

論文

底質中のバナジウム分析法の比較検討

小倉光夫*、橋本直子**
(*水質環境部、**中央大学理工学部)

original

Comparison of the Determination of Vanadium in Environmental Sediments
by Different Analytical Techniques

Mitsuo OGURA*, Naoko HASHIMOTO**
(*Water Quality Division, **Faculty of Science and Technology, Chuo University)

Summary

For the determination of vanadium in sediments, various decomposition methods and analytical techniques were examined. Analytical results obtained by decomposition with HF-HNO₃-HClO₄ and fusion with Na₂CO₃-H₃BO₃ procedure are in good agreement with the reference value of Pond Sediment (NIES Certified Reference Material), but those obtained by digestion with HNO₃-HClO₄, HNO₃-H₂SO₄, HNO₃-HCl, HNO₃-H₂O₂ procedures were about 10~20% lower than the reference value.

The results obtained by spectrophotometry, flame atomic absorption spectrometry (AAS), graphite furnace AAS (calibration and standard addition methods) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) in 4 environmental sediment reference materials were compared.

Results showed that ICP-AES was the most suitable method for the determination of vanadium in sediment because of high precision, accuracy, applicability for wide concentration range and capability of simultaneous determination of multi-elements.

Vanadium concentrations ranged 59.1~232mg/kg (average 145 mg/kg) in river, lake and marine sediments (33points) in Kanagawa prefecture, and showed approximately normal distribution curve.

key words

determination of vanadium, environmental sediment, ICP-AES, acid decomposition and alkali fusion

1. 緒言

水域に流入した汚染物質は、沈殿・吸着・イオン交換等により底質中に高濃度で保持されているため、水質では計測不能な濃度レベルであっても底質を分析することによって水域の汚染状況が把握できる。また底質はその水域に長期間留まっていることから、一定期間内の汚染状況を反映するため水質の常時監視を補完する意味合いを有していることが多い。しかし、その組成は複雑で高濃度の主成分や有機物を含むため、水試料などに比べてより適切な試料分解法と定量方法が不可欠となる。

バナジウムは自然界に広く分布しており、また生物必須元素の一つとされている。一方、バナジウムは石炭、石油などの化石燃料中に比較的多く含まれ、その燃焼に伴って大気中に放出され、やがて水系に入ることとなる。このため、化石燃料に由来する環境汚染の指標元素の一つとしてバナジウムの挙動を明らかにすることは有意義である。

バナジウムの定量方法としては吸光光度法¹⁾、原子吸光法¹⁾が多く用いられているが、環境底質に適用した例は数少ない。そこで、環境標準試料及び実際の河川・湖沼・海底質について種々の分解方法及び定量方法を適用し、分析方法を比較検討すると共に環境底質中のバナジウムの濃度分布を調査した。

2. 試薬と装置

2.1 試薬

バナジウム標準溶液(100mg/l)：特級メタバナジウム酸アンモニウム(含量99.0%以上)0.230gを(1+1)硫酸10mlと熱水200mlに溶かし、放冷後水を加えて1000mlとした。

パラジウム溶液(1000mg/l)：和光純薬製原子吸光分析用パラジウム溶液を用いた。

N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン(BPHA)(2g/l)溶液：BPHA0.4gをクロロホルム200mlに溶かした。

硝酸アルミニウム溶液(400gAl³⁺/l)硝酸アルミニウム九水和物70gを水に溶かし、100mlとした。

硝酸、塩酸、硫酸、過塩素酸は有害金属測定用を、炭酸ナトリウム、ほう酸は特級試薬を用いた。

2.2 装置

分光光度計は日本分光製UVIDEC-650、原子吸光光度計はバリアンインスツルメンツ製SpectrAA400(フレーム)及び400Z(フレームレス)、ICP発光分析装置は日立製P-5200を用いた。

3. 試料

環境標準試料は、105~110℃で3時間乾燥シテシケーター中に保存した。底質試料は、図1に示す地点から採取し、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。

