

was studied in detail (Table 2). The comparison of this method with tetraphenylarsonium chloride technique on the determination of purity for ammonium perchlorate was also investigated (Table 3). The obtained value of apparent solubility product ($\log K_{sp}'$) of this ternary complex was -24.25 and the heat of reaction which was calculated from this value was 36.7 kcal/mol (Table 4).

(Received Nov. 5, 1979)

Keywords

$\text{Ag}(1,10\text{-phenanthroline})_2^+$ titrant

Conductometric titration

Perchlorate ion

Ternary complex

ランタンを用いるスズの黒鉛炉原子吸光分析法

斉 加実彦[®], 池田 友成^{*}

(1979 年 8 月 9 日受理)

微量スズの黒鉛炉による電気加熱原子化原子吸光分析法について, 原子化条件を定めた後, 試料の液性について検討して条件を定めた. 共存成分の影響については 12 種の金属イオンなどについて実験し, 妨害成分のアルミニウム, アンチモン, テルル, ヒ素や酒石酸などは硝酸ランタンを添加することにより影響を防止できた. ランタンはスズの定量に増感効果を示し, 又アンモニア性においてスズを共沈させるのでこれを分離法として用い, 亜鉛地金などのスズの定量に適用した.

1 緒 言

電気加熱原子化原子吸光分析法はフレイム原子化法に比較して試料所要量が少量で, 感度が高いことなどの特徴があり^{1)~3)}, 原子化には黒鉛管が一般に利用されている.

本実験では分析上比較的やっかい視されている微量スズの定量法を取り上げることとした. 黒鉛管法によるスズの定量法は鉄試料を対象としたものなど⁴⁾⁵⁾があり, 又近年, 同時に 4 報告が討論会でなされている^{6)~9)}.

本実験では, スズ試料溶液の液性と原子化条件の検討, 共存成分の影響とその対策について検討し, ランタンを緩衝剤として用いることとした. ランタンはアンモニア性溶液でスズを共沈させるので, スズの捕集分離方法としても用いた. この方法を亜鉛地金及び銅地金中のスズの定量に応用して, その結果を発光分光分析法などと比較した.

2 装置及び試薬

2.1 装 置

原子吸光分光分析装置: 日本ジャーレル・アッシュ社

* 東洋大学工学部: 埼玉県川越市鯨井中野台 2100

製 AA-781

フレイムレスアトマイザー: 日本ジャーレル・アッシュ社製 FLA-10

光源: 浜松テレビ社製 L233 型スズ中空陰極ランプ

バックグラウンド測定用光源: 高輝度重水素ランプ

マイクロビペット: ギルソン社製ビペットマン P 200

黒鉛管: 日本ジャーレル・アッシュ社製のものをを用いた.

2.2 試 薬

試薬類は試薬特級品を用い, アルゴンはアルゴン 99.9 % 以上のものを用いた.

硝酸性スズ標準液: 金属スズ (99.99 %) 0.500 g を (1+1) 塩酸 50 ml と硝酸 10 ml で加熱溶解し, 放冷後硝酸 26 ml と水を追加し全量を 500 ml として, スズ 1 mg/ml の溶液を調製する. この原液から使用の都度スズ 0.2 $\mu\text{g/ml}$ を含む 1N 硝酸溶液を調製して用いた.

塩酸性スズ標準液: 金属スズ (99.99 %) を塩酸に溶解し, 水でうすめてスズ 1 mg/ml の溶液を調製し, この原液から使用の都度スズ 0.5 $\mu\text{g/ml}$ を含む 1N 塩酸溶液を調製して用いた.

ランタン溶液: 硝酸ランタン 12.5 g を硝酸 (1+13) に溶解して 200 ml とし, ランタン 20 mg/ml 溶液を調製した.

