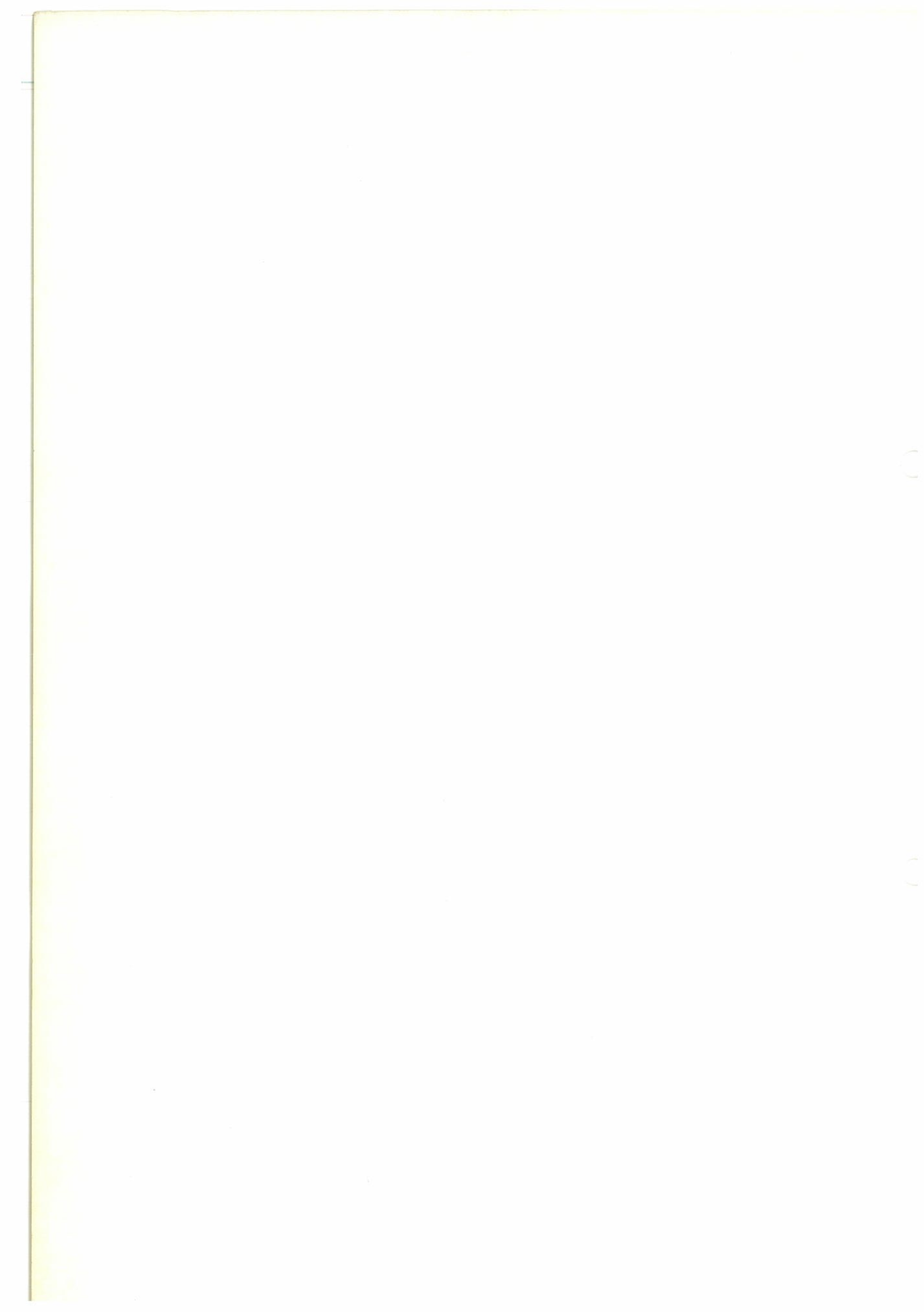


# 九州水質分析研究会会報

1971

第3号





# 廃水処理技術の基本的考え

佐賀大学教授 理 博 野 田 道 宏

廃水処理の計画にさいしては廃水処理の目的とその目標をまず明確にする必要がある。

「廃水処理の目的と目標」については前号において述べた。

それは、水を再利用・循環するのに必要な工業用水としての許容限界水質、または排水にさいして環境保全のために要求される許容限界水質に、廃水を処理して、その水質を改善することである。

そのためには工業用水に要求される水質、排水規制値、すなわち規制基準を知り、かつその意味・意義を明確に知る必要がある。

廃水処理技術を考慮するにさいしては、まずこれらの事柄について留意されなければならない。

## 1. 廃水処理と水質改善

工場廃水が含有する水以外の異種物質は、業種・生産工程によりまちまちであるが、すべての廃水を考慮すると、ほとんどの物質をあげなければならないことになる。

化学的にみると、無機物質もあれば有機物質もある。固体—液体の分離技術からみると、懸濁物質と溶解物質に大別される。

廃水が含有する異種物質を、それらの点を考慮して分類すると表1で示される。

廃水処理の目的はさきに述べたとおり、それらの異種物質を許容限度まで水と分離し除去するか、無害の物質に変えることである。

異種物質を水と分離する技術は一般に懸濁物質と溶解物質ではかなり異なり、懸濁物質と水の分離技術は固体—液体の分離技術、すなわち固液分離技術として類別される。

溶解しているイオンや分子も懸濁物質と同じく粒子であるが、液中で分子分散、イオン解離している場合、それらは懸濁液と分けて溶液とよばれ仕分けされるように、溶液と懸濁液では液中の粒

子の形態および挙動がかなり異なるからで、したがって、それらの分離・除去の技術も異なる場合が一般である。なお、懸濁粒子はコロイド粒子と粗粒子に仕分けされる。

## 2. 原子・分子と処理技術

原子は核エネルギーによる核変換を行なわないかぎり物質変換は不可能である。

したがって、排水規制が元素の項目でなされているものは、その元素を水と分離し除去する以外に廃水処理の方法はない。沈殿させ懸濁粒子(S S)にし、規制項目の転換(S Sとしての規制)はできるが問題がある。

分子あるいはそれらの混合成分の物質またはそれと関連する表示でなされている排水規制項目は物質の変換、すなわち化学変化またはそれをとまなう処理技術、あるいは物理・物理化学的操作によるそれらの物質の分離・除去技術が応用される。

### 2. 1 元素名で規制される項目と処理技術の考え

水銀(Hg)、カドミウム(Cd)、鉛(Pb)、クロム(Cr)、ヒ素(As)、そのほか鉄(Fe)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、リン(P)、チッ素(N)、フッ素(一般にF<sup>-</sup>)、イオン(一般にS<sup>2-</sup>)などのような元素名をあげ、その含有量で規制される項目は、無害な元素に変えることは、原子核反応によらないかぎり困難である。原子核反応は現在、一般に経済的に廃水処理に考慮される技術ではないから、それらの処理に考えられるいろいろの処理法はすべて結果的にそれらの元素を水から除去または水と分離する技術である。

なお、それらが還元性のイオンの場合(たとえばFe<sup>2+</sup>、S<sup>2-</sup>など)には酸化でよい場合があ

る。

## 2. 2 分子あるいは物質の混合またはそれらと関連する性質で表示される規制項目と処理技術

これらの物質は懸濁物質と溶存物質に大別され、それらの物質または混合物の性質・性状と関連する項目で規制される。

懸濁物質は水の中で分子分散またはイオン解離しない物質で、それらの物質は高分子物質（たとえば生体の大部分、樹脂・プラスチックなどの有機高分子物質、粘土などの無機高分子物質のケイ酸塩鉱物）、金属、金属酸化物、難溶性塩などの水に溶解しない分子（金属の場合は金属原子）の集合体の粒子である。

溶解物質の多くは低分子、イオンであり、水溶性高分子物質である場合もある。

懸濁物質は高分子物質であるか、あるいは高分子物質を含有し、またそれらの混合からなる場合が多く、それらの物質を明確にすることは現在の分離技術、機器分析法を応用しても容易でないことから溶解物質と分けるだけで懸濁物質として測定し表示される。

溶解物質は、それが無機イオンの場合には定量分析法が前処理との関連においてほぼ確立されているので明確にすることができる。溶解物質の場合、それが有機化合物であると元素分析法はほぼ確立されているが、分子そのものは機器分析法に頼らなければならない。

したがって、溶解物質については無機の陽イオン、陰イオンはそのものについて、他の場合は混合成分として、またはそれらと関係ある他の性状・性質で表示される。

懸濁物質と溶存物質は、またそれらを分けずに混合物として、それらの成分に関連する性状・性質を表示する項目で表示・規制される。

すなわち、アルキル水銀、有機リン化合物、懸濁物質（SS）、化学的酸素消費量（COD）、生物学的酸素要求量（BOD）、そのほか濁度、色度、透視度、重クロム酸カリウムによる酸素消費

