

二酸化マンガンを共沈分離/メタル炉原子吸光法による 鉄、銅及びニッケル中のヒ素の定量

倉田奈津子[®], 原田 芳文, 古野 義一*

(1990年8月20日受理)

鉄、銅及びニッケル中に含まれる微量の As を二酸化マンガンをを用いて共沈分離し、沈殿を溶解してメタル炉 AAS で定量する方法について検討した。銅やニッケルの試料では共沈分離時の pH が 1 以下になると As の回収率は低下したが、鉄試料では硝酸溶液中から As をほぼ 100% 回収できた。銅やニッケルの試料中に Sn が 50 µg 以上含まれる場合は、pH 1~2 では Sn(IV) の水酸化物が生成して沈殿の溶解を妨害したので、鉄を 0.2 g 添加し、硝酸溶液中で共沈操作を行った。測定試料溶液中には、Mn のほかに共沈に付随して少量の Fe、Cu 又は Ni が含まれ、As の吸光度はマトリックスによって影響を受けたが、Ca を 100 µg/ml 添加し、灰化温度を 1500°C とすることでその影響を除くことができた。本法を NIST や BAS などの標準試料に適用し、良好な結果を得た。

1 緒 言

金属材料中に含まれる微量不純物は、材料の性質に種々の影響を及ぼすことが知られている。As もその中の一元素であり、材料の導電率を低下させたり材料をぜい化させたりするため、材料の高純度化が求められる中でその定量は重要である。

従来、微量 As を定量するには、高感度化を図るため水素化物を発生させ、フレイム AAS や ICP-AES で定量する方法がよく用いられており、水や岩石及び生物試料中の As の定量については多くの報告^{1)~4)}がされている。しかし、水素化物発生段階で遷移金属や酸などが大きく干渉するため、金属材料への適用は難しく、材料の組成に応じてマスキング剤の添加⁵⁾や妨害元素との分離⁶⁾が必要となっている。

又、JIS で定められている金属中の As 定量法⁷⁾⁸⁾は、操作が煩雑であるうえに、微量 As の定量には試料量が多く必要である。

一方、無炎 AAS は高感度な分析法であり、金属中の As を試料溶解後、直接そのまま測定した報告⁹⁾もある。しかし、無炎 AAS は高感度である反面、主成分や共存元素の影響が大きいため、微量 As を正確に定量するには As の分離が必要となる。著者らは以前¹⁰⁾に、銅中の微量の Sn、Sb 及び Bi を二酸化マンガンのにより主

成分から共沈分離後、メタル炉原子吸光で定量する方法について検討を行い、良い結果を得ることができた。共沈法は操作の簡単な分離法であり、中でも二酸化マンガンの共沈法は酸性溶液中で操作を行うので、多くの共存元素から目的元素を分離できる利点を持つ。他には、水酸化鉄や水酸化ランタンを用いて銅中の As をアンモニアアルカリ性で分離後、黒鉛炉 AAS で定量した例¹¹⁾はあるが、銅以外の試料には適用されていない。そこで、今回は、二酸化マンガンの共沈法を銅以外の鉄やニッケル試料中の As についても適用し、メタル炉原子吸光法による簡便で精度良い微量ヒ素定量法の確立を図った。

2 実 験

2.1 装 置

原子吸光装置は既報¹⁰⁾と同じものを使用した。As の測定条件を Table 1 に示す。

2.2 試 薬

標準 As 溶液 (1000 µg/ml): ヒ酸水素二ナトリウム七水和物 0.420 g を 1 M 硝酸で溶解して 100 ml とした。この原液を 0.5 M の硝酸で適宜希釈して用いた。

硝酸カルシウム溶液 (5 mgCa/ml): 試薬特級硝酸カルシウム四水和物 2.95 g を水に溶かして 100 ml とした。

硝酸ニッケル溶液 (0.05 gNi/ml): 試薬特級硝酸ニッケル六水和物 99 g を水に溶かして 400 ml とした。

* 福岡県工業技術センター機械電子研究所: 807 福岡県北九州市八幡西区則松 3-6-1

共存元素溶液: V は金属バナジウムを王水で溶解し, Mo はモリブデン酸アンモニウムを水に溶解し, それぞれ水で希釈して 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の溶液とした. Ti は金属チタンを 6 M 塩酸で溶解し, 6 M 塩酸で希釈して 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の溶液とした.

