

キレートディスク濃縮 / ICP-AES による排水中重金属の定量法の検討

Study on Quantitative Analysis of Heavy Metals in Waste Water by
Chelating resin disk preconcentration / ICP-AES

林 光一	Kouichi HAYASHI
山田 大介	Daisuke YAMADA
荻久保 豊	Yutaka OGIKUBO
吉田 謙一	Ken-ichi YOSHIDA

キーワード：キレートディスク、干渉、固相抽出、回収率

Key words : chelating resin disk , interference , solid phase extraction , withdrawal rate

1 はじめに

重金属類の分析には、原子吸光法 (AAS) 誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) などが用いられているが、各分析法には、塩類によるマトリックス効果、物理干渉、イオン化干渉、分光干渉などの問題¹⁾がある。

当所では事業所排水、公共用水域、底質等、塩分の高い試料の分析もしている。必要とされる精度は数 μ g/L オーダーであり、これに適した分析装置として ICP-AES を使用している。これら排水等の分析において、塩分による干渉がどの程度であるかを調査し、その対処法を検討する必要がある。塩分による干渉の対処法として標準添加法があるが、簡単に塩類を除去し、併せて濃縮することにより感度を上げる方法として固相抽出法の一つ、キレートディスク濃縮法²⁾³⁾がある。

今回、塩分による干渉、及び当所で実施する事業所排水等の分析におけるキレートディスク濃縮法の適応について基礎的な知見を得たので報告する。

2 実験

2.1 装置及び器具

- (1)ICP 発光分析装置：島津 ICPS 7500 (写真 1)
- (2)キレートディスク：3 M社製エムポア™キレートディスク
- (3)固相抽出装置：3 M社製 47mm 用 6 連式マニホールドガラスセット (写真 2)



写真 1 ICP 発光分析装置

2.2 実験内容

- (1)分析対象重金属元素は、精度の悪い Pb の他 Cr、Mn、

Fe、Ni、Cu、Zn、Cd の 8 元素。

- (2)ピークサーチモードと波長固定モードによる重金属回収率の分析。
- (3)塩の干渉成分として Na、Ca、Mg、K について重金属回収率の分析。
- (4)塩の干渉を防ぐ方法の一つとして、標準添加法による重金属回収率の分析。
- (5)塩を除去する方法としてキレートディスク濃縮法による重金属回収率の分析。(フローを図 1 に示す)

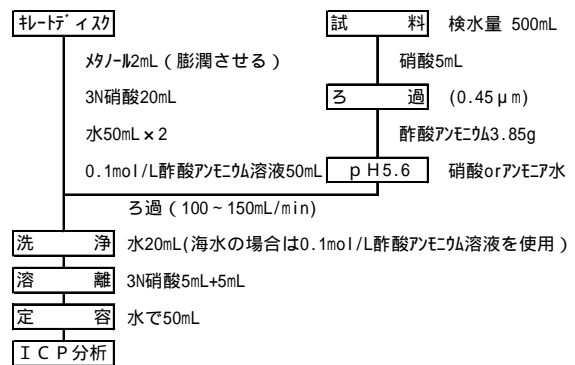


図 1 キレートディスク濃縮フロー



写真 2 固相抽出装置

3 結果と考察

3.1 分析方法別及び塩の種類別の重金属回収率

3.1.1 Na による干渉

ピークサーチモードは目的波長付近のピークを広範囲に走査するのに対し、波長固定モードでは、標準液を測定しそのピーク波長域に分光器を固定して測定するので、ノイズを拾う確率が小さくなり、低濃度域の

精度は向上する。ピークサーチモードと波長固定モードの違いを図2-1、図2-2に示す。Naによる干渉は、ピークサーチモードでは大きな乱れがある(特にPbの乱れが激しい)が、波長固定モードでは乱れは小さい。また、全体的に回収率が若干低下する傾向にある。ただしCuとZnは回収率が低下しなかった。各元素による相違を、比較的安定している50µg/Lの回収率を図2-3に示す。

3.1.2 Caによる干渉

ピークサーチモードと波長固定モードの違いを図3-1、図3-2に示す。Caによる干渉は、ピークサーチモードではMn、Feは安定しているが、それ以外の元素では乱れがある。波長固定モードではPb以外は乱れが小さく、安定している。しかし両方のモードとも回収率の低下が大きく、Ca100mg/L以上で約20%まで低下している。各元素による相違を、比較的安定している50µg/Lの回収率を図3-3に示す。

