

飲料水のヒ素検査についてのジエチルジチオカルバミン酸銀法と還元気化原子吸光法との比較検討

Studies on the Determination of Arsenic by Silver Diethyl Dithio Carbamate and Atomic Absorption Spectrophotometry in Drinking Water.

浦嶋 幸雄 盛田 祐一 大谷 倫子
平野 孝二 水木 徹生 浅井 建爾
青木 襄 高杉 信男

Yukio Urashima, Yuhichi Morita, Tomoko Ohtani,
Kohji Hirano, Tetsusei Mizuki, Kenji Asai,
Minoru Aoki and Nobuo Takasugi

要 旨

還元気化原子吸光法による飲料水中のヒ素定量法を検討した。即ち、検液と標準液とを2N-塩酸酸性とし、還元剤として水素化ホウ素ナトリウム錠剤を用いてヒ化水素を発生させ、原子吸光測定を行った。また、公定法のジエチルジチオカルバミン酸銀法との比較を行ったところ、還元気化原子吸光法は操作が簡単で精度、感度とも良く、公定法のスクリーニングとしてきわめて有効であった。

1. 緒 言

水道法の水質基準省令に基づくヒ素の定量法は、ジエチルジチオカルバミン酸銀法¹⁾(以下DDTC銀法と略す)であるが、その操作は煩雑なうえ、定量下限値付近のバラツキが大きく、また、吸収液のピリジンはその強い臭気と毒性に難点がある。

そこで操作が簡単なうえに^{2), 3)}速に高感度測定ができる還元気化原子吸光法による定量を試み、DDTC銀法との比較検討を行い、若干の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2-1 試 薬

塩酸・和光純薬製ヒ素分析用

水素化ホウ素ナトリウム錠剤・日曹ベントロン社製、一錠約300mg、以下 NaBH_4 と略す。

ヒ素標準原液(1mg・As/ml)・標準試薬三酸化ヒ素(As_2O_3)を105℃で3~4時間加熱し、硫酸デシケーター中で放冷したのち、水酸化ナトリウム溶液(20w/v%)5mlに溶かし、精製水約400mlを加え、硫酸(1+19)で中和(リトマス試験紙で確かめる)したのち、1ℓのメスフラスコにとり、精製水を加えて定容とする。

ヒ素標準液(0.001mg・As/ml)・ヒ素標準原液10mlを正確にとり、精製水を加えて全量を1ℓとし、さらにその100mlを正確に別の1ℓのメスフラスコにとり、精製水を加えて定容とする。本溶液は使用のつど調製する。

その他の試薬は市販特級品を使用した。

2-2 装 置

原子吸光装置・バリアンテクトロン社製AA-175型。

光源：バリアンテクトロン社製ヒ素中空陰極ランプ。

ヒ化水素発生装置：バリアンテクトロン社製64型還元気化付属装置（ NaBH_4 を投入できるように改造）および水素化物用石英吸収セル。

記録計：日立製056型。

還元気化装置の概略を図-1に示す。

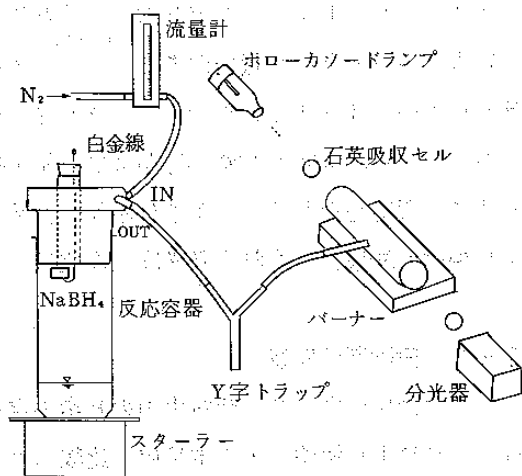


図-1 還元気化装置概略図

2-3 実験操作

反応容器に検水 20 ml と塩酸 4 ml を入れ、スターラーでかくはんしながら容器内の空気を窒素置換したのち、 NaBH_4 を投入し、発生したヒ化水素をバーナー上で加熱されている石英吸収セルに導き、ヒ素を測定する。

