

アルカリ溶液中のセシウムの分析方法について

佐藤誠一*

抄 録

セシウムの分析において炎光光度法、フレイム原子吸光法ではアセチレン流量が増加すると測定信号の相対強度が低下し、また、ICP 発光分光分析法では高周波出力低下に伴い相対強度の増加が観測された。いずれの方法においてもカリウムを加えると増感作用により相対強度が増加した。フレイム原子吸光法、ICP 発光分光分析法共にカリウム添加により定量下限値が改善した。しかし、炎光光度法の場合、アセチレン流量 2.0L/分では定量下限値は改善されたが、2.2L/分以上の流量では改善が確認されなかった。測定方法に関わらずカリウム添加は、ナトリウム添加よりも相対強度が増加するために、定量下限値の改善は、カリウム添加が効果的であった。しかし、炎光光度法でアセチレン流量 2.2L/分以上で測定する場合及び、ICP 発光分光分析法において高周波出力 1150W で測定する場合にカリウムを添加すると、バックグラウンド強度のばらつきが大きくなるため、ナトリウム添加の方が良い定量下限値を示した。

1 はじめに

一般的に、定量下限値は測定元素の信号強度の増加、バックグラウンド発光強度及びバックグラウンドのばらつきの低下で改善される。発光分析、原子吸光分析を用いて溶液中のセシウムを精度良く分析するためには、イオン化しやすい元素の添加によるイオン化干渉の低減が効果的であることが知られている¹⁾。著者は炎光光度法及びフレイム原子吸光法においてナトリウムが溶液中のセシウムの測定に及ぼす影響を検討してきたが^{2), 3)}、イオン化干渉を抑制するためには、ナトリウムよりイオン化エネルギーの低いカリウムがより効果的である^{4), 5)}。そこで、本研究ではカリウム添加が溶液中のセシウムの相対強度と定量下限値に及ぼす影響について検討を行った。また、カリウムとナトリウムの比較検討を行った。

2 実験方法

炎光光度法、フレイム原子吸光法では、(株)日立ハイテクノロジーズ 偏光ゼーマン原子吸光光度計 Z-5000 形タンデム機と(株)パーキンエルマー製のセシウムランプを用いた。炎光光度法では Cs30µg/ml 溶液で波長及びゲインを調整した。

ICP 発光分光分析法はサーモフィッシャーサイエントフィック(株) iCAP6300Duo を用いて測定

を行った。

表 1, 2 にそれぞれの測定条件を示す。

表 1 炎光光度法、フレイム原子吸光法の測定条件

	炎光光度法	フレイム原子吸光法
測定波長	852.1 nm	852.1 nm
ランプ電流	—	20.0 mA
スリット幅	1.3 nm	1.3 nm
時定数	1.0 秒	2.0 秒
空気流量	15.0 L/分	15.0 L/分
バーナー高さ	5.0 mm	5.0 mm
遅延時間	30 秒	5 秒
データ取り込み時間	5.0 秒	5.0 秒

表 2 ICP 発光分光分析法の測定条件

測定波長	455.531 nm(原子線)
プラズマガス流量	12 L/分
補助ガス流量	0.5 L/分
キャリアーガス流量	0.7 L/分
測光方向	軸方向

溶液中のセシウムの相対信号強度は式 1 で計算した。

$$\frac{\text{K 溶液中の Cs 測定値}}{\text{K 無添加溶液中の Cs 測定値}} \times 100 \quad (\text{式 1})$$

定量下限値は、セシウム無添加試料とセシウム標準溶液をそれぞれ 10 回繰り返し測定し、それぞれの

*材料技術担当

信号強度の平均値及び標準偏差から求めた。

相対強度測定用検量線溶液及び相対強度測定用カリウム溶液の作成手順をそれぞれ図1, 図2に示す。カリウム濃度は0.025, 0.075 及び 0.125mol/l に調製した。また、炎光光度法及びフレイム原子吸光法ではカリウム溶液中のセシウム濃度は2.5 μ g/ml, ICP 発光分光分析法では30 μ g/ml とした。

