

報 文

鉛の黒鉛炉原子吸光法におけるパラジウムの添加効果の
X 線光電子分光法による検討

櫻田 修*, 高橋 英明**, 多賀 光彦®*

(1989 年 3 月 29 日受理)

黒鉛炉 AAS で Pb を定量する際に、マトリックス修飾剤として Pd を添加すると、Pb の吸光度が増大すると共に、Pb の出現温度が上昇し、灰化温度をより高い温度に設定することが可能となる。この Pd の効果について、X 線光電子分光法 (XPS) を用いて検討した。Pb の塩酸溶液の場合、600°C で Pb のほとんどが PbCl_2 として消失するが、これに Pd を共存させると、600°C に加熱しても Pb は減少しない。又、試料中の PdCl_2 は、加熱温度の上昇と共に還元されて金属 Pd となり、同時に Pb も還元されることが分かった。この XPS の結果から、Pd を添加することによって、Pb は黒鉛炉の昇温過程で Pd 中に取り込まれるために、原子化段階以前の Pb の消失が抑制されると考えられる。

1 結 言

黒鉛炉原子吸光法による鉛の定量において、鉛及びその化合物の融点が低いと、原子化段階以前の消失が問題となる。そのため、灰化段階を高い温度に設定できず、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⁾、ニクロム酸塩²⁾、パラジウム³⁾、更にパラジウムとマグネシウムの混合物⁴⁾などをマトリックス修飾剤として使用し、感度の向上を得ている。しかし、これらマトリックス修飾剤の効果の機構に関しては、XRD 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、いまだ不明な点が多い。著者らは、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特に有用であると考え、先にスズに対する塩化物の干渉並びにその抑制機構について検討した¹⁰⁾。すなわち、金属塩化物の共存によりスズは塩化物として消失すること、及び硝酸アンモニウムの添加により、塩素は

塩化アンモニウムとして揮散し、干渉が除去されることを実験的に明らかにした。

本報では、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、二、三の知見を得たので報告する。

2 実 験

2・1 試 薬

1000 mg 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。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・イオン交換水を再蒸留したものを用いた。

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 mg l⁻¹ の 0.1 M 塩酸溶液と、これにパラジウム 500 mg 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 Pb, PbO, PbCl_2 , Pd, PdO 及び PdCl_2 を用いた。Pb 及び Pd は、高純度金属板を Ar-スパッタリングして用い、他は分析用特級試薬をそのまま使用した。

2・2 装置及び操作

原子吸光分析装置には、日立 170-50 形原子吸光分光

* 北海道大学理学部化学教室: 060 北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目

** 北海道大学工学部工業分析化学第一講座: 060 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目

Table 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

光度計に日立 GA-2 形グラファイト・アトマイザーを接続して使用した。得られる吸収信号の記録は既報¹¹⁾に準じ、A/D 変換器を通してコンピューターに取り込んだ。原子吸光の測定条件を Table 1 に示す。

XPS の測定は、次のようにして行った。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：10 mm×4 mm×0.5 mm）を、アルゴン雰囲気中で 2800°C、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/パラジウム試料溶液 10 μ l 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。この試料 2 枚をホルダーに装着し、10⁻⁶ Pa 以上の高真空中でマグネシウムの K α 線 ($h\nu=1253.6$ eV, 120 W) を照射して光電子スペクトルを測定する (Vacuum Generator ESCA-III)。更に、同一試料を装置内試料処理室中 (10⁻⁵ Pa) で 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 及び 600°C においても順に繰り返した。

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 C 1s の $E_b=285.0$ eV を、又、調製したグラファイト板の場合には、グラファイトの C 1s の $E_b=284.5$ eV を用いた¹²⁾。装置の分解能を調べるために Au 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。

3 結果と考察

3.1 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. 1 に示す。パラジウムの添加量が 2 ng 程度までは、鉛の吸光度にほとんど変化は見られないが、パラジウムを 20 ng 共存させると、鉛の吸収ピークが高くなり、面積も増大する。更に、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が遅くなり、鉛の出現温度が高くなる。このとき、ピークの高さはしだいに減

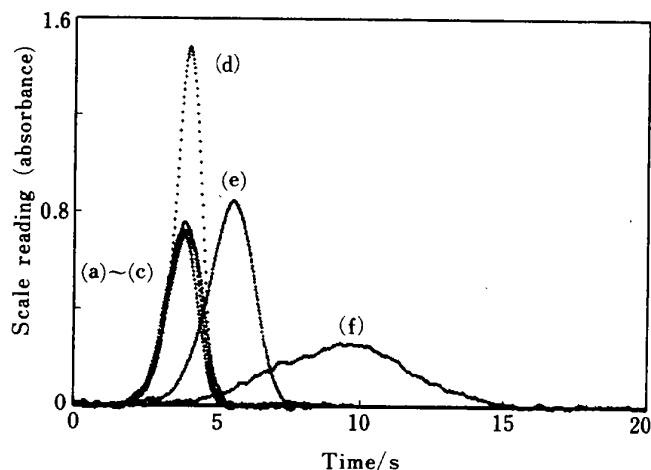


Fig. 1 Effect of amount of palladium (II) on the atomic absorption of lead (2 ng) in 20 μ l of 0.1 M HCl

