

底質試料中の全クロムの分析方法に関する検討*

芦田 賢一¹・東 浩一²・田川 専照³
 加藤 邦夫⁴・坂井 勉⁵・筒井 剛毅⁶
 市村 国俊⁷・伊藤 和男⁸

1. はじめに

全国公害研協議会の北陸・東海・近畿支部でなされた54年度の環境測定分析統一精度管理調査の中間報告会において、底質試料中の全クロムの分析方法として指定法（環境庁：底質調査法¹⁾に準拠）と任意法（各分析機関の独自の方法）がある中で、任意法で分析した場合、底質から全クロムをアルカリ溶融法で得た値と、酸抽出法で得た値の間には差があるとはいえなかったとしていることが論議を呼んだ。すなわち、「この中間報告では酸抽出法による値は各分析機関が独自の方法で行なった結果を単純に集計して解析したものである」し、これとは別に、「アルカリ溶融法と酸抽出法に差がある例²⁾もみられる」といった意見がでた。そこで北陸・東海・近畿支部の有志が、指定法と任意法も含めて、アルカリ溶融法と酸抽出法の間で全クロムの分析値に差があるかを検討するために共同実験を行なった。その結果をここに報告する。

2. 分析方法

分析方法の概略を表1に示す。

実験の対象試料としては、底質のクロム汚染源として種々考えられるため、できるだけ多くの試料を対象とすることが望ましいが、今回はとりあえず、昭和54年度の精度管理調査の試料（河川浚渫ヘドロ乾燥物）を利用した。

分析方法については、前処理でアルカリ溶融法を行な

表1 分析方法の種類

前処理法		分析方法
アルカリ溶融法		① 直接原子吸光法
		② TOA-原子吸光法
		③ DPC-比色法
酸抽出法	鉄除去	④ 直接原子吸光法
		⑤ TOA-原子吸光法
	鉄除去無	⑥ DPC-比色法
		⑦ 直接原子吸光法
螢光 X 線分析法		

う場合は、環境庁告示の底質調査法に準拠したが、溶融後は原子吸光法と比色法を併用した。このうち原子吸光法は、溶融液を直接噴霧する方法とトリ-*n*-オクチルアミン-MIBK 抽出原子吸光法（以下 TOA-原子吸光法と略す）の両方法で、比色法はジフェニルカルバジッド法（DPC-比色法と略す）で行なった。一方、酸抽出法は確立された方法がなく、各研究機関が独自の方法で行なっているのが現状である。今回は分析方法を統一するという目的で日常業務でよく使用されている熱硝酸法を採用した。

分析法のフローシートを次に示す。

* Studies on the Method for Determination of Total Chromium in Bottom Sediment

¹ Kenichi ASHIDA (兵庫県公害研究所) Environmental Science Institute of Hyogo Prefecture

² Kohichi HIGASHI (石川県衛生公害研究所) Ishikawa Research Laboratory for Public Health and Environment

³ Sensho TAGAWA (福井県公害センター) Environmental Pollution Research Center of Fukui Prefecture

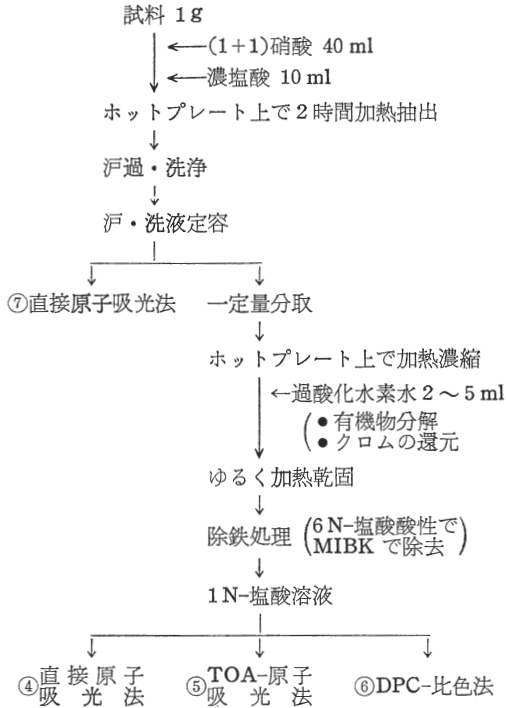
⁴ Kunio KATO (岐阜県公害研究所) Gifu Prefectural Research Institute for Environmental Pollution

⁵ Tsutomu SAKAI (愛知県公害調査センター) Aichi Environmental Research Center.

