

6. 原子吸光法によるヒ素分析法の改良と応用についての研究

Determination of Arsenic by Atomic Absorption Spectrophotometry.

林 幸子 Sachiko HAYASHI

早坂孝夫 Takao HAYASAKA

小清水正 Tadashi KOSHIMIZU

大嶋道孝 Michitaka OSHIMA

1. 緒 言

水中の微量ヒ素をヒ化水素に還元し、窒素-水素フレーム中に導入して測定する原子吸光度法が、感度・精度とも優れた方法として報告されている。¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾ そこで我々は還元剤として水素化ホウ素ナトリウムアルカリ溶液を使用したヒ素の還元気化原子吸光度法を検討したところ、良好な結果を得たので報告する。

2. 試験方法

2.1 試薬

ヒ素標準溶液； 原子吸光分析用標準試薬（和光純薬製）を使用のつど希釈して用いた。

水素化ホウ素ナトリウムアルカリ溶液：水素化ホウ素ナトリウム 2.5 g を水 40 ml に溶かす。別に水酸化ナトリウム 2 g を水 10 ml に溶かし混合する。

塩酸・硝酸・硫酸は有害金属測定用（和光純薬製）を、その他の試薬は市販特級品を使用した。

2.2 装置

原子吸光分析装置：日立 508 型を使用した。

ヒ化水素の発生・捕集装置：508-0045 ヒ素測定付属装置（以下「付属装置」という）

2.3 分析操作

反応器（容量 80 ml）に試料溶液（ヒ素 0.5 μg 以下を含む）を取り、12 規定塩酸 5 ml、40% ヨウ化カリウム溶液 1 ml を加え、全量を 26 ml とする。これに攪拌用の回転子を入れ、付属装置

表 1. 原子吸光装置の測定条件

測定波長	1937 Å
中空陰極ランプ作動電流	18 mA
スリット巾 EN	0.18 mm
EX	1.0 mm
窒素流量	14 ℓ/min
水素流量	12 ℓ/min
バーナー高さ	18 mm

に取り付けて、30 秒間反応槽内を浄化する。次にスターラーで攪拌しながら、反応容器内に水素化ホウ素ナトリウムアルカリ溶液 0.7 ml を注入する。60 秒間反応後、還元気化されたヒ化水素を窒素-水素フレームに導き、ヒ素を定量する。原子吸光度計の測定条件を表 1 に示した。

3. 結 果

3.1 還元時の酸濃度および還元剤の添加量

水素化ホウ素ナトリウムの添加量および反応溶液中の塩酸濃度と吸光度の関係を図1・図2に示した。

図1および図2から明らかなように水素化ホウ素ナトリウムの添加量を増加するにともない吸光度が増加する。従って還元剤の添加量は一定にする必要がある。また酸濃度は、5価のヒ素を3価のヒ素に還元し、さらにヒ化水素まで気化するためには2規定以上の濃度が必要である。

