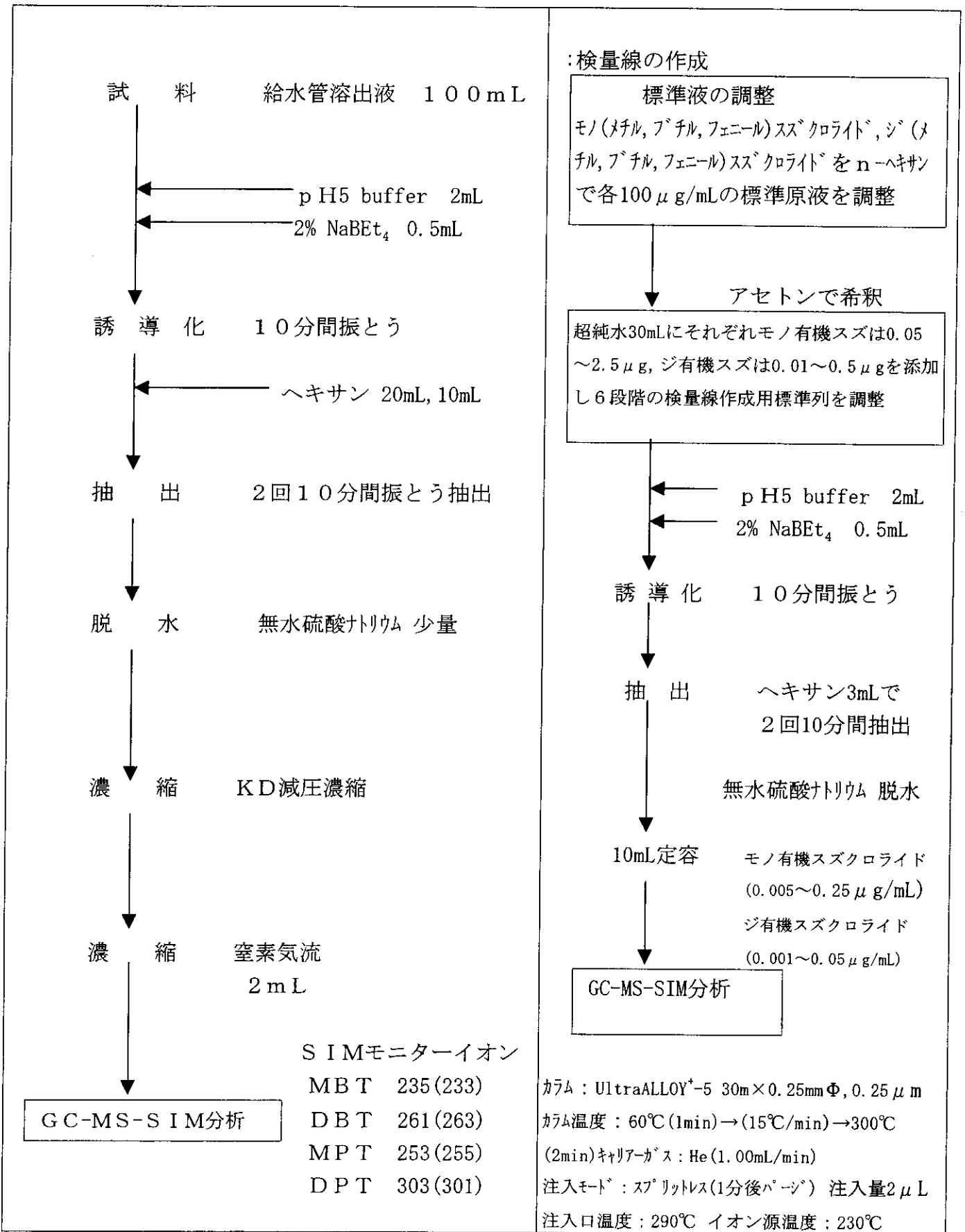
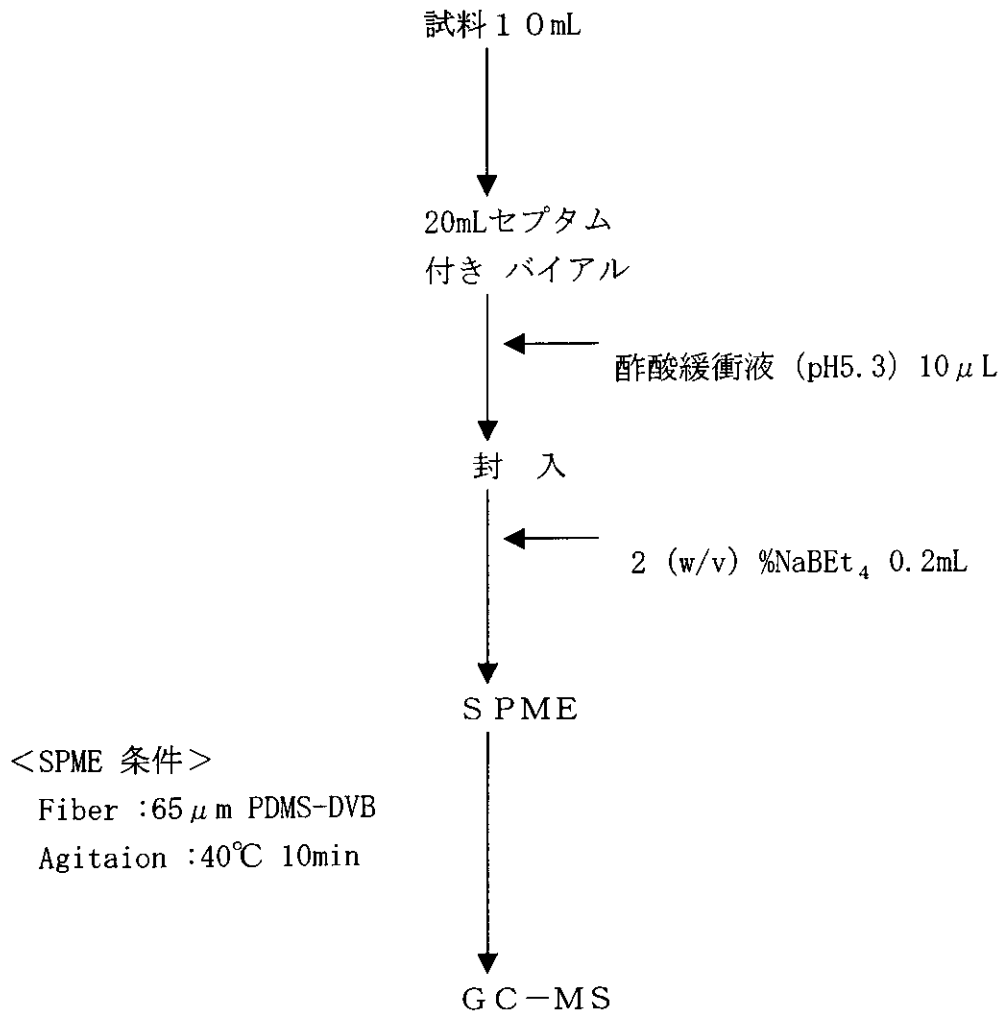


