〔衛生化学〕
EISEI KAGAKU
24 (5) 265—269 (1978)

亜鉛カラム法を用いた水中の ppb レベルひ素の原子吸光分析¹⁾

深町和美, 徳永隆司

福岡県衛生公害センター²⁾

Determination of ppb Level of Arsenic in Water by Atomic Absorption Spectrometry using Zinc Column Method¹⁾

KAZUMI FUKAMACHI and TAKASHI TOKUNAGA

Fukuoka Environmental Research Center²⁾

(Received June 15, 1978)

An improved determination system for arsenic was developed by using the apparatus of the hydride generator. The optimum concentration of reducing agents was 4—8 N hydrochloric acid, 0.1—0.5 % potassium iodide, and 0.015—0.3 % stannous chloride. Evolution of arsine was quantitative in the range of 40—75° of the zinc column. Sensitivity of this method for 1 % absorption was evaluated to be 0.8 ppb of arsenic and a calibration curve obtained was linear up to 2.0 μg of As/50 ml. Coefficients of variation in the determination of 0.6 and 1.5 μg of As/50 ml were 3.9 % and 2.35 %, respectively, in the runs. The recovery of arsenic added to hot-spring, river, and sea water was 93—100 %, with a relative standard deviation of 2.35 %. Presence of most metal ions in the sample did not interfere in the determination of arsenic by this method, while selenium (IV), even at concentrations as low as an amount equal to arsenic, interfered in the determination of arsenic.

Keywords—arsenic ; arsine ; atomic absorption spectrometry ; zinc column method ; determination of As-ppb level

緒 言

ひ素に対する感度のよい分析線が 200 nm 以下にあるため, 大気, フレームなどにその共鳴線の吸収が大であり, 空気-アセチレンフレームを用いる原子吸光法では微量ひ素の測定は困難である. このため, 種々の改良を加えた高感度分析法が報告されている.

そのうちで, ひ素を発生期の水素で還元して得られるアルシンをアルゴン-水素フレームに導入して, ひ素を分析するアルシン-原子吸光法があるが, この方法には

(1) アルシン発生びんを用いる Holak らの方法³⁾ やその改良法⁴⁾ 及び (2) 亜鉛カラムを用いる菅野らの方法⁵⁾ などが報告されている. 著者らは, これらを追試した結果 (1) の方法は, かなりの高感度であるが, 還元フラスコ中の試料液に還元剤を投入して, ひ化水素を発生させる際に若干ひ化水素のもれがあり, そのため精度に問題があった. また, (2) の方法は試料液の注入方法によって反応カラムの温度の変動が大きく, このため精度及び感度に変化するなどの欠点が認められた.

1) 日本化学会, 日本分析化学会, 中国四国・九州支部合同大会で発表, 松山, 1976年10月.

2) Location : Dazaifu-machi, Chikushi-gun, Fukuoka (福岡県筑紫郡太宰府町大字向佐野).

3) W. Holak, *Anal. Chem.*, 41, 1712 (1969).

4) a) D. C. Manning, *Atomic Absorption Newsletter*, 10, 123 (1971); b) 鎌田俊彦, 奥田久徳, 熊丸尚宏, 山本勇麓, *衛生化学*, 19, 314 (1973); c) 江波戸舉秀, 天川映子, 山野辺秀夫, 鈴木助治, 戸谷哲也, *食衛誌*, 15, 469 (1974); d) J. Aggett, A. C. Aspell, *Analyst*, 101, 341 (1976).

5) 黒川道子, 金子幹宏, 西山信一, 福井昭三, 菅野三郎, *衛生化学*, 21, 77 (1975).

一方、最近、化学炎を用いない無炎原子吸光法の研究が盛んであり、ひ素をはじめ、種々の元素に対して高感度分析法が多数報告されている。⁶⁾ この方法は、高感度ではあるが分析操作に熟練を必要とし、さらに共存イオン及び塩などの妨害も多く、精度にも難点がある。また、多数の検体を短時間内に分析する場合には適していない。

著者らは、亜鉛カラム法により、微量ひ素を高精度で分析することを目的として、亜鉛カラムの反応器を考案自作し、これを用いたアルシン-原子吸光法の条件を種々検討した。その結果、精度、感度、実際試料への適用などに満足する結果を得たので報告する。

実験の部

1. 装置 原子吸光装置は島津製作所製ダブルビームデジタル原子吸光光度計 AA-650型を使用し、光源には浜松テレビ製ひ素ホロカソードランプを用いた。バーナーは 10 cm スリットバーナーを用い、アルゴン-水素フレイムを使用した。

アルシン発生装置は Fig. 1 のような反応カラム (20 × 200 mm のガラス製カラム) を用い、Fig. 1 のように連結して使用した。

2. 試薬 ひ素 (III) 標準溶液 (100 $\mu\text{g As/ml}$) は三酸化ひ素 (As_2O_3) 0.132 g を 5 N 水酸化ナトリウム溶液 5.0 ml に溶かし、純水 400 ml を加え、硫酸 (1+9) で中和したのち、硫酸 (1+9) 10 ml を加え、純水で 1000 ml とした。