量、 $n$ -ヘキサロン可溶性物質（俗称：油分）、界面活性剤、有機塩素化合物、有機イオウ化合物、その他である。

なお、懸濁物質の一種である微生物はその種類をあげるものがある。大腸菌などの細菌がそれである。

### a) 懸濁物質

懸濁物質は濃縮・清澄・脱水などの固液の分離技術によって除去される。

### b) 処理技術

有機物は主として炭素（C）、水素（H）、酸素（O）、窒素（N）、そのほかイオウ（S）、リン（P）などの数種の元素が共有結合している分子である。その種類は数多い。

それらの処理では元素物質まで分解することも考えられ現在の技術で不可能ではない。すなわちC、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>などに分解することである。また、これらの分解物質は常温でC（一般にC<sub>n</sub>：Cの共有結合物質、俗称：炭化物となる）は固体であるが、他は気体であり、空気の構成成分であり十分に大気拡散すれば無害であり一つの方策であり、とくにN化合物についてはN<sub>2</sub>への分解は望まれることである。

しかし、C、H、Oなどを主要構成元素とする有機化合物の多くは、その物質変化を考慮する場合は二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）、水（H<sub>2</sub>O）への物質変化が目標とされる。H<sub>2</sub>Oは水そのものであり、CO<sub>2</sub>は空気の構成成分であり十分に大気拡散すれば無害である（狭義に解釈）。

毒性が大の有機物は別として、一般の有機物による公害原因は、その還元性による水中の溶存酸素の消費による水中の溶存酸素（DO）の欠乏や窒素化合物、リン化合物などを含め有機物の多くが微生物の栄養源となり不必要にある種の微生物が繁殖する、いわゆる富栄養化とスライム発生、赤潮などの問題である。

したがって、有機物含有廃水の一般的処理法は有機物を水と分離するか、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>などへ物質変化することであり、後者は結果的には多くの場合、酸化である。

有機金属化合物は分解により金属を解離し別に処理する場合がある。

また有機化合物は $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $N_2$ などまで物質変化させなくても中間分解物・中間酸化物までの物質変化で、BODやCODなどを低下させることができる場合もあるが、中間物質変化は、たとえば高分子物質や有機物の毒物・劇物などのように、かえってBODを高めるおそれがある場合があるので注意を要する。

無機物の懸濁物質の多くはケイ素と酸素が共有結合した物質（これら多くはケイ酸塩の高分子物質）である。たとえば石英、長石、粘土類（たとえばカオリナイト、モンモリロナイト、パイロフィライト、絹雲母類、緑泥石類など）であり、化合物自身がケイ素（Si）のまわりに酸素が正四面体の頂点にあり共有結合した形を基本骨格とする高分子物質であり、かつ常温でいちじるしく安定な化合物であり分解・酸化などの処理は考えられない。それらは固液分離技術の応用で処理される。

無機物の水に溶解している化合物の多くは低分子のイオンである。たとえば、陽イオンのアンモニウムイオン（ $NH_4^+$ ）、陰イオンの硫酸イオン（ $SO_4^{2-}$ ）、亜硫酸イオン（ $SO_3^{2-}$ ）、硝酸イオン（ $NO_3^-$ ）、亜硝酸イオン（ $NO_2^-$ ）、リン酸イオン（ $PO_4^{3-}$ ）などがある。

これらに対しては物質変化または分離・除去技術が応用される。

#### c) pH

pHは水素イオン濃度の一つの指標である。水自体の解離度（ $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ ）は小さく、すなわちそれは温度によって影響はうけるが常温においてpHは7附近であり、酸性・アルカリ性は常温における水の解離を示すpH7（中性）との比較で示されるから、pHは水が含有する異種物質によって変わった分であり、すなわちpHは水以外の異種物質と水との相互作用のもとで存在する $H^+$ （実際の存在状態は $H_3O^+$ ：ヒドロニウムイオン）の存在の大小ということになる。

酸性あるいはアルカリ性はアルカリあるいは酸

の添加・反応による中和（複分解、物質変化は一種）または $H^+$ 、 $OH^-$ の分離・除去によってなされる。

#### d) 温度

温度は物理量の一つであり、水の温度（水温）を変える方法は加熱または冷却である。一般には高温が問題となるから冷却法が考慮される。

加熱・冷却にはエネルギー源が必要であり直接・間接的に物理・化学・生物学的エネルギー源が考慮される。

#### e) 微生物

大腸菌、その他の人間・環境に悪影響するは微生物の細菌は懸濁物質としての考慮のほかに、殺菌が重要な処理法として必要である。

### 3. 公害原因物質とそれらの処理技術

#### 3.1 公害原因物質

公害原因物質に懸濁物質（SS）、還元性物質（BOD、COD）、重金属類、シアン（CN）、その他の無機物の毒物・劇物、有機リン化合物などの有機物の毒物・劇物、富栄養化で、とくに問題になる窒素・リン化合物などがある。

これらの公害原因物質の影響は A.人体に対する影響、B.農水産物の生育に対する影響、工業用水に対する影響、レクリエーションへの影響、下水処理への影響などに大別される。

Aは人の健康にかかわるものであり、Bは生活環境の保全にかかわるものである。

国が定める行政目標としての環境基準では

1. 人の健康に関する項目（略称：健康項目）
2. 生活環境の保全に関する項目（略称：生活環境項目）

に仕分けされている。

健康項目は毒物・劇物であり、現在、環境基準で定められているものに、

- (1) 各種の重金属（カドミウム：Cd、鉛：Pb、六価クロム：Cr(VI)、ヒ素：As、総水銀：Hg）、
- (2) シアン：CN
- (3) アルキル水銀
- (4) 有機リン化合物

などがある。

生活環境項目として、

- (1) 水素イオン濃度指数：pH
- (2) 懸濁物質：SS
- (3) 生物化学的酸素要求量：BOD
- (4) 化学的酸素消費量：COD
- (5) 溶存酸素：DO

などがある。

以上のほか、銅：Cu、亜鉛：Zn、鉄Fe、マンガン：Mn、フッ素：F、油分、フェノール類、ABS、有機塩素化合物、窒素酸化物（ $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ など）、リン酸化物（ $\text{PO}_4^{3-}$ など）色度、蒸発残留物、その他が場合に応じて考慮されるだろう。

### 3.2 処理技術

#### A. 健康項目についての処理技術

##### A.1 重金属の処理法

健康項目として規制される物質はシアン、アルキル水銀、有機リン化合物を除いて他はCd、Pd、Cr(VI)、ヒ素(As)、総水銀などの元素であり、それらは水からの除去以外に方法がない。六価のクロムを三価のクロムに還元し、溶存金属を化学反応により沈澱させ懸濁物質にし、その規制値内にして排出させる方法が考えられるが（現在の水質試験方法によれば）、それからは公害原因の本質的解決にはならないおそれがあり、また種類によってはCOD、BODは低下させるとは限らない。すなわち、重金属は酸化・還元されやすいものが多く、それは沈澱になっても、なお酸化・還元をうけやすいものが多く、CODやBODの測定は懸濁物質を含有させた状態で測定されるからである。

重金属の特徴としてあげられることに、(1)酸化・還元をうけやすいこと、(2)両性電解質の性質を有するものがあること、(3)錯イオンをつくりやすいことなどがあげられる。

重金属（懸濁物質以外）の一般的処理法としては

(1)まず、必要に応じて酸化・還元によって沈澱しやすい陽イオンに変化させる。

備考：陰イオンや複雑な錯イオン、有機金属はそのままでは一般に薬剤による沈澱生成が困難か薬剤費がかさむ場合が多い。

(2)重金属の陽イオンは中和、その他の複分解によって沈澱させる。複分解反応としては中和（一般にアルカリの添加）による水酸化金属として沈澱、硫化水素、硫化水素ナトリウム、硫化ナトリウムなどを加え硫化金属として沈澱させる。

備考：a) 中和で一般にたいいていの重金属の溶解度を規制値内にするができるが、その場合水酸化金属の溶解度、溶解積を考慮しpH調整、分別沈澱による回収などについて考慮する。強アルカリ性で沈澱させる場合は時後の対策について考慮する。

b) 水酸化金属より硫化金属が一般に溶解度は小さいので、沈澱形としての水酸化金属と硫化金属の得失について考慮する。なお、硫化水素、硫化水素ナトリウム、硫化ナトリウムは、いずれも還元性の物質であり、重金属と反応時の作用機序と適正使用量および過剰使用はCODを増大させることに留意する。

c) 共沈の効果について考慮する。

沈澱生成のほかに、金属が一種であるか、特定の金属をイオン交換で分離できる場合にはイオン交換による分離・回収が考慮され効果的な場合がある。一般の工場廃水は混合からなりイオン交換が応用される場合は少ない。回収が可能な場合はその処理は生産技術とされる場合が多いからである。イオン交換にさいしてはイオン交換の脱着が容易なイオンの形について留意する必要がある。

