

アルミニウム及びカルシウムの空気-アセチレン フレイム原子吸光分析における塩化テトラブチル アンモニウムの添加効果

石井 裕子[®], 高橋 真理, 滝山 一善*

(1986年7月10日受理)

空気-アセチレンフレイムを用いる AAS で難解離性の耐火性化合物を生成し、定量が困難なアルミニウム及び共存イオンによる干渉の大きいカルシウムの分析を検討した。主としてカルシウムが共存する場合のアルミニウム、アルミニウムが共存する場合のカルシウムの両者について AAS を行った。窒素を含んだ水溶性有機化合物、特に塩化テトラブチルアンモニウム (TBAC) を試料溶液に添加することにより空気-アセチレンフレイムで比較的低濃度のアルミニウムの測定が可能となった。これはフレイム中に超微細炭素粒子及びシアン化物などが生成され、雰囲気が還元性になるためと考えられる。更に、TBAC の添加によりカルシウムとアルミニウムの相互の干渉が除去できた。

1 緒 言

空気-アセチレンフレイムを用いる AAS でアルミニウムやカルシウムを測定する場合、共存イオンの干渉が大きな問題となっている¹⁾。特にアルミニウムはフレイム中で難解離性の酸化アルミニウムを生成するため空気-アセチレンフレイムでは定量が困難である²⁾。又、アルミニウムにカルシウムが共存すると、吸光度が著しく減少する。又、カルシウムを測定する場合にアルミニウムが共存すると吸光度が特異的に減少する³⁾。この場合、フレイム中に生成する不揮発性粒子はガラス状の構造で、その組成は空気-アセチレンフレイムの温度よりかなり低い融点をもついろいろなアルミン酸カルシウムであることも報告されている⁴⁾。酸化二窒素-アセチレンフレイムではアルミニウム、カルシウム共に空気-アセチレンフレイムより感度よく測定できるが、フレイムが高温であるため元素がイオン化したり、取り扱い上の問題点も多い。カルシウムの AAS に水溶性有機化合物、特にトリトン X-100 が有効に働くことは既に報告した⁵⁾。

本研究では一般に広く安全に用いられている空気-アセチレンフレイムにより、アルミニウム及びカルシウム

両元素に共通な増感剤として水溶性有機化合物、特に塩化テトラブチルアンモニウム (TBAC) を添加し相互の干渉除去を検討したので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

アルミニウム溶液：約 0.5 M ($M = \text{mol dm}^{-3}$) の塩化アルミニウム溶液を作製し、EDTA 滴定で正確な濃度を求めた後 0.100 M 溶液とした。使用時に適宜希釈した。

カルシウム溶液：約 0.1 M の塩化カルシウム溶液を作り、EDTA 滴定で正確な濃度を求めた後 0.0100 M 溶液とした。使用時に適宜希釈した。

TBAC 溶液：0.30 M の溶液を作製した。

その他の試薬は特に記さない限り分析用特級試薬を使用した。

2.2 装置及び測定条件

AAS 装置：日本ジャーレル・アッシュ製、原子吸光/炎光共用分光分析装置 AA-I 型 Mark II を使用した。アルミニウムの測定は、測定波長を 309.2 nm、アセチレン流量 $2.0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ 、圧力 4.0 kg cm^{-2} 、空気流量 $8.0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ 、圧力 2.0 kg cm^{-2} とし測定メーターの感度を 5、ダンピングを 3 とした。カルシウムの測定は、測定波長を 422.7 nm としアセチレン流量 $2.0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ 、圧力 4.0 kg cm^{-2} 、空気流量 $8.5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ 、圧力 2.1 kg cm^{-2} として行った。

* 武庫川女子大学家政学部：663 兵庫県西宮市池開町 6-46

2.3 実験方法

2.3.1 アルミニウムの吸光度に対する TBAC の効果

アルミニウム $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, TBAC $0 \sim 0.15 \text{ M}$, 塩酸 0.3 M を含む溶液に対してアルミニウムの AAS を行った.