⁶ Tsuyoshi TSUTSUI (京都府衛生公害研究所) Kyoto Prefectural Institute of Hygienic and Environmental Sciences

⁷ Kunitoshi ICHIMURA (奈良県衛生研究所) Nara Prefectural Institute of Public Health

⁸ Kazuo ITOH (名古屋市公害研究所) Environmental Pollution Research Institute, City of Nagoya



この操作中、硝酸でホットプレート (175~185°C) 上2時間加熱後クロムが充分抽出されているのかを検討するため、さらに分解力の強い硫酸を用い直火で4~5時間加熱後硫酸白煙の発生するまでやや強く熱して抽出した値と、本法と比較した結果、今回の対象試料では大きな差はなかった (分析値が数%以内で一致した)。ただし、対象試料がかわると両方法に差がでる場合があるので注意が必要である。また、酸抽出を行なうと多量の鉄が同時に抽出されるため、6N塩酸酸性でMIBKによる除鉄処理を行ないその後、直接原子吸光法、TOA-原子吸光法およびDPC比色法で分析した。さらに除鉄処理前の酸分解液についても参考として直接原子吸光にかけた。なお、アルカリ溶融法および酸抽出法のどちらの場合でもクロムをキレート剤で抽出せずに直接原子吸光に噴霧する場合は、共存物質の干渉が考えられるため、その影響を抑える目的で硫酸ナトリウムを1%になるように加えた⁸⁾。分析は各分析方法ごとに3回平行測定とすることにした。なお、これらとは別に底質中の全クロムを知るために参考として蛍光X線法でも分析を行なった。

3. 結果と考察

3.1 異常値の検定と分析値の分布

各分析方法ごとの分析値の分布を図1に示す。参加8機関の3回平行測定の平均値を1~8の番号で図示し

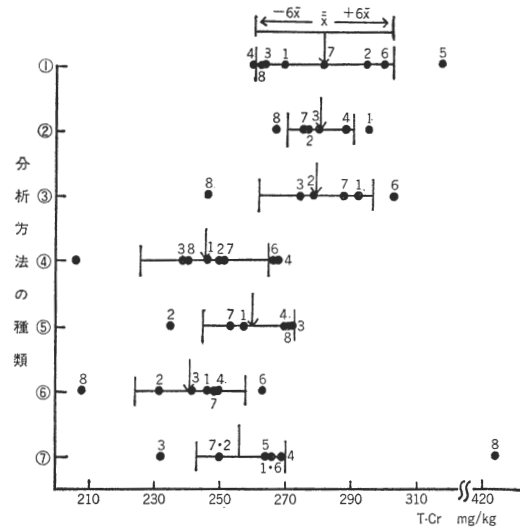


図1 分析結果の分布

\bar{x} : 各分析方法ごとの総平均値

$6\bar{\sigma}$: 各分析方法ごとの標準偏差

(3回平行測定の平均値を使用)

1~8: 参加機関番号 (●印は3回測定の平均値)

注: 分析方法の種類は表1参照

た。これらの値のうち、分析方法⑦ (酸抽出-鉄除去無直接原子吸光法) の機関8の値が他の値よりかけ離れているため、JIS Z 8402のGrubbsの方法による異常値の検定をした結果、有意水準5%で棄却できることがわかったので以下の解析にはこの値は除いて行なった。なお、この棄却検定には3回測定の平均値を使用した。

