

Title	環境負荷低減化のための<special>CO2</special>還元法 と環境試料の原子スペクトル分析法の研究
Author(s)	金子, 聡
Journal	
URL	http://hdl.handle.net/10076/6129
Right	

第4章 高圧下での新規な反応場におけるCO₂の光化学的還元

これまでのTiO₂粉末を用いたCO₂の光化学的還元は、常温常圧における水溶液中で幅広く研究されてきた¹⁻³⁾。しかし、この条件下ではCO₂の低い溶解度のため⁴⁾、水溶液中のCO₂の濃度は非常に低く、競争反応である水素発生反応が起こり、CO₂還元が妨げられる問題点があった。また、常温常圧条件下ではこれまでCOとギ酸が主な還元生成物であり、メタンやエチレンなどの高次な還元生成物は得られていない¹⁻³⁾。そこで、CO₂圧力を増加させれば、水溶液中のCO₂の濃度を増加させ、CO₂還元の効率を向上させることができると思われ、高次な還元生成物ができる可能性も期待される。安達らは2.5MPaまでの高圧下における水溶液中のCO₂の光化学的還元を行い、常圧下で生成することができなかつたメタンの生成を報告したが^{5,6)}、その生成速度は非常に低かつた。本研究では、2-プロパノールをホールスカベンジャーとして用い、安達らの高圧下における系で還元反応と同時に起こる酸化反応の速度を増加させ、メタンの生成速度を増加させることを試みた。続いて、水にCO₂を溶かし込むのではなくCO₂自身を溶媒とする高圧下の液化条件や超臨界条件のままでCO₂の光化学的還元を行うことを試みた。

4. 1 ホールスカベンジャーを用いたCO₂の光化学的還元

4.1.1 緒言

半導体光触媒を用いた光化学的還元では、還元反応と酸化反応が近傍で起こるため、それぞれの反応を分離することは難しく、同じ系でそれぞれの反応を進行させることになる。通常の水溶液中のCO₂の光化学的還元では、酸化反応として水の分解が起こり、酸素が発生するが、この酸化反応の速度を増加させれば、CO₂還元反応の速度も増加すると思われる。したがって、酸化されやすい有機溶媒をホールスカベンジャーとして還元系に添加すれば、CO₂の光化学的還元を促進させることができると思われる。

これまで高圧下におけるCO₂の光化学的還元では、常圧の光化学的還元では生成することができなかつたメタンやエチレンなどの炭化水素類を生成することが報告されたが^{5,6)}、その生成速度は非常に低かつた。本研究では、2-プロパノールをホールスカベンジャーとして用いて高圧下におけるCO₂の光化学的還元を行い、還元生成物であるメタンの生成速度の増加を試みた。

4.1.2 装置及び実験条件

CO₂光化学的還元のための高圧用ステンレスセルをFig. 4.1.1に示す。この高圧用ステンレスセルの容積は43mlであり、側面には市販の高圧用窓(直径21mm)を取り付けた。この窓は340nm以上の光を透過し、340~390nmの光はTiO₂のバンドギャップのエネルギー(3.0eV)より大きいいため、電子とホールを生成することができる。ステンレスセルからの汚染とそのCO₂還元への触媒効果を防ぐために、セルの内側をテフロンで完全に覆った。光照射している間、ステンレスセルは20℃で一定に保った。TiO₂(100mg)を1.0Mの2-プロパノール水溶液(純水中7.6%プロパノール)に懸濁し、ステンレスセルに移した。高純度のCO₂(99.9999%)を30分間流して内部を置換した後、バルブを閉じて、目的のCO₂圧力まで増加させた。光還元を行う前にCO₂中の微量の汚染物(炭化水素類、CO)を調べたが、検出されなかった。キセノンランプ(4.2kW)で光照射している間、マグネチックスターラーで水溶液中にTiO₂粉末を連続的に分散した。光強度は0.62kW/m²であった。ガス状の還元生成物の分析には、FID及びTCDガスクロマトグラフィーを用いた。液体還元生成物の分析には、UV検出器を備えた高速液体クロマトグラフィー及びFIDガスクロマトグラフィーを用いた。

4.1.3 ポジティブホールスカベンジャーの効果

光半導体触媒を用いた光化学的還元は、電気化学的手法と異なり、還元反応と酸化反応が近傍でおこるため、それぞれの反応を分離することは難しい。光半導体触媒によるCO₂の光化学的還元では、酸化反応として水の分解が起こり、酸素が発生する。還元反応と酸化反応は同時に起こるため、CO₂の還元反応を促進させるためには、同時に起こる酸化反応を促進させる必要がある。ポジティブホールが消費されずに残ったままになると、還元反応の進行を妨げることになる。したがって、水の分解(酸化)より、反応が進行しやすい有機溶媒を還元系に添加し、有機溶媒を酸化させてポジティブホールを消費することにより、CO₂の光化学的還元を進行させることができると思われる。Hengleinらは、半導体光触媒における電子とホールのスカベンジャーの効果を検討し、ZnSを用いてアルコールの酸化とCO₂の還元が同時に進行することを見出し、目的の光触媒反応を速やかに進行させるためにはスカベンジャーの役割が重要になることを指摘した⁷⁾。さらに、ChoiとHoffmann⁸⁾は、TiO₂を用いた四塩化炭素の光化学的分解において2-プロパノール、メタノール、*t*-ブタノールなどの電子供与体の効果を検討した。四塩化炭素の光化学的分解において、2-プロパノールの添加が最も効果的であることが分かったため、本研究では2-プロパノールをホールスカベンジャー

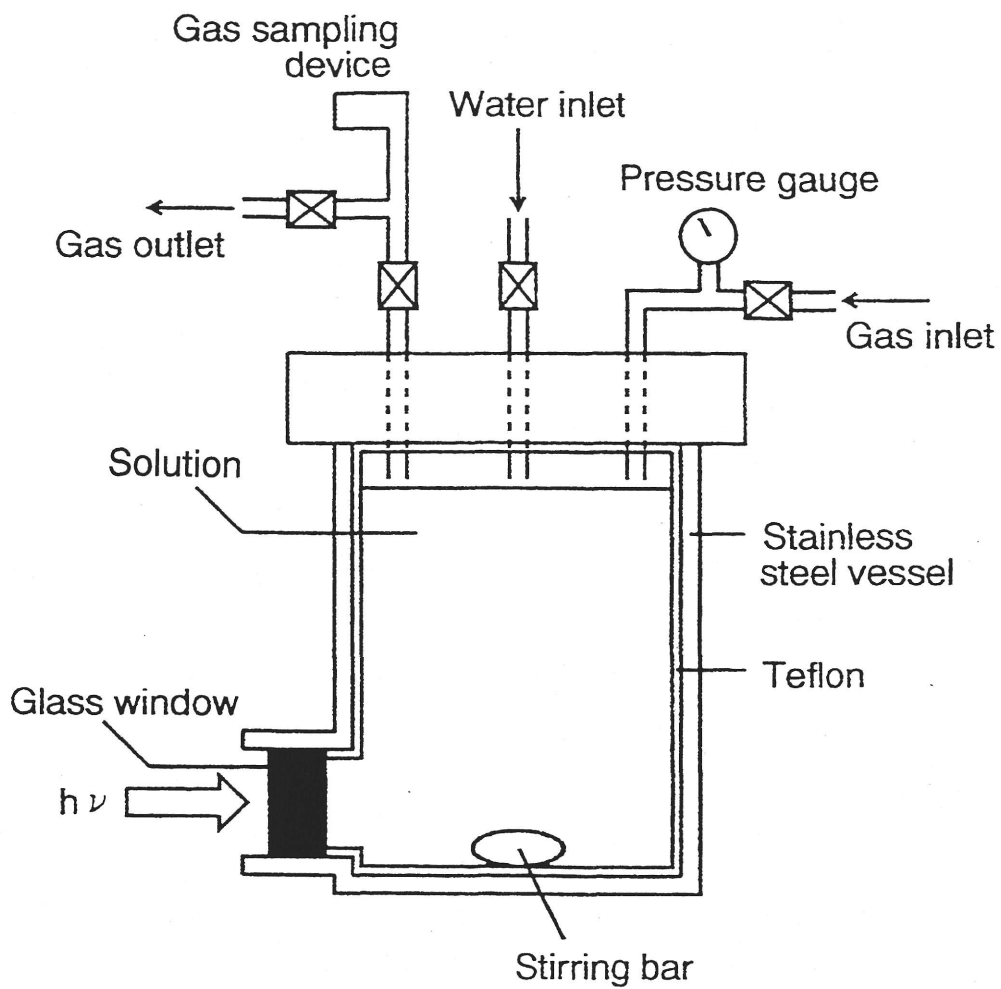


Fig. 4.1.1
 Stainless steel vessel for photocatalytic reduction of CO₂ under high CO₂ pressure.

として用いた。

光照射時間を5時間として、高圧下におけるCO₂の光化学的還元において2-プロパノールの効果を検討した(Table 4.1.1)。2-プロパノールが存在しない系では、CO₂は還元されなかった。しかし、2-プロパノールを添加するとCO₂の光化学的還元によりメタンが生成した。2-プロパノールの酸化生成物であるアセトンの生成も確認された。これらの結果から、高圧下でのCO₂の光化学的還元において2-プロパノールがホールスカベンジャーとして作用し、2-プロパノールの添加がメタンの生成を促進したと考えられる。本研究では、1.0Mの2-プロパノール水溶液(純水中7.6%プロパノール)を溶媒として用いた。

4.1.4 CO₂圧力の影響

井上³⁾は、常圧における水溶液中のCO₂の光化学的還元によりギ酸、ホルムアルデヒド、メタノールが生成することを報告したが、ガス状の還元生成物は検出されなかった。しかし、高圧下におけるTiO₂を用いた水溶液中のCO₂の光化学的還元において、メタンとエチレンの生成を観測した^{5,6)}。したがって、2-プロパノールを添加した系におけるCO₂の光化学的還元におけるCO₂圧力の影響を検討した(Table 4.1.2)。CO₂圧力が2.8MPaまで増加するにつれてメタンの生成は増加した。同様な傾向が、2-プロパノールを添加していない系でのCO₂の光化学的還元においても見られた⁶⁾。したがって、TiO₂を用いたCO₂の光化学的還元において、高い圧力がメタン生成に効果的であることを確認した。これは、圧力が増加するにつれてTiO₂の表面サイトの吸着化学種が水素から炭素に変化し、炭素と水素化学種の反応が促進され、メタンなどの炭化水素類の生成が増加したと考えられる。水溶液中では、2.5MPaのみで少量のエチレンが生成された⁶⁾。しかし、2-プロパノール存在下では、より高圧領域でさえエチレンの生成は観測されなかった。これは、メタンの生成が促進されたため二量化が起こらず、エチレンの生成が抑制されたと考えられる。0.75MPaの圧力のみでギ酸の生成が観測された。数回測定を行ったが、この圧力のみでギ酸が生成された。この理由は明らかではないが、高圧下におけるTiO₂を用いた水溶液中のCO₂の光化学的還元において、メタノールの生成曲線は1.0MPa付近でピークとなった⁶⁾。したがって、1.0MPa付近におけるCO₂の光触媒還元は特異的であると思われる。

還元生成物の燃焼熱の総計を照射された光のエネルギーの合計で割ることにより、光変換効率を計算した(Table 4.1.2)。最大のエネルギー変換効率は0.0065%であった。この値は、TiO₂を用いた常圧における水溶液中のCO₂の光化学的還元の値より大きかった⁹⁾。

Table 4.1.1

Effect of iso-propyl alcohol on the photocatalytic reduction of high pressure CO₂ on TiO₂.

Concentration of 2-propanol, mol L ⁻¹	Yield of CH ₄ 10 ⁻⁶ mol•(g-Ti) ⁻¹
0	0
1.0	1.2
3.0	0.62

TiO₂, 100mg; irradiation time, 5h; pressure 2.8 MPa, temperature, 293 K.

Table 4.1.2

Effect of CO₂ pressure on the photocatalytic reduction of high pressure CO₂ on TiO₂ suspensions in iso-propyl alcohol solution.

CO ₂ pressure MPa	Products, 10 ⁻⁶ mol•(g-Ti) ⁻¹		Energy Conversion Efficiency, % ^b
	CH ₄	HCOOH	
0.20	0.10	- ^a	0.00055
0.75	0.42	2.3	0.0059
1.6	0.70	- ^a	0.0038
2.3	0.62	- ^a	0.0034
2.8	1.2	- ^a	0.0065

TiO₂, 100 mg; irradiation time, 5 h; temperature, 293 K;
Medium, 1.0 mol L⁻¹ iso-propyl alcohol.

^a less than detectable level (< 0.1)

^b 100(Heat of combustion of products) / (Incident light energy)

4.1.5 光照射時間の影響

メタン生成のための最適な光照射時間を選択するために、光照射時間の影響を調べた(Fig. 4.1.2)。メタンの生成は光照射3時間まで急激に増加した。3時間以後は、メタンの生成は10時間までに徐々に減少した。これらの現象は、光触媒の活性の低下、気液界面におけるメタンの分解に起因すると思われる。最大のメタン生成量は光照射3時間で $1.3\mu\text{mol}\cdot(\text{g-Ti})^{-1}\text{h}^{-1}$ であり、これは還元生成速度 $0.43\mu\text{mol}\cdot(\text{g-Ti})^{-1}\text{h}^{-1}$ に相当する。2℃の低温において CO_2 と水蒸気の存在下における光化学的還元において、メタン $0.044\mu\text{mol}\cdot(\text{g-Ti})^{-1}$ が6時間において生成した¹⁰⁾。石谷らは、650Torrにおける TiO_2 を用いた CO_2 の光化学的還元において、光照射5時間で $0.078\mu\text{mol}\cdot(\text{g-Ti})^{-1}$ のメタンが生成した¹¹⁾。本研究で得られたメタンの生成速度は、ホールスカベンジャーが存在していない従来の生成速度と比較して8倍以上であった⁶⁾。また、最大生成量はホールスカベンジャーを添加していない場合と同程度であり⁶⁾、他の条件で得られた場合より多かった⁹⁻¹²⁾。ホールスカベンジャーとして2-プロパノールの添加は、 TiO_2 を用いた高圧 CO_2 の光化学的還元におけるメタンの生成速度の増加に効果的であることが分かった。

4.1.6 反応機構の検討

CO_2 の光触媒還元のメカニズムに関する研究報告が多数報告されてきている。 TiO_2 と銅の粉末を含む CO_2 飽和の水溶液において、メタノール、ホルムアルデヒド、メタン、 CO の形成反応が TiO_2 上で起こり、銅上で O_2 が形成されることを平野らは提案した⁹⁾。安保と千葉¹²⁾は、 CO_2 と H_2O の存在下で TiO_2 触媒にUV照射すると、中間体として $\cdot\text{C}$ ラジカル、 H 原子、 Ti^{3+} が生成することを電子スピン共鳴により確認した。実験結果と文献^{1-3,5-12)}から、 TiO_2 粉末を半導体光触媒とした高圧下における CO_2 の光化学的還元におけるメタンとギ酸の生成プロセスは、Fig. 4.1.3であると考えられる。 CO_2 圧力が高い領域では、光照射している間 $\cdot\text{C}$ ラジカルの形成が促進させられると思われ、高い CO_2 圧力がメタンの生成に効果的であろう。さらに、酸化反応が促進されたため、全体的な CO_2 の還元反応も促進したと考えられる。

4.1.7 まとめ

TiO_2 光触媒を用いた高圧下における CO_2 の光化学的還元において、ホールスカベンジャーとして2-プロパノールの効果を検討した。 CO_2 からの主な還元生成物はメタンであった。ホールスカベンジャーを用いた本還元システムでは、エチレンは生成されなかったが、メタンの生成速度は、ホールスカベンジャーが存在しない従来の生成速度と比較して8倍以上に

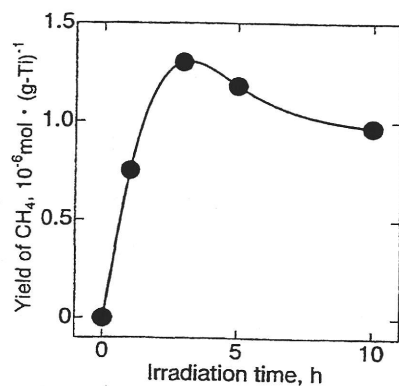
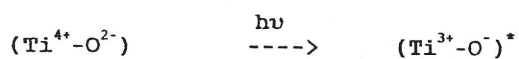
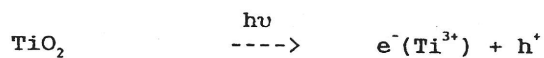


Fig. 4.1.2 Effect of irradiation time on the yield of methane.

