The Japan Society for Analytical Chemistry

窒素アフターグロー発光分析法による微量の亜鉛，カドミウム及び水銀の定量

高山　透®，　村田　勝夫，　池田　重良*

(1985 年 6 月 28 日受理)

減圧下誘電放電による窒素アフターグロー生成法を用いた発光分析装置を試作した．タンタル板製の加熱型アトマイザー上で減圧乾燥した溶液試料を加熱によって 5 Torr の気相に放出し，誘電放電部を流れてきた窒素と混合する．このとき，試料は三重項準安定励起窒素分子 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ からエネルギーを受け取り発光する．この装置を用いて，亜鉛，カドミウム，水銀の各溶液についてそれぞれの元素の中性原子線の発光を観測したが，その検出限界はそれぞれ 5 ng (472.2 nm)，0.1 ng (326.1 nm)，0.03 ng (253.7 nm) であった．陰イオンの影響を調べるために，塩化物，硝酸塩，硫酸塩の各溶液について検量線を比較し，又，酸の濃度変化による金属の発光強度変化についても検討した．

1 緒　　言

近年，誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析技術の発展に伴い，種々の発光分光法に対する関心が増大している．ICP，マイクロ波誘導プラズマ (MIP)，直流プラズマ (DCP) など様々なプラズマ発光法が研究対象となっているが，中でも実用度の高い ICP，DCP では希ガス（アルゴン）を多量に必要とする．窒素は，放電後，長寿命の準安定励起種が残存するためにアフターグローが観測される．このアフターグローについては，特にオーロラ現象との関係もあいまって，今世紀初頭からその物理学的性質が多くの研究者の課題となってきた．

窒素アフターグローは古くから高い化学活性を有することが知られており，それゆえ "active nitrogen" と呼ばれる．このアフターグロー中に不純物が混在すると，その不純物の原子や分子の発光が見られるが，この現象を分析技術として応用する試みは比較的最近まで行われなかった．Sutton らは，窒素ガスの励起のためにマイクロ波放電を用いた装置を作り，Metastable Transfer Emission Spectroscopy (MTES) と呼び，無機物質[1)~4)]だけでなく，ガスクロマトグラフィーと併用して有機物質[5)~7)]の発光も観測している．一方，Allen らは，高電圧誘電放電法を窒素励起のために用いることを提案した[8)]．この方法は印加電圧の周波数が 60 Hz 程度では，失活剤として作用する窒素原子[9)]をほとんど生成することなく，高濃度の励起窒素分子が生成できるとされる．彼らはこの方法を，Metastable Energy Transfer for Atomic Luminescence (METAL) と呼んだ．

著者らは，この誘電放電法を用いた窒素アフターグロー発光分析装置を試作し，亜鉛，カドミウム，水銀の各試料について検討した．以下にその結果を報告する．

* 大阪大学理学部化学科：560　大阪府豊中市待兼山町 1-1

2 実　　験

2・1 装　置

2・1・1 反応発光セル　Pyrex 製のセルを Fig. 1 (a) に示す．このセルは，活性窒素生成部，アトマイザー部，混合部，観測部などの各部位を O-ring によって組み合わせたものである．活性窒素生成部に採用した誘電放電法は Fig. 1 (b) に示すように Pyrex 管を用いて同心円筒管を作り，中心の細い管の先端を封入して，この中心管と外側の管に電極を付けて高電圧が印加できるようになっている．内管と外管のガラス壁間を減圧下で流れる窒素は，この高電圧によって誘電放電して励起される．なお，中心管内部を均一な電極とするために，Fig. 1 のように導電性樹脂材料（ドータイト・XC12）を用いた．

活性窒素生成部で励起された窒素は，Fig. 1 (a) に示したように屈曲した管を通ることによって高いエネルギー準位からの窒素自体の発光がある程度除かれて混合部に達する．混合部までの管の外壁をアルミニウムテープによってアースしたのは，誘電放電を安定化するためである．一方，2 本のタングステン棒の先に圧着した自作のタンタル板製の電気抵抗加熱型アトマイザー (0.1×5×30 mm) によって，乾燥後の溶液試料が気相に放出され，これも窒素によって混合部に運ばれる．なお，アトマイザー材質としてタングステンフィラメントを用いた

