報 文

チタン共沈法を用いる水中の微量重金属の簡易蛍光X線分析

Simplified fluorescent X-ray analysis of trace heavy metals
in water by using titanium coprecipitation method

西岡 洋・田中 睦彦・前田 嘉道・安積 敬嗣*

SUMMARY

A simple method was studied for simultaneous determination of 8 heavy metals (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Pb) in water. Ten ml of hydrochloric acid (1+11) and 30 ml of 1% sodium sulfite solutions were added to a 500 ml of sample water, containing the heavy metals (5~50 μg). After stirring the sample water for 15 min to reduce Cr(VI) and Mn(VII), 20 ml of titanium sulfate solutions (100 mg-Ti/l) as coprecipitant and 10 ml of 1% ammonium chloride solutions as buffer were added to the sample water, the pH of which was then adjusted to 10. After stirring again the sample water for 60 min, 3 ml of 2% sodium diethyldithiocarbamate solutions were added to it to complete precipitation of the heavy metals. The resulting precipitate was collected onto a membrane filter paper and air-dried for the fluorescent X-ray analysis. A gold target X-ray tube was used throughout the measurement. The goniometer was scanned from 30° to 72°. Each metal was determined by measuring the peak height of $K\alpha$ line excepting that the $L\alpha$ line was used for lead. Recoveries of the 8 metals examined were higher than about 90%. Only cobalt(II) ion was prevented by co-existences in sea water from coprecipitating. The linear ranges of calibration curves were 0.01 to 1.0 mg/l for the above 8 metals.

摘 要

水中の8種の重金属(クロム, マンガン, 鉄, コバルト, ニッケル, 銅, 亜鉛, 及び鉛)をDDTC沈殿剤とチタン共沈剤を用いてpH10で共沈濃縮し, これをチャートレコーディング法を用いる蛍光X線分析により同時定量する方法について検討した。鉛の測定には $L\alpha$ 線のピークを使用し, 他の金属については $K\alpha$ 線のピークを用い, 各々の高さから定量を行った。これらの重金属イオンの共沈率は約90%以上であった。

0.01~1.0mg/lの濃度範囲で測定した検量線は良好な直線性を示した。海水を用いて調製した検水についても検討したところ, 海水中ではコバルト(II)イオンの共沈が著しく妨害されたが, 他の重金属イオンは海水中でも良好な共沈率を示した。

1. 緒 言

工業用水¹⁾及び工業排水²⁾中の微量重金属の定量法には吸光光度法, 原子吸光法及びポーログラフ法が用いられているが, これらの分析方法は共存物質の影響を受けやすく, また操作も煩雑である。

一方, 蛍光X線分析法³⁾は多元素の同時分析が可

能で, 排水中の微量重金属の分析にも利用されている。

その際, 重金属イオンの分離濃縮には沈殿捕集法が広く用いられており^{5)~7)}, 先に, 著者ら⁸⁾は有機沈殿剤のジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(以下DDTCと略記)と無機共沈剤のアルミニウムイオンを併用してpH7で共沈濃縮すると多くの重金属イオンは定量的に共沈し, これを従来の波長分散型蛍光X線分析

* 姫路工業大学工学部応用化学教室

昭和61年8月22日受理

Hiroshi NISHIOKA, Mutsuhiko TANAKA, Yoshimichi MAEDA, Takatsugu AZUMI

装置を用いてチャートレコーディング法により定量する方法について報告した。しかし、マンガン(II)とDDTCの錯体は不安定であり⁹⁾、この条件ではマンガン(II)濃度の低い場合には定量的な共沈を示さなかった。

一方、マンガン(II)は鉄(II)共沈剤を用いるとDDTCを用いなくてもpH10~12で水酸化物として定量的に共沈し¹⁰⁾チタン(IV)共沈剤を用いると、pH9~12で定量的に共沈し、環境水中の数 $\mu\text{g/l}$ 程度のマンガンも蛍光X線分析法で定量できることを認めた¹¹⁾。