その他の標準液の調製

ヒ素標準液は亜ヒ酸を 5% 水酸化ナトリウムに溶解してヒ素 1000 ppm の溶液とし、使用の都度うすめて用いた。

アンチモン標準液は金属アンチモン (99.9% 以上) を溶解してアンチモン 1000 ppm の 1% 酒石酸溶液を調製し、使用の都度うすめて用いた。

その他の金属の標準液は金属 (99.9% 以上) を硝酸に溶解し、水でうすめて 1N 硝酸溶液とした。

3 定量操作

3.1 測定条件など

試料溶液 10 μ l をマイクロピペットを用いて量り取り、あらかじめ空焼きした黒鉛管に注入し、乾燥 30A-20 秒、灰化 70 A (約 720 °C, メーカーのデータによる。以下同じ)-40 秒、原子化 270 A (約 2650 °C)-10 秒で原子化させ吸光度を測定する。この際、アルゴンは 1.5 l/min の流速で乾燥時より通気する。中空陰極ランプ電流は 10 mA で、測定波長は 224.6 nm を用いた。

3.2 スズの沈殿分離と測定用溶液の調製

スズを含む試料溶液のランタン 10 mg 相当量を含む硝酸塩溶液に硝酸アンモニウム 5 g 及びフェノールフタレイン溶液 (1%) 数滴を加えて加温し、アンモニア水を加えて呈色させた後、なお約 0.5 ml 過剰に加えてアンモニア性として、スズを水酸化ランタンとともに沈殿させる。静置後、沈殿をこし分け温硝酸アンモニウム溶液 (5%) で洗浄後、沈殿は硝酸 (1+4) 約 20 ml を用いて溶解し、温水で数回洗浄する。これに溶液中のランタン総量が約 100 mg となるようにランタン溶液を追加し、ランタン 100 mg を含む約 1 N 硝酸 50 ml の溶液を調製する。共沈剤にランタン溶液の代わりに鉄溶液を用いる場合は鉄 2 mg 相当量の硝酸鉄を用いた。

3.3 亜鉛及び銅試料溶液の調製

亜鉛又は銅 2 g (スズ含有量 10 μ g 以下) に、硝酸 (1+3) 25 ml を加えて溶解し、以下 3.2 の方法を行う。

4 実験結果と考察

4.1 測定用溶液並びに測定条件の検討

測定用試料溶液の液性として、硝酸、塩酸、硫酸、過塩素酸、リン酸の 5 種類の酸を選び、それぞれ (0.1~2) N の濃度範囲の各溶液について、スズの吸光度との関係について比較検討した。スズ 2 ng を含む 10 μ l 試料を用い、3.1 の条件で測定し、その波高の読みについて、同量スズの微硝酸溶液 (約 0.002 N) 試料の測定波高値を

100 として求めた比較値を Fig. 1 に示した。硝酸性溶液では、硝酸濃度の影響が比較的少なく、塩酸性溶液では、硝酸性溶液より測定値が低く、ばらつきも認められた。硫酸、過塩素酸、リン酸溶液は測定値への影響が大きく、又バックグラウンドも特にリン酸については大きく、試料溶液の液性としては不適当であった。これらのため、測定溶液条件として、比較的安定な 1 N 硝酸性溶液を選んだ。

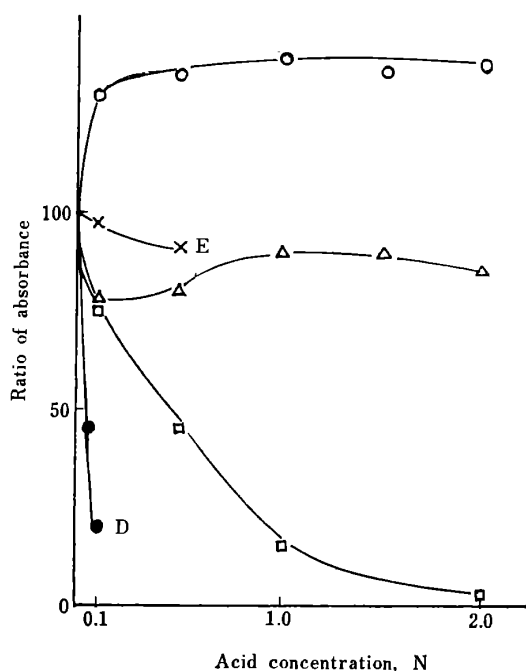


Fig. 1 Effect of concentration of different acids

—○— Nitric acid; —△— Hydrochloric acid; —□— Perchloric acid; —●— Sulfuric acid; —×— Phosphoric acid