金属鉄は純度 99.99% のスポンジ状のものをを用い, 上記以外の試薬類は既報¹⁰⁾と同じものを用いた.

2.3 定量操作

試料 0.1~2.0 g をビーカーに量り取る. 銅及びニッケル試料の場合は硝酸 (1+1) 10~20 ml で加熱溶解後, アンモニア水で pH を 1.0~2.0 に調整する. 鉄試料の場合及び銅やニッケルの試料に鉄を添加した場合は, 硝酸 (1+1) 20~30 ml で溶解後, pH の調整は行わない. 溶液量を水で 70~140 ml とした後, 過マンガン酸カリウム (20 g/l) 溶液 3 ml を加えて加熱し, 更に硝酸マンガン溶液 (5 mgMn/ml) 2 ml を添加して二酸化マンガンの沈殿を生成させる. 沈殿は濾紙上から硝酸 (1+5) 10~15 ml と過酸化水素水 (1+10) 3~5 ml の混合酸溶液を注いで沈殿物を溶解し, 50 ml のメスフラスコに入れ, 硝酸カルシウム溶液 1 ml を添加した後, 水を用いて定容とする. この溶液から 20 μl を採取し, Table 1 の条件で As の吸光度を測定した.

検量線用標準溶液は標準 As 溶液を濃度が 0~160 ng/ml になるように数点取り, Mn, Cu 及び Ca の溶液をそれぞれ 400 $\mu\text{gMn}/\text{ml}$, 80 $\mu\text{gCu}/\text{ml}$ 及び 100 $\mu\text{gCa}/\text{ml}$ になるように添加し, 硝酸濃度を約 0.5 M に調整した. この溶液から 20 μl を採取して検量線を作成した.

本実験では吸光度の測定はすべてピーク高さで行い, 重水素ランプによりバックグラウンドを補正した.

3 結果と考察

3.1 測定条件

金属鉄 0.5 g, 硝酸銅溶液 10 ml 及び硝酸ニッケル溶液 10 ml をそれぞれビーカーに量り取り, As 5 μg となるように標準溶液を添加した後, 2.3 の操作に従って試料溶液を調整する. Table 1 の条件に準じて吸光度を測定し, 吸光度に及ぼす灰化温度, 原子化温度及び水素ガス流量の影響について検討した.

灰化温度を 300~1800°C まで変えたときの吸光度の変化を Fig. 1 に示す. 銅とニッケルの試料についてはそれぞれ 300~1700°C, 300~1800°C の範囲で吸光度は一定であった. 鉄の試料については, 約 1000°C 以上で銅やニッケルの試料と同じ高さの吸光度が得られるよう

Table 1 Operating conditions

Wavelength	193.7 nm
Lamp current	15 mA
Slit width	0.5 nm
Drying	180~200°C, 30 s
Ashing	1500°C, 20 s (ramp mode)
Atomization	2300°C, 2 s
Purge gas	Ar 4 l/min, H ₂ 0.5 l/min

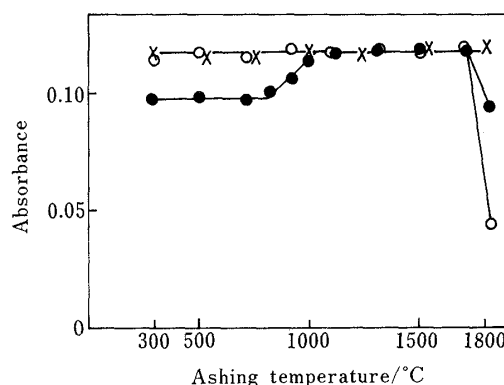


Fig. 1 Effect of ashing temperature on the absorbance of As after coprecipitation with manganese dioxide

●: As in Fe; ○: As in Cu; ×: As in Ni; 5 μg of As added to 0.5 g of each metal

になり, 1700°C まで一定であった. 鉄試料で灰化温度が 1000°C より低い場合は, 吸光度は Ca を添加する前とほぼ同じで, 3.3 で述べるような Ca による増感が認められなかった. 1000°C 付近から As と Fe 及び Mn から成る化合物の形態は変化するのではないかと考えられる. 一方, 試料溶液中のマトリックス元素によるバックグラウンド吸光は 1400°C 以上でほとんど無視できるようになるため, 灰化温度は 1500°C に設定した.

