

＜研究発表＞

水銀フリー・ボルタンメトリー分析計「FIELDER」による土壤中重金属の迅速分析

藤田昌司¹, 福泉敦尚¹, 村山盛行², 清水継之介², 富田 誠³, 稲垣静枝³, 糸永眞吾³

北斗電工(株) 電気化学計測器部 開発課(〒243-0801 神奈川県厚木市上依知上の原 3028

E-mail:fujita-m@hokuto-denko.co.jp, fukuizumi@hokuto-denko.co.jp)¹

(株)フィールドテック 計測事業部(〒110-0016 東京都台東区台東 2-24-10 STビル 1F

E-mail:smurayama@fieldtech.co.jp, kshimizu@fieldtech.co.jp)²

大成基礎設計(株) 環境エンジニアリング事業部(〒113-0022 東京都文京区千駄木 3-43-3 千駄木ビル

E-mail:m.tomita@taiseikiso.co.jp, s.inagaki@taiseikiso.co.jp, itonaga@taiseikiso.co.jp)³

概要

土壤汚染対策法の施行後、土壤汚染調査および対策に関わる費用削減のため、簡易分析のニーズが増加している。ストリッピング・ボルタンメトリー法は、ppbレベルで重金属の分析ができ、しかも装置の小型化が容易なためオンサイトでの使用に適している。しかし電極材料に水銀を使用する 경우가多く、環境に配慮した分析方法とは言えない。そこで我々は、水銀を使用しない安全かつ簡便な分析装置を開発し、土壤中の鉛・カドミウム・ひ素・水銀・セレンの5項目に関して実用性の評価を行った。また、超音波による土壤簡易抽出を併用した迅速分析法に関しても検討を行った。

キーワード: ストリッピング・ボルタンメトリー, 水銀フリー, 重金属, 土壤汚染対策法, 簡易迅速抽出

1. はじめに

土壤汚染対策法に規定されている公定分析法は、分析結果を得るまでに1週間程度の時間を要するため、土壤修復における調査期間・費用とも増加する傾向にある。分析時間の短縮を図ることにより、トータルコストの低減に大きく貢献できるため、簡易で迅速かつ低コストな分析方法が求められている。こうした背景を受け、東京都環境局より、土壤汚染調査(重金属等)の簡易で迅速な分析技術について公募があり、平成18年3月に簡易分析法として13技術が選定された。選定された技術のうち、ストリッピング・ボルタンメトリー(SV)法は、①装置の小型化が容易で現場分析に対応できる、②他の簡易法と比べ分析感度が高いという利点がある。しかしながら、水銀滴下電極や水銀メッキ電極を使用する場合、その取扱に伴って分析に高度な技術を要する。さらに水銀が試料溶液中に溶出するため、水銀廃液処理等の問題が生ずる。

本報告では、有害な水銀電極を使用しない迅速かつ安全、しかも誰でも簡単に操作可能な重金属分析装置を開発し、鉛、カドミウム、水銀、ひ素、セレンの5項目に関して、公定分析法との比較により実用性について評価した。また、土壤からの重金属の抽出方法として、超音波を併用し分析時間の短縮化についても検討を行った。

2. 分析原理

本装置で使用する電極材料は、従来一般的に使用されてきた水銀電極に替え、銅電極により鉛・カドミウムの分析を行った。銅電極による分析原理を図1に示す。分析前に電極で

ある銅が酸化溶出する電位で保持し、電極の電解研磨処理を行う(①)。次いで、試料水中の重金属イオンを一定時間、電極上で0価まで還元濃縮した後(②)、正電位方向にスキャンし濃縮した重金属を酸化溶出させる(③)。この酸化溶出する電位および電流値より、定性・定量を行う。電極材料を銅から金電極に替えることで、同分析原理より水銀・ひ素・セレンの分析を行うことができる。

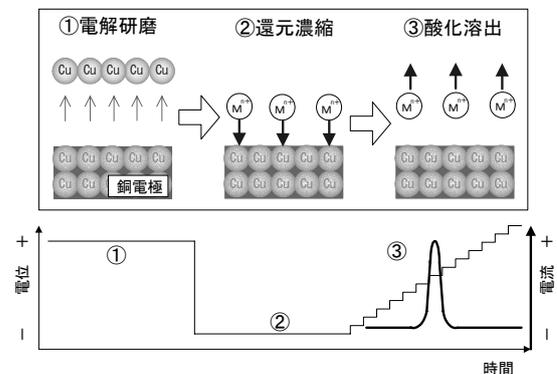


図1 銅電極を用いた鉛・カドミウムの分析原理

3. 実験方法

製作したボルタンメトリー分析計(図2)は、245(W)×210(D)×145(H)mm、重量は4.2kgで小型軽量である。作用電極として、鉛・カドミウムの分析には銅電極を、水銀・ひ素・セレンの分析には活性化処理を施した金電極を使用した。対電極は白金電極、参照電極は銀/塩化銀電極を分析項目によらず同一ものを使用した。試料水は一定量計量し、電解質および緩衝液からなる専用試薬と混合し、全量を50mLとし分析検液とした。

