技術論文

誘導結合プラズマ発光分析法による微量不純物分析における 亜ヒ酸の法科学的異同識別

鈴木 康弘^{®*}, 笠松 正昭^{*}, 鈴木 真一^{*}, 大橋 和夫^{**}, 川 瀬 晃^{**}

Forensic discrimination of arsenous acid by the analysis of trace impurities with ICP-AES

Yasuhiro SUZUKI, Masaaki KASAMATSU, Shinichi SUZUKI^{*},
Kazuo OHASHI and Akira KAWASE^{**}

^{*}National Research Institute of Police Science, 6-3-1, Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 277-0882

^{**}Seiko Instruments Inc., 1-8, Nakase, Mihama-ku, Chiba 261-8507

(Received 24 January 2001, Accepted 15 March 2001)

The application of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) to the determination of trace impurities in arsenous acid was examined in order to discriminate arsenous acid samples from different origins. About 250 mg of a sample was accurately weighed and put into a glass beaker; 5 ml of HCl and 0.5 ml of HNO₃ were then added. The beaker was capped with a watch glass and heated on a hot plate until the sample was completely dissolved. After cooling to room temperature, the sample solution was transferred to a volumetric flask, followed by dilution to 25 ml with purified water. Five elements (Se, Sn, Sb, Pb and Bi) could be determined with RSDs between 0.9% and 5.5% at levels of 120 and 15 µg/g, respectively. The effect of the arsenic matrix and reagents on the background levels and the emission intensities of these elements could be compensated by using standard solutions containing the same amount of acids as the sample solutions, and by adopting a spectroscopic background correction. The obtained values for Sb and Pb were in good agreement with those by the JIS method. The proposed method was applied to 14 kinds of arsenous acid samples from different sources. A comparison of the analytical results made it possible to distinguish 14 samples from each other, except for only 4 pairs.

Keywords : analysis of trace elements; arsenous acid; ICP-AES; forensic science.

1 緒 言

亜ヒ酸(三酸化二ヒ素)は強い毒性を有する物質であり、これが犯罪に使用された場合には、犯行現場で採取されたものと被疑者が所持していた未使用のものとを比較し、両者が同種の物であるか否かの判定(異同識別)が行われる¹⁾²⁾。両者の間に著しい類似性が認められれば、それは被疑者による犯行を裏付けるための極めて有力な証拠とな

る。亜ヒ酸のような工業製品の異同識別には、微量不純物の分析及び比較が有効である場合が多く、犯罪捜査で問題となる銅線³⁾、アルミはく⁴⁾、散弾粒^{5)~7)}及びガラス片^{8)~10)}等への応用例が報告されている。このような目的のための分析法は、限られた量の証拠物件に含まれる微量成分の測定が可能な高感度な方法である必要がある。更に、異同識別の精度を向上させるためにはできる限り数多くの元素を分析、比較するほうが有効であり、また実際の事件に対応できるだけの迅速性も要求されることから、はん用性の高い機器による多元素同時分析法であることが望ましい。亜ヒ酸中の微量不純物の分析法としては、主成分のヒ素を臭

^{*} 科学警察研究所: 277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-1

^{**} セイコーインスツルメンツ株式会社: 261-8507 千葉県千葉市美浜区中瀬 1-8

Table 1 Operating conditions for ICP-AES

Plasma conditions			
Rf frequency	27.12 MHz		
Rf power	1.3 kW		
Plasma gas flow rate	16 l/min		
Auxiliary gas flow rate	0.5 l/min		
Carrier gas flow rate	0.5 l/min		
Observation height	17 mm above work coil		
Nebulizer	Glass concentric type		
Sample uptake rate	2.0 ml/min		
Wavelength/nm			
Se	196.1	Pb	220.4
Sn	190.0	Bi	223.1
Sb	206.8		

化物として分離した後、中性子放射化分析によって In, Au 等の 10 元素を定量する方法が報告されている¹¹⁾。しかし、中性子放射化分析は中性子照射及び放射能測定のための特殊な施設を必要とするため、はん用性に欠けるという問題点がある。また、JIS で定められている三酸化二ひ素（試薬）の試験法¹²⁾は、分析元素によって前処理法が異なるという煩雑さを伴うため、法科学試料の分析にそのまま適用することは困難である。

本研究では、誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES）を利用して、亜ヒ酸に含まれる微量不純物の多元素同時分析を行い、得られた分析値の比較による異同識別を試みたところ、良好な結果が得られたので報告する。

