

排水中の無機成分分析

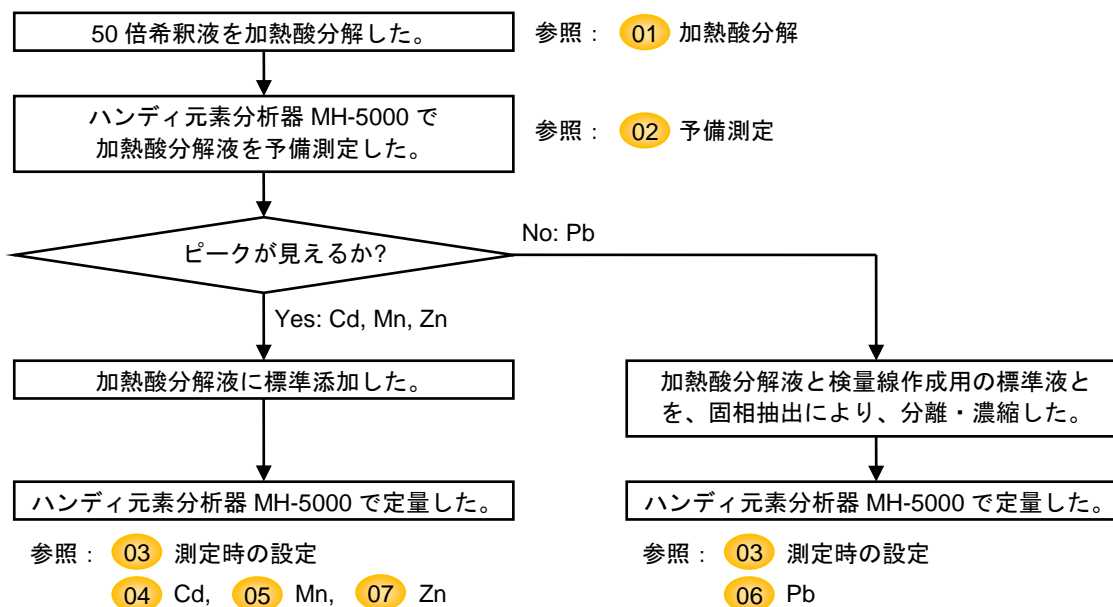
目的

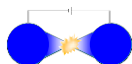
ハンディ元素分析器 MH-5000 を用いて、排水 CRM を分析します。対象元素は、水質汚濁防止法で基準が定められている Cd, Mn, Pb, Zn です。

分析

試料として、SCP SCIENCE の環境分析用標準物質 *EnviroMAT* シリーズの Waste Water, High (EU-H-3) を水にて 50 倍希釈したものを使用しました。(以下、50 倍希釈液と略記)

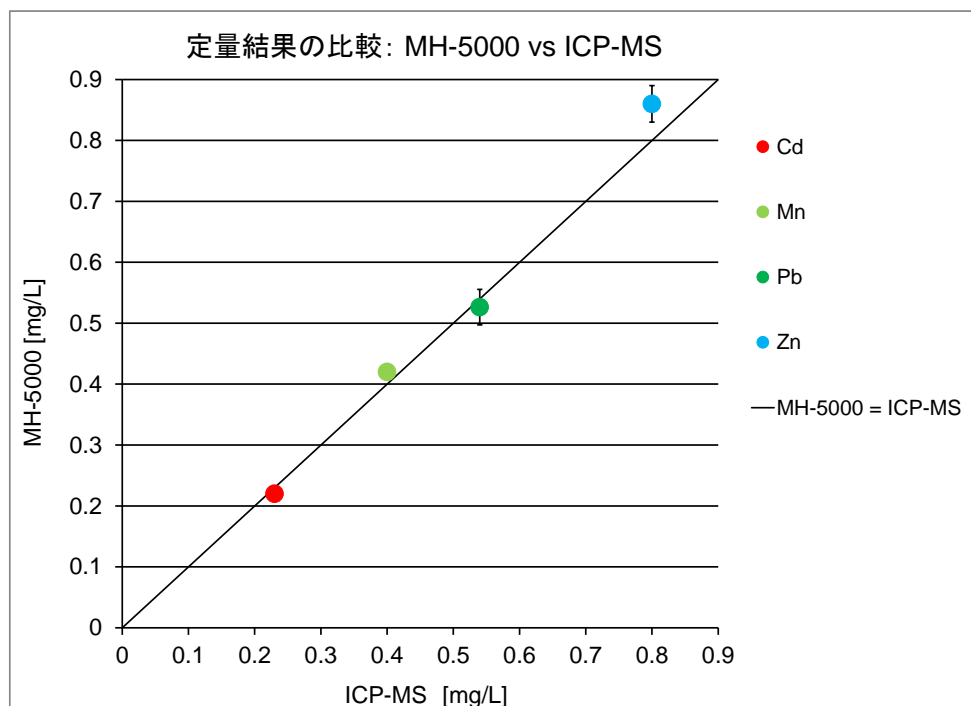
<分析の流れ>





結果

測定結果の妥当性を確認するため、ICP-MS で測定した値と比較しました。

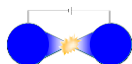


単位 : mg/L

元素	ICP-MS	MH-5000
Cd	0.23	0.22 ± 0.01
Mn	0.40	0.42 ± 0.01
Pb	0.54	0.53 ± 0.03
Zn	0.80	0.86 ± 0.03

