

## ノート 有害大気汚染物質モニタリングにおける 前処理法の検討

—圧力容器法によるニッケル、ヒ素などの迅速前処理—

奥田哲也, 鳥居成幸, 高橋康三, 橋倉清和

大気汚染防止法の改正による、有害大気汚染物質モニタリングの開始に伴い、ニッケル、ヒ素などを対象とした迅速前処理法の検討を行った。ステンレスジャケットを用いた圧力容器法は、ニッケルなどに用いられるふっ化水素酸-硝酸-過塩素酸分解法、ヒ素に用いられる硝酸-硫酸分解法と比べて時間と操作が短縮でき、ほぼ同等の回収率が得られた。この方法を用いて環境科学センターで調査を実施したところ、大気中の平均濃度はニッケルが  $8.6\text{ng/m}^3$  ヒ素が  $8.5\text{ng/m}^3$  であった。

### 1. はじめに

1996年5月、大気汚染防止法が改正され、国および地方自治体は有害大気汚染物質の汚染の状況を把握し、また国民に対して、広く情報を提供していくことが求められることとなった。この法律は1997年4月から施行され、地域の汚染物質の実態を把握するため、1か月に一度のモニタリング調査を実施することになった。これを受けて当センターでも同年度よりニッケル、ヒ素、アルデヒド類などの調査を県下6地点において開始している。

この調査は上記のように定期的に行う必要がある。また、項目が多岐にわたっているため前処理に多くの時間を必要とするうえに、欠測による再測定に備えて分析をすみやかに終えなければならぬ。また、分析法などは示されているものの、詳細な方法については各試験機関で検討が求められている。さらに、精度管理が重要なことから、なるべく簡便迅速でかつ精度のよい分析法が不可欠である。

筆者らは、これらの有害大気汚染物質調査において、ニッケル、ヒ素などの前処理法にステンレスジャケット付き圧力分解容器を用いる前処理法を検討し、若干の知見が得られたので報告する。

### 2. 調査方法

#### 2-1. 分析対象物質

今回検討した物質は、有害大気汚染モニタリング

調査の優先取り組み 22 物質のうち、金属成分であるニッケルおよびその化合物、ヒ素およびその化合物、マンガンおよびその化合物、ベリリウムおよびその化合物の4種類である。

#### 2-2. 試薬と器具

サンプリングに用いたハイボリュームエアサンプラは、紀本電子工業社製の AF-120 を用いた。

シリカ繊維ろ紙は Advantec-Toyo 社製の QR100 を気温 25℃、相対湿度 50% の状態で 24 時間以上放置し、恒量になったものを電子天秤で秤量したのち用いた。また、採気後は採気前と同様の方法で、48 時間以上放置し恒量になったものを秤量したのち、前処理を行った。

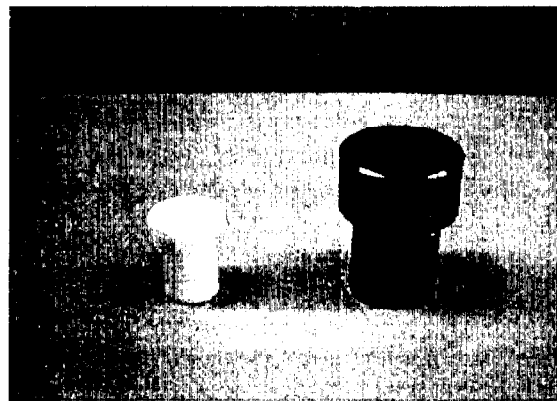


写真 耐圧分解容器セット (左 テフロン製内筒 右 ステンレスジャケット)

ステンレスジャケット付き圧力分解容器（以下ステンレス分解容器と略す）はサンプラテック社製の耐圧分解容器セット（写真 テフロン製内筒、内筒容積 75mL のもの）を用いた。

