

報告

土壌中のほう素、ニッケル、モリブデン及びアンチモン分析

小倉光夫
(水質環境部)

Note

Determination of Boron, Nickel, Molybdenum and Antimony in Soil

Mitsuo OGURA
(Water Quality Division)

キーワード：ほう素，ニッケル，モリブデン，アンチモン，土壌

1. 緒言

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、モリブデン、アンチモン等を要監視項目として位置付けた。その後平成6年には排水基準、土壌環境基準の改定も行われた。こうした一連の動きの中で、平成7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、土壌中のほう素、ふっ素、ニッケル、モリブデン及びアンチモンの5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、当所他4県及び分析機器メーカー等7機関が参加し、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(フレイム及び電気加熱法)、ICP発光法、ICP質量分析法、吸光光度法等によることとし、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、最適な手法を見出だして、将来公定法の導入をも考慮し、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、前記項目のうちふっ素を除く4項目について分析を行った。ここでは、そのうち含有量試験結果について報告する。共同実験の全体の結果は、報告書¹⁾参照。

2. 実験

2.1 試薬

ほう素標準液(100mg)はJIS K 0102-199347.1によってほう酸0.572gを水1000mlに溶かした。ニッケル標準液(100mg/l)は和光純薬製ニッケル標準液を、モリブデン及びインジウム標準液(各1000mg/l)も同社製原子吸光分析用試薬を用いた。アンチモン標準液(100mg/l)は酒石酸アンチモニルカリウム0.267gを水500mlに溶かした。硝酸パラジウム溶液(5000mgPd/l)は、和光純薬製硝酸パラジウム(II)1.08gを硝酸(1+1)10mlと塩酸(1+1)2ml及び水を加えて加熱溶解後、水で100mlとした。硝酸マグネシウム溶液(10g/l)は特級硝酸マグネシウム六水和物1.73gを水100mlに溶かした。マトリックス修飾剤は硝酸パラジウム溶液10mlと硝酸マグネシウム溶液3mlを混ぜ、水で50mlとした。テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(1%)は和光純薬製化学用試薬1gを水酸化ナトリウム0.5gを含む水に溶解し100mlとした。硝酸、塩酸、硫酸及び過塩素酸は有害金属測定用を、その他は試薬特級を用いた。

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²⁾(工場跡地土壌、以下「土壌試料」と略記)及び汚染土壌から調製された標準試料Montana soil(NIST SRM

2710)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。

2.3 試料の分解

1) 硝酸/塩酸分解法(ほう素、ニッケル、モリブデン及びアンチモン分析用)

試料0.5~5gをビーカー(ほう素分析ではテフロン製)に秤取し、硝酸10mlと塩酸20mlを加えて、約140℃の砂浴上で1.5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、20分間加温溶解し次いで5種Bろ紙でろ過し、ろ液を加熱し約2~3mlまで濃縮後硝酸(1+10)10mlと水少量を加えて約20分間加熱溶解し、これを塩酸(1+10)ですすぎ、50mlまたは100ml定容とした。これをポリプロピレン製遠沈管に移し保存した。

2) 塩酸分解法(アンチモン分析用)

試料0.5~2gをビーカーに秤取し、塩酸20mlを加え時計皿でふたをして約140℃の砂浴上で2時間加熱分解した。放冷後5種Bろ紙でろ過し、ビーカー内を塩酸(1+10)ですすぎ、100ml定容とした。これをポリプロピレン製遠沈管に移し保存した。

3) 硝酸/硫酸分解法(アンチモン分析用)

試料0.5~2gをビーカーに秤取し、硝酸15mlと硫酸(1+1)15mlを加えて約140℃の砂浴上で1.5時間加熱分解後、硝酸10mlと過塩素酸2.5mlを加え加熱分解し、徐々に温度を上げ十分に過塩素酸の白煙を発生させた。これに水約30mlを加え約20分間加温溶解し、5種Bろ紙でろ過し、塩酸(1+10)ですすぎ、100ml定容とした。これをポリプロピレン製遠沈管に移し保存した。

4) 硝酸/ふっ化水素酸分解法(ほう素分析用)