原子化温度については, 2200~2600°C の範囲で吸光度は一定であった.

パージガスについては, アルゴンガス流量を 4.0 l/min と一定にしたとき, 水素流量が 0.4~1.0 l/min の範囲で吸光度に変化は見られなかった.

以上のことから, 測定条件を Table 1 のように定めた.

3.2 共沈分離時の酸濃度

3.1 と同様な試料を用い, 共沈分離時の酸濃度を変化させて 2.3 の操作を行い, 共沈分離に及ぼす酸濃度の影響を検討した.

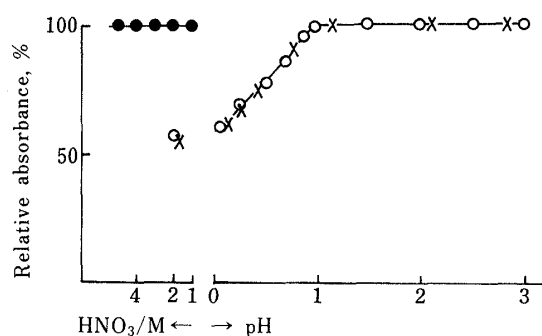


Fig. 2 Effect of HNO_3 concentration on the coprecipitation of As with manganese dioxide

●: As in Fe; ○: As in Cu; ×: As in Ni; 5 μg of As added to 0.5 g of each metal

銅とニッケルの試料については, Fig. 2 に示すとおりの分離時の pH が 1.0 以下になると As の吸光度が低下したので, pH は 1.0~2.0 に調整することにした。

一方, 鉄試料については, 硝酸濃度 1~5 M の範囲で As の吸光度は一定である。硝酸濃度が 1 M より低くなると共沈に付随する Fe 量が多くなるため沈殿の汚過が困難となる。従って, 鉄試料の場合は, 硝酸 (1+1) 20~30 ml で溶解後, pH の調整は行わず, そのまま共沈分離操作を行うことにした。

又, 銅やニッケルの試料に Fe を 0.1 g 以上共存させた場合, 鉄試料と同じように硝酸溶液中で操作しても As の吸光度は低下しなかった。

3.3 マトリックスの影響と修飾剤

2.3 の操作に従って得た試料溶液には, 共沈剤である Mn (300~500 $\mu\text{g}/\text{ml}$) の他に, それぞれの試料から共沈してくる少量の Fe (100~150 $\mu\text{g}/\text{ml}$), Cu (60~100 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 又は Ni (40~70 $\mu\text{g}/\text{ml}$) が含まれていた。測定溶液のマトリックスの違いは, Table 2 に示すように As の吸光度に影響を及ぼす。As 単独の硝酸溶液ではほとんど吸光は見られないが, Fe, Cu, Ni 及び Mn が共存すると吸光度は上昇する。これは, 揮発性元素である As が金属と熱的に安定な化合物 (ヒ化物) を生成し, 原子化前の揮散が防止されるためと考えられる。しかし, Mn と Cu の両者が共存する場合に比べ, 他の場合にはピーク形が乱れ, 吸光度は低い。この傾向はタングステンボートが新しいときほど大きかった。

これらのマトリックスの影響を除くため, As に対する増感効果を持つと報告^{12)~14)}されているアルカリ金属やアルカリ土類金属の硝酸塩をマトリックス修飾剤として添加し, その効果について検討した。Table 2 に Ca

Table 2 Effect of matrices on the absorbance of As

Matrix	Relative absorbance, %	Matrix	Relative absorbance, %
0.5 M HNO_3	18	Ni+Mn+Ca	102
Fe (100 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	51	Fe+Mn+Na	58
Cu (80 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	62	Cu+Mn+Na	97
Ni (60 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	60	Ni+Mn+Na	58
Mn (400 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	61	Fe+Ca	97
Ca (100 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	62	Cu+Ca	103
Na (100 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	43	Ni+Ca	100
Fe+Mn	73	Mn+Ca	65
Cu+Mn	100	Fe+Na	65
Ni+Mn	55	Cu+Na	81
Fe+Mn+Ca	98	Ni+Na	81
Cu+Mn+Ca	98	Mn+Na	42

Each matrix element was added to 100 ng/ml As in 0.5 M HNO_3 . Absorbance of As in Cu with Mn = 100