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

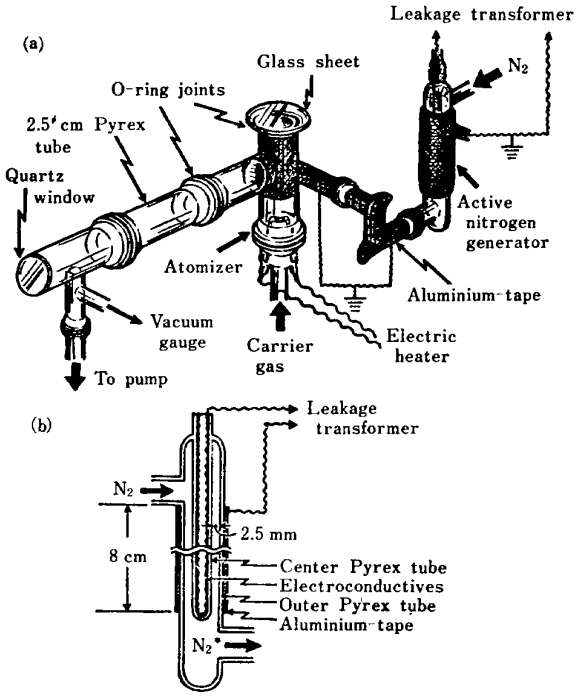

Fig. 1 (a) Apparatus used for mixing the sample vapor and excited nitrogen molecules, (b) active nitrogen generator

場合，酸濃度が高い（0.1 M 以上）とセル内壁に加熱後，青い析出物が現れたので，加工も簡単なタンタルを用いた．こうして励起窒素と試料が混合したときの発光を石英窓から観測する．

2・1・2 測定計器と窒素流路 装置全体の概略を Fig. 2 に示す．反応セルでの発光は焦点距離 75 mm のレンズを通して分光器（日本ジャーレル・アッシュ製 JE-25E 型，回折格子刻線数 1180 本/mm）に入射し，光電子増倍管（浜松ホトニクス製 R106 型）によって検出する．この信号は自作の増幅回路を通して記録計に入力する．又，窒素は反応セルに送り込む前のニードルバルブで調節する．流量は流量計（小島製作所製 RK 1400 型）で測定したが，これは減圧用に校正せずに用いた．セルの内部は回転真空ポンプ（日立製作所製 160 VP-S 型）によって減圧とし，この圧はポンプの前につけたニードルバルブで調節し，回転式マクラウド真空計によって計測した．

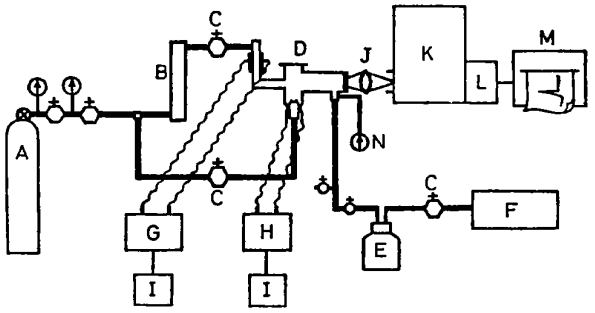

Fig. 2 Schematic diagram of nitrogen flowing system and optical system

A : nitrogen cylinder, B : gas flow-meter, C : needle valve, D : reaction cell, E : liquid nitrogen cold trap, F : rotary pump, G : leakage transformer, H : heater transformer, I : variable transformer, J : fused silica lens, K : 0.25 m monochromator, L : photomultiplier tube, M : recorder, N : rotary McLeod vacuum gauge

2・2 試 薬

亜鉛，カドミウムの標準原液は，それぞれ金属標準試料（和光純薬工業製）を塩酸，硫酸，硝酸の各酸に溶解し，それぞれを 1.00 mg/ml に調製した．又，水銀については，塩化水銀(II) 及び硫酸水銀(II) 溶液はそれぞれの塩（和光特級）を，硝酸水銀(II) 溶液は 3 回蒸留精製した金属水銀を硝酸に，それぞれ溶解して 1.00 mg/ml に調製した．これらの原液は，適宜蒸留脱イオン水又は各々の希酸溶液によって希釈して用いた．又，窒素は高圧窒素ボンベ（純度 99.99%）から直接装置に導入した．