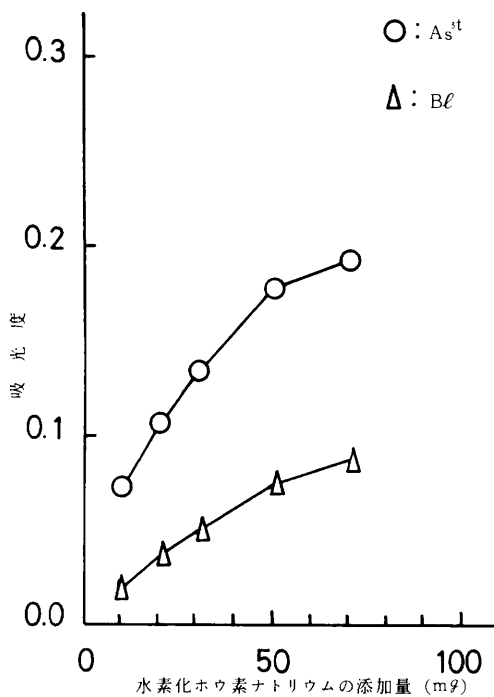


図1. 水素化ホウ素ナトリウムと吸光度の関係

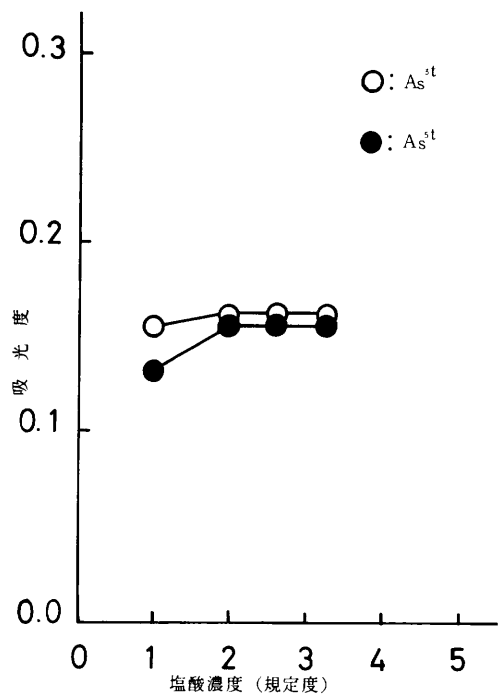


図2. 塩酸濃度と吸光度の関係

3.2 還元剤の安定性について

水素化ホウ素ナトリウムは酸性水溶液に対して反応が著しく速いこと、また水に溶解すると徐々に分解し活性を失うなど取り扱いが難しい。このため、水素化ホウ素ナトリウムをアルカリ溶液としたところ、容易に溶解し、気泡もみられなくなり分析操作が容易となった。また、この還元剤は冷暗所保存において1週間程度その活性の低下は見られなかった。(図3)

なお、再現性を良くするため、還元剤の量と添加速度を一定にする必要からスターラーで攪拌を行ないながら耐圧シリンジによって還元剤を注入した。

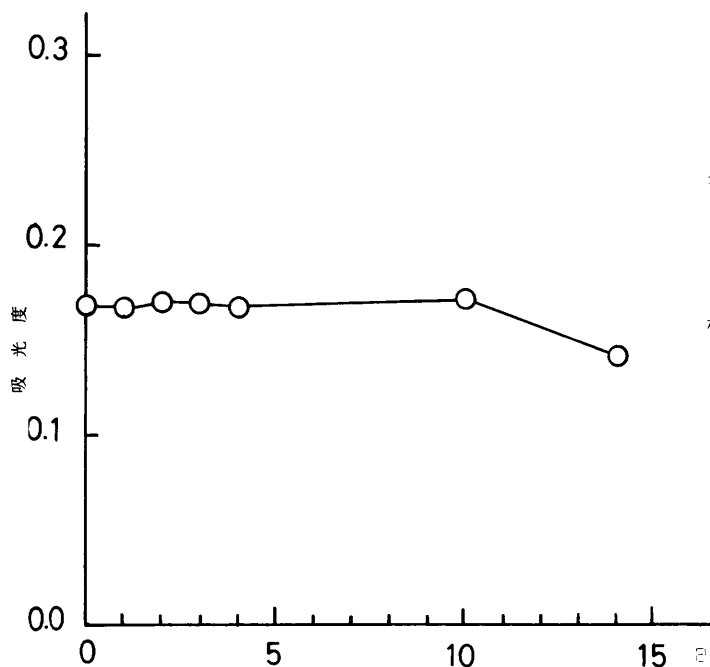


図3. 水素化ホウ素ナトリウムアルカリ溶液の冷暗所に保存した場合の経日変化

3.3 検量線および精度

この方法の精度をみるため5~20 ml 中にヒ素0.3 μgを含む溶液について、5回の繰り返し実験を行ないその結果を表2に示した。

吸光度は液量に関係なく、各液量に含まれるヒ素の絶対量に比例する。また、検量線は0.5 μgまで直線性を示した。

表2. 各液量についての繰り返し実験

As 添加量 μg	試料 溶液量 ml	感度1%吸収 × 10 ⁻³ μg							σ	$\frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100$
		1	2	3	4	5	\bar{x}			
0.3	5	8.35	8.45	8.45	8.45	8.35	8.41	0.05	0.59	
	10	8.54	8.44	8.44	8.44	8.77	8.52	0.14	1.64	
	20	8.44	8.54	8.54	8.54	8.66	8.54	0.07	0.81	

