

## 水素化物発生装置を用いたテルルの分析条件の検討 I

佐藤 誠一\*

### 抄 録

本研究では、水素化物発生装置を用いた ICP 発光分光分析法によるテルルの測定条件についての検討を行った。水素化物発生装置を用いてテルルを測定するためには、試料中のテルルを 4 価に還元する必要がある。塩酸酸性下でヨウ化カリウムを還元剤として予備還元炉を用いてテルルを測定した結果、4mol/l ではヨウ化カリウム溶液濃度 60%以上、5mol/l では 30%以上、6mol/l では 10%以上で 6 価テルルは十分に還元された。また、硫酸酸性で十分な還元を行うためには、酸濃度 3.5mol/l, ヨウ化カリウム溶液 40%以上が必要であった。一方、臭化カリウムを還元剤として用いると、塩酸酸性では 6 mol/l, 臭化カリウム濃度 40%以上で 6 価テルルを還元することが可能であったが、硫酸酸性では 4 mol/l, 臭化カリウム濃度 60%でも十分に還元することができなかった。溶液中のテルルを還元してテルル化水素を発生させる場合、塩酸酸性は硫酸酸性よりも効果的であった。また、ヨウ化カリウムは臭化カリウムよりも優れた還元剤であった。

### 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。また、液体試料をプラズマに直接導入する場合は測定元素の価数に関係なく発光するが、水素化物は特定の価数でのみ発生するため、その価数にそるえる必要がある。

テルルは陶磁器の色付け剤、書き換え可能な光ディスク、触媒等に使用されており、4 価及び 6 価の状態が存在する。4 価のテルル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<sup>1)</sup>であるが、JIS K 0102 : 2013 工場排水試験方法等に測定方法が記載されていない。本技術報告では、予備還元炉を用いてテルルの還元を行い、還元剤と酸の種類や濃度がテルルの還元効率に及ぼす影響について検討を行った。

### 2 実験方法

予備還元炉付き水素化物発生装置 HYD-10 (サーモフィッシャーサイエンティフィック(株))を用いてテルルを還元後、テルル化水素を発生させ ICP 発光分光分析装置 iCAP6300Duo (サーモフィッシャーサイエンティフィック(株))に導入した。テル

ル化水素発生の様式図を図 1 に、ICP 発光分光分析の測定条件を表 1 に示した。

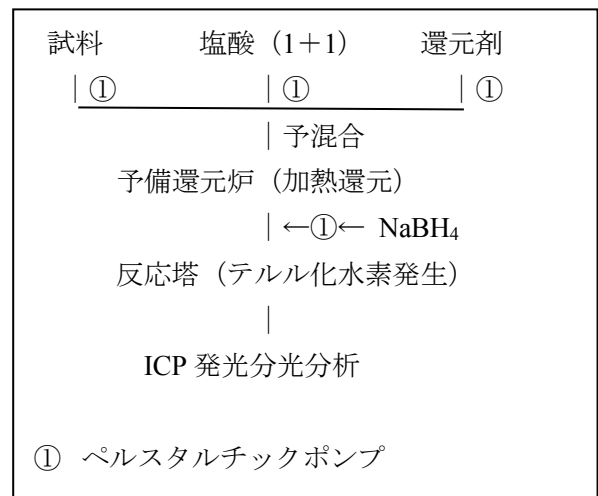


図 1 テルル化水素発生の様式図

表 1 ICP 発光分光分析法の測定条件

|           |                                      |
|-----------|--------------------------------------|
| 測定波長      | 214.281 nm, 225.902 nm<br>238.578 nm |
| プラズマガス流量  | 12 L/分                               |
| 補助ガス流量    | 0.5 L/分                              |
| キャリアーガス流量 | 0.6L/分                               |
| 高周波出力     | 1150W                                |
| 測光方向      | 軸方向                                  |

1000 μg/ml Te (VI) と Te (IV) 標準液は、それぞれテルル酸ナトリウム二水和物 0.214g と亜テルル

\*材料技術担当

酸カリウム 0.199g を塩酸(1+9)に溶解後、塩酸(1+9)で 100ml に定容し作成した<sup>2)</sup>。

### 3 結果

#### 3・1 測定波長

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。表 2 に波長 214.281 nm の強度を 1 とした時の各波長の強度比を示した。214.281 nm は他の波長と比べて、6 から 8 倍の信号強度比を示した。本技術報告では、測定波長 214.281 nm の結果について述べるが、他の波長においても同様の結果が得られた。