次に、図1の分析値の分布について述べる。図には各分析方法ごとの測定値の総平均値を \bar{x} 、そのときの標準偏差を $6\bar{\sigma}$ で表わしている。分析方法ごとの平均値で見ると、前処理をアルカリ溶融法で行なった3方法 (①, ②, ③) は前処理を酸抽出法で行なった4方法 (④, ⑤, ⑥, ⑦) より全体に値が高く、さらに酸抽出法は各々の平均値もばらついている。変動の最も小さい方法は②のアルカリ溶融-TOA-原子吸光法である。一方、変動の大きい分析方法は①アルカリ溶融-直接原子吸光法および④酸抽出-除鉄-直接原子吸光法を指摘できる。これらの直接原子吸光法は分析操作が比較の簡単のために用いられる機会が多いが、このように変動が大きい事とか、⑦の酸抽出-鉄除去無直接原子吸光法にみられるように異常値を出すことがあるために注意が必要である。

3.2 分析の精度と許容差 (平均値の差の検定)

得られた分析値を分析・試験の許容差通則 (JIS Z 8402) に準拠して検討した。

まず、各分析方法ごとに一元配置の分散分析を行な

い、表2に示す各分析方法間の組合せによる室内精度、室間精度および室間精度の違いを検定した。この結果、分析方法④—⑤の組合せの室内精度のみに有意水準5%で違いがみられた以外にはすべての精度には違いがみられなかった。

表2 分析値の差の検定結果

比較する分析方法の組合せ	to	ϕ	
前処理方法の比較	①—④	3.56**	14
	②—⑤	3.04*	10
	③—⑥	4.08**	12
アルカリ溶融3方法	①—②	0.13	12
	①—③	0.24	13
	②—③	0.15	11
酸抽出鉄除去3方法	④—⑤	1.43	12
	④—⑥	0.50	13
	⑤—⑥	2.05	11
直接原子吸光法の比較	①—④	3.56**	14
	①—⑦	2.76*	13
	④—⑦	1.21	13

* 5%有意水準, ** 1%有意水準, ϕ 自由度

次に、分析方法の違いによって全クロムの分析値に差があるかを調べるために、比較する分析方法間の偏りの検定(分析値の差の検定)を行なった。この検定では前述の室間精度に違いがある場合とない場合に分けて計算した。結果をto値として表2に示した。

まず、今回の実験の目的である底質試料中の全クロムの分析に酸抽出法を使った場合とアルカリ溶融法の場合に得られた値に差があるのかをみた。すなわち、定量方法を固定して2つの前処理の比較を行なった。例えば、定量方法をDPC-比色法にしてアルカリ溶融法②と酸抽出法⑤という組合せで、同様に定量方法を直接原子吸光法①—④およびTOA-原子吸光法③—⑥についても検定を行なった。その結果、どの組合せでも有意水準5%または1%で差があることがわかった。

次いで、参考としてアルカリ溶融法の3方法(①—②, ②—③, ①—③)の間および酸抽出法-鉄除去の3方法(④—⑤, ⑤—⑥, ④—⑥)の間で検定したところ、どの組合せの間にも差があるとはいえなかった。さらに、酸抽出法の中で鉄除去処理の有無(④—⑦)による比較を行なったが、この時も差が認められなかった。

さらに、アルカリ分解法と酸分解法のそれぞれの分析方法間に有意差がみられず、室間精度にも有意差がみられないことから、各分析方法の室内および室間精度をプール(統合)して、アルカリ溶融法と酸抽出法の各精度を

求め、これを分析値の平均値に対する割合で表わし表3に示した。これによると、全体の室内精度は約3~4%、室間精度は約6~7%であり、そのなかではアルカリ溶融法がわずかに精度が良い傾向がみられた。

表3 アルカリ溶融法と酸抽出法の精度
(平均値に対する%で表示)

