

多孔性PTFEチューブを用いたガス拡散ユニットのフローインジェクション- 水素化物-原子吸光分析法への応用

山本 学¹ , 安田 誠² , 山本勇麓³

¹ , 広島大学理学部分析化学研究室, (730) 広島市中区東千田町1丁目

² , 三井石油化学工業(株)岩国大竹工場, (740) 山口県くが郡和木町

³ , 福井工業大学環境安全工学科, (910) 福井市学園三丁目

Flow Injection -Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry with
Gas Diffusion Unit using Microporous PTFE Tube.

Manabu YAMAMOTO¹, Makoto YASUDA², Yuroku YAMAMOTO³

¹ , Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University, Higashi-Sendamachi, Hiroshima, 730.

² , Analytical Department, Iwakuni-Ohtake Works, Mitsui Petrochemical Industry, Waki-chou, Kuga-gun, Yamaguchi, 740.

³ , Environmental and Safety Engineering Department, Fukui Institute of Technology, Gakuen, Fukui, 910.

フローインジェクション法による水素化物-原子吸光分析法に必要な水素化物と試料溶液の迅速な分離のために、多孔性のPTFEチューブを用いた気液分離法を検討した。0 ~10 ppbのヒ素の分析に於いて、気孔率 70%、内径3 mmのPTFEチューブを用いた場合、50 cm以上のチューブを用いれば発生したアルシンは定量的に反応液から分離されることが判った。従来の気液セパレーターを用いた場合より感度が向上したが、これはマニホールドの内部の容積が減少したことによるものである。またアルシンが試料溶液から速やかに分離されるため、ニッケルや白金の妨害が若干低下した。5 ppbのヒ素の10回の繰り返し測定によるR.S.D.は 2.5%、1% 吸収感度は 0.075ngであった。二、三の試料への応用を検討した。

緒言

水素化物—原子吸光分析法は、常温でガス状の水素化物を水溶液から容易に生成することの出来るAs, Sb, Seなどの元素の定量法として極めて高感度であり、かつ選択性の高い方法であり、最近では多くの分野で用いられつつある¹⁾。我々はこれまでAsやSbの定量における妨害の除去法^{2) 3) 4)}、酸化数別の定量法⁵⁾とその海水⁶⁾、地熱水⁷⁾への応用、種々の環境試料への応用⁸⁾などを報告してきた。これらの測定は従来、主にバッチ法で行われてきたが、バッチ法では精度の良い測定を行う為にはかなりの熟練を必要とし、また測定時間を短縮することもできない。これらの点を考慮し、多数の試料を測定することを目的として、我々はAs, Sb, Bi, Se, Te, およびGeの水素化物原子吸光法にフローインジェクション法を適用し満足すべき結果が得られることを報告した⁹⁾。

フローインジェクション法はこの10年の間に極めて多数の報告が行われているが、原子吸光分析法、あるいはICP-AESへの応用は比較的すくなく¹⁰⁾、とくに気液分離を含む系へは、前報⁹⁾のほかに、Bi¹¹⁾、Hg¹²⁾、As¹³⁾、およびSe¹⁴⁾への応用が見られるのみである。これらの報告ではHgの分離にテフロン膜を用いたVan Loonら¹²⁾のほかはいずれも従来からのガラス製の気液セパレーターを使用している。一方、Cl₂¹⁵⁾、NH₃¹⁶⁾などのFIAによる定量においてこれらの分離に、多孔性のPTFEチューブをもちいたセパレーターが検討されている。このようなセパレーターは、FIA マニホールドの内部容積を小さくし、感度と迅速性を高めるために有効と考えられる。本研究では多孔性PTFEチューブによるガス拡散ユニットを試作し、水素化物原子吸光法の気液セパレーターへの応用を検討し、ヒ素の定量を行った結果を報告する¹⁷⁾。

実験

試薬

塩酸はヒ素分析用(米山薬品工業)、その他の酸は有害金属分析用(関東化学工業)をもちいた。3% w/v NaBH₄溶液は0.05N NaOH 溶液とし、ろ紙(No.5A)でろ過して用いた。As(III)標準溶液(1000 ppm)は関東化学工業、あるいは和光純薬工業の原子吸光分析用を用いた。その他の試薬は特級試薬を用いた。水は蒸留しイオン交換して用いた。

FIA マニホールド

これまで用いてきたガラス製の気液セパレーターを用いたマニホールドをFig. 1⁹⁾に、また今回検討したPTFEチューブを用いたガス拡散ユニットをFig. 2に示した。本研究では、Fig.1のマニホールドの気液セパレーターをFig.2のガス拡散ユニットにかえて

