

タングステン炉原子吸光法による鉛の定量

札 川 紀 子*

(1984 年 1 月 12 日受理)

ボート型タングステン炉を用いる原子吸光法で鉛を定量する際の定量条件について検討を行った。試料は鉛の 0.05 mol/l 過塩素酸溶液と共存成分からの分離、濃縮を考慮してピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム-*m*-キシレン溶液を用いた。灰化、原子化操作時の温度、シースガスの組成と流量、鉛原子の炉体内での分布と移動速度などの検討を行い、定量条件の設定を行った。この結果、鉛の過塩素酸溶液も、*m*-キシレン溶液もほとんど同様な定量特性を示し、10 ng の鉛についての繰り返し再現性は 2% 以下で精度の高い定量が可能であることが明らかとなったので、植物、石炭標準試料中の鉛の定量に応用し、満足すべき結果を得た。

1 はじめに

高温炉原子吸光法は高い感度をもつため微量の元素の定量に使用されている。しかし有機溶媒に溶解した試料を分析する場合、黒鉛炉を用いる方法では黒鉛の多孔性のため、注入された試料溶液が炉材中に染み込み炉の外側まで通過する¹⁾。又十分に加熱されない部分まで移動したりするため、メモリー効果やピークの分裂などの異常なピークを示し²⁾、測定値もばらつくなどの現象が起きる。このため水溶液中に逆抽出するか、炉にパイログラファイト³⁾やフッ素樹脂コーティング⁴⁾を行っている。金属はくで内張りすることも有効である⁵⁾。又黒鉛炉は使用による消耗も激しく定量精度にも影響を及ぼす。

金属を加熱体とする場合には試料の染み込みもなく、炉の消耗も極めて少ないことから、黒鉛炉にみられる上記の欠点は少ない。特に有機溶媒抽出などで微量の金属を抽出濃縮した試料の分析には、金属炉は有用な炉材であるといえる。

本報告では、既に報告⁶⁾したように、最も一般的で使いやすいタングステン炉を用いたときの鉛の定量特性について報告する。試料としては水溶液の外に、微量の鉛を抽出、定量することをも考えてピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム-*m*-キシレン抽出法で鉛を抽出した *m*-キシレン溶液も検討に加えて、その定量特性などについて比較検討を行った。又この結果を用いて、植物と石炭中の鉛の定量を行い、良好な結果を得た。

2 装置と試薬

原子吸光分析装置はセイコー電子工業社(第二精工舎)製 SAS 725S 型、フレームレスアトマイザー SAS 704 型を用いるなど使用した測定装置は既報⁶⁾と同様である。なおタングステン炉は、幅 7 mm、厚さ 0.2 mm で、その中央に 3.5×6.5 mm の凹部をもったボート型を使用した。

過塩素酸、塩酸、硝酸などはいずれも有害金属測定用又は精密分析用を用い、クエン酸アンモニウム溶液はピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム (APDC) と *m*-キシレンを用いて抽出、精製を行った。

試料として用いた茶葉粉末⁷⁾、NBS SRM 1571 (Orchard Leaves)、SRM 1575 (Pine Needles) 及び SRM 1632a (Coal) はそれぞれ指定された方法によって乾燥して用いた。

鉛の標準液は金属鉛を硝酸に溶解し、過塩素酸を加えて白煙処理した溶液を原液とし、使用時に 0.05 mol/l 過塩素酸溶液として用いた。又 APDC-鉛キレートの *m*-キシレン溶液は、4.1 に述べる方法で調製したものをを用いた。

吸光度の測定条件は特に指定しない限り、130 °C、30 秒 (水溶液) 又は 130 °C、24 秒 (APDC) の乾燥、180 °C、12 秒 (水溶液) 又は 270 °C、12 秒 (APDC) の灰化を経て、2230 °C 付近の温度で 1 秒の原子化を行い、吸光度シグナルを測定した。シースガスは特に規定しない限りアルゴン流量 5 l/min、水素流量 1 l/min を用いた。

