

溶液中の ppm から ppt レベルの元素を測る

化学研究所 環境物質化学研究系
水圏環境解析化学研究領域
南 知晴

現在、私が携わっている職務には、「排水モニター」と「外洋海水中の微量元素の定量」がある。いずれも溶液中の元素を測定するという分析化学に関係する職務である。ここでは、これら職務、研究内容について紹介すると共に、測定装置の紹介や微量元素の分析に注意する点などを述べる。

【排水モニター】

排水モニターとは、宇治キャンパスから宇治市下水道に排出される実験排水を監視、測定、報告する職務である。排出される排水は下水道法とそれに関する施行令等の規制を受けるためこの職務は重要である。宇治キャンパスに適用される基準値は表 1 のとおりである。

宇治キャンパスの実験排水は各研究室から排出されると、キャンパス内 16 箇所にある pH モニター槽を経て、実験排水処理施設に入る。実験排水処理施設に入った排水は 2 系統ある排水経路のうちの 1 つに入り、集水層と貯留槽で pH に異常が無いことを確認した後、放流槽から下水道に放流される。放流直前の排水の pH に異常があった場合、異常となった排水システムを閉じ、貯留槽に硫酸又は水酸化ナトリウム水溶液を投入し、pH を適正な値にした後、放流する。

実験排水は、実験排水処理施設の放流槽から採取して分析している。実験排水の分析に使用している装置、手法などは次の通りである。

(1) 排水水質自動監視システム (図 1)。1 時間毎に水温、pH、導電率 (EC)、濁度 (TB)、溶存酸素 (DO)、酸化還元電位 (ORP)、シアン濃度 (CN)、全有機炭素濃度 (TOC)、油分、化学的酸素要求量 (COD) を測定している。

(2) 誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS、図 2)。排水中の ppb レベルの As、Se、Pb の定量に使用している。

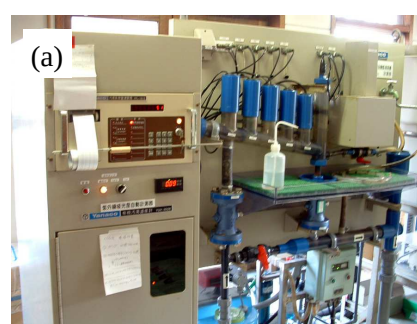


図 1 排水水質自動監視システム (Anatec Yanaco)

(a) COD、水温、pH、EC、TB、DO、ORP、油分測定装置
(b) CN、TOC 測定装置



図 2 ICP-MS (Elan DRCII、Perkin Elmer)

(3) 誘導結合プラズマ原子発光分析装置 (ICP-AES、図 3)。排水中の ppb から ppm レベルの B、P、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd の定量に用いている。

(4) 還元気化原子吸光光度計 (CV-AAS、図 4)。排水中の ppt から ppb レベルの Hg と全 Hg の定量に用いている。

(5) ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS、図 5)。排水中の ppb レベルの揮発性有機化合物 (1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、cis-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、ベンゼン、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、1,3-ジクロロプロペン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン) の定量に用いている。

(1) から (5) で示した装置を使用した測定のほか、以下で示す (6) 滴定、(7) 外部委託による分析を行っている。

(6) 滴定(ヨウ素消費量)。実験排水中還元物質を、排水試料に一定量のヨウ素水溶液を添加しチオ硫酸ナトリウム水溶液による逆滴定により求める。

(7) 外部委託による分析。BOD (生物化学的酸素要求量)、窒素含有量、アンモニア性窒素、ポリ塩化ビフェニル、フッ素及びその化合物、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素、大腸菌群数の測定は、月 1 回、ユニチカ環境技術センターに依頼している。

以上のように各測定項目について分析を行っているが、装置を使用した分析においては、主成分や共存元素による妨害により正確な測定を行えないときがある。

排水自動分析システムによる CN の定量はイオン電極法を使用している。この電極は溶液中に S^{2-} 、 I^- が存在すると、CN が無いにもかかわらず高い値を示す。実際に、硫化水素臭がする排水では CN 異常値が検出されたが、CN のみを定量できるイオンクロマトグラフ - ポストカラム吸光光度法 (IC-PC、図 6) を用いて測定したところ、CN は検出されなかった。そのためこのような異常値を示した場合、IC-PC を用いて定量している。

ICP-MS による排水中の As、Se の定量では、排水中の Cl、プラズマやキャリアガスとして使用している Ar によって生成する分子イオン ($ArCl^+$ 、 $ArAr^+$) が問題となる。As の定量においては Cl に関する補正式を使用する、Se については Ar 分子イオンの影



