

# 共沈法による廃水中の微量マンガン, 鉛, バナジウムのケイ光X線分析

(昭和53年10月18日 原稿受付)

金属工学教室	大	楠	弘
(現)高田工業所KK	萱	島	敏
金属工学教室	杉	之原	幸夫

## X-Ray Fluorescence Analysis of Small Amounts of Manganese, Lead and Vanadium in Waste Water using Coprecipitation Method

by Hiroshi OKUSU  
Toshiyuki KAYASHIMA  
Yukio SUGINOHARA

The proposed procedure was as follows:

Two hundred ml. of a sample solution containing manganese, lead or vanadium was transferred to a beaker, to which germanium or titanium as an inner standard and ferric chloride as an coprecipitant were added.

The solution was heated gently to boiling for about 3 minutes after adjustment of the pH of the solution with  $\text{NaOH}_{aq}$  and HCl. The resultant precipitates were filtered on a filter paper and dried. The collected trace elements were determined by X-ray fluorescence spectrometry.

The effects of pH, aging and amounts of analytical elements on the coprecipitation of elements were examined in detail.

When the pH of the solution containing less than  $200 \mu\text{g}$  of one of manganese, lead and vanadium was adjusted to above 8, 6 and below 8, respectively, all these elements could be coprecipitated with ferric hydroxide completely.

Fluctuation of X-ray intensity due to inhomogeneity of precipitates distribution and interference by coexisting elements could be avoided to a considerable extent by use of germanium or titanium as an inner standard. Especially, titanium was very useful as an inner standard for the determination of vanadium.

### 1. 緒言

廃水中の有害微量金属の分析法としては、溶媒抽出一原子吸光法が一般に広く利用されているが、使用後の有機溶媒の処理に困まること、溶媒抽出など前処理が煩雑であることなどの種々の問題点がある。一方ケイ光X線法は試料の保存が可能で操作が簡易かつ迅速にできることなど数多くの利点が見出されている。

そこで著者らは、廃水中のヒ素の分離・除去に利用されている水酸化第二鉄共沈法を利用して廃水中のカドミウム、銅、亜鉛などの有害微量金属を分離・濃縮して、ケイ光X線分析する方法については既に報告した<sup>1)</sup>今回はマンガン、鉛、バナジウムについての定量のための基礎的諸条件および共存元素の影響ならびにその補正の可能性を検討したのでその結果を報告する。

## 2. 装置, 試薬および定量法

### 2.1. 装置

使用したケイ光X線装置(管球はタングステン使用), 濾過器, 濾紙および比色分析装置は前報<sup>1)</sup>と同様である。

### 2.2. 試薬

マンガン標準溶液: 金属マンガン(99.995%) 1.00 g を塩酸(1+3)を加えて加熱溶解後1ℓに希釈して1000 ppm 標準溶液とし, 必要に応じて適当に希釈して使用した。

鉛標準溶液: 金属鉛(99.999%) 1.00 g を硝酸(1+1)を加えて加熱溶解し, 蒸発乾固したのち少量の塩酸(1+3)で再溶解を行ない1ℓに希釈した。

バナジウム標準溶液: 特級メタバナジウム酸アンモニウム 2.30 g を硫酸(1+1) 10 ml および温水 200 ml に溶かして放冷後1ℓに希釈した。

ゲルマニウム標準溶液: 二酸化ゲルマニウム約1g を水で加熱溶解しこれを濾過して不溶性成分を除去。上澄液を蒸発乾固し溶性のみの二酸化ゲルマニウムを分離後, 乾燥させてそのうち0.288 g を200 ml に希釈した。

チタン標準溶液: 金属チタン(99.9%) 0.50 g を硫酸(1+9)を加えて加熱溶解後硝酸を加えて酸化し, 硫酸(1+9)で500 ml に希釈した。

塩化第二鉄溶液: 前報<sup>1)</sup>と同様な方法によった。

### 2.3. 定量法

マンガン(1500 μg 以下), 鉛(1000 μg 以下), バナジウム(300 μg 以下)を含む試料溶液に内標準物質としてマンガンの場合は, ゲルマニウムあるいはチタン, 鉛にはゲルマニウム, バナジウムには, チタンをそれぞれ50 μg, ならびに塩化第二鉄溶液5 ml (鉄として4.4 mg を含む)を添加する。次にpHメーターを用いて水酸化ナトリウム溶液, 塩酸溶液でpHをマンガンおよび鉛の場合には9.5, バナジウムの場合は6.5に調整し, 沈殿生成後約3分間煮沸し沈殿を熟生した。次に沈殿をすみやかに濾紙5Cを使って吸引濾過し, 沈殿を濾紙ごと放置乾燥し, ケイ光X線用試料とした。X線通路を真空にしてマンガン, 鉛, バナジウム, ゲルマニウムおよびチタンのX線強度は, それぞれの2θで63.00°, 28.28°, 76.92°, 36.36°, 86.12°を用い, 40秒間測定し, つぎに目的金属と内標準物質とのX線強度比( $I_{Mn}/I_{Ge}$ ,  $I_{Mn}/I_{Ti}$ ,  $I_{Pb}/I_{Ge}$  および  $I_V/I_{Ti}$ )を求め, あらかじめ作成した検量線より各金属元素量を求めた。

