技術論文

逐次溶解/誘導結合プラズマ発光分析法による地質標準
試料中ホウ素の分別定量

寺 島 滋^{®*}, 谷口 政碩^{*}, 岡井 貴司^{*}

Fractionation of boron in geological reference materials
by sequential extraction / ICP-AES

Shigeru TERASHIMA, Masahiro TANIGUCHI and Takashi OKAI^{*}

^{*}Geological Survey of Japan, 1-1-3, Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8567

(Received 1 June 1998, Accepted 7 August 1998)

A five-step sequential chemical-extraction scheme is described for the analysis of B in geological reference materials by ICP-AES. Each of the chemical fractions is operationally defined as follows: 1) 0.1 M potassium nitrate for the ion-exchange and adsorbed fraction; 2) 0.05 M ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt (EDTA) for the EDTA soluble fraction; 3) a mixture of 0.025 M EDTA, 0.1 M ammonium oxalate, 0.1 M oxalic acid, 0.05 M ascorbic acid and 0.005 M HCl for the oxide fraction; 4) a mixture of 6 M HNO₃ and 1 M HCl for the HNO₃-HCl soluble fraction; and 5) fusion with Na₂CO₃ for the residual fraction. The relative standard deviation for B at levels of 0.15 and 5 µg were 20 and 4%, respectively. The detection limit was approximately 0.8 ppm for a 0.1 g sample. Satisfactory agreement was observed between the sum of the B values from ion-exchange and adsorbed to residual fractions and the reported total B values. Analytical results of B for twenty five geological reference materials, such as igneous rocks, sedimentary rocks, sediments, soils and coal fly ashes were tabulated, and geological and mineralogical features are discussed.

Keywords : fractionation of B; sequential extraction/ICP-AES; geological reference materials.

1 緒 言

ホウ素 (B) は、生命活動に必要な微量必須元素の一つであるが過剰摂取は有害であり、又水質環境基準において要監視項目に指定されたこともあって環境中での動態に関心が持たれている。環境中での動態を解明するためには各種地質試料中 B の溶出挙動を知ることも重要

な課題であり、これまでに岩石中の B を塩酸可溶態とフッ化水素酸可溶態に区分する方法¹⁾や土壌及び底質中の王水可溶態 B の定量法²⁾が報告されているが、逐次溶解法による地質標準試料中 B の定量方法は報告されていない。本研究では、著者らが Mo の形態別分析を目的として確立した逐次溶解法³⁾を改良し、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES)⁴⁾と組み合わせて分析法を確立し、各種岩石、たい (堆) 積物、土壌等 25 種の地質標準試料の分析を行って B の溶出挙動と存在状態、

^{*} 工業技術院地質調査所: 305-8567 茨城県つくば市東 1-1-3

鉱物組成との関係等を研究した。

2 実 験

2・1 装置及び試薬

ICP-AES 装置：セイコー電子工業製 SPS7700 型に同社製の高塩濃度用ネプライザーを装着して使用した。測定条件は高周波電力 1.2 kW，プラズマガス，補助ガス及びキャリアーガスの流量はそれぞれ 16, 0.4, 0.4 l/min であり，分析波長は 249.678 nm で B, 249.689 nm でバックグラウンドの発光強度を測定して補正した。

ホウ素標準溶液：キシダ化学製の AAS 用試薬（1 mg/ml）を水で希釈して使用した。

0.1 M 硝酸カリウム溶液，0.05 M EDTA 溶液，0.2 M シュウ酸アンモニウム-0.2 M シュウ酸-0.1 M アスコルビン酸-0.01 M 塩酸溶液（以下 AOA 溶液と略記）等の試薬はいずれも既報³⁾と同様であり，塩酸及び硝酸は和光純薬製の B 定量用試薬を，炭酸ナトリウムは同社製の特級試薬を，水は蒸留水をイオン交換樹脂で精製して使用した。

