

# グラファイトアトマイザーを用いた原子吸光分析による 二酸化チタン中の微量鉛の迅速定量法

神田 正雄, 堀 宜喜, 松本 勲\*

(1974年9月20日受理)

二酸化チタン中の微量鉛について、酸処理などの前処理を行わず、迅速に定量するための諸条件を検討した。その結果、炭素粉末とよく混ぜ合わせた試料を直接、グラファイトアトマイザーを用いた原子吸光分析に供試することにより定量的な吸光度が得られたので、次のような定量方法を設定した。すなわち試料 (50~100)mg を精密にはかりとり、約 (5~9) 倍量の炭素粉末を正確に加え、めのう乳ばち中で 10 分間混ぜ合わせる。試料中の鉛濃度に応じて、その混合物の (1~5)mg をグラファイトアトマイザーに供試する。

本法の所要時間は約 15 分であり、5 ppm 前後の試料について変動係数は 3.1% で、30 ppm 前後の試料について変動係数は 2.4% であった。

## 1 緒言

微量鉛の定量法として、通常ジチゾン法が用いられているが、共存元素の影響が大きいため試料によっては、これらの分離に多大な時間を必要とすることが多い。そこで著者らは分析時間の短縮とマスキング剤としてシアニ化カリウムのような有毒試薬を用いない定量法の開発を目的として原子吸光分析法を検討し、酸化鉄<sup>1)2)</sup>、オキシ塩化ビスマス<sup>3)</sup>中の微量鉛の定量法などについて報告した。今回は、化粧品の白色顔料として広く用いられている二酸化チタンを取り上げた。

二酸化チタン中の微量鉛をジチゾン法で定量するとき、通常、酸溶解などの前処理を必要とする。化粧品用二酸化チタンの鉛保証試験は、希硝酸に溶解した鉛をジチゾン-ベンゼン抽出法で定量しているが<sup>4)</sup>、このとき溶解した微量のチタンイオンが、ジチゾンと反応し妨害するため<sup>5)</sup>、これを除くための操作が煩雑である。そこで今回、グラファイトアトマイザーを用いた原子吸光分析装置を使用し二酸化チタン中の微量鉛を迅速に定量することを目的として検討した。グラファイトアトマイザーを用いた原子吸光分析は血液<sup>6)</sup>や空気<sup>7)</sup>中の鉛、石油製品中の種々の微量元素<sup>8)</sup>、純水中の種々の元素<sup>9)</sup>などの定量に応用されているが、いずれも液体試料をグラファイトアトマイザーに導入する例が多い。著者らは酸溶解などの前処理をせずに二酸化チタンをカーボン粉末と混

ぜ合わせ、その混合物を直接グラファイトアトマイザーに導入し迅速に微量鉛を定量するための諸条件の検討を行った。

## 2 試薬及び装置

### 2.1 試薬

鉛標準溶液：硝酸鉛 (ジョンソンマッセイ社製 No. 565) 0.1599 g に硝酸 10 ml, 及び水を加えて 1 l とする。使用時に 0.1N 硝酸で希釈して用いた。

炭素粉末：分光分析用黒鉛電極粉末 (日本カーボン社製) を用いた。

### 2.2 装置

パーキンエルマー社製 403 型原子吸光光度計と同社製のヒーティンググラファイトアトマイザー (HGA)-2000 型を用い、グラファイトチューブは外径 8.5 mm, 長さ 52 mm のものを使用した。試料の導入は、パーキンエルマー社製固体サンプラー及びエッペンドルフマイクロピペットを用いた。また光源はウェスティグンハウス社製中空陰極ランプ (鉛単元素用)、記録計は日立製 056 型を用いた。

## 3 実験結果と考察

### 3.1 測定条件の検討

0.2 µg/ml の鉛標準溶液 20 µl をグラファイトチューブに導入して、乾燥温度とその持続時間を 100°C, 60 秒に固定して、灰化、原子化の温度及び窒素ガスの流速について検討した。灰化は有機物を十分に灰化する温度

