

技術論文

黒鉛炉原子吸光法による分解油中の微量ヒ素の迅速定量

中 本 好 一*

Rapid determination of arsenic in thermally cracked gasoline by
graphite-furnace AAS

Yoshikazu NAKAMOTO*

*Tokuyama Refinery, Idemitsu Kosan Co., Ltd., 1-1, Singu-cho, Tokuyama-shi, Yamaguchi 745-0843

(Received 26 May 1999, Accepted 22 September 1999)

Organic and inorganic arsenic compounds in thermally cracked gasoline are known to be catalyst poisons in the aromatization process. Therefore, it is important to determine trace arsenic in thermally cracked gasoline. By the addition of nickel nitrate as a matrix modifier, a simple and rapid method was established for the determination of arsenic in thermally cracked gasoline by using graphite-furnace AAS. The determination limit and relative standard deviation were estimated to be 10 ng g^{-1} and 3.1% for a 100 ng g^{-1} arsenic determination, respectively. The effects of the kinds of thermally cracked gasoline and other metals were not observed.

Keywords : arsenic; matrix modifier; nickel nitrate; graphite furnace AAS; thermally cracked gasoline.

1 緒 言

ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族製品の原料として熱分解ガソリン（以後、分解油と略す）が用いられる。高純度の製品を製造するためには、原料に対する厳しい品質管理が要求される。分解油中のヒ素、鉛などの元素は水添触媒の触媒毒となるため、特にその濃度管理が重要である。ヒ素は原油の産油地に由来して混入し¹⁾、蒸留や熱分解処理を経て、分解油に含まれることが考えられる。入荷した原料である分解油を装置に通油して良いか否かを判断するため、迅速でかつ高感度な定量法が必要となる。しかし、今までの分解油中のヒ素定量法としては、酸水素炎フレイム燃焼-ジエチルジチオカルバミン酸銀比色法²⁾や還元気化原子吸光法³⁾が用いられた。これらの方法は操作が煩雑で、長時間を要するなどの問題がある。そこで、迅速な定量が期待される黒鉛炉原子吸光法 (GF-AAS) の適用を考えた。しかし、GF-AAS を用いて分解油中の金属を直接定量する場合、ヒ素の原子化挙動が混入しているヒ

素化合物の種類によって異なるため、各々の定量値に差が生じる。ヒ素化合物の種類にかかわらず同一ヒ素量に対して同一感度となるようにするため、ヒ素の定量に際しては、Ediger⁴⁾ はニッケル添加が有効性があること、小田中ら⁵⁾ は環境試料中の無機及びアルキルヒ素化合物の定量にアルカリ土類金属塩と鉄族金属塩の共存が有効であること、Ebdon ら⁶⁾ は石炭灰中の定量で硝酸ニッケルと硝酸マグネシウムを混合した直接スラリー導入法が保証値と良く一致すること、更に、Shan ら⁷⁾ は土壌中の定量に硫酸/過塩素酸/モリブデン酸ナトリウムによる分解後、パラジウムを添加すると十分な回収率が得られることを報告している。しかし、油製品中のヒ素の定量についてはマトリックス修飾剤の報告例はない。本報では、パラジウム等の高価な金属ではなく、入手が容易で高純度が得られる硝酸ニッケルを修飾剤とする、分解油中の微量ヒ素の迅速定量法を検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

ヒ素(III)標準原液 ($1000 \mu\text{g As ml}^{-1}$) は原子吸光用標

* 出光興産(株)徳山製油所: 745-0843 山口県徳山市新宮町 1-1

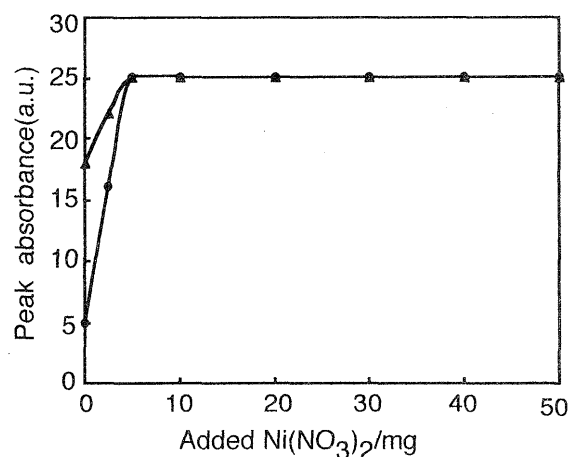


Fig. 1 Effect of the amount of added nickel nitrate on the atomic absorption of arsenic by use of organic or inorganic arsenic compound

