

環境試料中のほう素分析法の検討-試料分解法の簡便化

環境技術部

○小倉 光夫

パリアン テクノロジーズ ジャパン 河本 清高

1 はじめに

近年工場跡地等の再開発に伴い、重金属や揮発性有機化合物等の有害物質による土壌汚染の増加が著しく、それによる健康被害の懸念や対策の確立に向けた社会的要請が高まっている。これを受けて平成14年「土壌汚染対策法」が成立した。同法では、有害物質を第1種特定有害物質（トリクロロエチレンやベンゼンなど揮発性有機化合物）、第2種特定有害物質（カドミウム、鉛、ほう素など無機化合物）、第3種特定有害物質（PCB や農薬等）の3種類に分けている。このうち第2種特定有害物質については、溶出量と共に含有量基準が設定された。また、含有量基準が超過した際は、人為的な汚染が明らかな場合以外では、自然的原因によるものか否かの判断が必要とされ、そのため土壌の全量分析を行うこととなっている。しかし、その公定分析法はなく、第2種特定有害物質の中で検討事例が少ないほう素について全量分析法を検討することとした。

ほう素の人への健康影響としては、高濃度の摂取による嘔吐、腹痛、下痢などの症例が報告されており、またラットを用いた催奇形性実験において、胎児の体重増加抑制が認められている。ほう素の用途は広く、ガラス原料やほうろう、陶磁器の釉薬、ほう酸として医薬品、めっき浴剤、防腐剤・殺虫剤などに用いられている。ほう素は広く自然界に分布しており、植物の生育に必要な微量元素であり、土壌中には2~100 $\mu\text{g/g}$ 程度存在している。

土壌汚染対策法におけるほう素の基準値は、溶出量基準 1mg/l、含有量基準 4,000mg/kg となっている。

2 研究目的

土壌等固体環境試料の分解方法は炭酸ナトリウム融解法が一般的であるが、融解法は操作が煩雑、高価な白金るつぼが必要、溶液中に多量の融剤（炭酸ナトリウム）が残るなどの欠点がある。このため分解方法を簡便化する目的で、いくつかの酸分解法が試みられてきた。酸分解法は、多数の試料の並行処理が可能で、フッ化水素酸を用いれば全量を溶解できるなどの利点がある。しかし、酸性溶液を乾固したり、過塩素酸溶液を蒸発して白煙を発生させるとほう素が揮散し易いこと、溶液中にフッ化水素酸が残留すると定量に用いる ICP 発光分析装置内のガラス部分を浸食する等の問題がある。本研究では、固体環境試料のほう素分析を目的に、簡便に多数の試料を並行処理することを想定して、炭酸ナトリウム融解法による分析値と同等の結果が得られる酸分解法について検討した。

3 試料の調製

環境標準試料は、105~110 で3時間乾燥し、デシケータ中に保存した。実環境試料として、底質及び土壌（火山灰土壌）を用いた。底質は採取後、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105~110 で3時間乾燥後めのう製乳鉢で細かく粉碎し、デシケータ中に保存した。

4 試料の分解

環境試料の代表としてカナダ CANMET (Canada Center for Mineral and Energy Technology) が湖沼底質から調製した標準試料 LKSD-1 を用いて、5種の酸分解法と炭酸ナトリウム融解法とを比較した。検討した酸分解法は フッ化水素酸/硝酸/塩酸、 フッ化水素酸/硝酸/過塩素酸、 及び フッ化水素酸/硝酸/過塩素酸/りん酸（りん酸 10ml の添加は、 1 では分解操作の初めから及び 2 では分解途中の過塩素酸の白煙の発生前）、 硝酸/塩酸である。試料 1.00g をテロン製ビーカーに取り、砂浴上で加熱分解し、 1 ~ 2 では過塩素酸の白煙を十分に発生させた後、(1+1)硝酸 10ml を加えて加熱溶解し、100ml 定容とした。従来から地球化学的調査に用いられてきた炭酸ナトリウム融解法では試料 1.00g を白金るつぼに取り、550 で灰化後炭酸ナトリウム5.0gと硝酸ナトリウム0.3gを加えて混合し、ガラスナール上(約1000)で20分間融解した。これらを白金るつぼごとテロン製ビーカーに入れ、水を加え砂浴上で2時間温浸してほう素を溶かし出し、5種Bのろ紙でろ過し、次いで(1+1)硝酸15mlを加えて微酸性とし100ml定容とした(1 とした)。

