

エネルギー分散型蛍光X線 分析法による金属イオンの 多元素同時定量

廃液処理施設 山田 悦

1. はじめに

エネルギー分散型蛍光X線分析法（以下X F法と略記）は、試料中の多元素を同時にしかも非破壊で測定できるという特徴を持っており、そのため分析時間が従来の波長分散型に比べて短縮できる。しかしながら蛍光X線分析法では、環境水中の金属イオンの定量に際してはそのままでは感度が不足し、また共存イオンのマトリックス効果があるため試料中の目的成分を分離濃縮する前処理法が必要である。

ここで分析が必要な主な試料は、大学構内排水、研究室から排出される廃液及びその処理水並びに環境影響を評価するための河川水である。そこでこれらの試料の微量金属イオンを迅速に精度良く定量する方法として、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム（以下DDTCと略記）によりその金属錯体沈澱をメンブランフィルターに捕集し、X F法でマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ヒ素、鉛の8元素を多元素同時定量する方法を確立した。¹⁾次により簡便な前処理法としてKelex 100あるいはLIX試薬などのような疎水性の高分子量のキレート試薬を含有するポリ塩化ビニル（PVC）膜を用いる水中微量金属イオンの分離濃縮法を開発した。^{2)~5)}またクロムについてはTotal-Crと毒性の高いCr(VI)の定量が必要なのでそのX F法での定量法について検討した。さらにX F法の非破壊で多元素を測定できる特色を繊維材料^{6,7)}及び考古学試料⁸⁾に応用した。

2. DDTCによる沈澱捕集法を用いる環境水中の金属イオンの多元素同時定量¹⁾

本施設で使用している蛍光X線装置は、理学電機製エネルギー分散型蛍光X線分析装置ウルトラトレースシステム0600である。図1に装置の概略図を示す。市販の装置にはX線管と試料の間にフィルターを入れ、X線管からのX線をより単色化しているものもあるが、この装置はX線管球（Mo）からの一次X線を二次ターゲット（Si, Ti, Ge, Mo, Sn, Gdの6種から選択）に照射し、これから出る蛍光X線を試料に照射しているので、バックグラウンドの低いスペクトルが得られ、微量分析に適している。

排水、廃液の処理水あるいは河川中の金属は通常1 ppm以下であり、そのままでは蛍光X線分析法で測定できないので、分離濃縮が必要である。濃縮法として、沈澱捕集法、イオン交換樹脂法及び溶媒抽出法などを検討したが、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム（DDTC）によりその金属錯体をメンブランフィルターに沈澱捕集した後X F法で測