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

少するが、ピークの面積は 20 ng のときと同じ値であった。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。

3.2 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。

3.2.1 鉛及びパラジウムの標準光電子スペクトル

Fig. 2 に Pb, PbO 及び PbCl₂ について得られた Pb 4f スペクトルを示す。Pb, PbO 及び PbCl₂ についての Pb 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 及び 138.7 eV で、金属、酸化物、塩化物の順に高くなる。塩化物の E_b 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. 3 は Pd, PdO 及び PdCl₂ の Pd 3d スペクトルである。これら試料の Pd 3d_{5/2} ピークの E_b は、それぞれ 335.9, 336.7 及び 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。

3.2.2 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 Pb 4f スペクトルの変化を Fig. 4 に示す。Pb 4f_{7/2} スペクトルは $E_b=139.0$ eV にピークを持ち、 $E_b=137$ eV 付近に小

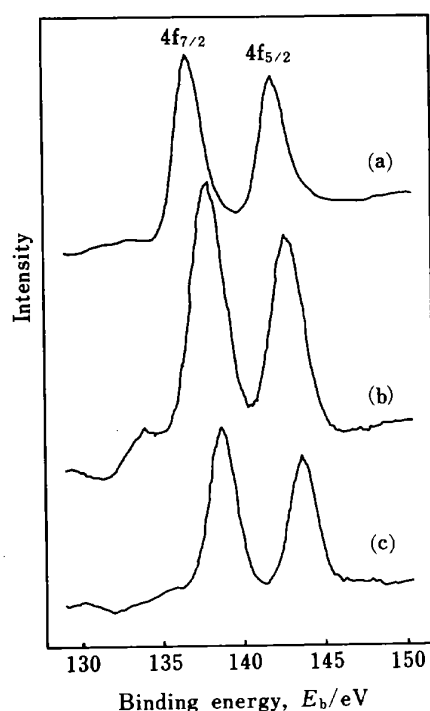


Fig. 2 Photoelectron spectra of Pb 4f for (a) Pb metal, (b) PbO and (c) PbCl₂

な肩を示す。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 のピークが急激に減少し、消失する。標準試料のスペクトル (Fig. 2) 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。又、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 Pb 4f スペクトルを Fig. 5 に示す。Pb 4f_{7/2} スペクトルは、未加熱の試料 (20°C) の場合、 $E_b=139.0$ eV にピークを持ち、約 $E_b=137$ eV に小さな肩を示す。 $E_b=139.0$ 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、 $E_b=137$ eV 付近の肩は、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 Pd 3d_{5/2,3/2} スペクトル変化を Fig. 6 に示す。Pd 3d_{5/2} スペクトルは、 $E_b=338.1$ eV にピークを持ち、 $E_b=335.5$ eV 付近に肩を示すが、加熱温度の上昇と共に $E_b=338.1$ eV のピークは減少し、 $E_b=335.5$ eV のピークは逆に増大する。すなわち、標準スペクトル (Fig. 3) との比較から、未加熱の試料においては、

