

底質中のひ素の分析方法の検討

(ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法による分析の際の問題点)

小林 登茂子¹・松原 英隆¹

Study for Analytical Method of Arsenic in Sediments

(Difficulties of Analysis by Silver Diethyldithiocarbamate Method)

Tomoko KOBAYASHI, Hidetaka MATSUBARA

福岡市においては、河川底質中に含まれるひ素をジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法¹⁾で測定していたが、92年度に水素化ひ素発生装置を購入し、水素化物発生原子吸光法²⁾で測定したところ例年に比べ高い値を示す試料があった。本研究では、ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法と水素化物発生原子吸光法を用いて底質中のひ素を分析した場合の信頼性について検討した。その結果、つぎのことが明らかとなった。

- (1) 有機物等を多く含む試料をジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法で測定すると定量値がかなり低くなった。
- (2) 水素化物発生原子吸光法は妨害を受けにくいことから、底質中のひ素の分析は水素化物発生原子吸光法を用いる必要があると考えられる。

Key Words : ひ素 arsenic, 底質 bottom sediments,
ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法 silver diethyldithiocarbamate method,
水素化物発生原子吸光法 hydride generation-atomic absorption spectrometry

I はじめに

福岡市においては、河川底質中に含まれるひ素を例年ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法で測定したが、92年度に水素化ひ素発生装置を購入し水素化物発生原子吸光法で測定したところ、福岡市の13河川のうち数地点において例年に比べ高い値を示した。それを表1に示す。特に香椎と興徳寺が例年に比べ非常に高い値を示した。そこで香椎と興徳寺についてはジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法でも測定したところ、興徳寺においては測定方法間の差はみられなかったが、香椎においてはジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法で4.1 mg/l、水素化物発生原子吸光法で17 mg/lとかなり大きな差を生じた。

よって、本研究ではこの香椎の底質試料を用いてそれぞれのひ素の分析方法の信頼性について検討した。

表1 福岡市河川底質中のひ素 経年変化 (mg/l)

測定方法 年度 地点	比色法			HFS法
	89	90	91	92
浜田	N. D	2.5	1.9	3.5
御島	N. D	9.5	1.9	5.7
香椎	2.5	3.0	2.6	17
名島	3.2	5.2	2.6	3.2
塔の本	3.3	1.0	1.1	2.5
千鳥	2.6	0.8	0.7	1.5
板付	0.7	0.7	N. D	2.0
那の津	1.7	3.0	1.2	5.3
旧今川	4.2	2.5	2.8	3.1
飛石	N. D	0.5	0.8	1.6
室見	N. D	0.8	0.8	2.1
興徳寺	0.8	0.5	2.0	12
壱岐	2.6	1.4	3.4	3.4

比色法：ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法

HFS法：水素化物発生原子吸光法

1. 福岡市衛生試験所 理化学課

II 実験方法

1. 試薬

硝酸、硫酸、過塩素酸は有害金属測定用、亜鉛末はひ素分析用、プルシンは2水和物硝酸塩試験用、酢酸ブチルは原子吸光分析用を各々用いた。その他の試薬は特級または一級試薬を用いた。

2. 試料の前処理

2.1 底質調査方法による分解法

まず底質の湿試料をビーカーにはかり採り硝酸15ml、硫酸(1+1)15mlを加え、軽く振って試料と酸を混和させた後、熱板上で静かに加熱した。液量が15mlになったら、一旦ビーカーを熱板からおろし、硝酸10mlを加えて再び加熱した。硝酸を添加して、加熱するこの操作を二酸化窒素の褐色のガスが発生しなくなるまで繰り返した。ビーカーを熱板からおろし、硝酸5ml、過塩素酸2~3mlを加えて加熱を続け、過塩素酸及び硫酸の白煙が発生させた後、放冷した。過塩素酸白煙が発生したとき、液に着色(黒褐色や褐色)のある場合は直ちに加熱をやめ、放冷後硝酸10mlを加えて再び加熱する操作を繰り返した。次にビーカーの壁を少量の水で洗い、再び加熱して硫酸の白煙を十分に発生させ液量が約5mlになったら放冷した。この時硝酸が存在すると水素化ひ素の発生が阻害されるので十分に硫酸の白煙を発生させて硝酸を除去した。その後水約50mlを加えて静かに加熱し、不要物が沈澱するのを待ってろ紙5種Bでろ過した。ビーカー中の不溶解物及び洗液を水で洗浄した。ろ液及び洗液を合わせて室温まで冷却し定容し試験溶液とした。この操作を図1に示す。