2・2 分析対象標準試料

本研究では火山岩，深成岩，堆積岩，堆積物，土壌等合計 25 試料を分析対象とし，各試料中の全ホウ素含有量について現時点で最も正しいと考えられる値を Table 1 に，代表的な 13 試料の X 線回折による鉱物分析の結果を Table 2 に示した。地質試料中の B は，電気石のようなホウ素鉱物として含有される場合もあるが，一般にはケイ素やアルミニウムを置換して各種造岩鉱物中に広く分布し，平均含有量は玄武岩類 5，花こう（崗）岩類 10，砂岩 35，頁岩 100 ppm と見積もられ⁸⁾，火成岩類よりも堆積岩類が B に富む。全分析試料の中で最も多量の炭酸塩鉱物を含有するのは MAG-1 であるが，CO₂ 含有量は 7.88% でさほど多くはない。火山岩～深成岩類のうち JR-2，SRM 278 は他試料に比べて非晶質の火山ガラスを多く含有する。JB-1，JH-1，UB-N からは少量のス멕タイト，雲母等の熱水変質を示唆する粘土鉱物が検出された（Table 2）。堆積岩，堆積物，土壌等は主として火成岩類の風化生成物であり，源岩石の構成鉱物のうち風化しやすい鉱物が減少し，各種粘土鉱物の量が増加する。粘土鉱物はホウ素を吸着する特性があり，特にイライトが多量の B を含有することが知られている⁹⁾¹⁰⁾。マンガンノジュール（JMn-1）の主成分はマンガンと鉄の酸化物であり，ケイ酸塩鉱物の含有量は少ない。コールフライアッシュ（SRM 1633a，JCFA-1）の主要鉱物は石英，ムライト等であり，いず

Table 1 Contents of total B in studied geological reference materials

Sample	Total B	
	µg/g	Ref.
Volcanic rocks		
JA-3 Andesite	24.8 ± 2.9	5
JB-1 Basalt	9.0 ± 0.5	4
JB-2 Basalt	29.9 ± 1.5	4
JR-2 Rhyolite	149 ± 2	4
SRM 278 Obsidian	25	6
Plutonic rocks		
GA Granite	32.5 ± 1.4	4
JG-1 Granodiorite	6.9 ± 1.3	5
JH-1 Hornblendite	10.8 ± 0.5	4
SY-2 Syenite	92.8 ± 2.7	4
UB-N Serpentine	155 ± 4	4
Sedimentary rocks		
JCh-1 Chert	35.1 ± 1.8	4
JSl-2 Slate	84.1 ± 2.9	4
SCo-1 Cody shale	77.6 ± 2.3	4
TS Black shale	74	6
Soils and Sediments		
GXR-2 Soil	42 ± 2	7
GXR-5 Soil	22 ± 2	7
JSO-1 Soil	11.0 ± 0.7	4
SO-4 Soil	43	6
MAG-1 Marine mud	143 ± 2	4
OOPE501 Red clay	125 ± 2	4
JSd-2 Stream sediment	36.0 ± 0.9	4
JLk-1 Lake sediment	45.1 ± 1.1	4
Mn nodule and Ashes		
JMn-1* Mn nodule	138 ± 3	4
SRM 1633a Coal fly ash	39.9	6
JCFA-1 Coal fly ash	1165 ± 26	4

* Dried basis at 110°C

れもガラス質物質を含有するが，粘土鉱物は検出されなかった（Table 2）。

2・3 分析方法

本研究では，硝酸カリウム溶液で溶出する B を交換吸着態，EDTA 溶液でのそれを EDTA 可溶態，EDTA と AOA 溶液でのそれを酸化物態，硝酸-塩酸でのそれを硝酸-塩酸可溶態，これらで溶出しにくい部分を残留物態と呼ぶことにし，確立した分析方法は以下のとおりである。

2・3・1 交換吸着態 試料 0.05～0.1 g を密栓付き試験管（15 ml）に採り，硝酸カリウム溶液 10 ml を加え，栓をして横方向に 30 分間振り混ぜる。遠心分離（2000 rpm で 5 分間）した後，上澄みを別の試験管に移

