

## 技術論文

## 誘導結合プラズマ発光分析法による都市ごみ焼却飛灰中の ヒ素, アンチモン, クロム, カドミウム, ニッケル及び鉛 の迅速定量のためのマイクロ波加熱分解法の検討

鳥貝 真<sup>®\*</sup>, 欧陽 通\*, 岩島 清\*, 大迫政浩\*\*, 田中 勝\*\*

Studies on microwave digestion procedures for the simultaneous multielement determination of arsenic, antimony, chromium, cadmium, nickel, and lead in municipal waste incineration fly ash by ICP-AES

Makoto TORIGAI, Tong OUYANG, Kiyoshi IWASHIMA\*, Masahiro OSAKO and Masaru TANAKA\*\*

\*The Institute of Basic Environmental Research, Environmental Control Center Co., Ltd., 323-1, Shimoongata-machi, Hachioji-shi, Tokyo 192-01

\*\*Department of Waste Management Engineering, National Institute of Public Health, 4-6-1, Shirokanedai, Minato-ku, Tokyo 108

(Received 27 December 1996, Accepted 14 February 1997)

Microwave digestion (MWD) with two kinds of acid mixtures (HCl-HNO<sub>3</sub>-HF, HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>-HF) was investigated for the simultaneous determination of six toxic elements (arsenic, antimony, chromium, cadmium, nickel, lead) in municipal-waste incineration fly ash (MWIFA) using inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry (ICP-AES). The present investigated method was applied to the analysis of two certified reference materials (BCR No. 176, NIST 1633b); further the analytical results were compared with those obtained by alkaline fusion with LiBO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. The analytical results by MWD with an acid mixture of HCl-HNO<sub>3</sub>-HF were in good agreement with both certified and reference values for five elements, except for chromium, which requires a further alkaline fusion step for its complete recovery. The results by MWD with HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>-HF were in good agreement for all six elements with both certified and reference values, and comparable to those obtained by the standard alkaline fusion method. MWD with HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>-HF is, therefore, suitable for the rapid and simultaneous determination of these elements contained in MWIFA by ICP-AES, and has been successfully applied to the analysis of actual samples.

**Keywords** : ICP-AES; toxic elements; municipal waste incineration fly ash; microwave digestion; alkaline fusion.

\* (株)環境管理センター環境基礎研究所: 192-01 東京都八王子市下恩方町 323-1

\*\* 国立公衆衛生院廃棄物工学部: 108 東京都港区白金台 4-6-1

### 1 緒 言

清掃工場での都市ごみ焼却過程で排出される焼却飛灰(ばいじん)中には様々な有害元素が含まれている。現

在、焼却飛灰は特別管理一般廃棄物として無害化処理後、最終処分場において埋立処分されており、各種の不溶化処理技術の適用が試みられている。従って、焼却飛灰及びその処理物を適正に管理していくためには、含有元素の存在レベルやその化学形態、環境中での溶出特性を正確に把握することが重要である。

廃棄物中の各種元素の含有量分析を行う場合、固体試料を溶液化する試料前処理法として、各種混酸を用いた酸分解法やアルカリ融解法が用いられている。一般には、その簡便性からホットプレート上での混酸を用いた湿式分解法が多く採用されている。しかし、飛灰等の試料では、ケイ素の含有量が高いために、種々のケイ酸化合物に各種元素が取り込まれた状態で存在していることも考えられ、完全に溶液化することは容易ではない場合が多い。又、開放系での前処理操作であるため処理操作が長時間に及ぶ場合、分析対象元素の汚染や損失の可能性が考えられる。一方、密閉系における酸分解法としては、フッ素樹脂製容器とステンレス鋼製容器を組み合わせた加圧分解法も用いられている。この方法は、密閉系での処理操作であるため、目的対象元素の損失の可能性は小さいが、ステンレス鋼製容器の腐食による汚染や、安全性の問題が指摘されている。このため、近年、マイクロ波を用いた密閉系における加熱分解処理法が、難分解性固体試料の迅速前処理法として採用されるようになっており、大迫ら<sup>1)</sup>は水素化物発生-原子吸光法と組み合わせ、都市ごみ焼却飛灰中のアンチモン分析に適用している。

