

スラリー導入/黒鉛炉原子吸光法によるガラス中の銅の直接定量

森田 孝節[®], 塚田 浩, 磯崎 昭徳*

(1993年4月9日受理)

細粉のガラス試料を10%グリセリン溶液でスラリー化し、その一部を黒鉛炉内に導入することによってガラス中の銅の定量を試みた。銅として0.5 µg以下を含むガラス試料(粒径10 µm以下)の1~30 mgをはかり取り、ポリスチレン製沈殿管にとり、10%グリセリン溶液5.0 mlを加え、超音波発生器に30秒入れて試料を分散させる。試料が均一に分散した状態で、この10 µlを黒鉛炉に注入する。それに5%フッ化アンモニウム溶液10 µlを添加し、銅の原子吸収のピーク面積を測定する。本法をガラス瓶試料に適用したところ、6回の連続分析から平均値は11.5 µg/g、RSDは2.4%であった。

1 緒言

近年、分析時間の短縮や試料前処理からの汚染が少ないなどの利点から、フレームレス原子吸光法において、固体試料の直接分析が盛んに試みられている¹⁾²⁾。試料導入法としては固体片及び粉末試料を直接炉内に導入する方法³⁾⁴⁾と、試料を懸濁状いわゆるスラリーにして導入する方法^{5)~7)}に大別できる。スラリー法においては特殊な装置を必要とせず、又試料の不均一性を改善できるなどの利点をもつ。しかし、スラリーを調製するためには適当な分散剤を選択する必要がある。著者らは分散剤としてグリセリンを用い、岩石試料中の銅⁸⁾、亜鉛⁹⁾の定量を行った。

ガラス中の微量金属の定量例としては、様々な機器を用いた分析¹⁰⁾が報告されているが、原子吸光法においてはおおむね試料を溶液化してから分析に供している。直接分析として、Siemerら¹¹⁾は黒鉛炉原子吸光分析において、黒鉛粉末と試料を等量混合することによってソーダ石灰ガラス中の鉛を定量し、又Headridgeら¹²⁾は黒鉛炉にソーダ石灰ガラスなどの微粉末を直接導入し、銀、鉛及びビスマスの定量を行っている。Siemerら¹¹⁾の方法では試料前処理での汚染の危険性があり、Headridgeら¹²⁾の方法では、試料導入に用いるマイクロポートが試料と反応し、穴があいてしまうなどの欠点があった。そこで高田¹³⁾は黒鉛炉の劣化を防ぐため炉内に黒鉛粉末を共存させ、その影響を除去した。そして、ホウケイ酸ガラスにおいても、ソーダ石灰ガラスと黒鉛

粉末をあらかじめ反応させたものを融剤として用いることによって、ガラス中の鉛を定量している。

化学干渉の除去法として、フレームレス原子吸光法において最もよく利用される方法にマトリックス修飾剤¹⁴⁾¹⁵⁾の手法がある。マトリックス修飾剤は目的元素を灰化段階で熱的に安定な化合物などに変化させ、目的元素の再現性ある原子化を達成させるために用いられる。

本報告では、マトリックス修飾剤としてフッ化アンモニウムの適用を試み、既報⁸⁾⁹⁾と同様に分散剤として試薬から試験値がなく、かつ比較的熱分解が容易なグリセリンを用い、ガラス試料中の微量銅の直接定量を試みた。

2 試薬及び装置

2.1 試薬

銅標準溶液: 原子吸光分析用標準溶液(1000 ppm, 和光純薬工業製)を水で適宜希釈して用いた。

10%グリセリン溶液: 特級試薬(和光純薬工業製, 98.5%以上)グリセリンをはかり取り、水で希釈して10(v/v)%グリセリン溶液として用いた。

水はすべてMilli-Q Labo(日本ミリポアリミテッド製)によって精製した超純水を使用した。

酸については有害金属測定用試薬(関東化学製)を用いた。その他は、いずれも市販特級試薬を用いた。

2.2 装置

日本ジャーレル・アッシュ製AA-880 MARK-II型原子吸光分析装置に、同社製フレームレスアトマイザー

* 日本大学理工学部工業化学科: 101 東京都千代田区神田駿河台1-8-14

FLA-1000 型を取り付け使用した。光源には、浜松ホトニクス製 L-233 型の銅中空陰極ランプを用いた。なお、バックグラウンド補正は D₂ ランプを使用した。

