

# 高周波誘導加熱—金属蒸気分離分析法 による固形試料中の Zn の定量



平成 19 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

分析環境化学講座

高田 繕行

## 目次

	page
1 章 緒言	・・・ 1
1-1 機器分析	・・・ 2
1-2 無機物質の水質汚染	・・・ 3
1-3 水質中の無機物質汚染	・・・ 6
1-4 スラリーサンプリングへの応用	・・・ 9
1-5 本システム：金属蒸気分離分析法	・・・ 11
2 章 原理	
2-1 原理	・・・ 13
2-2 原子吸光分析	・・・ 17
2-3 理論	・・・ 20
2-3-1 分離因子式と保持容量	・・・ 20
2-3-2 保持容量と理論段数	・・・ 21
2-3-3 分離度と分離を決定する因子	・・・ 23
3 章 実験	
3-1 装置	・・・ 26
3-1-1 装置一覧	・・・ 26
3-1-2 カラムの製作	・・・ 27
3-1-3 装置の配置	・・・ 27
3-1-4 操作	・・・ 28
3-2 試薬	
3-2-1 試薬一覧	・・・ 29
3-2-2 実試料の調製	・・・ 30
3-3 光温度測定及び補正	・・・ 32
4 章 高周波誘導加熱—金属蒸気分離分析法の開発— —固形試料中の Zn の定量—	
4-1 概要	・・・ 37
4-2 序文	・・・ 37
4-3 各元素の物性	・・・ 38
4-4 実験	・・・ 39
4-5 結果と考察	・・・ 39
4-5-1 分離	・・・ 39

4-5-2	超音波による影響	．．．	40
4-5-3	検量線	．．．	40
4-5-4	固形試料中の Zn の定量	．．．	40
4-5-5	アルミニウム金属中の Zn の定量	．．．	41
5 章	総括	．．．	54
	参考文献	．．．	55
	論文目録	．．．	57
	謝辞	．．．	58

## 1 章 緒言

地球の表面の 4 分の 3 は水で覆われている。水は生物の生命活動に欠かせない物質であり、また、水は最も重要かつ広い用途を持った化合物である。有史以来、文明は水の近くで発祥し、今日も水は生活・農業・工業の決定的要素である。また、大気環境と同様、水環境は人類の活動によって大きな変化や影響を受けてきた。多くの物質は流水に溶けたり懸濁したりして河川へ流れ込み、あるいは地下水となり、最終的には海へ流れ込むので、水質汚染は地球環境問題の最終的な姿を表している。

水質汚染は河川・湖沼・海洋等の水域への水質汚染物質（原因体）の放出・放散・放置によって発生する。原因物質としては、カドミウム、シアン、鉛、クロム、ヒ素、水銀などの無機汚染物質、ポリ塩化ビフェニル類・有機リン化合物・N-ヘキサンなどの有機汚染物質、塩素化炭化水素系の殺菌剤やアリール及びアルキルスルホン酸塩タイプの洗剤など難分解性分子による汚染、電力産業や原子炉の冷却水による熱汚染などが挙げられる。汚染発生源は自然のものと人工のものとがあるが、後者を中心に考えれば、大別して生産活動に伴うものと、生活活動・消費活動に伴うものとが考えられる。これら活動から出てくる水を、前者は産業排水、後者は生活排水という。水は色々なものを溶かす、優れた溶媒であり、降雨や洪水によって大気中の汚染物質を洗い流し、また土壌の汚染物質（農薬や廃棄物等）を洗い出し、これらが河川や湖沼に、さらに海洋へと流れ出し水域を汚染する。日本の総降雨量の大半は、直接海へ流入していると言われており、河川の汚染は、結局海洋の汚染へと繋がっている。

発生源からの原因体の放出・拡散が続くと、河川や海洋などの水域を汚染するが、それに対し、自然が元々持っている希釈、生物化学的作用等の自浄作用が働く。希釈は汚水と河川水などの比較的清浄な水との混合によって進む。これに対し、生物化学的作用は、微生物などの生物が関与して行われるものである。この他には、汚染物質の凝集による沈殿沈着や河床等による吸着、化学反応による中和なども考えられる。しかし、自然の自浄作用には限界があり、水質汚染は健康への影響、生物資源への影響、水域における人間活動への影響等、深刻な問題となっている。

現在、世界は原因体に対する取り組み方をもう一度考え直す必要に迫られている。現在のレベルを受け入れるよりも、汚染を減らすという総合政策の中の一環として、原因物質の排出を減らす方向へ取り組む事が必要であり、先進工業国、発展途上国の枠組みを超えて、世界的な対策が必要である。

## 1-1 機器分析

物質の成分の種類、含有量または化学組成を知り、さらにその構造または状態に関する知見まで得る操作または技術を化学分析という。これには、(1) 主として化学反応を利用し、化学はかりやビュレット、ビーカー程度の簡単な機器や器具しか用いない湿式化学分析と、(2) 主として物理的及び物理化学的方法を用い、高価で複雑な機器を使用する機器分析がある。

20 世紀に入ると、それまでに確立された分析化学の体系に対して新しい発展が要求された。それまでの化学分析は、主に化学分析により各元素を分離する方式で、熟練した技術者と比較的長い分析時間を要したが、他分野の化学の発展のために、迅速かつ容易に微量まで分析可能な分析法の開発が必要とされた。そこで、従来行われていた化学的な元素分離法によることなく、物質の持つ化学的情報を検出確認する方式の機器分析が登場するに至ったのである。

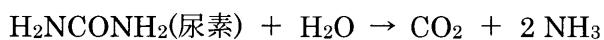
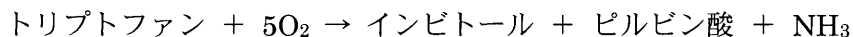
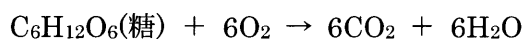
機器分析の花が一時に開いたのは、エレクトロニクスの飛躍的な進歩が見られた第二次世界大戦終了前後からである。1941 年には分光光度計が発売され、続いて、自記式の赤外分光光度計や、直読式の赤外分光光度計 (1945 年)、直読式の発光分光分析装置 (1946 年)、自記分光光度計 (1951 年)、ガスクロマトグラフ、核磁気共鳴吸収装置、常磁性共鳴吸収装置 (1953 年)、示差熱分析装置 (1961 年)・・・など次々と新しい装置が発表されては多方面で盛んに利用された。

現在、機器分析の応用分野はきわめて広く、化学工業や金属冶金工業、薬品工業などの分野では、原料分析や中間生成物の分析、工程管理、製品の品質管理、検定分析、新製品の開発研究などで使用されている。また化学関連分野の研究、医学では臨床分析、生化学分析、さらに大気汚染、水質汚濁などの測定をはじめとする環境分析の分野など実に多方面に及んでいる。このように様々な化学の分野で、機器分析が占める割合は著しく大きくなってきている。

## 1-2 無機物質の水質汚染

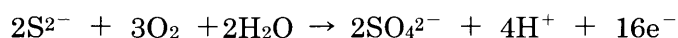
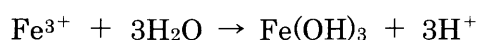
無機汚染物質には無機栄養素、酸性鉱山廃水<sup>(20)</sup>、工場無機廃棄物<sup>(21)</sup>、放射性無機物<sup>(20)</sup>、水銀汚染<sup>(20)</sup>、等がある。

無機栄養素とは、リンや窒素を始めとする生物に必要な無機物質の総称である。全ての細胞は比較的高濃度の窒素、リン、カリウム、マグネシウム、硫黄、カルシウム、鉄と、微量のマンガン、亜鉛、銅、ナトリウムを必要とする。また、藻類を含めた植物はホウ素、塩素、モリブデン等の元素も必要としている。それらは普通、 $\text{NO}_3^-$ または $\text{NH}_4^+$ を窒素源として利用しており、また植物細胞によって利用される硫黄源はほとんど無機硫黄であるが、幾分かは含硫アミノ酸や硫化物からも得られる。有機物の酸化を伴う生化学反応は次のような反応式で要約される。



要点は、 $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ のような無機化合物は、全て有機化合物の酸化生成物であり、これらは全て、生物生長のための栄養分として利用されているという事である。これらの生成物は、農作物の肥料としても、環境に直接加えられており、富栄養化等の問題も引き起こしている。また、都市流出水は、地表水に殺菌剤や肥料のような無機化合物が混入する主な原因であり、高速道路の流出水は凍結防止用に散布した塩のため平均 1.4%、雪解け時の流出水には最高 2.5%の塩素が含まれているという報告もある。

酸性鉱山廃水は、特にアメリカで深刻化している水質汚染である。最も問題視されている汚染は鉄、硫酸塩、水素イオン(酸性度)であり、これらは石炭や黄銅鉱、硫化鉄鉱が酸化されて生じる。採掘場で地表面に堆積したクズ硫化鉱や低級石炭中において、*Thiobacillus-Ferrobacillus* 群中の好酸性細菌は、次式のように栄養素として硫化鉄を酸化する。



鉱山から流れ出る処理水の酸性度は 1.8~2.3 であり、河川中の生物に大きな影響を及ぼす。また、金属やコンクリートを腐食されており、年々住宅や建造物への被害が大きくなってきている。

工場無機廃棄物には、シアン、カドミウム、鉛、クロム、ヒ素、アンチモン、セレンな

どがあり、しばしば工場から河川や湖に放出されてきた。また、大気汚染によって起こる水質汚染は、多くが無機物質である。

シアンは青酸カリの原料であり、シアン化合物を大別するとアルカリ金属のシアン化合物と錯結合したシアン化合物からなる。アルカリ金属の例としてナトリウムやカリウムがあり、水中ではシアン化水素(HCN)を形成する。溶液の pH が低い場合にはガスとして揮散し、毒ガスとなる。錯塩シアンは、フェロシアン化カリウム  $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$  など、金属によって多くの錯イオンが存在している。錯イオンは直射日光や紫外線によって速やかに分解され、シアンが遊離する。シアンの水道水質基準は  $0.01 \text{ mg/L}$  であり、シアン化水素の致死量は人に関して  $50\sim 60 \text{ mg}$ 、シアン化カリウムでは  $150\sim 300 \text{ mg}$  である。魚介類への影響については、鯉の 24 時間致死量は  $0.48\sim 0.78 \text{ mg/L}$  とされており、魚介類への影響力が大きい化合物である。

カドミウムは、富山県神通川流域で発生したイタイイタイ病の原因物質であり、メッキ工程やプラスチックの安定剤として使用されている。ある汚染地域では、微生物や無脊椎動物が最も影響を受け、その結果、土壌有機物の分解を遅らせているという報告もある。カドミウムの基準は飲料水  $0.1 \text{ mg/L}$ 、大気  $0.88\sim 2.93 \text{ }\mu\text{g/m}^3$  である。また、環境中における存在量は、河川  $0.02\sim 0.1 \text{ }\mu\text{g/L}$ 、降水  $0.05 \text{ }\mu\text{g/L}$  程度と言われている。人間に対する毒性としては、胃腸粘膜の剥離、壊死、肝臓・心臓・腎臓の発育異常などであり、人の経口致死量は  $350\sim 3500 \text{ mg}$  と言われている。

鉛とその化合物は、錆びない性質や加工しやすい物性から、鉛管や電池など多くの重工業で利用されている。環境中での存在量は、土壌  $2\sim 300 \text{ mg/kg}$ 、降水  $40 \text{ }\mu\text{g/L}$ 、海水  $0.03 \text{ }\mu\text{g/L}$ 、河川や湖沼  $1\sim 10 \text{ }\mu\text{g/L}$  であり、水道水質基準は  $0.05 \text{ }\mu\text{g/L}$  以下である。酸に溶けやすいだけでなく、糖でも分解する。健康影響としては、末梢神経組織や腎臓に障害を起こし、血液中の鉛濃度が  $5.0\sim 8.0 \text{ mg/L}$  のレベルで疲労感や不眠、頭痛、消化管障害を生じ、 $10\sim 20 \text{ mg/L}$  程度で脳炎、腎臓障害を起こす。

クロムは、多くの場合 2 価( $\text{Cr}^{2+}$ )、3 価( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CrO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_3^{3-}$ )、6 価( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) として存在する。飲料水基準ではトータルクロムとして  $0.05 \text{ mg/L}$  以下と規定されている。3 価のものは一般的に安定で、水酸化物や炭酸塩は溶解しにくい。塩化物や硫酸塩は可溶である。酸化力は 6 価がはるかに強く、毒性も強い。また 6 価のものは 3 価より 3~6 倍も吸収されやすく、経口、経皮、経気道から吸収される。6 価のクロム塩は消火器や皮膚を腐食し、皮膚炎、アレルギー湿疹を起こしやすい。

ヒ素の毒性は 3 価と 5 価で異なり、次のような順である。

アルシン( $\text{AsH}_3$ ) > 3 価ヒ素(致死量  $1.5 \text{ mg/L}$ ) > 5 価ヒ素 > 有機ヒ素(致死量  $0.5 \text{ g/kg}$ ) 急性毒性は下痢や腹痛、嘔吐、麻痺などがある。許容濃度  $0.5 \text{ mg/m}^3$ 、水道水質基準  $0.05 \text{ mg/L}$  以下となっている。環境中には雨水  $0.55\sim 12 \text{ }\mu\text{g/L}$ 、河川  $0.9\sim 1.3 \text{ }\mu\text{g/L}$ 、土壌  $0.1\sim 40 \text{ mg/m}^3$ 、大気中  $0.02\sim 0.11 \text{ mg/m}^3$  程度存在する。人体の毛髪中に  $0.02\sim 0.7 \text{ }\mu\text{g/g}$ 、つめに  $0.44\sim 1.4 \text{ }\mu\text{g/g}$ 、海草中に  $25\sim 40 \text{ }\mu\text{g/g}$  存在する。

アンチモンは主に硫化物として産出し、古くから眉毛やまつげ墨として用いられてきた。電荷としては+5, +3, -3 のものがあり、常温では、輝安鉱  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  のように正の 3 価の化合物として安定に存在する。また、鉛蓄電池、建材、塗料、不燃材などに酸化アンチモンが使われている。地殻中に 0.2 mg/kg、海水中には 0.33 mg/L 程度存在する。経口での中毒量は、成人の場合 0.066 g で嘔吐、0.5~1.0 g で死に至る。最も毒性が強いのはスピチン ( $\text{SbH}_3$ ) といわれ、閉鎖系の部屋で蓄電池の充電をしていると中毒を発生する事がある。

セレンの水道水質基準は 0.1 mg/L であり、井戸水に 0.06~0.16  $\mu\text{g/L}$ 、河川水中に 0.02~0.63  $\mu\text{g/L}$  存在すると言われている。様々な食品に含まれ、養鶏・乳牛用試料では 0.22~1.02  $\mu\text{g/g}$ 、肉類で 0.01~0.50  $\mu\text{g/g}$ 、魚類で 0.13~3.64  $\mu\text{g/g}$  存在する。また、セレンの原子化は -2, +4, +6 価である。金属セレンは灰色で光沢のある固体で、光に敏感に反応する性質を持ち、誘電率が增大する事から電気材料として利用されている。生体にとって必須元素であり、生体内で生じる過酸化水素や過酸化物を分解するグルタチオンペルオキシダーゼを構成するセレノシステインの形で含まれている。

放射性物質による水質汚染は、幾つかの理由から無機汚染の問題と取ることが出来る。放射性物質が生物に取り込まれる機構は、放射性分子の化学的性質によって決まり、牛乳や骨の中でカルシウムが  $^{90}\text{Sr}$  で置換された場合などがその例である。Sr の汚染は主に核爆発による大気汚染が原因となって起こるという事から、放射能汚染が大気汚染物質による水質汚染問題と重複している事がはっきりしている。放射性有機化合物が生態系で無機物に変換され得るという報告もあり、環境から放射性同位元素を除去する技術は、その分子の化学的性質によるものである。