試薬類はすべて原子吸光分析用試薬、有害金属分析用試薬または特級の試薬を用いた。

ヒ素分析の塩酸については、ヒ素分析用試薬を用いた。

純水は、水道水を1回蒸留したものをイオン交換樹脂に通じたものを用いた。

標準原液は市販の 100  $\mu\text{g/mL}$  もしくは 1000  $\mu\text{g/mL}$  標準原液を用いた。なお、ヒ素(V)については和光純薬製のひ酸水素ナトリウム7水和物 0.4165g を純水に溶解し 100mL にしたものを標準原液(1000  $\mu\text{g/mL}$ )とした。

ICP 用の内部標準は酸化イットリウム 0.127g を硝酸に溶解し、純水で希釈し 20  $\mu\text{g/mL}$  (1+29) 硝酸溶液にしたものを用いた。

### 2-3. 試料の作成

抽出率の検討に用いた試料は、実際に環境科学センター屋上に設置したハイボリュームエアサンプラで、約 1500L/min、原則として 10 時から翌日の 10 時までの 24 時間採気したろ紙を、適宜必要な大きさに切断したものを用いた。また、NIST (National Institute of Standards and Technology) 製の大気粉じん

表 1-1 ニッケルの分析条件

原子化法	アセチレン-空気フレーム
波長	232. 0nm
ランプ電流	10mA
フォトマル電圧	500V
燃料ガス流量	1. 7L/min
助燃ガス流量	15L/min
バーナー高さ	7. 5mm
スリット幅	0. 2mm
定量法	BG補正絶対検量線法

表 1-3 ヒ素の分析条件

原子化法	水素化物発生/アセチレン-空気フレーム
波長	193. 7nm
ランプ電流	10mA
燃料ガス圧力	0. 1kg/cm <sup>2</sup>
助燃ガス圧力	1. 6kg/cm <sup>2</sup>
バーナー高さ	10mm
スリット幅	1. 3mm
定量法	BG補正絶対検量線法

標準試料 SRM-1648 を用いて、保証値との比較検討を行った。

### 2-4. 試料の前処理方法

試料の前処理は、有害大気汚染物質測定法マニュアル<sup>1)</sup> (以下マニュアルと記す) に示されている試料分解法の A 法 (ふっ化水素酸-硝酸-過塩素酸法) を基本に、B 法 (圧力容器法)、D 法 (王水法)、E 法 (硝酸-硫酸法) を検討したが (以下、A 法、B 法、D 法、E 法と略す)、操作が簡便であり、使用する酸の使用量が少なくすみ、操作中での汚染が少なく、ヒ素の分析の前処理としても採用できる B 法への移行を前提とした。また、B 法にはマイクロウェーブやオープンなどによる加熱方法などがあるが、市販のテフロン製分解容器を用いて、マイクロウェーブで加熱すると、分解時の温度上昇と圧力上昇に耐えられない。また、専用の容器を用いるマイクロウェーブ分解装置は耐圧等は問題のないように設計されているが、非常に高価である。したがって、今回は比較的初期投資が少なく済み、既存の装置で対応できる汎用のステンレス分解容器を用いて、乾燥機で加熱する前処理法で検討した。

B 法の容器の加熱時間は実試料の前処理操作の時間を考慮し、半日程度の加温を想定して 4 時間に設

表 1-2 マンガンの分析条件

原子化法	アセチレン-空気フレーム
波長	279. 6nm
ランプ電流	10mA
フォトマル電圧	410V
燃料ガス流量	1. 7L/min
助燃ガス流量	15L/min
バーナー高さ	7. 5mm
スリット幅	0. 4mm
定量法	BG補正絶対検量線法

表 1-4 ベリリウムの分析条件

波長	313. 042nm
プラズマガス流量	15L/min
補助ガス流量	0. 5L/min
チャンバガス流量	0. 8L/min
キャリアガス流量	0. 4L/min
測光高さ	12mm
R F 出力	1. 2kW
定量法	BG補正内部標準法

定し、容器の加熱温度を変化させ抽出率の変化について調べた。また、各方法とも試験溶液の酸濃度を一定にするため、ろ過した後、200℃のホットプレートで溶液をすべて揮散させて乾固させたのち、(1+29)硝酸 15mL に定容した。

