

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2011～2014

課題番号：23560643

研究課題名(和文) 低価格オンサイト・連続測定のパルタンメトリ法による水・土壌中微量有害元素分析確立

研究課題名(英文) Establishment of an inexpensive, on-site and on-line voltammetric analysis system for determination of trace toxic elements in water and soil samples

研究代表者

藤川 陽子 (Fujikawa, Yoko)

京都大学・原子炉実験所・准教授

研究者番号：90178145

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：ストリッピング・ボルタンメトリ(SV)法による環境試料中の微量元素分析に着目し、特に分析の自動化と、オンサイトでの環境水質の連続監視の確立を目指してきた。地下水中の鉄・砒素除去試験の現場に自動分析装置を設置し、全砒素と亜砒酸の監視を試みた。自動分析結果を、ICP-MS(亜砒酸についてはLC-ICP-MS)による分析結果と比較した。複数の砒素の化学種を同じ電極で逐次測定すると、作用電極の感度変化のあること等が判明、SV法の分析手順の大幅な修正を行った結果、公定法分析とSV法で結果が一致した。また、オートサンプラとSV法の装置を接続し、放射性セシウムを含む廃水中の重金属分析に活用した。

研究成果の概要(英文)：We have been working on the establishment of stripping voltammetry (SV) analysis for determination of trace elements in the environment, focusing especially on the automation of analysis and on-line monitoring. We conducted an on-line monitoring of arsenic species by SV at the site where the groundwater containing arsenic was treated by biological filtration. Through the comparison of the results between SV and ICP-MS (LC-ICP-MS) analysis, we have found that the sensitivity of working electrode of SV changed significantly after sequential determination of different arsenite species (arsenite and arsenate) with the same electrode. After the modification of SV analysis sequences and electroactivation of the working electrode, the agreement between SV and ICP-MS was drastically improved. We also connected a portable SV instrument with an autosampler. The developed system was used for on-site determination of heavy metals in wastewater containing radioactive cesium.

研究分野：環境工学

キーワード：ボルタンメトリ 作用電極 自動化 オンライン 環境監視 砒素 重金属

1. 研究開始当初の背景

環境保全の第一歩は、適切な分析技術を用いて環境汚染の実態を把握することにある。特に重金属および非鉄金属類による環境汚染は、深刻な健康被害をもたらすことが多く、汚染の有無と程度の把握は重要である。環境分析を正しく行いえなかったために原因特定と問題解決が遅れた水俣病のケースからも判るように、過去の我が国における公害事件は、このことを明確に示す教訓である。現在も、途上国の各地において、As・Hg・Cd等による汚染や被害が報告されており、有害金属分析の重要性は変わっていない。

さて、我が国では、環境試料中の有害微量金属分析は、主として JISK 0102 工場排水試験法に準拠して行われるため、ICP 発光分析法、ICP 質量分析法、原子吸光法等が主流である。これら装置は、環境分析への適用の長い歴史を有し、十分なノウハウを持って取り扱うことで環境試料特有の複雑なマトリクス中でも正しい分析値を出すことができる。ただし、初期導入費が高価格(500 万から数千万円超)で、専用の分析室を必要とし、運転に伴い電気・分析用高純度ガス・高純度の酸や試料導入系の消耗品が必要、高真空ポンプなどの高額な消耗部品の交換が定期的に必要である。従ってこれらの装置による試料分析費用は安価とはなりえず、また、分析実施機関も限られる。また、上記装置群ではオンサイトで分析や、連続モニタリングも不可能である。例えば我が国の土壤汚染対策法では、有害金属に属するものとして Cd、Cr(VI)、Hg、Se、Pb、As が定められているが、土壤汚染現場では、これら元素による汚染実態の把握に要する費用とデータを得るまでの所要時間が、土壤汚染対策の足を引っ張っているという声が高い。

