

フレイムレス原子吸光法による土壤中全クロムの定量法について

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	渡辺, 久男 渋谷, 政夫
巻/号	49巻4号
掲載ページ	p. 331-334
発行年月	1978年8月

ノ ー ト

フレイムレス原子吸光法による土壤中全クロムの定量法について*

渡辺久男**・渋谷政夫**

従来より、筆者らは過塩素酸分解法による土壤中重金属元素の系統的分析法¹⁾の研究を行なってきた。しかし、クロムの分析に過塩素酸分解法を適用すれば、クロムが塩化クロミル (CrO_2Cl_2 , 暗赤色, 沸点 118°C) として揮散する²⁾おそれがあり問題とされてきた。ところが、ここでの検討結果によれば、分解酸液に硫酸を添加すればクロムは揮散しないので、クロムの分析にも過塩素酸分解法を適用できることがわかった。

また、フレイムレス原子吸光 (FL-AA) 法によるクロム測定において、その感度、精度および各種イオンによる干渉について検討し、過塩素酸分解-FL-AA法が実用分析として支障のないことがわかったのでここに報告する。

1. 試験方法

1) 器具および装置

テフロン製のピーカー、時計皿とポリスマン。マイクロピペット (Eppendorf 製)。

Perkin Elmer 370 型原子吸光光度計と HGA 2100 型アトマイジング装置。

2) 試薬

(1) 分解用および試料液調整用酸液：硝酸(61%)、硫酸(97%)、過塩素酸(60%)と塩酸(20%)。これらはいずれも精密分析用。フッ化水素酸(60%)特級。

(2) 酸分解液調整用(溶液、洗浄)酸液：1M塩酸溶液、塩酸(20%)を蒸留水に加えて薄めた液。なお、塩酸の代りに硝酸を用いて調整してもよい。

(3) クロム標準原液：特級の重クロム酸カリウム(105°Cで3時間乾燥後、デンケータ中で放冷したもの) 2.829gを水に溶かし、これを1lメスフラスコに入れ、蒸留水で一定容にする。クロム標準原液：Cr 1mg/1ml。

(4) クロム標準溶液：クロム標準原液から、5ml以上の全量ピペットと100ml以上のメスフラスコを用い、0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 ppmの標準溶液を作製する。溶液は約0.2M塩酸(または硝酸)酸性液とし、使用

* 概要は昭和52年土肥関東支部大会で報告した。

** 農業技術研究所化学部(東京都北区西ヶ原 2-1-7)

昭和52年12月23日受理

日本土壤肥科学雑誌 第49巻 第4号 p.331~334(1978)

のつど調整する。

2. 分析操作

風乾細土の0.1~0.5gを精秤し、これを100ml容量のテフロン製ピーカーに入れる。硝酸5mlと硫酸1~2mlを加え、ピーカー上を時計皿で覆って砂皿上に移し、加熱する。有機物を分解し終わったら、過塩素酸を約3ml加え加熱。内容物がほぼ灰白色となるまで必要に応じて過塩素酸を加える。過塩素酸分解後、時計皿を除き、分解液が1~2mlとなるまで加熱濃縮する。ピーカーを砂皿から下し、放冷してからフッ化水素酸5mlを加え、再び砂皿上に戻して、加熱分解を行なう。この操作を3度繰り返す。つぎに内容物を1M塩酸(または硝酸)溶液を用いて、50mlまたは100ml容量メスフラスコに定量的に移し、蒸留水で一定容とする。また、測定用試料液と同様の操作を試薬ブランク試料について行なう。

FL-AA測定：筆者らの用いた装置の測定条件を第1表に示す。この条件における検液の好適測定濃度範囲は50~200ppbであった。測定は標準試料液、測定用検液と試薬ブランク検液とをFL-AA法により、各試料液について吸光度を求める。標準試料列について検量線を作製し、この検量線を用い各検液中濃度を求める。

