金属炭化物被覆グラファイト管を用いるスズの原子吸光分析

斉 文啓^{*}，林 淑欽，陳 樹楡^{*}，酒井 馨^{**}

(1988 年 12 月 24 日受理)

タンタル，タングステン，バナジウム，モリブデン，ランタンで処理したグラファイト管を用いて，スズの直接定量のための AAS を比較検討した．グラファイト管をそれぞれの金属溶液に浸し，乾燥後，グラファイト炉に取り付け，2700°C まで加熱して金属炭化物を被覆した．これら処理管の使用により未処理管に比べスズの測定における感度は著しく改善された．特にランタン処理管では，感度上昇率は 11 倍以上，1 ng スズ，10 回測定で相対標準偏差は 2.0% であり，約 400 回の繰り返し測定ができた．この処理管を天然水中の ppb レベルのスズの直接定量に適用するため，アスコルビン酸とリン酸一水素二アンモニウムをマトリックス修飾に用い，満足できる結果を得た．又，X 線回折装置と走査電子顕微鏡で表面析出物を調査した．

1 緒 言

グラファイト炉 AAS はフレイム AAS に比べて，微量試料を高感度分析できる利点があるが，グラファイト管 (GFT) の素材や表面状態の相違により測定精度や感度がばらつき，GFT の寿命も短いという問題がある．この欠点を除去するため次のような対策が見られる．すなわち GFT 自体への対策では，GFT の内壁のパイログラファイト処理^{1)~6)}，タンタル^{6)~8)}，ジルコニウム^{6)7)9)~11)}，ランタン⁶⁾⁹⁾，モリブデン⁹⁾¹²⁾，タングステン¹²⁾¹³⁾などの炭化物の被覆のほか，タンタルはくの内張り⁶⁾¹⁴⁾，タンタルボートの使用¹⁵⁾¹⁶⁾などが報告されている．もう一つの対策はマトリックス修飾法である．GFT 自体はパイログラファイト処理程度にとどめ，試料中にあらかじめ修飾剤を混入して，高感度化とマトリックスの影響の除去とを行う方法である．例えば，Ni の総説¹⁷⁾のほかにも種々の報告^{18)~22)}が見られる．

本報では，非汚染地区の天然水中のスズを直接高感度で定量する方法を検討した．その際，前法⁶⁾をスズの増感に適用すると共に，妨害除去にマトリックス修飾法も検討した．すなわち，GFT に，タンタル，タングステン，モリブデン，バナジウム及びランタンを含浸後焼成して，GFT 表面にそれら金属の炭化物を被覆する方法

とした．これらを用いたスズの増感効果を検討した結果，ランタン処理管 (La-GFT) が最も高感度であった．この管を用い，非汚染地区と推定される個所の天然水中のスズを定量するに当たり，マトリックス修飾剤にアスコルビン酸，リン酸一水素二アンモニウムを適用した．又，各種処理管の表面状態を走査電子顕微鏡，X 線回折装置を用いて調べ，増感のメカニズムも考察した．以下にそれらを述べる．

2 実 験

2・1 装 置

原子吸光測定には，日立 Z-8000 形偏光ゼーマン原子吸光分光光度計を用い，光源には IL 社のスズ中空陰極ランプを用いた．測定条件を Table 1 に示した．

Table 1 Instrument operating conditions

Source	Tin hollow cathode lamp	
Wavelength	286.3 nm	
Slit width	0.5 nm	
Drying	100~120°C,	30 s (ramp mode)
Ashing	600°C,	30 s (step mode)
Atomization	2500°C	5 s (step mode)
Cleaning	2700°C	3 s (step mode)
Flow rate of Ar purge gas		
Carrier gas	200 ml/min	
Interrupted gas	30 ml/min	

* 中国科学技術大学：中華人民共和国合肥市

** 日立計測エンジニアリング(株)：312 茨城県勝田市
市毛 882

X線回折測定には, 理学電機 D/max - γ A 型 X線回折装置を用い, 写真撮影には, 日立 X-650 形走査電子顕微鏡を用いた。

2.2 試 薬

スズ標準溶液: 原子吸光用 1000 ppm 標準液 (Alfa products, No. 88092) を 2 回脱イオン交換水で適宜希釈して使用した。

妨害イオンの検討に用いたものや添加剤として用いたアスコルビン酸などはすべて特級試薬を使用した。

タンタル溶液: タンタル 2.5 g (99.9%) をフッ化水素酸 (1+1) 10 ml に溶解し, シュウ酸 1.0 g を加えて水で 50 ml とした。

