

報 文

高周波炉を用いる加熱導入法による銀及び銅の
高周波プラズマトーチ発光分析法

中島 良三, 佐々木 昭三*

(1976 年 8 月 9 日受理)

グラファイト粉末でうすめた種々の銀及び銅塩を高周波炉で加熱気化させ、UHF プラズマトーチに導入し、発光させる方法について基礎実験を行った。炉内に存在する酸素は妨害となるので除去する必要があった。

硝酸銀及び塩化銅はそれぞれ 1100°C 及び 1800°C 以上で一定のピーク面積を示し、検討した銀塩及び銅塩のうち最も高い感度を示した。塩化物についての検量線はそれぞれ (0.7~100) ng (銀として), 及び (0.01~2) µg (銅として) の範囲で零点を通る直線を示した。繰り返し測定の変動係数は銀 0.1 µg, 銅 1.0 µg についてそれぞれ 14.6% (硝酸銀), 21.5% (塩化銅) であった。

試料の導入効率, エアロゾルの粒度などについても検討し, 又試料の導入種についても考察した。

1 緒 言

固体試料を高周波炉において加熱し原子化する原子吸光法は Talmi¹⁾²⁾ らによる報告がある。又, Langmyhr³⁾ らは, 更に高周波炉を改良し, ケイ酸塩, ボーキサイト及び硫化鉱中の微量成分の分析に応用している^{3)~5)}。この方法は試料を酸で分解するのみで, 分離操作を行わないで, ppm 又はそれ以下の量の不純物の分析に適用できるものであり, 高周波プラズマ発光分析法における試料の導入方法としても有望と考えられる。

花村⁶⁾らは, この方法を用いて水銀(I) 及び水銀(II) の塩化物が, その沸点の差により分別蒸留されることを利用し, それぞれが定量できることを示唆⁶⁾。又自動車排ガス中の鉛の定量⁷⁾を行っている。著者らは銀及び銅についてこの方法の基礎的検討を行ったので, その結果を報告する。

2 装置, 試料及び試薬

2.1 装 置

高周波プラズマ発光分析装置は日立製高周波プラズマスペクトルスカン 300 型を用いた。

高周波炉は成瀬科学製, 高周波出力 3 kW, 出力周波数 428 kc, 使用電力管: 東芝 7T45, 加熱管: 石英製外

径 34 mm, 内径 30 mm, 有効長 100 mm, 縦型, 最高温度: 2500°C を用いた。炉内温度は千野製, 光高温計 AH 700 型を用いて測定した。

トーチはプラズマガス, シースガスとも高純度アルゴンを用い, それぞれ流量 3.0 l/min, 3.5 l/min とし, アノード電流 300 mA, フィールド電流 370 mA において作動させ, 炉内へのキャリアーガスは高純度窒素 (50~300) ml/min を流し, プラズマガスと混合してトーチに導入した。

高周波炉を通じてトーチに導入する窒素は, 試料の取り替えに際し, トーチを消すことなく操作できるように三方活せんを用いて経路を切り替えることにより直接プラズマガスと混合し, トーチに導入できるようにした。

測定には, 入射スリット 30 µm, 出射スリット 50 µm, ホトマル: 浜松テレビ R106 (600V) を用いた。

るつぼは外径 10 mmφ, 高さ 10 mm に内径 6 mmφ, 深さ 8 mm の穴を有する黒鉛製のものを硝酸 (1:1) で水浴上で (2~3) 時間加温し洗浄, 乾燥して使用した。

2.2 試料及び試薬

硝酸銀試料はあらかじめミキサーミルで十分粉碎したグラファイト (日本カーボン, SP 2) の一定量に硝酸銀の標準溶液の一定量及び少量の硝酸を加え, グラファイトが十分浸せきされるまで蒸留水を加え, 混合した後真空乾燥した。その他の試料についてもこれに準じて, それぞれ銀, 0.1 µg/mg, 銅 1.0 µg/mg 及び 0.1 µg/mg を調製した。

試薬はすべて特級品を, 酸はすべて精密分析用又は特級品を使用した。

* 名古屋工業技術試験所: 愛知県名古屋市北区平手町 1

3 一般的操作

測定波長は銀 328.1nm, 銅 324.8nm を用いた. 測定に際しては銀及び銅の水溶液を導入し, トーチの横方向のスペクトル強度分布において最高強度を与える位置で以後の実験を行った.

