環境試料中の重金属の原子吸光分析

酒 井 馨*

1. はじめに

この表題に「環境試料云々」と表現したが、ここでは一応、大気と水質の2分野に限定するとともに、「排ガス」、「排水」等に対し、「汚染の少ない一般環境試料」という意味をも持たせることとした。

粒子状物質中の重金属分析方法に関するJIS法には、吸光光度法、ポーラログラフ法、フレイム原子吸光法(Hgのみ冷蒸気法)が採用されている。また、工場排水中の重金属分析方法に関する改訂JIS法には、吸光光度法、フレイム原子吸光法(Na, Kは炎光法, Hgは冷蒸気法)が採用されている。しかし、何れにもまだ黒鉛炉原子吸光法は採用されていない。

このたび、「原子吸光分析のための通則」(JIS K 0121, 旧通則の「原子吸光分析方法」が改名)が改訂されたが、これにはフレイム方式とフレイムレス方式とが採用された。そして、フレイム方式は通常法の他に、As, Se, Sbなどを対象とする還元気化-熱分解法なども含まれた。フレイムレス方式には、還元気化や加熱気化で生成したHgを分析する冷蒸気法の外に、電気加熱方式(黒鉛炉法, 金属炉法を含む)も採用された。また、装置ではバックグラウンド補正用光学系に、偏光ゼーマン方式、連続スペクトル光源方式、非共鳴近接線方式が含まれることとなった。

従って、将来は排ガス中のばいじん等が含有する重金属分析方法のJISや、工場排水中の重金属分析方法のJISなども、次期改訂までには特に黒鉛炉法が大幅に採用される気運が生れてきた。筆者はここ数年来、黒鉛炉法により、大気粉じん、河川水、海水中のppb~pptレベルの重金属の高感度分析を行ってきた。黒鉛炉法は、なんといっても微量試料を極めて高感度で簡便迅速に分析できる特長が魅力的である。本概説では、関連する新しいJIS法やEPA法¹⁾などを要約しな

がら、筆者が行ってきた黒鉛炉法やそのための前処理法を紹介し、単に排ガスや排水のみでなく、環境大気や環境水へも拡大できる可能性をのべることとする。

2. 粒子状物質の分析

2.1. JIS法

この分野でのJIS法をまとめると表1²⁾の如くなる。V, Crでは感度上昇のため高温バーナーに切換えねばならない。Ca, Pb, Asでは危険な水素炎の使用もみられる。排ガス中のばいじんが含有する比較的高濃度金属の分析を対象にしているにかかわらず、かなり高感度化のため無理をしている。それはHg以外の元素をフレイム原子吸光法で分析しているためである。できうれば、排ガス中のばいじんは勿論、環境大気中の粉じんをも対象にできる高感度法の出現が望まれるところである。なお、As, Hgでは気体状態もありうるので、厳密にはばいじん中の元素を分析することにはならない。

2.2. 大気粉じん中のVなどの分析方法³⁾

人口の少ない未開発大陸での大気粉じんでは、Vの濃度は $0.1 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 程度であるが、工場地帯では $10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 前後とされる。原子吸光法によるVの検出限界は $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ 炎法で0.1ppm程度、黒鉛炉法で0.05ppm程度であるが、後述のバイログラフایت被覆管を用いれば、20倍程度の感度増となるし、本項の前処理法で数十倍の濃縮が可能である。

試料採取には、ハイボリウムエアサンプラを用い、24hrで約2,000 m^3 の大気を吸引する。粉じんの捕集にはグラスファイバーフィルタGB 100 Rを用い、これを恒温室で乾燥し精秤した後、(1+1) HNO_3 40ml 30% H_2O_2 20mlを添加し、2hr湿式分解した。温めた(2+98) HNO_3 でNo.5 A濾紙を通し濾過後、25~50mlにメスアップする。これに0.3% KMnO_4 数滴を加え、Vを5価とする。残る KMnO_4 を0.1% NaNO_2 溶液で還元する。マスキング剤として0.025M CyD TA

