

超低温捕集-還元気化-原子吸光法によるヒ素の形態別分析

Specification Analysis of Arsenic by Cold Trap - Reduction Vapor - Atomic Absorption Method

はじめに

Introduction

ヒ素は自然環境中に広く分布しており高濃度に蓄積する海洋性動植物、そして、無機ヒ素の飲料水汚染から、アジアや南アメリカでは大規模な慢性ヒ素中毒が発生しています。ヒ素は重要な素材として半導体やガラス産業で需要があり、職業性砒素曝露からの健康問題が存在しています。

ヒ素は毒性の強い元素として一般的に認識され、その毒性は化学形態に強く依存し、無機ヒ素 (iAs) はメチル化ヒ素化合物 (MMA, DMA, TMA) に比較して毒性の強いことが知られています。海洋性動物プランクトンや哺乳動物では無機ヒ素に対するメチル化反応が存在します。ヒトは無機ヒ素を摂取すると肝臓において、無機ヒ素メチル化ヒ素 ジメチル化ヒ素と毒性の低いメチル化ヒ素化合物への代謝が行われて、尿中排出する機序が存在しています。

ヒトに対する無機ヒ素曝露からの健康影響に関して、急性・慢性ヒ素中毒、職業性ヒ素曝露などの評価に際して、尿中ヒ素測定は有効とされています。無機ヒ素曝露は尿中ヒ素を化学形態別に測定し、無機ヒ素とその代謝産物の総和で評価することが提案されています。他方、自然環境水や食品についても、含有するヒ素を化学形態別に測定し評価することが必要です。

ヒ素の形態別分析を行う方法の一つとして、超低温捕集還元気化原子吸光法があります。今回、この方法によるヒ素の形態別分析を全自動で行う装置を開発しましたのでご紹介いたします。この方法では以下のように無機ヒ素 (3価と5価) と3種類のメチル化ヒ素化合物の形態別分析が可能です。

1. 無機ヒ素 (iAs)
2. モノメチル化ヒ素 (MMA)
3. ジメチル化ヒ素 (DMA)
4. トリメチル化ヒ素 (TMA)

Fig.1に、それぞれの構造式の一例を示しました。

T. Kawakami

システム構成と測定原理

System and Measurement Principle

Fig.2にこのシステムの構成を示します。システムは4つの部分からなります。

1. サンプルと還元反応液、還元剤を混合しアルシンガスを発生させる部分
2. 発生したアルシンガスを除湿し超低温で捕集する部分
3. アルシンガスを原子化し原子吸光を観測する部分
4. データ処理部

サンプルに還元反応液と還元剤である水素化ホウ素ナトリウムを添加すると、発生期の水素によりヒ素が還元されてアルシンガスが発生します。発生したガスはキャリアガスのヘリウムガスにより、除湿したのち液体窒素に浸したU字管に導かれます。そこで、U字管内に充填した石英ウールに捕集されます。次にこのU字管を液体窒素から引き上げると、沸点の低い順に気体となり、原子吸光装置の原子化部にセットした加熱石英管に導入され、原子吸光が観測されます。気化の順番は、無機ヒ素 (iAs) モノメチル化ヒ素 (MMA) ジメチル化ヒ素 (DMA) トリメチル化ヒ素 (TMA) のそれぞれアルシンガスとなりますので形態別分析が可能となります。本システムは、従来マニュアルで行っていた試料、還元反応液、還元剤の注入、反応槽の洗浄などを自動化し、連続測定を可能にしています。1試料当たりの分析時間は約7分です。

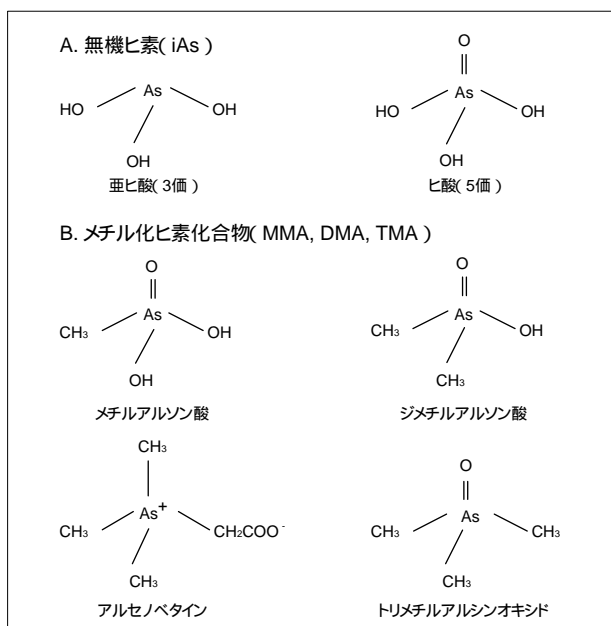


Fig.1 無機ヒ素、メチル化ヒ素化合物の構造式の例
Examples of Structural Formula of Inorganic Arsenic and Methylated Arsenic

