

不活性気体(空気)-水素 フレームと長吸収管を用いるヒ素の原子吸光分析

安藤 厚* 鈴木正巳** 不破敬一郎***

VALLEE, B. L.****

Atomic Absorption of Arsenic in Inert Gas (Entrained Air)-Hydrogen
Flames in the Long Path Length Cells

By

Atsushi ANDO, Masami SUZUKI, Keiichiro FUWA & Bert L. VALLEE

Abstract

Sensitive lines of arsenic most suitable for atomic absorption are located below 2000 Å, a region in which most conventional flames absorb strongly the incident radiation.

Admixture of helium, argon or nitrogen to air-hydrogen flames markedly reduce such flame absorption. When studied in conjunction with long path length cell, the transmittance in helium (entrained air)-hydrogen flame was highest, followed by nitrogen and argon (entrained air)-hydrogen flames. However with helium it was difficult to atomize sample solution into the flame, limiting practical experiment to nitrogen and argon (entrained air)-hydrogen flames. Conclusively a nitrogen (entrained air)-hydrogen flame proved most suitable for atomic absorption analysis of arsenic because of its lower cost and better transparency.

In this study the introduction of long path length cells has greatly increased the sensitivity for arsenic. Using 91 cm length Vycor and Morganite alumina tubing and a nitrogen (entrained air)-hydrogen flame, sensitivities were 0.006 and 0.02 µg/ml/1%. Sensitivity with an argon (entrained air)-hydrogen flame was similar.

The effect of gas pressures, cell length, flame temperatures and chemical interferences on arsenic absorption were investigated.

1. 緒 言

ヒ素の原子吸光分析は、従来測定技術上の障害があったため、その実用化が遅れていた。ヒ素の高感度共鳴線は2,000 Å以下の極紫外部に存在している。この波長域ではフレーム吸収(flame absorption)が非常に高いためヒ素の吸収値を測定することは、実際上かなりの困難を伴った。中空陰極ランプから投射された光の大部分が、フレームによって吸収されてしまうからである。そのうえ、ヒ素は揮発性が高いので、分析目的に使用できる程度に安定な中空陰極ランプをつくるのが困難であった。

しかしこれらの障害は、最近の研究によってかなり軽減されてきた。極紫外部のフレーム吸収は、アルゴン(空気)-水素 または窒素(空気)-水素 フレーム注1)を用いることにより、かなり低くすることが可能となった(DAGNALLら, 1967b; KAHNら, 1968a; MCGEEら 1967; HILL, 1969)。一方中空陰極ランプも合金や金属混合物などの陰極材量物質が研究開発され、その結果かなり長時間にわたって安定なものがつくられてきた(SLAVINら, 1965)。また発光スペクトル線強度の著しく高いマイクロ波励起無極放電管(microwave excited electrodeless discharge tube)も、ヒ素の原子吸光分析用光源

注1) このフレームはより簡単に、アルゴン-水素、または、窒素-水素 フレーム(argon or nitrogen-hydrogen flames)と呼ばれる。しかしフレームには、酸素または酸化剤が必要であり、正確にはアルゴン-空気-水素 フレームまたはアルゴン(空気)-水素フレーム(argon-air-hydrogen flames, argon (entrained air)-hydrogen flames, argon-hydrogen diffusion flames)と呼ばれる。

* 技術部

** 名古屋大学工学部合成化学科

*** 東京大学農学部農芸化学科

**** Biophysics Research Laboratory, Harvard Medical School, Peter Bent Brigham Hospital

として使われるようになった (DAGNALL ら, 1967 a, b; MEINS ら, 1969)。それらの結果ヒ素の原子吸光分析は再現性の良い条件で研究することができるようになった。

著者らは長吸収管法を用いた、ヒ素の原子吸光分析法の研究を行なった。特殊設計した白金製・リング・バーナーを用い、ヘリウム・アルゴンまたは、窒素気体を試料溶液の噴霧媒体として、空気-水素 フレームに混合することにより長吸収管中のフレーム吸収を、じゅうぶん抑制することができた。この方法についてヒ素分析に及ぼす多くのパラメーターを詳しく検討した結果、高感度な、かつ再現性の良い分析条件をみいだすことができた。この研究の中には共存物の影響の測定結果も含まれている。

この研究の一部はすでに Analytical Chemistry に掲載された (著者ら, 1969)。この報告はさらに詳しい長吸収管法によるヒ素の原子吸光分析の研究結果である。この研究は米国 Harvard University (Biophysics Research Laboratory, Harvard Medical School) で行なわれた。

2. 装置, 試薬および測定法

2.1 装置

測定系統を第1図に示す。吸収管とモノクロメーターの配置は, FUWA & VALLEE (1963) とほぼ同一である。中空陰極ランプからの光は, レンズで平行化され, 吸収管と, リング・バーナーを通過後モノクロメーターの入口・スリットに集光される。

ヒ素・中空陰極ランプ WL-22873 および WL-22836 (Westinghouse Electric Corp.) 使用電流: 20 ma

吸収管 Vycor 管 (Corning Glass Co. 743173 96% シリカ・ガラス) および Morganite 結晶性アルミナ管 (Morganite recrystallized alumina Triangle RR)。それぞれ長さ 91 cm (3フィート), 内径 1 cm。実験は主としてアルミナ管を用いて行なった。Vycor 管は特に高感度が必要とされる時のみ使用した。

バーナー 特殊設計した白金製・リング・バーナーを第2図に示す。水素ガスはリング前頭部の24の小さい穴から供給される。空気はアトマイザー管の最外部より,

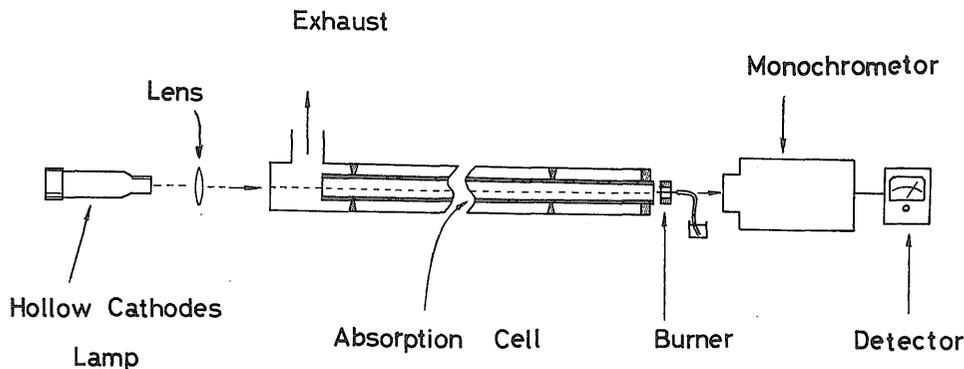


Fig. 1 Experimental arrangement for the measurement of long absorption cell method