水銀汚染は生物に対する水銀特有の毒性のため、また 4 大公害の一つである新潟水俣病の原因物質でもあるため、特に注目すべき汚染現象である。水銀塩や有機水銀化合物はその毒性により殺菌剤、殺虫剤などに長い間使用されてきた。有機水銀殺菌剤は塗装の仕上げに用いられ、パルプ工場において細菌の防止剤として用いられた。また、塩素-アルカリ工場でも、ナトリウム-水銀アマルガムを作るための電解工程で、電極として大量の水銀が使われていた。水道水質基準は 0.0005 mg/L であり、非汚染の自然環境中でも、河川 0.03~0.1  $\mu\text{g/L}$ 、大気 0.03  $\mu\text{g/m}^3$ 、海水 0.005~5  $\mu\text{g/L}$ 、土壌 100  $\mu\text{g/kg}$  を含有すると言われている。水銀中毒は、視野狭窄や運動障害、水銀振せい、言語障害などを引き起こす。水俣病でも知られているような濃縮現象が水銀の特徴であり、多くの水生微生物は高等生物と同様、低濃度の水銀に非常に敏感である。報告されている致死量はミジンコ 5  $\mu\text{g/L}$ 、鮭 20  $\mu\text{g/L}$  等であるが、水銀誘導体の種類や環境の違いによっても変化する事が分かっている。



### 1-3 水質中の無機物質分析

海水や河川水など、環境中の無機化合物の原子化・蒸気化等の定量分析法として、イオン電極法(ISE)、原子発光法、イオンクロマトグラフ(IC)、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)などが一般に利用されている。特に自然界に多く存在するナトリウムやカリウム等はICやISEを用いて定量分析し、その他の多くの金属はICP-AESを用いて定量分析が行われている。しかし、これらの分析装置は比較的広範囲の濃度分析に対応しており、検出感度も高い反面、非常に高価であり、定量分析を行う際には、酸の種類による影響や共存元素の分子イオンによる分光学的干渉と、アルカリ金属などイオン化エネルギーの小さい元素や共存元素の原子量効果による非分光学的干渉などによる化学干渉に注意を払わなければならないという短所を持つ。また、環境試料中の共存元素・共存化合物、ハロゲン化物による干渉は測定結果に重大な影響を与え、正確な定量分析結果が得られない。従って、これらの影響を除去するために溶媒抽出、固相抽出、カラム分離、共沈法、吸着法、マトリックスモディファイヤーの添加など、『煩雑な前処理』を必要としており、それらの前処理は、測定の複雑化やコンタミネーションの増加につながり、後者はpptレベルの極微量物質の分析において、大きな問題となっている。

コンタミネーションを無くすため、下記のように分析工程をより短縮し、簡便にする様々な工夫がなされている。

- 1) 上記ICP-AESのように分析装置を直接連結し、試料供給部分から測定まで外気に一切触れる事がないようにする技術
- 2) 試料調製等に超純水と呼ばれるコンタミネーションフリーの溶媒を使用する技術

これらの技術の一つに金属元素や化合物(分子蒸気)の特定波長吸収特性を利用して、それら測定物質を直接原子化・蒸気化する方法がある。

これまでの金属元素や分子蒸気を分離分析する試みには次のようなものがある。分子蒸気測定に早くから取り組み始めたTittarelli<sup>(1,3)</sup>らは、重水素ランプを光源とし、分光系にポリクロメーターを備えた黒鉛炉を、検出系に分解能の非常に高い電荷結合素子(CCD)を用いて、アルカリ金属やアルカリ土類金属の塩化物について、温度・吸収波長別にその蒸気化スペクトルを詳細に検討した。最も良い結果を示した波長は270 nm付近で、その時の蒸気化温度は約1000℃前後であり、これは通常の原子化と比べると低い値である。他にもKatsukov<sup>(2)</sup>らによる、塩化マグネシウムやアルカリ土類金属のフッ化物における蒸気化スペクトルの研究がある。この研究では、ヘリウムやアルゴン等のキャリアガスの違いにより、化合物の蒸気化挙動に違いが見られるという報告があり、特に興味深いものである。

また Mofolo<sup>(4)</sup>らは、ガリウム、インジウム、タリウムなど 13 属の金属の硝酸塩と塩化物について、通常のパイロコーティングされた黒鉛炉と通常の濃く遠路にタンタルをスパッタリングした黒鉛炉の比較や、マトリックスモディファイヤーを加えたときの蒸気化スペクトル変化を観測した。しかし、分子蒸気の分離分析においては、試料中に様々な形態の化合物が存在し、それらの化合物が蒸気化時に密接に関わってくるので、スペシエーションとしての研究はもちろん、分離分析技術としても未だ未解明の部分が多いのが実状である。

また、これまでに報告されている金属元素を分離する試みには次のようなものがある。Robinson<sup>(5)</sup>らは炭素粒に大気粉塵を吸着させ、これを高周波誘導で過熱し、試料を原子化させる原子吸光 T 型炉を作製した。この炉を用いることにより炭素の還元作用で原子化が促進され、形態の違う分子状鉛の全定量を迅速に行うことができた。West<sup>(6)</sup>はフィラメントアトマイザーと非分散原子発光法とを組み合わせることによってカドミウムとテルルの原子発光ピークが分離することを示した。他にも花村<sup>(7)</sup>、Sedykh<sup>(8)</sup>、柳沢ら<sup>(9-13)</sup>の報告がある。これらの現象は主としてアトマイザーの温度が上昇する過渡的段階に起こる分留や、反応による原子や分子の分離によるものと思われる。そして拡散などの他の現象を含め、より積極的に金属元素の分離を行うことを目的としたガスクロマトグラフィーの試みには以下のようなものがある。

DeBoer<sup>(14)</sup>は海の砂に塩化リチウムをコート(20%)したものを直径 13 mm、長さ 50 mm のパイコール管に詰めてカラムとし、それを 620℃に加熱して Zn(8.4%)—Cd 合金の精製を行った。溶出した蒸気を析出させて発光分光写真法で分析したところ、亜鉛は検出されなかった。Sokolov<sup>(15,16)</sup>らは一連の研究で超高温ガスクロマトグラフィーと称して種々の合金中の成分を分離分析した。カラムには黒鉛粒やシリカゲルなどの吸着剤を詰めた、長さ 10 cm のステンレススチール管を用いている。カラム温度 700～1350℃で Hg—Cd—Zn、Cd—Bi、Bi—Pd—Sn—Cd などの合金を分析した。しかし Sokolov<sup>(15,16)</sup>らの超高温ガスクロマトグラフィーは検出器を用いたので感度が悪く、微量分析には使用できなかった。北川、柳沢ら<sup>(10-13)</sup>は感度向上のために、原子吸光分光法に使えるような好感度の超高温ガスクロマトグラムのアトマイザーの作成を試みた。特に生体試料などを直接原子化する際に生ずるバックグラウンド成分の除去、分離を目的とした。内径 5 mm、長さ 42 mm のアルミナ管に 30～60 mesh の活性炭を数センチ詰めたカラムを 1250℃に加熱している。黒鉛またはモリブデンカップに試料を取り、乾燥後カラム上部に落として直接原子化する。中空陰極ランプからの光は、カラムに T 字状に連結した吸光管を通っていて、キャリアガスに乗って溶出した蒸気により吸収される。毛髪、木の葉などの生体試料中の水銀、カドミウムについて検討した結果、煙などのバックグラウンド吸収は除去されることが分かった。試料中の残留水分はカラムを透過中に水生ガスに変わり分離されることが分かった。試料中の残留水分はカラムを透過中に水生ガスに変わり分離されることも分かった。事実、水銀の吸収ピークが現れた後、吸光管において間欠的な燃焼が見られ、一部窒素化合物によるとされる分子吸収が見られたが、水銀の吸収ピークと分離した結果を得ている。しかしな

がら北川、柳沢らの研究をはじめ、上に述べたガスクロマト的分離システムでは、対象となる金属元素は一部の揮発性の高いものに限られている。それは分離部にあたるカラム温度が北川、柳沢らのものでは 800～1400℃にとどまり、他の報告においてはそれ以下の温度である事が理由である。

#### 1-4 スラリーサンプリングへの応用

一般的に固体試料を電熱原子化原子吸光法で分析する場合、酸分解法や融解法による方法がとられている。酸分解法は  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  などを単独に、あるいは組み合わせて使用し、試料を分解する方法である。酸分解法で分解できる試料としては、金属、鉱物、鉄鋼、フライアッシュ、大気粉塵、岩石、土壌、石炭、セメント、セラミックスなどがある。酸濃度や塩濃度が高くなると、試料の噴霧過程において物理干渉が起こるので、出来るだけ酸濃度の低い最終溶液を調製するように注意する。その意味では  $\text{H}_2\text{SO}_4$  や  $\text{H}_3\text{PO}_4$  の使用は止むを得ない場合以外は避けたほうがいい。これらの酸は粘度が高いために測定における感度が減少し、蒸発乾固して揮散させることも困難なためである。また、酸分解の操作中に試料中の成分が揮散損失しないように注意を要する。水銀、ヒ素、セレン、ゲルマニウム、硫黄などは揮散しやすい成分であり、そのほか多くの金属元素がハロゲン化物として揮散損失することも十分に注意する必要がある。酸分解を迅速で、操作時の汚染を起こさないように行う方法として最近ではテフロン製分解容器がよく用いられる。

融解法は融剤を用いて試料を溶液化するものである。融解法で分解できる試料としては、鉱物、石炭、ガラス、鉱石、岩石、土壌、底質などがある。融解法の欠点は、最終溶液中の塩濃度が高くなるため、ネブライザーの目詰まりやマトリックスによる干渉を生じやすいことである。その点では融解法のうち  $\text{LiBO}_2$  によるものが最も良い。しかし、融解法は酸分解法のようにテフロン製分解容器を用いるなどの閉鎖系での操作が困難なため、雰囲気からの汚染を起こしやすい。したがって、未知の無機物の分解を行うためには、まず酸分解法を試み、それが適用できないと判別されたときに初めて、融解法を清浄な雰囲気中で行うようにする。

有機物の分解法は乾式法と湿式法に分類される。乾式法では試料を電気炉などで灰化した後、酸分解、融解などの方法によって溶解して試料とする。乾式法は多数の試料を取り扱える利点はあるが、成分の揮発損失の危険が大きいため、その利用はかなり限定される。特に水銀、セレン、ヒ素、カドミウム、鉛、亜鉛などは揮散しやすい。

湿式分解では試料に強酸、必要があれば酸化剤を添加し、強熱して有機物を酸化分解する。

乾式灰化法においては、温度が高すぎると、りん酸成分の非常に少ない試料では、鉛、亜鉛、カドミウムなどの元素は揮散する。このため  $450^\circ\text{C}$  程度で行うことも提案されている。容器としてはピアレックスガラスも用いられるが、汚染を避けるためには石英ガラスがよい。白金皿が用いられる場合もある。

湿式灰化法では、用いる酸および酸化剤は、試料量の数倍～数十倍になるので、これらの中の元素の混入が大きな問題となる。市販の酸としては、有害金属分析用あるいは半導体工業用がある。

しかしながら以上のような分解処理操作には、目的元素の揮散やコンタミネーションの可能性があり、分析値を得るまでにかなりの時間を要すなど煩雑である。そこで、スラリーサンプリング法を用いた電熱原子化原子吸光分析法を組み合わせ、酸分解などの前処理を施すことなく、迅速かつ簡便に微量金属元素を高感度に分析する手法を開発した。スラリーサンプリング法を組み合わせた研究は非常に少なく、今後様々な試料における各種元素の分析例の報告が期待されている。

### 1-5 本システム：金属蒸気分離分析法 (Sequential Metal Vapor Elution Analysis : SMVEA)

本研究ではカラムとして超高温に耐える金属管を用いた方法の開発を行い、融点、沸点が高温である(融点：2620℃、沸点：4620℃)金属モリブデンのチューブを用いた超高温で測定可能な分離システムの開発を試みた。このモリブデンチューブカラムの特徴として以下の事柄が挙げられる。

- 1) 他の金属または金属酸化化合物のカラムと比較して、電気容量が少なくてすむ
- 2) 耐熱性炭化物が生成しない
- 3) カラムの昇温速度が速い(熱伝導率：138 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)
- 4) 長寿命である
- 5) 瞬時に均一加熱が可能
- 6) バックグラウンド発光及び吸光が少ない
- 7) 再現性がよい
- 8) 高感度である

これらの特徴から、超高温条件で用いることが可能なカラムとして、モリブデンチューブ(内径 1.22 mm、外径 2.06 mm)を選択し、ガラスチャンバーの大きさに合わせて長さを 250 mm とした。

検出法には原子吸光分光法を用いている。原子吸光法を先のカラムと組み合わせることによって、試料の前処理の必要性を無くし、コンタミネーション無しで測定が可能なシステムの開発を試みると同時に、システムの評価を試みた。

さらに本研究では、カラムの加熱法に高周波誘導過熱法を導入した。高周波誘導加熱法の特徴として以下のことが挙げられる。

- 1) 被加熱体が自ら発熱を起こす
- 2) 瞬間、局部、均一加熱が可能
- 3) 炎が出ず、周囲が高温にならない
- 4) 装置をコンパクトにできる
- 5) エネルギー密度を高くでき、加熱精度を上げられる
- 6) 操作性がよく、自動化が容易である
- 7) 化学反応を起こさない

従来の電気加熱的な加熱方法では、250 mm というカラムの長さにより、電極付近とカラム分離部中央との間に大きな温度差が生じ、カラムの均一加熱を妨げ、さらにカラムの

変形の原因となっていた。先に示した特徴を持つ高周波誘導加熱法を用いたことにより、カラムの均一加熱を実現するとともに、カラムの変形を防ぐことが可能になり、カラムの長寿命化にもつながった。

## 2章 原理

### 2-1 原理

金属蒸気分離分析法は従来のガスクロマトグラフ的原理と金属ガスの蒸気圧、及び拡散係数の差を利用するものである。その原理は分子や原子が蒸気化された後、キャリアガスに乗りカラム中を移動する際に起こる吸着や拡散の差を利用して分離を行うことができるというものである。Fig. 2-1.にその模式的な図を示した。

本研究の分離システムであるガスクロマトグラフィーは、微量な試料を簡便に分析する事が可能であり、他成分系混合試料・微量含有成分の定量分析に適しており、大別して吸着クロマトグラフィーと分配クロマトグラフィーに分けられる。前者は固定相に吸着剤を用い、無機ガスや低沸点の炭化水素ガス等の分析に適し、後者は固定相に液体を用い、有機化合物一般の分析に適している。したがって、後者の方がはるかに応用範囲が広く、研究室・企業・工場等、様々な場所で利用されている。

本研究の分離システムのうち、ガスクロマトグラフ的な分離要素に関する式を  $G(t,T)$  とする。

ここで、ガスクロマトグラフィーの分離システムについて考察してみる。上記で述べたようにガスクロマトグラフィーは吸着クロマトグラフィーと分配クロマトグラフィーに分けられるが前者の両相関に於ける濃度の関係を示す曲線は分配等曲線と呼ばれ、エリューションガスクロマトグラフィーを理解する上で最も重要である。吸着クロマトグラフィーにおいては吸着等曲線がこれにあたる。これらは下記のように3つに分けられ、それぞれを Fig. 2-2 に示した。

- (a) 固定相中の濃度と気相中の濃度とが常に比例しているもの。
  - (b) 気相中の濃度が高くなるほどには固定相中の濃度が高くなるもの。
  - (c) 気相中の濃度が高くなる以上に固定相中の濃度が高くなるもの。
- (a) の直線型等温線に対し、(b), (c) は非直線型等温線という。