測定条件を表-1に示す。

3. 実験結果および考察

3-1 塩酸濃度の影響

ヒ素 $0.4 \mu\text{g}$ を含む標準液（以下標準液と略す）を用いて、 NaBH_4 によりヒ化水素を発生させる際の塩酸濃度の影響は、図-2のとおりである。すなわち、 NaBH_4 との反応に必要な塩酸量は一定であって、その 1 ~ 4 N の範囲で吸光度に差が認められず、本実験では反応溶液をバリアンマンニユアルに準じ、2 N 濃度に調整した。

3-2 液量の影響

標準液を用いて反応溶液を 10 ml から 45 ml まで変え、ヒ化水素の発生の影響を調べたが、吸光

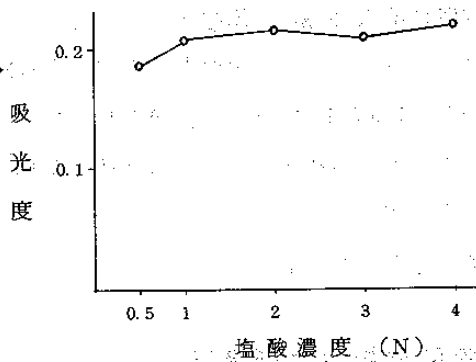
表-1 還元気化原子吸光法の測定条件

原子吸光装置	バリアンテクトロン社 AA-175型
ヒ化水素発生装置	バリアンテクトロン社 64型
光源	バリアンテクトロン社 ヒ素中空陰極ランプ
記録計	日立 056型
測定波長	193.7 nm
スリット巾	1 nm
ガス流量	アセチレン 1.4 l/min
空気	10 l/min
窒素	2.0 l/min
中空陰極ランプ電流	7.0 mA

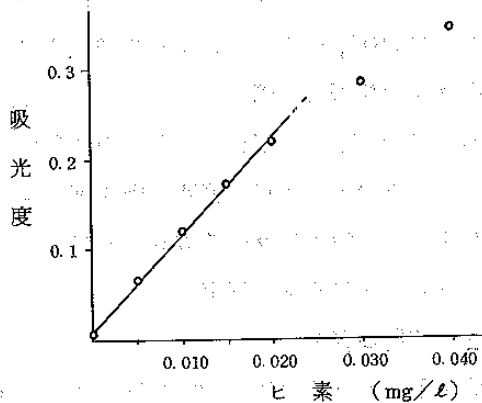
度の変化はみられなかった。そこで検液量をバリアンマンニユアルに準じ、かくはん効率の良い 20 ml とした。なお、液量の増加と併行して充分なかくはんを行う必要がある。

3-3 検量線および精度

検量線は図-3のとおり 0.020 mg/l まで直線性を示し、定量下限は 0.002 mg/l であるが、DTC銀法のそれは図-4のとおり 0.040 mg/l



図一2 塩酸濃度と吸光度の関係



図一3 還元気化原子吸光法による検量線

以上まで直線性を示すが、定量下限値付近にバラツキがある。また、精度も表-2のとおり、10回の繰り返し実験における変動係数が 0.005 mg/l で6.7%、 0.020 mg/l で4.1%と、DDTC銀法のそれぞれ15.8%および6.1%より良好であった。

3-4 共存元素の影響

還元剤として NaBH_4 を用いる場合、鉄、銅、ニッケル、クロムおよびマンガンなどの共存によって妨害を受けるという報告があるが、⁴⁾⁵⁾⁶⁾ここでは通常飲料水中に存在する元素のうち、鉄 5 mg/l 、銅 1 mg/l 、マンガン 0.3 mg/l 、および亜鉛 1 mg/l までの濃度をそれぞれ標準液に添加し、その影響を調べた結果、いずれも吸光度に変化はなかった。

