



Title	テフロン密閉容器分解法を用いた各種海洋科学的試料中の化学成分の定量法
Author(s)	乗木, 新一郎; 中西, 圭太; 府川, 輝明; 植松, 光夫; 内田, 哲男; 角皆, 静男
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 31(4), 354-361
Issue Date	1980-11
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/23735">http://hdl.handle.net/2115/23735</a>
Type	bulletin (article)
File Information	31(4)_P354-361.pdf



[Instructions for use](#)

テフロン密閉容器分解法を用いた各種海洋科学的試料中の化学成分の定量法

乗木新一郎\*・中西 圭太\*・府川 輝明\*  
植松 光夫\*・内田 哲男\*\*・角皆 静男\*

Use of a Sealed Teflon Vessel for the Decomposition Followed  
by the Determination of Chemical Constituents  
of Various Marine Samples

Shinichiro NORIKI\*, Keita NAKANISHI\*, Teruaki FUKAWA\*,  
Mitsuo UEMATSU\*, Tetsuo UCHIDA\*\* and Shizuo TSUNOGAI\*

Abstract

A method of chemical decomposition and analysis is proposed for the determination of inorganic elements in various marine materials such as suspended particles collected on filter paper, settling particulate matters obtained with a sediment trap, sediment, plankton and living organisms.

The recommended procedure obtained is as follows:

A dried and powdered sample of about 50 mg is placed into a decomposition vessel of Teflon followed by adding 300  $\mu$ l of conc. nitric acid, 300  $\mu$ l of conc. perchloric acid and 100  $\mu$ l of 46% hydrofluoric acid, and the bomb is sealed for 5 hours at 150°C.

For an organic sample, such as a suspended matter sample on Nuclepore® filter, 300  $\mu$ l of nitric acid, 300  $\mu$ l of perchloric acid and 200  $\mu$ l of hydrofluoric acid are added to the bomb instead of the reagents described above.

The chemical constituents dissolved in the bomb are determined with the following simple and sensitive analytical methods.

Silicate is determined by the slightly modified molybdenum yellow colorimetric method in the presence of the decomposition reagents. Other constituents are determined after the digested solution is evaporated to dryness in a Teflon dish and dissolved with a hydrochloric acid solution.

Alkali and Alkaline earth metals are determined by acetylene-air or acetylene-nitrous oxide flame atomic absorption spectrometry.

For aluminum, iron and manganese, acetylene-air flame or flameless atomic absorption spectrometry is used.

The flameless atomic absorption spectrometry is best for the determinations of copper, nickel, cobalt and cadmium.

Phosphate is colorimetrically analyzed with a molybdenum blue method.

The results obtained for a NBS standard sample show a good agreement with the certified values.

\* 北海道大学水産学部分析化学講座  
(Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

\*\* 名古屋工業大学共通講座  
(Department of Engineering Sciences, Nagoya Institute of Technology)

緒 言

海水中の懸濁粒子や沈降粒子，プランクトン，海底堆積物などの海洋科学的固体試料について，ケイ素やカルシウムなどの主要無機成分，アルミニウム，鉄，銅などの微量金属測定のための方法を検討し，確立した。

化学成分は化学的に湿式分解したのち測定される。ピーカーなどを用いる開放系では，10 mg 程度の懸濁粒子を分解するのに濃硝酸，濃過塩素酸各 5 ml，フッ化水素酸 0.1 ml を要する<sup>1)</sup>。この場合，分解に要した酸からの目的成分の混入と分解時における器具や外気からのコンタミネーションが問題となり，微量遷移金属元素の測定が難しい。

著者らは試料分解にテフロン製密閉分解容器（テフロンボム）<sup>2)</sup>を用いた。テフロンボムは，フタ付テフロン容器をステンレス製の外套に納めネジ蓋で密閉するものである。この容器を用いる分解法は次のような利点があるので，微量な成分を正確に測定するのにきわめて優れた方法である。

- (イ) 容器のテフロン部分は耐薬品性にすぐれているので，すべての酸を分解液として検討できる。
- (ロ) 試料分解に要する試薬が少量でよいので試薬からの目的成分の混入が少ない。
- (ハ) 分解操作時において，器具や外気からの汚染がない。
- (ニ) 分解時において成分の逃散がない。
- (ホ) 操作が簡単で熟練を要しない。
- (ヘ) 分解容器の数を揃えることにより，一度に多数の試料を分解できる。

