

水素化物発生装置を用いたテルルの分析条件の検討Ⅱ

佐藤 誠一*

抄 録

本報告では、水素化物発生装置を用いた ICP 発光分光分析法でテルルを測定するための条件について検討した。テルルの還元操作はヨウ化カリウムを還元剤とし、ウォーターバスを用いた。塩酸酸性下では 60℃ 処理において、ヨウ化カリウム濃度 0.5 mol/l では 20 分、1 mol/l では 10 分の処理で還元反応が完全に進行した。一方、60℃ の硫酸酸性下で濃度 1 mol/l のヨウ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 30 分間の時間が必要であった。塩酸酸性下では、硫酸酸性下でより穏やかな条件で還元反応が進行した。塩酸酸性下でアスコルビン酸を添加した場合、短時間処理で還元効率が増加したが、還元条件に関わらず信号強度は低下した。また、高濃度のヨウ化カリウム溶液の使用は、信号強度の増加をもたらした。溶液中に存在するテルルの高感度分析を行うためには、アスコルビン酸を添加せず、高濃度のヨウ化カリウム溶液を用いた条件で還元を行う必要があった。

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、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生成するため、その価数にそろえる必要がある。

テルルは触媒として工業的に利用されており、溶液中のテルルは 4 価および 6 価の状態で存在する。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¹⁾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。以前の研究報告²⁾では、予備還元炉を用いた還元条件について報告を行ったが、本技術報告では、一般的に使用されているウォーターバスを用いてテルルの還元を行い、還元温度、還元剤の濃度と溶液の酸性類が還元効率に及ぼす影響について検討を行った。また、一部の実験ではヨウ素ガスの発生を抑え、配管等への吸着を防ぐために³⁾アスコルビン酸を添加した。

2 実験方法

図 1 に実験手順を示す。1,000 μg/ml Te (VI) と

Te (IV) 溶液は、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 に定容して作成した⁴⁾。

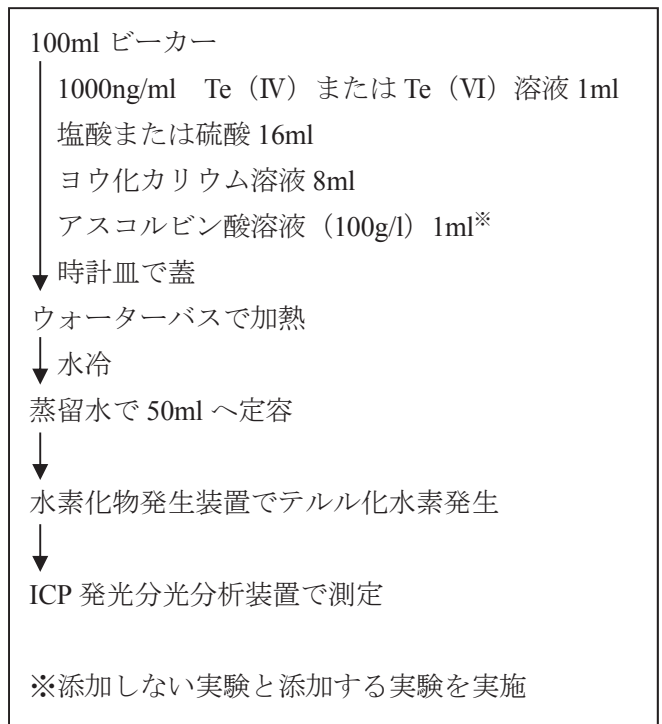


図 1 実験手順

1ml の Te (IV) または Te (VI) 溶液 (濃度 1,000ng/ml : 1,000μg/ml 溶液を希釈し作成) と、16ml の 6mol/l 塩酸もしくは 3mol/l 硫酸を 100ml ビーカー

* 材料技術担当

に入れた。還元剤として各種濃度のヨウ化カリウム溶液 8ml を加え、時計皿で蓋をした後、ウォーターバスで所定時間加熱することにより還元操作を行った。加熱時間 0 分は試薬のみを加えウォーターバスで加熱を行わなかった試料である。また、アスコルビン酸溶液 (100g/l) 1ml を添加して加熱還元する実験を行った。

還元操作後、水冷して蒸留水で 50ml に定容し、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。ICP 発光分光分析の測定条件を表 1 に示した。

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 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	0.6 L/分
高周波出力	1,150W
測光方向	軸方向

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²⁾と同様に、測定波長 214.281 nm の結果について述べる。また、還元効率として同一条件下で、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。