## 3. 実験結果

### 3.1. 共沈率におよぼすpHの影響

#### 3.1.1. 共沈剤を加えないときのマンガン, 鉛, バナジウムの捕集率の検討

共沈剤の添加効果を検討するために, 共沈剤を加えずに200 μgのマンガン, 鉛あるいは, バナジウムのみが含まれている200 mlの各溶液についてpHを5~11の範囲で調整し以下2・3の定量法に準じて測定を行なった。さらに沈殿を濾紙ごと少量の酸で溶解し, マンガンは, 過ヨウ素酸カリウム酸化法<sup>2)</sup>, 鉛はジチゾン法<sup>3)</sup>による比色分析により各金属を定量し濾液中の目的金属の残留率を求めた。その結果を図-1に示した。

これよりマンガンはpHが高くなるにしたがい, 捕集率が上昇する傾向はあるが最高70%程度であり, 鉛はpH6~10の範囲内で40~50%の捕集率を示したがバナジウムは, 実験範囲内でほとんど捕集されないことがわかった。但し沈殿が濾紙上に完全に捕集されているかどうかは, 不明であるため, 捕集率と沈殿率とは必ずしも一致しないものと思われる。いずれにせよ, 目的金属を完全に捕集するためには, 共沈剤の添加が必要ことがわかった。

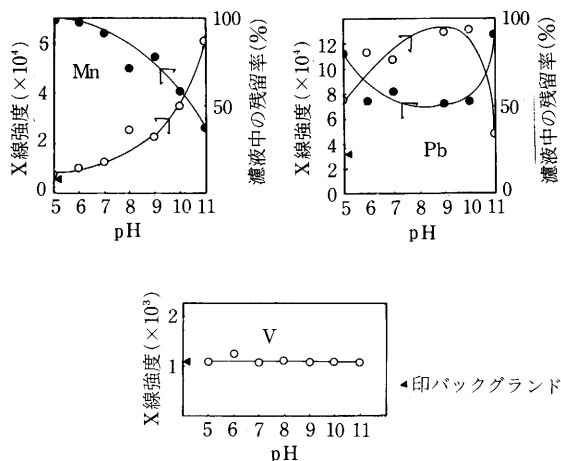


図-1 共沈剤なしの捕集率に及ぼすpHの影響

#### 3.1.2. マンガン, 鉛, バナジウムの共沈率におよぼすpHの影響ならびに加熱処理の影響

マンガン 20, 200, 2000 μg, 鉛 200, 2000 μg およびバナジウム 20, 200, 2000 μg を含む各200 ml 溶液に共

沈剤 10 ml (鉄として 8.80 mg) を加え、まず種々の pH に各溶液を調整し加熱処理を行なった場合と行なわない場合について沈殿濾過後マンガン、鉛、バナジウムのそれぞれの X 線強度を測定することにより、共沈率におよぼす pH ならびに加熱処理の影響を検討した。さらに共沈率を確認するために濾液の比色分析を行なった。(但し 20  $\mu\text{g}$  の比色分析は省略した。) それらの結果を図-2~4 に示した。

これらの図より次のことがわかる。マンガンは、いずれも pH が高くなるにしたがい共沈率が上昇しその傾向は、マンガン量が多くなるほど高 pH 側に移動し安定領域 (共沈率が最大かつ一定の pH 領域) が狭くなる。また加熱処理により逆に低 pH 側に安定領域が広がり、その傾向はマンガン量が少ない程大きい。さらに濾液の比色分析より安定領域の共沈率が加熱処理をすることにより (95~98) %よりほぼ 100%に上昇することがわかった。

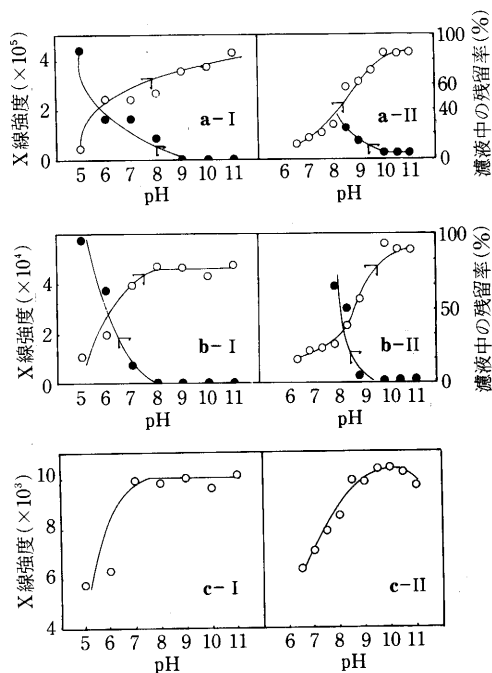


図-2 マンガンの共沈率に及ぼす pH の影響

a-I : Mn 2000  $\mu\text{g}$  加熱処理    a-II : Mn 2000  $\mu\text{g}$  室温処理  
b-I : Mn 200  $\mu\text{g}$  加熱処理    b-II : Mn 200  $\mu\text{g}$  室温処理  
c-I : Mn 20  $\mu\text{g}$  加熱処理    c-II : Mn 20  $\mu\text{g}$  室温処理