図 3 ICP-AES (Optima 2000DV、Perkin Elmer)

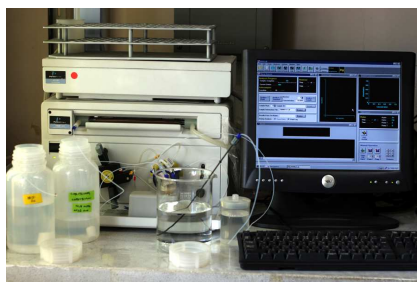


図 4 CV-AAS (FIMS100 、 Perkin Elmer)



図 5 GC-MS (Trace DSQ、Thermo Quest)



図 6 IC-PC (LaChrom 、 Hitachi)

響が少ない⁷⁸Se、⁸²Seを測定するなどの対策が必要である。

【外洋海水中の微量元素の定量】

私が所属している研究室では、外洋海水中に微量で存在している元素の濃縮定量法を開発し、それを実際の海水の分析に適用してその元素の動態を解明することを主な研究としている。私も、外洋海水中 Al、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb の鉛直断面分布の解明という研究を行っている。

海水中には様々な元素が存在している。その中で、Cl⁻、Na⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、Ca²⁺、K⁺、HCO₃⁻、Br⁻、B(OH)₃、Sr²⁺、F⁻は主要成分と呼ばれており、それ以外の元素は微量元素と呼ばれている。幾つかの元素について外洋海水中の平均濃度を表 2 に示す。これら海水中的微量元素、特に Al、Fe、Cu、Zn のような実験雰囲気下に多く存在している元素を定量するには、試料の採取から測定に至るまで、目的元素の混入（コンタミネーション）を防ぎつつ、主要成分からの分離濃縮を行うことが重要である。

コンタミネーションを防ぐ方法は以下に示す通りである。

(1) 海水の採水。試料となる海水の採水は、塩化ビニル樹脂製の採水器の内部をテフロンコーティングしたものを、エポキシ樹脂を塗布した Al 製のフレームに取り付け、このフレームを Ti 製のワイヤーに吊り下げて行う。

(2) 使用する器具。使用する器具は、テフロンや PFA（フッ素樹脂）など金属の溶出の少ない樹脂製のものを用いる。また、試料を保存するビンは低密度ポリエチレン（LDPE）製のものを用いる。これらの器具は、加熱した酸で洗浄して使用することが多い。

(3) 使用する試薬。使用する試薬は、金属の含有量の少ないものが望ましい。本研究室では、金属含有量が、それぞれ 200 ppt、100 ppt、10 ppt 以下である Ultrapur-100（関東化学）、TAMAPURE AA-100、TAMAPURE AA-10（多摩化学工業）を使用している。

(4) 実験雰囲気。実験は、クリーンルーム、クリーンドラフト、クリーンベンチ、クリーンボックス内で行い、空気中の埃などからのコンタミネーションを防ぐ。また、手からのコンタミネーションを防ぐために、必ずポリエチレン製の使い捨て手袋を装着する。

また、海水中の微量元素を定量する際に、その濃度が装置の検出限界に達していないことや主要成分による測定の妨害が問題となる。本研究室では、コンタミネーションなく海水の主要成分を分離し、目的元素を濃縮するために、閉鎖式濃縮系を用いて海水を濃縮している。この濃縮系は、主に、金属の溶出のほとんど無い PFA チューブとテフロン製三方コック、PFA チューブに目的元素を捕集する吸着剤を封入して作成したカラム、LDPE ビンから成る。試料のカラムへの送液は、カラムの下流に配置したペリスタルティックポンプにより行う。また、カラムに捕捉された目的元素を溶離する溶離液は、窒素で加圧して送液する。これにより、コンタミネーションすることなく、外洋海水の濃縮を行うことができる。また、この濃縮系を自動化した自動固相抽出装置 SPE-100（平沼産業）も微量元素の濃縮に使用することができる。