貴金属は金属のイオン化傾向を応用して、たとえば鉄や亜鉛の金属と置換する方法が応用される場合がある。溶存銅イオンの金属鉄との置換による金属銅としての析出および金属鉄の鉄イオンとしての溶出の例などがある。この場合は溶出金属の影響について考慮しなければならない。

生物処理が重金属の除去に応用される場合がある。しかし、重金属は一般の微生物に対してはその生命現象に対して阻害因子として作用する場合が一般で、微生物処理が応用される例は少ない。

また、活性汚泥法処理において重金属をフロックとともに吸着除去する効果がえられる場合があるが、一般にその効果は小さく、一般的処理法としてはあげにくい。

#### A.2 シアンの処理法

シアンCNはシアンイオンCN<sup>-</sup>として存在する場合、シアン酷イオンとして存在する場合などがある。酸性で気曝して大気へ排出する方もあるが大気汚染の問題があり一般的でない。

シアンは一般にCとNが共有結合したイオン、または分子として存在し、その一般的処理法は酸化分解で、一般に弱アルカリ性での塩素酸化が応用される。

#### A.3 アルキル水銀の処理法

酸化分解による無機化と水銀の除去も考えられるが、一般には吸着法の応用が考慮される。

#### A.4 有機リン化合物の処理法

酸化分解による無機化も考えられるが、一般には吸着法の応用が考慮される。

### B. 生活環境項目の処理技術

#### B.1 水素イオン濃度pH

酸またはアルカリの添加による中法法が応用される。

#### B.2 懸濁物質SS

濃縮・清澄・スラッジ処理などの固液分離技術が応用される。

##### a) 還元性物質(COD, BOD)と溶存酸素(DO)

地環は大気圏に囲まれ、地上において約1気圧の空気圧の状態にある。空気は酸素を構成々分とし、地球上の河川、湖沼、海域は大気中の酸素の分圧との関連において河川水、湖沼水、海水は酸素を溶解し、通常地球上の環境の水は約7.5ppm以上の溶存酸素がある。すなわち地球上においては生物の生命現象の過程をふむC、H、O、N、Pなどの無機物から有機物の生成、有機物の酸化・還元分解などの化学変化の生態学的循環においても、地球上に通常の状態が存在する水の河川水、湖沼水、海水などは約7.5ppm以上の酸素を溶存し、そのような環境に存在する物(動物・植

物、微生物も含めて)はそのような水を飲み、そのような水の中で生活するものである。

溶存酸素が約7.5PPm以上の環境の水に急に還元性の物質が排出されると、自然の自浄作用だけではそれを維持できなくなる。空気中の酸素は大気圧に応じて水に溶解する性質をもっているが、空気からの補充では間に合わない水の水の溶存酸素は減少することになる。

溶存酸素が減少すると元来、充分な溶存酸素の存在において生命現象をいとなむ生物は生命現象がおびやかされ、限度以上になると死滅する。

空気中の酸素は二原子分子O<sub>2</sub>として存在する。O<sub>2</sub>は酸素の二原子が結合した分子であり、電気陰性度から考えると、O<sub>2</sub>は電気陰性度が同じ酸素原子同志の結合であるから共有結合である。共有結合であることからすれば結合の力は大きく考えられるが、二重結合O=Oであるから、その点からは不安定な性質をもっているわけで、なお、O自身は電気陰性度は大きいことから、非金属的性質が大である。

O<sub>2</sub>の還元性物質に対する化学親和力の大きさ、すなわち酸化作用の大きさは還元性物質の種類によって異なるが、有機物やFe<sup>2+</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>などについてみると、直接的な酸化作用、すなわち空気吹込みや酸素ガスの吹込みの例をみてもわかるように大きくはない。

一般の有機物、たとえば生体が常温で合成したタンパク質やデンプンなどをO<sub>2</sub>で急速にCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oなどに酸化分解するには燃焼によらなければならない。すなわち温度を約800°C以上にする必要がある。合成樹脂・プラスチックの多くは空气中、自然環境の水中では、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oへの酸化分解は容易でなく半永久的に安定である。

このような還元性物質の処理対策として、BOD、COD成分の懸濁物質の除去、溶存物質の除去、酸化による方法、還元による方法などがある

##### (1) 懸濁物質の除去

BODの成分が懸濁物質に起因する場合、一般法は固液分離技術の応用により、懸濁物質を除去することである。

懸濁物質を 100ppm 以下に下げることが一般に容易であり、懸濁物質が BOD の成分の場合、20ppm 以下あるいは 10ppm 以下に下げることが必要であろう。

備考：パルプ廃水のセニイ、食品加工廃水の動植物体や海、染色廃水の有機性懸濁物質、活性汚泥法処理水の懸濁物質、その他、その例は数多い。

(2) 溶存物質の除去

BOD, COD の成分が溶存物質である場合には溶存物質の除去が考えられる。

溶存物質の除去にさいして、処理費などの面から一般的に考慮される技術は化学反応によって沈殿させ懸濁物質に変え固液の分離技術を応用する方法である。

備考：パルプ廃水のリグニン、食品加工廃水のタンパク質、染料製造・染色廃水の染料、その他その例は数多い。

溶存物質は、またそれがイオンの場合はイオン交換により、吸着活性のものは吸着法により除去する技術が応用される。

(3) 還元性物質の酸化

BOD, COD はその成分が懸濁物質、溶存物質のいかんにかかわらず酸化によって低下させることが出来る。

酸化の方法は a) 化学薬品による酸化反応を応用する方法、b) 好気性微生物の生命現象を媒体として結果的な酸化反応の結果をうる方法がある

表 1 分離技術を考慮した汚濁物の物類

汚濁物	物	質	状	態
懸濁物	固 体	高分子物質 金属・金属化合物 難溶性塩	粗粒子	コロイド粒子
	液 体	油 類		
溶存物	水溶性 高分子 物 質	天然高分子 合成高分子	分子	金属イオン 非金属イオン 有機イオン
	低分子 物 質	無機物 有機物 界面活性剤		

A. 化学的方法

化学的方法は 1. 空気による酸化, (1)気曝, (2)燃焼, (3)湿式高压酸化, 2. 化学薬品による方法な

どがある。

気曝は常温において空気を廃水に吹き込み空気成分の酸素 (O<sub>2</sub>) の酸化作用を応用する方法である。

燃焼は空気の酸素を利用することに変わりはないが、常温・常圧では空気成分の酸素は酸化作用が充分でないので、一般の有機物が自燃する約 800°C 以上の温度で空気成分の酸素の酸化作用と発熱による温度維持を応用する方法である。

湿式高压酸化は温度約 200~300°C において廃水に空気を送り込み水と共存する状態で (蒸気圧約 100~200kg/cm<sup>2</sup>) 空気中の酸素の酸化作用を大にし急速に酸化する方法で、触媒を応用して常温でもかなり急速な酸化が可能といわれる。

化学薬品による方法は、空気より濃度が高い酸素 (O<sub>2</sub>)、液体酸素、酸素の形態を変化し酸化作用が大きい物質を用いる方法、その他の酸化剤の塩素などを用いる方法などがある。

a) 気曝による酸化

空気成分として、酸素は環境に大量に存在する。しかし、酸素は分子 O<sub>2</sub> としてあり、その酸化作用は自然の環境を維持するには充分であるが、工場が量的に還元性物質 (COD, BOD 成分) を排出するときは河川、湖沼、海の表面からの供給・作用では不十分で水中の DO は低下することになる。

空気中の酸素をより効果的に利用する方法に気曝がある。気曝は人工的に空気を廃水に吹き込み空気成分の酸素 (O<sub>2</sub>) の酸化を大にする方法である。

b) 湿式高压酸化による方法

空気成分の酸素 (O<sub>2</sub>) による常圧での酸化作用は、酸化される処理対象物質の性質 (とくに還元性) にもよるが、一般に小さい。

酸化に空気を利用し、その効果を改善するのに空気を高压下で廃水に直接させることを特徴とする湿式高压酸化法がある。

その方法は廃水と空気を高压下で混合・反応させる方法であるが、たんに高压下で混合させただけでは酸素濃度は大にはなるが、なお有機物の作



じて、それが温度で不安定になる一般に約200～300°Cに熱し、その程度で酸化するが、あるいは融媒を加え温度条件よりむしろ融媒の作用によって酸化反応を促進しようとする方法などがある。

有機物は主として共有結合したC—C、C—H、C—N、N—Hなどの化学結合したものである。これらの結合は約200～300°Cの温度で不安定になる。このことは一般の多くの有機化学反応がこの程度以下の温度で行なわれることからわかる。200～300°Cの温度では、当然、水は温度に応じた蒸気圧を示し、湿式高圧酸化法として有名なチンメルマン法は水の分解温度以下での高圧空気酸化法である。

一般に有機物の酸化反応は発熱反応である。このことは燃焼からもわかることである。湿式高圧酸化法において、酸化反応の発生熱は当然、熱交換で常温にある供給廃水の加熱に利用される。発生熱の熱交換で廃水を所定の温度に熱することができるときは動力消費は加圧に要する費用だけで済むことになる。熱が不足の場合には補助熱源が必要で、一般には補助燃料による。

