バナジウム，チタンの原子吸光法における 界面活性剤の増感効果

多賀 光彦^①， 高島 美子， 吉田 仁志*

(1984 年 1 月 26 日受理)

一酸化二窒素-アセチレンフレイムを用いる原子吸光法で，界面活性剤の添加によりバナジウム及びチタンの吸光度はそれぞれ 1.5, 1.8 倍に増大した。又この際検量線の直線領域は拡大し，共存イオンの影響も大幅に抑制された。一方，マグネシウムやクロムに対する界面活性剤の効果との比較から，原子化効率の小さい元素において増感効果が顕著であることが分かった。増感効果の原因を考察するため，フレイムへ供給される試料の液量を計り，バーナーよりの流出液中の金属イオン濃度を測定し，いずれも界面活性剤の添加によって有意の差がないこと，又この増感の割合はフレイムの下部ほど大きいことが認められた。又バナジウムの原子吸収と，一酸化バナジウムの発光強度はともに臭化セチルトリメチルアンモニウムの添加によって増大し，その増大の程度もほとんど等しいことから，フレイムの中でバナジウム原子と一酸化バナジウムが平衡にあると考えられる。これらの結果から，界面活性剤による増感の原因の主なものは噴霧時に生成する粒子が界面活性剤により更に微細化され，原子化が促進されるためであると推論した。

1 緒 言

フレイム原子吸光法において，界面活性剤の添加によりクロム^②，銅^③，及びニッケル^④などの感度が増大するということが報告されている。又，界面活性剤の添加による増感効果の原因に関しては，Kodama ら^⑤は噴霧により生成した粒子の大きさの分布を研究し，界面活性剤の添加により小さな粒子が効果的に生成するためと報告し，Kornahrens ら^⑥は界面活性剤のミセルに金属イオンが取り込まれ，噴霧時に小粒子の中に分離濃縮されると説明し，その理由に，界面活性剤の電荷の種類が増感効果に関係していること，バーナー流出液中の金属イオン濃度が減少していることを挙げている。

本研究ではバナジウムやチタンのように原子吸光法では特に感度が低く，通常一酸化二窒素-アセチレンを用いた高温フレイムを必要とする元素を対象として，界面活性剤の添加効果について検討した。その結果バナジウム，チタンの感度がともに向上し，更に妨害イオンの抑制にも効果のあることを見いだした。又陰イオン性，陽イオン性界面活性剤により効果に相異のないこと，フレイムへの試料の供給量の測定，更に対象金属酸化物の発光強度の測定などから，界面活性剤による増感効果の原

因についても考察した。

2 実 験

2.1 装 置

日立 170-50 形原子吸光度計に日立 170-170 形高温バーナーを付して用いた。光源には各元素の中空陰極ランプを使用した。一酸化二窒素フレイムにおける一酸化二窒素の圧力と流量を 1.6 kg/cm²，7.8 l/min，アセチレンの圧力と流量を 3.4 kg/cm²，5.3 l/min とした。スリット幅は 0.4 nm，バーナーヘッドから光軸までの距離は 6 mm とした。界面活性剤の臨界ミセル濃度 (CMC) の測定には東亜電波社製電導度計 CM-15A を用いた。

2.2 試 薬

バナジウム標準溶液：五酸化バナジウム（和光純薬工業特級）を 0.2 M 塩酸に溶解し 1000 ppm とした。チタン標準溶液：金属チタン（Alfa 社）を 1 M 塩酸に溶解し 1000 ppm とした。界面活性剤としてはドデシル硫酸ナトリウム (SDS)（和光純薬工業）と臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) を用い，それぞれ 5×10^{-2} M， 2×10^{-2} M に調製した。その他の試薬はすべて市販特級品を用いた。

3 結果と考察

3.1 界面活性剤の効果

一酸化二窒素-アセチレンフレイムを用いた際の SDS の添加効果を Fig. 1 に示す。バナジウムとチタンの吸

* 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

光度は SDS 濃度の増大に伴い増大し、CMC 以上ではほぼ一定となり、増感の程度はそれぞれ約 1.5, 1.8 倍となった。しかし、比較のため行ったマグネシウムとクロムについては増感効果は全く認められなかった。一方、空気-アセチレンフレイムを用いた際、マグネシウムでは増感はないが、クロムについては Fig. 1 のバナジウムやチタンと同様の傾向が認められた。すなわち SDS の効果は原子化効率⁵⁾⁶⁾の小さい元素ほど顕著に現れる。又陽イオン性界面活性剤の CTAB を添加した際にも SDS と同様な増感効果が認められたが、その程度は幾分小さかった (Fig. 5 参照)。

