

前処理にキレート樹脂を用いた重金属の定量

Solid chelation resin as pretreatment in Heavy metal analysis

片山 正敏

Petia Petrova IVANOVA*

Masatoshi KATAYAMA

The method for separating and concentrating heavy metals in riverwater and seawater by iminodiacetate chelate resin has been examined. The recovery rate was confirmed in both riverwater and seawater with an adjusted pH of 5.6 to be more than 90 % effective for Cd, Pb, Cu, Ni, Mn, But the recovery rate for Cr and Mn in environmental water and bottom sediments was less than 60 %.

はじめに

工場排水等有機物を多く含んだ試料や海水のように塩濃度が高い試料中の重金属類の定量は、共存物質の妨害による干渉により、フレイムレス原子吸光法や、ICP発光分析法で直接分析することは困難であり、試料の前処理が必要となる。JIS法(K0102)では、ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウムや1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウムとの金属錯体を酢酸ブチルや4-メチル-2-ペンタノン等の有機溶媒を用いて抽出する方法を採用している。

しかしながら、有機溶媒抽出法には操作工程が複雑であり、また有機溶媒による実験室環境の汚染が懸念される。そこで重金属類の分離・濃縮にイミノ二酢酸キレート樹脂を用いる方法が古くから検討されていることに着目して、環境水の重金属類の前処理・濃縮にキレート樹脂が応用できるかどうかを文献^{1)~3)}に基づき検討したので報告する。

実験方法

1. 試薬等

検量線測定用の標準溶液、添加回収用標準液とも関東化学製の原子吸光分析用標準溶液(10mg/l)を希釈して用いた。硝酸は和光純薬製の有害金属測定用を、酢酸、ア

ンモニウム水は和光純薬製、試薬特級を、酢酸アンモニウムはFluka社製の生化学用を使用した。キレート樹脂はBIO-RAD社製、Chelex100(50~10mess)を使用した。

2. 試料の調整

試料は河川水、海水及び海域の標準底質試料BCSS1、PACS2(National Research Council of Canada製)とした。河川水、海水は0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過したもの500mlに混合標準溶液が1ppbになるように添加した。海域の標準底質試料はBCSS1、PACS2を用い、試料約1gを硝酸・過塩素酸分解後、ろ過し、50mlに定容した。これから1mlを精製水500mlに添加し、これを試料とした。

3. 抽出方法及び操作

河川水、海水はろ過後、酢酸アンモニウムを100mMとなるように添加し、その後、酢酸とアンモニウム水でpHを約5.6に調整した。一方キレート樹脂を直径13mmのクロマト用ガラス管に10g充填し、3N硝酸及び精製水で洗浄した。次に0.1M酢酸アンモニウムを通水してNH₄⁺型に変換した。キレート樹脂への試料の通水はクロマトガラス管の先端に濃縮フラスコを取り付け、3~5 ml/minで自然流下させた。通水後、河川水はそのまま精製水及び酢酸アンモニウムで洗浄した。海水試料については、Ca, Mg, Na等の測定時における干渉物質を取り除くため、精製水及び酢酸アンモニウムで洗浄後、キレート樹脂を

* Regional Environmental Inspectuion Varna

カラムから取り出し、更に数回精製水で洗浄した後、クロマト用ガラス管に返した。次に、3M硝酸で溶出し、定容後、フレイムレス原子吸光分析に供した。

なお、キレート樹脂による操作法を図1に示す。

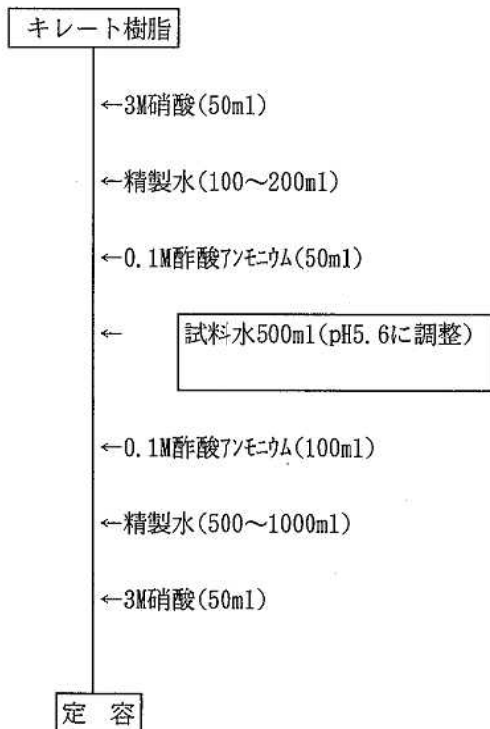


図1 キレート樹脂による操作法

結果及び考察

1. 金属イオンのキレート樹脂への吸着

BIO-RAD社のインフォメーションによれば、金属の吸着はpH、イオン強度、親和力によるとされ、海水中では一般的に、 $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ であり、pH5では $\text{Pd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ である。また、多くの文献で、試料のpHを5~6に調整していたことから、ここでは試料のpHを5.6とした。また、pH2~3の低pH域ではキレート樹脂の構造上、いずれの元素も吸着されないことから金属の樹脂からの溶出はpHを2以下とした。

