

短報

圧力容器法を用いた底質中のヒ素・セレン・アンチモン分析法の検討

柏原学・土田大輔・石橋融子

底質中のヒ素・セレン・アンチモンの分析への圧力容器法（以下MWと表記）前処理と誘導結合プラズマ質量分析装置（以下ICP-MSと表記）の適用の可能性を明らかにすることを目的として、認証標準海底質および認証標準湖底質を用いて検討を行った。底質中のヒ素は、硝酸・塩酸を用いたMW前処理およびICP-MS測定により、認証値に近い値が得られた。底質中のセレンは、硝酸・塩酸・フッ酸を用いたMW前処理およびICP-MS測定では、認証値より高い値であったが、水素化物発生原子吸光法（以下HG-AASと表記）による測定で、認証値に近い値が得られた。底質中のアンチモンは、硝酸・塩酸または硝酸・塩酸・フッ酸を用いたMW前処理を行い、ICP-MSおよびHG-AASにより測定したが、分析値はいずれも認証値から外れた値であった。

[キーワード：底質、ヒ素、セレン、アンチモン、圧力容器法]

1 はじめに

環境省は、底質を水環境を構成する重要な要素であると位置付けており、底質の分析方法として底質調査方法¹⁾を示している。底質調査方法に記載されている金属分析法の前処理は、酸の添加と加熱分解による湿式分解法が中心である。湿式分解法は多くの金属に適用できる利点はあるが、加熱・濃縮・放冷に時間を要するという問題点がある。

2012年8月に底質試験方法が改正され、前処理方法に参考法として圧力容器法（以下MWと表記）が採用された。これは高周波分解装置を用いて加圧分解する方法であり、湿式分解法より短時間かつ簡便な実験操作で行えるという利点がある。また、測定方法として、原子吸光法以外に誘導結合プラズマ質量分析装置（以下ICP-MSと表記）が併記された。この方法は分析感度が高く、多くの金属元素を同時に測定できるという利点がある。さらに、近年では装置性能の向上により、これまでICP-MSでは測定が困難とされてきたヒ素（As）やセレン（Se）についても測定が可能となってきた²⁻⁵⁾。このことから、MWとICP-MSを組み合わせることにより、これまで一般的に行われてきた湿式分解法—原子吸光法と比較して、底質分析の時間短縮や分析効率の向上が期待できる。

MWおよびICP-MSの底質分析への適用可能性については、安部ら^{2,3)}が検討を行っている。しかし、これらの既往研究では、底質に標準物質を添加する添加回収試験によって評価している。一般に、添加回収試験では溶解した標準物質を底質に添加して分析を行い、回収率を評価する。したがって、底質分解溶液中の共存物質による妨害について

評価することは可能である。しかし、様々な形態で底質に含まれている金属類を全て分解分析することが可能であるかは不明である。

これまで、当研究所では共存物質を多く含む底質中のAs、Se、アンチモン（Sb）については、妨害の可能性を考慮し、全て水素化物発生原子吸光法（以下HG-AASと表記）で測定してきた。今回、底質試験方法にMW前処理とICP-MSが採用されたことから、これら3元素について、底質調査方法の適用範囲の可能性について検討する必要がある。

そこで本研究では、底質中に含まれるAs、SeおよびSb分析に対するMW前処理およびICP-MSの適用可能性について検討を行ったので、報告する。

2 方法

2・1 使用機器

ICP-MSはAgilent Technologies製 Agilent 7900を用いた。HG-AASは日立ハイテクサイエンス製 Z-5300を用いた。MW分解装置はマイルストーンゼネラル社製 ETHOS Oneを用いた。

2・2 使用試薬

底質分析の検討には、認証標準海底質（国立研究開発法人 産業技術総合研究所 計量標準総合センター製 NMIJ CRM 7302-a）および湖底質（同製 NMIJ CRM 7303-a）を用いた。認証値を表1に示す。

ICP-MS測定用硝酸（HNO₃）は関東化学 ウルトラピュア 硝酸 1.38を用いた。MW分解用HNO₃および塩酸

(HCl) は和光純薬 有害金属測定用を用いた。MW 分解用フッ酸 (HF) は和光純薬 超微量分析用を用いた。

ICP-MS 測定用混合標準液は Accu Standard 製 Accurate ICP-MS Quality Control Sample 2 Multi Element Standard 10mg/L を用いた。