そこで、DDTC沈殿剤とチタン(IV)共沈剤を併用して種々の微量重金属をpH10で共沈し、多元素同時分析することを試みた。なお、一般の工場排水中の重金属の定量にも本分析法を利用することを前提として検水にはクロム(VI)とマンガン(VII)を同時に定量するために、還元操作を前処理として加え、全クロムや全マンガンとして定量する方法について検討した。

2. 実験

2.1 試薬

チタン(IV)共沈剤(100mg Ti/l): 硫酸チタン(IV)「 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 」0.651gに濃塩酸200mlを加え、溶解した後、水で1lとした。

DDTC溶液(2W/V%)、ジェチルジチオカルバミン酸ナトリウム「 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 」13.15gを水に溶解し、500mlとした。

金属標準液(1g/l): 銅(II)、亜鉛(II)、コバルト(II)及びニッケル(II)は硫酸塩、鉛(II)は硝酸塩を使用した。クロム(VI)はクロム酸カリウムを用いた。マンガン(VII)は過マンガン酸カリウムを用いた。なお、他の試薬は市販の一級品を使用した。

人工海水の調製はJIS K2510(1980)に従って調製し、海水は兵庫県室津で採取した瀬戸内海の沿岸海水を0.45 μm のメンブランフィルター(東洋科学産業社製TM-2)でろ過して使用した。

2.2 実験操作

検水100mlに塩酸(1+11)10mlを加え、1%の亜硫酸ナトリウム溶液30mlを添加し、15分間攪拌して還元を行う。この溶液に100mg/lのチタン(IV)共沈剤20mlを添加し、緩衝剤として1%塩化アンモニウム溶液10mlを加えた後、塩酸及び水酸化ナトリウム溶液でpHを10に調整する。60分間攪拌して沈殿を熟成した後2%DDTC溶液3mlを添加し、0.45 μm のメンブラン

フィルターでろ過し、風乾後、これを蛍光X線分析した。

2.3 装置及び測定条件

蛍光X線分析装置は理学電機社製ガイガーフレックスSX型を使用し、X線管にはフィリップス社製金対陰極X線管を用いた。管電圧は50kV、管電流は40mAとし、分光結晶にはフッ化リチウムを使用した。ゴニオメーターの角度は 2θ で 30° から 72° までを $4^\circ/\text{min}$ の速度で走査した。鉛は $L\alpha$ 線のピーク高さを、その他の元素は $K\alpha$ 線のピーク高さを測定し、それぞれの値を定量に用いた。

3. 結果及び考察

3.1 重金属の共沈に及ぼすpHの影響

DDTCとチタン(IV)共沈剤を併用した時の各種重金属イオンの共沈に及ぼすpHの影響を調べるためにクロム(VI)、マンガン(VII)、鉄(III)、コバルト(II)、ニッケル(II)、銅(II)、亜鉛(II)及び鉛(II)の各イオンをそれぞれ50 μg 含む混合溶液100mlを検水とし、これに塩酸(1+11)10mlと1%の亜硫酸ナトリウム溶液30mlを加えて15分間攪拌し、クロム(VI)とマンガン(VII)をクロム(III)とマンガン(II)に還元した後、チタン(IV)共沈剤を2.0mg加え、1%塩化アンモニウム溶液10mlを添加し、所定のpHで60分間攪拌した後、2%DDTC溶液3mlを加えて各重金属イオンを共沈させた。この沈殿を蛍光X線分析し、最大で一定のピーク高さを示すpH範囲を求めた。その結果、図-1に示すように、共沈時のpHを10にすれば、これらの重金属イオンはすべて定量的に共沈すると思われる。