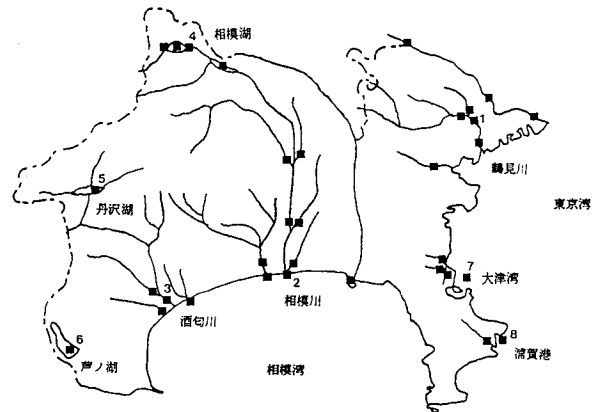


図1 底質試料採取地点

4. 実験方法

4.1 試料の分解

- 硝酸-過塩素酸分解法：試料1.0g(または0.2g)を精秤し、少量の水で200mlコニカルビーカーに移し、硝酸10mlを加え時計皿でふたをして約120℃に調節したホットプレート上で加熱分解する。液量が約5mlになったら、放冷し、更に硝酸10mlを加え再び加熱分解する。この操作を溶液の色が薄い褐色となるまで繰り返した後硝酸10mlと過塩素酸3mlを加え、徐々に温度を上げて、過塩素酸白煙を充分発生させた後放冷する。これに水20mlを加えて、30分間加温溶解する。不溶解物が沈降するのを待って、ろ紙5種Bでろ過する。ビーカー中の不溶解物及びろ紙を0.2N硝酸で数回洗い、100ml定容とし、これを試験溶液とした。
- 硝酸-硫酸分解法：a)に準じて(1+1)硫酸2mlを加えて加熱分解した。
- 硝酸-塩酸分解法：底質調査方法²⁾に準じ

溶液にマトリックス元素をPond Sediment中の濃度から推定される量を加えた。

分解方法の比較結果を表3に示す。全量分析値であるフッ化水素酸-硝酸-過塩素酸分解法及び炭酸ナトリウム-ほう酸融解法ではいずれもバナジウム参考値250mg/kgと良く一致した。一方、4種の混酸分解法では参考値に比べ約10~20%低値であった。この差は試料中のケイ酸塩中に含まれているバナジウムに由来するものと考えられる。

表3 分解方法の比較(Pond Sediment)

分解方法	分析値*(mg/kg)
硝酸/過塩素酸	197
硝酸/硫酸	225
硝酸/塩酸	212
硝酸/過酸化水素	218
フッ化水素酸/硝酸/過塩素酸	245
炭酸ナトリウム/ほう酸	250

*参考値 V 250m/kg

通常の底質分析では硝酸-塩酸などによる混酸分解法²⁾が用いられており、必ずしも全量分析を必要としない場合が多い。そこで河川・湖沼・海底質について4.1a)、e)の分解法を用いて分解し、両者の分析値を比較した。定量条件はPond Sedimentと同様としたが、標準溶液への前記マトリックス5元素の添加量は各試験溶液中のこれら5元

素をパラジウムを内標準として定量した結果から得られた平均濃度とした。これは、これらマトリックス元素共存がバナジウム定量に与える影響を調べたところ、マトリックス元素の最大及び最小濃度共存での発光強度は平均濃度のそれと比べて-3~10%と大きな差は認められなかったこと、各試料毎に正確にマトリックスを合わせることは実際上煩雑であること、によった。

両分解法で得られた比較結果を表4に示す。8試料で比較した両分解法の分析値の比は0.701~0.982(平均0.833)であることがわかった。

試験溶液の調製方法の選定に当たっては、その後の定量操作への影響を考慮する必要がある。一般的には4.1の6種の分解方法のうち硝酸-塩酸、硝酸-過酸化水素酸分解法では試料によっては有機物の分解が不十分となり得ること、硝酸-硫酸分解法では有機物は分解できるが、硫酸の残留は原子吸光法やICP-AES法では好ましくないこと⁹⁾、更に炭酸ナトリウム-ほう酸融解は操作が煩雑な上、多量のナトリウムが残留する、など欠点がある。これらの点から、幅広く底質試料に適用するには、底質試料の分解方法として全量分析を必要とする場合はフッ化水素酸-硝酸-過塩素酸、不必要な場合(酸可溶性)には硝酸-過塩素酸分解法が適当と思われる。

表4 分解方法の比較(環境底質)

