

鉛のフレイム原子吸光分析におけるクロムの干渉効果

花石竜治 佐藤裕久

ホタテガイ重金属分析における鉛のフレイム原子吸光分析(FAAS)で異常回収率を与える現象について、クロムの共存による干渉効果を検討した。Cr(3+)、Cr(6+)が、ともに鉛の分析値を増感させた。その程度はCr(3+) < Cr(6+)であり、また過塩素酸および基質(マトリクス)を含む抽出溶液が、標準溶液に比べて効果を強く受けた。今後のホタテガイ重金属分析のあり方としては、FAAS と電気加熱原子吸光分析を併用し、元素に応じて使い分けるという方向で進めるべきとの判断を確認した。

Key words : flame atomic absorption spectrometry, lead, chromium, sensitization effect

1. 緒言

当所では、青森県陸奥湾内の養殖漁業によるホタテガイ出荷品の安全・安心の確保のため、生産海域モニタリング調査を実施しており、ニッケル、鉛、亜鉛、カドミウム、銅、クロム、銀、ヒ素、水銀の重金属類の検査をしている。

当所の標準作業手順書(SOP)では、これらのうちヒ素および水銀以外の重金属元素は、前処理が同じで、基本的にフレイム原子吸光分析(FAAS)を行い、一部の元素(鉛およびクロム)は、電気加熱原子吸光法(ETAAS)によって分析を行っている。

クロムについては、筆者らの既報¹⁾にあるように、FAAS 法では前処理に使用する過塩素酸の影響を受けるが、その酸による処理は基質の溶解・分解のために必須なものであるゆえに、定量法を FAAS 法から ETAAS 法へ切り替えて、分析を行っている。

また鉛については、当所における担当の前任者の結果では、FAAS 法による分析結果は異常回収率を示したので、分析法を ETAAS 法へ切り替えることとし、2015年に改定した SOP では、分析法を ETAAS 法へ切り替えた。さらに ETAAS 法でも、検量線法は回収率不良で使用できず、パラジウムマトリクス修飾剤を使用しても有効でなく、結局、標準添加法を採用している。このため、労力と時間、消耗品費用が負担になっているという欠点がある。

このような経緯があり、今回、FAAS 法による鉛分析におけるクロムの共存による効果について検討を行ったので報告する。

2. 方法

2.1 装置および試薬等

使用した FAAS 装置は、Perkin Elmer 社製 AAnalyst200 であった。

鉛標準液、六価クロム標準液、硝酸(有害金属分析用および特級)、過塩素酸(有害金属分析用)、硫酸(特級)は、和光純薬工業社製を用いた。三価クロムを含むクロムミョウバンは Alfa Aesar 社製を用いた。

抽出溶液用のホタテガイは、陸奥湾産ホタテガイの可食部をフードカッターで粉砕したものをを用いた。なお使用したホタテガイ検体は、別の検査で鉛およびクロムは不検出(定量下限未満)であることを確認している。

2.2 鉛を含むホタテガイ抽出溶液の調製

図 1 にホタテガイ重金属分析の前処理フローを示す。鉛の添加濃度が試験検液で 0.5 mg/L となるように調製した。なお、ホタテガイ試料秤取り量は 10 g とした。

2.3 クロム添加溶液の調製

クロムミョウバン $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を水に溶かして 1000 mgCr/L 溶液を調製し、希釈して、最後に硝酸(3+97)ベースで 0.5 mg/L 溶液を調製し、 Cr^{3+} 溶液とした。

また、2.1 の六価クロム標準溶液を希釈して最後に硝酸(3+97)ベースで 0.5 mgCr/L 溶液を調製し、 Cr^{6+} 溶液とした。

前項で得た抽出溶液 3 mL に、0.5 mg/L Cr^{3+} 溶液(硝酸(3+97)ベース)を 3 mL 加えて攪拌し、 Cr^{3+} 添

加溶液とした。また同様に抽出溶液 3 mL に 0.5 mg/L Cr⁶⁺ 溶液(硝酸(3+97)ベース)を 3 mL 加えて攪拌し、Cr⁶⁺ 添加溶液とした。

この操作を添加溶液の代わりに、0.5 mg/L Pb 標準溶液(硝酸(3+97)ベース) 3 mL に対して、同様に行い、標準溶液に対する Cr³⁺、Cr⁶⁺ 添加溶液を調製した。

