

環境水中の重金属イオンを対象とした沈殿捕集と蛍光X線分析法との組み合わせによるその場分析の検討*

田中 智一^{*1}, 立和田 征視^{*2}, 森 翼^{*2}, 為国 龍星^{*2}

Investigation of On-site Analysis for Heavy Metal Ions in Environmental Water by Combining Precipitation Technique and X-ray Fluorescence Analysis

Tomokazu TANAKA^{*1}, Seiji TACHIWADA, Tsubasa MORI and Ryusei TAMEKUNI

^{*1} Faculty of Environmental Studies, Department of Applied Chemistry and Food Science

In the present study, the analysis of Cr and Cd in sample solutions by a combination of precipitation technique and a handheld X-ray fluorescence spectrometer was attempted with a view to applying it to the on-site analysis of environmental water. As a result, it was found that Cr could be quantified to a level one order of magnitude lower than the permissible limit (0.5 mg L⁻¹) of the national effluent standards. On the other hand, the determination limit of Cd was estimated not reach 0.5 mg L⁻¹ due to its low SB ratio. In the future, in order to apply it to the on-site analysis of Cd in environmental water, it is necessary to reduce the background intensity by examining the material of the filter and to improve the SB ratio of Cd by more than one order.

Key Words : Environmental Water, Heavy Metal, On-site Analysis, Precipitation, X-ray Fluorescence Analysis

1. 緒 言

持続可能な開発目標 (Sustainable Development Goals, 以下, SDGs と表記) は, 2030 年までに持続可能でよりよい世界を目指す国際目標である. SDGs は, 「持続可能な開発のための 2030 アジェンダ」(2015 年 9 月開催の国連サミットにおいて採択) に記載され, 17 のゴールと 169 のターゲットで構成されている. その中のゴール 6「安全な水とトイレを世界中に」には, すべての人々が安全に管理された水とトイレを持続的に利用できるようにすることが掲げられている.

このように安全な水, 特に飲料水の安全性を確保するには, 供給源となる河川など環境水の汚染を防ぐとともに, そのチェックのための水質分析が不可欠である. 環境水の分析では, 一般的に「① 現場に向いて試料を採取」「② 採取した試料を実験室に持ち帰って前処理」「③ 実験室備え付けの分析装置で測定」「④ 得られた測定データを処理・解析」という手順を踏むことになる. しかしながら, 試料の採取が不十分であったような場合, 再度現場に足を運んで採取する必要があるが, 採取までの間に降雨等があると試料の濃度が変化してしまい, 単純な比較が難しくなる. このため, 現場で試料の採取から分析までを短時間のうちに行える方法が望ましいといえる.

環境水中の各種イオンを対象として, 沈殿捕集法と据置型の蛍光 X 線分析装置 (XRF) とを組み合わせた定量方法がこれまでに報告されている⁽¹⁾⁽⁴⁾. また, コンクリート中の塩化物⁽⁵⁾や土壌中の重金属⁽⁶⁾を現場で分析するために, 軽量でバッテリー駆動が可能なハンドヘルド型の XRF を用いた例が報告されているが, 沈殿捕集法とハンドヘルド型 XRF との組み合わせによる環境水中の重金属イオンを対象としたその場分析についてはほとんど検

* 原稿受付 2023 年 4 月 28 日

^{*1} 環境学部 環境食品応用化学科

^{*2} 環境情報学部 環境・食品科学科

E-mail: tanaka@fukui-ut.ac.jp

討されていない。当研究室において、この方法を試料溶液中の銅 Cu イオンの分析に適用したところ、環境省⁷⁾が定める Cu の一般排水基準（許容限度 3 mg L^{-1} ）よりも約 1 桁低いレベルまで定量することができ、その場分析の可能性が見出された。本研究では、この方法のさらなる可能性を探るため、Cu よりも有害性が高く一般排水基準の厳しい 2 種類の重金属イオン、6 価クロム（許容限度 0.5 mg L^{-1} 、以下、Cr と表記）とカドミウム（同 0.03 mg L^{-1} 、以下、Cd と表記）を対象に分析を試みた。その結果、Cr については許容限度の約 10 分の 1 のレベルまで定量が可能であったのに対し、Cd は定量下限が 0.5 mg L^{-1} に届かず、一般排水基準の定量が困難であることが分かった。

