技術論文

イオン交換濃縮/誘導結合プラズマ発光分析法による河川水中のホウ素の定量

善国 信隆^{®*}, 関 豊*, 岩坪 健治*, 小熊 幸一*

Determination of boron in river-water by ICP-AES coupled
with anion-exchange preconcentration

Nobutaka YOSHIKUNI, Yutaka SEKI, Kenji IWATSUBO and Koichi OGUMA*

*Department of Materials Technology, Faculty of Engineering, Chiba University, 1-33, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522

(Received 21 November 2000, Accepted 19 January 2001)

Trace amounts of boron in river-water samples were determined by a combined method of anion-exchange preconcentration and ICP-AES. A river-water sample was acidified to 0.1 mol dm⁻³ or 0.2 mol dm⁻³ with hydrofluoric acid. The sample was permitted to stand for 1 h and then passed through an anion-exchange column (Bio-Rad, AG1-X8, 100~200 mesh, F form, 3 g) at a flow rate of about 1 cm³ min⁻¹. The boron adsorbed on the ion exchange column was washed with 20 cm³ of 1 mol dm⁻³ nitric acid, and then eluted with 20 cm³ of 6.5 mol dm⁻³ nitric acid. After the effluent was collected in a 100 cm³ quartz beaker, 10 cm³ of 1.47 mol dm⁻³ H₃PO₄ was added and evaporated to about 2 cm³ on a hotplate. Any organic materials in the effluent were decomposed with mixed H₃PO₄-HClO₄-HNO₃. The content in the beaker was then transferred to a 25 cm³ PTFE standard flask, and diluted to the mark with water. The boron contents were determined by ICP-AES (182.6 nm). The present method was successfully applied to the analysis of standard reference materials (JAC0032) and to samples from Doshi river. The determination of boron in the standard reference materials showed good agreement and precision with already published values. The boron contents in the upper, middle and lower reaches in the river were 3.5 ± 0.1 µg/l (*n* = 3), 5.1 ± 0.1 µg/l (*n* = 6) and 9.4 ± 0.6 µg/l (*n* = 4), respectively.

Keywords : boron; ion exchange; ICP-AES.

1 諸 言

近年、ホウ素は水質環境基準において要監視項目に指定され飲料水、河川水、工業用水及び工場排水等のホウ素濃度の迅速、簡便な定量法の必要性が増大しつつある。従来 JIS の水質関係試験方法として吸光光度法と誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES)¹⁾²⁾ が規定されている。ICP-AES 法と比較し、吸光光度法は実用分析法として幾つかの難点があることが指摘されている⁸⁾。JIS の ICP-AES 法に示すホウ素 249.773 nm は、鉄の 249.78 nm のイオン線

のスペクトル干渉³⁾⁴⁾があり、鉄鋼試料⁷⁾や鉄の多い試料³⁾では、鉄の除去が必要となる。しかし 鉄の濃度が低い水溶液では、高感度な 249.7 nm の波長でホウ素を濃縮や鉄の除去をせずに直接定量することができる⁵⁾⁶⁾。しかし感度は低い鉄の妨害を受けない 182.6 nm の波長でホウ素を濃縮後、ICP-AES 法で定量した報告⁷⁾⁸⁾がある。

Yamada⁷⁾らは、ホウ素がフッ化水素酸水溶液中で生成する安定な BF₄⁻イオンを、陰イオン交換樹脂 Dowex1 及び Dowex2 に吸着させ、鉄鋼試料中からホウ素を濃縮分離し 182.6 nm の波長で定量している。

善国⁸⁾は、強塩基性陰イオン交換樹脂 Bio-Rad AG 1 (Dowex 1 を精製したもの) に対するホウ素の陰イオン交

* 千葉大学工学部物質工学科: 263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

Table 1 Operating conditions of ICP-AES

RF power/kW	1.2
Flow rate of argon gas/dm ³ min ⁻¹	
Outer gas	14.0
Intermediate gas	1.5
Carrier gas	1.0
Purge gas	3.0
Sample uptake rate/cm ³ min ⁻¹	1.6
Integration time/s	10
Spectral line used/nm	182.64
Observation height above coil/mm	15