Fig. 1 Effect of sodium dodecyl sulfonate (SDS) concentration on absorbance

◇: Cr(III) 10 ppm, △: V(V) 30 ppm, □: Ti(IV) 40 ppm, ○: Mg(II) 0.25 ppm

3.2 有機物及びナトリウムの効果との比較

フレイム原子吸光法において有機物の添加により感度の増すことが知られており、バナジウムについても酸素-アセチレンフレイムを用いたときにメタノールや 1-プロパノールなどがあると増感され⁷⁾、この原因は表面張力の減少により微細な粒子が生成するためと考えられている⁸⁾⁹⁾。又、ナトリウムのイオン化抑制効果も知られている。そこで、バナジウムについて、1-プロパノール及び塩化ナトリウムの添加効果を調べ、SDS の効果と比較した。それらの結果を Fig. 2 に示す。1-プロパノールによっても吸光度は増大するが、吸収シグナルは不安定となり、1-プロパノール 20% 以上では吸光度が減少する。塩化ナトリウムを加えた際にも吸光度はわずかに増大するが、SDS に比べてその効果は小さい。これらから SDS の効果は単なる有機物効果やナトリウムによるイオン化抑制効果によるものとは考えられない。

Fig. 2 Effect of SDS, sodium chloride, and 1-propanol concentration on absorbance

V(V): 30 ppm; ○: With SDS, □: With NaCl, △: With 1-propanol

3.3 フレイムへの溶液の供給量

界面活性剤による増感効果が Kornahrens ら²⁾の考えるように、噴霧時に金属イオンが界面活性剤ミセルへ分離濃縮され、選択的にフレイムへ導かれるかどうかを確かめるため、SDS を添加した際のフレイムへ供給される試料溶液の量の変化、及びバーナーよりの流出液中の金属イオン濃度の変化を調べた。

フレイムへの供給量は、試料を一定時間噴霧した際の吸い上げ量と流出液の量から求めた。又流出液中の金属イオンは再び原子吸光法により求めた。それらの結果を Table 1 に示す。SDS の添加によってフレイムへの供給量の増加も流出液中の金属イオン濃度の減少もないことが明らかとなった。

一方 SDS の添加量を変えたバナジウム溶液と、その流出液の吸光度を測定した結果が Fig. 3 であり、両

Table 1 Effect of SDS on the supplied rate and absorbance

Sample soln.		Supplied rate/ ml min ⁻¹	Absorbance	
			Source soln.	Drain soln.
Ions, ppm	SDS/M			
V(V) 30	—	0.53	34.0	36.6
	0.01	0.50	51.6	54.3
Ti(IV) 40	—	0.54	32.0	32.4
	0.01	0.50	56.0	59.6
Cr(III) 10	—	0.49	51.3	52.3
	0.01	0.45	88.7	90.0

Cr: Air-C₂H₂ flame; V(V), Ti(IV): N₂O-C₂H₂ flame

Fig. 3 Relation between absorbance and SDS concentration

V(V): 30 ppm; ○: Source solution, △: Waste solution

者にほとんど差の認められないことから, 流出液中の SDS 濃度にも変化がないと考えられる. なお CTAB を用いても同様の傾向がみられた. これらのことから, 界面活性剤による増感効果は金属イオンが分離濃縮されてフレームへ供給されるためではなく, Kodama ら⁴⁾と同様に噴霧時にできる粒子がより細くなり, 原子化が促進されることが主な原因であると予想される.

3.4 フレームの高さによる吸光度の変化

バナジウムについてフレームの高さによる吸光度の変化を調べた結果が Fig. 4 である. SDS を添加するとフレームの各部分とも吸光度は増大するが, 吸収極大を示す高さは変わらない. 又 SDS 添加による吸光度の上昇の割合を吸光度の比によってみると, その比はフレームの下部ほど大きい. このような傾向は金属イオンの種類や濃度, フレームの燃料組成などを変えても, 又 CTAB を用いたときにも同様であった.

吸光度の上昇の割合がフレームの下部ほど大きいことは, 界面活性剤を添加した際, 原子化に要する時間が短縮されたためと考えられ, 増感効果が噴霧時に小粒子の生成によるという予想と一致している.

3.5 酸化物の発光強度

界面活性剤の添加によるフレーム中の一酸化バナジウムの発光強度 (573.7 nm) の変化について調べた. SDS を用いるとナトリウムの発光による妨害が大きいので, CTAB を使用した. その結果及びバナジウムの吸収の

Fig. 4 Relation between absorbance or absorbance ratio and burner height

V(V): 40 ppm; ○: Without SDS, □: With SDS; ●: Absorbance ratio (with/without)

変化を Fig. 5 に示す. 一酸化バナジウムの発光強度は, バナジウムの原子吸収と同様に CTAB 濃度の増大に伴い増大し, CMC 以上ではほぼ一定となり, 約 1.5 倍の強度を示した.

