



Title	黒鉛炉原子吸光法におけるマトリックス修飾剤の添加効果とその機構に関する研究
Author(s)	櫻田, 修
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第2848号
Issue Date	1991-03-25
DOI	https://doi.org/10.11501/3084715
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/51140
Type	doctoral thesis
File Information	000000237864.pdf



主 論 文

黒鉛炉原子吸光法におけるマトリックス修飾剤

の添加効果とその機構に関する研究

長 岡 修

①

主 論 文

黒鉛炉原子吸光法におけるマトリックス修飾剤

の添加効果とその機構に関する研究

櫻 田 修

- 目 次 -

第1章 序論	1
参考文献	8
第2章 実験	10
2. 1 装置	10
2. 1. 1 原子吸光分析装置	10
2. 1. 2 X線光電子分光分析装置	11
1) 測定原理	11
2) 測定装置	14
2. 2 試薬	15
1) 標準溶液	15
2) マトリックス修飾剤	16
3) XPS標準試料	16
参考文献	18
第3章 スズの定量におけるマトリックス修飾剤の 添加効果	19
3. 1 はじめに	19
3. 2 実験	20
3. 2. 1 装置	20
3. 2. 2 試薬	21

3. 2. 3	測定操作	21
3. 3	諸条件の検討	23
3. 3. 1	波長による感度の比較	23
3. 3. 2	シースガスの影響	23
3. 3. 3	各種マトリックス修飾剤の添加効果	26
3. 3. 4	タングステン酸カリウムの濃度の影 響	26
3. 3. 5	灰化温度の影響	29
3. 3. 6	原子化温度の影響	31
3. 3. 7	共存酸の影響	33
3. 4	共存イオンの影響	33
3. 5	検量線	36
3. 6	応用	36
	参考文献	40
第4章 スズの定量における塩化物の干渉抑制 ならびにその機構		42
4. 1	はじめに	42
4. 2	実験	44
4. 2. 1	装置	44
4. 2. 2	試薬	44
4. 2. 3	実験操作	44
4. 3	各種塩化物及び硝酸塩の影響	50
4. 4	塩化ナトリウムの干渉の各種	54

アンモニウム塩添加による抑制効果	
4. 5 グラファイト表面のXPSによる検討	57
4. 6 塩化物の干渉機構	63
参考文献	66
第5章 鉛の定量におけるパラジウムの増感効果 およびその機構	68
5. 1 はじめに	68
5. 2 実験	69
5. 2. 1 装置	69
5. 2. 2 試薬	71
5. 2. 3 XPS測定操作	73
1) XPS測定用試料の調製	73
2) 真空中で加熱した際(5.4.2節)の 検討方法	73
3) アルゴン気流中で加熱した際 (5.4.3節)の検討方法	73
5. 3 パラジウムの添加効果	74
5. 4 XPSによる検討	76
5. 4. 1 XPS測定用試料表面析出物 の同定	76
5. 4. 2 真空雰囲気中での加熱	79
1) 鉛及びパラジウムの標準光電子 スペクトル	79

2)	加熱による光電子スペクトルの変化	79
3)	塩素および鉛の揮散挙動	86
5. 4. 3	アルゴン雰囲気中での加熱	88
1)	鉛及びパラジウムの標準光電子 スペクトル	88
2)	加熱による光電子スペクトルの変化	90
5. 5	パラジウム添加効果の機構	97
	参考文献	99
第6章	ビスマスの定量におけるパラジウムの 増感効果およびその機構	101
6. 1	はじめに	101
6. 2	実験	102
6. 2. 1	装置	102
6. 2. 2	試薬	104
6. 2. 3	XPS測定操作	105
6. 3	ビスマスの原子吸収に及ぼす パラジウムの添加効果	106
6. 4	XPSによる検討	106
6. 4. 1	ビスマス及びパラジウムの 標準光電子スペクトル	108
6. 4. 2	加熱による光電子スペクトル の変化	108
6. 5	パラジウム添加効果の機構	116

参考文献	120
第7章 黒鉛炉原子吸光法による銀と銅の 同時定量	121
7. 1 はじめに	121
7. 2 実験	122
7. 2. 1 装置	122
7. 2. 2 試薬	124
7. 3 銀と銅の吸収プロファイル	124
7. 4 パラジウム, 白金の添加効果	127
7. 5 検量線	130
参考文献	134
第8章 総括	135

第 1 章

序 論

1955年Walsh¹⁾, Alkemadeら^{2) 3)}によって、原子吸収の化学分析への利用の可能性が指摘され、今日の原子吸光分析法が誕生した。誕生以来、その高感度、高選択性、高精度、さらに簡便性から、環境化学、生物学、医学、農学、工業などの広い分野で微量分析法の一つとして、揺るぎない地位を確立してきた。その一つのあらわれとして、日本工業規格(JIS)の各種測定法では、従来の比色法などと並列、またはこれにおき変わる方法として原子吸光法が採用されてきている。

原子吸光法において原子蒸気を発生する手段としては、従来空気-アセチレンなどの混合炎中に試料溶液を噴霧するフレイム法が広く採られてきた。しかし、フレイム法では、原子蒸気が拡散するために高い密度の原子蒸気が得られないばかりでなく、測定に際して多量の試料溶液が必要となる。これに変わる方法として、1959年、L'vov⁴⁾は試料をアーク放電によって原子蒸気として、電気

的に加熱された黒鉛製のチューブに導き、これを吸収セルとして用いる方法を開発した。また、Massman⁵⁾は、1968年黒鉛製のチューブに直接高電流を通し、発生するジュール熱によって試料を原子化し、高感度を得た。これらが現在の黒鉛炉原子吸光法の基礎となった。この方法では、ごく限られた狭い小空間で原子化を行わせることができるために、得られる原子密度が高く、フレイム法と比較して約10~1000倍の高感度を得られる。また、測定に要する試料量が10~100 μ lと微量で済むこと、試料の形態が液体に限らず固体でも分析可能であることなどもその特徴といえる。この様な点を考慮して、装置の改良も著しく、現在、極微量分析法の一つとして、様々な分野で使用され始めている。

黒鉛炉原子吸光法における測定の操作は、通常、大きく分けて次の連続した3段階で行われる。黒鉛炉に採られた試料溶液の溶媒を除去する乾燥段階、共存物を除去する灰化段階、測定元素を気体の原子状態にする原子化段階である。また、黒鉛炉の加熱は炉材である炭素の酸化防止のため、アルゴンや、窒素などの不活性雰囲気中で行われる。実際試料の定量では、特に灰化段階の温度と時間の設定が重要となる。共存物の除去を考えると、灰化段階を高い温度に設定することが要求されるが、反面、測定元素の消失も考慮しなければならない。そのため、共存物を十分に除去できないことも多い。黒鉛炉法

では、極微量の試料量で高感度を得られるという点が特徴であったが、狭い空間で原子化が行われるために、共存物質による干渉を受けやすいという欠点ともなっている。特に、生体試料などのような組成の複雑な試料では、しばしば補正できないほどのバックグラウンド吸収が生じ定量が困難となる。また、原子化効率が悪く十分な感度を得られていない元素も多い。例えば、スズ、鉛などは低温で揮散しやすい化合物を、チタン、クロムなどは高温で安定な酸化物を、バナジウム、モリブデンなどでは炉材の炭素と安定な炭化物を形成するので、十分な感度を得られていない。さらに、黒鉛炉へ極少量の試料を精度良く注入できないこと、炉材が経時変化することから、得られる吸収ピークの再現性が悪いなど様々な問題がある。黒鉛炉原子吸光法は、今日になってその感度の高さから使用され始められるようになってはきたものの、未だ公定法としての地位の確立には種々の検討が必要である。

特に共存物の干渉に対する対応としては、従来分析化学で行われてきた溶媒抽出、イオン交換、共沈などによる分離・濃縮法が数多く試みられてきている。しかし、これら前処理法の併用は、操作を煩雑にするばかりでなく、試料の汚染にもつながる。Edigerら⁶⁾⁷⁾は、この点を考慮して、マトリックス修飾剤の添加を提唱した。すなわち、試料中に適当な試薬を添加するというごく簡単

な操作で干渉を抑制し、感度の向上も得られる方法である。この方法によれば、原子吸光法のメリットである、迅速さ・簡便さが失われず、試料の汚染も最小限度で済むなど好都合である。現在まで、マトリックス修飾剤としては、ニッケル⁷⁾、パラジウム⁸⁾などの塩の他、ニクロム酸カリウム⁹⁾、硝酸⁷⁾、アスコルビン酸¹⁰⁾など多くのものが報告されている。しかし、これらは何れも経験的に選択されてきたものであり、その修飾機構についての詳細な検討はなされていない。

一方、黒鉛炉を用いた際の原子化機構に関しては、従来、熱力学的及び速度論的解析法¹¹⁾が主流であるが、それらの考え方の間に若干の矛盾もみられる。例えば、銅の原子化機構について、酸化物を経て銅の原子が発生するという考えが主流であるが、炭化物を形成するという報告もある¹²⁾。近年になって、X線回折¹³⁾、走査電子顕微鏡¹⁴⁾などによる黒鉛炉表面物質の同定および観察の他、高温に加熱された黒鉛炉から発生する気体の質量分析¹⁵⁾がなされはじめるなど、新しい手法を取り入れた説明がなされるようになってきた。X線分析装置を備えた電子顕微鏡などの分析法では元素分析が主であるのに対して、X線光電子分光法(XPS)では元素の同定に加えて、化学種の結合状態についての情報が得られること、非破壊分析であるので、一つの試料について測定後、種々の処理を加えてから再び測定することも可能で

ある。この様な利点から著者は、XPSが原子化機構解明の手段として極めて有用であると考えた。そこで本研究では、黒鉛炉表面に析出した物質の加熱温度による変化を、一つの試料について加熱、XPS測定を順次繰り返すことにより検討した。測定対象元素としてスズ、鉛及びビスマスを選び、種々のマトリックス修飾剤の効果について調べると共に、温度変化による状態変化の知見から、その修飾機構に関する考察を行った。さらに、このマトリックス修飾剤の効果を利用して、銀と銅の二元素同時定量法を確立することができた。

以下に本研究の概要を述べる。

第1章は、序論であり黒鉛炉原子吸光法での問題点を指摘して、本研究の目的と意義を述べる。

第2章では、黒鉛炉原子吸光法で得られるピーク状の吸収信号をコンピューターに取り込むための自作した信号処理装置について述べ、使用したXPS測定装置、さらに用いた試薬について説明する。

第3章では、スズに対するマトリックス修飾剤を種々検討した結果から確立した極微量のスズの定量法について述べる。

第4章では、スズの定量に際しての塩化物イオンの干渉とその除去法について論じる。試料中に多量の塩化物が存在すると、負の干渉が著しく、定量が困難となる場合がある。この塩化物の干渉を除去する方法、さらに、スズに対する金属塩化物の干渉の機構、ならびに硝酸アンモニウムによる干渉抑制の機構についてXPSを用いて検討した結果について述べる。

第5章では鉛、第6章ではビスマスの定量の際に塩化パラジウムをマトリックス修飾剤として添加した際の効果とその機構について説明する。鉛、ビスマスともに、融点が低く、その化合物も揮発性が高いので、原子化段階以前の灰化段階を高い温度に設定することができない。従って、灰化段階で共存物の除去が不十分となり、定量が困難となる。この対策として、塩化パラジウムをマトリックス修飾剤として用いると、鉛およびビスマスの原子吸収ピークの出現温度が高温側にシフトするため、灰化段階をより高い温度に設定することが可能になる。また同時に、得られる吸収ピーク面積も増大することから、定量感度も増大する。この塩化パラジウムを添加した際の鉛あるいはビスマスの原子化機構についてXPSを用いて検討した結果からの考察について述べる。

第7章では、マトリックス修飾剤の効果を利用した銀と銅の2元素同時定量法について論じる。原子吸光法は、通常、一度の測定で1元素のみしか定量できない。本研究では、銀と銅の共鳴線が銀が328.07nm、銅が327.40nmと近接していること、銀と銅の原子化温度が異なり、吸収ピークの出現時間に差が生ずることを利用して2元素が同時に定量可能であることを述べる。

第8章は、本研究で得られた成果を総括したものである。

参 考 文 献

- 1) A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, 7, 108 (1955).
- 2) C. T. J. Alkemade, J. M. W. Milatz, *Appl. Sci. Res. Sect. B4*, 289 (1955).
- 3) C. T. J. Alkemade, J. M. W. Milatz, *J. Opt. Soc. Am.*, 45, 583 (1955).
- 4) B. V. L'vov, *Inzhenerno Fizicheskii Zhurnal*, 2(2), 44 (1959); *Spectrochim. Acta*, 39B, 159 (1984).
- 5) H. Massman, *Spectrochim. Acta*, 23B, 215 (1968).
- 6) R. D. Ediger, G. E. Peterson, J. D. Kerber: *Atomic Absorption Newsletter*, 13, 61 (1974).
- 7) R. D. Ediger: *Atomic Absorption Newsletter*, 14, 127 (1975).
- 8) Xiao-quan Shan, Zhe-ming Ni: *Can. J. Spectrosc.*, 27, 75 (1982).
- 9) R. Pinel, M. Z. Benabdallah, A. Astruc, M. Astruc: *Anal. Chim. Acta*, 181, 187 (1986).
- 10) M. Tominaga, Y. Umezaki: *Anal. Chim. Acta*, 110, 55 (1979).
- 11) C. Chung, *Anal. Chem.*, 56, 2714 (1984).
- 12) W. Pingxin, Z. Weimin, X. Guoxing, L. Tiezheng: *Spectrochim. Acta*, 43B, 141 (1988).

- 13) W. Wendl, G. Müller-Vogt, J. Anal. Atom. Spectrom.,
3, 63 (1988).
- 14) G. Müller-Vogt, W. Wendl, P. Pfundstein:
Fresenius Z. Anal. Chem., 314, 638 (1983).
- 15) G. D. Rayson, J. A. Holcombe, Anal. Chim. Acta,
136, 249 (1982).

第 2 章

実 験

2. 1 装置

2. 1. 1 原子吸光分析装置

原子吸光分析装置は、日立170-50形原子吸光分光光度計に、日立GA-2形グラフアイトマイザーを装着して使用した。通常、吸光度の記録には記録計が用いられるが、近年、立ち上がりの速い黒鉛炉の吸収信号を記録するためには一般に用いられている記録計では追従できないという報告^{1) 2)}も見られる。また、記録計で記録される波形から、黒鉛炉法で得られる数秒程度の鋭い吸収信号の解析を行うことは困難である。本研究で使用した原子吸光装置では、光電子増倍管からの電流変化（光の透過強度変化に相当）が、対数変換回路を通して電圧信号（吸光度に相当）に変換され、増幅回路、時定数回路等を経て、吸収信号がアナログ式の記録計に記録される仕

組みになっている。そこで、対数変換回路からの電圧出力をアナログ・デジタル(A/D)変換器を通してデジタル信号化して、パーソナルコンピュータ-NEC PC-9801UV2に取り込む装置を作製した。装置の概略をFig. 2.1に示す。また、黒鉛炉の温度を放射温度計により測定し、吸収信号と同時にコンピュータで記録できるようにした。

A/D変換器にはコンテック社の分解能12ビットのアナログ・デジタル変換モジュール(Contec, AD12-16A(98))を使用し、ホロカソードランプおよび重水素ランプの点灯周期と吸収信号の取り込みとを、パラレル入出力装置(Contec, PIO-48W(98))を用いて同期して測定した。また、理化電機RY-101AT型X-Yレコーダーまたは、東亜電波FBR-251A型フラットレコーダーでアナログ信号も同時記録した。黒鉛炉の温度測定は、ミノルタ放射温度計IR-630を用いて、パラレル入出力装置からコンピュータに同時に取り込むようにした。取り込みおよび処理のメインプログラムには、N88BASICを用い、A/D変換器の制御、温度の計測にはアセンブラを使用し必要に応じてメインプログラムからコールした。

2. 1. 2 X線光電子分光分析装置

1) 測定原理

光電子分光分析法は、エネルギーの定まった比較的エ

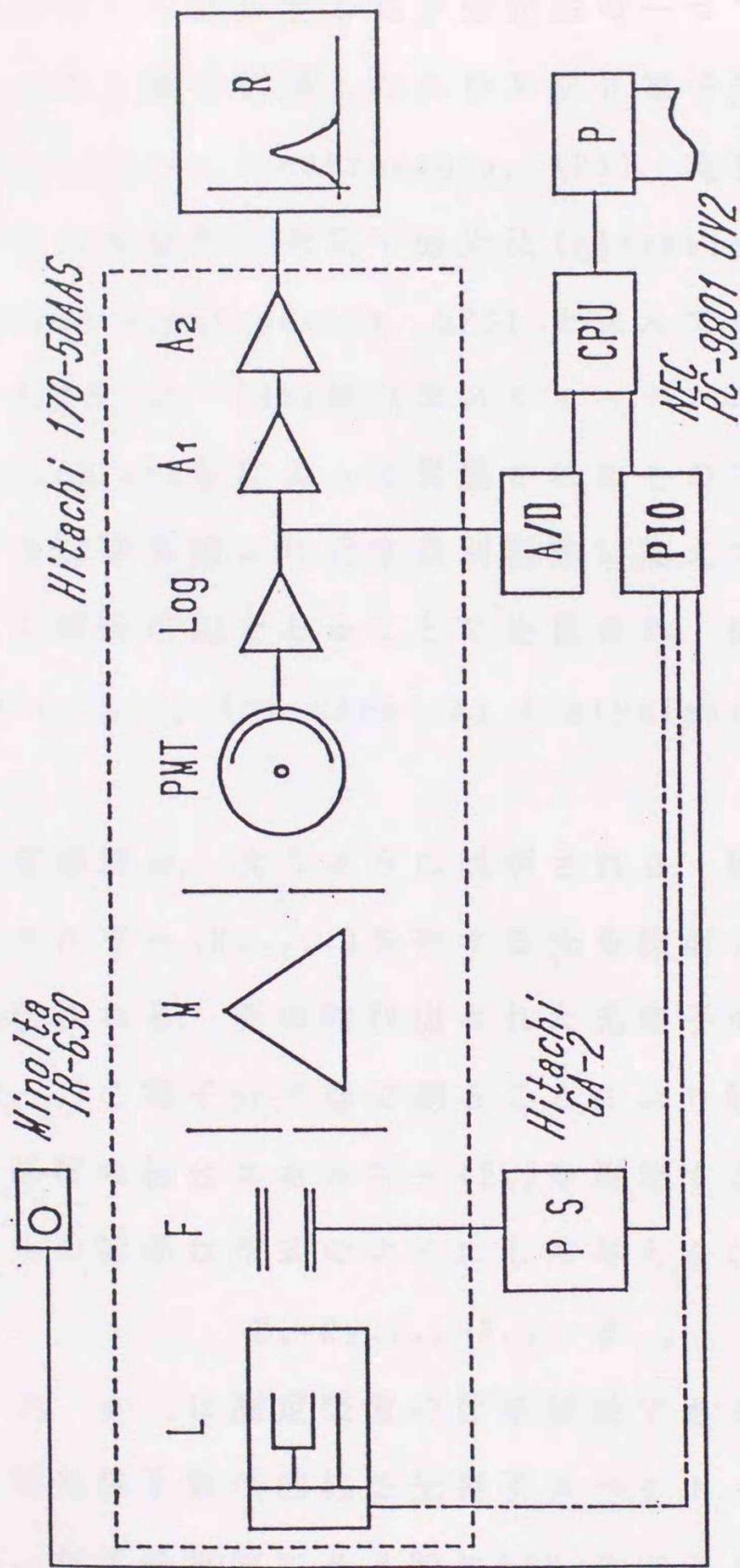


Fig. 2.1 Block diagram of the experimental system

L:hollow cathode lamp, F:graphite furnace, M:monochromator, PMT:photomultiplier tube, Log:logarithmic converter, A_1, A_2 : amplifier, R:recorder, PS:power supply (GA-2), A/D:analogue digital converter, PIO:parallel input output device, CPU: microcomputer (PC-9801 UV2), P:printer.

エネルギーの高い光（軟 X 線または、真空紫外光）を物質に照射した際に、その物質から放出される光電子の運動エネルギーを解析する電子分光法の一つである。励起源として軟 X 線を利用したものを X 線光電子分光分析 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), 真空紫外光を用いたものを真空紫外光電子分光法 (ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) とよんでいる。本研究で用いた XPS は、1951 年以来スウェーデンのウプサラ大学で K. Siegbahn らによって発展されたものである。特に、XPS は開発当初より元素識別機能に加えて、物質の結合状態が解析可能であることに注目され、ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) とも命名されている。

測定原理は、次のように説明される。固体試料に一定のエネルギー (E_{x-ray}) を有する光を照射すると、光電子が放出される。その時放出された光電子の運動エネルギー (E_{kin}) を電子分光器で測ることにより物質のフェルミ準位基準の結合エネルギー (E_b) を測定することができる。これらの関係は次式のようにして与えられる。

$$E_b = E_{x-ray} - E_{kin} - \phi_{sp}$$

ここで、 ϕ_{sp} は測定装置の仕事関数である。 E_b または、 E_{kin} 対光電子数の曲線を光電子スペクトルといい、特に E_{x-ray} が X 線領域にある時に XPS スペクトルという。励起源のエネルギーが大きい X 線を用いた XPS では、結合

エネルギーのより大きな準位からの光電子を励起することが可能となり、原子の内殻準位を測定することが可能である。ここで、原子の内殻電子の結合エネルギーは各々の原子で固有の値を持つので、光電子スペクトルの解析から構成元素の同定を行うことができる。

さらにXPSでは、XPSピークが測定原子の化学結合状態の差をよく反映したエネルギーシフト（ケミカルシフト）を示すことに特徴がある。例えば、5章で示す鉛の場合、鉛 $4f_{7/2}$ 軌道の電子のピークは金属で $E_b=136.7\text{eV}$ 、酸化物では $E_b=137.8\text{eV}$ 、塩化物では $E_b=139.1\text{eV}$ に現れる。この様に酸化物と塩化物で鉛の価数が同じ2価の状態でもケミカルシフトの程度が異なるのは、後者の方が電気陰性度の大きい塩素との結合により、鉛原子の電荷がより正となっているので、光電子放出後の状態は高くなる。従って、結合エネルギーが大きくなる方向へシフトすると説明できる。

この様に、XPS測定により、元素分析ばかりでなく、ケミカルシフトの程度から、化学種の同定が可能である。

2) 測定装置

XPSの測定には、Vacuum Generator社のESCA-III光電子分光分析装置及び、V.G. Scientific社のESCALAB mk II光電子分光分析装置を使用した。X線源として、マグネシウムの $K\alpha$ 線 ($h\nu=1253.6\text{eV}$) を用いた。特に後者の装

置では、試料処理室内に高圧ガス反応室が組み込まれているために、アルゴン加圧雰囲気中で加熱を行った後、空气中に試料をさらすことなく光電子スペクトルを測定することが可能である。また、1 mm径以下の微小領域で光電子スペクトルを測定することができるため、試料ホルダーからの影響なく試料だけの光電子スペクトルを得ることができる。

なお、光電子スペクトルの結合エネルギー (E_b) の較正には、標準試料の場合、汚染層の炭素1sの $E_b=285.0\text{ eV}$ を、また、グラファイト板上に調製した試料の場合には、グラファイトの炭素1sの $E_b=284.5\text{ eV}$ を用いた¹²⁾。

2. 2 試薬

1) 標準溶液

1000 mg ℓ^{-1} スズ標準溶液：金属スズ（和光純薬工業製：99.999%）0.5 g を25 ml の塩酸に溶解後、75 ml の塩酸を加えて水で500 ml とした。

1000 mg ℓ^{-1} 鉛標準溶液：塩化鉛（和光純薬工業製、試薬特級）1.34 g を1 ml の塩酸を含む水に溶解して水で1 ℓ とした。

1000 mg ℓ^{-1} ビスマス標準溶液：金属ビスマス（和光純薬工業製：99.999%）1 g を10 ml の硝酸（1+1）に溶解後、

50 ml の硝酸を加えて水で 1 l とした。

1000 mg l⁻¹銅標準溶液：金属銅（和光純薬工業製：99.999%）を硝酸で加熱溶解し，水で定容とした。

1000 mg l⁻¹銀標準溶液：硝酸銀（和光純薬工業製，試薬特級）を水に溶解して，0.1M硝酸溶液とした。

溶解，希釈に用いた塩酸及び硝酸は，和光純薬工業製，有害金属測定用を使用した。

2) マトリックス修飾剤

タングステン酸カリウム，モリブデン酸カリウムは化学用試薬を，および，その他の試薬は和光純薬工業および関東化学の特級試薬を使用した。

パラジウム溶液の調製は，塩化パラジウム（和光純薬工業製，99.9%）を用いた。

白金溶液の調製は，ヘキサクロロ白金（IV）酸六水和物（和光純薬工業製，試薬特級）を用いた。

3) XPS標準試料

XPSで，ケミカルシフトを知るための標準試料として次のような金属，合金，酸化物，各種の塩を使用した。

金属として鉛，ビスマス，合金として鉛-パラジウム合金（モル比で，Pb:Pd=1:3），ビスマス-パラジウム合金（モル比で，Bi:Pd=1:1）を用いた。金属は，高純

度金属板をそのまま用い、合金は、高純度金属から、アルゴン・アーク熔解炉（北海道大学工学部金属化学研究施設高温化学部門）でアルゴン中、無酸素雰囲気で融解して作製した。試料の極表面のみの組成を分析するXPSでは、金属、合金の場合には、空気中にさらされることによって生じる酸化皮膜が測定の際に問題となる。そこで、本検討では試料を装置内に導入し、測定の直前に、アルゴン・スパッタリング法で、表面に形成された酸化皮膜を除去した後、測定を行った。

酸化物として、酸化鉛、酸化パラジウム、酸化ビスマスを、塩として、鉛、パラジウムの塩化物、オキシ塩化ビスマス、および硝酸アンモニウムを用いた。これら試薬は、分析用特級品をそのままのう乳鉢で粉碎して測定に供した。

鉛の水酸化物 (Pb(OH)Cl , Pb(OH)_2) については、市販品が得られなかったので、鉛の塩酸溶液または硝酸溶液のpHをアンモニアで上昇させ、生じた沈殿を用いた³⁾。得られた沈殿の組成については、粉末X線回折法を用いてASTMカードにより同定した。

上述の他に用いた試薬については、市販分析用特級品を使用した。試薬などの調製には、蒸留・イオン交換水を再蒸留したものをを用いた。

参 考 文 献

- 1) K. Lum, D. Naranjit, B. Radziuk, Y. Thomassen :
Anal. Chim. Acta, 155, 183 (1983).
- 2) 中村 進, 小林 慶規, 久保田 正明 : 分析化学,
34, 682 (1985).
- 3) 日本化学会編 : “新実験化学講座 無機化合物の合
成 [1]”, p. 258 (1976), (丸善).

第 3 章

スズの定量における マトリックス修飾剤 の添加効果

3. 1 はじめに

トリブチルスズおよびトリフェニルスズなどの有機スズ化合物は、殺虫剤、防腐剤、防かび剤、農業用殺菌剤など^{1) - 4)}のほか、漁網・船体などへの海中生物の付着防止剤^{1) - 3) 5) 6)}として広く用いられてきた。しかし、これら有機スズ化合物は、光などにより容易に毒性の少ない無機スズに分解する^{1) 3) 5)}と言われているが、魚介類中に蓄積されているという報告もみられ^{2) - 5) 7)}、近年その使用の是非について問題となっている。また、トリフェニルスズなど一部の有機スズ化合物について、最近その環境への汚染の危険性から、取扱いに関する指針が厚生省および通産省から出された⁸⁾。この有機スズ化合物の環境に及ぼす影響を解明するために、迅速かつ簡

便なスズの定量法の開発が望まれている。黒鉛炉原子吸光法によれば、一般に少量の試料で高感度に金属を定量することが可能である。しかし、スズは揮発性の高いハロゲン化物や硫化物を形成して消失すること⁹⁾が知られており、共存化学種や原子化条件に大きく影響され、十分な感度と精度が得られていない。これら共存化学種の干渉を抑制し、感度の向上を図るために、アンモニア⁹⁾、アスコルビン酸¹⁰⁾、リン酸¹¹⁾、二クロム酸カリウム¹²⁾などをマトリックス修飾剤として用いる報告がある。本章では、種々のマトリックス修飾剤について比較検討を行い、タングステン酸カリウムを使用すると、感度・精度ともに著しく向上することを明らかにした。

3. 2 実験

3. 2. 1 装置

原子吸光分析装置には、日立170-50形原子吸光分光光度計に、日立GA-2形グラフアイトアトマイザーを装着して使用した。

3. 2. 2 試薬

1000 mg ℓ^{-1} スズ標準溶液：金属スズ（和光純薬工業製：99.999%）0.5gを25mlの塩酸（和光純薬工業有害金属測定用塩酸）に溶解後，75mlの塩酸を加えて水で500mlとした。タングステン酸カリウム，モリブデン酸カリウム，および，その他の試薬は和光純薬工業の試薬を使用した。

試薬等の調製には，蒸留・イオン交換水を再蒸留したものをを用いた。

3. 2. 3 測定操作

測定はTable 3.1の測定条件に従って行った。黒鉛炉には，チューブ形キュベットを使用した。シースガスには，高純度窒素（ほくさん）を用い，毎分2.75 ℓ とした。

試料には，マトリックス修飾剤としてのタングステン酸カリウムを加え，その濃度を 5×10^{-4} Mとなるように調製した。試料の注入には，エッペンドルフのマイクロピペットを使用し，一回の注入量を20 $\mu\ell$ とした。

Table 3.1 Operating parameters for AAS

Hitachi 170-50 AAS

Wavelength 224.6 nm

Spectral bandpass 0.4 nm

H.C.L. current 7.5 mA

Hitachi GA-2

Dry 30 A (200 °C), 30 s ramp

Ash 80 A (760 °C), 20 s step

Atomization 253 A (2400 °C), 8 s step

Sheath gas N₂ 2.75 l·min⁻¹

3. 3 諸条件の検討

3. 3. 1 波長による感度の比較

原子吸光法で用いられるスズの吸収線は多数あるが、そのうち実際に広く用いられているのは224.61, 286.33, 235.48nmの3本である¹³⁾。これら3本の吸収線の感度は、フレイム原子吸光法の場合には、フレイムの種類、組成などにより異なることが知られている。そこで、黒鉛炉原子吸光法での共鳴線によるスズの感度の違いについて調べた結果をTable 3.2に示す。検討した共鳴線は、先に述べた3本の共鳴線の他に、高濃度のスズの定量で使用されることがある284.00nmについても行った。この結果より、224.61nmが最大の吸光度を示し、次いで235.48, 286.33, 284.00nmの順となることがわかった。ここで検討した4本の吸収線のうち224.61, 286.33nmの2本が基底状態から吸収の始まる共鳴線である。

以下の検討には、最大感度を示す224.61nmを用いて行った。

3. 3. 2 シースガスの影響

黒鉛炉を不活性雰囲気を保つために、通常アルゴンまたは窒素をシースガスとして用いる。Fig. 3.1にスズの

Table 3.2 Tin absorbance at various wavelength.

