

東京都内河川・内湾底泥中の テルル、ビスマス、アンチモン及びびすず含量

高橋 淑子 西井戸 敏夫

1 はじめに

高周波誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析装置を用いて底泥中のテルル、ビスマス、アンチモン及びびすずの同時定量法について検討した結果及び東京都内河川・内湾底泥中のこれらの金属の分析結果を報告する。

環境試料中の金属類の分析には一般に原子吸光法、吸光光度法が、また、まれには中性子放射化分析法が用いられているが、これらは感度もしくは特別な施設を必要とすること、などから上記金属元素の分析には必ずしも適切とは思えない。ICP発光分光分析法は感度も高く、また同時多元素分析が可能である等の利点をもつことから、近年環境試料への適用例が見られるようになってきたが、¹⁾²⁾本報は底泥中のテルルその他の金属の分析への適用を検討し、次いで東京都内河川・内湾底泥中の含有量を明らかにしたものである。

テルルは、鉄及び非鉄金属添加剤として多く用いられ

ているほか、金属間化合物のエレメント、ゴム強化剤、触媒添加剤として用いられている。ビスマスは、低融点合金としてヒューズ、ハンダに用いられるほか、各種医薬品、フェライト添加剤、半導体等に使われている。アンチモンは合金として蓄電池に多く用いられ、化合物としては、三酸化アンチモンがガラス清澄剤、ビニル電線等の難燃剤として、また三硫化アンチモンが花火やマッチ等に使用されている。すずは、易融合金として青銅やハンダに使用されるほか、世界中のスズ使用量の40%がスズメッキに使われている³⁾。

これらの金属類のうちすずについては、近年、環境試料に関する報告も多く見られるが、アンチモンについての報告は少なく、ビスマス及びテルルについては、わずかな報告しかない。表1にこれらの報告をまとめて掲げた。

表1 各国河川等底泥中のテルル、ビスマス、アンチモン及びびすずの含有量報告値

| 試料採取地 | (単位 $\mu\text{g/g}$) | | | | 出典* |
|-----------------------------|-----------------------|-----|-------------|----------|-----|
| | Te | Bi | Sb | Sn | |
| 和歌山県田辺湾 | - | - | - | 8.8~29.3 | (1) |
| 岡山県高梁川 | - | - | - | <16 | (2) |
| North Adriatic | - | - | 20 | - | (3) |
| Standley Lake (U.S.A) | <0.2 | - | - | 4.3~12 | (4) |
| Narragansett Bay (U.S.A) | - | - | - | 1~20 | (5) |
| Rocky Mountain Lake (U.S.A) | - | - | 0.14~0.44 | - | (6) |
| Saronikos Gulf (Greece) | - | - | 0.16~18 | - | (7) |
| Puget Sound (U.S.A) | - | - | 0.33~12,500 | - | (8) |
| 各国の平均値 | - | 0.4 | 1.2 | 4.6 | (9) |

出典 (1) 高橋一暢他, 分析化学, 35, 585 (1986). (2) H. Teraoka, et al., J. Environ. Qual., 13, (3), 453 (1984). (3) P. Strohal, et al., Estuarine and Coastal Marine Science, 3, 119 (1975). (4) M. Heit, et al., Environment International, 4, 229 (1980). (5) V.F. Hodge, et al., Anal. Chem., 51, (8), 1256 (1979). (6) M. Heit, et al., Water, Air, and Soil Pollution, 22, 403 (1984). (7) G. Papakostidis, et al., Marine Pollution Bulletin, 6, (9), 136 (1975). (8) E.A. Crecelius, et al., Environ. Sci. Technol., 9, (4), 325 (1975). (9) H.J.M. Bowen, Environmental Chemistry of the Elements, Academic Press (1979).

