



On-line ヨウ化物抽出／原子吸光法およびモリブドヒ酸青吸光光度 FIA 法による鉄鋼中のヒ素の定量

櫻川 昭雄*・谷合 哲行*²・鶴澤 惇*²

Determination of Arsenic in Steel by Metal Furnace-AAS and Flow Injection Analysis Based on Method with On-line Iodide Trace Extraction System

Akio SAKURAGAWA, Tetsuyuki TANIAI and Atsushi UZAWA

Synopsis : An automated on-line solvent extraction system has been developed for the determination of arsenic in steels by electrothermal atomic absorption spectrometry (ET-AAS) or flow injection analysis (FIA) based on the molybdenum blue reaction. It is based on the reaction of As(III) with iodide ion in the concentrated hydrochloric acid medium to produce AsI_3 , which is extracted into benzene and back-extracted into water. Because of an easy separation of water phase and benzene phase, a gravitational phase separator column was used in the automated on-line solvent extraction system. It was not utilized a membrane type phase separator so that the proposed automated on-line solvent extraction system was obtained with long-term stability, low solvent consumption and high reproducibility. Using the proposed automated on-line solvent extraction system, arsenic contained in the acid decomposed steel sample solution was automatically extracted into the benzene phase and it was back-extracted into the water phase. Then, the back-extracted water phase was used for the determination of arsenic by ET-AAS or FIA. When the ET-AAS method used for the determination of arsenic, 800 mg dm^{-3} of cobalt solution had to use as the matrix modifier to remove an effect of coexisted substances such as iodide ion. In this method, a determination limit of As is $0.2 \mu\text{g}$ in the 0.1 g of steel sample. When the FIA method used for the determination of arsenic, a determination limit of As was $1.0 \mu\text{g}$ in the 0.1 g of steel sample.

Key words : automated on-line solvent extraction system; electrothermal atomic absorption spectrometry; flow injection analysis; arsenic; gravitational phase separator; steels.

1. 緒論

鉄鋼中のヒ素は鋼材の強韌性に対して非常に大きな影響を及ぼす微量成分であり、鉄鋼製品の高純度化に伴い、より高感度な分析方法が要求されている。一方、製造現場では熟練した分析技術を有した技術者が不足しており、特殊な技術を必要としない鉄鋼中のヒ素の自動分析法が期待されており、従来の湿式分析法をより高感度化、自動化する試みが行われてきた。一方、JIS法ではヨウ化物抽出分離モリブドヒ酸青吸光光度法と水酸化バリウム共沈・三水素化ヒ素気化分離ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法が JIS G 1225 として採用されているが、鉄鋼の高純度化によって、より高感度で迅速な定量法が求められている。感度については各種の濃縮法と組合わせた原子吸光法¹⁻⁸⁾や水素化物発生／原子吸光法^{2,9)}が最も優れているが、水素化物の発生部分がバッチ操作となり、時間と労力がかかることや安定した定量値を得るためには 100 ml 程度の試料量が必要になるなどの欠点がある。

自動分析法の開発にあたって最も重要なポイントは、鉄鋼試料中からのヒ素の分離である。これまで報告されてい

るヒ素の分離法は化学種によって大きく二つの方法に分けられる。一つはヒ素を五価としてモリブデン酸と反応させモリブドヒ酸として分離する方法であり^{10,11)}、もう一方はヒ素を三価として水素化物として気化させたり^{12,13)}、ヨウ化ヒ素として溶媒抽出する方法である¹⁴⁾。こうした分離方法の中には専用器具が必要なものが多いものの、検出には汎用的な吸光光度法や原子吸光法が使用できることから、日常的な品質管理法として採用されているが、熟練した技術が必要である。

本法ではできるだけ汎用的な装置を用いて、鉄鋼中のヒ素の自動分離システムの開発を目的としているため、水素化物発生気化法は装置の汎用性の面からあまり適当とは考えなかった。また、吸光光度法での検出を考慮すると試料中のリンとヒ素の分離ができないモリブドヒ酸法も不適である。そこで、本研究ではヒ素の分離法としてヨウ化ヒ素抽出法を用い、この抽出操作の自動化を試みるとともに、原子吸光法および吸光光度法による定量を試みた。

JIS法におけるヨウ化ヒ素抽出法では、ヒ素はヨウ化ヒ素(III)としてベンゼンで抽出し、リンと分離している。ベンゼンは毒性が危惧されるものの、ヨウ化ヒ素(III)を効率

平成 15 年 1 月 20 日受付 平成 15 年 4 月 16 日受理 (Received on Jan. 20, 2003; Accepted on Apr. 16, 2003)

* 日本大学理工学部 (College of Science and Technology, Nihon University)

*² 千葉工業大学工学部 (Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology, 2-1-1 Shibazono Narashino 275-0023)

良く抽出でき、水と容易に分相できることから、流れ系にこの抽出部分を組み込んで自動化することにした。

一方、検出に使用した原子吸光度法であるが、ヒ素の分析には一般に水素化物発生型フレームレス原子吸光度法^{2,9)}を用いるが、抽出試料量が少ない本法では抽出後、再度、希釈する操作が必要になる上、水素化物発生装置を原子吸光度装置にセットしなくてはならず、同じ装置で他元素の分析が行えなくなることから、汎用的な方法とは言えない。そこで、試料量が少なく済み汎用的な黒鉛炉およびメタル炉フレームレス原子吸光度法で逆抽出液中のヒ素の定量を試みた。吸光光度法についてはヨウ化物抽出法を用いることで試料中のリンが取り除かれることから、モリブドヒ酸青吸光光度法に基づくフローインジェクション(FIA)システムを作成し、定量を試みた。

