(日本化学会誌, 1973, p.514~518)

温泉水中の亜鉛, 鉛およびカドミウムの原子吸光分析

(1972 年 1 月 10 日 受理)

中 川 良 三*

原子吸光分析による亜鉛, 鉛, カドミウムの定量法については数多くの研究が行なわれている。しかし, その多くは感度向上の手段として, キレート-有機溶媒抽出を行なっている。著者は人体に有害な有機溶媒を用いずに, 島津マルチチャンネル原子吸光フレイム光度計 MAF-1 型装置を使用して, 装置の電源電圧の安定化, 記録計のスケール拡大により, 感度を向上させ, 試水をそのままアセチレン-空気炎中に噴霧して原子吸光分析することを試みた。そしてその方法を温泉水中の亜鉛, 鉛, カドミウムの定量に適用した。温泉水中に含まれる共存元素と酸の影響について調べた結果, 多量に共存するケイ素が亜鉛の吸光を減少させるが, 一般に温泉水中に含まれるカルシウムによって干渉は抑制される。したがって, 亜鉛, 鉛, カドミウムとも, 他の元素や酸の影響を受けることなしに検量線法を適用して定量できる。この場合, 亜鉛は 2139 Å, 鉛は 2170 Å, カドミウムは 2288 Å の波長を使用し, 検量線から亜鉛は 0.005 ppm, 鉛は 0.01 ppm, カドミウムは 0.001 ppm まで読み取ることが可能である。また, 亜鉛は 0.05~1 ppm, 鉛は 0.2~5 ppm, カドミウムは 0.05~1 ppm の範囲で相対偏差が, それぞれ 5.63, 7.37, 3.48% 以下であった。また, ほかの方法による測定値とも満足すべき一致を示し, 温泉水中の亜鉛, 鉛, カドミウムの定量には有効な手段である。

1 緒 言

原子吸光分析による亜鉛, 鉛, カドミウムの定量法については数多くの研究が行なわれている。最近公害問題に関連して, これら有害金属の原子吸光分析は食品, 土壌, 河川水, 工場排水, 海水など環境試料¹⁾⁻⁹⁾が多い。温泉水は一般に河川水などに比べてケイ酸, 鉄, アルミニウム, アルカリ, アルカリ土類などの塩分含量が多く, 場所によっては, 亜鉛, 鉛, カドミウムも多く含まれていると考えられるが, その原子吸光分析法はまだ報告されていない。

温泉と鉱床の共生関係あるいは温泉の泉質を知るために, また, 温泉水と飲泉療法による健康上の問題からも, 温泉水中の微量元素である亜鉛, 鉛, カドミウムを迅速, 的確な方法で分析する必要がある。

温泉水中の亜鉛および鉛の分析は, おもにジチゾン-有機溶媒抽出で行なう吸光光度法⁴⁾⁵⁾が用いられているが, 分析目的以外の元素が多量に存在するためにイオン交換⁶⁾などの前処理が必要で操作が煩雑である。

原子吸光法による微量の亜鉛, 鉛, カドミウムなどの分析としては, ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム (APDC)-メチルイソブチルケトン (以下 MIBK と略記する) 抽出⁷⁾, ジチゾン-ニトロベンゼン抽出⁸⁾, ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC)-MIBK 抽出⁷⁾, ヨウ化物-メチルイソブチルケトン (MIPK) 抽出⁸⁾, ヨウ化物-MIBK 抽出⁹⁾など目的元素を有機溶媒で抽出し, 抽出溶媒をそのまま燃料ガスの炎中に噴霧する方法をとっている。しかし, 多くの有機溶媒は揮発性であり, 臭気ともなう不快感と人体への吸い込みによる肝臓障害, 燃焼するさいの有毒なガスの発生などがあるため, 健康管理の面から使用を避けることが望ましい。

著者は, 電流電圧の安定, 電子回路による記録計のスケール拡大など装置の改良によって感度を向上させ, 温泉水をそのまま燃料ガスの炎中に噴霧して微量の亜鉛, 鉛, カドミウムを分析する方法を試みた。その結果, 測定条件, 溶液中の酸濃度および共存元素の影響などを検討して確立した方法を実試料の分析に応用し, ほぼ満足すべきものであったので報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