結果の算出：各検液中濃度を供試重量当りに換算する。また、本操作とは別に各試料について水分率を求め、結果の表示を最終的に乾土当りのppmで示す。

3. 実験結果および考察

1) 過塩素酸分解法適用のための検討

後藤・嶋木³⁾はクロム汚染土壌を供試し、7種の酸分解法(塩酸、硝酸-過塩素酸などによる分解で、約 150°C で約3時間加熱)により比較したが、いずれの分解液中濃度においても大きな相違がないので、内容物が乾固しない限りクロムの塩化クロミルとしての揮散は無視しうる程度のもので考えた。しかし、低含量レベルの場合には微量の揮散も問題となるので、この揮散現象が過塩素酸分解法において起るかどうかが確認の実験を行なった。

すなわち高純度クロム標準金属粉末を2M塩酸に溶かして作ったCr(III)40 μg を各テフロンピーカーにとる。ここに硝酸、硫酸および過塩素酸をその比率を変えて添加した。また、砂皿の加熱温度を $220\sim 240^\circ\text{C}$ と $340\sim 360^\circ\text{C}$ の2段階とし、加熱時間は約3時間行なった。加熱後、試料液を50ml容量メスフラスコに移し、0.1N過マンガン酸カリウム液を滴加し、クロムが3価となっていないことを確認したのち、蒸留水で一定容とし、これをフレイム原子吸光法により測定した。実験条件と結果を第2表に示した。第2表の結果によれば、クロムの

第1表 フレームレス原子吸光度計の測定条件

波長	357.9 nm
スリット幅	0.7 nm
光源	クロム中空陰極ランプ
使用電流	25 mA
加熱条件	乾燥 100°C 30 sec 灰化 1300°C 30 sec 原子化 2700°C 8 sec
パーシガス	アルゴン
試料供試容量	20 μ l

第2表 分解条件と Cr の回収率について

砂皿上 温度 °C	分解酸液 (ml)			分解液濃度 ppm	回収率 %
	硝酸 60%	硫酸 95%	過塩素酸 60%		
220	3.0	11	0	0.796	100
	〃	10.1	0.9	0.810	101
	〃	6	5	0.790	99
	〃	2.7	8.3	0.784	98
260	〃	1	10	0.796	100
	〃	0	10	0.285	36
340	3.0	11	0	0.798	100
	〃	10.1	0.9	0.778	97
360	〃	6	5	0.810	101
	〃	2.7	8.3	0.814	102
	〃	0	10	0.578	72

(測定条件) 使用機器: 島津 MAF-2 型フレーム原子吸光度計, 測定波長: 357.9 nm, スリット: 0.25 mm \times 0.2 mm, 光源: 浜松テレビ社製クロム中空陰極ランプ, 使用電流: 10 mA, フォトマル電圧 330 V, 使用ガス空気: アセチレン (フューエルリッチ炎)。

回収率が明らかに低下した処理は、過塩素酸と硝酸添加の場合においてのみ起った。この現象は砂皿上の温度が変わっても同様であった。クロムの揮散に直接関与する添加酸は過塩素酸であることから、揮散は塩化クロミルの生成によると考えられた。ところで、硫酸とともに過塩素酸処理した場合はこの揮散は認められない。このことに関連して、FELDMAN ら⁴⁾は生体試料中のクロムの分析に三混酸 (硝酸: 硫酸: 過塩素酸=3:1:1) を使用したが、この方法においてクロムの損失の無いことを添加⁵¹Cr による回収実験で確かめている。したがって、クロムを過塩素酸のみで加熱処理すれば、クロムは揮散するが、通常行なわれている硫酸を含む過塩素酸分解法では、分析値の変動におよぼすほどの揮散が起らないものと考えられる。

2) 干渉作用の検討

クロム測定における各種イオンの干渉による影響を検

討し、その結果を第3表に示した。第3表によれば、フレーム原子吸光法において問題とされる鉄やニッケルなどの干渉作用はほとんどみられない。ただし、カルシウムによる干渉作用は無視できず、たとえば石灰含量の高い試料を測定する際は若干低い定量値となることが予想される。なお、カルシウムの干渉作用を軽減する目的で、測定時の灰化温度条件を 500°C から 1700°C まで変えて