図-1 金属イオン濃度が0.5 mg/lの場合において90%以上の共沈率を示すpH範囲

3.2 チタン共沈剤添加量の検討

3.1と同様の検水100mlにチタン(IV)共沈剤の添加量を0~2.0mgと変え、他は2.2の実験操作に従って蛍光X線分析の測定を行った。その結果を表1に示す。クロム(Ⅲ)、マンガン(Ⅱ)、鉄(Ⅲ)、ニッケル(Ⅱ)、銅(Ⅱ)及び鉛(Ⅱ)はチタン(IV)共沈剤の添加量を常

表1 共沈に及ぼすチタン(IV)共沈剤添加量の影響

金属イオン	チタン(IV)添加量/(mg)							
	0	0.1	0.3	0.5	1.0	1.5	2.0	
クロム(Ⅵ)	106	103	102	102	88	85	76	
マンガン(Ⅶ)	146	139	152	153	140	133	142	
鉄(Ⅲ)	137	136	139	139	134	130	128	
コバルト(Ⅱ)	68	69	94	108	115	115	112	
ニッケル(Ⅱ)	143	128	135	143	131	133	122	
銅(Ⅱ)	156	148	153	160	146	147	138	
亜鉛(Ⅱ)	152	141	156	169	162	165	160	
鉛(Ⅱ)	40	41	41	43	41	40	41	

表内の数値はピーク高さ(mm)を示す。

ル(Ⅱ)、銅(Ⅱ)及び鉛(Ⅱ)はチタン(IV)共沈剤を添加しなくてもpH10ではほぼ定量的に共沈したが、コバルト(Ⅱ)を定量的に共沈させるためにはチタン(IV)共沈剤を少なくとも0.5mg以上添加する必要があることが分かった。なお、クロム(Ⅲ)、マンガン(Ⅱ)、ニッケル(Ⅱ)及び銅(Ⅱ)についてはチタン(IV)共沈剤の過剰の添加によりピーク高さが幾分低下する傾向が見られた。これはチタンによるマトリックス効果と考えられるため、チタン(IV)共沈剤の添加量を常に一定にしておけば定量には支障ないものと考えられるので以後の実験ではチタン(IV)共沈剤の添加量は2mgとした。

3.3 DDT C 沈殿剤添加量の検討

3.1と同様の検水100mlに2%DDTC溶液の添加量を0~20mlと変え、他は2.2の実験操作に従って

表2 共沈に及ぼすDDTC添加量の影響(純水)

金属イオン	2% DDTC添加量/(ml)							
	0	1	3	5	7	10	20	
クロム(Ⅵ)	74	81	75	76	76	84	80	
マンガン(Ⅶ)	121	122	118	126	127	130	120	
鉄(Ⅲ)	122	125	124	129	125	129	119	
コバルト(Ⅱ)	110	112	108	115	112	118	108	
ニッケル(Ⅱ)	127	123	125	132	120	138	118	
銅(Ⅱ)	141	143	139	146	139	156	126	
亜鉛(Ⅱ)	156	159	156	163	157	170	147	
鉛(Ⅱ)	38	38	37	36	37	46	40	

表内の数値はピーク高さ(mm)を示す。

蛍光X線分析を行った。その結果、表2に示すように、pH10ではDDTCを添加しなくてもチタン(IV)共沈剤のみで各種重金属イオンは定量的に共沈することが分かった。

しかし、実際の環境分析に応用する場合には共存イオンの影響を考慮する必要がある。そこで、海水100mlに各種金属イオンをそれぞれ50μg添加した検水に上述の還元操作及び共沈操作を行い、蛍光X線分析した結果、表3に示すように、コバルト(Ⅱ)はDDTCの添加量を増しても純水の場合(表2)に比べてピークの高さが低く、海水中の共存物質により共沈が妨害されることが明らかである。ニッケル(Ⅱ)は2%DDTC溶液を1ml以上添加すると定量的に共沈し、他の重金属イオンはDDTCを添加しなくても定量的に共沈することが分かった。

表3 共沈に及ぼすDDTC添加量の影響(海水)

