

技術報告

還元気化原子吸光法による陸水中のヒ素(III) 及び
ヒ素(V) の分別定量辻 治雄, 玉利祐三[®], 片桐さやか, 山崎賢司, 日下 譲*

(1990年11月8日受理)

市販されている水素化物発生装置(日立, HFS-2型)を用いて, 陸水中のヒ素(III) 及びヒ素(V) を分別分析するための分析条件を検討した. すなわち, ヒ素(III) は pH 9 の溶液中で, ヒ素(III) 及びヒ素(V) はヨウ化カリウムを含む塩酸酸性下で, テトラヒドロホウ酸ナトリウムを添加することで発生する水素化ヒ素を, アルゴンで空気-アセチレンフレイム加熱石英セルに導入し, 原子吸光の測定を行った. なお, ヒ素(V) はヒ素(III) 及びヒ素(V) 量よりヒ素(III) 量を差し引くことにより求める. 本法を陸水試料に適用し, 数 ppb のヒ素(III) 及びヒ素(V) を分析した.

1 緒 言

ヒ素は環境中に広く分布し¹⁾, 化学的には, ヒ酸塩 {As(V)}, 亜ヒ酸塩 {As(III)}, 金属態ヒ素 {As(0)}, ヒ化物 {As(-III)}, 有機態ヒ素など様々な酸化状態をとる. 温泉などの地熱水には, 多量のヒ素が含まれ (0.5~10000 ng/ml), 又河川・湖沼水にも広い濃度範囲 (0.2~230 ng/ml) で存在している²⁾. 1975年には, ヒ素は生体にとって必須な微量元素であると認識されるようになり³⁾, 環境及び生体におけるヒ素の存在量, 存在状態が注目されるようになってきた.

ヒ素の高感度分析法は, 1970年ごろから Gutzeit 法に代わって水素化物発生法を用いた原子吸光分析が盛んに研究されるようになってきた⁴⁾⁵⁾. 特に, テトラヒドロホウ酸ナトリウム (STB) を用いる還元法は, 亜鉛・塩化スズ(II)・ヨウ化カリウムのそれに比べ還元力が強く, 比較的低い酸性度で補助還元剤なしに定量的に水素化ヒ素を生成し, しかも試薬中のヒ素の汚染が低いことから, 最近では STB を用いる方法が数多く採用されるようになった⁶⁾. しかし, このような水素化物発生原子吸光分析では, ヒ素(III), ヒ素(V), 有機態ヒ素を分別分析することは難しい. そこで, 手製の装置によるヒ素(III)・ヒ素(V) の分別定量法⁷⁾⁸⁾が, 又液体窒素をコールドトラップとする有機態ヒ素と無機態ヒ素の分離法^{9)~11)}が考案されている. 本研究では, 市販されている水素化物発生装置(日立製, HFS-2型)を改良す

ることなくそのまま用いて, ヒ素(III)・ヒ素(V) を分別定量できる条件を見だし, 本法を地下水・河川水試料に適用した.

2 実 験

2・1 試薬及び装置

ヒ素(III) 標準溶液: 三酸化二ヒ素(キシダ化学製純度 99.8%) 0.1320 g を 1 M 水酸化ナトリウム溶液 10 ml に溶解し, 水で希釈し, 2 M 塩酸溶液 10 ml を加え, 水で 100 ml とした (1000 ppm). 実験には, この溶液を適宜希釈して用いた.

ヒ素(V) 標準溶液: ヒ酸カリウム(和光純薬工業製) 0.2403 g を水で溶解し, 2 M 塩酸溶液 10 ml を加え, 水で 100 ml とした (1000 ppm). 実験には, この溶液を適宜希釈して用いた.

STB (2.5 w/v%) 溶液: テトラヒドロホウ酸ナトリウム(和光純薬工業製) 12.5 g 及び水酸化ナトリウム 0.5 g を水に溶解し, 500 ml とした. この溶液は, 実験の都度調製した.

