

重金属分析における前処理方法の合理化

横浜市

○ 山田 武

横浜市

安達理文

はじめに

現在、焼却灰などの汚泥試料について含有試験の前処理方法は、重金属、ヒ素、セレンについては、サンドバス湿式分解、水銀は還流式分解で行っているが、個々の分解には時間と手間がかかっている。そこで、今回合理化を目的として、一度の分解操作で重金属、ヒ素、セレン、水銀の測定が可能となる方法とし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について検討を行った。

実験方法

(1) 実験装置等

マイクロウェーブ式湿式分解装置の仕様は、次のとおりである。

- ・マイクロ波出力：630w
- ・圧力制御方式で最大圧力：600PSI（40Kg/cm²）
- ・テフロン高压容器6本掛け

表-1に示すマイクロウェーブ装置は圧力制御方式により、STEP1～4へ順次自動制御しSTEPUP運転する。

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

ヒ素・セレン測定：ICP-AES—水素化物発生法

水銀測定：還元気化法

汚泥試料：標準物質 San Joaquin2709（アメリカ河川底質土）

表-2 分解方法について

	従来方法	検討方法
重金属	サンドバス・王水分解	マイクロ波による 王水分解
ヒ素・セレン	サンドバス・硫酸・硝酸・過塩素酸分解	
水銀	硫酸・硝酸還流式分解	

(2) 実験方法

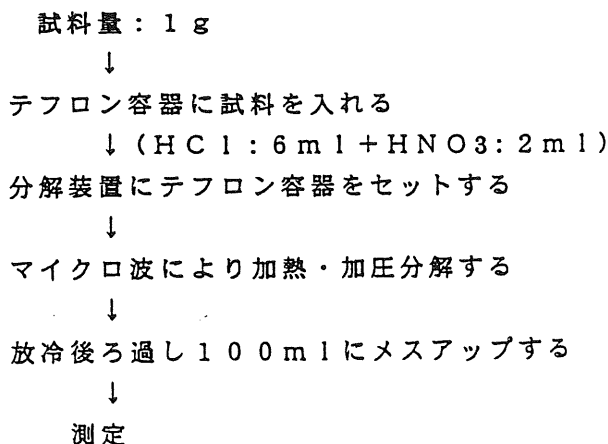
従来行ってきた分解方法と検討方法について表-2に、また、検討方法のフローを図-1に示す。

本検討では、①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 分解する酸の種類および濃度について適正な条件を求める。

③ 重金属、ヒ素・セレン、水銀を同一分解で測定できるかの可能性を確認する。

図-1 検討方法について



結果と考察

(1) 分解時間について

従来のサンドパス等の分解では、各々分解時間が延べ24時間（3日間）かかり試料によってはそれ以上かかることもある。マイクロウェーブの分解方法では、マイクロ波出力60%で分解すると約2時間で終了し時間短縮が図られた。装置の出力を上げることにより更に時間短縮が図られると思われる。

(2) 分解の操作性について

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突沸する恐れがある。また、蒸発乾固させないよう注意が必要である。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り常時監視する必要がある。

マイクロウェーブ分解は、操作性も簡単で運転開始の圧力上昇時について監視する必要がある。分解時に試料、酸の飛散は今回の検討中一度もなかった。

(3) 分解に用いた酸について

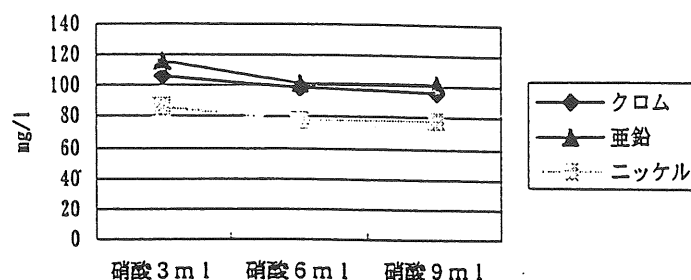
硝酸分解の結果を図一2に示す。酸濃度が上がると測定値が下がる傾向にある。分解時のロスがないためにICPの特性によるものと思われる。図一3に塩酸分解の結果を示す。硝酸分解とは逆に酸濃度が上がるにつれて高くなる。酸濃度の差が分解に寄与していると思われる。図一4に王水分解の結果を示す。上記硝酸分解と同様に酸濃度が高いと金属濃度も低下したが、マイクロウェーブ分解で十分な分解が期待できる。そこで今後分解時に王水（硝酸2ml・塩酸6ml）を用いて行う。

図一5に水銀の結果を示す。硝酸分解では塩酸分解より低い値になっている。この原因は、酸が少ないと未分解になり亜硝酸を生じ妨害するためと思われる。王水分解では安定した結果であった。