一方、本研究で検討するボルタンメトリ法は、我が国では JISK 0102 に指定されていないため、あまり環境分析に適用されて

いない(米国 EPA ではボルタンメトリ法は公定法の一つとして認知されている)。しかし本法は非常に感度が高いというメリットがある。例えば著者らの使用しているボルタンメトリの市販装置は、100 万円強程度の安価な携帯型のもので、使用する消耗品は支持電解質と標準液のみという低維持費であるが、定量下限(検出下限の 7 倍程度)として、Cd、Hg、Se、Pb、As、U(ウラン)についてそれぞれ 0.5、0.1、2、0.5、5、5 $\mu\text{g/L}$ である。この感度は、ICP-発光分析よりも 10 - 100 倍よく、ICP-質量分析のそれに近い。これらの中でも特に Hg、Se、As は ICP-質量分析計のような高感度の機器においても、メモリー効果や、イオン化ポテンシャルの高いこと、そしてスペクトル干渉のため、測定しにくく、冷蒸気発生(還元気化)法と組み合わせた測定が必要である等、測定の手間が大きい。これらの元素がボルタンメトリ法では手軽に測れる点は、環境調査において大きなメリットである。

かつて、我が国では、ボルタンメトリ法に属する手法の一つである「ポーラログラフィ」がよく知られていた。ただし、ポーラログラフィは滴下水銀電極等を作用極とするため大量の水銀を使用し、また試料の脱酸素が必要で、世界的にも実用場面での分析法としては忌避されるようになった。実際、今では優れた固体電極が実用化されており、扱いにくい金属水銀作用極のポーラログラフィを分析に使用する必要はない。

世界的には、ボルタンメトリ分析は新しい電極の開発、様々な吸着剤を組み合わせた adsorptive cathodic stripping voltammetry の適用により、日々新たな進化を遂げている。従来ボルタンメトリの分析対象とならなかった金属元素の測定法開発や、生体構成成分等の各種有機物の分析法開発が行われている。

一方で、実際の環境分析において、ボルタンメトリを適用して、いかにして安定で正

確な結果を得るかという、地味だが重要な研究は、必ずしも進展していない。この要因として一つに、ボルタンメトリ分析の開発に取り組んでいるのが主にいわゆる電気化学者であって、環境の専門家ではないためである。一方で、ボルタンメトリの装置を実際の環境分析に用いるのは、現場実務者であるケースが大部分で、多くの場合、これらの人々はボルタンメトリの測定に影響する環境因子について基礎的・学術的観点から検討する立場にない。さらに、環境試料のマトリクスには地域・国情による差があるなど、多様性に富むことも原因の一つである。さて、特にわが国では JISK0102 に定める原子スペクトロメトリ装置が広く普及していることがある。日本でボルタンメトリ法で自動水質モニタリングを行うに際しては、より精密かつ正確な分析値が必要とされる。そのためには、ボルタンメトリ法の分析手順を改良し、公定法分析値と比肩する正確さを持たせる努力が必要である。

2. 研究の目的

本研究は、装置としては安価でありながら、非常に高感度な分析法であるボルタンメトリ法を、水・土壌系の環境試料中の有害微量元素 (As、Pb、Cd、Hg、Se、U) の分析に安定的かつ正確に適用可能にするための研究開発を行う。具体的には 様々な実試料についてボルタンメトリ法分析と JISK0102 等の公定法との比較を行うと共に、サンプルの性状・サンプル中の元素の存在形態の分析により、測定干渉要因を科学的に同定する。ボルタンメトリ法の作用電極表面状態の観測を行い、作用電極の表面状態の動的な変化が同法における測定の感度などに及ぼす影響を検討する。測定干渉要因に応じ、簡易に実行可能な対策を策定・適用して測定の正確さの向上をはかる。特にボルタンメトリ法はオンラインで前処理装置と組み合わせ可能なため、前処理 - 測定の全自動化の開発

を含めて実施する。

3. 研究の方法

(1)ボルタンメトリ法による環境分析における干渉要因の同定のために、土壌・水・廃棄物等の環境試料について公定法とボルタンメトリ法の分析を実施、両者を比較して分析値のかい離の起こるケースを明らかにするとともに、その要因を検討する。例えば試料中に含まれる有機・無機共存成分、目的元素の存在形態の影響、ボルタンメトリ装置側での機械的要因や測定手順による誤差要因を明らかにする。(2)ボルタンメトリ法の作用電極表面の状態を観測し(X線吸収分光法を適用予定)分析誤差のもととなる現象を解明する。(3)分析誤差の要因の同定結果をふまえ、可能な限り簡易な正確な結果をえるための手順や試料前処理方法を明らかにする。これらの知見を踏まえてボルタンメトリの測定分析を自動化して、試料を測定し、公定法分析と比較して測定法を確立する。

