

水素化物発生原子吸光法による無機態ヒ素の分別定量の検討

田 籠 久 也*

1. はじめに

自然界におけるヒ素 (As) は、種々の形態で存在していることが知られている。As の存在形態は、無機態と有機態に大別されるが、一般的な水環境における As の存在形態はほとんどが無機態であると考えられる。

水中からの As の除去技術において無機態 As の分別定量は、As の除去効果を知る上で重要であるといえる。As の除去技術には、沈殿法や吸着法、逆浸透法などが用いられており、代替水源のない地域では、飲用井戸水の As を除去処理して用いている例がある¹⁾。As の除去技術は、As (V) に有効である処理法がほとんどであり、As (III) については、その除去は難しいとされている。従って、As の分別定量は除去処理法の検討を行う上で不可欠である。

今回の検討では、一般的な水環境下における As の存在形態である無機態 As について、現在 As の定量で主流となっている連続フロー型の水素化物発生装置を用いて、迅速かつ簡便に分別定量するための検討を行い、いくつかの知見を得たので報告する。

2. 実験

2. 1 試薬及び装置

As (III) 標準溶液：ヒ素標準溶液 (和光純薬) 1000ppm を標準原液として使用した。

As (V) 標準溶液：ヒ酸カリウム (和光純薬) 0.2403g を精製水で溶解し、2M 塩酸溶液 10mL を加えて、精製水で 100mL に定容した (1000ppm)。この溶液を標準原液として使用した。

STB (1w/v%) 溶液：テトラヒドロホウ酸ナト

リウム 10g 及び水酸化ナトリウム 4g を精製水で溶解し、精製水で 1000mL に定容した。

ヨウ化カリウム (50w/v%) 溶液：ヨウ化カリウム 50g を精製水で溶解して 100mL とした。この溶液は、実験の都度調製した。

pH9 緩衝溶液：ホウ酸 1.546g (0.05M) 及び塩化カリウム 1.864g (0.05M) を精製水で溶解し、0.1 M 水酸化ナトリウム 104mL を加えて、精製水で 500mL に定容した。この溶液は、実験の都度調製した。

装置：原子吸光光度計 (Seiko Instruments SAS7500) 及び水素化物発生装置 (Seiko Instruments THG 1200) を用いた。

2. 2 定量の標準操作

水素化物発生装置では、測定溶液とキャリア塩酸溶液及び STB 溶液がペリスタックポンプで吸引されて、ミキシングコイル内で混合される。混合された各溶液は、マニホールド (気液分離管) 内で反応し、アルシン (水素化ヒ素) を生成する。生成したアルシンをキャリアガス (アルゴン) で原子化部へ導入し、加熱吸収石英セルを用いてアセチレン-空気フレーム上でアルシンを分解後、As 原子を生成し、原子吸光スペクトルの測定を行う。

なお、本検討で用いた水素化物発生装置は、連続フロー型である。今回の検討で用いた測定条件を表 1 に示す。

3. 結果と考察

3. 1 T-As [As (III + V)] 分析条件の検討

3. 1. 1 STB 溶液濃度の検討

* (財)九州環境管理協会 分析科学部

表 1 As 測定条件

原子吸光度計 (SAS7500)	水素化物発生装置 (THG1200)
ホロカソードランプ電流値: 10mA	サンプル吸引量: 10mL/min
測定波長: 193.70nm	キャリアガス量: 50mL/min
アセチレンガス流量: 2.6L/min	サンプリング時間: 1min
空気流量: 17L/min	
積分時間: 3s × 3回	

As (V) 標準原液を一定量分取し、ヨウ化カリウム溶液 1mL, 塩酸 3mL を加えて温浴中で加熱後、精製水で 25mL に定容した (KI : 2%, HCl : 5%)。この溶液を測定溶液として、キャリア塩酸 (1M) 溶液と共に水素化物発生装置に導入し、同時に導入する STB 溶液濃度を変化させて (1%, 2.5%, 5%, 7%), As の吸光度を測定した。

測定結果を図 1 に示す。As の吸光度は、STB 溶液濃度 1% で最も高い吸光度を得た。STB 溶液濃度 7% を導入した場合、マニホールド内の反応が激しくなり、アルシンの発生量が安定しなかったため、測定ができなかった。本検討では、マニホールド内の反応の状態、得られた吸光度の大きさを考慮して、1% STB 溶液を用いることとした。