この種の分解容器は主としてケイ酸塩鉱物の分解<sup>2)3)</sup>に用いられてきたが，ここでは，有機物含量や構成成分比が異なる各種海洋科学的試料に適用するために分解条件を検討した。さらに，分解液について，吸光光度法と原子吸光光度法を用いて，主要ならびに微量な無機成分の分析方法についても検討した。

器具と試薬

テフロン製密閉分解容器（テフロンボム）：  
図1に示すものを特注製作して用いた。ほかの型のテフロンボムの性能などについては，高野，綿抜の総説<sup>2)</sup>を参照されたい。

原子吸光光度計：例えばジャーレル・アッシュ AA-8200 型，(イ) アセチレン-空気フレーム (ロ) アセチレン-亜酸化窒素フレーム  
(ハ) 炭素炉原子吸光システム (例えばジャーレル・アッシュ FLA-10 型)。

分光光度計：例えば日立分光光度計 101 型，1 cm，5 cm セル。

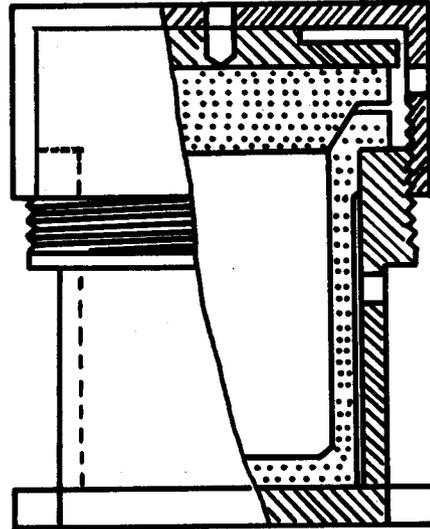
定温乾燥器：例えばヤマト科学，DK-62 型。

天秤：感量 0.1 mg 程度のもの。例えば，メトラー社 H 20 T 型直示天秤。

マイクロピペット：例えばギルソン社 P-200 型可変式マイクロピペット。

テフロン製皿：容量 100 ml 程度のもの。

ポリエチレン製フタ付試験管：容量 12 ml 程度のもの。



□ (dotted) - Teflon

□ (hatched) - Stainless steel

Fig. 1. Teflon bomb. Actual size.

硝酸, 過塩素酸, フッ化水素酸, 塩酸: 市販品をそのまま使用した。

ホウ酸-塩化ナトリウム溶液: ホウ酸 0.8g と塩化ナトリウム 35g を水に溶解して 1l とする。

ケイ素測定用試薬<sup>4)</sup>: 6N 硫酸と 10% モリブデン酸アンモニウム溶液。

リン酸態リン測定用試薬<sup>5)</sup>: 3% モリブデン酸アンモニウム溶液, 7.2N 硫酸, 5.4% アスコルビン酸溶液, 0.136% 酒石酸アンチモニルカリウム溶液を使用直前に順に 2: 5: 2: 1 の容量比で混合する。

標準溶液: ケイ素 (1000  $\mu\text{g-at/l}$ ) はケイフ化ナトリウム, リン (1000  $\mu\text{g-at/l}$ ) はリン酸-カリウム, 金属 (1000 ppm, 0.1N HCl 溶液) は硫酸塩もしくは金属で調製した<sup>6), 7)</sup>。使用時に適宜希釈して用いた。

NBS 標準試料: アメリカ規格標準局標準物質 No. 1633<sup>8)</sup>。

HA 標準試料: 堆積物 (赤粘土) (11°00'38"N, 176°59'63"E, 水深 5245m) を粉碎し, 170 メッシュ以下のものを条件検討のための標準品とした。

