

報 文

湿式分解-原子吸光法による石炭灰中のクロムの定量

鎌田栄二郎[®], 中島 良三, 柴田 正三*

(1983 年 8 月 30 日受理)

石炭灰中の微量のクロムを原子吸光法で定量するために、二つの湿式分解法について検討した。一つは、まず試料をフッ化水素酸-硝酸の混合物で処理した後、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製開放容器中で硝酸-過塩素酸の酸化剤によって 150 °C 以下で分解する方法である。干渉抑制剤として 12000 ppm の硫酸ナトリウムを加えて分解液中のクロムを多燃料空気-アセチレンフレイムで定量した。NBS SRM 1633a 石炭フライアッシュの試料中のクロムの回収率は 97 % であった。相対標準偏差は 1633a の試料では 0.78 %, その外の試料では 2 % 以下であった。もう一つは、PTFE 製密閉容器を用いて試料を硝酸-過塩素酸、次いでフッ化水素酸で分解し、過剰のフッ化水素酸はホウ酸でマスクングする方法である。分解液中のクロムは干渉抑制剤なしで、一酸化二窒素-アセチレンフレイムで定量した。1633a の試料中のクロムの回収率は 100 % であった。相対標準偏差は 1633a の試料では 4 %, その他の試料では 5~8 % であった。このより大きな相対標準偏差の値は、一酸化二窒素-アセチレンフレイム中のクロムの吸光度の変動による。密閉容器法の溶液に対して干渉抑制剤を添加しても吸光度を安定化することはできなかった。開放容器法でのクロムの回収率は密閉容器法には及ばないが、開放容器法による試料溶液中のクロムは高精度、高感度 (1 % 吸収=0.08 ppm Cr) で定量できる。

1 緒 言

石炭灰の処理や投棄などによる有害金属の環境への影響を追究するための基礎として、まず石炭灰中に含まれる有害金属を正確に測定する必要がある。本研究は石炭灰中のクロムの簡易迅速な定量法の確立を目的とする。

石炭灰中の微量金属を定量する場合に、中性子放射化分析法¹⁾、蛍光X線分析法²⁾、スパークイオン源質量分析法¹⁾²⁾などを除いて、通常試料は湿式分解によって溶液として分析に用いる。試料をより速く、簡便に湿式分解するには、フッ化水素酸処理後、過塩素酸を用いて加熱分解すればよいが、クロムが塩化クロミルとなり一部揮散することが知られている³⁾。クロムの揮散の恐れのない分解法として ASTM (The American Society for Testing and Materials) 法で採用されている王水-フッ化水素酸を用いる密閉容器法は、石炭灰中に含まれる未燃焼炭素が分解されずに黒色残留物となるため適当でない。

クロムの原子吸光分析においては、フレイムの組成、

バーナー高さなどの基本的な測定条件とともに、試料溶液中の共存成分の干渉が非常に大きいことが知られている⁴⁾⁵⁾。共存成分の干渉を抑制する方法として、種々の干渉抑制剤が用いられている。低合金鋼などの試料においては、多量の鉄の干渉を抑制するために塩化アンモニウム⁶⁾、ヒドロキシルアミン+0-フェナントロリン⁷⁾などが用いられている。又多種類の共存金属の干渉を抑制するために、硫酸リチウム、硫酸ナトリウムなどのアルカリ金属の硫酸塩が用いられている⁸⁾⁹⁾。この外、溶媒抽出法によってクロムを試料溶液から分離して測定する方法もある⁹⁾¹⁰⁾。

本法においては、試料の分解法としてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製開放容器を用いてフッ化水素酸処理後、硝酸-過塩素酸による分解法について、クロムの揮散を最小限に抑えて分解する条件を検討した。又比較のために ASTM 法の改良法として、硝酸-過塩素酸分解後、フッ化水素酸処理する密閉容器法について検討した。

試料中の主要金属成分、いわゆるマトリックス金属による干渉及び共存微量元素のクロムに対する干渉を調べるために、既報¹¹⁾と同じように灰分中の主要金属成分の

* 工業技術院名古屋工業技術試験所 : 462 愛知県名古屋市中区平手町 1-1

平均的組成の溶液、すなわちモデル灰分溶液を調製した。更に干渉の原因となる共存成分を除去することなく水溶液中でクロムを検量線法で定量できるように、干渉抑制剤の効果を検討した。

