

マンガン, バナジウム, クロム, モリブデン, タングステン塩の 炎中における分子吸収スペクトル*

大道寺 英弘**

(1980年2月23日受理)

空気-アセチレン炎中にマンガン, クロム, モリブデン, タングステン, バナジウムの高濃度水溶液を噴霧し炎中で生成するこれらの酸化物, 水酸化物による分子吸収スペクトルと発光スペクトルを(200~400)nmの波長範囲で測定した。その結果この波長範囲に強い吸収スペクトルが得られ, それぞれの吸収極大波長は, マンガン 256 nm, 375 nm, クロム 298 nm, バナジウム 302 nm にあり発光スペクトルの極大波長と一致した。一方, これらの分子吸収が原子吸光測定に与える干渉の程度を測定したが, (1~1.2)%の濃度で原子吸光感度の46倍までの吸収誤差を検出した。又, 試料を溶解するために使用する酸によっても分子吸収による誤差を生じた。

1 緒言

原子吸光分析で微量分析を行う際, 主成分である金属塩から炎中で生じた分子の吸収によるバックグラウンドのために実際の値よりも高い値を得ることが知られている。炎中の分子吸収スペクトルとしてカルシウム^{1)~4)}, ストロンチウム¹⁾⁵⁾, バリウム⁶⁾, マグネシウム⁶⁾のアルカリ土類金属塩, リチウム⁷⁾⁸⁾, ナトリウム^{9)~10)}, カリウム⁸⁾¹¹⁾などのアルカリ金属塩, リン酸塩から得られる PO₄^{12)~14)}, インジウム塩から得られる InCl や InO₃¹⁵⁾¹⁶⁾, ガリウム塩による GaOH や GaCl¹⁷⁾ などについて報告されている。本報はマンガン, クロム, モリブデン, タングステン, バナジウムについてそれぞれの吸収スペクトルを測定し原子吸光測定に及ぼす干渉の程度についても調べた。又, 得られた吸収スペクトルについて過去に報告がほとんどないため炎光発光スペクトルも測定し両スペクトルを関連づけて調べた。

2 試薬及び装置

2.1 試薬

マンガン: 高純度金属 (99.99%) を塩酸で溶解したもの, 過マンガン酸カリウムを蒸留水で溶解したもの, クロム: 高純度金属 (99.999%) を塩酸, 硝酸-過塩素酸でそれぞれ溶解したもの, ニクロム酸カリウムを蒸留

水で溶解したもの, モリブデン: 高純度金属 (99.9%以上) を塩酸, 硫酸でそれぞれ溶解したもの, モリブデン酸アンモニウムを蒸留水で溶解したもの, タングステン: タングステン金属粉 (99.9%) を過酸化水素水で溶解したもの, タングステン酸ナトリウムを蒸留水で溶解したもの, バナジウム: 五酸化バナジウムを塩酸, 硫酸でそれぞれ溶解したもの, をそれぞれ使用した。高純度金属や試薬 (試薬特級) はそれぞれ市販のものを使用した。溶液は (20~24)mg/ml 金属イオンとして含むような濃度に調整し使用時に必要に応じて希釈して使用した。亜鉛, カドミウム, ニッケル, 鉄, マンガン, クロム, 銅の標準溶液は既報⁹⁾のものを使用した。

2.2 装置

日立 207 原子吸光装置に浜松テレビ製中空陰極型重水素ランプ, 各種中空陰極ランプ, 試作の連続光源¹⁸⁾を取り付け使用した。炎光発光スペクトルの測定は日本電子製 JEOL 7000 原子吸光炎光兼用装置を使用した。

3 測定方法

空気-アセチレン炎を空気流量 10 l/min, アセチレン流量 2.25 l/min とし測定はすべて既報の方法で行った⁹⁾。ここに示した波長の精度は ±0.3 nm 程度である。

4 実験結果及び考察

4.1 マンガン

(200~400)nm に吸収スペクトルが得られ 200 nm, 256 nm, 375 nm 付近に吸収極大がある。発光スペクトル (Fig. 1, B) は, 256 nm と 375 nm を極大波長とす

* 原子吸光分析における光干渉 (VII). 前報は大道寺英弘: 分化, 29, 389 (1980)

