

# 高温炉原子吸光法におけるアルカリ金属及び アルカリ土類金属塩の影響

中 村 進<sup>①</sup>， 久保田正明\*

(1986 年 6 月 7 日受理)

高温炉 AAS におけるアルカリ金属及びアルカリ土類金属塩の影響(干渉)を，測定元素の原子化時に共存元素と化学結合していることによる化学干渉か，それ以外の要因によるものかを原子の生成モデル式を用いて区別した。銅と鉄に対して，幾つかのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の塩で干渉が生じたが，銅に対してはアルカリ金属，アルカリ土類金属が原子化時に硝酸塩，過塩素酸塩として存在すれば，化学干渉が生ずることが分かった。他のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の塩化物，硫酸塩は，銅と鉄のいずれに対してもほとんど化学干渉を起こさなかった。このことは，アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属そのものが，測定元素と化学結合して干渉を起こしているのではなくアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属がある一定の温度まで保持している陰イオンにより化学干渉を生じさせていることを示唆している。

## 1 はじめに

高温炉 AAS においては，共存物質の影響(干渉)により分析誤差が生じることは良く知られている<sup>1)~3)</sup>。この干渉を軽減させるためにはその要因を究明する必要がある。著者らは先の論文<sup>4)</sup>で酸化しにくい銅と酸化しやすい鉄とに対する陰イオン及び酸の影響について原子の生成機構より検討する方法を報告した。この方法では原子化時に他共存元素と化学結合しているために測定元素の吸光度が変化する場合を“化学干渉”と定義して，それ以外の要因によるものと区別した。化学結合の有無については得られた吸光度及び温度シグナルを用いて原子の生成モデル<sup>5)</sup>より得られる活性化エネルギーで判断した。その結果，銅，鉄とも，陰イオンによる干渉は生じなかったが，幾つかの酸については干渉が生じ，この干渉は他の共存元素との化学結合によるものではないことを原子の生成モデル式を用いて証明した。本論文では，共存元素として，いろいろな試料(例えば植物試料など)に多量に含まれるアルカリ金属及びアルカリ土類金属の幾つかの塩の銅と鉄に対する干渉機構を，先に用いたと同様の手法により検討し，知見を得たので報告する。

## 2 使用機器及び試薬

タングステンリボン炉<sup>①</sup>を装備したセイコー電子工業製 SAS-725 型原子吸光装置及び SAS-714 型メタル炉用電源，千野製作所製 IR-P 型放射温度計を，いずれも高速でシグナルを計測できるシステム<sup>②③</sup>に改造して用いた。放射温度計での測定によるタングステンリボン炉の温度の正確さ，再現性はいずれも  $\pm 15\text{K}$  程度である<sup>7)</sup>。灰化時における各塩の化学種を確認するためにを行った熱重量分析には理学電機製 8089 A2 を用いた。

実験に使用した溶液は，特級試薬又は特級試薬と精密分析用試薬より作製したアルカリ金属及びアルカリ土類金属を用いた。

## 3 実 験

既報<sup>4)</sup>と同様に銅又は鉄  $2\text{ ng}/10\text{ }\mu\text{l}$  にそれぞれアルカリ金属塩あるいはアルカリ土類金属塩  $10\text{ nmol}/10\text{ }\mu\text{l}$  (植物試料での含有量比に相当する程度)を加えた試料を  $10\text{ }\mu\text{l}$  タングステンリボン炉に載せアルゴン/水素 =  $5/0.5\text{ l}/\text{min}$  の雰囲気下で乾燥( $400\text{ K}$ ,  $30\text{ s}$ )，灰化( $24\text{ s}$ )，原子化(到達温度  $2430\text{ K}$ ,  $3\text{ s}$ )し，シグナルの積分吸光度及び原子の生成モデルより得られる活性化エネルギーを求めた。なお，灰化温度は原子化時炉上にある塩の化学種を制御する目的で  $570\sim 1380\text{ K}$  の範囲で変化させた。又，ある温度における化学種を確認するため，既報<sup>4)</sup>と同様に AAS と同じ雰囲気下で熱重量分析を行っ