換分配係数 (K_d) をフッ化水素酸濃度の関数として測定し、その結果に基づき、ホウ素をイオン交換濃縮する条件を明らかにした。これによって、低感度な 182.6 nm で発光強度を測定しても、原水中に数 ng cm⁻³ の濃度で存在するホウ素を定量することが可能となった。しかし、本法は硝酸イオンの共存する溶液からホウ素を濃縮することは困難であり、その応用は極めて限られているのが欠点である。日本分析化学会が作製した河川水標準物質には、金属イオンの沈殿を防ぐため原水に硝酸を添加している。したがって、本法でホウ素を定量的に濃縮することはできない。本研究では、同じイオン交換樹脂に対してフッ化水素酸-硝酸混合溶液系でホウ素の K_d を求め、硝酸イオンの存在下でホウ素をイオン交換濃縮する条件を確定した。更に、真空紫外部 (182.6 nm) の発光線でホウ素を測定するための適切な溶出液処理法を研究した。これらの結果に基づき、日本分析化学会作製の河川水標準物質 JAC0031 及び JAC0032 (約 0.1 mol dm⁻³ 硝酸水溶液) 中のホウ素の定量に適用し、ほぼ満足できる結果を得た。以上の研究を基にこの方法を道志川水中のホウ素の定量分析に適用した。これらの結果を報告する。更にホウ素のメモリー効果を考慮した定量法を提案する。

2 実 験

2.1 装 置

ICP 発光分析装置: 真空ポリクロメーター島津 ICP V-1000 型を Table 1 に示す条件で使用した。

ホウ素は補遺で述べる同時時間検量線法で定量した。

2.2 試薬と器具

フッ化水素酸及びフッ化カリウム: 和光純薬製試薬特級を使用した。

過塩素酸: 和光純薬製有害金属測定用を使用した。

硝酸、塩酸及びリン酸: 和光純薬製ホウ素定量用の試薬を使用した。

ホウ素標準液: 関東化学製原子吸光分析用原液 (1000 µg cm⁻³) を使用した。

その他の試薬は、すべて特級品を使用した。

イオン交換樹脂: ホウ素の濃縮には強塩基性陰イオン交換樹脂 Bio-Rad AG1-X8, 100~200 メッシュ, Cl 形 (Bio-Rad Laboratories, Richmond, CA, U.S.A.) を使用した。以下この樹脂を Bio-Rad AG1-X8 (Cl 形) と呼ぶ。F 形陰イオン交換樹脂は次のように調製した。Bio-Rad AG1 (Cl 形) 50 g を水で膨潤させた後、内径 1.8 cm, 長さ 30 cm のテフロン製カラムに充填し、1 mol dm⁻³ NaOH 250 cm³, 水 250 cm³, 0.1 mol dm⁻³ HF-1 mol dm⁻³ KF 1000 cm³, 水 250 cm³ をこの順に流した。風乾後, KBr 飽和水溶液を入れたデシケーター中に保管した。なお, これを Bio-Rad AG1-X8 (F 形) と呼ぶことにする。

メンブランフィルター: 日本ミリポア製オムニポアメンブラン (Filter Type: JH, pore size: 0.45 µm) を使用した。

水は、次のように処理してホウ素含有量を低減したものを用いた。すなわち、蒸留、脱イオンした水を更に Milli-Q system (millipore, Bedford, MA, U.S.A.) で処理した後、フッ化水素酸を 0.01 mol dm⁻³ となるように添加し、24 時間放置する。Bio-Rad AG1-X8 (F 形) を充填した塩化ビニル製カラム (4 cm i.d. × 20 cm), 及び強酸性陽イオン交換樹脂と強塩基性陰イオン交換樹脂の混合物 Bio-Rex AG501-X8 (20~50 メッシュ, H 形及び OH 形) を充填した塩化ビニル製カラム (4 cm i.d. × 30 cm) を直列に連結し、先の水を通す。前者で BF₄⁻ を除き、後者で残存するフッ化水素酸を除いた。

イオン交換分離用カラム: 内径 0.8 cm, 長さ 30 cm のテフロン製カラムに 3 g の Bio-Rad AG1 (F 形) を充填して用いた。

ホールピペット及びビーカーは石英製、その他の容器類はすべてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製を用いた。

2.3 分配係数 (K_d) の測定

100 cm³ PTFE 製メスフラスコに Bio-Rad AG1-X8 (F 形) 1.0 g, 及びホウ素 1.0 mg を含む HF-HNO₃ 溶液又は HF-HCl 溶液 50 cm³ を加え、25.0 ± 0.1°C の恒温槽中で 24 時間振り混ぜた。振り混ぜた後、イオン交換樹脂を乾いた汙紙で汙別し、汙液中のホウ素量を ICP-AES により測定した。なお、イオン交換樹脂相のホウ素量は、最初に溶液相に加えたホウ素量から、振り混ぜた後の溶液相のホウ素量を差し引いて求めた。分配係数は次式により計算した。

$$K_d = \frac{\text{樹脂相のホウ素量 (}\mu\text{g)} / \text{樹脂の質量 (g)}}{\text{溶液相のホウ素量 (}\mu\text{g)} / \text{溶液の体積 (cm}^3\text{)}}$$

