〈論 文〉

河川底質中のリン定量法の比較検討

A comparative study on several digestion procedures and spectrophotometric methods for phosphorus determination in river sediment

小 倉 光 夫* 井 口 潔*
Mitsuo OGURA Kiyoshi IGUCHI

Abstract

To examine the optimum determination method for phosphorus in river sediments, combinations of several digestion and three spectrophotometric methods were tested. The recommended procedure was as follows: a 1g of dried sample is digested with mixture of sulfuric acid (3ml) and nitric acid, or with that of perchloric acid (10ml) and nitric acid, on hot plate until all visible organics are destroyed and the solution becomes clear. After filtration, the sample solution is subjected to spectrophotometric by Ascorbic acid reduction method.

Analytical results of Pond Sediment (NIES Certified Reference Material) determined by Ascorbic acid reduction method were in good agreement with reference value. In the case of by Vanadomolybdophosphoric acid spectrophotometric method, interference from silicate ion in the solutions digested with HF/HClO₄/HNO₃, HF/HCl was observed seriously. The measuring wavelength is preferred to 420 nm, because of less interference of silicate ion. Stannous chloride reduction spectrophotometric method was not suitable for river sediment.

Further tests were performed to examine the detailed comparison among the three spectrophotometric methods and effects of addition of hydrofluoric acid to 38 samples of river sediments. The analytical values determined by Vanadomolybdophosphoric acid method were 8% higher, and those of Stannous chloride reduction method were 18% lower than those of Ascorbic acid reduction method. When hydrofluoric acid was not used, 2~55% lower values were obtained. This decrease is considered to suggest the existence of phosphorus in silicate compounds.

Key words: phosphorus determination in river sediment, comparison of acid digestion with and without hydrofluoric acid, spectrophotometry, sample preparation

1. 結 言

閉鎖性水域における富栄養化現象は深刻な社会問題となっており、その一因としてリンの挙動が注目されている。このため、環境化学の分野では水中のみならず底質中のリンの分析が広く行われている。水試料については、環境庁告示法やJISK0102などで分析方法が定められているが、底質試料に対しては“底質調査方法”などの公定分析法にも定められていないため、水質分析法の準用などによって行われている。

底質は組成が複雑で、高濃度の多種の主成分や有機物を含むため、水試料の場合に比べてより適切な試料分解法や共存する主成分などによる妨害の少ない定量

操作が不可欠となる。底質等の環境試料中のリンの分解方法には①硫酸-硝酸や過塩素酸-硝酸などの無機酸の組み合わせによる方法^{1)~3)}、②①にフッ化水素酸を加えた方法^{4)~5)}、③炭酸ナトリウムなどによる融解法^{6)~8)}、④ポリ四フッ化エチレン (PTFE) 製容器を用いる加圧分解法^{9),10)}などが用いられている。また⑤550~600℃で乾式灰化後に希塩酸で抽出する方法^{10)~13)}や、⑥試料中の窒素も併せて定量する目的でアルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウムを用いてオートクレーブ中で分解する方法^{14)~16)}も提案されている。これらの方法では①、⑤及び⑥は酸可溶性リンの定量を行っているのに対し、②③及び④では全量分解による定量を目的としており、特に②、④の方法は多元素同

* 神奈川県公害センター 〒241 横浜市旭区二俣川1-87-1, Kanagawa Prefectural Environmental Center 1-87-1, Futamatagawa, Asahi-ku, Yokohama, Kanagawa, 241 Japan

時分析に広く用いられている。⑥の方法は懸濁態リンや下水汚泥に適用されているが、高濃度の有機物を含む試料に対しては分解が不完全になる懸念が残る。

一方、リンの定量方法にはアスコルビン酸^{1),3),6),12)}または塩化すず(Ⅱ)還元によるモリブデン青法やリンバナドモリブデン酸法^{2),4),12)}による吸光光度法、リンモリブデン錯体を有機溶媒に抽出後モリブデンを測定する間接的方法^{17),18)}、ICP 発光分光法^{5),9)}、けい光 X 線分析法¹⁹⁾などが用いられている。このうち ICP 発光分光法は幅広い濃度範囲で多元素を同時分析できる利点から近年広い分野で応用されているが機器の価格が高いなどから一般的ではない。環境試料の分析では吸光光度法が多く用いられ、水試料のように低濃度のリン分析にはアスコルビン酸法が、また底質試料のように比較的含有量が高い場合にはアスコルビン酸法またはリンバナドモリブデン酸法が用いられている。しかし、実際の河川等底質試料について試料分解法及びその後の定量操作の種々の組み合わせについて系統的に検討した報告例は少ない。ここでは湖沼及び海域の底質と共に広く分析が行われている河川底質について、リンの分析法として最適な方法及び条件を明らかにする目的

で、一般的に用いられている種々の分解法ならびに分解後の種々の吸光光度法を組み合わせ、多数の河川底質試料を用いて、各手法の比較検討を行った。

2. 試薬と装置

2.1 試薬

リン標準溶液(100mg/l)は特級りん酸二水素カリウムを110℃で3時間乾燥しデシケーター中で放冷後、その0.439gを水に溶かして1000mlとした。使用に当たり適宜水で希釈した。

硫酸、硝酸及び過塩素酸は和光純薬製有害金属用を、過酸化水素水、フッ化水素酸及び炭酸ナトリウム(無水)は同社製試薬特級を、その他の試薬も市販の特級品をそのまま使用した。

