

<報 文>

マイクロ波酸分解法及び ICP-OES を用いた底質の全りん分析\*

平川 周作\*\*・松木 昌也\*\*

キーワード ①底質 ②全りん ③マイクロ波酸分解 ④ICP-OES

要 旨

底質の全りん分析は、湿式分解法により有機物分解の前処理を行い、処理後の溶液をモリブデン青吸光度法で測定することが底質調査方法で示されている。しかし、湿式分解法は分解状況に応じて酸を追加し、加熱、濃縮、放冷を繰り返すため処理に係る時間が長く、作業が複雑である。そこで、底質の全りん分析において、マイクロ波酸分解法を用いた前処理方法を検討し、誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-OES）の適用による更なる作業の効率化を図った。マイクロ波酸分解法-ICP-OES の分析値は、湿式分解法-モリブデン青吸光度法の分析値に対して、湖沼底質：100-106%、有明海底質：97-106% であり、また、湖底質認証標準物質の参考値とは 97-104% であった。また、湿式分解法-モリブデン青吸光度法で約 2 週間を要していた作業時間は、マイクロ波酸分解法-ICP-OES によって約 2 日間に短縮できた。

1. はじめに

底質調査方法<sup>1)</sup>では、全りん分析の前処理方法として硝酸-過塩素酸分解法または硝酸-硫酸分解法が示されている。これらは、酸とホットプレート等を用いた加熱による湿式分解法であるが、試料の分解状況に応じて酸の追加、加熱、濃縮、放冷を繰り返すため前処理に係る時間が長く、分解完了までに行う作業が複雑である。また、有機物が存在する試料において、過塩素酸の使用は爆発の恐れがあることから作業には極めて注意が必要である<sup>2)</sup>。また、底質調査方法<sup>1)</sup>における全りんの測定にはモリブデン青吸光度法が用いられているが、前処理後溶液の pH を中性に調整し、発色のためにモリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液を調製し添加する必要がある。

一方、谷・木下（2020）による黒ボク土における元素の蓄積量の評価<sup>3)</sup>や塚本ら（2017）による作物が吸収できる土壌中のりん酸含量の調査<sup>4)</sup>に関する報告では、マイクロ波酸分解法を用いた土壌の分解処理及び誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-OES）によるりんの測定が実施されている。de Morais ら（2021）は、堆積物中の全りん分析の一つとして ICP-OES を用いており<sup>5)</sup>、アメリカ合衆国環境保護庁が発行している EPA METHOD 6010C<sup>6)</sup>においても ICP-OES によるりんの分析について妥当性が確認されている。また、横山・星野（2023）は、底質を対象としたマイクロ波酸分解法による前処理と全

りんの測定に関する検討において、モリブデン青吸光度法における金属水酸化物の形成による影響と pH 調整の難しさについて言及している<sup>7)</sup>。

そこで、底質の全りん分析の有機物分解に係る前処理について、作業時間の短縮及び作業者の安全確保のため、湿式分解法の代替法として加圧酸分解の一つであるマイクロ波酸分解法を用いた前処理方法の適用の可能性を検討した。マイクロ波酸分解法は、試料の分解状況に応じて酸を追加する湿式分解法と異なり、一定量の酸添加のみであるため酸の使用量削減につながることからグリーンケミストリーの観点からも有用である。また、マイクロ波酸分解法で処理した試料の全りん分析には、pH の調整や発色試薬の添加が不要な ICP-OES を適用し、一連の底質の全りん分析に係る作業の更なる効率化を図った。

2. 試料と方法

2.1 検討試料

検討に用いた試料は、2023 年 7 月に福岡県内の湖沼で採取した底質及び 2023 年 9 月に有明海で採取した底質を用いた。試料は 2 mm 目のふるいに通し、3,000 rpm で 20 分間遠心分離した後に上澄み液を除き、十分に混和したものを湿試料とした。湖沼底質の含水率は 54.5%、有明海底質の含水率は 36.1% であった。この 2 種類の試料について、底質調査方法<sup>1)</sup>に準拠した湿式分解法-モリブデン青吸光度法及び検討するマイクロ波

