

廃水中の微量重金属の定量

九州工業技術試験所 垣山 仁 夫

産業の発展にともなって、工場から排出される廃水あるいは都市下水などによる河川、海域の汚染も著しくなっている。最近ではカドミウムが原因とみられるイタイイタイ病、また、有機水銀によるといわれる水俣病にみられるように、重金属による公害が大きな社会問題としてとり上げられている。これら重金属による公害を防止するためには、常時、廃水中の有害な重金属の含有量を把握して、適切な処理をほどこして排出しなくてはならない。

重金属の中には、水銀、カドミウムのように、極めて微量でも人体の健康を著しく害なうものがあるので、これら重金属を含有する廃水を管理するための分析法としては、感度および精度が高いこと、迅速に測定できることなどが要求される。このような目的に、有効に用い得るもののひとつに原子吸光（分光）分析法がある。この方法は最近 J I S 法（J I S K 0121—1970、原子吸光分析方法通則）にも採用されるようになったので、原子吸光法を中心にして各種重金属の分析法を紹介したい。

1 試料、試薬の取扱い

水質を調査するにあたっては、多量の排水を 1～2ℓ採取して分析を行ない、その結果から多量の排水の水質を決定することになるので、分析目的を十分理解し、採取された水が、排水を代表できるように心掛けねばならない。採取地点、採取時間、懸濁物の混入の割合など、十分注意する必要がある。採取した水には塩酸を加えてふりませる。ただし、水銀測定用試水には塩酸の代りに硝酸を加える。

試料を保存するための容器としては硬質ガラス瓶あるいはポリエチレン瓶が用いられるが、容器による汚染、損失のないよう留意すべきである。

試薬についても、高純度のものとして市販されているものであっても、PPb オーダーの鉛、亜鉛銅などが含有されていることがあるので、特に感

度の高い測定を行なう場合には注意を要する。

2 原子吸光分析法の概要

原子吸光分析法の原理となっている物理現象が見出されたのは古く、太陽スペクトル中に数多くの暗線が発見され、フラウンホーファー線とよばれた。この暗線の生ずる原因の解明がブルスター卿、キルヒホフらにより行なわれ、原子蒸気は、その原子が高いエネルギー状態から低いエネルギー状態にかえるとき放出する光と、同じ波長の光を吸収することが知られた。この現象を化学分析に応用する試みは 1955 年 A Ian WaIsh によりなされた。その後、理論的考察、機器の開発、応用面などのめざましいものがみられ、国内においても原子吸光分析装置が生産されるようになった。また、光源として用いられる中空陰極ランプも 60 元素以上のものが用意されるようになってきて、この分析法が利用できる分野も著しく広がってきた。表 1 に元素と主な吸収線を出す。

表 1 元素と主な吸収線

元素	主 な。吸収線(A)	元素	主 な。吸収線(A)	元素	主 な。吸収線(A)
Ag	3281	Fe	2483	Nd	4634
Al	3093	Ga	2874	Ni	2320
As	1937	Gd	3684	Os	2909
Au	2428	Ge	2652	Pb	2833
B	2497	Hf	3073	Pd	2476
Ba	5536	Hg	2537	Pr	4951
Be	2349	Ho	4104	Pt	2659
Bi	2231	In	3039	Rb	7800
Ca	4227	Ir	2640	Re	3460
Cd	2288	K	7665	Rh	3435
Ce	5200	La	5501	Ru	3499
Co	2407	Li	6708	Sb	2175
Cr	3579	Lu	3312	Sc	3912
Cs	8521	Mg	2852	Se	1960
Cu	3247	Mn	2795	Si	2516
Dy	4212	Mo	3133	Sm	4297
Er	4008	Na	5890	Sn	2246
Eu	4594	Nb	3344	Sr	4607

元素	主 な。吸光線(A)	元素	主 な。吸光線(A)	元素	主 な。吸光線(A)
Ta	2715	Tm	3718	Yb	3988
Tb	4326	U	3514	Zn	2138
Te	2143	V	3184	Zr	3601
Ti	3643	W	4009		
Tl	2768	Y	4077		