2.2 装置

分光光度計は島津製作所製ダブルビーム分光光度計 UV-150-02型(吸収スペクトル測定には日本分光製 UNIDEC-650)、砂浴は東洋科学製 TP-35、電気炉はヤマト科学製 FM-35、粉碎機は石川式攪拌搗潰機を使用した。

Fig. 1 Sampling points of sediment in Kanagawa prefecture

3. 試料及び調製法

底質試料は Fig. 1 に示す44地点から採取後、小石や異物を取り除いた後ろ紙上に広げて風乾し、目の開き 2 mm のふるいで篩分し、通過したものをを用いた。使用時に110℃で3時間乾燥し、デシケーター中で放冷後分取した(乾燥試料)。また、試料の一部を磁製るつぼに取り650℃に保った電気炉中で30分間強熱して強熱減量を測定後、分取した(強熱試料)。試料の分解には、後で述べるフッ化水素酸-硫酸または塩酸分解法などによる非酸化性条件下での方法では強熱試料を、それ以外の酸化剤を用いる分解法では乾燥試料を用いた。

試料分解法、吸光光度法の基礎的な比較検討には、国立公害研究所製環境標準試料 NIES No.2 Pond Sediment と、相模川の支川の汚濁の進んだ目久尻川の6地点の河川底質試料(M-1~M-6とした)を用いた。

4. 実験方法

4.1 試料の分解

4.1.1 混酸分解法

a. 硫酸-硝酸分解法

乾燥試料1.0gを精秤し、少量の水でコニカルビーカー200mlに移し、硫酸 3 ml 及び硝酸10mlを加えて砂浴上で加熱し、硫酸の白煙が発生するまで濃縮し、ビーカーを時計皿で覆いさらに加熱して白煙を強く発生させた後、放冷する。この溶液に硝酸10mlを加え、再び硫酸の白煙が発生するまで加熱する。この操作を硝酸を加えて加熱する際に褐色の気体が生じなくなるまで繰り返す。放冷後コニカルビーカーの内壁を少量の水で洗い、再び加熱して硫酸の白煙を数分間強く発生させる。次いで水約30mlを加え、約30分間静かに煮沸する。不溶解物が沈降するのを待って、ろ紙5種Bでろ過し、ろ液を全量フラスコ100mlに受ける。コニカルビーカー中の不溶解物及びろ紙を少量の水で数回洗い、先のろ液と合わせ水を標線まで加える。これを試料溶液とした。

b. 硫酸-過酸化水素酸分解法 a. 硫酸-硝酸分解法の硝酸のかわりに過酸化水素水を用い、加熱後の溶液が無色~淡黄色になるまで10mlずつ加える操作を繰り返し、そのほかはaの方法に準じた。

c. 過塩素酸-硝酸分解法 a. 硫酸-硝酸分解法の硫酸のかわりに過塩素酸10mlを用い、そのほかはaの方法に準じた。

強熱試料1.0gを精秤し、少量の水でテフロンビーカー200mlに移し、硫酸 1 ml と46%フッ化水素酸10mlを加えて砂浴上で静かに反応に注意しながら加熱分解する。フッ化水素酸の揮発がほとんど終わったら温度を上げ、硫酸の白煙が発生するまで加熱する。放冷後フッ化水素酸10mlを加えて、前の操作を繰り返し、最後に20分間硫酸の白煙を発生させフッ化水素酸を揮散させる。水約20mlと19N硫酸 5 mlを加えて砂浴上で約30分間加温し、室温に冷却後全量フラスコ100mlに移し、水を標線まで加える。

b. フッ化水素酸-過塩素酸-硝酸分解法

乾燥試料1.0gを精秤し、少量の水でテフロンビーカー200mlに移し、過塩素酸 5 ml と硝酸10mlを加え、時計皿で覆い2時間砂浴上で加熱する。次いで時計皿をとり、次第に温度を上げながら加熱を続け蒸発乾固させる。放冷後過塩素酸 5 ml とフッ化水素酸10mlを加え砂浴上で静かに加熱し、次第に温度を上げつつ加熱を続け、過塩素酸の白煙を15分間激しく出させる。さらにフッ化水素酸10mlを追加し、この操作を繰り返し、最後に内容物を蒸発乾固させる。放冷後硝酸 1 ml と 6 M 塩酸 5 mlを加え時計皿をかぶせて2時間軽く加温し、次いで水約30mlを加えて1時間軽く沸騰させた後、全量フラスコ100mlに移し、水を標線まで加える。

c. フッ化水素酸-塩酸分解法

強熱試料1.0gを精秤し、少量の水でテフロンビーカー200mlに移し、10mlの塩酸とフッ化水素酸を加え、砂浴上で静かに加熱分解し、蒸発乾固させる。さらにもう一度この操作を繰り返した後、水約20mlと塩酸10mlを加えて1時間軽く沸騰させる。放冷後全量フラスコ100mlに移し、水を標線まで加える。