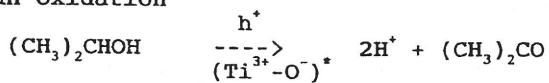
TiO₂, 100 mg; temperature, 293 K;
 pressure, 2.8 MPa;
 Medium, 1.0 mol L⁻¹ iso-propyl alcohol.

Fig. 4.1.3

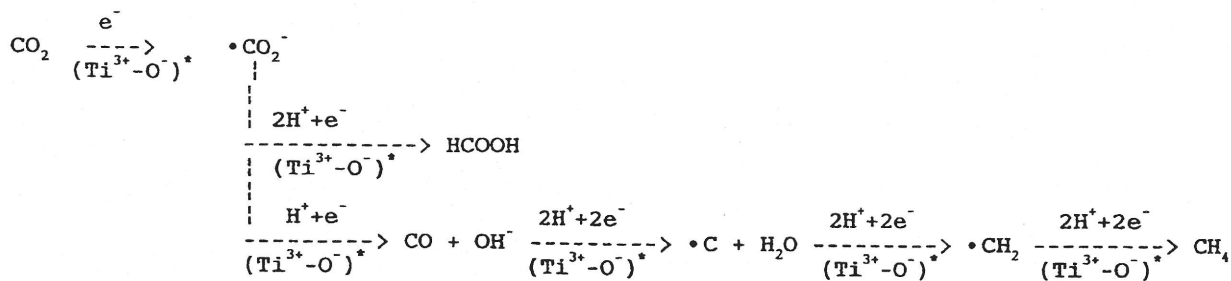
Reaction mechanism of the photocatalytic reduction of high pressure CO₂ using TiO₂ powders suspended in iso-propyl alcohol solution.



for an oxidation



for reductions



なった。この結果から、2-プロパノールがホールスカベンジャーとして作用し、高圧下におけるCO₂の光触媒還元においてメタンの生成速度を増加させることが分かった。ホールスカベンジャーとして用いた2-プロパノールは、アセトンへの酸化が確認させた。半導体光触媒を用いた光化学的還元では、還元反応と酸化反応が近傍で起こるため、それぞれの反応を分離することは難しく、同じ系でそれぞれの反応を進行させることになる。したがって、ホールスカベンジャーを用いて酸化反応を増加させれば、CO₂還元反応の速度も増加するため、高圧下におけるCO₂の光化学的還元のような高次の還元生成物を生成できる系においても、ホールスカベンジャーの添加が非常に効果的であったと思われる。

4. 2 液体CO₂の光化学的還元

4.2.1 緒言

半導体光触媒を利用したCO₂の光化学的還元に関する研究は幅広く行われてきているが¹⁻³⁾、それらの研究では、これまで常温常圧条件下で水溶液中にCO₂を飽和して行ってきた。近年、高圧下における水溶液中のCO₂の光化学的還元が検討されているが、この方法も水溶液にCO₂を溶かし込む方法であり、CO₂自身を溶媒とする高圧下でのCO₂の光化学的還元に関する報告は全く無かった。液体CO₂を溶媒として用いる場合、液体CO₂が非極性、非導電性であるため電気化学的還元や光電気化学的還元では支持電解質の添加を必要とする¹³⁾。しかし、半導体光触媒を用いた光化学的還元ではこれらの性質は問題にならない。また、半導体光触媒を用いた液体CO₂の光化学的還元では、系に多量のCO₂が存在することにより、多量のCO₂を固定化できる可能性がある。本研究では、ステンレス製耐圧セルの中でCO₂を液化させ、液体CO₂の光化学的還元を行い、液化条件下でCO₂の還元反応を進行させることを試みた。

4.2.2 装置及び実験条件

1. 光化学的還元

液体CO₂の光化学的還元を用いた高圧用ステンレスセルは、Fig. 4.1.1に示したものと同様なセルを用いた。光照射している間、ステンレスセルは20℃で一定に保った。粉末TiO₂(50mg)をステンレスセル内に入れ、高純度のCO₂(99.9999%)を30分間流して、内部を置換した後、バルブを閉じて、6.5MPaまで圧力を増加させた。ステンレスセル側面に備

え付けられた窓より、この圧力でCO₂が液化することを確認した。キセノンランプ(990W)で光照射している間、マグネチックスターラーを用いて液体CO₂中にTiO₂粉末を連続的に分散した。光照射した後、CO₂圧力は常圧に戻され、CO₂雰囲気下で純水5mlを加えた。ガス状の還元生成物の分析には、FID及びTCDガスクロマトグラフィーを用いた。ガス状の還元生成物は、光照射終了後及び純水を加えた後の2回行った。液体還元生成物の分析には、UV検出器を備えた高速液体クロマトグラフィー及びFIDガスクロマトグラフィーを用いた。

2. 電子スピン共鳴測定

光照射した後、CO₂圧力を常圧に戻し、TiO₂粉末をCO₂雰囲気下でESR管に移した。TiO₂粉末のESRスペクトルはJES-TE200(JEOL, X-band, 100 kHz)を用いて77Kで測定した。g値は、DPPH(2.0036)を参照した。

4.2.3 液体CO₂の光化学的還元

水は液体CO₂にほとんど溶けないため¹⁴⁾、水を添加しない条件で液体CO₂の光化学的還元を行った。光照射した後、気層中には還元生成物を検出することはできなかった。しかし、還元生成物(または反応中間体)が光照射したTiO₂表面上に吸着していることが考えられたため、CO₂圧を常圧に戻し、CO₂雰囲気下で少量の純水(5ml)を添加し、その純水の中でTiO₂粉末を攪拌した。ガス状の還元生成物は得られなかったが、純水中にギ酸を検出することができた。この結果は、TiO₂表面上の反応中間体が水と反応し、ギ酸が生成したと考えられる。ゆえに、1)液体CO₂中におけるTiO₂への光照射、2)純水の添加、の2段階によって液化条件下におけるCO₂の光化学的還元を行うことにした。同様な方法が、CO₂が無い高純度の窒素雰囲気下で行われたが、還元生成物は得られなかった。さらに、光照射を行わずに実験を行ったが、同様に還元生成物は得られなかった。これらの結果から、ギ酸はCO₂の光化学的還元より生成したと結論づけられた。ギ酸の生成量への温度と圧力の影響を検討するため、TiO₂粉末への光照射を様々な温度(0, 5, 10, 15, 20, 25 °C)と圧力(5.0, 6.0, 6.5, 7.0, 8.0 MPa)の条件下で行った。しかし、ギ酸の生成量はほとんど一定で、温度と圧力による影響はほとんど見られなかった。液体CO₂の密度は、これらの条件下でほとんど変化しない¹⁴⁾。したがって、TiO₂の表面サイトとCO₂の相互作用、またはTiO₂の触媒能が温度と圧力にほとんど影響を受けないと思われる。ギ酸生成の再現性を考慮して、温度20°C及び圧力6.5MPaの条件で以後の光照射を行った。

4.2.4 光照射時間の影響

最適な照射時間を選択するために、ギ酸の生成量への照射時間の影響を調べた(Fig. 4.2.1)。光照射時間が5時間まではギ酸の生成量は急激に増加した。5時間から30時間まではギ酸の生成量の増加割合は徐々に抑制された。この間、分散されたTiO₂粒子の凝集が観測され、粉末粒子の分散状態が悪くなった。したがって、5時間以降におけるギ酸の生成量の増加割合の減少は、TiO₂粒子の凝集による光触媒活性の低下に起因していると考えられた。ギ酸の生成量は、30時間で最大 $8.4\mu\text{mol}\cdot(\text{g-cat})^{-1}$ に達した。この値は、石谷ら¹¹⁾及び平野ら⁹⁾により得られた値より大きかった。30時間以上で、ギ酸の生成量は増加から減少に変わった。この理由は明らかではないが、凝集による光触媒活性の低下、TiO₂粉末の吸着能の低下、反応中間体によるTiO₂表面の吸着サイトの飽和、TiO₂表面のポジティブホールと反応中間体との再結合などの理由から起こったと思われる。

4.2.5 触媒表面積の影響

CO₂からの反応中間体がTiO₂の表面上に蓄積しているとする、光触媒TiO₂の総表面積の増加とともにギ酸の生成量は増加するはずである。このことを確かめるために、ギ酸の生成量へのTiO₂の表面積の影響を検討した(Fig. 4.2.2)。TiO₂の表面積は、約1.0m²までTiO₂の量とほぼ比例関係であることをBET吸着法により確かめた。約0.4m²までTiO₂の表面積の増加とともにギ酸の生成量は直線的に増加した。それ以上の表面積では、ギ酸生成量の増加割合は低下した。この現象は、液体CO₂中のTiO₂の量が多すぎるため、光散乱が起これ、光が全ての触媒粒子に到達しないためであろう。得られた結果から、TiO₂表面上の反応中間体の密度を推測した。全ての反応中間体がTiO₂表面上に存在し、純水によりギ酸にプロトン化されると仮定すると、反応中間体は1mm²当たり約 5.8×10^{12} 個と見積もられた。この値は、CO₂の単分子層の密度より数十分の1であった⁴⁾。したがって、密度は希薄であり、反応中間体はTiO₂の特別な表面サイトに存在していると考えられる。

4.2.6 反応機構の検討

TiO₂粉末を用いた液体CO₂中のCO₂の光化学的還元における反応メカニズムを明らかにするために、TiO₂粉末のESR解析を行った。光照射した後、TiO₂触媒のESRスペクトルをFig. 4.2.3に示した。ESRスペクトルは、2個の異なったラジカル種から構成されていると考えられた。これまでに報告された文献¹²⁾から、 g_{\perp} 値1.981のシグナルは光生成したTi³⁺の特徴的なピークである。Hengleinら¹⁵⁾は、近年2電子還元において1電子を取得した時に形成さ

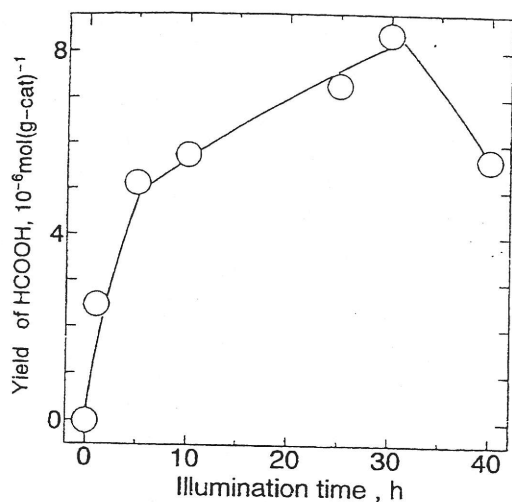


Fig. 4.2.1

Effect of illumination time on yield of formic acid.
 TiO_2 : 50 mg, temperature: 273 K, pressure: 6.5 MPa.

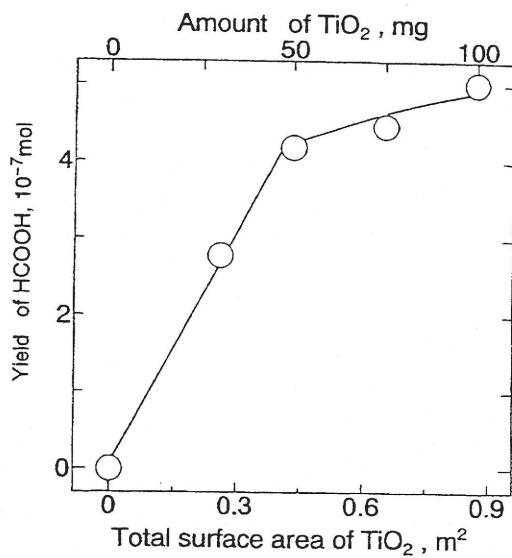
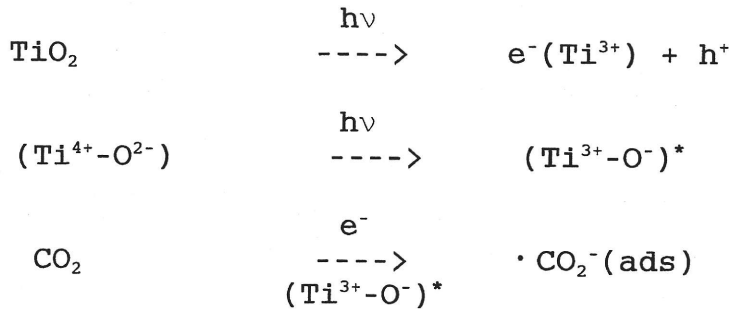


Fig. 4.2.2

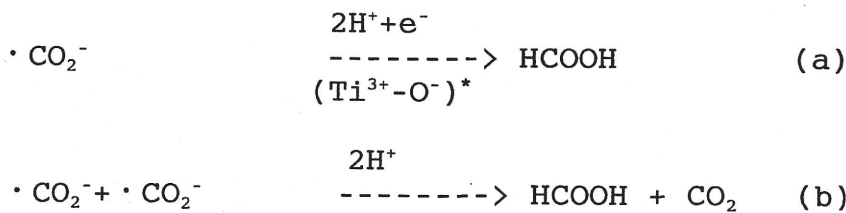
Effect of total surface area of TiO_2 on yield of formic acid.
 Illumination time: 30 h, temperature: 273 K, pressure: 6.5 MPa.

れる $\bullet\text{CO}_2^-$ ラジカルはZnS粒子に強く吸着していることを示した。また、山中ら^{16,17)}は $\bullet\text{CO}_2^-$ ラジカルをESR測定によりg値2.00付近に検出したと述べた。したがって、 g_{\perp} 値2.015のもう一つのシグナルは、 $\bullet\text{CO}_2^-$ ラジカルから構成されていると思われる。ブランク実験として高純度の窒素雰囲気下で TiO_2 の光照射を行ったところ、このシグナルは観測されなかった。本実験で得られた結果と文献^{1-3,5-12)}から、液体 CO_2 中の TiO_2 への光照射及び純水によるプロトン化によるギ酸の生成プロセスは、以下のように推測された。

光照射過程



プロトン化過程



TiO_2 のバンドギャップより大きいエネルギーを有する光は、 TiO_2 により吸収された時、電子(e^-)と正孔(h^+)の対、すなわち励起状態 $(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*$ が触媒中に形成される。次に、格子中の電子と正孔は分離され、再結合をさけるために TiO_2 の適当な表面サイトにより捕捉される。 CO_2 分子は、励起状態の $(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*$ と相互作用し、 $\bullet\text{CO}_2^-$ ラジカルが形成されるのであろう。本系では、光照射している間、ポジティブホールスカベンジャーが存在していないため、正孔は適当なサイトに残存したままであると思われる。したがって、 $\bullet\text{CO}_2^-$ ラジカルと正孔は、電荷の中和のために TiO_2 の表面に捕捉されたままであると考えられる。光照射が終了した後もESR測定により Ti^{3+} が検出されているため、触媒は高い反応性を有する表面状態 $(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*$ が存在している、すなわち多数の電子と正孔を有していると思われる。純水でプロトン化されている間、 $\bullet\text{CO}_2^-$ ラジカルは純水から供給されたプロトンと、触媒表面 $(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*$ もしくは他のラジカルから供給されたもう1電子と反応し、ギ酸を生成すると思われるが、反応中間体の密度を考えると、 TiO_2 からさらに1電子を受け取るプロセス(a)の方が優勢であると考えられる。

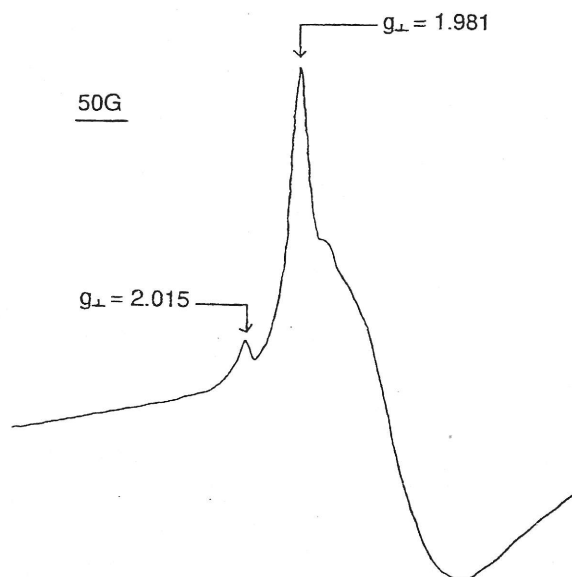


Fig. 4.2.3

ESR signals measured at 77 K with the TiO_2 powders after illumination in liquid CO_2 medium.