ICP-MS 測定用内部標準液は和光純薬 ロジウム標準液 (Rh 1000)、レニウム標準液 (Re 1000) を用いた。

HG-AAS 測定用標準液は和光純薬 セレン標準液 (Se 1000) およびアンチモン標準液 (Sb 1000) を用いた。

2・3 前処理方法

四フッ化エチレン樹脂製高圧分解容器に認証標準底質を 0.1~0.5 g 入れ、HNO₃ 9 mL および HCl 2mL、または HNO₃ 9 mL、HCl 2 mL および HF 3 mL を加え⁶⁾、MW 前処理により表 2 に示すプログラムで分解した。その際、底質を十分に分解するために、内温の設定を 210℃ とした。また、加熱容器破損防止のため、緩やかに昇温を行った。

分解後の溶液の加熱操作を表 3 に示す。ただし、①加熱なしは加熱操作をしていないもの、②半液状は、分解溶液を四フッ化エチレン樹脂製ビーカーに入れ、180℃の熱板で加熱して HCl および HNO₃ を蒸発させ、乾固直前で加熱を停止したもの、および③乾固は、②の半液状物をさらに加熱し、底質調査方法にしたがって、蒸発乾固させたものを表す。また、各元素について、操作を実施した条件に○を記入した。

これらの操作により得られた溶液または析出物は、放冷後、HNO₃ 2 mL (または 1 mL) およびミリ Q 水 20 mL を加え、180℃の熱板上で 10 分間加熱して析出物を溶解し、放冷後ろ紙 5B (ADVANTEC) でろ過し、100 mL (または 50 mL) に定容した。前処理の操作条件について 3~5 検体繰り返し試験を行った。

2・4 測定方法

2・4・1 ICP-MS

ICP-MS による測定は As、Se および Sb について行った。前処理で得られた溶液を適宜希釈し、10 mL に定容後、HNO₃ 0.2 mL および内標準溶液 (ロジウム (Rh)・レニウム (Re) 各 10 μg/L) 1 mL を添加し ICP-MS 測定試料とした。ICP-MS 測定条件を表 4 に示す。

2・4・2 水素化物発生原子吸光法 (HG-AAS)

Se および Sb は、水素化物発生原子吸光法 (HG-AAS) についても測定を行った。Se 分析用試料については、前処理で得られた溶液を 120℃の熱板で加熱して HNO₃ を除去した。放冷後、HCl 5 mL を添加して、ミリ Q 水を加え

表 1 認証標準底質中の As、Se および Sb の認証値

項目	As	Se	Sb
海底質	22.1±1.4	0.61±0.07	1.22±0.05
湖底質	8.6±1.0	0.24±0.04	0.69±0.02

単位：mg/kg-dry

表 2 高周波分解装置の昇温プログラム

ステップ	時間(分)	出力(W)	内温(℃)
1	1:00	1000	50
2	1:00	0	30
3	20:00	1000	210
4	10:00	1000	210

表 3 分解に用いた酸および加熱操作方法

項目	酸	加熱操作	As	Se	Sb
海底質	HCl	① 加熱なし	○		
		② 半液状			○
	HNO ₃	③ 乾固	○	○	○
		② 半液状	○	○	○
	+HNO ₃ +HF	③ 乾固	○	○	○
		② 半液状			○
湖底質	HCl	② 半液状			○
		③ 乾固	○	○	○
	HCl	② 半液状	○	○	○
		③ 乾固	○	○	○
	+HNO ₃ +HF	③ 乾固	○	○	○
		② 半液状			○

表 4 コリジョン型 ICP-MS の測定条件

RF パワー	1550 W
プラズマガス(Ar)	15 L/min
キャリアガス(Ar)	1.05 L/min
サンプリング位置	8.0 mm
サンプル導入方法	ペリスタリティックポンプ
ネブライザタイプ	Micro Mist
イオンレンズモデル	x-レンズ
コリジョンガス(He)	4.3 mL/min
測定方法	内標準法

表 5 HG-AAS の測定条件

測定元素	ランプ波長	電流
Se	196 nm	12.5 mA
Sb	217.6 nm	10 mA

25 mL に定容して HG-AAS で測定した。Sb 分析用試料については、前処理で得られた溶液を 120°C の熱板で加熱して HNO₃ を除去した。放冷後、HCl 5 mL および 0.1 mol/L チオ尿素液 3 mL を添加して、ミリ Q 水を加えて 25 mL に定容して HG-AAS で測定した。測定条件を表 5 に示す。

