

## コールフライアッシュ中のクロムの 定量法に関する諸検討

—セリウム (IV) 酸化-TOA 抽出法の適用について—

Study on determination of chromium in coal fry ash by  
Ce (IV) oxidation and TOA extraction

秋 月 祐 司\* 早 川 亮 太\*  
Hiroshi Akizuki\* and Ryota Hayakawa\*

### 1. 結 言

近年、エネルギー構造の変化に伴い石炭を燃料とするプラントが増加しており、燃焼施設から多量に発生するスラグ（クリンカー）、あるいはフライアッシュ中の微量有害成分の分析方法の確立が、廃棄物の適正処理または有効利用の両面から、要求されつつある。

クロムも微量有害成分のひとつであるが、コールフライアッシュ中のクロムを定量する場合、著者らの経験から、固形物中のクロムの定量法としての一般的な方法—炭酸ナトリウムまたは過酸化ナトリウム融解後、ジフェニルカルバジド吸光光度法またはトリオクテルアミン（以下 TOA と略す）抽出—原子吸光法によって定量する方法（「底質調査方法」昭和50年環水管第119号）等—をそのまま適用するには問題が多い。

例えば、炭酸ナトリウム融解では、（原因ははっきりしないが）クロムが十分酸化されずに分析値が低値を示すばかりか、高価な白金ルツボを損傷することがしばしば起こる。また、過酸化ナトリウム融解法では、融成物浸出後の過酸化ナトリウムの加熱分解が不十分であると、酸性にした時、発生期の酸素がクロム (VI) を還元するため、クロム (III) の酸化操作を行わない場合は、やはり分析値が低値となりやすい。

さらにジフェニルカルバジド吸光光度法においては、鉄、バナジウムなど種々の元素が妨害する<sup>1)</sup>が、これらのうち、通常アルカリ融解法では Cr (VI) と分離できないバナジウムが、コールフライアッシュ中には比較的多量に含まれている<sup>2), 3)</sup>。

田中ら<sup>4)</sup>はクロムを Ce (IV) で酸化した後、TOA ベンゼン溶液に抽出し、ついで希塩素酸溶液に逆抽出することによって、クロムを完全に酸化するとともに、高濃度の妨害成分からクロムを選択的に分離する方法を報告しているが、コールフライアッシュへの適用に関してはふれていない。

そこで、コールフライアッシュ中のクロムを迅速かつ精度よく定量する方法を検討するため、2種類のコールフライアッシュ標準試料を3種類の前処理方法（酸分解法、酸融解法、アルカリ融解法）によって処理し、得られた試験溶液を各々、Mn (VII)、または Ce (IV) 酸化-TOA 酢酸ブチル抽出原子吸光法及び田中らの方法で定量し、方法間の精度及び偏りの比較検討を行った。その結果、前処理方法に関しては方法間に差はなく、測定方法に関しては、田中らの方法が精確性、再現性ともに優れていることがわかった。

### 2. 実験方法

試料は次の2種類のコールフライアッシュを用いた。

A1: 環境庁「昭和56年度環境測定分析統一精度管理調査」共通試料

A2: 米国 National Bureau of Standard, Standard Reference Material No. 1633a

試料 A1 中のクロム濃度の参考値は  $100 \pm 5 \text{ mg/kg}^5)$ 、試料 A2 中のクロム濃度の保証値は  $196 \pm 6 \text{ mg/kg}$  である<sup>注)</sup>。

前処理方法は次の3種類を用いた。

注) 保証値は複数の信頼度の高い分析所が原子吸光法、放射化分析など、数種の全く異なった分析方法によって分析し、値を確認したものであるのに対し、参考値は複数の分析所が同一の分析方法で分析して得られた値から真の値を推定したものである。

\* 日本環境衛生センター 公害部水質産業廃棄物課  
Water Pollution and Industrial Waste Laboratory,  
Department of Environmental Pollution,  
Japan Environmental Sanitation Center

