

2.4.3 ひ素の予備還元時間の検討

ひ素の水素化物発生ICP発光分光分析法や水素化物発生原子吸光法による定量では、ひ素(III)の場合は感度良く定量できる<sup>2,5-6,9)</sup>とされている。一方、予備還元無しの場合でも水素化ほう素ナトリウムは還元力が強いので強酸性で水素化物を発生させるとひ素(V)もひ素(III)との感度の差がみられないという報告<sup>6)</sup>もあるが、ひ素(III)の約50%になるとの報告もある<sup>9)</sup>。また、ひ素(V)からひ素(III)への還元は触媒がないと一般的には遅いといわれている<sup>10)</sup>。そのため、塩酸、よう化カリウム、塩化すず(II)、鉄(III)により試料を予備還元し、亜鉛により水素化物を発生させバッチ式で水素-アルゴンフレームに導入する原子吸光法の場合、予備還元には約15min放置することとされている<sup>12)</sup>。以上のことから、水素化ほう素ナトリウムと塩酸により水素化物を生成させる連続式の装置の場合も、測定感度は予備還元時間に影響される可能性があることから、予備還元時間について試薬を用いた試験を行い検討した。また、土壌試料などの場合、分解操作でかなりの量の鉄(III)が試料溶液に含まれ予備還元反応を妨害する可能性があると考えられることから、本試験では試料溶液に鉄(III)を加えた。検討フローを図5に示す。ひ素(III)を用い、試料と同一になるように酸や予備還元剤を加えた溶液(鉄(III)は添加しない)を対照液(ひ素濃度100 μg/L)として、ひ素(V)を含む溶液による化

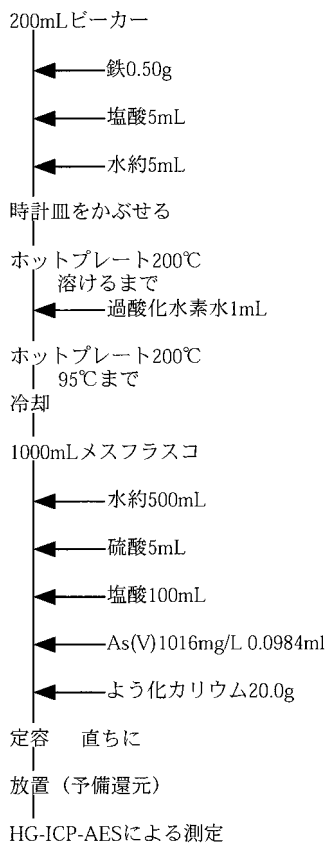


図5 よう化カリウムによる予備還元時間の検討フロー

カリウムを加え直ちに定容(ひ素濃度100 μg/L)してから一定時間ごとに、この溶液とひ素(III)標準液のHG-ICP-AESによる発光強度を測定し、対照液を100とする発光強度比を計算した。

3. 結果と考察

3.1 加熱分解条件の検討

各分解方法による結果を表3に示す。また、その中で分解時間を変化させた試験結果について図6に示す。これより処理時間により測定値(回収率)が大きく変化し、分解時間が短いと40%程度の回収率しか得られないことが分かった。また、硫酸白煙処理温度は時計皿をかぶせて還流させながら300°Cとかなり高温での処理を行っているが、この試料に関しては、硫酸白煙が発生している高温によるひ素の揮散はほとんどなく、硫酸白煙処理の時間が長くなるにつれて回収率が向上した。また、実験No.5と8を比較すると、時計皿をかぶせてより高温で過塩素酸による加熱分解を行うことにより回収率を向上させることができた。特に時計皿をかぶせた状態で過塩素酸白煙処理(200°C以上)により分解し、硫酸白煙処理(240°C以上)を2h行うと回収率が向上し認証値と一致した。

