

## (VI) 大気中のクロム測定法について

### Determination of Chromium in Air-borne Particulates

大淵康彦

#### 1 まえがき

原子吸光光度法を用いてクロムを測定する場合は、検液を直接噴霧したフレイム中に導入し、その濃度（ピーク）か測定できる量（高さ）であれば、それが一番迅速かつ操作がきわめて簡単な方法である。しかし、感度や共存イオンの干渉等に問題があるといわれ、現在は、溶媒抽出法が盛んである。著者は、直接法の欠点のみきわめ、また、抽出法及び比色法との検討も合わせて行ない、直接法で測定が可能であるという結果が得られたので報告する。

#### 2 装置

原子吸光分析装置：スリースロット式バーナー（光路長10cm）、ワンスロット式バーナー（光路長5cm）付、日立508型を用い、光源は、日立中空陰極ランプHLA-3型、フレイムは、空気-アセチレンと亜酸化窒素-アセチレンを使用した。

#### 3 実験および結果

##### 3.1 測定条件の検討

CR (VI) 標準溶液を用いて、最良の測定条件を決定するため、波長 357.9nm、スリット幅 EN 2、EX 3 とし、電流値、空気-アセチレン流量、亜酸化窒素-アセチレン流量およびバーナー位置と吸光度の関係をみた。

##### 3.1.1 ランプ電流

Fig 1 のとおり、ランプ電流が 8 mA 付近で吸光度は最大となる。

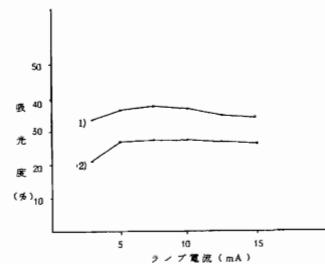


Fig 1 (1) アセチレン 4.0 l/min, 空気 12.0 l/min, バーナー高さ 2.0 mm  
(2) アセチレン 4.0 l/min, 空気 14.0 l/min, バーナー高さ 1.0 mm

##### 3.1.2 空気および亜酸化窒素-アセチレン流量

Fig 2 のとおり、空気流量とアセチレン流量とに一定の関係があり、炎の状態からみて、空気流量 14.0 l/min (酸化炎)、12.0 l/min (還元炎)、とアセチレン流量 4.0 l/min を代表させることにした。また、溶媒抽出では、DDTC-MIBK 法を Fig 3、TOA-MIBK 法を Fig 4 に示し、共に空気流量 14.0 l/min、アセチレン流量 1.5 l/min に代表させた。亜酸化窒素-アセチレンフレイムでは、バーナーがワンスロットであるため、アセチレン流量 A l/min に対し亜酸化窒素流量 A + 2 l/min 以外はカーボンの付着等によりフレイムの安定性が悪くなった。また、溶媒抽出では、亜酸化窒素流量 A + 1 l/min であった。

