講座

わかり易い公害分析・計測の実際(2)

第2講 ひ素

田中 孝*・日色和夫**

1. はじめに

ひ素は毒性が強いため古くからその存在が知られており、有害物質として公害対策基本法による環境基準では0.05 ppm以下に、水質汚濁防止法による排出基準では0.5 ppm以下に定められている。さらに上乗せ規程を設け、きびしく規制している地方自治体もある。このため微量ひ素の分析の必要性も大きい。

微量ひ素の分析法には古くからモリブデン青一吸光度法があり、最近までは用、排水の公定分析法に定められていた。グッツアイト法も古くからある検出、半定量一比色分析法である。公定分析法として、ジェチルジチオカルバミン酸(DDTCと略す)銀一吸光度法、原子吸光法があり、いずれもグッツアイト法と同様ひ素を水素化ひ素に還元し、分離、定量する方法である。その他ポーラログラフ法などがあり、又最近高周波プラズマ発光分析法やイオンクロマトグラフ法についても種々検討されている。本講ではDDTC銀一吸光度法¹⁾、原子吸光法^{1~3)}を中心として述べる。

2. 試料の前処理、分解

ひ素化合物には低温で飛散するものがあり、試料の前処理、分解に際しては、加熱などによりひ素が損失しないように注意が必要である。ひ素には3価(三酸化ひ素など)と5価(五酸化ひ素など)があり、ひ素(Ⅲ)のハロゲン化物は特に沸点が低く(三塩化ひ素: 130℃, 三臭化ひ素: 221℃)、ひ素の蒸留分離、除去に用いられている。ひ素(Ⅲ)にくらべてひ素(Ⅴ)の化合物は沸点が高いため、試料の加熱に際しては硝酸などの酸化剤を過剰に添加しておくことが必要である。ごく微量(50~250 ng)のひ素(Ⅲ)をピーカー中にとり、硝酸を加えて150℃で3時間加熱した場合、約20%のひ素が飛散し、試料が乾固すると飛散はさらに大きくなる。硝酸と硫酸を加えた場合の回収率は86%で

あり、これにフッ化水素酸が加わると回収率は低くなる(24~51%)。この場合でもさらに酸化剤として過マンガン酸カリウムを添加すると、ひ素の95%が回収された⁴⁾。

試料溶液の加熱操作は損失を防ぐために酸化剤の共存で行うことが必要であるが、水素化ひ素を発生させる操作では酸化剤が妨害する。図-1に有機物の分解、

図-1 ひ素の定量方法

* 大阪工業技術試験所 第5部 主任研究官 Takashi TANAKA

** 全 環境計測研究室長 Kazuo HIIRO

定量操作を示したが、有機物の分解操作で、加熱、硫酸白煙処理を2回繰り返している。これは最初の白煙処理で大部分の硝酸を除去し、冷却後ピーカー壁についた硝酸を水で洗い落とし、再度硫酸白煙を出すことにより硝酸を完全に除くためである。

3. 濃縮、分離

試料水中のひ素濃度が低いとき、定量を妨害する共存物質が多いときは濃縮、分離操作が必要である。その方法には水酸化鉄(Ⅲ)共沈法、水素化ひ素を吸収液で捕集する方法、溶媒抽出などがよく利用されている。そのほか蒸発して濃縮する方法、三塩化ひ素の蒸留、還元して金属ひ素を析出させる方法などがある。

最も簡単な濃縮法は加熱、蒸発する方法であるが、試料水が多いときは長時間を要し、ひ素と同時に共存物質も濃縮され、定量を妨害することが考えられる。又前述のように、ひ素化合物には低温で飛散するものがあるので、あまり高温で加熱しないような注意が必要である。

鉄(Ⅲ)はアルカリ性で水酸化物として沈澱するが、このときひ素も同時に沈澱する。しかし試料水中にシリカが多い場合、アルカリ性が強いとひ素の回収が不完全となる恐れがある。試料水に鉄(Ⅲ)とメタクレゾールパープル(pH指示薬)を加えアンモニア水で中和する場合、アンモニア水の添加は溶液が紫色になる(pH約9)程度にとどめ、あまり過剰に添加しない。得られた水酸化鉄の沈澱は温硫酸と塩酸に溶解し、水素化ひ素発生びんに移す。