有機スズ測定フローシート (S市水道)



有機スズ測定フローシート及び条件 (A県水道)



<GC-MS条件>

Inj : 250°C 27psi (1min) 40cm/sec

Col : HP 5 Id 0.25mm × 30m , t = 0.25 µm

60°C (2min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 130°C $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 210°C $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 260°C (3min)

Rt (min) DMT (2.7) MMT (4.0) MBT (6.7) DBT (8.3) MPT (9.3) DPT (13.8)

四重極 : 150°C

イオン源 : 230°C

S I Mターゲットイオン

DMT (179) MMT (193) MBT (235) DBT (263) MPT (197) DPT (303)

5. アンチモン除去に関する研究

5. 1 はじめに

環境水中のアンチモンは三価、五価に加え、メチル態のものが存在しているが大部分は溶存態として存在している。汚染原因は、人為的影響によるものが大きいと考えられる。溶存化学種は、三価及び五価共に検出されているが、五価アンチモンの方が優勢で90%以上の割合で存在している。国内におけるアンチモンの使用量は、三価アンチモンの方が五価アンチモンと比べ圧倒的に多いが、環境水中での濃度は、五価アンチモンの方が高い。一般環境水において $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ が安定しているため、三価アンチモンは概ねごくわずかしかな存在していないと考えられる。またアンチモンは存在している形態によりその毒性や生態影響が大きく異なる。通常、無機アンチモンの毒性は有機アンチモンより高く、特に三価アンチモンは五価アンチモンの10倍の毒性を持つと報告されている。その上、現在国内の水道原水でも、アンチモンに汚染されている原水もある。またアンチモンは従来の浄水処理である凝集沈殿による除去が期待できないことから、アンチモンの汚染水に対する浄水方法を考えねければならない。

逆浸透膜は海水淡水化をはじめ、水処理への応用は1960年度代からなされているところであるが、近年、膜製造技術の発展により低圧力で運転できる逆浸透膜が開発されており、これらによる地下水、表流水など陸水の処理での応用が期待される。1993年の水道水質基準の改定により環境水中の微量汚染物質への関心が高まってきた。そこで微量重金属類の除去に有効である逆浸透膜の導入が考えられる。

本研究ではもっとも毒性が強い無機アンチモンを対象とし、同時分別定量分析法の確立、凝集処理及び逆浸透膜による異なる化学形態別の除去特徴を明らかにすることを目的とした。

5. 2 無機アンチモンの化学形態別定量分析方法

5. 2. 1 目的

アンチモンの分析方法として、水素化物発生—原子吸光光度法(HG-AAS)及びフレイム—原子吸光光度法が上水試験方法に採用されているが、この分析方法は総アンチモンの分析法であり形態についての情報を得ることはできない。またHG-AASを用い、総アンチモン[Sb(III)+Sb(V)]及びSb(III)の測定を行い、総アンチモンとSb(III)の差からSb(V)の量を求める方法があるが、水素化物を形成する形態のみ測定されること、Sb(III)及びSb(V)の測定が一斉に行えないこと、及び分析するために煩雑な手順や多大の時間が要求されること等の問題がある。そこで、本研究ではこれらの問題を解決するため、液体クロマトグラフ誘導結合プラズマ質量分析装置(LC-ICP-MS)を用い、アンチモンの分別定量分析法を検討することにした。

5. 2. 2 実験方法

5. 2. 2. 1 試薬

Sb(III)及びSb(V)は和光純薬工業製の試薬を用いた。Sb(III)の標準物質としては、アンチモン標準液(SbCl_3)、三酸化アンチモン(Sb_2O_3)及び酒石酸アンチモンニルカリウム($\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:以下Sb-tartrateとする)を、Sb(V)の標準物質は、ヘキサヒドロキソアンチモン酸カリウム($\text{KSb}(\text{OH})_6$)を用いた。また、脱気操作を行った純水で溶解した各標準液は $0.45\ \mu\text{m}$ フィルターでろ過を行った。pH調整は硝酸(HNO_3)及び水酸化カリウム(KOH)で行った。測定試料は使用毎に調整した。その他の試薬はすべて和光純薬工業製の特級試薬を用いた。

5. 2. 2. 2 分析装置

5. 2. 2. 2. 1 液体クロマトグラフ(LC)

LC は、ヒューレット・パッカード社製の HP1100 シリーズを用いた。使用した陰イオン交換カラムは Hamilton PRP-X100(15cmX4.1mm i.d.)である。溶離液として EDTA (Ethylene diamine tetraacetic acid)と $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ (フタル酸水素カリウム：以下 k-phthalate とする)の混合液を用い、その濃度及び pH を変えながら適切な条件を調べた。溶離液流量は 1.0 mL/min、測定温度は室温、試料注入量は 100 μL として測定を行った。

5. 2. 2. 2. 2 誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)

ICP-MS 装置は、ヒューレット・パッカード社製の HP4500 を用いた。ICP-MS の操作条件を表 2. 1 に示す。検出は $m/z=121$ で行った。

表 2. 1. ICP-MS の操作条件

RF 出力	1400 W
プラズマガス流量	Ar15L/min
補助ガス流量	Ar1.0L/min
キャリアガス流量	Ar1.1 L/min
サンプリング位置	7.5 mm
積分時間	0.5 秒
モニタリング質量	$m/z=121$

5. 2. 3 結果及び考察

5. 2. 3. 1 溶離液 pH の影響

Sb(III)及びSb(V)の保持時間に与える溶離液 pH の影響を調べた。Sb(III)及びSb(V)の濃度は各 10 $\mu\text{g/L}$ とした。溶離液には 0.2 mM-K-phthalate・20 mM-EDTA 及び 2 mM-K-phthalate・20 mM-EDTA を用い、pH4 から 11 における分離を行った。その結果を図 2. 1 と 2. 2 に示した。Sb(V) の保持時間は溶離液の濃度によらず pH の影響は見られなかった。この結果は pH4 から 11 においては Sb(V) の形は一定で存在していることを示している。

一方、Sb(III)の保持時間は溶離液中の K-phthalate 濃度が高くなることにより保持時間が短くなる傾向を示した。pH の影響は溶離液中の k-phthalate 濃度が低い条件下ほど強く見られた。図 2. 2 に示すように、pH 6.5 以上になると Sb(III)は Sb(V)のような挙動を示すことが明らかとなった。また、pH4 から 5 にかけて保持時間の変化が大きかった。pH が 4 から 5 までの Sb(III)の保持時間は、2 mM-k-phthalate・20 mM-EDTA を用いた方がより安定で一定の結果を示した。従って、Sb(III)及びSb(V)の分離に用いる溶離液の条件は 2 mM-K-phthalate、及び pH 範囲は 4 から 5 が最適と考えられた。

(図 2. 1.)