図1で調製した溶液を用いて検量線を作成した。得られた検量線を用いて、図2の手順で作成した各種濃度のカリウム溶液中のセシウム濃度を測定し、式1から相対強度を求めた。

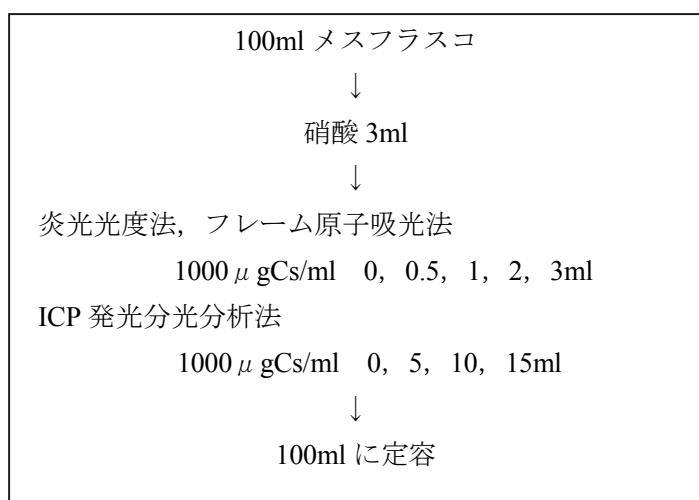


図1 相対強度測定用検量線溶液作成手順

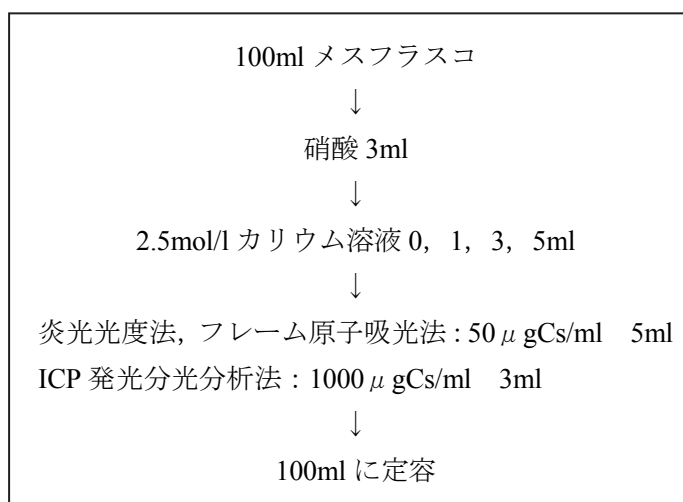


図2 相対強度測定用カリウム溶液作成手順

3 結果

3・1 相対強度

炎光光度法とフレイム原子吸光法に対するカリウ

ム濃度による相対強度変化を図3に示す。カリウム無添加での信号強度100に対してカリウム濃度0.025mol/lでの相対強度は、炎光光度法は214, フレイム原子吸光は183となり、カリウム添加による増感作用が観測され、その効果は炎光光度法で顕著であった。カリウム濃度が0.075mol/lに増加しても、相対強度はあまり変化しなかった。