3 結果および考察

3・1 As の検討結果

As の測定結果から認証標準底質中の含有量を算出し、認証値 (表 1) で除すことで認証値に対する比を得た。表 6 に示す。海底質の分解に HCl および HNO₃ を用いた場合、As 含有量測定値の認証値に対する比 (含有量の比) は加熱操作によらず 0.973~0.993 で標準偏差も小さく、認証値に近い結果であった (番号 1 および 2)。分解酸に HF を追加した場合、半液状の As 含有量の比は 1.074 と認証値に近い値であったが、乾固させた As 含有量の比は、0.122 と低い値であった (番号 3 および 4)。これは、As がフッ化物として揮散した可能性があると考えられる⁷⁾。

湖底質の分解に HCl および HNO₃ を用いた場合、As 含有量の比は 0.936 と認証値に近い結果であった (番号 5)。分解酸に HF を追加した場合、標準偏差が大きくなるか、または認証値に対する比が低下した (番号 6 および 7)。これは、海底質の場合と同様に As がフッ化物として揮散した可能性があると考えられる⁷⁾。

3・2 Se の検討結果

Se の測定結果から認証標準底質中の含有量を算出し、認証値 (表 1) で除すことで認証値に対する比を得た。表 7 に示す。海底質の分解に HCl および HNO₃ を用いた場合、As 含有量の比の傾向と異なり、Se 含有量の比は 3.413 となった (番号 1)。分解酸に HF を追加した場合、半液状の Se 含有量の比と標準偏差は高く、乾固するまで加熱すると Se 含有量の比は 0.055 と低かった (番号 2 および 3)。湖底質含有量の比は、1.333、1.401、0.112 と認証値から外れていた (番号 4~6)。

そこで、分析機器を ICP-MS から HG-AAS へ変更して検討した。結果を表 8 に示す。海底質の分解に HCl および HNO₃ を用いた場合、Se 含有量の比は、0.016 と低い値であった (番号 1)。分解酸に HF を追加した場合、加熱操作まで行くと、Se 含有量の比は 1.036 と認証値に近く、標準偏差も小さかった (番号 2)。しかし、分解酸に HF を追加して分解した場合、乾固するまで加熱すると、Se 含有量の比は 0.028 と小さくなった (番号 3)。湖底質の測定結果は、海底質の場合と同じ傾向であった (番号 4~6)。

分解酸に HF を追加して分解した場合、乾固まで加熱す

ると、Se 含有量の比は、0.028、0.017 と低い値であった (番号 3 および 6)。中里⁷⁾は、HF を用いた底質分解において、Se の損失の可能性を指摘している。これらの結果から、底質中の Se 分析では HF によるケイ酸化合物等の分解が必要であり、熱板加熱時に Se が揮散しないよう乾固させないこと⁷⁻⁹⁾が重要であることが分かった。

表 6 As 含有量測定値の認証値に対する比と標準偏差 (ICP-MS)

番号	底質	酸	加熱操作	比と標準偏差
1	海	A	①	0.973±0.021
2			③	0.993±0.029
3		B	②	1.074±0.032
4			③	0.122±0.105
5	湖	A	③	0.936±0.046
6			②	1.547±0.666
7		B	③	0.188±0.082

※酸の A は HCl+HNO₃、B は HCl+HNO₃+HF を示す。
※加熱操作の①は加熱なし、②は半液状まで加熱、③は乾固を示す。

表 7 Se 含有量測定値の認証値に対する比と標準偏差 (ICP-MS)

番号	底質	酸	加熱操作	比と標準偏差
1	海	A	③	3.413±0.037
2			②	1.630±0.164
3		B	③	0.055±0.012
4	湖	A	③	1.333±0.137
5			②	1.401±0.063
6		B	③	0.112±0.022

※酸の A は HCl+HNO₃、B は HCl+HNO₃+HF を示す。
※加熱操作の②は半液状まで加熱、③は乾固を示す。

表 8 Se 含有量測定値の認証値に対する比と標準偏差 (HG-AAS)

番号	底質	酸	加熱操作	比と標準偏差
1	海	A	②	0.016±0.036
2			②	1.036±0.085
3		B	③	0.028±0.023
4	湖	A	②	0.305±0.252
5			②	1.001±0.069
6		B	③	0.017±0.034