(図 2. 2.)

5. 2. 3. 2 EDTA の影響

Sb(III)及びSb(V)の保持時間に与える EDTA 濃度の影響を調べた。

Sb(III)及びSb(V)の濃度は各 10 $\mu\text{g/L}$ 、溶離液中の k-phthalate 濃度を 2 mM、pH4.5 で一定にし、溶離液中に EDTA 濃度を 2、5、10、20 及び 40 mM となるように添加し分離を行った。その結果を図 2. 3 に示した。Sb(III)及びSb(V)の保持時間は EDTA 濃度が高くなるにつれ短くなる傾向を示し、両者とも EDTA 濃度の影響を受けることが明らかとなった。しかし、EDTA 濃度が 10 mM 以上になると Sb(III)及びSb(V)の保持時間

の変化が少なくなった。これらのことから Sb(III)及び Sb(V)の分離のためには、20 mM-EDTA 濃度が適切であると考えられた。そこで、pH4.5、2 mM-k-phthalate・20 mM-EDTA の溶離液を用いて、以下の検討を行うこととした。

(図 2. 3.)

5. 2. 3. 3 Sb(III)の標準物質の決定

三価アンチモンである SbCl₃、Sb₂O₃及び Sb-tartrate の保持時間を比較するため、それぞれ 10 µg/L の濃度で 2 mM-k-phthalate・20 mM-EDTA の溶離液を用い、pH4.5 で分析を行った。それぞれのクロマトグラムを図 2. 4 に示した。三種類の化合物のうち、Sb-tartrate は水中で錯塩化されアニオンとして存在するため、中性である SbCl₃や Sb₂O₃ の保持時間と異なるものと予想されたが、三種類とも同じ保持時間 (2.65 分) が得られた。これは、錯体である酒石酸アンチモニルカリウムであってもアンチモンは EDTA と錯塩を形成することを示している。また、試料は三価のアンチモン化合物であるが、クロマトグラムには五価のアンチモンのピークが同時に検出された。これは試薬の調製段階から LC-ICP-MS で測定に至るまでの間にアンチモンが三価から五価に酸化されたことを示している。このような Sb(III)から Sb(V)への酸化は、三種類の化合物のうち SbCl₃ が最も少なかったことから、Sb(III)標準物質としては SbCl₃ が適切であると考えられる。

(図 2. 4.)

5. 2. 3. 4 LC-ICP-MS 法における定量精度の確認

以上の知見を基に最適化された分析条件を表 2-2 に示した。

表 2. 2. 最適化された条件

項目	条件
陰イオンカラム	HamiltonPRPX100 (15cmX4.1mm i.d.)
溶離液	2mM-k-phthalate・20mM-EDTA
溶離液 pH	4.5
試料水注入量	100 µL
Sb(III)の 標準物質	三塩化アンチモン(SbCl ₃)
Sb(V)の 標準物質	ヘキサヒドロキソアンチモン酸カリウム(KSb(OH) ₆)

この最適化された分析条件において、標準物質の濃度を変化させて得た検量線は図 2. 5 である。Sb(III)及び Sb(V)共、0.5~50 µg/L の範囲で、濃度とピーク面積との間に 0.999 以上の相関係数が得られ、直線性の良好な検量線であった。定量下限は 0.5 µg/L であった。また、LC-ICP-MS 方法による Sb(III)+Sb(V)の濃度及び ICP-MS 方法による総アンチモンの濃度を求め、比較した。その結果、濃度比率(LC-ICP-MS/ICP-MS)は 0.95~1.02 と非常に良好であった。

(図 2. 5.)

水道水、アンチモンを含有しない地下水及びアンチモンを含有する地下水(約 35 µg/L 含有)を用い、各 Sb(III)及び Sb(V)をそれぞれ 2、5、10 及び 25 µg/L となるように添加した。各試料水における添加回収率を表 2. 3 に示した。水道水及びアンチモンを含有しない地下水に 2~25 µg/L の範囲にアンチモンを添加した条件での回収率は、92.0~102%と良好な結果であった。一方、アンチモンを含有する地下水における添加回収率も、Sb(V)で 2 µg/L 以上において 95.0~103%、Sb(III)で 5 µg/L 以上において 93.0~106%と良好な

結果が得られた。また、各試料水の Sb(III)あるいは Sb(V)の添加濃度とピーク面積との間にはそれぞれ相関係数 0.999 以上の関係があり、添加回収率が十分よいことにあわせて、最適化された分析条件の妥当性を確認することができた。

表 2. 3. 各試料水におけるアンチモンの添加回収 (%)

試料水	Sb(III)の添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)				Sb(V)の添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)			
	2	5	10	25	2	5	10	25
水道水	102	95	97	102	98	98	96	100
地下水 1	92	96	95	100	94	96	97	102
地下水 2	-	93	94	106	95	97	96	103

ここで、地下水 1：アンチモンを含有しない地下水
地下水 2：アンチモンを含有する地下水

5. 2. 3. 5 環境水中のアンチモンの測定

本法を環境水中のアンチモンの定量に適用するためにアンチモンを含有する地下水を二回採取（一回目：2000年6月、二回目：8月）し、測定を行った。試料水は自然状態（一回目：pH=7.1、二回目：pH=7.5）、及び現場で pH1 に調整したものとした。すべての試料水から Sb(V)は検出されたが、Sb(III)は一回目の pH1 に調整した試料水のみから検出された。標準液 (Sb(III)及び Sb(V)濃度は各 $4\mu\text{g/L}$) と環境水中一回目の pH1 に調整した試料水のクロマトグラムを図 2. 6 及び 2. 7 に示した。この環境水中の Sb(III)及び Sb(V)の定量値はそれぞれ $13.4\mu\text{g/L}$ 及び $17.5\mu\text{g/L}$ であった。この結果は環境水中での Sb(III)の存在可能性を示していると考えられる。二回目の pH1 に調整した試料水に Sb(III)は検出されず、Sb(V)のみが $28.4\mu\text{g/L}$ 検出された。これは台風の影響で大量の降雨があり、そのため地下水が溶存酸素のある水で希釈されたこと等により、三価から五価に酸化されたためと思われる。しかし Sb(III)の保存方法については、pH1 への調整が必ずしも適切でない可能性もあるので今後の課題として残されている。

(図 2. 6.)

(図 2. 7.)

