X線光電子スペクトロメトリーによる天然水の定性分析と 河川水中の窒素化合物の定量分析

村田 勝夫*, 竹本 修明**, 池田 重良*

(1977 年 12 月 16 日受理)

少量の試料溶液をアルミニウム板に採り、赤外ランプで注意深く蒸発乾燥し、この残さのX線光電子スペクトルを測定することによって、海水、河川水中の成分元素を定性分析した。又、河川水中の窒素化合物の分析では、硝酸態、亜硝酸態及びアンモニウム態窒素を分析する方法を確立した。これらの化合物の窒素の N 1s の束縛エネルギーは、硝酸態窒素 407 eV、亜硝酸態窒素 404 eV、アンモニウム態窒素 401 eV を与えた。これらの N 1s 光電子スペクトルを一定時間積分して得たピーク面積からその存在比を求め、又塩化鉛を内部標準にして濃度既知の硝酸アンモニウムにより検量し、吸光光度法と比較した。

1 緒 言

X線光電子スペクトロメトリーは、比較的少量の試料を用い、試料中の諸元素並びに化学種の同時同定が可能なので、種々の分野で活用されている。特に試料表面あるいは表面近傍に関する情報が得られる。著者らは大気中に暴露した銅板表面上の硫黄化合物を、X線光電子スペクトロメトリーにより追跡し、硫化物が硫酸塩に変化する現象を追跡し先に報告した¹⁾。しかし、X線光電子スペクトロメトリーによる水溶液中の化学種の化学分析に関しては、あまり多く利用されていない。Adams と Bancraft²⁾ は硝酸鉛溶液の蒸発法を試みており、Burger と Fluck³⁾ は急速固化法により試料をつくり測定している。又、Hercules ら⁴⁾ は、化学修飾ガラス表面を用いて重金属を捕集し微量分析を試みている。液体への直接の応用は、一、二試みられている⁵⁾⁶⁾ が普通難しい。本研究は、溶液蒸発法によって希薄溶液中の化学種の同定及び定量の可能性を検討し、これを実試料溶液中の化学種の分析に適用させたものである。ここでは初めにX線光電子スペクトロメトリーによる、海水、河川水の定性分析を試み、続いて河川水中の窒素化合物の硝酸態、亜硝酸態、アンモニウム態窒素別定量分析を試みた。

2 実 験

X線光電子スペクトルは、AEI-ES200 誘導電子スベ

クトロメーターを用い、AlK α のX線照射により測定した。C 1s 電子の束縛エネルギーを 285.0 eV として、他の元素の電子の束縛エネルギーを求めた。

試料保持板（蒸発板）としては、アルミニウム板（99.99%, 28 mm×7 mm）を2分間、2 M 塩酸に浸し、軽くエッチングして洗浄したものをを用いた。試料の調製は、アスベスト板上にこのアルミニウム板を置き、その上に 400 μ l の試料水をマイクロシリンジで注入して広げ、10 cm 上方から 200 W の赤外ランプで乾燥する。8 分で水が蒸発し残さが薄くアルミニウム板上に残る。乾燥中の表面温度を、銅-コンスタンタン熱電対で追跡した結果、溶液が存在する限りは 100°C を越えず、乾燥終了時の平均温度は 110°C であった。

3 結果と考察

3.1 海水と河川水の定性分析

X線光電子スペクトルの測定は、水素を除く全元素に対して可能であり、従って感度の差こそあれ、試料中の各種の元素の存在を、予備的な化学処理をせず知ることができる。Fig. 1 には、海水の 400 μ l を蒸発させ、その残さのX線光電子スペクトルを示した。測定条件は、0.5 eV のステップスキャンによる1回走査で行い、直ちに Fig. 1 のような広域スペクトルが得られる。対象の試料水では 500 eV までの束縛エネルギー領域において、主な光電子ピークが観察されるので、その領域を図示した。

Table 1 に示した海水の成分値⁷⁾を参照すると、比較的多量に存在している塩素 (Cl 2s 270 eV; Cl 2p 200

* 大阪大学理学部化学科：大阪府豊中市待兼山町 1-1

** 大阪府公害監視センター：大阪府大阪市東成区中道 1-3-62

Fig. 1 X-Ray photoelectron spectrum of sea water

Table 1 Composition of sea water

Element	Parts per million (mg/kg)
Cl	18980
Na	10561
Mg	1272
S	884
Ca	400
K	380
Br	65
C	28
Sr	13
B	4.6
F	1.4

