

フレイム原子吸光法における水中亜鉛の定量下限値の検討

和田佳久

水質環境基準調査における亜鉛の報告下限値が環境省通知によって引き下げられたことを受け、目標とする定量下限値 0.001 mg/L が確保できるかどうかを、操作ブランクの確認及び添加回収試験を行って検討した。操作ブランクの確認では、有機物分解用の酸に由来するブランクを見積るとともに、ろ紙から溶出するブランクの量と溶出傾向を明らかにした。精製水への添加回収試験では、添加量 0.001 mg/L の低濃度試料の定量値については、添加量よりも 0.0003 mg/L ほど高かったが、ブランク値で補正することにより、ほぼ添加量と同等の定量値が得られた。添加量 0.01 mg/L の中～高濃度試料については、回収率 94～96%と良好な結果が得られた。これらの結果から、亜鉛の定量下限値を 0.001 mg/L まで引き下げられることが確認できた。

1. はじめに

平成 15 年 11 月の環境省告示により、水生生物保全の観点から亜鉛の水質環境基準が新たに設定され、河川及び湖沼における環境基準が年間平均値で 0.03 mg/L 以下と定められた¹⁾。また、これと関連して、平成 18 年 6 月には、水質環境基準調査における亜鉛の報告下限値を 0.001 mg/L と定める通知²⁾が環境省から出された。亜鉛の測定方法は、フレイム原子吸光法、電子加熱原子吸光法、ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法のうちのいずれかによることとされている¹⁾。当センターでは亜鉛の測定をフレイム原子吸光法で行っており、その定量下限値は 0.003 mg/L であったが、前述の環境省通知を受けて、平成 19 年度から 0.001 mg/L に引き下げることとなった。定量下限値の引き下げにあたっては、測定装置の感度に限界があるため、試料の濃縮倍率を上げて対応せざるを得ないが、一方で、濃縮倍率を上げることによって試薬や器具からの汚染も濃縮され、目標定量下限値の確保に影響することが懸念された。そこで、濃縮倍率を上げた条件で操作ブランクの確認及び添加回収試験を行い、目標定量下限値 0.001 mg/L が確保できるかどうかを検討した。

2. 方法

2.1 試薬

亜鉛標準原液は和光純薬工業（株）製の Zn 100（100 mg/L）を用いた。硝酸は林純薬工業（株）製の電子工業用（EL）、過塩素酸はナカライテスク（株）製の有害金属測定用を使用した。精製水は MILLIPORE 社製の超純水製造装

置 Milli-Q SP で製造した精製水（18.3 MΩ-cm）を使用した。標準液希釈用及び器具洗浄用の溶液には、硝酸 7.5 mL を精製水で 1 L にメスアップして調製した 0.1 mol/L 硝酸を用いた。

2.2 測定装置及び器具

フレイム原子吸光装置は VARIAN 社製 SpectrAA 220 を用い、表 1 に示す条件で測定を行った。試料の酸分解後のろ過に用いるろ紙は東洋濾紙（株）の 5B（径 90mm）を使用した。

表 1 フレイム原子吸光測定条件

測定装置	SpectrAA 220 (VARIAN)
フレイムタイプ	空気/アセチレン
空気流量	13.50 L/min
アセチレン流量	2.00 L/min
測定時間	2.0秒
遅延時間	1秒
中空陰極ランプ電流	2.0 mA
分光器波長	213.9 nm
スリット幅	1.0 nm
バックグラウンド補正	重水素ランプによる補正

2.3 検量線作成用標準液の調製

従来の当センターの亜鉛の分析では試料の濃縮倍率を 10 倍としていたが、本検討では定量下限値を引き下げるため、濃縮倍率を 20 倍とした。目標定量下限値は 0.001 mg/L であるから、試料を 20 倍濃縮する場合、必要な装置の定量下限値は 0.02 mg/L となる。このことを考慮に入れ、検量線作成用標準液の濃度を 0.01, 0.02, 0.1 及び 0.5 mg/L とした。標準液は、亜鉛標準原液を 0.1 mol/L 硝酸で希釈して調製した。