触媒については、古くから検討されてきたが寿命の点、価格の点などから実用化に至らなかったが、最近、塩素系の触媒により常温酸化も可能ともいわれる。

高圧反応させたのち反応液は常圧に戻して気液分離し、気体は大気へ排出し、水は水質に応じて気海へ排出、再利用される。

気体に臭気がある場合は活性炭吸着処理などによる処理、処理水の水質がなおCOD、BODが高い場合には活性汚泥法、凝集沈降法などによる処理がなされる。

圧力回収については、電力としての回収などが考えられるが、一般には回収率も小さく考慮されない。

#### c) 燃焼

一般の有機物は固体・液体のいかにかわらず（水を含んでいても）発熱量が約3,000Kcal/kg以上あれば温度約800°C以上で空気中で酸化反応を維持する。すなわち、燃焼が起り自己酸化が可能である。

有機物の生活廃棄物・産業廃棄物の処理に燃焼（焼却）が広く応用されている。

廃水の場合、一般に大量の水が主体であること

用・速度は小さいので、温度を有機物の種類に依り、その発熱量は小さい場合が多い。しかし、スラッジや、工程別に廃水を仕分けし、高濃度廃水だけを分離するとき、CODやBODが数万ppm以上、数十万ppmにもなれば発熱量を測定し充分の発熱量があれば燃焼がむしろ効果的処理法として考慮される。

燃焼法としては固形物濃度が高いときには立型炉、ロータリーキルンによる乾燥・燃焼法などが液状の場合には前処理（発熱量を高めるための）としての蒸発・蒸留による濃縮とバーナーによる噴霧燃焼法などが考慮される。

d) 化学薬品による酸化酸素(O<sub>2</sub>)、液体酸素、オゾン(O<sub>3</sub>)、過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、塩素(Cl<sub>2</sub>)、さらし粉、その他の酸化剤などを用いる方法がある。

化学薬品を用いる方法は空気中のO<sub>2</sub>では酸化作用が小さいので、酸化作用をより大きくするような濃度、または分子の形態にしておくわけで、Cl<sub>2</sub>の場合は



で示されるように水(H<sub>2</sub>O)構成元素の酸素を活性化させ、その酸化作用を利用する。

空気中で紙に液体酸素を落とすと直ちに発火して燃焼やすることができる（水を含んでいても）。

酸素の酸化作用は常温・常圧の気体、空気成分として存在するときは、その酸化作用は一般の有機物に対して弱いが、酸素が濃縮された状態の液体酸素を用いるときは反応速度が大で、ふりかけだけで有機性スラッジを燃焼させることができる。

これらの例からもわかるとおり酸素を濃縮させた液体空気、液体酸素の利用が考えられるが、一般には液体空気や液体酸素は高価で取扱いも厄介であり処理を機械的に行なう上にも問題があって実用されない。

気体酸素は空気よりも酸素濃度は高くはなっているが、常温常圧で酸素濃度は小さく、一般の有機物に対して液体酸素のような急速な酸化反応も認められない。したがって、酸素ガスは一般には用いられない。しかし、空気を用いる処理において空気を用いるかわり酸素濃度を高めるため酸素ガスが用いられる場合がある。

# サンプリング法とサンプル処理法

福岡教育大学 大 島 文 男

## はじめに

従来の化学分析の現場は、主として工業生産に直結する工場や研究所、大学などの数少ない場所に限られていた。

公害の問題がマスコミにとりあげられ日常生活のあらゆる面で化学分析の必要性にせまられ、また分析機器のすぐれたものが出現し、分析の現場は拡大され、分析実施件数はおびただしく増加した。一方、分析機器の能力を過信し、限界をわきまえず機器のスイッチをいれ、分析対象物をそう入するだけで直ちに正しい分析結果が出てくると思い込む傾向もでて来ている。化学分析の大衆化に伴い、誤った分析結果を出さないよう、またたとえ分析結果が正しくとも、誤った判断を下さないようにするため、特に分析に先だつサンプリングや前処理に関する知識、機器の能力の限界などを正しく把握することが重要である。

## 1. サンプリング法

分析機器および分析法に対する関心は非常に強くそのためにこの方面での進歩はめざましいものがある。これに対して、分析に先だつサンプリング法についての関心は少な過ぎるように思われる。

かりに、分析熟練者が優秀な分析機器と定評ある分析法で与えられた試料を分析したとき、分析値のバラツキ ( $\sigma_M$ ) を 0.1% であったとし、試料のサンプリングによるバラツキ ( $\sigma_S$ ) が 0.5% であった場合、

最終的に得られた試料の測値のバラツキ ( $\sigma$ ) は

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= \sqrt{\sigma_S^2 + \sigma_M^2} \\ &= \sqrt{0.5^2 + 0.1^2} = \sqrt{0.25 + 0.01} = \sqrt{0.26} \\ \sigma &\doteq 0.5\end{aligned}$$

得られた測値のバラツキは 0.5% となり、いかに分析に努力してもサンプリングを雑に行なえば

最終的な結果のバラツキは大きくなることをあらわしている。

$\sigma$  を小さくするためには誤差の大きい項、すなわちサンプリングのバラツキを小さくするように工夫しなければならない。

より正しいデータを得るためにはあらかじめ対象物の  $\sigma_M$  と  $\sigma_S$  を推定しておき、与えられた条件で、可能な限りランダム化をほかったサンプリングを行うべきである。いかにすればサンプリングから分析に至るまでの総合された分析の精度を上げるように計画しなければならない。

第 1 図は汚濁の問題が生じたときあるいは汚濁の疑いが生じあらかじめ調査を行なうときなどの調査計画から調査の実施までの種々の要因をフローシートに画いたものの一例を示したものである。調査対象物の特性を十分に調べ汚濁問題の調査目

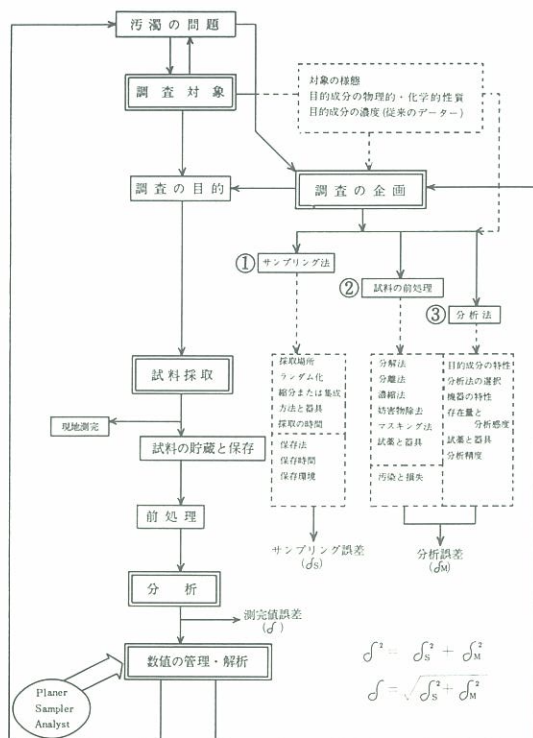


図 1 汚濁問題解決のための調査の企画と実施法

的を明確にする。つぎに、目的に応じたサンプリング法を企画する。

このためには第一に調査や分析の目的を明確しておく。従来のデータや知識に基づいた測定対象の特性や構造を十分に検討する必要がある。つぎに目的を達するためにはどういう試料をどのような方法と方式でサンプリングを行なうか、いかなる分析法を使用すればよいかなどをあらかじめ検討しておく。

第2は実際に分析する試料が調査対象物を真に代表しているかという問題である。たとえばある河川の水質調査を行なうとき、その河川の水の全量を分析室で前処理を行ない、目的成分を分析することは不可能であり、また、河川水は不均一相であるため、採取した試料がたまたま採取地点で濃縮されていたものを採取する可能性も実際にあり得る。またこの反対の希釈された試料を採取することもあり得るわけで、不均一でしかも常に流動し変化している河川水の採取にはそれ相当の注意が必要であろう。

第3の問題は、分析や測定の目的に応じたサンプリング法を行なわなければならないことである。

たとえば、河川水中の微量 ( $\mu\text{g}/\ell$  のオーダー) の重金属を調査するときには、分析法と目的成分量に応じて採取する量を定めなければならないし試料の保存法にも注意する必要がある。

以上のほか、サンプリングのバラツキを左右する要因として加えられる採取場所の選び方、採取器具および方法などは下にあげた成書を参考にされたい。

- J I S K 0101, 1~3
- J I S K 0101, I~3
- 工業用水便覧, 676~684, 産業図書
- 公共水域における, 水質汚濁調査指針, 51~55, 恒星社
- 用水と廃水の試験方法, 131~142, 工業用水技術懇和会
- 九州水質研究会会報, No. 2, 6~7, 1971
- サンプリング 講談社

