

10 排水基準の改定に伴う鉛の分析方法について

工場排水指導課 増田 俊男

○竹田 隆彦

1. はじめに

水質汚濁防止法及び下水道法の改定により、有害物質である鉛の排水基準値が平成5年12月に従来の1.0mg/lから0.1mg/lに強化された。従来から、工場排水中の鉛の分析は前処理として酸調整を行い、原子吸光光度計によって測定を行っているが、この場合定量限界が0.3mg/lであるため新基準値に対応できない。

現有の機器で対応するためには、前処理の段階にて試料を何らかの方法により濃縮する必要がある。そこで今回、JIS K0102 52.2の備考7に記してある溶媒抽出による試料の前処理方法によって新排水基準値への対応を検討したので報告する。

2. 試験方法

溶媒による微量金属の抽出法はJIS K0102にいくつか掲載されているが ① 操作性が簡便であること ② 抽出に使用する溶媒の種類（新規制物質に含まれる四塩化炭素を使用する試験法有り）及び使用薬品の安全性、等を考慮し今回JIS K0102 52.2の備考7の溶媒抽出法を前処理の試験法として選んだ。なお酸調整による試験法（以下現行法という）と溶媒抽出による試験法のフローを図-1に示す。

3. 調査検討項目

調査検討項目は ①塩類濃度の影響 ②溶媒に抽出可能な鉛の量 ③抽出法に於ける他金属の影響 ④ 工場排水を用いた標準添加による分析値の比較（妨害の有無）、等である。

4. 結果及び考察

（1）塩類濃度の影響 工場排水に含まれる代表的な塩類はナトリウム、カルシウムであり、事業所によっては高濃度のナトリウム、カルシウムイオンを含んでいる場合がある。各事業所排水の塩類の濃度を表-1に示す。また、どの程度塩類が測定に影響するか調べるため、塩化ナトリウム溶液、炭酸カルシウム溶液の各々の濃度を段階的に変化させ、現行法と溶媒抽出法による測定値の比較をした（試料には鉛は含まれていない）。結果を図-2に示す。現行法では塩化ナトリウム溶液の場合、ナトリウムイオンが20000mg/l程度試料中に含まれると、鉛として約0.4mg/l検出された。また炭酸カルシウム溶液の場合、カルシウムイオンが1000mg/l程度試料中に含まれると、鉛として約0.3mg/l検出された。同様にアンモニア、カリウム、マグネシウムイオンについても調査したが測定に影響を及ぼさなかった。塩類濃度が

現行法

試料分取（90ml）

↓
1N塩酸10ml加え試料を100mlとする

↓
原子吸光（283.3nm）にて測定
（Air 7.0ℓ/min）
濃度が高い場合は希釈

溶媒抽出法

試料分取（100 ml）

↓
塩酸 5ml加え5分間煮沸
または過塩素酸分解

↓
pH3.5～4.0に試料を調整

↓
硫酸アンモニウム飽和液10mlと
APDC（1-ピロリジンカルボイル酸ジアンモニウム 5g/l）
5 mlを加える

↓
3分間放置
DIBK（2,6-ジメチル-4-ヘプタノン）10mlを加える

↓
3分間振とう後静置分離

↓
DIBKに抽出された鉛を
原子吸光（283.3nm）にて測定
（Air 8.5ℓ/min）
濃度が高い場合は試料量を調整

図-1 分析フロー

高い試料の場合、現行法ではナトリウム、カルシウムイオンが鉛として検出されるが、溶媒抽出法については塩類の影響は認められなかった。

例えば表-1に示したP社の場合、現行法による分析値は0.45mg/lであるが、これはナトリウムイオンが19000mg/l含まれているため影響したものと考えられる。溶媒抽出法の分析値は不検出でありナトリウムイオンの影響を受けていない。

(2) 溶媒に抽出可能な鉛の量 鉛標準液を段階的に濃度変化させ、溶媒抽出を行った結果を図-3に示す。(Pb 0.01mgの抽出率を100%とした) D I B K 10mlに対して0.05mg程度までなら抽出は順調に行われるが、0.07mg以上になると抽出率が低下する。したがって高濃度の鉛が含まれる試料を測定する際はあらかじめ試料中に含まれる鉛の量を0.05mg以下に調整する必要がある。

