

論文

ICP発光分析法による底質中の主成分元素逐次分析

小倉光夫*、橋本直子**

(*水質環境部、**中央大学理工学部)

original

**Sequential Multielement Determination of Major Elements in Sediments
by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry**

Mitsuo OGURA*, Naoko HASHIMOTO**

(*Water Quality Division, **Faculty of Science and Technology, Chuo University)

Summary

A rapid and accurate determination of 8 major elements (Al, Fe, Ca, Mg, Ti, K, Na and Si) in environmental sediments by ICP-atomic emission spectrometry has been performed.

The certified reference material Pond Sediment (NIES No.2) sample of 0.2g was decomposed with $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$ for the determination of Al, Fe, Ca, Mg, Ti, Na and K, and fused with $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_3\text{BO}_3$ for Al, Fe, Ca, Mg, Ti, K and Si respectively. Determination of 8 elements was done by dividing into three groups, and internal standard addition calibration method ICP-AES was adopted.

Analytical results of Al, Fe, Ca, Mg, Ti, Na and K obtained by decomposition with $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$, and of Al, Fe, Ca, Mg, Ti, K and Si obtained by fusion with $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_3\text{BO}_3$ were in good agreement with the recommended values of Pond Sediment.

key words

determination of major elements;
environmental sediment; ICP-AES;
acid decomposition and alkali fusion

1. 緒言

底質中には水域に流入した汚濁物質が沈降・イオン交換・吸着などによって高濃度で蓄積しているため、水域の環境評価を行なう上では底質は水質と併せて重要な媒体の一つである。従来底質調査の主眼はそれに含まれている微量有害物質の計測におかれ、底質を構成する主成分元素を対象とした例は少ない。主成分元素組成は底質の基本的な骨格を示しており、その来歴を知るうえで重要である。また、底質中の微量成分の分析等に際しては、主成分元素組成を把握しておき、それらによる妨害や適切な対応を充分考慮する必要がある。

底質中の金属元素の定量には原子吸光法が多用されてきたが¹⁾、主成分元素を対象とする場合には、元素間で濃度レベルや測定感度が大幅に異なるため多元素分析には長時間を要してきた。近年多元素同時(逐次)分析が可能で、ダイナミックレンジが広く、分析精度が高い誘導結合プラズマ発光分析法(ICP発光分析法)が工場排水²⁾、工業用水³⁾、水質環境基準項目の試験方法⁴⁾に取り入れられるなど普及してきている。

そこで、ICP発光分析法による底質中の主成分元素(Al, Fe, Ca, Mg, Ti, Na, K, Si)の簡便で、正確な分析方法を検討した。

2. 試薬と装置

Al, Fe, Ca, Mg, Ti, Na, K, Si標準溶液(各1000ppm)は和光純薬製原子吸光用標準溶液を用いた。また、内標準元素として用いたPd, Y溶液(各1000ppm)も同標準溶液を使用した。硝酸、塩酸、硫酸、過塩素酸は和光純薬製有害金属測定用を、炭酸ナトリウム、ほう酸、ふっ化水素酸は試薬特級を使用した。

ICP発光分析装置は日立製P-5200を用いた。

3. 試料

環境標準試料(Pond Sediment NIES CRM No.2)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、図1に示す8地点から採取し、小石や異物を取り除いた後、ろ紙上に広げて時々かき混ぜながら約18時間風乾して水分を除去した。これを褐色広口びんに入れ、冷蔵庫中に保存した。

