

一般研究

プラズマ発光分析技術の確立

(鉱山廃水における共存塩類の影響)

化学部 二宮 信治

1 はじめに

溶液中の微量金属の分析には従来より原子吸光法が用いられてきたが、近年、高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分光法が急速に進歩しており、次第に普及しつつある。

当試験場では昭和63年度にICP装置を導入して以来、各種試料についてICP法の適用を検討している。

今回は当試験場で定期的に分析している鉱山廃水中の重金属について、従来からの原子吸光法との測定値の比較及び共存する塩類の影響について検討したので報告する。

2 実験方法

2.1 装置

ICP発光分光分析装置

セイコー電子工業(株); SPS1200-VR

2.2 サンプル

県内某鉱山廃水とその処理水及び付近の河川水について採水し、その内の4つをサンプルとした。

(No.1～No.4)

2.3 前処理

試料液①: サンプルを硝酸酸性として水酸化物などを溶解した後、メンブレンフィルターでろ過した。

試料液②: 試料①500mlを蒸発乾固した後希塩酸に溶解し、メンブレンフィルターでろ過して50mlとした。

2.4 ICP法による測定

2.3の試料を直接2.1の装置に導入して測定した。

2.5 試料吸い上げ量の測定

試料を容量50mlの容器に取り、試料吸い上げ前後

の重量の差を測定し時間当りの吸い上げ量を求める。吸い上げ時間は1回当たり2分間で、以上の操作を同一試料で連続して5回行った。

2.6 原子吸光法による測定

JISK0102工場廃水試験方法の銅の測定法に準じて行った。

3 結果及び考察

3.1 定量結果

ICP法及び原子吸光法による測定結果を表-1に示す。

試料液①を用いた定量ではICP法と原子吸光法の測定値は良く一致している。ただし試料液①ではPb、Cd、Cuで定量下限以下の試料があり、それらを原子吸光法のデータと比較するためには10倍程度の濃縮が必要である。

一方、10倍濃縮した試料液②では、多くのデータが原子吸光法及び試料液①での測定値より低くなっている。

この試料液②を測定中に試料の吸い上げ量の減少が認められた。これは負の誤差の原因の一つと考えられるため、各試料について試料吸い上げ量を測定した。

3.2 試料吸い上げ量の変化

試料液②について、その試料吸い上げ量の変化を図-1に示す。

No.3以外の試料では試料吸い上げ量が次第に低下している。特にNo.1では急激に低下しており、5回目の測定の際にはプラズマ上の炎光が全く確認できず、キャリアガスの流量もほぼゼロとなった。

しかし、No.1でも濃縮していない試料液①では吸い上げ量の低下はみられなかった。

表-1 鉱山廃水の分析結果

(mg/l)

サンプル	測定法	Zn	Pb	Cd	Fe	Cu
No. 1	A	3.6	0.01>	0.009	37	0.030
	B	3.6	0.1>	0.01>	38	0.031
	C	3.1	0.01>	0.007	23	0.012
No. 2	A	8.1	0.05	0.034	5.1	0.093
	B	8.3	0.1>	0.037	5.1	0.10
	C	7.0	0.06	0.034	3.9	0.072
No. 3	A	1.0	0.01>	0.005	0.15	0.009
	B	1.1	0.1>	0.01>	0.16	0.02>
	C	0.95	0.01>	0.005	0.14	0.009
No. 4	A	0.34	0.01>	0.001	0.95	0.002
	B	0.32	0.1>	0.01>	0.97	0.02>
	C	0.29	0.02	0.001	0.66	0.003

A : 原子吸光法
 B : ICP法 (試料溶液①)
 C : ICP法 (試料溶液②)

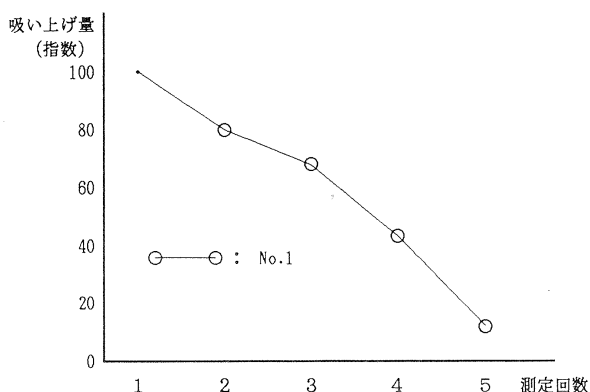


図1-1 試料吸い上げ量の変化 (鉱山廃水)

