

## 原子吸光法による鉛の測定

## Pb analysis by Atomic Absorption

鉛は、融点が低く、柔らかい金属であることから加工性に優れ、古来より様々な用途で使用されてきました。また、その密度の高さからX線やγ線など放射線の遮蔽材料や鉛ガラス等にも使用されています。

反面、鉛は人体に対して有害な元素であり、その急性中毒は、貧血、神経痛、脳疾患としてあらわれます。鉛が経口摂取された場合、人体への吸収率は約10%と考えられ、その大部分は、リン酸鉛や炭酸鉛の形態で糞便中に排泄されますが、一部は血液に入り、骨や軟組織に沈着すると言われています。

鉛は、古くは水道管に使用されていましたが、酸素が存在し、溶液のpHが弱酸性になると溶け出すことが明らかとなり、現在では、ステンレスや合成樹脂等に置き換えられています。また、自動車のエンジン内部におけるガソリンの異常燃焼を抑制するアンチノック剤として、オクタン価を高めるために添加されてきた四エチル鉛も環境汚染の懸念から使用を禁止されています。

鉛の有害性の観点から、このような鉛フリーへの動きは様々な業界で加速しており、例えば、RoHS指令により、2006年7月1日以降、EUで販売される電気・電子製品について、原則として指定有害物質を非含有とすることが求められています。有害物質には有機ハロゲン化合物（臭化物難燃剤）と金属が指定されていますが、有害物質の金属として水銀、カドミウム、六価クロムと並んで鉛が挙げられています。

鉛の分析は、上水や排水などの水質関連や地下水・土壌といった環境関連、食品や医薬品、工業製品等の品質管理など、広い分野で行われています。今回、フレーム法では土壌の測定例を、ファーンズ法についてはプラスチックの測定例を紹介いたします。

M.Takasaka

RoHS指令：Restrictions on Hazardous Substance  
(特定危険物質の使用制限指令)

## 鉛の基礎データ

Basic data of Pb

原子量：207.2  
融点：328 (PbCl<sub>2</sub>501, PbSO<sub>4</sub>1070)  
沸点：1740 (PbCl<sub>2</sub>954)  
酸化数：+2 例PbO, PbS, PbCl<sub>2</sub>等  
          +4 例PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PbS<sub>2</sub>, PbCl<sub>4</sub>等  
溶解度：PbCl<sub>2</sub> 10.8g/L (25)  
          PbSO<sub>4</sub> 40mg/L (15)  
参考：理化学辞典等

## 鉛の測定波長

Wavelength of Pb

波長	感度比
283.3nm	0.4
217.0nm	1.0

注：283.3nmは217.0nmと比較して、長波長であることから一般的に、バックグラウンドの影響を受けにくいと言えます。また、光の強度が大きく、ベースラインのノイズが小さいことから公定法等では、測定波長として283.3nmが指定されている場合が多いです。今回、紹介する測定では283.3nmを用いました。

## フレーム測定例

Flame analysis of Pb

火山灰土壌標準物質JSAC0411 (組成Fig.1) を0.5g秤量し、ホットプレート上で王水分解し、濾過後、蒸留水で50mLにメスアップした溶液についてフレーム測定 (検量線法) を行いました。また、プースターを使用し、高感度分析を行っています。サンプルのピークをFig.2, 検量線をFig.3に示します。測定結果は19mg/kgとなり保証値と一致しています。

	As	Be	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Se
mg/kg	11.3	1.04	23.5	26.7	943	11	18.9	1.32

Fig.1 JSAC-0411の組成  
Element of JSAC-0411

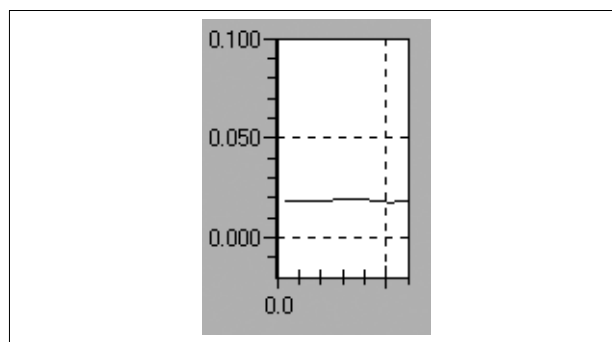


Fig.2 フレーム法によるプロファイル  
Profile of flame method

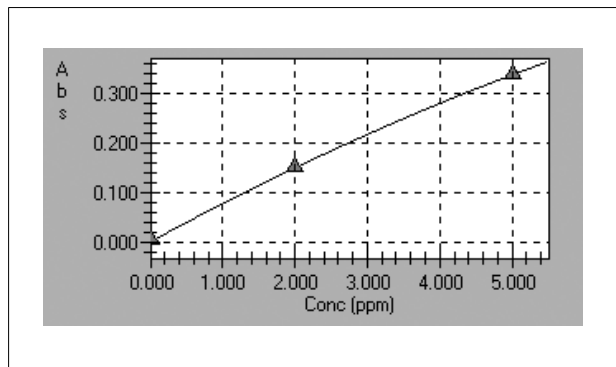


Fig.3 フレーム法によるPbの検量線  
Calibration Curve of Pb( flame method )

