

ICP発光分析法による廃棄物最終処分場浸出水等の ほう素定量に関する検討

Determination of Boron Content in Waste Leachate by
Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

藤田 久雄 六車 満由美 谷本 めぐみ
Hisao FUJITA Mayumi MUGURUMA Meguni TANIMOTO

ほう素のICP発光分析法については、共存成分の干渉やメモリー効果等が報告されており、これらの影響程度は使用機器で異なる。そこで、廃棄物の処分場浸出水や溶出試験溶液中の共存元素（Na, Ca, K, Mg, Fe, Mn, Si, Al）や酸並びにメモリー効果がほう素定量に与える影響を調査した結果、鉄の分光干渉、酸1モル溶液程度の干渉と高濃度ほう素測定後のメモリー効果を確認した。これらの影響を排除し正確な定量値を得るための、バックグラウンド補正位置やメモリー効果を除く洗浄時間、物理干渉に対応する内部標準補正等の測定条件を検討した。そして、共存元素濃度の高い試料について添加回収実験を行なった結果、環境基準値（1 mg/L）程度の濃度を正しく定量（添加回収率96～100%、変動係数5%以下）できた。

Key words : ほう素, 誘導結合プラズマ発光分析法, ICP-AES, 廃棄物

はじめに

ほう素は平成5年に水質汚濁に係る環境基準の要監視項目に指定された。その後、平成11年に人の健康の保護に係る環境基準項目及び地下水の環境基準項目になり、平成13年3月で土壌の環境基準項目、6月に水質汚濁防止法の排水基準項目に、平成14年4月には一般廃棄物の最終処分場及び産業廃棄物の最終処分場に係る技術上の基準項目となった。平成15年には土壌汚染防止法が制定され、溶出試験及び含重量試験にほう素の基準が定められた。また、溶融スラグ骨材等リサイクル商品の環境安全性評価には、土壌環境基準や土壌汚染防止法に定められた溶出試験や含有量試験方法が用いられる。ほう素の測定方法は、公定分析法としてはJIS 0102記載されている規格47.1のメチレンブルー吸光度法、規格47.3のICP発光分析法、付表7に掲げるICP質量分析法が定められている。

しかし、廃棄物等の浸出水や溶出試験溶液にはナトリウム、カルシウム、鉄等共存成分が多量に含まれているものがあり、ほう素の分析に様々な干渉を生じる。今回、操作が比較的簡単で高濃度の共存成分が含まれていても

分析可能な規格47.3のICP発光分析法について検討した。ICP発光分析法の干渉については、鉄等共存成分の分光干渉、酸の物理干渉及びほう素のメモリー効果等が報告されており¹⁾²⁾、これらの影響程度は使用機器によって異なる³⁾。そこで、精度の高いほう素のICP発光分析法を確立するため、廃棄物に高濃度に含まれる共存元素の影響とその対応法を検討した。

方 法

1 分析器具

容器はすべてポリプロピレン製又は高密度ポリエチレン製のものを使用し、試薬添加等はマクロビペット（ニチヨー製）およびポリプロピレン製チップを用いた。

2 試薬等

実験に使用する水はオートスチル（Yamato WA 730）で得られた水を使用直前に超純粋製造装置MILLI-Q（Yamato Autopure WR600）精製して使用した。

標準液は和光純薬製原子吸光用1000mg/Lを用いた。
干渉を測定するための硝酸、塩酸及び硫酸溶液は多摩化学製超高純度試薬AA-100を使用した。

分光干渉を測定するための高濃度溶液の作成は次の試薬を使用した。硝酸ナトリウム(Na)、硝酸カルシウム・4水和物(Ca)、硝酸カリウム(K)、硝酸マグネシウム・六水和物(Mg)はMERCK社製Suprapur試薬を使用した。Si及びMnはMERCK社製原子光用溶液(1g/アンプル)を使用した。