2.4 河川水標準物質及び道志川水中のホウ素の定量

a) カラム濃縮分離: 50.0 cm³ の河川水標準物質 JAC 0031 又は JAC0032 を、1000 cm³ の分液漏斗に採りフッ化

Table 2 Boron content in water purified by the proposed anion exchange method

Run	Vol. of water taken/cm ³	B added/ μg	B found/ μg	B content in water/ng cm ⁻³
1	3000	6.3	11.7	1.8
2	3000	0	5.3	1.8
				av.1.8

水素酸と水を加えて, 0.2 mol dm^{-3} HF- 0.01 mol dm^{-3} HNO₃ 溶液 500 ml を調製し, 1 時間放置する.

b) 道志川水は大気圧下でメンブランフィルター (0.45 μm) で汙過した後, 500 cm³ を分液漏斗に採り, これに濃フッ化水素酸を 0.1 mol dm^{-3} になるように添加し, 1 時間放置する. この a) 又は b) 溶液を Bio-Rad AG1-X8 (F 形) を 3 g 充填したカラムに $1 \sim 2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ の流量で流す. その後 0.1 mol dm^{-3} HF 20 cm³, 1 mol dm^{-3} HNO₃ 20 cm³ の順にカラムを洗浄した後, 6.5 mol dm^{-3} HNO₃ 20 cm³ でホウ素を溶離する. 溶離液の前処理法: 溶離液を 100 cm³ ビーカーに採り, これに濃過塩素酸 0.5 cm³ と (1+9) リン酸 10.0 cm³ を添加し, ホットプレート上で約 2 cm³ になるまで蒸発する. その後, 濃硝酸 2 cm³ を添加しテフロン製時計皿をビーカー上に置き, ホットプレートで過塩素酸蒸気が発生するまで加熱する. 過塩素酸蒸気発生後更に 5 分間加熱を続ける. この操作を 3 回繰り返した後, 25 cm³ メスフラスコに移し水で定容にし, ICP-AES でホウ素を定量する.

3 結果及び考察

3.1 フッ化水素酸系イオン交換を用いた蒸留水の精製

銅製のバンステッド型蒸留水製造器で得た蒸留水を陰陽両イオン交換樹脂混床型カラム (ガラス製) に通した後, Milli-Q system により精製し, 更に 2.2 に記載した方法でフッ化水素酸系イオン交換により精製した. この精製水の場合と精製水に一定量のホウ素を加え, 2.4 の方法でホウ素を定量したところ, Table 2 に示すように平均 1.8 μg l^{-1} のホウ素が含まれることが明らかになった. 既に報告した⁸⁾ 値より更にホウ素濃度を低減させることができた. これは Milli-Q system で精製した後フッ化水素酸を添加し 24 時間放置したことにより, 水の精製が更に改善されたと考えられる. 以下の実験では, このようにして得た精製水を用いた.

3.2 HF-HNO₃ 系におけるホウ素の陰イオン吸着特性

強塩基性陰イオン交換樹脂 Dowex1-X10 に対する HF 系の陰イオン交換分配係数は, 約 50 元素について Faris⁹⁾ により系統的に調べられ, 周期表の形式で報告されている. ホウ素についてみると, 約 7 mol dm^{-3} HF で K_d が 100 で

Fig. 1 Distribution coefficients (K_d) of boron on Bio-Rad AG1 anion exchange resin as a function of the HNO₃ concentration in mixed media of HF (0.1 mol dm^{-3} constant) - HNO₃

あり, この濃度以上では酸濃度の増加とともに K_d が単純に減少している. 残念ながら 7 mol dm^{-3} より低濃度の HF 溶液での K_d は測定していない. また, Yamada ら⁷⁾ は, ケイ素鉄及び高純度鉄中のホウ素の HF 系陰イオン交換分離に先立ち, Dowex 1-X4 及び Dowex 2-X4 に対するホウ素の吸着性を, $0.8 \sim 11.2 \text{ mol dm}^{-3}$ HF 溶液でカラム法により調べているが K_d は測定していない.