3 原子吸光分析法の特徴

発光法の場合は原子の励起状態のものが、基底状態へ遷移するとき放射する光の強度を測定して定量を行なうが、励起状態の原子の数は、一般に基底状態にある原子の数に比し著しく少ない。原

子吸光法の場合は、基底状態にある原子による吸収を測定するので、一般に感度の高い測定が可能である。特にMg, Znなどの分析法としては最も高感度な測定法である。また、共存元素による影響(化学干渉)が少ないことも、大きな特徴のひとつである。表2にみられるように、1000 ppm程度の共存物質の存在は、多くの場合問題とならない。ただ、Al, Si, Tiなどの共存は、比較的濃度が低いときでも目的元素の吸光量に大きく影響する。試料の処理に各種の酸を使用することが多いが、これらも図1に示すように、0.1N程度の濃度では影響はみられない。

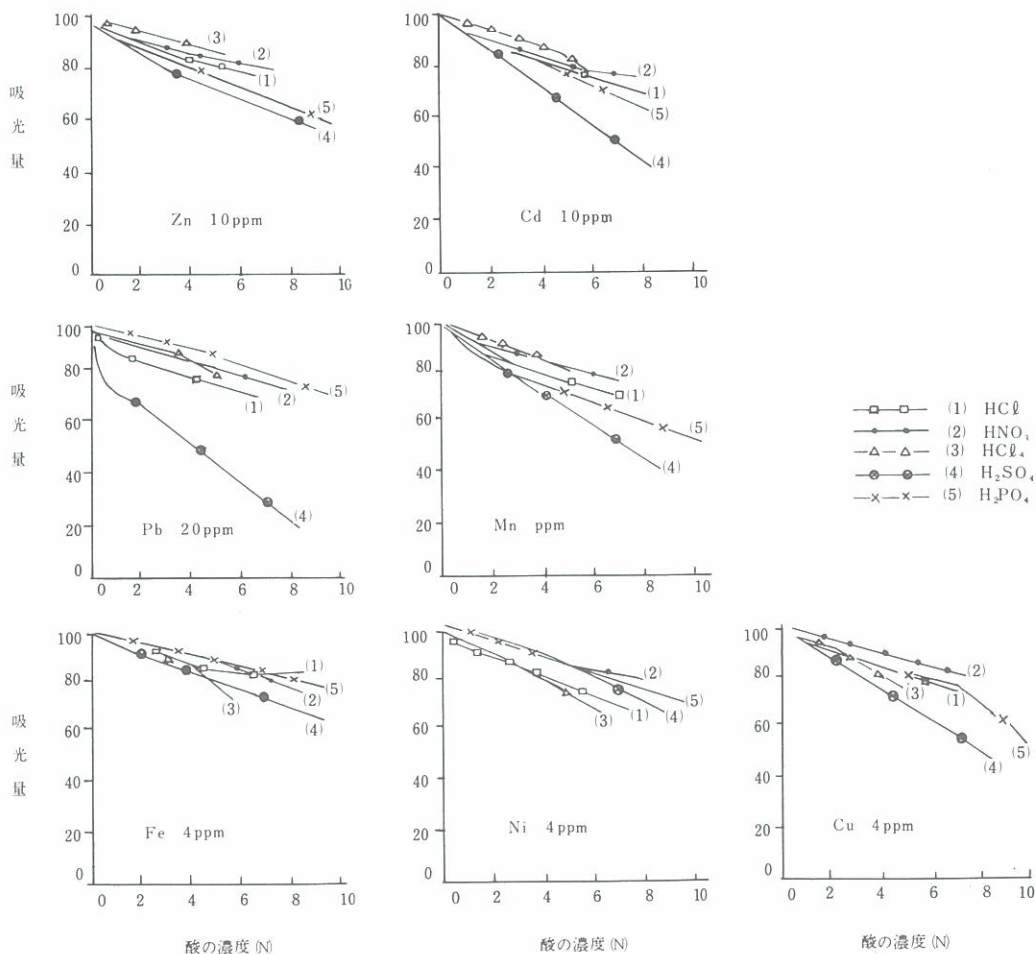


表2 共存元素の影響

(共存元素がないときの吸光度に対する増減の割合 [%] で示している)

