

metal), which were then floated. The cadmium recovery was greater than 97%.

(Received Aug. 2, 1979)

Keywords

Cadmium

Coprecipitation

Flotation

Hydroxide precipitates

銅の原子吸光分析における吸光度に 及ぼす試料吸込速度の影響

岩佐 靄子[®], 中川 清, 米本 理*

(1979 年 4 月 25 日受理)

1 はじめに

原子吸光分析における試料溶液の粘度の影響については文献中にしばしば指摘されているが、その程度や物理的内容などについての研究は少ない¹⁾²⁾。著者らは共存成分の多い生体試料の分析を行う過程で、粘度変化による影響を補正するため、分析チャート上の面積強度を測定する方法を試みた。この方法は、常に一定容量の試料を吸い込ませ、得られる波形の面積を求めるものである。この補正法では試料粘度が増大するにつれて分析値が過大となる傾向があり、化学的干渉の有無などについて明らかにする必要があった。そこで代表的な例として銅を分析対象金属とし、硫酸あるいは塩化マグネシウムを共存させた場合の共存成分の影響について実験を行った。その結果、これら共存成分は溶液の粘度、従って試料の吸込速度を変えることによってのみ吸光度に影響を与え、化学的干渉は小さいことが分かった。又、面積強度を測定する方法が正しい結果を与えない理由についても明らかにした。

2 実 験

2.1 試薬及び試料溶液

銅は標準銅試薬 (JIS K 8005, 関東化学製) 200 mg を濃硝酸 4 ml に溶かし、蒸留水で 200 ml として貯蔵溶

* 東京女子医科大学無機化学教室：東京都新宿区市谷河田町 10

液とした。その他の試薬は特級試薬を用いた。水はすべて脱イオン水を蒸留して使用した。

測定溶液は 0~20 % 硫酸溶液あるいは 0~12 % 塩化マグネシウム溶液で銅の貯蔵溶液を希釈して銅濃度を 1 ppm としたものである。

2.2 装置及び測定条件

原子吸光装置は日本ジャーレル・アッシュ社製 AA-845 型、バーナーは長さ 10 cm のスリットバーナーを用いた。銅の測定波長は 324.8 nm, ランプ電流は 8 mA とした。フレームは空気-アセチレンを用い、アセチレン圧 0.4 kg/cm², 流量 1.5 l/min, 空気圧 1.5 kg/cm², 流量 7.5 l/min として実験はすべて着火状態で行った。キャピラリーはテフロン製、内径 0.7 mm で長さは 12 cm, 24 cm 及び 36 cm のものを用い、試料液面の高さをノズルの高さから -10 cm, -5 cm, 0 cm, 5 cm, 10 cm と目的に応じて変化させた。吸光度は、分子吸収を同時補正する Net Mode (重水素ランプを光源とする一光路法) で測定した。

2.3 粘度及び吸込速度の測定

試料溶液の比粘度 (以下粘度という) はオストワルド粘度計により測定した。

単位時間内にネブライザーに吸い込まれる試料量 (これを吸込速度とする) は、次の方法によって測定した。試料溶液を入れた容器をあらかじめひょう量しておき、これから試料を一定時間 (通常 10 分) 吸い込ませて噴霧した後、再び容器をひょう量してその重量差を求め、別に測定した溶液の比重値から単位時間当たりの吸込量, v ml/min を求めた。

なお、一定流量で試料を送り込むためには古江科学製ローラーポンプを用い、簡単な沓波器を付け脈動を除いた。

2.4 フレーム中に入る試料量の測定

上記 (2.3) により一定時間試料を噴霧したとき、その間にドレイン口から落下する溶液の重量を測り、吸い込んだ全量との差をフレーム中に入った試料の量 (有効試料量) とした。これと吸込全量との比 (R) を有効試料率と称することにする。この測定法ではネブライザーバーナー内部の溶液の付着量に 0.1 ml 程度の変動があるため、有効試料量は同じ大きさの誤差を持つが、吸込時間を長く、10 分 (吸込量約 30 ml) 程度にすればこれによる誤差は R 値の 3 % 程度である。

別法³⁾として、銅溶液 (4 ppm) の一定量を噴霧してドレインを集め、更にネブライザーとバーナー内部を火

で洗ってその洗液も合わせて一定量とし、この液の銅濃度を原子吸光法で測定することにより落下した全銅量を求め、これと噴霧した銅の全量との差から有効試料率 (R) を求める方法も試みた。しかし、この方法では再現性のある結果が得られなかった。