Wavelength, nm	224.6	235.4	284.0	286.3
Relative Absorbance	1.0	0.63	0.20	0.47
R.S.D., %*	3.7	5.5	14.2	7.5

* 5 determinations

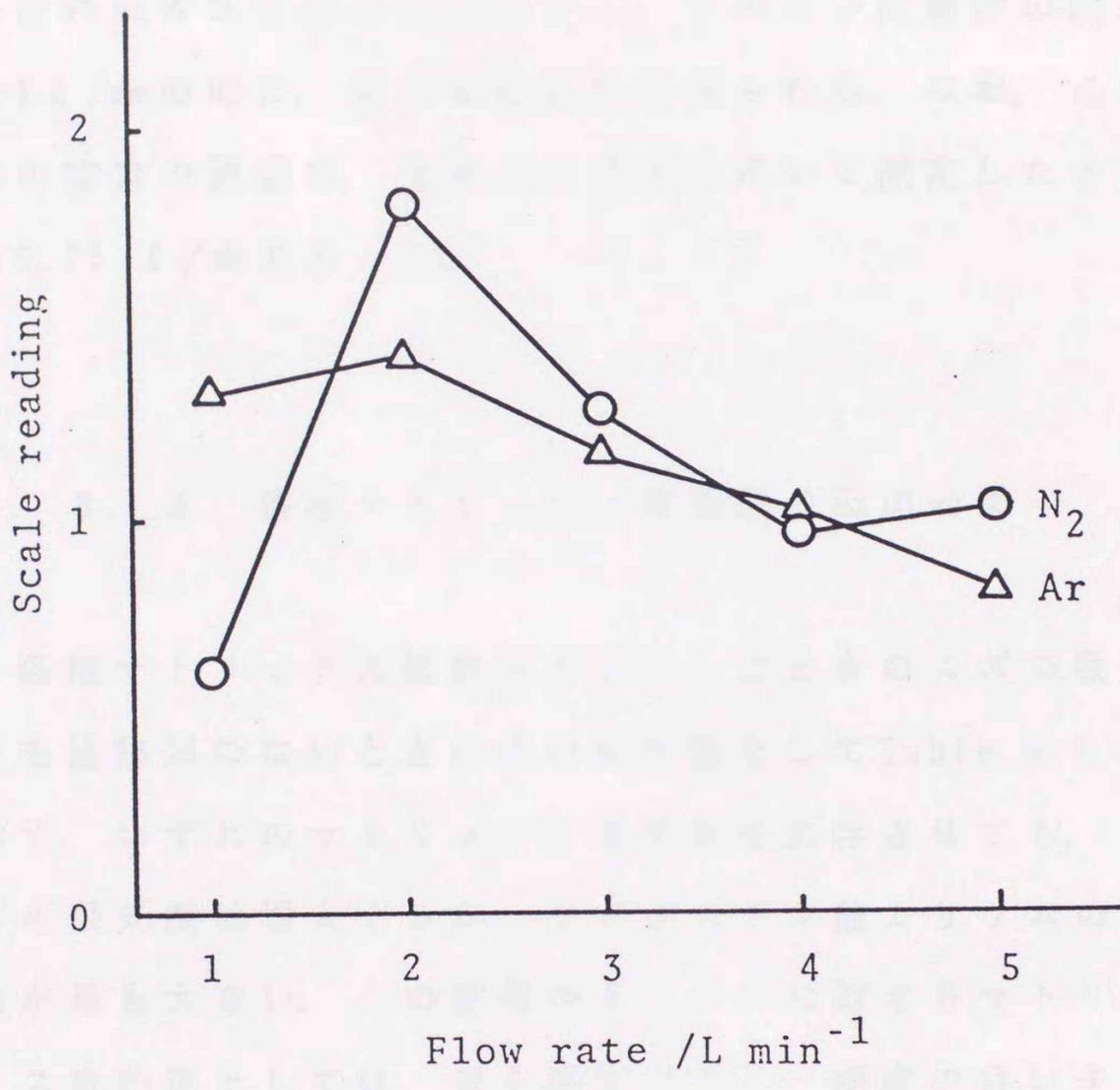


Fig. 3.1 Effect of sheath gas on Sn atomic absorption with cup-cuvette

Sn (100ng), atomization 310A 6s

吸光度に対するシースガス流量の影響を示す。この結果より、アルゴンよりも窒素を用いた方がいく分感度が高いことがわかる。以下の検討には、窒素を用いた。また、いずれのガスを流した場合でも、アルゴン流量計の読みで2ℓ/mmの時に、最大の吸光度が得られる。なお、この時の窒素の流量は、窒素の流量計を用いて測定したところ2.75 ℓ/mmであった。

3. 3. 3 各種マトリックス修飾剤の添加効果

各種マトリックス修飾剤を添加したときのスズの吸光度を修飾剤のないときの値の相対値としてTable 3.3 に示す。いずれのマトリックス修飾剤を共存させても、スズの吸光度は増大するが、タングステン酸カリウムの効果が最も大きい。この結果から、スズに対するマトリックス修飾剤としては、最も感度が高く、精度の良いタングステン酸カリウムが適していることがわかった。

3. 3. 4 タングステン酸カリウムの濃度の影響

スズ20ngを用い、タングステン酸カリウムの濃度を0～ 1×10^{-2} Mの範囲で変えたときの吸光度-時間曲線と、

Table 3.3 Effect of some matrix modifiers

Modifier	Relative absorbance*	R. S. D., %**
None	1	5.4
$5 \times 10^{-4} \text{M}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	2.3	3.9
$5 \times 10^{-4} \text{M}$ K_2MoO_4	9.8	3.5
$5 \times 10^{-4} \text{M}$ K_2WO_4	11	2.7

* Sn: 20 ng/20 μ l

** 5 determinations

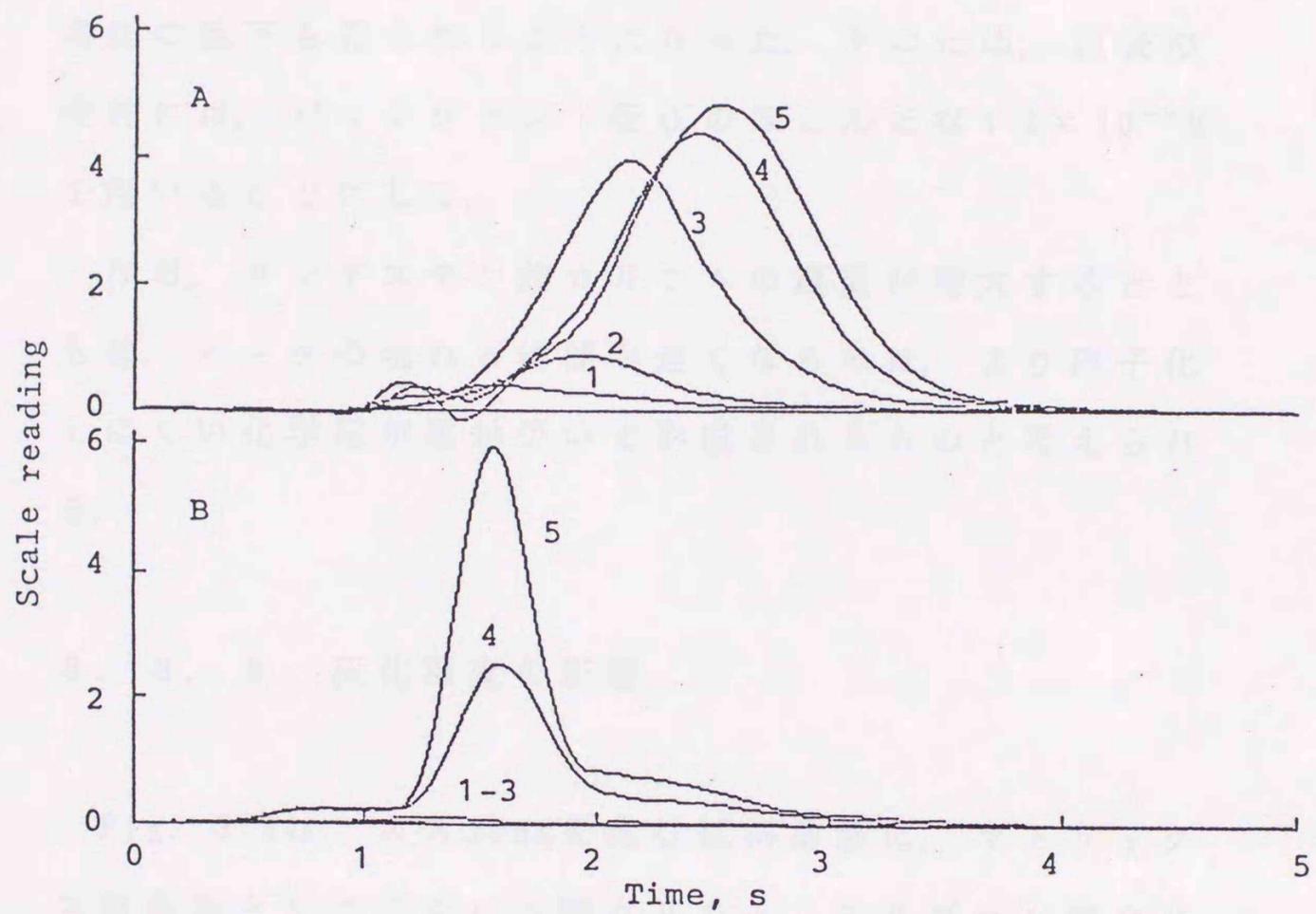


Fig. 3.2 Effect of concentration of potassium tungstate
 A : atomic absorbance corrected, B : background absorbance by D_2 lamp, Sn (20ng); concentration of K_2WO_4 : (1) 0, (2) $5 \times 10^{-5} M$, (3) $5 \times 10^{-4} M$, (4) $5 \times 10^{-3} M$, (5) $1 \times 10^{-2} M$

その時のバックグラウンド吸収をFig. 3.2 A, Bに示す。マトリックスとしてのタングステン酸カリウムの濃度が高くなるほど吸光度は増大する。また、バックグラウンド吸収はタングステン酸カリウムの濃度が $5 \times 10^{-4} \text{M}$ 以下ではほとんど見られないが、 $5 \times 10^{-3} \text{M}$ 以上では大きくなり、精度の低下も見られるようになった。そのため、以後の検討には、バックグラウンド吸収のほとんどない $5 \times 10^{-4} \text{M}$ を用いることにした。

なお、タングステン酸カリウムの濃度が増大するとともに、ピークの現れる時間が遅くなるのは、より原子化しにくい化学種が黒鉛炉中で形成されるものと考えられる。

3. 3. 5 灰化温度の影響

Fig. 3.3は、スズ20ngを含む試料溶液に、マトリックス修飾剤として二クロム酸カリウム、モリブデン酸カリウムあるいはタングステン酸カリウムを各々 $5 \times 10^{-4} \text{M}$ になるように加え、灰化温度を変えて原子化したときの吸光度を示す。図から明らかのように、スズの吸光度の増感効果はタングステン酸カリウム、モリブデン酸カリウムを用いたときに大きく、二クロム酸カリウムでは小さい。灰化温度が $500 \sim 1000^\circ \text{C}$ の範囲では、スズの吸光度はそれぞれほぼ一定値を示した。

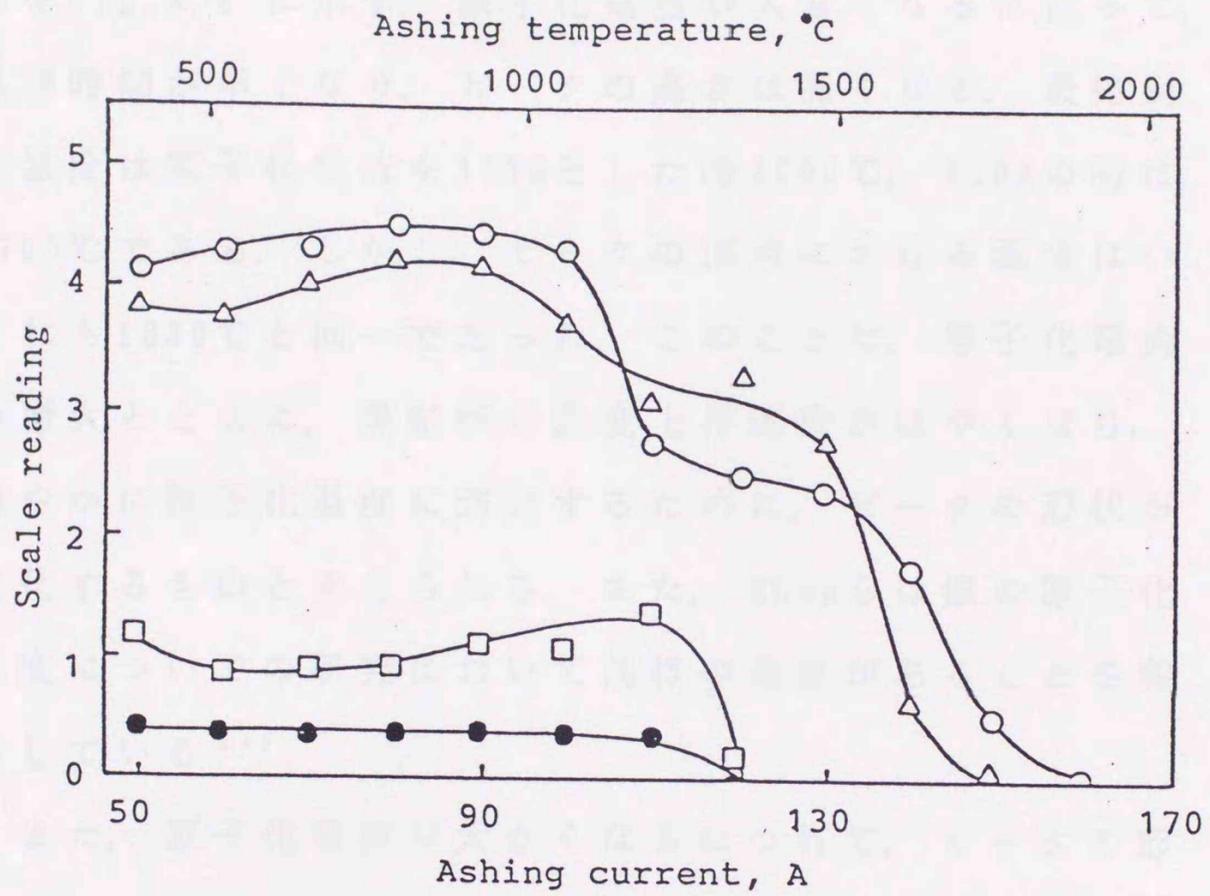


Fig. 3.3 Effect of ashing temperature
 Sn (20ng), ●: none, □: $5 \times 10^{-4} \text{M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,
 Δ: $5 \times 10^{-4} \text{M K}_2\text{MoO}_4$, ○: $5 \times 10^{-4} \text{M K}_2\text{WO}_4$

3. 3. 6 原子化温度の影響

スズ 12 ngを含む試料について、原子化電流を197A～310A迄変化して測定したときのスズの吸光度と時間の関係をFig.3.4に示す。原子化電流が大きくなるに従って、出現時間が早くなり、ピークの高さは高くなる。最終到達温度は原子化電流を197Aとした時2000℃、310Aの時は、2700℃である。しかし、ピークの頂点における温度はいずれも1880℃と同一であった。このことは、原子化電流の増大とともに、黒鉛炉の温度上昇速度がはやくなり、速やかに原子化温度に到達するために、ピークの形状が変化するものと考えられる。また、Zhouらは銀の原子化温度についての研究において同様の効果があることを報告している¹⁴⁾。

また、原子化電流が大きくなるにつれて、ピークの形状は高く鋭くなるが、ピークの面積は、どの電流値においても同一の値となった。このことから、定量の際、ピークの高さを用いる方法では原子化電流を厳密に設定する必要があるが、ピーク面積を用いると原子化電流が多少変化しても、同じ検量線を用いることが可能となる。

本研究での測定には、電流値を253Aに設定して行うことにした。

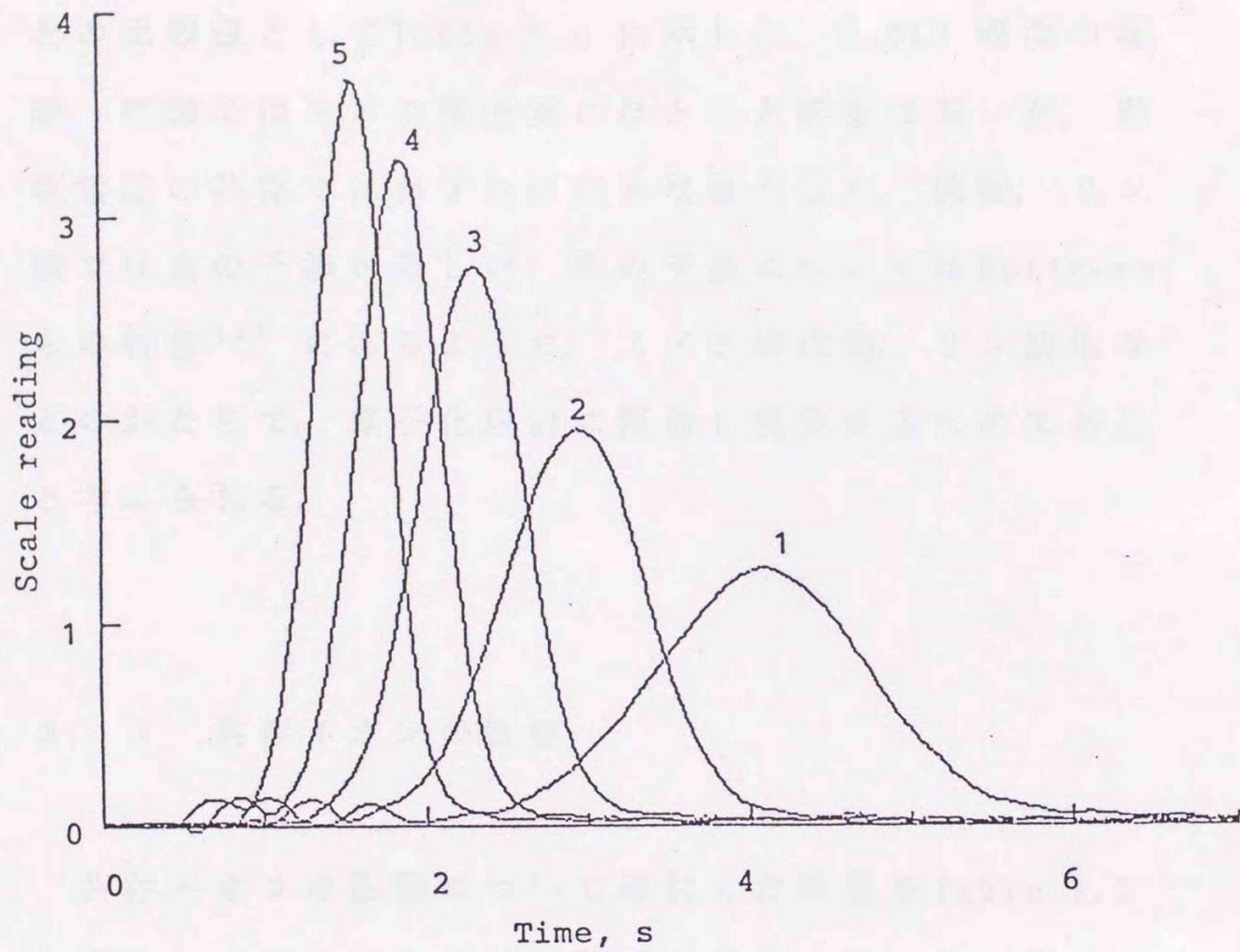


Fig. 3.4 Effect of atomization current

Sn (20ng) in $5 \times 10^{-4} \text{M K}_2\text{WO}_4$; Atomization current;
 (1) 197A, (2) 222A, (3) 253A, (4) 280A, (5) 310A

3. 3. 7 共存酸の影響

酸の種類と濃度を変えたときの影響について検討した。その結果を、これら酸を共存させなかった場合の吸光度との比較値としてTable 3.4 に示した。0.01M 程度の塩酸、硝酸ではスズの吸光度にほとんど影響は無いが、過塩素酸の共存ではわずかに大きな値となり、硫酸、リン酸では負の干渉が著しい。負の干渉についてはRettbergらの報告¹⁵⁾にあるように、スズが硫化物、リン酸塩などのかたちで、原子化以前に揮散し消失するためであると考えられる。

3. 4 共存イオンの影響

共存イオンの影響について検討した結果をTable 3.5 に示す。スズに対して20倍程度の共存では、リン以外はほとんど影響しない。しかし、海水などの実際試料の定量においては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムの塩化物が共存している場合が多い。そこで、これらの塩化物をスズに対して200倍共存させた場合について検討した。その結果、塩化ナトリウム、塩化カルシウムでは、スズに対して200倍の共存でスズの吸光度がほぼ半分近くまで減少することが示された。これらの

Table 3.4 Effect of inorganic acids

	Concn., M	Relative absorbance*
none		100
HCl	0.01	103
	0.1	107
HNO ₃	0.01	104
	0.1	110
HClO ₄	0.01	111
	0.1	114
H ₂ SO ₄	0.01	73.3
	0.1	43.4
H ₃ PO ₄	0.01	63.8
	0.1	58.1

* Sn (20 ng) in 5×10^{-4} M K₂WO₄.

Table 3.5 Effect of diverse ions.*

Ion	Added as	Amount/ μ g	Recovery, %
Na (I)	NaCl	0.2	92.6
		2.0	63.2
K (I)	KCl	0.2	101
		2.0	90.8
Mg (II)	MgCl ₂	0.2	94.7
		2.0	91.6
Ca (II)	CaCl ₂	0.2	99.4
		2.0	55.5
Mn (II)	MnCl ₂	0.2	111
Fe (III)	FeCl ₃	0.2	103
Cu (II)	CuSO ₄	0.2	112
Zn (II)	ZnCl ₂	0.2	98.8
Pb (II)	PbCl ₂	0.2	101
Si (IV)	Na ₂ SiO ₃	0.2	95.2
P (V)	H ₃ PO ₄	0.2	81.5
As (V)	Na ₂ HAsO ₄	0.2	107

* Sn: 10 ng/20 μ l (5×10^{-4} M K₂WO₄).

イオンが共存する場合には、前処理法を併用して予め除去しておく必要がある。

3. 5 検量線

Fig. 3.5 は、スズ0~20 ngの吸光度-時間曲線である。ピークの高さおよびピークの面積を用いて作成した検量線はともに、相関係数0.999の原点を通る良好な直線となった。

また、スズ10ngを9回繰り返し測定したときの相対標準偏差は1.8%であった。

3. 6 応用

本報の実試料への適用性を検討するために、工業技術院地質調査所発行の標準岩石試料GSJ JG-1“花こうせん緑岩”，GSJ JB-1“玄武岩”，および市販の果実缶詰についてスズの定量を試みた。試料の分解は常法^{16) 17)}に準じ、試料(0.1 ~ 1.6 g)を、ユニシール(Uniseal Decomposition Vessels Ltd.)に採り硝酸2 mlを加えて、乾燥器中で100 °C，3時間加熱分解した。この一定量を取り、標準添加法によりスズの定量を行った。その結果

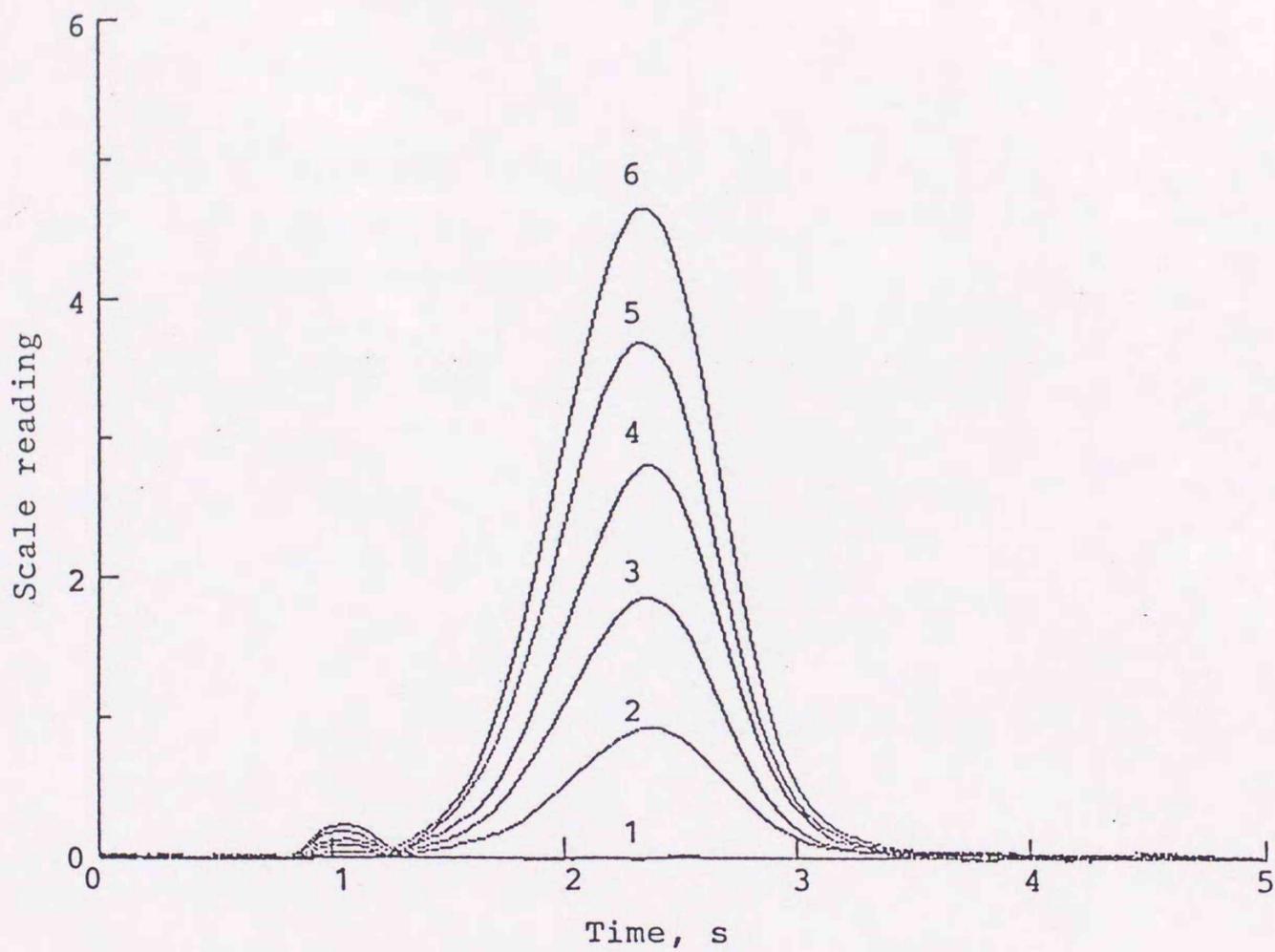


Fig. 3.5 Absorbance profiles of Sn

Concentration of Sn—1:0, 2:4ng, 3:8ng, 4:12ng,
5:16ng, 6:20ng in $5 \times 10^{-4} \text{M K}_2\text{WO}_4$

をTable 3.6 に示す。標準岩石試料については参考値¹⁸⁾とよく一致した結果が得られた。

Table 3.6. Analytical results of the standard rocks.

Sample	Fe (ppm)	Fe (ppm)	
		Found	Reference ¹⁸⁾
Standard rocks			
74-10-1	110	110	110
74-10-2	110	110	110
Control rocks			
Orange	110	110	110
Pinnacled	110	110	110
Basalt 1070	110	110	110

Table 3.6 Analytical results of tin in standard rocks and foods

Sample	Taken/mg	Sn found		Reported*
		μg	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$
Standard rocks				
GSJ JG-1	126	0.51	4.0	3.1 4.1
	180	0.74	4.1	
	216	0.84	3.9	
		mean :	4.0	
		R.S.D. :	2.5 %	
GSJ JB-1	121	0.19	1.6	1.4 2.1
	179	0.30	1.7	
	250	0.42	1.7	
		mean :	1.7	
		R.S.D. :	3.5 %	
Canned foods				
Orange	1070	56.2	53	
	1600	84.6	53	
Pineapple	647	26.9	42	
Tomato juice	527	13.0	25	

* Reference 18.

参 考 文 献

- 1) 杉井弘一, 新川泰利: 化学と工業, 30, 869 (1977).
- 2) 高橋一暢, 大八木義彦: 分析化学, 35, 585 (1986).
- 3) 高橋一暢, 大八木義彦: 分析化学, 36, 133 (1987).
- 4) Y. Ohyagi, K. Takahashi: Spectrochim. Acta, 38B,
328 (1983).
- 5) 三島昌夫, 丸山武紀, 小日山正剛, 村上千秋, 熊谷
昌士, 住吉雅己, 旭 武, 野沢稔雄, 田中良知,
小川 晃, 松月典昭, 南保 隆, 小野恵一, 高橋正
紀, 伊藤一夫: 分析化学, 33, T57 (1984).
- 6) K. Hasebe, Y. Yamamoto, T. Kambara: Fresenius' Z.
Anal. Chem., 310, 234 (1982).
- 7) 竹内正博, 水石和子, 山野辺秀夫, 渡辺四男也: 分
析化学, 36, 138 (1987).
- 8) 官報 (大蔵省印刷局), 第 327号 (1990).
- 9) E. Lundberg, B. Bergmark, W. Frech: Anal. Chim.
Acta, 142, 129 (1982).
- 10) M. Tominaga, Y. Umezaki: Anal. Chim. Acta, 110,
55 (1979).
- 11) E. J. Czobik, J. P. Matousek: Talanta, 24, 573
(1977).
- 12) R. Pinel, M. Z. Benabdallah, A. Astruc, M. Astruc:

- Anal. Chim. Acta, 181, 187 (1986).
- 13) 不破敬一郎, 下村 滋, 戸田 昭三: 最新原子吸
光分析 II 元素各論, 廣川書店 (1980).
- 14) N.G. Zhou, W. Frech, L. de Galan: Spectrochim.
Acta, 39B, 225 (1984).
- 15) T.M. Rettberg, J.A. Holcombe: Spectrochim. Acta,
41B, 377 (1986).
- 16) K. Ohta, M. Suzuki: Anal. Chim. Acta, 104, 293
(1979).
- 17) K. Jin: Dr. sci. thesis, Hokkaido University,
Sapporo, Japan (1985).
- 18) 安藤 厚: ぶんせき, 1984, 597.