本研究では、都市ごみ焼却飛灰中の有害元素の多元素逐次分析法として、マイクロ波加熱分解 (MHD) による試料前処理法と誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) を組み合わせ、環境標準試料を用いて分析法の検討を行い、併せて実試料の分析を行った。

## 2 実 験

### 2.1 試 料

環境標準試料は、都市ごみ焼却飛灰と性状が類似していると考えられる BCR No. 176 (City Waste Incineration Ash) 及び NIST 1633b (Coal Fly Ash) を用いた。実試料はそれぞれ異なる施設から採取した 8 種類の都市ごみ焼却飛灰 (電気集じん灰) であり、0.5 mm メッシュのふるいを通過させた後、よく混合し、105°C において乾燥したものをを用いた。

### 2.2 装 置

マイクロ波加熱分解装置は CEM MDS-2000 を用い、

過塩素酸を使用する場合には Milestone MLS-1200 MEGA を用いた。ICP-AES 装置は島津製作所 ICPS-8000、水素化物発生装置は同社製 HVG-ICP を用いた。

### 2.3 試 薬

塩酸、硝酸、過塩素酸は和光純薬製の有害金属測定用試薬を、フッ化水素酸は同社製の原子吸光分析用試薬を用いた。メタホウ酸リチウムはナカライテスク製の一級試薬を用いた。用いた試薬中に分析対象元素は検出されなかった。各元素の標準溶液は、関東化学製の原子吸光分析用 (1000 mg/l) 標準溶液を希釈、混合して用いた。MHD 法では、混合標準溶液は 1 M 塩酸溶液とし、アルカリ融解法では、混合標準溶液は 10% 過塩素酸-2% メタホウ酸リチウム溶液とした。メンブランフィルターはアドバンテック東洋製のニトロセルロースメンブランフィルターを、濾紙は同社製の定量濾紙 No. 5C を使用した。

### 2.4 試料の分解

MHD 処理時の酸の種類と、アルカリ融解法について検討を行った。

**2.4.1 塩酸-硝酸-フッ化水素酸による MHD** 大迫らの方法<sup>1)</sup>に従い、試料 0.1 g をフッ素樹脂製の加圧分解容器に量り取り、塩酸 2 ml、硝酸 5 ml、フッ化水素酸 3 ml 及び蒸留水 10 ml を加えて MHD 処理 {60 psi (約 413 kPa), 60 分} を行った。処理後の分解溶液を、孔径 0.2  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターを用いて濾過した。濾液をフッ素樹脂製のビーカーに移し、乾固直前まで加熱して残存するフッ化水素酸を除去した。5 M 塩酸 10 ml を加えてメスフラスコに移し入れ、蒸留水で正確に 50 ml にした。

**2.4.2 過塩素酸-硝酸-フッ化水素酸による MHD** 河川たい積物中の多元素を分析するため、分解処理に用いる酸の種類と組み合わせを検討した報告<sup>2)</sup>がある。ここでは、有効であったとされる過塩素酸-硝酸-フッ化水素酸による分解処理について検討した。試料 0.1 g をフッ素樹脂製の加圧分解容器に量り取り、過塩素酸 3 ml、硝酸 2 ml 及びフッ化水素酸 1 ml を加え、MHD 処理を行った。処理条件を Table 1 に示した。処理後の分解溶液については、濾過操作を行わず、フッ素樹脂製のビーカーに移して加熱し、過塩素酸の白煙を十分に発生させフッ化水素酸を除去した。更に乾固直前まで加熱し、5 M 塩酸 10 ml を加えて溶解し、蒸留水で正確に 50 ml にした。