2 試料の採取及び取り扱い

都内河川37地点、内湾8地点の合計45地点において、表層底泥を採取した。採取地点は、東京都水質測定計画の調査基準点及びこれに準ずる地点である。

採取した底泥は乾いたろ紙にはさんで余剰の水分を除いたものを50℃に保った温風循環式乾燥器中に一昼夜放置して乾燥し、礫等の異物を除き、乳鉢を用いて軽く砕いたのち、ふるいにかけ30メッシュ以下のものを分取しこれを分析試料とした。

3 試料の前処理

分析試料2gをバイレックス製コニカルビーカー 100mlに秤取し、王水40ml、過塩素酸5mlを加え、2時間程度放置した。次にホットプレート上で有機物を加熱分解し、過塩素酸の白煙を十分発生させた。放冷後、少量の水で内容物をテフロンビーカー 100mlに移し入れ、ふっ化水素酸8mlと過塩素酸2mlを加え、ホットプレート上で過塩素酸の白煙が発生するまで加熱した。砂状のものが残留しているときは更にふっ化水素酸2mlを追加し、内容物が無色または淡緑色になるまで過塩素酸を追加し、乾固直前まで加熱分解を続けた。放冷後塩酸(1+1)を4~5ml加え、加熱して内容物を溶解した。冷後、少量の水を加えろ紙5種Bでろ過し、ろ液と洗液を合わせ、メスフラスコ20mlにとり、水で正しく20mlとし、これを試験溶液とした。

4 測定条件の検討と結果

3で得られた試験溶液について、ICPを用いた4金属同時測定の設定条件を以下に述べる検討を行った。なお、ICP発光分光分析装置は、セイコー電子工業製SPS1200A型を用いた。操作条件を表2に示す。

表2 ICP操作条件

| | |
|----------|----------------------|
| 周波数 | 27.12 MHz |
| RFパワー | 1.30 kW |
| 測光高さ | 15.3 mm |
| アルゴンガス流量 | 冷却ガス 15 ℓ / min |
| | 補助ガス 0.4 ℓ / min |
| | キャリアーガス 0.55 ℓ / min |
| 測定波長 | テルル 214.281nm nm |
| | ビスマス 223.061nm nm |
| | アンチモン 231.147nm nm |
| | すず 284.000nm nm |

(1) 内標準元素の検討

試験溶液の粘性等による影響を考慮すると、ランタンまたはイットリウムを用いる同時内標準法の採用が望ましい。ランタン及びイットリウムについて、プラズマの測光位置を変化させたプロファイルと比較した結果、イットリウムが4種の金属に似たプロファイルを示し、よい結果を与えた。

(2) 鉄の発光線による干渉の補正

試験溶液には高濃度の鉄が含まれ、測定目的元素の分析波長位置での干渉が考えられる。このため、あらかじめ代表的な5試料について、試験溶液中の鉄(1600~2400μg/ml)を測定し、その平均値に近い2000μg/mlとなるように鉄を検量線用の標準液に添加したところ、鉄による干渉を補正することができた。鉄を添加したすずの検量線を例として図1に示す。

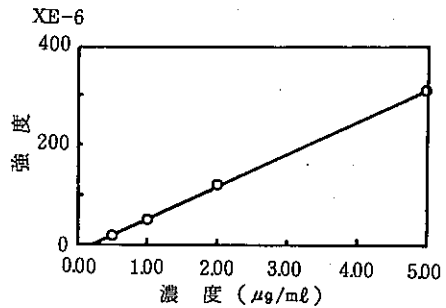


図1 内標準法によるすずの検量線

(3) 測定波長の選定

それぞれの元素について、測定感度の良好な波長から順に、目的元素の発光線と鉄の発光線との重なり、目的元素の発光強度及びベースラインの安定性等について、プロファイルと比較検討した。その結果、表2に示す波長が最も適切であった。

なお、選定後の各元素の測定波長について1000μg/mlアルミニウム溶液を用いて鉄と同様にプロファイルを重ねた結果、いずれも発光線の重なりは見られなかった。

(4) 発光線の検出モード及びバックグラウンド補正位置

発光線の検出モードには、ピークセットモード(PSM)、スルーピークモード(TPM)、ダイレクトピークモード(DPM)がある。これらと比較検討した結果並びに目的元素が微量であることを考慮すると、あらか

