

### 3. 原子吸光法によるばいじん中の金属分析法の研究

Study on the Determination of Metals in Stack  
Dust by Atomic Absorption Spectrometry

中 村 清 治	Seiji NAKAMURA
柴 田 幸 雄	Yukio SHIBATA
松 尾 清 孝	Kiyotaka MATSUO
井 上 俊 明	Toshiaki INOUE
黒 沢 芳 則	Yoshinori KUROSAWA
市 橋 正 之	Masayuki ICHIHASHI

#### 1 はじめに

大気粉じん中には自然環境に由来する金属の外、固定発生源から排出されるばいじん中の金属も多く含まれており、ばいじん中の多数の金属成分を同一試料から精度よく分析する方法を確立することは環境保全の観点から極めて重要である。

ばいじん中の金属成分を原子吸光法により定量する場合の問題点は、第一に分解方法である。従来ばいじん試料の分解方法として、硝酸-塩酸法、過酸化水素-硝酸法等が用いられているが、分解方法が異なると定量値に差が生じることが予想される。<sup>1)</sup><sup>2)</sup>

第二の問題点は、ばいじん中の微量金属を定量する場合に、干渉金属成分による影響が生じることである。この干渉を取り除くために、溶媒抽出法や標準添加法が用いられているが、少量の試料で多成分の金属を分析できる干渉抑制剤添加法について検討した。

本報ではばいじん中の金属のうち、アルミニウム、カルシウム、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛および鉛の分析法について検討し、若干の知見が得られたので報告する。

なお、最適分析法を用いてボイラー内ばいじん中の金属を分析した結果についてもあわせて報告する。

#### 2 実験方法

##### 2.1 装 置

原子吸光分析装置：日本ジャーレル・アッシュ A A - 1 M A R K - II 型 原子吸光光度計

##### 2.2 試 薬

酸：塩酸、硝酸および過塩素酸は和光純薬有害金属測定用試薬を用いた。フッ化水素酸は同社の特級試薬を用いた。

金属標準液：和光純薬の原子吸光分析用標準液（1 0 0 0 ppm）を 0.5 N 硝酸で適宜希釈して使

用した。

ランタン溶液：和光純薬の原子吸光分析用塩化ランタン溶液（La：1.0 W/V %）を用いた。

ストロンチウム溶液：和光純薬の原子吸光分析用塩化ストロンチウム（ $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）を用いて 2.0 %のストロンチウムを含む 0.5 N 硝酸酸性溶液を調製した。

アルミニウム溶液：和光純薬の特級硝酸アルミニウム（ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ）を用いて 10000 ppm のアルミニウムを含む 0.5 N 硝酸酸性溶液を調製した。

その他の試薬はすべて市販特級試薬を用いた。

### 2.3 試料調製

ボイラー、ガラス浴融炉、焼却炉、キューボラの集じん機灰および微粉炭を乳ばちでよく粉碎混和し、200メッシュの標準ふるいを通過した74  $\mu\text{m}$ 以下のばいじんを試料とした。

### 2.4 試料の分解操作

- (1) フッ化水素酸－過塩素酸－硝酸分解：試料0.05～0.2 gをテフロンビーカーに取り、4.6 %フッ化水素酸10 mlを加えて120℃のホットプレート上で加熱分解する。濃縮後、硝酸10 mlと過塩素酸10 mlを加え、温度を200℃に上昇させ分解を促進させる。分解液が淡黄色になるまで、この操作を繰り返す。分解後濃縮し、濃縮液に6 N塩酸20 mlと過酸化水素水2 ml加え、1時間加熱濃縮を行う。濃縮液を0.5 N硝酸10 mlで加温溶解し、ろ紙でろ過後、ろ液を20 mlに定容とする。
- (2) 過塩素酸－硝酸分解：試料をビーカーに取り硝酸10 mlおよび過塩素酸10 mlを加え、200℃のホットプレート上で、加熱分解する。以後、前項と同様の操作を行う。
- (3) 過酸化水素－硝酸分解：試料をビーカーに取り、30 %硝酸60 mlおよび過酸化水素水10 mlを加え、水浴上で1～2時間加熱する。冷却後、ろ紙を用いてろ過をする。残渣にさらに30 %硝酸30 ml、過酸化水素水5 mlを加え同様に抽出し、ろ液を合わせて水浴上で加熱蒸発させ、乾固しない程度に濃縮する。これに0.5 N硝酸10 mlを加え、水浴上で加熱溶解した後20 mlに定容とする。