*宇都宮大学工学部環境化学科教授
Kaoru SAKAI

表1 排ガス中のばいじん等の含有する重金属分析標準方法

JIS (年)	測定成分	測定原理	測定範囲 (V/V PPM)	備 考				湿式(又は乾式)灰化
K 0083 (1976)	V(砒, ばいじん)	1. 吸光度法〔N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシアルミン(BPHA)法〕(530 nm)	0.002～0.05 mg	乾式灰化(500℃)後HCl + HClO ₄ で加熱 Vをあらかじめ酸化後, BPHA-CHCl ₃ 抽出 N ₂ O-C ₂ H ₂ 炎 (多燃料)使用	Pb(砒, ばいじん)	3. ポーログラフ法 直流ポーログラフ法 交流ポーログラフ法 く形波ポーログラフ法	0.05 mg以上 0.025 mg以上 0.005 mg以上	前処理はCdに同じ (520 nm) 前処理はCdに同じ C ₂ H ₂ (又はH ₂) 空気が炎 使用(217.0又は283.3 nm)
		2. フレーム原子吸光法 (318.4 nm)	1～20mg/ℓ	1. 吸光度法 (Cdの場合と同じ) 2. フレーム原子吸光法 (Cdの場合と同じ)		0.001～0.04 mg 0.2～25mg/ℓ		
K 0084 (1976)	Ni(砒, ばいじん)	1. 吸光度法〔ジメチルグリオキシム法〕 2. フレーム原子吸光法 (232.0 nm)	0.005～0.1 mg 0.2～20mg/ℓ	逆抽出(450 nm) DDTC-酢酸ブチル(又は MIBK)抽出後C ₂ H ₂ - 空気が炎で分析		3. ポーログラフ法 直流ポーログラフ法 交流ポーログラフ法 く形波ポーログラフ法	0.05 mg以上 0.025 mg以上 0.005 mg以上	前処理はCdに同じ
K 0096 (1975)	Cr(砒, ばいじん)	1. 吸光度法〔備考の処理後, Crを酸化, ジフェニルカルバジド発色 (540 nm)〕 2. フレーム原子吸光法 (357.9 nm)	0.002～0.05 mg 2～20mg/ℓ	乾式灰化(500℃) H ₂ SO ₄ + HFで加熱, Na ₂ CO ₃ + NaNO ₃ で融解, 冷却後溶解N ₂ O-C ₂ H ₂ (又はC ₂ H ₂ -空気)炎で 分析	K 0221 (1980)	1. 吸光度法 (DDTC-Ag法) 2. フレーム原子吸光法 Ar-H ₂ 炎, 193.7 nm	0.002～0.01 mg 0.005～0.05 mg/ℓ	鉄(Ⅲ)共沈, 還元気化 (As H ₃ 生成分離) 同 上
	Mn(砒, ばいじん)	1. 吸光度法〔前処理後, MnをKIO ₃ で酸化, (525又は545 nm)〕 2. フレーム原子吸光法 (279.5 nm)	0.01～0.2 mg 0.1～10mg/ℓ	同上処理	K 0222 (1981)	原子吸光分析(冷蒸気法) (253.7 nm)	0.0005～0.01 mg/ℓ	吸収液(H ₂ SO ₄ +KMnO ₄) 捕集, 還元気化(SnCl ₂)

