

## 電気加熱原子化法による有機溶媒中パラジウムの微量分析

## Trace Analysis of Palladium by Electro Thermal Atomization Method

## ■はじめに

## Introduction

2010年に日本人が受賞したノーベル化学賞の「有機合成におけるパラジウム触媒クロスカップリング」は、実際の工業でも広く利用されています。この反応により生成された有機物には、パラジウム (Pd) は残留していないことの確認が必要になります。原子吸分光光度計はPdなどの貴金属の定量にも使用されますが、測定に際してはサンプルを溶液化することが必要です。固体の有機物の場合は、酸添加、加熱分解して水溶液として測定されますが、有機溶媒に直接溶解して測定することも可能です。この場合、検量線を作成する標準液も同じ溶媒のものを使用することが必要です。

ここでは、有機溶媒として、水との親和性が強く、扱いやすいイソプロパノール (IPA) と *N*-メチルピロリドン (NMP) を用いた電気加熱原子化法 (グラフファイトファーネス法) による、Pd微量分析の例をご紹介します。

F. Miyashita

## ■前処理

## Pretreatment

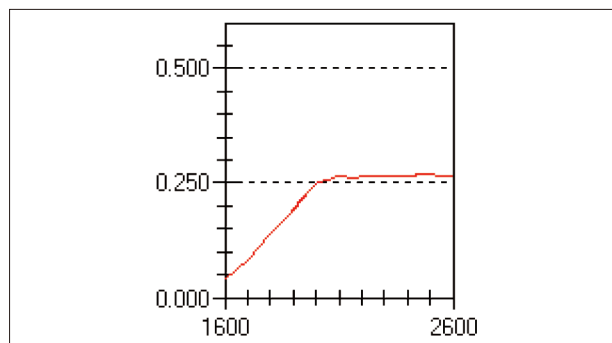
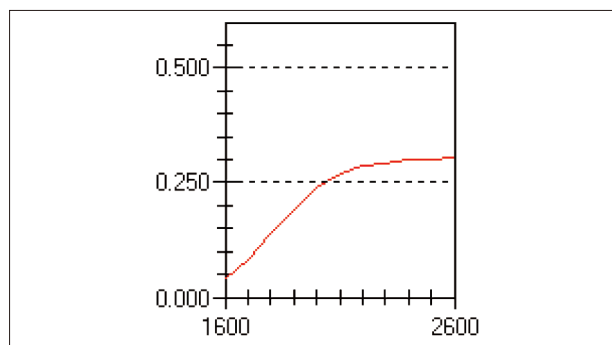
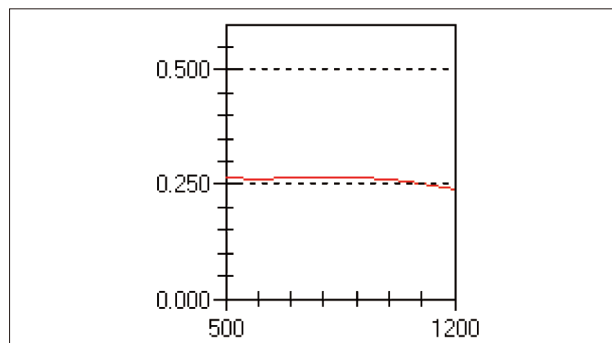
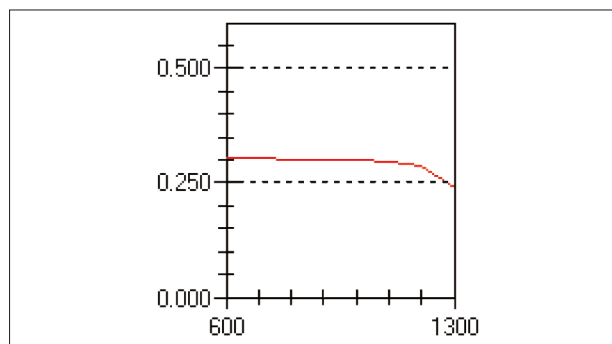
標準溶液の原液として、市販のPd;1000 mg/Lを用いました。これを1 mL採取し、濃硝酸1 mLを加え、純水で100 mLとしました (Pd; 10 mg/L)。次に、これを1 mL採取し、電子工業用IPAおよび電子工業用NMPで、それぞれ100 mLとしました (Pd; 100  $\mu$ g/L)。最後に、この各溶液を10 mL採取し、それぞれの液で50 mLとし、Pd; 20  $\mu$ g/Lの標準液を調製しました。これらの液と各純溶媒をオートサンプラにセットし、Pd; 20  $\mu$ g/Lの標準液の注入量を変化させることにより検量線を作成しました。

## ■条件検討

## Parameter Investigation

ファーネスプログラムにおける灰化温度と原子化温度の検討を、一定の温度範囲で100  $^{\circ}$ Cずつ温度変化させながら、Pd; 20  $\mu$ g/L を20  $\mu$ Lずつ注入して感度変化を見る「温度サーチ」を用いて行いました。結果をFig. 1~Fig. 4に示します。

IPA, NMPとも、原子化温度は2200  $^{\circ}$ C以上で、吸光度はほぼ一定となり、灰化温度は1000  $^{\circ}$ Cまで、感度低下は起こりませんでした。これにより、標準の加熱プログラムはTable 2に示すものとなりました。