第 4 章

スズの定量における 塩化物の干渉抑制 ならびにその機構

4. 1 はじめに

金属の高感度な定量法として黒鉛炉原子吸光法が幅広く利用されているが、スズの定量では、感度が十分とはいえず、共存化学種の影響も大きい^{1) 2)}。著者は、3章でスズの黒鉛炉原子吸光分析にあたって、タングステン酸カリウムをマトリックス修飾剤とすることで、感度の向上が得られることを示した³⁾。しかし、先の“3.4 節 共存イオンの影響”で示したように、ナトリウム、カルシウムの塩化物が多量に試料中に共存すると、負の干渉が著しくスズの定量が困難となる。一方、原子吸光法で測定対象となる試料中には塩化物の共存することが一般的であり、その干渉の抑制法が必要である。その対策としては、分析化学でひろく行われている溶媒抽出法、イ

オン交換法などの前処理法を併用して、干渉物質を分離除去する方法がある。しかし、これらの方法では、操作が煩雑であるばかりでなく、操作を通しての汚染の危険も多い。

近年、この塩化物の干渉を抑制するためにマトリックス修飾剤の添加が試みられている。用いられるマトリックス修飾剤としては、マンガン⁴⁾、銅⁵⁾、カドミウム⁶⁾、バリウム⁷⁾の定量に硝酸アンモニウムを、ビスマス⁸⁾の定量にEDTAのアンモニウム塩を添加した報告がある。そこで本章では、スズの定量に対する塩化物の干渉を抑制するために、これらのアンモニウム塩の添加を試みた。その結果、硝酸アンモニウムやシュウ酸アンモニウムなどにより干渉を効果的に抑制することができた。

一方、黒鉛炉中での原子化機構の検討については、熱力学的解釈⁹⁾、速度論的解釈¹⁰⁾、走査電子顕微鏡による黒鉛炉表面の観察¹¹⁾などが試みられている。

本研究では、グラファイト上に試料をつけ、種々温度を変えて加熱したとき、その表面に残留する化学種をX線光電子分光法(XPS)を用いて調べ、塩化物の干渉およびその抑制機構について考察を加えた。以下に、得られた結果を併せて記す。

4. 2 実験

4. 2. 1 装置

原子吸光分析装置には、日立170-50形原子吸光分光光度計と、日立GA-2形グラファイトアトマイザーを組み合わせ使用した。

XPSの測定には、Vacuum Generator社のESCA-III光電子分光分析装置を使用した。X線源として、マグネシウムの $K\alpha$ 線($h\nu = 1253.6\text{eV}$, 120W)を用いた。

4. 2. 2 試薬

1000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ スズ標準溶液：金属スズ（和光純薬工業製：99.999%）0.5 gを塩酸（和光純薬工業製：有害金属測定用）25 mlに溶解後、塩酸75 mlを加えて水で500 mlとした。その他の試薬は市販特級品を使用した。試薬などの調製には、蒸留・イオン交換水を再蒸留したものをを用いた。

4. 2. 3 実験操作

機器の測定条件をTable 4.1に示した。黒鉛炉原子吸光法の検討に用いた試料溶液は、スズを $1\text{ng}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ 、マ

Table 4.1 Operating parameters for AAS

Hitachi 170-50 AAS

Wavelength	224.6 nm
Spectral bandpass	0.4 nm
H. C. L. current	7.5 mA

Hitachi GA-2

Dry	40 A (300 °C),	30 s	ramp
Ash	80 A (760 °C),	20 s	step
Atomization	253 A (2400 °C),	8 s	step
Sheath gas	N ₂	2.75 l·min ⁻¹	

トリックス修飾剤としてのタングステン酸カリウムを $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ となるように調製した。この溶液を $20 \mu \text{ l}$ マイクロピペットを使用して、黒鉛炉に注入した。

XPSの測定では黒鉛炉の様な曲面状の試料が扱えないため、用いた炉と同じ材質のグラファイトの薄板（日立化成工業製： $10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ ）を用いてXPSの測定のための試料を調製した。このグラファイト板を、窒素雰囲気中で 2800°C 、10秒間加熱した。この操作を5回繰り返して清浄にした板をスズの溶液につけ、 100°C で乾燥してXPS測定用試料とした。この試料2枚をXPS測定用試料ホルダーに装着し、 10^{-6} Pa 以上の高真空中でマグネシウムの $K\alpha$ 線を照射して光電子スペクトルを測定する。さらに、装置内試料処理室 (10^{-6} Pa) に試料を移し、試料を 200°C 、30分加熱し、冷却後同様にスペクトルを測定する。この測定を加熱温度 400°C および 600°C においても順に繰り返した。

窒素 $1s$ 、ナトリウム $1s$ 、塩素 $2p$ および炭素 $1s$ 軌道から放出される電子のエネルギースペクトルを測定し、各スペクトルに相当する電子の結合エネルギー (E_b) 値を標準物質のそれと比べることにより各元素の化学状態を推測し、また各スペクトルの積分強度比から化学組成を推定した。標準物質としては、硝酸アンモニウム、塩化ナトリウム、および硫酸アンモニウムの粉末を用いた。

なお、光電子スペクトルの結合エネルギー (E_b) の校正には、標準試料の場合、汚染層の炭素 1s の $E_b = 285.0 \text{ eV}$ を、また、調製したグラファイト板の場合には、グラファイトの炭素 1s の $E_b = 284.5 \text{ eV}$ を用いた¹²⁾。装置の分解能を調べるために金 $4f_{7/2}$ のスペクトルを測定したところ、半値幅は 1.3 eV であった。

XPS スペクトルの解析により化学組成を求める方法は、高橋らの報告¹³⁾ にしたがって行った。その手順の概略について簡単に述べる。本研究では、グラファイト試料板表面に存在するナトリウムのモル濃度 n_{Na} に対する他元素のモル濃度 n_i の比のかたちで化学組成を決定した。このモル濃度の比 n_i/n_{Na} は、各々のスペクトルの強度比 I_{ij}/I_{Na1s} と次式のような関係がある。

$$\frac{n_i}{n_{Na}} = \left(\frac{I_{ij}}{I_{Na1s}} \right) \times \left(\frac{\sigma_{Na1s}}{\sigma_{ij}} \right) \times \left(\frac{\beta_{Na1s}}{\beta_{ij}} \right) \times \left(\frac{\Lambda_{Na1s}}{\Lambda_{ij}} \right) \times$$

$$\frac{[1 - \exp(-t/\Lambda_{Na1s})]}{[1 - \exp(-t/\Lambda_{ij})]} \times \exp\left[-I \left(\frac{1}{\Lambda_{Na1s}} - \frac{1}{\Lambda_{ij}} \right)\right]$$

..... (1)

ここで β_{ij} は分析器の明るさを表す定数であり、 σ_{ij} は光イオン化断面積で、各スペクトルの感度に相当する

ものである。 $\sigma_{Na1s}/\sigma_{ij}$ の値は、標準物質のスペクトルの積分強度比を測定することにより求められる。得られた $\sigma_{ij}/\sigma_{Na1s}$ の値を Table 4.2 に示す。 Λ_{ij} は ij 電子 (i : 元素, j : 電子軌道) の脱出深度係数であり、一般にマトリックスに依存せず ij 電子の運動エネルギー $E_{k,ij}$ の関数である。 t は表面の皮膜の厚さであり、本研究で調製したグラファイト板表面に析出した物質が十分に厚いと考えると、 $t=500 \text{ \AA}$ と仮定した。 l は炭素による汚染層の厚さであり、次式より得られる。

$$l = - \Lambda_{C1s} \ln [1 - (I_{C1s} / I^*_{C1s})]$$

ここで I^*_{C1s} ($=78 \text{ kcps} \cdot \text{eV}$) は炭素の汚染層が Λ_{C1s} に比べて十分に厚い場合に測定される炭素 $1s$ スペクトルの積分強度で、本研究においては金属板に拡散ポンプ油を塗布した試料を用いて求めた。

従って、(1) 式に上述のことがらを考慮することにより、ナトリウムに対する他元素のモル濃度の比、 n_i/n_{Na} の値を計算することができる。

Table 4.2 Photo-ionization cross section ratio
of j level of i element to Na 1s

	j level of i element		
	0 1s	Cl 2p	N 1s
$\sigma_{ij}/\sigma_{Na1s}$	0.24	0.20	0.15

4. 3 各種塩化物及び硝酸塩の影響

各種塩化物あるいは、硝酸塩を種々濃度を変えて共存させた場合のスズの吸収ピークをFig. 4.1及びFig. 4.2に示す。塩化物の場合には、正の干渉を示すもの、負の干渉を示すものおよび、干渉を示さないものの3タイプに分けられる。塩化アルミニウムでは、正の干渉を示し、塩化アンモニウムでは、干渉を示さない。塩酸も同様に干渉を示さない。塩化ナトリウムの場合には、濃度の増大と共にピークが著しく減少する。しかし、硝酸塩の場合には、Fig. 4.2に示されるようにアンモニウム塩と同様、ナトリウム塩の干渉が無いことがわかる。硝酸アルミニウムでは、塩化物の場合と同じく正の干渉を示した。Fig. 4.3に、マグネシウム、カルシウム、マンガン、鉄、銅、亜鉛、カドミウム及びクロムの塩化物、硝酸塩を添加した場合の影響を示す。多くの場合、塩化物として共存させた場合には負の干渉を示し、硝酸塩のかたちでは、塩化物で負の干渉を示した金属でも干渉を示さないことがわかった。

以上の検討結果から、塩化物の干渉は塩化物イオンが金属イオンと共存することによって起こると考えられる。そこで、塩化物イオンを揮発性の高い塩化アンモニウムのかたちで除去することを次に試みた。

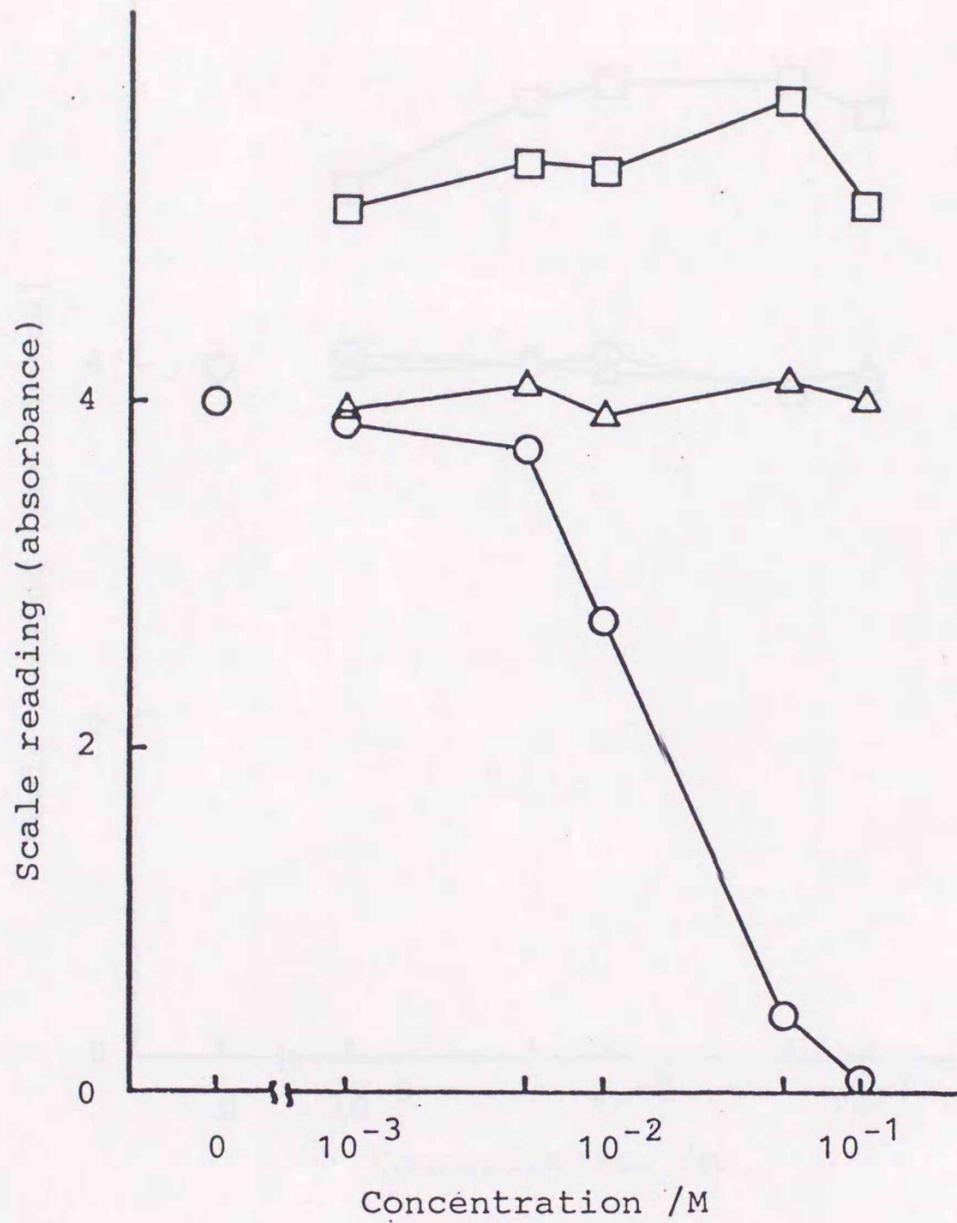


Fig.. 4.1 Change in the atomic absorption of Sn with the concentration of chlorides
 Chlorides were added as salts with (O)Na⁺, (□)Al³⁺, and (Δ)NH₄⁺ into 20μl of 5×10⁻⁴M K₂WO₄/20ng Sn solution

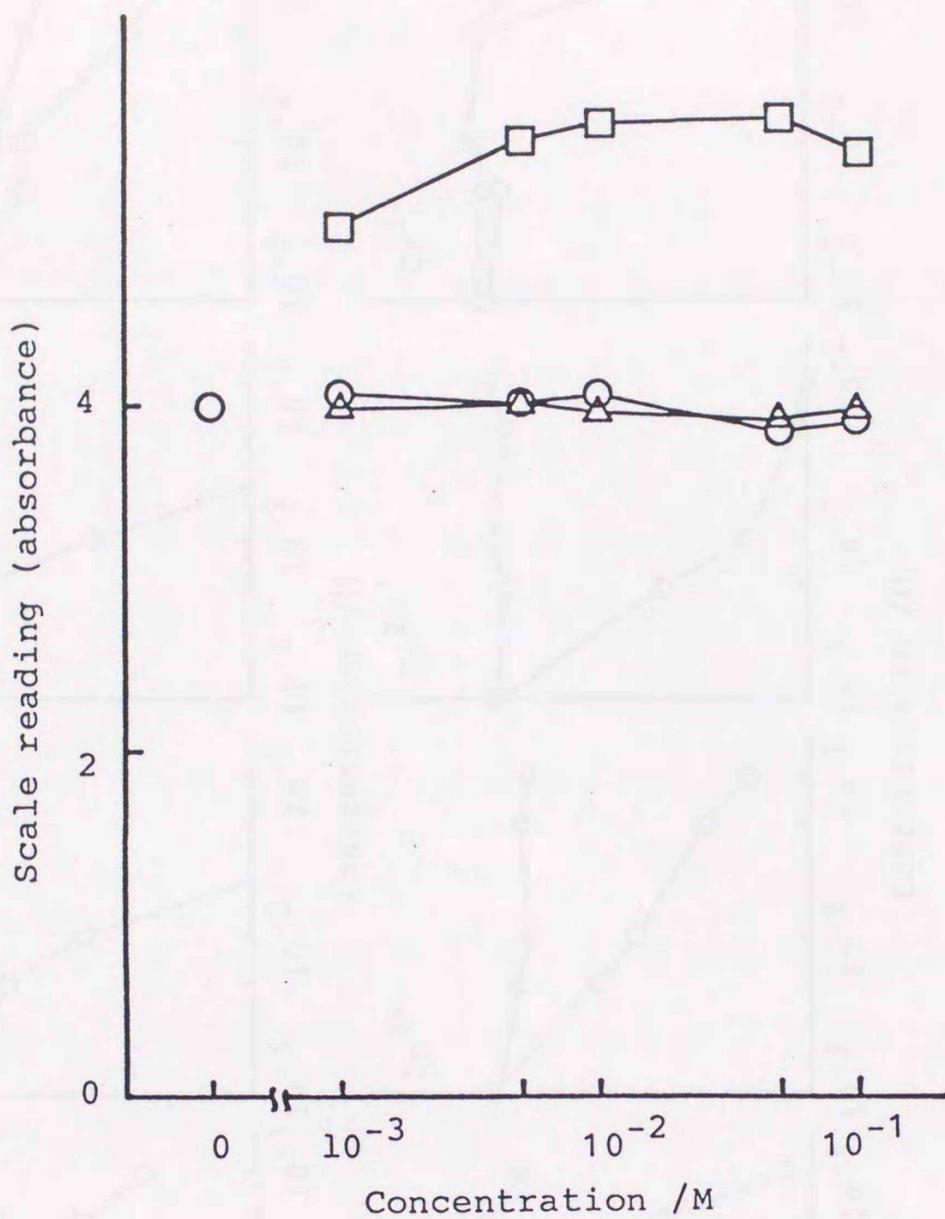


Fig. 4.2 Change in the atomic absorption of Sn with the concentration of nitrates
 Nitrates were added as salts with (○)Na⁺, (□)Al³⁺, and (Δ)NH₄⁺ into 20μl of 5×10⁻⁴M K₂WO₄/20ng Sn solution

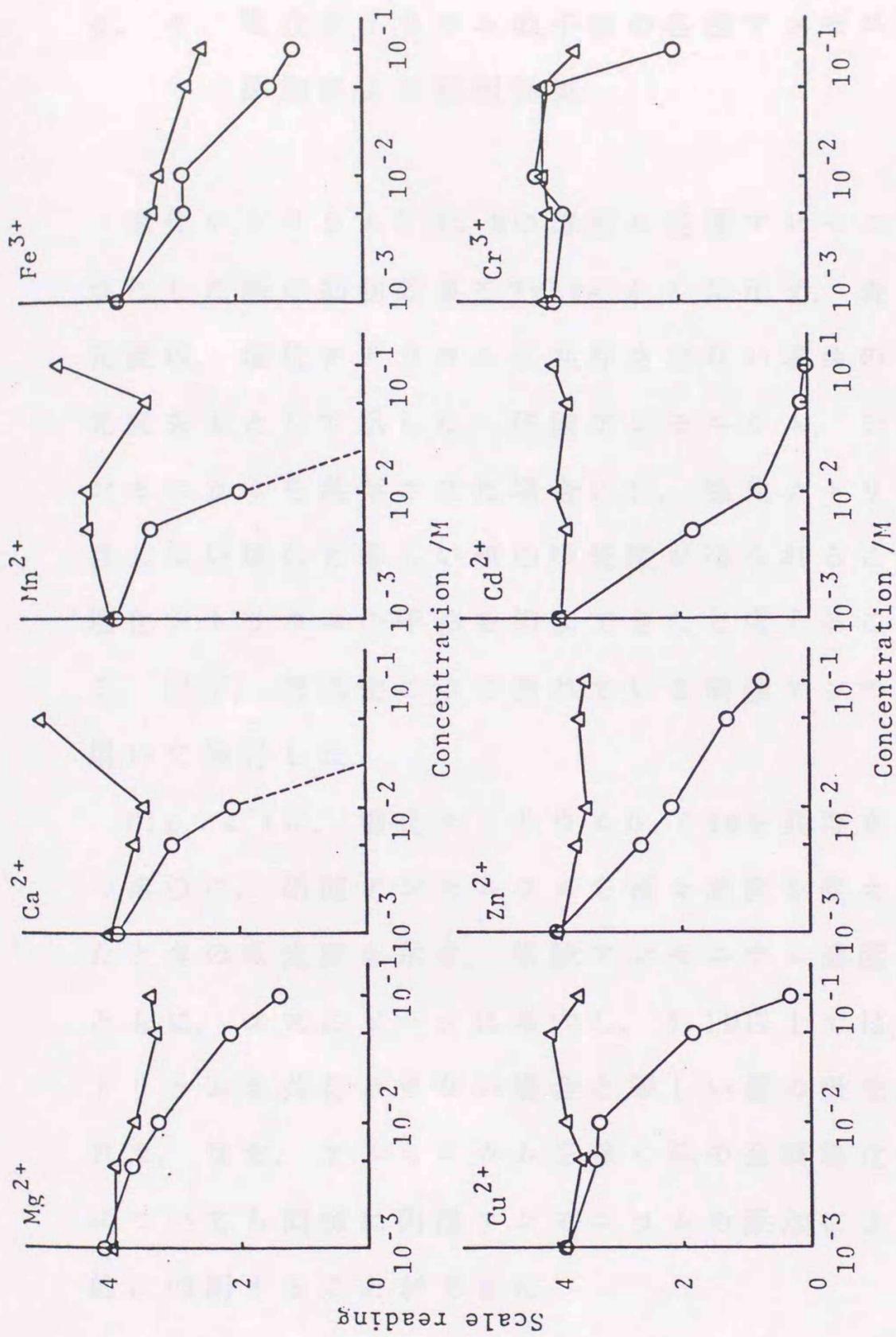


Fig. 4.3 Change in the atomic absorption of Sn with the concentration of (O) chlorides and (Δ) nitrates

Chlorides and nitrates were added as salts with Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Cr^{3+} into 20 μ l of 5×10^{-4} M $K_2WO_4/20$ ng Sn solution.

4. 4 塩化ナトリウムの干渉の各種アンモニウム塩 添加による抑制効果

塩化ナトリウム0.05 Mの溶液に各種アンモニウム塩を添加した際の抑制効果をTable 4.3 に示す。表の相対吸光度は、塩化ナトリウムを共存させない場合のスズの吸光度を1として示した。硝酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウムを共存させた場合には、塩化ナトリウムが共存しない場合と等しい値の吸光度が得られることから、塩化ナトリウムの干渉を抑制できたと考えることができる。以下、再現性の点で優れている硝酸アンモニウムを用いて検討した。

Fig. 4.4に、塩化ナトリウム0.05Mを共存させたスズの溶液に、硝酸アンモニウムを種々濃度を変えて添加したときの吸光度を示す。硝酸アンモニウム濃度の増大とともに、スズのピークは増大し、0.1M以上では、塩化ナトリウムを共存させない場合と等しい値の吸光度が得られた。なお、アルミニウムを除く他の金属塩化物の干渉についても同様に硝酸アンモニウムの添加により、効果的に抑制することができた。

Table 4.3 Removal of 0.05M NaCl interference by some ammonium salts

	Relative absorbance (B/A)	R. S. D., %*
A without NaCl	1.0	0.8

B none	0.14	5.4
NH ₄ NO ₃ (0.1M)	1.0	1.8
NH ₄ ClO ₄ (0.1M)	0.67	0.9
HCOONH ₄ (0.1M)	0.13	3.6
CH ₃ COONH ₄ (0.1M)	0.14	5.5
EDTA·2NH ₄ (0.1M)	0.63	5.3
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (0.05M)	0.95	3.9

Sn (20 ng) in 20 μl of 5 × 10⁻⁴M K₂WO₄
+ 0.05M NaCl

* 5 determinations.

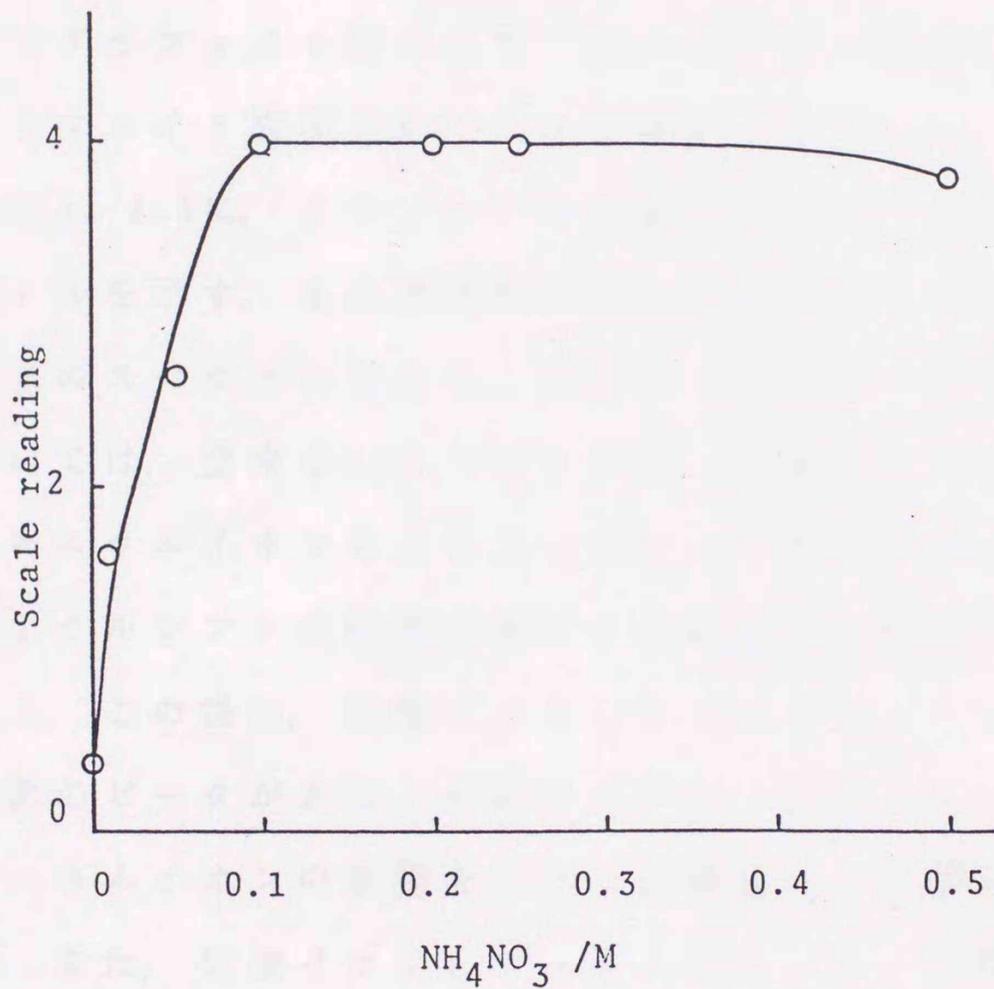


Fig. 4.4 Change in the NaCl interference in the Sn atomic absorption with concentration of NH_4NO_3

Sn (20ng) in $20\mu\text{l}$ of $5 \times 10^{-4}\text{M}$ K_2WO_4 , 0.05M NaCl.

4. 5 グラファイト表面のXPSによる検討

塩化物の干渉が硝酸アンモニウムによって抑制される過程を明らかにするために、XPSを用いて検討した。実験は、塩化ナトリウムと硝酸アンモニウムの共存する試料をグラファイト板にとり、種々の温度で加熱した後、グラファイト表面をXPSにより観察して行った。

Fig. 4.5に、グラファイト表面の窒素1sの光電子スペクトルを示す。aは標準物質としての硝酸アンモニウム粉末のスペクトルである。硝酸アンモニウム標準物質においては、窒素の1sスペクトルは、硝酸イオンおよびアンモニウムイオンによる二つのピークを示すが、これは、ケミカルシフトの程度が両イオンについて異なるためである。この様に、硝酸イオンとアンモニウムイオン中の窒素のピークが大きく分離するので、硝酸イオンとアンモニウムイオンの挙動を別々に追跡することが可能である。また、硝酸イオンとアンモニウムイオンが等量存在するので、両者のピークは同じ大きさとなる。

Fig. 4.5のb~eは、塩化ナトリウムと硝酸アンモニウムの共存する試料をグラファイト板にとり、種々の温度で加熱したときに得られたスペクトルを示したものである。100℃に加熱した試料(b)において、早くもアンモニウム性窒素のピーク高さは、硝酸性窒素のピークに比べて小さくなる。さらに高温で加熱することによって、

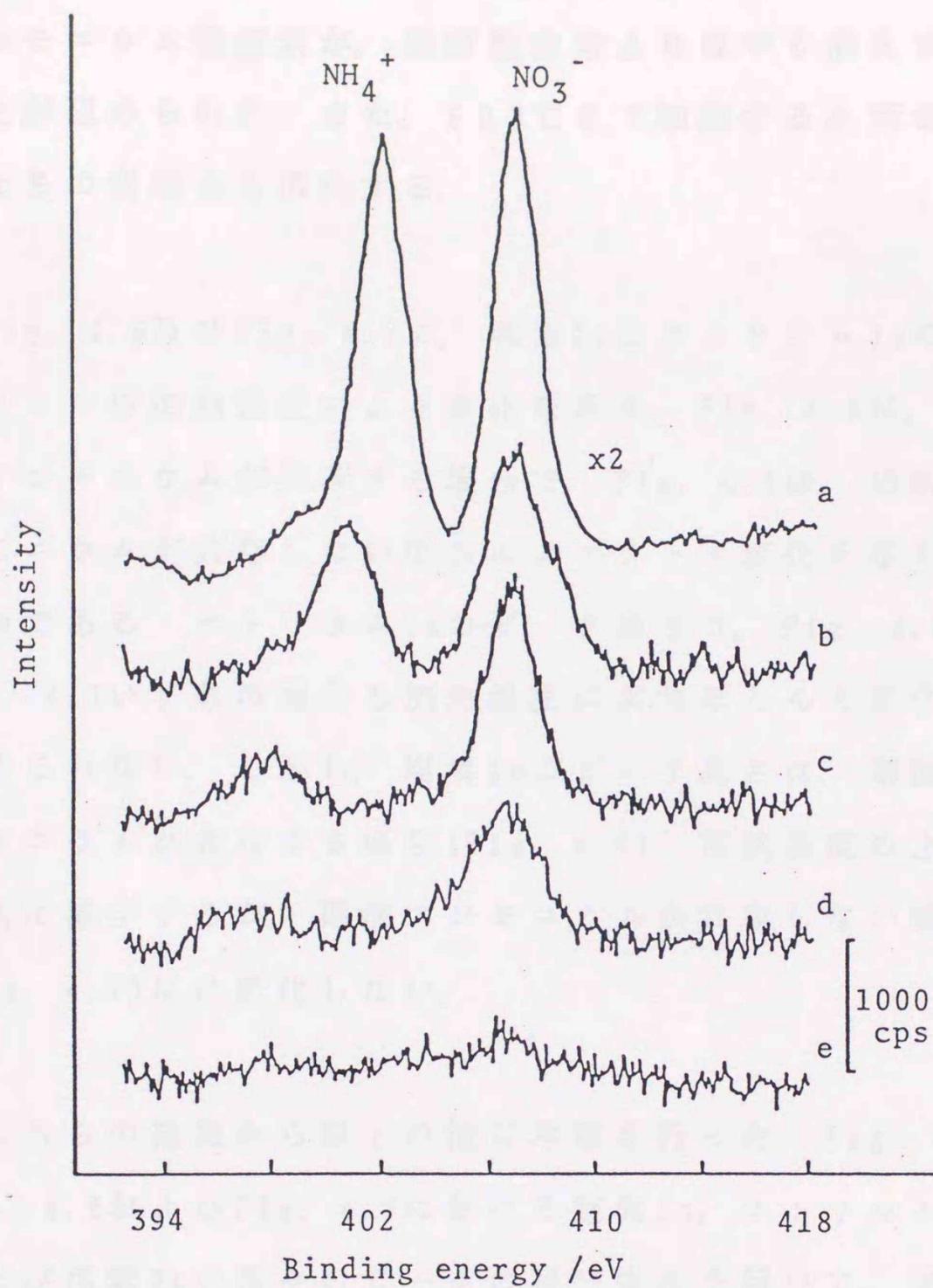


Fig. 4.5 Photoelectron spectra of N 1s obtained for (a) NH_4NO_3 powder as standard and for graphite specimens immersed in $\text{NaCl}/\text{NH}_4\text{NO}_3$ solution after heating at (b) 100, (c) 200, (d) 400, and 600°C

アンモニウム性窒素が、硝酸性窒素よりはやく消失することが認められた。また、600℃まで加熱すると両者のかたちの窒素とも消失する。

Fig. 4.6及びFig. 4.7に、塩素2pとナトリウム1sのスペクトルの加熱温度による変化を示す。Fig. 4.6は、硝酸アンモニウムが共存する場合で、Fig. 4.7は、硝酸アンモニウムが共存しない場合のスペクトル変化を示したものである。ナトリウム1sのピーク高さは、Fig. 4.6, Fig. 4.7いずれの場合も加熱温度によりほとんど変化は認められない。しかし、塩素2pのピーク高さは、硝酸アンモニウムが共存する場合(Fig. 4.6)、加熱温度の上昇と共に減少するが、硝酸アンモニウムが共存しない場合(Fig. 4.7)には変化しない。

これらの結果から以下の様な考察を行った。Fig. 4.5, Fig. 4.6およびFig. 4.7における窒素1s, ナトリウム1s, および塩素2pの各々のピークの積分強度を用いて、窒素および塩素原子のナトリウム原子に対するモル濃度の比を算出し、その加熱温度による変化をFig. 4.8に示した。算出方法は、“4.2.3 節 実験操作”で述べた通りである。硝酸アンモニウムを共存させない場合には、塩素とナトリウムの濃度比は400℃まではほぼ1であり、600℃に加熱してもわずかに減少するだけである。すなわち、

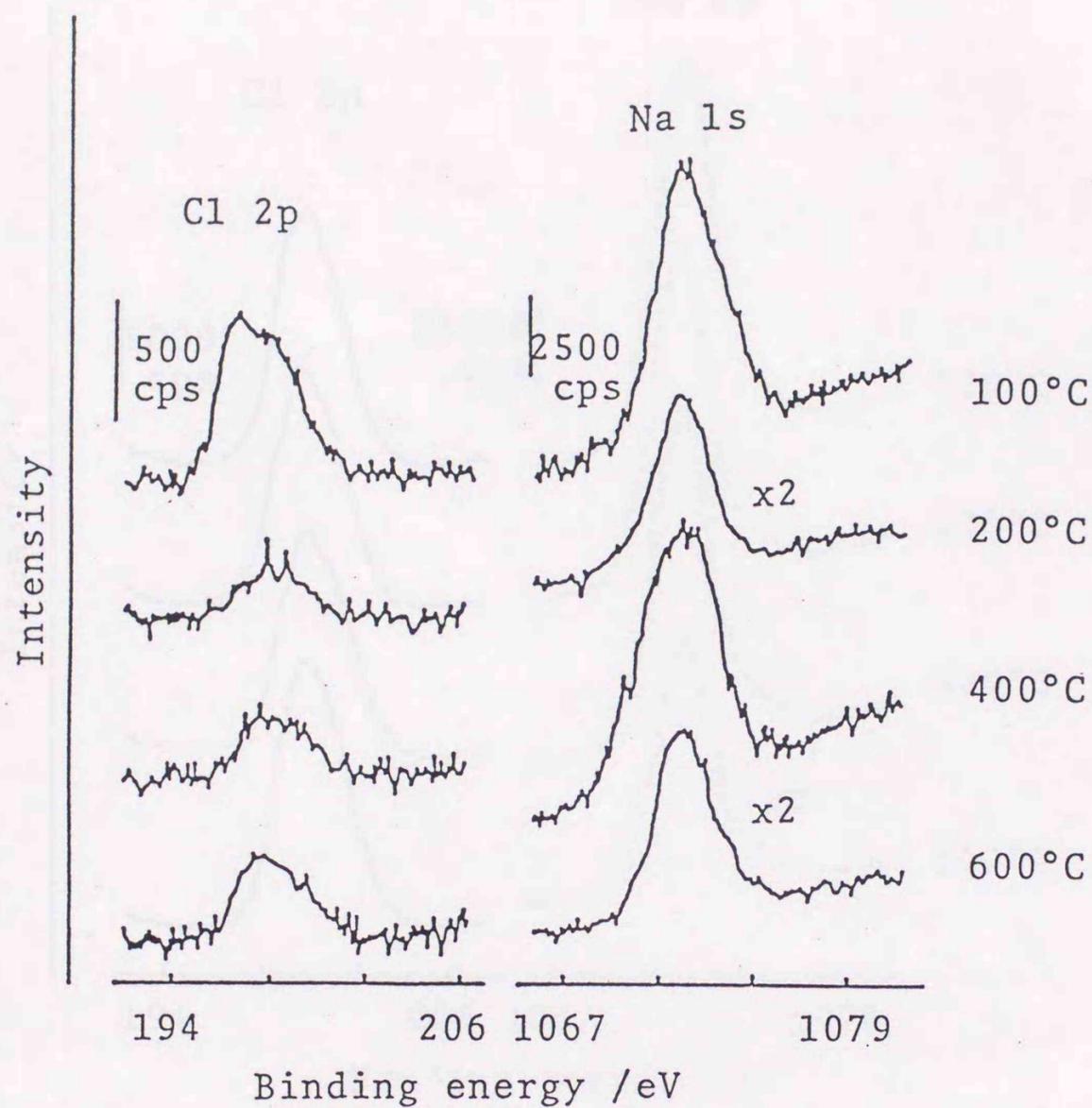


Fig. 4.6 Photoelectron spectra of Cl 2p and Na 1s for graphite specimens immersed in NaCl/NH₄NO₃ solution after heating at different temperature NaCl/NH₄NO₃ solution contained 1ppm Sn, 5x10⁻⁴M K₂WO₄, 0.05M NaCl, and 0.1M NH₄NO₃.