\* 工業技術院化学技術研究所：305 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1

た。

#### 4 実験結果及び考察

##### 4.1 各元素の存在範囲

実験条件下における銅及び鉄と共存元素の存在範囲を Fig. 1 に示した。共存元素については、実験に使用したそれぞれの塩の使用量を炉上に置き、灰化温度を変化させながらスペクトル線 (Na 589 nm, K 766 nm, Mg 285 nm, Ca 423 nm) の吸光度を測定したものである。灰化温度を変化させても、それぞれの元素はいずれの塩でもほぼ一致したプロファイルを得た。又、測定元素の銅 (325 nm) と鉄 (248 nm) については単独に存在する場合のシグナルの生ずる範囲とそのピーク位置を示した。これらの結果から銅の原子化時にはアルカリ金属、アルカリ土類金属のいずれの元素も多量に存在し、化学干渉を生じる可能性がある。又鉄については銅に比べて原子化時に存在するアルカリ金属の量は少なく、化学干渉を生ずる可能性は低いことが予想される。

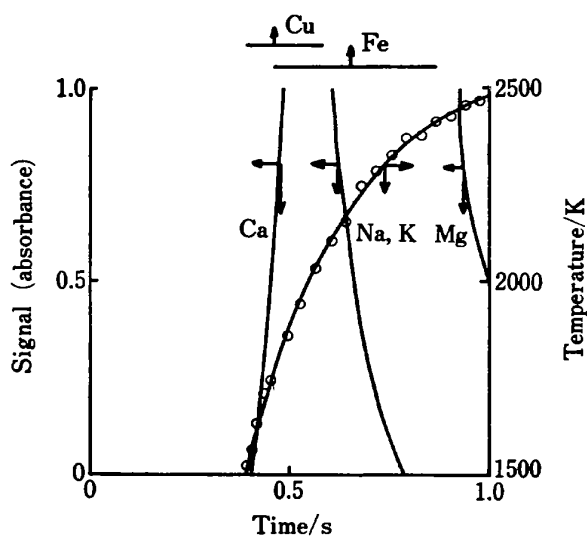


Fig. 1 Signals of concomitants (Na, Mg, K, Ca) and furnace temperature vs. atomization time, and temperature ranges for signals of analytes (Cu, Fe)

↑: peak position of analyte signal

##### 4.2 アルカリ金属とアルカリ土類金属の各塩の熱重量分析

Fig. 2 にアルカリ金属とアルカリ土類金属の硝酸塩、過塩素酸塩の熱重量分析の結果を示した。アルカリ金属の硝酸塩は 1000 K 程度で分解し酸化物となるが、この分解温度は既に空気中で求められている値<sup>8)</sup> (NaNO<sub>3</sub>, 650 K, KNO<sub>3</sub>, 670 K) に比べて高い。これは空気中では

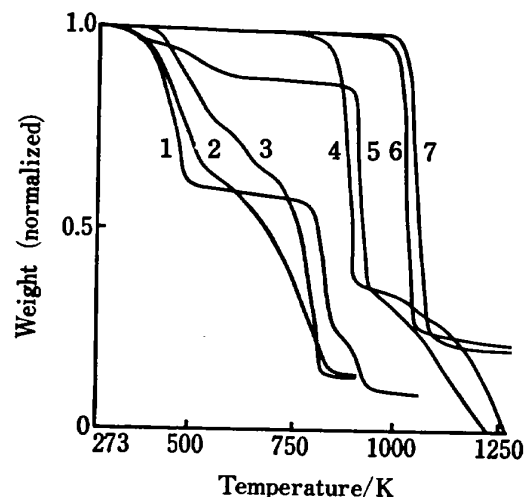


Fig. 2 Thermal gravimetric analysis of some alkali and alkaline earth salts

Atmospheric condition : Ar/H<sub>2</sub>=10/1; 1 : Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 2 : Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 3 : Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; 4 : NaClO<sub>4</sub>; 5 : KClO<sub>4</sub>; 6 : NaNO<sub>3</sub>; 7 : KNO<sub>3</sub>

酸素と反応して分解すると考えられるが、アルゴン-水素条件下ではその反応が起こらず、高い温度まで硝酸塩の形で保たれていると予想される。又、アルカリ金属の過塩素酸塩は 800 K で分解し、それ以上の温度で徐々に蒸発していく結果が得られた。この分解温度は、既に求められている分解温度値<sup>8)</sup> (NaClO<sub>4</sub>, 760 K, KClO<sub>4</sub>, 670 K) よりも少し高かった。アルカリ土類金属塩はいずれも 500 K 付近で分解が始まっており既に求められている値<sup>8)</sup> {Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 520 K, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 600 K, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>...} とほぼ同程度の値が得られ分解後酸化物となっている。