また、分析物の蒸気圧、解離エネルギー、キャリアガスとの反応等の要素に関する式を  $H(t,T)$  とし、これより本システムの保持時間に関する分離因子式  $F(t,T)$  を導入すると、

$$F(t,T) = G(t,T) + H(t,T)$$

で示される。 $H(t,T)$  の影響因子として原子化温度、拡散係数の違い等が関係していると考えられるが、現在のところ、あまりよく解明されていない。そこで、ここではガスクロマトグラフ的な分離要素に関する式  $G(t,T)$  について考察する。

前述のように、ガスクロマトグラフィーは吸着ガスクロマトグラフィーと分配ガスクロマトグラフィーに分けられる。分配ガスクロマトグラフィーの場合は、



$$K = \frac{\text{(固定相の単位体積中にある試料成分の量)}}{\text{(移動相の単位体積中にある試料成分の量)}}$$

という分配係数  $K$  で簡単に表すことができる。

吸着クロマトグラフィーの場合は、ほぼ(b)に近い非直線型をなすが、試料濃度の低い部分では直線型とみなしうる。分配クロマトグラフィーにおいては、等温線が(c)のように曲がっている濃度範囲を用いることがある。試料濃度が高い場合やカラム温度が低すぎる場合がそれにあたる。直線型等温線を持っている分配クロマトグラフィーについて分配係数が  $K$  であるような成分は、平衡状態では固定相中に気相中濃度の  $K$  倍の濃度で存在していることになる。移動相の断面積を  $F_g$ 、固定相の断面積を  $F_s$  とし、移動相中に 1 なる成分が含まれているとすると、固定相中には  $K * F_s / F_g$  だけあることになり、全体では  $(1 + K * F_s / F_g)$  の量の成分が含まれていることになる。そのうちの 1 なる成分のみがキャリアガスとともに進む。 $K * F_s / F_g$  は固定相にあって停止している。

一団となってその試料が移動する速度はキャリアガス流量の  $1 / (1 + K * F_s / F_g)$  倍であることがわかる。キャリアガスの移動速度に対して分析元素の蒸気の移動速度は何倍であるかを示すために、移動率または移動速度なるものを用い、一般的に  $R_f$  で表す。すなわち、

$$R_f = \frac{\text{(金属蒸気の移動速度)}}{\text{(移動相の移動速度)}}$$

である。従って、

$$R_f = \frac{1}{1 + K * F_s / F_g}$$

となる。ここでカラムの固定相全容量を  $V_s$ 、ガスホールドアップを  $V_g$  とすると、 $F_s / F_g$  は  $V_s / V_g$  に等しい。カラムが定まれば  $V_s / V_g$  は定まるが、試料によって  $K$  は変わる。 $K$  が零であるもの、すなわち全く溶解しないものは  $R_f = 1$  となってキャリアガスと同じ速度でカラムを通り、 $K$  がだんだん大きくなるにつれて  $R_f$  は小さくなり零に近づく。一般に  $0 < R_f < 1$  である。移動相対固定相の断面積比  $F_s / F_g$ 、またはガスホールドアップ対固定相全容積比  $V_s / V_g$  を  $\beta$  とすると、

$$Rf = \frac{1}{1+K/\beta}$$

とも書ける。

$K/\beta$ は実際の移動相、固定相間の分配比を示す数値であり、分配係数は同じでもカラムによってその値は異なるので、 $Rf$  もカラムによって異なってくることがわかる。そして試料がある長さのカラムを通り抜けるのに必要な時間、すなわち保持時間はカラム中の進行速度に反比例するので、クロマトグラフにおいて  $K=0$  となる。測定開始直後の保持時間を 1 とすると、この試料の保持時間は  $1/Rf$ 、すなわち  $(1+K * F_s/F_g)$  となる。

つまり測定開始から試料のピークが出るまでの時間(補正保持時間)が  $K * F_s/F_g$ 、または  $K * V_s/V_g$  になる。このことから、カラムを一定にすれば保持時間  $t_r$  は分配係数  $K$  に依存する。

次に非直線型等温線を示すようなピークの形状を考えるが、この場合には分配係数  $K$  は常に一定というわけではないのでピーク幅は広がってしまう。これは同一成分のピーク中に進行速度の差のある部分が共存しているので、カラムを通過する際にピークの幅が広がってしまうことになる。例えば、先の図(c)での温度の低い部分では固定相中の強度も低いので分配速度は小さく、前述の分配係数の定義よりカラム中の進行速度は温度の低い部分が大きくなり、最も温度の高い部分が最小となる。すなわち、クロマトグラフ上ではゆるい立ち上がりで戻りの速いピークができる。(b)の場合には、逆に立ち上がりの速い、戻りの遅いピークができる。よって本システムにおいては、乾燥、灰化、蒸気化の過程が分配係数  $K$  に大きな影響を与えと考えられる。他に分配係数  $K$  に影響を与えるパラメーターとしては、カラム温度、キャリアガスの速度など数種類が挙げられる。

ここまでは、分離因子式  $F(t,T)$  における  $g(t,T)$  の項についてである。先に記したように、 $H(t,T)$  については蒸気化温度、拡散係数の違いを挙げたが、蒸気化温度についてはあまりよくわかっていない。拡散係数の違いについては、太田<sup>(17-19)</sup>らによる考察がある。

以上の様々な要素によって、超高温状態のカラム中の金属蒸気は分離される。そして、分離メカニズムの総合的な評価は今後の課題である。

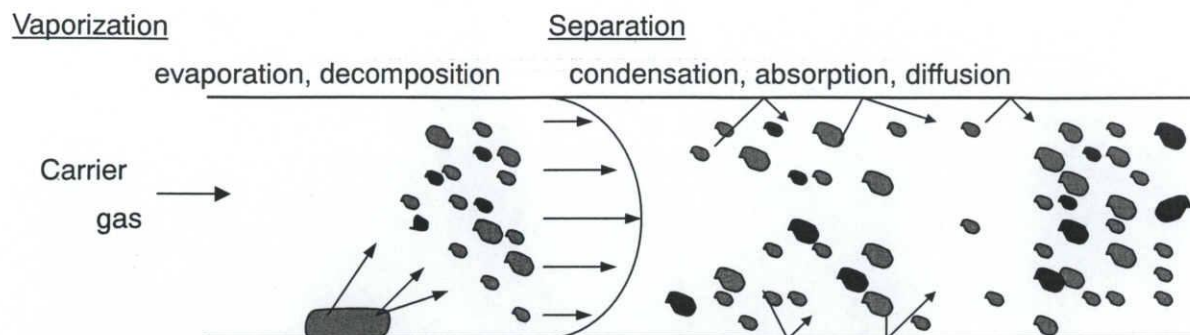


Fig.2-1. Principle of sequential molecular vapor elution analysis.

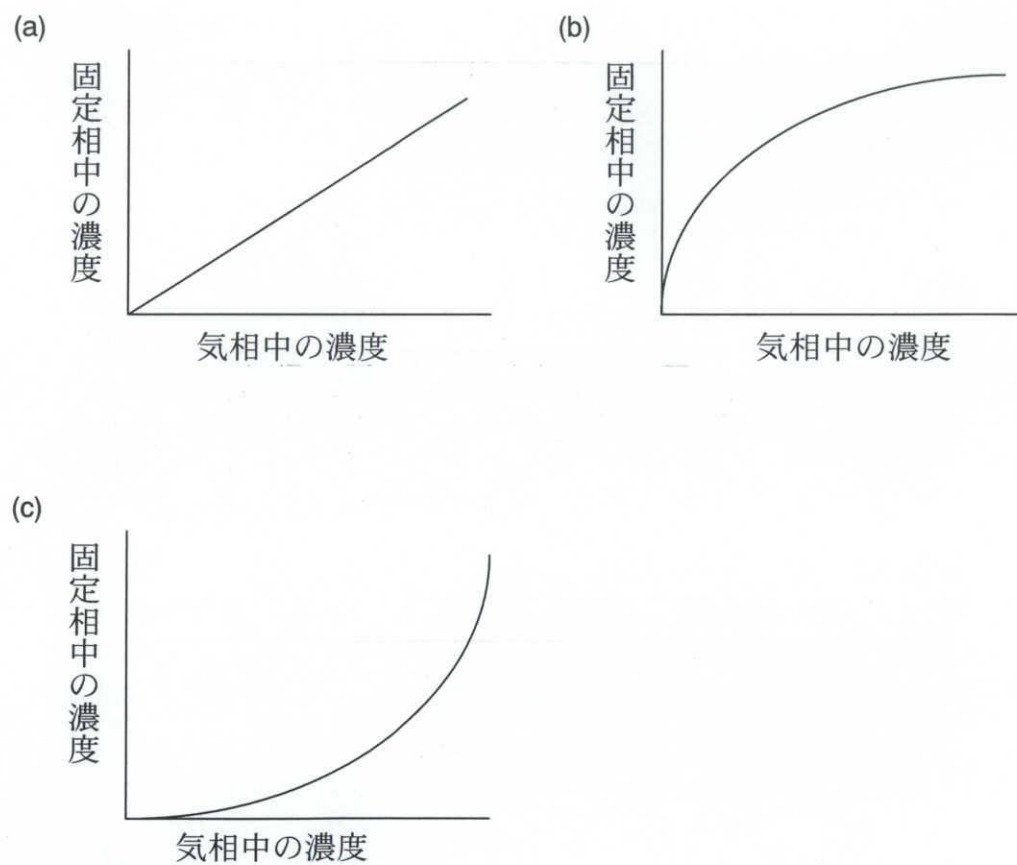


Fig.2-2. Partition isotherm.

## 2-2 原子吸光分析

検出法に用いた原子吸光分析は、フレイム中や電熱加熱炉中などで生成した基底状態の原子蒸気層に光を当て、その吸収の度合いを測定して濃度を求める方法であり、多くの元素に適用できる高感度分析である。最も広く用いられている分野は、医療診断における体液及び生体試料中のカリウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウムの定量であり、簡単なフィルター分光器で十分な性能が発揮されている。さらに、ホウ素、鉄、銅、マンガン、は土壌と肥料において重要な成分であり、植物・農業試料の分析にも有効な方法であると言われている。

原子吸光分析では、呈色溶液による光吸収を利用したランベルト・ベールの法則と類似した関係が成り立つ。今  $I_0$  を波長  $\lambda_0$  (吸光線の中心での振動数  $\nu_0$ ) における光源の強さ、 $I$  を原子蒸気層を通過した後の光の強さ、 $k_0$  を  $\nu_0$  における吸光係数、 $L$  を原子蒸気層 (光路) の長さ (≡フレイムの有効幅)、 $C$  を原子蒸気の濃度とすれば、

$$I = I_0 \times e^{-k_0 LC}$$

$$-\log \frac{I}{I_0} = k_0 LC$$

となる。また吸光度の測定には、吸収スペクトル線の形状に関する知識を必要としており、2000~3000 K では、全体の線幅は約  $10^{-2}$  nm であり、溶液試料で観測される吸収バンドに比べてきわめて狭い。このことは、分子中の電子エネルギーが分子の回転や振動によって変化したり、溶液中では溶媒分子との衝突によって、個々のバンドが合体して 1 つの吸収バンドになることから予想される。原子吸収全体の線幅は以下の要因によって決められる。

- 1) 自然幅 (約  $10^{-5}$  nm)
- 2) 原子の分光器に対する相対的な熱運動によるドップラー広がり
- 3) 試料蒸気中での異なる原子間あるいは同じ原子間で起こる衝突、  
または圧力広がりとか共鳴広がり
- 4) 試料蒸気に印加された電場及び磁場が原子のエネルギーレベルに摂動を  
与えることにより生じるシュタルク及びゼーマン広がり

$10^{-2}$  nm という細い原子線の吸収を正確に測定するためには、光源の線幅は吸収線に比べて相当狭くなければならない。このため、高分解能を有する装置を使用する場合には、連続光源が用いられる。また、通常の光電子増倍管を使用する場合には、対象となる元素に

固有の鋭く細い線源光を用いて、最大値が求められるように吸収線の中心波数位置で吸光係数 ( $k_0$ ) を求めればよい。原子吸光分析における吸収スペクトルは、前述のようにわずかな広がりを持ち、そのプロファイル（線光源からの発光線及び吸収線）は、Fig. 2-3. に示すようになるが、吸収の測定は吸光線の中心（最大吸収の波長）と同波長で、その半値幅（吸光度が最大吸収の半分の位置におけるピーク幅）がこれより狭い発光線を持つ光源を用いて行う。

一方、吸光線の幅がドップラー広がり ( $\Delta\nu$ ) だけであるとすれば、 $\nu_0$  における吸光係数  $k_0$  は次の式で表せる。

$$k_0 = \frac{2}{\Delta\nu} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\pi e^2}{mc^2} \cdot N f_a = K N f_a$$

ここで、 $e$  は電子の電荷、 $m$  は電子の質量、 $c$  は光の速度、 $N$  は単位体積中の光吸収に関与する原子数（ $\equiv$  全原子濃度）、 $f_a$  は振動子強度であり、光によって励起され得る 1 原子あたりの平均電子数で、スペクトル線の強さ（ $\equiv$  光励起の起こりやすさ）を表すのに用いられる量である。また、 $K$  は  $N$ 、 $f_a$  以外の項で、全て定数である。この式より、 $k_0$  は試料の濃度である  $N$  と比例関係にあることがわかる。Fig. 2-3. に示すように、光源からの鋭い発光線は、吸収線の中心波数位置で吸収され、吸収量は全発光強度の実質的な大きさを表すことがわかる。逆に分光器（バンド幅 1~20 nm）によって絞られた光は、全吸収線幅を超える範囲、すなわち上記の式が無効になる範囲までであり、光全体のうちで吸収される割合は極めて少ないことになる。

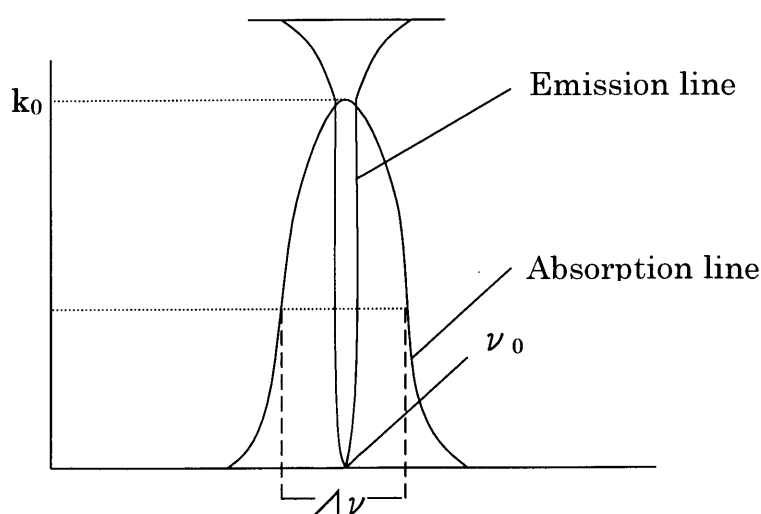


Fig. 2-3. Profile of absorption line and emission line.

