

技術報告

酸水素フレイム燃焼分解/還元気化原子吸光法による分解 ガソリン中の微量ヒ素の高感度定量

中本 好一[®], 富山 俊男^{*}

(1993 年 6 月 28 日受理)

分解ガソリン中のヒ素は芳香族製品を製造する装置の触媒毒となるため、その濃度管理は極めて重要である。酸水素フレイム燃焼分解法と還元気化原子吸光法を組み合わせた高感度定量法について検討した。試料を酸水素フレイム中に導入して燃焼分解し、有機ヒ素をすべて無機ヒ素に変換した後、これを吸収液に捕集した。吸収液中のヒ素のアルシンへの還元はテトラヒドロホウ酸ナトリウムを用い、発生したガスを空気-アセチレンフレイムで加熱した石英セルにアルゴンガスで導き、ヒ素の原子吸光を測定した。実試料での定量下限は 5 ng g^{-1} を達成できた。本法を芳香族製品を製造する装置の各留分のヒ素の分析に適用した。

1 緒 言

石油化学原料である分解ガソリン中のヒ素は芳香族製品を製造する装置の触媒毒となるため、その濃度管理は極めて重要である。著者らは分解ガソリン中のヒ素の定量法として、先に酸水素フレイム燃焼-ジエチルジチオカルバミン酸銀比色定量法¹⁾並びにニッケルをモディファイヤーとして用いるフレイムレス原子吸光法²⁾を提案し、それが日本芳香族工業会標準試験法として採用された³⁾⁴⁾。しかし、これらの方法は定量下限が 50 ng g^{-1} であるため、それ以下の微量定量には適用できない。水溶液中の微量ヒ素の高感度定量法はアルシン発生と加熱石英管原子吸光法を組み合わせるのが一般的である。テトラヒドロホウ酸ナトリウムを用いる還元法は亜鉛・塩化スズ(II)系に比べて還元力が強く、しかも試薬からのヒ素の汚染が少なく、又廃液の取り扱いも容易なことから、最近では多数の報告がなされている^{5)~12)}。そこで、分解ガソリンの酸化分解には酸水素フレイム燃焼分解法を用い、これに還元気化原子吸光法を組み合わせた高感度定量法について検討した。更に、この方法を芳香族装置中におけるヒ素の動態測定に応用した。

2 実 験

2.1 試 薬

ヨウ素溶液 (0.05 M): ヨウ化カリウム (和光純薬工

業製特級) 40 g を水に溶かし、これにヨウ素 (和光純薬工業製特級) 13 g を加えて、更に塩酸 (和光純薬工業製精密分析試薬) 3 滴を加えて水で全量を 1000 cm^3 とした。

吸収液: 0.02 M 塩酸 50 cm^3 に上記のヨウ素溶液 5 cm^3 を加えたものを用いた。

テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液 (0.2 g cm^{-3}): テトラヒドロホウ酸ナトリウム (和光純薬工業製特級) 2 g を 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液で溶かし 100 cm^3 とした。この溶液は使用の都度調製した。

ヨウ化カリウム溶液 (2.0 g cm^{-3}): ヨウ化カリウム 10 g を水で溶解して 50 cm^3 とした。この溶液は使用の都度調製した。

ヒ素(III)標準原液 ($1000 \mu\text{g cm}^{-3}$): ヒ素標準液 {キシダ化学製原子吸光用 ($1000 \mu\text{g cm}^{-3}$)} を用いた。使用に際しては、これを適宜希釈して用いた。

トリフェニルヒ素溶液 (100 ng As g^{-1}): トリフェニルヒ素 (Aldrich 製) をトルエンに溶かして調製した。

2.2 装 置

原子吸光分析装置: スリットバーナー上に自製の加熱石英セル (30 mm o.d.×100 mm) を装着した島津製作所製 AA-650 型に日立製作所製 508 形水素化物発生装置を組み合わせ用いた。石英セルと水素化物発生装置はシリコンチューブで連結した。