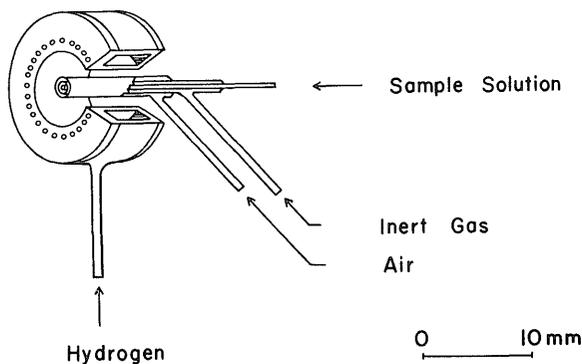


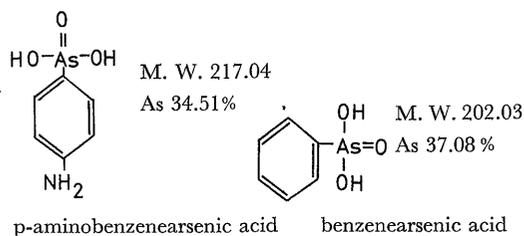
Fig. 2 Burner assembly

すなわち多重オリフィス管の最外部のギャップより供給される。試料溶液はアトマイザー管の最内部の管よりその外側の管をとるヘリウム・アルゴンまたは窒素ガスで空気-水素 フレーム中に噴霧される。試料溶液の噴霧量は、アルゴンまたは窒素圧力 15 psi (2.5 l/min) において 2.0 ± 0.5 ml/min。この量はアルゴンまたは窒素ガスの圧力で調整することができる。ヘリウムによる試料溶液の噴霧は、この気体が軽いため効率が低い。バーナーは第 1 図に示すように吸収管の入口に約 2 mm 程度のギャップを置いてとりつける。中空陰極ランプからの光は、吸収管を通過し、ついでバーナーのリング部とアトマイザー管の間けきを通過する。

モノクロメーターおよび検出器 Zeiss M4Q 111 モノクロメーター (分散能 8Å/mm at 2,000Å f/4.5) および光電子増倍管 (EMI 9526B)。高圧電源および増幅回路は VALLEE & MARGOSHES (1956)。シグナルの表示は直流通電流計 0~100 μa。

2.2 試 薬

ヒ素標準溶液 砒ヒ酸 As₂O₃ (Spec. pure, Johnson Matthey) 0.132 g を 2 ml の 1 N 水酸化ナトリウム溶液に溶かす。つぎに塩酸で微酸性にしたのち、全容をメスフラスコを用いて蒸留水で 100 ml にうすめる。溶液濃度は 1,000 μg As/ml。これを保存標準溶液 (stock standard solution) とする。きしゃく標準溶液は使用前に保存標準溶液を蒸留水できしゃくして作成する。比較のため、ヒ素ナトリウム Na₂HAsO₄·7H₂O (Merk) p-aminobenzenearsenic acid および benzenearsenic acid (Eastman Organic Chemicals) を用いてそれぞれ標準溶液を作成した。



これらの有機ヒ素化合物はいずれも水溶性である。その他の金属溶液は、高純度の金属または塩 (spec. pure Johnson Matthey) をもとにして調製した。

蒸留水 実験に供した純水は、水道水を陽イオンおよび陰イオン交換樹脂の混合カラムを通したのち、ガラス製の蒸留器で蒸留してつくった (THIERS, 1957)。

2.3 温度測定

吸収管内のフレームおよび燃焼ガス温度は 1,000 °C 以

上の場合にはナトリウム D 線の反転法 1,000 °C 以下の場合には熱電対を用いて測定した。ナトリウム D 線の反転は直視分光器 (Wallace ocular spectroscope) で観察し、反転時のタングステン・ランプ温度を光学温度計 Leeds & Northrup 8622-C) で測定した。ナトリウム溶液の噴霧量は 2.0 ml/min。熱電対 (Chromel-Alumel junction Pacific Transducer Corp. Model 326-CA) は標準温度計で校正したのち、吸収管の開口端より各測定点へそう入して測定した。測定中の蒸留水の噴霧量は 2.0 ml/min。

2.4 吸収管中のヒ素吸収強度変化の測定

吸収管の長さ方向のヒ素原子吸光度の変化を次のような方法で測定した。長さ 91 cm, 内径 1 cm の石英管 (General Electric Co., Lamp Glass Dept. Material 204) を光軸と直角におく。中空陰極ランプからの光を、ダイヤフラムで 5 mm φ の平行光線とし、石英管の両壁を貫通させる。モノクロメーター・スリットの直前で石英管を水平に移動させ、各測定点で石英管中のアルゴンまたは窒素(空気)-水素 フレーム中にヒ素溶液を噴霧させ、吸光度の管の長さ方向における変化を測定した (第 10 図)。

2.5 吸光度の測定法

マイクロアンメーターの光電子増倍管の電流指針を、モノクロメーターの入口・スリットの入射光をさえぎって 0 に合わせる。フレーム中に蒸留水あるいは比較溶液を噴霧させながら、中空陰極ランプからの入射光 I_0 を、マイクロアンメーターの電流指針の 80 に合わせる。ついで試料溶液を噴霧させると一般に電流値は減少する。このときのメーターの指針 I を読む。吸光度は $\text{Log } I_0/I$ で与えられる。

3. 実験結果

3.1 吸収スペクトル線

ヒ素中空陰極ランプ WL-22873 の 2,000 Å 以下の波長域における発光スペクトル走査結果を第 3 図に示す。WL-22836 もほぼ同じ発光スペクトル線図を与えた。ヒ素の共鳴線は 1,890, 1,937 および 1,972 Å である。中空陰極ランプからの入射光が長光路フレーム (91 cm 窒素-空気-水素) を通過する際の各波長における透過度 (transmission $I/I_0 \times 100\%$) を第 1 表に示した。波長が短くなるにつれて光の透過度は急げきに減少する。これらの共鳴線の吸収感度を比較するため、ヒ素 1 μg/ml 溶液の吸光度を測定した結果を同じく第 1 表に示した。SLAVIN ら (1965) によると 1,890 Å 線がもっとも高感度を与えている。しかしこのスペクトル線の場合はノイズが大きく実用には適せず、1,937 Å 線をすいしょうして

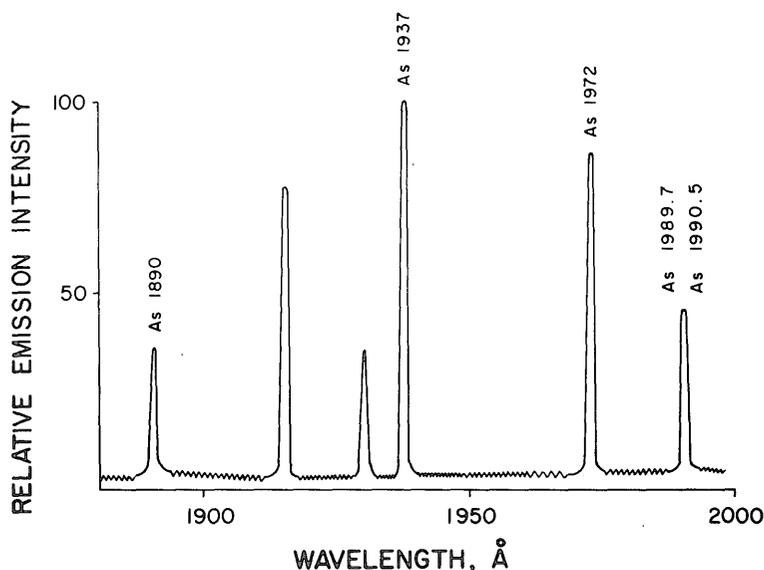


Fig. 3 Emission scan for arsenic hollow cathod lamp (Westinghouse WL-22873) in the spectral region below 2000 Å

Table 1 Transmittance of Radiation and Absorbance Values (1 µg of As per ml) at Different Resonance Lines of As in a Nitrogen-(Entrained Air)-Hydrogen Flame

Wavelength	transmittance(%)	Absorbance of 1 µg/ml arsenic
1890	9.5	0.127
1937	42	0.217
1972	45	0.140

Nitrogen pressure 15 psi (2.5 l/min); hydrogen pressure 6 psi (14 l/min); air pressure 1 psi (0.2 l/min)
Cell. Morganite alumina, 1 cm id×91 cm long

