微量ヒ素の原子吸光分析法

(昭和 49 年 8 月 22 日受理)

江波戸 肇秀* 天 川 映 子* 山野辺 秀夫*
鈴木 助 治* 戸 谷 哲 也*

On the Atomic Absorption Determination of Arsenic

Kiyohide EBATO*, Eiko AMAKAWA*, Hideo YAMANOE*,
Sukeji SUZUKI* and Tetsuya TOTANI*

(*Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan Research Laboratory
of Public Health: 3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo)

Analytical optimum condition for the determination of arsenic by introducing arsine into an atomic absorption spectrophotometer system equipped with an argon-hydrogen flame was examined. The optimum concentrations of reagents in the prepared solution were 3~5 *N* hydrochloric acid, 0.5~2.0% potassium iodide and 0.1~1.0% stannous chloride. The addition of 0.8~2.0 g of zinc powder to 20 ml of prepared solution was enough to obtain the highest absorbance of arsenic under 0.5 kg/cm² of arsine gas pressure. The absorbance of arsenic was decreased according to the acidity raised by sulfuric acid residue in prepared solution, but recovered by neutralization with ammonia water. The absorbance was interfered with over 5 µg of Se⁴⁺ and over 500 µg of Sb³⁺ added to the 20 ml of prepared solution containing 1 µg of arsenic.

(Received August 22, 1974)

1. 緒 言

一般に微量のヒ素の定量法としては、比色法と原子吸光法が知られており、これらはいずれも試験溶液中の As⁶⁺ を As³⁺ に還元した後、これを水素と反応させ、発生したアルシンの量を測定する方法である。比色法にはモリブデンブルー法¹⁾、ジエチルジチオカルバミン酸銀法²⁾、およびグートツァイト法³⁾があるが、これらは感度、精度、あるいは再現性などにおいて必ずしも満足できる方法とはいえない。これに対して原子吸光法^{4)~6)}は発生するアルシンを貯留し、一気にアルゴン-水素炎中に導入してその吸光度を測定する方法で、きわめて短時間に測定でき、かつ感度、精度、あるいは再現性においても優れており、操作も簡便である。この原子吸光法に関する従来の方法によると、貯留したアルシンをアルゴン-水素炎中に導入する時期は試験溶液中に亜鉛末を添加してから一定時間後 (60~90秒) としており、発生ガスの圧力を指標としている方法はほとんどない。しかし、アルシンの発生速度は試験溶液中の夾雑物などによって影響を受け、時間を指標とした場合にはアルシンの

発生量に変動のあることは当然予測される。そこで著者らはガス圧を指標とする方法について検討し、さらに亜鉛末の添加法、測定溶液の液量、発生ビン中の空間容積などについても種々検討し、二、三の知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬および装置

2.1.1 試薬 硫酸、硝酸、およびアンモニア水は精密分析用を、その他の試薬は特級を用い、また水はイオン交換樹脂を通した脱イオン水を用いた。

①ヒ素標準原液: 三酸化ヒ素 (As₂O₃) 1.320 g をとり、10 *N* 水酸化ナトリウム溶液約 10 ml に溶かし、水で正確に 1000 ml (1 mg/ml, As として) とし、ヒ素標準原液とする。

②ヒ素標準溶液: ヒ素標準原液 5 ml を正確にとり、フェノールフタレン指示薬数滴を加え、アンモニア水を用いて中和した後、最終液が 3.5 *N* となるように塩酸を加え、さらに水を加えて 100 ml としヒ素標準溶液とする。

③ヒ素測定溶液: ヒ素標準溶液 1 ml を正確にとり、

* 都立衛生研究所: 東京都新宿区百人町 3-24-1

Fig. 1. Diagram of apparatus of arsine generation

A, reaction bottle; B, connector of reaction bottle; C, tank; D, four-way stopcock; E, flow meter; F, magnetic stirrer.