塩酸は半井化学製のひ素分析用塩酸 (30%) を用いた。

塩化第一スズ溶液 (15 w/v %) は和光純薬製有害金属分析用塩化第一スズ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 17.8 g を塩酸 100 ml に溶解したものを用いた。

ヨウ化カリウム溶液 (25 w/v %) はヨウ化カリウム 25 g を純水 100 ml に溶解して調製した。

その他の試薬は市販特級品をそのまま使用した。

3. 定量操作 ひ素 2.0 μg 以下を含む検水を 50 ml メスフラスコにとり、塩酸 21.3 ml、ヨウ化カリウム溶液及び塩化第一スズ溶液を各々 1.0 ml 加え、純水で 50.0 ml とし、原子吸光分析用試料に供する。Fig. 1 の反応カラムの四方コックを by-pass にしてこの試料液 2.0 ml を注射器を用いて注入する。発生するアルシンを直ちに四方コックを sweep にして、アルゴン気流によりアルゴン-水素フレイムに導入し、ひ素の吸光度を測定する。測定後は四方コックを by-pass にしたのち、三方コックを開いて廃液をすてる。別に、ひ素を含まな

Fig. 1. Diagram of Apparatus Used for Arsine Generation

(A) : condenser.

(B) : arsine generator.

い試薬ブランクについて同様に吸光度を測定し、この吸光度の差から検体中のひ素量を求める。原子吸光の測定条件は次のとおりである。分析線波長: 1937 Å, スリット幅: 9 Å, ランプ電流: 8 mA, アルゴン流量: 全量—9 l/min (1.5 kg/cm²), キャリヤー流量—3 l/min, バーナー高さ: 1.0 mm, 水素流量: 7 l/min (0.4 kg/cm²)。

結果及び考察

1. アルシン発生条件

実験の部 3. の操作に従ってアルシンを発生させる際の酸濃度、還元剤 (ヨウ化カリウムと塩化第一スズ) 濃度及び反応カラム温度などの影響を検討した。

酸濃度 ヨウ化カリウム濃度 0.5 % 及び塩化第一スズ濃度 0.3 % 共存下において、塩酸濃度を 0.5—8.0 N の範囲で変化させた場合の吸光度の変化を調べた。Fig. 2 に示すように、4—8 N の範囲において一定吸光度が得られた。

なお、塩酸の代りに硫酸を用いた場合には、吸光度が塩酸の場合の半分に減少し、これは鎌田ら^{4b)}の結果と異なっている。

6) 安田誠二, 垣山仁夫, 分析化学, **23**, 620 (1974); 鎌田俊彦, 熊丸尚宏, 山本勇龍, *ibid.*, **24**, 89 (1975).

Fig. 2. Effect of Acidity on the Reduction of Arsenic

Arsenic : 1.0 $\mu\text{g}/50\text{ ml}$; KI : 0.5 % ; SnCl_2 : 0.3 %.

Fig. 3. Effect of Stannous Chloride Concentration on the Reduction of Arsenic

Arsenic : 1.5 $\mu\text{g}/50\text{ ml}$; KI : 0.5 % ; HCl : 5 N.

ヨウ化カリウム濃度及び塩化第一スズ濃度 アルシン発生に際して、還元剤であるヨウ化カリウム及び塩化第一スズの添加がアルシンの発生を助けることが知られている。そこで、ヨウ化カリウム濃度及び塩化第一スズ濃度と吸光度との関係をヨウ化カリウム濃度 0—0.5 %、塩化第一スズ濃度 0—0.3 % の範囲でそれぞれ検討した。その結果は Fig. 3, 4 に示す。Fig. 4 から明らかなようにヨウ化カリウムの場合、その添加効果は小さいが 0.1—0.5 % の範囲で、また、塩化第一スズの場合 (Fig. 3) 0.015—0.3 % の範囲で、それぞれ一定の吸光度が得られた。上述のようにヨウ化カリウムの添加効果は小さいが、共存イオンの妨害はヨウ化カリウムを添加した方が小さい傾向にあった。

反応カラム温度 水素発生の反応条件がアルシン発生率に関係すると考えられるので、その反応条件の一つである温度の影響を反応カラム温度と吸光度との関係で

Fig. 4. Effect of Potassium Iodide Concentration on the Reduction of Arsenic

Arsenic : 1.5 $\mu\text{g}/50\text{ ml}$; SnCl_2 : 0.3 % ; HCl : 5 N.

Fig. 5. Effect of Temperature of Zinc-column Arsine Generator on the Reduction of Arsenic

Arsenic : 1.5 $\mu\text{g}/50\text{ ml}$; KI : 0.5 % ; SnCl_2 : 0.3 % ; HCl : 5 N.