2.3.2 アルミニウムの吸光度に対するカルシウム,

ナトリウム, カリウム, 鉄, マンガン, マグネシウム, リン酸, 硫酸, フッ化水素酸の影響と TBAC の効果 $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ アルミニウム溶液 2 cm^3 にカルシウム溶液を $0 \sim 5 \times 10^{-2} \text{ M}$ になるように加え, 6 M 塩酸を 1 cm^3 , 0.3 M TBAC を 2 cm^3 加え水を加えて全量を 20 cm^3 としてアルミニウムの AAS を行った. 他の共存イオンに対しても同様に行った. なお, ナトリウム, カリウム, 鉄, マンガン, マグネシウムは塩化物を使用した.

2.3.3 カルシウムの吸光度に対するアルミニウム,

ナトリウム, カリウム, 鉄, マンガン, マグネシウム, リン酸, 硫酸, フッ化水素酸の影響と TBAC の効果 最終的に, カルシウムの濃度が $1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ 及び $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ にアルミニウム溶液を $0 \sim 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ になるよう加え, 更に 6 M 塩酸 1 cm^3 , 0.3 M TBAC を $0, 2$ 及び 5 cm^3 添加した後, 水で全量を 20 cm^3 とした溶液についてカルシウムの AAS を行った. ナトリウム, カリウム, 鉄, マンガン, マグネシウム, リン酸, 硫酸, フッ化水素酸についてもカルシウム $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ 溶液に対して同様の実験を行った.

2.3.4 土壌中のアルミニウムとカルシウムの定量

110°C で乾燥した土壌 (大阪府, 兵庫県下の一般的作土) をめのう乳鉢で摩砕した. 試料 0.1 g を王水 0.5 cm^3 とフッ化水素酸 3 cm^3 を用いてテフロン製分解容器中で灰化した⁹⁾. 土壌抽出液は, 土壌 100.0 g を 1000 cm^3 容分液漏斗中に採取し, 水 200 cm^3 を入れ, 振り混ぜ器で $3 \sim 4$ 時間振り混ぜた. その後遠心分離し, 上澄み液をミリポアフィルターで濾過して作製した. 水に溶解して 50 又は 100 cm^3 とした灰化試料溶液 5 cm^3 を採取し, 6 M 塩酸 10 cm^3 を加え, 0.3 M TBAC を 5 cm^3 添加した後水を加えて全量を 20 cm^3 としてアルミニウム及びカルシウムの測定を行った. 溶解液の測定では TBAC 由来の沈殿が析出してくるため塩酸濃度は 3 M として行った.

3 実験結果

3.1 アルミニウムの吸光度に対する TBAC の効果

アルミニウム $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ 溶液に対する TBAC の効果を Fig. 1 に示す. TBAC を添加すると