いる。著者らの測定結果では 1,937 Å 線が感度と安定度の双方でもっとも優れていた。1,972 Å 線がそれにつぐ。1,890 Å 線は長吸収管の場合は、フレーム自体による光の吸収が大きいうえ、さらに水蒸気による光の吸収がおこり、測定中の安定性に乏しく、感度も他のスペクトル線にくらべ、やや低い結果を与えた。1,937 Å 線ではこのような支障はまったくなかった。以下この報告中の主要実験は 1,937 Å を用いて行なった。

3.2 フレーム条件の撰択

フレームおよび燃焼生成ガスを光が通過するさい、一般に光の一部が吸収される。この吸収は、フレーム・ガスの組成と入射光の波長によって異なり、また通過層の厚さに比例して増大する。吸収は特に 2,000 Å 以下の短波長域で著しい。またこの現象は長吸収管を用いる場合

は、長光路のフレームと燃焼生成ガスを光が通過するので特に大きくなる。ALLAN (1963), SHALLIS ら(1968)の測定結果によると空気-水素 フレームは、空気-アセチレン フレームより一般にかなり光の吸収値が低いが、波長が 2,000 Å 以下になると、吸収はしだいに増大し、1,950 Å では両フレームの吸収値はほぼ同程度となる。

著者らは最初、空気-水素 フレームを用いて、長吸収管におけるヒ素 1,937 Å 線のフレーム吸収を測定した。第 4 図に示すようにこの波長におけるフレーム吸収は予想以上に大きく、ヒ素の最大感度の予想される水素圧条件 6 psi (14 l/min) では、光の透過度はわずか、1.5~3% にすぎない。したがって、このフレームは吸収管を用いるヒ素分析の目的に適さないことがわかった。

しかしこのフレーム吸収の障害は、空気-水素 フレームに、ヘリウム、アルゴンまたは窒素ガスを混合することによりかなり軽減できる。第 5 図に示すように 1,937 Å における光の透過度は水素圧の増大とともに直線的にふえる。3つのガスを混合したフレームのうち、ヘリウムが一番透過度が高く、ついで窒素、アルゴンの順となる。しかしヘリウム(空気)-水素 フレームは安定性にとぼしく、かつ前述したように、この気体の試料溶液の噴霧効率がきわめて低いので実用上の難点がある。したがって詳しい実験条件の検討は主として、アルゴンおよび窒素(空気)-水素 フレームを用いて行なった。

酸素ガスは極紫外部で著しく光を吸収することが知ら

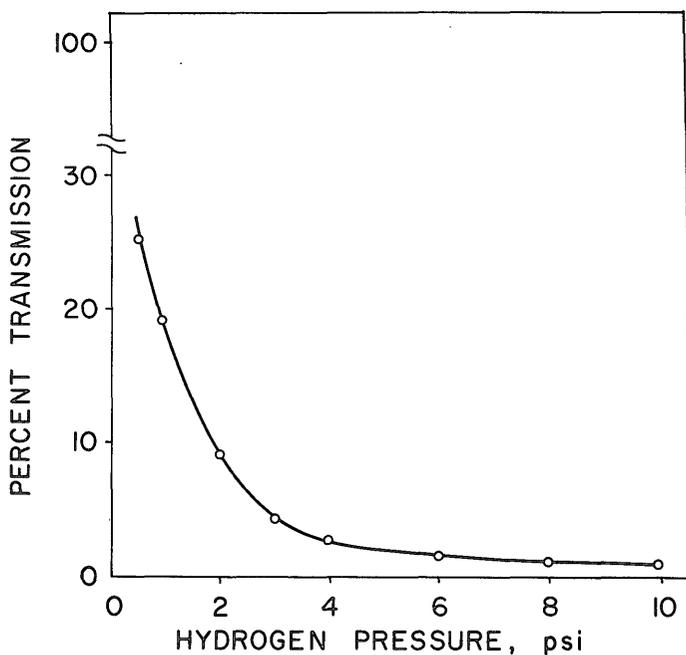


Fig. 4 Effect of hydrogen pressure on absorption of radiation at 1937 Å by air-hydrogen flame
Air pressure 15 psi (2.5 l/min); hydrogen pressure 1-10 psi (6-20 l/min).
Cell. Morganite alumina, 1 cm i.d. × 91 cm long

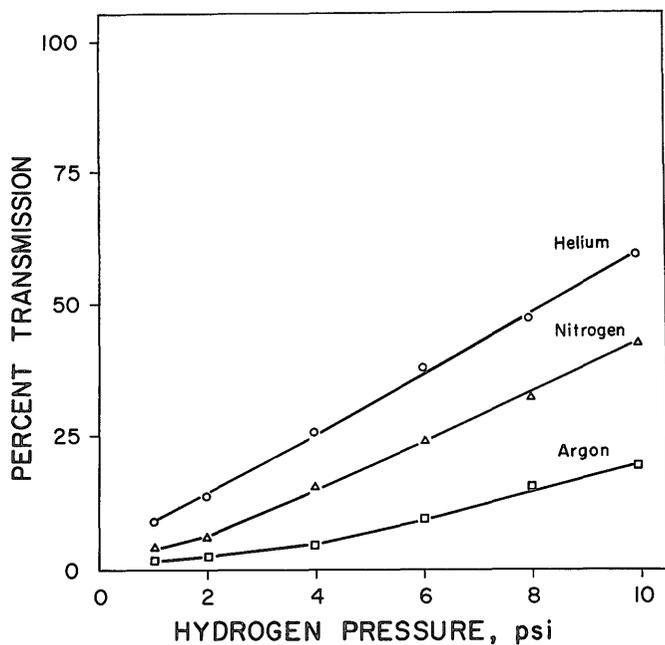


Fig. 5 Effect of hydrogen pressure on absorption of radiation at 1937 Å by helium, nitrogen and argon (entrained air)-hydrogen flames
Helium, nitrogen and argon pressure 15 psi (2.5 l/min); air pressure 1 psi (0.2 l/min);
hydrogen pressure 1-10 psi (6-20 l/min).
Cell. Morganite alumina, 1 cm i.d. × 91 cm long

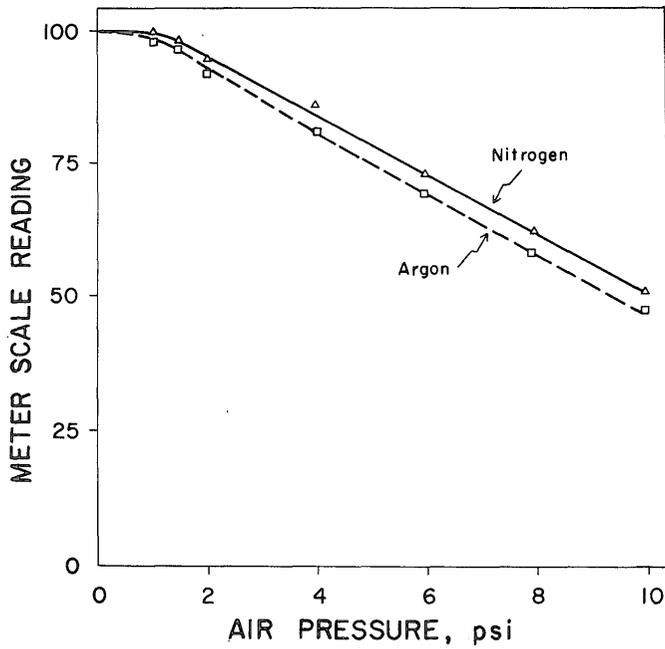


Fig. 6 Effect of air pressure on flame absorption at 1937 Å Nitrogen and argon pressure 15 psi (2.5 l/min); hydrogen pressure 6 psi (14 l/min); air pressure 1-10 psi (0.2-2.5 l/min). Cell. Morganite alumina, 1 cm i. d. × 91 cm long