詳細は、各項を参照してください。

- 04 Cd
- 05 Mn
- 06 Pb
- 07 Zn ●



01

加熱酸分解

JIS K 0102 工場排水試験方法の「5. 試料の前処理」の「5.2 塩酸又は硝酸による分解」に準じました。

試薬：以下のいずれかの酸を目的元素との相性に応じて使用しました。

製品名	規格	純度	メーカー
硝酸 1.38	原子吸光分析用	60 - 61% (T)	関東化学
塩酸	原子吸光分析用	35.0 - 37.0% (T)	関東化学

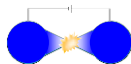
装置：ヒートブロック (*Digi* PREP CUBE)

器具：PP 製分解チューブ (*Digi* TUBEs 65 mL), 樹脂製時計皿、20 mL メスフラスコ、ビーカー、ピストン式ピペット

手順：

- 1) 50 倍希釈液 20 mL をチューブに入れます。
- 2) 硝酸または塩酸 1 mL を 1) に添加します。
- 3) チューブをヒートブロックにセットします。樹脂製時計皿を載せます。
- 4) 設定温度 95°C で 4 時間加熱します。
- 5) 放冷後、水を添加して 20 mL に定容します。

注記：固相抽出する場合、濃縮倍率に応じた量の試料が必要です。●



02

予備測定

加熱酸分解した液を予備測定しました。

測定液： 50 倍希釈液 20 mL に硝酸または塩酸 1 mL を添加して加熱酸分解し、水を加えて 20 mL に定容した液(Sample)。

比較として、50 倍希釈液の代わりに水を加熱酸分解した液(Blank)。

