

微分パルスポーラログラフィーによる微量重金属の分析

Microanalysis of Heavy Metals by Differential Pulse Polarography

早 野 茂 夫*・篠 塚 則 子*

Shigeo HAYANO and Noriko SHINOZUKA

ま え が き

昭和 48 年 2 月 23 日付の朝日新聞によると、東京都の清掃工場のいくつかは、かなり大量の窒素酸化物、塩化水素などの排ガスを放出しているばかりでなく、排水中には基準値以上のカドミウムが検出された。これに対し都は法定外普通税を課して、処理施設の強化に必要な財源を確保すると同時に、一般家庭ゴミとプラスチック類を分別して収集する体制をとる方針を定めたという。

都内の既設の 10 清掃工場で焼却できるゴミは、現在、1 日当り 4,500 トンであり、収集されるゴミの総量の約 1/3 を占める。焼却されるゴミの 10% をプラスチックと考え、その 20% をポリ塩化ビニル (PVC) と仮定すると、東京都で毎日焼却される PVC は 90 トンに達することになる。

PVC の焼却を行なう場合には、発生する塩化水素が工場の装置を腐食するばかりでなく、大気を汚染する可能性があることは早くから指摘されていた¹⁾。しかしながら PVC の安定剤として含まれるカドミウムが、清掃工場の排水中に濃い状態で入り込むということについては予想しなかったので、今回の調査の結果はわれわれに大きい衝撃を与えた。

筆者らは、プラスチックの中で、とくに PVC に着目し、その安定剤として用いられる重金属の微量分析法をある程度検討したのでその結果を報告する。

1. プラスチック中に含まれる重金属の役割

わが国は世界有数のプラスチック生産国であるが、その生産量はいわゆる技術革新の結果として過去 10 年間に年平均伸び率が 20% という急激な増加を示した。プラスチックの用途はすこぶる多方面におよび、その耐用年数はさまざまであるが、1/3 が 1 年以内で廃棄され 1/3 が平均 5 年で廃棄され、残りの 1/3 が長期に亘って使用されるという²⁾。生産量が一方向的に増加する限りは廃棄物の量は累積的に年々増加を続けることになる。

プラスチック製品には耐久性を向上させるために、成型加工の際に通常添加剤が加えられる。これがプラスチック安定剤であって、PVC のほかに、ポリエチレン (PE) あるいはポリスチレン (PSt) に配合されて、熱分解、酸化、光分解などによる劣化を防止する。

PVC の安定剤としては鉛の無機化合物、鉛、亜鉛、すずおよびカドミウムの金属石けんが主に用いられている。重金属を主体とするこれらの安定剤は通常熱安定剤と呼ばれており PVC が熱分解を受ける場合に発生する塩化水素と反応し、不溶性の金属塩化物を生成するものと考えられている。これらの安定剤は単に熱分解の進行を抑制するばかりでなく、酸化防止に役立ち、分解中に生じた二重結合に付加して分解反応を阻止し、また紫外線を吸収し光分解反応を抑制するのに役立っていると言われているが、その正しい機作についてはほとんど分っていない。いずれにしても重金属を含む熱安定剤は PVC 安定剤の主成分であって PVC の耐用性を大幅に改定するものである。

2. ポリ塩化ビニル樹脂中に含まれる安定剤

わが国の PVC の生産量はアメリカに次いで世界で第 2 位を占めている。ここ 3~4 年は生産量はほぼ一定となり年間約 110 万トンの線をわずかに上下している。表に昭和 46 年度におけるわが国の PVC 樹脂生産量を示す。安定剤の使用量は、いうまでもなく樹脂の生産量によって定まるが、安定剤の配合率は樹脂の用途によって

表 1 ポリ塩化ビニル樹脂生産量 (昭和 46 年度)
(塩化ビニル協会統計による、単位レジントン)

硬質用	平	一	板	32,418	
	シ		ト	80,819	
	波		板	60,654	
	パ	イ	ブ	253,367	
	継		手	24,118	
		樋		34,523	
	そ	の	他	48,442	
	小計			534,341	
軟質用	フム	一	一般用	105,246	
	ト	農	業用	47,295	
	シル				
		レ	ザ	一	60,941
		一	般	押	52,607
		そ	の	他	25,493
	小計			291,582	
	電	線	用	79,431	
	床	材	料	17,531	
	織		維	9,926	
	そ	の	他	4,896	
生産量総計				1,050,049	