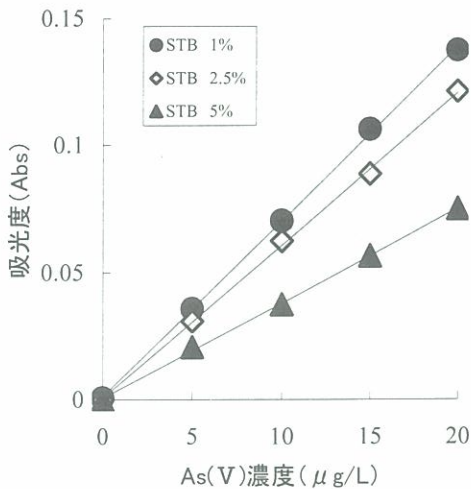


図 1 STB 溶液濃度の影響

3. 1. 2 塩酸濃度の検討

STB 溶液濃度の検討で用いた As (V) 測定溶液を用いて、水素化物発生装置に導入するキャリア塩酸濃度を変化させて、As の吸光度を測定した。その際の STB 溶液濃度は 1% である。

測定結果を図 2 に示す。キャリア塩酸濃度を 0.5 M から 6M まで変化させたところ、酸濃度に伴う吸光度の変化はほとんど認められなかった。

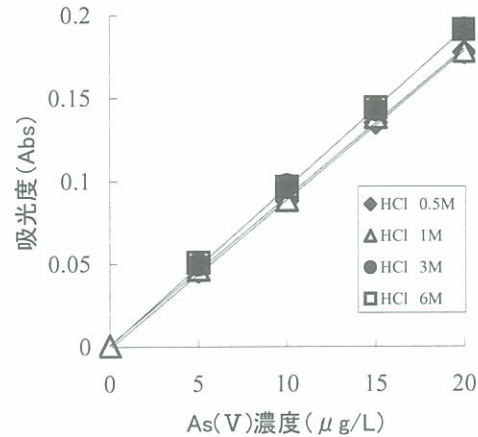


図 2 キャリア塩酸濃度の影響

3. 2 As (III) 分析条件の検討

3. 2. 1 キャリア塩酸溶液の検討

As (III) および As (V) の標準溶液をそれぞれ一定量分取し、精製水で希釈して、濃度 20 μg/L および 50 μg/L の測定溶液を調製した。なお、この溶液は 10w/v% の pH9 緩衝溶液を含む。

測定溶液を水素化物発生装置に導入する際の STB 溶液濃度を 1% とし、キャリア塩酸濃度を 0.05 M から 1M まで変化させて、As (III) のみが還元気化する条件について検討した。

測定結果を図 3 に示す。As 分別定量では、試料溶液が強酸性であれば As (III), As (V) とともに還元気化されるが、弱酸性から中性では As (III) のみが還元気化されることを用いる²⁾。水素化物発生装置導入時のキャリアとして、0.05M と 0.1M 塩酸を用いた場合には、As (III) のみがアルシンを生成する結果を得た。0.3M 以上の塩酸をキャリアとして用いた場合には、As (V) の還元気化が生じるため、As (III) の定量はできない。本検討では、測定感度を考慮して 0.1M 塩酸をキャリアに用いることとした。

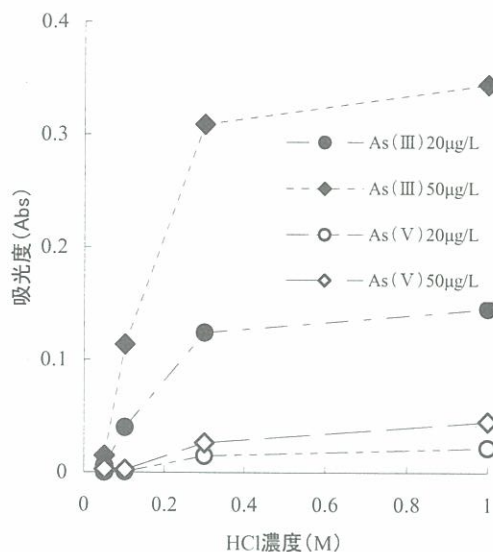


図3 As(III)とAs(V)の分別気化の検討

3.2.2 As(III)測定の実験的安定性

キャリア塩酸濃度0.1Mとして、0、10、20、50、100 μg/LのAs(III)を測定した。測定結果を表2に示す。

濃度-吸光度間の相関係数は0.999以上であった。しかし、10 μg/Lの吸光度はそれ以上の濃度の吸光度に対して相対的に低く、変動係数も大きかった。20 μg/Lの変動係数は9.4%で、50および100 μg/Lでは約5%であった。

