Vol. 39 (1990)

# 黒鉛炉原子吸光法における鉛の原子化に及ぼす硫酸塩の 影響

今井昭二<sup>®</sup>\*,田中俊行\*\*,田辺和子,林 康久\*

(1990年1月29日受理)

Pb の黒鉛炉原子吸光法における  $(NH_4)_2SO_4, Na_2SO_4, K_2SO_4, MgSO_4, NiSO_4, MnSO_4, CoSO_4, CuSO_4, Cr_2(SO_4)_3 の干渉について検討した. Na_2SO_4 及び K_2SO_4 では干渉が強く原子吸光シグナルが$  $ダブルピーク化することが確認された. 更に, Pb のピークの形状に対する Na<sup>+</sup> 及び SO_4<sup>2-</sup> の濃度の$  $影響を検討したところ, Na<sup>+</sup> の影響で第一 (1st) ピークが出現し, SO_4<sup>2-</sup> の影響で第二 (2nd) ピー$  $クが出現することが分かった. 2nd ピークは <math>(NH_4)_2SO_4$  共存下のシングルピークと一致した.  $(NH_4)_2$ -SO\_4 の濃度が増加すると 2nd ピークが高温側へシフトすることを利用して, 2nd ピークから 1st ピー クを分離した. これらのピークについての速度論的解析の結果から, Pb の原子化の律速段階は 1st ピー クで PbO<sub>(g)</sub> の熱解離, 2nd ピークで Pb<sub>(1)</sub> の蒸発であると考えられた. 又, 以上の硫酸塩による干渉 は硝酸クロム(III) の添加で除去できることが明らかとなった.

## 1緒言

鉛は、共存物の干渉が大きく黒鉛炉アトマイザー中で 複雑な原子化機構をとる元素である. 塩化物共存下で は、灰化段階での PbCl,の蒸発及び原子化した Pb と Cl との再結合により吸光強度が減少すると言われてい る. Slavin ら<sup>1)</sup>は、NaCl 共存下で PbCl の蒸発・凝 集・再原子化によってピークが2本に分かれるダブル ピークが出現すると考察している.又,著者ら<sup>2)</sup>は, FeCl<sub>3</sub> 共存下でダブルピークが出現することを報告し た. 塩化物以外に McLaren ら<sup>3)</sup>は, アスコルビン酸の 共存下でダブルピークをもった Pb の原子吸光シグナル の出現を報告し、Pbが2種の結晶形の異なる PbO (litharge と massicot) を形成することに起因している と考えている. Holcombe ら<sup>4)</sup>は、黒鉛内の活性点 (active cite)の性質の違いが PbO 還元機構に影響し, 異なった還元機構及び蒸発機構の組み合わせによって Pb のダブルピークの出現機構を説明している. このよ うな、ダブルピーク化の原因の解明は、定量値の信頼性 や感度の向上のために重要であると考えられる.

一方, 硫酸は試料の酸化分解などに広く用いられてい

るにもかかわらず, Pb の黒鉛炉原子吸光分析における 硫酸塩の干渉に関する系統的な研究はほとんど行われて いない. そこで, 著者らは, 種々の硫酸塩  $\{(NH_4)_{2^-}$ SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> $\}$  の Pb の原子吸光に対する干渉を 検討した. 又, これらの硫酸塩の干渉は, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の 添加によって抑制することが可能であることが分かった ので報告する.

#### 2 実 験

#### 2・1 装置と試薬

日立製 Z-8000 形ゼーマン原子吸光分光光度計に付属 の光温度制御装置及びオートサンプラー(20 µl)を接 続して用いた.黒鉛炉は、日立製 180-7400 形チューブ 型ノーマルキュベット(Rot No. 860624)(NPG チュー ブ)を用いた.Pb は測定波長 283.3 nm でスリット幅 1.3 nm, Na は各々 589.0 nm 及び 0.4 nm を用いた.原 子吸光のシグナルは、20 ms ごとに付属のデータ処理装 置に記憶され、RS-232C を通して沖電気製パーソナル コンピューター If 800-50 形に転送しフロッピーディス ク上に保存した.又、光温度制御装置からのアナログ出 力を 4 ms 間隔で A/D コンバーターを介して上記の パーソナルコンピューターを用いて記録した.光温度制 御装置からの出力は、チノ製 IR-AH1S 放射温度計によ ってサンプリングホールから測定したチューブ内部の温