ひ素(Ⅲ)を還元して水素化ひ素を発生させ、発生したガスを吸収液中に通じてひ素を捕集する方法も有効な分離、濃縮の手段であり、従来は公定分析法に採用されていた。水素化ひ素の発生は、普通は試料水に酸を加え、次に金属亜鉛を加えて行う。このとき水素が発生し、試料水中にひ素があれば水素化物となり、水素と共に分離される。これをよう素のよう化カリウム溶液と炭酸水素ナトリウムの混合溶液に通じると、水素化ひ素はその溶液中に捕集される。この方法でひ素はほとんどの共存物質から分離されるので、モリブデン青一吸光光度法によるひ素定量の前処理に利用されていた。水素化ひ素の捕集にDDTC銀溶液を用いたのが吸光光度法であり、水素化ひ素発生条件の詳細については定量の項で述べる。

ひ素(V)の酸性溶液にモリブデン酸塩溶液を添加するとひ・モリブデン酸を生成する。次にヒドラジンな

どの還元剤を加えると生成したひ・モリブデン酸は還元され、溶液は青色となり、この色の濃さからひ素(V)を定量することができる。この方法はモリブデン青一吸光光度法といわれている。この反応で生成したひ・モリブデン酸、及びその青色の還元生成物はメチルイソブチルケトンなどの有機溶媒によく抽出される。100mlの試料水を10mlの有機溶媒で抽出すれば、ひ素は10倍に濃縮、分離される。ひ・モリブデン酸を生成するのはひ素(V)であり、ひ素(Ⅲ)は生成しない。この反応を利用してひ素(V)と(Ⅲ)が分離できる。ひ素(V)と同様の反応でリン酸、ケイ酸もリン・モリブデン酸、ケイ・モリブデン酸を生成するが、反応の酸濃度や抽出溶媒をかえることにより分離することができる。ひ・モリブデン酸を抽出した有機相は吸光光度法、原子吸光法、高周波プラズマ発光分析法によるひ素の定量に用いられる。

4. ひ素の定量

微量ひ素の定量は主としてモリブデン青一吸光光度法、DDTC銀一吸光光度法、原子吸光法で行われている。

ひ素標準溶液は三酸化ひ素(As_2O_3)の一定量を精秤し、水酸化ナトリウムに溶解し、純水でうすめ、次に硫酸で微酸性としたのち純水で一定量に希釈する。五酸化ひ素(As_2O_5)は吸湿性であるため、一定量のひ素を正確に採取することが困難である。三酸化ひ素は水にとけないので水酸化ナトリウム溶液に溶解する。このままアルカリ性で放置するとひ素(Ⅲ)は(V)に酸化されるので、微酸性で保存する。

モリブデン青一吸光光度法は濃縮、分離の項で述べたように、ひ・モリブデン酸の還元生成物の青色溶液の吸光度(840nm)、又はそれを抽出した有機溶媒相の吸光度を測定する方法である。

DDTC銀一吸光光度法はひ素を水素化ひ素として発生させ、これをDDTC銀とブルシンのクロロホルム溶液に吸収させて生成した赤紫色溶液の吸光度を測定してひ素を定量する方法である。水素化ひ素がDDTC銀と反応し、ひ素と当量のコロイド状の銀が析出し、この銀が赤紫色を呈するのである。ブルシンは遊離したDDTCと結合するといわれている。定量操作(図-1)は、共存物の少ない試料水はそのまま、有機物などが共存する試料は硫、硝酸分解した試料水、又ひ素濃度の低いものでは水酸化鉄共沈、硫、塩酸に溶解した試料水を水素化ひ素発生びん(図-2)中にとる。

図-2 水素化ひ素発生装置 (一例)

