

原子吸光分析における乾燥粒子形成過程に及ぼす有機溶媒の効果

河野 隆年^{①*}, 小島 次雄^{**}

(1982 年 1 月 14 日受理)

フレイム原子吸光分析における有機溶媒効果の機構を乾燥粒子(塩霧)形成過程から検討した。

メタノール, エタノール, 1-プロパノール, 及びアセトン添加溶液又はメチルイソブチルケトン溶液からフレイム中で生成される乾燥粒子を金属マグネシウム上に捕集し, 走査型電子顕微鏡, 電子線マイクロアナライザーで観測した結果, 生成される乾燥粒子の形状は溶媒の種類により異なることが判明した。高蒸気圧溶媒は乾燥粒子を粗大結晶化させ, 低蒸気圧溶媒は乾燥粒子を微細化させる傾向にある。有機溶媒の使用によって乾燥粒子が微細化され, 結晶化されることが原子化過程で有利に働いていることが明らかになった。観測結果に基づきミストからの乾燥粒子形成過程を想定し, 有機溶媒効果につき二, 三の考察を行った。

1 緒 言

フレイム原子吸光分析における増感現象を究明するには, 炎中における目的元素の挙動を知ることから始めなければならない。炎発光スペクトルの解析や試料溶液の噴霧効率, ミスト分布の測定によって炎中における目的元素の結合状態の変化や量的な変化が明らかになり, これらは増感現象の機構を解明するうえで重要な手がかりを与えてきた。しかし, 炎中におけるミストからの乾燥粒子形成過程の詳細を知るとは増感現象の機構を明らかにするためより一層重要な問題と考えられる。乾燥粒子の形成過程を直接観測することは難しいことであった。近年になり Hieftje ら^{①-③}によって種々の溶媒を使用した場合のミストからの脱溶媒速度について検討が加えられ, 又著者らによって窒素化合物添加時の乾燥粒子形成過程の観測^④が行われたにすぎない。

先に有機溶媒効果の要因(炎への試料到達量の増加作用と, 炎中での原子化過程の促進作用)につきカドミウムを用いて検討し, 溶媒の種類により有機溶媒効果の要因が異なることを報告した^⑤。

今回, 有機溶媒効果の要因のうち原子化過程の促進作用を乾燥粒子形成過程から検討する目的で実験を行った。炎中の乾燥粒子の捕集を容易にするため, 原子吸光

分析での測定試料濃度としては高濃度であるが, カドミウム 10000 ppm 溶液を用い実験を行った。捕集した乾燥粒子を走査電子顕微鏡 (SEM), 電子線マイクロアナライザー (EPMA) で観測した結果, 炎中の乾燥粒子形成過程に及ぼす有機溶媒効果につき二, 三の知見を得たので報告する。

2 実験装置, 試薬及び実験方法

2.1 実験装置及び試薬

装置は日立 207 型原子吸光光度計, 記録計は日立 QPD 53 型, 光源は日立 HLA 3 型カドミウムランプ, フレイムは空気-アセチレン炎, SEM は日立 S-310 型, EPMA は日本電子 JXA-50A を使用した。カドミウム標準液 (1 g/ml) は市販特級試薬硝酸カドミウムを水に溶解して調製した。メタノール, エタノール, 1-プロパノール, アセトン及びメチルイソブチルケトン (MIBK) は市販特級試薬をそのまま使用した。又, 試料溶液は標準液, 各有機溶媒及び水で所定の濃度に調製した。可溶性有機溶媒の添加濃度は 20~80 v/v % である。ただし, MIBK 溶液はリン酸-ヨウ化物抽出法^⑥により調製した。カドミウム濃度はいずれも 10000 ppm とした。

2.2 実験方法

ミストの分布測定は長谷川らの方法^⑦によったが, MIBK を使用した場合はスライドガラスに真空グリースを薄く塗りそのうえにミストを捕集した。又, 乾燥粒子の捕集方法及び原子吸光の測定条件は既報^{④⑤}と同じである。

