)$$

R: 回収率(%)

Cs: 標準液測定値(µg/l)

Ca: 標準液添加試料測定値(µg/l)

Cn: 標準液無添加試料測定値(µg/l)

回収率は、汚泥試料の10000倍、1000倍、100倍、10倍希釈試料の測定濃度を基準とし、その濃度と等しいオーダーか、1オーダー高いあるいは1オーダー低い濃度となるように標準液を添加した場合について求めた。

表-6に、²⁷Al, ⁴³Ca, ⁴⁴Ca, ⁵⁷Feの回収率を示す。これら4金属は、蒸留水中のバックグラウンドが高いために数µg/l~数十µg/lオーダーでの測定が困難であるが、いずれの希釈倍率でも、数百µg/lオーダーで100±10%程度の比較的良好な回収率が得られた。また⁴³Caと⁴⁴Caでは、回収率および試料の測定値にはほとんど差は見られ

表-7 ICP-MSによる⁵⁵Mn, ⁶⁶Zn, ⁶⁷Zn, ⁶⁸Znの回収率

| 元素名 | | ⁵⁵ Mn | | ⁶⁶ Zn | | ⁶⁷ Zn | | ⁶⁸ Zn | |
|-------|---|------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|
| Cn(D) | | 1.24(10000) | | 2.10(10000) | | 2.36(10000) | | 2.22(10000) | |
| S(Cs) | R | 0.5(0.455) | 90.1 | 0.5(0.431) | 81.7 | 0.5(0.424) | 13.5 | 0.5(0.396) | 105.2 |
| | | 5(4.82) | 101.2 | 5(4.91) | 98.9 | 5(4.98) | 99.4 | 5(4.88) | 104.8 |
| | | 50(50.3) | 98.9 | 50(50.3) | 96.7 | 50(50.3) | 97.0 | 50(50.6) | 98.5 |
| Cn(D) | | 12.1(1000) | | 24.4(1000) | | 25.3(1000) | | 25.0(1000) | |
| S(Cs) | R | 5(4.82) | 106.3 | 5(4.91) | 95.2 | 5(4.98) | 100.2 | 5(4.88) | 102.1 |
| | | 50(50.3) | 97.9 | 50(50.3) | 91.1 | 50(50.3) | 92.4 | 50(50.6) | 94.5 |
| | | 500(522) | 95.9 | 500(523) | 95.7 | 500(510) | 98.3 | 500(514) | 97.5 |
| Cn(D) | | 100.5(100) | | 204.9(100) | | 221.0(100) | | 222.7(100) | |
| S(Cs) | R | 50(50.3) | 122.2 | 50(50.3) | 111.3 | 50(50.3) | 116.1 | 50(50.6) | 116.2 |
| | | 500(522) | 102.9 | 500(523) | 107.4 | 500(510) | 105.2 | 500(514) | 105.8 |
| H | | 81.0 | | 83.8 | | 87.4 | | 88.8 | |