5. 2. 4 まとめ

本研究では無機アンチモンである Sb(III)及び Sb(V)を対象とし、LC-ICP-MS を用いたアンチモンの化学形態別定量分析方法を確立した。

本論文で確立した LC-ICP-MS 法によるアンチモンの分別定量分析法は、 $100\mu\text{L}$ の少量の試料水で、微量である Sb(III)及び Sb(V)を短い保持時間で、同時分析ができる。なお、環境水中に存在するアンチモンは短時間に酸化されるため、Sb(III)の形態を変化させない保存方法については今後の課題である。

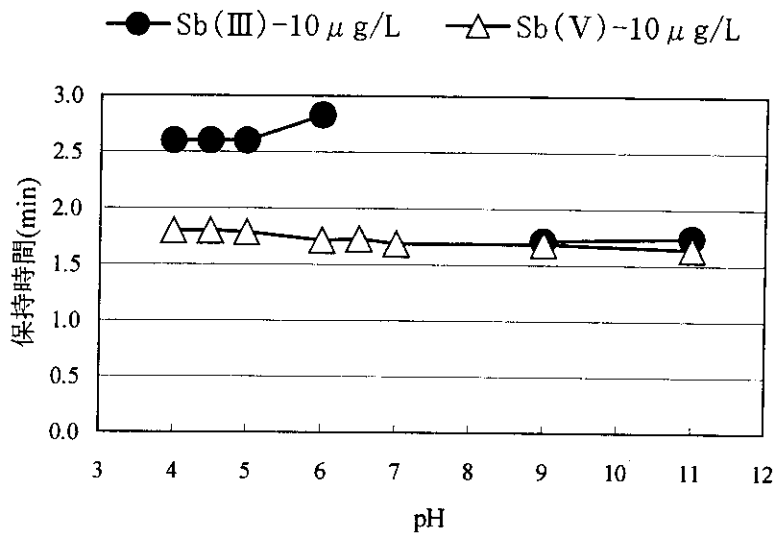


図2.1. 保持時間に対する溶離液pHの影響

(2 mM-フタル酸水素カリウム + 20 mM-EDTA)

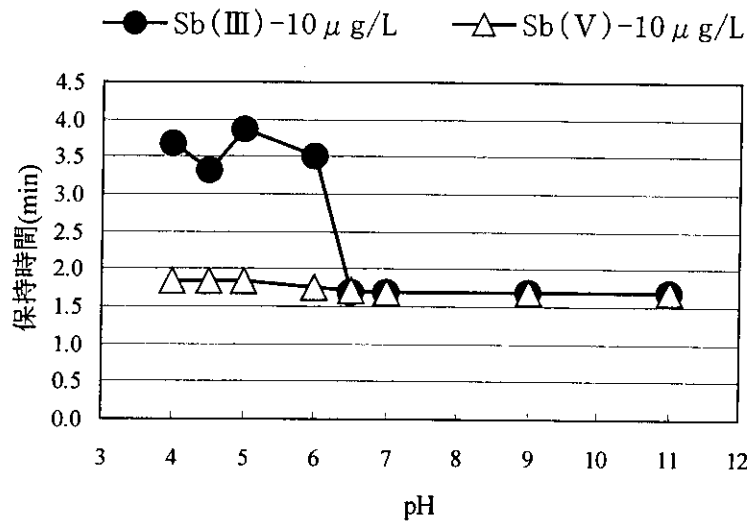


図2.2. 保持時間に対するpHの影響

(0.2 mM-フタル酸水素カリウム + 20 mM-EDTA)

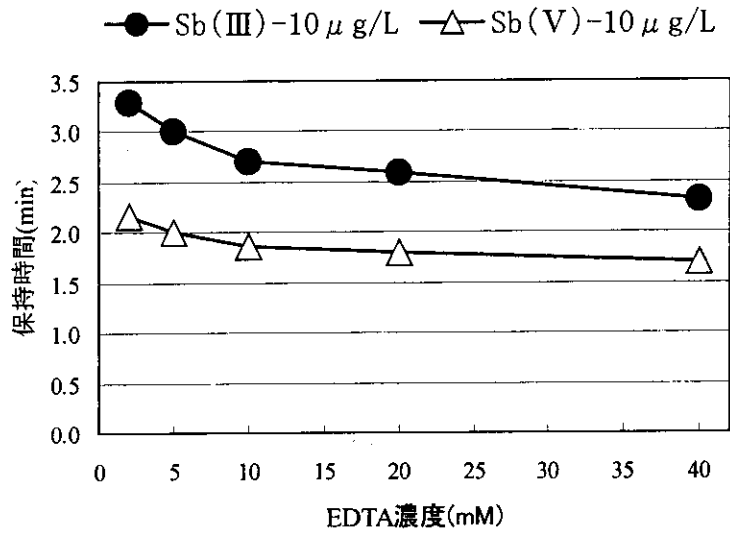


図2.3. 保持時間に対するEDTA濃度の影響
(2 mM-フタル酸水素カリウム, pH=4.5)

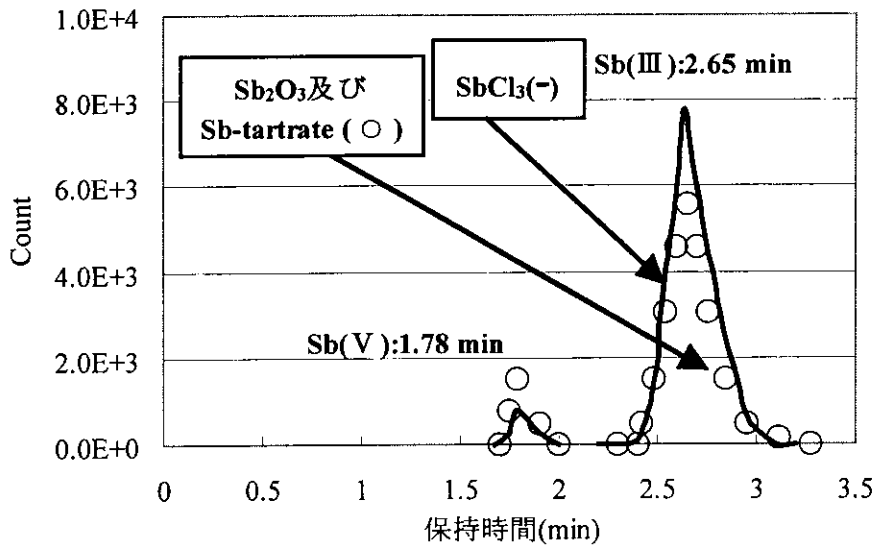


図2.4. LC-ICP-MSによる異なるSb(III)の保持時間
(各Sb化合物濃度10 μ g/L: Sbとして)

