

水素化物発生装置を用いたテルルの分析条件の検討Ⅳ

佐藤 誠一*

抄 録

本報告では共存元素がテルル化水素の発生効率に与える影響について検討を行った。水素化合物を生成するアンチモン、ビスマス、ヒ素、セレンは添加量の増加とともに、ICP 発光分光分析装置を用い測定したテルルの信号強度比が低下したが、アンチモンは他の 3 元素に比べその影響は小さかった。また、4 価セレンの添加は信号強度比を低下させたが 6 価セレンは影響を及ぼさなかった。クロム(Ⅲ)、マンガン(Ⅱ)、鉄(Ⅱ)イオンの添加は信号強度比に影響を及ぼさなかったが、クロム(Ⅵ)、マンガン(Ⅶ)、鉄(Ⅲ)、銅(Ⅱ)は発生効率を低下させた。錫(Ⅱ)、錫(Ⅳ)、コバルト(Ⅱ)、ニッケル(Ⅱ)、カドミウム(Ⅱ)、鉛(Ⅱ)、亜鉛(Ⅱ)の添加はテルルの水素化合物発生効率に影響を与えなかった。

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、水素化物発生法は特定の元素が共存すると発生効率に影響があることが知られている^{1), 2)}。

テルルは高分子化合物製造時の触媒として利用されており、溶液中のテルルイオンは 4 価及び 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³⁾であるが、JIS K 0102:2019 工場排水試験方法等には掲載されていない。そこで、本報告ではテルルの高精度分析を目的として、共存元素の種類及び価数がテルル化水素発生効率に及ぼす影響について検討を行った。

2 実験方法

1000 μ g/ml テルル(Ⅳ)溶液の作成及び、ICP 発光分光分析装置の条件は既報⁴⁾と同様とした。図 1 に測定溶液の作成手順を示す。水素化物発生装置で使用するテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液は水素化ホウ素ナトリウム(10g/L)の水酸化ナトリウム(5g/L)溶液を、塩酸は 6mol/L の濃度を用いた。本実験に用いた試薬等の情報を表 1 に示す。

共存元素としてマンガン(Ⅶ)は過マンガン酸カリウム水溶液を用いた。また、その他の物質は 1000 μ

g/ml の塩酸酸性溶液を作成した後、20 μ g/ml 溶液に希釈し、テルルに対して 100 倍、500 倍、1000 倍となるようにテルル溶液に添加した。

50ml メスフラスコ

↓ 塩酸(1+1)1ml※

↓ 100ng/ml Te (Ⅳ) 溶液 2ml

↓ 20 μ g/ml 共存元素用溶液 0, 1, 5, 10ml

↓

水を加え 50ml へ定容

↓

水素化物発生 ICP 発光分光分析装置で測定

※共存元素が Sn, Sb, Bi の時は 20ml 加えた

図 1 測定溶液の作成手順

一般的にテルルの分析では 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、本技術報告では前回の報告^{4), 5), 6)}と同様に、測定波長 214.281 nm の結果について述べる。また、信号強度比は、共存元素が存在する溶液中のテルル化水素の信号強度を、共存物質が含まれない溶液の信号強度で割った値を用いた。

3 結果と考察

各種元素を用いて、共存物質を変化させた場合の信号強度比を表 2 に示す。共存元素の種類及び添

*材料技術担当

表 1 共存元素として使用した試薬

試薬名	等級または液性	試薬会社
セレン酸ナトリウム	min.99%	三津和化学薬品(株)
亜セレン酸カリウム	min.98%	
塩化亜鉛	特級	ナカライテスク(株)
過マンガン酸カリウム	有害金属測定用	富士フィルム 和光純薬(株)
塩化コバルト(Ⅱ)六水和物	特級	
塩化ニッケル(Ⅱ)六水和物	特級	
塩化カドミウム 2.5 水和物	99.9%	
塩化すず(Ⅳ)五水和物	特級	
塩化すず(Ⅱ)二水和物	特級	
塩化鉛(Ⅱ)	一級	
塩化銅(Ⅱ)二水和物	99.9%	
酸化ビスマス(Ⅲ)	99.9%	
塩化アンチモン(Ⅲ)	99.9%	
塩化鉄(Ⅱ)四水和物	特級	
塩化鉄(Ⅲ)六水和物	特級	
塩化マンガン(Ⅱ)四水和物	特級	
二クロム酸カリウム	HNO ₃ (0.01mol/l) 溶液	関東化学(株) 1000μg/ml 標準溶液
硝酸クロム(Ⅲ)	HNO ₃ (0.1mol/l) 溶液	
亜ヒ酸	NaCl(0.05%) 塩酸酸性	

