

自然からの発想＝ICP発光分析法：ICP-AES＝

日比野 李江*

1. はじめに

ユニケミーは、ES(環境科学)・MS(材料科学)・PT(物理試験)・R&I(研究・調査)と4つのテーマで事業を展開している。その中で主にES=Environmental ScienceやMS=Materials Scienceに該当し、私が担当しているICP-AESに焦点を当てたい。

現在の精度の良い分析は、過去の実績があつてからこそである。大枠な内容だが、ICP-AESの成り立ちから原理など、魅力をお伝えできればと思う。この機会に興味や理解を深めて頂ければ幸いである。

2. ICP-AESとは？

ICP-AESは、誘導結合プラズマ発光分析法(Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry;ICP-AES)を言う。プラズマは、「自由に運動する正、負の荷電粒子が共存して電気的中性を保っている状態」と定義され、言わば炎のようなものである。又、その生成に高周波による電磁誘導を用いるため、誘導結合プラズマの名称が与えられている。

3. 分析対象

ICP-AESは、溶液化すればどのような試料にも対応可能である。例えば電子材料、鉄鋼、ポリマー、石油、非鉄金属、セラミック、セメントのような有機・無機材料から生体、食品、水、など性質の異なる多種多様な試料を対象とする。現在、金属元素の微量成分分析法として多く用いられており、それぞれの試料に適した前処理を行い分析すれば、どのような種類の元素がどのくらいの濃度であるかが分かる。

4. 歴史

4.1 分光化学分析のはじまり

ICP発光分析は、分光分析のひとつである。そもそも、分光分析は、1666年のNewtonが太陽光観測の実験で、プリズムを使い7色の光に分かれる現象の発見に始まる。これがスペクトルと命名された。その後、太陽光スペクトルの中の暗線がFraunhoferによって発見され、1817年暗線のうち特に明確だった13本(フラウンホーファー線)にA-Mの記号をつけた。これが分光分析による最初の原子観測であった。

4.2 原子スペクトル分析法の発展

Kirchhoffは、太陽光とプリズムの間にNa塩をおき、ガスバーナーにかざす実験を行った結果、太陽光スペクトルのD暗線がさらに暗くなることを発見した。太陽光を遮断し、ガスバーナーの炎にNa塩を入れ発する光をスペクトル観測した際、太陽光スペクトルのD暗線と同じ位置に橙黄色の線が現れた。これによりD線は、Na原子に起因することが結論づけられ、原子スペクトルの概念が確立される。この現象は、Naが光のある一定波長のみを吸収する原子吸光と、Naが同じ波長のみを発する原子発光を示す。

さらにフラウンホーファー線は、高温の太陽中心部で発光された白色光が、太陽周辺部のガス蒸気層中の冷えた原子によって吸収されるため起こる現象であることも明らかにされた。

4.3 今日の発光分析法

このような発光分析の長い歴史と吸光法や蛍光法の登場した後に、プラズマ発光分析法が登場する。分光器を使い各元素が放射する特定の波長の光が発見され、それをうい元素の存在や濃度を知ることができる。

1970～80年代、微量金属元素の定量には、原子吸光光度計が主として用いられてきた。しかし、化学工業の発展や環境等の水質基準改正に伴い、ますます機器の高感度、高精度化が要求されるようになり、ICP-AESがとってかわるようになった。

4.4 ICP-AES(ICP発光分析装置)

ICP-AESは、1960年代にFasselらやGreenfieldらが誘導結合プラズマの点灯に成功したことに始まる。70年代にFasselらがICPの原子発光分析用励起源としての将来性について発表を行ってから装置として完成度が飛躍的に高まり、80年代に入って市販機が数多く開発されて市場に出回り、一気に普及の時代を迎えた。

現在では、代表的な無機元素分析装置として、幅広い分野で用いられている。

- 1666 I.Newton:プリズムによるスペクトルの発見
 - 1800 W.Herschel: 赤外領域の発見
 - 1802 J.W.Ritter: 紫外領域の発見
 - 1817 J.Fraunhofer: フラウンホーファー線の発見
 - 1860 G.R.Kirchhoff,R.Bunsen: 炎光分析法の創始
 - 1885 J.J.Balmer: 水素スペクトルの観測
 - 1890 H.Kayser,J.R.Rydberg: スペクトル線の数式による表現
 - 1896 P.Zeeman: ゼーマン分裂の観測
 - 1913 N.Bohr: 水素原子模型の提唱
 - 1925 W.Schrodinger: 量子力学の提唱
 - 1930 H.Lundegardh: 噴霧式バーナーの開発
 - 1955 A.Walsh C.T.J.Alkemade: 原子吸光分析法の創始
 - 1964 J.D.Winefordner: 原子蛍光分析法の創始
 - 1964～1965 V.A.Fassel S.Greenfield: 誘導結合プラズマ (ICP)発光分析法 の創始
- ※原口紘丞 ICP発光分析の基礎と応用(1986)2ページから一部変更し転載