\* 資生堂研究所：神奈川県横浜市港北区新羽町 1050

と持続時間が必要であるが、二酸化チタン中には有機物はほとんど含まれていないので持続時間を 40 秒に固定し、灰化温度と吸光度の関係を調べた結果を Fig. 1 に示す。灰化温度が (400~800)°C の範囲でほとんど一定の吸光度が得られ、900°C 以上で吸光度は急激に低下した。Fig. 2 に原子化時間を 5 秒に固定し、原子化温度と吸光度の関係を示した。原子化温度上昇にともない吸光度も増大する傾向を示したが、グラファイトチューブの消耗を考えると 2100°C 前後が最適原子化温度と思われる。次に窒素ガスの流速について検討した。Fig. 3 に

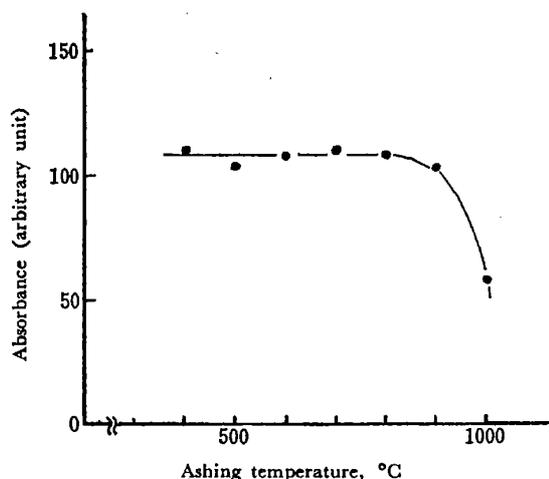


Fig. 1 Effect of ashing temperature on absorbance

Pb: 0.2  $\mu\text{g/ml}$ ; Injection volume: 20  $\mu\text{l}$ ; Drying condition: 100°C for 60 s; Atomization condition: 2100°C for 5 s; Nitrogen flow rate: 2 l/min

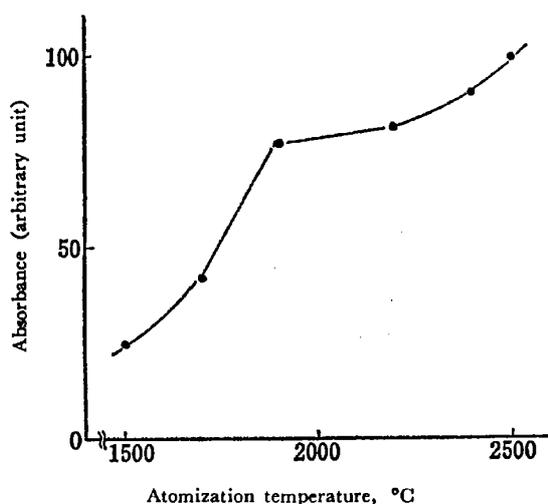


Fig. 2 Effect of atomization temperature on absorbance

Pb: 0.2  $\mu\text{g/ml}$ ; Injection volume: 20  $\mu\text{l}$ ; Drying condition: 100°C for 60 s; Ashing condition: 700°C for 40 s; Nitrogen flow rate: 2 l/min

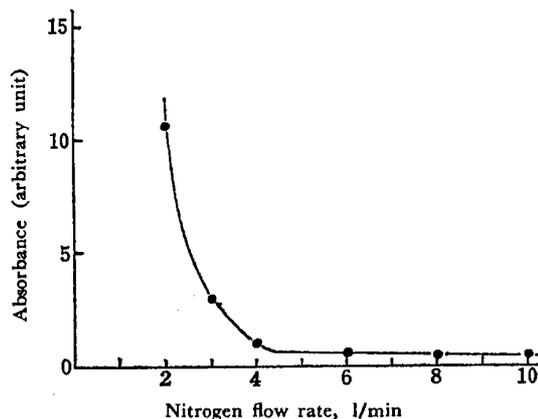


Fig. 3 Effect of nitrogen flow rate on absorbance

Pb: 0.2  $\mu\text{g/ml}$ ; Injection volume: 20  $\mu\text{l}$ ; Drying condition: 100°C for 60 s; Ashing condition: 700°C for 40 s; Atomization condition: 2100°C for 5 s