じめ標準溶液で検出したピークの波長位置を装置に記憶させ、試験溶液を噴霧したときに、直接その記憶位置で積分を行うモード (DPM) が最も適切であった。バックグラウンド補正位置は、標準溶液と代表的試料のピークプロファイルをそれぞれの元素ごとに重ねて検討し、それぞれについて補正位置を決定した。

5 測定方法

3の前処理方法に従って処理し、イットリウム濃度が50mg/lとなるように添加した試験溶液について、表2のICP操作条件及び4、(2)~(4)に述べた測定条件に従って各元素の発光強度を測定した。次いで3の前処理を含めて上と全く同様に操作したブランク溶液について発光強度を求めて補正したのち、同時に作成した検量線から各目的元素の濃度を求めた。

別に分析試料をとり、110°Cで約2時間乾燥して水分含有パーセントを求め、この値から各目的元素含有量を乾燥物あたりのものに換算した。

6 標準添加試験

試料の分析に先立って各目的元素の既知量を分析試料に添加し、5に述べた方法に従って操作し、回収率の検討を行った。結果を表3に掲げた。

7 底泥の分析結果

分析結果を表4に示した。

8 まとめ

ICP発光分光分析法による底泥中のテルル、ビスマス、アンチモン及びすずの測定条件を検討し、次いで都内河川37地点、内湾8地点の底泥中のこれらの金属含量を測定した。テルル含量は、ND (2 μg/g以下) ~

表3 標準添加試験結果

| 元 素 | 添加量 μg | 検出量 μg | 回収率% |
|-------|--------|--------|---------|
| テルル | 0 | 4 以下 | — |
| | 40 | 42 | 95~105 |
| | 80 | 82 | 98~103 |
| ビスマス | 0 | 2 以下 | — |
| | 40 | 33 | 78~83 |
| | 80 | 75 | 91~94 |
| アンチモン | 0 | 1 以下 | — |
| | 40 | 39 | 95~98 |
| | 80 | 99 | 123~124 |
| すず | 0 | 120 | — |
| | 60 | 180 | 100 |
| | 120 | 230 | 92 |

内湾 st. 25の底質2.0gを用いた。

11 μg/gで相乗平均は4.98 μg/g (NDは本法の定量下限値を用いて計算した。以下同じ。)、ビスマス含量は、すべての地点でND (1 μg/g以下)、アンチモン含量は、ND (0.5 μg/g以下) ~8.5 μg/gで相乗平均は0.67 μg/g、すず含量は、3.3 μg/g ~280 μg/gで相乗平均は24.1 μg/gである。

試料の分析に先立ち、標準添加試験を行ったところ、回収率はおおよそ、テルル95~105%、ビスマス78~94%、アンチモン95~124%、すず92~100%であった。

参考文献

- 1) J. W. McLaren, et al., : Simultaneous Determination of Major, Minor, and Trace Elements in Marine Sediments by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Anal. Chem. 53, (12), 1802, (1981)
- 2) 今井 登 : 誘導結合プラズマ発光分析法による河川たい積物の分析, 分化, 36, T41, (1987)
- 3) 隅元豊編 : 新金属データブック, アグネ, (1977)