** 東京大学物性研究所: 東京都港区六本木 7-22-1

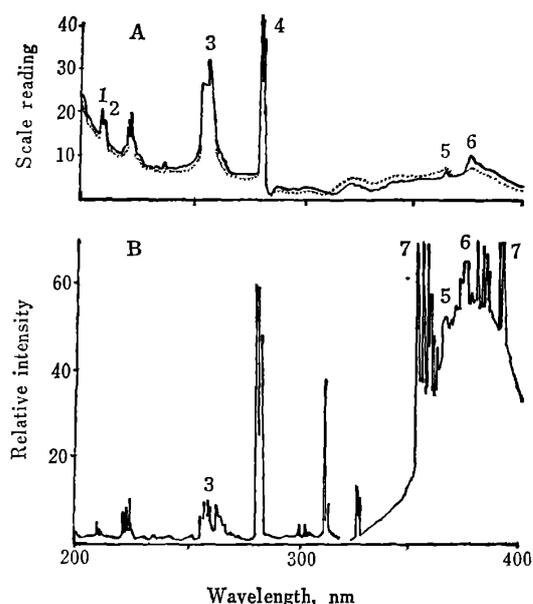


Fig. 1 Absorption (A) and emission (B) spectra obtained by manganese solutions in air-acetylene flame

Spectral band width: 0.3 nm; — Mn-HCl; ---- KMnO_4 ; 12 mg Mn/ml; Gas flow rate: Air, 10 l/min, C_2H_2 , 2.25 l/min; Burner height: 10 mm (absorption), 20 mm (emission); 1: Mn, 202.9 nm, 210.9 nm; 2: Mn, 220.8 nm, 221.4 nm, 222.1 nm; 3: 256.0 nm; 4: Mn, 279.5 nm, 279.8 nm, 280.2 nm; 5: 365.0 nm, MnOH; 6: 375.0 nm, MnOH; 7: Mn

る連続スペクトルが得られ吸収スペクトルと一致した。このスペクトルは MnOH によると報告されている¹⁹⁾が、(255~265) nm のスペクトルについてはその詳細は報告されていない。そのうえ、アセチレン炎中では検出されていない。一方、Callar ら²⁰⁾により (250~260) nm のスペクトルは MnO によると報告されている。Padley らの報告と異なり本実験では空気-アセチレン炎中で (250~270) nm に吸収、発光スペクトルを検出し、Fig. 2 から 254.0 nm, 256.0 nm が極大波長であることが分かった。257 nm, 258 nm, 259 nm に原子線が重なっているが、この輝線スペクトルの吸収は見られない。マンガンの空気-アセチレン炎中の原子化効率²¹⁾は約 0.6²²⁾であり、炎中のマンガンの 40% 程度が MnO, MnOH のような化合物として存在している。

4.2 クロム

Fig. 3 にクロムの塩による吸収スペクトルを示したが、210 nm, 298 nm, 319 nm, 329 nm を吸収極大とし (200~400) nm に得られた。過塩素酸溶液による吸収が最も強く、塩酸溶液による吸収が最小であった。発光

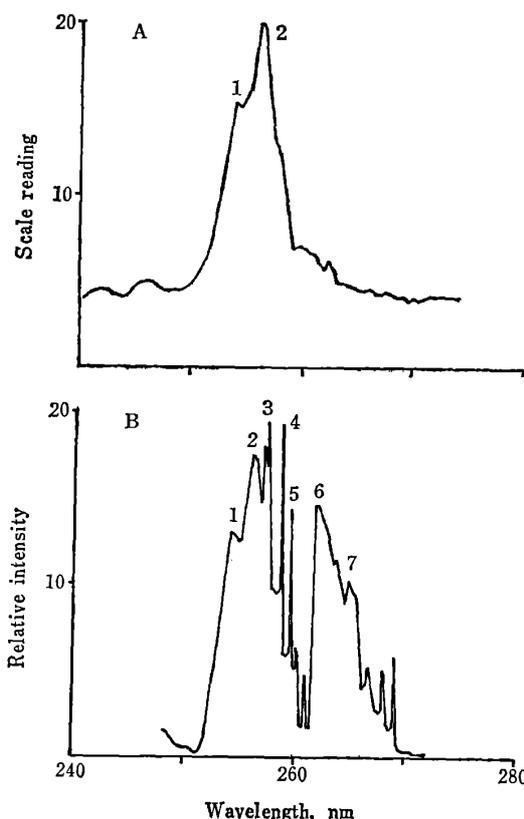


Fig. 2 Absorption (A) and emission (B) spectra in the wavelength range (240~270) nm obtained by manganese solution

