

100)mesh} in the hydrogen form. The effluent was evaporated to remove nitric acid and the residue was dissolved in 25 ml of 3.5 mol/l hydrochloric acid. The solution containing less than 1  $\mu\text{g}$  of selenium was put into a reaction vessel, a pellet of zinc was added and the solution was covered tightly with the plunger. When the pressure guage reached 0.5 kg/cm<sup>2</sup>, hydrogen selenide evolved was carried away into the cell with nitrogen carrier. Selenium ranging from 0.1 to 5  $\mu\text{g}$  was determined in this way with a error of 3 %. Without the separation by ion exchange, copper, and

chromium much interfered with the determination. (Received Jan. 30, 1978)

### Keywords

Ambient particulate  
Atomic absorption spectrometry  
Ion exchange separation  
Selenium (IV)

## 低温灰化法における元素の損失

今井 佐金吾\*

(1977年12月7日受理)

有機物試料を低温灰化する際に、これに含まれる元素群の揮発損失について放射化分析法により検討した。

メンブラン・フィルター又は天然セルロースろ紙上に 25 種の元素を各々 100  $\mu\text{g}$  ずつ個別に添加し、更に灰分増量剤及び共存物質として硝酸マグネシウム又は塩化鉄(III)を 2mg 添加した試料、更に高揮発性の塩化アンモニウム、又は低揮発性の塩化カドミムを 0.1 mmol 程度共存させた試料を調製した。これらの試料はすべて 2 試料 1 組として調製し、その一つを低温灰化し、もう一方は対照用試料として、それぞれ中性子放射化分析した。

その結果、硝酸マグネシウムを灰分増量剤とした場合にヒ素(III)、セレン(IV)、セレン(VI)が 74% から 89% の間の回収率を示し、又、塩化鉄(III)を灰分増量剤とした場合、又は、これに塩化カリウムを共存させた場合、ヒ素(III)、ヒ素(V)、カルシウム、セレン(IV)、セレン(VI)が 55% から 94% であった。この他の元素群については 95% 以上の回収率が得られた。塩化鉄(III)に塩化アンモニウムが共存する場合は、一般に回収率が若干低下する傾向が認められた。炭素微粉末を主成分とし、比較的多量の鉄を含む大気浮遊じんを想定して、これに類似の系として塩化鉄(III)に黒鉛粉末を共存させた試料では塩化鉄(III)のみの場合と、その回収率に有意な差は認められなかった。

### 1 緒 言

近年、動物組織、植物組織などの生体試料<sup>1)2)</sup>、食品試料<sup>3)4)</sup>、そして大気浮遊粒子状物質などの環境試料<sup>5)</sup>、その他の元素分析の前処理法として、低温灰化法がしばしば用いられている。低温灰化法の原理、反応機構、燃焼速度、灰化温度などの物理的諸条件については、既に多くの検討がなされている<sup>6)~9)</sup>。しかし、その際の元素損失についての報告は比較的少ない<sup>1)5)10)</sup>。

本研究では、ろ紙上で灰分増量剤としての硝酸マグネ

シウム、及び塩化鉄(III)の存在下で、25 種の元素について放射化分析法による検討実験を行った。更に塩化鉄(III)を増量剤とする場合に塩化カリウム、又は塩化アンモニウムなどの無機塩、そして炭素微粉末を主成分とし、鉄を比較的多量含む大気浮遊じんに類似の系として、黒鉛粉末を、それぞれ共存させた場合の回収率も併せて得られたので報告する。

### 2 実 験

#### 2.1 装 置

中性子照射施設：京都大学原子炉実験所，KUR (5 MW)，圧気輸送管 Pn-3 (中性子束  $2.3 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2}$ )

\* 神戸市環境保健研究所：兵庫県神戸市生田区加納町 1-5

s-1) を用いて照射した。

放射能計測装置：30 cc, ゲルマニウム(リチウム) 検出器付属 1024 CH, 波高分析器 (Nuclear Data, ND-2201)