#### 1-1 容器について

試料をいれる容器として、一般によく用いられるものは共栓つきの硬質ガラス瓶と厚手のポリエチレン瓶である。容器の成分の溶出および試料成

分が容器に吸着しないようなものであればよいわけであるが、厳密にいて溶出および吸着のまったくない容器はない。上の硬質ガラス瓶、ポリ瓶も若干の溶出があり特に新しい瓶ほど溶出が多く、古いものであれば溶出は殆んどおこらず分析値に影響を与えない。このようなわけで容器は使用前に後で述べる洗浄法で十分に洗浄し、蒸留水を満し、溶出する分をできるだけ溶出させたものを使用することが望ましい。

普通の軟質ガラス瓶からは、その成分である Si, Na, B, K などの溶出が大きく、試料容器としては使用を避けるべきである。但し、分析対象物がガラス成分と無関係の場合は容器として使用してもさしつかえない。また、試料を採取して、長期間保存するとき、ポリ瓶には有機物が吸着されるといわれているし、気体も通過するので溶存気体の測定はガラス瓶を使用すべきである。

#### 容器の洗浄

試料をいれる容器は使用する前によく洗浄する。

ガラス瓶の洗浄は洗剤入りの磨粉を用いて付着している汚物をとり去った後よく水洗する。つぎにこれにクロム硫酸混液を満たしておくか、またはアルカリ性過マンガン酸カリウム溶液を満たしてシュウ酸溶液で過マンガン酸カリウムを除く。

いずれの場合でも薬品で処理した後は水でよく洗った後、さらに蒸留水か純水でよくゆすいでおく。さらに試料採取の場合には使用前に試料水で十分洗浄して、試料水と平衡の状態にしておけば理想的である。

ポリエチレン瓶は、合成洗剤で洗った後、濃塩酸で洗浄する。さらに水でゆすぎ、蒸留水を通しておく。

容器の栓または蓋もまた試料に影響を与えないものを使用すべきで、ガラス瓶の場合の共栓も摺合せ部分からの成分の溶出が大きいので金剛砂でよく摺ったものを使用すべきである。

有機物、ケイ酸、栄養塩類(窒素化合物、リン化合物)などはソウ類やバクテリアの影響をうけるので特殊な前処理が必要である。

#### 1-2 試料の保存の問題

保存容器の問題については既に述べてきたが保存中にもとの原水と異った水質に変化することが

ある。

水酸化物の沈澱による共沈，有機物の分解，微生物やプランクトンなどの発生死滅，分解などまた，溶存酸素による酸化などのため，水質変化が起る。成分の全量たとえば全鉄，全水銀などの全分析には影響は少ないが，水に溶存している成分量を求める場合にはこれら種々の水質変化が重大なあやまちを犯すことにもなる。試料は採取後できるだけ早く分析することが望ましいが，都合によってただちに分析できない場合は5℃以下の暗所に貯えておくといよい。

試料保存中とくに変化を受け易い試験項目につきのようなものがある。

濁度，pH，分電導度，BOD，DO，COD，H<sub>2</sub>S，NH<sub>4</sub>-N，NO<sub>3</sub>-N，NO<sub>2</sub>-N，PO<sub>4</sub>-P，シアン化合物，フェノール類油脂類

なお，上記の測定用試料は特別に考えて，別の試料瓶に採取した方がよい。特に，DO，H<sub>2</sub>S，シアン化合物，フェノール類，油脂類はそれぞれ単独に採取して変化をおさえる目的で試薬を添加する方法が一般にとられている。

#### 水酸化物の沈澱 pH

(定性分析化学I，Gシャルロー，P116，共立)

アルカリ金属> 14

Ca (II)	12.7
Sr (II)	13.5
Ba (II)	13.9
Mg (II)	9.7
Al (III)	4.1—9.2—11.9
Be (II)	5.2—2.3—13.7—14.0
Fe (II)	7.7—16.5
Fe (III)	2.5—2.1
Cr (II)*	6.7
Cr (III)	4.8—15
希土類 (III)	6—7
Sc (III)	4.8
Ce (III)	7.3—7.6
Ce (IV)	1.0
Ti (III)	1—3
Ti (IV)	0.5
Zr (IV)	2.4—16
Th (IV)	3.5
U (III)	8.5
U (IV)	3.4
U (VI)	4.2
Ga (III)	2.7—3.2—9.7—13

In (III)	3.9—14
Mn (II)	8.5—8.8—17
Mn (III)	2.9
(ただし不均一化)	
Mn (IV)	0.7
Ni (II)*	6.2—16.2
Co (II)*	7.4—17.1
Co (III)	0.7
Zn (II)*	6.8—13.7—13.8
Cd (II)*	8.1—8.4
Cu (I)	1.3
(ただし不均一化)	
Cu (II)*	6.3—5.2—17
Pb (II)*	7.5—13.0
Bi (III)*	(4.9)—15.0
Hg (I)	不均一化
Hg (II)	2.4
As (III) } As (V) }	可溶性
Sb (III)	<0—10—11
Sb (V)	<0—?
Sn (II)	1.7—1.9—12.4—13
Sn (IV)	~0.5—~9—14
Ge (IV)	可溶性
V (IV)	4.1—8.5—14
V (V)	2.1—1.3
Mo (VI)	—1—1—2
W (VI)	<0—~7
Ag (I)	8.5—15.7
Ag (II)	~1
Tl (I)	12.4
Tl (III)	0.3
Te (IV)	4.1—3.4—3.8
Si (IV)	<0—7.5—?

#### 1—3 試料の変質の防ぎ方

測定項目	変質の防ぎ方
DO	Br <sub>2</sub> 水0.5ml/100ml
Carbonate-system (pH, CO <sub>2</sub> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	} 2.5ml CHCl <sub>3</sub> /500ml (ただし，24時間以上 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Silicate } 貯蔵するときに限る)
Mafor and Minor element	
S <sup>2-</sup>	2% CdCl <sub>2</sub> or 1 M-AoZu 2 ml/l
重金属類	4N-HCl 10~25ml/l
Orgaic-C	(1+1)H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> 4 ml/l
P-Compound } N-Compound }	} 40mg Hg <sup>2+</sup> /l, 4℃

以上は文献にあらわれた試料の保存法の一例であるが研究者間でいろいろと論議され、決定的なものではない。JIC規格にもシアン化合物、フェノール類などについて保存法が記載されている。

## 2. 試料の前処理

採取した試料は目的成分を分析しやすい状態にするために前処理を行い検液を調製する。

前処理は、試料の様態、特性によるが一般に、試料の分解（加水分解）、分離濃縮、妨害物の除去などを経て検液を調製する。試料が固体であるとき、液体の場合はコロイド状および粒子状の物質を含むときに一般に単独の酸または混酸により加水分解して分解する必要がある。試料中の目的成分量がつぎに行う分析法の定量限界以下であるときは濃縮を行なう必要がある。また分析目的以外の共存成分が分析に妨害となるときにはこの妨害物を取除くか、あるいは妨害にならないようにする（マスクング）か、逆に目的成分を妨害物から分離するなどの方法をとらねばならない。

以上の操作は大変煩雑で、長時間を要し、また多くの試薬や器具を使って行うため、この操作の過程で、目的成分が汚染されたり、あるいは損失することがあるので十分に注意して行なわなければならない。しかしながら、この汚染と損失を完全になくすことは不可能であるので、汚染がどの程度あるかを確実につかんでおく必要がある。このためには標準試料あるいはこれに近い試料をつかって試料の前処理操作と全く同じ操作で汚染と

損失をつかむ、いわゆる空試験を行なえばよい。

汚染で特に問題になるのは目的成分量が微量（ug/lオーダー）であるとき、使用する純水、試薬および器具類は十分に精選されたものを使用しなければならない。試薬中の不純物はppb濃度以上であり、分析までには数種の試薬を用いるのが普通で、ときとして試料中の目的成分量より試薬からの汚染量が多くなることもある。純水はイオン交換樹脂で脱イオンを行いこれを石英製蒸留器で蒸留精製する。無機塩類はジチゾンまたはオキシソンのクロロホルム溶液を通して不純物として含まれている重金属類の量をできるだけ小さくしてやる必要がある。

また、有機溶媒などはしかるべき精製法に従って精製したものを使い、試薬からくる汚染をできるかぎり小さくするように心掛ければ分析精度もずっとよくなるだろう。

以上は試薬と器具からの汚染であるが、分析室の環境からいう汚染も無視できないので常に分析室の清浄化に注意をはらわねばならない。

目的成分の損失は検液調製中に器具の外にこぼれおちる場合と途中の操作でたとえば沈殿させるとき十分に沈殿させなかったとか沈殿の捕集が十分でなかったときなどのいわゆるロス以外にも起ることがある。