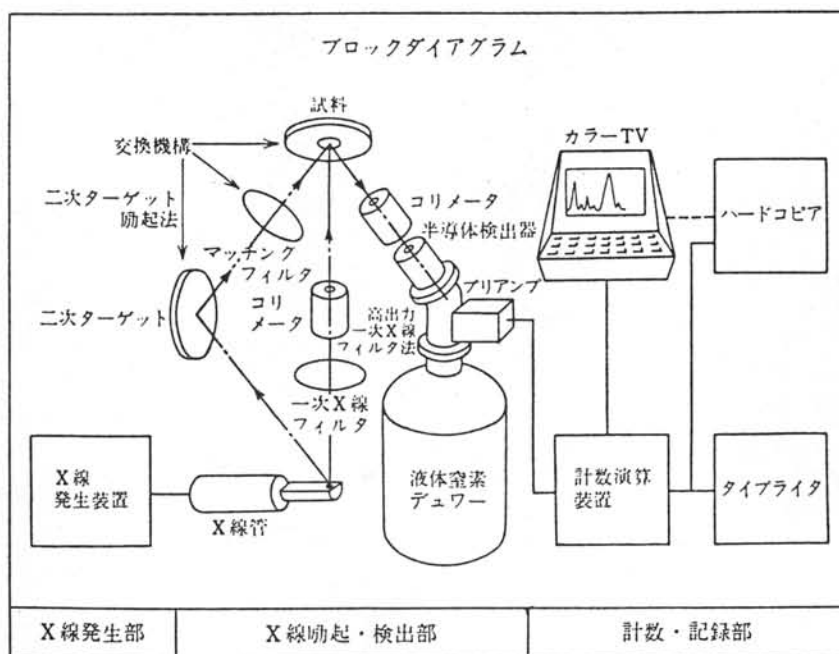


図1 二次ターゲットを使用した理学電機ED蛍光X線分析装置ウルトラトレースシステム

定する方法が、操作が簡便で目的試料中の微量金属を精度良く測定できることがわかった。DDTCは多くの金属を沈澱させる非選択性試薬で、多元素同時測定法の濃縮法としては適している。マンガンはこれまでDDTCでは定量的に捕集されないとされていたが、これは他の金属と比べてマンガンがDDTCとの反応速度が遅いため、沈澱の熟成時間を長くする(45分以上)ことにより定量的に捕集できることを明かにした。

実試料では有機物など固形浮遊物も含まれるため、まず酸分解を行う。200 mlのビーカーに試水100 mlを採り、濃硝酸3 mlを加え、ホットプレート上で加熱してほぼ蒸発させる。更に濃硝酸3 mlと過塩素酸6 mlを添加して、乾固近くまで加熱する。不溶物が残っている場合は5 Cろ紙でろ過してから蒸留水で液量を100 mlとする。前処理した試料100 mlを、アンモニア又は酢酸でpH 6.5 ~ 7.5の間に調整し、次いで1% DDTC溶液10 mlを加え1時間沈澱を熟成した後ミリポアのメンブランフィルターでろ過し、乾燥した後蛍光X線分析装置でマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ヒ素、鉛の8元素を同時測定した。測定はMoターゲットを使い、X線の管電圧40 kv、管電流30 mAで真空中で1000秒間、鉛はL β 線をその他の元素はすべてK α 線を用いて測定した。微量分析であるので、捕集に用いたミリポアのメンブランフィルター(HAWP 04700, 0.45 μ m, 47mm)は、1 N塩酸溶液中で約1時間加熱した後、蒸留水で洗浄した。標準試料(0.5 ppm)のエネルギー分散型蛍光X線スペクトルを図2に示す。測定時間は、排水中の金属イオン濃度が0.1 ppm程度なので、各元素の濃度を0.1 ppmとした試料についてDDTC法で作製した試料を用い、100 ~ 2000秒の間で検討した(表1)。測定時間を長くするにつれてX線計数誤差が減少し感度が向上するが、逆にあまり長時間になると装置自

身の電氣的ドリフトなどの影響が出てきて望ましくない。ここではニッケル，鉛などの少量含まれる元素では少なくとも1000秒の測定を必要とすると考え，測定時間を1000秒とした。

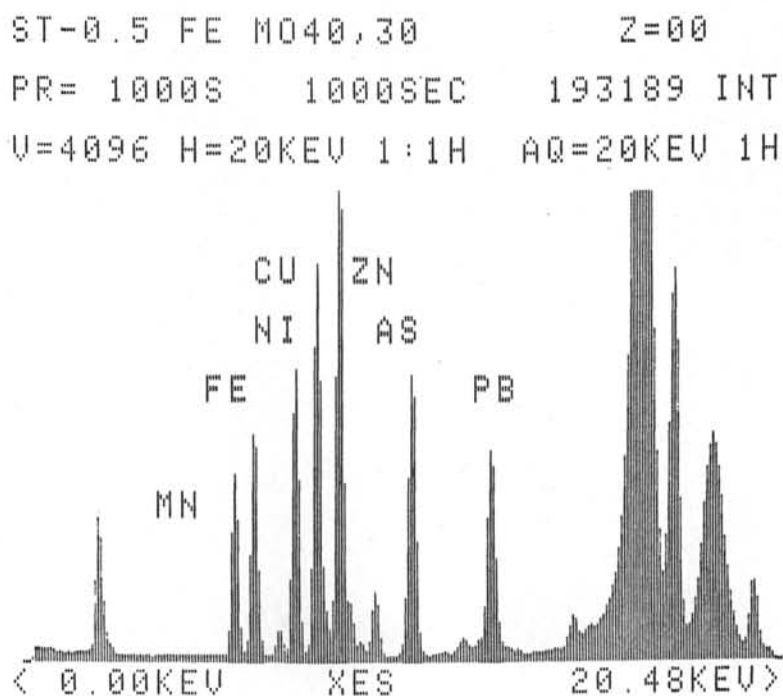


図2 エネルギー分散型蛍光X線スペクトル
 (標準試料 0.5 ppm)