金属イオンの標準溶液について下記のように 1000 ppm の溶液を調製し, 使用にさいして水で希釈して用いた。

亜鉛標準溶液: 金属亜鉛 (99.99% 以上) 1.00 g を硝酸 (1-1) 14 ml に徐熱溶解し, 水で正確に 1000 ml にした。

7) 菅野三郎, 福井昭三, 節田節子, 内藤昭治, 金子幹宏, 松崎淳三, 衛生化学, 17, 24(1971)。

8) C. L. Chakrabarti, *Appl. Spectry*, 21, 160(1967)。

9) 河野隆年, 分析化学, 19, 1032(1970)。

* 千葉大学理学部化学教室, 千葉市弥生町

1) 山 登, 分析化学, 20, 515(1971)。

2) 菅家 惇, 林 康久, 熊丸尚宏, 山本勇麗, 日化, 92, 983(1971)。

3) 山本勇麗, 熊丸尚宏, 林 康久, 菅家 惇, 分析化学, 20, 347(1971)。

4) E. B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", Interscience Publishers, New York (1950) 2nd. ed., p. 300。

5) 齊藤 謙, 武内次夫, 分析化学, 10, 152(1961)。

6) 野口喜三雄, 西井戸敏夫, 日化, 90, 781(1969)。

鉛標準溶液: 金属鉛 (99.999% 以上) 1.00 g を硝酸 (1+1) 14 ml に徐熱溶解し, 水で正確に 1000 ml にした。

カドミウム標準溶液: 金属カドミウム (99.999% 以上) 1.00 g を硝酸 (1+1) 14 ml に徐熱溶解し, 水で正確に 1000 ml にした。

共存元素および酸の影響などの検討に用いた金属, 塩類などの試薬は原則として特級品を用いた。特級品が得られない場合にはできるだけ純度の高いものを使用した。水は蒸留水をさらにイオン交換したものを用いた。試薬溶液の容器はすべてポリエチレン製のものを使用した。

2.2 装 置

原子吸光分析装置は島津製作所製マルチチャンネル原子吸光フレイム光度計 MAF-1 型を用いた。記録計は横河電機製卓上形 LER-12 型記録計を用いた。バーナーは 5 cm 予混合形のスロットバーナーを用い, 空気-アセチレンフレイムを使用した。光源は Westinghouse 社製中空陰極ランプを使用した。

装置には定電圧および定電流装置が内蔵されているが, 測定回路用電源電圧の一次側を单相 100 V から供給すると, コンプレッサーの断続的負加, あるいは測定室や隣接する部屋での他の機器の電力の使用によって, 光電子増倍管の印加電圧および中空陰極ランプの作動電流がふらつき, ときには零位が透過率目盛で 5% も変動する。そのため, 一次側電源電圧には 3 相 200 V 電源をトランスで 100 V に変圧したものを使用した。その結果, 電圧および電流は安定し, 零位のふらつきもなく, 記録計のスケール拡大を行なっても精度がよく, 感度を上げることができた。

炎中を通るランプ光束の透過回数は 2 回または 4 回折り返しができるが, 炎自体の吸収や散乱をとまら遠紫外領域に分析線を有する元素, たとえば Zn 2139 Å, Pb 2170 Å などは 4 回折り返しである光電子増倍管への供給電圧が高くなるため, ノイズが大きくなるので 2 回折り返しで行なった。そのほかの場合は 4 回折り返しで行なった。

3 実験および結果

3.1 亜鉛の定量

3.1.1 測定条件: 亜鉛の定量には波長 2139 Å, スリット幅 0.05 mm (分散度 16.6 Å/mm), 中空陰極ランプ電流 6 mA, アセチレン圧 0.20 kg/cm² (流量 1.2 l/min), 空気圧 1.4 kg/cm² (流量 6.2 l/min), 光路の高さ 17 mm の最適条件を選んだ。