3 結果と考察

3.1 試料溶液の粘度と吸込速度の関係

Fig. 1 に 0~20% 硫酸溶液の粘度 η と、吸込速度 v と粘度の積 $v\eta$ との関係を示す。各直線は同一温度において硫酸濃度、従って粘度を変えて測定した点を結んだものである。この結果は v が η にほぼ反比例し、Poiseuille の式の関係が成り立っていることを示している。しかし、他の条件 (キャピラリーの長さ l , 内径 r , 液面の高さすなわち圧力差 p) を変えた場合には Poiseuille の式、 $v = \pi r^4 p / 8 \eta l$, の関係は成り立たないことが分かった。

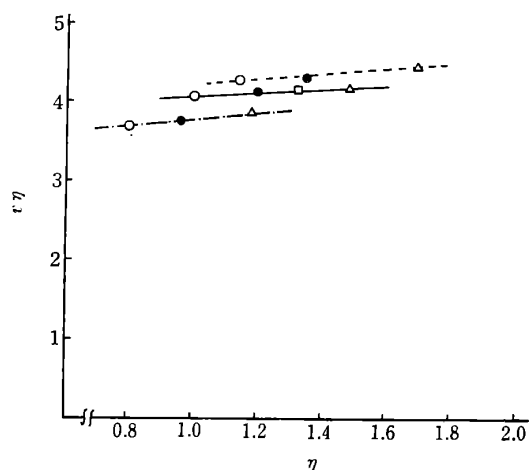


Fig. 1 Approximate inverse proportionality of sample flow rate (v) to relative viscosity (η)

Samples are 0~20% H_2SO_4 solutions at (15~30)°C.
○ 0; ● 10%; □ 15%; △ 20%; --- 15°C;
— 20°C; ---- 30°C

試料粘度は温度上昇によって著しく低下するので、吸込速度は液温の上昇とともに大きくなる。例えば 30°C の水 ($\eta = 0.798$) の吸込速度は 10°C の水 ($\eta = 1.307$) の 1.34 倍であった。しかし、この吸込速度の変化率は粘度の変化率 ($1/1.64$) より小さい。これは流速に影響する要素 (例えば表面張力、キャピラリー、内面のぬれなど) が温度により変化するためと考えられる。

3.2 吸込速度と吸光度の関係

Fig. 2 は銅の硫酸共存溶液を試料とし、キャピラリーの長さや試料液面の高さを定めることにより吸込速度を変化させて銅の吸光度を測定した結果である。又、これと同じ溶液を用い、その温度を変えることによって吸込速度を変えて吸光度を測定したのが Fig. 3 である。こ

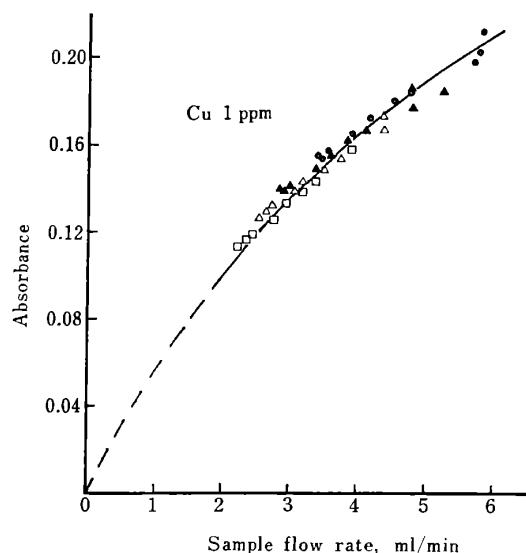


Fig. 2 Dependence of absorbance on sample flow rate

Samples are (○) 0%, (▲) 10%, (△) 15%, (□) 20% H_2SO_4 solutions and at 30°C. Flow rate varies according to the viscosity, and it was also made to vary by changing length of capillary and level of solution.

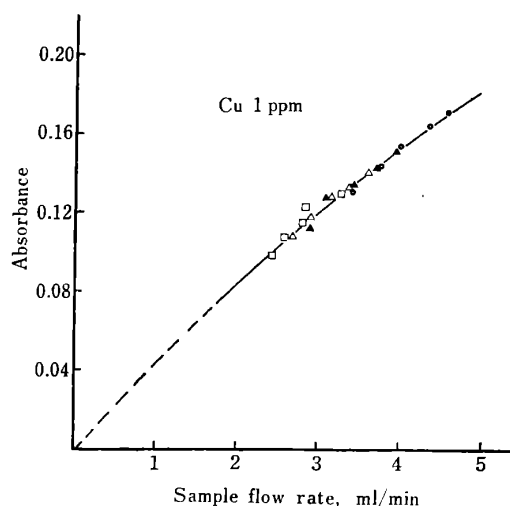


Fig. 3 Dependence of absorbance on sample flow rate

Samples are (○) 0, (▲) 10, (△) 15, (□) 20% H_2SO_4 solutions and at 10%, 15%, 20%, 25%, and 30°C. Flow rate varies as the temperature as well as H_2SO_4 concentration changes.