ランタン溶液: 硝酸ランタン 5.95 g を水 50 ml に溶解した。

タングステン溶液: タングステン酸ナトリウム二水和物 4.48 g を水 50 ml に溶解した。

モリブデン溶液: モリブデン酸アンモニウム四水和物 4.60 g を水 50 ml に溶解した。

バナジウム溶液: バナジウム酸アンモニウムの飽和水溶液を用いた。

2.3 グラファイト管の処理

前述のタンタル, ランタン, タングステン, モリブデン, バナジウムの各溶液 50 ml にそれぞれ数本の GFT を垂直に浸し, 真空デシケーターに入れてアスピレーターで 90 分減圧した後, 室温で 30 分放置。次いで 110°C で 2 時間乾燥する。このように処理した管をグラファイトアトマイザーに設置し, 180°C まで 30 秒, 1200°C まで 45 秒ゆっくり昇温し, 最後に 2700°C で 10 秒間高温処理した。一部のグラファイト管には前述の操作を 2 回繰り返し処理した。

3 実験結果及び考察

3.1 グラファイト管の処理効果

100 ppb スズ標準溶液 10 μ l を注入し, Table 1 の測定条件に従ってスズの吸光度を測定し, 前述の各種処理管と未処理管との吸光度を比較した。その結果を Fig. 1 に示す。これらの結果からいずれの処理管を使用した場合も未処理管の場合に比べ感度の向上は著しく 6 倍以上であったが, 中でもランタン処理管の増感効果が最も大きく 11 倍以上にもなり, 標準偏差 $\times 2$ として検出下限は 4.23×10^{-12} g であった。

Fig. 1 において, タングステン, バナジウム, モリブデン, ランタンの各処理管では吸収ピークが一つである

Fig. 1 Comparison of absorbance between treated and untreated tubes for 1.0 ng Sn

Atomization : 2500°C, 5 s (step mode); Cleaning : 2700°C, 3 s (step mode)

Fig. 2 Comparison of lifetimes of lanthanum-treated and untreated tubes for 1.0 ng Sn absorbance signal

Atomization : 2500°C, 5 s (step mode); Cleaning : 2700°C, 3 s (step mode)

が, タンタル処理管では二つ現れた。X線回折での解析の結果, タンタル処理管の表面では炭化タンタルのほかに酸化タンタルの存在が認められた。そのことから, 炭化タンタルの表面ではスズが直接原子化され, 酸化タンタルの表面ではスズと酸化タンタルとが Sn-Ta-O 系の中間生成物を形成して後, 第二段目の原子化が起こるために二つのピークとなると考えた。

3.2 ランタン処理管の寿命

スズ 1.0 ng を用いて, 処理管と未処理管との耐久性

を比較した。その結果を Fig. 2 に示す。未処理管では使用回数の増加と共に吸光度が上昇し、しだいに炭素粉末の飛散による光散乱のため、偏光ゼーマン法を適用してさえもバックグラウンド補正が困難となり、吸光度の指示値もばらつきが大きかった。

これに対して、ランタン処理管では、表面に耐熱性の炭化ランタンが被覆されているため炭素粉末の生成飛散が抑制され、使用を重ねても表面の劣化が観察されず、Fig. 2 のように 400 回目でも表面は灰色の光沢のままであった。

3・3 ランタン処理管の表面状態

ランタン処理により生成したグラファイト管の表面物質を同定するために、刃物で処理管の内壁面を削り取

り、粉末 XRD 法で得たスペクトルを Fig. 3 に示す。グラファイト及び炭化ランタンは観測されたが、金属ランタンとランタンの酸化物は検出されなかった。

この走査電子顕微鏡による写真を Fig. 4 に示す。これらの写真から、グラファイト管の表面に炭化ランタンの被覆膜が形成されたことのほかに、処理を重ねるとグラファイト粒子の間げきが充てんされたことが観察された。従って、Fig. 2 で示されたランタン処理による長寿命化の理由は、グラファイト粒子と試料との直接の接触がランタン処理により回避されたためと解釈した。

3・4 測定精度の向上

100 ppb のスズ標準溶液 10 μ l をグラファイト管に滴

Fig. 3 X-Ray diffraction spectrum of the (lanthanum treated tube) surface

▽ : LaC, ▼ : graphite

Table 2 Comparison of precision for absorbance between treated and untreated tubes

Tube	Absorbance		Mean	R.S.D., %
Untreated tube	0.007,	0.007,	0.009	28
	0.010,	0.011,		
	0.012,	0.011,		
	0.004,	0.012,		
	0.009,	0.011,		
Treated tube	0.105,	0.105,	0.104	2.0
	0.102,	0.102,		
	0.104,	0.102,		
	0.004,	0.103,		
	0.106,	0.108,		