As: 100 ng ml⁻¹; ●: triphenylarsine; ▲: arsenic trioxide

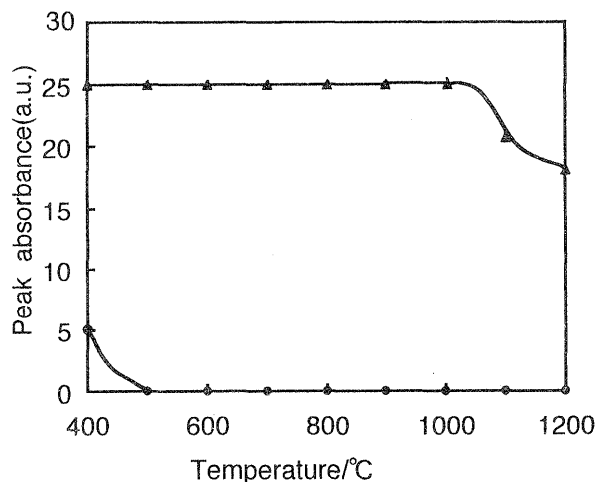


Fig. 2 Effect of the Ashing temperature on the atomic absorption of arsenic in the presence or absence of nickel nitrate

As: 100 ng ml⁻¹ (THF solution of triphenylarsine); ●: without Ni(NO₃)₂; ▲: 50 mg Ni(NO₃)₂ added; Ashing time: 30 s

準溶液（キシダ化学製）を用いた。この標準原液は三酸化二ヒ素を水酸化ナトリウム溶液に溶かした後、水及び適当な濃度の塩酸を加えて、pH を 5.0 にしたものである。

三酸化二ヒ素のテトラヒドロフラン（以後、THF と略す）溶液（1000 ngAs ml⁻¹）は、ヒ素(III) 標準原液 0.1 ml を 100 ml メスフラスコに採り、THF で定容とした。

トリフェニルヒ素溶液（1000 µg As ml⁻¹）はトリフェニルヒ素（Aldrich 製）を THF に溶解して調製した。

硝酸ニッケル、THF、その他の試薬は市販特級品を用いた。

2.2 装置

原子吸光分析装置：島津製作所製 AA-650 原子吸光分光光度計に同社製グラファイトファーネスアトマイザー GFA-2 を接続して用いた。光源には浜松ホトニクス製中空陰極ランプを使用し、バックグラウンドの補正には同社製重水素ランプを使用した。黒鉛管は島津製作所製パイロ化グラファイト管を使用した。試料溶液を 25 µl 注入し、乾燥 200°C 20 秒、灰化 900°C 30 秒、原子化 2500°C 3 秒で行い、189.3 nm におけるヒ素の吸光度を記録させ、ピーク高さと読み取った。

2.3 分析操作

50 ml のメスフラスコに試料 5～20 ml を採取し、硝酸ニッケル 250 mg を加えた後、標線まで THF を加えて十分混合する。次に、この溶液から 25 µl をマイクロピペットで採取して、GF-AAS 法で測定した。ヒ素濃度は試料の比重による重量補正を行った後、算出する。

3 結果と考察

3.1 有機、無機ヒ素化合物への硝酸ニッケル添加効果

環境試料中の無機及びアルキルヒ素を GF-AAS 法で直接定量すると、感度は化合物によってすべて異なることが報告されている⁵⁾。このことを解消するために、硝酸、過塩素酸、塩基性化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、鉄族金属塩等が添加された。このことは分解油中のヒ素を直接定量する場合、混入しているヒ素化合物の形態により定量値が異なることを示唆している。著者はこの現象を解消するために、硝酸ニッケルを選び、その添加効果を検討した。無機ヒ素化合物として三酸化二ヒ素を、有機ヒ素化合物としてトリフェニルヒ素を選んだ。それぞれの 100 ngAs ml⁻¹ THF 溶液に硝酸ニッケルを 0 から 50 mg まで段階的に加え、その影響を調べた。