5. 分光化学分析におけるICP-AESの位置づけ

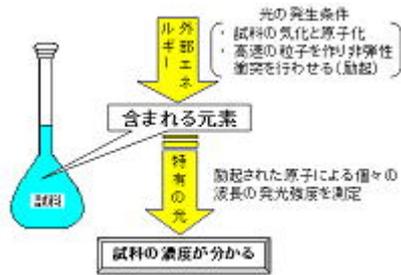
ICP-AESは、次の分光化学(光を用いる)分析のうち、原子スペクトルを利用する分析に、分類される。

分子スペクトル(有機・無機): 紫外・可視吸収スペクトル、赤外吸収スペクトル、ラマンスペクトル
 原子スペクトル(金属及び一部の非金属): 原子吸光分析、フレイム分析、ICP質量分析、発光分光分析(ICP-AES)

6. ICP-AESについて

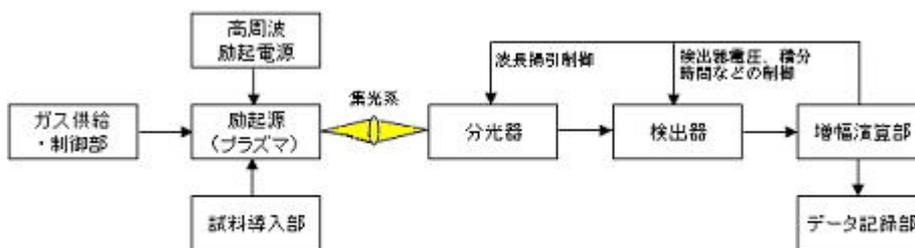
6.1 原理

ICP-AESは、試料溶液を霧状にして高温の熱媒体に導入[=誘導結合プラズマ(ICP)を生成]し、励起原子及び励起イオンから発生する共鳴発光線を観測する方法である。(次図)



6.2 仕組み

ICP-AESは、高温のアルゴンプラズマ励起源を利用する。プラズマ励起源=誘導結合プラズマは、誘導結合型放電装置にアルゴンガスを流し高周波を誘導し放電させ、アルゴンプラズマを生成させる。励起源部(高周波励起電源・ガス供給源・試料導入部が付属する)、集光部、分光部、検出器、増幅・演算部、データ記録部が基本構成要素となる。構成を次図に示す。



6.3 発光分析の測定操作

励起源部のトーチにアルゴンガスを流し、誘導コイルに励起電源からの高周波電力をかけて、トーチ上にプラズマを生成させる。このプラズマが安定した後、試料導入部からネブライザー(噴霧器)を通して試料溶液をプラズマ中に導入する。すると、測定対象元素の原子またはイオンが励起され、発光が起きる。この発光を集光して分光器に結像させ、測定元素の発光線を選択し検出器へ導く。検出器は、一般に光電子増倍管(Photomultiplier Tube;PMT)が用いられる。PMTで光電変換された光電流は、増幅・演算部で増幅され、アナログ量がデジタル量としてデータ記録部に入力され、所定の信号として記録される。

6.4 シーケンシャルとマルチ

もしICP-AESをご存知なら、シーケンシャル、マルチという言葉を目にしたことがあるだろう。また、プラズマから発光信号を取り出す方向で、感度良く分析できる試料や濃度が異なってくる。分析目的や試料の性状に合わせ、その長所を生かした操作条件で使い分けをする。

シーケンシャル方式は、多元素の発光強度を測定するために、一個の検出器に入射する波長を逐次変えて測定できるように、測定波長を高速に掃引できるように設計された方式の装置である。マルチチャンネル方式は、多元素を同時に測光するために、多数個の検出器を設置し、検出器(光電子増倍管)の個数分の波長強度を同時に測定する型の装置である。最近では、光電子増倍管の代わりに、半導体検出器(数十万個の素子からなる)を用い、波長と回数とによる二次元分散された発光強度を一個一個の素子で測定する方式が開発され、任意の波長の発光強度を同時に測定にできる多元素同時分析型装置が市販されている。

一方、ICP発光分析の重要な発光源の配置には、図1のように縦型に配置されたプラズマトーチの上端に生成したプラズマから横方向に放出された発光を測定する方法と、図2のように、分光器の入り口方向(水平方向)に配置されたプラズマトーチの、軸方向から測光する方法がある。