Feは和光純薬工業製の鉄スポンジ99.9%以上、Alは和光純薬工業製のアルミニウム粒状99.9%以上を高純度塩酸で溶解して使用した。

3 装置及び測定条件

ICP発光分析装置はセイコー電子工業(株)製SPS4000型(オートサンプラー無使用)を使用した。

表1 測定条件

焦点距離	1 m
回折格子溝数	4320本
スリット幅	入射20 μm, 出射30 μm
高周波出力	1.3Kw
ネブライザー	同軸型ガラスネブライザー
測光高さ	ワークコイル上10.0mm
キャリアーガス	1.0L/min
プラズマガス	16.0L/min
補助ガス	0.5L/min
Y測定波長	371.030nm
Bの測定波長及びバックグラウンド補正位置	249.773, 左0.020nm 249.678, 右0.012nm 208.959, 左0.017nm
洗浄時間	60秒
予備噴霧	30秒

また、操作は次の事項に留意した。

装置を動かしてから、分析を始めるまでに、少なくとも30分間放置して安定化する。その間洗浄溶液(水、1M硝酸、1Mアンモニウム溶液)を噴霧して、装置に残存するほう素を除去する。

標準液は高濃度から測定して、各標準溶液を噴霧する間には検量線用ブランク溶液を1~2分間噴霧して、前の標準液の影響を除く。

試料の分析前及び10試料毎に、チェック用標準溶液を試料として分析する。分析値が真の濃度と±5%以内であることを確認する。

試料を噴霧し、各々の試料の間には検量線ブランク溶液を噴霧する。

メモリー効果への対応として、洗浄時間は1分

として、各々の試料の間には検量線ブランク溶液を分析し、試料前後に測定したブランク値の変動が測定値に影響がある場合は、洗浄時間を長くして測定を繰り返す。

希釈しても共存元素濃度の干渉が高い場合(%)オーダー)は1点標準添加法で分析する。

4 試料の前処理

規格47.3ICP発光分析法では特に前処理は必要としないが、懸濁物質が多い場合はろ過又は遠心分離によって除去することになっている。今回はろ過による除去を行った。デスポーザブルフィルターユニット0.45 μm親水性PTFE(Milipore Mill x-LH)、シリンジ(オールプラスチックディスポシリンジ10ml(PP/PE製)、ナノゲン製(125ml)硬質ポリエチレン瓶を使用する過を行った。測定用試験管はTPX試験管を使用した。

結果及び考察

1 メモリー効果

前に測定した試料のほう素が新たに測定する試料のほう素の強度に影響する程度を調べるため、100 mg/L、10mg/L又は1 mg/Lほう素標準溶液を5分間噴霧した後、蒸留水を噴霧して洗浄した時のほう素残存濃度の経時変化を図1に示す。

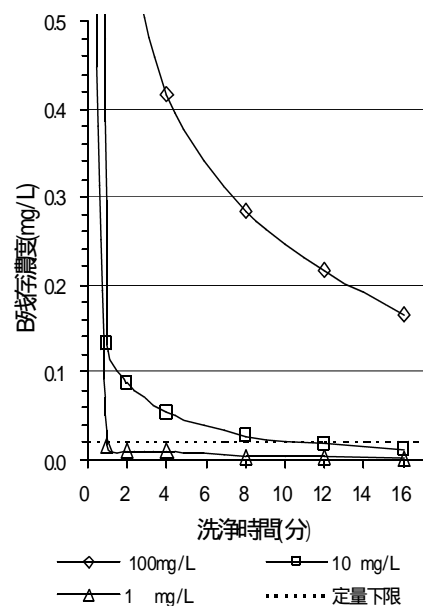


図1 ほう素の残存濃度と洗浄時間の関係

表2 ほう素10mg/L溶液測定後の0.02mg/L溶液測定への影響

		試料測定 of 順位								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
標準B濃度	mg/L	0	10	0	0.020	0	0.020	0	0.020	0
測定値	mg/L	0.007	10.0	0.041	0.052	0.016	0.038	0.011	0.032	0.009
真値との比	%		100		260		188		158	
BL補正濃度	mg/L		10.0		0.023		0.024		0.022	
真値との比	%		100		116		120		109	