3.1.3 Mg、Kによる干渉

Mg、Kによる干渉を波長固定モードで各元素の回収率として図4、図5に示す。Mg、Kによる干渉は認められなかった。

塩の種類別重金属回収率の結果、Caによる干渉が非常に大きいことが判明したので、以下Caの干渉について検討した。

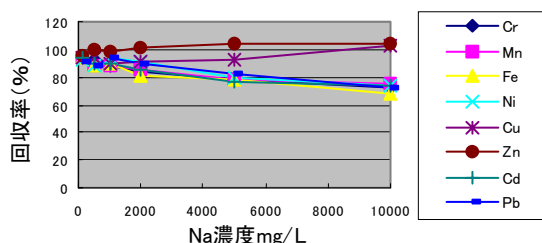


図2-3 Naによる干渉(検量線法・波長固定モード・50µg/L)

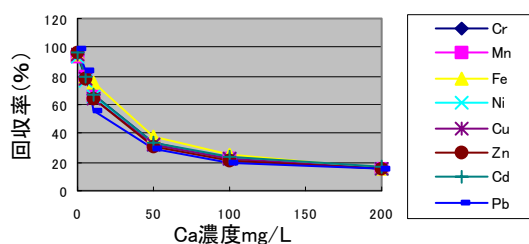


図3-3 Caによる干渉(検量線法・波長固定モード・50µg/L)

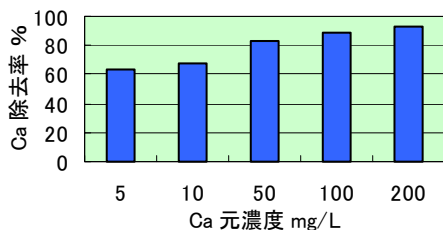


図7 キレートディスクによるCa除去率

3.2 標準添加法

塩の干渉を防ぐ方法の一つとして、標準添加法がある。標準添加法による各元素の回収率を図6に示す。

標準添加法の場合、回収率はCaの濃度による影響は排除されるが、試料濃度が低い場合不安定になる。標準添加法では、50µg/Lでほぼ100%(安定性悪いPbの場合でも102~110%)の回収率が得られた。試料が低濃度になるほどバックグラウンドの乱れが大きく影響し、20µg/L以下の試料の場合、回収率が100%から大きく外れているケース(Pbの20µg/Lの場合で86~183%)がある。しかし、Cr、Mn、Cdは低濃度でも安定している。

3.3 キレートディスク濃縮法

キレートディスク濃縮によるCaの除去率を図7に示す。キレートディスク濃縮後のCaは、Ca高濃度域では80~90%、低濃度域でも60%以上のCaが除去され、Caによる干渉はかなり緩和される。キレートディスク濃縮後の各元素の回収率を図8に示す。数µg/Lの低濃度域でも濃縮されていることにより、100%に近い安定した回収率(Pb20µg/Lの場合91~99%)を得ることができた。ただし、Crについてはほとんど回収されず、キレートディスク濃縮法は適応できない。また、Mn、Feは80%前後の回収率(Mn50µg/Lの場合で71~98%、Fe50µg/Lの場合で74~89%)であった。

4 まとめ

- (1) 塩の干渉は、一般的に、ピークサーチモードでは各元素とも大きく乱れるのに対し、波長固定モードでは大きな乱れはない。
- (2) 塩の種類別の干渉は、Caによる干渉が非常に大きい。
- (3) 標準添加法では、50µg/Lでほぼ100%の回収率が得られた。20µg/L以下の試料の場合、回収率が100%から大きく外れているケースがある。しかし、Cr、Mn、Cdは低濃度でも安定している。
- (4) キレートディスク濃縮法では、Ca高濃度域において80~90%のCaが除去され、Caによる干渉はかなり緩和される。また濃縮されていることにより、100%に近い安定した回収率を得ることができた。ただし、Crはほとんど回収されず、Mn、Feは80%前後の回収率であった。

文献

- 1) 原口紘丞、稲垣和三：入門講座、ICP-MS、ICP-AESによる堆積物、河川水、海水の分析、ぶんせき、7、494~503(1998)
- 2) 池田享司、吉田敏裕、中南真里子、中村環：キレートディスク前処理を用いたICP-MSによる海水中ウラン分析、第36回日本水環境学会年会講演集、428(2002)
- 3) 高野武子、新井智、松井菊子：排水中金属分析におけるキレートディスクを用いた前処理法の検討(その1)、早稲田大学理工学部技報、27、26(1999)

