

平成元年8月

原 著

グラファイトファーネス原子吸光分光法による 温・鉱泉水中の微量リチウムの定量

*東邦大学医学部化学教室, **東邦大学一般教養科化学教室

加藤尚之*, 高松信樹**

(平成元年3月9日受付, 平成元年5月27日受理)

Determination of Trace Amounts of Lithium in Hot and Mineral Spring Waters by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Naoyuki KATO* and Nobuki TAKAMATSU**

* Department of Chemistry, Toho University School of Medicine

** Department of Chemistry, Toho University

Abstract

The analytical problems involved in the determination of trace amounts of Li in hot and mineral spring waters by graphite furnace atomic absorption spectrometry are examined. The most appropriate temperature for ashing and atomization was found to be 500°C and 2200°C, respectively. Interference of the chloride ion in the absorbance is significant. The interference can be suppressed by an addition of Na and HNO₃. Reliable determinations of very low contents of Li in spring waters can be achieved.

1. 緒 言

1955年¹⁾に原子吸光分光法(AAS)が提案されて以来, 多くの元素が高感度, 高精度で測定されるようになった. その後グラファイトファーネス原子吸光分光法(GFAAS)が提唱され, この方法についての開発, 研究が盛んに行われるようになった²⁻⁴⁾. GFAAS法は, 乾燥, 灰化, 原子化で段階的に温度が変えられ, 原子化の前に共存干渉元素の一部を揮散除去することができる. また, 原子化の段階でガス流量を減少させ, 原子の滞留時間を長くすることにより感度が上がり, 多くの元素の微量および極微量の定量を可能にした. 従ってGFAAS法はAAS法に比べ100~1000倍の感度をもち⁵⁾, 極少量のサンプル量(5~50 μ l)で測定できるため, 環境および生体試料の微量元素に関する研究に幅広く利用されている.

リチウムは一般に食塩泉に多く含まれていることが古くから知られ, 温・鉱泉の成因に関する議論に使われてきた^{6), 7)}. 本邦の食塩泉のリチウム含量については南⁸⁾, 山県⁹⁾, 一国¹⁰⁾, Takamatsu

et al.¹¹⁾により報告されている。一方、温・鉱泉の中で単純泉などの低塩泉水のリチウム含量は極めて少なく、そのため、その含量や分布についての報告例は殆ど見あたらない。そのような温・鉱泉水のリチウム含量を正確に求め、その起源が温泉の生成機構と関連して考察される必要がある。GFAAS法により、温・鉱泉水のppbレベルのリチウムを定量するため、吸光に対する種々のイオンの干渉および測定条件の検討を行ったので報告する。

2. 装置および試薬

2.1 装置

パーキンエルマー社製5000A型原子吸光分光光度計にHGA500グラファイト・アトマイザーおよびAS-40オートサンプラーを組み合わせて用いた。

2.2 試薬

リチウム標準溶液：原子吸光分析用リチウム標準溶液(LiCl, Li:1000ppm)(和光純薬製)を用いた。

酸溶液：硝酸，塩酸，硫酸とも精密分析用試薬(和光純薬製)を用いた。

他のすべての試薬は市販の特級品を用い，水はイオン交換水を蒸留して用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 灰化温度の検討

リチウム濃度 $10\mu\text{g/l}$ の溶液を用い，灰化温度 $400\sim 900^\circ\text{C}$ におけるリチウムの吸光度を測定した(図1)。その結果， $400\sim 600^\circ\text{C}$ までは一定の吸光度を示した。更に温度を高くすると，吸光度が減少したので，灰化温度を 500°C に定めた。以後の検討にはリチウム濃度 $10\mu\text{g/l}$ の溶液を用いた。

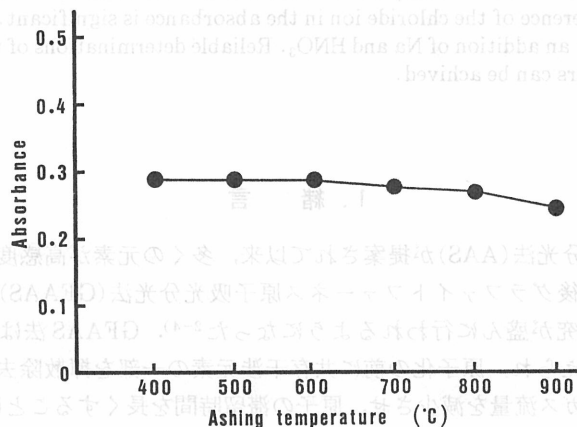


Figure 1. Variation of the absorbance of lithium ($10\mu\text{g/l}$) with ashing temperature.