と Na の添加例を掲げる。Ca の添加によって, Mn のみ共存する試料以外は各試料とも同じピーク形, 同じ吸光度の As の吸光が観測された。Ca の他に Mg や Ba などの元素についても同様な結果が得られ, アルカリ土類元素によるマトリックス修飾の効果が認められた。Mn のみ共存する試料では, 灰化温度が 1400°C 以下では As の吸光はほとんどみられず, Ca を添加しても何の効果も見られなかった。As と Mn の化合物は, 1400°C 以下の灰化では熱的に安定な形態になっていないと考えられる。

今回, アルカリ土類元素によるマトリックス修飾の効果については未解決の部分も多いが, アルカリ土類元素は高温でも安定な酸化物を生成しやすいことから, 原子化の段階でアルカリ土類元素は As が酸化物となり蒸発するのを防ぐのではないかと考えられる。その結果, As は原子状態になりやすくなり, 原子化は瞬時に行われ, 吸光度は上昇するのではないかと考えられる。

本実験では, Ca をマトリックス修飾剤として測定溶液に添加することにした。50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以上の添加量で吸光度は一定となったが, 200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以上でポート上に黒い残留物が認められるようになるため, 添加量は 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ とした。

3.4 定量精度及び検出限界

3.1 と同様に金属鉄, 硝酸銅溶液及び硝酸ニッケル溶液に As を 2 μg 及び 5 μg 添加した後, 2.3 の操作に従い, 検量線から回収量を求めた。その結果, いずれの場合も回収率は 95~105% の範囲であり, 本法の定量性を確認することができた。

Table 3 Effect of diverse elements on the determination of As in Cu, Ni and Fe after coprecipitation with manganese dioxide

Element	Added/ μg	Relative absorbance, %		
		Fe [†]	Cu [†]	Ni [†]
P	1000	95	91	84
	500	100	98	97
	1000	102	97	99
	1000	100	99	103
Se	1000	99	100	105
Pb	1000	100	98	99
Zn	1000	98	99	97
Bi	1000	99	100	98
Sn	1000	100	35	36
	100	102	68	65
	50		85	93
	25		103	99
Sb	1000	82	77	102
	500	100	95	96
	100	103	100	101
Ti	1000	103	100	99
V	1000	99	98	97
Cr	1000	98	103	98
Mo	1000	100	100	100

Relative absorbance was obtained by comparing the absorbance of sample solution with that of standard solution. Standard solution: 100 ng/ml As, 400 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Mn, 80 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Cu, 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Ca in 0.5 M HNO_3 . [†] 0.5 g, added 5 μg of As

又、検出限界をから試験値の標準偏差の3倍とすると、Asの検出限界は、測定に供する試料溶液中の濃度で20 ng/mlであった。

3・5 共存元素の影響

3・1と同様な試料にそれぞれ共存元素を1 mg添加した後、2・3の共沈分離操作を行い、吸光度に及ぼす共存元素の影響を検討した。結果をTable 3に示す。又、このとき測定溶液に含まれる共存元素濃度をICP-AESによって定量した。

Si, Al, Zn及びCrは共沈操作によってほとんど分離された。Se, Bi, V, Mo, Pb及びTiは添加量の一部あるいは大部分が共沈して測定溶液に含まれていたが、これらの元素は試料中に1 mgまで共存しても影響はなかった。

Pは約半分分離されたが、試料中に1 mg共存するようになると沈殿が微細になり、各試料とも吸光度がやや低下した。Sbはほとんど分離されず、鉄や銅の試料では1 mg共存すると吸光度がやや低下した。

Table 4 Determination of As in standard samples

Sample	Matrix	Found (certified)/ $\mu\text{g g}^{-1}$
NIST SRM394	Cu	$2.6 \pm 0.1 (2.6 \pm 0.3)$
NIST SRM395	Cu	$1.6 \pm 0.1 (1.6 \pm 0.3)$
BAM Nr. 361	Cu	$27.2 \pm 0.7 (27 \pm 1)$
BAS ECRM097-1	Fe	$50.7 \pm 1.9 (51 \pm 5)$