データ処理装置：京都大学原子炉実験所電子計算機室 OKI-TAC

低温灰化装置：Trapelo PDS-504

## 2.2 試薬

25 種の元素について損失量を求めるべき化合物, 共存塩類としての塩化カリウムと塩化アンモニウム, そして灰分増量剤としての硝酸マグネシウム及び塩化鉄(III) は, すべて市販の特級試薬を用いた。その化学形は Table 1 に示した。又, 標準試料溶液の調製に使用した硝酸, 塩酸, 硫酸は市販の精密分析用特級試薬であり, そして水は再蒸留水を用いた。

ろ紙上にマウントする黒鉛粉末には分光分析用高純度黒鉛粉末 (日立化成製, HSG-P1) を使用した。

Table 1 Used materials for neutron irradiation

Elements	Materials	Dissolving
Ag	CH <sub>3</sub> COOAg	in water
Al	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	in water
As(III)	NaAsO <sub>3</sub>	in water
As(V)	KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	in water
Br	NH <sub>4</sub> Br	in water
Cd	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	in water
Co	Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	in water
Cr	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	in water
Cu	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	in water
Fe	FeCl <sub>3</sub>	in 0.1 N HCl
Mg	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	in water
Hg	HgCl <sub>2</sub> , HgS	in water
I	KI	in water
In	In <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	in water
K	CH <sub>3</sub> COOK	in water
	KCl	in water
La	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	in 0.1 N HNO <sub>3</sub>
Mn	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	in water
Mo	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	in water
Na	CH <sub>3</sub> COONa	in water
Ni	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ni	in water
Sb	SbCl <sub>3</sub>	in 3 N HCl
Sc	Sc(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	in water
Se(IV)	K <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	in water
Se(VI)	K <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	in 2 N HNO <sub>3</sub>
Ti	TiOSO <sub>4</sub>	in 1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
V	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	in water
W	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	in water
Zn	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	in water
	NH <sub>4</sub> Cl	in water

All reagents were available from Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

## 2.3 試料溶液

それぞれの元素濃度として 100 µg/100 µl のものを調製し, それらの 100 µl を灰化試料に用いた。又, 灰化終了後, 灰分を石英ボートから照射用ポリエチレン袋へ移

す際の重量差を補正するためにスカンジウムを内標準に用いたが, そのスカンジウムは 100 µg/100 µl のものを調製し, 使用の都度 20 倍希釈して, その 100 µl を用いた。

塩化カリウム及び塩化アンモニウムは各 1 M 溶液を調製し, 硝酸マグネシウム及び塩化鉄(III) は各元素濃度として 1.0 mg/100 µl に調製し, それらの溶液 200 µl を実験に用いた。

## 2.4 試料添加用ろ紙

天然セルロースろ紙には東洋ろ紙 No. 5C (厚み 0.22 mm, 55 mmφ) を, そしてメンブラン・フィルターには Gelman U. S. A. GA-4 (厚み 0.15 mm, 47 mmφ) を用いた。なお, Gelman GA-4 は酢酸セルロース系のメンブラン・フィルターで, 比較的ナトリウム含有量が多く, これよりも, その含有量の少ない硝酸セルロース系及び硝酸セルロースと酢酸セルロースとの混合エステル系のメンブラン・フィルターが市販されている。しかし, 後二者は低温灰化の初期に爆発的に燃焼し飛散する傾向がある。それに比べて前者は灰化が穏やかに進行するので本研究では Gelman GA-4 を採用した。

一般に, 放射化分析法ではナトリウムの存在が顕著な妨害を示すことが多い。そこで, 本研究で用いた天然セルロースろ紙, 及びメンブラン・フィルターそれぞれ市販品 1 枚に含まれるナトリウムを, あらかじめ放射化分析したところ, 3.2 µg 及び 35 µg であり, 特に後者については, その除去処理の必要が認められた。従って, 以下の方法で洗浄処理を行った。

まず 2 M 硝酸に 6 時間浸せきした後, 純水で良く洗浄した。続いて 10% 酢酸に 6 時間浸せきした。そして最後にガラス・フィルター上で吸引しつつ純水で十分に洗浄し, デシケーター中で乾燥した。