eV), ナトリウム (Na オージェ線 980 eV; Na 2s 63 eV; Na 2p 31 eV), マグネシウム (Mg オージェ線 1125 eV, 1170 eV; Mg 2s 90 eV; Mg 2p 52 eV), 硫黄 (S 2s 235 eV; S 2p 169 eV), カルシウム (Ca 2s 438 eV; Ca 2p 350 eV) などが容易に定性できる。しかし、カリウム以下の低濃度で存在する諸元素が検出されなかった。この原因として、これらの元素の測定感度が低いか又は、残さ表面が比較的多量成分によって、覆われてしまっているかのいずれかである。まず海水の多量成分がなくて、かつ海水と等しい濃度の臭素、ストロンチウム、ホウ素、フッ素を含む合成試料水を調製する{これは臭化カリウム、硝酸ストロンチウム、ホウ酸、フッ化ナトリウムから調製したので、臭素 65 ppm, ストロンチウム 13 ppm, ホウ素 4.6 ppm, フッ素 1.4 ppm 以外にカリウム 31 ppm, 窒素 4.2 ppm, ナトリウム 1.7 ppm を含む}, この 400 μ l を乾燥して、その残さの X 線光電子スペクトルを Fig. 2 に示した。その結果カリウム (K 2s 377 eV; K 2p 294 eV), 臭素 (Br 3s 257 eV; Br 3p_{1/2} 189 eV; Br 3p_{3/2} 183 eV; Br 3d 69 eV), ストロンチウム (Sr 3p 270 eV; Sr 3d 133 eV), ホウ素 (B 1s 193 eV), フッ素 (F 1s 686 eV) のいずれの元素も明りょうに検出された。それゆえ、海

Fig. 2 X-Ray photoelectron spectrum of the dilute solution

Containing Br (65 ppm), Sr (13 ppm), B (4.6 ppm), F (1.4 ppm), K (31 ppm), N (4.2 ppm), and Na (1.7 ppm)

水の残さでこれらの元素が見いだされなかったのは、測定感度が低いためではなく、海水が 0.7 M 塩類溶液で⁸⁾かなりの濃厚溶液のため残さも多く (23.4 mg), 残さ表面が主として多量成分元素によって占められ、それが測定されるものと考えられる。試みに残さ表面をセロテープで大部分はぎとった後のものや、残さをもう一度混合したもののスペクトルには微量成分元素が見いだされる。これは極端に濃度差の大きな成分が水溶液中で均一に存在していても、これらが乾燥により析出するときは、表面が多量成分のものに占められてしまうことがあると言える。それで濃厚溶液を測定する場合は析出の後にもう一度、混合することが肝要である。Fig. 3 には河川水 400 μ l を乾燥し、その X 線光電子スペクトルを示した。河川水の残さは海水よりはるかに少なく (0.1 mg で、海水の 1/234), カルシウム、マグネシウム、硫黄、塩素以外に、窒素 (N 1s 400 eV), ケイ素 (Si 2s 153 eV; Si 2p 103 eV), リン (P 2p 134 eV) が測定され、

Fig. 3 X-Ray photoelectron spectrum of river water

河川水中のケイ酸塩の存在や窒素、リンの存在による河川水の富栄養化現象がはっきりと見られ、主として生活廃水からの影響と考えられる。以上のように溶液蒸発法により、Fig. 3 のような広域光電子スペクトルから、ppm 濃度までの各元素が容易に定性分析できる。

3.2 水溶液中の窒素化合物の分析

河川水中の窒素化合物の形態分布を知ることは、BOD や COD の数値と並んで、河川の汚染度を表す重要な指標である。すなわち、正常に浄化作用が行われている河川では、溶存酸素や硝化バクテリアの存在で、アンモニウム態窒素は、しだいに硝酸態窒素に変化するとされている。従ってアンモニウム態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素の比率は河川の浄化能力を示すものである。X線光電子スペクトロメトリーでは、これら3種類の窒素化合物が同時に測定でき、しかもこれらの N 1s 光電子ピークが 3 eV ずつの化学シフトにより容易に識別できる⁹⁾ 利点を持っている。現在、水の中の窒素化合物の定量には、アンモニウムはインドフェノール青法 (JIS K 0102)、亜硝酸はスルファミンナフチルエチレンジアミン法、硝酸は、いったんデバルダ合金による還元蒸留後のインドフェノール青法などの吸光光度法で全量の窒素を求め、それからアンモニウム態と亜硝酸態窒素を差し引いて求める非常に複雑な方法を個別に用いている。又、アンモニア電極、亜硝酸電極、硝酸電極などのイオン選択性電極を用いる手段も考えられるが、妨害イオンの存在で応用が制限されている。そして窒素化合物では原子吸光分析法やけい光X線分析法も難しく、その点、X線光電子スペクトロメトリーでは、N 1s の束縛エネルギーの化学シフトによって、1試料で同時に幾つかの窒素化合物を識別定量することが可能である。まず分子内にアンモニウム態と硝酸態の2種類の窒素を持つ硝酸アンモニウム溶液を用いて基礎的実験を行った。