これら3種のフッ化水素酸分解法で調製した試料溶液は、テフロン製細口びんに移し保存した。

4.1.3 炭酸ナトリウム融解法

強熱試料1.0gを白金るつぼ25mlに精秤し、炭酸ナトリウム(無水) 5 gを加えた後、電気炉で徐々に温度を上げ最後に1000℃で30分間融解する。放冷後るつぼをビーカーに移し、水約30mlを入れ時計皿で覆い、水浴上で加熱し融解物がくずれるまで加温する。るつぼを取り出し、洗液をビーカーにすすぎ入れるように水で洗浄する。ビーカーに6 M 塩酸50mlを徐々に加えて加温し、融解物をガラス棒で突きくずす。溶液を磁製蒸発皿に移し、水浴上で蒸発乾固させた後、(1+1)塩酸30mlと温水50mlを加えろ紙5種Bでろ過する。ろ液を再び蒸発皿に移し水浴上で蒸発乾固させた後、110℃乾燥器中で1時間乾燥する。次いで(1+1)塩酸 5 ml と温水50mlを加えて可溶分を溶かした

後、先のろ紙でろ過し、ろ液を全量フラスコ250mlに受ける。ろ紙は沈殿と共に白金るつぼ中に移し、灰化後硫酸数滴とフッ化水素酸 5 mlを加えて加熱し、二酸化ケイ素を揮散除去する。るつぼに硫酸水素カリウム 2 gを加えて残留物を融解し、放冷後水を加えて加温溶解し、先のろ液と合わせ、水を標線まで加える。この溶液をテフロン製細口びんに移し、保存した。

4.2 定量操作

4.1で調製した試料溶液の適量を全量フラスコ50mlに取り、モリブデン青法²⁰⁾〔アスコルビン酸法、塩化すず(II)法〕及びリンバナドモリブデン酸法⁴⁾の吸光度法で定量した。モリブデン青法では、分取した溶液に20w/v%及び4 w/v%の水酸化ナトリウム溶液を金属水酸化物の沈殿が生じる直前まで加えた後モリブデン酸アンモニウム溶液と還元剤溶液を加え、水で50mlとした。リンバナドモリブデン酸法では、分取した溶液にバナドモリブデン酸溶液(モリブデン酸アンモニウム25g及びメタパナジン酸アンモニウム1.25gを水に溶かし、硝酸250mlを加え水で1 lとする。)10ml及び水を加えて50mlとした後、20分間放置し470nmで比色定量した。

Pond Sediment及び河川底質6試料(M-1~M-6)について、4.1、4.2の一連の操作を5個の分取試料に対してそれぞれ別々に並行して行い、全操作にわたる分析値の繰返し精度を調べた。

分析値は乾燥重量当たりの濃度(mg/g)に換算して表示した。

5. 結果と考察

5.1 吸光光度法の比較検討

5.1.1 共存成分の影響

各吸光光度法に対する共存成分の影響を検討するため、リン標準溶液に底質を4.1の方法で分解した時の試料溶液中に一般的に共存すると考えられるイオンを添加して調べた。その結果をTable 1に示す。なお、共存成分の添加量は一般的に底質1gを分解した時に共存すると考えられる量とし、リンバナドモリブデン酸法については測定感度が低いため5 cmセルを用いたがそれでもなおモリブデン青法に比べ約10分の1であるため、その添加量をそれに対応して10倍量とした。

共存成分の影響は、過酸化水素が多量に共存する場合にアスコルビン酸法及び塩化すず(II)法に対して負の妨害、リンバナドモリブデン酸法に対して正の妨害が見られた。亜硝酸イオンはアスコルビン酸法及び塩化すず(II)法に対して負の妨害、ヒ酸イオンは反対に正の妨害を示し、リンバナドモリブデン酸法及び塩化すず(II)法に対して鉄イオン、チタンイオンな

どで影響が見られた。また、リンバナドモリブデン酸法では分析化学便覧²¹⁾の記載によれば二酸化ケイ素の妨害はないと示されているが、本検討結果では認められた。

5.1.2 Pond Sedimentを用いた比較検討結果

4.1に示した7種類の試料分解法で分解した後4.2定量操作によって得たPond Sedimentの分析結果(リン参考値 1.4mg/g)をTable 2に示す。なお、リンバナドモリブデン酸法では吸光度測定に用いる波長として470nmまたは420nmなどが用いられる²²⁾ため、ここでは両波長を用いて測定した。

アスコルビン酸法：混酸分解法では平均1.34mg/g、フッ化水素酸分解法及び炭酸ナトリウム融解法では平均1.38mg/gの分析値となり、参考値と良く一致した。

塩化すず(II)法：混酸分解法では平均1.44mg/g、フッ化水素酸分解法及び炭酸ナトリウム融解法ではそれぞれ平均1.26、1.19mg/gの分析値となり、後二者で参考値に比べ低分析値となった。

リンバナドモリブデン酸法：470nmの波長で定量操作を行った場合、混酸分解法及びフッ化水素酸一硫酸分解法では参考値と良く一致したが、フッ化水素酸一過塩素酸一硝酸分解法で明らかに高い分析値となった。

一方、420nmの波長ではいずれの分解法によった場合でも明らかに高い分析値となった。

この原因として5.1.1の結果から二酸化ケイ素の妨害が推定されるため、以下の検討を行った。

ケイ酸イオンはリン酸イオンと同様にモリブデン酸と黄色のヘテロポリ酸を生成する。そこでリン酸イオン、ケイ酸ナトリウムのそれぞれの溶液及びその混合溶液について、リンと同じ定量操作を行い、500~400 nmでの吸収スペクトルを測定した。別にこれら溶液に硫酸1 mlを加え、砂浴上で硫酸の白煙を生じるまで加熱した後水を加えて静か加温し、放冷した溶液について定量操作を行ってその吸収スペクトルを測定した。これらの結果をFig. 2に示す。ケイ酸イオンはリンと同様にこの波長域で吸収を示し、その吸収強度は低波長ほど大きい。二酸化ケイ素1 mgによる吸収は380 μ g(420nm)、78 μ g(470nm)のリンに相当する吸光度であった。一方、硫酸の白煙処理を行った後ではケイ酸イオンによる吸収は認められず、モリブデン酸と反応不活性なコロイド状二酸化ケイ素に変わったものと考えられる。