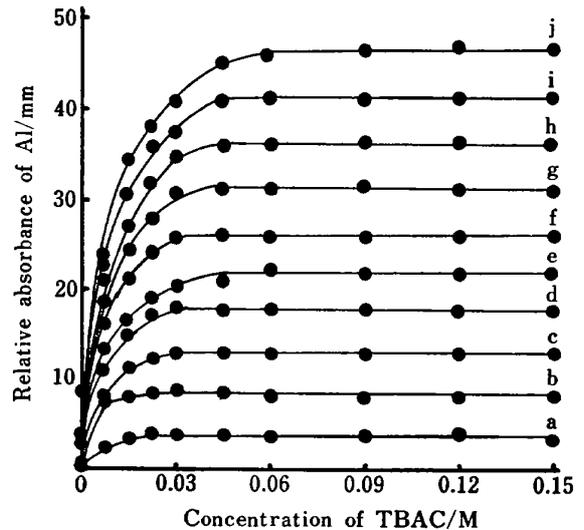


Fig. 1 Effect of tetra-*n*-butylammonium chloride (TBAC) on the absorption of aluminium
a: $1 \times 10^{-3} \text{ M Al}$; b: $2 \times 10^{-3} \text{ M Al}$; c: $3 \times 10^{-3} \text{ M Al}$; d: $4 \times 10^{-3} \text{ M Al}$; e: $5 \times 10^{-3} \text{ M Al}$; f: $6 \times 10^{-3} \text{ M Al}$; g: $7 \times 10^{-3} \text{ M Al}$; h: $8 \times 10^{-3} \text{ M Al}$; i: $9 \times 10^{-3} \text{ M Al}$; j: $1 \times 10^{-2} \text{ M Al}$

アルミニウムの吸光度は増大し, TBAC 0.06 M 以上で一定となった.

3.2 アルミニウムの吸光度に対するカルシウム, ナトリウム, カリウム, 鉄, マンガン, マグネシウム, リン酸, 硫酸, フッ化水素酸の干渉と TBAC の効果

TBAC を添加したときとしないときのアルミニウムの原子吸光に対するカルシウムの影響を Fig. 2 に示す. TBAC を添加しないとカルシウムの濃度の増加につれてアルミニウムの吸光度が減少した. 一方これらの溶液中に 0.03 M TBAC を共存させるとアルミニウムの吸光度は約 10 倍も増加し, アルミニウム濃度とほぼ同濃度までカルシウムが存在してもアルミニウムの吸光度は

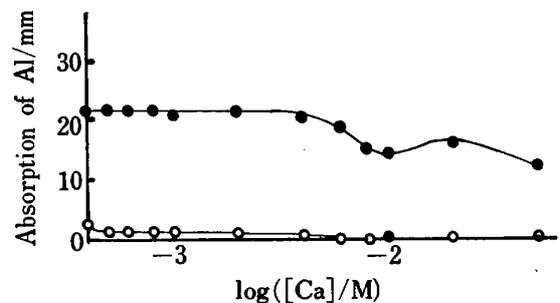


Fig. 2 Effect of calcium on atomic absorption of aluminium with and without TBAC
●: with 0.03 M TBAC ; ○: without TBAC; Concentration of Al: $5 \times 10^{-3} \text{ M}$

一定となった. 又, アルミニウムの濃度が更に小さい場合はアルミニウムの数倍の濃度までのカルシウムの干渉は除去できた.

ナトリウム, カリウムは Fig. 3 に示したようにアルミニウムの吸光度に対して正の干渉を示した. しかし 0.03 M TBAC を共存させると Fig. 3 に示したようにアルミニウムの吸光度は約7倍も増加し, ナトリウム, カリウムの濃度にかかわらず一定の吸光度を示した.

鉄, マンガン, マグネシウム, リン酸, 硫酸, フッ化水素酸の影響と TBAC の効果を Table 1 に示す. リン酸の場合を除いて干渉イオンの濃度がアルミニウムと同じもしくは, それ以下であれば 0.03 M の TBAC ではほぼこれらイオンの影響は除去できた.

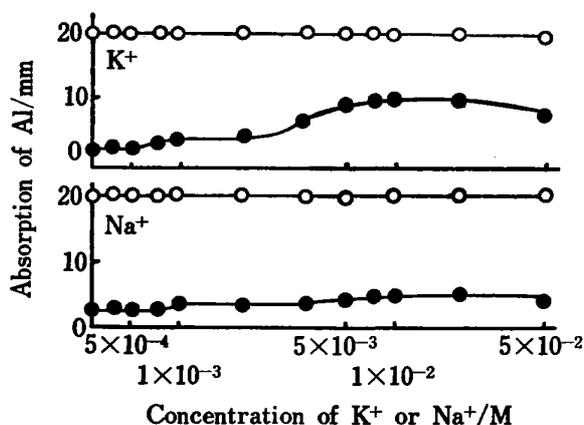


Fig. 3 Effect of sodium and potassium on the absorption of aluminium with (○) and without (●) TBAC