検液のみでの分析に加え、標準液を2回添加し3つの電

位-電流曲線を求め、各波形におけるピーク電流値を算出し、標準液の添加濃度に対して検量線を作成することで、検液中の濃度を算出した(図3)。

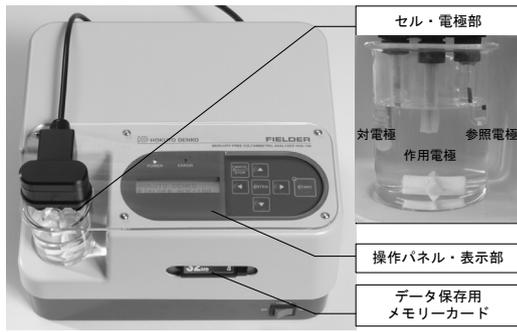


図2 水銀フリー・ボルタンメトリー分析計「FIELDER」

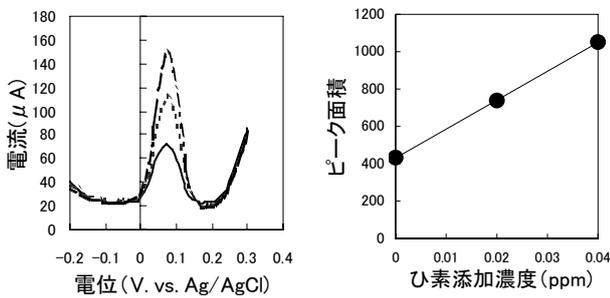


図3 ひ素の分析例
電位-電流曲線(左図)、標準添加による絶対検量線(右図)

4. 実験結果

4.1 公定分析法と本SV法の比較

環境省告示第18号溶出量試験および同第19号含有量試験に従い、土壤抽出液を作製し公定分析法との比較検討を行った。一例として溶出量試験の結果を図4に示す。いずれの結果においても、公定分析値との相関性は高く、本SV法が土壤汚染の定量分析に適用可能であることがわかった。セレンに関しては土壤適用について検討中である。

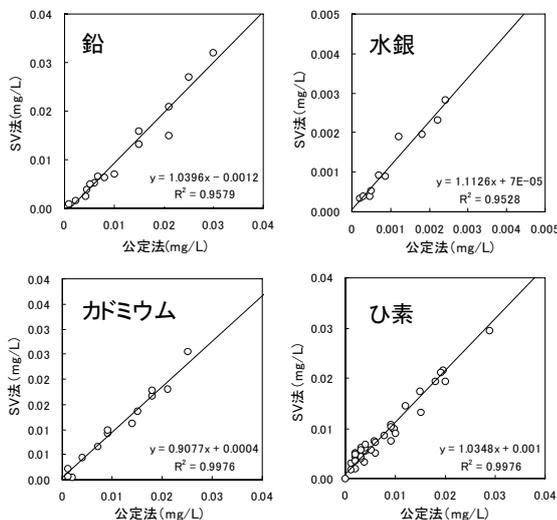


図4 溶出量試験(環境省告示第 18 号)の公定分析法との比較結果

4.2 超音波抽出による土壤簡易抽出

鉛含有量試験(環境省告示第19号)において、超音波抽出を併用した分析時間の短縮化を試みた。

公定分析法との分析比較実験に先立ち、超音波抽出条件の最適化を行った(図5)。土壤試料の風乾は含水率により補正を行い、超音波印加条件は 27kHz 周波数で5分とした。また抽出後の操作、静置・遠心分離・ろ過の操作も省略または短縮することとした。

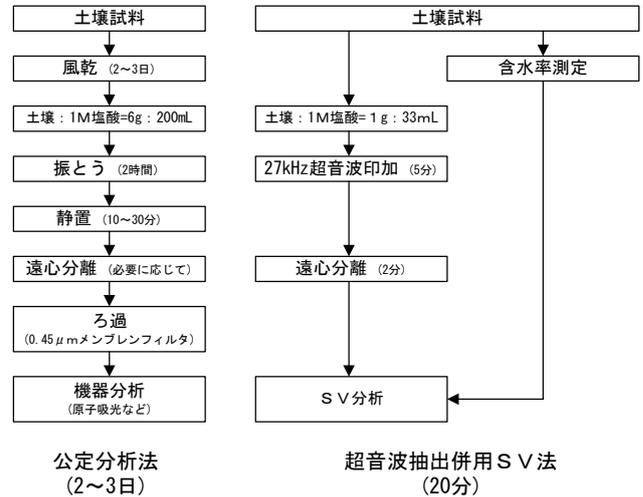


図5 鉛含有量試験の土壤前処理フロー
公定分析法(左)、超音波抽出併用SV法(右)

48検体の鉛実汚染試料を用いて、公定分析法と超音波抽出併用SV法のクロスチェックを行った(図6)。比較結果より、回帰式の傾きは 0.97 となり、相関係数(R2)が 0.93 と高い相関が得られた。このことから、SV法と超音波抽出を併用することで、約 20 分程度で公定分析法と同等の結果が得られることがわかった。

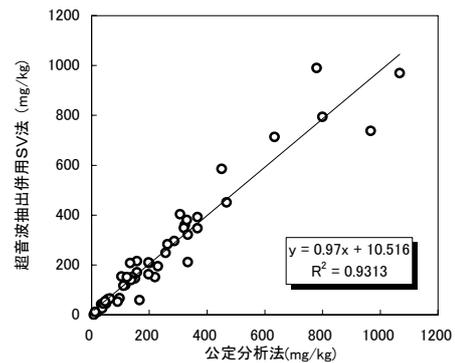


図6 公定分析法と超音波抽出SV法の比較結果

5. まとめ

電極材料に水銀を使用しない本分析手法は、土壤汚染の基準値を十分に評価できるとともに、安全かつ簡易な方法である。また、土壤簡易抽出について超音波抽出を併用することで、公定分析法に比べ大幅に時間短縮することが可能であった。今後引き続き、実証データの蓄積と超音波抽出の他元素への適用可能性について検討を行って行きたい。