

砒素汚染土の簡易分析法の検討

JFE テクニカ(株) 井田 巖
小檜山 四郎
(株)ガステック 沢本 大介
戸田建設(株) ○菅家 和明

1. はじめに

汚染土からの重金属溶出量を分析する場合、現状の公定法では数日間を要してしまうことから、建設現場で短時間に分析できる簡易分析法の開発が求められている。本検討では砒素汚染土について、公定法（環境庁告示 46 号）で行う 6 時間溶出法と関連のとれた迅速溶出法と溶出後の溶出液の簡易分析法を検討した。

2. 迅速溶出法

公定法に従い、風乾し 2mm 以下に篩った土壌試料に 10 倍量の水を加えたものを試験試料とした。この試料を密閉容器に入れ電子線加熱により砒素を溶出させる方法とスターラーによる攪拌により溶出させる方法について検討した。

2. 1 電子線加熱法

密閉容器に入れ電子線による加熱溶出試験を実施した。溶出時間の増加に伴い溶出量は増加し、3 分で 6 時間溶出の 42%まで達した。さらに長時間加熱すれば、公定法に近い結果が得られる期待はあるが、電子線振動による加熱方式であるために、密閉容器内の圧力上昇による安全上の問題が生ずる恐れがあったため、3 分までとした。

2. 2 スターラー攪拌法（攪拌翼による強制攪拌）

スターラーを用いた予備試験の結果、攪拌時間の増加とともに溶出量は増加し、ほぼ電子線加熱法と同レベルの結果が得られることが判った。そこで、公定分析で 0.3 ～ 2.3mg/l の分析値が得られている試料について溶出時間の影響を調査した。実験条件及び結果を表 - 1, 2 に示す。表 - 2 から攪拌時間 10 ～ 20 分で試料濃度にかかわらず全溶出量の 40 ～ 50%が溶出することが判った。それ以上は時間の経過とともに溶出量も増大するものの 2 時間で 60%程度であった。本研究の目的が迅速定量であることから 20 分の攪拌による溶出量に係数を乗じることにより 6 時間溶出法による溶出量を十分に予測できるものと考えられる。

表 - 1 実験条件

土壌量	50g
水量	500ml
ビーカー容量	1000ml
攪拌翼直径	43mm
回転数	300rpm

表 - 2 スターラー攪拌法による溶出試験結果

溶出時間（分）	10	20	30	60	120
試料1(2.3mg/l)	40.4%	48.3%	52.1%	54.3%	58.3%
試料2(0.4mg/l)	40.0%	45.0%	-	-	-
試料3(1.0mg/l)	36.5%	40.4%	-	-	-
試料4(0.3mg/l)	50.0%	53.3%	-	-	-

* () 内は 6 時間溶出法による溶出量

3. 簡易分析方法

3. 1 分析方法

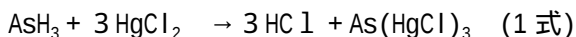
(株)ガステック社製検知管 NO.202 を用いた簡易分析を行った。分析方法は次の通りである。溶出液 20ml をインピンジャーに入れ、これにフェノールフタレイン溶液を 1 滴加える。この時、溶液が赤色になるようであれば、赤色が消えるまで 0.5M 硫酸を加え pH を中性域付近に調整する。次に硫酸 2ml を加え強酸性とする。ここに、過マンガン酸カリウム溶液をその赤紫色が消失しなくなるまで添加し、三価の砒素を五価に酸化する。通常砒素は三価か五価の形態で存在するが、この操作ですべて五価の砒素にそろえる。さらに 3 種類の試薬を加え、砒素の予備還元などを行う。最後にこれに亜鉛 0.2g を加え水素を発生させると同時に砒素を三水素化砒素（アルシニングガス）として気化させる。ただちに、装置の気体採取器のハンドルを引き、発生した気体を吸

キーワード 土壌汚染, 砒素, 簡易分析

連絡先 〒104-8388 東京都中央区京橋 1-7-1 戸田建設(株)土木環境・品質管理部 TEL 03-3535-1610

引する。アルシガスは検知管中の塩化水銀と反応し塩化水素を生成する。これが検知管中の pH 指示薬と反応することにより検知剤が黄色から赤色に変色する。変色した長さを基に、検知管の目盛りから砒素濃度を読み取る。装置概略を図—1 に示す。

