Spatial distribution of intensity of spectral lines was measured by photographing an image of the discharge gap projected on a slit, and the distribution of temperature and atoms of impurity elements was calculated by the Boltzmann equation. The atoms of impurity elements were found to have a tendency to distribute in a shape determined by the carrier. The dome-like distribution with a sharp maximum in the center,

reported by Vainstein and Belyaev, was not found in this experiment. The average temperatures of the plasma were reduced for the carriers of Ga_2O_3 , AgCl and NaF in this order. In the case of gallium oxide, the temperature and the distribution of atoms varied remarkably with exposure time. The influence of carrier on the process of excitation was discussed.

(Received Apr. 18, 1966)

原子吸光分析法によるケイ酸塩中の鉛の定量

飯田 忠三，田 中 保，山崎 一雄*

少量しか得られない多種類のケイ酸塩中の鉛の迅速定量法を確立した。

分析線としては、従来用いられている $\text{Pb } 2833\text{\AA}$ よりも $\text{Pb } 2170\text{\AA}$ のほうが感度が高く、共存する鉄のスペクトル線による妨害も少ない。0.25% 以上のアルミニウムおよびマグネシウムを除く共存主成分元素は、鉛の吸光度にほとんど影響を及ぼさない。

試料は硝酸とフッ化水素酸で分解して定容とし、分析に供する。検量線は硝酸鉛の 0.01N 硝酸溶液で作成した。

本法の正確度は NBS (National Bureau of Standards) の標準試料 4 種についてそれぞれ 102.1, 100.7, 110.3 および 99.4% であり、回収率もアルカリ石灰ガラスおよび標準岩石試料 G-1 (花こう岩) について、それぞれ 103.4 および 95.9% であった。なお、数種のガラスについての結果は他の方法による分析値と満足すべき一致を示した。実際の測定の際の標準偏差は 3% 程度であった。本法はケイ酸塩中に存在する 0.005% 以上の鉛の分析に適当である。

1 緒 言

近年、原子吸光分析法は種々の金属元素の定量に応用されるようになり¹⁾、鉛についても合金²⁾³⁾、ガソリン⁴⁾⁵⁾および尿⁶⁾について分析が行なわれている。しかし、ケイ酸塩については、著者らの知るかぎり Jones⁷⁾により、2 個のガラス試料の分析例があるにすぎない。

ガラス中の鉛はその光学的性質と密接な関係を有しており⁸⁾、その含有量を迅速かつ正確に知ることは窯業の分野において重要である。また多種類でしかも少量しか得られない岩石試料などの鉛の迅速定量は地球化学においてきわめて有用である。

本報告は、原子吸光分析法により、一般のケイ酸塩中の鉛の連続分析のため著者らにより研究された定量法について述べるものである。

2 実 験

2.1 装 置

装置としては日立分光光度計 139 型および原子吸光付

属装置 139-0420 型、ガスとしては空気-アセチレン、光源としては日立製中空陰極ランプ 4L191 を用いた。

2.2 試 薬

鉛標準溶液：ジョンソンマッセイ社の分光分析用鉛棒 (99.995%) を希硝酸に溶解したのち、濃硝酸を加えて濃縮し硝酸鉛を沈殿させる。この硝酸鉛を再結晶し、蒸留水を加えて原液 (鉛 1000 ppm) をつくり、これを希釈して使用した。なお、その他の使用した試薬はいずれも特級品である。

2.3 実験条件の検討

2.3.1 中空陰極の電流、分光器のスリット幅、ガス圧およびバーナーの高さ これらは鉛の吸光度に対して著しい影響を及ぼさなかった。したがって、装置の製作者所定の条件を採用した。ただし、バーナーの高さは 1.5 とした。

2.3.2 分析線 従来 $2833\text{\AA}$ の共鳴吸収線が用いられているが、種々の鉛の共鳴吸収線につき吸光度を測定すると、 $2170\text{\AA}$ が最も高い感度を与えた。 $2833\text{\AA}$ および $2170\text{\AA}$ の 2 本の共鳴吸収線を使用して実際に得られ

