

# 水素化物発生—無炎原子吸光法によるひ素の定量

加藤 賢二

A Study of Arsenic's Quantitative Analyses through Flameless Atomic Absorption Spectrometry (FLA)

Kenzi KATOU

## Abstract

We attempted to study of arsenic's quantitative analyses in the different kind of water and soils.

Examining a series of analyses on the difference between the sensitivity of As(III) and As(V), we decided to choose prepared samples with the standard solutions.

The results were positive. The method became available for arsenic's analyses in the different water and soils.

## 1 緒言

公共用水域および工場排水中のひ素の分析法としては主にJIS K 0102 61.1のジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法が用いられている。しかし、当分析法は感度が劣るため大量の試料を濃縮する必要があり、前処理に多大な労力と時間を要する。また、JIS 61.2の原子吸光光度法(アルゴン—水素フレーム炎)においても十分な感度が得られず操作も複雑である。

一方、カーボンチューブによる無炎原子吸光法は感度も良く操作も簡単であるが海水や有機物を多く含む試料ではマトリックス等の影響により良好な結果が得られない。

そこで、マトリックス等の影響が少なく操作の簡単な連続式水素化物発生装置を用いた還元気無炎原子吸光法について検討したので報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 装置および試薬

#### 2.1.1 装置

原子吸光分析装置は、日本ジャーレル・アッシュ(株)製AA-890型を用い、水素化物発生装置は同社製HYD-1型、水素化物加熱原子化装置は同社製HYD-2型を用いた。

水素化物発生装置の概略図を図1に示した。

#### 2.1.2 試薬

酸は和光純薬(株)製有害金属測定用を用いた。

ひ素(III)標準溶液は同社製原子吸光分析用(1000 mg/l)を、ひ素(V)標準溶液は島久薬品(株)製ひ酸二カリウム特級品0.315を蒸留水100mlに溶解し、1000mg/l標準溶液とし、適宜希釈して用いた。

還元溶液は和光純薬(株)製化学用水素化ホウ素ナトリウムを0.5%NaOH溶液に溶かして用いた。

その他の試薬は市販特級品を用いた。

水は、脱イオン蒸留水を用いた。

### 2.2 試験操作

#### 2.2.1 試料の前処理

試料の前処理法として検討した試験操作の概略を図2に示した。ここで、簡易法はスクリーニングとして用いる場合有用であるかひ素の存在状態(III価またはV価)が不明瞭の場合、工場排水に準じた前処理法を取る必要がある。

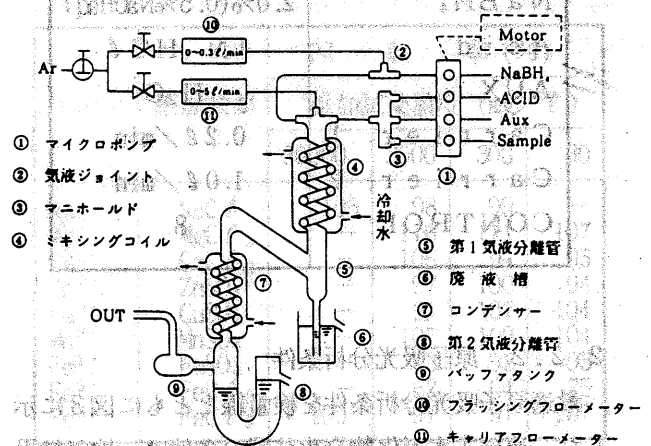
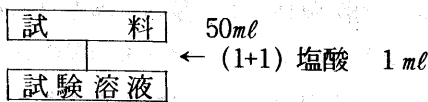
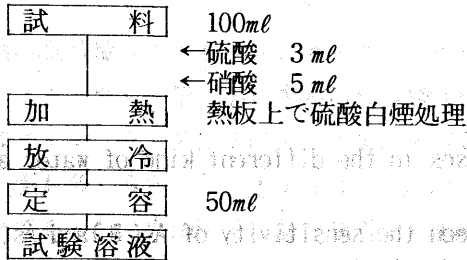