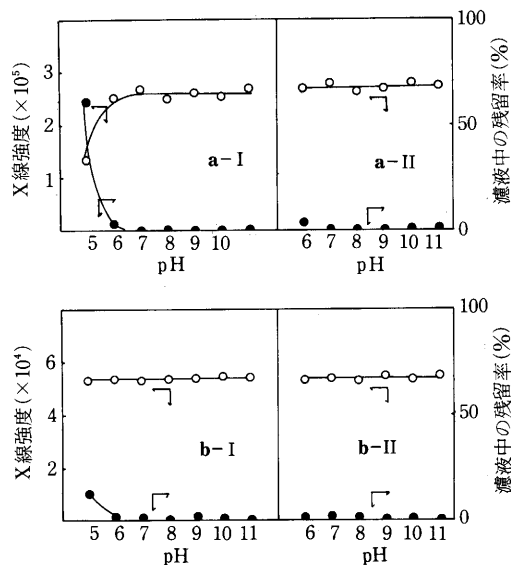


図-3 鉛の共沈率に及ぼす pH の影響

a-I : Pb 2000  $\mu\text{g}$  加熱処理    a-II : Pb 2000  $\mu\text{g}$  室温処理  
b-I : Pb 200  $\mu\text{g}$  加熱処理    b-II : Pb 200  $\mu\text{g}$  室温処理

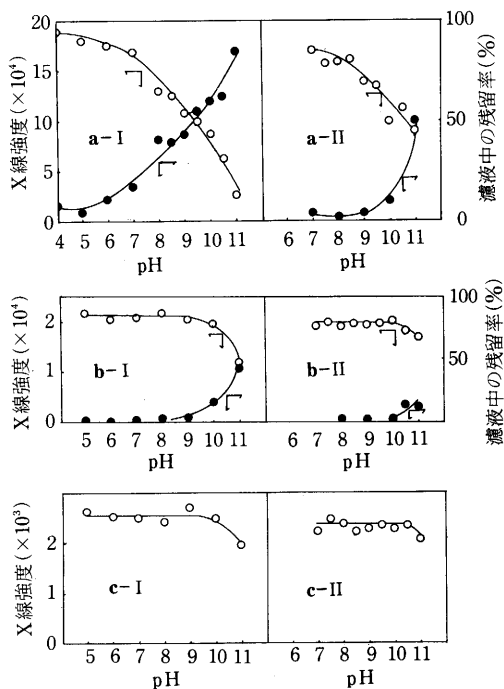


図-4 バナジウムの共沈率に及ぼす pH の影響

a-I : V 2000  $\mu\text{g}$  加熱処理    a-II : V 2000  $\mu\text{g}$  室温処理  
b-I : V 200  $\mu\text{g}$  加熱処理    b-II : V 200  $\mu\text{g}$  室温処理  
c-I : V 20  $\mu\text{g}$  加熱処理    c-II : V 20  $\mu\text{g}$  室温処理

鉛については、マンガンに比べて pH の影響をあまり受けずに安定領域の範囲が広く、加熱処理の影響もほとんど受けずその領域での共沈率もいずれも (98~100) % とほとんど変わらないが、鉛量が多くなると若干安定領域が狭くなる。

バナジウムについては、マンガンと反対に pH が高くなると共沈率が減少し、その傾向は、バナジウム量が増すにしたがい低 pH 側に移動し安定領域が狭くなる。安定領域およびその領域の共沈率への加熱処理の影響は、バナジウム 20, 200  $\mu\text{g}$  の低濃度ではそれほど明確には現われておらず、いずれもその領域での共沈率は (98~100) % を示すが、2000  $\mu\text{g}$  になると安定領域が低 pH 側にかなり明確に移動し狭くなりその領域での共沈率も若干の減少がみられる。これは、バナジウムが加熱処理することにより再溶解するためであると考えられ、この結果は、ヒ素の場合と同じ傾向を示し<sup>3)4)</sup> 溶存状態が酸素酸の形であることに関連があるものと考えられる。

このようにバナジウムでは、加熱処理することは安定領域の広さ、共沈率の点から不利であるがマンガン、鉛、バナジウムいずれも加熱処理することにより、より低 pH 域で濾過が可能なことおよび濾過時間の短縮が可能なことなどの点を考慮して以下の実験では、いずれも加熱処理することにした。

なお共沈剤としてアルミニウムを検討したところ①試料を乾燥したとき、沈殿のひび割れがひどく、したがって沈殿と濾紙とのつきが悪く試料保管上に問題がある。② pH が上がると錯イオンを作り、安定領域が狭いなどの欠点があるためアルミニウムより鉄の方が優れていると考えられることより共沈剤としては、鉄を使うこととした。

### 3.2. 内標準物質の検討

#### 3.2.1. 内標準物質ゲルマニウム、チタンの共沈率におよぼす pH の影響

分析精度の向上を目的として内標準物質の検討を行った。内標準物質の条件としては、十分な共沈率が得られることその他には①目的元素と近い波長を持つこと②一般に廃水中に含まれていないこと③有害でないことなどが上げられこれらの点を考慮に入れてゲルマニウム、チタンを内標準物質として選び、まずこれらの共沈率におよぼす pH の影響について検討した。

ゲルマニウム 20, 200  $\mu\text{g}$ 、チタン 20, 200, 2000  $\mu\text{g}$  をそれぞれ含む各 200 ml 溶液を 3・1・2 と同様に共沈

