

メチレンブルー吸光光度法によるほう素測定における 妨害物質の影響に関する検討

高山 久¹・堀 順一¹

キーワード：ほう素, メチレンブルー吸光光度法, 硝酸イオン

1. はじめに

ほう素の分析法としては JIS K0102 工場排水試験方法^{1)・2)}にメチレンブルー吸光光度法, アゾメチンH吸光光度法, ICP発光分光分析法が, 「水質汚濁に係る環境基準について」³⁾(以下「水質環境基準告示」という)の付表7にICP質量分析法が定められている。

このうち, メチレンブルー吸光光度法を用いたほう素測定は, 硝酸イオンにより, JISに明示されていない正の妨害が起こることが佐藤ら⁴⁾により報告されている。また, 平成17年度に環境省が実施した環境測定分析統一精度管理調査⁵⁾においても, メチレンブルー吸光光度法を用いた測定結果は25機関中23機関が大きな値として棄却され, 配布試料に保存性のため加えられている0.1mol/L硝酸が一因と報告されている。

そこで, メチレンブルー吸光光度法によるほう素測定における, 硝酸イオンの影響について検討した。

また, あわせ塩化物イオンの影響についても検討したので報告する。

2. 調査方法

2.1 測定に影響を与える共存イオンの選定

メチレンブルー吸光光度法への各種共存イオンの影響は, 内海ら⁶⁾により報告されている。それによると, ヨウ素イオン, チオシアン酸イオンなどがほう素測定への妨害となり, 除去方法も示されている。

この中で, 硝酸イオンは0.01mg(試料を10mL使用した場合の試験液濃度として換算すると1mg/L)までは妨害しないことから, 通常の海水, 河川水では特に考慮しなくてもよいとされている。また, 0.1mg(試料を10mL使用した場合の試験液濃

度として換算すると10mg/L)の吸光度への影響も記載されているが詳しく報告されていない。

環境水でも10mg/Lを超える硝酸イオンが含まれることがあり^{7)・8)}, 特に硝酸性窒素による地下水汚染などを考えたとき, ほう素の測定にあたっては硝酸イオンの影響を検討する必要がある。

なお, 同報告では塩化物イオンについては10mg(試料を10mL使用した場合の試験液濃度として換算すると1,000mg/L)では影響が見られず, 50mg(同様に換算すると5,000mg/L)で正の影響が報告されているので, 環境水の測定には影響が考えられないことから, 土壌含有量調査で使用する1mol/L塩酸(塩化物イオンとして35,500mg/L)の影響について検討することとした。

2.2 試験溶液

硝酸イオンは硝酸カリウム(試薬特級)から調製し, ポリエチレン製容器に保存した。

ほう素溶液は市販の標準液を用いた。

硝酸カリウム溶液, ほう素標準液, 硝酸, 塩酸ともイオン交換水を用い希釈調製した。

また, 実試料等による影響を検討するため, 平成17年度環境測定分析統一精度管理調査の試料(0.1mol/L硝酸溶液)及び硝酸性窒素汚染の確認されている地域の地下水を用いた。

2.3 測定方法

メチレンブルー吸光光度法, アゾメチンH吸光光度法及びICP質量分析法によりほう素を測定し, その結果を比較した。

なお, 実試料として用いた地下水の硝酸イオン濃度はイオンクロマトグラフ法により測定した。

2.3.1 メチレンブルー吸光光度法

JIS K 0102 47.1に準拠して測定した。試験液量は原則として10mLとした。

また, 硝酸イオンによる妨害の排除方法を検討す

1 長野県環境保全研究所 環境保全部 〒380-0944 長野市安茂里米村 1978

るため、同測定法の注(1)に示されている有機物が多量に共存する場合の操作である炭酸ナトリウムによるアルカリ融解処理を検討した。なお、その際、白金皿の代わりに白金ルツボを使用した。

2.3.2 アゾメチンH吸光光度法

JIS K 0102 47.2 に準拠し測定した。低濃度測定のため、セルは 50mm セルを使用した。

2.3.3 I C P 質量分析法

「水質環境基準告示」付表 7 ほう素の測定方法に準拠し測定した。

3. 結果

3.1 硝酸イオンに係る吸光度及び測定値

硝酸イオン溶液をメチレンブルー吸光光度法により測定し、吸光度と硝酸イオン量との関係を図 1 に示す。硝酸イオン量と吸光度はべき関数の関係にあり、JIS でほう素測定に使用される吸光度域（ほう素量 0.1 ~ 1.0 μg ）は硝酸イオン量で約 0.05mg ~ 1.5mg に相当した。