表-8 ICP-MSによる⁵³Cr, ⁶⁰Ni, ⁷⁵As, ⁷⁵As(補)の回収率

| 元素名 | | ⁵³ Cr | | ⁶⁰ Ni | | ⁷⁵ As | | ⁷⁵ As(補) | |
|-------|---|------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|---------------------|-------|
| Cn(D) | | 0.688(1000) | | 0.665(1000) | | 0.346(1000) | | 0.082(1000) | |
| S(Cs) | R | 0.5(0.467) | 100.3 | 0.5(0.490) | 94.5 | 0.5(0.454) | 115.7 | 0.5(0.460) | 111.2 |
| | | 5(4.96) | 103.4 | 5(5.04) | 104.1 | 5(4.95) | 102.6 | 5(4.96) | 102.8 |
| Cn(D) | | *10.2(100) | | *5.15(100) | | *2.80(100) | | *1.92(100) | |
| S(Cs) | R | 0.5(0.467) | 100.3 | 0.5(0.490) | 94.5 | 0.5(0.454) | 115.7 | 0.5(0.460) | 111.2 |
| | | 5(4.96) | 103.4 | 5(5.04) | 104.1 | 5(4.95) | 102.6 | 5(4.96) | 102.8 |
| | | 50(48.9) | 159.5 | 50(50.2) | 101.6 | 50(51.1) | 99.9 | 50(51.2) | 99.8 |
| Cn(D) | | *87.5(10) | | *45.5(10) | | *29.1(10) | | *20.0(10) | |
| S(Cs) | R | 5(4.96) | 105.4 | 5(5.04) | 107.5 | 5(4.95) | 209.2 | 5(4.96) | 176.5 |
| | | 50(48.9) | 143.1 | 50(50.2) | 98.8 | 50(51.1) | 128.0 | 50(51.2) | 124.1 |
| | | 500(511) | 104.6 | 500(518) | 90.5 | 500(519) | 116.9 | 500(519) | 116.5 |
| H | | *85.8 | | *88.3 | | *96.2 | | *96.0 | |

ないが、⁴⁴Caの方が同位体の天然存在比が高く、安定した測定ができるため、Caの測定には質量数44を用いればよいと考えられる。

表-7に⁵⁵Mn, ⁶⁶Zn, ⁶⁷Zn, ⁶⁸Znの回収率を示す。Mn, Znでは、ほぼ全ての濃度範囲で良好な回収率が得られ、広範囲の濃度で安定した定量ができることが確認された。また、Znに関しては、1つの測定値を除き、3つの同位体で顕著な差は見られなかったため、天然存在比の高い質量数66を測定に用いればよいと考えられる。

表-8に⁵³Cr, ⁶⁰Ni, ⁷⁵As, ⁷⁵As(補)の回収率を示す。⁵³Crでは、回収率が若干高めとなったが、⁶⁰Niでは1つの値を除いて全ての希釈倍率で、As

では100倍および1000倍希釈試料でほぼ良好な回収率が得られた。また、Asでは干渉補正式を用いた場合と用いない場合とで測定値に大きな差があった。⁷⁵Asの干渉補正式は、⁴⁰Ar³⁵Clの影響を補正するものであるが、汚泥試料にはClイオンが含まれ、さらに前処理で添加された塩酸が残存している可能性があり、補正式を用いた方がよいと思われる。

表-9に⁶³Cu, ⁶⁵Cuの回収率を示す。Cuでは、10倍希釈試料を除きほとんど全ての濃度範囲で良好な回収率が得られた。10倍希釈試料では、試料の測定値が低めとなり、回収率もばらついたが、これは若干の物理干渉が起こったためと思われる。

表-9 ICP-MSによる⁶³Cu, ⁶⁵Cuの回収率

| 元素名 | | ⁶³ Cu | | ⁶⁵ Cu | |
|--------------|---|------------------|-------|------------------|-------|
| <i>Cn(D)</i> | | 0.617(10000) | | 0.597(10000) | |
| S(Cs) | R | 0.5(0.429) | 93.2 | 0.5(0.415) | 84.0 |
| | | 5(4.92) | 101.6 | 5(4.88) | 101.5 |
| <i>Cn(D)</i> | | 6.88(1000) | | 7.24(1000) | |
| S(Cs) | R | 0.5(0.429) | 124.7 | 0.5(0.415) | 146.2 |
| | | 5(4.92) | 105.4 | 5(4.88) | 109.1 |
| | | 50(49.9) | 100.8 | 50(50.3) | 99.3 |
| <i>Cn(D)</i> | | 62.2(100) | | 62.5(100) | |
| S(Cs) | R | 5(4.92) | 80.4 | 5(4.88) | 81.4 |
| | | 50(49.9) | 103.1 | 50(50.3) | 103.5 |
| | | 500(525) | 101.4 | 500(489) | 102.1 |
| <i>Cn(D)</i> | | 568(10) | | 532(10) | |
| S(Cs) | R | 50(49.9) | 163.9 | 50(50.3) | 193.3 |
| | | 500(525) | 99.5 | 500(489) | 126.0 |
| H | | 82.6 | | 73.5 | |

