

# (XIV) フレームレス原子吸光分析法による 工場排水分析の検討 (第1報)

Studies on analysis of industrial waste water  
by flameless atomic absorption spectrometry (part I)

植野 裕

## 1 まえがき

工場、事業場の排水が排水基準に適合しているか、否かを検定する方法は、公定法として法令で定められている。工場排水科では現在、行政検査として依頼された重金属分析は、すべて公定法で行っているか、この分析は多くの時間と労力を要し、しかも重金属の分析依頼はきわめて多いので、省力化が懸案となっている。そこでこのたび、日立170-70形原子吸光分光光度計を購入し、これによって重金属分析を行った結果、排水基準を超えるおそれのないものはその分析結果をそのまま採用し、超過のおそれのあるものについてのみ、再度公定法を用いて分析するという方法で省力化を図ることとした。

この原子吸光分光光度計を実際に行政検査の分析に使用する前に、これによる重金属分析の信頼性や分析時の最適な条件設定などの知見を得ることか必要である。今回は、酸の種類と濃度による影響、共存するイオンの影響、溶解している有機物質の影響について検討したので報告する。

## 2 実験方法

カドミウム、鉛、亜鉛、銅、クロムの5種類の重金属について検討した。重金属の標準物質としては、和光純薬製の標準液1000 ppmとして市販されているものを用いた。グラファイトキュベットはチューブ形を使用し、試料注入量は $10\mu\text{l}$ とした。フローガスは窒素を使用し、シースガス流量は $3\text{ l/min}$ 、キャリアガス流量は $0.5\text{ l/min}$ とした。

### 2.1 酸の種類と濃度による影響

塩酸、硝酸、硫酸の3種類の酸について0.5N、1N、

3N、5Nの4通りの濃度で行った。

#### 2.1.1 試料調整

測定にかける重金属濃度の50倍の濃度の中間希釈液を調整し、これを1ml取ってあらかじめ目的の濃度に調整した酸を加えて50mlとした。また、水で希釈したものを便宜上、酸濃度0として他と比較するための基準としたが、この試料はカドミウム、銅、クロムについては0.01N塩酸酸性、鉛と亜鉛については0.01N硝酸酸性になっている。

#### 2.1.2 測定時の設定条件

乾燥、灰化、原子化の各段階の温度(電流値で表示)及び時間の設定は各元素についてTable Iのとおりである。

Table I 温度及び時間の設定

	乾 燥	灰 化	原子化
C d	20 A 15秒	40 A 20秒	170 A 10秒
P b	20 A 15秒	50 A 20秒	10秒
C u	20 A 15秒	60 A 20秒	280 A 10秒
Z n	20 A 15秒	40 A 20秒	200 A 10秒
C r	20 A 15秒	80 A 20秒	310 A 10秒

注) 温度を電流値(アンペア)で示してある。

## 2 共存イオンの影響

イオンとしては  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  の 14 種類、陰イオンとしては  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  の 5 種類を取り上げた。

### 2.2.1 試料調整

試料はカドミウム、銅、クロムについては 0.1 N 塩酸酸性、鉛と亜鉛については 0.1 N 硝酸酸性とした。陽イオンとして実際に添加する塩はほとんど塩化物を用いた。

例外は亜鉛における亜鉛末、鉛における硝酸鉛、クロムにおける三酸化クロムだけである。塩化物を用いた理由は、塩素イオンか他の陰イオンに比較して、影響が少ないからである。同様の理由で陰イオンとして添加する塩はすべてアンモニウム塩を使用した。

### 2.2.2 測定時の設定条件

Table I のとおりである。

## 2.3 共存する有機物質の影響

有機物質としてはブドウ糖と、界面活性剤としてスルホホコはく酸シ-2-エチルヘキシルナトリウムを取りあげた。

### 2.3.1 試料調整

試料はカドミウム、銅、クロムについては 0.01 N 塩酸酸性、鉛と亜鉛については 0.01 N 硝酸酸性となっている。

### 2.3.2 測定時の設定条件

ブドウ糖については Table I のとおりであるか、界面活性剤の場合は乾燥の段階をランプモードで行った。

これは試料の泡立ちによるショック的ピークかでのを防ぐため、温度上昇が少しずつ連続的に行なわれる。

## 3 結果及び考察

### 3.1 酸の種類と濃度による影響

結果を Table II に示す。

Table II 酸の種類と濃度による影響

酸の種類	酸の濃度	Cd	Pb	Cu	Zn	Cr
		0.01ppm	0.1ppm	0.1ppm	0.03ppm	0.1ppm
	0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
塩酸	0.5N	1.02	0.92	0.98	1.06	1.04
	1N	1.02	0.92	0.98	0.99	1.02
	3N	0.63	0.94	0.87	0.94	0.98
	5N	0.61	0.86	0.67	0.94	0.96

硝酸	0.5N	0.90	0.75	0.76	0.95	0.62
	1N	0.75	0.66	0.76	0.75	0.55
	3N	0.88	0.45	0.70	0.58	0.45
	5N	0.93	0.41	0.66	0.55	0.45
硫酸	0.5N	1.64	0.81	0.94	1.05	1.09
	1N	1.71	0.74	0.96	1.04	1.07
	3N	1.67	0.64	0.86	1.03	1.02
	5N	1.50	0.60	0.84	1.02	0.93

注) 数値はいずれも 3 回の平均値である。亜鉛については試薬の塩酸に含まれている分をブランクとして差し引いてある。

感度が測定時によってかなり変動するため、表には実際得られたピーク高を酸の濃度 0 の時のピーク高で除した数値を掲げてある。まず、塩酸については、特に 1 N 以下の場合、酸を加えない数値に近い値が得られている。

