水溶液中の微量ヒ素および鉛のけい光 X 線分析法による 同時定量法*

田中 英樹, 森口 祐三, 山本 正**, 橋詰 源蔵***

(1971 年 7 月 21 日受理)

水溶液中のヒ素および鉛にピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウムを加えてキレート化合物にしたのち、クロロホルムで抽出した。抽出液をイオン交換紙上にスポットし、けい光 X 線分析法によるヒ素および鉛の同時定量法について検討した。

ヒ素のけい光 X 線は AsK_α 線に最も強く現われるが、 AsK_α 線 ($2\theta_{\text{LiF}}=34.00^\circ$) の位置には、 PbL_α 線 ($2\theta_{\text{LiF}}=33.95^\circ$) が重なり合ってヒ素の測定を妨害した。そこで本法では PbL_β 線 ($2\theta_{\text{LiF}}=28.25^\circ$) の測定強度から比例換算により PbL_α 線の強度を求め、これを 34.00° ($2\theta_{\text{LiF}}$) において測定した AsK_α 、 PbL_α 線の重なり強度から差し引いて AsK_α 線の強度を間接的に求めることを検討した。その結果、イオン交換紙上のヒ素および鉛の定量限界はそれぞれ $0.1 \mu\text{g}$ 、 $0.5 \mu\text{g}$ であり、測定全般を通しての変動率は 6% 以内であった。

本法は従来の比色分析、その他の分析法に比べて迅速、簡易で高精度の分析法という。

1 緒 言

公害対策基本法第 9 条の規定に基づき人の健康にかかわる水質の環境基準が設定され、この項目中にヒ素および鉛が含まれているため、これら物質の分析ひん度は著しく増加した。しかし、従来からの分析法は非常に煩雑でありかつ精度もじゅうぶんでないうらみがある。ヒ素の分析は一般に Gutzeit 改良法が用いられており、分析法の改良に関しては多くの報告がある。しかし、これらいずれの分析法も操作が煩雑で希薄溶液試料においては装置、試薬、操作条件などが比色測定法の精度に大きく影響すると報告されている^{1)~3)}。最近、ヒ素の定量試薬として、チオオキシキレート試薬が見いだされた。この試薬により比色分析は迅速、簡易になったが、抽出効率には硫酸とヨウ化カリウムの濃度に左右される⁴⁾。一方、DDTC-Ag 法も最近広く使用され、この方法では、ヒ素を亜鉛で還元してヒ化水素として発生、DDTC-Ag ピリジン溶液に吸収させると赤紫色の可溶性錯体を生成することを利用したものである。

原子吸光分析も検討され、Massmann らは水素-窒素フレイム (少量の空気を含む) を用いて高感度定量法を

試みている⁵⁾。

鉛の定量も、比色分析では操作の煩雑性はヒ素と同様であり⁶⁾、共存イオンの影響も大きい。また、原子吸光分析においても ppm レベルまでである⁷⁾。本報では精度を落とすことなく定常業務を迅速処理するために、けい光 X 線分析法を用いてヒ素と鉛の同時分析を試みた。その結果、ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウムによるヒ素、鉛のキレート化合物をクロロホルムで抽出し、抽出時の pH、抽出液量の影響、けい光 X 線強度に及ぼす共存元素の影響およびその補正などについて検討し、ppb オーダーの濃度のヒ素および鉛の分析ができた。この結果は工場排水および河川水などに含まれるヒ素および鉛の分析に有用と考えられるので報告する。

2 分析試薬および装置

2.1 試薬およびイオン交換紙

ヒ素標準溶液：三酸化ヒ素 (As_2O_3) 1.32 g をできるだけ少量の水酸化ナトリウム溶液 (1N) に溶解して、水でうすめて、塩酸で弱酸性にしたのち水で正確に 1 l にうすめる (1 mg/ml)。使用のつどこれを希釈して使用した。

鉛標準溶液：純度のよい (99.99%) 金属鉛 1.00 g を少量の硝酸 (6N) に溶解し、水で正確に 1 l にうすめた (1 mg/ml)。使用のつどこれを希釈して使用した。

1% ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム溶液：原子吸光分析用 APDC 1.00 g を水で溶解して 100

* 微量金属のけい光 X 線分析法に関する研究 (第 1 報)

** 兵庫県公害研究所：神戸市兵庫区荒田町 2 丁目

*** 兵庫県立工業試験場：神戸市須磨区行平町 3 丁目

ml の溶液とした。

酢酸-酢酸アンモニウム緩衝溶液：酢酸アンモニウム ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 7.7 g を水 100 ml に溶解したのち pH メーターを使用して酢酸で pH 4.5 に調整したものを使用した。

イオン交換紙：東洋汙紙 CM 型イオン交換紙を直径 5.0 cm の円形に切り取り、2N 塩酸でじゅうぶん洗浄したのち、純水で塩酸を完全に取り除き、乾燥したものを使用した。

2.2 装置

けい光X線分析装置：理学電機 KG-X 型けい光X線分析装置に Philips 社製 X 線管球 (タングステン 対陰極, 2 kW) を装着して使用した。発生部は理学電機社製 D9C, 計数部は Philips 社製 5055 型を使用した。

3 実験条件の検討

けい光X線分析により微量元素の定量を行なうのに種々の方法がある。マイラーはく上に試料を濃縮する方法は散乱線の強度が低く基質による吸収が少ないが、共存元素による吸収、励起効果が強く現われるので定量には補正を必要とする。

著者らは既報⁹⁾で、イオン交換膜を使用して目的元素をマトリックスから分離濃縮する方法を報告した。今回の実験では有機試薬による金属キレート化合物をクロロホルム抽出で濃縮する操作と、これに加えて、イオン交換紙を用いてマトリックスからの分離を検討した。イオン交換紙の使用による利点としては、クロロホルム抽出液を交換紙上にスポットすると、その面積の広がりがマイラーはく上のように大きくならないこと、また、イオン交換樹脂の酸洗浄によってイオン交換紙に付着、含有されている微量金属をなくすることができたことであった。APDC による金属キレート化合物をクロロホルムで抽出する際の最適条件を検討するために、被抽出液の pH, 液量, 目的元素の濃度などについて実験を行なった。なお、ヒ素および鉛のけい光X線分析条件はタングステン管球 (50 kV-40 mA) を使用し、いずれの場合も、分光結晶はフッ化リチウム ($2d=4.028\text{\AA}$) を、強度測定には NaI(Tl)-シンチレーションカウンタを用い、波高分析器は積分方式とした。また、各けい光X線測定回折角 ($2\theta_{\text{LiF}}$) は Table I に示した。

Table I $2\theta_{\text{LiF}}$ of AsK α , PbL α and PbL β line

	AsK α line	PbL α line	PbL β line
Degrees of $2\theta_{\text{LiF}}$ angle	34.00°	33.95°	28.25°
Degrees of background	33.70°	33.70°	28.00°
	34.30°	34.20°	28.50°

なお、計数は定時計数法で測定し、バックグラウンド補正もあわせて行なった (定時計数法：いずれも 100 sec)。

3.1 抽出操作法および抽出における pH の影響

ヒ素および鉛のキレート化合物をクロロホルムで抽出する際、pH の変化がどのように影響するかを検討するため次のような実験を行なった。

ヒ素および鉛の標準溶液をそれぞれ 10 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$, 100 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ とり、酒石酸-酒石酸ナトリウム、酢酸-酢酸アンモニウム緩衝溶液で pH 2.0~6.5 に調整した。これに 1% APDC 溶液 5 ml を加えてよく振り混ぜ 5 分間静置後 5 ml クロロホルムで 2 回抽出を行なった。この抽出液は温浴上でクロロホルムを揮発させた。残留物はクロロホルムに溶解し正確に 1 ml にし、けい光X線分析用溶液ホルダーに固定したイオン交換紙上に 50 μl マイクロシリンジで 100 μl ずつ赤外ランプ下で乾燥しながらスポットした。これを Table I の条件によりけい光X線分析装置にかけて AsK α 線および PbL α 線の強度を測定した結果を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Effect of pH on chloroform extraction of chelate compounds

(1) PbL α line (Pb=100 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$); (2) AsK α line (As=10 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$)