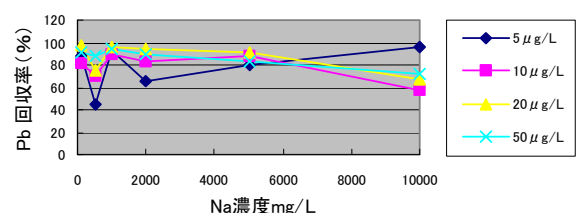
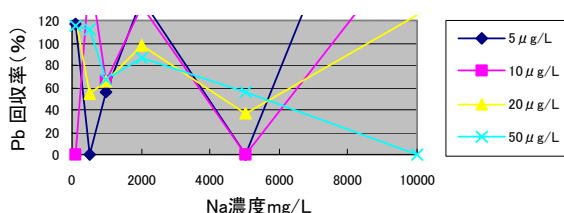
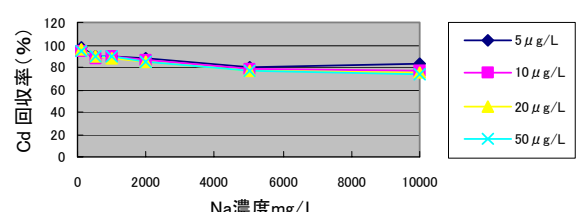
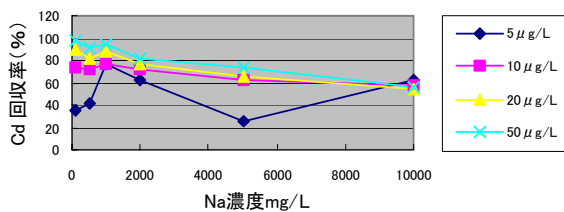
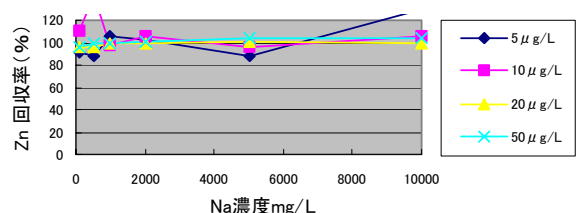
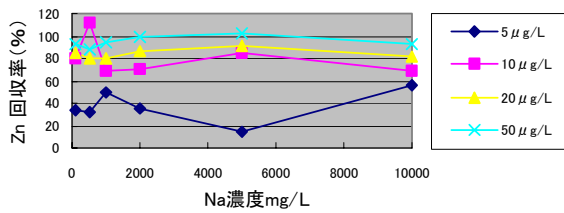
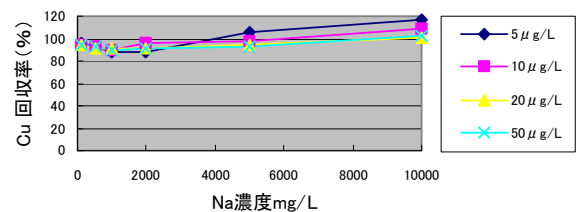
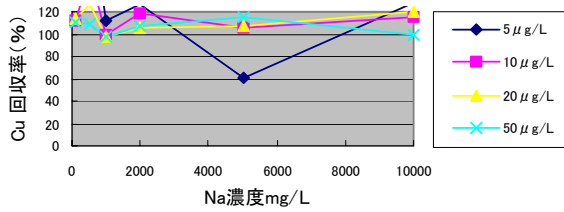
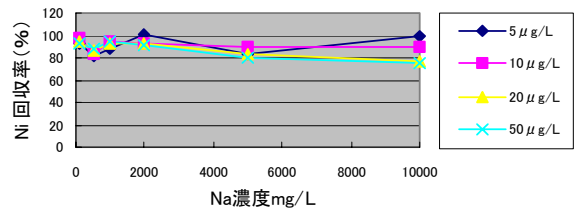
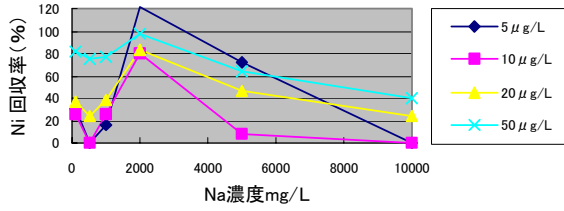
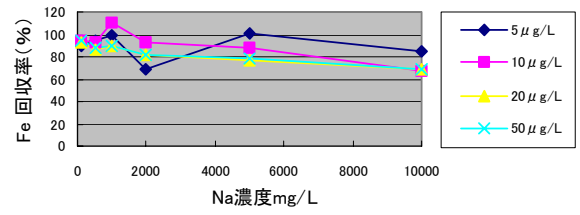
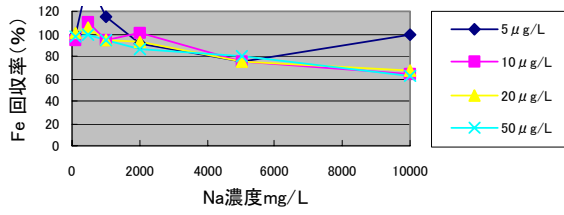
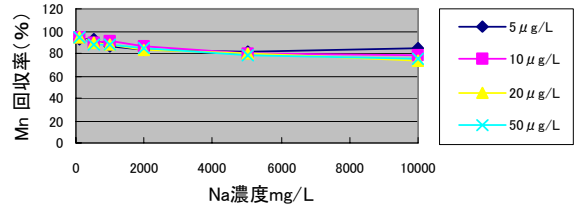
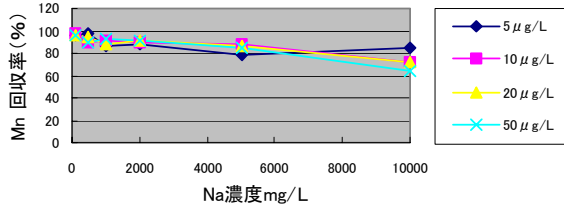
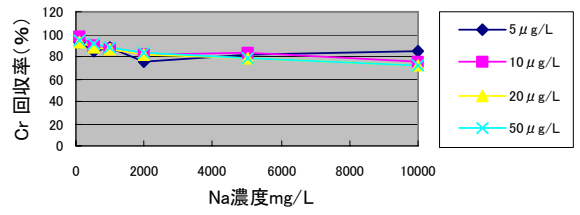
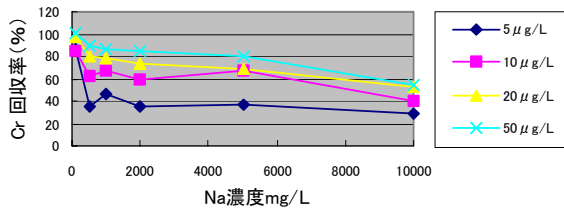