2・3 操 作

溶液試料 10 μl をノック式ピペッターを用いてアトマイザー上に滴下し，約 8 分の減圧乾燥後，活性窒素生成部にネオントランスを用いて 8.25 kV の電圧を印加し，誘電放電を開始する．この後，約 10 秒後にアトマイザーを約 400°C/s (2.5 V, 10 A) の速さで約 800°C まで加熱する．放電開始から試料の発光が完全に終わるまでを固定波長（試料元素の各発光線）で観測し，時間に対する発光強度を記録した．ここで，窒素の流量は，活性窒素生成部側，アトマイザー部側ともに 10 ml/min とし，セル内部の圧は，予備実験の段階で 3～6 Torr で一定量の亜鉛試料の発光が定常的な値を示したので 5.0 Torr とした．

3 結果及び考察

3・1 窒素及び金属元素の発光スペクトル

窒素アフターグロー中での不純物への主なエネルギー担体は長寿命の準安定三重項分子種 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ であるとされる[10)11)]．この励起種は 6.2 eV のエネルギー準位 ($v=0$) にあるが，種々の振動励起状態などを考慮すると，不純物の 8.9 eV までのエネルギー準位への遷移を可能にする[12)]．この遷移過程は，一般に衝突に依存し，

$$N_2(A^3\Sigma_u^+) + A \longrightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + A^*$$
$$A^* \longrightarrow A + h\nu$$

と表される．ここで，Aは不純物（分析種）の原子あるいは分子，A* はAの励起状態で，$N_2(X^1\Sigma_g^+)$ は窒素分子の基底状態を示す．

窒素アフターグロー及びこの中に金属水銀蒸気を導入

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

した場合の発光スペクトルを Fig. 3 に示した．280～440 nm に見られる発光は窒素の第二正帯 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) であり，$B^3\Pi_g$ 状態から更に第一正帯 ($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$) を経て，$A^3\Sigma_u^+$ 状態が生成される．しかし実際にはこれらの三重項状態及び基底状態分子間での種々の反応は複雑で，単純なカスケードが $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の存在を保持するのではない[12]．195～290 nm に一酸化窒素の γ 発光帯 ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) が見られるが，これは窒素中に含有する酸素や水分子が活性窒素生成部において窒素と反応生成した，あるいは窒素中の不純物として存在する一酸化窒素の発光であろう．もし，アフターグロー域で窒素原子と反応生成したものであれば，β 発光帯 ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$) も又このスペクトル領域で観測されるはずである[13]．Fig. 3 (b) について水銀の発光線に着目すると，253.7 nm ($6^3P \rightarrow 6^1S$) 以外の発光線はほとんど見られない．又，溶液試料の亜鉛及びカドミウムの測定でも一重項状態遷移の発光は見られなかった．これは励起窒素分子からのエネルギー遷移の効果的な選択性によるものと思われ[11)12)]，一般にこのエネルギー伝達は分析種の三重項状態に対して起こりやすいと考えられる．

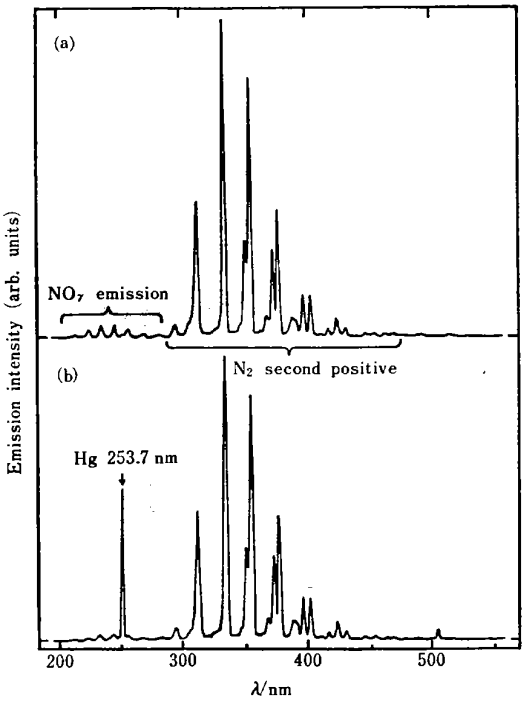

Fig. 3　Emission spectra of (a) the nitrogen afterglow and (b) the mercury vapor introduced into the afterglow observed in 200～500 nm region

