論文特集「超微量分析」

(日本化学会誌, 1981, (1), p.13 ~ 18)

© 1981 The Chemical Society of Japan

イオン交換樹脂を直接加熱する電熱加熱原子

吸光分析法による微量銅の定量法

(1980 年 8 月 29 日 受理)

高田 健夫*・岡野 広明・小出 年男・藤田 和司・中埜 邦夫

イオン交換樹脂のもつ分離、濃縮剤としてのすぐれた特性と電熱加熱式原子吸光分析法の特徴を生かし、樹脂に吸着した金属イオンを直接原子化、定量する方法を検討した。種々のイオン交換樹脂の灰化条件を検討した結果、橋かけ度の低い、球状で一定の大きさのポリスチレンスルホン酸型の強酸性陽イオン交換樹脂 (IR-120 B) に銅を吸着させ、その一粒 (約 0.6 mg) を樹脂粒子の固定剤として黒鉛炉中に注入した 15 μ l のポリビニルアルコールの希薄溶液上に置き、灰化最高温度 930°C, 30 秒, 原子化最高温度 2470°C, 6 秒で直接灰化および原子化し、原子吸光分析法で測定する方法を開発した。化学的予備濃縮、樹脂の灰化によるバックグラウンド補正、導入試料の秤量などがいずれも不必要であり、ppb レベル以下の銅の定量が標準偏差率 4~7% で簡単に行なえた。

1 緒 言

試料中の微量成分の定量にあたり通常の方法で測定が困難であるような場合、前処理過程としてしばしば様々な化学的濃縮法が併用されている。しかし対象成分が微量になるほど前処理過程での試薬その他からの汚染や損失が無視できなくなる。これを防ぐ方法の一つとして、できるかぎり前処理をせず、かつ高感度な分析法の開発が望まれている。イオン交換法は溶媒抽出法や共沈法などと比較しても試薬その他からの汚染の割合の少ないすぐれた分離濃縮法である。しかし、従来の方法は目的イオンをイオン交換樹脂に吸着させたのち、溶離剤によって溶離するため、感度面、試薬からの汚染面、また迅速性などで再考すべき点が多い。一方、金属成分の定量に広く用いられている電熱加熱原子吸光分析法は目的成分元素を含む試料を直接原子化し定量が可能な簡便かつ高感度な分析法であり、各種金属、生体試料その他の微量金属の直接定量に使われている¹⁾。しかしイオン交換樹脂や一般の樹脂の例は著者らの例を含めてもきわめて少ない^{2)~6)}。

著者らは金属イオンを吸着させたイオン交換樹脂を黒鉛炉で直接原子化定量する方法を検討し、銅²⁾ および水銀³⁾ に応用し、きわめて希薄な溶液の分析に有効であることを報告した。しかしこの場合、水銀のような揮発性元素では問題にならないが、他のほ

とんどの元素の原子吸収ピークに灰化樹脂に起因すると思われる散乱による見かけの吸収ピークがバックグラウンドとして重なるため、原子吸収ピーク値の算定法の問題が、また、樹脂を一定量秤量して炉内に入れる煩雑さも実用面での問題として残った。とくに後者は、固体試料を直接原子化するさい、とくに多数の試料を扱うさいにははなはだ厄介かつ時間のかかる操作であり、その上、試料によってはその形状なども原子化のさいの検討条件の一つとなっている。固体試料の取り扱いに関するこの煩雑さを解決する方法として、グラファイトカップの改良⁷⁾ や、イオン交換樹脂については樹脂を懸濁液にしたのちに通常の溶液試料の扱いと同様にマイクロピペットで炉に導入する方法⁴⁾ などが報告されている。とくにマイクロピペット導入法は微細な樹脂状試料やそれに類する試料の取り扱いには有効かつ簡単な方法と考えられる。

本研究では数種のイオン交換樹脂について、炉に入れる樹脂量や灰化、原子化の条件を検討した結果、比較的粒子の大きい樹脂粒 1 個を秤量せずに炉に導入する方法で操作の煩雑さを解決するとともに、バックグラウンドがなく、かつ精度、感度ともに十分満足できる分析法を確立することができた。

