

下水試料の重金属分析における前処理方法の効率化

横浜市

○ 山田 武

米本 豊

馬場隆之

1. はじめに

前年度の下水道研究発表会（36回）において、汚泥試料についてマイクロウェーブ式湿式分解装置による加圧ボンベ分解方法を用いて分解時間の短縮を図り同一分解で重金属・ヒ素、セレン・水銀の分解を行う方法として、について検討を行った。そこで今年度は、溶液試料についても同様に検討を行い結果が得られた。また、電子レンジを用いて簡易的に分解が可能かどうか検討を行い結果が得られた。

2. 実験方法

（1）実験装置等。

①マイクロウェーブ式湿式分解装置の仕様は、表一に示す。圧力制御方式で最大圧力：600PSI（40Kg/cm²）テフロン容器6本掛け。マイクロ波出力60%制御圧力180PSIで冷却までいれて2時間。

②電子レンジの仕様は、表二に示す。マイクロ波出力59%（弱）で10分間運転30休みを3回繰り返し約2時間。

③重金属測定：ICP-AES・検出方式はシーケンシャルで分光器は、シェルニターナ型である。

ヒ素・セレン測定：ICP-AES—水素化法水銀測定：還元気化法である。

表一 マイクロ波 分解 装置 仕様

出力	630W
周波数	2455MHz
圧力	600PSI(45Kg/cm ²)

表二 電子レンジ仕様

出力	600W	
周波数	2450MHz	
暖める	17%	102W
解凍	37%	222W
弱	59%	354W
中	79%	474W
高	100%	600W

（2）実験方法

①液体試料の分解について新しい方法と従来方法を表

表三 分解方法従来法および検討法の概要

	従来法	検討法
重金属類	サンドバス王水分解	マイクロ波湿式王水分解
ヒ素・セレン	サンドバス硫酸・硝酸分解	
水銀	還流式硫酸・硝酸分解	

一三に示す。分解方法の違いにより分析値に差を生じるか否か確認する。

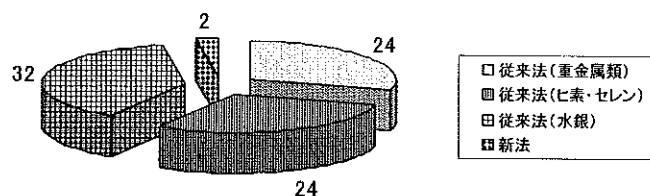
②検討方法を行う事により分解時間短縮および簡素化が図れるか。また、重金属（8項目）、ヒ素・セレン、水銀を同一分解試料にて測定する。

③電子レンジを用いて簡易的分解方法として使用できるかを検討する。

3. 結果と考察

（1）分解時間について

図一 従来法と新法の分解時間



図一1に従来方法と新しい方法の分解時間について示す。従来方法については、重金属およびヒ素・セレンについてはそれぞれ24時間（3日間）分解にかかり試料によってはそれ以上かかる。水銀については、32時間（4日間）分解にかかった。マイクロ波の分解方法では、分解率60%で分解すると約2時間で終了し試料を重金属類、ヒ素、セレン、水銀の同一分解試料に供するため時間短縮が図られた。また、分解率を上げる事により時間短縮がもっと図られると思われる。

(2) 分解操作性について

従来のサンドパス等の分解では、塩類が多く含まれている場合にトップツする恐れがある。また、蒸発乾固させないように注意するために常時監視する必要がある。水銀分解では、還流式で酸等の蒸気が系外に漏洩する恐れがある。マイクロ波分解は、操作性も簡単に運転開始時の監視だけですむが容器の締め付け、圧力上昇時の監視する必要があるが、分解時に試料および酸の飛散はない。有機物が多い液体試料では、ガスが溶液中に溶け込んでいるので容器開閉時に溶液中から泡が立つのできよつける事。

分解液量については図一2に示す。容器100mlに対して調整汚泥量30ml以上50ml

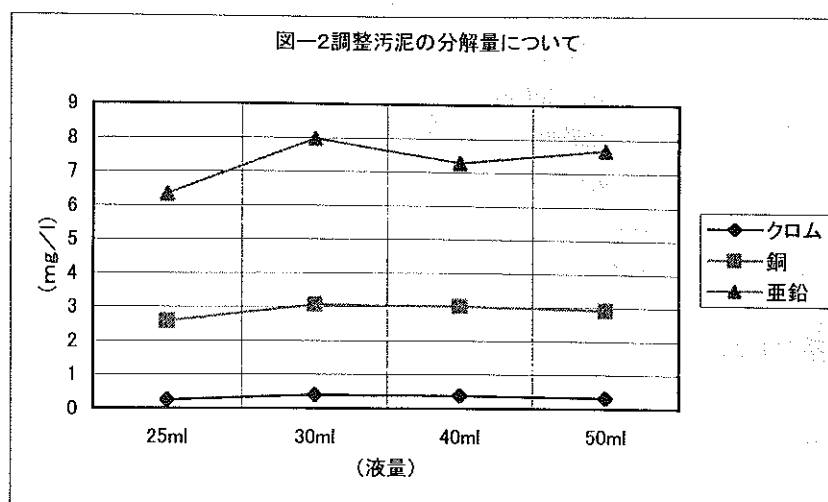
1まで分解液量に供する事ができる。

(3) 電子レンジを用いて簡易的分解について

電子レンジ使用する場合には、分解する容器の本数および分解出力により分解時間を設定すること。分解時間によって容器表面温度変化は、分解出力59%（弱）・容器3本で分解を10分間行くと100℃以上になり14分を超えると安全膜が破れ蒸気が放出された。容器3本で分解を行うには、分解時間10分で休み時間30分を3回繰り返した。分解時間の変化で重金属回収率の変化を図一3に示す。クロムの回収率は80%前後で30分たっても上がることはなかったが他の金属は10分以上で回収率が100%に近づいた。