これに塩酸、よう化カリウム溶液及び塩化すず(Ⅱ)溶液を加えて10分間放置する。砂状亜鉛を加えて、予め酢酸鉛溶液に浸したガラスウールを詰めた導管、D D T C銀溶液の一定量を入れた吸収管を直ちに接続し、約1時間水素化ひ素を吸収させる。得られた赤紫色のクロロホルム相の吸光度(510nm)を測定する。

D D T C銀とブルシンのクロロホルム溶液は、従来はブルシンとクロロホルムの代りにピリジンが用いられていたが、ピリジンの悪臭が強いので現在では使われていない。クロロホルムは低沸点(61~62℃)であるので、D D T C銀溶液は密栓し、冷暗所で保存し、又水素化ひ素の吸収操作でクロロホルムが気化し、体積が減るので、クロロホルムを添加して一定量にしたのち吸光度を測定する。一方試料水中に鉄、銅、銀、鉛、クロム、ニッケル、コバルトなどが多いと、水素化ひ素の発生を妨げる。又アンチモンはひ素と同様水素化物を生成し、クロロホルム相を着色させる。水素化ひ素を発生するのはひ素(Ⅲ)である。よう化カリウム及び塩化すず(Ⅱ)の添加はこれら共存イオンの妨害を除き、ひ素(V)を(Ⅲ)に還元し、さらに水素化ひ素の発生を促進する。硫黄化合物には還元して硫化水素を生じるものがあり、これはD D T C銀溶液を着色させる。導管に詰めたガラスウールの酢酸鉛は硫化水素と反応して硫化鉛を生じ、クロロホルム相の着色を防ぐ。試料水中のひ素は砂状亜鉛添加後数分間で大部分が水素化ひ素となるので、導管、吸収管は亜鉛添加後すみやかに接続する必要がある。水素発生反応で液温が高くなり、水素の発生が激しくなると水素化ひ素の捕集が不完全となるので、水素化ひ素発生びんは25℃に冷却する。検量線は0.01mg以下のひ素を含む数種の標準溶液について、同様操作で吸光度を測定し、ひ素濃度と吸光度との関係を作る。検量線の傾きは日に

よって多少異なり、又使用する試薬(D D T C銀など)によっても異なるため、毎日作成するのが安全である。又試薬(亜鉛、酸など)中にひ素を含むものがあるので、無ひ素の試薬を使用し、さらにひ素を含まない純水についても同様に操作して試薬ブランク値を求める。

原子吸光法によるひ素の定量は、カドミウムの場合のように試料溶液を噴霧し、空気-アセチレンフレーム中に直接導入する方法は定量感度が著るしく低い。これはひ素が原子化されにくいこと、又ひ素のスペクトル線の吸収を示す波長が189.0, 193.7, 197.3nmなど遠紫外部にあり、この波長領域ではフレームによる光の吸収が大きい(193.7nmでは約60%吸収する)ためである。アルゴン-水素フレームではこの波長領域でも吸収が少なく(193.7nmで約15%), 又水素化ひ素中のひ素がよく原子化されることが判り、原子吸光法によるひ素の分析が著るしく普及するようになった。

定量操作は水素化ひ素発生びん(図-3)の試料溶液に塩酸、よう化カリウム、塩化すず(Ⅱ)及び塩化鉄(Ⅲ)溶液を加える。15分間放置後装置を接続し、アルゴンガスを通じて装置中の空気をアルゴンで置換する。亜鉛粉末を発生びんに添加、かくはんして水素化ひ素及び水素を発生させる。一定時間(一定圧になるまで)発生した水素化ひ素などを貯留器に捕集する。四方コックを操作し、水素化ひ素及び水素をアルゴン-水素フレーム中に送り、193.7nmの指示値を読む。

この操作で塩化鉄(Ⅲ)を添加し、粉末の亜鉛を用いるのは、いずれも水素化ひ素(水素)の発生を促進するためのもので、1分以内で水素化ひ素が発生し、定量感度がよくなる。亜鉛添加後直ちに水素化ひ素が発

図-3 水素化ひ素発生-原子吸光装置 (一例)

