

# 広島県環境センター研究報告

第 1 号

BULLETIN  
OF  
HIROSHIMA PREFECTURAL RESEARCH CENTER  
FOR  
ENVIRONMENTAL SCIENCE

No. 1

1980

広島県環境センター

HIROSHIMA PREFECTURAL RESEARCH CENTER  
FOR  
ENVIRONMENTAL SCIENCE  
HIROSHIMA, JAPAN

# 目 次

## 報 文

木製粉じんが発生施設周辺及び一般環境へ及ぼす影響 大原真由美, 山重 隆, 瀬野尾有司, 麴池昭二三, 大本幸達 .....	1
---	---

ジルコニウム共沈—原子吸光法による海水中のCr, Fe, Mnの定量 新宮原英子 .....	6
---	---

高周波アルゴンプラズマを使用した発光分析法 —水試料についての基礎的検討— 村上 剛, 貴田晶子 .....	10
--	----

## ノ ー ト

フェノール類の定量(第1報) 蔭イオン交換樹脂を用いた前処理法について 白根義治 .....	19
--	----

## 資 料

ボイラーにおける窒素酸化物排出量調査 多田納力, 藤本修身 .....	22
--	----

大気上層風調査の解析 —パイボール観測からの気象要素の計算プログラム— 大原真由美, 大本幸達 .....	25
---	----

悪臭の官能試験法に関する研究(第1報) —無臭室法について— 松下数男, 多田納力, 榎 正司 .....	33
---	----

河川の自浄作用に関する研究(第1報) —黒瀬川における自浄作用について— 信宗正男, 妹尾正登, 橋本敏子, 中井美代子, 松永昭二 .....	38
--	----

呉, 広湾の底泥汚染 清木 徹, 伊達悦二, 橋本敏子 .....	44
--------------------------------------	----

産業廃棄物中の油分の検定方法について 野馬幸生, 貴田晶子, 青森圭一, 村上 剛 .....	55
--	----

大気汚染の短期予測 —翌日のオキシダント最高濃度の予測について— 瀬戸信也, 笹倉兼夫 .....	58
---	----

Investigation of Hydrocarbons Emission in Stack Gas  
 ..... Tsutomu Tatano, Kazuo Matsushita, Osami Fujimoto and Taiji Itoh ..... 68

Studies on Olfactory Measurement of Odors. II. On the Olfacto-meter Method,  
 the Triangle Odor Bag Method and the Odorless Chamber Method  
 ..... Kazuo Matsushita, Tsutomu Tatano, Taiji Itoh and Osami Fujimoto ..... 72

The Benthic Community in Kure Bay, Hiro Bay and Fukuyama Bay  
 ..... Miyoko Sakaki ..... 79

Circumstances of Industrial Wastes for the Last Two Years in the View of Lending  
 Test Results ..... Akiko Kida, Yukio Noma and Tsuyoshi Murakami ..... 87

**Reviews**

Recent Aspects for Diagenetic Models of Organic Matter in Marine Sediments  
 ..... Tohru Seiki ..... 93

広島県環境センター研究報告(第1号) 正誤表

頁	図・表・行	誤	正
目次	上から 12行目	陰イオン	陰イオン
56	右下から 9行目	0.781	0.871
57	右上から 11行目	7,000	7.700
62	右上から 15行目	関係地方	関東地方
64	左下から 14行目	円筒ろ紙捕集ばいじん, ろ紙ごと低温	円筒ろ紙捕集ばいじんはろ紙ごと低温
66	右上から 8行目	ばいじん粒子を帯電, 集じん電極	ばいじん粒子に荷電し集じん電極
74	左下から 11行目	$\gamma$ -ウシデカラクトン,	$\gamma$ -ウンデカラクトン,
84	Table III 左下から 5行目	<i>sp.p.</i>	<i>spp.</i>
94	左下から 2行目	チメオニン	メチオニン
94	左下から 1行目	生じるる	生じる
94	Fig. 2 上	Depth	トル
96	左上から 5行目	2	2.2
100	右下から 4行目	底泥水	底層水

(報文)

## 木製粉じんが発生施設周辺及び一般環境へ 及ぼす影響

大原真由美, 山重 隆, 瀬野尾有司\*,  
藕池昭二三\*\*, 大本幸達

### Effect of Wood Dust in the Vicinity of a Group of Saw Mills

Mayumi OOHARA, Takashi YAMASHIGE, Yuji SENOH\*,  
Akifumi MOCHIIKE\*\*, and Yukisato OHMOTO

In Hiroshima, there are many saw mills. No investigation has been made as yet concerning the effect of wood dusts on the city environment. We investigated the wood dust effect in the neighborhood of an area in which nine saw mills are located. The period of investigation was from September 1 to December 1, 1977. The nine sampling points were chosen: one reference point, four inside the saw mill area, two at spots 100 m away, and two at spots 300 m away from the group of saw mills. Suspended particulate matter were collected, over a 7-hour period for each collection, five times when the mills were in operation and three times when they were closed. A 30-day dustfall was collected once a month from September to November. The concentrations of those collections and their weight loss on the low temperature plasma ashing were analyzed. The following results were obtained.

Inside the saw mill area and in the close neighborhood of the workshops where machines produce wood dusts, the concentration of the suspended particulate matter was 300-2000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  and the concentration of the dustfall was 10-30 t/km<sup>2</sup>/30 days. Wood dust is dispersed from the saw mills by wind as follows: at the spots 300 m away from the group of the saw mills, suspended particulates of 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  and dustfall of 1 t/km<sup>2</sup>/30 days. In particular, when the wind direction is mainly SE, suspended particulates are dispersed as much as 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  at spots 300 m away. (Received May 4, 1978)

#### 1. 緒 言

粉じん発生施設については、現在、コークス炉、破碎機等が大気汚染防止法により規制されているが、未指定の粉じん発生施設から発生する粉じんに関して、その濃度や環境への影響の報告はあまりない<sup>1,2)</sup>。今回我々は、木製材工場が9社存立している地域を調査対象とし、これ

らの工場内の粉じん発生施設周辺の粉じん濃度状況と、その粉じんの環境への影響を調べた。その際、工場群の操業時と非操業時、及び工場群の影響のない場所との比較を行い、また、木製粉じんであることを裏づけるために灰化減量を求め、これらを検討し、木製粉じんの飛散状況を明らかにしたので報告する。

\* 廿日市保健所 Hiroshima Prefectural Hatsukaichi Health Center

\*\* 大気保全課 Air Quality Division, Hiroshima Prefecture

## 2. 試料採取

### 2.1 採取地点

調査対象の木工製材工場群は、海岸沿に位置し、周囲には住宅地域が広がっている。調査は、Fig1及び2に示す9地点で行った。なお、対照地点として、工場群から北西約3kmの地点(No.9)を選んだ。

Fig. 2において、No.1, 2, 4地点は粉じん発生施設等からの粉じん排出飛散状況をは握するためのもので、集

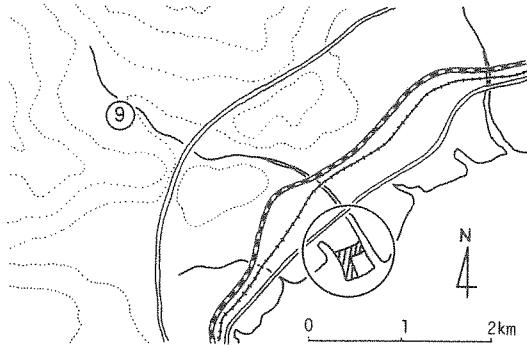


Fig. 1. Sketch map of sampling area in Hiroshima.  
▨: Mills, ⑨: The reference point.

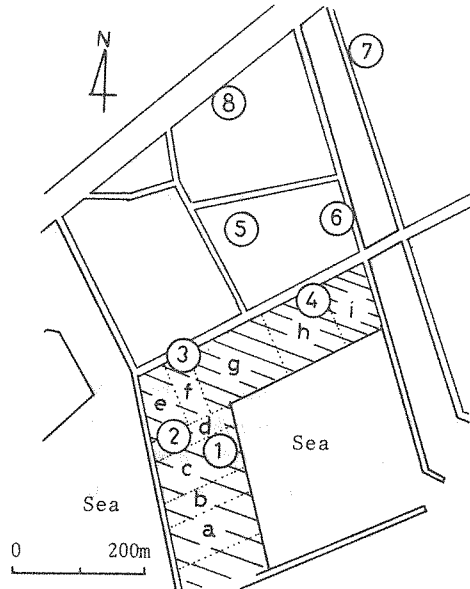


Fig. 2. Sketch map of sampling points.  
a~i: Mills, ①~⑨: Sampling points.

じん装置であるサイクロンから、およそ5m離れた位置にある。No.3は工場の敷地境界線上にあり、粉じんの環境への飛散状況をは握するために選定した。工場周辺の環境状況をは握するために、工場敷地境界から約100m離れた場所に2地点(No.5,6)、約300m離れた場所に2地点(No.7,8)を選定した。

### 2.2 採取方法

2.2.1 浮遊粉じん：ハイボリウム・エア・サンブラ(紀本電子製)に、ガラス繊維ろ紙(東洋ろ紙製, GB-100R)を装着して、7時間捕集した。

なお、調査にあたっては、工場群の操業中と非操業中の状況を比較するため、操業中(1977年10月12日, 13日, 14日, 15日, 17日)5回、非操業中(10月14日夜間, 16日, 17日は昼間)3回、試料を採取した。

2.2.2 降下ばいじん：口径11cm, 高さ20cmの円筒型のガラス製ジャーに、鳥よけを付け、1か月間放置する方法で3回(1977年9月, 10月, 11月)試料を採取した。なお、容器内には、あらかじめ、0.01M  $\text{Cu SO}_4$  溶液1mlと蒸留水300mlを加えておいた。<sup>3)</sup>

### 2.3 風向風速

自記風向風速計(光進電機MV-100C)を用いて期間中(9月1日~12月1日)の風向風速をNo.7地点で測定し、毎正時の風向風速を読みとった。

## 3. 分析方法

### 3.1 浮遊粉じん

ろ紙上の浮遊粉じんの重量と、低温灰化法による灰化減量(柳本製作所LTA-154)を求めた。

### 3.2 降下ばいじん

1mmふるいで粗大ごみを除いた後、3 $\mu$ の酢酸セルロースろ紙(東洋ろ紙製 TM300)で、不溶解性物質と、溶解性物質を分離し、文献4の方法でそれぞれの重量を測定した。また、この試料について低温灰化法による灰化減量を求めた。

## 4. 結果及び考察

### 4.1 浮遊粉じん

調査結果のうち、工場群から風が吹いてきた日を選び平均した粉じん量とその灰化減量及びその時の風配図をFig.3に示した。

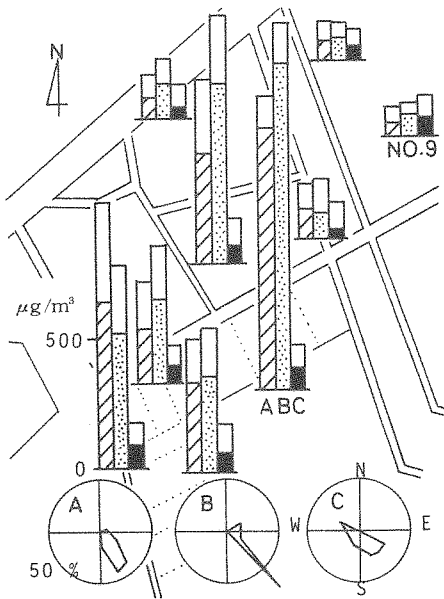


Fig. 3. Comparison of the suspended particulate concentration and its weight loss on low temperature ashing at nine sampling points. A: Mills in operation, B: 15 Oct. when the wind direction is mainly SE, C: Mills not in operation.