1. BL補正濃度：測定値から前後の検量線ブランク溶液の測定値を引いて補正した濃度
2. 測定は60秒間洗浄・予備噴射30秒で検量線ブランクと試料を交互に測定した

ほう素は1分間の洗浄で初期濃度100mg/Lが1.1 mg/L, 10mg/Lが0.13mg/L及び1 mg/Lが0.016mg/Lと約1/100レベルまで低下し、その後は漸的に減少するが、初期濃度が高いほど、ベースラインがバックグランドレベル(0 mg/L)に戻り難い現象がみられた。定量下限値0.02mg/L以下まで低下させるのに要する洗浄時間は、初期濃度1 mg/Lでは1分以下であったが、10mg/Lでは12分であった。また、初期濃度100mg/Lでは16分洗浄しても0.17 mg/Lも残存していた。

報告下値0.1mg/Lの1/5(0.02mg/L)までほう素濃度を減少させるに必要な時間を洗浄時間とすると、濃度範囲(B: <0.1~数十mg/L)の広い廃棄物試料に対応するためには、洗浄時間を10分に設定しても不十分であり、実用的でない。そこで、洗浄時間を60秒、予備洗浄を30秒として、試料と試料の間に検量線用ブランク溶液を測定しベースラインをチェックしながら分析を実施することにした。この60秒洗浄試料毎にブランク測定する方法(60秒洗浄 ブランク測定 試料測定)を検証するため、10mg/Lほう素標準溶液を測定後、定量限界の0.02 mg/Lほう素標準溶液を3回測定した結果を表2に示す。10mg/Lほう素標準溶液測定後の0.02mg/Lほう素標準溶液の測定値は1番目が0.052mg/L, 2番目が0.038mg/L, 3番目が0.032mg/Lで、真値との比が260%, 188%, 158%であった。測定値から前後の検量線ブランク溶液の測定値を引いて補正した濃度は、真値との比が116%, 120%, 109%, 変動係数4.9%であった。試料測定前後のブランク測定値でベースライン補正すれば、低濃度でも精度良く測定できた。

2 酸濃度の影響

酸濃度等が増加すると溶液の粘度が増加して、ネプライザーの試料の吸い上げ量や噴霧効率が低下する。その程度を調べるため、廃棄物の前処理等に用いられる硝酸、塩酸及び硫酸について、酸濃度とほう素1 mg/L溶液のスペクトル線強度の関係を調べ、図2に示す。

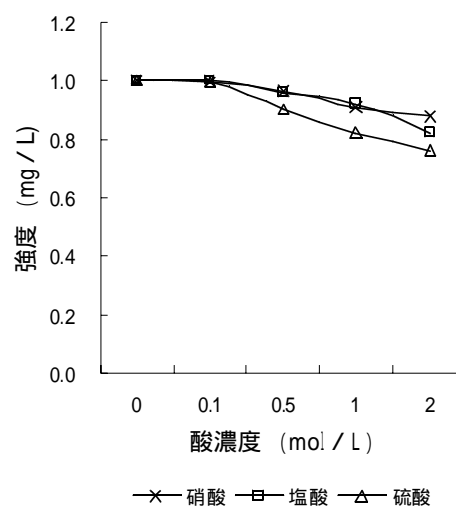


図2 酸の種類・濃度の違いがB1mg/L溶液の発光強度に及ぼす影響(強度は濃度換算)

発光強度は酸濃度の高まりとともに減少するが、塩酸、硝酸の影響は0.5Mまでは5%以下であった。含有量試験の1M塩酸抽出溶液等酸濃度が高い試料は希釈等標準溶液と酸濃度を一致させる必要がある。酸濃度が不明な試料は希釈して測定し、無希釈の測定値と比較して、酸の影響をチェックする必要がある。