表-10 ICP-MSによる¹¹¹Cd, ¹¹¹Cd(補), ¹¹⁴Cdの回収率

| 元素名 | | ¹¹¹ Cd | | ¹¹¹ Cd(補) | | ¹¹⁴ Cd | |
|--------------|---|-------------------|-------|----------------------|-------|-------------------|-------|
| <i>Cn(D)</i> | | 0.0911(1000) | | 0.0841(1000) | | 0.1196(1000) | |
| S(Cs) | R | 0.5(0.503) | 103.5 | 0.5(0.515) | 101.3 | 0.5(0.501) | 96.8 |
| | | | | | | 5(5.01) | 97.3 |
| <i>Cn(D)</i> | | *0.453(100) | | *0.393(100) | | *0.623(100) | |
| S(Cs) | R | 0.5(0.503) | 101.3 | 0.5(0.515) | 101.7 | 0.5(0.501) | 103.7 |
| | | 5(4.92) | 99.2 | 5(4.93) | 98.6 | 5(5.01) | 99.6 |
| <i>Cn(D)</i> | | *4.36(10) | | *3.60(10) | | *6.15(10) | |
| S(Cs) | R | 0.5(0.503) | 54.0 | 0.5(0.515) | 63.1 | 0.5(0.501) | -0.2 |
| | | 5(4.92) | 81.7 | 5(4.93) | 83.2 | 5(5.01) | 78.8 |
| | | 50(50.7) | 90.4 | 50(50.7) | 90.5 | 50(50.4) | 90.7 |
| H | | *96.2 | | *91.6 | | *98.7 | |

また、質量数63と65では、回収率に大きな差はないが、⁶³Cuの方が希釈の影響が小さく、天然存在比が高いため、⁶³Cuを用いるのが適切であると考えられる。

表-10に¹¹¹Cd, ¹¹¹Cd(補), ¹¹⁴Cdの回収率を示す。Cdでは100倍および1000倍希釈の試料で100±5%の良好な回収率が得られたが、1000倍希釈の試料では、測定値が検出限界近くの低い値となり、精確な定量は難しいと思われる。¹¹¹Cdの干渉補正式は⁹⁵Mo¹⁶Oの干渉を考慮したものであるが、汚泥試料中のMo濃度は試料を100倍希釈することによって無視できる程度になると考えられ、

Cdについては特に干渉補正式を用いる必要はないと考えられる。また、¹¹⁴Cdでは¹¹¹Cdより試料の測定値が高くなったが、これは¹¹⁴Snなどの影響を受けているためと考えられ、Cdの測定には質量数111の方が適していると思われる。

表-11に²⁰⁶Pb, ²⁰⁶Pb(補), ²⁰⁸Pbの回収率を示す。²⁰⁸Pbにおいて、図-9に示したように、0~1 μg/lの濃度範囲では濃度依存性のある検量線が得られず、0.5 μg/l標準液を測定することができなかった。回収率は、0.5 μg/lの標準液を添加した場合を除き、試料の測定濃度が1~100 μg/lの範囲内の場合にはほぼ良好であった。

表-11 ICP-MSによる²⁰⁶Pb, ²⁰⁶Pb(補), ²⁰⁸Pbの回収率

| 元素名 | | ²⁰⁶ Pb | | ²⁰⁶ Pb(補) | | ²⁰⁸ Pb | |
|-------|---|-------------------|-------|----------------------|-------|-------------------|-------|
| Cn(D) | | 0.853(1000) | | 0.565(1000) | | 0.216(1000) | |
| S(Cs) | R | 0.5(0.505) | 127.5 | 0.5(0.200) | 291.4 | | |
| | | 5(4.88) | 104.7 | 5(4.82) | 110.4 | 5(4.71) | 118.4 |
| Cn(D) | | *7.96(100) | | *8.03(100) | | *8.00(100) | |
| S(Cs) | R | 0.5(0.505) | 44.2 | 0.5(0.200) | 18.5 | | |
| | | 5(4.88) | 109.8 | 5(4.82) | 103.2 | 5(4.71) | 99.2 |
| | | 50(40.2) | 91.5 | 50(39.4) | 91.9 | 50(38.9) | 92.0 |
| Cn(D) | | *59.5(10) | | *58.7(10) | | *57.8(10) | |
| S(Cs) | R | 5(4.88) | 81.2 | 5(4.82) | 98.5 | 5(4.71) | 118.2 |
| | | 50(40.2) | 90.7 | 50(39.4) | 89.9 | 50(38.9) | 90.2 |
| | | 500(510) | 145.9 | 500(485) | 144.9 | 500(508) | 147.3 |
| H | | *74.7 | | *73.1 | | *72.2 | |