3.2.1 試料の調製と乾燥温度 試料溶液から水を除くのに、加熱乾燥と常温での減圧乾燥とが考えられる。乾燥温度に注意すれば、加熱乾燥のほうが短時間で試料調製ができる。従って実験操作上は加熱乾燥が適しているが、熱に弱いものについては減圧乾燥の手法も使える。400 μ l の試料溶液をアスベスト板上のアルミニウム板に載せ、10cm 上方から 200 W の赤外ランプで乾燥すると (7~8) 分で水がなくなる。その間のアルミニウム表面温度を、銅-コンスタンタン熱電対で追跡したのが Fig. 4 である。加熱当初は急激な温度上昇が見られるが、70°C からの上昇は緩慢であり、表面上に液が存在する限りは 100°C を越えることはない。乾燥が終了

Fig. 4 Temperature change on aluminum plate during evaporation of solution

して試料板を取り出すまでに余熱が加わり、そのときの平均アルミニウム表面温度は 110°C である。純粋な硝酸アンモニウムは 151°C 以下では分解せず¹⁰⁾、ほぼ 210°C で分解しはじめると言われている。Fig. 5 には、1% 硝酸アンモニウムの溶液を強加熱の条件下で乾燥した後のX線光電子スペクトルを示した。150°C では 10 分間までは、ほとんど影響が見られないが、30 分間乾燥すると試料表面での分解が始まり、このスペクトルを破線で示した。強加熱による影響は、 NH_4^+ ピークの減少、すなわち、アンモニウムイオンの分解となって現れることが分かる。比較的低濃度の 10 ppm 硝酸アンモニウム溶液を 110°C で乾燥し、その X 線光電子スペクトルを測定すると NO_3^- と NH_4^+ が 1:1 の N 1s ピ

Fig. 5 Thermal influence on N 1s photoelectron spectra of ammonium nitrate at 150°C. The solid line is a spectrum after 30 minutes

ーク比が得られ, このアルミニウム板上の残さを溶解させて, 硝酸アンモニウムを吸光光度定量すると, どちらの化学種も回収されておりこのような条件下では, 蒸発による硝酸アンモニウムの分解は起こっていないと考えられる. 従って窒素化合物を含む希薄な試料溶液に対しても, このような操作を経て検出できる.

3.2.2 塩化鉛を内部標準に用いた検量 検量に当たっては, 一般に用いられているような内部標準法を適用させた. すなわち測定試料が乾燥処理中に受けるところの各種の環境を内部標準にも同様に受けさせ, 内部標準と目的成分の強度比を尺度として測定する. 実際には内部標準として相対強度の大きな Pb を¹¹⁾ 選んだ. 硝酸アンモニウムとして 1, 5, 10, 30, 50 ppm の溶液に塩化鉛として 10 ppm になるように内部標準を加える. これらの溶液を蒸発乾燥して試料を調製し, そのX線光電子スペクトルを測定し Fig. 6 に示した. 硝酸アンモニウムの 1 ppm 濃度のものに NO₃⁻ の少しばかりの減少が見られる以外は, NO₃⁻ と NH₄⁺ の 1:1 N 1s ピークが観察される. 今, 内部標準の鉛を比較にして Pb

Fig. 7 Relative intensity of N 1s to Pb 4f_{5/2} against the concentration of ammonium ion

Fig. 6 N 1s photoelectron spectra of ammonium nitrate in the presence of lead chloride as internal standard

(1) NH₄NO₃ 1 ppm, PbCl₂ 10 ppm; (2) NH₄NO₃ 5 ppm, PbCl₂ 10 ppm; (3) NH₄NO₃ 10 ppm, PbCl₂ 10 ppm; (4) NH₄NO₃ 30 ppm, PbCl₂ 10 ppm; (5) NH₄NO₃ 50 ppm, PbCl₂ 10 ppm

4f_{5/2} に対する N 1s の強度比をアンモニウムイオン濃度に対してプロットしたのが Fig. 7 で, 9 ppm までアンモニウムイオン濃度に対して直線性が得られ, 硝酸イオンに対しては 38 ppm まで直線性が得られるが, それ以上では上にとつになる. これは比較的試料表面の浅い所からの情報を基にしているX線光電子スペクトロメトリーでは, 試料濃度の増大とともにアルミニウム板上の残さが多層になり, 必ずしも高濃度の試料に対して濃度に比例した強度を与えなくなるものと考えられる.