水銀測定用の検液調製は特に共雑物として還元性のもが含まれるとき、水銀イオンは金属水銀に還元され容易に逸散する。

水銀の揮発を防ぐには試料を酸で加熱分解するとき還元冷却器をつけるとか、密閉容器内で長時間低温に保つなどの工夫がなされている。

ベドロあるいは食品などを乾燥したいときには2, 3-ジメルカプトプロパノール（通称BALと呼ばれるもの）の0.1%クロロホルム溶液を試料にふりかけてやれば水銀の揮発は防げるといわれている。

### 2-1 試料の分解法

試料の分解法としては、硝酸-硫酸分解法、硝酸-過塩素酸分解法、アルカリ分解法および過硫酸アンモニウム分解法などがある。試料中に有機物が含まれているとき重金属が有機物に吸着していることが多く、このために分析にかからないことがあるため有機物を完全に分解し灰化する必要がある。有機物量が少なければこの分解は必要で

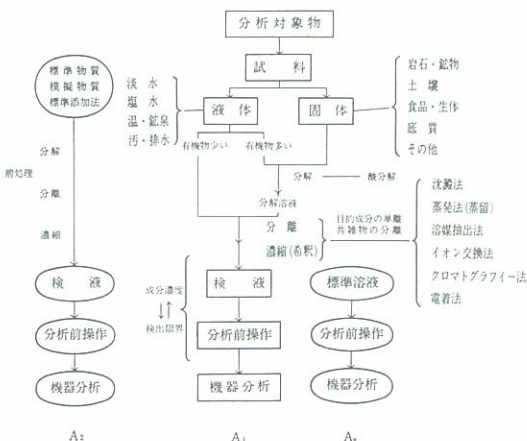


図2 前処理と分析法

ないときもある。分解時の注意事項は第1に多量の試料を一度に処理しないこと、第2に分解試薬は少量ずつ加え、できるだけ使用総量が少なくなくてすむように心掛けること（使用量が多くなると試薬からの汚染が大きくなる。）第3に過塩素酸を用いるとき爆発することがあるので特に少量づつをこわけて用いること、第4は分解が終了したとき（溶液が透明になったとき）できるだけ残った酸を蒸発させること（酸は分析のとき妨害の原因になることが多い）などを注意して行う。

第5の分解時の注意は成分が酸化される問題である。上にあげた分解法は殆んどが酸化分解であるため、 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$ 、 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ などが酸化される。この中でクロムが問題である。健康有害物質として、6価クロムと全クロム（ $\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+}$ ）が規制され、これら両者の分析が要求されることが多い。

現在のところこれらの分析の検液調製法は別に制定されていない。

有機物を完全に灰化することは困難であるが塩酸または硫酸を用いて低温で長時間溶出して検液を調製するのが適当だと考える。

以上、酸による試料分解時の注意事項を述べたが、この過程は与えられた試料の分析値のバラツキに大きな影響を与え、特に汚染と損失が大きいので、慎重に行なう必要がある。たとえば試料の分解の前に、標準試料があればまたなければ試料にできるだけ特性の似ているもので十分に分解の練習を行い、汚染および損失の程度をつかみ分解技術も熟練することが望まれる。

#### 2-2 前処理としての分離・濃縮

機器による測定に先立って、予め目的成分をマトリックスやほかの微量元素から分離・濃縮することは目的成分の感度上昇、共存物質の種々の妨害の除去、定量限界、正確度、精度の向上に役立つ。一方長時間を要する化学操作、これに付随する試薬や容器からの目的成分の汚染、あるいは損失などに十分注意を払う必要がある。

分離・濃縮法としては

- 沈殿法
- 蒸発法
- 溶媒抽出法
- イオン交換法
- 電着法

#### クロマトグラフ法

などが主として行われている。

沈殿法は目的微量元素をほかの沈殿によって共沈させて捕集したり、マトリックス元素の沈殿除去などに利用されている。

適当な温度で液体または固体の試料から、目的元素あるいはマトリックスをガスとして蒸発させる揮発、蒸留、昇華法なども分離・濃縮法として有用である。

溶媒抽出法は2つの互いに混り合わない溶媒間に溶質が分配される現象を利用した分離法であり、濃縮も同時に行うことが可能で、水溶液中の種々の金属イオンを電荷をもたない化学種にかえてエーテル、クロロホルム、四塩化炭素などの有機溶媒に抽出する方法である。

一方元素が溶液と固体のイオン交換体との間に分配される現象を利用したイオン交換分離法は、さきの溶媒抽出法とともに簡便性、すぐれた選択性などのために非常に多く用いられている。イオン交換体のうちで最も広く利用されているのは合成樹脂に電荷をもった官能基を導入した陽イオンあるいは陰イオン交換樹脂であるが、キレート樹脂も重金属の分離定量に用いられている。

電着分離法は、30種以上の元素を種々の条件下で電解液から金属、アマルガム、酸化物、その他の化合物の形で陰極上あるいは陽極上に電解析出させる方法である。

#### 2-3 イオン交換カラムによる分離・濃縮例

1. D. G. Bilchler; *Anad. Chem.*, **37**, 1054 (1965) 工業廃水中のCd, Cu, Fe, Ni, Pb, Znの定量

この方法ではキレート樹脂により水中の重金属を濃縮し、原子吸光法により定量する。100mlの試水当り2mlの酢酸アンモニウム緩衝溶液\*を加え、Chelex 100 (50~100メッシュ) カラム\*に流速11ml/min以下で通す。カラムの水を切り、つぎに20mlの上記緩衝液を流速2ml/minで流す。Fe<sup>3+</sup>を定量するときは試水の量は500ml以下としCu, Pb, Cd, Zn, Niの定量では1lの試料を流す。25mlの8.0N HNO<sub>3</sub>を通し(1.5ml/min)、溶出液を50mlメスフラスコに集める。定容まで蒸留水でうすめ、原子吸光法により定量する。装置のゼロ調節は4.0N HNO<sub>3</sub>で行なう。通常ブラン

クは無視できるが、新しいバッチの樹脂・試薬を使うときはブランクを行ない、要すればそれについて補正する。ブランク溶液を使って装置のゼロ調節正をしてもよい。O<sub>2</sub>の流速は5 l/minとし、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>の流速は調節してその系の最高濃度の標準溶液についての吸収が50~55%になるようにする。波長はつぎのとおりである。

Ni 2320	Cd 2288	Zn 2139
Cu 3248	Pb 2833	Fe 2483

分析例を下表に示す。

Ni	0.110 mg/l
Cd	0.037
Cu	0.120
Pb	<0.10
Zn	0.041
Fe	0.10

注1 1.0NHClによりCu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>は樹脂から除くことができる。1および4.0 N HNO<sub>3</sub>ではCu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>がとれるがCd<sup>2+</sup>を除くには8.0 N HNO<sub>3</sub>が必要である。

注2 8.0 N HNO<sub>3</sub>を使ったあと樹脂の再生はきかないからすてるようにする。

注3 バーナーキャピラリは6.0 N以上のHNO<sub>3</sub>で侵されるので、溶離に用いた8.0 N HNO<sub>3</sub>は4.0 N HNO<sub>3</sub>にまでうすめてから原子吸光法にかける。

注4 Ca<sup>2+</sup>+250mg/l, Mg<sup>2+</sup>+250mg/l, Na<sup>+</sup>+50mg/l, Cl<sup>-</sup>+250mg/l, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+250/l, F<sup>-</sup>+25mg/l, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>+50mg/l, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>+250mg/l, 酒石酸50mg/lについて妨害の検討をしているが、この程度では問題は無い。

注5 pH5.2±0.2で、1 l以下の試料を<11ml/minの流速で1×5cmカラムに通した場合、Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>+Pb<sup>2+</sup>は完全に捕捉されることを認めた。1 l以上については検討していない。Fe<sup>3+</sup>は1×10cmカラムを用い、500 ml以下の液量であれば完全に回収されるが、1 lを流すと回収は完全でない。Cr<sup>3+</sup>は試水量が少ない場合も完全には捕捉されない。

\*1) (1:1) HOAcと(1:1) NH<sub>4</sub>OHを混ぜpH5.5としたもの。

\*2) 中1cm×10cm, 水で樹脂をスラリーとして流し込んだもの。

2. J. P. Riley, D. Taylor: Anal. Chim. Acta.

40, 479 (1968) 海水中の重金属イオンの定量  
海水試料を0.5μミリポアフィルターで濾別、その10 lをChelex-100のカラムに通す。流速は300ml/hrを越えないようにする。Zn, Cu, Niの定量には試水量1 lで十分である。カラムは250 mlの蒸留水で洗い、洗液はすてる。30 mlの2 N