2. 実験

2.1 装置

オンライン溶媒抽出システムは、3台のダブルプランジャー型のミネケミカルポンプ(日本精密工業製SP-D-4601, 2本のプランジャーをカムが同時に押して吐出するように調整した)、3本の抽出カラム(桐山ガラス社製内径22mm, 長さ75mm, また外径2.0mmのテフロンチューブが差し込めるような枝管を上部にやや上向きに取り付けた)、3本のミキシングコイルおよび3方バルブより構成される。ポンプヘッドはベンゼンが通過する流路にはSUS製のものを、塩酸が通過する流路にはダイフロン製のものを使用した。配管はすべてPTFEチューブを用い、ベンゼンを吐出するSUSの出口には背圧用に外径1.5mm, 内径0.5mmのものを、他の部分には外径2.0mm, 内径1.0mmのものを使用した。

モリブドヒ酸青吸光光度法/FIAシステムは3台のダブルプランジャー型ポンプ(日本精密工業製NP-FX-3U, 東ソー社製デュアルポンプCCPS, 日本分光社製PU980), 2.0cm³のサンプルループを接続したRheodyne 7125インジェクションバルブ(Rheodyne社製), 吸光光度計(相馬光学社製, S-3250), 空冷型恒温槽(島津製作所社製, CTO-6A)およびクロマトデータ処理装置(日立製作所社製, D-2500)より構成される。

原子吸光測定はセイコー電子工業社製SAS7500A型原子吸光装置に同社製フレームレスアトマイザーPS200Aを取り付けて行った。光源には浜松ホトニクス社製ヒ素中空陰極ランプを用い、バックグラウンド補正にはD2ランプを使用した。原子化部にはタングステン製大容量メタルポートU型(容量: 80μl)を用いた。

2.2 試薬

ヒ素標準溶液: 和光純薬工業社製原子吸光用ヒ素標準溶液(1000mg dm⁻³)を用い、これを11mol dm⁻³塩酸溶液で適

宜希釈して使用した。

ヨウ化カリウム溶液(5mol dm⁻³): 41.6gのヨウ化カリウムを超純水で溶解し、50cm³として実験当日に調製した。塩酸: 和光純薬工業社製有害金属測定用塩酸を超純水で希釈して調製した。

鉄溶液(Feとして50,000mg dm⁻³): マトリックス合わせ用の鉄溶液はFeCl₃·6H₂O 24.20gを100cm³の11mol dm⁻³塩酸に溶解して調製した。

モリブデン酸アンモニウム溶液: 1.1864gのモリブデン酸アンモニウムを0.5mol dm⁻³硫酸で溶解し、200cm³として調製した。

アスコルビン酸溶液: L-アスコルビン酸0.35226gを水で溶解し、200cm³とした。

コバルト標準溶液(800mg dm⁻³): マトリックスモディファイヤーとして使用したコバルト溶液は4.938gの硝酸コバルト六水和物を100cm³の0.1mol dm⁻³硝酸で溶解して調製した。

ベンゼンおよび30w/v%塩化チタン(TiCl₃)溶液: 和光純薬工業社製のもの特別な処理はせず、そのまま使用した。

実験に使用した水はすべてMilli Q SP Reagent Water Systemにより調製した超純水である。

2.3 操作

2.3.1 オンラインによるヨウ化物抽出操作

ヒ素のヨウ化物生成-ベンゼン抽出法に基づくFIAシステムを作成した(Fig. 1)。

JIS G 1225に従って酸分解し、11mol dm⁻³塩酸を用いて溶解した試料溶液10cm³をビーカーに採り、ここに5mol dm⁻³ヨウ化カリウム溶液2.5cm³を加える。多量の沈殿が生成するが、そのままFig. 1の抽出相1(EC₁)に移し入れる。次にビーカー内に残った沈殿を11mol dm⁻³塩酸2cm³で3回洗浄することによって抽出相2(EC₂)に移し入れる。抽出相3(EC₃)に10cm³の純水を逆抽出液として加え、3相にベンゼン10cm³ずつを加え、装置を密閉する。ポンプを各流路3cm³min⁻¹の流速でFig. 1の矢印方向に30min送液することで、EC₁およびEC₂で試料溶液からベンゼン相にヨウ化ヒ素を抽出し、EC₂からEC₃で水中に逆抽出する。3方バルブより逆抽出液のみを分取し、定量に使用した。

2.3.2 タングステン炉原子吸光度によるヒ素の定量操作

逆抽出液中にはヒ素のほか多量のヨウ化物イオンおよび塩化物イオンが含まれており、通常の原子吸光の測定条件では吸光度の測定が困難であった。そこで、参考文献の15および16からマトリックスモディファイヤーとしてコバルトを使用しTable 1に示した原子化条件で測定を行った。最初にマトリックスモディファイヤーである800mg dm⁻³のコバルト溶液10mm³をタングステン炉に注入し、乾燥、灰化後、加熱を停止して25mm³の試料溶液を注入する。ふたたび、乾燥、灰化、原子化を行い、ピーク高さ

