

Keywords

Bismuth (III)

Cetylpyridinium chloride

Cetyltrimethyl ammonium chloride

Chlorobismuthate (III)

Ion flotation

Stability constant

空気-アセチレン炎を用いた第一遷移金属錯体の 原子吸光分析における干渉

藤原祺多夫*, 原口紘丞**, 戸田昭三*, 不破敬一郎***

(1975 年 9 月 18 日受理)

クロム, マンガン, 鉄, コバルト, ニッケルの 25 種類の錯塩を用い, 空気-アセチレン炎の原子吸光法における配位子の干渉効果を調べた. この際干渉効果のパターンを, 炎中の高さのアセチレン流量に対応する分布として図示した. アミンやイミンの配位した錯体では, アセチレン少量炎の下部でわずかに干渉が見られるほかほとんど標準溶液 (希塩酸溶液) と等しい原子分布を示すが, 特に $[\text{Cr}(\text{dip})_3]^{3+}$ ではアセチレン多量炎下で増感効果が示された. 一方, シュウ酸錯体や EDTA 錯体などの O 配位を持つ錯体では, 炎の温度低下とともに強い負の干渉が現れる. 又, シアン錯体も, アセチレン流量増加とともに強い負の干渉が現れる. しかし, 2250°C 以上の温度を有するアセチレン少量炎の上部では, これらの配位子の干渉が完全に除かれることを見いだした. 熱分析の結果などに対応させながら, 金属錯体の原子化過程及び配位子の干渉機構について論じた.

1 緒 言

炎を用いる原子吸光法において, 配位子が複雑な干渉効果を起こすことは既に指摘されている¹⁾²⁾. 測定金属と配位子間の炎中での相互作用を検討するに当たって, 試料溶液中の平衡関係も重要な要素となるが³⁾, 著者らは既報において, このような系の複雑さを除くため水溶液中で比較的安定な 16 種のコバルト(III) 錯体を用いて干渉効果を調べたが, 配位子の干渉効果が炎のアセチレン流量変化と密接に関連することを見いだした⁴⁾. 本報においては, コバルトのほか, マンガン, クロム, 鉄, ニッケルなどの錯体の水溶液を用いて各金属の原子吸光を検討したが, アセチレン流量に対応した配位子の影響を調べる目的で, 特に炎中央部における原子分布をアセチレン流量に対してプロット (response surface) し, 既報⁵⁾⁶⁾ の温度分布などの結果と比較した.

2 実 験

2.1 装置

日立 207 型原子吸光分光光度計を, 既報で報告したように改良し⁷⁾ 測定を行った.

2.2 試薬

用いた錯塩は常法により合成し, この純度を炭素, 水素, 窒素元素分析により確認した. 又, 標準物質溶液として市販の高純度金属を約 0.5% の塩酸に溶解したものをを用いた. dip=dipyridyl, en=ethylenediamine, edta=ethylenediaminetetraacetic acid.

2.3 実験操作

空気-アセチレン炎を用い, 既報⁶⁾ と同一の条件で原子吸光の測定を行った. 測定に際し試料濃度 (20 $\mu\text{g metal/ml}$) で適当な吸光度の得られる次の分析線を用いた. ニッケル 231.1nm, コバルト 252.0nm, 鉄 271.9nm, マンガン 403.1nm, クロム 427.5nm

* 東京大学農学部農芸化学科: 東京都文京区弥生 1-1-1

** 国立公害研究所: 茨城県筑波郡谷田部町館野

*** 東京大学理学部化学科: 東京都文京区本郷 7-3-1

2.4 測定法

アセチレン流量を 0.5 l ずつ変化させ、各流量に対して炎の中央部、すなわちスロット上の各点を 2.5 mm おきにとり原子吸光を測定した。この際空気流量は 13 l/min 一定とした。

2.5 原子吸光のプロット

横軸にアセチレン流量、縦軸にバーナー面から光路中心までの距離をとり、それぞれに対応する点の吸収強度を等吸収強度線により表示した。この際分光光度計の 100% 吸収が O.D. 0.3 であることを確認したので、この値をもって吸光度に換算した。又通常の測定に用いら

れるアセチレン流量は 3.0 l/min (流量比: $C_2H_2/O_2 = 3/2.6$) であるので、便宜的にこれ以上の流量の炎を多燃料炎、又これ以下の状態の炎を少燃料炎とした。又、標準物質溶液からの吸収に対する錯体からの吸収の比を採り、これが 1 より大きくなるものを増感又 1 より小さくなるものを減感干渉とした。増感干渉を起こす領域で上記の比が 1.1 以上の部分を , 又 1.3 以上の部分を  で示した。又、減感干渉を起こす領域で上記の比が 0.7 以下の場合を , 0.3 以下の場合を  で示した。以下この比の百分率によって干渉の大きさを表した。