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

表 2 ポリ塩化ビニル樹脂の配合例

1. パイプ用	
樹 脂	100 部
三塩基性硫酸鉛	1.5
二塩基性ステアリン酸鉛	1.5
(または二塩基性りん酸鉛)	1.5)
ステアリン酸	0.5
ステアリン酸鉛	0.1
ステアリン酸カドミウム	0.2
ステアリン酸バリウム	0.3
2. 軟質フィルム (農業用ビニル)	
樹 脂	100 部
可 塑 剤 { DOP	30
DBP	30
ステアリン酸カドミウム	1.0
ステアリン酸バリウム	1.0
エポキシ大豆油	3.0
DLTPP*	1.0
(または TNPP**	1.0)
3. 食品用硬質ブロー (オクチルすず系)	
樹 脂	100 部
MBS 樹脂	15
ジオクチルすずメルカプトアセトアセテート	2.0
ジオクチルすずマレエートポリマー	1.0
パラフィン	0.5
ステアリン酸ブチル	0.5
ステアリン酸	0.5
4. 食品用硬質ブロー (カルシウム亜鉛系)	
樹 脂	100 部
MBS 樹脂	15
ステアリン酸カルシウム	0.5
ステアリン酸亜鉛	0.1
エポキシ大豆油	4.0
TNPP**	1.0
ステアリン酸	0.5
パラフィン	0.5

* ジラウリルジチオプロピオネート

** トリ (ミックスモノおよびジノニルフェニル) ホスファイト

かなり大きい相違がある。表 2 に PVC 樹脂の配合例を示す。これから分るように屋外において常時使用される農業用ビニルフィルムの場合には、ステアリン酸カドミウムあるいはステアリン酸バリウムのような金属石けんがパイプ用に比べて数倍も多く使用されている。

なお、この場合にはフィルムが紫外線を吸収してはならないので、紫外線を吸収するような物質の配合は避けられている。また食品用の PVC 製品に対しては、衛生上の見地からカドミウム石けんの使用は避けられており、これに代るものとして、オクチルすずあるいはカルシウム石けんならびに亜鉛石けんが安定剤として使用されている。

環境保全の立場に立つと、有害な重金属を安定剤として使用することはできるだけ避けなければならない。しかしながらプラスチック製品の耐久性を向上するという目的に対しては有害な重金属を含まないと所期の性能が得られないということになる。このような二律背反の問題をより立ち入って考える前に、現状はどうなっている

表 3 安定剤生産実績 (昭和 46 年 1 月～12 月)
(日本無機薬品協会資料による、単位トン)

鉛系	三塩基性硫酸鉛	11,145
	二塩基性ステアリン酸鉛	3,280
	ステアリン酸鉛	9,048
	その他の鉛系	3,458
	小 計	26,931
カドミウム系	ステアリン酸カドミウム	1,252
	その他のカドミウム系	6,833
	小 計	8,085
バリウム系	ステアリン酸バリウム	3,448
	その他のバリウム系	877
	小 計	4,325
	ステアリン酸カルシウム	2,452
	ステアリン酸亜鉛	602
	有機すず化合物	6,073
	純有機安定剤助剤	1,060
	合 計	49,528

かをまず知らなければならぬ。

表 3 は昭和 46 年における安定剤の生産実績である。これらより安定剤に用いられている重金属の純分を推定すると、鉛は約 16,000 トン、カドミウムはやや明確さを欠くが約 2,500 トンとなり量的にはすこぶる大きい問題であることを示している。

この問題に対しては、単に食品包装資材だけでなく工業用資材においても無害な安定剤を使用すべきであるという要求が高まっており、鉛系ならびにカドミウム系の安定剤は近い将来において大幅な減産が予想されている。

3. プラスチック中の重金属、とくに鉛、カドミウムの分析

前章で述べたように、PVC 樹脂製品の中には約 0.1～1% に及ぶステアリン酸鉛あるいはステアリン酸カドミウムが含有されている。通常の状態ではこのような金属石けんはかなり安定であって外部に溶出されることは少ないと考えられるが、酸性溶液中に浸漬したり、または焼却したりすれば、金属は容易に外部に放出されるだろう。その結果、土壌や河川を汚染し、生物の生存に脅威を与えることになる。昭和 45 年 5 月に決定された人の健康に係る環境基準によれば、水中に鉛は 0.1 ppm 以下、カドミウムは 0.01 ppm 以下でなければならないことになっている。

現在、カドミウムや鉛の分析に用いられる公定法として吸光光度法と原子吸光分析法の二者が採用されている³⁾。このうち吸光光度法は、前処理に相当するジチゾンクロホルム抽出の方法が複雑でかなりの熟練を要すると言われている。これにたいし、原子吸光分析法はジェチルジチオカルバミン酸塩によりメチルイソブチル

