

<ノート>

水素化物発生—無炎原子吸光法による水環境試料中の砒素、セレンおよびアンチモンの逐次定量法について

吉 田 耕一郎・荒 井 彦左エ門

Sequential Determination of Arsenic, Selenium and Antimony in Environmental Water Samples
by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry

Kouichirou YOSHIDA, Hikozaemon ARAI

1 はじめに

平成4年度以降の水質基準（環境水¹⁾、排水²⁾等）の改正により、基準項目の大幅な追加及び基準値の強化が図られるとともに、要監視項目が新設された。今回検討課題とした砒素(As)、セレン(Se)及びアンチモン(Sb)については、Asは基準値が強化され(0.05mg/ℓ→0.01mg/ℓ)、Se及びSbはそれぞれ健康項目及び要監視項目として追加された元素である。

水環境試料中のAs、Se及びSbの測定方法としては、これら3元素がいずれも水素化ホウ素ナトリウムなどの還元剤の作用により揮発性の水素化物を生成することから、この水素化物発生を利用した原子吸光法またはICP発光分析法が公定法^{1) 2) 3)}に採用されている。この水素化物生成にあたっては、これらの3元素はいずれも原子価により水素化物の生成効率が異なるため、低原子価への予備還元を必要とする⁴⁾が、従来元素ごとに還元力の異なる予備還元剤が用いられていたため、これら3元素の逐次定量が困難であった。一方、新たに公定法に追加されたICP発光分析法は、予備還元剤に臭化カリウムを用いた3元素の一斉分析法となっているが、中村ら⁵⁾はAs及びSbについて予備還元が困難であり、反応条件について再検討する必要があると述べている。

そこで今回、水素化物発生—無炎原子吸光法(以下、「H G/AAS」と記す。)を用いて、これら3元素を逐次的に定量できる方法の検討を行った。また、この検討においては、迅速・効率的で、かつ基準値の10分の1程度の感度が確保できることを考慮した。さらに、検討した方法について、河川水、海水及び工場排水に適用したところ、良好な結果が得られたので報告する。

2 実験方法

2.1 装置及び試薬

2.1.1 装置

原子吸光度計は日本ジャーレル・アッシュ(株)製AA-890に、同社製水素化物発生装置HYD-1及び電気加熱石英セル装置HYD-2を接続して用いた。

水素化物発生装置の概略図を図1に示した。

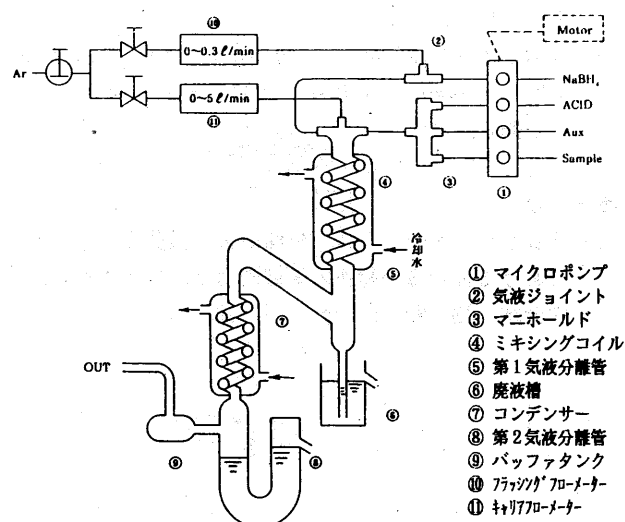


図1 水素化物発生装置の概略図

2.1.2 試薬

試薬は特に断らない限り、市販の特級品もしくはそれと同等品以上を用いた。

塩酸、硝酸、硫酸及び過マンガン酸カリウムは市販の有害金属測定用を用いた。

As(Ⅲ)、Se(Ⅳ)及びSb(Ⅲ)の標準溶液は市販の原子吸光分析用標準液(1000mg/ℓ)を希塩酸で希釈して5mg/ℓとしたものを用いた。

As(V)の標準溶液はヒ酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.4165gを希硝酸に溶かして100mℓ定容として作成した標準原液(1000mg/ℓ)を希硝酸で希釈して5mg/ℓとしたものを用いた。