* 名古屋大学理学部化学教室：名古屋市中千種区不老町

Fig. 1 Working curves

(1) Pb 2170Å, (2) Pb 2833Å

た検量線を Fig. 1 に示した。

Fig. 1 は各標準溶液について 6 回ずつくりかえして測定した結果で、各点に標準偏差を図示し、そのそばに標準偏差率を数字で示した。Fig. 1 から算出した感度 (1% 吸収をあたえる鉛の濃度) は 2833 Å で 1.7 ppm, 2170 Å で 0.8 ppm であった。

以上の結果から 2170 Å のほうが感度も高く、精度もよいことがわかった。また M. I. T. の波長表などから、2170 Å のほうが鉄の近接線が少ないので、多量に鉄を含有する試料の分析の場合には 2833 Å より有利であると考えられる。したがって以後、2170 Å を分析線として使用することとした。

2.3.3 溶媒の影響 鉛 50 ppm を含む水溶液について調べた。塩酸、硝酸 (それぞれ 10%) および過塩素酸 (0.2 モル) は吸光度に対してなんらの影響もなく、アセトン、エタノール、酢酸、メチルエチルケトンおよびイソプロピルアルコール (それぞれ 10%) は水溶液による吸光度をそれぞれ 7, 14, 19, 25 および 30% 程度増大させた。さらにこれらの有機溶媒の混合割合を増しても吸光度の増加率にはほとんど変化がなかった。この程度の吸光度の増加では、試料処理などの簡便さにとって代わるほどのことではないと考えられるから以後有機溶媒は使用せず、もっぱら水溶液を用いることとした。

2.3.4 共存元素の影響 一般にケイ酸塩中に主成分として存在する各元素の鉛 25 ppm の吸光度に及ぼす影響を調べた。Fig. 2 にマグネシウムおよびアルミニウムについての結果を示す。

Fig. 2 Effect of magnesium (1) and aluminum (2) on the absorbance of 25 ppm of lead

Fig. 2 は横軸に各元素の濃度 (%) を対数で示し、縦軸に共存元素のない溶液による吸光度を 100 とした相対吸光度を目盛ったものである。Fig. 2 から両元素とも 0.25% までは鉛の吸光度になんら影響しないことがわかる。また、2.5% では相対吸光度は 90% 以下に減少する。

ナトリウム、カリウム、カルシウム、鉄、ケイ素およびリンについて同様な実験を行ない、これらの諸元素は 2.5% 以下の濃度においては、鉛の吸光度にほとんど影響しないことがわかった。

これらすべての元素についての実験を通じて、共存濃度が高くなると測定値のバラツキが大きくなり、また溶液噴霧後の蒸留水によるバーナーの洗浄に長時間を要する。したがって実際の測定には、これら主成分元素の濃度が 0.3% 程度以下であることが望ましい。

2.3.5 標準溶液の変化 標準水溶液は調製後長時日を経過すると効力が落ちる。たとえば鉛 50 ppm の標準溶液による吸光度は、調製後半月までは新しく調製した溶液と同じであるが、40 日後にはその吸光度は 76%, 55 日後では 73% に減少した。調製後 40 日を経過した標準溶液と調製直後のそれによる検量線を Fig. 3 に示す。

0.01 N の硝酸中ではこのような時間変化は防ぐことができる。したがって、標準溶液として 0.01 N の硝酸に硝酸鉛を溶解したものを用いることとした。

2.4 試料処理

105°C で約 1 時間乾燥した粉末試料 0.5 g を 15 ml の白金ルツボにひょう取し、少量の水でよく湿らす。硝酸 (1:1) 5 ml とフッ化水素酸 (47%) 5 ml を加え白金へらでよくかき混ぜ、赤外ランプ下で蒸発乾固する。こ

Table I Repeatability of Pb standards used for the working curve

Pb concentration(ppm)	1	2	3	4	5	6	Mean $\pm$ S.D.†	C. V.†† (%)
	$\log(I_0/I)$ where $I_0=100$							
5	0.029	0.027	0.029	0.027	0.029	0.029	0.028 $\pm$ 0.001	3.6
10	0.056	0.053	0.058	0.056	0.056	0.058	0.056 $\pm$ 0.002	3.6
20	0.105	0.102	0.102	0.100	0.102	0.102	0.102 $\pm$ 0.002	2.0
30	0.137	0.143	0.143	0.138	0.137	0.140	0.140 $\pm$ 0.003	2.1
40	0.181	0.177	0.174	0.177	0.174	0.171	0.176 $\pm$ 0.003	1.7
50	0.208	0.204	0.211	0.208	0.211	0.211	0.209 $\pm$ 0.003	1.4