横方向測光配置は、高マトリックス(共存物質)試料や高濃度試料、また有機溶媒試料など多様な試料への対応に有利な方式であるが、定量分析の際、試料の量が多く必要で、かつ1試料当た

りの測定時間が長くかかる。

軸方向での測光配置は、横方向配置に比べて感度が5～10倍向上し、低濃度試料の測定が可能であるが、増感効果と同時に自己吸収やマトリックス元素の影響も受けやすいため、低マトリックス中の微量元素が測定対象となる。

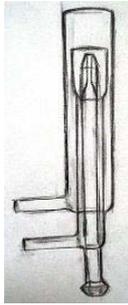


図1

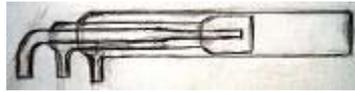


図2

7. まとめ

このように長い年月をかけ発光分析は進化してきた。ICPは、その頂点に立っていると一言しても過言ではない。歴史を掘り下げていく程、様々な発見、実験を繰り返して現在が成立していることが分かる。

今まで発見されそして利用されてきたこれらの多くの分析手法を利用し、地球環境の維持に必要な分析を当社は提供している。化学物質も分析原理の発想も、自然が与えてくれたものであり、人間が自然に還元していかななくてはならない。

ありきたりだが、「自然を、地球を大切に」、そしてとにかくできることからコツコツと実践すれば、その1つ1つで未来は明るいはず。今日も、私はエコバック片手に自転車でお買い物⇔還元。

参考文献

- 1)原口紘丞 “ICP発光分析の基礎と応用”(1988)
- 2)上本道久監修“ICP発光分析・ICP質量分析の基礎と実際—装置を使いこなすために—”(2008)

* 技術部試験二課

POPs条約とPCB廃棄物の処理

森田 利彦*

1. はじめに

ダイオキシン類やPCB(ポリ塩化ビフェニル)またDDTといった化学物質を、残留性有機汚染物質(Persistent Organic Pollutants)といい、POPs(ポップス)の略称で呼んでいる。これらは、毒性が強く難分解性であり生物蓄積性を持ち長距離移動性があるため、人の健康又は環境に悪い影響を及ぼすおそれがある。今回は、このPOPsの一つであるPCB(ポリ塩化ビフェニル)を取り上げてみた。1)

2. POPs条約

1992年6月の国連環境開発会議(UNCED)で採択されたアジェンダ21は、合成有機化合物問題の国際的な取組みを行う政府間会合の開催を要請していた。これを受けて1998年から12物質のPOPsの規制に関する政府間交渉会議が始められ、2001年5月にストックホルムで行われた外交会議で「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約:POPs条約」が採択された。

POPsは国境を越えて移動してしまうため、例えば極域に生息するアザラシ等からもPOPsが検出されている。従って、POPsの国際規制を強化し、その環境への放出を防止する世界的な取組みが必要となる。POPs条約は2004年5月17日に発効した1)。

この条約は、PCBを2025年までに使用禁止、2028年までに適正処理を完了することを定めている2)。

3. PCB廃棄物特別措置法

3.1 制定の背景

PCBとはポリ塩化ビフェニル化合物の総称であり、その分子に保有する塩素の数やその位置の違いにより理論的に209種類の異性体が存在する。熱で分解しにくい、不燃性、電気絶縁性が高いなどの化学的性質を有することから、電気機器の絶縁油、熱交換器の熱媒体、ノンカーボン紙など様々な用途で利用されてきた。我が国でも1950年頃から使用されるようになり、1954年から国内で製造され始めた。

1968年10月、西日本を中心に広域にわたって、米ぬか油による「食中毒」が発生した(カネミ油症事件)。この事件は、米ぬか油中に、脱臭工程の熱媒体として用いられていたPCB等が混入したことが原因で、PCBが問題となった。

この事件を契機に、1972年からPCBは新たに製造されなくなり、1974年からは「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(化審法)により、その製造、輸入等が事実上禁止となった。

しかし、使用中の機器はそのまま継続使用が認められ、廃棄物は厳重な管理が義務付けられたが、大量の紛失・行方不明が判明し、環境汚染が懸念される状況となる。このような状況から、「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法(PCB廃棄物特別措置法)が2001年に制定された。