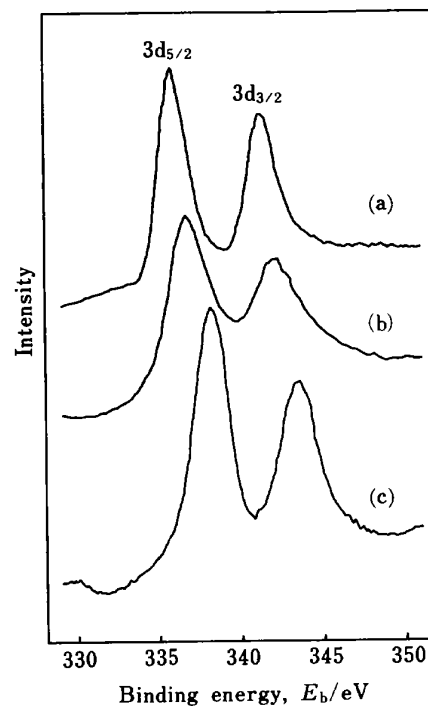


Fig. 3 Photoelectron spectra of Pd 3d for (a) Pd metal, (b) PdO and (c) PdCl₂

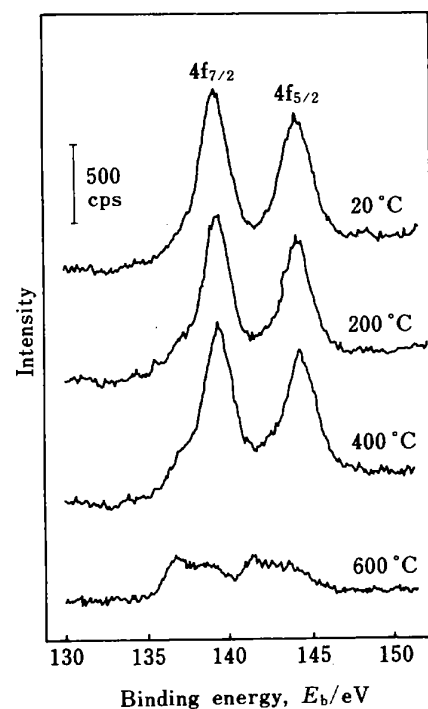


Fig. 4 Change in Pb 4f spectrum with heating temperature, obtained for 13.3 μ g PbCl₂ deposited on a graphite plate

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分かる。

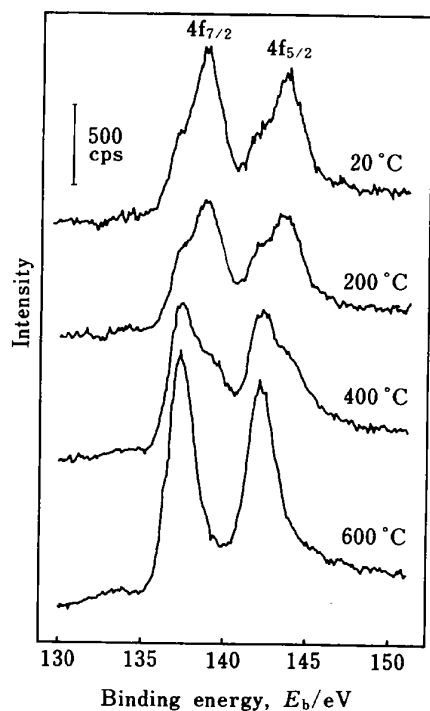


Fig. 5 Change in Pb 4f spectrum with heating temperature, obtained for 13.3 μg PbCl_2 /16.7 μg PdCl_2 deposited on a graphite plate

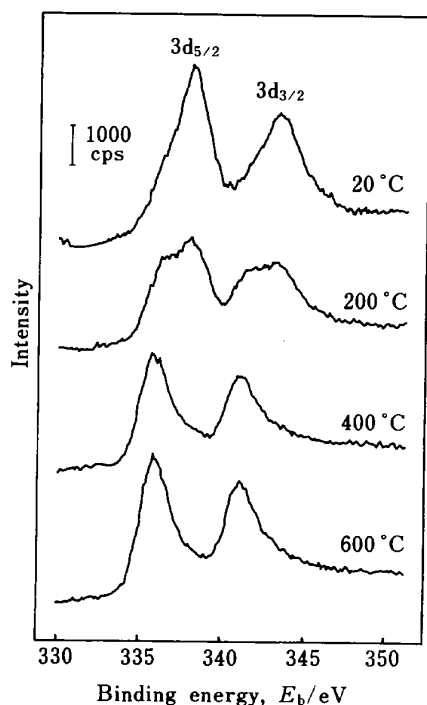


Fig. 6 Change in Pd 3d spectrum with heating temperature, obtained for 13.3 μg PbCl_2 /16.7 μg PdCl_2 deposited on a graphite plate

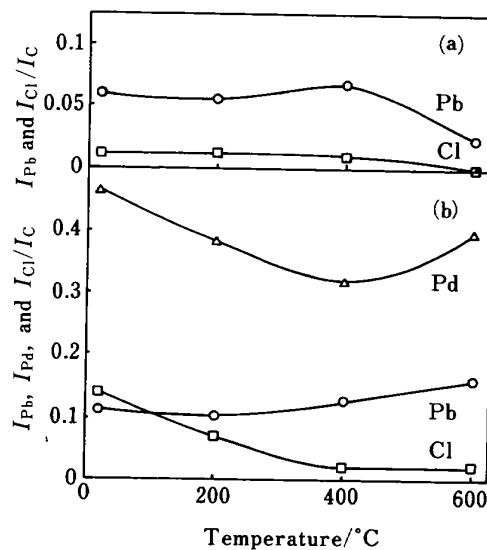


Fig. 7 Change in intensity ratio of peak area

(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

Shan ら⁸⁾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 $\text{Pb } 4f_{7/2}$ ピークの E_b が鉛単独の試料のそれに比べて 1.4 eV 低くなり、又 $\text{Pd } 3d_{5/2}$ の E_b 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。本報における上述の実験結果は、彼らの結果と大きく異なるが、これは加熱雰囲気及び加熱温度の相違、あるいは加熱の後、測定までの間の試料の空気中への露出の有無などによるものと考えられる。

