

## 2 津久見産石灰の微量重金属の分析

工業化学部 後藤 文治 戸高 章元  
 米庄石灰工業(株) 樋口 寿  
 (有)カイ石灰工場 石井 貢

### 1. 緒言

石灰石・石灰中の微量重金属の定量に関しては、J I Sに規定されてなく、まとまったものとしては、

#### ①日本石灰協会

日本石灰協会標準試験方法 (1978)

#### ②岡山県工業技術センター

石灰中の微量金属の定量分析 (1982)

があるが、既に、10年以上経過しているのでは、現状にそぐわない面もある。

一方、県産の石灰石の微量金属データとしては、

#### ①第61回石灰工業技術研究会

津久見産石灰中の微量成分の分析結果 (1976)

があるのみで、最近のデータは全くないまま、現在に至っている。

こうした現状を考慮して、津久見産石灰石(胡麻柄山)を採取し、微量重金属の定量方法の再検討を行った。

### 2. 試料

#### ①石灰石

石灰石鉱山にて採取した石灰石を、ジョークラッシャーで10mm以下に破碎ブラウクラッシャーで粉碎、粒度1~2mmに調製、水洗・乾燥したものを分析試料とする。

分析試料は、ポリエチレン瓶に保存する。

#### ②工業用石灰

試料は、J I S R 9001 (工業用石灰) の4.1によって採取調製したものから、更に縮分してその一部を採る。

分析試料は、ポリエチレン瓶に保存する。

### 3. 分析項目

- ①ヒ素 (As)
- ②バリウム (Ba)
- ③マンガン (Mn)

④カドミウム (Cd)

⑤銅 (Cu)

⑥鉛 (Pb)

⑦亜鉛 (Zn)

⑧クロム (Cr)

⑨リン (P)

※(1)定量値はppmで表し、原則としては整数に丸める。

但し、1ppm以下については少数第1位に丸める。

(2)定量に際しては、同時に空試験を行い、定量結果を補正する。

(3)検量線作成用の標準原液は、濃度即知の市販品を利用する。

### 4. 分析装置

①吸光光度分析……(株)日立製作所

U-2000形ダブルビーム分光光度計

②発光分光分析……セイコー電子工業(株)

SPS1200VRプラズマ発光分光分析(ICP)装置

### 5. 測定方法

#### ①石灰石のAsの定量法

1) Asの定量フローシート(表1-1)

2) 試料と標準液の内容(表1-2)

3) Asの標準液

As 0、2、5 (μg/ml) 標準液

As標準液(μg/ml)各々0、2、5mlを発生ビンに採り、塩酸(1+1)5mlを加えた後、前記の操作で水素化ひ素を発生、吸収、発色させ、それらの吸光度を測定して、ひ素(As)

と吸光度との関係線を作成する。

4) 関係式の算出 (表1-3)