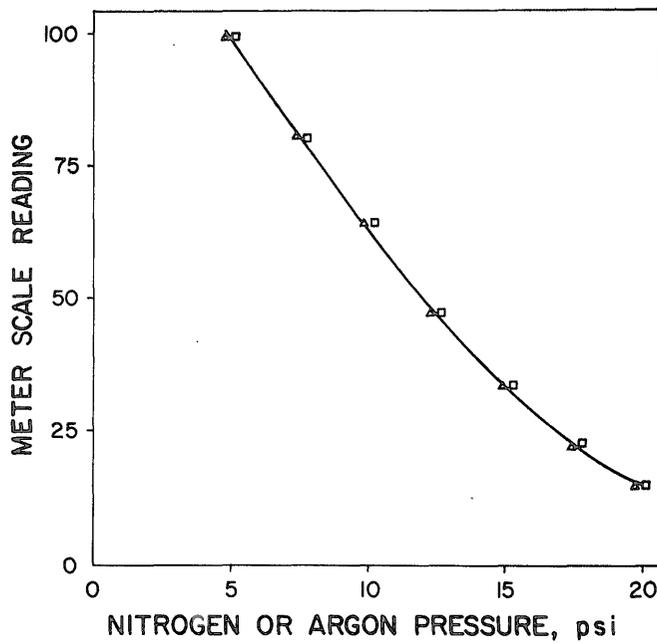


Fig. 7 Effect of nitrogen or argon pressure on flame absorption at 1937 Å Air pressure 1 psi (0.2 l/min); hydrogen pressure 6 psi (14 l/min); nitrogen and argon pressure 5-20 psi (1-3.5 l/min). Cell. Morganite alumina, 1 cm i. d. × 91 cm long

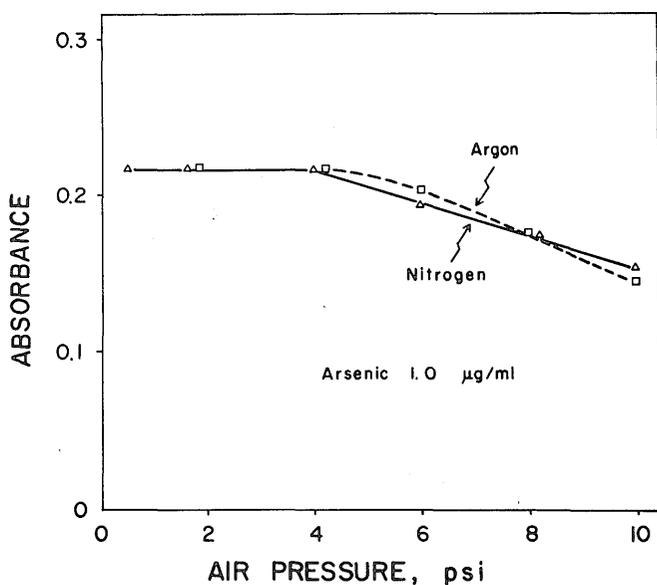


Fig. 8 Effect of air pressure on absorption intensity of arsenic at 1937 Å, in nitrogen and argon (entrained air)-hydrogen flames
 Nitrogen and argon pressure 15 psi (2.5 l/min); hydrogen pressure 6 psi (14 l/min); air pressure 1-10 psi (0.2-2.5 l/min). Sample flow rate. 2.0 ml/min
 Cell. Morganite alumina 1 cm i.d. × 91 cm long

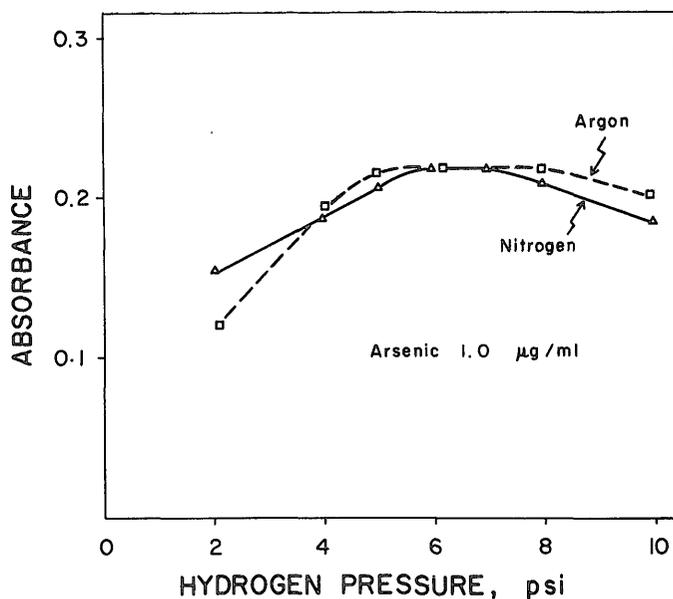


Fig. 9 Effect of hydrogen pressure on absorption intensity of arsenic at 1937 Å, in nitrogen and argon (entrained air)-hydrogen flames
 Nitrogen and argon pressure 15 psi (2.5 l/min); air pressure 1 psi (0.2 l/min); hydrogen pressure 2-10 psi (8-20 l/min). Sample flow rate. 2.0 ml/min
 Cell. Morganite alumina 1 cm i.d. × 91 cm long

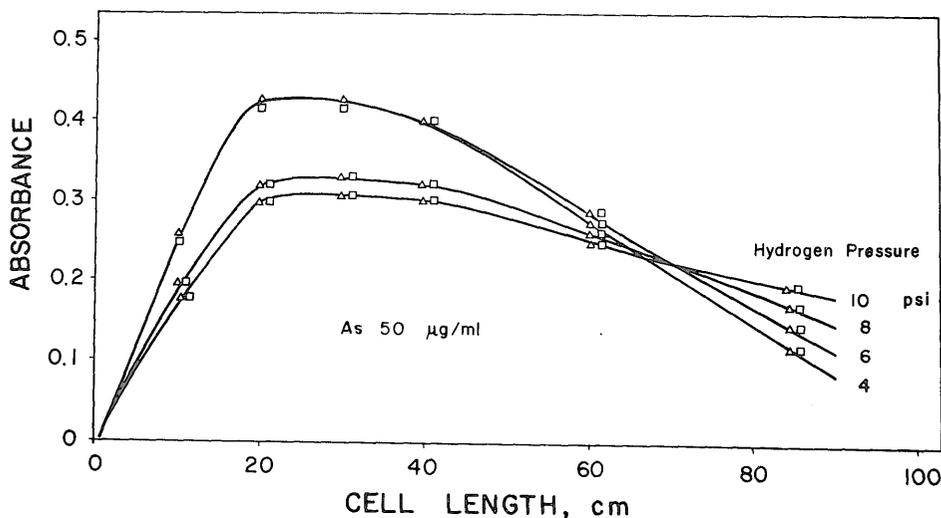


Fig. 10 Atomic absorption of arsenic along the path in nitrogen and argon (entrained air)-hydrogen flames at 1937 Å
 Nitrogen and argon pressure 15 psi (2.5 l/min); air pressure 1 psi (0.2 l/min); hydrogen pressure 4, 6, 8, 10 psi (11, 14, 17, 20 l/min).
 Cell, Quartz, 1 cm i.d. × 91 cm long