また、これまでの式より

$$-\log \frac{I}{I_0} = \frac{1}{2.3} KNf_a L$$

となる。また、測定するスペクトル線が決まれば  $f_a$  は一定となる。あらかじめ、標準溶液により濃度と吸光度の検量線を作れば、定量が出来る。

## 2-3 理論

金属蒸気分離分析法 (Sequential Metal Vapor Elution Analysis : SMVEA) の分離メカニズムは分配ガスクロマトグラフィー、吸着クロマトグラフィーと各金属蒸気の異なる蒸気圧による熱分離分析の原理によるものである。

### 2-3-1 分離因子式と保持容量

SMVEA の分離因子式  $V(t,T)$  は次のように定義される。

$$V(t,T) = V_g(t,T) + V_h(t,T)$$

(V : 保持容量、 t : 時間、 T : 温度)

ここで  $V_g(t,T)$  はガスクロマトグラフィー分離に関する因子式であり、 $V_h(t,T)$  は熱分解因子式と熱力学的因子を表す。

この場合の時間  $t$  は試料を蒸気化してから分析物のピークが原子吸光検出器に到達するまでの時間のことであり、保持時間と呼ぶ。本研究では  $t_r$  で与える。保持されない種の時間は **dead time** と呼び、カラムの中空体積は 0.175 mL であるから、**dead time** は 1.5 秒であった。

一般的に比較的低い融点( $T_b$ )と高い蒸気圧( $T$ )を持つ元素や化合物はもっと速く溶出する傾向があると仮定される。それ故、

$$V_h(t,T) = F(t,T_b) + F(t,T)$$

と書くこともできる。よく知られているように、分配ガスクロマトグラフィーと吸着ガスクロマトグラフィーの原理は以下のようなものである。

$$V_g(t,T) = jtF = (KV_s/W) \times (273/T)$$

ここで  $T$  はカラム温度(一定)、 $F$  はキャリアガス流量である。量  $j$  はカラムの初めと終わりのキャリアガス圧に関係する因子式である。 $K$  は分配係数、 $W$  は移動相の質量、 $V_s$  はカラム中のコイル(固定相)の全体積である。

## 2-3-2 保持容量と理論段数

次にカラムと保持容量の関係について考える。本法に用いたカラムにおいて、ピークの極大が溶出（移動）するまでに流出した移動層の保持容量  $V_R$  は、実効容量  $V$  を用いて次式のように表される。

$$V_R = N \times V$$

ここで  $N$  は理論段数と呼ばれ、カラム効率を示す尺度の一つで、カラムに含まれる理論段高さの数のことである。また、保持容量  $V_R$  は、カラム、操作条件が一定ならば溶質に固有の数値で、それ故、定性分析の足がかりとなる。また、保持容量  $V_R$  と溶離バンドの幅とから  $N$  を計算することが出来る。Fig. 2-4. にガウス型の溶離バンドと、 $N$  を計算するのに必要なパラメーターを示す。

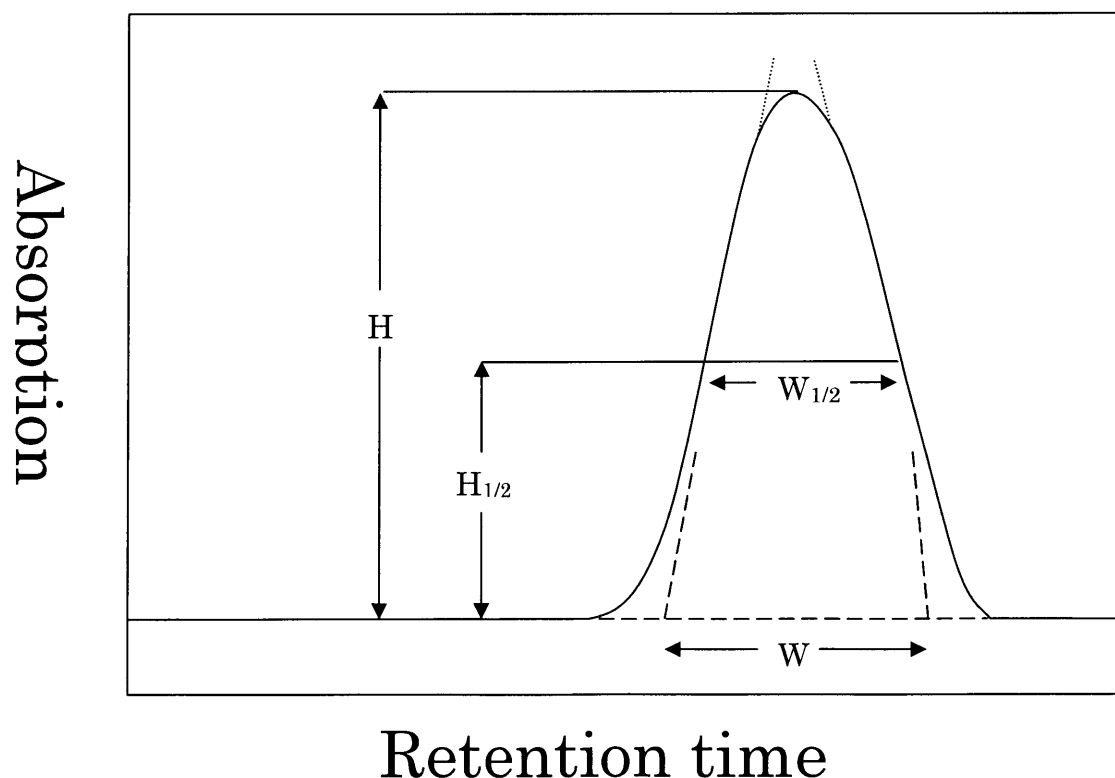


Fig. 2-4. Profile of gaschromatogram.

$W$  = band width

$W_{1/2}$  = half band width

$H$  = peak height

$H_{1/2}$  = half peak height



ガスクロマトグラフィーにおけるピークの形はガウス分布曲線で近似できる。このとき段理論より理論係数は

$$N = \left( \frac{V_R}{\sigma} \right)^2$$

で定義される。ここで $\sigma$ はピークの標準偏差である。さらに、ガウス分布曲線のベースライン幅を $W$ とすれば

$$W = 4\sigma$$

が、また、ピーク高さの $1/2$ におけるピーク幅（半値幅）を $W_{1/2}$ とすると、

$$W_{1/2} = \sqrt{8\ln 2} \cdot \sigma$$

という関係が成り立つことが一般に知られており、実際にはクロマトグラムから次式により計算される。

$$N = 16 \left( \frac{V_R}{W} \right)^2 = 5.545 \left( \frac{V_R}{W_{1/2}} \right)^2 \quad \cdots A$$

この式 A において、 $N$  が大きいということはカラム効率が高いことを意味するが、高い分離度を与えるとは限らない。この理由は  $N$  の計算に、試料に無関係な死容積（分離カラム内の隙間容積とカラム外容積との）が含まれているからである。

またピークの高さは、溶質濃度に比例するので、あらかじめ検量線をさくせいしておけば、定量的な取り扱いが可能である。さらに、バンド面積は溶質濃度そのものであるので、これを利用して定量分析が出来る。

### 2-3-3 分離度と分離を決定する因子

一般にクロマトグラムの横軸上での溶離バンドの位置とその幅によって、出発混合物の分離がどの程度完全に行われたのかを決めることが出来る。ここでは混合物を 2 成分系に分離する場合について述べる。

2 成分の分離度  $R$  は下記の Fig. 2-5. で示した用語を用いて次のように定義される。

$$R = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_{b1} + W_{b2}}$$

もし 2 つのバンドが近接しており、幅がほとんど同じである場合には分子の 2 と、分母の  $W$  項のうちの 1 つが除かれることになる。

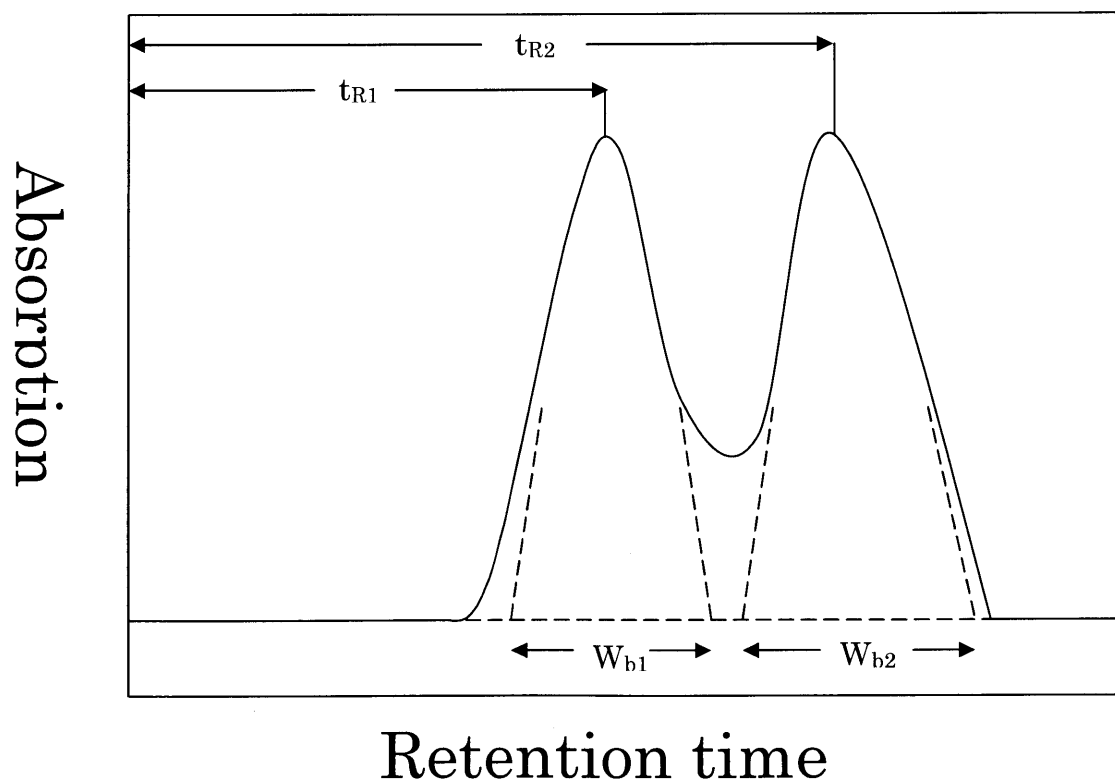


Fig. 2-5. Two profiles of gaschromatogram

$W_b$  = band width

$t_R$  = retention time

もし  $R = 1.5$  であれば、2つの溶離バンドの重なりは0.3%にすぎず、2つの溶質は事実上完全に分離されている。もし  $R = 1$  であれば、たいていの分析の目的には適当な分離であり、重なりは0.2%である。 $R$  が1以下に減少すると重なりは徐々に大きくなり、 $R = 0.75$  (50%重なり) では、たいていの目的に対して不適当な分離となる。定量分析を行う場合には、溶質ピークの下の面積が試料中の溶質量の尺度として最も適当である。この場合、混合物の完全分離は必ずしも必要ではなく、重なりがそれほど小さくなく、そのうえそれぞれのピークが左右対称であれば、面積はかなり正確に求めることが出来る。この方法をコンピューターの使用と結びつけて拡張することによって、複雑な形状のバンドを一群の不連続なピークに分解することが出来る。しかし、どのような技術を用いたとしても、解析そのものには限界があるので、それを越えて良い結果を得ることは出来ない。そこでさらに事態を改善するためには、下記のような分離度を支配している諸因子を検討することが必要になる。

- 1) カラムの長さ
- 2) 分離係数
- 3) 温度

カラムの理論段数  $N$  は、他の全ての条件が同じであればカラムの長さに比例する。したがって分離度を上げるための明白な方法は、長いカラムを用いることにある。2つのピークの分離幅  $t_{R2} - t_{R1}$  は2つの溶質が移動する距離に直接比例するのに対し、溶離バンドの幅はその平方根に比例して増大する。したがってカラムを長くしていくと、2つのバンドはそれぞれの幅が広がっていく速さよりも大きい速さで分離していく。すなわち分離度は良くなっていく。しかし、カラムを長くしすぎると、キャリアガスを合理的な速さで流すために極端に大きな圧力が必要になるという欠点を持つ。

保持時間の比  $t_{R2}/t_{R1}$  は分離係数 ( $S$ ) と呼ばれている。通常、保持時間の比は2つの溶質に対する分離係数 ( $K$ ) の比にほぼ等しく、

$$S = \frac{t_{R2}}{t_{R1}} = \frac{K_2}{K_1}$$

と表すことが出来る。ここで分配係数  $S$  は分離度  $R$  とは違うものであることに注意しなければならない。溶離バンドのピークで測った保持時間の比は、保持時間はバンド幅には関係がないため、それ自体では分離の有効性は表してはいない。しかし、カラムの理論段数を考慮すると、 $S$  と  $R$  には次のような関係が成り立つ。

$$R = \frac{n^{1/2}(S-1)}{4S}$$

$R = 1$  とすれば、これは 2 つの溶質がかなり良く分離することを表している。

ガスクロマトグラフィーはほとんど全ての面で、ある程度まで温度に敏感である。カラム中の気体空間、キャリアガスの密度と、それにともなって一定の流速を与えるために必要となる入り口での圧力、溶質の拡散係数等、これらはカラム温度に影響を受ける因子である。温度上昇による通常の効果は、分配係数の減少という形で表れる。これは、温度上昇が液体に対する気体の溶解度を低下させるという一般法則に一致しており、分配係数が減少すると、それにともなって保持時間と保持容量が減少する。この効果の程度は溶質の性質や実験温度の範囲に左右されるが、保持容量の変化は数%である。したがって実際には、目標とする分離の程度と使用の熱安定性とが両立するような最適カラム温度を選んで、可能な限り迅速な分析を行う。

## 3章 実験

## 3-1 装置

## 3-1-1 装置一覧

・ 中空陰極ランプ	L233TYPE	浜松ホトニクス K.K.
・ モノクロメーター	Ebert Type 50cm 回折格子分光器 NIPPON Jarrell-Ash	
・ 光電子増倍管	R166 サイドイオン型光電子増倍管 浜松ホトニクス K.K.	
・ オシロスコープ	MODEL 5516ST	菊水電子工業化学 K.K.
・ 高周波誘導加熱装置	MU-1700B	セキスイ電子 K.K.
・ パワーコントロールボックス	MU-1700	セキスイメディカル電子 K.K.
・ 電源	PAD 35-60L 型	菊水電子工業化学 K.K.
・ チョッパー	MODELCH-353	NFCIRCUIT DESIGN BLOCK CO.,LTD.
・ 微量流量コントロールバルブ	TYPE32	上島製作所 K.K.
・ 流量計	R2-15-AAA 058-1057 AccuRATE1000	上島製作所 K.K. 日立製作所 K.K. J&W Scientific
・ ロックインアンプ	MODEL LI-575	NF CIRCUIT DESIGN BLOCK CO.,LTD.
・ アナログデジタルコンバータ	AD12-8T	CONTEC

・ PRE アンプ	MODELLI-75A	NF CIRCUIT DESIGN BLOCK CO.,LTD
・ ターミナル	ATP-8H	CONTEC
・ 輝度温度計	FTC2	JAPAN SENSOR CO.
・ 光高温温度計	AB3XA020	千野製作所 K.K.
・ マイクロコンピュータ	PC-9801RX2	NEC K.K.