測定容器： 石英製測定容器 LepiCuve-C

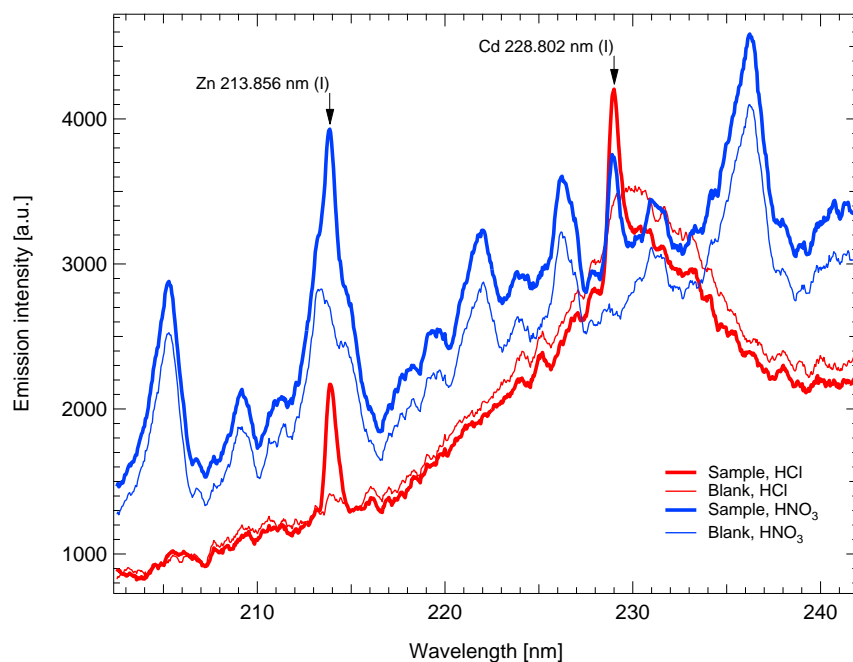
測定装置、測定条件は、目的元素のピーク位置に応じて決めました。

Cd, Mn, Zn

測定装置： MH-5000 モデル s2035

測定条件： 750 V, (ON: 2 ms / OFF: 50 ms) × 70 パルス

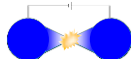
<Cd, Zn ピーク付近のスペクトル>



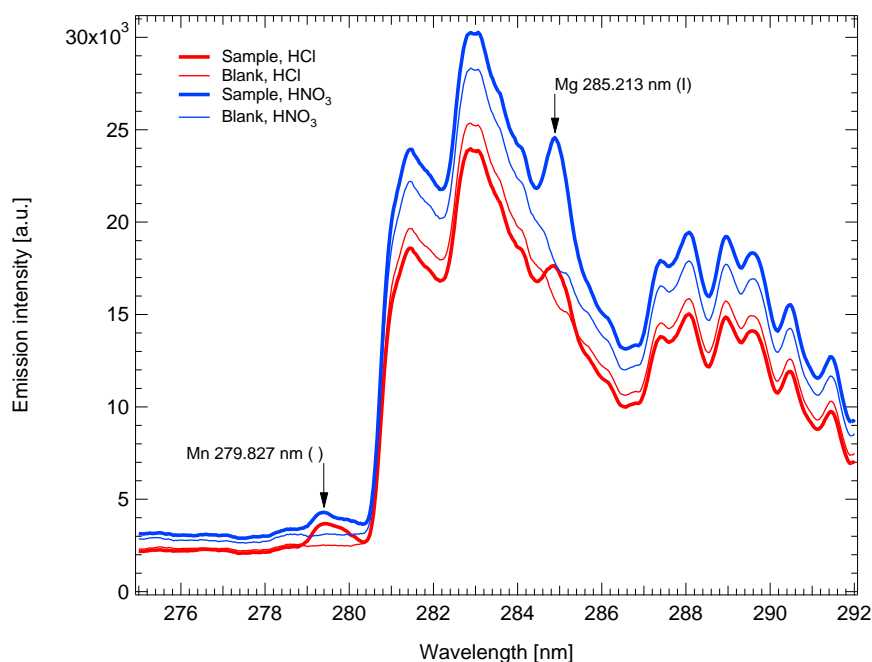
<酸の選択>

Cd: Cd 228.802 nm ピークは、硝酸分解液では溶媒ピークの谷間にありました。塩酸分解液では溶媒ピークの上に乗っていました。Cd 定量には、硝酸分解液を用いることにしました。

Zn: Zn 213.856 nm ピークは、硝酸分解液では溶媒ピークと重なっていました。塩酸分解液では明瞭に見えました。Zn 定量には、塩酸分解液を用いることにしました。



<Mn ピーク付近のスペクトル>

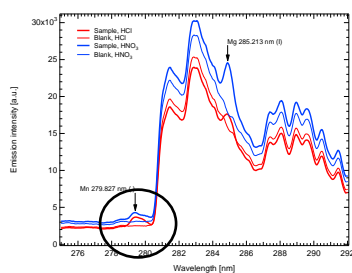


<酸の選択>

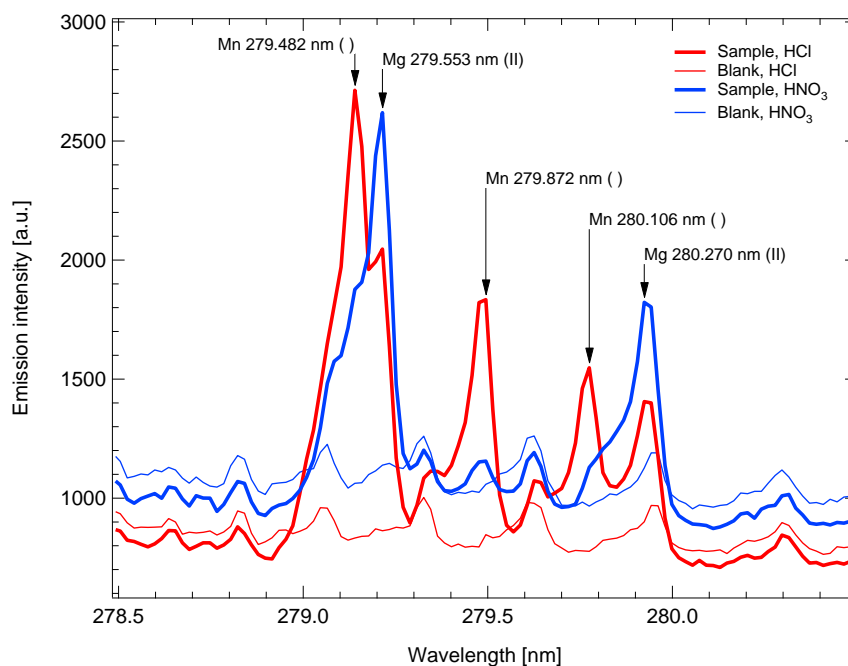
試料には Mn と Mg が両方含まれており、これらのピークは 280 nm 付近に隣接しています。塩酸分解液では、Mn ピークが大きく、Mg ピークが小さくなりました。硝酸分解液では、Mn ピークが小さく、Mg ピークが大きくなりました。Mn 定量には、塩酸分解液を用いることにしました。