剤を 10 ml 添加し、pH を種々調整、加熱処理後吸引濾過した試料の X 線強度を測定した。また濾液についてはそれぞれフェニルフルオロン法<sup>5)</sup>、チロン法<sup>6)</sup>で比色分析を行なった。ゲルマニウム、チタンともに 200  $\mu\text{g}$  の結果を図-5 に示した。

ゲルマニウム、チタンともに pH の変化に対してあまり影響を受けず、ゲルマニウムでは、pH 9 以上でほぼ 100%、pH 6~8 でも 95%以上の共沈率が得られ、チタンでは、pH 6~11 の範囲内でほぼ 100%の共沈率が得られることよりゲルマニウム、チタンともに内標準物質としての可能性を示していると考えられる。

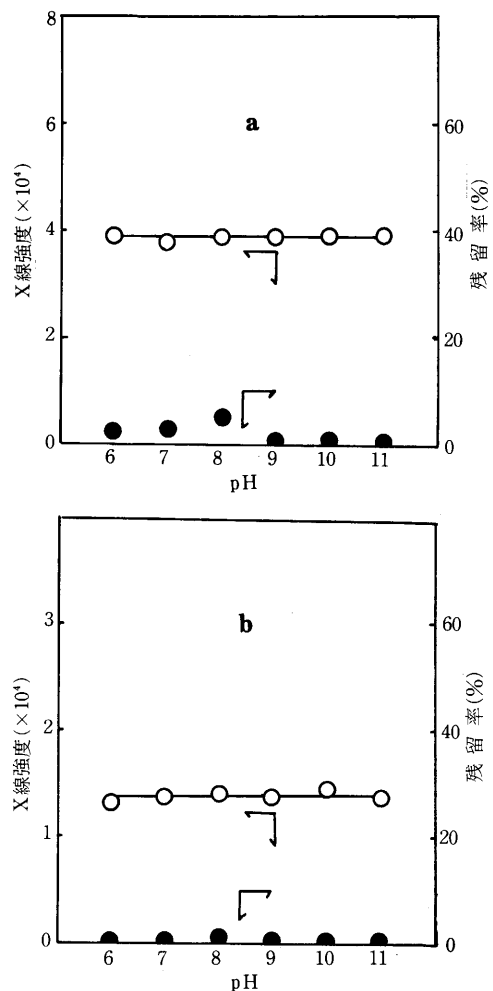


図-5 ゲルマニウム、チタンの共沈率へおよぼす pH の影響

a : Ge 200  $\mu\text{g}$       b : Ti 200  $\mu\text{g}$

### 3.2.2. マンガンに対するゲルマニウム、チタンの検討

マンガン定量にゲルマニウムあるいはチタンが内標準物質として使用できるか否かを検討するために、種々の量のマンガンを含んだ 200 ml 溶液にゲルマニウム 100  $\mu$ g, あるいはチタン 200  $\mu$ g をそれぞれ添加し 2・3 の定量法により測定した。同時に共沈剤の添加量をそれぞれ 2.5 ml と 10 ml の 2 通りで行ない、その影響もあわせて調べた。

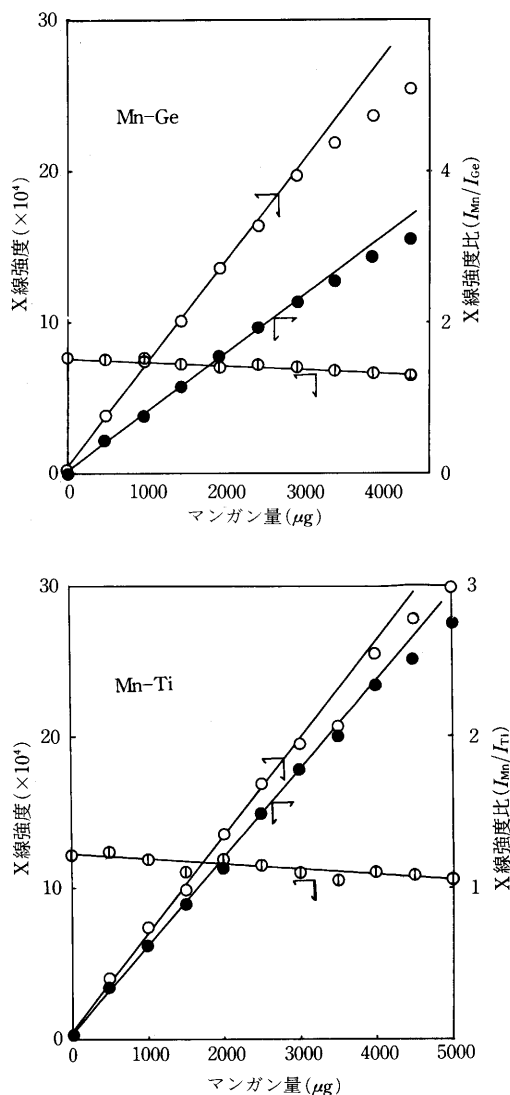


図-6 マンガン量と X 線強度及び強度比との関係

○ 目的金属 ○ 内標準物質 ● 強度比

これらの結果、共沈剤を 2.5 ml 添加し、ゲルマニウムを内標準とした場合はマンガン量約 1000  $\mu$ g まで、チタンの場合は 2000  $\mu$ g まで、マンガン量と X 線強度との間に直線関係が成立した。図-6 に示したように共沈剤を 10 ml 添加し、ゲルマニウムを用いたときは、マンガン約 3000  $\mu$ g まで、チタンの場合、約 4000  $\mu$ g まで直線関係を示しマンガン量がそれ以上になると直線関係からずれ、共沈率が低下した。共沈剤が多ければ多いほど、直線領域は広くなるが、当然感度は低下する。この直線領域の範囲が加熱処理なしの場合に比べて数倍の向上がみられることは、3・1・2 において加熱処理をすることにより安定領域が著しく酸性側に広がった結果である。

