

## 温泉水中ヒ素の形態別分析

### Determination of As Species in Hot Spring

#### はじめに

##### Introduction

原子吸光分析は様々な現場で広く用いられていますが、今日、その使用目的は従来の「元素の総量」分析だけでなく「元素の存在形態」分析へと広がっています。

例えば、生体試料に関して、そこに含まれる金属の存在量ばかりでなく、その形態まで分析できれば、形態と毒性の関連や元素の生体内における代謝や挙動などの大きな知見が得られることとなります。

原子吸光分光光度計は本来、単独では形態分析を行うことはできませんが、その元素選択性の高さから検出機器として極めて優れており、分離機器など前処理装置との結合により形態分析が実現されます。

例えば、ヒ素は、無機態では3価の亜ヒ酸と5価のヒ酸として存在しますが、生体内において、亜ヒ酸はタンパクなどのSH基のブロック剤として、ヒ酸は呼吸阻害剤として作用するなどその毒性が異なるため、形態別分析が求められている代表的な元素と言えるでしょう。

今回、形態別前処理装置と原子吸光分光光度計を用いて温泉水中のヒ素の形態別分析を行いましたのでご紹介します。温泉水は一般的に塩濃度が高いため、バックグラウンドなどの干渉の点で分析が難しいサンプルと言えますが、本法を用いることで簡便に測定が行えます。

M.Takasaka

#### 装置構成

##### System Component

本システムは下記のように構成されています。

##### 1. 形態別前処理装置

- (1)反応部：サンプルとバッファー、還元剤を混合し、水素化ヒ素を発生させます。
- (2)除湿部：発生した水素化ヒ素の水分を取り除きます。
- (3)捕集部：除湿した水素化ヒ素を超低温で捕集します。

##### 2. 原子吸光分光光度計

##### 3. データ処理装置

効率がpHに依存する性質を利用することで3価と5価の無機ヒ素の形態別分析が可能となります。

まず、バッファーに塩酸を用いて、無機ヒ素全体の濃度を求めます。次に、バッファーをフタル酸水素カリウムに置き換えて、3価の無機ヒ素濃度を求めます。全無機ヒ素濃度から3価の無機ヒ素濃度を差し引くことで5価の無機ヒ素濃度が得られることとなります。

Table 1 に今回の分析に用いた反応試薬条件を示します。バッファーの種類を変えるだけで形態分析が行えることがわかります。スタンダードには無機ヒ素および有機ヒ素（モノメチルヒ素、ジメチルヒ素、トリメチルヒ素）の各10ppb混合標準液を用いました。試料注入量はスタンダード、サンプル共に0.5mLとしましたので、スタンダードにおいて測定に寄与するヒ素の絶対量は、形態毎にそれぞれ5ngに相当します。一例としてFig. 1 に塩酸バッファでのスタンダードのピークプロファイルを示します。また、温泉水のトータル無機ヒ素、3価無機ヒ素のそれぞれのピークプロファイルをFig. 2, 3に示します。

#### 測定

##### Measurement

サンプルにバッファーおよび還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを添加すると、ヒ素は発生期の水素によって還元され、水素化ヒ素に変化しますが、その時の還元効率は、バッファーのpHに依存します。例えば、塩酸性下において、無機ヒ素は、その価数によらず全て水素化ヒ素へと還元されますが、バッファーにフタル酸水素カリウムを用いた場合は、3価の無機ヒ素のみが還元され、5価の無機ヒ素は水素化ヒ素に変化しません。この還元

Table 1 反応試薬条件  
Reagent Condition

	バッファ	還元剤
全無機ヒ素	1%塩酸：10mL	10%水素化ホウ素ナトリウム：4mL
3価無機ヒ素	10%フタル酸水素カリウム：10mL	10%水素化ホウ素ナトリウム：4mL

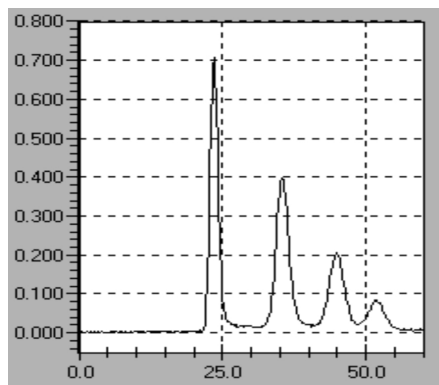


Fig.1 スタンダードのピークプロファイル  
Peak Profile of Standard

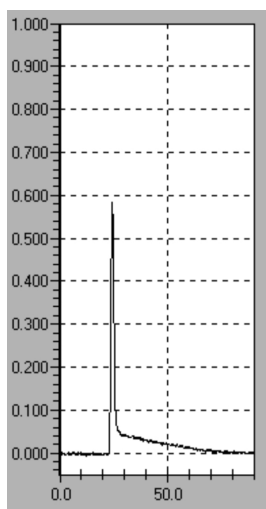


Fig.2 トータルヒ素のピーク  
Peak Profile of Total As

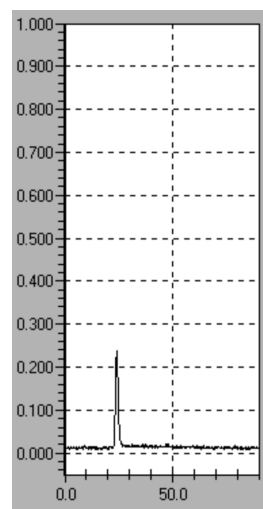


Fig.3 3価ヒ素のピーク  
Peak Profile of As<sup>3+</sup>

Table 2 測定結果  
Measurement Result

	濃度 (ppb)	存在比率 (%)
全無機ヒ素	8.6	
3価無機ヒ素	2.5	29
5価無機ヒ素	6.1	71

## まとめ

### Conclusion

今回の温泉水の測定結果をTable2に示します。温泉水は地域により共存物の種類や濃度が異なりますが、その成分の違いが3価と5価の存在比率に影響を及ぼしていると考えられます。今回の測定では試料注入量0.5mLで行いましたが、この条件での本法の定量下限は0.2ppbとなります。

本システムでは、バッファのpHを変えるだけで無機ヒ素の形態別分析が簡便に行えます。温泉水のように共存成分が複雑なサンプルにおいても、前処理せずに分析が可能です。また、ヒ素以外にもセレンやアンチモンといった水素化物を生成する半金属元素の定量にも用いることができるなど、その応用範囲は極めて広いと言えるでしょう。

**島津製作所** 分析計測事業部  
応用技術部

島津分析コールセンター

●東京 ☎(03)3219-1691  
●京都 ☎(075)813-1691

いろいろな分析アプリケーションニュース類は  
<http://www.an.shimadzu.co.jp/support/support.htm>  
でご覧いただけます。

会員制情報提供サービス「Shim-Solution Club」にご登録下さい。  
<http://solutions.shimadzu.co.jp/>  
いろいろな情報提供サービスが受けられます。