著者ら⁸⁾ は, Bio-Rad AG1-X8 (Dowex1-X8 を精製したもの) に対するホウ素の K_d を HF 濃度 ($0.1 \sim 5.0 \text{ mol dm}^{-3}$) の関数としてバッチ法により測定し報告した. この報告で示した結果は Faris の求めた K_d を HF の低濃度側へ外挿したものになっていることを示した. すなわち, HF 濃度が低いほど K_d は増加し, 0.1 mol dm^{-3} HF 溶液で約 3000 に達し, HF 濃度が低いほど大体積の試料溶液からホウ素を濃縮するのに適している. ところが, この 0.1 mol dm^{-3} HF 系に硝酸を添加すると, その濃度の増大とともに Fig. 1 に示すようにホウ素の K_d は著しく低下する. しかし, 硝酸濃度を低くするとホウ素の K_d はかなり高く保つことができる. 例えば 0.1 mol dm^{-3} HF- 0.01 mol dm^{-3} HNO₃ 系の K_d は高く, この系でホウ素のイオン交換濃縮が可能であることを示している. なお, この陰イオン交換樹脂の

カラムに吸着した BF_4^- は、 $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ を流しても容易には溶離しない。ちなみに、 3 g カラムに吸着した BF_4^- は $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ を 30 cm^3 流しても溶離しない。この特性を利用してカラムに吸着したホウ素以外の妨害イオンを除去することができる。

3.3 溶離液の蒸発と有機物の分解

カラムに吸着したホウ素は $6.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ で容易に溶離できる。ICP-AES で真空紫外部の発光線を用いて定量する場合、この硝酸の除去とイオン交換樹脂から溶出する有機物の分解が必要である。Fig. 2 は硝酸の蒸発と有機物分解を想定して行った実験である。 100 cm^3 ビーカーにホウ素 $50.4 \mu\text{g}$ 、濃過塩素酸 0.5 cm^3 、濃硝酸 5.0 cm^3 及び濃リン酸 $0 \sim 1.5 \text{ cm}^3$ を入れ、時計皿でふたをせずにホットプレート上で硝酸を蒸発し、過塩素酸蒸気が発生すると更に硝酸 5.0 cm^3 を添加した。この硝酸添加を5回繰り返したあと、水で 25 cm^3 メスフラスコに入れ、ホウ素の回収率を濃リン酸 (cm^3) の関数として求めた (Fig. 2)。

Fig. 2 は濃リン酸 $0.75 \sim 1.5 \text{ cm}^3$ の間でホウ素の回収が定量的であることを示している。

Table 3 はリン酸-過塩素酸-硝酸系混酸分解法をカラム濃縮分離後の溶離液の処理に適用した結果である。ホウ素 25.2 又は $50.4 \mu\text{g}$ を添加した水 500 cm^3 を、2.4 で述べた方法で定量した。その結果、この方法によるホウ素の回収は定量的であった。したがって、この混酸処理法は、ホウ素を ICP-AES で定量するときの前処理法として効果的

である。

3.4 河川水標準物質 JAC0031 及び JAC0032 中のホウ素の定量

日本分析化学会で作製した河川水標準試料 JAC0031 及び JAC0032 中のホウ素を、本法で定量した結果を Table 4 に示す。JAC0031 及び JAC0032 は $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ 溶液になっているので、水で希釈し $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$

Fig. 2 Effect of phosphoric acid on recovery of boron at evaporating nitric acid

Table 3 Decomposition method of organic materials using phosphoric acid-perchloric acid-nitric acid mixture

Run	Vol. of water taken/ cm^3	B added/ μg	B found/ μg	B recovery, %
1*	500	25.2	25.4	97.2
2**	500	25.2	25.3	96.8
3*	500	50.4	48.5	94.4
4**	500	50.4	51.0	99.4
			blank 0.9	av. 97.0, RSD = 2.05

* $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HF}$, ** $0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HF}$. $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-HClO}_4\text{-HNO}_3$ ($1.0/0.5/2.0 \text{ cm}^3$) mixture

