湿式酸分解／ICP 発光分析法による 環境試料中のほう素の定量

小倉 光夫, 河本 清高*

神奈川県環境科学センター (〒254-0014 神奈川県平塚市四之宮1-3-39)

*バリアン テクノロジーズ ジャパン リミテッド

(〒108-0023 東京都港区芝浦4-16-36 住友芝浦ビル)

[平成14年 7月15日受理]

Wet Acids Digestion/ICP-AES for the Determination of Boron in Environmental Samples

Mitsuo OGURA and Kiyotaka KOHMOTO *

Kanagawa Environmental Research Center

(1-3-39 Shinomiya, Hiratsuka, Kanagawa 254-0014)

*Varian Technologies Japan Ltd.

(Sumitomo Shibaura Buildg., 4-16-36 Shibaura, Minato-ku, Tokyo 108-0023)

[Received July 15, 2002]

Summary

A precise and simple method was examined for the determination of boron in environmental samples. The sample was digested with HF/HNO₃/HClO₄/H₃PO₄, then boron was determined by ICP/AES. The addition of phosphoric acid proved to be effective to prevent any volatilization loss of boron during digestion of sample and evaporation of the resulting solution.

Analytical results of ten standard reference materials showed good agreement with the provisional values or literature values. The precision for the determination of boron (relative standard deviation at 3 determinations) was 1.0~4.2% when LKSD-1~4 were analyzed. Sediments, rock, coal fly ash and soil values determined using the proposed digestion method were comparable to those obtained using conventional sodium carbonate fusion method.

The concentration in river, lake and marine sediments in Kanagawa prefecture were detected in the range from 4.09~44.2 µg/g (average 21.3 µg/g).

Key words: boron determination, wet acid digestion, ICP/AES, sediment

1. はじめに

ほう素 (B) は平成11年に水質環境基準項目となり、同13年には排水基準、土壤環境基準が設定された。更に、平成14年 5月土壤汚染対策法が成立し、土壤の直接摂取によるリスクを勘案して、鉛や総水銀などとともに

ほう素も含有量濃度基準が設定される見込みとなった。

ほう素による人への健康影響としては、高濃度の摂取による嘔吐、腹痛、下痢及び吐き気などの症例が報告されている。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，植物の生育に必須な微量元素であり，土壌中には2～100mg/kg程度存在している。

土壌等固体試料の分解方法として炭酸ナトリウム融解法¹⁻³⁾が一般的であるが，この方法は操作が煩雑，白金るつぽが必要，溶液中に多量の融剤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，いくつかの湿式酸分解法⁴⁻⁶⁾が試みられてきた。酸分解法では，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たりするとほう素が揮散しやすいこと，溶液中にフッ化水素酸が残留するとICP/AES装置内のガラス部分を浸食する，などの問題がある。

ほう素の定量法はICP/AES法²⁻⁹⁾が一般的であるが，吸光度法^{2,10)}やICP質量分析法¹¹⁾も用いられている。

本研究では，底質等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の得られる湿式酸分解法について検討した。また，分解溶液には大量の鉄などが含まれていることから，ICP/AES法によるほう素の測定条件についても検討した。

2. 実験

2. 1 試薬

ほう素標準溶液は，和光純薬製の原子吸光分析用標準原液（1,000mg/ℓ）を水で希釈して調製した。インジウム溶液（100mg/ℓ）は同社製原子吸光分析用標準原液（1,000mg/ℓ）を用い，硝酸濃度が0.1mol/ℓとなるように添加し，希釈した。硝酸，塩酸，過塩素酸及びフッ化水素酸は有害金属測定用を，その他の試薬は特級規格品を，りん酸は和光純薬製ほう素定量用を用いた。水はヤマト科学社製 Auto Still WG222及び Autopure WR600G（18.2M Ω・cm）で精製したものをを用いた。

2. 2 装置と測定条件

ICP発光分析装置は，日立製 P5200及びバリアン製 VISTA-PRO アキシシャル型を用いた。測定条件は高周波出力1.2Kw，プラズマガス，ネブライザーガス，補助ガスの流量はそれぞれ，16，0.5，0.5mℓ/minである。分析線は B208.959nm，In230.606nm を用いた。