4. 研究成果

(1)ボルタンメトリ法による環境分析における干渉要因同定

土壌 A - G、1-12 の計 19 種の土壌の塩酸抽出液の鉛測定において、ストリッピングボルタンメトリ法(SV)と超音波ネブライザ-ICP 発光分光(UN-ICP)法の比較を行った。SV でのストリッピング・モードは線形掃引または矩形波モードとし、線形掃引では、掃引速度を変更しての検討も行った。有機物等の分解のための前処理として、過酸化水素を添加した上での UV 照射、高圧での硝酸-過塩素酸分解、を試行した。

UN-ICP 法と SV での分析結果が大きく異なったのは、SV において土壌 1-12 の塩酸抽出液試料を線形掃引で測定した場合であった。同じ試料を矩形波モードで測定することで、公定法と SV の分析結果の一致度は向上した。この原因として、矩形波測定は分析感度が高いため、線形掃引時に比べて試料の希

積倍率を大幅に高くした結果、測定時の試料中の妨害物質の濃度が実質的に低下したことが考えられた。

矩形波測定・線形掃引いずれの場合も、試料への過酸化水素添加ならびに UV 照射前後で UN-ICP 法と SV 間の一貫性に著しい改善は認められなかった。塩酸抽出液中の土壌由来の有機物や難分解性の鉱物を UV 照射で完全に分解することは困難であるためと考えた。硝酸 過塩素酸による高圧酸分解は試料の前処理として、UV 照射よりも有効であった。

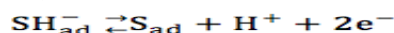
SV 法の溶出過程における掃引速度 (Scan Rate、以下、SR) は分析感度に影響をあたえる。一般に線形掃引の SV では SR を高くすることで高い信号強度が得られるため低濃度の測定時に SR を上げることが多い。しかし我々の研究では、このような SR 変更は溶出電流のサンプリング方法によっては測定誤差を生じることもあることを見出した。なお、現実的対策としては、同じ試料または標準液を異なる SR で測定して、異なる定量結果をえた場合、溶出電流のサンプリング方法を見直し、必要に応じて、最適化することが考えられた。

(2)作用電極の表面状態の観測

ボルタンメトリ法による水質分析では、環境試料の測定前後で測定感度やバックグラウンド電流が変化するなどの事象が測定誤差のもととなっている。その背景にはボルタンメトリ法に使用する作用電極の表面状態の動的な変化があると考え、転換電子収量 XAFS を適用して検討を行った。電極表面に形成された金の膜厚は 1-100 nm の範囲と推定されるが S/N 比の十分なスペクトルを得ることができた。膜厚の変化が X 線吸収スペクトルのジャンプ高さに反映されていると見られた。一方、XAFS スペクトルから見る限り電極上の金は金属状態で、ボルタンメトリ測定時の測定感度に影響を及ぼす金の塩化

物や硫化物の形成は本法では検出できなかった。

一方、転換電子収量 XAFS の結果から、電極上に形成された金薄膜の厚さが電極処理や測定時の条件によりどのように変化するかを知ることができた。支持電解質に Na_2S を添加した場合において金の膜厚は最も小さくなった。従来の研究で、試料溶液中の硫化物イオンは、次の反応式左辺のようにまず、水素化した形で金の作用電極の表面に吸着したのち酸化されることが知られている。ここで反応式中の ad は金電極に吸着した状態を示す。



この反応式の右辺の状態では吸着された硫黄はほぼ不可逆的吸着となり、電位走査を行っても容易に外れないと言われる。このことから硫化物イオンを含む環境水中の砒素を金の作用電極によりボルタンメトリ分析する場合、硫化物イオンの金へ強固な吸着が、砒素の金電極への電着を妨害し分析感度を不可逆的に低下させると考えられてきた。一方、今回の結果は、試料中に硫化物イオンが含まれる場合に、電極上の金自体が剥離していく可能性を示唆した。