図1 水素化物発生装置概略図

[簡易法] 上水試験方法準拠



[工場排水] JIS K 0102 61.1準拠



[底質] 底質調査法準拠

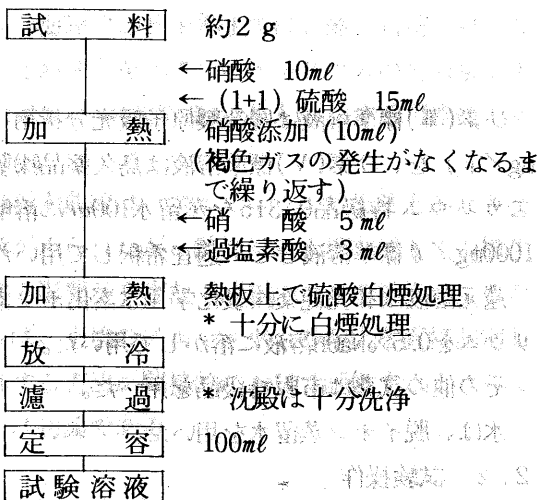


図2 試験操作

表1 連続式水素化物発生装置条件

項目	条件
NaBH <sub>4</sub>	2.0%(0.5%NaOHaq)
Acid	4N HCl
AUX	H <sub>2</sub> O
Carrier 1	0.2ℓ/min
Carrier 2	1.0ℓ/min
CONTROL	8

2.2.2 原子吸光分析条件

最適原子吸光分析条件を検量線とともに図3に示した。連続式水素化物発生装置の条件は、検討結果後の最適条件を表1に示した。

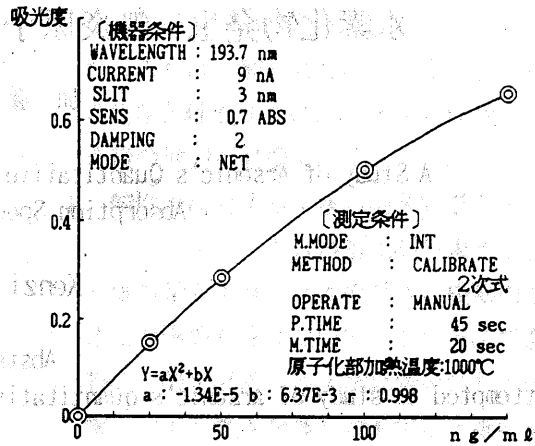


図3 As検量線および分析条件[As(III)]

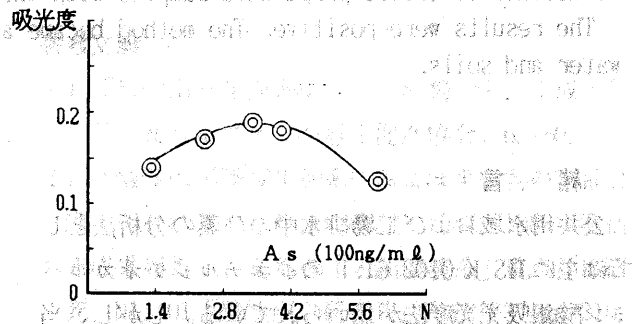


図4 塩酸濃度と吸光度の関係(HCl)

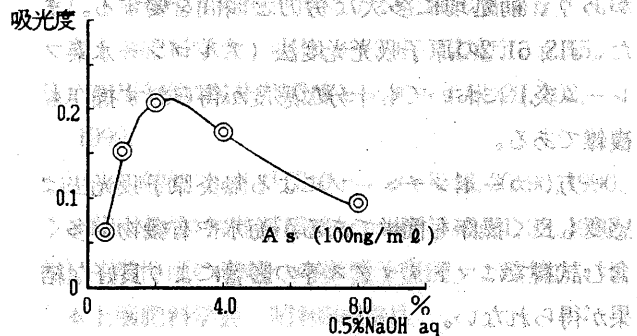


図5 NaBH<sub>4</sub>濃度と吸光度の関係

3 結果および考察

3.1 連続式水素化物発生装置の条件

連続式水素化物発生装置の条件を設定するにあたりひ素の標準溶液は、V価の物を使用した。

3.1.1 塩酸濃度と吸光度の関係

図1に示すマイクロポンプから吸入する塩酸濃度は、図4に示すように3~4N-HCl時に吸光度が最高ピーク値を示した。

3.1.2 NaBH<sub>4</sub>濃度と吸光度の関係

図1に示すマイクロポンプから吸入するNaBH<sub>4</sub>濃度は、図5に示すように2%NaBH<sub>4</sub>時に吸光度が最高ピーク値を示した。

3.1.3 アルゴンガス流量と吸光度の関係

図1に示すキャリアフローメーターに流すアルゴンガス流量は、図6に示すように0.7ℓ/min時に吸光度が最高ピーク値を示したが、操作性を考慮し1.0ℓ/minとした。

