

GF-AASによる鋳物工場から発生するダスト中の鉛の定量*

根守 章**、佐々木 秀幸**、鈴木 一孝**、
酒井 晃二**

黒鉛炉原子吸光光度法（以下GF-AAS）による鋳物工場から発生するダスト中の鉛の定量法について試料の溶液化及び測定条件等について検討した。その結果、試料の分解にはテフロンピーカーを用い、HF・過塩素酸-混酸でほぼ分解することが分かった。一方、灰化温度は約700℃、原子化温度は約2,200℃が最適であった。また、波長283.3nmにおける検量線は0~0.4ppmの範囲では原点を通る直線が得られ、その勾配は標準添加法の検量線ともほぼ一致した。検討した方法によりダスト中の鉛を変動係数5%以下の精度で定量することができた。

キーワード：ダスト、鉛、黒鉛炉原子吸光光度法。

Determination of Lead in Foundry Dust with Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

NEMORI Akira, SASAKI Hideyuki, SUZUKI Kazunori
and SAKAI Kouji

Determination of lead in foundry dust with graphite furnace atomic absorption spectrometry(GF-AAS) is investigated. Samples are well dissolved with mixed acid of hydrofluoric acid and perchloric acid. The established operating conditions of GF-AAS are as follows; ashing temperature is 700℃, atomizing temperature is 2,200℃ and wavelength is 283.3nm. And these conditions give sufficient results on determination of lead in foundry dust and an analytical curve which coincidents with the origin and approximately a straight line within the range from 0 to 0.4ppm and well fitted an analytical curve of the standard addition method. Lead in the dust is quantitatively analyzed with high accuracy to a coefficient of variation less than 5%.

key words : dust, lead, graphite furnace atomic absorption spectrometry

1 結 言

鋳物工場等から排出される産業廃棄物（ダスト等）の有効利用はまれで、その一部はセメントの原料として利用されているものの、ほとんど廃棄されている。しかし、これらダスト等の性状を把握することにより、再利用がはかれるものと考え、数種ダスト中鉛の定量法につき種々検討した。GF-AASはフレーム原子吸光法（以下F-AAS）や誘導結合プラズマ発光分析法（以下ICP）等で検出感度の低い鉛元素等の微量元素の高感度分析法として知られている。GF-AASによる鉛の定

量法は、湾低質¹⁾、高純度亜鉛中²⁾および極微量の銅合金中³⁾について報告されている。しかし、鋳物工場等から生ずる産業廃棄物（ダスト等）中の鉛の定量法について詳細な報告は見当たらない。本法ではGF-AASによる鋳物ダスト中の鉛定量検討結果について報告する。

2 装置・試薬及び試料

2-1 装置

GF-AASは日立170-70型ゼーマン原子吸光分光光度計。光源には日立製鉛中空陰極HLA-Aを試料の注

* 高精度化学分析技術の開発（第2報）

** 化学部

入にはエッペンドリフ社製のマイクロピペットを用いた。

2-2 試薬及び試料調整

鉛標準液は市販の原子吸光用標準原液 (1,000ppm) (関東化学製) を用い、その他の試薬は市販の特級試薬および原子吸光用標準原液を調整して用いた。

試料は鋳物工場から生ずるダスト4種類について、3mmのフルイを通過したものを珪乳鉢で粉碎し試料に供した。

3 実験方法及び結果

3-1 基礎実験操作

50mlメスフラスコに一定量の鉛標準溶液を取り、これに必要に応じて酸及び金属塩類を添加し、水で定容とする。この溶液をマイクロピペットで黒鉛炉に注入し、Ar-gasを流しながら、乾燥、灰化、原子化を行い3回の測定平均から吸光度を求めた。また、空試験からこれを補正する

3-2 測定条件の検討

3-1の基礎実験操作に従い、鉛 0.3ppm の溶液を用いて乾燥(以下 Dry), 灰化(以下 Ash), 原子化(以下 Atom)過程及びアルゴンガス流量等の吸光度に及ぼす影響について検討した。

乾燥過程：乾燥電流値(温度)5~20A(約 20~120 °C)および乾燥時間 20~40 秒の範囲では吸光度の変化は見られなかった。

灰化過程：灰化時間 30 秒とし灰化電流値(温度)25~100A(約 150~1,040 °C)の範囲で、検討した結果を図1に示す。図1より灰化電流値(温度)50~75A(約 400~700 °C)の範囲で一定、且つ最大値の吸光度を示す。