3 共存元素の分光干渉

共存元素の分光干渉をしらべるため、Mg, Fe, Siについては0.1%, Mn, Alについては0.5%, Na, Ca, Kについては1%溶液を用いて、ほう素の3本の分析線(249.773, 249.678, 208.959nm)近傍の発光強度(プロファイル)から、近接線の有無、バックグラウンド強度の増加を調べた結果を表3に示す。

強度の増加は濃度換算(空試験のバックグラウンド値を差し引いた1mg/Lの発光強度に対するもの)した。

表3 ほう素測定に与える共存元素の影響

共存元素	濃度 %	第1波長 249.773nm		第2波長 249.678nm		第3波長 208.959nm	
		S.I.	BG	S.I.	BG	S.I.	BG
Ca	1	<0.02		0.03		0.13	
Na	1	<0.02		<0.02		<0.02	
K	1	<0.02		<0.02		<0.02	
Mg	0.1	<0.02		<0.02		0.03	
Si	0.1	0.02		0.03		0.02	
Al	0.5	<0.02		<0.02		0.19	
Fe	0.1	x		0.22		0.07	<0.02
Mn	0.5			0.10	x	0.32	0.11
Cl	1	<0.02		<0.02		<0.02	

S.I.: 分光干渉の有無

: 他の発光線による分光干渉は見られない。
: 他の発光線による弱い分光干渉, またはバックグラウンドの増加がある。

x: 他の発光線による分光干渉がある。

BG: バックグラウンド強度で共存元素のみ含む溶液の発光強度を濃度換算(mg/L)したもの。

感度が最も高い第一波長で、バックグラウンド強度に0.05mg/L以上影響があったのは、Fe及びMnであった。

Feの影響については、プロファイルを図3に示す。第1及び第2波長に近接線の分光干渉があったが、第3波長には分光干渉はなかった。第一波長はFeの近接線のため、Feが0.1%共存すると発光強度が0.22mg/L増加する。

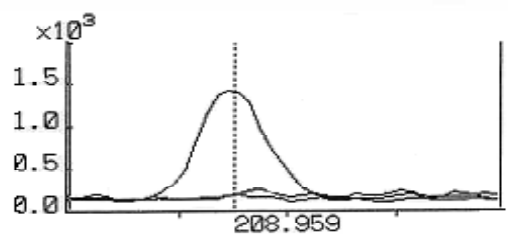
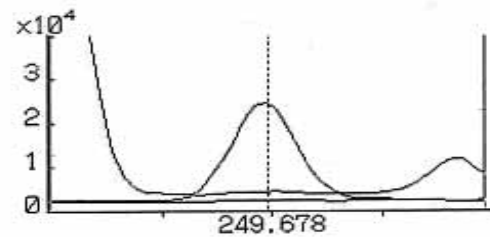
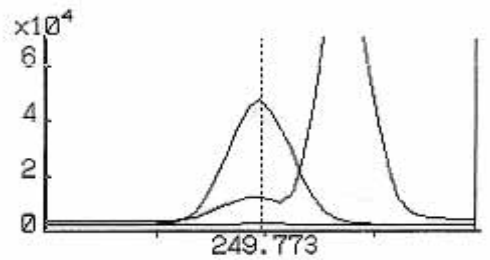


図3 Feの分光干渉 (Fe0.1%, B1mg/L, BL)

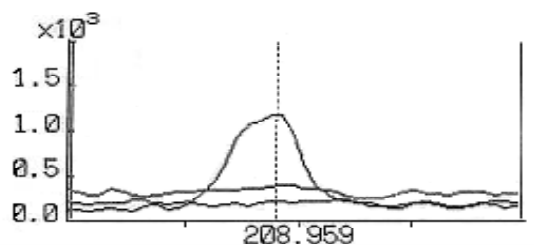
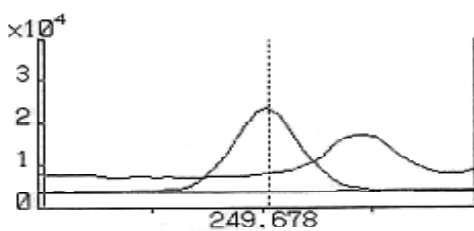
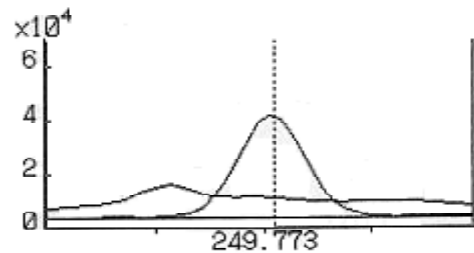