Table 1. Analytical Conditions of Arsenic

Wave length	1937 nm
Lump current	15 mA
Argon flow rate	7.0 L/min
Argon gas pressure	1.5 kg/cm ² G
Hydrogen flow rate	2.5 L/min
Hydrogen gas pressure	0.4 kg/cm ² G
Argon carrier flow rate	5.0 L/min
Generation gas pressure	0.5 kg/cm ² G

Apparatus: Nippon Jarrell-Ash Model AA-780 atomic absorption spectrophotometer equipped with a generation and collection of arsine.

3.5 N 塩酸を用いて正確に 1000 ml とする。この溶液は 20 ml 中にヒ素 1 μ g (As として) を含有する。

④20% ヨウ化カリウム溶液

⑤20% 塩化第一スズ溶液: 塩化第一スズ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 20 g を濃塩酸に溶かし 100 ml とする。

⑥亜鉛末錠剤: バインダーを含有する亜鉛末 (日本ジャーレル-アッシュ製) に水を加えてペースト状とし、ステンレス製の亜鉛錠剤成型器 (直径 8 mm, 厚さ 5 mm) に気泡の入らないように注意して充てんし 100° で乾燥する。

⑦オブラート包装亜鉛末: バインダーを含有しない亜鉛末 (和光純薬(株)製) 1 g をオブラート (国光オブラート(株)製, 直径 9 cm) に包む。

2.1.2 装置 ①原子吸光装置: 日本ジャーレル-アッシュ社製 AA-780 型

②バーナーヘッド: 水冷式 10 cm スリットバーナー。

③光源: ウェスチングハウス社製ヒ素中空陰極ランプ (WL-23606A)

④アルシン発生装置 および 捕集器: 日本ジャーレル-

アッシュ社製 ASD1-A 型 (概略を Fig. 1 に示す)。

2.1.3 測定操作 ヒ素測定溶液 20 ml を内容積 100 ml のアルシン発生ビン (A) にとり, 20% ヨウ化カリウム溶液 1 ml, 塩化第一スズ溶液 0.5 ml を加え, 15 分間放置した後, かくはん子および亜鉛末を加えすばやくアルシン発生器の接続部 (B) に接続し, スターラーでかき混ぜる。

発生したガス圧が 0.5 kg/cm² に達したとき, アルゴンをキャリアーガスとしてアルシンをアルゴン-水素炎に導入し吸光度を測定する。

測定条件は Table 1 に示す。

3. 実験結果および考察

3.1 発生ガスの圧力

著者らは発生したアルシンをアルゴン-水素炎中に導入する場合, 発生ビン内のガス圧を指標とする方法を採用

Fig. 2. Effect of potassium iodide concentration on the reaction of arsenic
—, absorbance; ---, arsine generation time.

Fig. 3. Effect of stannous chloride concentration on the reaction of arsenic
—, absorbance; ---, arsine generation time.

用するに当たり、このときの至適圧力を求めるため次の実験を行った。すなわち、ヒ素測定溶液 20 ml について測定操作の項に従い、試薬を加え、このとき発生するガスの圧力が 0.2 kg/cm^2 に達したとき、アルゴン-水素炎中にアルシンを導入して吸光度を測定した。同様に $0.3 \sim 0.7 \text{ kg/cm}^2$ までそれぞれの圧力時における吸光度を測定したところ、 0.5 kg/cm^2 以上であれば常に一定した吸光度が得られることが認められたため、以後測定時のガス圧は 0.5 kg/cm^2 とした。

