講座

わかり易い公害分析・計測の実際 (4)

第4講 鉛

日 色 和 夫*

1. はじめに

鉛の毒性は、その致死量からみると比較的弱いように見えるが、鉛は人体中に蓄積される性質があり、1日に10mg以上摂取し続けた場合は明らかに危険であると言われている。公害対策基本法による水質の環境基準は0.1ppm、水道法による水質基準は0.1ppm以下、また大気汚染防止法による排出基準としては10~30mg/Nm³ときめられている。そのほか各種の法律によってそれぞれ基準値が決定されている。

鉛の分析法として代表的なものは吸光光度法と原子吸光法である。ジチゾン吸光光度法は最も一般的で感度もよいが、多少の熟練と長時間を要する。一方原子吸光法は割合感度が悪いので、溶媒抽出による濃縮分離を行った後測定する方法がふつう用いられている。

2. 試料の前処理・分解法

水試料の場合はJIS K 0102 工場排水試験法で示されているように、試料水100mlにつき塩酸5ml、又は硝酸5mlを添加し10分間沸騰後冷却したものを試験溶液とする。懸濁物を含んでいるときは、試料100mlにつき塩酸又は硝酸5mlを加えて加熱濃縮し、不溶解分のあるときは硝酸と過塩素酸とによる分解法を採用する。

この方法で注意しなければならないのは、すでに本講の第一講カドミウム（本誌Vol.12, No.2, 99頁）で記述したように、あらかじめ硝酸処理を充分行ったのち過塩素酸を加えること、有機物がほとんどないと思われるときでも硝酸と過塩素酸の両方を加えることなど、要するに未分解の有機物と過塩素酸のみが存在するような状態にせず、かならず硝酸を共存させなければならない。この注意を守らないと爆発事故が起る可

らである。また蒸発は乾固するまで行わないことも大切である。

試料中に有機鉛化合物が含まれているときは、試料の分解操作中に鉛化合物が揮散するおそれがある。このような場合には0.1Nのよう素溶液5mlを加えて分解操作を行う方法が用いられる。またJIS K 0102で示されている灰化による分解は、鉛が揮散する危険があるので用いるのは好ましくない。

土壌試料は硝酸と過酸化水素による分解法や王水と過塩素酸による分解法などで試験溶液を作成する。このうち硝酸と過酸化水素による分解法は、試料をケルダール・フラスコに入れて硝酸を加えて加熱して分解、冷却後過酸化水素を滴下してさらに加熱分解する。後冷却して水を加えて汙過、汙液を水浴上で蒸発乾固、これに希硝酸を加えて乾固物を溶解し一定量にうすめる。土壌試料採取量は10g以下、最初に加える硝酸量は20mlぐらいがよい。分解はいくつかの試料を集めて1日かけて行うと手順上都合がよい。

食品中の鉛を分析する必要性もかなり多いが、一般に食品分析の場合は試料の均一化に十分考慮しなければならない。食品分析の手引書には、それぞれの食品について試料採取法が示されているので、十分参考にする必要がある。食品試料の分解法はおおむね土壌試料の場合と同じである。王水—過塩素酸による分解法や低温灰化分解法が用いられる。低温灰化分解法は食品分析の場合、比較的便利であるが試料の種類によって鉛の揮散するおそれがあるので、あらかじめ分解条件を変えるなどの方法で鉛の揮散しないことを確認しておく必要がある。

3. 鉛の分離濃縮法

鉛を他元素から分離する方法としては、溶媒抽出法が最も一般的でかつ効果的である。ジチゾン試薬によ

* 工業技術院大阪工業技術試験所環境計測研究室長
Kazuo HIIRO

る吸光光度定量法では、その定量操作の中で溶媒抽出法による鉛の分離操作を行っている。また鉛の原子吸光感でも多くの場合、ジチゾン、ジェチルジチオカルバミン酸ナトリウム(DDTC)などを使用した溶媒抽出分離を行う。

このように鉛の代表的な分離濃縮法としての溶媒抽出法は、鉛の定量法と密接に関連しているので、鉛の定量法の説明の中に含めて解説する。溶媒抽出分離濃縮法を応用することにより、海水のように塩含有量の高い試料、工場排水のように鉛定量に妨害する多くの金属イオンを含む試料などの中の鉛を正確に行うことが出来る。