† S. D. : Standard deviation

†† C. V. : Coefficient of variation

Fig. 3 Reliability of standard solutions

(1) Fresh solutions, (2) After 40 days

の操作を2回くりかえしたのち、さらに硝酸 5ml を加え、蒸発乾固して残っているフッ化水素酸を追い出す。次に水を加えて内容物を溶かし、25ml のメスフラスコに移して定容とする。原試料中の鉛含有量が 100 ppm 以下の場合には容量を 10 ml にする。この場合、試料によっては白色の沈殿を生ずることがあるが、上澄液をピペットで吸い取り、分析に供してさしつかえない。

3 結果および考察

3.1 検量線の再現性

標準溶液による検量線作成の際のくりかえし測定精度 (repeatability) を調べた結果を Table I に示す。

なお、1 か月にわたって日時を変えて行なった各 18 回ずつのくりかえし測定精度を標準偏差率で示すと、5 ppm での 6.8% から 50 ppm における 2.2% の範囲内であった。

3.2 正確度

米国 NBS (National Bureau of Standards) の標準試

Table II Accuracy of the method

Sample†	Mean $\pm$ S.D. (ppm)	C. V. (%)	Known value†† (ppm)	Accuracy††† (%)
NBS No. 79	23.9 $\pm$ 0.7	2.9	23.4	102.1
" " 89	33.1 $\pm$ 0.8	2.4	32.9	100.7
" " 91	13.5 $\pm$ 0.8	4.3	16.8	110.3
" " 157A	16.9 $\pm$ 0.4	2.1	17.0	99.4

† NBS No. 79 : Fluorspar

" " 89 : Lead-Barium Glass

" " 91 : Opal Glass

" " 157A : Copper-Nickel-Zinc Alloy

†† Certified value/Dilution factor

††† (Mean/Known value) $\times$ 100

料を用いて調べた本法の正確度を Table II に示す。

Table II は各試料につき 11 回ずつくりかえして測定した結果で、S.D., C.V., known value および accuracy はそれぞれ標準偏差、標準偏差率、NBS で保証した値を試料処理の際の希釈率で除した値および正確度 (平均値 $\times$ 100/known value) である。NBS No. 91 (オパールガラス) を除いて、各試料の分析値は保証値とよく一致した。NBS No. 91 については保証値より約 10% 大きく、原試料中の酸化鉛 (PbO) の含有量に換算すると 0.107% となる。この保証値は酸化鉛として 0.097% であって、これは 0.100, 0.090 および 0.100 のわずか 3 回の分析値の平均にすぎない。また、最近の Jones⁷⁾ による分析値は 0.111% であって本報の値と一致している。したがって NBS No. 91 の場合は、保証値にやや問題があると考えられる。

3.3 回収率

アルカリ石灰ガラス (Glass A) および米国の岩石標準試料 G-1 (花こう岩) を用いて調べた本法の回収率を Table III に示す。

Table III には各試料につき 0.5 g ずつを 2 個のルツボにはかり取り、一方はそのまま、他方には一定量の鉛の標準溶液を加えたのち、2.4 で述べたように処理した測定結果である。この場合、アルカリ石灰ガラスおよび G-1 の試料溶液中にそれぞれ 10 ppm および 2.5 ppm

Table III Recovery of the method

Sample	n†	Mean±S. D. (ppm)	C. V. (%)	Recovery (%)
Glass A	11	13.3±0.7	5	
" +10ppm	11	24.1±0.2	1	103.4
G-1	6	2.4±0.1	4	
" +2.5ppm	6	4.7±0.2	4	95.9