なお、当所の SOP では、ホタテガイ検体の重金属分析における添加回収試験の鉛、クロム添加量は、ホタテガイ 10 g に対して、それぞれ 25 µg であり、これを 50 mL に定容するので、0.5 mg/L である。したがって、今回の実験の鉛およびクロムの混合液は、SOP 条件の半分の濃度になっているということである。

2.4 FAAS 条件

アセチレン-空気炎、測定波長 283.3 nm、バックグラウンド補正は重水素ランプ補正法で行い、3 回の繰り返し測定の平均値を使用した。検量線は、鉛標準液を硝酸(3+97)で希釈し、0.1~1 mgPb/L の範囲の標準溶液で測定し、直線として作成した。

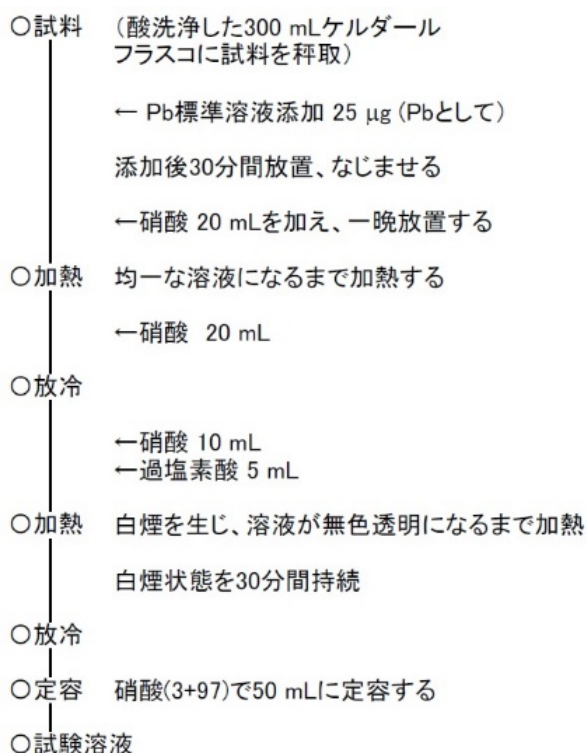


図 1 ホタテガイ重金属分析の前処理フロー

3. 結果

3.1 鉛の FAAS 分析における共存クロムの効果

回収率は、クロムを添加しなかったものは 0.5 mg/L を基準に、クロムを添加したものは 0.25 mg/L

を基準に計算した。表 1 に結果を記す。なお、run の番号の小さいものから大きなものへの順番で測定をした。

表 1 から判明したことは、

- 1) 抽出溶液は過塩素酸を含むが、回収率が 100% に近いことから、回収率に対する過塩素酸の効果は、クロムの FAAS 分析の場合(約 200%の回収率)¹⁾と違って、存在しない。
- 2) 抽出溶液に対する、クロムの添加による増感効果は $Cr^{3+} < Cr^{6+}$ である。
- 3) クロムによる増感効果は、その溶液を FAAS で噴霧した後も継続する(メモリー効果)。
- 4) クロムによる増感効果は、鉛の標準溶液についても現れるが、ホタテガイ抽出溶液に比べて増感効果は低い。

表 1 鉛分析におけるクロムの増感効果
(a) ホタテガイ抽出溶液

run		回収率%	増感率%
1	抽出溶液	98.5	-1.5
2	標準 0.5 mg/L	101.5	1.5
3	抽出溶液+Cr ³⁺	130.6	30.6
4	標準 0.5 mg/L	115.5	15.5
5	抽出溶液+Cr ⁶⁺	162.6	62.6
6	標準 0.5 mg/L	129.4	29.4

(b) 0.5 mgPb/L 標準溶液

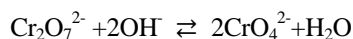
run		回収率%	増感率%
1	標準 0.5 mg/L	97.2	-2.8
2	標準+Cr ³⁺	116.6	16.6
3	標準+Cr ⁶⁺	128.2	28.2
4	標準 0.5 mg/L	114.8	14.8

4. 考察

4.1 クロム酸塩の生成の可能性

ヒ素および水銀以外の 7 元素について、その存在形態を考察すると、標準溶液の硝酸(3+97)中においては、クロムが二クロム酸イオン Cr₂O₇²⁻ のオキソ陰イオンとして存在するほかは、すべて水和陽イオンとして存在すると考えられる。これらのうち、Cr₂O₇²⁻ と難溶解性塩を生成するのは鉛と銀が考えられる。文献²⁾から、クロム酸鉛 PbCrO₄ の溶解度積 $K_{sp}=1.8 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ である。なお、二クロム酸イオンとクロム酸イオン CrO₄²⁻ は、次なる平衡をな