れている (ROBINSON 1966)。フレーム吸収を減らすためには酸素の供給量をできるだけ低くすることが望ましい。バーナーの空気供給支管より空気をフレーム中に送りフレーム吸収におよぼす空気の影響を測定した結果を第6図に示す。フレーム吸収は空気圧の増加とともに直線的にふえる。そして支管よりの空気供給量 0 psi においてもフレームは安定である。これはリング・バーナーの底部の開口部より、空気がフレームの燃焼を支えるだけ自然にひきこまれているためである。空気圧 0 psi と 1 psi (0.2 l/min)の間ではこの波長におけるフレーム吸収にほとんど差異をみいだすことができなかった。

アルゴンおよび窒素ガスも極架外部において光を吸収する。1,937 Å における、アルゴンおよび窒素圧のフレーム吸収に及ぼす影響をそれぞれアルゴンまたは窒素(空気)-水素 フレームを用いて測定した結果を第7図に示した。フレームはアルゴンまたは窒素圧力が特に高いか、あるいは低い場合には一般に不安定となる。圧力 12~17 psi (2~2.8 l/min) の条件がもっとも安定で、かつこの圧力ではこれらの気体による溶液の噴霧量もちょうど適当である (15 psi で 2 ml/min)。

ヒ素の吸収値に対する空気圧および水素圧の影響をヒ素 1 µg/ml 溶液を用いて測定した結果を第8, 9図に示す。ヒ素の吸収は空気圧 4 psi をこえると直線的に減少する。また空気圧を一定 (1 psi: 0.2 l/min) にたもち、水素圧による変化を測定すると、両フレームともほぼ水素

圧 6 psi (14 l/min) で吸収の極大値がえられた。

吸収管中のフレーム・パスにそうヒ素吸収率の変化をしらべると第10図のようになる。曲線下の積分面積値は吸収管法における吸収率に対応する。水素圧 6 psi において曲線下の積分面積は極大となり第9図の結果と一致している。管長 91 cm をこえるとヒ素吸収率は著しく低くなり、これ以上管長をのばしてもヒ素分析の感度向上のために効果のないことがわかる。

モノクロメーター・スリット幅のヒ素吸収率に及ぼす影響を第2表に示す。比較的狭いスペクトル・スリット幅 (spectral slit width): 1.2 Å を用いる必要がある。WILLIS (1963) はヒ素分析にはフレーム・バックグラウンドが高いため高い分解能を用いる必要があるとし 0.7 Å を用いている。SLAVIN (1968) はやや広いスリット幅

Table 2 Effect of Spectral Slit Width on As Absorption*

Mechanical slit width (mm)	Spectral slit width (Å)	Absorbance of 1 µg As/ml	Relative absorbance (max. value = 100)
0.05	0.6	0.217	100
0.1	1.2	0.217	100
0.25	3	0.195	90
1.5	6	0.154	71
1.0	12	0.130	60
2.0	24	0.098	45

*As 1937 Å. Experimental conditions, same as Table 1.

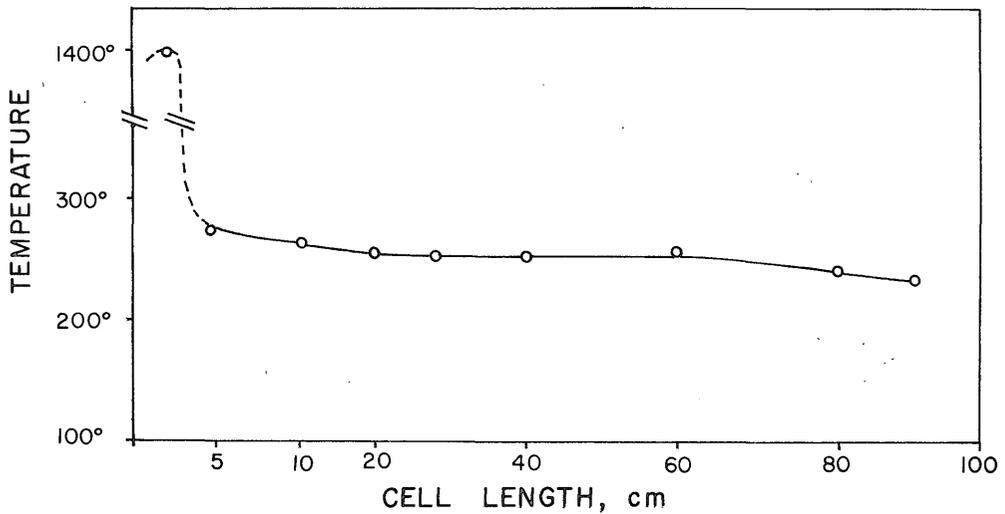


Fig. 11 Temperatures along the path, in nitrogen (entrained air)-hydrogen flame
 Nitrogen pressure 15 psi (2.5 l/min); air pressure 1 psi (0.2 l/min); hydrogen pressure 6 psi (14 l/min).
 Cell. Vycor, 1 cm × 91 cm long

: 7 Å をすいしょうしている。著者らの値は両者の中間に位する。

以上の実験結果からヒ素の感度を最大にし、かつフレーム吸収をなるべく低くたもつ実験条件をえらぶと次のようになる。

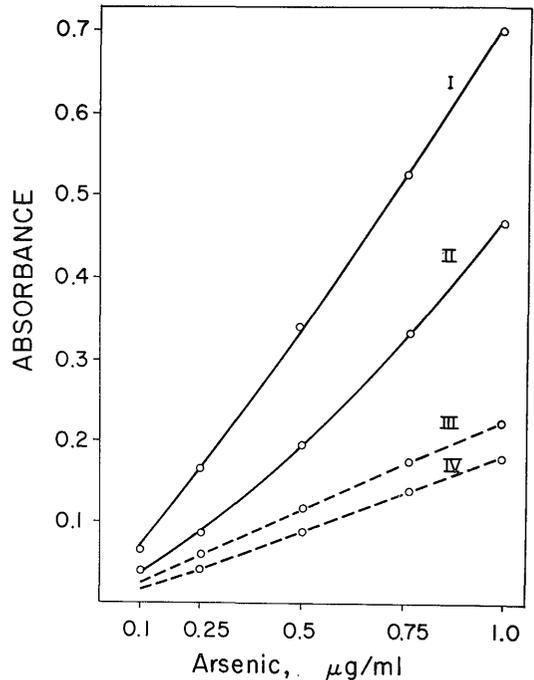
- 空気圧 0~1 psi (0~0.2 l/min)
- 水素圧 6 psi (14 l/min)
- 窒素またはアルゴン圧 12~16 psi (2~2.8 l/min)
- 吸収管の長さ 91 cm
- スリット幅 0.1 mm (spectral slit width: 1.2 Å)

空気圧 0 と 1 psi の間では、フレーム条件にはほとんど差はない。ただし空気を少し供給しておく、バーナーの点火時にしばしば水素がアトマイザー管よりさらに溶液を吸い上げるプラスチック管内へ逆流し、それを燃焼してしまうことがおこるのでその防止の意味で役にたつ。

3.3 フレーム温度

吸収管内のフレームおよび燃焼ガス温度はアルゴンまたは窒素圧力を一定とした場合水素圧力と水溶液の噴霧量の函数となる。したがって温度は、水素圧を上記のヒ素最高感度の条件 6 psi (14 l/min) とし、蒸留水を 2.0 ml/min の流量で噴霧させながら測定した。

第11図に示すように窒素(空気)-水素 フレームの温度は、バーナーに近接する部分を除いてその大部分が 280°C~240°C とほぼ一定値を示す。バーナーから 3 cm



