

論文

ICP発光分析法による底質中のベリリウム分析

小倉光夫, 齋藤好一*
(水質環境部, *バリアン ジャパン)

Original

Determination of Beryllium in Environmental Sediments by ICP/AES

Mitsuo OGURA, Koichi SAITOH*
(Water Quality Division, *Varian Japan Ltd.)

Summary

A precise and rapid method was examined for the determination of beryllium in environmental sediments by ICP/AES. The ground sample was digested with HF/HNO₃/HClO₄, then beryllium was determined by internal standard (yttrium) addition calibration method. The 313. 107 nm line was chosen for because of minimal spectral interference.

Analytical results of beryllium obtained by proposed method were in good agreement with the certified or reference values for the environmental (sediments, rocks, flyashes) reference materials. Beryllium concentrations in river, lake and marine sediments in Kanagawa prefecture were detected in the range for 0.260 to 1.41 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (average 0.695 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

The detection limit of the proposed method was 0.010 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for 0.5g of sediment.

Key words : beryllium, ICP/AES, sediment, certified reference material

1. 緒言

ベリリウム化合物は毒性が強く、多くの酵素活性を阻害することが知られており、また発がん性もあるとされている¹⁾。上水試験方法²⁾では1993年の改定でベリリウムを新たに試験項目として追加し、また廃棄物の処理及び清掃に関する法律³⁾や海洋汚染防止法⁴⁾でもその含有量、溶出基準値を定めた。更に、アメリカ環境保護局(EPA)では、Superfund ProgramやResource Conservation and Recovery Act Program(RCRA)の中でターゲット元素の一つに挙げている。

ベリリウムは銅やニッケルとの合金として用いられ、航空機のエンジンの可動部分の部品、精密機器、電子部

品などに利用されている。また金属ベリリウムは、中性子の減速材や反射材として適していることから、原子炉材料としても重要である。

ベリリウムの測定法としてフレーム原子吸光法¹⁾⁵⁾、やモリン蛍光光度法¹⁾は従来から用いられてきたが、近年電気加熱原子吸光法²⁾⁵⁾、ICP発光分析法²⁾⁵⁾が公定法として採用された。この他、アセチルアセトン錯体抽出による吸光光度法、トリフルオロアセチルアセトン錯体抽出によるガスクロマトグラフ法⁶⁾も用いられてきた。これらのうち、電気加熱原子吸光法は最も感度が高い方法ではあるが、やや測定時間がかかるうえ、ふっ化物イオンの共存が大きな妨害となる⁷⁾。これに比べ、

論文

ICP発光分析法による底質中のベリリウム分析

小倉光夫, 齋藤好一*
(水質環境部, *バリアン ジャパン)

Original

Determination of Beryllium in Environmental Sediments by ICP/AES

Mitsuo OGURA, Koichi SAITOH*
(Water Quality Division, *Varian Japan Ltd.)

Summary

A precise and rapid method was examined for the determination of beryllium in environmental sediments by ICP/AES. The ground sample was digested with HF/HNO₃/HClO₄, then beryllium was determined by internal standard (yttrium) addition calibration method. The 313. 107 nm line was chosen for because of minimal spectral interference.

Analytical results of beryllium obtained by proposed method were in good agreement with the certified or reference values for the environmental (sediments, rocks, flyashes) reference materials. Beryllium concentrations in river, lake and marine sediments in Kanagawa prefecture were detected in the range for 0.260 to 1.41 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (average 0.695 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

The detection limit of the proposed method was 0.010 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for 0.5g of sediment.