図4 Mnの分光干渉 (Mn0.5%, B1mg/L, BL)

表4 ほう素 1 mg/L溶液測定におけるバックグラウンド補正及び内部標準補正(内標準元素Y)

測定波長 (nm)	共存元素 %	Ca 1	Na 1	K 1	Mg 0.5	Si 0.5	Al 0.5	Fe 0.1	Mn 0.1	Cl 1
249.773	無補正	0.76	0.78	0.96	0.97	0.90	0.92	1.19	0.98	0.90
	BG補正	0.74	0.78	0.96	0.97	0.84	0.92	1.16	0.95	0.90
	内標補正	1.00	1.01	1.01	1.01	1.05	1.08	1.21	0.98	1.04
249.678	無補正	0.79	0.80	0.95	0.97	0.93	0.95	1.06	1.02	0.87
	BG補正	0.76	0.79	0.95	0.97	0.82	0.95	0.98	0.88	0.86
	内標補正	1.03	1.03	1.00	1.00	1.03	1.11	1.03	0.91	0.99
208.959	無補正	0.82	0.81	0.94	0.96	0.80	2.12	0.97	0.99	0.87
	BG補正	0.73	0.80	0.94	0.95	0.79	0.89	0.95	0.97	0.86
	内標補正	0.98	1.05	0.99	0.99	0.99	1.05	0.99	0.99	1.00

BG補正位置は測定波長249.773が左0.020, 249.678が右0.012, 208.959が左0.017

第2波長はバックグラウンド補正が可能であった。鉄が高濃度共存すると考えられる場合には第3波長を用いて測定する必要がある。

Mnの影響については、プロファイルを図4に示す。第1, 第2波長及び第3波長ともに、分光干渉があり、第1及び第3波長についてはバックグラウンド補正が可能であった。なお、ほう素の第2波長のバックグラウンド補正位置右0.012nmは、Mnの発光線と重なり不適正であった。

その他、Ca及びAlの影響は3波長にバックグラウンド強度の増加が認められたが、バックグラウンド補正が可能であった。プロファイルを図5及び図6に示す。

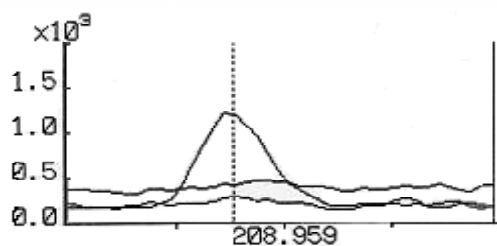


図5 Caの分光干渉(Ca 1%, B1mg/L, BL)

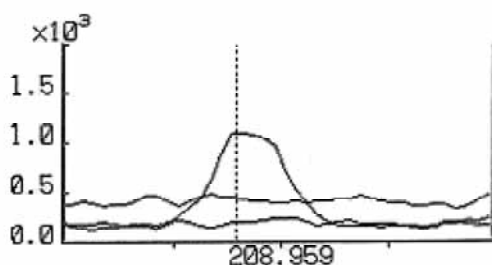


図6 Al分光干渉(Al0.5%, B1mg/L, BL)

4 干渉の補正

干渉には、主に物理干渉、化学干渉、イオン干渉及び分光干渉がある。干渉への対応方法として、通常測定では、ほう素は第一波長で測定して、バックグラウンド補正及び内部標準補正で対応している。補正法の限界を調べるため、高濃度の共存元素を含むほう素 1 mg/L・内部標準元素Y5mg/Lの0.2 M硝酸溶液を測定し、無補正、バックグラウンド補正及び内部標準補正で求めた濃度を表4に示す。