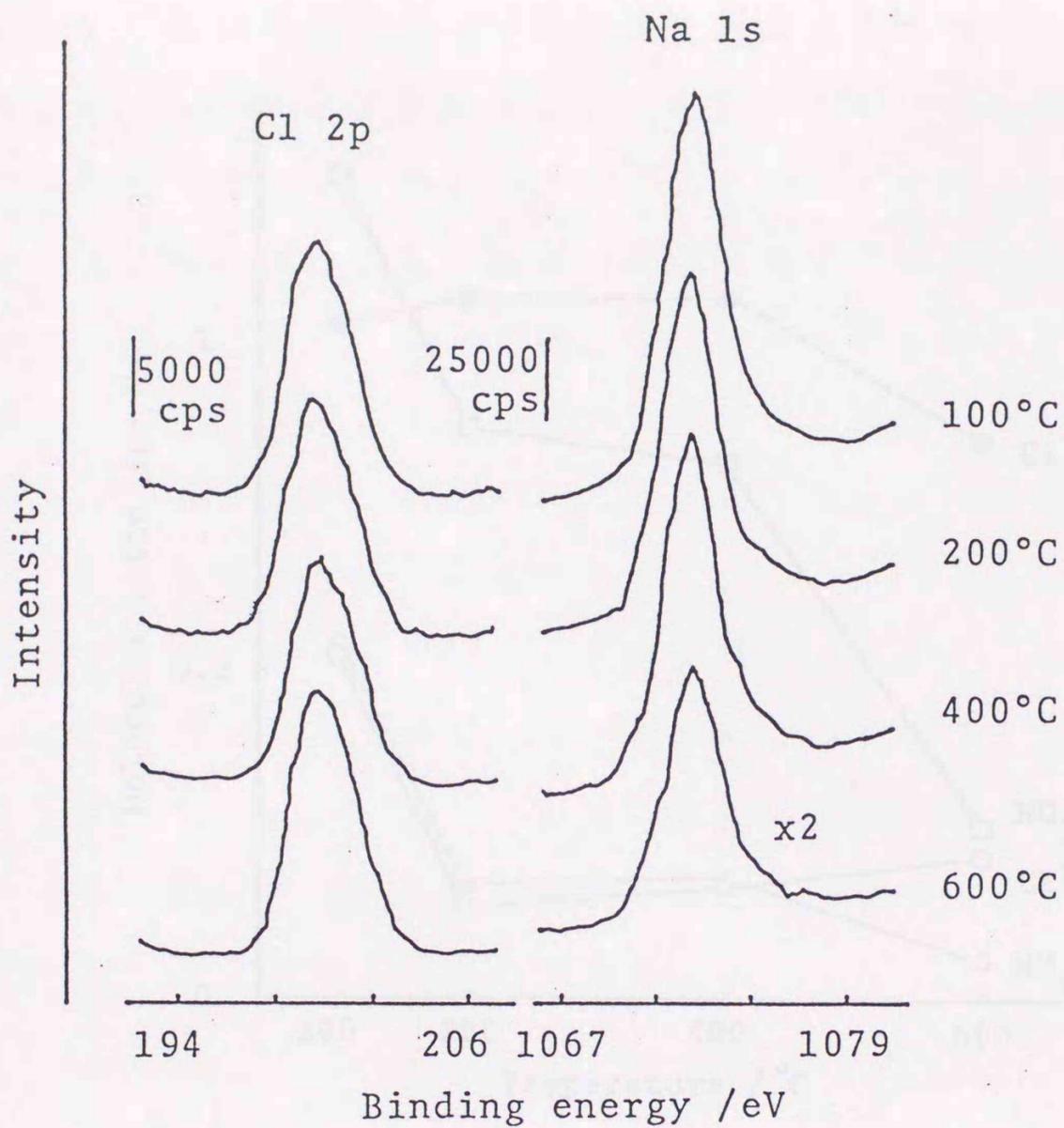


Fig. 4.7 Photoelectron spectra of Cl 2p and Na 1s for graphite specimens immersed in NaCl solution after heating at different temperature NaCl solution contained 1ppm Sn, 5×10^{-4} M K_2WO_4 , and 0.05M NaCl.

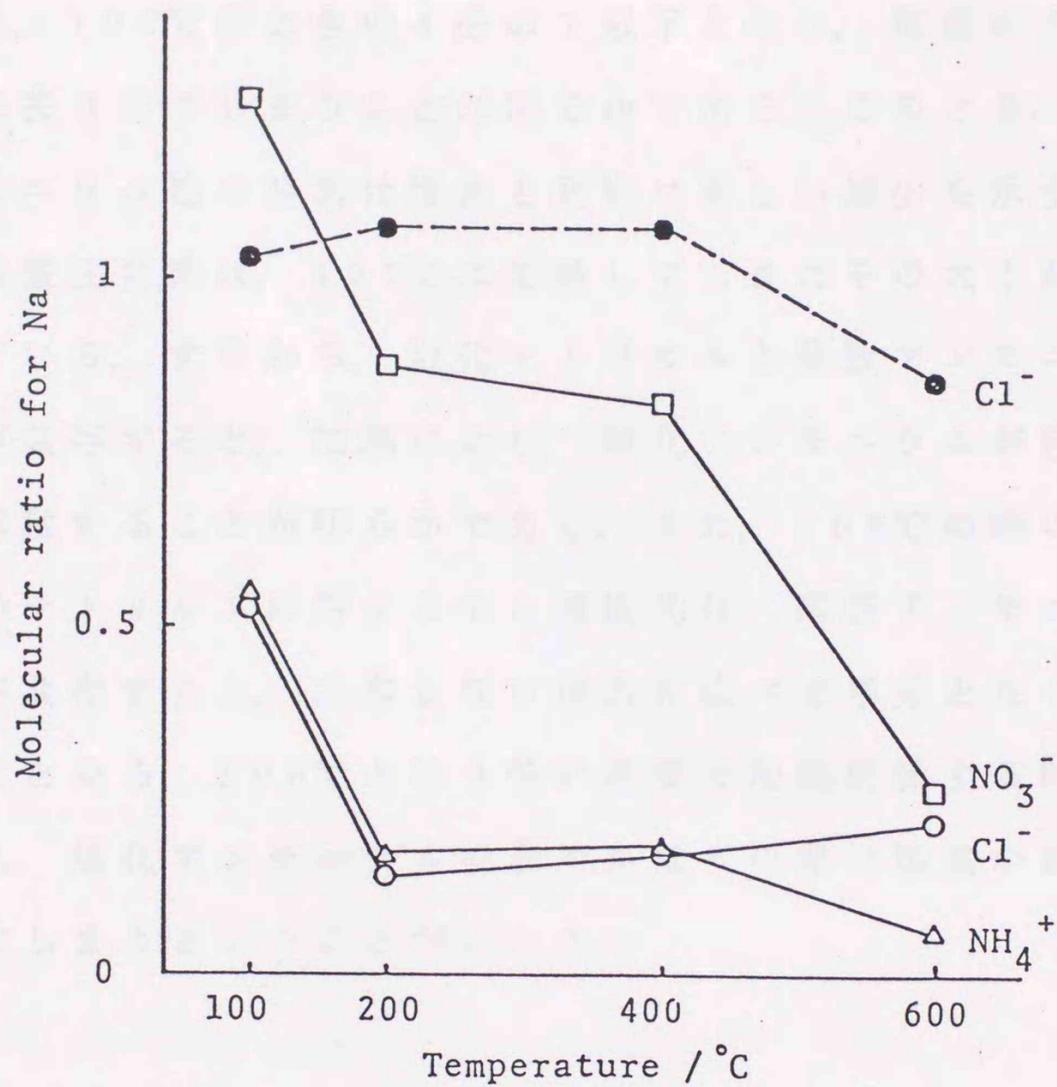


Fig. 4.8 Change in the surface composition (molecular ratio) of graphite specimens with heating temperature

Specimens were immersed in (A) NaCl/NH₄NO₃ solution (solid line), and (B) NaCl solution (dotted line).

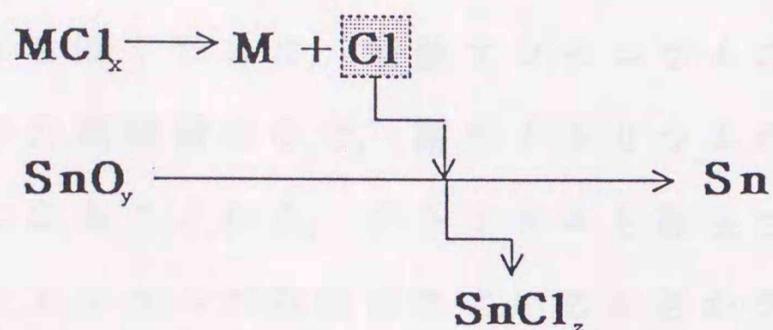
塩素は塩化ナトリウムとして高温まで残っていることがわかる。しかし、硝酸アンモニウムを共存させた場合には、 200°C に加熱すると、塩素のナトリウムに対する濃度比は、 100°C のときの4分の1以下となり、塩素の大半が除去されてしまうことが明らかである。このとき、アンモニウム性の窒素は塩素と同様に著しい減少を示すが、硝酸性窒素は、 400°C に加熱してもまだその大半が残っている。すなわち、塩化ナトリウムと硝酸アンモニウムが共存すると、加熱により、塩化アンモニウムが容易に揮散することが明らかである。また、 100°C の時の塩素のナトリウムに対するモル濃度比は、硝酸アンモニウムが共存すると、共存しない場合に比べて半分となる。このことから、 100°C という低い温度で加熱乾燥する時でさえ、塩化アンモニウムの形でかなりの量の塩素が揮散してしまうということがわかる。

4. 6 塩化物の干渉機構

以上の検討結果より、塩化物の干渉は、アルミニウムの場合を除いて、金属イオンが塩化物として共存する場合に起こることがわかった。また、塩化アンモニウムや塩酸のような融点、沸点の低い塩化物では、スズの原子化温度以下の比較的低い温度で揮散してしまうために、

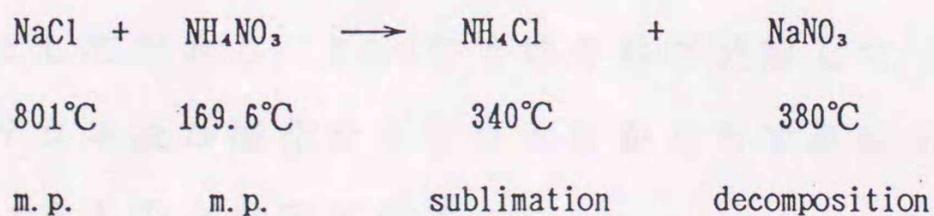
干渉が起こらないと考えることができる。一方、アルミニウムについては、その塩化物、硝酸塩のいずれについても、正の干渉がみられることから、アルミニウムによる増感効果と考えられる。

ここで、スズの測定におよぼす塩化物の影響について考えられる機構を以下に示す。



一般にスズは、酸化物を経て原子化すると考えられている^{2) 9)}。スズの原子化の際に炉の中に金属塩化物が残っていると、それが解離し、塩素を生じる。この塩素がスズと反応してスズの塩化物となり揮散し、スズのピークが減少するものと考えられる。

さらに硝酸アンモニウムの添加により、この金属塩化物の干渉が抑制される機構は次のように考えられる。すなわち、硝酸アンモニウムを添加すると、次式のように塩化物イオンを揮散しやすい塩化アンモニウムのかたちにかえ、効率よく除去することができる。



このとき、炉の中に残る硝酸ナトリウムは、先に述べたように、スズに対して妨害とならない。この様に、硝酸アンモニウムの添加により、塩化物は塩化アンモニウムとして揮散し、スズに対する塩化物の干渉が抑制されたと考えることができる。

先に、R.D. Edigerら^{5) 6)}は、銅の定量で塩化ナトリウムの干渉を除くために、硝酸アンモニウムの添加を提案し、その抑制機構の中で、硝酸ナトリウムの分解温度が 380°C であることから、ナトリウムも除去されるとしている。ナトリウムが除去されているか否かを確認するために、黒鉛炉に塩化ナトリウムの溶液を注入したときと、さらに硝酸アンモニウムをこれに共存させた場合についてTable 4.1の条件で加熱したときのナトリウムの発光スペクトルを測定した。その結果、硝酸アンモニウムの共存の有無に関わらずナトリウムの発光強度は同じであった。また、ナトリウム $1s$ の光電子ピーク面積も加熱によりほとんど変化しない(Fig. 4.6)ことから、ナトリウムは除去されずに原子化段階まで黒鉛炉中に残っていると考えられる。一方、Fig. 4.8に見られるように硝酸性窒素の割合が 600°C に加熱すると急激に減少することから、ナトリウムは 400°C 位までの温度では硝酸ナトリウムとして存在し、 600°C ではそれが分解して、水酸化ナトリウム及び酸化ナトリウムのかたちで黒鉛炉中に残っているものと推定される。

参 考 文 献

- 1) M. Tominaga, Y. Umezaki: *Anal. Chim. Acta*, 110, 55 (1979).
- 2) E. Lundberg, B. Bergmark, W. Frech: *Anal. Chim. Acta*, 142, 129 (1982).
- 3) 多賀光彦, 吉田仁志, 櫻田 修: *分析化学*, 36, 597 (1987).
- 4) G. R. Carnrick, W. Slavin, D. C. Manning: *Anal. Chem.*, 53, 1866 (1981).
- 5) R. D. Ediger, G. E. Peterson, J. D. Kerber: *Atomic Absorption Newsletter*, 13, 61 (1974).
- 6) R. D. Ediger: *Atomic Absorption Newsletter*, 14, 127 (1975).
- 7) K. K. Roe, P. N. Froelich: *Anal. Chem.*, 56, 2724 (1984).
- 8) K. Matsusaki, T. Yoshino, Y. Yamamoto: *Anal. Chim. Acta*, 167, 299 (1985).
- 9) R. E. Sturgeon, C. L. Chakrabarti, C. H. Langfold: *Anal. Chem.*, 48, 1792 (1976).
- 10) 宮崎直治, 大窪修一, 岩本悦郎, 熊丸尚宏:
日本分析化学会第36年会講演要旨集, P. 846 (1987).
- 11) G. Müller-Vogt, W. Wendl, P. Pfundstein:

Fresenius Z. Anal. Chem., 314, 638 (1983).

12) K. Watanabe, K. Ashida, K. Ichimura:

“The Hokkaido University Symposium on
EFFECTIVE UTILIZATION OF SURFACE ANALYSIS
TECHNIQUES IN PLASMA SURFACE INTERACTIONS”,
p. 207 (1982).

13) 高橋英明, 永山政一: 金属表面技術, 36, 96
(1985).

第 5 章

鉛の定量における パラジウムの増感効果 およびその機構

5. 1 はじめに

黒鉛炉原子吸光法による鉛の定量において、鉛の金属及びその化合物の融点が低く、原子化段階以前に原子状態を経ずに消失してしまうため、十分な感度が得られていない。そのため、灰化段階を高い温度に設定することができず、実際試料の分析において共存物を灰化段階で完全に除くことは困難である。これらの対策の一つとして、リン酸塩¹⁾、二クロム酸塩²⁾、パラジウム³⁾、さらにパラジウムとマグネシウムの混合物⁴⁾等をマトリックス修飾剤として使用する方法が検討され、鉛の感度向上が得られている。一方、これらマトリックス修飾剤の効果の機構に関しては、X線回折による黒鉛炉表面に析出した物質の同定⁵⁾、走査電子顕微鏡^{6) 7)}や、X線光電子

分光法(XPS)^{8) 9)}による黒鉛炉表面物質の検討が行われてはいるものの、研究例が少なく、未だ不明な点が多い。そこで本研究においては、XPSによれば元素分析ばかりでなく、化学種の結合状態についての情報が得られることから、XPSが原子化機構についての検討に極めて有用であると考え、以下の検討を行った。

本章では、鉛の定量において、マトリックス修飾剤として塩化パラジウムを添加した際の効果についてXPSを用いて検討した結果を記す。

5. 2 実験

5. 2. 1 装置

原子吸光分析装置には、日立170-50形原子吸光分光光度計に日立GA-2形グラフアイト・アトマイザーを接続して使用した。原子吸光の測定条件をTable 5.1に示す。

XPSの測定には、試料の加熱雰囲気の違いで次の2つの装置を使用した。すなわち、真空中(5.4節)で加熱を行った検討には、Vacuum Generator社のESCA-III光電子分光分析装置を、アルゴン気流中(5.5節)での検討には、V.G. Scientific社のESCALAB-Mk. II光電子分光分

Table 5.1 Operating parameters for AAS

Hitachi 170-50 AAS

Wavelength	283.3 nm
Spectral bandpass	0.4 nm
H.C.L. current	10 mA

Hitachi GA-2

Dry	30 A (200 °C),	30 s	ramp
Ash	70 A (650 °C),	20 s	step
Atomization	138 A (1500 °C)		step
Sheath gas	Ar	2.0 l·min ⁻¹	

析装置を使用した。後者の装置では1 mm径の微小領域で測定を行った。また、後者の装置には、試料処理室中に高圧ガス反応室が備えられており、XPS測定を行った試料について、常圧アルゴン雰囲気中で加熱した後、空気に触れさせることなく、再びXPSを測定することができる。X線源として、二つの装置ともマグネシウムの $K\alpha$ 線を用いた。

光電子スペクトルの結合エネルギー(E_b)の較正には、標準試料の場合、汚染層の炭素1sの $E_b=285.0\text{eV}$ を、また、調製したグラファイト板の場合には、グラファイトの炭素1sの $E_b=284.5\text{eV}$ を用いた¹⁰⁾。

X線回折装置としては、合成した鉛の水酸化物の同定にはリガクX線回折装置ガイガーフレックスを、グラファイト板試料表面の析出物同定にはリガクRINT-1500 X線回折装置に薄膜測定アタッチメントを装着して使用した。二つの装置ともに、X線源として銅の $K\alpha$ 線を用いた。

5. 2. 2 試薬

1000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 鉛標準溶液は、塩化鉛（和光純薬工業製、

試薬特級) 1.34 gを塩酸(和光純薬工業製, 有害金属測定用) 1 mlを含む水に溶解して水で1 lとした。

マトリックス修飾剤としてのパラジウム溶液には, 塩化パラジウム(和光純薬工業製, 99.9%)を用い, その他の試薬は分析用特級試薬を使用した。試薬などの調製には, 蒸留・イオン交換水を再蒸留したものをを用いた。

XPSの測定のための試料溶液は, XPSの測定感度を考慮して, 鉛 $500 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の0.1M塩酸溶液と, これにパラジウム $500 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を共存させた溶液の2種類を用意した。XPS用の標準試料としては鉛, 酸化鉛, 塩化鉛, $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$, 水酸化鉛, パラジウム, 酸化パラジウム, 塩化パラジウムおよび鉛-パラジウム合金を用いた。鉛およびパラジウムは, 高純度金属板をアルゴン・スパッタリングして用い, 鉛-パラジウム合金は高純度金属から組成がモル比で1対3となるようにして, アルゴン・アーク溶解炉(北海道大学工学部金属化学研究施設高温化学部門)で融解して作製した。水酸化鉛, $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ は, 鉛の塩酸溶液または硝酸溶液のpHをアンモニアで上昇させ, 生じた沈殿を用いた¹¹⁾。得られた沈殿の組成については, 粉末X線回折法を用いてASTMカードにより同定した。他の試薬は分析用特級品をそのまま使用した。

5. 2. 3 XPS測定操作

1) XPS測定用試料の調製

XPSの測定のための試料は次のようにして調製した。用いた黒鉛炉と同じ材質のグラファイト板（日立化成工業製：10mm×4mm×0.5mm）を、アルゴン雰囲気中で2800℃、10秒間の加熱を5回繰り返して清浄にし、これに鉛及び鉛-パラジウムの0.1M塩酸溶液（溶液組成については、5.2.2節）10μℓを滴下してグラファイト表面が均一に濡れるようにし、真空デシケーター中で常温で真空乾燥する。この操作を10回繰り返す、試料とする。

2) 真空中で加熱した際（5.4.2節）の検討方法

試料板2枚を試料ホルダーに装着し、 10^{-6} Pa以上の高真空中でマグネシウムの $K\alpha$ 線（ $h\nu = 1253.6$ eV, 120W）を照射して光電子スペクトルを測定する。さらに、同一試料を装置内試料処理室（ 10^{-6} Pa）に移し、200℃、30分加熱し、冷却後同様にスペクトルを測定する。この測定操作を加熱温度400℃および600℃においても順に繰り返した。

3) アルゴン気流中で加熱した際（5.4.3節）の検討方法

試料板1枚を試料ホルダーに装着し、 10^{-7} Pa以上の高

真空中でマグネシウムの $K\alpha$ 線($h\nu = 1253.6\text{eV}$, 300W)を照射して光電子スペクトルを測定する。さらに、同一試料を高圧ガス反応室内に試料を移し、常圧アルゴン気流中で 100°C 、15分加熱する。冷却後、再び測定室に試料を移し、スペクトルを測定する。この操作を、 300°C 、 400°C および 600°C においても順に繰り返した。

この様に、装置内で加熱を行ったので、加熱後に試料を空気と接触させることなく測定することができた。

5. 3 パラジウムの添加効果

マトリックス修飾剤としてパラジウムを試料中に添加して、黒鉛炉で原子化した際の鉛の吸光度-時間プロファイルをFig. 5.1に示す。パラジウムの添加量が 2ng 程度までは、鉛の吸光度にほとんど変化はみられないが、パラジウムを 20ng 共存させると、鉛の吸収ピークは高くなり、面積も増大する。さらに、パラジウムの共存量を増すと、鉛の吸収ピークの出現時間は遅くなり、鉛の出現温度は高くなる。この時、ピークの高さは次第に減少するが、ピーク面積は 20ng の時と同じ値であった。このことから、パラジウムを共存させることにより、灰化段階での鉛の消失を抑制すると共に、灰化温度をより高い温度に設定することができることが明らかである。

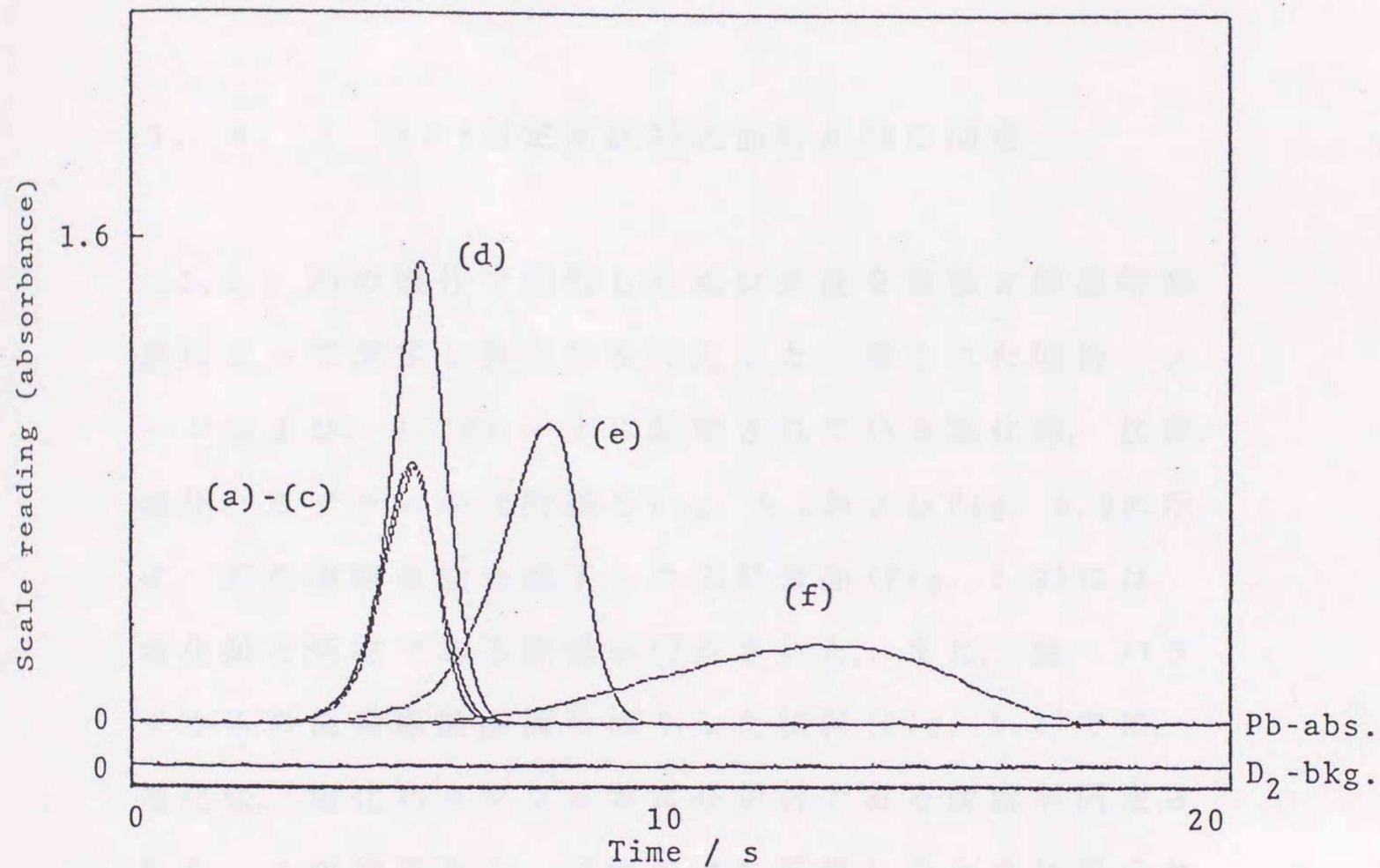


Fig. 5.1 Effect of amount of palladium (II) on the atomic absorption of lead (2ng) in 20 μ l of 0.1M HCl

Pd: (a) 0, (b) 0.2ng, (c) 2ng, (d) 20ng, (e) 200ng and (f) 2 μ g

5. 4 XPSによる検討

上述のパラジウムの添加効果を明らかにするために、XPSを用いてグラファイト表面における化学種の加熱による変化を検討した。

5. 4. 1 XPS測定用試料表面析出物の同定

5.2.3節の操作で調製した試料表面を薄膜X線回折装置によって測定し析出物を同定した。得られた回折パターンおよび、ASTMカードに記載されている塩化鉛、炭素、塩化パラジウムの回折線をFig. 5.2およびFig. 5.3に示す。鉛の塩酸溶液を滴下した試料表面(Fig. 5.2)には、塩化鉛と炉材である炭素が同定された。また、鉛-パラジウムの混合塩酸溶液を滴下した試料(Fig. 5.3)では、塩化鉛、塩化パラジウムおよび炉材である炭素が同定された。この結果から、試料溶液を乾燥したときに得られる塩化物は、鉛とパラジウムの原子が互いに混じりあったかたちの結晶構造をとっているのではなく、互いに独立したかたちの塩化物結晶として析出していることが確認された。

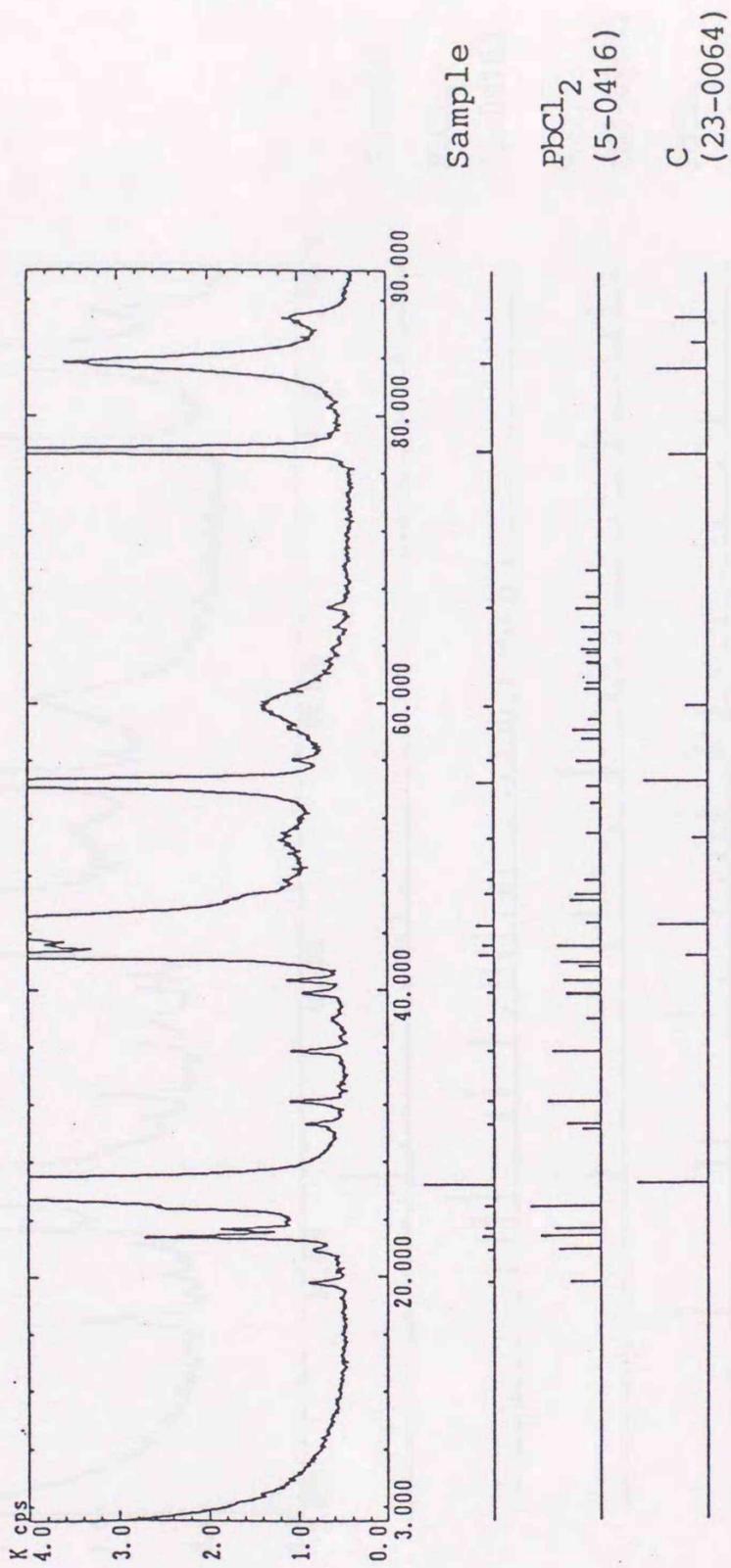


Fig. 5.2 X-Ray diffraction pattern, obtained for 67 μ g PbCl₂ deposited on a graphite plate.

Figures in parentheses represent the identification number of the ASTM card.

