

水素化物発生装置を用いたテルルの分析条件の検討Ⅲ

佐藤 誠一*

抄 録

本報では、水素化物発生装置を用いた ICP 発光分光分析法でテルル測定を行うための条件についての検討を行った。テルルの還元操作には臭化カリウムを還元剤として用い、ウォーターバスで加熱処理をした。塩酸酸性下において還元温度 60°C、1.5mol/l 臭化カリウムでは 40 分、1mol/l 臭化カリウムでは温度 70°C、40 分の処理で還元反応が完全に進行した。一方、還元温度 80°C の硫酸酸性下で 1.5 mol/l および 2mol/l の臭化カリウムを用いて還元処理を行った場合、還元効率が 1 を示すためにはそれぞれ 40 分間と 30 分間必要であった。また、塩酸酸性下では、硫酸酸性より穏やかな条件で還元反応が進行した。塩酸酸性、硫酸酸性ともに、臭化カリウムを還元剤として用いた場合、ヨウ化カリウムより激しい条件が必要であった。

1 はじめに

ICP 発光分光分析装置を用いる元素分析において、気体状の水素化物を発生させることが可能なヒ素等の元素は、液体試料を直接プラズマに導入する場合に比べて、測定感度が 10~100 倍程度向上する。しかし、水素化物は特定のイオン価数でのみ生成するため、その価数にそるえる必要がある。

テルルは高分子化合物製造時の触媒として工業的に利用されており、溶液中のテルルイオンは 4 価および 6 価の状態が存在する。4 価のテルルイオンは水素化物発生装置を用いてテルル化水素として測定することが可能¹⁾であるが、JIS K 0102:2013 工場排水試験方法等には測定方法が記載されていない。前報^{2),3)}では、ヨウ化カリウムを還元剤として用い、市販の還元炉やウォーターバスを使用した還元条件について報告を行った。一方、改正前の JIS K 0102:1998 工場排水試験方法では、臭化カリウムを還元剤として用いたヒ素とセレンの水素化物発生法による同時測定方法が記載されていた。ヨウ化カリウムはヒ素、テルルイオンに対しては還元剤として使用可能であるが、セレンイオンに対しては金属まで還元するため使用することができない。そこで、本報ではテルル、ヒ素、セレンの 3 元素同時測定の可能性を追求するために、臭化カリウムを還元剤とするウォーターバスでのテルルの還元操作条件について検討を行った。

2 実験方法

実験手順および ICP 発光分光分析の測定は既報³⁾と同様に行い、ヨウ化カリウムの代わりに臭化カリウムを還元剤として用いた。

テルルの分析では 214.281 nm, 225.902 nm, 238.578 nm の各波長が利用されることが多いが、本技術報告では前報^{2),3)}と同様に、測定波長 214.281 nm の結果について述べる。また、還元効率は、同一条件下で、6 価テルル溶液の還元操作・テルル化水素発生によって得られた信号強度を、4 価テルル溶液の還元操作・テルル化水素発生によって得られた信号強度で割った値を用いた。また、加熱時間 0 分は、試薬のみを加えて加熱処理を行わなかった試料である。

3 結果

3・1 還元温度の効果

塩酸酸性下、1mol/l 臭化カリウム溶液および硫酸酸性下、2mol/l 臭化カリウム溶液での還元効率に及ぼす温度の影響を図 1、図 2 に示した。

塩酸酸性下、臭化カリウム溶液 1mol/l で処理を行った場合、60°C では 50 分間加熱しても還元反応は完全に終了しなかった。しかし、温度を 70°C に上げて還元操作を行うと反応時間 40 分で還元効率が 1 となり、より高温での反応促進効果が確認された。

同様に硫酸酸性においても、低温 (70°C) では 50 分間処理しても還元効率が 1 にはならなかったが、高温 (80°C) にすることによって 30 分の還元操作で反応が完了した。