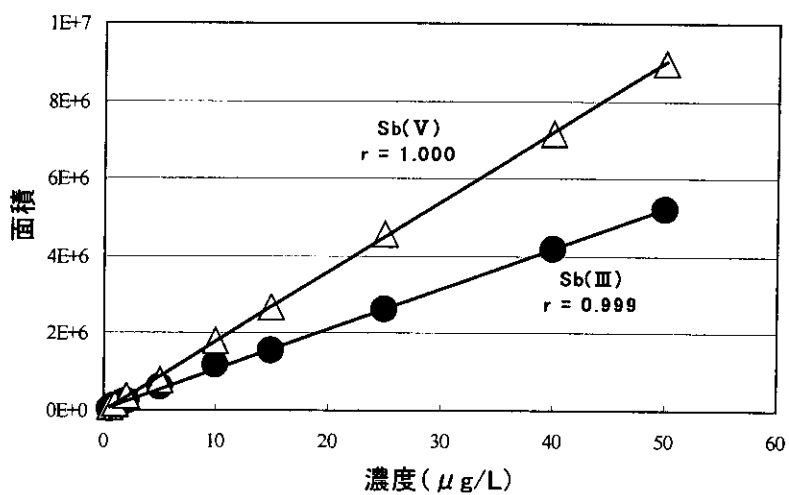


図2.5. Sb(III)とSb(V)の検量線の例

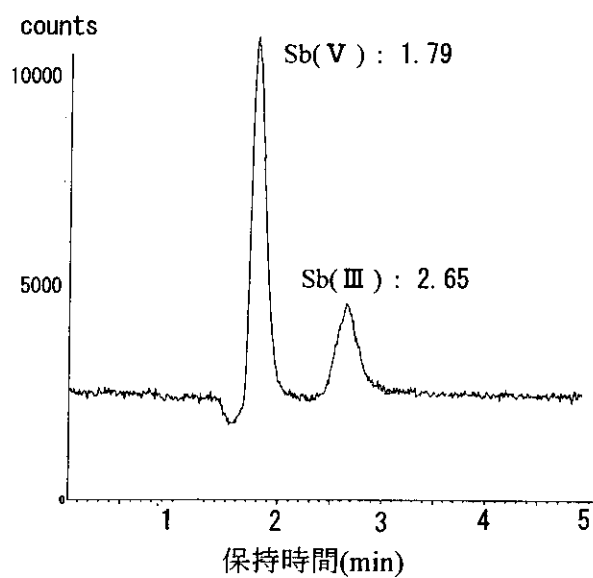


図2.6. アンチモン混合標準液のクロマトグラム
(標準液濃度各 4 μg/L)

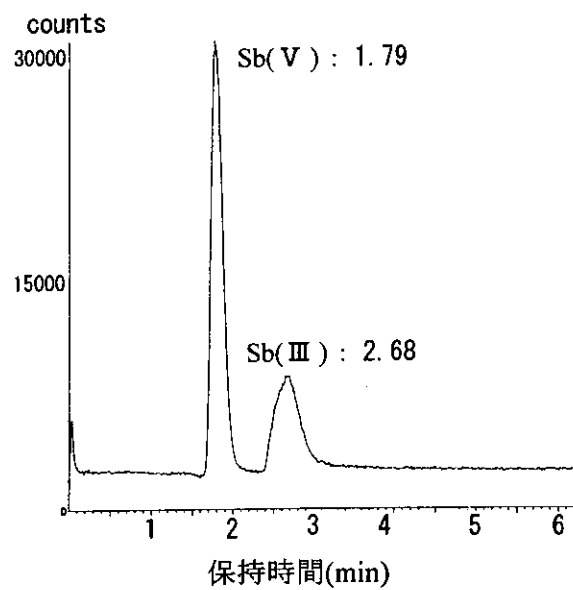


図 2.7. 環境水のクロマトグラム
(pH=1 に調整した環境水)

5. 3 バッチ実験

5. 3. 1 目的

逆浸透膜を用いたアンチモンの除去における化学形態の影響を調べるため、Sb(III)単一溶液、Sb(V)単一溶液、環境水及び環境水+Sb(III)混合溶液を用い実験を行った。また、アンチモンの阻止率の圧力及び共存イオン依存性を明らかにすることを目的とした。

5. 3. 2 実験装置

回分式膜ろ過装置(C-40B、日東電工(株)社製)を用い、三種類の逆浸透膜(日東電工(株)社製)で実験を行った。膜ろ過装置の仕様、膜の性質及び膜の性能をそれぞれ表3.1、3.2及び3.3に示した。

表3.1. 膜ろ過装置の仕様

型番	C-40B
寸法	Φ104mm×147mmH
使用膜	Φ6.6cm 平膜
有効膜面積	34.2cm ²

表3.2. 膜の性質

膜	膜素材	最高圧力	最高温度	pH
		[kgf·cm ⁻²]	[°C]	[-]
ES-10	全芳香族ポリアミド系	42	40	2~10
NTR-729HF	ポリビニルアルコール系	30	40	2~8
NTR-7250	ポリビニルアルコール系	30	40	2~8

表3.3. 膜の性能

膜	評価液	圧力	温度	pH	回収率	除去率
		[kgf·cm ⁻²]	[°C]	[-]	[%]	[%]
ES-10	0.05%NaCl	7.5	25	7	10~20	99.5
NTR-729HF	0.15%NaCl	15	25	6.5	15~25	93.0
NTR-7250	0.15%NaCl	15	25	6.5	30~35	60.0

5. 3. 3 実験方法

5. 3. 3. 1 試料水

アンチモンの試料水及びその調整方法を以下の表3.4に示した。また、共存イオンを含有する電解質の試料水は四種類の電解質を用い表3.5に示した。1-1型の電解質として塩化ナトリウム、1-2型として硫酸ナトリウム、2-1型として硫酸ナトリウム、2-2型として硫酸マグネシウムを用い、それにSb(V)を加えた。各電解質濃度は0.01M、Sb(V)は100μg/Lとした。

表 3. 4. 試料水及びその調整方法

試料水	試薬	Sb 濃度	調整方法
Sb(III)	Sb ₂ O ₃ 三酸化アンチモン (Wako 社製)	50 μg/L	試薬 1.2217g を純水に溶かした後、0.45 μm ノンブレンフィルターでろ過した。その後ろ過液中の Sb 濃度が 50 μg/L になるように純水で希釈し試料水とした。
Sb(V)	K[Sb(OH) ₆] ヘキサヒドロキソアンチモン酸カリウム (Wako 社製)	50 μg/L	試薬 2.1592g を塩酸に溶かし、純水で 1L とした。その後、Sb 濃度が 50 μg/L となるように純水で希釈し試料水とした。
環境水 1	金武ダム排水路水	Sb(V)のみ 45 μg/L 検出	現地にてサンプリング
環境水 2	金武ダム排水路水 + Sb(III)	Sb(V):45 μg/L + Sb(III):50 μg/L	上記金武ダム排水路水に上記 Sb(III) を Sb(III)濃度として 50 μg/L になるように添加し、それを試料水とした。総 Sb 濃度 95 μg/L。

表 3. 5. 電解質の試料水

電解質の系	試薬
1+1	NaCl (塩化ナトリウム)
1+2	NaSO ₄ (硫酸ナトリウム)
2+1	MgCl ₂ (塩酸マグネシウム)
2+2	MgSO ₄ (硫酸マグネシウム)