2 実 験

2.1 実験の基礎

濃度 C_0 の金属イオン M^{n+} を含む溶液 V l に H 型樹脂 RH を W g 入れ、平衡になったとする。

$$K = \frac{[R_n M][H^+]^n}{[RH]^n[M^{n+}]} \quad (2)$$

乾燥樹脂 1 g の膨潤体積を V_r とすると、 M^{n+} について

7) W. J. Price, T. C. Dymott, P. J. Whiteside, *Spectrochim. Acta*, 35 B, 3(1980).

立教大学理学部化学教室, 171 東京都豊島区西池袋

- 1) F. J. Langmyhr, *Analyst*, 104, 993(1979).
- 2) 中埜邦夫, 高田健夫, 角田高春, *分析化学*, 28, 325(1979).
- 3) K. Nakano, T. Takada, K. Fujita, *Chem. Lett.*, 1979, 869.
- 4) 磯崎昭徳, 添田直樹, 奥谷忠雄, 内海 諭, *日化*, 1979, 549.
- 5) E. L. Henn, *Anal. Chim. Acta*, 73, 273(1974).
- 6) P. Girgis-Takla, I. Chronos, *Analyst*, 103, 122 (1978).

$$C_0V = [R_nM]WV_r + [M^{n+}]V \quad (3)$$

になり、また樹脂中の水素イオン濃度が溶液中のそれと比例関係にあるとすると平衡定数 K は

$$K = \frac{[R_nM][H^+]^n}{([RH]_0 - n[R_nM])^n(C_0 - [R_nM]WV_r/V)} \quad (4)$$

となる。ただし、 $[RH]_0$ は樹脂中の H 型樹脂の初濃度である。樹脂 W g の交換容量が溶液中の M^{n+} 量よりはるかに大きければ、 $[RH]$ は $[RH]_0$ にほぼ等しいと見なせ、また樹脂の交換容量を Q eq/g とすると

$$[RH]_0 = Q/V_r \quad (5)$$

この関係を(4)式に代入するとつぎのようになる。

$$[R_nM] = \frac{KQ^nVC_0}{[H^+]^nV_r^nV + KQ^nWV_r} \quad (6)$$

W g の樹脂から w g を取り出し黒鉛炉に入れたとすると、 w g 中に含まれる金属 M のモル数 m は

$$m = [R_nM]WV_r \frac{w}{W} = \frac{KQ^nVwC_0}{[H^+]^nV_r^nV + KQ^nW} \quad (7)$$

本実験では、平衡定数 K の大きい樹脂を使い、pH がほぼ 4~5、かつ $V_r \div 0.001$, $V = 0.01 \sim 0.25$, $Q \div 10^{-3}$ 程度の条件であるので、

$$[H^+]^nV_r^nV \ll KWQ^n \quad (8)$$

と考へ、したがって樹脂中の金属量 m は

$$m \div \frac{VwC_0}{W} \quad (9)$$

金属原子 M の吸光度 A は m に比例するので、 A はつぎのように表わされる。

$$A \propto \frac{VwC_0}{W} \quad (10)$$

すなわち、吸光度は溶液濃度 C_0 、試料溶液量 V および黒鉛炉に入れる樹脂量 w に比例し、液に入れた樹脂量 W に反比例することがわかる。

2.2 装置および試薬

原子吸光分析計は日本ジャーレル・アッシュ社に組み立てを依頼して製作した二波長装置に FLA-10 型フレームレスアトマイザーを組み合わせて用いた。光源は浜松テレビ製の銅中空陰極ランプと熱陰極型重水素ランプを用いた。黒鉛炉の温度は千野製作所のパイロスコープ IR-PH 100 を用いて測定した。