測定元素 4ppm	共存元素 (ppm)						
	Zn	Pb	Cd	Mn	Fe	Ni	Cu
Fe	100	0	0	0	0	0	0
	500	-4	-1	0	0	-	0
	1,000	-6	-3	-1	0	0	0
	2,000	-10	-11	-2	0	0	0
Ti	100	0	0	0	0	0	0
	500	0	-4	-4	0	-6	-4
	1,000	-6	-6	-6	-4	-9	-5
	2,000	-8	-8	-9	-7	-12	-6
Al	100	0	0	0	0	0	0
	500	-3	0	-3	0	0	-3
	1,000	-4	0	-5	-3	0	-3
	2,000	-7	-2	-7	-5	-2	-3
*Si	100	-4	-6	0	-6	0	-3
	500	-10	-9	-3	-12	-2	0
	1,000	-12	-6	-3	-15	-4	0
	2,000	-14	-2	-4	-19	-6	0
Mn	200	0	0	0	-	0	-3
	500	-6	0	0	-	0	-3
Cu	200	-3	0	0	0	0	-
	500	-6	0	-3	-4	0	0
Ni	200	0	0	0	0	0	-
	500	0	0	-3	-2	0	-3
Na	100	0	0	0	0	0	0
	500	0	0	0	0	0	0
	1,000	-3	+3	-3	-3	0	-3
	2,000	-6	+6	-6	-4	-4	-4
Ca	100	-1	0	-1	0	0	0
	500	-3	+2	-2	0	0	0
	1,000	-6	+4	-8	-3	0	-3
Kl	100	0	0	0	0	0	0
	500	0	0	0	0	0	0
	1,000	-2	-2	-3	0	0	-2

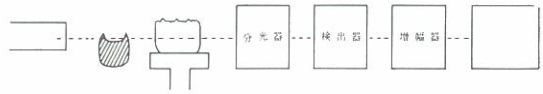
*Na₂ SiO₃ 9H₂O

4 原子吸光分析装置

原子吸光分析法では、試料を溶液となし、毛細管で吸い上げて炎中に噴霧して原子状とし、この炎の中に特定の波長の光を通し、炎中の原子によって吸収される光の量を測定して定量を行なうものである。装置としては次のような構成を必要とする。

1. 光源
2. 被測定元素を原子状とする気化装置
3. 炎の中を通過してきた光を分光する分光器
4. 測定装置

光源 チョッパー バーナー



通常用いられているものは、単光束方式、複光束方式のものであるが、多元素の同時定量、内部標準法の測定が可能なマルチチャンネル方式のものも市販されている。

5 測定条件の設定

各種の元素を定量するには、その元素に最も適した測定条件の下で行なわねばならない。測定条件の設定にあたっては次のようなことを考慮する必要がある。

1. ランプ電流
2. 燃料、助燃剤の種類および流量
3. フレーム中で光を通過させる位置
4. スリット巾

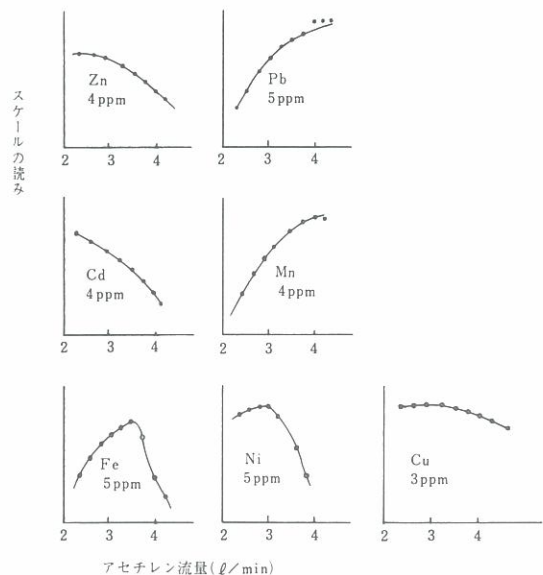


図3 アセチレン流量と吸光度

空気：13 ℓ/min
 ランプ電流：Zn, Pb, Cd, Mn 9mA
 Fe, Ni, Cu 14mA
 バーナーの位置：マーク 1
 日立 207 型使用