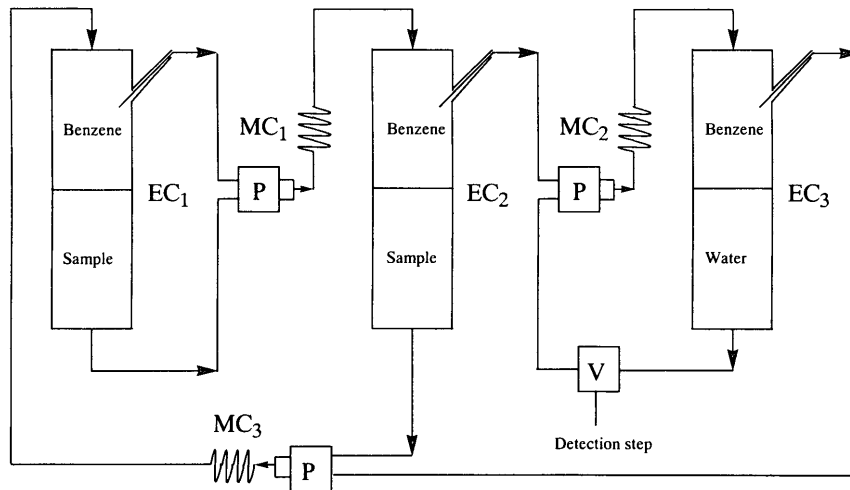


Fig. 1. Scheme of the FIA system for the extraction of As. EC₁, EC₂ and EC₃; Extraction Column (i.d. 22 mm, length 75 mm, side graft i.d. 2.0 mm, length 20 mm); MC₁, MC₂ and MC₃, Mixing Coil (i.d. 0.5 mm, length 4000 mm); P, Double plunger pump (3.0 cm³ min⁻¹×2); V, 3 ways valve.

Table 1. Analytical conditions of W furnace-AAS.

	Matrix modifier			Sample				Cleaning
	Dry	Char	Cooling	injection	Dry	Char	Atomization	
Temperature [°C]	150	1200	0	0	150	300	2700	2700
Ramp time [sec]	10	10	0	0	10	10	0	0
Hold time [sec]	20	10	30	15	40	30	2	1
Option	Auto zero			Auto zero		Measure		

Wavelength	: 193.7 [nm]	Background correction	: D ₂ lamp
Slit wide	: 1.0 nm	Injection volume	Matrix modifier : 10 mm ³
Lamp current	: 10 mA	Sample solution	: 25 mm ³

よりヒ素の定量を行う。

2.3.3 モリブドヒ酸青吸光度法/FIAシステムによるヒ素の定量操作

ヒ素の定量用にモリブデンブルー吸光度法に基づくFIAシステムを作成した(Fig. 2)。

試料溶液 1.0 cm³ がインジェクターよりキャリアー流路に注入され 85°C に調整した恒温槽中で 5.0 mmol dm⁻³ モリブデン酸アンモニウム / 0.5 mol dm⁻³ 硫酸溶液と合流する。次に 10 mmol dm⁻³ アスコルビン酸溶液と合流し、吸光光度計に送られ、830 nm における吸光度からヒ素の定量を行った。検出器の出口には背圧管を設け、系全体の圧力を上げることで加熱による気泡の発生を防止した。

2.3.4 鉄鋼試料中のヒ素の定量操作

任意の量の鉄鋼試料を精秤した後、JIS G 1225 に従って

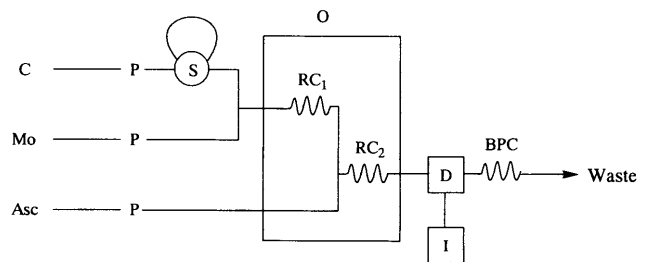


Fig. 2. Scheme of the FIA system for the determination of As. P, Double plunger pump (0.5 cm³ min⁻¹); S, Sample injector (1.0 cm³); O, Oven (85°C); RC₁, Reaction Coil 1 (1.0 cm³); RC₂, Reaction Coil 2 (1.5 cm³); BPC, Back Pressure Coil (i.d. 0.25 mm, length 5000 mm); D, Spectrophotometric detector (830 nm); I, Integrator; C, Carrier (H₂O); Mo, 5.0 mmol dm⁻³ ammonium molybdate / 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄; Asc, 10 mmol dm⁻³ ascorbic acid.

硝酸-塩酸の混酸で溶解し過塩素酸で白煙処理を行った後、 11 mol dm^{-3} 塩酸で溶解する。この溶液を試料溶液として2・3・1オンラインによるヨウ化物抽出操作によって抽出-逆抽出処理を行い、得られた逆抽出液を2・3・2タンゲステン炉原子吸光法によるヒ素の定量操作または2・3・3モリブドヒ酸青吸光光度法/FIAシステムによるヒ素の定量操作に基づいて測定した。定量値は標準添加法を用いて求めたが、この際、すべての測定値から鉄およびヒ素を加えずに抽出操作を行って得られた操作ブランク値を引いてブランク補正を行った。

3. 結果および考察

3.1 バッチ法によるヒ素の溶媒抽出条件の確認

抽出はJIS G 1225に基づいて検討を行ったところ、塩酸濃度およびヨウ化物イオンの量で回収率が大きく変化する結果が得られた。また、バッチ法においては還元剤として使用する塩化チタンの量も分相に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。塩酸濃度については $8\sim 9 \text{ mol dm}^{-3}$ で最も回収率が高くなり、その後で回収率の低下が見られた。この結果から抽出時の塩酸濃度は 8 mol dm^{-3} と定めた。また、塩酸の濃度が 7 mol dm^{-3} 以上になると試料溶液中に多量の白色沈殿が生成し、バッチ法での分相に若干、影響を与えた。

ヒ素のヨウ化物を生成させるため、 5 mol dm^{-3} ヨウ化カリウム溶液を用いて実験を行ったところ、鉄を含まない場合、 5 mol dm^{-3} ヨウ化カリウム溶液の使用量は $0\sim 5 \text{ cm}^3$ の範囲でほとんど影響しないが、 0.1 g の鉄を含む場合、 2.0 cm^3 以下では回収率の低下が見られた。そこで、添加する 5 mol dm^{-3} ヨウ化カリウム溶液は 2.5 cm^3 と定めた。