分析値は乾燥重量当たりの濃度で表示した。

4. 実験方法

4.1 試料の分解

試料の分解は前報⁵⁾と同様に、全量分析を目的としてふっ化水素酸/硝酸/過塩素酸分解法及び炭酸ナトリウム/ほう酸融解法を、酸可溶性成分の分析を目的に硝酸/過

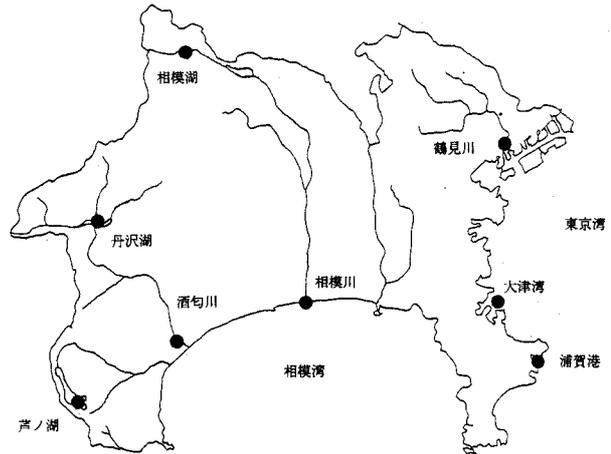


図1 試料採取地点

塩素酸、硝酸/塩酸、硝酸/硫酸及び硝酸/過酸化水素酸による分解法を用いた。分解は環境標準試料は0.2gを前記の方法で行い、必要に応じて5種Bのろ紙でろ過し、50mlとした。実際の環境底質試料は風乾試料1.0gをふっ化水素酸/硝酸/過塩素酸、硝酸/過塩素酸分解または乾燥、粉碎した0.2gを550℃で灰化後炭酸ナトリウム/ほう酸融解し必要に応じてろ過後100mlとした。

4.2 定量方法

4.1で調製した試験溶液を適宜希釈し、内標準元素Pd及びYを5及び2.5ppmとなるように加え、0.2mol/l硝酸酸性溶液とした。

これをICP発光分析装置を用い、内標準添加検量線法で逐次定量した。ここで使用した発光分析装置は2台の分光器を内蔵しているため、目的元素の分析線と同時に、対応する内標準元素の分析線で発光強度を測定し、その強度比から検量線を作成した。本検討で使用したICP発光分析装置の測定条件を表1に示した。また、検量線の作成及び定量に際しては、標準溶液と内標準元素を3グループに分けたが、それらの組合せを表2に示した。

表1 ICP発光分析装置の測定条件

装置	日立P-5200		
高周波電源	27.12MHz、1 Kw		
アルゴン流量	プラズマガス	16	1 min ⁻¹
	冷却ガス	0.5	1 min ⁻¹
	ネブライザーガス	0.421	min ⁻¹
観測高さ	ワークコイル上	15mm	
積分時間	3秒×3回		
分析線(nm)	Al309.271	Pe238.204	Ca317.933
	Mg279.553	Ti334.941	K766.491
	Na588.995	Si251.920	Pd340.458 Y371.030

表2 標準溶液と内標準元素の組合せ

グループ	標準溶液	内標準元素
1	Al, Fe, Ca, Mg, Ti (分光器1)	Pd (分光器2)
2	K, Na (分光器2)	Y (分光器1)
3	Si (分光器1)	Pd (分光器2)

5. 結果と考察

5.1 環境標準試料の分析結果

4.で述べた方法で環境標準試料Pond Sedimentを分析した結果を表3に示した。表からAl, Fe, Ca及びKではいずれの全量分析値 (HF/HNO₃/HClO₄ 分解法及びNa₂CO₃/H₃BO₃融解法)も保証値と良く一致した。またNaはHF/HNO₃/HClO₄分解法で、SiではNa₂CO₃/H₃BO₃融解法で保証値または参考値と一致した結果が得られた。一方、Tiはこれら両分解法による分析値は互いに一致したものの、参考値と比べてやや低値となった。しかし、ここで得られた分析値は文献値0.57⁶⁾、0.564±0.002%⁷⁾とは、一致した結果であった。またMgは保証値等は示されていないが、文献値0.80⁶⁾、0.806±0.015%⁷⁾と一致した結果が得られた。

これらの結果から、底質中の8主成分元素の全量分析に当っては、Al, Fe, Ca, Mg, Ti, K及びNaはHF/HNO₃/HClO₄分解法で、SiはNa₂CO₃/H₃BO₃融解法、と両分解法の併用が不可欠であった。また、この併用によって環境標準試料の保証値や文献値等との良好な一致を示したことから、本法の正確さが確認できたと考えられる。

通常環境試料の分析に当っては、必ずしも全量分析を要せず、硝酸/塩酸¹⁾等による酸可溶性の成分のみを対象とすることが多い。そこで、4.1で述べた4種の酸抽出法で得られたPond Sedimentの分析結果も表3に示した。これら4種の酸抽出法での分析値は4法ともほぼ同程度を示したが、Tiに対してHNO₃/H₂SO₄、NaとKではHNO₃/HClO₄分解法で他の方法に比べ高い分析値を示したのが特徴的であった。

