

# けい光光度法およびガスクロマトグラフ法による大気中の極微量ベリリウム定量法の検討<sup>1)</sup>

Notes on analysis for ultratrace concentrations of beryllium by fluorometry and gas chromatography

興嶺清志<sup>2)</sup> 長島常一<sup>2)</sup> 大歳恒彦<sup>2)</sup>  
 山川秀司<sup>2)</sup> 田村瑞穂<sup>2)</sup> 鈴木保美<sup>2)</sup>

Kiyoshi Okimine, Tsunekazu Nagashima, Tsunehiko Otoshi,  
 Shuuji Yamakawa, Mizuho Tamura and Yasumi Suzuki

## はじめに

ベリリウムは近年工業原料として多方面で用いられ、その需要は急速に増加している。他方ベリリウムはその毒性が強いことから環境汚染が懸念され、分析法の確立が急がれている。従来ベリリウムの定量法としては吸光光度法、原子吸光法、質量分析法、けい光光度法、ガスクロマトグラフ法等が知られているが、以上の方法において、環境大気中のふんじん試料の分析法としては、吸光光度法<sup>1)</sup>および原子吸光法<sup>2)</sup>は感度の点で十分とはいえず、発光分光法<sup>3)</sup>および質量分析法<sup>4)</sup>は精度に問題がある。けい光光度法については、岩石試料、作業環境におけるベリリウムの分析例が報告されており<sup>5)</sup>、感度および精度の点から環境大気ふんじん中の極微量ベリリウムの分析に適していると考えられる。一方ガスクロマトグラフ法では環境大気ふんじん中のベリリウムの分析例<sup>6)</sup>があるが、ここで採用されている操作法に従ってベリリウムの定量を行った場合、著者らの分析例では、アルミニウムおよび鉄の妨害を完全に除くことができず、また二回の加熱攪拌操作があること等、操作に改良の余地があると考えられる。そこで著者らはけい光光度法およびガスクロマトグラフ法の各々について種々の検討を加え、また環境大気ふんじん試料について上記の二法と他の方法との比較検討を行った。

- 1) 本研究は、昭和51年度環境庁委託業務「環境における大気汚染物質の分布量に関する研究」によって実施された
- 2) 日本環境衛生センター公害部大気課  
 Air Pollution Laboratory, Department of Environmental pollution, Japan Environmental Sanitation Center

## 分析方法の検討

### 1 けい光光度法 (モリン法)

#### 1-1 原理

ベリリウムとモリン (2', 3, 4', 5, 7-pentahydroxy flavone) との錯体は、水酸化ナトリウム溶液中においてけい光を発する。このけい光強度を測定することにより、ベリリウムを高感度に検出し、定量を行う。

#### 1-2 試薬

a) ベリリウム標準溶液：金属ベリリウム (純正化学製) 50mg を塩酸 (20%) 10ml に溶かした後、水で100ml とした。この原液を必要に応じ、塩酸 (0.1 N) で希釈して標準溶液とした。

b) モリン溶液：モリン (和光純薬製、特級) 50mg をエチルアルコールに溶かして100ml とし 0.05% 溶液とした。使用時、これを水で10倍に希釈し 0.005% 溶液として使用した。

c) EDTA 溶液：エチレンジアミン四酢酸 2 ナトリウム塩 (EDTA・2Na, 同仁薬化製) 10g を約 80ml の水に溶かし、水酸化ナトリウム溶液 (1N) で pH を 7 前後とした後水を加えて 100ml とし、EDTA の 10% 溶液とした。

d) その他試薬類はすべて特級以上のものを使用した。

#### 1-3 装置

a) けい光分光光度計 (日立製 204 型, 150W キセノンランプ, 四面摺り石英 1 cm セル使用)

b) pH 計 (東亜電波社製 HM-7A 型)

#### 1-4 実験操作

a) 鉄イオンの除去

ベリリウム0.01~0.2 $\mu\text{g}$ を含む試料溶液を分液ロート100mlにとり、濃塩酸を加えて約20%の塩酸溶液とする。エチルエーテル20mlを加え激しく振り混ぜる。この抽出操作を2度繰返した後、水層をコンカルビーカー100mlに移し、砂浴上で水層がほぼ乾固するまで加熱蒸発する。少量の塩酸(0.1N)を加え、固形物を完全に再溶解し定量のための溶液とした。

b) 定量

鉄イオンの除去操作を行った溶液をメスフラスコ25mlに移し、EDTA溶液2.5mlおよび水約10mlを加え混合する。水酸化ナトリウム溶液(1N)でpHを約12前後とした後、モリン溶液2.5mlを加え水で定容にする。5~10分後、励起側430nm、分析側520nmにモノクロメータをセットしたけい光光度計によりけい光強度を測定した。