表3 ムラサキイガイ標準試料の各種分解条件における回収率

実験 No.	ひ素回収率(%)
1	42.2
2	52.8
3	73.9
4	84.5
5	89.8
6	93.2
7	100.9
8	101.1

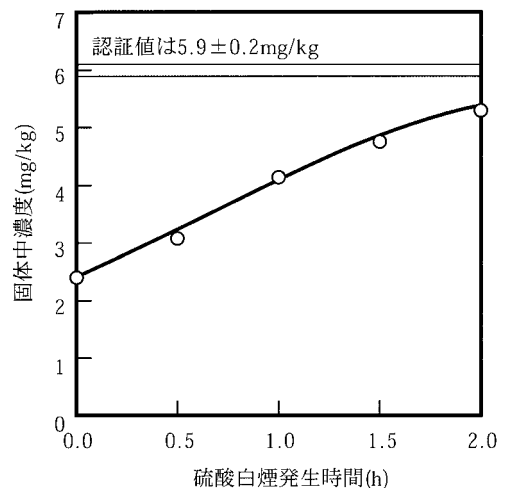


図6 硫酸加熱時間の影響

また、フライアッシュ (NIST 1633b) では時計皿をかぶせて過塩素酸白煙処理を 2h 行った後、硫酸を加え時計皿をはずして白煙が弱くなるまで 160℃ で加熱し過塩素酸を揮散させた後、さらに 2h しか加熱を行わなくても 94.8% の回収率が得られた。河川水 (JAC 0032) の場合は、特に時計皿を用いる加熱還流をしないで試料溶液および分解のために加えた酸を揮散させるだけの分解法でも回収率が 98.5% と認証値に一致した。

以上のことから、有機体のひ素を多く含む海産動物の分解時には天板温度 240℃ で 2h または 200℃ で 6h 以上の十分な温度と時間が必要なが分かった。また、ほとんどが無機体のひ素と考えられる灰や河川水は、弱い加熱分解条件でも十分に分解されることが分かった。

### 3.2 塩酸による加熱

塩酸濃度と回収率の関係を図 7 に示す。塩酸の濃度が 4mol/L を越えると 1.5h の煮沸によりひ素は揮散し、特に濃塩酸では時計皿をかぶせてあってもほとんど完全に揮散することが分かった。しかし、ひ素 (V) では濃塩酸煮沸でも揮散しないことが分かった。また、ひ素 (III) に硝酸を添加すると濃塩酸煮沸でも揮散が抑えられることが分かった。これより、ひ素が水溶液中で III 価で存在している場合、塩酸のみでの加熱分解濃縮ではひ素が揮散することから、試料に硝酸等の酸化剤を加える必要があることが分かった。

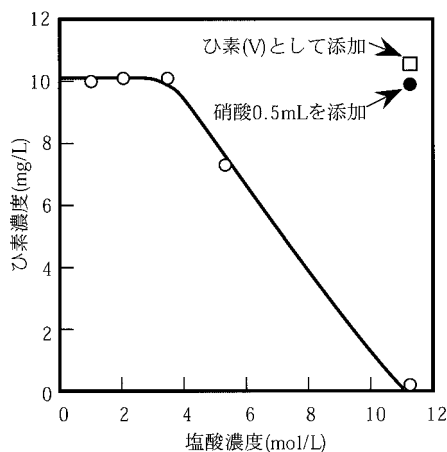


図 7 ひ素揮散に及ぼす塩酸濃度の影響

### 3.3 ひ素の予備還元時間の検討

ひ素 (V) 溶液の予備還元時間と発光強度比 (同時に測定したひ素 (III) 溶液の発光強度を 100 とする) との関係を図 8 に示す。これより 3h 程度で発光強度がひ素 (III) 標準液に対して 95% を越えて一定になっており、鉄を含む溶液では水素化ほう素ナトリウムと塩酸による連続式の水素化物発生装置による水素化物発生でも、本条件の場合、予備還元には 3h 以上必要なが分かった。

