

グラファイトファーネスアトマイザー方式の 原子吸光法によるひ素の測定

梶山 正三 広田 才之 近藤 国男
(日大獣医学部) (都立町田工高)

1. はじめに

ひ素は天然に硫化物として存在することが多い。また少量ではあるが単体ひ素としても存在する。ひ素は毒性の強い物質で、また金属の中では低い温度で昇華する。

このひ素の測定法としては一般に比色法¹⁾による定量が用いられるが、現在では原子吸光光度法²⁾による定量も行われている。しかし、ひ素は原子吸光分析に使用する共鳴線が2000Å以下であるため、原子吸光分析の測定領域の限度に近い感度の良い測定が困難である。しかしひ素はひ化水素にしたのち原子化して測定すれば、比較的測定も容易となり精度も上る。さらに最近では、燃焼部にグラファイト炉を用いた原子吸光装置も用いられるようになった。従来のフレーム原子吸光分析とくらべグラファイト炉を用いた原子吸光分析は、燃焼ガスを使用せず、カーボンの赤熱により原子をイオン化する。その点、安全に使用することが出来る。そこで、ひ素の定量について、グラファイト・ファーネス・アトマイザー方式(GFA)による原子吸光分析について、測定を行ったので報告する。また、フレーム原子吸光分析およびひ素化水素発生-フレーム原子吸光分析との比較も合わせて検討した。

2. GFAの原子吸光分析装置

GFAの原子吸光分析装置は、試料を原子化する燃焼部にグラファイト炉を用いて行う装置である。

このグラファイト炉に用いるグラファイトは、高純度高密度のグラファイトで作られた内径4mm長さ50mmの円柱の棒でグラファイトの中心部に試料注入の小孔があいている。試料注入したグラファイトには、乾燥、灰化、原子化の順序に電圧が負荷される。すなわち、試料はまず水分を蒸発乾燥し、残存する有機物は燃焼して除去される。ついで、数百アンペアーの電流を流し、グラファイトを2000℃以上に加熱、原子化する。この燃焼方式では、フレーム原子吸光分析装置で用いる水素、アセ

チレンガスを用いることなく、試料量もマイクロシリンジの注入でごく少量ですみ、かつ低濃度の試料で測定可能である。また、これによって、1900~2200Åの波長をもつひ素、セレンなどの元素の測定が出来るようになった。なお、GFAの原子吸光分析装置^{3),4)}の詳細については前報に示した。

3. 実験方法

1) 試料溶液の調製

ひ素化合物として、亜ひ素(As₂O₃)、ひ酸カリウム(KH₂AsO₄)、ひ酸二ナトリウム(Na₂HAsO₄·7H₂O)、三塩化ひ素(AsCl₃)の4種について次のように調製した。

まず、これら化合物中のひ素として、それぞれ0.1, 0.2, 0.3, 1.0ppmの水溶液を調製した。

2) 測定条件の検討

亜ひ酸中のひ素0.1ppm水溶液について、乾燥、灰化、原子化の各条件について調べた。すなわち、乾燥、灰化時間を変え、ひ素の波高に及ぼす影響について検討した。亜ひ酸水溶液は、マイクロシリンジで5μlとり注入した。

3) からやき(ブランクテスト)による波高の検討

からやきによる波高の変化をみるための検討を行った。測定条件は、灰化、乾燥、原子化の各時間を、5-30秒、3-30秒、10-6秒とし、亜ひ酸0.1ppmを5μl注入後、1回目、2回目のからやきを11回行いそれらの波高を測定した。

4) ひ素化合物の検量線

各ひ素化合物0.1, 0.2, 0.3, 1.0ppmをマイクロシリンジで各5μlとり、各濃度の波高を測定した。測定条件は、表1に示す。

5) 塩化ナトリウムの影響

亜ひ酸中のひ素濃度0.1ppm中に塩化ナトリウムとして、0.1, 1.0, 50, 100および500ppmを含む溶液について、マイクロシリンジで各5μl取り、表1に示す測定条件で行った。ただし、乾燥、灰化、原子化については、

表1 各ひ素化合物の検量線の測定条件
原子吸光装置 島津製AA-610

設定項目	測定条件
乾燥	10-6
灰化	3-30
原子化	5-30
燃焼	グラファイト炉
光源	ホローカソードランプひ素1937Å
電流	20mA
スリット巾	3.8Å

表2 乾燥、灰化および原子化の分析条件

乾燥(秒)	灰化(秒)	原子化(秒)
5-30	5-30	10-6
5-30	7-30	9-30
10-6	10-6	10-6

表3 フレーム原子吸光分析による亜ひ酸検量線の
測定条件 原子吸光装置 柳本製AA-780

設定項目	測定条件
光源	ホローカソードランプ1937Å
電流	12mA
燃焼ガス	H ₂ 0.5kg/cm ²
キャリアガス	Ar 1.5kg/cm ² 12ℓ/min
感度	0~1.0