試薬はすべて特級品を用いた。

### 基本操作

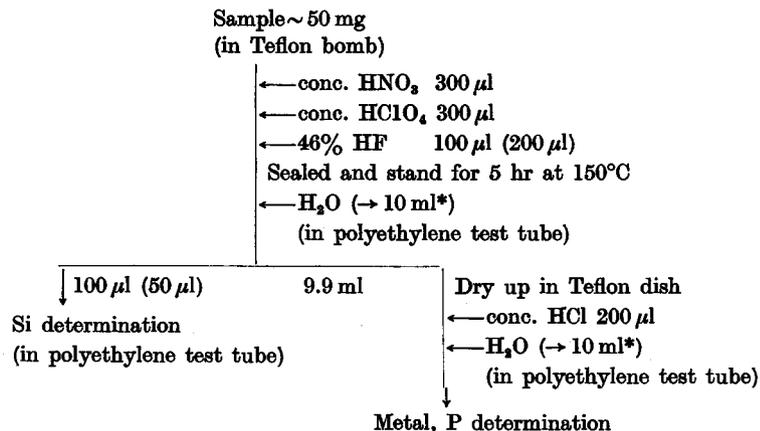
試料の 50 mg 程度を精秤し, テフロンボムに取る。硝酸, 過塩素酸各 300  $\mu\text{l}$ , フッ化水素酸 100  $\mu\text{l}$  を添加したのち密閉する。定温乾燥器中に 150°C で 5 時間以上放置して試料を分解する。フィルター試料の場合はフッ化水素酸を 200  $\mu\text{l}$  加える。

放冷ののち, 開封して残渣がないことを確認する。残渣がある場合, 再び酸を加えて同じ操作をする。

分解液を蒸留水で洗い出しながらポリエチレン製の遠沈管に移し, 全量を 10 ml とする。容量は重量法で求める。この 100  $\mu\text{l}$  (フィルター試料の場合は 50  $\mu\text{l}$ ) を用いてケイ素を比色定量する。

残りの液をテフロン製の皿に移したのち, 加熱して蒸発乾固する。蒸発残渣を濃塩酸 200  $\mu\text{l}$  で溶解し, 水を加えて全量を 10 ml とする。容量は重量法で求める。この溶液について, 直接もしくは適宜希釈して金属元素ならびにリン酸の測定をする。

フローシートを図 2 に示す。



\* Volume was measured by gravimetry.

Fig. 2. Decomposition procedure.

酸による分解条件

分解時間と温度

基本操作にしたがって HA 標準試料を分解した。分解温度を 150°C としたとき、3 時間以上で分解は完全であり、各成分の回収率は 100% であった。

なお、テフロンの材質や加熱方法によっては、膨張や内圧の増加によって容器が変形するおそれがある。加熱は均一になるように熱風循環式定温乾燥器によるのが良い。

分解試薬の種類

次の様な組み合わせについて、NBS 標準試料を用いて検討した。

1. 塩酸 (HCl)-硝酸 (HNO<sub>3</sub>)-過塩素酸 (HClO<sub>4</sub>)-フッ化水素酸 (HF)

Table 1. Digestion with various amounts of decomposition reagents.

Sample, mg*	HNO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>	HF	Appearance	SiO <sub>2</sub> %
	μl				
Nucleopore® filter (47 mm, 0.6 μm)					
20.78	50	50	50	light orange solution	
20.79	100	100	100	clear	
Sediment (HA standard)**					
1.05	300	300	100	clear	49.2
2.52	300	300	100	clear	53.1
21.12	100	100	100	clear	51.9
19.32	200	200	200	clear	54.7
19.47	300	300	100	clear	—
20.98	300	300	200	clear	51.6
22.32	300	300	300	clear	52.5
48.30	50	50	200	grayish residue	—
52.54	100	100	100	yellowish residue	—
48.30	200	200	200	clear	54.7
54.90	300	300	100	clear	—
48.89	300	300	300	clear	51.3
Pyhtoplankton***					
27.7	200	200	100	clear	
53.0	50	50	50	white residue	
53.0	100	100	100	white residue	
52.3	200	200	100	yellowish solution	
51.9	300	300	100	clear	
52.6	300	300	200	clear	
80.7	200	200	100	clear	
Zooplankton***					
48.7	50	50	50	grayish residue	
47.7	100	100	50	white residue	
49.3	200	200	50	white residue	
51.9	100	100	100	white residue	
51.6	200	200	100	yellowish solution	
50.5	300	300	100	clear	

\* Dry weight

\*\* Mean SiO<sub>2</sub> by 29 analyses is 50.9±2.8%.

\*\*\* The sample was collected at St. 30 in Funka Bay on 17 Mar. 1977.