JIS G 1225では鉄(III)とヒ素(V)の還元剤として、30 w/v%塩化チタンを試料溶液に滴下するように指示されている。そこで塩化チタンの量について検討したところ、塩化チタンの量が少ないとヨウ化物イオンと鉄(III)とで酸化還元反応を起こし多量の遊離のヨウ素を生成し、これが試料相とベンゼン相の分相に妨害を与えることが確認された。

逆抽出時の溶媒としては、JIS G 1225で定められている純水のほか過酸化水素水や硝酸溶液を用いて検討したが、バッチ法での回収率を向上させることは不可能であった。

以上の条件検討によりバッチ法においては 8 mol dm^{-3} 塩酸溶液として調製した試料溶液 10 cm^3 に対して30 w/v%塩化チタン(III)溶液で鉄を還元処理し、塩化チタンの青紫色が薄く残る程度まで塩化チタンを加えた後、 5 mol dm^{-3} ヨウ化カリウム溶液 2.5 cm^3 とベンゼン 10 cm^3 を加え抽出を行い、このベンゼン相を 10 cm^3 の純水で逆抽出する操作が最適であった。

しかし、こうした条件検討によっても抽出-逆抽出操作

でのヒ素の回収率は $40\sim 50\%$ 前後であった。また、溶媒抽出は短時間で複数の検体を同時に扱える利点はあるものの、個人差が大きく、再現性にかかる欠点があった。

3.2 オンラインシステムを用いたヒ素の抽出条件の検討

バッチ法での条件検討の結果に基づいて、この溶媒抽出を流れ系で行う自動化を試みた。流れ系で溶媒抽出を行う方法としては、膜分離型相分離器(membrane phase separator)を用いる溶媒抽出/FIAシステム¹⁷⁻²²⁾が一般的であるが、本反応のように反応中に析出物が生成する場合には分相膜が目詰まりし、破壊されるため、この方式を適用することができない。そこで膜分離型相分離器が開発される前に用いられていた分相法である比重法²³⁻²⁶⁾を改良し、沈殿物を含む試料溶液が直接導入でき、ガラスフィルターでろ過しながら試料溶液と抽出溶媒を混合分相できるFig. 1のようなシステムを考案した。

本システムはバッチ法でのかき混ぜにあたる部分をポンプの流速と流路内のミキシングコイルで行うものであるため、基本的な試薬条件についてはバッチ法での条件がほぼそのまま採用でき、しかも溶液の損失や有機溶媒の揮散、器具からの汚染も最小限に抑えられる利点がある。また、分相も今回の濃塩酸-ベンゼン系では非常に良好で、カラム内で両相が懸濁し、混合相が取り込まれることも危惧されたが、逆抽出液の分析の結果、ヒ素の定量には影響がなかった。

オンラインシステムにおいて、塩酸濃度、塩化チタン量、ミキシングコイルの内径、抽出-逆抽出時間などについて検討を行った。

まず、塩酸濃度については、Fig. 3より 11 mol dm^{-3} で最も高いピーク高さが得られていることから、試料溶液は 11 mol dm^{-3} 塩酸酸性に調整することとした。

バッチ法においては試料相とベンゼン相の分相には塩化チタンが必要であったが、オンラインシステムにおいてはポンプの流速が一定であれば目視での確認ができなくても重力で分相されて試料相とベンゼン相を分けて送液することができる。そこで、鉄を含む試料溶液に対して添加する30 w/v%塩化チタン溶液量の影響について検討した。0から 5.0 cm^3 の範囲で検討を行ったが、逆抽出液の吸光度はほぼ一定となり、塩化チタンがヒ素の溶媒抽出に対してほとんど影響を及ぼさないことが明らかとなった。この結果より、オンラインヨウ化物抽出法では試料溶液にヨウ化カリウムだけを加えて、抽出-逆抽出を行うことにした。

次に試料溶液とベンゼンあるいはベンゼンと逆抽出液である純水が混合され、実際に抽出-逆抽出が行われるミキシングコイルについて検討した。体積が一定の条件下で内径を1.0, 0.8, 0.5 mmの3種のコイルを用いて検討を行ったところ、最終的な抽出-逆抽出率は変わらないものの、内径が細い方が短時間で平衡状態に達することが明らかになった。一例として内径1.0 mmの場合と内径0.5 mmの場

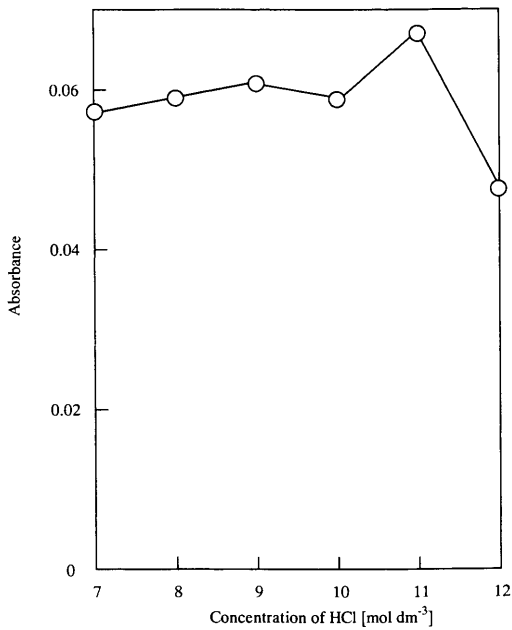


Fig. 3. Effect of the concentration of HCl in the sample solution on absorbance of As. Absolute amount of As and KI was $1.0 \mu\text{g}$ and 12.5 mmol , respectively.