**2.4.3 メタホウ酸リチウムによるアルカリ融解**

Table 1 Microwave digestion condition

Step	1	2	3	4	5
Power/W	250	0	400	0	600
Time/min	5	1	5	1	10

Table 2 Operating conditions used for ICP analysis

Frequency	27.12 MHz
Power	0.8 kW
Ar flow rate	
Coolant gas	14 l/min
Auxiliary gas	1.2 l/min
Carrier gas	0.80 l/min
Observation height	11 mm

Karstensen らの方法<sup>3)</sup>に準じ, 試料 0.5 g を白金るつばに量り取り, フッ化水素酸 5 ml を加えて約 100°C で蒸発乾固した. 2・4・1 の塩酸-硝酸-フッ化水素酸による分解処理後の残留物を分析する場合には, 濾過後のメンブランフィルターを白金るつばに移し入れ, 硝酸数 ml を加えて加熱し, メンブランフィルターを分解した後, フッ化水素酸 5 ml を加えて約 100°C で蒸発乾固した. いずれの場合も, このフッ化水素酸処理を 3 回繰り返した後, メタホウ酸リチウム 2 g を加えよく混合した. 白金るつばを電気炉内に移し, 1000°C で 1 時間融解した. 放冷後, 融成物を 10% 過塩素酸を用いて加温溶解し, 正確に 100 ml にした.

## 2・5 ICP-AES による測定

測定条件を Table 2 に, 測定に用いた分析波長を Table 3 に示した. 2・4 により得られた試料分解溶液のそれぞれをペリスタ型ポンプにより ICP-AES 装置に導入し, Cd, Cr, Ni, Pb 及び Sb の測定を行った.

As の測定では, MHD 処理法により試料を分解した場合は分解溶液 5 ml, 塩酸 5 ml, 25% アスコルビン酸溶液 4 ml 及び 15% ヨウ化カリウム溶液 4 ml を混合し, 蒸留水で正確に 20 ml にした. 但し, アルカリ融解法により試料を分解した場合には, 過塩素酸カリウムが沈殿するため, No. 5C の濾紙を用いて濾過を行った. これらの一方を 5 M 塩酸, 0.4% テトラヒドロホウ酸ナトリウム-0.5% 水酸化ナトリウム溶液と共に連続水素化物発生装置に導入し, 水素化ヒ素を発生させ, ICP-AES により測定した.

Table 3 Wavelengths used for ICP analysis

Element	Spectral line/nm	Background correction/nm
As I	193.696	±0.017
Cd I	228.802	±0.014
Cr II	267.716	±0.013
Ni II	231.604	±0.012
Pb II	220.351	±0.012
Sb I	217.589	±0.013

I: originated from the neutral atom.

II: originated from the singly ionized state.

## 3 結果及び考察

### 3・1 環境標準試料の分析結果

2・4 に示した 3 種類の前処理法と ICP-AES の組み合わせにより, 2 種類の環境標準試料中の As, Cd, Cr, Ni, Pb, Sb の分析を行った. BCR No. 176 の分析結果を Table 4, NIST 1633b の分析結果を Table 5 に示した. BCR No. 176 を分析した場合, 塩酸-硝酸-フッ化水素酸による MHD 処理では, Cr の分析結果が保証値又は参照値 (以下, 保証値等という) に比べ低値であったが, そのほかの 5 元素については, ほぼ満足する結果が得られた. 過塩素酸-硝酸-フッ化水素酸による MHD 処理では, Cr の分析結果は保証値等の約 90% となり, そのほかの 5 元素は保証値等とよく一致していた. 又, アルカリ融解法の場合は, 6 元素とも保証値等とよく一致した結果が得られた. 融剤については, 従来から炭酸ナトリウムなどが用いられているが, ICP-AES においては, 多量に加える融剤により最終溶液中の塩濃度が高くなるため, ネブライザーの目詰まりやマトリックスによる干渉が問題となっていたが, メタホウ酸リチウムによるアルカリ融解法は, これらの問題も少なく有効な方法であることが知られている<sup>4)</sup>.