* 岩手県工業試験場: 岩手県紫波郡都南村津志田

** 京都大学工学部工業化学教室: 京都府京都市左京区吉田本町

3 実験及び結果

原子吸光分析において水溶性及び非水溶性の有機溶媒を使用すると、水溶液に比べ検出感度が增大することが多くの研究者により報告されている⁸⁾。著者らの実験結果⁹⁾によると、水溶性有機溶媒の添加によってもたらされる増感効果の大きさの順序は 1-プロパノール>エタノール、アセトン>メタノールであり、増感係数(吸光度と単位時間内に炎へ導入された試料量の比により求められる係数であり炎中での各有機溶媒による増感の効果を比較しうる係数)の順序は 1-プロパノール>エタノール>メタノール>アセトン>MIBK であった。一方、前記の有機溶媒を添加したカドミウム 10000 ppm の溶液を波長 326.11 nm で測定すると、低濃度の場合と同様測定感度は増大する。このことは測定濃度に関係なく、有機溶媒添加により測定感度の増大が起きることを示している。このような増感現象は乾燥粒子形成過程に原因しているのではないかと考え以下に述べるような実験を行った。

3.1 ミスト分布

水溶性有機溶媒添加によりミストの微細化が起こるとされる⁹⁾。そこで各試料溶液を噴霧し生成されるミストの分布を測定した。Fig. 1 に示すように水溶液の場合に比べミストの径は微細にかつ均一になり、その効果は 1-プロパノールで最も大きく、次いでエタノール、メタノール、アセトンの順になる。MIBK は水溶液に比べ均一化の効果はあるが、微細化の効果はない。

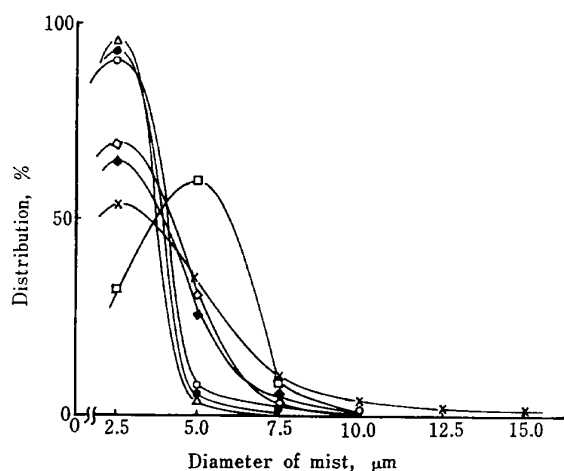


Fig. 1 Distribution of diameter of mist

× Aqueous solution, ○ Methanol 80 v/v %, ● Ethanol 80 v/v %, △ 1-Propanol 80 v/v %, ◆ Acetone 40 v/v %, ◇ Acetone 80 v/v %, □ MIBK; Cd : 10000 ppm; Air-acetylene flow rate (l/min) : 13-3

3.2 乾燥粒子の形状及び粒径分布

各試料溶液を噴霧し、炎中で形成される乾燥粒子を捕集して SEM で観察した。Fig. 2 に水溶液及びアセトン添加溶液から得られた乾燥粒子を、Fig. 3 にメタノール、エタノール、1-プロパノール添加溶液から得られた乾燥粒子を、Fig. 4 に MIBK 溶液から得られた乾燥粒子を示す。次に Fig. 2~Fig. 4 の写真中においてほぼ均一に乾燥粒子が分布している個所を選び約 2 μm 以下の粒子について粒度分布を測定した。結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 2~Fig. 5 から乾燥粒子の形状は溶媒により著しく異なること、及び乾燥粒子の微粒子化の程度が分かる。

3.3 乾燥粒子の組成

アセトン 80 v/v % 溶液及び MIBK 溶液から得られた乾燥粒子について EPMA で解析を行った。Fig. 6 に示すように窒素を含みかつ Fig. 2 中で針状結晶が認められることから硝酸カドミウムを主体とするものと考えられる。一方、MIBK 溶液から得られた乾燥粒子は EPMA による解析の結果、ヨウ化カドミウムから成り立っているものと考えられる。