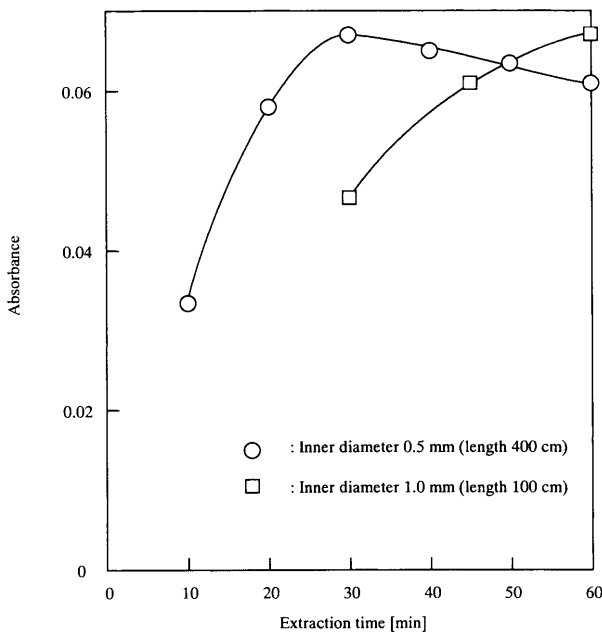


Fig. 4. Effect of the extraction time and mixing coil inner diameter on absorbance of As. Absolute amounts of As and KI was $1.0 \mu\text{g}$ and 12.5 mmol , respectively. Sample solvent was 11 mol dm^{-3} HCl.

合の回収率の経時変化を Fig. 4 に示した。ポンプの送液状態やミキシングコイル内での水相およびベンゼン相のそれぞれのセグメントの規則性も内径が細くなるほど安定したことから、使用するミキシングコイルは外径 1.5 mm 、内径 0.5 mm 、長さ 400 cm のものを使用することにした。また、Fig. 4 よりこの条件下での抽出-逆抽出率は30分で最大になっていることから抽出-逆抽出時間は30分とした。

このように最適化したシステムを用いてもヒ素の回収率

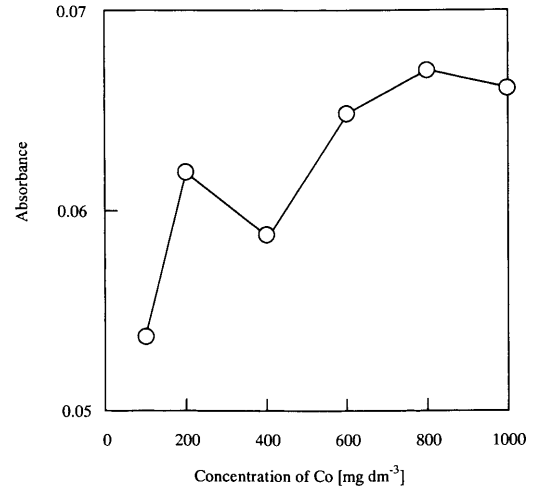


Fig. 5. Effect of the concentration of Co in matrix modifier solution on atomic absorption of As. The sample was obtained from the system shown in Fig. 1 as an eluent. The extracted original sample solution was 10 cm^3 of 11 mol dm^{-3} HCl solution including with $1.0 \mu\text{g}$ of As.

は約50%であったが、常にほぼ一定の回収率が再現性よく得られた。

3.3 原子吸光法によるヒ素の定量

3.3.1 ヒ素の原子吸光測定条件の検討

条件検討の前に使用する炉材の検討を行った。同濃度のヒ素標準溶液を黒鉛炉と、メタル炉で測定したときのピークプロファイルの比較より、絶対量での感度はほぼ同じであったが、メタル炉の方が注入試料量が多い分だけ感度が向上し、より高感度な定量が可能であった。そこで、本法のヒ素の定量にはタングステン炉フレームレス原子吸光法を用いることにした。

メタルフレームレス原子吸光法における基礎的測定条件を Table 1 に示した。通常のヒ素標準溶液の場合には、直接、原子吸光装置に注入できるが、抽出-逆抽出操作を行った場合、逆抽出液中にはヒ素のほか多量のヨウ化物イオンが含まれ定量を妨害する。そこで、このヨウ化物イオンの原子吸光測定段階に対する影響を除去するためマトリックスモディファイヤーとしてコバルトを使用することにした。メタル炉原子吸光法におけるマトリックス修飾剤としてのコバルトの効果は文献15および16に詳述されているので、ここではその添加量についてのみ検討した。

Fig. 5 にコバルト濃度とピーク高さの関係を示した。この図より、コバルト濃度 800 mg dm^{-3} の溶液を使用した場合に最も大きなピークが得られたことから、マトリックスモディファイヤーとして使用するコバルト濃度は 800 mg dm^{-3} とした。

3.3.2 原子吸光法における検量線と分析精度

オンラインヨウ化物抽出法を用いて前処理を行い、マトリックスモディファイヤーとしてコバルトを添加する原子吸光法を用いて作成したヒ素の検量線を Fig. 6 に示した。

抽出-逆抽出操作を行っていることから、試料中に含まれるヒ素の絶対量として表示した。3から0.2 μgの範囲で良好な直線関係が得られた。また、同図には擬似試料として、0.05 g相当の鉄を含む塩化鉄溶液を用いて実際の鉄鋼試料とマトリックス合わせをして作成した検量線も併記した。鉄の存在によってヒ素の回収率が20%ほど低下していることが分かるが、直線関係は良好で、ヒ素絶対量1.0 μgにおける相対標準偏差は1.5% (n=5)であった。