2.4 検量線の作成及び装置の定量下限値の確認

検量線は標準液をフレイム原子吸光装置で 5 回繰り返し測定した結果から作成した。装置の定量下限値の確認にあたっては、定量値の繰り返し精度と正確さが一定内に保たれている濃度範囲を定量範囲とし、定量範囲の最低濃度を定量下限値とした。定量範囲とするための条件は、定量値の繰り返し精度については変動係数が 10%以内であること、定量値の正確さについては検量線から求めた標準液の定量値と標準液濃度との差が 10%以内であることとした。

2.5 試料水の前処理方法

試料水の前処理のフローを図 1 に示した。実際の環境水試料の分析では、八郎湖水などのように有機物を多く含むものも扱うため、有機物の分解については、硝酸と過塩素酸による分解³⁾を選択し、次のような前処理手順とした。試料水 200 mL をビーカーに量りとり、硝酸 10 mL 及び過塩素酸 10 mL を加えてホットプレートで加熱し、乾固直前まで濃縮する。放冷後、0.1 mol/L 硝酸約 3 mL を加えて加温し、冷ましてからビーカーの洗液とともにろ過して試験管に移し込み、0.1 mol/L 硝酸で 10 mL にメスアップしたものをフレイム原子吸光測定用の濃縮液とした。

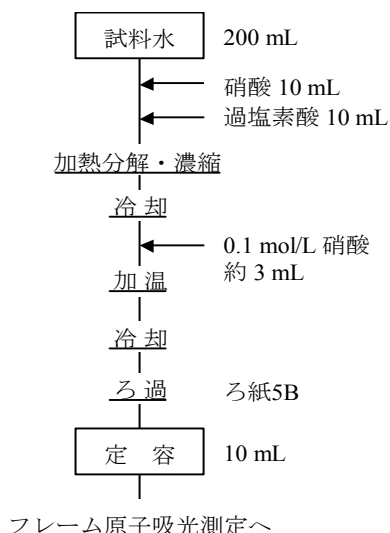


図 1 試料水の前処理フロー

2.6 有機物分解用の酸に含まれるブランクの確認試験

有機物分解のために添加する酸に含まれるブランクの確認試験は次のとおり行った。試験のための試料は、精製水のみのも 200 mL、精製水 200 mL に硝酸 10 mL を加えたもの、精製水 200 mL に硝酸 10 mL と過塩素酸 10 mL を加えた

ものの 3 種類とした。これらをそれぞれビーカーに入れてホットプレートで加熱し、乾固直前まで濃縮した。放冷後、0.1 mol/L 硝酸約 3 mL を加えて加温し、冷ましてからビーカーの洗液とともに試験管に移し込み、0.1 mol/L 硝酸で 10 mL にメスアップしたものをフレイム原子吸光装置で測定した。

2.7 ろ紙ブランクの確認試験

酸分解後の不溶解物のろ過に用いるろ紙からの亜鉛の溶出量と、ろ紙洗浄に必要な洗浄液量を確認するため、ろう斗にセットしたろ紙に 0.1 mol/L 硝酸を注ぎ、ろ液を 5 mL または 10 mL ずつ試験管に採取してフレイム原子吸光装置で測定した。得られた定量結果から、ろ紙から溶出する亜鉛の量及び溶出傾向を確認し、ろ紙の洗浄に必要な液量を決定した。

2.8 添加回収試験

亜鉛標準原液を 0.1 mol/L 硝酸で希釈して 0.5 mg/L の添加用標準液を調製し、これを精製水に添加することにより、0.001 mg/L（低濃度域試験用）及び 0.01 mg/L（中～高濃度域試験用）の試料を調製した。これらの試料に対して 2.5 の前処理を行い、得られた濃縮液をフレイム原子吸光装置で測定した。

3. 結果及び考察

3.1 検量線の作成及び装置の定量下限値の確認結果

表 2 に標準液の測定結果と定量値の検定結果を、図 2 に標準液の測定結果と検量線を示した。定量値について繰り返し精度及び正確さを検定した結果、0.01 mg/L 以上のすべての濃度で定量範囲の条件を満たしていたことから、装置の定量下限値を 0.01 mg/L とした。