図2-1 Naによる干渉 (検量線法・ピクセル法)

図2-2 Naによる干渉 (検量線法・波長固定法)

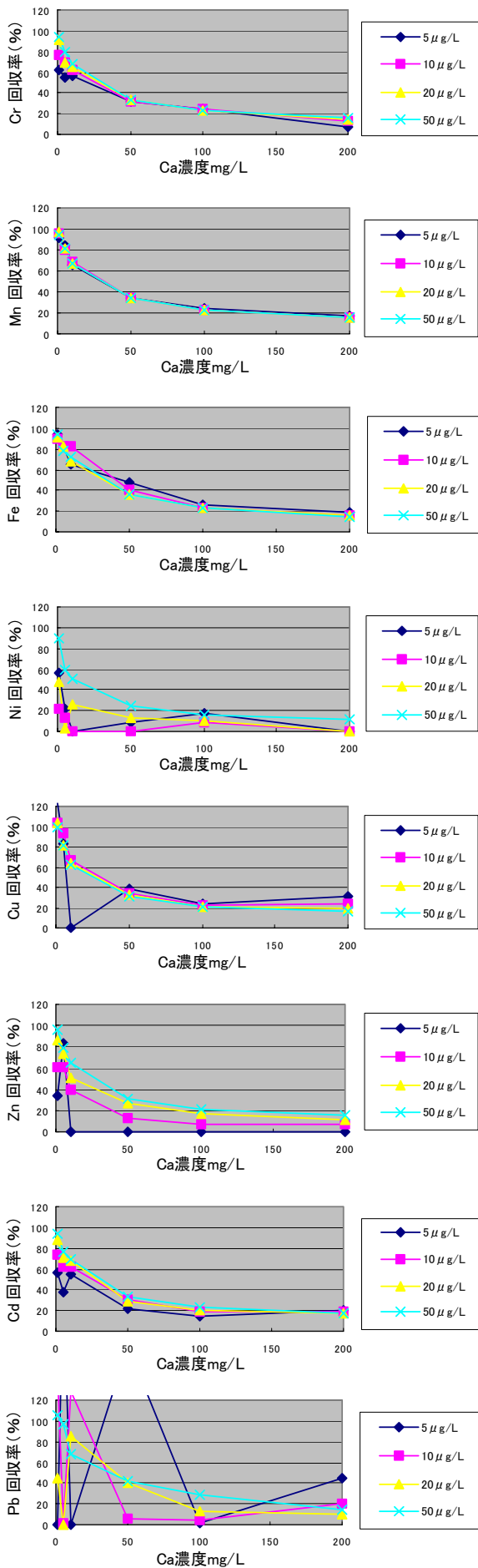


図3-1 Caによる干渉(検量線法・ピ-ク-ド)

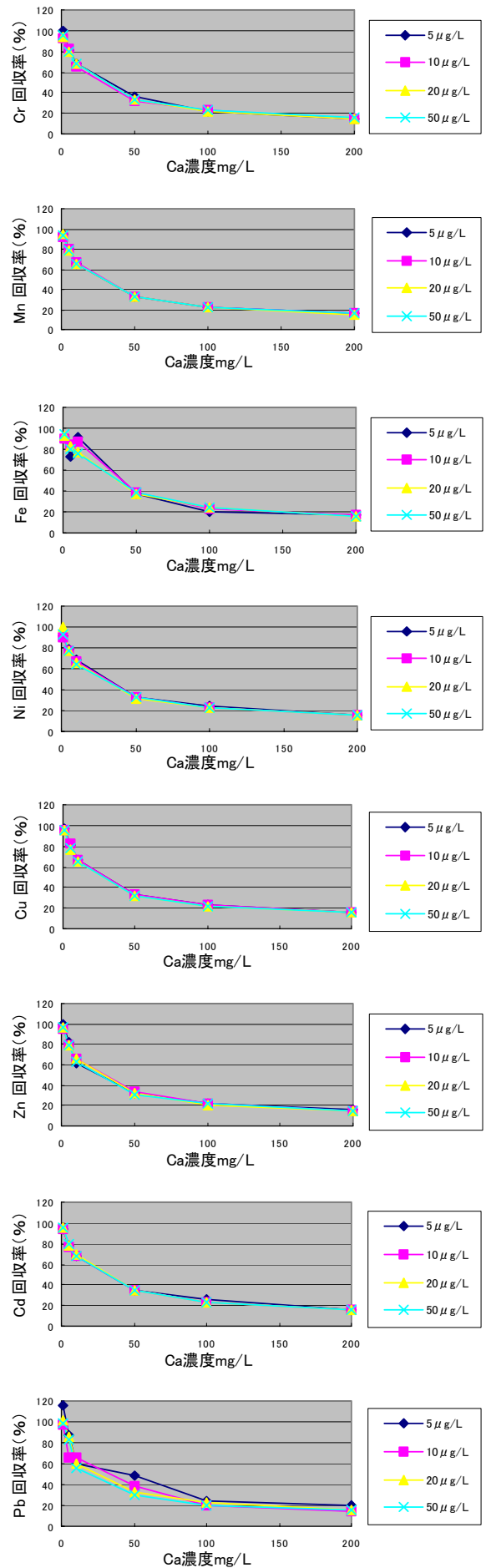


図3-2 Caによる干渉(検量線法・波長固定ド)