2. 精製水への添加回収試験

キレート樹脂による各金属イオンの回収率を検討するため、精製水500mlに産業廃棄物中に比較的多く含まれる金属、Cd、Pb、Cu、Ni、Mn、Crの各金属の濃度が、

0.001 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (Cdは0.0008 $\mu\text{g}/\text{ml}$)となるように金属イオン混合標準溶液を添加し、カラム操作を経て3M硝酸50mlで溶出後、溶出液について、各金属イオンの平均回収率と変動係数を求めた。その結果を表1に示す。なお、回収率の算定については、金属イオン混合標準溶液を添加したもの及び精製水のみのもをそれぞれカラム操作し、ブランク値で、補正した値を回収率とした。

表1からわかるようにほぼ良好な回収率及びCV値(%)が得られたが、Crの回収率が著しく低かった。この結果から金属イオンのキレート樹脂への吸着はCrを除きpH5.6、キレート樹脂からの溶出には3M硝酸50mlで十分であることがわかった。従って、海水、河川水についてもこの条件で行うこととした。なお、Crの回収率低下の原因として、このpH域での選択性が比較的に弱いと思われる。

表1. 精製水を用いた添加回収試験

	回収率(%)	CV値(n=3)
Cd	100	1.5
Pb	101	6.3
Cu	103	3.5
Ni	103	3.7
Mn	109	3.7
Cr	30.3	6.9

3. 河川水への添加回収試験

ろ過後の河川水500mlに金属イオン混合標準物質を添加し、添加回収試験を行った。その結果を表2に示す。なお、添加回収条件は精製水の場合と同様にした。

河川水への添加は、精製水の場合と同様、高回収率が得られたが、Crは回収率が低かった。

表2. 河川水を用いた添加回収試験

	回収率(%)	CV値(n=3)
Cd	104	3.4
Pb	110	12.5
Cu	93.7	6.9
Ni	101	4.1
Mn	112	4.7
Cr	27.0	3.7

4. 海水への添加回収試験

ろ過後の海水500mlに金属イオン混合標準物質を添加し、添加回収試験を行った。その結果を表3に示す。なお、添加回収条件は精製水の場合と同様にした。

Mnは精製水、河川水の場合と比べて、回収率が著しく低下した。これは、海水中のCaやMgの影響を受けたものと思われる。このことは、これまでも報告されており⁹⁾、ほぼ同一の結果が得られた。この原因として、イミノ二酢酸樹脂に対するMnの保持特性がCaやMgと類似しているため、キレートサイトで競合が起こることためと思われる。また、回収率を改善するには、pHを高くすることにより改善できるという報告⁹⁾もある。

表3. 海水を用いた添加回収試験

	回収率(%)	CV値(n=3)
Cd	100	2.3
Pb	108	11.1
Cu	103	9.9
Ni	103	7.3
Mn	64.0	23.2
Cr	30.3	24.7

5. BCSS1, PACS2を用いた分析

海域底質標準試料BCSS1, PACS2約1gを酸分解後、50mlに定容した。これから5mlを精製水500mlに添加しこれを試料とした。その結果を表4に示す。回収率が100%を超えたものもあるがまずまずの回収率を得た。

表4. BCSS1, PACS2を用いた添加回収試験

	BCSS1	PACS2
Cd	99.8	102
Pb	118	91.3
Cu	95.2	97.7
Ni	114	107
Mn	74	83
Cr	8.1	19.1

ま と め

河川水、及び海水に金属イオン標準混合溶液を添加

し、キレート樹脂, Chelex100を用いて前処理, 濃縮する添加回収試験を実施した。Cr及び海水中のMnを除き, ほぼ良好な回収率を得ることができた。また, 海域の標準底質試料についても分析したが, ほぼ同様の結果が得られた。Crの回収率が低かった原因として, pH5.6でのCrの樹脂への選択性が低かったこと, 及び底質標準試料では, 環境庁の底質調査法によれば, 試料の分解は炭酸ナトリウム溶融法によることとされており, 硝酸・過塩素酸による湿式分解では分解しきれていないためである。今後, 環境水中のCrについてはpHを変化させて検討を行う必要がある。

参 考 文 献

- 1) 佐藤彰, 及川友子, 斉藤憲光; 分析化学, 24(1975)
- 2) 河淵計明, 菅家惇, 村岡竜秀, 山内美和子; 分析化学, 25(1975)
- 3) 古谷 博; 水道協会雑誌, 63(1994)
- 4) 伊藤彰英, 岩田浩介, 紀 杉, 他; 分析化学, 47(1998)
- 5) 栗山清治, 欧陽 通, 王 寧, 古庄義明; 工業用水, 481(1998)