Se(VI)の標準溶液はセレン酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 0.2801gを希硝酸に溶かして100mℓ定容として作成した標準原液(1000mg/ℓ)を希硝酸で希釈して5mg/ℓとしたものを用いた。

Sb(V)の標準溶液はSb(Ⅲ)の原子吸光分析用標準液(1000mg/ℓ)10mℓに微紅色を呈するまでN/40過マンガン

酸カリウム溶液を滴下した後、希硝酸で100ml定容として作成した標準原液(100mg/l)を希硝酸で希釈して5mg/lとしたものを用いた。

水素化ホウ素ナトリウム溶液は和光純薬(株)製化学用を0.5%水酸化ナトリウム溶液に溶解して1%または3%溶液としたものを用いた。

2.2 試料の前処理法

2.2.1 酸分解法

河川水、湖沼水及び海水は100ml、工場排水は50mlをビーカーにとり、硝酸2ml及び硫酸(1+1)2ml(海水の場合は塩分による乾固を防ぐため硫酸(1+1)は5ml)を加えて180℃のホットプレート(以下、「HP」と記す。)上で加熱し、硫酸の白煙が発生し始めたら時計皿で蓋をし、さらに30分間加熱した。

2.2.2 予備還元法

2.2.1の分解液に塩酸(1+1)20mlを加えて150℃のHP上で5分間加熱し、放冷後、水で50ml定容とした。この半量の25mlを分取し、Seの試験溶液とした。また、残りの25mlに20%ヨウ化カリウム3mlを加えて室温で10分間放置後、水で50ml定容とし、As及びSbの試験溶液とした。

2.3 測定方法

2.2.2で予備還元した後の溶液を連続的に水素化物発生装置内に導入し、HG/AASによる測定を行った。測定条件を表1に示した。

表1 As、Se及びSbのHG/AASによる測定条件

原子吸光度計

測定波長 : As 193.7nm, Se 196.0nm, Sb 217.6nm
ランプ電流 : As 10mA, Se 20mA, Sb 10mA
セル温度 : 1000℃

水素化物発生装置

NaBH₄ : As、Se 1%, Sb 3%
Acid : HCl(1+2)
Aux : H₂O
Carrier 1 : 0.2 l/min
Carrier 2 : 1.0 l/min
Control : 8 (NaBH₄, Acid, Aux: 6ml/min, Sample: 13ml/min)

3 結果と考察

3.1 予備還元法

公定法で用いられている各種予備還元剤の有効性について検討した。

すなわち、As(V)、Se(VI)及びSb(V)の標準溶液を用いて、以下に示す①～④の方法により予備還元した溶液について、HG/AASにより吸光度を測定した。同時に、As(III)、Se(IV)及びSb(III)の50μg/l溶液(液性は各還元法の塩酸濃度に調整)についても吸光度を測定し、この吸光度を100%とした場合の吸光度比を求め、有効性を判断した。

①塩酸還元: As(V)、Se(VI)及びSb(V)の各0.5ml

(2.5μgに相当)をビーカーにとり、塩酸(1+1)20mlを加え、室温で10分間放置後、または、150℃のHP上で一定時間加熱放冷後、水で50ml定容とした。

②臭化カリウム還元: As(V)、Se(VI)及びSb(V)の各0.5mlをビーカーにとり、水8ml、塩酸8ml及び臭化カリウム(1mol/l)8mlを加え、50℃のHP上で50分間加熱放冷後、または、150℃のHP上で一定時間加熱放冷後、水で50ml定容とした。

③ヨウ化カリウム還元: As(V)、Se(VI)及びSb(V)の各0.5mlをビーカーにとり、塩酸(1+1)20ml及び20%ヨウ化カリウム3mlを加え、室温で10分間放置後、または、150℃のHP上で一定時間加熱放冷後、水で50ml定容とした。

④チオ尿素還元: As(V)、Se(VI)及びSb(V)の各0.5mlをビーカーにとり、塩酸5ml及びチオ尿素(0.1mol/l)3mlを加え、室温で10分間放置後、または、150℃のHP上で一定時間加熱放冷後、水で50ml定容とした。

