

技術論文

気相試料導入-電気加熱原子吸光分析法による亜鉛の定量

松本 明弘^{®1}, 小畑 俊嗣¹, 中原 武利², 谷口 久次¹

分析種を溶液マトリックスから揮発性化学種として分離することができる気相試料導入法を適用して、電気加熱原子吸光分析による亜鉛の定量を行った。気相試料導入法における還元剤のテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液及び硝酸濃度等の種々の測定条件の最適化を行い、その条件下で得られた検量線は、10~100 ng mL⁻¹の濃度範囲で良好な直線性を示し、その相関係数は0.996であった。検出限界(3σ)及び亜鉛50 ng mL⁻¹での相対標準偏差($n=10$)はそれぞれ0.2 ng mL⁻¹及び5.0%であった。また、種々の共存種による干渉を検討した後、本法の実試料分析への応用例として、水及び植物試料中の亜鉛の定量に適用した。試料溶液を水酸化ナトリウム溶液でpHを2付近に調整した後、亜鉛の定量を行った結果、その得られた分析値は認証値とほぼ一致した。

1 緒 言

一般的に、微量元素の定量には原子吸光分析(AAS)、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)、ICP質量分析(ICP-MS)などの手法が用いられている。しかし、天然水や植物中の微量元素を測定する際、主成分であるナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等の共存元素の干渉による測定感度の減少と、その除去操作が煩雑であるために精度の低下が生じる。そこで、原子スペクトル分析における測定感度の向上のために、化学反応を利用することによって分析元素を揮発性化学種(気体)に変換して、化学フレームやプラズマ中に導入する方法(気相試料導入法)が一般的に適用されている。この気相試料導入法として、ヒ素やセレン等の水素化物生成法と水銀の還元気化法が主に利用されている。いずれの方法も目的元素を溶液マトリックスから揮発性化学種として分離することができ、また、試料導入効率も溶液噴霧法と比較して優れているので、測定感度の向上が期待できる大きな利点がある。この特徴を生かして、気相試料導入法を水素化物生成元素や水銀以外の元素に適用した報告例^{1)~9)}がある。著者らは、これまでに銅¹⁰⁾、カドミウム¹¹⁾及び銀¹²⁾を定量する気相試料導入-原子吸光分析法(QTA-AAS)又はICP-AESを開発している。亜鉛については、電気加熱石英炉(QTA)¹⁾、黒鉛炉³⁾-AAS、ICP-AES²⁾⁴⁾、ICP-MS³⁾⁴⁾及び原子蛍光分光分析法⁸⁾が用いられている。しかし、実試料分析に応用した報告はほとんどなく、Sunら⁸⁾のmilk powder及びwheat

powder中の亜鉛の定量に限られる。

今回、電気加熱した石英セル(QTA)中に、気相試料導入法によって発生した亜鉛の揮発性化学種を連続的に導入して、原子吸光分析による亜鉛の定量を行った。更に実試料分析に応用例として、QTA-AASを水及び植物試料中の亜鉛の定量に応用した。

2 実 験

2.1 装置及び試薬

本研究で使用した装置全体の概略をFig. 1に示す。サーモフィッシャーサイエンティフィック製Solaar M6原子吸光分析装置に同社製のHYD-20電気加熱石英セルアトマイザー及びHYD-10U水素化物発生装置を装着して用いた。

亜鉛の標準溶液は、関東化学製の原子吸光用標準液(1000 mg L⁻¹)を純水で希釈して調製した。還元剤として用いた関東化学製のテトラヒドロホウ酸ナトリウム(NaBH₄)溶液は、試薬を純水に溶かし、キシダ化学製の水酸化ナトリウムで弱アルカリ性にして調製した。この溶液は測定の日ごとに調製して用いた。その他の試薬は、関東化学製の有害金属測定用又は原子吸光分析用試薬を用いた。標準試料の調製、試料分解や希釈に用いた純水は、すべてULTRA PURE WATER SYSTEM(アドバンテック東洋製)で製造した。