また、硝酸イオンによる吸光度をほう素換算濃度として求めたところ、硝酸イオン濃度 5mg / L で約 0.012mg / L のほう素換算濃度、100mg / L では 0.072mg / L のほう素換算濃度となり、分析下限であるほう素 0.1 μg の吸光度を超える吸光度を示した硝酸イオン濃度 5mg / L 以上で正の誤差となった。

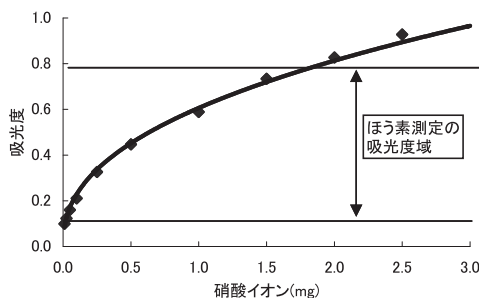


図 1 硝酸イオンによる吸光度曲線

3.2 0.1mol / L 硝酸溶液の測定

平成 17 年度精度管理調査の保存に用いられた 0.1mol / L（硝酸イオンとして 6,200mg / L）硝酸溶液について、その採取量とほう素換算濃度の関係を表 1 に示す。希釈倍率が高いほど硝酸イオンの影響を受け高濃度の測定値となる傾向を示し、平

表 1 0.1mol / L 硝酸溶液採取量とほう素換算濃度

0.1mol/L 硝酸溶液採取量 (mL)	硝酸イオン量 (mg)	吸光度	ほう素換算量 (μg)	0.1mol/L 硝酸溶液のほう素換算濃度 (mg / L)
0	0	0.032	0	0
0.05	0.31	0.280	0.321	6.4
0.1	0.62	0.384	0.459	4.6
0.15	0.93	0.484	0.592	3.9
0.2	1.24	0.558	0.690	3.5
0.3	1.86	0.705	0.885	3.0

成 17 年度環境測定分析統一精度管理調査で報告されている測定結果⁹⁾（ほう素濃度の目標値 0.068mg / L に対し、平均値で 1.3 ~ 6.9mg / L と回答した機関が 18 / 25 機関）と同様の傾向であった。

なお、同試料の硝酸イオンによる妨害は、アルカリ融解処理を行うことにより排除できることが佐藤ら⁴⁾により報告されている。

3.3 実試料における測定方法の比較

硝酸イオンを含む地下水、調製試料及び精度管理調査試料について、メチレンブルー吸光光度法、アゾメチンH吸光光度法及び I C P 質量分析法により測定し、その結果を表 2 に示す。

メチレンブルー吸光光度法において、無処理の測定では他の方法に比べ高い測定値となったが、アルカリ融解処理を行うことにより他の方法に近い値となり、硝酸イオンによる妨害の除去にアルカリ融解処理が有効であることが示された。

アゾメチンH吸光光度法では、調製試料及び精度管理試料は硝酸イオンの影響は受けず、概ね設定値に近い値になったが、分析下限値は 0.04mg / L であり、今回検討した地下水の測定値は定量下限以下で、低濃度の環境水中のほう素の測定には適さなかった。

I C P 質量分析法では、調製試料及び平成 17 年度環境測定統一精度管理調査試料ともに硝酸酸性溶液において良好な測定結果が得られた。

3.4 塩素イオン濃度の影響

1 mol / L 塩酸を用いたメチレンブルー吸光光度法によるほう素の測定結果を表 3 に示す。

試料採取量は内海ら⁶⁾の報告を参考に 1.5mL（塩化物イオン量として 53mg）までを検討した。採取量の範囲では、塩素イオンによる影響は無視できる程度で、測定値は設定濃度よりやや低かった。