4. 鉛の吸光光度定量法

鉛の吸光光度定量法としてはジチゾン法が最も有名であり、また最良の方法である。ただしジチゾンは鉛

図-1 JIS法による鉛の吸光光度定量法

以外の金属とも同じように発色するので、これを防ぐためにマスキング剤などを使用して鉛のみを正確に測定するような工夫がなされている。

図-1はJISK 0102 工場排水試験方法に示されている方法をわかり易く示したものである。この方法ではビスマス、スズ(Ⅱ)、タリウム(Ⅰ)などが存在すると鉛と一緒に抽出されて妨害する。一般に工場排水の中にはこのような金属は含まれていないので、大きな問題とならないが、もし妨害のおそれのある場合は比較的妨害が少ない方法として、pH10~11.5の強アルカリ性で抽出する方法を用いるのがよい。

図-2はアメリカ公衆衛生協会、アメリカ水道協会、水質汚濁防止協会が定めている Standard methods for the examination of water and waste water の方法を図示したものである。この方法でも全く妨害がないわけではない。もし他の金属の妨害があるかも知れないと考えられるときは、次のような方法でチェックする。

金属・ジチゾン錯体の吸収スペクトルは金属の種類によって若干異なるので、上の操作で得た呈色クロロホルム相の吸光度を、510nmと465nmの2つの波長で測定する。空試験についても同様に2つの波長で吸光度を測定し、空試験の吸光度を試料の吸光度から差引く。こうして得られた510nmと465nmにおける吸光度

図-2 Standard methods による鉛の吸光光度定量法

図-3 鉛の定量に妨害する金属の除去法

の比, すなわち A_{510}/A_{465} の値は, 鉛については2.08であるが, ビスマスでは1.07である. したがって試験料について得られた A_{510}/A_{465} の値が2.08よりかなり低い場合は, 鉛とともにビスマスなども抽出されている証拠であり, この場合の定量値は正確でないと判断される.

そこで, 図-3に示したような操作を行って, あらかじめビスマスなどの妨害物を除去する. なお鉛の標準溶液には, 純粋な金属鉛を硝酸に溶解する方法と, 硝酸鉛を水に溶かし少量の硝酸を加える方法とがあるが, 硝酸鉛を使用する方法が所要時間が少なく便利である.

5. 鉛の原子吸光定量法

鉛の原子吸光測定は波長は283.3nmで, アセチレン-空気フレイムを使用して直接測定を行う場合の検量線作成範囲は1~20ppm程度である. 定量感度が比較的低いので多くの場合, 溶媒抽出法による分離濃縮操作を行う.

原子吸光法に利用される鉛の分離濃縮法としてはジチゾン法とDDTC法とが最も広く利用されている. まずジチゾン法では, 先の吸光光度定量法のところで示したように, 抽出用溶媒として四塩化炭素やクロロホ

ルムなどの塩素含有溶媒が適している. ところがこれらの溶媒を原子吸光のフレイム中に噴霧すると, 炎が消えたり有害ガスが発生したりして好ましくない. そこでジチゾン抽出試薬として用いるときは, いったん有機相に抽出した鉛を希塩酸の水相に逆抽出し, その水相をフレイム中に噴霧する方法が用いられている.

一般に原子吸光測定においては, 有機溶媒を直接噴霧する方法より水相を噴霧する方法の方が精度がよい. したがって, ジチゾン抽出後鉛を水相へ逆抽出して噴霧する方法は, 抽出操作が一つ多いが高精度である.

図-4は, 操作法の一例として山縣ら編の環境汚染分析法4に示されている方法をわかり易く示したものである.

次にDDTCを用いる抽出分離濃縮の原子吸光定量

図-4 ジチゾン抽出法応用の鉛の原子吸光定量法

図-5 DDTC抽出法応用の鉛の原子吸光定量法

法では、抽出溶媒として4-メチル-2-ペンタノン(メチルイソブチルケトン)や酢酸ブチルなどを使用するが、これらの溶媒は酸素原子を含有しておりフレイム中に直接噴霧することができる。したがって抽出操作は簡単であり、また有機溶媒効果(同じ元素濃度であっても、水溶液より有機溶媒溶液の方が原子吸光測定で高感度であるという現象)のために高感度測定が可能である。ただ、先に述べたように、水溶液を噴霧

図-6 APDC抽出法応用の鉛の原子吸光定量法

する方法にくらべて精度が劣る点を考慮しなければならない。本法の操作法を図-5に示す。

DDTCの代りにアンモニウム・ピロリジンジチオールカルバミン酸(APDC)を用いる鉛の抽出分離濃縮を応用した定量法も便利な方法である。DDTCにくらべてAPDCは酸性溶液中でも安定であるので取扱い易い。図-6はAPDC抽出法を用いた鉛の原子吸光定量法の操作法を示したものである。