銅標準溶液は高純度金属銅 0.0100 g を硝酸で加熱溶解し、蒸発乾固のの水を加えて溶かし、正確に 250 ml としたものをつくり、これを適宜希釈して用いた。試薬はすべて特級を用いた。イオン交換樹脂は、キレート樹脂 Dowex A-1 (0.15~0.3 mm)、強酸性カチオン交換樹脂 IR-120 B (0.45~0.60 mm)、IR-124 (0.42~0.57 mm) および Sephadex SP-25 (0.04~0.12 mm) の 5 種類について検討した (カッコ内の数値はカタログによる樹脂粒子の直径である)。なお、使用した二次蒸留水は必要に応じてイオン交換樹脂を通したものをを用いた。

2.3 実験操作

イオン交換樹脂 (以下、樹脂と略記する) は各 Na 型を小型カ

ラムを用いて常法にしたがって H 型にした。このサイクルを 3 回くり返したのち、樹脂を乾燥器で約 70°C、1 時間乾燥させた。この乾燥樹脂を一定量秤量し銅溶液に入れ、2 時間かきまぜたのち濾過、濾紙上の樹脂 (以下、銅樹脂と略記する) をデシケーターに入れ、樹脂粒が付着しあわない程度に乾燥した。このうちから一部を秤量、または樹脂粒 1 個を取り出し、黒鉛炉に入れ加熱原子化し原子吸収のピーク強度を測定した。また必要に応じて重水素ランプによる補正を行なった。測定波長は銅 324.7 nm、重水素 320.0 nm である。シースガスは窒素流量毎分 0.5 から 4.0 l の間で検討したが、流量による影響は認められなかった。本研究では炉の寿命を考慮して、毎分 3.5 l で測定を行なった。

3 結果および考察

3.1 イオン交換樹脂の選択

樹脂の選択にあたって、交換容量その他の樹脂の特性は当然のことながら、本研究では銅の原子化時にバックグラウンドを示さないような樹脂、たとえ重なってもバックグラウンドが小さく、かつ再現性がよいなどの灰化特性をもっている点も重要である。そこで、既報²⁾³⁾で報告したキレート樹脂を含め 5 種類の樹脂についてその灰化特性を調べた。

まず、系統の異なる Dowex A-1, Sephadex SP-25, IR-120 B の 3 種を選び H 型にした。それぞれの樹脂 3~5 mg 程度を精秤し、黒鉛炉に入れて加熱原子化したさいの「灰化」と「原子化」段階で現われるシグナルのピーク強度を比較した。炉の設定条件はさきに報告したキレート樹脂での条件を参考に、乾燥 (10 A, 10 秒)、灰化 (70 A, 12 秒)、原子化 (260 A, 5 秒) とした。各樹脂について数回の測定結果の平均値を表 1 に示す。

IR-120 B は他の樹脂に比較して、原子化段階におけるシグナル強度が他の樹脂の約 1/5 から 1/10 といちじるしく小さくなり、バックグラウンドをかなり下げられることがわかった。

そこでこの樹脂と基材、交換基、形状、直径などが同じで、橋かけ度のみ異なる IR-122, IR-124 についても同様な比較検討を行なった。橋かけ度は、IR-120 B < IR-122 < IR-124 の順である。試料 3.0 mg について行なった結果は、IR-122 は灰化電流 70 A で 30 秒以内に完全に灰化したが、IR-124 は一部しか灰化が進まなかった。灰化電流をこれ以上上げると銅樹脂の測定のさい、灰化過程で銅が揮発してしまうため、この樹脂は好ましくないと判断した。また低電流 (50 A) で灰化時間を 30~50 秒と長くした場合の検討も行なったが、この条件ではほとんど灰化が進まなかった。したがって、樹脂の灰化には橋かけ度の低いもののほど灰化が有利であると判断した。

IR-120 B 樹脂はゲル型の強酸性カチオン樹脂であり、キレート樹脂のような選択吸着性には乏しいが、交換容量が大きく、広い pH 領域でほとんどの金属イオンを吸着させるのでマトリックス成分の少ない試料には適している。また粒子が球状で比較的その径が大きいことは、炉に導入するさいのしやすさを考えると大きな利点であり、以後、本研究ではこの樹脂を使って検討を行なった。