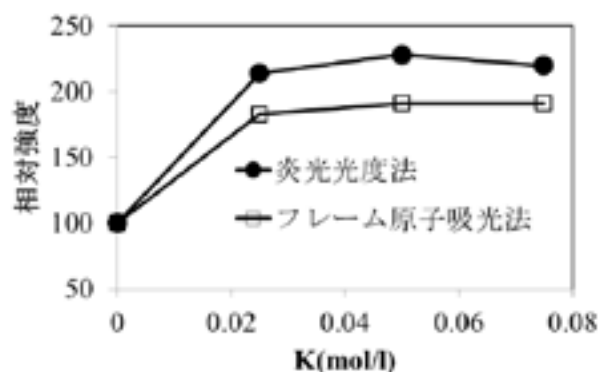


図3 K 濃度に対する相対強度変化

図4は、0.075mol/l カリウム濃度における炎光光度法とフレイム原子吸光法のアセチレン流量に対する相対強度変化である。両法共にアセチレン流量が2.0L/分の時に相対強度が最も高くなり、炎光光度法では220, フレイム原子吸光法では191となった。しかし、アセチレン流量の増加とともに相対強度は低下し、流量2.6L/分での相対強度はそれぞれ148と123となった。炎光光度法では、流量が2.8L/分以上になると発光強度が不安定となり測定が困難となった。

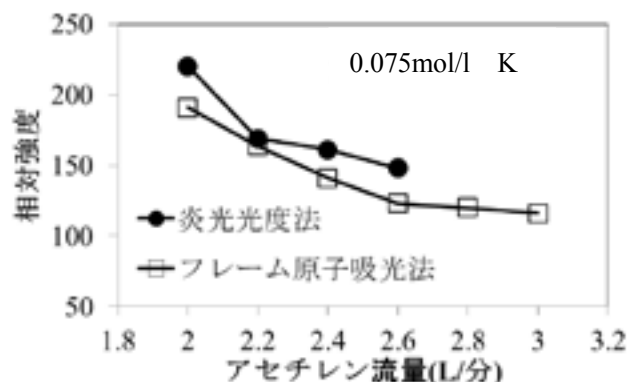


図4 アセチレン流量に対する相対強度変化

ICP 発光分光分析法による相対強度測定結果を図5に示す。高周波出力が750Wにおいてカリウム濃度を0.025mol/lから0.125mol/lに増加すると相対強

度が 239 から 390 に変化した。高周波出力が 950W, 1150W においてもカリウム濃度の増加に伴い相対強度が高くなり、同じカリウム濃度では高周波出力が低い場合に、高い相対強度を示した。

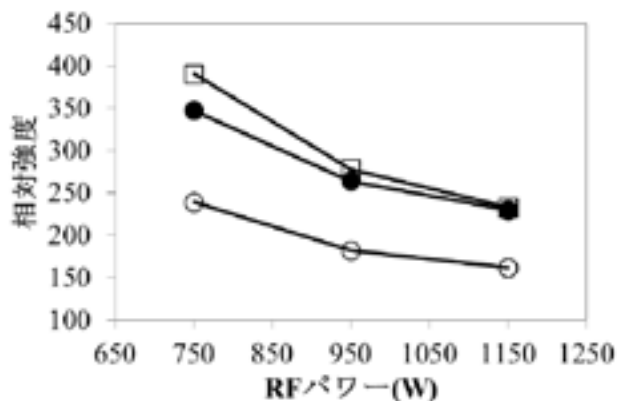


図 5 ICP 発光分光分析法の相対強度結果

○ : 0.025mol/l, ● : 0.075mol/l, □ : 0.125mol/l

3・2 定量下限値

図 6 にフレイム原子吸光法，図 7 に炎光光度法によるカリウム溶液中のセシウム定量下限値に対するアセチレン流量とカリウム添加の効果を示す。フレイム原子吸光法ではアセチレン流量に関わらず，カリウム添加で定量下限値が，無添加の値の 1/3～1/4 となりカリウム添加の効果が確認された。

炎光光度法では，アセチレン流量 2.0L/分，カリウム濃度 0.075mol/l において定量下限値が，無添加の値の 1/2 となりカリウム添加の効果が確認されたが，流量 2.4～2.8L/分にはカリウム添加と無添加間における定量下限値の差は観測されなかった。炎光光度法の信号強度は，同じ濃度でのフレイム原子吸光法の信号強度より強いいため定量下限値が優れていた。