塩酸-硝酸-フッ化水素酸を用いた場合, Cr の分析結果が保証値等の約 30% であった理由としては, 分解処理後の残留物中に存在しているか, 又は分解溶液化されたもののフッ化水素酸の加熱除去時に揮散損失した (例えば, 二塩化二酸化クロム) ことなどが考えられた. そこで, 分解処理後の残留物をアルカリ融解し, 得られた分析結果を Table 6 に示した. 並行分析を行った結果, いずれの場合も, 分解溶液中の Cr の分析値と残留物中の Cr の分析値の合計値が, Cr の保証値等とよく一致した. この結果から, 本条件下での塩酸-硝酸-フッ化水素酸による MHD 処理では, 焼却飛灰中の Cr は完全

Table 4 Results obtained from MWDs with different two types of acid combination and alkaline fusion in BCR No. 176.

Element	Microwave digestion		Fusion	Certified value
	HCl-HNO <sub>3</sub> -HF	HClO <sub>4</sub> -HNO <sub>3</sub> -HF	LiBO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	
As(mg/kg)	88.3±3	95.8±3.6	91.0±0.48	(93.3 ±10.5)
Cd(mg/kg)	431 ±5	459 ±7	440 ±5	470 ±9
Cr(mg/kg)	333 ±17	779 ±1.6	802 ±14	863 ±[30]
Ni(mg/kg)	121 ±8	123 ±1.2	113 ±7.7	123.5 ±4.2
Pb(g/kg)	10.7±0.04	11.7±0.32	11.8±0.70	10.87±0.17
Sb(mg/kg)	340 ±13	446 ±15	426 ±7.4	412 ±18

Mean±Standard Deviation (n=3). ( ): indicative value. [ ]: uncertainty/not statistically derived

Table 5 Results obtained from MWDs with different two types of acid combination and alkaline fusion in NIST 1633b

Element	Microwave digestion		Fusion	Certified value
	HCl-HNO <sub>3</sub> -HF	HClO <sub>4</sub> -HNO <sub>3</sub> -HF	LiBO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	
As(mg/kg)	130±1.3	130±9.9	133±3.1	136.2±2.6
Cd(mg/μg)	—	—	—	784 ±6
Cr(mg/kg)	173±2.0	183±2.6	190±1.9	198.2±4.7
Ni(mg/kg)	116±5.2	114±3.1	121±1.3	120.6±1.8
Pb(mg/kg)	—	—	—	68.2±0.23
Sb(mg/kg)	—	—	—	(6)

Mean±Standard Deviation (n=3). ( ): noncertified value

Table 6 Analytical results for chromium in supernate and residue of BCR No. 176 (all units in mg/kg)

	1	2	3
Supernate microwave digestion/ HCl-HNO <sub>3</sub> -HF	252	252	256
Residue fusion/ LiBO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	581	562	573
Total	833	814	829
Certified value	863±[30]		

[ ]: uncertainty/not statistically derived

に分解溶液化しないことが明らかとなった。

又、Sbの分析結果が保証値に比べて若干低い値(約85%)であったことについては、Crの場合と同様に残留物中に存在しているか、又は加熱処理時に揮散損失し

たことなどが考えられた。しかし、揮散損失については、Asが定量的に分析可能であったことから、残留物中に存在していたと考えられた。標準試料に関する情報によれば、Sb(V)は酸化作用を有する酸で長時間にわたり分解処理を行う必要がある<sup>5)</sup>。又、塩酸に不溶性の化合物を形成し残留物に吸着すること<sup>6)</sup>なども知られている。Table 4に示したように、MHDの際、塩酸の代わりに過塩素酸を用いればSbの分析値は上昇した。過塩素酸は高温下において強力な酸化作用を有する。それ故、塩酸-硝酸-フッ化水素酸を用いた場合にSbの分析結果が若干低かった理由は、一部が未分解のまま残留物中に存在したか、残留物に吸着したものと推察された。