2 実 験

2.1 装 置

原子吸光分析装置は日立 180-80 形偏光ゼーマン原子吸光分光光度計を使用した。クロムの測定条件は次のとおりである。測定波長 357.9 nm, 中空陰極ランプ電流 7.5 mA, スリット幅 1.3 nm, バーナー高さ 8.8 mm, 標準バーナー: 空気流量 9.4 l/min, アセチレン流量 3.2 l/min, 高温バーナー: 一酸化二窒素流量 5.9 l/min, アセチレン流量 6.8 l/min, 積分時間 5 秒。

ホットプレートは Corning PC-100 (100 V, 930 W), 温度調節範囲 90~450 °C である。

2.2 試 薬

クロム標準溶液: 和光純薬工業(株)製の原子吸光分析用標準溶液 (1000 ppm) を 0.2 M 硝酸で適宜希釈して使用した。

硫酸ナトリウム溶液: 特級無水硫酸ナトリウムを用いて 120000 ppm の硫酸ナトリウムを含む 0.2 M 硝酸酸性溶液を調製した。

酸: 硝酸, 過塩素酸は和光純薬工業(株)製有害金属測定用試薬を用いた。フッ化水素酸及びホウ酸は Merck Spurapur 試薬を用いた。

水: 蒸留水を更に Millipore Milli Q System (活性炭-イオン交換樹脂処理) で精製して使用した。

その他の試薬はすべて市販特級試薬を用いた。

2.3 石炭灰試料

NBS SRM 1633a 以外の試料はめのう乳鉢で 100 メッシュ以下に粉碎し, (107±2) °C で乾燥して分析に用いた。

2.4 試料の分解

2.4.1 開放容器法 試料 0.5 g を PTFE 製ビーカー (300 ml) に入れ, フッ化水素酸 25 ml と硝酸 10 ml を加え, ビーカーを揺り動かして十分混合した後, 通気の良いドラフトチャンバー中で, ホットプレートを用いて 90 °C (ホットプレートの設定温度) で蒸発乾固する (約 3 時間を要する)。次に硝酸 10 ml と過塩素酸 10 ml (シンダー及びクリンカーの試料に対しては各 15 ml) を加え, PTFE 製時計皿でふたをして, ホットプレート上で 170 °C で分解が完了するまで加熱する (約 4 時間)。分解完了の判定は分解液中に黒色残留物がなく, うすい黄褐色になった時点とする。次いでふたを取り去り, 110 °C で蒸発乾固近くまで (残留物がスラリー状

になるまで) 加熱を続ける。分解残留物に 0.2 M 硝酸約 20 ml を加えて加温して溶解し, 100 ml のメスフラスコに移す。更に 0.2 M 硝酸で数回ビーカーを洗い, 洗液もメスフラスコに移し, 全容を 100 ml とする。

2.4.2 密閉容器法 ASTM 法に規定された内容積 125 ml の外ねじぶた式 PTFE 製容器に試料 0.2 g を入れ, 硝酸 2 ml と過塩素酸 2 ml を加え, 密閉して恒温器を用いて 150 °C で 6~8 時間 (シンダー及びクリンカーは 18 時間) 加熱する。手でふたが開けられるまで冷凍庫中で冷却する。次にフッ化水素酸 5 ml を加えて密閉し, 120 °C で 2 時間加熱し, 冷却後ふたを開け, ホウ酸溶液 (60 g/l) 50 ml を加えて密閉し, 100 °C で 1 時間加熱する。冷却後ふたを緩め, 試料溶液が室温と平衡に達するまでしばらく放置する。次に試料溶液の容積が 100 ml の場合の位置を印した PTFE 製かき混ぜ棒を密閉容器の中心に立てて全容が 100 ml になるように水を加えて十分かき混ぜ, 試料溶液をポリエチレン瓶に移す。

2.5 モデル灰分溶液の調製

Table 1 に示す 8 種類の酸化物について, モデル灰分 I, モデル灰分 II, モデル灰分 1633a の 3 種類の組成の灰分溶液を調製した。二酸化ケイ素を除き, 7 種の金属の硝酸塩 (ただしチタンは硫酸溶液) を 0.2 M 硝酸に溶解した。通常この溶液をモデル灰分溶液とする。二酸化ケイ素の溶液は 2.4.2 密閉容器法に従って調製した。二酸化ケイ素は Spex Industries, Inc. (米国) 製の試薬を使用した。