1-5 検討

a) ベリリウムの濃度とけい光強度との関係

ベリリウム0.01~0.2 $\mu\text{g}$ を含む標準溶液について1-4の操作を行った。その結果ベリリウム濃度とけい光強度とは良い比例関係を示した。本法における検出下限は約0.0002 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であったが、これはけい光光度計の光源ランプの性能等により多少変わると考えられる。本法において、ベリリウム濃度0.004 $\mu\text{g}/\text{ml}$ で繰返し測定を行った結果(けい光強度として80, 81, 79, 75, 77)変動係数は3.2%であった。

b) pHの影響

ベリリウム0.02 $\mu\text{g}$ を含む標準溶液および水1mlずつをそれぞれとり、1-4のb)の定量操作においてのpHを10~13の間で変えて、それぞれのけい光強度を測定し

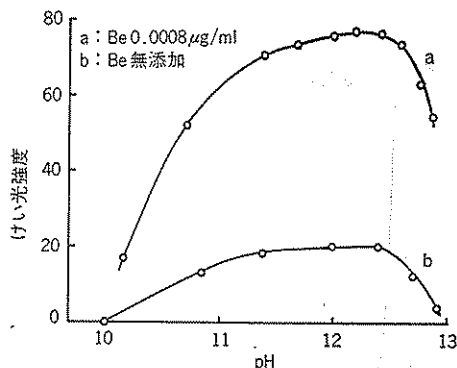


図1 けい光強度の pH による影響

た(図1)。その結果ベリリウムとモリンとの錯体のけい光強度はpH 11.5~12.5において、ほぼ一定でありかつ最大の値を示すことがわかった。

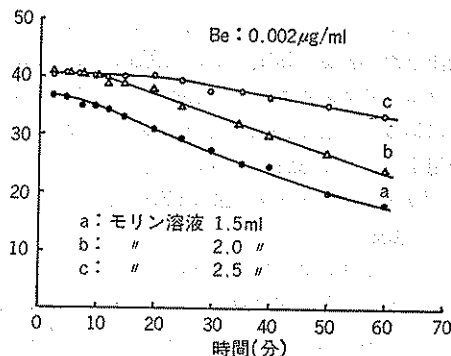


図2 モリン溶液の添加量とけい光強度の経時変化

c) モリン溶液の添加量とけい光強度の経時変化

ベリリウム0.05 $\mu\text{g}$ を含む標準溶液および水1mlをそれぞれとり、1-4のb)の定量操作においてモリン溶液の添加量を1.5, 2.0, 2.5mlと変えてけい光強度の経時変化を調べた(図2)。その結果、ベリリウムとモリンとの錯体のけい光強度の経時変化は、モリン溶液の添加量2.5mlの場合がもっとも安定で、約20分間けい光強度はほぼ一定の値を示した。モリン溶液の添加量が3ml以上になるとけい光強度は減少した。

d) EDTAの添加量とけい光強度の関係

ベリリウム0.05 $\mu\text{g}$ を含む標準溶液をとり、1-4のb)の定量操作においてのEDTA溶液の添加量を2.5~10mlの間で変えてけい光強度を測定した。その結果、EDTA溶液の添加量2.5~10mlの間でベリリウムとモリンとの錯体のけい光強度はほぼ一定であった。

e) 共存イオンの影響

ベリリウム0.1 $\mu\text{g}$ を含む標準溶液に表1に示す量の各種イオンを添加したものと、イオンを添加しないものについて1-4のb)の定量操作を行い、けい光強度を比較し、共存イオンの影響を調べた。表1に示す鉄以外の各種イオンはベリリウムの定量に妨害を与えないことがわかった。鉄イオンは約100 $\mu\text{g}$ 以上で負の妨害を与える。