金属イオン	2% DDTC添加量/(ml)							
	0	1	3	5	7	10	20	
クロム(Ⅵ)	74	75	76	75	73	73	72	
マンガン(Ⅶ)	106	110	106	100	104	105	108	
鉄(Ⅲ)	109	103	111	100	109	102	101	
コバルト(Ⅱ)	85	92	79	77	85	92	86	
ニッケル(Ⅱ)	95	116	113	113	116	118	114	
銅(Ⅱ)	121	129	129	120	129	128	124	
亜鉛(Ⅱ)	145	145	141	131	135	140	136	
鉛(Ⅱ)	42	45	46	40	39	42	43	

表内の数値はピーク高さ(mm)を示す。

3.4 沈殿の熟成に及ぼす攪拌時間の影響

3.1と同様の検水100mlのpHを10に調整した後、攪拌時間を0~60分と変化させて、2.2の実験操作に従って蛍光X線分析の測定を行った。その結果、いずれの重金属イオンも攪拌時間に関係なくほぼ定量的に共沈していることが分かった。しかし攪拌時間が短いとややばらつきが見られたので、沈殿熟成のための攪拌時間は60分とした。

3.5 検量線(0.1~1.0mg/l)

クロム(Ⅵ)、マンガン(Ⅶ)、鉄(Ⅲ)、コバルト(Ⅱ)、ニッケル(Ⅱ)、銅(Ⅱ)、亜鉛(Ⅱ)及び鉛(Ⅱ)を含む検水100mlに2.2の実験操作を行い、0.1~1.0mg/lの濃度範囲で検量線を作成した。その結果、表4に示すように検量線は空試験値を通る良好な直線となった。一方、海水にこれらの重金属イオンを添加して標準添加検量線を求めた。これらの検量線式も表4に示す。コバルト(Ⅱ)と鉄(Ⅲ)以外の重金属イオ

表 4 検量線 (0.1~1.0mg/l)

金属イオン	溶液	検量線式 (H=)	r	Scaler /1000
クロム (VI)	純水	0.7M+ 1.0	0.9998	8
	海水	0.7M+ 1.8	0.998	8
マンガン (VII)	純水	1.2M- 0.5	0.9997	8
	海水	1.1M- 0.6	0.9996	8
鉄 (III)	純水	1.0M+25	0.992	10
	海水	1.2M+33	0.997	10
コバルト (II)	純水	1.7M+ 1.0	0.9997	10
	海水	1.5M- 1.2	0.996	10
ニッケル (II)	純水	1.1M+ 4.0	0.9994	20
	海水	1.0M+ 6.0	0.9995	20
銅 (II)	純水	1.3M+ 2.9	0.9997	20
	海水	1.2M+ 5.3	0.998	20
亜鉛 (II)	純水	1.4M+ 3.6	0.998	20
	海水	1.4M+ 3.9	0.998	20
鉛 (II)	純水	0.8M+ 4.8	0.994	4
	海水	0.9M+ 1.7	0.997	4

検水量: 100ml, H: mm, M: μ g

ンは海水と蒸留水で、ほぼ同一の勾配を示し、排水等の分析に本法が十分利用できることが分かった。しかし、コバルト (II) については海水中の標準添加検量線式の勾配は純水の場合の検量線式に比べて低く、共存イオンによる妨害を受けていることが明らかである。また、鉄 (III) は全体的にばらつきの大きい結果となった。

3.6 共沈に及ぼす検水量の影響

重金属濃度の低い試料では、検水量を多くして検出感度を高める必要がある。そこで、共沈に及ぼす検水量の影響について検討した。検水量を100~1000mlと変化させ、これに各重金属イオンを50 μ g添加し、蛍光X線分析を行った。その結果、表5に示すように、い

表 5 共沈に及ぼす検水量の影響 (純水)

