

maceutical University, 5, Nakauchi-cho, Misasagi, Yamashina-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

During the low-temperature ashing of organic materials under the oxygen plasma, oxidant gases evolved in the gas phase absorb high-frequency electric energy and are excited so as to yield their characteristic emission spectra in the visible light region. Marked intensity of the spectra compared with a low level of background spectrum of oxygen plasma was observed during the ashing of 10~200 mg cellulose powder and the rate of the reaction was clearly monitored by a CdS photoconductive cell which was attached outside of a glass disk fitted for closing the mouth of plasma chamber. The output voltage steeply dropped to the background level when plasma ashing was completed. The area integral of the output signal throughout the course of ashing was well proportional to the weight of organic sample, but the slope of this working curve

significantly varied when the high-frequency input power was changed, which was ascribed to a notable change of the spectral pattern. The slope of the working curve on time of ashing against to sample weight was more reproducible for the same change. The method was successfully applied to samples of tea leaves, dried bonito flakes, gelatin powder, and photoresist polymer film.

(Received December 3, 1984)

Keyword phrases

low-temperature ashing of organic materials; emission spectrum of low-temperature plasma gases; CdS photoconductive cell as a sensor for emission spectrum; end-point detection for low-temperature ashing of organic materials.

植物標準試料 Orchard Leaves の乾式灰化に伴う元素の損失

——加熱温度及び加熱時間と元素の損失との関係——

野中信博[®]， 樋口英雄， 浜口 博*， 戸村健児**

(1984 年 11 月 7 日受理)

植物標準試料 Orchard Leaves (NBS) を乾式灰化する際に、試料に含まれる 23 元素の損失率を中性子放射化分析法により調べた。植物試料約 30 g を高純度石英皿に量り取り、均一に広げ、200, 450, 800 °C における加熱時間を 5, 10, 15, 20, 24 時間と変化させて灰化を行い分析に供した。分析結果から、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどのアルカリ金属については、200 °C では、加熱時間の増加にかかわらず損失は認められず、450 °C, 800 °C では 5~15 時間で損失し、以後加熱時間の増加にもかかわらず一定の値を示した。ただしセシウムは 800 °C では、5 時間で 100 % 損失した。又各元素の損失率の割合は、セシウム>ルビジウム>カリウム>ナトリウムの順に変化した。ヒ素、臭素、塩素、クロム、アンチモンについては、各加熱温度とも 5 時間で損失し、以後加熱時間の増加にもかかわらず損失率はほぼ一定の値を示した。又臭素、アンチモンの損失率は、200 °C>450 °C であり特異的なパターンを示した。水銀、セレンについては、各加熱温度の 5 時間で急速に損失し、以後は加熱時間増加とともに損失は連続的に増加した。ただ水銀は 450 °C, 800 °C とも、5 時間で 100 % 損失した。アルカリ土類、希土類元素、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、アルミニウムについては、損失は認められなかった。

1 緒 言

一般に動物・植物試料中の微量元素、並びに放射性核

種の分析のための前処理法として乾式灰化法が用いられている。しかし、灰化に伴う元素の揮散損失が問題となる^{1)~6)}。既報⁷⁾において、植物試料の灰化温度による元素の損失について検討し報告した。その結果、多くの元素について灰化温度、灰化容器の材質、試料の種類が元素の損失に大きく影響することが分かり、又元素の損失率のパターンは、数群に分類することができた。

* (財)日本分析センター：281 千葉県千葉市山王町 295-3

** 立教大学原子力研究所：240-01 神奈川県横須賀市長坂 2-5-1

本研究では, 加熱時間が元素の損失に対しどのように影響するかを調べるため, 分析値の明らかな植物標準試料を用い, 加熱時間を変化させ無機成分の損失を調べた. なお分析方法は元素の多元素同時定量が可能である機器中性子放射化分析法で行った.

2 実 験

2.1 灰化試料

本研究では, 米国標準局(NBS)より購入した Orchard Leaves (SRM 1571) を灰化用試料として使用した.