HNO<sub>3</sub>を通すとCu, Ni, Zn, Cdが溶離する。つづいて20 mlの2 N HClを流しCo溶出させる。溶出液はそれぞれ50 mlの石英三角フラスコに入れ熱板上で静かに乾固する。残留物を1 mlの0.1 N HNO<sub>3</sub>に溶かしたのち、9 mlのアセトンを加える。この溶液につき原子吸光法によりCu, Ni, Cd, Coを定量する。使用共鳴線波長は、Cu 3247 Ni 2318, Cd 2287, Co 2406である。Znの定量には2 N HNO<sub>3</sub>溶離液より調製したアセント溶液1 mlを用い、これを90%アセトン水溶液(HNO<sub>3</sub>について0.01 N)で5 mlにうすめたものを分析試料とする。使用波長2137. Chelex-100のカラムを通して微量元素を除いた海水を用い、同様な操作を行ないブランク値を求める。検量線は90%アセトン中0.5~2.5μgになるような範囲でつくる。

注1 Chelex-100 イオン交換樹脂(Dowex A-1の精製されたもの)(50~100メッシュ)を室温で3回過剰の2 N HNO<sub>3</sub>で処理する。つぎに蒸留水でよく洗い、径2 cmのイオン交換カラムに6 cmの高さになるように詰める。使用後は200 mlの再蒸留水で洗えば再び使用に供することができる。

注2 標準試料の溶液: Cu, Ni, Co, Zn, Cd各1 gを小過剰の適当な酸に溶かし、1 lにうすめる。この10 mlをアセトンでうすめ100 mlとする。得られる溶液は1000μgelement/ml, これより1.0~5.0μg/10 mlの標準溶液群をつくる。溶液はすべてアセトン90%溶液である。

注3 蒸留水および硝酸は石英蒸留器により再蒸留して用いる。アセトンは総ガラス製装置で再蒸留する。石英、ガラスの器具はすべてcone HNO<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=1:1 (vol)に一夜つけておいたものを使う。

注4 4回の繰り返し分析の結果を次表に示す。

4.86±0.06μg Cu/l
4.1±1 μg Ni/l
3.88±0.33μg Zn/l
0.060±0.001μg Cd/l
0.12±0.01μg Co/l

同様の方法はV, Mn, Moに対しても確立することができるといわれる。次表はChelex-100を用いて海水から微量元素を濃縮、回収する場合その収率を示したものでそれぞれの元素の分析法をつくる場合の指針となり得るものである。実験条件: H型樹脂を直径12mmのガラス管に詰め、樹脂柱の高さを6 cmになるようにする。0.5μメンブランフィルターで濾別した海水の一定量(1 l)に約1 μCi トレーサー(一般には無担体、そうでない場合は0.5 μg/μCiの担保を含む)を加える。適当な放射性同位体のない場合は海水の一定量(1 l)にその元素のμg量を添加した。これら海水試

料のpHを7.6（あるいは表記のpH）に合わせ、適宜の流速でカラムを通す。カラムはつぎに20mlの水で洗う。洗液および流出液を合併し、放射化学的あるいは比色的に問題の微量元素を定量し捕集率を求めた。つぎにカラムに5 mlずつの2 N酸あ

るいは4 Nアンモニアを連続して通し、樹脂より微量元素を除き放射化学的乃至比色的にその量を求めた。なおこの樹脂のはたらく pH 範囲は pH 5.0以上、上限は pH 9.1である。

Chellex-100 による海水からの微量元素の回収  
(溶離は20mlの酸またはアンモニア)

元 素	吸着時のpH	捕 集 率 (%)	溶 離 剤	全 回 収 率 (%)
Al	7.6	0	—	0
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	7.6	0	—	0
Ba	5.0 <sup>a</sup>	25	2NHNO <sub>3</sub>	25
Bi	9.0 <sup>a</sup>	100	2NHClO <sub>4</sub>	100
Cd	7.6	100	2NHNO <sub>3</sub>	100
Cs	7.6	0	—	0
Ce <sup>3+</sup>	9.0 <sup>a</sup>	100	2NHNO <sub>3</sub>	100
Cr <sup>3+</sup>	5.0 <sup>a</sup>	25	2NHNO <sub>3</sub>	10 <sup>b</sup>
Co	7.6	100	2NHCl	100
Cu	7.6	100	2NHNO <sub>3</sub>	100
In	9.0 <sup>a</sup>	100	2NHNO <sub>3</sub>	100
Pb	7.6	100	2NHNO <sub>3</sub>	100
Hg <sup>2+</sup>	7.6	85	2NHNO <sub>3</sub>	40 <sup>b</sup>
MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5.0 <sup>a</sup>	100	4NNH <sub>4</sub> OH	100
Ni	7.6	100	2NHNO <sub>3</sub>	100
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	7.6	0	—	0
ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7.6	90	4NNH <sub>4</sub> OH	90
Sc	7.6	100	2NHNO <sub>3</sub>	100
SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7.6	0	—	0
Ag	7.6	100	2NHNO <sub>3</sub>	90 <sup>b</sup>
Tl <sup>+</sup>	7.6 <sup>a</sup>	50	2NHNO <sub>3</sub>	50
Th	7.6	100	2NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100
Sn <sup>4+</sup>	7.6	85	2NHNO <sub>3</sub>	60 <sup>b</sup>
WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6.0 <sup>a</sup>	100	4NNH <sub>4</sub> OH	100
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	7.6	0	—	0
VO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6.0 <sup>a</sup>	100	4NNH <sub>4</sub> OH	100
Y	9.0 <sup>a</sup>	100	2NHNO <sub>3</sub>	100
Zn	7.6	100	2NHNO <sub>3</sub>	100

a : 最適 pH 値

b : 樹脂より除きうる百分率 (最大値)

## 産 業 公 害 相 談 室 の 設 置

中小企業の公害防止指導強化に取り組んでいる中小企業庁は7月1日付で仙台、和歌山など14都市の商工会議所に産業公害相談室を設置する。これは昨年度から開始した産業公害相談事業を拡充強

化するもので、これで相談室の設置箇所は28カ所になる。

1) 産業公害相談室の目的は、公害防止を推進しようとする中小企業の相談を受けて、その対策



づくり、技術指導、資金面のあっせんなど、助言と指導を行う機関である。

2) 設置の基準は、人口15万人以上の都市で1千以上の製造業の事業所があり、大気汚染防止法水質保全法あるいは騒音規制法のうち二つ以上の指定地域(水域)にかかる都市であること。

3) (イ) 昭和45年度設置された都市

日本商工会議所、東京、川崎、横浜、富士、名古屋、京都、大阪、尼崎、神戸、倉敷、広島、北九州の各商工会議所

(ロ) 昭和46年度設置される都市

仙台、新潟、川口、八王子、高岡、四日市、東大阪、堺、八尾、和歌山、姫路、呉、高松、松山

(ハ) 昭和47年度予定される都市

旭川、沼津、富山、一宮、岸和田、福岡

4) 中小企業庁調べによると、昨年7月から今年

2月までの相談室の相談件数 1,759件

騒音	390件
水質汚濁	368件
大気汚染	305件

事業所数 1,448社

5) 相談内容別

技術に関するもの 714件 (40%)

6) 北九州市商工会議所調べを例にとると、昭和

45年度 相談件数 29件

内訳	大気汚染	6件
	水質汚濁	5件
	騒音	18件

こんご産業公害発生源に対する規制はますます強化され、技術的能力あるいは資金的能力のとはばしい中小企業者に対しても、一層きびしい制約が課せられることになるので相談事業の重要性はさらに高まるとしており、産業公害相談室を倍増すると同時に相談業務の内容充実を拍車をかける方針である。

## 会員の募集について

公害問題は70年代の重大な社会問題として、きびしくとり上げられ、さきの臨時国会において公害関係法の改正が行われ、今年6月から施行されることになりました。従って、福岡県条例及び北九州市条例も改正せられ、今後工場排水等についてのきびしい規制が行われます。

当研究会はこのような時代の要請にこたえて、昨年12月設立されましたが、国、県、又はたくさんの方々の企業者の方々からの分析調査を委託され、皆様の期待に副うよう懸命につとめてまいりました。つきましては本会をますます発展させるべく会員諸賢の御賛同を得て、公害問題解決に努力いたしたいと存じます。

何卒本会の趣旨を御理解くださるようお願い申し上げます。

記

◎ **賛助会員** (本会の主旨に賛同するもの)

I 会費 年額2万円を納付するものとする。

II 特典 賛助会員は下記の特典が与えられません。

(イ) 排水処理施設等に関する計画、設計の受託

(ロ) 排水処理施設等に関する助言、指導

(ハ) 水質分析料金の割引(20%引)

(ニ) 研究会会報の無料進呈

## 水質公害講演会

## 水質公害測定機器講習会

主催 九州水質分析研究会

協賛 福岡通産局・福岡県・福岡市

後援 倂日立製作所計測器事業部  
日製産業株式会社

期日 昭和46年6月1日(火)、2日(水)、3日(木)

第一日目、第二日目：午前10時～午後5時

第三日目：午前9時～午後5時

第1日目 講師と演題

(サンプリング法とサンプル処理法)

大島文男(福岡教育大学講師)

(水質規制のしくみ)

村上道隆(福岡県公害課長)

{公害対策基本法、水質汚濁防止法}  
{廃棄物処理法、公害防止条例}

(排水中の微量重金属の測定)