3.1.2 水溶液における酸の影響: 温泉水中に溶存する成分が沈殿するのを防ぐために採水したとき添加する硝酸, あるいは分析するとき溶存する有機物, 炭酸塩などを分解するために使用する塩酸, 硝酸, 硫酸, 過塩素酸, リン酸などのいろいろの酸およびそれらの濃度が亜鉛の吸光度におよぼす影響を検討した。その結果, 塩酸 0~2.4 N, 硝酸 0~2.8 N, 硫酸 0~3.6 N, 過塩素酸 0~1.5 N, リン酸 0~1.8 N, 王水 0~10% の濃度範囲では亜鉛の 0.1~3.0 ppm の吸光にはなんら影響があらわれなかった。以後, 実験は約 0.1 N 硝酸溶液で行なった。

3.1.3 水溶液における共存成分の影響: 原子吸光分析法による亜鉛は, Allan¹⁰⁾ によるとアセチレン-空気炎を用いる場合, 水溶液中の測定感度は 0.02 µg/ml/1% 吸収である。本邦温泉水中の亜鉛の平均含量は 0.9 mg/l¹¹⁾ であるので, 亜鉛は温泉水を

直接アセチレン-空気炎中に噴霧して原子吸光分析できる濃度範囲にあると考えられる。しかし, 温泉水中には多量の共存元素が含まれているので, その影響を検討する必要がある。

一般に温泉水には, 亜鉛含量にくらべて, ナトリウム, カリウム, カルシウム, マグネシウム, 鉄, マンガン, アルミニウム, ケイ素, ホウ素, ヒ素, ヨウ素, 塩素, 硫酸, 炭酸, リン酸などのいろいろの成分が多く, そのほか臭素, 銅, 鉛, ストロニウム, バリウム, リチウム, ニッケル, チタン, クロム, バナジウム, モリブデン, アンチモンなどが含まれている。

実験は亜鉛 0.1 ppm と 1 ppm を含む溶液に対して, 塩化ナトリウム 4%, 硫酸ナトリウム 2%, 炭酸ナトリウム 2%, リン酸二水素カリウム 1400 ppm, そのほかの元素は 1000 ppm までを単成分あるいは 2~8 成分共存させた 0.1 N 硝酸溶液について, 亜鉛の吸光度の変化を調べた。その結果, ケイ素が亜鉛の 40 倍量以上溶液中に共存した場合 (図 1 参照), 亜鉛の吸光を減少させる傾向を示したが, そのほかの成分はなんら影響を与えなかった。

亜鉛の吸光に対するケイ素の干渉を抑制するために, 亜鉛 1 ppm に対してケイ素が 1000 ppm まで共存する溶液に, ランタンあるいはカルシウムの塩化物を添加して検討した結果, 図 1 に示したようにランタンあるいはカルシウムがケイ素量の約 1/10 量溶液中に共存するとケイ素の干渉を抑制できることがわかった。したがって, 温泉水中のカルシウム含量がケイ素含量の 1/10 以上存在する場合, 直接原子吸光分析して亜鉛を定量することも可能であるが, 1/10 以下の場合, ランタンあるいはカルシウムの塩化物を干渉抑制剤として添加する必要がある。

3.1.4 検量線: 亜鉛の標準溶液 0.05~1.0 ppm の範囲で, 2.5 倍スケール拡大を行なった検量線は図 2 に示すように良好な直線性を示し, 5 回くり返し精度を求めたところ相対偏差は 0.40~5.63% であった。測定値は S/N 比を考慮して, 検量線から 0.005 ppm まで読み取りが可能である。

3.2 鉛の定量

3.2.1 波長の選定と測定条件: 鉛の分析には, 各メーカーの原子吸光分光光度計の分光特性によって, 通常 2170 Å か 2833 Å の輝線が用いられる。

著者は波長 2170 Å と波長 2833 Å の輝線の分析感度と精度をつぎのそれぞれの最適測定条件を用いて検討した。

Fig. 1 Effect of silicon on the absorbance for zinc (Zn 1.0 ppm)

a : Zn+Si+La 100 ppm, Zn+Si+Ca 100 ppm
b : Zn+Si+La 50 ppm, Zn+Si+Ca 50 ppm
c : Zn+Si

10) J. E. Allan, *Analyst*, 86, 530(1961).

11) 岩崎岩次, “火山化学”, 講談社 (1970) p. 97.