### 3-1-2 カラムの製作

本研究で用いたカラムを Fig. 3-1 に示す。カラムには、長さ 250 mm、内径 1.22 mm、外径 2.06 mm のモリブデンキャピラリーチューブを用いて、試料注入口と原子吸光測定による検出口用の穴を開けた。それぞれの穴の大きさは、試料注入口が 0.5 mm、検出口が 0.8 mm であり、互いに直角になるように開けた。

今回モリブデンをカラムとして用いたのは、融点が 2610℃と高く、耐酸性の強い金属であるからである。また、検出器に原子吸光法を用いており、グラファイトアトマイザーよりも金属チューブアトマイザーの方が高感度なことが当研究室で実証されているため、カラムに金属チューブを用いた。

### 3-1-3 装置の配置

本研究で用いた装置図の概要を Fig. 3-2 に示す。装置は主にカラムを構成している分離部、原子吸光分光測定のための検出部、キャリアガスとパージガスを供給するためのガス供給部の 3 つに大別される。

分離部を Fig. 3-3 に示す。モリブデンカラムは、原子吸光測定用石英ガラスが適切な位置に取り付けてあるガラスチャンバーに覆われている。カラムは従来の電氣的加熱に比べ、より均一な加熱が可能であり、カラムの変形を防ぐために高周波誘導加熱法を用いている。高周波誘導加熱用のコイルは、ガラスチャンバーの外側に取り付けられている。また、分離部とは別に、蒸気化部を電氣的に加熱するため、モリブデンのサポーターを取り付けてある。

### 3-1-4 操作

測定の基本操作としては、キャリアガスを止めた後、測定試料1  $\mu\text{L}$  をマイクロピペットで分取し、蒸気化部にある試料注入口に注入する。そしてタンタル栓で注入口に密栓し、試料中の溶媒を蒸発させるために乾燥、塩の分解や有機物の除去のために灰化を行う。その後、カラムを目的温度まで加熱し、安定した後にキャリアガスを流し蒸気化部を加熱した。測定は 60 秒間で行った。

## 3・2 試薬

## 3・2・1 試薬一覧

・ 塩化アルミニウム $\text{AlCl}_3$	M.W. = 133.94 Assay:98.0%	和光純薬 K.K.
・ 塩化カドミウム $\text{CdCl}_2$	M.W. = 228.35 Assay:98.0%	和光純薬 K.K.
・ 塩化銅(Ⅱ)・二水和物 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	M.W. = 170.48 Assay : 99.0 %	ナカライテスク K.K.
・ 塩化鉄(Ⅲ) $\text{FeCl}_3$	M.W. = 126.64 Assay:99.0%	和光純薬 K.K.
・ 塩化マグネシウム $\text{MgCl}_2$	M.W. = 95.21 Assay:99.5%	半井化学薬品 K.K.
・ 塩化ナトリウム $\text{NaCl}$	M.W. = 58.44 Assay:99.0%	ナカライテスク K.K.
・ 塩化ケイ素 $\text{SiCl}_4$	M.W. = 98.09 Assay:99.0%	ナカライテスク K.K.
・ 塩化チタン $\text{TiCl}_4$	M.W. = 275.38 Assay:98.0%	和光純薬 K.K.
・ 塩化亜鉛 $\text{ZnCl}_2$	M.W. = 136.30 Assay:98.0%	ナカライテスク K.K.
・ 塩酸 $\text{HCl}$	M.W. = 36.46 Assay:37.0%	ナカライテスク K.K.



### 3-2-2 実試料の調製

Oyster tissue SRM 1567a と Industrial sludge SRM 2782 を純粋に懸濁させてスラリー試料とした。以下にそれぞれの元素含有量を示す。

Table 3-1. Impurities in aluminum metal.

Rank of content	Oyster tissue SRM 1566b(mg/kg)		Industrial sludge SRM 2782(mg/kg)	
1	Zn	1424	Cu	2594
2	Fe	206	Zn	1254
3	Al	197	Se	1240
4	Cu	72	Ti	880
5	Mn	19	Pb	574
6	As	7.7	Mn	300
7	Ru	3.2	Ba	254
8	Cd	2.5	In	238
9	Se	2.1	As	166
10	Ni	1.0	Ni	154

NIST SRM 87a Silicon-Aluminum Alloy と Aluminum metal sample1 を希塩酸に溶かし、液体試料とした。以下にそれぞれのアルミニウム金属の不純物含有量を示す。

Table 3-2. Impurities in aluminum metal.

Rank of content	Si-Al alloy SRM87a(%)		Al metal sample1(%)	
1	Si	6.24	Fe	0.54
2	Fe	0.61	Si	0.41
3	Ni	0.57	Zn	0.30
4	Mg	0.37	Cu	0.27
5	Cu	0.30	Mn	0.11
6	Mn	0.26	Ti	0.10
7	Ti	0.18	Mg	0.10
8	Zn	0.16	Ni	0.06
9	Cr	0.11	Sn	0.05
10	Pb	0.10	Cr	0.05

### 3-3 光温度測定及び補正

本章において、モリブデンカラムの2つの部分(蒸気化部、分離部・検出部)の温度については、光高温温度計を用いて測定を行った。しかしながら、光度からその輻射エネルギーにより、実際に温度とは若干異なってくる。そのため測定温度を次のように補正した。

温度  $T^{\circ}\text{K}$  での黒体から輻射される光  $\lambda$  の輻射エネルギーは

$$I_{\lambda} = \frac{C_1 \cdot \lambda^{-5}}{\exp (C_2 / \lambda T)^{-1}}$$

$$= \frac{C_1}{\lambda^5} \cdot \exp (-C_2 / \lambda T)$$

(cal/cm<sup>5</sup> · sec)

$C_1 = 0.894 \cdot 10^{-2} \text{ (cal} \cdot \text{cm}^2)$

$C_2 = 1.438 \cdot 10^4 \text{ (cm} \cdot \text{K)}$

これを利用して輻射の強さを特定の波長で測定することによって、黒体の温度を知ることができる。

$$\frac{1}{T} = \frac{\lambda}{C_2} \cdot \log \frac{C_1}{\lambda^5 \cdot I \cdot \lambda}$$

光高温温度計の強度目盛りは  $\lambda = 0.65 \mu$  について与えられている。波長の光に対する物体の輻射幅を  $\lambda$  として測定した輝度温度計  $S_{\lambda} (^{\circ}\text{K})$  とすれば、真温度 ( $T^{\circ}\text{K}$ ) は次式で決定される。

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{S_{\lambda}} + \frac{\lambda}{C_2} \cdot \ln \varepsilon_{\lambda}$$

今回用いたアトマイザーの Emissivity  $\varepsilon_{\lambda}$  は 0.37 より計算した。

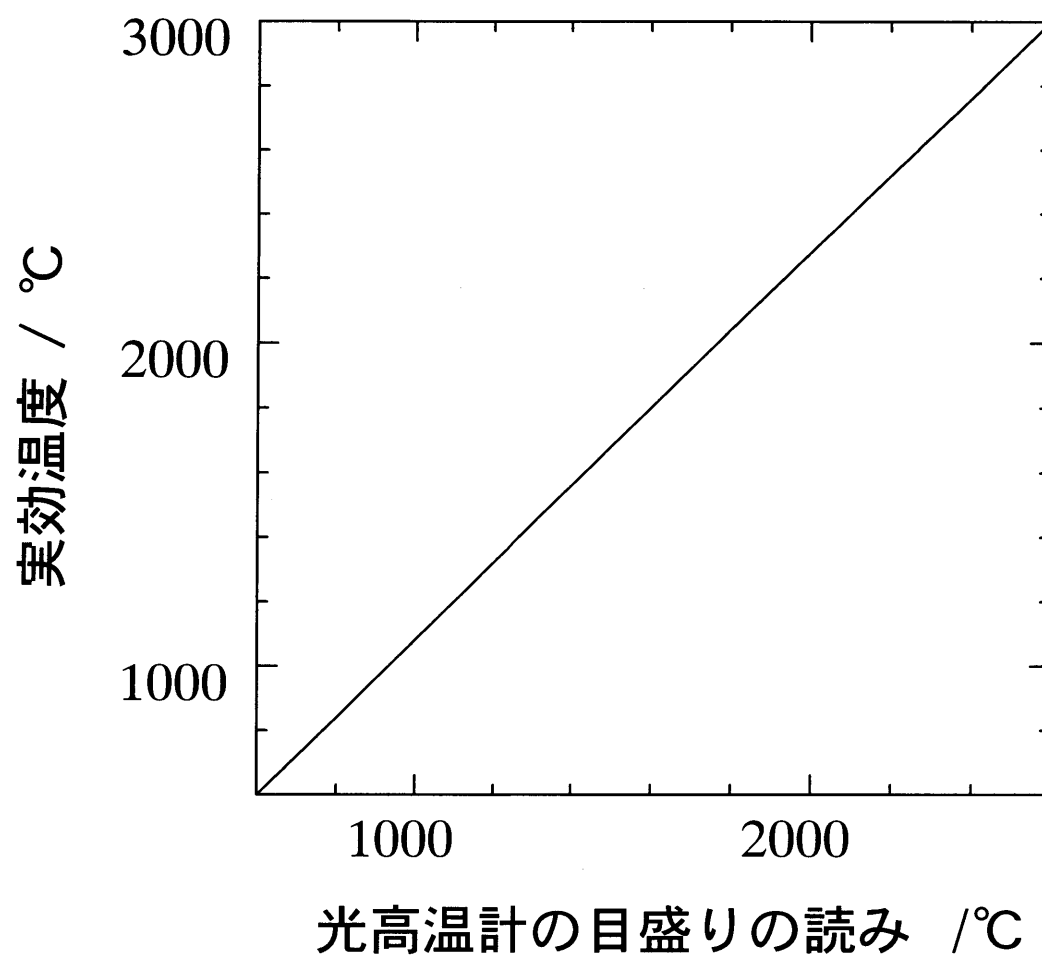


Fig. 3-4 Correction curve of optical pyrometer for molybdenum tube(Emissivity  $\varepsilon_{\lambda}=0.37$ ).

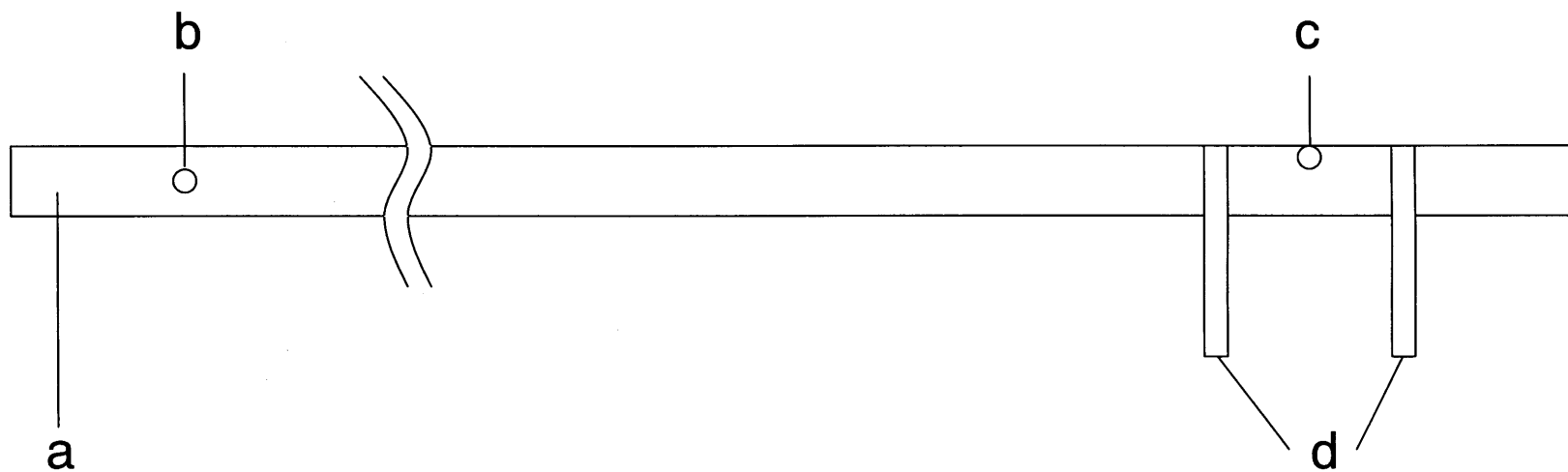


Fig. 3-1. SMVE column.

a : Molybdenum column ( length 250 mm, i.d. 1.22 mm, o.d. 2.06 mm )

b : Hole for detecting ( d. 0.8 mm )

c : Hole for injecting sample solution ( d. 0.5 mm )

d : Column supporter

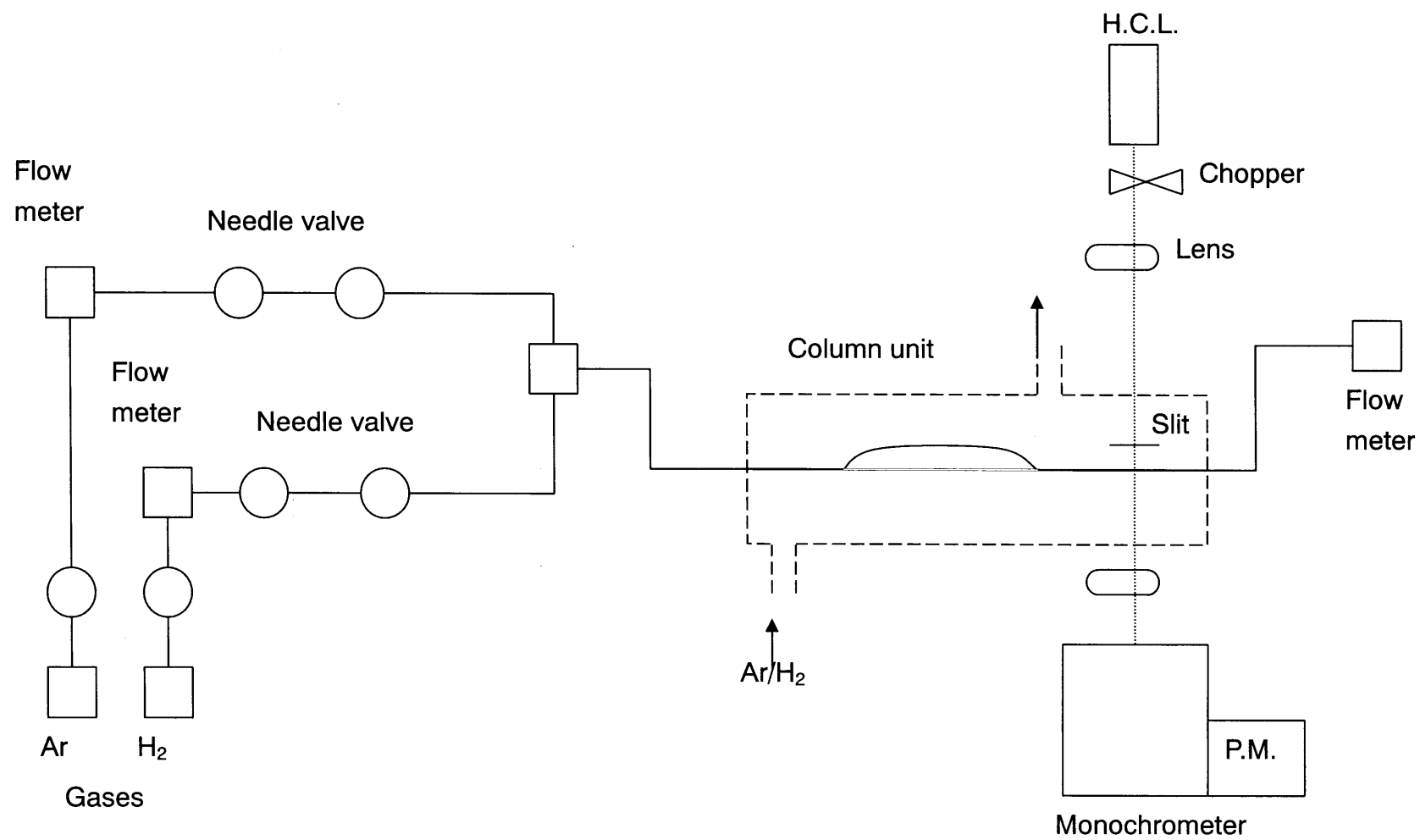


Fig. 3-2. Block diagram of experimental components.

