

産業廃棄物の有害性判定のための溶出試験における 六価クロム分析技術の開発

環境学部環境学科 門木 秀幸*、政井 咲更美**、成岡 朋弘*** 有田 雅一***

*公立鳥取環境大学環境学部

**公立鳥取環境大学大学院環境経営研究科

***鳥取県衛生環境研究所

1. 研究背景

六価クロムは、その強い酸化力から、皮膚炎、腫瘍、鼻中隔穿孔等の健康影響を生じ、発がん性物質の一つであり、環境への排出が規制されている物質の一つである。廃棄物に含まれる六価クロムの有害性は、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」(環境庁告示13号法)による溶出試験により判定される。溶出試験は、廃棄物の有害性を判定し、管理型の最終処分場へ埋立て可否を判定する試験法である。基準を超過した廃棄物は管理型最終処分場への埋立てが禁止される。すなわち、溶出試験は管理型最終処分場の安全な維持管理を担保する試験であり、その精度の確保は処分場の安全・安心にとって不可欠と言える。逆に試験結果の不確かさは、最終処分場の信頼を揺るがし、地域住民の不信感を招き、結果として最終処分場の確保を困難なものとすると考えられる。しかし、廃棄物の溶出試験は、廃棄物の試料採取、試料調整、溶出操作、溶出液の分析からなり(図1)、複数の操作手順から構成され、それぞれの操作についてのばらつきから、全体として精度の確保が難しい試験方法とされている。各試験操作の精度の向上が必要である。

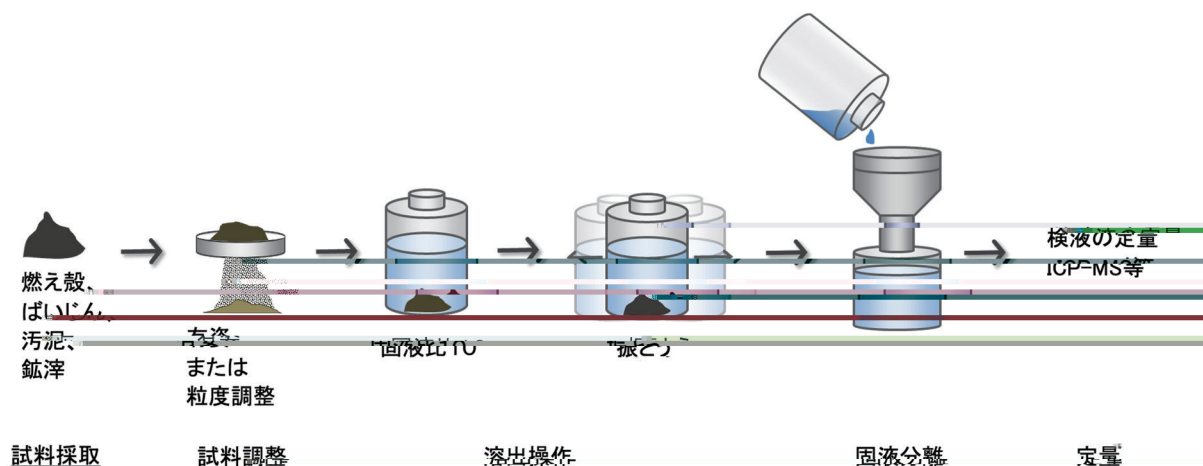


図1 溶出試験のフローの例

環境省では2009年度より告示改正に向けた検討が進められてきた。主な改正としては、まず平成25年2月の改正がある。この改正では、溶出操作により具体的な条件が規定された。具体的には、容器容積比：溶媒に対して、おおむね2倍の容積を持つ容器を用いること。振とう条件：水平振とうとすること、ろ過条件：ろ過前の遠心分離を必須とすること、ろ紙の材質：メンブランフィルターとすること、等の規定が設けられた。これらの溶出条件は、分析者の裁量に委ねられていたが、明確

