

金属イオン捕捉用キレート濾紙を用いた 環境水中の金属類の濃縮について

高橋 淑子 西井戸 敏夫
(水質保全部)

1 はじめに

環境水中の重金属の定量に当たっては、通常、測定の前処理としてイオン交換法、溶媒抽出法などの化学的濃縮法が用いられる。しかし、これらの前処理操作が複雑になると、試薬その他からの汚染や目的物の損失が多くなる。そこで、化学的濃縮法としては比較的操作が簡便で、多元素同時濃縮が可能なキレート濾紙を用いる方法について検討を試みた。キレート濾紙は、セルロース濾紙にキレート剤を結合させたもので、各種鉱石中の微量成分の濃縮、分離に使用された報告^{1,2)}がある。

本報は、これまでに得られたキレート濾紙による金属類の濃縮条件の検討結果、並びに若干の河川水に適用した結果について述べる。

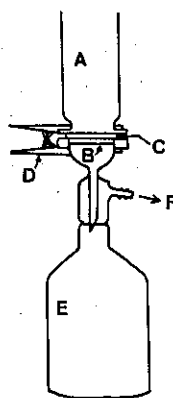
2 実験と考察

試料を濾過する際の試料溶液のpHによって、金属の捕集率がどの程度変化するか、また、濾紙上に捕集した金属類を再び少量の酸で溶離するときの酸の濃度の影響等を検討するため、標準溶液(メルク社製ICP用金属イオン標準溶液)を用いて以下の実験を行った。

(1) 溶液のpHと金属類の捕集率

あらかじめ、純水中に10~20分放置して、気泡等を取り除いたキレート濾紙(Expapier F-2, 47mmφ, 住友化学工業製)を図1のガラスフィルターファンネル部A, B間に装填し、10ml/分の速度で、水50ml, 2規定塩酸100ml, 水100mlの順に用いて、濾紙を吸引洗浄した。

次に、マンガン0.05mg/l, 亜鉛0.2mg/l, カドミウム0.2mg/l, コバルト0.2mg/l, 銅0.2mg/l, ニッケル0.5mg/l, アルミニウム1mg/l, 及び鉛2mg/lを含み、かつ塩酸(1+10)又はアンモニア水(1+10)でpHをそれぞれ4, 7, 9に調整



A:ファンネル B:ガラスフィルター C:Expapier F-2
D:クランプ E:受け器 F:吸引ポンプ

図1 濾過装置

した溶液200mlを同じ速度で吸引濾過し、金属イオンを捕集した。ガラス壁を水洗した後、受け器を交換し、2規定塩酸15mlで捕集した金属を吸引し溶離した。2~3mlの水を吸引して濾紙を洗浄した後、溶離液及び洗液をメスフラスコ20mlに移し入れ、水で正しく20mlとした後、ICP(高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法)で各金属を測定した。結果を表1に示す。

表1から、アルミニウム以外の金属はpH7, 9でよい捕集率を示しているため、試料溶液のpHは7程度とした。ただし、アルミニウムについてはこの条件で、他の金属と同時に捕集、濃縮することは困難であった。

(2) 溶離に用いる塩酸の濃度

(1)と同様の金属を含みpHを7に調整した溶液200mlを用い、(1)の操作と同様にして金属類を濾紙上に捕集した後、それぞれ0.5~4規定の塩酸15mlで溶離した。次の

表1 pHと金属類の捕集率

金属	捕集率 (%)		
	pH 4	pH 7	pH 9
Mn	10	94	98
Zn	71	110	100
Cd	46	100	94
Co	49	98	94
Cu	91	93	92
Ni	76	100	91
Al	67	87	38
Pb	90	99	99

表2 塩酸濃度と金属類の溶離率

金属	溶離率 (%)				
	0.5N	1.0 N	2.0N	3.0N	4.0N
Mn	84	81	95	96	87
Zn	84	83	110	97	110
Cd	87	84	97	96	87
Co	84	83	98	96	86
Cu	80	81	97	96	90
Ni	88	86	100	100	98
Pb	72	71	92	79	76