また、標準試料 LKSD-2,3,4 については、 1、 2 及び 3 法でも検討した。更に 1 による方法ではりん酸の添加効果を詳細に確認するため、その添加量を0、1、2、3、4、5、10ml と変えてほう素分析値を比較した。

繰り返しの分析精度を調べるため、酸分解法では3回、融解法では2回並行測定を行った。

5 ほう素の定量

溶液中のほう素（以下Bと略記）の定量は、JIS K 0102-1998 47.3 に規定する ICP 発光分光分析法を改良し、6.1の結果から以下の方法とした。試験溶液及び標準溶液を 10ml 分取し、内標準として JIS 規定のイットリウムに替えて 100ppm イットリウム溶液 1ml を添加し、内標準添加検量線法による ICP 発光分光分析法（以下 ICP-AES 法と略記）で B を定量した。B の分析線は JIS で採用している 249.773nm に替えて、208.959nm で行った。装置はパナソニック製 VISTA-MPX を用いた。

6 結果と考察

6.1 ICP-AES法の測定条件の検討

JIS 法では ICP-AES 法による B の定量に、最も感度の高い 249.773nm の分析線を用いているが、鉄の大きな妨害があるため、249.678nm 及び 208.959nm について検討した。249.678nm のスペクトルを詳細に調べてみると近傍に Fe249.654nm

の非常に大きな、また 249.700nm にも比較的大きなピークが見られ、両端のピークの裾に B249.678nm の発光スペクトルが現れることが観察された。そこで、近傍に他元素によるスペクトル干渉の見られない B208.959nm の分析線を選択した。また溶液の粘性、表面張力等による物理干渉を補正するため、内標準元素による方法を検討した。内標準としてイットリウム(JIS法)、インジウム及びパラジウムについて調べた。イットリウムは地殻中に約30 μg/g程度含まれており、不適切であった。次にインジウム及びパラジウムについて鉄の干渉を調べたところ、パラジウムでは250ppm以上で干渉を受けたのに対し、インジウムでは1000ppmでも影響は認められなかった。この結果から、JIS法を改良し前記(5.)の条件とした。

6.2 試料分解法の比較

4. で述べた各種の分解法で LKSD-1 を分解し、Bを定量した結果を表1に示した。この結果から、Bの分析値は 炭酸ナトリウム融解法、フッ化水素酸/硝酸/塩酸法及び フッ化水素酸/硝酸/過塩酸素/りん酸法(りん酸を初めから添加)ではB暫定値(保証値に準ずる値)とほぼ一致する分析値が得られ、なおかつ分析値の変動係数が小さい(ばらつきが少ない)こと、フッ化水素酸/硝酸/過塩酸素法や フッ化水素酸/硝酸/過塩酸素/りん酸法(りん酸の添加は白煙発生後)及び 硝酸/塩酸法では低い値となり、では変動係数が大きい(ばらつきが大きい)ことが判明した。この検討から、及びとの比較から、過塩酸素による白煙発生(百数十)まで加熱するとBが揮散し易いが、りん酸を添加することで揮散が抑制できることが推察された。また、ではフッ化水素酸を加えていないため、試料中の骨格であるケイ酸塩が分解されないため、分解が不完全となることが判った。

表1 各種分解法によるLKSD-1中のB分析結果 (μg/g)