窒素ガスの流速と吸光度の関係を示したが、流速増加にともない吸光度が急激に低下した。しかしながら流速を 1.5 l/min 以下に保つとグラファイトチューブの消耗が早かった。以上の検討結果から原子吸光分析条件を Table 1 のように定めた。

Table 1 Operating conditions for analysis of lead in titanium dioxide

Wavelength	2833Å
Lamp current	7 mA
Slit width	0.7 mm
Drying condition	100°C for 60 s
Ashing condition	700°C for 40 s
Atomization condition	2100°C for 5 s
Nitrogen flow rate	2 l/min

### 3.2 検量線

Table 1 に示した測定条件を用いて、鉛標準溶液を種々の濃度に変えて、その 20  $\mu\text{l}$  をグラファイトチューブに注入した検量線を作成したところ、鉛濃度 0.025  $\mu\text{g/ml}$ ~0.3  $\mu\text{g/ml}$  の範囲で吸光度と直線関係が得られた。更に、0.2  $\mu\text{g/ml}$  鉛標準溶液 20  $\mu\text{l}$  をグラファイトチューブに注入して得られる吸光度のばらつきについて 7 回の繰り返し実験によって求めたところ変動係数は 3.0% であった。

### 3.3 共存元素

化粧品用二酸化チタン中に不純物として含まれている金属を発光分光分析で調べたところ、カリウム、カルシウム、アルミニウム、マンガン、マグネシウム、鉄及び亜鉛が認められたので、これらの金属を、0.2  $\mu\text{g/ml}$  鉛

標準溶液中の鉛の濃度の 500 倍量を共存させて鉛の吸光度の変化を調べた。結果を Table 2 に示したが、大部分の元素がほとんど変化しなかった。比較的变化の大きかったカリウムも、バックグラウンド補正装置を使用することにより実用上解決できた。

Table 2 Interference from coexisting metals with lead absorbance

Metal (100 µg/ml)	Added as	Interference (%)
K	KCl	-4†
Mg	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0
Ca	CaCl <sub>2</sub>	-9
Al	AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	-3
Mn	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	+1
Fe	FeCl <sub>3</sub>	-6
Zn	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	-6

Pb: 0.2 µg/ml; Injection volume: 20 µl; † Background correction was carried out.

### 3.4 迅速定量法の検討

**3.4.1 炭素粉末との混合効果** 化粧品原料の二酸化チタン数 mg をとり、固体サンプラーを用い直接グラファイトチューブに導入し、Table 1 の条件で分析すると、Fig. 4 中 A, B 及び C に示すような分離した吸収シグナルが得られた。これらの分離したすべての吸収シグナルは分析線として鉛に非共鳴である 2802 Å 輝線を用いると消失することから分離した吸収シグナルのすべてが鉛の原子吸収に起因するものと考えられた。これは原子化の時点で試料への熱伝導に遅速が生じていることに

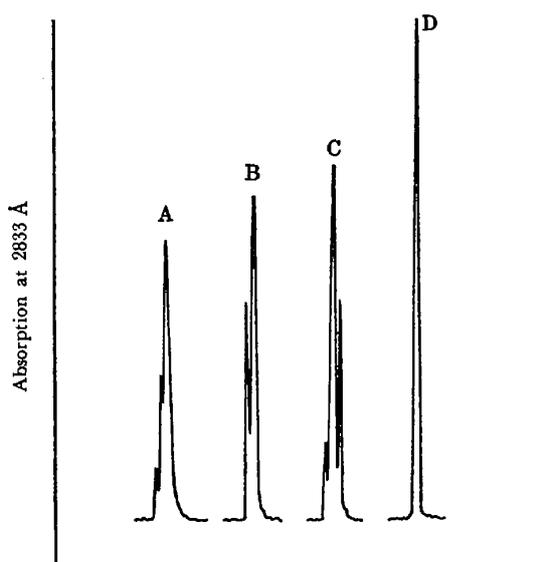


Fig. 4 Absorption profiles of lead

A, B, C: Titanium dioxide only; D: Titanium dioxide and carbon powder mixture; Atomization temperature: A 1800°C, B, D 2100°C, C 2300°C