2.2 装 置

試料の放射化は, 立教大学原子力研究所の TRIGA-II 型炉 (熱出力 100 kW) の F リング照射孔 (熱中性子束密度: $1.5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) と回転試料棚 (熱中性子密度: $5 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) で行った. 放射化分析における γ 線の測定には, ゲルマニウム(リチウム)半導体検出器を 4096 チャンネル波高分析器に接続して使用した. 植物試料の灰化は, 池田理化社製 (6 kW) の電気マッフル炉 (容積 $15 \text{ cm} \times 20 \text{ cm} \times 50 \text{ cm}$) を使用し, 助燃ガス, 強制換気などの特別な処置は行わなかった.

2.3 灰化試料の調製

植物試料 10~30 g を高純度石英皿 (平底形, 直径 10 cm, 深さ 1.5 cm) に正確に量り取り, 均一に広げた後, マッフル炉の中心部で灰化を行った. 本研究における灰化方法を Fig. 1 に示した. なお各加熱時間での試料の採取の後には, 再び均一に広げ灰化を行った.

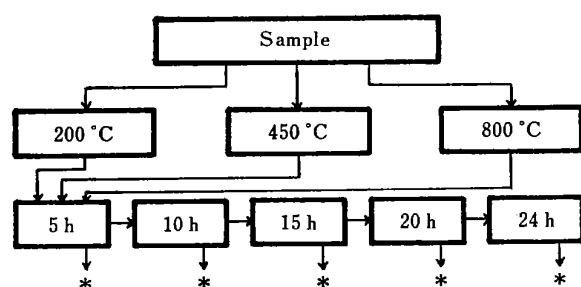


Fig. 1 Procedure for dry ashing of plant materials

* A 1 g of sample is taken for analysis.

2.4 分析操作

未乾燥・灰化試料 50~300 mg をそれぞれ $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ ポリエチレン袋に封入し, 原子炉で照射した. 照射終了後, それぞれの分析目的元素の半減期に応じて, 冷却しゲルマニウム(リチウム)半導体検出器で計数した. Table 1 に照射・冷却・測定時間などの実験条件を, Table 2 に核データをそれぞれ示した.

Table 1 The condition of instrumental neutron activation analysis for plant materials

Neutron flux ($\text{n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	Irradiation time	Cooling time	Counting time	Elements determined
1.5×10^{12}	2~5 min	5~20 min	5~10 min	Al, Ca, Cl, Mg, Mn
5×10^{11}	24 h	2~4 d	30~50 min	As, Br, K, La, Na, Sb, Sm
5×10^{11}	24 h	20 d	50~100 min	Ba, Cr, Cs, Ce, Co, Fe, Hg, Rb, Se, Sc, Zn

Table 2 Nuclear data for activation analysis

Element sought	Nuclide formed	Half-life	Energy of γ -ray measured/keV
Al	^{28}Al	2.24 min	1779
As	^{76}As	26.3 h	559
Ba	^{131}Ba	12.0 d	124
Br	^{82}Br	35.34 h	776
Ca	^{49}Ca	8.72 min	3084
Ce	^{141}Ce	32.5 d	145
Cl	^{38}Cl	37.3 min	1642
Co	^{60}Co	5.27 year	1332
Cr	^{51}Cr	27.7 d	320
Cs	^{134}Cs	2.06 year	796
Fe	^{59}Fe	44.6 d	1099
Hg	^{203}Hg	46.8 d	279
K	^{42}K	12.36 h	1525
La	^{140}La	40.3 h	1596
Mg	^{27}Mg	9.45 min	1014
Mn	^{56}Mn	2.58 h	1811
Na	^{24}Na	15.0 h	1369
Rb	^{86}Rb	18.8 d	1077
Sb	^{122}Sb	2.68 d	564
Sc	^{46}Sc	83.8 d	889
Se	^{75}Se	118.5 d	265
Sm	^{153}Sm	46.8 h	103
Zn	^{65}Zn	244.1 d	1116