3 定量条件の検討

3.1 灰化、原子化条件

試料として水溶液又は *m*-キシレン溶液を 20 µl 採取して炉上に添加し、実験を行った。乾燥温度と時間とは

* 工業技術院化学技術研究所 : 305 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1

水溶液では 130 °C で 30 秒, *m*-キシレン溶液では 130 °C で 24 秒が最適であった。

灰化操作は時間を 12 秒とし, 110 °C から 450 °C まで変化させた後, 原子化を行って吸光度を測定し, 温度の影響を調べた。この結果を Fig. 1 に示した。水溶液では 180 °C, *m*-キシレン溶液では 370 °C 以上で吸光度の減少が認められたため, 灰化温度は水溶液では 180 °C, *m*-キシレン溶液では 270 °C を灰化温度とした。

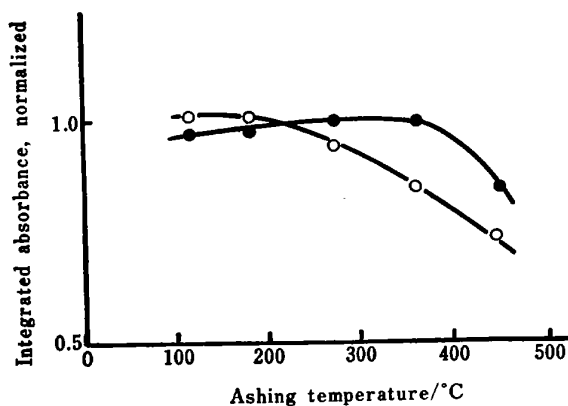


Fig. 1 Effect of ashing temperature on integrated absorbance

● APDC-*m*-xylene, ○ Aqueous; Atomizing temperature : 2236 °C; Pb : 10 ng

乾燥, 灰化条件を上記のように設定し, 原子化時間を 2 秒としたときの原子化時の炉の最高温度と吸光度との関係を求めた。水溶液も *m*-キシレン溶液ともに原子化温度が高くなるに従って吸光度シグナルは鋭くなる。

Fig. 2 に水溶液の場合について示した。なお *m*-キシレン溶液もほとんど同じ挙動を示したので図示しなかった。Fig. 2 には吸光度シグナルの半値幅も同時に示した。原子化温度が高くなるに従ってピークの半値幅が狭くなり, 鋭くなることが示されている。

もし元素が完全に原子化され, 測定されているとすれば積分値は, 原子化温度が高くなるに従い測定空間を通過する原子の速度が高くなるため, 吸光度のピーク値は高くなるが積分値はほとんど一定値を示すと考えられる。しかし Fig. 2 は逆に減少することを示している。この原因の一つとして測定系の時定数が考えられる。この装置の出力増幅器には時定数 22 ms と 66 ms の二つのフィルター回路が組み込まれている。このため吸光度シグナルが鋭くなるに従って積分値, ピーク値ともに減少する。吸光度シグナルが正弦波であると仮定してその半値幅から吸光度シグナルの大きさを求めると, この減少の原因の大部分は出力増幅器の時定数にあることが分

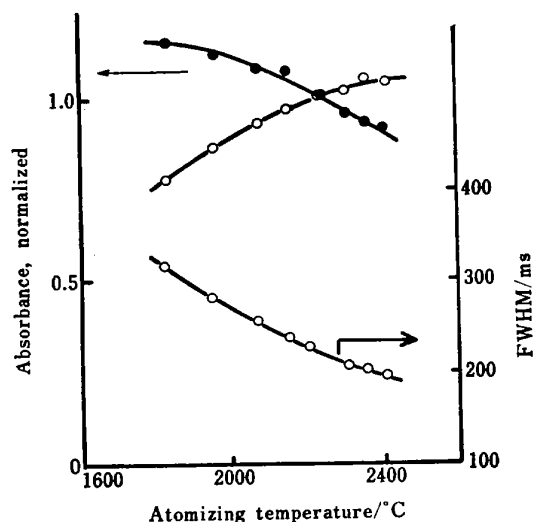


Fig. 2 Effect of atomizing temperature on absorbance and full width at half maximum of signal

● : Integrated absorbance; ○ : Peak absorbance; Pb : 10 ng

かった。

原子化温度が低くなると, 吸光度シグナルは低く, 吸光度-時間曲線にテイリングが認められ, ピークの再現性も良くない。吸光度シグナルの再現性と炉の寿命とを考慮して原子化温度は 2230 °C 付近とした。この条件では吸光度の極大値は水溶液では 429 ms にあり, 吸光度シグナルは 800 ms でほとんど消滅するので原子化時間は 1 秒に設定した。