##### 4.3 銅に対する干渉

**4.3.1 アルカリ金属塩の影響** アルカリ金属 (Na, K) の幾つかの塩による銅に対する影響を吸光度で示した (Fig. 3)。この結果 NaCl を除いていずれの塩についても、それぞれの灰化温度で吸収量の減少を起こし、干渉を示した。そこでこれら干渉が、原子の生成時に共存元素と化学結合していることによるもの (化学干渉<sup>4)</sup>) か否かを確認するため既報と同様に、原子の生成モデル式を用いて検討した。その結果 Fig. 4 に示すように、ナトリウム、カリウムとも硝酸塩、過塩素酸塩が分解する温度 (1000 K 付近) までは銅が単独で存在する場合の活性化エネルギー ( $41 \pm 4$  kcal/mol<sup>5)</sup>; 破線は  $2\sigma$ ) と明らかに異なることが分かった。これはこれらの塩が存在する場合の銅原子の生成過程が、単独で銅が存在する場合のそれとは異なっていることを示しており、化学干

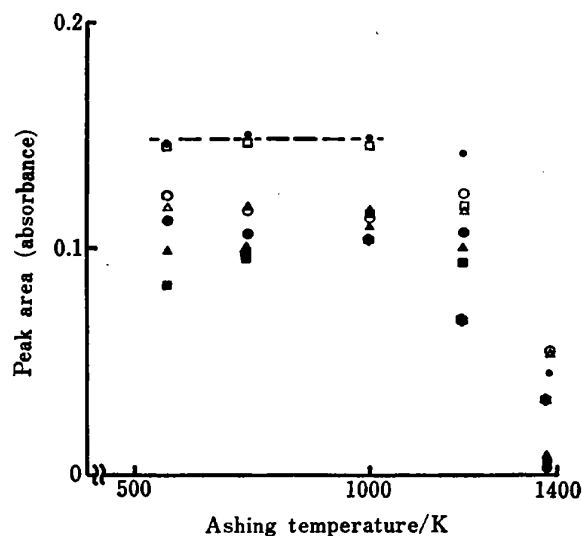


Fig. 3 Peak area of Cu signal with and without alkali salts vs. ashing temperature

• : Cu 2 ng; ○ : • + NaHSO<sub>4</sub> (10 nmol); ● : • + NaNO<sub>3</sub> (10 nmol); ■ : • + NaClO<sub>4</sub> (10 nmol); □ : • + NaCl (10 nmol); △ : • + KHSO<sub>4</sub> (10 nmol); ▲ : • + KNO<sub>3</sub> (10 nmol); ◆ : • + KClO<sub>4</sub> (10 nmol)

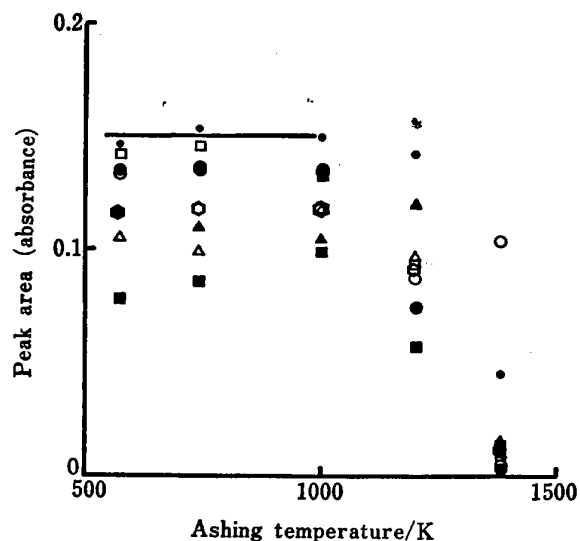


Fig. 5 Peak area of Cu signal with and without alkaline earth salts vs. ashing temperature

• : Cu 2 ng; ○ : • + MgSO<sub>4</sub> (10 nmol); □ : • + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (10 nmol); △ : • + Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (10 nmol); ◇ : • + MgCl<sub>2</sub> (10 nmol); ● : • + Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (10 nmol); ■ : • + Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (10 nmol); ▲ : • + CaCl<sub>2</sub> (10 nmol)