ガラス試料の微粉碎には、愛知電機工作所製 ANM-1000 型自動乳鉢に同社製 AMM-140 型めう乳鉢を装着して用いた。

ガラス試料の超音波分散には、Bransonic 1200 型を使用した。

試料の粒径は島津レーザー回折式粒度分布測定装置 SALD-2000 型によって測定した。

分光光度計は日立製作所製 U-3200 型自記分光光度計を使用した。

2.3 ガラス試料の調製法

固体試料を分散媒中に均一に分散させるためには、できるだけ試料の粒径を小さくする必要がある。ガラス試料をハンマーで米粒大の大きさに砕き、試料表面を 2~3 回希硝酸で洗う。水で洗浄の後、メタノールを用い、50~60°C で乾燥した。これを約 0.5 g 採取し、自動めう乳鉢で約 30 分粉碎する。又このときの試料の粒径を測定した結果、メディアン径は約 6 μm であった。

3 定量操作

銅として 0.5 μg 以下のガラス試料 (粒径 10 μm 以下) 約 1~30 mg 以下をマイクロ化学はかりを用いてポリスチレン製沈殿管 (容量: 15 ml) にはかり取る。これに 10% グリセリン溶液 5.0 ml を加え、超音波発生器に約 30 秒間入れて試料を分散させる。沈殿管を取り出し、手で数回振り混ぜて均一に分散させてから、3 分以内にこの 10 μl を黒鉛炉に注入する。これに 5% フッ化アンモニウム 10 μl を添加し、Table 1 に示す条件で銅の吸収シグナルのピーク面積を測定する。

銅既知量を含む 10% グリセリン溶液から検量線を作成したところ、銅含有量 1.0 ng 以下で面積値との間に

Table 1 Operating conditions

Operating steps	Temperature/°C	Time/s	
		Ramp	Hold
Drying	ca. 160	20	40
Ashing	ca. 700	10	20
Atomization	ca. 2600		5

Wavelength: 324.7 nm; Lamp current: 5 mA;
Argon gas flow rate: 2.0 l/min

直線関係が得られた。

4 結果及び考察

4.1 灰化温度の影響

10% グリセリン溶液にガラス瓶試料 10.14 mg を分散させた溶液 (以下分散液と略記) について、原子化温度を 2600°C とし、灰化温度を 400~1100°C の範囲で変化させ、ピーク面積に及ぼす影響を検討した。同時に 50 ppb の銅標準溶液及び銅について 50 ppb の 10% グリセリン溶液についても同様に実験した。結果を Fig. 1 に示す。いずれの試料も、900°C 以上では高温になるにつれて灰化時に銅の一部が揮散損失するため、面積値が徐々に低くなった。

一方、分散液及び 10% グリセリン溶液の 500°C 以下では、灰化段階でのグリセリンの熱分解が不完全のため、再現性に欠ける。灰化温度 600~800°C の範囲で、ほぼ一定のかつ安定した面積値が得られたので 700°C とした。

なお、灰化時間について実験したところ、ランプ 10 秒、ステップ 20 秒とした。

4.2 原子化温度の影響

分散液について原子化温度の影響を検討した。原子化温度 2200°C 以下では、完全な銅の原子化を達成することができないため、面積値は減少した。2400~3000°C で一定の値が得られたので原子化温度は 2600°C とした。なお、原子化時間は銅の原子吸収拡大シグナル図

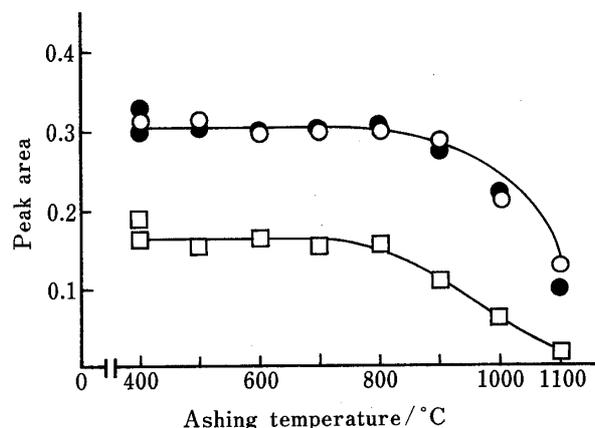


Fig. 1 Effect of the ashing temperature

○: standard aqueous solution of copper; ●: 10% glycerin solution of copper (concentration of copper: 50 ppb); □: bottle glass (10.14 mg) dispersed in 5.0 ml of 10% glycerin solution

(Fig. 3) より 5 秒が適当であった。

4・3 アルゴンガス流量の影響

シースガスとしてアルゴンを用い, ガス流量を 1.5~4.0 l/min と変化させて, 分散液について実験した. 流量の増加に伴って原子化時に生成した銅の原子化蒸気が希釈されるため面積値は減少する. 又, 2.0 l/min 以下では灰化時に発生するグリセリンの白煙が残留するため再現性が悪くなった. 白煙の除去, 測定値の再現性を考慮して, アルゴンガス流量は 2.0 l/min とした.