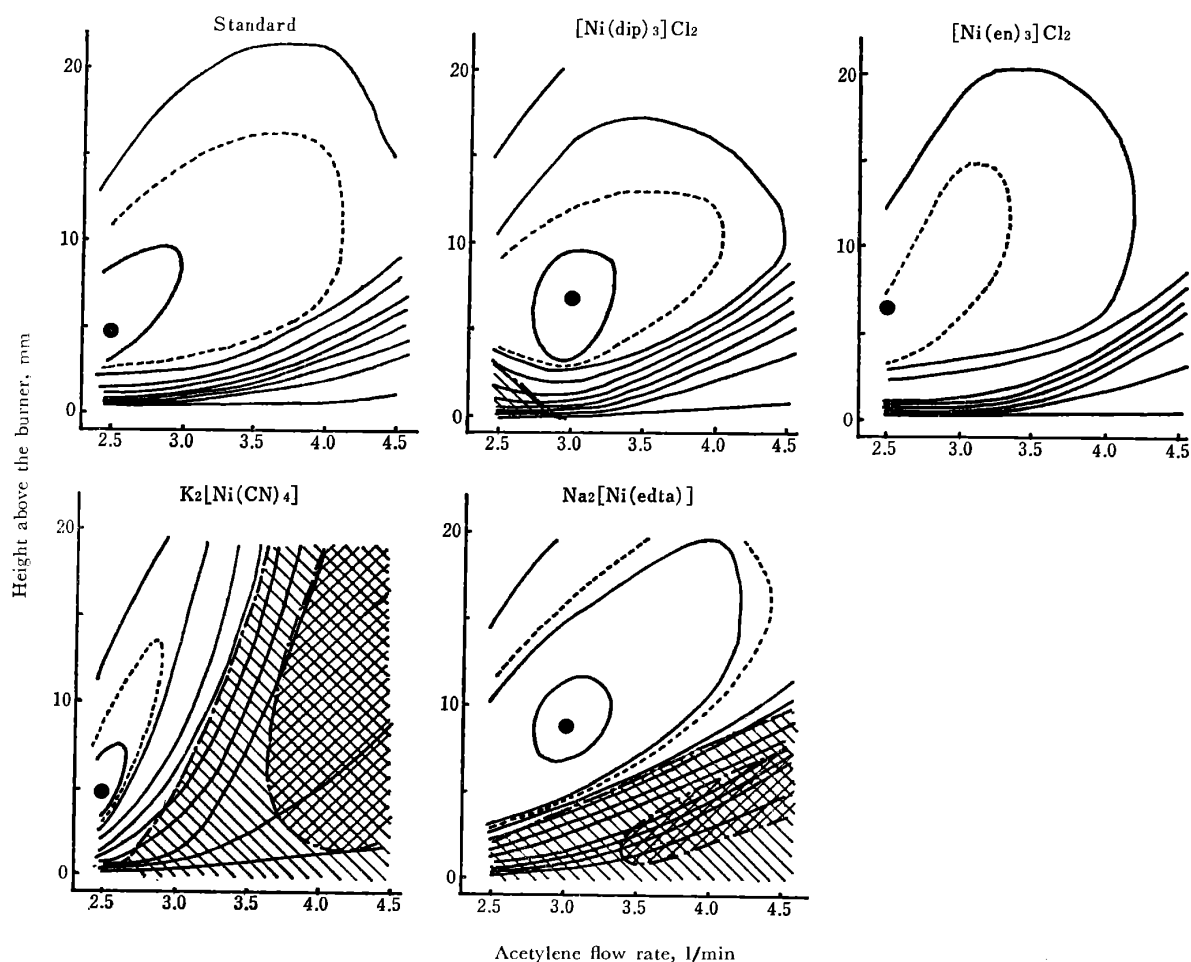


Fig. 1 Distributions of atomic nickel from the various nickel complexes

Aqueous solutions of nickel complexes in which the concentration of nickel was 20 $\mu\text{g/ml}$ were nebulized into the flame. In the figure, the iso-absorbances are shown as contour lines with an interval of 0.012, and that of 0.100 is indicated by the dotted line. The dotted point indicates the position that gives the maximal absorbance, toward which the absorbance in all the part of figure increases. The area in the figure is divided as following.  The region where no or less than 10% interference appears.  The region where the absorbance is depressed (10~70)% than that of standard.  The region where the absorbance is depressed over 70% than that of standard.

3 実験結果

3.1 ニッケル錯体

$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ で約 (3~5)%, $[\text{Ni}(\text{dip})_3]\text{Cl}_2$ で約 10% の弱い減感干渉が, バーナー上 5 mm 以下の少燃料炎で認められる. $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ではアセチレン流量増加とともに強い減感干渉が現れ, アセチレン流量 4.5 l/min のバーナー上 (5~10) mm では原子濃度が極めて小さくなる. $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{edta})]$ では炎のごく下部で強い減感干渉が現れる. 多燃料炎における減感干渉の強度は次の順である; $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \gg \text{Na}_2[\text{Ni}(\text{edta})] \gg [\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{dip})_3]\text{Cl}_2 =$ 標準物質溶液 (Fig. 1).

3.2 コバルト錯体

$[\text{Co}(\text{dip})_3](\text{ClO}_4)_3$ では少燃料炎の下部で約 15% の減感干渉が起こる. $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ではほぼアセチレン流量の増加とともに減感干渉も増す. 一方, $\text{K}[\text{Co}(\text{edta})]$ と $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ では多燃料炎の下部でほぼ 100% の強い減感干渉が現れる. 炎の上部での干渉は $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ のほうが $\text{K}[\text{Co}(\text{edta})]$ 及び $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ より強いが, 炎の下部においては, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \geq \text{K}[\text{Co}(\text{edta})] > \text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \gg [\text{Co}(\text{dip})_3](\text{ClO}_4)_3 =$ 標準物質溶液の順である (Fig. 2).

3.3 鉄錯体

$[\text{Fe}(\text{dip})_3]\text{Cl}_2$ では, 少燃料炎の下部で約 25% の減感干渉を認めた. シアン錯体ではアセチレン流量の増加とともに減感干渉が増大するが, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ のほうがわずかに $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ より干渉が強い. 一方, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 及び $\text{Na}[\text{Fe}(\text{edta})]$ では, 多燃料炎の下部ではほとんど原子化が抑制されている. 多燃料炎の下部での干渉の強さは, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \geq \text{Na}[\text{Fe}(\text{edta})] \gg \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \geq \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \gg [\text{Fe}(\text{dip})_3]\text{Cl}_2 =$ 標準物質溶液の順である (Fig. 3).

