

固定発生源ばいじん中の重金属成分について(Ⅰ)

試料分解法の検討

稲村正博・佐藤白

畦崎俊敬

はじめに

固定発生源から排出されるばいじんに含まれる重金属成分の排出挙動を把握し、周辺環境への影響を調査するために、先ずこれら重金属の量を正確に測定する必要がある。

捕集ばいじん中の重金属の前処理として、バナジウム¹⁾(V)、ニッケル²⁾(Ni)、クロム(Cr)、マンガン³⁾(Mn)については高温灰化法が、カドミウム(Cd)、鉛⁴⁾(Pb)については湿式分解法及び低温灰化法が、日本工業規格(JIS)で定めてある。しかし、1試料から多種類の重金属分析のための前処理については、これらの分析法に準じて行われている。また、種々の環境試料の前処理にも、低温灰化、高温灰化等の乾式灰化法と、酸等を用いる湿式分解法などがあり、試料別、目的別にそれぞれ適切な方法が用いられている。

著者らは、排ガスばいじん中の重金属成分〔Cd、Pb、Mn、銅(Cu)、亜鉛(Zn)〕分析の前処理に、電気炉灰化法と酸分解法とを併用した方法について検討した。

装置及び試薬

1 装置

原子吸光分析装置：日立180-60形偏光ゼーマン原子吸光分光光度計

電気炉：柳本DN3型

(MAX・Temp 1,200℃)

ホットプレート：ヤマト科学HK-41型(温度調整範囲50~250℃)に海砂(15~25メッシュ)を敷き使用

2 試薬

円筒ろ紙：東洋No.88R、シリカ繊維ろ紙(25φ×90mm)

金属標準液：和光純薬原子吸光分析用標準液(1,000 ppm)

酸：和光純薬有害金属測定用試薬

過酸化水素水(30%)：同上

実 験

1 供試EP灰

都市ごみ焼却場の湿式電気集じん機に捕集され

た灰 (EP 灰) を風乾し、乳鉢で粉碎後実験に供試した。供試EP 灰の水分は110℃で3時間乾燥し、熱灼減量は600℃で3時間強熱 (昭和52年厚生省環境衛生局水道環境部環境整備課長通知環整第95号) して測定した。その結果は、水分1.28%、