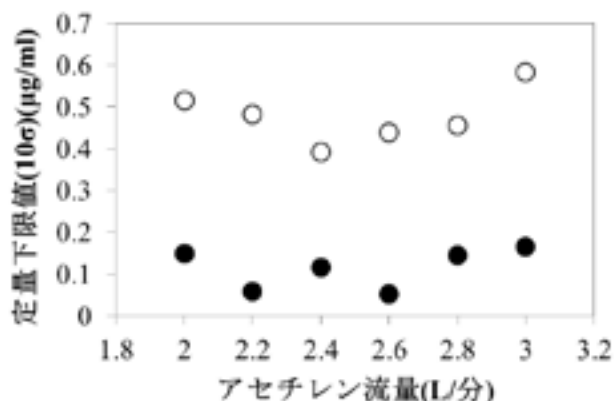


図 6 フレイム原子吸光法の定量下限値

○ : 0mol/l, ● : 0.075mol/l

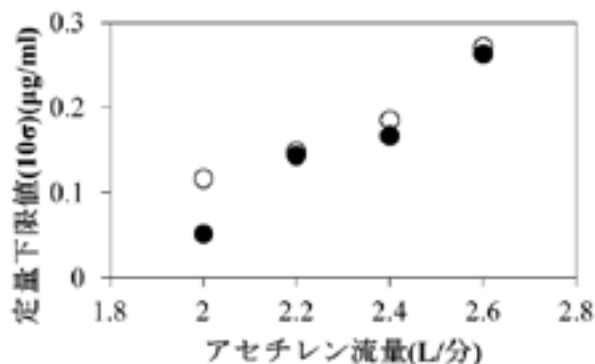


図 7 炎光光度法の定量下限値

○ : 0mol/l, ● : 0.075mol/l

図 8 は ICP 発光分光分析法による定量下限値である。炎光光度法と同様にカリウムを添加すると，定量下限値は低下したが，高周波出力(R F パワー)による影響は観測されなかった。

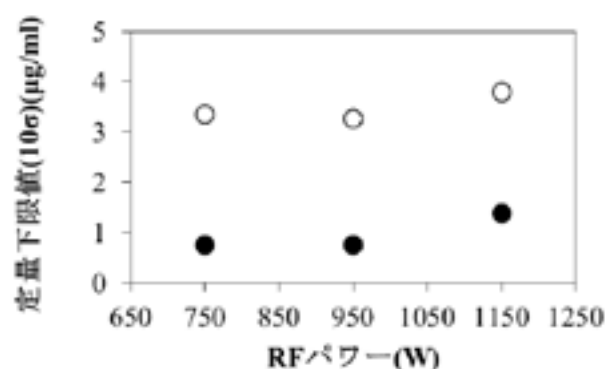


図 8 ICP 発光分光分析法の定量下限値

○ : 0mol/l, ● : 0.075mol/l

3・3 ナトリウム溶液とカリウム溶液の比較

炎光光度法でのナトリウム溶液とカリウム溶液のセシウム相対強度を比較した結果を図 9 に，フレイム原子吸光法での結果を図 10 に示す。それぞれのアルカリ濃度は 0.075mol/l とした。分析方法，アセチレン流量に関わらず，カリウム溶液ではナトリウム溶液より高い相対強度が得られたが，アセチレン流量の増加に伴って，その値は低下した。アルカリ濃度 0.025mol/l と 0.125mol/l においても同様の結果であった。

