

[技術資料]

廃棄物中のアンチモンの分析方法の検討*

Studies on the analytical method of antimony in solid wastes

西尾 高好**

Takayoshi NISHIO

はじめに

廃棄物中のカドミウムや鉛などの有害物質の分析方法は、産業廃棄物については「金属等の検定方法」¹⁾として、廃棄物処理法に規定されており、多くの分析例がある。しかし、廃棄物中のアンチモンについては、その実態は明らかでなく、分析方法の検討もほとんどされていない。

水質や底質中のアンチモンの分析では、アンチモンは塩化物と共存した場合高温で揮散しやすいため、前処理方法としては高温灰化は行われず、一般には湿式灰化が行われている^{2)~5)}。また、測定方法としては、ローダミンBを用いる吸光光度法²⁾と原子吸光法が一般的である。原子吸光法には、直接噴霧法⁶⁾、トリオクテルホスフィンオキシド(TOPO)抽出法^{3)~7)}、水素化物(SbH₃)発生法^{3)~6)}、フレイムレス法⁸⁾などがある。

ここでは、アンチモンを含む廃棄物を用いて、前処理としては各種の湿式灰化を検討し、また、測定方法としては汎用の機器で測定可能であるローダミンB吸光光度

法、直接噴霧原子吸光法及びTOPO抽出原子吸光法を検討した。

1 実験方法

1.1 分析試料(廃棄物試料)

アンチモンを含む廃棄物は、鉛蓄電池製造工場及び鉛蓄電池から鉛-アンチモン合金を回収している工場より採取した。

鉛蓄電池製造工場で採取した廃棄物は、合金製造の炉より発生する鉱さいとばいじん、各種の排水の処理にともない発生する汚での3種類である。鉛-アンチモン合金回収工場で採取した廃棄物は、溶解炉より発生する鉱さいとばいじんの2種類である。

ばいじんと汚でのについては、採取した廃棄物をそのまま分析試料としたが、鉱さいについては、0.5mmふるいを通過した部分を分析試料とした。これらの廃棄物試料の性状は、表1に示す。

表1 廃棄物試料の性状

| 試料名称 | 採取工場の概要 | 水分 % | 熱しゃく減量 % | 溶出液の外観 |
|--------|----------------------|------|----------|--------|
| 1 汚でい | 鉛蓄電池製造工場 | 81.5 | 11.4 | 無色透明 |
| 2 ばいじん | | 1.2 | 6.8 | 黄色透明 |
| 3 鉱さい | | 0 | -3.3 | 白濁 |
| 4 ばいじん | 鉛蓄電池からの鉛-アンチモン合金回収工場 | 9.6 | 8.5 | 黄色透明 |
| 5 鉱さい | | 3.3 | -5.1 | 無色透明 |

注1) 溶出液とは、廃棄物試料1gを純水10mlの割合に混合した後、ろ過したる液である。

注2) 水分は廃棄物試料あたりの値、熱しゃく減量は乾燥試料あたりの値で示す。

注3) 熱しゃく減量が- (マイナス) であるのは、強熱により金属が酸化物等に変化したためと思われる。

* 本報告は、環境庁の「平成元年度有害廃棄物分析調査」の実施成果の一部である。

** 財) 日本環境衛生センター東日本支局環境科学部

Department of Environmental Science, East Japan Branch, Japan Environmental Sanitation Center

1.2 前処理方法 (試料の分解)

廃棄物試料は湿式分解を行い、試験溶液を調製した。その方法は、JIS²⁾ や底質調査方法³⁾ などに準じて、以下に示す4つの方法を検討した。

① 塩酸による分解

- (a) 試料をビーカーにとり、塩酸20mlを加えて、時計皿でふたをして砂浴上で1時間加熱する。
- (b) 放冷後、ビーカーの壁を少量の水で洗い、水約20mlを加えて静かに加熱する。
- (c) ろ紙5種Aでろ過し、ろ液を100ml全量フラスコに入れる。
- (d) ビーカーの壁及び不溶解物を水で洗浄し、ろ紙上に移し、洗液も全量フラスコに合わせる。
- (e) ろ紙上を水で洗って、全量フラスコに合わせた後、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