熱灼減量8.44%であった。

2 湿式分解法

排ガス中のカドミウム及び鉛の分析方法 (JIS K 0097) の有機物を含まない試料の前処理 - 硝酸法 (HNO₃法) と、タールその他少量の有機物を含

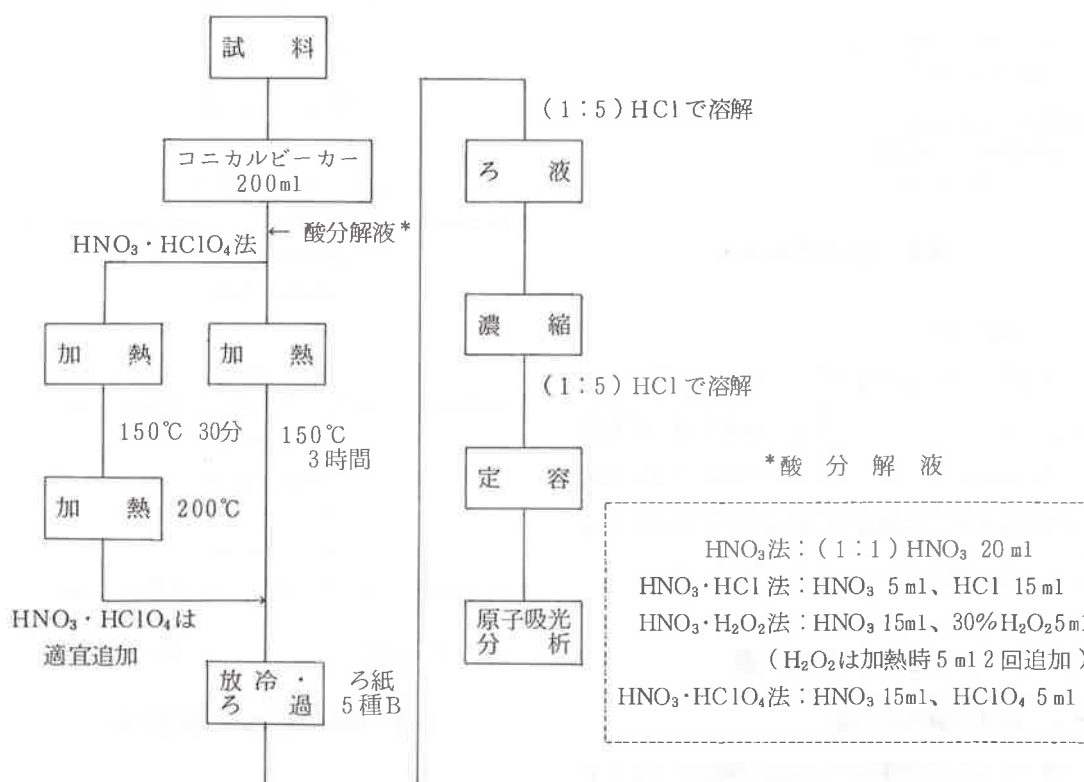


図1 湿式分解方法

む試料の前処理 - 硝酸・塩酸法 (HNO₃・HCl法)、硝酸・過酸化水素水法 (HNO₃・H₂O₂法)、及び工場排水試験方法 (JIS K 0102) の硝酸・過塩素酸法 (HNO₃・HClO₄法) に準じて、前記EP 灰中の重金属 (Cd、Pb、Zn、Cu、Mn) を分析する。その操作のフローシートを図1に示した。

3 電気炉灰化法

Pb [Pb(NO₃)₂]、Cd [CdCl₂]、Zn [Zn(NO₃)₂]、Cu [CuCl₂] の各々100μgを溶液

で磁製ルツボ及び円筒ろ紙 (25φ×90mm) に添加し、水分を蒸発させた後、400℃或は450℃の電気炉で3～4時間加熱する。放冷後塩酸で溶解し分析する。また、磁製ルツボに精秤したEP 灰 (40mg程度)、及び精秤したEP 灰に上記重金属の各々100μgを添加した試料についても、同様の灰化操作をした後酸分解 (HNO₃・H₂O₂法) し分析する。その操作のフローシートを図2に示した。

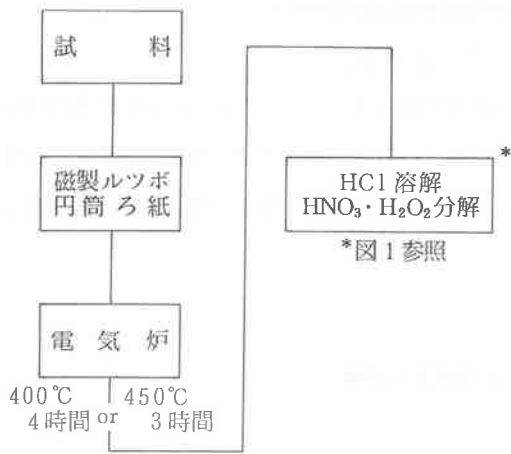


図2 電気炉灰化方法

4 ろ過方法

円筒ろ紙にCd、Cuの各々100 μ gを溶液で添加し、デカンテーションでろ紙5種Bを用いてろ過したものと、ガラスフィルター11G1に東洋ろ紙GC50を張り、ろ過鐘で吸引ろ過したものを分析する。その操作のフローシートを図3に示した。