2 実 験

2.1 装 置

ICP-AES の装置はセイコーインスツルメンツ製 SPS1700 HVR 型を使用した。試料導入部には高塩濃度用 C 型ネブライザー及び C 型クォーツトーチを装着した。ICP-AES の測定条件を Table 1 に示す。

2.2 試 薬

試料溶液の調製及び希釈に用いた純水は、すべて日本ミリボア工業製 Milli-Q SP で製造した。亜ヒ酸の溶解には、和光純薬製有害金属測定用塩酸、有害金属測定用硝酸及び精密分析用 25% アンモニア水を用いた。検量線用の多元素混合標準溶液は、関東化学製の原子吸光分析用標準液（1000 µg/ml）を適宜混合、希釈して調製した。マトリックス用の高純度亜ヒ酸としては、レアメタリック製の三酸化ヒ素（純度 99.999%）を使用した。

2.3 分析操作

2.3.1 多元素同時分析用試料溶液の調製 試料約 250 mg を精ひょうして 50 ml ビーカーに採取し、塩酸 5 ml を加えて時計皿でふたをした状態でホットプレート上で加熱した。これに硝酸 0.5 ml を加えて穏やかに加熱し、

Table 2 Arsenous acid samples provided for analysis

No.	Country	Production year and month	
1	Japan	September,	1994
2	Japan	February,	1995
3	Japan	May,	1997
4	Japan	June,	1997
5	Japan	June,	1997
6	Japan	August,	1997
7	Japan	April,	1998
8	China	November,	1994
9	China	August,	1998
10	China		1998
11	China	January,	1999
12	China	February,	1999
13	Germany	November,	1998
14	Switzerland	January,	1999

試料が完全に溶解したのを確認してから放冷した。この溶液をメスフラスコに移し、純水で 25 ml に希釈した。

2.3.2 Pb 分析用試料溶液の調製 試料約 250 mg を精ひょうして 50 ml ビーカーに採取し、アンモニア水（2 + 3）1 ml 及び純水 4 ml を加えて時計皿でふたをした状態で加熱溶解した。これに硝酸（1 + 2）1 ml を加えた後メスフラスコに移し、純水で 25 ml に希釈した。

2.3.3 Sb 分析用試料溶液の調製 試料約 250 mg を精ひょうして 50 ml ビーカーに採取し、塩酸 6 ml を加えて時計皿でふたをした状態で加熱溶解した後、これをメスフラスコに移して純水で 25 ml に希釈した。

2.4 試料及び分析元素の選択

日本国内で使用されている亜ヒ酸計 14 点を収集し、分析に用いた。これらの試料の生産国及び製造時期を Table 2 に示す。これら 14 点の試料から 2.3.1 に記した手順で測定用試料溶液を調製し、ICP-AES の定性分析モードを利用して、分析可能な全元素について亜ヒ酸中に含まれるか否かの検討を行った。存在が確認された元素のうち、外的環境からの汚染が少なく、犯行現場で採取された証拠物件の異同識別に有効と考えられる 5 元素（Se, Sn, Sb, Pb 及び Bi）を、定量分析の対象及び異同識別の指標として選択した。

3 結果及び考察

3.1 共存物質の影響

本法で亜ヒ酸を溶解した試料溶液中には、マトリックス成分としての約 1% の亜ヒ酸のほかに、約 20% の塩酸及び約 2% の硝酸が含まれており、これらの成分が各不純物元素の測定波長域におけるバックグラウンドレベル及び発光強度に影響を及ぼすことが十分に考えられる¹³⁾。そこで、不純物元素の分析に先立ち、これらの共存物質が各元素の測定結果に及ぼす影響について検討を行った。

Table 3 Analytical results obtained by proposed and conventional method

Element	Detection limit ^{a)} / $\mu\text{g g}^{-1}$	Proposed method		Conventional method
		Concentration ^{b)} / $\mu\text{g g}^{-1}$	RSD, %	Concentration ^{b)} / $\mu\text{g g}^{-1}$
Se	1.0	14.5 ± 0.8	5.5	
Sn	0.3	27.4 ± 0.9	3.3	
Sb	0.7	81.7 ± 0.8	1.0	83.6 ± 0.5
Pb	1.3	34.0 ± 0.7	2.1	38.5 ± 2.5
Bi	0.8	121 ± 1	0.9	

a) The detection limits for 250 mg of arsenous acid samples. b) Mean $\pm$ SD ($n = 5$)

