

# 鉄鋼および鉱石中の極微量水銀，鉛，カドミウムの定量

## Determination of Trace Amounts of Mercury, Lead, and Cadmium in Steel and Iron Ore

藤本 京子 FUJIMOTO Kyoko JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員( 副部長 )・工博  
千野 淳 CHINO Atsushi JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員( 副部長 )・工博

### 要旨

鉄鋼および鉱石中の極微量水銀の定量について，直接加熱気化法による固体直接定量と還元気化法による溶液化試料定量の感度・精度を比較した。粉体試料である鉄鉱石については，直接加熱気化法による分析値は還元気化法による値とよく一致し，精度も同等で， $\mu\text{g/g}$  レベル以上の水銀分析に十分適用可能であった。試料溶解などの前処理が不要で，操作も簡便なことから有用な水銀分析手法と考えられる。ただし，鉄鋼試料の分析には両法とも感度不足で適用できなかったため，さらに高感度な鉄鋼試料の分析法として，イオン交換分離法を前処理に用いた ICP-MS ( 誘導結合プラズマ質量分析法 ) による鉄鋼材料中極微量水銀の定量について検討した。鉄鋼試料を硝酸で分解した後， $\text{SO}_2$  を用いて水銀を揮発させ， $\text{SO}_2$  を吸収させた後， $\text{SO}_2$  を酸化して水銀を定量した。

鉄鋼および鉱石中の極微量水銀の定量について，直接加熱気化法による固体直接定量と還元気化法による溶液化試料定量の感度・精度を比較した。粉体試料である鉄鉱石については，直接加熱気化法による分析値は還元気化法による値とよく一致し，精度も同等で， $\mu\text{g/g}$  レベル以上の水銀分析に十分適用可能であった。試料溶解などの前処理が不要で，操作も簡便なことから有用な水銀分析手法と考えられる。ただし，鉄鋼試料の分析には両法とも感度不足で適用できなかったため，さらに高感度な鉄鋼試料の分析法として，イオン交換分離法を前処理に用いた ICP-MS ( 誘導結合プラズマ質量分析法 ) による鉄鋼材料中極微量水銀の定量について検討した。鉄鋼試料を硝酸で分解した後， $\text{SO}_2$  を用いて水銀を揮発させ， $\text{SO}_2$  を吸収させた後， $\text{SO}_2$  を酸化して水銀を定量した。

### 1. 緒言

現在，欧州では，家電・自動車を中心に環境規制が進められており，家電については，「廃電気・電子機器指令 ( WEEE : Waste Electrical and Electronic Equipment )」，および，「特定有害物質使用禁止指令 ( RoHS : Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment )」の発効 ( 2003 年 2 月 13 日 ) により，4 つの重金属 ( 水銀，鉛，カドミウム，六価クロム ) と 2 つの臭素系難燃剤が原則使用禁止となった。自動車に

関しては，「欧州廃自動車指令 ( EUELV : EU End of Life Vehicle )」が 2000 年 10 月 21 日に発効され，2003 年 7 月 5 日から新規販売車両への鉛，水銀，カドミウム，六価クロムの原則使用禁止が決定した。さらに 2003 年 7 月 5 日に国内で成立した自動車リサイクル法 ( 使用済自動車の再資源化等に関する法律 ) によって，環境負荷成分混入に関する監視は一層強化されている。

製品に対する規制に加えて，製造工程における環境負荷に対する規制も同様に強化が進み，大気中への微量元素の放散，特に水銀排出については，アメリカで石炭火力発電所からの年間排出量が 48 t 以上にも達したことから，大気

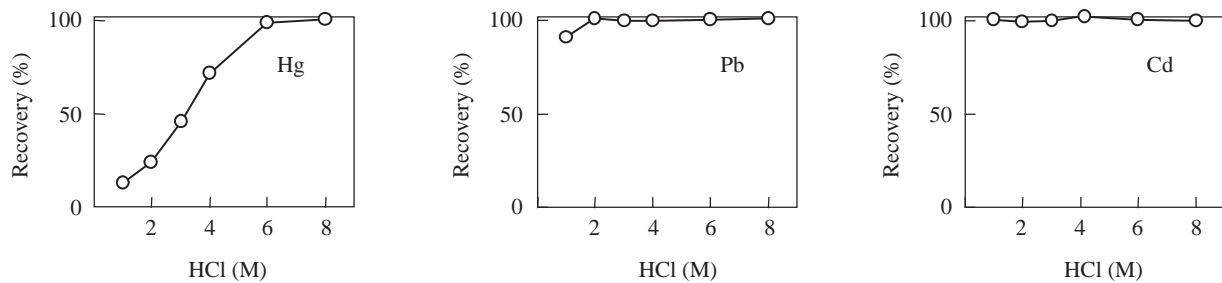
浄化法の厳格運用によりその排出量を 2008 年までに 90% 削減することを決めている。日本ではまだ、改正大気汚染防止法によって事業者の排出抑制責任を明示している段階であるが、今後火力発電所を中心に水銀の排出規制が進むことが予想されている。このような状況を受けて、鉄鋼製品に関しても「環境負荷元素含有濃度のデータの明示」や「化学物質管理の保証・誓約」を求められるようになってきた。