\*Total phosphorus analysis of sediment using microwave acid decomposition method and ICP-OES

\*\*Shusaku HIRAKAWA, Masaya MATSUKI (福岡県保健環境研究所) Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences

酸分解法—ICP-OES により全りん分析を実施した。また、マイクロ波酸分解法—ICP-OES には、参考値としてりんの質量分率が記載されている湖底質（有害金属分析用）認証標準物質（乾燥試料, CRM7303-a, 国立研究開発法人産業技術総合研究所）（以下、湖底質認証標準物質）も供試した。なお、実験で使用した試薬類のうち注記がないものは富士フィルム和光純薬株式会社製を用いた。

## 2.2 湿式分解法—モリブデン青吸光光度法による全りん分析

底質調査方法<sup>1)</sup>に従い、約 2 g の湿試料について硝酸—硫酸分解法により前処理を実施した。前処理後の溶液は、ろ紙 5 種 B（アドバンテック東洋株式会社）を用いて不純物をろ過し、100 mL に定容したものを試験溶液とした。試験溶液の一部を分取し、水酸化ナトリウム溶液を用いて pH を中性に調整した後、モリブデン酸アンモニウム—アスコルビン酸混合溶液を加え、分光光度計（UV-1280, 株式会社島津製作所）で 880 nm の吸光度を測定した。また、りん標準液（P: 1,000 mg/L）を段階的に希釈し、0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 mg/L のりん濃度と吸光度から検量線を作成した。

## 2.3 マイクロ波酸分解法—ICP-OES による全りん分析評価方法

マイクロ波酸分解法には、マイクロ波試料前処理装置（ETHOS One, マイルストーンゼネラル株式会社）を用いた。底質調査方法<sup>1)</sup>における金属の分解操作として示されている圧力容器法（参考法）に準拠し、湿試料の底質は約 0.2 g、乾燥試料の底質は約 0.1 g を分解容器にはかり取り、硝酸 5 mL 及び塩酸 2 mL を添加して酸処理用ドラフトチャンバー内で一晚反応させた後、表 1 の条件で分解を実施した。なお、各試料について操作は 3 連で実施した。分解後に一晚装置内で放冷し、各試料をポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製ビーカーに少量の超純水を用いて洗い込み、ホットプレート（150℃）で

表1 マイクロ波試料前処理装置の分解条件

時間 (分)	出力 (W)	T1 (°C)	T2 (°C)
1:00	1000	50	115
1:00	0	30	115
20:00	1000	210	115
10:00	1000	210	115

T1 内部温度センサーによる溶液温度

T2 赤外線外部温度センサーによる容器表面温度

乾固直前まで加熱濃縮した。再度放冷した後、硝酸 2 mL 及び超純水 20 mL を加え、ホットプレート（180℃）で 10 分間加熱処理を行い、ろ紙 5 種 B（アドバンテック東洋株式会社）を用いて残渣を除き 100 mL に定容したものを試験溶液とした。

マイクロ波酸分解法で調製した試験溶液の全りんの測定は、5800 ICP-OES（アジレント・テクノロジー株式会社）を用いて実施した。マイクロ波酸分解法で調製・定容した試験溶液を ICP-OES 測定用容器に 10 mL 分取し、10 mg/L（2% 硝酸）に調製した内部標準溶液を 1 mL 加え ICP-OES による測定に用いた。

底質の種類によって含まれる元素は多様であることから、ICP-OES における分光干渉を考慮し、測定に適したりんの波長を検討するために P: 177.434 nm, P: 178.222 nm, P: 213.618 nm, P: 214.914 nm の 4 波長を測定した。また、内部標準物質についてもイットリウム Y: 371.029 nm, ロジウム Rh (Merck KGaA): 343.488 nm, レニウム Re (Merck KGaA): 221.427 nm の 3 元素を候補として測定した。なお、他の元素による分光干渉を極力除くため、カリウム塩ではないりん標準液 [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in water, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (P として) 1,000 mg/L] を使用し、段階的に希釈した 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 5 mg/L の濃度の標準溶液を用いて検量線を作成した。

