アルシン-加熱石英セル原子吸光法による大気粉じん中の ヒ素の高感度定量

山重 隆^{*⑧}，山本 学，山本 勇麓^{**}

(1980 年 11 月 13 日受理)

テトラヒドロホウ酸ナトリウム (STHB) を用いてヒ素をアルシンに還元し、これを 1000 °C に加熱された石英セル中に導いて原子化させる原子吸光法を大気粉じん中のヒ素定量に適用した。大気粉じん中のヒ素は硝酸と過酸化水素水で加熱することによって定量的に抽出できること、STHB は錠剤、溶液のいずれでも使用できること、種々遷移金属イオンがヒ素の数万倍含まれる系でもヨウ化カリウムを加えることによってこれらの妨害をマスキングできることなどが分かった。1% 吸収による感度は 193.7 nm のヒ素共鳴線で 1.5 ng, 197.3 nm で 2.7 ng であった。0.1 µg の標準溶液による 10 回の繰り返し測定による相対標準偏差は 2% 以下であった。

1 緒 言

ヒ素は自然界にも広く分布しているが、エネルギー源として多量に使用されている化石燃料中には重油で (0.2 ~ 0.7) ppm, 石炭で (0.25 ~ 2) ppm 含まれている¹⁾。大気粉じん中のヒ素の高感度かつ簡便な分析法を確立することは、環境科学の面からも重要である。

微量ヒ素の測定法としては、塩化スズ(II) とヨウ化カリウムを含む塩酸溶液に亜鉛末錠剤を加え、発生したアルシンを水素炎中に導入する原子吸光法が一般的であるが^{2)~4)}、最近、ヒ素含量の少ない STHB を還元剤とする方法が多数報告されるようになってきた^{5)~7)}。著者らは STHB を用いる場合の遷移金属イオンによる負の干渉がヨウ化カリウムを添加することで大幅に抑制できることを先に報告した⁸⁾⁹⁾。今回は STHB を溶液として用いる方法についても検討し、加熱石英セル原子化法と組み合わせて大気粉じん中のヒ素の高感度分析法を確立したので、これらについて報告する。

2 実 験

2.1 装置及び試薬

原子吸光光度計：日本ジャーレル・アッシュ社製の

* 広島県環境センター：広島県広島市南区皆実町 1-6-29

** 広島大学理学部分析化学教室：広島県広島市中区東千田町 1-1-89

AA-8200 型原子吸光光度計に浜松テレビ社製のヒ素及び重水素中空陰極ランプをセットした。

アルシン発生捕集・原子化装置：既報¹⁰⁾¹¹⁾と同一の装置を用いた。なお、反応びんは STHB 溶液が注入できるように側管付きに改良した。又、アルシンの発生捕集系内の減圧ができるように減圧コックをバフファタンクと圧力ゲージの間に取り付けした。

ヒ素標準溶液 (1000 µg/ml)：和光純薬製の特級ヒ酸カリウム 1.201 g を水に溶かし 500 ml とした。使用に当たっては、この溶液を水で希釈して用いた。

STHB 溶液 (3%, w/v)：関東化学社製の STHB 3 g を 0.05% の水酸化ナトリウム溶液 100 ml に溶かし、ニトロセルロースろ紙 (Sartorius-Membran filter SM-11306)¹²⁾あるいはセルロースろ紙 (東洋ろ紙 No. 5A) でろ過して調製した。いずれの場合も 1 週間は使用できた。

STHB 錠剤：関東化学社製の STHB と和光純薬製の酸処理カオリン末を用いて文献⁹⁾に従い調製した。

ヨウ化カリウム溶液 (40%, w/v)：和光純薬製の特級ヨウ化カリウム 40 g を水に溶かし 100 ml とした。

L-アスコルビン酸溶液 (20%, w/v)：和光純薬製の特級 L-アスコルビン酸 20 g を水に溶かし 100 ml とした。

その他の試薬、窒素：すべて既報¹⁰⁾¹¹⁾と同様である。

2.2 標準操作

2.2.1 前処理 粉じん試料の一定量をコニカルビーカーに採り、硝酸 20 ml と 30% 過酸化水素水 3 ml を加えて時計ざらで覆い、ホットプレート上で約 1 時間加熱し、30% 過酸化水素水 2 ml を追加して更に 1 時間加熱する。室温まで放冷後、セルロースろ紙 (東洋ろ紙

No. 5A) を用いて不溶解分を除去し, ろ液を蒸発乾固する. 蒸発残さを 0.5 M の塩酸で溶かし, セルロースろ紙(東洋ろ紙 No. 5B) を通して 50 ml のメスフラスコに採り定容とする.

