

ナトリウム溶液中のセシウムの分析方法について

佐藤 誠一*1

抄 録

炎光光度法、フレイム原子吸光法、ICP 発光分光分析法を用いて溶液中のセシウムを測定する際、共存するナトリウムの影響について検討を行った。測定方法に関わらず、ナトリウム添加により定量下限値が低下した。また、ナトリウムを加えると増感作用によるセシウムの回収率増加が観測された。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回収率が低下した。また、ICP 発光分光分析法では高周波出力を低下させるとセシウムの回収率が増加した。

1 はじめに

セシウムは第1イオン化エネルギーが375.5kJ/molと全元素中で最も低く、容易にイオン化するため¹⁾、発光分析、原子吸光分析においてイオン化干渉が分析精度に大きな影響を及ぼす。イオン化干渉を防ぐためにはナトリウム(第1イオン化エネルギーが495.8kJ/mol¹⁾)等のイオン化しやすい元素の添加が効果的であることが知られている²⁾。しかし、共存成分が増加すると、発光分析ではバックグラウンド発光が、原子吸光分析では共存成分による光の散乱や吸収が問題となる³⁾。

本研究では、炎光光度法、フレイム原子吸光法及びICP発光分光分析法を用いてセシウムを精度よく定量するために、測定装置の分析条件とナトリウムが定量下限値と回収率に及ぼす影響について検討を行った。

2 実験方法

炎光光度法、フレイム原子吸光法には、(株)日立ハイテクノロジーズ 偏光ゼーマン原子吸光分光光度計 Z-5000 形タンデム機、セシウムランプ (株)パーキンエルマーを用いた。炎光光度法は 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ティフィック(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。

定量下限値は、10 回繰り返し測定を行い求めた。

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)
方式	1.15 kW
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
ネブライザーの種類	同軸
測光方向	軸方向

溶液中のセシウムの回収率は式 1 で計算した。

$$(\text{Cs 測定値}/\text{Na 溶液中の Cs 濃度}) \times 100 \quad (\text{式 1})$$

回収率測定用ナトリウム溶液及び回収率測定用検量線溶液の作成手順をそれぞれ図 1, 図 2 に示す。ナトリウム濃度は 0.025, 0.075 及び 0.125mol/l とした。また、炎光光度法及びフレイム原子吸光法ではナトリウム溶液中のセシウム濃度は 2.5µg/ml, ICP 発光分光分析法は 30µg/ml とした。

*1 材料技術担当

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ナトリウム溶液中のセシウム濃度を測定し、式1から回収率を求めた。