ヨウ化カリウム (50 w/v%) 溶液: ヨウ化カリウム 25 g を水に溶解して 50 ml とした. この溶液は, 実験の都度調製した.

pH 9 緩衝溶液: ホウ酸 1.546 g 及び塩化カリウム 1.864 g を水に溶解し, 0.1 M 水酸化ナトリウム溶液 104 ml を加え, 水で 500 ml とした.

ARW (artificial river water) 溶液: 人工河川水は次のように調製した. 炭酸カルシウム 220 mg, 塩化カルシ

* 甲南大学理学部: 658 兵庫県神戸市東灘区岡本 8-9-1

ウム 36 mg, 硫酸マグネシウム七水和物 122 mg, 硫酸ナトリウム 86 mg, 塩化ナトリウム 99 mg 及びリン酸二水素カリウム 0.29 mg を 6 M 塩酸 2 ml を含む水に溶解し, 水で 100 ml とした. この溶液は, Ca 8.8, Mg 1.2, Na 6.7, K 1.9, SO_4 10.6 及び PO_4 0.02×10^2 ppm であり, 日本の河川の水質¹²⁾の平均値の 100 倍の値を示す. 実験には, この溶液をそのまま, 10 倍希釈, 100 倍希釈したものをを用いた.

装置: 原子吸光光度計 (日立製作所製 170-10 型) 及び水素化物発生装置 (日立製作所製 HFS-2 型) を用いた.

2.2 全ヒ素の分析操作

水素化物発生装置では, 蒸留水, STB (2.5%) 溶液, キャリヤー塩酸 (5%) 溶液が 3 チャンネル定量ポンプにより自動吸入されマニホールドで混合され, 水素が発生している. スタートボタンを押すことにより, 試料溶液は吸引ノズルより一定時間 (サンプリングタイム) 吸引されマニホールドに流され, 溶液中のヒ素は発生期の水素と反応し水素化物となる. この発生した水素化ヒ素を, アルゴンにより一定時間 (リアクションタイム) 原子吸光光度計の空気・アセチレンフレーム上の石英管に導入し, ヒ素の原子吸光を測定する.

原子吸光分析時の最適測定条件を 5 ppb のヒ素(III) 標準溶液で検討したところ, ヒ素の吸光度はアセチレン圧が高くなるにつれて大きくなり, 逆にアルゴン流量は大きくなるにつれて徐々に低下する傾向を示した. 又サンプリングタイムでは, ヒ素の吸光度は時間とともに増大し, 0.5 分以上ではほぼ一定となった. 得られた最適測定条件を Table 1 に示す.

Table 1 Instrumental conditions for arsenic determination

AAS (Hitachi, model 170-10)
Wavelength of hollow cathode lamp (HCL) :
193.7 nm
Electric current of HCL : 10 mA
Acetylene pressure : 0.2 kg cm^{-2}
Air pressure : 1.6 kg cm^{-2}
Hydride generation apparatus (Hitachi, model HFS-2)
Argon : 50 ml min^{-1}
Sampling time : 0.7 min
Reaction time : 0.5 min

3 結果と考察

3.1 全ヒ素 [ヒ素(III)・ヒ素(V)] 定量時の反応条件

3.1.1 STB 溶液濃度の検討 ヒ素(V) 標準溶液の一定量を取り, ヨウ化カリウム溶液 5 ml 及び濃塩酸 6 ml を加え, 水で 50 ml とした (5% KI, 5% HCl 溶液). この溶液を試料とし, 水素化物発生装置に導入すべき STB 溶液濃度を变化させて, 水素化ヒ素発生量を測定した. 結果を Fig. 1 に示す. ただし, STB 溶液濃度が 7% 以上のとき, マニホールド内での反応が激しくなり測定は不能となった. ヒ素の吸光度は 1% 溶液で最も高かったが, 検量線の直線性, 反応の安定性などを考慮して, 2.5% 溶液を用いることにした.