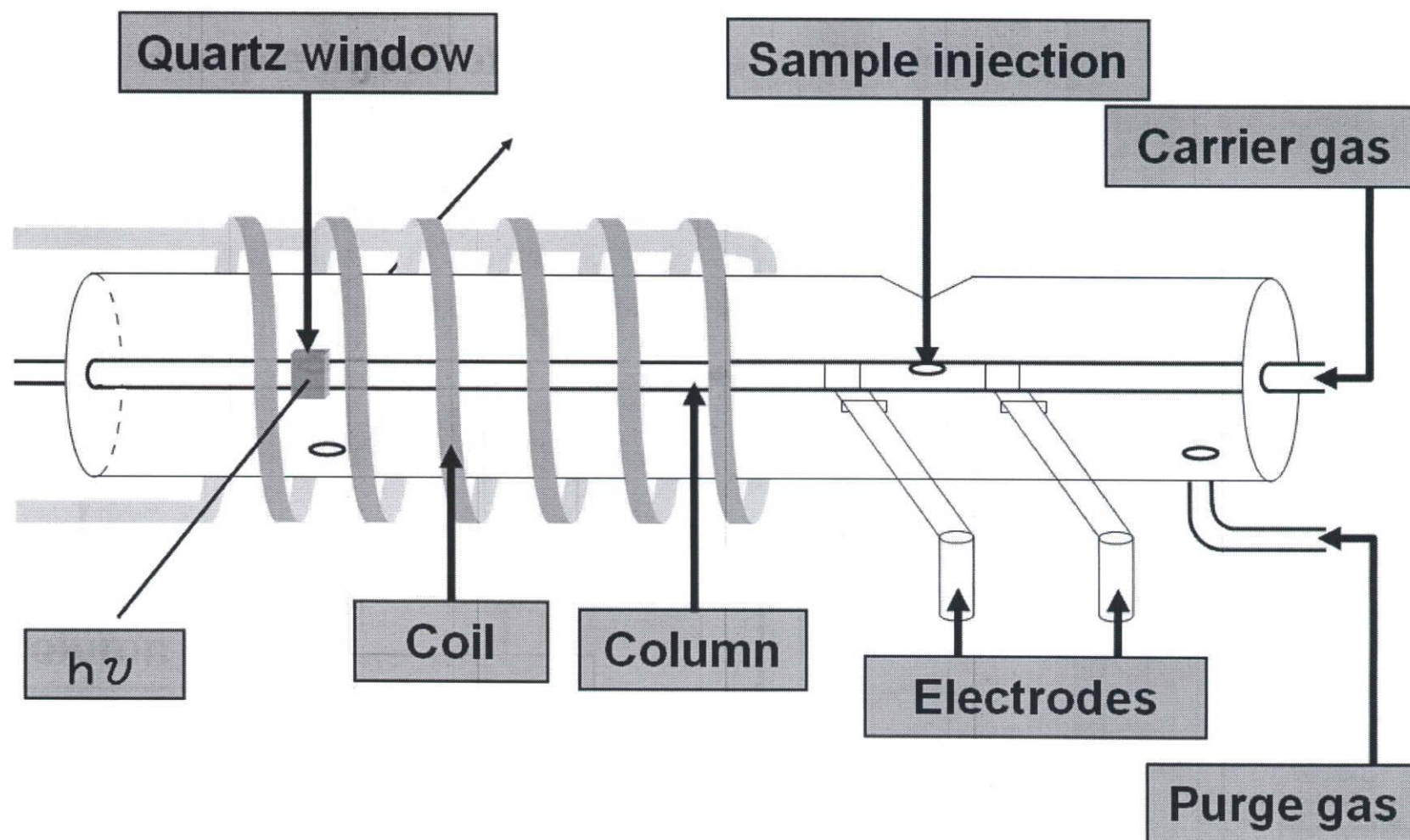


Fig. 3-3 High temperature column unit with high-frequency furnace.

## 4章 高周波誘導加熱—金属蒸気分離分析法の開発— —固形試料中の Zn の定量—

### 4-1 概要

高温金属蒸気を直接分離分析する金属蒸気分離分析法(Sequential metal vapor elution analysis, SMVEA)は様々な利点と可能性を持っている。これまでのシステムでは、分離カラムを高電圧で電氣的に加熱していたため、カラムの変形が大きいという問題点があった。そこで、均一な加熱でカラムの変形が抑制でき、システム全体を小型化した高周波誘導加熱—金属蒸気分離分析システムの開発を行っている。本研究では、スラリーサンプリング法により固形試料を本システムに直接導入し、生体試料中の亜鉛の定量を行う方法を創案した。

分離カラムは、モリブデン管(内径 1.22 mm×250 mm)である。このカラムをチャンバーに入れ、高周波誘導加熱装置により加熱した。チャンバー内にはパージガスとして Ar 300 mL/min + H<sub>2</sub> 20mL/min の混合ガスを流した。金属蒸気の検出は原子吸光法によった。測定方法はまず試料 1μl を分取し、350 K で 20 秒間乾燥し、480 K で 10 秒間加熱後、蒸気化し、60 秒間測定を行った。

蒸気化温度 1150 K、カラム温度 1200 K、キャリアーガス流量 Ar 2.0 mL/min + H<sub>2</sub> 2.0mL/min の条件において、Zn と Cd を分離することが出来た。実試料を純水に懸濁させ、スラリー試料とし、超音波による影響を検討した。最適超音波照射時間は 30 秒であった。

以上の最適分離条件により Oyster tissue SRM 1566b と Industrial sludge 2782 中の亜鉛の定量を行った。得られた結果は保証値等とよく一致し、満足の結果が得られた。

### 4-2 序文

亜鉛は金属メッキや真鍮や洋銀などの合金材料、乾電池の陰極板、ダイカストの地金などに利用される。また、亜鉛の蒸気を酸素と反応させることにより、亜鉛華と呼ばれる白色粉末が得られ、これを顔料、医薬品、化粧品などとして利用している。近年においては透明薄膜トランジスタの伝導膜として酸化亜鉛が注目されている。

亜鉛は生体では鉄の次に多い必須微量元素で、100 種類を超える酸素の活性に関与し、主に酸素の構造形成及び維持に必須である。その生理的役割は、免疫機構の補助、創傷治癒、精子形成、味覚感知、小児の成長など多岐にわたる。その他、加水分解酵素の活性に関わり、DNA や RNA のリン酸エステルを加水分解によって切断するので、細胞分裂に大きく関わる。ただし、金属亜鉛は人体に有害であり、皮膚を刺激し、蒸気を吸入すると呼吸器に障害を起こし、全身、特に四肢の痙攣に至る。

亜鉛が欠乏すれば、味覚障害、精子形成の減少、皮膚炎、免疫機能の減弱、甲状腺機能の減弱、下痢、記憶や注意力の低下等を引き起こす。また、過剰摂取すれば、過剰症を引



き起こし、鉄や銅の欠乏を招く。

以上のように亜鉛は産業分野においても人体にとっても非常に有益な元素であり、また大量摂取や欠乏などにより人体に非常に危険な症状を引き起こす。したがって亜鉛を安価で簡便に分離分析することは、非常に意義のあることである。

#### 4-3 各元素の物性

Table 1 に各元素の物性値を示す。

**Table 4-1 Physical properties.**

	<b>Molecular weight</b>	<b>Melting point (K)</b>	<b>Boiling point (K)</b>
<b>Al</b>	<b>26.98</b>	<b>933.5</b>	<b>2792</b>
<b>Cd</b>	<b>112.41</b>	<b>594.2</b>	<b>1040</b>
<b>Cu</b>	<b>63.54</b>	<b>1358</b>	<b>2840</b>
<b>Fe</b>	<b>55.85</b>	<b>1808</b>	<b>3023</b>
<b>Mg</b>	<b>24.31</b>	<b>923</b>	<b>1363</b>
<b>Si</b>	<b>28.09</b>	<b>1687</b>	<b>3538</b>
<b>Ti</b>	<b>47.87</b>	<b>1941</b>	<b>3560</b>
<b>Zn</b>	<b>65.41</b>	<b>692.7</b>	<b>1180</b>

#### 4-4 実験

本章における実験条件を Table 4-2 に示す。

測定には高周波誘導加熱－金属蒸気分離分析法を用いた。試料溶液として Zn, Al, Cu, Fe, Mg, Na, Si, Ti 100 µg/mL, Cd 20 mg/mL を用い、亜鉛の分離条件を検討した。また、実試料として Oyster tissue SRM 1566b と Industrial sludge 2782 を水に懸濁させ、スラリー試料とし、Zn の定量を行った。

ガラスチャンバー内に導入するパージガスには Ar 300 mL/min + H<sub>2</sub> 20 mL/min の混合ガスを用いた。水素はカラムの酸化を防ぐ作用や、カラム内を還元雰囲気にするることにより、測定化合物を検出しやすくするために混合させた。様々なキャリアーガスの条件を検討した。

測定方法はまず試料 1 µl を正確に分取、注入し、350 K で 20 秒間乾燥し、480 K で 10 秒間灰化後、1150 K で蒸気化し、キャリアーガスを流して 60 秒間測定を行った。また、実試料を水に懸濁させスラリー試料とし、超音波による影響を 0.60 s の間で検討した。

光源には中空陰極ランプを用いた。測定に用いた分析波長は Zn 213.86 nm, Cd 228.80 nm, Al 309.27 nm, Cu 324.75 nm, Fe 248.33 nm, Mg 285.21 nm, Si 251.61 nm, Ti 364.27 nm である。

#### 4-5 結果と考察

##### 4-5-1 分離

まず、キャリアガス流量 Ar 0.5 mL/min + H<sub>2</sub> 0.5 mL/min、カラム温度 1400 K、蒸気化温度 1150 K の条件で測定したときの結果を Fig. 4-1 に示す。横軸は保持時間であり、縦軸は吸収である。ここでの保持時間とはピークの中心が検出口の中心に達するまでの時間と定める。この条件において Al, Cu, Fe, Mg, Si, Ti のピークは検出されなかった。本法では蒸気化温度を 1150 K と設定しており、Table 4-1 の沸点を参照すると、Al, Cu, Fe, Mg, Si, Ti の元素の沸点は、本法の蒸気化温度に比べ高温であり、そのため蒸気化されず、ピークが検出されなかったのだと考えられる。この条件において Cd と Zn のピークは検出され、検出されなかった Al, Cu, Fe, Mg, Si, Ti の元素から Cd と Zn を分離することが出来たが、Cd と Zn のピークはブロードになっており、この 2 元素の分離にはいたっていない。また、これらのピークを保持時間として評価したものと、その相対標準偏差を Table 4-2 に示す。

過去の研究から、キャリアガス流量を上げればピークがシャープになり、保持時間が早い時間に現れることがわかっている。そこで、カラム温度と蒸気化温度は変えずに、キャリアガス流量を Ar 2.0 mL/min + H<sub>2</sub> 2.0 mL/min に上げて測定した。結果を Fig. 4-2 に示す。この条件において、Cd と Zn のピークはシャープになったが、保持時間が早く出すぎてし

まい、二つのピークがほぼ重なってしまった。また、これらのピークを保持時間として評価したものと、その相対標準偏差を Table 4-3 に示す。Table 4-3 から二つのピークが重なっていることが明らかである。

様々な条件を検討した結果、カラム温度を下げればピークが遅く検出されることがわかった。そこで、キャリアガス流量と蒸気化温度は変えずに、カラム温度を 1200 K に下げて測定した。結果を Fig 4-3 に示す。この条件において、Zn のピークが遅れて検出され、Cd のピークとの分離が確認できた。Cd の沸点は 1040 K、Zn の沸点は 1180 K であり、今回の条件においてカラム温度を 1200 K に下げたので、Zn 蒸気をキャリアガスが検出口に運ぶ際に、カラム内壁とより吸着しやすくなったことが、Zn のピークを遅らせた原因であると考えられる。また、これらのピークを保持時間として評価したものと、その標準偏差を Table 4-4 に示す。Table 4-4 から Zn の保持時間が遅くなり、Cd との分離が出来ていることがわかる。この条件において Zn を他の元素から分離することが出来た。

#### 4-5-2 超音波による影響

実試料 Oyster tissue SRM を水に懸濁させ、スラリー試料とし、超音波による影響を検討した。結果を Fig. 4-4 に示す。超音波照射なしでは吸光度は低かったが、超音波照射時間を増加させると吸光度は増加し R.S.D.は低くなり、再現性が良くなった。これは超音波照射することにより、不均一に分散されていた粒子が均一になったためだと考えられる。照射 30 s 以降ほぼ一定となったため、最適超音波照射時間を 30 s とした。

#### 4-5-3 検量線

Fig. 4-5 に最適分離条件における亜鉛の検量線を示す。横軸は試料濃度( $\mu\text{g/mL}$ )、縦軸はピーク面積を表す。ただし、ピーク面積は任意単位(a.u.)で表すものとする。50  $\mu\text{g/mL}$  - 150  $\mu\text{g/mL}$  の範囲において、良い直線性を示した。

#### 4-5-4 固形試料中の Zn の定量

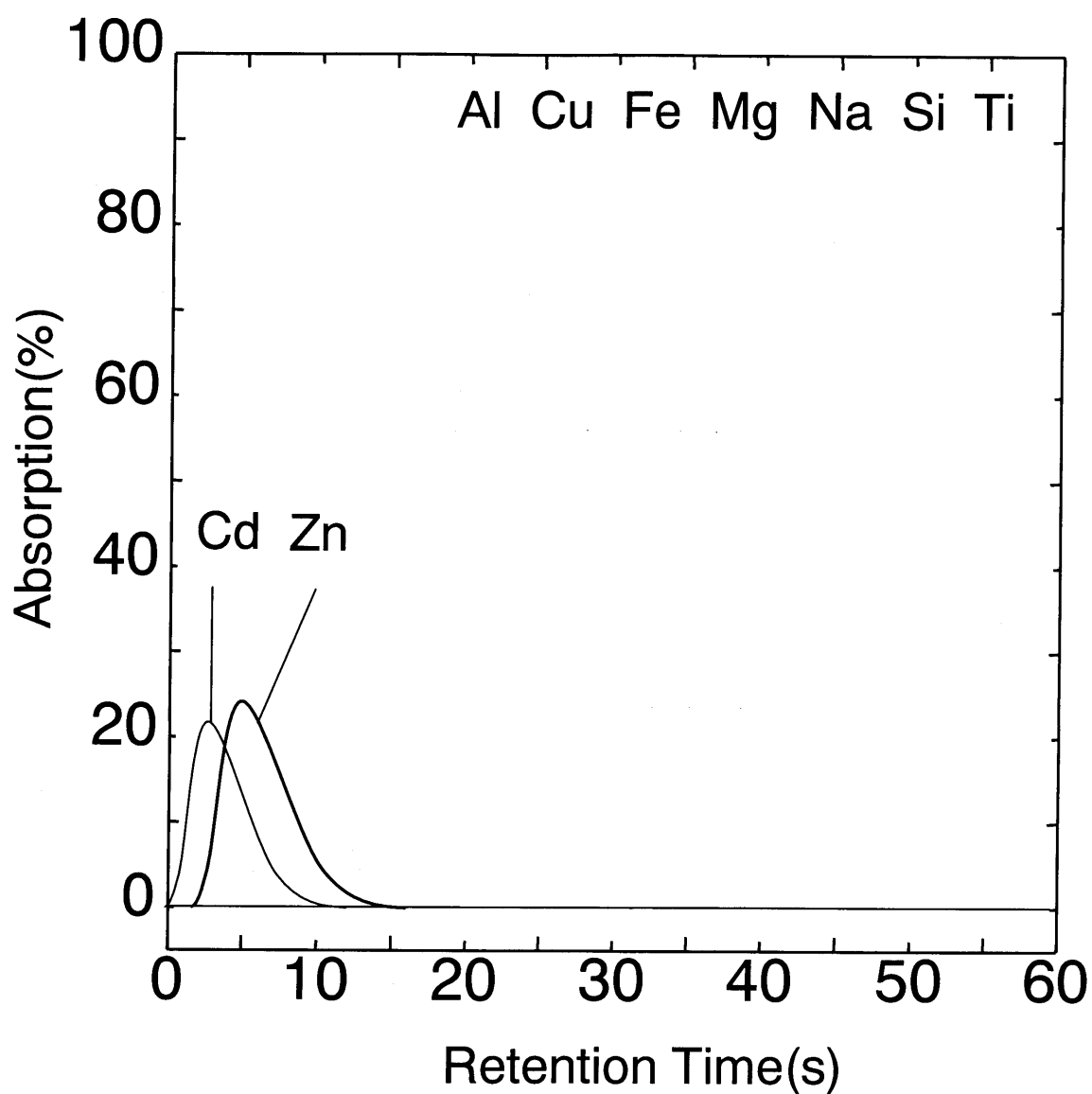
実試料 Oyster tissue SRM 1566b と Industrial sludge 2782 中を水に懸濁させ、スラリー試料とし、本手法により亜鉛の定量を行った。結果を Fig. 4-6, Table 4-5 に示す。得られた結果は保証値等とよく一致し、満足のいく結果が得られた。