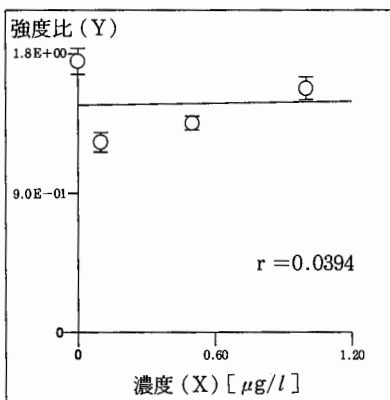


図-9 ²⁰⁸Pbの検量線 (0~1 µg/l)

²⁰⁶Pb, ²⁰⁶Pb(補), ²⁰⁸Pbで測定値に大きな差は見られなかったが、測定にどの質量数を用いるかはさらに検討する必要がある。

以上の結果より、本実験の条件下で下水汚泥試料を測定する場合、²⁷Al, ⁴³Ca, ⁴⁴Ca, ⁵⁷Feでは100~1000 µg/l, ⁵⁵Mn, ⁶⁶Zn, ⁶⁷Zn, ⁶⁸Zn, ⁶³Cu, ⁶⁵Cuでは1~1000 µg/l, ⁵³Cr, ⁶⁰Ni, ⁷⁵As, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pbでは1~100 µg/l, ¹¹¹Cd, ¹¹⁴Cdでは0.1~100 µg/lが定量可能な試料測定濃度の範囲であった。また、下水汚泥試料を100倍または1000倍希釈することにより、これら11金属を定量可能な濃度範囲内で測定できることが確認された。

3.3 酸添加実験の結果

図-10~12に、酸添加実験の一例として、50 µg/lの標準液試料に塩酸、硫酸および硝酸を添

加した場合の結果をそれぞれ示す。

図-10(a), (b)に、塩酸を添加した場合の結果を示す。塩酸濃度0.05%までは、全ての金属において、正あるいは負の干渉は観察されなかったが、0.5%以上では、⁵³Cr, ⁵⁷Fe, ⁷⁵Asで明らかな正の干渉が確認された。このうち⁵⁷Feに対しては、⁴⁰Ar¹⁶OHおよび⁴⁰Ar¹⁷Oが、純水中または5%硝酸中で干渉することが確認されている⁹⁾。

また、⁵³Crに対しては³⁷Cl¹⁶Oが、⁷⁵Asに対しては⁴⁰Ar³⁵Clがカウントを増大させていると考えられる。しかし、⁷⁵Asについては、干渉補正式を用いることによって、図中の⁷⁵As(補)に示すように⁴⁰Ar³⁵Clの影響を補正することができる。

図-11(a), (b)に、硫酸を添加した場合の結果を示す。硫酸では、硫酸濃度0.5%以上から、⁵⁷Fe, ⁶⁶Znに正の干渉がみられた。⁵⁷Feに対しては、前述のように⁴⁰Ar¹⁶OHおよび⁴⁰Ar¹⁷Oが、⁶⁶Znには³⁴S¹⁶O₂および³²S³⁴Sが干渉していると考えられる。