Key words : beryllium, ICP/AES, sediment, certified reference material

1. 緒言

ベリリウム化合物は毒性が強く、多くの酵素活性を阻害することが知られており、また発がん性もあるとされている¹⁾。上水試験方法²⁾では1993年の改定でベリリウムを新たに試験項目として追加し、また廃棄物の処理及び清掃に関する法律³⁾や海洋汚染防止法⁴⁾でもその含有量、溶出基準値を定めた。更に、アメリカ環境保護局(EPA)では、Superfund ProgramやResource Conservation and Recovery Act Program(RCRA)の中でターゲット元素の一つに挙げている。

ベリリウムは銅やニッケルとの合金として用いられ、航空機のエンジンの可動部分の部品、精密機器、電子部

品などに利用されている。また金属ベリリウムは、中性子の減速材や反射材として適していることから、原子炉材料としても重要である。

ベリリウムの測定法としてフレイム原子吸光法¹⁾⁵⁾、やモリン蛍光光度法¹⁾は従来から用いられてきたが、近年電気加熱原子吸光法²⁾⁵⁾、ICP発光分析法²⁾⁵⁾が公定法として採用された。この他、アセチルアセトン錯体抽出による吸光光度法、トリフルオロアセチルアセトン錯体抽出によるガスクロマトグラフ法⁶⁾も用いられてきた。これらのうち、電気加熱原子吸光法は最も感度が高い方法ではあるが、やや測定時間がかかるうえ、ふっ化物イオンの共存が大きな妨害となる⁷⁾。これに比べ、

ICP発光分析法は、やや感度は劣るが測定時間が短かく、操作も簡便で、ふっ化物イオンの妨害もない利点がある。そこで、ICP発光分析法の環境試料中のベリリウム分析への適用性、定量条件等を検討した。

2. 実験

2.1 試薬

ベリリウム及びイットリウム標準溶液(各1000mg/l)は和光純薬製原子吸光分析用試薬を用いた。硝酸、塩酸、過塩素酸、硫酸は有害金属測定用を、ふっ化水素酸は特級試薬を用いた。

2.2 装置

ICP発光分析装置は、日立製P-5200を用いた。本装置は2台の分光器を内蔵しているため、1台をベリリウム(Be)の、もう1台は内標準元素イットリウム(Y)の分析線で発光強度を同時に測定し、その強度比から検量線法で定量した。その測定条件を表1に示した。

表1 ICP発光分析法の装置条件

装置	P-5200(日立製)
高周波出力	27.12MHz, 1.2KW
アルゴン流量	プラズマガス 161/min
	冷却ガス 0.51/min
	ネブライザーガス 0.42/min
観測高さ	ワークコイル上15mm
積分時間	3秒/3回
分析線	Be 313.107nm
	Y 371.030nm

2.3 試料

底質(4種)、岩石(3種)及び石炭飛灰(2種)から調製された標準試料は105~110℃で3時間乾燥し、デシケーター中に保存した。実環境底質試料は河川3、湖沼4および海4地点(図1)から採取し、小石や異物を取り除いた後、ろ紙上に広げて約18時間風乾して水分を除去した⁸⁾。これを105~110℃で3時間乾燥後めもの製乳ばちで細かく粉碎し、デシケーター中に保存した。

分析値は乾燥重量当たりの濃度で表示した。

2.4 試料の分解

A) ふっ化水素酸/硝酸/過塩素酸分解法

試料0.5gをテフロンビーカーに秤取し、硝酸10mlと水少量を加えて約140℃の砂浴上で加熱分解後、硝酸10ml

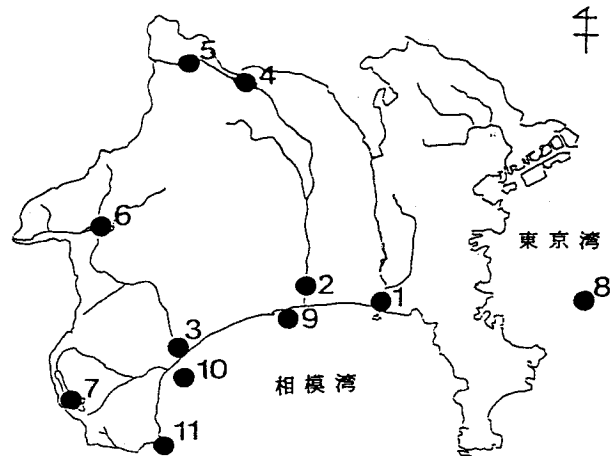


図1 試料採取地点(●)