3.4 マンガン錯体

マンガン錯体の干渉は弱く, 又炎の下部に限られる. $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6] \gg \text{Na}_2[\text{Mn}(\text{edta})] \geq \text{KMnO}_4 \gg$ 標準物質

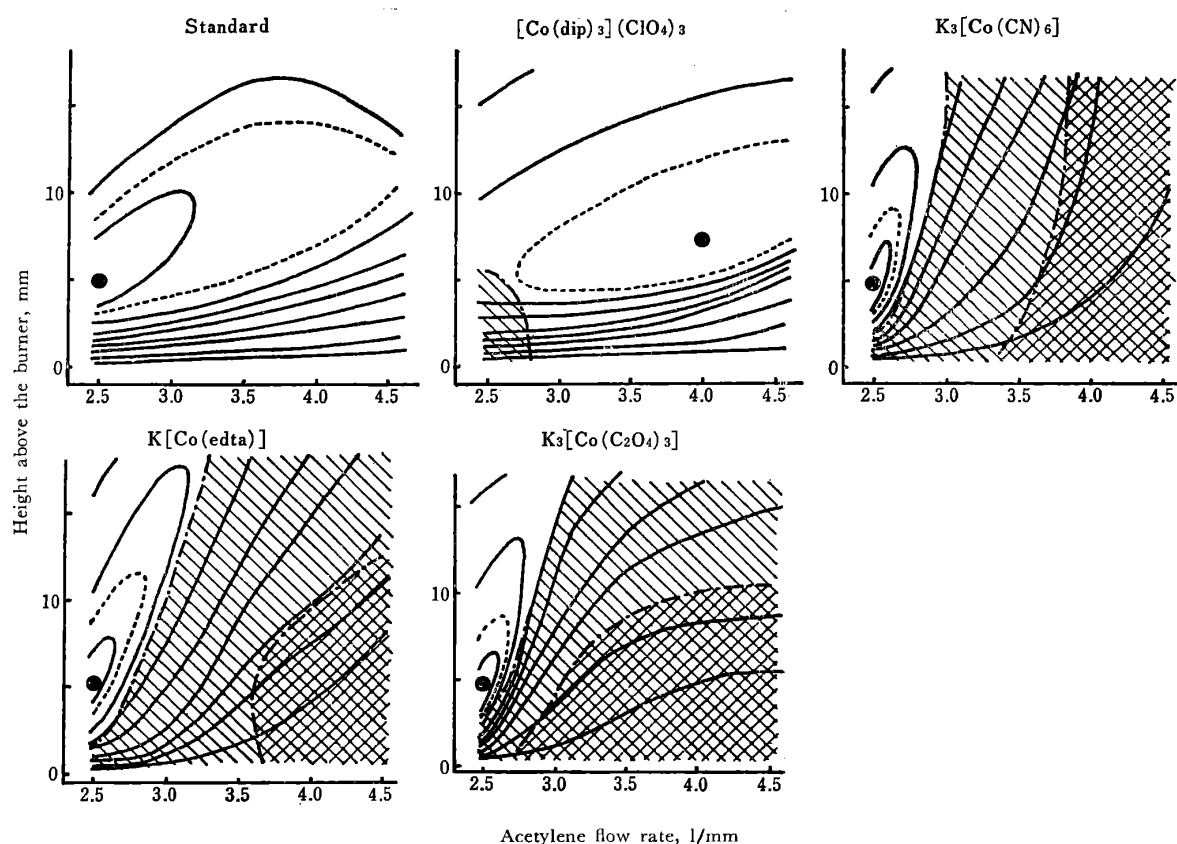


Fig. 2 Distributions of atomic cobalt from the various cobalt complexes

Aqueous solutions of cobalt complexes in which the concentration of cobalt was 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ were nebulized into the flame. In the figure, the dotted line indicates the iso-absorbance of 0.090. Other descriptions about figure are as same as Fig. 1.