水試料にはEuropean Reference Materials(ERM)の標準物質、Hard Drinking Water UK(CA010a)を用いた。植物試料には、National Institute of Standards and Technology(NIST)の標準物質、Spinach leaves(SRM1570a)及びPeach Leaves(SRM1547)を用いた。

¹ 和歌山県工業技術センター: 649-6261 和歌山県和歌山市小倉60

² 大阪府立大学名誉教授: 599-8531 大阪府堺市学園町1-1

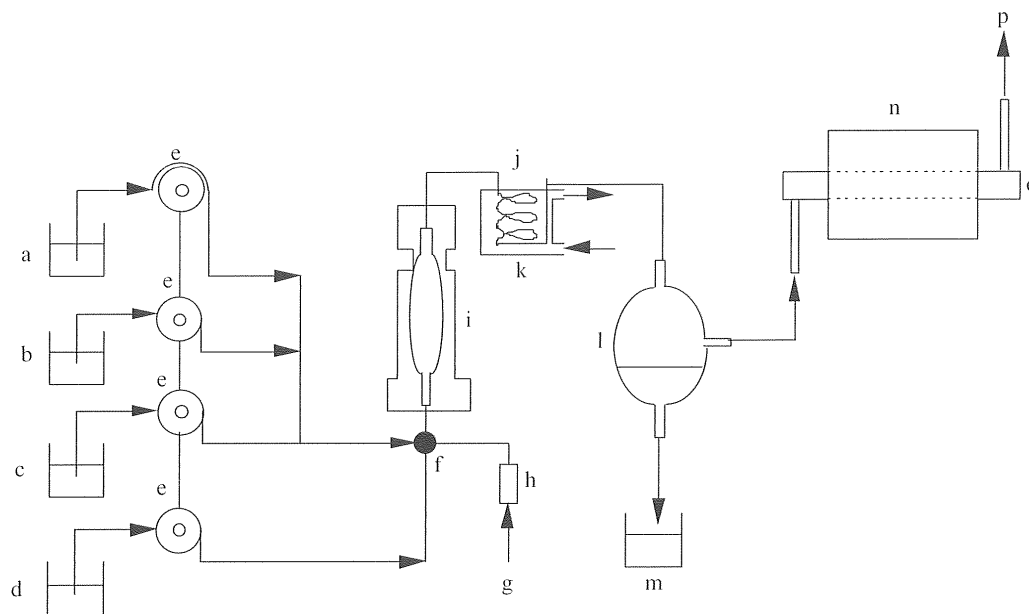


Fig. 1 Schematic diagram of QTA-AAS with gas-phase sample introduction system

a: sample solution, b: nitric acid solution, c: hydroxylamine hydrochloride solution, d: NaBH_4 solution, e: peristaltic pump, f: mixing joint, g: argon gas, h: flow meter, i: reaction chamber, j: reaction coil, k: water bath, l: gas-liquid separator, m: waste, n: electrical heater, o: quartz tube, p: exhaust

2・2 標準操作

水試料 CA010a は 10 倍に希釈した。植物試料 SRM1570a 及び SRM1547 は、試料 0.1 及び 0.5 g をそれぞれ 200 mL のケルダールフラスコに採取し、硝酸 5 mL を加えて、砂浴上 350°C で加熱した。分解液が無色になるまで加熱し、放冷後、純水を加えて 100 mL のメスフラスコに移し、定容にした。次に、この溶液から 25 mL を分取し、0.1 M 水酸化ナトリウム溶液で pH 2 付近に調整した後、50 mL のメスフラスコに移し、純水を加えて定容にし、亜鉛の定量のための供試溶液とした。亜鉛を含む標準あるいは試料溶液 (Fig. 1 中の a), 硝酸 (b), 塩酸ヒドロキシルアミン水溶液 (c) 及びテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液 (d) をペリスタポンプにより連続的に送液・混合し、反応コイル (j) 内で亜鉛の揮発性化学種が発生した。この揮発性化学種が気-液分離部 (l) で溶液マトリックスから分離し、 1000°C に電気加熱した石英セル (o) 中に導入して、吸光度を測定した。測定に際して、気相試料導入法における種々の測定条件の最適化を行った。その条件を Table 1 に示す。幾つかの測定条件の最適化については後述する。