3.1.4 試薬および試料流量と吸光度の関係

試薬(4N-HClおよびH<sub>2</sub>O)および試料は図1に示すマイクロポンプによりマニホールドに送られ混合後、ミキシングコイル中でNaBH<sub>4</sub>と反応する。今回、操作性の向上を試みるためマイクロポンプのチューブ径を変更し試薬流量に対し試料流量が2倍になるよう調整した。

コントロールダイヤル値と流量との関係およびコントロールダイヤル値と吸光度の関係を図7に示した。コントロールダイヤル値の上昇に伴い吸光度も上昇するが、操作性を考慮し8とした。

3.2 ひ化水素発生時における共存イオンの影響

海水、工場排水、土壌の分析で想定されるマトリックスを選んでひ化水素発生時(吸光度)に及ぼす影響を検討した。なお、添加する元素は陽イオンのみならず陰イオンの影響も考えられることから添加試薬の濃度で統一した。また、添加ひ素濃度は0.1mg/ℓとし、表2中最後の行のV価のひ素以外はIII価のひ素で統一した。表2にその結果を示した。

III価ひ素におけるマトリックスの影響はIII価の鉄以外92~107%と良好な結果が得られた。また、III価の鉄の場合でもV価のひ素を用いて添加回収を行った結果は97~107%と良好であった。このことは、III価のひ素が鉄の影響を受けてV価のひ素となりひ化水素に還元される速度が低下し、原子吸光度の感度低下につながったものと考えられる。

表2以外の共存イオンについては熊丸ら<sup>1)</sup>の報告によるとアンチモン、スズ、テルル、硫化物がひ素に対し5~60倍の濃度で干渉を示すが大多数のイオンで10,000倍の濃度でも影響ないとしている。

以上の結果から海水、工場排水、土壌の分析においてひ素の状態をV価に統一することにより連続式水素化物発生原子化原子吸光度法が有用であることを示唆した。

3.3 連続式水素化物発生時におけるIII, V価ひ素の影響

連続式水素化物発生装置を用いてひ化水素を発生

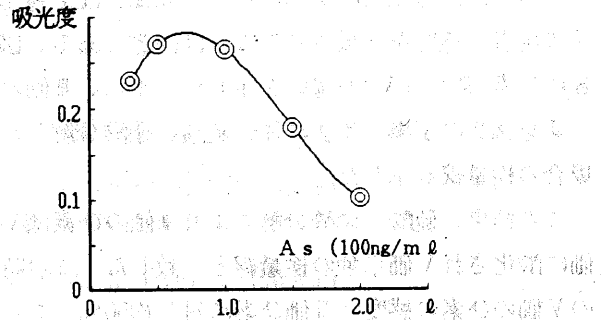


図6 Arガス流量と吸光度の関係

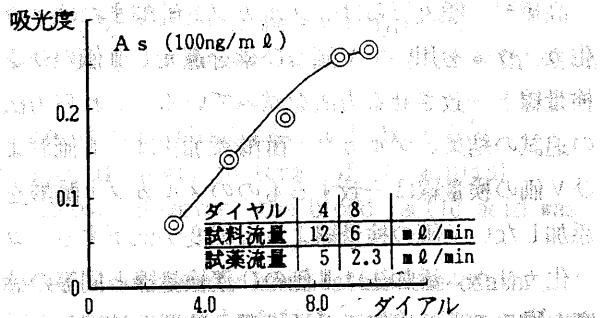


図7 試薬流量と吸光度の関係

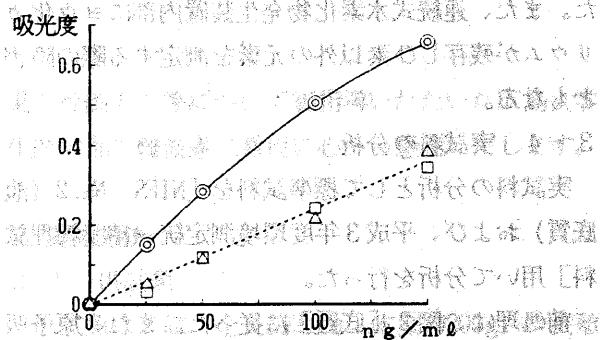


図8 As(III)、As(V)の検量線

◎: As(III) △: As(V)  
□: 硫酸硝酸処理As(III)