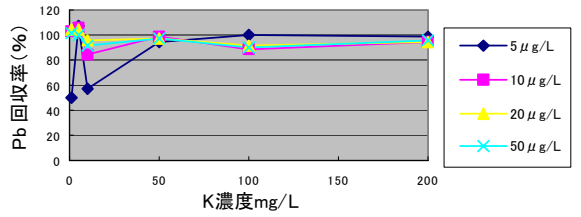
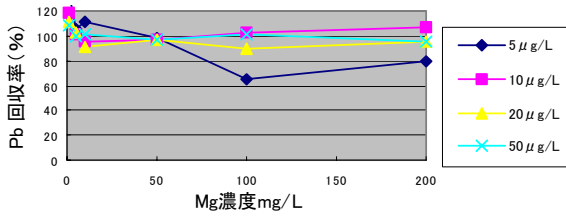
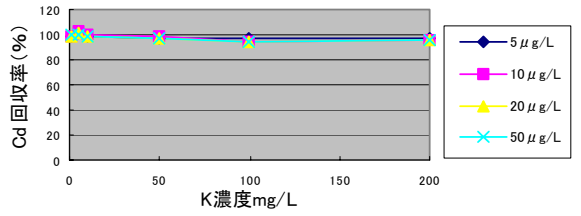
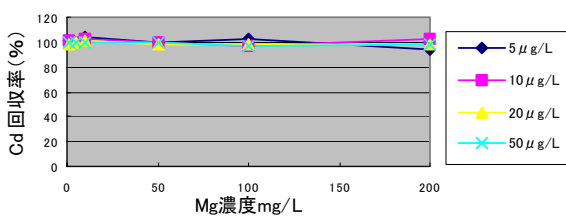
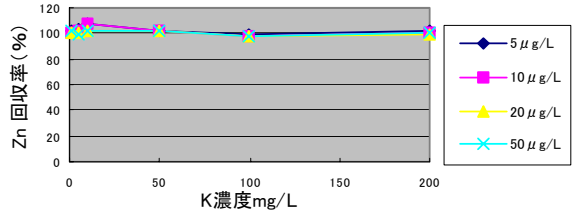
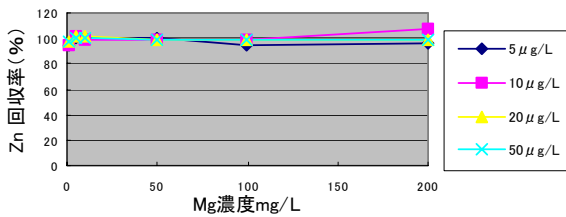
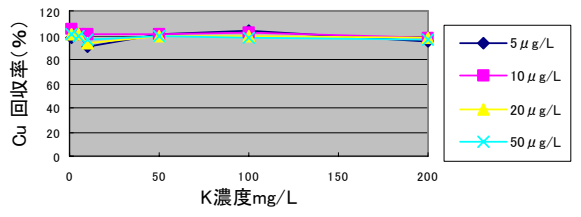
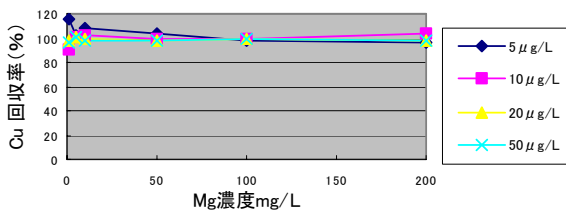