#### 4-5-5 アルミニウム金属中の Zn の定量

実試料として、NIST SRM 87a Silicon-Aluminum Alloy と Aluminum metal sample1 を希塩酸に溶かした溶液を用い、亜鉛の定量を試みた。結果を Table 4-6 に示す。それぞれ保証値等とほぼ一致し、満足の行く結果が得られた。

**Table 4-1.Experimental conditions.**

<b>Sample solutions</b>	<b>Zn, Al, Cu, Fe, Mg, Na, Si, Ti 100 mg/mL</b> <b>Cd 20 mg/mL</b>
<b>Purge gas</b>	<b>Ar 300 mL/min + H<sub>2</sub> 20 mL/min</b>
<b>Carrier gas</b>	<b>1) Ar 2.0 mL/min + H<sub>2</sub> 2.0 mL/min</b> <b>2) Ar 0.5 mL/min + H<sub>2</sub> 0.5 mL/min</b>
<b>Dry temperature</b>	<b>350 K for 20 s</b>
<b>Pyrolysis temperature</b>	<b>480 K for 10 s</b>
<b>Column temperature</b>	<b>1200 - 1400 K</b>
<b>Vaporization temperature</b>	<b>1150 K</b>
<b>Ultrasonic time</b>	<b>0 - 60 s</b>
<b>Column</b>	<b>Molybdenum column</b> <b>(length 250 mm, i.d. 1.22 mm, o.d. 2.06 mm)</b>
<b>Analytical lines</b>	<b>Zn 213.86 nm, Cd 228.80 nm, Al 309.27 nm</b> <b>Cu 324.75 nm, Fe 248.33 nm, Mg 285.21 nm</b> <b>Si 251.61 nm, Ti 364.27 nm</b>



**Fig. 4-1. SMVE peaks of Cd and Zn.**

Purge gas : Ar 300 mL/min + H<sub>2</sub> 20 mL/min  
Carrier gas : Ar 0.5 mL/min + H<sub>2</sub> 0.5 mL/min  
Column temperature : 1400 K  
Vaporization temperature : 1150 K

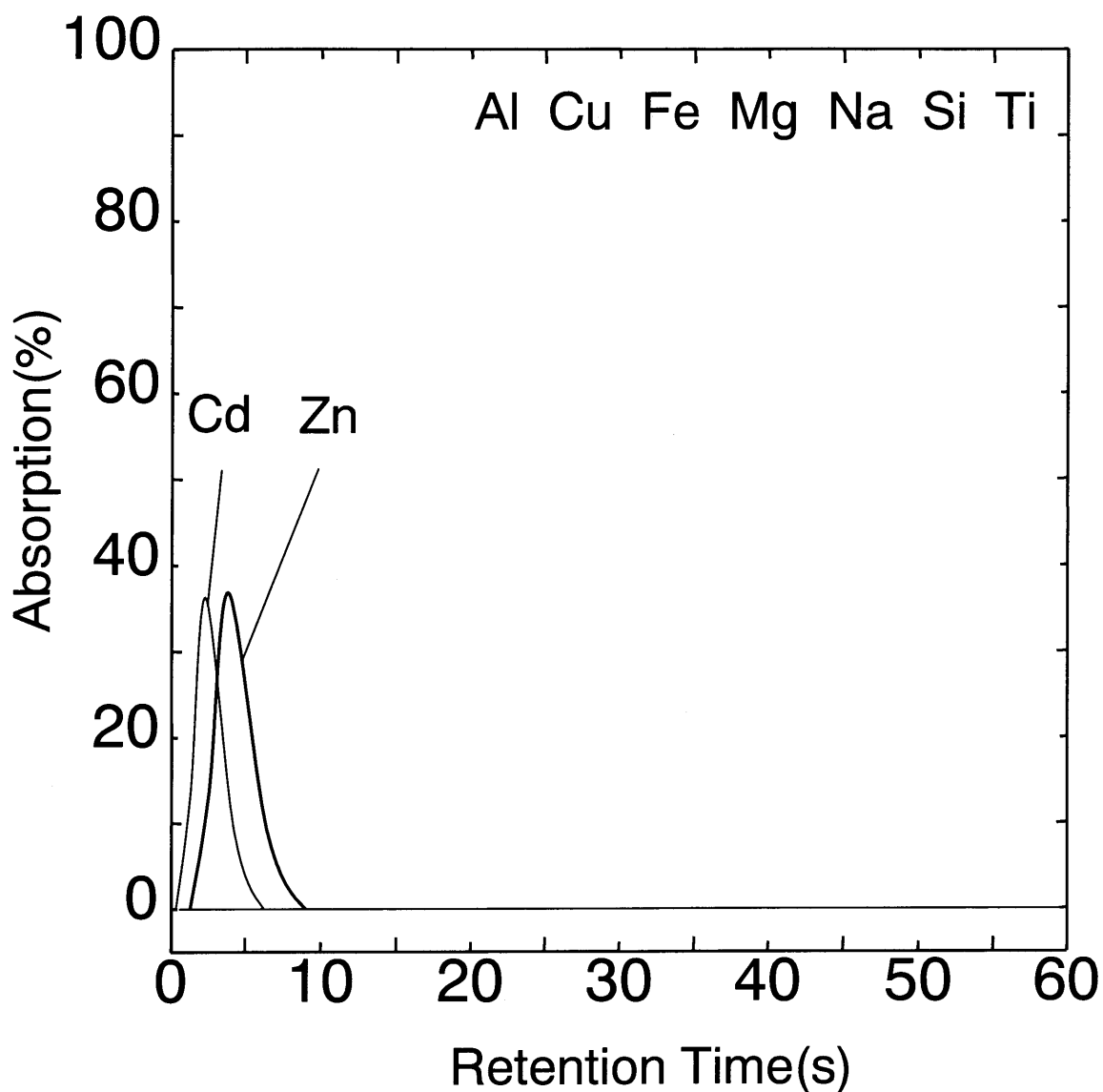
**Table 4-2.**

**Retention time of peaks by SMVEA at 1400 K of column temperature, 1150 K of vaporization temperature, and Ar 0.5 mL/min + H<sub>2</sub> 0.5 mL/min of carrier gas.**

Elements	Retention time / s	r.s.d. of $t_r$ / %
Cd	3.8	4.6
Zn	6.6	6.3

$n > 3$

The signals of Al, Cu, Fe, Mg, Si, and Ti did not appear.



**Fig. 4-2. SMVE peaks of Cd and Zn.**

Purge gas : Ar 300 mL/min + H<sub>2</sub> 20 mL/min  
Carrier gas : Ar 2.0 mL/min + H<sub>2</sub> 2.0 mL/min  
Column temperature : 1400 K  
Vaporization temperature : 1150 K



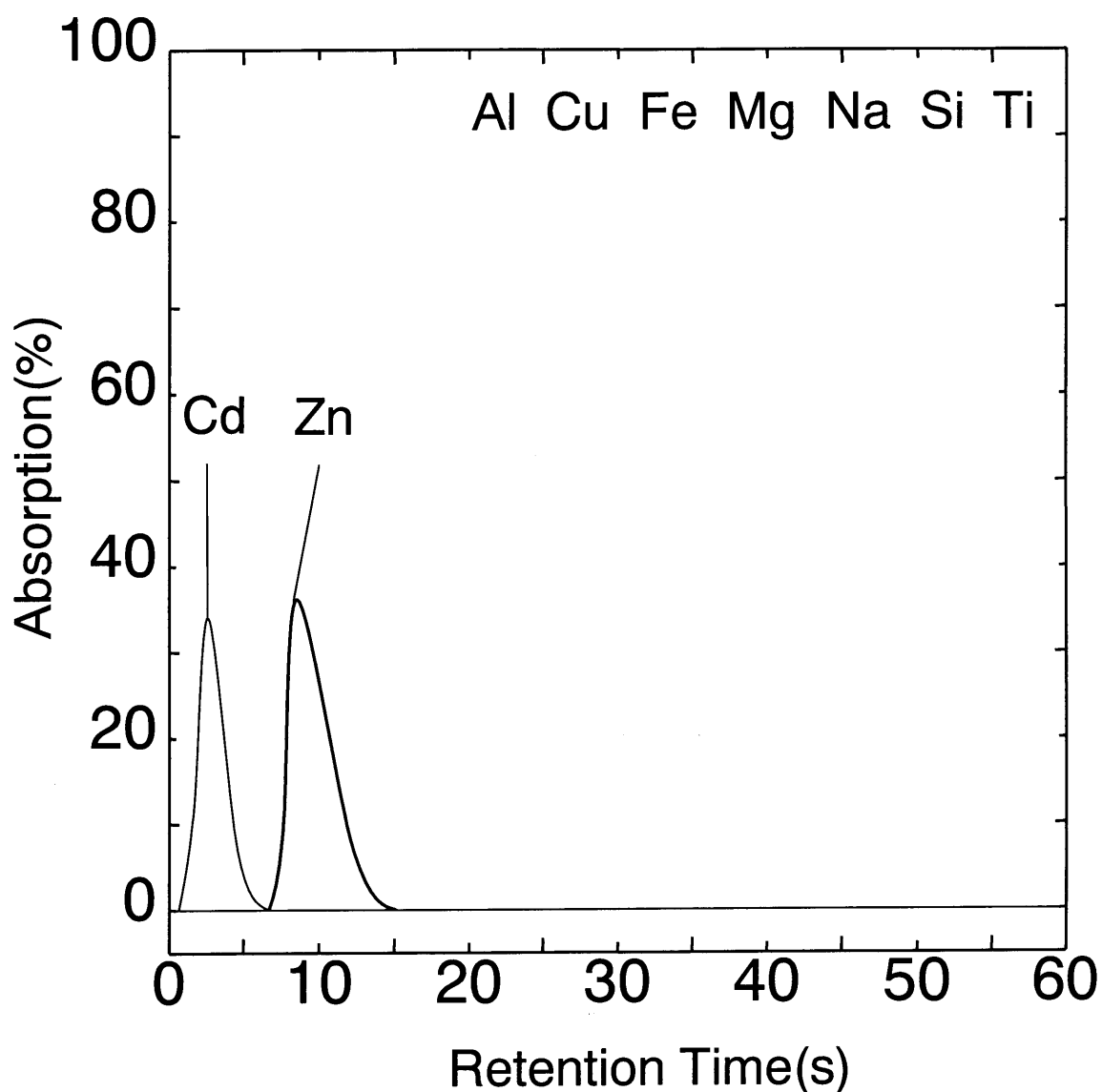
**Table 4-3.**

**Retention time of peaks by SMVEA at 1400 K of column temperature, 1150 K of vaporization temperature, and Ar 2.0 mL/min + H<sub>2</sub> 2.0 mL/min of carrier gas.**

Elements	Retention time / s	r.s.d. of $t_r$ / %
Cd	3.1	3.8
Zn	4.1	3.6

$n > 3$

The signals of Al, Cu, Fe, Mg, Si, and Ti did not appear.



**Fig. 4-3. SMVE peaks of Cd and Zn.**

Purge gas : Ar 300 mL/min + H<sub>2</sub> 20 mL/min  
Carrier gas : Ar 0.5 mL/min + H<sub>2</sub> 0.5 mL/min  
Column temperature : 1200 K  
Vaporization temperature : 1150 K

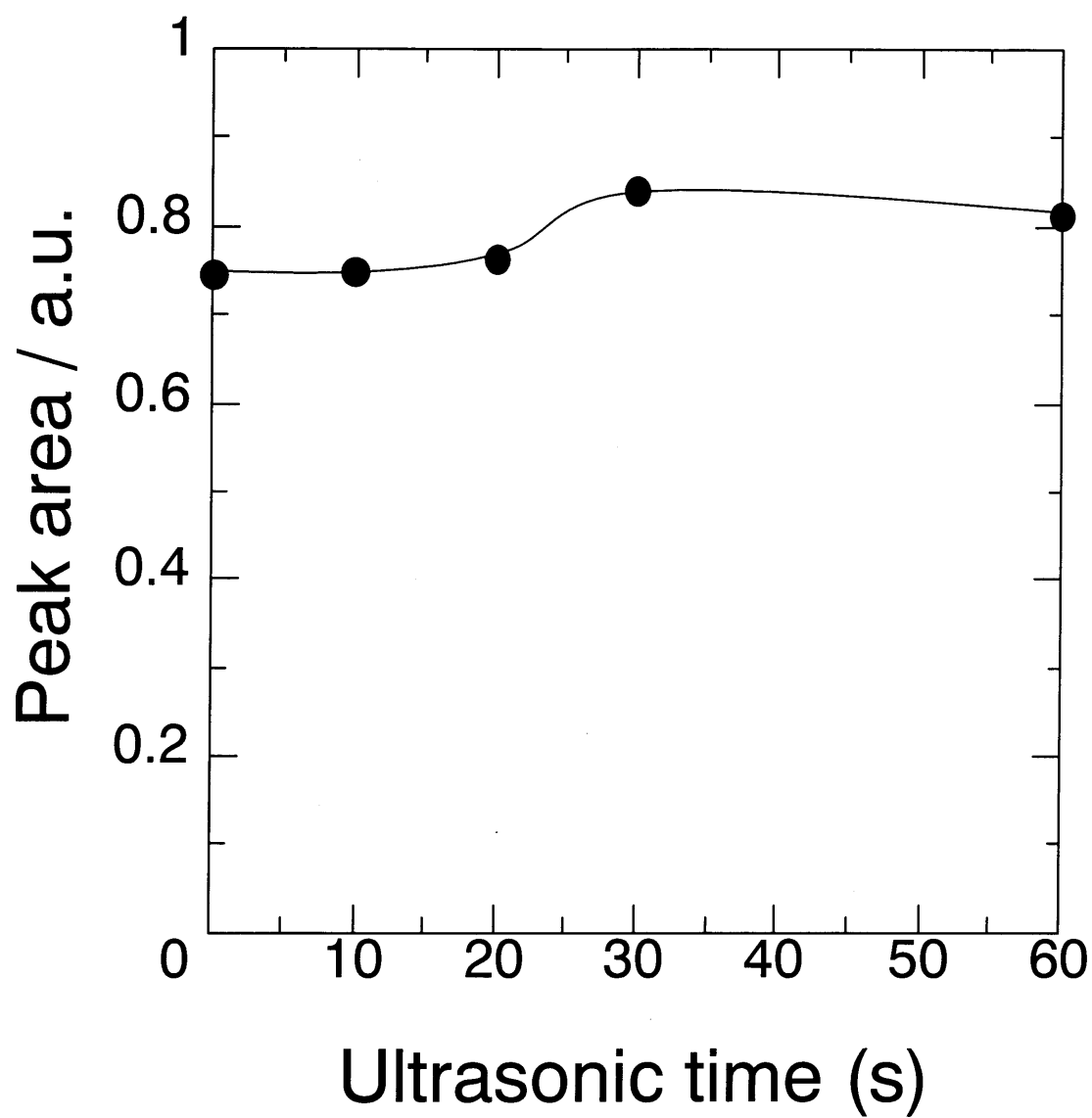
**Table 4-4.**

**Retention time of peaks by SMVEA at 1200 K of column temperature, 1150 K of vaporization temperature, and Ar 0.5 mL/min + H<sub>2</sub> 0.5 mL/min of carrier gas.**

