報 文

蛍光X線分析による環境水中のリンの定量*

松村 秀樹**・前田 嘉道**・安積 数嗣**

X-ray Fluorescence Analysis of Phosphate ions in Environmental Water

X-ray fluorescence (XF) analysis was studied to establish a convenient micro-estimation method of phosphate ions in environment water. 1.0 mg Fe(ferri chrolide solution) was added to 100 ml ~ 500 ml of sample water, which was then adjusted to pH 6.0 to precipitate phosphate ions with ferric iron. The settled precipitate was gathered onto a membrane filter and measured the XF intensity of phosphorus.

Orthophosphate-P and pyrophosphate-P were estimated in the range of concentration from 0.01 to 3.0 mg P/l and from 0.01 to 1.4 mg P/l respectively. Metaphosphate-P and tripolyphosphate-P were also estimated in the range of concentration from 0.01 to 2.0 mg P/L. The analytical reproducibility was improved by increasing the sample volume from 100 ml to 500 ml.

環境水中のリン酸イオンの簡単な微量分析法を確立するために、蛍光X線分析法を検討した。

100 ml ~ 500 ml の試料溶液に 1.0 mg の Fe (塩化鉄III溶液) を添加し、次いで pH 6.0 に調整し、リン酸イオンを第二鉄イオンで沈澱させる。沈澱物をメンブランフィルターに捕集し、リンの XF 強度を測定した。

オルトリン酸態Pとピロリン酸態Pはそれぞれ 0.01 から 3.0 mgP/l 0.01 から 1.4 mgP/l の濃度範囲で分析できた。

メタリン酸態Pとトリポリリン酸態Pも 0.01 から 2.0 mgP/l の濃度範囲で分析できた。

試料液量を100mlから500mlに増加することにより、再現性は向上した。

1 緒 言

リンは洗剤、肥料、農薬など生産および消費の多方面において取り扱われ、そのためにいまやリンはあらゆる生活環境に広く分布するようになった。

従来、試料中のリンの定量分析はモリブデンブルー

発色を利用する比色分析法で行われ¹⁾、また最近では本法によるリンの自動分析も検討されている²⁾。しかしながら、本法は水溶性の無機オルトリン酸が分析対象であり、そのために同縮合リン酸や有機リンなどの分析には前処理が必要であり、また海水などの共存イオンを多量に含む試料では微量のリンを直接定量する

* 環境分析に関する研究 (第8報)

** 姫路工業大学応用化学科 Hideki MATUMURA, Yoshimichi MAEDA, Takatsugu AZUMI
Department of Applied Chemistry, Himeji Institute of Technology, 2167 Shosha, Himeji 671-22

ことは難しい。

さきに蛍光X線法を用いて海水中のリンを定量する方法について検討し、被検海水100 mlに鉄(Ⅲ)イオンを0.5 mg添加し、微量のリンを沈澱濃縮させる方法によって、リン濃度が0.02 ~ 1.0 mg/lの範囲で精度よく分析できることを明らかにした³⁾。しかしながら、この方法では試料中のリン濃度が高いと希釈する必要があり、またピロリン酸ではリン濃度が0.6 mg/lを超えるとピロリン酸が沈澱濃縮されないことが判明した。これは試料中のリン酸イオンと添加鉄(Ⅲ)イオンとの量比が定量上限を決定する重要な因子であることを示している。

そこでここではこの定量上限をさらに広げる目的で鉄(Ⅲ)イオンの添加量およびとくに縮合リン酸の沈澱pH条件について再検討を行なった。また、この検討結果を参考に2, 3の環境試料中のリンの定量を試みた。

2 実験方法

2.1 試薬の調製

オルトリン酸、ピロリン酸、およびトリポリリン酸の標準溶液は前報³⁾と同様に調整した。メタリン酸標準溶液(1000 mg P/l)はメタリン酸($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$)3.29gを水に溶解して1000 mlとすることによって調整した。鉄(Ⅲ)塩溶液(1000 mg Fe/l)は硫酸鉄(Ⅲ)アンモニウムを用い、前報³⁾と同様にして調整、使用した。

2.2 測定試料の作製

検水100 または200 mlにリンの沈澱剤として所定量の鉄(Ⅲ)塩溶液を加え、pH調整後生成した沈澱物をメンブランフィルターで濾別し、沈澱物を濾紙と共にデシケーター内で乾燥させて蛍光X線分析(XFA)に供した。

2.3 XFA測定条件および蛍光X線強度の算出

前報³⁾と同様に行なった。

3 実験結果

3.1 沈澱生成時におけるpHの影響

オルトリン酸については上述の方法によっても良好な分析結果が得られる。そこで、ここでは縮合リン酸に注目し、まずピロリン酸イオンをリンとして1mg/lを含む検水100 mlに鉄(Ⅲ)イオンを添加し、ついでpHを種々の値に調節し生じた沈澱物中のリンの蛍光X線(XF)強度を測定した。この結果を図-1に示す。鉄(Ⅲ)イオン量が0.3 mg Feでは添加量は不十分とみられ、他方、0.5 mg Feでは高いXF強度を示すがリンの沈澱