加量は水素化テルル発生効率に影響を及ぼした。また、イオンの価数によって信号強度比の異なる元素が存在した。

3・1 水素化物発生が競合する元素

アンチモン(Ⅲ)、ビスマス(Ⅲ)、ヒ素(Ⅲ)、セレン(Ⅳ)は、テルル(Ⅳ)と同様に水素化物を発生することが可能である。図2にこれらの元素が水素化テルルの発生に及ぼす影響を示す。ビスマス(Ⅲ)、アンチモン(Ⅲ)、セレン(Ⅳ)の100倍量添加は大きな影響を及ぼさなかったが、ヒ素(Ⅲ)は信号強度比を約半分に低下させた。500倍、1000倍添加での信号強度比の低下はヒ素(Ⅲ)≒ビスマス(Ⅲ)＞セレン(Ⅳ)＞アンチモン(Ⅲ)となった。

アンチモン(Ⅲ)を100倍、500倍、1000倍添加すると信号強度比は0.95、0.85、0.76となった。一方、ビスマス(Ⅲ)、ヒ素(Ⅲ)の添加量を500倍、1000倍

にすると、信号強度比は0.2、0.1に低下した。セレンは、100倍の添加量では4価、6価ともに影響は観察されなかったが、4価イオンの添加量が増加すると信号強度比が0.44、0.22となった。

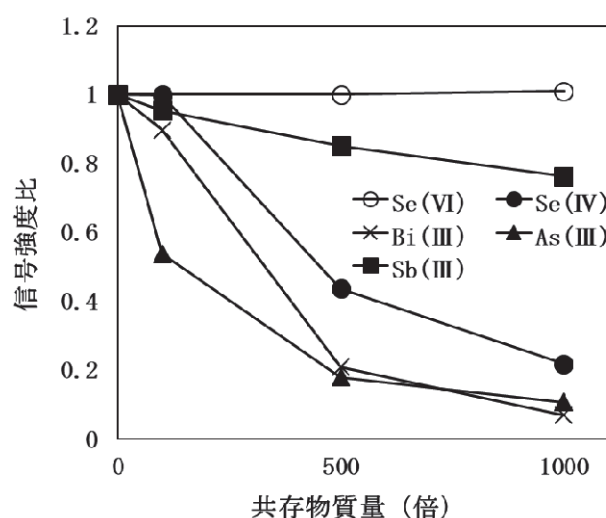


図2 Se, Sb, Bi, Asが信号強度比に与える影響

表 2 各種元素の共存物質による信号強度比

元素	価数	共存物質 (倍)		
		100	500	1000
セレン	VI	1.00	1.00	1.01
	IV	1.00	0.44	0.22
ビスマス	III	0.90	0.21	0.07
ヒ素	III	0.54	0.18	0.11
アンチモン	III	0.95	0.85	0.76
クロム	III	1.01	1.02	0.99
	VI	0.55	0.14	0.03
マンガン	II	1.00	1.01	0.99
	VII	0.05	0.04	0.04
鉄	II	1.00	1.01	1.02
	III	0.93	0.90	0.87
銅	II	0.46	0.14	0.09
錫	IV	1.00	1.00	0.99
	II	1.00	1.00	1.00
コバルト	II	1.01	1.01	1.00
ニッケル	II	1.00	1.00	1.00
カドミウム	II	1.00	0.99	1.00
鉛	II	1.00	1.00	0.99
亜鉛	II	0.97	1.00	0.96

JIS K 0102 : 2013 工場排水試験方法等のヒ素の分析では、アンチモン、セレンなどの水素化合物を形成する元素の共存は水素化ヒ素の発生効率を低下させると記載されている。本技術報告においても、水素化合物を生成するアンチモン(III)、ビスマス(III)、ヒ素(III)、セレン(IV)³⁾の添加は、テルル化水素の発生効率を低下させた。一方、水素化合物を生成しないセレン(VI)の添加は、テルル化水素の発生効率に影響を及ぼさないため、信号強度比が変化しなかった。

3・2 信号強度が低下した元素

クロム、マンガン、鉄及び銅を添加した結果を図3に示す。発生効率に与える影響はマンガン(VII) ≫ 銅(II) ≒ クロム(VI) ≫ 鉄(III)の順であった。一方、クロム(III)、マンガン(II)、鉄(II)の添加による信号強度比の変化は観察されなかった。マンガン(VII)は100倍量添加でさえテルルの信号強度がほぼ0となり、非常に大きな影響が確認された。6価クロム

と銅(II)は同じような挙動を示し、信号強度比は100倍量では約0.5、500倍では0.14、1000倍ではほぼ0となった。Fe(III)の添加量を増加させると信号強度比は低下したが、0.9から0.85とMn(VII)、Cr(VI)に比べ影響は小さかった。