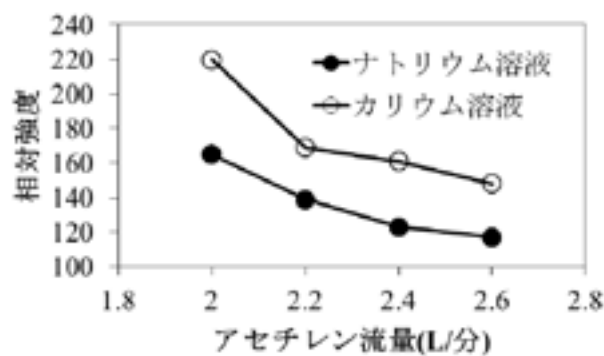


図 9 炎光光度法での相対強度の比較

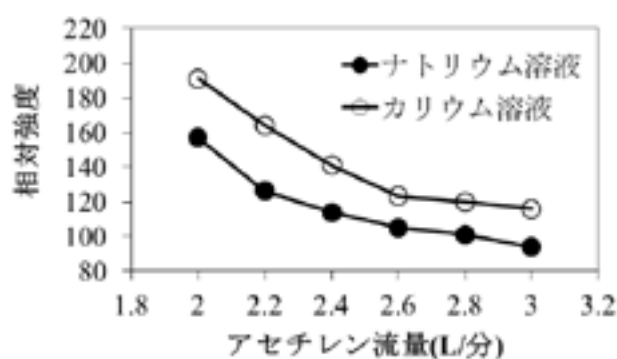


図 10 フレーン原子吸光法での相対強度の比較

ICP 発光分光分析法でのナトリウムとカリウム添加の比較を図 11 に示す. それぞれのアルカリ濃度は 0.125mol/l とした. 750W では, ナトリウム溶液では相対強度 358, カリウム溶液では 390, 1150W ではそれぞれ 224, 233 となり出力が大きくなるにつれて相対強度の差が小さくなった. 他のアルカリ濃度においても同様の結果が得られた.

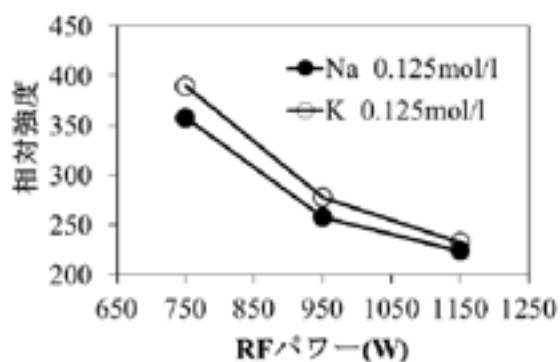


図 11 ICP 発光分光分析法での相対強度の比較

図 12 に, 定量下限値に対するフレーン原子吸光法でのナトリウムとカリウムの添加効果を示す. カリウム添加は, ナトリウム添加よりも相対強度が大きくなるため定量下限値が低下した.

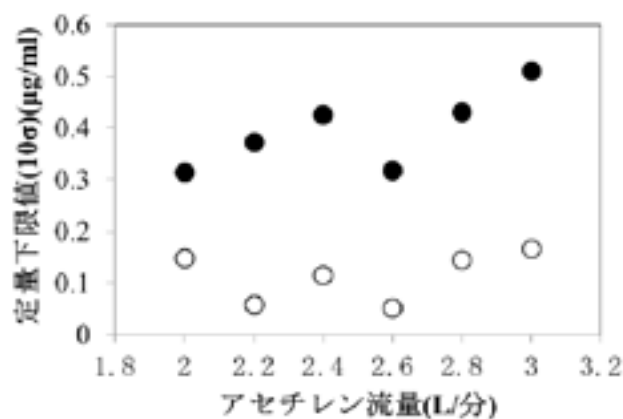


図 12 フレーン原子吸光法の定量下限値の比較

● : ナトリウム 0.075mol/l, ○ : カリウム 0.075mol/l

逆に, 炎光光度法では, カリウム溶液ではナトリウム溶液より発光強度は増加したが, セシウム 0 μg/ml 溶液の発光強度のばらつきが大きいために (表 1), カリウム添加に比べて, ナトリウム添加は良い定量下限値を示した (図 13).