Spectral band width: 0.3 nm, Mn-HCl solution; 1: 254.0 nm; 2: 256.0 nm; 3: Mn, 257.2 nm, 257.6 nm; 4: Mn, 258.4 nm; 5: Mn, 259.3 nm, 259.5 nm; 6: 261.8 nm; 7: 266.0 nm

スペクトルの強度は 280 nm 以下の短波長領域では弱いが、290 nm より長波長領域で強く極大波長は吸収極大波長と一致した。Fig. 4 からこのスペクトルの極大波長は 293.4 nm, 297.6 nm であることが分かった。これらの帯スペクトルと原子線においてバーナーからの高さ、アセチレン流量を変えて吸光度を測定し両者の関係を調べ Fig. 5 に示した。この帯スペクトルの吸収は炎の上部ほど大きくアセチレン流量の増加とともに減少した。一方、クロム原子の吸収は逆にアセチレン流量が多ほど増加し、炎中(10~15) mm の燃焼層で最大であった。これは炎中に生成して化学平衡にあるクロム化合物がアセチレンの増加で還元され原子状態になることを意味している²¹⁾。空気-アセチレン炎中のクロムの原子化効率は 0.065²²⁾, 0.071²³⁾と報告されているので、炎中のクロムの少なくとも 93% 程度は $\text{CrO}^{24)}$ 、 $\text{CrO}_2^{24)}$ 、 $\text{HCrO}_3^{24)}$ のような化合物として存在する。又、CrOH か Cr_2O_3 (固体) による化学発光スペクトルも検出されている²⁴⁾。

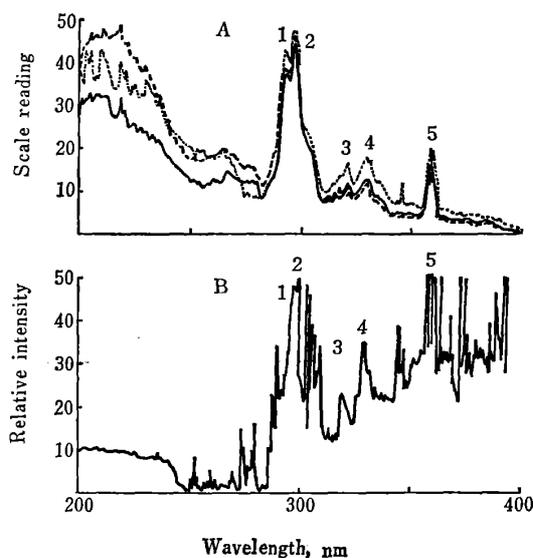


Fig. 3 Absorption (A) and emission (B) spectra obtained by chromium solutions in air-acetylene flame

— Cr-HClO₄-HNO₃; - - - K₂Cr₂O₇; — Cr-HCl, 12 mg/ml; Burner height: 10 mm (A), 20 mm (B); Gas flow rate: Air, 10 ml/min, C₂H₂, 2.25 l/min; 1: 293.4 nm; 2: 297.6 nm; 3: 319.4 nm; 4: 329.0 nm; 5: Cr, 357.9 nm, 359.3 nm, 360.5 nm