溶液中のテルルは、テルル(VI)をテルル(IV)に還元した後、テトラヒドロホウ酸ナトリウムを用いて、テルル化水素を発生させて分析される。発生効率に影響をおよぼしたCr(VI)、Mn(VII)、Fe(III)、Cu(II)は標準水素電極を基準電極とした水溶液中の標準電極電位(25℃)の値はそれぞれ1.36V、1.51V、0.771V、1.59Vとプラス⁷⁾である。そのためCr(VI)、Mn(VII)、Fe(III)、Cu(II)は溶液中のテルルに対して酸化剤として働き、還元反応を妨害するために水素化物の発生効率が低下したと考えられる。一方、Cr(III)、Mn(II)、Fe(II)の標準電極電位(25℃)の値はそれぞれ-1.324V、-1.18V、-0.44Vとマイナスであるため、酸化剤としては作用せず信号強度の低下に影響を及ぼさなかった。

4 まとめ

本報告では共存元素がテルル化水素の発生効率に与える影響について検討を行った。

水素化合物を生成するアンチモン、ビスマス、ヒ素、セレンは添加量の増加とともに信号強度比が低下したが、アンチモンは他の3元素に比べその影響は小さかった。また、4価セレンの添加は信号強度比を低下させたが6価セレンは影響を及ぼさなかった。この4元素はテルルの水素化合物発生時に、競合反応としてそれぞれの水素化合物を生成するために信号強度の低下をまねいたと考えられる。

クロム(III)、マンガン(II)、鉄(II)イオンの添加は信号強度比に影響を及ぼさなかったが、クロム(VI)、マンガン(VII)、鉄(III)は発生効率を低下させた。また、銅(II)も発生効率を低下させた。これらの元素は酸化剤として作用しテルル化水素の発生に必要なテトラヒドロホウ酸ナトリウムの還元反応を妨害したと考えられる。

錫、コバルト、ニッケル、カドミウム、鉛、亜鉛の添加はテルルの水素化合物発生効率に影響を与えなかった。

参考文献

- 1) JIS K 0102 : 2019 工場排水試験方法
- 2) 松本明弘, 中原武利. 鉄と鋼 89, 881 (2003)
- 3) (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, 野呂純二著, 分析化学実技シリーズ 機器分析編・4 ICP 発光分析, p.107-115, 共立出版(株) (2013)
- 4) 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.
- 5) 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.
- 6) 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Ⅲ”. 徳島県立工業技術センター研究報告, 2019, 28, p.5-8.
- 7) 電気化学会編, 電気化学便覧 第6版 p.92-95, 丸善出版(株) (2013)

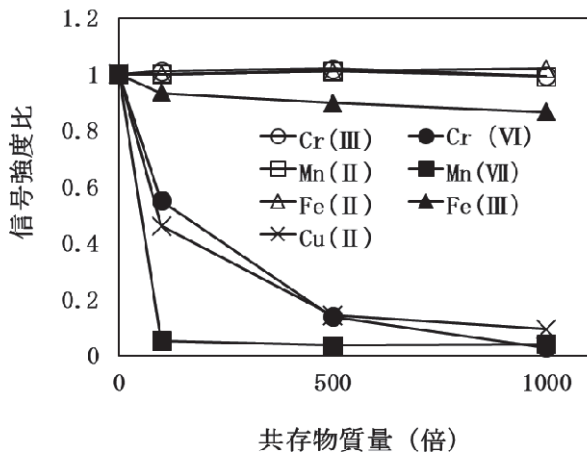


図3 Cr, Mn, Fe, Cu 添加による影響

3・3 信号強度が変化しなかった元素

共存元素として錫を使用した場合の結果を示す(図4)。価数にかかわらずテルルの1000倍量の錫を添加しても信号強度に影響はなかった。錫と同様に、コバルト(II)、ニッケル(II)、カドミウム(II)、鉛(II)、亜鉛(II)についても1000倍量添加しても信号強度は変化しなかった。

Sn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II)の標準電極電位(25℃)の値はそれぞれ-0.1375V, -0.277V, -0.257V, -0.4025V, -0.1263V, -0.7620Vとマイナスである。これらの元素については酸化剤として作用しなかったため発生効率に影響をおよぼさなかったと考えられる。しかし、Sn(IV)の標準電極電位(25℃)は0.15Vとプラスであるにもかかわらず、信号強度が低下しない理由は明確ではなく、今後の検討が必要である。

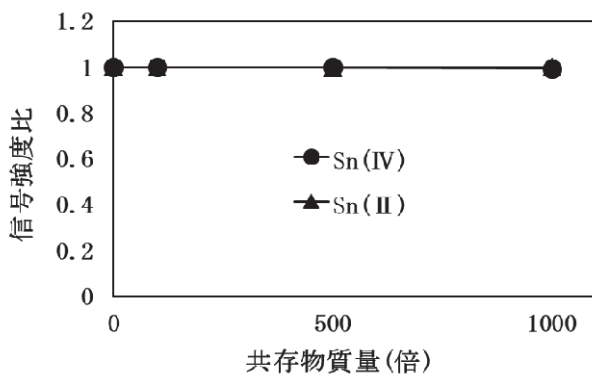


図4 Snの影響