

Table 2 Analyses of phosphorus in the anoxic waters at the lake Hamana in the case of the addition of potassium phosphate and organic phosphorus compounds by  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  oxidizing method

Sample taken† (ml)	Phosphorus added		DTP found P (μg)	DTP in the sample solution P (ppm)
	Chemical form	P (μg)		
20.00	—	—	0.58	0.029
20.00	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0.25	0.79	0.027
20.00	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0.50	1.10	0.030
20.00	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0.75	1.31	0.028
20.00	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	1.00	1.64	0.029
20.00	Sodium hexaphosphate	0.5	1.04	0.027
20.00	Sodium tripolyphosphate	0.5	1.12	0.031
20.00	Disodium phenyl phosphate	0.5	1.14	0.029
20.00	—	—	0.24	0.012††

† A sample solution is No. 11 of the same as in Table 1; †† By potassium persulfate method

部の貧酸素水圏の発生を待ってこれについて検討したい。

終りに、御支援を賜りました浜松医科大学医学部衛生学講座桜井信夫教授に深謝致します。

## 文 献

- 1) APHA AWWA WACF: "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", p. 466 (1975).
- 2) 日本下水道協会: "下水試験方法": p. 132 (1974).
- 3) JIS K 0101, 工業用水試験方法, p. 145 (1979).
- 4) D. W. Mentzel, N. Corwin: *Limnol. Oceanogr.*, **10**, 280 (1965).
- 5) 気象庁: "海洋観測指針", p. 191 (1970), (日本気象協会).
- 6) 日本学術振興会製鋼第19委員会: "新版鉄鋼化学分析全書, 4", p. 179 (1963), (日刊工業新聞社).
- 7) J. Murphy, J. P. Riley: *Anal. Chim. Acta*, **27**, 31 (1962).
- 8) 小山忠四郎, 半田暢彦, 杉村行勇: "湖水・海水の分析", p. 49 (1972), (講談社).
- 9) 分析化学辞典編集委員会編: "分析化学辞典", p. 1992 (1972), (共立出版).

☆

**Spectrophotometric determination of phosphorus in anoxic waters occurring in bay by heteropoly-blue method.** Norio ICHINOSE\*, Chiaki SHIMIZU\*\*, Hisashi KUROKURA\*\*, Takuo INUI\*\*\*, and Kazuhisa KADOHATA\* (\*Department of Chemistry, Hamamatsu University School of Medicine, 3600 Handa-cho, Hamamatsu-shi, Shizuoka; \*\*Fisheries Laboratory, Faculty of Agriculture, the University of Tokyo, Bentenjima, Hamana-gun, Shizuoka; \*\*\*Shizuoka Prefectural Industrial Research Institute, 5-9-3, Komagatadouri, Shizuoka-shi, Shizuoka)

In the spectrophotometric determination of dissolved organic phosphorus in sea water by the heteropoly-blue method, the dissolved organic phosphorus is usually

oxidised into inorganic phosphate by potassium persulfate prior to the determination. However, for the oxidation of the dissolved organic phosphorus in anoxic waters occurring in the lake Hamana, it was confirmed in our experiments that the potassium persulfate method was not effective because of a reducing atmosphere in the anoxic waters. In the present work, following procedure by the use of a mixture of conc.  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HClO}_4$  which is a stronger oxidising reagent than the above was established for the preliminary oxidation and the determination of the dissolved organic phosphorus under such conditions was made as follows. Twenty ml of a sample solution is heated with each five ml of conc. nitric and conc. perchloric acid on a hot plate until dryness. After cooling to room temperature, ten ml of water and one ml of 5 N sulfuric acid is added and residue is dissolved. The solution is transferred into a 25 ml volumetric flask with water, and the blue color of phosphorus-heteropoly blue is developed by addition of 4 ml the color-producing solution containing ammonium molybdate, ascorbic acid, and some others. The absorbance is measured at 867 nm using a 5 cm cell. The proposed method is particularly applied for to determination of microamounts of phosphorus ( $P \geq 1$  ppb) in the anoxic waters occurring in bay.

(Received Feb. 5, 1982)

## Keyword phrases

determination of phosphorus in the anoxic waters; oxidation of dissolved organic phosphorus; the anoxic waters occurring in bay.

