

原子吸光法による亜鉛の測定

Zn analysis by Atomic Absorption

亜鉛は、主に菱亜鉛鉱（ $ZnCO_3$ ）や閃亜鉛鉱、ウルツ鉱（ ZnS ）などの鉱石から得られます。亜鉛の精錬では、鉱石を焙焼し酸化亜鉛とした後、高温で炭素により還元する乾式法及び、硫酸に溶解後、電解還元する湿式法が行われています。亜鉛は、主に耐食性メッキとして用いられます。鉄よりイオン化傾向が大きい亜鉛のメッキを鉄板に施したトタンは、錫をメッキしたブリキと並んで良く知られています。更に、合金材料としての用途も幅広く、銅との合金である真鍮（黄銅）などに用いられています。

亜鉛化合物は、その酸化数が通常、+2価に限られる点と酸化物、水酸化物は両性化合物であるため、酸にもアルカリにも可溶である点が特徴的です。亜鉛化合物の用途として、例えば、酸化亜鉛（ ZnO ）は、塗料や顔料、インキ、更には、その殺菌作用から亜鉛軟膏等の医薬品に使用されています。硫化亜鉛（ ZnS ）は、銅と併せてブラウン管の蛍光剤に使用されており、電子線の照射によって黄緑色の蛍光を発します。

亜鉛は、生体内で免疫作用、アルコール代謝、生体膜の安定化など様々な機能に関与している必須元素です。亜鉛を含んだ酵素や蛋白質が多く発見されており、その役割として1) 蛋白質の構造を保つ、2) 酵素反応の際に基質を酵素に固定

化させる、3) 触媒作用を持つ、等が知られています。また、生体内において鉄や銅が酸化還元反応に関与しているのとは異なり、亜鉛は加水分解反応に関連することが多いとされています。人体の亜鉛の含量は、遷移金属としては鉄に次いで多く、体重70kgの人で2g程度と言われています。体内の亜鉛の50%が血液中に、25~30%が皮膚や骨に、その他は脾臓や眼、精子などに存在しています。亜鉛の1日の必要摂取量は約15mgですが、亜鉛欠乏は味覚障害や皮膚疾患の原因となります。亜鉛は不足しがちな元素であるため、これを補うための亜鉛を多く含んだサプリメントや自然食品等を店頭で見る機会も最近、増えています。一方、亜鉛の過剰摂取による障害は、通常、起りにくいようですが、缶詰から溶出した亜鉛による腹痛、吐き気などの中毒例や亜鉛を加熱した際の酸化亜鉛蒸気の吸引によって発熱、ふるえを催す亜鉛ヒューム熱が知られています。

亜鉛の分析は、上水、排水等の環境分野はもとより、メッキ、金属などの工業分野、更には食品や医薬品業界等で広く行われています。

今回、フレイム法では銅中亜鉛の測定を、ファーンズ法では河川水中亜鉛の測定をご紹介します。

M.Takasaka

亜鉛の基礎データ

Basic data of Zn

原子量	65.4
融点	419.6 (ZnCl ₂ 365)
沸点	907 (ZnCl ₂ 730)
酸化数	+1 例Zn ₂ ²⁺ (ガラス中) +2 例ZnO, ZnS, ZnCl ₂ , Zr(OH) ₂ 等
溶解度	ZnCl ₂ 420g/100g水 (25) ZnSO ₄ 52.7g/100g水 (18)

参考：理化学辞典等

亜鉛の測定波長

Wavelength of Zn

波長	感度比
213.9nm	1.0
307.6nm	0.002

注 今回の測定では213.9nmを使用しています。

フレイム測定例

Flame analysis of Zn

銅や鉄を大量に含む試料中の亜鉛を測定する際には、銅や鉄に由来する分光干渉に留意しなければなりません。この分光干渉は、近接線の存在によるもので、例えば、銅の213.8507nmや鉄の213.8589nmが、亜鉛の測定波長213.856nmに非常に近いために引き起こされます。これらは、重水素ランプ（D₂）法による補正が不完全になる組み合わせとして代表的なものです。このような場合、バックグラウンド補正に自己反転（SR）法を用いることで、正確な補正が行われます。今回、1%銅溶液に含まれる不純物の亜鉛をD₂、SRの両法を用いて標準添加法で測定しました。D₂法のプロファイル及び検量線をFig.1, 2に、SR法のデータをFig.3, 4に示します。SR法の分析値0.05ppmと比較して、D₂法では、近接線の影響により、0.08ppmと高めになっています。

標準添加法は、試料の粘性の違いなどが原因している物理干渉や、共存物と測定元素との結合などに起因する化学干渉の補正には有効ですが、今回の測定から分かるように、分光干渉の補正ができない点に注意が必要です。

