

ICPによる実験排水中における金属の定量

布目 清成¹⁾、瀨瀬 明三¹⁾、田村 茂²⁾
岡田嘉寿雄²⁾、藤谷 善照²⁾、柴田 敏之²⁾

¹⁾ 工学研究科・工学部技術部 装置開発技術系

²⁾ 工学研究科・工学部技術部 環境・安全技術系

はじめに

工学研究科に関連する排水枡（16箇所）に設置された pH 電極の保守管理に携わって、pH の自動計測を維持している。誘導結合プラズマ発光分光分析計（ICP法）を用いて、排水枡の排水を採取して排水中の金属の定量をおこなって、下水道の排水基準に準拠して、実験排水が排水枡に流されていることを確認することにした。

一般的に機器分析装置を使用して試料の分析測定をするには、装置の優れた分析能力を損なわないための重要なポイントがある。

- (1) 使用する試薬の選択と試薬精製などの前処理
- (2) 測定する試料の前処理
- (3) 使用するガラス容器・ガラス器具などの前処理

試薬の選定および試薬精製法、測定試料の前処理、容器の前処理など、その取扱いの善し悪しが分析結果を大きく左右する重要なポイントである。しかし、試薬、測定試料、容器・器具などの前処理を適切に実行するにはきわめて高度な知識・技術、長年の豊富な経験と蓄積の積み重ねによる基盤の確立が必要である。選定する試薬および精製法、測定試料の種類、試料中における目的物質の存在濃度、妨害物質の存在濃度などの微妙な違いによって、前処理の方法はそれぞれ異なったものとなり一様ではない。

1. 金属の微量分析における試料の前処理

日本ジャーレル・アッシュ株式会社製のCID高周波プラズマ発光分光分析装置を使用して実験排水中における金属の定量を行うにはどのような前処理が適切なのかについて検討した。

- (1) 試料中の多くの有機物が測定の妨げとなる。（有機物の混入阻止と除去）
- (2) 保存する試料中への微生物などの繁殖防止。



写真1 CID高周波プラズマ発光分光分析装置

2. 使用する容器や器具の前処理

10%硝酸溶液に1週間ガラス容器などを浸して表面に付着している金属を取り除いた。
(10%硝酸溶液はチリやゴミの少ない環境に置いた。)

3. ICP測定試料の採取と前処理

- (1) 測定試料は工学研究科関連の16ヶ所の排水枡から約100ccを採取した。
- (2) 実験排水をCellulose Acetate $0.80\ \mu\text{m}$ のフィルター*¹⁾で塵を除去して測定試料とした。
- (3) バイアル瓶に60%硝酸有害金属測定用を入れて1%にした。
- (4) 本来ならば測定試料を1%硝酸溶液にした後に、前処理専用の装置*²⁾を使用して100°Cで数時間の加熱処理および超音波加熱処理をするのが当然である。前述からすると70°Cで30分の加熱では有機物が十分に分解するとは思われない。しかし、1週間も放置すれば有機物が多量に含まれているならば、試料溶液が濁ったり・着色されたりする。1週間後にICP測定をしたが有機物による顕著な影響は見られなかった。以上の結果からこれまでの前処理法に問題がないと考えた。



写真2 排水枡



写真3 実験排水採取



写真4 $0.80\ \mu\text{m}$ のフィルター



写真5 70°Cで30分加熱

4. 検量線の作成

排水中の金属の定量には和光純薬の ICP-分析用多元素混合標準液 139-11871 混合元素種 Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn (mg/l in/mol/1HNO₃) 100ppm 標準液を 0.1%硝酸溶液で 10 倍に希釈したものをを用いた。0.1%硝酸溶液は純水に 60%濃硝酸有害金属測定用を添加したものをを用いた。この 0.1%硝酸溶液をブランクに用いて金属フリーのブランクから多元素混合標準液 10ppm までの検量線を作成する計画で作業を進めた。

5. 結果 (下記の測定データが得られた)