試料1gをテフロンビーカーに秤取し、硝酸10mlとふっ化水素酸10mlを加えて約140℃の砂浴上で2時間加熱分解し、更に硝酸及びふっ化水素酸各10mlを加え加熱分解した。放冷後硝酸5ml、ふっ化水素酸5ml、過塩素酸1.5ml及びりん酸1mlを加え加熱分解し、徐々に温度を上げ十分に過塩素酸の白煙を発生させた。これに硝酸(1+10)10mlと水少量を加えて約20分間加熱溶解後、硝酸(1+10)と水ですすぎ、100ml定容とした。これをポリプロピレン製遠沈管に移し保存した。

5) 炭酸ナトリウム融解法(ほう素分析用)

試料1gを白金ルツボに秤取し、550℃の電気炉中で2時間灰化した。放冷後、これに炭酸ナトリウム(無水)5.0と硝酸ナトリウム0.3gを加えて振り混ぜて軽く混合した。これをブンゼンバーナーの小炎で穏やかに加熱し有機物を完全に灰化した後、次第に強熱して約20分間融解した。ルツボ及びふたをテフロンビーカーに

入れ、これに水20mlを加えて約180℃の砂浴上での温浸と5種Bによるデカンテーションを繰り返した。ろ液はテフロンビーカーに受けた。ろ液に硝酸(1+1)7.5mlを少量ずつ加えて微酸性とした後、硝酸(1+100)ですすぎ、100ml定容とした。これをポリプロピレン製遠沈管に移し保存した。

この他試料0.5~2gを硝酸分解法(硝酸20ml)でも

2) 塩酸分解法に準じて行い、ほう素、ニッケル、モリブデン分析に用いた。

分析は、土壌試料については一連の操作を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(フレイム原子吸光法：ニッケル及びアンチモン分析)及び同社製SpectrAA400 Z(電気加熱原子吸光法：モリブデン分析)を用い、ICP発光分析装置は日立製P-5200(ほう素

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, 1.0KW*
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 208.959nm
	Ni 231.604nm
	In 230.606nm

*炭酸ナトリウム融解法によるほう素分析では1.3kw

表2 電気加熱原子吸光法の装置条件(モリブデン)

装置	Varian 製SpectrAA 400Z
波長	313.3nm
スリット巾	0.5nm
バックグラウンド補正	偏光ゼーマン方式
アルゴン流量	3.01/min
注入量	25μl
測定回数	3回
加熱プログラム(℃/sec)	
乾燥	85-120/35
灰化	1500/27
原子化	2800/3
クリーニング	2800/2

及びニッケル分析)を用いた。ICP発光分析法及び電気加熱原子吸光法の装置条件を表1、2に示した。

2.5 定量操作

- 1) ほう素 2.3で調製した試験溶液10mlをポリプロピレン製遠沈管に分取し、5 mg/l インジウム溶液2mlを加えた。検量線の作成に当たっては硝酸/塩酸、硝酸、硝酸/ふっ化水素酸分解法による試験溶液の定量では水で、炭酸ナトリウム融解法による場合には試験溶液と同程度となるように炭酸ナトリウム及び硝酸ナトリウムを加えた後水で、標準溶液を希釈し調製(前記インジウム溶液を添加)した。ほう素は、インジウムを内標準とする内標準添加検量線法で定量した。なお、ほう素の一連の分析操作では、極力ガラス製品は避けポリプロピレン製品を使用すると共に、試薬も未開封品を用いることとした。
- 2) ニッケル フレーム原子吸光法では2.3で調製した試験溶液を直接噴霧した。バックグラウンド補正はD₂ランプによる方式によった。また、ICP発光分析法では、試験溶液15mlを分取し、125mg/l インジウム溶液1mlを加えた後水で25mlとしたものを導入し、インジウムを内標準とする内標準添加検量線法で定量した。
- 3) モリブデン 2.3で調製した試験溶液を必要に応じ

て希釈した後、0.05mg/l モリブデン標準溶液0~15 μl, 試験溶液5 μl, マトリックス修飾剤5 μl及び水15~0 μlを順次注入する、標準添加法で定量³⁾した。