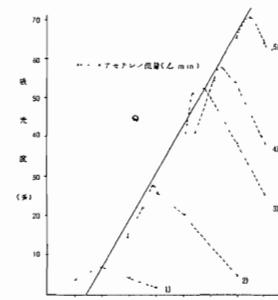


Fig 2 アセチレン流量 (1) 4.0 l/min, (2) 3.0 l/min, (3) 2.0 l/min

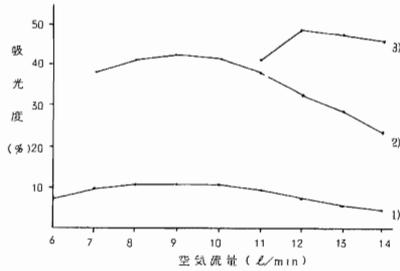


Fig 5 DDTC-MIBK法  
アセチレン流量 1) 1.0 L/min, 2) 1.5 L/min  
3) 2.0 L/min

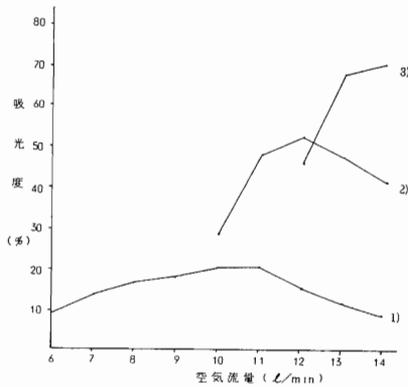


Fig 4 TOA-MIBK法 アセチレン流量 1) 1.0 L/min  
2) 1.5 L/min, 3) 2.0 L/min

### 3.1.3 バーナー位置

Fig5とおりに、酸化炎で10mm、還元炎で20mm付近が最大吸光を示す。また、溶媒抽出での結果をFig 6、亜酸化窒素-アセチレンフレームでの結果をFig7に示す。

設定した測定条件をまとめるとTable 1のとおりである。

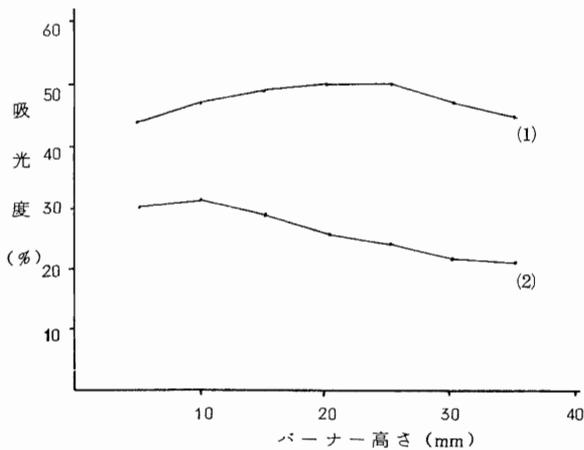


Fig 5 (1)還元炎: アセチレン4.0 L/min, 空気 12.0 L/min  
(2)酸化炎: アセチレン4.0 L/min, 空気 14.0 L/min

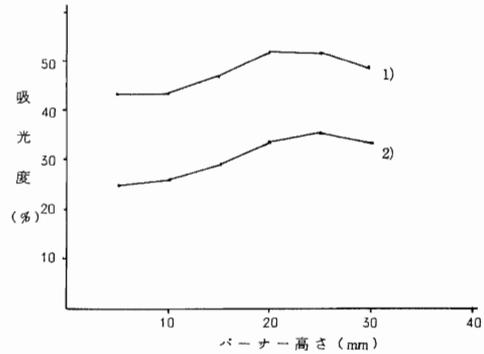


Fig 6 1)TOA-MIBK法: アセチレン1.5 L/min  
空気 12.0 L/min  
2)DDTC-MIBK法: アセチレン1.5 L/min  
空気 12.0 L/min

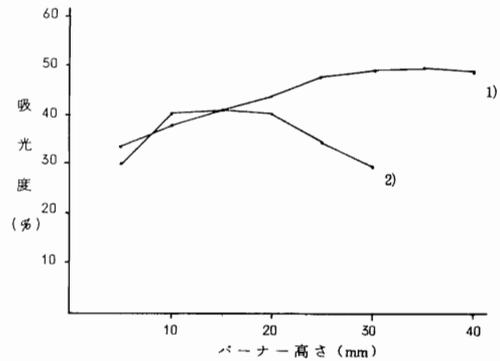


Fig 7 1)MIBK抽出: アセチレン5.0 L/min  
亜酸化窒素6.0 L/min  
2)直接法: アセチレン5.0 L/min  
亜酸化窒素7.0 L/min