2.2.2 定量 試料溶液の一定量 {ヒ素を (0.01~0.3) μg 含む} を反応びんに採り, 塩酸 4 ml, 40 % ヨウ化カリウム溶液 1 ml, 20 % L-アスコルビン酸溶液 1 ml を加えて水で全量を約 25 ml とし, アルシンの発生捕集装置にセットする. マグネチックスターラーで内部をかくはんしながら流路コックを sweep にして反応系内を窒素置換する. 1 分後に流路コックを by pass 側に切り替え, 減圧コックを開いて系内を大気圧とした後, 再び閉める. 次に 3 % STHB 溶液 2.5 ml を反応びん中に注射器で注入する. ただし, STHB 錠剤を使用する場合は, 錠剤 1 個をオブラートに包み反応びんにすばやく投入し直ちに閉める. 30 秒後に流路コックを sweep にして発生ガスを原子吸光度計の原子化部へ導入し吸光度を測定する. なお, ランプ電流はヒ素が 10 mA, 重水素が 25 mA, スペクトル幅は 0.32 nm, 共鳴線は 197.3 nm, キャリヤーガス (窒素) は 2 l/min (0.5 kg/cm²), 加熱石英セル温度は 1000 °C である.

3 結果と考察

3.1 測定条件の検討

3.1.1 塩酸濃度と STHB 量 3 % STHB 溶液を使用する場合の条件について検討した. 2.2.2 の操作における塩酸濃度と吸光度の関係を Fig. 1 に, 又 3 % STHB 溶液の注入量と吸光度の関係を Fig. 2 に示した. これ

Fig. 1 Effect of the concentration of HCl on absorbance of As

As : 0.30 μg ; STHB solution-197.3 nm

Fig. 2 Effect of the added amounts of 3 % STHB solution on absorbance of As

As : 0.30 μg , 197.3 nm

らの結果から, 3 % STHB 溶液を用いる場合は 2 M の塩酸系に 2.5 ml の STHB 溶液を加えることとした. 一方, STHB 錠剤を用いる場合は文献⁹⁾に従い, 2 M の塩酸系に錠剤 1 個を加えた. なお, 錠剤 1 個からの水素発生量は 3 % 溶液の 2.5 ml に対応しており, アルシンの発生条件に対する STHB の必要量は溶液の場合と錠剤の場合で差は認められなかった.

3.1.2 STHB 溶液の注入速度と捕集時間 STHB 溶液の注入速度及び発生ガスの捕集時間 (STHB の添加から発生アルシンをセルへ導入するまでの時間) が吸光度に与える影響を調べた. 注入速度は (2~20) 秒の範囲では吸光度にはほとんど影響を与えなかった. 捕集時間は 10 秒以下では吸光度の低下や変動が認められたが, (15~120) 秒ではこのような現象はなく, 一定の高い吸光度が得られた. 従って, STHB 溶液は 4 秒程度で注入し捕集時間は 30 秒と決めた.

3.1.3 加熱石英セル温度 セル温度と吸光度の関係は, セレン¹⁰⁾, アンチモン¹¹⁾の場合に見られたのと同様に 700 °C から 900 °C の範囲では急速に吸光度が増加し, 950 °C 以上で一定値に近づく現象が認められた. 従って, 測定は 1000 °C で行った.

3.1.4 キャリヤーガス流量 窒素流量と吸光度の関係を調べた. 吸光度は窒素流量の増加とともに増大するが, セレン¹⁰⁾, アンチモン¹¹⁾の場合と異なり 2 l/min 以上ではかなり急速に低下し, 5 l/min では 2 l/min のときの約 1/2 となった. 標準操作は 2 l/min (0.5 kg/cm²) とした.