2. 3 試料

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：埼玉県鶴ヶ島市畑地土壌）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時間乾燥後めもの製乳鉢で細かく粉砕し，デシケータ中に保存した。

2. 4 試料の分解

(a) 炭酸ナトリウム融解法

試料1.00gを常法通り白金るつぽを用いて炭酸ナトリウム5.0gと硝酸ナトリウム0.3gを加えて直火で融解し，白金るつぽごとテフロンビーカーに入れ，砂浴上で2時間温浸し，5種Bろ紙でろ過した。これに（1+1）硝酸15mℓを加えて微酸性とした後，水で100mℓ定容とした。

(b) フッ化水素酸／硝酸／過塩素酸／りん酸分解法

試料1.00gをテフロンビーカーに量り取り，硝酸20mℓとりん酸10mℓを加えて砂浴上（約120℃）で加熱分解し，これにフッ化水素酸10mℓと硝酸10mℓ及び過塩素酸2mℓを加えて更に分解した。冷後硝酸10mℓとフッ化水素酸10mℓを加えて加熱分解し，次いで砂浴の温度を上げ過塩素酸の白煙を発生させ（約160℃），その発生が少なくなるまで充分加熱した。これに（1+1）硝酸10mℓと水約20mℓを加えて45分間加熱溶解し（約100℃），水ですすぎ100mℓ定容とした。

(c) フッ化水素酸／硝酸／塩酸分解法

試料1.00gをテフロンビーカーに量り取り，硝酸10mℓと塩酸20mℓ，フッ化水素酸10mℓを加えて加熱分解し（約120℃），これに硝酸20mℓ，フッ化水素酸10mℓを加えて更に加熱分解し，軽く蒸発乾固（約140℃）するまで濃縮した。これに（1+1）硝酸10mℓと水約20mℓを加えて45分間加熱溶解し（約100℃），水ですすぎ100mℓ定容とした。

(d) フッ化水素酸／硝酸／過塩素酸／りん酸（1mℓ）分解法

(b)法と同様に行ったが，りん酸の添加量を1mℓとした。その他 (e)フッ化水素酸／硝酸／過塩素酸分解法，(f)硝酸／塩酸分解法も検討した。(f)ではろ過後定容とした。

2. 5 定量操作

(b)～(f)法で調製した試験溶液10mℓを分取し，100ppm In溶液1mℓを添加し，内標準添加検量線法でほう素を定量した。(a)法によるほう素定量では，標準溶液に融剤由来と同量のナトリウム（硝酸ナトリウム）を加えた後，同様に行った。

3. 結果と考察

3. 1 ICP-AES 測定条件の検討

ICP-AES法によるほう素分析では，鉄のスペクトル干渉が懸念される時は最も高感度な B249.773nm に替えて

249.678nmで測定する例が多い^{2,3,5,6)}。しかし、249.678nmのスペクトルを詳細に検討すると近傍に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。このため、高濃度の鉄を含む試料の249.678nmによるほう素分析では、バックグラウンドの補正が不正確となることが懸念された。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の発光線を選択した。

また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。内標準元素として、Inの他パラジウム(Pd)、イットリウムについて調べた。その結果、イットリウムは地殻中に約30 $\mu\text{g/g}$ 程度含まれているため、不適切であった。そこで、InとPdについて鉄による干渉を調べた。同程度の発光強度を示す、2.5mg/l Pdと10mg/l In溶液に個別に鉄を0~1000mg/lとなるよう段階的に添加して、Pd340.458nm, In230.606nmの発光強度の変化を検討した。その結果Pdでは鉄250mg/l以上ではスペクトル干渉による発光強度の増加が観察されたのに対して、Inでは1000mg/lの鉄共存でも発光強度の変化は見られなかった。In230.606nmの近傍には、文献¹²⁾でも10mg/l In溶液に干渉を与える発光線は記載されていない。更に、実環境試料中のIn濃度はいずれも低濃度である¹³⁾。

以上の検討結果から、2.2の測定条件とした。

3. 2 試料分解法の比較

湖沼底質から調製された環境標準試料LKSD-1(カナダCANMET調製)を用いて、前記(a)~(f)法による試料分解を行い、ほう素分析値を比較した。その結果をTable 1に示した。ほう素分析値は(a), (b), (c)法では暫定値(Provisional Value)と良く一致した結果が得られた。これに対し、(d)法では暫定値に対して約50%の分析値となったが、繰り返し精度は1.3%と良好であった。一方(e)法と(f)法では分析値も低値で、精度も低かった。