† Number of measurements

の鉛が添加されるようになっている。この結果から本法には共存元素による影響もほとんどないことがわかる。

3.4 実際の試料の分析

数種のガラスおよび G-1 についての分析結果 (I) を発光分光分析による値 (II) および他の値 (III) とともに Table IV に示した。

Table IV 中の値はガラス試料については酸化鉛 (PbO), G-1 については鉛としての値をそれぞれ % および ppm で表わしたものである。(I) は 11 回くりかえし測定の実値で、その際の標準偏差率は 3% 程度である。(II) は著者らの研究室で行なった直流弧光による分光分析値であり、(III) は A から D までのガラス試料については混合時の組成からの計算値、ガラス試料 E については化学分析値である。また、G-1 については Flanagan¹⁰⁾ による値である。

Table IV Comparison of atomic absorption, emission spectrographic and other methods for the determination of lead in silicates

Sample	(I)	(II)	(III)
Glass A	0.072	0.11	0.05
" B	0.49	0.54	0.5
" C	37.9	37	37.5
" D	0.24	0.29	0.2
" E	14.6	14	15
G-1	48.5	51	48.9†

(I) Present method, (II) Emission spectrographic analysis, (III) Other methods. The lead contents are expressed in PbO % for the glasses A~E and Pb ppm for G-1.

† Value reported by Flanagan¹⁰⁾.

Table IV の三つの異なった方法による値はよい一致を示している。また、ガラス試料 A から D までは化学分析値検定用ガラスであって、それらの組成は各種のガラスを代表するものである。したがって Table IV の結果は、本法が一般にガラス中の鉛の定量に応用しうることを示すものである。さらに、G-1 中の鉛については従来報告された多くの分析値は 30 ppm 付近と 50 ppm 付

近の値が多く、議論の対象となっていたが、本報の値は 50 ppm 付近の値となった。以前、著者ら¹¹⁾ により 28 ppm と報告された値は G-1 作成の初期に入手した試料についての結果であって、本報の値はその後新しく入手した別の G-1 試料についての結果である。このことは、おそらく G-1 試料の不均一によるものではないかと考えられる。また G-1 試料についての結果は、本法が、2 ppm 程度の鉛を約 5% の標準偏差率で測定できることを示すものである。

4 結 言

粉末試料 0.5 g を硝酸とフッ化水素酸で処理して定容とする。標準溶液は 0.01N の硝酸中に硝酸鉛を溶解して調製する。分析線は 2170 Å を使用する。

以上のような簡単な操作で 0.005% 以上の鉛を定量することができた。

大部分のケイ酸塩岩石中のアルミニウムおよびマグネシウム含有量¹²⁾ はそれぞれ 20% および 5% 以内であり、ガラス中ではそれぞれ 5% および 3% 以内であって¹³⁾、本法のように 50 倍に希釈すると、それぞれ 0.4 および 0.1% 以下になり、2.3.4 の結果からこれら元素の鉛に対する影響はないことがわかった。したがって、本法は一般にガラスやケイ酸塩岩石中の鉛の連続分析に適用しうるものである。

0.005% 以下の微量の鉛を含む試料の分析についてはさらに検討中であり、別に報告の予定である。

(昭和 41 年 4 月 2 日, 日本化学会第 19 年会で発表)

文 献

- 1) 鈴木正己, 武内次夫: 化学の領域, **20**, 102 (1966)。
- 2) W. T. Elwell, J. A. F. Gidley: *Anal. Chim. Acta*, **24**, 71 (1961)。
- 3) R. M. Dagnall, T. S. West, P. Young: *Anal. Chem.*, **38**, 358 (1966)。
- 4) J. W. Robinson: *Anal. Chim. Acta*, **24**, 45F (1961)。
- 5) R. M. Dagnall, T. S. West: *Analyst*, **89**, 1553 (1964)。
- 6) J. B. Willis: *Anal. Chem.*, **34**, 614 (1962)。
- 7) A. H. Jones: *ibid.*, **37**, 1761 (1965)。
- 8) F. E. Wright: *Trans. Opt. Soc.*, **23**, 115 (1921)。
- 9) A. Walsh: *Spectrochim. Acta*, **7**, 108 (1955)。
- 10) F. J. Flanagan: *U. S. Geological Survey Bull.*, **1113**, 113 (1960)。
- 11) K. Yamasaki, C. Iida, H. Yokoi: *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, **3**, 58 (1955)。
- 12) 三宅泰雄: “地球化学”, p. 255 (1954), (朝倉書店)。
- 13) 難波元弘, 上田 清, 太田広太郎: “硝子”, p. 11 (1940), (工業図書)。