5. 3. 3. 2 分析方法

アンチモンは液体クロマトグラフ誘導結合プラズマ質量分析装置 (LC-ICP-MS) 法を用い、三価及び五価の分別定量を行った。また、各電解質は電気伝導機を用い測定を行った。

5. 3. 4 結果及び考察

5. 3. 4. 1 純水系及び環境水系におけるアンチモンの阻止特性

純水に三価及び五価アンチモンを添加した純水系、金武ダムを用いた環境水系及び、環境水系に三価アンチモンを加えた試料水の阻止率を図 3. 1 に示した。ES-10 は膜の性能が高いため傾向はよく見られなかったが、NTR-729HF 及び NTR-7250 の実験から Sb(V) の阻止率が Sb(III) の阻止率より高い結果が得られた。これは水中、アニオンの形で存在している Sb(V) と負荷電を持つ膜との反発で中性である Sb(III) より高い阻止特徴が得られたと考えられる。また、いずれの膜において、Sb(V) のみを含む環境水の方が純水に五価アンチモンを加えた試料水より高い阻止率を示した。この結果から膜による Sb(V) の除去に与える環境水中の共存イオンの影響が考えられる。環境水に Sb(III) を加え、膜ろ過を行った結果、それぞれの環境水及び Sb(III) と同じ阻止率を示したため、Sb(III) は Sb(V) の存在にも、共存イオンにも影響を受けないことが明らかになった。

(図 3. 1.)

5. 3. 4. 2 塩化ナトリウムの流速及び阻止率の圧力依存性

塩化ナトリウム(NaCl)の流速及び阻止率の圧力依存性を図3.2と3.3に示した。試料水の濃度は0.01 M, 圧力範囲は0.25~0.75 MPaとした。

NTR-7250によるNaClの流速及び阻止率は圧力依存性をもっとも高く、圧力増加による流速の増加率をもっとも高かった。また、圧力変化による阻止率の変化はES-10が2.1%、NTR-729HFが6.7%及びNTR-7250が9.2%であり、阻止率の圧力依存性もNTR-7250をもっとも高かった。この結果からNaCl阻止率の圧力依存性は流速の圧力依存性とほぼ一致することがわかった。

(図3.2.)

(図3.3.)

5. 3. 4. 3 Sb(Ⅲ)及びSb(V)の阻止率の圧力依存性

Sb(Ⅲ)及びSb(V)の阻止率の圧力依存性を図3.4と3.5に示した。各アンチモン濃度100 µg/L、圧力範囲は0.25~0.75 MPaとした。圧力はSb(Ⅲ)及びSb(V)の阻止率に影響を与え、圧力の増加に従い阻止率も増加した。圧力によるSb(Ⅲ)の阻止率はES-10が89.7%から94.3%までの4.6%増加、NTR-729HFが49.3%から67.8%及びNTR-7250が29.4%から51.9%までに約20%と増加した。一方、圧力によるSb(V)の阻止率はES-10が95.0%から96.4%まで、NTR-729HFが93.3%から95.6%及びNTR-7250が91.4%から93.4%まで増加し、いずれも増加が少なく約2%ほどであった。この結果は中性で存在しているSb(Ⅲ)の場合、阻止率の圧力依存性がSb(V)より顕著に大きいことを示し、中性溶質の場合に阻止率の圧力依存性が一般に認められている挙動と一致した。また、Sb(V)の阻止率は低圧力運転でも90%以上の高阻止率が得られ、その圧力依存性がSb(Ⅲ)と比べ非常に少なかったことから環境水中のアンチモン除去のため、低圧力での膜運転が可能であると考えられる。

(図3.4.)

(図3.5.)

5. 3. 4. 4 Sb(V)阻止に対する共存イオンの影響

Sb(V)阻止に対する共存イオンの影響を明らかにするため、四種類の電解質を用い圧力範囲を0.25~0.75 MPaとし実験を行った。用いた電解質中イオンの移動度を表3-6に示した。移動度の値は、無限希釈時の値を用いた。

表3.6. 電解質中イオンの移動度

イオンの種類	移動度 (mol·m ² /J·S)
Na ⁺	5.38
Mg ²⁺	2.85
Cl ⁻	8.20
SO ₄ ²⁻	4.29

各電解質の阻止率を図3.6に示した。図に示したように、2価アニオン溶質である硫酸マグネシウムと硫酸ナトリウムの阻止率は高く、1価アニオン溶質である塩化ナトリウムと塩化マグネシウムは小さな阻止率を示した。これは、2価アニオンが1価アニオンより膜との電気的な反発が高いことにより阻止率も高くなったことを示す。また、同じアニオンの場合、対イオンであるカチオンの移動度が大きな電解質の方(Na₂SO₄ > MgSO₄, NaCl > MgCl₂)が高い阻止率を示した。NTR系の二つ膜による実験結果から1価-2価イオンの阻止率が最高であることがわかった。

Sb(V)の阻止率を図3.7に示した。共存イオンを含有した方がSb(V)単独の方よりいずれも高い阻止率を示したことからSb(V)の阻止率に対する共存イオンの影響が明らかになった。非常に高い阻止率を持つES-10の場合、 Na_2SO_4 、 MgSO_4 及び MgCl_2 の共存によるSb(V)の阻止率は98%以上であり、その差異がほとんど見られなかった。

一方、NTR-729HFとNTR-7250の場合は、Sb(V)の阻止率に与える各電解質の影響を明らかに示した。Sb(V)の阻止率に対する電解質の影響は $\text{MgSO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$ の順であった。2価アニオン溶質である硫酸マグネシウムと硫酸ナトリウムの阻止率は高く、1価アニオン溶質である塩化硫酸ナトリウムと塩化マグネシウムは小さな阻止率を示した。電解質の阻止率の順とは一致しなかったが、2価アニオンの存在によりSb(V)の阻止率が高くなることは明らかになった。

(図3.6.)

(図3.7.)

5.3.5 まとめ

本研究に用いた環境水中には五価アンチモンのみ含まれており、さまざまなイオン類を含めていたため、純水系のアンチモンの方より高い阻止率を示した。また電解質の存在によりアンチモンの阻止率は増加し、電解質の種類によってアンチモンの阻止率に与える影響も異なった。これらの結果から逆浸透膜によるアンチモンの除去には、共存するイオンの種類及び各イオンが持つ価数が大きい影響を与える重要な因子であることが明らかになった。