I. 1937 Å; Vycor, 1 cm i.d. × 91 cm long
 II. 1972 Å; Vycor, 1 cm i.d. × 91 cm long
 III. 1937 Å; Morganite alumina, 1 cm i.d. × 91 cm long
 IV. 1937 Å; Morganite alumina, 1 cm i.d. × 91 cm long

Fig. 12 Working curves for arsenic

の場所でナトリウムD線の反転法で測定した平均温度は1,400°Cを示したが温度は管長にそって急そくに減少し定温度のレベルにおちつく。アルゴン(空気)一水素 フレームの同条件における温度測定結果は、窒素(空気)一水素 フレームの場合と大差なかった。

3.4 吸収管

分析感度は吸収管の長さばかりではなく、その材質によってかなり特長的に異なる。第12図に Vycor と Morganite アルミナ吸収管を用いてそれぞれ測定した検量線を示す。分析感度は Vycor 管を用いた場合ももっとも高い。これはおそらく管の内部反射率のちがいに由来のものと考えられる (FUWA & VALLEE 1963)。しかし Vycor 管の内壁は測定中に噴霧した溶液中の塩や酸化生成物などでおおわれ、その結果管の内部反射率を変化させ、分析感度がしだいに低下してくる。したがってときどき管内を清そうするの必要を生じてくる。Morganite アルミナ管は、分析感度は Vycor に比し、かなり低いが管の材質が無色透明な Vycor と異なり、もともと白色不透明のため多少の塩などが付着してもそれが白色の場合には内部反射率に及ぼす影響は少なく、長時間測定による感度の変化は非常に少ない。同図にはアルミナ管 60 cm と 91 cm の管長の異なる場合の検量線も例示してある。前述したように 91 cm 以上の管長を用いても感度はさして向上しない。

3.5 分析感度と再現性

ヒ素の分析感度をスペクトル線、吸収管の長さおよび材質などのパラメーターを変えて測定した結果を第3表に示した。91 cm 長の Vycor および Morganite アルミナ吸収管を用いて得られた分析感度はそれぞれ 0.006 および 0.02 As $\mu\text{g/ml}/1\%$ である。第12図のヒ素検量線より考察すると、分析の実用範囲は 0.1~1.0 As $\mu\text{g/ml}$ である。スケール・エクспанションを適用すればさらに感度は増大できる。ヒ素標準溶液 (0.1, 0.5, 1.0 As $\mu\text{g/ml}$) を用いて再現性をしらべた結果を第4表に示す。変

Table 3 Arsenic Sensitivity Using Nitrogen-(Entrained Air)-Hydrogen Flame in Absorption Cell

Absorbance cell*		Wavelength (Å)	Sensitivity $\mu\text{g/ml}/1\%$
Material	Length(cm)		
Vycor	91	1937	0.006
	91	1972	0.01
Morganite	91	1937	0.02
	60	1937	0.023

Nitrogen pressure 15 psi (2.5 l/min); hydrogen pressure 6 psi (14 l/min); air pressure 1 psi (0.2 l/min).

*1 cm. i. d.

Table 4 Repeatability of Arsenic Standards Used for Flame Absorption Working Curve

As($\mu\text{g/ml}$)	HCl, M	$\log I_0/I \pm \text{S. D.}^*$	C. V. (%)
0.10	...	0.061 \pm 0.003	5
0.50	...	0.356 \pm 0.012	3
1.0	...	0.713 \pm 0.016	2
0.10	0.1	0.053 \pm 0.003	6
0.50	“	0.228 \pm 0.004	3
1.0	“	0.541 \pm 0.013	2

Nitrogen pressure 15 psi (2.5 l/min); hydrogen pressure 6 psi (14 l/min); air pressure 1 psi (0.2 l/min) Cell. Vycor, 1 cm i.d. \times 91 cm long

*Five determinations, As 1937 Å.

動係数は2~6%である。ヒ素低濃度ほど変動係数は大きくなる。

3.6 正確度

有機ヒ素化合物 p-aminobenzenearsenic acid および benzenearsenic acid を用いてヒ素分析の正確度 (accuracy) をもとめた。99および 100%の既知濃度のヒ素がみいだされた。

3.7 共存物の影響

第5表に、酸、アンモニア、緩衝溶液などのヒ素に及ぼす影響を例示した。ヒ素1,937 Å においてすべての酸およびアンモニアは影響をおよぼす。これはおそらく OH, NH₃, SO₂ などのバンド・スペクトルの効果と分子吸収によるものであろう。酸の中では酸のみの吸収値は塩酸がもっとも低い。したがって、酸性きしやく媒体として塩酸がヒ素の原子吸光分析にもっとも適していると言えよう。

共存金属元素の影響の測定結果を第6表に示す。マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ニッケル、コバルト、マンガンなどの金属元素の共存はヒ素の吸収値を低下させる。これはおそらく、フレーム中でこれらの金属元素がヒ素化合物を形成するためと考えられる。この仮説をたしかめるためニッケル、コバルトなどの金属元素の溶液にヒ素を加え、これらの金属元素の吸収強度の変化をしらべた。これら金属元素の吸光度はヒ素を加えることにより著しく減少し、この結果はヒ素化合物の形成を暗示する。第7表に、コバルト (2,407 Å) に及ぼす共存ヒ素の影響を示した。

以上の結果が示すように長吸収管と不活性気体できしやくされた低温型フレームを用いるヒ素分析は高感度ではあるが共存物の影響はかなり高い。したがって、酸濃度、塩濃度およびニッケル、コバルト、アルミニウムのよう影響度の高い元素の共存には特に注意し、標準溶液と測定試料溶液を作成すべきである。

Table 5 Effect of Acids, Buffers, and Salts on Arsenic Absorption*

As ($\mu\text{g/ml}$)	Added M	Absorbance	Recovery(%)	Absorbance (for added materials only)
1.0	...	0.217	100	...
	HNO ₃ 0.1	1.169	78	(HNO ₃ 0.090)
	0.2	0.186	86	(HNO ₃ 0.140)
	HClO ₄ 0.1	0.182	84	(HClO ₄ 0.052)
	0.2	0.255	118	(HClO ₄ 0.111)
	HCl 0.1	0.182	84	(HCl 0.011)
	0.2	0.167	77	(HCl 0.017)
	0.5	0.126	58	(HCl 0.022)
	NH ₄ OH 0.1	0.382	176	(NH ₄ OH 0.196)
	0.2	0.597	275	(NH ₄ OH 0.372)
0.5	...	0.118	100	...
	HOAC 0.085	0.079	67	Non
	Tartaric acid 0.05	0.121	103	Non
	H ₃ PO ₄ 0.02	0.125	106	Non
	EDTA 0.001	0.118	100	Non
	Tris 0.005	0.155	131	Non
	H ₂ SO ₄ 0.01	0.074	63	(H ₂ SO ₄ 0.010)
	TCA 0.5%	0.111	94	Non

*Flame condition same as Table IV. Cell. Morganite alumina, 1 cm i.d. \times 91 cm long.