5. 共鳴線の選定など

ランプ電流は低いほど感度は高いが、余り低すぎると不安定になる。助燃剤および燃料には、多くの重金属の場合、空気-アセチレンが使用できるが、Si, Ti, Al, W などでは亜酸化ちっ素-アセチレンを用いる必要がある。また、空気-アセチレンの場合でも図3に示すように、元素によっては燃料の割合を高くする方が感度の高いものもある。炎により生じた被測定元素の原子は、炎中に均一に分布されるわけではない。図4にみられるように炎の低い部分に原子状のものが多い元素、高い位置に多く分布される元素もあるので、炎中に光源から光を通過させる位置を、バーナーの高さを変えて調べ、適当に選べることが必要である。

共鳴線としては最も感度の高いものを分析線として使用するのが普通であるが、高濃度の試料の場合には低感度の共鳴線を用いる方がよい。このように高感度、低感度の共鳴線を用いるとかなり広い濃度範囲にわたって測定が可能である。

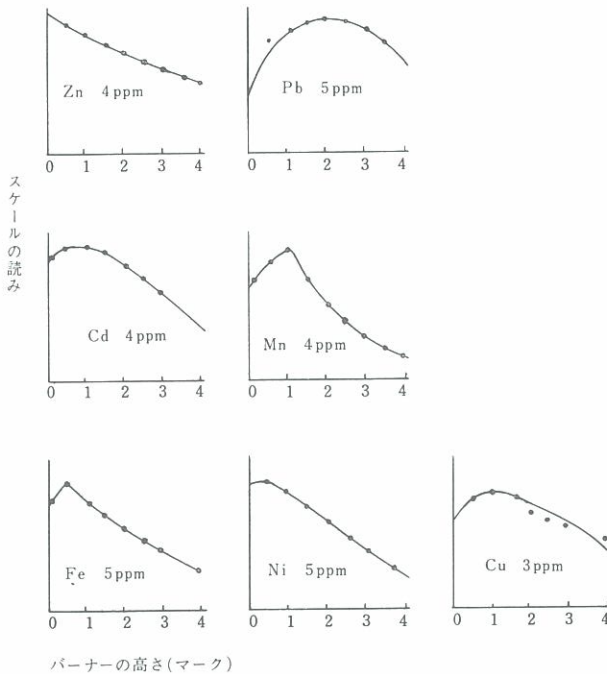


図4 バーナーの高さの影響

空気: 13ℓ/min
アセチレン: 3ℓ/min
ランプ電流: 9mA (Zn, Pb, Cd)
: 14mA (Fe, Ni, Cu)

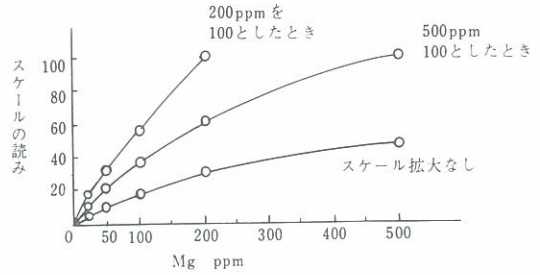


図5 マグネシウムの検量線
測定波長 2025Å

6 試料の前処理（化学干渉の除去）

原子吸光分析法は共存元素の影響が少ないのが大きな特徴のひとつであるので、被測定元素の濃度が定量範囲内であれば、そのまま測定試料として用い得ることも多い。しかし、沈でん、にがりなどがある場合は、ろ過、酸を加えての溶解を必要とし、また、干渉をひきおこすような物質が存在するときは、これらの干渉作用を除去しなくてはならない。そのためには目的元素を溶媒抽出により分離する方法、妨害元素を沈でんとして除去する方法、陽イオン交換樹脂カラムに吸着させ、適当な溶離剤で分離する方法、陽イオン、陰イオンその他干渉抑制剤を添加する方法などがあり、多くの報告がなされている。検量線が直線となる濃度範囲では標準添加法により測定すれば干渉は除去できる。