検討を行った。 PTFE チューブを用いたガス拡散ユニットは、内側が多孔性PTFEチューブ（外径4 mm, 内径 3 mm, 気孔率 70% (日本ゴアテックス製, あるいは住友電工製) , 外側がタイゴンチューブ（内径4.76 mm）の二重管になっている。 発生したAsH₃, およびH₂を含む試料溶液はテフロンチューブの内側を流れ、AsH₃及びH₂は管壁を拡散し、試料溶液から分離され、キャリアーガス（N₂）により、加熱石英セルに導入される。ポンプは東京理化器械 Micro Tube Pump MP-3, サンプルインジェクションには日本クロマト工業製の六方コックLCV-508-6MP を用いた。 サンプルの体積は1.0ml とした。

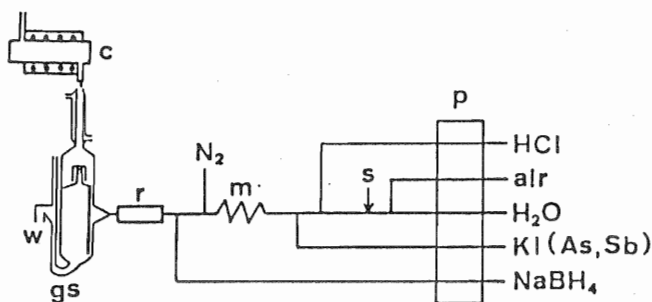


Fig.1, Flow Injection Manifold for HG-AAS:
 p, peristaltic pump; s, sample injection loop;
 m, mixing coil; r, reaction tube;
 gs, gas-liquid separator; c, heated quartz cell.

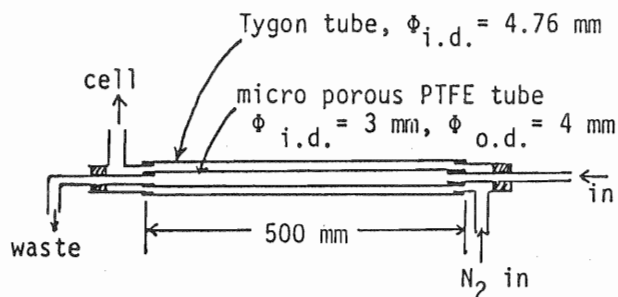


Fig.2, Gas Diffusion Unit.

原子吸光分析測定

原子吸光分析装置は, Nippon Jarrell Ash AA-1を用いた。石英セルは両側に熔融した石英の窓を持つ内径 10 mm, 長さ 100 mmの石英管にニクロム線 (直径 0.5 mm) 2 mを巻き, アスベストで保温したものをを用いた。原子化温度は 950 °C (60 V)とした。測定条件を, Table 1 に示した。

Table 1, Analytical Conditions.

carrier (H ₂ O)	5.0 ml/min
NaBH ₄ (3%)	1.5 ml/min
HCl (35%)	7.0 ml/min
KI (50%)	1.5 ml/min
segment gas (air)	5.0 ml/min
carrier gas (N ₂)	150 ml/min

sample volume, 1 ml

temperature of quartz cell, 950 °C

結果と考察

多孔性PTFEチューブによるガスの分離

多孔性PTFEチューブによるガスの分離効率を調べるために, ガス拡散ユニットを通過後のセル側, および排液側のガスを補集しその体積を測定した。AsH₃と同時に発生するH₂は気孔率70%のチューブでは, チューブ長が50cmの時97%以上が気相に抽出されている事が判った。一方ガス拡散ユニットのチューブ長を25cmから100cmまで変えた時, Asの吸収ピークの高さは, 50cm以上では一定であった。従って, AsH₃は気孔率70%のチューブでは, チューブ長50cmでほぼ完全に分離されていると考えられる。標準条件で発生するH₂ガスは, 毎秒約3.3mlであり, 従って50cmのチューブ内のガスの滞在時間は約1sに過ぎず生成したAsH₃は極めて迅速に分離されている事が判った。

流速とピーク高さの関係

キャリアー(H₂O), NaBH₄溶液, HCl, KI 溶液, およびセグメントガスを含めた全流速を10~25 mlの範囲で変えた時のピーク高さに与える影響を検討した結果, 15~20 mlの範囲で一定であり, それ以上では徐々に低下する傾向が見られた。従って, ポンプの流量の精度はペリスターポンプの精度で充分である事が判った。気孔率70%のチューブを用いた時は, キャリヤーガス(N₂)の流速が50~200 mlの範囲で余り顕著な差が見られなかった。しかし気孔率30%のチューブを用いた時は流速とともに徐々に感度が低下した。これ

は気孔率の減少とともにガスの拡散速度が遅くなるためと考えられる。Fig.1 に示すような気液セパレーターでは、生成した AsH_3 が気液セパレーターの気相部分で希釈されるため、キャリアガスの流量とともにピーク高さが著しく低下するのに比べ、今回検討したガス拡散ユニットではガス速度への依存性が少ないことは利点と言えよう。