以上の結果から、ほう素定量のための試料分解法として(a), (b), (c)法のみを検討することとした。

3. 3 りん酸添加によるほう素の揮散抑制

前述の分解法のうち、(b), (d)及び(e)法は基本的にはりん酸添加量が0~10mlと異なるだけで、その他の酸の組み合わせは同じであるが、分析結果は大きく異なった。このことは、混酸による加熱の過程でほう素は揮散し易く、りん酸添加量の増加により揮散が抑制されたものと推測された。そこで、これを確認するため、前記LKSD-1とLKSD-2(カナダCANMET調製)試料を用いてフッ化水素酸、硝酸、過塩素酸の組み合わせにりん酸を0~10mlと変えて段階的に添加し、ほう素分析値を比較した。その結果をFig. 1に示した。2試料ともりん酸無添加では、90%以上のほう素は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ともにほう素分析値は大きくなり、LKSD-2では3mlで、またLKSD-1では10mlでそれぞれ暫定値と一致する結果が得られた。この結果から、加熱過程でのほう素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1.00g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。なお、(d)法のりん酸1mlの添加時期を①分解操作の最初から、と②予めHF/HNO₃/HClO₄による加熱分解操作を行い、次いでりん酸1mlを添加しその後過塩素酸の白煙を発生させた場合、と変えてほう素分析値(LKSD-1)を比較した。その結果②法は16.1±0.8 $\mu\text{g/g}$ (変動係数5.0%)となり、①法の結果22.6±0.3 $\mu\text{g/g}$ (変動係数1.3%)と比べて低値となった。この検討からほう素の揮散は過塩素酸白煙発生時だけでなく、HF/HNO₃/HClO₄による酸性での加熱時(約120℃)にも生じていることが判明した。

りん酸添加によるほう素揮散抑制効果はXu Li-qiang⁴⁾、渡部¹⁰⁾らも報告している。渡部¹⁰⁾らは黒鉛0.5gをH₂SO₄/HClO₄/HNO₃分解する際にりん酸を5ml添加することで、ほう素の揮散を抑制できたことを報告している。試料量に対するりん酸の添加割合は、本研究の結果と一致していた。

3. 4 標準試料のほう素分析結果

(a), (b)及び(c)法による底質、岩石及び飛灰から調製された10環境標準試料中のほう素分析結果をTable 2に示した。

Table 1 Comparison of results for boron by several digestion methods for LKSD-1* reference sample

	(μ g / g)					
Digestion method	(a) Na ₂ CO ₃ fusion ^a	(b) HF/HNO ₃ /HClO ₄ /H ₃ PO ₄ ^h	(c) HF/HNO ₃ /HCl ^h	(d) HF/HNO ₃ /HClO ₄ /H ₃ PO ₄ (1ml) ^h	(e) HF/HNO ₃ / HClO ₄ ^h	(f)HNO ₃ /HCl ^h
Ave±SD	50.5±0.3	49.0±0.6	48.5±0.6	22.6±0.3	5.45±3.85	7.56±0.68
RSD, %	0.6	1.2	1.2	1.3	71	9.0

*Provisional Value B 49 $\mu\text{g/g}$ g: n=2 h: n=3

Fig. 1 Effect of the amount of phosphoric acid on the recovery of boron
(a) LKSD-1 (b) LKSD-2

(a)法によるほう素分析値は、JsD-1ではやや高値となった他は文献値等と良く一致した結果が得られた。これに対し、(b)法はJLK-1でやや高値となり、JSd-3で低値となった他は文献値等と良好な一致を見た。寺島²⁾は地質標準試料を炭酸ナトリウム融解法と硫酸-フッ化水素酸-過酸化水素分解法で分解し、ほう素分析値を比較している。その結果、JSd-3など堆積岩では後者が明らかに低くなり、造岩鉱物の一部が分解されないこと等がその原因と推定しており、(b)法でもJSd-3が(a)法に比べ低値となったものと考えられた。一方、(c)法でもLKSD-2~4, JSd-2~3などでやや低値となった他は文献値等と一致した。