3.2 原子化温度の検討

最適原子化温度を求めるために、2000~2700℃におけるリチウムの吸光度を測定した。結果を図2に示す。温度を2000℃以上にすると吸光度は徐々に増加し、約2400℃で最高吸光度を示した。しかし、高温での使用はグラファイト・ファーネス(黒鉛炉)およびグラファイトチューブ(黒鉛管)の消耗を早めることなどから原子化温度を2200℃に定めた。

3.3 酸の影響

各種酸溶液の濃度とリチウムの吸光度との関係を図3に示した。酸を添加していないリチウムの吸光度に比べ、硝酸(0.001M)、硫酸(0.0005M)溶液中での吸光度は、それぞれ約9%、13%の増加を示し、それ以上の酸濃度では、ほぼ一定の吸光度を示した。一方、塩酸(0.001M)溶液中では約6%の増加を示し、それ以上の塩酸濃度でも硝酸、硫酸より低い値を示した。従って、酸濃度が多少変化しても一定の吸光度が得られることから試料中の酸濃度を0.02M硝酸溶液とした。

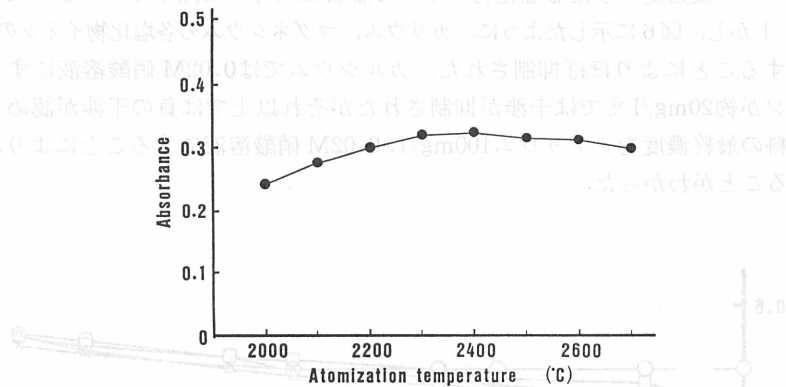


Figure 2. Variation of the absorbance of lithium ($10\mu\text{g/l}$) with atomization temperature.

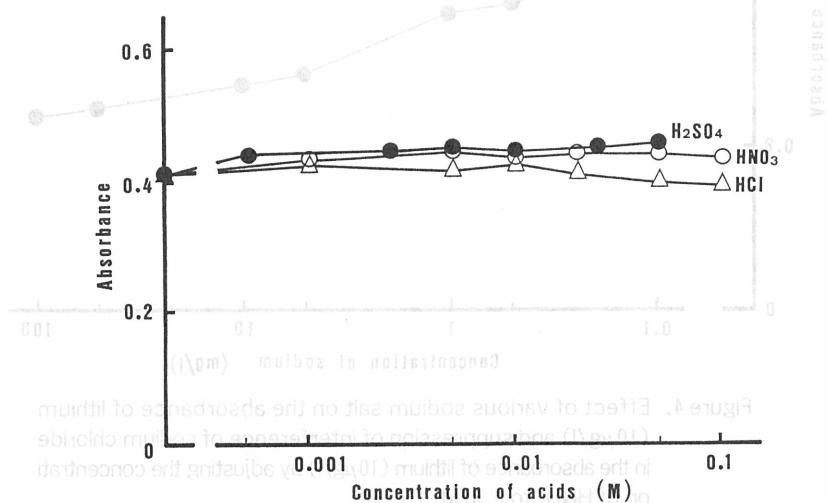


Figure 3. Effect of various acids on the absorbance of lithium ($10\mu\text{g/l}$).