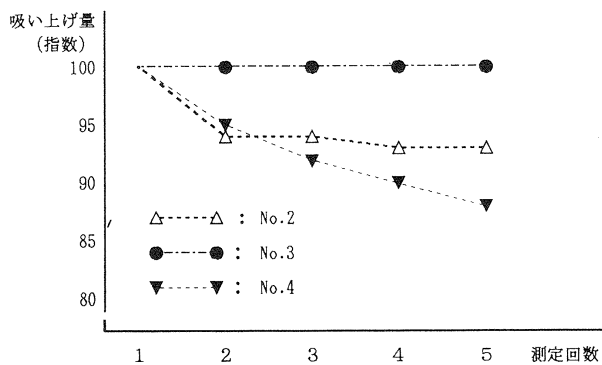


図1-2 試料吸い上げ量の変化 (鉱山廃水)

表-2 共存塩の測定

(mg/l)

サンプル	蒸発残留物	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻
No. 1	994	170	530
No. 2	828	100	460
No. 3	159	18	78
No. 4	703	160	430

ICP法の場合、酸あるいは塩の濃度によりネブライザーの噴霧効率が変化して誤差を生む物理干渉が知られている。

今回の場合は次第に吸い上げ量の低下が大きくなっており、キャリアガスの流量も低下している。さらには、ネブライザー先端部を洗浄することで試料吸い上げ量、ガス流量とも回復することも確認された。

以上のことにより、試料中の共存塩類がネブライザー先端付近に析出しているのではないかと考えられる。

3. 3 共存塩の測定

各サンプルのカルシウム、硫酸イオン及び溶解性

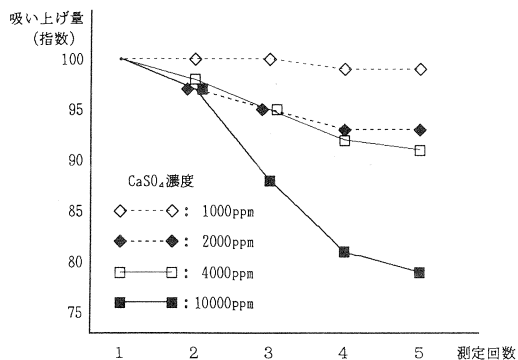


図2 試料吸い上げ量の変化(CaSO₄溶液)

蒸発残留物の測定結果を表-2に示す。

各サンプルとも共存塩の主成分は硫酸カルシウムであるが、その量にはかなりの差がある。試料②において吸い上げ量が低下しなかったNo.4のみが他と比較してかなり少なくなっている。

硫酸カルシウムは溶解度が比較的小さいため析出し易いと考えられる。

そこで硫酸カルシウム溶液を用いて、その吸い上げ量の変化を測定した。

3. 4 塩濃度の影響

硫酸カルシウム溶液の各濃度における吸い上げ量の変化を図-2に示す。縦軸は測定1回目の吸い上げ量を100としたときの指数である。

2000ppm以上で吸い上げ量の低下が認められ、高

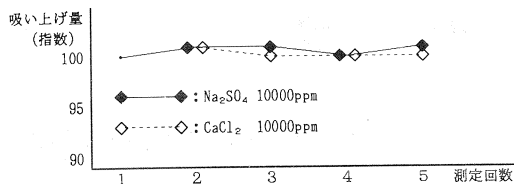


図3 試料吸い上げ量の変化

濃度になるほど低下の度も大きい。

しかし、硫酸カルシウムに比べ溶解度の大きい硫酸ナトリウムや塩化カルシウムでは、10000ppmの溶液でも吸い上げ量の低下は認められなかった。(図-3)

4 まとめ

- ① ICP法による鉱山廃水の分析結果は、試料を濃縮しない場合には原子吸光法によるものとよく一致した。
- ② しかし濃縮した試料を用いた場合は全体的に低い値となった。これは、濃縮した試料では測定中に試料吸い上げ量が低下することによる。
- ③ この試料吸い上げ量の低下は、それらの試料中に多量にふくまれる硫酸カルシウムの析出によるネプライザーの目詰まりが原因であると考えられる。
- ④ 未知試料を分析する時には塩濃度、特に硫酸カルシウム濃度を Chedr する必要がある。