▨, ▩, ■: Weight loss, □: Ash.

各測定点について操業中(A)と非操業中(C)の粉じん量の違いを比較してみると、対照地点のNo.9は、ほぼ一致しているが、他の8地点では、明らかに操業日の粉じん量が多いことがわかる。Bの10月15日は、SEの風が主となり特に粉じん量が多くなった。

そこで、この粉じん量の違いを比較してみると、Fig. 4のようになる。

休業日の、No.9地点に対する粉じん量の比(a)は、施設周辺は多少高めであるが、全地点で $1 \pm 0.2$ で、大差は認められなかった。

しかし操業日の、No.9地点に対する粉じん量の比(b)は、施設周辺で5~10倍、環境測定点である、No.7, 8地点では2倍程度であった。また各地点での、休業日に対する操業日の粉じん量の比(c)も、同様な傾向であった。

次にこれらの粉じんの灰化減量の割合をFig.5に示す。

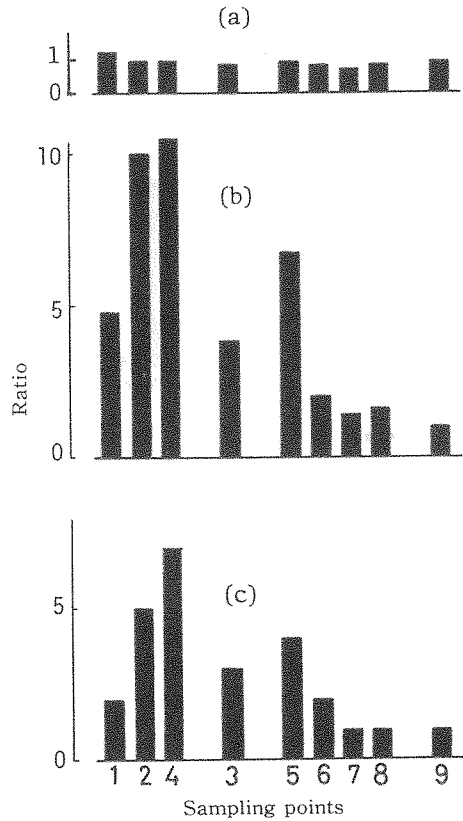


Fig. 4. Concentration ratios of suspended particulates at nine sampling points. (a) Ratio each point to no.9 not in operation. (b) Ratio each point to no.9 in operation. (c) Ratio in operation to not in operation at each sampling point.

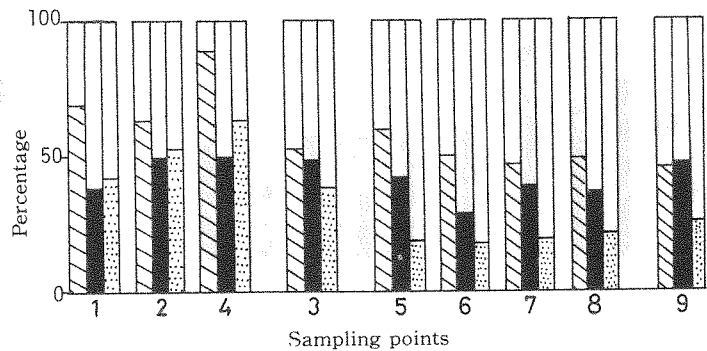


Fig. 5. Percentage of weight loss on low temperature ashing in suspended particulates.

▨: in operation, ■: not in operation, ▩: 16 Oct. when the wind direction is mainly between N and E.

操業日の灰化減量は、休業日の灰化減量より明らかに多い。この操業日の灰化減量の増加は、工場群に由来する木製粉じんの影響を直接受けたものと考えられる。また、このことは、10月16日のN~Eの風が吹き、明らかに環境測定点に工場群の木製粉じんの影響がないと考えられる日の灰化減量が、No.5~9地点で総じて20%前後の低い値になっていることから容易に推察できる。

一方、木くずだけを分析すると、灰化減量は95%となり、操業時の浮遊粉じん量の増加が、工場群の排出木製粉じんのみによるものであるとすれば、操業時と非操業時の浮遊粉じん量の差から、操業日の灰化率が概ね計算できるはずである。そこで、

$$Ac = \frac{(D_1 - D_2) \times 0.95 + B_2}{D_1} \times 100$$

- Ac: 計算灰化率 (%)
- D<sub>1</sub>: 操業時の浮遊粉じん量 (μg/m<sup>3</sup>)
- D<sub>2</sub>: 非操業時の浮遊粉じん量 (μg/m<sup>3</sup>)
- B<sub>2</sub>: 非操業時の灰化減量 (μg/m<sup>3</sup>)

から、計算灰化率 (Ac) を求め、結果を Fig.6 に示した。

No.2, 3, 5地点以外は、分析灰化率 (Aa) と Ac がほぼ等しく、これらの地点での浮遊粉じん量の増加は、工場群からの木製粉じん起因していることがわかる。No.2, 3, 5地点では Ac > Aa となり、木製粉じんのみならず、他因子の関与を示している。これは、工場群内の道路の舗装が不十分で、No.2, 3地点は、工場群内での運搬車両の往来による地上じんの巻き上げを受けやすい位置にあり、これらが影響したと思われる。

以上のように、工場が操業を開始すると、サイクロン周辺の浮遊粉じん量は、約 900 μg/m<sup>3</sup> となり、発生

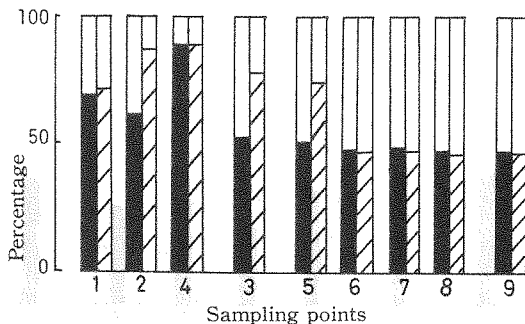


Fig. 6. Comparison between the analytical and calculated weight loss percentage on low temperature ashing.

■: Analytical weight loss (Aa), ▨: Calculated weight loss (Ac).

設から離れた敷地境界でも約 300 μg/m<sup>3</sup> に達する。また風向によりその影響度は大きく異なるが、300 m離れた地点でも、工場群から約 20 μg/m<sup>3</sup> の浮遊粉じんが、風により運ばれている。特に、Fig.3の10月15日の結果のように、風向きによっては、工場群から100 m離れたNo.5地点で 800 μg/m<sup>3</sup>、300 m離れたNo.8地点でも非操業時に比し、100 μg/m<sup>3</sup> の浮遊粉じんが飛散してきていることがわかった。

#### 4.2 降下ばいじん

調査期間中の風配図は、各月共類似していたため、これらの結果の平均を Fig.7 に示した。

Fig.7からわかるように、工場敷地内のNo.1, 2, 4地点は、極端に降下ばいじん量が多く、対照地点のNo.9の30~70倍もある。敷地境界のNo.3地点は15倍、No.5, 6地点は4, 7倍、No.7, 8地点は、2, 3倍である。

不溶解性物質の灰化減量は、Fig.8のようで、対照地点のNo.9が、0.10 t/km<sup>2</sup>/30日であるのに対し、No.1~8地点は、それぞれ、30, 40, 7, 12, 0.7, 2, 0.2, 0.5 t/km<sup>2</sup>/30日であった。

一方、降下ばいじん中の1 mm以上の粗大木片は、Fig.9のようであり、敷地境界線のNo.3地点では、平均0.8

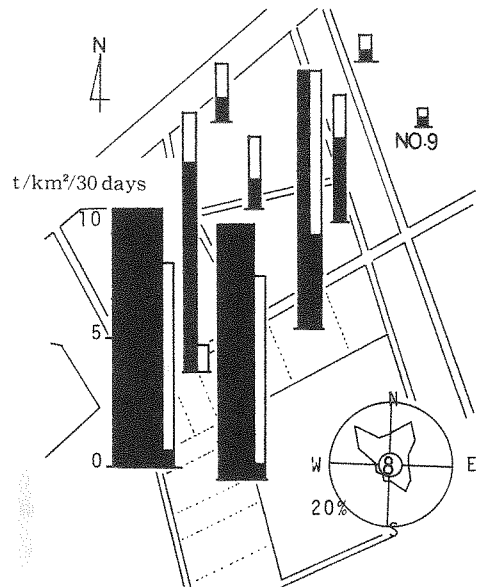


Fig. 7. Dustfall concentration and its weight loss on low temperature ashing at nine sampling points.

■: Weight loss, □: Ash.