○ : HNO₃ ● : H₂SO₄ △ : HCl

3.4 塩の影響

温・鉱泉の主要成分は、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 等である。そこでナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムの各塩化物や、ナトリウムの硝酸塩、硫酸塩、炭酸水素塩について、リチウムの吸光度への影響を調べた。図4にリチウムの吸光度と各ナトリウム塩(NaCl 、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 、 NaHCO_3)におけるナトリウム濃度(0.1mg/l~100mg/l)との関係を示した。図4よりナトリウム濃度の増加とともに硝酸塩、硫酸塩、炭酸水素塩は正の干渉を示した。塩化ナトリウムではナトリウム濃度の増加とともに負の干渉が増大した。これは、塩化物イオンと結合したリチウムが原子化の段階で安定な LiCl 分子として蒸発してしまうためと考えられる¹²⁾。いずれにしても、リチウムの吸光度に対し塩化物イオンが大きく影響しているものと思われる。そこで、カリウム、カルシウム、マグネシウムの各塩化物塩がリチウムの吸光度におよぼす影響を調べた(図5)。各種塩の増加とともにリチウムの吸光度は、カリウム、カルシウムともいじりしい負の干渉が認められ、ナトリウム(図4)と同様な傾向を示した。しかし、マグネシウムは他と異なり塩化物イオンが10mg/lまでは、ほとんど干渉が認められなかった。以上よりリチウムの吸光度に与える塩化物イオンの影響は共存する陽イオンによっても異なることがわかった。しかし、図6に示したように、カリウム、マグネシウムの各塩化物イオンの干渉は0.02M硝酸溶液にすることによりほぼ抑制された。カルシウムでは0.02M硝酸溶液にすることにより塩化物イオンが約20mg/lまでは干渉が抑制されたがそれ以上では負の干渉が認められた。いずれにせよ試料の最終濃度をナトリウム100mg/l、0.02M硝酸溶液にすることにより、全ての干渉が抑制されることがわかった。

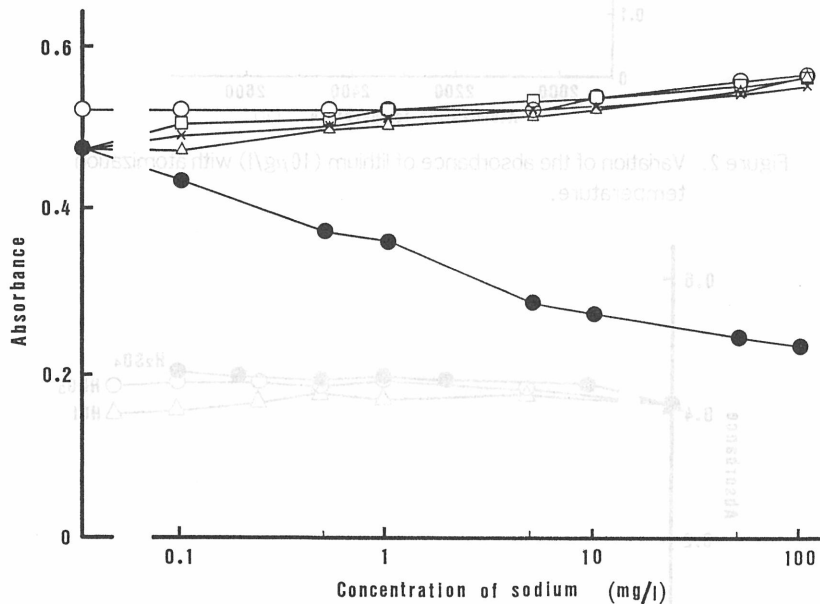


Figure 4. Effect of various sodium salt on the absorbance of lithium (10 $\mu\text{g/l}$) and suppression of interference of sodium chloride in the absorbance of lithium (10 $\mu\text{g/l}$) by adjusting the concentration of HNO_3 to 0.02M.

