Method for the measurement of accumulative amounts of mercury in air. Norio FUKUZAKI and Ryoza TAMURA (Environmental Pollution Control Laboratory, Niigata Prefecture, 314-1, Sowa, Niigata-shi, Niigata)

A method for the measurement of accumulative amounts of atomic mercury vapor in air is described. Devices used for experiments were gold foil (10 cm long, 1 cm wide, 0.1 mm thick), gold wire (10 cm long, 1 mm d.), and quartz tube (4 cm long, 4 mm i. d.) packed with 50 mg of gold coated Chromosorb P. Mercury vapor was collected by simply exposing these devices to air. Mercury collected as amalgam on devices was determined by thermal desorption-flameless atomic absorption spectrometry. Results indicated that the gold foil was the best among these devices for the measurement of accumulative amounts of mercury in air. Mercury collected on a gold foil had a linear relationship with the time of exposure and its relative standard deviation was about 10 %. This method was applied to the measurement of mercury in air near a cement firing plant.

(Received Nov. 9, 1982)

Keyword phrases

measurement of accumulative amounts of mercury in air; exposure of gold foil; gold wire; amalgamation on gold; flameless atomic absorption spectrometry.

石油ピッチの低温プラズマ灰化

三輪智夫®, 米谷俊則, 水池 敦*

(1982 年 10 月 27 日受理)

1 緒 言

重質油から熱分解, 重縮合して得られる石油ピッチは, 近年強じんな新材料として航空宇宙工業や自動車工業で注目されている。炭素繊維の原料として関心が高まり, 研究開発が進められている。それに伴い原料中に含まれている ppm レベルの微量不純物金属元素が炭素繊維の強度に大きな影響を及ぼすことが分かり, その定量方法を確立することが望まれている。著者らは試料の分解方法として低温プラズマ灰化法^{1)~3)}を検討し, 鉄とアルミニウムの黒鉛炉原子吸光定量に応用した。

* 名古屋大学工学部: 愛知県名古屋市千種区不老町

2 実 験

2.1 装 置

低温プラズマ灰化装置の概略を Fig. 1 に示す。マイクロ波発生装置は伊藤超短波製 MR-IIIS, 2450 MHz, 最大出力 200 W, キャビティーはく形型, 放電管は石英ガラス管 (内径 12.2 mm, 外径 14.4 mm, 長さ 280 mm), 真空ポンプは排気速度 150 l min⁻¹ を用いた。原子吸光分析装置は日本ジャーレル・アッシュ製 AA-1 MK II 及びフレイムレスアトマイザー FLA-10 を用いた。

Fig. 1 Apparatus

1: Oxygen cylinder; 2: Flowmeter; 3: Discharge tube; 4: Cavity; 5: Microwave generator; 6: Cup; 7: Sample; 8: Manometer; 9: Three-way stopcock; 10: Rotary pump

2.2 実験操作

試料 10.0 mg を石英ガラス製カップ (内径 6.3 mm, 長さ 15 mm) の底に量り採り, キャビティーの端から 15 mm 下流に Fig. 1 のように挿入する。酸素流速を 200 ml min⁻¹, 真空度を 3 Torr とした後, マイクロ波出力を 80 W にシテスラコイルで放電を開始させる。灰化後カップを取り出し, 6 M 塩酸 100 μl を加えて灰化物を溶解した後蒸発乾固する。残留物を 1.4 M 硝酸 50 μl に溶解して, 鉄及びアルミニウムを原子吸光定量する。