② 硝酸による分解

①の(a)の塩酸20mlにかえて、硝酸20mlを用いて同様に操作して、試験溶液を調製する。

③ 塩酸と硝酸による分解

①の(a)の塩酸20mlにかえて、塩酸10mlと硝酸10mlを用いて同様に操作して、試験溶液を調製する。

④ 硝酸と硫酸による分解

- (a) 試料をビーカーにとり、硝酸10mlと硫酸(1+1)10mlを加えて、砂浴上での硫酸の白煙が発生するまで加熱する。
- (b) 放冷後、水約50mlを加えて静かに加熱する。
- (c) 以下、①の(c)~(e)と同様に操作して、試験溶液を調製する。

1.3 測定方法

試験溶液中のアンチモンの測定は、ローダミンB吸光度法、直接噴霧原子吸光度法及びTOPO抽出原子吸光度法の3つの方法を検討した。

(1) ローダミンB吸光度法²⁾

・試薬

- (a) 硫酸セリウム(VI) 溶液 硫酸セリウム(VI)四水和物3.6gを硫酸(1+1)6mlと水に溶かして100mlとする。
- (b) ローダミンB溶液 ローダミンB0.02gを硫酸(1+1)6mlと水に溶かして100mlとする。使用時に約80℃に加熱し、放冷後使用する。
- (c) アンチモン標準原液 (1mg/ml) 市販品(三塩化アンチモンの2.8M塩酸水溶液)を用いる。
- (d) アンチモン標準液(0.002mg/ml) アンチモン標準原液を硫酸(1+10)で希釈する。

・装置

- (a) 分光光度計 島津UV-240型分光光度計

・操作

- (a) 試験溶液の適量(アンチモンとして0.03mg以下)をビーカーにとり、硫酸(1+1)5mlを加えた後、硫酸白煙が発生し始めるまで加熱する。
- (b) 放冷後、塩酸(1+1)15mlを加えて残留物を溶かし、少量の水で分液ロートに洗い移し、液量を約30mlとする。
- (c) 硫酸セリウム(VI)溶液を溶液が黄色となるまで滴加し、更に0.5mlを過剰に加え、約5分間放置してアンチモンを酸化する。
- (d) 塩酸20ml及び硫酸セリウム(VI)溶液1mlを加え振り混ぜる。
- (e) ジイソプロピルエーテルを正確に20ml加え、約2分間激しく振り混ぜた後放置し、水層を捨てる。
- (f) ジイソプロピルエーテル層にローダミンB液を5mlを加えて約1分間激しく振り混ぜた後放置し、水層を捨てる。
- (g) ジイソプロピルエーテル層を試験管に入れ、約60℃の温水中に約1分間浸し、泡が生じるまで加熱した後、直ちに流水で冷却する。
- (h) ジイソプロピルエーテルの一部を吸収セルに移し、ジイソプロピルエーテルを対照液として波長550nm付近の吸光度を測定する。
- (i) 検量線からアンチモンの量を求める。
検量線 アンチモン標準液(0.002mg/ml)0.5~15mlを分液ロートに段階的にとり、次に硫酸濃度をほぼ一定にするためアンチモン標準液量とは逆に硫酸(1+1)5~2.5mlを段階的に加える。更に塩酸(2+1)10mlと水を加えて液量を30mlとした後、(c)~(h)の操作を行って、アンチモンの量と吸光度の関係線を作成する。

(2) 直接噴霧原子吸光度法

・試薬

- (a) アンチモン標準原液 (1mg/ml) 市販品(三塩化アンチモンの2.8M塩酸水溶液)を用いる。
- (b) アンチモン標準液(0.001~0.01mg/ml) アンチモン標準原液を塩酸(1+20)で希釈する。

・装置

- (a) 原子吸光度計 日立Z-6100型偏光ゼーマン原子吸光度計

・操作

- (a) 試験溶液をそのまま、または試験溶液を塩酸(1+20)で希釈し、空気-アセチレンフレームに噴霧し、波長217.6nmで吸光度(又はその比例値)を測定する。
- (b) 検量線からアンチモン量を求める。

検量線 アンチモン標準液(0.001~0.01mg/ml)を波長 217.6nm で吸光度(又はその比例値)を測定し、アンチモン濃度と吸光度(又はその比例値)の関係線を作成する。