2·3 に従って溶液試料から得た時間プロフィルは Fig. 4 のようになる．アトマイザーに電流を流し始める時刻を0秒とすると，0秒から2秒にかけてバックグラウンド発光の低下が見られるが，これは窒素アフターグローがアトマイザーに向かって後方拡散するためアトマイザーからの電子の放出によるアフターグロー流の乱れ，あるいはセル内部での部分的な熱膨張による圧変化が起こるためであろう．又，472.2 nm の亜鉛の発光線の観測では，アトマイザーの加熱光がセル内部での反射などにより 2.5 秒程度から分光器に混入してくる．測定元素の発光ピーク極大はいずれの場合も1秒から2秒の間にあるため，ピーク高さに影響を及ぼすのはバックグラウンド発光の低下だけである．正確な発光強度としては，ピークの積分強度をとることが望ましいであろうが，0秒以前のバックグラウンドを外挿した線からのピーク高さを以後の測定値とした．

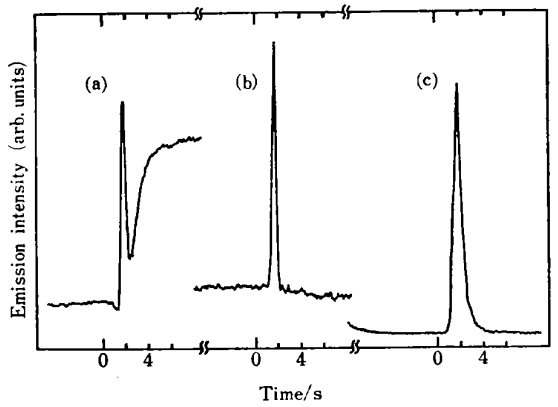

Fig. 4　Emission signal versus time profiles of metals deposited as sulfates
(a) 0.15 μg of zinc (472.2 nm), (b) 7 ng of cadmium (326.1 nm), (c) 10 ng of mercury (253.7 nm)

水分子の存在は励起窒素分子の失活を引き起こすことが知られている[14]．このため，溶液試料では十分な乾燥が必要となる．そこで，2·3 に示したように8分間の減圧乾燥過程を操作に組み入れた．常圧窒素雰囲気下での加熱乾燥過程により，操作時間を半分以下にすることができるが，水銀試料だけは部分的な還元による試料の損失が起こるためか，発光強度の著しい減少が見られた．

3·2　検量線

水銀，カドミウム，亜鉛の各希硫酸溶液について，金属の絶対量に対する発光強度をとると，Fig. 5 のような関係が得られた．亜鉛には 307.6 nm ($4^3P \rightarrow 4^1S$) に最も強い発光線があるが，この線は窒素アフターグローの強い発光線のスペクトル干渉を受けるために SN 比が悪く使用できなかった．このため，亜鉛は他の2元素に比べて感度が悪い．検出限界，測定波長，分光学的遷移を Table 1 にまとめた．

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

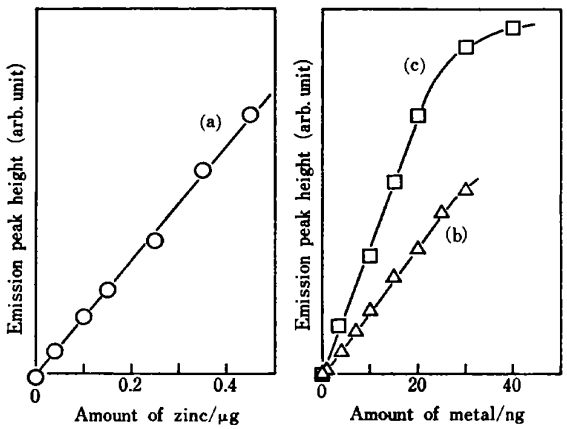

Fig. 5 Calibration curves obtained for metals deposited as sulfates

(a) zinc (472.2 nm), (b) cadmium (326.1 nm), (c) mercury (253.7 nm)

Table 1 Detection limits for zinc, cadmium, and mercury

Element	Wavelength /nm	Transition	Detection limit† /ng
Zn	472.2	$5^3S - 4^3P$	5
Cd	326.1	$5^3P - 5^1S$	0.1
Hg	253.7	$6^3P - 6^1S$	0.03

† signal/noise=2

発光ピークの高さは，アトマイザーの加熱速度，すなわち反応セルの混合部への試料の供給速度，及び混合部での励起窒素濃度に依存すると考えられる．このことはアトマイザーの加熱速度を変化させたときにピークの形状変化を見せ，2·3 の加熱条件下で Fig. 5 及び Table 1 の結果を得た．

