

ノート

廃棄物溶出試験における重金属類測定手法の確立に関する研究

立野雄也, 柘植 亮*, 佐来栄治**

Establishment of Measurement Method of Heavy Metals in Waste Dissolution Test

Yuya TACHINO, Ryo TSUGE and Eiji SARAI

廃棄物溶出試験において、重金属測定に用いるICP-MSは、多元素を同時に高感度で測定できるが、共存物質による干渉を受けるため、測定結果に誤差を生じやすい。したがって、干渉除去のために検体の前処理が重要となるが、公定法に明確な前処理法が示されていない。本研究では、前処理に用いる酸の条件、検液の希釈、乾固による影響、手袋からの汚染、キレート樹脂充填固相を用いた前処理、マイクロウェーブ分解装置を用いた前処理についてそれぞれ検討を行った。

その結果、以下のことがわかった。前処理に用いる酸は硝酸とし、酸濃度を一致させる必要がある。検液の希釈により干渉を低減できた。検液を乾固させた場合、回収率の低下が認められた。保護具として用いる手袋の種類によっては汚染源になることがわかった。銅、亜鉛、カドミウム、鉛については適切に希釈することでキレート樹脂充填固相を用いた前処理が適用可能であることがわかった。マイクロウェーブ分解装置とプレートヒーター加熱は、同程度の加熱時間、温度においては同等の結果となった。

キーワード：廃棄物溶出試験、重金属、キレート樹脂充填固相、マイクロウェーブ分解装置

はじめに

廃棄物溶出試験において、重金属類（カドミウム、鉛、砒素、セレン、クロム、銅および亜鉛）の測定に用いる ICP-MS などの精密分析機器は多元素を同時に高感度で測定できる利点があるが、検液中の共存物質による干渉を受けるため、測定結果に誤差を生じやすい。したがって、廃棄物溶出試験は干渉除去のために検液の前処理が重要となるが、公定法には明確な前処理手順が示されていない。このため、多量の共存物質が含まれる検液の測定において、現状では測定結果を出すまでにかかなりの時間を要している。共存物質による干渉の低減について記述された文献^{1~4)}はあるが、どの物質がどの程度共存すると、測定結果にどのような影響を及ぼすかについて、実用面での具体性に乏しい。本研究はこれら不明瞭な点を明らかにし、さまざまな廃棄物に適切に対処できる手法を確立することを目的とした。

本前処理法が確立すれば、より正確な測定結果により、法令基準への適合性を判定することができる。これにより、廃棄物の処理事業者等に対して信頼性の高い指導を行えることで、廃棄物による周辺環境汚染の未然防止・拡大防止につながることを期待できる。

今回は前処理に用いる酸の条件、希釈、乾固、器具からの汚染、キレート樹脂充填固相を用いた前処理、マイクロウェーブ分解装置を用いた前処理についてそれぞれ検討を行い、知見が得られたので報告する。

方法

1. 試料

1) 溶出試験用試料

平成 28 年統一精度管理試料⁵⁾ (以下「ばいじん」という)、下水汚泥および窯業系サイディング材 (有機系塗料および無機系塗料) を用いた。

* 現所属：三重県環境生活部大気・水環境課。

** 現所属：公益財団法人三重県下水道公社。

2) 手袋

試験室で保護手袋として使用している手袋を用いた。用いた手袋の材質はポリエチレン、塩化ビニル（2種類）、クロロプレン、ラテックス、ニトリルであった。

2. 溶出試験

産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法⁶⁾に準拠し検液を作成した。

3. 各種前処理法による影響の検討

測定対象元素はクロム、銅、亜鉛、砒素、セレン、カドミウム、鉛とした。後述の 3.5 以外については、検体に、多元素混合標準液(SPEX 製 XSTC-469)を各元素が 10 µg/L(亜鉛のみ 50 µg/L)になるように添加し回収率を求めた。後述の 3.1, 3.3, 3.6, 3.7 については同様の操作を 3 回行った。平均値を回収率とし、また、CV 値も求めた。3.3, 3.6 の鉛については、用いた 1.1) のばいじんの検液濃度が高かった(11.9 mg/L)ため、検液濃度に対する回収率として計算した。