3 結果と考察

3.1 減量率

200 °C, 450 °C, 800 °C での各加熱時間における減量率を Fig. 2 に示し, 又既報の各加熱温度での 24 時間加熱と本実験の 24 時間加熱の減量率の結果も合わせて Fig. 3 に示した. 結果から, 200 °C では 5 時間で 48 % 減少し, 以後加熱時間の増加に伴い徐々に高くなり 24 時間で 63 % となった. 450 °C, 800 °C では, 200 °C のパターンと異なり, 5 時間で 91 % と急激な減少を示し, 以後加熱時間の増加にかかわらずほぼ一定の値を示した. 既報の加熱時間固定-加熱温度変化による 24 時間加熱と比較した場合, 450 °C, 800 °C において 1~2 % の差しか見いだされなかったにもかかわらず, 200 °C では約 20 % も低い結果が得られた. これは加熱温度固定-加熱時間変化が断続的な加熱方法であるため揮散し難い化学組成に変化したものと考えられる.

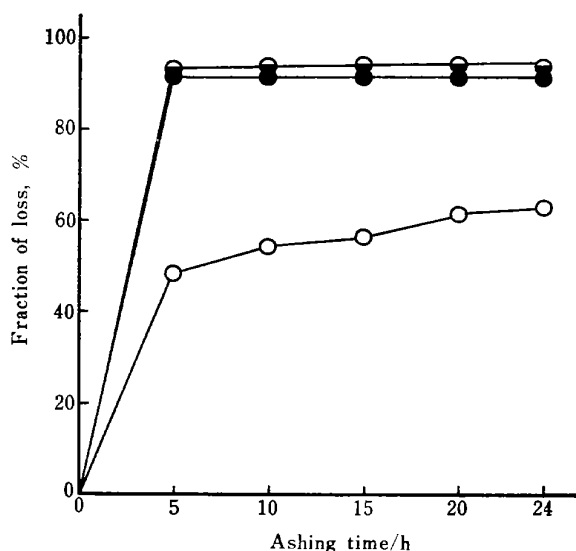


Fig. 2 The relationship between fraction of loss and ashing time

○ 200 °C, ● 450 °C, ◐ 800 °C

3.2 元素の損失

損失した元素について、各加熱温度での加熱時間変化による損失率（非加熱試料と加熱試料の計数比較により算出、 ^{203}Hg の計数値は ^{75}Se の 279.6 keV の寄与分を補正した）を Fig. 4 に示し、又既報の各加熱温度での

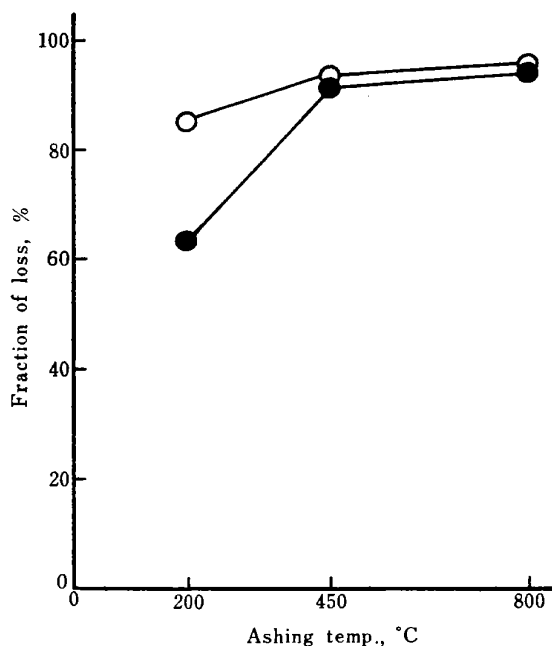


Fig. 3 The relationship between fraction of loss and ashing temperature

○ The previous result of 24 h continuous ashing; ● The present result of 24 h intermittent ashing