Table 1 Effect of various ions on the atomic absorption of 5×10^{-3} M aluminium

Interferent		Relative absorbance/mm	
Ion	Conc./M	Without TBAC	With TBAC†
non		4.4	36.3
Na ⁺	5×10^{-3}	4.5	36.3
K ⁺	5×10^{-3}	8.5	36.2
Fe ³⁺	5×10^{-3}	2.9	35.7
Mn ²⁺	5×10^{-3}	4.1	36.3
Mg ²⁺	5×10^{-3}	3.8	34.6
SO ₄ ²⁻	5×10^{-3}	9.2	35.7
PO ₄ ³⁻	5×10^{-4}	7.0	30.8
F ⁻	5×10^{-2}	4.8	36.2

† Concentration of TBAC: 0.03 M

3.3 カルシウムの吸光度に対するアルミニウム, ナトリウム, カリウム, 鉄, マンガン, マグネシウム, リン酸, 硫酸, フッ化水素酸の影響と TBAC の効果

アルミニウム共存下でのカルシウムの吸光度は TB-

AC を添加しないと Fig. 4 に示したように, アルミニウムの増加と共に減少し, 極少値を経てわずかに増加した後ほぼ一定となった. このようにアルミニウムはカルシウムに対して特異的な干渉をした. これは寺島ら⁷⁾の報告と一致した. 一方 0.075 M の TBAC の共存下では, カルシウムの吸光度はアルミニウムが約 5×10^{-4} M 共存するまではほぼ一定となった. それ以上のアルミニウムを添加するとカルシウムの吸光度は減少した.

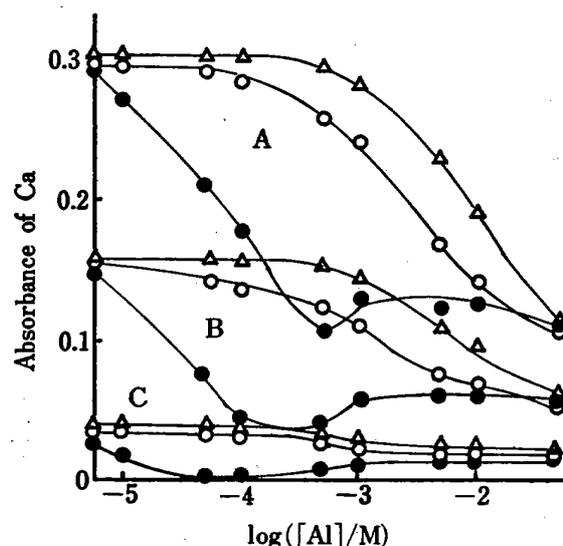


Fig. 4 Effect of aluminium on the absorption of calcium with and without TBAC
 △: with 5 cm³ of 0.3 M TBAC, ○: with 2 cm³ of 0.3 M TBAC, ●: without TBAC, Concentration of calcium: A 1×10^{-4} M, B 5×10^{-5} M, C 1×10^{-5} M

ナトリウム及びカリウムが共存すると, カルシウムの吸光度は多少増加の傾向を示すが, TBAC を添加するとカルシウムの吸光度が増加し, 共存イオンの濃度にかかわらずほぼ一定の値を保ち, ナトリウム, カリウムの干渉が除去できた. 又, 鉄, マンガン, マグネシウム, リン酸, 硫酸, フッ化水素酸の影響に対する TBAC の効果をも Table 2 に示す. カルシウム濃度の約 10 倍までの干渉イオンの影響が TBAC の添加により抑えられた.