2. HCl-HClO<sub>4</sub>-HF
3. HCl-HNO<sub>3</sub>-HF
4. HCl-HF
5. HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 乾燥後 HCl-HF
6. HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-HF

以上の組み合わせのうち1~5では、HClの存在によってケイ素の沈殿が生じて分解は不完全であったが、6の場合には分解は完全であった。分解のための試薬は硝酸-過塩素酸-フッ化水素酸の混液とした。この組み合わせは開放系<sup>1)</sup>のものと同じである。

#### 分解に要する試薬量

得ることのできる試料の量と、測定成分濃度を考慮して、乾燥重量 50 mg 以下 1 mg 程度までの試料を分解するのに要する酸の量を検討した。結果を表 1 に示す。添加量は酸の全量とフッ化水素酸量が少なくなるように決定した。

以下述べるように従来の開放系での分解に比べて、10分の1程度の試薬量でよいとの結論を得た。また酸からの目的成分の混入は、それぞれの成分の測定で述べる範囲では検出できず、無視できる。

海底堆積物、マンガン団塊などの有機物含量の低い試料：HA 標準試料（有機物含量約 4%）の分解の結果より、HNO<sub>3</sub> 300 μl, HClO<sub>4</sub> 300 μl, HF 100 μl とした。1 mg 程度の試料においても分解は完全であり、過剰な試薬による不都合はない。

プランクトン、フィーカルペレットなどの有機物含量の高い試料：植物プランクトン（ケイ藻、有機物含量約 30%）、動物プランクトン（有機物含量約 80%）の分解結果より HNO<sub>3</sub> 300 μl, HClO<sub>4</sub> 300 μl, HF 100 μl とした。

懸濁粒子、セディメントトラップ試料、エーロゾルなどの濾紙上に集めた試料：ポリカーボネート製のヌクレポアフィルター（1枚約 20 mg）を完全に分解するのに要する量は HNO<sub>3</sub> 100 μl, HClO<sub>4</sub> 100 μl, HF 100 μl である。濾紙上の試料はケイ酸塩物質（主として堆積物的なもの）とプランクトンなどの有機物質の混合物と考えてさしつかえないので、濾紙を含めて 50 mg 程度の試料に、HNO<sub>3</sub> 300 μl, HClO<sub>4</sub> 300 μl, HF 200 μl を加えることとする。

#### ケイ素の比色定量

##### 共存する酸の影響

分解液は硝酸、過塩素酸、フッ化水素酸の混合液である。フッ化水素酸はガラス容器を腐蝕するので加熱して蒸発除去することが望ましいが、一方ではケイ素と揮発性の化合物を作る。したがって、これらの酸の共存下で測定する必要がある。

ガラス容器（比色用セル）への腐蝕作用はホウ酸で防止した。なお、絶対量 1 μl のフッ化水素酸に対し、0.04% ホウ酸溶液 10 ml で完全である<sup>9)</sup>。

そこで、共存する酸の影響を検討し、モリブデンイエロー比色法<sup>4)</sup>に準じて測定することとした。

標準溶液（10 ml）にマイクロピペットで酸を添加して発色（ケイ・モリブデン酸の生成）に対する影響を検討した。結果を図 3 に示す。ホウ酸、硝酸、過塩素酸は発色の妨害とはならない。フッ化水素酸は、その量によって発色に影響を示した。標準操作におけるケイ素測定時のフッ化水素酸の絶対量は 1 μl である（100 μl のフッ化水素酸を用いて分解し、分解液を 10 ml とする。その 100 μl をケイ素測定に使用した場合）ので発色試薬添加後 60 分の吸光度を測定することとした（通常法は 30~60 分の間に測定）。試料分解のために 100 μl 以上のフッ化水素酸を要した場合、以後の希釈率を調

製して、ケイ素測定時の絶対量を 1  $\mu$ l 以上にならないようにする。

なお、測定波長はブランクの吸光値が「ゼロ」になるようにに 390 nm に選定した（通常法は 380 nm）。

**確立した定量操作**

分解液 100  $\mu$ l をマイクロピペットでポリエチレン製フタ付試験管に取り、ホウ酸-塩化ナトリウム溶液 10 ml を加える。6N 硫酸 400  $\mu$ l、10% モリブデン酸アンモニウム溶液 400  $\mu$ l を加えてよく混合する。試薬添加後、60 分のうち 1 cm セルで 390 nm の吸光度を測定する。