表 2 波長 214.281 nm の強度を 1 とした時の強度比

| 波長  | 214.281 nm | 225.902 nm | 238.578 nm |
|-----|------------|------------|------------|
| 強度比 | 1          | 0.12       | 0.16       |

#### 3・2 価数がテルル化水素の発生に与える影響

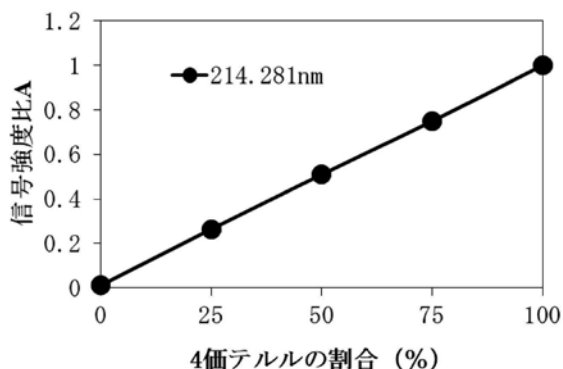


図 2 Te (IV) と Te (VI) の混合割合が信号強度に与える影響

テルルの価数が測定強度に与える影響を検討した。測定溶液は、4 価と 6 価のテルルの合計が 1000ng となるように標準液を混合し、塩酸 (1+1) で 50ml に定容した。測定溶液の還元操作は行わず、テルル化水素を発生させて測定した。

図 2 に Te (IV) と Te (VI) の混合割合が信号強度に与える影響を示した。溶液中の 4 価テルルが 100% の試料で得られる信号強度比を 1 とした (信号強度比 A)。信号強度比 A は添加した 4 価テルルの割合に比例して増加した。Te (IV) に比べて Te (VI) の信号強度は非常に小さく、水素化物発生装置を用い

てテルルを測定するためには十分に 4 価に還元する必要があった<sup>1)</sup>。

#### 3・3 予備還元炉を使用した場合の還元条件

予備還元炉を用いて試料の還元を行い、テルル化水素を発生させた。ヨウ化カリウムまたは臭化カリウムの濃度及び酸濃度等の還元条件を変化させ、テルルの還元効率に与える影響を検討した。測定溶液は、少量の水と所定量の酸に、それぞれ 1000ng/ml の 4 価と 6 価テルル溶液を 4ml 加え、水で 200ml とした。予備還元炉に導入するヨウ化カリウム溶液の濃度は 5~70%, 臭化カリウム溶液の濃度は 5~60% とした。還元効率を確認するための信号強度比 B は、6 価テルル溶液を還元・テルル化水素の発生によって得られた信号強度を、4 価テルル溶液を還元・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。

塩酸及び硫酸酸性下で、ヨウ化カリウムを還元剤として用いた場合の結果をそれぞれ図 3 と図 4 に示した。塩酸酸性下において、2mol/l では 6 価テルルは 4 価に十分に還元されなかった。4mol/l ではヨウ化カリウム溶液濃度 60%以上、5mol/l では 30%以上、6mol/l では 10%以上で十分に還元が進行した。3.5 及び 4 mol/l の硫酸を使用した場合、6 価テルルが 4 価に還元されるためには、ヨウ化カリウム溶液 40%以上で十分であった。しかし、2 mol/l と 3 mol/l では信号強度比 B は 1 にはならず、6 価テルルの還元は不十分であった。予備還元炉を用いてヨウ化カリウムを還元剤として使用した場合、塩酸はテルルの還元に対して硫酸より効果的であった。