3.1.5 検量線と精度 STHB を溶液として加えた場合と錠剤として加えた場合のそれぞれ 193.7 nm, 197.3 nm における検量線を Fig. 3 に示した。1% 吸収による感度は、錠剤-193.7 nm が 1.2 ng で最も高く、次いで溶液-193.7 nm の 1.5 ng, 錠剤-197.3 nm の 2.2 ng, 溶液-197.3 nm の 2.7 ng の順であり、水素炎の場合の約 10 倍の感度を示した。検量線は溶液, 錠剤とも 193.7 nm で 0~0.15 μ g, 197.3 nm で 0~0.3 μ g まで直線を示した。0.1 μ g の標準溶液による 10 回繰り返しの相対標準偏差はいずれの組み合わせとも (1.7~2.3)% であった。STHB を溶液として用いた場合に比べて錠剤の場合、20% 程度感度の向上がみられた。一方、加熱石英セル法の場合、酸素に増感効果のあることが知られ¹³⁾¹⁴⁾、著者らの装置においても溶液法で (15~20) ml の酸素を系内に注入すれば 50% 程度感度が向上する。従って、錠剤法での感度向上は錠剤投入時に系内に混入する空気中の酸素によるものと考えられる。溶液法の感度向上のために一定量の酸素を注入することも試みたが、この場合、溶液法では本来検出されないバックグラウンド吸収が現れ、従来必要としなかったバックグラウンド補正が必要となる。又、精度も低下する傾向がみられた。ゆえに、今回は酸素による増感効果は採用しなかった。試料の測定に当たっては検量線の直線域の広い 197.3 nm の共鳴線を用い、STHB は溶液と錠剤の両方を使用した。

3.2 共存元素の影響

大気粉じん中には鉄、マンガン、亜鉛、銅などがヒ素

Fig. 3 Calibration curves for As

○ STHB solution-197.3 nm; ● STHB solution-193.7 nm; △ STHB tablet-197.3 nm; ▲ STHB tablet-193.7 nm

の数千倍~数万倍含まれる。このような系への本法の適用性を調べるため、ヒ素 (V) 0.1 μ g に対して (1000~50000) 倍の種々金属イオンを添加して吸光度を測定した (Table 1)。

Table 1 Effect of diverse ions

Ion	Added as	Added (μ g)	As found (μ g)	
			3% STHB solution	STHB tablet
Al ³⁺	AlCl ₃	5000	0.101	0.098
Ba ²⁺	BaCl ₂	5000	0.100	0.097
Ca ²⁺	CaCl ₂	5000	0.101	0.100
Cd ²⁺	CdCl ₂	5000	0.101	0.098
Co ²⁺	CoCl ₂	5000	0.058	0.045
		2500	0.089	0.065
		1000	0.098	0.097
Cr ³⁺	CrCl ₃	5000	0.098	0.097
Cu ²⁺	CuCl ₂	5000	0.098	0.097
Fe ³⁺	FeCl ₃	5000	0.098	0.099
Hg ²⁺	HgCl ₂	5000	0.095	0.078
		2500	0.098	0.098
K ⁺	KCl	5000	0.100	0.101
Li ⁺	LiCl	5000	0.102	0.101
Mg ²⁺	MgCl ₂	5000	0.100	0.098
Mn ²⁺	MnCl ₂	5000	0.098	0.097
Mo ⁶⁺	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	5000	0.100	0.099
Na ⁺	NaCl	5000	0.102	0.100
		250	0.089	0.067
Ni ²⁺	NiCl ₂	100	0.099	0.098
		5000	0.056	0.016
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	5000	0.099	0.098
Sr ³⁺	Sr(NO ₃) ₃	5000	0.098	0.097
V ⁵⁺	NH ₄ VO ₃	5000	0.097	0.101
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂	5000	0.097	0.085
		2500	0.098	0.097

As taken : 0.100 μ g

ニッケル(II) 以外の元素は数万倍共存しても全く影響を与えなかった。大気粉じん中のニッケルは通常ヒ素の 10 倍以下であり、ニッケルによる干渉は今回の目的に対しては無視できる。STHB を溶液とする場合と錠剤とした場合とでは、溶液のほうがやや共存イオンによる干渉を受けにくい傾向が認められた。L-アスコルビン酸はヨウ素による配管の汚染を防止するために加えたもので、20% 溶液 5 ml を加えてもヒ素の定量には全く影響しない。

3.3 大気粉じんの分解抽出法の検討

ヒ素を分析する場合の試料の分解抽出法としては、アルカリ溶融、硫酸-硝酸、硫酸-硝酸-フッ化水素酸などによる方法がよく用いられている¹⁵⁾。一方、大気粉じん中の重金属の分析においては、硝酸-過酸化水素水、硝酸-塩酸、塩酸-過酸化水素水による方法が用いられている¹⁶⁾。環境科学では多成分の分析が必要であり、共通の