## テルルの水素化物生成-非分散原子蛍光分析にけおるテルル化水素発生方法の比較

中原 武利\*

(1982年4月7日受理)

## 1 緒 言

著者らは先に水素化物生成-非分散原子蛍光分析による微量テルルの定量について報告した<sup>1)</sup>。その際、テルルの水素化物(テルル化水素,  $\text{H}_2\text{Te}$ )の生成には還元剤として金属亜鉛の粉末を錠剤にして添加する方法(以下 Zn 法と略記)とテトラヒドロホウ酸ナトリウム粉末をオブラートに包んで添加する方法(以下  $\text{NaBH}_4$  粉末法

\* 大阪府立大学工学部応用化学教室: 大阪府堺市百舌鳥梅町 4-804

と略記)を適用したが、その結果特に  $\text{NaBH}_4$  粉末法では試薬空試験値(ここでは、化学炎に起因するバックグラウンド蛍光シグナルを含めた意味である)が大きいため Zn 法に比べて定量下限が約 1 けた劣ることが分かった。本研究では特にこの点を改善するために、幾つかのテルル化水素の発生方法を比較、検討した。前報<sup>1)</sup>での Zn 法及び  $\text{NaBH}_4$  粉末法の場合それぞれの還元剤によって生成したテルル化水素を一定時間捕集した後原子化部に導入する捕集方式 (collection mode) であったが、本研究ではテトラヒドロホウ酸ナトリウム還元剤溶液で発生したテルル化水素を捕集することなく直ちに原子化部に導く方式 (direct-transfer mode) を採用し、検出限界、検量線の直線性、定量下限などについて前報<sup>1)</sup>の方法 (collection mode) と比較した。

## 2 実験

### 2.1 試薬

テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液：一定量のテトラヒドロホウ酸ナトリウム粉末を量り採り、 $0.1 \text{ M}$  ( $\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$ ) 水酸化ナトリウムに溶解したアルカリ性水溶液を使用の都度調製して用いた。

その他の試薬は前報<sup>1)</sup>と同じである。

### 2.2 装置及び器具

原子蛍光強度の測定に用いた実験装置とその構成は前報<sup>1)</sup>と同じであり、装置全体の概略図は既報<sup>2)3)</sup>に示されているのでここでは省略する。

注射器：ガラス製の皮下注射用  $0.5 \text{ ml}$ ,  $1 \text{ ml}$ ,  $2 \text{ ml}$ ,  $5 \text{ ml}$  のものを用いた。

マイクロピペット：Gilson 社製 Pipetman P 1000 を用いた。

反応容器：Fig. 1, Fig. 2 に示すようなパイレックス製のものを用いた。

### 2.3 実験操作

collection mode の水素化物発生方式を用いるとき：前報<sup>1)</sup>と同じ操作を行い、Fig. 1 (A) に示すような反

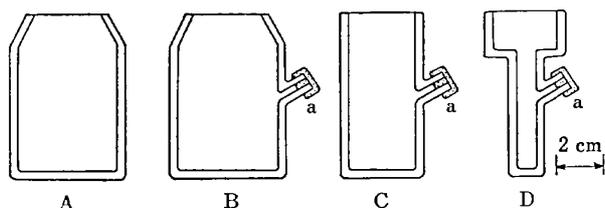


Fig. 1 Reaction vessels for (A) Zn method and  $\text{NaBH}_4$  powder method and (B~D)  $\text{NaBH}_4$  solution method (I)

a : Rubber septum

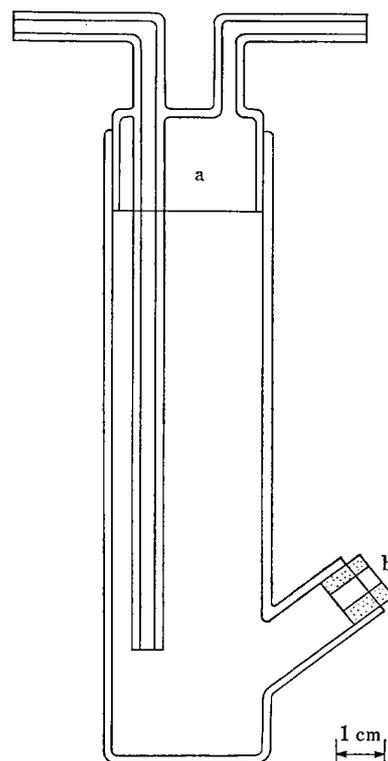


Fig. 2 Reaction vessel for  $\text{NaBH}_4$  solution method (II)