4 考 察

アルミニウムの AAS に対する種々の水溶性有機化合物の効果をも Fig. 5 に示した. アルミニウムの 2×10^{-3} M 溶液に対して, 種々の濃度で水溶性化合物を添加すると, カルシウムに有効に働いたトリトン X-100, チロンに効果がなく, 塩化テトラエチルアンモニウム, 塩化

Table 2 Effect of various ions on the absorbance of 5×10^{-5} M calcium

Interferent		Absorbance	
Ion	Conc./M	Without TBAC	With TBAC†
non		0.160	0.180
Na ⁺	5×10^{-5}	0.174	0.191
	5×10^{-4}	0.180	0.193
K ⁺	5×10^{-5}	0.171	0.180
	5×10^{-4}	0.179	0.181
Fe ³⁺	5×10^{-5}	0.163	0.180
	5×10^{-4}	0.155	0.179
Mn ²⁺	5×10^{-5}	0.162	0.180
	5×10^{-4}	0.160	0.177
Mg ²⁺	5×10^{-5}	0.146	0.180
	5×10^{-4}	0.147	0.177
SO ₄ ²⁻	5×10^{-5}	0.128	0.180
	5×10^{-4}	0.138	0.178
PO ₄ ³⁻	5×10^{-5}	0.095	0.180
	5×10^{-4}	0.092	0.162
F ⁻	5×10^{-5}	0.163	0.188
	5×10^{-4}	0.162	0.186

† Concentration of TBAC : 0.03 M

テトラメチルアンモニウム, 塩化テトラプロピルアンモニウム, TBAC など窒素を含む比較的分子量の大きい水溶性有機化合物に強い増感効果が認められた。酸化二窒素-アセチレンフレイムを用いる高温フレイム中ではシアン化物がフレイム中に存在し⁹⁾, シアン化物の強い還元性によってアルミニウムの原子化が増大し, 吸光度が増加する⁹⁾。著者らは空気-アセチレンフレイムの中に窒素を含む化合物を同時に燃焼させることによりフレイム中にシアン化物によると思われる 387 nm 付近の発光スペクトルを観測したが¹⁰⁾, これによりフレイムの還元性が増加し感度よく測定できるようになったと考えられる。水溶液とした場合塩化テトラプロピルアンモニウムより安定性に富む TBAC を使用した。TBAC を添加することにより吸光度が約 6~7 倍も増加した。諸イオン共存下でのカルシウムの測定に際し, TBAC を添加することにより, 溶液のマトリックスはほとんど TBAC (3×10^{-2} M) のみとなり, フレイムが還元性の強い燃料過剰のフレイムとなるため感度の増大と同時に

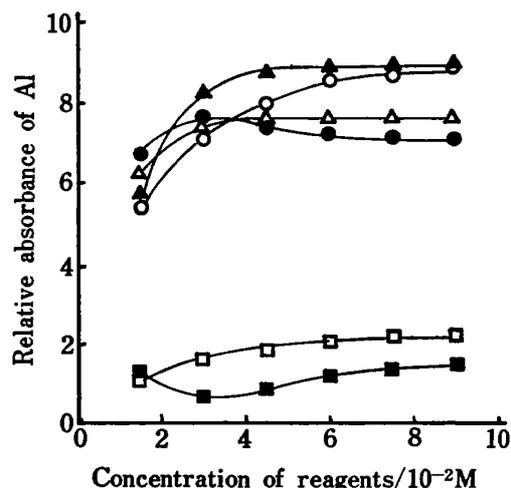


Fig. 5 Effect of water soluble organic compounds on the absorption of aluminium

● : tetramethylammonium chloride (TMAC),
○ : tetra-*n*-butylammonium chloride (TBAC),
▲ : tetra-*n*-propylammonium chloride (TPAC),
△ : tetraethylammonium chloride (TEAC),
□ : Triton X-100, ■ : Tiron