### 2-5. 分析方法

ニッケルおよびマンガンの分析は、日立製作所製の原子吸光分析装置 Z-8200 を用いたフレーム原子吸光法を、ヒ素の分析は同じく日立製作所製の原子吸光分析装置 Z-6000 に水素化物発生装置 HFS-2 を装着したものを用いた水素化物発生-フレーム原子吸光法を、ベリリウムの分析は三重県産業試験所所有のセイコー電子工業社製の ICP 発光分析装置 SDS-7700 を用いた。分析条件を表 1-1 ~ 1-4 にそれぞれ示した。

定量に用いる検量線は、各標準原液を適宜希釈し、絶対検量線を作成した。なお、ベリリウムは ICP を使用して定量したため、イットリウムを内部標準とした相対検量線を作成した。検量線はいずれも良好な直線性を示した。

## 3. 結果および考察

### 3-1. 分析法の違いによる定量結果の比較

#### 3-1-1. 処理に要する時間

B法はヒ素およびニッケルなどの前処理を同時に行うことができるので、これだけでも工程と時間が大幅に短縮される。また、開放形と違い加熱中は、とくに監視している必要もないため、他の作業に専念できるなどのメリットもある。

実際、前処理の必要な時間の平均は、A法が 15 時間、B法、D法、E法がそれぞれ 8 時間程度であった。

#### 3-1-2. ニッケルおよびマンガンにおける定量値の比較

ニッケルおよびマンガンにおける A 法と B 法、および従来から分解前処理に多用してきた D 法の分析値の比較を行った。抽出率として A 法の分析値を基準に算出した。フレーム原子吸光法のニッケルの感度が十分でないため、ろ紙は 1/2 枚使用し、また、分解を十分進行させるため、添加する硝酸を 6 mL、過酸化水素水を 2 mL に増量した。

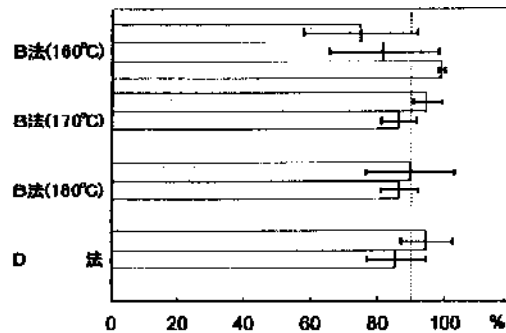


図1 各分解法による抽出率の比較

□ニッケル □マンガン □ヒ素

結果を図 1 に示した。B 法 (160℃) では溶液は黄色を呈し抽出率も  $74 \pm 17\%$  と良くなかったが、加熱温度を 170℃ に上げたところ、 $94 \pm 5\%$  の抽出率に改善され、溶液も淡黄色となった。D 法でも抽出率は  $94 \pm 8\%$  で良好になった。マンガンは B 法 (170℃)、D 法とも 86% 程度の回収率であり、ニッケルに比べるとやや抽出率は小さかった。しかしながら、さらに温度を上げた 180℃ では逆にやや抽出率が小さくなり、ばらつきも大きくなった。このほか、検体によってニッケルとマンガンの抽出率に差が生じることや、同一のろ紙からの抽出であっても A 法と B 法の抽出率の物質ごとの傾向が異なるものがあつた。これらは、化学形態の抽出率への影響が大きいと考えられるが、詳細については今後の検討課題である。

#### 3-1-3. ヒ素の定量値の比較

ヒ素についてはマニュアルに記述されているように E 法が基準になっているので、E 法を基準に B 法との比較検討を行った。データは 3-1-2 と同様抽出率として算出した。ろ紙は E 法は 1/4 枚、B 法は 3-1-2 と同様 1/2 枚使用した。

ただ、ヒ素の定量に B 法を用いる場合、溶液が硝酸酸性になるため、ヒ素の水素化に対して影響を与える可能性があるため、検量線用の標準と硝酸の濃度を合わせておく必要がある。しかし、硝酸濃度がどの程度定量値に影響するかを把握しておくため、ヒ素の 3 ng/mL 標準溶液に硝酸を添加したときの吸光度を調べた。試験溶液は分析直前には塩酸とヨウ化カリウム溶液による予備還元を行った<sup>23)</sup>。