また従来の気液セパレーターでは気相部分の体積を増加させるとともに1% 吸収感度はFig.3 に示すように低下する。従って気相部分の体積を小さくすることは感度の向上のために重要であるが、実用的には10~15mlが限度である。今回検討したガス拡散ユニットは気液セパレーターの気相部分の体積を0mlにしたことに対応するものとも考えられ、そのため感度がやや向上したと考えられる。

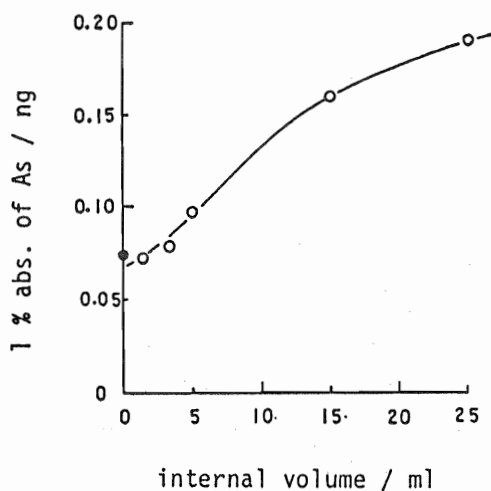


Fig.3, Effect of Internal Volume of Separator on 1% Absorbance of Arsenic.

sample volume, 0.5 ml

○, with the gas liquid separator shown in Fig.1

●, with the gas diffusion unit shown in Fig.2

同一の測定条件で気液セパレーターのみを変えた時のチャートの例(Fig.4)で判るように、気相部分の体積を小さくする事は感度の向上のほか、測定の迅速化にも有効である。5 pbp のAsの10回の繰り返し測定によるR.S.D.は2.5%、1%吸収感度は0.075ng、1時間当たり150件の測定が可能であった。

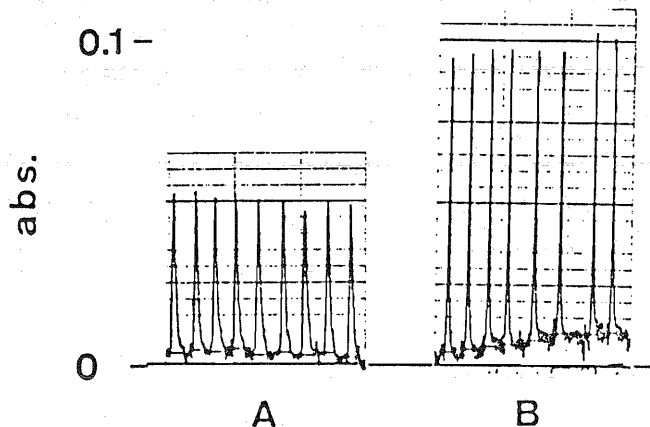


Fig.4, FIA signals (As, 5 pbp)

A, with the gas liquid separator shown in Fig.1

B, with the gas diffusion unit shown in Fig.2

共存イオンの影響

Asの水素化物原子吸光法は、Sb, Bi, あるいはSeなどのようにAsと同様の条件で水素化物物を生成する元素、および Ni, Pt, Pd などの水素添加触媒となる元素を除くと、ほとんど妨害する元素のない方法である^{3) 5) 9)}。今回のマニホールドは気液セパレーター以外は前法⁹⁾と同一であることを考慮し、従来から著しく妨害する事が知られているNiと、Ptについてのみ共存イオンの影響を検討した。Niの許容量(吸光度を10%低下させる量)が20000倍から50000倍以上に、またPtでは150倍から2000倍に増加していることが判った。これらのイオンが共存するとき、バッチ法ではNaBH₄を加えるとともにこれらのイオンが還元され、黒い微粉末が一時的に生成するのが見られる。この還元されて生成した金属の微粉末が主として水素化物物の生成を妨害すると考えられる³⁾。しかし、FIA法による測定ではそのような傾向は見られなかった。これはFIAによる測定の条件では試

料溶液が $\cdot\text{NaBH}_4$ 溶液と混合後、発生したガスが気液セパレーターで分離されるまでの時間が極めて短く、このような条件下ではAsに比べて還元速度の遅い Ni^{2+} などは還元されにくく³⁾、その結果干渉が抑制されたと考えられる。