3.1 酸加熱処理による影響

前処理に用いる酸の種類の違いが測定結果に影響を与えるかを調べるため、超純水について日本工業規格 K0102(2016)(以下「JIS」という) 5.2, 5.3 および 5.4 に準拠し前処理を行った。

3.2 硝酸濃度の違いによる影響

検液の硝酸濃度の違いが測定結果に影響を与えるかを調べるため、超純水に段階的に硝酸を加え、硝酸濃度 1%の検量線溶液を用いて測定、回収率を求めた。

3.3 希釈による影響

検液の希釈により、マトリックス濃度を下げることによって、干渉を低減できるかを調べるため、1.1) のばいじん検液を段階的に希釈し、回収率を求めた。

3.4 乾固による影響

加熱操作を行う際に、乾固寸前まで濃縮すると、検液の酸濃度が上がり、効率的に有機物を分解できるが、乾固した場合の知見がないことから、超純水および 1.1) のばいじん検液について検液を以下のとおり乾固させ、回収率を求めた。

1) テフロンビーカーに検液 20 mL, 硝酸 2 mL を加えた。

2) ホットプレート上で加熱し、検液を乾固させた。

3) テフロンビーカーに硝酸 2 mL を加え、テフロンビーカーを洗い、超純水で 20 mL に定容した。

3.5 手袋からの汚染

1.2) の手袋からの汚染の有無を調べるために、手袋の 1 cm 角片を 10%硝酸溶液 20 mL で 30 分間煮沸後、検液として測定した。

3.6 キレート樹脂充填固相を用いた前処理

イオン化干渉等を除去するため、キレート樹脂充填固相を用いた前処理で共存元素の分離を検討した。また、この操作は、廃棄物溶出試験における測定法の JIS(2013)の適用性検討が行われている操作であり、当所においても適用可能か検討した。試料には 1.1) のばいじんを用いた。

前処理操作は JIS 52.2 備考 6 に準拠し、以下のとおり行った。

1) キレート樹脂充填固相(GL Sciences 製 InertSep@ME-2)に 2 mol/L 硝酸 5 mL, 超純水 5 mL, 0.1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 5 mL を順次流し、コンディショニングした。

2) 検液 20 mL に硝酸 200 µL を加え、200°C のプレートヒーター上で 10 分加熱した。

3) 放冷後、終濃度 0.1 mol/L になるように酢酸アンモニウムを加え、アンモニア水で pH5.6 に調整した。

4) キレート樹脂充填固相に検液を添加し、重金属を保持させた。

5) 0.5 mol/L 酢酸アンモニウム溶液で固相を洗浄、次いで 1 mol/L 硝酸 5 mL を 2 回流し、重金属を溶出した。

6) 溶出液を 1 mol/L 硝酸で 20 mL に定容し、重金属類を測定した。

7) キレート樹脂充填固相に重金属を保持した際に流下した液と、その後キレート樹脂充填固相を洗浄した際に流下した液を合一し(洗浄液)、重金属類を測定した。

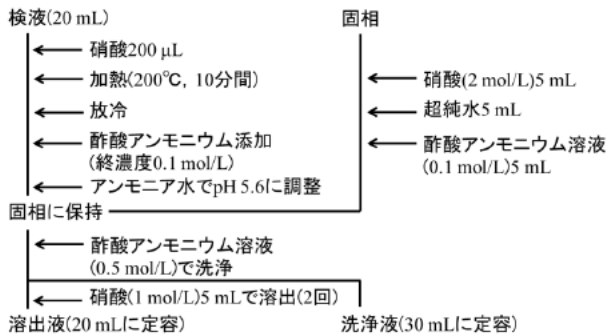


図1 キレート樹脂充填固相を用いた前処理の操作フローの概略

3.7 マイクロウェーブ分解装置を用いた前処理

効率的で強力な有機物の分解を目的としてマイクロウェーブ分解装置を用い、従来のプレートヒーター加熱と比較するため、1.1) の下水汚泥および窯業系サイディング材(有機系塗料および無機系塗料)を用い、以下の条件で加熱した。