2.6 原子吸光分析用測定溶液の調製

2.6.1 開放容器法 試験管 (20 ml) に全容が 5 ml になるように必要な試薬及び試料溶液を加える。試料の希釈には 0.2 M 硝酸を用いた。

2.6.2 密閉容器法 検量線を作成するための試料溶液は次のように調製した。クロムの標準溶液にモデル灰分溶液及び二酸化ケイ素の溶液をそれぞれ 2000 ppm になるように加え, 更に水を加えて全容を 5 ml とする。実試料溶液はそのまま使用した。

3 実験結果及び考察

3.1 試料の分解

3.1.1 開放容器法 開放容器法で試料を分解する場合, 酸化剤による分解に先立ち, フッ化水素酸によってケイ酸塩を分解することは, 酸化剤による分解を促進するための重要な前処理である。既報¹¹⁾の石炭試料の分解

においても, まずフッ化水素酸処理をすることによって, 石炭の酸化分解が著しく促進された. Scotte¹²⁾ はたい積物中のクロムの分析において, 硝酸-過塩素酸抽出後, 汙別残留物をフッ化水素酸処理することによって, クロムを 99 % の回収率で定量することができると報告している. このように二酸化ケイ素などにクロムが吸着されることを利用して過塩素酸を含む分解剤で分解する場合に, クロムの揮散を防ぐことが試みられているが, 分析操作が煩雑で, 長時間を要する.

酸化剤による分解の場合の分解液中の温度の測定結果の二, 三の例を Fig. 1 に示す. 温度計はビーカー上部の側面に穴をあけて挿入し, 温度測定の際には温度計の感温部が完全に分解液中に浸るように容器を傾ける. 試料は 1633a を用いた. 過塩素酸 20 ml による分解の場合には, ホットプレートの設定位置 2-1 (170 °C) では 100 分で分解が完了し, 最高温度 155 °C で, クロムの回収率は 95 % であった. 設定位置 2-0 (160 °C) では最高温度 149 °C で分解に 180 分を要し, 回収率は 97 % であった. 硝酸-過塩素酸の等容 (10 ml + 10 ml) の混合物による分解 (本法) では, 設定位置 2-1 で 180 分間 120 °C にとどまり, 最高温度 145 °C で分解が完了し, 回収率は 97 % であった. この場合, 最初主として硝酸が蒸発するため, 温度の上昇が抑えられ, 分解に長時間を要するが, 最高温度は 145 °C にとどまった. Chao ら¹³⁾ は有機物を試験管中で過塩素酸のみで分解する場合, 150 °C ではクロムの回収率は 97.5 %, メスフラスコ中で硝酸-過塩素酸分解の場合には同じ温度で 102.6 % であると報告している. なお分解終了後の余剰の酸の蒸発はクロムの揮散を防ぐため塩化クロミルの

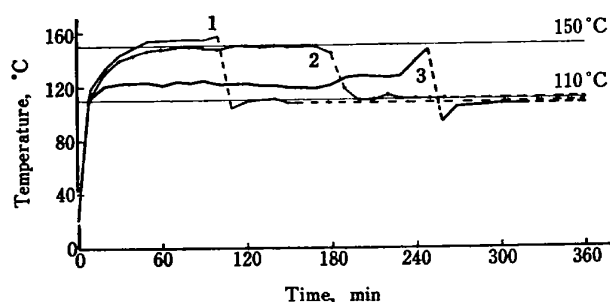


Fig. 1 Digestion of coal ash by the open vessel procedure

Sample: NBS SRM 1633a coal fly ash, 0.5 g; 1: Oxidant, HClO_4 20 ml, heater dial position, 2-1 (170 °C); 2: Oxidant, HClO_4 20 ml, heater dial position, 2-0 (160 °C); 3: Oxidant, HNO_3 10 ml + HClO_4 10 ml, heater dial position, 2-1 (170 °C) (proposed procedure); After completion of digestion, the process of evaporation is carried out at the heater dial position of LO-2 (110 °C).

沸点 (117 °C) 以下, すなわち 110 °C 前後で行う.

既報¹¹⁾の石炭試料の分解においては, フッ化水素酸処理後, 有機物を分解するためにメタ過ヨウ素酸-過塩素酸分解法を用い, その際多量の有機物を分解するために本法より少し高い温度条件で分解を行ったが, 1632a の試料についてクロムの回収率は 94 % で, 本法の石炭灰の実試料における平均的な回収率であった. 石炭試料の場合, 多量の有機物の存在が塩化クロミルの生成を抑制しているものと推定される.