*材料技術担当

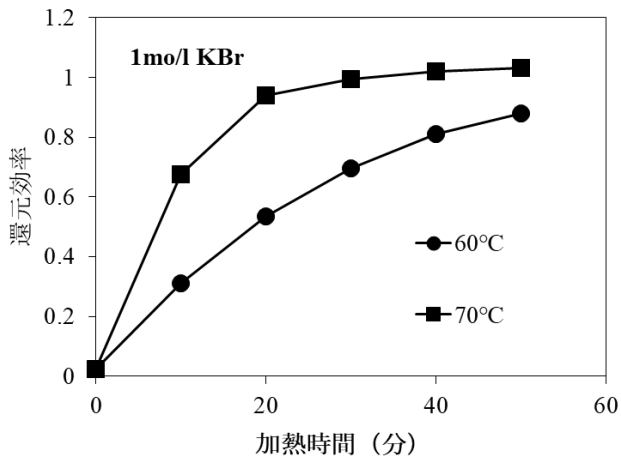


図1 塩酸酸性での温度の効果

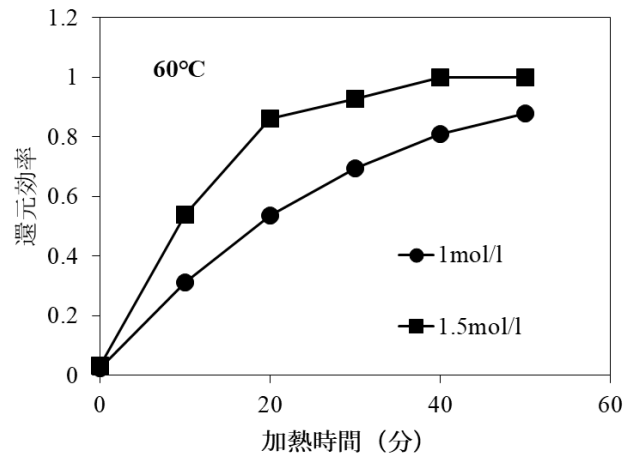


図3 塩酸酸性での濃度の効果

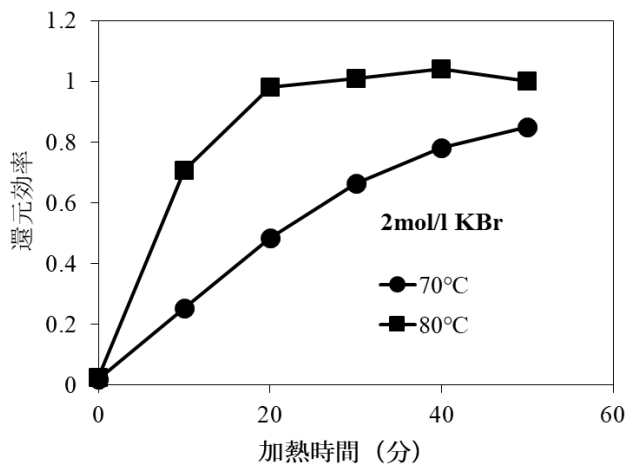


図2 硫酸酸性での温度の効果

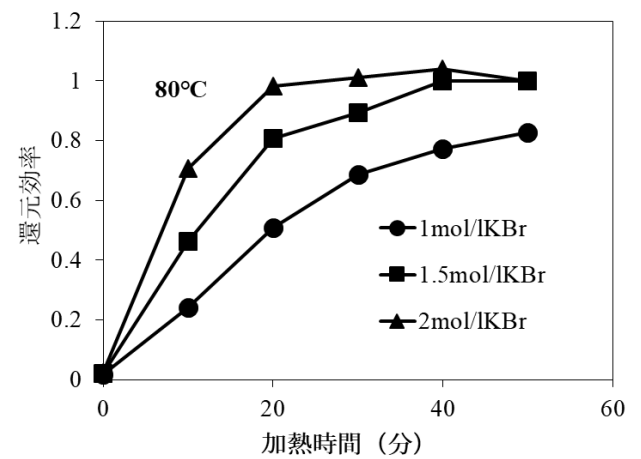


図4 硫酸酸性での濃度の効果

3・2 還元剤濃度の効果

図3は塩酸酸性、還元温度60°Cでの還元効率である。臭化カリウム溶液1.5mol/lでは40分間加熱することにより還元効率は1となり、6価テルルは4価テルルに十分に還元された。しかし、濃度1mol/lでは50分間反応させても還元効率は0.9程度にとどまり6価テルルは十分に還元されなかった。

同様に硫酸酸性、還元温度80°C(図4)においても臭化カリウム溶液1mol/lでは50分経過後も還元効率は1とならなかったが、1.5mol/lでは40分間、2mol/lでは30分間で反応が完了した。

これらの結果から、塩酸酸性、硫酸酸性ともに高濃度の臭化カリウム溶液濃度を使用することによって還元反応の促進が確認された。

3・3 溶液酸性種の比較

還元温度70°C、臭化カリウム溶液濃度2mol/lで酸の種類を変えて還元効率を検討した(図5)。塩酸酸性では反応時間10分で還元が十分に進行したが、硫酸酸性では50分処理を行っても還元効率は1にならなかった。

還元溶液の酸性種を比較すると、塩酸酸性試料は硫酸酸性試料より穏やかな条件で還元反応が進行した。一般的に、塩酸は還元剤⁴⁾として、また硫酸は酸化剤として作用するため、塩酸酸性下では還元反応が促進されたと考えられた。