- 1) 検液に体積の10%の硝酸を添加した。
- 2) マイクロウェーブ分解装置またはプレートヒーターを用いて表1の条件で加熱した。
- 3) 放冷後、超純水で20 mLに定容し、測定検液とした。

なお、加熱しない場合の干渉の有無を確認するため、非加熱の検液も測定した。

表1 検液の加熱条件

	加熱装置	
	マイクロウェーブ分解装置	プレートヒーター
検液量(mL)	10	20
設定温度(°C)	200	200
加熱時間(min)	60	60
内訳	昇温時間(min)	30
	保持時間(min)	30

結果および考察

1. 酸加熱処理による影響

各酸加熱処理における重金属の回収率を表2に示す。JIS5.2は硝酸のみを用いる方法、JIS5.3は硝酸と過塩素酸を用いる方法、JIS5.4は硝酸と硫酸を用いる方法である。JIS5.3およびJIS5.4では、重金属の回収率が110%より高いものが多く、物理干渉の影響があったと考えられた。また、JIS5.4の砒素およびセレンは多元素イオンによる干渉で回収率が異常に高くなったと考えられた。このことから、有機物が少ない場合は、JIS5.2により前処理を行うべきと考えられた。

表2 各酸加熱処理における重金属回収率(%)

重金属	酸加熱処理		
	JIS5.2	JIS5.3	JIS5.4
Cr	108(5.8)※	116(4.0)	111(8.9)
Cu	104(0.9)	121(7.4)	110(5.9)
Zn	108(8.8)	115(22.8)	113(7.4)
As	106(1.2)	114(4.9)	204(5.2)
Se	107(5.3)	118(7.9)	300(9.8)
Cd	105(0.5)	114(5.8)	108(2.7)
Pb	103(1.9)	106(4.0)	107(3.6)

※()内はCV値

2. 硝酸濃度の違いによる影響

硝酸濃度の違いによる重金属の回収率を図2に示す。検液の酸濃度が検量線溶液の硝酸濃度である1%と比べ高く、または低くなるにつれ回収率が100%より高くまたは低くなった。このことから、検量線溶液と検液の硝酸濃度は一定にする必要があると考えられた。

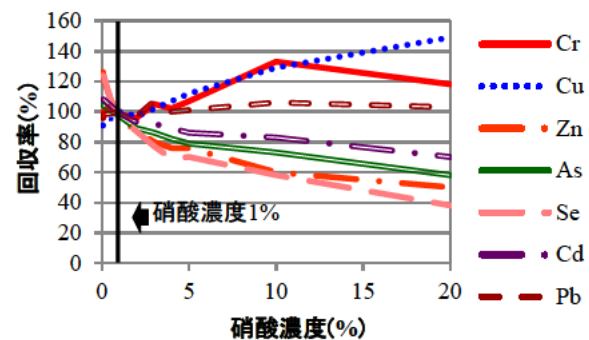


図2 各硝酸濃度における重金属回収率

3. 希釈による影響

希釈したばいじん検液の重金属回収率を図3に示す。低希釈倍率では回収率が低く、希釈倍率が上がるにつれて回収率が良くなる傾向が見られた。このことから、希釈することで共存物質の濃度が下がり、干渉を低減できた。表3に、各重金属の産廃溶出試験の報告下限値における定量可能な最大希釈倍率を示す。両者の関係から、各重金属で試料溶液を最大希釈倍率以下の希釈を行うことで、報告下限値を担保しつつ、干渉を低減でき、有効であることがわかった。

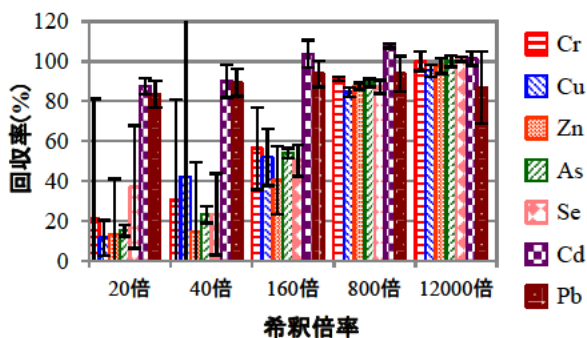


図3 ばいじん検液の希釈倍率と重金属回収率 (希釈倍率は測定時の値)