TiO_2 : 50 mg, illumination time: 30 h, temperature: 273 K, pressure: 6.5 MPa.

4.2.7 まとめ

液体CO₂を溶媒としてTiO₂粉末を用いたCO₂の光化学的還元を行った。プロトン化反応が光照射終了後に行われ、還元生成物としてギ酸が得られた。反応中間体であるラジカルのプロトン化によりギ酸が生成すると思われる。本研究において液化条件下においても、粉末半導体の光化学的還元反応が進行することが確かめられた。将来的に、前節4.1で述べた高圧下での水溶液中のCO₂の光化学的還元でホールスカベンジャーとして有効であった2-プロパノールを本還元系に応用することができれば、この条件でメタンなどを生成できる可能性があると思われ、今後液化状態のCO₂を用いた還元方法の開発が大きく進展すると予想される。

4. 3 超臨界CO₂の光化学的還元

4.3.1 緒言

臨界点の温度と圧力を越えた条件における流体は、超臨界状態であると考えられる。臨界点付近の流体において、その流体の密度は温度と圧力に強く依存している。また、温度と圧力はその溶媒特性に著しい変化を及ぼす¹⁸⁾。したがって、物理的及び化学的性質が温度と圧力の少しの変化により変えることができるため、超臨界流体は化学反応を起こす媒体として非常に注目を集めている¹⁹⁾。CO₂の臨界点は比較的实现しやすいため(P:7.4MPa, T:31°C)、特別な設備が無くても超臨界CO₂を溶媒として用いることが可能である。

前節4.2では、液体CO₂の光化学的還元を行ったが、超臨界状態は臨界点付近の温度と圧力の変化により溶媒特性が変化するため、超臨界CO₂の光化学的還元を行うことにより還元生成物の反応速度や量が向上することが期待させる。本研究では、ステンレス製耐圧セルの中でCO₂を超臨界状態にして、TiO₂を用いた超臨界CO₂の光化学的還元を試みた。

4.3.2 装置及び実験条件

CO₂光化学的還元を用いた高圧用ステンレスセルは、Fig. 4.1.1に示したものと同様なセルを用いた。粉末TiO₂(50mg)をステンレスセル内に入れ、高純度のCO₂(99.9999%)を30分間流して、内部を置換した後、バルブを閉じて、9.0MPaまで圧力を増加させた。ステンレスセル側面に備え付けられた窓より、この圧力でCO₂が超臨界状態であることを確認した。光照射した後、CO₂圧力は常圧に戻され、CO₂雰囲気下で純水5mlが加えられた。還元生成物分析と電子スピン共鳴測定は、前節4.2.2と同じ方法で測定した。

4.3.3 超臨界CO₂の光化学的還元

水は超臨界CO₂にほとんど溶けないため¹⁴⁾、水素源なしの条件でTiO₂を用いた超臨界CO₂の光化学的還元を行った。光照射した後、気層中には還元生成物を検出することはできなかった。しかし、還元生成物(または反応中間体)が光照射されたTiO₂表面上に吸着していることが考えられたため、CO₂圧を常圧に戻し、CO₂雰囲気下で少量の純水(5ml)を添加し、その純水の中でTiO₂を攪拌した。ガス状の還元生成物は得られなかったが、純水の中にギ酸を検出することができた。この結果は、TiO₂表面上の反応中間体が水と反応し、ギ酸を生成したと考えられる。ゆえに、1)超臨界CO₂中におけるTiO₂への光照射、2)純水の添加、の2段階によって超臨界CO₂の光化学的還元を行い、CO₂からの還元生成物を得ることにした。同様な方法が、CO₂が無い高純度の窒素中で行われたところ、還元生成物は得られなかった。また、光照射を行わずに実験を行ったところ、同様に還元生成物は得られなかった。これらの結果から、ギ酸はCO₂の光化学的還元より生成したと結論づけられた。

4.3.4 温度と圧力の影響

ギ酸の生成量への温度と圧力の影響を検討した。TiO₂粉末への光照射を様々な温度(35, 40, 45, 50 °C)と圧力(8.0, 9.0, 10.0 MPa)の条件下で行った。プロトン化反応は、純水を用いて行った。しかし、ギ酸の生成量はほとんど一定で、温度と圧力による影響はほとんど見られなかった。臨界点付近の超臨界流体の物理的及び化学的性質は、温度と圧力の少しの変化により劇的に変化することが知られている^{18,19)}。しかし、得られた結果は期待したものとは異なった。この結果より、TiO₂の表面サイトとCO₂の相互作用、またはTiO₂の触媒能が温度と圧力にほとんど影響されないことが考えられる。ギ酸生成の再現性を考慮して、温度35°C及び圧力9.0MPaの条件で以後の光照射を行った。

4.3.5 光照射時間の影響

最適な照射時間を選択するために、ギ酸の生成量への照射時間の影響を調べた(Fig. 4.3.1)。光照射時間が5時間まではギ酸の生成量は急激に増加した。5時間以降、ギ酸の生成量は徐々に減少し、分散したTiO₂粒子の凝集が観測され、粉末粒子の分散状態が悪くなった。ギ酸の生成量は、5時間で最大8.8 $\mu\text{mol}\cdot(\text{g-cat})^{-1}$ に達した。この値は、石谷ら¹¹⁾及び平野ら⁹⁾により得られた値より大きかった。また、超臨界条件で生成されたギ酸の量を得るためには、前節4.3の液化条件では30時間の光照射時間を必要としたが、超臨界状態では5時間で得ることができた。5時間以上で、ギ酸の生成量が増加から減少に変わった理由は明らかではない

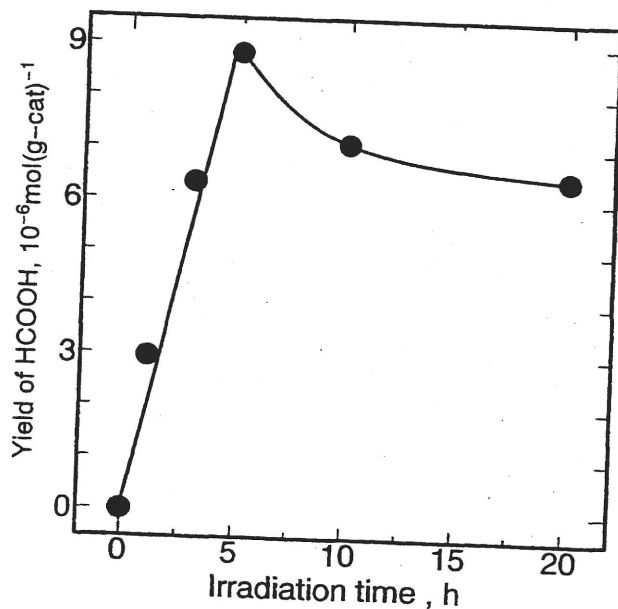


Fig. 4.3.1 Effect of irradiation time on the yield of formic acid. TiO_2 : 50 mg; temperature: 35°C ; pressure: 9.0 MPa; protonation: pure water.

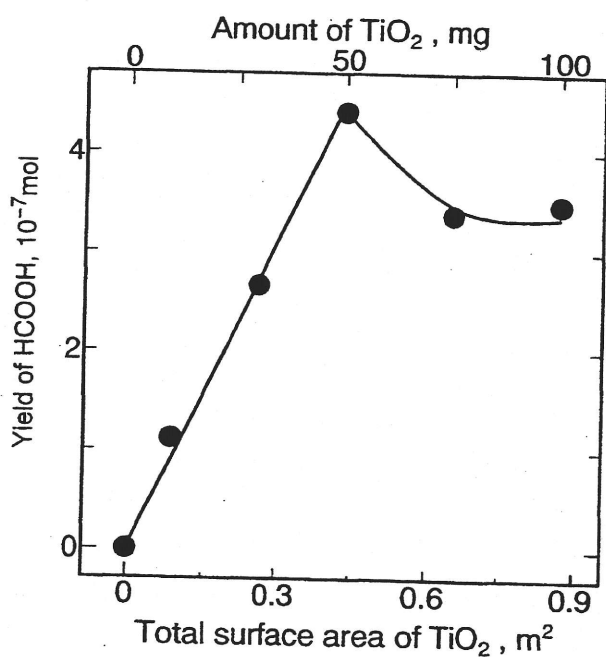


Fig. 4.3.2 Effect of total surface area of TiO_2 on the yield of formic acid. Irradiation time: 5 h; temperature: 35°C ; pressure: 9.0 MPa; protonation: pure water.

が、凝集による光触媒活性の低下、 TiO_2 粉末の吸着能の低下、反応中間体による TiO_2 表面の吸着サイトの飽和、 TiO_2 表面のポジティブホールと反応中間体との再結合などによると考えられた。

4.3.6 触媒表面積の影響

CO_2 からの反応中間体が TiO_2 の表面上に蓄積しているとする、光触媒 TiO_2 の総表面積の増加とともにギ酸の生成量は増加するはずである。これを確かめるために、ギ酸の生成量への TiO_2 の表面積の影響を調べた(Fig. 4.3.2)。約 0.4m^2 まで TiO_2 の表面積の増加とともにギ酸の生成量は直線的に増加した。それ以上の表面積では、ギ酸生成量の増加割合は低下した。これは、超臨界 CO_2 中の TiO_2 の量が多すぎるため、光が散乱し全ての触媒粒子に到達しないためであろう。これらの結果より、反応中間体が TiO_2 表面上に存在し、表面上に蓄積していると考えられた。

4.3.7 プロトン化における水溶液の影響

ギ酸の生成量を増加させるためには、反応中間体のプロトン化において有効な水溶液を選択しなければならない。したがって、ギ酸の生成量へのプロトン化水溶液の影響を調べた。まず、メタノール、エタノール、2-プロパノールなどのアルコール水溶液(50%)を用いてプロトン化を行った。しかし、これらの溶液を用いた場合、純水でプロトン化を行った時のギ酸の生成量とほとんど変わらなかった。次に、硝酸、塩酸、リン酸を用いてプロトン化を行った。その結果をFig. 4.3.3に示す。全ての酸性溶液でpHが減少するとともにギ酸の生成量は増加した。これは、酸性溶液中には多量の H^+ が存在しており、 TiO_2 表面から反応中間体の脱着に酸性溶液が有効であるためであろう¹⁹⁾。したがって、光照射終了した後、反応中間体のプロトン化には酸性溶液が効果的であることが分かった。

4.3.8 反応機構の検討

TiO_2 粉末を用いた超臨界 CO_2 の光化学的還元における反応メカニズムを明らかにするために、 TiO_2 粉末のESR解析を行った。光照射した後、 TiO_2 触媒のESRスペクトルをFig. 4.3.4に示す。ESRスペクトルは、2個の異なったラジカル種から構成されていると考えられた。得られたESRスペクトルが、前節4.2の液化条件で得られたスペクトルとほぼ類似していたため、反応機構は液化条件の場合と同じであると思われる。得られた結果から、 TiO_2 表面上の反応中間体の密度を推測した。全ての反応中間体が TiO_2 表面上に存在し、純

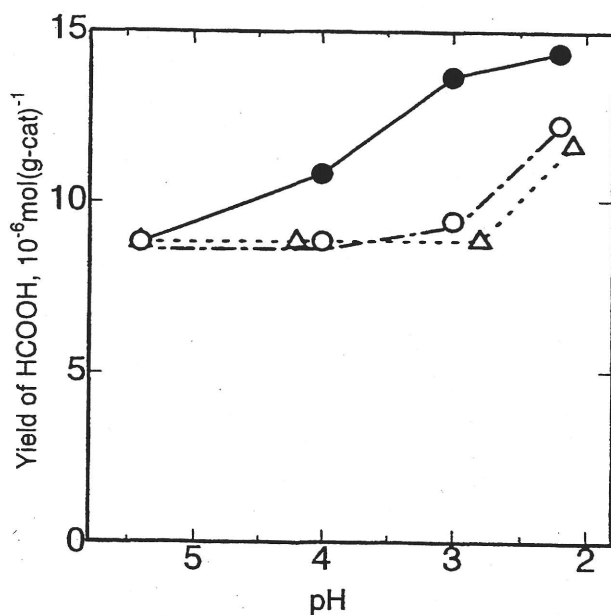


Fig. 4.3.3 Effect of acid solutions on the yield of formic acid. Irradiation time: 5 h; temperature: 35 °C; pressure: 9.0 MPa; protonation: phosphoric acid, ●; nitric acid, ○; hydrochloric acid, △.

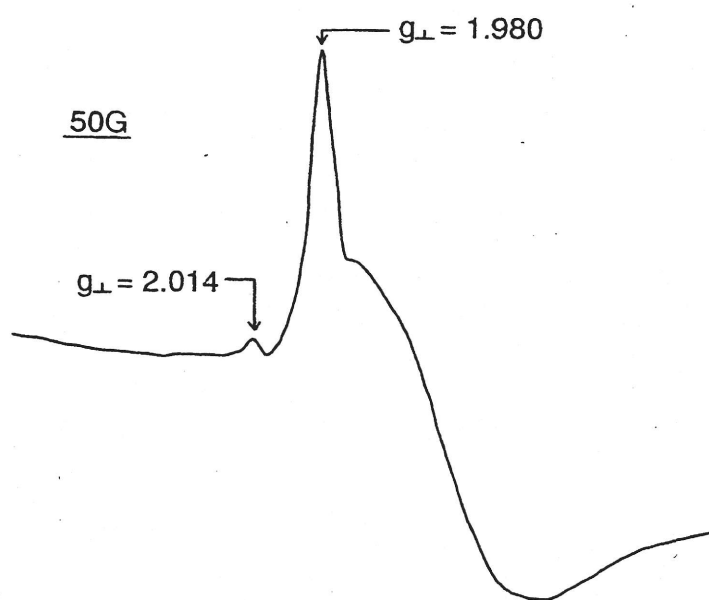


Fig. 4.3.4 ESR signals measured at 77 K with the TiO_2 powders after irradiation in supercritical fluid CO_2 . TiO_2 : 50 mg; irradiation time: 5 h; temperature: 35 °C; pressure: 9.0 MPa.