その結果を図2～図5に示した。塩酸還元では、Se(VI)は150℃のHP上5分以上の加熱で完全に還元されたが、As(V)及びSb(V)は加熱時間を長くしてもほとんど還元されなかった(図2)。臭化カリウム還元では、Se(VI)は

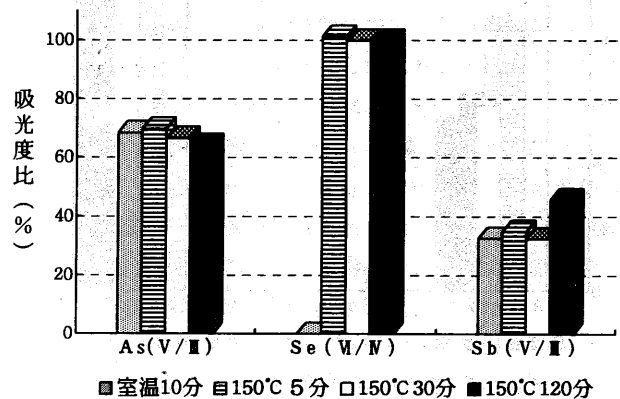


図2 塩酸予備還元による還元率の変化

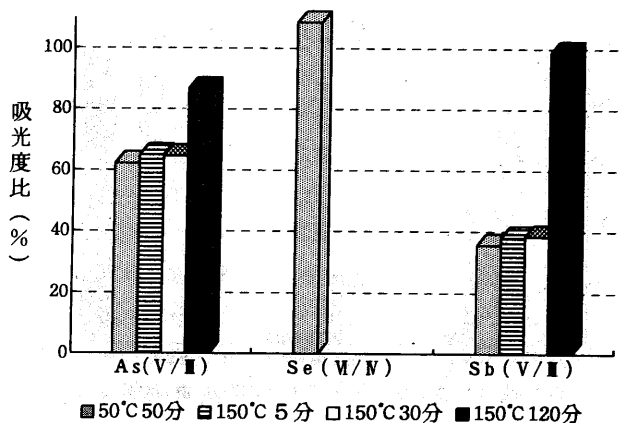


図3 臭化カリウム予備還元による還元率の変化

50℃のHP上50分間の加熱で、また、Sb(V)は150℃のHP上120分間の加熱で完全に還元されたが、As(V)は150℃のHP上120分間の加熱でも吸光度比は約86%であり、完全には還元されなかった(図3)。この還元方法は3元素の一斉分析法であるICP発光分析法で用いられているが(ただし、加熱条件は50℃で50分間)、中村ら⁵⁾も指摘しているとおり今回の実験からは良好な結果が得られなかった。ヨウ化カリウム還元とチオ尿素還元では、よく似た傾向を示し、As(V)及びSb(V)は室温10分間の放置で完全に還元された。また、HP上で加熱した場合、Sb(V)では変化がなかったのに対し、As(V)は加熱温度または時間の経過とともに吸光度比の低下がみられた。一方、Se(VI)は室温10分間の放置でもヨウ化カリウム還元で7%、チオ尿素還元で20%の吸光度比であり、これらの還元力が強すぎるのがうかがわれた(図4、図5)。

以上の結果から操作性を考慮すると、塩酸還元及び臭化カリウム還元がSe(VI)の予備還元の有効であり、また、ヨウ化カリウム還元及びチオ尿素還元がAs(V)及びSb(V)

の予備還元の有効であることが分かったが、3元素ともに適用できる還元剤はなかった。

3.2 酸分解法

Seは加熱分解の際に揮散しやすいとの報告があるため⁶⁾、試料の分解条件について検討を行った。

最初に、As(III)、As(V)、Se(IV)、Se(VI)、Sb(III)及びSb(V)の各50 µg/l 溶液50 ml に硝酸 2 ml 及び硫酸 (1+1) 2 ml を加え、180℃のHP上で加熱し、硫酸の白煙を30分間発生させて得られた溶液について、2.2.2による予備還元後、HG/AASにより測定した。同時に、As(III)、Se(IV)及びSb(III)の各50 µg/l 溶液についても測定し、この吸光度を100%とした場合の吸光度比から回収率を求めた。