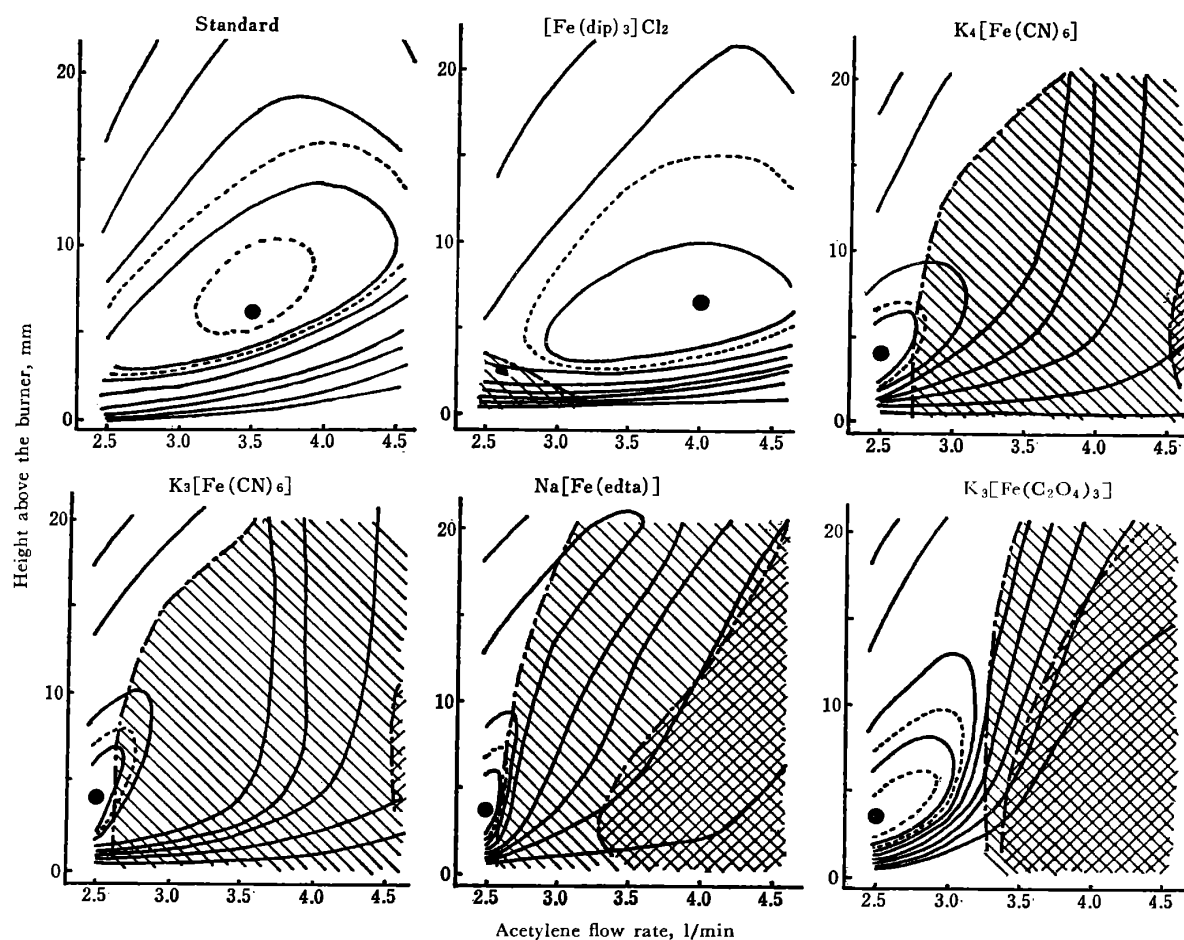


Fig. 3 Distributions of atomic iron from the various iron complexes

Aqueous solutions of iron complexes in which the concentration of iron was 20 $\mu\text{g/ml}$ were nebulized into the flame. In the figure, the dotted lines indicate the iso-absorbance of 0.078 and 0.090, respectively. Other descriptions about figure are as same as Fig 1.

溶液の強度順で減感干渉が起こる (Fig. 4).

3.5 クロム錯体

クロムの最高感度の領域は多燃料炎にあるが、この領域で干渉効果も強い。多燃料炎の下部での減感干渉の強さは次の順である。 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6] \geq \text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \geq \text{K}_2\text{CrO}_4 \gg \text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6] > \text{H}[\text{Cr}(\text{edta})(\text{OH}_2)] > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 > [\text{Cr}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_3\text{Cl}_3]$. $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ が最も強い減感干渉を起こすが、特に K_2CrO_4 や $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ に比べて炎の上部のほうまで干渉が認められる。

一方 $[\text{Cr}(\text{dip})_3](\text{ClO}_4)_3$ で 30%, $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{Cl}_3$ で 50% の増感が減感干渉の現れたのとはほぼ同じ領域で測定された。 $[\text{Cr}(\text{dip})_3](\text{ClO}_4)_3$ では 10% 以下の弱い減感干渉が少燃料炎の下部で認められた (Fig. 5-1, 5-2)。

4 考 察

金属錯体の干渉効果は、水溶液中での錯体の安定度とは無関係であり、むしろ配位原子の種類により大きく異なることが明らかである。このことは Bond ら⁸⁾が指摘した試料溶液中の平衡関係とは別の、炎中での錯体の分解過程を考えなければならない。以下干渉の型を配位原子ごとに分類し、併せて熱分析のデータと対比させながら炎中での錯体の分解と原子化の過程を考察した。

4.1 標準物質溶液

低濃度塩酸溶液である標準物質溶液では金属はアコイオンの形をとっていると考えられる。熱分析のデータ⁹⁾によれば、鉄、ニッケル、コバルトなどでは (160~200) °C で無水塩を与えるが、このことは鉄、ニッケル、コバルトの標準物質溶液では比較的容易に原子化することを示唆し、又逆に錯体を形成した場合強い干渉が起こる

