

発光分光型検出器を用いる土じょう中のヒ素の ガスクロマトグラフィー

坂本 武志, 河口 広司, 水池 敦*

(1975 年 8 月 27 日受理)

ヒ素をヒ化水素として還元気化した後、マイクロウェーブプラズマ検出器を用いるガスクロマトグラフィーで定量を行った。水素、ヒ化水素及び水を分離するために、極性及び重合度の異なる 5 種の充てん剤について調べ PEG 6000/C-22 {(80~100)メッシュ} を 2.5 m ガスカラムに詰めて用いた。ヒ化水素が金属部分に接することなくガスクロマトグラフに導入できるようテフロン製六方コックを用いた配管をした。ヒ化水素の回収率はおおよそ 95% で、保持時間は約 50 秒であった。検量線は 1 μ g までは直線関係が得られ、検出下限は 0.2 ppm であった。本法を土じょう中のヒ素の定量に応用した。全分析所要時間はおおよそ 1 時間であった。

1 緒 言

最近、産業の発展に伴い各種物質による土じょうへの汚染が問題となっており、汚染物質の含有量を求めるための迅速で感度の高い分析法の必要性がますます高くなってきている。今回汚染物質の一つであるヒ素を、マイクロウェーブプラズマ検出器 (MPD) を用いるガスクロマトグラフィーで定量する方法を検討した。

ヒ素は従来、ジエチルジチオカルバミン酸銀 (Ag-DDC) 法¹⁾ で定量されているが、最近ではヒ化水素として還元気化後原子吸光による方法がよく行われている^{2)~4)}。それぞれの検出感度は Ag-DDC 数百 ng、原子吸光法十数 ng で、試料中 1 ppm 前後のヒ素の定量には、1 回の測定に前者で 1 g、後者で (0.1~0.2) g の試料を処理する必要がある。MPD を用いる方法では、更に感度が高いので微量の試料を処理すればよく、迅速な分析が可能と考えられる。

マイクロウェーブ放電でヒ素を発光させる場合に、まず亜鉛カラムを用いてヒ化水素に還元し、これを同時に発生する水素とともに放電管に導入する方法が報告され⁵⁾、この方法で水や血液などの中のヒ素が定量されている。しかし、この場合試料溶液の酸性度や共存元素にわずかな変化があっても水素発生量は大きく違い、これによりバックグラウンド強度が変化し、又放電が不安定となり誤差を生ずる。従って、土じょうのように大量の酸を用いて分解する場合には、溶液の酸性質が高くなり、

しかも調節することが困難で水素発生量を十分制御することができないので、上記の方法は利用できない。著者らはアルミニウム中のヒ素を定量する際液体窒素トラップを用いてヒ化水素を分離した後、放電管に導入する方法を報告したが⁶⁾、今回はより迅速で簡単なガスクロマトグラフを用いる方法を試みた。ガスクロマトグラフによるヒ化水素の分離定量法としては井口⁷⁾、藤永⁸⁾らの報告があるが、いずれも熱伝導型検出器を用い、数 μ g ~ 数十 μ g の領域についてである。本研究では、ng 程度のヒ化水素をガスクロマトグラフ法で大量の水素から分離し、それを MPD で検出した。本法により高感度でしかも再現性の良い結果を得ることができ、土じょう中のヒ素の定量に応用して満足すべき結果を得た。

2 実 験

2.1 装 置

使用した装置の使用条件及び概略図を Table 1 及び Fig. 1 に示す。ヒ化水素発生部のガス流路は内径 1 mm のポリエチレン管で、反応容器は内容積約 15 ml のガラス容器でシリコンゴムせんをつけたもの、六方コックはテフロン製 (ガスクロ工業) を使用し、試料ガスは金属部分に接することなくガスクロマトグラフに導入できる。圧力計にはブルドン型の 2 kg/cm² のものを使用した。カラム出口と石英放電管は内径約 3 mm のシリコンゴム管 (約 15 cm) で接続した。放電管はスリットに平行に配置し、石英レンズ ($f=80$ mm) でスリット上に 1 対 2 に拡大結像させた。スペクトル線強度の最大の部分はキャビティーのほぼ中心にあり、この部分を測光した。