Table 2 Mineral constitutions in selected geological reference materials

	Qz	As	Cr	Pl	Kf	Am	Op	Cl	Ol	Sm	Mc	Ch
JB-1				++	+			+	+	+		
JR-2	+	++	+	+								
JH-1				+		++		+		-	-	
UB-N						-	-	+	+		-	
SCo-1	++			+						-	+	
TS	++		-	+						-	+-	+
MAG-1	+-		?	+				?		?	+	+
OOPE501	+-			+					+	-	-	
JSd-2	++	-		++	?	+					+	+-
JLk-1	++			+	-	-					+	+
JMn-1	+			+								
SRM1633a	+	+		-								
JCFA-1	+	+										

	Ka	Sp	Ep	Mu	Hm	Mt	IH	Py	Cp	Ak	Bu	Ve	Cb
JB-1						-							
JR-2													
JH-1													
UB-N		++											
SCo-1	-												+
TS													
MAG-1	-				-			-					+
OOPE501	+						+						-
JSd-2	?		-		-			-	-	-			
JLk-1	-												
JMn-1											++	++	
SRM1633a				+-		+	+						
JCFA-1				+-	-								

Qz: quartz; As: amorphous silica or glassy material; Cr: cristobarite; Pl: plagioclase; Kf: K-feldspar; Am: amphibole; Op: orthopyroxine; Cl: clinopyroxine; Ol: olivine; Sm: smectite; Mc: mica and/or micaceous clay mineral; Ch: chlorite; Ka: kaolin mineral; Sp: serpentine mineral; Ep: epidote; Mu: mulite; Hm: hematite; Mt: magnetite; IH: ferric iron hydroxide; Py: pyrite; Cp: chalcopyrite; Ak: akaganeite; Bu: buserite; Ve: ver-nadite; Cb: carbonate mineral. ++: abundant; +-: rich; +: exisistent; -: poor; ?: uncertain

し入れる。

2・3・2 EDTA 可溶態 未溶解残留物に EDTA 溶液 10 ml を加え, 30 分間振り混ぜる。もし試料中に 1% 以上の炭酸塩炭素が含有される場合は, ビーカー中で処理³⁾する。いずれの場合も遠心分離し, 上澄みを別の試験管に移し入れる。

2・3・3 酸化物態 未溶解残留物を EDTA 溶液 5 ml と AOA 溶液 5 ml を用いてビーカー (50 ml) に移し, 時計皿で覆って $115 \pm 3^\circ\text{C}$ の熱板上で時々振り混ぜながら 60 分間加温する。冷却後遠心分離し, 上澄みを別の試験管に移して水で全体を 10 ml として混合する。

2・3・4 硝酸-塩酸可溶態 未溶解残留物を 7.5 M 硝酸 8 ml を用いてビーカー (50 ml) に移し, 5 M 塩酸 2 ml を加え, 時計皿で覆って $115 \pm 3^\circ\text{C}$ の熱板上で 60

分間加温する。冷却・遠心分離した後, 上澄みをメスフラスコ (25 ml) に移し入れ, 水で定容として混合する。本溶液中の B 量が $0.2 \mu\text{g}$ 以下の場合はビーカーを用いて約 2 ml になるまで濃縮した後, 水で希釈して 10 ml とする。

2・3・5 残留物態 未溶解残留物を少量の水で白金るつば (30 ml) に移し, 蒸発乾固する。炭酸ナトリウム 0.5 g を加えてよく混合した後, 強熱融解する。冷却後塩酸 (1+1) 4 ml を加え, 熱板 (約 150°C) 上で約 10 分間加温して炭酸塩を完全に溶解する。冷却し, メスフラスコ (50 ml) に移し入れ, 水で定容として混合する。本溶液の一部を遠沈管に採り, 遠心分離してシリカを除去し, 試料溶液とする。

2・3・1~2・3・5 で調製した試料溶液中の B を標準溶

Table 3 Distribution of B in five fractions for 25 geological reference materials