高周波炉内に存在する酸素はその分子スペクトルに起因する妨害スペクトルを生ずるので窒素と完全に置換しなければならない. 又, グラファイトのつぼ周囲に充てんするグラファイト粉中の酸素も加熱時には大きな妨害スペクトルを与えるので, 使用するグラファイトに空るつぼを入れ, 窒素を通じながら 2000°C で 30 分間加熱処理した後, 引き続き使用することとした. 又, 試料の取り替えはできるだけ短時間で行うようにした. このようにすることにより, 実用上ほとんど差し支えない程度にブランク値を低下させることができた.

ピーク面積はチャート上に記録された図形のベースラインから上の部分を切り取り, ひょう量し, 別に求めた一定面積当たりのひょう量値と比較する方法によった.

4 実験及び結果

4.1 グラファイトの量及び試料の調製法の影響

銀のスペクトル図形を Fig. 1 に示す.

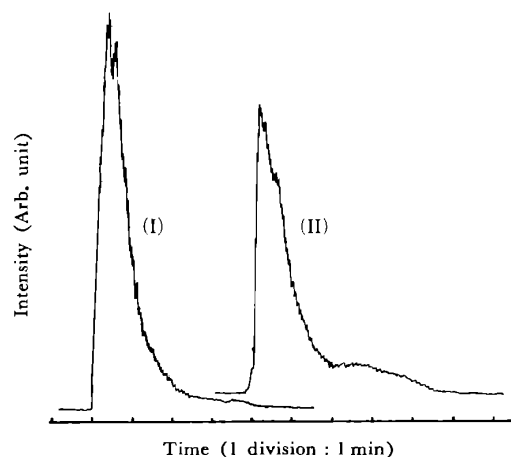


Fig. 1 The spectral profile for silver nitrate

(I) 0.107 μg silver, silver-doped graphite sample;
(II) 0.100 μg silver, pipetted out an aliquot of silver solution, and then dried at 110°C

(I) は 2.2 に従って調製した試料について, (II) はるつぼに 0.100 μg の硝酸銀溶液を取り, 110°C で乾燥した試料について実験した結果である. (II) の場合には主ピークの後に小さいショルダーが現れる. これは銀がグラファイト内部にまでしみ込んだために蒸発に時間

的遅れが生じたものであろう. ピーク面積はいずれの場合も誤差の範囲内で一致した. 又, Table 1 に希釈に用いたグラファイトの量の影響について示した. ピークの高さはグラファイトの量が多くなるほど, すなわち試料が希釈されるほど減少するが, すそが長くなり, ピーク面積としては Table 1 に示すように差はなかった.

Table 1 Effect of amount of graphite as a diluting material for silver nitrate on the spectral peak area

Sample	Graphite added (mg)	Mean value† of peak area
Diluted sample, containing 0.100 μg silver	0	101.8 $\pm$ 13.9
in 1.00 mg graphite : 1.00 μg	4.0	106.4 $\pm$ 15.7
Pipetted silver nitrate solution in a crucible, dried at 100°C : 0.100 μg as silver	0	106.1 $\pm$ 14.7

† The mean values were calculated with ten measurements.

4.2 窒素ガス流量の影響

窒素ガス流量とピーク面積との関係を Fig. 2 に示す. 硝酸銀については窒素ガス流量は 100 ml/min 以下では感度は高いが, わずかの流量変化によりピーク面積が大きく変わる傾向がある. 従って, 以後は窒素ガス流量のわずかな変化がピーク面積にそれほど大きく影響を及ぼさない量, 100 ml/min 又はそれ以上で実験を行った.