3 実験結果及び考察

プラズマ内での灰化は反応が激しすぎたので, プラズマの外で灰化を行うことにした。従来の形の灰化ポートでは融解試料が発泡して, 試料の一部がポート外に飛散した。この損失が認められない位置での灰化には約 8 時間を要した。飛散損失を防ぎ, かつ灰化時間を短縮するために試料をガラス管 (内径 6.3 mm, 長さ 40 mm) の中央に置いて灰化を行った。試料をプラズマから約 10

mm まで近付けて灰化した場合、比較的大きな飛散物は管内に捕えられたが微細粉はガラス管の外（下流）に飛散するのが認められた。そこでこのガラス管の一端を封じたカップ状容器（内径 6.3 mm）を考えた。その結果試料の飛散損失をほぼ完全に防ぎ、しかも灰化時間を大幅に短縮することができた。プラズマからの試料の距離を 15 mm とし、カップの長さを種々変えたときの灰化時間を調べた。カップの長さが 15 mm、25 mm 及び 40 mm のとき灰化時間はそれぞれ約 2 時間、4.5 時間及び 6 時間であった。従ってカップの長さは 15 mm とした。

試料の灰化速度はマイクロ波出力、酸素流量、真空度及びプラズマからの試料の距離によって決まる。パイレックスガラス製カップを用い、プラズマからの試料の距離を 15 mm とし、マイクロ波出力が 60 W と 80 W のときの酸素流速と灰化時間の関係を Fig. 2 に示す。灰化時間は酸素流速の増大につれ短縮されるが、出力 80 W、酸素流速 300 ml min⁻¹ では反応が激しすぎた。又出力 60 W 以下ではプラズマが不安定であり、80 W 以上では強力すぎいずれも不適當であった。

Fig. 2 Dependence of ashing time on oxygen flow rate and HF power
HF power: (1) 60 W, (2) 80 W

マイクロ波出力 80 W、酸素流速 200 ml min⁻¹、真空度 3 Torr、試料位置 15 mm の条件下での灰化温度を推定するためにショ糖を用いてその燃焼状態を観察した。この位置ではショ糖は極めて緩やかに黄変し、これ以上離れた所ではほとんど変化しなかった。このことから灰化温度は 150 °C³⁾ 以下であることが分かった。

石英ガラス製カップを用いて、プラズマからの試料の距離を変えたときの灰化所要時間と鉄とアルミニウム定量値を Fig. 3 に示す。プラズマからの距離 (15~40)

mm の間では鉄、アルミニウムとも一定値を示した。距離 40 mm での試料の灰化は極めて緩やかで飛散現象は全く認められなかった。従って距離 15 mm での飛散損失は無視できる。なお灰化時間がパイレックスガラス製カップを用いたときに比べて長くなっている（例えば距離 15 mm のときパイレックスガラス製カップでは約 2 時間、石英ガラス製カップでは約 3.5 時間）のは、両ガラス表面における原子状酸素の再結合率（パイレックスガラス: 3×10^{-5} 、石英ガラス: 1.6×10^{-4} ）⁴⁾ の違いによるものと思われる。

Fig. 3 Dependence of ashing time and iron and aluminum found on sample location

低温プラズマ灰化（石英ガラス製カップ）又は乾式灰化（白金るつば、試料 100 mg, 600 °C, 2 時間）の後原子吸光分析を行った結果を Table 1 に示す。鉄、アルミニウムとも乾式灰化法が低温プラズマ灰化法に比べて低値を与えているが、その原因としては目的元素の蒸発損失、酸不溶解物の生成などが考えられる。

Table 1 Determination of iron and aluminum in petroleum pitch

	Fe (ppm)	Al (ppm)
Low temperature oxygen plasma	6.7	1.3
{80 W, 200 ml min ⁻¹ , (4~7)h}	6.6	1.0
	6.1	1.0
Electric furnace (600 °C, 2 h)	4.9	0.4
	4.8	0.4

Table 2 Determination of iron and aluminum in petroleum pitch

Sample	ppm in sample	
	Fe	Al
1	4.9	2.4
2	7.1	3.3
3	2.7	2.1
4	1.5	0.7

塊状試料の各部分から 10.0 mg を採取して、2・2 に従って分析した結果を Table 2 に示す。分析値のばらつきは試料中の不純物が不均一に分布していることを示唆している。

文 献

- 1) C.E. Gleit, W.D. Holland: *Anal. Chem.*, **34**, 1454 (1962).
- 2) J. R. Hollahan: *J. Chem. Educ.*, **43**, A 401 (1966).
- 3) 穂積啓一郎編: “低温プラズマ化学”, 化学の領域増刊 111, p. 79 (1976), (南江堂).
- 4) F. K. McTaggart: “*Plasma Chemistry in Electrical Discharges*”, p. 21 (1967), (Elsevier, Amsterdam).