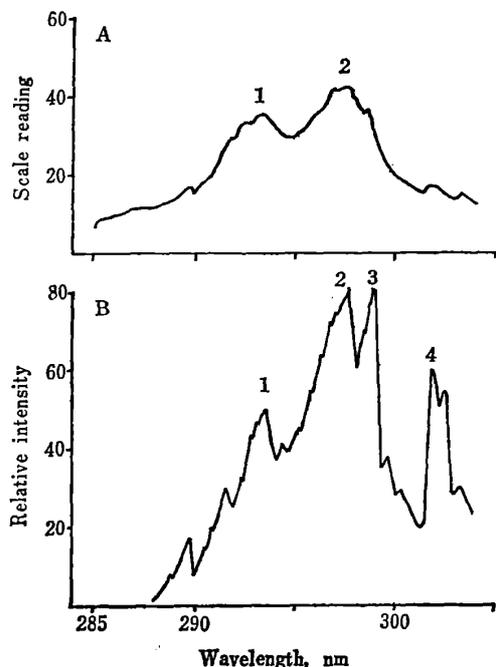


Fig. 4 Absorption (A) and emission (B) spectra in the wavelength range (285~340) nm obtained by chromium solution in air-acetylene flame

Spectral band width: 0.3 nm, Cr-HCl solution; 1: 293.4 nm, 2: 297.6 nm, 3: 298.6 nm, 4: Cr, 301.5 nm, 302.0 nm

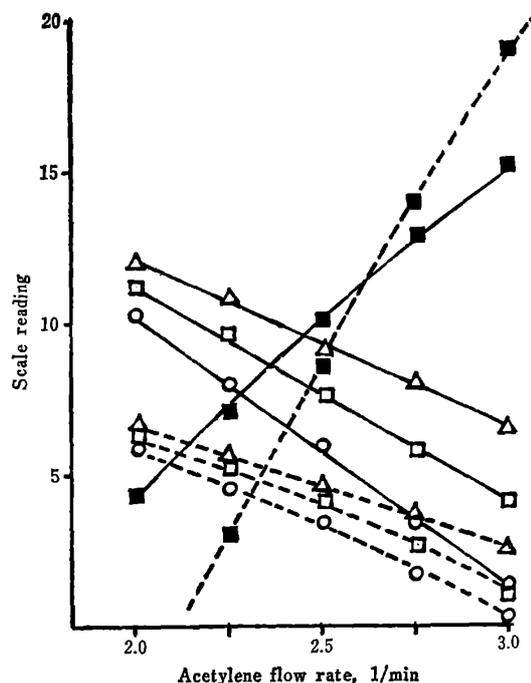


Fig. 5 Variation of absorbances at molecular bands and atomic lines of chromium and molybdenum as a function of acetylene flow rate

Burner height: ○ 2 mm, □, ■ 10 mm, △ 20 mm; — Mo; — Cr; ○, □, △ At 232.0 nm of bands; ■ At 313.3 nm of Mo and 357.9 nm of Cr atomic lines

本実験で得られた吸収、発光スペクトルはほぼ一致しているので CrO, CrO₂, HCrO₃ のような分子スペクトルであることが考えられる。又、297.6 nm を極大波長とするスペクトルは、このスペクトルの形から推察して CrO のような二原子分子によるものと考えられる。

4.3 モリブデン

Fig. 6 に示したように、吸収スペクトルは(200~380) nm で得られ、242 nm, 345 nm 付近の吸収極大は発光スペクトルの極大波長と一致する。硫酸溶液の吸収強度が最も強い。これらの帯スペクトルと原子線の吸収強度の関係を測定したが、クロムの結果と同様帯スペクトルの吸収強度はアセチレンの増加とともに減少しモリブデン原子の吸収が増加した (Fig. 5)。このように炎中に生成した化合物は還元性ラジカルを増すと解離する。このような化合物として MoO, MoO₂, MoO₃, MoN が解離エネルギーの高い安定な化合物として知られており、400 nm~赤外領域に発光スペクトルが得られている^{29)~31)}。モリブデンの原子化効率は報告されていないが、MoO

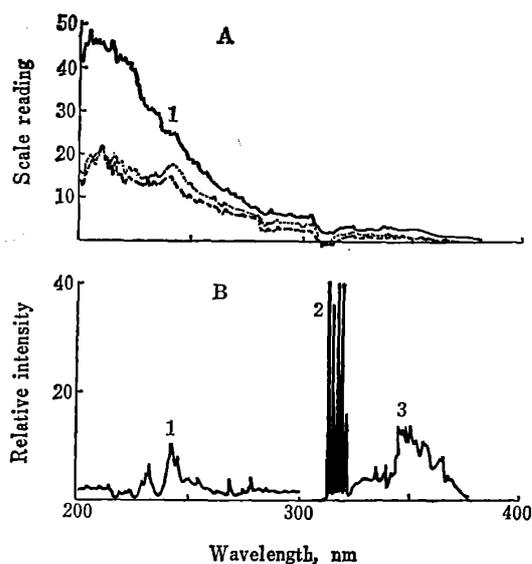


Fig. 6 Absorption (A) and emission (B) spectra obtained by molybdenum solutions in air-acetylene flame