これらのことから、先のPond Sedimentの分析結果で高い分析値を示した原因としてケイ酸イオンの共存が考えられるため、各分解法で得られた試料溶液中の二酸化ケイ素(イオン状シリカ²³⁾)の分析及び3種の分

Table 1 Effect of co-existing substances

Co-existing substance	Substance added ($\mu\text{g}/50\text{ ml}$)	Relative absorbance ¹⁾		
		Asc. ^{a)}	SnCl ₂ ^{b)}	V.M ^{2)c)}
NO ₂ ⁻	100	0.93	0.77	1.00
*)	100	0.99	1.00	—
NO ₃ ⁻	6,800	0.99	0.97	1.00
*)	6,800	1.00	1.00	—
SiO ₂	50	1.00	1.00	1.08
	15	1.00	1.00	1.02
H ₂ O ₂	2,800	0.62	0.03	6.15
	560	0.95	0.99	1.84
	28	1.00	1.00	1.04
Fe ³⁺	750	1.00	0.95	1.05
	150	1.00	0.99	0.99
Fe ²⁺	750	1.00	0.92	0.92
	150	1.00	0.99	1.02
Al ³⁺	750	1.00	0.97	1.00
Ca ²⁺	250	1.00	0.98	1.01
Mg ²⁺	250	1.00	0.98	0.99
Ti ⁴⁺	50	1.01	1.07	1.04
	10	1.00	1.02	1.01
Cr ⁶⁺	20	0.97	1.00	1.08
	4	1.00	1.00	1.03
Cr ³⁺	20	0.99	0.99	1.18
	4	0.99	1.00	1.03
As ⁵⁺	20	1.18	1.16	1.01
	4	1.04	1.05	1.00
As ³⁺	20	1.00	0.99	1.00
SO ₄ ²⁻	69,000	1.00	1.01	1.01
Cl ⁻	3,200	1.00	0.97	1.00
F ⁻	400	0.99	0.97	1.00
Na ₂ CO ₃	40,000	1.00	1.02	1.01

1) Relative value to absorbance of 300 μg (V.M), 40 μg (molybdate blue methods) of P/50 ml

2) Co-existing substances were added ten-fold to V.M method

a) Ascorbic acid reduction method

b) Stannous chloride reduction method

c) Vanadomolybdophosphoric acid method

*) NH₄OSO₂NH₂ added

Table 2 Analytical results obtained by three spectrophotometric methods for Pond Sediment

(mg/g)

Digestion method	Asc. ¹⁾	SnCl ₂ ²⁾	V.M ³⁾		SiO ₂ ⁴⁾
	880 nm mean ± s.d.*	700 nm mean ± s.d	470 nm mean ± s.d	420 nm mean ± s.d	(mg/l)
H ₂ SO ₄ -HNO ₃	1.34 ± 0.01	1.44 ± 0.02	1.42 ± 0.02	1.96 ± 0.07	14
H ₂ SO ₄ -H ₂ O ₂	1.34 ± 0.01	1.42 ± 0.02	1.38 ± 0.05	1.74 ± 0.10	10
HClO ₄ -HNO ₃	1.35 ± 0.02	1.45 ± 0.01	1.40 ± 0.03	2.02 ± 0.05	9.7
HF-H ₂ SO ₄	1.40 ± 0.01	1.24 ± 0.02	1.36 ± 0.04	1.66 ± 0.05	7.6
HF-HClO ₄ -HNO ₃	1.39 ± 0.01	1.26 ± 0.01	1.63 ± 0.07	2.56 ± 0.33	112
HF-HCl	1.35 ± 0.01	1.27 ± 0.01	1.46 ± 0.07	2.06 ± 0.37	45
Na ₂ CO ₃ fusion	1.38 ± 0.12	1.19 ± 0.12	1.38 ± 0.07	2.45 ± 0.06	22

Reference value P 1.4 mg/g Number of analysis : 5

*: Standard deviation 1) Ascorbic acid reduction method

2) Stannous chloride reduction method 3) Vanadomolybdophosphoric acid method

4) Molybdate-reactive silica concentration in digested sample solution

Table 3 Analytical results of phosphorus by V.M method before/after inactivation treatment of molybdate-reactive silica in sample solution of Pond Sediment

(mg/g)

Digestion method	420 nm		470 nm	
	before	after	before	after
HF-HClO ₄ -HNO ₃	2.56	1.45 ± 0.006 94%*	1.63	1.37 ± 0.057 96%*
HF-H ₂ SO ₄	1.66	1.37 ± 0.057 96%*	1.36	1.33 ± 0.116 98%*
Na ₂ CO ₃ fusion	2.45	1.35 ± 0.044	1.38	1.38 ± 0.054