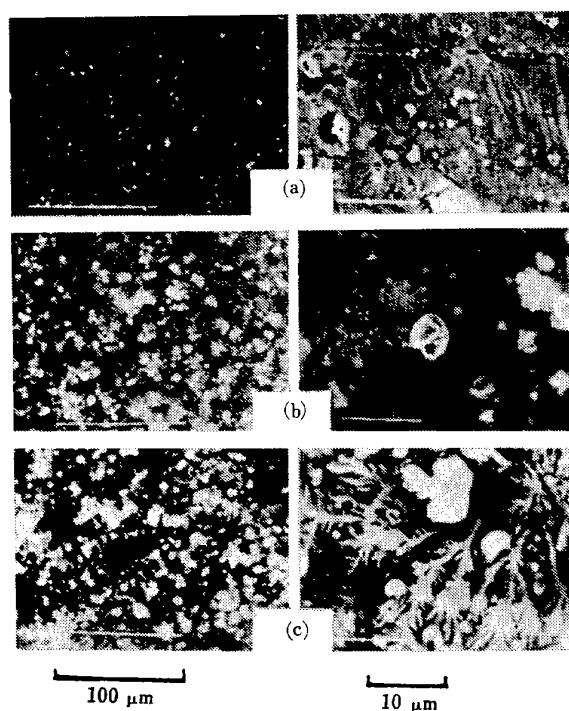


Fig. 2 SEM images of dry particles

(a) Aqueous solution, (b) Acetone 40 v/v %, (c) Acetone 80 v/v %; Cd : 10000 ppm; Air-acetylene flow rate (l/min) : 13-3

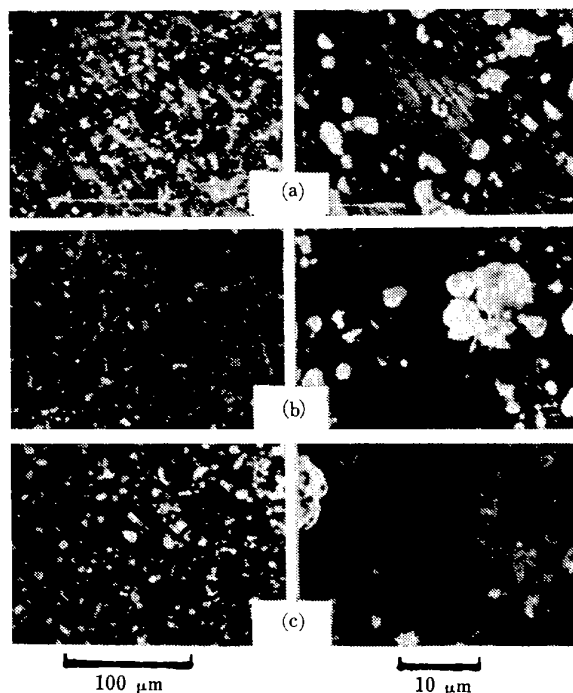


Fig. 3 SEM images of dry particles

(a) 1-Propanol 80 v/v %, (b) Ethanol 80 v/v %, (c) Methanol 80 v/v %; Cd: 10000 ppm; Air-acetylene flow rate (l/min): 13-3

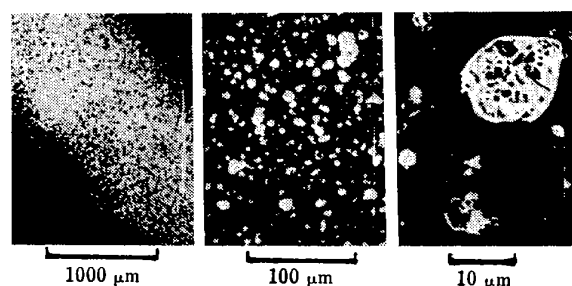


Fig. 4 SEM images of dry particles produced from MIBK solution

Air-Acetylene flow rate (l/min): 13-3; Cd: 10000 ppm

3.4 炎中におけるカドミウム中性原子の分布

有機溶媒添加により炎中のカドミウム中性原子の分布がどのように変化するのかカドミウム濃度 50 ppm の水溶液、アセトン 80 v/v % 溶液及び 1-プロパノール 80 v/v % 溶液を噴霧し 2 mm のピンホールを用いて観測した。Fig. 7 に示すように、有機溶媒添加により中性原子生成領域は水溶液に比べ拡大する。又アセトン 80 v/v % 溶液が最も中性原子生成領域を広げることが分かる。