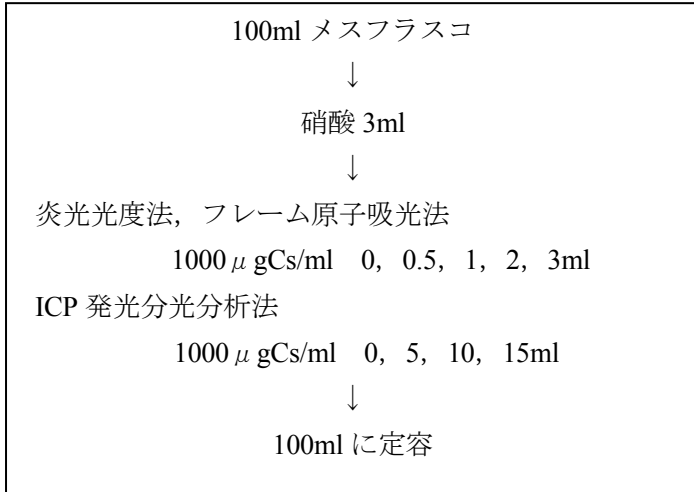


図1 回収率測定用検量線溶液作成手順

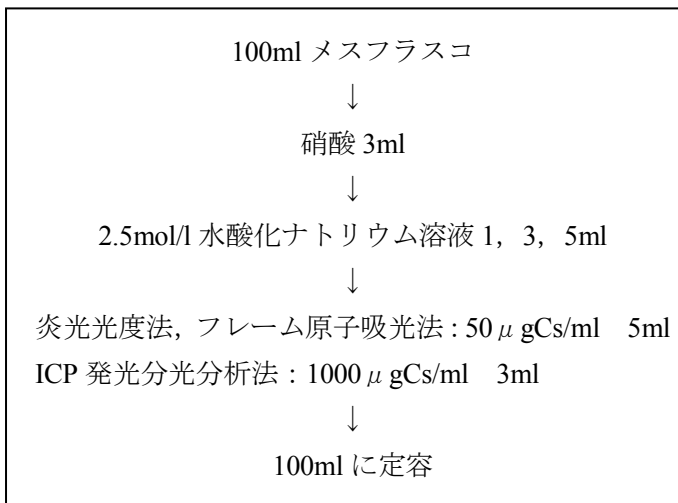


図2 回収率測定用ナトリウム溶液作成手順

3. 結果

3・1 定量下限値

図3に炎光光度法における、セシウムの定量下限値に対するアセチレン流量の影響及びナトリウム添加の効果を示す。ナトリウム濃度に関わらず、アセチレン流量の低下に伴って定量下限値が低下した。また、ナトリウムを添加するとセシウムの定量下限値は、無添加の値の1/3~1/5となりナトリウム添加の効果が確認された。

フレーム原子吸光では、アセチレン流量が2.4~

2.6L/分において定量下限値が最小となった。

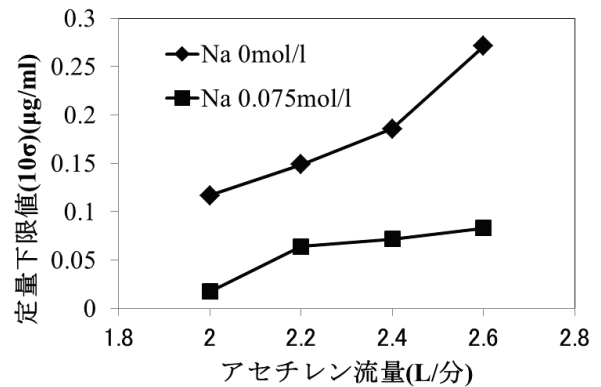


図3 炎光光度法の定量下限値

図4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ナトリウムを添加すると、定量下限値は低下したが、高周波出力による差は観察されなかった。一般に、ナトリウムのような高波長で測定する元素では、高周波出力が低い場合に定量下限値が改善される傾向がある。しかし、本研究では出力低下による発光強度低下のために、定量下限値に対する高周波出力の影響が見られなかった⁴⁾。

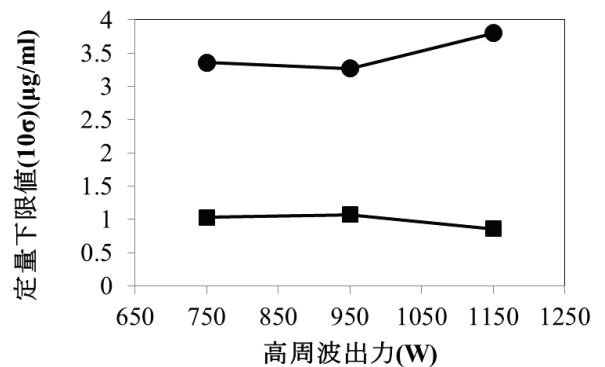


図4 ICP発光分光分析法の定量下限値

● : ナトリウム 0mol/l, ■ : ナトリウム 0.075mol/l

3・2 回収率

炎光光度法とフレーム原子吸光法に対するナトリウム濃度による回収率変化を図5に示す。アセチレン流量はセシウムの定量下限値として良い値を示す2L/分とした。ナトリウム濃度0mol/lは、検量線溶液を測定した値である。ナトリウム濃度0.025mol/lでの回収率は、炎光光度法は138%、フレーム原子吸光は141%であった。ナトリウム濃度が0.075mol/l