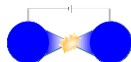
<参考>

高性能の据付け型分光器で 280 nm 付近を測定すると、塩酸分解液と硝酸分解液とのスペクトルの差異がはっきりわかります。



高性能の据付け型分光器で
280 nm 付近を測定すると、

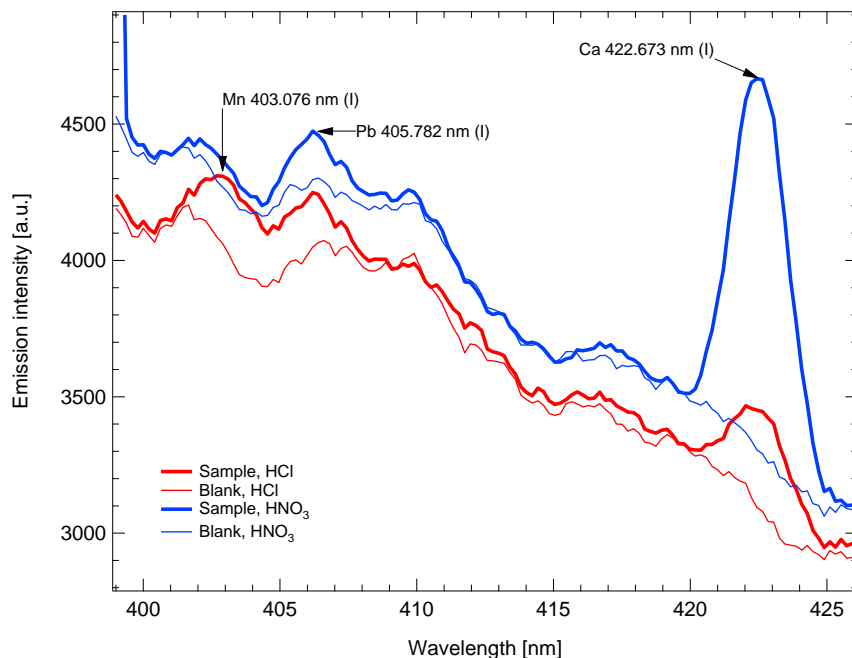


**Pb**

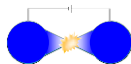
測定装置： MH-5000 モデル s2086

測定条件： 700 V, (ON: 2 ms / OFF: 50 ms) × 40 パルス

<Pb ピーク付近のスペクトル>



どちらの分解液でもごく小さい Pb 405.782 nm ピークが見えました。このピークに隣接して、Mn 403.076 nm があります。Pb 定量には、固相抽出による分離濃縮が必要です。●



03

測定時の設定

分光器と測定条件

定量に用いるピークの波長から適した分光器を選択しました。また、ピーク波長と溶媒から測定条件を決定しました。

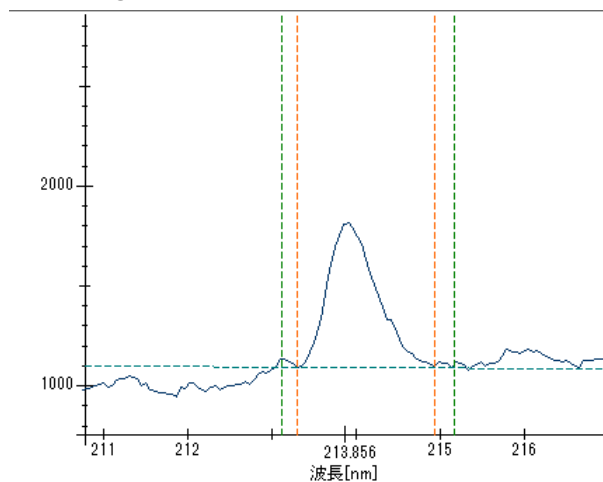
元素	波長 nm	モデル	溶媒	測定条件
Cd	228.802	s2035	硝酸分解液 : 0.65 mol/L HNO ₃	750 V, (ON: 2 ms / OFF: 50 ms) × 70 パルス
Mn	279.827	s2035	塩酸分解液 : 0.56 mol/L HCl	750 V, (ON: 2 ms / OFF: 50 ms) × 70 パルス
Pb	405.782	s2086	固相抽出の溶出液 : 0.03 mol/L EDTA - NH ₃	950 V, (ON: 3 ms / OFF: 50 ms) × 10 パルス
Zn	213.856	s2035	塩酸分解液 : 0.56 mol/L HCl	750 V, (ON: 2 ms / OFF: 50 ms) × 70 パルス

以下、測定専用アプリ LepiSuite LEP_Analyzer 上の機能で、定量に際して特に重要な 2 点を説明します。

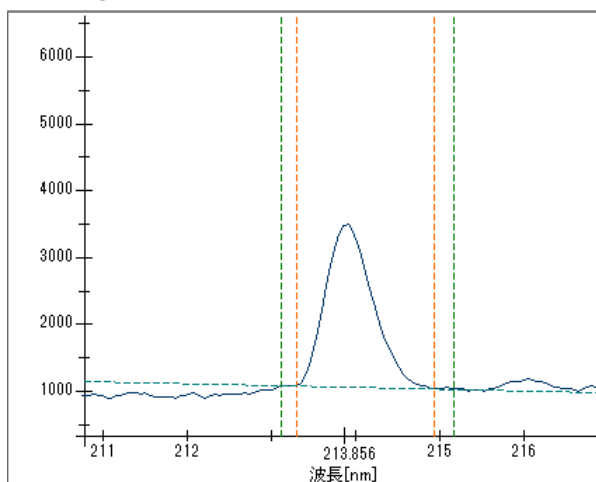
ベース補正

発光強度を算出する際のベースを補正します。測定後に複数の濃度で確認して、適切に調整します。

例 : 0 mg/L Zn 添加

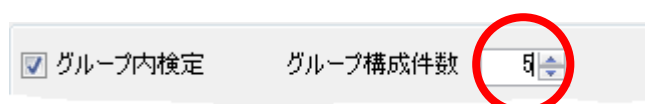


1.6 mg/L Zn 添加

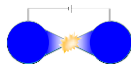


測定回数と後処理

以下のように、LepiSuite LEP_Analyzer の後処理設定で、5 回の測定を 1 グループとして扱うよう指定し、3 グループ分の 15 回の繰り返し測定を行いました。