金属イオン	検水量 (ml)					
	100	200	400	600	800	1000
クロム (VI)	64	62	61	65	65	68
マンガン (VII)	119	117	116	123	121	115
鉄 (III)	82	84	87	90	87	87
コバルト (II)	112	111	104	116	109	102
ニッケル (II)	128	112	118	130	119	120
銅 (II)	138	137	135	145	134	128
亜鉛 (II)	156	155	161	165	158	156
鉛 (II)	37	35	33	40	44	31

表内の数値はピーク高さ (mm) を示す。

ずれの重金属イオンも1000mlまでは検水量に関係なくほぼ定量的に共沈していることが分かった。しかし、海水について調べた結果、表6に示すように、ほとんどの重金属イオンは純水を用いた場合と同様に検水量の影響は見られなかったが、コバルト (II) については検水量の増加に伴い、ピーク高さが低下する傾向が認められた。

表 6 共沈に及ぼす検水量の影響 (海水)

金属イオン	検水量 (ml)					
	100	200	400	600	800	1000
クロム (VI)	84	83	84	80	86	82
マンガン (VII)	122	121	129	124	111	134
鉄 (III)	125	127	130	128	135	132
コバルト (II)	82	60	54	42	39	37
ニッケル (II)	128	120	122	119	130	117
銅 (II)	144	141	143	138	151	143
亜鉛 (II)	155	153	156	154	165	155
鉛 (II)	47	46	44	40	46	47

表内の数値はピーク高さ (mm) を示す。

3.7 検量線 (0.01~0.1mg/l)

重金属濃度が0.1mg/l以下の低濃度の場合について検水量を多くして検量線の検討を行った。3.5と同じ重金属イオンを含む500mlの検水を用いて蒸留水と海水についてそれぞれ0.01~0.1mg/lの濃度範囲で2.2の実験操作に従って検量線を作成した。その結果を表7に示す。検量線は空試験値を通る良好な直線となり、

表 7 検量線 (0.01~0.1mg/l)

金属イオン	溶液	検量線式 (H=)	r	Scaler /1000
クロム (VI)	純水	1.3M+ 4.3	0.9999	4
	海水	1.4M+ 3.9	0.996	4
マンガン (VII)	純水	2.3M- 0.1	0.9993	4
	海水	2.2M+ 1.9	0.996	4
鉄 (III)	純水	1.0M+34	0.91	8
	海水	1.2M+50	0.94	8
コバルト (II)	純水	2.1M+ 0.6	0.9993	8
	海水	1.3M+ 2.2	0.98	8
ニッケル (II)	純水	2.2M+ 8.3	0.9994	10
	海水	2.1M+ 9.0	0.995	10
銅 (II)	純水	2.5M+ 7.1	0.998	10
	海水	2.5M+ 7.9	0.998	10
亜鉛 (II)	純水	2.9M+ 6.1	0.9992	10
	海水	2.8M+ 5.6	0.998	10
鉛 (II)	純水	0.8M+ 2.2	0.98	4
	海水	0.7M+ 4.8	0.993	4

検水量: 500ml, H: mm, M: μ g

コバルト (Ⅱ) 以外の重金属イオンについて海水中における標準添加検査量線式の勾配と蒸留水中の検査量線式の勾配は一致し、本法を用いると0.01mg/l程度まで定量できるものと思われる。しかし、コバルト (Ⅱ) は海水中の勾配がかなり低く、共沈が著しく妨害されていることを示している。また、低濃度では鉄(Ⅲ)と鉛 (Ⅱ) に大きなバラツキが見られた。

3.8 共沈率

本法における重金属イオンの共沈濃縮率を調べるために、クロム (Ⅵ)、マンガン (Ⅶ)、鉄 (Ⅲ)、コバルト (Ⅱ)、ニッケル (Ⅱ)、銅 (Ⅱ)、亜鉛 (Ⅱ) 及び鉛 (Ⅱ) の混合溶液で各重金属イオン濃度が0.04及び0.1 mg/lの検水500mlについて検討を行った。