<sup>\*</sup> 上越教育大学自然系化学:943 新潟県上越市山屋敷 町1

<sup>\*\*</sup> 鳥取大学医療技術短期大学部:683 鳥取県米子市西 町 133-2

BUNSEKI KAGAKU

度で校正した.放射温度計は、測定波長 960 nm を用い その精度は 1500°C 以下で 0.5%, 2000°C 以下で 1.0%, 3000°C 以下で 2.0% である.以上の装置を用い て NPG チューブの温度を 10 回測定したときの相対標 準偏差は、530°C において 0.5%, 1150°C において 0.3%, 2300°C において 0.4% であった.

Pb の濃度は、和光純薬工業製原子吸光用標準溶液(1 M 硝酸酸性、1000 mgPb/kg)を純水を用いて適宜希釈 して調整した.マトリックスの濃度の調整には、和光純 薬工業製特級試薬を用いた.実験には、蒸留・イオン交 換をミリポア製 Milli-QII システムを用いて精製した純 水を用いた.

### 2.2 実験方法

あらかじめ調整した溶液の 20 μl を黒鉛炉に導入した 後, Table 1 に示した機器条件を用いて原子吸光を測定

Table 1 Standard operating conditions

с.	Temp./ °C	Time/s		Carrier gas (Ar)/
Step		Ramp	Hold	ml min <sup>-1</sup>
Dry	120 <sup>†)</sup>	30	0	200
Ash	700	20	5	200
Atomize	2300	0	2	30
Clean	2600	0	3	200

† Temperature set

した.

# 2•3 速度論的解析

速度論的な研究方法は、原子化機構に関する情報を得るのに有効な手法である<sup>2)5)~16)</sup>. Sturgeon ら<sup>5)</sup>は、原子 蒸気の生成速度定数  $k \propto A_i$  として Arrhenius の式から式 (1)を導いた.

$$\log A_{i} = -E_{a}R^{-1}T^{-1} + C \tag{1}$$

ここで、 $A_t$  は時刻 t における吸光度、 $E_a$  は原子化の律 速段階の活性化エネルギー、R は気体定数、T は絶対温 度、及び C は定数である、又、 $Chung^{6}$  は原子蒸気の 生成と消失速度を考慮した式(2)を提案している、この 式を用いれば、Sturgeon らの式より広い温度領域での 解析が可能である.

$$\log [A_t (A_{\max} - A_t)^{-1}] = -E_a R^{-1} T^{-1} + C' \qquad (2)$$

ここで、 $A_{max}$  は最大吸光度である.式(2)は、凝集相 での分析対象元素の活量が一定とみなせる原子吸光ピー クの初期領域において(1)と等しくなる.本実験での  $E_a$  値は、(2)の左辺と 1/T とのプロットの傾きから求 めた.

#### 3 結果と考察

#### 3・1 硫酸塩の干渉

Pb の面積吸光度への種々の硫酸塩の影響を Fig. 1 に



Fig. 1 The area of the lead atomic absorption signals with various sulfate matrices

The absorbances are relative values to the standard solution. The Pb concentration of each solution was 50 ppb.

示した.アルカリ金属の硫酸塩は図に示したように低濃 度領域から顕著な減感作用を示した.又,用いた硫酸塩 の格子エネルギーの増大と共に干渉が増大する傾向が観 察されたが,この相関性についてはより広範囲の検討が 必要であると思われる.

#### 3・2 硫酸ナトリウムの干渉

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及び  $(NH_4)_2SO_4$  共存下における Pb の典型 的な吸光度プロフィルを温度プロフィルと共に Fig. 2 に示した.  $(NH_4)_2SO_4$  共存下ではシングルピークであ るのに対し Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 共存下ではダブルピークが観測さ れた. なお, S/N=3 の吸光度を与える温度を出現温度  $(T_{app})$ ,最大吸光度を与える温度を最大吸光温度  $(T_{max})$ ,低温側のピークを 1st ピーク,高温側を 2nd ピークと定義する.これらのピークの  $T_{app}$ 及び  $T_{max}$ を Table 2 にまとめた.  $(NH_4)_2SO_4$  共存下ではその濃 度と共にピークが高温側にシフトした.又,  $Na_2SO_4$  共 存下では 2nd ピークが高温側へシフトしていたが  $T_{app}$ と  $T_{max1}$  にはほとんど影響を与えていない.