3.2 シースガス

炉の酸化を防ぐためシースガスとしてアルゴンと水素とを混合して用いるが, このガスの混合比及び流量の吸光度に及ぼす影響を調べた。水素流量を 1 l/min に固定し, アルゴン流量を 2~10 l/min に変化させた場合には Fig. 3 に示すようにアルゴン流量の増加とともにわずかな吸光度の増加が認められるが, 3~10 l/min では安定した吸光度を与える。又アルゴン流量を 5 l/min に固定し, 水素流量を変化させた場合には Fig. 4 に示すように水素流量 0.6~1.2 l/min の間でほぼ一定の吸光度を示した。これらの結果安定した吸光度を得るには, 水素流量 1 l/min, アルゴン流量 5 l/min がよいことが分かった。

シースガスの組成, 流量が吸光度に与える影響は複雑で, 多くの要因が考えられる。金属塩が水素によって還元され, 還元状態を保つためには混合ガスの水素濃度が重要な因子である。必要な水素濃度は金属の種類によって異なる。又タングステン炉の酸化についてはアルゴン

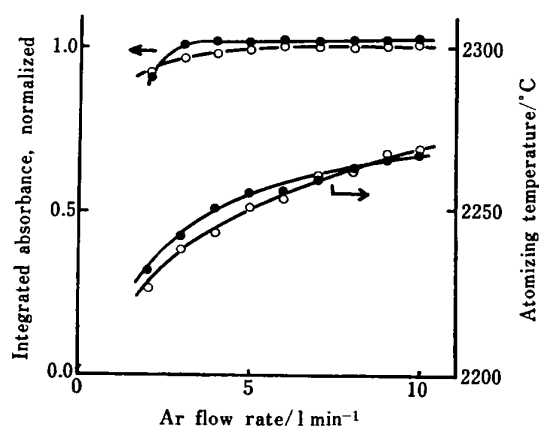


Fig. 3 Effect of argon flow rate on integrated absorbance and atomizing temperature

● : APDC-*m*-xylene; ○ : Aqueous; H₂ flow rate : 1 l/min; Pb : 10 ng

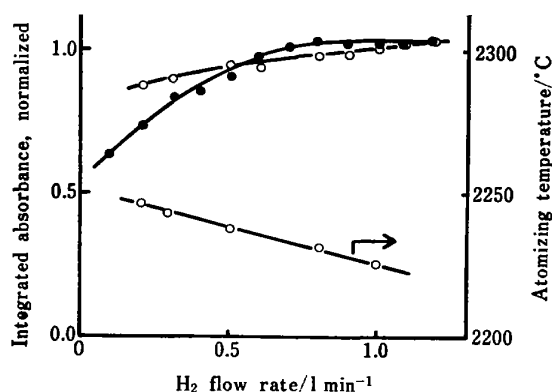


Fig. 4 Effect of hydrogen flow rate on integrated absorbance and atomizing temperature

● : APDC-*m*-xylene; ○ : Aqueous; Pb : 10 ng

中の酸素の含有量, 炉の外部からの酸素の混入などのため, 混合ガスの水素濃度ばかりでなく, 混合ガスの流量も関係する。

実験結果では水素濃度の低いときには鉛の吸光シグナルの外に, タングステン酸化物によるバックグラウンド吸収が認められ酸化によってタングステン炉の表面が酸化物で覆われて鉛による吸光度が減少する傾向を示した。水素は熱伝導度が大きいため, Fig. 3 及び 4 に示したように水素濃度の増加とともに炉の温度が低下する。又混合比を一定とし (H₂ : Ar = 1 : 5) 流量を変化させると混合ガス流量が多くなるに従い吸光度が増加することが認められた。このようにシースガスの吸光度に及ぼす要因が多く, 複雑であるためこれらの要因の一つ一つがどの程度影響しているかを定量的に示すことができなかった。