24 時間加熱と本実験の結果とを比較するため Fig. 5 に合わせて示した。

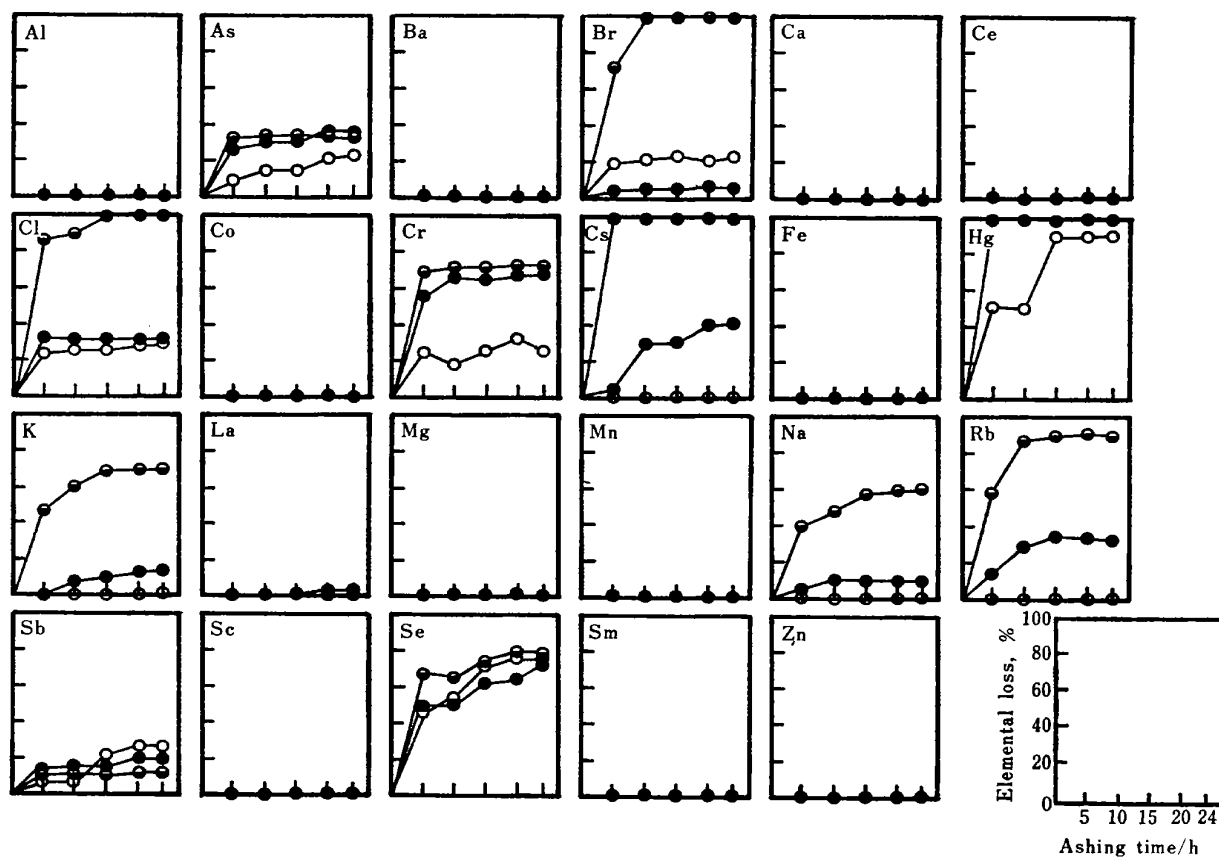


Fig. 4 Relationship between elemental loss and ashing time

○ 200 °C, ● 450 °C, ◐ 800 °C

