

# 報告

## 土壌中のベリリウム分析

小倉光夫  
(水質環境部)

### Note

#### Determination of Beryllium in Soil

Mitsuo OGURA  
(Water Quality Division)

キーワード：ベリリウム、電気加熱原子吸光法、ICP発光分析法、ICP質量分析法、土壌

#### 1. はじめに

平成5年、環境庁は水質環境基準を改正し、基準項目を大幅に増やすと同時に、ほう素、ニッケル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル等を要監視項目として位置付けた。また、平成8年、中央環境審議会大気部会は「今後の有害大気汚染対策のあり方について」の答申を行い、発がん性のある物質等人への健康影響が懸念される234物質をリストアップした。その中で、ベンゼン、ベリリウム等22物質を優先取り組み物質として選定した。こうした一連の動きの中で、前年に引き続き平成8年度、環境庁は「要監視土壌汚染物質基礎調査（分析法確立調査）検討会」を設置し、土壌中のベリリウム、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、1,4-ジオキサンの3項目について、その分析法（溶出及び含有量試験）を共同実験することとした。

この実験には、当所の他に2県及び分析機器メーカー6社が参加し、自治体は試料の前処理（試験溶液の調製）と分析を、後者は配布された試験溶液の分析を担当した。

試料の前処理（ベリリウム分析用）は、主として酸混合または単独溶液により、分析方法は原子吸光法（フレーム及び電気加熱法）、ICP発光分析法、ICP質量分析法によることとし、各参加機関は可能な範囲内で対応することとなっていた。このような幅広い方法の組合せにより、最適な手法を見出して、将来公定法への導入をも考慮し、その基礎資料とすることを目的としたものである。筆者もその共同実験に参加し、前記項目のうち、ベリリウム(Be)について分析を行った。なお、共同実験の全体の結果は、報告書<sup>1)</sup>としてまとめた。

#### 2. 実験

##### 2.1 試薬

ベリリウム標準液(1,000ppm)は和光純薬製原子吸光分析用試薬を用いた。イットリウム(Y)、インジウム(In)及びロジウム(Rh)(ICP発光または質量分析法での内標準元素)も同社製原子吸光分析用試薬を用いた。電気加熱原子吸光法におけるマトリックス修飾剤は、同社製特級試薬硝酸アルミニウム九水和物を水に溶かし0.4%溶液を調製した<sup>2)</sup>。硝酸、塩酸、過塩素酸及び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 試料

試料は、平成7年度環境測定分析統一精度管理調査試料<sup>3)</sup>(工場跡地土壌、以下「土壌試料」と略記)及び底質から調製された標準試料BCSS-1(カナダNRC調製)を乾燥せずそのまま用いた。従って、分析値は有姿当たりの濃度で表示した(含有量試験)。また、溶出試験における試料溶液は、火山灰土壌(関東ローム)を試料として溶出液を作成し、これにBeを添加(0.25ppm)、無添加(いずれも硝酸0.1mol/l溶液)の2種類調製(事務局; 財)日本環境衛生センターが担当)した。当所では、この溶出試験溶液の送付を受け、前処理を行わずそのまま分析した(溶出試験)。

##### 2.3 試料の分解(含有量試験)

###### (1) 硝酸/塩酸分解法(A法)

試料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を加え更に1.5時間加熱分解した。放冷後水約30mlを加え、30分間加温溶解し次いで5種Bろ紙でろ過し、硝酸(1+100)ですすいだ。ろ洗液を加熱し約2~3mlまで濃縮後硝酸(1+1)10mlと塩酸1ml、水少量を加えて約30分間加熱溶解し、これを硝酸(1+100)ですすぎ、250ml定容とした。

## (2) 硝酸分解法 (B法)

試料 5 g をビーカーに秤取し、硝酸 20 ml を加え約 140 ℃ の砂浴上で 2 時間加熱分解した。硝酸 20 ml を加え更に 1.5 時間加熱分解した。放冷後 5 種 B ろ紙でろ過し、硝酸 (1+100) ですすいだ。ろ液を加熱し約 2 ~ 3 ml まで濃縮後硝酸 (1+1) 10 ml と水少量を加えて約 30 分間加熱溶解し、これを硝酸 (1+100) ですすぎ、250 ml 定容とした。