- 4) アンチモン 2.3で調製した試験溶液の適量を目盛り共栓試験管に分取し、塩酸2.5mlと20%よう化カリウム溶液2mlを加え15分間放置後、10%アスコルビン酸溶液2mlと水を加えて25mlとした。これを8 ml/min.で、また2 mol/l 塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液を各1 ml/min.でペリスタルティックポンプを用いて連続的に水素化物発生装置(VGA76)内に導入し、原子吸光法(217.6nm)で定量⁴⁾した。ここでは既報⁴⁾によって、よう化カリウムによるアンチモンの予備還元を行ったが、これはチオ尿素⁵⁾や臭化カリウム⁶⁾では還元が不十分と考えられるためである⁷⁾。

3. 結果と考察

- 1) ほう素分析 ICP発光分析法によるほう素定量に先立って、分析線の選定を行った。208.893, 208.959, 249.678及び249.773nmにおける、2.3で調製した土壤試料の試験溶液、ほう素標準溶液の発光スペクトルプロファイルを図1に示した。これらの分析線のうち、一般にほう素定量には249.773nm⁸⁾が用いられている

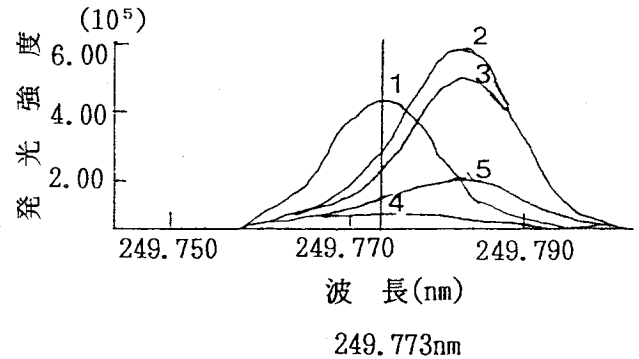
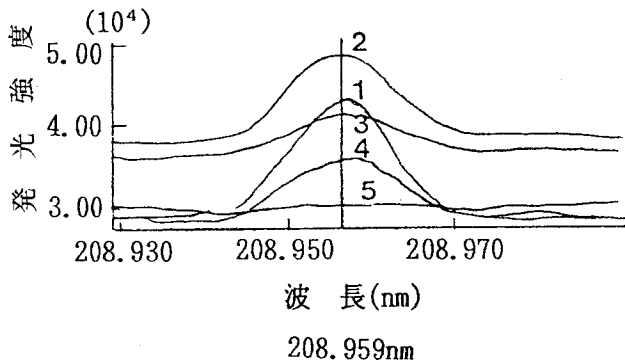
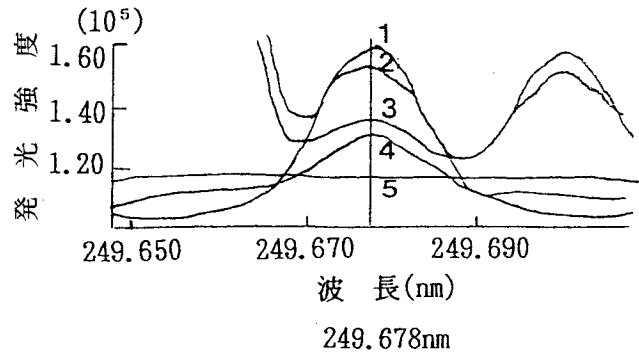
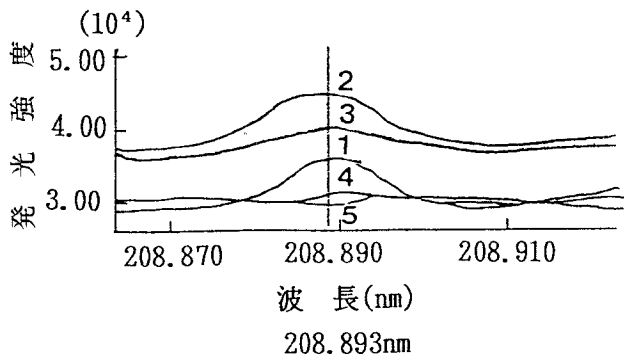


図1 発光スペクトルプロファイル

1: ほう素 0.2ppm 溶液 3: HNO₃ 分解試験溶液 5: HNO₃/HF 分解試験溶液
 2: HNO₃/HCl 分解試験溶液 4: Na₂CO₃ 融解試験溶液