水によりギ酸にプロトン化されると仮定すると、反応中間体は 1mm^2 当たり約 5.8×10^{12} 個と見積もられた。この値は、 CO_2 の単分子層の密度より数十分の1であった⁴⁾。したがって、密度は希薄であり、反応中間体は TiO_2 の特別な表面サイトに存在していると考えられる。反応中間体の密度から考察すると、 TiO_2 からさらに1電子を受け取る反応の方が、プロトン化において優勢であろう。

4.3.9 まとめ

超臨界 CO_2 を溶媒として TiO_2 粉末を用いた CO_2 の光化学的還元を行った。プロトン化反応が光照射終了後に行われ、還元生成物としてギ酸が得られた。超臨界条件を用いた CO_2 の還元は、液化条件下より還元速度が大きいことが分かった。ギ酸の生成には、純水よりリン酸などの酸性溶液の方が効果的であった。本研究から超臨界条件下においても、光化学的還元反応が進行することが確かめられた。反応機構は、液体条件と同じであると思われる。

4. 4 第4章の要約

高圧下での新規な反応場における CO_2 の光化学的還元を行った。まず、 2.8MPa までの高圧下における水溶液中の CO_2 の光化学的還元において、電子供与体であるホールスカベンジャーとして2-プロパノールを添加し、 CO_2 の還元反応を促進させた。メタンの生成速度は、ホールスカベンジャーが存在しない従来の生成速度と比較して8倍以上であった。2-プロパノールがアセトンに酸化される反応が速やかに進行したため、メタンの生成速度が増加したと思われる。続いて、これまで全く CO_2 の光化学的還元が行われていない液化及び超臨界条件下で、還元反応を進行させることを試みた。液化条件及び超臨界条件下とも還元生成物としてギ酸が得られ、 CO_2 の光化学的還元反応を進行させることができた。超臨界条件下での CO_2 の光化学的還元では、液化条件より還元速度が大きい結果が得られた。将来的に、高圧下での光化学的還元でホールスカベンジャーとして有効であった2-プロパノールを液化条件や超臨界条件での還元に応用することができれば、これらの条件でメタンなど高次の還元生成物を生成できる可能性がある。 CO_2 の光化学的還元の実用化には高次の還元生成物の生成効率のさらなる増加が必要であり、高圧下での還元系はその可能性を大いに秘めていると考えられる。

文献

1. T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi and K. Honda, *Nature*, 277 (1979) 637.
2. R. L. Cook, R. C. MacDuff and A. F. Sammells, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 3069.
3. M. Ulman, A. H. A. Tinnemans, A. Mackor, B. A. Blajeni and M. Halmann, *Int. J. Sol. Energy*, 1 (1982) 213.
4. D. R. Lide (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 72nd ed, CRC Press, Boston, 1991, p. 6-4, 9-8.
5. K. Adachi, K. Ohta and T. Mizuno, *Sol. Energy*, 55 (1994) 187.
6. T. Mizuno, K. Adachi, K. Ohta and A. Saji, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 98 (1996) 87.
7. A. Henglein, M. Gutierrez and Ch.-H. Fischer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 88 (1984) 170.
8. W. Choi and M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, 31 (1997) 89.
9. K. Hirano, K. Inoue and T. Yatsu, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 64 (1992) 255.
10. H. Yamashita, N. Kamada, H. HE, K. Tanaka, S. Ehara and M. Anpo, *Chem. Lett.*, (1994) 855.
11. O. Ishitani, C. Inoue, Y. Suzuki and T. Ibusuki, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 72 (1993) 269.
12. M. Anpo and K. Chiba, *J. Mol. Catal.*, 207 (1992) 74.
13. T. Saeki, K. Hashimoto, N. Kimura, K. Omata and A. Fujisima, *Chem. Lett.*, (1995) 361.
14. J. Chrastil, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 3016.
15. A. Henglein, M. Gutierrez and C. H. Fischer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 88 (1984) 170.
16. H. Kohno, C. Yamanaka, M. Ikeya, S. Ikeda and Y. Horino, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, B91 (1994) 366.
17. M. Hirai, M. Ikeya, Y. Tsukamoto and C. Yamanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 (1994) 1453.
18. R. K. Helling and J. W. Tester, *Environ. Sci. Technol.*, 22 (1988) 1319.
19. J. K. Jain, *Environ. Sci. Technol.*, 27 (1993) 807.
20. K. Terada, *Anal. Sci.*, 7 (1991) 187.

第5章 金属チューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光分析法による環境試料中微量元素分析

黒鉛炉原子吸光法は、微量の試料量で測定でき、操作も簡便であるため、現在環境試料中の微量元素の分析に幅広く用いられてきている¹⁾。原子化部に用いられている黒鉛炉は、プラットフォームやタンタルボートを挿入する方法や、パイロ化処理、金属炭化物処理などの改良が行われ、感度・精度とも向上している。一方、炉材の改良の一つの方向として金属アトマイザーを用いた研究も行われている。金属アトマイザーの材質としては、タングステン、モリブデン、タンタルなどの純金属が用いられてきた。黒鉛炉原子吸光法と比較して、試料液の炉壁への浸透がない、耐火性炭化物を生成することがない、長寿命であるなどの長所を有するが、金属の融点のため原子化温度がタングステンでも2600℃程度までに限定されることや、金属の酸化を防ぐために流す不活性ガスに水素を混合しなければならない煩雑さなどの理由から、実際試料の分析に応用した例は多くない。しかし、原子化温度が比較的low、タングステンやモリブデンなどの金属とほとんど相互作用を起こさない一部の元素(Ag, Cd, Co, Mn, Ni, Rhなど)においては原子化が極めて速やかに完了し、黒鉛炉原子吸光法より低い検出限界が報告されているため^{1,2)}、これら特定元素の精密定量に応用できる可能性がある。

金属アトマイザーの形状としてはループやフィラメント、薄い板から作ったボート状、V字型に折り曲げて試料を受けられるようにしたりボン状のもの、炭素炉と同様にチューブ状としたものが用いられている。金属の加工上の問題からボート型やリボン型のアトマイザーが多く用いられているが、このような開放型では加熱により発生した原子が急速に路面上から飛散し、より低温の空間に達し再結合などにより原子が消失する。一方、金属チューブアトマイザーでは熱の均一性が良く、原子の滞留時間が増加し、原子密度が高くなる傾向がある。先に太田らは直径2mmの金属チューブを用いた原子化法を検討し、Cd, Mn, Niなどの元素の定量法を開発した^{3,4,5)}。本研究では、タングステンやモリブデンチューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法において、高感度なAg, Co, Rhなどの元素の原子化特性を調べて最適条件を見出し、マトリックス修飾剤等の干渉除去法を検討して、これら特定元素の高感度・精密定量法を開発し、環境試料などの実際試料の分析に応用した。

5. 1 タングステントチューブアトマイザーを用いたコバルトの分析

5.1.1 緒言

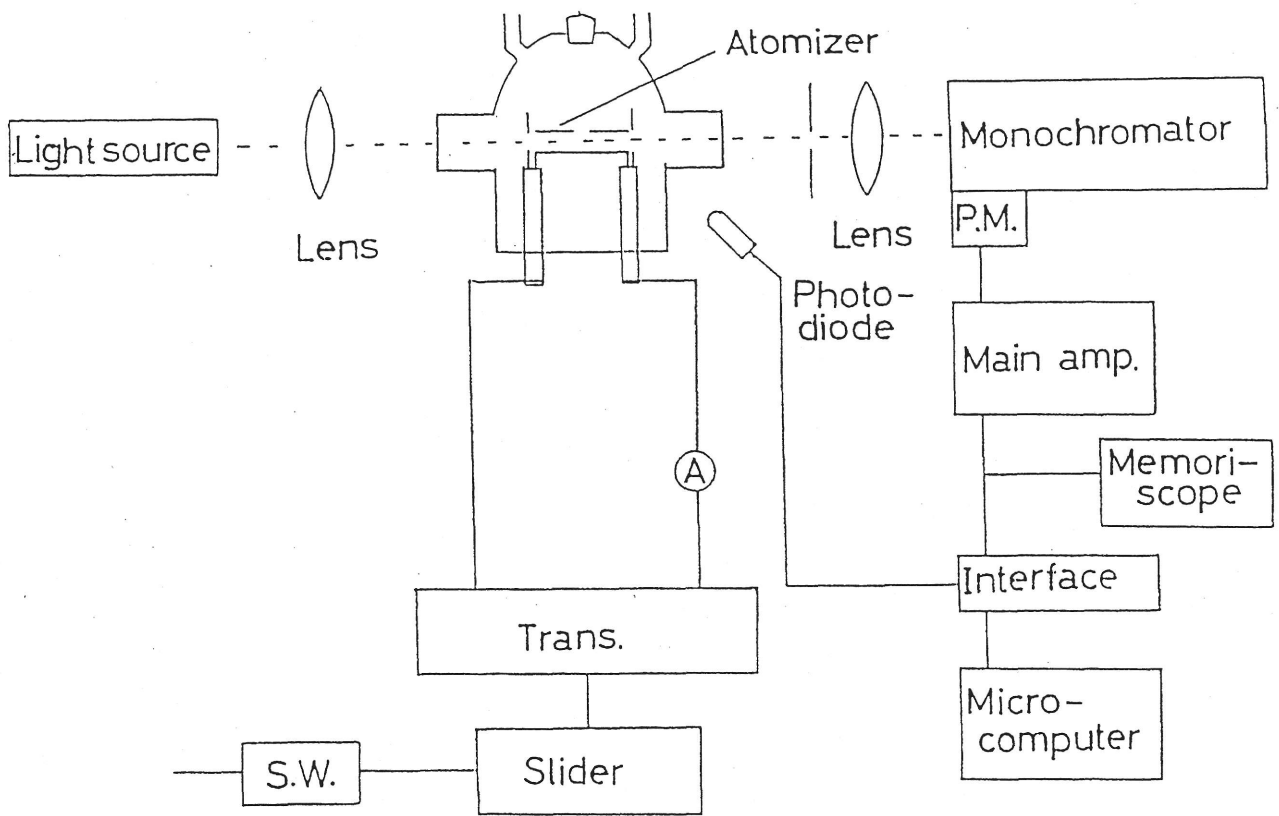
コバルトは動物にとって必須元素であり、ビタミンB₁₂に必要不可欠な成分である。しかし、作業環境における低濃度被曝により毒性を生じる金属として認識されてきている。特に、金属工業、化学工業、製薬工業などの職業を通じたコバルトの被曝により、人体の健康を損い、肺の繊維症や喘息などの病気を生じる可能性がある⁶⁾。コバルトダストは、作業者を皮膚炎にする危険性もある。このため、環境問題の一つとして、環境または職業を通じたコバルトの低濃度被曝が問題となっており、この被曝による健康の損失を避けるために、生体試料中のコバルトの分析は大変意義深いと思われる。フレイム原子吸光法^{7,8)}、ICP発光分光分析法⁸⁻¹⁰⁾、黒鉛炉原子吸光法¹¹⁻³⁰⁾などの原子スペクトル分析法が、コバルトの定量のために用いられてきた。ICP発光分光分析法は高感度であるが、スペクトル干渉や化学干渉の問題が大きく^{31,32)}、またフレイム原子吸光法は感度が悪いため、生体試料中の微量金属元素を定量することはできない。黒鉛炉原子吸光法は世界中で幅広く用いられているが、化学干渉の問題があり、そのマトリックス元素の影響を抑制するために、標準添加法¹⁹⁾、化学修飾剤^{12,13,18)}、液-液抽出^{15,21)}、共沈²⁵⁾、イオン交換クロマトグラフィー^{17,20)}、収着や吸着(ポリマー³³⁾、藻²³⁾、タングステンワイヤー¹¹⁾)などが用いられている。

本研究では、黒鉛炉原子吸光法における原子化温度を参考にして、タングステンをアトマイザーの材質として選択し、タングステンチューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法におけるコバルトの原子化特性を検討を行い、生体試料中のコバルトの定量を試みた。実際分析への応用のために、化学修飾剤としてチオシアン酸アンモニウムを添加することにより、マトリックス干渉の抑制を検討した。

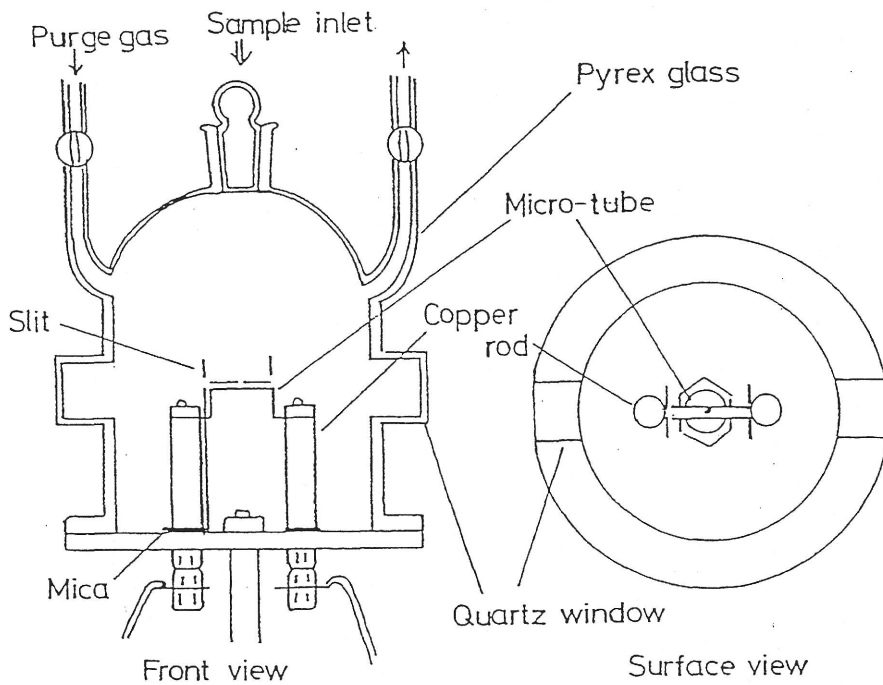
5.1.2 装置及び方法

1. 実験装置

実験で用いた装置図をFig. 5.1.1に示す。原子吸光は中空陰極ランプを用いてコバルトの共鳴線240.7 nmで測定した。原子吸光信号の検出はモノクロメーター (Nippon Jarrel-Ash Co. 0.5m エバート型)、R943高電子増倍管 (浜松ホトニクス Co.)、増幅器、メモリースコープ (Iwatsu Co.)、M223マイクロコンピューター (Sord Co.) を接続した装置で行い、入力信号はマイクロコンピューターで演算処理を行い、必要に応じてCRTに表示し、必要であればプロッターに出力した。タングステンアトマイザーは高純度タングステン板(純度99.95%)から製作したチューブ(直径1.8mm、長さ20mm、厚さ0.05mm)を使用した。アトマ



Block diagram of the instrument.



Metal micro tube atomizer

Fig. 5.1.1 Electrothermal atomic absorption spectrometry with metal tube atomizer.

イザーの中央に直径0.3mmの穴を開け、試料溶液を注入した。アトマイザーの前後にはそれぞれ一つずつ直径1.0mmのピンホールを開けた板を置き、ホロカソードランプからの光を平行にし、アトマイザーからの長波長のバックグラウンド発光を抑えて感度の上昇を図った。分子吸収信号については重水素ランプを用いて補正を行った。アトマイザーの温度は光温度計で校正したフォトダイオードで測定した。フォトダイオードからの信号もコンピューターに入力され、吸光信号同様に演算処理された。増幅器からの吸光信号とフォトダイオードからのアトマイザー温度の信号は同時にコンピューターに入力された。原子吸光信号とバックグラウンド信号は交互に測定し、吸光信号からバックグラウンド信号を差し引き、時間によるベースライン変動は0吸光を与えるように補正した。入力したデータはコンピュータによりスムージングを行い、ディスクに保存した。実験結果はこれらの過程を少なくとも5回以上繰り返して得た。

2. 実験方法

干渉の研究では、コバルト100pg/mlとマトリックス元素0.1~1μl/mlを含む試料溶液1μlを分取し、タングステンチューブアトマイザーに注入した。試料は、120℃で10秒間乾燥し、580℃で10秒間灰化し、2300℃で3秒間原子化を行った。この時の加熱速度は、6.6℃/msに相当した。パージガス流量比はアルゴン480ml/min+水素20ml/minとした。約1~3gの生体試料を精秤し、3ml硝酸(14M)と1ml過酸化水素(30%)とともに高压分解容器に入れ、電気オープンを用いて120℃で3時間加熱を行った。加熱分解した後、溶液はテフロンピーカーに移し、110℃のポリエチレングリコールバスにより蒸発乾固を行った。残渣は5ml硝酸(1M)で溶解した。その溶液を50mlメスフラスコに移し、チオシアン酸アンモニウム溶液(5mg/ml)で希釈した。原子吸光測定でさらなる希釈が必要な時は、チオシアン酸アンモニウム水溶液を用いて調製した。

5.1.3 コバルトの原子化特性

タングステンチューブアトマイザーを用いた原子化特性を調べるために、種々のコバルト化合物の原子吸光信号を観測することが重要である。したがって、各種コバルト化合物におけるコバルト100pgの原子吸光信号を測定した。硫酸塩、塩化物、硝酸塩、硫化物、酢酸塩のコバルト化合物を用いた。これらの試料溶液は、それぞれの高純度のコバルト化合物を純水に溶解して使用した。得られた結果をTable 5.1.1に示す。コバルトの吸光度は、塩化物>>硫化物>>(硝酸塩、酢酸塩、硫化物)の順で高くなった。これまでに報告されているガリウムの原子化特性では、塩化物と硝酸塩からの信号はほぼ同じであった³⁴⁾。また、鉛の原

Table 5.1.1 Atomization characteristics of cobalt.