3.2 かきまぜ時間

銅イオンをバッチ法で交換吸着させるのに必要な時間を検討した。測定は、pH 約 5 の 0.4 ppm 銅水溶液 100 ml に H 型樹脂 1.0 g を入れ、かきまぜ時間 5~120 分と変えて残存溶液濃度を

Table 1 Background intensities from ion-exchange resins in the hydrogen form

	Amount of resin (mg)		Peak height in ashing				Peak height in atomizing			
			(mm)		(mm/mg)		(mm)		(mm/mg)	
	Average	Range	Average	Range	Average	Range	Average	Range	Average	Range
Dowex A-1	3.73	3.23~4.36	113	35~225	30.3	8.03~54.2	62	50~100	16.6	12.0~22.9
Sephadex SP-25	4.61	3.68~5.52	104	65~155	22.6	14.1~28.7	190	170~220	41.2	36.9~53.4
IR-120 B	3.40	3.12~3.77	81	30~130	23.8	16.0~29.1	11	2~30	3.2	0.64~8.74

Furnace conditions ;

	Drying	Ashing	Atomizing
Current (A)	10	70	260
Time (s)	10	12	5

黒鉛炉法で測定した。これによるとかきまぜ時間 60 分以上で吸光度がほぼ一定となり、平衡に達することがわかった。本実験はかきまぜ温度を室温で行なっており、温度の影響の検討を行なわなかった。この点も考慮してかきまぜ時間を 120 分として以後の実験を行なった。この点に関しては現在引きつづき詳細な検討を行なっている。

3.3 灰化および原子化条件

黒鉛炉の最適加熱条件を設定するための検討を行なった。初めに、0.1 ppm 銅水溶液 15 μ l を炉に入れ、乾燥 (20 A, 10 秒)、灰化 (30 秒)、原子化 (260 A, 6 秒) の各条件を一定とし、灰化電流のみを 30 から 120 A まで変化させ、原子化段階で現われる銅の吸収強度の変化を調べた。その結果を図 1 の a に示す。

灰化電流の増加とともに灰化段階での金属の原子化が増し、逆に原子化段階では銅の強度が低下していくことがわかった。

一方、樹脂の灰化については、樹脂を 3 mg 導入して検討を行なった。さきと同一条件で、灰化電流のみ 20 から 60 A まで変えた場合の典型的なプロファイルを図 2 に示すとともに、原子化段階に現われる樹脂のバックグラウンドシグナルの大きさの変化を図 1 の b に示した。

これによると、灰化電流が低いと灰化段階で樹脂の灰化がほとんど進まず、原子化段階で灰化が起るためにバックグラウンドシグナルが非常に大きい。灰化電流の増加とともに原子化過程のバックグラウンドシグナルはほぼ比例的に減少し、60 から 70 A でほとんど一定となった。しかも、これ以上灰化電流を上げてバックグラウンドシグナルの消失は認められなかった。したがって 60 A 前後で樹脂は完全に灰化しているものと判断し、樹脂の灰化と銅の揮発を考慮して、最適灰化電流を 50~60 A と判断した。また、原子化過程に現われる樹脂のピークは銅の原子吸収ピークと重なることがわかった。

つぎに、灰化電流を一定 (50 A) とし、時間のみ 30 から 46 秒の間で変化させ、その影響を調べた。この結果は、灰化時間が長くなるほど原子化段階に現われる樹脂によるバックグラウンドシグナルが低くなり、46 秒ではほとんどバックグラウンドシグナルが現われなくなった。しかし灰化状況を詳細に観察したところ、灰化時間が 35 秒以上となると、灰化操作中に樹脂の灰化微粉が炉の外へ飛散して行く割合が急に高くなることがわかった。したがって、原子化段階でのバックグラウンドの減少は灰化樹脂の残存量が減少したためと判断した。30 秒以下での検討は行なわなかったが、灰化時間があまり短いと灰化が十分に進まないおそれがあるため、以後本実験では灰化時間を 30 秒とした。