5) 分析結果を表1-4に示す。

表1-1 Asの定量フローシート

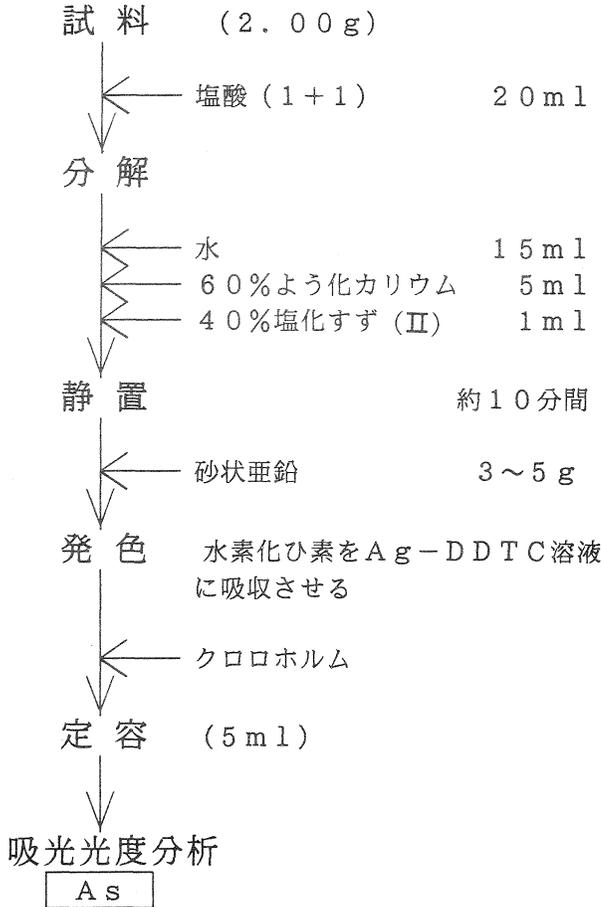


表1-2 試料と標準液の内容

試料 & 標準液	内 容
A	石灰石 A
B	石灰石 B
C	石灰石 C
D	石灰石 D
E	石灰石 E
1	石灰石 A
2	石灰石 B
3	石灰石 C
4	石灰石 D
5	石灰石 E
B L	ブランク
STD05	標準液05
STD10	標準液10

試料 2.00g を As 定量フローシートに従って処理し、クロロホルムを定容 5ml に希釈する。

塩酸 (1+1) 20ml を採り、以下 As 定量フローシートに従って処理し、クロロホルム定容 5ml に希釈する。

塩酸 (1+1) 10ml を採り、As 0.5μg を添加し、以下 As 定量フローシートに従って処理し、クロロホルム定容 5ml に希釈する。

塩酸 (1+1) 10ml を採り、As 1.0μg を添加し、以下同上。

表1-3 関係式の算出

ABS	CONC
0.000	0
0.047	2
0.126	5

CONC(ppm) = 0.055 + 39.5 × ABS

表1-4 ひ素 (As) の分析結果

試料名	その1	その2
A	0.2>	0.2>
B	0.2>	0.2>
C	0.2>	0.2>
D	0.2>	0.2>
E	0.2>	0.2>

(単位 ppm)

②石灰石中のBa、Mnの定量方法

- 1) Ba、Mnの定量フローシート (表2-1)
- 2) 試料と標準液の内容 (表2-2)
- 3) 分析結果を表2-3、表2-4に示す

表2-1 Ba、Mnの定量フローシート

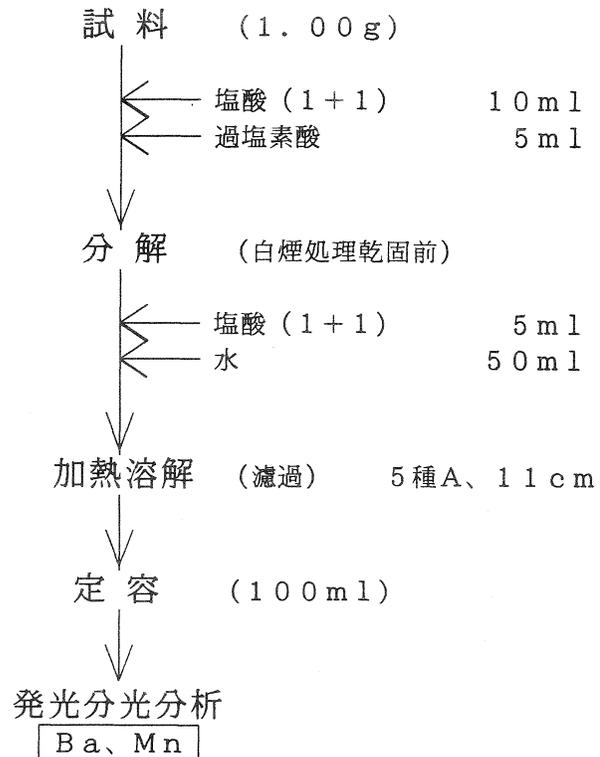


表2-2 試料と標準液の内容

No	試料名	内 容
1	BLK	炭酸カルシウム(含量99.99%)1.00gをビーカー300mlに採り、フローシートに従って処理し、定容100mlに希釈する。
2	STD	炭酸カルシウム(含量99.99%)1.00gをビーカー300mlに採り、Ba・Mn各50μgを添加した後、フローシートに従って処理し、定容100mlに希釈する。
3	A	試料1.00gをビーカー300mlに採り、フローシートに従って処理し、定容100mlに希釈する。
4	B	
5	石灰石 C	
6	D	
7	E	

