

固相抽出法/全反射蛍光 X 線分析法による都市ごみ焼却飛灰溶出液中の Pb および Cd の分析

○ (正) 松田 渉¹⁾、高橋 朋基²⁾、萩原 健太³⁾、(正) 小池 裕也³⁾、高原 晃里¹⁾、大淵 敦司¹⁾、
池田 智¹⁾、倉岡 正次¹⁾
1) (株) リガク、2) 明治大学大学院理工学研究科、3) 明治大学理工学部

1. はじめに

全反射蛍光 X 線分析(TXRF)法は、試料に対し極めて浅い角度で X 線を入射することにより、試料表面元素を高感度に分析する手法である。10 μ L 程度の液体試料を石英ガラスなどの基板に滴下・乾燥させて測定することで、液体試料中の ppm ~ ppb レベルの Al ~ U を分析できる。液体試料中の元素を簡便に分析できる手法として、河川水や工場排水などの環境分野や、飲料水やワインなどの食品分野での分析が近年報告されている¹⁻⁴⁾。我々は廃棄物の有害元素分析への TXRF 法の適用を検討しており、これまでに廃水や焼却飛灰の溶出試験液中に含まれる Cr、As、Cd、Pb について、内標準法による定量分析が可能であることを示した⁵⁻⁶⁾。しかし、試料液体の乾燥残渣を測定する TXRF 法では、高濃度のマトリックス成分が含まれる場合、残渣量が多くなるためスペクトルのバックグラウンドが高くなり、検出下限が悪化することが課題であった。マトリックス成分を迅速・簡便に除去できる方法として、海水中の Ca 等を除去するのにキレート吸着剤による固相抽出法が知られている⁷⁻⁸⁾。そこで、廃水認証標準物質中のアルカリ、アルカリ土類金属等のマトリックス成分を固相抽出法により除去し、TXRF スペクトルに与える効果を確認した。また、環境告示第 13 号試験⁹⁾に基づく溶出試験法により得られた焼却飛灰溶出液を固相抽出法で前処理し、TXRF スペクトルの比較や分析精度を評価した。

2. 実験

SCP SCIENCE 製廃水認証標準物質 140-025-038 原液には、約 6000 ppm の Na、Mg、K、Ca のアルカリ、アルカリ土類金属成分と各 10 ppm 程度の金属元素が多種含まれている。固相抽出法によりアルカリ、アルカリ土類金属等のマトリックスの分離と Pb、Cd 等の有害元素の濃縮を行った。固相抽出カラムには、GL サイエンス製 InertSep mini ME-2 を用いた。2 M HNO₃ 5 mL および純水 20 mL、pH 5 に調整した 0.1 M 酢酸アンモニウム溶液を順に通液しコンディショニングした。そして、pH 5 に調整した試料溶液 5 mL を通液させ、Pb や Cd をカラム吸着させた。カラムに残存している Ca 等のマトリックスイオンは純水 5 mL を通液し、除去を行った。カラムに吸着された Pb と Cd は 2 M HNO₃ 5 mL を通液し溶離した。この溶液を分析試料とした。

次に、分析試料に Ga、Ag の内標準液(各 10 ppm)を添加した。マイクロピペットにより 10 μ L 採取し、シリコンコーティングを施した Si ウェハまたは石英ガラス上に滴下後、真空試料乾燥機(リガク製ウルトラドライ)で 10 分間乾燥した。乾燥後、全反射蛍光 X 線分析に供した。装置にはリガク製卓上型全反射蛍光 X 線分析装置 NANO HUNTER II を用いた。X 線管球には Mo ターゲットを使用し、検出器にはシリコンドリフト半導体検出器(SDD)を使用している。測定条件は X 線出力を 600 W(50 kV-12 mA)、入射角度を 0.03°、測定時間を 900 秒とした。