図-12(a), (b)に、硝酸を添加した場合の結果を示す。硝酸濃度0.5%までは⁵⁷Feを除き顕著な干渉はみられなかったが、それより高い濃度では、²⁷Al, ⁴⁴Ca, ⁵⁷Feに正の干渉が、⁶⁶Zn, ⁷⁵As, ¹¹¹Cdに負の干渉がみられた。このうち、⁴⁴Caには¹²C¹⁶O₂が純水中または5%硝酸中で干渉することが確認されている⁹⁾。また、⁵⁷Feの正の干渉は、塩酸および硫酸の場合と同様に、⁴⁰Ar¹⁶OHと⁴⁰Ar¹⁷Oによるものと思われるが、酸の種類によ

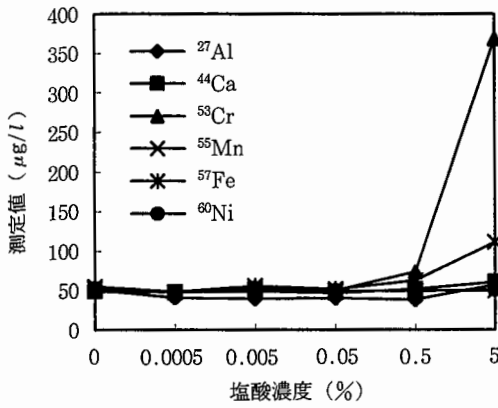


図-10 (a) 塩酸の影響(1)

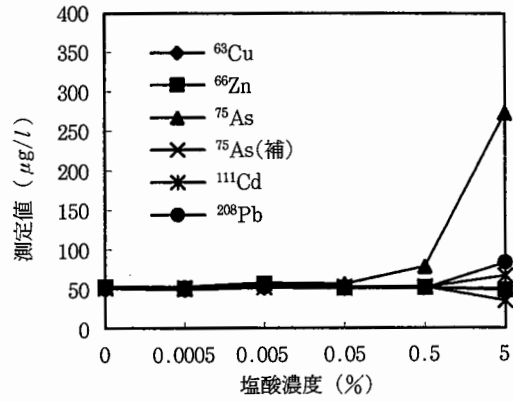


図-10 (b) 塩酸の影響(2)

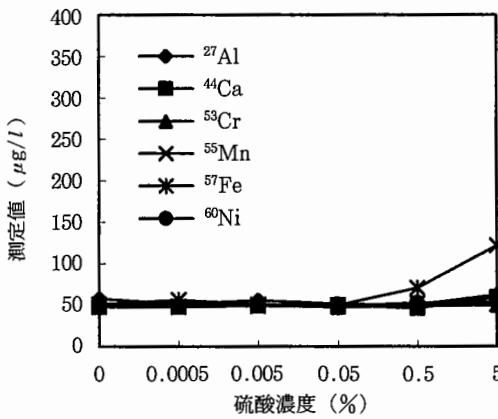


図-11 (a) 硫酸の影響(1)

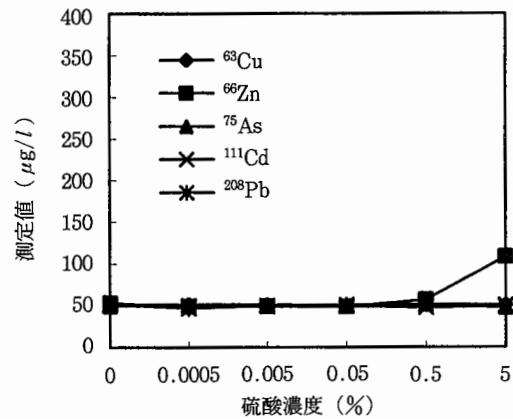


図-11 (b) 硫酸の影響(2)

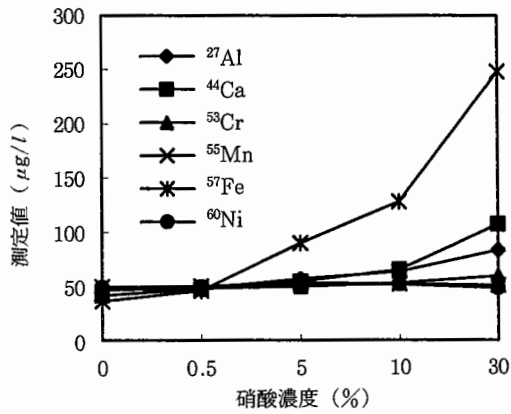


図-12 (a) 硝酸の影響(1)