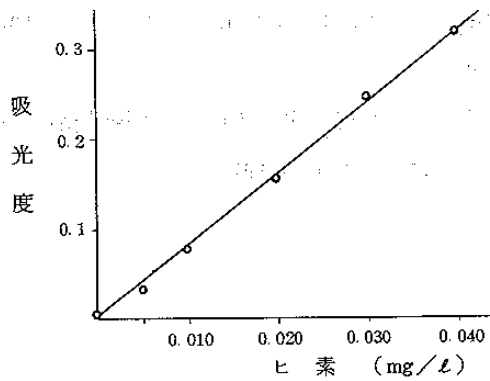
3-5 実試料の定量

2-3の操作に従って、飲料水中のヒ素の定量を行い、DDTC銀法による定量値と比較した。その結果を表-3に示す。表-3から還元気化原子吸光法はDDTC銀法と良く一致しており、本

表-2 還元気化原子吸光法とDDTC銀法との繰り返し精度の比較

No.	分析法 濃度	還元気化原子吸光法		DDTC銀法	
		0.005 mg/l	0.020 mg/l	0.005 mg/l	0.020 mg/l
1		0.059	0.204	0.039	0.151
2		0.067	0.206	0.035	0.151
3		0.059	0.203	0.036	0.146
4		0.057	0.209	0.030	0.165
5		0.068	0.225	0.036	0.151
6		0.063	0.203	0.045	0.129
7		0.057	0.223	0.039	0.146
8		0.066	0.219	0.039	0.142
9		0.061	0.210	0.030	0.146
10		0.059	0.202	0.026	0.151
平均		0.0616	0.2104	0.0355	0.1478
標準偏差		0.0041	0.0087	0.0056	0.0090
変動係数(%)		6.7	4.1	15.8	6.1

測定単位は吸光度



図一四 DDTC銀法による検量線

法が公定法のスクリーニングとして有効であると認められる。

4. 結 語

飲料水中のヒ素分析のDDTC銀法は、前処理を含め操作が煩雑で長時間かかるが、還元気化原子吸光法は操作が簡単で感度も高く、妨害も少ないので直接検水を分析することができる。また、測定時間が2～3分なのでスクリーニングとしてきわめて有効である。

表一三 飲料水中のヒ素定量の比較

区分	分析法 濃度	還元気化原子吸光法		DDTC銀法	
		吸光度	ヒ素 mg/l	吸光度	ヒ素 mg/l
標準液	0.000 mg/l	0.008		0.002	
	0.005 mg/l	0.061		0.025	
	0.010 mg/l	0.115		0.051	
検 体 番 号	16.1	0.015	0.001	0.008	0.001
	2	0.013	0.000	0.005	0.001
	3	0.011	0.000	0.004	0.000
	4	0.016	0.001	0.007	0.001
	5	0.024	0.002	0.015	0.003
	6	0.013	0.000	0.004	0.000
	7	0.016	0.001	0.007	0.001
	8	0.023	0.002	0.010	0.002
	9	0.011	0.000	0.003	0.000
	10	0.018	0.001	0.008	0.001
	11	0.016	0.001	0.007	0.001
	12	0.059	0.005	0.020	0.004
	13	0.011	0.000	0.004	0.000
	14	0.013	0.000	0.006	0.001
	15	0.017	0.001	0.008	0.001

5. 文 献

1) 上水試験方法： 414～417, 日本水道協会 (1978)

2) 江波戸舉秀, 天川映子, 山野辺秀夫, 鈴木助治, 戸谷哲也・食衛誌, 15 (6) 469～474 (1974)

3) 見城尚義, 阿蘇谷洋子, 見田勝彦, 高橋強:
食衛誌, 17 (2) 204 ~ 208 (1976)

4) 山本勇麓, 熊丸尚宏, 江戸哲夫, 竹本淳司:
分析化学, 25 770 ~ 775 (1976)

5) Y. Yamamoto, T. Kumamaru: *Fresenius Z. Anal. Chem.* (282), p 139
(1976)

6) 中村靖, 永井博, 窪田大四郎, 姫野俊治: 分
析化学, 22 1546 (1973)