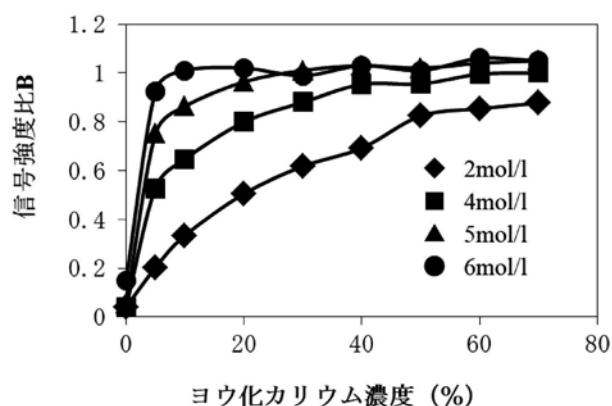


図 3 塩酸酸性下で KI 濃度が信号強度に与える影響

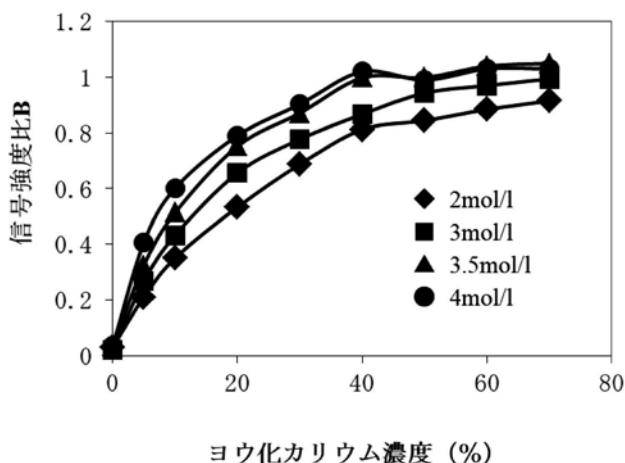


図4 硫酸酸性下でKI 濃度が信号強度に与える影響

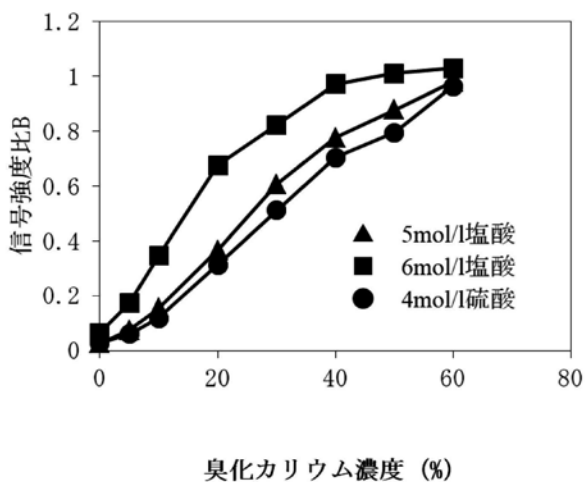


図5 KBr 濃度が信号強度に与える影響

図5に塩酸または硫酸酸性において臭化カリウムを還元剤として用いたときの信号強度比Bを示した。塩酸酸性では酸濃度6mol/l,臭化カリウム濃度40%以上で6価テルルを4価に還元することが可能であったが,硫酸酸性では酸濃度4mol/l,臭化カリウム

濃度60%でも十分に還元することができなかった。臭化カリウムの還元作用はヨウ化カリウムと同様に,塩酸酸性下が効果的であった。

また,ヨウ化カリウムは臭化カリウムよりも還元剤として優れていた。

#### 4 まとめ

水素化物発生装置を用いてテルルを測定する場合,溶液試料中の6価テルルを4価テルルに還元する必要がある。

塩酸酸性下でヨウ化カリウムを還元剤として予備還元炉を用いた場合,4mol/lではヨウ化カリウム溶液濃度60%以上,5mol/lでは30%以上,6mol/lでは10%以上で6価テルルは十分に還元された。また,硫酸酸性で十分なテルルの還元を行うためには,酸濃度3.5mol/lとヨウ化カリウム溶液濃度40%以上が必要であった。一方,臭化カリウムを還元剤として用いると,塩酸酸性では6mol/l,臭化カリウム濃度40%以上で6価テルルを還元することが可能であったが,硫酸酸性では4mol/l,臭化カリウム濃度60%でも十分に還元することができなかった。試料溶液中のテルルを還元してテルル化水素を発生させる場合,塩酸酸性は硫酸酸性よりも効果的であり,ヨウ化カリウムは臭化カリウムよりも優れた還元剤であった。

#### 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,野呂純二著,分析化学実技シリーズ 機器分析編・4 ICP発光分析, p. 107, 共立出版(株)(2013)
- 2) 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, p. 212, 平成18年