※Ba、Mn標準液(50μg/ml)10ml+水→100ml  
Ba、Mn標準液(5μg/ml)10mlを添加した。

表2-3 バリウム(Ba)の分析結果

試 料 名	今 回	前 回	R	
炭酸カルシウム(99.99%)	0	0	**	
炭酸カルシウム(99.99%)+Ba50ppm	50	50	**	
石 灰 石	A	24	21	3
	B	10	10	0
	C	11	11	0
	D	11	11	0
	E	18	19	1

単位: ppm

表2-4 マンガン(Mn)の分析結果

試 料 名	今 回	前 回	R	
炭酸カルシウム(99.99%)	0	0	**	
炭酸カルシウム(99.99%)+Mn50ppm	50	50	**	
石 灰 石	A	11	11	0
	B	9	9	0
	C	9	8	1
	D	3	3	0
	E	23	23	0

単位: ppm

③石灰石中のCd、Cu、Pb、Znの定量方法

- 1) Cd、Cu、Pb、Znの定量フローシート (表3-1)
- 2) 試料と標準液の内容 (表3-2)
- 3) 分析結果を表3-3 (Cd)、表3-4 (Cu)、表3-5 (Pb)、表3-6 (Zn)に示す

表3-1 Cd、Cu、Pb、Znの定量フローシート

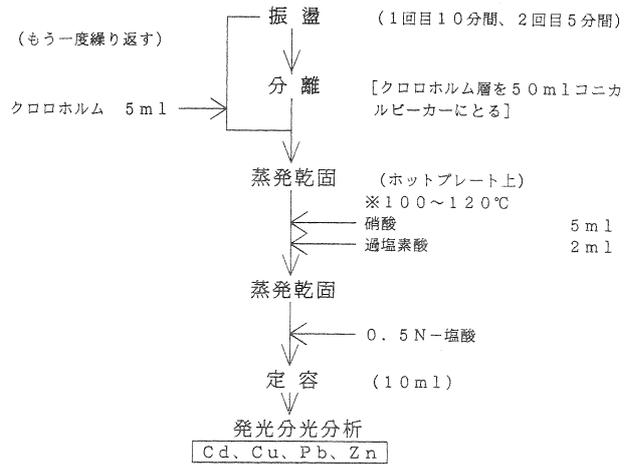
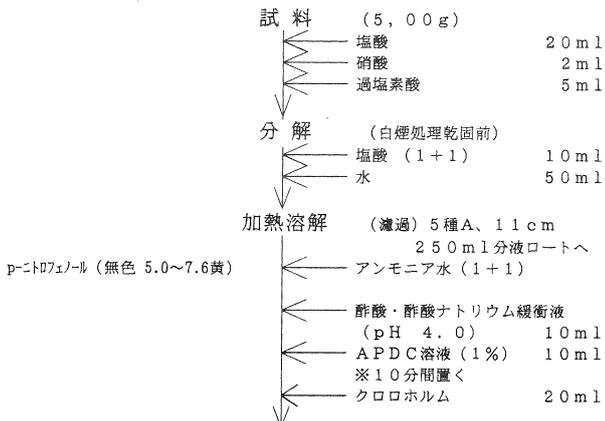


表3-2 試料と標準液の内容

No	試料名	内 容
1	STD	炭酸カルシウム(含量99.99%)5.00gをビーカー300mlに採り、Cd、Cu、Pb、Zn各100μgを添加し、フローシートに従って処理し、定容10mlに希釈する。
2	BLK	炭酸カルシウム(含量99.99%)5.00gをビーカー300mlに採り、フローシートに従って処理し、定容10mlに希釈する。
3	A	試料5.00gをビーカー300mlに採り、フローシートに従って処理し、定容10mlに希釈する。
4	B	
5	C	
6	D	
7	石灰石 E	
8	A	
9	B	
10	C	
11	D	
12	E	