塩酸性溶液は標準液として用いることが多いが、スズ標準液の場合塩化スズ(II)は低沸点であるため、1 N 塩酸溶液中スズ 0.2 ppm を含む溶液について吸光度を測定した結果、乾燥や灰化時点で揮散する傾向が認められ、特に調製後放置した試料溶液について低値が認められた。アスコルビン酸は塩酸酸性溶液を用いる場合増感効果がある¹⁰⁾ので、試験的にこれを 200 ppm 相当量加えた場合、その効果は顕著であり、又標準溶液に添加した場合には数日間経過後の測定でもスズのピーク値は調製時と変わらず標準溶液は安定していた。他方酒石酸、クエン酸、塩酸ヒドラジンなど試薬を添加した結果では、L-アスコルビン酸のような一定した効果を認めなかった。以上の結果からアスコルビン酸を含む塩酸溶液は測定用液性として適しているものと認めたが、本実験

には前記のとおり単純な硝酸溶液を選んで実験を進めた。

次に試料溶液として, 1 N 硝酸溶液にスズ 0.2 ppm 相当量を含む溶液を用いて, 3.1 に準じて灰化条件, 原子化条件を検討した. すなわち, 黒鉛管の加熱条件について, 乾燥条件は 30 A-20 秒と定め, 灰化条件は電流値 50 A, 65 A, 80 A の3条件について, 灰化時間は 35 秒, 40 秒, 45 秒のそれぞれについて比較検討の結果, 電流値の変化による差はほとんど認められず, 灰化時間は 40 秒が最も安定した結果を示した. 又, 原子化条件の検討では, 灰化条件は 70 A-40 秒の一定条件で, 原子化電流値 250 A, 260 A, 270 A, 280 A, 290 A の5条件について, 原子化時間は 5 秒, 10 秒, 15 秒の3条件のそれぞれについて比較検討の結果, 電流値の増加とともに吸光度が増加する. 黒鉛管の消耗度も考えて, 250 あるいは 270 A-10 秒のいずれも適当であったが, この場合 270 A を用いて実験を進めた.

4.2 共存イオンの影響

金属イオンについては, 水酸化物沈殿中に混入する可能性のあるイオンとして, Al^{3+} , As^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Na^{+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Se^{4+} , Te^{4+} , Zn^{2+} の12種を選び, それらの共存量がそれぞれスズの100倍などの試料溶液について検討した. ただし共沈剤や試料の主成分が付随する場合を考慮して, マンガン, 亜鉛などの成分については濃厚な試料についても行った. これらの結果は, Table 1 に示すように Al^{3+} が正の影響を示し, As^{3+} , Sb^{3+} , Te^{4+} が負の影響を示し, その他は特に影響を認めなかった. 試みにこの試料について乾燥時間や灰化時間を変えた実験や, 灰化の繰り返し操作, 原子化のための最高温度への到達時間を長くするなど試みたが, いずれも効果はなかった. 本実験に用いたようにアンチモン標準液に加水分解防止用として酒石酸溶液を用いることは多い. これに関連して酒石酸の外, クエン酸, シュウ酸, L-アスコルビン酸などの有機酸がスズの定量に及ぼす影響を検討した結果, いずれも負の影響を示した. アスコルビン酸は塩酸溶液の場合と異なる現象を示したが, その理由については追及できなかった.