3.4 共存イオンの影響

本法について実際試料への応用を踏まえ、ヒ素0.3 μgに対し、種々の量のイオンを添加し、共存イオンの干渉について検討した。その結果、 $\text{Se}^{4+} \cdot \text{Pb}^{2+} \cdot \text{Sb}^{2+} \cdot \text{Fe}^{2+} \cdot \text{Sn}^{4+} \cdot \text{Cr}^{6+} \cdot \text{Al}^{3+} \cdot \text{Bi}^{3+} \cdot \text{Zn}^{2+} \cdot \text{Cu}^{2+} \cdot \text{Mn}^{2+} \cdot \text{Co}^{2+} \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \text{V}^{5+} \cdot \text{Hg}^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{NO}_3^- \cdot \text{PO}_4^{3-} \cdot \text{F}^- \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{CN}^-$ については1000倍量まで影響はなかった。しかし、多量の硫化物イオン(ヒ素の50倍以上)、および陰イオン界面活性剤(ヒ素の500倍以上)が存在すると測定値に負の影響を与える。すなわち0.3 μgのヒ素に対して500 μgの硫化物イオンおよび陰イオン界面活性剤が存在した場合の吸光度は標準溶液の吸光度

に対して53%および75%の吸光度であった。そこでこれらの試料について前処理段階で硫酸処理を行ったところ吸光度は標準溶液の102%および99%であった。この結果より硫化物イオンと陰イオン界面活性剤の影響を除くのに、硫酸分解が有効な処理法である。

3.5 実試料の分析

河川水・海水等実試料にヒ素を一定量標準添加し分析した。その結果を表3に示した。また銀-DDTC吸光法との比較を行ない表4に示した。

本法は河川水・海水等実試料においてもバラツキが少なく、また銀-DDTC吸光法と良く一致した。

表3. 河川・海域のヒ素標準添加による結果

試料溶液：各試料17mlにヒ素標準液(0.1 μ g/ml)3ml添加

試料溶液名	ヒ素定量値 (μ g)					$\frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100$ (%)
	1	2	3	\bar{x}	σ	
河川 A	0.34	0.35	0.34	0.343	0.005	1.45
河川 B	0.33	0.33	0.32	0.326	0.005	1.53
海水	0.31	0.32	0.32	0.316	0.005	1.58

表4. 実試料の還元気化原子吸光法と銀-DDTC吸光法によるヒ素定量結果

試料名	ヒ素分析値 μ g/ml	
	本法	銀-DDTC吸光法
海水	0.014	0.010
工場排水	0.012	0.009
土壌	3.97	4.18

4. 結 言

還元剤の水素化ホウ酸ナトリウムは、空气中に放置すると吸湿し徐々に分解し、やがて活性を失う性質がある。また添加する量が分析値に微妙に影響するので水素化ホウ素ナトリウムを均一にかつ添加しやすくしたいと考え、アルカリ溶液とし耐圧シリンジを使い添加した。その結果、添加操作は簡易化され、添加量も均一にできるようになり、かつ再現性も良くなった。共存イオンの影響についてはヨウ化カリウムを添加することによりその妨害はほとんど除かれるが、多量の硫化物イオン、陰イオン界面活性剤が存在する試料については硫硝酸分解を行ないその妨害を除く必要がある。

本法を市内の海水・工場排水の試料中の微量ヒ素の分析に応用したところ、銀-DDTC吸光法の結果と良く一致した。また比色法とくらべ、感度・簡易性および正確性に優れていることが立証された。

参 考 文 献

- (1) F.J.Schmidt, J.L.Royer : Anal. Lett, 6, 17 (1973)
- (2) K.T.Kan : Anal. Lett, 6, 603 (1973)
- (3) A.E.Smith : Analyst, 100, 300 (1975)
- (4) B.B. Mesman, T.C. Thomas : Anal. Lett., 8, 449 (1975)
- (5) Y. Yamamoto, T. Kumamaru, Y. Hayashi, T. Kamada : Bull. Chem. Soc. Jap., 46, 2604 (1973)
- (6) 山本勇麓, ほか, 分析化学, 25, 770 (1976)
- (7) JIS K0102 工場排水試験法および解説
- (8) 日立型録 508-0045 ヒ素測定付属装置