ノート

界面活性剤分散 / 直接高温炉原子吸
光法による硫化物触媒中の鉄の定量中村 進[®], 鈴木 洋, 久保田正明*

(1989 年 1 月 30 日受理)

1 はじめに

触媒の機能を検討するには、担持金属濃度などの分析値が必要となるが、Mo 系の硫化物触媒を完全に分解することは難しい。例えば熱王水で溶解を試みても、大部分は固体のまま残留する。このような溶液化の難しい試料の微量金属分析には、通常の ICP-AES の適用は難しく、XRF 分析法では感度や定量性にやや難がある。そこで固体粉体試料をスラリー原子化¹⁾高温炉 AAS で、直接定量する方法を試みた。単に粉体触媒試料を酸などに分散させる方法では高温炉上には試料採取するまでの間に試料が沈降してしまうので、著者らは粉体試料を界面活性剤で均一に分散させた。その結果液体試料と同様の取り扱いができたので報告する。

2 使用機器及び試薬

高温炉原子吸光装置は試作シングルチャンネル・時間分割方式多元素同時定量高温炉原子吸光システム²⁾を使用した。試薬もしくは工業用品の界面活性剤を用いた。島津製作所自記分光光度計 UV-360 を用いて粉体試料の分散性を検討した。粉体試料は化学技術研究所製の石炭液化用硫化物触媒 ($\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) を粉碎して用いた。

3 実 験

3・1 界面活性剤の選定

粉体試料をめのう乳鉢で 325 メッシュ以下に粉碎し、5~10 mg 精ひょうの後試験管に入れ、種々の界面活性剤溶液 (1~5%) 2 ml を加えて、ミキサーで分散

させ、その分散性を目視及び分光光度計で検討した。

3・2 AAS による定量

界面活性剤溶液 10 ml により分散した試料をエッペンンドルフピペット (10 μl) で液体試料と同様の操作でタングステン製のストリップ型高温炉上に乗せ アルゴン (5 l min^{-1})/水素 (0.5 l min^{-1}) 雰囲気乾燥 (500 K, 60 s), 灰火 (750 K, 30 s), 原子化 (到達温度 2500 K, 3 s) を行い, Fe (248 nm) の定量を行った。使用試薬などのから試験を同時に行い補正した。

4 結果及び考察

4・1 界面活性剤の選定

4・1・1 水溶液による分散性 まず、ノニルフェニル (NP) ポリオキシエチレン (POE) エーテルのエチレンオキシド (EO) 3~20 mol 付加物の 1% 水溶液を検討した。EO の中位の付加物がやや良かったが、目的には極めて不十分であった。そこで各種の界面活性剤 {非イオン活性剤 (POE アルキルエーテル, POE ヒマシ油エーテル, POE-ポリオキシプロピレン-ブロックコポリマーなど 10 種), 陰イオン活性剤 (アルキルベンゼンスルホン酸, メタンジナフタレンスルホン酸, ラウリン酸などのナトリウム塩 10 種), 陽イオン活性剤 (ドデシルピリジニウムクロリド, セチルトリメチルアンモニウムプロミドなど 5 種)} を検討し、効果に差は現れたが、いずれも不十分であった。

4・1・2 非水溶液による分散性

1) 四塩化炭素溶液。試料の比重が大であることを考慮して比重の大きい CCl_4 及び油性活性剤 (NP 短鎖 POE)- CCl_4 溶液を検討したがいずれも不十分であった。

2) トリエタノールアミン溶液。液の粘度を増して分散質を沈降しにくくするため、溶媒にトリエタノールアミン (TEA) を用いるとかなりよく分散した。しかし、粘度が高すぎるため、モノエタノールアミン及び水を加えて粘度を下げ操作性を良くすると分散性はやや悪くなった。そこで 4・1・1 でやや良かった NP-16 (NP の 16 mol EO 付加物) を加えて、TEA/ H_2O /NP=60/39/1 としたところ、測定可能な粘度と分散性が得られたので 1 cm の石英セルを用いて分散性を分光光度計で検討した。まず粉体分散試料の吸収スペクトルを求めた結果 300~600 nm にはシグナルのピークはなかった。そこで 500 nm で吸光度-時間曲線を求めた結果、5 分までは吸光度に変化がなかった (Fig. 1)。粉体試

* 工業技術院公害資源研究所: 305 茨城県つくば市東 1-1

Fig. 1 Relationship between absorbance signal of suspended powder sample vs. the lapse of time and adsorbance vs. wavelength

Table 1 Concentrations of Fe and their standard deviations at three positions in a test tube

Upper	0.17% $\pm$ 0.01%
Middle	0.17 $\pm$ 0.02
Lower	0.16 $\pm$ 0.01

$n=5$

料の凝集・沈殿は3分までは認められなかったので、分散後3分以内に試料を炉上に置き定量することとした。

4・2 高温炉原子吸光法の検討

分散試料を作るときの10 ml ピペットと高温炉原子吸光測定用の10 μ l ピペットについて分散剤を用いて採取量の重量測定を行った。その結果10 ml では0.7%、10 μ l では4%の繰り返し精度($n=10$)が得られた。次に粉体試料の分散性について検討した。すなわち、容器中の分散試料を表面付近、中心部、底の3か所からそれぞれ5回ずつサンプリングし、ピーク面積法での再現性を求めた。共存元素によるバックグラウンド吸収は測定元素とは異なる温度及び時間に生じるため、得られる

吸光度-時間曲線より補正が可能であった。又それぞれのサンプリング位置におけるFeシグナルは実験誤差範囲で一致し、Table 1の結果を得た。この触媒のFe値は試料を熱王水で抽出した後検量線法で求めたFe(0.08%)と抽出残分中のFe(0.11%)との和に実験誤差範囲で一致した。この結果及びシグナルの形状から見て本実験では化学干渉³⁾は生じていないことが分かった。

文 献

- 1) J. Miller-Ihli Nancy: *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 73 (1988).
- 2) 中村 進, 久保田正明: 日本分析化学会第37年会講演要旨集, p. 1206 (1988). S. Nakamura, M. Kubota: *Analyst* (London), to be published.
- 3) 中村 進, 久保田正明: 分析化学, **35**, 884, 961 (1986).

☆

Direct determination of iron in sulfate catalysts powder by electrothermal AAS after suspending with surfactant. Susumu NAKAMURA, Hiroshi SUZUKI and Masaaki KUBOTA (National Chemical Laboratory for Industry, 1-1, Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305)

Thirty or more kinds of surfactants were investigated as the dispersing agents. $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst samples were suspended uniformly into an aqueous solution containing triethanolamine/nonylphenylpolyoxyether. A 10 μ l volume of the sample solution was dropped onto a W-strip heater with an Eppendorf pipette, dried, ashed and atomized in the presence of H_2/Ar purge gas. The uniformity of suspended powder samples was checked by the determination of Fe in three kinds of test solutions taken from upper, middle and lower positions in a test tube. The three values coincided each other. A good agreement was observed between the analytical result obtained by the proposed method and that obtained as the total amount of aqua regia soluble and insoluble components.

(Received January 30, 1989)

Keyword phrases

direct analysis; suspended powder sample with surfactant; electrothermal AAS.