分解法が適用できることが望ましい。今回、ビル屋上の外気取入口フィルターから採取した大気粉じんを用いてこれらの分解抽出法を検討した (Table 2)。

Table 2 Comparison of wet digestion methods for ambient particulates

Digestion method	A.F.D. taken (g)	As added (μg)	As found (μg)
HF-HNO ₃ -H ₂ SO ₄	0	0.50	0.48
	0.50	0	16.1
	0.50	15.0	32.0
HNO ₃ -H ₂ SO ₄	0	0.50	0.49
	0.50	0	16.5
	0.50	15.0	31.8
HNO ₃ -H ₂ O ₂	0	0.50	0.48
	0.50	0	16.8
	0.50	15.0	31.3
H ₂ SO ₄ -H ₂ O ₂	0	0.50	0.52
	0.50	0	16.3
	0.50	15.0	32.0
HCl-HNO ₃	0	0.50	0.38
	0.50	0	15.3
	0.50	15.0	28.9
HCl-H ₂ O ₂	0	0.50	0.25
	0.50	0	14.5
	0.50	15.0	25.4

A.F.D.: Air filter dust

硫酸-硝酸-フッ化水素酸, 硫酸-硝酸, 硝酸-過酸化水素水あるいは硝酸による方法は, 標準溶液, 粉じんからの抽出液, 一定量のヒ素を添加した粉じんからの抽出液のいずれもがそれぞれ±5% 以内の誤差で一致した値を示した。しかし, 硝酸-塩酸及び塩酸-過酸化水素水による方法は, 前者の方法と比べ低い値となった。これはヒ素が塩化物として揮散したためと考えられる。以上の結果から, ヒ素分析に当たっては大気粉じん中の鉄, マンガン, 銅, 亜鉛などを分析する場合の標準的前処理法とされている硝酸-過酸化水素水による方法を用いることとした。

3.4 大気粉じんの分析結果

ハイボリウム・エア・サンプラーを用いてヒ素含量の少ない石英繊維ろ紙 (Gelman No. 66100)¹⁷⁾ 上に捕集した大気粉じんの分析結果を Table 3 に示した。

抽出液に一定量のヒ素を添加した場合の添加量と回収量の関係は STHB を溶液として用いた場合も, 錠剤として用いた場合も ±10% 以内の誤差でよく一致した。

4 結 語

ヨウ化カリウムと STHB を用いるアルシン発生-加熱石英セル原子吸光法が, 大気粉じん中の (0.05~0.3) μg のヒ素の高感度定量法として適用できること, 又大気粉じん中のヒ素は硝酸-過酸化水素水で加熱することによって定量的に抽出できることが分かった。なお, 本法において, ヒ素の数万倍の鉄(III), 亜鉛(II), 銅(II)

Table 3 Analytical results of As in ambient particulates

Sample	As added (μg)	As found (μg)	
		Solution	Tablet
R-1	0	0.078 (54.2)	0.080 (55.6)
	0.050	0.130	0.125
	0.100	0.175	0.174
R-2	0	0.070 (31.5)	0.073 (32.8)
	0.050	0.122	0.120
	0.100	0.167	0.169
U-1	0	0.075 (70.2)	0.072 (67.3)
	0.050	0.127	0.120
	0.100	0.172	0.172
P-1	0	0.085 (79.2)	0.085 (79.0)
	0.050	0.140	0.128
	0.100	0.185	0.177
P-2	0	0.095 (109)	0.089 (102)
	0.050	0.142	0.141
	0.100	0.192	0.189
I-1	0	0.110 (106)	0.108 (104)
	0.050	0.162	0.162
	0.100	0.220	0.199
I-2	0	0.076 (80.2)	0.080 (84.4)
	0.050	0.130	0.121
	0.100	0.172	0.175

R: Rural area; U: Urban area; P: Petroleum industrial area; I: Iron and steel industrial area; () As content in ambient particulates, ppm

などは全く妨害しない。加熱石英セル原子化法を用いることにより水素炎法の約 10 倍の感度が得られた。

文 献

- 1) D. J. von Lehmdem, R. H. Jungers, R. E. Lee: *Anal. Chem.*, **46**, 239 (1974).
- 2) 山本勇麓, 熊丸尚宏, 林 康久, 鎌田俊彦: 分化, **22**, 876 (1973).
- 3) 鎌田俊彦, 奥田久徳, 熊丸尚宏, 山本勇麓: 衛生化学, **19**, 314 (1973).
- 4) Y. Yamamoto, T. Kumamaru, Y. Hayashi, T. Kamada: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 2604 (1973).
- 5) J. C. Van Loon, E. J. Brooker: *Anal. Lett.*, **7**, 505 (1974).
- 6) Y. Yamamoto, T. Kumamaru: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **281**, 353 (1976).
- 7) 中島 進: 分化, **28**, 561 (1979).
- 8) Y. Yamamoto, T. Kumamaru: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **282**, 139 (1976).
- 9) 山本勇麓, 熊丸尚宏, 江戸哲夫, 竹本淳司: 分化, **25**, 770 (1976).
- 10) 山重 隆, 大本幸達, 重富康正: 分化, **27**, 607 (1978).
- 11) 山重 隆, 重富康正: 日化, **1978**, 972.
- 12) J. R. Knechtel, J. L. Fraser: *Analyst* (London), **103**, 104 (1978).
- 13) P. D. Goulden, P. Brooksbank: *Anal. Chem.*, **46**, 1431 (1974).
- 14) D. D. Siemer: *Anal. Lett.*, **8**, 323 (1975).
- 15) 平野四蔵: “無機応用比色分析”, 1 巻, p. 135 (1973), (共立出版).
- 16) 環境庁大気保全局: 大気汚染物質測定法指針, (I), p. 4 (1979), (環境庁).
- 17) 山重 隆, 大本幸達: 公害と対策, **16**, 751 (1980).