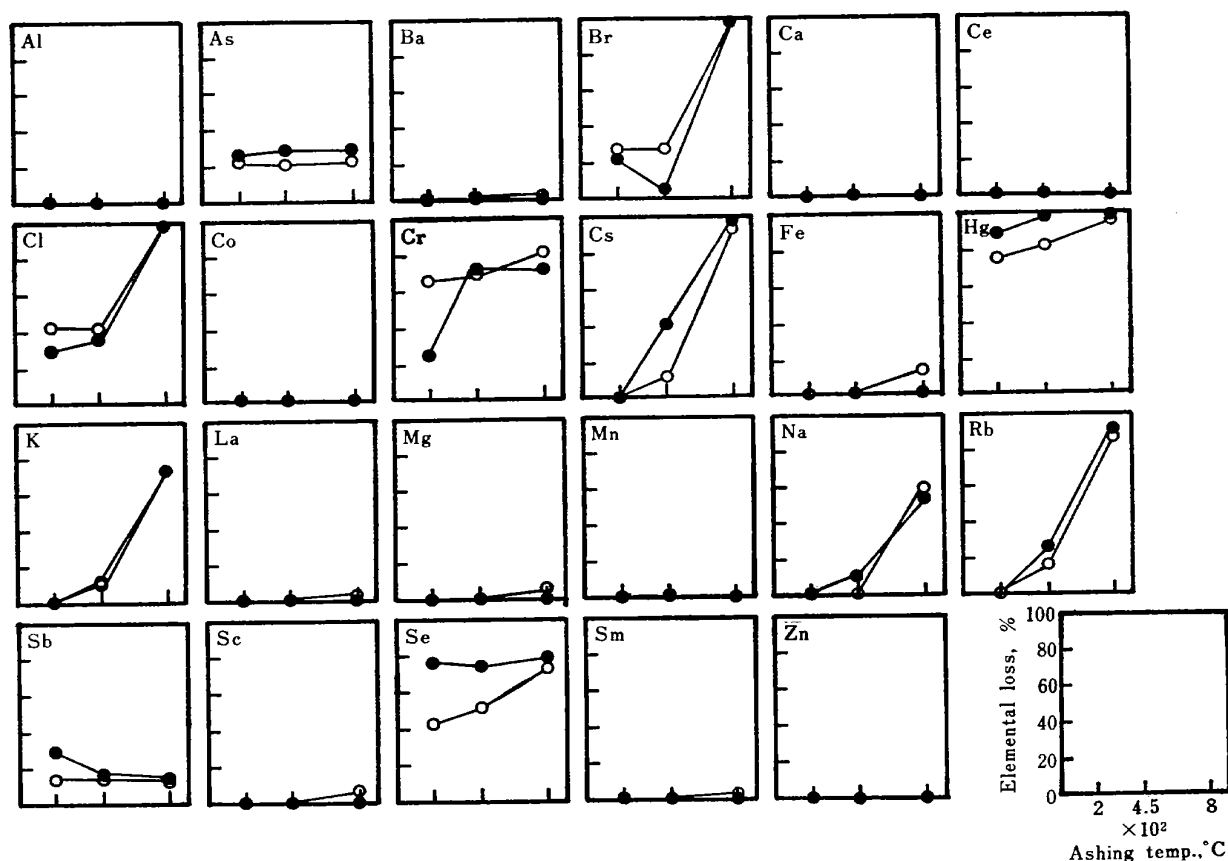


Fig. 5 The relationship between elemental loss and ashing temperature

○ The previous result of 24 h continuous ashing; ● The present result of 24 h intermittent ashing