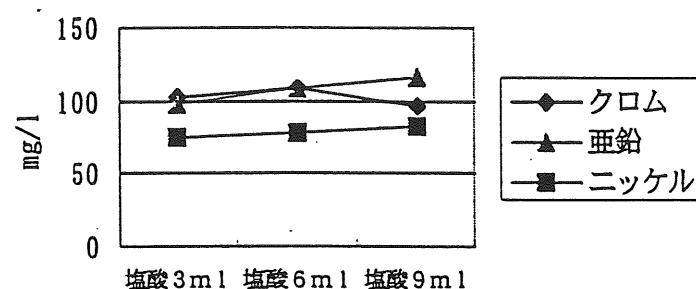
(4) 測定結果について

表一3に標準物質の結果を示す。ICP測

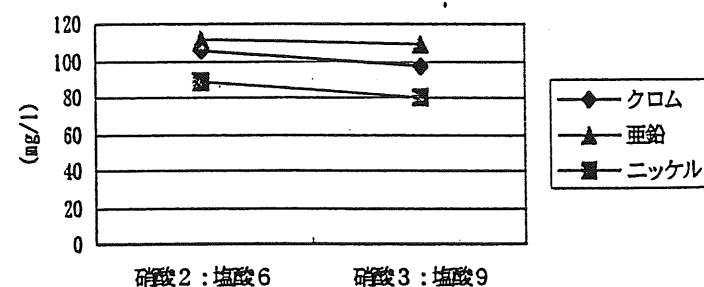
図一2 硝酸分解について



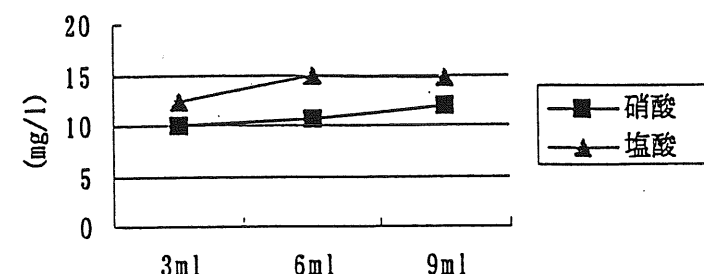
図一3 塩酸分解について



図一4 王水分解について



図一5 水銀の酸分解について



定は、基本的にイットリウム

補正を行っているが希

釈倍率の高い場合は、

補正を行っていない。

従来方法とマイクロ

ウェーブ分解では、I

CPの測定値にほとん

ど差が見られなかった

が、総水銀、セレン等

は、マイクロウェーブ

分解の測定値が安定し

た結果が得られた。I

CP分析のカドミウム、

鉛は、検出限界値以下である。セ

レンも検出限界値に近い値になっ

ている。クロムについては、回収率80%と低い

値になった。

表一4には実試料の焼却灰の測定した結果を示す。水銀、ヒ素では、マイクロウェーブ分解の方が分解ロスがないので数値が安定し高い値を示している。その他の重金属は分解方法の違いによる差はほとんどなかった。

(5) その他

検討分解方法は密閉系の容器を用いるので分解で使用する酸の種類が限られる。また、試料採取量は有機物量として0.5gが分解可能な量である。以上の理由により試料採取量は、1~2gである。分解時の注意としては、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。

おわりに

今回検討したマイクロウェーブ湿式分解装置での分解によれば、

①分解時間の短縮が図られた。

②分解に使用する酸は、塩酸6mlと硝酸2mlの王水が適していた。

③分析値は安定した回収率が得られた。

今後、濃縮汚泥などの液体試料についてもマイクロウェーブ分解の適用について検討していきたい。また、マイクロウェーブ分解装置は高価なため家庭用電子レンジの応用について検討していきたい。

表一3 マイクロウェーブ分解方法および従来分解方法

試料: San Joaquin 2709 (標準物質)

ICP	標準物質濃度	濃度範囲	測定値	回収率	測定値*	回収率
カドミウム	0.38	±0.01	0.37	97.4	0.29	76.3
鉛	18.9	±0.5	14.70	77.8	15.70	83.1
クロム	130	±4	105.00	80.8	111.00	85.4
亜鉛	106	±3	112.00	105.7	135.00	127.4
銅	34.6	±0.7	33.30	96.2	40.10	115.9
マンガン	538	±17	587.00	109.1	623.00	115.8
鉄	*3.5	±0.11	3.44	98.3	3.56	101.7
ニッケル	88	±5	88.40	100.5	98.90	112.4
ヒ素	17.7	±0.8	16.30	92.1	16.38	92.5
セレン	1.57	±0.08	1.22	77.7	1.24	79.0
水銀	1.4	±0.08	1.47	105.0	1.36	97.1

*ug/g, Fe(%)

*測定値: 従来分解方法

表一4 焼却灰の分析結果

	分解方法	Cr	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni
焼却灰1号炉	マイクロ波	122	390	990	35000	1100	94
	従来方法	99	440	1100	37000	1200	93
焼却灰2号炉	マイクロ波	140	550	1400	35000	1300	110
	従来方法	130	610	1500	38000	1300	120
焼却灰3号炉	マイクロ波	280	1100	2700	51000	2300	210
	従来方法	270	1100	2400	47000	2000	210
	分解方法	Pb	Cd	As	Se	Hg	
焼却灰1号炉	マイクロ波	80	5.0	6.7	1.2	0.56	
	従来方法	87	4.9	3.9	1.2	0.13	
焼却灰2号炉	マイクロ波	120	5.6	7.9	2.4	0.37	
	従来方法	130	5.7	6.3	2.3	0.17	
焼却灰3号炉	マイクロ波	230	10.0	15.0	5.9	1.20	
	従来方法	230	6.8	8.8	4.7	0.18	

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