(Sn : 1.0 ng)

Fig. 4 Scanning electron micrographs of lanthanum treated and untreated tubes

(a) untreated; (b) lanthanum treated (1 time); (c) lanthanum treated (2 times)

下して, Table 1 の条件で吸光度を測定した. この測定をランタン処理管と未処理管について, それぞれ 10 回ずつ繰り返し, 吸光度の測定精度を検討した. その結果を Table 2 に示す. 未処理管での吸光度の測定精度は極めて悪いが, ランタン処理管では相対標準偏差 2.0% と極めて良好であった. これはランタン処理により, グラファイト表面の微細孔が埋められるため, メモリー効果を防ぐことができ, 同時に試料が管壁を通して飛散することも抑制されたためと考えられる.

2 回ランタン処理管での測定精度は 1 回のものに比べて差が見られなかったが, 吸光度値が 1 回のものに比べて約 35% も低下した. その理由は 1 回のほうが還元雰囲気で原子化されやすいためと考えた. 以後の実験では 1 回のランタン処理管のみを使用した.

4 天然水中のスズの定量

ランタン処理管の使用により, スズの測定精度と感度が著しく向上したので, 天然水中のスズの直接定量法を検討した.

4・1 共存イオンの影響と妨害の除去

天然水中のスズを定量するに際し, 水中に共存すると考えられる元素について, その影響を検討した. その結果, 5.0 mg のスズに対して, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} では 1000 倍まで妨害しなかった. 塩酸, 硝酸, オルトリン酸及び硫酸はそれぞれ 0.2 N まで妨害しなかった. 塩酸の濃度が 0.4 N を超えるとスズの吸光度は低減した.

Al^{3+} , Pb^{2+} では 50 倍まで, Fe^{3+} , Zn^{2+} では 20 倍まで妨害しないが, 100 倍を超えると Pb^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} は負の干渉を示し, Al^{3+} では正の干渉を示した. 天然水中の Al^{3+} , Fe^{3+} は通常スズの 500 倍以上共存するので, アスコルビン酸の添加効果を検討したところ, Fe^{3+} , Pb^{2+} 及び Zn^{2+} の妨害は除去できたが, Al^{3+} と Cl^- の妨害は除去できなかった. 次いで, リン酸一水素二アンモニウムとアスコルビン酸とを添加したところ, すべての妨害が除去された.

4・2 天然水中のスズの直接定量

合肥市内の池及び小川から採取した試料水 1 容に対して, 5% アスコルビン酸水溶液 0.5 容と 3% リン酸一水素二アンモニウム水溶液 0.5 容の比で混合して乾燥試験管に入れ, よく振り混ぜて直接測定用試料とした. この試料溶液 40 μ l をランタン処理管を取り付けたアトマイザーに注入し, 検量線法を用いて Table 1 の条件で

Table 3 Analytical results for total tin in natural water

No.	Sample	Sn/ng ml ⁻¹			
		Total	Added	Found	Rec., %
1	Pond water	1.52	1.00	2.50	98.0
2	Brook water (A)	1.92	2.00	4.18	113.0
3	Brook water (B)	1.94	2.00	3.93	99.6

Table 4 Analytical results for seseral forms tin in natural water

No.	Sample	Sn found/ng ml ⁻¹	
		Method (I)	Method (II)
1	Pond water	0.91	1.48
2	Brook water (A)	1.20	1.87
3	Brook water (B)	1.40	1.90

Method (I) : Samples were filtered beforehand with 0.45 μ m filter. Method (II) : 50 ml of samples and 50 ml of 6 N HCl were mixed well, and then filtered with 0.45 μ m filter.

スズを定量した. なお, ランタン処理管を用いアスコルビン酸とリン酸一水素二アンモニウムの添加によるスズの検量線を作成したところ, 0.5 ~ 35 ppb の範囲で良好な直線関係を示した.

本方法により 3 種の天然水の試料を定量したところ, Table 3 の結果を示した. 回収率を検討した結果は 98.0 ~ 113.0% の範囲であった. Table 3 のスズの定量値は 10 回繰り返し求めた値の平均で, 相対標準偏差は No. 1 で 6.6%, No. 2 で 5.8%, No. 3 で 6.2% と満足できる結果であった. Table 4 は Table 3 に用いた試料と同一のものをを用いて, 0.45 μ m ミリポアフィルターであらかじめ汙過したものと, 塩酸処理後に汙過したものととの分析値を示した. この塩酸処理試料の分析値と Table 3 の全スズ値とがほとんど等しいことから, 非汚染地区の淡水中のスズは塩酸処理でほとんどが溶解する形態で存在することが分かった. 又, 溶存状態のスズのほうがコロイド状態のものより多いことも分かった.

