

フレイム原子吸光法による廃油処理業者から生ずる 焼却灰中のクロムの定量*

根守 章**、佐々木 秀幸**、瀬川晃児***、

フレイム原子吸光法による廃油処理業者から生ずる焼却灰中のクロムの定量法について、試料の溶液化及び測定条件等を検討した。その結果、試料の分解は石英ピーカーを用い、電気炉で約500℃で加熱しカーボンを除去後、酸分解を行った。又、アセチレン圧は0.055MPa付近で最高の吸光度を示すが、鉄等の妨害元素は酸化後分離する必要があった。検量線は0~1ppmの範囲で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焼却灰中のクロムを変動係数5%以下の精度で定量することができた。

キーワード：燃焼灰、クロム、フレイム原子吸光光度法。

Quantitative Analysis with Flame Atomic Absorption Spectrometry for Chromium in Incinerated Ash of Residue from Oil Reclaiming System

NEMORI Akira, SASAKI Hideyuki and SEGAWA Koji

Dissolution method and analytical conditions of flame atomic absorption spectrometry(F-AAS) were studied in quantitative analysis for chromium in incinerated ash of residue from an oil reclaiming system. The ash was heated in electric furnace at 500 degree C to remove carbon then decomposed with acid. The sample was hold in quartz glass beaker during the oxidation process. Maximum absorbance was measured in condition of acetylene pressure of 0.054MPa. Interfering substances like Fe were separated after oxidation for high accuracy. An analytical curve which coincidents with the origin and approximately a straight line in concentration range, 0 to 1ppm, was given and well fitted an analytical curve of the standard addition method. Chromium in the ash was quantitatively analyzed with high accuracy to a coefficient of variation less than 5%.

key words: incinerated ash, chromium, flame atomic absorption spectrometry

1 結 言

廃油は再生され燃料油として使用されているが、再生処理工程で残渣が生じ、これらの残渣は焼却し焼却灰として最終処分場へ埋め立て処分される。しかし、焼却灰中には有害元素が含まれていると予想されることなどからその性状を把握する必要がある。今回フレイム原子吸光法を用い有害元素であるクロムの定量について検討した。フレイム原子吸光法によるクロムの定量は数多くの試料で行われているが、金子は都市ごみの焼却灰飛中¹⁾、遠藤等は鉄鉱石中²⁾について報告している。しかし、廃

油処理業者から生ずる焼却灰中の詳細なクロム定量法についての報告は見当たらない。本報ではフレイム原子吸光法でクロム分析に有効とされる多燃料フレイムを利用した。この焼却灰中のクロムを定量のため種々検討したのでそれについて報告する。

2 装置・試薬及び試料

2-1 装置

原子吸光装置は日立170-10型フレイム原子吸光分光光度計である。光源には日立製クロム中空陰極HLA-Aを使

* 高精度化学分析技術の開発(第3報)

** 化学部 *** 金属材料部

用した。吸光度計は日立 U-2000 形分光光度計を用い、セルは光路長 1 cm を用いた。

2-2 試薬及び試料調整

3 価のクロムの標準溶液は硝酸クロムの 9 水塩から、6 価のクロムの標準溶液は重クロム酸カリウムの試薬から各々調整した。その他の試薬は市販の特級、化学用試薬及び原子吸光用標準原液を適宜調整して使用した。

試料は廃油処理業者から生ずる焼却灰を 3 mm のフルイを通過したものを瑪瑙乳鉢で粉碎して試料に供した。

3 実験方法及び結果

3-1 基礎実験操作

100ml メスフラスコに一定量のクロム標準溶液を取り、これに必要なに応じて酸及び金属塩類を添加し、水で定容とする。この溶液を用いて種々検討した。

3-2 吸光度に及ぼすアセチレン圧 (量) の影響

フレイム原子吸光法でクロムを定量する場合、二酸化窒素-アセチレンフレイムを用いるのが一般的に知られているが、高温バーナの汚染 (カーボンの付着) 等が著しいので連続的に測定する場合好ましいとは言いがたい。

そこで安定なクロムの原子吸光現象を促進するといわれる多燃料フレイムによる測定を行った。即ち 3 価及び 6 価のクロムの 1 ppm 溶液を用いてアセチレン量 (圧) を変化させ吸光度に及ぼす影響について検討した結果を図 1 に示す。図 1 からアセチレン量 (圧) は 0.054 MPa 付近で最高の吸光度を示した。又、クロムの価数の変化による吸光度の影響は見られなかった。