**原子吸光法による金属の測定**

金属成分は原子吸光法によって測定した。分解に要した過塩素酸が炭素炉-フレームレス法による測定するとき正の誤差を与える。そこでケイ素を測定したのち、分解液の残りをテフロン皿に移し、一度蒸発乾固して過塩素酸を除いてから、濃塩酸 200  $\mu$ l で溶解する。水で全量を 10 ml とし試水とする。容量は重量法で決める。

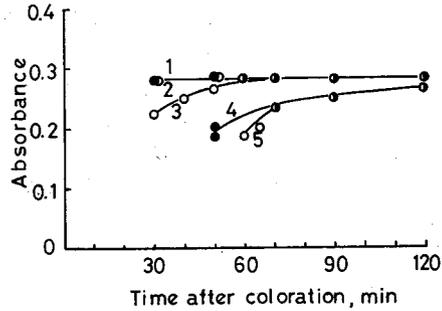


Fig. 3. Effects of concentration of acid on coloration. Si: 102.6  $\mu$ g-at/l NaCl: 3.5% H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub>: 0.08%  
 1. no acid. 2. HF: 0, HNO<sub>3</sub>: 4  $\mu$ l and HClO<sub>4</sub>: 4  $\mu$ l. 3. HF: 1  $\mu$ l, HNO<sub>3</sub>: 2  $\mu$ l and HClO<sub>4</sub>: 2  $\mu$ l. 4. HF: 2  $\mu$ l, HNO<sub>3</sub>: 4  $\mu$ l and HClO<sub>4</sub>: 4  $\mu$ l. 5. HF: 2  $\mu$ l, HNO<sub>3</sub>: 2  $\mu$ l and HClO<sub>4</sub>: 2  $\mu$ l.

Table 2. Conditions for flameless atomic absorption spectrometry.

Element	Wavelength	Dry*	Ash*	Atom*	Sens.**	Injection	Range
	Å						
Al	3092	30	90	300	0	10	0-200
	3942	30	90	300	0	10	50-1000
Fe	2483	30	90	300	0	10	0-100
	3740	30	90	300	0.5	10	50-1000
Mn	2794.8	30	90	300	0	10	0-50
Cu	3247.5	30	90	280	1.0	10	0-200
	3274	30	90	280	0	10	50-100
Ni	2320	30	90	280	0.5	20	0-500
	3414	30	90	280	0.5	20	50-1000
Co	2407	30	90	300	1.0	20	0-100
	2521	30	90	300	0	10	50-500
Cd	2288	20	70	170	0	10	0-10

Flow rate of Ar: 2-3 l/min.

\* Dry: 30 sec, Ash: 30 sec, Atomize: 10 sec.

\*\* Relative sensitivity is 2n+1.

銅、ニッケル、コバルト、カドミウム等の微量金属は試水を希釈することなく炭素炉-フレイムレス法によって測定する。

アルミニウム、鉄、マンガンは直接アセチレン-空気フレイム法で、もしくは試水を100~500倍に希釈して炭素炉-フレイムレス法によって測定する。とくにマンガンは試料間の濃度変動が大きいので希釈率を変えながら測定しなければならない。

マグネシウム、カリウム、ナトリウムは試水を100~1000倍に希釈しアセチレン-空気フレイム法で測定する。

カルシウムは100~1000倍希釈して、アセチレン-亜酸化窒素フレイム法によって測定する。

フレイム法による主成分測定のための機器の条件については、内田ら<sup>8)</sup>の報告や成書<sup>7)10)</sup>を参考にされたい。

炭素炉-フレイムレス法はフレイム法に比べて、使用する機器や条件によって、たとえば Sensitivity の選定や試水の注入量、測定範囲が変わる<sup>10)</sup>。表2に著者らの用いている条件を参考のために示す。

### リンの比色定量

モリブデンブルー比色法により測定する<sup>6)</sup>。金属元素測定のもの、試水1~2mlを試験管にとり、3.5%塩化ナトリウム溶液を加えて25mlとする。リン測定用試薬を2.5ml加えてよく混合する。5分後、5cmセルを用いて885nmでの吸光度を測定する。

### 標準試料の分析結果

ここで示したテフロンボムによる分解と分析方法の全操作に従って、NBS(アメリカ規格標準局)の標準試料を2~10回分析した。平均値とその標準偏差を検定値と Ondov ら<sup>8)</sup>の結果とともに表3に示す。全操作方法の正確度は満足すべきものである。

Table 3. Analytical results for NBS standard sample.

