

### (3) 水素化物連続発生装置によるひ素の分析

久保 順治, 原崎 孝子, 新城 幸紀

#### 1. はじめに

現在, ひ素の分析は, J I S K 0 1 0 2 に基づき原子吸光法により測定を行っている。

この方法は, 試料を前処理して有機物を分解した後, 塩酸酸性で亜鉛末を加えて, 水素化ひ素を発生させ, 一定圧(時間)後フレイムに導入し原子化している(貯圧開放式)。ところがこの方法は, 水素化ひ素の発生状態が一定しない場合があり, 仮に失敗した場合, 最初から操作をやり直す必要がある。

これに対して, 今回 J I S 法にはないが水素の発生操作が簡単な連続フロー式の水素化ひ素発生装置を購入したので, J I S 法との比較検討を行った。

#### 2. 原 理

図1の流路図のように, 試料, 塩酸, 水素化ホウ素ナトリウムの各溶液をポンプでマニホールドへ導入, 混合したのち反応コイルへ送り, 水素化ひ素を発生させる。

この水素化ひ素及び同時に発生した水素, 試薬残液等は, キャリアガス(アルゴン)によって気液セパレータに運ばれる。

このうち気相のみをキャリアガスとともに吸収セルに導入する。

そして, 空気-アセチレンフレイムによって吸収セルを加熱し, 水素化ひ素を分解し原子吸光分析を行う。

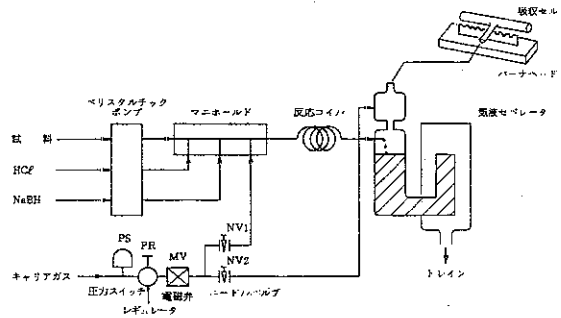


図1 流路図

#### 3. 結果及び考察

##### (1) 検出限界及び再現性の検討

J I S の原子吸光法では, 定量範囲は, 0.1~1.0 $\mu$ g となっている。図2で見ると連続法では, 0.1 $\mu$ g のとき約2倍の吸収ピークがあり, 今回検出限界としては, 0.005 $\mu$ g まで検出できた。

なお, 化学物質調査法に使われる方法で検出限界値, 定量限界値を求めてみると検出限界値は0.01 $\mu$ g, 定量限界値は0.04 $\mu$ g となり

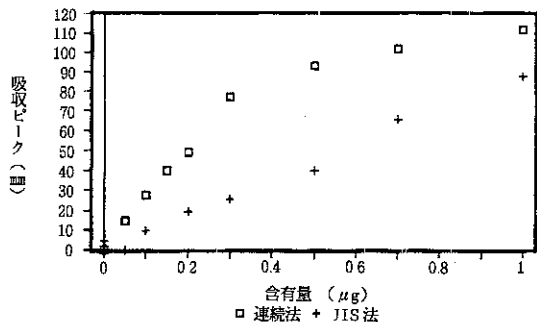


図2 ひ素濃度と吸収ピーク

J I S法より1オーダー下まで定量できた。

しかしながら、定量範囲としては、J I S法が、0.1~1.0 $\mu$ gなのに比べ、連続法は、0.05~0.3 $\mu$ gと直線性の範囲が狭く、かつ低濃度域となっている。このため、実試料では、検量線の範囲内にはいるように試料の調整が必要であった。

再現性については、表1で吸収ピークの標準偏差、変動率を見てみると、両方法ともひ素の含有量が多くなるにつれ偏差値も大きくなる傾向にあるが、連続法は、0.2, 0.3 $\mu$ gでJ I S法に比べ大きくなっている。この原因としては、ポンプ圧送の際、脈流が起こったため吸収ピークが変動しやすくなったものと思われる。しかしながら、全体としては、J I S法と遜色ないと思われる。

## (2) 実試料の結果

表2は、実試料等を測定した結果を比較したものである。

この表を見てみると、各試料の濃度はともJ I S法に比べ連続法が低くなっている。この原因として考えられるのは、水素化ほう素ナトリウムは還元力が非常に強いため、溶液中に共存する他の金属成分まで還元されることがあり、共存する金属成分によってもひ素の発生に影響を与えることが知られている。このため、他の金属を多く含む試料ほど、J I S法に比べ連続法が低くなったのではないかとと思われる。

また再現性について見てみると、各試料とも標準偏差、変動率は、S I D測定の時と比べ大きくなっている。これは、実試料では、共存する他の成分のマトリックス干渉のためS I D測定の時より大きくなったのではないかとと思われる。

また、J I S法が連続法より変動率等が大きくなったのは、反応容器の中での水素発生バラツキが、連続法のポンプの脈流の変動により大きくなったためではないかとと思われる。しかしながら、変動率は10%以内であり、J I Sの中で言われている「繰り返し精度」3~10%以内であり再現性にも問題はないと思われる。

連続法は、水素化ほう素ナトリウムを使用するため、補助還元剤として塩化第一スズ等を必要とせずまた亜鉛を使用しないためひ素の汚染が少なくブランクの吸収ピークはない。検出感度、再現性はJ I S法と比べても遜色はなく、さらに連続フロー式のため操作が簡単である。