共沈率は次に示す方法によって求めた。2.2の実験操作で得られた沈殿を蛍光X線分析後、この沈殿に硝酸 (1+12)30mlを加え、ホットプレート上で加熱分解し、冷却後メンブランフィルターを除き、水で500mlとする。この溶液を再びpH10に調整し、60分間攪拌後2%DDTC溶液3mlを加え、メンブランフィルターでろ過し、2回目の沈殿を得る。この沈殿について蛍光X線分析を行い、得られたピーク高さと初期のピーク高さの比から、共沈率を算出した。

その結果、表8に示すように、これらの重金属イオンはそれぞれ約90%以上の良好な共沈率を示した。

表8 共沈率 (%)

金属イオン	金属イオン濃度 (mg/l)	
	0.04	0.01
クロム (Ⅲ)	100	96
マンガン (Ⅱ)	93	92
鉄 (Ⅲ)	111	104
コバルト (Ⅱ)	88	101
ニッケル (Ⅱ)	97	98
銅 (Ⅱ)	89	98
亜鉛 (Ⅱ)	103	102
鉛 (Ⅱ)	91	101

4. 結 語

チタン共沈法を用いる水中の微量重金属の蛍光X線分析法について検討を行い、次の結果を得た。

(1) 検水にチタン (Ⅳ) 共沈剤 (100mg/l)20mlを添加し、pHを10に調整後、60分間攪拌し、2%DDTC沈殿剤3mlを加えてろ過すれば、クロム (Ⅲ)、マンガン (Ⅱ)、鉄 (Ⅲ)、コバルト (Ⅱ)、ニッケル (Ⅱ)、銅 (Ⅱ)、亜鉛 (Ⅱ) 及び鉛 (Ⅱ) はほぼ定量的に共沈

捕集できる。

(2) クロム (Ⅵ) とマンガン (Ⅶ) は塩酸 (1+11) 10 mlを加え、1%の亜硫酸ナトリウム溶液30mlを添加して15分間攪拌し、クロム (Ⅲ) とマンガン (Ⅱ) に還元すれば、本法により共沈捕集でき、全クロムと全マンガンの定量が可能となる。

(3) 各重金属イオンの検査量は0.01~1.0mg/lの濃度範囲で良好な直線性を示した。

(4) コバルト (Ⅱ) イオンの共沈は海水中で著しく妨害されるが、他の重金属イオンの共沈は海水中でも変化が見られず、本法は工場排水中の微量重金属の定量にも利用できると思われる。

(1985年4月、日本化学会第50春季年会において一部発表)

引用文献

- 1) JIS K 0101, 工業用水試験方法 (1985)
- 2) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1981)
- 3) 竹本修明, 北村秀樹, 久下芳生, 中川茂, 村田勝夫, 池田重良: 分化, **25**, 40 (1976)
- 4) R. Panayappan, D. L. Venezky, J. V. Gilfrich, L. S. Birks: Anal. Chem., **50**, 1125 (1978)
- 5) C. L. Luke: Anal. Chim. Acta, **41**, 237 (1968)
- 6) H. Watanabe, S. Berman, P. S. Russell: Talanta **19**, 1363 (1972)
- 7) 山本善一, 山岸英樹, 上田俊三: 日誌, **1975** 78 (1975)
- 8) 西岡洋, 前田嘉道, 米田昭夫, 安積敬嗣: 分化 **34**, 351 (1985)
- 9) A. T. Ellis, D. E. Leyden, W. Wegscheider, B. B. Jablonski, W. B. Bodnar: Anal. Chim. Acta, **142**, 73 (1982)
- 10) 西岡洋, 前田嘉道, 米田昭夫, 安積敬嗣: 姫路工業大学研究報告, **38** (A), 83 (1985)
- 11) 西岡洋, 岡田英治, 前田嘉道, 安積敬嗣: 分化 **35** 101 (1986)