と過塩素酸2mlを加えて加熱を続け徐々に温度を上げ、白煙を発生させた。これに硝酸10mlと過塩素酸2ml及びふっ化水素酸10mlを加え加熱分解し、過塩素酸の白煙がほとんど発生しなくなるまで濃縮した。これに硝酸(1+10)10mlと塩酸0.5mlを加え、約120℃で1時間加熱溶解した。冷後硝酸(1+100)で洗い、50ml定容とした。

B) 硝酸/塩酸分解法

試料0.5gをビーカーに秤取し、硝酸10mlと塩酸20mlを加えて約140℃の砂浴上で2時間加熱分解後、硝酸20mlを加えて更に1時間加熱を続けた⁹⁾。これを5種Bのろ紙でろ過し、ビーカー内およびろ紙を硝酸(1+100)で洗浄した。これらのろ液を、約140℃の砂浴上で約10mlまで濃縮後、過塩素酸2mlを加えて加熱分解し、温度を上げ過塩素酸の白煙がほとんど発生しなくなるまで濃縮した。これに硝酸(1+10)10mlと塩酸0.5mlを加え、1時間加熱溶解後硝酸(1+100)で洗い、50ml定容とした。

C) その他の酸分解法

酸分解法の違いによるベリリウム抽出率を比較するため、①硝酸/塩酸(10ml/10ml)、②硝酸/硫酸(10ml/2ml)、③硝酸/過酸化水素(10ml/10ml)④硝酸(10ml)、⑤塩酸(10ml)を用いて環境標準試料MESS-2 0.25gを約140℃の砂浴上で2時間加熱分解後、5種Bろ紙でろ過し、硝酸(1+100)で洗い、50ml定容とした。

2.5 定量操作

2.3で調製した試験溶液15mlを全量フラスコに取り、25ppmイットリウム溶液2ml及び2mol/l硝酸2.5mlと水を加え、25ml定容とした。検量線は、0.25ppmベリリウム溶液0~10mlを段階的に取り、前記イットリウム4ml、硝酸5ml及び水を加え、50mlとした溶液から測定条件に従い作成した。

3. 結果と考察

3.1 ベリリウム分析線の選定

発光分析法でのベリリウム分析では、通常234.861nm^{3),4),10)}、313.042nm¹¹⁾⁻¹⁴⁾が用いられることが多い。そこで、これらの分析線が底質試料などの定量に適切であるかを、2.3A)及びB)で調製した環境標準試料MESS-2(NRC発行)の試験溶液を用いて313.107nm^{15),16)}の分析線も含めて定性スペクトルを観察した(図2)。その結果、234.861nmでは標準溶液と比べ、試験溶液は目的波長の短、長波長側ともベースラインの上昇が観察され、検量線法による定量では本分析線は不適切であることが明らかになった。また、313.042nmでも短波長側でベースラインが上昇している上、長波長側でも標準溶液と異なるスペクトルの形状を示し、更に空試験溶液で両端にOH帯¹⁷⁾と思われる発光が見られ、不適切と考えられた。これらに対し、313.107nmではB)法では標準溶液

と類似したスペクトルが得られている上、A)法による場合も短波長側に0.012nm程度離れたところにベースラインの上昇が観察されるものの、長波長側では標準溶液と一致したベースラインが得られている。本装置では、目的分析線の±0.03nm程度以内で最も低い強度を示す点(図中a点)をバックグラウンドと識別し、スペクトルのピーク(図中b点)までを真の発光強度と読取るシステムを有している。このため、片側の上昇では支障とならず、3本の分析線のうち、313.107nmが最適分析線と考えられた。

3.2 標準試料の分析

ICP発光分析法による分析値の正確さを確認するため、底質から調製された標準試料MESS-2,BCSS-1(NRC)、Estuarine Sediment(NIST),GSD-11(NRCCRM)、岩石標準試料JA-3,JB-1,JG-1(工業技術院地質調査所)