この結果、抽出率に対する pH の影響は pH 3.0~6.5 の範囲ではヒ素および鉛とも変動は少なく、特に pH 4.5 付近での抽出率は変動が最も少なかったため、本法では pH 4.5 に調整して抽出することにした。

3.2 被抽出液の液量および濃度の影響

ヒ素 10 μg および鉛 100 μg を各 50 ml から 500 ml までの段階的な液量の溶液, すなわち 10 μg As/50~500 ml, 100 μg Pb/50~500 ml の溶液にして, 上記 3.1 と同様の操作により, それぞれの AsK α 線の強度および PbL α 線の強度を測定した. このようにして溶液量, 溶液濃度の変動と抽出率変動との関係を検討した結果を Fig. 2 に示した. ヒ素の場合は 10 μg /300 ml (1/30 ppm) では抽出されたヒ素の AsK α 線強度は 84~85 cps であったが, 10 μg /500 ml (1/50 ppm) では約 73 cps に減少した. 鉛の場合には, 約 100 μg /400 ml (1/4 ppm) で PbL α 線の強度は 230 cps 付近で一定しており, 100 μg /500 ml (1/5 ppm) では 195 cps とやはり減少を示した.

Fig. 2 Effect of liquid volume of samples upon the X-ray spectra intensity

(1) PbL α line (Pb=100 μg); (2) AsK α line (As=10 μg)

3.3 AsK α 線の強度に及ぼす PbL α 線の影響

鉛標準溶液, ヒ素標準溶液および鉛とヒ素の混合溶液のそれぞれの放出スペクトルのチャートを図 3 に示した. 混合試料の場合には PbL α 線と AsK α 線は重なり合って直接 AsK α 線の強度のみを計測することはできなかった.

ヒ素の検出を PbL α 線の妨害を受けない AsK β 線によって行なうことも検討したが, AsK β 線の強度は AsK α 線の強度に比べて相当低く ($I_{\text{AsK}\alpha}/I_{\text{AsK}\beta} \approx 1/2.3$), 低濃度のヒ素 (イオン交換紙上に 1.0 μg 以下のヒ素) の

Fig. 3 X-Ray spectra of PbL α line, AsK α line and (PbL α +AsK α) line

(1) 10 μg Pb, (2) 5 μg As, (3) 10 μg Pb+5 μg As, each in ion exchange paper

検出には使用できなかった. それゆえ, 本法では, AsK α 線の回折角 $2\theta_{\text{LIF}}=34.00^\circ$ において AsK α , PbL α 線の重なり強度を測定し, その値から PbL α 線の強度の値を引きさって AsK α 線強度を求めた. この際, PbL α 線強度は PbL β 線の強度測定値に比例係数をかけて算出したが, 係数は次のように求めた. Table I に示した PbL α 線の回折角は $2\theta_{\text{LIF}}=33.95^\circ$ であるが, PbL β 線強度との比を求める際の PbL α 線強度は AsK α 線の回折角 $2\theta_{\text{LIF}}=34.00^\circ$ 上で測定した値を用い, バックグラウンド補正も $2\theta_{\text{LIF}}=33.70^\circ$, 34.30° における強度平均値を用いた. このようにして求めた PbL α 線と PbL β 線強度との関係は次のとおりであった.

$$\text{PbL}\alpha (\text{Peak value} - \text{Background value})$$

$$= 1.03 \text{ PbL}\beta (\text{Peak value} - \text{Background value})$$

3.4.1 ヒ素および鉛の共存時のくりかえし分析

3.1 の条件により抽出したヒ素および鉛をイオン交換紙上にスポットを作製し, それぞれの X 線強度からの検出量の再現性について検討した結果を Table II に示した. なおイオン交換紙上にヒ素として 1 μg , 鉛として 10 μg をそれぞれスポットした.

5 回くりかえし分析を行なったところ, 平均回収率はヒ素で 102%, 鉛で 99.1% であった. さらに精度を標準偏差で表わすとヒ素で 2.8, 鉛で 1.11 であった.