* 名古屋大学工学部：愛知県名古屋市千種区不老町

Table 1 Apparatus and operating conditions

Gas chromatograph	Yanagimoto GCG 550T, 0.3 ϕ $\times$ 250 cm glass column, 30% PEG 6000/C-22 [(80~100) mesh]
Column temperature	70°C, unless otherwise stated
Carrier gas	Ar, 45 ml/min
Spectrometer	Nippon Jarrell-Ash JE-50E, R-106 photomultiplier, slit width 60 μ m
Spectral line	AsI 228.8 nm
Amplifier	NF Lock in amplifier LI-572A
Recorder	Toa Dempa EPR-2TB
Microwave generator	Ito Chotampa MR-III S 100W
Cavity	NBS No. 1 type
Discharge tube	Quartz 1.6 mm i. d., 4.2 mm o. d., 25 cm long

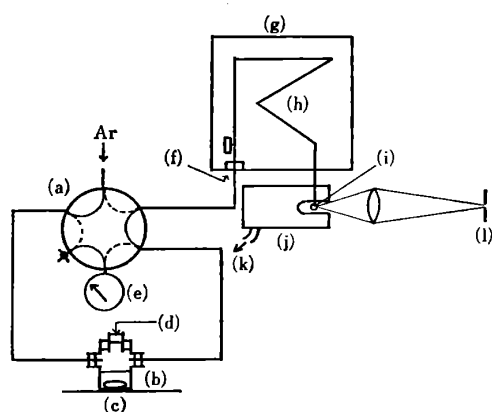


Fig. 1 Apparatus

(a) 6-way stopcock; (b) Reaction vessel; (c) Magnetic stirrer; (d) Sample injection; (e) Pressure gauge; (f) Injection port; (g) GC oven; (h) Column; (i) Discharge tube; (j) Cavity; (k) To microwave generator; (l) Entrance slit

2.2 試薬

標準ヒ素溶液 (1 mg/ml): 酸化ヒ素(III) 0.132 g を水酸化ナトリウム溶液 (10 w/v%) 5 ml に溶解し、塩酸 (1+10) で微酸性とした後水で 100 ml とした。使用の都度水でうすめた。

ヨウ化カリウム溶液 (20 w/v%): ヨウ化カリウム 20g を水 100 ml に溶解した。

塩化スズ(II) 溶液 (20 w/v%): 塩化スズ(II) (2 水塩) 20 g を塩酸 100 ml に加熱溶解した。

亜鉛: 無ヒ素砂状亜鉛 (ヒ素含有率 0.00002%, 林純薬) を用いた。

その他試薬は市販特級品をそのまま、又水は蒸留後イオン交換したものを使用した。

2.3 定量方法

ヒ素 (0.05~10) μ g を含む溶液 (2 ml) を 10 ml メスフラスコにとり、硫酸 (1+1) 0.5 ml, ヨウ化カリウム溶液 1 ml, 塩化スズ(II) 溶液 2 ml を加え、水で標線までうすめ十分混合する。1 ml を注射器で分取し、あ

らかじめ砂状亜鉛 0.5 g を加えてある反応容器にシリコーンゴムせんを通して注入する。直ちにマグネチックスターラーを作動させてかき混ぜながらヒ化水素を発生させる。圧力計が 0.5 気圧に達するまで反応させた後 (約 45 秒), 六方コックを実線の流路になる位置に切と替える。5 秒間ヒ化水素をガスクロマトグラフに導入した後六方コックを破線の流路にもどす。試料ガスを導入してから約 40 秒後に水素が流出してくるので、放電は消える。約 5 秒間待ち、テスラーコイルで (1~2) 回点火操作を繰り返す。キャリアガス中の水素の含有量が減少し、ほとんどの水素が出終わると放電が点火する。Fig. 2 のように点火とほとんど同時にヒ素のピークが現れる。定量にはピーク高さを測定した。(4~5) 回定量した後、カラム温度を 200°C に保ち、カラム内の水を流出させた。