一方、Asについては、従来から前処理過程における揮散や損失が指摘され問題となっていた。今回、検討を行った前処理法では、2種類の環境標準試料について、保証値と一致した分析値が得られ、前処理過程にAsの揮散損失は認められなかった。この場合、焼却飛灰中でのAsの原子価状態が揮散しにくい五価であったのか、あるいは酸分解溶液中や融解物中において五価とな

ったのかについては, 今後, 検討する必要がある。

NIST 1633b の分析では, As, Cr, Ni については 3 種類の前処理法のいずれも保証値とよく一致した結果が得られた。Cd, Pb, Sb は含有量が少ないために定量できなかった。

以上のことから, 焼却飛灰中の As, Cd, Cr, Ni, Pb, Sb を分析するための試料前処理法としては, 過塩素酸-硝酸-フッ化水素酸による MHD 処理, 又はメタホウ酸リチウムによるアルカリ融解法が有効であった。本実験では操作の迅速簡便性の点から, 過塩素酸-硝酸-フッ化水素酸による MHD 処理を採用することとした。

### 3・2 都市ごみ焼却飛灰実試料の分析結果

8 種類の都市ごみ焼却飛灰中の 6 元素を分析した結果を Table 7 に示した。8 種類の試料は採取施設がそれぞれ異なるが, 各元素共ほぼ同濃度レベル存在していた。すべての試料が都市ごみ焼却飛灰であり, ごみ質や施設の排ガス処理方式 (塩化水素処理, 集じん方法) などが共通しているためであると考えられる。

焼却飛灰は埋立処分される前に, 無害化処理されることが求められている。そこで, 飛灰の環境中 (最終埋立処分場) への移行によってもたらされるリスクを考える上で, これら 6 元素の飛灰中での平均値と土壌中での平均値<sup>7)</sup>とを比較し, Fig. 1 に示した。飛灰中には重金属である Pb, Cd 以外に Sb が高濃度に濃縮されていることが分かった。Pb は顔料や合成樹脂の安定剤などに, Cd は Ni-Cd 電池や顔料などに, Sb は合成樹脂などの難燃助剤などに広く用いられている。これらの元素は, 単体や化合物の沸点が比較的低いため, 都市ごみ焼却過程で容易に気化し, ガス冷却過程で飛灰中に濃縮されたものと考えられる。

現在まで, 焼却飛灰の無害化処理及び溶出特性に関しては, Cd, Pb などの規制有害重金属を対象とした研究<sup>8)9)</sup>が行われているが, 焼却飛灰中での含有量の多かった Sb を対象とした研究例は少ない。Sb は急性, 慢性の毒性が知られており, 我が国では 1993 年に, B, Mo, Ni と共に, 公共用水域の水質環境基準に要監視項目として指針値 (0.002 mg/l) が設定された。今後, これらの元素は, 環境基準項目として基準値が設定されると考えられるため, 廃棄物の埋立判定基準 (環境庁告示 13 号法による溶出試験) においても規制される可能性がある。既に, Osako ら<sup>10)</sup>は都市ごみ焼却飛灰中の Sb の溶出特性を検討し, その高い溶出能を指摘している。又, 貴田<sup>11)</sup>は都市ごみ焼却飛灰中の B の溶出能を報告している。

Table 7 Analytical results of municipal waste incineration fly ashes

Element	Sample							
	A	B	C	D	E	F	G	H
As(mg/kg)	36	33	24	28	22	37	54	26
Cd(mg/kg)	120	81	110	56	71	120	350	140
Cr(mg/kg)	210	240	370	320	470	600	590	220
Ni(mg/kg)	33	40	36	49	56	73	37	29
Pb(mg/kg)	3200	3200	2900	1900	2700	3600	6600	3300
Sb(mg/kg)	290	380	380	210	210	310	680	450