3 結果と考察

3・1 測定条件の最適化

3・1・1 還元剤の濃度 最適測定条件は、亜鉛の吸光度が最大になる条件とした。還元剤の濃度が亜鉛の揮発性化学種の生成効率に大きな影響を与えると報告されてい

る^{1)4)5)7)9)~12)}。本研究において、0.3% 水酸化ナトリウムのアルカリ性下でテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液の濃度を 0.2~1.4 M の範囲で検討し、最適化を行った。その結果、テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液の最適濃度は、吸光度が最大となった 0.6 M とした。また、この還元剤溶液の送液流量を Table 1 に示した。

3・1・2 酸の濃度 還元剤の濃度とともに、酸の濃度も亜鉛の揮発性化学種生成効率に大きな影響を与える^{1)~7)9)~12)}。1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ニッケル存在下で、塩酸、硝酸及び酢酸の濃度をそれぞれ 0.1~1.0 M の範囲で検討した。そのなかで吸光度が著しく増加した硝酸²⁷⁾を最適な酸とした。その濃度を 0.04~0.25 M の範囲で検討した。その結果、硝酸の最適濃度は吸光度が最大となった 0.15 M とした。一方、0.25 M 以上の濃度では吸光度は観察されなかった。更に高感度化を達成するために、還元剤であるチオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸と塩酸ヒドロキシルアミンをそれぞれ 0~0.08% の範囲で添加して検討した。その結果を Fig. 2 に示す。この結果より、最大の吸光度を示した塩酸ヒドロキシルアミンを添加することとし、その最適濃度を 0.02% とした。また、0.15 M 硝酸 (1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ニッケル含有) にタリウムとケイ素を 0~6.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ の範囲で添加し検討した。その結果を Fig. 3 に示す。この結果から、2.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ のケイ素を添加するとわずかな吸光度の増加が観察された。一方、2.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ のタリウムの添加により亜鉛の吸光度が約 3 倍になった。この結果より、

Table 1 Optimized operating conditions for the determination of zinc with solution nebulization and gas-phase sample introduction

	Solution nebulization	Gas-phase sample introduction
Optimum conditions for QTA-AAS		
Wavelength/nm	213.86	213.86
Hollow cathode lamp current/mA	6	6
Spectral band width/nm	0.5	0.1
Background correction	Deuterium	Deuterium
Argon flow rate/L min ⁻¹	—	0.25
C ₂ H ₂ flow rate/L min ⁻¹	0.8	—
Observation height/mm	6.2	—
Gas-phase sample introduction		
NaBH ₄ concentration/M		0.6
NaOH concentration, %		0.3
HNO ₃ concentration/M		0.15
Nickel concentration/ $\mu\text{g mL}^{-1}$		1.0
Thallium concentration/ $\mu\text{g mL}^{-1}$		2.0
Hydroxylamine hydrochloride solution concentration, %		0.02
Sample solution flow rate/mL min ⁻¹		6.8
NaBH ₄ solution flow rate/mL min ⁻¹		1.8
HNO ₃ solution flow rate/mL min ⁻¹		6.2
Hydroxylamine hydrochloride solution flow rate/mL min ⁻¹		2.2
Atomization temperature/°C		1000

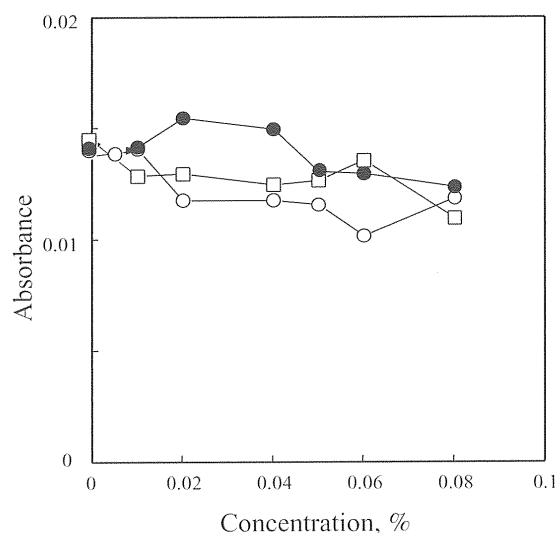


Fig. 2 Effect of hydroxylamine hydrochloride (●), sodium thiosulfate (○) and ascorbic acid (□) concentrations on absorbance for zinc ($0.1 \mu\text{g mL}^{-1}$) by QTA-AAS with gas-phase sample introduction

Acid solution was 1.5 M HNO₃ in the presence of $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ Ni.