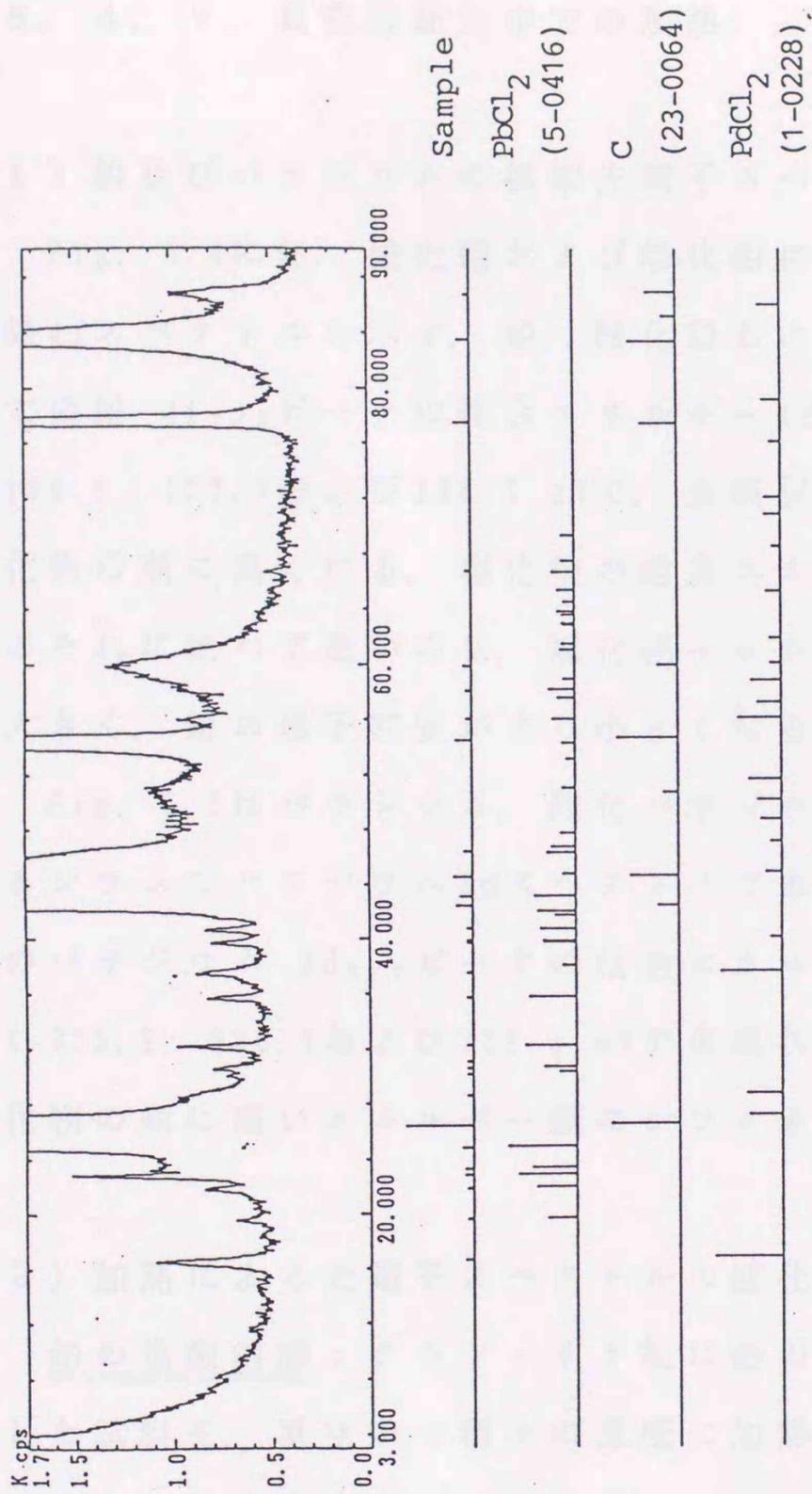


Fig. 5.3 X-Ray diffraction pattern, obtained for $67\mu\text{g PbCl}_2 / 83\mu\text{g PdCl}_2$ deposited on a graphite plate. Figures in parentheses represent the identification number of the ASTM card.

5. 4. 2 真空雰囲気中での加熱

1) 鉛及びパラジウムの標準光電子スペクトル

Fig. 5.4に鉛, 酸化鉛および塩化鉛について得られた鉛4fスペクトルを示す. 鉛, 酸化鉛および塩化鉛についての鉛 $4f_{7/2}$ ピークの結合エネルギー (E_b)は, それぞれ136.8, 137.7および138.7 eVで, 金属状態, 酸化物, 塩化物の順に高くなる. 塩化物の結合エネルギーが酸化物のそれに比べて高いのは, 塩化物イオンの電気陰性度が大きく, 鉛の電子密度がより小さくなるためである.

Fig. 5.5はパラジウム, 酸化パラジウムおよび塩化パラジウムのパラジウム3dスペクトルである. これら試料のパラジウム $3d_{5/2}$ ピークの結合エネルギーは, それぞれ335.9, 336.7および338.5 eVで金属状態, 酸化物, 塩化物の順に高いエネルギー側にシフトする.

2) 加熱による光電子スペクトルの変化

鉛の塩酸溶液: グラファイト板に鉛の塩酸溶液を滴下した試料を, 真空中で種々の温度に加熱した際の鉛4fスペクトルの変化をFig. 5.6に示す. 鉛 $4f_{7/2}$ スペクトルは $E_b=139$ eVにピークを持ち, $E_b=137$ eV付近に小さなショルダーを示す. 400°Cまで加熱してもスペクトルはほとんど変化しないが, 600°Cまで加熱すると, $E_b=139$ eVの

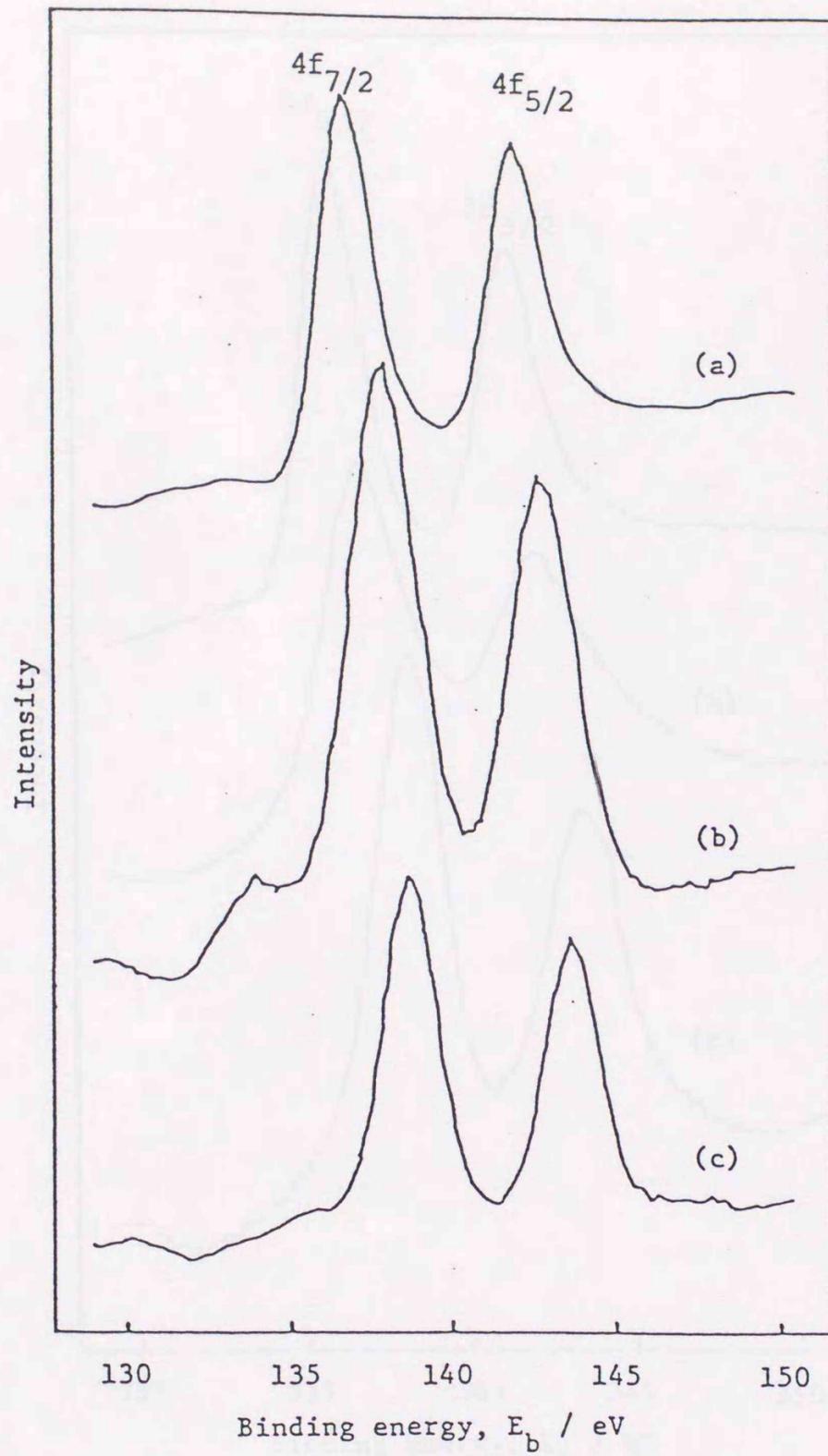


Fig. 5.4 Photoelectron spectra of Pb 4f for (a) metal, (b) PbO, and (c) PbCl₂.

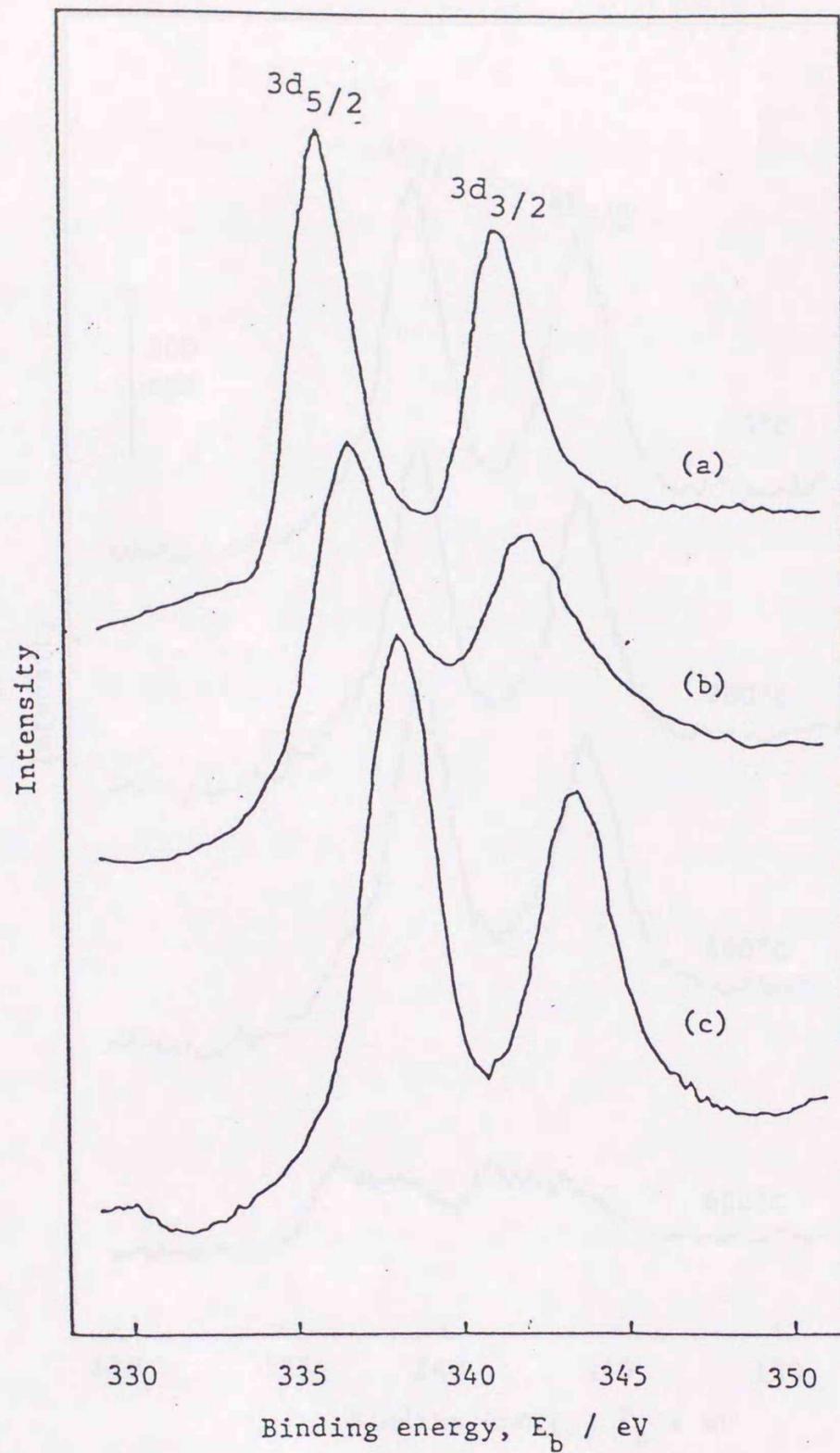


Fig. 5.5 Photoelectron spectra of Pd 3d for (a) metal, (b) PdO, (c) PdCl₂.

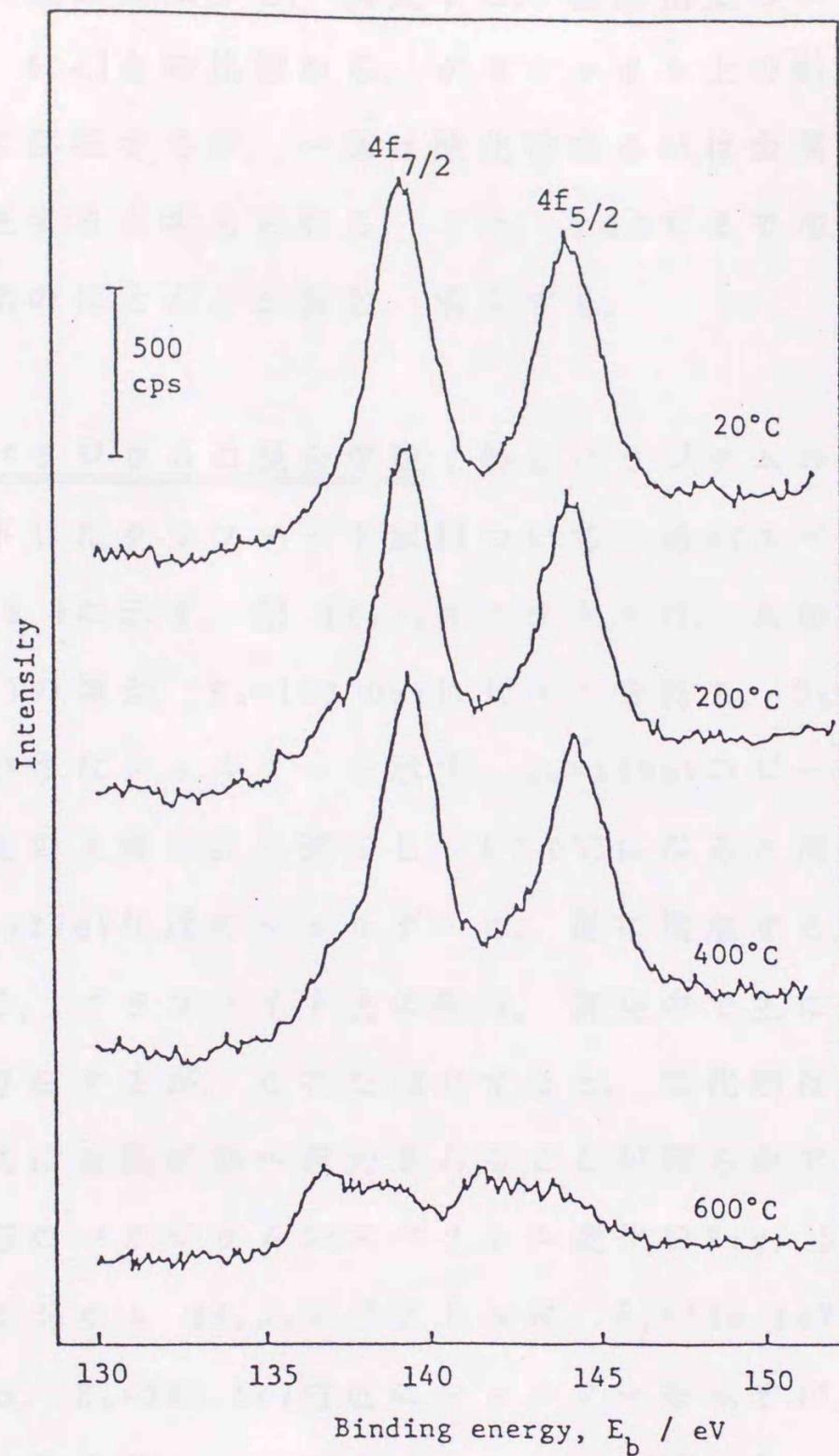


Fig. 5.6 Change in the Pb spectrum with heating temperature, obtained for $13.3\mu\text{g PbCl}_2$ deposited graphite plate.

ピークが急激に減少し、消失する。標準物質のスペクトル [Fig. 5.4] との比較から、グラファイト上の鉛は塩化鉛として存在するが、一部は酸化物あるいは金属状態として存在すると考えられる。また、600°Cまで加熱すると塩化物のほとんどが揮散、消失する。

鉛とパラジウムの混合溶液：鉛とパラジウムの混合溶液を滴下したグラファイト試料についての鉛4fスペクトルをFig. 5.7に示す。鉛4f_{7/2}スペクトルは、未加熱の試料(20°C)の場合、 $E_b=139.0\text{eV}$ にピークを持ち、 $E_b=137\text{eV}$ 付近に小さなショルダーを示す。 $E_b=139\text{eV}$ のピークは、加熱温度の上昇と共に減少し、600°Cになると消失するが、 $E_b=137\text{eV}$ 付近のショルダーは、逆に増加する。この結果から、グラファイト上の鉛は、真空中で主に塩化物として存在するが、これを加熱すると、塩化物は温度の上昇と共に金属状態へ還元されることが明らかである。

この際のパラジウム3dスペクトル変化をFig. 5.8に示す。パラジウム3d_{5/2}スペクトルは、 $E_b=338.1\text{eV}$ にピークを持ち、 $E_b=335.5\text{eV}$ 付近にショルダーを示すが、加熱温度の上昇と共に $E_b=338.1\text{eV}$ のピークは減少し、 $E_b=335.5\text{eV}$ のピークは逆に増大する。すなわち標準物質 [Fig. 5.5] との比較から、未加熱の試料においては、パラジウムのほとんどは塩化物として存在しているが、加熱によって、パラジウムは金属に還元されることがわかる。

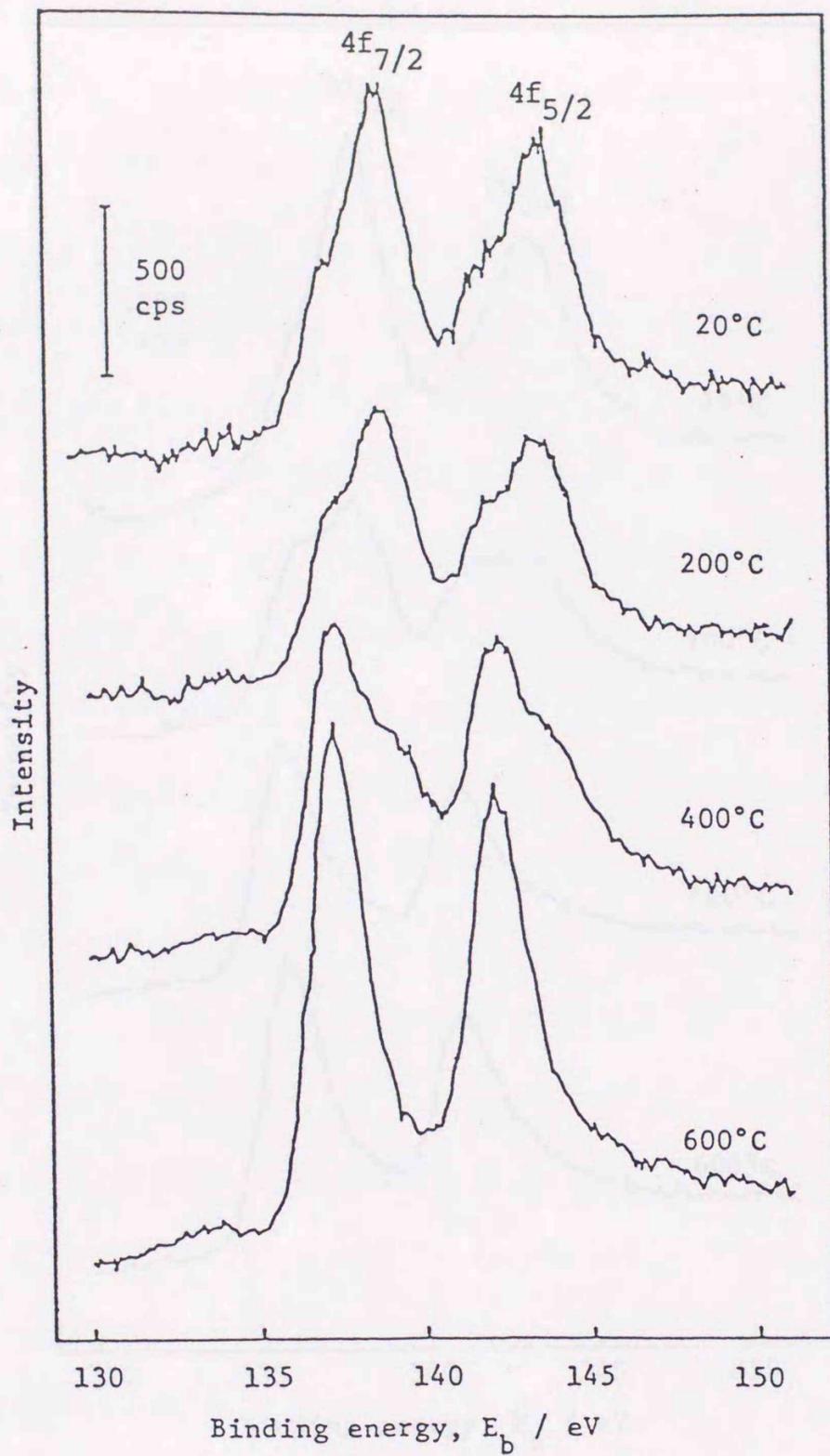


Fig. 5.7 Change in the Pb 4f spectrum with heating temperature, obtained for 13.3 μ g PbCl₂/ 16.7 μ g PdCl₂ deposited graphite plate.

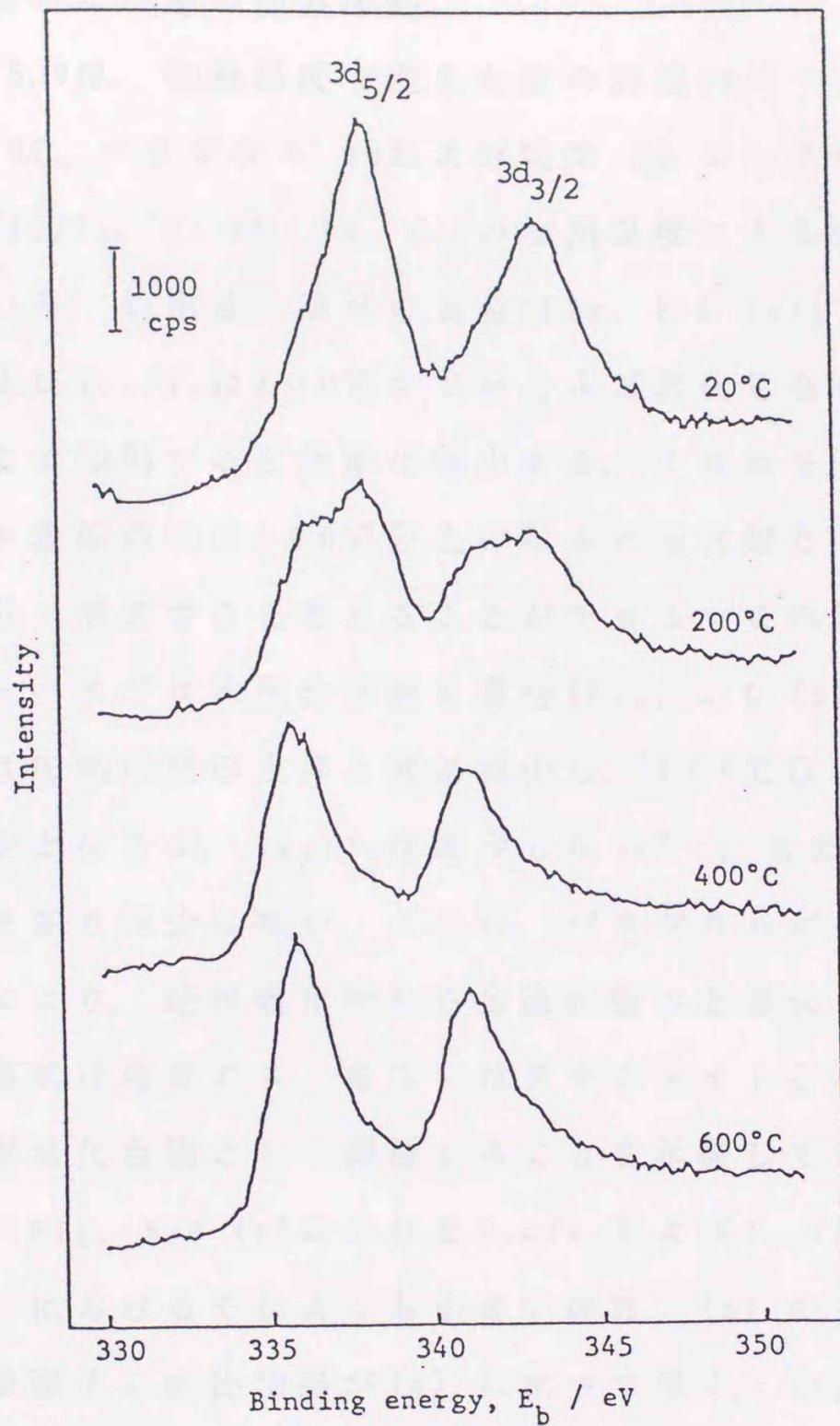


Fig. 5.8 Change in the Pd 3d spectrum with heating temperature, obtained for 13.3 μ g PbCl₂/ 16.7 μ g PdCl₂ deposited graphite plate.

3) 塩素および鉛の揮散挙動

Fig. 5.9は、加熱温度を変えた際の炭素1sピークに対する鉛4f、パラジウム3dおよび塩素2pピークの面積強度比(I_x/I_c , X: Pb, Pd, Cl)の加熱温度による変化を示している。鉛単独の溶液の場合[Fig. 5.9 (a)]では、 I_{Pb}/I_c 及び I_{Cl}/I_c は400°Cまでほとんど変化しないが、600°Cまで加熱すると急激に減少する。すなわち、グラファイト表面の鉛は400°C以上になると塩化鉛として大部分揮散・消失すると考えることができる。これに対して、鉛-パラジウム混合溶液の場合[Fig. 5.9 (b)]には I_{Cl}/I_c は加熱温度の上昇と共に減少し、400°C以上ではごく微小となるが、 I_{Pb}/I_c は減少しない*1)。また、 I_{Pd}/I_c もあまり減少しない。これは、パラジウムが共存することにより、鉛は塩化物から金属状態へと還元されること、塩素は塩素ガス、あるいはグラファイトとの反応により炭素化合物として揮散することを示唆している。

なお、Fig. 5.9 (a)における I_{Pb}/I_c および I_{Cl}/I_c の値が、(b)におけるそれよりも小さいのは、(b)のグラファイト表面上の析出物層が(a)に比べて厚く、(b)の I_c の値が小さくなるためと考えることができる。

*1) 鉛/パラジウム混合溶液の場合、 I_{Pb}/I_c 及び I_{Pd}/I_c が600°Cにおいて逆に増大するのは、試料表面の汚染カーボン層が加熱により分解除去されるためと考えることができる。

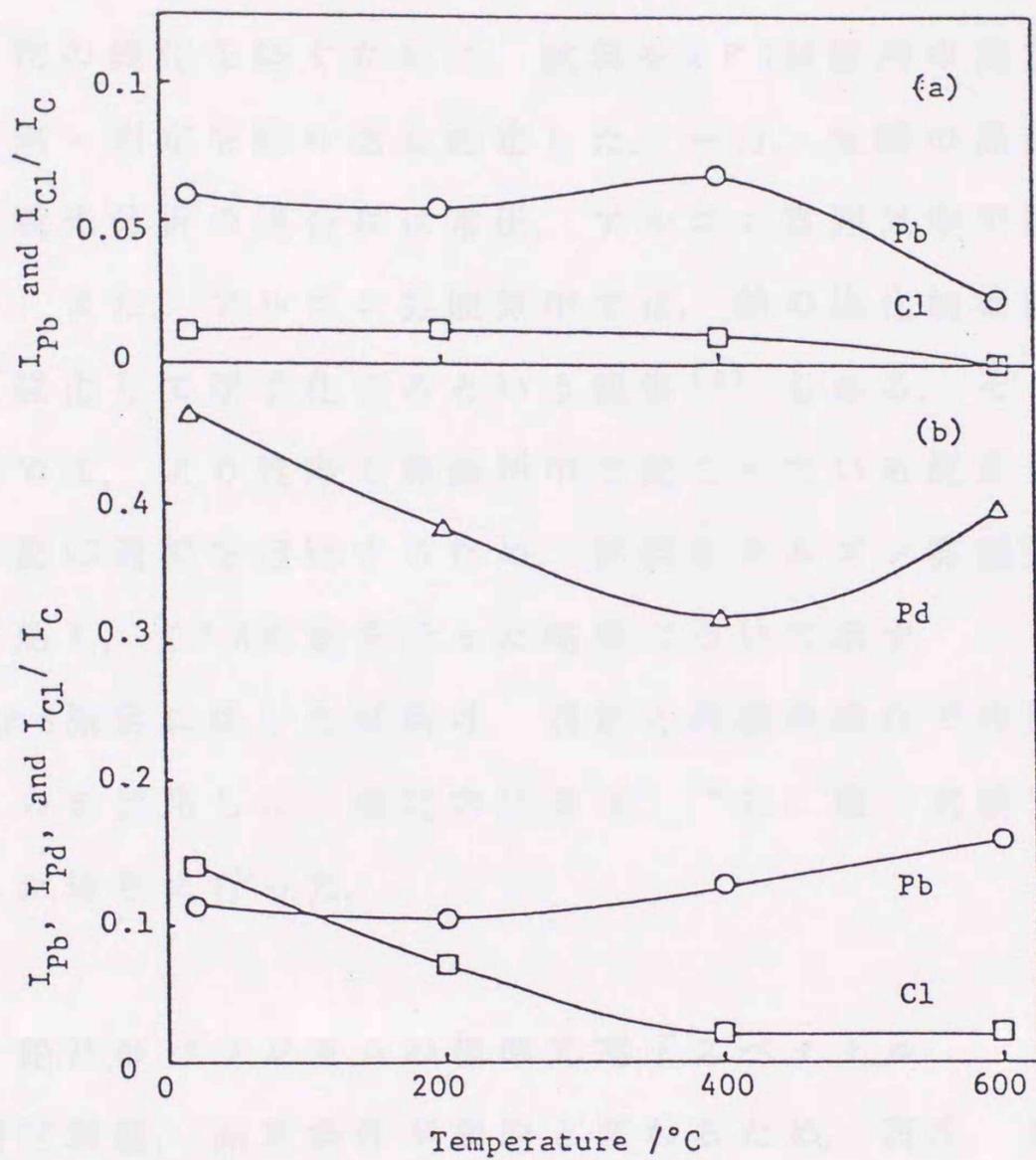


Fig. 5.9 Change in the peak area intensity ratio (I_X / I_C , X: Pb, Pd, and Cl) with heating temperature, obtained for (a) 13.3 μg PbCl_2 deposited graphite and (b) 13.3 μg PbCl_2 / 16.7 μg PdCl_2 deposited graphite.