(3) TOPO抽出原子吸光法³⁾

・試薬

- (a) よう化カリウム・アスコルビン酸溶液 よう化カリウム30gとL-アスコルビン酸10gを水50mlに溶かし、塩酸10mlと水で100mlとする。この溶液は使用時に調製する。
- (b) TOPO-MIBK 溶液 トリオクテリホスフィンオキサイド(TOPO)1gをMIBKに溶かし、100mlとする。
- (c) アンチモン標準原液(1mg/ml) 市販品(三塩化アンチモンの2.8M塩酸水溶液)を用いる。
- (d) アンチモン標準液(0mg/ml) 硫酸(1+10)の水溶液。
- (e) アンチモン標準液(0.002mg/ml) アンチモン標準原液を硫酸(1+10)で希釈する。
- (f) アンチモン標準液(0.005mg/ml) アンチモン標準原液を硫酸(1+10)で希釈する。
- (g) アンチモン標準液(0.010mg/ml) アンチモン標準原液を硫酸(1+10)で希釈する。

・装置

- (a) 原子吸光光度計 日立Z-6100型偏光ゼーマン原子吸光光度計

・操作

- (a) 試験溶液の適量(アンチモンとして0.1mg以下)を分液ロートにとり、硫酸(1+10)10ml相当となるように硫酸(1+10)の適量を加え、水で約100mlとする。
- (b) 塩酸10ml、スルファミン酸アンモニウム溶液(10%)2ml及びよう化カリウム・アスコルビン酸溶液10mlを加えて振り混ぜ、数分間放置する。
- (c) TOPO-MIBK溶液を正確に10ml加え、30秒間振り混ぜた後放置し、水層を捨てる。
- (d) MIBK層を乾燥ろ紙5種Aで脱水する。
- (e) MIBK層を、空気-アセチレンフレイムに噴霧し、波長217.6nmで吸光度(又はその比例値)を測定する。
- (f) 検量線からアンチモン量を求める。

検量線 アンチモン標準液10mlを分液ロートにとり、水で約100mlとした後、(b)~(e)の操作を行ってアンチモン量と吸光度(又はその比例値)の関係線を作成する。

2 結果及び考察

2.1 測定方法の検討

前処理において硝酸、過塩素酸、過酸化水素を用い、試験溶液中にそれらの酸が残留した場合、ローダミンB吸光光度法ではジソプロピルエーテル抽出時赤色となるか赤色の沈殿が生じ、測定ができなくなることが考えられる。また、TOPO抽出原子吸光法ではよう素が遊離し、測定できなくなると考えられ、小倉ら⁴⁾は、微量の過酸化水素が存在しても、TOPO抽出原子吸光法では測定できないことを示している。ここでは、前処理に用いる試薬のうち硝酸の存在による測定結果への影響を調べたところ、ローダミンB吸光光度法では硝酸1ml程度でも影響が認められた。TOPO抽出原子吸光法では表2のとおり、硝酸10ml以上で影響があり、いずれも低値を示した。したがって、ローダミンB吸光光度法では、1.3の(1)で示したように硝酸除去のために硫酸を用いて白煙までの処理を行った。なお、TOPO抽出原子吸光法では、硝酸の影響を除くために、以下の測定において、試験溶液の分取量は硝酸5ml程度以下となるようにした。

表2 TOPO抽出原子吸光法における硝酸の影響
(アンチモン0.05mg)

| 硝酸の量 (ml) | ピーク高 (mm) | % |
|-----------|-----------|-----|
| 0 (なし) | 54.5 | 100 |
| 1 | 53 | 97 |
| 5 | 52 | 95 |
| 10 | 46 | 86 |
| 20 | 20 | 38 |