※Cd、Cu、Pb、Zn、標準液(5μg/ml)×20ml=100μg

表3-3 カドミウム(Cd)の分析結果

試 料 名	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	R	x	
炭酸カルシウム(99.99%)+Cd 200ppm	19.4	***	***	19	
炭酸カルシウム(99.99%)	0.0	***	***	0	
石 灰 石	A	1.6	1.6	0	2
	B	1.2	1.2	0	1
	C	1.1	1.1	0	1
	D	0.4	0.4	0	0.4
	E	1.2	1.3	0.1	1

単位: ppm

表3-4 銅(Cu)の分析結果

試 料 名	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	R	x	
炭酸カルシウム(99.99%)+Cu 200ppm	24.2	***	***	24	
炭酸カルシウム(99.99%)	0.6	***	***	0.6	
石 灰 石	A	0.4	0.4	0	0.4
	B	0.3	0.3	0	0.3
	C	0.4	0.3	0.1	0.4
	D	0.2	0.2	0	0.2
	E	0.5	0.4	0.1	0.5

単位: ppm

表3-5 鉛 (Pb) の分析結果

試料名	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	R	x	
炭酸カルシウム (99.99%) + Pb 200ppm	18.9	***	***	19	
炭酸カルシウム (99.99%)	0.3	***	***	0.3	
石灰石	A	0.4	0.4	0	0.4
	B	0.3	0.3	0	0.3
	C	0.2	0.2	0	0.2
	D	0.3	0.4	0.1	0.4
	E	0.3	0.4	0.1	0.4

単位: ppm

表3-6 亜鉛 (Zn) の分析結果

試料名	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	R	x	
炭酸カルシウム (99.99%) + Zn 200ppm	28.1	***	***	28	
炭酸カルシウム (99.99%)	6.9	***	***	7	
石灰石	A	5.5	5.5	0	6
	B	5.7	5.8	0.1	6
	C	4.2	4.2	0	4
	D	2.7	2.6	0.1	3
	E	5.3	5.6	0.3	5