硝酸については、酸を加えない場合に比べて、かなりピークが低くなっている。硫酸については酸を加えない場合よりピークが高くなるものもあるか、亜鉛を除いては塩酸の場合と比べて、酸を加えない場合のピークとのすれか大きい。また硫酸の場合は、原子化の前にショック的ピークかでることもあり、3 N や 5 N のように濃度の高いものになると原子化の時点で煙の発生があり、好ましくない。結局、酸を添加する場合は、すべての金属について塩酸を 1 N 以下になるように添加するのがよい。

ただし、亜鉛の場合は試薬の塩酸にかなり亜鉛が含まれているので、硫酸の使用を考えてもよい。

以上はあくまで今回の実験で用いた設定条件で分析を行う場合について言えることである。例えば、鉛についてキャリアガスを流さないで同じ実験を行ったところ、酸の影響が最も少ないのは硝酸で、塩酸についてはかなりの影響があるという結果が得られている。キャリアガスを流さない方が感度は良いが、流した方が平均的にみて酸の影響が少なくなるので、今回の実験は 0.5 l / のキャリアガスを流して行った。このように設定条件を変えての詳細な検討は今後行っていきたい。また、酸の濃度は再現性にも影響するようなので、再現性の検討も行ってみたい。

### 3.2 共存イオンの影響

結果をTable IIIに示す。

Table III 共存イオンの影響

共存イオンの種類	共存イオンの濃度, ppm	Cd	Pb	Cu	Zn	Cr
		0.01 ppm	0.1 ppm	0.05 ppm	0.03 ppm	0.05 ppm
Na <sup>+</sup>	1000					0.95
	100	1.42	0.78	0.84	0.56	
	10	1.29	0.85	0.87	0.86	
K <sup>+</sup>	1000				0.96	0.93
	100	1.26	0.46	0.62		
	10	1.15	0.79	0.66		
Ca <sup>2+</sup>	1000		0.63	0.94	0.82	0.79
	100	0.85	0.91		0.98	0.92
	10	0.92				
Mg <sup>2+</sup>	1000		0.10	0.86		1.13
	100	0.51	0.98	1.00	0.63	1.05
	10	0.92			1.10	
Zn <sup>2+</sup>	1000			1.00		1.03
	100	0.27	0.87		—	
	10	0.73	1.00			
Cd <sup>2+</sup>	1000			0.97	0.02	1.02
	100	—	0.60		0.28	
	10		0.95		1.16	
Pb <sup>2+</sup>	1000			1.11		1.00
	100	0.65	—	1.06	0.74	
	10	0.71			1.08	
Cu <sup>2+</sup>	100	0.69	0.73	—	0.42	0.77
	10	0.96	1.06		1.08	0.98
	1000			0.47	0.03	1.15
Ni <sup>2+</sup>	100	0.12	1.13	1.01	0.78	1.04
	10	0.70	1.06		1.19	
	1000		1.30	0.87	1.01	1.03
Al <sup>3+</sup>	100	0.94	0.99	1.00		
	1000			0.58		0.66
	100	0.84	0.54	0.75	0.79	0.91
Fe <sup>3+</sup>	10	1.11	1.02	1.00	1.10	
	1000			0.83		0.92
	100	0.09	0.75	0.85	0.78	
Mn <sup>2+</sup>	10	0.35	0.94		1.10	
	100	0.55	0.50	0.53	0.69	
	10	1.36	0.93	0.87	1.17	—
Cr <sup>6+</sup>	1000	1.00		1.00		1.00
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1000	0.99	1.01	1.07	1.04	1.01
Cl <sup>-</sup>	1000	0.96	0.97	1.09	0.86	1.04
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1000	1.11	1.04	1.03	1.03	0.99
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1000	0.94	1.20	1.01	1.05	1.00
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1000	1.02	0.75	1.09	0.85	0.98
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1000					

(注) 数値はいずれも3回の平均値である。

表の数値は各イオン共存時のピーク高を共存イオン無添加時のピーク高で除したものである。表をみると、共存イオンの種類と濃度によっては極端な妨害になるものがある。測定しようとする金属に対して、この表のように高濃度の妨害イオンが存在する場合は、実際の検体では少ないであろうか、工場排水などではかなりの影響を受ける場合もあることは否定できない。

### 3.3 共存する有機物質の影響

結果をTable VIに示す。

Table IV 共存有機物質の影響

有機物質名	濃度	Cd	Pb	Cu	Zn	Cr
		0.01 ppm	0.1 ppm	0.1 ppm	0.03 ppm	0.1 ppm
ブドウ糖	10 %	0.81	0.65	0.94	0.76	0.71
スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルナトリウム	100 ppm		0.55	0.80	0.91	1.05
	10 ppm	1.89	0.75	0.88	0.96	1.02
	1 ppm	1.06				

(注) 数値はいずれも3回の平均値

今回の実験では2種類の有機物質を取りあげたのみで、今後さらに検討していきたい。

### 4 まとめ

日立170-70形原子吸光分光光度計はバックグラウンド補正方法としてセーマン変調を用いている。今回の実験ではこれを使用して、工場排水を直接、検量線によって分析することの可否を深まらうとして、共存物質の影響などについて基礎的な実験データを集めたのであるが、これまでの実験結果だけからみると、単なる直接法では誤差が大きくなるおそれがあり、やはり対策が必要である。そこで今後は、実際の検体について公定法と比較を行うことや、バックグラウンド吸収をみて共存物質のチェックを行うことなどにより、直接法の採用を検討する一方、標準添加法も比較的容易に行える方法であるから、これを採用することも考えて検討していく予定である。