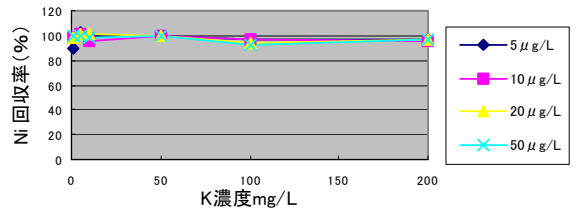
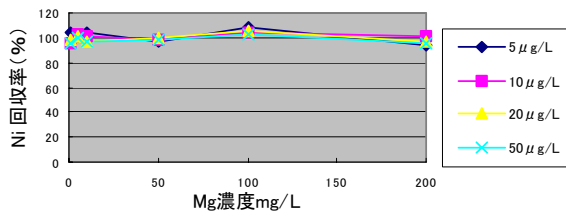
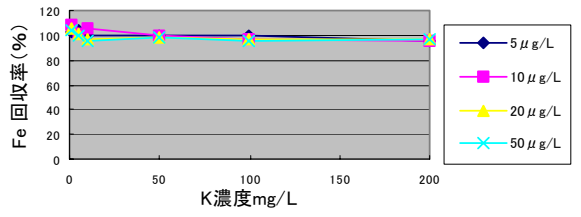
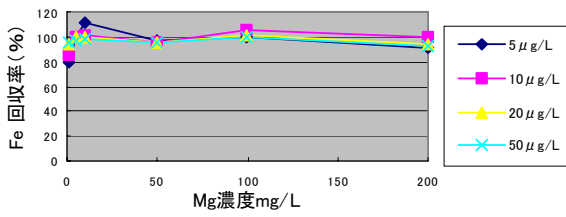
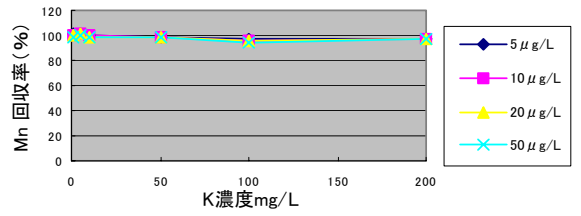
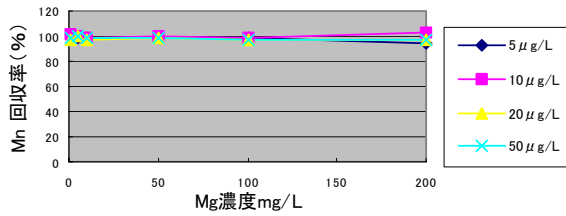
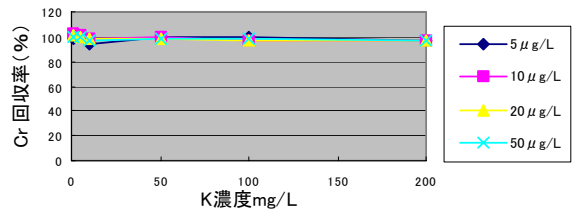
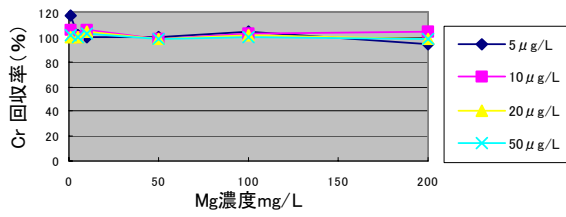