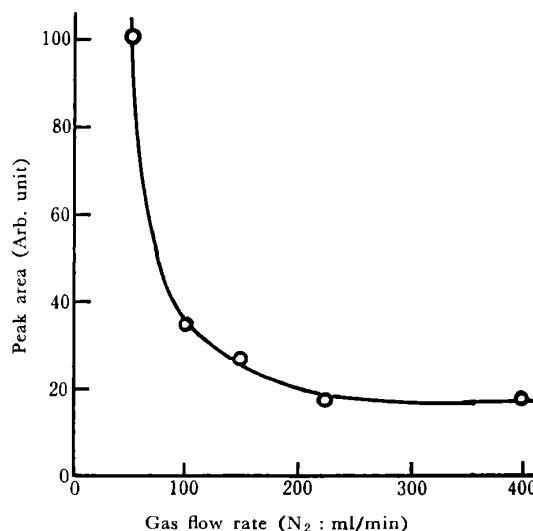


Fig. 2 Effect of gas flow rate

Sample : 0.1 μg silver as nitrate; Temperature : 1400°C

4.3 加熱温度

加熱温度とピーク面積との関係を銀塩について検討した結果を Fig. 3 に示す.

Fig. 3 より硝酸銀及び塩化銀はそれぞれ 1100°C 及び

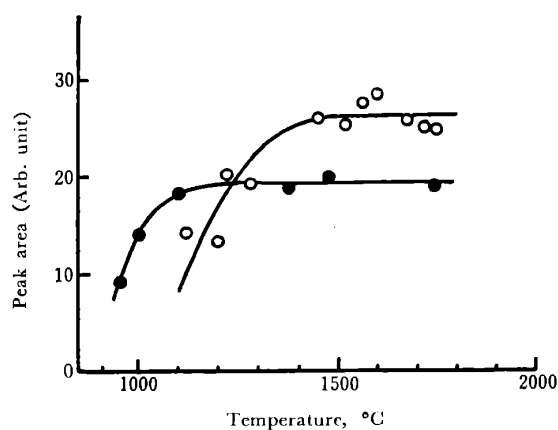


Fig. 3 Effect of temperature

—●— Silver nitrate; —○— Silver chloride (0.10 µg as silver)

1400°C 以上に加熱する必要があることが分かった。同様に求めて一定のピーク面積を得るのに必要な最低加熱温度、硝酸銀又は硝酸銅の場合を 100 としたピーク面積の比較値及び銀塩については銀として各 0.100 µg 当たりの 10 回の測定値、銅塩については銅として 1.00 µg 当たりの 5 回の測定値から求めた c. v. 値を Table 2 及び 3 に示す。

Table 2 Spectral intensities and minimal heating temperatures

Salts	Temperature (°C)	Peak area	c. v. (%)
AgNO ₃	1100	100	14.6
AgCl	1400	50	29.0
AgBr	"	45	19.6
AgI	"	"	23.0
Ag ₂ SO ₄	"	48	28.0

Table 3 Spectral intensities and minimal heating temperatures

Salts	Temperature (°C)	Peak area	c. v. (%)
Cu(NO ₃) ₂	1900	100	16.5
CuSO ₄	"	110	—
CuCl ₂	1800	140	21.5

4.4 検量線

本法により得られた検量線を Fig. 4 に示す。検量線は両対数目盛において 45° 傾斜を持つ直線となり、従って常数目盛りにおいて零点を通る直線関係にあることは明らかである。しかしながら塩化銀及び塩化銅の検量線にみられるように、それぞれ 5 ng 及び 90 ng において折点が現れる。このことは 3 に示した前処理において除去できなかった微量の酸素に起因する分子スペクトルのブランク値が重なるためと考えられる。