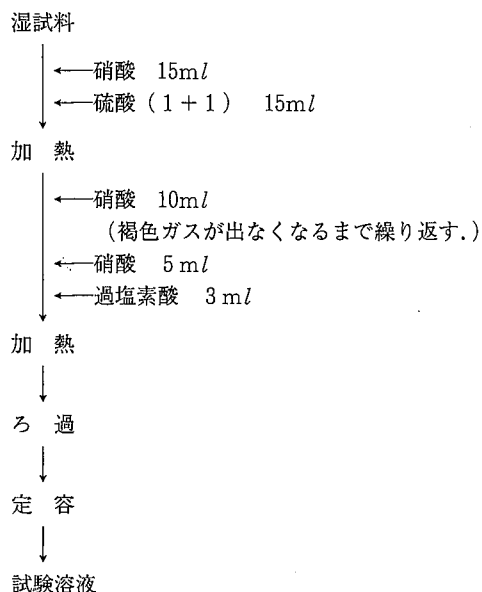


図1 底質調査方法による分解方法

2.2 ケルダール分解法

2.1の底質調査方法と同様の試薬を用い、湿試料をケルダールフラスコに入れ直火で激しく加熱した。

2.3 キレート抽出操作^{3,4)}を併用したケルダール分解法

2.2のケルダール分解法で得た分解溶液に6M塩酸2ml、2%チオ硫酸ナトリウム3mlを加えた後、アンモニア水でpH7.2に調整した20%クエン酸二アンモニウム5ml加え、1N水酸化ナトリウムでpHを3.0~5.5に調整した。その後、キレート剤である5%APDC(図3)5mlを加え、酢酸ブチル5mlで2回抽出を行った。次に酢酸ブチルを留去した後、硝酸2ml、硫酸(1+1)1mlを加え熱板上で加熱しキレート化合物を分解した。この操作を図2に示す。

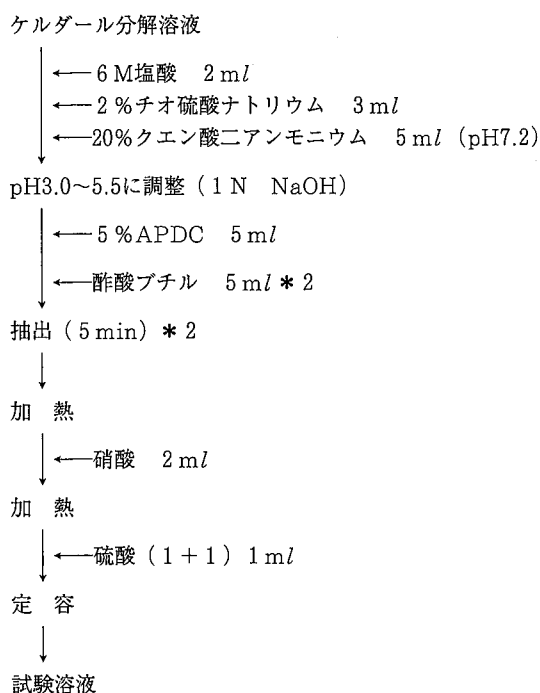


図2 キレート抽出操作法

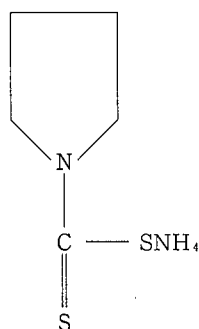


図3 キレート剤

ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム
1-Pyrrolidinecarbodithioic acid ammonium salt
(ammonium pyrrolidinedithiocarbamate APDC)

3. 分析方法

底質の前処理方法としては通常底質調査方法による分解を行っているが、香椎川の底質試料は有機物や硫化物が非常に多い検体であったため妨害物を除去する目的で底質調査方法による分解以外にケルダール分解、キレート抽出を併用したケルダール分解について比較検討した。ここでケルダール分解は底質調査方法よりもっと完全に有機物を分解することを目的とし、キレート抽出は無機陰イオンや無機陽イオンによる妨害を除去することを目的とした。これら3通りの前処理方法を行った試験溶液を各々水素化物発生原子吸光法とジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法で測定した。

3. 1 水素化物発生原子吸光法

試験溶液 20 ml に対し 20% ヨウ化カリウム 4 ml を添加しひ素をすべて3価にした。更に塩酸 (1+1) 4 ml を加え定容し5分間放置した後、水素化ひ素発生装置付原子吸光分析装置で測定した。装置、測定操作(図4)を以下に示す。