B1: (酸分解法) 試料 0.2~0.5g をテフロンビーカー 80ml にとり、硫酸 1ml、過塩素酸 (60%) 5ml、硝酸 10ml、フッ化水素酸 (46%) 5ml を加え、約 200°C の砂浴上で硫酸白煙がほとんど出なくなるまで加熱分解した後、塩酸 2ml、水 20ml を加えて内容液がほとんど透明になるまで可溶分を加温溶解する。冷後、沓紙 5種 B で沓過し、100ml 定容とし、これを検液とする。

B2: (硫酸水素カリウム融解法) 試料を磁製ルツボにとり、電気炉を用いて 700°C で 2 時間灰化した後、その 0.2~0.5g をテフロンビーカー 80ml にとり、硫酸 1 滴、フッ化水素酸 5ml を加えて砂浴上で完全に乾固するまで加熱する。加熱残渣を白金ルツボに移し、硫酸水素カリウム 5g を加えてバーナー直火で、約 7 分間融解する。冷後温水で浸出し、硫酸 (1+5) 10ml を加えた後 100ml 定容とし、これを検液とする。この場合分析結果は灰化時の熱熱減量を用いて補正した。

B3: (過酸化ナトリウム融解法) 試料 0.2~0.5g をニッケルルツボ 30ml にとり、過酸化ナトリウム 5g を加えてよく混和した後、バーナー直火で暗赤熱状態で 3 分間融解する。冷後水で浸出し、約 10 分間煮沸して過剰の過酸化ナトリウムを分解する。硫酸 (1+5) で中和し、さらに硫酸 (1+5) 10ml を過剰に加え、亜硝酸ナトリウム少量を加えて煮沸する。尿素溶液 (10w/v%) 数滴を加えて窒素酸化物を完全に除去し、冷後定容 100ml とし、これを検液とする。

検液に対する分析方法としては次の 3 種類を用いた。ただし、B1 により前処理を行った場合は、検液分取後規定量の硫酸を加えて加熱濃縮し、十分硫酸白煙処理を行って、塩酸及び過塩素酸を完全に除去することが必要である。

C1: (セリウム酸化原子吸光法) 検液 20ml をビーカー 100ml に分取し、硫酸 (1+5) 3ml を加え水で約 50ml とした後、セリウム溶液\* 2ml を加えて時計皿でふたをして、10 分間おだやかに煮沸する。冷後分液ロート 100ml に移し、TOA 酢酸ブチル溶液 (3v/v%) 20ml を正確に加え、1 分間振とうする。静置した後、有機層を乾燥沓紙で沓過して水分を除去し、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Air 炎を用いた原子吸光法で波長 357.8nm の吸光度を測定する。同時にクロム (VI) 標準液 (5 μgCr/ml) 0~3ml を分液ロート 100ml にとり、硫酸 (1+5) 5ml、セリウム溶液 1ml を加え、水で約 50ml とした後、検液と同様に抽出以降の操作を行って検量線を作成する。

\*セリウム溶液: 硫酸セリウム (IV) アンモニウム・2 水塩 12.64g を 2N 硫酸 100ml に溶かし、さらに硫酸鉄 (II) アンモニウム 3.92g を溶かして水で 200ml とする。

C2: (セリウム酸化吸光度法) 検液 25ml をビーカー 100ml に分取し、硫酸 (1+5) 2.5ml を加え、水で約 50ml とした後、セリウム溶液 2ml を加え時計皿でふたをして 10 分間おだやかに煮沸する。冷後分液ロート 100ml に移し、TOA ベンゼン溶液 (1v/v%) 20ml を加えて 30 秒間振とうする。水層を捨て、硫酸 (1+35) 10ml を加えて 10 秒間振とうし、有機層を洗浄する。この操作は 2~3 回行う。過塩素酸 (5+95) 10ml ずつを用いて 2 回逆抽出 (振とう時間は 30 秒) を行い水層を 25ml 比色管にとる。これにアジ化ナトリウム溶液 (2w/v%) 数滴を加えてセリウム (IV) の黄色を消した後、ジフェニルカルバジドアセトン溶液 (1w/v%) 1ml を加え、水で定容として静かに転倒混和する。15 分間放置した後、試薬ブランクを対照として波長 540nm における吸光度を測定する。同時にクロム (VI) 標準液 (5 μgCr/ml) 0~5ml を 25ml 比色管にとり、水で約 20ml とした後、過塩素酸 1ml 及びジフェニルカルバジドアセトン溶液 (1w/v%) 1ml を加え、水で定容とした後検液と同様に吸光度を測定し、検量線を作成する。