3 グループ (n = 3) の平均値、標準偏差を求め、得られた検量線から、目的元素の濃度を算出しました。



04

Cd

加熱酸分解液をそのまま定量に使用しました。共存元素の影響を受けるため、標準添加法により定量しました。内標準として Zn を使用することにより、より精度の高い定量ができました。

<前処理 — 加熱酸分解>

参照： 01 加熱酸分解

<測定>

測定液： 加熱酸分解液 90 v/v%、標準添加 0~0.4 mg/L Cd

装置： MH-5000 モデル s2035

測定容器： 石英製 LepiCuve-C

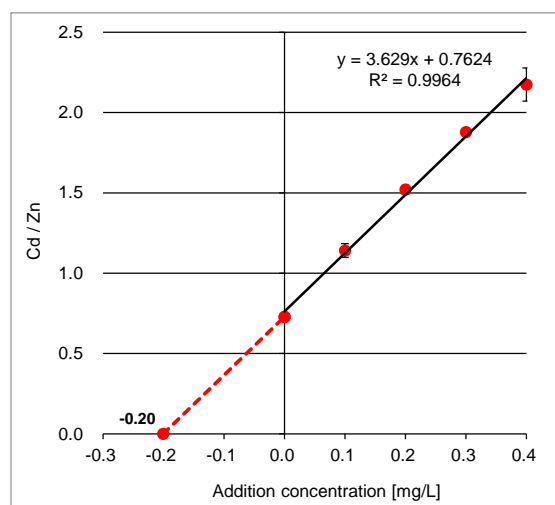
測定条件： 750 V, (ON: 2 ms / OFF: 50 ms) × 70 パルス

目的元素ピーク： Cd 228.802 nm (I)

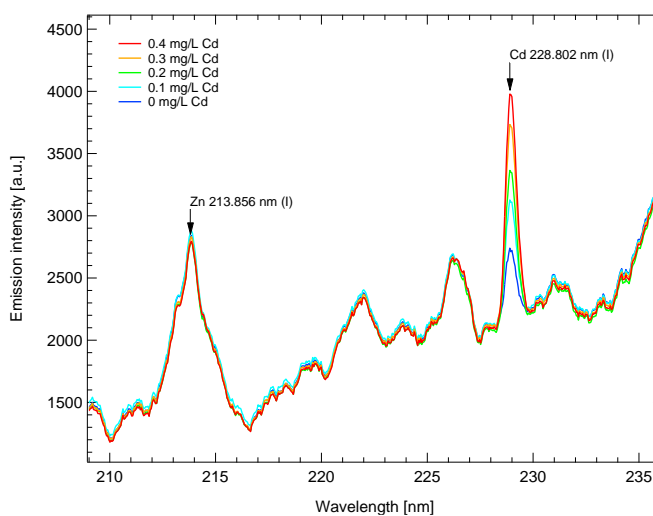
内標準元素ピーク： Zn 213.856 nm (I)

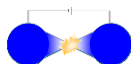
算出濃度： 0.22 ± 0.01 mg/L Cd (ICP-MS 測定値の 97%)