3.4.2 鉛が共存する溶液中のヒ素の検出 濃度を種

Table II Accuracy and precision of the measurement of As and Pb by the spotting method on ion exchange paper

Sample no.	As			Pb		
	Taken (μg)	Found (μg)	Recovery (%)	Taken (μg)	Found (μg)	Recovery (%)
1	1.00	1.02	102	10.00	9.98	99.8
2	1.00	1.05	105	10.00	9.72	97.2
3	1.00	1.00	100	10.00	9.88	98.8
4	1.00	0.98	98	10.00	10.05	100.5
5	1.00	1.05	105	10.00	9.92	99.2
	$\bar{x}=102$ $s=2.8$			$\bar{x}=99.1$ $s=1.11$		

種変化させたヒ素および鉛の混合溶液から上記 3.3 の方法で求めた AsK α 線強度の値とヒ素単独標準溶液で測定した AsK α 線の値との比較を Table III に示した。

Table III Comparison of intensity of AsK α spectra derived from the solution containing As only, and containing As and Pb

Amount of As & Pb on ion exchange paper (μg)	Intensity of spectrum at 34.00° (2 θ LIF) (cps)	Intensity of PbL β line (cps)	Intensity of AsK α line (cps)
1 μg As	84.32		84.32
1 μg As+10 μg Pb	299.53	209.10	84.16
1 μg As+5 μg Pb	206.97	120.00	83.37
2 μg As	161.32		161.32
2 μg As+10 μg Pb	377.79	210.20	160.88
2 μg As+5 μg Pb	261.04	101.80	156.19
5 μg As	387.62		387.62
5 μg As+10 μg Pb	595.04	206.10	382.76
5 μg As+5 μg Pb	488.55	104.60	380.81

この結果、鉛が共存する場合の AsK α 線強度はヒ素のみが存在する場合の AsK α 線強度に比べやや低い値であるが、その差は -3% 以内であり、この方法による補正でじゅうぶん精度のある値が得られた。

3.5 他種金属キレート化合物のクロロホルム抽出率の検討

亜鉛、銅、鉄、カドミウムをそれぞれ 100 ml 中に 1000, 2000, 5000 μg 含有させた水溶液とし、その溶液に酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液を 10 ml 加えて pH を 4.5 に調整した。これに 1% APDC 溶液 5 ml を加えてよく振り混ぜ、5 分間静置後クロロホルム 5 ml で 2 回抽出した。この水層を濃縮し原子吸光法で残留金属を測定して抽出率を算出した結果を Table IV に示した。この結果、鉄のほかは完全に抽出できた。鉄の場合、約 4500 μg までの抽出は完全に行なわれたが、5000 μg で

Table IV Rate of chloroform extraction on various elements

Zn extraction		Cu extraction		Cd extraction		Fe extraction	
(μg)	rate(%)	(μg)	rate(%)	(μg)	rate(%)	(μg)	rate(%)
1000	100	1000	100	1000	100	1000	100
2000	100	2000	100	2000	100	2000	100
5000	100	5000	100	5000	100	5000	86.2

は約 85~87% であった。

3.6 けい光 X 線分析における共存元素の影響

ヒ素 200 μg および鉛 1000 μg を含む溶液 100 ml に、銅、鉄、亜鉛、カドミウムなどを一般汚染水中の含有量を満たす範囲で添加して、緩衝溶液で pH 4.5 に調整し、これに 1% APDC 溶液 5 ml を加え、10 ml のクロロホルムで抽出後、抽出液 100 μl をイオン交換紙上にスポットして、AsK α 線および PbL β 線の強度を測定して共存元素の影響を検討した結果を Table V に示した。

Table V Effect of various metal ions upon the intensity of AsK α and PbL β spectra

Amount of metals in ion exchange paper	Intensity of AsK α line (cps)	Statistical deviation (%)	Intensity of PbL β line (cps)	Statistical deviation (%)
2 μg As+10 μg Pb	161.06		207.58	
" 10 μg Cu added	168.27	+4.48	203.34	-2.04
" 5 μg Cu added	166.99	+3.68	207.44	-0.07
" 10 μg Zn added	166.69	+3.49	207.44	-0.07
" 5 μg Zn added	165.77	+2.92	204.39	-1.54
" 10 μg Fe added	167.37	+3.92	208.87	+0.62
" 5 μg Fe added	164.71	+2.27	207.54	-0.02
" 0.2 μg Cd added	162.05	+0.61	206.37	-0.58
" 0.1 μg Cd added	164.68	+2.25	205.95	-0.79