3.3.3 実試料の測定

実試料としては日本鉄鋼連盟標準化センター作製日本鉄

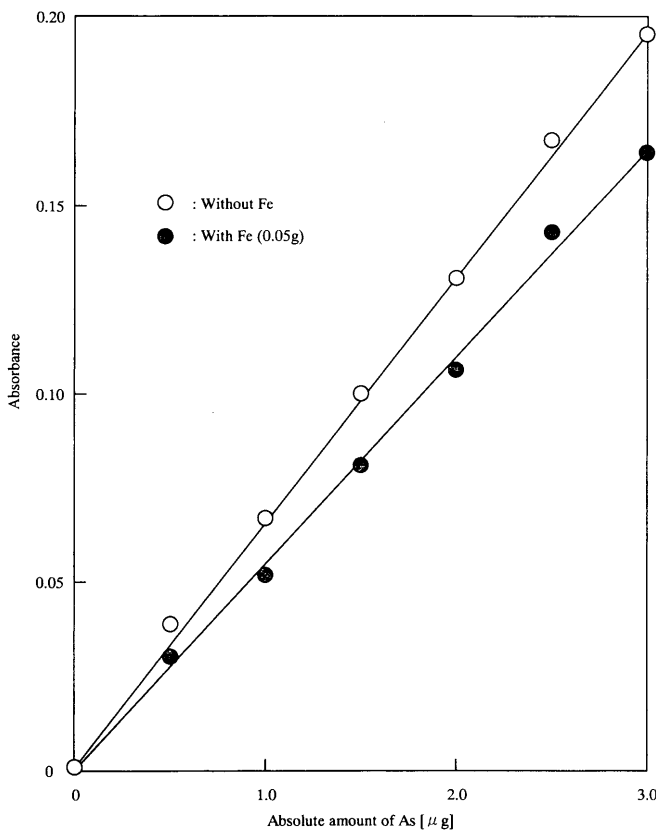


Fig. 6. Calibration curve of As in the W furnace-AAS. Matrix modifier was 10 mm³ of 800 mg dm⁻³ Co solution. Sample solution was 25 mm³.

Table 2. Determination of As in steel samples.

Sample	Certified value [μg/g]	Present work [μg/g]	
		AAS	Molybdenum blue FIA system
JSS 111-12	17.0 (20.5 > CV > 12.5)		
With filtration		15.5	—
Without filtration		16.8	—
JSS 168-7	120 (130 > CV > 100)	112	101
JSS 169-7	50.5 (57.5 > CV > 43.0)	56.8	—
JSS 171-7	460 (470 > CV > 440)	455	447

CV : Certified value
— : Not examined

銅認証標準物質 JSS 168-7, JSS 169-7, JSS 171-7, JSS 111-12 を使用した。得られた結果を Table 2 に示す。マトリックスモディファイヤーとしてコバルトを用いた原子吸光度で得られた測定値は、いずれも保障値とよく一致している。特に炭素鋼試料である JSS 111-12 については残渣の有無によらず保障値とよく一致する値が得られ、本法が炭素分の残渣の影響なく分析ができる方法であることが分かった。

3.4 モリブドヒ酸青吸光光度法/FIAシステムを用いたヒ素の定量

3.4.1 モリブドヒ酸青吸光光度法/FIAシステムでのヒ素の定量条件の検討

通常、鉄鋼試料中にはヒ素のほかにリンも不純物として含まれており、前処理方法によってはヒ素の定量にモリブドヒ酸青吸光光度法の使用は制限される。しかし、ヨウ化物抽出法では試料中のリンはベンゼン相に抽出されないため、逆抽出液中にリンはほとんど存在せず、逆抽出液中のヒ素の定量にモリブドヒ酸青吸光光度法が適用できる。

モリブドヒ酸青吸光光度法は原子吸光度より感度は劣るものの測定範囲が広く、鉄鋼試料のように濃度範囲が広い試料の分析には適した検出法である。そこでモリブドヒ酸青吸光光度法に基づくヒ素定量用 FIAシステムを作成した。

装置条件としては、Fig. 2の脚注に示した流速、試料注入量、抽出コイル長さなどが最適であった。

モリブデン酸溶液中の硫酸濃度は Fig. 7より 0.5 mol dm⁻³ から 1.0 mol dm⁻³ の範囲でほぼ一定のピーク高さを示したので、硫酸濃度を 0.8 mol dm⁻³ とした。酸濃度が低すぎるとモリブデン酸をアスコルビン酸が還元し、ヒ素が存在しなくても溶液が青色に呈色し、また高濃度側ではヒ素に対する感度が減少した。

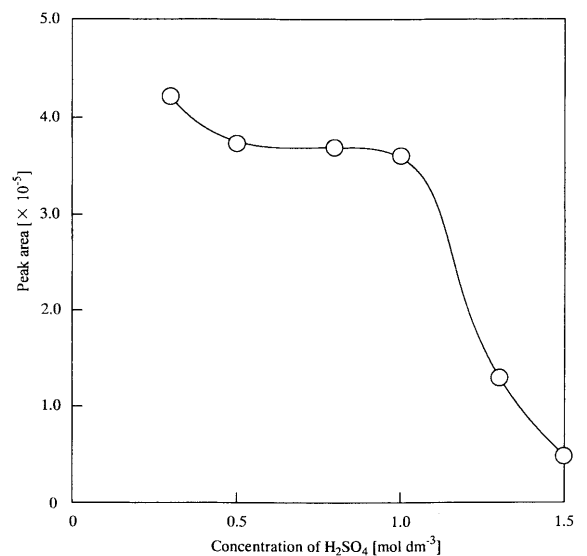


Fig. 7. Effect of the concentration of H₂SO₄ in the ammonium molybdate solution on absorbance of As. The sample was 4.0 mg dm⁻³ As solution.