3.2 法律の概要

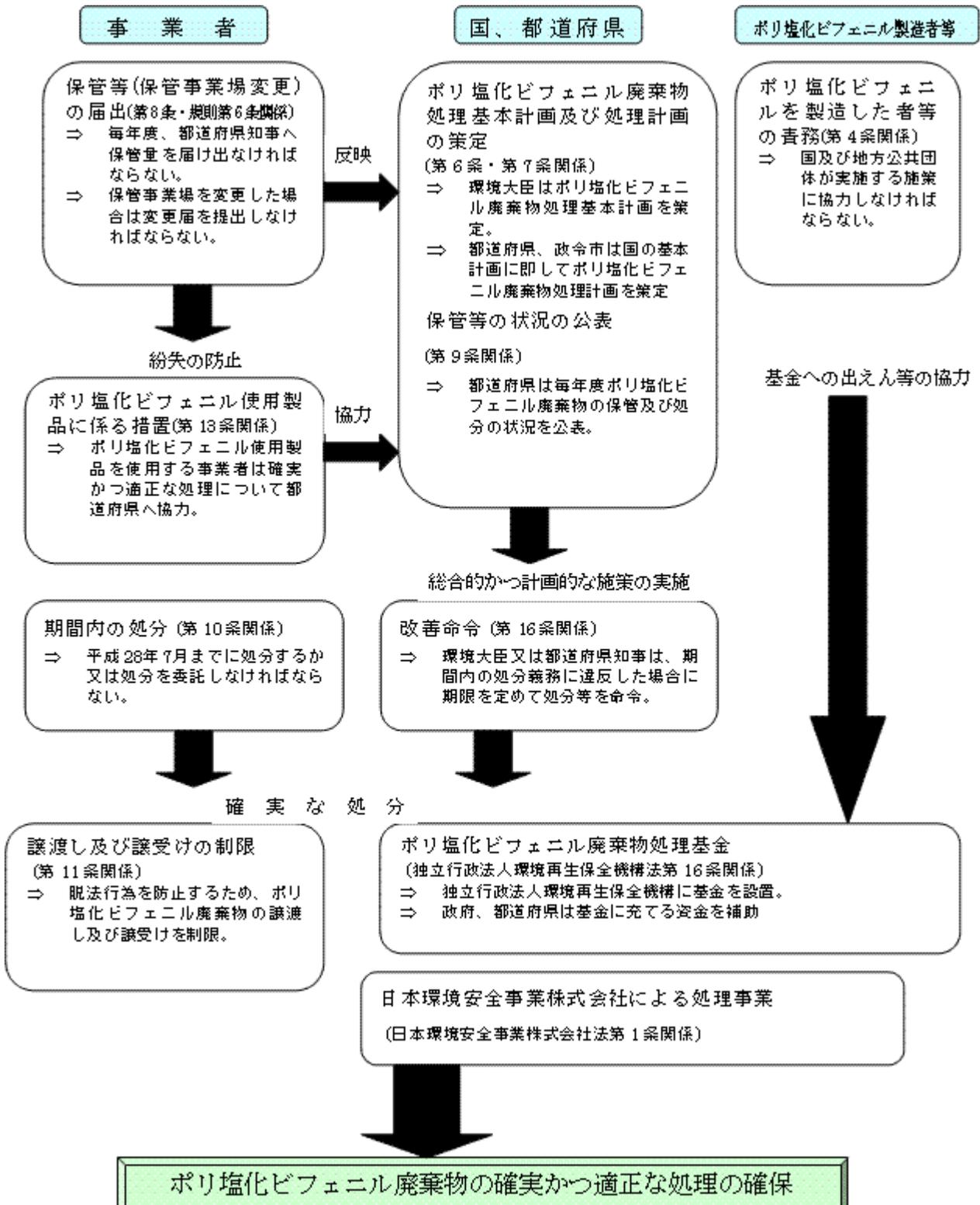
この法律は、国・自治体がPCB廃棄物の保管、処分等に必要な規制を行うとともに、PCB廃棄物の処理のため必要な体制を整備し、事業主にその確実かつ適正な処分を義務付ける。この法律の体系を表1に示す。

これによるとトランスやコンデンサ等のPCB廃棄物を保管する事業者は、毎年PCB廃棄物の保管及び処分の状況を知事等に届け出るほか、保管に困りや掲示板を設ける等の基準があり、2016年7月までにPCB廃棄物の処分を自ら行うか委託する必要がある。

3.3 PCB廃棄物処理の現状 3)

日本環境安全事業株式会社(旧環境事業団)が全国5箇所に処理施設を設置し、PCB廃棄物の処理体制の整備が進められてきた。具体的には、北九州事業が2004年12月から、豊田事業が2005年9月から、東京事業が同年11月から、大阪事業が2006年10月から、そして北海道事業が2008年5月から処理が開始されており、高圧トランスや高圧コンデンサ等の処理体制が整いつつある。