表3 各重金属の産廃溶出試験の報告下限値における定量可能な最大希釈倍率 (希釈操作のみ)

重金属	報告下限値における 定量可能な最大希釈倍率
Cr	1250
Cu	2500
Zn	2500
As	250
Se	250
Cd	225
Pb	250

4. 乾固による影響

検液を乾固させた場合の重金属の回収率を表4に示す。標準液を添加した超純水を乾固した場合は良好な回収率となった。ばいじん検液については、クロム、銅、亜鉛、砒素、セレンの回収率が低くなった。このことから、検液を加熱する際は、回収率が低下する可能性があるため、乾固しないようにする必要があることがわかった。

表4 検液を乾固させた場合の重金属回収率 (%)

重金属	試料		
	超純水 標準添加	ばいじん	ばいじん 標準添加
Cr	97	83	90
Cu	106	76	87
Zn	99	85	88
As	100	66	85
Se	100	14	61
Cd	99	99	96
Pb	97	94	93

5. 手袋からの汚染

手袋からの汚染の有無を調べた結果を表5に示す。ポリエチレン製手袋以外は多量の亜鉛が溶出しており、汚染源になりうるということがわかった。また、塩化ビニル製手袋①は砒素とセレンが高濃度となっているが、これは手袋に含まれる塩素とアルゴンの二元素イオン等の多元素イオンによる干渉だと考えている。塩化ビニル製手袋②は全体的に値が高く、検液の粘性による物理干渉等が起こっている可能性がある。以上のことから、手袋の材質によっては汚染源になる可能性があるため、取扱いには十分注意する必要がある。

表5 各手袋の検液の重金属濃度 ($\mu\text{g/L}$)

重金属	手袋					
	ポリエチレン製手袋	塩化ビニル製手袋①	塩化ビニル製手袋②	クロロプレン製手袋	ラテックス製手袋	ニトリル製手袋
Cr	<0.04	<0.04	3.6	<0.04	0.04	0.15
Cu	0.13	0.22	0.95	<0.04	0.09	0.04
Zn	0.80	16	>3000	>3000	>3000	>3000
As	<0.04	6.1	0.31	<0.04	0.04	<0.04
Se	<0.04	5.7	1.1	0.26	0.13	0.15
Cd	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
Pb	<0.04	0.04	1.2	0.06	0.64	0.20

6. キレート樹脂充填固相を用いた前処理

超純水に標準液を添加し、アンモニア水で調整する pH を変えながら前処理を行った結果を図4に示す。このグラフから、pH5.6付近では銅、亜鉛、カドミウム、鉛の回収率が高く、共存元素との分離が行われていると考えられる。しかし、pH4以下で亜鉛とカドミウムの、pH6以上で鉛の回収率が低下していることから、pHを5.6付近にすることが重要だと考えられる。クロム、砒素、セレンについてはいずれの pH でも回収率が低く、分離ができなかった。