また、灰化時間を 60 秒とし測定した結果、灰化時間 30 秒時の吸光度より 60A 付近から約 5~15 %の吸光度の減少が見られる。これは鉛の融点が高い(327 °C)ことから灰化時間が長ければ鉛の一部が融解し、黒鉛炉内に拡散するため、原子化時の有効黒鉛炉内鉛濃度が低くなり散逸するためと考えられる。

原子化過程：図2に原子化電流値(温度)を 125~270A(約 1,350~2,650 °C)の範囲で検討した結果を示す。

図2より原子化電流値 125A(約 1,350 °C)では原子化温度が不十分で 225A(約 2,200 °C)付近で最大の吸光度を示し、それ以上では吸光度は約 10 %程度減少する。

これは鉛の沸点が 1,750 °Cのため 2,200 °C以上になると原子化はされるものの、高温で瞬時に原子化が行われるため黒鉛炉注入口等から飛散するものと推察される。

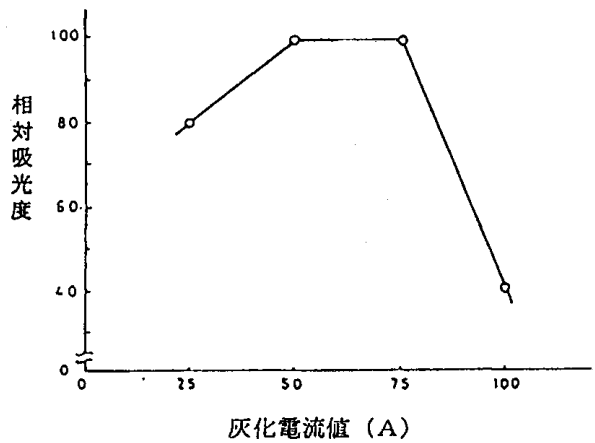


図1 吸光度に及ぼす灰化電流値の影響

D r y : 15A - 20sec. A s h : 30sec.

A t o m : 225 A - 5sec.

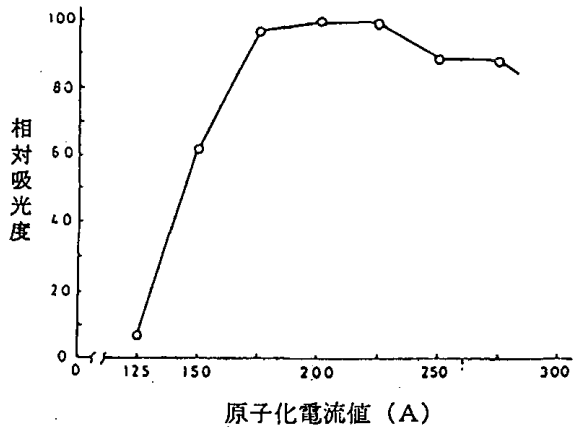


図2 吸光度に及ぼす原子化電流値の影響

P b : 0.3ppm

D r y : 15A - 20sec. A s h : 75A - 30sec.

A t o m : 5sec.

アルゴンガス流量：アルゴンガス流量を 0.5~4.0l/minの範囲で変化させ検討した。

その結果、大きな変化はないものの、鎌田ら⁴⁾の報告と同様な傾向を示す。即ち Ar-gas 流量が少ないと原子化(高温)した際に黒鉛炉の一部が燃焼し、その時発生する二酸化炭素等のガスによる光の散乱や吸収によって吸光度の再現性が悪い、また流量の多い 4.0l/min.付近では原子化された鉛蒸気が Ar-gas によって吸光度が減少する。一方、少ない Ar-gas 流量では、黒鉛炉の消耗が大きいことから Ar-gas 流量は 2.5l/min とした。次に波長、スリット及びランプ電流値について検討した結果、波長 283.3nm は 217.0nm に対して約 75 %のピーク値を示しもののベースが安定で、その他の吸収波長ではピーク値を示さなかった。以上検討した結果から波長は 283.3(nm), ランプ電流値は 7.5(mA), スリットは 2,