4.3 ランタンの妨害イオンに対する緩衝効果

ランタンやストロンチウムは, 炎原子吸光法で緩衝剤として用いられる. 金属試料分析法では, 母金属イオンが濃厚に存在するため, それ自体の濃度差の影響や共存成分相互の影響を減じる結果となることを, 実用上利用

Table 1 Effect of coexistent ions and buffer action of lanthanum

Coexistent ion		1 N nitric acid solution containing 0.2 ppm tin	1 N nitric acid solution containing 0.2 ppm tin and 2000 ppm lanthanum
name	concentration (ppm)	scale reading (cm)	scale reading (cm)
—	0	13.0	19.4
Al^{3+}	20	13.9	19.4
As^{3+}	30	10.4	19.1
Bi^{3+}	20	13.1	19.6
Cr^{3+}	20	13.2	19.3
Fe^{3+}	50	12.8	19.0
Mn^{2+}	100	12.7	19.0
Na^{+}	100	12.7	19.5
NH_4^{+}	100	12.8	19.4
Pb^{2+}	20	13.2	19.5
Sb^{3+}	20	12.1	19.6
Se^{4+}	20	12.8	19.2
Te^{4+}	20	10.6	19.0
Zn^{2+}	200	13.0	19.2
Al^{3+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Te^{4+} mixed	20+20+20+20	2.0	19.0
Tartaric acid	200	11.8	19.4
Oxalic acid	200	11.7	19.2
Citric acid	200	11.0	19.1
L-Ascorbic acid	200	10.6	19.4

することがある. 4.2 の実験結果で比較的干渉の大きい As^{3+} の干渉への抑制効果について, 試みに数種の金属イオンを添加してその影響を検討することとした. すなわち, Sn^{2+} 0.2 ppm と As^{3+} 30 ppm に対し, La^{3+} , Sr^{2+} の外, 試みに Cu^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} をそれぞれ 1000 ppm 相当量を加え, 4.1 の条件で測定した結果, La^{3+} はこれらの金属イオンのうちで最も緩衝効果を示し, 次いで Sr^{2+} も緩衝現象があり, その他については緩衝効果を認めなかった. 次いで, スズは 0.2 ppm 濃度で, ランタンは 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm, 5000 ppm, 10000 ppm の濃度の異なった溶液を用いての予備的実験の結果, ランタン 2000 ppm で干渉を防止できるものと認めた. その結果を Table 1 に示す. ランタン 2000 ppm は妨害成分の各々に抑制効果を示している外妨害成分を混合した試料すなわちアルミニウム, ヒ素, テルル及びアンチモンのそれぞれ 20 ppm の混合溶液試料についても効果を示し, スズ 0.2 ppm は障害なく測定できた. ランタンは干渉イオンを抑制する外, 増感効果も示し, スズ 0.2 ppm に対しランタン 10 ppm で影響顕著であり, 100 ppm 以上 1000 ppm までなお増感効果は増し, それ以上ではほとんど変わりなく, 10000 ppm の高濃度溶液ではやや減少傾向を示した. ランタン添加によって検量線の湾曲度は多少増す. これらの状況を Fig. 2 に示す. ランタンはイオン化電