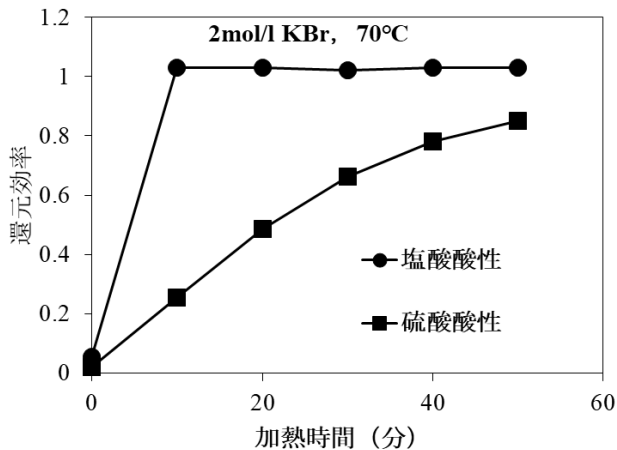


図5 溶液酸性種の比較

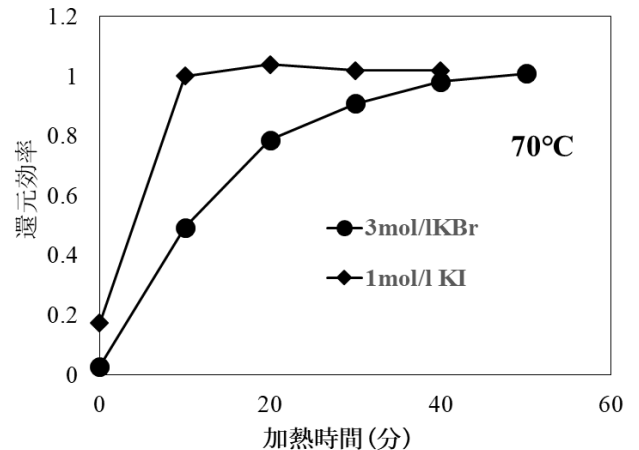


図7 硫酸酸性下でのKBrとKIの比較

3・4 臭化カリウムとヨウ化カリウムの比較

図6に塩酸性、還元剤溶液濃度1mol/lでの還元効率を示した。ヨウ化カリウムでは還元温度60°C、還元時間10分で還元効率が1になったが、臭化カリウムでは還元温度60°Cでは還元操作を50分間行っても反応が終了せず、70°Cで40分間反応を行う必要があった。また、硫酸酸性下(図7)においても同様の結果が得られた。これらの結果から溶液中のテルルイオンを完全に還元するには臭化カリウムはヨウ化カリウムより激しい条件が必要であった。

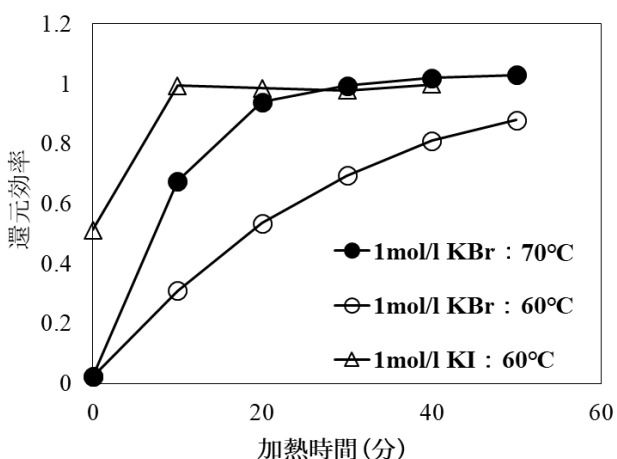


図6 塩酸性下でのKBrとKIの比較

4 まとめ

溶液中のテルル (Te^{6+} , Te^{4+}) を高精度・高感度で測定するためには、6価テルルを4価テルルに還元した後、テルル化水素 (H_2Te) として分析する必要がある。本報では臭化カリウムを還元剤として使用し、ウォーターバスを用いた還元処理条件について検討を行い、次の結果を得た。

- (1) 溶液の液性、還元剤濃度 (KBr)、還元温度に関わらず、6価テルルから4価テルルへの還元効率は処理時間とともに増加した。
- (2) 塩酸性下では、還元温度60°C、1.5mol/l臭化カリウム溶液を用いた40分間の処理で6価テルルを完全に4価テルルに還元することが可能であった。
- (3) 70°Cの場合、1mol/l臭化カリウム溶液、40分以上の加熱処理で還元反応が完了した。
- (4) 硫酸酸性溶液での還元過程は、塩酸性溶液と同様の傾向が観察されたが、塩酸性溶液ではより穏やかな条件で還元反応が進行した。
- (5) 塩酸性、硫酸酸性ともに、臭化カリウムを還元剤として用いた場合、ヨウ化カリウムより激しい条件が必要であった。

参考文献

- (1) (公社)日本分析化学会編, 千葉光一, 沖野晃俊, 宮原秀一, 大橋和夫, 成川知弘, 藤森英治, 野呂純二. 分析化学実技シリーズ 機器分析編・4 ICP発光分析. 共立出版(株), 2013, p. 107.

2) 佐藤誠一. 水素化物発生装置を用いたテルルの分析条件の検討Ⅰ. 徳島県立工業技術センター研究報告, 2017, 26, p. 17-19.

3) 佐藤誠一. 水素化物発生装置を用いたテルルの分析条件の検討Ⅱ. 徳島県立工業技術センター研究

報告, 2018, 27, p. 25-29.

4) 環境省環境保健部環境安全課. 化学物質と環境平成 17 年度 化学物質分析法開発報告書, 2006, p. 222.