3.3 原子の分布と移動速度

タングステン炉上で加熱され原子化された鉛はシースガスによって炉外へ運ばれるが, この鉛原子の原子化炉中での分布状態と原子が炉の直上へ移動する速さを測定した。

原子分布の測定には, 0.8 mmφ のピンホールを移動させ, ピンホールの位置と吸光度との関係曲線を求めた。

炉のポート部の上端, 中央を原点とし横方向に ±6 mm, 上方向に 10 mm まで, 1 mm ごとの吸光度を測定した。測定結果を Fig. 5 に示した。

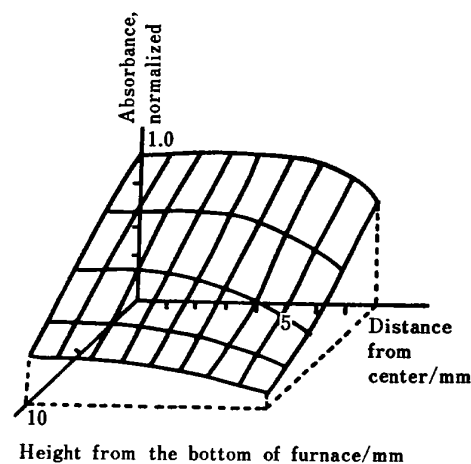


Fig. 5 Distribution of lead in the furnace

上方向への吸光度の変化はほとんど直線的で, 上にいくに従って減少しており, 拡散や原子の再結合などによって原子が減少していることを示している。又炉と平行な面での吸光度は炉のポート底部の長さの範囲でほとんど変化がなく, その範囲外では急に減少する。これは炉のポート底部全面で均一に原子化が起こり原子は比較的広がらないで上方に向かって放出されていることを示している。従って測定感度を高くするには炉の直上に光軸を合わせる必要がある。ただし炉からの発光が測光部に入らないように留意する必要がある。

発生した原子の見掛けの移動速度を, 炉の中央の直上及びその 10 mm 上にピンホールを設置し, それぞれのピンホールに吸光度ピークが現れる時間とピンホール間隔から計算し, Fig. 6 に示した。原子の移動速度はピーク出現時の炉の温度に比例する。

ピーク極大の出現時の炉の温度は, 吸光度シグナルの観測位置が炉底部にないため, 測定された温度は実際より高くでる。このため炉の昇温速度と原子の移動速度からこの温度上昇分を計算し補正した。又ピークの極大出

現時間は Fig. 6 に示したようにそのときの炉の温度に比例する。又原子化温度を 2236 °C, 水素流量を 1 l/min に固定し, アルゴン流量を 3~6 l/min まで変化させても移動速度は変化せず, この炉では移動速度は炉の温度に大きく依存していることが明らかとなった。

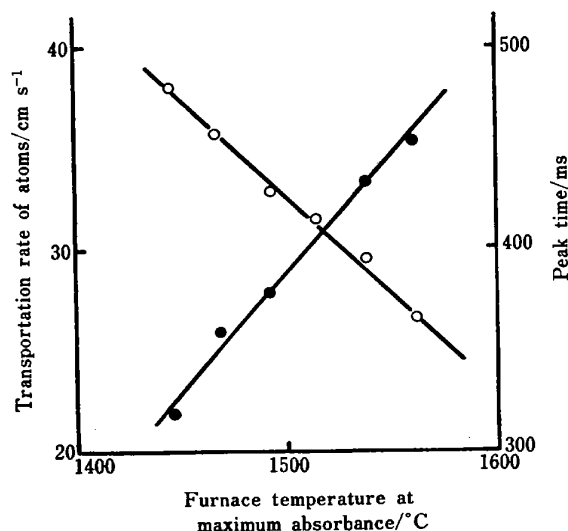


Fig. 6 Effect of temperature on transportation rate of lead atoms and peak time of absorption signal

○ Peak time; ● Transportation rate

4 実際試料への応用

以上の実験の結果により設定した条件で鉛の 0.05 mol/l 過塩素酸溶液及び *m*-キシレン溶液についての測定値の繰り返し再現性を求めた。10 ng の鉛についての 10 回の繰り返し再現性は相対標準偏差として、過塩素酸溶液では 1.5 % (積分値) 及び 1.1 % (ピーク値) であり、又 4.1 で述べる抽出法の抽出操作を含めた 5 回の繰り返し再現性は 1.5 % (積分値) 及び 1.8 % (ピーク値) であった。タングステン炉法は微量の鉛の定量法として十分な精度を持っていることが明らかとなったので実際試料の分析に応用した。