 $(NH_4)_2SO_4$ を用いて  $SO_4^{2-}$ の濃度を 100 ppm に保ち NaNO<sub>3</sub>を用いて Na<sup>+</sup>の濃度を調整し、原子吸光シグ ナルの形状に及ぼす Na<sup>+</sup>の影響を調べた.その結果は Fig. 3 に示すとおりである.Na<sup>+</sup>の濃度が増大するに 伴い 面積吸光度は減少し、 $T_{app}=1082\pm17$ K及び  $T_{max}=1348\pm11$ Kをもつピークが出現した.これは、 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 共存下の 1st ピークとほぼ一致すると考えられ





 $SO_4^{2-}$  concentration : 1, 2700 ppm ammonium sulfate; 2, 420 ppm sodium sulfate

Table 2 Appearance temperature  $(T_{app})$  and maximum absorption temperature  $(T_{max})$  for lead in sulfate matrices

$\mathrm{SO_4}^{2-}/\mathrm{mg}\mathrm{dm}^{-3}$		$T_{\rm app}/K$	K 1	$T_{\rm max}/{ m K}$					
Matrix : (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>									
27		$1240 \pm 1$	10 16	$1613 \pm 17$					
270		$1270 \pm 1$	14 16	$1620 \pm 14$					
	2700	$1310 \pm 7$	7 10	$1641 \pm 18$					
	27000	$1348 \pm 14$		$763 \pm 12$					
	Matrix : Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>								
			$T_{\rm max1}/{\rm K}$	$T_{\rm max2}/{\rm K}$					
	42	$1134 \pm 7$	$\overline{1370\pm10}$	$1737 \pm 16$					
	420	$1181 \pm 5$	$1343 \pm 14$	$1934 \pm 31$					
	830	$1158 \pm 5$	$1356 \pm 11$	$1962\pm10$					

 $T_{\rm max1}$  and  $T_{\rm max2}$  are the temperatures which gave the maximum absorption values of 1st and 2nd peaks, respectively. Pb : 50 µg dm<sup>-3</sup>





Concentration of Pb and  $SO_4^{2^-}$  were 100 ppb and 100 ppm, respectively. Concentration of Na<sup>+</sup>: 1, zero; 2, 10 ppm; 3, 100 ppm.



Fig. 4 Atomic absorption profiles of lead and sodium, and background absorption profile
1: lead as shown in Fig. 1; 2: sodium in the matrix; 3: background absorption in line 1.

る.

582

Fig. 4 に、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 共存下 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 420 ppm)の Pb と Na の原子吸光,及びバックグラウンド吸収のシグナ ルを示した.図から、1st ピークの出現はマトリックス の蒸発に伴うのではなく、Na の原子吸光の出現と同時 であることが分かる.以上の結果は、1st ピークを与え る Pb は Na と同時に原子化していることが分かる.

# 3・3 硫酸ナトリウム共存下における Pb の原子化機構

Chung の式を用いて原子化の活性化エネルギーを求 める場合、ダブルピークのシグナルをその成分シグナル に分割する必要がある. 岩本ら<sup>16)</sup>は、ダブルピークの 2nd ピークの活性化パラメーターと式(2)から 1st ピー クに重複している 2nd ピークを補正する手法を用いて Sn の有機物共存下における還元機構の相違によるダブ ルピークの出現機構を推定している.本報においては, Table 2 の結果から  $SO_4^{2-}$  の濃度の上昇に伴って 2nd ピークのみが高温シフトする性質を用いて 1st ピークと 2nd ピークの分離を行った. その結果を, Fig. 5 に示 す.  $(NH_4)_2SO_4$   $(SO_4^{2-}: 1000 \text{ ppm})$  と  $Na_2SO_4$   $(Na^+:$ 100 ppm)が共存する場合, Pb の原子吸光シグナルに おいて 2nd ピークが 1st ピークに対して無視できる程 度に減少した. なお, 2nd ピークは, 既に述べたとおり (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 共存下における Pb の原子吸光ピークと一 致している. これらのピークに Chung の式を適用しそ のプロットの傾きから Ea を求めたところ 1st ピークの  $E_a$  は、 $395\pm15 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $(NH_4)_2SO_4$  共存下では Table 2 に掲げた全濃度領域で 197±15 kJ mol<sup>-1</sup> であ



