

9 水素化物発生原子吸光法による 下水試料中のひ素の分析

水質管理課 ○ 芹 澤 ゆ か
廣 澤 昭 一

1. はじめに

現在、下水試料中のひ素の分析はジエチルジチオカルバミン酸銀法（以下DDTC法とする）を用いている。この方法は感度に優れているものの、使用する器具・薬品が多く、操作も煩雑で、精度に難点があるため、近年では操作が簡単な原子吸光法による分析が広く行われている。原子吸光法の一般的な還元操作としては亜鉛-塩化スズの還元系が使われているが、連続分析に適さないために還元剤として水素化ホウ素ナトリウム（ NaBH_4 ）を使う方法が検討され、使用されるようになった。この方法は還元力の強い溶液を用いるため、共存イオン等の影響も受けにくく、精度や感度も良好で、分析操作も簡便であるという利点を持っている。今回、本法を下水試料に適用するに当たり、最適分析条件の検討を行うとともに、DDTC法との比較試験を行った。

2. 実験方法

1) 装置・試薬

本実験で使用した装置・測定条件及び装置概略図を表-1、図-1に示す。

ひ素の標準溶液は市販の原子吸光分析用試薬（ As_2O_3 ）を希釈して使用した。そのほかの試薬は有害金属測定用および特級試薬を使用した。

表-1：原子吸光測定の際の装置及び測定条件

原子吸光光度計	日本ジャーナル光学製	AA-8500
水素化物発生装置	“	HYD-1
水素化物原子化装置	“	HYD-2
波長		193.7nm
CURRENT		10mA
HYD-1	キャリアーガス1	0.1l/min
	キャリアーガス2	1.0l/min
HYD-2		950℃

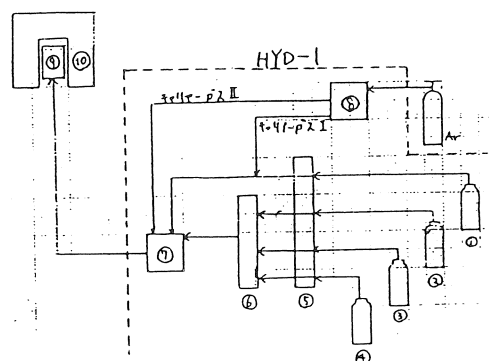


図-1：装置概略図：① NaBH_4 溶液②試料液③蒸留水④塩酸⑤定量ポンプ
⑥マニホールド⑦水冷型反応コイル
⑧流量計⑨HYD-2⑩原子吸光分光光度計

2) 試料

下水試料には中部A系流入下水及び処理水を、汚泥試料には焼却灰、Zpケーキ、乾燥汚泥を使用した。

3) 測定方法

原子吸光法では下水試料は200mlを、汚泥試料は1~2gをコニカルビーカーにとり、硫酸-硝酸-過塩素酸分解後塩酸、ヨウ化カリウムを加えて100mlにメスアップし、試料液とした。試料液、塩酸、蒸留水をHYD-1のそれぞれの導入口から同時かつ連続的に吸引し、マニホールドで混合させた後、水冷型反応コイルに導き、ここで別に吸引している NaBH_4 溶液と接触させて、水素化ひ素を発生させる。これをHYD-2に導入し原子吸光測定を行った。

DDTC法では原子吸光法と同様に試料を分解し、試料液の一定量を取り、塩酸、ヨウ化カリウム、塩化スズの各溶液を加える。これに亜鉛末を加え、発生する水素化ひ素を酢酸鉛ガラス綿をつめたガラス管及びDDTC液をいれた吸収管に導き、室温で1時間発色させた後、吸光度の測定を行った。

3. 結果と考察

水素化ひ素の発生に影響を及ぼすものとしては、塩酸、還元剤である NaBH_4 、妨害物質のマスキング剤及

び予備還元剤であるヨウ化カリウム(KI)の濃度等があげられ、これら試薬の濃度条件について検討を行った。

1) 塩酸濃度の検討

流入下水にひ素標準液を40 $\mu\text{g/l}$ になるように添加し、塩酸濃度を2, 4, 6Nに変化させたときの水素化ひ素を測定した。このときの NaBH_4 及びKIの濃度はそれぞれ1%とした。その結果を表-2に示す。このときの回収率は83~92%であった。なお、20 $\mu\text{g/l}$ で同様の実験を行ったところ、回収率は87~96%であった。これを統計的に解析した結果、3種類の塩酸濃度においては差があるとはいえないので、以降の検討では2N塩酸を使用することとした。