これらの結果からAs(III)の定量下限値は20 μg/Lを用いることとした。

表2 As(III)測定における吸光度の安定性

As(III)濃度 (μg/L)	0	10	20	50	100
吸光度の平均(n=3)	0.001	0.013	0.044	0.121	0.233
標準偏差	0.001	0.001	0.004	0.007	0.012
実働係数(%)	-	11.3	9.4	5.6	5.2

表4 環境水の元素濃度およびAs(III)添加回収実験の結果

試料	元素濃度									As(III)回収率(%)*		
	As(III) (μg/L)	T-As (μg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	T-Fe (mg/L)	添加後濃度 20 μg/L	添加後濃度 50 μg/L
地下水	<20	<5	150	1.4	6.7	0.3	130	1	90	0.1	102 ± 3.9	101 ± 4.9
鉍泉水A	<20	<5	84	<0.4	1.3	<0.1	56	5	30	<0.1	106 ± 6.2	93 ± 4.9
鉍泉水B	<20	10	57	<0.4	3.2	0.7	11	8	69	<0.1	107 ± 3.7	92 ± 2.0
鉍泉水C	<20	14	57	<0.4	5.6	0.7	10	8	58	<0.1	96 ± 1.8	89 ± 3.0
鉍泉水D	<20	<5	180	7.7	410	300	6	<1	3600	19	69 ± 3.3	63 ± 1.4

* As(III)回収率はn=3で実施

3.3 As分別定量の条件

本検討で定めたT-As [As(III+V)]およびAs(III)の定量条件を表3に示す。As(V)量は、T-As [As(III+V)]量からAs(III)量を差し引くことで求める。なお、未知試料のAs分別定量では、20mLの試料溶液を分取して表3に示す条件に合わせて試薬を添加し、精製水で25mLに定容したものを測定試料とした。

表3 As分別定量の条件

定量対象	T-As [As(III+V)]	As(III)
キャリアー塩酸濃度(M)	1	0.1
STB濃度(w/v%)	1	1
試料溶液調整	2% KIおよび5% HCl となるように調製	10% pH9緩衝溶液 となるように調製

3.4 実試料への適用

福岡県および山口県で採水した地下水、鉍泉水を用いて、As(III)の添加回収実験およびT-Asの測定を行った。測定結果を表4に示す。

測定に用いた試料は、採水後、0.45 μmメンブランフィルターでろ過したものである。

As(III)の添加濃度(20 μg/L、50 μg/Lに調製)を変えた添加回収実験では、鉍泉水Dを除いた試料は、回収率が90~110%を示し、良好な値であった。鉍泉水DではAs(III)の回収率が69%および63%であり、他の試料より回収率が低くなっている。この原因としてT-Feが考えられる。鉍泉水DにはT-Feが19mg/L含まれており、水素化物発生装置においてT-Fe [Fe(III)]を還元するためにSTBが消費され、アルシン生成を阻害したためと考えられる。

鉍泉水B ($10\mu\text{g/L}$) と鉍泉水C ($14\mu\text{g/L}$) からT-Asを検出したが、As (III) の定量下限値は $20\mu\text{g/L}$ であるため、Asの分別の評価は困難であった。

3. 5 まとめ

本検討で、As (III) のみがアルシンとして生成する条件を確認できた。

今後は以下の点についてさらに検討して、実用的なAs分別定量法を確立したい。

- ① As (III) 測定時に高濃度のAs (V) が正の影響を及ぼす可能性があるのをこれを検討する。
- ② As (III) の定量下限値の改善。
- ③ As (III) 定量におけるT-Feの妨害除去。

参考文献

- 1) 徳永修三：水環境学会誌，20，452 - 454 (1997)
- 2) 辻 治雄，玉利裕三，片桐さやか，山崎賢司，日下 譲：分析化学，40，T97 (1991)