### 3.2.3. 鉛に対するゲルマニウム、チタンの検討

3.2.2. のマンガンの場合と同様に操作し鉛に対するゲルマニウム、あるいはチタン使用の可能性を検討した。これらの結果を図-7 に示した。

鉛-チタン系では図-7 の b に示したように、共沈剤 10 ml の場合、鉛が約 1500  $\mu$ g まで鉛量と X 線強度の間には、ほぼ直線関係が成立するが、鉛量の増加にしたがい鉛を吸収体とするチタンの吸収係数<sup>7)</sup>が大きいためチタンの X 線強度が著しく減少してゆき、鉛とチタンの X 線強度比を取ると直線領域の範囲が若干狭くなる。しかし図-7 の a に示したようにゲルマニウムを使用すると、鉛量が増加してもゲルマニウムの吸収係数が小さいため、ゲルマニウムの X 線強度は、ほぼ一定の値を示し強度比を取っても比較的直線領域が広いことより、鉛に対しては、内標準物質としては、ゲルマニウムの方が適当であると思われる。

### 3.2.4. バナジウムに対するゲルマニウム、チタンの検討

マンガン、鉛の場合と同様にバナジウムに対するゲルマニウムおよびチタンの使用の可能性を検討した。

ゲルマニウムを使用し共沈剤 2.5 ml を使用した場合の結果を図-8-a に示した。

共沈剤 10 ml の場合、バナジウム量が実験濃度範囲内の 300  $\mu$ g までバナジウム量と X 線強度とは、直線関係を示したが図-8 の a からわかるように共沈剤が 2.5 ml になるとバナジウム量が増加するとゲルマニウムの X 線強度が急激に下がり、濾液の比色分析によってもゲルマニウムの共沈率がほぼ X 線強度に対応して下がっていることが確認された。したがってバナジウムに対しゲルマニウムはふさわしくないものと思われる。

同様に内標準としてチタンを使用し共沈剤を 10 ml 添

加した結果を図-8のbに示した。

共沈剤 2.5 ml では、バナジウム 200  $\mu\text{g}$  まで、10 ml の場合は図-8のbからわかるように600  $\mu\text{g}$  までそれぞれバナジウム量とX線強度およびバナジウムX線強度とチタンX線強度との比は直線関係を示し、共沈剤が多い程その範囲が広いのは、マンガン、鉛の場合と同様である。しかしこの直線範囲が、マンガン、鉛に比べてかなり狭

いこと、およびこの直線関係におよぼす共沈剤の量の影響が大きいことは、バナジウムと鉄の共沈(沈殿)機構が、マンガン、鉛とは異なることに起因するものと思われる。

以上の実験結果より、マンガンを定量する場合は、内標準物質としてゲルマニウム、またはチタンを、鉛を定量する場合は、ゲルマニウムを使用し、いずれも pH を 9.5 に調整する。一方、バナジウムを定量する場合は、内標準物質としてチタンを使用し pH を 6.5 に調整することに決定した。

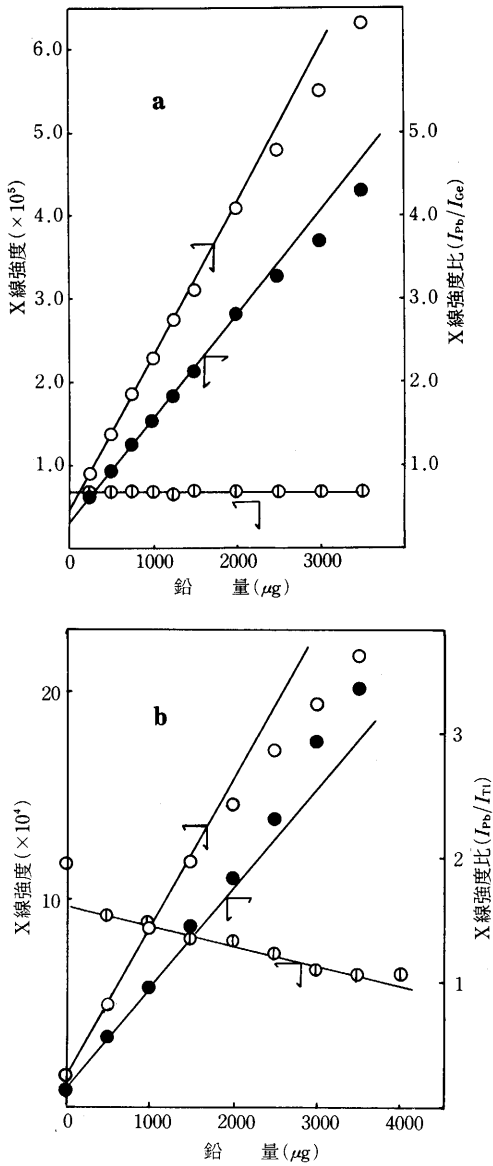


図-7 鉛量とX線強度及び強度比との関係  
 a: Pb, Geとも    b: Pb40kV—10mA  
 40kV—20mA    Ti50kV—50mA