— Mo-H₂SO₄ (2N); ---- (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O; -- Mo-HCl (1N); 12 mg Mo/ml; 1: 242.5 nm; 2: Mo, 313.3 nm, 315.8 nm, 317.0 nm, 319.4 nm; 3: 344.7 nm

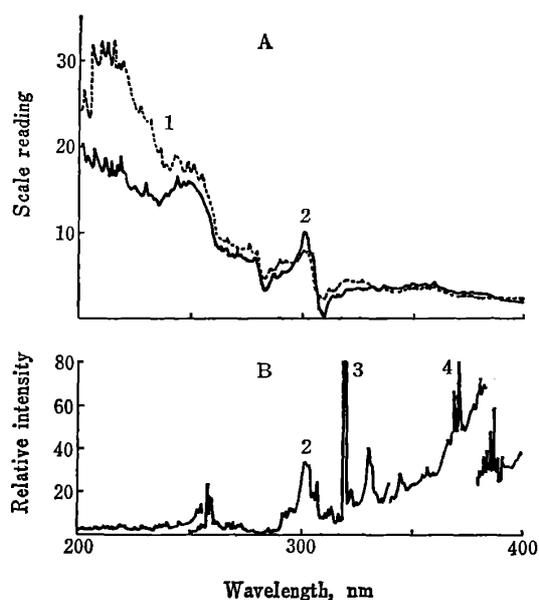


Fig. 7 Absorption (A) and emission (B) spectra obtained by vanadium solutions in air-acetylene flame

— V-HCl (1N); ---- V-H₂SO₄ (2N); 10 mg V/ml; 1: 243.7 nm; 2: 302.3 nm, 3: V, 318.4 nm, 318.5 nm; 4: V, 370.4 nm

と AlO の解離エネルギーが 116 kcal/mol³⁰⁾³¹⁾ と同じなので空気-アセチレン炎中で 10^{-4} 程度³³⁾ と予想した。しかし、原子化効率を求める簡単な方程式²²⁾³¹⁾ からナトリウム、銅を比較元素としてそれぞれ 0.05₂, 0.04₁ であることが分かった。炎中のモリブデンの 95% が MoO, MoO₂ のような化合物として存在し、得られたスペクトルはこれらの分子によるものと考えられる。

4.4 バナジウム

Fig. 7 に示したように、吸収スペクトルは (200~400) nm に得られ吸収極大波長は 200 nm, 243.7 nm, 302.3 nm にあることが分かった。発光スペクトルは 700 nm まで帯スペクトルとして得られ、このスペクトルは VO の C⁴Σ⁻-X⁴Σ⁻ 系スペクトルとして (440~864) nm が報告されている³²⁾。バナジウムの原子化効率は空気-アセチレン炎では 4×10^{-4} 以下³³⁾ と低く、ほとんどが解離エネルギーの大きい VO (147 kcal/mol), VO₂ (294 kcal/mol) として存在する³⁴⁾。

4.5 タングステン

吸収スペクトルのほとんどが (200~280) nm に得られた。タングステン酸ナトリウムでは炎中で NaOH を生成し、その吸収⁹⁾ が加算され高くなる。タングステン