試料としては植物標準試料である NBS SRM 1571 (Orchard Leaves), SRM 1575 (Pine Needles), SRM 1632a (Coal) 及び茶葉粉末とを用いた。

分析法としては灰化後酸に溶解した溶液について、抽出法で鉛を共存物質から分離する正確な溶媒抽出法及び酸溶解溶液を直接定量する直接法について検討した。

4.1 溶媒抽出法

鉛の抽出試薬としてはジチゾンがよく用いられているが、この実験では取り扱いの容易な APDC を用いた。

抽出溶媒としては少量の溶媒を使用し高い濃縮度を得ることを目的としているため水との相互溶解度の少ない *m*-キシレンを選んだ。APDC は非選択性の試薬であり、多くの金属が同時に抽出される。このため妨害元素の影響について検討した。妨害元素の濃度については、茶葉試料の代表的組成を基準にしてそのほぼ 50 倍量までビスマスについては約 200 倍まで検討した。

クエン酸アンモニウム共存下でシアン化カリウムを含まないときの鉛 0.5 µg についての回収率を求めたところ、マンガン 1.2 mg で 81 %, コバルト 5 µg で 59 %, ビスマス 5 µg で 78 %, 銅 5 µg で 82 % であった。鉄 2 mg, 亜鉛 200 µg などの妨害は認められなかった。

この結果から、実際試料では銅が妨害することが予想される。このためシアン化カリウムを添加して銅、コバルトなどのマスキングを行った。

以上のことから分析方法は次のとおり決定した。

試料 1 g をアルミナるつぼに採り、550 °C で加熱、灰化する。灰分は、石炭の場合には硝酸 3 ml, フッ化水素酸 3 ml を加え加熱、蒸発しケイ素を除去する。過塩素酸 1 ml を添加し溶解し水を加えて 100 ml とする。植物試料は硝酸 2 ml, 過塩素酸 1 ml を加え、加熱、溶解する。Orchard leaves は 250 ml, 茶葉は 25 ml に希釈し、試料溶液とする。試料溶液からそれぞれ適当量を分取し、30 ml の試験管形抽出管に採る。クエン酸アンモニウム溶液 (50 %) 4 ml を加えアンモニア水で pH 値を約 9 に調節しシアン化カリウム溶液 (1 %) 1 ml, APDC 溶液 (1 %) 1 ml を加えた後、*m*-キシレン 1 ml を加え振り混ぜる。*m*-キシレン相の 20 µl を炉に添加し、2 に述べた条件で鉛の定量を行う。

この抽出条件では鉛は、Fig. 7 に示したように少な

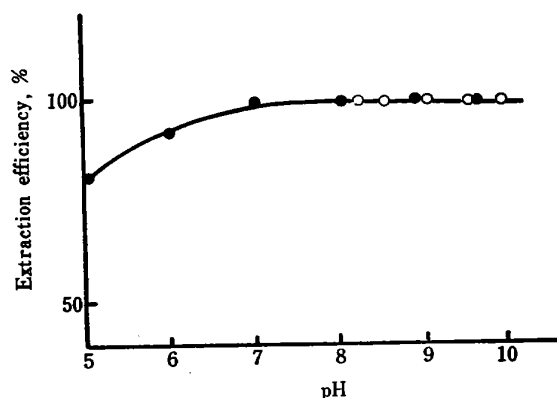


Fig. 7 Effect of pH on the efficiency of extraction of lead with ammonium pyrrolidine dithiocarbamate