(b), (c)法によるほう素分析値を、文献値等及び(a)法との一致の度合いで見ると、(b)法の方が優っていた。

また、(c)法によって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装置内のガラス浸食に由来すると考えられるほう素の異常な分析値が観察される事例があった。この現象は、ICP/AES装置を耐フッ酸製導入系を装着すれば回避できるが、通常ガラス製導入系による測定を前提とすると好ましい分解方法とは言えない。

Table 2 Determination of boron in standard reference samples

	(μ g/g)			
Sample	This study			provisional value* or literature value [ref.]
	(a) Na ₂ CO ₃ fusion	(b) HF/HNO ₃ / HClO ₄ /H ₃ PO ₄	(c) HF/HNO ₃ /HCl	
LKSD-1 ¹⁾	50.5 ± 0.3 ^{d)}	49.0 ± 0.6 ^{e)}	48.5 ± 0.6 ^{e)}	49*
LKSD-2 ¹⁾	65.0 ± 0.1 ^{d)}	65.8 ± 0.7 ^{e)}	60.2 ± 1.6 ^{e)}	65*
LKSD-3 ¹⁾	23.5 ± 0.4 ^{d)}	23.7 ± 0.7 ^{e)}	20.4 ± 1.3 ^{e)}	25*
LKSD-4 ¹⁾	21.0 ± 0.3 ^{d)}	21.5 ± 0.9 ^{e)}	19.3 ± 0.2 ^{e)}	22*
JB-1 ²⁾	9.83	9.52	8.07	9.0 [2]
JLK-1 ³⁾	47.1	51.6	44.0	45.1 [2]
JSd-1 ³⁾	8.52	7.09	7.24	7.2 [2]
JSd-2 ³⁾	36.8	34.6	31.3	36.0 [2], 22. 4 [2]
JSd-3 ³⁾	61.5	53.5	53.9	63.4 [2], 22. 7 [2]
1633a ⁴⁾	41.5	39.6	36.0	40 [6], 39.7 [8]

d : n=2 e : n=3

1): Sediment CANMET, Canada

3): Sediment GSJ, Japan

2): Rock GSJ, Japan

4): Coal fly ash NIST, U.S.A

繰り返し分析精度は (LKSD-1~4) で, (a)法で0.1~1.7%, (b)法1.0~4.2%, (c)法1.0~6.3%で, (c)法による LKSD-3でやや変動係数が高かった他は, いずれも5%未満と良好であった。

従って, (c)法より(b)法の方が正確で, 精度が良くまたフッ化水素酸の残留の懸念が少ないことから, 湿式酸分解法として(b)法の方が優れていることが明らかになった。

3. 5 実環境試料のほう素分析

神奈川県内から採取した底質試料と土壌について, (a)法及び(b)法でほう素分析を行った結果を, Table 3に示した。両法の分析値は概ね一致したものの, ほう素濃度の低い試料では(b)法の方が高値となる傾向が見られた。

両法での分析値の回帰式は, [(b)法による分析値] = 0.973 [(a)法による分析値] + 1.98 (相関係数 $r = 0.992$) であった。

河川, 湖沼及び海底質中のほう素濃度は, 4.09~44.2 $\mu\text{g/g}$ (平均21.3 $\mu\text{g/g}$) であった。

4. まとめ

本研究では, 主として固体環境試料中のほう素の分解方法を検討した。環境標準試料について, 炭酸ナトリウム融解法と5種類の湿式酸分解法を試みた。その結果, 湿式酸分解法ではフッ化水素酸を添加しないとけい酸塩中のほう素を分解できないこと, またフッ化水素酸を添

加しても加熱分解時にほう素が揮散損失が生じ易いこと, このため試料1.00g当たりりん酸10m ℓ を添加することで損失が防止できること, 溶液中にフッ化水素酸が残留する場合は耐フッ酸導入系が必要であること, 等が明らかになった。以上の結果から, HF/HNO₃/HClO₄/H₃PO₄分解し ICP/AES 法でほう素を定量する方法が簡便で, 正確であることが判った。本分解法は炭酸ナトリウム融解法と比較し, 操作が簡便で, 白金をつばを必要とせず, 溶液中の塩濃度が低い場合プラズマが不安定にならない, などの利点があった。