表2に示す条件によった。

6) フレーム原子吸光分析による亜ひ酸の測定

亜ひ酸水溶液 0.5, 1, 2, 3, 5, 10 および20ppmを調製し表3に示す分析条件で濃度と波高の関係を求めた。

7) ひ化水素発生システムによるフレーム原子吸光分析

亜ひ酸水溶液 0.1, 0.2, 0.3ppmを調製する。調製試料に5%硫酸—20%塩酸を反応槽に入れる。

つぎに、20%よう化カリウム溶液 1ml, 2%塩化第一すず溶液0.5mlを加え、10~15分放置する。ついで、亜鉛粒1個を加えて発生するひ化水素をキャリアガス(アルゴン 5ℓ/min)で原子吸光装置の燃焼部へ送り、表3に示す分析条件で波高を測定した。

4. 実験結果

1) 乾燥、灰化および原子化の測定条件を変えたものについての検討

これらの結果を表4に示す。これによると灰化時間が3~30秒が最も波高が高い値を示した。

2) からやきによる波高の変化

からやきで波高がほぼ一定になるまでの回数は必ずしも一定でない。新しいグラファイトが一定の値をもつにいたるまでに少なくとも5~6回のからやきを要する。試料を注入したその後のからやきでは、試料の種類、およびその濃度によっても異なり、一定の波高をうるまでの回数は定まらない。

亜ひ酸 0.1ppm を 5μℓ 注入したときの1回目と2回目のからやきの結果は、10.4±2.9, 8.0±2.8であった。

表4 一定濃度のひ素の測定条件(乾燥、灰化、原子化)と波高との関係。(亜ひ酸中のひ素0.1ppm)

乾燥(秒)	灰化(秒)	原子化(秒)	測定値(波高)
10-6	1-30	5-30	11-5
"	2-30	"	10-3
"	3-30	"	13-7
"	3-60	"	12-5
"	3-90	"	11-0
"	4-10	"	7-8
"	5-10	"	10-8
5-30	3-30	10-6	12-8

3) ひ素化合物の検量線

ひ素化合物の濃度と波高の関係は図1~4に示す。亜ひ酸、三塩化ひ素は曲線のグラフになった。しかし、ひ酸二ナトリウム、ひ酸カリウムは、この濃度範囲で直線のグラフが得られた。

4) 塩化ナトリウムの影響

ひ素に対する塩化ナトリウムの影響について検討した結果は表5に示す。表5に示すように塩化ナトリウムの濃度の影響は、塩化ナトリウム0.1~100ppmで影響はみられないが、500ppmでは著しい影響がみられ、その波高は測定限度を越え(スケールオーバー)測定できなかった。これを図5-①に示す。しかし、この場合灰化時間を9-30秒にすることにより、測定は可能となることが認められた。また、亜ひ酸だけで灰化時間3-30秒のときとくらべ、波高は高い値を示す。一方、波高は図5-②に示すようにピークの先端が分れた。