表1 各種イオンの添加量

添 加 イオン	添 加 量 ( $\mu\text{g}$ )	添 加 イオン	添 加 量 ( $\mu\text{g}$ )
Al <sup>3+</sup>	450	V <sup>5+</sup>	45
Ca <sup>2+</sup>	900	Zn <sup>2+</sup>	600
Cd <sup>2+</sup>	30	K <sup>+</sup>	14.7 $\times 10^3$
Cr <sup>3+</sup>	30	Mn <sup>2+</sup>	6.0 $\times 10^3$
Cu <sup>2+</sup>	300	Na <sup>+</sup>	19.5 $\times 10^3$
Fe <sup>3+</sup>	4200		
Mg <sup>2+</sup>	540	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10.0 $\times 10^3$
Ni <sup>2+</sup>	90	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	10.0 $\times 10^3$
Pb <sup>2+</sup>	270	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	108 $\times 10^3$

従って大気中のふんじん試料の分析では、鉄イオンの除去操作を行う必要がある。表1の添加イオン量は、ハイボリウムエアサンプラーで24時間サンプリングを行った場合に得られる量の最大値を予想し、この1/3を分析に使用するとして算出した値である。

## 2 ガスクロマトグラフ法 (TFA 法)

### 2-1 原理

トリフルオロアセチルアセトン (以下 TFA と記す) はベリリウムと安定な錯体を作り、中性付近で定量的にベンゼンに抽出される。このベリリウムと TFA との錯体を ECD (電子捕獲検出器) を備えたガスクロマトグラフで分析することにより高感度に検出し定量する。

### 2-2 試薬

a) ベリリウム標準溶液: けい光光度法と同一の調製法によった。

b) TFA 溶液: 蒸留精製した TFA (東京化成製) をベンゼンで希釈し、0.016M 溶液とした。

c) EDTA 溶液: EDTA・2Na (同仁薬化製) 5.4g, 酢酸ナトリウム85g および氷酢酸 6.3ml を水に溶かして500ml とし、EDTA の1%溶液とした。また EDTA・2Na 54g を水に溶かして500ml とし10%溶液とした。

d) その他試薬類はすべて特級以上のものを使用した。

### 2-3 装置

a) ガスクロマトグラフ(島津製 GC-4BM PFE 型、検出器は  $^{63}\text{Ni}$  を線源とする ECD)

b) pH 計 (東亜電波社製 HM-7A 型)

### 2-4 実験操作

#### a) アセチルアセトン抽出

0.02~0.5 $\mu\text{g}$  のベリリウムを含む試料溶液に、塩化ナトリウム 2g, EDTA 溶液 (10%) 20ml およびアセチルアセトン溶液 (5%) 5ml を加える。水酸化ナトリウム溶液 (1N) で pH を7前後に調節し、分液ロート 100ml に移す。水を加えて液量を約50ml とし、振り混ぜた後10~15分間静置する。クロロホルム 10ml を加え、約3分間激しく振り混ぜた後静置し、有機層をコニカルピーカー100ml に移す。水層に再びクロロホルム 10ml を加え同様に抽出操作を行い、有機層を合わせる。コニカルピーカー中の有機層に塩酸 (20%) 2ml を加え、水浴上で蒸発乾固した後、少量の塩酸 (0.1N) で溶解し、定量のための分析試料溶液とした。

#### b) 定量

アセチルアセトン抽出を行った分析試料溶液に EDTA 溶液 (1%) 10ml を加え、水酸化ナトリウム溶液 (1N) を用いて pH を7前後に調節する。分液ロート 100ml

に移し、振とう器を用いて10分間振とうする。振とう後 TFA 溶液 10ml を加え再び30分間振とうし、静置後水層を除去する。過剰の TFA を除去するため、ベンゼン層に水酸化ナトリウム溶液 (0.1N) 5ml を加え5分間振とう後10分間静置し、ベンゼン層を試験管に移す。この試料溶液 1~5 $\mu\text{l}$  をマイクロシリンジを用いて ECD を備えたガスクロマトグラフに注入し、得られたベリリウムと TFA との錯体のピークの面積を求め、あらかじめ作成した検量線よりベリリウムの濃度を求める。

#### c) ガスクロマトグラフの分析条件

カラム: 1m $\times$ 3mm $\phi$  ガラスカラム

充てん剤: 0.5% Apiezon Grease L-Fulsin GH 60 ~80メッシュ

カラム温度: 90 $^{\circ}\text{C}$

試料導入口温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

検出器: ECD ( $^{63}\text{Ni}$ )

検出器温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

キャリアガス: PR ガス (Ar90%, CH<sub>4</sub> 10%)

流速: 60ml/min.