Fig. 1 Absorbance change of copper and resin at various ashing currents

a : Aqueous solution of copper (0.1 ppm, 15 μ l)
b : Resin in the hydrogen form (IR-120 B, 3.0 mg)
Drying : 20 A, 10 s, Ashing ; 30 s, Atomizing : 270 A, 6 s

Fig. 2 Typical profiles of absorption of resin in the hydrogen form at various ashing currents

Ashing current (A) ;
a : 20, b : 40, c : 60
Drying : 20 A, 10 s, Atomizing : 270 A, 6 s
Resin : IR-120 B, 3 mg

銅の原子化のさいに同位置にピークを現わす樹脂のバックグラウンドシグナルを分離する目的でつぎの検討を行なった。まず、パイロスコープの焦点を炉の内壁に合わせ、炉の乾燥、灰化の設定を上記で得られた最適条件とし、炉の時間と温度上昇との関係を調べた。この結果、原子化電流を変えても温度勾配に大きな変化がなく、したがって樹脂ピークの低下も認められなかった。そこで、電流値を一定(200 A)とし、原子化時間の調整で温度勾配をゆるくしその効果を調べた。しかし、原子化時間 10~30 秒の間では時間の長短にかかわらず約 2200°C まではほぼ同程度の温度勾配となり、この温度以上で初めて勾配に大きな差がでることがわかった。温度勾配のもっとも緩やかな 30 秒を選び銅樹脂によるピークの分離の程度を調べたところ、両シグナルとも 2000°C 前後でそのピークを生じたため炉の原子化条件の調整によって両者を分離することが困難であることがわかった。

3.4 精度を向上させる試み

3.4.1 灰化法の改善：灰化、原子化条件の検討で得られた最適条件を使い銅樹脂の定量を行なった。3 mg の銅樹脂を各 5 回測定した結果の精度は相対標準偏差が 43 および 40% と低く、既報と比較してとくにその向上は認められなかったが、バックグラウンドが小さく、正確さは向上したものと考えられる。また、銅濃度と吸収強度との比例関係にも乏しかったが、これは、測定回数が 5 回と少なく、かつ測定値にいちじるしく離れた値がときどき現われたためであり、極端に離れた値を除いた値の平均をプロットした場合にはほぼ比例関係が得られた。

これらの原因を究明するため、黒鉛炉内での樹脂の挙動を詳細に観察した結果、精度を低下させる主因は、(1) 炉内へ樹脂を入れたさい、球状の樹脂粒が転がり、炉内でのばらつき方がその都度異なる、(2) 灰化時に灰化樹脂が飛散する、の 2 点であることが確認できた。そこで、(1)の改善策としてあらかじめ粘性液体を炉内に注入しておき、その上に樹脂粒を上から落とし、固定する方法を検討した。固定剤としては、銅を含まない、灰化しやすくバックグラウンドシグナルを出さないなどの条件を基準として数種の液体について検討を行なったところ、ポリビニルアルコール糊の希薄溶液が樹脂との密着性と原子化時におけるバックグラウンドのない点ですぐれた固定剤であることがわかった。

一方、灰化樹脂の飛散は炉の急激な温度上昇にあると考えられたので、灰化電流を手動でストップウォッチを見ながら徐々に上げを試みた。上げ方は最初の 20 秒間に 220°C から 930°C まではほぼ直線的に灰化温度を上げ、後の 10 秒を 930°C に一定にたもつようにした。固定剤の注入とこの方法との併用による銅 4 ppb、導入樹脂量 1.0 から 1.9 mg の各試料の測定結果は 5 回の測定値の相対標準偏差が 4 から 8% 程度となった。なお、固定剤は 15 μ l をマイクロピペットで注入し、樹脂によるバックグラウンド補正は重水素ランプで行なった。

この結果から明かなように、5 倍から 10 倍程度の精度向上となり、通常の溶液試料の測定精度と比肩し得る値が得られるようになった。樹脂導入量と原子吸収強度との比例性もほぼ満足できるものとなった。また、原子化時における樹脂のバックグラウンドは導入量を考慮してもいちじるしく低くなったが、これは樹脂の灰化の均一性が高まったことによるものと思われる。