表2 日米の原子吸光方式（炎光を含む）の工場排水標準分析条件の比較

元素	日米	濃度範囲 (ppm)	検出下限 (ppm) 又は精度	使用波長 (nm)	原子化方法	備考
Na	米	1~200	0.001	330.2	空気-アセチレン炎	酸化性炎とする。
	日	0.03~30	3~10%	589	炎光法	
K	米	0.01~2	0.005	766.5	空気-アセチレン炎	
	日	0.04~40	3~10%	768	炎光法	
Cu	米	0.1~10	0.01	324.7	空気-アセチレン炎 (酸化炎)	溶媒抽出により, 0.05~10ppm可能
	日	0.2~4	2~10%	324.7	同上	抽出で感度向上
Fe	米	0.12~10	0.004	248.3	空気-アセチレン炎 (酸化炎)	SiO ₂ 多い時は, Ca Mgを添加
	日	0.3~6	2~10%			
Pb	米	0.5~20	0.01	283.3 (217)	空気-アセチレン炎 (やや酸化炎)	抽出によりJIS並可能
	日	1~20	2~10%	283.3		溶媒抽出で感度向上
Mn	米	0.05~10	0.005	279.5	空気-アセチレン炎 (酸化炎)	DDTC抽出, 又は鉄共沈. SiO ₂ 多い時は, Ca, Mg添加
	日	0.1~4	2~10%			
Cr*	米	0.1~10	0.01		空気-アセチレン炎 (燃料不足)	Ni, Feの干渉は少燃料か, N ₂ O-C ₂ H ₂ 炎により抑制
	日	0.2~5	2~10%	357.9	又はN ₂ O-アセチレン炎	Cr(VI)はCr(III)を鉄(III)共沈後求める。
Cd	米	0.025~2	0.001		空気-アセチレン炎 (やや酸化炎)	抽出で感度向上, 共存塩の影響が大きいのでバックグラウンド補正
	日	0.05~2	2~10%	228.8		
Zn	米	0.02~2	0.005	213.9	空気-アセチレン炎 (酸化炎)	Si高濃度時, 干渉あり抽出で感度向上
	日	0.05~2	2~10%			
As	米	0.002~0.02		193.7	H ₂ -Ar炎	アルシン発生法 (Zn又はNaBH ₄ 還元)
	日	0.005~0.05	3~10%			
Al*	米	10~1,000	0.1	309.2	N ₂ O-アセチレン炎 (多燃料炎)	
	日	5~100	2~10%			

*印: 高温バーナー使用

溶液 2 ml を添加し攪拌する。りん酸緩衝溶液 2 ml を添加した後、分液漏斗に移す。0.05% PAR 溶液 1 ml を加え、十分攪拌後 7 分間放置する。次に、0.0375M ゼフィラミン溶液 2 ml を加え、十分攪拌し、10 分間放置する。この V-PAR-ゼフィラミン錯体をクロロホルムに抽出し、この有機層中の V を黒鉛炉法（パイログラファイト被覆管使用）により測定をする。

以上は V の高感度分析方法の例であるが、Hg 以外の金属元素については、上述のようなオースドックスな溶媒抽出法の他に、ロータリーエバポレータを用いる迅速抽出法（後述）とか、正逆抽出法、共沈法（後述）、イオン交換分離法（後述）、泡沫分離法などの前濃縮法を適用するとともに、各種被覆管を用いる黒鉛炉原子吸光法との併用により、十分超高感度化の目的を達することが可能になると思われる。

3. 環境水の分析

3.1. JIS 法

工場排水試験方法（JIS K 0102）は昨年漸く大幅に改訂された²⁾。その中で金属成分分析では、吸光光度法とフレイム原子吸光分析法にほぼ統一された。但し、Na, K は炎光法、Hg は冷蒸気法にされた。一方、米国 EPA 法¹⁾は Na, K, Ca, Mg は勿論、JIS にない成分（B, Ba, Be, Ag, Mo, Sb, Se, Sn, Ti, Tl）までも原子吸光法で統一している。両者の分析条件を表 2 にまとめてみた²⁾。ここで、EPA 法は As の他に Se までも還元気化—加熱分解（ H_2 —Ar 炎）方式でフレイム原子吸光分析するよう規定している。また、高温バーナーを用いる方法は、EPA 法では、Cr, Al, B, Ba, Be, Mo, Tl, V などと、かなり広い適用がみられる。なお、前濃縮法は、EPA 法では APDC—MIBK 法が中心であるのに、JIS 法ではジチゾン法、DDTC 法が中心である。通常の工場排水分析では、以上のような方法の適用でほぼ目的を達するが、汚染の少ない環境水中の ppb ~ ppt 程度の重金属分析では一般に十分とはいえない。