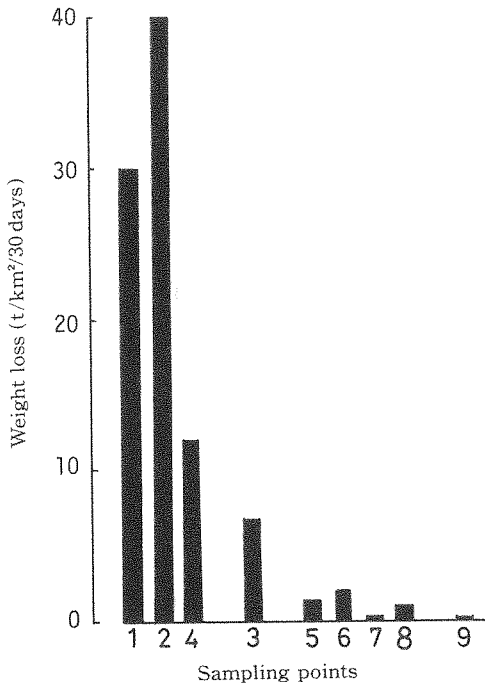


Fig. 8. Weight loss on low temperature ashing of the water-insoluble component in dustfall.

t/km<sup>2</sup>/30日であるのに対して、環境測定点であるNo. 5～9地点では、全く存在しなかった。

以上のことから、1mm以上の木くずは、工場敷地外に飛散することはないが、それ以下のばいじんは、No. 5, 6地点に影響を及ぼし、300m離れた地点にも、風向風速の条件によっては、対照地点の数倍の降下ばいじんが運ばれてくる。

### 5. ま と め

今回の木工製材工場群からの粉じん調査の結果、粉じん発生施設の近辺では、300～2,000 μg/m<sup>3</sup>の浮遊粉じんや、10～30 t/km<sup>2</sup>/30日の降下ばいじんが存在し、これらが数百m離れた地域まで飛散し、周辺の一般環境に影響を与えている。その影響度は風向、風速の条件により大きく左右されるが、300m離れた地点で、20 μg/m<sup>3</sup>の浮遊粉じんや、1 t/km<sup>2</sup>/30日の降下ばいじん

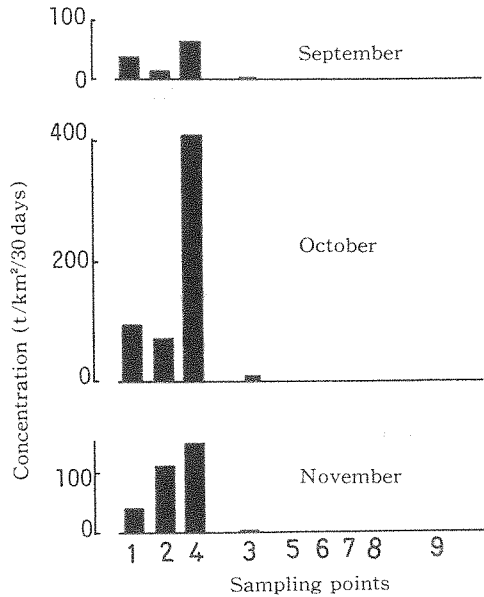


Fig. 9. Concentration of particles above 1 mm diameter in dustfall.

が運ばれてくる。特にSEの風が主になる場合には、100m離れた地点で800 μg/m<sup>3</sup>、300m離れた地点で100 μg/m<sup>3</sup>の浮遊粉じんが工場群から飛散してくることがわかった。このことは、灰化減量の試験結果からも裏づけられた。

本研究の一部は、環境庁の委託調査費によった。

### 文 献

- 1) 愛知県環境保健部大気課，“粉じん排出濃度調査報告書”，1974年3月。
- 2) 環境庁・岐阜県，“粉じん排出濃度調査報告書”，1976年3月。
- 3) 大気汚染研究全国協議会第2小委員会，“大気汚染の測定”，コロナ社，東京，1962，p. 34。
- 4) 環境庁大気保全局大気規制課編，“環境大気調査測定方法等指針”，東京，1976，p. 104。



# ジルコニウム共沈-原子吸光法による海水中の Cr, Fe, Mn の定量

新宮原 英子

## Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Cr, Fe, and Mn in Sea Water by the Zirconium Hydroxide Coprecipitation Method

Eiko SINGŪBARA

The determination of trace amounts of cations (Cr, Fe, and Mn) coprecipitated with zirconium hydroxide was studied by the method of atomic absorption spectrophotometry.

To an acidified solution (500 ml) was added 1.5 ml of a 3.5% zirconium hydroxide solution (containing 15 mg of zirconium), and the pH was adjusted to 9.5 with ammonia water. The precipitate was filtered through a 0.45  $\mu\text{m}$  millipore filter (HAWP type). To the precipitate, 2 ml of HCl and 2 ml of  $\text{HNO}_3$  were added, and the dissolved content was heated to dryness. Then the residue was redissolved in 0.5 N-HCl and the solution was made up to 10 ml. The aliquot was analyzed by means of atomic absorption spectrophotometry.

Various foreign ions such as  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , and  $\text{Mg}^{2+}$  did not interfere the analysis.

Three sea-water samples of Hiroshima Bay were analyzed. The results in  $\mu\text{g}/500\text{ ml}$  are: Cr (0.24, 0.15, 0.18), Fe (12.0, 14.5, 14.5), Mn (4.50, 4.65, 5.13). The average recoveries of 5  $\mu\text{g}$  each of Cr, Fe, and Mn added to each of the three samples are  $100\pm 2\%$ ,  $99.0\pm 3\%$ ,  $99.8\pm 0.4\%$ , respectively.

(Received May 10, 1979)

### 1. 緒 言

海水中の微量金属を迅速かつ正確に測定することは、海域汚染の研究に重要な意義を持っている。なかでも、Fe, Mnについては富栄養化の研究に関連して測定法の確立が望まれてきている。<sup>1)</sup> これらの金属元素の測定は原子吸光法を中心に進められているが、海水中には多量の塩類が含まれており、直接フレイム原子吸光法で測定することは困難である。微量元素を共存成分から分離濃縮する方法としては、ジチゾン、ジエチルジチオカルバミン酸塩などのキレート試薬を加えてキレート化合物を作り有機溶媒で抽出する方法や、イオン交換樹脂で特定

のイオンを捕捉する方法、FeやAlなどを共沈剤としてアルカリ性で沈澱分離する方法などが知られている。<sup>2,3)</sup> しかし、海水中の微量のCr, Fe, Mnについて単独には前述の方法で分析可能であるが、三元素を同時に分離濃縮し分析する方法はあまり検討されていない。そこで、最近As, Cd, Pbなどについての実用性が報告されているジルコニウムを共沈剤として沈澱分離する方法<sup>4,5)</sup> がCr, Fe, Mnについても有効ではないかと考え、種々の条件について検討するとともに海水試料に応用したところ満足な結果が得られたので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 装置

原子吸光光度計：日本ジャーレルアッシュ製AA-781型原子吸光光度計に10cmスリットバーナーを取り付け、空気—アセチレン炎を使用した。光源は浜松テレビ製ホローカソードランプを使用し、測定波長はCrは357.9 nm, Feは248.3 nm, Mnは279.5 nmを用いた。

ろ紙：ミリポア社製ろ紙HAWP（孔径0.45 μm、直径47mm）を3N-HCl溶液で煮沸したのち水で洗浄し風乾して用いた。

### 2.2 試薬

Cr標準原液（1,000 μg/ml）：和光純薬製標準試薬重クロム酸カリウム（99.99%）2.828 gを2N-HClの10 mlに溶かし、10%のL-アスコルビン酸の少量で三価に還元後、水で1 lとした。

Fe標準原液（1,000 μg/ml）：和光純薬製特級硫酸第一鉄（7水塩）4.978 gを塩酸5 mlに溶かし水で1 lとした。

Mn標準原液（1,000 μg/ml）：関東化学製金属マンガン（99.99%）1.000 gを少量の硝酸で溶解し沸騰水浴上で蒸発乾固したのち塩酸5 mlで溶かし水で1 lとした。

ジルコニウム溶液（Zr：10 mg/ml）：和光純薬製特級オキシ塩化ジルコニウム3.53 gを水に溶かし100 mlとした。

その他の試薬：すべて市販の原子吸光分析用試薬を用いた。

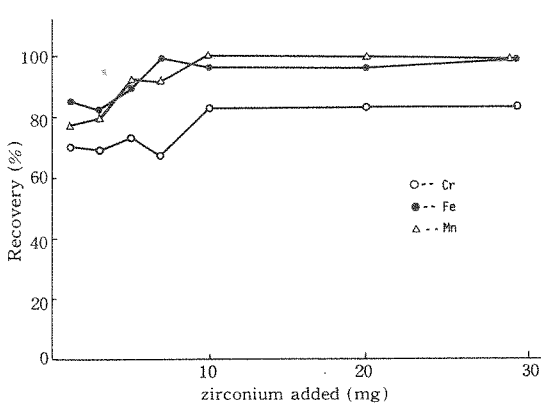


Fig. 1. Relation between added amounts of zirconium and recovery of Chromium, Iron and Manganese

水：イオン交換水を用いた。

### 2.3 標準操作

塩酸でpH 1以下とした試料溶液500 mlにジルコニウム溶液1.5 mlを加え、pHメーターを用いてアンモニア水（1：1）でpHを9.5に調整して水酸化ジルコニウムの沈澱を生成させ、十分熟成させた後、吸引ろ過装置でろ別した。ろ紙上の沈澱は少量の希アンモニア水（pH 9.5）で洗った後、容量50 mlのコニカルビーカーにろ紙ごとに移し、HCl 2 mlとHNO<sub>3</sub> 2 mlを加え、加熱分解後はほとんど乾固させた。残渣を0.5 N-HClに溶かし10 mlとし、この溶液を原子吸光光度計で測定した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 ジルコニウム添加量の影響

Cr, Fe及びMn各5 μgを含む塩酸酸性の溶液の500 mlにジルコニウム溶液を0.1~3 ml（ジルコニウムとして1~30 mg）の範囲で加え、2.3の操作により捕集量を測定し、結果をFig. 1に示した。Fig. 1から、いずれの元素もジルコニウム10 mg以上の添加で一定かつ最大の捕集率を示すことがわかった。以上の結果からこれらの元素を同時捕集するには、安全性を考慮してジルコニウム15 mgすなわち、ジルコニウム溶液1.5 mlを用いることとした。

### 3.2 pHの影響

各元素5 μgを含む試料溶液について2.3の方法で共沈時のpHを3~11に変化させた場合の捕集率を調べ、pHと捕集率の関係をFig. 2に示した。

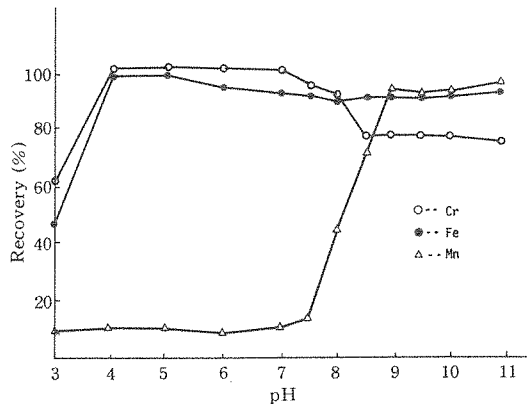


Fig. 2. Relation between pH and Recovery of Chromium, Iron and Manganese

その結果、FeはpH4~11、MnはpH9~11では完全に捕集された。しかし、CrについてはpH4~7で捕集率が最も高かったが、pH8.5~11の間でも一定の捕集率(80%)を示した。今回は三元素を同時に捕集するためpHを9.5に調整してこれらの元素の捕集誤差を調べた。10回のくり返し試験による捕集率及び、変動係数はそれぞれCrは80%、3.0%、Feは98%、2.5%、Mnは100%、1.5%で、Crについても変動係数は非常に小さく、この条件で三元素とも同時に精度よく捕集できることがわかった。