表2 測定方法別ほう素(換算)濃度 測定結果 単位:mg/L

試料	測定法		アゾメチンH 吸光光度法	I C P - M S	硝酸イオン 濃度 (mg/L)
	メチレンブルー吸光光度法	炭酸ナトリウム融解			
井戸A	0.044	0.018	0.027	0.023	25
井戸B	0.030	<0.01	0.012	0.006	20
井戸C	0.041	<0.01	0.006	<0.005	40
井戸D	0.062	<0.01	0.009	<0.005	88
井戸E	0.054	<0.01	0.011	<0.005	56
井戸F	0.055	<0.01	0.011	0.005	66
井戸G	0.046	<0.01	0.005	0.005	49
井戸H	0.091	<0.01	0.012	0.007	170
井戸I	0.017	<0.01	0.017	0.008	5.7
井戸J	0.054	0.026	0.029	0.031	29
井戸K	0.053	<0.01	0.006	<0.005	67
井戸L	0.022	<0.01	0.011	<0.005	15
井戸M	0.038	0.017	0.027	0.013	24
0.1mol/L 硝酸	3~7	<0.01	0	<0.005	6,200
調製試料(B-0mg/L)	0.068	<0.01	0	<0.005	100
調製試料(B-0.02mg/L)	0.080	0.021	0.021	0.019	100
調製試料(B-0.05mg/L)	0.097	0.047	0.051	0.047	100
調製試料(B-0.10mg/L)	測定範囲外	0.091	0.100	0.094	100
精度管理試料 (設定 0.068mg/L)	3.7	0.062	0.078	0.065	6,200
	採取 0.2mL				

※アゾメチンH吸光光度法の測定値は参考(定量下限 0.04mg/L)

表3 1mol/L 塩酸溶液採取量とほう素測定値

塩酸溶液 採取量(mL)	吸光度	測定値 (μg)	ほう素測定 結果(mg/L)	目標値 (Bmg/L)
0	0.027	-0.007	<0.010	0
1.0	0.029	-0.004	<0.010	0
1.5	0.028	-0.006	<0.010	0
ほう素含有 1 mol/L 塩酸溶液				
1.0	0.119	0.123	0.12	0.15
1.5	0.166	0.189	0.13	0.15

響は受けないことからほう素のスクリーニングに
利用できると思われる。

④硝酸イオンを含む環境水中のほう素測定には、
硝酸等の妨害を受けずに測定が可能な I C P 質量
分析法が有効であった。

文 献

4. まとめ

硝酸イオンを含んだ試料のメチレンブルー吸光光
度法によるほう素測定法について検討し、次の結果
が得られた。

①硝酸イオンを多く含む試料を前処理を行わずに
メチレンブルー吸光光度法で測定すると、5mg/L
以上の硝酸イオンで正の誤差を生じることが確認
できた。

②佐藤ら⁴⁾により 0.1mol/L 硝酸溶液試料を
メチレンブルー吸光光度法により測定する場合アル
カリ融解処理が有効と報告されているが、今回、
硝酸濃度の高い井戸水についても有効である
ことが確認できた。今後、硝酸イオンを多く含む
試料を同法で測定する場合の妨害除去操作(アル
カリ融解処理等)を JIS K 0102 の測定方法の注釈
に追加されることを望む。

③アゾメチンH吸光光度法は環境水のような低濃
度のほう素測定は困難であるが、硝酸イオンの影

- 1) JIS K 0102 (1998) 工場排水試験方法, 185-187.
- 2) 日本規格協会 (1999) 詳解工場排水試験方法,
改訂 3 版 p 327-333.
- 3) 環境庁 (1971) 水質汚濁に係る環境基準につい
て, 昭和 46 年告示第 59 号, 付表 7.
- 4) 佐藤隆子 他 (2007) 長野県環境科学技術者
協議会報, 第 91 号, p 2-4.
- 5) 環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室
(2006) 平成 17 年度環境測定分析統一精度管
理調査結果(本編), p 53-62.
- 6) 内海諭、磯崎昭徳 (1967) 日本化学雑誌 88 巻
5 号, p 545-549.
- 7) 長野県 (2007) 平成 17 年度水質測定結果.
- 8) 環境省水・大気環境局 (2007) 平成 18 年度地
下水質測定結果.
- 9) 環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室
(2006) 平成 17 年度環境測定分析統一精度管
理調査結果(資料編), p 295, 321-327.

The examination of an interference material affecting the boron measurement
by the Methylene blue absorptiometry

Hisashi TAKAYAMA and Jyun-ichi HORI

*Nagano Environmental Conservation Research Institute, Environmental Conservation Division,
1978 Komemura Amori Nagano, 380-0944 Japan*