溶媒抽出により目的元素を分離する方法についても多くの報告がある。

溶媒抽出により目的元素を分離する方法についても多くの報告がある。

表 3

化学干渉除去の例

測定元素	妨害元素	干渉抑制剤	文献
Ca	Si, Al, Ti, P	Sr	分化, 17, 680 ('68)
	Al	"	Analyst, 93, 197 ('68)
	Al, Si, Ti, リン酸, 硫酸	"	分化, 13, 111 ('64)
	H ₃ PO ₄	EDTA	Spectrochim. Acta, 16, 259 ('60)
	P	Sr, La, EDTA	Anal. Chim, 33, 556 ('61)
	Al, Si, SO ₄ ²⁻	La, Sr	Appl. Spectrosc, 20, 214 ('60)
Mg	Al, Si	Ca, Sr	工化, 66, 1194 ('63)
	Al	SO ₄ ²⁻	Microchim. Acta, 268 ('61)
	Si, Al, Ti	Sr	分化, 17, 680 ('68)
	Al	"	Analyst, 93, 197 ('68)
	Al, Si	Sr, Ca	分化, 13, 111 ('64)
	Al, Si, SO ₄ ²⁻ -PO ₄ ³⁻	Sr, Ba, La	分化, 16, 602, 661 ('67)
	Al, Si	Ni	Analyst, 87, 25 ('62)
	Al, P	Ca	分光研究, 10, 110 ('62)
Zn	Cu, Si, PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	La, Ba, Sr, Ca	分化, 16, 900 ('67)
	Si, HCO ₃ ⁻	EDTA	Anal. Chim. Acta, 37, 20 ('67)
Pb	CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	EDTA	Anal. Chim. Acta, 34, 269 ('66)
	PO ₄ ³⁻ , I ⁻ , Cl ⁻		
Cb	Si, HCO ₃ ⁻	EDTA	Anal. Chim. Acta, 37, 20 ('67)
Fe	Ng (大量)	La	Anal. Chim, 39, 1394 ('67)
	Ti, Si	EDTA	Anal. Chim. Acta, 38, 499 ('67)
Mn	Ti, Zr, V	Fとのcomplex	Anal. Chim. Acta, 38, 499 ('67)
	Si	スリット巾をかえる	Analyst, 93, 197 ('68)
Ni	Na (大量)	La	Anal. Chim., 39, 1394 ('67)

表 4

抽出液の安定時間

キレート剤	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
APDC	5hr	6day	6day	3hr	—	5hr	15hr	5hr
DDTC	5hr	6day	6day	3hr	3hr	6day	15hr	5hr

表 5 定量範囲と定量限界
(100ml水溶液中の μg)

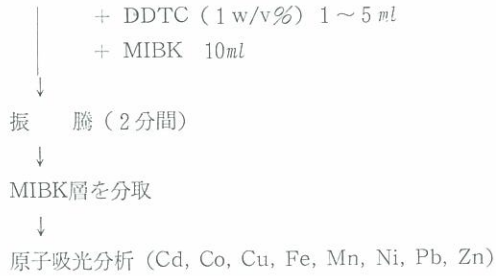
測定元素	キレート剤	定量範囲	定量限界
Cd	APDC-	0.1 ~ 100	0.1
	DDTC-	0.1 ~ 100	0.1
Co	APDC-	0.5 ~ 100	0.5
	DDTC-	0.5 ~ 100	0.5
Cu	APDC-	0.2 ~ 100	0.2
	DDTC-	0.2 ~ 100	0.2
Fe	APDC-	0.5 ~ 100	0.5
	DDTC-	0.5 ~ 100	0.5
Mn	APDC-	—	—
	DDTC-	0.2 ~ 100	0.2
Ni	APDC-	0.5 ~ 100	0.5
	DDTC-	0.5 ~ 100	0.5
Pb	APDC-	0.5 ~ 100	0.5
	DDTC-	0.5 ~ 100	0.5
Zn	APDC-	0.1 ~ 100	0.1
	DDTC-	0.1 ~ 100	0.1