参考文献

- 1) 宗林由樹、一色健司（編）、藤永太一郎（監修）、海と湖の化学 微量元素で探る、京都大学学術出版社、p14-15（一部抜粋加筆）

表1 京都大学宇治地区に適用される排水基準

項目		排水基準	項目		排水基準
生活環境項目	温度	45℃以下	健康項目	カドミウム及びその化合物	0.05 mg/l以下
	アンモニウム性窒素、亜硝酸性窒素及び硝酸性窒素含有量	380 mg/l以下		シアン化合物	0.5 mg/l以下
	水素イオン濃度	5～9		有機リン化合物	0.5 mg/l以下
	生物化学的酸素要求量	600 mg/l以下		鉛及びその化合物	0.1 mg/l以下
	浮遊物質	600 mg/l以下		六価クロム化合物	0.25 mg/l以下
	ノルマルヘキサン抽出物含有量	5 mg/l以下		ヒ素及びその化合物	0.1 mg/l以下
	動物油含有量	30 mg/l以下		水銀及びアルキル水銀その他の水銀化合物	0.005 mg/l以下
	窒素含有量	240 mg/l以下		アルキル水銀化合物	検出されないこと
	リン含有量	32 mg/l以下		PCB	0.003 mg/l以下
	ヨウ素消費量	220 mg/l以下		トリクロロエチレン	0.3 mg/l以下
	フェノール類*	1 mg/l以下		テトラクロロエチレン	0.1 mg/l以下
	銅及びその化合物	3 mg/l以下		ジクロロメタン	0.2 mg/l以下
	亜鉛及びその化合物	5 mg/l以下		四塩化炭素	0.02 mg/l以下
	鉄及びその化合物	10 mg/l以下		1,2-ジクロロエタン	0.04 mg/l以下
	マンガン及びその化合物	10 mg/l以下		1,1-ジクロロエチレン	0.2 mg/l以下
	クロム及びその化合物	2 mg/l以下		シス-1,2-ジクロロエタン	0.4 mg/l以下
	フッ素化合物	8 mg/l以下		1,1,1-トリクロロエタン	3 mg/l以下
	ニッケル含有量	2 mg/l以下		1,1,2-トリクロロエタン	0.06 mg/l以下
	ホウ素含有量	10 mg/l以下		1,3-ジクロロプロペン	0.02 mg/l以下
	大腸菌群数*			チウラム*	0.06 mg/l以下
自主的監視項目	電気伝導度			シマジン*	0.03 mg/l以下
	溶存酸素			チオベンカルブ*	0.2 mg/l以下
	酸化還元電位			ベンゼン	0.1 mg/l以下
	全有機炭素			セレン及びその化合物	0.1 mg/l以下
化学的酸素要求量					

* 測定省略項目

排水モニター室として測定している項目

依頼分析により測定している項目

表2 外洋海水中に存在する元素（溶存種）の平均濃度¹⁾

原子番号	元素	原子量	外洋海水中濃度	
5	B	10.811	0.43 mM	5 ppm
6	C	12.0107	2 - 2.4 mM	23 - 28 ppm
9	F	18.998403	70 µM	1 ppm
11	Na	22.989770	0.48 M	1.1×10 ⁴ ppm
12	Mg	24.3050	55 mM	1.3×10 ³ ppm
13	Al	26.981538	0 - 40 nM	0 - 1 ppb
16	S	32.065	29 mM	907 ppm
17	Cl	35.453	0.56 M	1.9×10 ⁴ ppm
19	K	39.0983	10 mM	381 ppm
20	Ca	40.078	11 mM	430 ppm
24	Cr	51.9961	3 - 5 nM	152 - 254 ppt
25	Mn	54.938049	0.08 - 3 nM	4.3 - 161 ppt
26	Fe	55.845	0.02 - 1 nM	1 - 54 ppt
27	Co	58.933200	4 - 300 pM	0.23 - 17 ppt
28	Ni	58.6934	2 - 12 nM	115 - 687 ppt

原子番号	元素	原子量	外洋海水中濃度	
29	Cu	63.546	0.5 - 6 nM	31 - 372 ppt
30	Zn	65.409	0 - 10 nM	0 - 638 ppt
35	Br	79.904	0.86 mM	67 ppm
38	Sr	87.62	91 mM	8 ppm
41	Nb	92.90638	2 - 4 pM	181 - 363 ppq
42	Mo	95.94	107 nM	10 ppb
46	Pd	106.42	0.1 - 0.7 pM	10 - 73 ppq
48	Cd	112.411	0 - 1.2 nM	0 - 132 ppt
72	Hf	178.49	0.1 - 2 pM	17 - 348 ppq
73	Ta	180.9479	0.05 - 0.2 pM	9 - 35 ppq
74	W	183.84	45 - 70 pM	8 - 13 ppt
78	Pt	195.078	0.1 - 0.7 pM	19 - 133 ppq
79	Au	196.96655	0 - 200 fM	0 - 38 ppq
82	Pb	207.2	3 - 150 pM	0.6 - 30 ppt
83	Bi	208.98038	0.02 - 0.06 pM	4 - 122 ppq