4・4 分散剤の選択

固体試料を分散媒中に均一に分散させ, かつ分散液を安定な状態に保つため, 分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウム, ピロリン酸ナトリウム, トリトン X-100, グリセリンなどについて検討した. その結果, リン酸塩類においては銅の原子化時に高いバックグラウンド吸収が観測された. 又, トリトン X-100 は分散液を手で振り混ぜる際, 気泡性があるためサンプリングに困難を生じた. グリセリンはこれらの問題もなく, 本法において良好な分散剤であるといえる.

4・5 グリセリンの濃度の影響

グリセリンの添加は分散液の粘性を増大することによって, 固体試料の分散性を向上させる働きがある. グリ

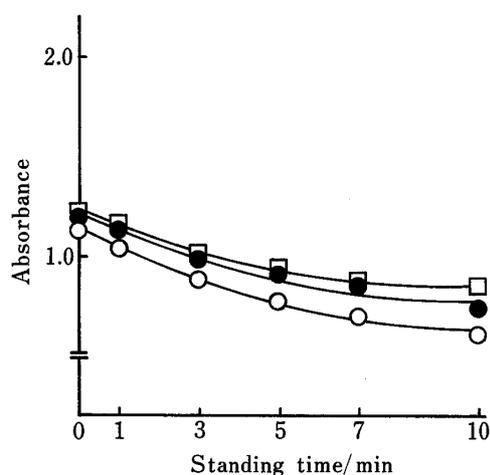


Fig. 2 Effect of the concentration of glycerin on the dispersibility by spectrophotometry

Concentration of glycerin: (○) 0%, (●) 10%, (□) 30%; Sample: powdered bottle glass (10 mg); Glycerin solution: 5.0 ml; Wavelength: 660 nm; Cell 1.0 cm; Contrast solution: water

セリン濃度を 0~30% と変化させて, グリセリン濃度について検討した. 結果を Fig. 2 に示す. なお, 検討に際しては, 吉村¹⁶⁾と同様に吸光光度法を使用した. 測定波長は 10% グリセリン溶液自身に吸収のない 660 nm, 対照液は純水とし, 1 cm セルを使用した. グリセリンの濃度が増加するにつれて, 吸光度の減少すなわちガラス試料の沈降が抑えられている. しかし, 濃度が 20% 以上では, 原子吸光測定するときピペットチップからの分散液の切れが悪くなり, 再現性が悪くなった.

4・6 分散液の安定性について

試料を分散させてから, マイクロピペットでサンプリングするまでの時間における分散液の安定性についてサンプリング位置 (液面から 1.5 cm 下方) を決め, 原子吸光法によって実験した. その結果, グリセリンを添加しない場合, 定量値の再現性は悪く, 徐々に値は減少した. 10% グリセリン溶液では, これらの問題もなく, 3 分以内に測定すればほぼ一定の値が得られる.

以上の結果より, 再現性及び分散液の安定性を考慮して, グリセリン濃度は 10% とし, 分散液を 3 分以内にサンプリングすることにした.

4・7 共存物質の影響

銅 0.5 ng を含む 10% グリセリン溶液に, ガラス中の

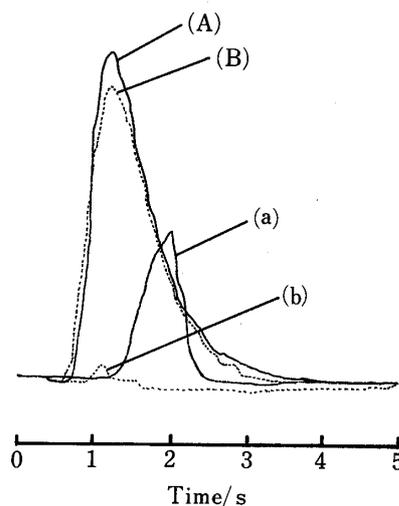


Fig. 3 Atomic absorption signals of copper on atomization

(A) and (a): bottle glass dispersed in 5.0 ml of 10% glycerin solution without 5% NH_4F ; (B) and (b): bottle glass dispersed in 5.0 ml of 10% glycerin solution with 5% NH_4F ; Background-corrected copper: (A) and (B); Background absorption: (a) and (b)