Compound	Peak-height absorbance
Chloride	0.146±0.032 (21.9%)
Sulfate	0.130±0.029 (22.3%)
Nitrate	0.118±0.008 (6.8%)
Acetate	0.117±0.014 (12.0%)
Sulfide	0.111±0.023 (20.7%)

Cobalt 100 pg.

Purge gas; Ar 480 ml/min + H₂ 20 ml/min.

Pyrolysis temperature; 580 °C.

Atomization temperature; 2300 °C.

Number of measurement >5.

Values in parentheses are r.s.d.

子化特性では、吸光度が(硝酸塩、塩化物)>>硫化物の順で高かった³⁵⁾。このように化合物により吸光信号に違いが生じるのは、原子化メカニズムの違いに起因するのであろう。再現性と調製の簡便性から、硝酸塩を用いて以下の実験を行った。

5.1.4 原子化温度の影響

タングステンチューブアトマイザーを用いたコバルトの吸光信号への原子化温度の影響を調べるために、様々な原子化温度(1580, 1820, 2080, 2300, 2400℃)で吸光信号を測定した。この時の加熱速度は、2.4, 4.4, 4.9, 6.6, 7.0℃/msに相当した。コバルト100pgを用いて得られた結果をFig. 5.1.2に示す。2100℃まで原子化温度の増加とともに、コバルトの吸光度は徐々に増加した。2100℃以上では、コバルトの吸光信号は急激に増加した。これは、温度の増加とともに金属コバルトの蒸気圧が急激に増加するためであろう(2000℃:0.0057 atm, 2100℃:0.014 atm, 2200℃:0.032 atm, 2300℃:0.068 atm, 2400℃:0.14 atm³⁶⁾)。しかし、実際試料の分析においては、金属管アトマイザーの寿命を考慮して2300℃を最適な原子化温度として選択した。タングステンコイルにおいても、原子化温度の増加とともにコバルトの吸光信号の増加が観測された³⁷⁾。原子吸光法では、目的元素のピーク吸光度0.0044を与えるアトマイザー温度を出現温度として定義している。コバルト信号の出現温度は1320℃であり、これは加熱速度に影響されずに一定であった。しかし、ピーク温度(最も高い吸光信号でのアトマイザー温度)は、7.0℃/msでは1630℃、6.6℃/msでは1610℃、4.9℃/msでは1600℃、4.4℃/msでは1590℃、2.4℃/msでは1590℃であった。したがって、信号のピーク温度は加熱速度に依存することが分かった。

5.1.5 灰化温度の影響

コバルトの高感度な分析を行うために、最適な灰化温度を選択することが重要である。タングステンチューブアトマイザーを用いたコバルトの吸光信号への灰化温度の影響をFig. 5.1.3に示す。最も高い吸光信号は、灰化温度580℃で得られ、チオシアン酸アンモニウムを添加した場合も580℃であった。チオシアン酸アンモニウムを添加した場合、添加していない場合ともコバルト信号の減少が580℃以上で起こった。硝酸コバルトは600℃以上の温度で酸化物に変わるが、水素の存在下で酸化物を加熱することにより金属コバルトの形成が以前に報告されている³⁸⁾。灰化温度580℃以上では、硝酸塩は化合物蒸気の損失を伴って金属コバルトに分解されるであろう。チオシアン酸アンモニウムは幾つかの元素と反応し、チオシアン酸化合物を形成し、加熱すると主に金属硫化物、二硫化炭素、ジシアン、窒素に分解

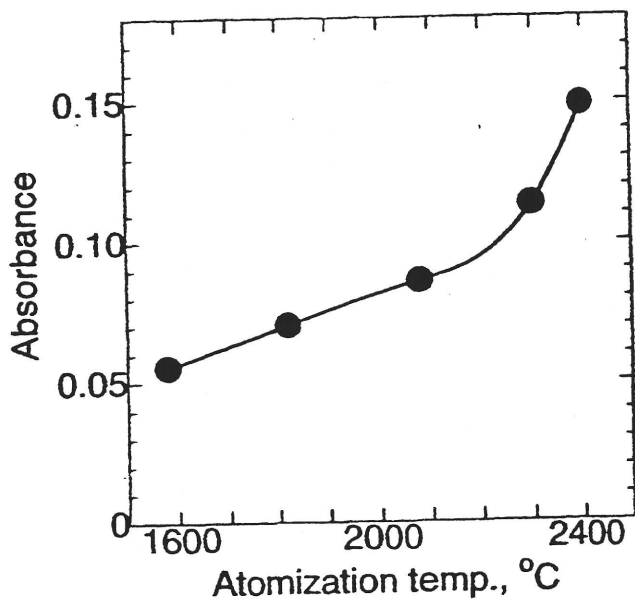


Fig. 5.1.2 Effect of the atomization temperature in the tungsten tube atomizer on the signal for cobalt.

Cobalt ; 100 pg.

purge gas ; 480 ml/min argon +
20 ml/min hydrogen.

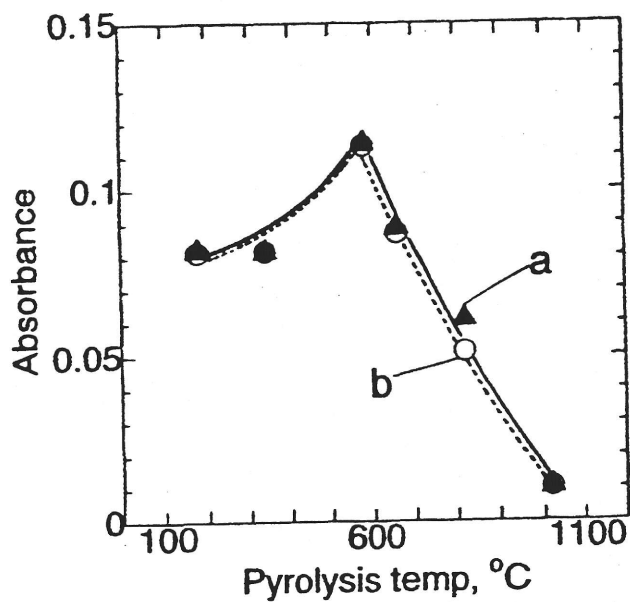


Fig. 5.1.3 Effect of pyrolysis temperature on the signal for cobalt with and without ammonium thiocyanate.

a; 100 pg of cobalt only,

b; cobalt in the presence of 5 µg of NH_4SCN .

する³⁹⁾。チオシアン酸アンモニウム存在下における灰化温度580℃では、大部分のコバルトは硫化物であると思われる。チオシアン酸アンモニウムを添加した場合、添加しない場合の灰化温度の影響は類似していた。これは、アトマイザー中の硫化物と硝酸塩における安定性の違いがほとんどなかったためであろう。黒鉛炉アトマイザーの場合では、コバルトの最適灰化温度は1200℃^{13,42)}、1300~1500℃¹¹⁾、1450℃²²⁾であることが分かっている。したがって、タングステンチューブアトマイザーを用いた最適灰化温度は、黒鉛炉原子吸光法における温度より低かった。この違いは、タングステンアトマイザーではコバルトの炭化物の形成が起こらないためであろう。チオシアン酸アンモニウムを添加した場合、添加しない場合とも、580℃を最適灰化温度として選択した。

5.1.6 検出限界と再現性

原子吸光法では、吸光度0.0044を与える目的元素量を感度として定義している。本法の感度は、チオシアン酸アンモニウムを添加しない場合5.8pgであった。チオシアン酸アンモニウム存在下では5.7pgであった。検出限界はバックグラウンド信号の標準偏差の3倍に相当する目的元素量として定義し、コバルトの原子吸光信号のピーク高さから計算した。本法の検出限界は6.5pgであり、10 μ lをアトマイザーに注入するとすれば、これは0.65ppbに相当する。この値は、グラファイトアトマイザーの感度(120pg³¹⁾)及び検出限界(6ppb³¹⁾)、ICP-AES(7ppb³²⁾)、ICP-MS(10ppb⁴⁰⁾)の検出限界と同じ程度か、良い値であった。コバルト100pgを10回測定した時の再現性は、相対標準偏差(RSD)で6.8%であり、チオシアン酸アンモニウム存在下でも、6.8%であった。

5.1.7 干渉

黒鉛炉原子吸光法による生体試料中のコバルトの分析において、マトリックス元素の干渉が問題となることが報告されている^{12,13,18,22,41,42)}。したがって、タングステンチューブアトマイザーにおいて生体試料中に多く存在するマトリックス元素(Al、Ca、Cu、Fe、K、Mg、Na、Pb、Zn)の吸光信号への影響を検討した。コバルト100pgに対して共存元素10³~10⁴倍共存下で測定を行った。マトリックス元素存在下におけるコバルトの吸光信号測定はピーク高さ法とピーク面積法で行った。その結果をTable 5.1.2に示す。マトリックス元素(アルミニウム)による干渉の典型的な例をFig. 5.1.4に示す。マトリックス干渉を抑制するために、液-液抽出^{15,21)}、化学修飾剤(干渉抑制剤)^{12,13,18)}、標準添加法¹⁹⁾などがコバルトの精度良い定量のために報告されている。干渉抑制剤添加法は簡便で効果的であるため、フッ化アンモニ

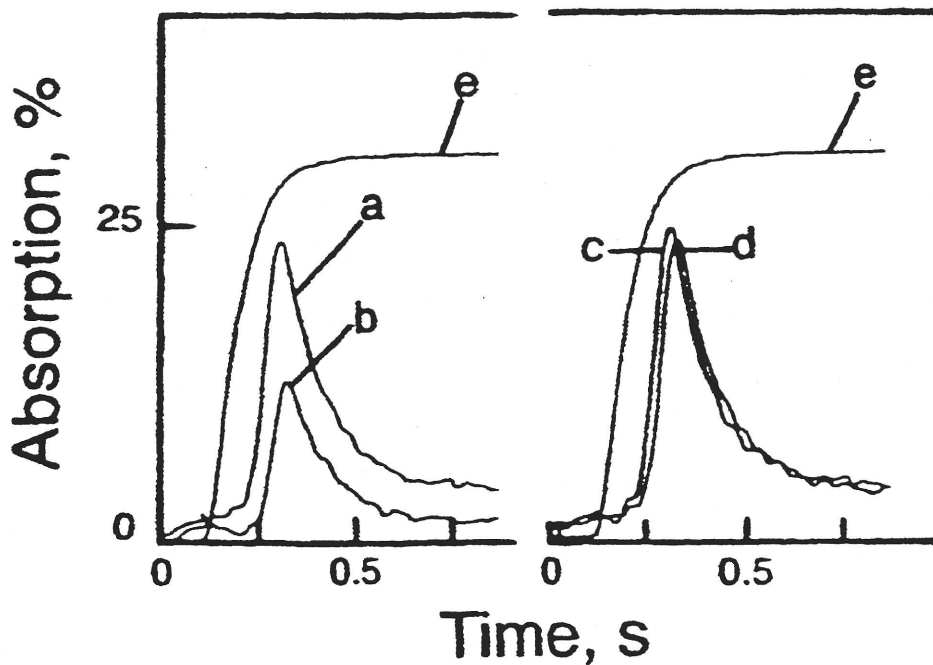


Fig. 5.1.4 Interferences of aluminum and effect of ammonium thiocyanate on the elimination of the interference.

a; 100 pg of Co only

b; 100 pg of Co + 100 ng of Al

c; 100 pg of Co + 5 μ g of NH_4SCN

d, 100 pg of Co + 100 ng of Al + 5 μ g of NH_4SCN

e; increasing temperature

Table 5.1.2 Interferences for the atomic absorption signal in the case of cobalt and effect of a matrix modifier (ammonium thiocyanate) on the interferences.

Interferent		Without NH ₄ SCN		With NH ₄ SCN	
Element	Amount	Peak-height absorbance	Peak-area (integrated) absorbance•time	Peak-height absorbance	Peak-area (integrated) absorbance•time
No interferent	100 pg	0.118±0.008	12.78±0.52	0.117±0.008	12.98±0.44
Al	100 ng	0.075±0.006	6.85±0.57	0.109±0.007	13.38±0.57
Ca	100 ng	0.069±0.005	7.32±0.31	0.105±0.006	13.02±0.46
Cu	100 ng	0.076±0.006	6.43±0.55	0.114±0.007	13.12±0.29
Fe	100 ng	0.067±0.005	8.12±0.61	0.108±0.005	11.65±0.34
K	100 ng	0.070±0.007	7.54±0.47	0.115±0.006	12.27±0.28
K	1 µg	0.074±0.005	7.79±0.52	0.111±0.008	11.85±0.36
Mg	100 ng	0.077±0.006	8.11±0.55	0.114±0.008	13.75±0.52
Na	100 ng	0.066±0.006	6.95±0.48	0.112±0.006	13.28±0.41
Na	1 µg	0.071±0.008	7.42±0.51	0.109±0.008	12.74±0.29
Pb	100 ng	0.074±0.007	8.39±0.65	0.105±0.006	11.91±0.47
Zn	100 ng	0.073±0.006	7.78±0.54	0.110±0.007	12.81±0.33

Number of measurement > 5.

Table 5.1.3 Determination of cobalt in NIST SRM biological samples.

Sample	Concentration of cobalt (µg g ⁻¹)	
	Found ^a	Reported value ^b
Oyster tissue SRM 1566	0.37±0.02	0.40
Bovine liver SRM 1577a	0.17±0.01	0.18
Citrus leaves SRM 1572	0.018±0.004	0.02

^a Number of analyses = 3.

^b Information value (uncertified).