C3: (過マンガン酸カリウム酸化原子吸光法) 検液 20ml をビーカー 100ml に分取し、硫酸 (1+5) 3ml を加え、水で約 50ml とした後、過マンガン酸カリウム溶液 (0.3w/v%) 数滴を加えて煮沸する。途中紅色が消えたら、過マンガン酸カリウム溶液 (0.3w/v%) を数滴追加し、紅色を保ちつつ約 10 分間煮沸を続ける。冷後、分液ロート 100ml に移し、TOA 酢酸ブチル溶液 (3v/v%) 20ml を正確に加え、1 分間振とうした後、有機層を乾燥沓紙で沓過して水分を除去し、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Air 炎を用いた原子吸光法で波長 357.8nm の吸光度を測定する。同時にクロム (VI) 標準液 (5 μgCr/ml) 0~3ml を分液ロート 100ml にとり、硫酸 (1+5) 5ml を加え、水で 50ml とし、過マンガン酸カリウム溶液 (0.3w/v%) 数滴を加えた後、検液と同様に抽出以降の操作を行って検量線を作成する。

これら各水準を完全無作為化法による完備型実験に割付け、各処理対について各々 2 回の繰返し測定を行って、各要因効果を分散分析により解析した。なお、実験の簡略化のため試料の水準については、平行測定を行って同一の検量線から各々の分析値を算出した。

なお分析方法としては、過マンガン酸カリウム酸化一吸光度法の組合せが考えられるが、ベンゼン層に抽出された過マンガン酸イオンが、過塩素酸層に逆抽出され、これが常温ではアジ化ナトリウムによって還元されず、ジフェニルカルバジドによる呈色反応を妨害するこ

と、また加熱状態で過マンガン酸イオンを還元することは、操作が複雑になって迅速性を欠く上、誤差要因を増大しかねないことなどの理由から、今回は検討を行わなかった。

### 3. 分析結果

各処理対の分析値、平均値及び範囲は表1のとおりであった。

表1 コールフライアッシュ中のクロム分析結果

試料	前処理方法	測定方法	分析値*		平均*	範囲*
A1	B1	C1	111	106	109	5
		C2	97.3	99.1	98.2	1.8
		C3	98.6	92.3	95.5	6.3
	B2	C1	96.4	108	102	11.6
		C2	101	104	103	3
		C3	95.1	96.1	95.6	1.0
	B3	C1	106	92.0	99.0	14.0
		C2	100	97.3	98.7	2.7
		C3	109	90.7	99.9	18.3
A2	B1	C1	182	197	190	15
		C2	197	194	196	3
		C3	182	175	179	7
	B2	C1	176	191	184	15
		C2	198	193	196	5
		C3	191	170	181	21
	B3	C1	190	191	191	1
		C2	199	197	198	2
		C3	191	194	193	3

\*単位:mg/kg

A1: 昭和56年度環境測定分析統一精度管理調査共通試料

A2: NBS SRM No 1633a

B1: 酸分解法 B2: KHSO<sub>4</sub>融解法 B3: Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>融解法

C1: セリウム酸化原子吸光法 C2: セリウム酸化吸光光度法

C3: KMnO<sub>4</sub>酸化原子吸光法

### 4. 結果の解析

各要因が分析値に与える影響を求めるため、全ての分析値を用いて分散分析を行った。分散分析表を表2に示す。3因子交互作用 A×B×C は誤差分散に対する分散比がきわめて小さい (F<sub>0</sub>=0.12) ため、誤差項へプールした。この結果要因C (分析法) のみが α=0.05 で有意となったため、要因Cにおける水準間の比較を行った。比較の手法としては、線型対比を用いた。結果を表3に示す。C2 と C3 間、及び C1+C2 (すなわちセリウム酸化法) と C3 間において、いずれも α=0.01 で有意差が認められた。