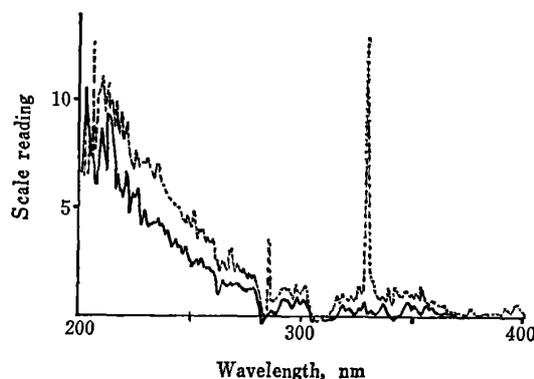


Fig. 8 Absorption spectra obtained by tungsten solutions in air-acetylene flame

— W-H₂O₂; ---- Na₂WO₄; 10 mg W/ml

は高温のふん囲気中で WO, WO₂, WO₃ として存在することが知られている³⁰⁾³⁵⁾。又、一酸化二窒素-アセチレン炎中で H₂WO₄ が、これらの酸化物と同程度存在することも報告されている³⁶⁾。これらの化合物の解離エネルギーは高く (WO: 154 kcal/mol)³⁶⁾³⁶⁾、空気-アセチレン炎程度の温度 (2400 K) では解離しない。

4.6 吸収強度と干渉誤差

塩の濃度と吸収強度はほぼ比例する直線関係が得られたが、この傾きは Fig. 1~Fig. 8 の吸収スペクトルの

吸収強度と一致する。吸収強度は使用する酸の種類によっても異なる。クロムは塩酸溶液よりも過塩素酸溶液のほうが吸収が大きく、モリブデン、バナジウムでは硫酸溶液による吸収が他よりも著しく強い。そこで酸による炎中の吸収スペクトルについて調べた。塩酸は6Nまで測定したが検出されず、硝酸による吸収スペクトルが(200~240)nmに検出された(Fig. 9)。これはNOとNO₂による吸収スペクトルで硝酸塩を炎中に導入したときにも得られる⁷⁾⁹⁾¹¹⁾³⁷⁾³⁸⁾。硫酸や硫酸塩による吸収は特に(200~280)nmで強く⁹⁾クロム、モリブデン、バナジウムの硫酸溶液の場合と一致する。リン酸やリン酸塩による吸収も報告されている^{6)12)~14)}ように大きい。これらの酸の濃度と吸光度の関係も他の金属塩同様ほぼ直線となる。これらの酸や金属塩による吸収が亜鉛、カドミウム、ニッケル、鉄、マンガン、銅、クロムの原子吸光分析に及ぼす干渉誤差を測定しTable 1, Table 2に示した。硝酸による干渉誤差は小さく亜鉛の測定感度

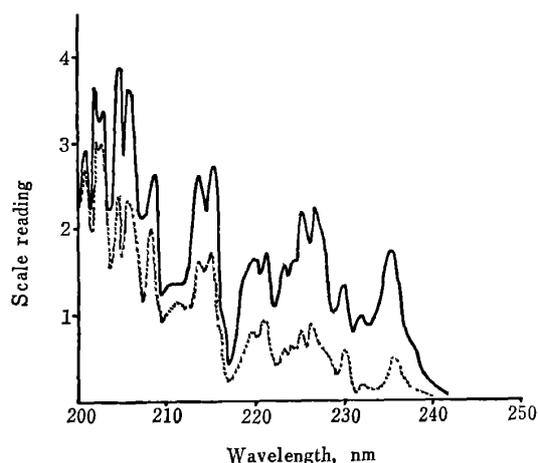


Fig. 9 Absorption spectra obtained by HNO₃ in air-acetylene flame
— 6N HNO₃; ---- 1N HNO₃

Table 1 Interferences of molecular absorption of nitric acid, sulfuric acid and phosphoric acid in atomic absorption spectrometry of Zn, Cd, Ni, Fe, Mn, Cu and Cr

Wave-length (nm)	Sensitivity (μg/ml)	Error by absorption bands (μg/ml)			
		3N HNO ₃	0.6N H ₂ SO ₄	2% H ₃ PO ₄	
Zn	213.9	0.005	0.01	0.037	0.039
Cd	228.8	0.005	0.003	0.042	0.033
Ni	232.0	0.029	0.02	0.10	0.22
Fe	248.3	0.022	N. D.	0.056	0.20
Mn	279.5	0.012	N. D.	0.012	0.043
Cu	324.7	0.017	N. D.	N. D.	0.067
Cr	357.9	0.12	N. D.	N. D.	N. D.