3 実験結果及び考察

3.1 カラム充てん剤の検討

水素、ヒ化水素及び水を分離するために、極性及び重合度の異なる 5 種類の充てん剤について調べた。Fig. 2 に示すように、強極性の PEG が良い結果を与え、なかでも PEG 6000 が最も良く、ヒ化水素の保持時間はおよそ 50 秒であった。

3.2 還元剤及び放置時間の検討

ヒ素をヒ化水素に還元する過程にヨウ化カリウムと塩化スズ(II) の併用が効果的であるといわれている³⁾。ヨウ化カリウム溶液の添加量を種々変化させて調べたところ、Fig. 3 に示すように (1~4) ml の添加ではヒ素の価数 (III 及び V) には関係なく一定値を示した。又、還元剤を添加してから測定までの時間をヒ素 0.1 μ g/ml の溶液について調べたところ (15~210) 分の間で差は認められなかった。この結果はポリエチレン製フラスコを使った場合であるが、この際ガラス製のメスフラスコを使用すると 4 時間以後でややヒ素検出量が増した。これは容器からのヒ素の溶出と思われる。試料溶液調製後およそ 60 分以内に測定する場合にはガラス製のものでも差はみられなかった。表面積が大きく反応性に富んだ砂状亜鉛を用い、放置時間を 15 分とすると年間の室温は (20~25)°C の範囲と思われるので、温度によるヒ化水素発生量の変化はわずかと考えられる。

3.3 亜鉛の添加

使用する亜鉛の粒度はヒ化水素の発生速度に大きく影響するため、砂状、か粒状及び粉末 (200 メッシュ) の

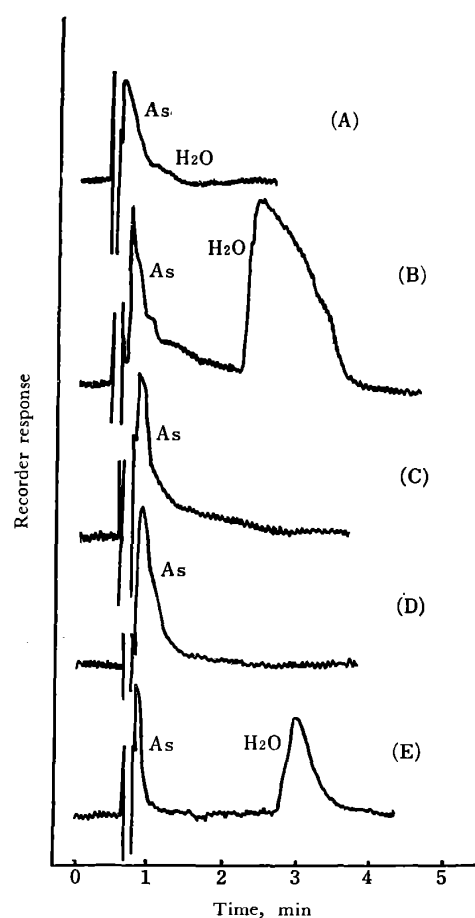


Fig. 2 Gas chromatograms

(A) 20% paraffin wax/Uniport B {(60~80)mesh}, 50°C, 60 ml/min; (B) 20% DOP/Uniport B {(60~80) mesh}, 50°C, 60 ml/min; (C) 15% PEG 1000/Uniport B {(60~80)mesh}, 40°C, 40 ml/min; (D) 30% PEG 6000/C-22 {(60~80) mesh}, 70°C, 45 ml/min; (E) 10% PEG 20M/Uniport B {(60~80)mesh}, 50°C, 60 ml/min