(3) 分析誤差の要因の同定結果をふまえた分析自動化

オンライン自動分析

研究代表者らは、Modernwater 社のオンライン型ストリッピング・ボルタンメトリ (SV) 法装置 OVA7000 を申請者らの地下水中の鉄・砒素除去試験の現場に設置し、全砒素と亜砒酸の自動分析を試みてきた。この装置は、簡単な言語でプログラムを書いて、内蔵のポンプによる試料だまりからの採水、支持電解質・水・試料・標準液などの分析セルへの添加、目的元素に応じた SV 法の電圧掃引プログラム設定、指定した時間間隔ごとの測定、を行う仕様となっている。申請者らは SV 法による自動分析結果を、ICP-MS (亜砒酸に

についてはLC-ICP-MSにて測定)による公定法分析結果と、比較した。その結果、複数の砒素の化学種(亜砒酸と全砒素)を同じ電極で逐次測定すると作用電極の感度変化が起こること、分析の間の待ち時間の間に電極が水に浸っていると感度低下の起こること、試料採水チューブに付着した物質によるセルの汚染が起こること、等が判明し、SV法の自動分析手順の大幅な修正を行った。その結果、最終的に全砒素と亜砒酸について公定法分析との良好な一致をえた。

上述のように、SV法による環境試料の自動測定で正しい結果を得るには、分析手順の最適化が重要である。自動測定においては、同じ電極・同じ分析セルを逐次、複数種の物質の分析に、繰り返し使用する。そのため、SV法自動測定には、従来のSV法手動測定の知見からは予想できない測定妨害因子が関与すると考えられる。また、最近、上記現場で砒素と合わせて鉄の自動測定を追加・実施したが、現時点でまだ公定法分析値との一致が見られず検討中である。このことから分析対象元素によってもSV法自動測定の妨害因子の様態は変化すると考える。

また、一般に、SV法の作用電極研磨作業は、分析の感度維持に必要と考えられており、手動でのSV法分析時には、毎日の使用の都度、電極の研磨を行うのが常である。しかし、実際にSV法自動測定を行ってみると、毎回の使用開始時に、目的元素の標準液を数回繰り返し測定することで感度が回復し、結果として数か月にわたり電極研磨を行わなくても感度は維持できた。ただし、希硫酸溶液中で電位走査をすることでより早く感度の回復が見られた。これも手動分析でなく、自動分析ならではの状況下で、長期に使用した電極の感度変化が明らかになった例と考える。

オートサンブラと可搬型ボルタンメトリ装置を接続した自動化

研究代表者らは市販のオートサンブラをSV

法手動分析用装置および専用の分析セル、送液ポンプ(下図)と組み合わせて試料の希釈・支持電解質の注入・試料交換・測定を自動化する開発に取り組んできた。自動化を行うことで、単調な繰り返し測定を実施する場合でも、手分析に特有の操作ミスがなく、確実に結果を得ることができる。さて、たとえば放射性物質を含む試料中の重金属などをJISK0102に定める原子スペクトロメトリ法等の公定法で分析すると、高価な装置のほぼ全体が放射性物質で汚染されることになる。一方、SV法の場合試料に触れる比較的高価な部品は分析セル及び電極類だけである。これらはあわせて一式数十万円のものであり、繰り返し使うことができる。研究代表者らは、放射性物質含有試料の測定専用のセル・電極類を1セット準備し、放射性セシウムを含む排水中の重金属分析にこの手法を適用した。



図 オートサンブラとSV法装置の接続

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 8 件)

- (1) 藤川陽子、Paul Lewtas、谷外司、高田勝己、尾崎博明、鉄バクテリア法の地下水中亜砒酸除去性能のモニタリング、地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演論文集、21 (2015) 印刷中 査読無
- (2) 藤川陽子、坂山弘樹、菅原正孝、魏明林、橋口亜由未、谷口省吾、ポール ルータス、本間徹生、平山明香、水質分析用ボルタンメトリ法装置に用いる作用電極