表1 標準試料(0.1 ppm)の10回測定における
 X線強度の平均値と相対標準偏差

Time (s)	MnK α	FeK α	NiK α	CuK α	ZnK α	PbL β_1
100 \bar{x}	2.726	5.267	6.80	8.86	9.443	5.446
100 σ	0.173	0.435	0.388	0.398	0.296	0.358
200 \bar{x}	2.695	5.23	7.014	8.898	8.983	5.724
200 σ	0.151	0.286	0.266	0.370	0.240	0.194
500 \bar{x}	2.662	5.105	6.950	8.79	8.815	5.704
500 σ	0.083	0.128	0.152	0.166	0.158	0.175
1000 \bar{x}	2.534	5.018	6.748	8.791	9.007	5.597
1000 σ	0.078	0.111	0.123	0.124	0.094	0.092
2000 \bar{x}	2.653	5.164	6.906	8.891	9.184	5.643
2000 σ	0.082	0.168	0.151	0.148	0.291	0.044

\bar{x} : Arithmetic mean; σ : Relative standard deviation

表2 蛍光X線分析(XF)法及び原子吸光分析(AA)法の
検出限界とXF法の変動係数

Element	Detection limits (mg/l)		C. V. (%)
	XF	AA	
Cu	0.001	0.001	1.4
Fe	0.002	0.004	2.2
Mn	0.006	0.0008	3.1
Ni	0.004	0.005	1.8
Pb	0.007	0.01	1.6
Zn	0.002	0.001	1.0