(1) APDC-MIBK法

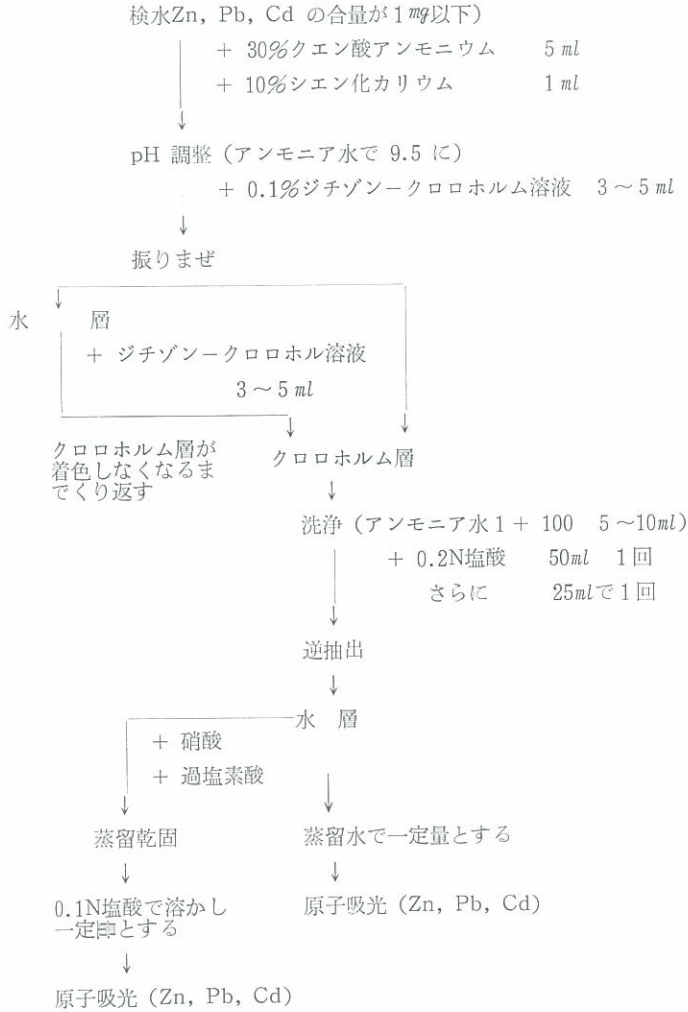
検水100ml (200mlビーカー)
 ↓ + IM 酒石酸 5 ml
 APDC: ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム PH 2.5~3.0 (塩酸又はアンモニア水でPHメーターを用いて)
 ↓
 MIBK: メチルイソブチルケトン 分液ロートに移す (最終液量を大体一定にする)
 ↓ + APDC (1 w/v%) 1 ~ 5 ml
 ↓ + MIBK 10ml
 ↓
 振 騰 (2分間振騰)
 ↓
 MIBK層を分取
 ↓
 原子吸光分析 (Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn)

(2) DDTC-MIBK法

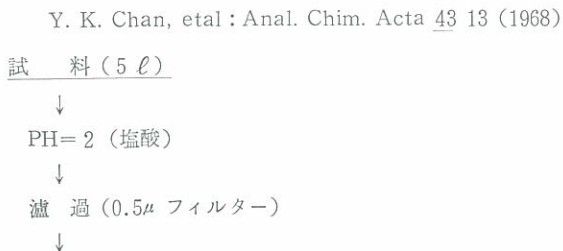
検水100ml (200mlビーカー)
 ↓ + IM 酒石酸アンモニウム 5 ml
 DDTC: ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム PH= 8~8.5 (塩酸又はアンモニア水でPHメーターを用いて)
 ↓
 分液ロートに移す (最終液量を大体一定にする)