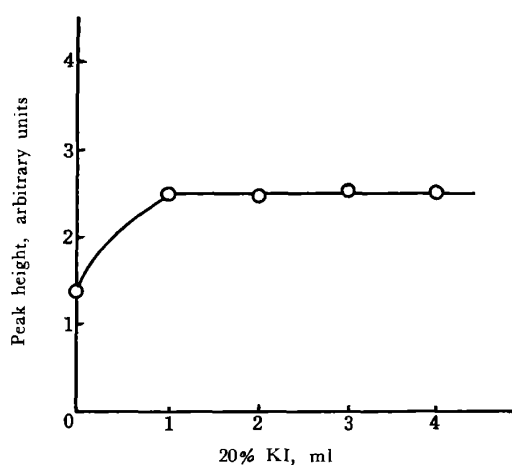


Fig. 3 Effect of potassium iodide concentration
Sample 1 ml (containing 0.1 μ g of As)

3種類について調べた。砂状亜鉛が最適で、粉末は固まったり、反応が激しすぎたりして良い再現性は得られなかった。又、か粒状は反応が遅く適当ではなかった。使用量は (0.5~1.5)g の範囲で変化させたが差は認められず、0.5 g を使用した。又、亜鉛に起因するブランクは約 2 ng であった。

3.4 ヒ化水素発生圧力

ヒ化水素発生量が定量的で、水素発生量ができるだけ少ない条件を調べた。ガス発生圧力が 0.5 気圧でガスクロマトグラフに導入するのが最適であった。これより低い圧力ではヒ化水素の発生が不十分で、圧力が高いとヒ化水素に比して水素発生量が多くなり、それらの分離が不十分となる。Fig. 4 は試料ガス導入に六方コックを使用せず、発生したヒ化水素を注射器で 2 ml ずつ、4 回続けて摂取してガスクロマトグラフに注入して得たものである。六方コックを使用する場合には、発生したガスを約 4 ml 採取しており、これは全ヒ素のおよそ 95% を利用していることになる。

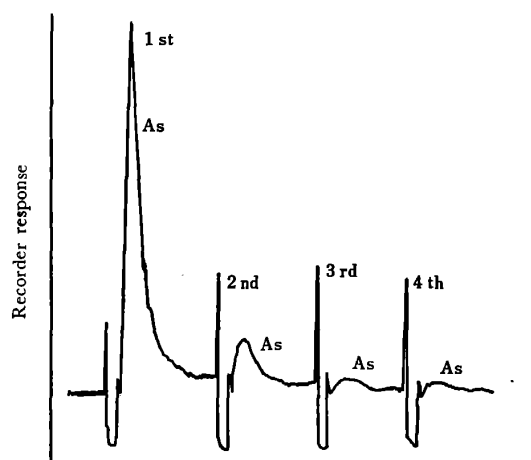


Fig. 4 Gas chromatograms for 4 successive samplings (2 ml each)
Sample: 1 ml (containing 0.1 μ g of As)

3.5 測定液の硫酸酸性度と液量

硫酸は塩酸に比して水素発生量がわずかで、しかも効果的にヒ化水素を発生することが知られており⁷⁾、試料溶液は硫酸、塩酸の混酸を用いることが勧められる。試料溶液に硫酸 (1+1) (0.5~4) ml を添加して調べたが、この範囲ではヒ素の発光強度は一定値を示した。

測定に使用する最適液量を求めるために、10 ml 中にヒ素 1 μ g、硫酸 (1+1) 2 ml を含む試料溶液から (1~3) ml を分取して測定した。3 ml 以上では圧力の上昇

が急激で再現性のよい値が得られず、又強度の増加率も低下した。本研究では 1 ml を用いることにした。

3.6 検量線

2.3 定量方法に従い、標準ヒ素溶液を用い検量線を作成したところ、ヒ素 1 μg 以下で両対数グラフ上で傾斜 45° の良好な直線関係が得られ、検出下限はおよそ 5 ng であった。又、2 ng に相当するブランク値が検出されたが、これは使用した亜鉛からのものと思われる。ヒ素 1 $\mu\text{g}/10\text{ ml}$ の溶液について 5 回の繰り返し実験の結果を Fig. 5 に示す。相当標準偏差は約 3% であった。