次に、標準液を用いて測定方法を比べてみたところ、結果は表3のとおりであり、ローダミンB吸光光度法は繰り返し精度が他の方法に比べて若干よくなかった。

廃棄物試料を用いて、測定方法を比較した結果が表4である。ここでは廃棄物試料を各々10g分取し、1.2の①に示した塩酸による分解を行い試験溶液を調製した後、この溶液の一部を分取して各種の測定を行って比較したものである。高濃度の試料であるNo.2~No.4は、吸光光度法、原子吸光法とも分析結果はほぼ一致している。しかし、低濃度の試料であるNo.1とNo.5は、偏光ゼーマンによるバックグラウンド補正を行った直接噴霧原子吸光法とTOPO抽出原子吸光法の結果はほぼ一致しているが、ローダミンB吸光光度法やバックグラウンドの補正をしない直接噴霧原子吸光法は一致していない。ローダミンBは、鉄(III)やタリウム(III)が存在すると高値に

表3 測定方法と検出限界及び測定精度

| 測定方法 | ローダミンB吸光度法 | 直接噴霧原子吸光法 | TOPO抽出原子吸光法 |
|---------------------------------|------------------|--------------------|-------------------|
| 検出限界 | | | |
| ・測定溶液中の量または濃度 | 0.002mg | 0.0005mg/ml | 0.002mg |
| ・試験溶液50mlを分取した場合の試験溶液中の濃度 | 0.00004mg/ml | 0.0005mg/ml | 0.00004mg/ml |
| 繰り返し精度 (変動係数) (測定溶液中の量または濃度) | 4.3% (0.02mg) | 0% (0.005mg/ml) | 0.91% (0.05mg) |

なるといわれている²⁾。しかし、ここでの結果は、低値を示しており、共存物質の影響により、アンチモン(V)への酸化、ヘキサクロロアンチモンイオン(SbCl₆⁻)の生成、またはローダミンクロロアンチモン錯体の抽出が良好でなくなるためと思われるが、明確な原因はわからない。また、アンチモンの原子吸光法は、波長217.6nmで測定するため、アルカリ塩類などの共存物質の影響が大きいと考えられ、バックグラウンド補正しない直接噴霧原子吸光法では、高い値となったと考えられる。なお、Na 2~Na 4の高濃度の試料の場合、試験溶液を少量分取して測定するため、共存物質の影響が小さくなり、いずれの方法ともほぼ一致した結果となったものと考えられる。

表4 測定方法別の廃棄物中のアンチモン分析結果
(試料分取量10g, 塩酸による分解)

| 試料名称 | 分析結果 mg/kg | | | |
|--------|----------------|-----------|-------|-----------------|
| | ローダミンB 吸光度法 | 直接噴霧原子吸光法 | | TOPO抽出 原子吸光法 |
| | | 未補正 | ゼーマン | |
| 1 汚でい | 4.6 | 24 | 11 | 9.9 |
| 2 ばいじん | 42000 | 42000 | 42000 | 41000 |
| 3 鉱さい | 9600 | 11000 | 11000 | 11000 |
| 4 ばいじん | 9800 | 11000 | 11000 | 11000 |
| 5 鉱さい | 8.8 | 90 | 39 | 43 |

2.2 前処理方法の検討

廃棄物中のアンチモンの測定方法としては、バックグラウンド補正を行う直接噴霧原子吸光法、またはTOPO抽出原子吸光法が適当と考えられたので、次に、これらの測定方法により前処理方法を検討した。

まず、アンチモンが前処理中に揮散などによって損失がないかを、水溶液にアンチモン0.025mgを添加して1、2に示す①~④の前処理をおこない、TOPO抽出原子吸光法でアンチモンを測定して調べた。その結果は表5のとおりであり、いずれの前処理もアンチモンの回収に大差なく、回収率は100~104%の範囲であった。

次に、廃棄物試料10gを分取し、各種の前処理を行って試験溶液を調製して、偏光ゼーマンによるバックグラウンド補正を行った直接噴霧原子吸光法でアンチモンを測定し、前処理による分析結果の比較を行った。結果は、表6のとおりであり、Na 5の試料を除くと①の前処理(塩酸による分解)の結果が高い値であり、アンチモンの分析には、塩酸による分解が適していると考えられた。このことは、アンチモンが濃い塩酸に溶けやすいためと思われる。小倉ら³⁾も、底質中のアンチモンを硝酸-過酸化水素分解、硝酸-硫酸分解、塩酸分解の3方法の前処理を検討し、塩酸分解法が低質中のアンチモン分析に適していると示している。なお、Na 5の試料では塩酸による分解に比べ硝酸と硫酸による分解の方が高い値となっており、試料10gでは分解が十分でないことが考えられ、次に、試料分取量を少なくし、試料分取量による分析結果の比較を行った。試料の分取量は10g, 2g, 1gの3段階とし、塩酸による分解を行い、偏光ゼーマンによるバックグラウンド補正を行った直接噴霧原子吸光法でアンチモンを測定した。結果は、表7のとおりである。試料10gの分析結果は、2gまたは1gに比べて低値を示す試料が多く、試料の分取量10gは多いために分解が不十分になることが考えられ、2g程度以下が適当と思われる。