3.1.2 補助還元剤の種類と濃度 ヒ素(V) を定量する場合, 補助還元剤としてヨウ化カリウムがよく用いられている. それは, ヨウ化カリウムを添加しない場合には, STB のみでヒ素(V) が十分に還元されないためである. そこで, ヨウ化カリウム, 塩酸ヒドロキシルアミン, クエン酸及び L-アスコルビン酸を補助還元剤に選び, それぞれの効果を測定した. これらの結果をまとめて Fig. 2 に示す. ヨウ化カリウムは, 他の還元剤に比べ還元力に富み, その 1~5% 溶液では, いずれもヒ素(V) の吸光度に差異がなく, ヒ素(III) による吸光度とほぼ一致した. そこで, 以後は 3% ヨウ化カリウム溶液として測定することにした.

3.1.3 塩酸濃度による影響 水素化物発生装置に

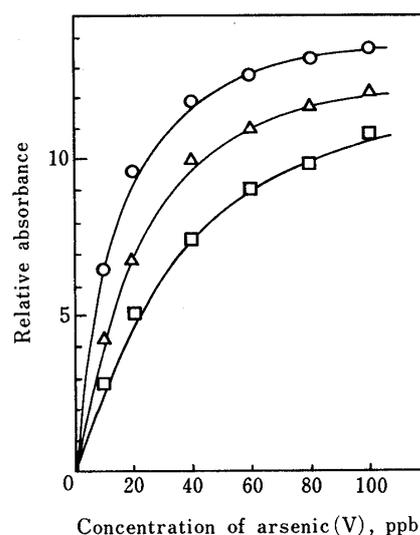


Fig. 1 Effect of the concentration of sodium tetraborate

○: 1%; △: 2.5%; □: 5% of NaBH_4 solution with 5% KI and 5% HCl solutions

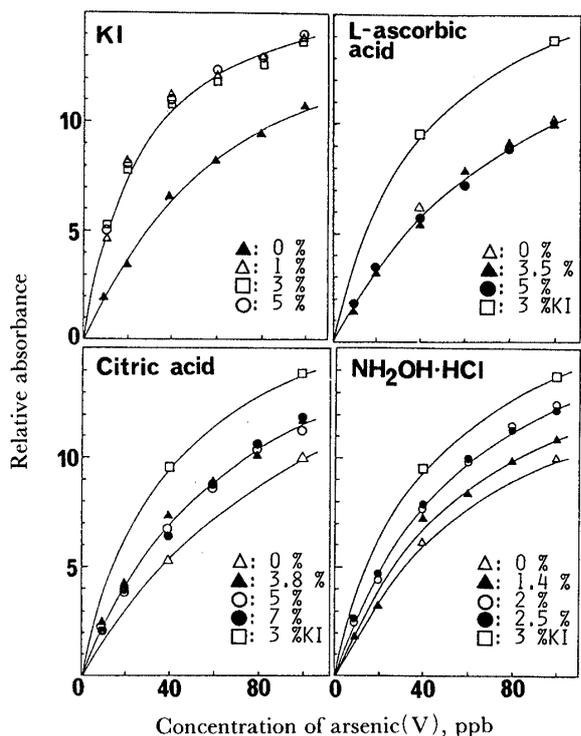


Fig. 2 Effect of the concentrations of four reducing agents

STB 溶液と同様に自動挿入されるキャリアー塩酸濃度 (3, 5, 7.5, 10%) を変化させてヒ素(V) (20, 40, 60, 80, 100 ppb) の水素化ヒ素発生に及ぼす影響を検討したところ, いずれの酸濃度においても変化は見られなかったため, 以後の実験には 5% 塩酸溶液を用いた。