Dryは 15A-20Sec., Ashは 75A-30Sec., Atomは 225A-5Sec., Ar-gas 流量は 2.5(l/min.), 試料注入量は 10.0(μ l)のように測定条件を設定した。

3-3 試料の溶解及び溶出試験

ダスト等の溶解法としてアルミナ又ニッケル坩堝を用い過酸化ナトリウム等で溶解する方法⁵⁾が一般的に知られている。今回これより操作の容易な酸による試料(0.5g)の3溶解方法について検討した。

第一はビーカーに試料を取り、塩酸又は塩酸に硝酸を加えて加熱分解を行った結果試料中の鉛 $9.3 \pm 2\%$ が溶解することが分かった。

第二は加圧酸分解容器に試料を入れ塩酸を加え250°C 3時間で処理すると試料中の鉛 $9.5 \pm 2\%$ が溶解することが分かった。

第三はテフロンビーカーで試料にフッ酸、塩酸、硝酸及び過塩素酸を加え白煙処理することにより試料中の鉛は 100%溶解することが分かった。本実験ではこの方法で試料溶解を行うこととした。

しかし、この方法はカーボンが残存するため濾過を行う必要がある。一方、溶出試験溶液の調整は公定法(環境庁告示第13号)に準じた。即ち広口 200ml メスフラスコに試料 20g を取り、水で定容とし毎分 200 回転で6時間スターラーで攪拌後、乾燥濾紙で濾過。濾液を検液とした。

この方法で、鋳物工場から発生するダスト4種類について溶出試験を行ったところ試料 No.B-2 のみが基準値以下であるが 0.29ppm の鉛が溶出された。

次に pH を変化させての溶出試験を試みた結果を表1に、試料の組成概要値を表2に示す。

表1 pHの変化による溶出試験

試料名	No.A	No.B-1	No.B-2	No.B-3
Pb(ppm)	0.00	0.00	0.00	0.00
(pH)	(5.5)	(8.9)	(8.5)	(7.3)
Pb(ppm)	0.00	0.00	1.90	0.00
(pH)	(4.7)	(7.0)	(4.3)	(5.5)

No.A: 社鋳物工場ダスト, No.B-1~3: B 社鋳物工場ダスト

表2より鋳物工場から生ずるダストはアルカリ側を示し、また、強熱減量でプラスを示す試料もある。強熱減

量でのプラスの値は試料中の金属鉄等が酸化されたためと考えられる。

表2 成分概要値 (%)

試料名	No.A	No.B-1	No.B-2	No.B-3
ig.loss	+2.4	20.0	+1.3	10.6
SiO ₂	74.1	43.0	78.7	71.8
Fe ₂ O ₃	18.9	15.5	15.4	2.8
Al ₂ O ₃	5.2	4.5	4.6	8.8
TiO ₂	0.2	0.2	0.09	0.11
CaO	0.7	8.0	0.57	1.3
MgO	0.7	3.0	0.8	1.9
S	0.52	0.74	0.06	0.20
pH	9.1	10.3	7.7	10.9

3-4 酸濃度の影響

1.0 Nまで種々の酸濃度と吸光度の関係について検討した結果を図3示す。

図3より塩酸では影響はなく、硝酸で0.7 N付近から吸光度は減少し、過塩素酸、リン酸については図3に示すような影響がみられるので測定試料液では過塩素酸等の酸を除去する必要がある。

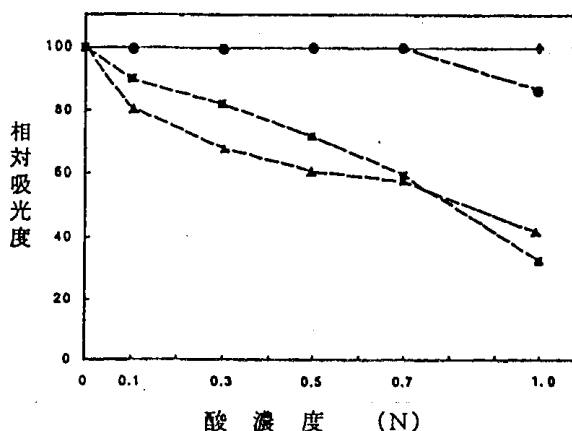


図3 吸光度に及ぼす酸濃度の影響

◆: 塩酸, ●: 硝酸, ■: 過塩素酸, ▲: リン酸

3-5 有機溶媒による吸光度の影響

一般にF-AASでは高感度を得るため有機溶媒による増感効果が利用されている。^{6), 7), 8), 9)}

鉛の感度は特に低い、そこで鉛を4-メチル-2-ペンタノールで抽出¹⁰⁾後、グラファイトキューベットとハイグラファイトキューベットの2種類の黒鉛炉による増感効果について検討した。