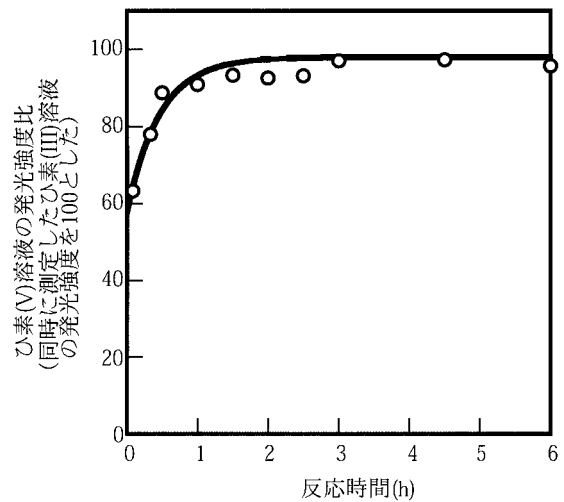


図 8 予備還元時間の影響

## 4. まとめ

1. 有機体のひ素を多く含む海産動物の水素化物発生法のための分解条件としては、時計皿をかぶせて還流させながら過塩素酸による 200℃ 2h の分解と、その後の硫酸による 200℃ 6h または 240℃ 2h 以上の加熱が必要なが分かった。
2. ムラサキガイ、フライアッシュおよび河川水の場合、硝酸および過塩素酸分解後の硫酸白煙処理によるひ素の揮散はほとんど見られないことが分かった。
3. 無機物 (フライアッシュ) や河川水などでは、加熱条件が穏やかでもひ素は正確に分析できることが分かった。
4. 水試料などの場合、塩酸のみによる煮沸を行うと塩酸濃度が高い場合、時計皿を覆っていてもひ素 (III) の揮散が見られた。しかし硝酸を共存させることにより揮散を抑制できることが分かった。
5. 水素化ほう素ナトリウムを用いる連続式の水素化物発生時でも、よう化カリウム等によるひ素 (V) からひ素 (III) への予備還元には条件によっては時間が必要なが分かった。

## 引用文献

- 1) 不破敬一郎: 生体と重金属, 講談社, 214PP., pp.55-56, (1981)
- 2) Danton D. Nygaard・Joe H. Lowry: Sample Digestion Procedures for Simultaneous Determination of Arsenic, Antimony, and Selenium by Inductively Coupled Argon Plasma Emission Spectrometry with Hydride Generation, *Anal. Chem.*, Vol.54, pp.803-807, (1982)
- 3) 東 浩一・西・登志美・本田和子・砺波信一・石田喜朗・安江 実・堀 秀朗・竹野裕治・矢鋪満雄: テトラ

- ヒドロほう酸ナトリウム還元気化-無炎原子吸光法による水中のひ素の分析, 石川県衛生公害研究所年報, Vol.21, pp.165-169, (1984)
- 4) 並木 博: 詳解工場排水試験方法改訂3版, 507PP., pp.419-433, (1999)
  - 5) 渡部欣愛・柏平伸幸・牧野和夫・桐田久和子・西川雅高・渡辺靖二・四ノ宮美保: 分析実務者のための新明解環境分析技術手法改訂1版, 488PP., pp.111-119, (2001)
  - 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, 1097PP., pp.964-980, (1989)
  - 7) 中原武利: 水素化物発生法を利用する原子スペクトル分析, プラズマスペクトロスコピー, Vol.8, pp.156-183, (1988)
  - 8) Manabu Yamamoto・Makoto Yasuda・Yuroku Yamamoto: Hydride-Generation Atomic Absorption Spectrometry Coupled with Flow Injection Analysis, *Anal. Chem.*, Vol.57, pp.1382-1385, (1985)
  - 9) 広瀬 孝・斎藤則夫: HYD法によるひ素分析の問題点についての検討, 環境と測定技術, Vol.18 No.5, pp.51-52, (1991)
  - 10) B. Griepink・H. Muntau: "The certification of the contents (mass fractions) of As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Se and Zn in mussel tissue (*mytilus edulis*) CRM No 278", Office for Official Publications of the European Communities, pp.44, (1988)
  - 11) 番匠賢治・青木照雄・梅崎芳美: 還元気化原子吸光法による微量ひ素(III), ひ素(V)の分別定量, 公害, Vol.15, pp.272-278, (1980)
  - 12) JIS K 0102: 1998, 工場排水試験方法, pp.248-252