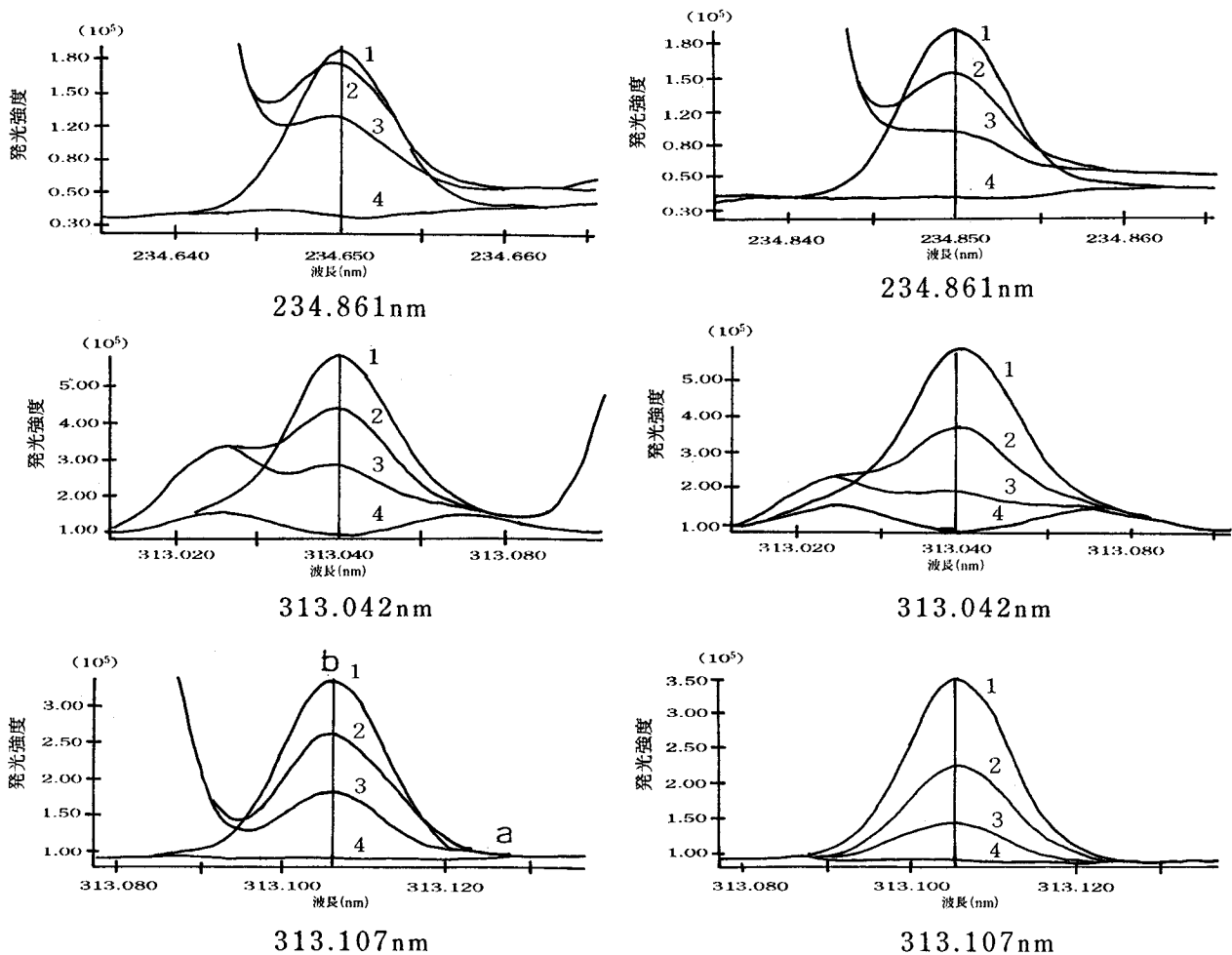


図2 発光スペクトルプロファイル

- (1) Be50ppb溶液
- (2) MESS-2溶液
- (3) MESS-2+Be20ppb溶液
- (4) 空試験溶液

及び石炭飛灰Coal Fly Ash(NIST1633a, b)中のベリリウムを、2.3A)によって分解し、定量を行なった。表2に示すように、いずれの試料もそれぞれの保証値または参考値と良く一致する分析値が得られた。また、2.3B)によっても分解し、ベリリウムを定量した。その結果を表2に併せて示した。硝酸/塩酸分解によって得られた分析値は、全量分析値(2.3A)分解)と比べ底質で30~55%、岩石試料13~30%、石炭飛灰30%と低く、このことは標準試料中のベリリウムはケイ酸塩中に多く含まれ、ふっ化水素酸を用いない酸分解によっては抽出し難いことがわかった。

表2 環境標準試料中のベリリウム分析結果

試料	HF/HNO ₃ /HClO ₄ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	HNO ₃ /HCl ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	保証値(参考値) ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
NRC ^a			
MESS-2	2.21	1.23	2.32±0.12
BCSS-1	1.40	0.71	1.3±0.3
NIST ^b			
Estuarine Sediment	1.54	0.78	(1.5)
Coal Fly Ash(1633a)	12.0	3.66	(12)
〃 (1633b)	12.0	4.38	—
NRCCRM ^c			
GSD-11	23.3	7.26	26±1
GSD ^d			
JA-3	0.63	0.15	0.7
JB-1	1.30	0.38	1.5
JG-1	2.70	0.34	3.1

^a National Research Council, カナダ, ^b National Institute of Standard and Technology, アメリカ, ^c National Research Center CRM, 中国, ^d Geological Survey of Japan, 日本