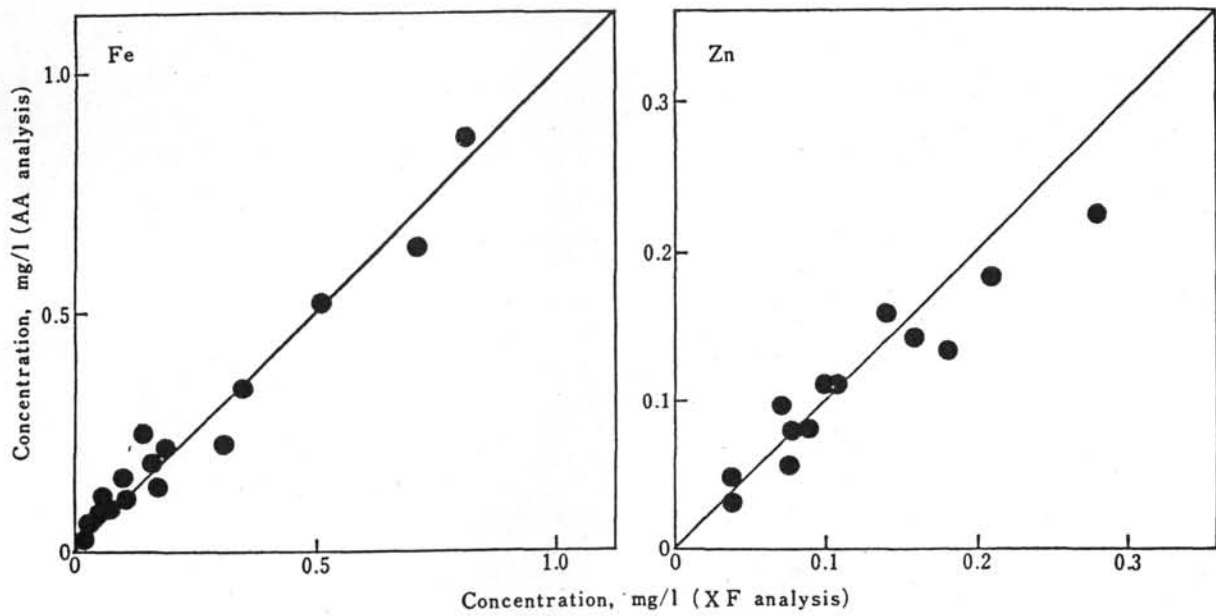


図3 XF法及びAA法で得られた鉄及び亜鉛濃度の比較

$$\text{Fe ; } y = 0.967x + 0.005, \quad r = 0.978$$

$$\text{Zn ; } y = 0.832x + 0.016, \quad r = 0.940$$

本法と原子吸光分析法（フレイム法）の検出限界を表2に示すが、ほとんど同程度であり、変動係数も5%以下で良好であった。環境分析に広く用いられている原子吸光分析法によって、マンガン、鉄、銅、亜鉛について蛍光X線分析と同じ排水試料の測定を行い測定値の比較を行った。図3に鉄と亜鉛の場合の結果を両分析法による測定値の相関図として示す。鉄の場合は $y = 0.967x + 0.005$, $r = 0.978$, 亜鉛の場合は $y = 0.832x + 0.016$, $r = 0.940$ と良い一致を示した。また銅、マンガンの濃度範囲はともに鉄、亜鉛の濃度範囲よりも低濃度域であるが、銅の場合 $r = 0.951$, マンガンの場合 $r = 0.861$ で原点近傍を通る良い相関関係を得た。本法を、構内排水分析（定期的に月2回）に加えて無機廃液処理後の処理水並びに琵琶湖・淀川水系の河川水中の金属イオンの分析にも適用し、良好な結果を得た。

環境水中の微量金属イオンをDDTC錯体沈澱として捕集し、XF法で多元素同時定量する方法を確立したが、原子吸光分析法に匹敵する精度と検出下限が得られる上、同一測定条件であれば16試料を連続自動測定することが可能なので試料数の多い場合の迅速分析法として非常に有効である。なお廃液中の金属イオンは高濃度であるため濃縮操作は必要ではなく、XF用の点滴ろ紙に廃液を適量（100 μ l程度）滴下し、デシケーター中で乾燥した後XF分析を行うことにより定量できる。

3. 高分子量のキレート試薬を含むPVC膜を用いた濃縮法による金属イオン定量^{2)~5)}

蛍光X線分析法のより簡便な前処理法として、キレート剤を含むPVC膜を用い、溶液中の微量金属イオンを定量的に濃縮分離する方法を考案した。この方法は、有機層への分配係数の大きいキレート試薬を含むPVC膜をあらかじめ作成しておき、適当なpHに調整した試料溶液中に浸しシェーカーで一定時間振とうした後取り出し、風乾して蛍光X線分析を行うもので、操作は非常に簡便である。キレート試薬としては、長鎖アルキル基を有するオキシニ誘導体である7-(1-ethenyl-3,3,5,5-tetramethylhexyl)-8-quinolinol (Kelex 100)を用いて検討した。50% Kelex 100, 25% フタル酸ジオクチル, 25% PVCの組成のPVC膜を用い、pH 7.5に調整した試料溶液10mlにこの膜を入れ、150分間振とうすれば、マンガン、コバルト、ニッケル、亜鉛が膜中に定量的に抽出される。銅は、pH 5, 振とう時間90分で前処理を行い、これらの膜をXF法で測定した。排水などの実試料に適用して良好な結果を得た。さらに種々のLIX試薬、LIX 65N, LIX 70及びLIX 26を含有するPVC膜を作成し、水中の微量金属の前処理法に適用した。LIX 65N及びLIX 70は共に2-hydroxybenzophenone oximeの誘導体で、LIX 65Nは5の位置にアルキル基をもち、LIX 70はさらに3位に塩素を持つ。またLIX 26は、オキシニ誘導体であり、7位にアルキルエーテル基をもつ。