### 2.5 炭素およびケイ素の定量方法

試料1～2 gを白金皿に取り、電気炉を用いて800℃に加熱する。この加熱減量を炭素含有量とした。

さらにフッ化水素酸を十分に添加し、800℃で同様に加熱し、フッ化水素酸添加による重量減をケイ素含有量とした。

### 2.6 干渉金属成分原液の調製

ばいじんを構成する干渉金属成分の微量金属に対する影響を調べるために、干渉金属を8成分（ナトリウム、カリウム、アルミニウム、カルシウム、鉄、鉛、亜鉛、銅）と仮定し、各々40000 ppmの溶液を調製し、適宜希釈して使用した。

### 2.7 原子吸光光度計の条件

各金属元素の共鳴線で分析した。バックグラウンドの補正は重水素ランプを用いた。アセチレン流量は2 l/min、空気流量は13 l/minとした。ただし、高温フレームはアセチレン流量7 l/min、

亜酸化窒素流量  $1.3 \text{ l/min}$  とした。

### 3 結果と考察

#### 3.1 集じん機灰の各分解法の比較

試料を(A)過酸化水素-硝酸法, (B)過塩素酸-硝酸法, (C)フッ化水素酸-過塩素酸-硝酸法を用いて, マンガン, 鉄, コバルト, ニッケル, 銅, 亜鉛, 鉛を分析した結果を表1に示した。また, 参考として炭素含有量およびケイ素含有量も示した。

表1 集じん機灰の湿式分解法別金属成分分析結果

(単位: %)

試料			分解方法	金属濃度						
採取施設	C	Si		Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
ボイラー1	37	8.2	A	0.092	2.9	0.060	0.24	0.039	0.098	0.035
			B	0.090	2.9	0.060	0.25	0.040	0.098	0.035
			C	0.093	3.0	0.061	0.25	0.044	0.10	0.034
ボイラー2	96	0.1	A	0.015	2.1	0.0033	0.072	LTD	LTD	LTD
			B	0.015	2.3	0.0051	0.15	LTD	LTD	LTD
			C	0.014	2.3	0.0051	0.15	LTD	LTD	LTD
ガラス溶融炉	13	1.9	A	0.094	2.4	0.0093	0.017	0.092	0.038	0.86
			B	0.097	2.5	0.0099	0.018	0.097	0.040	0.97
			C	0.099	2.5	0.011	0.019	0.10	0.043	0.99
焼却炉	16	5.9	A	0.030	0.48	0.0025	0.0059	0.087	1.3	0.46
			B	0.033	0.67	0.0038	0.0077	0.087	1.3	0.47
			C	0.035	0.77	0.0037	0.0078	0.086	1.3	0.46
キューボラ	5.6	33	A	4.8	1.4	0.0017	0.0071	0.023	8.4	0.042
			B	4.7	1.4	0.0020	0.0086	0.021	8.3	0.040
			C	4.6	1.7	0.0026	0.0090	0.026	9.4	0.068
(参考) 微粉炭	90	4.5	A	0.047	1.0	LTD	0.0017	LTD	LTD	LTD
			B	0.048	1.2	LTD	0.0019	LTD	LTD	LTD
			C	0.048	1.2	LTD	0.0022	LTD	LTD	LTD

注1) Aは $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HNO}_3$ 分解, Bは $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$ 分解, Cは $\text{HF-HClO}_4\text{-HNO}_3$ 分解を示す。

注2) LTDは定量限界以下を示す。

ボイラー1の試料ではいずれの金属についてもA, B, Cの各分解法の間には差は認められなかった。ボイラー2の試料では炭素含有量が9.6%あるため, ニッケルを抽出するには過塩素酸を用いて湿式灰化する必要があった。ガラス溶融炉の試料は水に溶け易い硫酸塩が主成分であるため, A法でほとんどの金属が溶出した。焼却炉の試料では鉄, ニッケルでA法とB, C法の間には差がみられ, BまたはC法が適切であることが認められた。キューボラの試料では表1から明らかのようにケイ素が3.3%も含まれており, フッ化水素酸を用いるC法により試料を完全に分解することができた。