Air-acetylene flame; N. D. : Not detected

Table 2 Interferences of molecular absorption of manganese, chromium, molybdenum, tungsten and vanadium salts in atomic absorption spectrometry of Zn, Cd, Ni, Fe, Mn, Cu and Cr

Wave-length (nm)	Sensitivity (μg/ml)	Error by absorption bands (μg/ml)					
		Mn	Cr	Mo	W†	V†	
Zn	213.9	0.005	0.060	0.23	0.078	0.052	0.092
Cd	228.8	0.005	0.038	0.19	0.070	0.022	0.080
Ni	232.0	0.029	0.21	0.77	0.34	0.083	0.42
Fe	248.3	0.022	0.16	0.27	0.20	0.064	0.32
Mn	279.5	0.012	—	0.12	0.05	0.018	0.072
Cu	324.7	0.017	0.025	0.16	0.025	0.017	0.065
Cr	357.9	0.12	0.60	—	0.60	N. D.	0.36

Air-acetylene flame; N. D. : Not detected; † Concentration of 10 mg/ml, the other are 12 mg/ml as metal ion; Mn, Cr, Mo, V : HCl solution; W : H₂O₂ solution

の2倍程度であった。しかし硫酸、リン酸の干渉誤差は大きく、亜鉛、カドミウムの測定感度の(7~9)倍に相当する値が検出された。マンガン、クロム、モリブデン、バナジウムの塩酸溶液とタングステンの過酸化水素により溶解した溶液による吸収誤差は、亜鉛やカドミウムの原子吸光感度の(8~46)倍もの高い値を得た。又、ニッケルや鉄に対する干渉誤差も測定感度の(3~24)倍検出した。特にクロム、モリブデンによる干渉は大きい。クロム原子吸光ではマンガン、モリブデンによる干渉が大きかった。

5 結 言

原子吸光分析で普通で使用されている空気-アセチレン炎中にマンガン、クロム、モリブデン、タングステン、バナジウムの高濃度溶液を噴霧して、それぞれの塩が炎中で生成する酸化物、水酸化物による吸収スペクトルを測定した。又、これらの吸収が原子吸光分析に与える影響を測定したが、(200~400)nmの範囲で大きな吸収誤差を与えることが分かった。一方、試料を溶解するときに使用した酸による吸収誤差も少なくなかった。

終わりに、本実験に援助をいただいた本研究所分析化学室長田村正平助教授に感謝します。

(1975年10月3日、本会第24年会において一部講演)

文 献

- 1) S. R. Koertyohann, E. E. Pickett : *Anal. Chem.*, **38**, 585 (1966).
- 2) L. C. Delgado, S. Spragne : *At. Absorption Newslett.*, **4**, 363 (1965).
- 3) A. M. Ure, R. L. Michell : *Spectrochim. Acta*, **23B**, 79 (1967).
- 4) 大道寺英弘 : *分光研究*, **28**, 145 (1979).