キレート試薬を含むPVC膜による水中微量金属イオンの濃縮法は、XF法の迅速かつ簡便な前処理法として非常に有用であることが明かとなったが、鉄イオンの場合、キレ-

ト試薬との錯生成速度が遅いあるいは膜中に均一に濃縮されないなどの理由で良い結果が得られていないため鉄イオンの濃縮法が今後の課題である。

4. Total - Cr 及び Cr(VI) の定量

水質汚濁防止法（下水道法も）で排出基準が定められている金属イオンの中で、クロムと水銀のみが総濃度（ただし鉄とマンガンは総濃度ではなく溶イオン濃度）以外にクロムはCr(VI)、水銀は有機水銀の定量が必要である。これは、Cr(VI)と有機水銀の毒性が極めて高いためである。Cr(VI)の定量は、主に硫酸酸性でのジフェニルカルバジドとの反応による比色定量法が用いられている。著者は、蛍光X線分析法でのクロムの定量法を検討し、試料を酸分析した後エタノール、塩酸を添加して煮沸しCr(VI)をCr(III)に還元し、pH 8.5で鉄を担体としてDDTCで沈澱捕集してXF法で測定を行う方法を確立した¹⁾。さらにCr(VI)の定量法として、前処理なしの試料をpH 4でコバルトを担体としてピロリジンチオカルバミン酸アンモニウム(APDC)で沈澱捕集した後XF法で測定する方法を検討し、無機廃液及びその処理水並びに構内排水に適用して良好な結果を得た。

最近は無機廃液に有機酸等が混入し、クロムと置換不活性な錯体を生成してクロムの処理を困難としている。このような有機酸の共存したクロム廃液の処理技術の開発にも本法は有効である。

5. 繊維材料及び考古学試料への応用

蛍光X線分析法は非破壊で多元素同時定量できるという特徴を持つので、繊維材料、考古学試料、無機材料等にも応用できる。XF法により、絹フィブロインの α 型結晶部分生成に銅イオンが大きな影響をもつことを見いだした。^{6)・7)} さらに考古学試料にも応用し、畿内地方で発掘された中世瓦質土器の時代と産地同定を行い、XF法と考古学手法を用いることによりその流通機構を明かにした。⁸⁾

6. 終わりに

以上のように、これまでは蛍光X線分析法により主に環境水中の金属イオンの多元素同時定量法について研究を行ってきたが、現在は水中の有機物と反応して有機ハロゲン化合物を生成する臭素イオンなどの陰イオンの定量法について検討している。また現在バーゼル条約を批准するための国内法の整備が計画されている。この条約ではこれまで我が国の廃棄物処理関連の法令で規定されている有害物質に比べ倍以上の物質が有害物質として指定されており、新たに16種類の物質を有害物質と指定する必要がある。環境庁ではまずベリリウム、セレン及びアンチモンの3種を早急に有害物に指定し、今後3年間で残りの物質を指定する計画とか報道されている。従って新たに有害物質に指定されるであろうセレン等の蛍光X線法での定量法の確立も行う必要がある。

文 献

- 1) 山田 悦, 佐藤昌憲, 分析化学, **32**, 654 (1983)。
- 2) 山田 武, 山田 悦, 西山浩一, 加藤純一, 佐藤昌憲, X線分析の進歩, **16**, 51 (1985)。
- 3) T. Yamada, E. Yamada, M. Sato, Abstracts of the Intern. Symposium on New Sensors and Methods for Environmental Characterization, S4-20 (1986)。
- 4) 山田 悦, 山田 武, 佐藤昌憲, X線分析の進歩, **18**, 149 (1987)。
- 5) 山田 武, 山田 悦, 佐藤昌憲, X線分析の進歩, **19**, 209 (1988)。
- 6) S. Hiei, H. Sakabe, E. Yamada, T. Konishi, Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, vol. XXIX, 801 (1986)。
- 7) 日栄正二, 坂部 寛, 山田 悦, 小西 孝, 繊維学会誌, **43**, 456 (1987)。
- 8) 山田 武, 山田 悦, 鋤柄俊夫, 田淵裕之, 佐藤昌憲, X線分析の進歩, **22**, 印刷中 (1991)。