## 2.4 評価方法

マイクロ波酸分解法—ICP-OES による全りん分析の安定性を確認するため、湖沼底質、有明海底質、湖底質認証標準物質の各試料について 3 連で実施した分析値から変動係数（CV）を算出し、ばらつきを評価した。また、底質調査方法<sup>1)</sup>に従い湿式分解—モリブデン青吸光光度法により分析した全りんの値及び湖底質認証標準物質に記載されているりんの値に対して、マイクロ波酸分解法—ICP-OES による全りん分析の値の割合を算出し、回収率として評価した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 湿式分解法—モリブデン青吸光光度法による底質中の全りん分析

湖沼底質及び有明海底質の試料について、湿式分解法を用いて試料中の有機物の分解処理を実施した。ホットプレート上で試料を加熱（130℃）し、有機物の分解状況を確認しながら硝酸を随時追加して処理を実施した。有機物量が多い試料であったことから、湿式分解法による処理は、試料のはかり取りから分解後のろ過及び定容までを含めて完了までに約 2 週間ほどを要した。

湖沼底質と有明海底質の 2 試料の全りんをモリブデン青吸光光度法で測定する場合、定容後の試験溶液の分

取と水酸化ナトリウム溶液による pH の調整に約 20 分間、検量線用標準溶液の調製及び発色試薬の調製に約 30 分間、測定試料への発色試薬の添加及び定容から発色反応時間を経過した後に吸光光度法を用いた分析までに約 40 分間を要した。上記から、定容した試験溶液の分取から分析終了までに約 90 分間、また、測定した吸光度から全りん濃度を計算する処理に約 10 分間を要し、前処理した試料の全りん測定には合計で約 100 分間を要した。湿式分解法—モリブデン青吸光光度法による底質中の全りん分析結果は、湖沼底質：1.11 mg/g dry wt、有明海底質：0.620 mg/g dry wt であった (表 2)。

### 3.2 ICP-OESによるりん分析条件の検討

ICP-OES を用いたりんの測定条件を検討するため、まず P: 177.434 nm, P: 178.222 nm, P: 213.618 nm, P: 214.914 nm における検量線の最低濃度 0.05 mg/L のスペクトルを確認した (図 1)。バックグラウンド補正後の発光強度は、高い順に P: 213.618 nm, P: 177.434 nm, P: 178.222 nm, P: 214.914 nm であった。また、P: 214.914 nm は分光干渉がみられ、ピークの形状が他の波長と比べて悪かった。ICP-OES によるりんの測定では、銅 (Cu) による分光干渉が報告されている<sup>8)</sup>。今回の検討においてもピーク高さは極めて低いものの P: 177.434 nm 近傍には Cu: 177.427 nm, P: 213.618 nm 近傍には Cu: 213.597 nm と考えられるピークが確認され、P: 214.914 nm の近傍に確認されたピークは低濃度の銅 (Cu: 214.898 nm) によるものと考えられた。

そこで、銅濃度 (0.0231 mg/g dry wt) が明らかな湖底質認証標準物質を分析したりんの各波長の波形を確認したところ、P: 213.618 nm 近傍に Cu: 213.597 nm のピークが認められた (図 2)。しかし、P: 177.434 nm 近傍の Cu: 177.427 nm や P: 214.914 nm 近傍の Cu: 214.898 nm の明確なピークは認められなかった。湖底質認証標準物質のりん濃度は 0.390 mg/g dry wt であり、

銅濃度 0.0231 mg/g dry wt の約 17 倍であったことから、銅はりんのピークに紛れて確認できなかったと推測される。湖底質認証標準物質では顕著な影響は認められなかったものの、高濃度の銅を含む底質を測定する場合は P: 177.434 nm, P: 213.618 nm, P: 214.914 nm を使用したりんの値に注意が必要と考えられる。EPA METHOD 6010C<sup>6)</sup> では、ICP-OES を用いたりん分析の推奨波長として P: 213.618 nm が示されているが、分光干渉を考慮すると底質中のりんの分析には P: 178.222 nm が適していると考えられ、銅による分光干渉に関しては同様の指摘も報告されている<sup>8)</sup>。様々な環境から採取した底質の分析にあたっては、底質の種類によって含まれる元素は多様であることから、分光干渉を考慮して他の波長も同時測定しておくことが望ましいといえる。なお、P: 177.434 nm の -0.020 nm 側にみられるピークは、内部標準物質として添加しているイットリウムの Y: 177.414 nm と考えられた。