以上の結果、ヒ素と鉛の混合標準溶液に種々の元素が共存した場合に生ずる PbL β 線強度の偏差は +0.61~ -2.04% で他の元素の吸収・励起効果はまったくないと考えられる。AsK α 線強度はいずれも多少高めに検出されたが、その偏差は +5.0% 以内であり、ここに生じた誤差もじゅうぶん精度のある範囲のものという。

4 検量線

4.1 ヒ素の検量線

3.1 の操作条件に基づき標準ヒ素溶液を使用して、イオン交換紙上で AsK α 線の強度を測定して作成した検量線を Fig. 4 に示した。結果として直線性のよい検量線が得られ、検出限界は 0.05 μg であったが、実際に直

線にのるのは $0.1 \mu\text{g}$ までであった。また種々の元素の添加の場合でも全操作間で生ずる変動率は 6% 以内であった。

Fig. 4 Calibration curve for arsenic by ion exchange paper method

Fig. 5 Calibration curve for lead by ion exchange paper method

(1) $\text{PbL}\alpha$ line; (2) $\text{PbL}\beta$ line; a: Intensity of $I_{\text{PbL}\alpha}$ line; b: Intensity of $I_{\text{PbL}\beta}$ line

4.2 鉛の検量線

ヒ素検量線の作成と同様にして鉛の検量線を作成した。鉛の場合は $\text{PbL}\alpha$ 線と $\text{PbL}\beta$ 線の両方の検量線を作成したが、この場合の $\text{PbL}\alpha$ 線は 34.00° ($2\theta_{\text{LiF}}$) の回折角上で強度を測定した。これを Fig. 5 に示した。 $\text{PbL}\beta$ 線強度と $\text{PbL}\alpha$ 線強度との関係は $I_{\text{PbL}\alpha}=1.03 I_{\text{PbL}\beta}$ となった。

5 実際試料の分析結果

実際の工場排水 200 ml を分取し、あらかじめ硝酸処理したものを pH 4.5 付近に調整し、3.1 の操作に基づいて検量線法と標準添加法によってヒ素の分析を試みた結果を Table VI に示した。なお、共存している鉛の値も参考に付け加えておいた。

Table VI Comparison of As content measured by calibration curve method and standard addition method

Sample number	Calibration curve method As (ppm)	Standard addition method (ppm)	Coexisting Pb (ppm)
1	0.19	0.18	0.04
2	0.28	0.22	0.53
3	0.08	0.05	0.21
4	0.05	0.04	0.00
5	0.14	0.14	0.11

6 考 察

イオン交換紙の使用によって、交換紙の成分元素により共存元素が希釈され、目的元素に対する共存元素の吸収、励起効果を除き得た。 $\text{AsK}\alpha$ 線の測定でいちばん問題になった鉛の存在下でも、本報の補正を行なうことによって 5% 以内の誤差におさまった。また、操作全体を通じての変動率は 6% 以内であった。イオン交換紙の使用により、マイラーはくの使用よりもスポット面積の広がりやを小さくすることができ、また酸洗浄により交換紙に含まれている金属類もほとんど完全に除去できるので精度は高くなった。従来の比色法によるヒ素や鉛⁶⁾は分析時間が1検体あたり 7~8 時間を要し、得られる結果にはヒ素においては $\pm 10\%$ 以上の変動があり、鉛においても $\pm 10\%$ 程度はある。本報は1検体あたり 40 分程度でヒ素と鉛の同時定量ができ、比色法に比べ、簡易、迅速で高精度の分析法という。また、今回はヒ素および鉛の分析のみを検討したが、この操作、分析法は他の元素の分析にもじゅうぶん使用できと思われるので、これらの分析についても、さらに検討する予定である。