このように洗浄処理したろ紙についてナトリウムを放射化分析したところ, 天然セルロースろ紙では 2.5 µg, そして Gelman GA-4 では 4 µg であり, 特に後者については著しい洗浄効果が認められた。

次いで, 別にメンブラン・フィルター上に黒鉛粉末をマウントしたものを準備した。すなわち, 洗浄済みメンブラン・フィルターをガラス・フィルター上に装着し, 10% 酢酸中に黒鉛粉末の 1.0 mg を懸濁させたものを流し込み, 吸引済過した。そして水洗後デシケーター中で乾燥した。

## 2.5 測定操作

それぞれのろ紙を各 2 枚重ね, その上に灰分増量剤と

しての硝酸マグネシウム又は塩化鉄(III)の各溶液200 $\mu$ l (マグネシウム及び鉄として2.0mg)を滴下し、無じんボックス中で赤外線ランプを用いて乾燥した。次にスカンジウム溶液100 $\mu$ l (元素量として5 $\mu$ g)を添加した。そして最後に、各元素の試料溶液100 $\mu$ l (各元素量として100 $\mu$ g)滴下し、同様に乾燥して灰化用試料とした。ただし、ヒ素及び水銀試料は無じんボックス中で風乾した。次に、これらの試料に、更に塩化カリウム、又は塩化アンモニウムを、それぞれの1M溶液から100 $\mu$ l (0.1mmol)ずつ添加した一連の試料を調製した。以上のようにして調製した試料は、すべて2試料1組として作成し、その一つは低温灰化後放射化分析する試料とし、そして他方は直接放射化分析用試料とした。

灰化用試料は石英ボート中で1チャンパー当たり、高周波出力100W、酸素流量40ml/min、内圧1Torrの条件下で天然セルロースろ紙系試料では4時間、メンブラン・フィルター系試料では2時間、それぞれ低温灰化した。

灰化終了後、灰分はテフロン棒を用いていったん薬包紙に移し、続いて3cm平方のポリエチレン袋(あらかじめ、2M硝酸-純水-エタノールの順で洗浄処理したもの)に個別に封入した。非灰化試料も同じポリエチレン袋に封入して、それらを照射試料とした。照射試料はポリエチレン製照射容器に納めて溶封し、圧気輸送管方式で原子炉に送り込み、1分間、10分間、又は60分間中性子照射した。照射終了後、それぞれの生成核種の半減期に基づき、適当な冷却時間を置いてゲルマニウム(リチウム)半導体検出器付属マルチ・チャンネル波高分析器を用い、(0.1~2)MeVのエネルギー範囲で(100~400)秒間測定した。各元素についての照射時間、測定核種、半減期、そして定量分析に用いた $\gamma$ 線のピークエネルギーはTable 2に示した。

得られた測定値は電子計算機処理により $\gamma$ 線スペクトロメトリーを行った。そして灰化物を石英ボートからポリエチレン袋に封入する間に生ずる重量損失をスカンジウムの計数値から補正した後、灰化しない標準試料の放射化分析による計数値を100として各元素の回収率を算定した。

### 3 結 果

#### 3.1 灰化時間

先に調製した天然セルロースろ紙及びメンブラン・フィルター各2枚を用いた灰化試料について低温灰化時間に対する灰化率を求めた。すなわち、それぞれ7個の同一試料を準備し、20分間から5時間までに7段階の灰