また、内部標準物質の検討のため、湖底質認証標準物質測定時における Y: 371.029 nm, Rh: 343.488 nm, Re: 221.427 nm の波形を確認したところ、Re: 221.427 nm は他の 2 種類に比べて幅の広いピーク形状となっていた (図 3)。しかし、ICP-OES の連続測定において、最初に測定した溶液の発光強度に対する全ての測定試料の発光強度の比を算出した結果、イットリウムは 0.936-1.02、ロジウムは 0.973-1.06、レニウムは 0.938-1.04 であった。このように、測定した試料の間で値が安定していたことから、本研究で検討した 3 種類の元素のうちどれを使用しても内部標準物質として問題ないと考えられた。しかし、様々な環境から採取した底質を分析する場合、底質の種類によって含まれる元素は多様であることから、内部標準物質として設定した元素が含まれる可能性もある。そのため、ICP-OES による分析では上記 3 種類の元素を混合した内部標準溶液を用いることで幅広い試料に対応可能と考えられる。

表2 湿式分解法—モリブデン青吸光光度法及びマイクロ波酸分解法—ICP-OESによる底質中全りん測定結果

試料	湿式分解 分析値または参考値 (mg/g dry wt)	ICP-OES 測定波長 (nm)	内部標準物質：Y			内部標準物質：Rh			内部標準物質：Re		
			平均 (mg/g dry wt)	CV (%)	回収率 (%)	平均 (mg/g dry wt)	CV (%)	回収率 (%)	平均 (mg/g dry wt)	CV (%)	回収率 (%)
湖沼底質	1.11	P (177.434)	1.17	6.5	105	1.13	6.2	102	1.17	6.4	105
		P (178.222)	1.17	6.4	105	1.13	6.2	102	1.17	6.4	105
		P (213.618)	1.15	6.1	104	1.11	5.8	100	1.15	6.0	104
		P (214.914)	1.17	5.6	106	1.13	5.3	102	1.17	5.6	106
有明海底質	0.620	P (177.434)	0.652	7.1	105	0.620	6.9	100	0.654	7.3	106
		P (178.222)	0.647	7.7	104	0.615	7.5	99	0.650	7.9	105
		P (213.618)	0.635	6.7	103	0.604	6.5	97	0.638	6.9	103
		P (214.914)	0.645	7.4	104	0.613	7.2	99	0.647	7.5	104
湖底質 認証標準物質	0.390 (りんは参考値)	P (177.434)	0.405	2.5	104	0.394	2.9	101	0.406	2.0	104
		P (178.222)	0.399	4.3	102	0.389	4.8	100	0.400	3.7	103
		P (213.618)	0.387	2.9	99	0.377	3.4	97	0.388	2.4	99
		P (214.914)	0.402	3.8	103	0.391	4.4	100	0.403	3.2	103