3 結果

3・1 塩酸および硫酸酸性での還元

塩酸および硫酸酸性下での 6 価テルルの還元効率を図 2, 図 3 に示した。ヨウ化カリウム濃度、処理温度にかかわらず、加熱時間が長くなると 6 価テルルから 4 価テルルへの還元割合が増加した。また、ヨウ化カリウム溶液濃度の増加および還元処理温度の上昇に伴い、短時間で還元反応が進行した。

塩酸酸性下における 50℃ 処理では、ヨウ化カリウム溶液 1mol/l, 加熱時間 40 分で 6 価テルルは 4 価テ

ルルに完全に還元された。また、60℃ では、ヨウ化カリウム濃度 1mol/l では 10 分、0.5mol/l では 20 分以上の加熱処理で 6 価テルルを還元することが可能であった。

硫酸酸性で還元処理を行った場合、還元温度 50℃ では、1.5mol/l ヨウ化カリウム溶液を用いて 40 分処理を行っても 6 価テルルから 4 価テルルへの還元反応は十分に進行しなかった。60℃ ではヨウ化カリウム濃度 (1mol/l, 1.5mol/l) にかかわらず、30 分以降の加熱で還元効率は 1 になった。また、70℃ では 1mol/l ヨウ化カリウム溶液で処理を行うと 10 分処理で 6 価テルルは完全に 4 価テルルに還元された。

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ており、0 分においても 6 価テルルの還元が進行した。

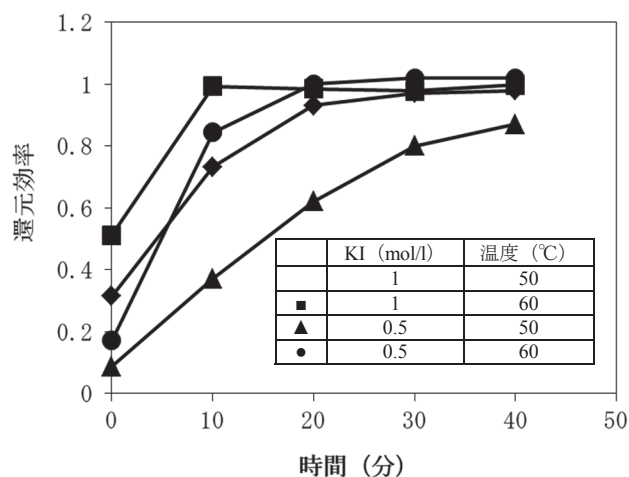


図 2 塩酸酸性下における還元効率

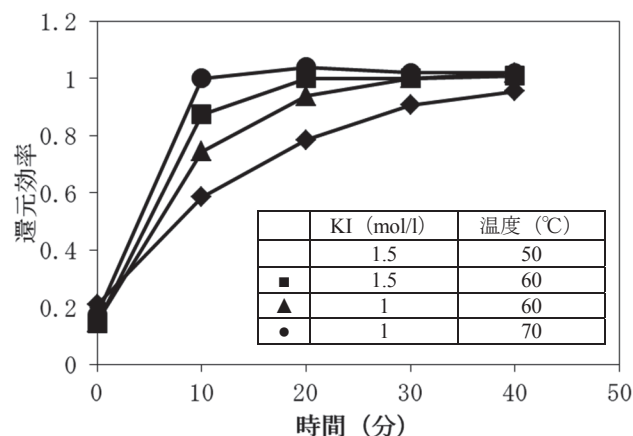


図 3 硫酸酸性下における還元効率

3・2 アスコルビン酸の添加

塩酸および硫酸酸性溶液にアスコルビン酸を添加した場合の還元効率を図4、図5に示した。アスコルビン酸を添加しない場合と同様に加熱時間の増加に伴って、還元効率が増加した。また、ヨウ化カリウム溶液濃度、還元温度が高いほど短時間で6価テルルは4価テルルに還元された。