3·3 共存物質の影響

3·3·1 陰イオンの影響 各測定元素の陰イオンによる影響を調べるために異なる塩の溶液試料からそれぞれの検量線を作成した．カドミウムではほぼ同一の検量線を得たが，亜鉛では硝酸及び硫酸塩でほぼ同一，塩化物だけがそれらよりも小さな発光強度を示し，水銀でも硫酸塩に比べて塩化物のほうが少し小さな強度を示した．これらの塩化物による影響は，本法ではアフターグロー中に高い化学活性を有する窒素原子がほとんど存在しない[8]ために，MTES で見られるような試料の効果的な解離[15]が十分に進まないのではないかと思われる．なお，硝酸水銀(II) 溶液では，発光ピークにノイズが重なり測定できなかった．これは Fig. 3(b) に見られる一酸化窒素の発光によるスペクトル干渉のためと考えられる．

3·3·2 酸の影響 酸の濃度変化に対する金属一定量の発光強度変化を Fig. 6 に示す．亜鉛及びカドミウムでは，硫酸と塩酸の濃度増加に対して負の干渉，硝酸では正の干渉が見られたが，これはセル内部に残存した酸が，塩酸と硫酸では励起窒素分子の失活剤あるいは試料解離の妨害物質として働き，硝酸はエネルギー伝達あるいは試料解離に何らかの形で関与して増感作用を引き起こすものと思われる．水銀に関しては 3·3·1 の理由で硝酸に関する結果は得られなかったが，塩酸と硫酸では他の金属と類似した結果を得た．タンタル板製のアトマイザーは減圧放電下で加熱処理した後，通常 5，6 回の使用が限度でこの後は再現性が悪くなった．しかし，酸の濃度が高いと更にタンタル板表面の外見的変質及び抵抗値の増大が著しくなり，再現性も極めて悪く，アトマイザーの使用回数も半減した．

3·3·3 共存する陽イオンの影響 カドミウムや亜鉛に関しては共存する陽イオン間での干渉はほとんど見ら

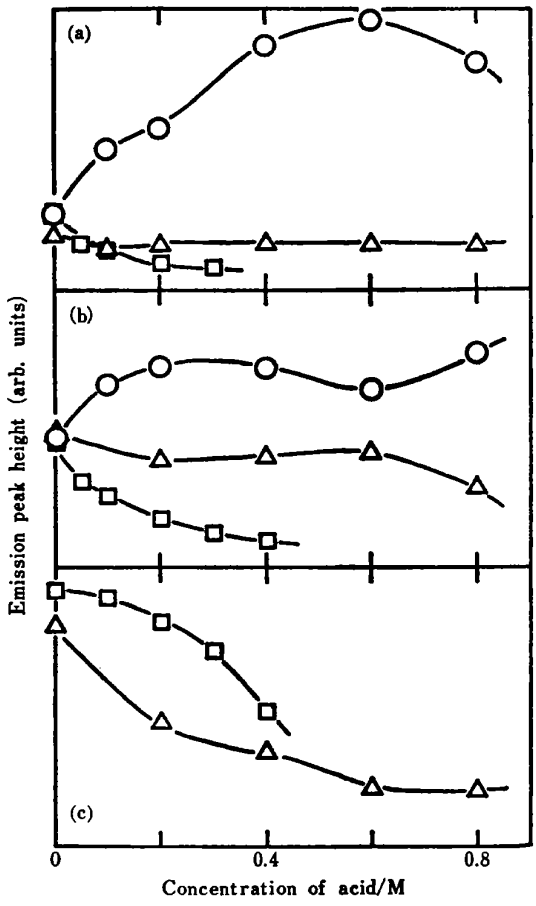

Fig. 6 Effect of the concentration of acids on the emission peak heights of (a) zinc 40 ng, (b) cadmium 4 ng, and (c) mercury 4 ng

○: Nitric acid; △: Hydrochloric acid; □: Sulfuric acid

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

れなかった．しかし，水銀溶液に亜鉛が共存した場合には正の干渉を示した[12]．水銀 0.4 μg/ml 中に亜鉛が共存すると，亜鉛 0.5 μg/ml 共存で 2 倍，1～10 μg/ml 共存で 1.6 倍の水銀発光ピークを得た．これは水銀と亜鉛が揮発性の小さな物質を形成することにより，乾燥時の水銀試料の損失が抑制されるためではないかと思われる．亜鉛の量が更に多くなると水銀の発光ピークの高さが減少してくるが，同時にピーク幅も広がってきた．ピークの積分強度について検討中であるが，水銀試料溶液への亜鉛の添加は水銀の分析における増感作用をもたらすと言えるだろう．