第3表 クロミウム測定に及ぼす各種イオンの干渉作用

試料	添加物		イオン/Cr		測定値 (μ g/100ml)	指数
	イオン	化学形態	添加	土壤中平均		
標準	Cr ⁶⁺	K ₂ CrO ₇	1	1	20.0	100
塩素	Cl ⁻	HCl	8 \times 10 ⁴	—	19.5	98
硝酸	NO ₃ ⁻	HNO ₃	7.4 \times 10 ⁴	—	19.6	98
過塩素酸	ClO ₄ ⁻	HClO ₄	4.6 \times 10 ⁴	—	20.0	100
硫酸	SO ₄ ²⁻	H ₂ SO ₄	8.8 \times 10 ⁴	—	20.0	100
分解液ブランク	混合	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ HClO ₄	—	—	0.0	0
カリウム	K ⁺	KOH	5 \times 10 ²	68	20.3	102
マグネシウム	Mg ²⁺	metal	5 \times 10 ²	32	19.9	100
カルシウム	Ca ²⁺	Ca(OH) ₂	1.3 \times 10 ³	685	18.7	94
	〃	〃	5 \times 10 ³	〃	17.8	89
鉄	Fe ³⁺	金属	2 \times 10 ²	190	20.0	100
	〃	〃	2 \times 10 ³	〃	20.4	102
アルミニウム	Al ³⁺	〃	2 \times 10 ³	357	19.6	98
	〃	〃	1 \times 10 ⁴	〃	20.7	104
チタン	Ti ⁴⁺	〃	1 \times 10 ³	23	19.8	99
マンガン	Mn ²⁺	〃	5 \times 10 ²	4	19.8	99
銅	Cu ²⁺	〃	1 \times 10 ²	1	20.5	103
亜鉛	Zn ²⁺	〃	2.5 \times 10 ²	2.5	19.9	100
ニッケル	Ni ²⁺	〃	1	0.5	20.3	102

第4表 実試料の測定結果と他法との分析結果の比較

(ppm/乾土)

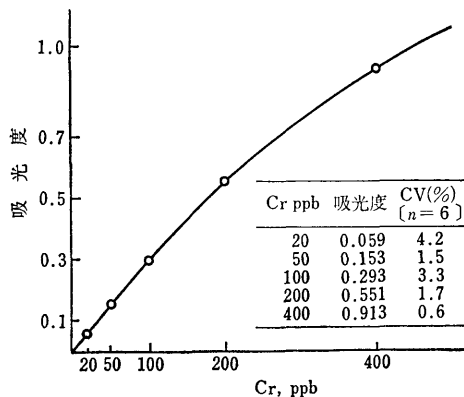
供 試 土 壤			フ レ ー ム レ ス 原 子 吸 光 法						*放射化分析法 分 析 値 (指 数)
			HClO ₄ 処 理			HClO ₄ -HF 処 理			
採 取 地	地 目	分 類 (層位)	$\bar{x} \pm$ (指数)	SD	CV(%) <n>	$\bar{x} \pm$ (指数)	SD	CV(%) <n>	
岐阜市又丸	水田	灰色低地土 (Ap)	61.1± (89)	1.8	3 <3>	78.9± (114)	4.4	6 <5>	68.9 (100)
〃	〃	〃 (〃)	56.3± (94)	14.4	26 <4>	67.2± (112)	7.8	12 <3>	60.1 (100)
宇都宮市瓦谷	〃	多湿黒ボク土 (Ap)	55.5± (76)	1.8	3 <3>	74.7± (102)	3.1	4 <6>	73.4 (100)
長野市中御所	〃	灰色低地土 (Ap)	83.6± (82)	9.2	11 <4>	101 ± (99)	7.8	8 <7>	102 (100)
兵庫県八鹿町	桑園	暗赤色土 (A) 〔蛇紋岩母材〕	3493 ± (63)	575	14 <3>	5600 ± (101)	131	2 <4>	5532 (100)
〃	〃	〃 (B)	4026 ± (69)	319	8 <3>	6050 ± (103)	94	2 <3>	5865 (100)
〃	〃	〃 (C)	2204 ± (50)	198	9 <6>	3968 ± (91)	119	3 <3>	4384 (100)
栃木県益子	林地	黒ボク土 (A ₁)	26.2± (70)	5.2	20 <3>	40.1± (107)	6.1	15 <3>	37.4 (100)
〃	〃	〃 (B ₂ C)	43.6± (69)	15.6	36 <3>	63.2± (99)	2.9	5 <3>	63.7 (100)
岐阜県明方村	〃	褐色森林土 (B)	57.5± (100)	4.0	7 <5>	56.9± (99)	8.1	4 <5>	57.4 (100)
カナダ		Black Chernozem (A)	67.8± (83)	5.7	9 <6>	69.6± (92)	4.8	7 <6>	76.0 (100)
〃		Regosol (C)	119 ± (64)	33.9	28 <9>	188 ± (101)	10.9	6 <6>	186 (100)
〃		Gray Brown Luvisol (-) 〔石灰質水河堆積物母材〕	13.8± (50)	3.0	22 <8>	23.2± (83)	1.6	7 <4>	27.8 (100)
平 均 値			(74)		15 Σn=60	(100)		7 Σn=58	(100)