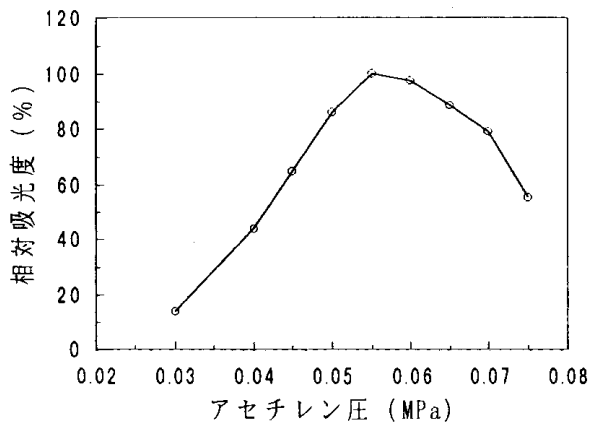


図 1 吸光度に及ぼすアセチレン圧の影響

Cr : 0.1mg/100ml

3-3 試料の溶解及び溶出試験

焼却灰、ダスト等の溶解法として既報³⁾の方法が一般的に知られているが、今回の試料はカーボンを多く含んでいるため、これを除く必要があったので加熱による除去法について検討した。予備試験として二個の石英ビーカーに既報³⁾の方法で精製した煤を各々 0.01g を取り、次に 3 価及び 6 価のクロムの標準溶液を 0.1mg 加え乾燥後、電気炉で約 500℃ まで昇温、冷却後クロムを酸で抽出し温度によるクロムの揮散について検討した結果、揮散は認められなかった。一方、クロムは酸分解の際、塩酸等によって塩化クロミル (CrO₂Cl₂) となって揮散する事が知られているので、3 価及び 6 価の各々クロム 0.1mg を用い、1) 塩酸+硝酸+過塩素酸, 2) 硝酸, 3) 塩酸, 4) 塩酸+硝酸, 5) 過塩素酸の 5 種類の酸分解 (乾固) による揮散の有無について検討した結果、1) 塩酸+硝酸+過塩素酸, 5) 過塩素酸の場合 3 価及び 6 価のクロムは殆ど揮散した。また、4) 塩酸+硝酸では揮散は認められなかった。以上の結果から試料の溶液化は試料を石英ビーカーに取り電気炉で約 500℃ まで昇温し、カーボンを除き、塩酸と硝酸の混酸で分解し、不溶分は白金ルツボを用い、フッ酸処理を行い主液へ戻して試料液とする。次に溶出試験を行い溶液の調整は公定法 (環境庁告示第 13 号) に準じた。即ち既報³⁾のとおり行い検液とした。その時の検液の PH は 10.4 でアルカリ性を示した。これは試料中にカルシウムが多く含んでいるためと考えられる。表 1 に試料の成分概要値を示す。但し TiO₂ は既報³⁾の方法で測定した。

表 1 成分概要値 (%)

ig, loss	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	S
16.0	16.0	17.8	9.2	1.3	22.0	1.8	8.4

3-4 酸及び共存元素の影響

種々の酸濃度と吸光度の関係について 1.5N までの範囲で検討した。酸添加により吸光度は増加するが、硝酸では 0.1N~1.5N の範囲で吸光度の増加量が一定であった。次に干渉抑制剤としてストロンチウムを添加し、酸濃度による影響について検討した結果、塩酸では酸濃度の増加にともない吸光度は減少傾向を示した。硝酸, 燐酸, 過塩素酸では殆ど影響が見られないが、硫酸では白濁沈殿が生じた。次に共存元素の影響について検討した。クロム 1ppm 溶液の吸光度を 100 とし、この溶液に単独で各元素 5mg 添加した時と、一方にはクロム 1ppm 溶液にストロンチウム 2,000ppm を加えた溶液の吸光度を 100 とし、この溶液に単独で各元素 5mg を加えた時の吸光度にあ

える影響について検討した。その結果を鉄については図2に、その他の元素については表2に示す。図2、表2から全体的に干渉抑制剤(Sr)の効果は見られるものの鉄、チタン等は分離除去が必要であった。

表 2 共存元素の影響

	添加量 (mg)	注1)SS (相対吸光度)	注2)SS+S r (相対吸光度)
		100.0	100.0
Al	5	95.0	81.5
As	5	100.0	100.0
Bi	5	117.3	98.0
Ca	5	100.0	100.0
Cd	5	138.0	100.0
Co	5	100.0	100.0
Cu	5	147.8	100.0
Ge	5	163.5	86.7
La	5	178.2	93.0
Li	5	158.0	100.0
Mg	5	130.0	98.0
Mn	5	147.0	100.0
Mo	5	126.0	100.0
Ni	5	43.5	100.0
Pb	5	100.0	100.0
Se	5	100.0	92.0
Sb	5	100.0	100.0
Tl	5	153.5	96.5
Ti	5	98.5	41.3
V	5	128.0	100.0
W	5	126.0	95.0
Zn	5	153.0	100.0
Zr	5	138.5	62.0