4 考 察

有機溶媒効果の原因は大別して二つあり、一つは炎への試料到達量の増大、他には炎中での原子化過程の促進

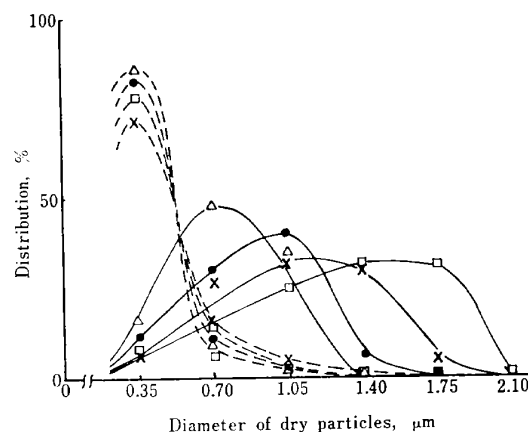


Fig. 5 Dry particles distribution

— Volume distribution, ---- Numerical distribution; × Aqueous solution, Δ 1-Propanol 80 v/v %, ● Acetone 80 v/v %, □ MIBK; Cd: 10000 ppm; The distributions are measured for the dry particles less than about 2 μm diameter

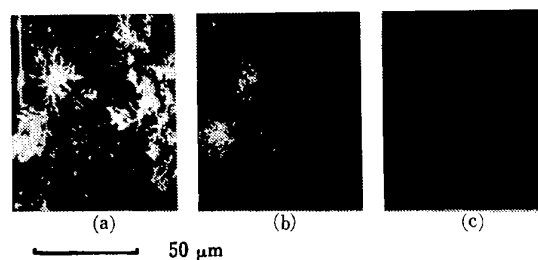


Fig. 6 SEM and X-ray area scan image of the dry particles derived from acetone solution

(a) SEM, (b) CdL α , (c) NK α ; Acetone: 80 v/v %

にあるとされる⁹⁾。前者は試料吸上量の増大とミストの微細化によるものであり、後者は炎中での原子分布、溶媒蒸発速度及び乾燥粒子形成過程などの違いによるものであることが究明されている。これまでの実験結果から Fig. 1 では前者の要因であるミストの微細化が観測され、又 Fig. 7 では後者の要因である炎中での原子分布の違いが観測されている。しかし、後者の考えから有機溶媒効果を高める溶媒としては低粘度、低表面張力及び高蒸気圧の性質のものが良いと指摘されている¹⁰⁾が、この性質をもつ溶媒（アセトン）が必ずしも原子化過程で高い溶媒効果を示すとは限らず⁵⁾¹¹⁾、又抽出溶媒として常用される MIBK も原子化過程で高い溶媒効果を示さず⁵⁾¹¹⁾、別の観点からの検討が必要である。今回の乾燥粒子の観測結果から原子化過程でのアセトン、MIBK などの有機溶媒効果につき以下のような考察ができる。

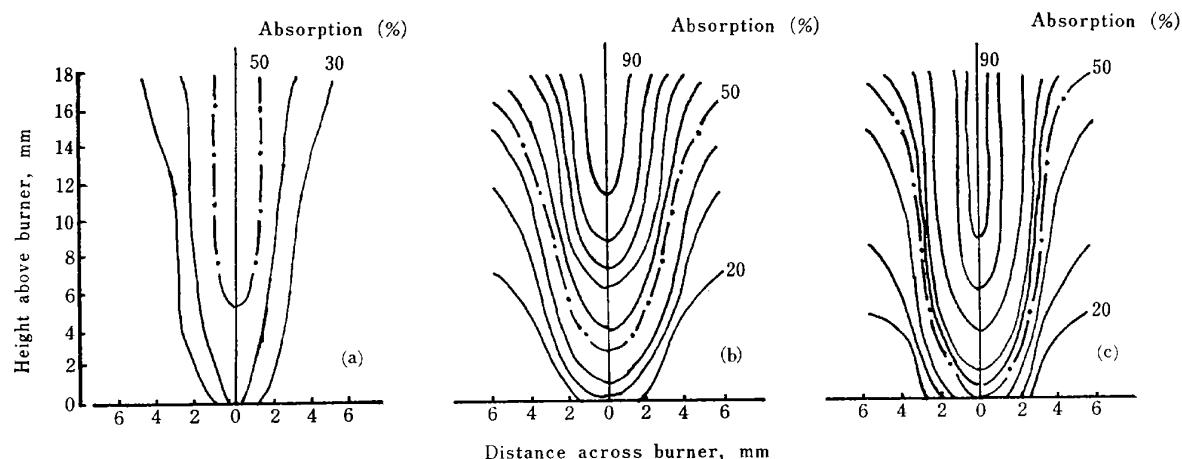


Fig. 7 Profiles of ground-state cadmium atom in the flame

(a) Aqueous solution, (b) Acetone 80 v/v %, (c) 1-Propanol 80 v/v %; Cd : 50 ppm; Air-acetylene (l/min) : 13-3