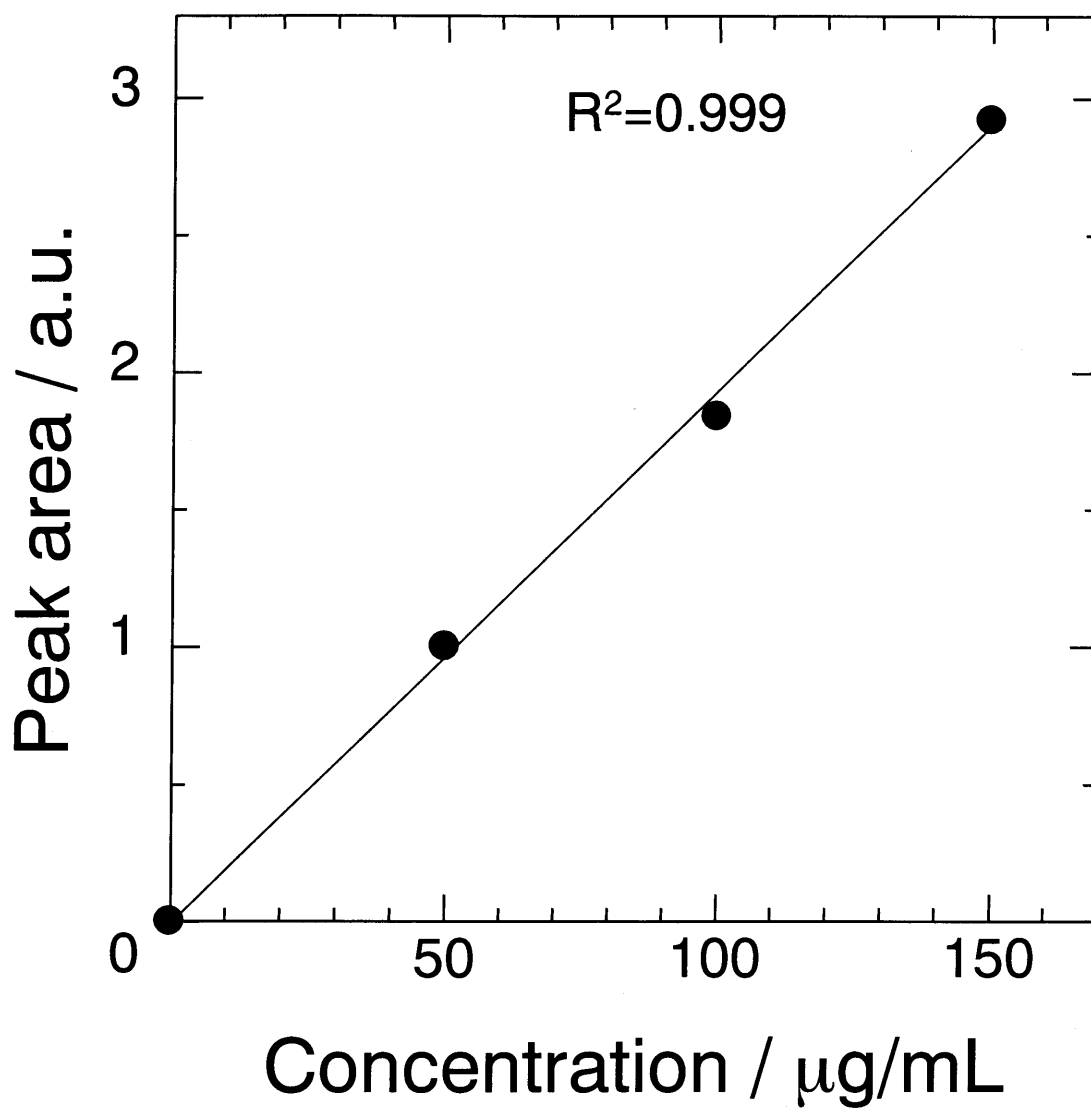
Elements	Retention time / s	r.s.d. of $t_r$ / %
Cd	3.0	3.6
Zn	9.0	5.2

$n > 3$

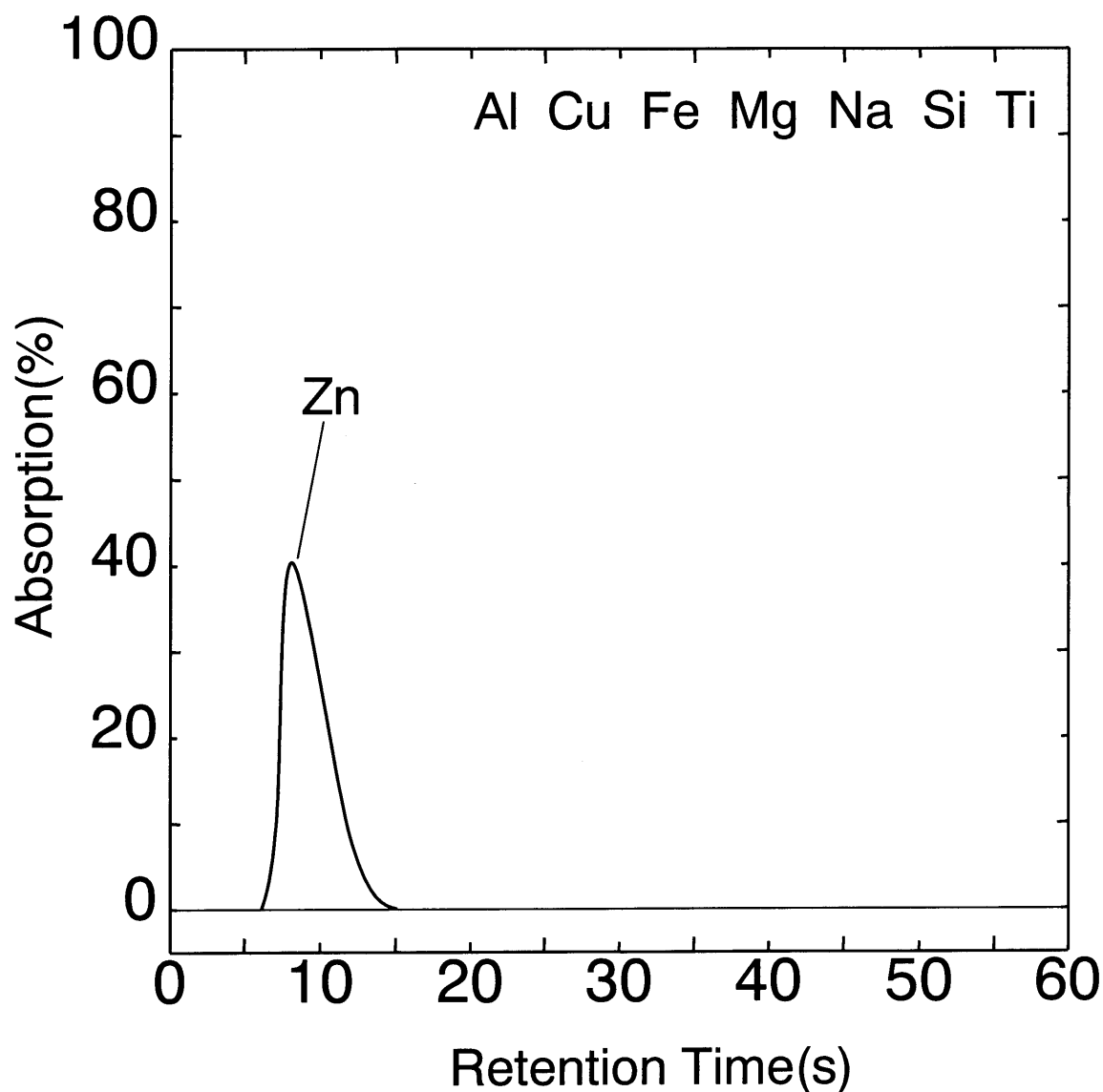
The signals of Al, Cu, Fe, Mg, Si, and Ti did not appear.



**Fig. 4-4. Effect of ultrasonic.**



**Fig. 4-5. Calibration curve of Zn.**



**Fig. 4-6. SMVE peaks of Zn.**

Purge gas : Ar 300 mL/min + H<sub>2</sub> 20 mL/min  
Carrier gas : Ar 0.5 mL/min + H<sub>2</sub> 0.5 mL/min  
Column temperature : 1200 K  
Vaporization temperature : 1150 K  
Sample : Oyster tissue SRM 1566b

**Table 4-5. Determination of Zn in solid sample.**

Sample	Zn ( $\mu\text{g} / \text{g}$ )	
	This method <sup>a</sup>	Certified value
Oyster tissue SRM 1567a <sup>b</sup>	1330 $\pm$ 60	1420
Industrial sludge SRM 2782 <sup>b</sup>	1170 $\pm$ 70	1250

<sup>a</sup>n=3.

<sup>b</sup>NIST standard.

# Table 4-6. Determination of Zn in Al metal.

Sample	Zn ( $\mu\text{g} / \text{g}$ )		
	This method <sup>a</sup>	Spectrometric method <sup>b</sup>	Certified value
Al metal	$2760 \pm 120$	3000	
Si-Al alloy SRM 87a <sup>c</sup>	$1570 \pm 60$		1600

<sup>a</sup> $n=3$ .

<sup>b</sup>H. Pohl, Aluminum, 38(1962)162.

<sup>c</sup>NIST standard.



## 5章 総括

- ・高周波誘導加熱—金属蒸気分離分析法(SMVEA)を用いることにより、

カラム温度	1200 K
蒸気化温度	1150 K
キャリアガス流量	Ar 2.0 ml/min + H <sub>2</sub> 2.0 ml/min

の条件で Zn を様々な元素から分離することが出来た。

- ・超音波照射時間 30 s のとき最も良い値を示した。

・また、本手法を固形試料(Oyster tissue SRM 1567a, Industrial sludge SRM 2782)中の Zn の定量に応用したところ、保証値等と良く一致し、満足の行く結果であった。

## 参考文献

- (1) Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace.  
Part 1: Alkali halides.  
G. Daminelli, D.A. Katskov, R.M. Mofolo, Paolo. Tittarelli  
Spectrochimica Acta Part B 54 (1999) 669-682
- (2) Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace.  
Part 2: Magnesium chloride.  
G. Daminelli, D.A. Katskov, R.M. Mofolo, T. Kantor  
Spectrochimica Acta Part B 54 (1999) 683-697
- (3) Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace.  
Part 4: Alkaline earth chloride.  
D.A. Katskov, R.M. Mofolo, Paolo. Tittarelli  
Spectrochimica Acta Part B 54 (2001) 57-67
- (4) Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace.  
Part 5: Gallium, indium, and thallium nitrates and chlorides.  
R.M. Mofolo, Cheila M. Canario, D.A. Katskov, Paolo. Tittarelli  
Spectrochimica Acta Part B 54 (2002) 423-438
- (5) The determination and identification of molecular lead pollutants  
in the atmosphere.  
J.W. Robinson, L. Rhodes and D.K.. Wolcott  
Anal. Chim. Acta. 78 474(1975)
- (6) T.S. West, 日本化学会東海支部日本分析化学会中部支部共催講演配布試料,8(1975)
- (7) 花村茂樹,第7回日本分光学会原子吸光分析研究会配布試料,1(1975)
- (8) E.M. Sedykh, Yu.I. Balyaev, P.I. Ozhegov, Zh.Anal.Khim. 34, 1984(1979)
- (9) Separative column atomizer for the direct determination of trace amounts  
of voltage elements by atomic absorption spectrometry.  
M. Yanagisawa, K. Kitagawa and S. Tsuge,

- Spectrochim. Acta. 37B, 493-500(1982)
- (10) K. Kitagawa, T. Takeuti and M. Yanagisawa, Anal. Sci. 5, 445(1989)
- (11) M. Yanagisawa, K. Katoh and K. Kitagawa, Anal. Sci. 5, 471(1989)
- (12) M. Yanagisawa, A. Mizutani and K. Kitagawa, Anal. Sci. 5, 539(1989)
- (13) M. Yanagisawa, K. Ida and M. Kitagawa, Anal. Sci. 5, 765(1989)
- (14) F.E. Deboer, Natur, 185, 915(1960)
- (15) D.N. Sokolov, M.A. Baidarovtseva and N.A. Vakin, Izv. Akad. Nauk, Khim. 1968, 1396
- (16) D.N. Sokolov, J. Chromatogr. 47, 320(1970)
- (17) K. Ohta, B.W. Smith and J.D. Winnefordner, Anal. Chem. 54, 320(1982)
- (18) K. Ohta, B.W. Smith, M. Suzuki and J.D. Winnefordner, Microchem. J. 50 (1985)
- (19) K. Ohta, B. Smith, S. Inui and J.D. Winnefordner, Analyst, submitted
- (20)無機化合物 斎藤一夫著 (1984)
- (21)環境水質学 宗宮功著 (1999)
- (21)ICP 発光分析法 原口紘既(1988)

## 論文目録

- 1 : “高周波誘導加熱—金属蒸気分離分析法によるアルミニウム合金中の亜鉛の定量”  
高田繕行、金子聡、勝又英之、鈴木透、太田清久  
第 24 回分析化学中部夏季セミナー講演要旨集 p. 23
  
- 2 : “Determination of zinc in aluminum metal by sequential metal vapor elution analysis with radio-frequency induction heating method”  
Yoshiyuki Takada, Satoshi Kaneko, Hideyuki Katsumata, Tohru Suzuki, Kiyohisa Ohta  
International Chemical Congress of Pacific Basin Chemical Societies CD-ROM 712
  
- 3 : “高周波誘導加熱—金属蒸気分離分析法による固形試料中の亜鉛の定量”  
高田繕行、金子聡、勝又英之、鈴木透、太田清久  
第 26 回分析化学中部夏季セミナー講演要旨集 p. 55
  
- 4 : “高周波誘導加熱—金属蒸気分離分析法を用いたアルミニウム金属中の Zn の定量”  
高田繕行、金子聡、勝又英之、鈴木透、太田清久  
日本分析化学会第 56 年会講演要旨集 p. 139
  
- 5 : “高周波誘導加熱—金属蒸気分離分析法による固形試料中の亜鉛の定量”  
高田繕行、金子聡、勝又英之、鈴木透、太田清久  
第 38 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演要旨集 p. 109

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、終始多大なご指導をいただきました太田清久教授をはじめ、金子聡准教授、鈴木透助教、勝又英之助教、中口敏技官の諸先生方、右も左もわからなかった私を優しく、時には厳しくご指導して下さい、厚く御礼申し上げます。また、研究のみならず公私ともお世話になった Ahmad Dabwan さん、岡野賢治 さん、Ferzana Ferdousb さん、M2 の佐田真希さん、杉井麻友子さん、杉本詩織さん、中浜克幸君、李寧さん、M1 河本結香さん、4 年生の有衣、梅下陽平君、北永裕章君、蔵本和樹君、小林拓也君、中岡優亮君、林和己君、水野裕美さん、三輪託也君に感謝の意を述べたいと思います。