なお, 参考として分析した微粉炭においては炭素含有量が9.0%あるため, 鉄を定量するには過塩素酸による湿式灰化法(B, C法)が必要であることが明示された。

以上の結果から, ばいじん中の金属を定量するにはC法, すなわちフッ化水素酸-過塩素酸-硝酸法を用いて湿式分解する方法が最善であることが明確になった。

### 3.2 干渉金属成分による影響およびその抑制

ばいじん中の金属成分を定量する際、分析項目が多成分にもかかわらず試料が少量のため、干渉の原因となる金属を除去することなく分析する必要がある。

微量金属を(1)マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、鉛 (2)アルミニウム (3)カルシウム (4)バナジウムとし、干渉金属成分の影響および干渉の抑制について検討した。

#### (1) マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、鉛

2・6で調製した干渉金属成分原液を希釈して2000 ppm とし、これらが微量金属に与える影響を検討した結果、(i)鉄はアルミニウム、カルシウム (ii)鉛はカルシウム (iii)マンガンはアルミニウム、カルシウム、鉄により強く干渉を受けた。

3)

これらの干渉の抑制としてランタンが有効であるという報告があるので、その抑制効果を表2に示した。

表2 微量金属の定量に与える干渉金属成分（アルミニウム、カルシウム、鉄）の影響およびランタンの干渉抑制効果

(単位：%)

干渉金属成分 微量金属	干渉金属成分 無 添 加	Al 添 加			Ca 添 加			Fe 添 加		
		500 ppm	1000 ppm	2000 ppm	500 ppm	1000 ppm	2000 ppm	500 ppm	1000 ppm	2000 ppm
Fe (10 ppm)	100 (100)	84 (101)	80 (101)	75 (97)	96 (91)	93 (93)	89 (91)	-	-	-
Pb (4 ppm)	100 (100)	*	*	*	87 (100)	83 (101)	83 (104)	*	*	*
Mn (4 ppm)	100 (100)	72 (99)	68 (97)	64 (89)	84 (97)	76 (98)	71 (96)	93 (103)	93 (102)	89 (100)

注1) ( )内は、干渉抑制剤ランタン(2000 ppm)を添加した結果を示す。

注2) \*は、ほとんど干渉を受けなかった。

表2より、ランタンの干渉抑制効果は鉄、鉛、マンガンの定量において顕著である。特にマンガンの定量値にアルミニウム(2000 ppm)は約40%、カルシウム(2000 ppm)は約30%それぞれ負の影響を与えるのに対し、ランタン(2000 ppm)を添加することにより、アルミニウム、カルシウムの干渉を抑制することができた。

#### (2) アルミニウム

アルミニウムの定量に与える干渉金属成分の影響およびランタンの干渉抑制効果を高温フレームを用いて検討した。

干渉金属成分であるナトリウム、カリウム、カルシウムはアルミニウムの定量値に20%プラスの影響を与えた。しかし、ランタンを2000 ppm共存させることにより干渉を抑制できた(表3)。

#### (3) カルシウム

カルシウムの定量に与える干渉金属成分の影響を、アセチレン-空気フレームおよびアセチレン-亜酸化窒素フレーム(高温フレーム)を用いて検討した。

カルシウムの定量において、干渉抑制剤としてストロチウムを添加することが通例行われているが、アセチレン-空気フレームではアルミニウム、鉄の影響を防ぐことができない。しかし、アセ

4) チレン-亜酸化窒素フレームを用いることにより、カルシウムの定量が可能となった。(表4)。

表3 アルミニウム(10ppm)の定量に与える  
干渉金属成分の影響およびランタンの干  
渉抑制効果

(単位: %)

干渉金属成分	定量方法	La	
		無 添 加	La(2000ppm) 添 加
Na	0 ppm	1 0 0	1 0 0
	500 "	1 1 7	1 0 1
	1000 "	1 1 7	9 9
	2000 "	1 1 7	1 0 3
K	0 ppm	1 0 0	1 0 0
	500 "	1 1 3	1 0 3
	1000 "	1 1 3	1 0 5
	2000 "	1 1 1	1 0 3
Ca	0 ppm	1 0 0	1 0 0
	500 "	1 1 8	1 0 1
	1000 "	1 1 5	1 0 3
	2000 "	1 1 0	1 0 1

表4 各フレームにおけるカルシウム(10ppm)  
の定量に与える干渉金属成分の影響

(単位: %)

干渉金属成分	定量方法	アセチレン- 空 気	アセチレン- 亜酸化窒素
		フ レーム	フ レーム
Al	0 ppm	1 0 0	1 0 0
	500 "	3 6	9 8
	1000 "	1 9	9 6
	2000 "	2	8 6
Fe	0 ppm	1 0 0	1 0 0
	500 "	9 7	1 0 1
	1000 "	9 3	1 0 1
	2000 "	8 3	1 0 0