表5 水溶液からのアンチモンの回収

| 前処理方法 | 添加したアンチモン mg | 回収したアンチモン mg | 回収率 % |
|--------------|--------------|--------------|-------|
| ① 塩酸による分解 | 0.025 | 0.025 | 100 |
| ② 硝酸による分解 | 0.025 | 0.025 | 100 |
| ③ 塩酸と硝酸による分解 | 0.025 | 0.026 | 104 |
| ④ 硝酸と硫酸による分解 | 0.025 | 0.025 | 100 |

表6 前処理方法別のアンチモン分析結果
(試料分取量10g、偏光ゼーマン直接噴霧原子吸光法)

| 試料名称 | 前処理方法 | 分析結果 mg/kg |
|-----------|--------------|------------|
| 1 汚でい | ① 塩酸による分解 | 11 |
| | ② 硝酸による分解 | 5以下 |
| | ③ 塩酸と硝酸による分解 | 12 |
| | ④ 硝酸と硫酸による分解 | 5以下 |
| 2 ばいじん | ① 塩酸による分解 | 42000 |
| | ② 硝酸による分解 | 3700 |
| | ③ 塩酸と硝酸による分解 | 6800 |
| | ④ 硝酸と硫酸による分解 | 2400 |
| 3 鉱さい | ① 塩酸による分解 | 11000 |
| | ② 硝酸による分解 | 570 |
| | ③ 塩酸と硝酸による分解 | 4900 |
| | ④ 硝酸と硫酸による分解 | 920 |
| 4 ばいじん | ① 塩酸による分解 | 11000 |
| | ② 硝酸による分解 | 3900 |
| | ③ 塩酸と硝酸による分解 | 11000 |
| | ④ 硝酸と硫酸による分解 | 4200 |
| 5 鉱さい | ① 塩酸による分解 | 39 |
| | ② 硝酸による分解 | 15 |
| | ③ 塩酸と硝酸による分解 | 9.8 |
| | ④ 硝酸と硫酸による分解 | 63 |

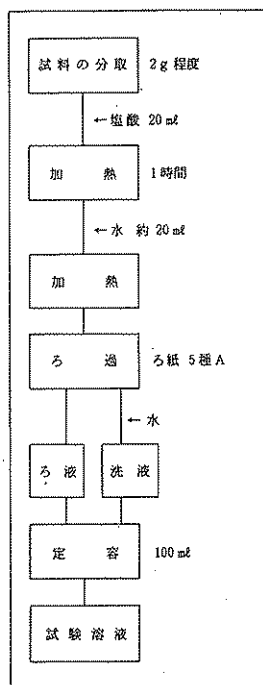


図1 廃棄物中のアンチモン分析の前処理方法(塩酸による分解)

表7 試料分取量別のアンチモン分析結果
(塩酸による分解、偏光ゼーマン直接噴霧原子吸光法)

| 試料名称 | 試料分取量 g | 分析結果 mg/kg |
|-----------|---------|------------|
| 1 汚でい | 10 | 11 |
| | 2 | 15 |
| | 1 | 16 |
| 2 ばいじん | 10 | 42000 |
| | 2 | 53000 |
| | 1 | 55000 |
| 3 鉱さい | 10 | 11000 |
| | 2 | 59000 |
| | 1 | 59000 |
| 4 ばいじん | 10 | 11000 |
| | 2 | 12000 |
| | 1 | 13000 |
| 5 鉱さい | 10 | 39 |
| | 2 | 420 |
| | 1 | 420 |