装置

原子吸光分析装置：日立製作所，z-8100形
水素化物発生装置：日立製作所，HFS-2形

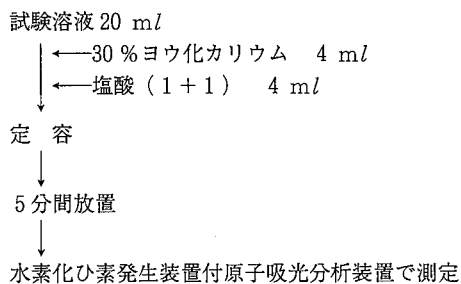


図4 水素化物発生原子吸光法の測定

3. 2 ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法

試験溶液を水素化ひ素発生びんにとり、溶液中にすでに含まれている硫酸との含量が硫酸として約3 mlとなるように硫酸 (1+1) を加えた後、水で約40 mlとした。塩酸 (1+1) 2 ml, 30% ヨウ化カリウム15 ml, および40%塩化第一すず(II)溶液0.5 mlを加えて混ぜ、10分間放置した。水素化ひ素発生びん、導管及びジエチルジチオカルバミン酸銀溶液5 mlを水素化ひ素吸収管を連結した後、水素化ひ素発生びんに亜鉛末5 gを手早く投入した。約1時間放置してジエチルジチオカルバミン酸銀溶液に水素化ひ素を吸収、発色させた。この溶液にクロロホルムを加えて正確に5 mlとした。溶液の一部を吸収セル(10 mm)に移し、クロロホルムを対照として波長510 nmの吸光度を測定した。以上の測定操作を図5に示す。

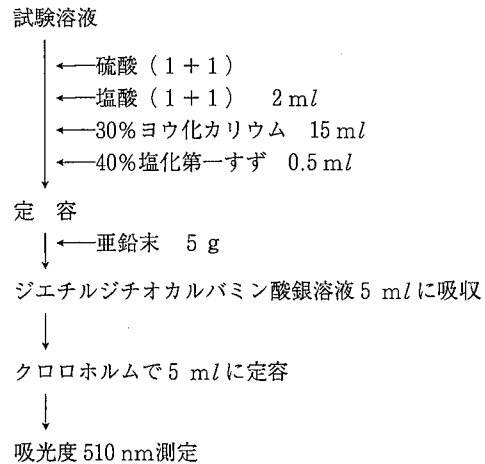


図5 ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法の測定方法

3. 3 検量線の作成

濃度が2.0, 4.0, 8.0 $\mu\text{g}/\text{l}$ になるように調製したそれぞれの標準溶液を水素化物発生装置付原子吸光分析装置で分析し、ピーク高さより検量線を作成した。

図6に検量線、図7に測定チャートを示す。

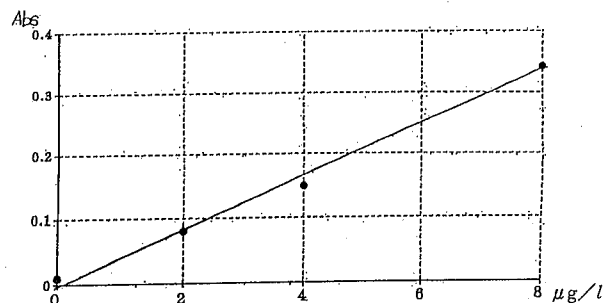


図6 水素化物発生原子吸光光度法による標準試料

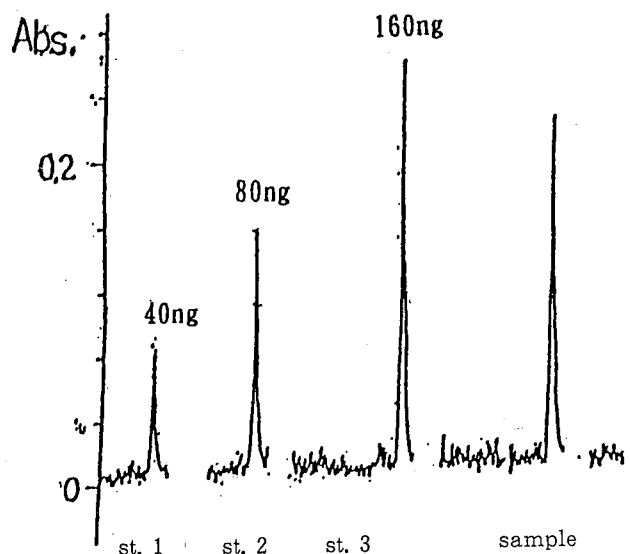


図7 水素化物発生原子吸光光度法チャート

III 結 果

1. 水素化物発生原子吸光法による分析結果

表2の結果からケルダール分解によってかなり強力に分解してもひ素は揮散しないことがあきらかとなった。ケルダール分解後にキレート抽出を行った操作では若干定量値が低くなっているが、これはキレート抽出の際のロスによるものと考えられる。しかし、抽出率は低いときでも83%以上であり、塩濃度の非常に高い試料の分析においては前処理操作として十分利用できるものと考えられる。底質調査方法による分解でもひ素の定量値は低くなく、ひ素はほぼ完全に遊離していると推察された。よって、水素化物発生原子吸光法で定量する場合は、底質調査法の分解方法で十分であると考えられる。また、水素化物発生原子吸光法で測定した場合の定量値のばらつきは非常に少なかった。(CV値0.08%)。また、図6の検量線より1.0~10 $\mu\text{g}/\text{l}$ の間で十分直線性があり、図7の水素化物原子吸光法によるチャートから明らかのように2.0 $\mu\text{g}/\text{l}$ においてはS/N比は10以上であった。

2. ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法による分析結果

底質調査方法で分解したときの定量値が最も低かった。ケルダール分解を用いてもさほど定量値は大きくならなかった。ケルダール分解後キレート抽出を行って無機陰イオンや無機陽イオンの影響を抑えようとしても定量値にばらつきが大きく納得のいく定量値は得られなかった。

IV 考 察

表2に示すように水素化物発生原子吸光法で測定した場合は、底質調査方法分解で17 mg/l 、ケルダール分解で18 mg/l 、ケルダール分解+キレート抽出+キレート分解で17 mg/l とほぼ一定の値を示した。したがって、いずれの分解条件の試料についても妨害は受けていないものと考えられる。また、ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法の場合は、底質調査方法分解で2.8 mg/g 、より強い条件で分解したケルダール分解で5.4 mg/l とやや値は上がっている。更に、無機物による妨害を考慮してケルダール分解+キレート抽出+キレート分解したものでは9.1 mg/l と値が上がったように見えるが、この時ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法の測定液のクロロホルム吸収溶液の色が標準液の黄色と比べ濁りのある濃い黄色であった。ここで底質試料をケルダール分解+キレート抽出+キレート分解したものを、ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法により吸光度510

nmおよび550nmを測定したところ、表3に示すように波長550nmの測定値の方が非常に小さな値となった。したがって、510nmの測定値はプラスの妨害を受けていることが明らかとなった。

以上のことより、水素化物発生原子吸光法の測定が可能な場合は、ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法に比べて妨害物の影響を受けにくく、ばらつきの少ない水素化物発生原子吸光法を用いる必要があると考えられる。

表2 分析結果

前処理方法	測定方法	1	2	3	4	平均
底質調査方法分解	HFS法	17	16	18	18	17
	比色法	4.1	2.2	2.2	2.6	2.8
ケルダール分解	HFS法	18	18	18	18	18
	比色法	5.8	5.4	5.1	5.4	5.4
ケルダール分解+キレート抽出+キレート分解	HFS法	18	17	15	15	17
	比色法	11	7.8	6.6	11	9.1

表3 波長510nm, 550nmによる測定結果の比較

検体数	A b 510を用いた定量値	A b 550を用いた定量値
1	11	1.5
2	7.8	1.3
3	6.6	0.9
4	11	1.5

A b 510 : 波長510nm

A b 550 : 波長550nm

V ま と め

底質に含まれるひ素について、水素化物発生原子吸光法とジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法による分析法の信頼性の検討を行った。その結果、水素化物発生原子吸光法による測定では、有機物や無機物等の妨害を抑えるために行なった前処理方法が異なっても値が変動することなく一定の値を得ることができた。一方、ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法による測定は、妨害物質の影響を受けやすいことが明らかとなった。

以上のことから有機物や硫化物等の妨害物を多く含む特殊な検体については、水素化物発生原子吸光法による測定が必要であると考えられる。

この報告の一部は、第20回環境保全・公害防止研究発表会(1993年広島市)において発表済みである。

文 献

- 1) 山本勇麓, 他: 水中の微量ヒ素の分析法; ヒ化水素-銀・ジエチルジチオカーバメイト-ブルシン・クロロホルムによる比色法およびヒ素・モリブデン酸-MIBK抽出による間接原子吸光法, JAPAN ANALYST, 21, 379-387, 1972
- 2) 熊丸尚宏, 他: テトラホウ酸ナトリウム還元系を用いたヒ素(Ⅲ, V)の連続水素化物発生-原子吸光分析におけるヨウ化カリウム-塩酸による加熱連続予備還元の効果, 分析化学, 32, 357-361, 1983
- 3) K. S. SUBRAMANIAN, 他: Determination of Arsenic (Ⅲ, V, Total) in Polluted Waters by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry and Anodic Stripping Voltammetry, Intern. J. Environ. Anal. Chem, 11, 121-130, 1982
- 4) KUNNATH S. SUBRAMANIAN, 他: DETERMINATION OF ARSENIC (Ⅲ), ARSENIC (V), ANTIMONY (Ⅲ), ANTIMONY (V), SELENIUM (Ⅲ), AND SELENIUM (Ⅳ) BY EXTRACTION WITH AMMONIUM PYRROLIDINE DITHIOCARBAMATE-METHYL ISOBUTYL KETONE AND ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY, Analytica Chimica Acta, 124, 131-142, 1981