分解方法	平均±SD	変動係数(%)	Bの暫定値
炭酸ナトリウム融解法	50.5 ± 0.3	0.6	49 μg/g
フッ化水素酸/硝酸/塩酸法	48.5 ± 0.6	1.2	* : 標準偏差
フッ化水素酸/硝酸/過塩酸素/りん酸法	54.5 ± 3.85	71	は2回、 ~ は3回分析
フッ化水素酸/硝酸/過塩酸素法	49.0 ± 0.6	1.2	
フッ化水素酸/硝酸/過塩酸素/りん酸法(りん酸の添加は白煙発生後)	16.1 ± 0.8	5.0	
硝酸/塩酸法	7.56 ± 0.68	9.0	

次にりん酸の添加量(0~10ml)を変えて、Bへの揮散抑制効果をLKSD-1及び2を用いて調べた。試料1.00gを取り、りん酸を0,1,2,3,4,5及び10ml加えての方法で分解し、それぞれについてBを定量し、LKSD-1及びLKSD-2(B暫定値65 μg/g)のB暫定値と比較した。その結果を図1に示した。2試料ともりん酸無添加では85%以上のBが揮散しており、その分析値は著しく低かった。りん酸添加量の増加と共にBの分析値は大きくなり、LKSD-2では3ml以上で、またLKSD-1では10mlでB暫定値と一致する結果が得られた。この結果から、加熱過程でのB揮散を抑制するにはりん酸の添加は有効で、完全に抑制するには試料1.0gに対し、りん酸10mlが必要であること及び前述の推測が確認できた。

6.3 標準試料及び実環境試料のB分析結果

前述の結果から、試料の分解法として、及び が適切と考えられたことから、LKSD-2,3,4 についてこれらの方法でB分析を行った。その結果を表2に示した。

この3試料の分析から、及び はB暫定値と良く一致したが、法の分析値はそれらに比べやや低くなった。また、法で調製した試験溶液では、残留したフッ化水素酸によるICP-AES装置内のガラス

	B 暫定値	分解方法		
LKSD-2	65	65.0 ± 0.1	60.2 ± 1.6	65.8 ± 0.7
LKSD-3	25	23.5 ± 0.4	20.4 ± 1.3	23.7 ± 0.7
LKSD-4	22	21.0 ± 0.3	19.3 ± 0.2	21.5 ± 0.9
平均値 ± 標準偏差		は2回、は3回分析		

浸食によりBが溶け出したと考えられる異常な分析値が観察される事例があった。

これらの結果から、土壌等固体環境試料のB分析では、試料分解法として炭酸ナトリウム融解法または フッ化水素酸/硝酸/過塩素酸/りん酸（りん酸 10ml の添加は分解操作の初めから）が最適と考えられた。そこで、これらの2法で県内の河川、湖沼、海から採取した底質及び土壌中のB分析を行った（表3）。

表3 底質、土壌中のB分析結果 (μg/g)

相模川底質	19.7	20.1	酒匂川底質	7.64	10.3
境川底質	12.9	12.6	相模湖底質	32.5	31.5
津久井湖底質	20.1	23.6	丹沢湖底質	2.70	4.09
小田原沖底質	10.4	12.0	茅ヶ崎沖底質	33.8	33.9
土壌	13.6	17.5			

B濃度の低い試料では2法の間で分析値の差が広がったが、概ね良好な一致が見られた（相関係数は0.992であった）。従って、固体試料の分解法として一般に用いられてきた炭酸ナトリウム融解法を簡便化する手法として、フッ化水素酸/硝酸/過塩素酸/りん酸分解法が有効であることが判明した。

7 まとめ

土壌等固体試料中のほう素分析のため、試料分解方法を検討した。その結果、フッ化水素酸/硝酸/過塩素酸/りん酸（りん酸 10ml を分解操作の初めから添加）分解法は従来から用いられてきた炭酸ナトリウム融解法と同等の分析値が得られ、簡便化のために有効であることが判った。この方法は、高価な白金るつばや熟練を要する特殊な技術を必要とせず、操作が容易で、多数の試料を並行処理できる利点がある。