3.2.3 河川水中の窒素化合物 Fig. 8 には実際の河川水の N 1s 光電子スペクトルを示した. 一見して多量のアンモニウム態窒素と少量の亜硝酸態窒素とともに

Fig. 8 N 1s photoelectron spectrum of river water

Table 2 Comparison of the measurement from X-ray photoelectron spectrum with the photometric determination of nitrogen compounds in the river water

				NO ₃ ⁻ -N	NO ₂ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	
Sample I	{	Photometric determination	{	Concentration (ppm)	0.82	0.15	6.67
			{	Ratio	1.23	0.22	10.0
	{	Measurement from X-ray photoelectron spectrum	{	Concentration (ppm)	0.8		6.5
			{	Peak ratio of N 1s	1.24	0.38	10.0
Sample II	{	Photometric determination	{	Concentration (ppm)	1.43	0.28	4.95
			{	Ratio	2.88	0.56	10.0
	{	Measurement from X-ray photoelectron spectrum	{	Concentration (ppm)	1.5		5.1
			{	Peak ratio of N 1s	2.94	0.75	10.0

硝酸態窒素の存在が見いだされる。JIS 法の吸光光度法からの定量値とその比、そして N 1s 光電子スペクトルからの値を Table 2 に載せた。N 1s の光電子ピークでは亜硝酸態窒素の比率が少し多くであるが、硝酸態窒素とアンモニウム態窒素は、吸光光度法からの値とほぼ符合する。採集から 10 日後の Sample I の X 線光電子スペクトルを測定すると亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素の N 1s ピーク面積比が、それぞれ 1.94 と 4.34 に増加しているのが見られ、これは河川水中の硝化バクテリアによる硝化作用が起こったものと考えられる。

4 結 論

溶液蒸発法を用いて、X 線光電子スペクトロメトリーを水溶液に適用した結果、ppm 程度の各種の元素を含む希薄溶液の (100~400)μl の試料水を乾燥するだけで、各成分元素が定性できる。河川水の窒素化合物については、硝酸態、亜硝酸態、アンモニウム態窒素の形態分布を同時に知ることができ、鉛などの適切な内部標準を用いることによって定量化もなされる。この方法の所要時間は約 30 分であり、加熱乾燥できない試料にあっては、減圧乾燥により試料を調製することができる。

(1977 年 6 月, 第 38 回分
析化学討論会において講演)

文 献

- 1) K. Murata, S. Ikeda, T. Utsunomiya, A. Yasui : *Talanta*, **23**, 529 (1976).
- 2) I. Adams, G. M. Bancroft : *Nature*, **250**, 219 (1974).
- 3) K. Burger, E. Fluck : *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **10**, 171 (1974).
- 4) D. M. Hercules, L. E. Cox, S. Onisick, G. D. Nichols, J. C. Carver : *Anal. Chem.*, **45**, 1973 (1973).
- 5) H. Siegbahn, K. Siegbahn : *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **2**, 319 (1973).
- 6) H. Siegbahn, L. Asplund, P. Kelfve, K. Hamrin, L. Karlsson, K. Siegbahn : *ibid.*, **5**, 1059 (1974).
- 7) J. A. Dean : "Lange's Handbook of Chemistry",

11th Ed., p. 10~20 (1973), (McGraw-Hill Inc.).

- 8) M. Nishimura : *Dojin News*, No. 6, 1 (1977).
- 9) K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg : "ESCA-Atomic Molecular, and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy", p. 114 (1967), (Almqvist & Wiksells, Uppsala).
- 10) C. Duval : "Inorganic Thermogravimetric Analysis", 2d Ed., p. 184 (1963).
- 11) C. D. Wagner : *Anal. Chem.*, **44**, 1050 (1972).

☆

Qualitative analysis of natural waters and quantitative determination of nitrogen compounds in the river water by X-ray photoelectron spectrometry. Katsuo MURATA*, Shumei TAKEMOTO** and Shigero IKEDA* (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University, 1-1, Machikaneyama-cho, Toyonaka-shi, Osaka; **Osaka Environmental Pollution Control Center, 1-3-62, Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka-shi, Osaka)

X-Ray photoelectron spectrometry was applied to the analysis of aqueous solutions. Sample solutions {(100~400)μl} were pipetted on aluminum plate and carefully evaporated to dryness by infrared lamp. The photoelectron spectrum of the residue on this plate was instantly measured. This operation is simple, and the total time required is only 30 minutes. The suitable condition for the preparation of measuring samples was investigated by using ammonium nitrate solutions of known concentration. An ammonium nitrate solution of 1 ppm evaporated on Al plate is detectable by two peaks of N 1s photoelectron. When lead chloride was used as an internal standard in order to obtain the relative intensity of N 1s photoelectron peak, the relative intensity of N 1s to Pb 4f_{5/2} was linear to the concentration of ammonium ion up to 9 ppm. This technique was practically applied to the determination of nitrogen compounds such as nitrate, nitrite, and ammonium ion in the river water. The ratio of nitrate and ammonium was comparable to the value obtained from a usual method although the nitrite was overestimated. The present method is also applicable for the state analysis of other elements in dilute natural waters.