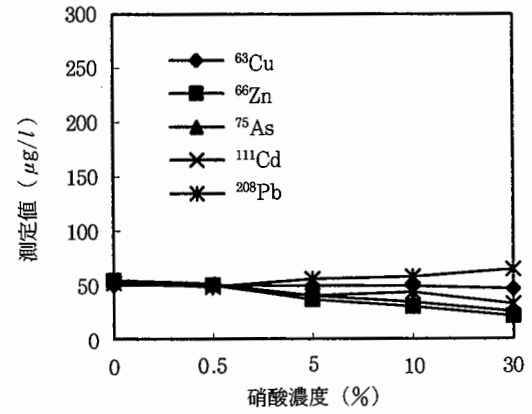


図-12 (b) 硝酸の影響(2)

らず、酸濃度が高くなるとこれらの分子イオンの生成が促進されると考えられる。さらに、 ^{66}Zn , ^{75}As , ^{111}Cd における硝酸濃度30%での負の干渉は、イオン化過程での妨害など、高濃度硝酸による何らかの物理干渉が起こったと思われる。しかしながら、この実験では検量線作成用標準液中の硝酸濃度を0.5%に調製したために、5%以上の高濃度硝酸の影響が出たと考えられ、測定試料と検量線作成用標準液の硝酸濃度を等しくすれば、負の干渉を相殺できる可能性がある。

以上の結果より、各酸の濃度が0.5%以上では、元素によっては大きく影響を受けることが確認された。しかし、下水汚泥試料を測定する場合には、分解液を少なくとも100倍希釈することによって、測定試料中の酸濃度を0.1%以下に希釈できるため、塩酸および硫酸による干渉は無視してよいといえる。また、標準液および測定用試料中の硝酸濃度は、物理干渉が起こらない0.5%程度で一致させる必要がある。

3.4 下水汚泥中の重金属の定量

「3.1 前処理方法の検討」において3種類の分解方法で得られた汚泥分解液を、ICP-MSでの測定のために1000倍および100倍に希釈し、測定元素の予測濃度に合せて、Cd, Ni, Cr, Pb, Asの測定には100倍希釈試料、Cu, Mn, Zn, Fe, Al, Caの測定には1000倍希釈試料を用いた。金属含有量は試料中の金属濃度、希釈倍率および汚泥含水率から算出した。この結果を表-12に示す。

分解方法を比較すると、金属含有量はA法による分解が最も高く、C法が最も低くなり、原子吸光法で測定した結果と同様であった。また、ICP-MSによる定量値を表-3の原子吸光法による定量値と比較すると、Cd, Ni, Cu, Pb, Znでは定量値の差がほぼ±10%以内となり、Mnでは約13%の増加、Feでは13%の減少となった。しか

しながら、Feについては、同試料をフェナントロリン吸光光度法により測定したところ、A法では13800 (mg/kg), B法では13300 (mg/kg), C法では12400 (mg/kg) が得られ、ICP-MSの測定値に比較的近い結果となった。

以上の結果より、ICP-MSを用いて、下水汚泥中のCd, Ni, Cr, Pb, Cu, Mn, Zn, Fe, Al, Caの含有量を測定できることが確認された。また、Asについては、過塩素酸分解・水素化物発生原子吸光法とほぼ同様の結果が得られたが、前処理方法も含めてさらに検討する必要がある。