Table 1

	直 接 法		溶媒抽出法		
	酸化炎	還元炎	亜酸化窒素-アセチレン	酸化炎	酸化炎
波 長	3579 A°	3579 A°	3579 A°	3579 A°	3579 A°
電 流	8 mA	8 mA	8 mA	8 mA	8 mA
スリット	EN 2.E × 3	EN 2.E × 3	EN 2.E × 3	EN 2.E × 3	EN 2.E × 3
空気流量	14.0 $\frac{\text{L}}{\text{min}}$	12.0 $\frac{\text{L}}{\text{min}}$	—	—	14.0 $\frac{\text{L}}{\text{min}}$
亜酸化窒素流量	—	—	7.0 $\frac{\text{L}}{\text{min}}$	6.0 $\frac{\text{L}}{\text{min}}$	—
アセチレン流量	4.0 $\frac{\text{L}}{\text{min}}$	4.0 $\frac{\text{L}}{\text{min}}$	5.0 $\frac{\text{L}}{\text{min}}$	5.0 $\frac{\text{L}}{\text{min}}$	1.5 $\frac{\text{L}}{\text{min}}$
バーナー位置	10mm	20mm	15mm	30mm	25mm

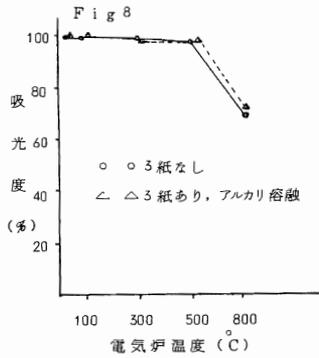
## 3.2 前処理の検討

### 3.2.1 灰化温度

電気炉を用いて灰化処理温度とクロムの回収率を見るため、次のような実験を行った。

(1) 灰化用試料A (口紙なし): 白金皿にクロム量として 500mgとなるように、クロム標準液を滴下後赤外線ランプを用いて汚染のないように注意しながら乾燥した。このものについて灰化温度を変化させて灰化操作を行った。

(2) 灰化用試料B (口紙上に滴下) : 東洋口紙製の大気粉じん用口紙、GB 100Rの $\frac{1}{4}$ 枚を白金皿に入れ、クロム量として 500mgを滴下後、赤外線ランプを用いて乾燥した。灰化操作は(1)と同じ、ただし、ブランクを加えた。結果をFig 8 に示す。



### 3.2.2 アルカリ溶融処理と酸処理

昭和50年度より埼玉県の大気保全課で行なわれた県内の大気浮遊粉じん中の重金属調査の試料をもとにクロムの前処理の検討を行った。その結果をTable IIに示す。

Table II 測定場所及びアルカリ溶融・酸処理値

No.	市町村名	a' アルカリ μg/ml 溶融	b' (μg/ ml) 酸処理	b/a × 100
1	川越市	0.0148	0.0079	53.4
2	熊谷市	0.0094	0.0066	70.2
3	川口市	0.0147	0.0091	61.9
4	浦和市	0.0175	0.0097	55.4
5	大宮市	0.0176	0.0118	67.0
6	所沢市	0.0118	0.0068	57.6
7	東松山市	0.0334	0.0261	78.1
8	春日部市	0.0217	0.0083	38.2
9	狭山市	0.0115	0.0067	58.3
10	上尾市	0.0133	0.0096	72.2
11	草加市	0.0224	0.0112	50.0
12	越谷市	0.0561	0.0412	73.4
13	戸田蔵市	0.0157	0.0089	56.7
14	入間市	0.0121	0.0070	57.9
15	和光市	0.0127	0.0070	55.1
16	幸手市	0.0225	0.0067	29.8
	平均			58.5

### 3.3 液性の検討

クロム(VI)の標準溶液に硝酸、塩酸、硫酸のおおの濃度の違う酸を用いて希釈溶液とし吸光度を求めた。その結果をFig 9、10に示す。また、酸濃度を0.5N硝酸溶液とし炭酸ナトリウムを加えたときの結果をTable