垣山仁夫(九州工業技術試験所化学部長)

(水処理における凝集剤の種類と選定)

野田道宏(佐賀大学教授)

司会 細川巖(福岡教育大学教授)

(大分大学教授)

鎌田 政 明  
(鹿児島大学教授 理学博士)  
秋 山 高  
(北九州市衛生研究所長理学博士)

## 2) 事 務 局

事務局長 山 口 正 次  
(九州公害コンサルタント社長)  
研究室 主任研究員 古賀 充基 外7名

## 3) 事 業 内 容

- イ) 用水, 廃水の水質分析ならびに調査
- ロ) 水質の分析法の関する基礎的研究
- ハ) 公害科学に関する研究, 浄化技術に対する試験研究ならびに事業等の助成
- ニ) 工場見学会, 研究会, 懇談会等の開催
- ホ) 其の他本会の目的達成のため必要とする一切の事業

## 4) 調査委託業務

委託状況調べ

経済企画庁 (福岡県委託)  
有明海, 洞海湾, 遠賀川

運 輸 省  
第四港湾建設局 洞海湾  
福岡県港湾課 刈田港  
北九州港湾管理組合 関門, 洞海湾, 響灘  
福岡市 (港湾局) 博多湾

建 設 省  
本明川 (長崎県), 六角川 (佐賀県)  
筑後川, 矢部川 (福岡県)  
菊池川, 百川, 緑川 (熊本県)

厚 生 省 (福岡県委託)  
特定施設

一般企業 約 200  
大学関係 九大工学部, 理学部  
九州歯科大学病院

# きれいな水から汚れた水まで 水の分析には光度計が手軽です 用途に合わせて御選び下さい

当社光度計はすべてトランジスター化され故障が少く堅牢性抜群

### 平間式分光光電光度計 6 B 型

- 研究室, 実験室で……

### 平間式光電比色計 2 C 型

- 研究室, 実験室で……

### 平間式光電比色計 4 C 型

- 完全携帯型, 5.5 kg 野外で測定
- 定電圧内蔵, 研究室, 実験室で……

- 色波長範囲は 360~1000 mu, 分解能は大型高級品に匹敵。
- 液槽は, 10, 20, 30, 40, 50 mm まで 5 種類, アダプターの使用に依り, 100 mm まで使用可能。
- 新方式のトランジスター定電圧使用で安定性完璧。
- 永年好評の 2 B 型が定電圧回路を内蔵し, 2 C 型となり一段と充実。
- 色波長範囲, 372~970 mu, フィルター 20 種類使用可能。
- 色波長範囲 400~850mu, 干渉フィルター使用
- 液槽は 10, 20, 30, 40, 50 mm まで 5 種類, セルホルダーは液槽 4 個挿入可能。
- 交流 100 V (定電圧内蔵) 直流 (乾電池内蔵) で使用でき, 用途万能。



株式会社 平 間 理 化 研 究 所

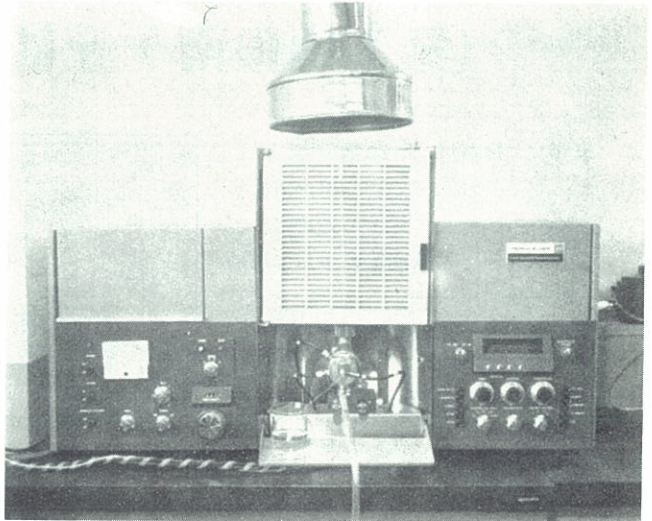
〒 211

神奈川県川崎市田尻町31番地

電話 044 (51) 6315 代表

# 九州水質分析研究会の設備の誇り

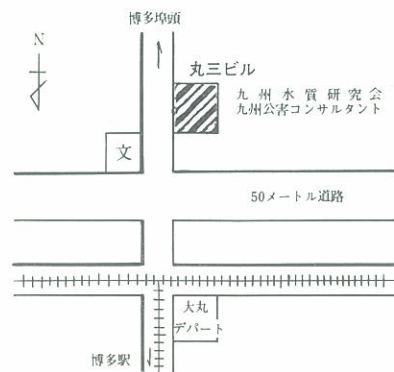
原子吸光分光器時計  
(PerkinE lmer)  
403 号



## 会報後記

国、県、各種公共団体、企業者の方々から、色々と有益な助言、協力を戴いて、公正にして迅速適確な分析の効果をおあげ、委託者の御期待に副うよう努力を傾中して居りますので今後ともに御活用の程を御願いたします。

コンサルタント業務も新年度より本格的に活動を開始いたしますので、企業者の方々も、工場排水処理施設等公害防止対策に取り組んでおられるところは、何時でも、気軽に、御相談下さい。



九州水質分析研究会会報 1971 第3号 昭和46年6月1日 定価 100円

編集発行者 山口 正 次  
印刷所 福博総合印刷株式会社  
発行所 九州水質分析研究会  
福岡市下呉服町2-3丸三ビル  
電話 27-1635

[いまずぐ理想の一戸建を]のご希望にお応えする

# 南ヶ丘〈本格的木造住宅〉ご購入者募集

## 〈第1期の南ヶ丘は50戸分譲〉

まず、お越しく下さい

若い二人の新しい住まいのために、  
退職後の充実した日々のために、ご  
家族そろっての健康環境をお求めの  
方のために——

第1期の南ヶ丘は50の理想をそろえ  
ています。

いまずぐのご要望にお応えする本格的  
木造の一戸建です。

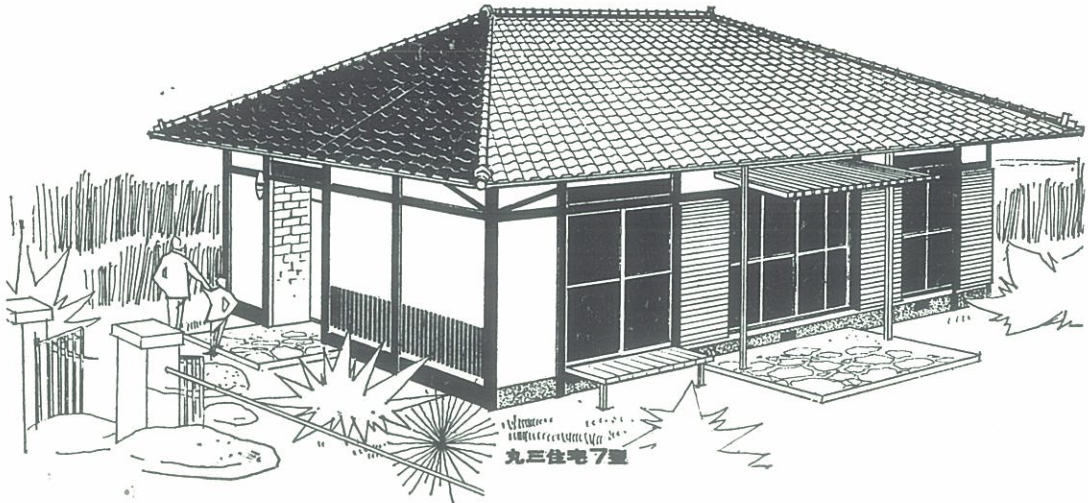


第1次15戸  
ご購入希望受付中!!

〈第1次15戸の内容〉


- 販売価格……………  
4,450千円(1戸)~5,533千円
- 床面積……………  
67.68㎡(1戸)~85.73㎡
- 宅地面積……………  
222.01㎡(1区画)~263.34㎡

都心に近い健康環境をお求め下さい  
※西鉄電車天神より下大利まで約20分  
下大利駅より南ヶ丘までバスで10分




お申し込みは下記へ  
お気軽にお電話下さい。現地へ車で無料御案内いたします。

免許番号 建設大臣(1)735号

販売  **伊藤忠商事株式会社 住宅部**

福岡支店 福岡市天神2丁目天神ビル TEL⑧1931(代)  
本社 東京・大阪

登録番号 建設大臣(ワ)第5242号

設計工  **丸三商事株式会社 建設部**

本社 久留米市大石町265 TEL③0381(代)  
福岡支店 福岡市下呉服町2番3号 TEL②1635(代)  
南ヶ丘案内所 筑紫郡大野町南ヶ丘団地 TEL⑤0470

### 西銀伊藤忠住宅ローン

融資金額は総額70%

融資金額 50万~500万

最長120カ月返済 年利9.7%

住宅ローン提携先 西日本相互銀行

住宅相談室