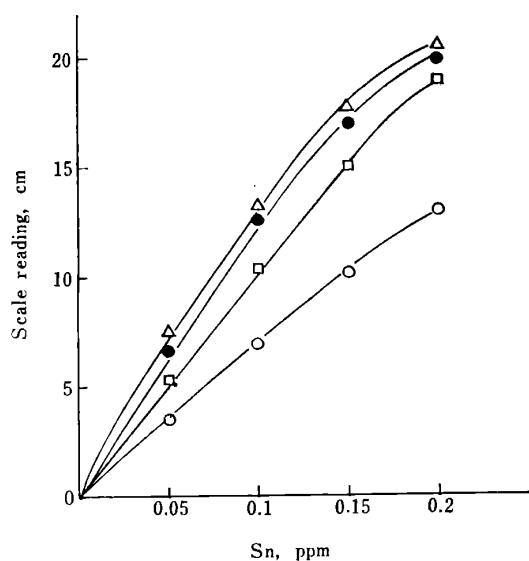


Fig. 2 Effect of lanthanum on calibration curve for tin

—○— Sn; —□— Sn and 1000 ppm La; —●— Sn and 2000 ppm La; —△— Sn and 5000 ppm La

位が低く、酸化されやすく、酸化物の熱力学的安定度は高い。又、グラファイトに著しい結核効果を示す性質がある。本実験の範囲ではその緩衝効果や増感効果の原因を指摘しえなかったが、フレイム原子化法では既に緩衝剤として用いられているので、本実験では発光分光分析法によって、1N 硝酸溶液のスズ溶液とこれにランタン 2000 ppm を含む溶液との両者について比較した。その結果はランタンを含む溶液の場合は増感現象があり、又測定値の再現性が優れており、ランタンの存在は原子化に好影響を与えるものと想像した。

4.4 スズの分離操作

黒鉛炉を用いる原子化法による微量スズの定量法の各種試料への利用性を高めることを目的として、操作の容易な分離操作の 1 種を加えることを検討することとした。分離方法として沈殿分離法が多数試料を同時に取り扱う場合には好まれ、非鉄金属鉱石関係の分析上では水酸化鉄法や二酸化マンガンの利用度は多く、ランタン共沈剤¹¹⁾の利用例も報告されている。

共沈法として水酸化物沈殿法を対象とし、共沈剤としてとりあえずランタン、鉄塩を選び、参考までにアルミニウム、ジルコニウム塩についても検討した。スズ 2 μg 、4 μg 、6 μg 、8 μg に対し鉄塩は鉄 2 mg 相当量、ランタンなどは沈殿生成の判断上 10 mg 相当量の鉄より多い量を用い、スズ溶液と各金属塩それぞれの混合液を調製し、3.2 の操作に準じてアンモニア性溶液で沈殿を生

成させた後、1N 硝酸溶液を調製し、スズ測定値とスズ存在量との関係を求めた。原子化を障害するためもあるがアルミニウム及びジルコニウムによる結果の再現性は良くなく、ランタン及び鉄塩の場合は良好な結果を示した。ランタンは緩衝剤として用いるため、共沈剤としてもランタンを選んだ。ランタンによる沈殿の場合スズの回収率は平均 96 % で精度は変動係数約 7 % であった。

4.5 亜鉛地金、銅地金中のスズ定量への利用

亜鉛はダイカスト合金として銅は電線としての用途が多く、この場合スズ不純分は品質を劣下させる。ここにランタンを用いる分析方法を亜鉛及び銅の分析に応用することとした。

亜鉛地金 4 種類、銅地金 1 種類のそれぞれに硝酸スズ溶液をスズ 2 μg 、4 μg 、6 μg 、8 μg 相当量加え、3.2 の操作に準じて測定し、スズ量と吸光度との関係を作図の結果、ほぼ検量線と平行状の曲線を得た。検量線と比較して得た結果を Table 2 に示す。定量精度は試料亜鉛 B の 2 g を用いた 10 回繰り返し測定の結果、変動係数は約 20 % であった。この方法では対象濃度範囲が狭く、又精度もよいとは言えないが、ほぼ一定品質の試料の品質判定用として利用可能と考えられる。亜鉛合金については母体共存のままの定量法が提案されている⁸⁾が、亜鉛地金に利用した場合はバックグラウンドが高い傾向を示して好ましくなく、スズの母体との分離が適当と考えられた。Table 2 の亜鉛試料 B 及び D については、試料の形状が不適当のためスパーク源質量分析は行えなかった。

Table 2 Analytical results of tin in zinc and copper metal

Sample	Proposed method		Tin found (ppm) by emission spectrometry	Tin found (ppm) by spark source mass spectrometry
	Sample taken (g)	Tin found (ppm)		
Zinc A	3	0.50	<1	0.3
	2	0.55	<1	
	1	0.53	<1	
Zinc B	2	0.22	<1	—
	1	0.20	<1	
Zinc C	3	0.05	<1	<0.06
Zinc D	0.1	46	45	—
Copper	2	1.5	2.0	1.6