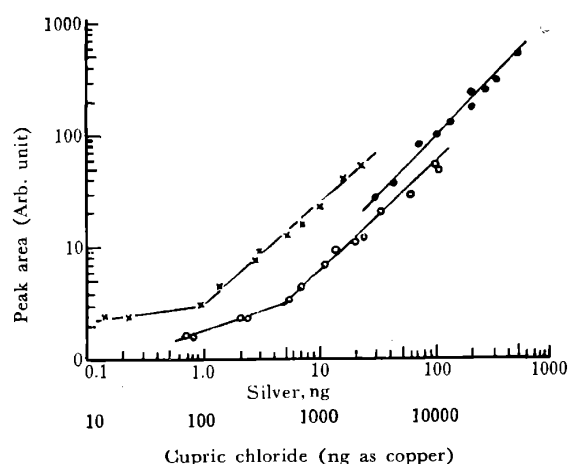


Fig. 4 Calibration curves

—●— Silver nitrate, —○— Silver chloride, —×— Cupric chloride; Temp.: Silver nitrate, silver chloride 1700°C, cupric chloride 2000°C

4 考 察

4.1 銀塩について

硝酸銀は 250°C で熱分解しはじめ、亜硝酸ガスと酸素を発生し、450°C 以上で銀、窒素及び酸素に分解する。従って、本実験条件では硝酸銀は銀としてトーチに導入される。硫酸銀は 750°C 付近から分解しはじめ、分解反応は、 $2\text{Ag}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{Ag} + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2$ であるといわれている。Aggett らはカーボンロッドアトマイザーを用いる原子吸光法において、硫酸銀を試料として用い 850°C において蒸発しはじめると報告している⁸⁾。

著者らの実験では、硝酸銀は 900°C 付近から初めてわずかなシグナルが認められた。又一方、硫酸銀の場合には更に高温 (1000°C) 付近から初めてシグナルが認められた。

ハロゲン化銀は数百度 (°C) 以上でわずかではあるが熱分解しはじめるといわれているが、グラファイトによっては還元されない。従って、トーチに導入される種は大部分がハロゲン化物であり、このことが Table 2 における硝酸銀とハロゲン化銀の感度差の原因と考えられる。一方、硫酸銀の場合には硝酸銀と比較して半分程度の感度しか示さない。このことは硫酸銀の分解温度、銀の蒸発しはじめる温度がほぼ同じであるため蒸発-凝縮過程において再結合するためと思われる。

試料の導入効率は硝酸銀、塩化銀ともほぼ 30% であった。又、生成したエアロゾルをミリポアフィルターで捕そくし、電子顕微鏡による観測を試みた。その結果、硝酸銀を試料とした場合には 0.1 µm のフィルターを用いても生成粒子をほとんど捕そくできないが、塩化銀の

場合には $0.4\mu\text{m}$ 及び $0.8\mu\text{m}$ のフィルターで捕そくすることができた. Fig. 5 に $0.4\mu\text{m}$ のフィルターで捕らえた塩化銀試料の電子顕微鏡写真を示す. 捕そく粒子の中に樹枝状の結晶がわずかではあるが認められる. これは金属銀によるものであり, 他は形ははっきりしていないがほとんど塩化銀と考えられる. 写真から推定されるエアロゾル粒子は $0.5\mu\text{m}$ 前後のものが最も多く, 又樹枝状のものは数 μm もの大きさに成長しているのがみられる. すなわち, 粒子の大きさは硝酸銀の場合に比べてかなり大きい. このように, 生成粒子の大きさの差もその感度にある程度関与していると思われる.

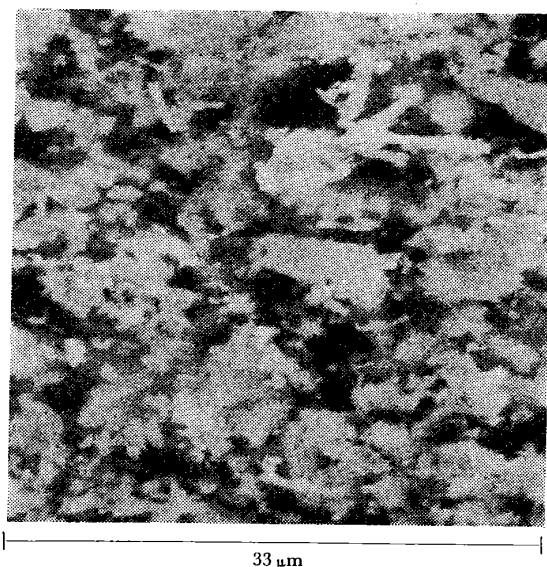


Fig. 5 The electron microscopic photograph of produced particles for silver chloride sample