*: Recovery ratio of phosphorus added

解法での試料溶液に対して上記の硫酸による白煙処理後に定量操作を行った。その結果を **Table 2, 3** に示す。

各分解法で得られた試料溶液中にはいずれも二酸化ケイ素の共存が認められたが、その濃度は混酸分解法やフッ化水素酸—硫酸分解法で10mg/l前後と低いものに対してフッ化水素酸—過塩素酸—硝酸分解法及びフッ化水素酸—塩酸分解法で高い値を示しており、これらの結果は **Table 2** に示した両波長での分析値の傾向と一致していた。また、硫酸による白煙処理によって3種の分解法とも参考値と一致する結果が得られた。

フッ化水素酸分解法では試料中の主成分であるケイ酸塩結晶格子を破壊し、二酸化ケイ素をフッ化ケイ素として揮散除去を、また融解法では途中の操作でろ過分離を行うが、今回の結果からイオン状シリカの除去が不十分であったことがわかった。

5.1.3 フッ化水素酸分解法での試料溶液の保存容器について

試料の分解にフッ化水素酸を用いた場合、得られた試料溶液はプラスチック製容器に保存するように明記されている⁴⁾。これはフッ化水素酸が加熱操作後にも完全には揮散除去されずに残留し、ガラス製容器の表面を侵すことを考慮したものと思われる。しかし、加熱操作はフッ化水素酸の沸点(111℃)以上の高温で白煙処理を行うため、フッ化水素は揮散除去されるものと考えられる。そこで、フッ化水素酸を用いた分解法で得られた試料溶液をガラス製容器に保存した場合に、リンの分析に実際上影響を与えるのか否かを検討した。Pond Sedimentのフッ化水素酸分解法による試料溶液の一部をガラス製共栓試験びんに移して保存し、溶出するイオン状シリカとリンバナドモリブデン酸法によるリン分析値の経日変化を観察した。その結

Fig. 2 Absorption curve of phosphate and silica with vanadomolybdate before/after inactivation treatment of molybdate-reactive silica

果、いずれのフッ化水素酸分解法によった場合も一週間保存後にイオン状シリカの溶出が認められ、特にフッ化水素酸—塩酸及びフッ化水素酸—過塩素酸—硝酸分解法で著しく、溶液中の濃度はそれぞれ670, 360 mg/lに達した。また、それに伴ってリンバナドモリブデン酸法による分析値も高くなった。これと同時にを行ったアスコルビン酸法による分析値には全く変化が認められなかった。一方、各フッ化水素酸分解法の空試験溶液ではイオン状シリカの溶出は認められなかった。

底質試料と空試験の溶液でイオン状シリカの溶出挙動に差が認められたことから、試料溶液にのみフッ素の残留がうかがわれ、従ってフッ素はケイフッ化水素酸の形態で残留しているものと推定される。

このことから、フッ化水素酸分解法によった場合には試料溶液の保存はプラスチック製容器を用いる必要が認められた。

5.1.4 河川底質試料を用いた比較検討結果

河川底質試料 M-4 及び M-5 について混酸分解法で調製した試料溶液を 3 種の吸光光度法で定量した

ところ、硝酸を用いた分解法ではリンバナドモリブデン酸法及びアミド硫酸アンモニウムを加えない場合の塩化すず(II)法でアスコルビン酸法に比べて著しく低分析値となった。そこで、低分析値となった両分解法ではその原因が硝酸の分解生成物の残留に由来すると考え、分解終了後にコンカルビーカーに水を少量加えて再び白煙が生じるまで加熱する操作を行ったところ、リンバナドモリブデン酸法では 2 試料とも、塩化すず(II)法では M-4 については、アスコルビン酸法と一致する分析値が得られた。従って、低分析値を与えた原因の一つが白煙処理によって除去可能な酸化窒素やニトロシル硫酸¹⁾などであることが推察され、硝酸を用いる混酸分解法では再び白煙処理を行う必要が認められた。

M-5 に対する塩化すず(II)法では他の方法の約 1/3 の分析値で、多量に共存する鉄イオンなどの妨害が考えられた。そこで JISK0102-1986 46.1.1 備考 6 のヨウ化カリウム—亜硝酸ナトリウムによる鉄の妨害除去操作を行ったが、本試料では顕著な効果は認められなかった。このことから、本試料への鉄の妨害の原因として鉄イオン以外の要因または鉄イオンの妨害抑制の不十分さによるものと推察された。

以上の 5.1.1~5.1.4 の比較検討結果から、①吸光光度法としてはアスコルビン酸法が最も優れていること、②リンバナドモリブデン酸法においては混酸分解法またはフッ化水素酸—硫酸分解法の場合には 470nm で吸光度測定すればアスコルビン酸法と同程度の分析値が得られること、③塩化すず(II)法では試料によっては適用困難な場合もあること等が判明した。

5.2 分解法の比較検討

5.2.1 混酸分解法とフッ化水素酸—硫酸分解法の分析値の比較

底質等の試料中のリンの分析には、混酸分解法が広く用いられている。これにより得た分析値は全量分析値とは言い難いが、外来性のリン蓄積量の評価や水との相互作用(溶出, 吸着)を把握するには有用である。一方、フッ化水素酸分解法や炭酸ナトリウム融解法は全量分析には不可欠である。

混酸分解法を標準操作とする場合の河川底質からのリンの抽出率を把握するため、Pond Sediment 及び河川底質 M-4, 5 について、フッ化水素酸—硫酸分解法との比較をアスコルビン酸を用いて行った。その結果を Table 4 に示す。両分解法での分析値を比較すると、Pond Sediment ではいずれの方法でも差はなく、参考値とも良く一致したため、混酸分解法でもリンはほぼ完全に抽出されたと考えられる。一方、試料 M-4 及び M-5 では混酸分解法はフッ化水素酸—硫