この場合、試料中に重質分がないので硝酸ニッケルは 50 mg までとした。結果を Fig. 1 に示す。ニッケル塩未添加の場合は化合物の形態によって吸光度に差が現れた。硝酸ニッケル 5 mg 以上（ヒ素に対して 100 倍量のニッケル）を添加することにより感度は上昇し、化合物間の差は解消されることが分かった。この現象はヒ素とニッケルが黒鉛炉内で反応して安定な層間化合物を形成し⁴⁾、原子化以前でのヒ素の揮散が抑制されるものと思われる。生成したヒ素とニッケルの化合物の熱安定性を調べるため、灰化温度を 400 から 1200°C の範囲で変化させて原子吸収の変化を調べた。結果を Fig. 2 に示す。トリフェニルヒ素の THF 溶液に対して修飾剤が存在しない場合は、灰化温度 500°C でほとんど揮散してしまうが、硝酸ニッケルを添加すると 1000°C まで安定に存在できることが分かった。無

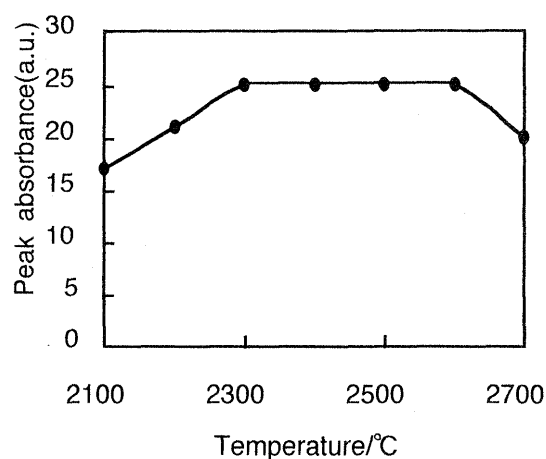


Fig. 3 Effect of atomization temperature on the atomic absorption of arsenic in the presence of nickel nitrate

As: triphenylarsine 100 ngAs ml⁻¹; Ni(NO₃)₂: 50 mg; Drying: 200°C 20 s; Ashing: 900°C 30 s; Atomization time: 3 s

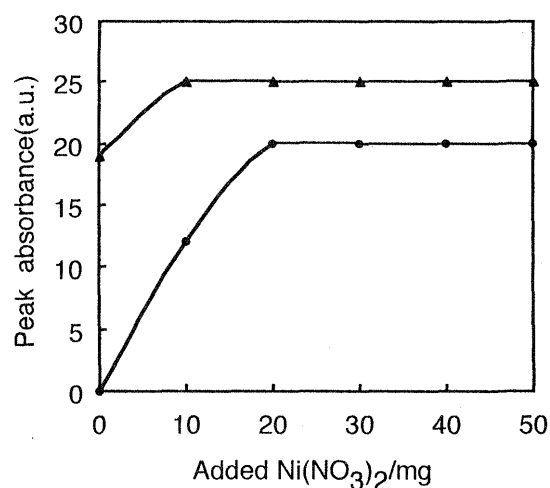


Fig. 4 Effect of the amount of added nickel nitrate on the atomic absorption of arsenic in the presence of cracked gasoline A

As: ●, triphenylarsine; ▲, arsenic trioxide; cracked gasoline A: 10 ml; Ashing: 600°C 30 s; Atomization: 2500°C 3 s

機ヒ素の場合は有機ヒ素ほどではないが、ニッケルを添加することにより 1000°C まで安定に存在しえた。

3・2 原子化温度の影響

乾燥過程 200°C 20 秒, 灰化過程 900°C 30 秒, 原子化過程 3 秒に設定して原子化温度と吸光度の関係について, トリフェニルヒ素の THF 溶液を用いて測定を行った. 結果を Fig. 3 に示す. 2300 から 2600°C の範囲で最大の吸光度を示した. 原子化温度は 2500°C に設定した.