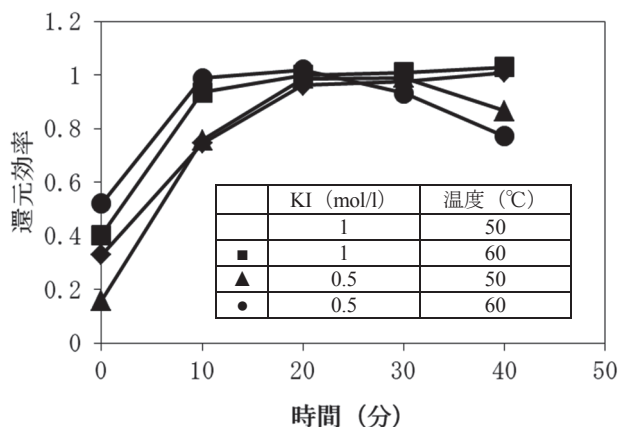


図4 アスコルビン酸を添加した塩酸酸性下における還元効率

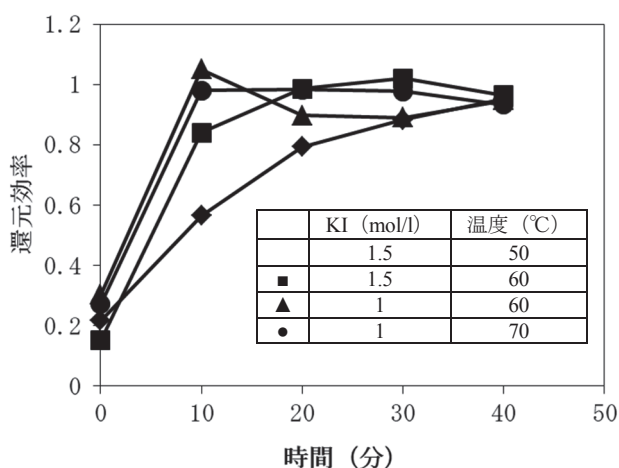


図5 アスコルビン酸を添加した硫酸酸性下における還元効率

1mol/l ヨウ化カリウム溶液を使用した場合、6価テルルを4価テルルに完全に還元するためには、50°Cでは40分間、60°Cでは20分間の加熱処理が必要であった(図4)。一方、ヨウ化カリウム濃度0.5mol/lでは加熱温度にかかわらず20分処理において還元効率は1となった。しかし、還元時間が長く

なると還元効率は低下し、40分処理では約0.8であった。

硫酸酸性下では、1mol/l、70°Cまたは1.5mol/l、60°Cで20分以上加熱すると6価テルルは4価テルルに完全に還元された。しかし、低温低濃度処理(1mol/l、60°C)において、時間とともに還元効率が低下する傾向が見られた。なお、信号強度比が低下する原因として、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の低下と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の増加等が考えられるが、その理由は不明である。

3・3 アスコルビン酸が信号強度に与える影響

本報告では、6価テルルの還元効率として信号強度比を用いたが、アスコルビン酸添加の影響も信号強度を指標として検討した。

塩酸酸性下で、処理温度50°Cのアスコルビン酸添加の有無による信号強度の変化を図6に示した。図中のテルルの価数は、還元操作前の価数である。

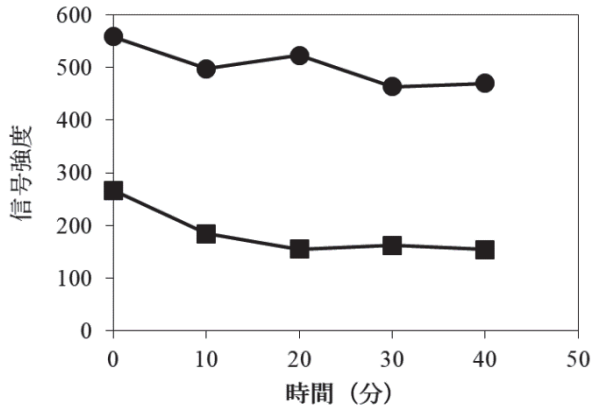
アスコルビン酸無添加で4価テルルを還元処理した場合、ヨウ化カリウム濃度、処理時間にかかわらずその信号強度はほぼ一定の値を示した。アスコルビン酸を添加すると、無添加に比べて信号強度は低下した。また、処理時間の初期には信号強度の低下が観察されたが、20分以降では顕著な変化は認められなかった。

6価テルルは処理時間とともに4価テルルに還元されるため信号強度は増大し、長時間処理後には、同一処理条件での4価テルルの信号量とほぼ同じ値を示した。また、アスコルビン酸を添加すると信号強度は低下したが、短時間で一定の値となった。

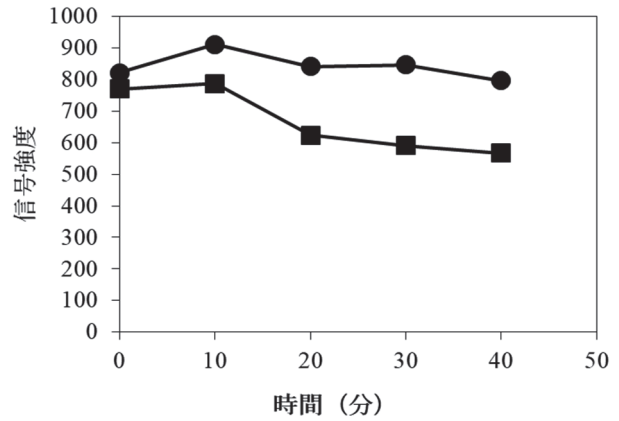
酸の種類、還元温度等の還元条件にかかわらずアスコルビン酸添加によりテルルの信号強度が低下したが、高濃度のヨウ化カリウム溶液を使用するとその影響を緩和することが可能であった。