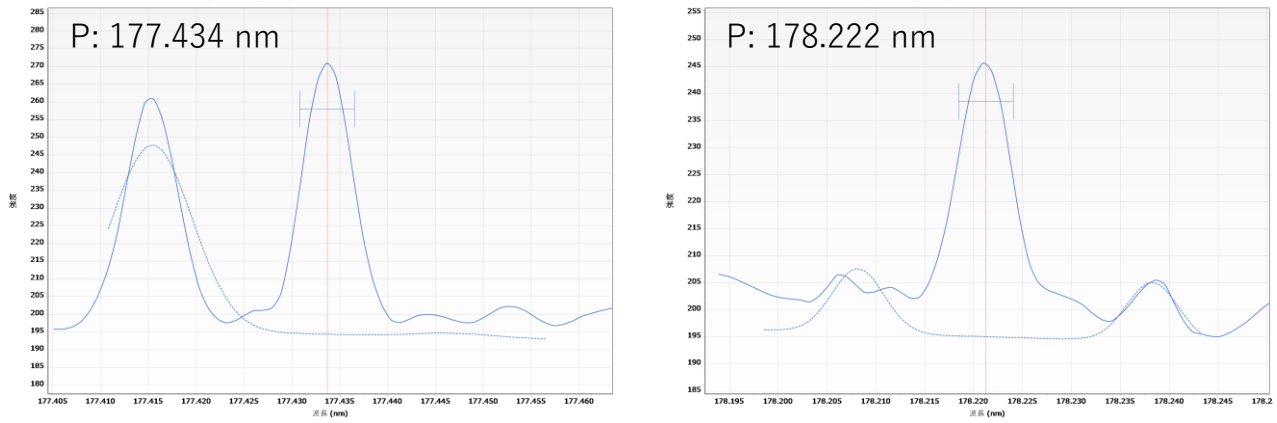


図1 ICP-OES を用いたりん測定波長のスペクトル (P: 0.05 mg/L)