## (3) ふっ化水素酸/硝酸/過塩素酸/硫酸分解法 (C法)

試料 1 g ずつを 3 個のテフロンビーカーに秤取し、硝酸 10 ml と水少量を加え約 140 ℃ の砂浴上で加熱分解した。更に硝酸 10 ml と過塩素酸 1 ml を加えて加熱分解し、次いで過塩素酸の白煙を発生させた。これに硝酸 5 ml、硫酸 (1+1) 1 ml とふっ化水素酸 15 ml を加え加熱分解し、過塩素酸の白煙を発生させた。ふっ化水素酸 10 ml と水少量を加えて加熱し、硫酸の白煙を発生させ、ほとんど蒸発乾固するまで濃縮した。放冷後硝酸 (1+1) 10 ml と塩酸 1 ml、水少量を加えて約 30 分間加熱溶解し、これを硝酸 (1+100) ですすいだ。3 試料から調製した試験溶液を合わせ、250 ml 定容とし、1 試料溶液とした (これは 3 g の試料を本法で分解するには長時間を要するためであった。)

ここで調製した試料溶液は、2 機関に配布した。また、事務局でも別途試料溶液を調製し、3 機関に配布し、共同実験を行った。

分析は、含有量及び溶出試験とも、一連の操作を 3 回並行測定を行い、繰り返しの分析精度を調べた。

## 2.4 装置

原子吸光分析装置はバリアン製 SpectrAA400 Z (電気加熱原子吸光法)、ICP 発光分析装置は日立製 P-5200、ICP 質量分析装置は横河アナリティカルシステムズ製 HP-4500 型を用いた。それぞれの装置条件を表 1、2、3 に示した。

表 1 電気加熱原子吸光法の装置条件

装置	Varian 製 SpectrAA400Z
波長	234.9nm
スリット巾	1.0mm
ランプ電流	5mA
バックグラウンド補正	偏光ゼーマン方式
アルゴン流量	3.0 l/min
注入量	25 μ l
測定回数	3回
吸光度	ピーク高さ
加熱プログラム (°C/sec)	
乾燥	85-120/35
灰化	1600/17 (600/32)*
原子化	2650/2.6 (2500/3)*
クリーニング	2700/2

\* ; ( ) 内は溶出試験の温度

表 2 ICP 発光分析法の装置条件

装置	日立製 P-5200
高周波出力	27.12MHz、1.2KW
アルゴン流量	
プラズマ	16 l/min
冷却ガス	0.5 l/min
ネブライザーガス	0.42 l/min
観測高さ	ワークコイル上 15mm
積分時間	3秒/3回
分析線	Be313.107nm In230.606nm

表 3 ICP 質量分析法の装置条件

装置	横河製 HP4500
高周波出力	1370W
アルゴン流量	
プラズマ	15.0 l/min
キャリアー	1.0 l/min
サンプリング位置	7.5mm
ペリスタルティックポンプ	0.1rpm
測定ポイント	3points/peak
繰り返し回数	3回

## 2.5 定量操作

(1) 電気加熱原子吸光法 ; 含有量試験は 2.3 で調製した試験溶液を適宜希釈後、2.5ppb Be 標準溶液 0 ~ 8 μ l、試験溶液 5 μ l、マトリックス修飾剤 1 μ l 及び水 19 ~ 11 μ l をオートサンプラーで順次吸入し、炭素炉に注入する、標準添加法で定量した<sup>2)</sup>。溶出試験は、送付された溶液について予備実験を行い、その結果から 500 倍希釈後検量線法で Be を定量した。

(2) ICP 発光分析法 ; 含有量試験は 2.3 で調製した試験溶液 15 ml を取り、100ppm In 溶液 (内標準元素) 2 ml を加え、内標準添加検量線法で Be を定量した。また、溶出試験は、送付された溶液 5 ml を取り、前記 In 溶液 2 ml と水を加え 50 ml とし、内標準添加検量線法で定量した。分析線は、313.107nm (Be)、230.606nm (In) を用いた。

(3) ICP 質量分析法 ; 含有量試験は 2.3 で調製した試験溶液を適宜希釈し (12.5 または 25 倍)、0.2mo l / l 硝酸酸性溶液とした。また、検量線は Be 0 ~ 5ppb で作成した。試験及び標準溶液は太い

方のチューブ、内標準溶液 (Rh100ppb)は細い方のチューブを通してペリスタルティックポンプで導入し、内標準添加検量線法で定量した。測定質量数はBe 9, Rh103であった。溶出試験は、送付された溶液を100倍希釈後、含有量試験と同様に操作した。なお、溶出試験では分析は1回のみしか行わなかった。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 含有量試験