注1) SS : Cr0.1mg/100mlの吸光度を100とし、この溶液に単独に各元素5mg添加した時の相対吸光度で表示したもの。

注2) SS : Cr0.1mg+Sr20mg/100mlの吸光度を100とし、この溶液に単独に各元素5mg添加した時の相対吸光度で表示したもの。

3-5 検量線及びくりかえし精度

3-1の基礎実験操作により、クロム標準溶液を段階的に取り、検量線を作成し検討した結果、0~1 ppm の範囲で原点を通り直線が得られた。

次にクロムはフレイム原子吸光法で定量する場合、鉄、チタン等が干渉¹⁾の大きい元素であることが知られている。そこでクロム0.1mg、鉄5mg、チタン5mg、アルミニウム5mg / 100mlの混合溶液を用い、過マンガン酸

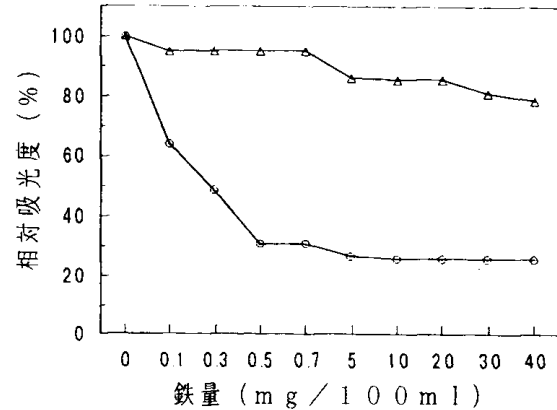


図 2 吸光度に及ぼす鉄の影響

○ : Cr 0.1mg/100ml
△ : Cr 0.1mg+S r 20mg/100ml

カリウムで酸化し、アンモニア水でアルカリ性とし、妨害元素から分離、くりかえし精度(n:5)を求めたところ変動係数5%以下の精度で定量する事が出来た。

4 実試料の定量

4-1 分析操作

試料(0.5~1.0g)を石英ビーカーに取り電気炉で約500℃まで徐々に昇温し、カーボンを除いた後、電気炉から取り、硝酸と少々塩酸を加えて、ほぼ乾固するまで加熱分解し、冷却後硝酸(1+1)約30ml加えて溶かし濾過する。残分は白金ルツボを用いてフッ酸処理を行い残渣は硝酸(1+1)約10mlで溶かし主液へ加え過マンガン酸カリウムで酸化し、アンモニア水を加え沈殿を生成し濾過する。濾液を硝酸で中和し定容として試料液とする。試料液から適当量分取し、ストロンチウム約2,000ppm、硝酸約0.5Nになるように加え定容とし、検液とする。検液を用いてアセチレン圧5.4MPaで測定し、検量線からクロムの濃度を求める。

4-2 定量結果

検討した方法に従い定量した結果、全クロムとして76.0ppm 含まれていることが分かった。

5 結語

フレイム原子吸光法による廃油処理業者から生ずる焼

却灰中のクロムの定量法について検討した。

その結果、試料中に多量のカーボンが含まれているので石英ビーカーに試料を取り電気炉で約500℃まで昇温し除く必要があった。また、試料の分解には混酸(塩酸+硝酸)による方法が好ましく、単独の塩酸、過塩素酸では揮散現象が生じ適当でないことがわかった。一方、鉄等の影響を減少するため干渉抑制剤を用いるとチタンで逆に吸光度が減少するため、クロムを酸化後、鉄、チタン等を沈殿分離する必要があった。溶出試験を行った結果、試料中にカルシウムが多く含んでいるため溶出液はアルカリ性(PH:10.4)を示し、全クロムとして0.46ppm(規制値:Cr⁺⁺として1.5ppm以下)溶出されることが分かった。

最後にご協力頂いた化学部の研究員に感謝致します。

文 献

- 1) 金子栄廣: 廃棄物学会論文誌, Vol. 8 No. 7. p. 321-326, (1997)
- 2) 遠藤芳秀, 畑俊彦, 中原悠紀: 分析化学, 18, 833(1969)
- 3) 新版 鉄鋼化学分析全書, 日刊工業新聞社 9259(1963)
- 4) 根守章, 小向隆志, 佐々木英幸, 河野隆年: 岩工試報, 28, 27(1987)
- 5) 根守章, 佐々木秀幸, 鈴木一孝, 酒井晃二: 岩手工技セ研報, 4, 81(1997)
- 6) 根守章, 佐々木秀幸: 岩手工技セ研報, 1, 53(1996)
- 7) 長谷川敬彦, 保田和雄: 原子吸光分析, 158(1973) (講談社)