起因するものと推測される。そこで試料の表面積を大きくして熱伝導をよくすることを考え、試料に炭素粉末を良く混ぜ合わせた後、その混合物を直接グラファイトチューブに導入すると、Fig. 4 中の D に示すような吸収シグナルが得られた。

**3.4.2 混合炭素粉末量** 試料約 0.1 g に炭素粉末の含量が (50~90)% になるように炭素粉末を加えてめのう乳ばち中で約 10 分間混ぜ合わせる。その混合物の約 3 mg を正確にグラファイトチューブに導入して、Table 1 の条件で吸光度を測定した。得られた吸光度を二酸化チタン単位重量相当の吸光度に換算して炭素粉末含量との関係を Fig. 5 に示した。Fig. 5 から明らかなように炭素粉末含量が増加するとともに吸光度も上昇し 75% 以上で一定の吸光度が得られた。75% 以下でも単一の吸収シグナルが得られるが、ピークの幅の広がりが見られ吸光度が低下することが分かった。

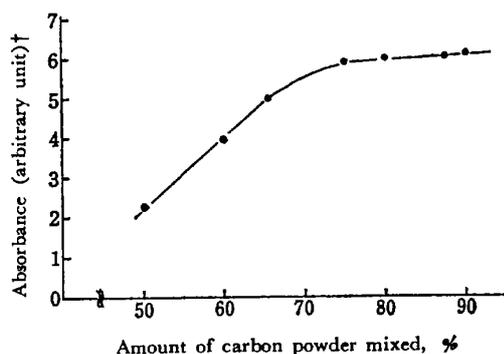


Fig. 5 Effect of amount of carbon powder mixed on absorbance

† Absorbance/Sample weight of titanium dioxide

**3.4.3 グラファイトチューブへの導入量** 炭素粉末含量が 85% になるように二酸化チタンと混ぜ合わせた試料 (1~8) mg をグラファイトチューブへ導入し、それぞれの吸光度を測定した。Fig. 6 に得られた吸光度を二酸化チタン単位重量当たりの吸光度に換算して、導入量との関係を示した。Fig. 6 から明らかなように導入量変化にともなう吸光度の変化はみられなかった。

### 3.5 定量操作

以上の検討結果から、化粧品用二酸化チタン中の微量鉛の迅速定量法を次のように定めた。

試料約 (50~100) mg を精密にはかりとり、約 (5~9) 倍量の炭素粉末を正確に加え、めのう乳ばち中で 10 分間混ぜ合わせる。試料中の鉛濃度に応じて、その混合物の (1~5) mg をグラファイトアトマイザーに精密に導

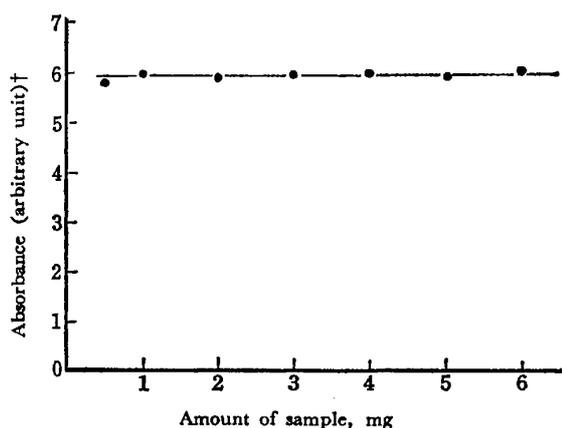


Fig. 6 Effect of amount of sample on absorbance

† Absorbance/Sample weight of titanium dioxide

入して Table 1 の条件で吸光度を測定する。別に段階的濃度の鉛標準溶液 20 $\mu$ l をグラファイトアトマイザーに導入し同様に吸光度を測定して得た検量線から鉛量を求める。