環境標準試料BCSS-1 (Be保証値 $1.3 \pm 0.3 \mu\text{g/g}$ ) 0.5gをC法で分解し、50ml定容とした後電気加熱原

子吸光法とICP発光分析法でBeを定量した。その結果は表4に示した。また、3種の分解方法で試験溶液を調製し、電気加熱原子吸光法、ICP発光及び質量分析法で定量した土壌試料のBe分析値(含有量試験)を表5に示した。

表4 標準試料 BCSS-1のベリリウム分析結果

試料	電気加熱原子吸光法	ICP発光分析法	保証値
BCSS-1	1.53	1.58	$1.3 \pm 0.3$

表5 含有量試験結果

( $\mu\text{g/g}$ )

定量方法/分解方法	HF/HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub> /HCl	HNO <sub>3</sub>
電気加熱原子吸光法	$3.19 \pm 0.02$ (0.8%)	$0.676 \pm 0.03$ (4.0%)	$0.644 \pm 0.05$ (8.0%)
ICP発光分析法	$2.71 \pm 0.05$ (2.0%)	$0.585 \pm 0.01$ (1.3%)	$0.608 \pm 0.03$ (4.9%)
ICP質量分析法	$2.54 \pm 0.006$ (0.2%)	$0.503 \pm 0.002$ (0.5%)	$0.566 \pm 0.06$ (9.9%)

#### 3.1.1 電気加熱原子吸光法によるBe分析

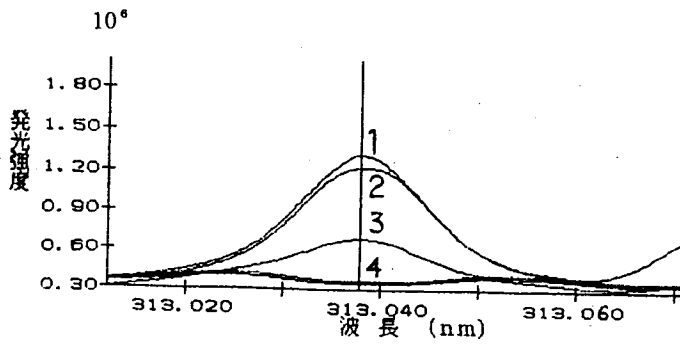
標準試料 BCSS-1の本法での分析値は保証値と一致する結果が得られた。一方、含有量試験では $0.58 \sim 3.22 \mu\text{g/g}$ 検出され、3回分析の変動係数は0.8~8.0%であった。

#### 3.1.2 ICP発光分析法によるBe分析

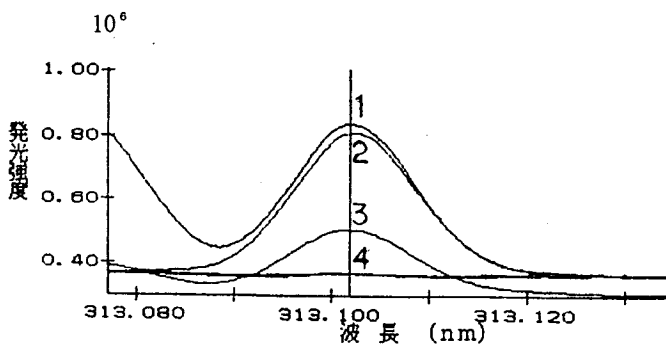
標準試料 BCSS-1の分析及び含有量試験に先立って、Be分析線の評価と、内標準元素としてY, Inの適用性を検討した。YはJIS K 0102<sup>4)</sup>等多くの公定法で用いられているためである。A, C法で調製した含有量試験溶液または Be25ppb標準溶液10mlに2.5ppmY溶液を1ml加えて、Be313.042、313.107nm、Y371.030nm付近でスペクトルの重ね合わせを行った(図1)。Be. 313.042nmの分析線では空試験溶液で313.040nm付近が下に窪み、両端に僅かに山が見られ、スペクトルのピークの識別位置を誤認する恐れが懸念された。これに対し313.107nmではC法の含有量試験溶液では短波長側ベースラインの上

昇が見られるものの、長波長側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 $\pm 0.03\text{nm}$ 程度以内で最も低い強度を示す点をベースラインと識別し、スペクトルのピークまでを真の強度として読み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、2本の分析線のうち313.107nmが最適分析線と考えられた。この結果は小倉ら<sup>5)</sup>の結果と同様であった。

