

ひ素の水素化物発生 ICP 発光分光分析における前処理法の検討

富田 恵一, 齋藤 隆之, 若杉 郷臣, 高野 明富
高橋 徹, 長野 伸泰, 作田 庸一

Examinations in Pretreatment for Determination of Arsenic by Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry

Keiichi TOMITA, Takayuki SAITOU, Motoomi WAKASUGI
Aketomi TAKANO, Toru TAKAHASHI, Nobuhiro NAGANO
Youichi SAKUTA

キーワード：ひ素, 水素化物発生, ICP 発光分光分析法, 前処理

1. はじめに

ひ素は生体必須性元素でもあるとされているが¹⁾, 一般に人間を含む動物にとって多くは有害な化合物であることから, 材料, 環境, 工業など様々な分野において規制値が設けられており, 分析の必要性が極めて高い元素の一つである。

ひ素は, 価数(III 価や V 価等)や有機体無機体など非常に多くの化学形態をとることが知られており, 全ひ素量を分析するためには, 化学形態をそろえて測定する必要があるとの報告が多い²⁻⁹⁾。また, 水素化物発生原子スペクトル法による定量の場合では, 水素化物発生時の硝酸や鉄, ニッケル, 銅, 白金といった共存する重金属類の干渉抑制剤の検討や, III 価への予備還元時間など水素化物発生条件の検討が多数研究されている²⁻⁸⁾。さらに, ひ素は III 価の塩化物など化学種によっては沸点が低いものが多く, 加熱分解時の揮散等の問題も多く指摘されている³⁻⁵⁾。

本試験では水素化物発生 ICP 発光分光分析法(HG-ICP-AES)を用いたひ素の分析の正確性および精度を向上させるため, 有機体ひ素(アルセノベタインなど)を多く含む試料を分析するときの酸分解処理および加熱条件について標準試料を用いて検討を行った。

また, 塩酸酸性の試料や分解時に塩酸を添加した時の加熱分解条件とひ素の揮散抑制およびよう化カリウムによる予備

還元時間の影響について基礎的な検討を行ったので報告する。

2. 実 験

2.1 装置

測定は水素化物発生 ICP 発光分光分析法により行った。測定条件はまとめて表 1 に示す。なお, ICP-AES 本体と水素化物発生装置は, 内面が FEP 樹脂製の SAINT-GOBAIN 製 TYGON SE-200 チューブで接続して用いた。塩酸による加熱揮散の影響の検討では, ネブライザーを用いる ICP 発光分光分析法により定量した。加熱分解時のホットプレートや砂浴の表面温度の測定にはチノー製放射温度計 IR-TE 型を用いた。

2.2 試薬および器具

塩酸, 過塩素酸, 硫酸, ふっ化水素酸は関東化学製原子吸光分析用, 硝酸は関東化学製電子工業用 EL グレード, 塩化ヒドロキシルアンモニウムは関東化学製有害金属測定用, 水素化ほう素ナトリウム, L-アスコルビン酸およびよう化カリウムは特級以上のグレードを用いた。マトリックスとして用いた鉄は純度 99.9% のものを塩酸および過酸化水素水(関東化学製特級)で煮沸溶解して用いた。全ひ素およびひ素(III)の標準液はキシダ化学製原子吸光用標準溶液(ひ素として 1000mg/L, 原料三酸化二ひ素, 微塩酸酸性)を用いた。

事業名：講習会, 技術指導, 依頼分析など

表 1 水素化物発生 ICP 発光分光分析の測定条件

共通測定条件	
装置・形式	セイコー電子工業・SPS1200AR
分析線波長(nm)	193.696
高周波出力(kW)	1.3
コイル上観測高さ(mm)	12
プラズマガス流量(L/min)	15
補助ガス流量(L/min)	0.50
入射スリット幅(μm)	20
出射スリット幅(μm)	40
バックグラウンド補正	2点, -0.014,+0.014nm
定量法	検量線法
水素化物発生測定条件	
装置・形式	セイコー電子工業・THG-1200
水素化ほう素	1.0
ナトリウム溶液(w/v%)	(0.5w/v%水酸化ナトリウム溶液)
塩酸(mol/L)	1.0
液流量(mL/min)	3.5
キャリアガス流量(L/min)	1.30
積分時間(s)	5
積分回数	3
溶液噴霧測定条件	
ネブライザー	グラスコンセントリック
キャリアガス圧(kgf/cm ²)	2.45
キャリアガス流量(L/min)	0.42
積分時間(s)	1
積分回数	3

ひ素(V)標準液は、和光純薬工業製ひ酸水素二ナトリウム七水和物を水で溶解し使用した。純水はヤマト科学製 Autostill WA73 型純水製造装置で製造した純水をオルガノ製 PURIC MODEL-S で精製した超純水を用いた。