● : NaCl □ : NaNO_3 × : Na_2SO_4
 △ : NaHCO_3 ○ : NaCl , 0.02M HNO_3

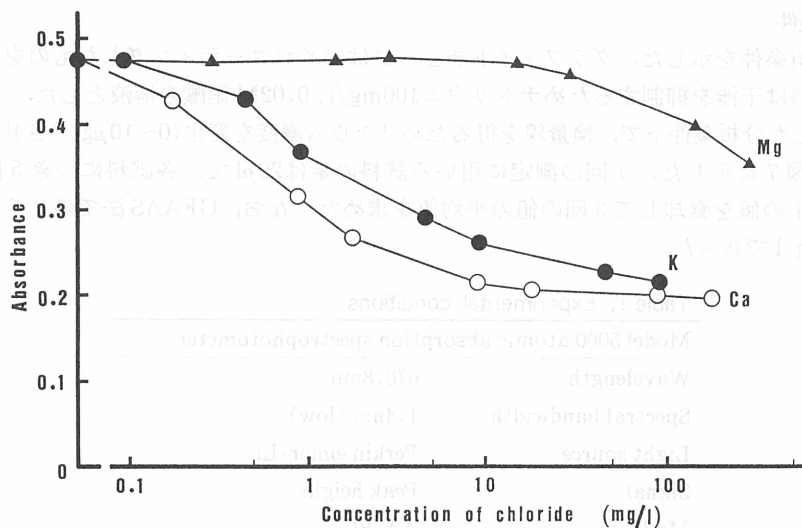


Figure 5. Effect of chloride on the absorbance of lithium ($10 \mu\text{g/l}$).

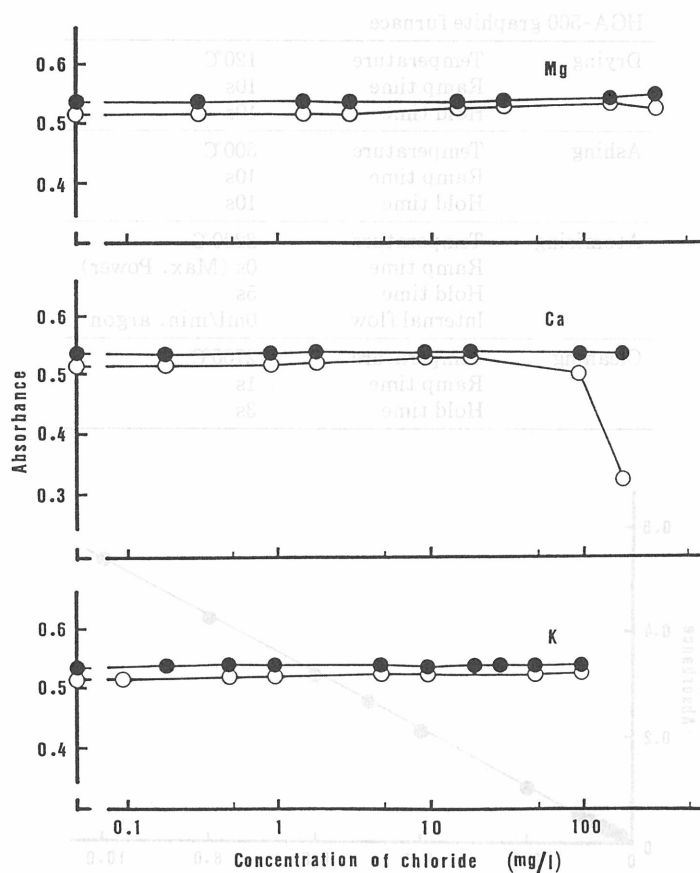


Figure 6. Suppression of interference from chloride.

Lithium concentration is $10 \mu\text{g/l}$.