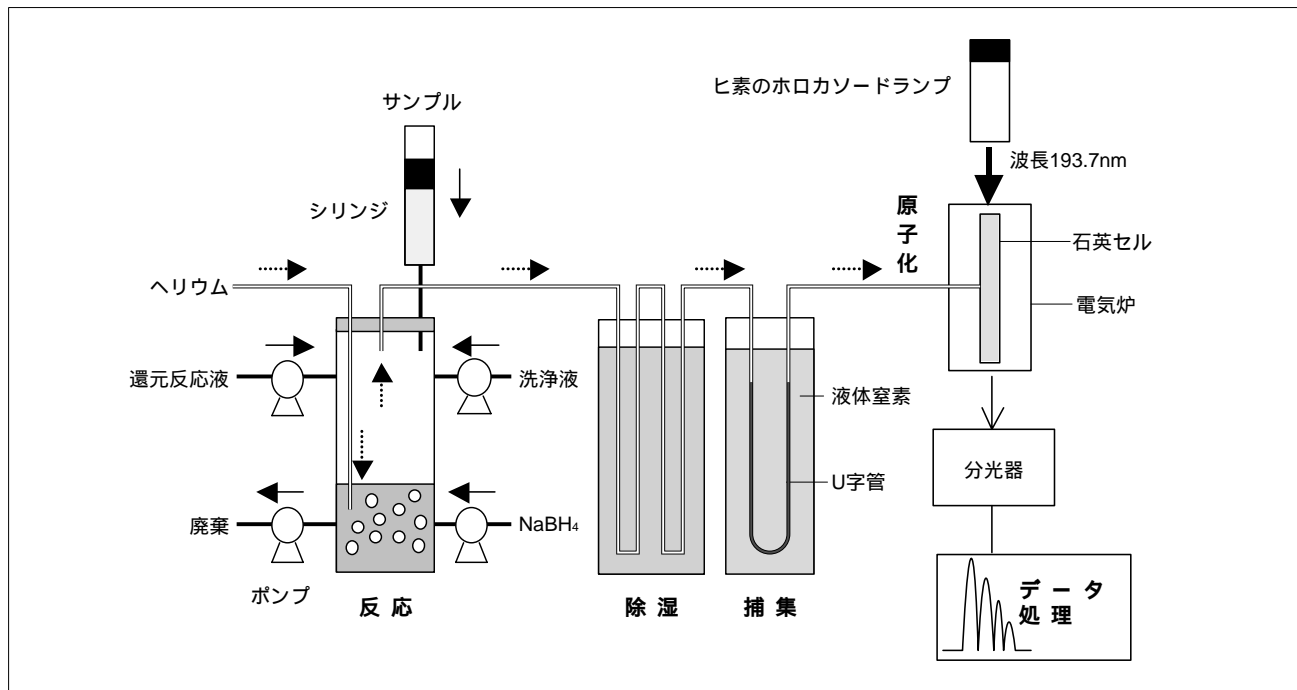


Fig.2 システムの構成図
System Construction

測定例

Measurement Examples

1. 尿中のヒ素

尿中のヒ素は前処理することなくそのまま分析することが可能です。Fig.3に10ppbの混合標準液と尿の測定時のプロファイルを示します。毛髪などの固体試料は、アルカリ加熱処理を行うことによりヒ素の形態を損なうことなく分析することができます。

2. 河川水中の無機ヒ素

河川水中の無機ヒ素の分析例をFig.4に示します。1ppb以下の無機ヒ素の定量が可能です。また無機ヒ素に関しては、還元反応液の種類を変えることによりトータルの無機ヒ素と3価と5価の無機ヒ素の分別定量が可能です。

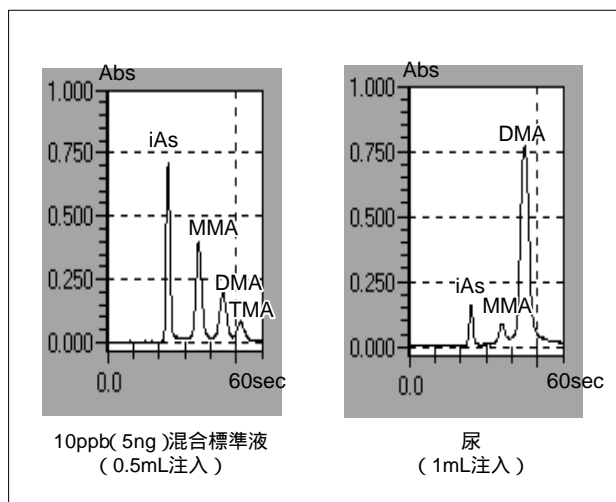


Fig.3 混合標準液と尿中ヒ素のプロファイル
Peak Profiles of Arsenic in Mix Standard and Urine

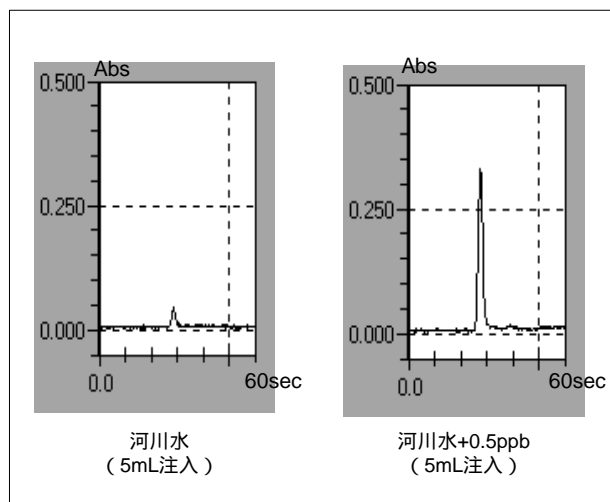


Fig.4 河川水中無機ヒ素のプロファイル
Peak Profiles of iAs in River Water

本システムはヒ素のみでなく、水素化物を作るセレン、アンチモン、水銀、鉛などの金属元素にも応用が期待できます。

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

掲載データは薬事承認された装置で採取したものではありません。

島津分析コールセンター

●東京 ☎(03)3219-1691
●京都 ☎(075)813-1691