Sample	Taken/ g	Found B (μg) in each extraction step				
		1	2	3	4	5
JA-3	0.10	<0.08	0.12	0.22	0.11	2.08
JB-1	0.10	<0.08	<0.08	0.21	0.17	0.38
JB-2	0.10	<0.08	0.16	0.23	0.12	2.28
JR-2	0.10	<0.08	<0.08	<0.08	0.23	14.80
SRM278	0.10	<0.08	0.17	0.21	<0.08	2.01
GA	0.10	0.11	0.18	1.42	0.47	1.20
JG-1	0.10	<0.08	0.09	0.09	<0.08	0.47
JH-1	0.10	0.12	0.26	0.32	0.25	0.26
SY-2	0.10	0.11	0.37	2.64	0.60	5.50
UB-N	0.10	0.25	1.09	10.21	3.93	0.25
JCh-1	0.10	<0.08	<0.08	0.16	0.40	2.78
JSl-2	0.10	<0.08	0.17	0.20	0.38	7.41
SCo-1	0.10	0.15	0.60	0.45	1.29	5.07
TS	0.10	<0.08	<0.08	<0.08	0.54	7.00
GXR-2	0.10	0.10	0.28	0.66	0.56	2.45
GXR-5	0.10	<0.08	0.11	0.50	0.31	1.34
JSO-1	0.10	<0.08	<0.08	0.23	0.14	0.71
SO-4	0.10	<0.08	0.15	0.22	0.58	3.50
MAG-1	0.10	1.19	1.98	3.35	3.20	4.80
OOPE501	0.10	0.94	1.67	2.32	4.60	3.32
JSd-2	0.10	<0.08	0.13	0.71	0.28	2.32
JLk-1	0.10	<0.08	<0.08	<0.08	0.25	4.11
JMn-1	0.05	2.48	2.30	1.05	0.35	0.25
SRM1633a	0.10	0.76	0.19	0.73	0.75	1.27
JCFA-1	0.05	28.61	12.41	11.42	3.93	3.50

液及び試薬空試験溶液とともに2・1の条件で測定し、検量線よりB濃度を求める。標準溶液には、Bの一定量のほか、各種試薬の種類と濃度が各形態別試料溶液のそれと等しくなるように添加して調製する。

3 結果と考察

3・1 共存成分の影響

ICP-AESにより地質試料中のBを定量する場合の共存他成分の干渉は、249.678の分析線を使用し、バックグラウンド補正を行うことで抑制できる⁴⁾。試料処理に使用する試薬類の影響を調べるためB 10 μgを分取し、これに各種試薬を添加して測定した。その結果、2・3・1～2・3・3で用いた試薬の場合はBのみを含む水溶液とほとんど同じ発光強度が得られたが、その他の場合は水溶液よりも低かった。試薬空試験値は、いずれについても最終溶液中のB含有量として0.1 μg以下であった。

3・2 逐次溶解法の検討

逐次溶解法における試薬と溶出条件の選定結果は既

報³⁾で述べたので、ここでは改良部分のみを記述する。酸化物の溶解試薬として、既報ではAOAH溶液のみを使用した³⁾が、この溶液中にはシュウ酸アンモニウムとシュウ酸が含有されており、多量のカルシウム、マンガン、鉄等を含有する試料ではこれらのシュウ酸塩が沈殿し、この際亜鉛、ニッケル等の微量元素の一部が共沈して低値を与えることが分かった¹⁾。Bの共沈は問題にならなかったが、同一溶液から亜鉛、ニッケル等を定量する場合を考慮して、EDTA溶液とAOAH溶液の混合液で処理する方法を検討し、良好な結果を得た。既報³⁾では硝酸-塩酸処理は硫化物の溶解を主目的として実施した。しかし、Bの硫化物の存在は考えられないため、この処理で溶出する部分は硝酸-塩酸可溶態とした。残留物態Bの定量方法は、地質試料中全Bの定量法⁴⁾と同様である。