酸の影響を調べるために, 2.5~20% の塩酸及び 0.5 あるいは 1.0 $\mu\text{g/ml}$ の各不純物元素を含有する溶液を調製し, 各元素のバックグラウンドレベル及び発光強度を測定した. その結果, いずれの元素においても酸濃度の上昇とともにバックグラウンドは 12~15% 上昇し, 発光強度は 9~12% 減少した. 次に一定濃度の塩酸及び 0~2% の硝酸を含有する溶液で同様の測定を行ったところ, バックグラウンドの変動は $\pm 3\%$ 以内であったが, 発光強度が最大で 5% 減少した. 更にマトリックスの亜ヒ酸の影響を調べるために, 20% 塩酸, 2% の硝酸, 0~1% の亜ヒ酸及び各不純物元素を含有する溶液を調製し, 同様の測定を行った. その結果, Se, Sn 及び Sb の 3 元素では, ヒ素濃度の上昇とともにバックグラウンドが最大で 20% 上昇したが, 残りの 2 元素では変動は $\pm 3\%$ 以内であった. また, いずれの元素においても発光強度への顕著な影響は認められなかった.

以上の実験結果に基づき, 実試料中の不純物元素の定量には, 試料溶液と酸濃度が等しくなるように調製した多元素混合標準溶液を検量線として用いた. なお, マトリックスのヒ素によるバックグラウンド上昇に対しては, マトリックスマッチングを行わずにバックグラウンド補正のみで対応した.

3.2 検出限界

以下の手順に従って, 試料中に含まれる各不純物元素の検出限界を算出した. 2.2 に記載した高純度亜ヒ酸及び酸を用いて空試験溶液を調製し, 各不純物元素の信号強度を測定した. 測定は 1 回 1 秒の積分を 5 回繰り返し行い, 空試験値の標準偏差の 3 倍に相当する信号強度を与える各元素の濃度をもって, 試料溶液中の検出限界とした. なお, 本法で試料を溶解した場合, 試料中の不純物元素は 100 倍に希釈される. そこで, 試料溶液中の検出限界を 100 倍して試料中の検出限界を算出した. これらの値を Table 3 に示す.

3.3 JIS 法との比較

本法による分析値の正確さを確認するためには, 不純物

含有量既知の標準試料等を分析して測定値と保証値を照合するか, 又は既に確立された方法で同じ試料の不純物元素を定量してクロスチェックする必要がある. しかし, 不純物含有量既知の亜ヒ酸標準試料は入手できなかった. そこで, 同一の試料から本法及び JIS 法に従って試料溶液を調製し, 分析結果を比較した. 但し, 分析に用いる試料量はいずれも約 250 mg とし, 試料量に合わせて試薬の量も適宜減少させた. 分析用試料には, 定性分析の結果に基づき, 分析対象の 5 元素を適量含有している試料 8 を選択した. 試料 8 約 4 g をめのう製の乳鉢に採取し, 十分に混合及びかくはんした後 3 等分し, そのうちの 1 点を本法で分析した. 残りの 2 点から 2.3.2 及び 2.3.3 に記載した手順に従って測定用試料溶液を調製し, 以下同様にして分析した.

分析結果を Table 3 に示す. 表中の値は, 亜ヒ酸 250 mg のひょう量及び溶液の調製を別個に 5 回繰り返して得られた平均値及び標準偏差 (SD) である. Sb 及び Pb の分析値は JIS 法を用いた場合とほぼ一致しており, 本法によってこれら 2 元素の正確な分析値が得られることが確認された. また, 混合及びかくはんによる試料の均質化を行っているため, ここで得られた分析値の変動幅は本分析法の再現性を意味する. すなわち, Sb 及び Pb に対する本分析法の再現性は, 相対標準偏差 (RSD) で 1.0% 及び 2.1% と良好な結果を示している. したがって, これらの元素が試料中に比較的均一に分布しており, かつ異なる試料間での分析値の差異が十分に大きければ, 本法による分析値は異同識別のための有効な判定基準になると考えられる. Se, Sn 及び Bi の 3 元素に関しては, JIS で試験方法が定められていないため, 本研究の結果のみから分析値の正確さを評価することは困難である. しかし, 本分析法の再現性は RSD で 5.5%, 3.3% 及び 0.9% といずれも良好な値を示している. したがって, これらの変動幅が異なる試料間の差異と比較して十分に小さければ, 異同識別に利用できる可能性は十分にあると言える.