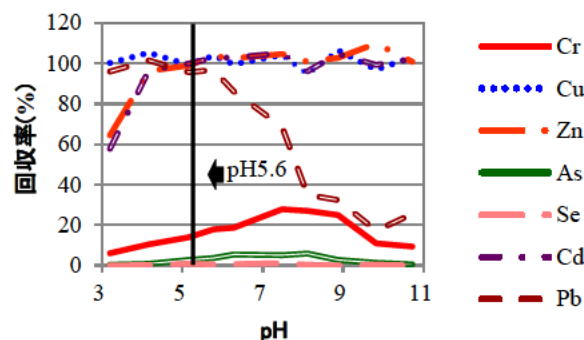


図4 各 pH でのキレート樹脂充填固相による前処理の重金属回収率

次に、前処理を行ったばいじん検液の溶出液および洗浄液の重金属回収率を図5および6に示す。横軸は固相に保持する際の検液の希釈倍率である。

図5から、2倍希釈の検液では、各元素回収率が非常に低く、CV値が高くなった。これは、検液のイオン濃度が高いためと考え、希釈倍率を上げたところ、回収率、CV値共に改善された。各重金属の産廃溶出試験の報告下限値における定量可能な最大希釈倍率を表6に示す。銅、亜鉛、カドミウムについてはより低希釈倍率で分離可能であることがわかった。鉛については検液濃度が高く、1200倍希釈することで定量可能濃度となっているが、このときの濃度は9.91 µg/Lで他の元素と同様の挙動と言える。以上のことから、銅、亜鉛、カドミウム、鉛については適切に希釈することで適用可能であることがわかった。なお、図6から、クロム、砒素、セレン、は固相に保持されず、洗浄液に流出していることがわかった。このことから、クロム、砒素、セレンについては適用不可であることがわかった。

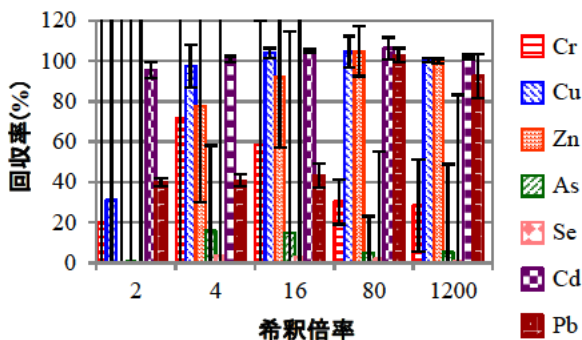


図5 ばいじん検液の溶出液における重金属回収率 (エラーバーはCV値)

表6 各重金属の産廃溶出試験の報告下限値における定量可能な最大希釈倍率(キレート樹脂充填固相を用いた前処理)

重金属	報告下限値における 定量可能な最大希釈倍率
Cr	不可
Cu	333
Zn	333
As	不可
Se	不可
Cd	30
Pb	33

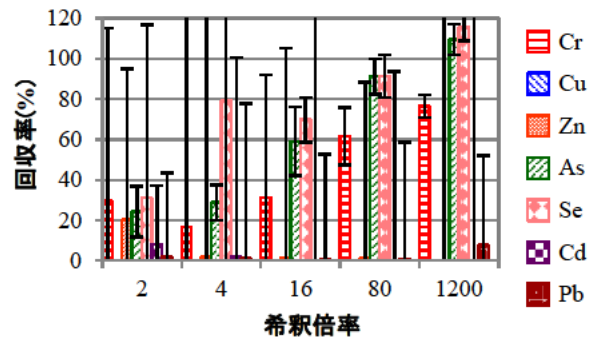


図6 ばいじん検液の洗浄液における重金属回収率(エラーバーはCV値)

7. マイクロウェーブ分解装置を用いた前処理

マイクロウェーブ加熱とプレートヒーター加熱を下水汚泥検液に適用した結果を図7に、窯業系サイディング材有機系塗料検液に適用した結果を図8に、窯業系サイディング材無機系塗料検液に適用した結果を図9に示す。各試料ともに、マイクロウェーブ(MW)とプレートヒーター(PH)加熱では回収率は100%に近く、CV値も低く両加熱法で同等の結果となった。非加熱の場合、下水汚泥のセレンの回収率が低くなっており、何らかの干渉を受けている可能性がある。これらのことから、同等の加熱条件ではマイクロウェーブとプレートヒーター加熱は同等の結果となることがわかった。

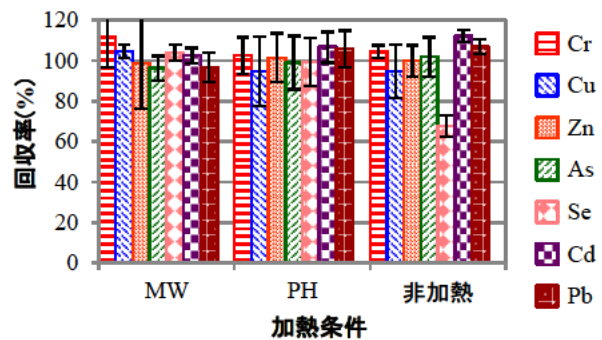


図7 各加熱条件における下水汚泥検液の重金属回収率(エラーバーはCV値)