4. ま と め

ICP-MSで下水汚泥中の重金属を定量する際の、試料の分解方法および測定方法について検討したところ、次の結果が得られた。

- 1) 下水汚泥の前処理において、3種類の分解方法による分解液中の重金属濃度を、原子吸光法および、ICP-MSにより測定したところ、「硝酸・塩酸（王水）煮沸法」が「硝酸と塩酸による煮沸溶出法」および「硝酸と塩酸による分解法」に比べ、汚泥をよく分解できることが確認された。
- 2) 添加回収実験の結果より、本法による実際的な定量範囲は、検液の濃度として、 ^{27}Al , ^{43}Ca , ^{44}Ca , ^{57}Fe では100~1000 $\mu\text{g/l}$, ^{55}Mn , ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn では1~1000 $\mu\text{g/l}$, ^{53}Cr , ^{60}Ni , ^{75}As , ^{206}Pb , ^{208}Pb では1~100 $\mu\text{g/l}$, ^{111}Cd , ^{114}Cd では0.1~100 $\mu\text{g/l}$ であった。本研究で用いた下水汚泥試料では、分解液を1000倍または100倍希釈することによって、これら11金属を定量範囲内で測定できた。また、同位体が2種類以上存在する金属については、Caでは ^{44}Ca , Cuでは ^{63}Cu , Znでは ^{66}Zn , Cdでは ^{111}Cd が測定

表-12 ICP-MSによる下水汚泥中の重金属の定量

(単位: mg/kg-dry sludge)

| 分解方法 | ^{111}Cd | ^{60}Ni | ^{53}Cr | ^{208}Pb | ^{63}Cu | ^{55}Mn | ^{66}Zn | ^{57}Fe | ^{27}Al | ^{44}Ca | ^{75}As (補) |
|------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| A法 | 2.88 | 29.5 | 32.8 | 48.3 | 381 | 681 | 1.37×10^3 | 1.50×10^4 | 1.68×10^4 | 2.63×10^4 | 10.5 |
| B法 | 2.55 | 28.2 | 28.9 | 47.6 | 369 | 647 | 1.26×10^3 | 1.39×10^4 | 1.46×10^4 | 2.55×10^4 | 10.5 |
| C法 | 2.39 | 27.1 | 27.4 | 45.7 | 354 | 619 | 1.26×10^3 | 1.33×10^4 | 1.42×10^4 | 2.44×10^4 | 10.0 |

に適用していると考えられる。さらに、 ^{75}As の測定の際には干渉補正式を使用した方がよく、 ^{111}Cd には干渉補正式を用いなくてもよいと考えられる。

- 3) 酸添加実験の結果より、ICP-MSで上記11元素を測定する場合、測定試料中に共存する塩酸、硫酸および硝酸の影響は、各酸の濃度が0.05%まではほとんど問題とならないことが分かった。酸濃度が0.5%以上になると、塩酸では ^{53}Cr 、 ^{57}Fe 、 ^{75}As が、硫酸では ^{57}Fe 、 ^{66}Zn が、硝酸では ^{57}Fe が、分子イオンによる干渉を受けた。しかし、下水汚泥試料を測定する場合は、少なくとも100倍希釈することにより、分解のために添加された各酸の濃度が0.1%以下になり、定量には影響がないと考えられる。
- 4) 本研究で用いた下水汚泥中の重金属をICP-MSで定量する場合、 ^{53}Cr 、 ^{60}Ni 、 ^{75}As 、 ^{111}Cd 、 ^{208}Pb の測定には分解液を100倍希釈した試料を、 ^{27}Al 、 ^{44}Ca 、 ^{55}Mn 、 ^{57}Fe 、 ^{63}Cu 、 ^{66}Zn の測定には1000倍希釈した試料を用いるのが適切であった。この条件で測定した場合、原子吸光法との定量値の差は全ての金属でほぼ10%程度となり、ICP-MSの下水道分野での有用性が確認された。なお、本研究の一部は、科学技術振興事業団、戦略的基礎研究推進事業、「新世代型低負荷環境保全技術による廃棄物のエネルギー化・再資源化」(研究代表、東北大学教授、野池達也)による補助を受けた。ここに謝意を表します。