ウム¹⁸⁾、アスコルビン酸¹³⁾、パラジウム⁴¹⁾、硫酸アンモニウム¹²⁾、硝酸²²⁾などが化学修飾剤として黒鉛炉原子吸光法によるコバルトの定量において報告されている。しかし、これらの干渉抑制剤を用いてもマトリックス干渉を完全に除去することはできなかった。金属管アトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法において、チオシアン酸アンモニウムを添加すると感度の向上が報告されている^{2,43)}。したがって、マトリックス元素の干渉抑制のためにチオシアン酸アンモニウムを用いた。典型的な抑制効果の結果をFig. 5.1.4に示す。他の共存元素の結果をTable 5.1.2にまとめた。ほとんどのマトリックス元素において、チオシアン酸アンモニウムを添加するとコバルトの吸光信号への干渉が抑制された。ピーク高さ法及びピーク面積法はほぼ同じ結果を示したが、ピーク高さ法の方が簡便であるため、生体試料中のコバルトの分析にはピーク高さ法を用いた。チオシアン酸アンモニウムは金属元素と反応し、チオシアン酸化合物を形成し、加熱すると金属硫化物に分解すると思われる³⁹⁾。本研究の結果からタングステンチューブアトマイザー中の干渉抑制メカニズムを詳細に説明することはできないが、マトリックス干渉はチオシアン酸アンモニウムを添加することにより抑制できることが分かった。

5.1.8 生体試料中のコバルトの定量

生体試料を酸で分解した後、最適条件下においてチオシアン酸アンモニウム存在下でコバルトの分析を行った。本法のダイナミックレンジは、0~1.5 μ g/mlであった。Table 5.1.3にNIST(米国標準局)の標準生体試料の分析結果を報告値と併せて示す。標準試料のコバルトの報告値は、保証値ではないが、NISTにより報告されている値である。3回分析を行った相対標準偏差は、22%以下であった。分析で得られた結果は、報告値と比較してほぼ満足の行く結果であった。

5.1.9 まとめ

タングステンチューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法による生体試料中のコバルトの定量を行った。原子化温度、灰化温度などの原子化特性を調べ、アルゴン-水素雰囲気において開発されたシステムは、従来の黒鉛炉原子吸光法より10倍程度高感度であり、長寿命(加熱5000以上)であった。他元素(10^3 ~ 10^4 倍)による干渉は、チオシアン酸アンモニウムを添加することにより抑制することができた。干渉抑制剤とタングステンチューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法により、マトリックスが複雑な環境試料中のコバルトの精度良い定量が可能であると思われる。

5. 2 モリブデンチューブアトマイザーを用いた銀の分析

5.2.1 緒言

銀は一般的には毒性が低く、生体にほとんど吸収されない非必須元素であるが、銀化合物の多量な投与による刺激及び浸食作用から生じる毒性の存在が知られてきている^{44,45}。したがって、生体試料中の銀の分析は興味深く、黒鉛炉原子吸光法による銀の分析例が多数報告されている⁴⁵⁻⁵⁰。しかし、マトリックス干渉の問題⁴⁵⁻⁵⁸があり、液-液抽出^{47,51,52}、化学修飾剤（リン酸、アスコルビン酸、イリジウム、パラジウム、銅など）の添加^{45,54-57}、標準添加法^{48,58}などの方法と原子吸光法を組み合わせ分析を行っている。

本研究では、黒鉛炉原子吸光法における原子化温度を参考にしてモリブデンをアトマイザーの材質として選択し、電熱原子化原子吸光法による生体試料中の銀の定量を試みた。原子化温度、キャリアーガス流量、灰化温度などの原子化特性を検討して最適条件を調べた。また、マトリックス干渉とその干渉除去の方法を検討し、前節のコバルト元素に有効であったチオシアン酸アンモニウムを化学修飾剤として用い、干渉を抑制することを試みた。

5.2.2 装置及び方法

1. 実験装置

原子吸光は中空陰極ランプを用いて銀の共鳴線328.1nmで測定した。原子吸光信号の検出は、前節5.1.2で述べたものを用いた。モリブデンアトマイザーは高純度モリブデン板(純度99.95%)から製作したチューブ(直径1.8mm、長さ20mm、厚さ0.05mm)を使用した。

2. 実験方法

干渉の研究では、銀0.3ng/mlとマトリックス元素3~30 μ l/mlを含む試料溶液1 μ lを分取し、モリブデンチューブアトマイザーに注入した。試料は、90℃で10秒間乾燥し、500℃で10秒間灰化し、2070℃で3秒間原子化を行った。この時の加熱速度は、2.3℃/msに相当した。約0.5gの生体試料を精秤し、3ml硝酸(14M)と1ml過酸化水素(30%)とともに高压分解容器に入れ、電気オープンを用いて120℃で3時間加熱を行った。加熱分解した後、溶液はテフロンビーカーに移し、110℃のポリエチレングリコールバスにより蒸発乾固を行った。残渣は、5ml硝酸(1M)で溶解した。その溶液を50mlメスフラスコに移し、チオシアン酸アンモニウム溶液(5mg/ml)で希釈した。

5.2.3 原子化温度の影響

モリブデンチューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法による高感度な銀の分析を行うため、銀の吸光信号への原子化温度の影響を検討した。その結果をFig. 5.2.1に示す。原子化温度が増加するにつれて、加熱速度が増加した。原子化温度（加熱速度）が増加するにつれて、吸光信号は鋭く、ピーク幅も狭くなった。原子吸光法では、目的元素のピーク吸光度0.0044を与えるアトマイザー温度を出現温度として定義している。銀信号の出現温度は880℃であり、加熱速度に依存しなかった。しかし、ピーク温度（最も高い吸光信号でのアトマイザー温度）は、3.2℃/msでは1190℃、2.7℃/msでは1170℃、2.3℃/msでは1150℃、1.9℃/msでは1125℃、1.5℃/msでは1110℃であり、信号のピーク温度は加熱速度に依存することが分かった。最も高い吸光信号は、3.2℃/msの加熱速度で得られた。バックグラウンド吸光及びアトマイザーの寿命を考慮して、原子化温度2070℃(加熱速度2.3℃/ms)を最適条件として選択した。

5.2.4 パージガス流量の影響

アルゴンパージガス中の少量の残存酸素による金属管アトマイザーの酸化を防ぐために、少量の水素をアルゴンパージガスに添加する必要がある。また、金属管アトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法における種々の元素の原子化において、少量の水素の添加が効果的であることが報告されている⁵⁹⁻⁶²。したがって、銀の吸光信号を様々なアルゴン-水素パージガス流量比で測定した。総流量は500ml/minとし、アルゴン-水素の流量比を変化させた。その結果をFig. 5.2.2に示す。アルゴンのみの吸光信号と比較して、水素を添加するにつれて銀の吸光信号は細く、低くなった。銀の吸光信号への水素の影響は、水素の高い比熱のためであると思われる。金属管アトマイザーの寿命と再現性を考慮して、最適なパージガス流量比はアルゴン480ml/min + 水素20ml/minとした。アルゴン-水素雰囲気下で出現温度とピーク温度は、それぞれ880℃と1160℃であった。これらの温度は、金属銀の沸点（2212℃）から説明することができない⁶³。硝酸銀は、444℃で完全に金属銀に分解する^{63,64}。970℃における液化状態の銀の蒸気圧は、 3.11×10^{-6} atmであり、これは金属管アトマイザー中の 4.3×10^{-9} gに相当する⁶⁴。この温度における吸光信号から計算された銀の吸光度は、0.183であり、銀100pgで吸光度0.0043を生じる。この値は、本法の感度と検出限界からかけ離れた値である。したがって、銀は融点より低い温度で昇華するのであろう。

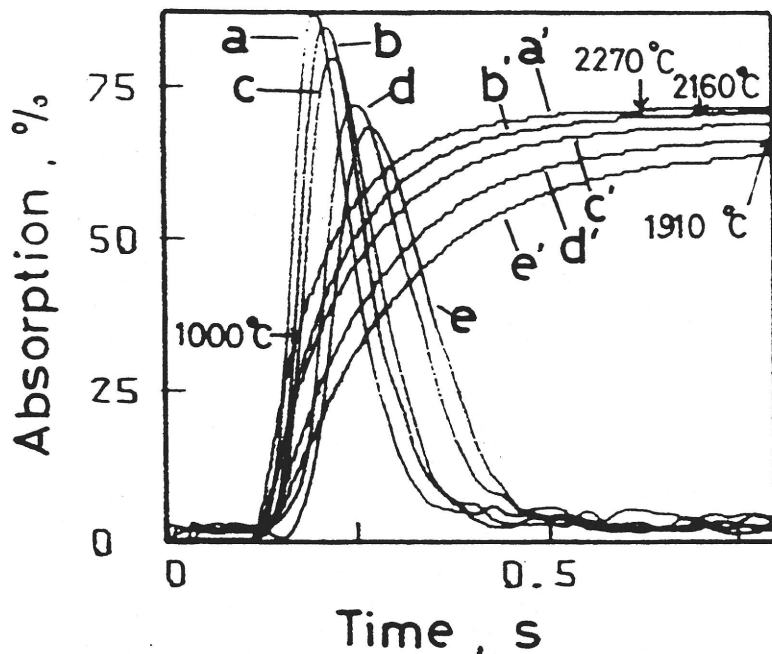


Fig. 5.2.1 Effect of heating rate of the molybdenum atomizer on atomic absorption of silver.

a and a' ; 3.2 °C/ms

b and b' ; 2.7 °C/ms

c and c' ; 2.3 °C/ms

d and d' ; 1.9 °C/ms

e and e' ; 1.5 °C/ms

a-e ; atomization profiles

a'-e' ; increasing temperature.

Silver, 1.0 pg;

purge gas ; 480 ml/min argon +

20 ml/min hydrogen

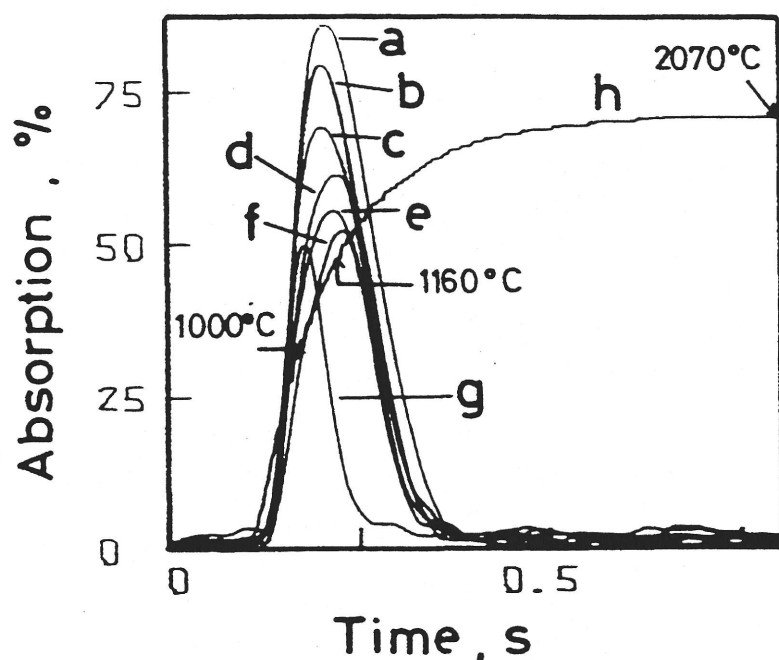


Fig. 5.2.2 Effect of hydrogen on atomic absorption of silver.

a; 500 ml/min Ar

b; 480 ml/min Ar + 20 ml/min H₂

c; 400 ml/min Ar + 100 ml/min H₂

d; 300 ml/min Ar + 200 ml/min H₂

e; 200 ml/min Ar + 300 ml/min H₂

f; 100 ml/min Ar + 400 ml/min H₂

g; 500 ml/min H₂

h, increasing temperature

Silver, 1.0 pg; heating rate; 2.3 °C/ms.

5.2.5 灰化温度の影響

電熱原子化原子吸光法において、高温灰化を行うと高感度に分析できることが報告されており⁶²⁾、銀の高感度分析のために、最適な灰化温度を選択することが重要である。Fig. 5.2.3に銀の吸光信号への120~800℃の灰化温度の影響を示す。最も高い吸光度は、チオシアン酸アンモニウムを添加しない場合では300℃で得られ、添加した場合は500℃で得られた。600℃以上では、吸光信号は急激に減少した。硝酸銀は空気中で350℃まで安定であり、444℃で金属銀に分解する^{63,64)}。300℃以上の灰化温度では、硝酸銀は蒸気の損失を伴いながら金属銀に分解するのであろう。チオシアン酸アンモニウムは金属元素と反応し、チオシアン酸化合物を形成し、加熱すると主に金属硫化物、二硫化炭素、ジシアン、窒素に分解する⁶³⁾。銀溶液にチオシアン酸アンモニウムを添加すると、白色の沈殿 (AgSCN) が得られる⁶⁴⁾。この沈殿は、適度な加熱によって硫化銀に変わり、硫化物は200℃以上で水素により金属に還元される^{39,64)}。しかし、この研究では水素濃度は低いため、チオシアン酸アンモニウムが添加された場合、500℃では大部分の銀は硫化物として存在しているのであろう。モリブデンチューブアトマイザーでは、チオシアン酸アンモニウム存在下における銀の吸光信号の出現温度は960℃であった。硫化銀の融点は825℃であるため⁶³⁾、約500℃では硫化物は酸化物より安定であると思われる。したがって、チオシアン酸アンモニウム存在下における灰化温度の影響は、硝酸銀のみ場合より高温側に移動したのであろう。

5.2.6 検出限界と再現性

原子吸光法では、吸光度0.0044を与える目的元素量を感度として定義している。本法の感度は、チオシアン酸アンモニウム存在下において5.0fgであり、添加しない場合では5.4fgであった。検出限界はバックグラウンド信号の標準偏差の3倍に相当する目的元素量として定義し、本法では3.7fgであった。10 μ lをアトマイザーに注入するとすれば、これは0.37pg/mlに相当する。この値は、グラフィトアトマイザーの感度(0.10pg)³¹⁾及び検出限界(6ppt)⁶⁵⁾より10~30倍良い値である。このような低い検出限界は、銀の出現温度(約960℃)が沸点(2212℃)と比較してかなり低いことに起因していると思われる。出現温度付近の銀の蒸気圧から計算すると、銀100pgで吸光度0.0044を生じることになるが、この値は本システムの感度と比べると約2万倍大きいと、沸点以下の温度で昇華が起こったと考えられる。したがって、アトマイザーの形状がマイクロチューブであるため、原子蒸気の気散が起こりぬく、高密度の原子蒸気が維持され、原子状態の有効寿命が長いために、低い検出限界が達成できたのであろう。銀0.3pgを10回測定した時の再現性は、相対標準偏差 (RSD) で3.3%で

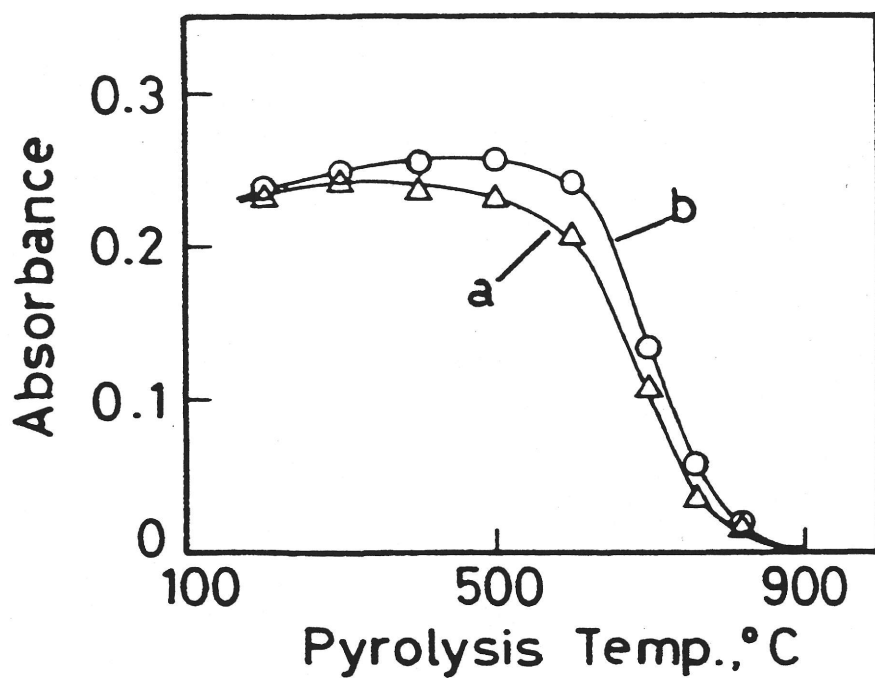


Fig. 5.2.3 Effect of pyrolysis temperature on atomic absorption signal of silver with and without ammonium thiocyanate.

a; 0.3 pg of silver alone,

b; silver in the presence of 5 µg of NH₄SCN.