図-1 ピロリン酸-Pの蛍光X線強度におよぼす沈澱pHの影響

検尿; 100 ml (P量: 0.1 mg P), pH調整; NaOH
鉄(Ⅲ)イオン添加量; ● 0.3, ● 0.5, ○ 1.0 mg Fe

pH範囲はなお狭い。しかし、1.0 mg Feでは0.5 mg Feの場合に比べてXF強度はやや低く、これは沈澱物中の鉄(Ⅲ)量の増分による希釈効果と考えられるが、沈澱pH範囲は4 ~ 7と広く、この範囲では1.0 mg Feで、ピロリン酸イオンは確実に沈澱されることを示している。

図-2はメタリン酸およびトリポリリン酸について同様の実験を行なった結果である。鉄(Ⅲ)イオンの添加量を0.5 mg Feから1.0 mg Feへ増加することによって、沈澱pH範囲が広くなり、メタリン酸では4 ~ 8、トリポリリン酸では5 ~ 7ではば一定値が得られた。これらの結果から、縮合リン酸ではリン濃度が1 mg P/lの検水100 mlを基準にすると鉄(Ⅲ)イオンの添加量を1.0 mg Fe、pHを6付近に調整するのがよいと思われる。

3.2 鉄(Ⅲ)イオンの添加量の影響

ここでは各種無機リン酸のうち、鉄(Ⅲ)イオンによって最も沈澱され難いピロリン酸を取り上げ、検水100 mlに対し、鉄(Ⅲ)イオンの添加量を変え、pHを6.0に調整して得た沈澱物のリンXF強度を測定した。この結果を図-3に示す。すなわち、鉄(Ⅲ)イオンの添加量が0.6 mg Fe以下では添加量が不十分であり、リンはまったく沈澱されなかった。リンXF強度は0.7 mg Feで最も高く、これ以上鉄(Ⅲ)イオンを添加すると沈澱物のリンXF強度は前述のように鉄(Ⅲ)量の希釈効果により漸次低下する傾向を示す。したがって、鉄(Ⅲ)イオンの添加量は、リン濃度1.0 mg/l、検水量100 mlの被検条件では、1.0

図-2 メターおよびトリポリリン酸-Pの蛍光X線強度におよぼす沈澱 pHの影響

検水：100 ml (P量：0.1mg P)，pH調整：NaOH，鉄IIIイオン添加量：● 0.5，○ 1.0 mg Fe

図-3 ピロリン酸-Pの蛍光X線強度におよぼす鉄IIIイオン添加量の影響

検水：100 ml (P量：0.1mg P)
pH調整：NaOH，pH 6.0

mg Fe で適当とみられる。なお、1.0 mg Feでは0.7 mg Fe の場合の約90%のリン X F強度が得られる。

3.3 被検リン濃度の定量上限

鉄IIIによるリン酸イオンの沈澱ではリン/鉄の量比が重要な因子と考えられる。そこで添加鉄IIIイオン量を1 mg Fe として、とくにリン濃度の定量上限に注目して実験を行った。この結果を図-4および図-5に示す。

図-4のピロリン酸では添加鉄IIIイオンが0.5 mg Feの場合の上限0.6 mg P/lに比べて、1.0 mg Feの場合には定量上限は1.4 mg P/lまで大きく増加される。オルトリン酸では0.5 mg Feの場合の上限は1.8 mg P/lであるが³⁾、

図-4 ピローおよびオルトリン酸-Pの定量上限

検水：100 ml，pH調整：NaOH，pH 6.0
鉄IIIイオン添加量：○ 0.5，● 1.0 mg Fe

図-4の通り1.0 mg Fe では3 mg P/l でも定量が可能となった。また図-5から明らかなように、トリポリリン酸およびメタリン酸では、鉄IIIイオンの1.0 mg Fe 添加によって各2.0 mg P/lまで定量できることがわかった。

3.4 リン定量の再現性

添加鉄IIIイオンを1.0 mg Feとし、pHを6.0とした沈澱条件でのリン定量の再現性について検討を行なった。各濃度につき7個の検水を調整してそれぞれのリン濃度を測定した。この結果を表1に各濃度の平均値、標

表 1 リン酸-P 定量の再現性*

検水量		オルトリン酸-P濃度 (mg / ℓ)										
(ml)		0.01			0.02	0.03	0.05	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0
100	$\bar{x}$	1.85	2.00***	1.89****	3.15	4.35	6.83	13.23	79.20	151.71	268.61	358.15
	σ_{n-1}	0.3989	0.2736	0.2504	0.4739	0.2960	0.6631	0.7049	1.2114	4.4783	7.9895	6.1169
	R s**	21.52	13.65	13.25	15.04	6.81	9.71	5.33	1.53	2.95	2.97	1.71
250	$\bar{x}$	5.05			9.32	13.26	19.99	41.75				
	σ_{n-1}	0.7060			0.4925	0.3318	0.4432	1.0760				
	R s	13.98			5.28	2.50	2.22	2.58				
500	$\bar{x}$	7.88			16.16							
	σ_{n-1}	0.5169			0.2846							
	R s	6.56			1.76							