が、図にみられるように249.78nm付近の鉄の近接線の方が発光強度が強いため、ピーク検知の上ではこれをほう素のピークと誤認して読み取っており、不適切であった。249.678nmでは目的線の両端にピークがみられベースラインが不明瞭であった。また、208.893、208.959nmでは、いずれもスペクトル干渉はみられないが、ベースラインは溶液によって異なっている。しかし、溶液の違いによるベースラインの変動は、バックグラウンド補正を行えば、分析の上では支障とならない。そこで、この2本の分析線のうち、感度の高208.959nm⁹⁾を選定することとした。土壌及びMontana soilの分析結果を表3に示した。4種の分解法のうち、分析値は炭酸ナトリウム融解法で高く、次いで硝酸/ふっ化水素酸分解法で、硝酸/塩酸、硝酸分解法では低い値となった。これは土壌中のほう素は通常の酸では溶け難いこと及び揮発性の酸で加熱濃縮すると揮散¹⁰⁾するためと思われる。このため、岩石試料などの分解では炭酸ナトリウム融解法や石英製の還流冷却器を取り付けて加熱分解する方法^{10)、11)}が多く用いられている。また酸による加熱濃縮に際してりん酸、マンニット、グリセリンなどを添加してほう素の揮散を防止する対策がとられている^{10)、12)}。しかし、今回の硝酸/ふっ化水素酸分解法では分解の途中りん酸を添加したのみで、それ以上の対策は取らなかった。

表3 ほう素の分析結果

試料 分解法	土壌 ($\mu\text{g/g}$)	変動係数 (%)	Montana soil ($\mu\text{g/g}$)
HNO ₃ /HCl	2.49±0.14	5.7	7.33
HNO ₃	1.69±0.49	28.7	5.58
HNO ₃ /HF	10.4±0.26	2.5	15.0
Na ₂ CO ₃ 融解	11.1±0.75	6.8	23.2
保証値	—	—	—

土壌試料の3回の繰り返し分析では、硝酸分解法で分析値の変動が大きかったが、その他の3法では10%未満であった。Montana soil試料では、ほう素の保証値等は示されていないため、分析値の正しさは不明である。

2.3の4)硝酸/ふっ化水素酸分解法において、水にほう素50 μg を添加し、回収率を調べたところ、100.6%であった。

2) ニッケル分析 ニッケルの定量はフレーム原子吸光法及びICP発光分析法で行った。その結果を表4に示した。土壌試料では、分解法と定量法の組合せの違い

表4 ニッケルの分析結果

試料 分解法	定量法	土壌 ($\mu\text{g/g}$)	変動係数 (%)	Montana soil ($\mu\text{g/g}$)
HNO ₃ /HCl	原子吸光法	11.8±0.1	0.5	10.3
	ICP発光分析法	12.0±0.3	2.5	11.8
HNO ₃	原子吸光法	11.7±0.3	2.1	9.68
	ICP発光分析法	11.9±0.2	1.3	10.6
保証値	—	—	—	14.3±1.0

による分析値の差は認められず、変動係数も3%未満であった。一方、Montana soilの分析値は10~12 $\mu\text{g/g}$ であり、これはいずれも保証値14.3±1.0 $\mu\text{g/g}$ と比較して有意に低かった。これは分解が不十分なためであり、全量分析値を得るには、ふっ化水素酸を含む混酸による分解が必要であること^{13)、14)}を示唆しているものと考えられる。

3) モリブデン分析 モリブデンの定量は既報³⁾により電気加熱原子吸光法で行った。その結果を表5に示した。土壌試料では、硝酸/塩酸分解法0.396 $\mu\text{g/g}$ 、硝酸分解法0.326 $\mu\text{g/g}$ と前者の方がやや高い値であり、分析値の変動は後者で著しく大きくなった。また、Montana soilでは硝酸/塩酸分解法18.0 $\mu\text{g/g}$ 、硝酸分解法15.5 $\mu\text{g/g}$ で前者では参考値19 $\mu\text{g/g}$ と一致したが、後者では低い値となった。従って、土壌試料の分解は硝酸単独より、硝酸/塩酸の方が適していることが判明した。なお、予備分析では土壌試料5gを分解し50ml定容としたが、分析値の変動が大きかった。これは、5g採取では酸の添加量が不十分で、そのために分解が不完全となったことによるものと推定され、1~2gが適量と考えられた。