4 まとめ

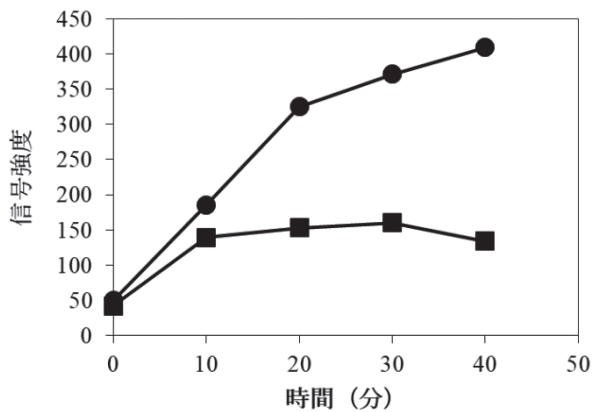
溶液中のテルル(Te^{6+} , Te^{4+})を高精度・高感度で測定するためには、6価テルルを4価テルルに還元した後、テルル化水素(H_2Te)として分析する必要がある。本報告ではウォーターバスを用いた還元処



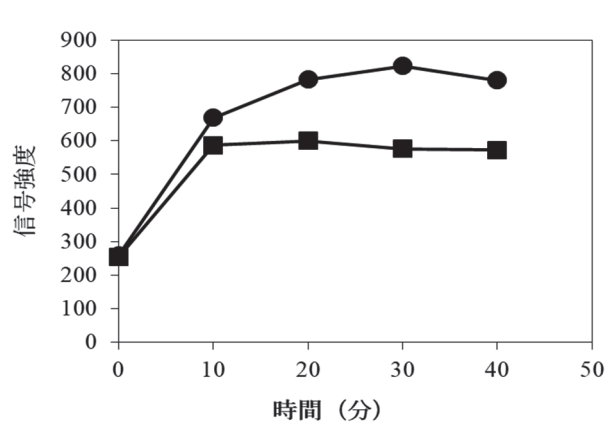
(a) 0.5mol/l ヨウ化カリウム溶液 4 価テルル



(b) 1mol/l ヨウ化カリウム溶液 4 価テルル



(c) 0.5mol/l ヨウ化カリウム溶液 6 価テルル



(d) 1mol/l ヨウ化カリウム溶液 6 価テルル

● : アスコルビン酸添加なし ■ : アスコルビン酸添加有り

図6 還元温度 50°C, 塩酸酸性下における信号強度

理条件について検討した。また、ヨウ素が生成し分析装置の配管への付着を防止するためにアスコルビン酸を添加し、還元効率、信号強度に対する効果を検討した。

溶液の液性、還元剤 (KI)、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。塩酸酸性下では、還元温度 50°C、1mol/l ヨウ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。また、60°C の場合、1mol/l ヨウ化カリウム溶液では 10 分、0.5mol/l では 20 分以上の加熱処理で還元反応が完了した。硫酸酸性溶液での還元過程は、塩酸酸性溶液と同様の傾向が観察されたが、塩酸酸性溶液ではより穏やかな条件で還元反応が進行した。

アスコルビン酸を添加した場合、塩酸酸性下では無添加と比較して短時間処理で還元効率が 1 となっ

たが、硫酸酸性下ではそのような顕著な効果は観察されなかった。

全ての還元条件において、アスコルビン酸の添加は無添加に比べて信号強度の低下を招いた。また、アスコルビン酸添加の有無に関わらず、還元剤の濃度が高くなるとそれぞれの信号強度は増加した。

高精度な分析を行うためには、6 価テルルを完全に 4 価テルルに還元する必要がある。さらに、高感度分析では高い信号強度が望まれる。このことから、還元処理は、還元効率が 1 を示し、高い信号強度が得られる条件 (塩酸酸性、高濃度ヨウ化カリウム溶液、アスコルビン酸無添加) で行う必要がある。しかし、アスコルビン酸無添加で、高濃度ヨウ化カリウム溶液を用いた還元条件では、分析装置配管へ多量のヨウ素が吸着するために、測定終了後、塩酸 (1+1) を用いて十分に洗浄を行う必要があった。

参考文献

- 1) 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. “4 ICP 発光分析分析”. 化学実技シリーズ 機器分析編. (公社) 日本分析化学会編. 共立出版, 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, vol. 26, p. 17-19.
- 3) JIS K 0120, 工場排水試験方法, 2013.
- 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. 212.