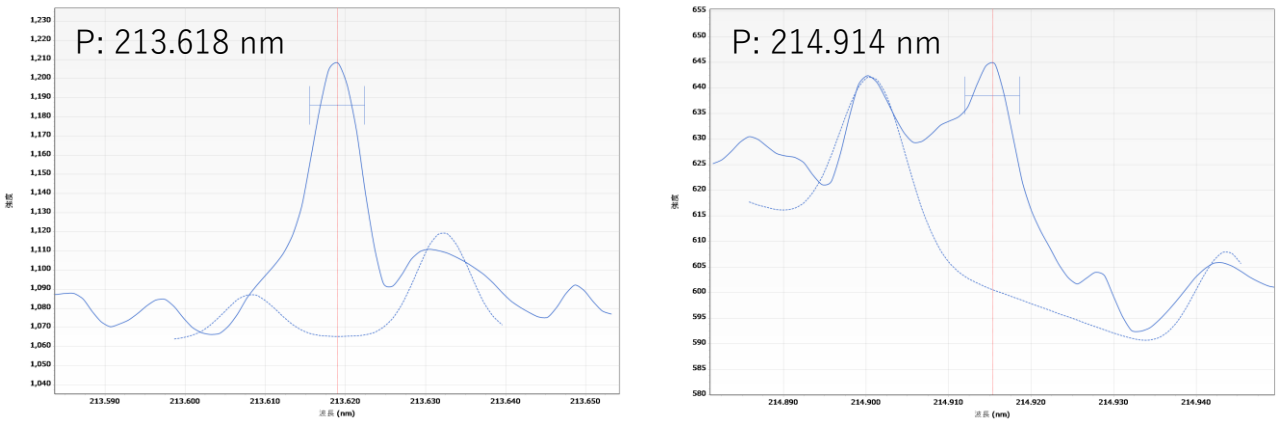


図2 ICP-OES を用いた湖底質認証標準物質におけるりん測定波長のスペクトル

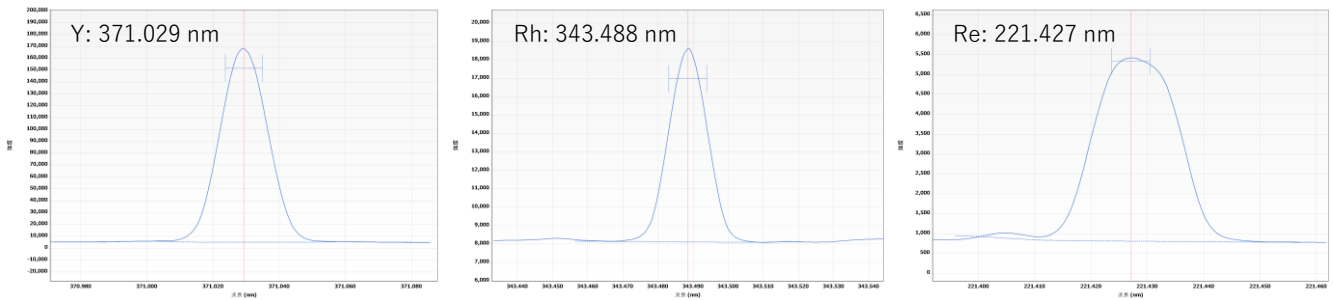


図3 ICP-OES を用いたイットリウム，ロジウム，レニウム測定波長のスペクトル

### 3.3 マイクロ波酸分解法—ICP-OES による底質中の全りん分析の評価

マイクロ波酸分解法—ICP-OES を用いた湖沼底質，有明海底質，湖底質認証標準物質の全りん分析について，前処理操作から 3 連で実施した各試料の CV (%) を算出した。その結果，全ての試料でいずれのりんの測定波長及びいずれの内部標準物質を使用した場合でも CV は 10% 未満 (2.0–7.9%) となり，ばらつきの少ない安定した分析方法であることが示された (表 2)。

次に，湿式分解—モリブデン青吸光光度法で分析した全りんの値 (湖沼底質: 1.11 mg/g dry wt, 有明海底質: 0.620 mg/g dry wt) 及び湖底質認証標準物質のりんの値 (0.390 mg/g dry wt) に対し，マイクロ波酸分解法—ICP-OES で分析した値を回収率として算出した。りんの 4 種類の測定波長及び 3 種類の内部標準物質を用いた 12 パターンの分析値をまとめた結果，湖沼底質は 100–106%，有明海底質は 97–106%，湖底質認証標準物質は 97–104% の回収率となった (表 2)。比較した値と最大で 6% の違いがあったものの，これは JIS K0102: 2019<sup>9)</sup> に示されている ICP-OES を用いた金属分析の繰り返し精度 (2.0–10%) の範囲に含まれる差であった。また，横山・星野 (2023)<sup>7)</sup> も湖底質認証標準物質を対象に硝酸及び過酸化水素水を用いたマイクロ波酸分解を行った試験溶液について，モリブデン青吸光光度法と ICP-OES による分析を実施し，回収率 80% 以上になることを報告している。分解に使用する酸の組み合わせによる効果は検証できていないが，本検討で実施した硝酸及び塩酸を用いたマイクロ波酸分解法—ICP-OES は，ばらつきも少なく，湿式分解法—モリブデン青吸光光度法と同等の全りん分析が可能な方法であることが示唆された。

一連の分析に係る作業時間について，湿式分解法—モリブデン青吸光光度法と比較するため，2 試料を処理する場合のマイクロ波酸分解法—ICP-OES の作業時間を計算した。マイクロ波酸分解法では，まず分解用の容器に試料をはかり取り，硝酸及び塩酸を添加して酸処理用ドラフトチャンパー内で一晩反応させる。マイクロ波試料前処理装置で分解処理を実施した後，作業者の安全を考

慮し，放冷のために一晩静置する。放冷後の加熱濃縮及び硝酸添加後の再加熱に約 2.5 時間，ろ過と定容に約 30 分間を要して ICP-OES に供試する試料を調製する。ここまでの作業時間は，試料のはかり取りの開始時間に関わらず，硝酸及び塩酸添加後に一晩の反応とマイクロ波試料前処理後に一晩の放冷の工程があるため，最短で 2 日後に 3 時間を要して完了する計算となる。

ICP-OES を用いた全りんの測定には，内部標準溶液の調製及び検量線用標準溶液の調製に約 30 分間，定容した 2 試料の試験溶液の分取と内部標準溶液の添加による測定試料の準備に約 10 分間，ICP-OES の装置作動に係る安定時間を含め標準溶液及び測定試料の分析時間は約 60 分間で完了する計算となる。以上より，定容した試験溶液の分取から ICP-OES による全りんの分析値の取得までに係る作業時間は，湿式分解法—モリブデン青吸光光度法と同程度の約 100 分間と算出された。しかし，マイクロ波酸分解法後の試験溶液は硝酸酸性であることから，ICP-OES では分析前に試験溶液の pH 調整が不要であること，また，ICP-OES の作動中に作業者の手を動かす工程は無いことから，湿式分解法—モリブデン青吸光光度法に比べて複雑な作業は低減される。