### 3.3 検量線の作成

1~10 µgのCr、Mn、1~50 µgのFeについて、2.3に従って操作し、ピーク高を求め検量線を作成した。その結果Fig. 3にみられるようにこれらの濃度の範囲内で各元素の濃度とピーク高の間に直線関係が得られた。Fe、Mnについては、ろ紙及び試薬によると思われるブランク値が認められたが、10回のくり返し試験でFeは平均2.0 µg、変動係数5.0%、Mnは0.2 µg、4.0%と一定であった。Crについてはブランク値はほとんど認められなかった。

### 3.4 共存イオンの影響

Cr、Fe及びMn各5 µg に対して種々のイオンを共

存させ2.3の方法で操作した場合の共存イオンの影響をTable Iに示した。

三元素とも回収率は100(±6)%であり、共存イオンによる影響はほとんどないものと考えられる。また、海

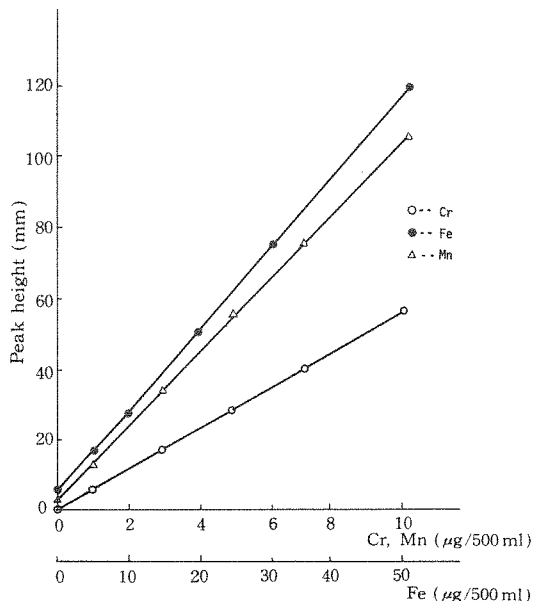


Fig. 3. Calibration curves of Chromium, Iron and Manganese

Table I. Effects of diverse ions on the determination of Chromium, Iron and Manganese

Diverse Ion	added (µg)	Cr		Fe		Mn	
		found (µg)	relative error (%)	found (µg)	relative error (%)	found (µg)	relative error (%)
Al <sup>3+</sup> : AlCl <sub>3</sub>	1000	4.80	-4.0	5.15	+3.0	4.90	-2.0
As <sup>3+</sup> : NaAsO <sub>2</sub>	1000	5.30	+6.0	5.09	+1.8	4.89	-2.2
Ca <sup>2+</sup> : CaCl <sub>2</sub>	10000	5.20	+4.0	5.20	+4.0	4.89	-2.2
Cd <sup>2+</sup> : CdCl <sub>2</sub>	1000	4.98	-0.4	5.00	0.0	5.10	+2.0
Cl <sup>-</sup> : NaCl	9000000	4.88	-2.4	5.01	+0.2	4.81	-3.8
Cr <sup>6+</sup> : K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1000	-	-	5.25	+5.0	5.10	+2.0
Cu <sup>2+</sup> : CuCl <sub>2</sub>	1000	4.75	-5.0	5.00	0.0	4.85	-3.0
Fe <sup>3+</sup> : FeCl <sub>3</sub>	1000	5.30	+6.0	-	-	5.05	+1.0
K <sup>+</sup> : KCl	10000	4.86	-2.8	4.99	-0.2	4.90	-2.0
Mg <sup>2+</sup> : MgCl <sub>2</sub>	10000	5.14	+2.8	5.05	+1.0	4.90	-2.0
Mn <sup>2+</sup> : MnCl <sub>2</sub>	1000	5.05	+1.0	5.23	+4.6	-	-
Na <sup>+</sup> : NaCl	6000000	4.80	-4.0	4.90	-2.0	4.95	-1.0
Ni <sup>2+</sup> : NiCl <sub>2</sub>	1000	5.07	+1.4	5.06	+1.2	5.10	+2.0
Pb <sup>2+</sup> : Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1000	4.85	-3.0	5.00	0.0	4.98	-0.4
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> : NaHPO <sub>4</sub>	1000	4.78	-4.4	5.01	+0.2	5.00	0.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1000	5.06	+1.2	4.99	-0.2	4.90	-2.0
Zn <sup>2+</sup> : Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1000	5.01	+0.2	5.00	0.0	5.10	+2.0

Cr, Fe, Mn taken : 5.00 µg

Table II. Recovery of Chromium, Iron and Manganese in 500 ml Sea Water

	Sample	Concentration ( $\mu\text{g}/500\text{ ml}$ )	Added ( $\mu\text{g}/500\text{ ml}$ )	Found ( $\mu\text{g}/500\text{ ml}$ )	Recovery (%)
Cr	1	0.24	5.00	5.20	99.0
	2	0.15	5.00	5.10	99.0
	3	0.18	5.00	5.30	102
Fe	1	12.0	5.00	17.0	100
	2	14.5	5.00	20.0	102
	3	14.5	5.00	19.0	97.4
Mn	1	4.50	5.00	9.45	99.4
	2	4.65	5.00	9.70	100
	3	5.13	5.00	10.2	100

水は高濃度の塩溶液であるので、試料溶液を0.01~3%のNaCl溶液として標準操作を行い回収率を検討したが、Crは95~100%、Feは93~105%、Mnは100~105%であり、海水程度のNaCl濃度による影響はほとんどみられなかった。

### 3.5 海水試料の分析

広島湾内で採取し塩酸酸性で保存した試料500mlにCr, Fe及びMn各5 $\mu\text{g}$ を添加したものと海水のみ500mlについて2.3の操作に従って共沈捕集し、海水中の存在量と回収率を求めた。結果をTable Iに示す。標準添加回収率はいずれも97~102%であり、本法は海水中のこれらの元素の分離濃縮法として有効と考えられる。

## 4. 結 言

海水のように多量の塩類を含む試料中の微量元素を分析するための前処理法として水酸化ジルコニウムによる

共沈濃縮法を検討した。結果は次のとおりである。

- (1) 微量のCr, Fe及びMnに対してジルコニウム塩は優れた共沈能力をもつ。
- (2) 本法は少量の試薬と簡単な操作ですみ、簡易性、迅速性、経済性からルーチン分析法として適しているものと思われる。
- (3)  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  や  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  などのイオンは共沈に関与しないので海水試料中の多量の共存塩による妨害を除くことができる。

## 参 考 文 献

- 1) 柳田友道, “赤潮”, 講談社, 東京, 1976.
- 2) 小山忠四郎, 半田暢彦, 杉村行勇, “湖水・海水の分析”, 講談社, 東京, 1972, pp. 266-274.
- 3) 高橋武雄, “超微量成分分析3”, 産業図書, 東京, 1972, pp. 9-22.
- 4) 吉村 垣, 分析化学, 22, 1346 (1973).
- 5) 佐藤 彰, 斉藤憲光, 分析化学, 25, 663 (1976).

# 高周波アルゴンプラズマを使用した発光分析法 —水試料についての基礎的検討—

村上 剛, 貴田晶子

## Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma Discharges. Basic Research for the Determination of Heavy Metals in Water Samples.

Tsuyoshi MURAKAMI and Akiko KIDA

Basic research was performed for the simultaneous determination of a number of heavy metal elements in a water sample by emission spectrometry with inductively coupled plasma discharges (ICP). Nine elements (Hg, Cd, Pb, As, Cr, Cu, Zn, Fe and Mn) whose water quality standards are specified by Water Pollution Control Law were studied. The results are as follows:

1. For sea-water samples, Na, Mg and Ca give positive errors; the order of interference is  $Mg > Ca > Na$ . Additionally, high salinity affects the amount of sample injection; thus, the detectability of the above elements is reduced. It is necessary to adjust the standardized matrix and to correct errors from the amount of the interfering ions.

2. The determination limits in  $\mu\text{g/ml}$  based on deionized water are as follows; Hg 0.6; Cd, Cr, Zn, and Fe 0.008; Pb 0.08; As 0.1; Cu 0.01; Mn 0.004.

3. Both Mn and Fe can be determined directly. For other elements, however, some concentration techniques are necessary, because the instrumental sensitivity is not enough for those samples. If many elements can be concentrated simultaneously, they may be analyzed successfully at the same time.

4. The instrumental sensitivity is low for Hg and As. The large interference from co-existing elements prevents ordinary methods from being utilized. Mercury should be atomized by reduction and As should be generated metal hydride, respectively, and then they should be injected to ICP.

(Received May 19, 1979)

### 1. はじめに

発光分光分析は、同時に多元素の定性、定量ができるため、古くから分析手法の確立が試みられている。しかし、共存元素の影響を強く受け、又標準試料の調整も難しいなどの問題があるため、原子吸光法に比べるとその普及は非常に遅れている。このような中で、最近、アルゴンプラズマを使用した発光分析法が注目を集めている。

これはアルゴンの高温電離気体中に試料溶液を導入して発光させるもので、溶液を構成している元素が主成分であるため標準試料が作りやすい、直線性を示す濃度範囲が広い、同一条件下で同時に多元素の分析ができる、プラズマ温度が高いため分析可能な元素の幅が広い、炎を使用した原子吸光法と同等かあるいはそれ以上の感度を持っているなどの長所があるとされている。かかる長所が生かされれば非常に有用な分析手段となることが期

待されるが、まだ歴史が浅く十分な検討がなされていない現状にある。そこで、水試料を対象にアルゴンプラズマによる発光分光法の基礎的な検討を行った。

## 2. 実験方法及び結果

### 2.1 装置(ICP)

島津製作所 ICPQ-100 型を使用した。この装置は高周波プラズマ発光部、高周波電源、分光器、測光装置の4つの部分からなっており、噴霧器で霧状にされた試料溶液は高周波プラズマ炎中に導かれて発光し、この光が分光器に入り分光される。主な仕様は次のとおりである。

高周波の発振周波数：27,210 MHz、プラズマ・トーチ：誘導結合方式、回折格子：ボシュロム社製おう面回折格子（おう面半径 1000mm、みぞ数 1920本/mm、逆線分散約 0.52 nm/mm）、測定波長範囲：190～460 nm、入口スリット：幅 30mm×高さ 4mm、出口スリット：幅 100nm×高さ 10mm

### 2.2 分析条件の検討

2.2.1 分析元素及び分析波長：水質汚濁防止法で排水基準が定められている Hg 等 9 元素を対象に選んだ。それぞれの分析波長は Table I のとおりである。