3.2 還元剤の添加量

試験溶液中の As^{5+} を As^{3+} に還元する目的で添加するヨウ化カリウムおよび塩化第一スズの量は公定法においては、通常試験溶液に対して約0.02%が用いられている。しかし、今回、検討した原子吸光法では試験溶液は 20 ml であり、アルシン発生時間もきわめて短時間が要求されるため、これら試薬について検討した。そこでヒ素測定溶液 20 ml について、ヨウ化カリウム濃度が 0.25~2.0% となるように添加し、その他の条件は同一とし、アルシンを測定した結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 にみられるとおり、所定のガス圧 (0.5 kg/cm^2) に達するまでの時間はヨウ化カリウムの添加量に関係なくいずれも約21秒を要し、吸光度も 0.5% 以上ではほぼ一定となることが認められたので試験溶液 20 ml に対し、ヨウ化カリウム 1% 濃度に相当する20%ヨウ化カリウム溶液 1 ml を添加することとした。

次に塩化第一スズの添加量については、ヨウ化カリウムの添加量について検討した場合と同様に、ヒ素測定溶液 20 ml について、塩化第一スズが 0.025~1.000% となるように添加し、その他の条件は同一とし、アルシンを測定した結果を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 によると所定のガス圧に達するまでの時間は、塩化第一スズの量の増加に伴って短縮され、0.6% で約20秒となりほぼ一定となる。これに対して吸光度は 0.1% 以上の添加で一定となることが認められたことから、試験溶液 20 ml に対し、塩化第一スズが 0.5% 濃度に相当する20%塩化第一スズ溶液 0.5 ml を加えることとした。

3.3 亜鉛の添加方法および添加量

亜鉛の添加方法は亜鉛末の懸濁液を用いる方法⁹⁾、または錠剤にして反応させる方法が一般に用いられている。しかし前者については亜鉛の一定量の採取が困難であり、また添加後直ちに反応するためアルシンの損失はまぬがれない。

一方、後者の錠剤法もアルシンの損失を防ぐには、すばやい操作が要求され、また非常にしろいため形がくずれやすく、重量が不均一となり、錠剤成型にも熟練を要するなどの問題点がある。そこで著者らは亜鉛末を市販のオブラートに包み、試験溶液に投入したところ、オブラートが自然に溶けるには5秒以上を要するので余裕を

Fig. 4. Effect of amount of added zinc on the reaction of arsenic

—, absorbance; ---, arsine generation time.

もって操作ができ、これをスターラーでかき混ぜれば直ちに溶けて亜鉛末が液中に拡散し、速やかにガスを発生することが認められた。

そこで、亜鉛末錠剤を用いる方法とオブラートによる方法を比較することとし、ヒ素測定溶液 20 ml を用いて、それぞれ10回ずつ定量操作を繰り返したところ、吸光度の平均値は共に0.41であったが、オブラートによる方法では標準偏差0.010、変動係数2.5%であり、錠剤法ではそれぞれ0.014、3.4%を示し、明らかにオブラートによる方法が優れていることが認められたので、以後著者らはこのオブラートによる亜鉛の添加法を採用した。

次に亜鉛の添加量によるガスの発生時間および吸光度の変化について検討した。すなわちヒ素測定溶液 20 ml について測定操作の項の亜鉛添加量を $0.2 \sim 2.0 \text{ g}$ の範囲でそれぞれ添加し、そのほかの条件を同一として、アルシンを測定した結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 によると所定のガス圧に達する時間は亜鉛量の増加とともに短縮され、吸光度は増加するが、 0.8 g 以上であればほぼ一定となる。そこで添加する亜鉛末は 1 g とし、これをオブラートに包んで用いることにした。

3.4 試験溶液中の塩酸含量

次にガスの発生時間に最も密接な関係がある試験溶液の酸性度について検討した。

ヒ素測定溶液 20 ml について、塩酸濃度を $1 \sim 5 \text{ N}$ の範囲で変化させ、そのほかは同一条件として、アルシンの測定を行い、結果を Fig. 5 に示す。

鎌田ら⁴⁾は、塩酸の至適濃度を $1.5 \sim 3 \text{ N}$ としているが、我々の実験条件では塩酸濃度が 3 N 以上であれば一定となり、所定ガス圧に達する時間は約20秒となる。しかし、ここには示していないが、 5 N を越えるとガス

Fig. 5. Effect of concentration of hydrochloric acid on the reaction of arsenic
—, absorbance; ---, arsine generation time.

