

逐次溶解法と XAFS 法を併用した重金属元素の形態分析

(独)産業技術総合研究所 太田充恒*

【はじめに】(独)産業技術総合研究所では、高濃度の重金属元素の分布が自然由来か人為汚染によるものかを評価する際の基準を提供するべく、河川・海洋堆積物を用いた元素分布図(地球化学図)の作成に取り組んできた。しかし、地球化学図は「濃度の高い・低い」の情報しか示さない。より実用的な情報を提供するためには、これら堆積物中の元素について、形態別に起源や成り立ちを考慮する必要がある。元素の形態分析法としてよく用いられている化学的形態別分析法(逐次溶解法)は、各種試薬を用いて目的成分を分離、測定する手法である。そのため、目的としている化学形態を正しく分析しているのか不明な点がある。そこで、逐次溶解法を用いて形態毎に抽出した試料を、XAFS 法で測定し、目的としている抽出形態であるのか確かめた。

【分析方法・試料】逐次溶解法として BCR (Community Bureau of Reference) によって規定された方法を用いた。用いた試料は、(独)産業技術総合研究所で提供している、湖堆積物(JLk-1)・河川堆積物(JSd-1~5)・海洋堆積物(JMS-1~3)・土壌標準試料(JSO-1~3)である。試料 0.5 g をテフロン製遠沈管に量り取り、以下の 4 つの手順に従って抽出し分析を行った。

Step 1 (吸着・炭酸塩態の抽出): 0.11 M CH_3COOH を用いて抽出。

Step 2 (Fe・Mn 酸化物態の抽出): 0.5 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ を用いて抽出。

Step 3 (有機物・硫化物態の抽出): 8.8 M H_2O_2 及び 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ を用いて抽出。

Step 4 (珪酸塩態の抽出): HF 、 HNO_3 、 HClO_4 で試料を全分解する。

各 step で分離された溶液に対して、Ca, Mn, Fe などの主成分元素を ICP-AES で、Cu, Zn, Cd, Pb などの微量元素を ICP-MS を用いて定量した。また、元素濃度測定とは別に、bulk 試料および step1 から step3 まで処理を行った計4種類の試料を PF 放射光施設の BL-12C にて各種元素の K 吸収端 XANES スペクトルを測定した。比較試料として、金属硝酸塩、鉄・マンガン酸化物・腐植物質に金属元素を吸着させた試料、鉱石試料の XANES スペクトルを測定した。今回は、Cu の測定結果について報告する。

【結果】step1 で抽出される Cu の割合は一部を除き、全量に対して 10%以下であった。bulk 試料と、step1 処理した試料の XANES 差分スペクトルは、Cu の吸着・炭酸塩態に対応する。今回用いた試料では、海洋堆積物(JMS-1~3)を除くと炭酸塩鉱物が少ないこと、及びその中に含まれる Cu の濃度が低いこと、吸着態のみ考慮すればよい。最もイオン結合的な化合物である硝酸塩を、Cu の吸着態の代わりとしてスペクトルの比較を行った結果、スペクトルの形状が良く一致した。

Step2 で抽出される Cu の割合は、堆積物の種類を問わず全量に対して 40~50%で最も多かった。Fe や Mn の抽出率も、この step で最も高かった。step1 処理させた試料と step2 処理させた試料の XANES 差分スペクトルは、河川堆積物では鉄水酸化物に Cu を吸着させた試料と、海洋堆積物ではマンガン酸化物に Cu を吸着させた試料と形状が良く一致した。

Step3 で抽出される Cu の割合は、全量に対して 3~50%と試料によるばらつきが大きかった。step2 処理させた試料と step3 処理させた試料の XANES 差分スペクトルは、多くの試料で腐植物質に Cu を吸着させた試料のスペクトルと一致した。ただし、日立鉱山(銅鉱山)の下流域の河川堆積物試料(JSd-2)では、Cu 鉱石のスペクトルと良く一致した。

Step4 で酸分解した Cu の割合は、全量に対して 10~80%と試料によるばらつきが大きかったが、平均して 3 割から 5 割はこのフラクションで抽出された。Step3 の処理が終わった試料の XANES スペクトルは、どの堆積物も互によく似たスペクトルを示した。各堆積物試料中の鉱物組成は多種多様であり、必ずしも共通している訳ではないが、おそらく Cu は主として粘土鉱物中に存在していると考えられる。

以上をまとめると、Cu については BCR 法(逐次溶解法)による形態分析は、目的としている抽出形態を忠実に反映している事がわかった。

* (独)産業技術総合研究所 地質情報研究部門 太田充恒 e-mail:a.ohata@aist.go.jp