Fig. 5 Effect of cetyltrimethylammonium bromide concentration on absorbance or emission

V(V): 30 ppm; △: Absorbance of V, ○: Emission of VO at 573.7 nm

界面活性剤を加えてもフレームへ供給される溶液量に変化がなかったことから, フレーム中の各元素の全量も変わらないと考えられる. 従って, 界面活性剤の添加により原子吸収と発光強度がともに同程度増大することは, ある温度条件で原子と一酸化物が平衡にあり, 界面活性剤の添加によりそれ以前の反応が促進されるためと考えられる.

3.6 共存イオンの影響

バナジウム及びチタンに対する共存イオンの影響を調べた結果を Table 2 に示す。バナジウムに大きな妨害を与える Cr(III), Al(III)^{10,11}, Mn(II), Mg(II), Ti(IV) 及び Fe(III), 又チタンに大きな妨害を与える Cr(III), Al(III), V(V), Fe(III) 及び Mn(II)¹² などの影響を SDS の添加により効果的に抑制することができた。

Table 2 Influence of foreign ions on vanadium(V) and titanium(IV)

Vanadium			Titanium		
Ions, ppm	Relative error, %		Ions, ppm	Relative error, %	
	Without SDS	With SDS		Without SDS	With SDS
Cr(III) 300	+24.7	+0.4	Cr(III) 200	+45.4	-1.3
Al(III) 300	+61.7	+5.8	400	+50.5	-5.3
Mn(II) 300	+29.4	+0.2	Al(III) 200	+81.4	-1.3
Mg(II) 300	+48.9	+0.2	400	+88.7	-1.0
Bi(III) 300	+3.2	+1.1	V(V) 200	+21.6	-8.3
Sr(II) 300	+5.5	+0.5	400	+39.2	-10.0
Ti(IV) 300	+20.4	+0	Mn(II) 200	+21.6	-2.3
600	+29.1	+0	400	+32.0	-3.3
Fe(III) 300	+20.6	-2.8	Fe(III) 200	+21.6	-1.3
600	+26.1	-9.1	400	+23.7	-3.3

V(V) : 30 ppm, SDS : 10 mM; Ti(IV) : 40 ppm, SDS : 10 mM

3.7 検量線

バナジウムの検量線を Fig. 6 に示す。界面活性剤の存在により検量線の直線領域は約 2 倍の 40 ppm まで拡

Fig. 6 Calibration curves for vanadium(V)

○ : Without surfactants; □ : With SDS 1×10^{-2} M,
△ : With CTAB 2×10^{-3} M

大した。チタンについても同様の傾向があった。

本研究の費用の一部は文部省科学研究費によった。付記して謝意を表する。

(1983 年 2 月, 北海道支部)
(冬季研究発表会で一部発表)

文 献

- 1) M. Kodama, S. Shimizu, M. Sato, T. Tomimaga : *Anal. Lett.*, **10**, 591 (1977).
- 2) H. Kornahrens, K. D. Cook, D. W. Armstrong : *Anal. Chem.*, **54**, 1325 (1982).
- 3) R. L. Venable, R. V. Ballard : *Anal. Chem.*, **46**, 131 (1974).
- 4) M. Kodama, S. Miyagawa : *Anal. Chem.*, **52**, 2358 (1980).
- 5) L. de Galan, G. F. Samaey : *Spectrochim. Acta*, **25B**, 245 (1970).
- 6) J. B. Willis : *Spectrochim. Acta*, **25B**, 487 (1970).
- 7) S. L. Sachdev, J. W. Robinson, P. W. West : *Anal. Chim. Acta*, **37**, 156 (1967).
- 8) J. E. Allan : *Spectrochim. Acta*, **17**, 467 (1961).
- 9) P. E. Thomas, W. F. Pickering : *Talanta*, **18**, 127 (1971).
- 10) J. N. Walsh : *Analyst* (London), **102**, 972 (1977).
- 11) R. J. Seymour, C. B. Boss : *Anal. Chem.*, **54**, 1037 (1982).
- 12) J. Y. Marks, G. G. Welcher : *Anal. Chem.*, **42**, 1033 (1970).