2. 実 験

2.1 沈殿捕集および測定

Cr の沈殿生成

クロム酸カリウムを超純水で溶解し、Cr 濃度が 1000 mg L^{-1} となる保存溶液を調製した。この保存溶液を超純水で希釈して $0 \sim 2 \text{ mg L}^{-1}$ の濃度のものを各 50 mL 調製した。6 価の Cr イオンは水酸化物の沈殿を生成しないため、調製したすべての溶液に適量の硫酸アンモニウム鉄（II）六水和物を添加して、Cr イオンの価数を 6 価から 3 価に還元した。この溶液に、pH が 7 になるまで 1 mol L^{-1} の水酸化ナトリウム溶液を加え、水酸化クロム（III）の沈殿を生成させた。pH の測定には、pH メーター（Mettler Toledo 製 SevenCompact S220）を用いた。

Cd の沈殿生成

Cd 濃度が 1000 mg L^{-1} の原子吸光分析用標準液を超純水で希釈し、 $0 \sim 3 \text{ mg L}^{-1}$ の濃度のものを各 50 mL 調製した。調製したすべての溶液に、pH が 11.5 になるまで 1 mol L^{-1} の水酸化ナトリウム溶液を加え、水酸化カドミウムの沈殿を生成させた。pH の測定には、上述の pH メーターを用いた。

沈殿の分離捕集および XRF による測定

生成した沈殿を含む溶液を、減圧濾過用フィルターホルダー（ADVANTEC 製 KG-47 もしくは KG-25）に挟んだメンブレンフィルター（同社製セルロース混合エステルタイプ、孔径： $0.45 \mu\text{m}$ ）を通して吸引濾過し、フィルター上にすべての沈殿を捕集した。フィルターの寸法として、Cr の場合は $\phi 47 \text{ mm}$ 、Cd の場合は感度を考慮して $\phi 25 \text{ mm}$ のものを用いた。沈殿捕集後のフィルターを室温で乾燥させた後、ハンドヘルド型 XRF（HORIBA 製 MESA-630、重量：約 1.8 kg 、バッテリー駆動時間：最大 10 h ）の X 線照射窓にフィルターを置き、フィルターを通して沈殿に X 線を照射した。XRF は、操作性と安全性を考慮して専用のベンチトップスタンドに設置した。X 線の照射時間は、Cr については 60 s 、Cd については 120 s に設定した。Cr および Cd のいずれも、得られた蛍光 X 線のスペクトルからそれぞれの $K\alpha$ 線の強度を算出し、検量線を作成した。

2.2 試薬

溶液調製や沈殿生成に使用した試薬（ナカライテスク製）は、原子吸光分析用の Cd 標準液を除き、すべて試薬特級を使用した。超純水は、水道水を超純水製造装置（SARTORIUS 製 Arrium611DI）により精製したものを用いた。

3. 結果および考察

3.1 回収率の測定

本研究では、溶液中の Cr および Cd が確実に水酸化物沈殿を生成し、且つ生成した沈殿がフィルター上に損失なく捕集されることが必要である。このため、濾液中の Cr および Cd を黒鉛炉原子吸光分析装置（PerkinElmer 製 Analyst 600）で定量して回収率を求めた。Cr については、保存溶液を超純水で希釈して 0.25 mg L^{-1} 溶液を調製し、上述の操作によって沈殿を生成させた。この溶液をフィルターを通して吸引濾過し、得られた濾液を 100 mL に定容して Cr を定量した。Cd については、 1 mg L^{-1} 溶液を調製して沈殿を生成させ、Cr の場合と同様に吸引濾過後の濾液を 100 mL に定容して Cd を定量した。その結果、 100 mL 溶液中の Cr および Cd の濃度はそれぞれ 2.8