5. 4. 3 アルゴン雰囲気中での加熱

5.4.2 節では、空气中へ露出することによる試料表面析出物の酸化を防ぐために、試料をXPS装置内の真空中で加熱・測定を繰り返し測定した。一方、実際の黒鉛炉原子吸光分析の場合には常圧、アルゴン雰囲気中で行われる。また、アルゴン雰囲気中では、鉛の塩化物は酸化物を経由して原子化するという報告¹²⁾もある。そこで、本節では、より実際の黒鉛炉中で起こっている反応に即した反応過程を追跡するため、試料をアルゴン雰囲気中で加熱し、XPS測定を行った結果について示す。

XPS測定に供した試料は、前節と同様の操作で作製したものを使用した。測定方法等は、“5.2 節 実験”で示した通りに行った。

1) 鉛及びパラジウムの標準光電子スペクトル

測定装置、測定条件が前節と変わるため、再度、鉛および、パラジウムの標準物質の光電子スペクトルを測定した。鉛の金属、パラジウム合金、酸化物、水酸化物、 $Pb(OH)Cl$ 、塩化物の標準試料を測定することによって得られた鉛 $4f_{7/2}$ 軌道の光電子の結合エネルギーをTable 5.2 に示す。鉛 $4f_{7/2}$ ピークの結合エネルギーは、金属、パラジウム合金での変化はほとんど認められず、酸化物、

Table 5.2 Pb 4f_{7/2} binding energies

Compound	Binding energy /eV
Pb	136.7
Pb-Pd alloy (Pb:Pd=1:3)	136.9
PbO	137.8
Pb(OH) ₂	138.1
Pb(OH)Cl	138.9
PbCl ₂	139.1

水酸化物, $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$, 塩化物の順に高くなる. 特に, 塩化物の結合エネルギーが酸化物に比べて高いのは, 塩化物イオンの電気陰性度が大きく, 鉛の電子密度がより小さくなるためである.

一方, パラジウムの金属, 鉛合金, 酸化物, および塩化物の標準試料を測定することによって得られたパラジウム $3d_{5/2}$ 軌道の結合エネルギーを Table 5.3 に示す. パラジウムも鉛の場合と同様, 金属, 酸化物, 塩化物の順に高いエネルギー側にシフトする.

この様な鉛, パラジウムの光電子スペクトルのケミカルシフトの相違を利用して化学種を同定することが可能である. しかし, 鉛-パラジウム合金の結合エネルギーは, 各々の金属の結合エネルギーとほとんど変わらず, 合金が形成されたか否かについては XPS の結果からは直接判定できなかった.

2) 加熱による光電子スペクトルの変化

鉛の塩酸溶液: 鉛の塩酸溶液を, 先の操作でグラファイト板につけ, 種々の温度で加熱した時の鉛の光電子スペクトルを, Fig. 5.10 に示す. 鉛 $4f_{7/2}$ 軌道のピークは 139.3 eV にピークを持ち, $E_b = 138 \text{ eV}$ 付近にショルダーがみられる. 300°C まで加熱すると, ピークは 138.7 eV , さらに 600°C まで加熱すると 138.4 eV となり, ピークが

Table 5.3 Pd 3d_{5/2} binding energies

Compound	Binding energy /eV
Pd	335.5
Pb-Pd alloy (Pb:Pd=1:3)	335.5
PdO	337.2
PdCl ₂	338.2

135 340 345
Binding energy / eV

Fig. 5.13 Change in Pb 4f peak position with heating temperature, obtained for 67 µg PbO₂ deposited on a graphite plate

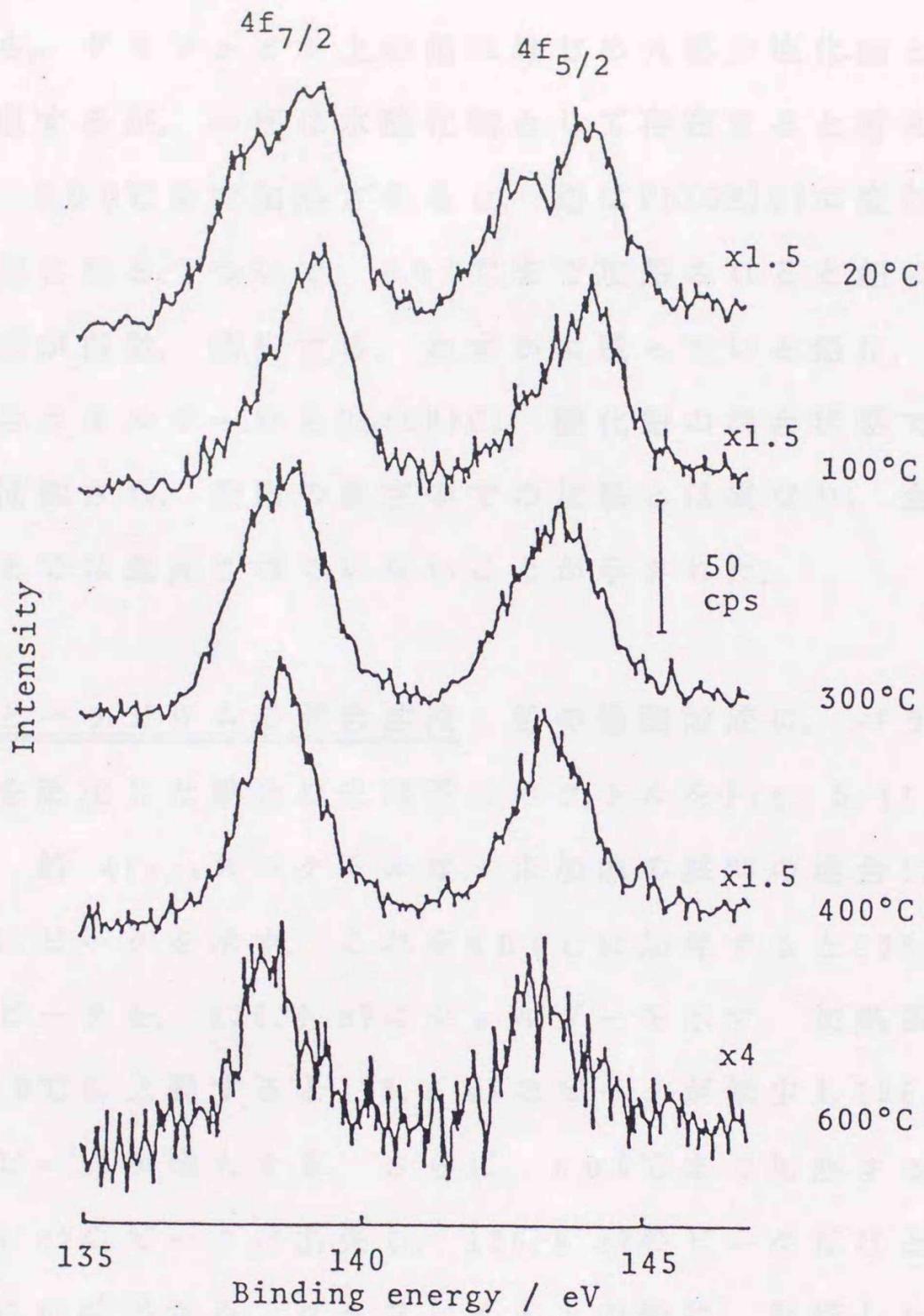


Fig. 5.10 Change in Pb 4f spectrum with heating temperature, obtained for 67 μg PbCl_2 deposited on a graphite plate

急激に減少し、消失する。標準試料のスペクトルとの比較から、グラファイト上の鉛ははじめ大部分塩化鉛として析出するが、一部は水酸化物として存在すると考えられる。300°Cまで加熱されると、鉛は Pb(OH)Cl に変わると推測される。ついで、600°Cまで加熱されると鉛のほとんどが揮散、消失する。わずかに残っている鉛は、その結合エネルギーから Pb(OH)Cl 、酸化鉛の混合状態であると推測され、前節の真空中での加熱とは異なり、金属状態までは還元されていないことが示された。

鉛とパラジウムの混合溶液：鉛の塩酸溶液に、パラジウムを添加した場合の光電子スペクトルをFig. 5.11に示す。鉛 $4f_{7/2}$ スペクトルは、未加熱の試料の場合138.8 eVにピークを示す。これを300°Cに加熱すると138.6 eVにピークを、136.9 eVにショルダーを示す。加熱温度を400°Cに上昇すると138.8 eVのピークが減少し136.9 eVのピークが増大する。さらに、600°Cまで加熱すると138.8 eVのピークは消失し、136.9 eVのピークだけとなる。この結果から、グラファイト上の鉛は、乾燥した状態では大半が塩化物として存在し、これを加熱すると、塩化物は温度の上昇と共に Pb(OH)Cl を経て、金属状態へ還元されることが明らかである。また、600°Cでさえ鉛は消失せず、グラファイト表面に残っている。

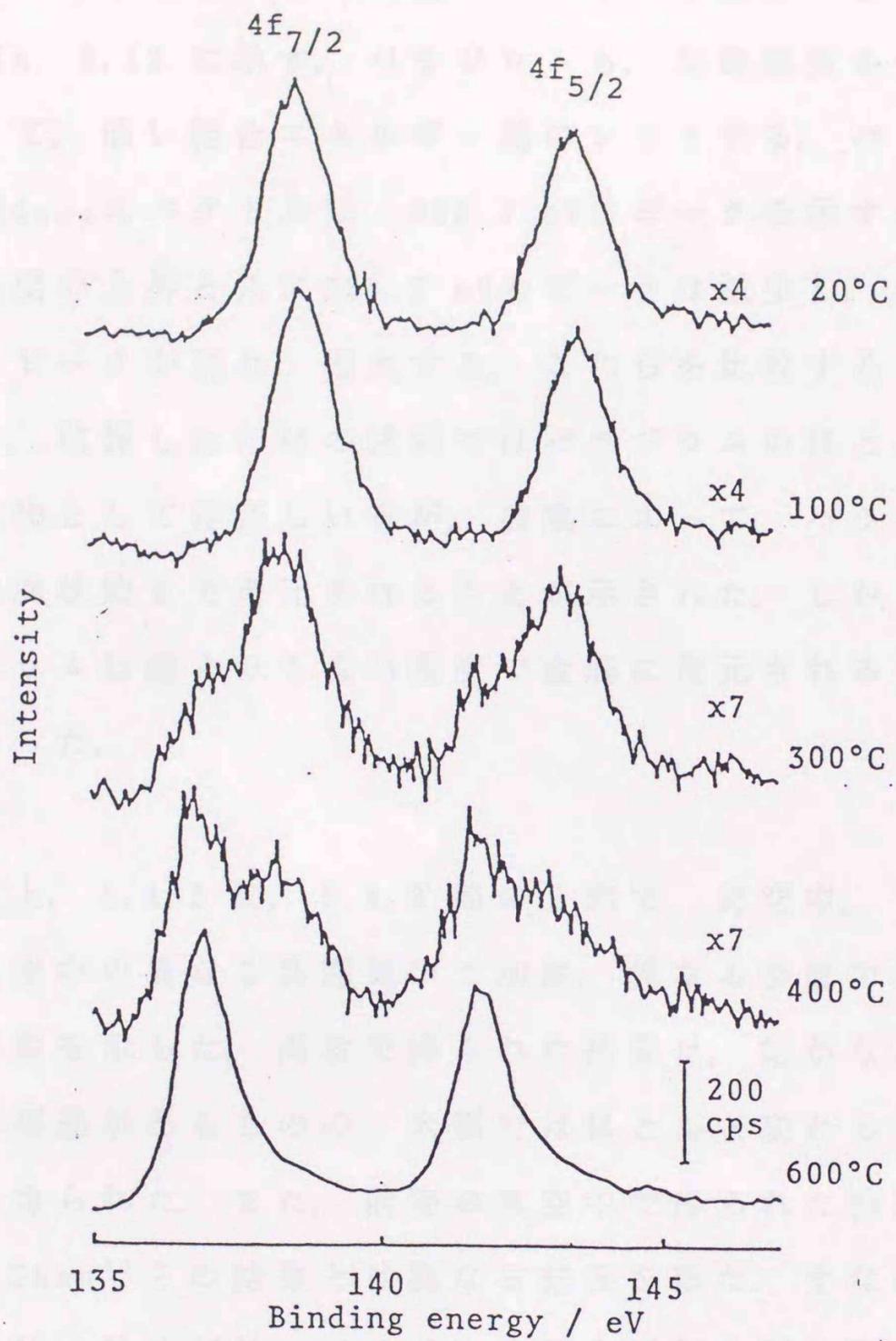


Fig. 5.11 Change in Pb 4f spectrum with heating temperature, obtained for 67 μg PbCl_2 / 83 μg PdCl_2 deposited on a graphite plate

この時のパラジウムの3dスペクトルの加熱による変化をFig. 5.12に示す。パラジウムも、加熱温度の上昇に伴って、低い結合エネルギー側にシフトする。パラジウム $3d_{5/2}$ スペクトルは、338.3 eVにピークを示すが、加熱温度の上昇と共に338.3 eVのピークは減少し、335.5 eVにピークが現れ、増大する。これらを比較することにより、乾燥しただけの試料ではパラジウムのほとんどが塩化物として存在しているが、加熱によって、パラジウムは金属状態まで還元されることが示された。しかも、パラジウムは鉛よりも低い温度で金属に還元されることがわかった。

以上、5.4.2節、5.4.3節の2節で、真空中、アルゴン気流中の異なる雰囲気中で加熱、異なる装置で測定した結果を示した。両者で得られた結果は、細かな点で若干の相違があるものの、大筋ではほとんど変わらない結果が得られた。また、前節の真空中で得られた結果と同様、Shan⁸⁾らの結果とは異なる結果を得た。すなわち、彼らは、鉛及び鉛-パラジウム混合試料を灰化温度まで加熱すると、鉛-パラジウム混合試料の鉛 $4f_{7/2}$ ピークの結合エネルギーが鉛単独の試料のそれに比べて1.4 eV低くなり、またパラジウム $3d_{5/2}$ の結合エネルギーが金属パラジウムのそれと比較して0.8 eV高くなることを報告している。本実験における結果は、加熱温度が高くな

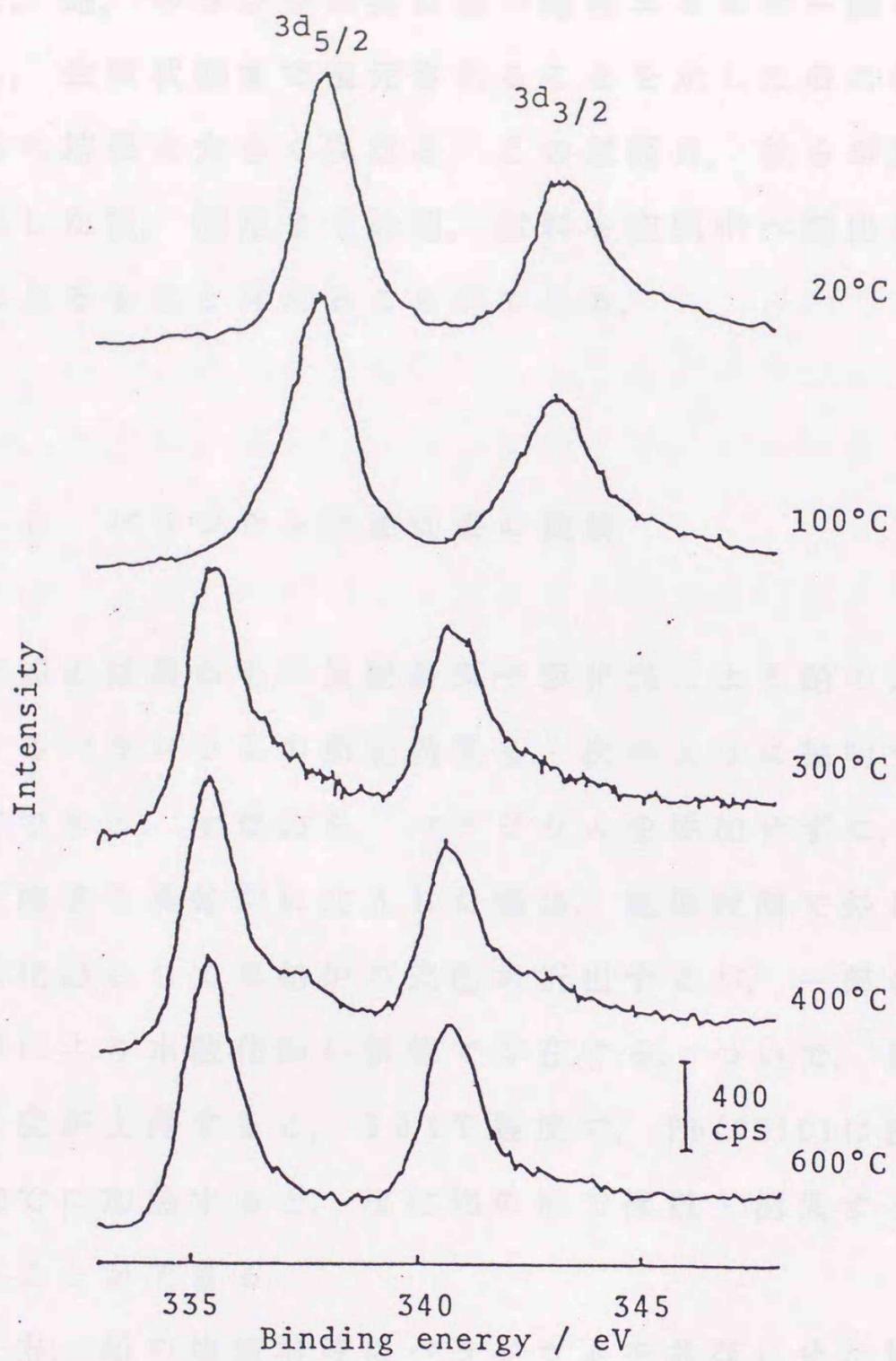


Fig. 5.12 Change in Pd 3d spectrum with heating temperature, obtained for 67 μg PbCl_2 / 83 μg PdCl_2 deposited on a graphite plate

ると、鉛、パラジウム共に低い結合エネルギー側へシフトし、金属状態まで還元されることを示したのに対して、彼らの結果と大きく異なる。この原因は、彼らが試料を加熱した後、測定までの間、試料を空气中へ露出したことによるものと考えることができる。

5. 5 パラジウム添加効果の機構

上述の結果から、黒鉛炉原子吸光法による鉛の定量におけるパラジウムの添加効果を、次のように説明することができる。すなわち、パラジウムを添加せずに、鉛の塩酸溶液を黒鉛炉に注入した場合、乾燥段階で鉛は大部分塩化鉛として黒鉛炉の表面に析出するが、一部は加水分解により水酸化鉛の状態で存在する。ついで、黒鉛炉の温度が上昇すると、 300°C 程度で、 $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ に変わり、 600°C に加熱すると、塩化物の形で揮散・消失すると考えることができる。

一方、鉛の塩酸溶液にパラジウムを共存させた場合、乾燥段階で鉛は塩化鉛および酸化鉛として、パラジウムは塩化パラジウムとして黒鉛炉表面に析出する。これを加熱すると、塩化パラジウムは 300°C 程度の温度で大部分が金属まで還元される。一方、鉛は加熱温度の上昇にともない、塩化鉛から、 $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ に一部なるが、金属パ

ラジウムの触媒作用を受けて、還元され、金属状態になる。こうしてできた金属状態の鉛はグラファイト表面上で鉛-パラジウム合金を形成する。この合金は融点が高い¹³⁾ので、塩化鉛や酸化鉛の形での鉛の消失を抑制し、鉛の吸収ピーク面積が増大すると考えることができる。なお、Wendlら⁵⁾はX線回折により黒鉛炉表面に Pd_3Pb 、 Pd_3Pb_2 などの金属間化合物が生成することを報告していることとも符合する。

上述のようにパラジウムマトリックス修飾剤の作用により、鉛を金属状態に還元し、合金形成によって鉛の揮散・消失を抑制するものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) W. Slavin, D. C. Manning, G. R. Carnrick:
At. Spectrosc., 2, 137 (1981).
- 2) G. F. Kirkbright, S. Hisao-Chuan, R. D. Snook:
At. Spectrosc., 1, 89 (1980).
- 3) Xiao-quan Shan, Zhe-ming Ni: Can. J. Spectrosc.,
27, 75 (1982).
- 4) G. Schlemmer, B. Welz: Spectrochim. Acta, 41B,
1157 (1986).
- 5) W. Wendl, G. Müller-Vogt, J. Anal. Atom. Spectrom.,
3, 63 (1988).
- 6) J. E. T. Nishimura, T. Tominaga, T. Katsura,
K. Matsumoto: Anal. Chem., 59, 1647 (1987).
- 7) L. M. Voth-Beach, D. E. Shrader: J. Anal. Atom.
Spectrometry, 2, 45 (1987).
- 8) Xiao-Quan Shan, Dian-Xun Wang: Anal. Chim. Acta,
173, 315 (1985).
- 9) W. Pingxin, Z. Weimin, X. Guoxing, L. Tiezheng:
Spectrochim. Acta, 43B, 141 (1988).
- 10) K. Watanabe, K. Ashida, K. Ichimura:
“The Hokkaido University Symposium on
EFFECTIVE UTILIZATION OF SURFACE ANALYSIS

TECHNIQUES IN PLASMA SURFACE INTERACTIONS” ,

p. 207 (1982).

- 11) 日本化学会編：“新実験化学講座 無機化合物の合成 [1]”， p. 258 (1976)， (丸善).
- 12) R. E. Sturgeon, C. L. Chakrabarti, C. H. Langford: Anal. Chem., 48, 1792-1807 (1976).
- 13) M. Hansen, K. Anderko: “Constitution of Binary Alloys,” McGraw-Hill, New York, p. 1094 (1958).

第 6 章

ビスマスの定量 におけるパラジウム の増感効果 およびその機構

6. 1 はじめに

黒鉛炉原子吸光法によるビスマスの定量では、ビスマス及びその化合物の揮発性の高さから、灰化段階を高い温度に設定することができない。そのため、共存物の多い試料を分析する際、原子化段階以前に共存物を取り除くことができないために、実際試料の定量で、問題となることがある¹⁾。この対策の一つとして、マトリックス修飾剤の使用が提唱されている^{1) 2) 3)}。先に5章の鉛の定量においてパラジウムをマトリックス修飾剤として用いることにより、灰化温度を高くできること、さらに鉛の感度が向上することを示した。また、併せてそのメカニズムについてX線光電子分光法を用いて検討した結果

を述べた。本章では、測定対象をビスマスとして、パラジウムの添加効果について検討した結果を記す。

6. 2 実験

6. 2. 1 装置

原子吸光分析装置には、日立170-50形原子吸光分光光度計に日立GA-2形グラフアイト・アトマイザーを接続して使用した。原子吸光の測定条件をTable 6.1 に示す。

XPSの装置には、V.G. Scientific社のESCALAB-Mk. II光電子分光分析装置を使用した。X線源として、マグネシウムの $K\alpha$ 線を用い、1mm径の微小領域で測定を行った。なお、この装置には、試料処理室中に高圧ガス反応室が備えられており、試料を加圧アルゴン雰囲気中で加熱した後、空気に触れさせることなく、XPSを測定することが可能である。

Table 6.1 Operating parameters for AAS

Hitachi 170-50 AAS

Wavelength	306.7 nm
Spectral bandpass	1.1 nm
H. C. L. current	10 mA

Hitachi GA-2

Dry	30 A (200 °C), 30 s	ramp
Ash	50 A (450 °C), 20 s	step
Atomization	138 A (1500 °C)	step
Sheath gas	Ar 2.0 l·min ⁻¹	

6. 2. 2 試薬

1000 mg ℓ^{-1} ビスマス標準溶液は、金属ビスマス（和光純薬工業製：99.999%）1gを10mlの硝酸（1+1）に溶解後、50ml硝酸を加えて水で1 ℓ とした。

マトリックス修飾剤としてのパラジウム溶液の調製は、塩化パラジウム（和光純薬工業製，99.9%）を用い、その他の試薬は分析用特級試薬を使用した。試薬などの調製には、蒸留・イオン交換水をさらに再蒸留したものをを用いた。

XPSの測定のための試料溶液は、XPSの測定感度を考慮して、ビスマス500 mg \cdot l $^{-1}$ の0.6M塩酸溶液と、これにパラジウム500 mg \cdot l $^{-1}$ を共存させた溶液の2種類を用意した。XPS用の標準物質としてはビスマス、酸化ビスマス、オキシ塩化ビスマス、パラジウム、酸化パラジウム、塩化パラジウムおよびビスマス-パラジウム合金を用いた。ビスマスおよびパラジウムは、高純度金属板をアルゴン・スパッタリングして用い、ビスマス-パラジウム合金は高純度金属から組成がモル比で1対1となるようにして、アルゴン・アーク溶解炉（北海道大学工学部金属化学研究施設高温化学部門）で融解して作製した。他の試薬は分析用特級品をそのまま使用した。

6. 2. 3 XPS測定操作

XPSでは原子吸光法の測定に用いられる濃度範囲では検出できないこと、試料を薄い平板状にしなければならないことなどの測定上の制約から、XPS測定のための試料は次の様にして作製した。はじめに、用いた黒鉛炉と同じ材質のグラファイト板（日立化成工業製：10mm×4mm×0.5mm）を、アルゴン雰囲気中で2800℃、10秒間加熱する。この加熱操作を5回繰り返してグラファイト板を清浄にする。これにビスマスあるいはビスマス-パラジウムの混合塩酸溶液（溶液組成については、6.2.2節）10μlを滴下して、グラファイト板表面が均一に濡れるようにし、真空デシケーター中で常温で真空乾燥した。この操作を10回繰り返して得られた試料を試料ホルダーに装着し、 10^{-7} Pa以上の高真空中でマグネシウムの $K\alpha$ 線を照射して光電子スペクトルを測定した。さらに、測定後、同一試料を装置内高圧ガス処理室に移し、常圧アルゴン気流中で100℃で15分加熱し、冷却後同様にスペクトルを測定した。引き続き、この操作を加熱温度200℃、300℃、400℃、500℃および、600℃においても順に繰り返して行い、光電子スペクトルを測定した。

この様に、装置内で加熱を行ったので、加熱後に試料を空気と接触させることなく測定することができた。

6. 3 ビスマスの原子吸収に及ぼすパラジウムの 添加効果

ビスマスの0.1ppm, 0.1M塩酸溶液20 μ lを原子化した際に得られる吸光度-時間プロファイルをFig. 6.1に示す。パラジウムの添加量を1 ng, 2 ngと増大するに従い, ビスマスの吸収ピークは高くなる。さらに, 添加量を増大すると, ピークの頂点の位置が後ろにシフトし, 20ngで最大となる。さらに, パラジウムの共存量を増していくと, ビスマスの吸収ピークの出現時間がさらに遅くなる。この時, ピークの高さは減少するが, ピークの面積は20ngの時と変わらないことがわかった。

本実験では, パラジウムの効果を示すため, 原子化温度を低く設定しているために, 吸収信号の記録が10秒程度必要としている。しかし, 実際の定量では, 本実験よりもさらに高い温度に設定することにより, 従来通り数秒程度で行うことが可能である。

6. 4 XPSによる検討

上述のパラジウムの効果のメカニズムについて, X線光電子分光法を用いて検討した。

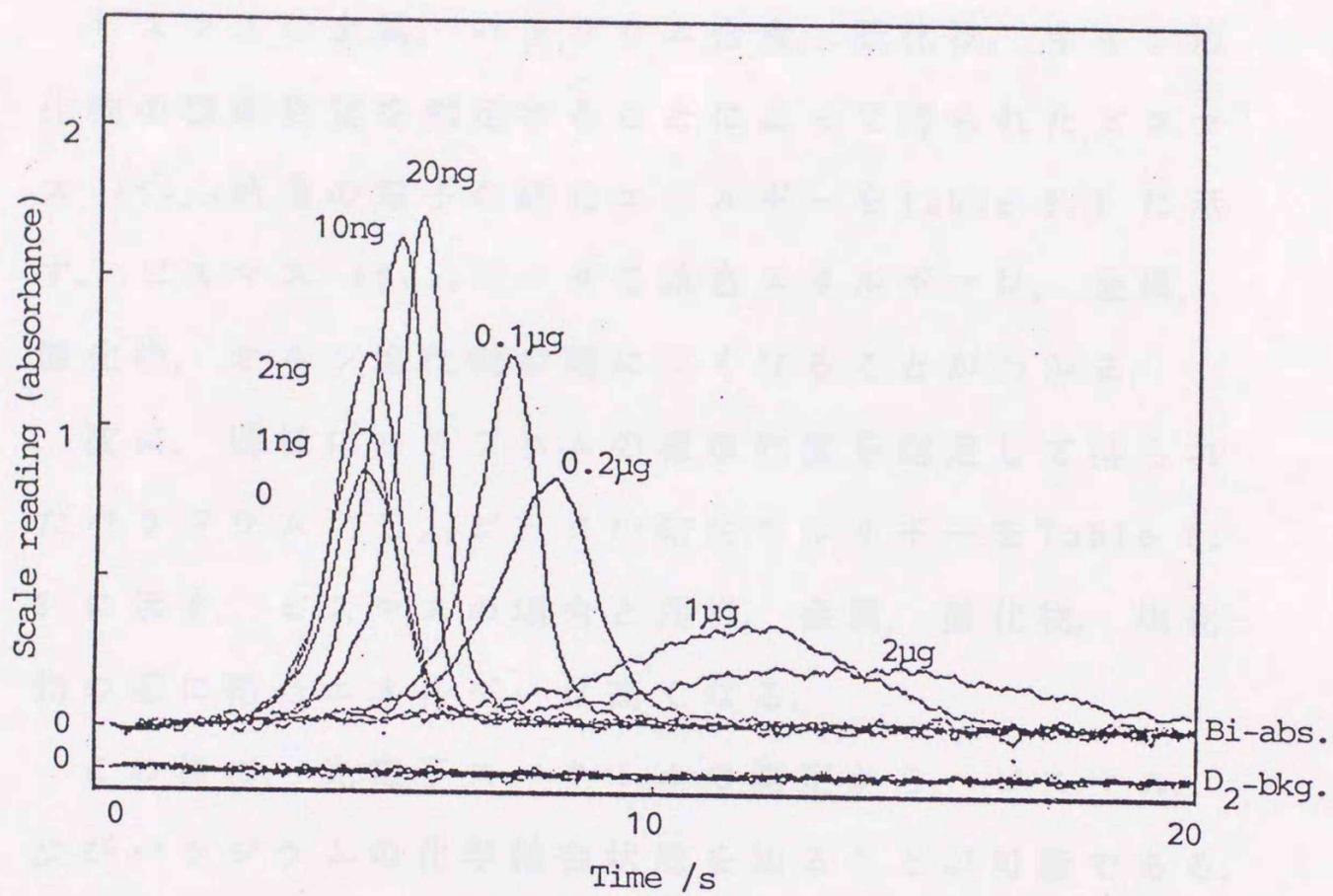


Fig. 6.1 Effect of amount of palladium (II) on the atomic absorption of bismuth (2ng) in 20 μ l of 0.1M HCl.

6. 4. 1 ビスマス及びパラジウムの 標準光電子スペクトル

ビスマスの金属, パラジウム合金, 酸化物, オキシ塩化物の標準物質を測定することによって得られたビスマス $4f_{7/2}$ 軌道の電子の結合エネルギーを Table 6.2 に示す. ビスマス $4f_{7/2}$ ピークの結合エネルギーは, 金属, 酸化物, オキシ塩化物の順に高くなることがわかる.

次に, 同様にパラジウムの標準物質を測定して得られたパラジウム $3d_{5/2}$ ピークの結合エネルギーを Table 6.3 に示す. ビスマスの場合と同様, 金属, 酸化物, 塩化物の順に結合エネルギーは高くなる.

この様に, 光電子スペクトルの測定から, ビスマス, 及びパラジウムの化学結合状態を知ることが可能である. しかしながら, 5章の鉛の検討の場合と同様, ビスマス-パラジウム合金におけるビスマスおよびパラジウムの結合エネルギーは, 各々の金属の結合エネルギーと有為の差が認められず, 金属と合金を XPS の結果から直接識別することはできない.