Fig. 2 Calibration curve for cadmium, zinc and lead

(1) Pb 2170 Å: スリット幅 0.1 mm, ランプ電流 8 mA, 光路の高さ 16 mm, 光の折り返し 2 回, アセチレン圧 0.2 kg/cm² (流量 1.2 l/min), 空気圧 1.4 kg/cm² (流量 6.2 l/min), 印加電圧 850 V。

(2) Pb 2833 Å: スリット幅 0.1 mm, ランプ電流 8 mA, 光路の高さ 18 mm, 光の折り返し 4 回, アセチレン圧 0.2 kg/cm², 空気圧 1.4 kg/cm², 印加電圧 660 V。

その結果, 鉛 1~10 ppm の水溶液では波長 2170 Å の感度は, 波長 2833 Å にくらべて吸光度で 1.4 倍大きかった。また, 鉛 1~10 ppm の範囲の標準溶液の 5 回くり返しの精度は波長 2170 Å が相対偏差で 0.00~3.83%, 波長 2833 Å が 2.16~7.45% であった。したがって, 鉛の分析線は感度と精度の両面から 2170 Å の輝線を用いた。

3.2.2 酸の影響: 鉛に対する酸の影響を検討した結果, 鉛 1~5 ppm の吸光度は塩酸 0~1.2 N, 硝酸 0~2.1 N, 硫酸 0~1.8 N, リン酸 0~2.3 N, 過塩素酸 0~1.8 N, 王水 0~10% の濃度範囲ではなら影響が認められなかった。以後, 実験は約 0.1 N 硝酸溶液で行なった。

3.2.3 共存成分の影響: 温泉水の鉛については, 分析例が少ないが, 秋田県玉川温泉で 0.35~1.46 mg/l¹²⁾, 北海道登別温泉で 0.051~0.166 mg/l¹³⁾, 立山地獄谷温泉で 0.00~1.25 mg/l¹⁴⁾ 含まれるという報告がある。したがって, 亜鉛の場合と同じ共存成分について, 鉛の吸光度に対する干渉を調べた。その結果, 鉛 1 ppm と 5 ppm を含む溶液に対して, 塩化ナトリウム 2%, 炭酸ナトリウム 2%, 硫酸ナトリウム 2%, ケイ素 10000 ppm, 鉄, アルミニウム, カルシウム, マグネシウム, ストロニウム, 亜鉛のおおのを 2000 ppm, そのほかの成分は 1000 ppm まで単成分で添加した合成試料を作成して検討したが, 鉛の吸光度にはなら影響が認められなかった。しかし, Pb 2170 Å の輝線は共存する塩濃度が大きくなると S/N が悪くなる傾向があるので, 複成分合成試料の場合は単成分添加試料の約 1/5 量ずつ混合させ

て検討したが, 干渉は認められなかった。

3.2.4 検量線: 鉛の分析線 2170 Å を用いて, 標準溶液 0.2~5.0 ppm の範囲で, 2.5 倍スケール拡大を行なった検量線は図 2 に示すように良好な直線性を示し, 5 回くり返し精度を求めたところ相対偏差は 0.90~7.37% であった。測定値は検量線から 0.01 ppm まで読み取りが可能である。

3.3 カドミウムの定量

3.3.1 測定条件: カドミウムの定量には波長 2288 Å, スリット幅 0.05 mm, 光の折り返し 4 回, 中空陰極ランプ電流 6 mA, アセチレン圧 0.20 kg/cm², 空気圧 1.4 kg/cm² および光路の高さ 20 mm を選んだ。

3.3.2 酸の影響: カドミウムに対する酸の影響を検討した結果, カドミウム 0.2~1.0 ppm の吸光度は塩酸 0~2.4 N, 硝酸 0~2.8 N, 硫酸 0~3.6 N, 過塩素酸 0~1.8 N, 王水 0~10% の濃度範囲ではなら影響が認められなかった。リン酸は 0.15 N 以上になるとカドミウムの吸光度を増加させる傾向を示した。以後, 実験は約 0.1 N 硝酸溶液で行なった。