○ : 0.02M HNO_3 ● : $0.02\text{M HNO}_3, 100\text{mg/l NaCl}$

3.5 分析条件

表 1 に分析条件を示した。グラフアイトチューブはパイロコーティングしたものを使用した。測定する試料は干渉を抑制するためナトリウム100mg/l, 0.02M 硝酸の溶液とした。

表 1 に示した分析条件下で、検量線を得るためリチウム濃度を変化(0~10 μ g/l)させ測定した。その一例を図 7 に示した。1 回の測定に用いる試料の量は20 μ l で、各試料につき 5 回繰り返し測定し、上下の値を棄却して 3 回の値の平均値を求めた。なお、GFAAS 法でのリチウムの定量限界は0.2 μ g/lであった。

Table 1. Experimental conditions

Model 5000 atomic absorption spectrophotometer		
Wavelength	670.8nm	
Spectral bandwidth	1.4nm (low)	
Light source	Perkin elmer-Li	
Signal	Peak height	
Mode	AA-BG	
Read time	5s	
HGA-500 graphite furnace		
Drying	Temperature	120 $^{\circ}$ C
	Ramp time	10s
	Hold time	10s
Ashing	Temperature	500 $^{\circ}$ C
	Ramp time	10s
	Hold time	10s
Atomizing	Temperature	2200 $^{\circ}$ C
	Ramp time	0s (Max. Power)
	Hold time	5s
	Internal flow	0ml/min, argon
Cleaning	Temperature	2700 $^{\circ}$ C
	Ramp time	1s
	Hold time	3s

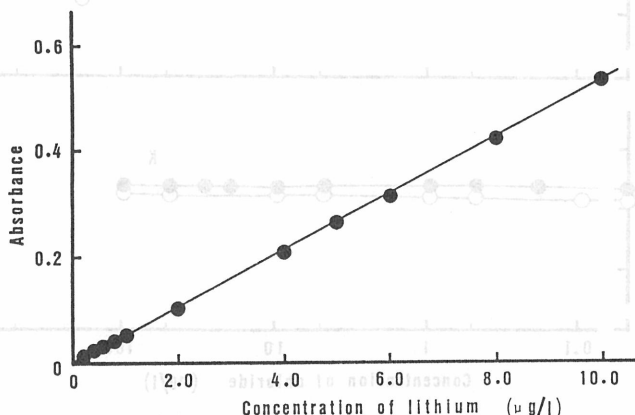


Figure 7. Calibration curve for lithium. All solutions are adjusted to 0.02M HNO₃, 100mg/l Na.

3.6 再現性の検討

リチウム $10\mu\text{g/l}$ 、ナトリウム 100mg/l 、 0.02M 硝酸の溶液を40回繰り返し測定した結果(表4)、変動係数は 1.1% と満足できる結果が得られた。

3.7 回収実験

食塩泉でもリチウムが極微量しか含まれていない白根鉱泉(新潟県)と酸性泉の草津温泉西の河原(群馬県)の試料について、回収実験を行い回収率を求めた。また、標準添加法で得られた値とも比較した(表2)。その結果、白根鉱泉、草津温泉西の河原とも良好な値が得られた。また、標準添加法でもほぼ同様な結果が得られた。

3.8 温・鉱泉水の分析結果

表3に本邦の酸性泉、食塩泉、単純泉の幾つかについてGFAAS法とAAS法で定量した値を併記した。AAS法では定量限界以下の試料でもGFAAS法では値が得られ、それ以上の試料については、両法ではほぼ等しい値が得られた。

以上のことからGFAAS法は温・鉱泉水の微量リチウムの分析に対して満足できるデータが得られることがわかった。

4. 結 語

グラファイトファーネス原子吸光分光法を用いて、温・鉱泉水の微量リチウムを定量するために分析条件の検討を行った。その結果、

1. 灰化温度 500°C 、原子化温度 2400°C のとき最高吸光度を示すことがわかった。しかし、グラファイト・ファーネスおよびグラファイトチューブの消耗を考慮して、灰化温度 500°C 、原子化温度 2200°C とした。
2. リチウムの原子化に対して塩化物イオンが影響することがわかった。また、塩化物イオンの影響は共存する陽イオン(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})によっても異なることがわかった。
3. 種々の塩の干渉は試料溶液をナトリウム 100mg/l 、 0.02M 硝酸にすることにより完全に抑制されることがわかった。
4. リチウム $10\mu\text{g/l}$ 、ナトリウム 100mg/l 、 0.02M 硝酸の溶液を40回繰り返し測定した結果、変動係数は 1.1% と満足できる結果が得られた。