ケトンに抽出し、測定を行なう方法であるが、前者に比し操作が容易で妨害イオンの影響を受けることが少ないといわれている⁴⁾。

前二者に比べるとポーラログラフ法は操作は簡便であるが、いわゆる古典ポーラログラフ法では感度の点で劣るという欠点があった。ポーラログラフ法の感度向上の目的のためにかなり以前より交流ポーラログラフあるいは方形波ポーラログラフが考案され、装置が市販されている。通常の金属イオンを対象とする場合、交流ポーラログラフでは 10^{-5} M, 方形波ポーラログラフでは 10^{-6} M まで分析が可能になるが、ポーラログラフ法ではかなり大量の支持塩を使用するために、感度が向上すると支持塩に含まれる微量金属をノイズとして拾う傾向が生じ、なかなか所期の感度を得ることができない。これに対しパルスポーラログラフは3電極方式を採用しているので液抵抗はあまり問題とならず、復極剤濃度が 10^{-5} M 程度の場合には支持塩濃度が 10^{-3} M で十分である⁵⁾。したがって環境汚染物質として問題となるような微量重金属の分析法のひとつとして効果的な方法といえる。

パルスポーラログラフでは滴水水銀極にたいし、水銀滴の成長後の一定時間の間、電圧パルスを出しとして加え、ある微小時間の電流を信号として取り出す。電圧パルスの加え方・電流の検出方法によって a) 通常のパルスポーラログラフ、b) 差動パルスポーラログラフ、c) 微分パルスポーラログラフ、の3種類に分類される。このうちc) 法は検出力がもっとも鋭敏であり、大量の共存物がある場合でもこれによって遮蔽されることが少ない。図1は微分パルスポーラログラフにおける電圧の加え方を示す。時間に対し直線的に増加する直流電圧に、水銀滴1滴の生長の終期に一定電圧のパルスを重ねる。パルス重畳直前の電流と、パルスの終りの微小時間の電流との差を検出し、ポーラログラムを記録させる。

微分パルスポーラログラフで取り扱う重金属の濃度は ppm 以下であり、いわゆる微量分析の範ちゅうに入るのにそれに必要な注意を払わなければならない。た

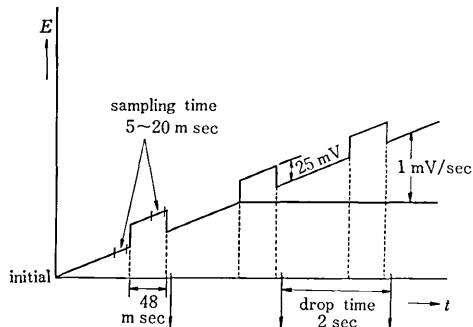


図1 微分パルスポーラログラフにおける電圧の加え方

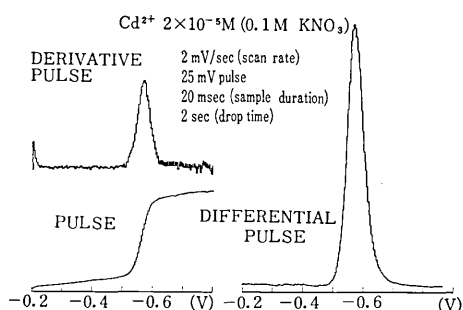


図2 パルスポーラログラムの実例

例えば滴水水銀極の管理、水の精製、試料液を貯蔵する容器の内壁の性質、ポーラログラフ電解セルの洗浄、試薬の純度が問題になるが⁶⁾、ここでは詳細については触れないことにする。

本所では昭和46年度臨時事業予算により、Princeton Applied Research 社製の Electrochemistry System Model 170 を購入した。本報告の基礎となる実験はすべてこの装置によって行なわれたものである。

図2はパルスポーラログラフにより 2×10^{-5} M (0.22 ppm) のカドミウムの水溶液を分析した場合のポーラログラムを示す。

横軸には滴水水銀極の電位(飽和甘こう電極規準)、縦軸は電流を取っている。前述のようにこの中では微分パルスポーラログラフがもっとも明瞭な波を示している。なお試料液には 0.1 M の硝酸カリウムが支持塩として加えられている。

図3、図4は微分パルスポーラログラフにより種々の濃度のカドミウム、鉛水溶液の電流値を測定し、それぞれの濃度と電流との関係をプロットしたものである。

これよりカドミウムでは 6×10^{-7} M (67.2 ppb)、鉛では 2×10^{-6} M (0.414 ppm) まだが、かなり良好な精度で分析されることが分る。