酸水素燃焼装置: ヘルウス製 01 型を用いた。

^{*} 出光興産(株)徳山製油所: 745 山口県徳山市新宮町 1-1

2・3 試料の分解とヒ素の定量操作

酸水素燃焼装置の吸気管に吸収液 50 cm³ を入れ次いで試料 10 g を秤り取った後、サンプルチューブにより酸水素フレイム中に試料を導入して燃焼分解する。分解ガソリン中のヒ素化合物はすべて無機ヒ素となり吸収液に捕集される。燃焼終了後、燃焼管及び吸気管を純水で洗浄し、液量を 200 cm³ として、これを供試液とする。

2・4 吸収液中のヒ素の定量操作

Fig. 1 に示す装置を組み立てる。ヒ素発生装置の反応

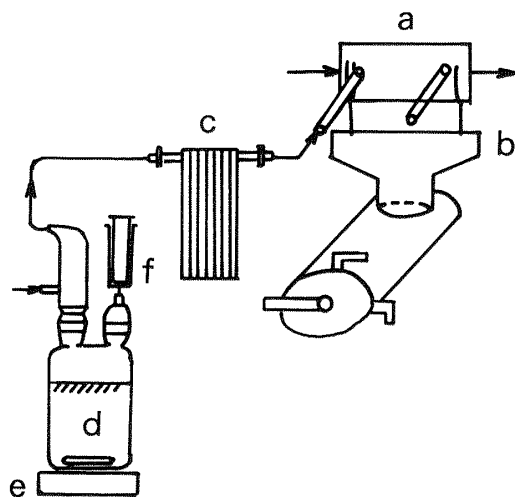


Fig. 1 Flow diagram of the arsine generation system

a: quartz cell; b: burner; c: reservoir; d: reaction cell; e: rotor; f: syringe

Table 1 Instrument operating conditions

Combustion apparatus		
Primary oxygen gas flow rate		500 dm ³ h ⁻¹
Secondary oxygen gas flow rate		250 dm ³ h ⁻¹
Hydrogen gas flow rate		400 dm ³ h ⁻¹
Degree of vacuum		1.33 × 10 ⁴ Pa
Combustion velocity		2.0 g min ⁻¹
AA spectrometer		
Wavelength		193.7 nm (As I)
Slit width		0.5 nm
Lamp current		10 mA
Acetylene gas flow rate		3 dm ³ min ⁻¹
Air flow rate		10 dm ³ min ⁻¹
Hydride generator		
Carrier argon gas flow rate		3 dm ³ min ⁻¹
Mixing time		60 s

容器に供試液 40 cm³, ヨウ化カリウム溶液 1 cm³ 及び塩酸 4 cm³ を加える。次いで、反応容器を水素化物発生装置にセットした後、テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液 2 cm³ を注入し、装置に付属のマグネチックスターラーで、60 秒間かき混ぜる。フレイムで加熱されている石英セルに、発生したアルシンをアルゴンガスで導き、Table 1 の条件でヒ素のピーク高さ吸光度を測定する。

3 結果と考察

3・1 前処理法の検討

分解ガソリンに含まれるヒ素の定量には前処理法が重要である。硫酸と過酸化水素で抽出する方法、硫酸-硝酸-過塩素酸で湿式分解する方法、酸水素フレイム燃焼法などの処理法がある。著者らは、既に分解ガソリン中のヒ素の定量法として、酸水素フレイム燃焼-ジエチルジチオカルバミン酸銀比色法¹⁾を提案し、それが日本芳香族工業会標準試験法³⁾として採用されている。この実験では、このように実用化されている前処理方法である酸水素フレイム燃焼分解法を適用することにした。

3・2 テトラヒドロホウ酸ナトリウムの添加量の影響

ヒ素濃度既知の溶液としては、吸収液 40 cm³ にヒ素 (III) 400 ng を加えたものを使用して、2・4 に従ってアルシンの発生に及ぼすテトラヒドロホウ酸ナトリウムの添加量の影響について検討した。テトラヒドロホウ酸ナトリウムの濃度が、0.04~0.35% で一定かつ最大のピーク高さを示した。0.35% より濃度が高くなると吸光度が低下する傾向が見られた。従ってこの実験では、テトラヒドロホウ酸ナトリウムの濃度を 0.085% に保つことにし、テトラヒドロホウ酸ナトリウムの 2% 溶液 2 cm³ を用いることにした。