● Without KCN; ○ With KCN

Table 1 Lead found in the presence of interfering elements

Aqueous solution						APDC-m-xylene					
Metals	Added, ppm	Pb found, ppm	Metals	Added, ppm	Pb found, ppm	Metals	Added, ppm	Pb found, ppm	Metals	Added, ppm	Pb found, ppm
Cu	0.2	0.50	Mg	4.0	0.42	Mn	5.0	0.44	Cu	5.0	0.50
	0.5	0.50		8.0	0.41		10.0	0.43		10.0	0.50
	1.0	0.49		10.0	0.39		20.0	0.40		20.0	0.50
	2.0	0.48		20.0	0.38		40.0	0.38		40.0	0.50
	4.0	0.43		40.0	0.36		60.0	0.36	Ni	2.5	0.50
Zn	1.0	0.51	Ni	5.0	0.51	Ca	100.0	0.33		5.0	0.50
	2.0	0.51		10.0	0.51		200.0	0.21		10.0	0.50
	4.0	0.51		20.0	0.50		50.0	0.40		20.0	0.50
	6.0	0.50		50.0	0.50		100.0	0.38	Mn	300.0	0.50
	10.0	0.50	Fe	2.0	0.44		200.0	0.38		500.0	0.50
	20.0	0.41		5.0	0.43		400.0	0.37		800.0	0.51
	40.0	0.40		10.0	0.38	K	800.0	0.38	Bi	0.5	0.50
	60.0	0.38		20.0	0.37		1200.0	0.38		1.0	0.48
Co	0.1	0.50		40.0	0.36		250.0	0.23		2.0	0.38
	0.2	0.49		60.0	0.34		500.0	0.24	Fe	2000.0	0.50
	0.5	0.50		100.0	0.32		1000.0	0.26		Synthetic sample†	0.50
	1.0	0.49					2000.0	0.23			
	5.0	0.48					4000.0	0.22			

Pb added : 0.50 ppm; † K : 20 mg, Ca : 5 mg, Fe : 200 µg, Mn : 150 µg, Zn : 150 µg, Cu : 12 µg, Ni : 5 µg, Al : 750 µg/g

Table 2 Determination of lead in plant materials and coal

Method		Tea		Orchard Leaves ^{a)}		Pine Needles ^{b)}		Coal ^{c)}	
		PA	IA	PA	IA	PA	IA	PA	IA
Extraction	$\bar{X}/\mu\text{g g}^{-1}$	0.4	0.4	45.5	44.7	—	—	11.5	12.2
	R.S.D., %	2.7	1.1	1.0	2.3				
	<i>n</i>	4		6					
“On-boat” standard addition	$\bar{X}/\mu\text{g g}^{-1}$	—		49.7	45.5	10.2	10.6		—
	R.S.D., %			2.6	1.9				
	<i>n</i>			5					

PA : Peak absorbance, IA : Integrated absorbance; a) NBS SRM 1571 (certified $45 \pm 3 \mu\text{g/g}$); b) NBS SRM 1575 ($10.8 \pm 0.5 \mu\text{g/g}$); c) NBS SRM 1632a ($12.4 \pm 0.6 \mu\text{g/g}$)

くとも pH 値 8.2 以上で完全に抽出される。妨害元素の許容限界は Table 1 に示したとおりで、実際試料についての妨害は除かれているとみなせる。又茶葉の合成試料溶液についても満足すべき結果を得た。なお検量線の直線性は吸光度の積分値を用いるほうがピーク値を用いるより良好であった。定量結果を Table 2 に示した。いずれも標準値と良い一致を示している。

4.2 直接法

灰化物を 0.05 mol/l 過塩素酸溶液とし、直接タングステン炉法で定量する方法は、多くの共存成分のために大きな妨害が起こることが予想される。直接法で測定する場合の共存成分の影響を調べた結果を Table 1 に示した。この結果から分かるように重金属の妨害は比較的少ないがアルカリ金属やアルカリ土類金属などの妨害が大きいことが明らかになった。このため検量線法は用いられず、標準添加法を用いることが必要である。

タングステン炉は黒鉛炉とは異なり、炉材内への試料溶液の染み込みがないため、炉中で試料溶液と標準液とを混合する、いわば炉中標準添加法といえる方法が用いられる。この方法は、試料溶液も標準液も 1 種類ですむので便利な方法である。この方法は炉に試料溶液を加えた後に、標準液を段階的に加え混合する方法である。4.1 に述べた方法で灰化した灰分を過塩素酸に溶解して 0.05 mol/l 過塩素酸溶液とした試料溶液を用いて炉中標準添加法で SRM 1571 及び SRM 1575 の中の鉛を定量した結果を Table 2 に併記した。いずれも標準値と良く一致した結果を得た。

終わりに、本研究を行うに当たり終始懇切な御指導をいただきました、本研究所の川瀬 晃博士に感謝いたします。

文 献

- 1) B. V. L'vov : "Atomic Absorption Spectrochemical Analysis", p. 193, (1970), (Adams Hilger, Lon-

don).