2.2.2 プラズマ・トーチの観測高さ：ICP による感度は試料密度の大きさとトーチ温度に依存しており、

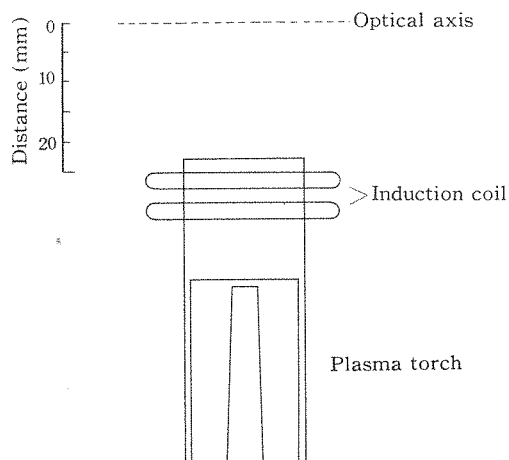


Fig. 1. Outline of Plasma Torch and Optical Axis

Table I. Analytical Elements and Channels

(nm)

Element	Hg	Cd	Pb	As	Cr	Cu	Zn	Fe	Mn
Channel	253.6	226.5	220.4	193.8	283.6	324.8	202.6	259.9	257.6

観測するトーチの位置による感度の違いとなつてあらわれる。

20 又は  $1\mu\text{g/ml}$  の混合標準溶液及び精製水を分析し、この強度を比較することによって観測位置による感度の違いを調べた。トーチの高さと光軸との関係を Fig. 1 に、Mn, Cu, Zn の例を Fig. 2 に示す。

Cu は光軸までの距離が長くなるに従って感度が上昇したが、他の元素は 11～19mm にピークを生じた。多元素を同時に分析することを目的としているので、ICP での感度と水試料中の濃度を勘案し、以後の測定は誘導コイル上端から光軸までの距離を 15.5mm に固定して行った。

2.2.3 キャリヤーガス流量の検討：キャリヤーガス流量と試料吸入量との関係を Fig. 3 に示す。

キャリヤーガス流量の増加と共に試料吸入量が増加する。プラズマ・トーチへの試料供給量が増加すると感度は上昇すると思われるが、噴霧器を出た試料は一度器壁に衝突する構造となっているので、吸入量を増加させても、増加量の全量が供給量に加算されるとは限らない。また、キャリヤーガス流量の増加はプラズマ・トーチ部の温度を低下させ、結果的に感度が減少することも考え

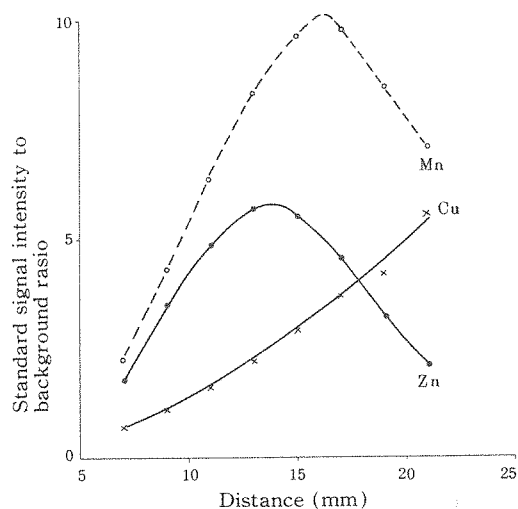


Fig. 2. Relation between Distance of Observation on Plasma Torch and Sensitivity

- 1) Analysis of standard solution,  $1\mu\text{g/ml}$
- 2) Distance: shows in Fig. 1

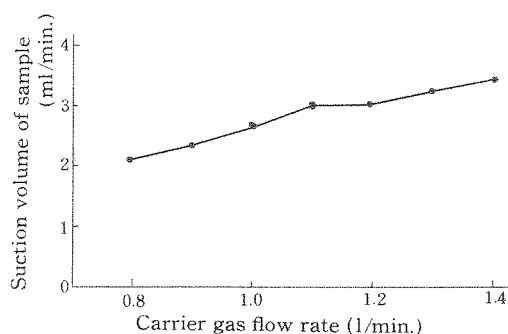


Fig. 3. Effects of Carrier Gas Flow Rate on the Suction Volume of Sample

られる。

そこで混合標準溶液の  $1 \mu\text{g}/\text{ml}$  及び精製水を分析し、この光強度を比較することによってキャリアガス流量と感度との関連を調べた。結果を Table II に示す。

吸入量の増加と感度の上昇とは必ずしも一致せず、Cu を除いてはキャリアガスが  $0.9 \sim 1.2 \text{ l}/\text{分}$  (吸入量は約  $2.5 \sim 3 \text{ ml}/\text{分}$ ) で最も感度が高かった。2.2.2 と同様の理由でキャリアガス流量を  $1.0 \text{ l}/\text{分}$  と定めた。なお、Hg, Pb, As で流量による感度の変動が小さかったのは、これらの元素の感度が低く、バックグラウンドの光強度に対する標準溶液の強度の増加率が小さかったためである。

2.2.4 ICP の条件：発光部については標準仕様書の条件をそのまま採用することとし、以上の結果からつ

ぎのように ICP の条件を定めた。

入力電力：1.6 kW, 冷却ガス：10.5 l/分, プラズマガス：1.5 l/分, キャリヤガス：1.0 l/分, プラズマ・トーチの観測高さ：コイル上端から 15.5 mm, 測光装置の予備放電時間：5 秒, 積分時間：15 秒又は 20 秒。

2.2.5 酸濃度の影響：工場排水試験方法 (JIS K 0102) では、試料水 1 l につき HCl 10 ml を加え、Hg の場合は HCl の代りに  $\text{HNO}_3$  を加えて保存するように定められている。混合標準溶液の  $2 \mu\text{g}/\text{ml}$  及び  $0 \mu\text{g}/\text{ml}$  の HCl,  $\text{HNO}_3$  及び  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の  $0.1 \sim 3 \text{ N}$  溶液について酸の種類と濃度の影響を調べたところ、いずれの元素も酸濃度の増加と共に感度が減少した。この様子を、 $0.1 \text{ N}$  溶液の感度を 100% としたときの  $3 \text{ N}$  の感度を、Table III に示す。

最も感度の減少が少なかったのは  $\text{HNO}_3$  で  $0.1 \text{ N}$  に比べて  $87 \sim 92\%$ 、平均  $91\%$  の感度を示した。逆に最も感度の減少が著るしかったのは  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で  $47 \sim 90\%$ 、平均  $81\%$  であった。しかし、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  の場合は Fe の減少が大きかったため、これを除くと平均が  $85\%$  で HCl ( $81 \sim 91\%$ 、平均  $86\%$ ) に近い値となる。

原子吸光法では、通常酸濃度の増加による感度の減少は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  が最も大きく、粘度の増加によってフレーム中に到達する試料量が減少するためとされている。ICP での感度はプラズマ・トーチへの試料供給量、トーチ温度、観測高さ等によって決定されるので、原子吸光法

Table II. Effects of Carrier Gas Flow Rate on the Sensitivity

Flow rate l/min.	Hg	Cd	Pb	As	Cr	Cu	Zn	Fe	Mn
0.8	86	78	94	96	61	31	87	48	52
0.9	91	94	100	100	78	39	100	65	73
1.0	97	100	100	100	99	34	95	90	100
1.1	98	82	91	98	100	76	64	100	100
1.2	100	62	85	96	81	97	64	91	76
1.3	91	42	77	91	47	100	41	49	31

Maximum values (signal of standard  $1 \mu\text{g}/\text{ml}$  to back ground ratio) are 100

Table III. Sensitivities in Various Acid Solutions

	Hg	Cd	Pb	As	Cr	Cu	Zn	Fe	Mn
HCl	88	89	81	87	87	81	91	83	86
$\text{HNO}_3$	91	89	91	91	92	91	87	92	92
$\text{H}_2\text{SO}_4$	90	88	82	90	88	86	74	47	80

1) Sensitivity : (3 N/0.1 N solution)  $\times$  100

2) Standard :  $2 \mu\text{g}/\text{ml}$

とは異なる結果がえられ分析元素によって大きな差が生じたものと思われる。

ここでは、濃度の増加によっても感度の減少が少なかったHNO<sub>3</sub>を用いることとし、試料液の調整は全て1%濃度のHNO<sub>3</sub>と定めた。

2.2.6 共存元素の影響：1000, 100, 10 μg/mlの1元素のみの試料溶液を作り、空試験値に対する妨害の程度を調べた。Naについては海水中の濃度を考慮して11000 μg/mlについても調べた。結果を妨害元素1 μg/mlからの分析元素への妨害量(空試験値に加算された量, ng/ml)としてTable IVに示す。

最も大きいのはHgに対するFeの妨害で、Feが1 μg/ml存在するとHgの分析値が常に0.16 μg/ml程度大きく出る。平均河川水及び海水中のFeがそれぞれ670, 3 μg/lであるのに対し、Hgは0.07, 0.05 μg/lである<sup>1)</sup>ことを考えると、非常に大きな妨害量である(松永は汚染を受けていない河川水で2.8 ± 1.7 ng/l, 現在の海水で5 ng/lのHg濃度であると報告し、

過去の文献値が高いのは採水から測定に至るまでの汚染に主な原因があるとしている)<sup>2)</sup>

他の元素については同程度の濃度の共存ではほとんど妨害が認められない。しかし、実試料では海水の例が示すように、Naが1.1%, Mg, K, Caがそれぞれ0.04~0.1%含まれるなど、特定の元素が多量に含まれる場合がある。海水に含まれる主な成分のうち、特に妨害が大きいものについてTable IVの結果をもとに妨害量を求めたのがTable Vである。

特に妨害が大きいのはMgで、Znに3.3 μg/mlの分析値(近接線の影響による)を与えるなど、ほとんどの元素の分析を妨害している。つぎに妨害が大きいのはCa, Naで、海水の分析の場合、アルカリ土類金属及びアルカリ金属元素を中心に正確なマトリクス調整あるいは補正の必要があることを示唆している。工場排水などの場合は、海水のように主成分の存在比が一定しておらず、しかもAl, Ca, Fe, Mn, Niなどがいろいろな濃度で存在するため、妨害元素の濃度を求め、試料ごとに補