3.3.3 共存成分の影響: カドミウムは原子吸光分析において比較的高感度な元素に属し, 共存元素の干渉も少ない方である。温泉水中のカドミウム含量については, 一, 二の分析例があるにすぎずほとんどわかっていない。那須湯元温泉では 0.0001 mg/l¹⁴⁾ のカドミウムが含有するが亜鉛含量の約 1/100 である。それゆえ, 目標定量範囲が微量なため, S/N 比のよいスケール拡大で行なう必要がある。共存成分の影響について, カドミウム 0.2 ppm と 1.0 ppm の水溶液に塩化ナトリウム 2%, 硫酸ナトリウム 2%, 炭酸ナトリウム 1%, 鉄, 亜鉛, 鉛 2000 ppm, そのほかの成分は 1000 ppm まで単成分あるいは複成分で添加して合成試料を作成し検討した結果, カドミウムの吸光度になんら影響は認められなかった。

3.3.4 検量線: カドミウムの標準溶液 0.05~1.0 ppm の範囲で, 2.5 倍スケール拡大を行なった検量線は図 2 に示すように良好な直線性を示し, 5 回くり返し精度を求めたところ相対偏差は 0.00~3.48% であった。カドミウムは亜鉛にくらべて S/N 比がよく, 測定値は検量線から 0.001 ppm まで読み取りが可能である。

4 実試料中の亜鉛, 鉛およびカドミウムの定量

温泉水はポリエチレン製の採水容器を使用し, ポリエチレンビンに採水した。採水直後, 試料 1 l につき硝酸 5 ml を添加する。これを分析に供試した。

4.1 定量操作

温泉水中の多量のケイ素は, 亜鉛の吸光を減少させるので, 亜鉛を定量する前にケイ素およびその干渉を抑制するカルシウムを定量する必要がある。しかし, 平均的には温泉水中のカルシウム量はケイ素の影響を十分抑制できる程度含まれている¹¹⁾。実際, 著者が青森県, 秋田県および岩手県の 30 余源泉中のケイ素とカルシウム含量を定量したところ, Si/Ca 重量比は 0.2~27 であった。したがって, 温泉水中の亜鉛, 鉛, カドミウムは, 採水時に硝酸酸性にした試水をそのままあるいは水で希釈したものをアセチレン-空気の炎中に直接噴霧して原子吸光分析を行なうことができる。

12) 南 英一, 佐藤 弘, 綿坂邦彦, 日化, 79, 860(1958)。

13) 太泰康光, 赤岩英夫, 日化, 79, 654(1958)。

14) 池田長生, 日化, 76, 833(1955)。

Table 1 Analytical results of zinc, lead and cadmium in hot spring waters

No.	Sampling locality	Zn (ppm) Method*			Pb (ppm) Method*			Cd (ppm) Method*		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C
1	Geto, Iwate	0.06	0.06	0.06	0.08	0.10	0.13	0.033	0.031	0.030
2	Yukawa, Iwate	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.016	0.016	0.014
3	Tamagawa-ōbuki, Akita	2.31	2.30	2.35	1.81	1.80	1.60	0.051	0.052	0.049
4	Tamagawa-kobuki, Akita	2.65	2.63	2.64	1.97	1.98	1.72	0.053	0.055	0.052
5	Tamagawa-yukawa- doko, Akita	2.27	2.24	2.28	1.46	1.47	1.34	0.226	0.228	0.210
6	Sukayu, Aomori	0.52	0.48	0.49	0.10	0.11	0.10	0.012	0.015	0.010
7	Osoreyama, Aomori	0.05	0.05	0.05	0.13	0.13	0.11	0.031	0.033	0.030
8	Dake, Aomori	3.51	3.48	3.54	0.13	0.12	0.10	0.157	0.160	0.160
9	Ainori, Aomori	0.05	0.05	0.05	0.08	0.07	0.09	0.014	0.014	0.015
10	Hikage, Aomori	0.04	0.04	0.05	0.08	0.08	0.10	0.030	0.031	0.032

Method* A : Atomic absorption spectrometry (Calibration curve method).

B : Atomic absorption spectrometry (Standard addition method).

C : Spectrophotometry (Dithizone-organic solvent extraction).