4.1 乾燥粒子形成に及ぼすアセトン, 1-プロパノールの作用

アセトン添加溶液は高蒸気圧のため1-プロパノール添加溶液に比べ炎は拡散炎になりやすく, 又中性原子分布領域も広がる (Fig. 7). しかし, アセトン添加溶液の炎への試料到達量は既報⁵⁾の結果から1-プロパノール添加溶液に比べ多量であるにもかかわらず中性原子濃度はそれほど高くなり, 又原子化過程での有機溶媒効果も他の水溶性有機溶媒に比べ小さい. この原因の一つとして乾燥粒子形成過程の違いが考えられる. アセトン, 1-プロパノール添加溶液から得られる乾燥粒子を比較すると, アセトン添加溶液からの乾燥粒子はアセトン添加量が増すに従い粗大なデンドライト状粒子を形成する (Fig. 2). これに対し1-プロパノール添加溶液からの乾燥粒子はアセトン添加溶液からと同様デンドライト状結晶粒子となる (Fig. 3) が, 粒子の大きさはアセトン添加溶液の約 1/4 であり, 更に特徴的なことは Fig. 8 に示すように結晶性の微細粒子が生成することである. この粒子の形状の違いが原子化過程での溶媒効果に影響を与えることは必然であり, 以下乾燥粒子形成時における形状の違いについて検討した.

硝酸カドミウム飽和溶液にアセトン, 1-プロパノールを添加すると, アセトン添加では溶液の変化はないが, 1-プロパノール添加では硝酸カドミウム飽和液量と1-プロパノール量の比が約 1 : 1.6 以上になると溶液は白濁し沈殿を生成する. 又これらの溶液の少量を時計皿に採り水浴上で乾固すると1-プロパノール溶液のほうが早く結晶性の乾固物を形成する. このことから硝酸カドミウムの沈殿を生成する際, アセトンの存在は銅-オキシン沈殿生成の場合¹²⁾と同様に沈殿に必要な有効核の発

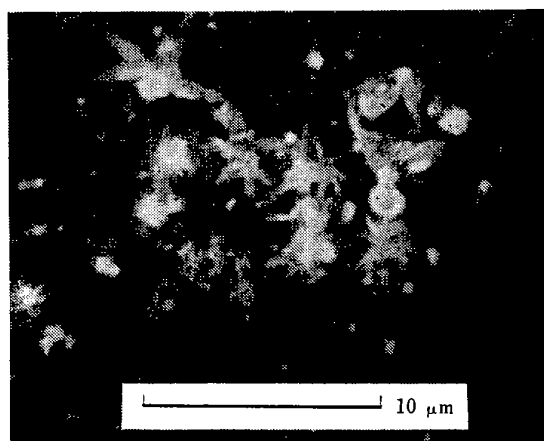


Fig. 8 SEM image of the dry particles derived from 1-propanol 80 % solution

生を抑制するのに対し, 1-プロパノールは有効核の発生を促進するのではないかと考えられる. 従って, 炎中での乾燥粒子形成過程においても, アセトン是有効核の発生数を減少させ粒子を粗大デンドライト状結晶粒子とするのに対し, 1-プロパノールは有効核の発生数を増大させ粒子を微細化するのではないかと推定される.

このような理由により, アセトンは1-プロパノールと異なり乾燥粒子形成時に粒子を粗大化させる作用をするため, 中性原子生成率を高くすることができず原子化過程での溶媒効果を小さいものとする.

一方, アセトン, 1-プロパノール添加溶液からの乾燥粒子の形状を観察すると, 粒子の表面は水溶液では滑らかな状態であるものが多いのに対し, 花卉状のひだをもつものが多く観察される. 同様の粒子はメタノール, エタノール添加溶液からの粒子にも認められる. この花卉状粒子の形成は粒子の微粒子化及び熱解離速度を高め

るのに極めて有利なものと考えられる。

4.2 乾燥粒子形成に及ぼすヨウ化物-MIBK 抽出溶液の作用

非水溶性溶媒である MIBK 溶液からの乾燥粒子は多孔質状態を経て微細粒子を形成する (Fig. 4)。この粒子の微細化過程はアルミニウム測定において過塩素酸アンモニウムを添加した際に認められた過程⁴⁾に類似しており、粒子を微細化するには水溶液の場合に比べ有利な過程と考えられる。しかし、乾燥粒子の径は大きなものが多くそれほど微細化されない (Fig. 5)。一方、乾燥粒子の形状は多少花卉状となるが、1-プロパノール添加溶液の場合認められたような微細結晶粒子は認め難く水溶液からの形状と類似している。

