報 文

けい光X線分析法による汚でい、燃えがら中の クロム、マンガン、ニッケル、銅の定量

武 藤 博 昭* 田 上 四 郎*

Determination of Chromium, Manganese, Nickel and Copper in Sludge and
Incinerator Residue by X-ray Fluorescence Analysis

摘 要

汚でい、燃えがらの中のクロム、マンガン、ニッケル、銅の同時かつ迅速な定量法としてけい光X線分析を試みた。試料を酸分解したのち水酸化鉄共沈法を利用し目的元素を捕集したのち、メンブランフィルターを用いてろ過することにより鉄を主成分とするフィルターケーキを作成しけい光X線分析を行った。pH 10、鉄量1000 μ gで共沈捕集した場合、2～100 μ gのクロム、マンガン、ニッケル、銅が同時に定量できた。フィルターケーキ中に各金属50 μ g含有する場合の変動係数はクロム1.5%、マンガン3.5%、ニッケル2.3%、銅0.8%であった。

本法を実際試料に適用したところ原子吸光法で得た値とよい一致を示した。

1. 緒 言

環境試料中の微量金属の分析は原子吸光光度分析、吸光光度分析で行われるのが一般的であるが、近年簡易で迅速性に富んだ分析法としてけい光X線分析法が利用されるようになってきた。とくに工場排水、大気浮遊粉じんを対象として検討されているが^{1)～3)}汚でい、燃えがらを対象とした例は見あたらない。

これらの試料の溶出液の試験については環境庁告示第13号（昭和48年2月17日）によって定められているが、含有量については法によって規制されていないため、その試験法についての規定もない。しかし最終処分に先立って溶出試験とともに含有量試験も行われるのが一般的である。そこで著者らはこれら試料中のクロム、マンガン、ニッケル、銅の同時かつ迅速な含有量試験法としてけい光X線分析法を利用することを検討した。

一般に汚でい及び燃えがらは発生源が多種多様であるためマトリックスが広範囲に変化し、直接けい光X

線分析法を利用することは困難である。

そこで著者らはこれらの試料を強酸で分解したのち水酸化鉄共沈法により目的元素を捕集し、メンブランフィルターを用いてろ過することによって鉄を主成分とするフィルターケーキを作成し、けい光X線分析を行いクロム、マンガン、ニッケル、銅の定量を試みた。

その結果、多種多様な組成からなる試料であっても本法によれば鉄を主成分とする試料に置換され、含有量試験法としてけい光X線分析法が利用できることがわかったので報告する。

2. 試薬及び装置

2・1 試 薬

金属標準液：クロム、マンガン、ニッケル、銅の各標準液はJIS K 0102 に準じて調製し、使用のつど水で適当な濃度に希釈して用いた。

硫酸第一鉄溶液（100 μ g Fe / ml）；試薬特級硫酸第一鉄（7水塩）4.987 g を容量1 l のメスフラスコに入れ、少量の水及び濃硫酸1 ml を加えて溶解し

*福岡県衛生公害センター（*Hiroaki Mutoh and Shiro Tagami.
Fukuoka Environmental Research Center.
Mukaizano, Dazaifu-machi, Chikushi-gun, Fukuoka.）

たのち、水で全量を1ℓとした。これを原液として使用の都度水で10倍に希釈して用いた。この溶液は1mℓ中に鉄を100μg含む。

ホウ砂・水酸化ナトリウム緩衝液(pH10): 19.108gのホウ砂を水に溶かし1ℓとしたホウ砂溶液と0.1N水酸化ナトリウム溶液を6:4の割合で混合したのち、pHメーターを用いて正確にpH10とした。

水: すべて脱イオン水を用いた。

その他の試薬は全て市販の試薬特級品を用いた。

2・2 装 置

けい光X線分析装置: 東芝製AFV-202F型けい光X線分析装置にフィリップス社製タングステン管球を装着して使用した。

フィルター: ミリポア社製メンブランフィルターBDWP 04700 (孔径0.6μm, 直径47mm, 材質塩化ビニル)を使用した。

ろ過器: ミリポア社製バイレックスフィルターホルダーXX 1004700を使用した。

pHメーター: 東亜電液製HM-5BS型を使用した。

原子吸光光度計: 島津製AA-650型を使用した。

3. 定量法

3・1 試料の調製

産業廃棄物のサンプリング方法JISK 0060に従い試料の採取、縮分、調製を行う。その試料10gを蒸発皿にとり水浴上で蒸発乾固する。その後105℃の電気乾燥器に入れ2時間乾燥する。乾燥試料はめのう乳ばちを用いて粉碎し100~300メッシュの粒径のものを試験用試料とする。

3・2 試験溶液の調製

1の試験用試料約5gを精秤し500mℓ容量のケルダールフラスコにとり、これに硝酸5mℓを加え、徐々に石綿上で加熱する。この操作を亜硝酸ガスが発生しなくなるまでくり返す。冷後30%過酸化水素10mℓを滴下する。ついで30分間加熱する。冷後、水100mℓを用い、300mℓメスシリンダーに移し標線まで水を加える。

