実により, TMS の溶液は外部標準として適していないことが分かった。

4 結 論

DSS の化学シフトにたん白質濃度依存性があること (実験 1), HDO (重水中) の見掛けの化学シフトのたん白質共存による低磁場シフトの原因は, 溶液の磁化率の変化であること (実験 2), HDO の化学シフトの pH 依存性がないこと (実験 4), HDO の化学シフトに温度依存性があること (実験 5) が明らかになった。これより, 内部標準としては, 重水中の HDO が適していることが分かった。ただし, 温度を一定にすることに注意しなければならない。又, DSS の化学シフトに濃度依存性がないこと (実験 6), TMS の化学シフトの濃度依存性が, 磁化率の加成性のみでは説明できないこと (実験 7) が分かった。これによって, 外部標準には DSS が適していることが分かった。

以上, 内部標準としては重水中の HDO, 外部標準としては DSS が適することが分かったが, それぞれの実験条件を考慮したうえで, いずれかを選択することが望ましい。

(1977 年 6 月 2 日, 分析化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) D. H. Live, S. I. Chan : *Organic Magnetic Resonance*, **5**, 275 (1973).

- 2) J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe : *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, **1**, 605 (1965).
- 3) D. H. Live, S. I. Chan : *Anal. Chem.*, **42**, 791 (1970).

☆

On the standard of the ^1H -NMR chemical shift in aqueous solutions. Shoko ONO, Fumiyuki MITSUMORI, Yoji ARATA and Shizuo FUJIWARA (Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)

An attempt has been made to establish a better standard of the ^1H chemical shift in aqueous solutions. Both external and internal standards were examined under a variety of conditions. It has been concluded that 1) in D_2O solution in the pH range 1 and 9, the HDO signal is suitable as an internal standard when the experiment is carried out at a constant temperature, and 2) the H_2O and D_2O solution of DSS are most appropriate as external standards for H_2O and D_2O solutions, respectively.

(Received June 11, 1977)

Keywords

Chemical shift

External standard

^1H NMR

Internal standard

3-(Trimethylsilyl)propane sulfonic acid sodium salt (DSS)

炭素炉を用いる水銀の原子吸光分析

藤原祺多夫*, 佐藤 佳子**, 不破敬一郎*

(1977 年 7 月 1 日受理)

炭素炉を用いた水銀の原子吸光法において, 予備加熱の際の水銀揮散防止剤として過酸化水素, 塩化金酸カリウム, 硫化アンモニウム及び過マンガン酸カリウムの効果を調べた。これらの試薬のうちで過マンガン酸カリウムが最も効果的であり, 0.1 ng の水銀の定量が可能である。過マンガン酸カリウムの増感作用は 10 ppm~0.1% の共存で効果があるが, この場合でも炭素炉を 370°C 以上予備加熱すると水銀のピークは減少してしまう。又, 原子化の過程では約 2000°C 以上の炭素炉の加熱が重要である。

実際の水銀分析の例として, 0.5 ppm の水銀を添加した排水の分析に本法を適用した。この場合硝酸の添加がバックグラウンド吸収の低下に有効である。

* 東京大学理学部化学教室: 東京都文京区本郷 7-3-1

** 東京都立老人総合研究所栄養研究室: 東京都板橋区栄町 35-2

1 緒 言

還元気化法などの cold vapor 法は水銀の原子吸光法として極めて高感度な定量法となっている反面, 装置が複雑であり, 又操作が煩雑であるなどの欠点も多い。

一方, Delvis cup 法などの加熱方式による水銀の原子化法も近年試みられている¹⁾²⁾, 特に炭素炉を用いた迅速・簡便な水銀の原子吸光法が最近検討されている。すなわち, 金内張り³⁾や白金装着⁴⁾の特殊な炭素炉を用いることにより, 水銀の捕集や溶液の乾燥段階での揮散防止を行う試みがなされている。一方, Issaq らは 2% の過酸化水素を添加することにより, 市販の炭素炉を用いて高感度な水銀の定量を行ったと報告し⁵⁾, 又この際の共存塩素イオンの効果が論ぜられている⁶⁾⁷⁾。本法では同様に通常の炭素炉を用いた原子吸光法において, 幾つかの添加剤, 特に過マンガン酸カリウムの添加効果を検討し, 併せて水試料への適用を試みた。