Table 4 Determination of boron in standard samples of JAC0031 and JAC0032

Run	Vol. of samples taken/ cm^3 (B content/ μg)	Vol. of water taken/ cm^3 (B content/ μg)	B added/ μg	B found/ μg	B recovery, %
JAC0031 (certified value: $9.1 \pm 0.5 \mu\text{g l}^{-1}$)					
1**	50 (0.5)	450 (0.8)	12.6	13.8	99.2
JAC0032 (certified value: $59 \pm 2 \mu\text{g l}^{-1}$)					
2*	100 (5.9)	900 (1.6)	12.6	16.0	79.6
JAC0032 (certified value: $59 \pm 2 \mu\text{g l}^{-1}$)					
3**	100 (5.9)	900 (1.6)	12.6	19.6	97.5
4**	100 (5.9)	900 (1.6)	6.3	13.9	100.7
5**	150 (8.9)	1350 (2.4)	0	11.2	99.1
					av. 99.1, % RSD = 1.6

* $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HF}$ - $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$, ** $0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HF}$ - $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$

Table 5 Determination of boron contents in samples of Doshi river

Run	Vol. of samples taken/cm ³	B added/ μg	B found/ μg	B concn./ μg l ⁻¹
the upper reaches (25 Jul. 2000)				
1*	2000	12.6	19.4	3.4
2*	2000	0	7.2	3.6
3*	4000	0	13.7	3.4
				av. 3.5 ± 0.1
the middle reaches (25 Jul. 2000)				
4*	1000	12.6	17.6	5.0
5*	1000	12.6	17.8	5.2
6*	1000	12.6	17.6	5.0
7*	1000	0	5.1	5.1
8*	1000	0	5.0	5.0
9**	1000	12.6	17.7	5.1
				av. 5.1 ± 0.1
the lower reaches (17 Jun. 2000)				
10*	500	6.3	11.0	9.4
11*	500	6.3	11.1	9.6
12**	500	6.3	11.2	9.8
				av. 9.6 ± 0.2
the lower reaches (25 Jul. 2000)				
13*	1000	0	10.2	10.2
14*	1000	0	9.5	9.5
15*	1000	0	8.9	8.9
16*	1000	0	9.1	9.1
				av. 9.4 ± 0.6

* 0.1 mol dm⁻³ HF, ** 0.2 mol dm⁻³ HF

にして定量した。Run 1 は 50 cm³ の JAC0031 をフッ化水素酸と水で希釈し、0.2 mol dm⁻³ HF-0.01 mol dm⁻³ HNO₃ 溶液 500 cm³ にし、2・4 に従ってホウ素を定量した。Run 2 は 50 cm³ の JAC0032 にフッ化水素酸と水で 500 cm³ にし、0.1 mol dm⁻³ HF-0.01 mol dm⁻³ HNO₃ 溶液を二つ用意し、2 本の 3 g 樹脂カラムにそれぞれを流し 2・4 に従ってホウ素を定量した。その際、溶離液は同じビーカーに順次溶出した。ホウ素の回収率は認証値に対して 79.6% しかなく、定量的な回収は得られなかった。Run 3～5 は 100～150 cm³ の JAC0032 をフッ化水素酸と水で 10 倍に希釈し、0.2 mol dm⁻³ HF-0.01 mol dm⁻³ HNO₃ 溶液にし、3 g 樹脂カラム 1 本につき 500 cm³ ずつ流し Run 2 と同様にホウ素を定量した。3 回の平均回収率は認証値に対し 99.1% であり、定量的に回収されている。

3・5 道志川水中のホウ素の定量

本法を用いて道志川の上流、中流及び下流水中のホウ素を定量したのが Table 5 である。上流水は水源に近く林野庁の「道志水源林」の標識があるところ、中流水は道志川ダムの水力発電所取水口、下流水は横浜市水道局青山水源事務所より約 200 m 上流で採水した。上流水及び中流水は 2000 年 7 月 25 日採水し、下流水は同年 6 月 17 日と 7 月 25 日の 2 回採水した。ホウ素濃度は上流で 3.5 ± 0.1

μg/l ($n = 3$), 中流で 5.1 ± 0.1 μg/l ($n = 6$) 及び下流で 9.6 ± 0.2 μg/l ($n = 3$) と 9.4 ± 0.6 μg/l ($n = 4$) であった。このように精度の高い結果が得られたのは ICP-AES 測定のための溶出液処理法が適切であったことと、同時定量法 (補遺参照) が優れた方法であることを示している。道志川水中のホウ素の定量値は 0.1 mol dm⁻³ HF 又は 0.2 mol dm⁻³ HF 溶液のいずれを用いて、イオン交換濃縮/定量してもその値に差は認められなかった。道志川中のホウ素濃度は上流から下流になるほど増大する傾向を示す。このことは地球化学的に興味深いことであるが今回は割愛する。