以下に損失パターンから分類した各元素の損失について、又既報の損失の結果との比較について述べる。

3.2.1 アルカリ金属 200 °C では各加熱時間とも各元素の損失は見られなかった。450 °C では、ナトリウム、カリウムが 5~10 時間で約 10 % 損失し、以後加熱時間の増加にかかわらず損失率は増加しなかった。ルビジウムは、5 時間より損失がみられ 15 時間まで徐々に損失しその損失率は 33 % に達し、それ以後は損失は増大しなかった。セシウムでは、10 時間で急激に損失しその後は徐々に損失し 24 時間で 42 % の損失率を示した。800 °C で、ナトリウム、カリウム、ルビジウムは、5 時間より損失し 15 時間で 55 %, 68 %, 87 % の損失率を示し、以後加熱時間の増加にかかわらず損失しなかった。セシウムでは、5 時間で 100 % の損失率を示した。Green ら⁹⁾によるミルク試料についての 1 週間にわたる灰化実験で ¹³⁷Cs の損失は 620 °C において 1 日で 35 %, 7 日では 90 % 以上が失われたと報告している。本実験の 450 °C でのセシウムも加熱時間の増加に伴い損失率も徐々に増加し、Green らの結果と傾向は一致している。一方、Blincoe⁹⁾は、動物軟組織についてセシウムの損失が有機物の分解に伴う飛散に

よるものでなく蒸発によるものであると述べている。しかしながら既報に示したように灰化容器の違いによる結果では、石英皿で灰化した場合、白金皿より損失率が大きくアルカリ金属の損失は主として融着によるものと考えられる。このように、損失する原因は蒸発と融着の両者によると考えられその損失の程度や損失の始まる温度は、アルカリ金属の化学形や共存する物質によって著しく変わる。特に組成が複雑な生体試料などは灰化による損失の状態も単純ではないと考えられる。

3.2.2 ヒ素・アンチモン・クロム 200 °C でヒ素、アンチモンは加熱時間の増加に伴い損失率も徐々に増加し、24 時間で 26 %, 28 % を示した。クロムは 5 時間で 25 % 損失し、以後加熱時間の増加にかかわらず損失率は増加しなかった。450 °C, 800 °C では各元素ともに 5 時間で損失し、その順序はクロム>ヒ素>アンチモンであり以後加熱時間の増加にかかわらず損失率は増加しなかった。これらのことから、ヒ素、アンチモンの 450 °C, 800 °C, クロムの 200 °C, 450 °C, 800 °C では 5 時間加熱までに、試料中のこれらの元素の化学種が揮発性化合物から不揮発性化合物に変化し、より安定になったものと考えられる。Behne ら¹⁰⁾は、ビール酵母中の

クロムを定量する際、220 °C と 400 °C では、220 °C の損失率が高い結果を得ているが、本実験でも、アンチモンが 200 °C > 450 °C > 800 °C の損失率を示し同様な結果が得られた。既報の結果と比較するとこれらの元素の損失パターンは似かよっているが、損失率ではヒ素、アンチモンの場合、既報のほうが本実験より低い結果が得られた。これらの元素は、試料の化学形態、灰化条件などにより、不規則な挙動を示すものと思われる。

3.2.3 水銀・セレン 水銀は 200 °C の 5 時間で 50 % 損失し、以後加熱時間の増加に伴い徐々に損失した。450 °C, 800 °C では 5 時間で 100 % 損失した。セレンは 200 °C, 450 °C, 800 °C とともに加熱時間の増加に伴い徐々に損失した。これらのことから、水銀は 200 °C でも加熱時間の増加とともに損失し、又既報の結果と比較すると本実験が高い損失率を示した。これは灰化方法の違いによるものと考えられる。セレンは各加熱温度とともに似かよった損失パターンを示し、又 10 時間と 15 時間で 200 °C と比較した場合、450 °C のほうが低い損失率を示した。既報の損失率と比較すると本実験のほうが高い損失率を示し、水銀と同様な結果が得られた。両元素の乾式灰化は不適當である。