- 2) T. Inui, N. Fudagawa, A. Kawase: *Fresenius' Z. Anal. Chim.*, **299**, 190 (1979).
- 3) 札川紀子, 川瀬 晃: 分化, **29**, 6 (1980).
- 4) R. B. Baird, S. M. Gabriellian: *Appl. Spectrosc.*, **28**, 273 (1974).
- 5) 札川紀子, 中村 進, 川瀬 晃: 分化, **31**, 324 (1982).
- 6) 札川紀子, 川瀬 晃: 分化, **27**, 353 (1978).

☆

Determination of lead by atomic absorption spectrometry with tungsten ribbon atomizer.
Noriko FUDAGAWA (National Chemical Laboratory for Industry, 1-1, Higashi, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki, 305)

Trace amounts of lead were determined by using a tungsten boat-shape ribbon atomizer. The analytical procedures were established with lead salt-containing 0.05 mol/l perchloric acid solutions and lead-APDC (ammonium pyrrolidinedithiocarbamate) containing *m*-xylene solution. Distribution of lead atoms in the

atomizer, mean transportation rate of the atoms, effects of the composition and flow rate of sheath gas on sensitivity and furnace temperature were also examined. Accurate determination of 10 ng of lead was achieved, and the standard deviation was better than 2%.

This method can be successfully applied to the analysis of lead in plant materials and coal. The combined use of chelate extraction of lead with APDC in *m*-xylene is recommended to prevent interference from other elements, otherwise the method of standard addition should be employed.

(Received January 12, 1984)

Keyword phrases

tungsten ribbon atomic absorption spectrophotometry; profile of atomic cloud of lead; mean transportation rate of lead atoms; lead in plant materials and coals; extraction of lead with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate; "on-boat" standard addition method.

黒鉛ミニチュアカップを使用するゼーマン原子吸光分析法による 環境試料中のクロムの直接定量

伊藤 好二, 赤塚 邦彦, 厚谷 郁夫^{Ⓐ*}

(1983 年 9 月 8 日受理)

黒鉛製ミニチュアカップを用いるゼーマン黒鉛炉原子吸光分析法による種々の固体粉末試料中のクロムの直接定量に関する検討を行った。分析線として 359.3 nm を用い、加熱条件を検討した結果、予備灰化は 220 °C, 60 秒間、原子化は 2500 °C, 10 秒間が最適であった。又、灰化は米国国立標準局 (NBS) Orchard Leaves など 6 種については 550 °C, 120 秒間が、NBS Oyster Tissue, ムラサキイガイについては 1050 °C, 120 秒間がそれぞれ最適であった。最適加熱条件下において NBS 標準試料 (5 種) の採取量を変え、保証値から換算したクロム量と吸光度の関係を検討した結果、いずれの試料も試料量 0.1~0.8 mg の範囲で良好な直線関係を示し、しかも各試料とも直線の傾きは、ほぼ同じであった。従って、NBS 標準試料を用いて固体試料の検量線を作成し、実際試料へ応用した。すなわち、本法による国立公害研究所作製のムラサキイガイ標準試料及び自作の茶葉試料 (2 種) の直接定量を試みた結果、直接定量の分析値は、酸分解した後、黒鉛炉原子吸光分析法による分析値と良く一致した。感度 (吸光度 0.0044 を示す値) は、クロム 7×10^{-12} g, 精度は相対標準偏差として 6~9 % であった。

1 緒 言

著者らは、黒鉛製ミニチュアカップ (以下ミニカップ

* 北見工業大学教養化学教室 : 090 北海道北見市公園町 165

と略記する) を試作し、ゼーマン黒鉛炉原子吸光分析法とミニカップを組み合わせるにより、固体粉末試料を迅速、簡便に直接定量できることを明らかにしてきた^{1)~3)}。

一般に、湿式あるいは灰化による環境試料の分解は長