表1 吸収ピーク (nm) の平均と標準偏差、変動率

含有量 ( $\mu$ g)	J I S 法				連 続 法			
	測 定 数	平 均	標 準 偏 差	変 動 率 (%)	測 定 数	平 均	標 準 偏 差	変 動 率 (%)
0.0	6	4.3	0.121	2.8	8	0.0	0.0	0.0
0.05	—	—	—	—	8	14.7	0.140	1.0
0.1	9	9.8	0.132	1.3	12	27.4	0.174	0.6
0.15	—	—	—	—	8	40.0	0.313	0.8
0.2	5	19.4	0.114	0.6	9	49.3	0.313	0.6
0.3	3	25.8	0.144	0.6	5	77.1	0.344	0.4
0.5	3	39.8	0.362	0.9	2	93.0	0.354	0.4

表2 実試料での分析結果の比較

	J I S 法				連 続 法			
	分析結果	平 均	標準偏差	変動率(%)	分析結果	平 均	標準偏差	変動率(%)
試料1 (河川水) (mg/ℓ)	0.089	0.097	0.007	7.2	0.085	0.089	0.004	4.5
	0.103				0.090			
	0.098				0.092			
試料2 (底質) (mg/kg)	7.72	7.97	0.250	3.1	6.31	6.38	0.087	1.4
	8.22				6.48			
	7.97				6.36			
試料3 (汚泥) (mg/kg)	4.51	4.96	0.455	9.2	4.73	4.89	0.219	4.5
	4.96				5.80			
	5.42				5.14			

以上から、河川水や工場排水等ひ素濃度が低濃度で大量の検体を測定するルーチン業務に対しては、その操作法からみて有効であると思われる。

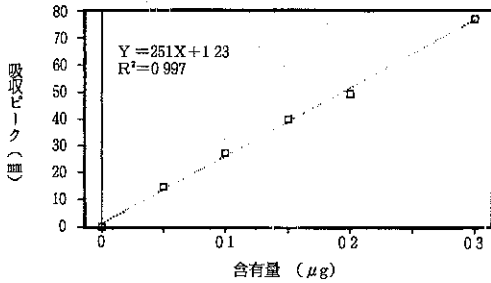


図3 連続法による回帰式

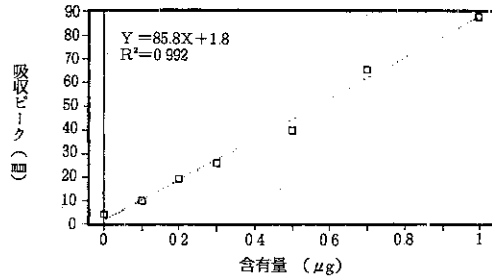
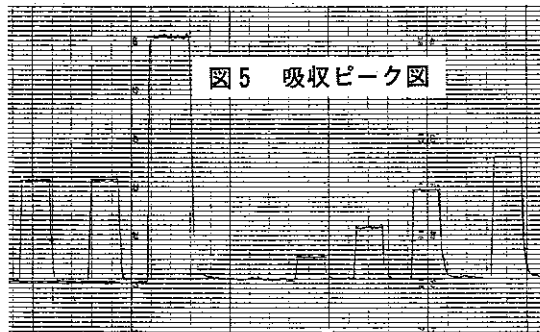


図4 J I S法による回帰式



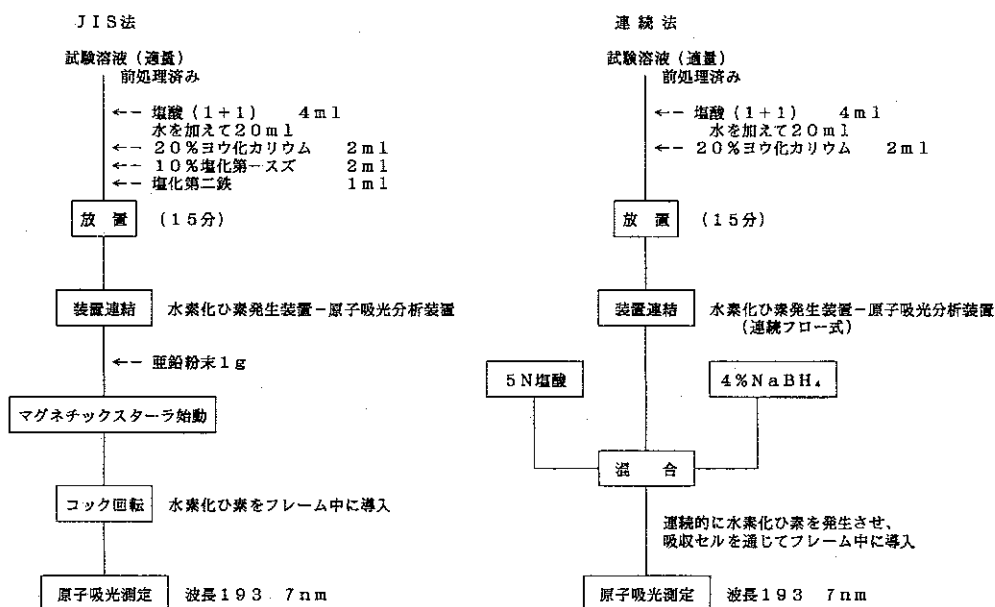


図6 分析フローの比較

水素化物連続発生装置

試料吸引量 : 6ml/min  
 塩酸 // : 2ml/min  
 NaBH<sub>4</sub> // : 2ml/min  
 キャリアーガス : アルゴンガス  
 流量 : 70ml/min

原子吸光光度計

ランプ電流 : 6mA  
 波長 : 193.7nm  
 バーナー高さ : 11mm  
 ガス流量  
 アセチレン : 2ml/min  
 空気 : 10ml/min

図7 測定条件

附記：本研究の概要は、第17回九州衛生公害技術協議会（福岡市、平成3年11月28～29日）において発表した。