実試料への応用

二、三の試料の分析例を Table 2 に示した。海水は直接に、 H_2O_2 は NaOH で分解後、またシリコンウェファーは KMnO_4 を添加し HF-HNO_3 分解し H_2SO_4 白煙まで加熱し HNO_3 を完全に追い出したのち、適当に希釈し測定した。海水や H_2O_2 のような低濃度の試料を測定するためには従来のバッチ法では 20~50 ml の試料が必要であったのにたいし、FIA-HG-AASでは、1ml の試料量で測定が可能であることは興味のある事である。これはFIA マニホールドが極めて小型であり生成した AsH_3 が希釈されないこと、さらにバッチ法に比べ測定精度が向上した事によるものと考えられる。

Table 2, Analytical Results.

sample	[As]/ ppb
sea water*	1.3
H_2O_2 **	2.0
silicone wafer***	44

* , Seto Inland Sea

** , decomposed with NaOH(Fe) .

***, decomposed with $\text{HF-HNO}_3\text{-KMnO}_4(\text{H}_2\text{SO}_4)$

糸吉 論

FIA による水素化物—原子吸光分析法の気液セパレーターとして多孔性PTFEチューブを分離膜としたガス拡散ユニットを用いると、これまでのガラス製の気液セパレーターを用いた場合に比較して感度、および迅速性を向上させることが可能であることが判った。さらに生成した AsH_3 が速やかに試料溶液から分離されるため、Niなどのイオンによる妨害もやや改善されることが判った。

今回試作検討したガス拡散ユニットを用いると、試料溶液に大量に含まれる Na^+ 、ある

いは他の共存イオンなどを含む飛沫がセルに導入される気相に混入しない。このような飛沫は石英セルの窓に付着し、白濁を生じさせる原因となり、その結果ベースラインのドリフトやノイズの原因となっていたが、このような飛沫を完全に除去出来ることは膜を用いた気液セパレーターの利点と言えよう。

長時間の測定の後、ガス拡散ユニットのPTFEチューブの外側に若干の水蒸気の付着が見られたがこれが測定値に大きな影響を及ぼす事は無かった。

本研究に用いた気孔率70%の多孔性PTFEチューブは測定開始後、数カ月にわたって安定に使用出来ており、試料液中の親水性の無機塩などによるチューブの目づまり、あるいはチューブ表面への吸着などによる分離効率の低下と言うような問題はこれまでのところ見られていない。

(1985年10月 日本分析化学会第34年会にて一部発表)

参考文献

- 1, T.Nakahara, Prog.Analyt.Atom.Spectrosc., 6, 163 (1983).
- 2, Y.Yamamoto and T.Kumamaru, Fresenius Z.Anal.Chem., 281, 193 (1976).
- 3, M.Yamamoto, Y.Yamamoto and T.Yamashige, Analyst, 109, 1461 (1984).
- 4, M.Yamamoto, T.Shohji, T.Kumamaru and Y.Yamamoto, Fresenius Z.Anal.Chem., 305, 11 (1981).
- 5, M.Yamamoto, M.Urata, K.Murashige and Y.Yamamoto, Spectrochim.Acta, Part B, 36B, 671 (1981).
- 6, M.Yamamoto, K.Fujishige, H.Tsubota and Y.Yamamoto, Anal.Sci., 1, 47 (1985).
- 7, 山本勇麗, 山本学, 地熱流体の化学, 2章, p.85, 鎌田政明 他編, 東大出版会(1985).
- 8, T.Yamashige, M.Yamamoto and Y.Yamamoto, 分析化学, 30, 324 (1981).
- 9, M.Yamamoto, M.Yasuda and Y.Yamamoto, Anal.Chem., 57, 1382 (1985).
- 10, J.F.Tyson, Analyst, 110, 419 (1985).
- 11, O.Astrom, Anal.Chem., 54, 190 (1982).
- 12, J.C.De Andrade, C.Pasquini, N.Baccan and J.C.Van Loon, Spectrochim.Acta, Part B, 38B, 1329 (1983).
- 13, R.R.Liversage, J.C.Van Loon and J.C.De Andrade, Anal.Chem.Acta, 161, 275 (1984).
- 14, C.C.Y.Chan, Anal.Chem., 57, 1482 (1985).
- 15, T.Aoki and M.Munemori, Anal. Chem., 55, 209 (1983).
- 16, T.Aoki, S.Uemura and M.Munenori, Anal.Chem., 55, 1620 (1983).
- 17, M.Yamamoto, et al., Anal.Chem., 一部投稿中.

Abstract

Performance of a newly made gas diffusion unit with porous PTFE tubing was examined as a gas-liquid separator of FIA manifold for hydride generation-atomic absorption spectrometry. Arsine generated from 0 to 10 ppb of arsenic was separated quantitatively from the sample solutions, when the length of porous PTFE tubing (Φ i. d. : 3 mm, porosity : 70 %) is longer than 50 cm. Arsenic lower than 2 ppb, which corresponds to the concentration level of arsenic in sea water could be determined directly with a sample volume of 1 ml. Sample throughput was 150/h.