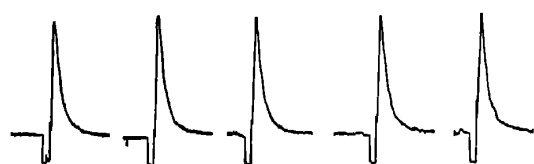


Fig. 5 Reproducibility of recorded emission intensity of As

AsI : 228.8 nm; Sample : 1 ml (containing 0.1 μg of As)

又、ヒ化水素の発生を妨害すると思われる鉄(III)、銅、マンガン(VII)及び硝酸、水素化合物を形成するアンチモン、それ以外の元素として硫黄(-II)についてその影響を調べた。2 mg までの鉄、銅、マンガン、20 μg までのアンチモン、硫黄及び 0.01M 以下の硝酸はヒ素 0.1 μg の定量に妨害とならなかった。又、アンチモン化水素の保持時間は 90 秒で、ヒ化水素のそれは 50 秒と完全に分離できた。ヒ素及びアンチモンを含む同一試料溶液についてそれぞれ対応するスペクトル線の波長で測定したクロマトグラムを Fig. 6 に示す。この結果は本法がアンチモンの定量にも拡張できることを示唆している。

4 土じょう試料の分析

4.1 試料の分解

試料 0.1 g (0.074 mm のふるい全通) を 100 ml テフロンビーカーにとり、硝酸 3 ml、硫酸 (1+1) 4 ml を加え 200°C の砂浴上で加熱分解する。分解途中で硝酸を 1 ml ずつ 2 回に分けて加える。分解後硫酸白煙を発生させ、液量が (0.5~1) ml になるまで濃縮する。放冷後水 2 ml を加え、5 ml 遠沈管に移し、遠心分離する。上澄液を 10 ml メスフラスコに移し以下 2.3 の操作を行う。全分析所要時間はおよそ 1 時間であった。

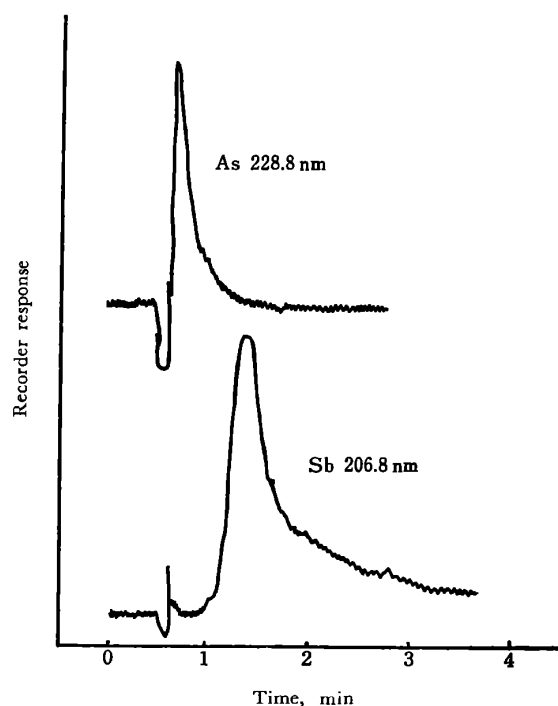


Fig. 6 Gas chromatograms of a mixture of As and Sb

Sample : 1 ml (containing 0.1 μg of As and 20 μg of Sb)

4.2 分析結果

日本鉱業会から配布された土じょうの共通試料(鉱山地域の非汚染土じょう試料)の 1 個について分析した結果を Table 2 に示す。他の実験室から報告された値は

Table 2 Determination of As in soil

Sample taken (g)	Aliquot taken	As found (μg)	As in soil (ppm)
0.1	1/10	0.096	9.6
		0.095	9.5
		± 0.193	9.3
		± 0.189	8.9
	1/20	0.044	8.8
		0.046	9.2
		± 0.091	8.2
		± 0.095	9.0
			Av. 9.1
0.2	1/20	0.102	10.2
		0.105	10.5
			Av. 10.4

† As 1 μg was added; Other laboratories : (5.6~22.5) ppm (Av. 12.3 ppm)

Ag-DDC 法及び原子吸光法による定量値で大きなばらつきがある。本法は、感度及び再現性ともに優れており、少量の試料を分解すればよいので分解所要時間も短くなり、迅速な分析ができるので今後日常分析に利用できると思われる。