また処理技術の開発に伴い、ウエス、汚泥等のPCB汚染物の処理施設を、2007年度から北九州事業で整備している。



3.4 PCB廃棄物の処理技術

廃棄物の処理及び清掃に関する法律にPCB廃棄物の処理方法として位置付けられる技術とその概要を表2に示す。前述した国内の5事業は、いずれも脱塩素化分解法を採用している。

表2. PCB廃棄物処理技術の概要 3)

処理方法	概要	対象
脱塩素化分解	化学反応によりPCBの塩素を水素や水酸基等と置換してビフェニル類に分解する方法	廃PCB等PCB汚染物
水熱酸化分解	高温、高圧水中の酸化反応により、PCB中の炭素は二酸化炭素として、水素は水として、塩素は塩酸又は塩化ナトリウムとして排出する方法	廃PCB等
還元熱化学分解	高温、高圧水中の酸化反応により、PCB中の炭素は二酸化炭素として、水素は水として、塩素は塩酸又は塩化ナトリウムとして排出する方法	廃PCB等PCB汚染物
光分解	PCBと薬剤等を混合し、紫外線を照射することで低塩素化した後、触媒等により分解又は生物分解により無害化する方法	廃PCB等
プラズマ分解	アルゴン、水蒸気等のプラズマによる高温条件下でPCBを一酸化炭素、二酸化炭素、水素、塩化水素等のガスに分解する方法	廃PCB等
機械化学分解	粉碎、混合等の機械的エネルギーを与えることにより、PCB汚染物を物理化学的に活性化させて、PCBをビフェニル類へ分解する方法	PCB汚染物
溶融分解	高温条件下でPCB汚染物を溶融分解し、有機物を二酸化炭素、水、塩化水素に、又は一酸化炭素、水素等の可燃ガスに分解し、無機物を溶融固化体、金属体にする方法	PCB汚染物
洗浄	各種洗浄液を液状又は蒸気状で使用してPCB汚染物を洗浄し、付着しているPCBを洗浄液側に移行させる方法	PCB汚染物
分離	加熱することによりPCB汚染物に含まれるPCBを蒸発させ、凝縮・液化することによりPCBを回収する方法	PCB汚染物

※環境省産業廃棄物課作成の報文3)を整理し表にした

3.5 法律の問題点と今後の課題 4)

中下裕子氏(弁護士、ダイオキシン・環境ホルモン対策国民会議事務局長)によると、PCB廃棄物特別措置法の問題点及び課題は、次の5つである。

1)本法の対象が廃棄物としてのPCBだけで、使用中のPCB機器等が対象外となっており、PCBの環境中への漏洩を防止するために、使用中の機器等についても廃止年限を明確にして適正処理を総合的、計画的に実施すること。

2)PCBの実態把握に関して、関係省庁ごとに個別の実態調査が行われているものの、それらがつき合わされておらず、全体の実数が不明であること。

- 3)各事業所において適正な保管がなされておらず、ずさんな管理実態である事業所が多くあるため、立入検査の実施頻度を高め、改善命令の発布、罰則の適用などの厳正な処分を行うこと。
- 4)処理施設の安全の確保のため、作業員の教育の徹底とともに、PCBの危険性について十分認識する必要があること。
- 5)2002年7月に従来PCBを使用していないと考えられていた絶縁油を用いたトランス等の中に、微量のPCBが検出されたことが報告されたことによるこれらの処理方法の検討。

4. おわりに

私達の身の回りには、様々な化学物質が存在する。それは、もともと地球に存在する天然のものと人為的に作られたものに大別される。特にわれわれの生活に直接関わる物質に関して、後者の人為的に作られたものが多くを占め、人間にとって便利なものが最優先されてしまいその環境並びに生物に及ぼす影響等が大きくなった。今後、環境に影響する新たな汚染物質が生成されたりしないように対応することが必要である。これらを含む環境維持に、当社の技術が貢献できれば幸いである。

参考文献

- 1)環境省“POPs[ポップス]残留性有機汚染物質パンフレット”(2004年5月)
- 2)環境省“ポリ塩化ビフェニル(PCB)廃棄物の適正な処理にむけて”(2006年版)
- 3)環境省廃棄物・リサイクル対策部 産業廃棄物課“PCB処理対策／分析の最新動向 PCB処理の現状と処理技術について” 産業と環境Vol.39,(No.11),58-61(2007)
- 4)中下裕子“ダイオキシン類対策・PCB処理特別措置法のこれまでと今後”資源環境対策 Vol.42 (No.16)75-82(2006)

* 技術部試験一課グループ長