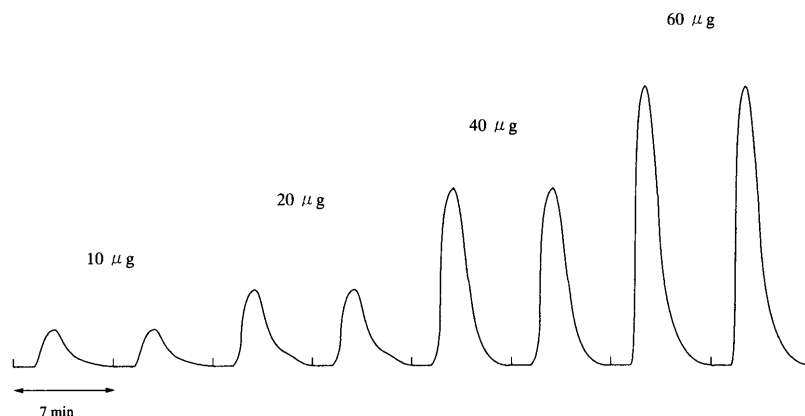


Fig. 8. FIA signals of As obtained from the system shown in Fig. 2.

本FIAシステムで使用するモリブデン酸の濃度は3.0から8.0 mmol dm⁻³の範囲ではほぼ一定のピーク高さを示したので、モリブデン酸の濃度は5.0 mmol dm⁻³とした。高濃度側ではベースラインが安定せず、試料注入時のピーク高さが増すと同時にバックグラウンドの吸光度も高くなる傾向が見られた。

次にモリブドヒ酸を還元するアスコルビン酸の濃度について検討を行った。5.0 mmol dm⁻³以上で一定のピーク高さが得られており、還元用のアスコルビン酸の濃度は10 mmol dm⁻³とした。リンを測定する場合には、これに酒石酸アンチモニルカリウムを添加したり、加熱操作において沸点を上昇させるためにグリセリンを添加するが、ヒ素の測定においては添加剤を使用せずに定量を行うことができた。

モリブドヒ酸を用いる定量は温度が高いほど反応速度が速くなることが知られていることから、市販の恒温槽を用い、40°Cから85°Cの範囲で検討を行った。40°Cから70°Cまではピーク高さは温度に比例して上昇し、80°Cまで更にピーク高さは高くなるが、80°C以上では吸光度の変化が認められなかった。そこで本システムでは反応温度を85°Cとした。

3.4.2 モリブデンブルー法/FIAシステムにおけるヒ素の検量線と分析精度

最適化したFIAシステムに、Fig. 1に示したオンライン抽出で得られた試料溶液を注入して、観測されたヒ素のピークシグナルをFig. 8に示した。ややテーリングしたピーク形状となるが、このピーク面積より検量線を作成した(Fig. 9)。オンライン溶媒抽出システムを用いて前処理を行った試料を用いているため、試料中に含まれるヒ素の絶対量を用いて検量線を作成した。検出器のレンジ切り替えにより試料中のヒ素の絶対量で100~5 μgの範囲で良好な直線関係が得られた。検出下限(S/N=3)は試料溶液10 cm³中の絶対量で1.0 μgであり、試料溶液10 cm³中に4.0 μgのヒ素を含む溶液における相対標準偏差は2.5% (n=5)であった。また、同図には擬似試料として、試料溶液10 cm³

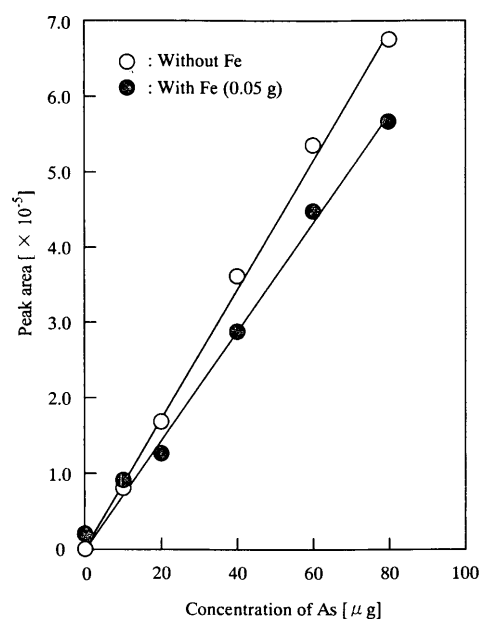


Fig. 9. Calibration curve of As in the system shown in Fig. 2.

中に0.05 g相当の鉄を含む塩化鉄溶液を用いて実際の鉄鋼試料とマトリックス合わせをして作成した検量線も併記した。原子吸光法の場合と同様、鉄の存在によってヒ素の回収率が20%ほど低下していることが分かるが、直線関係は良好であった。

3.4.3 モリブドヒ酸青吸光光度法/FIAシステムにおける共存イオンの影響

このFIAシステムにおける共存イオンの影響をTable 3に示した。これより本法がリン酸とケイ酸(ケイ酸ナトリウムの溶解度が低いいため少量の炭酸ナトリウムを共存させて溶解した)および鉄以外のほとんどの無機化合物の影響を受けないことが明らかとなった。

3.4.4 実試料の測定

実試料として日本鉄鋼連盟標準化センター作製日本鉄鋼認証標準物質JSS 169-7, JSS 171-7を使用した。得られた結果をTable 2に示した。いずれも保障値に近い値が得られ、本オンライン溶媒抽出-モリブドヒ酸青吸光光度法/FIA

Table 3. Effect of coexisting ions on the determination of As by FIA system shown in Fig. 2.