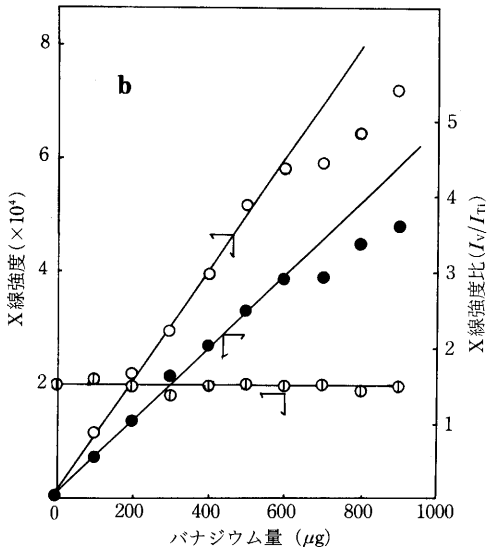
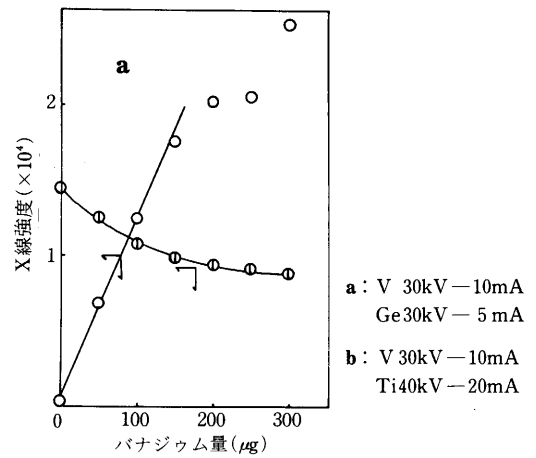


図-8 バナジウム量とX線強度及び強度比との関係

### 3.3. 内標準物質による補正効果の検討

#### 3.3.1. マンガン、鉛、バナジウムのX線強度におよぼす鉄量の影響およびその補正効果の検討

一般に工場廃水中には、鉄がかなり多量に含まれることが多く、またその含有量も種々変動するものと考えられることより、鉄の添加量を種々変化させ、その影響および先に述べた内標準物質を利用することにより、その補正効果を検討した。

100  $\mu\text{g}$  のマンガンを含む溶液に 100  $\mu\text{g}$  のゲルマニウムおよび種々の量の鉄を添加し 2・3 の定量法を適用し、その結果を図-9の a に示した。同様な実験をマンガン-チタン系、鉛-ゲルマニウム系、バナジウム-チタン系についても行ない、その結果を図-9の b~d に示した。

これらの結果より鉄の量が増加すれば、水酸化鉄の沈殿量が増加し目的金属が希釈され、X線の絶対強度は、減少するが、内標準物質とのX線強度比を取ることによ

り実験範囲内でほぼ一定の値を示し、鉄量による希釈効果はほとんど完全に補正されることがわかった。

#### 3.3.2. 共存元素の影響およびその補正効果

共存元素の影響を検討するためにマンガン、バナジウム各 20  $\mu\text{g}$ 、あるいは鉛 200  $\mu\text{g}$  (感度を考慮に入れて)のいずれかを含む各溶液に種々の元素を添加し、2・3の定量法により測定を行なった。共存元素としては、有害重金属であるマンガン、鉛、バナジウム、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウムおよび一般廃水中に含まれていると考えられるマグネシウム、カルシウムを使用した。そこでX線絶対強度によって求めた未補正の検出量と内標準物質を利用した強度比による補正検出量を比較したところ次のことがわかった。

① マンガン、鉛に銅、亜鉛、カルシウム、マグネシウムなどをそれぞれ添加した場合は未補正でもそれらの影響は少ないがゲルマニウム、あるいはチタンの強度比により補正した方が、いずれも精度が向上した。その例を表-1-a~cに示した。

② マンガンに対してカドミウム、または鉛を添加するとカドミウム、鉛を吸収体とするマンガンの吸収係数が大きいため未補正では、著しい誤差を生じたが、ゲルマニウムで補正すると若干の補正効果がみられ、チタンで補正すれば、さらに精度が向上した。その例を表-1-dおよび1-eに示した。これは、主にマンガンの測定波長 ( $K\alpha$ : 2.103 Å) が、ゲルマニウムの波長 ( $K\alpha$ : 1.255 Å) よりもチタンの波長 ( $K\alpha$ : 2.748 Å) <sup>7)</sup>に近いためであると考えられる。このことより、マンガンの内標準物質としては、ゲルマニウムよりチタンの方が優れているといえる。

③ バナジウムに対して銅、亜鉛、カルシウム、マグネシウムのいずれかが共存した場合、その影響は小さく、チタンの補正によってさらに精度が向上した。またカドミウム、鉛が共存するとマンガン同様未補正では、著しい影響を受けるが、チタンで補正すれば、相当の補正効果がみられた。その例を表-1-fに示した。これは、バナジウムとチタンの測定波長が非常に近いことに起因していると思われる。