3.4 実試料の分析及び異同識別への応用

本法を Table 2 に示した亜ヒ酸 14 点に適用した. 但し,

Table 4 Analytical results for arsenous acid samples

No.	Concentration/ $\mu\text{g g}^{-1\text{a}}$ (RSD, %)				
	Se	Sn	Sb	Pb	Bi
1	—	—	85.3 $\pm$ 4.0 (4.7)	6.3 $\pm$ 0.9 (14.3)	9.0 $\pm$ 1.1 (12.2)
2	—	—	229 $\pm$ 7 (3.0)	—	—
3	—	—	459 $\pm$ 15 (3.2)	—	—
4	—	—	466 $\pm$ 17 (3.7)	—	—
5	—	—	166 $\pm$ 5 (2.8)	—	—
6	—	—	159 $\pm$ 3 (1.6)	—	—
7	—	—	470 $\pm$ 13 (2.7)	—	—
8	15.9 $\pm$ 0.3 (1.9)	23.2 $\pm$ 2.5 (10.8)	83.6 $\pm$ 1.5 (1.8)	35.9 $\pm$ 1.7 (4.7)	136 $\pm$ 6 (4.3)
9	15.0 $\pm$ 0.6 (4.0)	120 $\pm$ 4 (3.3)	64.3 $\pm$ 1.2 (1.9)	411 $\pm$ 8 (2.0)	265 $\pm$ 5 (1.8)
10	—	30.5 $\pm$ 0.5 (1.6)	85.7 $\pm$ 1.0 (1.2)	556 $\pm$ 13 (2.3)	50.2 $\pm$ 1.4 (2.8)
11	—	7.2 $\pm$ 0.4 (5.6)	52.5 $\pm$ 2.1 (4.0)	19.2 $\pm$ 0.7 (3.6)	48.7 $\pm$ 7.2 (14.8)
12	8.0 $\pm$ 1.0 (12.5)	10.9 $\pm$ 0.7 (6.4)	75.5 $\pm$ 4.4 (5.8)	67.5 $\pm$ 2.7 (4.0)	45.9 $\pm$ 2.2 (4.8)
13	—	—	—	—	—
14	—	—	5.5 $\pm$ 2.1 (38.2)	—	—

a) Mea $\pm$ SD ($n = 5$). b) —: not detected.

試料内における不純物元素の変動を測定するために、混合及びかくはんによる試料の均質化を行わず、離れた部分から試料を採取して分析に用いた。その結果を Table 4 に示す。同一試料内での分析値の変動は、比較的濃度が低い場合 (10 $\mu\text{g/g}$ 未満) は RSD で 5.6 ~ 38.2% と若干高い値を示したものの、濃度が高い場合 (10 $\mu\text{g/g}$ 以上) は試料 8 の Sn 及び試料 11 の Bi を除いて 1.2 ~ 6.4% の範囲にとどまっている。これに対して異なる試料の分析値を比較した場合には、例えば Sb では <1.1 (検出限界以下) ~ 470 $\mu\text{g/g}$ と、試料内変動と比較して十分に広い範囲に分布している。このことはほかの元素についても同様であり、分析値の比較が亜ヒ酸の異同識別に有効であると判断される。また、かくはん及び混合による均質化を行った Table 3 と、均質化を行っていない Table 4 とで試料 8 の分析結果を比較した場合、平均値は両者の間でほぼ一致している。これらの結果より、5 回繰り返し測定した平均値はその試料の代表値として使用可能であると判断される。但し、同じ試料であるにもかかわらず、Table 3 の値と比較して Table 4 の値のほうが明らかに大きな RSD を呈している。これは、不純物元素が試料内で不均一に分布しており、それが分析結果に反映されたものと考えられる。ほかの一部の試料で、濃度が高いにもかかわらず試料内変動が 10% を超える元素が認められたのは、同様の理由によるものと推定される。このように、亜ヒ酸の中には不純物元素が偏在するものが一部存在する。したがって、試料の採取及び分析を繰り返し行い、同一試料内での分析値の変動を個別に正確に把握することが、異同識別を正確に行う上で重要であると言える。

以下の手順に従って亜ヒ酸相互の異同識別を試みた。14 種類の試料から任意の 2 種類を取り出して分析結果を比較し、5 元素すべての分析値が平均値 $\pm$ 2SD の範囲で重