表2 分析結果に関する分散分析表

要因	変動	自由度	分散	分散比
A	71832.926	1	71832.926	1769.63
B	61.001	2	30.501	0.75
C	365.504	2	182.752	4.50*
A×B	120.648	2	60.324	1.49
A×C	241.717	2	120.859	2.98
B×C	230.414	4	57.603	1.42
A×B×C	23.695	4	40.592	
e	869.334	18	φ <sub>E</sub> =22	

F<sub>22</sub><sup>2</sup>(α=0.05) = 3.44

F<sub>22</sub><sup>2</sup>(α=0.01) = 5.72

表3 平均値に関する線型対比

対比	S <sub>L</sub>	F <sub>0</sub>
C1 ↔ C2	38.25	0.94
C1 ↔ C3	158.09	3.89
C2 ↔ C3	351.88	8.66**
C2 ↔ C1+C3	138.26	3.40
C1+C2 ↔ C3	327.25	8.06**

F<sub>22</sub><sup>1</sup>(0.05) = 4.30

F<sub>22</sub><sup>1</sup>(0.01) = 7.95

セリウム酸化法による平均値は試料 A1 で102mg/kg、試料 A2 で 193mg/kg とそれぞれの試料の参考値または保証値にきわめて近い値であるのに対し、C3 による平均値は試料 A1 で 97.0mg/kg、試料 A2 で 184mg/kg であり、特に試料 A2 についての分析値が低値を示した。これらの結果から分析の精確さとしては、前処理方法では差がなく、測定法では C1, C2 が、C3 より優れているといえる。

次に各要因が分析値の再現性 (バラツキ) に与える効果を求めるため、各処理対の2つの分析値の差を特性値と考えて分散分析を行った。この場合各処理対の繰り返し数がひとつになってしまうため、誤差が単独に取り出せなくなる。そこで3因子交互作用 A×B×C の効果が存在しないものと見て、分散分析を行った。その分散分析表を表4に示す。2因子交互作用 A×C と B×C は誤差分散に対する分散比がきわめて小さいため (F<sub>0</sub>(A×C)=0.02, F<sub>0</sub>(B×C)=0.14), 誤差項へプールした。この結果、要因C及び2因子交互作用 A×B が α=0.05 で有意となった。このうち A×B の効果については技術的に説明しがたく、本報では、以後の検討を割愛した。要因Cについて、線型対比により水準間の比較を行った結果を表5に示す。C1 と C2 間、C2 と C3間、及び C2 と C1+C3 (すなわち原子吸光法) 間において

表 4 範囲を特性値とした分散分析表

要因	変動	自由度	分散	分散比
A	3.827	1	3.827	0.18
B	33.001	2	16.501	0.76
C	194.368	2	97.184	4.48*
A×B	267.468	2	133.734	6.16*
A×C	2.101	2	21.698	
B×C	27.739	4		
E	187.139	4		

$F_{10}^2(\alpha=0.05)=4.10$   
 $F_{10}^2(\alpha=0.01)=7.56$

表 5 範囲に関する線型対比

対比	SL	F <sub>0</sub>
C1 ↔ C2	162.06	7.47*
C1 ↔ C3	2.08	0.096
C2 ↔ C3	127.40	5.87*
C2 ↔ C1+C3	192.28	8.86*
C1+C2 ↔ C3	32.30	1.48

$F_{10}^1(0.05)=4.96$   
 $F_{10}^1(0.01)=10.0$

表 6 TOA抽出におけるMnO<sub>2</sub>の影響  
(Cr添加量 20 μg)

MnO <sub>2</sub> 生成量	ピーク高 (mm)
無	53.4 (n=5)
微量	51.5 (n=2)
多量	43.0 (n=4)