3.1.2 密閉容器法 ASTM 法に定められている王水-フッ化水素酸分解法では, フライアッシュなど未燃焼炭素を含む試料の完全分解は困難で, 分解液中に黒色の沈殿が残り, クロムの定量値は既知の値より 10 % 以上低くなる. 又本法で用いた硝酸-過塩素酸-フッ化水素酸による分解法においても, 3 種の酸を同時に加えた場合には黒色の沈殿が残る. これはフッ化水素酸を同時に加えることによって硝酸-過塩素酸の混合物が希釈され, その分解力が低下したためと思われる. 従ってフッ化水素酸は分解の第 2 段階で加える. なおフッ化水素酸を加えて 130 °C 以上に保った場合, フッ化水素酸が容器から漏れることがあるので, 120 °C 以下に保つことが必要である. 硝酸-過塩素酸による第 1 段階の分解時間の設定は, 第 2 段階の分解が終了した時点での分解液の状態を判断する. すなわち, うすい褐色の着色が認められる程度まで試料が分解していれば十分である.

3.2 共存成分の影響及び干渉の抑制

石炭灰中の主要無機成分の影響を調べるために 3 種類のモデル灰分溶液を調製した. モデル灰分 I は既報¹¹⁾で用いた石炭の灰分の平均的組成に近似したもので, モデル灰分 II は石炭灰 (フライアッシュ, シンダー, クリッカーなど) の平均的組成に近似したものである. モデル灰分 I に対して II は酸化鉄 (III), 酸化マグネシウム,

Table 1 Composition of main inorganic components in coal and model ashes

	Model ash			Fly ash ^{a)}	Cinder ^{b)}	Clinker ^{c)}
	I	II	1633a			
SiO_2	50	55	48.9	—	—	—
Al_2O_3	25	25	26.4	24.0	18.9	20.4
Fe_2O_3	10	5	13.4	5.5	6.9	4.4
CaO	5	5	1.6	5.4	4.8	3.8
MgO	5	1	0.76	0.2	0.2	1.2
K_2O	2	2	2.3	1.5	1.5	1.0
Na_2O	2	1	0.23	—	—	—
TiO_2	1	1	1.3	1.1	0.7	1.3

a) Denpatsu; b) Tohoku E. P.; c) Denpatsu; Figures are expressed in wt %. These coal ash samples refer to Table 4.

酸化ナトリウムの含有率を減少させて実試料の組成に近づけた (Table 1). モデル灰分 1633a は matrix matching 用として調製した.

3.2.1 開放容器法 クロムの吸光度に対する主要金属成分の影響をモデル灰分溶液を用いて検討した. Fig. 2 において, 干渉抑制剤を添加しない場合, 灰分濃度の増加とともにクロムの吸光度は減少していく. 干渉抑制剤として既報¹¹⁾で用いた塩化アンモニウムの外, 硫酸ナトリウム, 硫酸カリウムをそれぞれ 12000 ppm 添加した場合, 硫酸ナトリウムが最も優れた効果を示し, モデル灰分 5000 ppm まで吸光度はほぼ一定である.

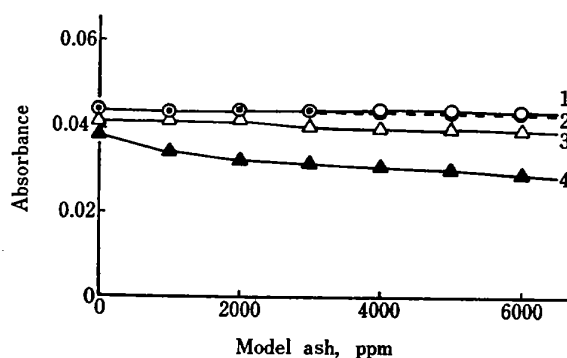


Fig. 2 Influences of the concentration of the model ash and the effect of interference suppressors on the absorbance of chromium

Cr: 0.8 ppm; Interference suppressor (12000 ppm):
1 Na_2SO_4 , 2 K_2SO_4 , 3 NH_4Cl , 4 none

次に共存する微量金属の影響について, NBS SRM 1633a の保証値又は暫定値を参考にして比較的含量の多い 11 種の微量元素をクロムの 10 倍量共存させた場合, Table 2 に示すように, マンガン(II)を除いてすべての元素が著しくクロムの吸光度を増減させるが, 干