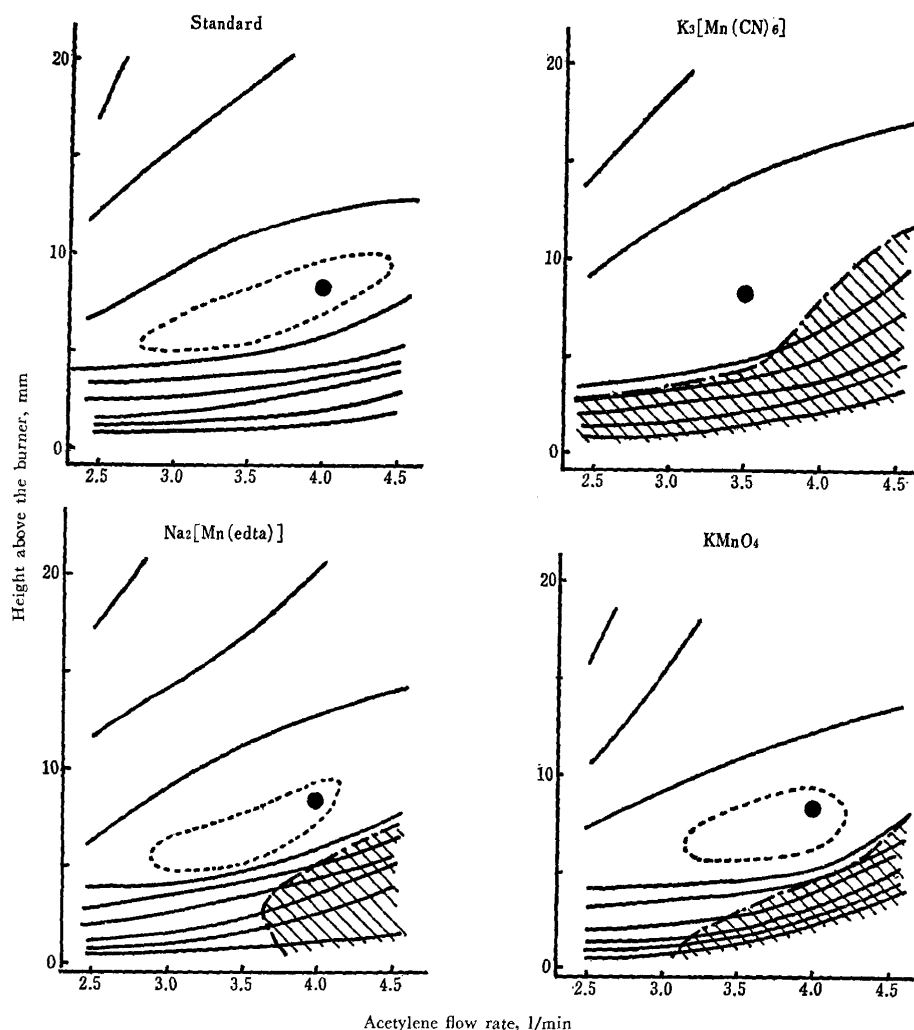


Fig. 4 Distributions of atomic manganese from the various manganese complexes

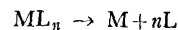
Aqueous solutions of manganese complexes in which the concentration of manganese was 20 $\mu\text{g/ml}$ were nebulized into the flame. In the figure, the dotted line indicates the iso-absorbance of 0.080. Other descriptions about figure are as same as Fig. 1.

ことを示している。一方、クロムやマンガンでは脱水に 300°C 以上を要し、特にクロムの場合脱水後 CrOCl を与えるが、このことは標準物質溶液の金属自身原子化が困難なことを示し、又強い配位子の干渉の現れない事実と対応する。

4.2 N 配位錯体

アミン、イミン性の N 配位錯体に見られる減感干渉は少燃料炎の下部でわずかに認められるだけであり、一般に金属の原子化への妨害は極めて小さい。特にクロムでは、他の配位子で見られない増感干渉が認められる。N 配位性試薬の増感干渉は、ジルコニウムに対しても同様に指摘されている¹⁰⁾。

熱分析の結果では、クロム、鉄、コバルト、ニッケルに対して、dipyridyl, ethylenediamine, アンモニアなどの配位子は低温度で解離することが示されている^{11)~16)}。従って炎中においても、下式のような直接配位子が解離する過程で容易に原子化すると考えられる。



ここでクロムやジルコニウムのようにアコイオンからモノオキシドを形成してしまうような金属に対しては、酸化物の生成を妨害し増感効果を起こすと推定できる。

一方、N 配位錯体の $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ は強い減感干渉を起こすが⁴⁾、熱分解反応においても 240°C 以上で CoO を与える⁹⁾。