(1975 年 5 月、本会第 36 回討論会において発表)

文 献

- 1) 小林雄生, 渋谷政夫: 土肥誌, **44**, 177 (1973).
- 2) 小林雄生, 渋谷政夫: 同上, **44**, 486 (1973).
- 3) 山本勇麓, 熊丸尚宏, 林 康久, 鎌田俊彦: 本誌, **22**, 876 (1973).
- 4) 中村 靖, 永井 博, 窪田大四郎, 姫野俊治: 同上, **22**, 1543 (1973).
- 5) F. E. Lichte, R. K. Skogerboe: *Anal. Chem.*, **44**, 1480 (1972).
- 6) 坂本武志, 河口広司, 水池 敦: 本誌, **24**, 457 (1975).
- 7) 井口正信, 西山敦子, 長瀬雄三: 薬誌, **80**, 1408 (1960).
- 8) 藤永太郎, 篠原 遙: 化学の領域増刊, ガスクロマトグラフィー 第4集, p. 1 (1962), (南江堂).

☆

Gas chromatography of arsenic in soil using the emission spectrometric detector. Takeshi SAKAMOTO, Hiroshi KAWAGUCHI and Atsushi MIZUIKE (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furocho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi)

The microwave plasma detector is highly specific and much more sensitive than most current detectors for arsenic. But when this detector is used for the determination of arsine, the presence of large amounts of hydrogen makes the discharge unstable. Therefore, the arsine evolved from the sample was separated

from hydrogen by gas chromatography. An air-dried soil sample (0.1 g) was decomposed with 3 ml of nitric acid and 4 ml of sulfuric acid (1+1), and the solution was evaporated to (0.5~1) ml at 200°C. After cooling, the residue was centrifuged, the supernatant liquid transferred to a 10-ml volumetric flask, and 1 ml of 20% potassium iodide, 2 ml of 20% tin(II) chloride and water (to the mark) were added. A 1 ml aliquot was taken with a syringe and introduced into a 15 ml reaction vessel containing 0.5 g of zinc {(0.5~1) mm diam.} through a silicone rubber stopper. The reaction was allowed by agitating the mixture with a magnetic stirrer until the gauge pressure reached 0.5 atm, and the evolved gas was swept by an argon flow (45 ml/min) into a column (0.3 ϕ $\times$ 250 cm) containing PEG 6000/C-22 {(80~100) mesh}. The As 228.8 nm line intensity was monitored and the peak height measured for the determination. The lower limit of detection was 0.2 ppm of arsenic in soil and the relative standard deviation was 3% for 10 ppm. The time required for a determination was 1 hr.

(Received Aug. 27, 1975)

Keywords

Arsenic

Gas chromatography

Microwave plasma detector

Soil

発光分光型検出器を用いる極微量ベリリウムの ガスクロマトグラフィー

坂本武志, 岡田正志, 河口広司, 水池 敦*

(1975 年 10 月 1 日受理)

ベリリウム-トリフルオルアセチルアセトンキレートのガスクロマトグラフィーに発光分光型検出器を応用した. 分光器内に石英振動板を入れ光学的波長走査を行うことにより, アルゴン及び溶媒のバックグラウンドが除去でき, 従来では不可能であった極微量のベリリウムが定量できた. 検出下限は 0.001 ng で, 検量線は (0.002~1) ng の範囲で直線であった. 本法をアルミニウム地金及びアルミニウム-マグネシウム合金中の ppm レベルのベリリウムの定量に応用した. 全分析所要時間は (1~1.5) 時間であった.

1 緒 言

最近, 揮発性金属キレートのガスクロマトグラフィー

* 名古屋大学工学部: 愛知県名古屋市千種区不老町

に, マイクロウェーブ無電極放電を利用する発光分光型検出器(MPD)がしばしば利用されるようになった^{1)~3)}. 著者らは既にトリフルオルアセチルアセトン(TFA)キレートを用い 0.1 ng 以上のベリリウムを検出できるこ