a : Ts joint; b : Silicone-rubber stopper

応容器を用いた。なお、断りのない限り前報<sup>1)</sup>に従って collection mode での Zn 法及び  $\text{NaBH}_4$  粉末法を本研究で追試した。

direct-transfer mode の水素化物発生方式を用いるとき：Fig. 1(B~D) に示すような反応容器にあらかじめ塩酸で酸性度を調整したテルル標準溶液を採り、テフロン被覆の回転子を入れ、この容器を水素化物発生装置(日本ジャーレル・アッシュ社製 ASD-1 A 型)内に置き、プランジャーで装着する。水素化物発生装置中の四方ロックを常に“sweep”位置にしてアルゴンキャリアガスを通じた後、側管部の rubber septum から注射器でテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液を注入して生成したテルル化水素を大過剰に生成した水素とともにアルゴンキャリアガスでアルゴン(空気)-水素炎中に導き、原子蛍光シグナルを記録する。この方法を以下「 $\text{NaBH}_4$  溶液法(I)」と呼ぶことにする。なお Fig. 1(B~D) に示す反応容器のうち、試料体積が  $20 \text{ ml}$  では Fig. 1(B) の反応容器を、 $5 \text{ ml}$  又は  $10 \text{ ml}$  の試料体積では Fig. 1(C) を、試料体積  $1 \text{ ml}$  では Fig. 1(D) の反応容器を用いた。更に  $\text{NaBH}_4$  溶液法(I)とは別に、Fig. 2 に示すような反応容器中に一定量のテトラ

ヒドロホウ酸ナトリウム溶液を採り、マイクロピペットを用いて、塩酸で酸性度を調整した  $\mu\text{l}$  量の試料溶液を側管部のシリコンゴム栓にあけた穴から注入し、発生したテルル化水素をアルゴンキャリアガスで直ちに炎中に導入して原子蛍光シグナルを記録する。この方法を以下「 $\text{NaBH}_4$  溶液法(II)」と呼ぶことにする。この  $\text{NaBH}_4$  溶液法(II) では、水素化物発生装置のプランジャーを取り外し、ビニル管で Fig. 2 に示す反応容器を装置に取り付けた。又装置の四方コックは  $\text{NaBH}_4$  溶液法(I)と同様に“sweep”位置にしたままで測定した。

このような direct-transfer mode では、collection mode のときは不可欠であった水素化物発生装置中の捕集容器 {文献2} の Fig. 1 参照} は取り外してT字型ガラス管で連結した。

いずれの mode の場合にも水素化物発生装置とバーナーの間に塩化カルシウム粒を詰めたU字管を連結して系内の水分をできるだけ取り除いた。

### 3 結果と考察

#### 3.1 測定条件の検討

テルルの原子蛍光強度を測定するのに最適な諸条件を調べた。すなわち炎条件(水素流量, アルゴン補助ガスの流量, 炎中の蛍光観測位置など)とテルル化水素発生条件(アルゴンキャリアガスの流量, 試料体積, テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液の濃度と注入量, 塩酸酸性度など)を詳しく検討した。その結果のうち、今回特に検討した  $\text{NaBH}_4$  溶液法(I) 及び(II) に固有な最適測定条件を Table 1 に示す。なお Zn 法や  $\text{NaBH}_4$  粉末法に共通する測定条件(無電極放電ランプのマイクロ波電力, 光電子増倍管の印加電圧, シグナルの積分時間など)は前報<sup>1)</sup>と同じなので省略した。又本研究でも Zn 法や  $\text{NaBH}_4$  粉末法の最適測定条件を追試して、すべて前報<sup>1)</sup>と同じであることを確認した。

Table 1 Specific experimental conditions of  $\text{NaBH}_4$  solution methods for hydrogen telluride evolution

	$\text{NaBH}_4$ solution method (I)	$\text{NaBH}_4$ solution method (II)
Sample size	20 ml	200 $\mu\text{l}$
Reaction vessel	Fig. 1 (C)	Fig. 2
Sodium tetrahydroborate solution	2 % (w/v)-2 ml	1 % (w/v)-2 ml
Acidity	5.0 M HCl	5.0 M HCl
Hydrogen flow rate	3.0 l/min	3.0 l/min
Argon flow rate		
Carrier gas	3.0 l/min	2.0 l/min
Auxiliary gas	1.0 l/min	2.0 l/min
Flame height from the top of burner head	6.0 cm	6.0 cm