☆

Low temperature plasma ashing of petroleum pitch. Tomoo MIWA, Toshinori MAIYA, and Atsushi MIZUIKE (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi)

A 10-mg sample in a vitreous-silica cup (6.3 mm i. d., 15 mm long) is placed at a distance of 15 mm downstream from the glow region in a discharge tube (12.2 mm i. d., 280 mm long), and exposed to a stream of activated oxygen plasma, for which a microwave of 2450 MHz and 80 W, an oxygen flow rate of 200 ml min⁻¹, and a pressure of 3 Torr are employed. After 3.5 h of ashing, the resulting ash is dissolved in 100 μ l of 6 M hydrochloric acid, and the solution is evaporated to dryness. The residue is dissolved in 50 μ l of 1.4 M nitric acid, and an aliquot is placed in a graphite furnace for atomic absorption spectrometric measurements. The loss of iron and aluminum at the low ppm level in the sample was less in the plasma ashing than in dry ashing. Inhomogeneous distribution of these impurity elements in the sample was found by the proposed method.

(Received Oct. 27, 1982)

Keyword phrases

low temperature plasma ashing; Fe and Al in petroleum pitch; graphite furnace atomic absorption spectrometry.

金属フタロシアニンの選択溶解性を利用するカドミウム金属中の極微量銅の分離と原子吸光定量

川久保 進®, 深沢 力,
千野 武志*, 水池 敦**

(1983 年 1 月 10 日受理)

1 緒 言

金属フタロシアニン錯体は、配位する金属元素の種類によって酸溶解性が異なるが¹⁾、分析化学への利用は行われていない。著者らは、カドミウムと銅のフタロシアニン錯体の酸溶解性の著しい違いを利用してカドミウムを除くことを試みた。更に、本法を 50 mg 前後又はそれ以下のカドミウム金属に含まれる ppm レベルの銅の原子吸光定量に応用した。今までに、カドミウム金属試料を水銀で覆いその層からカドミウムを選択溶出除去した後、銅を原子吸光定量する方法²⁾が提案されているが、試料は金属に限られている。

2 実 験

2.1 試薬及び装置

銅標準溶液：和光純薬工業製特級塩化銅(II)二水和物を 0.1 M 塩酸で溶解し、特級硫酸銅(II)五水和物の水溶液を使って原子吸光法により標定したもの (1.00 mg/ml) を使用の都度、0.1 M 塩酸で希釈した。

カドミウム溶液：半井化学薬品製硫化カドミウム (純度 99.999%) を塩酸で加熱分解し蒸発乾固した後、水で溶解し適当な濃度に希釈した。

フタロニトリル、キノリンは、それぞれ半井化学薬品、和光純薬工業製を、その他の試薬は市販特級、水はイオン交換後蒸留したものをを用いた。

原子吸光分析装置：日本ジャーレル・アッシュ社製 AA-500 (10cm スリットバーナー装着)、分析線 324.8 nm (銅)、アセチレン 2.0 l min⁻¹、空気 6.5 l min⁻¹。

2.2 分析操作

銅 (0.2~2) μ g を含むカドミウム金属試料 (25~50) mg を量り取り、反応装置 (Fig. 1) の反応容器 (a)

* 山梨大学工学部応用化学科：山梨県甲府市武田 4-3-11

** 名古屋大学工学部：愛知県名古屋市中千種区不老町