〈参考文献〉

- 1) 日本下水道協会:下水試験方法 1984年版, 1984.
- 2) 日本下水道協会:下水試験方法 1997年版, 1997.
- 3) 山崎慎一: ICP質量分析法, ぶんせき, pp. 290-295, 1994.
- 4) 吉永淳: 誘導結合プラズマ発光分析法およびICP質量分析法, 日本臨床, 54巻, 1号, pp. 202-206, 1996.
- 5) 稲垣和三ら: キレート樹脂濃縮/ICP-MSによるヒト血清試料中希土類元素の定量, 日本分析化学会第45年会講演要旨集, pp.195, 1996.
- 6) 森俊雄ら: 加熱気化導入ICP-MSによる半導体プロセス材料の微量不純物分析, 日本分析化学会第45年会講演要旨集, pp.199, 1996.
- 7) 河村日佐男ら: アジア地域における人体試料中の微量・極微量元素のICP-MSおよびICP-MSによる定量(1)骨試料, 日本分析化学会第46年会講演要旨集, pp.56, 1997.
- 8) 酒井徹志ら: LC-ICP/MSによる環境水中のひ素化合物の形態別測定, 日本分析化学会第46年会講演要旨集, pp.86, 1997.
- 9) 河口広司, 中原武利: プラズマイオン源質量分析, 学会出版センター, 1994.
- 10) 原口紘丞, 寺前紀夫, 古田直紀, 猿渡英之: 微量元素分析の実際, 丸善株式会社, 1995.
- 11) R.L.Jenkins et al., Metals removal and recovery from municipal sludge, J.of WPCF, Vol.53, pp.25-32, 1981
- 12) J.F.Blais et al., Comparison of acid and microbial leaching for metal removal from municipal sludge, Wat.Sci.Tech, Vol. 26, No. 1-2, pp.197-206, 1992
- 13) 伊藤歩, 海田輝之, 相澤治郎, 北田久美子: 下水汚泥からの銅の溶出除去に関する研究, 環境工学研究論文集, 第34巻, pp.361-369, 1997



* (きただ くみこ)
岩手大学大学院工学研究科博士
前期課程
平成9年岩手大学工学部建設環
境工学科卒業



*** (あいざわ じろう)
岩手大学工学部技官
昭和43年岩手県立一関第二高等
学校土木科卒業



** (いとう あゆみ)
岩手大学大学院工学研究科博士
後期課程
平成8年岩手大学大学院工学研
究科修士課程修了



**** (うみた てるゆき)
岩手大学工学部教授
昭和53年東北大学大学院工学研
究科修士課程修了

Abstract

Analysis of Heavy Metals in Sewage Sludge by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Kumiko KITADA, Ayumi ITO, Jiro AIZAWA, Teruyuki UMITA

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is a sensitive and precise analytical tool that can measure multi elements simultaneously from ppt to ppm order. However, it is difficult to analyze the samples containing a large amount of matrix such as sewage sludge. In order to investigate the accuracy of the analysis of heavy metals in sewage sludge, we carried out an addition-recovery test and investigated the effect of acid content in the sample on the measured value.

On the analytical condition of this study, the determination ranges for metals were as follows: ^{27}Al , ^{43}Ca , ^{44}Ca and ^{57}Fe were 100~1000 $\mu\text{g}/\text{l}$, ^{55}Mn , ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{67}Zn and ^{68}Zn were 1~1000 $\mu\text{g}/\text{l}$, ^{53}Cr , ^{60}Ni , ^{75}As , ^{206}Pb and ^{208}Pb were 1~100 $\mu\text{g}/\text{l}$, and ^{111}Cd and ^{114}Cd were 0.1~100 $\mu\text{g}/\text{l}$. If the pretreated liquid of sewage sludge was diluted 100 or 1000 times, all of the 11 metals could be analyzed in the ranges above and the effect of acid used for the pretreatment could be disregarded. The recommended mass number for Ca, Cu, Zn and Cd were 44, 63, 66 and 111, respectively. The correction equation of interference should be applied to the measurement of ^{75}As and it was not needed for ^{111}Cd . It was concluded that the concentration of heavy metals in sewage sludge could be analyzed by ICP-MS.