このように乾燥粒子の観察結果からは MIBK の原子化過程での溶媒効果は粒子の微細化過程以外あまり考えられず、MIBK の溶媒効果はこれまで指摘した⁶⁾ように炎への試料到達量の増大が主なる要因となっていると考えられる。

4.3 各種有機溶媒における乾燥粒子の形成過程

これまでの乾燥粒子の観察結果より各種有機溶媒使用時の乾燥粒子形成過程を Fig. 9 のように要約できる。水溶液では結晶化しない粒子が炎加熱により微細化する (1) (a) 型、アセトン添加溶液では粗大結晶粒子が形成する (2) (a) (b) 型、1-プロパノール添加溶液では

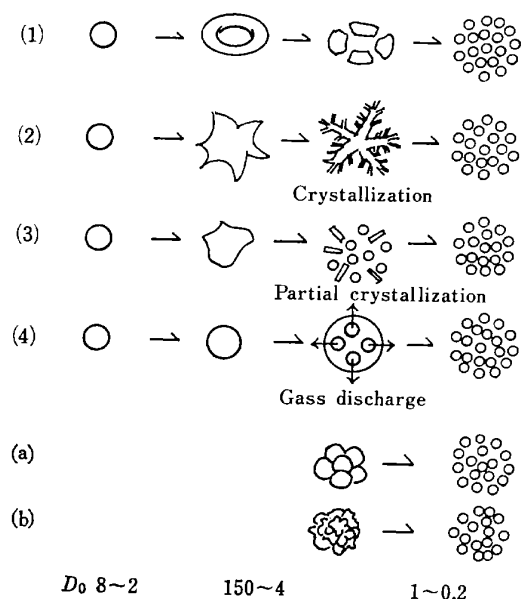


Fig. 9 Speculated diagram for the formation of dry particles from the solvent miscible with water and MIBK

D_0 : Diameter (μm)

微細結晶粒子が形成する (3) (b) 型、メタノール添加溶液ではアセトン添加溶液の型に類似し粒子が一部粗大結晶化とする (2) (b) (a) 型、エタノール添加溶液では 1-プロパノール添加溶液ほど微細粒子が形成されない (3) (b) (a) 型、ヨウ化物-MIBK 抽出溶液では多孔質状態を経て非晶質微細粒子が形成される (4) (a) (b) 型となると考えられる。

以上のように原子化過程での有機溶媒効果は乾燥粒子形成過程において、測定元素化合物の沈殿有効核が多く発生し乾燥粒子の生成数が増大すること、乾燥粒子の生成速度が速くなること、乾燥粒子の微細結晶化が促進されること及び乾燥粒子が熱解離に有利な形状となることなどに基いており、これらの要因によって中性原子生成効率が高くなるのだと考えることができる。又アセトン、MIBK が原子化過程で高い有機溶媒効果を示さなかった⁵⁾¹¹⁾理由も上述の考察結果より容易に理解できる。

5 結 言

(1) カドミウム 10000 ppm 溶液から得られた約 $1.8 \mu\text{m}$ 以下の乾燥粒子の平均粒径は 1-プロパノール 80 v/v % 溶液で $0.16 \mu\text{m}$ 、アセトン 80 v/v % 溶液で $0.21 \mu\text{m}$ 、MIBK 溶液で $0.25 \mu\text{m}$ 、水溶液で $0.26 \mu\text{m}$ となる。又この径の順位は原子化過程から検討し得られた増感順位 (増感係数の大きさの順位) と一致する。

(2) 乾燥粒子形成過程に及ぼす有機溶媒効果の要因は乾燥粒子の生成速度の向上、乾燥粒子の微細結晶化及び乾燥粒子形状を熱分割、熱解離しやすい形状にすることなどにあると推察できる。

(3) 高蒸気圧の溶媒は有機溶媒効果を高めるのによりと指摘されたが、高蒸気圧であるアセトンが原子化過程においてそれほど有機溶媒効果を高めない理由を乾燥粒子形成過程から説明できる。

(4) 溶媒の違いによる乾燥粒子の形成過程を分類モデル化した。

(1981 年 10 月, 日本分析化学会第 30 年会において一部発表)