5) フレーム原子吸光分析による亜ひ酸の検量線

この測定結果を図6に示す。

6) ひ化水素発生システムフレーム原子吸光分析によ

図1 GFA法による亜ひ酸の検量線

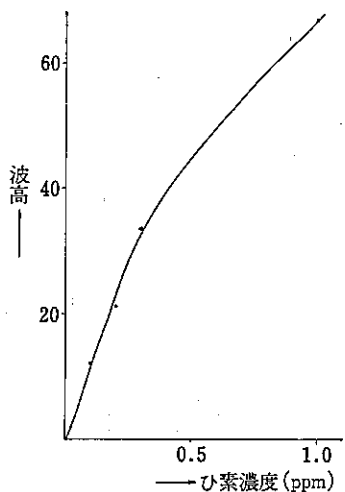


図3 GFA法によるひ酸ナトリウムの検量線

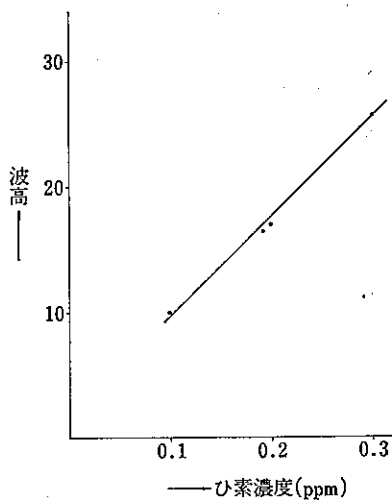


図2 GAF法による三塩化ひ素の検量線

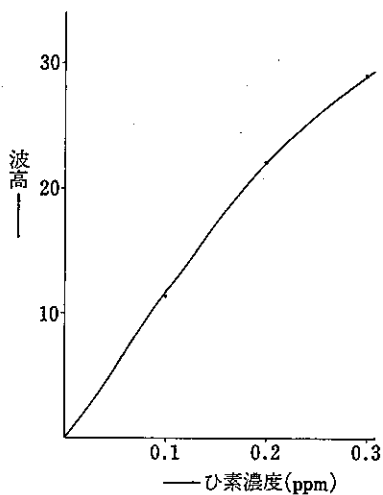


図4 GFA法によるひ酸カリウムの検量線

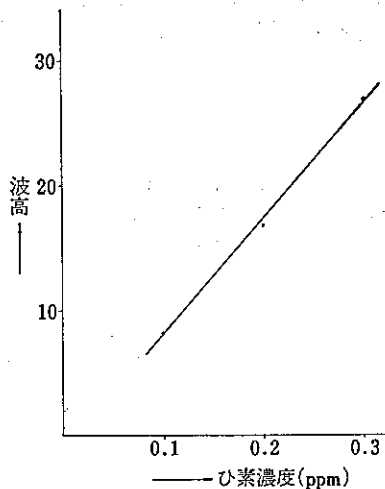


表5 ひ素の波高に及ぼす塩化ナトリウムの影響

乾燥 (秒)	灰化 (秒)	原子化 (秒)	亜ひ酸中のひ素 0.1ppm	測定値
			塩化ナトリウム	
5-30	3-30	10-6	0.1	14.5
"	"	"	1.0	19.0
"	"	"	50	12.5
"	"	"	100	12.0
"	"	"	500	スケールオーバー
"	"	"	0	12.8
"	"	"	塩化ナトリウム のみ100ppm	1.0
"	5-30	"	500	スケールオーバー
"	9-30	"	500	22.5

図5 亜ひ酸中のひ素0.1ppmに500ppm塩化ナトリウム添加した原子吸光分析グラム

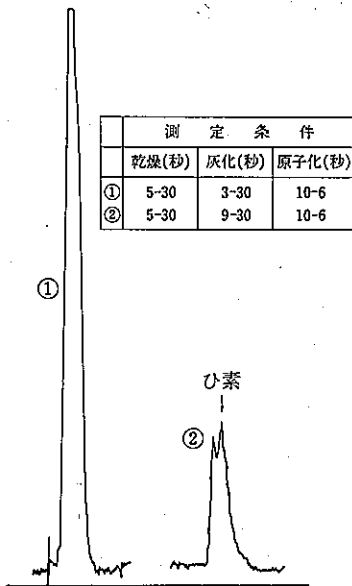
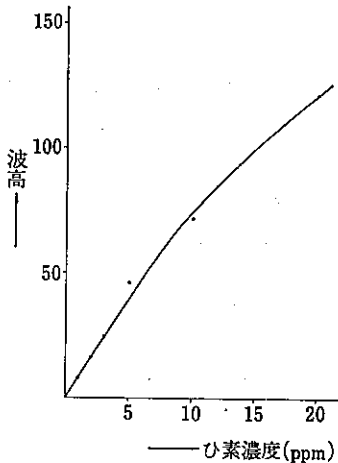


図6 フレーム原子吸光分析による亜ひ酸の検量線



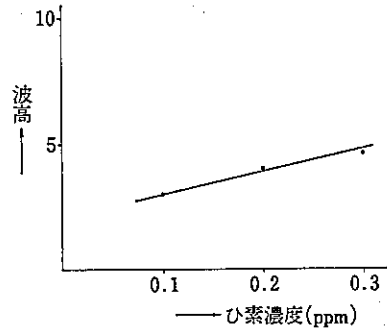
る亜ひ酸の検量線

この測定結果を図7に示す。この実験は検出限界の検討のために行ったものであるが、これによると低濃度において波高はゆるいカーブを示し原点からかなりはなれる値を示した。

5. 考察

1) ひ素化合物の各検量線は、それぞれ同一濃度に対して波高が違った値を示す。この場合の乾燥、灰化、原

図7 ひ化水素発生システムによるフレーム原子吸光分析の亜ひ酸の検量線



子化の時間は同じ条件で行ったものであるが、各化合物に対する最適条件はそれぞれ異なるものと考えられる。本実験では、亜ひ酸中のひ素0.1ppmにおいて最適と思われる条件設定で行ったものであり、その他の化合物についても同様の検討が必要と考えられる。また、化合物の結合状態の相違によって、乾燥、灰化、原子化の条件を選ぶ必要があると考えられる。

2) 亜ひ酸中のひ素0.1ppmに塩化ナトリウムを添加した場合、塩化ナトリウム0.1~100ppmまでは、ほとんどひ素の波高に影響を及ぼさない。しかし、500ppm以上になると著しく波高に影響する。このような点から、塩化ナトリウムについてのみであるが、ひ素の測定にあたっては抽出操作、ないしマスキング剤の添加などの検討も必要と考える。しかし、塩化ナトリウム500ppmでは、ピークはスケールオーバーとなり測定できないが、灰化時間を長くすることにより、塩化ナトリウムの影響はなく測定が可能となる。

3) フレーム原子吸光分析では、検出限界は、ひ素1.0ppm以上であるが、ひ化水素発生システムによる原子吸光分析では、その検出限界は、0.1ppm以上で約10倍の感度がある。GFA原子吸光分析では、0.01ppmで検出が可能である。

参考文献

- 1) JIS K0102-1971
- 2) スレービン, 下村滋: 原子吸光分析—基礎と応用— 広川書店
- 3) 成田, 山本, 矢部, 梶山, 柴田, 山崎, 川島: 水質科学研究会誌, vol. 3-4, (61), 1973
- 4) 梶山, 矢部, 柴田, 古井戸: 東京都公害研究所年報, 5, 120, 1974