表5 モリブデンの分析結果

試料 分解法	土壌 ($\mu\text{g/g}$)	変動係数 (%)	Montana soil ($\mu\text{g/g}$)
HNO ₃ /HCl	0.396±0.042	10.6	18.0
HNO ₃	0.326±0.093	28.4	15.5
参考値	—	—	19

4) アンチモン分析 アンチモンの定量は、既報⁴⁾によって水素化物発生原子吸光法によった。その結果を表6に示した。土壌試料の分析値は、塩酸分解法で最も高く、硝酸/硫酸、硝酸/塩酸分解法の順であった。また、繰り返し分析精度は硝酸/塩酸分解法で変動係数21.3%と高かったが、他の2法では5%未満であった。

表6 アンチモンの分析結果

分解法	試料 ($\mu\text{g/g}$)	変動係数 (%)	Montana soil ($\mu\text{g/g}$)
HNO ₃ /HCl	0.137±0.029	21.3	16.6
HNO ₃ /H ₂ SO ₄	0.180±0.002	1.3	16.4
HCl	0.359±0.016	4.3	35.0
保証値	—		38.4±3.0

これは、既報で指摘した⁴⁾ように、硝酸/塩酸分解法では溶液中のアンチモンは、試料中の二酸化ケイ素に取り込まれ、回収率が低下したためであると考えられる。Montana soil (アンチモン保証値38.4±3.0 $\mu\text{g/g}$)の分析値も同様に、塩酸分解法(35.0 $\mu\text{g/g}$)で高く、他の2分解法では低い値(16 $\mu\text{g/g}$)となった。なお、本分析では、空試験値が大きくなる場合がみられるため、分析の過程での汚染防止に留意した。

4. おわりに

平成7年度環境庁が設置した「要監視土壤汚染物質基礎調査(分析法確立調査)」に参加し、ほう素、ニッケル、モリブデン及びアンチモンの4項目について含有量試験の共同実験を行った。本論文は、その結果の概略を整理したものである。ICP発光分析法によるほう素の分析では、208.959nmの分析線がスペクトル干渉の少なさ、感度の観点から適切であった。土壌中のほう素分析値は、炭酸ナトリウム融解法による分解で最も高い値を示し、硝酸/塩酸分解法などでは低い値となった。アンチモン分析では、塩酸単独による分解法が適していることが判った。一方、ほう素やモリブデン分析では、硝酸のみによる分解法では硝酸/塩酸の混酸分解に比べ、繰り返し分析における分析値の変動が著しく大きくなった。

これらの検討結果は、土壤分析法の確立に役立つものと期待される。

参 考 文 献

- 1) 環境庁水質保全局土壤農薬課：平成7年度要監視土壤汚染物質基礎調査(分析法確立調査)平成8年3月.
- 2) 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-工場跡地土壤 平成8年3月.
- 3) 小倉光夫, 斎藤好一：水環境学会誌, **18**, 969-975 (1995).
- 4) 小倉光夫, 徳野克彦：水環境学会誌, **18**, 240-247 (1995).
- 5) JIS K 0102-62.2.
- 6) 環境庁水質保全局：環水規第121号 平成5年4月28日, 付表8 (1993).
- 7) 中村智, 服部幸和ら：日本水環境学会28回年会講演集, 572-573(1994).
- 8) JIS K 0102-47.3.
- 9) R.K.Winge, V.A.Fassel et al.: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, p266, p325.
- 10) 日本分析化学会編：分析化学便覧(改定三版) p132-135(1981).
- 11) 工業技術院地質調査所：地質調査所化学分析法、地球科学的試料の化学分析法 I, 27-35(1976).
- 12) Xu Li-qiang and Rao Zhu: Fresenius Z Anal. Chem. 325, 534-538(1986).
- 13) 山重隆, 伊田泰康, 山本学, 重富康正, 山本勇麓：分析化学, **32**, 169-173(1983).
- 14) 山重隆, 山本学, 重富康正, 山本勇麓：分析化学, **33**, 221-223(1984).