3.4.2 一粒導入法の検討：さきの(10)式で示されるように、炉への銅樹脂の導入量が多いほど低濃度試料には有利といえる

Table 2 Furnace operating conditions used in ashing and atomizing copper adsorbed ion exchange resin for electrothermal atomic absorption

	Drying	Ashing	Atomizing
Current (A)	20	20→60 ^{a)}	220
Time (s)	20	30	6
Max. temp. (°C)	—	930	2470

Nitrogen-sheath gas flow : 3.5 l/min,

Wavelength : 324.7 nm, Lamp current : 4 mA

a) Manual changing.

が、導入樹脂量が多いとバックグラウンドが高くなり、樹脂量 2 mg で約 20 mm, 1 mg で数 mm 程度のバックグラウンドシグナルがチャート上に認められた。しかし、この検討から、導入樹脂量を 1 mg 以下に押えればバックグラウンドシグナルをいちじるしく低く押えることができると予想されたので、導入樹脂量を樹脂粒 1 個とした場合のバックグラウンドシグナルの大きさ、原子吸収強度との関係などを検討した。

炉に入れる樹脂は、形が揃いある程度大きい方が扱いやすいので、20 メッシュのふるい(篩)を使って粒度を揃えた。さらにふるいに残った樹脂をルーペで見ながら形、大きさの同程度のものを選別した。これを小型カラムに入れ、常法にしたがって H 型とし、乾燥器で 60 分間乾燥させた。この樹脂 10 個を任意に選び、微量テンピンで各粒子の重さをはかったところ、0.5~0.7 mg の間に分布し、1 粒ずつの重さのばらつきが予想以上に少ないことがわかった。また 10 個の重さの平均が 0.6 mg であった。そこで、これらの樹脂 20 粒(約 12 mg)を銅濃度 0.016, 0.032, 0.064, 0.128 ppb の各溶液 10 ml に入れ、常法にしたがって銅樹脂を調製した。各銅樹脂 1 個ずつを固定剤を注入した炉に入れ、それぞれ 5 回測定した。黒鉛炉の測定条件と得られた結果を表 2 および 3 に示す。

この表からも明かなように、測定精度が相対標準偏差で 4.4~7.0% と従来の方法よりもいちじるしく向上しマイクロピペットで一定量を注入する溶液の黒鉛炉法とはほぼ同程度の精度が得られるようになった。さらに比較のためふるいを使わず大きさの一定と思われる樹脂を肉眼で任意に選出し、同様の実験を行なったところ、相対標準偏差 7.8~12.0% となり、この方法でもかなりの精度向上が得られることがわかった。なお、表に見られるように導入樹脂量が少ないことと、比較的均一な粒子を炉に入れたことにより、灰化樹脂によるバックグラウンドをまったくなくすことができ、既報で問題の一つとして残されていた点を解決することができた。したがってこの方法では重水素ランプによるバックグラウンドの補正は行わなかった。

吸収強度と溶液濃度との関係はやや比例性が低く、また検量線が原点からやや上部にずれたが、これは使用した試薬や水、あるいは樹脂などに銅が含まれているためとも考えられ、現在この点についての詳細な検討を行なっている。

しかし、この方法は炉へ導入する銅樹脂量を秤量しないにもかかわらずこの程度の精度が得られ、かつ操作がいちじるしく簡単になること、炉への導入量が少なくなることによる感度の低下を溶液中へ入れる樹脂量や溶液量の調節で簡単に補えるなど、超微量成分の分析法として非常に有望な方法と考えられる。

Table 3 Determination of copper adsorbed on ion-exchange resin^{a)}

C_0 (ppb)	V (l)	W (g)	w	d (mm)	n	P_1 (mm)		P_2 (mm) Average	Rel. st. dev. (%)
						Average	Range		
0.016	0.01	0.012	1	0.85	5	32	30~34	0	6.9
0.032	0.01	0.012	1	0.85	5	37	33~39	0	7.0
0.064	0.01	0.012	1	0.85	5	88	82~91	0	4.4
0.128	0.01	0.012	1	0.85	5	162	152~169	0	4.5