あり、チオシアン酸アンモニウム存在下では、2.9 %であった。

5.2.7 干渉

黒鉛炉原子吸光法による生体試料中の銀の分析においてマトリックス元素による干渉の問題が報告されている⁴⁵⁻⁵⁰。したがって、モリブデンチューブアトマイザーにおけるマトリックス元素 (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb, Zn) の吸光信号への影響を検討した。その結果をTable 5.2.1に示す。ピーク高さ法では、カリウム、ナトリウム、亜鉛を除く全ての元素で銀の吸光信号への干渉が見られた。ピーク面積法では、銅、鉄、マグネシウム、鉛、亜鉛が銀の吸光信号に干渉を及ぼした。銅は、どちらの方法においても銀の吸光信号をかなり抑制した。マトリックス干渉を抑制するために、液-液抽出^{47,51,52}、化学修飾剤(干渉抑制剤)^{45,54-57}、標準添加法^{48,58}などが銀の精度良い定量のために報告されている。干渉抑制剤添加法は、簡便で効果的であるため、リン酸、アスコルビン酸、イリジウム、パラジウム、銅などが化学修飾剤として銀の定量において報告されている^{45,54-57}。しかし、これらの干渉抑制剤を用いてもマトリックス干渉を完全に除去することはできなかった。したがって、マトリックス元素の干渉抑制のために前節5.1.7で有効であったチオシアン酸アンモニウムを試みた。典型的なマトリックス干渉とその抑制効果をFig. 5.2.4に示す。他の共存元素の結果をTable 5.2.1にまとめた。ほとんどのマトリックス元素において、チオシアン酸アンモニウムを添加すると銀の吸光信号に対する干渉が抑制された。ピーク高さ法及びピーク面積法は、ほぼ同じ結果を示したが、ピーク高さ法の方が簡便であるため、生体試料中の銀の分析にはピーク高さ法を用いた。チオシアン酸アンモニウムは金属元素と反応し、チオシアン酸化合物を形成し、加熱すると金属硫化物に分解すると思われる³⁹。本研究結果からモリブデンチューブアトマイザー中の干渉抑制メカニズムを詳細に説明することはできないが、マトリックス干渉はチオシアン酸アンモニウムを添加することにより抑制できることが分かった。

5.2.8 生体試料中の銀の定量

生体試料を酸で分解した後、最適条件下において銀の分析が行われた。本法のダイナミックレンジは、0~5ng/mlであった。Table 5.2.2にNIST(米国標準局)の標準生体試料の分析結果を保証値と併せて示す。3回分析を行った相対標準偏差は、11.8 %以下であった。分析で得られた結果は、保証値の範囲内であった。Orchard leaves試料では、銀0.2ng/mlの溶液0.5~1ml添加し、回収率を調べた。得られた分析値は、生体試料中の定量において満足の行く結果であった。

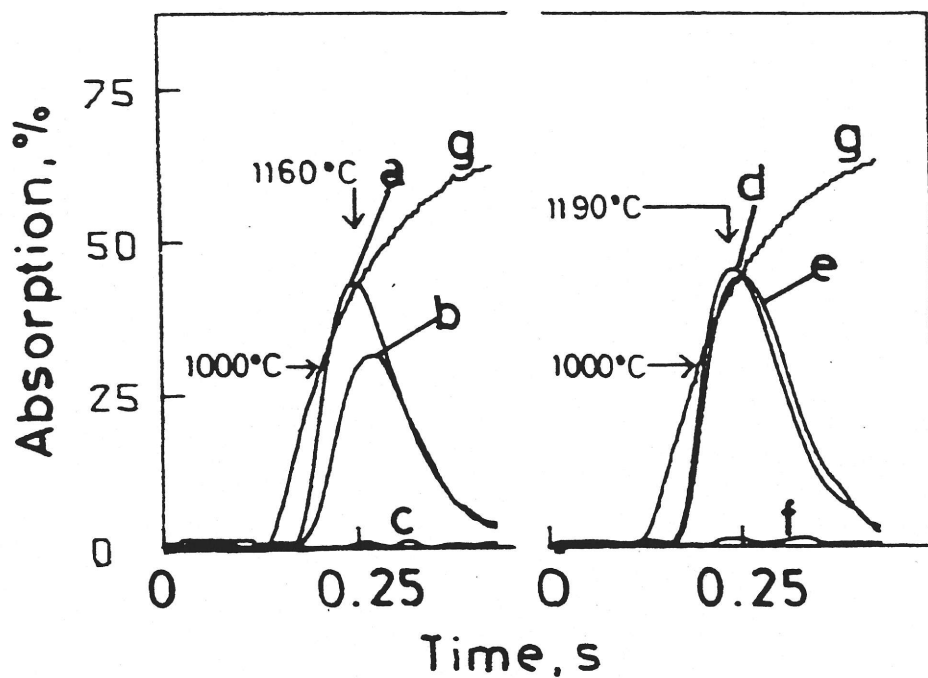


Fig. 5.2.4 Interferences of copper on the silver signal.

- a; 0.3 pg of Ag alone
- b; 0.3 pg of Ag + 30 ng of Cu
- c; 30 ng of Cu alone
- d; 0.3 pg of Ag + 5 μ g of NH_4SCN
- e, 0.3 pg of Ag+ 30 ng of Cu + 5 μ g of NH_4SCN
- f; 30 ng of Cu + 5 μ g of NH_4SCN
- g; increasing temperature

Table 5.2.1 Interferences on the atomic absorption signal of silver and effect of ammonium thiocyanate.

Interferent		Without NH ₄ SCN		With NH ₄ SCN	
Element	Amount (ng)	Peak-height absorbance	Peak-area (integrated) absorbance · time	Peak-height absorbance	Peak-area (integrated) absorbance · time
Ag	0.3 pg	0.243 ± 0.008	6.69 ± 0.11	0.261 ± 0.007	7.36 ± 0.22
Al	30	0.229 ± 0.008	6.60 ± 0.24	0.251 ± 0.009	7.18 ± 0.25
Ca	30	0.228 ± 0.009	6.76 ± 0.39	0.251 ± 0.013	7.07 ± 0.31
Cu	30	0.169 ± 0.016	5.31 ± 0.42	0.253 ± 0.012	7.56 ± 0.14
Fe	30	0.229 ± 0.014	6.18 ± 0.41	0.250 ± 0.007	7.06 ± 0.14
K	30	0.245 ± 0.015	6.79 ± 0.45	0.269 ± 0.004	7.70 ± 0.13
Mg	30	0.213 ± 0.008	5.84 ± 0.30	0.249 ± 0.006	7.19 ± 0.23
Na	30	0.245 ± 0.012	6.92 ± 0.39	0.257 ± 0.003	7.57 ± 0.15
Pb	30	0.212 ± 0.019	5.85 ± 0.48	0.236 ± 0.016	6.77 ± 0.58
	3	0.226 ± 0.004	6.10 ± 0.13	0.254 ± 0.012	7.11 ± 0.27
Zn	30	0.234 ± 0.007	6.34 ± 0.33	0.251 ± 0.008	7.37 ± 0.18

Number of measurements ≥ 5.

Table 5.2.2 Determination of silver in biological materials.

Sample	Concentration of silver			
	Added (ng g ⁻¹)	Found (ng g ⁻¹) ^b	Recovery (%)	Certified value (ng g ⁻¹)
Bovine liver SRM 1577a ^a		37 ± 1		40 ± 10
Non-fat milk SRM 1549 ^a		0.30 ± 0.04		< 0.3 ^c
Orchard leaves SRM 1571 ^a	—	Not detected	—	—
	0.200	0.194 ± 0.015	97.0	
	0.300	0.297 ± 0.016	99.0	

^a NIST standards. ^b Number of analyses = 3. ^c Uncertified concentration.

5.2.9 まとめ

原子化部にモリブデンチューブアトマイザーを用いて、電熱原子化原子吸光法による生体試料中の銀の定量を行った。モリブデンチューブアトマイザーによる銀の原子化特性を調べ、原子化温度、パージガス流量、灰化温度などの因子が原子吸光信号に影響することが分かった。開発された分析法は、従来の黒鉛炉原子吸光法と比較して10~30倍程度高感度であり、長寿命(加熱5000回以上)であった。他元素($10^4 \sim 10^5$ 倍)による干渉は、チオシアン酸アンモニウムを添加することにより、抑制することができた。干渉抑制剤とモリブデンチューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法により、環境試料中の高感度で精度良い銀の定量が可能であると思われる。

5.3 Mg-Wセル/タングステンチューブアトマイザーを用いたロジウムの分析

5.3.1 緒言

様々な試料中の微量金属元素の分離・濃縮法として、これまでイオン交換クロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、ゲル濾過クロマトグラフィー、液-液抽出、共沈(水酸化鉄、水酸化ランタン、水酸化ジルコニウムなど)、電着、ストリッピングボルタンメトリー、電気泳動、浮選、コールドトラップ、吸着(活性炭、アルミナ、シリカゲル、タングステンワイヤーなど)、限外濾過などが報告されてきている⁶⁶⁻⁷⁸⁾。これらの分離濃縮法と高感度な機器分析が組み合わされて、複雑なマトリックス試料中の微量金属元素の定量が行われてきている。これらの多くは、煩雑で長時間を要するなどの欠点がある。吸着法は簡便で安価であるが、感度が低い。電着はポテンションスタットなどの電源を必要とするが、比較的高感度である。Mg-Wセルは、電着と吸着の利点を有する新しい分離濃縮法である。

ロジウムは、触媒として自動車の排ガス抑制に用いられ、また電機部品の鍍金の原料などに幅広く使用されており⁷⁹⁾、環境中に広範囲に散布されるようになった。本研究では化学修飾剤を用いない新しい干渉除去法の試みとして、安価で簡便な分離・濃縮法であるMg-Wセル濃縮法とタングステンチューブアトマイザーを用いた原子吸光法を組み合わせ、環境試料中のロジウムの定量を行った。

5.3.2 装置及び方法

1. 実験装置

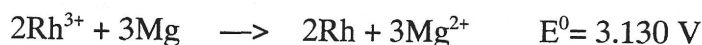
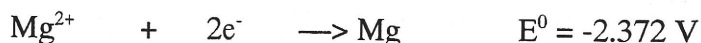
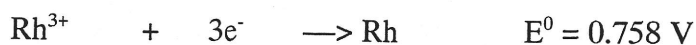
ロジウムの前濃縮のために用いられたガルバノセルをFig. 5.3.1に示す。カソードとして、タングステンシート(2.5×2.5mm, 厚さ0.05mm, 純度99.95%)、アノードとして、マグネシウムシート(8×8mm, 厚さ0.10mm, 純度99.95%)を用い、両方の電極をクリップを用いて銅線でつないだ。タングステニアトマイザーは高純度タングステン板(純度99.95%)から製作したチューブ(直径2.0mm, 長さ20mm, 厚さ0.05mm)を使用した。アトマイザーの中央にスリット(0.08×2.7mm)を備えつけ、タングステン板を挿入した。

2. 実験方法

電着の前に、電極として用いたマグネシウムとタングステン板はアセトンで脱脂し、0.1M塩酸で洗浄した。試料溶液3mlをセルの中に入れ、pHを硝酸で1.0に調整した。銅線でつながれたMg-W板を、攪拌しながら溶液中に120秒間浸漬した。その後、タングステン板を脱イオン水で洗浄し、タングステニアトマイザーのスリットの中に挿入した。タングステン板の上部は、アトマイザーからはみ出していた。タングステンに電着したロジウム試料を、80℃で10秒間乾燥し、590℃で10秒間灰化し、2230℃で3秒間原子化を行った。この時の加熱速度は、5.5℃/msに相当した。パージガスは、アルゴン480ml/min+水素20ml/minを用いた。

5.3.3 Mg-Wセル分離濃縮法

マグネシウムとタングステンを銅線で結びつけ、酸性溶液に浸すと自発的に溶液中で酸化還元反応が進行する。これはガルバノセルであり、このセルは電圧を生じ、電子が回路を流れる。これから生じた電圧と電子の流れが溶液中の金属イオンの析出のために利用される。したがって、Mg-Wセルを試料溶液中のロジウムの分離濃縮に用いることを試みた。タングステン金属を比較的薄い酸性溶液中に浸すと、セル中の酸化還元半反応は以下の通りである⁶³⁾。



したがって、反応は左から右に進行するであろう。ネルンストの式に基づいて、Mg²⁺イオン濃度が0.01Mである時、Rh³⁺イオンの理論濃度は7.0×10⁻¹⁶³Mになり、ほとんど電着されると思われる。ゆえに、Mg-Wセルはタングステン板へのロジウムの分離濃縮のために非常に

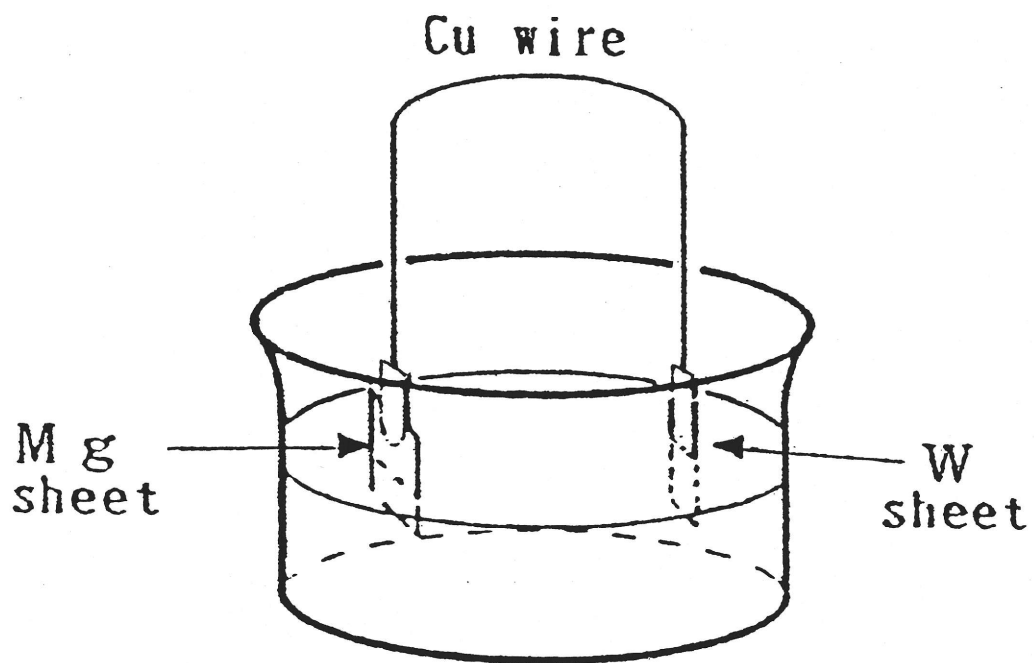


Fig. 5.3.1 Mg-W electrodeposition cell.

有効であると思われる。

5.3.4 pHと浸漬時間の影響

電着、収着、脱着法において、pHと浸漬時間が極めて影響することが報告されている⁶⁶⁻⁶⁹。したがって、Mg-Wセルによるロジウムの電着へのpHと浸漬時間の影響を調べた。得られた結果をFig. 5.3.2とFig. 5.3.3に示す。pHの影響は、浸漬時間120秒で評価された。

pH 2以上では、ロジウムの電着量はpHとともに減少した。1.5M硝酸中では、マグネシウム板の消費が非常に大きかったため、ロジウムの電着における最適なpHは1.0であった。ロジウムの吸光度は浸漬時間120秒まで増加し、その後一定になったため、浸漬時間を120秒とした。

5.3.5 電着へのマトリックス元素の影響

電熱原子化原子吸光法によるロジウムの定量において、マトリックス元素による干渉が報告されている⁸⁰。したがって、 $10^3 \sim 10^4$ 倍の共存元素(Ca、Cu、Fe、K、Na、Pb、Zn)の存在下で、タングステン板へのロジウムの電着を調べた。ロジウムの吸光信号を、ピーク高さ法とピーク面積法で測定した。得られた結果をTable 5.3.1に示す。全ての元素は、ロジウムの吸光度に影響を及ぼさなかった。マトリックス元素の標準電位は以下の通りである⁶³。

$$E^0 = 0.342 \text{ V (Cu}^{2+})$$

$$E^0 = -0.037 \text{ V (Fe}^{3+})$$

$$E^0 = -0.126 \text{ V (Pb}^{2+})$$

$$E^0 = -0.762 \text{ V (Zn}^{2+})$$

これらの値より、銅を除いて、Mg-Wセルにおいてロジウムは優先的に電着すると思われる。したがって、マトリックス元素によるロジウムの吸光信号への影響がほとんど見られないのは妥当な結果と考えられた。Mg-Wセルを用いた本法はマトリックス元素の影響を受けないため、環境試料中のロジウムの分析に用いられた。

5.3.6 検出限界と再現性

Mg-Wセルと電熱原子化原子吸光法を組み合わせた本法によるロジウムの検出限界は、13ng/mlであった。この検出限界は、グラファイトアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法による値⁸¹とほぼ同じであり、ICP-AESで得られた検出限界³²より良かった。500 ng/mlロジウム溶液を10回測定した時の再現性は、相対標準偏差(RSD)で4.1 %であった。

5.3.7 環境試料中のロジウムの定量

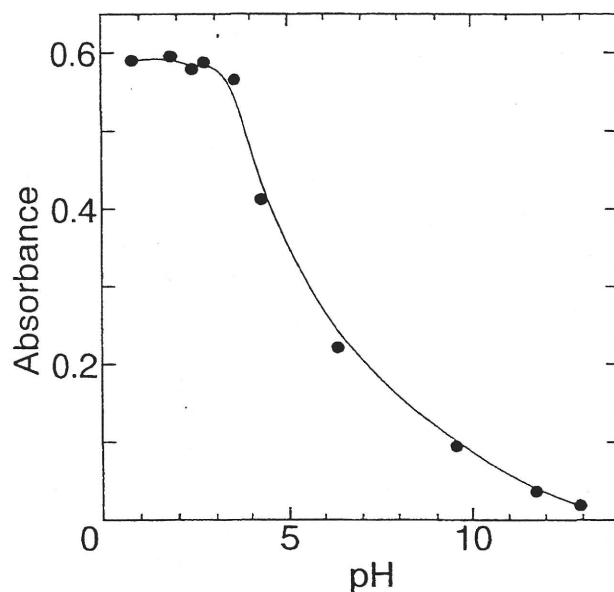


Fig. 5.3.2 Effect of pH of electrolyte on absorbance of rhodium.