6. 4. 2 加熱による光電子スペクトルの変化

ビスマスの塩酸溶液: ビスマスの塩酸溶液を, 先の操

Table 6.2 Bi 4f_{7/2} binding energies

Compound	Binding energy /eV
Bi	156.6
Bi-Pd alloy (Bi:Pd=1:1)	157.0
Bi ₂ O ₃	159.2
BiOCl	160.2

Table 6.3 Pd 3d_{5/2} binding energies

Compound	Binding energy /eV
Pd	335.5
Bi-Pd alloy (Pb:Pd=1:1)	336.1
PdO	337.2
PdCl ₂	338.2

作でグラファイト板につけ、種々の温度で加熱した際のビスマスの光電子スペクトル変化をFig. 6.2に示す。ビスマスは、 $4f_{7/2}$ 軌道と、 $4f_{5/2}$ 軌道の電子の結合エネルギーが近接しているため、一回の測定で図の様に2つのピークを同時にみることが出来る。以下、強度の強い $4f_{7/2}$ 電子のピークに注目する。

常温でビスマスの塩酸溶液を真空乾燥した試料では、159.7 eVにピークを示す。さらに加熱温度を上昇しても、このピークの結合エネルギーは変化しない。ピーク強度に注目すると、縦軸のスケールが、500°Cで9倍、600°Cで30倍に拡大して示してあることからわかるように、ビスマスは500°Cより消失が始まり、600°Cまで加熱するとピークが急激に減少し、消失する。

先に示した標準物質で得られた結合エネルギーとの比較から、グラファイト上のビスマスは、はじめオキシ塩化物として析出することがわかる。その後、加熱温度が上昇しても結合エネルギーが変化しないことから、オキシ塩化物のまま、600°Cでそのほとんどが揮散、消失すると考えられる。

ビスマスとパラジウムの混合溶液：ビスマスの塩酸溶液に、パラジウムを添加した場合の光電子スペクトル変化をFig. 6.3に示す。ビスマス $4f_{7/2}$ スペクトルは、常温で乾燥しただけの試料の場合、159.7 eVにピークを示

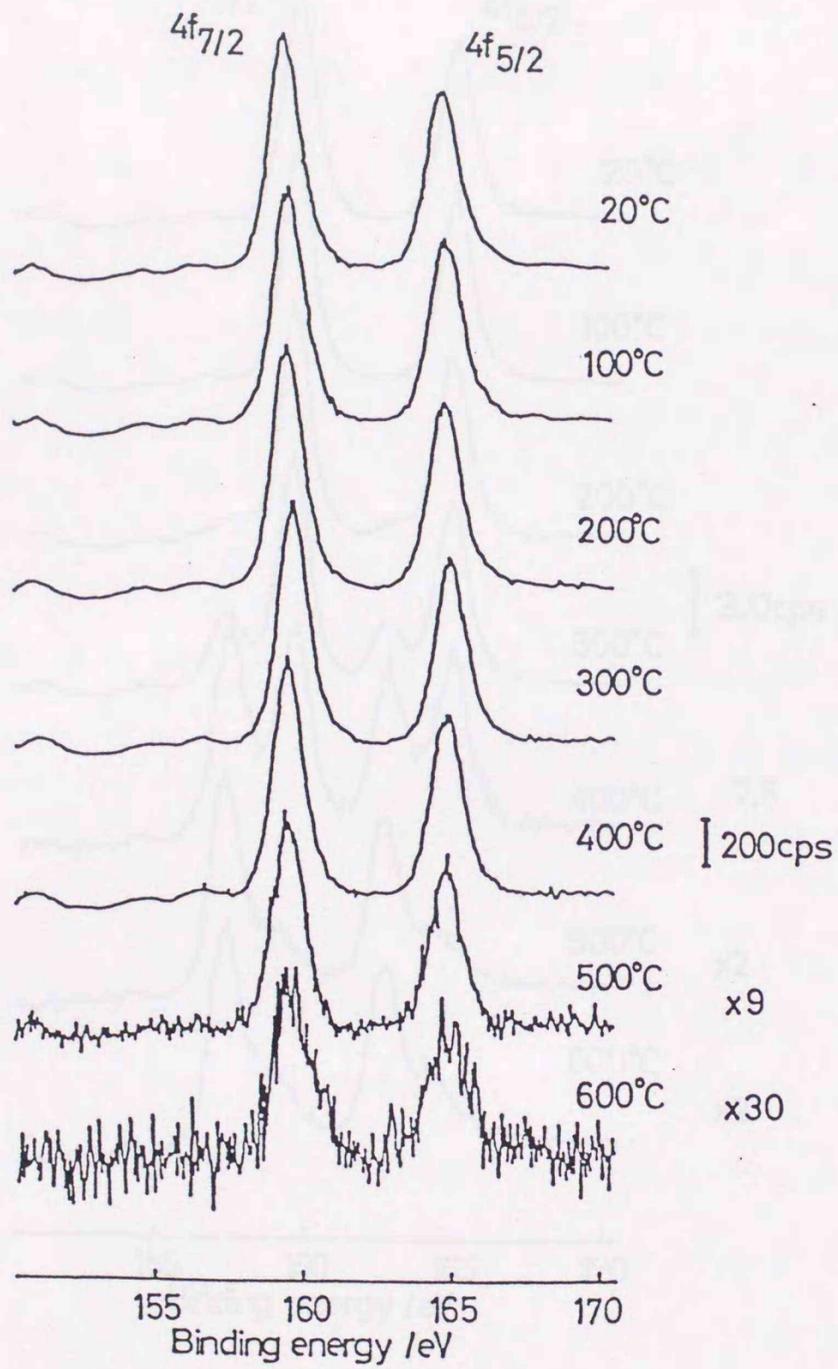


Fig. 6.2 Change in the Bi spectrum with heating temperature, obtained for 62 μ g BiOCl deposited on a graphite plate.

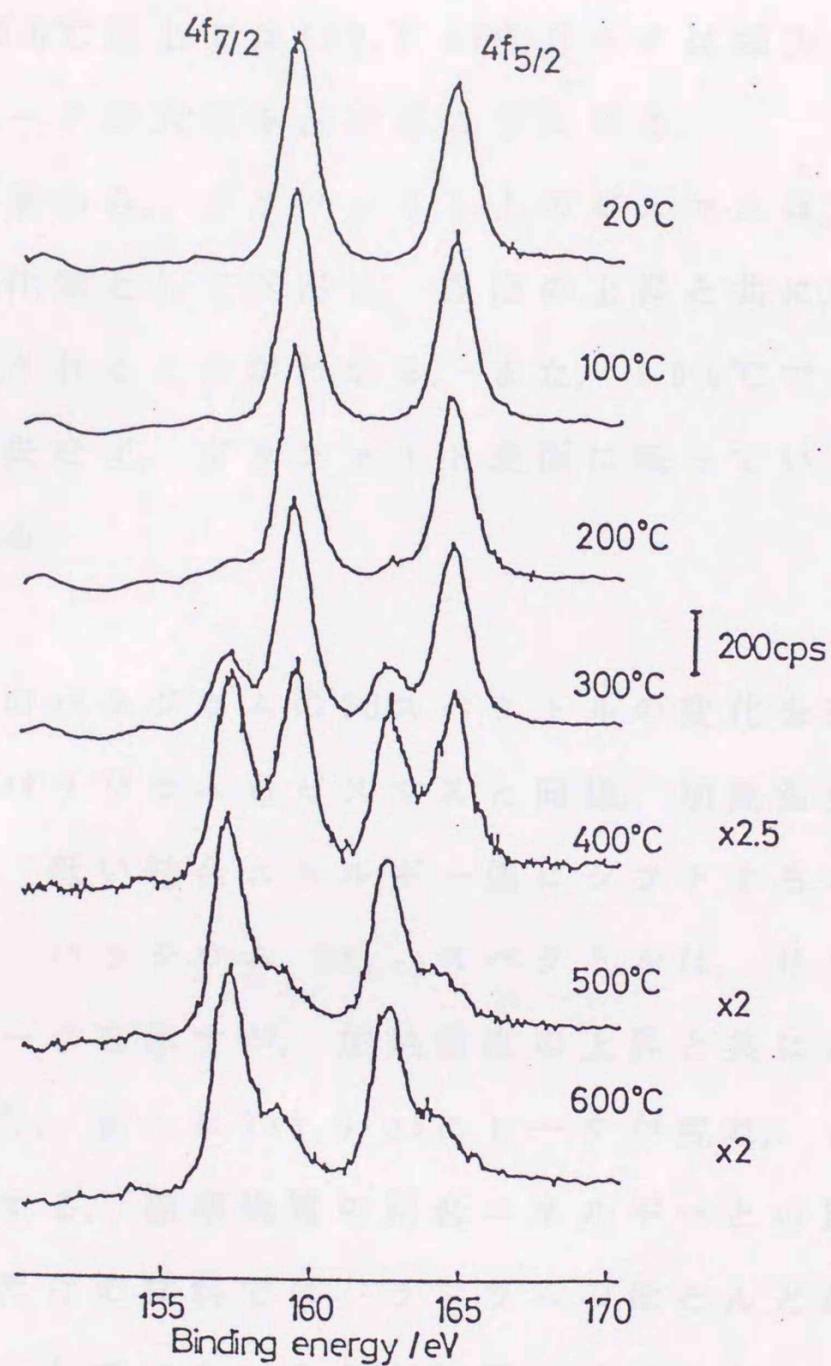


Fig. 6.3 Change in the Bi spectrum with heating temperature, obtained for 62 μ g BiOCl/ 83 μ g PdCl₂ deposited on a graphite plate.

す。これを200°Cに加熱すると157.6 eV付近にショルダーが現れ、300°Cにすると、157.3 eVに新たなピークが出現する。400°Cになると、両者のピーク強度は等しくなり、500°C以上では159.7 eVのピークは減少し、157.3 eVのピークが大半を占めるようになる。

この結果から、グラファイト上のビスマスは、はじめオキシ塩化物として析出し、温度の上昇と共に、金属状態に還元されることがわかる。また、600°Cでさえビスマスは消失せず、グラファイト表面に残っていることが明かである。

この時のパラジウムの3dスペクトルの変化をFig. 6.4に示す。パラジウムもビスマスと同様、加熱温度の上昇に伴って、低い結合エネルギー側にシフトすることが認められる。パラジウム $3d_{5/2}$ スペクトルは、はじめ338.1 eVにピークを示すが、加熱温度の上昇と共にこのピークは減少し、新たに335.9 eVにピークが現れ、このピークが増大する。標準物質の結合エネルギーとの比較から、乾燥しただけの試料ではパラジウムのほとんどが塩化物として存在している。これが加熱されることによって、金属状態まで還元される。しかも、パラジウムはビスマスよりも低い温度で金属に還元される。

パラジウムおよびビスマスが金属まで還元される反応

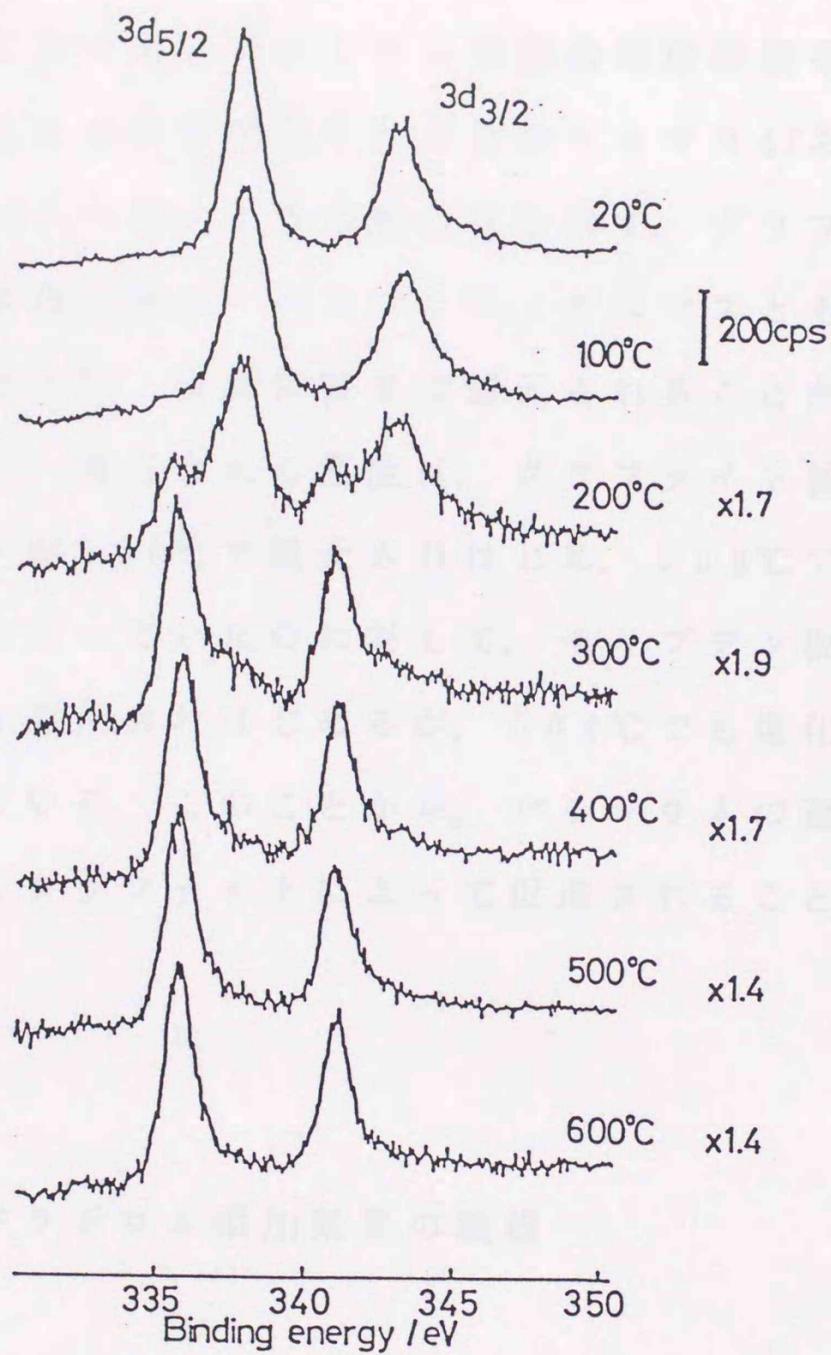


Fig. 6.4 Change in the Pd spectrum with heating temperature, obtained for 62 μ g BiOCl/ 83 μ g PdCl₂ deposited on a graphite plate.

に炉材である炭素が寄与するか否かについて検討するために、グラファイト板の代わりにモリブデンの板を用いて同様な方法でXPS測定を行った。Fig. 6.5およびFig. 6.6に、ビスマスとパラジウムの混合塩酸溶液をモリブデンの板上につけて測定したときのビスマス4fおよびパラジウム3dスペクトルの加熱変化を示す。グラファイトを用いた場合と同様、パラジウム、ビスマスともに温度の上昇とともに、金属状態まで還元されることがわかった。しかし、還元される温度は、グラファイト板の場合、パラジウムが200°Cで還元されはじめ、300°Cでほぼ完全に金属になっていたのに対して、モリブデン板上では、300°Cより還元されはじめるが、500°Cでも塩化物がかなり残っている。このことから、パラジウムの還元は、炉体であるグラファイトによって促進されることが明らかである。

6. 5 パラジウム添加効果の機構

以上の検討結果から考えられるビスマスの原子化過程を以下に示す。

まず、ビスマスを塩酸溶液として黒鉛炉に注入した場合を考えてみる。乾燥段階で黒鉛炉の表面に、ビスマス

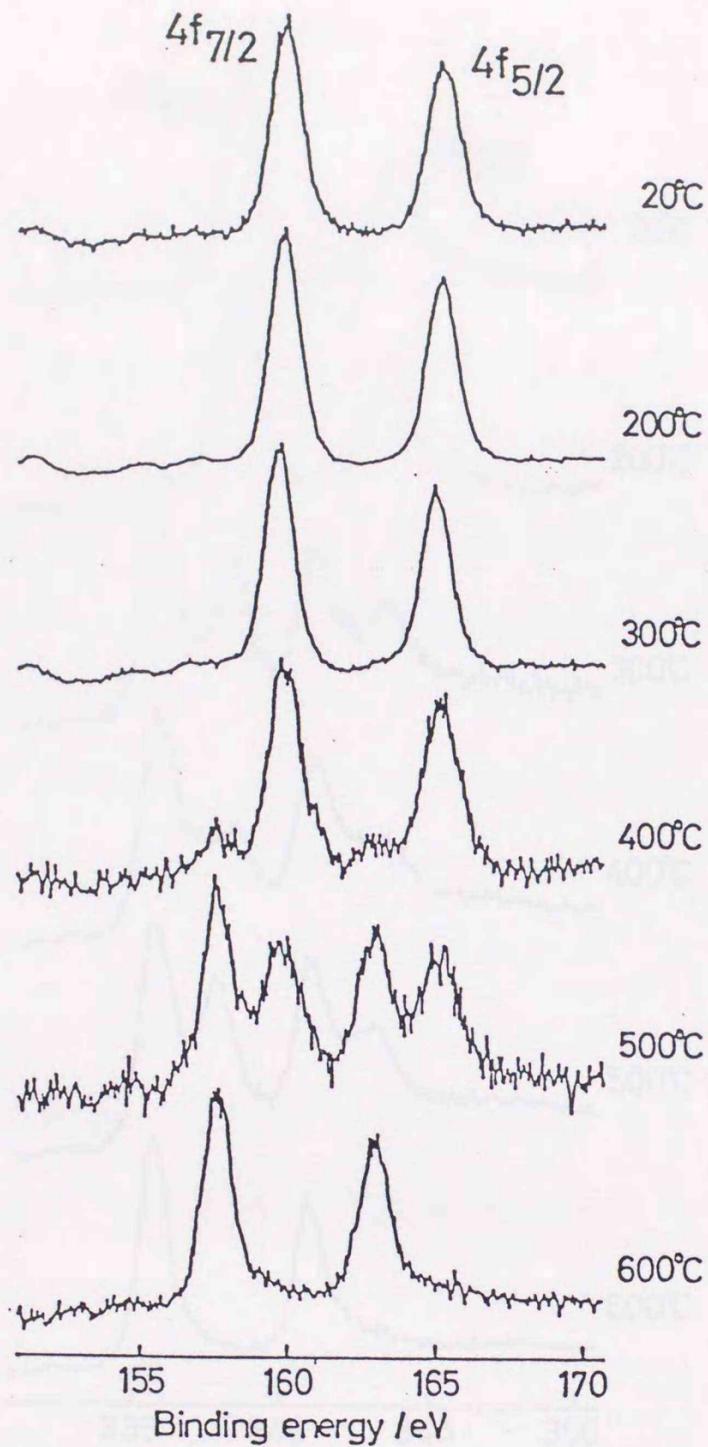


Fig. 6.5 Change in the Bi spectrum with heating temperature, obtained for 62 μ g BiOCl/ 83 μ g PdCl₂ deposited on a molybdenum plate.

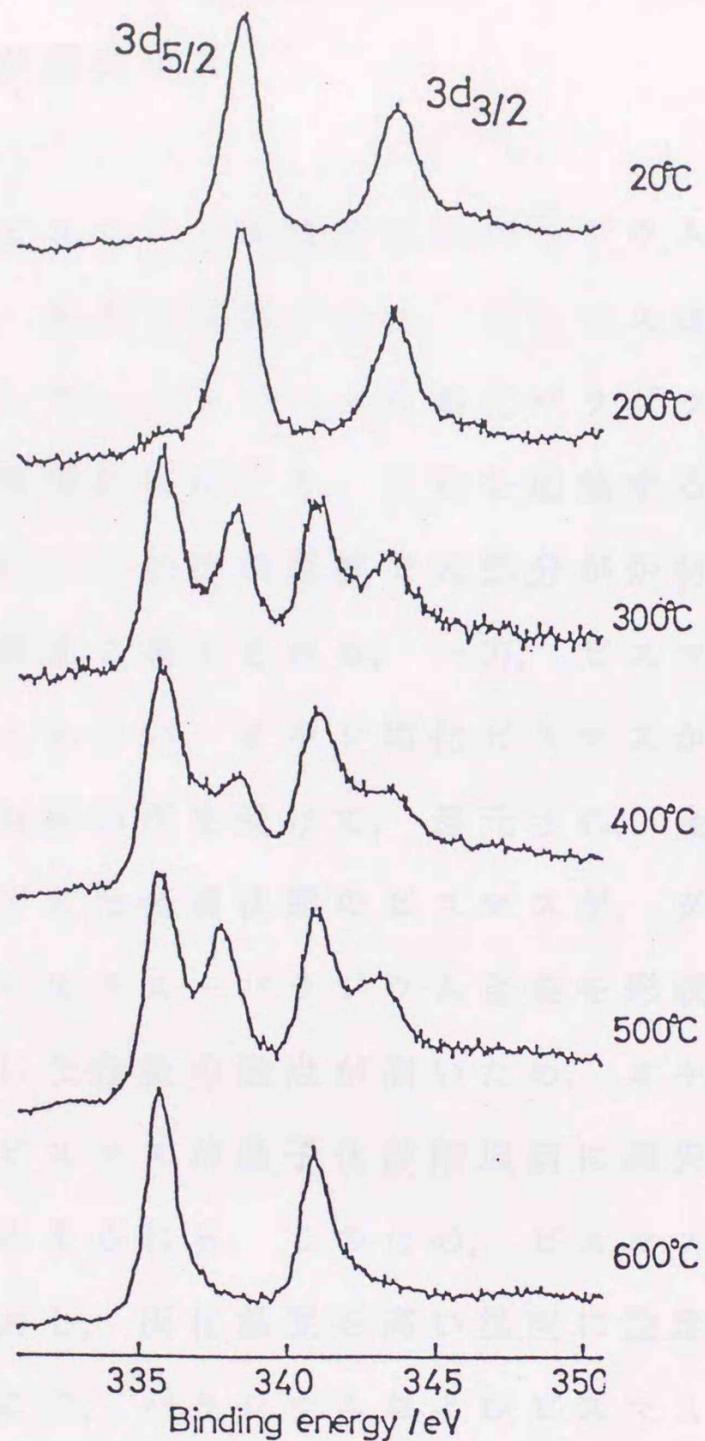


Fig. 6.6 Change in the Pd spectrum with heating temperature, obtained for 62 μ g BiOCl/ 83 μ g PdCl₂ deposited on a molybdenum plate.

は大部分オキシ塩化ビスマスの形で析出する。温度が上昇しても、その形態は変わらず、600℃に加熱すると、その大半が消失する。

次に、ビスマスの塩酸溶液にパラジウムを共存させた場合には、溶液を乾燥すると、ビスマスはオキシ塩化ビスマスとして、パラジウムは塩化パラジウムとしてグラファイト表面に析出する。これを加熱すると、塩化パラジウムは300℃程度の温度で大部分が炉材である炭素の寄与で金属まで還元される。一方、ビスマスは加熱温度の上昇にともない、オキシ塩化ビスマスから、金属パラジウムの触媒作用を受けて、還元され、金属状態になる。こうしてできた金属状態のビスマスが、グラファイト表面上で、ビスマス-パラジウム合金を形成すると考えられる。生じた合金の融点が高いため、オキシ塩化ビスマスの形でビスマスが原子化段階以前に消失することを抑制すると考えられる。このため、ビスマスの吸収ピーク面積が増大し、灰化温度を高い温度に設定できるようになる。ここで、パラジウムおよびビスマスが金属まで還元される反応は、モリブデン板を用いて行った結果から、単なる熱分解ではなく炉材である炭素によって促進されると考えられる。

参考文献

- 1) Xiao-Quan Shan, Dian-Xun Wang: Anal. Chim. Acta, 173, 315 (1985).
- 2) J. R. Clark: J. Anal. Atom. Spectrometry, 1, 301 (1986).
- 3) L. M. Voth-Beach, D. E. Shrader: Spectroscopy (Springfield, Oreg.), 1, 49 (1986).

第 7 章

黒鉛炉原子吸光法 による銀と銅の 同時定量

7. 1 はじめに

黒鉛炉原子吸光法において、測定元素によって原子化温度が異なるので¹⁾、その出現時間に差を生じることが良く知られている。銀と銅の場合には、先に銀が原子化され、続いて銅が原子化されるため、両者の吸収プロファイルには時間的な差が生じる。さらに第3章、第5章、第6章でスズ、鉛、およびビスマスの吸収プロファイルに示したように、各元素の出現時間を適当なマトリックス修飾剤を用いてコントロールすることが可能である。一方、原子吸光法で用いられる共鳴線は銀が328.07nm、銅が327.40nmであり、両者は極めて近接している。この2本の共鳴線を、通常の装置に付属の分光器のスリット幅で、分離することはできない。そのため、同一バンド

パス内で受光することができる。

そこで、本章では銀と銅の近接した共鳴線を一本の光束として分光器の同一バンドパス内に入れ、黒鉛炉内での銀と銅の出現時間の差を利用して、両者を同時定量するという新しい定量方法について検討をおこなった。この際、マトリックス修飾剤としてパラジウムあるいは白金を添加することにより、銀と銅のピークの分離が改善され、一度に2元素を定量することが可能となった。また、黒鉛炉法で、銅の共存によって生ずる銀への干渉も取り除くことができた。

7. 2 実験

7. 2. 1 装置

銀と銅の2元素同時定量のため、原子吸光分析装置をFig. 7.1に示した様に改良して使用した。すなわち、光源部は、通常の中空陰極ランプが置かれる位置と、バックグラウンド補正用の重水素ランプが置かれる位置とにそれぞれ銀と銅の中空陰極ランプを設置する。この2本の中空陰極ランプを同位相で点灯し、ハーフミラーを通して一本の光束とする。黒鉛炉を通過した光を、通常の一つの分光器並びに検出器で受光する。得られる吸収信号

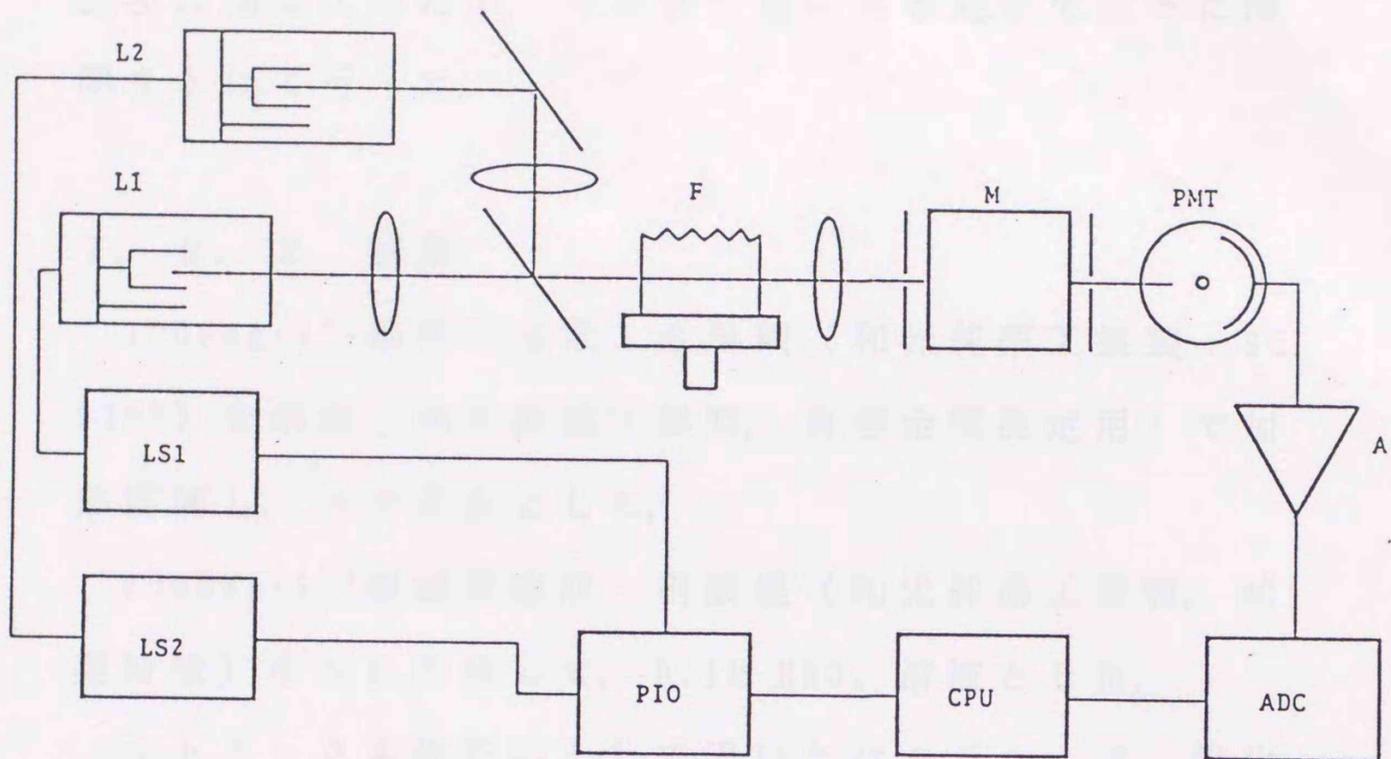


Fig. 7.1 Schematic diagram of the proposed system.

L1, L2, Hollow cathode lamps of silver and copper;
 LS1, LS2, lamp power supply; F, atomizer;
 M, monochromator; PMT, photomultiplier tube;
 A, logarithmic amplifier; ADC, analog-to-digital
 converter; CPU, computer; PIO, parallel input
 output module

の記録はA/D変換器を通してコンピュータのメモリー上に取り込み、測定後吸収信号の解析を行った。

機器の測定条件をTable 7.1に示す。黒鉛炉の加熱は出現時間拡大のため、ランプ・モードを用いて徐々に時間をかけて行った。

7. 2. 2 試薬

1000mg \cdot l⁻¹銅標準溶液：金属銅（和光純薬工業製：99.999%）を硝酸（和光純薬工業製、有害金属測定用）で加熱溶解し、水で定容とした。

1000mg \cdot l⁻¹銀標準溶液：硝酸銀（和光純薬工業製、試薬特級）を水に溶解して、0.1M HNO₃溶液とした。

マトリックス修飾剤として用いたパラジウムは、塩化パラジウム（II）（和光純薬工業製、99.9%）を、白金はヘキサクロロ白金（IV）酸六水和物（和光純薬工業製、試薬特級）を用い、その他の試薬は市販特級品を使用した。試薬などの調製には、蒸留・イオン交換水を再蒸留したものを用いた。

7. 3 銀と銅の吸収プロファイル

Fig. 7.2(A), (B)に、銀と銅の時間-吸収プロファイルを示す。吸収プロファイルは共にブロードで、特に銀

Table 7.1 Operating parameters

Hitachi 170-50 AAS

Wavelength		327.8 nm
Spectral bandpass		1.1 nm
Lamp current	Ag	5 mA
	Cu	7 mA

Hitachi GA-2

Dry	30 A (200 °C),	30 s	ramp
Ash	70 A (650 °C),	30 s	ramp
Atomization	275 A (2500 °C),	20 s	ramp
Sheath gas	Ar	2.0 l·min ⁻¹	

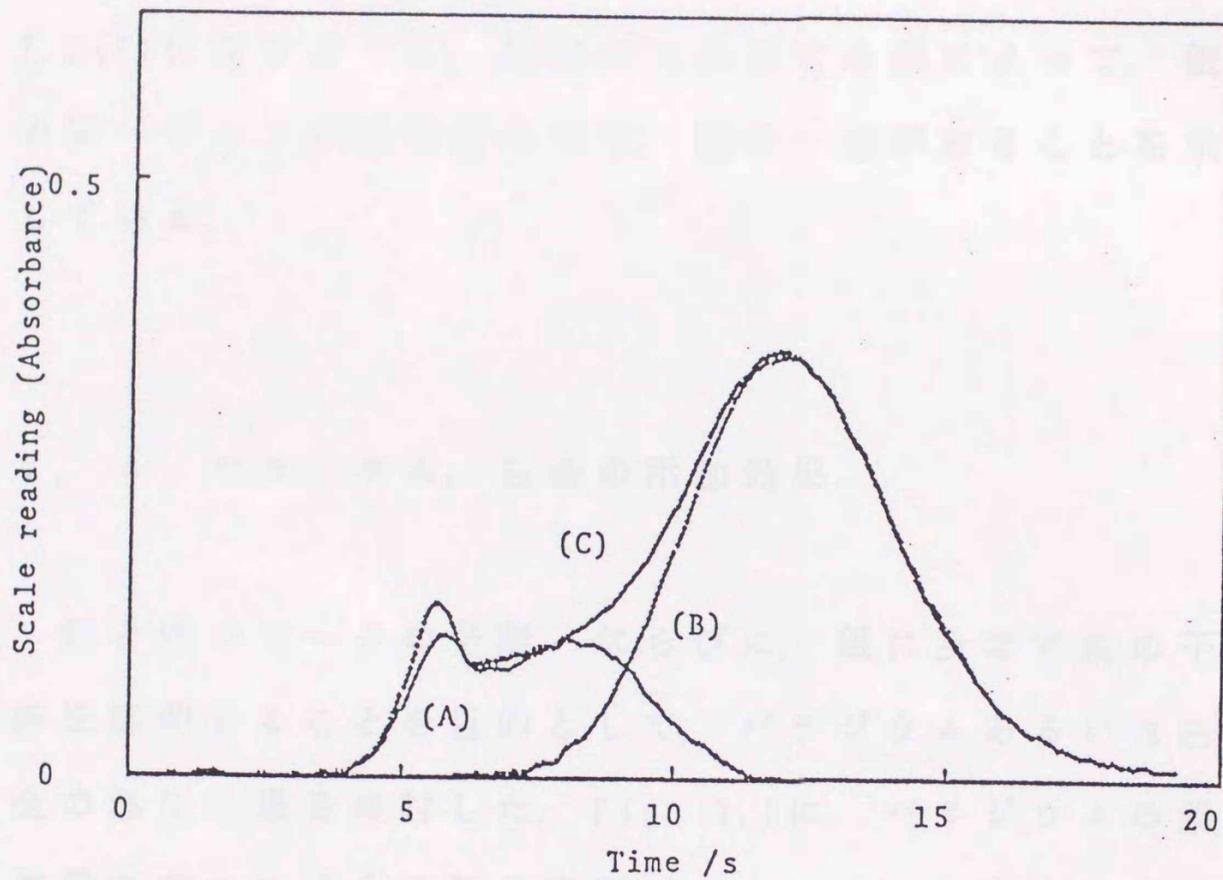


Fig. 7.2 Absorbance-time profiles of Ag and Cu.
 (A) Ag 0.3ng, (B) Cu 15ng and (C) Ag 0.3ng and Cu 15ng
 in 20 μ l of 0.1M HNO₃ solution.