C_0 : Concentration of Cu^{2+} , V : Sample volume, W : Resin amount put into the sample solution, w : Number of resin particle put into the furnace, d : Diameter of resin particle, n : Number of experiment, P_1 : Peak height corresponding to copper amount, P_2 : Peak height corresponding to resin.

a) Operating conditions as in Table 2.

4 結 論

イオン交換樹脂に吸着した金属を樹脂とともに黒鉛炉中で直接灰化および原子化し、原子吸光法で定量する高感度な分析法を確立した。数種の樹脂の灰化状況、樹脂量、炉の温度特性などを検討したところ、樹脂はポリスチレンスルホン酸型、球状の強酸性陽イオン交換樹脂が適しており、橋かけ度の低いもののほど灰化しやすく、またバックグラウンドも小さくなることが明らかになった。

あらかじめ粒度を揃えた樹脂1個(約0.6 mg)を樹脂固定剤として注入したポリビニルアルコール溶液の上に置き、灰化、原子化を行なう方法は、灰化樹脂のバックグラウンド吸収がなく、ppb レベル以下の銅の定量を相対標準偏差 4~7% 程度で行なえた。この方法は樹脂をいちいち秤量して炉に入れる必要がない

上、炉への導入力、試料溶液への導入力、試料溶液量などの調節で広い濃度範囲の定量が簡単かつ迅速に行なえる点も大きな特徴であり、操作上の汚染や逸散が少ない点も含めてきわめて有用な超微量金属成分の定量法になると考えられる。

実試料への応用には、共存イオン、マトリックス成分の影響など検討すべき問題も多いが、イオン交換樹脂、とくに本研究で使用した樹脂はもっとも一般的な樹脂の一つであり、金属イオンの分離に関する数多くのデータの蓄積があり、有用な情報源となるので、これらが問題の解決に大きな助力となるものと思われる。しかし、極端に低濃度領域でのイオン交換平衡に影響を与える諸因子の再検討など、今後検討すべき問題も予想されるので、さらに詳細な検討が必要であろう。現在、使用する酸や水の純度の向上法の検討とともにこれらの問題の検討を引きつづき行なっている。

Special Article on Trace Analysis

Determination of Trace Copper by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry with a Direct Heating of Metal-adsorbed Ion-exchange Resin

Takeo TAKADA*, Hiroaki OKANO, Toshio KOIDE,
Kazushi FUJITA and Kunio NAKANO

Department of Chemistry, College of Science, Rikkyo
University; Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku,
Tokyo 171 Japan

A simple method has been developed for the determination of trace copper by atomic absorption spectrometry. The method is based on the direct atomization of metal-adsorbed ion-exchange resin in a graphite furnace. A comparison of ashing behavior with respect to the type of ion-exchange resin, such as Amberlite IR-120 B, IR-122, IR-124, Dowex A-1 and Sephadex SP-25, was made, and the first one was found to be most suitable for the present purpose. Aspects investigated include ashing and atomizing conditions, elimination of interferences from the peak of resin, and sensitivity.

Uniform particles of the resin in the hydrogen form (W g, above 20 mesh) were put into the test solution (V l) of the metal ion concentration C_0 , and the resin was separated from the aqueous solution and dried. Without weighing, one particle of resin (w g, ca. 0.6 mg) was placed onto the diluted poly(vinyl alcohol) solution (15 μ l) which was pipetted into the

graphite furnace, and the atomic absorption peak signals were measured. The absorbance due to the metal is theoretically proportional to VwC_0/W . The optimum furnace conditions and the experimental results are shown in Table 2 and 3. The matrix effects from ashing resin are not observed. This method made it possible to determine a very low concentration of copper, and the relative standard deviation was 4~7% at 0.01 ppb level.