な規定を設けることで試験結果のばらつきを改善することを目的としたものである。

また、令和元年10月に行われた改正では、大きく2つの検液の検定方法（すなわち溶出液作成後の分析方法）が追加された。1つは六価クロム化合物に関する試験方法であり、2つ目は有機塩素化合物に関する試験方法が追加された。ここでは、六価クロムの試験方法について述べる。六価クロムの試験方法は、従来JIS K 0102 65.2に規定されている試験方法が採用されており、大きくジフェニルカルバジド吸光光度法と鉄共沈法に分けられていた。ジフェニルカルバジド吸光光度法は、検液を硫酸酸性とした後、発色試薬としてジフェニルカルバジド溶液を添加し、六価クロムとジフェニルカルバジドとの錯体の吸収（540nm）の吸光度を測定する試験方法である。しかし、この方法は共存する還元性物質による妨害が極めて大きいことが報告[1、2]されている。水中のクロムには三価クロムと六価クロムが存在する。三価クロムは陽イオンであるが、六価クロムは酸素酸イオン、つまり陰イオンとして存在する。酸性条件では六価クロムよりも三価クロムが安定であり、検液中に還元性物質が共存している場合、試料に硫酸を添加して硫酸酸性すると六価クロムが三価クロムに還元され、ジフェニルカルバジド溶液を添加しても発色しないと考えられる。この妨害は、発色しない、すなわち透明な溶液が透明なままになるだけであり、分析者にとって妨害が起きていることを認識しにくい。確認する方法は添加回収試験を行う必要がある。しかし、この妨害に対しては、試薬の添加順を逆にする、すなわち、ジフェニルカルバジド溶液を添加した後、硫酸を添加し発色させる方法（逆添加法）が有効[1、2]である。ばいじんの溶出液について、門木ら[2]は逆添加法により妨害が大きく低減できることが報告している。そこで、この試薬添加順をJIS法とは逆にしたジフェニルカルバジド吸光光度法が告示別表第1として追加された。そして、JIS K 0102（2016）65.2に定める方法は、添加回収試験を行い、回収率が80%から120%までの間であることを確認した場合に限り適用できることとされた。逆添加法が分析精度に優れていることは、その後に行われた精度管理調査[3]でも実証されている。しかし、門木ら[2]の報告では、逆添加法だけでは完全に妨害を除去できるとされており、適切な希釈を行うことが重要であることが指摘されている。また、ジフェニルカルバジド吸光光度法では測定が困難な場合、鉄共沈法による分析が必要となる。

2．六価クロムの鉄共沈法の課題

六価クロムの鉄共沈法の課題について述べる。環境省の環境測定分析統一精度管理調査（平成28年度）では、廃棄物（ばいじん）試料を対象として、重金属類（鉛、六価クロム、銅、及び亜鉛の4項目）の精度管理調査を行った。この結果（回答数、平均値、室間精度（外れ値等を除く））は、鉛：344、11.9mg/L、15.5%、六価クロム：210、0.183mg/L、50.5%、銅：293、0.0324 mg/L、27.9%、亜鉛：329、3.69mg/L、25.9%と六価クロムの精度が際立って悪い。そして、ジフェニルカルバジド吸光光度法、鉄共沈法（原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法）のいずれも分析の精度、正確さ（真度）ともに不十分な結果となった。すなわち鉄共沈法についても精度上の問題があり、改善が必要であると考えられる。先行研究[1]では、煮沸時間等により分析回収率が変動すること、還元性物質による妨害等が指摘されている。最適な試験方法を確立するために、妨害の化学的要因も含めて検証が不可欠である。