3・3 分解油の重質分の影響

三酸化二ヒ素及びトリフェニルヒ素の 100 ngAs ml⁻¹ THF 溶液を調製し, これらに分析対象の分解油 A 10 ml を添加し, 硝酸ニッケルの添加量を変化させ, ヒ素の原子吸収の変化を調べた. この際, 分解油 A のヒ素含有量 1 ng g⁻¹ 以下であることを, 酸水素炎燃焼分解/還元気化 AAS で確認した³⁾. 結果を Fig. 4 に示す. 三酸化二ヒ素の場合, 硝酸ニッケル 10 mg 以上の添加で, またトリフェニルヒ素の場合は 20 mg 以上の添加でそれぞれが一定のピーク高さとなった. しかし, 硝酸ニッケル 50 mg 添加しても灰化温度 600°C, 灰化時間 30 秒では両者のピーク高さは同一とはならなかった. これは, トリフェニルヒ素が分解油中の重質分のため, 完全に原子化されないものと考えられる. 硝酸ニッケルを添加するとヒ素はかなり高温まで安定であるので, 更に灰化温度を 400 から 1200°C まで変化させて, 分解油中の重質分の除去を試みた. 結果を Fig. 5 に示す. トリフェニルヒ素の場合は灰化温度 800°C 以上になると, 三酸化二ヒ素と同一の感度となり重質分の影響を除くことができた. これは分解油を含まない THF 溶液の感度と同一であり, 重質分の影響が取り除か

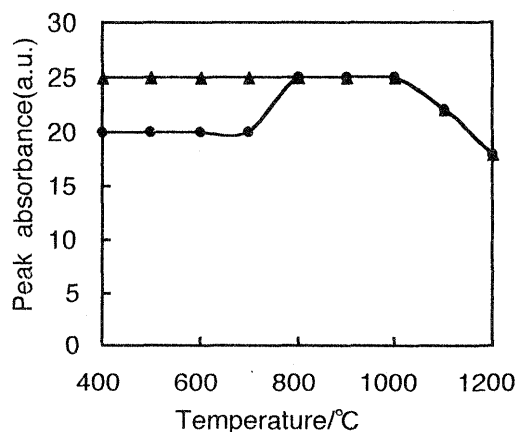


Fig. 5 Effect of Ashing temperature on the atomic absorption of arsenic by use of organic or inorganic arsenic compound in the cracked gasoline

●: triphenylarsine 100 ngAs ml⁻¹ added Ni(NO₃)₂ 50 mg; ▲: arsenic trioxide 100 ngAs ml⁻¹ added Ni(NO₃)₂ 50 mg

れたことを示している. この結果を基に灰化条件は 900°C, 30 秒に設定した.

3・4 分解油の性状による検討

分解油の種類によって含有する重質分は様々に異なっている. そのため, 試料の性状による影響を調べた. この際, 分解油 B も A と同様にヒ素をほとんど含有しない³⁾. 試料の性状の違いによる影響を調べるため, A, B 2 種類の分解油を用いて硝酸ニッケル添加量と吸光度の関係を調べた. 結果を Fig. 6 に示す. 三酸化二ヒ素 THF 溶液の場合とトリフェニルヒ素 THF 溶液の場合の, それぞれのヒ素の吸光度が同一になるのに必要となるニッケル量は分解油

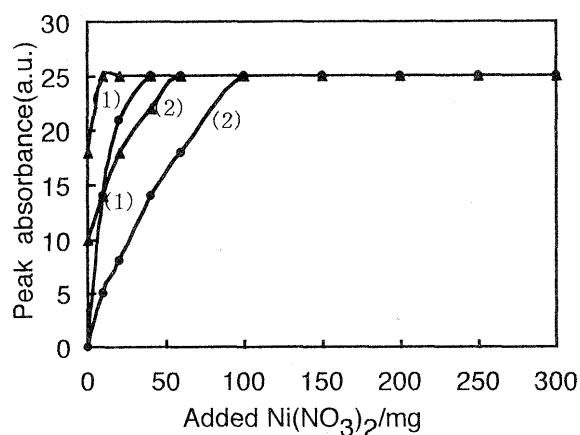


Fig. 6 Effect of the amount of added nickel nitrate on the atomic absorption of arsenic by use of organic or inorganic arsenic compound in the cracked gasoline A and B