しかし、前者では有機溶媒のピーク値は水溶液に比較して低値を示し、又、後者では有機溶媒のピーク値は水溶液の約半分のピーク値を示した。これは札川ら¹¹⁾の指摘によれば水溶液では黒鉛炉中で溶液が球状となり、小さな面積上で蒸発固化するが、有機溶媒の場合には溶液が広くひろり加熱が均一でなく、特にバイオグラファイトキューベットで顕著にこの現象が起こるためと考えられる。

3-6 検量線及び添加実験

3-1の測定条件操作により、鉛標準液を段階的に取り検量線を作成し検討した結果、0-0.4ppmの範囲で原点を通る直線が得られた。

次に鉛は原子化温度が低い場合、アルミニウムやベリリウム等の干渉が報告されている。¹²⁾そこで試料NoAとNoB-2の溶液を50mlメスフラスコに各々一定量を分取し、一方に鉛0.01mgを添加し、他は鉛のみ0.01mg/50mlとし干渉について検討した。その結果、共存元素の影響は認められなかった。

4 実試料の定量

4-1 分析操作

試料(0.5~1.0g)をテフロンピーカーに取りフッ酸約20mlと混酸約20ml少量の過塩素酸を加え、砂浴上(250~300℃)で加熱分解し白煙処理を行い、冷却後少量の塩酸(1+1)を加え白煙が出なくなるまで加熱し、過塩素酸を除去し塩酸(1+1)約20mlを加えて溶解し、一定量(必要に応じて濾過)とする。この溶液を用いて確立した測定条件に従い測定し、同時に空試験を行い補正し、検量線から濃度を求める。

4-2 分析結果及び繰り返し精度

確立した分析操作に従いダスト4種類の分析結果を表3に示す。又、試料NoAとNoB-2について繰り返し精度(n:5)を求めたところ変動係数5%以下の精度で定量することができた。

表3 分析結果 (ppm)

	No. A	No.B-1	No.B-2	No.B-3
Pb	3.20	74.4	9.20	17.2

5 結語

GF-AASによる鋳物工場から生ずるダストの鉛の

定量法について検討した。

その結果、試料の溶解にはテフロンピーカーを用いてフッ酸、過塩素酸及び混酸で加熱白煙処理後、塩酸を用い過塩素酸を除去する必要がある。

又、乾燥過程では大きな変化は見られなかったが、灰化過程で約700℃、原子化過程で約2,200℃の条件が最適であることが分かった。

溶出試験を試みた結果では、試料がアルカリ性を示し、ほとんどの試料で鉛は溶出されなかったがpHを酸性側にする事によって鉛が溶出される試料もあった。

確立した方法でダスト中の鉛の定量を行ったところ、変動係数5%以内で定量することができた。

最後にご協力頂いた金属材料部瀬川主任専門研究員及び化学部所属の研究員に感謝致します。

文献

- 1) 平田静子：分析化学，28，503 (1979)
- 2) 札川紀子，日置昭治，久保田正，川瀬晃：分析化学，35，T62(1986)
- 3) 広川吉之助，高田九二雄：分析化学，29，675(1980)
- 4) 鎌田俊彦，熊丸尚宏，山本勇麓：分析化学，24，89(1980)
- 5) 新版 鉄鋼化学分析書全書，日刊工業新聞社 9，259(1963)
- 6) 河野隆年，分析化学，22，1017(1978)
- 7) 池田重良，厚谷郁夫：分析化学，13，1147(1964)
- 8) 飯田忠三，名倉正人：分析化学，17,17(1978)
- 9) 根守章，小向隆志，菅原隆志，河野隆年：岩工試報，30，125(1989)
- 10) 河野隆年，根守章：分析化学，24，419(1975)
- 11) 札川紀子，川瀬晃：分析化学，27，37(1978)
- 12) 保田和雄，長谷川敬彦：原子吸光分析，講談社 170(1973)