は、鋭い第一ピークとブロードな第二ピークを持つ二重ピークとなる。また、銅は銀よりもやや遅れたところに吸収が得られ、両者の出現時間に差のあることがわかる。しかし、銀と銅の混合溶液の吸収プロファイルは、Fig. 7.2(C)に示すように、試料中に共存する銅によって、銀の第一ピークが若干高くなり、銅の干渉があることを示している。

7. 4 パラジウム、白金の添加効果

銀と銅のピークの分離、ならびに、銀に及ぼす銅の干渉を抑制することを目的として、パラジウムあるいは白金の添加効果を検討した。Fig. 7.3に、パラジウムの添加量を変えた場合の銀の吸収プロファイルの変化を示す。パラジウムの添加量が多くなるにしたがって、銀の吸収プロファイルは、高く、鋭くなり、かつ、単一ピークとなる。また、それと同時にピークの出現時間が遅れることが認められた。一方、銅はパラジウムの添加により、ピークの高さはわずかに高くなるが、吸収プロファイルはほとんど変わらない。また、白金を用いても同様な効果が得られた。

Fig. 7.4(A), (B)に、銀と銅それぞれ単独の試料にパ

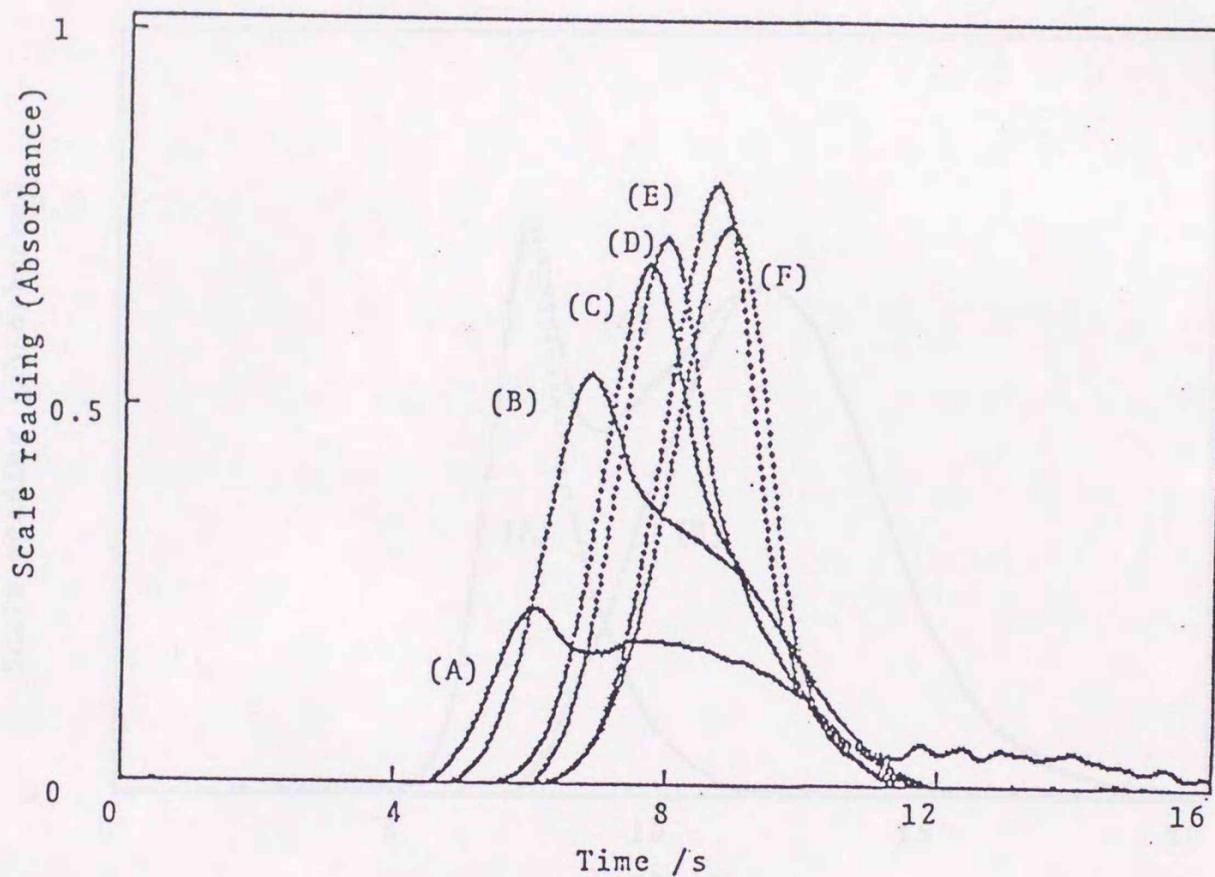


Fig. 7.3 The effect of Pd(II) on the atomic absorption signals measured for 0.4ng Ag: (A) 0, (B) 20ng, (C) 100ng, (D) 200ng, (E) 2µg and (F) 10µg of Pd(II) as PdCl₂ in 20µl of 0.1M HNO₃ solution.

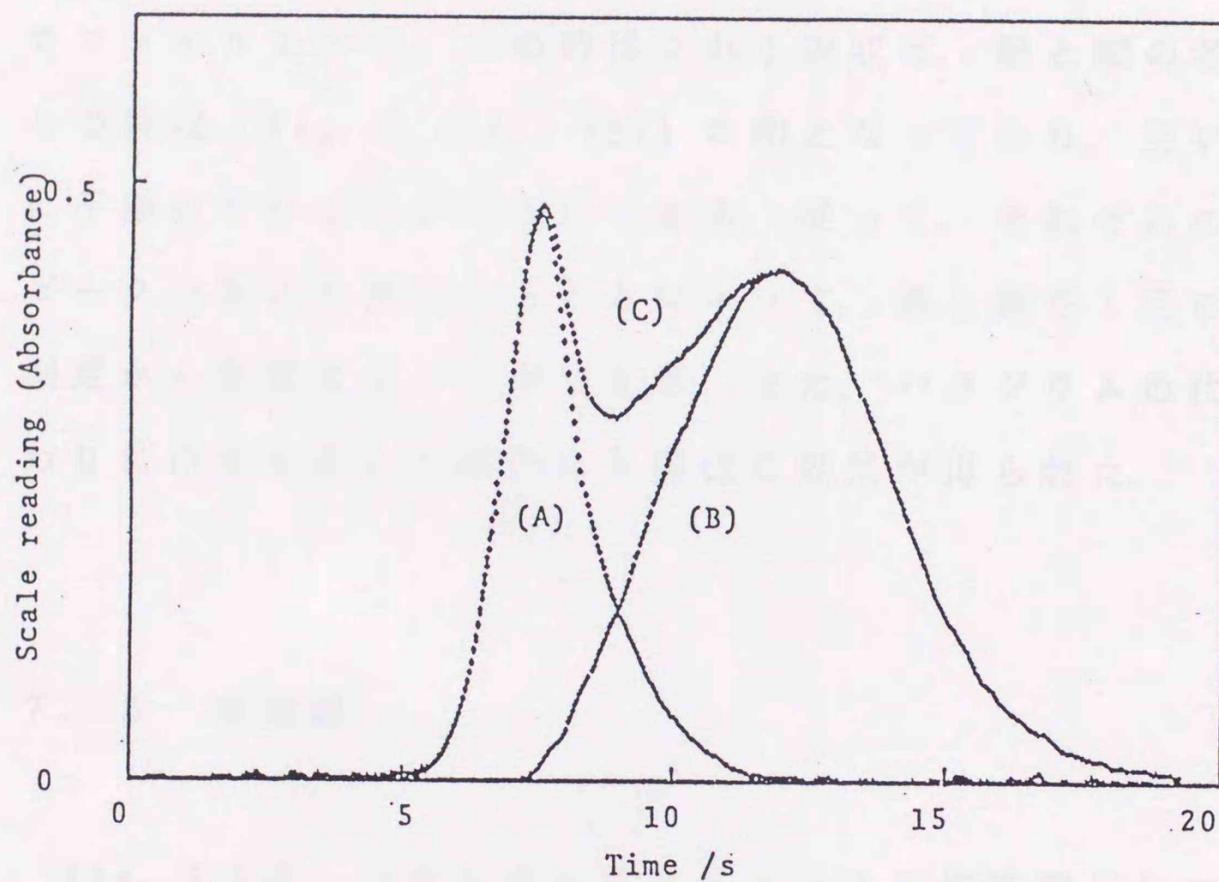


Fig. 7.4 Absorbance-time profiles of Ag and Cu in the presence of Pd(II).
 (A) Ag 0.3ng, (B) Cu 15ng and (C) Ag 0.3ng and Cu 15ng
 in 20 μ l of 0.1M HNO₃ containing 200ng Pd(II) as PdCl₂.

ラジウムを添加したときに得られる吸収プロファイルを示す。これから、銀と銅のピーク時における相互の吸収の重なりが無視しうることがわかる。Fig. 7.4 (C)に、銀と銅の混合溶液にパラジウムを添加した場合の吸収プロファイルを示す。この時得られる吸収は、銀と銅の各々の吸収 [Fig. 7.4(A), (B)] の和となっており、互いに干渉のないことが明らかである。従って、それぞれのピークの高さを測定することによって、銀と銅を1回の測定から定量することができる。また、パラジウムの代わりに白金を用いた場合にも同様な効果が得られた。

7. 5 検量線

Fig. 7.5は、パラジウムをマトリックス修飾剤として添加し、銀0~0.3ng, 銅0~20 ngの間で相互の混合比を変えたときの吸収プロファイルである。銀と銅の割合を変えても、銀と銅に相当する各々のピーク高さから作成した検量線の傾きは等しくなり、銀と銅を同時定量することが可能であった。また、銀0.3 ng, 銅15ngの混合試料について5回繰り返し測定を行った際の相対標準偏差は、銀1.2%, 銅0.8%であった。

同様に、Fig. 7.6に白金をマトリックス修飾剤を用いた場合の検量線を示す。

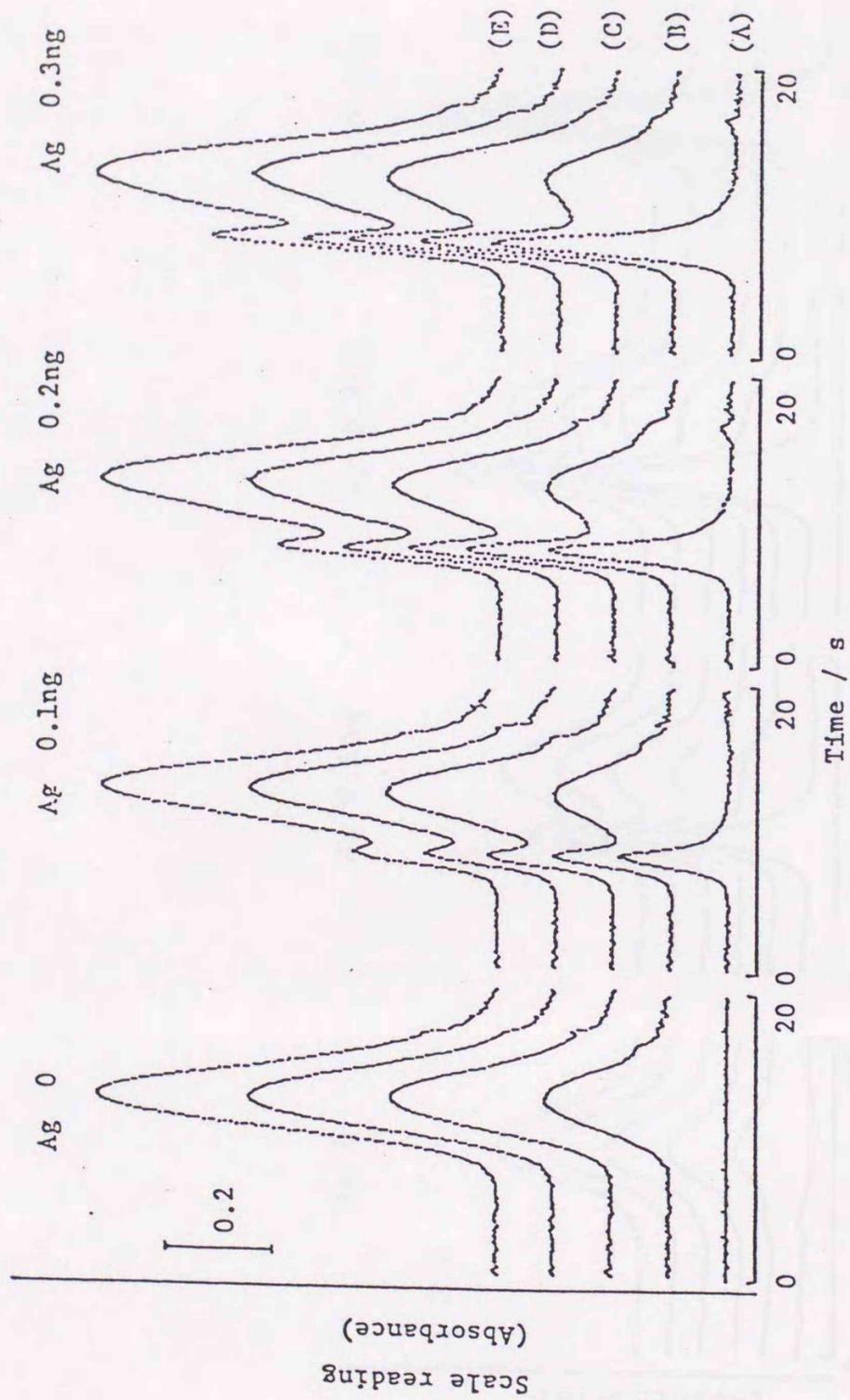


Fig. 7.5 Absorbance-time profiles of Ag and Cu at various mixing ratio with 200ng Pd(II) as PdCl₂.
 Cu: (A) 0, (B) 5ng, (C) 10ng, (D) 15ng and (E) 20ng in 20 μ l of 0.1M HNO₃ solution.

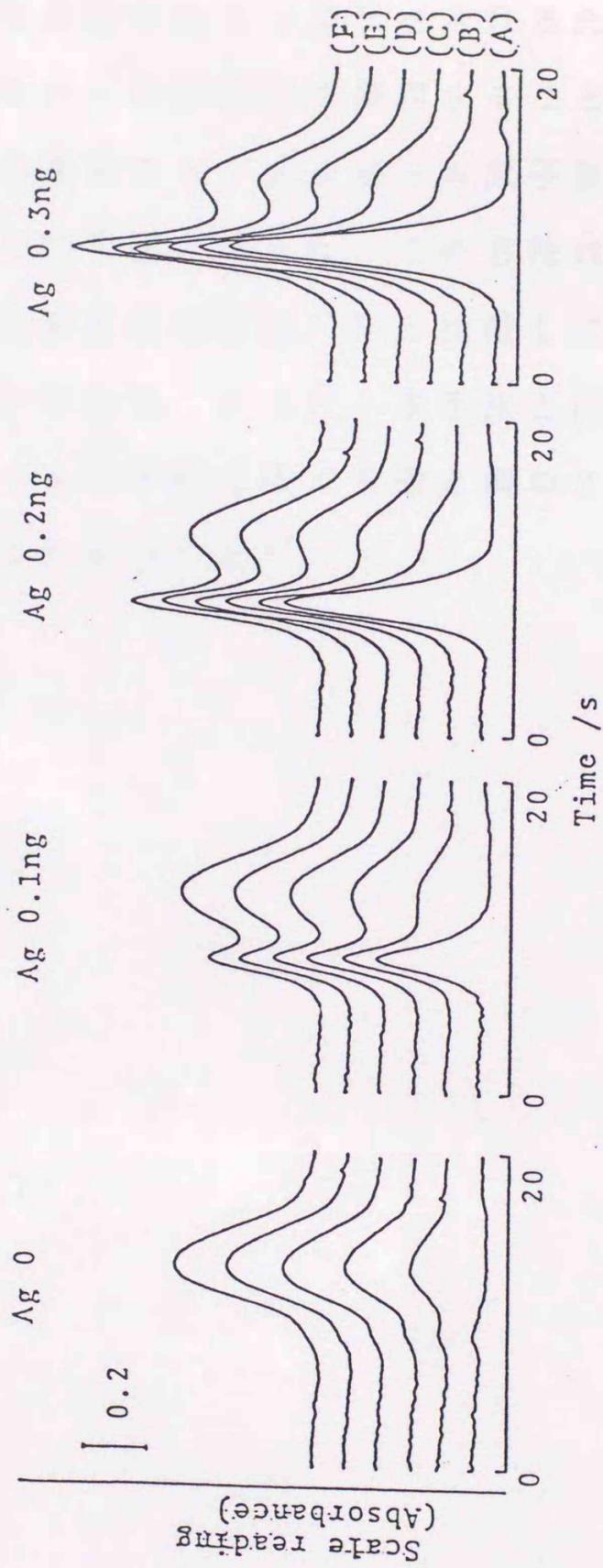


Fig. 7.6 Absorbance-time profiles of Ag and Cu at various mixing ratio with $2\mu\text{g Pt}$ as H_2PtCl_6 .
 Cu: (A) 0, (B) 4ng, (C) 8ng, (D) 12ng, (E) 16ng and (F) 20ng in 20 μl of 0.1M HNO_3 solution.

本法では、従来分光学的な干渉³⁾をさけるために用いられることの少なかった近接線を使用することにより、銀と銅の2元素を通常のシングルビーム原子吸光装置で、同時定量することが可能となった。この方法は、従来報告されてきた多元素同時定量法^{4) 5)}と比較して簡便かつ安価に行うことができる。さらに、本手法と同様の装置を用いて、フレイム原子吸光法でも銀と銅の2元素を同時に測定できることを示した⁶⁾。

参 考 文 献

- 1) R. E. Sturgeon, C. L. Chakrabarti, C. H. Langford:
Anal. Chem., 48, 1792 (1976).
- 2) F. Vajda: Anal. Chim. Acta, 128, 31 (1981).
- 3) 武内次夫, 鈴木正巳: “原子吸光分光分析 (改稿新版)”, p. 62 (1972), (南江堂).
- 4) T. C. O'Haver: Analyst (London), 109, 211 (1984).
- 5) O. Sakurada, S. Tanaka, M. Taga, T. Kakizaki:
Analyst (London), 116, 31 (1991).

第 8 章

総 括

今日、黒鉛炉原子吸光法は極微量分析法の一つとして、様々な分野で利用されている分析法である。しかし、共存物による干渉が大きく、実試料の定量で問題となることが多い。従来この対策として、溶媒抽出や共沈などの分離・濃縮法を併用する方法が行われてきたが、本研究では、マトリックス修飾剤を試料に添加する簡便な方法で、干渉を抑制し、感度の向上を得ることができた。この方法は、前処理法に比較し、迅速であり、試料の汚染の危険も少ない。さらに、今まで十分に検討されていなかったマトリックス修飾剤を添加したときに得られる効果の機構について、X線光電子分光法(XPS)を用いて明らかにした。また、このマトリックス修飾剤の効果を利用して銀と銅の2元素同時定量法を開発した。

以下に本研究で得られた成果を簡単に要約する。

1) スズに対するマトリックス修飾剤を種々検討し、その中でタングステン酸カリウムがマトリックス修飾剤として最も優れており、その添加によりスズの吸収感度が10倍程度増大することを見いだした。分析のための諸条件を詳細に検討して、微量スズの定量法を確立した。本法を標準岩石試料に応用した結果、参照値と良い一致が得られ、地球化学試料の分析に利用できることがわかった。

2) スズの定量の際の塩化物イオンによる干渉の抑制と、その機構について明らかにした。マトリックス修飾剤としてタングステン酸カリウムを用いても、試料中に多量の塩化物が存在すると、負の干渉が著しく、定量が困難となる場合がある。この塩化物の干渉は金属塩化物が共存する場合に起こり、塩化アンモニウムではおこらない。一方、硝酸塩の共存では干渉を示さないことがわかった。この金属塩化物の干渉を抑制するために、アンモニウム塩を添加し、塩化アンモニウムの形で除去することを試みた。種々のアンモニウム塩について検討した結果、硝酸アンモニウムの添加が最も効果的に干渉を抑制できることがわかった。

3) さらに、スズに対する金属塩化物の干渉の機構、ならびにこの干渉の硝酸アンモニウムによる抑制機構に

ついてXPSを用いて検討した。XPSの測定用試料は、スズとタングステン酸カリウムを含む溶液に塩化ナトリウムを共存させた溶液、あるいはこれにさらに硝酸アンモニウムを加えた溶液を黒鉛の薄板につけて作製した。この板状試料をXPS装置内に移し、光電子スペクトルを測定した。測定後、同一試料を種々温度で加熱し、冷却後光電子スペクトルを得た。その結果、硝酸アンモニウムを含まない試料では、600°Cに加熱しても塩化ナトリウムの形で塩素が消失せずに残っているのに対して、硝酸アンモニウムを添加した場合は、200°Cに加熱すると塩素の大半が消失することが認められた。この結果から、以下の様な機構を考えた。スズは、酸化物を経て原子化すると一般に考えられている。黒鉛炉の中に金属塩化物が残っていると、温度上昇とともに、解離して塩素を生じ、スズと反応してスズの塩化物を形成し揮散する。そのためスズは原子化段階以前に消失し、スズの原子吸収が減少する。一方、硝酸アンモニウムの添加によって塩化物の干渉が抑制できるのは、塩素が塩化アンモニウムとしてスズの原子化段階以前に除去されるためである。

4) 鉛およびビスマスの定量の際に塩化パラジウムをマトリックス修飾剤として添加した際の効果について示した。鉛、ビスマスともに、融点が低く、その化合物も揮発性が高いので、原子化段階以前の灰化段階を高い温

度に設定することができない。従って、灰化段階で共存物の除去が不十分となり、定量が困難となる。この対策として、塩化パラジウムをマトリックス修飾剤として用いると、鉛およびビスマスの原子吸収ピークの出現温度が高温側にシフトするため、灰化段階をより高い温度に設定することが可能になる。また同時に、得られる吸収ピーク面積も増大することから、定量感度も増大することがわかった。

5) 塩化パラジウムを添加した際の鉛あるいはビスマスの原子化機構についてXPSを用いて、黒鉛表面に析出した物質の加熱による変化を追跡し検討した。XPS測定用試料は、鉛あるいはビスマスの塩酸溶液、またはこれにさらに塩化パラジウムを共存させた溶液を黒鉛の薄板につけて使用した。その結果、塩化パラジウムを添加しない場合には、鉛、ビスマス共に500℃程度から光電子強度が減衰し始め、600℃になるとその強度が著しく減少する。これに対して、塩化パラジウムを添加した場合には、600℃でも光電子強度は変化せず、鉛、ビスマス共に表面に残っていることがわかった。この時の光電子スペクトルのケミカルシフトから塩化パラジウムは300℃程度の温度までに、炉材である炭素によって金属状態まで還元され、引き続いて鉛あるいはビスマスも、金属状態まで還元されることが明らかとなった。これらの結

果から、塩化パラジウムを修飾剤として添加すると、黒鉛炉中で鉛、ビスマス共にパラジウムと合金を形成すると考えられる。ここで生じる合金は融点が高いため、高い温度まで、鉛あるいはビスマスの揮散消失が抑制される。従って、塩化パラジウムの添加により、鉛あるいはビスマスの原子吸収ピークが高温側にシフトし、吸収ピーク面積も増大すると解釈できる。

6) マトリックス修飾剤の効果を利用した銀と銅の2元素同時定量法を開発した。原子吸光法は、通常、一度の測定で1元素のみしか定量できない。本研究では、銀と銅の共鳴線が銀が328.07nm、銅が327.40nmと近接していること、銀と銅の原子化温度が異なり吸収ピークの出現時間に差が生ずることを利用して、2元素同時定量を試みた。測定装置は、銀と銅の2本の中空陰極ランプからの共鳴線を一本の光束として黒鉛炉を通し、一台の分光器を用いて測定できるように改良した。得られる吸光度-時間プロファイルは、銀と銅の黒鉛炉内での出現時間にもとづくクロマトグラムとなり、各々のピーク高さから両者を同時に定量することができる。この際、マトリックス修飾剤として塩化パラジウムあるいは塩化白金酸を添加することにより、銀と銅のピークの分離が改善され、一度の測定で2元素を精度よく同時定量することが可能となった。

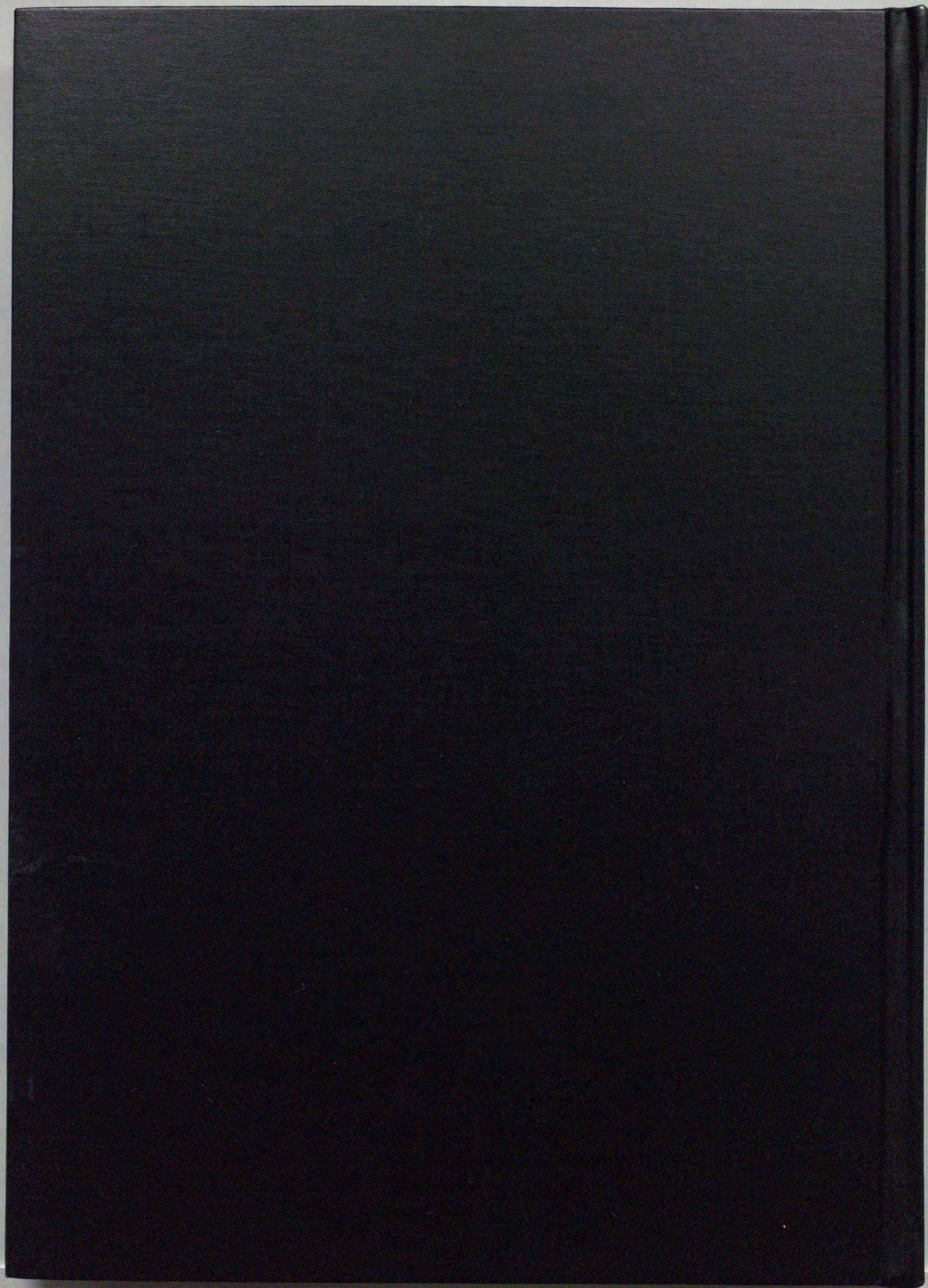
以上、本研究によって黒鉛炉原子吸光法におけるマトリックス修飾剤による増感効果ならびに干渉抑制効果、さらにその機構について明らかにすることができた。特に、機構を解明するうえで得られた知見は、黒鉛炉原子吸光法を一層確立した分析法とするための一助となるものと思われる。以上、本研究の成果は、今後の分析化学の発展に大きく寄与し得るものと考えられる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始御懇篤な御指導、御鞭撻を賜りました北海道大学理学部、多賀光彦教授、吉田仁志教授、藤本昌利教授ならびに梅澤喜夫教授に衷心より深甚なる謝意を表します。また、終始有益な御助言、御激励を戴きました北海道大学工学部、高橋英明助教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、建設的な御意見、御討論のほか、厚く見守って戴きました北海道大学理学部、長谷部清助教授、田中俊逸博士ならびに北海道大学理学部化学科環境化学講座分析グループ員諸兄に深く感謝致します。

また、粉末X線回折法の測定ならびに解析に際し懇切丁寧な御指導戴きました北海道大学理学部、三本木孝教授、菊地武助教授、合金試料の作製を快く引き受けてくださった北海道大学工学部、新谷光二助教授に深く感謝の意を表します。

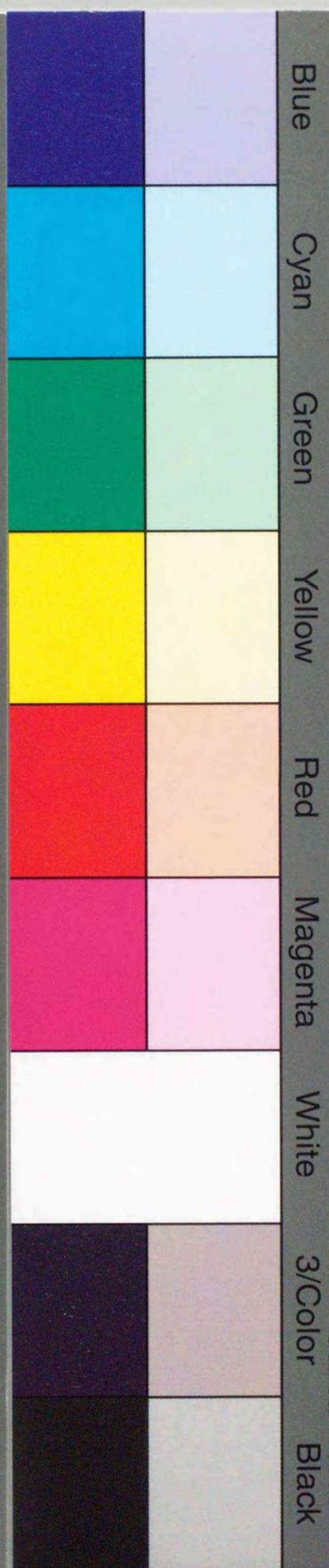


Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
Centimetres 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

KODAK Color Control Patches

© The Tiffen Company, 2000

Kodak
LICENSED PRODUCT



Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