前処理法	室内精度	室間精度*	室間精度	
アルカリ溶融法	統合(プール)	3.09	6.21	6.46
	範囲	2.73~3.61	3.15~7.29	3.56~7.46
酸抽出法	統合(プール)	3.69	6.39	6.74
	範囲	2.92~5.13	4.57~7.70	5.15~7.91

* サタースウェイトの方法による

以上、今回の共同実験からは、全クロムの前処理としてのアルカリ法と酸法の間には有意な差が認められた。なお、中間報告で差があるといえなかったとしているのは、統一精度管理調査が全クロムの前処理の違いを知るために計画されたのではなく、任意方法で得られた分析値を単に集計して処理したので、各前処理内での精度が悪く、平均値の差がでなかったものと推定される(中間報告のアルカリ法および酸法の変動係数はそれぞれ14%と9%であるのに対し、共同実験のそれは8%と7%程度であった)。

今後の課題とすれば、底質の全クロムに影響を及ぼす汚染源として種々の形態(例えば、メッキ排水、皮革排水、クロム鉱滓および蛇紋岩由来等)が考えられ、これらの対象試料についても調べる必要があるだろう。

3.3 蛍光X線の分析結果について

底質中の全クロムをアルカリまたは酸法で前処理を行ない、原子吸光法または比色法で分析する方法での結果を述べたが、ここでは、非破壊分析として知られている蛍光X線による方法と比較してみよう。分析は機関4で実施した。分析方法は試料からのCr, K α 線について波高分析器でエネルギーを調整し、他のX線をできるだけカットし、検出器(S.C)の角度をスキャンしてチャート上に作図して求めた。また、試料の調整とマトリックスの影響を補正するために、タングステン管球からの散乱線Lr $_1$ (n=2)を内部標準として、その比から定量した。くり返し3回の平均値を表4に示す。この値は蛍光X線での標準添加法の値とよく一致した。

この蛍光X線の値と、底質の全クロムの化学的な全分解法と一般的にいわれているアルカリ溶融法の分析値と比較してみると、有意な差がみられた(分析機関4内での比較)。しかしこの差は、アルカリ溶融法の分析値が

表4 蛍光X線分析法とアルカリ溶融法との分析値の比較（分析機関4での分析値）

		平均値 (mg/kg)	標準偏差	試料数 (n)
蛍光X線法		320.7	7.1	3
アルカリ 溶融法	分析値	274.7	13.5	9
	回収率補正值	310.4	8.7	9

回収率の補正をしていないため、分析機関4で行なったアルカリ分解法における標準物質の回収率（直接原子吸光法85%、TOA-原子吸光法88%、DPC-比色法91%）で補正すると、蛍光X線法とアルカリ分解法の間には有意差があるとはいえなくなった（表4）。なお、本共同実験では蛍光X線法で求めた値が少ないために、一般化できないが、化学的分解法には負の要因が多いことから、蛍光X線のような非破壊分析値と比較するには、回収率を考慮するとその差が小さくなることが期待される。

4. 要 約

アルカリ溶融法と酸抽出法による底質中の全クロムの

分析結果を比較検討したところ次のことが判明した。

1) 底質試料中の全クロムを分析する時に、アルカリ溶融法で前処理を行なうと、その後どの定量方法で分析しても、酸抽出法で前処理を行ない種々の分析方法で分析した値より高く有意差があった。

2) 前処理を酸抽出またはアルカリ溶融で行なった後、定量を直接原子吸光法、TOA-原子吸光法および比色法で行なっても、それぞれの前処理の中では分析値に差が認められなかった。

（追 記）

1. 本論文の概要は環境庁主催の第7回環境保全・公害防止研究発表会（昭和55年12月）で発表した。
2. 本共同研究を実施するにあたって関係公害機関の多くの方々のご協力ならびにご指導を得たことに感謝いたします。

—引用文献—

- 1) 環境庁水質保全局：底質調査方法（1973）。
- 2) 小林規矩夫：環境技術，Vol. 4, No. 3, 35~44（1975）。
- 3) 中川良三，大八木義彦：日化，2331（1974）。