3・2 ヒ素(III) 定量時の反応条件

ヒ素(III) 及びヒ素(V) を STB により分別気化分離するには, 中性領域においてヒ素(III) のみが気化することが利用されている¹³⁾¹⁴⁾。そこで, 試料溶液を pH 9 とし, キャリヤー塩酸濃度による影響を検討した。

3・2・1 塩酸濃度による影響 ヒ素(III) 及びヒ素(V) の一定量を取り, 緩衝溶液を 10% 量含む, pH 9 の試料溶液を調製した。STB 濃度は前項と同じく 2.5% とし, キャリヤー塩酸濃度 (0.05~1.7 M) による影響を調査した。Fig. 3 に示すように, 0.05~0.1 M 塩酸を用いた場合には, ヒ素(III) のみが還元気化されることが分かった。本実験では, 分析感度を考慮して 0.1 M 塩酸を用いることにした。

3・2・2 緩衝溶液濃度による影響 キャリヤー塩酸 0.1 M 溶液を用い, 試料溶液に加える pH 9 緩衝溶液濃度 (1, 5, 10, 15, 20%) を変化させて, 20, 60 及び 100 ppb のヒ素(III) 及びヒ素(V) の水素化ヒ素発生に及

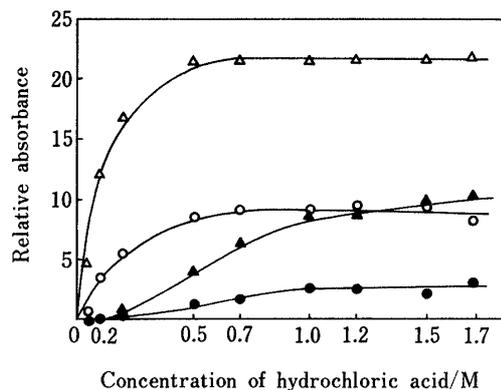


Fig. 3 Effect of the concentration of hydrochloric acid

(○) 5 ppb of As(III); (△) 50 ppb of As(III); (●) 5 ppb of As(V); (▲) 50 ppb of As(V)

Table 2 Conditions for arsenic (III) and arsenic (V) determination

Total arsenic {As(III) and As(V)} determination	
Hydrochloric acid as carrier : 5% sol.	
STB sol. : 2.5% sol.	
Sample sol. : containing HCl (5%) and KI (3%)	
Arsenic (III) determination	
Hydrochloric acid as carrier : 0.1 M (0.3%) sol.	
STB sol. : 2.5% sol.	
Sample sol. : containing pH 9 buffer (10%) sol.	

STB : sodium tetrahydroborate.

ぼす影響を検討したところ, いずれの濃度においてもヒ素(V) は検出されず, ヒ素(III) のみが検出された。そこで, この緩衝溶液を試料溶液に対して 10% 加えることにした。

3・3 ヒ素分別定量の最適条件

前項までに得られた全ヒ素 {ヒ素(III) 及びヒ素(V) の合計} の定量及びヒ素(III) の定量の最適条件を Table 2 にまとめた。ヒ素(V) 量は, 測定した全ヒ素量からヒ素(III) 量を差し引くことにより求める。なお, 陸水試料中のヒ素を分別定量するには, 試料溶液 10 ml をとり, Table 2 に示すように 25 ml 溶液に調製し, これを測定試料溶液とした。

3・4 共存元素による影響

種々の共存イオンを含む ARW 溶液 (そのまま, 10 倍希釈及び 100 倍希釈溶液) 10 ml をとり, ヒ素(III) あるいはヒ素(V) 標準溶液 (0, 20, 40, 60, 80, 100 ppb) を 3・3 項の最適条件で調製し, 共存成分の水素化

Table 3 Analytical values of arsenic(III) and arsenic(V) in ground and river water samples

Sample	As (III)	As (V)
	ppb	
Groundwater no. 1	ND	3.6
Groundwater no. 5	ND	2.9
Groundwater no. 7	ND, ND [†]	4.0, 3.8 [†]
Groundwater no. K5	ND	3.4
Groundwater no. K8	ND	3.2
River water, spring water	ND, ND [†]	8.0, 7.5 [†]
River water, upper stream	ND	7.4
River water, middle stream	ND	2.6
River water, down stream	ND	5.0

ND: not detected. † Standard addition method.