の表面状態解明 - 転換電子収量 XAFS 等の適用可能性、SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 早期公開版 (2015) <https://user.spring8.or.jp/resrep/?p=4908> 査読有

- (3) 藤川陽子、尾崎博明、津野洋、藤長愛一郎、谷口省吾、高浪龍平、藤原慶子、櫻井伸治、ポール・ルータス、放射性物質汚染対処特措法の指定廃棄物除染技術の検討ー現場試験の手法等、環境衛生工学研究、28(3), 127-134(2014). 査読無
- (4) 藤川陽子、尾崎博明、魏ホウヒ、津野洋、藤長愛一郎、谷口省吾、高浪龍平、ポール・ルータス、櫻井伸治、指定廃棄物抽出液中の重金属オンサイト測定技術らなびにセシウム除染技術の検討、Proceedings of the 15th Workshop of Environmental Radioactivity. KEK, Tsukuba, March 5- 8, 277 - 286(2014). <http://ccdb5fs.kek.jp/tiff/2014/1425/1425007.pdf> 査読有
- (5) Y. Fujikawa, H. Ozaki, H. Tsuno, P. Wei, A. Fujinaga, R. Takanami, S. Taniguchi, S. Kimura, R. R. Giri, P. Lewtas, Volume reduction of municipal solid wastes contaminated with radioactive cesium by ferrocyanide coprecipitation technique, Nuclear Back end and Transmutation Technology for Waste Disposal: Beyond the Fukushima Accident. Springer Open, 329-341(2014). <http://www.springer.com/us/book/9784431551102> 査読有
- (6) 藤川陽子、ポール・ルータス、谷外司、自動化したボルタンメトリ法の装置による環境モニタリング、地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演論文集、19, 30-33 (2013) 査読無
- (7) Y. Fujikawa, Ph. D. Hung, M. Sugahara, H. Iwasaki, Minglin Wei & T. Hamasaki, Biological filtration applied in Vietnam to remove arsenite from well water without a pre-oxidation step. Understanding the Geological and medical Interface of Arsenic. CRC Press 295-297 (2012). 査読有
- (8) 米田大輔、藤川陽子、Paul Lewtas、濱崎竜英、菅原正孝、尾崎博明. 土壌抽出液中鉛の簡易測定における誤差の原因検討 -超音波ネブライザ ICP 発光分光法とボルタンメトリ法の比較から 環境技術 41(4), 235-242 (2012) 査読有

〔学会発表〕(計 3 件)

- (1) Y. Fujikawa, P. Lewtas, S. Tani, K. Takada, Ph.D. Hung, T. Homma, H. Ozaki, Difference in removal rate of arsenite and arsenate from groundwater in biological filtration systems- Results of on-site voltammetric analysis and XAFS analysis. Proceedings of ICAEC2014, p.147-149, Bangkok, Thailand, Nov 24-26, 2014.
- (2) 藤川陽子、尾崎博明、魏ホウヒ、津野洋、藤長愛一郎、谷口省吾、高浪龍平、ポール・ルータス、櫻井伸治、藤原慶子、下水汚泥焼却灰等のセシウム除染試験、保健物理学会第 47 回研究発表会、2014/6/19 - 6/20、上齋原文化センター(岡山県鏡野町)。
- (3) 藤川陽子、ポール・ルータス、谷外司、ボルタンメトリ法砒素自動分析による鉄バクテリア生物濾過法の性能検証、水環境学会第 47 回年会、2013/3/11-3/13、大阪工業大学大宮キャンパス(大阪市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤川 陽子 (FUJIKAWA, Yoko)
京都大学 原子炉実験所 准教授
研究者番号: 90178145

(2) 研究分担者

菅原 正孝 (SUGAHARA, Masataka)
大阪産業大学 人間環境学部 教授
研究者番号: 60026119
平成 24 年 4 月 10 日削除

濱崎 竜英 (HAMASAKI, Tatuhide)
大阪産業大学 人間環境学部 准教授
研究者番号: 50340617

尾崎 博明 (OZAKI, Hiroaki)
大阪産業大学 工学部 教授
研究者番号: 40135520
平成 24 年 4 月 10 日追加