器具類は特に記載のない物は原則としてパイレックスガラス製を用いた。

2.3 標準試料

有機体ひ素を多く含む標準試料として BCR 278 mussel tissue (ムラサキイガイ) を用いた。この標準試料のひ素含有量(認証値)は 5.9 ± 0.2mg/kg であり、この試料の解説書には、含まれるアルセノベタインが容易に分解しない可能性があるとの記載がある¹⁰⁾。

また、この標準試料は五酸化二りんデシケーター中で 48h 以上乾燥し用いるか、またはそのまま使用し、別に五酸化二りんデシケーター中で 48h 以上乾燥したときの減量から水分値を求め補正した。

さらに比較のためにひ素の化学形態がほとんど無機体と考えられる NIST SRM1633b (coal fly ash) (ひ素認証値 136.2 ± 2.6mg/kg) (以下、フライアッシュ標準試料と表記) と日本分析化学会 JAC0032 (金属添加河川水) (ひ素認証値 5.5 ± 0.3 μg/L) についても測定を行った。NIST SRM 1633b はひ素の揮散を防ぐためそのまま使用し、別に 105°C で 2h 乾燥させて水分値を求め補正した。

2.4 分析方法

2.4.1 加熱分解の検討

ムラサキイガイ標準試料について、酸による分解条件を変えて試料の測定値と認証値を比較することにより回収率を調べ、最適分解フローを検討した。分析フローは図 1 に、加熱分解条件を表 2 に示す。標準液は酸濃度や予備還元剤の濃度をできるだけ同一にし予備還元時間も試料とそろえるようにした。フライアッシュ標準試料と河川水標準試料の分析フローをそれぞれ図 2, 図 3 に示す。こちらの試料についても測定値と認証値を比較し回収率を求めた。

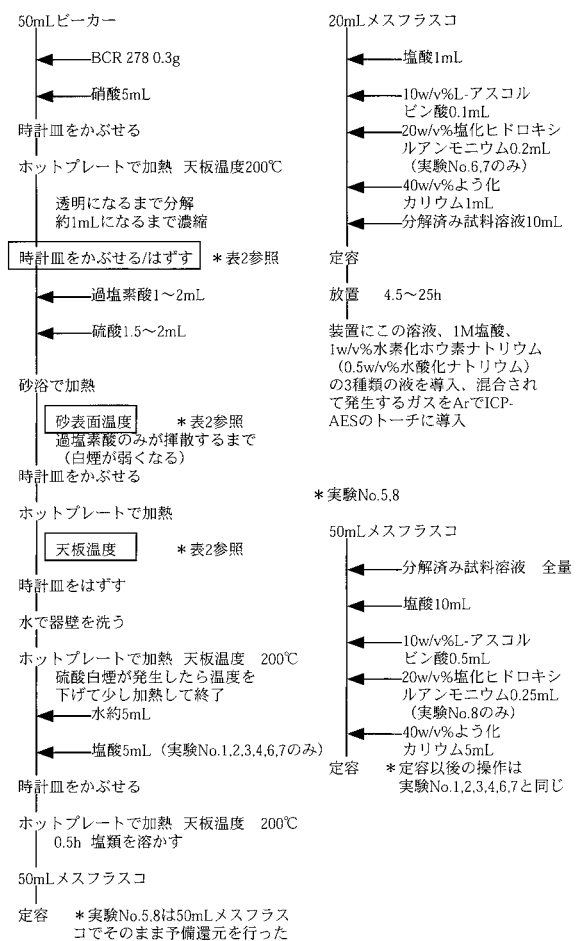


図 1 ムラサキイガイ標準試料の分析フロー

表 2 加熱分解条件

実験 No.	過塩素酸揮散処理		硫酸白煙処理	
	時計皿の有無	砂表面温度 (°C)	天板温度 (°C)	処理時間 (h)
1	無	180	300	0.0
2	無	180	300	0.5
3	無	180	300	1.0
4	無	180	300	1.5
5	無	180	300	2.0
6	有	200	200	6.0
7	有	230	240	2.0
8	有	200	300	2.0

2.4.2 塩酸による加熱

ひ素は塩酸共存下で加熱すると揮散するとの報告が多い。そこで、ひ素の価数と塩酸濃度および硝酸の共存の有無などの条件の下におけるひ素の揮散について検討した。分析フローは図4に示すように加熱分解時の塩酸濃度が変化するように水と塩酸および硝酸を混合し、ひ素(III)溶液を加え、一定時間ホットプレートで加熱した後、定容してICP発光分光分析法により測定し、ひ素の揮散について調べた。この実験ではすべての試料で加熱分解終了時に液量があまり減少せず塩酸の揮発量は少なかったことから、定容後の測定時の塩酸濃度はおおむね1mol/Lと考えられる。標準液は塩酸濃度1mol/L、ひ素10mg/Lに調製した。比較のためひ素(III)の代わりにひ素(V)溶液を用いて、11.27mol/L塩酸で加熱分解を行い、ひ素の揮散について調べた。