これらの試料溶液は硫酸濃度の上昇とともに、わずかに分子吸収を示すので、吸光度は分子吸収を消去して測定した値である。

これらの結果の著しい特徴は試料の硫酸濃度や温度が異なっても吸光度はほとんど一つの曲線上にのることである。これは硫酸濃度と温度の変化は単に吸込速度の変化に影響を与えるのみで、その他の物理的干渉や化学的干渉がほとんどないということを示している。

3.3 フレーム中に入る試料量

吸い込んだ試料のうち、フレーム中に入る試料の割合 (R) は Fig. 4 (a) に示すように吸込速度の増加に従って減少する。Fig. 4 にはこの外に、吸込速度と R との積 (b), すなわち単位時間内にフレーム中に入る有効試料量と、金属吸光度 (c) も示してある。この二つの曲線 (b と c) の縦軸は任意スケールであるが、両者がよく似た変化をしていることは明らかである。このことから、単位時間内にフレーム中に入る有効試料量によって吸光度が大略決まることが分かる。

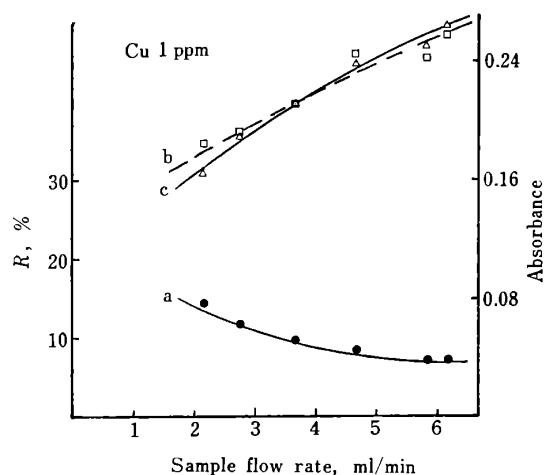


Fig. 4 Relationship between sample flow rate and (a) R , (b) product of sample flow rate and R , and (c) absorbance of 1 ppm Cu

R = Volume of sample entering into flame (ml/min) / Sample flow rate

この結果から、面積強度を用いる補正法が正しい分析値を与えない理由が説明される。一定容量の試料を吸い込ませたとき、試料の粘度が高くなるに従って吸込速度が下がり、吸光度が小さくなるが、 R 値が大きくなるので単位時間内にフレーム中に入る有効試料量は吸込速度に比例して小さくはならない。そのため、吸い込んだ試

料のうちフレームに入る全量は大きくなり、チャート上の吸光度の面積強度が大きくなる。すなわち、一定容量の試料に対して、粘度が高い場合のほうが大きい面積強度を与えることになる。

3.4 定流量の場合の吸光度

吸光度が吸込速度によって決まるのであれば、試料の吸込速度を一定にすれば粘度の異なる試料も同じ吸光度を示すと考えられる。これを検討するため、定流量ポンプにより硫酸濃度の異なる銅溶液をネブライザーに送り込み、吸光度を測定した。流量は 2.33 ml/min, 4.17 ml/min 及び 8.33 ml/min の3種類とし、各流量ごとに硫酸濃度 0 のときの吸光度に対する相対吸光度を粘度に対してプロットすると Fig. 5 が得られた。どの流量の場合も、試料の粘度が約 1.3 になるまでは吸光度は粘度によらず一定である。比較のため、Fig. 5 に定流量ポンプを用いずに通常の方法で吸い込ませたときの吸光度も示した。これ以上の粘度 (に相当する硫酸濃度) の試料では吸光度はやや低くなり、その低下の大きさは流量が大きいほど大きい。その原因としては、硫酸濃度が高い場合には吸込速度を一定にしても、わずかに物理的あるいは化学的干渉が生ずるためであろう。

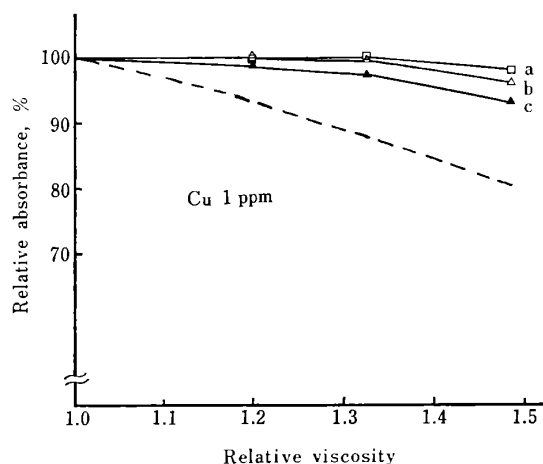


Fig. 5 Relative absorbance of various H_2SO_4 solutions at constant flow rate

(a) 2.33 ml/min; (b) 4.17 ml/min; (c) 8.33 ml/min; Dashed line is relative absorbance obtained by ordinary aspiration.