3.2.4 塩素・臭素 塩素は 200 °C の 5 時間で 23 %, 450 °C の 5 時間で 34 %, 以後両加熱温度ともに加熱時間の増加にかかわらず損失しなかった。800 °C では、5 時間で 83 % と急激に損失し、15 時間以後は 100 % の損失を示した。臭素は 200 °C の 5 時間で 18 %, 450 °C の 5 時間で 3 %, 以後塩素と同様に損失しなかった。800 °C では、5 時間で 70 % と急激に損失し、10 時間以後は 100 % の損失を示した。これらのことから、両元素ともに各加熱温度で同様なパターンを示した。ただし、臭素の損失率で 450 °C が 200 °C より低い損失率を示したが、これは 200 °C 付近で単体又は低温でも揮散しやすい元素と化合物を形成し、450 °C 付近ではアルカリ金属などと化合物を形成し揮散せず、再び 800 °C の高温になると化合物とともに揮散すると考えられる。又、両元素の 200 °C, 450 °C では加熱時間の増加にかかわらず損失しないパターンを示したが、これは 5 時間で揮散が完了し、以後は不揮発性化合物を形成しているものと考えられる。既報の損失率と比較すると似かよったパターンを示した。

3.2.5 非揮散、非損失元素 バリウム、カルシウム、セリウム、スカンジウム、サマリウム、ランタン、鉄、亜鉛、マンガン、マグネシウム、アルミニウム、コバルトなどの元素は、200 °C, 450 °C, 800 °C 加熱での加熱時間の変化による損失は見られなかった。

(1981 年 10 月、日本分析化学会)
(第 30 年会において一部発表)

文 献

- 1) 鈴木信男：日化，**80**，269 (1959)。
- 2) T. T. Gorsuch : *Analyst* (London), **84**, 135 (1959)。
- 3) T. T. Gorsuch : *Analyst* (London), **87**, 112 (1962)。
- 4) H. O. Fourie, M. Peisach : *Analyst* (London), **102**, 193 (1977)。
- 5) J. Kumpulainen : *Anal. Chim. Acta*, **91**, 403 (1977)。
- 6) 今井佐金吾：分化，**27**，611 (1978)。
- 7) 野中信博，樋口英雄，浜口 博，戸村健児：分化，**30**，599 (1981)。
- 8) R. M. Green, R. J. Finn : *Anal. Chem.*, **36**, 692 (1964)。
- 9) C. Blincoe : *Anal. Chem.*, **34**, 715 (1962)。
- 10) D. Behne, P. Brätter, H. Gebner, G. Hube, W. Mertz, U. Rösick : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **278**, 269 (1976)。

☆

Losses of elements during dry ashing of standard reference materials (Orchard Leaves); Relationship between ashing temperature, ashing time, and elemental loss. Nobuhiro NONAKA, Hideo HIGUCHI, Hiroshi HAMAGUCHI*, and Kenji TOMURA** (*Japan Chemical Analysis Center, 295-3, Sannocho, Chiba-shi, Chiba 281; **The Institute for Atomic Energy, Rikkyo University, 2-5-1, Nagasaka, Yokosuka-shi, Kanagawa 240-01)

Dry ashing technique has been considered to cause potential errors due to the loss of elements caused by volatilisation or by reaction with the vessel. To obtain an overall view of elemental loss, the dry ashing was applied to the standard reference materials such as Orchard Leaves (NBS). The ashing condition was as follows; The ashing time was varied stepwise from 5 h to 24 h at 200 °C, 450 °C, and 800 °C. The concentrations of 23 elements in a sample was determined by means of instrumental neutron activation analysis. The results obtained were as follows; 1) The loss for alkali metals was not detected at 200 °C, and the loss begins from 5 h to 15 h of 450 °C and 800 °C, after that a constant was shown irrespective of increased ashing time. 2) As regards arsenic, chlorine, bromine, chromium and antimony, the loss begins at 5 h of each ashing temperature, and after that the loss does not proceed irrespective of increase ashing time. Bromine and antimony showed a singular pattern at 200 °C in that a loss was greater than at 450 °C. 3) The loss of mercury and selenium started in 5 h at every temperature and proceeded rapidly with increasing ashing time. 4) No loss was observed in the cases of alkaline earths, rare earths, manganese, iron, cobalt, zinc, and aluminium.

(Received November 7, 1984)

Keyword phrases

loss of element; dry ashing; ashing temperature; ashing time; Orchard Leaves; neutron activation analysis.