Table 4 Analytical results of phosphorus in sediments with different sample preparation methods (mg/g)

Sample	Preparation methods	H ₂ SO ₄ -HNO ₃	H ₂ SO ₄ -H ₂ O ₂	HClO ₄ -HNO ₃	HF-H ₂ SO ₄
M - 4	sieved (<2 mm)	3.24	3.48	3.26	3.98
M - 5	sieved (<2 mm)	1.05	1.16	1.00	1.40
	ground (<200 mesh)	1.12	1.05	1.02	1.40
	in residue*	0.29	0.27	0.33	—
Pond Sediment	ground (<200 mesh)	1.34	1.34	1.35	1.40
	in residue*	0.04	0.03	0.04	—

*: Phosphorus content found in the mixed acids extraction residue of the ground sample

Table 5 Comparison of total decomposition methods for the determination of phosphorus in river sediments

(mg/g)

Digestion method	M-1 mean±s. d	M-2 mean±s.d	M-3 mean±s.d	M-6 mean±s.d
HF-H ₂ SO ₄	1.22±0.083	1.52±0.109	2.64±0.150	3.80±0.072
Na ₂ CO ₃ fusion	1.26±0.054	1.48±0.148	2.58±0.284	3.88±0.163

酸分解法に比べ10～30%低い値となった。

底質試料の調製方法を比較すると Pond Sediment は池底質約70kgを微粉碎し、そのうち均一性の高い200メッシュ以下の粒径の40kgのみを標準試料としている²⁴⁾のに対し、河川底質は目開き2mmのふるいで篩分し調製した。そこで、粒径を合わせるため試料M-5をメノウ乳ばちと攪拌擂潰機(乳棒、乳ばちはメノウ製)を用いて200メッシュ以下に粉碎した。この時試料30.0gを粉碎し29.6gが得られた。これについて新たに両分解法で分解し、併せて混酸分解法でろ紙上に得た未分解残渣をろ紙とともに灰化した後、フッ化水素酸-硫酸分解法で分解し、残渣中のリンを定量した。Pond Sedimentの未分解残渣についても同様に行った。これらの結果も併せてTable 4に記載した。混酸分解法による河川底質の分析値は微粉碎の前後で有意差は認められなかった。また、未分解残渣中には相当量のリンが見出され、これは混酸分解法で得られたリンの約1/3に相当するものであった。

従って、河川底質中のリンはケイ酸塩中にもかなり存在しているものと推定された。

Pond Sedimentと河川底質では抽出率に差が認められたが、この原因として底質の由来(堆積状況、組

成、特性)及び前記の試料調製法の差異が考えられる。

5.2.2 全量分析法の比較

全量分析法の比較のため、M-1、M-2、M-3及びM-6の試料についてフッ化水素酸-硫酸分解法と炭酸ナトリウム融解法で試料溶液を調製し、アスコルビン酸法で定量操作を行った。その結果をTable 5に示したが、いずれの試料でも両法で得られた分析値は互いに一致した。このことはTable 2の結果でも同様であった。従って、全量分析には両法とも適していることが明らかになった。

しかし、炭酸ナトリウム融解法は多量の融剤の混入、操作が複雑で高価な白金のつぼの使用などから、フッ化水素酸-硫酸分解法が優れていると考えられる。

5.3 河川底質への適用性の検討

河川底質への分析法の適否を多数の試料で検討するため、県中西部を流れる相模川、酒匂川、境川及び金目川水系などの38地点(Fig. 1)の底質について前記の3混酸分解法及びフッ化水素酸-硫酸分解法を用いて分解し、3種の吸光光度法による定量操作を行った。その結果の一部(アスコルビン酸法)をTable 6に示す。

3種の混酸分解法のアスコルビン酸法による分析値

Table 6 Determination of phosphorus concentration in several river sediments by Asc. method
(mg/g)

Sampling point	No.	H ₂ SO ₄ -HNO ₃	H ₂ SO ₄ -H ₂ O ₂	HClO ₄ -HNO ₃	HF-H ₂ SO ₄	Ig.L (%)
Sagami river						
Ogura bridge	1	0.29	0.29	0.28	0.38	2.1
Shōwa bridge	2	0.30	0.31	0.30	0.37	2.2
Samukawa	3	0.70	0.71	0.71	0.78	7.3
Banyū bridge	4	0.44	0.45	0.44	0.53	2.8
Nakatsu river	5	0.40	0.38	0.40	0.49	4.1
Hato river	6	0.76	0.78	0.77	1.32	4.0
Sakawa river						
Yamakita	7	0.29	0.29	0.31	0.66	1.4
Houtoku bridge	8	0.30	0.30	0.31	0.64	2.0
Iizumi bridge	9	0.33	0.34	0.33	0.63	1.4
Sakawa bridge	10	0.35	0.36	0.36	0.63	1.6
Karikawa bridge	11	0.57	0.57	0.58	0.83	3.7
Horakawa river	12	1.75	1.74	1.76	2.01	12.7
Sakai river						
Tsuruma bridge	13	1.94	1.93	1.95	2.03	14.1
Takakama bridge	14	5.56	5.52	5.57	5.64	28.3
Ōmichi bridge	15	0.63	0.64	0.64	0.76	3.5
Dōshi river	16	0.28	0.31	0.30	0.38	1.6
Kawauchi river	17	0.27	0.26	0.27	0.34	1.7
Kaname river						
Murokawa bridge	18	0.76	0.74	0.75	0.97	5.1