Table 2 Nuclear data for activation analysis

Element	Irradiation time (min)	Nuclide	Half-life	$\gamma$ -Ray photopeak (keV)
Ag	60	Ag-110m	253 d	657.8
Al	1	Al-28	2.3 min	1778.9
As	60	As-76	26.3 h	559.2
Br	60	Br-82	35.6 h	554.3
Cd	60	In-115m	4.5 h	336.6
Co	60	Co-60	5.2 y	320.0
Cr	60	Cr-51	27.8 d	1173.6
Cu	5	Cu-66	5.1 min	1039.0
Fe	60	Fe-59	45.1 d	1098.6
Mg	10	Mg-27	9.5 min	844.0
Hg	60	Hg-203	46.9 d	279.1
I	10	I-128	25.0 min	442.7
In	60	In-116m	54.0 min	417.0
K	60	K-42	12.5 h	1524.7
La	60	La-140	40.2 h	486.8
Mn	60	Mn-56	2.6 h	846.9
Mo	5	Mo-101	14.6 min	590.8
Na	10	Na-24	15.0 h	1368.4
Ni	60	Ni-65	2.6 h	366.5
Sb	60	Sb-122	2.7 d	564.0
Sc	60	Sc-75	120 d	136.0
Sc	60	Sc-46	83.9 d	889.4
Ti	10	Ti-51	5.8 min	320.0
V	1	V-52	3.8 min	1434.4
W	60	W-187	24.0 h	479.3
Zn	60	Zn-69m	13.8 h	438.7

化時間を取り、順次取り出し、精ひょうして減量を求めた。なお有効灰化時間は高周波電源を入れて5分後からとした。又、試料は燃焼表面積ができるだけ大きくなるように石英ボート中に置き、1チャンパーに1試料ずつそう入した。灰化率は有効灰化時間を5時間としたときの減量を100%として、試料の各灰化時間における減量をパーセントで表した。この結果をFig. 1に示した。

Fig. 1から、100%灰化を得るためメンブラン・フィルターを基材とする試料では2時間、天然セルロースを基材とする試料では4時間の、灰化時間を採用した。

#### 3.2 回収率

22種の元素群について、それぞれ灰化試料と非灰化標準試料との組み合わせで(2~4)回の繰り返し実験の結果、得られた回収率の平均値及びそれぞれの標準偏差を併せてTable 3に示した。なお各試料の放射能測定時における計測値の統計誤差は0.4%から1.5%の間であり、回収率の標準偏差に比べて比較的小きな値であった。

Table 3から明らかなように、天然セルロースろ紙を基材とし硝酸マグネシウムを灰分増量剤とした場合に、ヒ素(III)、セレン(IV)、セレン(VI)が74%から89%の間の回収率を示した。一般に硝酸マグネシウム

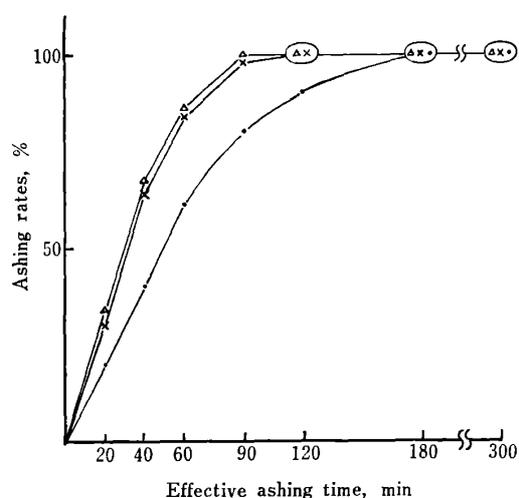


Fig. 1 Ashing rates for filter materials in low temperature oxygen plasma

● Cellulose filter (55 mm $\phi$ , 2 sheets);  $\Delta$  Membrane filter (47 mm $\phi$ , 2 sheets);  $\times$  Membrane filter mounted with graphite; Graphite: 1 mg, 47 mm $\phi$ , 2 sheets

は、電気炉による比較的高温での乾式灰化の際に試料中に添加されると、ヒ素、アンチモンなどの一部の元素の揮散を抑制することが従来から知られている。特にヒ素はピロヒ酸マグネシウムとなり揮散しにくくなる<sup>11)</sup>。本法の場合、その効果はヒ素(III)、ヒ素(V)、セレン(VI)について認められた。

メンブラン・フィルターを基材とし塩化鉄(III)を灰分増量剤とした場合は、ヒ素(III)、ヒ素(V)、カドミウム、セレン(IV)、セレン(VI)が55%から94%の間の値となり揮散が認められた。この他の元素群については95%以上の回収率が得られた。