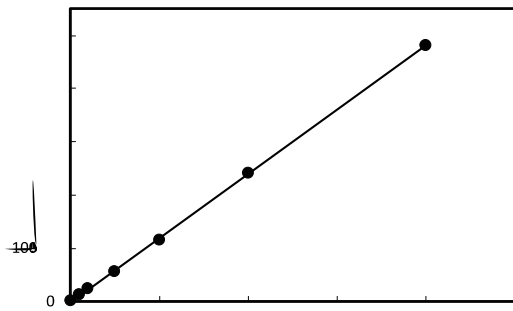
3. 検出方法に関する課題

次に、検出方法の課題について述べる。鉄共沈法は、溶液中の六価クロム及び三価クロムのうち、鉄共沈により三価クロムを分別除去し、残る溶液中のクロムを元素分析により定量して、六価クロムの濃度を定量する方法である。JIS K 0102ではこの元素分析法として、原子吸光光度法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法が規定されている。廃棄物の溶出基準として、カドミウム、鉛、ヒ素、セレン等もこれらの検出方法が規定されているが、特にICP法は多元素同時分析が可能であること、また、ICP質量分析法は高感度であるために、廃棄物溶出基準より低濃度の分析が必要となる排水基準や環境基準に対しても直接分析が可能であることから普及が進んでいる。しかし、ICP法は機器が高価であり、また、プラズマ源としてアルゴンガスを用いることからランニングコストが高いという課題がある。一方、廃棄物の溶出試験は、管理型の最終処分場の受け入れの可否を判定する試験であることから、廃棄物の排出事業場において産業廃棄物の分析を行う以外に、最終処分場での受入検査としての要求もある。特に最終処分場では日常的な受け入れ検査のための簡易かつ安価な試験方法が要求される。

マイクロ波プラズマ発光分光分析装置 (Microwave plasma atomic emission spectrometer、MP-AES)は、プラズマ生成ガスとして窒素を用い、マグネトロンで生成したマイクロ波を、そのエネルギーの集約点において、プラズマの発生を行う。試料は、ネブライザーで霧化し、プラズマ中に導入され、原子化又はイオン化される。原子化又はイオン化された原子が、基底状態に遷移する際に生じる原子特有の発光スペクトルの強度から定量を行う方法[5]である。プラズマ生成ガスとして用いる窒素は、エアコンプレッサーと窒素ジェネレーターの組み合わせにより大気から供給することができる。このためICP法と異なりアルゴンガスが不要であり、ランニングコストが大幅に安価になる。しかし、マイクロ波プラズマ (MP) 中では、原子化とイオン化が一定の割合で起こるが、その割合が共存イオンの存在により変化すると、標準試料と実試料とで原子化の割合 (バランス) が変化[5]することで分析干渉となる。特に、環境試料や廃棄物試料は共存物質が多く、干渉も大きいことから適用事例は少ない。

図1に絶対検量線法によるMP-AESで測定したクロムの検量線の例を示す。MP-AESでは、クロムの代表的な発光線は、425.433nmである。これについて検量線を示す。直線範囲0.1 ~ 4mg/Lにおいて良好な直線性が得られた。

一方、ばいじんの溶出液の定量結果の例を表1に示す。ICP-MSと比較してMP-AESの絶対検量線法の値は1.77倍程度高くなっている。これはばいじん溶出液にはカルシウムイオン等の共存イオンが高濃度に含まれているため、クロムの発光強度に影響を与えたためと考えられる。従って、廃棄物溶出液のような高マトリックス試料は補正が不可欠と考えられる。



一般的に定量分析には絶対検量線法、内標準法、標準添加法がある。絶対検量線法は、目的元素の濃度が既知で濃度を段階的に変化させた標準試料の信号強度を測定し、検量線を作成した後、未知試料を測定し、目的元素の信号強度のみから濃度を定量する方法である。この方法が最も簡易な測定方法で多用されるが、未知試料中の共存物質の干渉が存在する場合は適さない。

内標準法は、目的元素以外の元素を内標準元素として標準溶液に一定濃度添加する。目的元素の濃度を段階的に変化させた標準溶液に対して、内標準元素は、同じ濃度を標準試料及び未知試料に添加して、目的元素及び内標準元素を測定する。検量線は、内標準元素の信号強度に対して目的元素の信号強度の比から作成する。内標準元素が受ける干渉を用いて目的元素の干渉を補正する方法である。従って、目的元素と内標準元素の干渉特性が異なる場合は適用できず、原子化特性が元素の種類によって異なることからMP-AESの補正方法としては不向きと考えられる。標準添加法は、未知試料に目的元素を段階的に添加（無添加を含む）した試料を測定し、得られた信号強度から検量線を作成する。得られた検量線について信号強度が0となる時の濃度が未知試料中の未知試料の濃度となる。この方法は言わば目的元素を用いて目的元素の信号強度を補正する方法であり、理論的には厳密な補正が可能と考えられる。図2にばいじんの溶出液について、標準添加法により作成した検量線の例を示す。この検量線と横軸との交点が、未知試料の濃度となる。