また、検知管における検出原理は1式に示した反応で表すことができる。



3.1 測定条件の検討

検知管方式による定量化のために pH の影響、共存元素の影響について調査した。なお、温度の影響については補正係数が設定されている。

pH の影響を調べるため、砒素標準液（三酸化二砒素）0.05 および 0.3mg/l を用いて pH 1 ~ 11.5 の範囲で定量した結果、実験範囲では影響が無いことがわかった。

一方、砒素イオンをアルシガスとして気化させるためには硫酸酸性下で還元反応を行わせている。土壌によっては可溶性カルシウムを大量に含む場合もあるのでその共存の影響を調査した。すなわち、硫酸カルシウムの生成にともない砒素イオンが共沈することによってアルシガスへの還元反応が阻害されるかの調査である。

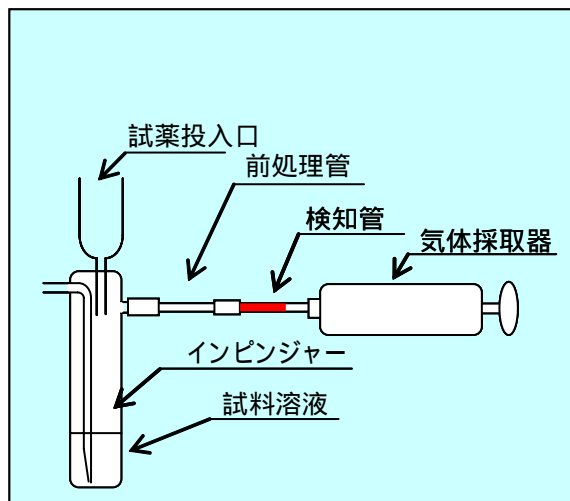


図 - 1 装置概略図

水酸化カルシウム溶液に砒素標準液を砒素濃度として 0.05 ~ 0.4mg/l になるように添加した溶液を分析試料とし定量した結果、硫酸カルシウムの生成は認められるものの、得られた砒素の定量結果は基準濃度と一致した。以上のことから本反応ではカルシウム共存の影響はないものと考えられる。

さらに本方式による有機砒素の定量性について調査した。砒素化合物としてトリフェニル砒素 ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{As}$) およびフェニル砒素オキシド ($\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}$) の定量性について調査した。その結果、トリフェニル砒素の場合（砒素量として 0.5mg/l）はその回収率は 0 ~ 10%、フェニル砒素オキシドの場合もせいぜい 10%程度であった。アルシ発生前に硫酸—過マンガン酸カリウム処理をするがこれによる有機砒素の分解は今回の条件では十分ではないことがわかった。

3.2 実試料の分析

実試料を繰り返し分析した結果、平均濃度 1.44mg/l、相対変動係数は 6.8%、公定分析値（1.28）に対する誤差率は 12.5%であった。図—2 は各種試料の公定分析値と本法との相関を示してある。0.005 ~ 2.5mg/l の定量範囲でその相関係数は 0.986 であった。

以上の結果から本法は迅速分析法として土壌のその場分析などに十分適用可能と考えられる。

ちなみに、分析時間は1試料あたり 30 ~ 40 分であった。

4. おわりに

本検討により、無機砒素汚染土のオンサイトでの簡易分析に目途を付けることができた。今後は精度の向上、溶出装置のシステム化等を検討し実用化を目指していく。また、他の重金属についても簡易分析法の検討を進めていく予定である。

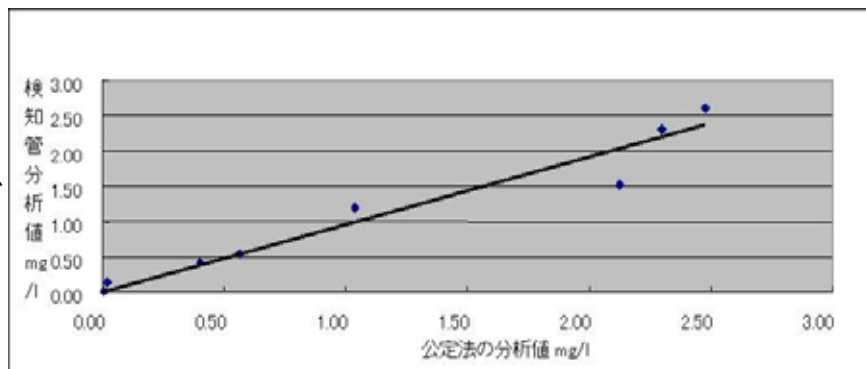


図 - 2 簡易分析と公定法の関係

参考文献 佐藤正光：水処理技術 Vol.34 №9 451-459 (1993)