3.2 有機物分解用の酸に含まれるブランクの確認試験結果

表 3 に有機物分解用の酸に含まれるブランクの試験結果を示した。酸を添加しないで 20 倍濃縮した精製水の測定では、定量下限値未満の値ではあるが 0.0002 mg/L 程度のブランクが確認され、硝酸の添加液では 0.0003 mg/L 程度、硝酸及び過塩素酸の添加液では 0.0005 mg/L 程

度のブランクが確認された。このことから、酸に含まれるブランクは、硝酸については 0.0001

mg/L 程度、過塩素酸については 0.0002 mg/L 程度であると見積もられた。

表 2 標準液の測定結果と定量値の検定結果

		標準液濃度 (mg/L)				
		0	0.01	0.02	0.1	0.5
測定値 (吸光度)	1回目	-0.0003	0.0083	0.0197	0.0973	0.4314
	2回目	-0.0004	0.0095	0.0195	0.0935	0.4358
	3回目	0.0016	0.0098	0.0209	0.0959	0.4290
	4回目	0.0006	0.0092	0.0194	0.0958	0.4304
	5回目	0.0003	0.0108	0.0191	0.0978	0.4309
標準液の 定量値 (mg/L)	1回目	-0.0003	0.0085	0.0203	0.1022	0.500
	2回目	-0.0004	0.0098	0.0201	0.0981	0.506
	3回目	0.0016	0.0101	0.0215	0.1007	0.497
	4回目	0.0006	0.0095	0.0200	0.1006	0.499
	5回目	0.0003	0.0111	0.0197	0.1027	0.500
平均		0.0004	0.0098	0.0203	0.1009	0.500
標準偏差			0.00094	0.00072	0.0018	0.0034
変動係数			9.6%	3.5%	1.8%	0.7%
標準液濃度に対する定量値の適合率*			98%	102%	101%	100%

*：標準液の定量値（平均値）／標準液濃度 × 100

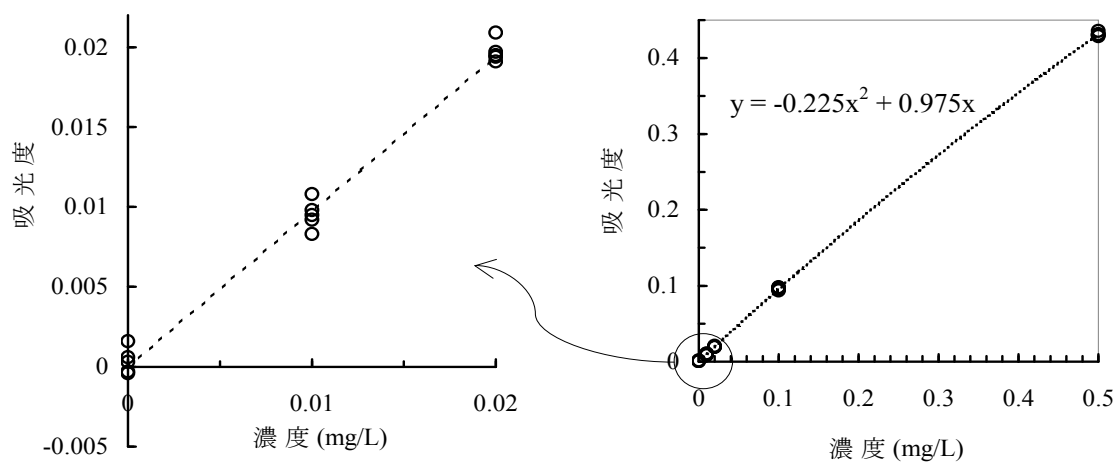


図 2 標準液の測定結果と検量線

表 3 有機物分解用の酸に含まれるブランクの試験結果

試料量	濃縮 液量	ろ過 操作	酸添加量	濃度 (mg/L)				検出 下限値 (mg/L)	定量 下限値 (mg/L)
				1回目	2回目	3回目	平均		
			なし	(0.0002)*	(0.0002)	(0.0002)	(0.0002)		
200 mL	10 mL	なし	硝酸 10 mL	(0.0002)	(0.0004)	(0.0002)	(0.0003)	0.0001	0.0005
			硝酸及び過塩 素酸 各10 mL	(0.0004)	0.0005	0.0005	0.0005		