その結果を図 2 に示した。ヒ素 (III) は 1 mol/L くらいまではゆるやかに上昇し、それ以上の濃度に

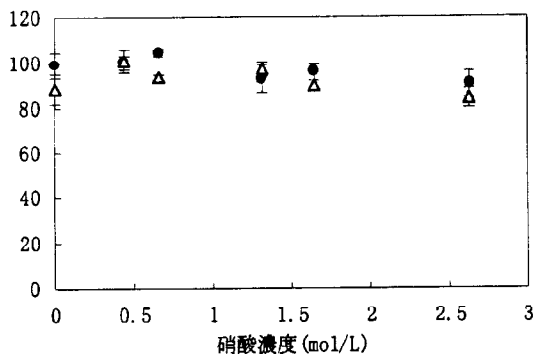


図2 ヒ素の吸光度におよぼす硝酸濃度の影響

● 3価      △ 5価

なると吸光度が低下した。またヒ素(V)についてもおおむね同様の傾向を示した。この結果から硝酸が1 mol/L以下程度であれば価数に関係なく定量値に影響を与えないことが確認できた。したがって、試験溶液を1+29の硝酸濃度とした。

ヒ素のB法(160℃)での抽出率はE法と比較して、99±1%となり、良好であった。このことから前処理中に試料を乾固させても、ヒ素の損失は認められなかった。

### 3-2. SRM-1648の保証値との比較

3-1で粉じん試料の前処理にB法が適用できたので、大気粉じん標準試料SRM-1648を分析し、保証値(あるいは参考値)との比較を行った。参考のため、保証値が与えられている鉛、亜鉛、カドミウムも分析対象に加えた。その結果を表2に示す。その結果、マンガンを除いてすべて保証値の90%以上の値を得た。マンガンについては参考値の86%で、ろ紙の分解とほぼ同様の結果となった。原因としてケイ酸塩など硝酸-過酸化水素による分解法で

表2 SRM-1648の保証値と分析値の比較

	単位 $\mu\text{g/g-dust}$	
	保証値	分析値(回収率)
ニッケル	82±3	74±3(90)
ヒ素	115±10	104±4(90)
マンガン*	(860)	740±10(86)
カドミウム	75±7	73±1(96)
鉛	6550±80	6400±100(97)
亜鉛	4760±140	4600±100(96)

\* マンガンは参考値

は十分に分解が進まない化学形態での存在が考えられる。今後、分析項目にマンガンが追加されることはほぼ確実であり、現分解法ではやや抽出率が小さいため、B法を適用するには、さらに検討が必要であると考えられる。

### 3-3. 環境科学センター屋上における調査結果

以上の結果を基に、B法を用いて1997年8月から10月まで環境科学センター屋上での調査を実施した。その結果を図3および表3に示した。8月14日から22日まではヒ素は欠測となっている。また、マンガンはB法での抽出率が低いことから、A法での分析結果としている。サンプリング日の平均濃度は粉じん量が $58 \mu\text{g/m}^3$ 、ニッケルが $8.6 \text{ ng/m}^3$ 、マンガンが $31 \text{ ng/m}^3$ 、ヒ素が $8.5 \text{ ng/m}^3$ であった。なお、ベリリウムはすべて検出限界未満であった。

また粉じん中の各成分の重量比を図4に示した。ニッケルは比較的重量比の変化は小さかったが、マンガン、ヒ素は重量比に変化がみられた。また、ニッケルを基準にマンガンとヒ素の濃度の関係を図5に示した。その結果、ニッケルとマンガンの濃度の相関係数は0.72で比較的相関が認められたが、ニッケルとヒ素の濃度の相関係数は0.35となり相関が大きくは認められなかった。このことから、大

表3 分析結果の概要

	検出数/検体数	最大値	最小値	平均値	標準偏差	検出限界
粉じん濃度( $\mu\text{g/m}^3$ )		110	23	58	24	
大気中ニッケル濃度( $\text{ng/m}^3$ )	27/27	19	2.9	8.6	4.5	2
大気中マンガン濃度( $\text{ng/m}^3$ )	27/27	65	8.5	31	15	1
大気中ヒ素濃度( $\text{ng/m}^3$ )	22/22	27	0.76	8.5	7.9	0.06
大気中ベリリウム濃度( $\text{ng/m}^3$ )	0/27	nd	nd	nd	—	0.1
粉じん中ニッケル濃度(ppm)		270	80	150	43	—
粉じん中マンガン濃度(ppm)		770	240	520	110	—
粉じん中ヒ素濃度(ppm)		480	24	140	110	—
粉じん中ベリリウム濃度(ppm)		—	—	—	—	—