3.2. 環境水中の重金属の高感度分析

例えば、海水中の重金属分析をする場合、高感度黒鉛炉法を用いても、その検出下限から計算して表 3 のように、約 10 倍から時には約 3,000 倍程度の前濃縮が必要となる。従来行われてきた正逆抽出の繰り返しでは、操作も複雑で、再現性も悪くなるので、次に示す〔例 1〕、〔例 2〕のように、ロータリーエバポレータを用いる溶媒の迅速揮発により、手軽に高濃縮できる

表 3 黒鉛炉法で海水中の痕跡重金属を定量するのに必要な前濃縮倍率

元 素	検出下限 (ppb)	存在濃度 (ppb)	必要な前濃縮倍率
Pb	0.5	0.03	200
Co	4	0.05	800
Bi	1	0.02	500
Au	1	0.005	2000
Ga	5 ~ 10	0.03	約 3000
V	10	~ 1.3 ~	約 8
Sn	5	0.8	7
Sb	0.1 ~ 2	0.3	約 7

図-1 海水中の Bi 分析用前濃縮手順

ようになった。また、共沈法やキレート樹脂法による簡易分析法についても検討したので、〔例 3〕に示した。〔例 1〕海水中の Bi の分析⁴⁾

表 3 で、海水中の Bi の分析の際、要求される濃縮倍率は 500 倍となる。Bi にはパイログラファイトや金属炭化物の被覆による増感効果が殆んどないので、抽出による濃縮にのみ期待がなされる。

図-1 に濃縮操作のフローシートを示す。DDTC—CCl₄ 抽出後、ロータリーエバポレーターで減圧蒸留し、残渣を少量の鉱酸で溶解し、黒鉛炉原子吸光分析する方式である。この操作で 1,000 倍濃縮となる。減圧蒸留の際、溶媒自体の揮散は約 5 分で完了するが、あと 15 分程約 90℃ にして減圧蒸留を続けるとよい。本法の変動係数は 0.025 ppb Bi の海水を用い、測定回数 10 回で 6.6 % であった。表 4 は大洗海岸表面試料を 3 種の前処理法で分析した場合のデータで、これにより海水中の Bi にもいろいろの形態が存在することが知られた。

〔例 2〕河川水中の Sb の分析⁵⁾

表4 Bi の 定 量 値

前濃縮法	mg · ml ⁻¹	存在率(%)
(A)	0.005	20
(B)	0.011	44
(C)	0.025	100

(A): 0.45 μm フィルタろ過後に抽出。

(B): ろ過後, pH 0.7 (HNO₃) で 1 hr. 煮沸。

(C): (B) のろ過と煮沸を逆にする。

〔例1〕の手法に準じて、河川水中のSb(Ⅲ)とSb(V)との分別定量を行った。全Sbの定量操作を図-2に示す。Sb(Ⅲ)を定量する時は、現地で0.1 N HCl添加して保存した試料水を定量直前に0.2 N HClに調製した後、1 hr 煮沸し、0.45 μm ミリポアフィルタで濾過した濾液を図-2の*印以下のような操作で抽出し、ロータリーエバポレータで減圧蒸留後、残渣を酸溶解し、黒鉛炉法で測定する。この手法で鬼怒川の2種の試料水を定量したところ、表5のような結果を得た。このデータから河川水中のSbは殆んど5価の状態が存在することが推定される。

図-2 海水中の Sb 分析用前濃縮手順

表5 河川水中のSb分析例

試料水	全Sb (mg · ml ⁻¹)		Sb(Ⅲ) (mg · ml ⁻¹)		Sb(V) (mg · ml ⁻¹)	
	添加量	分析値	添加量	分析値	添加量	分析値
鬼怒川(A)	—	0.96	—	ND	—	0.96
	2.0	3.01	2.0	2.01	—	1.00
	2.0	2.94	—	ND	2.0	2.94
鬼怒川(B)	—	0.93	—	ND	—	0.93
	2.0	2.86	2.0	1.96	—	0.90
	2.0	3.00	—	ND	2.0	3.00