最後に、本法の定量限界はイオン交換紙上においてヒ

素の場合 0.1 μg , 鉛の場合 0.5 μg までじゅうぶん検出できた。これは試料 100 ml を全量使用すれば 0.001 ppm (ヒ素), 0.005 ppm (鉛) まで検出しようことになる。

(1971年4月4日, 日本化学会)
(第24年会において一部発表)

文 献

- 1) W. Deckert: *Z. Anal. Chem.*, **88**, 2 (1931).
- 2) J. W. Burnes, C. W. Murray: *Ind. Eng. Chem.*, **2**, 29 (1930).
- 3) J. F. Reith: *Pharm. Weekbl.*, **69**, 1358 (1933).
- 4) V. Stara, J. Sary: *Talanta*, **70**, 341 (1970).
- 5) H. Massann: *Z. Anal. Chem.*, **225**, 203 (1967).
- 6) JIS K 0102 (1964).
- 7) C. L. Chakrabarti: *Appl. Spectry.*, **21**, 160 (1967).
- 8) 田中英樹, 山本 正, 赤松 信, 元山宗之, 橋詰源蔵: 本誌, **20**, 784 (1971).

☆

Simultaneous determination of microgram quantities of arsenic and lead in the solution by fluorescence X-ray spectrometry. Hideki TANAKA, Uzo MORIGUCHI, Tadashi YAMAMOTO* and Genzo HASHIZUME** (*Environmental Science Institute of Hyogo Prefecture, Hyogo-ku, Kobe-shi; **Industrial Research Institute of Hyogo Prefecture, Suma-ku, Kobe-shi)

Aqueous solution of arsenic and lead was adjusted at various pH by using acetic acid-ammonium acetate buffer, the dependence of the extractability on the pH of the aqueous solution was examined. The extraction of the chelate cations was reproducible at the pH range of 3.0~6.5, especially, at about 4.5.

A known amount of the extract was added spotwise on an ion exchange paper which had been previously regenerated by washing with acid. After removing chloroform, arsenic and lead retained in the spot were subjected to their determination by fluorescence X-ray spectrometry using tungsten target X-ray tube (50 kV-40 mA) and LiF crystal.

Coexistence of zinc, copper, iron, cadmium, which are often found in polluted water, had no influence on the extractability of arsenic and lead or their X-ray fluorescence intensity.

On the measurement of X-ray fluorescence intensity, PbL_{α} line ($2\theta=33.93^{\circ}$) interferes with the detection of AsK_{α} line.

So we determined the intensity of AsK_{α} line by subtracting the intensity of PbL_{α} line (We can know it by converting the intensity of PbL_{β} line, $2\theta=28.25^{\circ}$) from that of overlapped PbL_{α} - AsK_{α} line at 34.00° .

The lower limit of determining arsenic and lead in the spot was 0.1 μg and 0.5 μg , respectively, and the standard deviation of the results were less than 6%.

We concluded that a more rapid analysis is possible and more accurate results can be obtained by this method than any other conventional ones, such as chemical or spectroscopic analysis.

(Received July 21, 1970)

陽極溶出法による希土酸化物中の微量ニッケルの定量

萩原 一芳, 篠原 哲也*

(1971年7月23日受理)

希土酸化物中の微量ニッケルの陽極溶出定量法について検討した。支持電解質として 0.5M チオシアノン酸カリウム溶液 (pH 5.0~5.5) を用い, -1.0V (vs. SCE) においてニッケルが $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-7}\text{M}$ のときは1時間, $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6}\text{M}$ のときは15分間予備電解を行なった。白金線電極は使用後, 同じ支持電解質溶液中, $+0.4\text{V}$ (vs. SCE) で約5分間溶出操作を行なうことによってくりかえし使用することができた。加電圧走査速度の平方根と溶出電流との間に直線関係が得られたが, 走査速度をあまり大きくすると残余電流の増加のため波高が測定しにくくなるので, 2.4V/min で走査することにした。多くの金属イオンが妨害するが, ジメチルグリオキシムおよびジチゾンによる溶媒抽出法を併用してその妨害を除き得た。本法によって希土酸化物中 0.1~3 ppm 程度のニッケルを定量することができた。

* 大阪工業技術試験所: 大阪府池田市緑ヶ丘1丁目