(1) ●: triphenylarsine 100 ngAs ml⁻¹ added cracked gasoline A 10 ml; ▲: arsenic trioxide 100 ngAs ml⁻¹ added cracked gasoline A 10 ml; (2) ●: triphenylarsine 100 ngAs ml⁻¹ added cracked gasoline B 10 ml; ▲: arsenic trioxide 100 ngAs ml⁻¹ added cracked gasoline B 10 ml

Aでは30 mg, 分解油 Bでは100 mgであった。硝酸ニッケル添加量に差が生じるのは Table 1 の比重及び蒸留性状からも分かるように, 分解油 B は分解油 A に比べて重質分が多いためと考えられる。これらの重質分の影響を抑制するには更に多量に硝酸ニッケルが必要になる。その結果より, 分解油の性状にかかわらず硝酸ニッケルの添加量は250 mg と定めた。

3.5 共存元素の影響

分解油中に一般に含まれると考えられる塩素, 硫黄, 鉄, ニッケル, コバルト, 銅, クロム, マンガン, カドミウム, 鉛, ナトリウム, カリウム, カルシウム, セレン, 15 元素を添加して, その影響を調べた。結果はほとんどの元素が100 倍量共存しても影響はなかった。

3.6 検量線及び定量下限

ニッケルを添加した場合, 未添加に比べて無機ヒ素化合物で1.4 倍, 有機ヒ素化合物で5.0 倍の感度上昇が生じた。三酸化二ヒ素 THF 溶液に硝酸ニッケルを添加して調製した標準液では, ヒ素 60 ng ml⁻¹ まで良い直線関係が得られた。本法によるヒ素 100 ng ml⁻¹ の試料の定量値の相対

Table 1 General property of cracked gasoline

	Cracked gasoline	
	A	B
Specific gravity (15/4°C)	0.8287	0.8497
Distillation characteristics (°C)		
IBP/5%	38/54	46/68
10/20	59/66	74/84
30/40	74/84	93/104
50/60	88/95	115/132
70/80	106/123	153/168
90/95	159/173	183/201
97/EP	178/181	215/231

IBP: initial boiling point-The thermometer reading which is observed at the instant that the first drop of condensate falls from the lower end of the condenser tube.

5/10/20/30/40/50/60/70/80/90/95/97%: per cent recovered-The volume in milliliters of condensate observed in the receiving graduate, in connection with a simultaneous thermometer reading.

EP: end point-The maximum thermometer reading observed during the test.

標準偏差 ($n = 5$) は3.1%であった。本法における定量下限 (空試験値の標準偏差の3 倍相当) は10 ng g⁻¹ であった。また, 本法の1 試料当たりの分析時間は約20 分であった。

4 実試料の分析

分解油 50 試料について本法を用いてヒ素を定量した結果は, 工場内の直送分解油はいずれも10 ng g⁻¹ 以下であり, 中国から購入した分解油 30 試料中4 試料から30~120 ng g⁻¹ が検出された。

文 献

- 1) 垂井達郎, 東海林 博: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **31**, T45 (1982).
- 2) 日本芳香族工業会標準試験法, JAIS. No. 9 (1981).
- 3) 中本好一, 富山俊男: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 85 (1994).
- 4) R. D. Ediger: *At. Absorpt. Newsl.*, **14**, 127 (1975).
- 5) 小田中芳次, 俣野修身, 後藤真康: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **28**, 517 (1979).
- 6) L. Ebdon, W. C. Pearce: *Analyst* (London), **107**, 942 (1982).
- 7) X.-Q. Shan, Z.-M. Ni, Z.-N. Yuan: *Anal. Chim. Acta*, **151**, 179 (1983).

要 旨

分解油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。そのため黒鉛炉 AAS 法による簡便で迅速な分解油中のヒ素の定量法について検討した。そのときの試料に含まれる有機、無機ヒ素化合物による感度差を解消し、更にその測定感度を増加させるため、マトリックス修飾剤として硝酸ニッケルを採用した。本法の定量下限は 10 ng g^{-1} であり、5 回繰り返して求めた定量値の相対標準偏差は 3.1% であった。各種の分解油 50 試料について本法を適用したところ、4 試料から $30 \sim 120 \text{ ng g}^{-1}$ のヒ素が検出された。