(Received Dec. 16, 1977)

Keywords

Dilute solution

Nitrogen compounds

River water

State analysis

X-Ray photoelectron spectrometry

原子吸光法による茶葉中の銅と亜鉛の定量

札川 紀子, 川 瀬 晃*

(1978 年 2 月 6 日受理)

茶葉中の銅, 亜鉛の原子吸光分析法による, 正確で精度のよい定量方法を検討した. アセチレン流量, 測定位置, 積分時間など, 測定精度に関係ある要因の寄与を測定し, 測定条件を定めた. 又試料の分解, 灰化過程で起こる現象を, 特にこれら金属の損失について検討し, 石英容器での乾式灰化は, 高温では容器への銅の固着が著しいことを見いだした. 乾式灰化は石英, アルミナ容器のいずれを用いても, 湿式灰化法に比較して精度が悪く湿式灰化法が優れている. 6 種の灰化法と, 原子吸光法, 及び銅については吸光光度法を併用し, それぞれの定量精度を比較した.

1 緒 言

植物試料中の成分を高い精度と正確さで測定しようとするとき, 二つの点に留意する必要がある. まず植物試料をどのような状態でひょう量するか, 第2に灰化時に目的成分が損失するかどうかである. 植物の標準試料としてよく用いられている NBS の SRM 1571 Orchard Leaves の例のように, 木の葉は一定の乾燥条件では比較的恒量になりやすいので第1の点については有利である. 著者らはこの点に注目し, 日本で大量に入手が可能な飲用の茶葉を試料に選び, その金属成分を精密かつ正確に定量することを試みた. 植物試料の化学分析では灰化が重要な過程で, この際目的成分が損失するかどうか大きな問題となる. 通常目的元素の無機塩を添加し, その回収率を求める方法が採られているが, 無機塩になる過程での目的元素の損失が最も重要であるためこの方法は適当でなく, 種々の灰化法と定量法とを組み合わせで定量し, その値を相互に比較検討する方法がよい. このため6種の灰化法で試料を灰化した後, 原子吸光法及び銅については吸光光度法を併用して定量した.

2 装置及び試葉

装置は既報¹⁾と同じく第二精工舎原子吸光分析装置

SAS-722 型に, 重水素放電管によるバックグラウンド補正装置 AS-50 型を付けて用いた. けい光 X 線分析装置は Ortec 製 6111 型を, サンプルディバイダーは Retsch 製をそれぞれ用いた.

銅, 亜鉛標準溶液は 99.99% 以上の金属を酸に溶解した後, 過塩素酸塩としたものを, 必要な酸に溶解して用いた.

3 試料の調製

静岡県茶業試験所で栽培された一番新芽茶 1 kg を 50 メッシュのふるいでふるいながら, めのう乳ばちで粉末とした. 粉末の粒度分布は (50~100) メッシュ 73%, 100 メッシュ以下 27% であった. 粉末はサンプルディバイダーで 8 等分した後, 任意に 1 組を選び混合し, 4 本の試料を作製した. 粉末としたとき, 葉脈が残りにくいので, 別に生の茶葉を採取し, 中央の葉脈のみ切り離し, 葉と別々に乾燥, 粉末としたものについて, 銅, 亜鉛の含有量の差を求めた. この結果試料 1 g につき, 葉脈には亜鉛: 23.3 µg, 銅: 8.39 µg, 葉には亜鉛: 22.1 µg, 銅: 8.38 µg を検出した. 従って, 粒度による含有量の差はほとんどないと考えられる. 乾燥温度の検討は粉末を 85, 105, 135°C で 12 時間乾燥し, その減量を測定して行った. 85°C では 2 時間までに約 5% の減量があったが, それ以後 12 時間までの減量は認められなかった. 105°C では 2 時間以後 12 時間まで約 0.5%, 135°C では同じく約 1% の減量が認められたので, 試

* 工業技術院東京工業試験所: 東京都渋谷区本町 1-1-5