

原子吸光法によるマンガンの測定

Mn analysis by Atomic Absorption

はじめに

Introduction

Mnは、地殻中に0.09%、海水に0.002mg/L程度含まれています。金属Mnはマンガン鉱をAlで還元することで得られます。Mnには、 α 、 β 、 γ 、 δ の同素体があり、 α 型は硬くもろい、 β 型は展延性を有す、 γ 型は高温でのみ安定、などの性質を持ちます。鉄鋼分野において、Mnは鋼中の硫黄と結合し、鋼の硬度を変化させるため、衝撃や摩擦に強い鉄鋼の生産では必須元素となっています。Mnが添加された鉄は、大きな引張強度を持つため、浚渫用のバケットやキャタピラなどの部品に用いられます。代表的なMn化合物である、4価の二酸化マンガンは、染料工業では乾燥剤や触媒として、ガラス工業では鉄の脱色剤や着色剤等に用いられています。強力な酸化剤である7価の過マンガン酸カリウムは、漂白や油脂の脱色等に使用されています。

食物や飲料水から人体中に取り込まれたMnは、胃の中

で胃酸によって Mn^{2+} となり、腸管で酸化され Mn^{3+} に変化し、血液中に入ります。血中では、 Fe^{3+} と性質の似た Mn^{3+} は鉄輸送蛋白質のトランスフェリンと結合して循環し、各臓器に運ばれます。Mnの95%以上は肝臓を経て胆汁中に排泄されますが、Mnには酵素活性を促進する作用があり、蛋白質や酵素と結合して触媒作用を調節する役割を担っています。更に、Mnは、CaやMg等の代用となったり、あるいは、その金属の作用を抑制する性質を有します。また、Mnには血糖降下作用があることが見出されており、インスリン受容体等の活性化を促進していると考えられています。一般的にMnの欠乏症の事例は少ないですが、過剰摂取されると甲状腺に蓄積され、その肥大を引き起こすことが知られています。

今回は、Mnのフレイム分析を例に、スリット幅と感度の関係について紹介します。

M.Takasaka

Table 1 マンガンの基礎データ
Basic data of Mn

原子量	: 54.938
融点	: 1244 (MnCl ₂ 650)
沸点	: 1962 (MnCl ₂ 1190)
酸化数	: 0 Mn(CO) ₅ +1 [Mn(CN) ₅] +2 MnO, Mn ₃ O ₄ , MnCl ₂ +3 Mn ₂ O ₃ , MnF ₃ +4 MnO ₂ , MnF ₄ +5 MnO ₄ ³⁻ +6 MnO ₄ ²⁻ +7 Mn ₂ O ₇ , MnO ₄ ²⁻
溶解度	: MnCl ₂ 73.6g/100g水(20)

Table 2 マンガンの測定波長
Wavelength of Mn

(nm)	感度比
279.5	1.0
280.1	0.47
403.1	0.11

フレイム測定例

Flame analysis of Mn

分光器の条件設定では、測定元素に適したスリット幅を選ぶ必要がありますが、分析線に近接する波長を多く持つ元素の測定では、分析線の正確な捕捉のため、通常、狭いスリット幅が設定されます。測定波長の近傍に共鳴線を持つ元素にはCo, Fe, Mn, Na, Ni等があります。例えば、Mnでは、279.48nmが最高感度の分析線ですが、これに近接して、感度の低い279.83nmと280.11nmが存在しています。狭いスリット幅を選択した場合には、広く設定したケースとの比較において、検出器に到達する光の強度が弱まることから、ベースラインのノイズが増大する傾向が見られます。ノイズを減らす方法には、ランプ電流値を上げる。スリット幅を広げる、等がありますが、近接線を持つ元素においては、広いスリット幅の選択は、感度の低下や検量線の湾曲の原因となる場合があります。従って、スリット幅の変更は、測定の目的や精度に充分考慮して行われる必要があります。

Mnのフレーム測定において、スリット幅を推奨値の0.2nmに設定した場合の測定プロファイルと検量線をFig.1,2に、0.5nmに設定した場合の結果をFig.3, 4に示します。0.2nmの場合と比較し、0.5nmでは、感度が若干、