2 実 験

2.1 装 置

日本ジャーレルアッシュ社製 AA-1, Mark II 型原子吸光分光光度計並びにグラファイトアトマイザー FLA-100 を用いた。炭素炉 (グラファイトアトマイザー) としてはチューブ型を使用した。光源は浜松テレビ社製中空陰極ランプを用いた。又, 試料採取には Gilson 社製ピペットマンを使った。

2.2 試料溶液

通常の測定には 2% 硝酸酸性塩化第二水銀水溶液を用いた。本研究に際して使用した試薬は和光純薬製特級である。

2.3 操 作

試料溶液を 10 μ l 採り炭素炉内にそう入した。測定に際してはアルゴン 3 l/min 気流中で, 炭素炉に dry (10 A-30 秒), ash (20 A-30 秒) の 2 段階で電流を通じ予備加熱した後, 285 A-5 秒の電流により原子化 (atomize) した。加電流と炉の到達温度の間には 10 A 約 100°C の関係がある。

原子吸光信号はピークの高さを用い, 又全く同一の条件下で重水素ランプによる測定を行い, これをバックグラウンドとして差し引いた。

3 結果及び考察

3.1 添加剤効果

原子化前の過程での水銀の揮散を防ぐ目的で, 様々

Fig. 1 Atomic absorption peaks of mercury under adding the various preservative reagents

A: Hg lamp; B: D₂ lamp; ① None added; ② 0.2% Au soln.; ③ 2% Au soln.; ④ 3% H₂O₂ soln.; ⑤ +10% (NH₄)₂S: 10 μ l; ⑥ + (NH₄)₂S: 10 μ l; ⑦ 0.1% KMnO₄ soln.; 10 μ l of 2 ppm Hg (2% nitric acid solution) was mounted onto the carbon rod atomizer. Each sample solution contained the respective preservative reagent shown in the figure except (NH₄)₂S which was separately added to carbon rod after the drying of sample solution. Applied currents in drying, ashing, and atomizing processes were 10 A (30 s), 20 A (30 s), and 280 A (5 s), respectively.

な試薬を試料に添加しこの効果を調べた。この結果を Fig. 1 に示す。

まず 2 ppm 水銀溶液に, アマルガムを作らせるために 0.2 並びに 2% の塩化金酸を共存させたが, 20 ng の水銀原子吸光ピークの増加は認められなかった。特に 2% の塩化金酸の添加はバックグラウンドの増大をひき起こす。この結果は常温において金酸の添加が水銀の揮散防止に効果があるとしても⁸⁾, 試料溶液に共存させるだけでは, 金アマルガムとして炭素炉上に水銀を固定することが困難であることを示している。

一方, Issaq ら⁵⁾が指摘しているように過酸化水素の添加は 2 倍以上水銀のピークを高める効果があり, 酸化物として炭素炉上に固定することは有効であると考えられる。

硫化アンモニウム添加により水銀硫化物にすると更に効果が高まるが, この場合硫化アンモニウムを直接試料

溶液に加えることは沈殿生成のためできない。まず試料を炭素炉に添加し dry 過程を行った後、再度硫化アンモニウムを加えて測定を行った。この方法では操作が煩雑となり、又 100% の硫化アンモニウム 10 μ l の添加はバックグラウンドの増加も起こす。

試料に過マンガン酸カリウム 0.1% を添加した場合、最大の、すなわち無添加に対して約 5 倍のピーク増加が認められた。

水銀化合物を比較した場合酸化水銀(II) は 300°C で分解してしまうのに対し、硫化水銀(II) は 583°C まで固体として滞留する。このことは過酸化水素より硫化アンモニウムのほうが増感作用の高い事実と対応している。しかし、過マンガン酸カリウムの作用は単純な酸化水銀(II) の生成よりもむしろ複合錯体の形成を通じて炭素炉上に安定に水銀を固定化していると考えられる。過マンガン酸カリウムはバックグラウンドの増加も招くが、試料への添加量も少なく、以下この作用について検討した。

3.2 原子吸光ピークの過マンガン酸カリウム濃度依存性

Fig. 2 は共存過マンガン酸カリウム濃度を (10⁻⁶~10⁻¹)% の範囲で共存させたときの水銀ピークの高さを示したものである。10⁻³% (モル比水銀:過マンガン酸カリウム=1:6.3) の過マンガン酸カリウムは既に増感作用を引き起こす。しかし、0.1% 以上過マンガン酸カリウムの濃度を上昇させても、バックグラウンドが増加

Fig. 2 Effect of KMnO_4 concentration on peak height of mercury

10 μ l of 2 ppm Hg solutions which contained various concentrations of KMnO_4 were mounted on the carbon rod. Applied currents in drying, ashing, and atomizing processes were the same as mentioned in Fig. 1.