4.2 分析結果

本法による検量線法 (A) から得られた温泉水中の亜鉛、鉛、カドミウムの分析値を表 1 に示す。比較の意味で標準添加法 (B) とジチゾン-有機溶媒抽出法 (C) の値を同時に示す。

ジチゾン-有機溶媒抽出法については、亜鉛はジチゾン-四塩化炭素で分離した亜鉛を希塩酸で逆抽出し、ジコンで発色させる定量法¹⁵⁾を、鉛はジチゾン-ベンゼン抽出法⁵⁾を、カドミウムはジチゾン-四塩化炭素抽出法¹⁶⁾を用いた。

表 1 から、検量線法による亜鉛、鉛、カドミウムの分析値は、標準添加法の値とよく一致している。また、吸光光度法とは、鉛の含有量が多いところで、吸光光度法の鉛の値がやや低いが、そのほかの値はよく一致している。したがって、温泉水中の亜鉛、鉛、カドミウムは試水を直接アセチレン-空気炎中に噴霧して原子吸光分析できる。

5 結 言

(1) 温泉水中に存在する微量の亜鉛、鉛、カドミウムを原子

15) 水野直治, 緒方敏夫, 高尾欽弥, 分析化学, 18, 1077(1969).

16) JIS K 0102, 116(1971).

吸光分析する場合、人体に有害な有機溶媒を使用して目的元素を抽出する方法を用いずに装置の電源電圧の安定化、記録計のスケール拡大によって、感度を向上させ、試水を直接アセチレン-空気炎中に噴霧して定量する方法を提案した。

(2) 溶液の共存成分の影響について詳細に検討した結果、亜鉛はケイ素が多量に共存する場合のみ吸光が減少する。鉛とカドミウムは共存成分の影響がない。亜鉛の吸光へのケイ素の影響は、カルシウムあるいはランタンがケイ素の 1/10 量以上共存すると抑制できる。

(3) 一般に、温泉水中のカルシウム含量はケイ素含量の 1/10 以上である。したがって、温泉水中にとくにケイ素が多く含まれるか、カルシウムが少ない場合をのぞいて、試水を硝酸酸性にしたものをそのままあるいは希釈した状態でアセチレン-空気炎中に噴霧して原子吸光分析できる。分析の結果、検量線法による原子吸光分析値は、標準添加法による原子吸光分析値および吸光光度法による分析値とはほぼ一致した。それゆえ、本法は迅速、簡易に、満足すべき精度で温泉水中の亜鉛、鉛、カドミウムの分析に応用できる。

Atomic Absorption Analyses of Zinc, Lead and Cadmium in Hot Spring Waters

Ryozo NAKAGAWA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiba University;
Yayoicho, Chiba-shi, Japan

A method for the determination of zinc, lead and cadmium in hot spring waters by atomic absorption spectrometry has been studied. The instrument used was Shimadzu Multichannel Atomic Absorption-Flame Spectrometer, Model MAF-1. The sensitivity, obtained by means of the stabilization of electric power and the scale expansion of the recorder readings, was so high that the sample solutions were directly atomized into the acetylene-air flame.

The condition recommended for the determination of zinc, lead and cadmium were as follows, wavelength; 2139 Å, 2170 Å and 2288 Å, hollow cathode lamp current; 6 mA, 8 mA and 6 mA, slit width; 0.05 mm, 0.10 mm and 0.05 mm, acetylene pressure; 0.2 kg/cm², 0.2 kg/cm² and 0.2 kg/cm², air pressure; 1.4 kg/cm², 1.4 kg/cm² and 1.4 kg/cm², beam position; 17 mm, 16 mm and 20 mm, respectively.

The presence of acids and coexisting elements did not interfere, except a large amount of silicon for zinc. This interference could be eliminated through an addition of calcium or lanthanum to the sample solution.

The detection limits, determined by means of respective calibration curves, were Zn 0.005 ppm, Pb 0.01 ppm and Cd 0.001 ppm. The method was applied to the determination of the three elements in various types of hot spring waters and the results were satisfactorily coincident with those obtained by other methods.