IIIに、実試料をFig 11に記した。0.7N炭酸ナトリウムを加えたのはクロム分析の前処理としてアルカリの溶融を行なうためである。

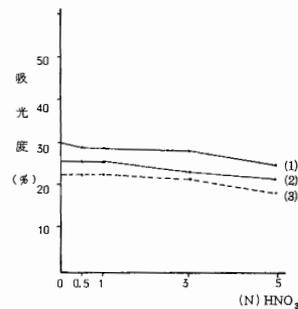
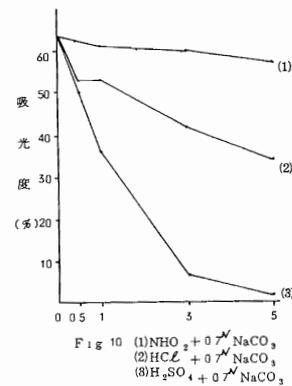
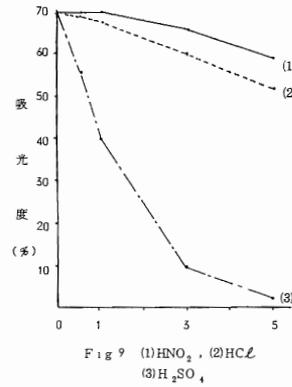


Table III

CR10 μg/ml	0.5N HNO <sub>3</sub>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.5%	10.70
1.0	10.40
5.0	10.10
10.0	9.50
20.0	8.30

### 3.4 共存イオンの影響

クロム(VI)の1 ppm溶液に種々のイオンを添加しTable Iの測定条件で吸光度を求めた。その結果をTable IIに示す。

Table IV 共存イオンによる影響

イオン	添加量 (ppm)	誤 差 ( % )		
		還元炎	酸化炎	高温 バーナー
Ca ( II )	100	-6.67	±0.00	± 0.0
Cd ( II )	100	±0.00	±0.00	± 0.0
Zn ( II )	100	±0.00	±0.00	± 0.0
Pb ( II )	100	±0.00	±0.00	± 0.0
Cu ( II )	100	±0.00	±0.00	± 0.0
Hg ( II )	100	-3.33	±0.00	± 0.0
Mn ( II )	100	-3.33	±0.00	± 0.0
Mo ( VI )	100	-17.60	±0.00	± 0.0
Co ( II )	100	-7.81	±0.00	± 0.0
Na ( I )	100	±0.00	±0.00	± 0.0
PO <sub>4</sub>	100	+1.89	±0.00	± 0.0
CR ( III )	—	+0.95	+1.44	± 0.0
Si ( IV )	100	±0.00	±0.00	± 0.0
Si ( IV )	500	-32.08	±0.00	± 0.0
V ( IV )	1	-1.92	±0.00	± 0.0
"	5	-15.48	±0.00	± 0.0
"	10	-19.23	-3.57	± 0.0
"	50	-23.08	-14.29	± 0.0
"	100	-24.58	-16.70	± 0.0
Mg ( II )	5	±0.00	±0.00	± 0.0
"	10	±0.00	±0.00	± 0.0
"	50	-6.41	-3.39	± 0.0
"	100	-11.54	-5.08	± 0.0
Al ( III )	5	-1.92	±0.00	± 0.0
"	10	-3.85	±0.00	± 0.0
"	50	-11.54	-8.05	± 0.0
"	100	-16.59	-8.05	± 0.0
"	500	-34.37	-18.64	± 0.0
Ni ( II )	1	±0.00	±0.00	± 0.0
"	5	+1.50	±0.00	± 0.0
"	10	+1.50	±0.00	± 0.0
"	50	-0.78	±0.00	± 0.0
"	100	-40.65	±0.00	- 2.5
Fe ( III )	10	-23.08	±0.00	± 0.0
"	50	-39.42	±0.00	± 0.0
"	100	-40.65	±0.00	± 0.0
"	500	-50.00	±0.00	- 3.7