分光干渉が無いCa 1%, Na 1%, K 1%, Mg0.1%, Si0.1%, Al0.5%溶液の影響はバックグラウンド補正又は内部標準補正で真値の100~108%以内で補正が可能であった。Caの濃度別影響を図7に示す。しかし、マトリックスが複雑且つ高濃度に含む試料では、ほう素と内部標準元素イットシウム(YSr)の化学干渉及びイオン干渉等の程度が異なり、補正が不正確になる指摘があり、標準添加法で対応する必要がある。

また、分光干渉を与えるFeの影響を図8に示す。Feの影響は100mg/Lまでは0.05mg/L以下であったが、1000mg/L溶液の干渉はバックグラウンド補正及び内部標準補正では補正できなかった。Feの分光干渉がない第3波長で測定する必要がある。また、Mnの分光干渉は0.1%溶液の影響は0.05mg/L以下であった。

廃棄物試料は様々な共存元素を高濃度含むため、実試料への対応としては、第1, 第2及び第3波長の3波長による測定を行なって、測定値に差がないことを確認する。差がある場合は、プロファイルを

確認し、ピークの重なり等の影響がない波長の測定や希釈測定、1点標準添加法を併用して共存元素の影響を調べる必要がある。

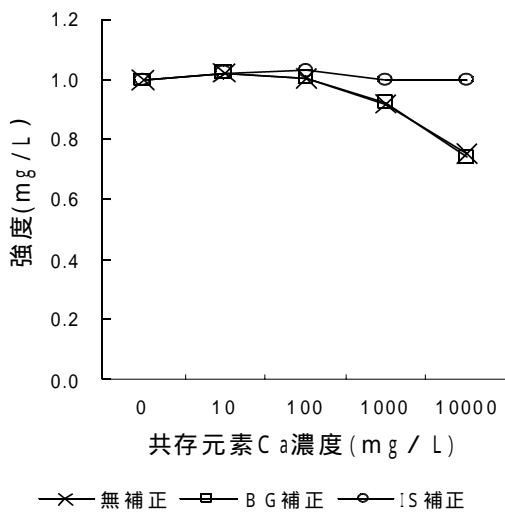


図7 B1mg/L溶液の発光強度に及ぼすCaの濃度別影響と補正(第一波長)

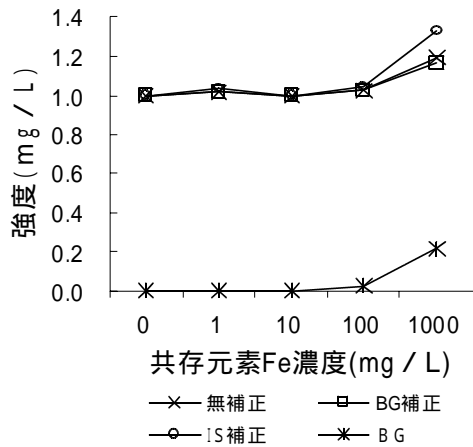


図8 B1mg/L溶液の発光強度に及ぼすFeの濃度別影響と補正(第一波長)

6 実試料への添加回収実験

廃棄物処分場の放流水・浸出水や廃棄物の溶出試験溶液で表5に示す共存元素を含む試料を用いて添加回収実験をおこなった。ほう素の添加量は環境基準値のB1mg/Lとした。本法で3回の繰り返し実験を行った結果を6表に示す。

表5 試験試料中の共存元素濃度(mg/L)

No	Na	K	Ca	Mg	Si	Al	Fe	Mn
1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
2	5	<1	13	3	<1	<1	<1	<1
3	8300	350	520	1000	3	<1	2	<1
4	220	50	700	<1	<1	1	1	<1
5	940	112	190	21	16	<1	<1	<1
6	45	33	700	<1	<1	<1	<1	<1
7	15	21	3400	77	95	200	170	9