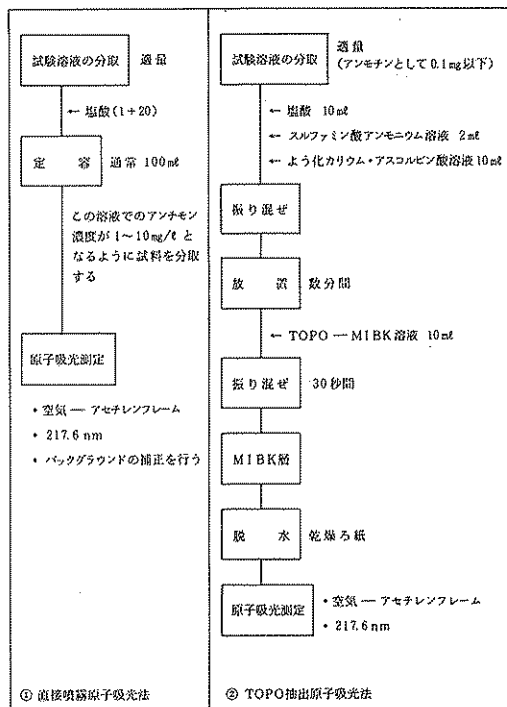


図2 アンチモン分析の測定方法
(①又は②のいずれか)

2.3 廃棄物中のアンチモンの分析方法

以上の結果より、廃棄物中のアンチモンの分析方法をフローシートで示すと、図1、2のとおりである。

2.4 廃棄物中のアンチモンの分析例

図1, 2に示した分析方法により, 各種の廃棄物について, アンチモンを分析した結果は, 表8に示すとおり

である。いずれの廃棄物についても, 想定される程度の値となり, 本法により廃棄物中のアンチモンの分析は可能と考えられる。

表8 廃棄物中のアンチモンの分析結果

| 廃棄物の採取工場の概要 | 廃棄物の種類 | 分析結果 mg/kg | |
|---|--------------|---------------------|-------------|
| | | 偏光ゼーマン直接噴霧 原子吸光法 | TOPO抽出原子吸光法 |
| 鉛蓄電池製造工場 | 各種排水の処理汚でい | 15 | 15 |
| | Pb-Sb製造炉ばいじん | 53000 | 54000 |
| | Pb-Sb製造炉鉱さい | 59000 | 57000 |
| 鉛蓄電池からのPb-Sb合金 回収工場 | 溶解炉ばいじん | 12000 | 12000 |
| | 溶解炉鉱さい | 420 | 380 |
| SbCl ₅ 製造工場 | 排水の処理汚でい | 36000 | 36000 |
| クリスタルガラス製造工場 (消澄剤としてSbを使用) | 研磨かす汚でい | 300 | 290 |
| | 排水の処理汚でい | 120 | 120 |
| | 原料容器などの焼却灰 | 150 | 130 |
| フロンガス製造工場 (触媒にSbCl ₅ を使用) | 排水の処理汚でい | 57 | 54 |

参考文献

- 1) 環境庁告示第13号: 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法, 昭和48年2月17日(1973)
- 2) JIS K 0102 (工場排水試験方法). (1986)
- 3) 環境庁大気保全局: 大気汚染物質測定法指針, 昭和62年3月(1987)
- 4) 小倉久子ら: 底質中のアンチモン, ベリリウム, バナジウム, セレン測定法の検討, 千葉県水保研年報(昭和58年度), 73(1983)
- 5) S.J.Callo: Hydride Generation Methods for the Determination of Arsenic, Antimony and Selenium, Waste Testing and Quality Assurance, ASTM STP 999, 62(1988)
- 6) 黒川道子ら: 原子吸光光度法によるアンチモン定量法の検討, 全国公害研究会誌, 2, 1(1977)
- 7) K.E.Burke: Determination of Microgram Amounts of Antimony, Bismuth, Lead, and Tin in Aluminium, Iron and Nickel base Alloys by Nonaqueous Atomic Absorption Spectroscopy, Analyst, 97, 19(1972)
- 8) 安田誠二ら: 炭素管アトマイザーを用いる無炎原子吸光法によるヒ素およびアンチモンの定量, 分析化学, 23, 620(1974)
- 9) 環水管第127号: 底質調査方法について, 昭和63年9月8日(1989)