$\alpha=0.05$  で有意差が認められた。C2 による分析値の範囲の平均は試料 A1 で 2.5, 試料 A2 で 3.3 であるのに対し, 原子吸光法 (C1+C3) では試料 A1 で 9.4, 試料 A2 で 10.3 といずれも後者の方が大きい。これらの結果から, 分析の再現性としては, 前処理方法では差がなく, 測定方法では C2 が他の 2 法より優れているといえる。

### 5. 考察

C3 による分析結果が低値となった原因については, 二酸化マンガン生成によりクロムの酸化が不十分となることが考えられる。表 7 は, クロム (VI) 20 μg を含む標準液をビーカーにとり, エタノールを加えて煮沸し, 一度クロムを還元した後, 過マンガン酸カリウム溶液 (0.3w/v%) を加えて酸化する時, マンガン (II) のごく少量を加えて, 二酸化マンガンを生成させたものと, そうでないものとを C3 に従って測定したものであ

表 7 C2 法による分析結果

試料	n	平均値 (mg/kg)	標準偏差	変動係数 (%)
A1	6	99.8	2.53	2.50
A2	6	196	2.33	1.19

る。二酸化マンガンが多量 (肉眼で二酸化マンガンの浮遊がはっきり認められる程度) に生成したのについては, 明らかにピーク高が低く, クロムの酸化が不完全で有機層への抽出が不十分となっていることを示唆している。

また, 原子吸光法 (C1+C3) の再現性が良くない原因は, 有機層中での TOA-クロム (VI) 錯体の安定性にあると思われる。図 1 は, クロム (VI) 15 μg を TOA 酢酸ブチル溶液 (3 v/v%) に抽出した後の経過時間とピーク高との関係を示したものであるが, ピーク高は時間の経過と共に明らかに減衰しており, しかもその減衰の程度は一様でない。また別の実験によれば, セリウム (IV) や過マンガン酸イオンも有機層に抽出されるが, これら酸化剤が共存していても, 減衰は避けられなかった。

これに対し, TOA-ベンゼン溶液に抽出されたクロム (VI) は長時間安定であり, 抽出後, 水層を分離しないで 1 時間放置したものについてもクロム (VI) の回収率はほぼ 100% であった (図 2)。

一方前処理方法では, 今回の解析で差が認められなかったものの, B1 法による場合, 過塩素酸が残留すると, TOA-クロム錯体が形成されない可能性がある。過塩素酸濃度とクロム回収率との関係を C2 法によって調べた結果を図 3 に示す。過塩素酸濃度は過塩素酸 (60%) を 9 M として計算してある。抽出検液中の過塩素酸が  $5 \times 10^{-3}$  M までは回収率はほぼ 100% であるが, これを超えると急激に回収率が低下し,  $50 \times 10^{-3}$  M では回収率はほぼ 0% となる。過塩素酸濃度  $5 \times 10^{-3}$  M は供試検液 50