以上の分析はいずれも単一のカドミウムイオンあるいは鉛イオンについて行なったものであるが、プラスチック中にはこれらの重金属が金属石けんの形で添加されて

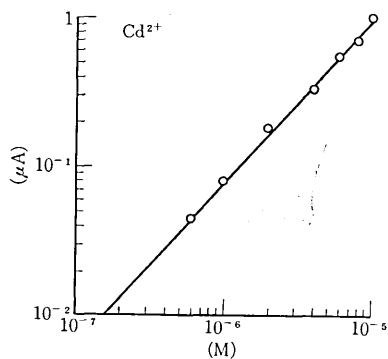


図3 カドミウムの検量線

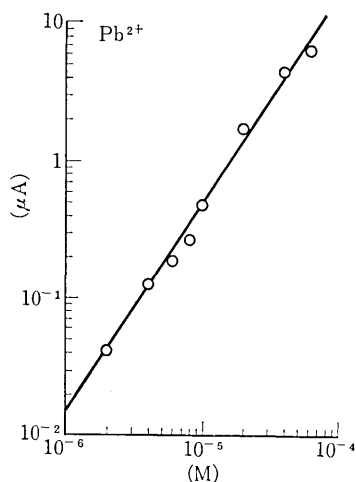


図 4 鉛の検量線

いるので、金属石けんを対象とした分析法を検討する必要がある。金属石けんは強酸の溶液によって容易に金属を遊離する。操作法は次のごとくである。6N 硝酸、エーテル、水とともに溶解し、エーテル層を水層より分離してからエーテル層を水で洗浄し、水洗浄液を水層と合せ、煮沸によりエーテルを追出し、適当な濃度にうすめ、0.1N 硝酸カリウム溶液として⁷⁾ポラログラムを測定する。市販のステアリン酸カドミウム、ステアリン酸鉛について定量したところ、カドミウムについては92%、鉛については102%の回収率を示した。これは直流ポラログラフィーを用いた結果であるが、分析操作の改良により精度の向上は十分に期待できる。

最後にステアリン酸カドミウムを比較的多量含有する農業用ポリ塩化ビニルシートについて微分パルスポラログラフィーによって分析した。この場合は試料をはじめにジメチルホルムアミドに加熱・溶解し、つぎにメタノールをすずかに加え、PVC を沈殿として分離させ、液について前と同じ操作で処理し、ポラログラフにかけ、この試験はくわしくは検討されていないが、カドミウムと鉛が定量的に分析できるものと考えている。

4. 亜鉛の分析に見る検出限界の問題

微分パルスポラログラフィーによる亜鉛の分析を検討した。支持塩としては0.1M KNO₃を使用した。試薬中に含まれている微量の不純物を除去するために、1N KNO₃ 溶液をあらかじめ定電位電解装置によって電解し、これを基礎液の原液とした。またこれまでの実験とは異なる改良点として、水銀貯そう、水銀毛细管ならびに電解セルを含む検知系は金網で蔽い、電気雑音を極力除いた。この結果、金属の分析感度は1桁は向上したものと考えられる。図5に示す亜鉛の検量線から分るように 2×10^{-7} (13 ppb) まで、ほぼ満足すべき直線関係が得られる。これにたいし、原子吸光分析法では図6に

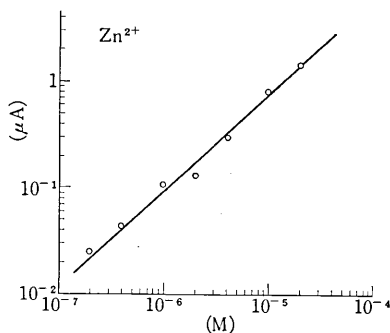


図 5 亜鉛の検量線

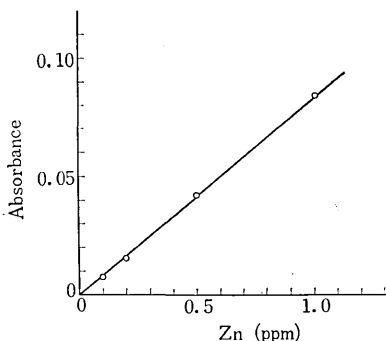


図 6 原子吸光分析による亜鉛の定量

示すように0.1 ppm (100 ppb) までは、かなり良好な直線関係が得られるが、これ以下のどの程度まで分析的に測定できるかということは明確でない。おそらく熟練者が注意深く行えばこれより1桁低い濃度(10 ppb)までは測定できるであろう。このように考えると、微分パルスポラログラフィーと原子吸光分析法の感度(検出限界)は実用上はほぼ同じレベルにあると見なし得る。