文 献

- 1) G. M. Heiftje, H. V. Malmstadt: *Anal. Chem.*, **40**, 1860 (1968).
- 2) G. M. Heiftje, H. V. Malmstadt: *Anal. Chem.*, **41**, 1735 (1969).
- 3) M. C. Clampitt, G. M. Hiftje: *Anal. Chem.*, **44**, 1211 (1972).
- 4) 河野隆年: 分化, **29**, 326 (1980).
- 5) 河野隆年: 分化, **22**, 1017 (1973).
- 6) 河野隆年, 根守 章: 分化, **24**, 419 (1975).
- 7) 長谷川敬彦, 平井淳子, 保田和雄, 内野興一: 環

- 境医学研究所年報, **XXII**, 199 (1970).
 8) J. W. Robinson : *Anal. Chim. Acta*, **23**, 479 (1964).
 9) 池田重良, 厚谷郁夫 : 分化, **13**, 1147 (1964).
 10) J. E. Allan : *Spectrochim. Acta*, **17**, 467 (1961).
 11) 厚谷郁夫 : 日化, **86**, 1145 (1965).
 12) T. Rihs, M. C. Thurston, L. C. Howick : *Talanta*, **17**, 123 (1970).

☆

The effects of organic solvents on the formation of dry particles in atomic absorption spectrometry. Takatoshi KONO* and Tsugio KOJIMA** (*Industrial Research Institute of Iwate, Tushida, Tonan-mura, Shiwa-gun, Iwate; **Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

For the elucidation of the organic solvent effect on a flame atomic absorption spectrometry, the effect of organic solvents on the dry particle formation were investigated. The dry particles collected on the polished magnesium plate were observed with scanning electron microscope and that was analyzed with electron probe X-ray microanalyzer. The form, the grain size distribution and composition of the dry particles were examined. Methanol, ethanol, 1-propanol, and acetone were used as organic solvents miscible with water, and methyl isobutyl ketone(MIBK) was used as an organic solvent immiscible with water, and cadmium was used as a test element. The aqueous solution containing the

water-miscible organic solvents were made up by dissolving cadmium nitrate, and the MIBK solution was made up by extracting cadmium from the aqueous solution of phosphoric acid(6 N)-potassium iodide (0.2 M). And then, the solutions containing 10000 ppm cadmium were prepared, and sprayed into the flame. As the results of the examinations, it was found that the form and the grain size distribution of the dry particles derived from each solution were distinct. The most of the dry particles derived from aqueous solution was consisted from finely amorphous particles. The most of that derived from the solution added acetone was consisted from large dendritic crystalline particles and finely amorphous particles. The most of that derived from the solution added alcohols was consisted from microcrystalline particles and finely amorphous particles. The most of that derived from the MIBK solution was consisted from finely amorphous particles, but that was porous. This fact suggests that the difference of the dry particle form is the one of major factors in the organic solvent effect on a flame atomic absorption spectrometry.

(Received Jan. 14, 1982)

Keyword phrases

atomic absorption spectrometry; effects of organic solvents; formation of dry particles; sensitivity enhancement.

塩化セチルトリメチルアンモニウム存在下 2-ブromo-4,5-ジヒドロキシアゾベンゼン-4'-スルホン酸ナトリウムを用いるタングステン(VI)の吸光光度定量

若 松 義 信*

(1982 年 4 月 5 日受理)

2-ブromo-4,5-ジヒドロキシアゾベンゼン-4'-スルホン酸ナトリウムは過剰の塩化セチルトリメチルアンモニウムの存在下でタングステン(VI)と反応して 490 nm に吸収の極大をもつ水溶性三元錯体を生成する。錯体中のタングステン(VI)と BDAS の組成比は 1 : 2 と推定された。三元錯体の吸光度は pH 2.5~4.5 の間で最大かつ一定になる。検量線はタングステン(VI)濃度 0~74 µg/25 ml でベールの法則に従う。490 nm における見掛けのモル吸光係数は $4.26 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$ である。鉄(III), チタン(IV), ジルコニウム(IV)などはフッ化物イオン及び EDTA でマスキングできる。モリブデン(VI)は EDTA 存在下で塩酸ヒドロキシルアミンを用いることによりマスキングできる。

* 八戸工業高等専門学校工業化学科：青森県八戸市田面木字上野平