筆者らは、以上のようなロータリーエバポレータを用いる濃縮法により、〔例1〕,〔例2〕の他にCo, Snなどの分析方法も検討中である。

〔例3〕 河川水, 海水中のVの分析^{6), 7)}

2.2に示したV—PRA—ゼフィラミンイオン対抽出では、塩類の多い試料水での回収率が極めて悪い。その代り、海水中のUの回収に有効なFe—Ti系共沈法を適用したところ、簡便法にかかわらず良好な結果が得られた。図-3は共沈法による河川水や海水中のVの分析操作手順である。また、Sturgeonが重金属一般の分析に成功しているキレート樹脂法をVの分析に適用した時の操作手順を図-4に示す。ここで溶離液が80ml以下の時は回収率が悪くなる。これらの方法と陰イオン交換—PAR抽出法の3種の前処理方法による海水分析例を表6に示す。ここに試料No 1~3: インド洋 (12° 01' 02" S, 93° 58' 03" E); 試料No 4~6: 太平洋 (29° 56' 04" N, 133° 08' 06" E); 試料No 7: 太平洋 (28° 57' 02" N, 155° 05' 00" E)。

図-3 河川水, 海水中のV測定用共沈法の操作手順

図-4 河川水, 海水中のV測定用キレート樹脂法の操作手順

表6 各種前処理法による海水中のVの測定結果

試料 No.	採取位置 (深さ, m)	V (ppb)		
		A 法	B 法	C 法
1	0	1.35	1.31	—
2	1000	1.53	1.50	—
3	5000	1.07	1.03	—
4	1500	1.29	—	—
5 a)	1500	1.28	1.32	—
6	1000	1.40	—	1.34
7	2500	1.54	—	1.46

A法: 鉄-チタン共沈法

B法: 陰イオン交換-PAR抽出法

C法: キレート樹脂法

N, 135° 50' 02" E)である。なお, a)は0.45 μm フィルタによる濾過をしないままの試料水である。

4. 黒鉛アトマイザ用管の被覆⁸⁾

黒鉛アトマイザ用管は、一般にポーラスであるため、壁からの原子の逃散が多く、また、生成した原子が黒鉛と反応して耐火性金属炭化物になり易いため、感度の低下やメモリー効果を生じ易い。これを防止するため、一般にパイログラファイト被覆, Ta, Mo, W, Zr, La などの炭化物被覆, 及び上記金属箔による内張りなどの対策がなされる。

筆者は、日立HFA型とGA-2型のアトマイザを用いて、パイログラファイト被覆とTaC被覆を行った管により増感倍率を求めた。その一例を表7に示す。また、V分析の際の管の寿命を図-5に変動係数及び相対指示値で示した。ここでいう回数とはクリーニングの

表7 黒鉛アトマイザ用管の処理効果例

日立 アトマイザ	HFA型			GA-2型		
	元素			元素		
	検出下限(μg)	増感倍率		検出下限(μg)	増感倍率	
	(未処理管)	P.G. TaC		(未処理管)	P.G. TaC	
V	5.0×10^{-1}	20.0	—	3.5×10^{-1}	5.0	—
Mo	2.0×10^{-1}	20.0	—	1.7×10^{-1}	12.0	—
Ti	1.2	30.0	—	1.0	2.0	—
Ni	4.0×10^{-1}	15.0	1.0	2.5×10^{-1}	12.0	1.2
Al	1.2×10^{-1}	—	2.5	1.0×10^{-1}	—	4.0
Sn	7.0×10^{-2}	—	4.0	5.5×10^{-2}	—	2.5
Mn	3.0×10^{-2}	1.8	1.6	1.0×10^{-2}	2.5	1.6
Pb	3.0×10^{-2}	1.5	1.4	8.0×10^{-3}	1.6	1.6
Cd	8.0×10^{-4}	2.0	1.5	2.0×10^{-4}	2.0	1.5