3・3 造岩鉱物の安定性

主成分の分析値をもとに造岩鉱物の安定性を検討した結果は既報³⁾で述べたが、概括的には炭酸塩、雲母、か

んらん石, 輝石, 角せん(閃)石, 長石の順に安定となり, 炭酸塩は EDTA 溶液で, 雲母は酸化物態と硝酸-塩酸可溶態の処理で大部分が溶解し, かんらん石, 輝石, 角閃石は酸化物及び硝酸-塩酸可溶態の処理により部分的に溶解すると考えられた, 長石のうち Ca に富む斜長石は酸化物態, 硝酸-塩酸可溶態の処理で一部溶解するが, 主要部分は残留物態処理で溶解する, これに対してナトリウム長石, カリウム長石の大部分と火山ガラスは硝酸-塩酸可溶態までの処理では溶解せずに, 残留物態

処理で溶解すると解釈された。

3・4 分析結果

地質標準試料 25 種中 B の分別定量結果を Table 3 に, 各フラクション別の溶出率を Fig. 1 に示した, いずれの試料についても 2~4 回の繰り返し分析を行って良好な再現性が得られることを確認した, 4 回の分析を行った JH-1, SCo-1, MAG-1 について各フラクションごとの相対標準偏差 (RSD) を求めた結果, 0.15~5 µg

Fig. 1 Analytical results of B for five fractions in 25 geological reference materials
Numbers on the horizontal axis correspond to the sequential extraction steps

Fig. 2 Analytical results of seven elements for five fractions in 3 geological reference materials

Numbers on the horizontal axis are the same as in Fig. 1.

のBの定量におけるRSDは20~4%であり、又全試料について各フラクション別の分析値を合計した値と、全B含有量 (Table 1) から計算した回収率は $98.6 \pm 5.3\%$ でいずれも良好であった。本法において、試料0.1gを処理し、10mlで測定する場合0.8ppm以上のBが定量できる。各種試料中Bの分別定量結果の特徴は以下のとおりである。

3・4・1 火成岩・深成岩 火山岩類は深成岩類に比べて残留物態Bに富む特徴があり (Fig. 1), JB-1以外の4試料では80%を超えている。多量の火山ガラスを含むJR-2, SRM278中の各種成分は主として残留物態として溶出した³⁾が、Bも同様である。深成岩類は、火山岩類に比べてEDTA可溶態~硝酸-塩酸可溶態の溶出率が高い傾向があるが、これは深成岩マグマの冷却速度が火山岩より遅いため、Bの主要部分が晶出する鉱物の表層付近に濃集するためと考えられる。火山岩ではJB-1, 深成岩ではJH-1とUB-N中のBが他試料よりも溶出しやすいが、これらには熱水変質を示唆する粘土鉱物が含有されており、熱水由来のBが溶出しやすい可能性がある。

3・4・2 堆積岩・堆積物 堆積岩・堆積物では、2種の海底堆積物MAG-1及びOOPE501を除外するといずれも残留物態Bの濃度が高く (Fig. 1)、難溶性のケイ酸塩鉱物中に存在することを示す。海底堆積物中のBは他試料に比べて交換吸着態~硝酸-塩酸可溶態の割合

が多く、より溶出しやすい状態にある。この原因として試料の鉱物組成の相違と、海底堆積物のみに含有される海塩の影響が考えらるが、前者については顕著な差は認められない (Table 2) ので、主として後者の影響と考えられる。

3・4・3 土壌・その他 土壌中Bの溶出挙動は全体として堆積岩類のそれに類似するが、堆積岩類よりも酸化物態と硝酸-塩酸可溶態がやや多い (Fig. 1)。マンガノジュール (JMn-1) では、交換吸着態が約39%で最も高く、残留物態はわずか4%である。このことはBは主としてマンガノ鉄の濃集に伴って集積したものであり、ケイ酸塩に由来する部分は極めて少ないことを意味する。2種のコールフライアッシュ中Bの溶出挙動には相違が認められ、全B濃度が高いJCFA-1 (1165ppm) では交換吸着態が、全Bに乏しいSRM1633a (39.9ppm) では残留物態が多い。これはJCFA-1中Bの主要部分が植物由来であるのに対して、SRM1633aでは鉱物由来のBの割合が多いことを暗示する。

3・4・4 Bの溶出特性 地質試料中のBは、試料の粒径が小さくなると溶出しやすくなることが考えられた。そこで粒径データがある11試料について検討した結果、平均粒径値が4μm以下で他試料よりも小さいJCh-1, JLk-1, JSI-2中のBが溶出しやすい傾向はなく、逆に平均粒径値が10μm以上で他試料よりも大きいJB-1, JG-1中のBが溶出しにくい傾向も認められない

(Fig. 1). 従って B の溶出挙動に与える試料の粒径変化の影響は小さいと判断される.