試料採取地点	地点No	強熱減量(%)	V(mg/kg)		比率
			硝酸/過塩素酸	フッ化水素酸/硝酸/過塩素酸	
河川					
鶴見川	1	14.0	154	161	0.956
相模川	2	3.4	122	163	0.748
酒匂川	3	2.1	189	259	0.730
湖沼					
相模湖	4	9.6	145	191	0.759
丹沢湖	5	7.8	202	217	0.931
芦ノ湖	6	29.8	214	218	0.982
海					
大津湾	7	7.2	70.1	100	0.701
浦賀港	8	9.8	74.7	86.9	0.860

溶液にマトリックス元素をPond Sediment中の濃度から推定される量を加えた。

分解方法の比較結果を表3に示す。全量分析値であるフッ化水素酸-硝酸-過塩素酸分解法及び炭酸ナトリウム-ほう酸融解法ではいずれもバナジウム参考値250mg/kgと良く一致した。一方、4種の混酸分解法では参考値に比べ約10~20%低値であった。この差は試料中のケイ酸塩中に含まれているバナジウムに由来するものと考えられる。

表3 分解方法の比較(Pond Sediment)

分解方法	分析値*(mg/kg)
硝酸/過塩素酸	197
硝酸/硫酸	225
硝酸/塩酸	212
硝酸/過酸化水素	218
フッ化水素酸/硝酸/過塩素酸	245
炭酸ナトリウム/ほう酸	250

*参考値 V 250m/kg

通常の底質分析では硝酸-塩酸などによる混酸分解法²⁾が用いられており、必ずしも全量分析を必要としない場合が多い。そこで河川・湖沼・海底質について4.1a)、e)の分解法を用いて分解し、両者の分析値を比較した。定量条件はPond Sedimentと同様としたが、標準溶液への前記マトリックス5元素の添加量は各試験溶液中のこれら5元

素をパラジウムを内標準として定量した結果から得られた平均濃度とした。これは、これらマトリックス元素共存がバナジウム定量に与える影響を調べたところ、マトリックス元素の最大及び最小濃度共存での発光強度は平均濃度のそれと比べて-3~10%と大きな差は認められなかったこと、各試料毎に正確にマトリックスを合わせることは実際上煩雑であること、によった。

両分解法で得られた比較結果を表4に示す。8試料で比較した両分解法の分析値の比は0.701~0.982(平均0.833)であることがわかった。

試験溶液の調製方法の選定に当たっては、その後の定量操作への影響を考慮する必要がある。一般的には4.1の6種の分解方法のうち硝酸-塩酸、硝酸-過酸化水素酸分解法では試料によっては有機物の分解が不十分となり得ること、硝酸-硫酸分解法では有機物は分解できるが、硫酸の残留は原子吸光法やICP-AES法では好ましくないこと⁹⁾、更に炭酸ナトリウム-ほう酸融解は操作が煩雑な上、多量のナトリウムが残留する、など欠点がある。これらの点から、幅広く底質試料に適用するには、底質試料の分解方法として全量分析を必要とする場合はフッ化水素酸-硝酸-過塩素酸、不必要な場合(酸可溶性)には硝酸-過塩素酸分解法が適当と思われる。

表4 分解方法の比較(環境底質)

試料採取地点	地点No	強熱減量(%)	V(mg/kg)		比率
			硝酸/過塩素酸	フッ化水素酸/硝酸/過塩素酸	
河川					
鶴見川	1	14.0	154	161	0.956
相模川	2	3.4	122	163	0.748
酒匂川	3	2.1	189	259	0.730
湖沼					
相模湖	4	9.6	145	191	0.759
丹沢湖	5	7.8	202	217	0.931
芦ノ湖	6	29.8	214	218	0.982
海					
大津湾	7	7.2	70.1	100	0.701
浦賀港	8	9.8	74.7	86.9	0.860

5.2 フレームレス原子吸光法及びICP-AES法における共存成分の影響

5.2.1 フレームレス原子吸光法における共存成分の影響

フレームレス原子吸光法での定量に先立って、本法における共存成分の影響を検討した。この検討ではバナジウム0.25ppmの0.1N硝酸酸性溶液に表中の各成分を個別に添加して行った。