*：濃度中の括弧内の数値は、検出下限値以上かつ定量下限値未満であることを示す。

3.3 ろ紙ブランクの確認試験結果

ろ紙の溶出液をフレイム原子吸光装置で測定したところ、図3に示すような結果が得られた。

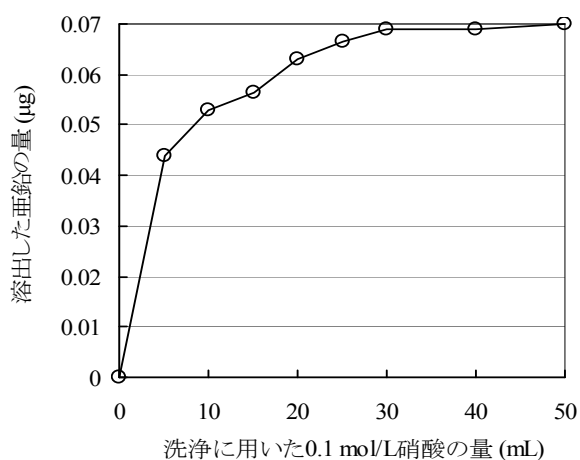


図3 ろ紙からの亜鉛の溶出試験結果

この図から、ろ紙の洗浄による亜鉛の溶出量はトータルで0.07μg程度と見積もられた。

試料200 mLを10 mLまで濃縮した液をろ過する場合、仮にろ紙の洗浄が不十分でろ液中に亜鉛が0.02μg溶出したとすると、

$$0.02 \mu\text{g} / 200 \text{ mL} = 0.0001 \text{ mg/L}$$

であるから、ろ紙のブランクによって試料の亜鉛濃度を0.0001 mg/L上積みさせてしまうことになる。この濃度は目標定量下限値0.001 mg/L

の10%にあたる。以上のようなことから、ろ紙からのブランクを十分低減させるためには、洗浄用の0.1 mol/L硝酸は、40 mLは必要であると考えられる。

3.4 添加回収試験結果

精製水への添加回収試験結果を表4に示した。亜鉛添加量0のブランク試験の結果では、定量下限値(0.0005 mg/L)未満ではあったものの0.0003 mg/L程度のブランクが検出された。添加量0.001 mg/Lの低濃度域試験用の試料については、0.0013 mg/Lの定量値が得られ、添加量と比べて0.0003 mg/Lほど濃度が高かった。この値はブランクと同程度であり、定められた試験方法⁴⁾に従って、試料の測定値をブランク値で補正すると、ほぼ添加量と同等の定量値が得られた。この0.0003 mg/Lほどのブランクの由来は、3.2の確認試験結果から、添加した硝酸及び過塩素酸によるものと考えられた。以上のことから、実際の試料測定においても、とりわけ定量下限値付近の濃度の場合には、ブランクの平均を求めて試料の測定値を補正する必要がある、そうすることによって目標定量下限値0.001 mg/Lでの測定値の信頼性も十分に確保できると考えられる。なお、添加量0.01 mg/Lの中～高濃度域試験用の試料については、ブランク補正した測定値で、回収率94～96%と良好な結果が得られた。

表4 精製水への添加回収試験結果

試料量	濃縮液量	酸添加量	ろ過操作	亜鉛添加量(mg/L)	濃度 (mg/L)			
					1回目	2回目	3回目	平均
				0	(0.0004)*	(0.0003)	(0.0003)	(0.0003)
200 mL	10 mL	硝酸及び過塩素酸各10 mL	あり	0.001	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013
				0.01	0.0099	0.0097	0.0099	0.0098

*: 濃度中の括弧内の数値は、検出下限値以上かつ定量下限値未満であることを示す。

参考文献

- 1) 環境省：水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件、平成15年11月5日、環境省告示第123号。
- 2) 環境省水・大気環境局長通知：「環境基本法に基づく環境基準の水域類型の指定及び水質汚濁防止法に基づく常時監視等の処理基準に

ついて」の一部改正について、平成18年6月30日、環水大水発第060630001号・環水大土発第060630001号。

- 3) 日本工業標準調査会：JIS K 0102の5.（試料の前処理）、日本規格協会、1998。
- 4) 日本工業標準調査会：JIS K 0102の53.（亜鉛）、日本規格協会、1998。