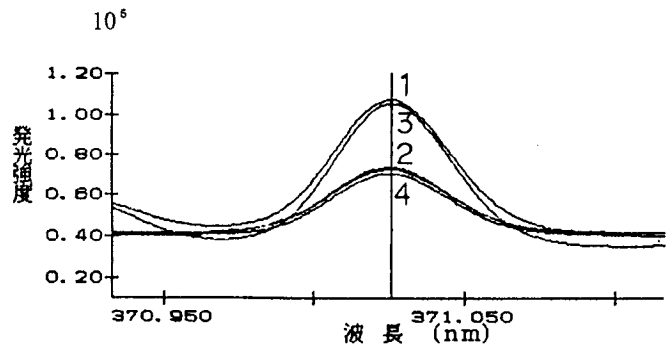
次に、Y371.030nmのスペクトルではA, C法の含有量試験溶液と Be標準溶液及び空試験溶液で発光強度が大きく異なっていた。一般的に、内標準元素の発光強度は粘性などの違いから標準、空試験溶液の方が、試験溶液よりもやや大きくなることが多いが、ここでは試験溶液の強度が前者の1.5~2.0倍を示した。この差の原因として、試料中に存在するYの混入に由来する影響が考えられた。土壌中のY濃度は、50 (25~250)  $\mu\text{g/g}$ と言われており<sup>6)</sup>、従って添加したY濃度に比べ、試料中に存在したY量が無視できなかったために発光強度の差が生じたものと推察



Be 313.042 nm



Be 313.107 nm



Y 371.030 nm

- (1) HF/HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 分解溶液
- (2) Be25ppb 溶液
- (3) HNO<sub>3</sub>/HCl 分解溶液
- (4) 空試験溶液

図1 発光スペクトルプロファイル

された。そこで、内標準元素としてIn230.606nmを選び、同様の観察を行った。その結果、標準溶液に比べ試験溶液ではIn発光強度はやや低くなったものの、その地殻中の存在量は0.05 μg/gと充分低く<sup>2)</sup>、更にスペクトル干渉も観察されないため、内標準元素として適切であると判断された。そこで、本分析ではInを内標準として検量線法でBe定量を行うこととした。

標準試料BCSS-1の本法での分析値は保証値と一致する結果が得られた。一方、含有量試験では0.57~2.78 μg/g検出され、3回分析の変動係数は1.3~4.9%であった。

### 3.1.3 ICP質量分析法によるBe分析

ICP質量分析法では、一般に内標準元素としてBe、スカンジウム(Sc)、コバルト(Co)、In、Rh、Y、タリウム(Tl)などが用いられている。そこで、含有量試験に先立ってC法で調製した試験溶液について半定量分析を行って、適切な内標準元素について検討した。その結果、Sc(質量数45)6.4ppb、Co(質量数59)4ppb、Y(質量数89)43ppb、In(質量数115)34ppb、Tl(質量数205)34ppbなどが検出された。一方、Rh(質量数103)は9.3ppt検出されたが、無視できるものと判断され、内標準元素として適切であることが判明した。なお、34ppb検出されたInはその存在量(前記)から考え、<sup>115</sup>Inそのものというよりむしろ<sup>116</sup>Sn、<sup>99</sup>Mo<sup>16</sup>O、<sup>40</sup>Ar<sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Clなどや分解に用いた硫酸からの硫黄による多原子イオン(SO<sub>3</sub>、ArSなど)<sup>8)</sup>に由来するスペクトル干渉が推察されたが、原因は特定できなかった。一般的に、ICP質量分析法ではこのような多原子イオンを生成するため、試料分解には硫酸は用いないことが多いが、ここでは電気加熱原子吸光法では、ふっ化物の共存がBe分析の妨害となるためその除去に硫酸白煙処理が有効であること<sup>2)</sup>から添加した。

含有量試験では0.50~2.55 μg/g検出され、3回分析の変動係数は0.2~9.9%であった。

### 3.1.4 Be分析値の比較

3種の試料分解法で前処理し、異なった3種の定量方法でBe分析を行った。分解方法による分析値を比較すると、C法(HF/HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)による分析値はA、B法に比べ、高値となった。これは、土壌中のBeは通常の酸のみでは溶出し難く、ふっ化水素酸などによってけい酸塩を除去しなければBe全量を定量できないこと<sup>2, 6)</sup>によると考えられた。また、A、B法の分析値はほぼ同等であるが、分析値の変動はB法の方が大きくなった。この結果は前報<sup>9)</sup>のほう素、モリブデンの場合と同様であった。分析値の変動係数の大きさはC<A<B法であった。