この液をNa5Cろ紙でろ過し、ろ液250mℓを蒸発皿にとり水浴上で完全に蒸発乾固する。

これに硫酸2mℓを加え加温して溶かしたのち、250mℓメスシリンダーに移す。蒸発皿を水でよく洗い、洗液を合せ水を加えて全量250mℓとし試験溶液とする。

3・3 定量操作

200mℓビーカーに試験溶液の適当量(各金属100μg以下)をとり、硫酸第一鉄溶液10mℓを加える。水を加えて全量を約40mℓとしたのち、ホウ砂-水酸化ナトリウム緩衝液(pH10)を20mℓ加える。生成した沈でんはメンブランフィルターで吸引ろ過する。得られたフィルターケーキを自然乾燥したのち表1の条件でクロム、マンガン、ニッケル、銅のX線強度を測定する。

別に同様な操作で作成した基準フィルターケーキ(各金属10μg, 鉄1000μg含有)を表1の条件で測定しX線強度を求める。各金属について基準フィルターケーキに対する試料フィルターケーキのX線強度比を求める。

表1 測定条件

測定線	(Cr, Mn, Ni, Cu) K _α , Fe, K _β
X線管球	W対陰極
印加電圧, 電流	50KV, 40mA
分光結晶	LiF
検出器	S. C
X線通路	真空
測定時間	40秒

あらかじめ作成している検量線を用いて試料フィルター中の金属量(μg)を求める。

次式を用いて試料中の各金属量に換算する。

$$C = [q \cdot (V/v)] / S$$

C: 試料中の金属含有量(μg/g 乾燥試料)

q: フィルターケーキ中の各金属量(μg)

v: 採取した試験溶液量(mℓ)

V: 試験溶液全量(mℓ)

S: 乾燥試料量(g)

4. 定量条件の検討

4・1 共沈時のpH及び液量の影響

各金属50μgに硫酸第一鉄溶液10mℓを加え、全量を40mℓとしたのち、pH4~12の緩衝液20mℓを加えて共沈時におけるpHの影響について検討した。

この時pH4~6は酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液、pH8~9はホウ砂-塩酸緩衝液、pH10~12はホウ砂-水酸化ナトリウム緩衝液を使用した。この結果を図-1, 図-2に示す。

図-1 共沈時の pH と X線強度比の関係

図-2 共沈時の pH と X線強度比の関係

クロムは pH 7～12 で X線強度比は一定となった。クロムは 6 価より 3 価の方が鉄共沈率が高い⁴⁾が、ここでは共沈剤として硫酸第一鉄を用いているため 6 価クロムも還元されほぼ 100% 共沈した。

マンガン、ニッケルは pH 10～12 で、銅は pH 8～12 間でそれぞれ X線強度比は一定となった。

この結果 pH が 10～12 であれば、目的金属をほぼ、100% 共沈捕集できることがわかった。(共沈捕集率は 4・5 の方法で求めた。) 以上の結果から本法では共沈時の pH をホウ砂-水酸化ナトリウム緩衝液を用いて pH 10 に固定することにした。

また各金属 50 μg に硫酸第一鉄溶液 10 ml を加え、さらに水を加えて液量を 40, 100, 200, 500 ml と変量したのち 3・3 の方法で定量し、共沈時の液量の影響について検討した。その結果液量が 200 ml 以上に

なると共沈率が低下することがわかった。このため本法では共沈時の液量を約 40 ml とした。

4・2 共沈剤量の影響

各金属を 2, 5, 10, 25, 50, 100 μg とりそれぞれに硫酸第一鉄溶液を鉄量で 200～3000 μg まで段階的に添加し、3・3 の方法で共沈時の鉄量の影響について検討した。クロムについて得られた結果の一部を図-3 に示す。

図-3 共沈剤量の影響

クロム量が 2～100 μg の場合、鉄量 500～3,000 μg 間で X線強度比は一定となった。マンガン、ニッケル、銅についてもほぼ同様の結果を得た。

金属量が少なく鉄量も少ない場合、やや X線強度比が低くなった。鉄量が 3000 μg の場合、ろ過時間が長くなりフィルターからフィルターケーキがはく離することがあった。以上の結果と試料中に鉄が存在することも考慮して本法では共沈剤を鉄量で 1000 μg 添加することにした。

4・3 共存イオンの影響

各金属 50 μg 含む標準液に Na(I), Mg(II), Ca(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Al(III), CN^- , PO_4^{3-} の各イオンを 50 μg 共存させ 3・3 の方法で共存イオンの影響について検討した。その結果相対誤差 $\pm 5\%$ で測定する場合、前記の各イオン量では影響なかった。

次に前記の各イオンを 500 μg 共存させ、同様にしてその影響を検討したところ、Na(I), Mg(II), Ca(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Al(III) の各イオンは影響がなかった。しかし PO_4^{3-} が 500 μg 共存すると各金属の X線強度比は 30～60% 低下した。この場合、共沈剤の鉄の X線強度比も同程