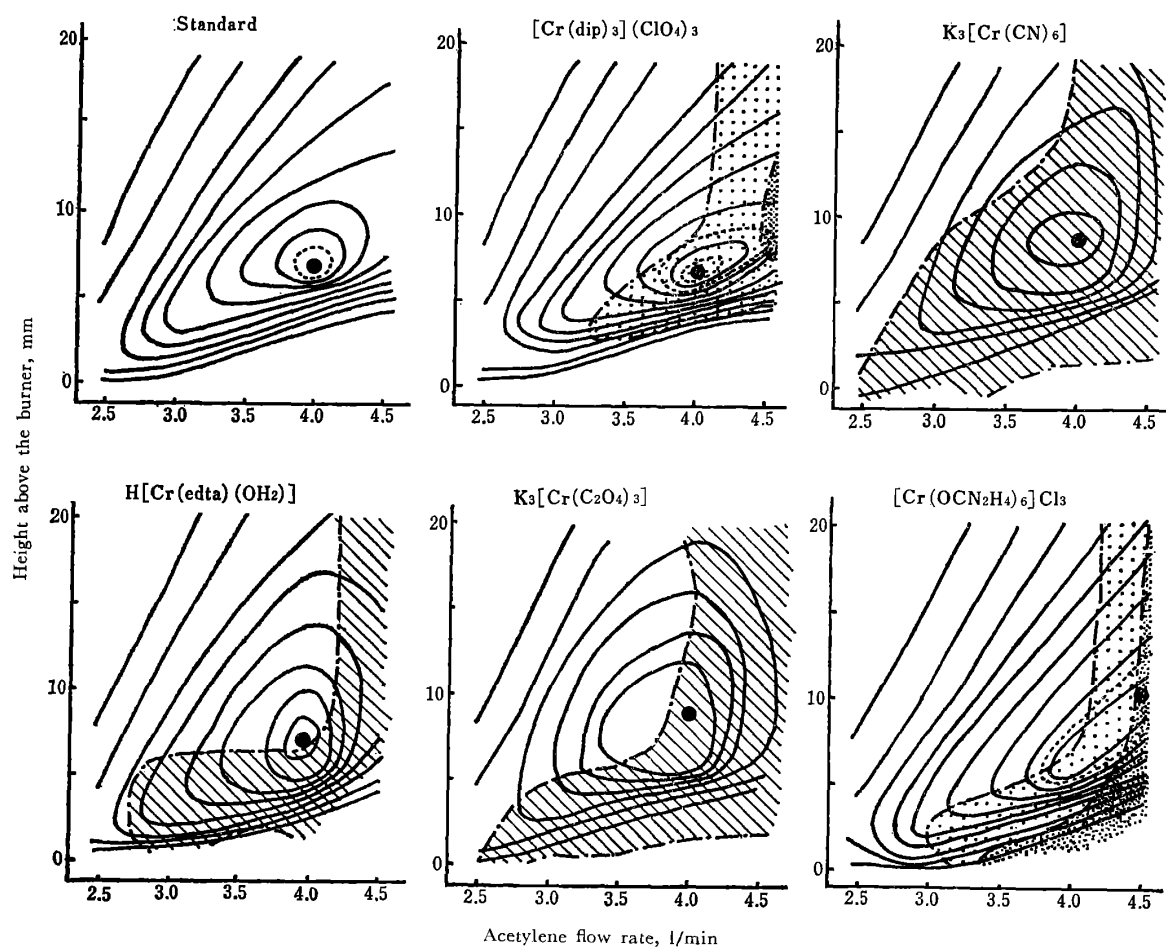


Fig. 5-1 Distributions of atomic chromium from the various chromium complexes

Aqueous solutions of chromium complexes in which the concentration of chromium was 20 $\mu\text{g/ml}$ were nebulized into the flame. In the figure, the dotted line indicates the iso-absorbance of 0.100. The region where the absorbance is enhanced (10~30)% than that of standard. The region where the absorbance is enhanced over 30% than that of standard. Other descriptions are as same as Fig. 1.

4.3 O 配位錯体

クロムにおける尿素錯体を例外として、O配位錯体の場合多燃料炎の下部に向かって強い干渉が現れる。この結果を既報⁵⁾で示した温度分布図と対比させてみると、少燃料炎から多燃料炎へ、又炎の上部から下部へ向かって温度が低下しているので、O配位錯体ではこの温度こう配に沿って減感干渉が強まり、特に 2100°C 以下の温度領域で干渉が強いことが分かる。

この結果はO配位錯体、特にシュウ酸錯体の干渉に関して、下式のような原子化過程により高次酸化物(MO_x)が形成され、炎温度の低下によりこの熱解離が困難なため原子化が抑制されると考えられる。



Sastri ら¹⁾²⁾ もチタン、ジルコニウムなどの金属におけ

るO配位錯体の干渉を、配位酸素原子と中心金属の間で安定な酸化物を生成するためであると指摘している。

コバルトや鉄のシュウ酸錯体や塩などで、配位子と中心金属間の結合の直接的熱解離反応も示されているが^{17)~19)}、炎中ではむしろ Duval⁹⁾ が指摘しているような高次酸化物(Co_3O_4)の形成過程と一致していると思われる。

EDTA 錯体や既報⁴⁾で示した $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ などN配位とO配位とが混合している錯体の場合も、シュウ酸錯体とほぼ同様な干渉の分布を示しており、干渉因子としては窒素原子は無関係であり、配位した酸素が重要であることを示している。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ や ethylenediaminebisacetylacetone 錯体の熱分析の結果²⁰⁾からも、酸化物の生成が示唆される。

金属酸素酸イオン、すなわち CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、

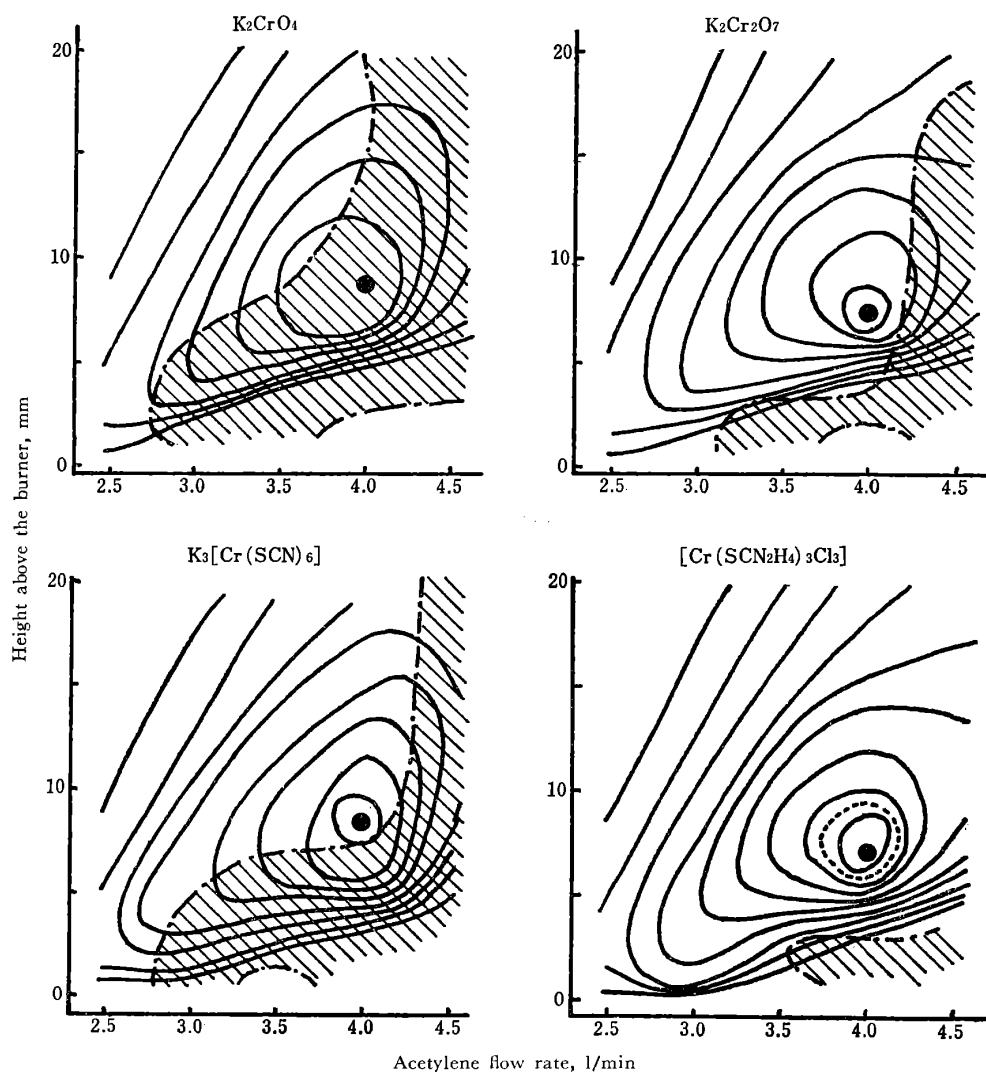


Fig. 5-2 Distributions of atomic chromium from the various chromium complexes (continued)