結果と考察

1 湿式分解法の比較

図1に示した分解操作での各分解法によるEP

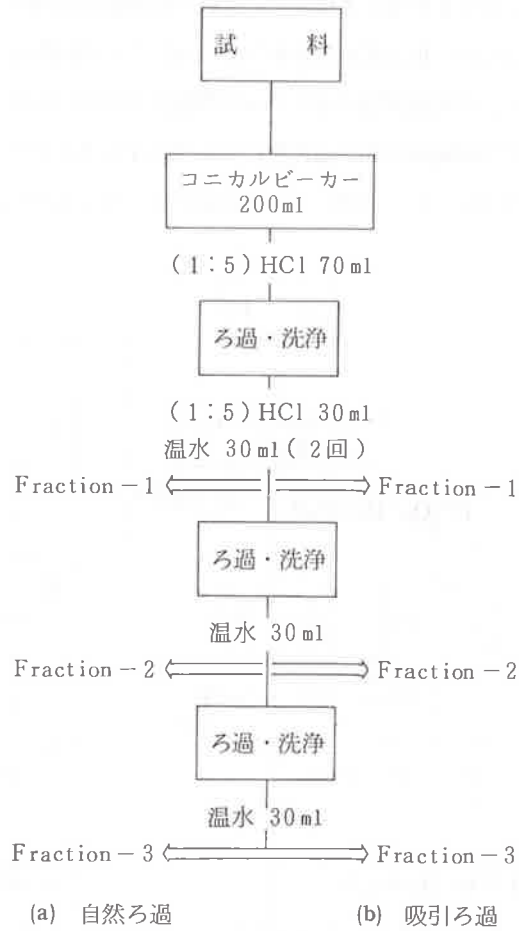


図3 円筒ろ紙試料のろ過方法

表1 EP灰の各分解法での分析値および回収率

単位： μ g/g (%)^{*1}

分析元素 分解方法	Cd	Pb	Zn	Cu	Mn
HNO ₃ 法	269 (98.5)	5,450 (95.7)	10,200 (95.8)	1,440 (85.1)	354 (94.0)
HNO ₃ ・HCl法	264 (96.5)	5,450 (95.6)	10,200 (95.9)	1,370 (80.8)	343 (91.3)
HNO ₃ ・H ₂ O ₂ 法	276 (100.9)	5,530 (97.1)	9,840 (92.4)	1,470 (86.8)	343 (91.3)
HNO ₃ ・HClO ₄ 法 ^{*2}	273	5,700	10,600	1,690	376

* 1 : 比較対照値に対する回収率

* 2 : 比較対照値

灰の分析を2~4回行った。その実験から得られた分析値の平均値、及びHNO₃・HClO₄法の分析値をEP灰の元素含有量とした場合の回収率の平均値を表1に示した。表より明らかなように、HNO₃、HNO₃・HCl、HNO₃・H₂O₂分解方法での分析値は、Cd、PbでHNO₃・HClO₄法の分析値に近似(回収率95.6~100.9%)し、Zn、Mnでは若干の低値(回収率91.3~95.8%)を示した。しかし、Cuにおいては、かなり低い分析値(回収率80.8~86.8%)となった。また、各分解法での分解操作終了時の試料の状態は、HNO₃・HClO₄法以外の分解法では、有機物が完全に分解されず黒色の微粒子、被膜状のものが残存していた。以上のことから、前記3方法の湿式分解法では、捕集ばいじん中の有機物を完全に分解することはできず、このEP灰試料のCuのように有機物中に存在する成分が分解残渣に残留する可能性がある。また、HNO₃・HClO₄法は、ばいじん捕集に使用する円筒ろ紙の容量の関係から有効な方法とは言えず、捕集ばいじんの前処理には乾式灰化を併用する方法が必要である。

2 電気炉灰化時の元素の揮散

電気炉を用いて試料を高温灰化する場合、比較

的低沸点の元素Cd(II)[m.p. 321.1℃、b.p. 765℃]、Pb(II,IV)[m.p. 327.5℃、b.p. 1,744℃]、Zn(II)[m.p. 419.6℃、b.p. 907℃]⁵⁾の揮散、また、有機物の種類及び試料中の元素の化学形等に起因する揮散のあることが知られている^{6)~8)}。

著者らは、図2に示した方法で、高温灰化処理時のCd、Pb、Zn及び比較対照元素としてCu揮散損失を調べた。磁製ルツボ、円筒ろ紙及びEP灰に各元素を添加(ルツボ試料、円筒ろ紙試料、EP灰試料)し、その回収について2~3回の実験を行った。この実験結果から得られた回収率の平均値、及びそれぞれの標準偏差を表2に示した。表より明らかなように、400℃及び450℃灰化処理のルツボ試料、400℃灰化処理の円筒ろ紙試料での4元素の回収率は、96.0~102.5%と良好な結果であった。このことから、前記灰化条件での各元素の揮散損失はないものとする。また、EP灰試料での4元素の回収率も97.5~101.4%であり、元素の揮散は認められなかった。しかし、このことが他の試料についても適用できるものではなく、厳密には試料別に検討することが望ましい。