4 ま と め

以上と同様の結果が測定対象金属をマンガンとした場合、及び共存成分として塩化マグネシウムを用いた場合 (0~12% 塩化マグネシウム溶液, $\eta=1.00\sim1.61$) に

も得られた。これらの金属と共存成分については、化学的干渉は小さく、吸光度はフレイム中に入る有効試料量により大略決まる。

原子吸光分析の試料溶液に含まれることの多い共存成分のうち、硝酸、硝酸塩及び塩化カリウムなどは 20 % 程度でもほとんど粘度は変わらない。硫酸や塩酸及び多くの塩化物溶液は 3% 以上になると粘度が上がりはじめる。ここで取り扱った硫酸、塩化マグネシウムは溶液の粘度を高くし吸光度に影響を及ぼす例であるが、その影響の程度は測定条件、特に空気圧によって変わるから、ここで得られた値がそのまま一般に通用するとは限らない。しかし、良い分析値を得るためには、これらの共存成分の粘性の影響について考慮すべきと考えられる。その他、高濃度の共存成分を持つ試料の例としては、主成分を分離せず微量成分を定量する場合や、灰化不十分の検液、単純希釈法で扱われる血清試料などがある。血清は保存法が適当でないと分解、変性を起こすため粘性が著しく変わることがある。このような場合、粘度が余り高くなければ、定流量で測定すれば吸込速度の影響を除くことができる。

この実験により、試料温度による粘度変化が吸込速度、従って吸光度に与える影響の大きさの例が示された。これは一般に注意を払われなければならないようであるが、注意深い測定においては、試料温度は一定に保つべきことが分かる。又高濃度の共存成分による化学的、分光的干渉を研究する場合には、定流速にするなどの工夫により粘性の影響を除くことが必要である。

(1978 年 10 月、日本分析化学
会第 27 年会において講演)

文 献

- 1) 高田健夫, 中埜邦夫: 日化, **90**, 279 (1969).
- 2) 中埜邦夫, 高田健夫, 佐藤達也: 日化, **91**, 293 (1970).

☆

Effect of sample flow rate on the atomic absorption spectrophotometry of copper. Aiko IWASA, Kiyoshi NAKAGAWA, and Tadashi YONEMOTO (Inorganic Chemistry Institute, Tokyo Women's Medical College, 10, Ichigayakawada-cho, Shinjuku-ku, Tokyo)

Sample flow rate, ratio of the sample volume entering into the flame to that aspirated (R), and atomic absorbance were measured for standard copper solutions of various viscosity, with a concentric nebulizer-slit burner assembly. Viscosity of the solutions was varied by varying the temperature of the solution, or concentration of the matrix which was H_2SO_4 or $MgCl_2$ in this experiment. Sample flow rate is nearly inversely proportional to the viscosity. Metal atomic

absorbance varies as a function of the flow rate irrespective of the matrix concentration. The relation between the absorbance and the flow rate is not linear, since the R -value decreases with increasing flow rate. In certain viscosity range, atomic absorbance of samples of varying viscosity remains constant if the samples are fed at constant rate. Precautions about experimental conditions as well as viscosity of matrix concentration are suggested, which are necessary when samples of various viscosity such as diluted blood plasma or digested solutions of biological tissues are dealt with.

(Received Apr. 25, 1979)

Keywords

Atomic absorption spectrophotometry
Copper
Sample flow rate
Viscosity

エチレングリコールビス(2-アミノエチルエーテル)- N, N, N', N' -四酢酸-鉛(II) 錯体の金属置換反応による銅(II)の吸光光度定量

野崎 亨[®], 野田 耕一*

(1979 年 6 月 22 日受理)

1 緒 言

ポリアミン- N -ポリ酢酸錯体の金属置換反応に基づく金属の分析法には、シクロヘキサンジアミン四酢酸錯体の金属置換反応速度の差を利用したもの¹⁾が見られるにすぎない。置換反応速度は種々の条件、特に pH、温度に支配されるので、速度の測定による定量法には、大きな誤差を生じやすい。先に著者らは、エチレングリコールビス(2-アミノエチルエーテル)- N, N, N', N' -四酢酸(GEDTA)の鉛(II)錯体と銅(II)との置換反応の速度論的研究を行った²⁾。本報では、その速い反応の完結に基づく銅(II)の定量条件を検討し、定量できる濃度範囲及び選択性について調べた結果について報告する。

* 愛媛大学工学部工業化学科：愛媛県松山市文京町 3
-1