次に、定量方法の違いによるBe分析値は、いずれの分解法においても、電気加熱原子吸光法で高く、ICP発光分析法、ICP質量分析法の順となった。含有量試験と並行して行った標準試料BCSS-1のBe分析値は前2法共1.53、1.58 $\mu$ g/gと同等で、またこれらはいずれも保証値と一致していた。更に、筆者と同一試験溶液でBe分析を行った他の2機関の分析値も同様の傾向を示しており<sup>1)</sup>、更に同じ方法で分解操作を行い、その試験溶液でBe分析を実施した3機関でも同様の傾向であった<sup>1)</sup>。このことから、今回含有量試験で用いた土壌試料中に、このような有意差を生じさせる要因が潜んでいたか、または定量方法の特性に由来することが考えられたが、原因は不明であった。なお、筆者が平成8年度に行った、電気加熱原子吸光法とICP発光分析法による9標準試料(底質、岩石及び飛灰)中のBe分析<sup>2, 5)</sup>では、7試料では分析値が一致したが、2試料(いずれも飛灰)では原子吸光法の方がICP発光分析法より高値となり、またそのBe参考値に比べ有意に高い結果となっていた。

### 3.2 溶出試験

溶出試験の分析結果を表6に示した。試験溶液は、溶出操作を行った後Beを無添加、添加したもの2試料であった。添加試料では、3種の定量方法ともBe分析値は252~264ppbと調整濃度250ppbと一致する結果が得られた。また、3回の繰り返し分析の精度は変動係数0.8~1.8%(ICP質量分析法は繰り返し分析は行わなかったため除く)と良好な結果が得られた。一方、無添加試料ではいずれの定量方法でも定量限界以下であった。

表6 溶出試験結果 (ppb)

	添加試料	無添加試料
電気加熱原子吸光法	258 $\pm$ 4.7 (1.8%)	<0.05 (-)
ICP発光分析法	254 $\pm$ 2.1 (0.8%)	<0.3 (-)
ICP質量分析法	252 (-)	<0.01 (-)

( )は変動係数

### 3.3 分析感度及び測定時間の比較

3種の定量方法における感度(定量限界)を調べるため、それぞれの機器でBe0ppb及び標準溶液について10回繰り返し測定し、吸光度または強度を求め、

空試験の10 $\delta$ から定量限界を算出した(表6)。その結果、ICP質量分析法0.01ppb<電気加熱原子吸光法0.05ppb<ICP発光分析法0.3ppbであった。ただし、ICP質量分析法では高マトリックス試料溶液をそのまま導入することは不適切で、総マトリックス濃度を数百ppm以下に希釈しないと、感度変化を生じやすく、またサンプリングコーン部の目詰まりを起こすことが知られている。従って、含有量試験では10倍以上の希釈が必要となり、実際に得られる感度は溶液中0.1ppb程度となる。

測定時間は1試料当たり、電気加熱原子吸光法30分(標準添加法)、ICP発光及び質量分析法は1~2分であった。

### 4. まとめ

平成8年度環境庁が設置した「要監視土壌汚染物質基礎調査(分析法確立調査)」に参加し、ベリリウムについて溶出、含有量試験の共同実験を行った。本報告はその結果の概略を整理したものである。

これらの検討結果は、土壌分析法の確立に役立つものと考えている。

### 参考文献

- 1) 環境庁水質保全局土壌農薬課：平成8年度要監視土壌汚染物質基礎調査(分析法確立調査)報告書(1997)3月
- 2) 小倉光夫、斎藤好一：水環境学会誌、19(10)、795~802(1996)
- 3) 環境庁企画調整局環境研究技術課：平成7年度環境測定分析統一精度管理調査結果—工場跡地土壌(1996)
- 4) JIS K 0102—1998
- 5) 小倉光夫、斎藤好一：神奈川県環境科学センター研究報告第19号、58~62(1996)
- 6) H. J. M Bowen: Trace Element in Biochemistry, Academic Press(1966)
- 7) 馬淵久夫(編集)：元素の事典、162~163 朝倉書店(1994)
- 8) 原口、寺前、古田、猿渡共訳：微量元素分析の実際、191~193丸善(1995)
- 9) 小倉光夫：神奈川県環境科学センター研究報告第19号、63~67(1996)