に増加すると、それぞれ 165%、157%の回収率を示し、分析方法に関わらずナトリウム濃度が増えると、回収率も増加し、ナトリウムによる増感作用が観測された。

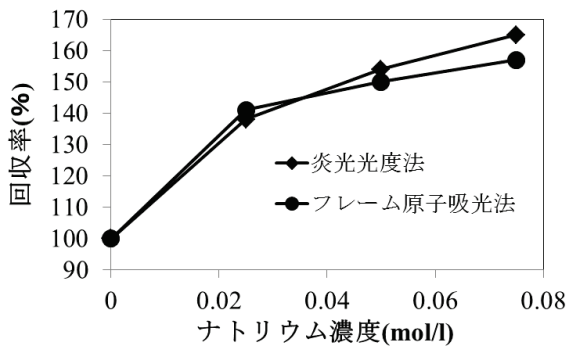


図 5 Na 濃度に対する回収率変化

図 6 は、0.075mol/l ナトリウム濃度での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回収率変化である。両法共にアセチレン流量が 2.0L/分の時に回収率が最も高くなり、炎光光度法では 165%、フレイム原子吸光法では 157%であった。しかし、アセチレン流量の増加とともに回収率は低下し、流量 2.6L/分では回収率はそれぞれ 117%と 105%になった。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であった。

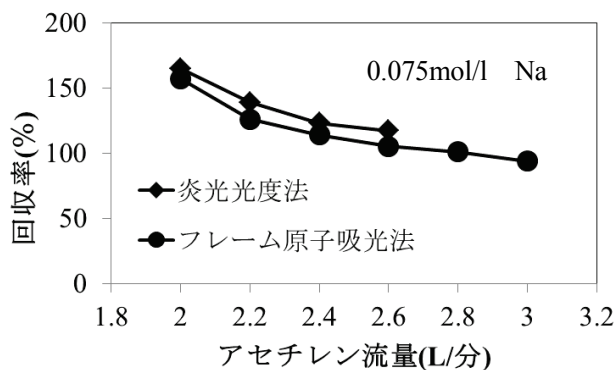


図 6 アセチレン流量に対する回収率変化

ICP 発光分光分析法による回収率測定結果を図 7 に示す。高周波出力が 750W においてナトリウム濃度を 0.025mol/l から 0.125mol/l に増やすと回収率が 250%から 360%に増加した。高周波出力が 950W、1150W においてもナトリウム濃度が増加すると回

収率が高くなった。また、同じナトリウム濃度では高周波出力が低い場合に、高い回収率を示した。

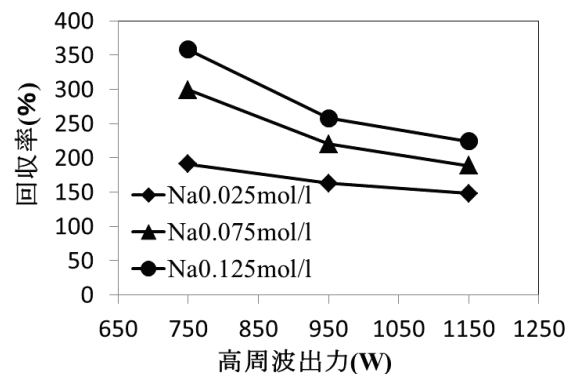


図 7 ICP 発光分光分析法の回収率結果

4. まとめ

セシウム分析において炎光光度法、ICP 発光分光分析法共にナトリウム添加により定量下限値が改善した。ナトリウムを加えると増感作用により回収率が増加した。

一般的に、定量下限値は測定元素の信号強度の増加で改善される。本研究では、ナトリウム添加によって信号強度が増加したためにセシウムの定量下限値が良い値を示した。

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回収率が低下し、また、ICP 発光分光分析法では高周波出力を低下させると回収率の増加が観測された。

参考文献

- 1) P. W. ATKINS, 千原秀昭, 中村亘男訳, データ表 2・4. アトキンス物理化学 上 第 4 版. (株)東京化学同人, 1993, p. 538.
- 2) 武内次夫, 鈴木正巳共著, 原子吸光分光分析 改稿新版. (株)南江堂, 1972, p. 70.
- 3) 高田芳矩, 小熊幸一, 平野義博, 坂田衛共. 環境測定と分析機器 信頼性のある測定・分析のために. (社)日本環境測定分析協会, 2010, p. 198.
- 4) 千葉光一, 沖野晃俊, 宮原秀一, 大橋和夫, 成川知弘, 藤森英治, 野呂純二. ICP 発光分析 分析化学実技シリーズ 機器分析編・4. (公社)日本分析化学会, 共立出版(株), p. 95.