

自然由来の重金属(セレン)に関する分析技術の課題

㈱イーエス総合研究所 ○石倉雅紀, 齊藤謙一, 小口 智久, 常松 哲

1. はじめに

トンネル掘削工事により発生するトンネル掘削ズリは盛土材料等、建設資材として有用であるが、自然由来の重金属が含まれる場合がある。ズリから重金属が溶出すると地下へ拡散する恐れがあり、 $\mu\text{g/l}$ オーダーの微量分析が必要とされる。最近の微量分析においては高度な分析機器が導入され分析精度も向上している。しかし、分析結果に最も影響を与える前処理について JIS には大まかな記述がされているに過ぎず、分析者の前処理の操作方法により値にばらつきが生じることが予想される。また、資源・材料の再利用、有効活用に伴い測定対象は多様化しており、分析に際しては前処理についての高度な知識、技術を要するようになってきている。

この様な背景の中で、分析機関別による重金属類の測定結果を検討したところセレン(以下 Se)の測定結果に大きなばらつきが生じていることが判明した。検討の結果、Se 分析に際して前処理操作の違いが測定結果に影響を与えることが明確になったので報告する。

2. 重金属別分析精度確認

重金属分析値の妥当性確認はリスクマネジメント上、重要であるため、我々は複数の分析機関によるクロスチェックを行ってきた。結果の一例を図1、図2に示す。

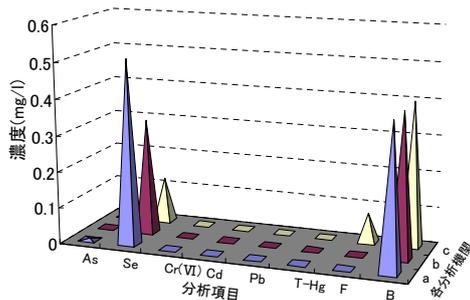


図1 トンネル掘削ズリ溶出液No.1の測定結果

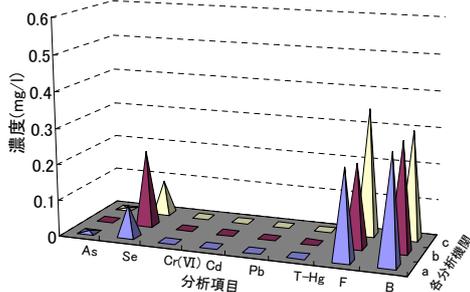


図2 トンネル掘削ズリ溶出液No.2の測定結果

ほとんどの重金属においてばらつきは無かったものの、Se については各分析機関間で測定結果に大きなばらつきが生じた。検証のため溶出液 No.1 の Se について、公共分析機関とのクロスチェックを行った。その結果、公共分析機関の測定値に対して 0.09~1.1 倍の範囲で測定値は大きくばらついた(図3)。

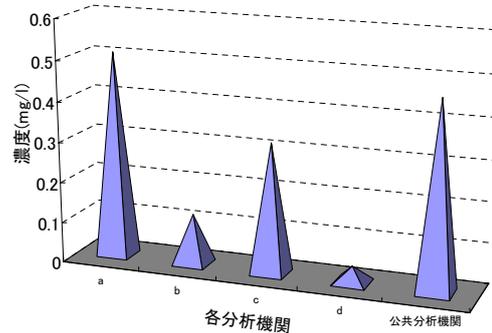


図3 公共分析機関のSe測定値との比較

3. Se の分析における問題点

Se 分析における誤差の要因としては前処理での高温の加熱による Se の揮散¹⁾、硝酸が残存することによる干渉²⁾、Se が酸化され難い形態で存在している³⁾事などがあげられる。Se の分析方法としては JIS K 0102 67.2 水素化物発生原子吸光法や JIS K 0102 67.3 水素化物発生 ICP 発光分光分析法が広く用いられている。これらの分析方法の前処理では Se を酸化(Se(VI))させるため、硝酸を添加し蒸発乾固直前まで加熱するとあるが、加熱温度や加熱時間の条件など細かい記述はなされていない(図4)。

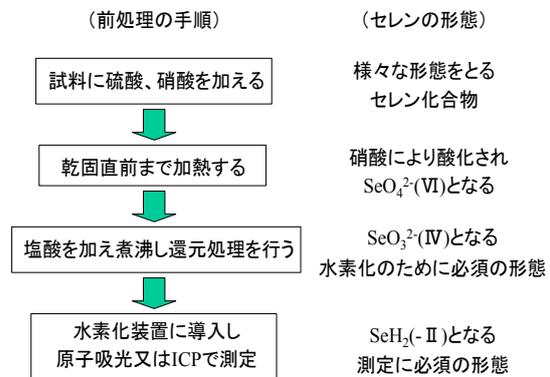


図4 セレン分析前処理フロー(JIS K 0102 67.2,3)