共存物質を炉上添加し、銅の定量に及ぼす影響を実験した。結果を Table 2 に示す。特に多量のアルミニウム、ケイ酸イオン及び微量の硫化物イオンはそれぞれ負の干渉を示した。そこでこれらの干渉を除去するため、マトリックス修飾剤の検討を行った。マトリックス修飾剤としてよく用いられる硝酸パラジウム、硝酸マグネシウム及びアスコルビン酸などを用いたが、バックグラウンド吸収を生じたり、銅の感度が悪くなるなど有効ではなかった。

黒田¹⁷⁾らはニッケル、コバルトの定量に対して、岩石試料を炭酸リチウム-ホウ酸でアルカリ融解した溶液に、フッ化アンモニウムを添加することによってケイ酸塩、ホウ酸塩の化学干渉を除去している。そこで著者らはフッ化アンモニウムの添加を試みた。ガラス試料の原子化段階における銅の吸収シグナルを、フッ化アンモニウム添加及び無添加の場合について拡大して観察した。結果を Fig. 3 に示す。フッ化アンモニウムを添加しな

い場合 (A)、銅の吸収シグナルが最大を示したところからバックグラウンド吸収 (a) が観察される。このバックグラウンド吸収に起因するものとしては、共存物質を添加したときのシグナルと比較して、ケイ酸イオンによるものと推定される。フッ化アンモニウムを添加した場合 (B)、このバックグラウンド吸収は (b) のようにほとんど消失する。これはフッ化アンモニウムがケイ素と反応し、揮発性のフッ化ケイ素を生じ、低温で揮散するためと考えられる。この結果から、フッ化アンモニウムは銅に対して、妨害物質特にケイ酸イオンの除去に効果的であり、固体試料の直接分析の干渉抑制及び再現性向上に有効であることが分かった。

なお、フッ化アンモニウムは 5(w/v)% 溶液を 10 μ l 添加するのが適切であった。添加方法は炉上で分散液を注入した後、フッ化アンモニウム溶液を注入することとした。

黒鉛炉の劣化については、試料導入量も少なく、更に

Table 2 Effect of foreign ions

Ion	Amounts/ μ g	Cu found/ng		Relative error, %	
		Without NH_4F	With 5% NH_4F	Without NH_4F	With 5% NH_4F
—	—	0.50	0.50	—	—
Na^+	1.0	0.49	0.49	-2	-2
K^+	5.0	0.48	0.49	-4	-2
Ca^{2+}	5.0	0.47	0.50	-6	± 0
Mg^{2+}	0.1	0.49	0.49	-2	-2
Al^{3+}	5.0	0.45	0.48	-10	-4
As^{3+}	0.01	0.50	0.51	± 0	+2
Fe^{3+}	0.1	0.47	0.49	-6	-2
Ti^{4+}	0.01	0.50	0.50	± 0	± 0
Zr^{4+}	0.01	0.49	0.49	-2	-2
BO_3^{3-}	1.0	0.47	0.48	-6	-4
SiO_3^{2-}	10.0	0.43	0.48	-14	-4
S^{2-}	0.5	0.44	0.51	-12	+2

Table 3 Analytical results of copper in glass samples

Sample	Found/ $\mu\text{g g}^{-1}$	Proposed method			Another method ^{a)}
		Found/ $\mu\text{g g}^{-1}$	Av./ $\mu\text{g g}^{-1}$	RSD, %	Found/ $\mu\text{g g}^{-1}$
Bottle	11.5	11.8	11.6	2.4	11.1
	11.1	11.8	11.3		
Tube	3.2	3.4	3.9	9.3	4.2
	3.8	4.1	3.5		
SRM 92 ^{b)}	9.3	10.7	9.1	6.0	11.2
	10.0	9.9	9.4		

a) standard addition method with acid decomposition solution; b) NIST SRM 92 Low-Boron Soda Lime Powder