は全試料で良く一致しており、t 検定 ($\alpha=0.01$) の結果でも有意差のないことが判明した。従って、分解法の選択に当たっては操作の難易さなどが基準となろう。今回の検討では明確な優劣は見られなかったが、硫酸一過酸化水素分解法では試料中の有機物に対する過酸化水素水の酸化分解力が弱いため、多量の試薬の追加が必要となった。また、この分解法では加熱の初期に短時間に過酸化水素による分解反応が起こり、これに伴って飛沫の飛散が見られた。従って、硫酸一硝酸または過塩素酸一硝酸分解法が適している。

塩化不溶 (II) 法による個々の分析値をアスコルビン酸法と比べると、ほとんどの試料溶液で低く、平均 18% ($n=152$) 低値となった。本法での定量操作においては試料溶液の分取量は、アスコルビン酸法と感度が同程度であることから同量としたが、共存成分の量を少なくすることが妨害を減少させ得ると考え、22 試料について分取量を半量として定量操作を行った。その結果、得られた分析値は反対にアスコルビン酸法に比べ、ほとんどの試料溶液で高い値となり、平均 6% ($n=88$) 高くなった。このことは、通常の定量操作で

の分取量では鉄イオンなどの多量の共存により負の妨害を受けたのが、分取量の半減によりそれが抑制され、反対に正の妨害を示す共存成分 (例えば Ti^{4+}) の影響が現われたものと推察される。

一方リンバナドモリブデン酸法では、アスコルビン酸法に比べて多くの試料溶液で高くなり、平均 8% ($n=152$) 高い分析値となった。特にリン濃度の低い試料溶液で高い比となったが、これは試料溶液の分取量が多くなったため、共存したケイ酸イオン及び鉄イオンが増え、これらの妨害が現われたものと考えられる。高い比を示した試料のうち 3 試料について、先の硫酸による白煙処理を行った後の分析値はアスコルビン酸法のそれと一致した。

今回の調査では、県内河川底質中のリン濃度は混酸分解法で 0.3~5.5 (平均 0.72)、フッ化水素酸一硫酸分解法で 0.34~5.6 (平均 0.93) mg/g であり、前者で得た分析値は後者に比べ 45~98% (平均 73%) であった。

6. 結 語

河川底質中のリンの定量方法を確立するため、多数

の試料に対して各種の試料分解法と吸光光度法を組み合わせ、比較検討を行った。

1) 試料を硫酸-硝酸または過塩素酸-硝酸分解法で前処理し、アスコルビン酸吸光光度法で定量する方法が適当であることが判明した。

2) 混酸分解法とフッ化水素酸-硫酸分解法の比較から、底質中のリンはかなりケイ酸塩中にも存在していることがわかった。県内河川の底質中のリン平均濃度は0.72 (混酸分解法)、0.93 (全量分解法) mg/gであり、その比は0.45~0.98 (平均0.73) であった。

3) リンバナドモリブデン酸法による定量では、二酸化ケイ素の妨害が認められた。特に420nmでの吸光度測定では顕著であったため、妨害の少ない470nmが適当であることが判明した。この妨害を除くため、試料溶液の硫酸による白煙処理が有効であった。

河川底質38試料の152試料溶液について、アスコルビン酸法による分析値と比較したところ、平均8%高い値を示した。

4) 塩化すず(II)法による定量では、一部の試料で異常に低い分析値となったことから、底質試料への適用には問題があることが判明した。

河川底質の試料溶液について、アスコルビン酸法による分析値と比較したところ、平均18%低い値を示した。

5) 底質を目開き2 mmのふるいで篩分した試料とこれを200メッシュ以下に粉碎した試料を比較したところ、混酸分解法による分析値は一致した。

(原稿受理 昭和62年6月15日)