CR ( VI ) 1 ppm

## 4 検討

## 4.1 直接法の最適条件

及川らは低温灰化処理におけるクロムの回収実験を行ない灰化時間の経過と共に回収率が減少していることを確認しているが、Fig 8 に示すように温度も 500℃ 以上であると損失が大きいくわかった。また、試料 A・B 共同じ様な回収率を示していることから、難溶な三酸化クロムが生じたのではなく、三酸化クロムの揮散損失か原因と思われる。

アルカリ溶融法を 100% とした場合、塩酸・過酸化水素抽出では、クロム濃度値 29.8~78.1%、平均 58.5% と低く、クロムの環境汚染調査に対する前処理方法としてアルカリ溶融法の採用は好ましいものとする。

最終の液性は 0~1 N 硝酸が原子吸光に適し、塩濃度は 0~5% の炭酸ナトリウムが適当である。

相対誤差 +3% 以内で測定する場合、還元炎でも鉛、亜鉛等は 100 ppm まで妨害せず、酸化炎で測定すると、カルシウム、ニッケル等は 100 ppm まで、鉄、ケイ素は 500 ppm まで妨害を受けない。しかし、空気-アセチレン・フレイムでは、バナジウム、マグネシウム、アルミニウムの 10 ppm 以上が妨害する。亜酸化窒素-アセチレン・フレイムでは、アルミニウム等の干渉は除去できる。ただ、アルカリ溶融後の検体では塩濃度が濃いため、バーナーのスロット部に塩が折出し感度が低下する。これまでの経験から塩濃度の濃い検体を測定するには、1 回に 30 検体が限度と思われる。

以上の結果より、干渉作用の大きいアルミニウムの影響は受けるか、亜酸化窒素-アセチレン・フレイムと平行して、空気-アセチレン・フレイムで測定を行えば直接法でも測定が可能である。

## 4.2 他の分析法の問題点

## 4.2.1 比色法

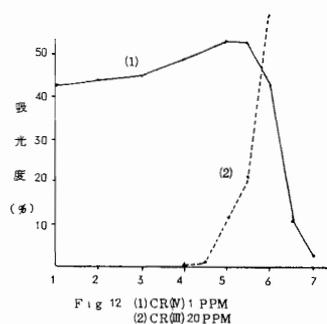
共存イオンの影響、特に鉄の妨害が大きいためその除去にクペロン-クロロホルム抽出が適当と考えられる。また、対象液の作り方で試料を完全に 3 価クロムに還元しないとブランク値が高くなる。Table V に示したようにエタノール量と還元時間との関係は、クロムの濃度によるが、エタノール量 3 ml、還元時間 5 分間が適当と思われる。

Table V 還元剤の量と時間

CR( $\mu\text{g}$ )	ETOH( $\text{m}\ell$ )	時間(分)	吸光度
10	0.5	5	0.030
"	1.0	"	0.026
"	2.0	"	0.003
30	0.5	"	0.130
"	1.0	"	0.056
"	2.0	"	0.023
"	3.0	"	0.005
50	0.5	"	0.185
"	1.0	"	0.106
"	2.0	"	0.019
"	3.0	0	0.238
"	"	0.5	0.180
"	"	1.0	0.165
"	"	2.0	0.140
"	"	3.0	0.008
"	"	5.0	0.006
"	4.0	"	0.004
"	5.0	"	0.003
80	0.5	"	0.315
"	1.0	"	0.122
"	2.0	"	0.062
"	3.5	"	0.012
"	5.0	"	0.004

## 4.2.2 DDTC-MIBK法

比色法と同じく鉄の妨害があり、クペロン-クロロホルム抽出を併用するのが望ましい。また、PHの影響を見ると、Fig 12に示したようにPH5付近が最大吸光を示し<sup>4)</sup>、<sup>8)</sup>深町、日色らの実験のようにPH4としDDTC添加後5分以内に抽出すれば、3価クロムとの分離も可能となる。