フッ化アンモニウムを添加することで, ほぼ溶液試料と同様であった。

4・8 実試料への適用

本法を幾つかのガラス試料に適用した分析結果を Table 3 に示す。なお, 試料をテフロン製加圧分解容器に入れ, フッ化水素酸と硝酸により分解した後, 標準添加法により銅を定量した結果を併記した。試料採取量はいずれの試料も約 10 mg である。ガラス瓶及びガラス管については, 酸分解法で得られた定量値と, 本法で得られた結果はほぼ一致した。

なお, 試料採取量が極端に少なかったり, あるいは多すぎる場合, 分散液の均一性が損なわれることから, 再現性が低下する。そこで定量する際, 採取量は 1~30 mg の範囲が望ましい。

本定量法の特徴は, 操作が比較的簡単であり, 使用する試薬も少なく, 微量の銅を迅速に定量できる点にある。

又, 主成分がケイ酸塩物質の場合において, 干渉除去にフッ化アンモニウムが有効であると考えられる。

(1991年11月, 日本分析化学会)
第40年会において一部発表)

文 献

- 1) 厚谷郁夫: ぶんせき, **1988**, 508.

- 2) W. Fresenius, I. Lüderwald (ed.): "3rd International Colloquium on Solid Sampling with Atomic Spectroscopic Methods", *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **337** (1990).
- 3) C. L. Chakrabarti, C. C. Wan, W. C. Li: *Spectrochim. Acta*, **35B**, 93 (1980).
- 4) I. Atsuya, K. Akatsuka, K. Itoh: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **337**, 294 (1990).
- 5) A. C. Stephen, D. Littlejohn, J. M. Ottaway: *Analyst* (London), **110**, 1147 (1985).
- 6) M. Hoenig, P. V-Hoeyweghen: *Anal. Chem.*, **58**, 2614 (1986).
- 7) N. J. Miller-Ihli: *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 73 (1988).
- 8) 磯崎昭徳, 佐々木肇, 古河麻子, 内海 諭: 分析化学, **39**, 43 (1990).
- 9) 磯崎昭徳, 森田孝節, 内海 諭: 分析化学, **39**, 605 (1990).
- 10) 馬屋原 暉, 為則裕之: ぶんせき, **1985**, 333.
- 11) D. D. Siemer, H. Y. Wei: *Anal. Chem.*, **50**, 147 (1978).
- 12) J. B. Headridge, I. M. Riddington: *Analyst* (London), **109**, 113 (1984).
- 13) 高田九二雄: 分析化学, **38**, 356 (1989).
- 14) Z.-M. Ni, X.-Q. Shan: *Spectrochim. Acta*, **42B**, 937 (1987).
- 15) D. L. Tsalev, V. I. Slaveykova, P. B. Mandjukov: *Spectrochim. Acta Rev.*, **13**, 225 (1990).
- 16) 吉村長蔵, 新谷尚史: 日化, **1987**, 1545.
- 17) R. Kuroda, T. Nakano, Y. Miura, K. Oguma: *J. Anal. At. Spectrom.*, **1**, 429 (1986).



Direct determination of copper in glass samples by graphite furnace AAS with slurry-introduction. Yukitoki MORITA, Hiroshi TSUKADA and Akinori ISOZAKI (Department of Industrial Chemistry, College of Science and Technology, Nihon University, 1-8-14, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101)

A simple method was investigated for the direct determination of copper in glass samples using graphite furnace AAS with a slurry method. This method is based on the atomization of copper by the introduction of powdered glass samples suspended in a 10% glycerin solution as dispersant into a furnace. A glass sample (less than 10 μm in size) of 1~30 mg containing less than 0.5 μg of copper is placed in a polystyrene test tube (15 ml). Then, 5.0 ml of a 10% glycerin solution is added to the tube, and the sample is dispersed into the solution by an ultrasonic agitator for 30 s. After this procedure, 10 μl of the homogeneous suspension and an equal volume of 5% ammonium fluoride are injected into a graphite furnace. The optimal thermal programs are obtained as follows: drying at 160°C for 60 s, ashing at 700°C for 30 s, and atomization at 2600°C for 5 s in an argon atmosphere (flow rate: 2.0 l/min). The 324.7 nm line was used for the determination of copper using the peak-area method; a background correction was made using a deuterium lamp. The relative standard deviation was 2.4% for 6 measurements on 11.5 $\mu\text{g/g}$ copper in a bottle glass.

(Received April 9, 1993)

Keyword phrases

graphite furnace AAS; glass sample; direct determination of copper by GF-AAS; slurry method using glycerin solution; ammonium fluoride as matrix modifier.