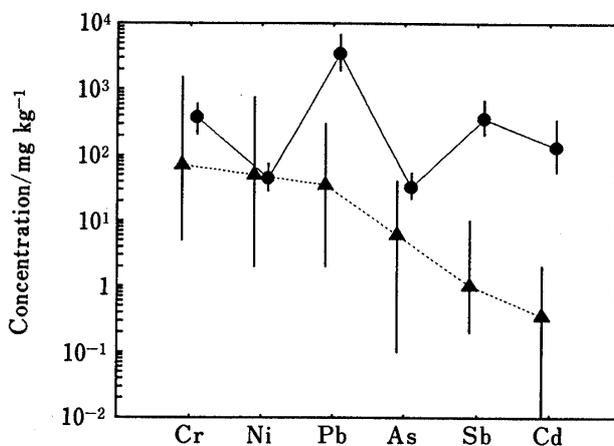


Fig. 1 Concentration of six elements in municipal waste incineration fly ash and soil

●: municipal waste incineration fly ash; ▲: soil

今後, 廃棄物中に含まれる各種有害元素の溶出特性を検討する上で, 含有量の迅速分析の必要性は, 更に高まるものと考えられる。

(1996年2月, 第17回全国都市清掃  
会議研究発表会において一部発表)

### 文 献

- 1) 大迫政浩, 町田直美, 井上雄三, 田中 勝, 加藤直幸, 欧陽 通, 岩島 清: 廃棄物学会第6回研究発表会講演論文集, p. 735 (1995).
- 2) 今井 登: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **36**, T41 (1987).
- 3) K. H. Karstensen, W. Lund: *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 357 (1989).
- 4) 原口紘彦, 久保田正明, 森田昌敏, 宮崎 章, 不破敬一郎, 古田直紀: "ICP 発光分析法", 日本分析化学会編, 機器分析実技シリーズ, p. 79 (1988), (共立出版).
- 5) B. Griepink, H. Muntau: BCR information, Report EUR9664EN, p. 25 (1984).

- 6) 山重 隆, 山本 学, 重富康正, 山本勇麓: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **34**, 646 (1985).
- 7) 浅見輝男, 茅野充男訳: “環境無機化学—元素の循環と生化学—”, p. 68 (1983), (博友社); H. J. M. Bowen: “*Environmental Chemistry of the Elements*”, (1979), (Academic Press Inc., London).
- 8) 酒井伸一, 水谷 聡, 高月 紘, 岸田拓郎: 廃棄物学会論文誌, **6**, 225 (1995).
- 9) 金子栄廣, 山口 稔: 廃棄物学会論文誌, **5**, 45 (1994).
- 10) M. Osako, N. Machida, M. Tanaka: Proceedings of Seminar on Cycle and Stabilization Technologies of MSW Incineration Residue, p. 173 (1996), (Kyoto).
- 11) 貴田晶子: 廃棄物学会第 6 回研究発表会講演論文集, p. 750 (1995).

---

### 要 旨

都市ごみ焼却飛灰中のヒ素, アンチモン, クロム, カドミウム, ニッケル及び鉛を ICP-AES で迅速定量するための試料迅速前処理法としてマイクロ波加熱分解法 (MWD) を検討した. MWD は塩酸-硝酸-フッ化水素酸と過塩素酸-硝酸-フッ化水素酸の 2 種類の混酸について検討を行い, メタホウ酸リチウムによるアルカリ融解法も検討した. 有効性を確認するため 2 種類の環境標準試料 (BCR No176, NIST 1633b) を用いた. 塩酸-硝酸-フッ化水素酸による MWD では, BCR No 176 の分析の場合, クロムを除く 5 元素について, ほぼ満足する結果が得られた. クロムを定量するためには, 残留物をアルカリ融解する必要があった. 過塩素酸-硝酸-フッ化水素酸による MWD では, アルカリ融解法と同様に 6 元素について満足する結果が得られた. 過塩素酸-硝酸-フッ化水素酸による MWD は, ICP-AES のための迅速な試料前処理法であり, 実試料の分析に応用した.