4.2.3 TOA-MIBK法<sup>4)</sup>

硝酸イオンの影響があり、深町らは、 $\text{NO}_3$ が7.7mgのと

き50.7%、15.3mgのとき78.9%の吸光度の減少をみとめている。しかし、溶液を硫酸酸性に置き換えることにより除去できる。アルカリ溶融後の溶液に硫酸を加え白煙が発生するまで水溶上で加温する。これに蒸留水を加え過マンガン酸カリウムを加えて酸化を行う。

## 4.3 回収実験

大気浮遊粉じん中の大まかな重金属濃度を仮定し、Cr 1 ppm Zn 15 ppm Fe 100 ppm V 1 ppm Mn 5 ppm AL 400 ppm Mg 15 ppm Ca 35 ppm Na 7000 ppm の溶液(フッ酸処理とアルカリ溶融を行なったものとして、ケイ素は入れず。)を作り、直接法、比色法、DDTC-MIBK法、TOA-MIBK法での回収実験を行なった。結果をTable VIに示す。この結果より、直接法で10%減少しているのは、アルミニウムのためと思われ、高温バーナーでは、 $103 \pm 1.7\%$ と良好であった。TOA-MIBK法では、 $101 \pm 6.0\%$ でバラツキがあり、比色法 $54.0 \pm 1.5\%$ 、DDTC-MIBK法 $46.8 \pm 2.9\%$ と減少が激しく、2つの方法については、クペロン-クロロホルム抽出による鉄除去を行なったか比色法 $75.9 \pm 8.0\%$ 、DDTC-MIBK法 $71.8 \pm 2.4\%$ と低い回収率を示した。

Table VI 回収実験

方法 No	直接法		比色法		DDTC-MIBK法		TOA-MIBK法
	酸化炭	高温バーナー	除鉄前	除鉄後	除鉄前	除鉄後	
1	89.3	100	58.7	78.8	42.7	71.2	93.3
2	87.6	103	54.4	67.3	42.7	78.9	110.0
3	89.3	101	53.0	75.9	45.6	71.2	100.0
4	89.3	103	52.6	85.0	54.4	73.1	83.3
5	90.9	103	54.4	65.5	45.6	72.1	106.7
6	87.6	105	53.0	64.6	42.7	68.3	103.3
7	89.3	105	49.6	93.8	47.1	65.4	106.7
8	90.9	105	54.8	66.4	47.1	71.2	93.3
9	90.9	105	55.2	84.1	52.9	73.1	116.7
10	89.3	105	54.4	77.9	47.1	74.0	96.7
平均	$89.4 \pm 0.9$	$103 \pm 1.7$	$54.0 \pm 1.5$	$75.9 \pm 8.0$	$46.8 \pm 2.9$	$71.8 \pm 2.4$	$101 \pm 6.0$

#### 参考文献

- (1) 神奈川県公害対策事務局：公害関係の分析法と解説（改訂3版）、110頁（1974）
- (2) 久下芳生・久富哲次：水処理技術、14(4)、413（1973）
- (3) 下村滋・福本佳子・棚瀬弥一郎：衛生化学、16(3)、144（1970）
- (4) 深町和美・森本品宏・柳川正男：分析化学、21、26（1972）
- (5) 深町和美・古田直子・柳川正男・森本品宏：分析化学、23、187（1974）
- (6) 島田武志・田中克彦・福井昭三・管野三郎：衛生化学、19、35（1973）
- (7) 小林規矩夫：環境技術、Vo 1、4、63（1975）
- (8) 日色和夫・応和尚・田中孝・川原昭宣：分析化学、25、122（1976）
- (9) 河野隆年：JAPAN ANALYST、Vo 1、22、55（1972）
- (10) 及川紀久雄：衛生化学、22、240（1976）
- (11) 及川紀久雄：分析化学、25、630（1976）