### 2-5 検討

a) ベリリウムの0.025~0.5 $\mu\text{g}$  を含む標準溶液について2-4の実験操作を行った結果、ベリリウム濃度とピーク面積はよい比例関係を示した。本法における検出下限は、5 $\mu\text{l}$  注入した場合約0.0005 $\mu\text{g}/\text{ml}$  であった。ベリリウム濃度0.0080 $\mu\text{g}/\text{ml}$  で繰り返し測定を行った結果 (0.0083, 0.0087, 0.0079, 0.0080, 0.0083 $\mu\text{g}$ ) 変動係数は3.8%であった。ベリリウムと TFA との錯体のガスクロマトグラムの一例を図3に示す。

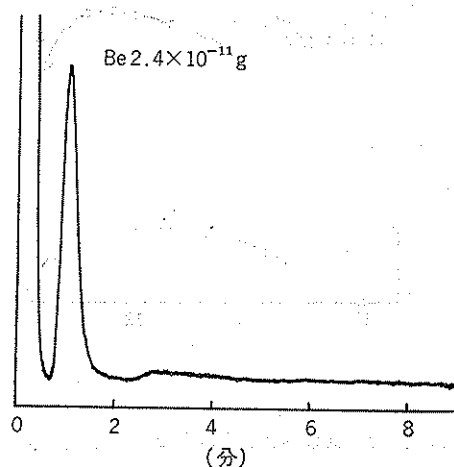


図3 ベリリウム-TFA 錯体のクロマトグラム

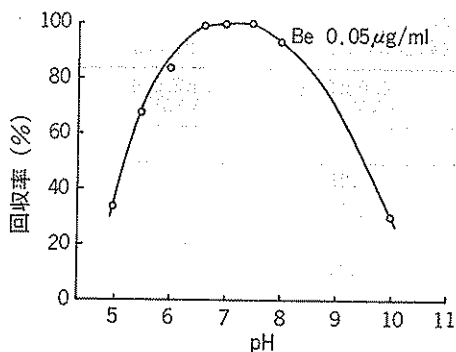


図4 ベリリウム-TFA 錯体の抽出における pH とベリリウムの回収率の関係

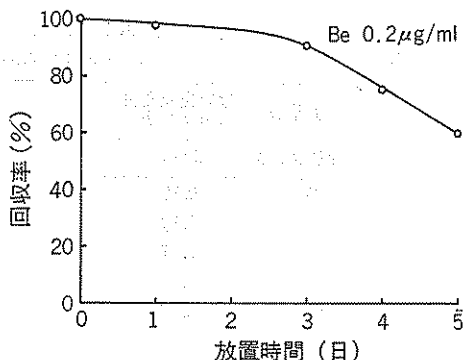


図6 ベンゼン中におけるベリリウム-TFA 錯体の安定性

b) pH による影響

ベリリウム0.5μgを含む標準溶液を用い、2-4のb)の定量操作におけるベリリウム-TFA抽出においてのpHを5.0~10.0の間で変え、抽出率を調べた(図4)。この結果pH 6.5~7.5の間ではほぼ一定で最大の抽出率を示すことがわかった。

c) 振とう時間

2-4のb)の抽出操作においての振とう時間を5~180分の間で変え抽出率を調べた結果、振とう時間30分で抽出率はほぼ一定となった。

d) 過剰の TFA の除去操作時における洗浄振とう時間と洗浄後の静置時間

ベリリウム0.5μgを含む標準溶液について、2-4のb)の過剰の TFA の除去操作において洗浄振とう時間を2~300秒の間で変え、ベリリウム量の変化を調べた(図5)。ここで2~120秒については手で振とうし、300秒

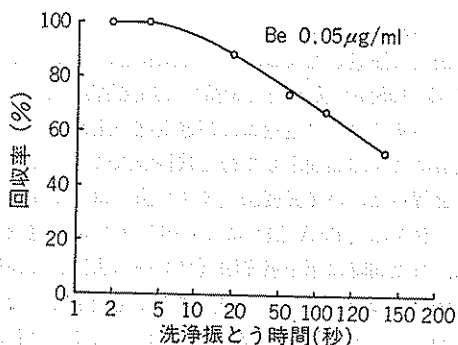


図5 過剰の TFA の除去操作における洗浄振とう時間とベリリウムの回収率の関係

については振とう器を用いた。この結果2~5秒間の振とうではベリリウム濃度の減少は見られなかった。一方未反応の TFA は5秒間の振とうで十分に除去された。また振とう後の静置時間は10~30分の間ではほぼ一定の回