単位: ppm

④石灰石中のCrの定量方法

- 1) Crの定量フローシート (表4-1)
- 2) 試料と標準液の内容 (表4-2)
- 3) 分析結果を表4-3に示す

表4-1 Crの定量フローシート

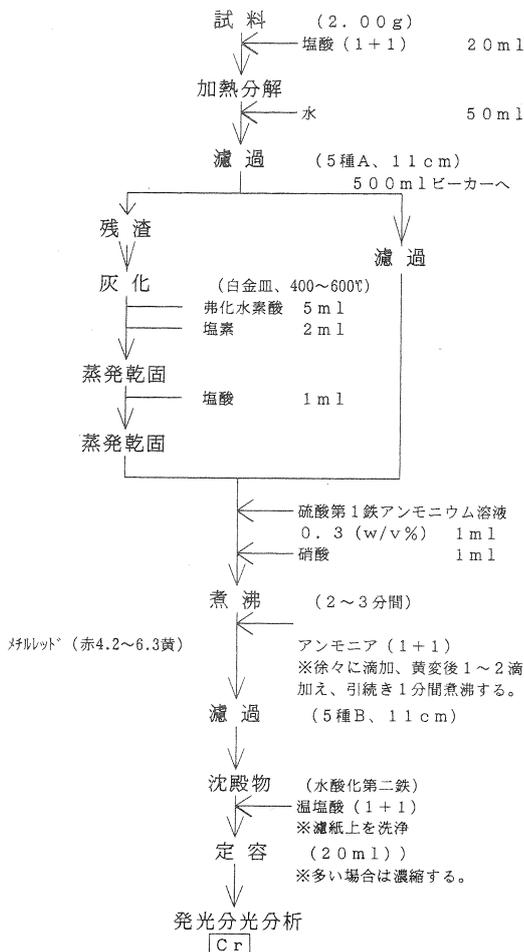


表4-2 試料と標準液の内容

試料 & 標準液	内容
A 石灰石 A	試料 2.00g を Cr 定量フローシートに従って処理し、定容 20ml に希釈する。
B 石灰石 B	
C 石灰石 C	
D 石灰石 D	
E 石灰石 E	
1 石灰石 A	塩酸 (1+1) 20ml、水 50ml を採り、以下 Cr 定量フローシートに従って処理し、定容 20ml に希釈する。
2 石灰石 B	
3 石灰石 C	
4 石灰石 D	
5 石灰石 E	
BL ブランク	塩酸 (1+1) 20ml、水 50ml を採り、以下 Cr 定量フローシートに従って処理し、定容 20ml に希釈する。
STD 標準液	塩酸 (1+1) 20ml、水 50ml を採り、Cr 20μg を添加し、以下 Cr 定量フローシートに従って処理し、定容 20ml に希釈する。

表4-3 クロム (Cr) の分析結果

試料名	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	R	x
A	6.5	6.7	0.2	7
B	12.3	13.0	0.7	13
C	8.4	8.9	0.5	9
D	4.1	4.8	0.7	4
E	9.2	9.2	0	9

(単位 ppm)

⑤石灰石中のPの定量方法

- 1) Pの定量フローシート (表5-1)
- 2) 試料の内容 (表5-2)
- 3) 分析結果を表5-3に示す

表5-1 Pの定量フローシート

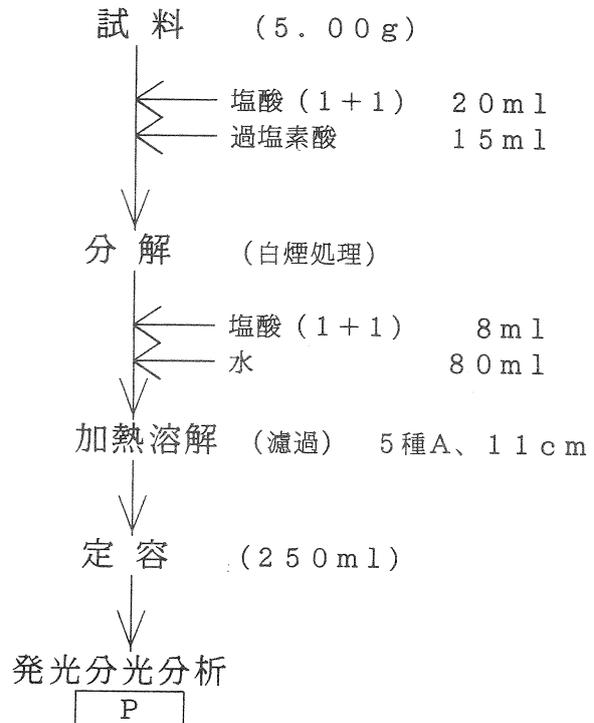


表5-2 試料の内容

No	試料名	内 容
1	A	試料5.00gをビーカー300mlに採り、フローシート に從って処理し、定容250mlに希釈する。
2	B	
3	C	
4	D	
5	E	

表5-3 リン(P)の分析結果

試 料 名	分 析 値	
石 灰 石	A	2,260
	B	120
	C	380
	D	10
	E	2,590

単位：ppm

※微量重金属項目外であるから、分析回数を1回とする。  
※Pは、バックグラウンドが大きいので、測定濃度を0.2ppm以上とする。

表6-1 津久見市産石灰石の微量重金属分析結果

石 灰 石 項 目	A	B	C	D	E
As (ヒ素)	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Ba (バリウム)	22	10	11	11	18
Cd (カドミウム)	1.6	1.2	1.1	0.4	1.2
Cr (クロム)	7	13	9	4	9
Cu (銅)	0.4	0.3	0.4	0.2	0.4
Mn (マンガン)	11	9	8	3	23
P (リン)	2,260	120	380	10	2,590
Pb (鉛)	0.4	0.3	0.2	0.4	0.4
Zn (亜鉛)	5.5	5.8	4.2	2.6	5.4

(単位ppm)

## 6. まとめ

以上の分析結果を表6-1にまとめる。

分析の結果P(リン)が採取場所により大きく異なり、マンガン(Mn)が多少バラツキ、その他の元素はあまりバラツキがみられなかった。特にヒ素(As)はいずれも検出限界以下で少量であった。