Table IV. Apparent Concentration, ng/ml Resulting from Other Element, 1 μg/ml

Inter- ference	Analytical Element								
	Hg	Cd	Pb	As	Cr	Cu	Zn	Fe	Mn
Li	<0.1	<0.05	<0.1	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	0.05	<0.01
B	0.1	<0.05	0.3	0.3	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.02
Na	<0.01	<0.005	0.01	0.01	0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.001
Mg	0.8	0.05	0.3	0.8	0.40	<0.05	1.7	0.49	0.14
Al	<0.1	0.06	1.3	16	<0.05	<0.05	0.14	0.05	0.01
Si	<0.1	<0.05	<0.1	0.5	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.02
K	<0.1	<0.05	<0.1	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.01
Ca	<0.1	<0.05	<0.1	0.8	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.01
Ti	1.0	0.17	0.4	1.1	0.05	0.29	<0.05	0.10	<0.01
V	1.0	<0.05	0.2	19	0.40	<0.05	<0.05	0.29	0.01
Cr	1.5	<0.05	<0.1	2.3	-	0.12	4.9	<0.05	0.03
Mn	2.8	<0.05	0.5	1.5	<0.05	<0.05	<0.05	0.57	-
Fe	158	0.13	0.3	<0.1	1.6	<0.05	0.08	-	0.06
Co	31	0.24	1.0	0.7	<0.05	0.05	4.7	0.12	0.22
Ni	0.1	0.38	0.9	1.2	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.01
Cu	0.2	<0.05	0.3	0.2	<0.05	-	6.0	0.07	<0.01
Zn	<0.1	<0.05	0.2	<0.1	<0.05	<0.05	-	0.10	0.01
As	<0.1	<0.05	<0.1	-	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.01
Se	<0.1	<0.05	<0.1	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.01
Sr	<0.1	<0.05	<0.1	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.01
Mo	0.6	0.19	0.9	3.1	1.4	0.54	0.08	1.0	0.03
Cd	<0.1	-	2.6	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.01
Sn	0.4	<0.05	0.3	1.0	<0.05	<0.05	<0.05	0.60	0.02
Sb	<0.1	<0.05	0.1	0.7	<0.05	<0.05	<0.05	0.05	<0.01
Ba	<0.1	<0.05	<0.1	0.2	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.01
Pb	0.2	<0.05	-	1.1	<0.05	<0.05	<0.05	0.05	<0.01
Bi	<0.1	<0.05	1.1	0.2	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.01



Table V. Apparent Concentration,  $\mu\text{g/ml}$  Resulting from Major Elements in Sea Water

Inter-ference	Analytical Element								
	Hg	Cd	Pb	As	Cr	Cu	Zn	Fe	Mn
Na	0.016	0.003	0.0077	0.105	0.002	0.004	0.0081	0.013	0.003
Mg	0.75	0.039	0.33	0.97	0.49	0.005	3.3	0.33	0.055
Ca	0.028	0.005	0.037	0.38	0.008	-	0.022	0.014	-
Fe	0.0016	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	-	-	-	0.003	-	-	-	-	-

- 1) Apparent concentration are calculated from Table IV
- 2) Na: 11000, Mg: 1300, Ca: 420, Fe: 0.1 and Sr: 8.5  $\mu\text{g/ml}$
- 3) -: no interference

正する必要が生じることもあると思われる。

2.2.7 検量線：分析元素間の妨害を考慮してHg, Cr, CuとCd, Pb, As, Zn, Fe, Mnの2組の混合標準溶液に分け、0~1.0と0~20  $\mu\text{g/ml}$ の検量線を作成した。0~20  $\mu\text{g/ml}$ についてはいずれの元素も直線性の良い結果がえられたが、0~1.0  $\mu\text{g/ml}$ についてはFig. 4に示すように感度の悪いHg, Asにおいて低濃度側にバラツキがみられた。いずれにしても直線性を示す範囲は広いようである。

2.2.8 検量線に対する共存塩類の影響：2.2.6で述べたように、分析元素がなくても分析値を与える元素があり、特に試料が海水である場合はNa, Mg, Caが多量に存在するためこれらの元素についての妨害量の補正が必要となる(Kは妨害しなかった)。多量の塩類が存在することの影響はこれのみにとどまらず、試料吸入量にまで影響し検量線の傾きを変化させることが考えられる。このことを調べるために、海水を想定して、Naの11000, Mgの1300, Kの410, Caの420  $\mu\text{g/ml}$ のそれぞれを単独に含む場合と、4元素全てを含む場合(模擬海水)の検量線を作成した。なお、海水中の陰イオン量を考慮し、NaはNaCl, MgはMgCl<sub>2</sub>及びMgSO<sub>4</sub>, KはK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaはCaSO<sub>4</sub>から作成した。したがって、模擬海水のClは19600, SO<sub>4</sub>は2870  $\mu\text{g/ml}$ である。

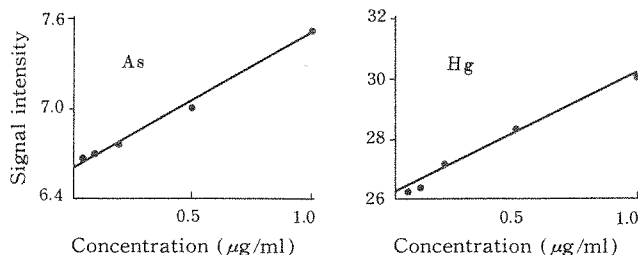


Fig. 4. Calibration Curve

結果をFig. 5に示す。

一般的には、模擬海水の方が検量線の傾きはゆるやかでバックグラウンド値も高かった。個別にみると、模擬海水のバックグラウンド値はMgを含むものに非常に類似しており、傾きはNaを含むものに類似している。

この4種類の中ではMgの妨害が最も大きいので、バックグラウンド値へはMgの妨害が大きく寄与したものとと思われる。陽イオンのみについてみるとNaは全体の87%を占める。検量線の傾きがNaを含むものに類似したのはNaに由来した影響ではなく、塩濃度に由来したものとと思われる。

2.2.9 定量限界：目的濃度に応じた濃縮法を採用するなどのためには装置の感度を知ることが重要である。IOPは共存塩類の影響を受けてバックグラウンド値と感度が変わるため、試料の種類によって定量限界値が変わる。そこで、精製水及び海水について定量限界値を調べた。

(1) 精製水をベースとする場合

1) 各濃度の標準溶液の光強度からバックグラウンドのそれを除いたものの変動率から求める場合：試料の分析と全く同じ操作であり、この変動率の大きさがそのまま分析値の信頼度をあらわすものである。0.001~0.6  $\mu\text{g/ml}$ の標準溶液を20秒積分で3回分析し、それぞれの積分値からバックグラウンド値を差し引いたものの変動率をTable VIに示す。

定量限界はそれぞれの積分値と感度に依存するが、Table VIの結果から考えると最も低濃度まで分析できるのはMnで、高濃度領域しか分析できないのはHgである。Hgの場合、感度が低いことと各分析時の変動が大きいためと思われるが、水試料の分析に要求される濃度にはほど遠く、分析不能な元素と判断するのが妥当であろう。

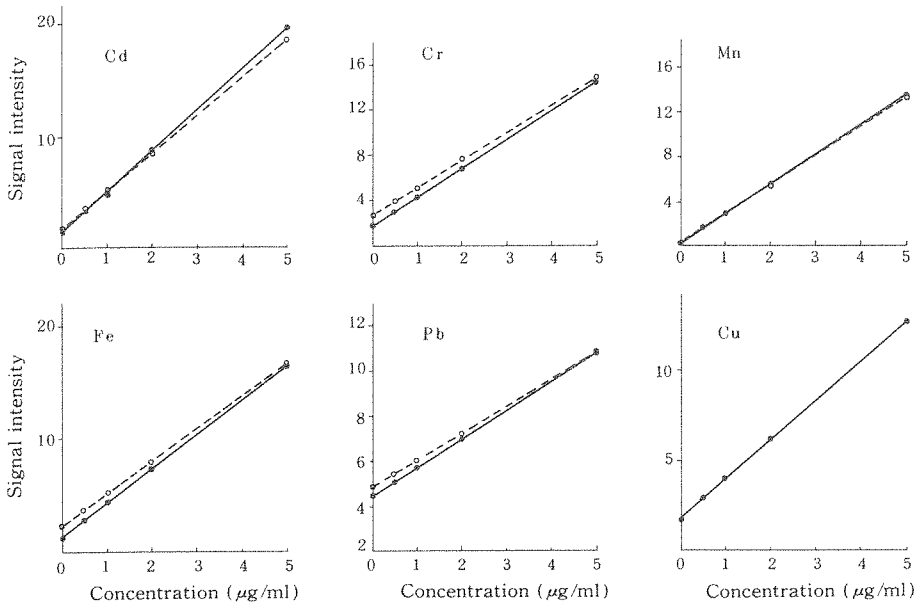


Fig. 5. Effects of Matrix on Calibration Curve

(1). Na Ion and Artificial Sea Water

—○—: Na 11000 + Cl 16700 μg/ml

- - -○- - : Na 11000 + Mg 1300 + K 410 + Ca 420 + Cl 19600 + SO<sub>4</sub> 2870 μg/ml

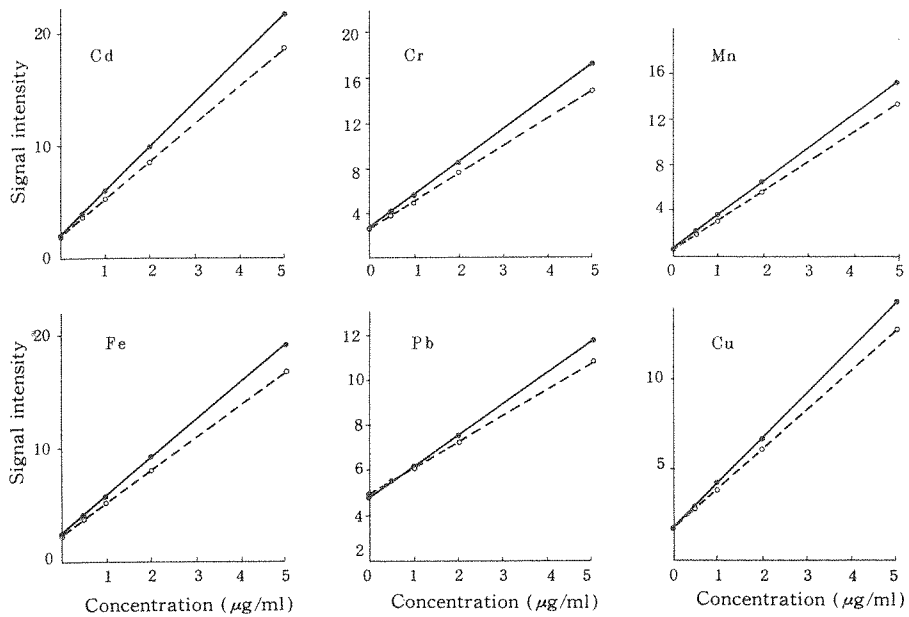


Fig. 5. Effects of Matrix on Calibration Curve

(2). Mg Ion and Artificial Sea Water

—○—: Mg 1300 + Cl 2830 + SO<sub>4</sub> 1360 μg/ml

- - -○- - : Na 11000 + Mg 1300 + K 410 + Ca 420 + Cl 19600 + SO<sub>4</sub> 2870 μg/ml