検討した。反応カラム温度を 10—75° の範囲で変化させた場合の吸光度の変化を Fig. 5 に示す。Fig. 5 から明らかなように反応カラム温度 40—75° の範囲ではほぼ一定の吸光度値が得られた。

なお、反応カラムに酸性試料液を注入すると反応熱によって 40° 以上のカラム温度が得られるので、本報では特別に反応カラム温度を制御する必要はなかった。

一方、菅野ら⁵⁾ の反応カラム方式では、絶えずカラム内をキャリアガスが流れているため、試料液注入時間の間隔によってカラム温度の変化が大きく、一定温度が得難い傾向にあった。そのことが試料液注入方法によって測定値にばらつきが生じる原因の一つであると考えられる。

2. 検量線

以上の条件の検討結果から標準操作を実験の部 3. の

Fig. 6. Absorption Signal vs. Concentration of Arsenic

KI: 0.5%; SnCl₂: 0.3%; HCl: 5N.

ように定めた。標準操作に従って、検量線を作成した結果、Fig. 6 に示すようにひ素 2.0 μg 以下で原点を通る良好な直線関係が得られた。

本法の感度は 1% 吸収で示すと 0.1 μg As/50 ml であった。分析精度を 0.6 μg As/50 ml 及び 1.5 μg As/50 ml の試料溶液について、10 回の繰返し試験を行なって求めたところ、相対標準偏差はそれぞれ 3.9% 及び 2.35% であった。

0.2 μg As/50 ml 溶液の反応カラムへの注入量を 1.0—5.0 ml の範囲で変化させた場合の注入量と吸光度との関係を調べた。その結果、この注入量範囲では、原点を通る直線関係が得られるので、試料注入量は 1.0—5.0 ml の範囲で変化させることが可能である。

3. 共存イオンの影響

ひ素を 1.5 μg 含む溶液に河川水、海水及び種々の排水中に含まれると思われる陽イオンあるいは陰イオンの塩を添加し、定量操作に従ってその影響を検討した。その結果を Table I に示す。大部分の陽イオンはひ素に対して 10⁴ 倍程度共存してもほとんど影響しない。しかし、セレン (IV) の影響は大きい。

4. 実際試料の分析結果及び添加回収率

TABLE I. Effect of Diverse Ions

As: 1.5 μg

Diverse ions	Added amount (mg)	Error (%)
NaCl	1500	0.0
K ⁺	15	+3.2
Mn (VII)	15	-3.2
Fe ²⁺	15	-3.2
Co ²⁺	1	0.0
Mo (VI)	15	-3.2
Ag ⁺	1	0.0
Cd ²⁺	1	+2.7
Sb ³⁺	7.5	+0.3
Hg ²⁺	7.5	0.0
Pb ²⁺	15	-0.9
NO ₂ ⁻	15	-3.5
NO ₃ ⁻	15	-0.9
PO ₄ ³⁻	15	-2.3
S ²⁻	0.5	0.0
SO ₄ ²⁻	75	0.0
Se (IV)	1 μg	+1.6

Followings are tolerable 15 μg: Cu²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cr (VI), Cr³⁺, Al³⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻, ClO₄⁻.

都市地区を流れる河川の河川水とその河口海域の海水ならびに温泉水について、本法による分析値と標準添加法による回収実験の結果を Table II に示す。本報で用いた試料溶液に 1.5 μg のひ素をそれぞれ添加して得た標準添加法の回収率の範囲は 93—100% であり、その時の標準偏差は 2.35% であった。これは JIS-K-0102 の DDTC-Ag 法に比べて回収率の変動は小さい。

結 語

アルシン発生用亜鉛反応カラムを考案自作し、このカラムを用いたアルシン-原子吸光法による微量ひ素の高精度分析法を確立した。

その分析条件は、酸濃度: 5N 塩酸, ヨウ化カリウム

TABLE II. Analytical Results of Water and Recovery of Added Arsenic

Sample		As found (μg/50 ml)	As added (μg)	As found (μg/50 ml)	Recovery (%)
River water	1	0.00	1.50	1.45	96.7
	2	0.00	1.50	1.49	99.3
	3	0.00	1.50	1.46	97.3
Sea water	1	0.00	1.50	1.45	96.7
	2	0.00	1.50	1.43	95.3
	3	0.15	1.50	1.54	92.7
Hot-spring water	1	0.20	1.50	1.62	94.7
	2	1.92	1.50	3.36	96.0
	3	0.00	1.50	1.49	99.3

濃度：0.5%，塩化第一スズ濃度：0.3%，反応カラム温度：40°以上（これは特別に外部から加熱する必要はない），試料液のカラム注入量：1.0—5.0 ml（最適量は2.0 ml 程度）などである。

分析感度は1%吸収で表わすと0.8 ng As/ml (5.0 ml 注入の場合) であり，精度は相対標準偏差で示すと0.6 $\mu\text{g}/50\text{ ml}$ 及び1.5 $\mu\text{g}/50\text{ ml}$ 溶液に対して，それぞれ3.9%及び2.35%であった。

河川水，海水及び温泉水に対し，本法を適用して得た

ヒ素の分析値及び標準添加法の回収率などにおいても満足する結果が得られた。

謝辞 有益な御意見及び校閲を賜った九州大学工学部工業分析化学教室 石橋信彦教授に厚くお礼申し上げます。また，激励をいただいた当衛生公害センター 猿田南海雄所長，高橋克己副所長，木藤寿正部長並びに森本昌宏課長に感謝します。