文 献

- 1) S.A. Clyburn, T. Kantor, C. Veillon : *Anal. Chem.*, **46**, 2213 (1974).
- 2) K.C. Thompson, P.G. Godden, D.R. Thomerson : *Anal. Chim. Acta*, **74**, 287 (1975).

- 3) R. E. Sturgeon, C. L. Chakrabarti : *Anal. Chem.*, **49**, 90 (1977).
- 4) T. Nakahara, C. L. Chakrabarti : *Anal. Chim. Acta*, **104**, 99 (1979).
- 5) 清水得夫, 酒井 馨 : 日化, **1981**, 26.
- 6) 趙 貴文, 王 守信, 朱 明陽, 酒井 馨 : 分析化学, **32**, 164 (1983).
- 7) V. Zatka : *Anal. Chem.*, **50**, 538 (1978).
- 8) 高橋純一, 北原敏子, 平林延雄, 不破敬一郎 : 分析化学, **30**, 90 (1981).
- 9) D. C. Manning, W. Slavin : *Anal. Chim. Acta*, **118**, 301 (1980).
- 10) 久我和夫 : 分析化学, **30**, 529 (1981).
- 11) 久保田敏夫, 植田俊夫, 奥谷忠雄 : 分析化学, **33**, 633 (1984).
- 12) H. Fritzsche, W. Wegscheider, G. Knapp, H. M. Ortnr : *Talanta*, **26**, 219 (1979).
- 13) E. Norval, H. G. C. Human, L. R. D. Butler : *Anal. Chem.*, **51**, 2045 (1979).
- 14) 垂井達郎, 東海林 博 : 分析化学, **28**, 133 (1979).
- 15) 大道寺英弘, 田村正平 : 分析化学, **31**, 217 (1982).
- 16) T. Takeuchi, M. Yanagisawa, M. Suzuki : *Talanta*, **19**, 465 (1972).
- 17) Ni Zhe-ming, Shan Xiao-quan : *Spectrochim. Acta*, **42B**, 937 (1987).
- 18) X. Yin, G. Schlemmer, B. Welz : *Anal. Chem.*, **59**, 1462 (1987).
- 19) J. E. Teague-Nishimura, T. Tominaga : *Anal. Chem.*, **59**, 1647 (1987).
- 20) B. Welz, A. J. Curtius, G. Schlemmer : *Spectrochim. Acta*, **41B**, 1175 (1986).
- 21) 齊 加夷彦, 池田友成 : 分析化学, **29**, 309 (1980).
- 22) 多賀光彦, 吉田仁志, 桜田 修 : 分析化学, **36**, 597 (1987).

☆

Determination of tin by AAS using a metal-carbide-coated graphite tube. Qi WENQI, Lin SHUQIN,

Chen SHUYU* and Kaoru SAKAI** (* China University of Science and Technology, Hefei-city, China; ** Techno-Research Laboratory, Hitachi Instrument Engineering Co., Ltd., 882, Ichige, Katsuta-shi, Ibaraki 312) :

By using several kinds of graphite tubes treated with tantalum, tungsten, vanadium, molybdenum and lanthanum, an atomic absorption spectrometric method for the direct determination of tin has been studied. The metal-carbide-coating procedure was as follows : graphite tubes were soaked in one of the five kinds of metal solutions under reduced pressure for 90 min. After drying for 30 min, at room temperature, each one was mounted in the atomizer unit and heated slowly up to 110°C for 2 h. Then they were heated at 180°C for 30 s, at 1200°C for 45 s by ramp mode, and finally at 2700°C for 10 s in a furnace. By using these metal-treated tubes, the sensitivity for measurement of tin was remarkably improved compared with the use of untreated tubes. Especially, the enhancement factor of the lanthanum-treated tube was increased more than 11 fold, its relative standard deviation was 2.0% (1 ng Sn, 10 times measurements), and its lifetime was about 400 measurements. The surface characteristics of metal-treated tube were studied using the X-ray diffraction spectrometer and scanning electron microscope, and as a result, the surface was considered as a deposition of metal-carbide, etc. A simple and highly sensitive method for the determination of tin in natural water at the ppb level has been established using a lanthanum-treated tube and matrix modifiers

(Received December 24, 1988)

Keyword phrases

enhancement factor of sensitivity of tin; graphite furnace AAS; metal-carbide-coated tube; matrix modifier; surface characteristics.