酸抽出法の分析値をHF/HNO₃/HClO₄による全量分析値と比較すると、Al, Feでは約80~90%、Ca, Mg及びTiでは約60~80%、K及びNaでは約25~40%であった。一方、Siではこれらの酸抽出法ではNa₂CO₃/H₃BO₃融解法に比べ1~2%程度の分析値を示しており、底質中のけい素はこれらの酸抽出法ではほとんど溶け出していないことが分かった。また、HF/HNO₃/HClO₄分解法でのSiはNa₂CO₃/H₃BO₃融解法に比べ6%の分析値となったが、これは底質中のSiはふっ化水素酸によってふっ化けい素の形で揮散除去されるが、6%が残留したものと解釈され、過塩素酸白煙を充分発生させてもなお、試験溶液中からけい素及びこれと結合したふっ素の除去が不完全となっているものと^{8,9)}考えられた。

5.2 実環境底質の分析結果

5.1の結果から、底質中の主成分元素の分析においてはHF/HNO₃/HClO₄分解でAl, Fe, Ca, Mg, Ti, K及びNaが、Na₂CO₃/H₃BO₃融解法でSiの分析が可能であることが明らかになったため、神奈川県内の河川、湖沼及び海底質8試料についてHF/HNO₃/HClO₄及びHNO₃/HClO₄分解法でSi以外の7元素を分析すると共に、それぞれ代表的な1試料ずつについて、Na₂CO₃/H₃BO₃融解法でSiの分析を行なった。その結果を表4に示した。実環境底質中の8主成分元素濃度はAl6.27~8.73% (平均7.57%)、Ca0.90~1.87% (平均1.42%)、Mg0.64~2.71% (平均1.62%)などとなっており、Al, Fe, Ti及びSiはいずれもほぼ同一濃度レベルであったのに対し、Mg, K及びNaでは試料間で濃度差が大きく、Caではこれらの中間的なばらつきを示していた。

表3 Pond Sediment分析結果

(%)

分解方法	Al	Fe	Ca	Mg	Ti	K	Na	Si
HF/HNO ₃ /HClO ₄	10.3	6.59	0.789	0.826	0.588	0.690	0.564	1.31
Na ₂ CO ₃ /H ₃ BO ₃	10.1	6.49	0.800	0.813	0.583	0.649	—	21.8
HNO ₃ /HClO ₄	8.00	5.51	0.494	0.539	0.414	0.407	0.213	0.423
HNO ₃ /HCl	8.27	5.81	0.539	0.577	0.424	0.266	0.167	0.348
HNO ₃ /H ₂ SO ₄	8.52	5.84	0.517	0.588	0.535	0.330	0.141	0.313
HNO ₃ /H ₂ O ₂	8.00	5.69	0.518	0.537	0.379	0.216	0.135	0.229
保証値	10.6±0.5	6.53±0.35	0.81±0.06	—	—	0.68±0.06	0.57±0.04	—
参考値	—	—	—	—	0.64	—	—	21

表4 実環境底質試料の分析結果

(%)

試料/分解方法	Al	Fe	Ca	Mg	Ti	K	Na	Si
鶴見川								
HF/HNO ₃ /HClO ₄	8.34	5.34	1.32	0.956	0.502	1.16	1.42	24.4*
HNO ₃ /HClO ₄	2.77	4.94	0.401	0.338	0.115	0.633	0.509	0.218
酒匂川								
HF/HNO ₃ /HClO ₄	6.75	6.88	1.19	2.45	0.544	0.565	2.43	—
HNO ₃ /HClO ₄	3.63	5.25	0.533	1.70	0.250	0.164	0.351	—
相模川								
HF/HNO ₃ /HClO ₄	7.39	5.06	1.41	1.92	0.434	1.07	2.46	—
HNO ₃ /HClO ₄	4.16	4.03	0.497	0.625	0.247	0.607	0.593	—
浦賀湾								
HF/HNO ₃ /HClO ₄	6.54	4.02	1.74	1.19	0.321	1.24	2.51	27.4*
HNO ₃ /HClO ₄	3.90	3.43	0.741	0.852	0.226	0.712	1.27	0.150
大津湾								
HF/HNO ₃ /HClO ₄	6.27	4.26	1.71	1.47	0.334	1.17	2.45	—
HNO ₃ /HClO ₄	3.56	3.50	0.587	0.933	0.214	0.596	1.26	—
相模湖								
HF/HNO ₃ /HClO ₄	8.44	5.07	0.903	1.62	0.564	1.67	0.950	26.7*
HNO ₃ /HClO ₄	4.85	4.95	0.616	1.10	0.298	0.735	0.802	0.218
芦ノ湖								
HF/HNO ₃ /HClO ₄	8.11	5.68	1.25	0.641	0.531	0.233	0.541	—
HNO ₃ /HClO ₄	7.17	5.24	0.843	0.399	0.461	0.085	0.182	—
丹沢湖								
HF/HNO ₃ /HClO ₄	8.73	6.26	1.87	2.71	0.470	0.695	1.87	—
HNO ₃ /HClO ₄	5.72	5.68	0.807	2.25	0.386	0.373	0.363	—