でICPで測定するため溶離後の溶液が約1規定塩酸になるように希釈又は酸を添加して一定容積とし、各金属を測定した。結果を表2に示す。

表2から分かるように、鉛以外の金属は2~3規定の塩酸で効率良く溶離している。鉛については、2規定の時の溶離率が92%であった。酸濃度を増すと、全体的に溶離率は向上する傾向が見られるが、ICPを用いて測定する場合、溶液の酸濃度は一定にすることが必要である。このため溶離に高濃度の酸を用いると測定時に希釈する必要が生じ、結果的に試料の濃縮が期待できなくなる。以上から溶離液の塩酸濃度は2規定とした。

(3) その他の条件

(1), (2)の実験で使用した溶液にはアルミニウムが亜鉛等の5倍の濃度で含まれており、アルミニウムによる共沈作用が捕集率に影響を与えることが考えられる。そこでアルミニウムを含まず他の金属は同量の溶液を調製し、pHを7に調整した後、一連の捕集操作を行い、2規定塩酸で溶離させた結果、鉛以外はほぼ100%回収することができた。ただし、鉛は89%の回収率であった。

また、pH調整に使用する塩基はアンモニア水、水酸化ナトリウムのいずれでも違いはなかった。

3 河川水の分析

(1) 試料

多摩川の6地点で河川水を採取し、少量の塩酸を加えて保存した。

(2) 分析操作

試料1ℓを採取し、1規定水酸化ナトリウム溶液でpH7に調整した後、2(1)に述べたと同様に、あらかじめ準備しておいた濾過装置を用いて捕集操作を行った。濾過の途中で濾紙の目詰まり等のため濾過速度が低下するが、吸引ポンプを調節することにより、できるだけ濾過速度は一定に保つようにした。少量の水でガラス壁を洗浄後、2規定塩酸15mlで金属類を溶離し、極く少量の水で濾紙を洗浄後、溶離液と洗液をメスフラスコ20mlに移し入れ、水で正しく20mlとした。ICPを用いて測定し、空試験を行って結果を補正した。

(3) 結果

結果を表3に示す。

表3 河川水の分析結果

	単位 μg/ℓ						
	Zn	Cd	Ni	Co	Mn	Pb	Cu
和田橋	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
羽村堰	1	ND	ND	ND	0.4	ND	4.2
拝島橋	22	ND	ND	ND	17	ND	10
多摩川原橋	6	ND	ND	ND	12	9	ND
調布取水堰	4	1.4	ND	ND	20	8	1.2
大師橋	5	ND	ND	ND	19	ND	ND
検出限界	<1	<1	<10	<1	<0.1	<5	<1

4 まとめ

金属イオン捕捉用キレート濾紙を用いることにより、比較的容易な操作で、河川水中の重金属類を同時に分離・濃縮し、低レベルの測定ができる。

しかし、ICPの測定感度と河川水中の金属濃度との関係から、上述の方法でも濃縮が不十分な金属がある。したがって、このような試料に本法を適用する場合は、扱う試料量を多くすること等の工夫が必要であるが、セルロース濾紙の繊維の膨潤等で濾過速度が低下するため、単純に試料量を増やして濃縮率を上げることは困難であると考えられる。

参考文献

- 1) 笹岡伸光ら：機能性キレート濾紙によるモナズ石中のトリウムの子備濃縮，分離定量，分析化学，36，p.261～266 (1987)。
- 2) 笹岡伸光ら：機能性キレート濾紙による多量鉄(Ⅲ)，アルミニウム(Ⅲ)中のスカンジウム(Ⅲ)及びジルコニウム(Ⅳ)の濃縮分離，分析化学，36，p.722～727 (1987)。