B の酸化物の溶解度はほとんどの重金属のそれよりも大きく, 硫化物の生成も考えられないため重金属よりも溶出しやすいことが予測された. Fig. 2 は, 著者らが逐次溶解法によって JSI-2 (スレート), JLK-1 (湖底堆積物), GXR-2 (土壌) 中の重金属等を分析した結果に B の値を加えてまとめたものである. 重金属等の溶出量は, JSI-2 では硝酸-塩酸可溶態, JLK-1, GXR-2 では酸化物態が多いが, B はいずれも残留物態が多く溶出しにくい特性がある. これら 3 試料中の全 B 含有量は 42 ppm 以上 (Table 1) で, 平均的な火成岩類よりも高く, 風化作用や続成作用に伴って B が濃集したことを示唆している. そして, 濃集の初期段階では溶出しやすい状態にあった B が溶出しにくい状態に変化したと考えられるが, これについては今後の研究が必要である.

文 献

- 1) D. Bakhtar, G. R. Bardford, L. J. Lund: *Analyst*

- (London), **114**, 901 (1989).
- 2) P. Schramel: *Fresenius Z Anal. Chem.*, **333**, 203 (1989).
- 3) 寺島 滋, 谷口政碩: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 737 (1997).
- 4) 寺島 滋, 岡井貴司, 谷口政碩: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 451 (1998).
- 5) N. Imai, S. Terashima, S. Itoh, A. Ando: *Geo-standards Newsletter*, **19**, 135 (1995).
- 6) K. Govindaraju: *Geostandards Newsletter*, Special Issue, **18**, 1 (1994).
- 7) E. S. Gladney, I. Roelandts: *Geostandards Newsletter*, **14**, 21 (1990).
- 8) K. K. Turekian, K. H. Wedepohl: *Geol. Soc. America Bull.*, **72**, 175 (1961).
- 9) A. Lerman: *Sedimentology*, **6**, 267 (1966).
- 10) E. L. Couch, R. E. Grim: *Clays and Clay Minerals*, **16**, 249 (1968).
- 11) 寺島 滋, 谷口政碩: 地調月報, **49**, 341 (1998).

要 旨

地質試料中 B の溶出挙動を明らかにし存在状態を研究するため, 逐次溶解法と ICP-AES を組み合わせた分析法を確立し, 各種標準試料の分析を実施した. 本研究では 0.1 M 硝酸カリウム溶液で溶出する部分を交換吸着態, 0.05 M EDTA 溶液でのそれを EDTA 可溶態, 0.025 M EDTA-0.1 M シュウ酸アンモニウム-0.1 M シュウ酸-0.05 M アスコルビン酸-0.005 M 塩酸混合溶液でのそれを酸化物態, 6 M 硝酸-1 M 塩酸でのそれを硝酸-塩酸可溶態, 炭酸ナトリウム融解でのそれを残留物態とした. 本法によれば, 0.1 g の試料で 0.8 ppm 以上の B が定量可能であり, 0.15~5 µg の B の定量における相対標準偏差は 20~4% であった. 確立した逐次溶解法は地質試料中 B の起源や存在状態を把握する方法として有効であり, 各種地質標準試料中 B の分析結果によれば, 海底堆積物, マンガンノジュール, コールフライアッシュ中の B は他試料に比べて溶出しやすかったが, 火山岩, 堆積岩, 土壌ではいずれも残留物態で最高濃度が得られ, これら試料中の B は主として火山ガラスや難溶性のケイ酸塩鉱物中に含有されると考えられた.