Determination of lead in silicates by atomic absorption spectrophotometry. Chuzo IIDA, Tamotsu TANAKA and Kazuo YAMASAKI (Inorganic Chemistry Laboratory, Faculty of Science, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya)

About 0.5 g of silicate sample was decomposed by a mixture of HF and HNO₃. The residue was dissolved in water and the solution was diluted to 25 ml. Solutions containing 5, 10, 20, 30, 40 and 50 ppm of lead in 0.01 N HNO₃ were used as the standard series. The apparatus used was a Hitachi spectrophotometer 139 with its atomic absorption attachment 139-0420.

The gas and the spectrum line employed were, respectively, a mixture of air and acetylene and Pb 2170 Å.

The results of accuracy tests made on NBS samples Nos. 79, 89, 91 and 157A were 102.1, 100.7, 110.3 and 99.4%, respectively. Recovery tests were made for an alkali-lime glass and the standard rock sample G-1 with the results 103.4, and 95.9%, respectively. The present method is recommended for the rapid determination of lead in silicates present in more than 0.005% with the coefficient of variation of about 5%.

(Received Apr. 26, 1966)

溶液法ケイ光 X 線分析によるイットリウムの迅速定量法

浅田 栄一，松田 正治*

イットリウム硝酸溶液のケイ光 X 線分析について、基礎的な考察を試み、理論と実験の両面から、濃度の逆数 ($1/W$) と、ケイ光 X 線の強度の逆数 ($1/I$) との間には直線的な関係があることを明らかにした。またここでは、 $(1/W) \rightarrow 0$ のときの ($1/I$) の値は、共存元素のいかんによらず常に一定値を示すことも確かめた。さらにこれらの関係を基礎にして、新しい一種の添加法による定量法を考え、希土混合物中のイットリウムの定量に適用した。その結果イットリウムの高濃度の溶液についても、相対誤差ほぼ 3% の精度で定量できた。

なおこの方法によれば、従来の添加法で必要とされた検量線の直線領域の検討や、希釈操作などは要せず、迅速に分析することができる。

1 緒 言

イットリウムの定量法として、ケイ光 X 線分析法がすぐれていることは、これまで多くの研究者によって指摘され、いろいろな方法が提案されてきた^{1)~4)}。このなかでも溶液法は、試料の調製が容易であること、試料が均一になりやすく、標準試料添加法が適用しやすいことなどの多くの利点を有するもの⁴⁾として、すでに JIS にも採用されている⁵⁾。しかしながらこれらの方法は、まだじゅうぶんなものとはいいがたい。すなわち、マトリックス効果の影響や、濃厚な濃度範囲に適用する場合に希釈操作の必要なこと、またその希釈度においてもさらに問題があると考えられた。検量線の直線領域も、マトリックスに影響されることが予想される。したがって著者らは、まずこれらについて検討を行なうため、主として X 線の吸収効果について、基礎的な考察を試みたが、その結果一つの結論を得ることができた。そこでさらにこの結論を基礎にして、新しい一種の添加法による定量法

を考え、これを希土混合物中のイットリウムの定量に適用し、迅速分析法として有効なことが明らかとなった。

以下この定量法の基礎となった考察結果と、イットリウムの迅速定量分析法について報告する。

2 理 論

すでに多くの研究者によって報告され、確かめられているケイ光 X 線の強度式⁶⁾は次のように変形される。

$$I_a = \frac{K'' I_0 W_a}{\sum_j (\mu_j W_j)} \dots\dots\dots (1)$$

$$\mu_j = \mu'_j \csc \theta_1 + \mu''_j \csc \theta_2$$

I_a : 分析元素のケイ光 X 線強度

I_0 : 一次 X 線の強度

W : 重量百分率であらわされる濃度

θ_1 : 一次 X 線の入射角

θ_2 : ケイ光 X 線の放射角

μ' : 一次 X 線に対する質量吸収係数

μ'' : ケイ光 X 線に対する質量吸収係数

K'' : 定数

j : 元素の種類を示す

* 工業技術院東京工業試験所：東京都渋谷区本町 1