度低下していた。

また CN^- が $500 \mu\text{g}$ 共存すると、ニッケル、銅の X 線強度比は 80% に低下した。この場合、共沈剤の鉄の X 線強度比の低下はなかった。

以上のことから、 PO_4^{3-} 、 CN^- の他にも目的元素または共沈剤の鉄と溶解性の錯体を形成する物質が多量に共存する場合、負の影響がでてくるものと考えられる。

4・4 検量線

クロム、マンガン、ニッケル、銅をそれぞれ 2~100 μg まで段階的にとり、3・3 の操作により X 線強度を測定する。別に 3 の 3 の操作によってクロム、マンガン、ニッケル、銅を各 50 μg 、鉄 1000 μg を含むフィルターケーキを作成しこれを基準フィルターケーキとして X 線強度を測定する。次に基準フィルターケーキに対する試料フィルターケーキの X 線強度比を求め各金属量 (μg) に対してプロットし検量線を作成する。クロムの検量線の例を図-4 に示す。各金属とも 2

図-4 クロムの検量線

~100 μg 間で良好な直線性を示し、 y : X 線強度比 x : 金属量 (μg) とすればその回帰式は次のようであった。

クロム: $y = 0.0904x + 0.1977$, マンガン: $y = 0.0999x + 0.1598$, ニッケル: $y = 0.0888x + 0.2804$
銅: $y = 0.0458x + 0.6208$

各金属 50 μg 含有する同一標準試料 5 個を表 1 の条件で測定し変動係数を求めたところクロム 1.5%, マンガン 3.5%, ニッケル 2.3%, 銅 0.8% であった。

4・5 捕集率

本法によって分析する場合、目的の金属がどの程度フィルター上に捕集されているかが問題となるが、ここでは次のような方法で捕集率を求めた。

本法により作成した各元素 50 μg を含むフィルターケーキを 100 ml ビーカーに入れ、硝酸 (1+10) 10 ml を加え加温して溶解する。冷後 25 ml メスフラスコに移し、水を加えて正しく 25 ml とする。この溶液を直接噴霧して原子吸光法により各金属の吸光度を求める。

別にフィルターケーキを作成したのと同量の金属量を 100 ml ビーカーに採取し、水浴上で 5 ml まで濃縮する。

冷後硝酸 (1+10) 10 ml 加え、25 ml メスフラスコに移し水を加えて正しく 25 ml とする。前記と同様にして各金属の吸光度を求め、両吸光度の比から捕集率を算出した。その結果フィルターケーキ 5 個の平均捕集率はクロム 95.9%, マンガン 96.2%, ニッケル 98.2%, 銅 98.0% であった。

5. 実際試料の分析

実際の汚でい、燃えがらについて本法及び原子吸光法によって測定した結果を表 2 に示す。試料 No. 1 と No. 2 はメッキ工場で発生する汚でい、No. 3 と No. 4 は廃棄

表 2 実際試料の分析 ($\mu\text{g}/\text{g}$ 乾燥試料)

No.	Cr		Mn		Ni		Cu	
	X	A	X	A	X	A	X	A
1	8700	10000	530	660	< 2	< 2	< 2	< 2
2	35000	42000	280	240	1800	1200	5700	5800
3	1600	1500	1800	1000	140	160	4900	4800
4	12000	11000	6000	6800	6400	6100	4400	3800
5	70	65	8300	8300	2300	2000	2600	2900
6	380	470	130	140	13	18	140	190
7	9300	9600	120	180	31	50	310	190

X: けい光 X 線法: A: 原子吸光法

物処理業者が排出した汚でい、No 5 はホーロー製品製造工場で発生する汚でい、No 6 と No 7 はゴム製品製造工場で発生する燃えがらである。

原子吸光法の結果は 3・2 の試験溶液について標準添加法で求めた値である。

本法と原子吸光法の結果を比較すると、汚でい、燃えがらのような不均一試料の含有量試験の結果としてはよい一致を示した。

6. 結 語

汚でい、燃えがらは多量の鉄を含有する場合があります、原子吸光法、吸光光度法では鉄の妨害により分析を困難にすることがある。本法はこのような試料中のクロム、マンガ、ン、ニッケル、銅の迅速かつ簡便な含有量試験法として利用できる。

終わりに、本研究に際し、ご指導をいただいた当センター猿田南海雄所長、高橋克己副所長、木藤寿正部長、森彬管理課長に深謝する。

（1977 年11月、第28回廃棄物処理対策全国協議会全国大会において一部発表）

引 用 文 献

- 1) E. Brunix and E. Vanmeyl: Anal. Chim. Acta, 80, 85 (1975).
- 2) 阿部彰宏, 貴家恕夫, 中村利広, 浅田栄一, 青田利裕, : 第12回 X線分析討論会講演要旨集, 58 (1975).
- 3) 大野勝美, 貴家恕夫, 村松富美雄, 安野モモ子, 河辺安男及川紀久雄: 公害と対策, 13, 144 (1977).
- 4) 藤永太一郎, 桑本融, 村井重夫, 木原荘林, 中山英一郎: 日化誌, 92, 339 (1971).