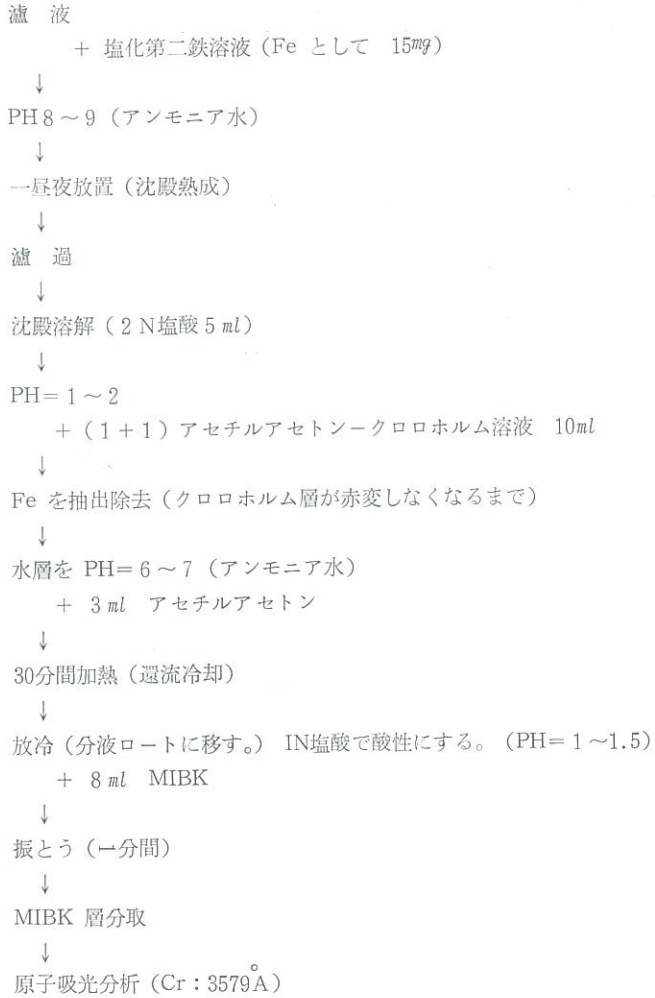


(3) ジチゾン-クロロホルムによる Zn, Pb, Cd の同時抽出



(4) Cr (III) の定量



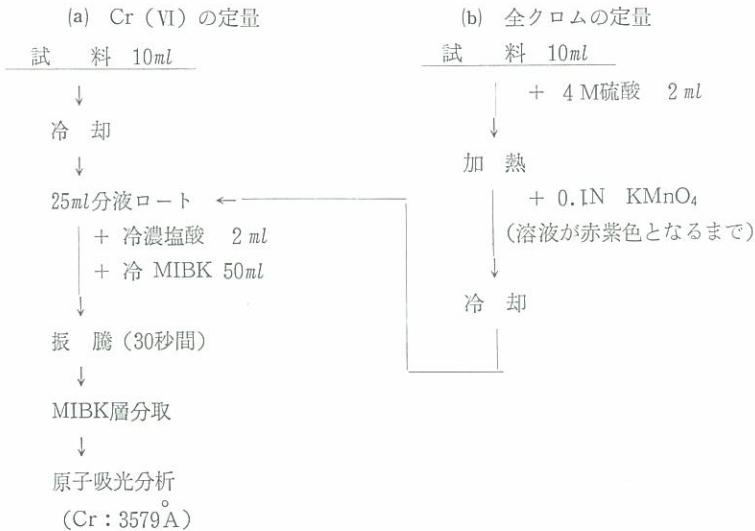


*この操作は海水の分析例で試料はこれより少量でも可。

*この方法を少し改良した報告がある。
〔衛生化学 16 144 (1970)〕

(5) Cr (VI), Cr (III) の分別定量

F. J. Feldmand W. C. Purdy : Anal. Chim. Acta, 33 273 (1965)



* Cr (III) は、全クロムと Cr (VI) の差から求めることができる。

注1) 試料を増加すると塩酸量も増加しなければならない。

最大の抽出量となるには 2 NHC 1 溶液から抽出したときであるので、試料が 2 NHC 1 溶液となるように、塩酸を加えなければならない。

7 分析法

分析法としては検量線法、標準添加法が一般に用いられ、マルチチャンネル方式の装置を用いれば、内部標準法による測定も可能である。

検量線法は目的元素の純品を用いて種々の濃度の溶液を作り、濃度—吸光量の関係をグラフに描き、試料の吸光量を測定して、このグラフから濃度を求める。低濃度の領域では直線の検量線が得られる。