MESS-2試料0.50gにベリリウム1 μg を添加し、2.3A)及びB)によって、試験溶液を調製し、全操作に亘る回収率を調べた。その結果(表3)、ふっ化水素酸/硝酸/過塩素酸分解で93.2%、硝酸/塩酸分解法98.5%であった。

表3 MESS-2へのベリリウムの添加回収率

試料	ベリリウム添加量 (μg)	HF/HNO ₃ /HClO ₄ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	HNO ₃ /HCl ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
MESS-2	0	2.32	1.20
MESS-2	1	4.18	3.14

MESS-2: 試料採取量0.50g

3.3 試料分解法の比較

通常環境底質分析では、底質調査方法⁹⁾記載のように硝酸/塩酸による分解方法が用いられることが多い。しかしながら、アンチモンのようにこの分解方法が不適切である元素もある¹⁸⁾。そこで、ベリリウムについて、3C)記述の5種類の分解方法でMESS-2試料の試験溶液を調製し、抽出量の比較を行った。その結果を、表4に示した。硝酸/硫酸法が最も高い抽出量を示し、次いで塩酸、硝酸/塩酸法で、硝酸/過酸化水素及び硝酸法で低くなっている。これは、ベリリウムは濃硝酸には不動態を生成し侵され難いため、酸化性の酸やその組合せでは溶けにくい性質に由来するものと考えられる。従って、分解法の選定に当たってはこのことを考慮する必要がある。

表4 MESS-2を用いた試料分解法の比較

分解方法	MESS-2 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
HNO ₃ /HCl	1.23
HNO ₃ /H ₂ SO ₄	1.42
HNO ₃ /H ₂ O ₂	0.887
HNO ₃	1.07
HCl	1.24

3.4 実環境底質試料の分析

神奈川県内の底質中のベリリウム濃度を調べるため、図1に示した地点から採取した試料を2.3A)の方法で試験溶液を調製し、定量した。その結果を表5に示した。なお、境川、相模川および酒匂川底質の定量は、電気加熱原子吸光法によった⁷⁾。11地点のベリリウム濃度は、ふっ化水素酸/硝酸/過塩素酸分解で0.260~1.41 $\mu\text{g/g}$