Fig. 6. Fluctuation in atomic absorbance of arsine by change of volume of prepared solution and space capacity
—○—, 80 ml of space capacity; —●—, 40 ml of space capacity.

の発生が激しくなり、わずか5～6秒で所定ガス圧に達し、吸光度のばらつきが大きくなることが認められた。そこで塩酸濃度を3.5 Nとした。

3.5 測定液の液量と発生ビンの空間容積

測定液の液量の変化と吸光度の関係について検討することとしたが、この場合、液量を増加させることによって発生ビン内の空間が減少することを避けるため、80～130 mlの内容積の異なる6種類の発生ビンを用い、液量に変化しても空間容積が一定となるようにした。そし

てさらに同じ液量でも空間容積の差異の吸光度への影響も考慮して、同一液量において40 mlと80 mlの2種類の空間容積についても検討し、その結果をFig. 6に示す。

ここで言えることは液量の増加に従って吸光度が低下すること、また同じ液量であれば、空間容積の大きい方が吸光度が高いことである。しかし、これらの吸光度のばらつきについてみると、空間容積が等しければ液量の多い方が、また液量が等しければ空間容積の小さい方がばらつきは大きい。

この場合、液量の変化と関係なく添加する試薬量を一定としたが、ヨウ化カリウム量および塩化第一スズ量については前項3.2還元剤の添加量の項において検討し、この程度の液量の変化では吸光度に影響を及ぼさないことが確認されている。しかし液量と亜鉛添加量について

Fig. 7. Calibration curve of arsenic

Fig. 8. Effect of sulfuric acid concentration in prepared solution of 3.5 N hydrochloric acid
—, absorbance; ---, arsine generation time.

は検討していないため、液量の増加に従い、20 ml に対して 1 g の割合で亜鉛量を増加させて測定したところ、いずれの液量でも吸光度がほぼ一定となることが認められた。

このことから実際試料の測定溶液の液量が 20 ml より多い場合には、空間容積を 80 ml に保ち亜鉛量を増加させることにより正しい測定値が得られる。

しかしこの場合、亜鉛量の増加とともにガス発生時期が短縮され、所定のガス圧に短時間で達するため、すばやく操作することが必要である。

3.6 検量線

今回検討した方法によって検量線を作成した。すなわちヒ素標準溶液 0~1.6 μg を含有する液についてそれぞれ定量操作を行い、検量線を求め Fig. 7 に示した。

ここに見られるように、検量線は 1 μg 以下ではよい直線性が認められ、その定量限界は 0.1 μg である。

3.7 妨害物質

一般に試料の前処理として硫酸湿式分解が常用されるが、その際、試料灰化液中に残留する硫酸および過塩素酸、また残存の恐れのある硝酸、あるいは試料中に混在する各種金属類による本定量法への妨害についてそれぞれ検討を行った。

(a) **硫酸**: 通常の湿式分解において、硫酸の残留量は 2~3 ml であることから、ヒ素測定溶液 20 ml に、1.5~3.0 ml の範囲で硫酸量を変化させ、吸光度を測定しその結果を Fig. 8 に示す。

Fig. 8 にみられるとおり、硫酸の添加量の増加とともにガスの発生時間は短縮されるがそれと同時に吸光度が低下することが認められた。このことは硫酸灰化を行った場合には常に障害の起こることを裏付けているため、この硫酸をフェノールフタレンを指示薬としてアンモニア水で中和を行った後、試験溶液が 3.5 N 塩酸となるように調整し、測定したところ吸光度はほぼ回復した。しかし所定のガス圧に達するまでの時間は 2~3 倍に延長することがみられ、当然、この原因として硫酸をアンモニア水で中和する際に生成する硫酸アンモニウムが考えられる。そこでヒ素測定溶液に硫酸アンモニウムを添加し、測定操作を行ったところ、硫酸アンモニウムの濃度の増加に従って、発生時間の延長がみられたが、所定ガス圧に達すれば、無添加の場合の吸光度と一致した。