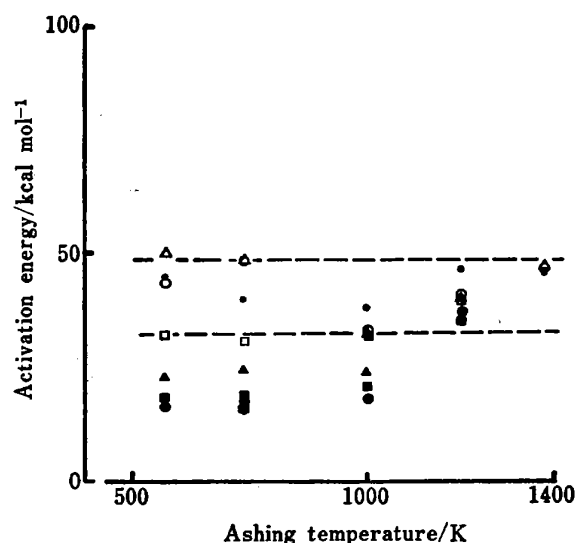


Fig. 4 Activation energy of Cu with and without alkali salts vs. ashing temperature

Symbols are same as those in Fig. 3.

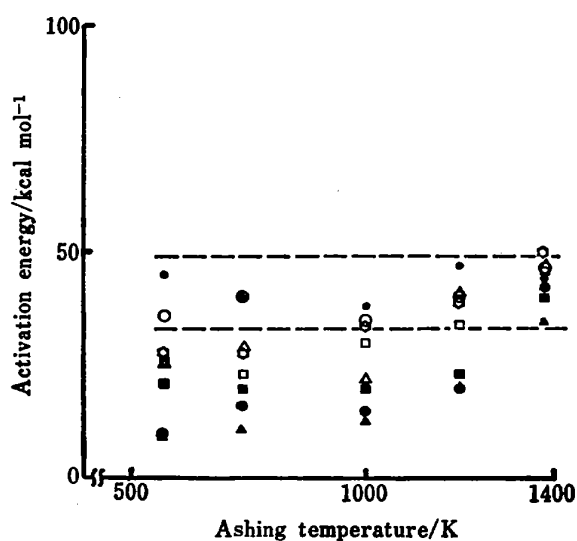


Fig. 6 Activation energy of Cu with and without alkaline earth salts vs. ashing temperature

Symbols are same as those in Fig. 5.

渉と考えられる。又灰化温度を上げてそれぞれの硝酸塩、過塩素酸塩が分解した後は銅単独の場合と活性化エネルギーが一致し、化学干渉は生じていない。これは共存塩が分解し銅は炉上に銅単独時と同じ形態で存在しているためであろうと考えられる。

**4.3.2 アルカリ土類金属塩の影響** アルカリ金属と同様に銅の吸光度に対するアルカリ土類金属の幾つかの

塩の影響を測定した。その結果 Fig. 5 に示すようにほとんどの塩について、それぞれの灰化温度で吸光度が減少し、干渉を示した。そこでこれらの干渉が化学干渉に起因するかどうかをアルカリ金属の場合と同様の方法を用いて検討した結果、Fig. 6 に示すように 1000 K 以下の灰化温度ではマグネシウムの硫酸塩を除いて、いずれも銅が単独の場合とは活性化エネルギーが異なり、原子

の生成過程が異なることを示した。灰化温度を上げると化学干渉を示さなくなったが、これはアルカリ金属塩の場合と同様な理由によるものであろう。

#### 4.4 鉄に対する干渉

**4.4.1 アルカリ金属塩の影響** 鉄の吸光度に対するアルカリ金属塩の影響を Fig. 7 に示した。Fig. 7 に見る

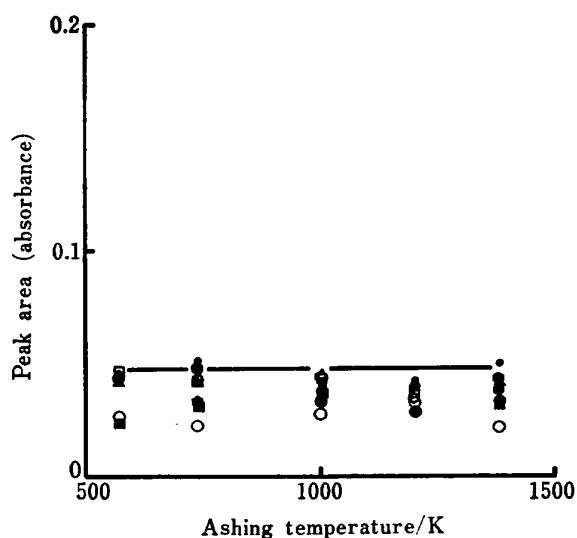


Fig. 7 Peak area of Fe signal with and without alkali salts vs. ashing temperature