3. 結果と考察

廃水認証標準物質を固相抽出処理した前後の試料作製時の乾燥残渣の様子を Fig. 1 に示す。固相抽出処理前の乾燥残渣は、塩の析出が多く、高く盛り上がっている。一方、固相抽出処理後の乾燥残渣は、塩の析出が減少し、薄い形状を作製できた。固相抽出処理前後の TXRF スペクトルを Fig. 2 に示す。分析に用いた TXRF 分析装置は、Mo 管球から発生する X 線に含まれる Mo-K α 線(17.4 keV)と高エネルギー線(約 30 keV)を、多層膜ミラーを用いて同時に分光し試料に照射している。Mo-K α 線より低エネルギー範囲を左図に、高エネルギー線励起による Cd のスペクトル範囲を右図に分けて示した。それぞれのエネルギー範囲

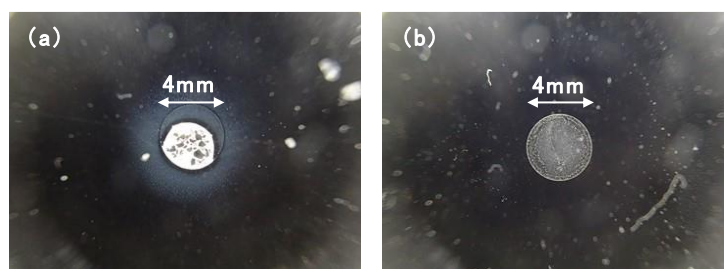


Fig. 1 Photograph of dry residue of SCP SCIENCE 140-025-038 (waste water) pipetted on quartz glass carrier
(a): before using solid phase extraction (b): after using solid phase extraction

【連絡先】〒569-1146 大阪府高槻市赤大路町 14-8 (株)リガク X 線機器事業部 SBU WDX 大阪分析センター
松田 渉 Tel:072-693-7991 FAX: 072-696-8066 e-mail: w-matuda@rigaku.co.jp
【キーワード】都市ごみ焼却飛灰、重金属、全反射型蛍光 X 線分析、固相抽出法

に検出されている Ga および Ag のピークは、添加した内標準によるものである。これらの内標準元素と分析元素の蛍光 X 線強度比から、内標準元素と分析元素と相対的な感度比（相対感度係数）を用いて定量分析（内標準法）を行った⁴⁾。Fig. 2 の左図において、固相抽出前のスペクトルには、高濃度（数千 ppm）の K と Ca が検出された。固相抽出後の分析試料液では、K および Ca のピークは著しく減少し、濃度が 1 ppm 以下に低下したことから、固相抽出により K および Ca を分離できたと考えられる。また Pb の濃度は固相抽出前後でほとんど変化せず、検出下限値の改善が見られた。Fig. 2 の右図の高エネルギー範囲のスペクトルは固相抽出前には非常に高いバックグラウンドを示している。これは、Na、Mg、K、Ca などの軽元素マトリックスの乾燥残渣は励起 X 線の散乱線強度やバックグラウンド強度を増加させるが、その影響は励起 X 線が高エネルギーであるほど大きくなるためであると考えられる。しかし固相抽出法を用いた分離濃縮操作によりマトリックス成分を除去することで励起線の散乱が減少し、バックグラウンドの低い良好なスペクトルが得られ、Cd についても同様に検出下限値が改善できた。これらの結果より、マトリックス成分が多量に存在する場合でも、固相抽出処理を行うことで検出下限値の向上を図ることが可能である。発表では焼却飛灰溶出液に対して固相抽出法を適用した結果、TXRF の測定条件の検討や定量誤差についても述べる。