生するので、装置の接続を迅速にしなければひ素の損失が大きい。亜鉛粉末をオブラートに包むか、錠剤（カオリンなど反応と無関係のバインダーと混合、加圧して亜鉛粉末を錠剤にかためる）にすると操作がしやすくなる。

水素化ひ素の発生に、酸と亜鉛の代りにテトラヒドロほう酸ナトリウムが用いられる。これは水溶液として用いてもよいが、水溶液は不安定であるので使用のつど調製する。0.1M水酸化ナトリウム溶液にすると10日余りは安定して使用できる。水素化ひ素発生の際の共存イオンは、亜鉛還元の時より妨害が大きい。よう化カリウムはこの妨害の抑制に有効であるが、塩化すず(Ⅱ)は負の妨害があり、ブランク値も大きい。共存イオンの許容限度を、亜鉛還元、テトラヒドロほう酸ナトリウム還元（よう化カリウム添加と無添加）について表1に示した。

酸と亜鉛を還元剤とした場合、ひ素、アンチモン、セレンが定量できる。一方テトラヒドロほう酸ナトリウムの場合には、その他ゲルマニウム、すず、鉛、ビスマス、テルルが水素化物となり、原子吸光法で定量

表1 原子吸光法における
共存イオンの影響

イオン	許容限界濃度比〔イオン〕/〔ひ素〕		
	Zn/SnCl ₂ /KI還元*	NaBH ₄ 還元	NaBH ₄ KI還元
クロム	NI	100	NI
鉄	"	25	"
コバルト	"	60	"
ニッケル	"	15	120
銅	"	55	NI
銀	"	500	"
カドミウム	"	600	"
水銀	35	NI	NI
鉛	NI	800	"
アンチモン	280	NI	"
ビスマス	NI	30	"
セレン	8	100	"
テルル	NI	10	"
硫化物	250	220	150
フッ素	NI	700	NI
クロム酸	"	0.3	"
過マンガン酸	"	0.2	"

共存許容限度：誤差10%以内、ひ素50ppbに対する共存イオン濃度比で示した。

NI：ひ素（50ppb）の1,000倍で妨害しない。

表以外の多くのイオンは1,000倍、それ以上で妨害しない。

*：窒素-水素フレイム使用

表2 水素化物生成元素の原子吸光法
の検出感度と生成最適酸濃度

元 素	検出感度 ng/ml		水素化物発生 最適酸濃度* M
	溶 液 噴 霧 法	水素化物 発生法	
ひ 素	630	0.8	1～9
アンチモン	60	0.5	1～9
ビスマス	44	0.2	1～9
ゲルマニウム	20	3.8	1～3
す ず	150	0.5	0.1～0.2
鉛	17	0.6	0.1～0.2
セ レ ン	230	1.8	2.5～5
テ ル ル	44	1.5	2.5～3.6

*：テトラヒドロほう酸ナトリウム還元の際の塩酸濃度

できる。これら元素の溶液噴霧法の感度と、水素化物発生法による原子吸光法の感度を表2に示した。又テトラヒドロほう酸ナトリウムによる水素化物の発生は、各元素により最適濃度が異っている。その関係も表2に示した。

水素化物発生法にテトラヒドロほう酸ナトリウムを使った場合、ひ素以外にも多くの水素化物が発生するが、元素に対する選択性のある原子吸光法では他の水素化物の影響がなく、又その生成が速いこともひ素定量の感度向上に好都合である。しかし選択性の少ないDDTC銀-吸光光度法では、水素化ひ素の吸収も不完全となり、テトラヒドロほう酸ナトリウムは使用困難である。

原子吸光法と同様、高周波プラズマ発光分析法においても水素化ひ素をプラズマ中に導入し、そのスペクトル（193.7, 197.2nm）強度を測定してひ素を定量することができる。

引 用 文 献

- 1) JIS K0102-1982. 及び解説.
- 2) Y. Yamamoto, T. Kumamaru: Fresenius' Z. Anal. Chem., **281**, 353 (1976).
- 3) 中原武利：ぶんせき, 1982, 904.
- 4) 柳 勝美, 安部美津子：分析化学, **30**, 209 (1981).