### 3.6 添加鉛の回収率

試料 0.100 g を精密にはかりとり、鉛標準溶液を正確に加え、めのう乳鉢中でよく混合する。赤外線ランプを照射して乾燥した後、更に 10 分間混合した試料について、3.5 に記した定量操作に従い鉛量を定量し、加えた鉛の回収率を調べた。その結果を Table 3 にまとめたが、ほぼ満足する回収率が得られた。

Table 3 Recovery of lead added

Sample	Lead ( $\mu$ g)		Recovery (%)
	added	found	
A	0	0.18	—
	0.5	0.76	112
	1.0	1.24	105
	2.0	2.17	99.5
B	0	0.12	—
	0.5	0.66	108
	1.0	1.20	107
	2.0	2.25	106

### 3.7 実際試料の分析

定量操作 3.5 に従い市販されている化粧品原料の二酸化チタン中の微量鉛の定量を行った。Table 4 にその繰り返し精度を示す。Table 5 には本法による定量結果のほか、試料を希硝酸と振り混ぜて得られる溶液<sup>4)</sup>、及びフッ化水素酸で溶解して得られる溶液<sup>10)</sup> をジエチルジチオカルバミン酸 (DDTC)-メチルイソブチルケトン (MIBK) 系で抽出<sup>11)</sup> した有機相のそれぞれを水素-空気炎を用いた原子吸光分析によって定量した結果をも合わ

Table 4 Reproducibility of determination

No.	Sample A found (ppm)	Sample B found (ppm)
1	5.2	28.1
2	5.6	29.5
3	5.3	27.8
4	5.2	28.5
5	5.6	29.0
6	5.4	
7	5.4	
$\bar{x}$	5.4	28.6
CV† (%)	3.1	2.4

† Coefficient of variation

Table 5 Comparison of analytical results for lead in some cosmetic grade titanium dioxides by the present and flame atomic absorption methods

Sample	Present method (ppm)	Flame atomic absorption method	
		Pretreatment A† (ppm)	Pretreatment B†† (ppm)
A	29.6	13.0	28.9
B	28.5	16.0	
C	16.8	6.5	
D	24.0	9.5	26.4
E	6.9	3.4	
F	5.7	3.9	5.7
G	6.6	3.4	6.8

† Sample was suspended in dilute nitric acid, and the acidic solution was analysed in a H<sub>2</sub>-air flame; †† Sample was dissolved with hydrofluoric acid, and lead was extracted with DDTC-MIBK from the acidic aqueous solution. The MIBK solution was analysed in a H<sub>2</sub>-air flame.

せて示した。この結果希硝酸と振り混ぜる前処理法は二酸化チタン表面の酸可溶性鉛量を示しているが、本法の結果がフッ化水素酸処理法と一致していることから二酸化チタン中の総鉛量を示していることが分かる。

## 4 結 言

化粧品の白色顔料に用いる二酸化チタン中の微量鉛をグラファイトアトマイザーを用いた原子吸光分析により迅速に定量する方法を検討した。すなわち、試料を直接グラファイトチューブへ導入すると、鉛の吸収シグナルは二、三に分離して定量が難しい。しかし、炭素粉末と混ぜ合わせた後、その混合物について分析すると単一の吸収シグナルとなり、かつ鉛標準水溶液を使って得られる検量線を用いて試料中の総鉛量を迅速に精度よく定量できる。分析時間は約 15 分であり、フッ化水素酸処理法と比較し著しく分析時間を短縮できる。