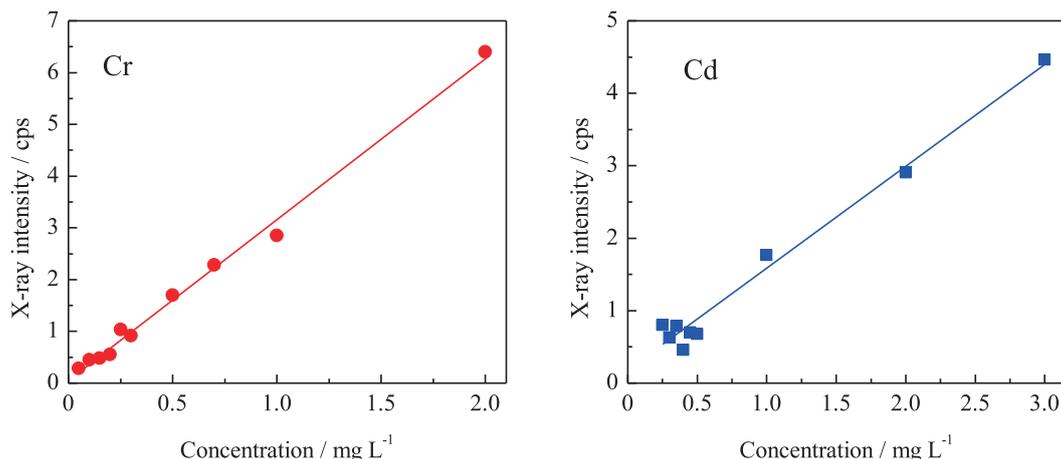


Fig. 1 Calibration curves.

$\mu\text{g L}^{-1}$ および $2.6 \mu\text{g L}^{-1}$ であった。これらの濃度から Cr および Cd の回収率はそれぞれ約 98%および約 99%と算出され、溶液中の両元素が水酸化物沈殿として定量的にフィルター上に捕集されることが確認できた。

3.2 検量線

Cr および Cd の溶液中の各濃度を横軸に、生成・捕集した沈殿に X 線を照射して得られた各 $\text{K}\alpha$ 線の強度を縦軸にとって作成した検量線を Fig. 1 に示す。相関係数は、Cr で 0.996、Cd で 0.987 となった。両者を比較すると、Cr では 0.05 mg L^{-1} まで良好な直線性が得られており、6 価クロムの一般排水基準の許容限度 (0.5 mg L^{-1} の) の約 1 桁低いレベルまで定量できる可能性が見出された。一方、Cd の場合は、 0.5 mg L^{-1} を下回るとばらつきが目立ち、定量下限は 0.5 mg L^{-1} に届かないと判断された。

3.3 スペクトルの比較

ブランクおよび 1 mg L^{-1} の濃度で測定した両元素の $\text{K}\alpha$ 線付近のスペクトルを Fig. 2 に示す。図からも明らかのように、Cd の $\text{K}\alpha$ 線の強度は Cr の約 2 分の 1 となった。これは、Cr の $\text{K}\alpha$ 線のエネルギーが 5.411 keV であるのに対して、Cd の $\text{K}\alpha$ 線のエネルギーが 23.106 keV とかなり高いことによると考えられる。さらに、フィルターに起因すると見られる Cd のブランク、すなわちバックグラウンドの強度が Cr に比べて約 4 倍高く、結果的に SB 比が小さくなり Cd の定量下限が下がらなかつたと考えられる。今後、本法を Cd のその場分析に適用する