微分パルスポラログラフィーの感度をさらに向上させる目的で、i) 支持塩濃度を大幅に減少させること、ならびにii) 陽極溶出法(アノードック・ストリッピング法)の採用が考えられ、当研究室ではこれについても検討をつづけている。i) に関しては基礎液として、とくにKNO₃を加えることなく、電解セルに接続してある参照電極に通じる塩橋から、拡散によって補給されるKClを支持電解質とする方法を用いた。これにより、基底電流に混入する雑音は大幅に除かれたが、亜鉛を添加しない場合でも、亜鉛の還元に相当する箇所(約20 nAの電流(10~20 ppbの亜鉛に相当する))が観察された。この原因としては、水あるいは試薬の純度の不十分さにあることが考えられる。これをいかに解決するかということは、目下われわれの頭痛の種で、はっきりした目途が立たない。ii) の陽極溶出法にはあまり問題がないと思う。

おわりに

プラスチックのうちとくにPVCの安定剤として使
(p. 22へつづく)

であり、その計測結果についてあまり厳密な論議はできないが、主要な結果をまとめると次のとおりである。

(1) 走行、定置騒音は、エンジン回転速度の一次関数で近似することができる。これらのうち最もレベルの高いのは加速騒音であるが、エンジン最高回転速度の付近では、加速、定常走行騒音ともほぼ同一レベルになり、車種の違いによる差も少なくほとんど 88~90 dB (A) になる。(2) いずれの車種、試験条件においても、共通して騒音レベルの値に最も影響するのは 0.8~2.5 kHz の周波数であり、この帯域のスペクトルの形は回転速度、負荷によってもあまり変わらず、レベルが上下するだけである。(3) 定置試験によって求めた機関騒音は、

定常走行騒音とよく対応する。(4) ファン騒音は高回転速度において影響が大きい。

4. む す び

自動車騒音はきわめて複雑な現象で、その解明とくに騒音源の除去および発生騒音の遮音防音にはかなりの困難をともなう。ここに述べたことはそれらのごく一端を紹介したに過ぎないが、今後の研究に何等かの寄与ができて、騒音の低下が達成されることを期待したい。

終りに著者らの研究および本報告をまとめるに当って協力をいただいた自動車騒音研究委員会の委員諸氏に厚く感謝します。

(1973 年 11 月 28 日受理)

(p. 41 よりつづく)

用されるカドミウムや鉛の石けんは、プラスチックの寿命を大幅に伸ばすという優れた性質を与えるものであるが、環境保護の見地からすると無制限の使用は許されない。広島のカキに含まれる大量の鉛が、カキの養殖に使用された PVC のパイプの鉛に由来するのではないかとの疑いが持たれたり、あるいはゴミの焼却場の廃水中のカドミウムのレベルが健康を脅やかす程に高いということでは困るのである。すでに業界では、カドミウムや鉛に代わるものとしてオクチル酸すずを主体とする安定剤や、カルシウム・バリウムの金属石けんを主体とする安定剤を採用しつつあり、無毒化の方向に進んでいる。

農業用ポリ塩化ビニルシートのように、比較的厳しい条件で使用されるものには代用品の使用は望ましくないといわれているが、最近ではこの回収システムの具体化が進行しつつあるという。「化学物質審査・製造などの規制に関する法律案」¹⁰⁾ がうたっているように代替が困難であるような有害物質に対しては、閉鎖系内での使用を認め環境を汚染することがないことを保障しなければならない。

プラスチック中に含まれる微量の有害な重金属に限らず、河川、廃水、土壌中の有害重金属の分析に対しても、微分パルスポーラログラフィーは十分に使用できる。

本報告の実験面を担当した鈴木壁枝官、塩原貞子さん、加美比呂行君、ならびに原子吸光分析のデータを提供された高井信治助手、吉田章一郎技官に深謝の意を表する。

(1973 年 12 月 10 日受理)

参 考 文 献

- 1) 東京都清掃局、東京のゴミ、その現状と問題 (昭和46年9月)
- 2) 通産省化学工業局化学第二課、合成高分子の廃棄物処理問題について (昭和44年9月)
- 3) JISK 0102-1971
- 4) 公害と分析化学に関するパネル討論会
＜第一回＞カドミウム, 19, 877 (1970)
- 5) 篠塚, 野崎, 分析化学, 21, 161 (1972)
- 6) 早野, 篠塚, 塩原, 日本化学会第28春季年会講演予稿集 II, P 840 (1973)
- 7) 高分子分析ハンドブック, P725 (1965), 朝倉書店
- 8) 化学工業日報, 昭和48年3月19日