#### 3.2 テルルの検量線, 検出限界

最適測定条件のもとで得られたテルルの検量線を Fig. 3 に示す。Fig. 3 に示す検量線は、原子蛍光シグナルのピーク高さをテルル量に対してプロットしたもので、各点は5回測定の実験値である。又ピーク面積を記録した場合にも Fig. 3 とほぼ同じ検量線が得られた。なお Fig. 3 の各検量線の最小点のテルル量はそれぞれの方法での定量下限を示す。

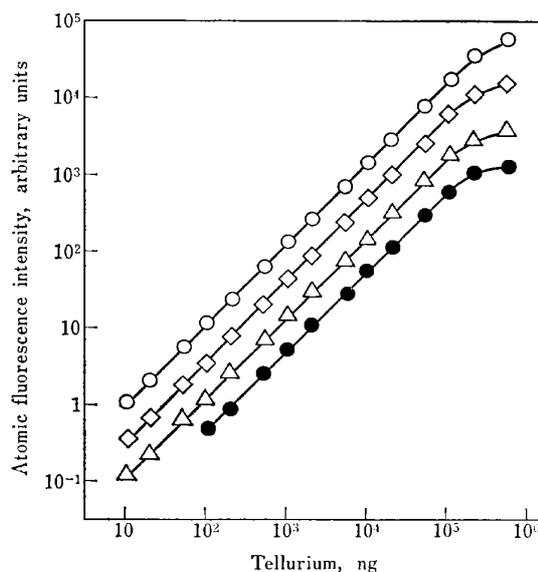


Fig. 3 Analytical calibration curves for tellurium by hydride generation-nondispersive atomic fluorescence spectrometry

○: Zn method; ●:  $\text{NaBH}_4$  powder method; ◇:  $\text{NaBH}_4$  solution method (I); △:  $\text{NaBH}_4$  solution method (II)

Fig. 3 の結果をもとにして求めた検出限界 ( $S/N=3$  を与えるテルル量) とテルル量に換算した試薬空試験値を Table 2 に示す。前報<sup>1)</sup>でも述べたように、Zn 法に比べて  $\text{NaBH}_4$  粉末法が検出限界, 定量下限, 検量線の直線性, 試薬空試験値などの点で劣っていたが、今回検討した  $\text{NaBH}_4$  溶液法(I) 及び(II) による direct-transfer mode を採用することによって  $\text{NaBH}_4$  粉末法の欠点が大きく改善された (Fig. 3, Table 2)。これは、既に Chapman ら<sup>4)</sup> や池田ら<sup>5)</sup> が述べているようにテルルが溶液中で還元されて生成したテルル化水素が非常に不安定であり、又水にも比較的よく溶解する<sup>5)6)</sup> ことから collection mode よりも direct-transfer mode のほうが好結果が得られたものと思われる。又還元剤の比較においては、Fig. 3 や Table 2 から分かるようにテトラヒドロホウ酸ナトリウムのほうが亜鉛よりもテルルに対

Table 2 Detection limit and reagent blank in the determination of tellurium by hydride generation-nondispersive atomic fluorescence spectrometry

	Detection limit (ng)	Reagent blank (ng)
Zn method†	2	30
NaBH <sub>4</sub> powder method†	30	500
NaBH <sub>4</sub> solution method (I)††	4	10
NaBH <sub>4</sub> solution method (II)††	8	0

† Collection mode; †† Direct-transfer mode

しては少し検出限界が劣る。しかしながらテトラヒドロホウ酸ナトリウムは、粉末、錠剤あるいは溶液のいずれの形態でも使用でき、collection mode や direct-transfer mode に区別なく適用することが容易であり、更にテルルの外にヒ素、ビスマス、アンチモン、セレンなどの水素化物生成元素の還元にもほぼ様な条件下で十分な還元力を示すことから亜鉛よりも有用である。テルル化水素生成の還元剤として金属亜鉛を用いた例はほとんど見当たらないが、Fig. 3 及び Table 2 から分かるように最も高感度な方法は Zn 法で、しかも collection mode が適用されているのは、前述のテルル化水素の不安定性のためというよりもむしろテトラヒドロホウ酸ナトリウムよりも還元力が弱く、従って還元反応が遅いことが主たる要因であると考えられる。