Table 2. Recovery experiment

Locality	Li ($\mu\text{g/l}$)		Recovery (%)	Standard addition method
	Added	Found		
Shirone (Niigata pref.)	0.0	11.8		11.6
	1.0	13.0	102	
	4.0	15.9	101	
Kusatsu-sainokawara (Gunma pref.)	0.0	11.3		11.4
	5.0	16.0	98	

Table 3. Analytical results

Locality	Li		Na (mg/l)	Cl (mg/l)
	GFAAS ^a (μ g/l)	AAS ^b (mg/l)		
Saline spring waters				
Aohori (Chiba pref.)	141	0.14	4010	6219
Shirahama (Chiba pref.)	108	0.10	2280	3204
Shirone (Niigata pref.)	11.8	<0.02	3730	5300
Acid spring waters				
Kusatsu (Gunma pref.)	19.9	0.02	39.1	332
Tamagawa (Akita pref.)	20.1	0.02	40.8	3000
Yunohanazawa (Kanagawa pref.)	4.46	<0.01	22.4	1.4
Simple thermal spring waters				
Kusanagi (Yamagata pref.)	9.68	<0.01	254	398
Suzu (Ishikawa pref.)	19.5	0.02	206	277
Higashiyama (Fukushima pref.)	142	0.14	306	289

a : Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

b : Atomic Absorption spectrometry

Table 4. Mean, standard deviation and coefficient of variation of the absorbance for forty replicate analyses of lithium solution (10 μ g/l) adjusted to 0.02M HNO₃, 100mg/l Na

0.546	0.542	0.542	0.558	0.541	0.540	0.549	0.549	Mean	0.550
0.553	0.549	0.543	0.542	0.550	0.559	0.544	0.555	SD	0.0063
0.556	0.540	0.546	0.541	0.550	0.549	0.555	0.557	CV(%)	1.1
0.540	0.554	0.549	0.549	0.555	0.558	0.560	0.555		
0.550	0.546	0.560	0.549	0.559	0.550	0.549	0.557		

5. 回収実験を行い回収率を求めたところ, 良好な結果が得られた.
6. 定量値を, 原子吸光分光法と比較するとほぼ等しい値が得られた.
7. 今回検討したグラファイトファーネス原子吸光分光法でのリチウムの定量限界は0.2 μ g/lであった.

5. 謝 辞

本研究に用いた玉川温泉水を快くわけて下さった東邦大学理学部吉池雄蔵講師に感謝の意を表す. また, 本研究を実施するにあたり御指導を賜った東邦大学医学部相川嘉正教授, 東邦大学化学教室今橋正征教授に感謝の意を表す.

文 献

- 1) Walsh A. (1955) The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. *Spectrochim. Acta* 7, 108.
- 2) L'vov B.V. (1961) The analytical use of atomic absorption spectra. *Spectrochim. Acta* 17, 761.
- 3) Massmann H. (1968) Vergleich von atomabsorption und atomfluoreszenz in der graphitkuvette. *Spectrochim. Acta* 23B, 215.
- 4) West T.S. and Williams X.K. (1969) Atomic absorption and fluorescence spectroscopy with a carbon filament atom reservoir. *Anal. Chim. Acta* 45, 27.
- 5) Fuller C.W. (1977) *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectrometry*. The Chemical Society, London, p.18-19.
- 6) White D.E. (1957) Thermal waters of volcanic origin. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 68, 1637.
- 7) White D.E. (1957) Magmatic, connate, and metamorphic waters. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 68, 1659.
- 8) 南 英一(1941)鉱泉水中の希アルカリ. *日本化学会誌*, 62, 665.
- 9) 山県 登(1951)蔵王温泉の希アルカリ. *日本化学会誌*, 72, 154.
- 10) 一国雅巳, 鈴木勸子, 加藤武雄(1974)食塩泉の化学的特徴. *温泉科学*, 25, 21.
- 11) Takamatsu N., Imahashi M., Kamimura K. and Tsutsumi M. (1986) Geochemical implication of saline spring waters in Japan. *Geochem. J.* 20, 143.
- 12) 大道寺英広(1978)原子吸光分析における光干渉(I)ーリチウム塩の分子吸収スペクトルー. *分光研究*, 27, 360.