測定データ	C d	C r	C u	F e	M n	P b	Z n
ブランク	0.001	0.001	-0.002	0.003	0.000	0.007	0
10ppm 標準液	10.28	10.18	10.25	10.73	10.13	10.30	10.38
1 号館	0	-0.001	0.017	0.075	0.006	0.023	0.030
航空実験棟	0	-0.002	0.008	0.136	0.007	0.035	0.167
3 号館	0	-0.001	0.021	0.153	0.027	0.024	0.049
2 号館	-0.001	0.003	0.027	0.093	0.004	-0.001	0.031
I B 館	0	-0.001	0.026	0.118	0.008	0.010	0.082
6 号館南	-0.001	-0.003	0.011	0.076	0.008	0.029	0.029
6 号館北	0	0.002	0.011	0.222	0.031	0.034	0.050
電子顕微鏡	-0.001	0.002	0.018	0.052	0.014	0.018	0.222
8 号館	0.001	-0.001	0.004	0.120	0.004	0.022	0.031
9 号館	-0.001	0.001	0.018	0.113	0.006	0.028	0.269
先端研	-0.001	0.003	0.014	0.081	0.005	0.026	0.188
5 号館	-0.001	-0.001	0.031	0.081	0.004	0.008	0.078
4 実験棟	0	-0.003	0.024	0.086	0.013	0.022	0.040
4 号館	-0.002	-0.001	0.041	0.237	0.041	0.026	0.113
実習工場	0	-0.003	0.007	0.049	0.003	0.012	0.006
7 号館	0	-0.003	0.007	0.057	0.009	0.009	0.018

小数点 4 桁以下を 4 捨 5 入・小数点以下 3 桁まで表示 (単位: ppm)

6. 「人の健康の保護に関する環境基準」(金属に限定して示した)

項目	基準値 (100ppm = mg/l)
カドミウム	0.01 mg/l 以下
全シアン	検出されないこと
鉛	0.01 mg/l 以下
六価クロム	0.05 mg/l 以下
ヒ素	0.01 mg/l 以下
総水銀	0.0005 mg/l 以下

その他に「生活環境項目」銅 Cu、亜鉛 Zn、鉄 Fe、マンガン Mn、クロム Cr

「健康項目」カドミウム Cd 及びその化合物、鉛 Pb 及びその化合物がある。(基準値省略)

7. あとがき

人間の健康の保護に関する環境基準の 5 ppm 以下を計測する計画で 10ppm の標準液による検量線作成を試みた。しかし排水中の金属の量は予想を大きく下回った。測定データを見ると 1桁低い濃度の 1 ppm 標準液の検量線作成をすべきであった？ ICP 装置による金属の測定経験が無いので、排水中の金属の量がおおよそどの程度の値になるのか想像をすることもできなかった。また、測定データの取扱いについては今回の 1 度の測定データだけで積み重ねがなくデータの適切な計算処理ができなかったので生データを記した。

名古屋大学廃棄物処理施設の藤森先生にガラス器具などを浸す適切な硝酸溶液の濃度を示唆して下さいまして、前処理についての計画がスムーズに考えられたことに感謝いたします。

名古屋大学分子化学工学の二井晋先生には化学とは縁の薄い門外漢の私達を相手に懇切丁寧にマイクロピペットの扱い方をはじめ、ICP 計測でよく使用する薬品、道具の取扱いやポイントなどを先生の経験および学生さんの作られた貴重な資料を交えて、先生の貴重なお時間を割いてくださり延べ 10 時間余におよぶご指導を通じて、私たちが少しでも理解できるように道筋を示して下さいましたことに深く感謝いたします。

8. 参考資料・文献など

(1) 器具

マイクロピペット (Eppendorf 製)、マイクロピペット用チップ、250cc ポリビンバイアル瓶 (15cc)、ビーカー (500cc、100cc)、三角フラスコ (1000cc、300cc) プラスチックシリンジ (20cc)、メスフラスコ (1000ml)、20cc 注射器、温度計、タイマー、ピンセット(竹)

* 1) DISPOSABLE SYRINGE FILTER UNIT

ADVANTEC Cellulose Acetate 0.80 μ m (HYDROPHILIC) Toyo Roshi Kaisha, Ltd.

* 2) 加熱分解試料前処理装置、マイクロウェーブ試料前処理装置

(2) 薬品

硝酸：キシダ化学 Nitric acid(60%)有害金属測定用 500ml

nakarai tesque 濃硝酸 3 L

純水：日本ミリポア製 超純水

原子吸光分析用 ICP-分析用多元素混合標準液 139-11871^{*)}：

和光純薬 混合元素種 Cd, Cr, Cu, Mn, Na, Pb, Zn (mg/l in/mol/1HNO₃) 100ppm

(3) JIS 工場排水試験方法 JIS K 0102 1998 年 (2003 確認)

(4) 事業所排水の ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析計) によるスクリーニング方法の検討 藤波洋征 群馬県衛生環境研究所 2000 年

(5) ppm : parts per million, 百万分率