その結果を表5に示す。影響はほとんどの成分では認められなかったが、ひ素(V)では20倍以上の共存で、硫酸、塩酸、過塩素酸では0.2~0.4N以上で、負の妨害が認められた。神奈川県内の底質中のひ素の平均濃度¹⁰⁾は3.3mg/kg程度であり、一方バナジウムのそれは後述のように145mg/kgであるため、実際上妨害しないと考えられる。他方、3種の酸のうち塩酸及び過塩素酸は分解に使用したが、定量に先立って試験溶液を20~50倍希釈しているため、妨害しないと考えられる。

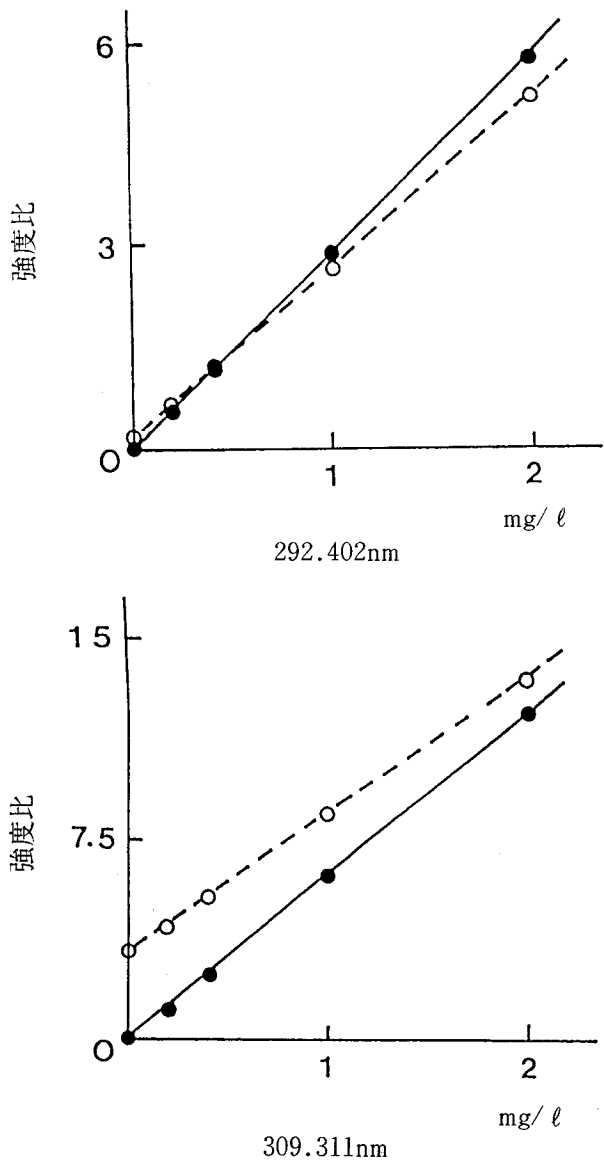
表5 フレームレス原子吸光法における共存成分の影響

共存成分	添加濃度	バナジウム定量値(ppm)
Si ⁴⁺	25ppm	0.24
Al ³⁺	25ppm	0.23
Fe ³⁺	10ppm	0.26
	25ppm	0.27
Ca ²⁺	25ppm	0.23
Mg ²⁺	25ppm	0.25
K ⁺	25ppm	0.25
Na ⁺	25ppm	0.25
Mn ²⁺	25ppm	0.23
Ti ⁴⁺	25ppm	0.24
As ⁵⁺	0.1ppm	0.25
	0.5ppm	0.24
	5ppm	0.17
	25ppm	0.065
Na ₂ CO ₃	25ppm	0.23
HNO ₃	0.2N	0.25
	0.5N	0.25
H ₂ SO ₄	0.2N	0.24
	0.3N	0.24
	0.4N	0.19
HCl	0.2N	0.24
	0.3N	0.21
	0.5N	0.21
HClO ₄	0.1N	0.25
	0.2N	0.19
	0.4N	0.19

バナジウム濃度0.25ppm, 0.1N硝酸酸性 以下の共存イオン(各25ppm)は妨害なし
 Zn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Cr⁶⁺, Co²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ag⁺, Bi³⁺, Mo⁶⁺, Sb³⁺, Se⁴⁺, B³⁺, NH₄⁺, PO₄^{-P}