* Na₂CO₃/H₃BO₃融解法による分析値

また、HF/HNO₃/HClO₄分解法に対するHNO₃/HClO₄分解法での分析値の割合は、Pond Sedimentのそれと比較するとFe, Mg, Ti, K及びNaではほぼ同程度なのに対し、AlやCaはやや低い例が多くなっていた。また、SiではNa₂CO₃/H₃BO₃融解法と比較すると、0.5~0.9%程度であった。

表4中の全量分析値を酸化物換算して足し合わせ、更に強熱減量分を合計すると、鶴見川95.87%、浦賀湾97.19%、相模湖97.45%で、表3中のPond Sedimentは97.81%であったので、4試料とも同程度となっていた。

6. まとめ

底質中の主成分元素(Al, Fe, Ca, Mg, Ti, K, Na及びSi)を簡便で、正確に分析するためICP発光分析法を検討した。

1) 環境標準試料Pond SedimentをHF/HNO₃/HClO₄分解法でAl, Fe, Ca, Mg, Ti, K及びNaを、Na₂CO₃/H₃BO₃融解法でSiを、前処理しそれぞれ内標準添加(Pd及びY)検量線法によるICP発光分析法で分析したところ、上記8元素はいずれも保証値、参考値または文献値と良く一致した分析値が得られた。

2) Pond SedimentをHNO₃/HClO₄, HNO₃/HCl, HNO₃/H₂SO₄及びHNO₃/H₂O₂で分解して得られた分析値は1)の全量分析値と比較するとAl, Feは約80~90%、Ca, Mg及びTiでは約60~80%、K及びNaでは約25~40%となっていた。酸の組合せによる分析値の差は余り見られなかったが、HNO₃/H₂SO₄法でTiが、HNO₃/HClO₄法でK

及びNaが、他の分解法と比べて高い分析値を示したのが特徴的であった。

3) 神奈川県内の河川、湖沼及び海の8底質試料中の主成分元素の平均濃度は、Al7.57%、Fe5.32%、Ca1.42%、Mg1.62%、Ti0.46%、K0.97%、Na1.83%及びSi26.2%であった。8試料では、Al, Fe, Ti及びSiはほぼ同一濃度レベルであったのに対し、Mg, K及びNaでは地点間で濃度差が大きく、Caではこれらの中間的なばらつきを示した。

引用文献

- 1) 環境庁水質保全局長通達(昭和63年環水管第127号)
：底質調査方法
- 2) JIS K 0102-1993
- 3) JIS K 0101-1992
- 4) 環境庁告示第16号 平成5年3月8日
- 5) 小倉光夫、橋本直子：神奈川県環境科学センター研究報告第16号、1~7(1993)
- 6) 田尾博明、岩田泰夫、長谷川哲也、野尻幸宏、間庭直美：プラズマスペクトロスコーピー、2、171~178、(1982)
- 7) YUKIO KANDA, MASAFUMI TAIRA: Analytica Chimica Acta, 207、269~281(1988)
- 8) 小倉光夫、井口 潔：水質汚濁研究第10巻第7号、431~440(1987)
- 9) 小倉光夫、徳野克彦：第28回日本水環境学会年会講演集、570~571(1994)