④ マンガン、鉛ともバナジウムなどがかなり多量(約 3000  $\mu\text{g}$  以上)に共存すると沈殿そのものが生成しにくくなったり、沈殿粒子が小さくなり、濾過が不完全になるため、正確な定量は期待できない。

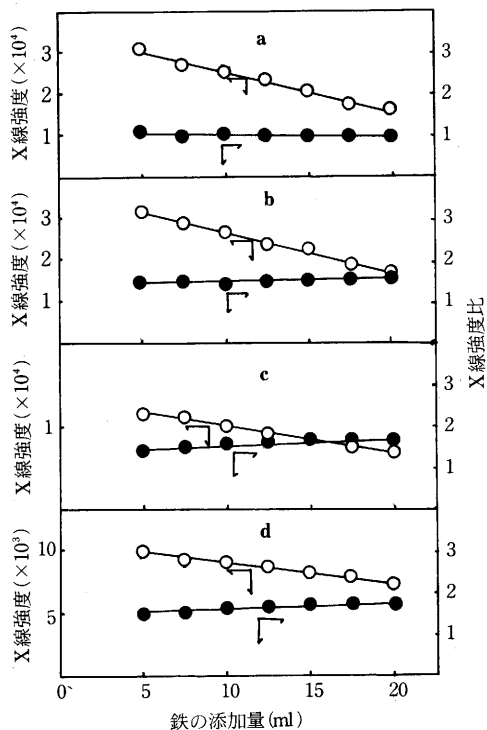


図-9 X線強度及び強度比に及ぼす鉄添加量の影響

a : Mn-Ge系      b : Mn-Ti系  
c : Pb-Ge系      d : V-Ti系

表-1-a マンガン定量におよぼす銅の影響  
(内標準としてゲルマニウム)

Cuの 添加量	検出量 (未補正) ( $\mu\text{g}$ )	検出量 (補正) ( $\mu\text{g}$ )
500 $\mu\text{g}$ (25倍量)	19.5	19.8
1000 $\mu\text{g}$ (50倍量)	18.8	19.6
3000 $\mu\text{g}$ (150倍量)	17.1	19.7

表-1-b マンガン定量におよぼすマグネシウムの  
影響  
(内標準としてチタン)

Mgの 添加量	検出量 (未補正) ( $\mu\text{g}$ )	検出量 (補正) ( $\mu\text{g}$ )
500 $\mu\text{g}$ (25倍量)	18.7	19.2
1000 $\mu\text{g}$ (50倍量)	18.0	19.3
3000 $\mu\text{g}$ (150倍量)	20.0	19.6

表-1-c 鉛定量におよぼすマンガンの影響  
(内標準としてゲルマニウム)

Mnの 添加量	検出量 (未補正) ( $\mu\text{g}$ )	検出量 (補正) ( $\mu\text{g}$ )
200 $\mu\text{g}$ (等量)	189	199
500 $\mu\text{g}$ (2.5倍量)	190	196
1000 $\mu\text{g}$ (5倍量)	177	202
3000 $\mu\text{g}$ (15倍量)	179	213

表-1-d マンガン定量におよぼすカドミウムの影響  
(内標準としてチタン)

Cdの 添加量	検出量 (未補正) ( $\mu\text{g}$ )	検出量 (補正) ( $\mu\text{g}$ )
200 $\mu\text{g}$ (10倍量)	18.7	19.3
500 $\mu\text{g}$ (25倍量)	17.9	20.1
1000 $\mu\text{g}$ (50倍量)	14.7	20.3
3000 $\mu\text{g}$ (150倍量)	8.2	34.0

表-1-e マンガン定量におよぼすカドミウムの影響  
(内標準としてゲルマニウム)

Cd の添加量	検出量 (未補正) ( $\mu\text{g}$ )	検出量 (補正) ( $\mu\text{g}$ )
100 $\mu\text{g}$ (5倍量)	19.1	19.9
500 $\mu\text{g}$ (25倍量)	18.3	18.3
1000 $\mu\text{g}$ (50倍量)	15.6	16.6

表-1-f パナジウム定量におよぼすカドミウムの  
影響  
(内標準としてチタン)

Cdの 添加量	検出量 (未補正) ( $\mu\text{g}$ )	検出量 (補正) ( $\mu\text{g}$ )
500 $\mu\text{g}$ (25倍量)	18.2	19.8
1000 $\mu\text{g}$ (50倍量)	17.4	20.4
3000 $\mu\text{g}$ (150倍量)	14.3	20.9

### 3.3.3. 繰返し精度の検討

同量の目的金属を含んだ沈殿試料であっても濾紙上の沈殿の形状や分布が異なると当然X線強度が変動するが、内標準物質を利用することにより精度の向上が期待される。そこでX線絶対強度法と内標準法との繰返し精度を比較した。

マンガン、バナジウム各20  $\mu\text{g}$ 、鉛200  $\mu\text{g}$ を含む各溶液について、2・3の定量法にしたがって同一の試料を各金属元素につき、おのおの20個作成し、測定したところ、いずれも内標準物質を利用することによって精度の向上がみられた。その結果を表-2に示した。