### 4. まとめ

底質の全りん分析における有機物分解の前処理において，作業時間の短縮と作業者の安全確保のため，湿式分解法—モリブデン青吸光光度法の代替法としてマイクロ波酸分解法—ICP-OES を検討した。その結果，マイクロ波酸分解法—ICP-OES による全りん分析はばらつきが少なく (CV: 2.0–7.9%)，また，湿式分解法—モリブデン青吸光光度法による分析値及び湖底質認証標準物質の参考値と比較して 97–106% の回収率となった。分光干渉を考慮すると測定波長は P: 178.222 nm が適していると考えられるが，底質の種類によって含まれる元素は多様であることから，他の波長も同時測定して確認することが望ましい。また，内部標準物質は Y: 371.029 nm, Rh: 343.488 nm, Re: 221.427 nm のいずれでも問題ないが，3 種類の混合溶液を使用することで幅広い試料への

対応が可能と考えられた。

全りん分析に係る前処理の作業開始から分析値を取得するまでの時間は、湿式分解法－モリブデン青吸光度法では約 2 週間を要したのに対し、マイクロ波酸分解法－ICP-OES では約 2 日間で完了することが可能であった。また、湿式分解法－モリブデン青吸光度法は有機物の分解を確認しながら硝酸を随時追加する必要があるのに対してマイクロ波酸分解法－ICP-OES では一定量の酸の添加で済むこと、湿式分解法－モリブデン青吸光度法は分析前に試験溶液の pH 調整や発色試薬の調製が必要であるのに対してマイクロ波酸分解法－ICP-OES では分解・定容後の試験溶液をそのまま測定できるなど、マイクロ波酸分解法－ICP-OES による全りん分析は作業者の安全面や作業工程面でも有効な代替法と考えられる。

## 5. 引用文献

- 1) 環境省水・大気環境局：底質調査方法，[https://www.env.go.jp/water/teishitsu-chousa/00\\_full.pdf](https://www.env.go.jp/water/teishitsu-chousa/00_full.pdf) (2024. 7. 19 アクセス)
- 2) 小熊 幸一：無機分析における前処理. *ぶんせき*, **1**, 2-8, 2007
- 3) 谷 昌幸, 木下 林太郎：十勝地域の普通畑黒ボク土における元素の蓄積量と消耗量の評価. *日本土壤肥料学雑誌*, **91**, 137-146, 2020
- 4) 塚本 崇志, 岩佐 博邦, 八槇 敦：リン酸が蓄積した褐色低地土におけるトマト連作時のリン酸減肥による生育収量及び土壌の可給態リン酸含量の変化. *千葉県農業総合研究センター研究報告*, **9**, 1-9, 2017
- 5) Pereira de Morais C., Nicolodelli G., Corso Mitsuyuki M., Gaios da Silva K. S., Mauad F. F., Mounier S., Marcondes Bastos Pereira Milori D.: Total phosphorus determination in eutrophic tropical river sediments by laser-induced breakdown spectroscopy techniques. *Analytical methods : advancing methods and applications*, **13**, 77-83, 2021
- 6) U. S. Environmental Protection Agency: EPA METHOD 6010C, <https://19january2017snapshot.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-6010c.pdf> (2024. 7. 19 アクセス)
- 7) 横山 智子, 星野 武司：底質及び土壌における全りん分析について. *千葉県環境研究センター年報*, **21**, 68-70, 2023
- 8) PerkinElmer Japan: 分光干渉特集 1 リン (P) に対する銅 (Cu) の分光干渉を例に, <https://www.perkinelmer.co.jp/tabid/2627/Default.aspx> (2024. 7. 19 アクセス)
- 9) 一般財団法人日本規格協会：JIS K 0102 : 2019 工場排水試験方法, 一般財団法人日本規格協会, 東京, 2019