Table 2 Effect of trace elements on the determination of chromium

Element (compound)	Added†/ppm	Recovery/%		
		A	B	C
As(HAsO_2)	8	111	100	100
Ba(BaCl_2)	8	128	100	100
Ce($\text{(NH}_4)_2\text{Ce(NO}_3)_6$)	8	107	101	102
Cu(CuCl_2)	8	86	100	100
Mn(MnCl_2)	8	100	99	100
Ni(NiCl_2)	8	56	97	99
Pb($\text{Pb(NO}_3)_2$)	8	65	100	99
Rb(RbCl)	8	106	100	100
Sr(SrCl_2)	8	110	101	100
V(NH_4VO_3)	8	94	104	100
Zn(ZnCl_2)	8	82	100	99

† Cr=0.8 ppm; A: Standard solution alone; B: A+12000 ppm Na_2SO_4 ; C: B+5000 ppm model ash

渉抑制剤とモデル灰分を添加することにより, 微量元素の干渉を完全に取り除くことができた.

本法で調製した 3 種類のモデル灰分溶液を用いて作成したクロムの検量線の結果を Table 3 に示す. 試薬から試験値に差が認められるが, 検量線は 0.4~1.2 ppm の範囲で完全に一致し, 直線性がある. このことから干渉抑制剤を添加することにより, 石灰灰の主要金属成分の影響を受けることなく, クロムを再現性よく定量できることが分かる. 本法の最適条件における 1% 吸収感度は 0.08 ppm であった. なお標準溶液として使用したクロムはクロム(VI)であるが, クロム(III)とクロム(VI)の原子価の違いによる感度の差は認められなかった. 本来クロムは原子吸光法において, 用いるクロム塩の種類によって著しい感度差のあることが知られているが, 大黒¹⁴⁾の報告にあるように著しい増感効果を示す干渉抑制剤の添加によってその感度差が補正されるものと思われる.

Table 3 Calibration of chromium in model ashes by the open vessel procedure

Cr/ppm	Model ash		
	I	II	1633a
0.4	25.2†	25.3	25.3
0.8	49.7	50.3	50.8
1.2	74.5	74.3	74.8
R. B.	1.3	0.7	1.2

† Recorder reading of net absorbance in mm; R. B.: Reagent blank, which was measured five times by the scale expansion

3.2.2 密閉容器法 クロムに対する共存成分の影響は高温バーナーを用いて測定することによって除かれることが知られているが¹⁶⁾, モデル灰分濃度 0~2000 ppm の範囲で検討した結果, 灰分 0~200 ppm ではわずかに吸光度が増加し, それ以上では一定となった. 共存する微量元素について 3.2.1 と同じように調べた結果, 干渉はほとんど認められなかった. 密閉容器法の条件で調製した試料溶液を標準バーナーで測定した場合, 硫酸ナトリウムなど干渉抑制剤を加えても, モデル灰分濃度が増加するに従い吸光度は減少し, モデル灰分 5000 ppm においてその減少は 10% 以上に達した. 多量のフッ化ケイ素酸やフッ化ホウ素酸を含む溶液中では開放容器法における干渉抑制剤は有効でないと思われる.

3.3 試薬から試験値

試料の分解に用いた過塩素酸は 0.14 M (1.5 ml 60% HClO_4 /100 ml), 硝酸は 2 M (15 ml 60% HNO_3 /100

ml) までクロムの吸光度に影響はなかった。フッ化水素酸を含む試料の分解に用いた酸の総量の蒸発残留物を 0.2 M 硝酸 100 ml に溶解した溶液から、クロムは検出されなかった。開放容器法におけるモデル灰分溶液などのから試験値は Table 3 に示すとおりで、その都度測定して検量線を作成しなければならない。密閉容器法における試薬から試験値はほとんど認められなかった。

3.4 石炭灰試料の分析結果

開放容器法及び密閉容器法により分解したシンダー、クリンカーを含む 9 種の石炭灰中のクロムの定量結果を Table 4 に示す。開放容器法の定量値は密閉容器法より必ず低い値を与えているが、相対標準偏差(R.S.D.)の値は小さい。密閉容器法は、高温バーナーによる測定のため吸光度の変動が大きいので、相対標準偏差の値が大きくなるが、1633a の結果からもクロムはほとんど 100 % 回収されると思われる。密閉容器法による定量値に対する開放容器法の定量値の百分率を求めると 92~97 % となり、開放容器法ではクロムが揮散によって幾分失われていることを示している。なお開放容器法による 1633a の試料溶液についての標準添加法による測定結果は 189 ± 2 ppm, 相対標準偏差 1 % で、検量線法と有意の差は認められない。