表-2 : 40 $\mu\text{g/l}$ 標準添加液の測定結果

(単位: $\mu\text{g/l}$)

	2 N	4 N	6 N
1	36.8	36.9	36.7
2	34.9	36.3	37.3
3	36.0	35.8	33.5

2) 水素化ホウ素ナトリウム溶液及びヨウ化カリウム濃度の検討

流入下水にひ素標準液を10, 20, 30, 40 $\mu\text{g/l}$ になるように添加し、 NaBH_4 :0.5~2%, KIとして1~3%を添加したときの感度の比較を行った。この結果を図-2~4, 表-3に示す。図-2~4の結果より NaBH_4 については1, 2%の時に感度が良く、また表-3より再現性も良好であった。さらに1% NaBH_4 の時にどの条件でも良好な値を示していたため、 NaBH_4 については1%が最適と判断した。KIについては1~3%まで変化させて測定したが、それぞれの回収率には変化がなかったので1%に調整して使用することとした。

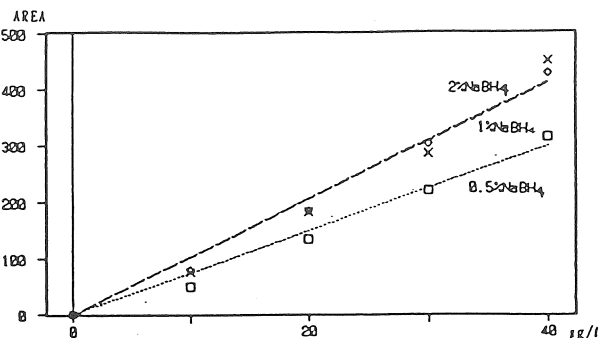


図-2 : NaBH_4 溶液とKIの検討; KI:1%

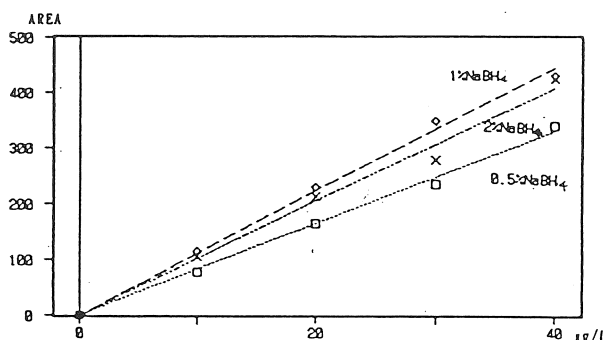


図-3 : NaBH_4 溶液とKIの検討; KI:2%

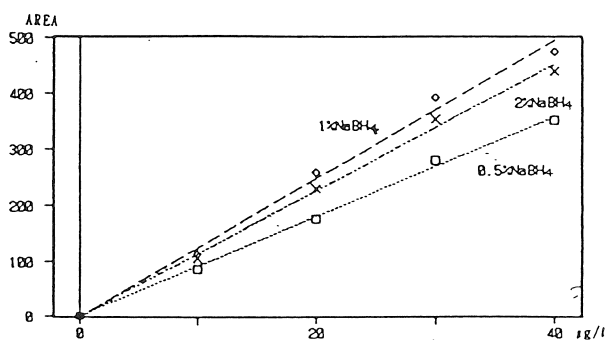


図-4 : NaBH_4 溶液とKIの検討; KI:3%

表-3 : KI:1~3% に変化させたときの測定値($\mu\text{g/l}$)

	KI:1%	KI:2%	KI:3%
1	20.0	21.0	28.6
2	20.6	23.5	28.2
3	20.6	22.5	28.3

(NaBH_4 :1%, HCl :2N, As:20 $\mu\text{g/l}$)

また、ひ素の発生を妨害する鉄の影響を検討したところ、KI:1%では500mgFe/lまで、KI:2%では1000mgFe/lまでが、その妨害を阻止できることが分かった。下水にはそれ程多くの鉄が含まれてはいないので1%で十分と考えられる。

3) 予備還元時間の検討

加熱分解をした後の試料中のひ素は5 μg であり、これの吸光度は3 μg のひ素のその約50%しか示さない。そのため、KI溶液、塩酸を添加して5 μg から3 μg にあらかじめ予備還元する必要がある。そこで、ひ素標準液を10 $\mu\text{g/l}$, 20 $\mu\text{g/l}$ になるように添加した蒸留水について、予備還元時間を検討した。その結果を図-5に示す。これより予備還元時間90分以降では回収率も92~100%と良好であったため、予備還元時間は90分とし、室温に放置することとした。