(b) **硝酸**: 硝酸によるアルシンの発生の障害はすでに認められており、当然のことではあるが、この場合にも 0.2 ml の添加で 10%、0.3 ml で 85% の負の誤差を生じた。

(c) **過塩素酸**: 灰化時における過塩素酸の添加量は 5 ml 程度であることから、5 ml の過塩素酸をヒ素測定溶液 20 ml に添加し、定量操作を行ったところ、ほとん

どその障害は認められなかった。

(d) **各種金属イオンによる妨害**: 各種金属イオンのアルシン発生に及ぼす影響を検討し、その結果は次のとおりである。

Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} イオン各 5000 倍をそれぞれ添加したところ、妨害は認められなかった。しかしながら、 Se^{4+} , Sb^{3+} は妨害することが認められ、なかでも Se^{4+} はヒ素の 5 倍量において妨害し、約 10% の負の誤差を与えた。また Sb^{3+} は約 500 倍においてわずかではあるが妨害することが認められた。

4. 結 論

一定の酸濃度としたヒ素を含有する試験溶液にヨウ化カリウム、塩化第一スズなどの還元剤を加え、さらに亜鉛末を添加してアルシンを発生させ、アルゴン-水素炎に導入してヒ素を測定する原子吸光法について、種々の測定条件を検討した。

1) ガス発生圧力は 0.5 kg/cm^2 以上で一定の吸光度を示し、ヨウ化カリウム、塩化第一スズ、および亜鉛の添加量を試験溶液 20 ml に対し、それぞれ 0.5, 0.1%, および 0.8 g 以上で吸光度は一定値を示すが、これらの試薬量の増加に伴い、ガスの発生時間は短縮されることが認められた。

2) 錠剤とした亜鉛末を添加する方法と比較して、オートブラートに包んで添加する方法は操作が簡便で、変動係数なども良好な結果を示した。

3) 液性について検討したところ、3 N 以上の塩酸濃度で吸光度は一定値を示し、酸度上昇とともにガス発生時間が短縮され、3.5 N を至適濃度とした。また 5 N 以上では反応が急激で吸光度のばらつきが大きくなった。

4) 吸光度に及ぼす液量とアルシン発生ビンとの空間容積の影響を検討した。すなわち空間容積を一定とし、液量を変化させたところ、液量の増加とともに吸光度が減少し、また、同一液量では空間容積が大きくなると吸光度が増加し、またそのバラツキも減少することが認められた。

5) Se^{4+} , Sb^{3+} がアルシン発生に対して障害を与え、特に Se^{4+} はヒ素の 5 倍量の存在で 10% の負の誤差を生じた。

文 献

- 1) 日本分析化学会関東支部編: “公害分析指針, 食品編 1-b” p. 22 (1972) 共立出版。
- 2) 同上, p. 27.
- 3) 同上, p. 16.
- 4) 鎌田俊彦, 奥田久徳, 熊丸尚宏, 山本勇麓: 衛生化学, 19, 314 (1973).
- 5) 山本勇麓, 熊丸尚宏, 林 康久, 鎌田俊彦: 分析化学, 22, 876 (1973).

-
6) Yamamoto, Y., Kumamaru, T., Hayashi, Y.,
Kamada, Y.: Bull. Chem. Soc. Japan, 46 ,
2604 (1973).	8) Dalton, E. F., Malonoski, A. J.: At. Abs.
Newslett., 10 , 92 (1971).
7) Holak, W.: Anal. Chem., 41 , 1712 (1969).	9) Mannig, D. C.: <i>ibid.</i> , 10 , 123 (1091).