表2 ひ化水素発生時における共存イオンの影響

イオン	添加試薬	回収率(%)			
		添加試薬濃度 (mg/ℓ)			
		30000	3000	300	30
Na <sup>+</sup>	NaCl	105	98	99	—
Mg <sup>2+</sup>	MgCl <sub>2</sub>	—	116	111	107
Ca <sup>2+</sup>	CaCl <sub>2</sub>	—	105	94	95
Zn <sup>2+</sup>	ZnSO <sub>4</sub>	—	97	100	94
Cu <sup>2+</sup>	CuSO <sub>4</sub>	—	91	107	104
Mn <sup>2+</sup>	MnSO <sub>4</sub>	—	107	109	104
Fe <sup>2+</sup>	FeSO <sub>4</sub>	—	93	92	93
Fe <sup>3+</sup>	FeCl <sub>3</sub>	—	62	64	75
Fe <sup>3+</sup>	FeCl <sub>3</sub>	* 105	97	97	107

添加ひ素濃度: 0.1mgAs(III)/ℓ  
\*: は、0.1mgAs(V)/ℓ

させる方法は還元時間が短いため、 $\text{NaBH}_4\text{-HC}$ 還元系で両者の感度を一致させることは困難である。図8にひ素(Ⅲ)、(Ⅴ)の違いを示した。また、Ⅲ価のひ素を図2の工場排水法に従い硫酸、硝酸分解した場合の検量線も示した。

この結果、硫酸、硝酸分解によりⅢ価のひ素はⅤ価に酸化されⅤ価単独の検量線と一致した。この時のⅤ価のひ素の感度はⅢ価ひ素に対し約50%であった。

高橋<sup>2)</sup>、熊丸<sup>1)</sup>らは、メルカプト酢酸またはヨウ化カリウムを用いてⅤ価のひ素を還元しⅢ価のひ素検量線と一致させる方法を試みている。これら方法の追試の結果、メルカプト酢酸添加法は、Ⅲ価およびⅤ価の検量線は一致するもののメルカプト酢酸を添加しないⅤ価の検量線よりも感度が低下する。ヨウ化カリウム添加法はⅢ価のひ素検量線と同等の感度を得ることが出来るが予備還元装置を使用しないと長い還元時間が必要となりバラツキも多くなった。また、連続式水素化物発生装置内部にヨウ化カリウムが残存しひ素以外の元素を測定する際の障害ともなる。

### 3・4 実試料の分析

実試料の分析として標準試料を[NIES No.2 (池底質) および、平成3年度環境測定統一精度管理試料]用いて分析を行った。

前処理は、図2〔底質〕に従った。また、原子吸光測定の際に前処理無しの標準液を直接連続式水素化物発生装置内に吸入し検量線を作成し、試料の濃度を算出する方法(以後、外検量線法という)および、標準液を図2と同一処理した後、連続式水素化物発生装置内に吸入し検量線を作成し、試料の濃度を算出する方法(以後、内検量線法という)に分けて検討した。結果を、表3に示した。

Ⅲ価のひ素標準液を用いた外検量線法は試料液中のひ素がⅤ価に変化していることから保証値または平均値に比べて低い結果となった。しかし、Ⅲ価のひ素標準液を用いた場合でも内検量線法は求めた値に操作回収が含まれるため一番高い値となり、保証値または統計値とよく一致した。Ⅴ価のひ素標準液を用いた外検量線法は、結果もⅢ価ひ素の内検量線法とほぼ同じ値が得られた。

表3 標準試料分析結果

(mg/kg)

	NIES No.2	精度管理試料
保証値または統計値	12	4.52(C.V. 27%)
As(Ⅲ)外検量線法	2.8	1.2
“ 内 “	11.1	4.9
As(Ⅴ)外検量線法	10.1	4.2

## 4 結 語

ひ素を定量する際、連続式水素化物発生装置を用いた還元気化無炎原子吸光法はマトリックス等の影響が少なく簡単な操作で、しかも高感度測定することが確認できた。今回問題となったⅢ価、Ⅴ価ひ素の還元速度の違いによる感度差についても前処理段階で価数が統一されるため、Ⅴ価の標準溶液を用いた外検量線法が価数を問わない内検量線法によって精度良く分析することが出来た。感度面では、Ⅲ価ひ素検量線の感度より約50%低値であるが元々が高感度であるため環境測定に支障はないと考えられる。

## 参考文献

- 1) 熊丸尚宏他：テトラヒドロホウ酸ナトリウム還元系を用いたひ素(Ⅲ、Ⅴ)の連続水素化物発生-原子吸光分析におけるヨウ化カリウム-塩酸による加熱連続予備還元の効果、*分化*, Vol. 32, PP. 357-361, 1983.
- 2) 高橋洋子他：水素化物発生-原子吸光法による地熱熱水中のひ素(Ⅲ、Ⅴ)の分別定量、*地熱*, Vol. 24, No.4, PP. 69-75(Ser. 99), 1987.