その結果を図6に示したが、As(III)、As(V)、Sb(III)及びSb(V)では損失がほとんど認められなかったが、Se(IV)及びSe(VI)ではそれぞれ86%、93%の回収率であり、揮散によると考えられる損失が認められた。

そこで、Se(IV)の50 µg/l 溶液50 ml を用いて、加熱時間

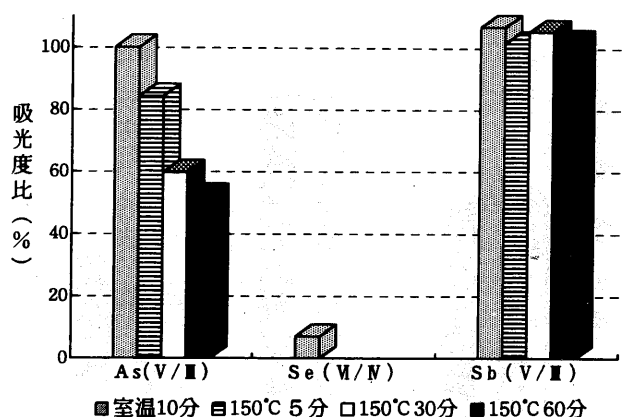


図4 ヨウ化カリウム予備還元による還元率の変化

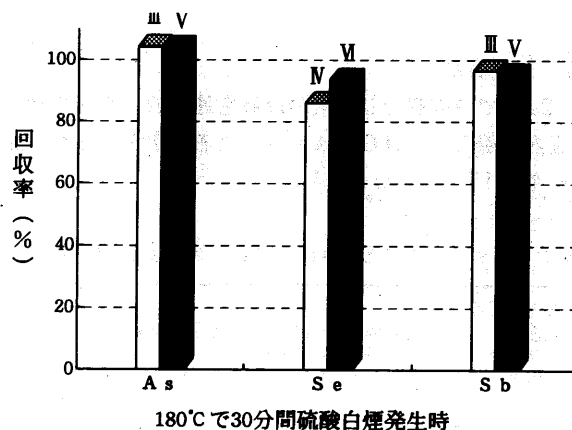


図6 硫酸-硝酸分解における回収率

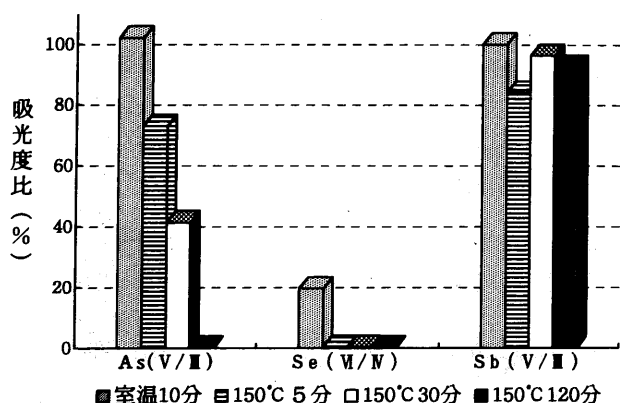


図5 チオ尿素予備還元による還元率の変化

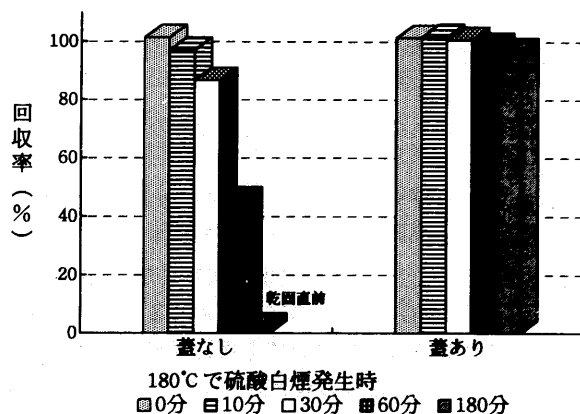


図7 硫酸-硝酸分解におけるセレン(IV)の回収率

表2 添加回収試験結果

	添加量 ($\mu\text{g}/\ell$)	A s		S e		S b	
		測定値 ($\mu\text{g}/\ell$)	回収率 (%)	測定値 ($\mu\text{g}/\ell$)	回収率 (%)	測定値 ($\mu\text{g}/\ell$)	回収率 (%)
河川水	0.0	0.4*	—	<0.3	—	<0.3	—
	10.0	11.9**	115	10.0	100	8.8	88
海水	0.0	1.3	—	<0.3	—	0.6	—
	10.0	12.7	114	13.4	134	12.4	118
工場	0.0	<0.6	—	10.0	—	7.4	—
排水	20.0	25.6	128	29.5	98	30.3	115

* n=2 ** n=3

を長くした時の硫酸白煙の発生直後から時計皿で蓋をした場合と全く蓋をしない場合について比較した。

その結果を図7に示したが、時計皿で蓋をしない場合は、硫酸白煙の発生後10分から回収率が低下し始め、乾固直前ではほとんど回収されなかった。しかし、硫酸白煙の発生直後から時計皿で蓋をした場合は、180分経過後もほとんど損失が認められず、揮散を防げることが分かった。

3.3 逐次定量法

3.1及び3.2の結果から、As、Se及びSbの3元素を逐次的に定量するための試料の前処理法は、2.2に示す方法によることとした。この方法によれば、これら3元素を定量する際の試料の分解操作は1回で済ませることができ、ため効率的であるとともに、迅速に定量操作を行える。