### 3.3 測定精度と共存元素の干渉

テルル 500 ng で得られた原子蛍光シグナルのピーク高さの 10 回の繰り返し測定の見現精度 (相対標準偏差パーセント) は、Zn 法で 6.2%, NaBH<sub>4</sub> 粉末法で 6.7%, NaBH<sub>4</sub> 溶液法 (I) で 6.3%, NaBH<sub>4</sub> 溶液法 (II) で 5.3% であった。このように測定精度については各方法間あるいは collection mode と direct-transfer mode の間にはほとんど相違が見られなかった。

又前報<sup>1)</sup>で干渉を示した 19 種の共存元素 (テルルに対して 1000 倍量共存) について干渉の有無やその程度を調べた結果今回の NaBH<sub>4</sub> 溶液法 (I) 及び (II) の場合にも前報<sup>1)</sup>での NaBH<sub>4</sub> 粉末法の結果とほぼ同じ干渉の程度を示した。このような干渉は、水素化物生成反応を用いた原子吸光分析<sup>8)</sup>や ICP 発光分光分析<sup>9)</sup>の結果ともほぼ一致している。

## 4 結 言

前報<sup>1)</sup>の NaBH<sub>4</sub> 粉末法における異常に大きな試薬空試験値及びそのために定量下限が制約されたことは大幅に改善され、NaBH<sub>4</sub> 溶液法 (direct-transfer mode) を

採用することによって約 1 けた低いテルル濃度まで定量可能になった。又テルルの水素化物生成-非分散原子蛍光分析においては、Zn 法 (collection mode) が他の 3 種の NaBH<sub>4</sub> 法よりも検出限界の点でやや優れているが、今回特に詳しく検討した NaBH<sub>4</sub> 溶液法 (I) 及び (II) は、Zn 法よりも簡便かつ迅速であり、定量下限も Zn 法と同程度であるので、実際試料中の微量テルルの定量に十分に適用できるものと思われる。更にこの NaBH<sub>4</sub> 溶液法は連続水素化物発生方式にも拡大して適用できるので、今後連続水素化物生成-非分散原子蛍光分析の検討を続ける予定である。

終わりに、実験に協力いただいた具志敦史君に感謝します。

(1982 年 4 月, 日本化学会第 45 春季年会において一部発表)

## 文 献

- 1) T. Nakahara, T. Wakisaka, S. Musha : *Spectrochim. Acta, Part B*, **36**, 661 (1981).
- 2) S. Kobayashi, T. Nakahara, S. Musha : *Talanta*, **26**, 951 (1979).
- 3) T. Nakahara, S. Kobayashi, T. Wakisaka, S. Musha : *Appl. Spectrosc.*, **34**, 194 (1980).
- 4) J. P. Chapman, L. S. Dale : *Anal. Chim. Acta*, **111**, 137 (1979).
- 5) 池田昌彦, 西部次郎, 中原武利 : *分化*, **30**, 368 (1981).
- 6) R. C. Weast : "Handbook of Chemistry and Physics", 56th Ed., p. B-148 (1975), (CRC Press, Cleveland).
- 7) R. C. Weast : "Handbook of Chemistry and Physics", 56th Ed., p. D-141 (1975), (CRC Press, Cleveland).
- 8) A. E. Smith : *Analyst* (London), **100**, 300 (1975).
- 9) M. Thompson, B. Pahlavanpour, S. J. Walton, G. F. Kirkbright : *Analyst* (London), **103**, 705 (1978).

☆

**Comparison of hydrogen telluride evolution procedures in the determination of tellurium by hydride generation-nondispersive atomic fluorescence spectrometry.** Taketoshi NAKAHARA (Department of Applied Chemistry, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, 4-804, Mozu-Umemachi, Sakai-shi, Osaka)

A comparative study for the determination of tellurium by hydride generation-nondispersive atomic fluorescence spectrometry has been carried out by utilizing two types of gas handling systems; one of them involves hydrogen telluride, generated by either zinc tablet (Zn method) or sodium tetrahydroborate powder (NaBH<sub>4</sub> powder method), to be collected in a vessel followed by introduction of the hydride into an Ar(air)-H<sub>2</sub> flame (i.e., collection mode) and the other the hydride, produced by injecting either sodium

tetrahydroborate solution into a sample solution ( $\text{NaBH}_4$  solution method[I]) or sample solution into a sodium tetrahydroborate solution ( $\text{NaBH}_4$  solution method[II]), to be introduced directly into the flame (*i.e.*, direct-transfer mode). Detection limits ( $S/N=3$ ) are 4 ng, 8 ng, 2 ng, and 30 ng of tellurium in  $\text{NaBH}_4$  solution methods[I] and [II], Zn method and  $\text{NaBH}_4$  powder method, respectively, and reagent blanks (corresponding to analyte mass) are 10 ng, 0, 30 ng, and 500 ng of tellurium. Analytical working curves obtained with the first three methods are linear over a range of *ca.* 4 orders of magnitude from the lowest determinable amount of 10-ng tellurium, whereas the last gives a linear dynamic range of *ca.* 3 orders of magnitude with the smallest determinable amount of 100-ng tellurium. There is little or no significant difference in reproducibility of signal measurement and inter-element interference effect among these four methods.