*鉄Ⅲイオン添加量：1.0mg Fe，pH調整：NaOH，pH 6.0，計測時間：40 sec，測定値：P-蛍光 X 線強度 (CPS)
**Rs：相対標準偏差，n = 7
***計測時間：200 sec
****計測時間：400 sec

図-5 トリポリーおよびメタリン酸-Pの定量上限
検水：100 ml，pH調整；NaOH，pH 6.0
鉄Ⅲイオン添加量；10 mg Fe

準偏差，相対標準偏差として要約した。沈澱物中のリンのXF強度が低くなるにつれて相対標準偏差が大きくなり，定量値の再現性は低下する。XF強度の計測時間を40秒から200または400秒と延長することによって定量値の再現性は幾分向上するが，表1から明らかのように，低濃度検水では採取量を増加することによって再現性は大きく向上する。したがって，リン濃度が0.1mg P/ℓより低い検水では250 mlまたは500 mlの採取量が望ましいといえる。

3.5 環境水中のリンの定量

環境水中のリン定量への適用性をみるために河川水，海水，下水および下水処理水についてリンの定量を試みた。まず純水を用いて検量線を作成した。

さきに海水中のリンの定量を検討した際，リンの沈

澱濃縮のために鉄Ⅲイオンを検水100 mlにつき 0.5mg添加した，この場合にはリンの蛍光 X 線強度 I とリン濃度 Cp の間には

$$I = I_o + I_u(C_p)^n \tag{1}$$

の関係が見いだされ，n=0.948であった。

ただし，I_o：リン濃度 0 における蛍光 X 線強度，I_u：

表 2 環境水へのリンの標準添加

検 水	検水量 (ml)	オルトリン酸-P			検水-P濃度 (mg/ℓ)
		添加量	測定値	回収率	
河川水*	100	0(μg)	15.8(μg)	(%)	0.150
		25	42.4	106	
		50	69.2	107	
		75	94.5	104	
		100	120.8	105	
海 水*	300	0	12.6		0.040
		25	40.3	111	
		50	64.2	103	
		75	90.5	104	
		100	118.3	106	
下 水**	50	0	54.5		1.084
		25	80.3	103	
		50	105.5	102	
		75	128.5	99	
		100	155.6	101	
下 水 処理水	50	0	36.6		0.662
		25	65.8	117	
		50	91.2	109	
		75	118.7	110	
		100	148.3	118	

河川水：夢前川，手野橋（姫路市）
海 水：姫路市飾磨区英賀
* 昭和56年11月30日採水
下水および下水処理水：姫路市中部下水処理場
** 昭和56年12月14日採水

図-6 リン酸-P定量の検量線

検水；100 ml, pH調整；NaOH, pH 6

$$I = 123.85 (Cp) + 5.70, \quad r = 0.9954,$$

$$\sqrt{V_{ICP}} = 13.08$$

単位リン濃度における蛍光X線強度, n ：指数

ここでは前述の理由から、検水100 mlあたり鉄(III)イオンの添加量を1.0 mgに増加した。鉄(III)イオンの増加に伴い、リンの蛍光X線強度 I とリン濃度 Cp とは一次の関係に近くなり、(1)式で計算した n の値は1.031となった。そこで前報での検量線は対数プロットとしたが、ここでは検量線は図-6のように方眼紙上のプロットとして表わすことができる。

表2は、図-6の検量線を基に2,3の環境水中のリン濃度を標準添加法によって求めた結果である。添加したリンの回収率は100%より概して高い値を示したが、定量値はこの程度の誤差範囲で使用できると考えられる。本表中のリン濃度は0.45 μ メンブランフィルターによる濾過検水であり、水溶性リンの全濃度とみなすことができよう。

4 要 約

各種無機リン酸イオンの蛍光X線分析法について検討した。前報³⁾に続き、検水に鉄(III)イオンを添加してリンを沈澱濃縮させる場合の鉄(III)イオンの添加量と沈澱pHについて、ここではとくに定量の濃度上限を拡げる目的で検討した。検水100~500 mlに鉄(III)イオン1.0 mg Feを添加し、pHを6.0に調整することによって、オルトリン酸イオンは0.01~3.0 mgP/l、ピロリン酸イオンは0.01~1.4 mgP/l、メタリン酸およびトリポリリン酸イオンは0.01~2.0 mgP/lの範囲で定量が可能と

なり、前報の結果に比べて濃度上限が大きく拡大された。なお、定量値の再現性は検水のリン濃度が低くなるにつれて低下するが、これは検水量の増加によって克服できることが明らかになった。実験に協力された高田益男氏に感謝します。

文 献

- 1) APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods, 14ed. p. 466. APHA (1979).
- 2) たとえば
E. Cancili, D. G. Mitchell, Water Res., 9, 1093 (1975).
M.T. Downes, Water Res., 12, 743 (1978).
L.J. Lennox, Water Res., 13, 1329 (1979).
- 3) 高畑, 前田, 米田, 安積, 海水誌, 34, 286(1981).