続いて、蒸気圧の低い無機塩や高い無機塩が共存する場合、それらの塩類が元素の回収率に及ぼす影響を調べた。すなわち、メンブラン・フィルターを基材とし、塩化鉄(III)を増量剤として、これに比較的低蒸気圧の低い塩化カリウム、又は蒸気圧の高い塩化アンモニウムを共存させ、11種の元素群について、その回収率を求めた。その結果、塩化カリウムの場合ヒ素(V)が75%であり、一方、塩化アンモニウムの場合、ヒ素(V)、カドミウム、クロム、鉄、アンチモンの5元素が68%から94%の間の回収率を示し、揮散が認められた。

次に、炭素微粉末を主成分とし、比較的多量の鉄を含む大気浮遊じんを想定し、これに類似の系で実験した。すなわち、メンブラン・フィルターを基材とし、塩化鉄(III)を増量剤として、これに黒鉛粉末を共存させて22種の元素群について検討した。その結果、塩化

鉄(III)のみの場合と、その回収率に有意の差は認められなかった。なお、水銀、臭素、及びヨウ素は上記のいずれの条件下でも20%以下の低い回収率を示した。しかし、これらの元素は中性子照射時の放射線効果により若干の損失があると思われるので、低温灰化時の損失としての回収率は求められなかった。

Table 3 Percentage of recovery for elements in low temperature plasma ashing (%)

Elements	Filter material and coexistent material				
	Cellulose Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Membrane FeCl <sub>3</sub>	Membrane FeCl <sub>3</sub> + Graphite	Membrane FeCl <sub>3</sub> + KCl	Membrane FeCl <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> Cl
Ag	99±2	98±2	98±2	98±3	99±2
Al	101±3	102±3	102±3		
As(III)	89±4	55±2	64±4		
As(V)	102±3	75±4	79±2	75±4	68±4
Cd	95±2	94±3	97±3	95±3	83±2
Co	101±5	100±5	100±4		
Cr	99±4	99±4	101±5	102±4	94±5
Cu	99±3	102±5	97±2		
Fe	100±6	98±5	98±4	95±5	92±5
Mg	99±5	99±5	99±5		
In	98±6	100±8	98±6		
K	99±3	102±3	102±3		
La	98±2	101±2	102±2	100±3	99±2
Mn	102±4	98±3	98±3	99±3	100±3
Mo	99±8	97±6	97±5	97±6	98±7
Na	96±3	98±3	99±3		
Ni	99±3	100±3	97±2		
Sb	100±5	101±5	97±3	100±5	93±2
Se(IV)	74±2	71±2	75±3		
Se(VI)	78±2	68±2	70±2		
Ti	97±6	101±6	98±6		
V	98±2	96±2	96±2	102±3	98±3
W	103±5	101±5	101±5		
Zn	98±3	102±7	101±5	103±5	95±3

#### 4 考 察

低温灰化時の元素の揮発損失に関与する要素は、主成分としての有機物の種類、試料中の元素の化学形、比較的多量の共存物質の有無とその種類、そして一連の灰化条件である。本研究では紙を主体としてこれに諸種元素及び灰分増量剤としての硝酸マグネシウム、塩化鉄(III)、そして共存物質としての塩化カリウム、塩化アンモニウム、黒鉛粉末を一定の条件下で共存させて調製した試料に限定して検討した。従って、本結果が、様々な種類の試料に対して、それらの回収率を厳密に代表するものではない。理想的には灰化しようとする試料の種類ごとに、その都度回収率を求めるのが望ましい。しかし、一般に、いかなる条件下でも揮散する水銀、臭素、そしてヨウ素を除けば、その挙動に注意を要するのは3