するばかりで、実質的なピーク増大効果はなかった。そこで 0.1% 過マンガン酸カリウム共存下での水銀の原子吸光法の測定条件を検討した。

3.3 ash 温度の影響

Fig. 3 は 2 ppm 水銀-0.1% 過マンガン酸カリウム溶液の原子吸光ピークに対する ash 電流の効果を

Fig. 3 Effect of ashing current on peak height of mercury atomic absorption

10 μ l of 2 ppm Hg solution which contained 0.1% KMnO_4 and 2% HNO_3 was mounted on to the carbon rod furnace. Applied currents in the drying and atomizing processes were the same as mentioned in Fig. 1. Hg absorption peaks were corrected by those observed by D_2 lamp.

Fig. 4 Effect of atomizing current on peak height of mercury atomic absorption

The sample solution used and the measurement condition were the same as mentioned in Fig. 3.

たものである。Fig. 3 より明らかなように ash 段階での予備加熱過程で 30A ($\sim 370^\circ\text{C}$) 以上の電流を流すと水銀の揮散損失が起こる。又, 10A ($\sim 90^\circ\text{C}$) 以下でもピーク高を採っている限り吸収シグナルの減少をきたす。

3.4 atomize 温度の影響

Fig. 4 は atomize 電流に対する水銀ピーク高を示したものである。150A ($\sim 1950^\circ\text{C}$) 以下になるとピーク値の低下が著しくなるが, 水銀気化温度以上であっても原子化にかかる時間が増大し, ピーク値が低下すると考えられる。

3.5 水試料中の水銀の定量

水試料の 1 例として, 東京大学理学部化学教室の排水

Fig. 5 Atomic absorption peaks of mercury contained in drainage water

The arrows show the atomization peaks of mercury. Drainage water was once filtrated, and added 0.5 ppm Hg. The sample preparations were as following. ① None added, ② 2% HNO_3 , ③ 1% KMnO_4 was added, ④ 1% KMnO_4 and 2% HNO_3 were added. The measurement conditions were the same as shown in Fig. 1. A: Hg lamp; B: D_2 lamp

を一度ろ過した液に, 0.5 μg Hg/ml の塩化水銀を添加した溶液について本法を適用した結果を Fig. 5 に示す。

0.1% 過マンガン酸カリウムの添加は明らかに水銀のピーク値を増大させる。一方この溶液への 2% 硝酸の添加は, 見掛け上ピークの減少をきたす。これは Fig. 5 より明らかなようにバックグラウンドの低下に起因するものであり, 硝酸が有機物を含む試料の完全な灰化を補っていると思われる。異なる 3 日について試料を採取し同様の実験を行ったが, 全く同一の結果が得られた。

4 結 言

炭素炉を用いた原子吸光法は, 原子化の前に dry, ash という加熱過程を経るため, 水銀のように 350°C 付近に沸点を持つ揮発性金属については, 従来ほとんど顧みられなかった。しかし, 過マンガン酸カリウムを添加して水銀をなんらかの化合物に変化させることにより, 水銀の炭素炉原子吸光法も, 特にマトリックス効果の少ない水試料については有効と考えられる。

0.1% 過マンガン酸カリウム添加の本法の検出限界は 0.1 ng-10 ppb ($S/N=2$) であり, 0.5 ng-50 ppb 以上の水銀を含む試料については十分適用可能である。本法を還元気化法と比較した場合, 定量限界の点で劣るが, 操作の簡便性・迅速性といった点で勝っていると考えられる。

この研究を行うに当たり助言をいただいた日本ジャーナルパブリッシング社辻野隆三氏に謝意を表す。

文 献

- 1) D. Clark, R. M. Dagnall, T. S. West: *Anal. Chim. Acta*, **58**, 339 (1972).
- 2) S. Dogan, W. Haedi: *ibid.*, **76**, 345 (1975).
- 3) D. Siemer, R. Woodruff: *Anal. Chem.*, **46**, 597 (1974).
- 4) 山田英雄, 小泉英明, 原田勝仁, 内野興一: 第 12 回応用スペクトロメトリー討論会講演要旨集, p. 39 (1976).
- 5) H. J. Issaq, W. L. Zielinski, Jr.: *Anal. Chem.*, **46**, 1436 (1974).
- 6) J. W. Owens, E. S. Gladney: *ibid.*, **48**, 787 (1976).
- 7) J. F. Alder, D. A. Hickman: *ibid.*, **49**, 336 (1977).
- 8) D. R. Christman, J. D. Ingle, Jr.: *Anal. Chim. Acta*, **86**, 53 (1976).