## 文 献

- 1) 松本 勲, 岡本正男, 中村 烈: 本誌, 17, 997

- (1968).
- 2) 松本 勲, 高林稔雄, 中村 烈: 同上, **19**, 771 (1970).
  - 3) 松本 勲, 岡本正男, 神田正雄: 同上, **20**, 287 (1971).
  - 4) 厚生省告示第 322 号.
  - 5) 化粧品原料基準注解編集委員会編: “化粧品原料基準注解”, 第 1 版, p. 119 (1968), (薬事日報社).
  - 6) E. Norval, L. R. P. Butler: *Anal. Chim. Acta*, **58**, 47 (1972).
  - 7) S. H. Omang: *ibid.*, **55**, 439 (1971).
  - 8) K. G. Brodie, J. P. Matouske: *Anal. Chem.*, **43**, 1557 (1971).
  - 9) C. J. Pickford, G. Rossi: *Analyst*, **98**, 329 (1972).
  - 10) B. Bernas: *Anal. Chem.*, **40**, 1682 (1968).
  - 11) 日本薬学会編: “衛生試験法注解”, p. 293 (1973), (金原出版).

☆

**Rapid determination of microamount of lead in titanium dioxide by atomic absorption spectrophotometry using a graphite atomizer.** Masao KANDA, Yoshiki HORI and Isao MATSUMOTO (Shiseido Laboratories, 1050, Nippa-cho, Kohoku-ku, Yokohama-shi, Kanagawa)

Several analytical conditions have been examined to determine rapidly a trace amount of lead in titanium dioxide with little pretreatment. A quanti-

tative profile of lead absorption was obtained by introducing directly the mixture of sample and carbon powder into a graphite atomizer (Fig. 4).

The procedure was as follows: 50 to 100 mg of sample was weighed. Carbon powder, 5 to 9 times as much amount as the sample, accurately weighed, added to the sample and mixed well in an agate mortar for 10 minutes. One to five mg of the mixture was introduced into a graphite atomizer, the amount being controlled by the lead content of the sample. The lead content of the sample was calculated from the calibration curve which was introduced 20  $\mu$ l of the standard lead solution containing lead from 0.025  $\mu$ g/ml to 0.3  $\mu$ g/ml into a graphite atomizer.

Interference from coexisting metals such as K, Ca, Al, Mn, Mg, Fe and Zn was studied in 500 times as much amount as 0.2 ppm of lead, there were little problems except K. But K was also found little problem by carrying out with a background corrector. The time required for an analysis was about 15 minutes and the coefficients of variation was 3.1% for 5 ppm of lead and 2.4% for 30 ppm of lead in titanium dioxide.

(Received Sept. 20, 1974)

**Keywords**

Atomic absorption

Graphite atomizer

Lead in titanium dioxide

## 陰イオン交換分離-スルホクロロフェノール S 吸光光度法 によるタンタル中のこん跡ニオブの定量

橋谷 博, 安達 武雄\*

(1974 年 9 月 24 日受理)

金属タンタル中のこん跡ニオブの定量にスルホクロロフェノール S 吸光光度法を用いた。硫酸をはじめ多くの鉱酸及び酒石酸が影響するので、呈色条件を詳細に検討した。タンタルは硝酸-フッ化水素酸系の陰イオン交換法で定量的に除いた。

試料をフッ化水素酸と硝酸で溶解し、1M 硝酸-5M フッ化水素酸溶液からニオブとタンタルを陰イオン交換樹脂に吸着させ、5M 硝酸-0.2M フッ化水素酸溶液でニオブを溶離する。過塩素酸発煙処理で硝酸とフッ化水素酸を除いた後、アセトンとスルホクロロフェノール S 溶液を加えて呈色させ、60分放置後 650nm の吸光度を測定する。

本法によれば金属タンタル 1g 中 1 ppm までのニオブを定量することができる ( $\epsilon = 4.2 \times 10^4$ )。

\* 日本原子力研究所東海研究所: 茨城県那珂郡東海村