## ファーンズ測定例

Furnace analysis of Pb

ポリエチレン標準物質BCR-681 (組成Fig.4) を0.1g秤量し、ホットプレート上で硝酸分解し、放冷後、蒸留水で100mLにメスアップした溶液についてファーンズ測定(標準添加法)を行いました。サンプルの注入量は6 $\mu$ lとしました。サンプル(標準無添加)のピーク例をFig.5, 検量線をFig.6に示します。測定結果は13.7mg/kgとなり保証値と一致しています。今回、グラファイトキュベットには高密度チューブを使用しFig.7の加熱条件で分析しました。

	As	Br	Cd	Cl	Cr	Hg	Pb	S
mg/kg	3.93	98	21.7	92.9	17.7	4.50	13.8	78

Fig.4 BCR-681の組成  
Element of BCR-681

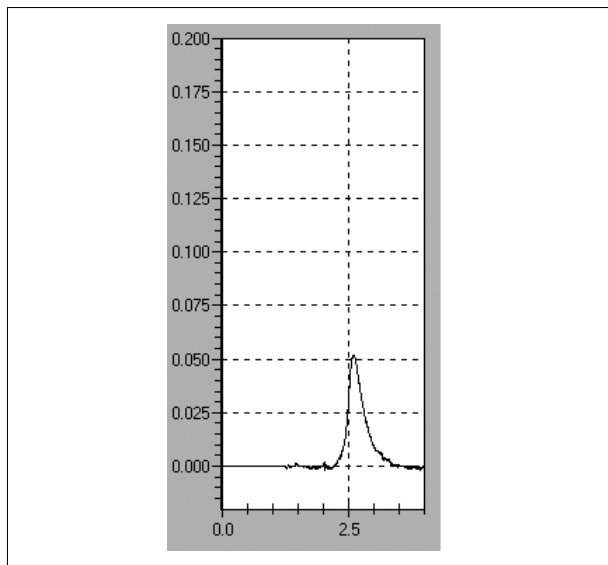


Fig.5 ファーンズ法によるプロファイル  
Profile of furnace method

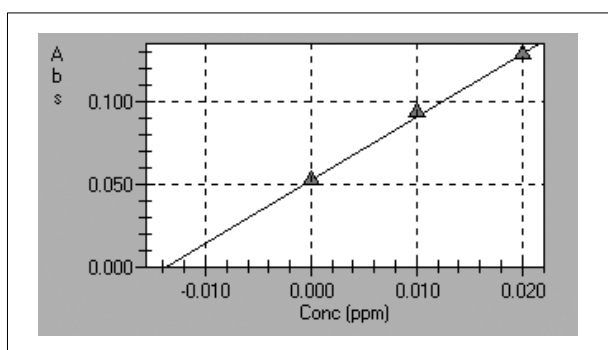


Fig.6 ファーンズ法によるPbの検量線  
Calibration Curve of Pb( furnace method )

	温度	加熱時間	加熱方式	Ar流量
1	150	20	RAMP	0.1
2	250	10	RAMP	0.1
3	800	10	RAMP	1.0
4	800	10	STEP	1.0
5	2400	2	STEP	0.1
6	2500	2	STEP	1.0

Fig.7 加熱条件  
Heat condition

## まとめ

Conclusion

測定元素によらず、原子吸光分析を行う際には、試料中の共存物由来の干渉には充分、留意する必要があります。干渉を抑制するための有効な手法としてマトリックスモディファイアの添加があります。

フレーム測定では、鉛の10倍量程度以上の炭酸塩やリン酸塩、ヨウ素化合物、フッ素化合物が共存すると負の干渉を受ける場合があります。このような時には0.1M程度のEDTAを添加することで干渉が抑制されます。

ファーンズ測定では、塩化物イオンの存在により、鉛の塩化物が生成します。塩化物は一般的に低沸点のため、灰化時に揮散しやすいことから感度や再現性の低下の原

因となります。これを抑制するために硝酸Pdの添加が広く行われています。Pdは白金族元素に属し、触媒としても利用されている元素ですが、鉛と熱的に安定な化合物を形成することで鉛の揮散を抑制する効果があります。Pdの添加は、JISK0101工業用水試験法、JISK0102工場排水試験法等の公定法でも用いられています。

今後、各規制値の強化等に伴って、鉛の高感度分析が要求される場面は、更に増えてくると考えられます。鉛は比較的、汚染の影響が少ない元素と言われていますが、極微量の分析においては、環境・器具・試薬等に配慮し、汚染に留意した測定を心がけなければなりません。

 **島津製作所** 分析計測事業部  
応用技術部

島津分析コールセンター

●東京 ☎(03)3219-1691  
●京都 ☎(075)813-1691

いろいろな分析アプリケーションニュース類は  
<http://www.an.shimadzu.co.jp/support/support.htm>  
でご覧いただけます。

会員情報提供サービス「Shim-Solutions Club」にご登録下さい。  
<http://solutions.shimadzu.co.jp/>  
いろいろな情報提供サービスが受けられます。