タリウムを添加することとし、最適濃度を $2.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ とした。また、塩酸ヒドロキシルアミン水溶液、ニッケルとタリウムを含む硝酸の送液流量も Table 1 に示した。D. Yan ら⁶⁾ 及び M. - Tsai ら⁷⁾ は、タリウムの水素化物の発生効率を向上させるためにテルルを触媒として使用している。これらの効果は、タリウムとテルルの水素化物が共存

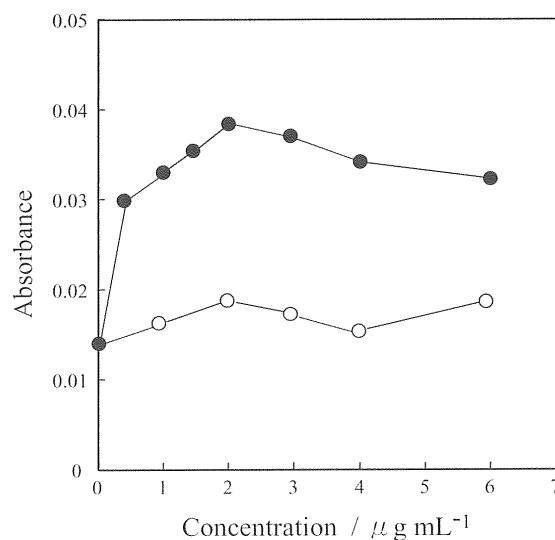


Fig. 3 Effect of thallium (●) and silicon (○) concentrations on absorbance for zinc ($0.1 \mu\text{g mL}^{-1}$) by QTA-AAS with gas-phase sample introduction

していることによると報告されている。本法では、タリウムの水素化物の共存により亜鉛の揮発性化学種の生成効率が向上したと考えられる。実際、Table 1 の条件でタリウムの揮発性化学種が発生したのを本装置で確認した。一方、ニッケルの揮発性化学種については確認できなかったが、ニッケルやコバルトは鉛の水素化物生成を促進することが報告¹³⁾ されていることから、同様に、亜鉛の揮発性化

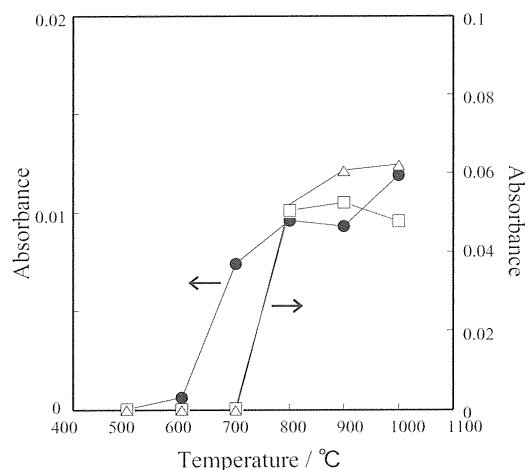


Fig. 4 Effect of temperature of the electrically heated quartz tube atomizer for zinc (●; $0.1 \mu\text{g mL}^{-1}$), arsenic (△; $0.01 \mu\text{g mL}^{-1}$) and selenium (□; $0.01 \mu\text{g mL}^{-1}$) by QTA-AAS