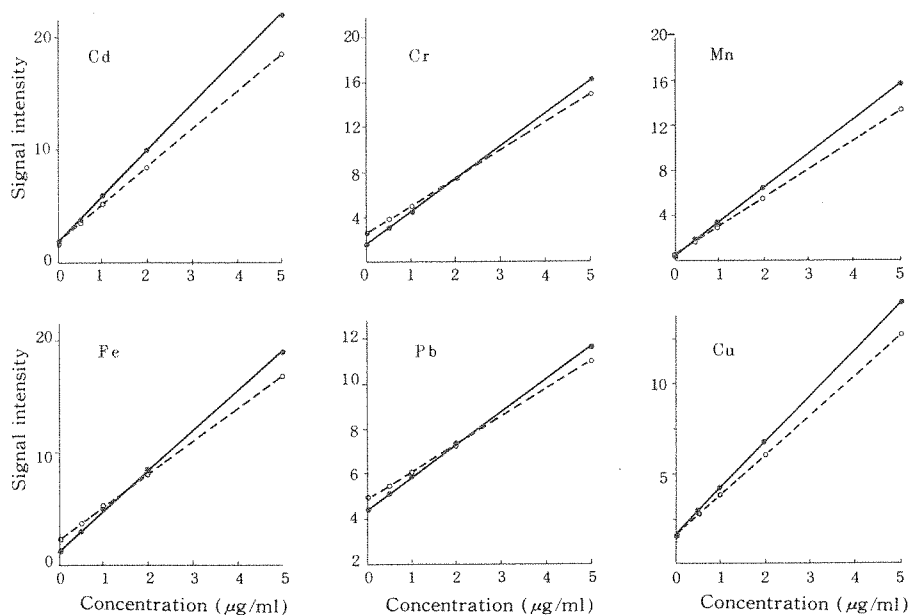


Fig. 5. Effects of Matrix on Calibration Curve

(3). Ca Ion and Artificial Sea Water

- : Ca 420 + SO<sub>4</sub> 1010 µg/ml
- : Na 11000 + Mg 1300 + K 410 + Ca 420 + Cl 19600 + SO<sub>4</sub> 2870 µg/ml

Table VI. Coefficient Variation on Triplicate Analysis for Standard

Conc. µg/ml	Hg	Cd	Pb	As	Cr	Cu	Zn	Fe	Mn
0.001									8.0
0.002		11.8						21.8	8.0
0.004		8.2				8.9		9.9	1.8 *
0.006		14.4			22.4	14.5	24.3	26.5	1.5
0.008		2.3 *			5.1 *	8.8	1.4 *	5.2 *	1.0
0.010		2.9			3.5	5.4 *	1.7	3.4	4.8
0.020	22.1	1.8			2.8	1.3	1.8	1.2	1.2
0.040	7.6	0.5	12.4	17.3	1.2	1.9	0.4	1.6	0.2
0.060	15.7		8.1	2.4					
0.080	30.5		2.5 *	8.3					
0.10	0.7		2.8	3.1 *					
0.20	22.2		2.2	2.3					
0.40	7.1		1.0						
0.60	6.6 *								

1) Each data : Sample signal for 20 sec.—background

2) \* : Determination limit suggested by c.v.%

海水のように、共存元素の妨害量を補正する必要がある場合の定量限界の求め方は非常に複雑であり、ここで行った方法をそのまま応用することはできない。そこで、つぎの方法についても検討した。

2) バックグラウンド値の標準偏差から求める場合 : 20秒3回分析時の変動率は0.5%前後のものが多い。そこで、20秒3回積分時の変動率を0.5%、定量限界近くの積分値及び変動率はバックグラウンドのそれに等しい

Table VII. Determination Limit Calculated from Variation on Background Signal Intensity

	Hg	Cd	Pb	As	Cr	Cu	Zn	Fe	Mn
B $\ell$	29.33	16.68	4.445	8.395	18.166	31.13	5.950	5.461	10.08
$\sigma_0$	0.147	0.0834	0.0223	0.0417	0.0908	0.156	0.0298	0.0273	0.0504
St	7.18	48.7	1.708	1.11	48.92	79.80	25.04	23.16	134.6
DL	0.09	0.007	0.06	0.2	0.008	0.008	0.005	0.005	0.002

- 1) B $\ell$ : Background signal intensity
- 2)  $\sigma_0$ : Standard deviation of B $\ell$  on triplicate analysis (based on c. v. = 0.5%)
- 3) St: Signal intensity of standard solution, 1  $\mu\text{g/ml}$
- 4) DL: Determination limit ( $\mu\text{g/ml}$ ),  $DL = 3\sigma_2/\text{St}$ ,  $\sigma_2 = \sqrt{\sigma_0^2 + \sigma_1^2}$
- 5)  $\sigma_1$ : Standard deviation of sample signal intensity  $\div \sigma_0$

Table VIII. Determination Limit Calculated from Variation on Signal Intensity of Artificial Sea Water

	Hg	Cd	Pb	As	Cr	Cu	Zn	Fe	Mn
B $\ell$	43.87	21.85	5.747	10.00	36.34	28.64	13.57	11.88	20.24
$\sigma_0$	0.219	0.110	0.0287	0.0500	0.182	0.143	0.0679	0.0594	0.101
St	4.96	40.68	0.840	1.22	39.06	39.02	23.64	17.62	91.34
DL	0.4	0.03	0.3	0.4	0.04	0.03	0.02	0.03	0.01

- 1) B $\ell$ : Background signal intensity based on artificial sea water (Na: 5000, Mg: 590, K: 186, Ca: 190, Cl: 8900, SO<sub>4</sub>: 1300  $\mu\text{g/ml}$ )
- 2)  $\sigma_0$ : Standard deviation of B $\ell$  on triplicate analysis (based on c. v. = 0.5%)
- 3) St: Signal intensity of standard solution, 1  $\mu\text{g/l}$  in artificial sea water
- 4) DL: Determination limit ( $\mu\text{g/ml}$ ),  $DL = (3\sigma_2/\text{St})K$ , K = 2 (dillution of 2 times on environmental sea water),  $\sigma_2 = \sqrt{\sigma_0^2 + \sigma_1^2}$ ,  $\sigma_1$ : standard deviation of sample signal intensity  $\div \sigma_0$
- 5) Slit position differs from Table VII to minimize the interference from Mg to Zn

とし、これらのバラツキの範囲は合成された標準偏差の3倍以内にあるとして定量限界値を求めたのがTable VIIである。

一般的にはTable IVの結果と良く一致しており、海水試料の場合にもそのまま応用できると思われる。Hgの値が大きく異っているのは各分析時のバラツキが大きいためである。

#### (2) 海水をベースとする場合

精製水の場合と同様に、模擬海水のバックグラウンド値の標準偏差から求めた。なお、海水のように塩分濃度が濃い試料は吸入量が不安定となるので、安定した吸入量を保障するため精製水で2倍に希釈して分析することとした。したがって、試料溶液中のNa, Mg, K, Ca, Cl, SO<sub>4</sub>の濃度はそれぞれ5,000, 590, 186, 190, 8900, 1300  $\mu\text{g/ml}$ とした。結果をTable VIIIに示す。

精製水の場合に比べて2~5倍に値が高くなった。これは、Mgなどの影響によってバックグラウンド値が大幅に上昇したこと、検量線の傾きが小さくなったこと、2倍に希釈して分析するので濃度換算時の誤差もそのまま2倍されること、などのためである。

### 3. 考 察

分析条件を検討して明らかとなった問題点は次のとおりである。

- 1) アルカリ土類金属の妨害が大きいため、分析値からこれらの妨害量を補正する必要があり、データの取り扱いが面倒なばかりでなく分析値の大きな誤差要因となる。
- 2) 塩分濃度等により検量線の傾きが変わるので、海水が試料のような場合には塩分濃度に応じた補正が必要である。
- 3) 直接分析ができるのはFe, Mnで、他の元素は通常水試料の分析に要求される感度に及ばない。

このうち、1)は分解能、スリット幅、プラズマの観測位置、トーチ温度等によって違うので、装置及び分析条件によって異なるものと思われる。またTable IXに示すように噴霧器の違いによっても妨害量は異なる。

試料吸入量の多い噴霧器を使用した方がHg, Cd, Pb, Mnに対する妨害量が2~10倍大きくになっているので、試料吸入量の少ない噴霧器を使用し、スリット幅を狭めることによって妨害量を少なくできるようである。またフィルターを使用してCa及びMgの妨害量をかなり少な

Table IX. Effect of Nebulizers on Apparent Concentration Resulting from Artificial Sea Water ( $\mu\text{g/ml}$ )

Nebulizer	Hg	Cd	Pb	As	Cr	Cu	Zn	Fe	Mn
A	0.077	0.0044	0.012	0.33	0.48	-	0.052	0.011	0.020
B	0.28	0.010	0.10	0.34	0.32	-	0.055	0.010	0.21

- 1) Suction volume of A is 1.8 ml/min. and B is 2.9 ml/min. on 0.81/min. carrier gas flow
- 2) Artificial sea water: Na 11000, Mg 1300, K 410, Ca 420  $\mu\text{g/ml}$
- 3) Exit slit: A 100  $\mu$ , B Cr 30  $\mu$ , other elements 50  $\mu$

くした報告もある<sup>3)</sup>

2) はあらかじめ補正值を求めておき, Na 等を同時に分析すれば, 比較的容易に補正が可能である. 試料吸入量の問題については, 試料を定流量で注入できる装置があれば, 補正の必要もなく, 海水も稀釈することなく分析できると思われる. 1) 及び 2) の補正例を Fig. 6 に示す.

3) の解決のためには従来の原子吸光法と同様に溶媒抽出を行うなど, 何等かの濃縮操作が必要である. 抽出した溶媒層をそのまま分析したところ, 原子吸光法にみられる溶媒効果はほとんどなく, 単なる濃縮効果しか認められなかった. また, 分析条件なども水溶液の場合とは異なり, 操作も複雑となるので一定濃度の酸溶液に転溶して分析する方が容易である. As は 2.7.6 で述べたように他の元素の妨害を受けるので, 水素化物発生法などが望ましく, その報告例もある<sup>4)</sup>. Hg についても還元気化法と D C アーク発光との組合せによって高感度で分析

されている<sup>5)</sup>

#### 4. ま と め

高周波アルゴンプラズマを使用した発光分析法によって, 水試料中の重金属元素を多元素同時分析することを目的に基礎的検討を行った. 結果は次のとおりである.

1. 海水を試料とする場合, Na, Mg, Ca が正の誤差を与える. 最も妨害が大きいの Mg, ついで Ca である. 塩濃度は試料吸入量にも影響し, 感度を低下させた. 実試料の分析にあたっては正確なマトリクスの調整や妨害量の補正が必要である.