Millipore filter: Pore size $0.4\mu\text{m}$

4.2 銅塩について

銅の蒸発については, Fuller はフレイムレス原子吸光法による一連の研究^{9)~11)}において, HGA で 1700°C においてほぼ 100% 近く蒸発すると報告している. 従って, Table 3 に示した温度では完全に蒸発することを示すものと考えられる. しかしながら, 検出感度は銀の 1/10 以下であった. 一方, 試料の導入効率は (50~60)% であった.

銅(II) 硝酸塩及び硫酸塩はグラファイトアトマイザー中で加熱すると酸化銅(II)→酸化銅(I)に還元される. 塩化物, 塩化銅(II)は塩化銅(I)に還元されると考えられる. 塩化銅(I)の b. p. は $(1360\sim1370)^\circ\text{C}$ であり, 酸化銅(I)は $(1200\sim1300)^\circ\text{C}$ で融解するにすぎない. 従って, 塩化銅の場合はより低温で蒸発することは妥当

であろう.

Fuller は銅の硝酸塩を HGA 中で加熱した場合, 生じた酸化物 (Cu_2O) の蒸発を, (I) 還元, (II) 生じた銅の蒸発の二過程に分け, タンタルをライニングしたアトマイザーの場合のスペクトルプロファイルと比較し考察した¹²⁾. すなわち, いずれの場合もピーク面積は同じであるが, 蒸発の律速過程となる (I) が, タンタルのほうがより速やかであり, 炭素のほうが遅いためスペクトルピークはタンタルの場合により高く, 炭素の場合はより低く, 従って, より長くすそを引く形となると説明している.

著者らの実験においてタンタルるつぼ及びグラファイトるつぼを用いた場合の感度を比較した結果を Table 4 に示した.

Table 4 Comparison of sensitivities for copper

No.	Species	Crucible	Peak area (Arb. unit)
1	Cupric chloride	Ta	89.1
2	" nitrate	"	77.3
3	"	Graphite	7.2

結果は Fuller の結果と異なり, 硝酸銅及び酸化銅ともタンタルるつぼを用いることによりピーク面積, ピークの高さ, とともに 10 倍程度となった. これに対しグラファイトるつぼを用いた場合のスペクトルは相対的にすそを長く引く形を示す. このことは, Fuller の述べているように, タンタルるつぼによる酸化銅の還元速度がグラファイトるつぼのそれに比べてより速やかであり, 又一方, グラファイトるつぼを用いた場合には酸化銅の還元速度が小さいため, 恐らく生成エアロゾルは多くは未還元酸化銅のまま導入されるためと思われる.

本研究を行うに当たり, 有益な御助言並びに御示唆をいただいた, 名古屋大学工学部教授石井大道博士に感謝致します. 又, 電子顕微鏡写真を撮っていただいた当所第5部松野外男技官に感謝致します.

(1975 年 10 月, 日本分析化学会)
(第 24 年会において一部発表)

文 献

- 1) G. H. Morrison, Y. Talmi : *Anal. Chem.*, **42**, 809 (1970).
- 2) Y. Talmi, G. H. Morrison : *ibid.*, **44**, 1455 (1972).
- 3) F. J. Langmyhr, S. Rasmussen : *Anal. Chim. Acta*, **72**, 79 (1974).
- 4) F. J. Langmyhr, Y. Thomassen, A. Massumi : *ibid.*, **67**, 460 (1973).
- 5) F. J. Langmyhr, T. R. Stubergh, Y. Thomassen,

- T. E. Hanssen, J. Dolezal: *ibid.*, **71**, 35 (1974).
 6) 花村茂樹, 森川 隆: 第 35 回分析化学討論会予稿集, p. B 56 (1974).
 7) 花村茂樹, 森川 隆: 第 36 回分析化学討論会予稿集, p. B 73 (1975).
 8) J. Aggett, A. J. Sprott: *Anal. Chim. Acta*, **72**, 49 (1974).
 9) C. W. Fuller: *ibid.*, **62**, 442 (1972).
 10) C. W. Fuller: *Analyst*, **99**, 739 (1974).
 11) C. W. Fuller: *ibid.*, **100**, 229 (1975).