また、2.2及び2.3の方法(以下、「本法」という。)による3元素の定量下限値(ブランク溶液を10回測定して得られる標準偏差の10倍に相当する各元素の濃度)は、試料量を100mlとした場合、Asで $0.7\mu\text{g}/\ell$ 、Se及びSbで $0.8\mu\text{g}/\ell$ であった。これは、As及びSeでは環境基準($10\mu\text{g}/\ell$)の10分の1以下であり十分な感度を得られたが、Sbでは指針値($2\mu\text{g}/\ell$)の5分の2であった。

3.4 添加回収試験及び実試料分析結果

表2に本法による各種環境試料を用いたAs、Se及びSbの添加回収試験結果を示した。回収率は88~134%であり、ほぼ良好な結果が得られた。

4 ま と め

HG/AASにより水環境試料中のAs、Se及びSbを逐

次定量することを目的に検討を行ったところ、以下の結果が得られた。

- (1) 試料の硫酸-硝酸分解時において、硫酸白煙の発生直後から時計皿で蓋をすることにより、3元素とも損失なく試料の分解が可能であった。
- (2) 酸分解後の予備還元法としては、Seは塩酸酸性下で加熱する方法、As及びSbはヨウ化カリウムの添加後、室温放置する方法が最適であった。
- (3) これらを前処理法に用いた場合、1回の酸分解で3元素を逐次的に定量することが可能となった。

また、本法による定量下限値は、試料量を100mlとした場合、Asは $0.7\mu\text{g}/\ell$ 、Se及びSbは $0.8\mu\text{g}/\ell$ であり、As及びSeは環境基準の10分の1以下であったが、Sbは指針値の5分の2であった。

- (4) 本法による各種環境試料を用いた添加回収試験では、ほぼ良好な結果が得られた。

参考文献

- 1) 環境庁告示第16号「水質汚濁にかかる環境基準について」, 平成5年3月8日。
- 2) 総理府令第54号「排水基準を定める総理府令の一部を改正する総理府令」, 平成5年12月27日。
- 3) 環境庁水質保全局環水規第121号「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について」, 平成5年4月28日。
- 4) 中原武利: 原子スペクトル分析における気相試料導入法の基礎的研究, 分析化学, 41, pp. 65-81(1992)。

5) 中村智ら：水素化物発生／I C P 発光分析法による水環境試料中の砒素、セレン及びアンチモンの逐次定量，大阪府公害監視センター所報調査研究編，**15**，pp. 43-50，1994.

6) 加藤賢二：水素化物発生－無炎原子吸光法によるセレンの定量，福井県環境センター年報，**23**，pp. 63-66，1993.