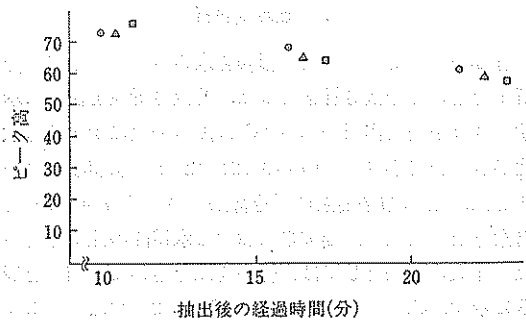


図 1 TOA-酢酸ブチル抽出における抽出後の経過時間とピーク高の関係

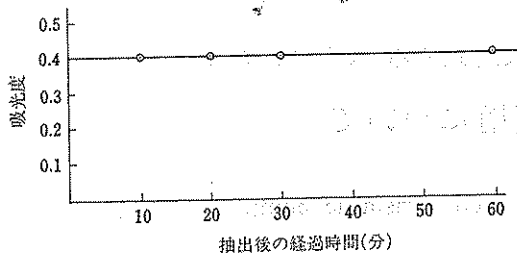


図 2 TOA-ベンゼン抽出における抽出後の経過時間と吸光後の関係

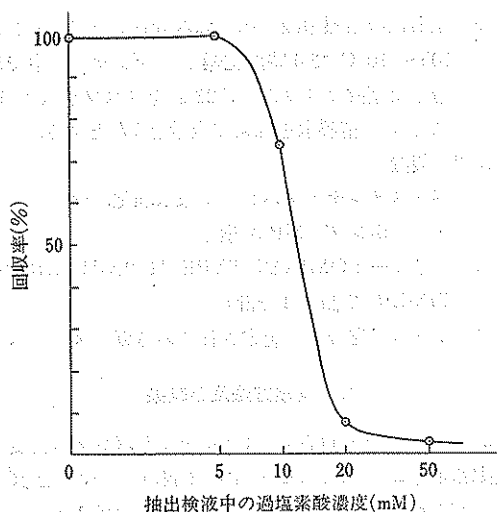


図 3 TOA-抽出における過塩素酸の影響

ml 中の 60% 過塩素酸量に換算すると、約 0.028 ml となり、B1 法によって前処理を行う場合は、十分な過塩素酸除去操作（硫酸白煙処理）が必要である。

## 6. まとめ

コールフライアッシュはその性状が底質と異なるため、クロムの分析にあたって底質調査方法をそのまま適用することには問題が多い。2種類のコールフライアッシュについて、3種類の 前処理方法 (B1: 酸分解法, B2: 硫酸水素カリウム融解法, B3: 過酸化ナトリウム融解法) と 3種類の 測定方法 (C1: セリウム酸化原子吸光法, C2: セリウム酸化吸光度法, C3: 過マンガン酸カリウム酸化原子吸光法) を比較検討した結果、分析の精確性及び再現性の両面で、前処理方法間には差が

認められなかったが、測定方法では、セリウム酸化-吸光度法が優れていた。同法による分析結果を前処理の各水準を無視してまとめると表 7 のようになり、いずれの試料についても高い精度であった。

なお前処理方法については差が認められなかったものの、

- 1) 酸分解法では過塩素酸が微量でも残留すると、大きな誤差を招くこと。
- 2) 西ドイツメルク社がすでに過酸化ナトリウムの製造を中止しており、入手が困難となっていること。等の理由から、硫酸水素カリウム融解法が現在のところ最良と考えられる。

## 参考文献

- 1) 大西 寛, 小島秀子: 分化, 27: 726, 1978.
- 2) Gluskoter, H. J. et al.: Illinois State Geological Survey Circular, 499: 154, 1977.
- 3) Klein, D. H. et al.: Environmental Science & Technology, 9 (10): 973, 1975.
- 4) 田中 克, 石丸 章: 分化, 31: 191, 1982.
- 5) 環境庁: 昭和56年度環境測定分析統一精度管理調査報告書, 1982.
- 6) 朝尾 正他: 最新実験計画法, 日科技連, 1973.

## Summary

To find the most suitable procedure for the determination of chromium in coal fly ash, three ways for the pretreatment of the sample (acid destruction,  $\text{KHSO}_4$  fusion and  $\text{Na}_2\text{O}_2$  fusion) and three methods for determination of chromium liberated by the destruction (Ce (IV) oxidation TOA extraction-atomicabsorption spectrophotometry, Ce (IV)-oxidation-TOA-extraction-reverse extraction-spectrophotometry and  $\text{KMnO}_4$  oxidation-TOA-extraction-atomicabsorption spectrophotometry) were compared using two samples.

As for the results, the errors due to the way of destruction was not significant, but concerning the determination methods, Ce (IV)-oxidation-TOA-extraction-reverse-extraction-spectrophotometry was superior to the others, in accuracy and/or reproducibility. According to this method, analytical mean values of two different standard samples of coal fly ash were 99.8 mg/kg (reference value is  $100 \pm 5$  mg/kg) and 196 mg/kg (certified value is  $196 \pm 6$  mg/kg) respectively, and CV values were 2.5% and 1.2% respectively.