※酸の A は HCl+HNO₃、B は HCl+HNO₃+HF を示す。
※加熱操作の②は半液状まで加熱、③は乾固を示す。

3・3 Sbの検討結果

Sbの測定結果から認証標準底質中の含有量を算出し、認証値(表1)で除すことで認証値に対する比を得た。表9に示す。海底質の分解にHClおよびHNO₃を用いた場合、Sb含有量の比は0.318、0.287と低かった(番号1および2)。分解酸にHFを追加した場合、Sbの認証値に対する比は0.727まで向上したが、標準偏差が大きくなった(番号3および4)。湖底質の測定結果は、海底質の場合と同じ傾向であった(番号5~7)。そこで、分析機器をICP-MSからHG-AASへ変更して検討した。結果を表10に示す。いずれの分解条件においても、海底質のSb含有量の比は1.339~5.001と高くなった(番号1~3)。湖底質含有量の比は、4.238~13.48と高くなった(番号4~6)。したがって、今回検討した分析方法である、MW前処理およびICP-MSまたはHG-AASによる測定は、Sb分析に適用できなかった。

4 まとめ

認証標準底質を用いた今回の検討結果をまとめると以下の内容になる。

- ① As分析では、HClおよびHNO₃を用いたMW前処理およびICP-MS分析法が適用可能であった。ただし、HFを追加すると、認証値に対する比が低下、または標準偏差が大きくなった。
- ② Se分析では、HCl、HNO₃、HFを用いたMW前処理およびHG-AAS分析が適用可能であった。この際、HG-AASにて分析する前に酸除去のための加熱操作を行うとSeを損失するため、加熱操作は必要以上に行わないことが重要である。なお、ICP-MSで測定すると正の妨害を受け認証値に対する比が高くなる、または、再現性に乏しくなるため、今回検討した前処理条件とICP-MS測定は、Seの分析方法としては適用できなかった。
- ③ Sb分析では、HClおよびHNO₃またはHCl、HNO₃およびHFを用いたMW前処理、ICP-MSおよびHG-AASによる分析では、認証値を精度よく得ることはできなかった。

表9 Sb含有量測定値の認証値に対する比と標準偏差
(ICP-MS)

番号	底質	酸	加熱操作	比と標準偏差
1	海	A	②	0.318±0.031
2			③	0.287±0.034
3		B	②	0.727±0.970
4			③	0.725±0.967
5	湖	A	②	0.318±0.031
6		B	②	0.918±0.802
7			③	0.918±0.807

※酸のAはHCl+HNO₃、BはHCl+HNO₃+HFを示す。
※加熱操作の②は半液状まで加熱、③は乾固を示す。

表10 Sb含有量測定値の認証値に対する比と標準偏差
(HG-AAS)

番号	底質	酸	加熱操作	比と標準偏差
1	海	A	③	1.339±0.833
2		B	②	5.001±1.610
3			③	1.968±1.597
4	湖	A	③	13.48±10.10
5		B	②	6.715±4.031
6			③	4.238±1.400

※酸のAはHCl+HNO₃、BはHCl+HNO₃+HFを示す。
※加熱操作の②は半液状まで加熱、③は乾固を示す。

文献

- 1) 環境省水・大気環境局長通達：環水大水発第120725002号，2012.
- 2) 安部隆司ら：岩手県環保研センター年報，2，63-65，2002.
- 3) 安部隆司ら：全国環境研協会誌，29(3)，27，2004.
- 4) 明槻伸介ら：分析化学，57(8)，659-666，2008.
- 5) 村中健ら：分析化学，56(12)，1177-1181，2007.
- 6) EPA，METHOD 3052 Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices，<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3052.pdf>
- 7) 中里哲也：ぶんせき，7，352，2012.
- 8) 西村耕一ら：分析化学，21(1)，p.40~41，1972.
- 9) 上本道久ら：ICP発光分析・ICP質量分析の基礎と実際，オーム社，第1版，p.140，2008.

(英文要旨)

A Microwave Digestion System for the Analysis of Arsenic, Selenium and Antimony in Sediments

Manabu KASHIWABARA, Daisuke TSUCHIDA and Yuko ISHIBASHI

Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,

Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan

[Key words; sediment, arsenic , selenium , antimony , microwave digestion system]

In this study, a microwave digestion system and inductively coupled plasma mass spectrometry were applied to analyses of arsenic, selenium, and antimony in sediments. Two certified reference materials, marine and lake sediments, were used for evaluation of the analytical methods. The experimental results for arsenic were close to the certified values when the sediments were digested with nitric acid and hydrochloric acid. The experimental results for selenium were close to the certified values when the sediments were digested with nitric acid, hydrochloric acid, and hydrofluoric acid, and the digested solutions were analyzed by hydride generation atomic absorption spectrophotometry. The experimental results for antimony were notably lower than the certified values. Therefore, microwave digestion followed by inductively coupled plasma mass spectrometry or hydride generation atomic absorption spectrophotometry is not applicable to the analysis of antimony in sediments.