Fig. 5 Effect of ammonium sulfate on the signal profiles of 50 ppb of lead

Matrix: 1, 200 ppm Na<sup>+</sup> as sodium sulfate; 2, 100 ppm Na<sup>+</sup> as sodium sulfate and 1000 ppm  $SO_4^{2^-}$  as ammonium sulfate

った. lst ピークの  $E_a$  値は, PbO の結合エネルギー<sup>17)</sup> 378 kJ mol<sup>-1</sup> とよく一致している.  $(NH_4)_2SO_4$  共存下 での  $E_a$  値は, Sturgeon ら<sup>5)</sup>が金属 Pb の蒸発 (蒸発 熱<sup>17)</sup>: 178 kJ mol<sup>-1</sup>) が原子化を律速すると考えた  $E_a$ 値(192 kJ mol<sup>-1</sup>) と実験誤差範囲内で一致した. 従っ て, lst ピークと 2nd ピークの原子化は次のような律速 段階を経るものと推定される.

$$1st \ \mathcal{E} - \mathcal{I} \qquad PbO_{(g)} \xrightarrow{378 \text{ kJ mol}^{-1}} Pb_{(g)} + O_{(g)}$$
$$2nd \ \mathcal{E} - \mathcal{I} \qquad Pb_{(I)} \xrightarrow{178 \text{ kJ mol}^{-1}} Pb_{(g)}$$

 $Na_2SO_4$  共存下で灰化時間を 5 s として灰化温度の上 昇(測定値: 430 から 710°C)及び灰化温度 710°C にお ける灰化時間の延長(5 から 20 s)に伴い, Pb の各 ピーク高さ及び全面積吸光度はいずれの場合とも減少し た(Fig. 6). この結果は, 1st ピークを与える化学種 は,灰化によって 2nd ピークを与える化学種に変化し ないことを表している.

以上の結果から、 $Na_2SO_4$  共存下では、 $PbSO_4$  が乾 燥段階において生成し、 $PbSO_4$  の熱分解・還元を受 け、 $Pb_{(1)}$  の中間体を経て Pb が原子化し 2nd ピークを 与える. この過程で  $Na^+$  の影響によって、 $PbSO_4$  の一 部から  $PbO_{(g)}$  が生成し、それがより低温において気 化・解離することによって 1st ピークを与えることが考 えられる.

#### 3・4 干渉の抑制

Fig. 1 に示したように Pb の原子吸光強度は, Cr2-





The concentration of lead was 300 ppb in 100 ppm Na<sup>+</sup> of sodium sulfate: (A) holding time 5 s. X-axis was plotted by the observed temperature value. (B) ashing temperature 710°C observed. The other conditions are listed as the standard conditions in Table 1.

報文

Table 3 Effect of chromium(III) as nitrate on atomic absorption peak area of lead (Pb :  $50 \ \mu g \ dm^{-3}$ ) in sulfate matrices

Matrix <sup>a)</sup>	Cr concentration/mg dm <sup><math>-3</math></sup>				
Matrix	0	200	1000	2000	
$\begin{array}{c} Na_2SO_4\\ K_2SO_4\\ MgSO_4\end{array}$	32(2%) <sup>b)</sup> 41(4%) 57(4%)	46(3%) 81(3%) 71(1%)	90(1%) 99(1%) 92(6%)	91(1%) 106(1%) 95(1%)	

a) metal concentration of 100 mg dm<sup>-3</sup>; b) relative peak area for the standard solution and relative standard deviation in the parentheses.

 $(SO_4)_3$ による干渉をほとんど受けていないことが観測 された. 著者ら<sup>18)</sup>は、NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>及びCoCl<sub>2</sub>のPbに対する減感作用をCr- $(NO_3)_3$ の添加によって抑制することが可能であると報 告した. そこで、干渉の著しいNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 及び MgSO<sub>4</sub>を含む溶液(Na, K及びMg:100 ppm, Pb:50 ppb)にCr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を添加し、その抑制効果を検討し た. その結果をTable 3 に示す.