- 5) 大道寺英弘：分光研究, **28**, 153 (1979).
- 6) H. Haraguchi, N. Furuta, E. Yoshimura, K. Fuwa : *Anal. Chem.*, **48**, 2066 (1976).
- 7) 大道寺英弘：分光研究, **27**, 360 (1978).
- 8) N. Furuta, E. Yoshimura, H. Haraguchi, K. Fuwa : *Spectrochim. Acta*, **33B**, 715 (1978).
- 9) 大道寺英弘：分化, **28**, 77 (1979).
- 10) 原口紘太, 古田直紀, 吉村悦郎, 不破敬一郎：分化, **24**, 733 (1975).
- 11) 大道寺英弘：分光研究, **27**, 368 (1978).
- 12) H. Haraguchi, K. Fuwa : *Anal. Chem.*, **48**, 784 (1976).
- 13) H. Haraguchi, W. K. Fowler, D. J. Johnson, J. D. Winefordner : *Spectrochim. Acta*, **32B**, 1539 (1976).
- 14) 大道寺英弘, 赤井義朗, 本間 厚：分光研究, **28**, 77 (1979).
- 15) T. Nakahara, S. Musha : *Anal. Chim. Acta*, **80**, 47 (1975).
- 16) H. Haraguchi, K. Fuwa : *Spectrochim. Acta*, **30B**, 535 (1975).
- 17) 大道寺英弘：分化, **29**, 389 (1980).
- 18) 大道寺英弘, 石田 昇, 鈴木俊彦, 本間 厚：分光研究, **27**, 421 (1978).
- 19) P. J. Padley, T. M. Sugden : *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 2054 (1959).
- 20) A. B. Callar, R. G. W. Norrish : *Proc. Roy. Soc. Am.*, **259**, 304 (1961).
- 21) 大道寺英弘：分化, **29**, 64 (1980).
- 22) P. J. Th. Zeegers, W. P. Townsend, J. D. Winefordner : *Spectrochim. Acta*, **24B**, 243 (1969).
- 23) L. De Galan, G. F. Samaey : *Spectrochim. Acta*, **25B**, 245 (1970).
- 24) E. M. Bulewicz, P. J. Padley : *Proc. Roy. Soc. Am.*, **323**, 377 (1971).
- 25) L. Huldt, A. Lagerqvist : *Ark. Fys.*, **32**, 325 (1951).
- 26) C. Ghosh : *Z. Phys.*, **78**, 521 (1932).
- 27) M. Ninomiya : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **10**, 829 (1955).
- 28) R. T. Grimley, R. P. Burns, M. G. Inghram : *J. Chem. Phys.*, **34**, 664 (1961).
- 29) J. C. Howard, J. G. Conway : *J. Chem. Phys.*, **43**, 3055 (1965).
- 30) G. DeMaria, R. P. Burns, J. Drowart, M. G. Inghram : *J. Chem. Phys.*, **32**, 1373 (1960).
- 31) R. Mavrodineanv, H. Boiteux : "Flame Spectroscopy", p. 441 (1965), (John Wiley, New York).
- 32) P. C. Mahanti : *Proc. Phys. Soc.*, **47**, 433 (1935).
- 33) E. E. Pickett, S. R. Koirtzohann : *Anal. Chem.*, **41**, 28A (1969).
- 34) J. Berkowitz, W. A. Chupka, M. G. Inghram : *J. Chem. Phys.*, **27**, 87 (1957).
- 35) W. A. Chupka, J. Berkowitz, C. F. Giese : *J. Chem. Phys.*, **30**, 827 (1959).
- 36) J. O. Rasmuson, V. A. Fassel, R. N. Kniseley : *Spectrochim. Acta*, **28B**, 365 (1973).
- 37) 大道寺英弘, 赤井義朗, 本間 厚：日化, **1978**, 1503.
- 38) G. W. Bethke : *J. Chem. Phys.*, **31**, 662 (1959).

☆

Molecular absorption spectra of manganese, vanadium, chromium, molybdenum and tungsten salts in flame. (Spectral interferences in atomic absorption spectrometry. VII.) Hidehiro DAIDOJI (The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo)

The molecular absorption spectra of some metal salts of manganese, vanadium, chromium, molybdenum and tungsten in an air-acetylene flame were measured in the wavelength range from 200 nm to 400 nm and the extent of the interferences of these spectra for analytical lines of other elements by atomic absorption spectrometry was investigated. A Hitachi 207 atomic absorption spectrophotometer with a deuterium lamp, a laboratory-made lamp, and some hollow cathode lamps as the light sources was used for the measurements of the absorption spectra. The maximum absorptions of these band spectra were obtained at 256.0 nm and 375.0 nm for manganese, 293.4 nm and 297.6 nm for chromium, 242.5 nm and 344.7 nm for molybdenum, and 243.7 nm and 302.3 nm for vanadium, respectively. Each peak for these maximum absorptions coincided in position with that for the band spectra obtained by emission spectrometry with the air-acetylene flame. These spectra, which have not yet been reported, are presumably due to metal oxides and hydroxides produced in the flame. The spectral interferences from the solutions of 1.0% or 1.2% metal salts were observed as the absorption errors of as much as (3~46) times relative to the sensitivity obtained for Zn, Cd, Ni, Fe, Mn, Cu and Cr by atomic absorption spectrometry. The spectral interferences from nitric, sulfuric and phosphoric acids were also observed in the wavelength range from 200 nm to 350 nm.

(Received Feb. 23, 1980)

Keywords

Air-acetylene flame
Atomic absorption
Chromium group salts
Manganese group salts
Molecular absorption
Spectral interference
Vanadium group salts