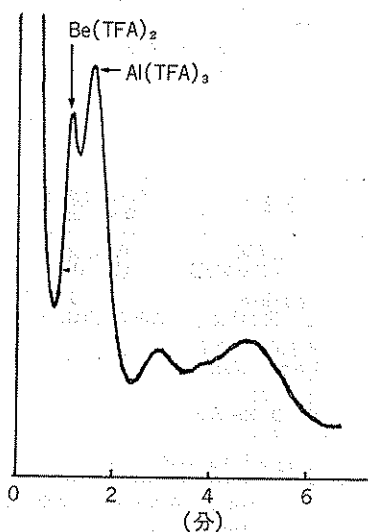


図7 ガスクロマトグラフ分析におけるベリリウムに対するアルミニウムの妨害

収率を得た。10分以下の静置では、定量値の変動が大きくなった。

e) ベリリウム-TFA 錯体の安定性

ベリリウム0.02μgを含む標準溶液について、2-4のb)の操作を行い、得られたガスクロマトグラフ測定用のベンゼン溶液を硬質ガラス製の共栓付き試験管10ml中に保存した。この溶液中のベリリウムと TFA との錯体の濃度を調製30分後から5日間にわたって測定し、経時変化を調べた(図6)。この結果、ベンゼン中のベリリウムと TFA との錯体は、ほぼ24時間安定であった。

f) 共存イオンの影響

ベリリウム0.5μgを含む標準試料に表2に示す量の各種イオンを添加し、2-4の操作を行いベリリウムの定量を行った。この結果、表1に示す量のイオンは、ベリリウムの定量に影響しないことがわかったが、アルミニウムについては実験操作 a) のアセチルアセトンによる抽

表 2 大気ふんじん中のベリリウム分析例

No 1~6 は工業地域, No 7~9 は住宅地域の試料

単位: ng/m<sup>3</sup>

分析法	けい光光度法 (モリン法)	ガスクロマトグラフ法 (TFA法)	原子吸光法 (AA*法)	吸光光度法 (AA法)
繰り返し数	2~3	1~2		1
No 1	0.19	0.15	0.21	
2	0.12		0.13	
3	0.17	0.20		0.19
4	0.17	0.15	0.22	
5	0.08	0.08		
6**	0.12	0.12		
7	0.01 >	0.01 >		
8	0.02	0.02		0.05 >
9	0.06	0.11	0.08	

\* アセチルアセトン

\*\* ローボリウムエアサンプラーによる試料

表 3 分析法の比較

分析法	けい光光度法 (モリン法)	ガスクロマトグラフ法 (TFA法)	原子吸光法 (AA法)	吸光光度法 (AA法)
定量下限 (最終メスアップ量)	0.01 $\mu$ g (25 ml)	0.01 $\mu$ g (10 ml)	0.1 $\mu$ g (5 ml)	0.1 $\mu$ g (5 ml)
変動係数 (濃度, 測定回数)	3.2% (0.004 $\mu$ g/ml, 5回)	3.4% (0.02 $\mu$ g/ml, 5回)	3.7% (0.5 $\mu$ g/ml, 5回)	4.6% (0.05 $\mu$ g/ml, 4回)
操作時間 (1 サイクル 5~10試料)	約3時間	約4時間	約8時間	約16時間
定量可能な 大気中の Hi-Vol* ベリリウム 濃度 (ng/m <sup>3</sup> ) Lo-Vol*	0.005	0.005	0.05	0.05
	0.015	0.015	0.15	0.15

\* ハイボリウムエアサンプラーで 2000 m<sup>3</sup> (1500 l/min, 24時間) 採気し, 全試料を分析に使用したとき\*\* ローボリウムエアサンプラーで 700 m<sup>3</sup> (20 l/min, 25日間) 採気し, 全試料を分析に使用したとき

出を行わないと定量の妨害となる (図 7)。

## g) TFA の精製

市販の TFA は, 国産品および輸入品を問わず不純物が多い。とくに高沸点の不純物は, 検出器を汚染し, クロマトグラムのバックグラウンド値を増大し, 分析の妨害となった。このため, 市販の TFA は必ず蒸留精製をする必要があった。蒸留は, 減圧蒸留が望ましいが, 常圧で 106°C の留分のみを集めてもよい。この蒸留を 2 度繰り返せば十分であった。