(Received Apr. 7, 1982)

### Keyword phrases

determination of tellurium; hydride generation-nondispersive atomic fluorescence spectrometry; sodium tetrahydroborate; metallic zinc; collection mode; direct-transfer mode.

## 塩化セチルトリメチルアンモニウムの存在下 2-プロモ-4,5-ジヒドロキシアゾベンゼン-4'-スルホン酸ナトリウムによる鉛の吸光光度定量

若松 義信\*

(1982年3月2日受理)

### 1 緒 言

2-プロモ-4,5-ジヒドロキシアゾベンゼン-4'-スルホン酸ナトリウム (BDAS) は各種の金属イオンと反応して赤色の水溶性錯体を生成する。その錯体生成時に過剰の第4級アンモニウム塩を共存させると水溶性の三元錯体を生成し、第4級アンモニウム塩の存在しない二元錯体系よりも著しい濃色効果が認められる。著者はこの三元錯体生成反応を利用した若干の金属の高感度な吸光光度定量法を報告した<sup>1)~4)</sup>。鉛(II)イオンはBDASと弱

塩基性領域で反応し、赤色の水溶性キレートを生成するが、第4級アンモニウム塩として塩化セチルトリメチルアンモニウム (CTMAC) を共存させると上に述べたような三元錯体を生成し、著しい呈色感度の増大が認められた。中性ないし弱塩基性領域では試薬のプロトン解離のために可視域の吸収が著しく大きくなり、鉛の定量感度を減少させる不利があるが、銅(II)の定量法<sup>3)</sup>で述べたホウ酸イオンを含む緩衝液を用いることにより定量感度をかなり増大できることが分かった。鉛の吸光光度定量法として抽出法<sup>5)</sup>が多く知られているが本法は有機溶媒を用いない利点がある。又、感度も高く、呈色の安定性もよい。

## 2 実 験

### 2.1 試薬及び装置

鉛標準液は特級硝酸鉛を用いて約 0.01 M 水溶液とし、キレート滴定法<sup>6)</sup>によって標定した。BDAS並びにその他の試薬、及び装置は既報<sup>3)</sup>と同様である。

### 2.2 標準操作

80 µg 以下の鉛を含む溶液を 25 ml メスフラスコに採り、これに  $2.5 \times 10^{-3}$  M BDAS 溶液 2 ml, 水酸化ナトリウムで pH 8.7 に調節した 0.1 M ホウ酸溶液 10 ml, 及び 0.01 M CTMAC 溶液 3 ml を加え、更にイオン強度を一定に保つため 1 M 硝酸カリウム液 2.5 ml を加えた後、水を標線まで加える。同様に調製した試薬空試験液を対照にして 530 nm で吸光度を測定する。

## 3 結 果

### 3.1 吸収曲線

2.2 の標準操作に従って得られる鉛-BDAS-CTMAC 三元錯体の吸収曲線及び CTMAC の存在しない鉛-BDAS 二元錯体のそれを Fig. 1 に示した。二元錯体は 505 nm に吸収の極大をもち、試薬空試験液のそれは 415 nm である。一方、三元錯体は 530 nm に吸収の極大をもち、二元錯体に比べて 25 nm 長波長側に移動する。このときの試薬空試験液の極大波長は 430 nm である。生成する錯体はいずれも 3 時間は一定の吸光度を示す。ホウ酸塩緩衝溶液が存在しないときの二元錯体及び三元錯体の吸収極大波長はそれぞれ 535 nm, 545 nm (いずれも試薬空試験液対照) であり、ホウ酸イオンを加えたほうの吸収極大が短波長側にある。吸光度も 30 % 程度大きい。このことは既報<sup>3)</sup>でも述べたようにホウ酸イオンと BDAS との相互作用によるものと思われる。

\* 八戸工業高等専門学校工業化学科：青森県八戸市田面木字上野平