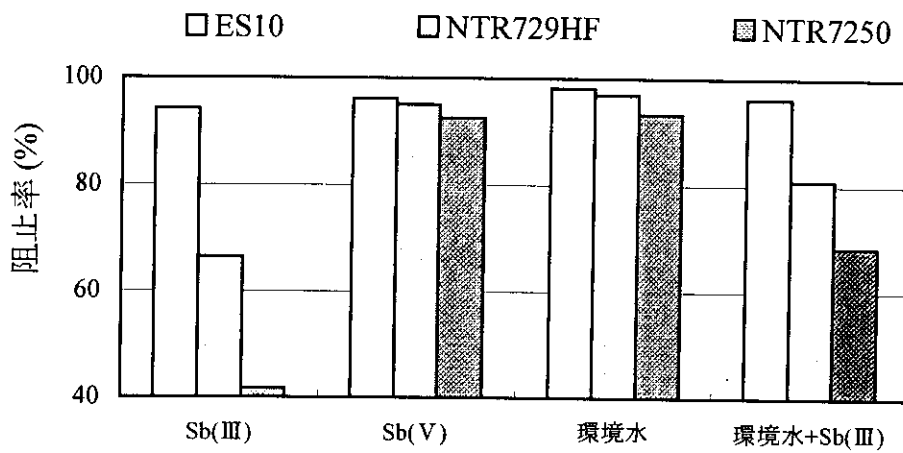


図 3.1. 純水系及び環境水系におけるアンチモンの阻止特徴

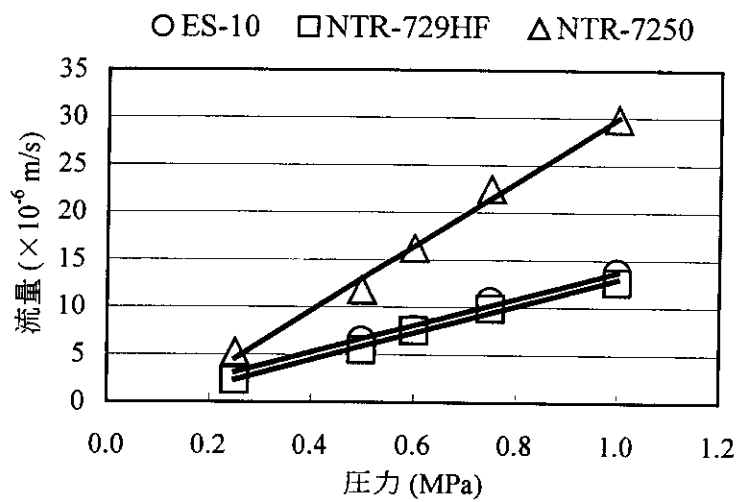


図 3.2. 塩化ナトリウムの流速の圧力依存性

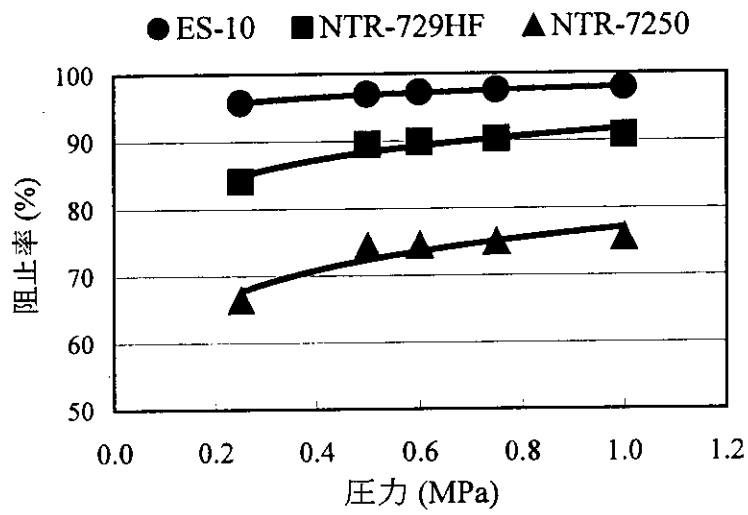


図 3.3. 塩化ナトリウムの阻止率の圧力依存性

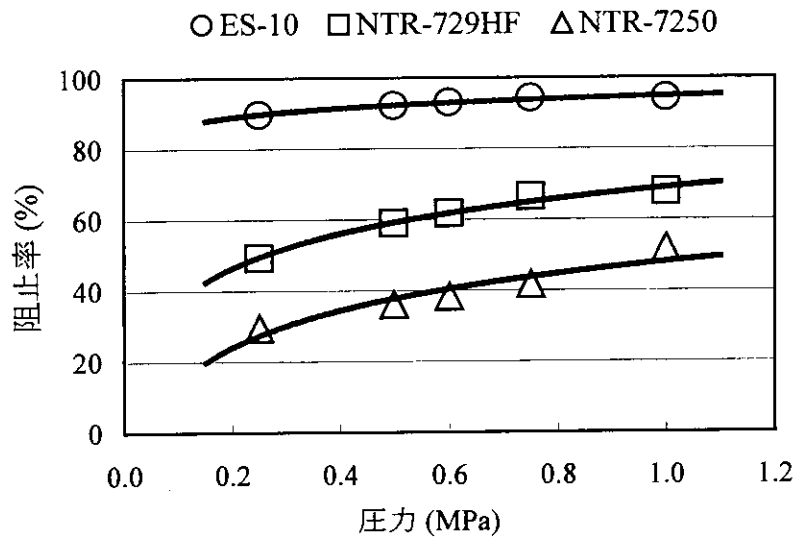


図 3.4. 三価アンチモンの阻止率の圧力依存性

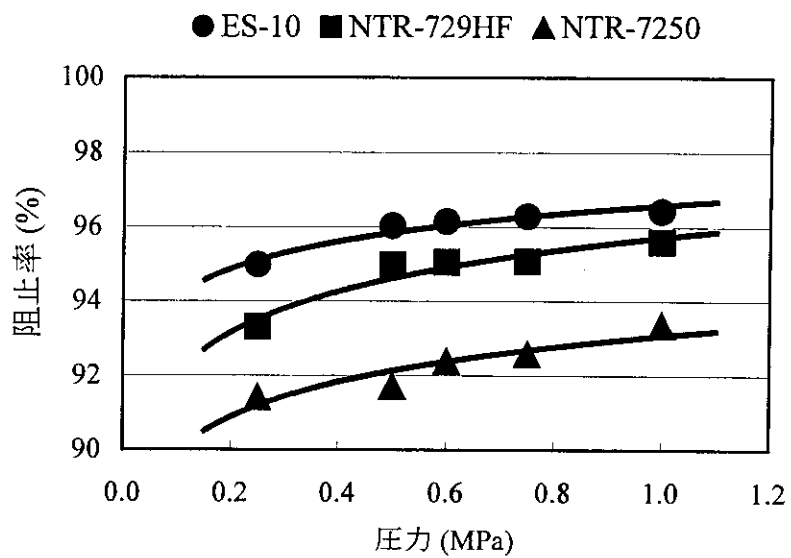


図 3.5. 五価アンチモンの阻止率の圧力依存性

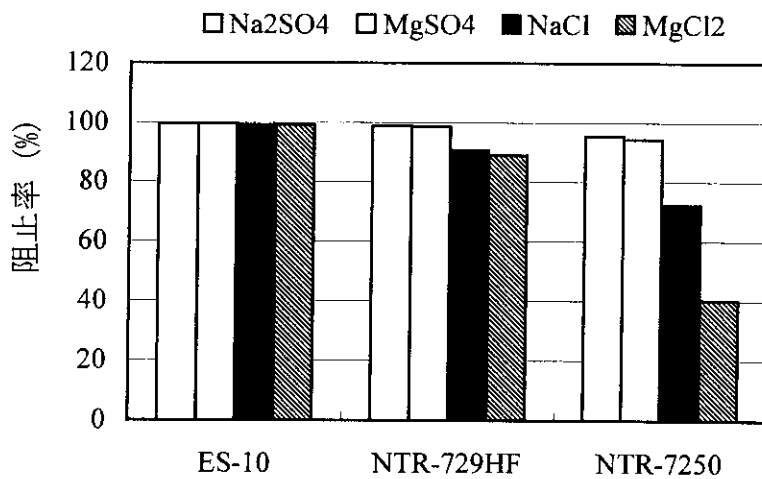


図 3.6. 共存電解質の阻止率

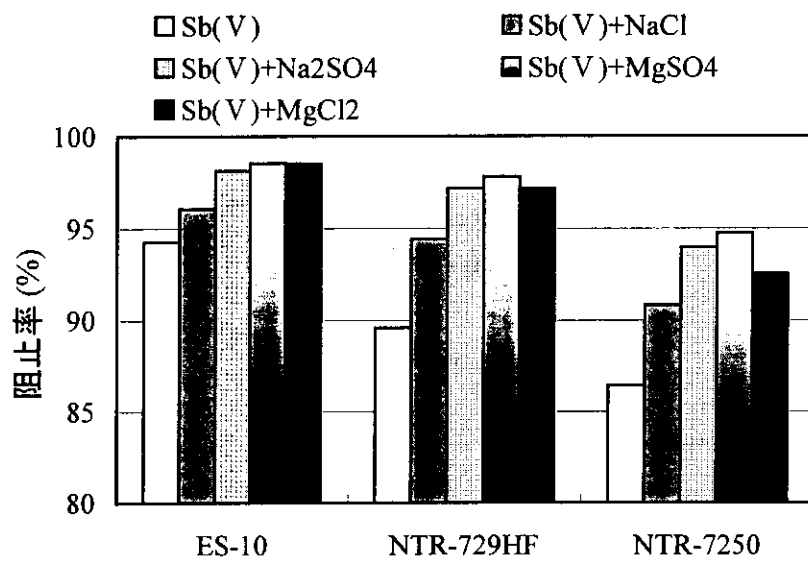


図 3.7. アンチモンの阻止率

5. 4 現場実験

5. 4. 1 目的

金武ダムには、その上流にアンチモン廃鉱があり、そこからの排水は人工水路によりダム下流に導入して対策をたてている。しかし出水期などには水路を超えてダムに流入することがあり、金武ダムを汚染している。従って、本研究ではこのアンチモンを含む金武ダムの排水路水を用い、アンチモン除去に対する原水の pH、濃度、回収率及び運転圧力の影響を調べ浄水処理プロセスにおけるアンチモンの除去のため逆浸透膜の適応性を検討することを目的とした。

5. 4. 2 実験装置

5. 4. 2. 1 実験設備

実験設備は MF 膜前処理装置を屋外に、逆浸透膜実験装置を屋内に設置した。前処理装置及び実験装置の概要を図 4. 1 のフローチャートに示した。

(図 4. 1.)

5. 4. 2. 2 MF 膜

アンチモン除去のため用いた逆浸透膜に低濁度成分の原水を供給する目的で、MF 膜による前処理を行った。用いた MF 膜の仕様を表 4. 1 に示した。

5. 4. 2. 3 逆浸透膜

用いた逆浸透膜は NTR-729HF-S4 及び NTR-7250-S4 (日東電工(株)社製)であり、それぞれの NaCl 阻止率は 98%、55%であった。各膜の仕様を表 4. 2 と 4. 3 に示した。

表 4. 1. MF 膜の仕様

型式	ZW-10
種類	浸漬型中空糸精密ろ過膜
ろ過方式	ポンプ吸引
膜材質	有機系高分子
公称孔径	0.1 μm
膜面積	0.9m ² /モジュール
形状	Φ110×870mm