Fig. 1 IPA原子化温度サーチ結果  
Atomizing Temperature Search for IPAFig. 2 NMP原子化温度サーチ結果  
Atomizing Temperature Search for NMPFig. 3 IPA灰化温度サーチ結果  
Ashing Temperature Search for IPAFig. 4 NMP灰化温度サーチ結果  
Ashing Temperature Search for NMP

## ■装置と測定条件

### Instruments and Parameters

Table 1~3に分析で用いた装置と主な測定条件を示します。

Table 1 装置及び分光器パラメータ  
Instruments and Optical Parameters

装置	本体 AA-7000 原子化部 GFA-7000
分析波長	247.6 nm
スリット幅	0.7 nm
電流値	10 mA
点灯モード	BGC-D2

Table 2 温度プログラム  
Furnace Program

	温度 (°C)	時間 (秒)	加熱モード	感度	ガス流量 (L/min)
1	60	3	RAMP	REGULAR	0.10
2	120	20	RAMP	REGULAR	0.10
3	250	10	RAMP	REGULAR	0.10
4	600	10	RAMP	REGULAR	1.00
5	600	10	STEP	REGULAR	1.00
6	600	3	STEP	HIGH	0.00
7*	2500	3	STEP	HIGH	0.00
8	2600	2	STEP	REGULAR	1.00

7\*: 原子化ステージ  
使用グラファイトチューブ; パイロ化チューブ

Table 3 オートサンプラの設定  
Parameter Setting of Auto-sampler for Calibration

濃度	Pd; 20 µg/L	各溶媒	合計
0 µg/L	0 µL	30 µL	30 µL
4 µg/L	6 µL	24 µL	30 µL
12 µg/L	18 µL	12 µL	30 µL
20 µg/L	30 µL	0 µL	30 µL

## ■測定結果

### Results

標準条件で作成した検量線をFig. 5および6に示します。ブランクの10回繰り返し測定 of 吸光度の標準偏差より計算した検出限界 (3σ) と定量下限 (10σ) をTable 4に示します。これらは溶液中濃度ですが、例えば、固体有機物1 gを100 mLのIPAあるいはNMPに溶解したものを測定する場合、固体中の定量下限値は30 ng/g程度になります。

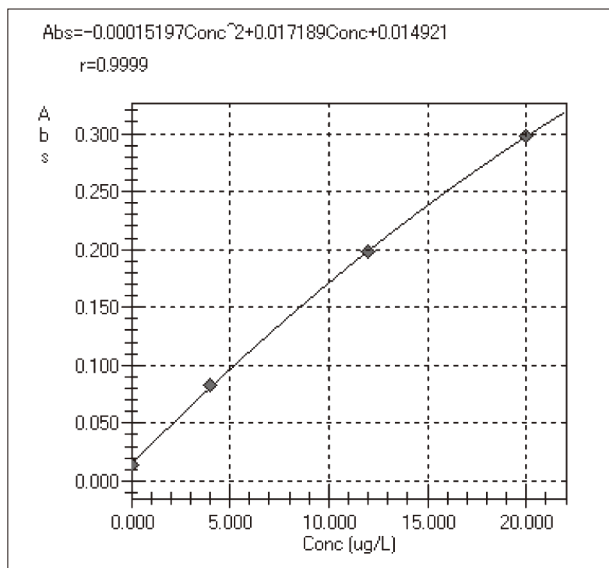


Fig. 5 IPAによる検量線  
Calibration Curve by IPA

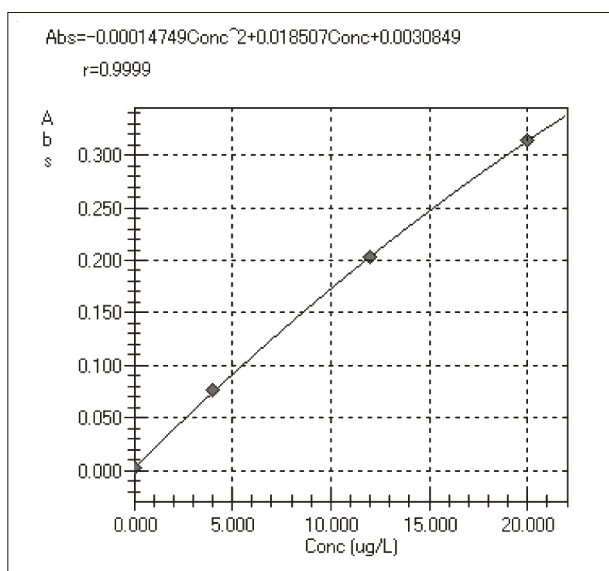


Fig. 6 NMPによる検量線  
Calibration curve by NMP

Table 4 感度のまとめ  
Summary of Sensitivity

溶媒	検量線の傾き (k)	SD	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)
IPA	0.0148	0.0005	0.1	0.3
NMP	0.0155	0.0005	0.1	0.3

検量線の傾き; 吸光度/濃度 (µg/L)  
SD; ブランク液10回繰り返し測定 of 吸光度の標準偏差  
LOD; 検出下限 (3×SD×1/k)  
LOQ; 定量下限 (10×SD×1/k)

初版発行: 2011年4月

**島津製作所** 分析計測事業部  
応用技術部

島津コールセンター

☎0120-131691  
TEL:075-813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>  
会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。

3100-04101-570-1K  
2011.4