注) いずれの場合も干渉抑制のためにストロンチウム(2000ppm)を添加した。

#### (4) バナジウム

バナジウムの定量に与える干渉金属成分の影響およびアルミニウムの干渉抑制効果を高温フレームを用いて検討した(表5)。

アルミニウム無添加の場合、各干渉金属成分がバナジウムの定量値に10~40%プラスの影響を与えた。

しかし、アルミニウム(2000ppm)を添加することにより、各干渉金属成分濃度0~2000ppmの範囲で干渉を抑制した。

### 3.3 ばいじんの分析結果

以上の研究結果から、ばいじん中の金属分析には2.4(フッ化水素酸-過塩素酸-硝酸法)および3.2(干渉抑制剤添加)で示した方法が最適であることが判明したので、これにより市内ボイラーにおけるばいじん中の金属を分析した。

石英繊維ろ紙(パルフレックス2500QAST)上に捕集したばいじんを分析し、濾紙の空試験値を補正した結果を表6に示した。

表5 バナジウム(20ppm)の定量に与える  
干渉金属成分の影響およびアルミニウ  
ムによる干渉抑制効果

(単位: %)

干渉金属成分	定量方法	Al	Al(2000ppm)
		無 添 加	添 加
Na	0 ppm	1 0 0	1 0 0
	500 "	1 3 0	1 0 2
	1000 "	1 3 4	9 9
	2000 "	1 3 6	9 8
K	0 ppm	1 0 0	1 0 0
	500 "	1 3 0	9 7
	1000 "	1 3 2	9 6
	2000 "	1 3 0	9 8
Ca	0 ppm	1 0 0	1 0 0
	500 "	1 3 8	1 0 2
	1000 "	1 3 9	1 0 1
	2000 "	1 3 7	1 0 3
Fe	0 ppm	1 0 0	1 0 0
	500 "	1 2 6	9 9
	1000 "	1 2 3	9 7
	2000 "	1 1 6	9 8
Zn	0 ppm	1 0 0	1 0 0
	500 "	1 1 5	1 0 0
	1000 "	1 1 5	9 9
	2000 "	1 1 3	9 7
Cu	0 ppm	1 0 0	1 0 0
	500 "	1 2 1	1 0 2
	1000 "	1 2 1	9 9
	2000 "	1 2 3	1 0 0

表6 ばいじん中の金属分析結果

(単位：%)

金属成分 施設名	Al	Ca	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
ボイラー№1	0.19	0.49	0.092	0.016	0.76	0.077	1.1	LTD	0.054	0.0088
” №2	0.38	6.6	0.54	0.099	7.1	0.87	1.7	0.050	0.13	LTD
” №3	LTD	LTD	0.61	LTD	0.47	LTD	0.24	LTD	0.024	LTD
” №4	LTD	LTD	0.093	0.0082	0.80	0.081	2.1	LTD	0.091	LTD
” №5	LTD	LTD	LTD	0.14	6.9	LTD	LTD	LTD	0.13	LTD

注) LTDは定量限界以下を示す。

#### 4 まとめ

原子吸光法によってばいじん中の金属を分析する場合、ばいじんの分解操作その他について研究した結果をまとめると次のとおりである。

- (1) ばいじんの湿式分解法として、フッ化水素酸－過塩素酸－硝酸処理法が最適であることが確認された。
- (2) マンガン、鉄、鉛、アルミニウムの定量の際、ランタンを添加することが干渉金属成分の影響を抑制するのに有効であることが確認された。
- (3) カルシウムの定量の際、ストロンチウム共存下でアセチレン－亜酸化窒素フレイムを用いることにより、干渉金属成分の影響を抑制できた。
- (4) バナジウムの定量の際、アルミニウムを添加することにより、干渉金属成分の影響を抑制できた。

#### 文 献

- 1) 日本規格協会, JIS-K0079(1979)
- 2) 山重隆他: 原子吸光法による大気粉じん中の鉄, マンガン, 亜鉛, 銅, 鉛, カドミウム, ニッケルの定量におけるフッ化水素酸分解法と酸抽出法の比較検討, 分析化学, 32 169-173 (1983)
- 3) 鎌田栄二郎他: 原子吸光分析法による石炭中の主要及び微量元素を含む12元素の定量, 分析化学, 31 551-556 (1982)
- 4) 安井明美他: 干渉除去剤添加－原子吸光法によるカルシウム定量法の食品試料への適用, 分析化学, 30 T65-T71 (1981)