P. G.: パイログラファイト被覆管使用

TaC: TaC被覆管使用

ための原子化と試料の原子化の一对を1回としてあらわした。なお、最近、日立GA-2B型を入手し検討中であるが、HFA型、GA-2型に比べ、感度、再現性ともにすぐれており、アトマイザの管の形状や材質、電気容量、キャリアガス流通方式などに大きく影響されることが理解される。

最近、中国科学技術大学の趙貴文氏らと共同で、主として希土類元素の高感度化のため、管の被覆方法を検討した⁹⁾。すなわち、パイログラファイト被覆管、その上にTa, Zr, Laの炭化物を被覆した管、及びTa箔内張り管を用いて感度や再現性を検討した。その結果、Ta箔内張り管は数十回の使用時では最も高感度であるが、劣化が激しかった。LaC被覆管は最も寿命が

図-5 管の寿命 (—・—上の数字は変動係数を示す。)

長く、感度もよく、日常分析に適するとされた。

5. 結 言

以上、排ガス中のばいじんや工場排水が含有する重金属の分析方法について、最近の標準方法を要約するとともに、それらよりも金属含有量の極めて少ない一般環境試料で、大気粉じん及び環境水(河川水、海水)中の重金属を黒鉛炉原子吸光法により高感度分析をするためのいくつかの前処理例、及び黒鉛アトマイザ用管の被覆処理等についての各種使用データを紹介し、この方式の普及の必要性を強調した。

文 献

- 1) National Environmental Research Center: Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, EPA-625-1/6-74-003 (1976)
- 2) 酒井, 坂田: 改訂 環境分析のための機器分析, 日本環境測定分析協会, 丸善 (1982)
- 3) 清水, 四條, 酒井: 分析化学, 29 (10) 685 (1980)
- 4) 清水, 川又, 木村, 四條, 酒井: 分析化学, 31 (6) 299 (1982)
- 5) 清水, 木村, 四條, 酒井: 第30回分析化学年会京都 (1981-10月)
- 6) 清水, 酒井: 日本化学雑誌, (1) 26 (1981)
- 7) 清水, 内田, 四條, 酒井: 分析化学, 30, (2) 113 (1981)
- 8) 清水, 内田, 四條, 酒井: 第29回分析化学年会, 福岡 (1980-10月)
- 9) 趙, 王, 朱, 酒井: 分析化学投稿中。

新刊

石炭利用技術マニュアル —環境保全へのアプローチ—

A 4 判 上製本 600頁 定価 52,000円

石炭を有効に利用するためのあらゆる技術や政策を体系的に解説するとともに、それに伴って生ずる環境問題や安全対策についても、その影響予測から対策技術までを詳述、網羅した我国ではじめての本格的なマニュアルである。

内 容 目 次

- 第1章 序 論 1. エネルギー問題と石炭 2. 石炭利用に伴う環境政策
- 第2章 石炭の性状 1. 石炭の性状と分類 2. 産炭地による炭質の特性 3. 利用面からみた炭質の特性
- 第3章 石炭利用技術体系 1. コール・チェーン 2. 現利用技術体系 3. 新利用技術体系
4. 環境保全技術体系
- 第4章 石炭利用プロセスと環境対策 1. 輸送・貯炭 2. 前処理技術 3. 燃焼技術
4. 排煙処理技術 5. 排水処理技術 6. 石炭灰処理技術 7. 環境影響予測手法
- 第5章 業種別にみた石炭利用技術と環境対策 1. 業種別の石炭利用 2. 石炭火力発電所
3. 鉄鋼業 4. セメント工業 5. その他
- 第6章 新技術(石炭改質技術)と環境への対応 1. 混合燃料技術 2. 石炭液化技術
3. 石炭ガス化技術
- 第7章 エネルギー立地と環境対策
- 資料 環境アセスメント実施事例