3・3 酸性度の影響

ヒ素濃度既知の溶液として、吸収液 40 cm³ にヒ素 (III) 400 ng を加えたものを使用し、2・4 に従ってアルシンを発生させる際の酸性度の影響について検討した。反応容器中の塩酸濃度が、検討した 0.5~5 M までの範囲で、ヒ素の吸光度は一定のピーク高さを与えた。しかし、0.5~2 M までの繰り返し測定 of RSD はほぼ 2.5% (n=5) であったが、例えば 5 M では RSD は 7.4% (n=5) となり、酸性度が高くなると水素の発生が活発になるため再現性が悪化する傾向を示した。ここでは、反応の安定性を考慮して反応液の塩酸酸性度を 1 M とし、塩酸 4 cm³ を加えることとした。

3・4 かき混ぜ時間の影響

テトラヒドロホウ酸ナトリウムを反応容器に加えてアルシンを発生させた後、原子吸光分析装置へ気化導入するまでの、かき混ぜ時間の影響について検討した。かき混ぜ時間は10~100 sの範囲で検討したが、20 s以上で一定のピーク高さが得られた。20 s未満ではかき混ぜが不十分であり吸光度は低下した。反応を十分完結させるため反応時間は60 sを採用した。

3・5 アルゴンガス流速の影響

発生したアルシンを加熱石英セルに導くための、アルゴンガス流速の影響について検討した。流速を1~5 dm³ min⁻¹の範囲で変化させた場合、2 dm³ min⁻¹以上で一定のピーク高さが得られたので3 dm³ min⁻¹を採用した。

3・6 共存イオンの影響

ヒ素の水素化物還元気化法における干渉とその抑制について既に多くの報告があり、とりわけヨウ化カリウム添加法^{6)~9)13)14)}が優れた効果を示すことはよく知られている。従って、2・4の定量操作においてもヨウ化カリウムを添加することとし、分解ガソリン中にμg g⁻¹レベル程度で含まれることが予想される鉄、鉛、ニッケル、バナジウム、ナトリウム、カリウムについて本法による共存イオンの影響を調べた。実験は吸収液40 cm³にヒ素及び、それぞれの共存元素を400 ng 及び40 μg 添加したものを使用した。その結果、これらの元素は予想どおり全く干渉を示さないことを確認した。

3・7 有機ヒ素の回収率

有機ヒ素を酸水素フレイムによって燃焼分解して無機ヒ素に変換し、これを吸収液に捕集後、還元してアルシンを発生させたときのヒ素の回収率を調べた。テトラヒドロホウ酸ナトリウム還元法によるヒ素水溶液からのア

ルシンの発生率は100%であることが知られている¹²⁾。そこで回収率は有機ヒ素化合物としてトリフェニルヒ素を例にとってそのトルエン溶液を試料として、2・3の操作に従って分解を行い、ヒ素を捕集した後、2・4の操作に従ってヒ素の吸光度を測定し、これとヒ素濃度既知の溶液の吸光度との比から求めた。このとき、ヒ素濃度既知の溶液としては吸収液40 cm³に、試料に加えた有機ヒ素と同量の無機ヒ素{ヒ素(III)}を加えたものを使用した。その結果、回収率($n=3$)は98.5±3%であった。このことは、有機試料中の有機ヒ素は、酸水素燃焼法によって完全に無機ヒ素に分解され、吸収液に捕集されることを示している。

3・8 実試料の分析

分解ガソリン試料10 gを用いた場合の本法の定量下限は5 ng g⁻¹ ($S/N=3$)であった。芳香族炭化水素製造装置におけるヒ素の挙動を把握する目的で、同装置の各留分と原料中の全ヒ素の測定を行った (Fig. 2)。こ

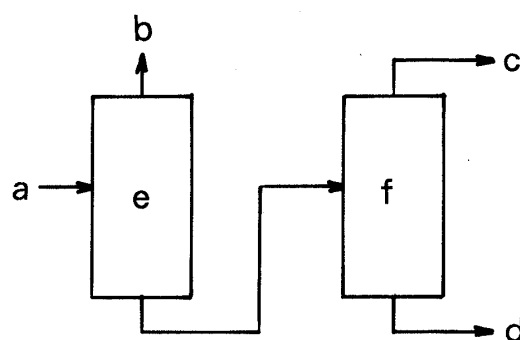


Fig. 2 Schematic diagram showing sampling points in the fractionator of the aromatic hydrocarbon process

a: feedstock; b: light fraction; c: middle fraction; d: heavy fraction; e: primary fractionater; f: secondary fractionater