☆

UHF-plasma torch emission spectrometry for silver and copper by vaporization introduction of solid samples with a high-frequency induction furnace. Ryoza NAKASHIMA and Shozo SASAKI (Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1, Hirate-machi, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi)

On the introduction of sample aerosol into the UHF-plasma torch, heating in a high-frequency induction furnace was utilized for silver and copper salts doped in a graphite powder (Nippon Carbon Co. SP-2). High purity nitrogen gas was supplied into the furnace at a rate of 100 ml/min, and produced aerosol was premixed with 3.0 l/min argon gas, then introduced into the torch. The sample was heated in a graphite crucible. The measurements were made at 328.1 nm for silver and 324.8 nm for copper.

Constant peak areas were obtained at $>1100^{\circ}\text{C}$ for silver nitrate, $>1300^{\circ}\text{C}$ for silver chloride, bromide,

iodide, and sulfate, respectively. For copper salts, similar results were obtained at $>1900^{\circ}\text{C}$ for nitrate, and $>1800^{\circ}\text{C}$ for cupric chloride. Peak area for silver nitrate was the highest among various kinds of silver salts examined. On the contrary, in copper salts, the peak area of chloride was higher than that of nitrate. Those signals of silver chloride in the range of (0.7~100) ng and of cupric chloride in the range of (10~2000) ng copper were calibrated. The linear relations were obtained above 5 ng silver and 100 ng copper, with a slope of 45° on the log-log plots. Below 5 ng silver and 100 ng copper, another linear relation with a slope less than 45° was obtained, which was considered to be responsible for the trace oxygen remaining in the system. The detection limits of silver chloride and cupric chloride were 0.5 ng as silver and 10 ng as copper, respectively. The coefficients of variation for several measurements were in the range of (15~30)% for (0.1~0.2) μg of silver and (1.0~2.0) μg of copper.

The efficiencies of introducing silver or copper salts were examined and the introduced species in the torch were discussed with reference to the peak areas.

(Received Aug. 9, 1976)

Keywords

Introduction by HF induction furnace

Silver and copper

UHF-plasma emission

1,3-ジフェニルグアニジン共存下で 2-(2-チアゾリルアゾ)-5-ジメチル アミノフェノールを用いるチタンの溶媒抽出-吸光光度定量

鶴見 近夫*, 古谷 圭一**

(1976 年 6 月 8 日受理)

1,3-ジフェニルグアニジン (DPG) 共存下で 2-(2-チアゾリルアゾ)-5-ジメチルアミノフェノール (TAM) によるチタンの抽出吸光光度定量に関する基礎的条件を検討した。チタンと TAM は水溶液中の pH (4.2~5.2) の範囲で赤紫色の錯体を生成し、有機相 (ベンジルアルコール) に抽出された錯体は極めて安定である。この錯体の極大吸収波長は 583 nm 付近にあり、チタン 1.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ までは吸光度との間に直線関係が認められた。モル吸光係数は $3.59 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、吸光度 0.001 に対する感度は $1.33 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{cm}^2$ である。

抽出錯体の組成は連続変化法及びモル比法により、チタン:TAM=1:2 と推定される。

共存イオンの影響は数種のマスキング剤を用いることにより少なくなるが、タンタル、ジルコニウム、鉄(II)、コバルト、クエン酸及びシュウ酸塩は微量でも定量に妨害を与える。

* 芝浦工業大学工業化学科: 東京都港区芝浦 3-9-14

** 東京理科大学理学部応用化学科: 東京都新宿区神楽坂 1-3