

濃縮操作を必要とするヒ素・セレン測定 における試料の分解方法について

水質管理課

○米本 豊

ICPによる重金属分析が一般化し、当課ではヒ素・セレンの測定についてもICPを使用した水素化物発生法で行っている。また、試料の前処理にはマイクロウェーブ法を導入することで効率化が図られた。

しかし、より低濃度まで測定する場合には、試料の濃縮操作が可能な、JIS K0102 工場排水試験方法のサンドバス（砂浴）による酸分解法が必要となる。この分解方法の場合、酸化セレンの沸点が硫酸と同等であるため、分解の終点を的確に判断しないと、セレンが飛散することが指摘されている。

そこで、硫酸、硫酸過塩素酸、王水の三分解法を比較し、ヒ素・セレンの飛散が少なく、かつ、試料の分解が十分可能な条件を検討した結果、いくつかの知見が得られたので報告する。

1. ICP装置の仕様及び測定条件

ICPの基本仕様は検出方法がシーケンシャル型、分光器はツェルニターナ型、焦点距離1m、回析格子数3600本/mm、電源の周波数27.12MHz、出力1.8kwの測定器である。

ヒ素・セレン同時測定の条件を表-1に示した。水素化物発生装置は1%水素化ホウ素ナトリウム・塩酸・サンプルの量が等量混合されるタイプの装置である。測定時の標準溶液は原子吸光測定用を使用した。水素化ホウ素ナトリウムは化学用、酸試薬は有害金属測定用及びその他の試薬は全て特級以上のものを使用した。

沸点：硝酸 80℃、塩酸 108℃、過塩素酸 130℃、硫酸 317℃

酸化セレン (SeO_2 の場合の昇華点) 317℃、酸化ヒ素 (As_2O_5 の場合の分解点) 315℃

表-1 測定条件、検出限界

	ヒ 素	セ レ ン
測定波長(nm)	193.759	196.088
検出限界(ppb)	0.4	0.4
共通条件		
出力	1.0(kw)	
プラズマガス流量	16 (L/min)	
補助ガス流量	0.5(L/min)	
測光高さ	14 (mm)	
積分時間	5 sec	
測定回数	3 回	
積算回数	3 回	

2. ヒ素・セレンの飛散状況

最初にヒ素・セレンの飛散がどの段階で起こるのか調べた。

サンプルはヒ素・セレン共標準液とし、肥料分析法1992年版（以下「肥料分析法」という）に従って硫酸過塩素酸分解を行った。酸の

表-2 100ppb溶液で飛散が起らなかった場合

分解 時間 (hr)	残存液量 (ml)	測定濃度 (ppb)	
		セ レ ン	ヒ 素
0	100	111	96
1	70	98	102
2	37	109	107
5	16	119	115
10	4	92	91

表-3 100ppb溶液で飛散が起こった場合

分解 時間 (hr)	残存液量 (ml)	測定濃度 (ppb)	
		セ レ ン	ヒ 素
0	100	122	90
1	45	97	95
2	21	102	102
5	10	113	114
10	2	72	70

添加量は、硫酸3mℓ・硝酸10mℓ・過塩素酸20mℓとしサンドバス上で、直火に近い状態で加熱した結果を表-2、3に示した。表-2では10時間後に僅かにヒ素・セレンの飛散が起こりその時の残存液量が4mℓであった。表-3では10時間後にヒ素・セレンの飛散が認められ、残存液量が2mℓとなっていた。したがって、これは残存液量が3mℓ以上あって過塩素酸が残留している場合は、ヒ素・セレンの飛散が少なく、液量が3mℓ以下となって硫酸分解に入った場合にヒ素・セレンの飛散が起こっていることを示している。

さらにサンドバスの砂の厚さを変えて直火と緩やかな加熱で加熱分解した結果を表-4に示した。

RUN 1が直火で10時間経過した時に硫酸分解に入る前で、RUN 2が直火で同様に硫酸分解に入っ
た場合である。RUN 3は緩やかな加熱で15時間経過した時に硫酸分解に入らなかった時で、RUN
4は同様に緩やかな加熱で、硫酸分解に入っ場合の結果である。緩やかな加熱と直火とでは、差異が見
られなかったが、どちらの場合も分解残量が3ml前後によって差異が現れ、硫酸分解に入っ時の飛散
が確認された。これは、過塩素酸が加わっ場合には、ヒ素は酸化ヒ素の一種、セレンの場合は酸化セ
レンなどの飛散しやすい酸化物の形となり、硫酸だけになった時の沸点が両元素の酸化物の沸点に近くなる
からではないか
と考えられる。

したがって、
硫酸分解に入っ
た時に分解を終
わらせれば、飛
散が少ないこと
が分かった。

表-4 セレン100ppb溶液の直火と緩やかな加熱での飛散状況結果

分解 時間 (hr)	RUN1		RUN2		RUN3		RUN4	
	直 火		直 火		緩やかな加熱		緩やかな加熱	
	残液量 (ml)	測定濃度 (ppb)	残液量 (ml)	測定濃度 (ppb)	残液量 (ml)	測定濃度 (ppb)	残液量 (ml)	測定濃度 (ppb)
0	100	111	100	119	100	82	100	74
1	70	99	40	102	66	94	60	101
2	37	109	20	106	47	110	38	100
5	16	110	11	107	20	106	17	107
10	4	92	2	75	13	100	7	111
15	—	—	—	—	5	106	2	81

3. 分解法の比較

次に硫硝酸・王水・硫硝酸過塩素酸分解法の三法における分解の比較を行った。サンプルを汚泥焼却灰と
してヒ素・セレンの添加を10, 50, 100ppb行い回収率を比較した。結果を表-5に示した。