5 結 言

硝酸 1N 溶液で (0.04~0.2) ppm 濃度のスズを黒鉛炉を用いる電気加熱原子化法で定量する条件を定め、スズはランタンにより共沈分離すれば、沈殿物中の共存成分の影響はランタン 2000 ppm の存在で防止できる。こ

の方法を亜鉛地金及び銅地金の分析に応用の可能性を認めた. 実験の初期とその後では, 黒鉛管の品質がメーカーの都合により相当変わったので, 初期の実験結果については後の黒鉛管により再実験して確かめた. その結果結論に相違はなかったが, 本報告は後の黒鉛管による実験値を報告した. 黒鉛管は耐久性のあるものが望ましく, 実験の過程において, 高周波イオンプレイティングによるタンタルプレイティング加工した黒鉛管を用意し, これを用いて比較実験した結果, 市販品に比較して耐久性及び感度に好影響を与えることを認めたが報告は割愛した.

本実験の発光分析及びスパークイオン源質量分析については三菱金属の協力を得たことに謝意を表し, 又実験の一部に協力した牧野直文, 大石雅也, 山口昌克, 程塚秀夫らの諸氏に感謝する.

(1977 年 10 月, 日本分析化学会)
(第 26 年会において一部発表)

文 献

- 1) G. F. Kirkbright : *Analyst* (London), **96**, 609 (1971).
- 2) 戸田昭三, 土器屋由紀子 : 分光研究, **24**, 199 (1975).
- 3) 吉村悦郎, 戸田昭三 : ふんせき, **1977**, 674.
- 4) D. B. Ratcliffe, C. S. Byford, P. B. Osman : *Anal. Chim. Acta*, **75**, 457 (1975).
- 5) W. B. Barnett, E. A. McLaughlin : *Anal. Chim. Acta*, **80**, 285 (1975).
- 6) 斎加実彦, 程塚秀夫, 池田友成 : 日本分析化学会第 26 年会講演要旨集, p. 286 (1977).
- 7) 富永 衛, 梅崎芳美 : 日本分析化学会第 26 年会講演要旨集, p. 393 (1977).
- 8) 上原子征治, 丸野義明, 山本一志 : 日本分析化学会第 26 年会講演要旨集, p. 394 (1977).
- 9) 大八木義彦, 鈴木昭司 : 日本分析化学会第 26 年会講演要旨集, p. 395 (1977).

10) J. G. T. Regan, J. Warren : *Analyst* (London), **101**, 220 (1976).

11) 姫野研一, 酒井 章, 姫野俊治 : 日本鉱業協会 1977 年全国大会講演要旨集, p. 103 (1977).

☆

Atomic absorption spectrometry of tin using graphite furnace with the aid of lanthanum.
Kamihiko ITSUKI and Tomonari IKEDA (Faculty of Engineering, Toyo University, 2100, Kujirai-Nakanodai, Kawagoe-shi, Saitama)

Since methods for the determination of minute amounts of tin were debatable, an application of atomic absorption spectrometry using graphite furnace was studied. As to the solution media for the atomization, a nitric acid solution is preferable to hydrochloric acid solution, and it must be free from perchloric and sulfuric acids. Interference induced potentially by aluminum, antimony, arsenic, tellurium, tartaric acid and citric acid could be prevented by the addition of adequate amounts of lanthanum nitrate. Moreover it increased the sensitivity for tin, and thus 2000 ppm of lanthanum was used as suitable concentration. As for the procedure, (2~10) μg of tin was coprecipitated with 10 mg lanthanum from an aqueous ammonia media, resulting in the separation of tin from unexpected interfering components. The method was applied to the analysis of tin in zinc and copper metals.

(Received Aug. 9, 1979)

Keywords

Atomic absorption spectrometry
Electrothermal atomization
Graphite tube
Lanthanum
Tin
Zinc