なお、この回収率については100μg添加した

表2 電気炉灰化処理における元素の回収率

単位: %

	分析元素		Cd	Pb	Zn	Cu
	処理法	添加量				
ルツボ試料	400℃ 4時間	100 μg	99.7 ± 0.5	100.7 ± 0.6	98.7 ± 1.2	101.7 ± 0.7
円筒ろ紙試料	〃	100 μg	96.5 ± 1.0	99.3 ± 0.8	96.0 ± 1.0	98.0 ± 1.0
ルツボ試料	450℃ 3時間	100 μg	101.8 ± 0.8	102.5 ± 0.0	99.3 ± 0.8	97.5 ± 0.5
EP灰試料	400℃ 4時間	100 μg	99.6 ± 0.7	100.2 ± 0.1	97.5 ± 1.4	101.4 ± 0.3

E P 灰試料の分析値から、元素無添加 E P 灰の分析値から算出した元素添加 E P 灰試料相当量の有する元素含有量を差引いて算出した。

3 灰化試料の処理

磁製ルツボに精秤した E P 灰を電気炉 (400℃、4 時間) で灰化した後、(1:1) HCl を用いて加熱溶解し、過した試料 (HCl 溶解試料) と、灰化後、前述した HNO₃・H₂O₂ 法で分解した試料 (HNO₃・H₂O₂ 分解試料) について 2 回の実験を行った。この実験から得られた分析値の平均値、及び前述

した HNO₃・HClO₄ 法での分析値に対する回収率の平均値を表 3 に示した。表より、HCl 溶解試料の Mn を除き、両処理法における各元素の分析値は、HNO₃・HClO₄ 法の分析値に近似し良好な回収率 (94.2~102.9%) を示した。しかし、HCl 溶解の Mn で回収率が低値 (88.4%) であったのは、難溶解性無機化合物 (例えば MnO₂ 等) の生成⁹⁾、或いは未灰化物等が存在し、HCl 処理のみでは溶解、分解が困難であったためであろうと推察する。

表 3 灰化試料 (E P 灰) の各酸処理での分析値および回収率

単位: μg/g (%) *1

分析元素 処理方法		Cd	Pb	Zn	Cu	Mn
400℃ 4時間 灰化	HCl 溶解	269 (98.5)	5,510 (96.7)	10,400 (97.7)	1,600 (94.2)	333 (88.4)
	HNO ₃ ・H ₂ O ₂ 分解	281 (102.9)	5,630 (98.9)	10,400 (97.9)	1,680 (99.1)	369 (97.6)
HNO ₃ ・HClO ₄ 法*2		273	5,700	10,600	1,690	376

* 1 : 比較対照値に対する回収率

* 2 : 比較対照値

4 ろ過方法の比較

図 3 に示した方法で、Cd・Cu を添加した円筒ろ紙試料について、ろ紙 5 種 B によるろ過法とガラスフィルターによる吸引ろ過法とを比較検討した。その結果を回収率として表 4 に示した。表より、ろ紙 5 種 B によるろ過法(a)では、Fraction - 2 及び - 3 において両元素の若干の溶出 (1~2% 程度) を認めたものの、両ろ過法とも Fraction - 1 で 97~100% の回収率を示した。しかし、ろ過操作の煩雑性、ろ過時間等の問題から、円筒ろ紙に捕集したばいじん試料のろ過は、吸引ろ過法で行うことが望ましいと考える。

表 4 各ろ過法での元素の回収率

単位: %

ろ液	ろ過法 元素	(a) 自然ろ過		(b) 吸引ろ過	
		Cd	Cu	Cd	Cu
Fraction - 1		97.0	97.0	99.0	100.0
Fraction - 2		1.7	1.9	0.0	0.0
Fraction - 3		0.8	1.0	0.0	0.0

(註) Cd、Cu 各々 100μg 添加

5 円筒ろ紙に添加した E P 灰の分析

実試料の条件に近似さすため、E P 灰を円筒ろ

紙に添加し、図4に示す方法及び図4の電気炉による灰化処理を行わない方法について2~4回の実験を行った。この実験から得られた分析値の平均値、及び比較対照値に対する回収率の平均値を