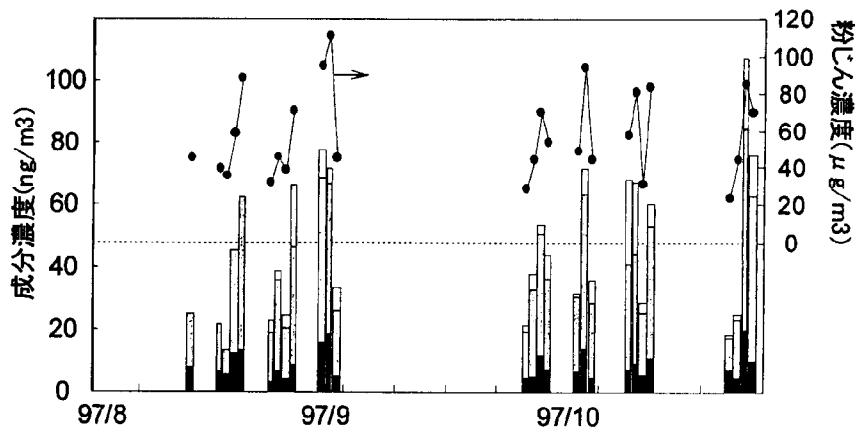


図3 大気中粉じん濃度と成分濃度の推移

□ ヒ素    ▨ マンガン    ■ ニッケル    ● 粉じん

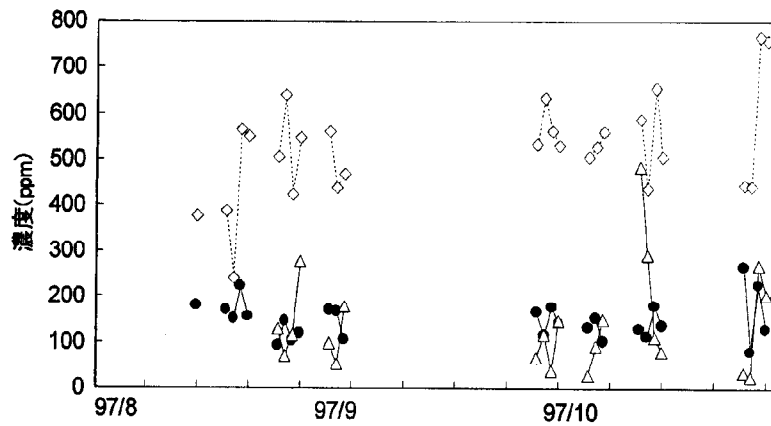


図4 粉じん中の各成分濃度

● ニッケル    ◇ マンガン    △ ヒ素

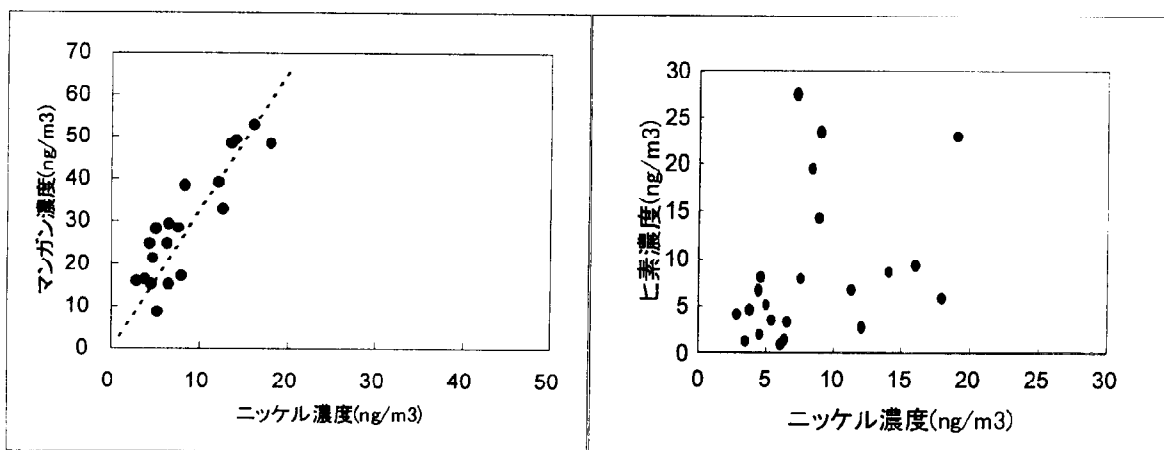


図5 大気中ニッケル濃度とマンガンおよびヒ素濃度との相関

気中粉じんは発生源などの違いによる成分の異なる粉じんが混在していることが示唆される。そして、とくにニッケルとマンガンは発生源などが近似しており、反対に、ニッケルとヒ素は発生源などが異なっていることが考えられる。これらの粉じんの成分解析など進めていくことが今後の研究の課題である。

#### 4. まとめ

以上の結果から以下の知見を得た。

(1) ステンレス分解容器法は従来の開放形による分解法に比べて、使用する溶媒や時間、工程が大幅に縮小でき、作業の効率化の大きく寄与することがわかった。

(2) ステンレス分解容器法はニッケルの前処理に対し、ふっ化水素酸-硝酸-過塩素酸法に比べるとやや低い値になるものの、加熱温度を 170℃以上で 4 時間加熱したものはろ紙 1/2 枚で 90%以上の抽出率が確保でき、ヒ素と合わせて、現状では多少の問題は残るものの、実際の前処理に適用できることが確認できた。

(3) 標準大気粉じん試料である SRM-1648 を用いてステンレス分解容器法での保証値との比較を検討

したところ、ニッケル、ヒ素は 90%以上の値が得られた。

(4) 環境科学センター屋上でサンプリングを実施したろ紙を、ステンレス分解容器を用いて分解し、定量を試みた結果、大気中の平均濃度はニッケルが 8.6 ng/m<sup>3</sup> ヒ素濃度が 8.5 ng/m<sup>3</sup> であった。

#### 謝 辞

本研究に際し、ICP 発光分析装置の使用を快く承諾していただき、また多大なるご支援をいただきました窯業試験場の國枝次長および日比野研究員に感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課, 有害大気汚染物質測定方法マニュアル, pp77(1997)
- 2) 中村智, 坂本明子, 増山真由美, 安達一郎, 豊口良彦, 服部幸和, 中本雅雄, 水素化合物 / ICP 発光分析法による水環境試料中のヒ素, セレン及びアンチモンの逐次定量, 大阪府公害監視センター所報, 15, 43(1994)