表5 神奈川県内底質中のベリリウム濃度

採取地点	地点番号	濃度 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
境川	1	(0.260)*
相模川	2	(0.812)*
酒匂川	3	(0.489)*
津久井湖	4	1.28
相模湖	5	1.41
丹沢湖	6	0.417
芦ノ湖	7	0.452
東京湾	8	0.981
金目川沖	9	0.654
小田原沖	10	0.449
真鶴港	11	0.443

*: 電気加熱原子吸光法による分析値⁷⁾

(平均0.695 $\mu\text{g/g}$)であった。この濃度は、平均的地殻中の存在量2.8 $\mu\text{g/g}$ に比べやや低いものであった。

空試験値の3 σ を検出限界とすると、本法によるベリリウムの検出限界は0.10ppbで、2.3による場合底質中濃度0.010 $\mu\text{g/g}$ に相当した。従って、表5に示したように環境底質中のベリリウム濃度と比較し、本法は十分な感度を有していることが判った。また、本法より高感度(検出限界0.012ppb)な電気加熱原子吸光法⁷⁾に比べ、測定時間は短かく、操作も簡便であった。

4. まとめ

ICP発光分析法による底質中のベリリウムの分析方法を検討したところ、次の結果が得られた。

- 1) ベリリウムの分析線は、スペクトル干渉等の検討から、313.107nmが最適であることが判明した。
- 2) 9環境標準試料をふっ化水素酸/硝酸/過塩素酸分解し、本法で定量したところ、いずれの試料でもそれぞれの保証値または参考値と一致する分析値が得られた。
- 3) ふっ化水素酸を含まない種々の酸分解法を用いて、MESS-2試料からのベリリウム抽出量を比較したところ、硝酸/硫酸分解法で高く、硝酸/過酸化水素や硝酸分解法で低くなり、酸の組合せによって分析値に差がみられることが分かった。
- 4) 神奈川県内の底質中のベリリウム濃度は、0.260～1.41 $\mu\text{g/g}$ (平均0.695 $\mu\text{g/g}$)であった。また、検出限界は0.010 $\mu\text{g/g}$ であった。感度、分析値の正しさの観点から、本法は環境底質試料に適用可能な分析法であることが判明した。

参 考 文 献

- 1) JIS K 0224-1983.
- 2) 上水試験方法 1993年.

- 3) 廃棄物の処理及び清掃に関する法律 平成6年総理府令第3号.
- 4) 海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律施行令平成6年総理府令第3号.
- 5) 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法 平成6年環境庁告示第14号.
- 6) Measures C.I. and Edmond J.M: Anal.Chem., **58**,2065-2069(1986).
- 7) 小倉光夫,斎藤好一:水環境学会誌(投稿中) 電気加熱原子吸光法による底質中のベリリウム分析.
- 8) 小倉光夫,松延武:水環境学会誌, **15**,173-178(1992).
- 9) 底質調査方法:環境庁水質保全局長通達(昭和63年環水管第127号).
- 10) 山垣浩司,広田忠彦,河渕克馬,塚本浩康:水道協会雑誌, **62**, 51-62(1993).
- 11) P.Schramel: Fresenius Z Anal Chem, **333**,203-210(1989).
- 12) 佐藤一男, 坂田昌弘:分析化学, **34**,271-275(1985).
- 13) Hiroaki Tao, Yasuo Iwata et al. Bull.Chem.Soc.Jpn., **56**, 1074-1079(1983).
- 14) ICP Varian Instruments at work,1-9,September 1994.
- 15) R.K.Winge, V.A.Fassel et al.:Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy,elsevier, Amsterdam, p48-49, p32-333.
- 16) 日立科学機器分析データ集編集委員会:ICP発光分析分光干渉図集, p137-140(1991).
- 17) Analytical method of ICP, Varian(1994).
- 18) 小倉光夫, 徳野克彦:水環境学会誌, **18**, 240-247(1995).