<検量線>



<スペクトル>





05

Mn

加熱酸分解液をそのまま定量に使用しました。共存元素の影響を受けるため、標準添加法により定量しました。

<前処理 — 加熱酸分解>

参照： 01 加熱酸分解

<測定>

測定液： 加熱酸分解液 90 v/v%、標準添加 0~0.8 mg/L Mn

装置： MH-5000 モデル s2035

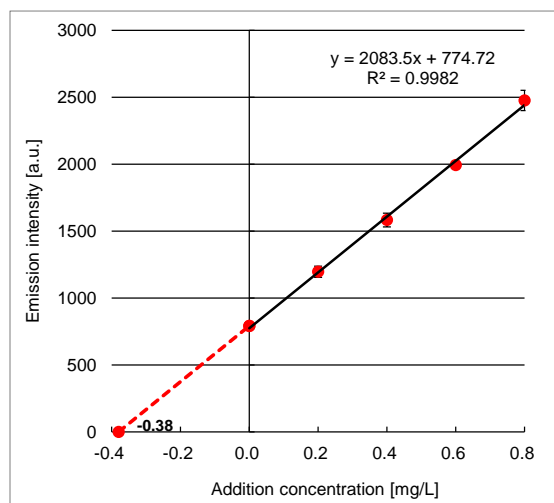
測定容器： 石英製 LepiCuve-C

測定条件： 750 V, (ON: 2 ms / OFF: 50 ms) × 70 パルス

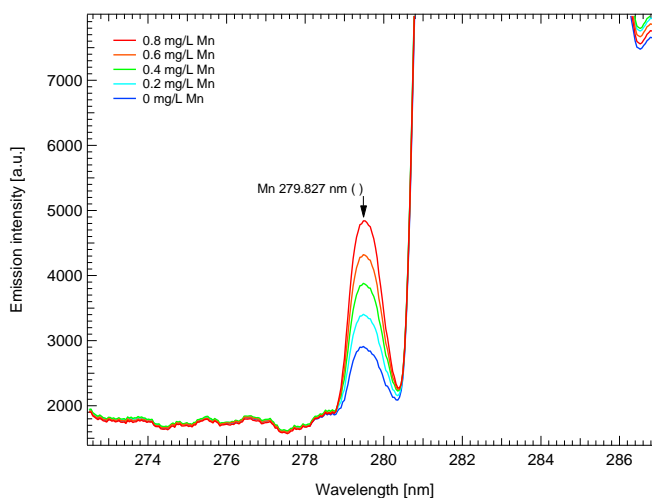
目的元素ピーク： Mn 279.827 nm ()

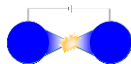
算出濃度： 0.42 ± 0.01 mg/L Mn (ICP-MS 測定値の 106%)

<検量線>



<スペクトル>





06

Pb

加熱酸分解液を分離・濃縮して定量しました。使用した固相抽出樹脂 Msep Pb(A)-Pin は、Pb を選択的に捕集します。したがって、共存元素の影響を受けにくいいため、絶対検量線法で定量しました。

<前処理 — 加熱酸分解>

参照：01 加熱酸分解

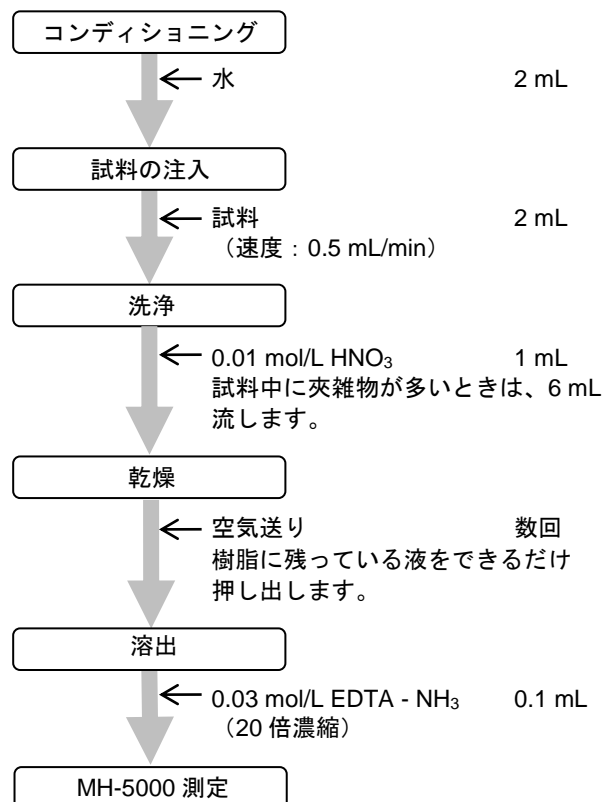
<前処理 — 固相抽出>

使用した樹脂：Msep Pb(A)-Pin

試料：(1) 加熱酸分解液

(2) Pb 標準液

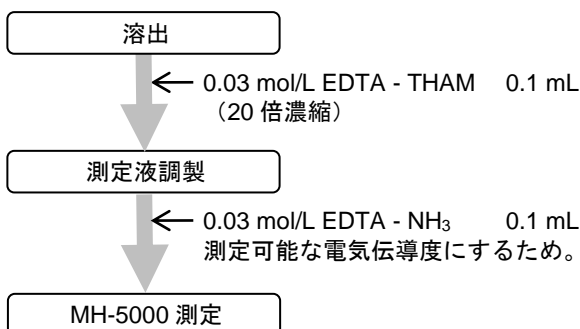
手順：



固相抽出樹脂 Msep Pb(A)-Pin は、Pb 以外に K も捕集するため、試料中の K 濃度に応じて、溶出液を変えてください。

左の手順は、今回の試料中の K 濃度 (0~100 mg/L) に対応したものです。

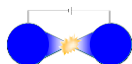
試料中の K 濃度が 100~1000 mg/L の場合、溶出以降の手順は下記の通りです。



試料中の K 濃度が 1000 mg/L 以上の場合、樹脂の保持容量を超えるため、Pb の捕集率が低下します。この樹脂での固相抽出をおすすめしません。

(1) 試料の pH

樹脂に注入する試料の pH は 0~4 にしてください。pH0 以下では、樹脂が破壊されて使用できなくなります。pH4 を超えると、Pb が樹脂に捕捉されずに流れ出てきます。