- 3) 小林利行, 天野亘康, 河口直樹, 松岡行利, 白井宣一郎, 水素化合物発生原子吸光法によるヒ素の測定について, 三重県環境科学センター年報, 15, 81(1995)

Study on the Pretreatment Method for Hazardous  
Air Pollutants Monitoring.  
- Rapid Pretreatment with Pressure Container  
for Nickel, Arsenic etc. -

OKUDA Tetsuya, TORII Naruyuki, TAKAHASHI Kouzou  
and HASHIKURA Kiyokazu

Now that the monitoring of hazardous air pollutants has just started in line with the revised Air Pollution Control Law, the rapid pretreatment methods for nickel, arsenic and their compounds were reviewed. The pressure container method in which a stainless jacket is used requires shorter time and simpler operation than the following conventional decomposition methods:

- \* hydrofluoric acid - nitric acid - perchloric acid decomposition method for nickel etc.
- \* nitric acid - sulfuric acid decomposition method for arsenic

And yet it shows the same extraction efficiency as the conventional ones. The measurement of hazardous air pollutants was conducted upon the roof of the Mie Environmental Science Institute buildings using this rapid Method. The finding show that the average concentrations of nickel and arsenic are  $8.6\text{ng/m}^3$  and  $8.5\text{ng/m}^3$  respectively.