• : Fe 2 ng; ○ : • + NaHSO<sub>4</sub> (10 nmol); ● : • + NaNO<sub>3</sub> (10 nmol); ■ : • + NaClO<sub>4</sub> (10 nmol); □ : • + NaCl (10 nmol); △ : • + KHSO<sub>4</sub> (10 nmol); ▲ : • + KNO<sub>3</sub> (10 nmol); ◆ : • + KClO<sub>4</sub> (10 nmol); ◇ : • + KCl (10 nmol)

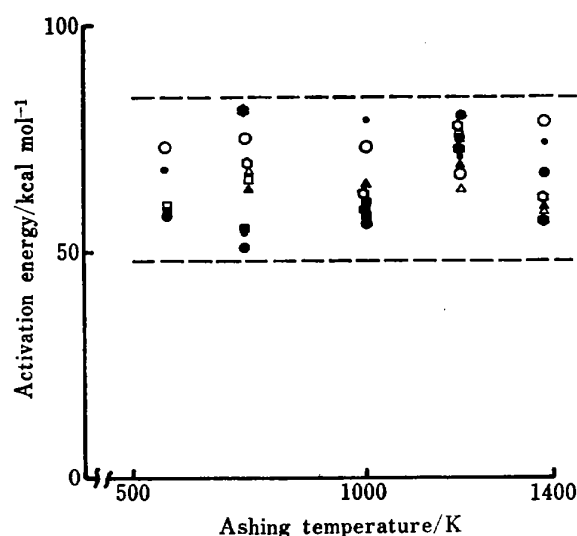


Fig. 8 Activation energy of Fe with and without alkali salts vs. ashing temperature  
Symbols are same as those in Fig. 7.

ように、幾つかの塩においてそれぞれの灰化温度で吸収量の減少が認められるため、これらの干渉が化学干渉によるものかを銅の場合と同様な方法で検討した。その結果 Fig. 8 に示すようにいずれの塩共存時の活性化エネルギーも鉄単独で存在する場合の活性化エネルギー ( $66 \pm 9 \text{ kcal/mol}$ ) ; 破線は  $2\sigma$ ) の測定誤差内に入った。これは Fig. 1 より示唆されるように、鉄の原子化時に存在するアルカリ金属塩が少ないので、銅の場合に生じた化学干渉は生じないためと思われる。

**4.4.2 アルカリ土類金属塩の影響** アルカリ土類金属の幾つかの塩について同様な実験を行った。その結果 Fig. 9 に示すように幾つかの塩において吸光度の減少が認められた。カルシウムの硝酸塩と過塩素酸塩では、鉄単独で得られる活性化エネルギーとは異なる値を示すが、マグネシウム塩では差を生じない (Fig. 10)。又カルシウム塩については塩化物が化学干渉を示さなかったが、これは沸点 ( $>1900 \text{ K}$ ; 空気中) を持つ塩化カルシウムの結合が他のカルシウム硝酸塩や過塩素酸塩に比較して強いためであろうと推察される。

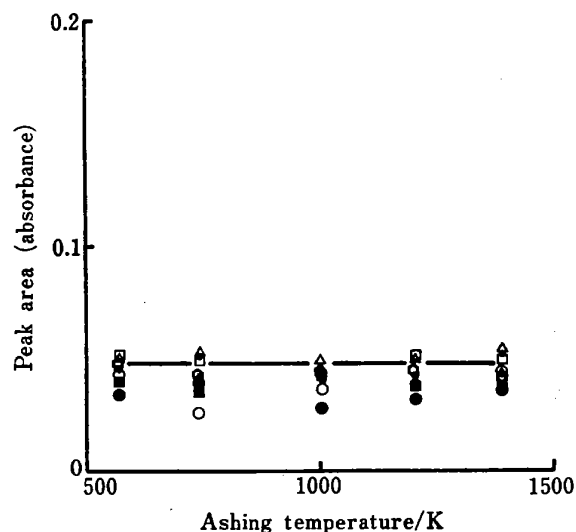


Fig. 9 Peak area of Fe signal with and without alkaline earth salts vs. ashing temperature