4. 実験方法

トンネル掘削ズリの溶出液について Se 測定値のばらつきの原因を明確にするため、前処理の加熱条件、硝酸の干渉について以下の方法で検証を行った。なお、Se と類

似した前処理を行う、ひ素(以下 As)についても比較のため分析を行った。

4-1. Se 分析の試料作成

北海道内で発生したトンネル掘削ズリを 2mm以下に粉砕して環境庁告示第 46 号の方法により作成した溶出液を試料とした。

4-2. Se 分析における前処理方法の検討

(1) 前処理の加熱による Se 揮散の確認

ズリ溶出液の前処理において乾固直前とするため表面温度 220℃(溶液温度約 190℃)で加熱した。加熱時間は 0 分、10 分、20 分、40 分、60 分として Se、As の測定を行った。

(2) 硝酸の残存による干渉の確認

Se、As の測定において硝酸の残存による干渉影響を確認するため、硝酸の共沸温度 120℃前後の溶液温度である 60℃、80℃、100℃、120℃、130℃で加熱を行い、各条件における測定を行った。

(3) Se 標準液(IV)との比較

測定値の差が硝酸の影響であるか確認するため、(2)と同条件で 0.030mg/l Se 標準液(IV)を測定し、ズリ溶出液の結果と比較した。Se 標準液(IV)は市販の原子吸光用標準液(1000mg/l)を希釈して調整した。

5. 結果と考察

(1) 前処理の加熱による Se 揮散の確認

加熱時間と Se、As の測定値の関係を図 5 に示す。

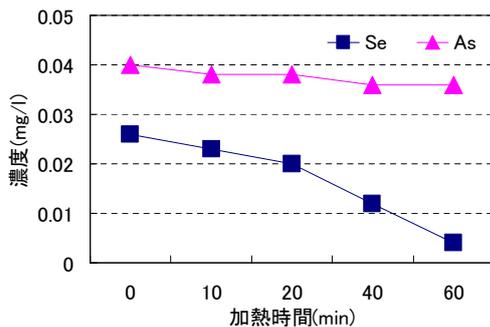


図5 加熱時間と測定結果の関係

As に比べて Se は加熱時間の経過と共に著しく減少していることが分かる。これは加藤ら⁴⁾、森本ら⁵⁾の知見から沸点の低い SeO₂として揮散したためと考えられる。

(2) 硝酸による干渉の確認

各溶液温度における測定結果を図 6 に示す。As の測定値はほぼ横ばいであったが、Se は溶液温度が 80℃以下では低い値となった。As では硝酸による干渉は見られなかったが、Se では硝酸による干渉の可能性はある。

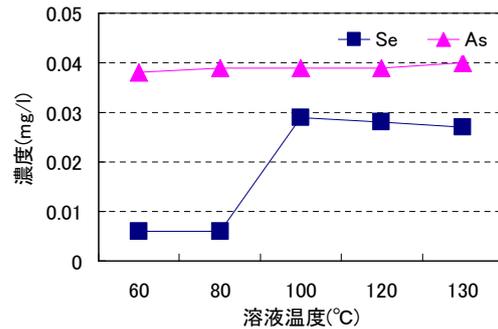


図6 各溶液温度における測定結果

(3) Se 標準液(IV)との比較結果

干渉の可能性を検討するため、0.030mg/l Se 標準液(IV)を(2)と同条件で測定しズリ溶出液の結果と比較した(図 7)。Se 標準液(IV)の測定値は 80℃以下でも横ばいであり硝酸による干渉の影響は見られない。ズリ溶出液の測定値が低い原因として、Se 標準液(IV)と存在形態が異なり、酸化され難い形態であったことが考えられる。

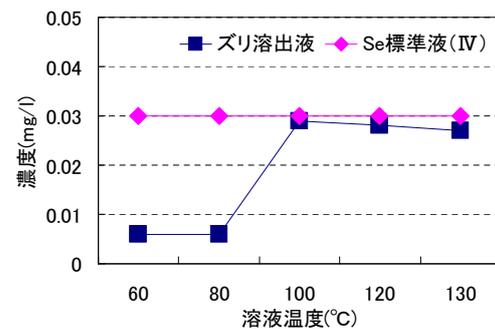


図7 Se標準液(IV)とズリ溶出液の比較

6. まとめ

トンネル掘削ズリは自然由来の重金属が含まれる場合が多く、建設資材等で利用する場合には精度の高い分析が必要とされる。しかし、Se の分析ではその前処理において、高温の加熱では Se が揮散損失してしまい、低温の加熱では酸化が不十分となる場合があるなどの問題点がある。このため、Se 分析における前処理では最適条件を見出し難い試料も存在する。そのため、Se 分析においては今後、試料の性状を問わない前処理方法の確立が望まれる。

【参考文献】

- 1) 渡部欣愛, 柏平伸幸, 桐田久和子, 牧野和夫著 日本環境測定分析協会編:新訂分析実務者のための明解環境分析技術手法,しらかば出版(1995)
- 2) 高塚, 中川, 長谷川:水酸化鉄(III)共沈分離—水素化物発生原子吸光法による天然水中のSe(IV), Se(VI)の分離定量, 福井県衛生研究所調査研究報告書, 23, (1985)
- 3) G.A.Cutter:Etuarine, Coastal Shelf Sci., 28, 13(1989)
- 4) 加藤:水素化物発生—無炎原子吸光法によるセレンの定量, 福井県環境センター年報, 23, (1993)
- 5) 森本, 井上:セレン分析における回収率の向上, 環境と測定技術, 21, (1996)