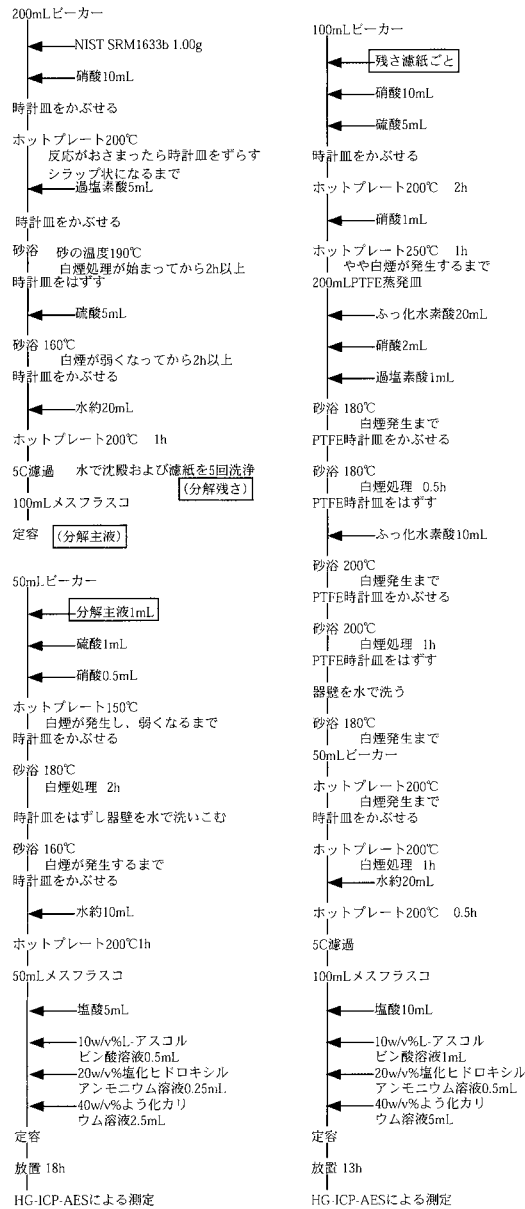


図2 フライアッシュ標準試料の分析フロー

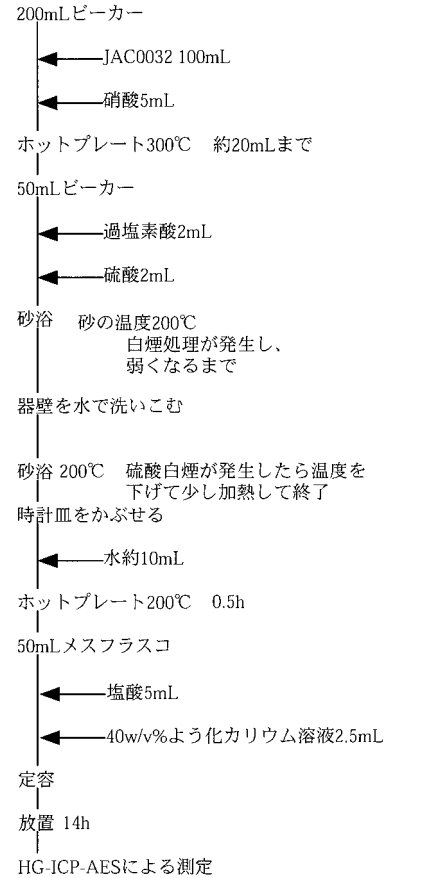


図3 河川水標準試料の分析フロー

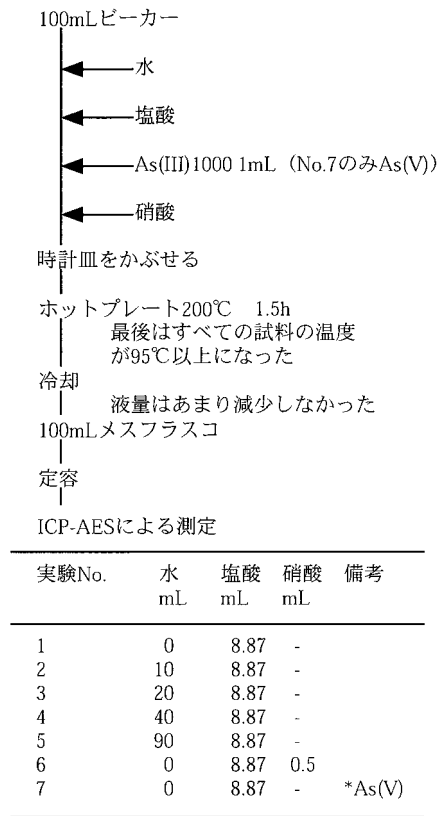


図4 塩酸による加熱の影響の検討フロー