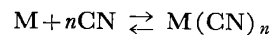
See Fig. 5-1

MnO_4^- の場合も干渉の強度と分布がシュウ酸錯体や EDTA 錯体と似ていることから考えて、炎中の酸化物の形成と解離が原子化への重要な過程となると考えられる。特に K_2CrO_4 からの原子分布は $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ とよく似ているが、実際シュウ酸錯体の熱分解が K_2CrO_4 を考える事実²⁰⁾と一致している。 K_2CrO_4 と $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の間で炎中の原子化が異なることは既に報告されているが²²⁾、炎中で形成される酸化物の状態が異なると考えられる。

4.4 C 配位錯体

シアン錯体も金属の種類によらず、強い減感干渉が現われる。この分布はシュウ酸錯体や EDTA 錯体に比べて多燃料炎において炎の上部まで存在し、アセチレン流量増加と対応している。

武者ら²³⁾は CN ラジカルが炎中の原子分布と関連することを指摘しているが、特に Stephens ら²⁴⁾によれば CN ラジカルは原子化を促進するものとして取り扱われている。しかし錯体の干渉の分布から考えて、多燃料炎での CN の増加³¹⁾が逆に下式で示すような中心金属の原子化の妨害となっている可能性がある。



又、熱的にもアンミン-金属間の結合より安定であり²⁵⁾、この二つの効果が重なり強い干渉を起こすと考えられる。 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ のほうが $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ より熱的に安定であり²⁶⁾、結果として干渉も強い。

シアン錯体の場合、炎中での金属カーバイドの生成も考えられるが、CN の解離エネルギーの高いこと、cyclopentadienyl 錯体のような C 配位錯体ではむしろ原子

化が促進されていること¹⁾から考えて可能性は少ないと思われる。

4.5 S 配位錯体

$K_3[Cr(SCN)_6]$ についても低温度領域で干渉がみられ、O配位錯体の場合と同様にS配位錯体でも硫化物の生成が考えられる。既報で示したコバルトに対する SO_3 配位も同様である。鉄や銅についても同様な過程が指摘されている²⁷⁾。

以上配位子の干渉効果を錯体の分解と中間生成物の形成という点から考察した。Alkemade は配位子の干渉について、有機配位子との錯体形成が金属の揮発性を増し原子吸光を増感するとしている²⁸⁾。しかし増感効果を示すアミン錯体は200°C程度で分解してしまうこと、又測定した金属に対して揮発性の高いハロゲン錯体の形成はむしろ減感干渉を示すこと²⁹⁾³⁰⁾などから考えて、錯体の形成に際する金属の揮発性の変化は、干渉効果の大きな因子とはならないと考える。