しかし、標準添加法の問題点は、1つの未知試料に対して目的元素を段階的に添加した試料を複数調整し、未知試料ごとに検量線を作成しなければならず、試料調整作業がかなり煩雑になることである。一般的には、メスフラスコを用いて調整するために、多数の試料を測定するには、その数だけの検量線を作成しなければならない。そこで、本研究では自動添加法について提案した。図3に自動添加法の概略図を示す。

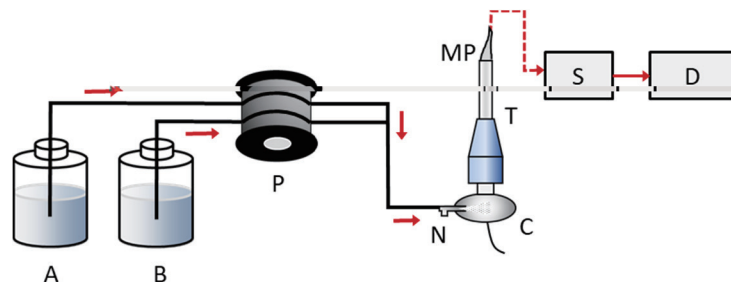


図3 自動添加による標準添加法の試料導入系 A:標準溶液、B:分析試料、P:ペリスタリックポンプ、N:ネブライザー、C:チャンバー、T:トーチ、MP:マイクロ波プラズマ、S:分光器、D:光度計

この方法は、MP-AESのネブライザーの導入系を二本又とし、同じペリスタリックポンプにチューブをセットし、一方には、未知試料を導入し、もう一方には、標準試料を導入する。自動的に未知試料と標準試料が混合される。予め調整した濃度が段階的に標準試料を順次導入することで、検量線を作成する方法である。表1に標準添加法（手動添加）と標準添加法（自動添加）の結果を合わせて示す。自動添加でもICP-MSの結果との良い一致が確認された。自動添加の利点は、未知試料ごとに別々に標準溶液を調整する必要がなく、大幅に作業が軽減でき、干渉の補正が可能であることである。

MP-AESは、ICP法（ICP-AES、ICP-MS）と比較すると、機器のイニシャルコスト、ランニングコストともに安価であり、操作も簡易である。最終処分場で日常的に搬入される廃棄物の分析やリサイクル製品等の安全性の確認等、現場での分析にも利用が期待される。

参考文献

- [1] 柘植亮、齋藤麻衣、新家淳治、工場排水等の六価クロム測定手法の確立に関する研究、三重保環研年報、No.17、pp.74-80（2015）
- [2] 門木秀幸、有田雅一、ジフェニルカルバジド吸光光度法によるばいじん溶出試験でのクロム（VI）分析における妨害物質除去法の検討、分析化学、Vol.66、No.9、pp.693-698（2017）
- [3] 山本貴士、「令和元年度産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に係る精度管理調査」結果報告、廃棄物資源循環学会誌、Vol. 32、No. 2、p. 166、2021
- [4] 古賀敬興、平川周作、石橋融子、鉄共沈操作を用いた排水試料の六価クロム測定における添加回収率向上のための分析手法検討、環境化学、Vol.30、pp.140-144、2020
- [5] アジレント・テクノロジー株式会社、マイクロ波窒素プラズマ発光分光分析装置(MP-AES)の基礎、<https://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1005031>（2022.4.6閲覧）

（本研究報告は、2021年10月26日、第32回廃棄物資源循環学会研究発表会において一部発表）