引用文献

- 1) 日本薬学会編(1980) 衛生試験法・注解 945pp., 金原出版, 東京.
- 2) 土壌養分測定法委員会編(1981) 土壌養分分析法, 231pp., 養賢堂, 東京.
- 3) 千葉県水質保全研究所(1979) 底質調査方法と解説, 16pp.,
- 4) 日本分析化学会編(1981) 分析化学便覧, 1241pp., 丸善, 東京.
- 5) Neil R. McQuaker, David F. Brown and Paul D. Kluckner (1979) Digestion of Environmental Materials for Analysis by Inductively Coupled Plasma-Atomic Spectrometry, *Anal. Chem.* **51** 1082-1084.
- 6) 大槻晃(1982) §10底質「湖沼環境調査指針」(社団法人日本水質汚濁研究協会編, 147-151, 公害対策技術同友会, 東京.
- 7) B. F. L. Smith and D. C. Bain (1982) A Sodium Hydroxide Fusion Method for the Determination of Total Phosphate in Soils, *Commun. In Soil Sci. Plant Anal.*, **13**, 185-190.
- 8) Neil R. McQuaker and Tony Fung (1975) Determination of Total Sulfur and Total Phosphorus in Soils Using Fusion with Alkali Metal Nitrates, *Anal. Chem.* **47** 1462-1464.
- 9) J. W. McLaren, S. S. Berman, V. J. Boyko and D. S. Russell (1981) Simultaneous Determination of Major, Minor, and Trace Elements in Marine Sediments by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *Anal. Chem.*, **53**, 1802-1806.
- 10) Clara Sara E. Papp and Thelma Fern Harms (1985) Comparison of Digestion Methods for Total Elemental Analysis of Peat and Separation of its Organic and Inorganic Components, *Analyt.*, **110**, 237-242.
- 11) J. M. Andersen (1976) An Ignition Method for Determination of Total Phosphorus in Lake Sediments, *Water Research.* **10** 329-331.
- 12) 下水試験方法(1984) 330pp., 日本下水道協会, 東京.
- 13) K. I. Aspila, Haig Agemian and A. S. Y. Chau (1976) A Semi-automated Method for the Determination of Inorganic, Organic and Total Phosphate in Sediments, *Analyt.*, **101**, 187-197.
- 14) C. L. Langner and P. F. Hendrix (1982) Evaluation of a Persulfate Digestion Method for Particulate Nitrogen and Phosphorus, *Water Research*, **16**, 1451-1454.
- 15) 細見正明, 須藤隆一(1983) 懸濁物を含む試水中の窒素とリンの同時分解定量法, 用水と廃水, **25**, 51-56.
- 16) 入江隆司, 崎野始, 浜田定男, 小嶺勝司(1985) 同時分解法による下水及び汚泥中の全窒素・全リンの定量, 下水道協会誌, **22**, 66-71.
- 17) 藤永太一郎, 堀智孝, 金田吉弘(1979) シクロヘキサノンメチルイソブチルケトン混合溶媒を用いるリン酸の高感度定量法, 分析化学, **28**, 222-226.
- 18) 安田和彦, 武富真, 堀悌二(1977) 工場排水中の全リン定量法に対する鉄・有機物の妨害について, 全国公害研究会誌, **2**, 47-52.
- 19) 田中英樹, 尾崎富生, 森口祐三, 北村弘行, 橋詰源蔵(1974) 底質中のリン, イオウのけい光X線分析, 分析化学, **23**, 333-339.
- 20) 工場排水試験方法 JISK0102-1986, 158pp., 日本規格協会, 東京.
- 21) 日本分析化学会編(1981) 分析化学便覧, 167pp., 丸善, 東京.
- 22) 無機応用比色分析編集委員会編(1975) 無機応用比色分析 4 130pp., 共立出版, 東京.
- 23) 工業用水試験方法 JISK0101-1986, 171pp., 日本規格協会, 東京.
- 24) Kensaku Okamoto (1982) Preparation, Analysis and Certification of POND SEDIMENT Certified Reference Material, NIES Research Report No. 38. 13-22, 環境庁, 国立公害研究所.

河川底質中のリン定量法の比較検討

小倉 光夫* 井口 潔*

* 神奈川県公害センター

〈水質汚濁研究 Vol.10 No.7 (1987) pp.431~440〉

河川底質中のリン定量法における試料分解法と吸光光度法の最適な組み合わせについて比較検討した。その結果、乾燥試料 1 g を硫酸 (3 ml) 一硝酸または過塩素酸 (10ml) 一硝酸を用いてホットプレート上で溶液が透明になるまで分解後、アスコルビン酸法で比色定量する方法が最適であることが判明した。環境標準試料 Pond Sediment の参考値と比較したところ、アスコルビン酸法では分析値がよく一致した。リンバナドモリブデン酸法による定量では溶液中のケイ酸イオンの妨害が認められ、特にフッ化水素酸一過塩素酸一硝酸およびフッ化水素酸一塩酸分解法で顕著であった。この妨害は 420nm では大きいため、470nm で吸光度測定する必要があると確認された。塩化すず(II)法は底質試料の定量法としては不適当であった。38底質試料について各吸光光度法で得られた分析値を比較したところ、リンバナドモリブデン酸法および塩化すず(II)法はアスコルビン酸法に比べそれぞれ 8 % 高い、18 % 低い分析値となった。フッ化水素酸を用いない分解法では、2 ~ 55 % 低い分析値となり、ケイ酸塩中にもリンが存在していることが推定された。

微生物フロックの凝集・結合能の計測

山本 純雄* 佐藤 啓仁*

* 宇都宮大学工学部精密工学科

〈水質汚濁研究 Vol.10 No.7 (1987) pp.441~444〉

活性汚泥処理プラントの凝集・沈降特性、特に凝集・結合状態については、熟練者がプラント内の微生物フロックの凝集・沈降の様子や上澄み液の濁りなどを観察することによって汚泥状態を把握し、それに対応した操作を行っている。これらの諸計測は感覚計測の分野に属し、自動的な計測は困難とされてきたが、その自動化を計ることによって同プラントのより高度な制御が可能となる。

そこで本論文では、凝集・沈降過程に“寸法”というゾンドを導入することによって凝集・結合能を評価しようとした。すなわち沈降天秤法において用いられる標準の秤量皿のほかに、種々のメッシュ寸法のメッシュ状秤量皿を試作し、それらの秤量皿を用いて微生物フロックの積算重量の変化を電子天秤により測定した。これにより従来感覚的にとらえられていた微生物フロックの凝集結合能を自動的に計測する一手法を提案している。

○本誌 6 月号 P.359 において著者のお名前が武藤暢夫となるべきところ武藤暢明となっておりました。関係者各位にお詫び申し上げますとともに訂正させていただきます。