表5に示した。表より、 $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 法では、表1の HNO_3 法等の3分解法と同様な傾向を示し、Cuを除く4元素の回収率(91.5~97.1%)は良好であったが、Cuについては低い回収率(85.0

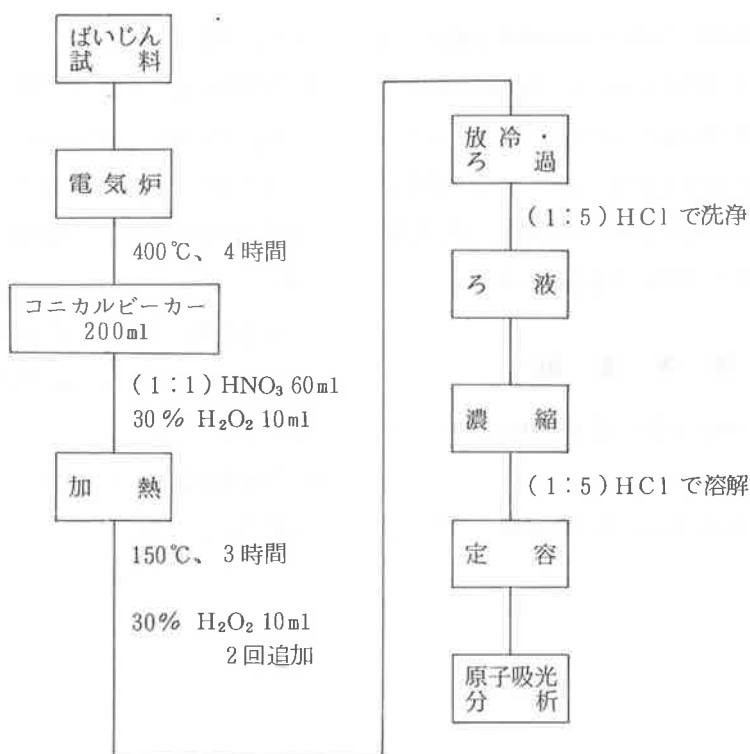


図4 ばいじん試料の分解方法

表5 円筒ろ紙試料(E P灰)の分析値および回収率

単位: $\mu\text{g/g}(\%)$ *1

分析元素 分解方法	Cd	Pb	Zn	Cu	Mn
$\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 法	265 (97.1)	5,310 (93.2)	10,300 (97.0)	1,440 (85.0)	344 (91.5)
灰化処理 $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ 法	269 (98.5)	5,380 (94.4)	10,400 (98.1)	1,630 (96.3)	347 (92.3)
比較対照値 *2	273	5,700	10,600	1,690	376

* 1 : 比較対照値に対する回収率

* 2 : $\text{HNO}_3 \cdot \text{HClO}_4$ 法での分析値

%)を示した。しかし、灰化処理-HNO₃·H₂O₂法での5元素の分析値は、比較対照値に近似(回収率92.3~98.5%)し、良好な結果であった。

ま と め

円筒ろ紙に捕集したばいじん中の重金属成分の分析には400℃或いは450℃で3~4時間の電気炉灰化-HNO₃·H₂O₂法での前処理後、原子吸光分析する方法が有効である。しかし、原子吸光分析で共存元素の干渉が認められる場合には、分解試料を溶媒抽出して測定する必要がある。

参 考 文 献

- 1) JIS K 0083 (1976)「排ガス中のバナジウム分析方法」
- 2) JIS K 0084 (1976)「排ガス中のニッケル分析方法」
- 3) JIS K 0096(1975)「排ガス中のクロム及びマンガンの分析方法」
- 4) JIS K 0097(1979)「排ガス中のカドミウムおよび鉛の分析方法」
- 5) 日本化学会編：化学便覧、基礎編 I、55~63、丸善、1975。
- 6) 今井佐金吾：低温灰化法における元素の損失、分析化学、27、611~615、1978。
- 7) 浦辺真郎・寺島泰：都市ごみ焼却残渣の熱灼減量に関する考察、環境技術、11(8)、549~550、1982。
- 8) 河島達郎・山本俊夫・甲田善生：海洋生物試料の乾式灰化に伴う元素の損失、分析化学、31、T10~T15、1982。
- 9) 日本薬学会編：衛生試験法注解、277~278、金原出版、1973。