Table 6 Effect of Diverse Metals on Arsenic Absorption*

As ($\mu\text{g/ml}$)	Diverse Metals added ($\mu\text{g/ml}$)	Absorbance	Recovery (%)
0.5	...	0.118	100
	Na 30	0.118	100
	K 77	0.125	106
	Li 100	0.125	106
	Ba 10	0.118	100
	Ca 0.5	0.093	79
	Mg 1.8	0.107	91
	Hg 50	0.118	100
	Pb 79	0.116	98
	Cu 50	0.118	100
	Cu 120	0.087	74
	Zn 49	0.118	100
	Mn 10	0.100	85
	Co 2	0.080	68
	Ni 2	0.044	37
	Al 1.6	0.040	34
	Cr 10	0.130	110
	Fe 3.2	0.142	120
	8	0.173	147
	16	0.185	157
24	0.165	139	
55	0.163	138	
V 40	0.118	100	

*Flame condition same as Table IV. Cell. Morganite alumina 1 cm i.d. \times 91 cm long

Table 7 Effect of Arsenic on Cobalt Absorption*

Added $\mu\text{g/ml}$		Absorbance	Recovery (%)
Co	As	Co 2407 (Å)	
0.5	...	0.260	...
0.5	1	0.034	13
1	...	0.456	...
1	1	0.097	21
2.5	...	0.824	...
2.5	1	0.472	57

*Flame condition same as Table IV. Cell. Morganite alumina 1 cm i.d. \times 91 cm long

4. 考 察

前述したように、ヒ素の原子吸光分析は測定上の困難さのため、研究報告の出現は他の元素に比しかなり遅れた。ALLAN (1963) は 2,000 Å 以下に高感度の3本のヒ素共鳴線をみいだし、WILLIS (1969) はヒ素の原子吸光分析法の初期の検討を行なっている。これらの初期の研究は空気(または酸素)一アセチレン フレームを用い、分析感度は 1,937 Å: 3~5 $\mu\text{g/ml}/1\%$, 1,890 Å: 1 $\mu\text{g/ml}/1\%$ と報告された (ROBINSON, 1966; ELWELL & GIDLEY, 1966)。

SLAVIN ら (1965) はヒ素一金一鉛の適当比の混合体を陰極に用いることにより、比較的スペクトル線強度が強くなり、かつ長時間安定な中空陰極ランプを作成した。SLAVIN らはこのランプを用い、空気一アセチレン フレ

ームのヒ素分析感度として 1,890 Å: 1, 1,937 Å: 2, 1,972 Å: 3 $\mu\text{g}/\text{ml}/1\%$ を与えている。最近 SMITH ら (1968) は酸素—アセチレン フレームを用い、1,972 Å: 1.5 $\mu\text{g}/\text{ml}/1\%$ と報告している。MASSMANN (1967) はアルゴン気流中で加熱したグラファイト管を吸気管として、1,890 Å および 1,972 Å でそれぞれ 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ のヒ素を検出している。BAZHOV (1967) はプロパン・ブタンバーナーを用い、分析感度 1,972 Å: 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ が報告された。

DAGNALL ら (1967 b) はマイクロ波励起極放電管を光源とし、低温型の窒素(空気)—水素 フレームを用いヒ素の原子吸光分析を行なった。分析感度は 1,937 Å: 0.75 $\mu\text{g}/\text{ml}/1\%$ 。一方、アルゴン(空気)—水素 フレームは KAHN & SCHALLIS (1968 a) によって研究された。フレーム吸収は 1,937 Å で空気—アセチレン フレームの $\frac{1}{2}$ となり、分析感度は 1,937 Å: 0.21 $\mu\text{g}/\text{ml}/1\%$ である。最近 KAHN ら (1968 b) は高感度なボート法 (boat technique) を用い、ヒ素の検出限界として 0.02 $\mu\text{g}/\text{ml}$ を与えている。

長吸気管の導入によりヒ素の感度は著しく増大させることができる。細垣ら (1969) は強制排気した吸気管を用い、ヒ素の原子吸光分析の研究を行なっている。長さ 30 cm, 内径 1.1 cm の石英管を用い、分析感度は 1,937 Å: 0.02, 1,972 Å: 0.03 $\mu\text{g}/\text{ml}/1\%$ である。著者らの窒素またはアルゴン(空気)—水素 フレームを用いた実験結果では長さ 91 cm, 内径 1 cm の Vycor およびアルミナ吸気管の与える分析感度は、それぞれ 1,937 Å において 0.006 および 0.02 $\mu\text{g}/\text{ml}/1\%$ である。

吸気管中のヘリウム、アルゴンまたは窒素(空気)—水素 フレームは無色透明でほとんど肉眼的にみることができない。そして諸気体の適当な供給比において、フレームの安定性は非常に良く、かつ燃焼音もかなり低い。フレーム吸収は極紫外部において、空気—水素 フレームに不活性気体を加えることにより著しく低くすることができる。この場合、不活性気体は燃焼反応に直接関与しない。その効果はより優れた光の透過性媒体による希釈作用によるものと考えられる。フレーム吸収はヘリウム、窒素、アルゴンの順に減少し、ヘリウムがこの波長域でもっとも光の透過度が高い。しかしヘリウムは比重が軽いため試料溶液の噴霧効果が非常に低く、この気体を用いるフレームの詳しい検討を行なうことができなかった。空気 = 1 とした場合の諸気体の比重は $\text{H}_2: 0.06952$, $\text{He}: 0.138$, $\text{N}_2: 0.9673$, $\text{Ar}: 1.3799$ ^{注2)} であり、水素およびヘリウムで試料溶液を噴霧することの困難な理由がよくわかる。しかしヘリウム(空気)—水素 フレームは極

紫外部の光の透過度が大きいので、その実用化をさらに検討する必要がある。

これらの不活性気体(空気)—水素 フレームはフレーム吸収に差があるにもかかわらず、ヒ素の分析感度はほぼ同じである。これら 3 種のフレームの吸気管中の温度向配はほぼ同一であり、またこれらの不活性気体がヒ素の解離または再結合反応に関与していないためである。アルゴン(空気)—水素と 窒素(空気)—水素 フレームを比較すると、後者がフレーム吸収が低く、かつ低価格のため実用性の点で優れている。フレーム吸収が低いと測定をより細いスリット条件で、またはより安定な低い増幅条件で測定できる利点がある。

また水素圧力はフレーム吸収に著しく影響を与える。不活性気体(空気)—水素 フレームのフレーム吸収は、水素圧の増加に伴い直線的に減少する。これはおそらく、OH 分子の分解が過剰な水素の存在によって早められるためと考えられる(GAYDON, 1957; RUBESKA & MOLDAN, 1968)。また水素気体自身がこの波長で光の吸収率が低いことも関係している。しかしながら空気—水素 フレームの場合は、水素圧の増加に伴い逆にフレーム吸収が増大している (Fig. 4)。この場合はフレーム中の酸素分圧が上記のフレームにくらべかなり高いため、水素圧の増加が逆に OH 分子の生成をたすけるためではないかと考えられる。

不活性気体の存在はフレーム温度とフレーム速度 (flame velocity) を減少させる (PUNGOR, 1967)。DAGNALL ら (1967 c) は窒素(空気)—水素 フレーム (hydrogen-nitrogen diffusion flame) の温度を熱電対によって測定した。蒸溜水を噴霧させ、バーナーの端より 1~6 cm 部分フレームの中心部で、比較的低い温度 280~480°C を記録している。著者らの測定結果も、吸気管中の窒素(空気)—水素 フレームは、バーナーに近接する一部分を除いて 91 cm 長の光路の大部分 (85 cm) が 280°C~240°C と予想以上の低温を示した。燃焼に必要な空気はバーナーの底部の開口部より自然にひきこまれる。燃焼気体は不活性気体でうすめられ酸素または空気をふきこむ通常のフレームにくらべ、かなり酸素分圧の低い系となる。したがって発生する熱エネルギーも低められる。ヒ素の最大感度は比較的高い水素圧 6 psi (14 l/min) で与えられる。この条件は吸気管内に強い還元性のふんい気をつくり、熱解離したヒ素中性原子の酸化反応をよく制する。しかし、強い還元的環境とはいえフレーム自体は酸化反応である。そのため解離したヒ素中性原子は酸素と結合し、白色の As_2O_3 を吸気管の内壁に沈着させる。Vycor 管は高感度であるが、この内壁沈着物によ