表から分かるように  $Cr(NO_3)_3$ の添加により硫酸塩 の干渉を改善することができることから,  $Cr(NO_3)_3$ は 硫酸塩マトリックスの修飾剤としての有用性が期待され る.

#### 文 献

- D. C. Manning, W. Slavin : Anal. Chem., 51, 261 (1979).
- 2) S. Imai, M. Ichinoseki, Y. Nishiyama, Y. Hayashi: J. Anal. At. Spectrosc., 投稿中
- J. W. McLaren, R. C. Wheeler: Analyst (London), 102, 542 (1977).
- 4) S. G. Salmon, R. H. Davis Jr., J. A. Holcombe: Anal. Chem., 53, 324 (1981).
- 5) R. E. Sturgeon, C. L. Chakrabarti, C. H. Langford : Anal. Chem., 46, 1792 (1976).
- 6) C. H. Chung: Anal. Chem., 56, 2714 (1984).
- 7) S. Akman, O. Genc, A. R. Ozdural, T. Balkis: Spectrochim. Acta, **35B**, 373 (1980).
- 8) B. Smets: Spectrochim. Acta, 35B, 33 (1980).
- 9) W. Frech, N. G. Zhou, E. Lundberg: Spectrochim. Acta, **37B**, 691 (1982).
- 10) M. Suzuki, K. Ohta, T. Yamakita, T. Katsuno:

Spectrochim. Acta, 36B, 679 (1981).

- 11) C. W. Fuller: Analyst (London), 99, 739 (1974).
- 12) B. W. L'vov: Spectrochim. Acta, 33B, 153 (1978).
- 13) C. L. Chakrabarti, C. C. Wan, R. J. Teskey, S. B. Chang, H. A. Hamed, P. C. Bertels: Spectrochim. Acta, 36B, 427 (1981).
- 14) M. Suzuki, K. Ohta, K. Isobe: Anal. Chim. Acta, 173, 321 (1985).
- 15) F. Frech, E. Lundberg, A. Cedergren : Prog. Anal. At. Spectrosc., 8, 257 (1985).
- 16) E. Iwamoto, N. Miyazaki, S. Ohkubo, T. Kumamaru: J. Anal. At. Spectrosc., 4, 433 (1989).
- 17) "Handbook of Chemistry and Physics", 67th ed., Edited by R. C. Weast, (1986), (Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio).
- 18) 今井昭二, 田中俊行, 斎藤健吾, 林 康久: 日本分 析化学会第 38 年会講演要旨集, p. 572 (1989).

☆

Effect of sulfates on atomization of lead in graphite furnace AAS. Shoji IMAI\*, Toshiyuki TANAKA\*\*, Kazuko TANABE and Yasuhisa HAYASHI\* (\*Department of Chemistry, Joetsu University of Education, 1, Yamayashiki-cho, Joetsu-shi, Niigata 943; \*\*Department of General Education, Tottori University College of Medical Care Technology, 133-2, Nishimati, Yonago-shi, Tottori 683)

Influences of sulfate matrices {(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>,  $Cr_2(SO_4)_3$  on lead atomic absorption spectra were examined. A decreasing tendency of the influences on the absorbance was found with increasing the lattice energy of sulfates. Although the influences of sodium and potassium sulfates were remakable, they were suppressed by adding chromium nitrate. The sodium and potassium sulfates gave double peak signals, and the other sulfates gave single peak signals. The dependence of the lead atomic absorption signal shape on the sodium ion concentration shows that the first peak is caused by the presence of sodium. The first peak appears as soon as the atomization of sodium in the matrix. From the results of a kinetic analysis, two distinct chemical species PbO<sub>(g)</sub> and Pb<sub>(l)</sub> were assigned to the intermediate species in the rate-determining steps of the atomization which gave arise to the first and second peaks, respectively.

(Received January 29, 1990)

#### Keyword phrases

graphite furnace AAS; lead; double peak; kinetic analysis; atomization mechanism; influence of sulfates; matrix modifier.