すものであり、クロムの酸化数 (+6) の変化はない。



実験系での鉛および六価クロム混合溶液中の鉛のモル濃度は 1.21×10^{-6} mol/L、クロム酸イオン (換算) のモル濃度は 4.80×10^{-6} mol/L であった。

実験系での難溶性塩の生成を検討すると、

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = 5.81 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^2 > K_{sp}$$

したがって、クロム酸鉛については、添加条件においては、難溶性塩が析出する条件であることが分かる。この現象は、FAAS の炎の中で、噴霧溶液から水分が揮発し、濃縮されるにしたがって高濃度化すると考えられることから、混合溶液以上に塩の生成が促進される可能性もあると考えられる。

ただし、後述するように、FAAS のアセチレン炎は還元的雰囲気であることから、高酸化状態のクロムを含む難溶性塩の生成の効果があるとは明言できない。

また、過塩素酸を含まない鉛標準溶液へのクロムの添加では、増感率が、過塩素酸を含む抽出溶液よりも低かった。これは炎の中の化学反応に過塩素酸も関与していることを示唆すると考えられる。

4.2 FAAS 分析条件における金属原子の挙動

FAAS 法はその名の示すとおり、炎の中でイオンを原子化して、その吸光度を測定する原理である。金属イオンは一般的に陽イオンであり、アセチレン炎などのフレームは還元的雰囲気では電子を与えられ原子化するとされている。

炎の中の化学反応は、現代の最新の化学を以てしても未解明の分野であることから、実験結果としての現象を記述するに留め、小論は避ける。

4.3 SOP 記載の添加回収試験と今回の実験条件との違い

SOP 記載の添加回収試験では、酸処理を行う前に重金属標準溶液を添加し、30 分間なじませてから酸を加える。今回の実験では、鉛は酸を加える前に添加したものの、クロムは酸処理後の添加であった。これは SOP の方法との違いであった。

このことは留意すべきであって、硝酸・過塩素酸分解では高濃度の酸を使用し、さらに最後に過塩素酸白煙処理を行うことから、高温および高い酸濃度での処理もなされる。高濃度の酸溶液では、溶解度

積や酸化還元電位といった、希薄溶液での理論が成り立たない。

実験的には、著者の前報¹⁾によれば、硝酸・過塩素酸分解の条件で、 Cr^{6+} が部分的に Cr^{3+} に変化するという知見も得られている。

今回の実験は必ずしも、SOP 記載の添加回収試験の条件とは完全には一致しない。しかし、上述の酸処理条件でのクロムの挙動と、最低限の Cr^{3+} の混在でも、今回の結果では増感効果があることから、鉛分析におけるクロムの効果の一端を知るためには有用と考えられる。

5. 結語

鉛の FAAS 分析におけるクロムの共存効果を実験によって示した。その結果、

- 1) Cr^{3+} 、 Cr^{6+} の双方が、鉛の測定値に増感効果を与えた。その程度は $\text{Cr}^{3+} < \text{Cr}^{6+}$ であった。
- 2) 過塩素酸を含む抽出溶液と、含まない標準溶液とに対して、それぞれにクロムを添加した溶液を測定した結果、前者が後者よりも増感効果を大きく受けた。

これらはホタテガイの鉛分析における基本的な知見と考えられる。

6. 今後のホタテガイ重金属分析の添加回収試験のあり方について

筆者らの既報¹⁾によりホタテガイ重金属分析においてクロムについては FAAS 法が適用困難であることが分かっている。また、本報告で述べたように、今回、鉛とクロムの共存条件では、鉛の FAAS 法が異常回収率を与えることが判明した。

鉛、クロムの双方がモニタリング重金属元素として重要であること、これらを 2 系統に分けて酸分解、添加回収試験などを行うことは、検体数とケルダール分解法による当所の現在の方法との双方の事情で、必要な労力が倍増することから避けるべきであり、やはり、酸分解は 1 系統にして、対象元素により、分析法として FAAS 法と ETAAS 法とを使い分け、これらの問題に対処すべきと考える。これは、当所における食品中の重金属分析の SOP に記述した判断を改めて確認するものである。

文 献

- 1)花石竜治他:重金属のフレイム原子吸光分析における酸の増感効果について—クロム/硝酸/過塩素酸の系を中心に—.青森県環境保健センター研究報告,**26**,20-24(2015).
- 2)日本化学会編:化学便覧 基礎編Ⅱ改訂2版.丸善,東京(1975).