

# Application News

## No. A564

### 原子吸光法

# フレーム一滴法(マイクロサンプリング法)による海水中 Li の直接測定

フレーム原子吸光法はメンテナンスが容易であり、高マトリックスの試料も測定可能です。しかし、高マトリックス試料を多検体測定した場合、バーナスロットに固形物が析出して目詰まりすることがあります。このような場合にバーナスロットの詰まりを軽減する方法として、少量の試料を吸引して測定するフレーム一滴法(マイクロサンプリング法)が有効です。

ここでは一滴法の有効性を示すために、高マトリックス試料である海水中のリチウム(Li)を、通常の連続吸引法とフレーム一滴法で測定した例をご紹介します。

リチウムは電池材料としてよく知られていますが、海水中には 0.1~0.2 mg/L (10-20 µg/100 mL) 程度の微量のリチウムが存在しており、資源としての回収技術も研究されています。

T. Kawakami

## ■ フレーム一滴法とその利点について

通常のフレーム連続吸引法(以下、連続法)では、試料を吸引し、安定したところで、吸光度を一定時間積算してその平均を採用します。この場合、試料の吸引時間は、(安定化時間) + (予備噴霧時間) + (積分時間) × (繰返し回数) となります。例えば、予備噴霧 5 秒、3 秒積算の繰返し 3 回の場合は、安定化時間も含めると 20 秒程度連続で試料を吸引することになります。一方、フレーム一滴法(以下、一滴法)は、試料を 2-3 秒程度吸引し、得られる台形状信号の高さを採用するので、3 回繰返しでも、試料を吸引する時間は 10 秒以下となります。このため、少ない試料量で測定可能です。さらに、高マトリックス試料の場合はバーナスロットの目詰まりを軽減し、より多くの検体を安定して測定することが可能になります。

## ■ 測定試料と測定方法

採取した海水をろ過したものを測定試料としました。

測定は検量線法で行いました。標準液には、塩化ナトリウムを 2.5 wt/v% 添加しました。

妥当性評価のため、標準液を一定量添加したものも測定し添加回収率を求めました。

長時間の安定性の比較のため、同じ海水を連続で 60 試料測定しました。

## ■ 装置構成と測定条件

装置は原子吸光分光光度計 AA-7000 を用いました。主な測定条件を表 1 に示します。

表 1 測定条件

測定元素	: Li
分析波長	: 670.8 nm
点灯モード	: NON-BGC
スリット幅	: 0.7 nm
バーナ高さ	: 7 mm
ピーク処理	: 連続法 : 時間平均 一滴法 : ピーク高さ
信号処理時間と繰返し回数	: 連続法 : 積算 3 秒 × 3 回 一滴法 : サンプル時間 10 秒 × 3 回
標準液濃度 (µg/100 mL)	: 0 (Blank)、5、10、20、30

\* : 10 秒のうちの 2-3 秒だけ試料を吸引

## ■ 測定結果とまとめ

連続法と一滴法、それぞれの標準液の測定結果を表 2 に、検量線を図 1 に示します。吸光度は、ほぼ同じでした。単純繰返し相対標準偏差 (%RSD) については、一定時間の積算を行う連続法のほうが良好でした。

表 3 に海水の測定結果を示します。値はほぼ同じで添加回収率は、いずれも 90% 以上と良好でした。一滴法の 1 測定当たりの試料使用量は約 0.3 mL でした。

図 2 に一滴法の測定時のプロファイル例を示します。

同じ海水を連続で 60 試料分測定した結果を図 3 に示します。連続法では 20 回程度から炎が割れはじめ、値が低下しましたが、一滴法では明らかな炎の割れは生じず、値の低下も連続法に比べると小さく、安定していました。図 4 に 60 検体測定後のフレームの様子を示します。

高マトリックスの海水中リチウムの直接測定において、一滴法を用いることにより、バーナスロットの目詰まりを軽減でき、60 検体の相対標準偏差 (%RSD) も 1.0% と安定した測定が可能でした。

今回ご紹介した一滴法は、試料使用量が少ないので、少量しか確保できない試料の測定にも有効です。AA-7000 では標準システムで今回ご紹介した一滴法による測定が可能です。

表 2 標準液の測定結果

設定濃度	連続法		一滴法	
	吸光度	%RSD (n=3)	吸光度	%RSD (n=3)
0	-0.0001	100	0.0008	30
5	0.0109	1.40	0.0119	5.74
10	0.0221	0.90	0.0214	1.17
20	0.0432	0.48	0.0425	1.08
30	0.0642	0.31	0.0631	1.11