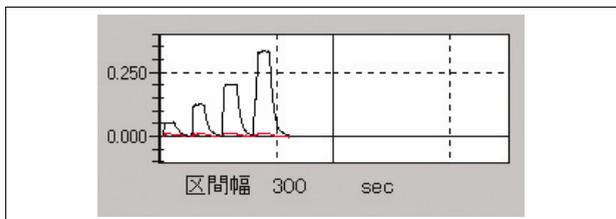


Fig.1 D2法による測定
Profile of D2 method

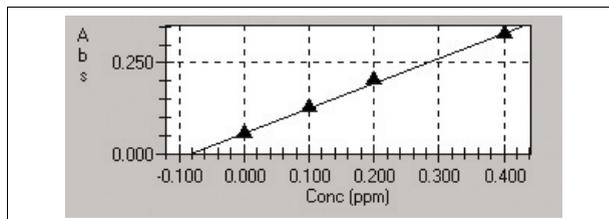


Fig.2 D2法による検量線
Calibration Curve of D2 method

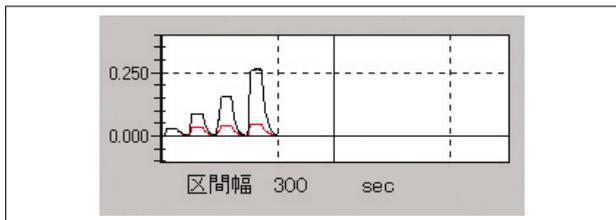


Fig.3 SR法による測定
Profile of SR method

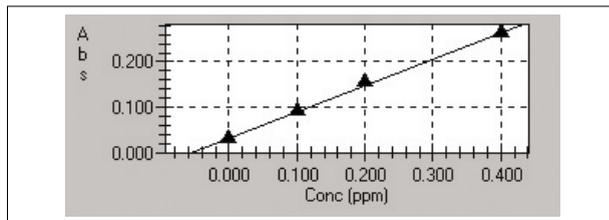


Fig.4 SR法による検量線
Calibration Curve of SR method

ファーンズ測定例

Furnace analysis of Zn

Table 1に示した組成の河水水標準物質JAC0032（添加）について、ファーンズ測定（検量線法）を行いました。亜鉛は非常に高感度の元素であるため、最高感度の条件で分析した場合、汚染の程度によってはブランクからも亜鉛が検出されてしまうケースがあり、しばしば測定上の問題となります。この問題は、原子化時にArガスを流すことによって、分析感度を下げることで解消します。その他の感度を下げる方法としては、測定波長を変える、試料注入量を減らす等があります。今回、試料は4 μ l注入としました。サンプルのピークをFig.5、検量線をFig.6に示します。結果は10.8 μ g/Lとなり保証値と一致しています。今回、グラファイトキューベットにはプラットフォームチューブを使用しTable 2の加熱条件で分析しています。

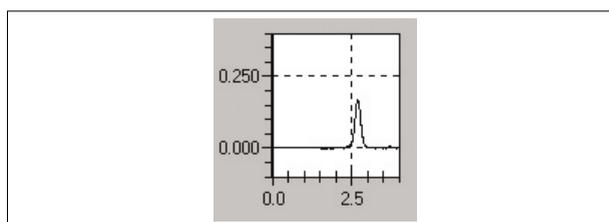


Fig.5 ファーンズ法によるプロファイル例
Profile of furnace method

Table 2 加熱条件
Heat condition

	温度	加熱時間	加熱方式	Ar流量
1	250	20	RAMP	0.1
2	250	10	RAMP	0.1
3	800	10	RAMP	1.0
4	800	10	STEP	1.0
5	2200	2	STEP	0.1
6	2400	2	STEP	1.0

Table 1 JAC0032の組成
Elements of JAC0032

	Al	As	B	Cd	Cr	Cu
μ g/L	61	5.5	59	1.00	10.1	10.5
	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	Zn
μ g/L	57	5.4	10.2	9.9	5.2	11.3

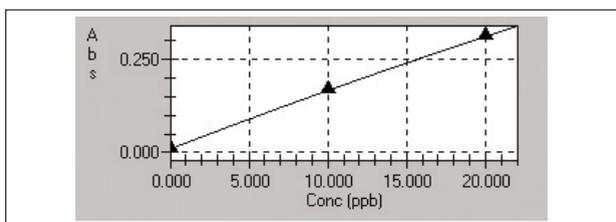


Fig.6 Znの検量線
Calibration Curve of Zn

まとめ

Conclusion

測定元素によらず、原子吸光分析を行う際には、試料中の共存物の干渉には充分、留意する必要があります。亜鉛は、フレイム測定において、通常、干渉を受けにくい元素とされていますが、ファーンズ測定では、塩化物イオンの存在により、亜鉛の塩化物が生成するため干渉が起こります。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。この点からも亜鉛のファーンズ測定においては灰化温度の適切な設定が重要となります。

また、亜鉛は、地殻中に0.044%、土壌中にも0.005%程度含まれているため、環境からの汚染を受けやすい元素と言えます。電子半導体分野などではナトリウム、カルシウム等の元素と並んで汚染の指標として用いられます。このことから亜鉛の極微量分析を行う際には、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。