Table 4 Analytical results of chromium in coal ash samples

Coal ash	N	Procedure A		Procedure B		(A/B) × 100
		$\bar{X}$	R.S.D.	$\bar{X}$	R.S.D.	
Fly ash						
Joban	5	76	1.7	83	7.3	92
Denpatsu	5	89	1.5	97	5.3	92
Tohoku E. P. crude fly ash ^{a)}	5	107	0.80	115	5.5	93
coarse fly ash	4	107	0.27	112	6.6	96
fine fly ash	5	104	0.71	113	5.6	92
K-57 ^{b)}	4	63	0.80	68	8.3	93
NBS SRM 1633a ^{c)}	8	190	0.78	196	4.0	97
Cinder, Tohoku E. P.	5	84	2.0	87	7.4	97
Clinker, Denpatsu	5	54	1.1	56	6.3	96

a) Coarse or fine fly ash was separated from crude fly ash, and fine fly ash met the requirements of JIS fly ash. b) A sample prepared for the evaluation of the analytical techniques for trace elements in environmental materials by the Environmental Agency, Japan in fiscal 1982. c) NBS certified value was 196 ± 6 µg/g. Procedure A: Open vessel procedure; Procedure B: Sealed vessel procedure; N: Number of samples; $\bar{X}$: Arithmetic mean in ppm; R.S.D.: Relative standard deviation in %

終わりに、本研究を行うに当たり、試料の提供をいただいた常磐火力産業株式会社、電源開発(株)関西支社高砂火力発電所、東北電力(株)総合研究所に厚く御礼申し

上げます。

文 献

- 1) D. J. von Lehmden, R. H. Jungers, R. E. Lee, Jr.: *Anal. Chem.*, **46**, 239 (1974).
- 2) R. J. Guidoboni: *Anal. Chem.*, **45**, 1275 (1973).
- 3) T. T. Gorsuch: *Analyst* (London), **84**, 135 (1959).
- 4) 高田健夫, 中埜邦夫: 分化, **28**, 328 (1979).
- 5) C. G. Nyagah, S. O. Wandiga: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **296**, 135 (1979).
- 6) L. Barnes, Jr.: *Anal. Chem.*, **38**, 1083 (1966).
- 7) 丸田俊久, 武内次夫: 日化, **1972**, 2355.
- 8) J. A. Hurlbut, C. D. Chriswell: *Anal. Chem.*, **43**, 465 (1971).
- 9) E. M. Donaldson: *Talanta*, **27**, 779 (1980).
- 10) 田中 克, 石丸 章: 分化, **31**, 191 (1982).
- 11) 鎌田栄二郎, 中島良三, 後藤一男, 柴田正三: 分化, **31**, 551 (1982).
- 12) K. Scotte: *Analyst* (London), **103**, 754 (1978).
- 13) S. S. Chao, E. E. Pickett: *Anal. Chem.*, **52**, 335 (1980).
- 14) 大黒 紘: 分化, **24**, 361 (1975).
- 15) D. R. Thomerson, W. J. Price: *Analyst* (London), **96**, 321 (1971).
- 16) 鎌田栄二郎, 中島良三, 柴田正三: 公害, **18**, 21 (1983).

☆

Determination of chromium in coal ash by atomic absorption spectrometry after wet digestion. Eijiro KAMATA, Ryoza NAKASHIMA, and Shozo SHIBATA (Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1, Hirate-machi, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi, 462)