☆

Enhancing effects of surfactants on atomic absorption spectrometry of vanadium and titanium. Mitsuhiro TAGA, Yoshiko TAKABATAKE, and Hitoshi YOSHIDA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Nishi 8, Kita 10, Kitaku, Sapporo-shi, Hokkaido, 060)

Enhancing effects of surfactants in atomic absorption spectrometry used a dinitrogen monoxide-acetylene flame, and the mechanisms of the enhancement were discussed for the determination of vanadium(V) and titanium(IV). As surfactants, sodium dodecyl sulfate (SDS) which is an anionic surfactant and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) which is a cationic surfactant were used. In a dinitrogen monoxide-acetylene flame, the atomic absorption signals for vanadium and titanium were enhanced 150 % and 180 %, respectively, when surfactant was added above the critical micelle concentration (CMC). And the straight part of calibration curves was spread about two times. The interferences of foreign ions were eliminated by surfactants. The enhancing effects of surfactants were remarkable on vanadium and titanium which have low atomization efficiency compared with magnesium and chromium. To investigate these enhancement mechanisms, the sample volumes introduced to flame were measured, and the concentration of metal ions in the waste solutions drained from burner was determined by atomic absorption spectrometry. Then, it was found that the introduced sample volume and the concentration of

metal ion in the waste solutions were unchanged greatly with surfactants. The absorbance ratios of vanadium between with SDS and without SDS were larger at lower part of the flame. It seemed that vanadium monoxides and vanadium atoms were at equilibrium in the flame, because emission of vanadium monoxide and absorbance of vanadium were both increased similarly by addition of CTAB. Therefore, these results suggest that the aerosol of finer drops was produced at the

nebulization and atomization efficiency was elevated with surfactants.

(Received January 26, 1984)

Keyword phrases

atomic absorption spectrometry for vanadium (V) and titanium (IV); dinitrogen monoxide-acetylene flame; enhancing effect of surfactants.

リン酸アルミニウム共沈-イオン電極法による 天然水中の低濃度フッ化物イオンの定量

奥 谷 忠 雄*

(1984 年 1 月 21 日受理)

リン酸アルミニウムを用いて微量フッ化物イオンを共沈分離した後、イオン電極法を適用して微量フッ化物イオンを定量した。試料溶液 100~1000 cm³ にアルミニウムとして 20 mg と 0.5 mol dm⁻³ リン酸塩溶液 10 cm³ を加え、pH 4.7 で生成する沈殿を濾過する。この沈殿を塩酸に溶解して CyDTA-クエン酸塩-塩化ナトリウム系の緩衝溶液を加えてアルミニウムをデマスキングした後、pH 6.0 としてフッ化物イオン電極で電位を測定する。アルミニウム 20 mg、共沈時の pH 4.4~5.0 ではほぼ 100 % の共沈率を得た。本法で 5~100 µg のフッ化物イオンが定量的に共沈できる。定量下限は 5 ppb で、40 ppb における相対標準偏差は 1.8 % であった。ナトリウムイオン、塩化物イオンは大過剰存在しても妨害しない。0.01~0.3 ppm 程度のフッ化物イオンを含む実試料について分析し、満足する結果を得た。

1 緒 言

フッ化物イオンの定量では、ランタン-アリザリンコンプレキソンキレートを用いる吸光度法とともに、イオン電極法も広く用いられている。しかしいずれの場合も飲料水や地下水などの極微量フッ化物イオンを定量する場合、濃縮操作を必要とする。Sara¹⁾、吉田²⁾は拡散分離法を進展させ、桜川³⁾はこの分離法を適用した後接触分析法で極微量フッ化物イオンを定量している。又ジルコニウム型陽イオン交換樹脂法⁴⁾、水酸化アルミニウムによる浮選法⁵⁾、及び炭酸カルシウムによる共沈法⁶⁾なども報告されている。一方、安藤⁷⁾は石灰にアルミニウムを添加し、排水中のフッ化物イオンを十数 ppm にまで除去している。

著者は微量フッ化物イオンの濃縮と分離について種々検討した結果、リン酸アルミニウムの沈殿に極微量フッ化物イオンが定量的に共沈されることを見いだした。この沈殿を分離し溶解してイオン電極法を適用すると、アルミニウムが妨害する⁸⁾。一方フッ化物イオンの定量において妨害するアルミニウムのデマスキングについても既に多数の研究が報告されている^{9)~20)}が、多量のアルミニウムを完全にデマスキングすることは困難である。従って溶媒抽出によるアルミニウムの除去法も提案された²¹⁾。しかし一定量のアルミニウムが共存するとき、デマスキング剤の濃度や pH など一定条件で起電力を測定すれば一定の電位が得られるので、リン酸アルミニウムに共沈した沈殿を分離し、溶解した後一定条件下で電位を測定した。この方法で 5 ppb 程度のフッ化物イオンを簡易に濃縮分離して定量する方法を確立し、実試料に適用して満足する結果を得た。

* 日本大学理工学部工業化学科：101 東京都千代田区神田駿河台 1-8