要 約

環境試料中のほう素の正確で, 簡便な分析方法を検討した。試料をフッ化水素酸/硝酸/過塩素酸/りん酸で分解し, ICP 発光分析法でほう素を定量した。このりん酸の添加により, 加熱分解時のほう素の揮散による損失を防止することができた。

本法によって, 10種の環境標準試料中のほう素分析を行ったところ, いずれの試料でも暫定値等と良く一致する結果が得られた。繰り返し分析精度は, 1.0~4.2%であった。この湿式酸分解法によるほう素分析値を炭酸ナトリウム融解法によるそれと比較したところ, 良好な一致が見られた。

神奈川県内の河川, 湖沼及び海底質中のほう素濃度は 4.09~44.2 $\mu\text{g/g}$ (平均21.3 $\mu\text{g/g}$) であった。

謝 辞

埼玉環境科学国際センター 小野雄策氏から, 埼玉県鶴ヶ島市で採取した畑地土壌試料の提供を受けました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 日本分析化学会編: 分析化学便覧, pp259, 丸善 (1991)
- 2) 寺島 滋, 岡井貴司, 谷口政碩: アルカリ融解/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定量及び吸光度法との比較, 分析化学, **47**, 451-454 (1998)
- 3) Zarcinas, B.A. and Cartwright, B.: Acid dissolution of soils and rocks for the determination of boron by inductively coupled plasma emission spectrometry. *Analyst*, **112**, 1107-1112 (1987)
- 4) Xu, L.-Q. and Rao, Z.: Determination of boron in soils by sequential scanning ICP-AES using side line indexing method. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **325**, 534-538 (1986)
- 5) Rivoldini, A. and Cara, S.: Boron determination in Sulcis coal ash by inductively coupled plasma-optic

Table 3 Determination of boron in environmental samples

Sample	($\mu\text{g/g}$)	
	(a) Na ₂ CO ₃ fusion	(b) HF/HNO ₃ /HClO ₄ /H ₃ PO ₄
Sediment		
Sagami river	19.7	20.1
Sakawa river	7.64	10.3
Sakai river	12.9	12.6
lake Sagami	32.5	31.5
lake Tsukui	20.1	23.2
lake Tanzawa	2.70	4.09
offshore Odawara	10.4	12.0
offshore Chigasaki	33.8	33.9
Tokyo bay	41.4	44.2
Soil	13.6	17.5

- emission spectrometry. *Chemical Geology*, **98**, 317-322 (1992)
- 6) Mills, J.C.: An acid dissolution procedure for the determination of boron in coal ash and silicates by inductively-coupled plasma emission spectrometry with conventional glass nebulizers. *Analytica Chimica Acta*, **183**, 231-238 (1986)
- 7) Hall, G.E.M. and Pelchat, J.-C.: Inductively coupled plasma emission spectrometric determination of boron and other oxo-anion forming elements in geological materials. *Analyst*, **111**, 1255-1260 (1986)
- 8) Owens, J.W., Glandney, E.S. and Knab, D.: Determination of boron in geological materials by inductively-coupled plasma emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **135**, 169-172 (1982)
- 9) Satyanarayana, K., Ramanaiah, G.V., Srinivasan, G. and Malhotra, R.K.: Determination of boron in geological materials, high- temperature nickel-base alloys, and uranium-magnesium-rich samples by ICP-AES. *At. Spectrosc*, **16**, 235-242 (1995)
- 10) 渡部和男, 樋田行雄: 湿式酸化分解/クルクミン吸光光度法による黒鉛中ホウ素の定量, 分析化学, **44**, 939-942 (1995)
- 11) 長谷川陽一, 松脇崇晃, 吉永 淳, 柳沢幸雄, 貴田晶子, 安原昭夫, 中杉修身, 松江秀明, 米沢伸四郎: 廃棄物のホウ素含有量と溶出量, 環境化学, **11**, 17-25 (2001)
- 12) Winge, R.K., Fassel, V.A., Peterson, VJ. and Floyd, M.A.: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy: An Atlas of Spectral Information, pp325-326, elsevier, Amsterdam (1985)
- 13) 小倉光夫: 誘導結合プラズマ質量分析法による環境試料中のガリウムとインジウムの定量, 環境化学, **11**, 205-210 (2001)