表 4. 2. NTR-729HF-S4 膜の仕様

型式	スパイラル		
仕様	寸法	径(mm)	99.5
		長さ(mm)	1016
	膜材質		合成高分子系複合膜
NaCl 性能	阻止率(%)	平均値	92.0 以上
		最小値	90.0
	透過水量(m ³ /d)	平均値	8.0
		最小値	6.5

表 4. 3. NTR-7250-S4 膜の仕様

型式	スパイラル		
仕様	寸法	径(mm)	99.5
		長さ(mm)	1016
	膜材質		合成高分子系複合膜
MgSO ₄ 性能	阻止率(%)	平均値	98.0 以上
		最小値	97.0
	透過水量(m ³ /d)	平均値	15.0±3.0
		最小値	10.0

5. 4. 3 実験方法

5. 4. 3. 1 分析項目及び分析方法

表 4. 4 に分析項目及び分析方法を示した。

表 4. 4. 分析項目及び分析方法

	項目	分析方法	型番
基礎実験	pH	ガラス電極法	M-12, HORIBA 社製
	電気伝導率	交流二電極法	ES-12, HORIBA 社製
	温度	サーミスタ法	ES-12, HORIBA 社製
	濁度	積分球式電光度法	TC-301, セントラル科学社製
	Sb 濃度	ICP-MS 法	HP4500, Hewlett Packard 社製
現場実験	pH	ガラス電極法	D-24, HORIBA 社製
	電気伝導率	交流二電極法	ES-12, HORIBA 社製
	温度	サーミスタ法	ES-12, HORIBA 社製
	Sb 濃度	ICP-MS 法	HP4500, Hewlett Packard 社製
	カチオン	ICP-MS 法	HP4500, Hewlett Packard 社製
	アニオン	イオンクロマトグラフ法	DX-120, DIONEX 社製

5. 4. 3. 2 試料水の採取

金武ダム排水路水を揚水し、MF 膜を用いた前処理装置により濁度のみを除去し、逆浸透膜実験試料水原水として供給した。金武ダム排水路水の Sb(III)及び Sb(V)の分別定量測定を行った結果、Sb(III)は検出されず Sb(V)のみであった。表 4. 5 に前処理装置前後の原水水質データを示した。また、表 4. 6 に現場実験を行った時期の金武ダム排水路水の水質データを一部示した。また、各阻止率の計算に用いる試料の採水は、図 4. 1 に示したフローチャートの中、原水、エレメント入口、透過水及び濃縮排水の 4ヶ所で行った。

表 4. 5. 前処理前後の水質比較

項目	電気伝導率	温度	濁度
	mS/cm	℃	NTU
MF 膜浸漬槽	0.245	19.1	4.45
MF 膜処理水	0.244	20.2	0.055