低下していますが、測定は充分可能であることが分かります。スリット幅の変更は、まず、検量線を作成し、その感度及び直線性を確認した上で行って下さい。

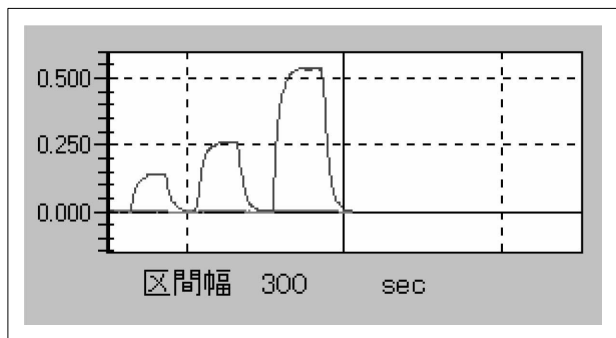


Fig.1 プロファイル(スリット幅0.2nm)
Profile(Slit width 0.2nm)

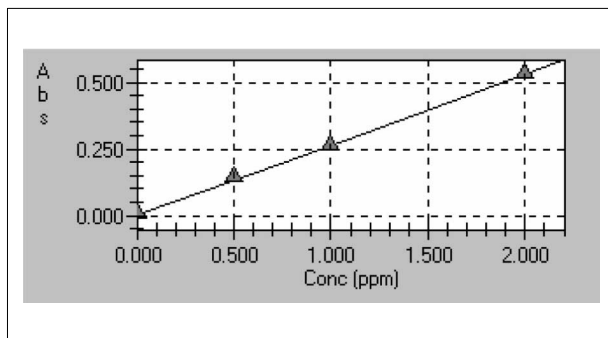


Fig.2 検量線(スリット幅0.2nm)
Calibration Curve(Slit width 0.2nm)

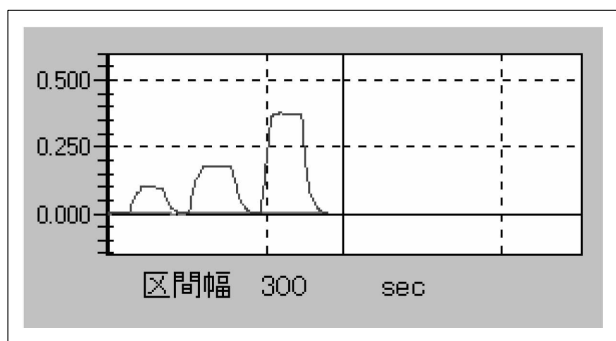


Fig.3 プロファイル(スリット幅0.5nm)
Profile(Slit width 0.5nm)

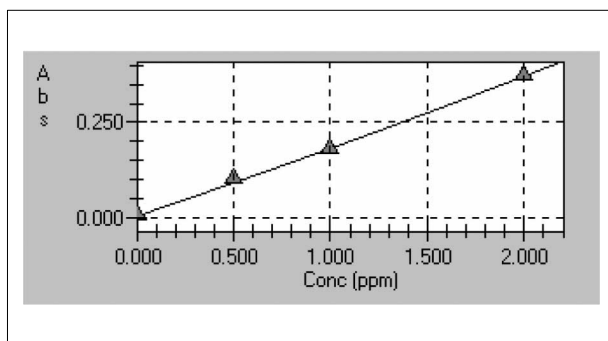


Fig.4 検量線(スリット幅0.5nm)
Calibration curve(Slit width 0.5nm)

まとめ

Conclusion

スリット幅を広げるメリットには、ノイズの低減以外に、試料中の共存成分由来の波長が、測定元素の分析線に近接し存在する場合のバックグラウンド補正精度の向上が挙げられます。例えば、Naを高濃度含む試料中のMgの微量測定では、Naの波長が、Mgの分析線に近接して存在するため、D2法によるバックグラウンド補正が不正確になる現象が見られます。この場合、スリット幅を広げるこ

とで、Naによる近接線の影響が軽減し、バックグラウンド補正精度の向上が図れます。

原子吸光分析では、化学干渉の抑制のため、マトリックスモディファイアが広く用いられますが、特に、干渉の影響を受けやすいファーンズ測定において多用されます。例えばMnのモディファイアとしては、硝酸マグネシウムが使用されています。