Coexisting ion	Source	Conc. [mg dm ⁻³]	Recovery of As [%]	Coexisting ion	Source	Conc. [mg dm ⁻³]	Recovery of As [%]
Na ⁺	NaCl	1000	97.3	F ⁻	NH ₄ F	100	103.0
K ⁺	KCl	1000	96.3	Cl ⁻	NaCl	1000	103.1
NH ₄ ⁺	NH ₄ Cl	1000	99.3	Br ⁻	NaBr	1000	100.8
Ca ²⁺	CaCl ₂ · 2H ₂ O	1000	95.0	I ⁻	KI	1000	101.1
Mg ²⁺	MgCl ₂ · 6H ₂ O	1000	104.5	SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	98.6
Fe ³⁺	FeCl ₃	10	182.8	NO ₃ ⁻	NaNO ₃	1000	101.0
		1.0	123.8	CO ₃ ²⁻	Na ₂ CO ₃	1000	104.7
		0.1	100.9	BO ₃ ³⁻	H ₃ BO ₃	1000	99.0
Al ³⁺	AlCl ₃ · 6H ₂ O	1000	102.4	PO ₄ ³⁻	Na ₂ HPO ₄	1	221.3
						0.1	110.3
						0.01	104.1
				SiO ₄ ⁴⁻	Sodium silicate (with Na ₂ CO ₃)	1	119.5
						0.1	109.4
		0.01	104.7				

Addition of 4.0 mg dm⁻³ As

システムによる鉄鋼試料中のヒ素の定量が可能であることが示された。吸光光度法では JSS 169-7 と JSS 111-12 の試料については、今回の実験では抽出する試料溶液中の鉄の量を 0.05 g 以下としたため、感度の不足が予想され測定しなかった。

4. まとめ

本研究により、従来は完全な手作業での分析しか行えなかったヨウ化ヒ素抽出法が流れ系で自動化でき、個人差なく再現性のよい鉄鋼中のヒ素の定量が可能となった。特に本システムは炭素分のような残渣の残る試料に対しても試料をろ過することなく抽出装置にかけることができ、こうした不均一系からの自動抽出に効果的であると期待される。また本システムは使用する有機溶媒の損失や揮散が非常に少ないことから比較的クリーンな溶媒抽出法であるが、ベンゼンに代わる有機溶媒の検討や使用する溶媒のリサイクル方法などが今後の課題である。

文 献

- 1) M.Kanke, T.Kumamaru, K.Sakai and Y.Yamamoto: *Anal. Chim. Acta*, **247** (1991), 13.
- 2) A.R.K.Dapaah and A.Ayame: *Anal. Chim. Acta*, **360** (1998), 43.
- 3) M.B.O.Giacomelli, J.B.B.da Silva and A.J.Curtius: *Microchim. Acta*, **132** (1999), 25.
- 4) G.I.Malofeeva, E.M.Sedykh, L.S.Rozhkova and L.N.Bannykh: *J. Anal. Chem.*, **54** (1999), 147.
- 5) T.Kobayashi, S.Hasegawa and T.Yoshioka: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 124.
- 6) A.Y.Malyshv, V.G.Pimenov, E.A.Zaitseva and A.D.Bulanov: *J. Anal. Chem.*, **55** (2000), 1170.
- 7) S.Latva, M.Hurttta, S.Periäniemi and M.Ahlgren: *Anal. Chim. Acta*, **418** (2000), 11.
- 8) J.Shiowafane, R.G.McLaren, N.Chanmekha and A.Samphao: *J. Environ. Qual.*, **30** (2001), 1940.
- 9) J.Y.Cabon and N.Cabon: *Anal. Chim. Acta*, **418** (2000), 19.
- 10) S.Motomizu, T.Wakimoto and K.Toei: *Analyst*, **108** (1983), 108.
- 11) M.Kanke, T.Kumamaru, K.Sakai and Y.Yamamoto: *Anal. Chim. Acta*, **247** (1991), 13.
- 12) M.H.Arbab-Zarar and M.Hashemi: *Talanta*, **52** (2000), 1007.
- 13) M.Hosoya and M.Ishikuro: *Bunseki Kagaku*, **40** (1991), 263.
- 14) K.Venkaji, P.P.Naidu and T.J.P.Rao: *Talanta*, **41** (1994), 1281.
- 15) T.Narukawa, W.Yoshimura and A.Uzawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72** (1999), 701.
- 16) T.Narukawa, A.Uzawa, W.Yoshimura and T.Okutani: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12** (1997), 781.
- 17) S.Motomizu: *J. Flow Injection Anal.*, **5** (1988), 71.
- 18) T.Mise: *J. Flow Injection Anal.*, **5** (1988), 87.
- 19) L.G.Danielsson and Z.Huazhang: *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **7** (1989), 937.
- 20) T.Sakai, Y.S.Chung, N.Ohno and S.Motomizu: *Anal. Chim. Acta*, **276** (1993), 127.
- 21) T.Sakai and N.Ohno: *J. Flow Injection Anal.*, **10** (1993), 2.
- 22) J.Wang and E.H.Hansen: *Anal. Lett.*, **33** (2000), 2747.
- 23) H.Bergamin F, J.X.Medeiros, B.F.Reis and E.A.G.Zagatto: *Anal. Chim. Acta*, **101** (1978), 9.
- 24) B.Karlberg, P.Johansson and S.Thelander: *Anal. Chim. Acta*, **104** (1979), 21.
- 25) A.A.Ensafi and B.Rezaei: *Anal. Lett.*, **31** (1998), 167.
- 26) S.C.Nielsen, S.Sturup, H.Splid and E.H.Hansen: *Talanta*, **49** (1999), 1027.