(2) 試料中の K 濃度に応じた Pb の溶出と測定

試料中の K 濃度	0~100 mg/L K	100~1000 mg/L K	> 1000 mg/L K
溶出液	0.03 mol/L EDTA - NH ₃ 0.1 mL	0.03 mol/L EDTA - THAM 0.1 mL	固相抽出による Pb の分離・濃縮ができない。
溶出する元素	Pb, K	Pb	
測定液の調製	調製不要	溶出液の電気伝導度が低いため、同量の 0.03 mol/L EDTA - NH ₃ を添加して、電気伝導度を高める。	
備考		測定液の調製により、2 倍に希釈される。上記の調製をしても電気伝導度は低いため、測定条件を強くする必要がある。	

(3) 溶出、測定液調製に使用する液の組成

アンモニア緩衝液(pH10)

塩化アンモニウム 67.7 g を 25%アンモニア水 572 mL に溶かす。

0.03 mol/L EDTA - NH₃

エチレンジアミン四酢酸 (ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA, MW: 292.24) 0.88 g とアンモニア緩衝液(pH10) 6 mL を水で溶かし、100 mL に定容する。

1 mol/L THAM

トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン (tris(hydroxymethyl)aminomethane, THAM, MW: 121.14) 12.1 g を水に溶かし、100 mL に定容する。

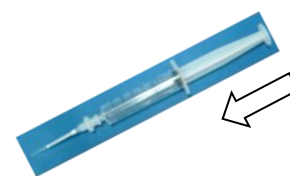
0.03 mol/L EDTA - THAM

エチレンジアミン四酢酸 0.88 g と 1 mol/L THAM 40 mL を水で溶かし、100 mL に定容する。

(4) 溶出

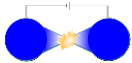
樹脂に捕集した目的元素を確実に溶出するため、以下のように慎重に進めてください。

- 1) 空気送りを数回して、残った水分をできるだけ押し出します。

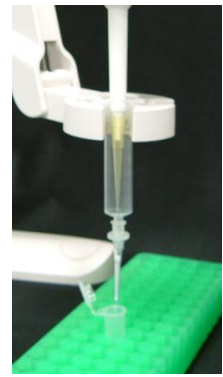


- 2) 固相抽出カートリッジの先端を、溶出液を受ける容器に挿入します。

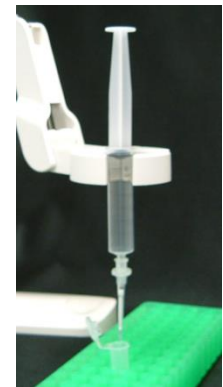




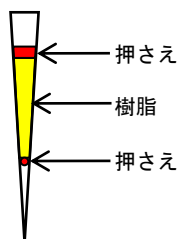
3) 溶出液を注入します。



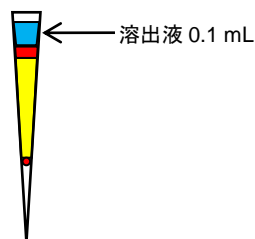
4) ピストンの先端をシリンジにゆっくりと差し込みます。



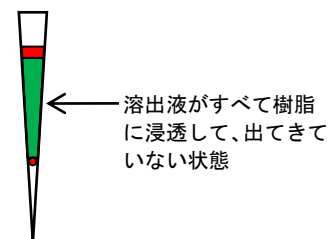
5) 溶出液が樹脂に浸透したところで、ピストンを抜きます。この状態で1分間おき、溶出液を樹脂になじませます。



説明のために色をつけています。
実物は押さえも樹脂も白色です。



溶出液を注入した直後



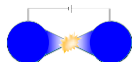
溶出液が樹脂に浸透したら、ピストンを抜いて、1分置きます。

注： ピストンの先端を勢いよく差し込んだり、差し込んだままにしたりすると、溶出液が樹脂を一気に通過して、目的元素を溶出しないまま、出てきてしまいます。

6) 再び、ピストンの先端をシリンジにゆっくりと差し込みます。

7) 溶出液が5～10秒に1滴の速度で出るよう、ピストンの押し具合を調整します。

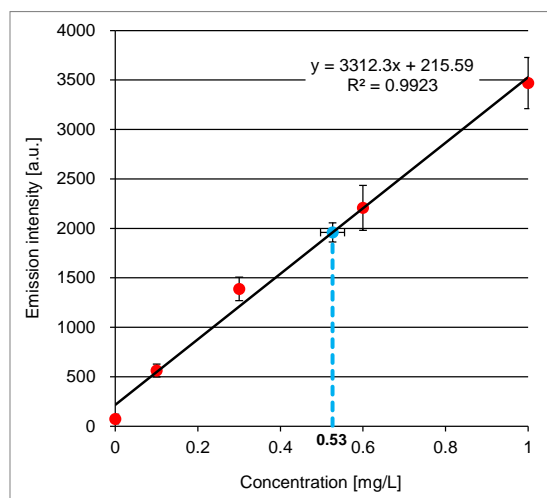
8) 溶出液がすべて出たら、空気送りを数回して、残った溶出液をできるだけ押し出します。