なり合う場合には識別困難、分析値が重なり合わない元素が一つでも存在する場合には、識別可能と判断した。このような方法で異同識別を行う際、比較する 2 種類の試料のいずれから検出されなかった元素は、比較の対象から除外した。例として試料 10 と 11 を比較した場合、いずれから検出されない Se は比較の対象外であり、Bi の分析値が重なり合っているものの、Sn、Sb 及び Pb の 3 元素の分析値が分離しているので、両者は識別可能となる。14 種類の試料を同様に比較したところ、試料 3, 4, 7 間及び 5, 6 間の異同識別が困難であったものの、これらを 1 グループとすれば 11 の試料間の異同識別が可能であった。なお、識別困難な試料はいずれも日本国内で生産されたものであり、製造時期の差も 1 年以内であった。以上のように、本法によって得られた微量不純物の分析結果の比較は、亜ヒ酸の異同識別を行う上で極めて有効であった。

本法で得られた分析結果を比較することにより、以下に述べるような生産国による特徴が明らかにされた。日本製の亜ヒ酸 7 点には、Sb のみが特徴的に高濃度で含有されており、ほかの 4 元素は検出限界以下であるか、あるいは検出されても 10 $\mu\text{g/g}$ 以下と、他国の試料と比較して極めて濃度が低かった。中国製の亜ヒ酸 5 点には、いずれも数十 ~ 数百 $\mu\text{g/g}$ と高濃度の Pb 及び Bi が含有されており、更に他国のいずれの試料にも認められない Se 及び Sn の含有が認められた。これに対してドイツ及びスイス製の亜ヒ酸はいずれも純度が高く、スイス製の試料から数 $\mu\text{g/g}$ の Sb が検出されたのみで、ほかの元素はいずれも検出限界以下であった。

(2000 年 9 月, 日本分析化学会第 49 年会で一部発表)

文 献

- 1) 笠松正昭, 鈴木康弘, 鈴木真一, 大橋和夫, 川瀬晃: 日本分析化学会第 49 年会講演要旨集, p. 99 (2000).
- 2) 鈴木康弘, 笠松正昭, 鈴木真一, 大橋和夫, 川瀬晃: 日本分析化学会第 49 年会講演要旨集, p. 373 (2000).
- 3) 丸茂義輝: 科学警察研究所報告 (法科学編), **33**, 94 (1978).
- 4) 丸茂義輝: 科学警察研究所報告 (法科学編), **36**, 205 (1983).
- 5) 鈴木康弘, 丸茂義輝: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, 417 (1993).
- 6) Y. Suzuki, Y. Marumo: *Anal. Sci.*, **12**, 129 (1996).
- 7) 鈴木康弘, 丸茂義輝: 科学警察研究所報告 (法科学編), **48**, 1 (1995).
- 8) 鈴木康弘, 杉田律子, 鈴木真一, 丸茂義輝: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 825 (1997).
- 9) 鈴木康弘, 杉田律子, 鈴木真一, 東川佳靖, 丸茂義輝: 科学警察研究所報告 (法科学編), **48**, 7 (1995).
- 10) Y. Suzuki, R. Sugita, S. Suzuki, Y. Marumo: *Anal. Sci.*, **16**, 1195 (2000).
- 11) V. G. Lambrev, I. F. Yazikov, V. A. Koptyuk, V. V. Nekrasov, N. N.: *Khlopnaya Prom-st.*, **4**, 16 (1981).
- 12) JIS K 8044, 三酸化二ヒ素 (1995).
- 13) E. Yoshimura, H. Suzuki, S. Yamazaki, S. Toda: *Analyst* (London), **115**, 167 (1990).

要 旨

誘導結合プラズマ発光分析法を利用して亜ヒ酸に含まれる微量不純物の多元素同時定量を行い, 分析値の比較による異同識別を試みた. 亜ヒ酸約 250 mg を精ひょうした後ビーカーに採取し, 濃塩酸 5 ml を加えて加熱した. これに濃硝酸 0.5 ml を滴下して穏やかに加熱し, 亜ヒ酸を完全に溶解させた後, 純水で 25 ml に希釈して測定用試料溶液を調製した. 不純物元素の定量には, 試料溶液と酸濃度が等しくなるように調製した, 多元素混合標準溶液を検量線として用いた. 本法の検出下限値は 0.3~1.3 $\mu\text{g/g}$ であり, 市販亜ヒ酸中に 15~120 $\mu\text{g/g}$ 程度含まれる Se, Sn, Sb, Pb 及び Bi の 5 元素を, RSD 5.5~0.9% の精度で定量することが可能であった. 本法による Sb 及び Pb の定量値は, JIS 法で前処理を行った場合と良好な一致を示した. 本法を由来の異なる亜ヒ酸 14 点の分析に応用した結果, 同一試料内での分析値の変動は異なる試料間の差異と比較して十分に小さく, 分析値の比較は亜ヒ酸相互の異同識別に有効であった.