ヒ素発生に及ぼす影響を検討した。その結果、全ヒ素の定量並びにヒ素(III)の定量には ARW 溶液の含む共存イオンは、いずれの濃度でも影響を及ぼさないことが明らかとなった。

3・5 陸水中のヒ素の分析結果

Table 3 に、神戸及び西宮地域で採水された地下水(深さ: 1~3 m) 及び河川水試料中のヒ素(III) 及びヒ素(V) の分析結果を示す。これらの試料は、採水後直ちに 0.45 μm のミリポアフィルターで濾過し、数時間内に分析した。又、地下水及び河川水試料について、標準添加法により両ヒ素を定量した結果は、Table 3 に示すように検量線法とほぼ一致し、共存成分の影響なしに

両ヒ素が分析できることが分かった。

Table 3 に示すように、これらの試料ではヒ素(III) は検出されず、ヒ素(V) 2.9~8.0 ppb が分析された。

文 献

- 1) 久永 明, 石西 伸訳: “環境汚染物質の生体への影響 No. 16, ヒ素”, p. 15 (1985), (東京化学同人).
- 2) 戸田昭三: 化学と工業, **38**, 324 (1985).
- 3) 前田 滋: 化学の領域, **37**, 606 (1983).
- 4) 中原武利: ふんせき, **1982**, 904.
- 5) 寺島 滋: ふんせき, **1986**, 34.
- 6) 不破敬一郎, 下村 滋, 戸田昭三, 熊丸尚宏: “最新原子吸光分析—原理と応用—, (III) 進歩と展望”, p. 964 (1989), (廣川書店).
- 7) A. G. Haward, M. H. Arbab-Zavar: *Analyst* (London), **106**, 213 (1981).
- 8) 日本海洋学会編: “沿岸環境調査マニュアル II (水質・微生物編)”, p. 119 (1990), (恒星社厚生閣).
- 9) 田中 茂, 金子正秀, 今野芳幸, 橋本芳一: 分析化学, **32**, 535 (1983).
- 10) 田中 茂, 中村 優, 岸 洋子, 橋本芳一: 日化, **1986**, 727.
- 11) 中村 優, 松蘭義昭, 田中 茂, 橋本芳一: 日化, **1989**, 227.
- 12) 小林 純, “水の健康診断”, 付表 p. 16 (1971), (岩波書店).
- 13) 辻 治雄, 西村公男, 玉利祐三, 日下 讓: 分析化学, **33**, 43 (1984).
- 14) Y. Tamari, N. Yamamoto, H. Tsuji, Y. Kusaka: *Anal. Sci.*, **5**, 481 (1989).

☆

Determination of arsenic(III) and arsenic(V) in fresh water by AAS equipped with arsine generation system. Haruo TUJI, Yuzo TAMARI, Sayaka KATAGIRI, Kenji YAMAZAKI and Yuzuru KUSAKA (Konan University, 8-9-1, Okamoto, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658)

For the determination of arsenic(III), arsine was first generated from the sample solution at pH 9 with tetrahydroborate, and then it was introduced into a heated quartz glass cell along with argon; and finally the atomic absorption of arsenic was measured. In addition, the total arsenic was determined under acidic condition (5% hydrochloric acid solution) in the same manner. The arsenic(V) was determined by subtracting the value of arsenic(III) from that of total arsenic. This method was applied for ground and river water samples. Detection levels of 2.6~8.0 ppb of arsenic(V) were detected, whereas arsenic(III) was not detected.

(Received November 8, 1990)

Keyword phrases

determination of arsenic(III) and arsenic(V); AAS; arsine generation; ground and river water samples.