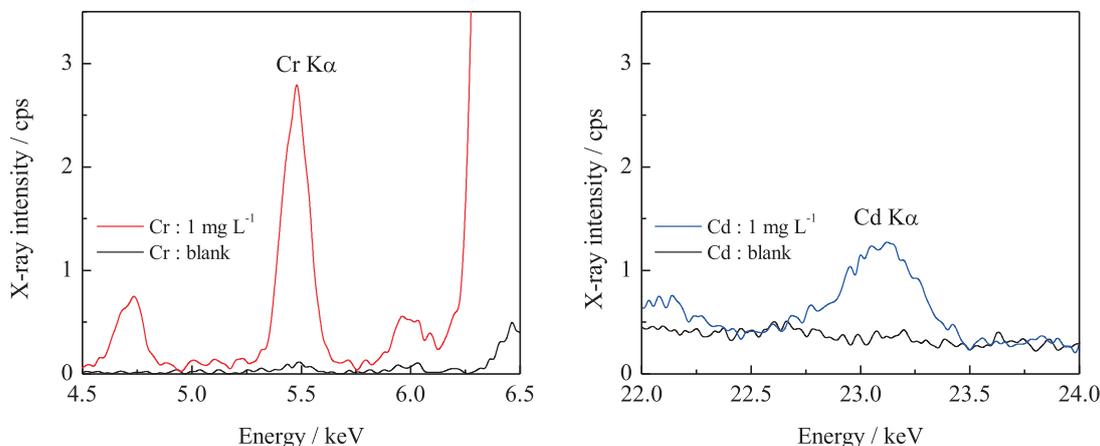


Fig. 2 Comparison of spectra.

ためには、フィルターの材質を検討するなどしてバックグラウンド強度を低下させ、CdのSB比を1桁以上向上させる必要があるといえる。

4. 結 論

本研究では、環境水その場分析への適用を見据え、沈殿捕集法とハンドヘルド型XRFを組み合わせることで溶液中のCrおよびCdの分析を試みた。その結果、Crについては、一般排水基準の許容限度 (0.5 mg L^{-1}) よりも約1桁低いレベルまで定量できる可能性が見出された。さらに、本研究では水酸化物の沈殿を生成させるために、Crの価数を6価から3価に還元したが、還元したものと還元しないものの両方を測定することで、Crの6価と3価の分別定量も可能である。一方、CdについてはSB比が低いために、定量下限は 0.5 mg L^{-1} に届かないと判断された。今後、本法をCdのその場分析に適用していくためには、フィルターの材質を検討するなどしてバックグラウンド強度を低下させ、CdのSB比を1桁以上向上させる必要があることが分かった。

謝 辞

本研究の一部は、2022年度学長裁量経費の支援を受けて実施したものである。ここに記して感謝申し上げる。

参考文献

- (1) 平 幸夫, 前田嘉道, 安積敬嗣, “蛍光 X 線分析法を用いる海水および河川水中の臭化物イオンの定量”, 日本海水学会誌, Vol. 42, No. 3 (1988), pp. 109-113.
- (2) 岩谷浩樹, 前田嘉道, 安積敬嗣, “蛍光 X 線分析法を用いる環境水中の全リンの定量”, 日本海水学会誌, Vol. 43, No. 4 (1989), pp. 212-217.
- (3) 山本隆彦, 原 孝美, “クロム酸鉛の沈殿生成を用いた水中のクロム (VI) の蛍光 X 線分析”, 日本化学会誌, 1991, No. 5, pp. 427-429.
- (4) 眞壁優美, 吉川直人, “蛍光 X 線分析法による塩製品中の微量元素簡易分析の可能性”, 日本海水学会誌, Vol. 58, No. 1 (2004), pp. 80-84.
- (5) 金田尚志, 石川幸宏, 魚本健人, “ポータブル型蛍光 X 線分析装置を用いたコンクリートの分析”, コンクリート工学年次論文集, Vol. 28, No. 1 (2006), pp. 1793-1798.
- (6) 萩原健太, 小池裕也, 中村利廣, “ハンドヘルド型蛍光 X 線分析装置を用いる土壌中重金属の現場分析”, 分析化学, Vol. 69, No. 9 (2020), pp. 487-495.
- (7) 環境省, “一般排水基準”, <https://www.env.go.jp/water/impure/haisui.html> (参照日 2023 年 4 月 20 日).

(2023年8月3日受理)