日本分析学会の標準河川水JAC0032の測定値は0.062mg/Lで、認証値0.059±0.002mg/Lとの比は106%であった。

添加試料の平均回収率は無補正では81~98%であったが、内部標準補正法で測定した値は96~100%、変動係数1.4~3.1%で良好であった。また、内部標準法と標準添加法の測定値はほぼ一致していた。

まとめ

- ほう素のメモリー効果については、10mg/L溶液噴霧後、0.02mg/L以下までベースラインを低下させるに必要な蒸留水噴霧時間は12分であった。洗浄時間を60秒、予備洗浄を30秒として、試料と試料の間に検量線用ブランク溶液を測定しベースラインを補正することで0.02mg/L溶液を正確に測定できた。
- 酸の干渉については、塩酸、硝酸の影響は酸濃度0.5Mまでは5%以下であった。
- Fe及びMnの分光干渉については、Bの第一波長の測定で、Feは100mg/L、Mnは1000mg/Lまでの影響は、0.05mg/L以下であった。
- 共存元素(Ca 1%、Na 1%、K 1%、Mg 0.1%、Si 0.1%、Al 0.5%溶液)の影響は内部標準法で真値の100~108%以内で補正が可能であった。
- 実試料への添加回収実験を行なった結果、内部標準補正法で測定した値は96~100%、変動係数1.4~3.1%で良好であった。

表6 実試料の添加回収結果

測定波長：249.773

(n = 3)

検体名	補正方法	試料		ほう素添加試料			
		測定値 平均 mg/L	相対 標準偏差 %	添加量 mg/L	測定値 平均 mg/L	相対 標準偏差 %	回収率 %
1 精製水	無補正	0.00		1.00	0.98	4.9	98
	B G補正	0.00		1.00	0.98	4.9	98
	内標補正	0.00		1.00	0.99	1.8	99
	標準添加	0.00					
2 河川標準 (添加)	無補正	0.06	8.3	1.00	1.05	6.0	99
	B G補正	0.06	8.1	1.00	1.05	5.9	99
	内標補正	0.06	3.7	1.00	1.05	1.5	98
	標準添加	0.06	8.8				
3 浸出水A	無補正	3.32	7.7	1.00	4.12	6.9	81
	B G補正	3.31	7.7	1.00	4.12	6.9	81
	内標補正	4.10	4.0	1.00	5.06	1.4	96
	標準添加	4.10	4.1				
4 浸出水B	無補正	0.63	7.3	1.00	1.56	6.9	92
	B G補正	0.64	7.2	1.00	1.56	6.9	92
	内標補正	0.66	4.0	1.00	1.63	2.7	98
	標準添加	0.69	2.2				
5 浸出水C	無補正	2.44	5.4	1.00	3.38	7.5	94
	B G補正	2.44	5.4	1.00	3.37	7.6	94
	内標補正	2.58	1.1	1.00	3.58	3.1	100
	標準添加	2.63	10.3				
6 溶出水A	無補正	0.03	25.8	1.00	1.00	4.7	98
	B G補正	0.03	30.0	1.00	1.00	4.8	98
	内標補正	0.03	26.0	1.00	1.01	2.9	98
	標準添加	0.03	27.7				
7 1 M塩酸 抽出水B	無補正	0.40	6.4	1.00	1.23	3.7	84
	B G補正	0.38	6.3	1.00	1.22	4.0	84
	内標補正	0.45	8.2	1.00	1.41	2.8	96
	標準添加	0.46	11.3				

文 献

環境センター研究報告, 1, 17 - 25, (1993)

- 1) 北村秀樹, 杉前昭好, 中本雅雄: 誘導結合高周波プラズマ発光法による水中の微量ほう素の定量, 水質汚濁研究, 7(1), 23 - 29, (1984)
- 2) 西川雅高, 熊田玲子, 高野美代子: ルチン分析におけるICP発光分析法の問題点, 環境化学, 13(4), 780 - 796, (1993)
- 3) 貴田昌子, 野馬幸生: 廃棄物のICP発光分析による多元分析における主要元素の分光干渉, 広島県保健