Snは鉄試料の場合、添加したほぼ全量が測定溶液に含まれていたが、吸光度には影響しなかった。しかし、銅やニッケル試料の場合は測定溶液中には添加量の約半分しか含まれておらず、試料中に50 μg 以上共存するとAsの吸光度は著しく低下した。又、硝酸銅溶液10 mlにAs 20 μg とSn 0.5 mgを添加して2・3の共沈操作を行い、沈殿を溶解した後の濾紙をXRF分析した結果、SnとAsが検出された。鉄試料の場合は試料を硝酸で溶解後、そのまま共沈操作を行うのでSn(IV)は水酸化物として沈殿しないが、銅やニッケル試料の場合はpHを1.0~2.0に調整するためSn(IV)の水酸化物が生成し、これにAsが吸着され、混酸を注いでも溶解せずに濾紙に残り、吸光度が低下すると考えられる。3・2で述べているように、銅やニッケルの試料でもFeを共存させると硝酸溶液中からAsをほぼ100%共沈できるので、Snを50 μg 以上含む銅やニッケルの試料にはFeを0.2 g添加し、鉄の試料と同じように試料溶解後そのまま共沈操作を行うことにした。

3・6 実試料の分析

本法により、NIST, BAS及びBAM標準試料中のAsの定量を行った。結果はTable 4に示すとおり、標準値とよく一致した値が得られた。

(1990年5月, 第51回分析化学討論会において一部発表)

文 献

- 菅谷 功, 久我 和夫, 林 光男: 分析化学, **32**, T36 (1982).
- 柳 勝美, 安部 美津子: 分析化学, **30**, 209 (1981).
- A. Kuldvare: *Analyst* (London), **114**, 125 (1989).
- E. O. Uthus, M. E. Collings, W. E. Cornatzer, F. H. Nielsen: *Anal. Chem.*, **53**, 2221 (1981).
- 広瀬 文雄, 小林 剛, 長谷川 信一, 大河内 春乃: 分析化学, **34**, 67 (1985).
- 檜崎 久武, 小川 剛, 松島 郁代: 分析化学, **35**, T73 (1986).
- JIS G 1225, 鉄及び鋼中のひ素定量法 (1981).
- JIS H 1101, 電気銅地金分析法 (1976).
- W. B. Barnett, E. A. McLaughlin: *Anal. Chim.*

- Acta*, **80**, 285 (1975).
- 10) 倉田奈津子, 古野義一, 原田芳文: 分析化学, **39**, 289 (1990).
- 11) 齊加実彦, 池田友成: 分析化学, **30**, 684 (1981).
- 12) 石崎睦雄: 分析化学, **26**, 667 (1977).
- 13) 小田中芳次, 俣野修身, 後藤真康: 分析化学, **28**, 517 (1979).
- 14) 貴田晶子: 分析化学, **31**, 1 (1982).



Determination of arsenic in iron, copper and nickel by metal furnace AAS after coprecipitation with manganese dioxide. Natuko KURATA, Yoshifumi HARADA and Giichi FURUNO (Fukuoka Industrial Technology Center Mechanics & Electronics Research Institute, 3-6-1, Norimatsu, Yahatanishi-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 807)

Metal furnace AAS has been used to determine arsenic (As) in iron, copper and nickel. The proposed analytical procedure is as follows: sample (0.1~2.0 g) was dissolved in 20~30 ml of HNO_3 (1+1). The pH except for the case of Fe samples was adjusted to pH 1.0~2.0 with aqueous ammonia. Arsenic (As) was coprecipitated with manganese dioxide by adding KMnO_4 and Mn^{2+} . If more than 50 μg of Sn was contained in Cu or Ni, 0.2 g of Fe had to be added in order to coprecipitate As from HNO_3 solution, because $\text{Sn}(\text{OH})_4$ was formed in the solution (pH 1.0~2.0) and it interfere with dissolving the precipitate. The precipitate was dissolved in a mixture of HNO_3 - H_2O_2 to which 5 mg of Ca was added and the solution diluted to 50 ml with water. Twenty microliters of this solution was injected into a tungsten boat, and dried at 180°C, for 30 s, ashed at 1500°C for 20 s by ramp mode, and then atomized at 2300°C for 2 s. The absorbance of As was interfered with the matrices of sample solutions, but addition of 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ alkaline-earth metals (Ca, Mg and Ba) proved to eliminate these interferences. The same calibration curve prepared with standard solutions could be used for any samples. Fairly accurate results were obtained by this method for NIST, BAS and BAM standards.

(Received August 20, 1990)

Keyword phrases

metal furnace AAS; determination of arsenic; iron, copper and nickel metals; coprecipitation with manganese dioxide; matrix modification.