(4) 測定について

調整汚泥の前処理方法は従来法王水分解とマイクロ波法の分解について表一3に示す。おのうの3回づつ繰り返し分析した結果、バラツキ（変動係数）は、マイクロ波法が非常に小さい結果となった。また、



表一4調整汚泥の重金属測定結果

金属名	クロム		亜鉛		ニッケル	
分解方法	マイクロ波	王水	マイクロ波	王水	マイクロ波	王水
平均	0.71	0.78	15.60	12.6	0.52	0.37
最大	0.75	1.06	15.90	14.0	0.53	0.40
最小	0.69	0.61	15.30	11.5	0.51	0.35
標準偏差	0.032	0.24	0.28	1.3	0.01	0.025
CV%	4.51	30.9	1.80	10.3	1.92	6.74
標本数	3	3	3	3	3	3
金属名	鉄		マンガン		銅	
分解方法	マイクロ波	王水	マイクロ波	王水	マイクロ波	王水
平均	233	193	4.1	3.3	6.74	5.77
最大	236	207	4.1	3.58	6.82	6.14
最小	231	179	4.0	3.05	6.7	5.36
標準偏差	2.52	14	0.058	0.27	0.081	0.39
CV%	1.08	7.25	1.42	8.04	1.2	6.79
標本数	3	3	3	3	3	3

数値の比較では、王水分解の方が低いことから、密閉系で分解を行うマイクロ波法の方が各金属の回収率が高いことが推測おくされる。ICP分析値のカドミウム、鉛、セレンは、検出限界値である。

焼却灰の前処理方法として電子レンジとマイクロ波法の比較について表-4に示す。電子レンジの方が多少バラツキが大きいが数値は両者で差がなく、電子レンジを用いても十分分解が可能であると考えられる。セレン、水銀については、密閉系で分解を行う方が数値は安定して回収率も高いがヒ素については、従来法が回収率が高かった。

(5) その他

密閉系の容器であるので、マイクロ波による分解では使用する

酸の量が限られる。また、試料採取量は溶液の場合は容器の半量以下にすること。また、有機物量が多い試料については、ガスの溶け込みに注意する必要がある。マイクロ波分解の短所は、急激な圧力上昇があると安全弁が作動して酸や試料が飛散する恐れがある。

4. おわりに

マイクロ波湿式分解装置を使用して分解を行う事により時間短縮が図られ分解で十分対応が可能である。溶液の重金属測定はマイクロ波湿式分解—ICP測定で対応可能である。分解装置の操作条件の検討によりさらに時間短縮がはかれると思われる。

マイクロ波湿式分解装置の変わりに家庭用電子レンジを用いて簡易的に分解を行うことが可能であった。

溶液の分解にマイクロ波分解法を用いる事によりホウ素分析の前処理法として有用である。

問い合わせ先：横浜市下水道局管理部水質管理課水質調査係

横浜市中区本牧十二天1-1 (〒231-0803・TEL045-621-4343)

図-3 分解時間での金属回収率

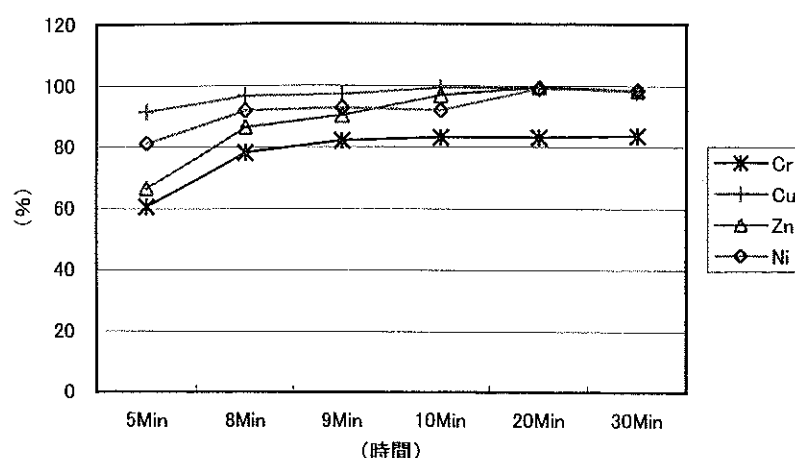


表-5 マイクロ波と電子レンジの重金属結果

金属名	クロム		亜鉛		ニッケル	
	マイクロ波	電子レンジ	マイクロ波	電子レンジ	マイクロ波	電子レンジ
平均	249	209	2510	2480.0	208	206
最大	258	212	2530	2580.0	211	214
最小	244	204	2450	2430.0	203	200
標準偏差	5.47	2.94	29.9	51.2	2.68	4.72
CV%	2.19	1.41	1.19	2.06	1.29	2.29
標本数	6	6	6	6	6	6
金属名	鉄		マンガン		銅	
	マイクロ波	電子レンジ	マイクロ波	電子レンジ	マイクロ波	電子レンジ
平均	42700	42500	1960	1960	1260	1240
最大	43300	44500	1990	2050	1280	1300
最小	41700	41300	1920.0	1910	1240.0	1210
標準偏差	557	1060	24.2	47.7	14.1	30.1
CV%	1.31	2.5	1.23	2.44	1.12	2.42
標本数	6	6	6	6	6	6