Element		This work	Certified value	Ondov et. al <sup>8)</sup>
Si	%	21.2±0.7	—	21±2
Ca	%	4.22±0.33	—	4.7±0.6
K	%	1.60±0.15	1.72	1.61±0.15
Mg	%	1.53±0.14	—	1.8±0.4
Al	%	13.5±0.2	—	12.7±0.5
Fe	%	6.23±0.16	—	6.2±0.3
Mn	ppm	507±13	493±7	496±19
Cu	ppm	129±3	128±5	—
Ni	ppm	97.4±2.9	98±3	98±9
Co	ppm	38.6±0.9	38	41.5±1.2
Cd	ppm	1.45±0.01	1.45±0.06	—
P as PO <sub>4</sub>	%	0.59±0.06	—	—

### ま と め

ここで述べた方法により、堆積物やプランクトンなどの海洋科学的試料について、主要無機成分から微量金属成分までの分析が可能となった。

分解に要する酸の量が少なく、目的成分の酸からの混入が無視できるので、50mg以下1mg程度の少ない試料により、コンタミネーションなしで正確な分析ができること、重量法やアルカリ溶融法

## 乗木ら： テフロン密閉容器による試料分解と化学成分の定量法

などに比べて操作に熟練を必要とせずにケイ素が測定できること、が最大の利点である。この方法を、沿岸域<sup>11)12)</sup>や外洋<sup>13)14)</sup>で得た試料に適用して満足すべき結果を得た。

### 謝 辞

西村雅吉教授はじめ分析化学講座諸氏には議論や助言をいただいた。記して謝意を表します。

### 文 献

- 1) Tsunogai, S. and Uematsu, M. (1978). Particulate manganese, iron and aluminum in coastal water, Funka Bay, Japan. *Geochem. J.* 12, 39-46.
- 2) 高野穆一郎・綿抜邦彦 (1977). ポリ四フッ化エチレン (PTFE) 製容器を内蔵した試料分解容器の性能と応用. *地球化学* 11, 75-82.
- 3) 内田哲男・尾野吉則・飯田忠三 (1976). ケイ酸塩中の主成分元素の原子吸光分析. *名古屋工業大学学報* 28, 113-120.
- 4) 城戸勝利 (1970). 海水中ケイ素の定量法の検討とその存在状態の研究. 水産学修士学位论文, 北海道大学 94p.
- 5) Noriki, S. (1980). An improved Strickland and Parsons method for the colorimetric determination of phosphate in seawater. Submitted to *Limnol. Oceanogr.*
- 6) 上野景平 (1960). キレート滴定法. 434p. 南江堂, 東京.
- 7) 保田和雄・長谷川敬彦 (1972). 原子吸光分析. 379p. 講談社, 東京.
- 8) Ondov, J.M., Zoller, W.H., Olmez, I., Gordon, G.E., Rancitelli, L.A., Abel, K.H., Filby, R.H., Shah, K.R. and Ragaini, R.C. (1975). Elemental concentrations in the National Bureau of Standards' environmental coal and fly ash standard reference materials. *Anal. Chem.* 47, 1102-1109.
- 9) 岩崎岩次 (1960). 水中のシリカの光度定量. *分析化学* 9, 184-196.
- 10) 保田和雄・広川吉之助 (1976). 高感度原子吸光・発光分析. 220p. 講談社, 東京.
- 11) 乗木新一郎 (1979). 沿岸域における微量金属の沈降と除去. 1979年度日本地球化学会年会講演要旨集.
- 12) 植松光夫・府川輝明・角皆静男 (1980). 東京湾における沈降粒子の化学的特徴. 1980年度日本海洋学会春季大会講演要旨集.
- 13) 植松光夫・角皆静男 (1979). 外洋域における沈降粒子の化学組成の特徴. 1979年度日本海洋学会春季大会講演要旨集.
- 14) 乗木新一郎・植松光夫・角皆静男 (1979). 外洋域でセディメントトラップに捕集された重金属. 1979年度日本海洋学会春季大会講演要旨集.