学種の生成を促進していると考えられる。

3・1・3 石英セルの温度 亜鉛を含む標準溶液、テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液、硝酸及び塩酸ヒドロキシルアミン水溶液を連続的に送液・混合し、亜鉛の揮発性化学種を発生させて電気加熱した石英セル中に導入し、原子化するために、その温度が亜鉛の吸光度に大きな影響を与える¹¹⁾¹²⁾。この石英セルの温度変化を室温～1000℃の範囲で検討し、最適化を行った。その結果を Fig. 4 に示す。最大の吸光度を示した 1000℃ を石英セルの最適温度とした。また、ヒ素とセレンの場合（測定条件：1% テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液、0.5% 水酸化ナトリウム、0.6 M 塩酸）もこの図に示す。この結果より、ヒ素、セレン等の水素化物を原子化部に導入したときと同様な挙動を示したので、亜鉛の揮発性化学種は水素化物のような分子としてキャリアガスとともに石英アトマイザーに導入されたと考えられる¹⁵⁾⁸⁾⁹⁾。

3・2 測定感度

気相試料導入法を用いて Table 1 に示すような最適条件下で得られた亜鉛の検量線は、 $10 \sim 100 \text{ ng mL}^{-1}$ の範囲で直線となり、その相関係数は 0.996 であった。検出限界（空試験値の標準偏差の 3 倍相当、いわゆる 3σ ）及び亜鉛 50 ng mL^{-1} での相対標準偏差（ $n = 10$ ）はそれぞれ 0.2 ng mL^{-1} 及び 5.0% であった。一方、通常の溶液噴霧法を用いて Table 1 に示すような最適条件下で得られた亜鉛の検量線は、 $20 \sim 200 \text{ ng mL}^{-1}$ の範囲で直線となり、その相関係数は 0.997 であった。検出限界は 0.4 ng mL^{-1} であった。以上より、本法は溶液噴霧法と比較して約 2 倍の感度の向上を得ることができた。また、亜鉛の揮発性

Table 2 Interference from diverse elements or ions on zinc absorbance by QTA-AAS with gas-phase sample introduction

Species ^{a)}	Added as	Relative absorbance ^{b)}
Ag	AgNO ₃	30
Al	Metal in HNO ₃	33
As	As ₂ O ₃	51
Au	Metal in HCl and HNO ₃	29
Be	BeSO ₄ ·4H ₂ O	72
Bi	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	49
Cd	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	5
Ce	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	79
Co	Metal in HNO ₃	53
Cr	K ₂ Cr ₂ O ₇	71
Cu	Cu(NO ₃) ₂	44
Fe	Metal in HNO ₃	60
Ga	Metal in HNO ₃	58
Ge	Metal in KOH	77
In	Metal in HNO ₃	24
Mo	(NH ₄) ₂ MoO ₄ ·4H ₂ O	84
Pb	Pb(NO ₃) ₂	48
Pd	PdCl ₂	27
Pt	H ₂ PtCl ₆	20
Sb	SbCl ₃	55
Se	Na ₂ SeO ₃	80
Sn	Metal in HCl	10
Ti	Metal in H ₂ SO ₄	12
V	NH ₄ VO ₃	72
W	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	28
Y	Y(NO ₃) ₃	69
Zr	Zr(NO ₃) ₂	60

a) Diverse element or ion added at level of 5000 ng mL^{-1} ; b) Relative to 100 for the absorbance of zinc (50 ng mL^{-1}) alone

化学種を発生させ、ICP-AES⁴⁾、原子蛍光分析⁸⁾、黒鉛坩堝-AAS⁵⁾及び QTA-AAS¹⁾によって定量を行った場合、亜鉛の検出限界は、それぞれ 0.9, 3.9, 110 及び 180 ng mL^{-1} と報告されている。既報¹⁴⁾⁵⁾⁸⁾の方法と比較すると、4.5 倍の感度の向上を得ることができた。

3・3 共存種の影響

水素化物生成法では、水素化物生成反応の際の共存元素（化学種）による化学的な干渉が起こることが知られている^{14)~18)}。同様に、亜鉛の揮発性化学種生成反応でも共存元素による化学的な干渉が起こる⁴⁾⁸⁾⁹⁾。亜鉛の濃度に対して 100 倍量の化学種が共存したときの亜鉛の吸光度を測定し、干渉の有無を検討した。干渉を示した元素及びその干渉の度合いを、亜鉛の溶液のみの吸光度に対する相対吸光度で求めた結果を Table 2 に示す。ただし、相対吸光度が 100 ± 10 以内の値を示した元素あるいはイオン（Ba, Ca, Cs, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, P, Rb, Si, Sr, Te, Br⁻, BrO₃⁻, Cl⁻, C₂O₄²⁻, F⁻, I⁻, IO₃⁻ 及び SO₄²⁻）は、測定誤差を考慮して干渉がないものとした。この結果から、銀、アルミニウム、金、ビスマス、カドミウム、コバルト、銅、鉛、インジウム、パラジウム、白金、アンチ