標準添加法は試料中の目的元素の吸光量を測定し、ついで、試料溶液に目的元素の純品を一定量加えたときの吸光量の増加の割合から試料中の目的元素の量を求める方法である。図6に示すように、横軸に添加した純物質の量を取り、縦軸に吸光量をとってグラフを作り、吸光量零まで外挿して試料中の量を求める。

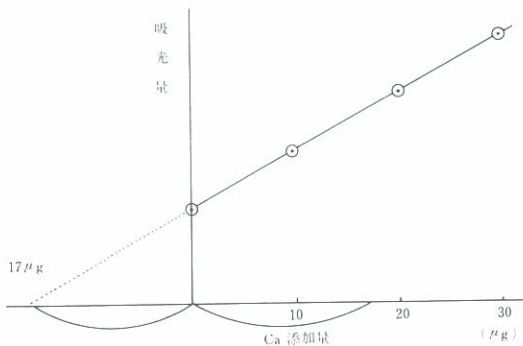
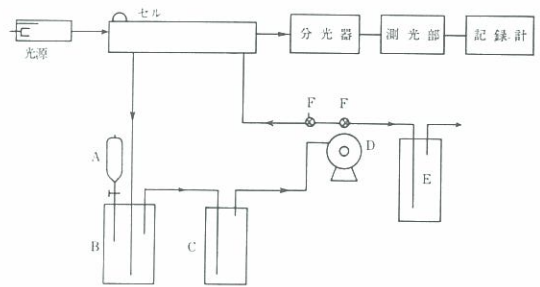


図6 添加法による測定例

8 フレームレス法による水銀の定量

炎中に噴霧する原子吸光法では、水銀の感度は低い、炎を用いない原子吸光法では感度が高く、0.001PPmの水銀の定量も可能である。原理図を図7に示す。

反応槽に試料溶液を入れ、Aから還元剤を加えて水銀化合物を還元して金属水銀とし、系中の空気をダイヤフラムポンプで循環して金属水銀をセルに導き、水銀中空陰極ランプあるいは水銀放電管からの光を通し、吸光量を測定して定量する。



- A: 分液漏斗 D: ダイヤフラムポンプ
 B: 反応槽 E: KMnO_4
 C: 乾燥器 F: 三方コック

図7 水銀測定装置原理図

還元剤としては次のようなものが用いられている。

- (1) 塩化第一すず 10g + 硫酸 60ml → 100ml
- (2) 塩化第一すず 20g + 塩酸ヒドロキシルアミン 10g + 硫酸 100ml → 1ℓ
- (3) 塩化第一すずの 1 N 硫酸溶液 (10%)

装置としては、図7に示す閉鎖型のみでなく、開放型のもも使用できる。

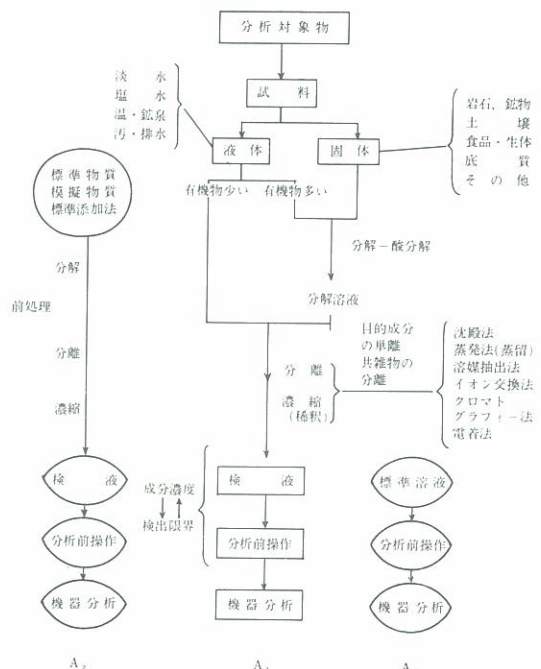


図2 前処理と分析法