Table 2 Arsenic concentration in thermally cracked gasoline

Sampling point	Sample	Volume/m ³ d ⁻¹	Found/ng g ⁻¹	Arsenic	
				Total content/g d ⁻¹	Recovery, %
a	feed stock	1500	25	32.6	100
b	light fraction	300	>5	—	—
c	middle fraction	1000	>5	—	—
d	heavy fraction	200	175	31.5	95.5

Sampling points are shown in Fig. 2.

の結果を Table 2 に示す。原料と各留分のヒ素の物質収支から、原料中の 95% 以上のヒ素の動態が把握できた。このように本法は分解油中の極微量ヒ素の定量法として有効であると考えられる。

終わりに本発表に当たり有益な助言を与えていただいた広島大学理学部熊丸尚宏教授に深謝します。

(1992 年 10 月, 日本化学会中国四国支部大会において一部発表)

文 献

- 1) 中本好一: アロマテイクス, **34**, 20 (1982).
- 2) 中本好一: アロマテイクス, **34**, 60 (1982).
- 3) 日本芳香族工業会標準試験法, JAIS, No. 9 (1981).
- 4) 日本芳香族工業会標準試験法, JAIS, No. 10 (1982).
- 5) J. C. Vanloon, E. L. Royer: *Anal. Lett.*, **6**, 17 (1973).
- 6) Y. Yamamoto, T. Kumamaru: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **282**, 139 (1976).
- 7) 山本勇麓, 熊丸尚宏, 江戸哲夫, 竹本淳司: 分析化学, **25**, 770 (1976).
- 8) 不破敬一郎, 下村 滋, 戸田昭二, 熊丸尚宏編: “最新原子吸光分析 原理と応用, III”, p. 964 (1989), (廣川書店).
- 9) 熊丸尚宏, 松尾 博, 池田昌彦: 分析化学, **32**, 357 (1983).
- 10) 池田昌彦, 西部次郎, 中原武利: 分析化学, **30**, 368 (1981).
- 11) 小山通栄, 茶木正吉, 山本 学, 熊丸尚宏: 分析化学, **40**, 149 (1991).
- 12) F. J. Schmit, J. L. Royer: *Anal. Lett.*, **7**, 505 (1974).
- 13) JIS K 0101, 工業用水試験方法 (1991).
- 14) JIS K 0102, 工業排水試験方法 (1993).



High sensitive determination of arsenic in thermally cracked gasoline by oxy-combustion/hydride generation atomic absorption spectrometry. Yoshikazu NAKAMOTO and Toshio TOMIYAMA (Tokuyama Refinery, Idemitsu Kosan Co., Ltd., 1-1, Singu-cho, Tokuyama-shi, Yamaguchi 745)

Organic and inorganic arsenic compounds in thermally cracked gasoline are known as catalyst poisons in the aromatization process. It is, therefore, important to determine trace arsenic in cracked gasoline. An oxy-combustion method was investigated to decompose the gasoline. During the decomposition, organic arsenic compounds were converted completely to inorganic arsenic species. After absorbing the inorganic arsenic in hydrochloric acid-iodate-iodide solution, arsenic was reduced to arsine with sodium tetrahydrogenborate and then the arsine was introduced into a quartz cell heated by an air-acetylene flame. The peak height of the arsenic atomic absorption signal was measured. Several conditions; acidity in the reduction process, amount of sodium tetrahydroborate, and reaction time for arsine generation were optimized. The detection limit of the proposed method was 5 ng g^{-1} . This method was applied to the determination of arsenic content in individual fractions from a fractionator in the aromatic hydrocarbon process.

(Received June 28, 1993)

Keyword phrases

arsenic; oxy-combustion; hydride generation atomic absorption spectrometry; thermally cracked gasoline.