文 献

- 1) JIS K 0101, 工業用水試験方法, (1998).
- 2) JIS K 0102, 工場排水試験方法, (1998).
- 3) 秋吉孝則, 塚本多香子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **27**, 61 (1978).
- 4) B. A. Zarcinas, B. Cartwright: *Analyst* (London), **112**, 1107 (1987).
- 5) 伊藤彰英, 岩田浩介, 紀 杉, 藪谷智規, 木全千泉, 猿渡英之, 原口紘彦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 109 (1998).
- 6) 加藤金治, 高島教一郎: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, 139 (1990).
- 7) K. Yamada, H. Yamaguchi, O. Kujirai, H. Okochi: *Materials Transactions, JIM*, **32**, 480 (1991).
- 8) 善国信隆, 岩坪健治, 松井幸雄, 石谷宏和, 小熊幸一: 日本イオン交換学会誌, **10**, 44 (1999).
- 9) J. P. Faris: *Anal. Chem.*, **32**, 520 (1960).

補遺 (Appendix)

同時定量法 (同時検量線を用いる定量法)

ICP-AES 法でホウ素を定量するとき、常に考慮しなければならないことは測定中に発光強度が時間とともに変化するることである。Fig. 1 (appendix) は同じ溶液 ($B = 0.50 \mu\text{g}/\text{cm}^3$) を時間の関数として測定したホウ素 (182.6 nm) の発光強度変化である。このメモリー効果を除去するために JIS 法では水を噴霧する方法を指示しているが、この方法は測定に時間がかかるのが欠点である。更に、JIS 法²⁾ではイットリウム (371.029 nm) を内標準物質としてホウ素 (249.773 nm) と同時に測定する方法を示している。上記のホウ素 182.6 nm の発光強度の時間変化は添加したイットリウムでも補正できなかった。しかし Fig. 1 (appendix) から分かるようにホウ素 182.6 nm の発光強度変化は時間に対して直線的である。このことを利用して試料中のホウ素を測定した時間と同じ時間上の検量線 (同時検量線) を作成することができる。異なる既知ホウ素濃度の溶液 A と B、及び試料溶液 S を調製する。これらを正確に一定時間間隔 (例えば 3 分等) で、A₁, B₂, S₃, B₄, A₅ の順に測定し、それぞれの発光強度 I_1, I_2, I_3, I_4, I_5 を求める。S を測定した時間と同じ時間上の検量線は

$$(I_1 + I_5)/2 \text{ と } (I_2 + I_4)/2$$

の 2 点を結ぶ直線になるであろう。この直線を用い I_3 から S のホウ素濃度を求めることができる。各点の測定時間間隔がずれた場合は、毎分ごとの発光強度変化を求め S を測定した時と同じ時間上の検量線を作成する。

Fig. 1(appendix) Effect of memory on intensity of ICP-AES for boron

Concentration of boron: $0.50 \mu\text{g}/\text{cm}^3$

Table 1(appendix) Determination of boron by the proposed novel method

Run	B added/ μg	B found/ μg	B recovery, %
1	6.3	6.4	101.6
2	18.9	19.0	100.5
3	18.9	18.8	100.7
4	31.5	31.8	101.0
			av. 101.0 RSD = 0.89

Table 1(appendix) は、この同時測定法を用いてホウ素を定量した結果である。検量線作成に用いた溶液はホウ素 12.6 及び $25.2 \mu\text{g}$ にそれぞれ (1+9) H_3PO_4 を 10 cm^3 を加え水で 25 cm^3 に希釈したものである。ホウ素定量用の溶液はホウ素 6.3, 18.9 及び $31.5 \mu\text{g}$ をそれぞれ同様に調製して用いた。

要 旨

イオン交換濃縮・分離/ICP-AES 法による河川水中の微量ホウ素の定量法を開発した。河川水試料にフッ化水素酸を添加して生成する BF_4^- を強塩基性陰イオン交換樹脂 Bio-Rad AGI-X8 (F 形) に捕集する。樹脂に吸着したホウ素は $6.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ で溶離し、次いで溶出液を H_3PO_4 - HClO_4 - HNO_3 混酸で処理した後 ICP-AES 法 (182.6 nm) で測定する。本法で日本分析化学会製河川水標準物質 JAC0032 中のホウ素を定量したところ、認証値とよく一致する結果が得られた。更に道志川水の分析に適用したところ、 $3 \sim 10 \mu\text{g}/\text{l}$ のホウ素を高精度で定量することができた。更に、メモリー効果を考慮した定量法を示す。