表 4 底泥中のテルル、ビスマス、アンチモン及びずず含量

| 試料採取地点 | | 底質の性状 | (単位 $\mu\text{g/g}$) | | | |
|--------|---------------|-------|-----------------------|----|-----|------|
| | | | Te | Bi | Sb | Sn |
| 江戸川 | 新葛飾橋 | 砂質 | 10 | ND | ND | 16 |
| " | 篠崎水門 | 腐泥質 | 5.3 | " | " | 19 |
| " | 東西線鉄橋 | " | 6.3 | " | " | 34 |
| 新中川 | 瑞穂水門 | " | 5.9 | " | " | 36 |
| 中川 | 飯塚橋 | 腐砂質 | 11 | " | " | 18 |
| " | 葛西小橋 | 腐泥質 | 7.8 | " | 0.6 | 68 |
| 綾瀬川 | 内匠橋 | 腐砂質 | 5.0 | " | ND | 27 |
| 荒川 | 新荒川大橋 | 腐泥質 | 6.9 | " | " | 35 |
| " | 堀切橋 | " | 4.8 | " | " | 17 |
| " | 葛西橋 | " | 4.8 | " | 0.8 | 62 |
| 隅田川 | 小台橋 | " | 8.8 | " | ND | 28 |
| " | 両国橋 | " | 7.2 | " | 2.2 | 59 |
| 新河岸川 | 志茂橋 | 腐砂質 | 11 | " | ND | 24 |
| 白子川 | 落合橋 | 腐泥質 | ND | " | " | 19 |
| 石神井川 | 隅田川合流点前 | " | 3.0 | " | 1.0 | 69 |
| 神田川 | 柳橋 | " | 2.8 | " | 2.0 | 79 |
| 古川 | 金杉橋 | 腐砂質 | 5.5 | " | 8.5 | 70 |
| 目黒川 | 太鼓橋 | 腐砂礫質 | 9.1 | " | 1.3 | 46 |
| 内川 | 富士見橋 | 腐泥質 | 3.7 | " | 4.3 | 29 |
| 呑川 | 夫婦橋 | " | 6.9 | " | ND | 47 |
| 立会川 | 立会橋 | " | 6.3 | " | 0.8 | 48 |
| 多摩川 | 和田橋 | 砂質 | 5.9 | " | ND | 15 |
| " | 拝島橋 | 腐泥質 | 8.5 | " | " | 12 |
| " | 多摩川原橋 | " | 11 | " | " | 22 |
| " | 調布堰上 | 腐砂質 | 9.7 | " | " | 14 |
| " | 大師橋 | 腐泥質 | 9.1 | " | " | 15 |
| 野川 | 多摩川合流点前 | " | 9.2 | " | " | 39 |
| 大栗川 | 報恩橋 | 腐砂質 | 11 | " | " | 3.5 |
| 程久保川 | 玉川橋 | " | 5.3 | " | " | 3.3 |
| 浅川 | 高幡橋 | " | 2.7 | " | " | 280 |
| 南浅川 | 水無瀬橋 | " | 3.4 | " | " | 17 |
| 残堀川 | 立川橋 | 腐泥質 | 2.3 | " | 7.2 | 64 |
| 谷地川 | 旭橋 | " | 4.9 | " | ND | 10 |
| 秋川 | 東秋川橋 | " | 3.4 | " | " | 7.3 |
| 平井川 | 多西橋 | 砂質 | 5.9 | " | " | 6.8 |
| 境川 | 鶴間橋 | 腐泥質 | 4.8 | " | " | 19 |
| 鶴見川 | 麻生橋 | 砂礫質 | 5.7 | " | " | 2.5 |
| 東京内湾 | Station 5 | 腐泥質 | 2.8 | " | " | 29 |
| " | " 6 | " | 3.3 | " | " | 21 |
| " | " 8 | " | ND | " | " | 23 |
| " | " 11 | " | 3.1 | " | " | 17 |
| " | " 22 | " | 2.7 | " | " | 53 |
| " | " 23 | " | ND | " | " | 11 |
| " | " 25 | " | " | " | " | 51 |
| " | " 35 | " | " | " | " | 20 |
| 標準試料 | N I E S No. 2 | | - | - | 2.0 | 13.4 |

(注) NDはそれぞれ $\text{Te} < 2 \mu\text{g/g}$, $\text{Bi} < 1 \mu\text{g/g}$, $\text{Sb} < 0.5 \mu\text{g/g}$ である。