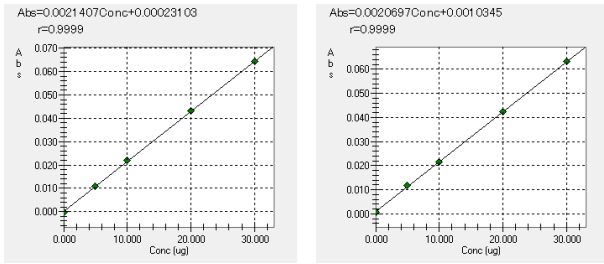


図1 連続法(左)と一滴法(右)の検量線

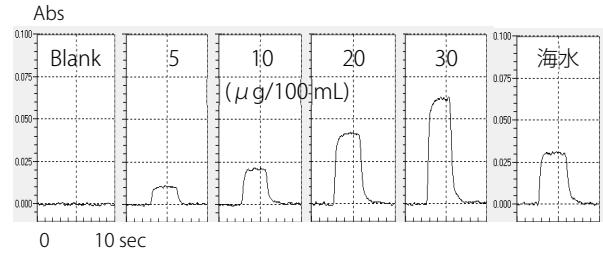


図2 一滴法による測定時のプロファイル

表3 海水中リチウムの測定結果

	連続法	一滴法
吸光度	0.0313	0.0312
測定濃度 (µg/100 mL)	14.5	14.6
添加回収率	94 %	93 %

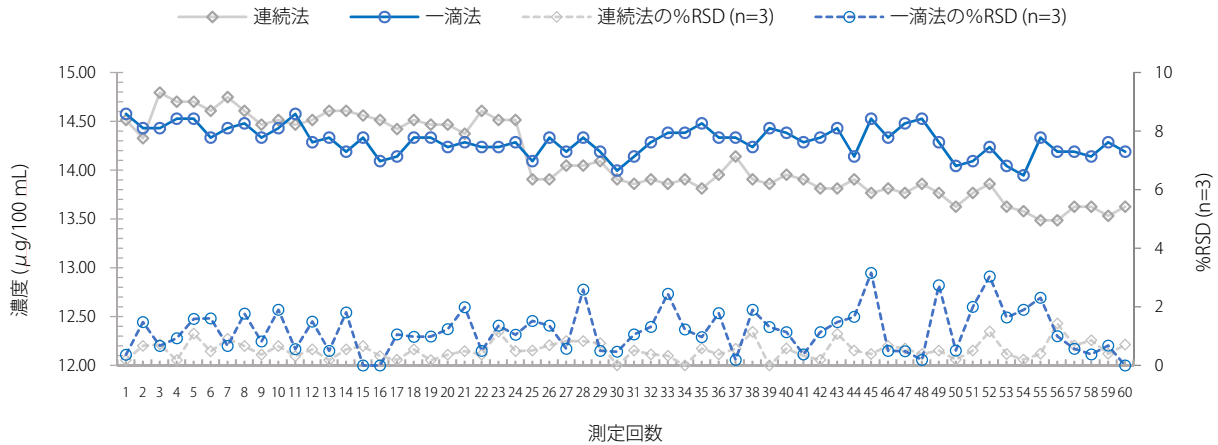


図3 60 検体連続測定時の値の変化

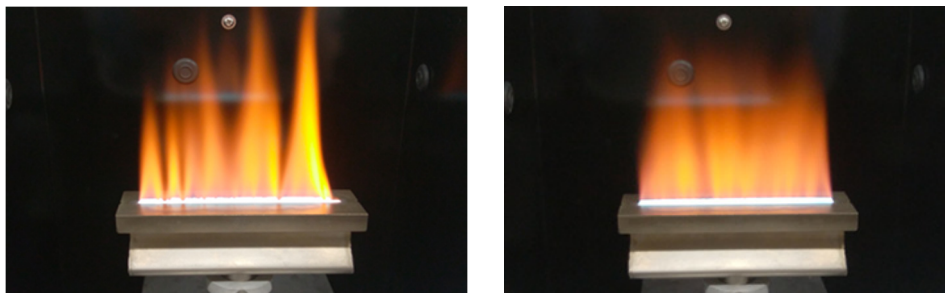


図4 60 検体連続測定後のフレームの状態 (左:連続法、右:一滴法)