☆

Atomic absorption spectrometry of mercury using graphite furnace atomizer. Kitao FUJIWARA, Keiko SATO and Keiichiro FUWA (Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)

Atomic absorption spectrometry of mercury has been discussed using a commercial carbon rod atomizer. A Japan Jarrell-Ash AA-1 Mark II atomic absorption

spectrophotometer, a FLA-100 graphite atomizer, and hollow cathode lamps of mercury and deuterium made by Hamamatsu TV were used. Although the carbon rod atomic absorption method is superior in terms of the rapidness and expedience, the mercury mounted on the carbon rod is volatilized during the preheating process of the carbon rod furnace. H_2O_2 , KAuCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, and KMnO_4 were tested as the preservative reagents of mercury by means of adding these reagents in the sample solution ($2\text{ }\mu\text{g Hg/ml}$ in $2\% \text{HNO}_3$). Among these reagents, KMnO_4 is most effective and it makes possible to observe 0.1 ng Hg . Even $10\text{ }\mu\text{g/ml}$ of KMnO_4 enhanced the atomization peak of mercury. Conversely, addition of KMnO_4 over 0.1% only increased the back ground absorption, and the enhancement effect does not increase. The preheating of carbon rod furnace over $\sim 370^\circ\text{C}$ decreased the Hg atomic absorption peak even if KMnO_4 was co-existent, and

for atomization, over $\sim 2000^\circ\text{C}$ heating was necessary to obtain the highest peak. As an example of actual mercury analysis, the present method was applied to the analysis of the drainage water to which $0.5\text{ }\mu\text{g Hg/ml}$ was added. In this case, the further addition of HNO_3 was effective for decreasing the background absorption.

(Received July 1, 1977)

Keywords

Atomic absorption spectrometry

Carbon rod atomizer

Graphite atomizer

Mercury

Potassium permanganate

原子吸光光度法によるハフニウムの定量法

吉田 烈*, 小林 宏**, 上野 景平***

(1977 年 6 月 27 日受理)

ハフニウムの原子吸光分析定量法における諸条件の検討を行った。一酸化二窒素-アセチレンフレイムによるハフニウムの原子吸光の強度は、ハフニウム試料水溶液中にフッ化アンモニウム及び第二鉄イオンを共存させることによって著しく高められた。フッ化アンモニウム濃度が $(0.2\sim 0.3)\text{ M}$ 、第二鉄イオン濃度が $(0.07\sim 0.08)\text{ M}$ のとき最大の増感効果が得られ、 307.29 nm の波長で $12.5\text{ }\mu\text{g-Hf/ml}$ 、 1% 吸光率の分析感度が得られた。

1 緒 言

原子吸光分析法によるハフニウムの定量に関する報告は少ない。これはハフニウムがチタン、ジルコニウム及びニオブなどと同様に、通常の低温フレイムでは原子化されにくい難解離性酸化物を形成し、実用できるほどの原子吸光を与えないからである。

1966 年, Amos ら¹⁾ は一酸化二窒素-アセチレン系のプレミックスバーナーによって 2900°C の高温フレイムを得た。これによって、カルシウムなどのアルカリ土類

元素をはじめとして、ジルコニウム及びハフニウムなど、25種に及ぶ原子化が困難である元素の原子吸光分析がはじめて可能となった。同時に、かれら¹⁾ は又チタン、ジルコニウム及びタンタルとともにハフニウムの原子吸光がフッ化水素及び第二鉄イオンの共存によって著しく高められることを報告した。これによって、ハフニウムの原子吸光分析はジルコニウムとともにはじめて実用化の可能性が示唆された。

Bond ら²⁾ は後に、ジルコニウム原子に対するこの種の増感効果を利用することによって、水中の溶存フッ素イオンの定量分析を行った。又、ジルコニウムの原子吸光に対する増感効果はアンモニアなど、ルイス塩基として作用することができる種々の含窒素化合物にも存在することが明らかにされ、この現象を利用するアンモニア

* 熊本工業大学工業化学教室：熊本県熊本市池田町

** 九州大学生産科学研究所：福岡県福岡市東区箱崎

*** 九州大学工学部合成化学教室：福岡県福岡市東区箱崎