• : Fe 2 ng; ○ : • + MgSO<sub>4</sub> (10 nmol); □ : • + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (10 nmol); △ : • + Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (10 nmol); ◇ : • + MgCl<sub>2</sub> (10 nmol); ● : • + Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (10 nmol); ■ : • + Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (10 nmol); ▲ : • + CaCl<sub>2</sub> (10 nmol)

以上のようにアルカリ金属、アルカリ土類金属が測定元素の原子化時に硝酸塩、過塩素酸塩として存在すれば銅に対して化学干渉を生ずることが分かった。他のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の塩化物、硫酸塩は銅、

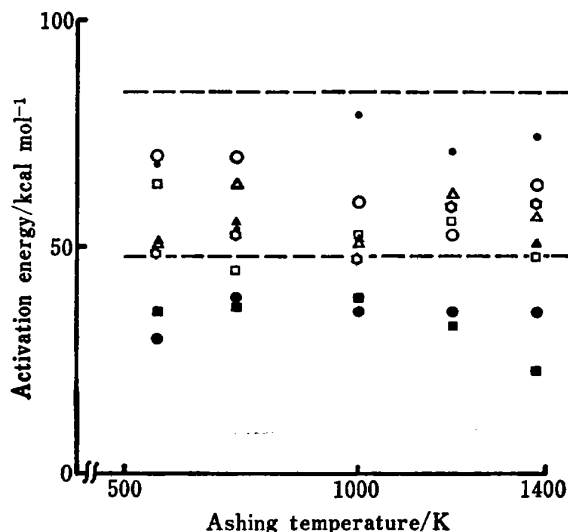


Fig. 10 Activation energy of Fe with and without alkaline earth salts vs. ashing temperature  
Symbols are same as those in Fig. 9.

鉄いずれに対してもほとんど化学干渉を起こさなかった。このことは、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属そのものが測定元素と化学結合（金属間結合）して干渉を起こしているのではなく、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属がある一定の温度まで保持している陰イオンにより化学干渉を生じさせていることを示唆している。

#### 文 献

- 1) I. Martinsen, F. J. Langmyhr : *Anal. Chim. Acta*, **135**, 137 (1982).
- 2) K. Matsusaki : *Anal. Chim. Acta*, **141**, 233 (1982).
- 3) 中村 進, 久保田正明 : 分化, **35**, 61 (1986).

- 4) 中村 進, 久保田正明 : 分化, **35**, 844 (1986).
- 5) S. Nakamura : *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **1**, 227 (1986).
- 6) 中村 進, 小林慶規, 久保田正明 : 分化, **34**, 682 (1983).
- 7) S. Nakamura, Y. Kobayashi and M. Kubota : *Spectrochim. Acta*, **41B**, 817 (1986).
- 8) 日本化学会編 : “化学便覧, 改訂3版, 基礎編I”, p. I-114~161 (1984).

☆

**Effects of alkali and alkaline earth salts on signal absorbance in electrothermal AAS.** Susumu NAKAMURA and Masaaki KUBOTA (National Chemical Laboratory for Industry, 1-1, Higashi, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki 305)

In tungsten-ribbon furnace AAS, effects of alkali and alkaline earth salts on the absorbance signals of analytes, Cu and Fe, were investigated. To clarify whether the effects are due to chemical interference or not, activation energies of the analytes were calculated from signals and furnace temperatures using an atom formation equation. In the case of Cu, the coexistence of nitrates and/or perchlorates of alkali and alkaline earth elements is thought to cause chemical interference, because these salts decrease the activation energies as well as the signal of the analyte. Whereas, no remarkable chemical interference occurs with alkali and alkaline earth sulfates and/or chlorides. This suggests that the interference is not caused by chemical bonding between the analytes and the alkali and alkaline earth elements but between the analytes and the anion which separate from the alkali and alkaline earth elements at high temperatures.

(Received June 7, 1986)

#### Keyword phrases

electrothermal AAS; effect of alkali and alkaline earth salts; chemical interference; activation energy.