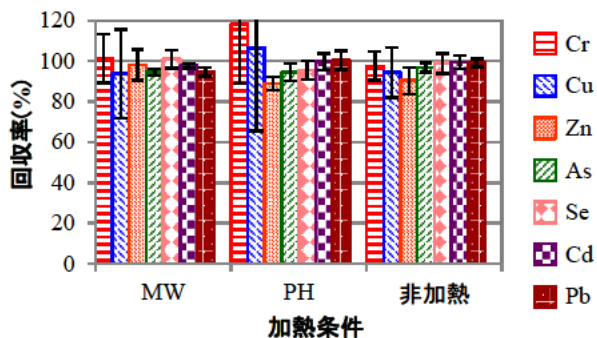


図8 各加熱条件における窯業系サイディング材有機系塗料検液の重金属回収率(エラーバーはCV値)

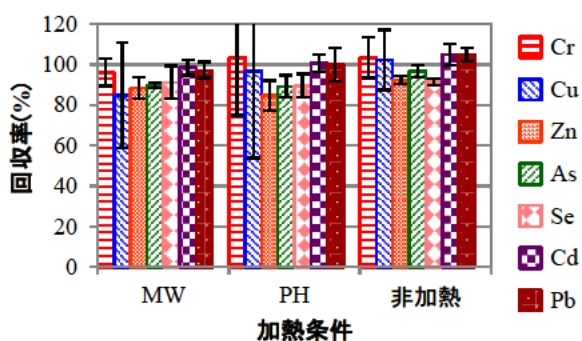


図9 各加熱条件における窯業系サイディング材無機系塗料検液の重金属回収率(エラーバーはCV値)

まとめ

1. 酸の種類が異なると測定に影響が出ることがわかった。有機物の少ない検液の前処理はJIS5.2で行う必要がある。
2. 酸の濃度が異なると測定結果に影響が出ることがわかった。検液と検量線溶液で酸濃度を一致させる必要がある。
3. 検液を希釈することで共存元素の濃度が下がり、干渉を低減できることがわかった。適切な倍率で希釈することで干渉を低減できる。

4. 検液を乾固させた場合、回収率が2割程度低下した。加熱操作時には乾固させないように注意する必要がある。

5. 汚染防止や保護のため使用している手袋の種類によっては亜鉛等の汚染源となる可能性がある。

6. キレート樹脂充填固相を用いた前処理について、銅、亜鉛、カドミウム、鉛については適切に希釈することで適用可能であった。クロム、砒素、セレンについては適用不可であった。

7. マイクロウェーブ分解装置を用いた前処理では、プレートヒーターと同程度の加熱温度、時間では同等の回収率、CV値となり、使用可能であることがわかった。

文献

- 1) 芦塚由紀ら：マイクロウェーブ分解装置を用いた重金属の迅速分析法の検討。福岡県保健環境研究所年報，36，61～66(2009)。
- 2) 丸田文之ら：キレートディスク前処理/ICP-MSによる海水及び河川水中のウラン及び希土類元素の多元素同時分析法の検討。新潟県放射線監視センター年報，1，45～49(2003)。
- 3) 林 光一ら：キレートディスク濃縮/ICP-AESによる排水中重金属の定量法の検討。川崎市公害研究所年報，30，45～50(2003)。
- 4) 北田久美子ら：誘導結合プラズマ質量分析法による下水汚泥中の重金属の分析。下水道協会誌，35(432)，143～156(1998)。
- 5) 環境省。環境測定分析統一精度管理調査サイト (<http://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/report/index.html>)。平成28年度環境測定分析統一精度管理調査結果。
- 6) 昭和48年2月17日環境庁告示第13号。