5 結 言

以上の結果、空気-アセチレン炎におけるクロム、マンガ、鉄、コバルト、ニッケルの原子吸光において、配位子の干渉効果に関する次のような経験則が存在すると思われる。

(1) 原子吸光の配位子による干渉効果は、既報の結果⁵⁾と対比して、2250°C以上の温度を与える少燃料炎の上部で完全に除かれる。

(2) 干渉の型は主に配位原子の種類に依存し、O配位、S配位、C(CN)配位は減感干渉を起こす。

(3) アンミン、イミン、アミン性のN配位は減感干渉をほとんど起こさず、酸化物の安定な金属に対しては増感作用がある。

本研究に際し $[Cr(dip)_3](ClO_4)_3$ を提供していただいた立教大学理学部成沢芳男博士に謝意を表す。

文 献

- V. S. Sastri, C. L. Chakrabarti, D. E. Willis : *Can. J. Chem.*, **47**, 587 (1969).
- V. S. Sastri, C. L. Chakrabarti, D. E. Willis : *Talanta*, **16**, 1093 (1969).
- H. Haraguchi, K. Fuwa : *Chem. Lett.*, **1972**, 913.
- K. Fujiwara, H. Haraguchi, K. Fuwa : *Anal. Chem.*, **40**, 1895 (1972).
- K. Fujiwara, H. Haraguchi, K. Fuwa : *ibid.*, **47**, 743 (1975).
- K. Fujiwara, H. Haraguchi, K. Fuwa : *ibid.*, **47**, 1670 (1975).
- K. Fujiwara, H. Haraguchi, K. Fuwa : *Chem. Lett.*, **1973**, 461.
- A. M. Bond, T. A. O'Donnell : *Anal. Chem.*, **40**, 560 (1968).
- C. Duval : "Inorganic Thermogravimetric Analysis", p. 301, 302, 322, 336, 355 (1963), (Elsevier, Amsterdam).
- A. M. Bond, J. B. Willis : *Anal. Chem.*, **40**, 2087 (1968).
- S. K. Dhar, F. B. Basolo : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 37 (1963).
- A. Uehara, E. Kyuno, R. Tsuchiya : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **41**, 2393 (1968).
- K. C. Patil, E. A. Secco : *Can. J. Chem.*, **50**, 567 (1972).
- N. Tanaka, M. Kagawa, M. Kamada : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **41**, 2908 (1968).
- T. D. George, W. W. Wendlandt : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 395 (1963).
- D. H. Brown, R. T. Richardson : *ibid.*, **35**, 755 (1973).
- N. Tanaka, M. Nanjo : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **40**, 330 (1967).
- K. Nagase : *ibid.*, **45**, 2166 (1972).
- T. S. Rao, B. R. Gandhe : *J. Chromatogr.*, **88**, 407 (1974).
- W. W. Wendlandt, T. D. George, K. V. Krishnamurthy : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **21**, 69 (1961).
- R. Ripan, C. Varhelyi, J. Csorvasy : *Acad. Rep. Populare Romine, Filiala Studii Cercetari Chim.*, **12**, 191 (1961); *CA*, **58**, 2115.
- 福嶋浩人, 高田健夫, 中埜邦夫 : 日本分析化学会第21年会講演要旨集, p. B 187 (1972).
- 武者宗一郎, 下村 滋 : "原子吸光分析", p. 76 (1972), (共立出版).
- R. Stephens, R. G. Stevenson, Jr. : *Spectrochim. Acta*, **30B**, 61 (1975).
- V. Ramshesh, K. S. Venkateswaru, J. Shankar : *Indian J. Chem.*, **11**, 788 (1973); *CA*, **79**, 152462.
- M. M. Chamberlain, A. F. Greene, Jr. : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1471 (1963).
- M. Yanagisawa, H. Kihara, M. Suzuki, T. Takeuchi : *Talanta*, **17**, 888 (1970).
- C. Th. J. Alkemade : "Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry", Edited by J. A. Dean, T. C. Rains, p. 110 (1969), (Marcel Dekker, New York).
- D. P. Hubbard, H. H. Monks : *Anal. Chim. Acta*, **47**, 197 (1969).
- 土器屋由起子, 山本洋司, 戸田昭三, 不破敬一郎 : 第10回応用スペクトロメトリー東京討論会講演要旨集, p. 2 (1974).
- J. O. Rasmuson, V. A. Fassel, R. N. Kniseley : *Spectrochim. Acta*, **28B**, 365 (1973).

☆

Interference in atomic absorption analyses of first transition metal complexes using air-acetylene flame. Kitao FUJIWARA*, Hiroki HARAGUCHI**, Shozo TODA* and Keiichiro FUWA*** (*Department of Agricultural Chemistry, The University of Tokyo, 1-1-1, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo; **Department of Chemistry and Physics, The National Institute for Environment, Tateno, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaragi; ***Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)

Interference by ligands in the atomic absorptions of chromium, manganese, iron, cobalt and nickel was examined by nebulizing the aqueous solutions of the various complexes into the air-acetylene flame. The solution of these metals in diluted hydrochloric acid was taken as the standard. In the cases of amine and imine complexes, the atomic absorption of Fe, Co and Ni was not interfered except in the very lower part of the acetylene-lean flame. The atomic absorption of $[\text{Cr}(\text{dip})_3]^{3+}$ was enhanced in the acetylene-rich condition. On the other hand, the atomic absorption of the metals coordinated with oxalic acid or EDTA was strongly depressed in the lower temperature region of the acetylene-rich flame. The atomization of the cyanide complexes was also strongly depressed in the acetylene-rich region. The obtained result shows that the coordinating atom to the analyzed metals plays a dominant role in the interference by ligands. The

interferences by ligands are unobservable in the upper part of the acetylene-lean flame where the flame temperature is over 2250°C . The atomization process and mechanism of ligand interference in the flame were discussed in consideration of the result of thermal analysis.

(Received Sept. 18, 1975)

Keywords

Atomic absorption

Atomization process

First transition metal complexes

Interference

Thermal decomposition

超音波抽出法を用いた大気浮遊粉じん中のベンゾ(a)ピレンの簡易微量分析法

松下 秀鶴*, 嵐谷 奎一, 半田 隆**

(1975 年 10 月 20 日受理)

大気浮遊粉じん中に含まれるベンゾ(a)ピレン [BaP] を簡易かつ迅速に分析する方法について研究した。その結果、ハイボリューム・エアサンプラーによる大気浮遊粉じんの捕集→超音波抽出法による捕集粉じん中の多環芳香族炭化水素類の抽出→二層一次元薄層クロマトグラフィーによる BaP などの分離→BaP 抽出液の分光けい光光度法による同定、定量からなる方法を見いだした。

本法の信頼性を確かめるため、同一試料を本法と真空昇華→二層一次元薄層クロマトグラフィー→分光けい光光度法の手続きからなる分析法の 2 方法で分析した結果、両者はかなりよい一致を示した。本法は超音波抽出法を用いているため抽出操作が簡単で、一時に多試料を抽出しうるばかりでなく、分析に要する時間も短く、定量精度もよいため、大気浮遊粉じん中の BaP ルーチン分析に有効であると思われる。

1 緒 言

公害対策のためにはまず多数の汚染観測点から採取された試料を分析し、この分析データをもとにして汚染状況を適確には握する必要がある。大気浮遊粉じん中には十数種類の多環芳香族炭化水素系の発がん性物質が含まれている^{1)~3)}が、そのうち最もよく分析されているのは

ベンゾ(a)ピレン [BaP] である。これは、これまでに検出された発がん性物質のうち、BaP は最も発がん性の強いグループに属し、かつその含量も多いため大気中の代表的発がん性物質とみなされているためである。従って現在までに数多くの BaP 分析法^{4)~16)} が提出されてきたが、操作の簡易性や迅速性などの点で必ずしも十分とはいえない点が見受けられるように思われる。例えば、米国での国設大気汚染測定網から採取された大気浮遊粉じん中の BaP は、ソックスレー抽出→減圧濃縮→アルミ

* 労働省労働衛生研究所：神奈川県川崎市多摩区長尾 6-21-1

** 東京理科大学理学部：東京都新宿区神楽坂 1-3