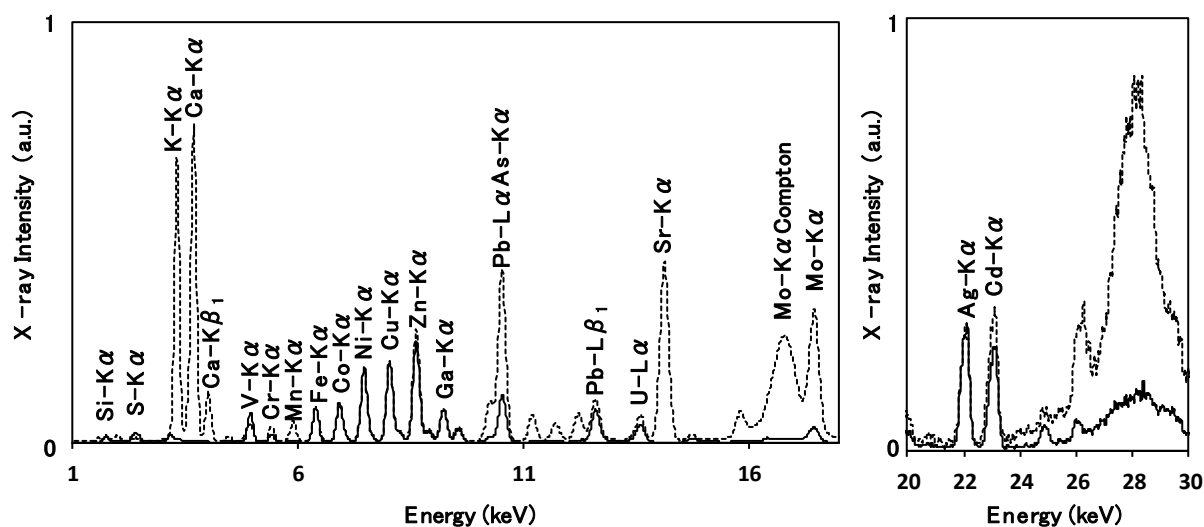


Fig.2 TXRF spectra of SCP SCIENCE 140-025-038 (waste water)

broken line : before using solid phase extraction solid line : after using solid phase extraction

廃水や廃棄物からの溶出液などは、発生過程により様々なマトリックス成分を含み、さらにそのマトリックス成分の濃度範囲も異なる。これらマトリックス成分を固相抽出法で除去することで、TXRF 法による Pb および Cd の分析感度を向上できた。TXRF 法はガスなどのユーティリティが必要なく、また検量線を作成する必要がなく定量分析が可能であり、簡便な分析手法として廃棄物試料への適用が期待される。

4. 参考文献

- 1) M. L. López, S. A. Ceppi, M. I. Asar, R. E. Bürgesser, E. E. Ávila, *Spectrochimica Acta Part B*, **113**, 100-105 (2015).
- 2) H. Navaro, L. Bennun, L. M. Marcó, *Applied Physics A*, **118**, 1495-1500 (2015).
- 3) M. Evertz, C. Lürenbaum, B. Vortmann, M. Winter, S. Nowak, *Spectrochimica Acta Part B*, **112**, 34-39 (2015).
- 4) 高原晃里, *リガクジャーナル*, **49**, 33-36 (2018).
- 5) A. Ohbuchi, W. Matsuda, H. Takahara, S. Ikeda, K. Fujii, Y. Koike, *Advances in X-ray analysis* (in press).
- 6) 松田渉, 大淵敦司, 水沼丈也, 笠利実希, 高原晃里, 池田智, 小池裕也, 森山孝男, 廃棄物資源循環学会研究発表会講演集, **29**, E2-6 (2018).
- 7) 経遠篤, 鈴木美誠, 古庄義明, 古田直紀, *BUNSEKI KAGAKU*, **58**, 623-631 (2009).
- 8) 宗林由樹, Mochamad Lutfi Firdaus, 中塚清次, 南知晴, 則末和宏, *Biomed Res Trace Elements*, **18**, 319-327 (2007).
- 9) 酒井伸一, 貴田晶子監修; “廃棄物関連試料の分析マニュアル”, pp. 31-41, pp. 59-70 (2015), 廃棄物資源循環学会, 東京.