2. 精製水をベースとする場合の定量限界は, Hg 0.6, Cd 0.008, Pb 0.08, As 0.1, Cr 0.008, Cu 0.01, Zn 0.008, Fe 0.008, Mn 0.004,  $\mu\text{g/ml}$  である.

3. ICP での感度と試料の濃度からみると, そのまま分析できるのは Mn, Fe で, 他の元素は何等かの濃縮操作が必要である. 検量線の直線範囲が広いので, 多元素を同時に濃縮する方法を採用すると, 多元素同時分析が可能である.

4. Hg と As については, 通常の方法では感度が悪く, 共存元素による妨害も大きいので分析できない. 原子吸光法の場合と同様に, Hg は還元気化, As は水素化物にして分析するなどが望ましい.

環境庁水質保全局及び島津製作所の方々には種々便宜をはかっていただいた. 関係諸氏に感謝します. なお, 本研究の一部は環境庁委託研究費による.

#### 参 考 文 献

- 1) 三宅泰雄編, 海洋科学基礎講座 12 “堆積物の化学” 東海大学出版会, 東京, 1972, pp. 43-46.
- 2) 松永勝彦, 水処理技術, 17, 1105 (1976).
- 3) K. D. Hassell, D. A. Rose, and J. Warren, ICP Inform. Newslett., 4, 343 (1979).
- 4) 中島良三, 分析化学, 25, 869 (1976).
- 5) 宮崎 章, 梅崎芳美, 同上誌, 24, 562 (1975).

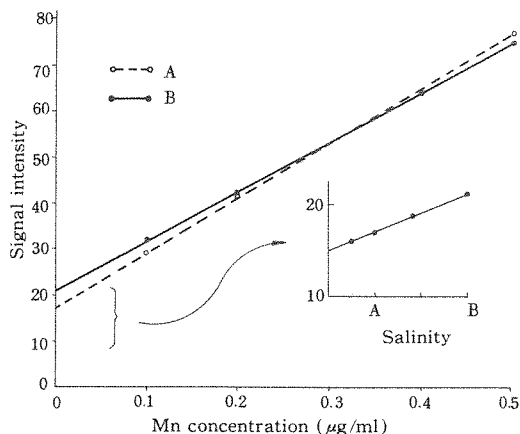


Fig. 6. Effects of the Various Salinity on Calibration Curve and Background

- A: Na 2000, Mg 236, K 74, Ca 76, Cl 3560, SO<sub>4</sub> 522  $\mu\text{g/ml}$   
 B: Na 6000, Mg 708, K 223, Ca 228, Cl 10700, SO<sub>4</sub> 1570  $\mu\text{g/ml}$

(ノート)

## フェノール類の定量 (第1報)

### 陰イオン交換樹脂を用いた前処理法について

白 根 義 治

#### Determination of Phenols. I.

#### A Pretreatment Method by use of Anion Exchange Resin.

Yoshiharu SHIRANE

A pretreatment method for determining phenols by GC has been studied by use of A-26 anion exchange resin. Neutral organics, which can interfere on the chromatogram, were adsorbed on the resin together with phenols (nonylphenol, naphthol, etc.). They could be eluted by a pure methanol wash, while phenols were retained.

(Received May 22, 1979)

#### 1. はじめに

フェノール類の分析にはガスクロマトグラフ (GC) 法が良く使われており、種々のクリーンアップ法が報告されている。<sup>1-3)</sup> なかでも Chriswell ら<sup>1)</sup> は水中のフェノール類の分離を陰イオン交換樹脂を用いて行い良好な結果を得ている。この方法は、操作が煩雑となる誘導化<sup>3-8)</sup> を含まず、使用溶媒量が少なく済むなどの特徴を持っているが、環境試料中に含まれる中性物質を十分除去できるとはいえず、試料によっては不都合な場合が生じる。この点が解決できればこの方法の特徴が更に生かされることが期待される。

今回、Chriswell らの方法の改良を試み、中性物質をほぼ完全に除去することができたので報告する。

#### 2. 実 験

##### 2.1 試薬と装置

標準物質は東京化成工業製のもをそのまま用いた。溶媒は全て残留農薬試験用、塩酸は精密分析用、その他の試薬は特級を用いた。水はヤマトオートスチール WAU-12 で得た蒸留水を用いた。陰イオン交換樹脂は Rohm and Haas 社製アンバーリスト A-26 を文献<sup>1)</sup> にしたが

って前処理し、内径 10 mm のクロマト管に 20 cm の高さにつめ、-OH 型にして用いた (A-26 カラム)。

GC は島津 GC-5 A (FID 検出器付) を用い、分析用カラムは Chromosorb G AW DMCS (60-80 メッシュ) に SE-30 と PEG 20 M を各 2% 添加したものを、内径 3 mm、長さ 2 m のガラス製カラムにつめて用いた。

##### 2.2 標準操作

0.01 M NaOH 溶液とした試料水を A-26 カラムに 10-15 ml/分の流速で通して吸着させ、メタノール 30 ml を流して中性物質を除去する。カラムは水 50 ml で洗ったのち 4 M HCl 30 ml、水 50 ml、アセトン-水 (5:1) 60 ml、水 60 ml の順に流してフェノール類を溶離させ、溶離液を合わせたのちジクロロメタン 25 ml で 2 回抽出する。抽出液を濃縮したのち、アセトンを加えて 2 ml の定容とし GC 試料液とする。

##### 2.3 中性物質の除去及びフェノール類の回収実験

蒸留水 200 ml に、ノニルフェノール (NP)、*p*-オクチルフェノール (*p*-1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルフェノール) (OP)、1-ナフトール (1-NT)、2-ナフトール (2-NT) をそれぞれ 40 μg、中性物質としてフルオレン (Fl)、アントラセン (An)、ヘキサデカ

ン(C<sub>16</sub>)をそれぞれ10-20 $\mu$ g添加し、5MNaOH 2 mlを加えてよく振り混ぜてからA-26カラムを通して各物質を吸着させたのち、クリーンアップを行った。ここでは、メタノール30 mlに加えるNaOH溶液の濃度(0, 0.2, 1.0, 2.5, 5.0 M)と添加量(0, 5, 10, 20 ml)を変化させて、各フェノールの回収率と中性物質の除去率を調べた。なお、他の条件は2.2に準じた。

また、NPは異性体の混合物であるため図1に示すように主に2つのピークとなった。ここでは保持時間の短いピークでNPを代表させることとした。

### 3. 結果と考察

中性物質の除去及びフェノール類の回収実験結果を、OPとF1について図2に示す。

NaOH濃度の増加はOPの回収率を低下させ、添加したNaOH溶液の量の増加はF1の除去率を低下させることがわかった。NP, An, C<sub>16</sub>についても同様の傾向を示した。また、NTの場合、NaOHの濃度、添加量の増加により回収率の低下がみられたが、1-NTの2例(5 M NaOH 10 ml, 20 ml 添加)が70-80%であった他はすべて80%以上の回収率を示した。

以上から、メタノールのみを用いたクリーンアップで中性物質がほぼ完全に除去されることがわかった。しかも、この条件ではNP, OP, NTの回収率が高かった。

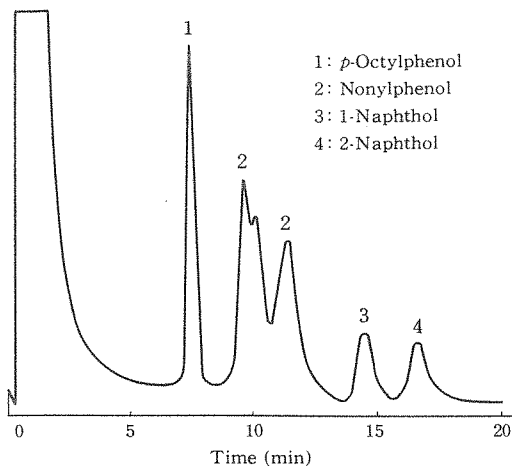


Fig. 1. Chromatogram of phenols

Instrument: Shimadzu GC-5A, Column: (2+2)% (SE-30+PEG 20M) on Chromosorb GAWDMCS 60-80 mesh, 3 mm  $\phi$   $\times$  2 m, glass, Carrier gas: N<sub>2</sub>, 60 ml/min., Temperature: Column, 200°C, Detector, 240°C.

また、メタノールの量を増すことで、他の中性物質の除去効果を上げることが考えられたので、メタノール50 mlの場合について検討したところ、NP, OP, NTとも30 mlの場合と回収率が変わらないこともわかった。

今回用いたNP, OPは*p*位に大きなアルキル置換基をもつために、フェノール類の中では酸性度の小さい方に属するのに対し、NTは酸性度の大きい方に属するので、今回得られた結果は大部分のフェノール類に適用できるものと考えられる。

この研究の一部は、昭和52年度環境庁化学物質環境調査の一環として行われた。

### 文 献

- 1) C. D. Chriswell, R. C. Chang and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **47**, 1325 (1975).
- 2) G. A. Jungclaus, V. L.-Avila and R. A. Hites, *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 88 (1978).
- 3) G. Matsumoto, R. Ishiwatari and T. Hanya, *Water Res.*, **11**, 693 (1977).
- 4) A. T. Shulgin, *Anal. Chem.*, **36**, 920 (1964).
- 5) R. W. Freedman and G. O. Charler, *ibid.*, **36**, 1880

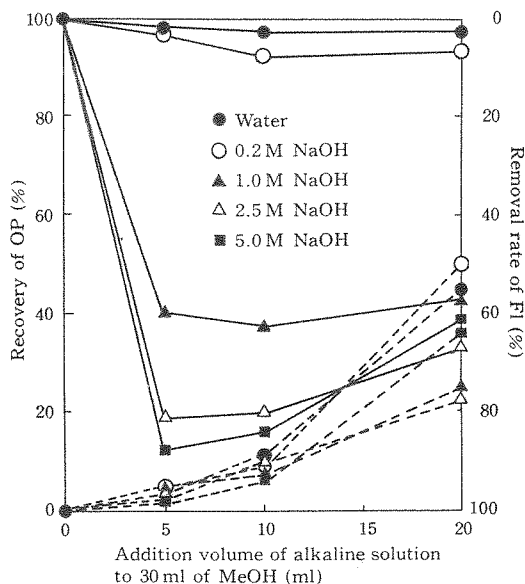


Fig. 2. Effect of cleanup by the A-26 resin represented by recoveries of *p*-octylphenol (OP) (—) and removal rates of fluorene (FI) (---) to remove neutral substances from the resin in a variety of concentrations of the alkaline solution and addition volumes of that.

(1964).

6) B. Davis, *ibid.*, **49**, 832 (1977).

7) R. Wachowiak and K. A. Connors, *ibid.*, **51**, 27  
(1979).

8) V. Fell and C. R. Lee, *J. Chromatogr.*, **121**, 41  
(1976).