## 大気ふんじん試料の分析

## 1 分析試料

神奈川県下の工業地域および住宅地域において, ハイボリウムエアサンプラーを用い, シリカろ紙 (Tissue Quartz 2500QAS) 上に捕集した大気ふんじん試料を用いた。

## 2 試料の前処理

ろ紙上に捕集した大気ふんじん試料を, 電気炉で灰化 (500°C 3時間) 後塩酸 (20%) で加熱抽出<sup>6)</sup>した。

## 3 ベリリウムの定量および定量値の比較

塩酸により加熱抽出して得た試料溶液について, 今回検討を行ったけい光光度法 (モリン法) およびガスクロマトグラフ法 (TFA 法) によりベリリウムの定量を行った。また同時に原子吸光法 (フレーム法) および吸光光度法 (アセチルアセトン法) による定量を合わせて行い, 得られた定量値を比較した (表 2)。表 2 によれば各分析法による定量値はほぼ一致した値を示した。

## 4 分析法の比較

大気ふんじん中の極微量ベリリウムの分析法において, 今回検討を行ったけい光光度法およびガスクロマトグラフ法に加え, 定量値の比較を行った吸光光度法および原子吸光法の 4 法について定量下限, 変動係数, 操作

時間等の比較を表3に示した。表3で示されるように、けい光光度法（モリン法）およびガスクロマトグラフ法（TFA法）は他の二法と比較し、定量下限において一桁低く、また操作時間も短縮される。

### ま と め

モリンを用いるけい光光度法およびTFAを用いるガスクロマトグラフ法について、環境大気ふんじん試料中の極微量ベリリウム分析への適用を検討した。その結果、ハイボリウムエアサンプラーの試料(2000m<sup>3</sup>採気)では0.005ng/m<sup>3</sup>、ローボリウムエアサンプラーの試料(700m<sup>3</sup>採気)では0.015ng/m<sup>3</sup>以上の濃度のベリリウムが、共存イオンに影響されることなく定量が可能であった。上記二つの分析法は、吸光光度法（アセチルアセトン法）および原子吸光法（フレーム法）と比較し、定量下限が低く、操作時間が短いこと等の点で優れた分析法であると考えられる。

本検討は、昭和51年度環境庁委託業務「環境における大気汚染物質の分布量に関する研究」の一環として行われたものである。御指導いただいた環境庁大気保全局大気規制課の担当官各位に深謝いたします。

### 引用文献

- 1) Merrill J. R., M. Honda and J. R. Arnold: Methods for separation and determination of beryllium in sediments and natural waters. *Anal. Chem.*, **32**, 1420~1426, 1960.
- 2) 寺島 滋: 岩石中のベリリウムおよびバナジウムの原子吸光分析, *分析化学*, **22**, 1317~1323, 1973.
- 3) O'neil, R. L.: Spectrochemical determination of beryllium in air-borne dust at the microgram and submicrogram levels. *Anal. Chem.*, **34**, 781~784, 1962.

- 4) McHugh, J. A. and J. C. Sherfield: Mass spectrometric determination of beryllium at the sub [ng] level. *Anal. Chem.*, **39**, 377~380, 1967.
- 5) May, R. and F. S. Grimaldi: Determination of Be in ores and rocks by dilution-fluorometric method with morin. *Anal. Chem.*, **33**, 1251~1253, 1961.
- 6) Ross, W. D. and R. E. Sievers: Environmental air analysis for ultratrace concentrations of beryllium by gas chromatography. *Environ. Sci. Technol.* **6**, 155~158, 1972.
- 7) 日本環境衛生センター: 国設大気測定網 (NASN) 浮遊ふんじん成分分析結果報告書 (昭和51年度環境庁委託事業), 1977.
- 8) 楠谷義和, 五十嵐清志: 大気浮遊ふんじん中の金属成分分析における連続抽出法の検討, *日環せ所報*, No. 1: 26~28, 1974.

### Summary

In recent years, rapid increases in demands concerning beryllium for industrial use have been noted. Beryllium concentrations in the environment are a matter of urgent concern owing to high toxicity. The experiments were carried out to clarify the possibility of a simple and sensitive procedure for determining beryllium in the air. Spectrofluorometric methods with morin and gas chromatographic methods with trifluoroacetylacetone were examined; the extraction scheme of air borne matter was developed, and the interference in conventional procedures was eliminated. Detection limits of both of the two methods were about 0.01  $\mu\text{g}$  beryllium. The results obtained by these methods on air borne samples were in agreement with the results obtained by other methods.