窒素アフターグローは励起機構が複雑で種々の測定条件下で様々な特性を示す．しかし，見逃せないのは，低いエネルギー伝達における選択性と安価な窒素を用いることである．試料導入法（アトマイザー）に幾つかの問題点を残すが，水銀に対しては特に感度が良く，還元気化法などによる改善が考えられる．

（1984 年 10 月，日本分析化学会第 33 年会において一部発表）

文　献

1) G. A. Capelle, D. G. Sutton : *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 407 (1977).
2) D. G. Sutton, J. E. Melzer, G. A. Capelle : *Anal. Chem.*, **50**, 1247 (1978).
3) G. A. Capelle, D. G. Sutton : *Rev. Sci. Instrum.*, **49**, 1124 (1978).
4) J. E. Melzer, J. L. Jordan, D. G. Sutton : *Anal. Chem.*, **52**, 348 (1980).
5) D. G. Sutton, K. R. Westberg, J. E. Melzer : *Anal. Chem.*, **51**, 1399 (1979).
6) J. E. Melzer, D. G. Sutton : *Appl. Spectrosc.*, **34**, 434 (1980).
7) M. H. Mach, D. G. Sutton, J. E. Melzer : *Appl. Spectrosc.*, **36**, 597 (1982).
8) W. B. Dodge, R. O. Allen : *Anal. Chem.*, **53**, 1279 (1981).
9) C. H. Dugan : *J. Chem. Phys.*, **47**, 1512(1967).
10) R. A. Young, G. A. St. John : *J. Chem. Phys.*, **48**, 2572 (1968).
11) C. J. Duthler, H. P. Broida : *J. Chem. Phys.*, **59**, 167 (1973).
12) J. Kishman, E. Barish, R. Allen : *Appl. Spectrosc.*, **37**, 545 (1983).
13) R. W. F. Gross, N. Cohen : *J. Chem. Phys.*, **48**, 2582 (1968).
14) I. M. Campbell, B. A. Thrush : *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1275 (1968).
15) H. C. Na, T. M. Niemczyk : *Anal. Chem.*, **55**, 1240 (1983).

☆

Determination of trace amounts of zinc, cadmium, and mercury by nitrogen afterglow emission spectroscopy.

Toru TAKAYAMA, Katsuo MURATA, and Shigero IKEDA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University, 1-1, Machikaneyama-cho, Toyonaka-shi, Osaka 560)

An emission analysis for the determination of trace metals by the nitrogen afterglow is discussed. A dielectric discharge generator was employed as an excited nitrogen source. Metal salts deposited on a tantalum boat from aqueous solutions were dried *in vacuo* and were vaporized electrothermally. The analyte vapor was introduced into the flowing reaction cell and was excited by energy transfer from excited nitrogen molecules, mainly at the metastable triplet state $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Detection limits for zinc (472.2 nm line), cadmium (326.1 nm line), and mercury (253.7 nm line) were determined to be 5, 0.1, 0.03 ng, respectively. Effects of anions on calibration curves were studied by employing metal nitrate, sulfate, and chloride. Calibration curves for cadmium salts were not affected by anions. Zinc and mercury chlorides gave weaker signals than salts with other anions. This may suggest that these chloride salts are not sufficiently dissociated. Mercury(II) nitrate could not give the calibration curve, because the signal from mercury had significant amount of noise. This is due to the spectral interference from the γ-emission band of nitrogen monoxide produced from nitrate ion. The influence of acid concentration on peak height of title elements was studied by varying the concentration up to 0.8 M. As the concentration of acid increased, sulfuric acid and hydrochloric acid reduces the peak height, but nitric acid increased it. This suggestes that the vapor of sulfuric or hydrochloric acid is a quencher of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ and nitric acid vapor effectively works during the energy transfer process. However, the reproducibility of peak height became poor at high concentrations of all acids. This may be caused by the change in the surface state of the tantalum atomizer.

(Received June 28, 1985)

Keyword phrases

nitrogen afterglow emission spectroscopy; zinc, cadmium, and mercury determination; energy transfer to metal atoms from excited nitrogen, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$; effects of coexisting ion or acid concentration.

NII-Electronic Library Service