実試料(H社の原水)による鉛の測定例を図-4に示す。鉛が15mg/lの濃度で含まれる場合、試料 100ml中の鉛の量を0.05mg以下に調整する必要がある、試料を30倍以上に希釈しないと正確な測定値を得ることができなかった。

(3) 抽出法に於ける他金属の影響 D I B Kに抽出される金属は鉛だけでなく他に銅、亜鉛、カドミウム、ニッケルなどが試料中に存在するとこれらの金属も同時に抽出される。図-5は鉛 0.3mg/l中に鉄、銅、ニッケル、亜鉛、クロム標準液を各々添加し鉛の抽出に対する影響を調査した結果である。

亜鉛、クロムの場合試料中に 100mg/l含まれていてもほとんど鉛の抽出に影響を与えることはないが、銅が100mg/l、ニッケル、鉄が 10mg/l程度存在すると抽出率は低下する。従って除害施設に流入する原水は高濃度の金属(Fe, Ni, Cu)を含むことが多いため、溶媒抽出法は適当な分析方法ではない。

(4) 標準添加による分析値の比較(妨害の有無)

表-1は鉛が規制対象となっている事業所中の23社の処理水および処理水に鉛 0.3mg/l標準添加を行った試料についてそれぞれ現行法、溶媒抽出法にて測定を行った結果である。また図-6は標準添加量が適切に測定されているか否かを判断するため、表-1の結果を棒グラフにしたもので

表-1 事業所処理水の分析結果

	現行法		溶媒抽出法		塩類濃度	
	無添加	0.3mg添加	無添加	0.3mg添加	Na+	Ca++
A社	不検出	0.35	不検出	0.36	不検出	不検出
B社	不検出	0.52	不検出	0.36	3400	260
C社	不検出	0.49	不検出	0.35	不検出	640
D社	不検出	0.34	不検出	0.34	不検出	不検出
E社	不検出	0.44	不検出	0.35	不検出	不検出
F社	不検出	0.43	不検出	*0.35	1100	390
G社	0.37	0.60	不検出	0.36	1100	890
H社	不検出	0.51	0.035	0.32	2100	不検出
I社	不検出	0.58	0.095	0.38	1600	不検出
J社	不検出	0.41	不検出	*0.35	不検出	不検出
K社	不検出	0.42	不検出	0.32	不検出	230
L社	0.64	1.0	0.17	0.44	1400	3000
M社	不検出	0.40	不検出	*0.35	不検出	不検出
N社	不検出	0.38	不検出	0.33	2300	170
O社	不検出	0.39	不検出	0.34	不検出	不検出
P社	0.45	0.66	不検出	0.34	19000	不検出
Q社	不検出	0.40	不検出	0.33	1400	不検出
R社	不検出	0.42	不検出	0.29	不検出	190
S社	不検出	0.36	不検出	*0.29	不検出	不検出
T社	不検出	0.44	0.12	*0.43	不検出	不検出
U社	不検出	0.32	不検出	0.33	不検出	不検出
V社	不検出	0.47	不検出	0.32	不検出	340
W社	不検出	0.37	0.038	0.37	不検出	不検出