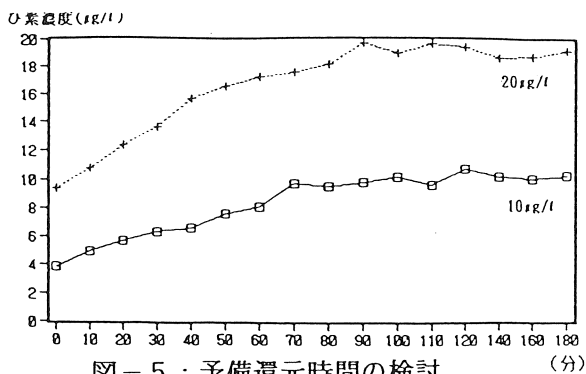


図-5 : 予備還元時間の検討

4) 原子吸光法とDDTC法との比較

試料にひ素標準液を10 μ g/l, 20 μ g/lになるように添加し、選定した分析条件を用いて、原子吸光法とDDTC法との回収率を比較検討した。その結果を表-5, 6に示す。表よりDDTC法に比べて回収率が良好であることがわかる。

表-5：原子吸光法による測定

	添加濃度 (μ g/l)	測定濃度 (μ g/l)	回収率 (%)
流入水	—	1.4	—
流入水-A	10.1	11.1	96.0
流入水-B	20.2	20.3	93.5
処理水	—	0.7	—
処理水-A	10.1	10.6	97.0
処理水-B	20.2	20.3	97.0

表-6：DDTC法による測定

	添加濃度 (μ g/l)	測定濃度 (μ g/l)	回収率 (%)
流入水	—	0.8	—
流入水-A	10.1	9.8	88.9
流入水-B	20.2	16.3	75.7
処理水	—	1.2	—
処理水-A	10.1	9.9	86.6
処理水-B	20.2	19.1	88.4

*表中の-A, Bはサンプルに標準液をそれぞれ10 μ g/l, 20 μ g/l添加したことを示す。

また、分析所要時間で見ると原子吸光法では検体数30本を約3時間で測定できる。DDTC法の場合は10本で約4時間かかることから、原子吸光法での測定は検体数が多い程、分析時間の短縮が期待できる。

5) 汚泥試料への適用

ここまでで選定した下水試料の分析条件が、汚泥試料にも適用できるかを検討した。選定した条件のうちNaBH₄, 塩酸の濃度については、下水試料の場合と同様な条件で行った。表-7に標準添加法による回収率及び表-8に汚泥試料の分析結果を示す。

標準添加による実験から、KIの濃度が1%より2%の方が高い回収率が得られ、また、汚泥試料の分析した結果もほぼ同様な傾向を示したので、汚泥試料を分析する場合には、KIとして2%にすることが望ましい。

4. まとめ

本検討実験から得られた結果は以下の通りである。

- ①原子吸光法は、操作が簡単で分析時間が短くて済むので検体数が多い場合の下水試料、汚泥試料の分析に適している。
- ②下水試料の分析はHCl : 2N, NaBH₄ 及びKIとしては1%が最適であった。
- ③汚泥試料ではHCl : 2N, NaBH₄ : 1%の場合、KIとして2%になるように添加することが望ましい。

表-7：標準添加法による回収率(%)

	原子吸光法		DDTC法
	KI : 1%	KI : 2%	
乾燥汚泥-A	86.3	111.3	75.0
乾燥汚泥-B	99.4	107.5	75.8
北セ2-A	109.1	112.7	81.8
北セ2-B	108.8	111.7	93.0
南セ1-A	88.3	94.5	79.5
南セ1-B	88.6	90.7	85.3

*表中の北セ2, 南セ1は北部センター焼却炉2号炉, 南部センター焼却炉1号炉を示す。
また, -A, Bは試料に標準液をそれぞれ0.002mg, 0.004mgになるように添加したことを示す。

表-8：汚泥分析結果(単位:mg/kg)

	原子吸光法		DDTC法
	KI : 1%	KI : 2%	
乾燥汚泥	5.87	6.19	4.30
北セ2	7.22	7.44	6.06
北セ4	13.69	16.93	14.41
南セ1	12.87	17.78	13.97
南セ2	10.43	12.89	12.67
Zp	4.31	4.37	3.88