一方、1999 年 7 月に交付された特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（化学物質管理促進法，PRTR 法）により、今後、鉄鋼製造プロセスにおける環境有害元素の推移，収支の明確化が要求されることも予想される。

鋼中の環境有害元素の分析については、鋼の特性に大きな影響を与える鉛については、JIS（日本工業規格）で分析法が規定されており、鉄分離ジフェニルカルバゾン抽出吸光光度法<sup>1)</sup>では鋼中 2  $\mu\text{g/g}$ ，よう化物抽出-原子吸光法<sup>2)</sup>では 5  $\mu\text{g/g}$  までの微量鉛の分析に適用できる。さらに溶媒抽出法<sup>3,4)</sup>やイオン交換法<sup>5,6)</sup>などの鉄マトリックスからの分離・濃縮法と原子吸光法や誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES），誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS

ター（孔径  $1\ \mu\text{m}$ ）で残留分をろ別後，純水で  $250\ \text{ml}$  に希釈した。  $20\ \text{ml}$  分取し，硫酸（ $1 + 1$ ）





Hg, Pb, Cd: 0.2  $\mu$ g in 10 ml of 1 M HF,  
Amount of resin: DOWEX 50W-X8 (100-200 mesh), 1 ml  
Volume of Eluent: 2.5 ml-2 times elution

示す。1 M フッ化水素酸に塩酸，硝酸が共存すると各元素の回収率は大きく低下し，特に塩酸でその影響が大きかった。

そこで，一定量の硝酸（0.25 ml）が共存した際に，どの程度の量のフッ化水素酸を添加すれば，その影響を低減できるかを調査した。結果を Fig. 5 に示すが，各元素とも 1 M フッ化水素酸 20 ml 添加，すなわち硝酸濃度を 0.2 M

以下にすれば，その影響は無視できることが確認できた。

### 3.2.3 試料調製方法の検討

水銀は蒸気圧が高く，分解時に揮散しやすいことが知られている。そこで，水銀，鉛，カドミウムの標準溶液を各酸溶液中に添加して加熱，濃縮したのち，ICP-MS で測定し，回収率を求めた。上述のイオン交換時に用いたフッ化水素酸 + 過酸化水素水（2 + 1 + 2），鉄鋼試料の分解に最

もよく用いられる塩酸 + 硝酸 (1 + 1 + 2), 酸化性酸として硝酸 (1 + 1) を用いて 130°C で 1 h 加熱しても各元素の揮散はなく全量回収できた。ところが, 鉄 0.1 g に同量の標準溶液を添加して, 同様に 130°C, 1 h 加熱して分解してみると, Table 4 に示すように水銀は, そのほとんどが揮散した。そこで, 次に分解に硝酸を用いて同様の処理を行ったところ, 水銀, 鉛, カドミウムとも全量回収が可能であった。この結果, および Fig. 5 の結果より, 鉄鋼試料は硝酸で分解したあと, 1 M フッ化水素酸で硝酸濃度が 0.2 M 以下になるように希釈して陽イオン交換により, 鉄マトリックスから分離することにした。

#### 3.2.4 実際試料分析への適用

2.3 節 (3) 項の方法に従って, 市販の商用冷間圧延鋼板, および, 鉄鋼認証標準物質 (高純度鉄) 中の水銀, 鉛, カドミウムを定量した。結果を Table 5 に示す。さらに正確さの確認のために各試料に鋼中 0.2  $\mu\text{g/g}$ , 0.5  $\mu\text{g/g}$  相当の各元素の標準溶液を添加後, 同様の処理をして分析した結

果も合わせて Table 5 に示す。各元素とも標準溶液の回収