### 3.4. 検出限界の検討およびゲルマニウム、チタンの 内標準物質としての他金属への適用

前報<sup>1)</sup>と同様に鎌田らの提案した式<sup>2)</sup>にしたがって検出限界を計算した。

試料溶液200 mlにつき、2・3の定量法を適用したところ検出限界としてマンガン2.0 ppb、鉛13 ppb、バナジウム1.3 ppbを得た。但し鉛は、L $\beta$ を使用した。

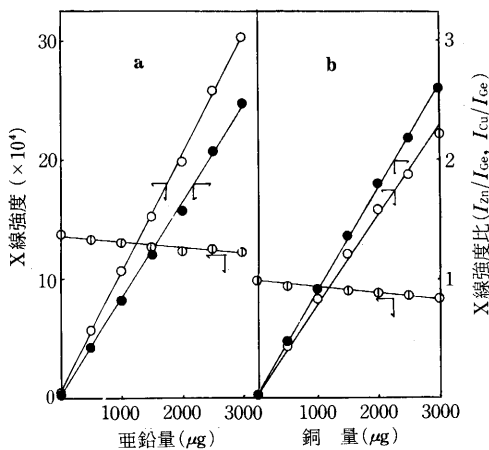
これまでの実験でマンガン、鉛、バナジウムに対してゲルマニウムまたは、チタンを内標準物質として使用できることがわかった。そこでゲルマニウム、チタンを内標準物質として他金属へも適用可能であるかどうかを検討した。実験に用いた金属は、一般に有害重金属と考えられる金属のうち亜鉛、銅、カドミウム、スズ(IV)の4つである。これらの各金属の種々の濃度の溶液に内標準物質としてゲルマニウム、またはチタンをそれぞれ100  $\mu\text{g}$ 、200  $\mu\text{g}$ 加え、共沈剤を10 ml添加し3・2と同様な実験を行なった。その時、スズの場合はpHを6.5、その他は9.5に調整した。その結果いずれの金属に対してもゲルマニウム、チタン共に内標準物質として使用の可能性が認められた。その例として図-10に亜鉛-ゲルマニウム系、銅-ゲルマニウム系の結果を示した。



表一 絶対強度法と内標準物質法との繰返し精度の比較

目的金属	Mn(a)		Mn(a)		Pb(b)		V(a)	
	絶対強度法	内標準法 (Ge)	絶対強度法	内標準法 (Ti)	絶対強度法	内標準法 (Ge)	絶対強度法	内標準法 (Ti)
標準偏差 ( $\mu\text{g}$ )	0.43	0.34	0.52	0.29	10.08	6.8	0.59	0.38
変動係数 (%)	2.2	1.7	2.6	1.5	5.4	3.4	2.9	1.9

a: Mn, Vとも 20  $\mu\text{g}$     b: Pb 200  $\mu\text{g}$   
 内標準物質: Ge, Tiとも 50  $\mu\text{g}$   
 共沈剤: 5 ml



図一〇 亜鉛量、銅量とX線強度及び強度比との関係

a: Zn-Ge系    b: Cu-Ge系

#### 4. 結 言

廃水中のマンガン、鉛およびバナジウムの有害微量元素を鉄共沈法を用いて分離・濃縮し、ケイ光X線分析法で定量するための諸条件を検討したところ次の結論が得られた。

① マンガン、鉛は共沈剤を添加しなければ、いずれも完全には捕集できないが共沈剤を添加しかつ加熱処理することにより約 200  $\mu\text{g}$  以下のマンガンでは pH 8 以上、鉛では pH 6 以上に調整することにより、完全に捕集することができた。

一方、バナジウムは共沈剤を添加しなければ、ほとんど捕集できないが共沈剤を加えることにより約 200  $\mu\text{g}$  以下のバナジウムでは、pH 8 以下で完全に捕集することができた。

② 内標準物質としてゲルマニウム、チタンを検討したところ、マンガン定量には、チタンあるいはゲルマニウム、鉛にはゲルマニウム、バナジウムにはチタンが利用できることがわかった。

③ 共存元素の影響を検討したところ、いずれも亜鉛、銅、カルシウムおよびマグネシウムなどの影響は、少ないが、内標準物質を用いて補正することにより、さらに精度が向上した。またカドミウム、鉛の影響は、マンガンの場合未補正では、大きいゲルマニウムで補正すると若干の補正効果がみられ、チタンで補正すれば、さらに補正効果が向上した。このことより、補正効果を考慮に入れると、マンガンの内標準物質としては、ゲルマニウムよりチタンの方が優れているといえる。またバナジウムの場合は、チタンを利用することによってカドミウム、鉛の影響をも相当補正することができた。

#### 参 考 文 献

- 1) 大楠弘, 植田安昭, 大田弘毅, 河野啓介: 九州工業大学研究報告, 34, 19 (1977).
- 2) J I S K0102 (1974).
- 3) 宮本乙次郎, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬勉: 日本鉱業会誌, 89, 101 (1973).
- 4) 戸沢一光, 西村忠久: 日本鉱業会誌, 92, 809 (1976).
- 5) 無機応用比色分析編集委員会: “無機応用比色分析”, 2, p. 491 (1976) (共立出版).
- 6) 同上, 5, p. 258.
- 7) 内田郁, 渡辺融, 紀本静雄: “X線マイクロアナライザ” (1971) (日刊工業新聞社).
- 8) 鎌田仁, 字井倬二: 分析化学, 13, 1161 (1964).