In order to determine trace amounts of chromium in coal ash by atomic absorption spectrometry, two wet digestion procedures were examined. In procedure A, the sample was first treated with a mixture of hydrofluoric acid and nitric acid and then digested with an oxidation system, nitric acid-perchloric acid, in an open PTFE vessel at the temperature of below 150 °C. Chromium in the digested solution was determined in a fuel-rich air-acetylene flame by an addition of 12000 ppm of sodium sulfate as an interference suppressor. The recovery of chromium in the coal fly ash sample of NBS SRM 1633a was 97 %. The relative standard deviations were 0.78 % for the sample of 1633a and less than 2 % for the other samples. In procedure B, the sample was digested in a sealed PTFE vessel with nitric acid-perchloric acid and then with hydrofluoric acid. The excess hydrofluoric acid was masked with boric acid. Chromium in the solution was determined in a nitrous oxide-acetylene flame without an interference suppressor. The recovery of chromium in the sample of 1633a was 100 %. The relative standard deviations were 4 % for the sample of 1633a and in the range of 5 to 8 % for the other samples. This higher value of relative standard deviation was caused by the fluctuation of the absorbance of chromium in a nitrous oxide-acetylene flame. An

addition of interference suppressors to the solution obtained from the latter procedure was shown to be ineffective on the stabilization of absorbance. Although the recovery of chromium by the open vessel procedure could not reach to that by the sealed vessel procedure, chromium in the solution obtained from the open vessel procedure was determined with higher precision and

sensitivity (1 % absorption=0.08 ppm Cr).

(Received August 30, 1983)

Keyword phrases

determination of chromium in coal ash; atomic absorption spectrometry; wet digestion of coal ash.

大気中の粒子状水銀測定法

福崎 紀夫[Ⓐ], 市川 義夫*

(1983 年 10 月 17 日受理)

大気中の粒子状水銀を通常分析する他の成分と同じようにハイボリウムエアサンプラーを用いて石英繊維濾紙上に採取し、加熱分解-金アマルガム捕集-加熱気化原子吸光法によって定量する方法について検討した。粒子状水銀はその粒径分布から石英繊維濾紙で十分捕集可能であり、採取された粒子状水銀は濾紙上でほぼ均一に分布する。カーボンブラシに由来するサンプラー自体から排出され再吸引される水銀量は無視することができる。又、ガス状水銀は濾紙に捕集されず、粒子状水銀の分析を妨害しない。濾紙上に採取された浮遊粉じんから水銀を除いた空気を通過させても濾紙上の粒子状水銀の損失は認められず、又、採取時間を変えた 2 台のサンプラーによって同時に採取した浮遊粉じん中の通気量で加重平均した水銀濃度がほぼ等しいことから、サンプリング中での粒子状水銀からの水銀の気化はほとんど無い、あっても 10 % 以内と考えられる。

1 緒 言

大気中にはガス状水銀と粒子状水銀とが存在し、ガス状水銀には金属水銀、水銀(II) 塩、メチル水銀、ジメチル水銀などが存在するといわれている^{1)~3)}。通常、粒子状水銀は総水銀(ガス状水銀と粒子状水銀の和)中の 10 % 以内と報告されており⁴⁾⁵⁾、濃度的には低い値である。しかし、石炭燃焼・セメント焼成などのような大気中への水銀の放出源のある地域では粒子状水銀の濃度は 1 ng/m³ を超えることもある。このようなことから、大気中における粒子状水銀濃度の変動及び大気中に放出された水銀の挙動、特にガス状水銀と粒子状水銀の相互変換は興味深いところである。粒子状水銀の測定事例は上記の外に二、三報告されている⁶⁾⁷⁾が、その採取法も含めた定量方法に関しては低流量サンプリング(2.5~3.5 l/min)での検討⁸⁾は行われているもののハイボリウムエアサンプラー(以下 Hi-vol と略記)を用いるような高

流量サンプリングに関する基礎的検討はなされていない。又、サンプリング中に粒子状水銀から通気時間に比例して水銀が気化するとの指摘⁹⁾¹⁰⁾もあるが、その量的な検討は報告されていない。著者らはこれらの点について検討を行い、若干の知見が得られたので報告する。

2 装置及び試薬

2.1 装 置

水銀気化装置：島津製作所製 MVU-2 型金アマルガム水銀気化装置

水銀分析計：東芝ベックマン社製 MV-253 型水銀分析計及び日本インスツルメンツ社製 RA-1 型水銀分析計

Hi-vol：紀本電子工業製 120A 型

2.2 試 薬

水銀標準液(1 µg/ml)：和光純薬工業(株)製原子吸光分析用水銀標準液(1000 µg/ml)を用い、使用時に水で希釈して調製した。

テトラクロロ金(III)酸：和光純薬工業(株)製特級。硝酸、硫酸、過マンガン酸カリウム、塩化スズ(II)：

* 新潟県公害研究所：950-21 新潟県新潟市曾和 314-1