3・2・3 塩素及び鉛の揮散挙動 Fig. 7 は、加熱温度を変えた際の C 1s スペクトルに対する Pb 4f, Pd 3d 及び Cl 2p スペクトルの面積強度比 (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. 7 (a)] I_{Pb}/I_C 及び I_{Cl}/I_C は、400°C までは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・消失すると考えられる。これに対して、鉛/パラジウム混合溶液の場合 [Fig. 7 (b)] には I_{Cl}/I_C は加熱温度の上昇と共に減少し、400°C 以上ではごく微少となるが、 I_{Pb}/I_C は減少しない*。又、 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

* 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られる。

化物から金属状態へと還元され、塩素は Cl_2 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. 7(a) における $I_{\text{Pb}}/I_{\text{C}}$ 及び $I_{\text{Cl}}/I_{\text{C}}$ 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られる。

3・3 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は、次のように説明できる。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酸化鉛になる。次いで、黒鉛炉の温度が上昇すると、 400°C 程度までは、塩化物として存在するが、 600°C 以上では塩化物の形で揮散・消失すると考えられる。

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及び酸化鉛として、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、塩化パラジウムは比較的低い温度 (200°C) で容易に還元されて金属となり、金属パラジウムの触媒作用により、塩化鉛及び酸化鉛も還元されて、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と考えられる。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られる。又、Wendl ら⁵⁾は XRD 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。

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、灰化温度以前に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。本研究の XPS においては、空气中へ露出することによる試料表面析出物の酸化防止のために、試料を XPS 装置内から出すことなく、真空中で加熱・測定を繰り返した。しかし、黒鉛炉 AAS の場合には常圧、アルゴン雰囲気中で行っており、鉛とパラジウムの混合比も XPS 測定の際と大きく異なっている。又、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¹⁴⁾もあり、Pd の修飾機構の解明には更により詳細な検討が必要であろう。

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) X.-Q. Shan, Z.-M. 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. At. 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. At. Spectrom.*, **2**, 45 (1987).
- 8) X.-Q. Shan, D.-X. Wang: *Anal. Chim. Acta*, **173**, 315 (1985).
- 9) W. Pingxin, Z. Weimin, X. Guoxing, L. Tiezheng: *Spectrochim. Acta*, **43B**, 141 (1988).
- 10) 多賀光彦, 櫻田 修, 高橋英明: 分析化学, **37**, 164 (1988).
- 11) 多賀光彦, 吉田仁志, 櫻田 修: 分析化学, **36**, 597 (1987).
- 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) M. Hansen, K. Anderko: "Constitution of Binary Alloys", p. 1094 (1958), (McGraw-Hill, New York).
- 14) R. E. Sturgeon, C. L. Chakrabarti, C. H. Langford: *Anal. Chem.*, **48**, 1792 (1976).

☆

X-Ray photoelectron spectroscopic study of the stabilization of lead with a palladium modifier in graphite furnace AAS. Osamu SAKURADA*, Hideaki TAKAHASHI** and Mitsuhiro TAGA* (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Nishi 8, Kita 10, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060; **Analytical Chemistry Laboratory, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Nishi 8, Kita 13, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060)

A mechanism of stabilization of Pb with a palladium matrix modifier in graphite furnace AAS has been investigated by XPS. The effect of Pb amounts added as PdCl_2 on the Pb atomic absorption profile was examined by AAS. Small amounts of PbCl_2 or $\text{PbCl}_2/\text{PdCl}_2$ were deposited on graphite plates and, as a function of heating temperature, the changes in the amounts and valence states of Pb, Pd and Cl remaining on the graphite surface were measured by XPS. It was shown by AAS that the addition of more than 20 ng of Pd causes a significant increase of a 2 ng-Pb absorption peak, and that the addition of more than 200 ng Pd causes shift of the absorption peak to a higher temperature. The XPS of PbCl_2 -deposited graphite showed that Pb 4f and Cl 2p spectra remain unchanged during heating up to 400°C and disappear at 600°C , indicating that Pb evaporates as PbCl_2 above 400°C . By the addition of PdCl_2 , Pb(II)

and Pd(II) were found to be reduced to the metallic states at 200°C and to remain even at 600°C, after chlorine had disappeared. The enhancement of Pb absorption signal in AAS with a Pd modifier is discussed in terms of Pb reduction and alloy formation with Pd.

(Received March 29, 1989)

Keyword phrases

palladium matrix modifier; determination of lead;
graphite furnace AAS; XPS.