5.2.2 ICP-AES法における共存マトリックス元素の影響

底質を分解して調製した試験溶液中には、底質の主成分元素(マトリックス元素)が多量共存する。そこでマトリックス元素の影響を調べるため、バナジウム標準溶液とそれにマトリックス元素としてアルミニウム、鉄、カルシウム、マグネシウム及びチタンを共存させた場合の検量線(292.402、309.311nm)を比較した。マトリックス元素濃度としてPond Sedimentを底質の平均的組成と仮定して、その共存量をアルミニウム1000、鉄600、カルシウム及びマグネシウム80、チタン60ppmとした。その比較結果を図2に示した。マトリックス元素の共存によって、292.402nmでは検量線の



●マトリックス元素なし ○マトリックス元素共存
 図2 マトリックス元素共存の有無でのバナジウム検量線の比較

傾きが約15%低下したのに対して、309.311nmではその傾きは同程度低下した上、切片が大幅に上昇した。このことから、底質中のバナジウム定量に当っては、バナジウム標準溶液に前記の5元素を試験溶液と同程度となるように添加する必要があると認められた。

5.3 定量方法の比較

底質中のバナジウム分析に適した定量方法を調べるため、4種の環境標準試料(表6)を4.1e)により分解し、4種の定量方法を用いて分析を行った。4種の定量方法で得られた分析結果を表7に示した。それぞれの分析値は概ね、保証値または参考値と一致しているが、ICP-AES法では309.311nmの分析線での分析値が、またフレームレス原子吸光法では標準添加法の一部の結果で低値となった。前者の原因としてAl I 309.27nmまたはMg I 309.30nmの発光線の裾とV II 309.31nmの発光線とが重なり合い^{11,12)}、バックグラウンドの補正の際に過補正されるためと考えられる。このことを確認するためバナジウムにアルミニウムとマグネシウムを個別に加えて309.311nm近辺のスペクトルを調べたところ、前者の裾との重なりによることが判明した。他方、フレームレス原子吸光法での標準添加法で低値となった原因として、低値となった2試料ともバナジウム濃度が低いために希釈の度合いが相対的に小さかったことから、共存成分の影響を受けやすかったものと考えられるが、不明である。

表6 環境標準試料の概要

標準試料名	底質の種類	発行機関
Pond Sediment	池底質	国立環境研究所
SRM-1646	河口底質	NIST ^a
SL-1	湖沼底質	IAEA ^b
BCSS-1	海底質	NRC ^c

a National Institute of Standards and Technology, U.S.A

b International Atomic Energy Agency, Austria

c National Research Council, Canada

本検討の結果から、309.311nmの分析線を用いるICP-AES法及び標準添加法によるフレームレス原子吸光法の一部試料以外ではいずれの定量方法でも、保証値または参考値と一致することが判明した。しかし、フレーム原子吸光法では測定感度の点で低濃度試料には難点がある。測定精度、幅広い濃度範囲への対応性及び他元素との同時分析の可能性の観点からはICP-AES法が、簡便性からはBPHA吸光光度法が優れていると考えられる。また、フレームレス原子吸光法は、高感度で、分析の自動化が可能なこと、機器の普及度、4標準試料での結果(検量線法)からは底質試料への適応も可能と思われるが標準添加法での結果と併せるとやや不安が残ると考えられる。

5.3 環境底質中のバナジウム濃度分布

図1に示した33地点から採取した底質を4.1a)により分解し、4.2a)で定量操作を行った結果から得られたバナジウム濃度分布を図3に示す。

表7 分析結果(環境標準試料)

(mg/kg)

定量方法	試料			
	Pond Sediment	SRM-1646	SL-1	BCSS-1
ICP-AES法				
292.402nm	241±2	89.6±1.1	176±1	93.0±0.4
309.311nm	225±3	51.3±6.1	145±1	75.4±1.7
フレーム原子吸光法	234±1	84.2±2.7	176±2	83.7±0.5
フレームレス原子吸光法				
検量線法	241±5	90.7±5.7	168±4	89.5±3.9
標準添加法	230±4	73.4±3.0	170±3	70.9±2.2
吸光光度法	235±5	93.4±3.4	169±15	94.3±1.9
保証値			170±15	93.4±4.9
参考値	250	94		