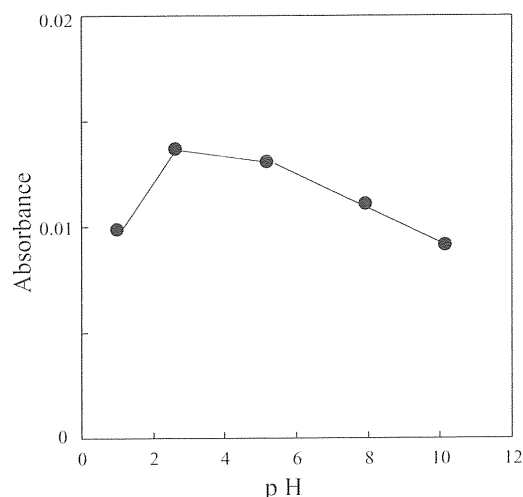


Fig. 5 Effect of pH (●) on absorbance for zinc ($0.025 \mu\text{g mL}^{-1}$) by QTA-AAS with gas-phase sample introduction

モン, スズ, チタン及びタンゲテンによる大きな減感干渉が観察された。

3・4 水及び植物試料分析への応用

本法の正確さと精度を確認するために, 本法を水及び植物試料分析に応用した。すなわち, ERM の標準物質 CA010a, NIST の標準物質 SRM1570a 及び SRM1547 中の亜鉛の定量を行った。植物試料中の微量亜鉛を定量する場合には, 主成分であるカリウム, カルシウム及びマグネシウムによる干渉を考慮しなければならない。実際, 植物試料 SRM1547 中には, 亜鉛の濃度に対して, カリウム, カルシウム及びマグネシウムがそれぞれ約 1400, 900 及び 240 倍の濃度で含まれているので, 実際の濃度による影響を検討した。その結果, いずれの元素による干渉は見られなかった。次に, 分解試料溶液中に残ったわずかな硝酸による影響を, pH 1~10 の範囲で検討した。その結果を Fig. 5 に示す。その結果, 試料溶液を pH 2 付近に調整することにより, 硝酸の影響を抑制することができることが判明した。その試料溶液の調製操作は 2・2 に示したとおりである。本法を用いて分析した定量結果を Table 3 に示す。この結果より, 得られた分析値は認証値とほぼ一致した。

4 結 言

本研究では, 亜鉛の定量に気相試料導入法を用いた QTA-AAS の基礎的な検討を行った。その結果, 検量線が $10 \sim 100 \text{ ng mL}^{-1}$ の濃度範囲において良好な直線性を示し, 検出限界は 0.2 ng mL^{-1} であった。また, 共存元素による干渉を検討した結果, 金, ビスマス, 銅, パラジウム

Table 3 Determination of zinc in water and leaves by QTA-AAS with gas-phase sample introduction

Sample ^{a)}	Zinc/ $\mu\text{g g}^{-1}$	
	Certified value	Present work ^{b)}
ERM CA010a	0.542	0.536 ± 0.06
NIST 1547	17.9 ± 0.4	17.5 ± 1.4
NIST 1570a	82 ± 0.3	83.6 ± 1.1

a) ERM: European Reference Materials, NIST: Standard Reference Material issued by National Institute of Standards and Technology; b) The mean $\pm$ standard deviation, based on 3 replicate determinations