(日本化学会誌, 1973, p. 518~520)

鋼中のモリブデンの原子吸光分析

(1972 年 10 月 4 日 受理)

丸田 俊久・武内 次夫*

原子吸光分析によるモリブデンの定量に関連して鉄の干渉除去および共存元素の影響を検討した。

塩酸ヒドロキシルアミンを加え、加熱したのちモリブデンを測定すると、鉄の濃度に関係なく、いろいろなフレイム条件でモリブデン吸光は一定となり、しかも増感効果が示された。鉄および塩酸ヒドロキシルアミンが共存するという条件ではニッケル、クロムなどは影響を示さなかったが、バナジウムの場合にはモリブデン吸光は 10~20% 程度低下した。しかし低濃度のバナジウムの影響は無視しうる程度であった。

この方法を用いて標準試料中のモリブデンを定量した結果は標準値とよく一致した。

1 緒 言

鋼中のモリブデンの原子吸光分析については多数の報告がある。Mostyn らは塩化アンモニウムを添加して鉄の干渉を防ぎ¹⁾、遠藤ら²⁾は硫酸カリウムの添加が干渉抑制に効果的であることを示した。また、Kirkbright らは鋼中のモリブデンは亜酸化窒素-アセチレンフレイムで測定するのが好適であるが、鉄の干渉が大きいため、高合金鋼の場合には塩化鉄(III)を添加して鉄の全量が検量線の場合のそれとまったく同一になるようにする必要のあることを報告している³⁾。

著者らは鋼中のモリブデンを定量する場合に干渉を示す鉄の影響について検討し、ヒドロキシルアミンを添加して測定すれば、鉄の濃度に関係なく、その影響は一定となることを見いだした。本報では鉄ならびにその他の共存元素の干渉とその除去について報告する。

2 装置および試薬

2.1 装 置

日本ジャーレルアッシュ AA-1E 型原子吸分光光度計を用いた。噴霧器およびバーナーは日立製作所製で、記録計は同社製 QPD-54 型のものであった。光源には日立製作所製モリブデン中空陰極ランプを用い、光源光はしぼりを通して光束を細くし、フ

レイムを通すようにした。フレイムは亜酸化窒素-アセチレンフレイムであった。

2.2 試 薬

モリブデン標準溶液 (2000 ppm): 和光純薬工業製特級モリブデン酸アンモニウム 3.68 g を水に溶解したのち、水で正しく 1 l にうすめた。希薄溶液は使用直前にこの原液を適当にうすめて調製した。原液の検定は α -ベンゾインオキシム重量法によって行なった。

鉄溶液 (15000 ppm): 昭和電工製、平野清左衛門商店販売電解鉄 (99.9%) 3.75 g を塩酸に溶解し、硝酸を加えて酸化し、煮沸して窒素の酸化物を除いたのち水でうすめて 250 ml とした。塩酸濃度は 0.1 mol/l であった。

ヒドロキシルアミン溶液 (1.44 mol/l): 和光純薬工業製特級塩酸ヒドロキシルアミン 100 g を水に溶解したのち 1 l にうすめた。その他の試薬はすべて特級品であった。

2.3 測定条件

モリブデンには吸光を示す多数のスペクトル線があるが、感度が良好で、しかもノイズがすくない 313.3 nm の線を測定に用いた。

亜酸化窒素-アセチレンフレイムは亜酸化窒素の流量を 6.4 l/min とし、アセチレン流量が 3.4 l/min および 3.7 l/min の条件を採択した。Red feather 領域は前者が約 14 mm、後者では約 30 mm であった。本報ではアセチレン流量 3.4 l/min の場合を少燃料フレイム、3.7 l/min の場合を多燃料フレイムとする。

3 実験結果および考察

3.1 モリブデン吸光に対する鉄の干渉

いろいろのフレイム条件でモリブデンの吸光に対する多量の鉄

* 名古屋大学工学部合成化学科, 名古屋市千種区不老町

1) R. A. Mostyn, A. F. Cunningham, *Anal. Chem.*, 38, 121 (1966).

2) 遠藤芳秀, 畑 俊彦, 中原悠紀, 分析化学, 18, 878 (1969).

3) G. F. Kirkbright, A. M. Smith, T. S. West, *Analyst*, 91, 700 (1966).