注2) 化学便覧, 日本化学会編 (1951)

て内部反射率を変化させる。アルミナ管はVycor に比し感度はやや低いが、内壁沈着物による影響をうけないのでヒ素のルーチン分析に好適である。

酸、アンモニアおよび金属諸元素はヒ素の吸収値に対して、かなりの影響を及ぼす。アンモニアの影響は NH_3 分子スペクトルによる光の吸収によるものと考えられる。一方金属元素の影響はフレーム中における金属ヒ素化合物の生成のためと考えられる。フレームの低温条件は非解離のヒ素化合物の濃度を増大させ、そのためヒ素の吸収値に影響を与える。この影響は特にニッケル、コバルト、アルミニウムなどの元素において著しく高く、低濃度の共存でもヒ素との存在比によってはかなりの影響を及ぼすことがある。非解離のヒ素金属化合物を充分分解させれば金属元素の影響はかなり低くなる筈である。そのためには、より高温の条件が望ましい。CAPACHO-DELGADO (1969) は低温型フレームで著しいヒ素に対するニッケルの影響が高温型の亜酸化窒素-アセチレンフレームを用いることにより、ほとんど消失することを報告している。しかし高温型フレームではフレーム吸収は大きくなり、分析感度はかなり低下する(1~2 $\mu\text{g/ml}/1\%$)。一方不活性気体(空気)-水素 フレームを用いる長吸収管法は、きわめて高感度である。高感度の特長を生かすためには適当な方法で共存物の影響を除かねばならない。HILL (1969) は蒸溜法を、MENIS & RAINS (1969) は diethylammonium diethyldithiocarbamate (DDDC) 抽出法を、細垣ら (1969) と田中 (1960) はヒ素をヨウ化物としてベンゼン層に抽出し水層へ逆抽出する方法で、それぞれヒ素を分離している。または適当な標準溶液を用いて、測定溶液中の共存物の影響をキャンセルしなければならない。

文 献

- ANDO, A., SUZUKI, M., FUWA, K. & VALLEE, B. L. (1969): Atomic absorption of arsenic in nitrogen (entrained air)-hydrogen flames. *Anal. Chem.*, vol. 41, p. 1974-1979.
- ALLAN, J. E. (1963): Absorption flame photometry below 2000 Å. Fourth Australian Spectroscopy Conference, Canberra, Australia, August.
- BAZHOV, A. S. (1967): Determination of arsenic by atomic absorption spectrometry. *Zavodskaya Laboratoriya*, vol. 33, no. 9, p. 1096-1097 (Russian). Chemical Abstract (1968): vol. 68, no. 101, p. 508f.
- CAPACHO-DELGADO, L. (1969): The determination of arsenic by atomic absorption spectroscopy. Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Cleveland, March.
- DAGNALL, R. M., THOMPSON, K. C. & WEST, T. S. (1967a): Microwave-excited electrodeless discharge tubes as spectral sources for atomic fluorescence and atomic absorption spectroscopy. *Talanta*, vol. 14, p. 551-555.
- DAGNALL, R. M., THOMPSON, K. C. & WEST, T. S. (1967b): The use of microwave excited electrodeless discharge tubes as special sources in atomic absorption spectroscopy. *Atomic Absorption Newsletter*, vol. 6, no. 6, p. 117-120.
- DAGNALL, R. M., THOMPSON, K. C. & WEST, T. S. (1967c): Molecular-emission spectroscopy in cool flames, Part I, The behaviour of sulphur species in a hydrogen-nitrogen diffusion flame and in a shielded air-hydrogen flame. *Analyst*, vol. 92, p. 506-512.
- ELWELL, W. T. & GIDLEY, J. A. F. (1966): Atomic Absorption Spectrophotometry (2nd Edition). Pergamon Press, London.
- FUWA, K. & VALLEE, B. L. (1963): Physical basis of analytical atomic absorption spectroscopy, Pertinence of the Beer-Lambert law. *Anal. Chem.*, vol. 35, p. 942-946.
- GAYDON, A. G. (1957): The Spectroscopy of Flames. p. 83, John Wiley & Sons, New York.
- HILL, U. T. (1969): Determination of arsenic in steels, iron ores, and spelters by atomic absorption. ASTM Special Technical Publication 443, p. 83-89.
- 細垣隆一・他2名 (1969): 原子吸光分析法による有害性金属の定量(第4報) 吸収管を用いた微量ヒ素の定量, 衛生化学, vol. 15, no. 6, p. 368~372
- KAHN, H. L. & SCHALLIS, J. E. (1968a): Improvement of detection limits for arsenic, selenium and other elements with an argon-hydrogen flame. *Atomic Absorption Newsletter*, vol. 7, no. 1, p. 5-9.

- KAHN, H. L., PETERSON, G. E. & SCHALLIS, J. E. (1968b): Atomic absorption of small samples with the "Boat" technique. Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Cleveland, March. *Atomic Absorption Newsletter*, vol. 7, p. 35.
- MASSMANN, H. (1967): Bestimmung von Arsen mittels Atomabsorption. *Z. Anal. Chem.*, vol. 225, p. 203-213.
- McGEE, W. W. & WINEFORDNER, J. D. (1967): Use of a continuous source of excitation, an argon-hydrogen-air flame, and an extended flame cell for atomic absorption flame spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta*, vol. 37, p. 429-435.
- MENIS, O. & RAINS, T. C. (1969): Determination of arsenic by atomic absorption spectrometry with an electrodeless discharge lamp as a source of radiation. *Anal. Chem.*, vol. 41, p. 952-954.
- PUNGOR, F. (1967): *Flame Photometry Theory*, p. 43, D. van Norstrand, London.
- ROBINSON, J. W. (1966): *Atomic Absorption Spectroscopy*, p. 113, Marcel Dekker, New York.
- RUBESKA, I. & MOLDAN, B. (1968): Investigation on long-path absorption tubes in atomic-absorption spectroscopy. *Analyst*, vol. 93, p. 148-152.
- SHALLIS, J. E. & KAHN, H. L. (1968): The place of the air-hydrogen flame in atomic absorption spectrometry. *Atomic Absorption Newsletter*, vol. 7, no. 4, p. 75-79.
- SLAVIN, W. (1968): *Atomic Absorption Spectroscopy*, p. 80-81, Interscience Pub., New York.
- SLAVIN, W., SEBENS, C. & SPRAGUE, S. (1965): Arsenic hollow cathodes and determination of arsenic. *Atomic Absorption Newsletter*, vol. 4, no. 9, p. 341-344.
- SMITH, K. E. & FRANK, C. W. (1968): Characterization of arsenic by atomic absorption spectroscopy in oxy-acetylene flames. *Applied Spectroscopy*, vol. 22, p. 203-213.
- 田中克 (1960) : ベンゼンによるヒ素 (III) 塩化物臭化物およびヨウ化物の抽出, 分化, vol. 9, p. 574~579
- THIERS, R. E. (1957): *Trace Analysis*, (Yoe, J. H. & Koch, H. J. Editors), p. 637-666, John Wiley & Sons, New York.
- VALLEE, B. L. & MARGOSHES, M. (1956): Instrumentation and principles of flame spectrometry, Multichannel spectrometer. *Anal. Chem.*, vol. 28, p. 175-179.
- WILLIS, J. B. (1963): Analysis of biological materials by atomic absorption spectroscopy, *Method of Biochemical Analysis*, (Glick, D. Editor), XI, Interscience, New York.