図4 Mgによる干渉 (検量線法・波長固定モード)

図5 Kによる干渉 (検量線法・波長固定モード)

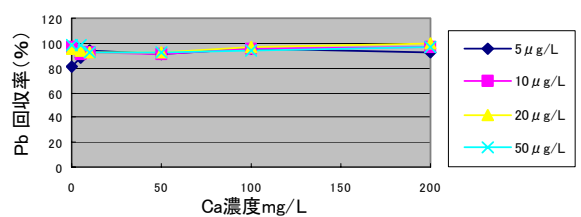
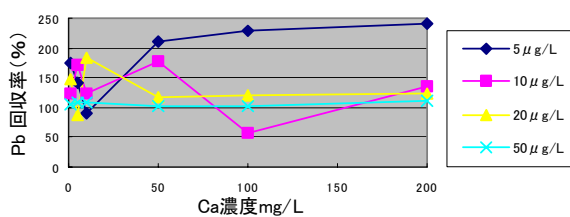
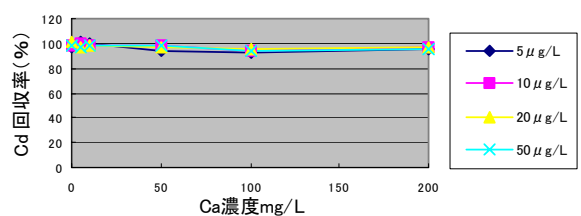
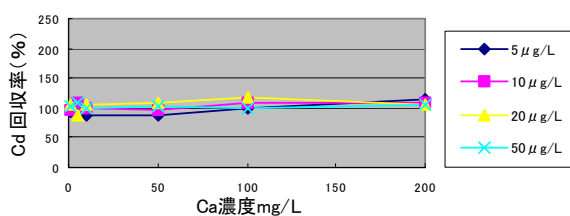
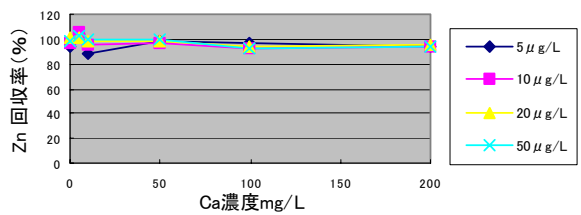
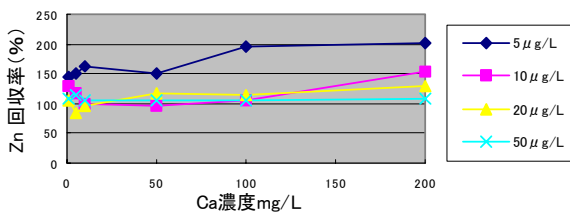
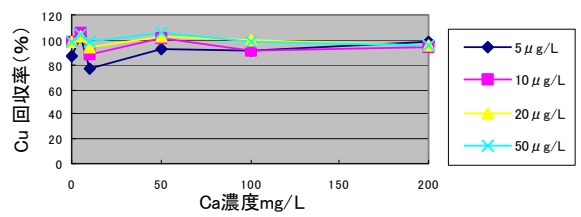
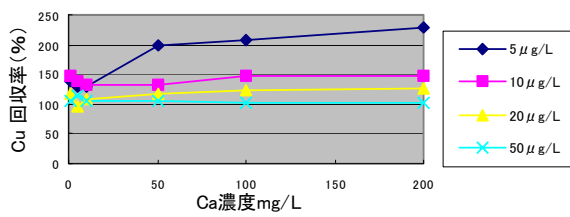