Rh 500 ng ml⁻¹, Immersing time 120 s,
 Purge gas; 480 ml Ar min⁻¹ + 20 ml H₂ min⁻¹,
 Pyrolysis temperature; 590 °C,
 Atomization temperature; 2230 °C

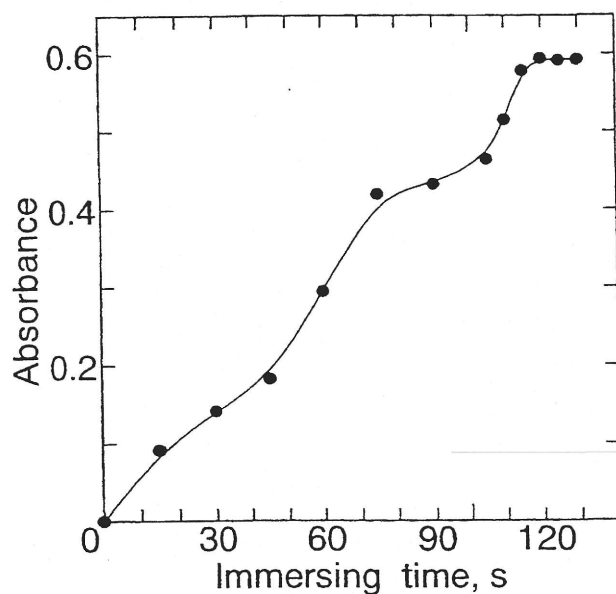


Fig. 5.3.3 Effect of electrodeposition time on absorbance of rhodium.

Rh 500 ng ml⁻¹, pH 1.0,
 Purge gas; 480 ml Ar min⁻¹ + 20 ml H₂ min⁻¹,
 Pyrolysis temperature; 590 °C,
 Atomization temperature; 2230 °C

Table 5.3.1 Effect of Mg-W cell electrodeposition on the interferences.

Interfering element (amount)	Peak height	Peak area
	Abs.	Abs. *t
Rh (250 ng ml ⁻¹)	0.298 ± 0.073	0.309 ± 0.055
Ca (250 µg ml ⁻¹)	0.294 ± 0.026	0.283 ± 0.043
(2.5 mg ml ⁻¹)	0.296 ± 0.026	0.293 ± 0.051
Cu (250 µg ml ⁻¹)	0.319 ± 0.053	0.303 ± 0.028
Fe (250 µg ml ⁻¹)	0.305 ± 0.072	0.296 ± 0.048
K (250 µg ml ⁻¹)	0.300 ± 0.021	0.292 ± 0.060
(2.5 mg ml ⁻¹)	0.292 ± 0.026	0.283 ± 0.063
Na (250 µg ml ⁻¹)	0.316 ± 0.060	0.306 ± 0.015
(2.5 mg ml ⁻¹)	0.313 ± 0.024	0.300 ± 0.024
Pb (250 µg ml ⁻¹)	0.296 ± 0.001	0.291 ± 0.070
Zn (250 µg ml ⁻¹)	0.312 ± 0.025	0.301 ± 0.053

The number of measurement > 3.

Table 5.3.2 Determination of rhodium in sew and river water.

Sample	Amount of rhodium, ng ml ⁻¹		
	Added	Found	Recovery, (%)
Sea water			
Ise bay	—	nd	—
	100	107 ± 11	107
	250	266 ± 10	106
River water			
Iwata river	—	nd	—
	100	109 ± 10	109
	250	248 ± 7	99.2
Shitomo river	—	nd	—
	100	102 ± 8	102
	250	239 ± 8	95.6

The number of analysis > 3.

nd, not detected.

ロジウム100~250ng/mlが添加された環境試料を、最適条件下でMg-Wセル/電熱原子化原子吸光法により分析した。ロジウムの標準溶液から作成された検量線のダイナミックレンジは、0~350ng/mlであった。環境試料の結果をTable 5.3.2に示す。ロジウムを添加した海水及び河川水における回収率は、95.6から109%であった。環境試料の分析を3回行った相対標準偏差は、10%以下であった。

5.3.8 まとめ

前濃縮法として開発されたMg-Wセル濃縮法は、簡便かつ安価であり、マトリックス元素による影響がほとんど見られなかった。このMg-Wセルとタングステンチューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法を組み合わせることにより、Mg-W電極を酸性溶液に浸すだけで複雑なマトリックス中のロジウムを精度良く、迅速に定量することができた。本法は、海水のような環境試料中のin-siteサンプリングに有効であると思われ、またサンプリングした後、その電極を長時間汚染なしで保存することも可能であるため、将来的に貴重な試料として役立つ可能性も大きいと予想される。

5. 4 第5章の要約

金属チューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法による環境試料中のコバルト、銀、ロジウムなどの特定元素の高感度・精密分析法の開発を行った。直径2mm、長さ20mm程度の金属マイクロチューブを原子化部として用いて原子化特性や干渉除去法を検討した。吸光信号への原子化温度、キャリアーガス流量、灰化温度などの影響を調べて最適条件を見出した。マトリックス元素による干渉は、チオシアン酸アンモニウムをマトリックス修飾剤として添加する方法や、Mg-Wセルを用いる方法により除去することができた。生体試料や海水・河川水などの実際試料に応用し、本法が再現性に優れ、高感度であることを示した。従来の黒鉛炉原子吸光法と比較して10~30倍程度高感度であった。種々の重金属元素の低濃度連続摂取に起因する問題が明らかになるにつれて、本法のような特定元素の高感度・精密分析法の果たす役割が大きくなると思われる。

文献

1. 不破敬一郎, 下村滋, 戸田昭三, 熊丸尚宏: "最新原子吸光分析", (1989), 廣川書店.

2. K. Ohta, S.Y. Su and T. Mizuno, *Anal. Lett.*, 20 (1987) 1399.
3. M. Suzuki and K. Ohta, *Anal. Chem.*, 54 (1982) 1686.
4. K. Ohta, S. Itoh, S. Kaneco and T. Mizuno, *Anal. Sci.*, 8 (1992) 423.
5. K. Ohta, K. Ishida, S. Itoh, S. Kaneco and T. Mizuno, *Microchim. Acta* ., 129 (1998) 127.
6. R. Lauwerys and D. Lison, *Sci. Tot. Environ.*, 150 (1994) 1.
7. X. Liu and Z. Fang, *Anal. Chim. Acta*, 316 (1995) 329.
8. E. M. Skelly Frame, J. A. King, JR., D. A. Anderson and W. E. Balz, *Appl. Spectrosc.*, 47 (1993) 1276.
9. G. C. Gomez, A. G. de Torres and C. B. Ojeda, *Anal. Lett.*, 28 (1995) 1181.
10. A. J. Kim, S. Y. Kim and W. C. Lee, *Anal. Sci. Technol. (Korean)*, 11 (1998) 29.
11. Y. Hoshino, T. Utsunomiya and K. Fukui, *Chem. Lett.*, (1976) 947.
12. C. L. Chakrabarti, C. C. Wan and W. C. Li, *Spectrochim. Acta*, 35B (1980) 547.
13. D. J. Hydes, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 959.
14. J. Angerer and R. Heinrich, *Fresenius Z Anal. Chem.*, 318 (1984) 37.
15. I. Andersen and A. C. Hogetveit, *Fresenius Z Anal. Chem.*, 318 (1984) 41.
16. R. Heinrich and J. Angerer, *J. Environ. Anal. Chem.*, 16 (1984) 305.
17. P. Taylor, B. Desmet and R. Dams, *Anal. Lett.*, 18 (1985) 2477.
18. R. Kuroda, T. Nakano, Y. Miura and K. Oguma, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1 (1986) 429.
19. J. W. McMahon, A. E. Docherty, J. M. A. Judd and S-R. Gentner, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 24 (1986) 297.
20. J. Anderson and A. H. Victor, *Geostand. Newl.*, 10 (1986) 27.
21. M. C. Mitchell, M. L. Berrow and C. A. Shand, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2 (1987) 261.
22. M. M. Kimberly. G. G. Bailey and D. C. Paschal, *Analyst*, 112 (1987) 287.
23. M. Shengjun and J. A. Holcombe, *Talanta*, 38 (1991) 503.
24. P. Vinas, N. Campillo, I. L. Garcia and M. H. Cordoba, *At. Spectrosc.*, 16 (1995) 86.
25. M. Hiraide, Z. S. Chen and H. Kawaguchi, *Talanta*, 43 (1996) 1131.
26. Y. Okamoto, K. Fujiwara and T. Kumamaru, *Anal. Sci.*, 12 (1996) 803.
27. J. Mierzwa, Y. Sun and M. Yang, *Anal. Chim. Acta*, 355 (1997) 277.
28. M. S. Jimenez and J. R. Castillo, *J. Anal. At. Spectrom.*, 12 (1997) 1397.
29. D. T. Takuwa, G. Sawula, G. Wibetoe and W. Lund, *J. Anal. At. Spectrom.*, 12 (1997)

30. T. Balaji, P. Chiranjeevi and G. R. K. Naidu, *Anal. Lett.*, 31 (1998) 1081.
31. J. W. Robinson, *Atomic Spectroscopy*, 2nd ed, Revised and Expanded, Marcel Dekker Inc., New York, 1996, pp. 187,203.
32. L. H. J. Lajunen, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992, pp.203, 230, 231.
33. K. Terada, *Anal. Sci.*, 7 (1991) 187.
34. K. Ohta and M. Suzuki, *Anal. Chim. Acta*, 85 (1976) 83.
35. K. Ohta and M. Suzuki, *Anal. Chim. Acta*, 83 (1976) 381.
36. D. Nicholls, in: *Comprehensive Inorganic Chemistry J. Vol 3* (J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, ed.), Pergamon, Oxford, 1973, pp. 1053-1107.
37. C. G. Bruhn, F. E. Ambiado and R. Garcia, *Anal. Chim. Acta*, 306 (1995) 183.
38. K. Ohta and T. Mizuno, *Anal. Chim. Acta*, 217 (1989) 377.
39. K. Ohta and T. Mizuno, *Spectrochim. Acta, Part B*, 44 (1989) 95.
40. G. E. M. Hall, *J. Geochem. Explor.*, 49 (1993) 89.
41. A. Hulanicki, R. Karwowska and J. Sowinski, *Talanta*, 28 (1981) 455.
42. S. Akman and G. Doner, *Spectrochim. Acta*, 50 (1995) 975.
43. K. Ohta, H. Uegomori, S. Itoh and T. Mizuno, *Microchem. J.*, 56 (1997) 343.
44. H. Vik, K.J. Andersen, K. Julshamn and K. Todnem, *Lancet*, (1985) 872.
45. K.J. Andersen, A. Wikshaaland, A. Utheim, K. Julshamn and H. Vik, *Clin. Biochem.*, 19 (1986) 166.
46. H.V, Warren, S.J. Horsky and J.J. Barakso, *CIM Bull.*, 77 (1984) 95.
47. G. Kacimi, P.L. Nguyen, P. Fabiani and R. Truhaut, *C.R. Acad. Sci., Ser. 2*, 302 (1986) 421.
48. J.C. Arniard, A. Pineau, H.L. Boiteau and C. Amiard-Tri-quet, *Water Res.*, 21 (1987) 693.
49. C.M. Lau, A.M. Ure and T.S. West, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61 (1988) 79.
50. K.S. Subramanian, *At. Spectrosc.*, 9 (1988) 169.
51. B. Ebarvia. E. Macalalad, N. Rogue and I. Rubeska, *J. Anal. At. Spectrom.*, 3 (1988) 199.

52. I.M. Gibalo, S.G. Dmitrienko, A.N. Shkil and N.R. To-gaeva, *Zh. Anal. Khim.*, 43 (1988) 819.
53. Y.M. Yukhin, T.A. Udalova, V.G. Tsimbalist and S.S. Shatskaya, *Zh. Anal. Khim.*, 43 (1988) 1020.
54. P. Luo and S.Wu, *Fenxi Huaxue*, 15 (1987) 739.
55. S. Huang, *Yankuang Ceshi*, 6 (1987) 23.
56. D.C. Manning and W. Slavin, *Spectrochim. Acta, Part B*, 42 (1987) 755.
57. H. Niskavaara and E. Kontas, *Anal. Chim. Acta*, 231 (1990) 273.
58. F. Liu, *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi*, 8 (1988) 71.
59. K. Ohta and M. Suzuki, *Talanta*, 22 (1975) 465.
60. M. Suzuki and K. Ohta, *Prog. Anal. Atom Spectrosc.*, 6 (1983) 49.
61. K. Ohta, S. Itoh and T. Mizuno, *Talanta*, 38 (1991) 325.
62. K. Ohta, T. Sugiyama and T. Mizuno, *Analyst*, 115 (1990) 279.
63. D.R. Lide (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 72nd edn., 1991; pp. 4-95,96,8-20.
64. N.R. Thompson, in J.C. Bailar Jr., H.J. Emejeus, R. Ny-holm and A.P. Trotman-Diekeson (Eds.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Voi. 3, Siiver. Pergamon, Orford, 1973, pp. 96, 97, 104, 105.
65. A.I. Sumchuk. *Ukr. Khim. Zh.*, 55 (1989) 491.
66. Yu. A. Zolotov and N. M. Kuz'min, "Preconcentration of trace elements", Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1990.
67. Z. B. Alfassi and C. M. Wai, "Preconcentration Techniques for Trace Elements", CRC press, Boca Raton, 1992.
68. C. Kantipuly, S. Katragadda, A Chow and H. D. Gesser, *Talanta*, 37 (1990) 491.
69. K. Terada, *Anal. Sci.*, 7 (1991) 187.
70. H. B. Evans, C. A. A. Bloomquist and J. P. Hughes, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1692.
71. A. Diamantatos and A. A. Verbeek, *Anal. Chim. Acta*, 91 (1977) 287.
72. Z. Marczenko and E. Kowalczyk, *Anal. Chim. Acta*, 108 (1979) 261.
73. E. W. Berg and D. M. Downey, *Anal. Chim. Acta*, 121 (1980) 239.
74. S. J. Al-Bazi and A. Chow, *Anal. Chem.*, 53 (1981) 1073.
75. K. Brajter, K. Slonawska and J. A. Cox, *Anal. Chem.*, 57 (1985) 2405.

76. B. J. Mueller and R. J. Lovett, *Anal. Chem.*, 57 (1985) 2693.
77. H. Niskavaara and E. Kontas, *Anal. Chim. Acta*, 231 (1990) 273.
78. R. Boisvert, M. Bergeron and J. Turcotte, *Anal. Chim. Acta*, 246 (1991) 365.
79. R. Gaita and S. J. Al-Bazi, *Talanta*, 42 (1995) 249.
80. K. Ohta, J. Ogawa and T. Mizuno, *Anal. Lett.*, 30(4) (1997) 787.
81. Z. Aneva, S. Arpadjan, I. Kalaidjieva, *Anal. Chim. Acta*, 236 (1990) 385.