添加量10ppbの硫硝酸過塩素酸分解の場合、回収率が低くなったのは、硫酸分解に入ってしまったと
考えられ、分解の終点の判断が難しいことが示
された。また、王水分解は回収率が低く分解が
十分でないことが示された。これに対して、硫
硝酸分解は回収率が比較的良く総合的に良い結
果が得られ、白煙が上がった時を終点とすれば、
分かりやすく十分な分解法であると考えられ
た。

そこで、硫硝酸分解と硫硝酸過塩素酸分解法の
比較を汚泥焼却灰の溶出液の場合について検討
し、結果を表-6に示した。繰り返しを5回と
して行った結果、硫硝酸分解法の方が安定した
結果が得られ、硫硝酸過塩素酸法は分解の終点の
見極めが難しいことが再度確認された。したが
って、焼却灰溶出液のような有機物の少ない試
料の場合、硫硝酸分解の方が適することが分かった。

表-5 各分解法の比較

		セレン 回収率(%)	ヒ素 回収率(%)
10 (ppb)	硫硝酸	94	102
	王水	94	98
	硫硝酸過塩素酸	86	90
50 (ppb)	硫硝酸	92	93
	王水	79	90
	硫硝酸過塩素酸	94	95
100 (ppb)	硫硝酸	95	92
	王水	85	93
	硫硝酸過塩素酸	97	95
平均	硫硝酸	94	96
	王水	87	94
	硫硝酸過塩素酸	93	93

4. 有機物を含有した場合の硫硝酸分解

最後に、有機物を含有した試料の場合、硫硝酸で分解が十分かを調べるために河川底泥標準サンプルを
用いて検討した。

サンプル量を1, 2, 3, 5 gとし、硫酸3 mℓと硝酸10 mℓで2回の分解を行い、100 mℓにした。結果を表-7に示した。また、表-7の下に標準試料の濃度を示した。表中のセレン測定濃度とは、100 mℓ溶液の測定結果である。

ヒ素は1 gから5 gまで標準試料濃度とほぼ同等な結果が得られた。

セレンについては測定値の変動は少ないものの、分解試料量が少なくなるにしたがって回収率が若干低くなる結果となった。この原因は明らかでないが、標準サンプル中のセレン濃度がもともと低いことが影響している可能性がある。

以上の結果から、少量の有機物含有試料の場合、分解操作を2回行うことで安定した測定結果が得られることがわかった。

表-6 分解法別による濃度 (ppb)

	硫硝過塩素酸		硫 硝 酸	
	セレン	ヒ 素	セレン	ヒ 素
No1 溶出液	189	69.1	206	69.9
	106	40.2	190	71.7
	99	53.6	179	72.2
	189	67.7	198	72.9
	111	48.6	204	74.3
平均	126	55.8	195	72.2
変動率 (%)	29	20	5	2
No2 溶出液	1.2	8.3	5.9	12.8
	1.5	2.0	5.6	12.9
	0	12.4	6.1	14.2
	1.5	1.9	6.1	14.5
	0.3	11.6	5.9	14.6
平均	0.9	7.2	5.9	13.8
変動率 (%)	70	63	3	6

表-7 硫硝酸分解の検討

分解試料量	セレン測定濃度 (ppb)	セレン濃度 (mg/kg)	ヒ素測定濃度 (ppb)	ヒ素濃度 (mg/kg)
1g	4.85	1.21	65.1	16.2
2g	9.77	1.22	131	16.3
3g	15.5	1.29	195	16.3
5g	26.2	1.31	330	16.5

標準試料濃度 セレン 1.57 ± 0.08 (mg/kg) ヒ素 17.7 ± 0.8 (mg/kg)

5. 考察

ICP同時分析法における分解方法は工場排水試験法及び肥料分析法どちらの分解方法の場合も、有機物が多いサンプルの場合は、過塩素酸が添加される。硫硝酸分解の場合でも硫酸分解に入るとヒ素・セレンの飛散が起こるが、特に過塩素酸を添加するとヒ素は酸化ヒ素の一種、セレンは酸化セレンとなる飛散しやすい形となると考えられ飛散が大きいと考えられる。硫硝過塩素酸分解の場合、分解の終点を硫酸分解に入る時とすれば一番回収率が高く得られるが、過塩素酸の白煙と硫酸の白煙を区別するのが難しく、正確に分解の終点が見極められない。

硫硝酸分解とすれば、白煙が上がった時を終点とすれば分かりやすく、少量の有機物含有試料の場合であれば、複数回分解を行うことで十分対応できると考えられる。

6. まとめ

ヒ素・セレンの前処理法として硫硝酸、硫硝過塩素酸、王水の三分解法を比較した結果、次のような結論を得た。

- 1) 硫硝過塩素酸分解では、終点の判断が難しいため、硫酸分解に入った時にヒ素・セレンの飛散が起こることが判明した。
- 2) 王水分解では十分な回収率が得られなかった。
- 3) 硫硝酸分解法が総合的に良い分解方法であることが示された。

この結果から、今後、濃縮操作の必要なサンプルの分解は、硫硝酸分解法で行うことにした。

(参考文献)

- 1) 谷崎 定二ほか：水素化物発生／誘導結合プラズマ質量分析法によるヒ素・セレン及びアンチモンの同時定量：分析化学 VOL. 46 No11 (1997)
- 2) 江藤 元則：連続水素化物発生／誘導結合プラズマ発光分析法による石炭及びフライアッシュ中のヒ素及びセレンの定量：分析化学 VOL. 36 No9 (1987)