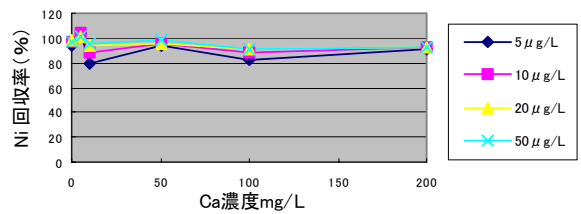
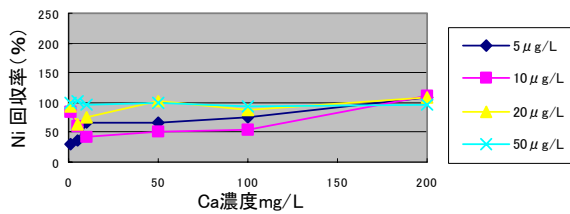
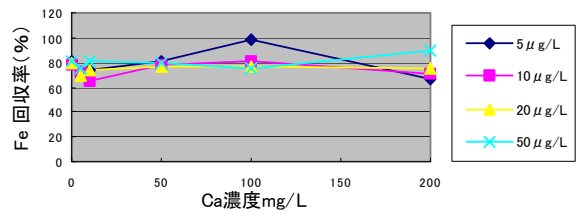
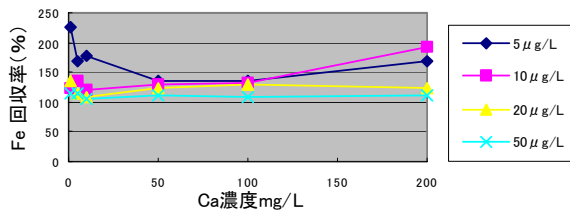
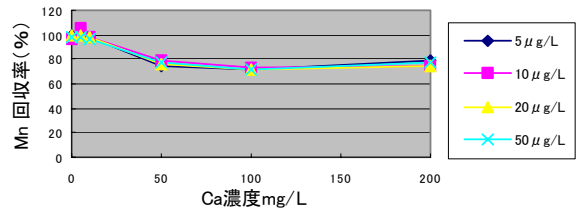
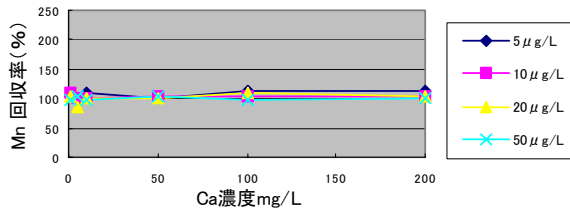
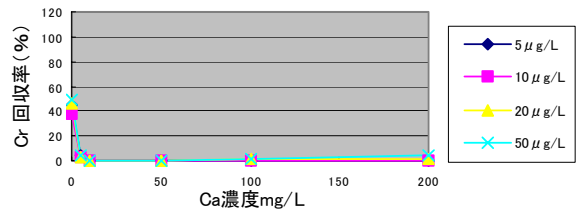
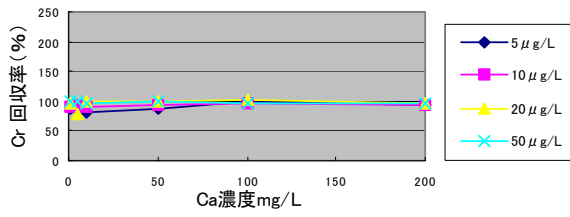


図6 Caによる干渉 (標準添加法・波長固定モード)

図8 プレ濃縮後Ca干渉 (検量線法・波長固定モード)