注) Na+ 1000mg/l未満, Ca++ 100mg/l未満は不検出とした
*は過塩素酸分解

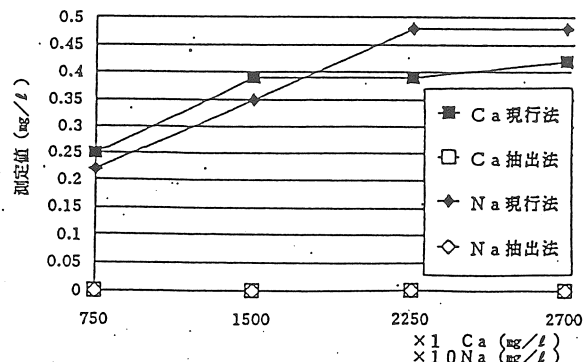


図-2 塩類濃度の影響

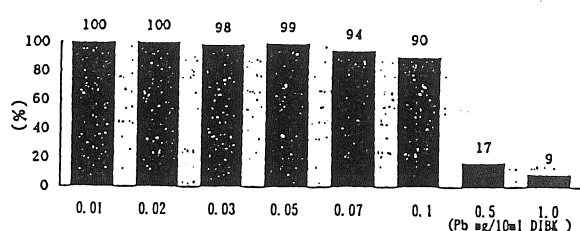


図-3 DIBK10mlに対する抽出率

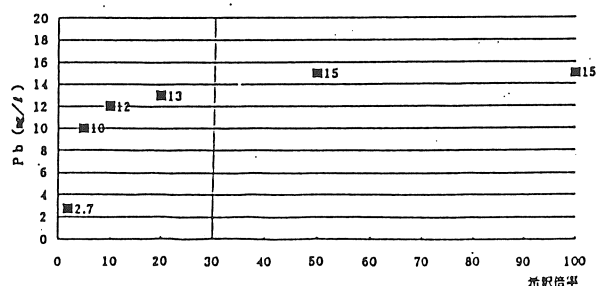


図-4 溶媒抽出法によるH社原水の測定値

ある。

Y軸値 = 標準添加試料測定値 - 無添加試料測定値 - 0.3 とし算出しているのでY軸値が0に近いほど様々な妨害の影響を受けずに標準添加された鉛が回収されたといえる。

図-6によると分析値のばらつきは溶媒抽出法ではほとんどの事業所で±0.05以内に収まっているのに対し、現行法はばらつきが多いといえる。現行法より溶媒抽出法の方が微量の鉛を測定するには適当であろう。

またJISには溶媒抽出法における前処理は塩酸を加え煮沸を行うと記してあるが、この方法によると有機物の分解が不十分であることがあり、抽出率が低下してしまう場合があった。前処理を過塩素酸分解にて行ったところ良好な結果が得られた。

5. まとめ 表-2に現行法と溶媒抽出法の比較を示す。溶媒抽出法は現行法と比較して

- ① 操作性が煩雑である
- ② 抽出量が限られているため測定値を推測し、試料量を調整しなくてはならない
- ③ 他金属の影響に注意しなくてはならない、等の問題があるが、塩類の影響を受けずに溶媒によって試料を10倍濃縮できるため定量限界が現行法の1/10となり0.03mg/lとすることができた。

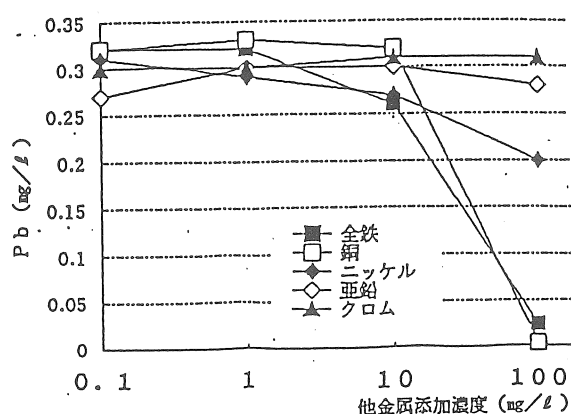


図-5 抽出法における他金属の影響

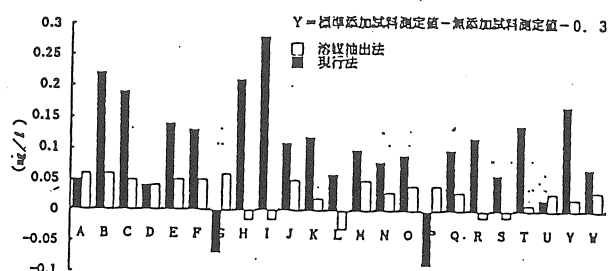


図-6 標準添加による分析値のばらつき

表-2 分析法の比較

	現行法	溶媒抽出法
定量限界	0.3 (mg/l)	0.03 (mg/l)
分析操作	容易	煩雑
試料の希釈	可能	*不可能
塩類の影響	あり	なし
他金属の影響	なし	あり

*前処理時に試料量を調整する

6. おわりに 当面は工場排水中に含まれる鉛を分析する上で現行法と溶媒抽出法の両方の長所を生かした分析方法を採用していきたい。例えば一つの目安として通常の試料は現行法で対応し、現行法にて0.3mg/l以下の試料および塩類濃度の高い試料については溶媒抽出法にて対応するなど効率的な分析業務をしていきたい。また他の分析機器の導入も検討し、今後、より能率的かつ正確な分析業務を目指したい。

参考文献：詳細 工場排水試験方法 改訂2版
STANDRD METHODS 1989 17TH EDITION