及びスズなどの共存元素による大きな減感干渉が観察された。更に, 本法を水及び植物試料中の亜鉛の定量に適用したところ, 認証値とよく一致する値であり, 本法の有用性を実証することができた。なお, 本法は既報¹⁾⁴⁾⁵⁾⁸⁾の方法と比較すると, 4.5 倍の感度の向上を得ることができた。また, カリウム, カルシウム, マグネシウム等のマトリックス成分を多く含む試料から測定元素を分離できる点で, マトリックスマッチングや分離操作を必要としないフローシステム化した迅速測定法である。

(2007 年 5 月, 日本分析化学会第 68 回分析化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) A. S. Luna, R. E. Sturgeon, R. C. de Campos: *Anal. Chem.*, **72**, 3523 (2000).
- 2) P. Pohl, W. Zyrnicki: *Anal. Chim. Acta*, **429**, 135 (2001).
- 3) Y.-L. Feng, J. W. Lam, R. E. Sturgeon: *Analyst*, **126**, 1833 (2001).
- 4) X. Duan, R. L. McLaughlin, I. D. Brindle, A. Conn: *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 227 (2002).
- 5) A. S. Luna, H. B. Pereira, I. Takase, R. A. Gonçalves, R. E. Sturgeon, R. C. de Campos: *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 2047 (2002).
- 6) D. Yan, Z. Yan, G.-S. Cheng, A.-M. Li: *Talanta*, **31**, 133 (1984).
- 7) M.-T. Wei, S.-J. Jiang: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1177 (1999).
- 8) H. Sun, R. Suo, Y. Lu: *Anal. Chim. Acta*, **457**, 305 (1995).
- 9) P. Smichowski, S. Farías, S. P. Arisnabarreta: *Analyst*, **128**, 779 (2003).
- 10) 松本明弘, 小畑俊嗣, 中原武利: 鉄と銅, **89**, 315 (2003).
- 11) A. Matsumoto, T. Kobata, T. Nakahara: *Microchem. J.*, **76**, 43 (2004).
- 12) 松本明弘, 中原武利: 鉄と銅, **91**, 69 (2005).
- 13) M. Bonilla, L. Rodriguez, C. Cámara: *J. Anal. At. Spectrom.*, **2**, 157 (1987).
- 14) T. Nakahara: *Prog. Anal. At. Spectrosc.*, **6**, 163 (1983).

- 15) T. Nakahara: "*Sample Introduction in Atomic Spectrometry*", Edited by J. Sneddon, p. 255 (1990), (Elsevier, Amsterdam).
16) T. Nakahara: *Spectrochim. Acta Rev.*, **14**, 95 (1991).
17) H. Tao, T. Nakahara: "*Advances in Atomic Spectroscopy*", Vol. 7, Edited by J. Sneddon, p. 53 (2002), (Elsevier, Amsterdam).
18) J. Dedina, D. L. Tsalev: "*Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*", p. 19 (1995), (John Wiley, Chichester).

Determination of Zinc by Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry with Gas-Phase Sample Introduction Method

Akihiro MATSUMOTO¹, Toshitsugu KOBATA¹, Taketoshi NAKAHARA² and Hisaji TANIGUCHI¹

¹ Industrial Technology Center of Wakayama Prefecture, 60, Ogura, Wakayama-shi Wakayama 649-6261

² Professor emeritus, Osaka Prefecture University, 1-1, Gakuen-cho, Sakai-shi, Osaka 599-8531

(Received 6 June 2007, Accepted 6 September 2007)

A trace amount of zinc was determined by an electrically heated quartz tube atomization (QTA) atomic absorption spectrometry (AAS) with a continuous-flow gas-phase sample introduction technique by using both nitric acid and hydroxylamine hydrochloride solutions as reaction media, and sodium tetrahydroborate (III) as a reductant. Under the optimized experimental conditions, the best attainable detection limit for zinc at 213.86 nm was 0.2 ng mL⁻¹. The instrumental precision, expressed as the relative standard deviation (RSD) from ten replicate measurements of 50 ng mL⁻¹ for zinc by QTA-AAS, was 5.0%. After the effects of diverse elements on the determination of zinc were examined, this method was applied to the determination of low concentrations of zinc in water and leaves. The results obtained by the present method were in good agreement with the certified values.

Keywords : QTA-AAS; gas-phase sample introduction method; zinc; water; leaves.