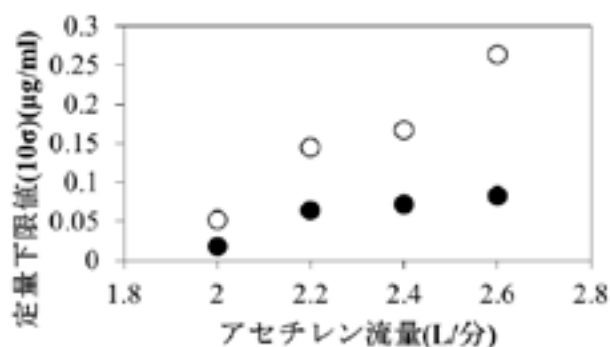


図 13 炎光光度法の定量下限値の比較

● : ナトリウム 0.075mol/l, ○ : カリウム 0.075mol/l

アセチレン 流量(L/分)	Na 0.075mol/l	K 0.075mol/l
2.0	0.000556	0.000676
2.2	0.000333	0.00126
2.4	0.000335	0.000767
2.6	0.000400	0.00124

表 1 セシウム 0 μg/ml 溶液の発光強度の標準偏差

ICP 発光分光分析法では、高周波出力 750W, 950W でのカリウム添加はナトリウム添加よりも良い定量下限値を示した。しかし、1150W では逆にナトリウム添加が、良い定量下限値を示した(図 14)。

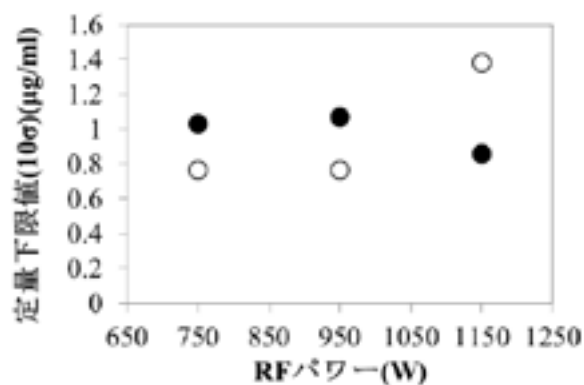


図 14 ICP 発光分光分析法の定量下限値の比較

● : ナトリウム 0.075mol/l, ○ : カリウム 0.075mol/l

4 まとめ

セシウムの分析において、すべての分析方法でカリウムを加えると増感作用により相対強度が増加した。炎光光度法、フレーム原子吸光法ではアセチレン流量が増加すると相対強度が低下し、また、ICP 発光分光分析法では高周波出力を低下させると相対強度の増加が観測された。

カリウム添加によってフレーム原子吸光法、ICP 発光分光分析法では信号強度が増加するためにセシウムの定量下限値が改善された。一方、炎光光度法ではアセチレン流量増加と共にバックグラウンド発光強度

のばらつきが増大するために定量下限値が改善されなかった。それにもかかわらず、炎光光度法は同じ濃度あたりの信号強度がフレーム法の信号強度より強いために、定量下限値自体はカリウム添加によって改善されたフレーム法の値と遜色なかった。

測定方法に関わらずナトリウム添加よりもカリウム添加の方が、相対強度が増加した。このために定量下限値の改善は、カリウム添加がナトリウム添加より効果的であった。しかし、炎光光度法でアセチレン流量 2.2L/分以上で測定する場合及び、ICP 発光分光分析法において高周波出力 1150W で測定する場合にカリウムを添加すると、バックグラウンド強度のばらつきが大きくなるために、ナトリウム添加の方が良い定量下限値を示した。

参考文献

- 1)武内次男, 鈴木正巳共著, 原子吸光分光分析 改稿新版, p.70, (株)南江堂(1972)
- 2)佐藤誠一, 平成 25 年度徳島県立工業技術センター業務報告, p.57
- 3)佐藤誠一, 徳島県立工業技術センター研究報告, vol.23, p.21-23(2014)
- 4)P. W. ATKINS 著, 千原秀昭・中村亘男訳, アトキンス物理化学 上 第 4 版, p. 538, データ表 2・4, (株)東京化学同人(1993)
- 5)三浦和代, 山本和子, 米谷明, 白崎俊浩, 分析化学(Bunseki Kagaku), 62, 37(2013)