A sensitive method for determination of arsenic in ambient particulates utilizing arsine generation followed by heated quartz cell atomic absorption spectrophotometry. Takashi YAMASHIGE*, Manabu YAMAMOTO and Yuroku YAMAMOTO** (*Hiroshima Prefectural Research Center for Environmental Science, 1-6-29, Minami-machi, Minami-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima; **Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University, 1-1-89, Higashisenda-machi, Naka-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima)

A quite sensitive method for determination of arsenic in ambient particulates was described which utilized arsine generation with a sodium borohydride reduction followed by heated quartz cell atomic absorption spectrophotometry. Several wet digestion methods were also examined for the extraction of arsenic from ambient particulates, and it was concluded that digestion with $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ was the most satisfactory. The procedure is as follows. A given amount of particulates sample was gently heated in concentrated nitric acid together with a small amount of hydrogen peroxide

on a hot plate. After filtering an insoluble residue off, the filtrate was evaporated to dryness and dissolved in 50 ml of 0.5 mol/l hydrochloric acid. Then take 20 ml of the solution containing less than 0.3 μg of arsenic, 3 ml of concentrated hydrochloric acid, 1 ml of 40 % potassium iodide solution and 1 ml of 20 % L-ascorbic acid solution into a reaction vessel. After displacing air by nitrogen, 2.5 ml of 3 % sodium borohydride solution, or one sodium borohydride tablet was added into the reaction vessel. After 30 s, generated arsine was swept into the heated quartz cell with nitrogen gas. By the present method, (0.05~0.3) μg of arsenic in ambient particulates was determined satisfactorily within an error of 5 %.

(Received Nov. 13, 1980)

Keyword phrases

determination of arsenic in ambient particulates; heated quartz cell atomic absorption spectrophotometry; sodium borohydride solution and tablet.

非イオン性界面活性剤水溶液系におけるテノイル トリフルオロアセトンとトリオクチルホスフィン オキシドを用いるウランの吸光光度定量法

竹田津 富次*®, 合 原 真 , 木元 裕子**

(1981 年 1 月 12 日受理)

UO_2^{2+} -テノイルトリフルオロアセトン (TTA)-トリオクチルホスフィンオキシド (TOPO) 混合錯体は非イオン性界面活性剤 (ノナオキシエチレンドデシルエーテル) 水溶液に可溶化され、376 nm に極大吸収を持つ吸収スペクトルを与える。この水溶液は pH 3.4~4.8 で一定の吸光度を示し、 UO_2^{2+} として 0~16 $\mu\text{g ml}^{-1}$ の濃度範囲でベールの法則が成立する。モル吸光係数は $2.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ である。EDTA をマスキング剤として用いることにより、トリウム、ジルコニウム、鉄など多くのイオンの妨害を除去できる。

1 緒 言

先にユウロビウム、サマリウムの TTA-TOPO 混合錯体及び鉄(III)の TTA 錯体を非イオン性界面活性剤により可溶化した水溶液系を用いて、それぞれ、けい光

光度法¹⁾、分光光度法²⁾によりこれらの金属イオンを定量する方法を報告した。これらの方法では、溶媒抽出法^{3,4)}に比べて、TTA の使用量が少量で済むため、前者では紫外外部領域における励起光に対する吸収が小さく強いけい光強度が得られ、後者では紫外部の吸収極大の測定が可能になることから、いずれも定量感度を大幅に増大させることができた。

本報では UO_2^{2+} -TTA-TOPO 混合錯体を非イオン

* 九州大学教養部：福岡県福岡市中央区六本松 4-2-1

** 福岡女子大学家政学部：福岡県福岡市東区香住ヶ丘 1-1