価ヒ素, 5価ヒ素, カドミウム, 4価セレン, そして6価セレンであろう。

黄ら<sup>1)</sup>は元素量として 1.01  $\mu\text{g}$  から 20.6  $\mu\text{g}$  の元素を, それぞれの標準溶液から天然セルロースろ紙上に滴下し, これを円筒型の灰化容器で灰化した後, 中性子照射し, 濃塩酸で洗い出して放射能測定する方法で 18 種の元素群について回収率を報告した。これによるとヒ素, セレンについても定量的回収率が得られており本報と異なるが, これは用いた化学形の相違によると思われる。この外の結果と本報のメンブラン・フィルター基材, 塩化鉄(III) 灰分増量剤の場合及び, これに黒鉛粉末を共存させた場合の結果とは矛盾するものではない。

終わりに, 本研究を行うに当たり, 終始御指導を賜りました京都大学原子炉実験所, 小山陸夫助教授, 並びに松下録治研究員に深謝致します。

又御助言, 御指導を賜りました甲南大学理学部, 日下 譲教授, そして神戸市環境保健研究所, 浜口 彰部長, 伊東清志副部長に深謝致します。

#### 文 献

- 1) 黄金旺, 樋口英雄, 浜口 博: 本誌, **22**, 1586 (1973).
- 2) 大森佐与子, 三浦武夫, 日下 譲, 辻 治雄, 佐川直史, 古谷史郎, 玉利裕三: *Radioisotopes*, **24**, 396 (1975).
- 3) 山 登: 本誌, **20**, 515 (1971).
- 4) 田中衛男, 石原利克, 森山繁隆: 食衛誌, **17**, 474 (1976).
- 5) 今井佐金吾, 伊東清志, 浜口 彰, 日下 譲, 薬科宗博: 本誌, **22**, 551 (1973).
- 6) G. E. Gleit: *Anal. Chem.*, **37**, 314 (1965).
- 7) 穂積啓一郎: 化学の領域, **25**, 713 (1971).
- 8) 穂積啓一郎, 松本 守: 本誌, **21**, 206 (1972).
- 9) 穂積啓一郎, 北村桂介, 藤田智美, 水野謙吾: 同上, **24**, 410 (1975).
- 10) 及川紀久雄, 大八木義彦: 同上, **25**, 630 (1976).
- 11) 日本薬学会編: “衛生試験法注解”, 278 (1973).

☆

**Loss of the elements in low temperature plasma ashing.** Sakingo IMAI (Public Health Research Institute of Kobe city, 1-5, Kano-cho, Ikuta-ku, Kobe-shi, Hyogo)

Recently, the low temperature plasma ashing method has been employed as a decomposition method of organic materials for elementary analysis. The method is applied for biological, food, and environmental samples such as airborne particulates which are collected on membrane filter. In this paper, the recovery for 25 elements in low temperature plasma ashing method was investigated by activation analysis. The samples used in this experiments were prepared as follows. 100  $\mu\text{l}$  of 1000 ppm standard solution for each element was dropped on membrane filter or cellulose filter. Two mg of Mg or Fe as coexisting material was added thereto subsequently. In addition, samples were also prepared by adding 100  $\mu\text{l}$  of 1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  or 1M  $\text{KCl}$  solution to the above samples. Then, all samples were dried with an infra-red lamp in a dust-free box. A pair of the same sample was prepared. One of them was ashed and the other one was used, without ashing, for reference in activation analysis. The neutron irradiation was made for 1 min, 10 min or 1 h using the pneumatic tube system in Research Reactor Institute Kyoto University at a thermal neutron flux of  $2.3 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Radioactivity measurements were made with a 30  $\text{cm}^3$  coaxial  $\text{Ge(Li)}$  detector coupled to a ND-1024 channel pulse-height analyzer. The recoveries of As(III), As(V), Cd, Se(IV) and Se(VI), were found to be 55% to 94% in the presence of  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  or  $\text{FeCl}_3$ , whereas those of the other elements except for Hg, Br, and I, were found to be more than 95% under the same conditions. In the case of coexistence of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , the loss of As(V), Cd, Cr, Fe, and Sb was slightly increased.

(Received Dec. 7, 1977)

#### Keywords

Activation analysis

Low temperature plasma ashing

Recovery