* 供試量 100 mg, JRR-2 で 20 分照射 2~3 週間冷却後マルチチャンネルアナライザにより非破壊測定。

調べたが本測定条件より勝つことはなかった。

3) 標準検量線とその再現性

1-2)-(4) のクロム標準液を測定し、検量線とその繰り返し精度を調べた。結果を第1図に示す。この図によれば検量線は0から200ppbまでほぼ直線的であった。



第1図 検量線とその再現性

また、精度は CV 4% 以内で満足する結果であった。

4) 実試料の測定結果と他法との分析結果の比較

分解法の違いによる分析値と精度を比較するため、各種の実試料を供試して、本法と過塩素酸分解-FL-AA法により分析を行なった。なお、分解は全く別個に行ない、測定日も2日または3日に分けて行なった。とくに、クロスチェックを目的として⁵⁰Cr(n, γ)⁵¹Cr反応に基づく非破壊放射化分析法を用いた。この分析法は物理的原理に基づくものであるため、ここでの化学分解過程に問題のある分析法を比較検討するうえで最適の方法と考えられる。結果を第4表に示す。この表の結果によれば本法と放射化分析法との分析値はよく一致した。これは本法の分解法が全分解に等しいことを示している。これに対して、過塩素酸分解法-FL-AA法による分析値は他の2法の分析値より平均26%低い値となった。これは過塩素酸分解法では、土壤中の一次鉱物をほとんど分解しえないためとみられる。本法と放射化分析法との分析値が明らかに差のあった(指数85以下または115以上)

試料は Gray Brown Luvisol であった。この理由として、この試料が石灰質土壌であるので、カルシウムによる干渉作用によって負の誤差を生じたためと考えられた。分析精度は過塩素酸分解法 CV 15% に対して、過塩素酸-フッ化水素酸分解法による フレームレス原子吸光法の CV は 7% と小さかった。

結 語

過塩素酸分解過程におけるクロムの揮散について検討したところ、クロムの揮散は硫酸添加によって抑止されることがわかった。よって、過塩素酸分解法による土壌中重金属元素などの系統的分析法がクロムについても適用できることが明らかとなった。また、過塩素酸-フッ化水素酸分解-フレームレス原子吸光法により各種一般土壌のクロム分析値を求めたところ、完全分解と考えられる分析値が得られた。この方法は高感度で十分な精度があり、しかも簡易かつ迅速な方法であるので一般に利用しうるものと考えられる。

謝 辞 分解法の検討において宮崎県農業試験場岩下徹技師より、フレームレス原子吸光光度計の使用にあたっては、農技研化学部肥料化学科分析法研究室の方々の御助力を得、また放射化分析法の検討において結田康一技官の御協力を得た。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) 農林水産技術会議事務局：土壌および作物体中の重金属の分析法 (1). IIIA. 土壌の分析法, 土肥誌, 43, 266 (1972)
- 2) SALTZMAN, B. E.: Microdetermination of Chromium with Diphenyl Carbazide by Permanganate Oxidation. *Anal. Chem.*, 24, 1016~1020 (1952)
- 3) 後藤逸男・蛭木 翠：原子吸光分析による土壌中の 6 価クロム [Cr(VI)] 分析法の検討, 農学集報, 21, 181~196 (1976)
- 4) FELDMAN, F. J., KNOBLOCK, E. C. and PURDY, W. C.: The Determination of Chromium in Biological Materials by Atomic Absorption Spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*, 38, 489~497 (1967)