* 3回分析

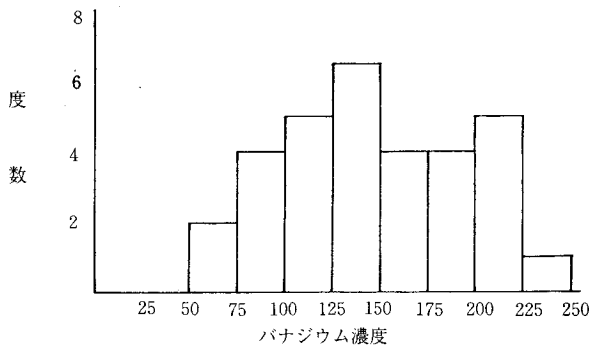


図3 底質中のバナジウム濃度分布

神奈川県内の底質中のバナジウムは59.1～232mg/kg(平均145mg/kg)であり、33試料中のバナジウム濃度分布はほぼ正規分布型を示した。

バナジウム濃度と化石燃料由来の排ガス発生源である工業地帯や幹線道路近辺での採取地点の地域性との関係は不明確であった。バナジウム濃度は、湖沼で高く、次いで河川となり、海底質では低い傾向にあり、底質は排ガス由来のバナジウムの影響は余り見られず、底質中のバナジウムを化石燃料に由来する汚染指標元素とすることは無理があると思われる。

6. まとめ

環境標準試料を用いて底質中のバナジウムの分析方法を検討すると共に、神奈川県内の底質中の濃度分布を調査した。その結果を要約すると以下の通りであった。

- 1) 環境標準試料Pond Sedimentを用いた分解方法の比較から、フッ化水素酸-硝酸-過塩素酸分解法及び炭酸ナトリウム-ほう酸融解法によるICP-AES法による分析値は参考値と良く一致した。他方、硝酸-過塩素酸、硝酸-硫酸、硝酸-塩酸、硝酸-過酸化水素分解法では全量分析値の約80～90%の分析値であった。
- 2) 4種の環境標準試料をフッ化水素酸-硝酸-過塩素酸分解し、吸光光度法、フレイム及びフレイムレス原子吸光法(電気加熱方式)、ICP-AES法で定量したところ、ICP-AES法による309.311nmでの分析値や標準添加法によるフレイムレス原子吸光法の一部では低値となった。292.402nmでのICP-AES法を含むその他の方法では保証値または参考値と良く一致した。正確さ、定量範囲の広さ及び他元素との同時分析の可能性の観点から、ICP-AES法が最も底質試料に適していると考えら

れる。

- 3) フレイムレス原子吸光法における共存成分によるバナジウム定量への影響について、通常の試験溶液中に含まれると考えられる32成分について検討したところ、ひ素(V)は20倍以上で、硫酸、塩酸及び過塩素酸では0.2～0.4N以上で妨害が認められただけであった。
- 4) 神奈川県内の底質中のバナジウム濃度分布を調査したところ、59.1～232mg/kg(平均145mg/kg)であった。底質中のバナジウムは化石燃料由来の汚染の影響は認められなかった。

参考文献

- 1) JIS K 0102-1993 70.
- 2) 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
- 3) 三谷明恒、山崎秀夫、合田四郎:分析化学、**36**, 330-334(1987)
- 4) Hiroaki Tao, Yasuo Iwata, Tetsuya Hasegawa, Yukihiko Nojiri, Hiroki Haraguchi and Keiichiro Fuwa:Bull.Chem.Soc.Jpn, **56**, 1074-1079(1983)
- 5) 今井 登、分析化学:**36** T41-45(1987)
- 6) Yukio Kanda and Masafumi Taira:Anal.Chim. Acta, **207**, 269-281 (1988)
- 7) J.W.McLaren, S.S.Berman, V.J.Boyko, and D.S. Russell:Anal.Chem., **53**, 1802-1806(1981)
- 8) Kensaku Okamoto:Preparation, Analysis and Certification of POND SEDIMENT Certified Reference Material, NIES Research Report No.38(1982)
- 9) JIS K 0102-1993 5.5
- 10) 小倉光夫、越名浩史、石井 洋、松延 武:神奈川県環境科学センター研究報告第14号、111(1992)
- 11) R.K.Winge, V.A.Fassel, V.J.Peterson, and M.A. Floyd: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, An Atlas of Spectral Information, Elsevier Amsterdam. 561-564 (1985)
- 12) 日立科学機器分析データ集編集委員会編:ICP発光分析分光干渉図集、日立計測エンジニアリング(株)テクニサーチセンタ、勝田.489-492(1991)