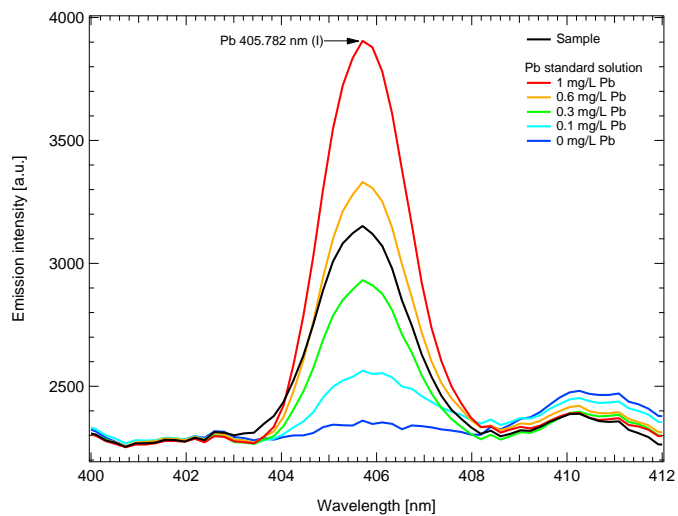
<測定>

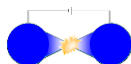
測定液： 固相抽出の溶出液
装置： MH-5000 モデル s2086
測定容器： 石英製 LepiCuve-C
測定条件： 950 V, (ON: 3 ms / OFF: 50 ms) × 10 パルス
目的元素ピーク： Pb 405.782 nm (I)
算出濃度： 0.53 ± 0.03 mg/L Pb (ICP-MS 測定値の 97%)

<検量線>



<スペクトル>





07

Zn

加熱酸分解液をそのまま定量に使用しました。共存元素の影響を受けるため、標準添加法により定量しました。内標準として Cd を使用することにより、より精度の高い定量ができました。

<前処理 — 加熱酸分解>

参照： 01 加熱酸分解

<測定>

測定液： 加熱酸分解液 90 v/v%、標準添加 0~1.6 mg/L Zn

装置： MH-5000 モデル s2035

測定容器： 石英製 LepiCuve-C

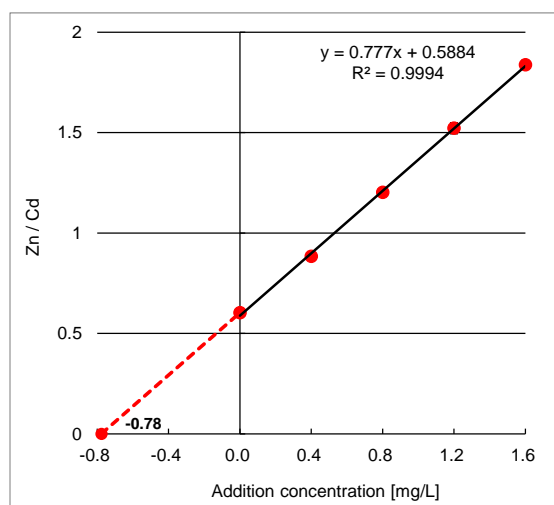
測定条件： 750 V, (ON: 2 ms / OFF: 50 ms) × 70 パルス

目的元素ピーク： Zn 213.856 nm (I)

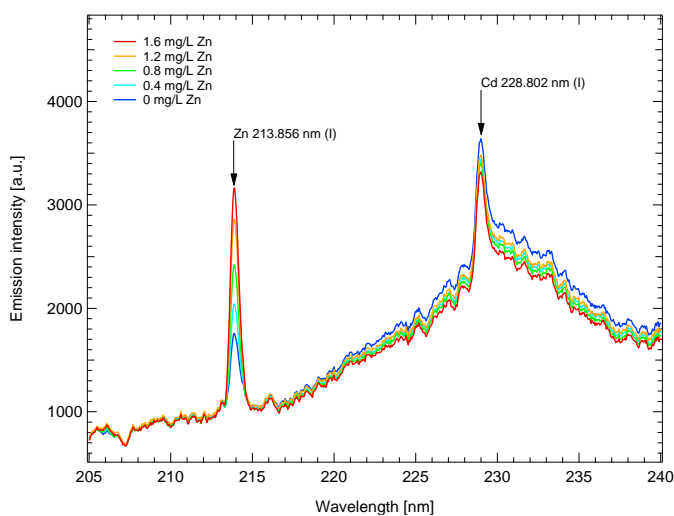
内標準元素ピーク： Cd 228.802 nm (I)

算出濃度： 0.86 ± 0.03 mg/L Zn (ICP-MS 測定値の 108%)

<検量線>



<スペクトル>



MICRO EMISSION

株式会社マイクロエミッション

〒923-1211 石川県能美市旭台 2-13 いしかわクリエイトラボ

TEL 050-5236-1111

Mail sales@microem.co.jp

http://www.microem.co.jp/