微量 (5×10^{-5} M) の共存諸イオンの干渉は抑えられるものと考えられる。特にカルシウムの場合不揮発性のアルミン酸カルシウムの生成が抑えられ, アルミニウムの干渉が除去できたものと考えられる。又, TBAC を添加した結果フレイムレス法には及ばないがアルミニウムが $4 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ M の濃度範囲で容易に測定が可能になった。測定値の再現性の一例を Table 3 に示した。アルミニウム, カルシウムとも標準偏差は小さく測定の再現性は良好であった。

カルシウムに対してはトリトン X-100 も有効に働く。フレイム中に生成する超微粒炭素粒子の還元作用であると考えられる⁶⁾。

5 実試料への応用

2.3.4 に示したようにして作製した土壌試料溶液及び土壌の水抽出液中のアルミニウム及びカルシウムの測定結果を Table 4 に示す。参考のため同時に測定したリン, ナトリウム, カリウム及び鉄の結果も付記した。

Table 3 Absorption of aluminium and calcium with 0.03 M TBAC

Concentration/ M	Absorption					\bar{x}	S. D.
	1	2	3	4	5		
Al 1×10^{-3}	3.9	4.0	4.0	3.9	3.9†	3.94	0.049
Ca 1×10^{-4}	0.038	0.037	0.037	0.037	0.037††	0.0372	0.0004

† mm, †† absorbance, \bar{x} : mean value, S. D.: standard deviation

Table 4 Aluminium and calcium in soils

	Soil/(mg/g)						Extract of soil/(mg/200 cm ³)					
	Al	Ca	P	Na	K	Fe	Al††	Ca	P	Na	K	Fe
A†	65.2	19.3	0.060	17.5	28.6	3.70	0.0016	1.64	0.163	0.72	3.12	—
B	61.3	18.7	0.245	8.5	22.0	2.07	0.016	1.64	0.373	1.36	5.72	—
C	71.2	7.1	0.062	8.1	30.1	2.88	0.136	0.55	0.347	0.42	0.74	—
D	55.2	14.7	0.255	9.5	23.0	2.00	0.014	1.36	0.552	0.76	5.36	—

† A: Osaka, B: Hyogo 1, C: Hyogo 2, D: Hyogo 3; †† Measured by flame less AAS.

本法を利用して土壌中のアルミニウム及びカルシウムの測定ができた。土壌の分析に関して土壌の採取時期、採取場所など大いに考慮しなければならないが日本土壌沖積層(作土)のアルミニウム含有量と類似していた。

文 献

- 1) 保田和雄, 長谷川敬彦: “原子吸光分析法”, p. 139 (1972), (共立出版).
- 2) B. M. Gathouse, J. B. Willis: *Spectrochim. Acta*, **17**, 710 (1961).
- 3) P. B. Adams, W. O. Passmore: *Anal. Chem.*, **38**, 630 (1966).
- 4) 戸田昭三, 下村 滋, 不破敬一郎: “最新原子吸光分析 II”, p. 460 (1980), (廣川書店).
- 5) J. Hyodoh, K. Yokofujita, Y. Ishii, K. Takiyama: *Anal. Sci.*, **1**, 151 (1985).
- 6) B. Bernas: *Anal. Chem.*, **40**, 1682 (1968).
- 7) 寺島 滋: 分析化学, **19**, 1197 (1970).
- 8) 日本分析化学会編: “原子スペクトル分析 (下)”, p. 687 (1979), (丸善).
- 9) 日本分化化学会編: “原子スペクトル分析 (上)”, p. 67 (1979), (丸善).
- 10) K. Takiyama, J. Hyodoh, K. Yokofujita: *Bull. Mukogawa Women's Univ.*, **33**, 49 (1985).

☆

Effect of tetra-*n*-butylammonium chloride on air-acetylene flame AAS for the determination of aluminium and calcium. Yuuko ISHII, Mari TAKAHASHI and Kazuyoshi TAKIYAMA (Department of Home Science, Mukogawa Women's University, 6-46, Ikebiraki-cho, Nishinomiya-shi, Hyogo 663)

The determination of aluminium and calcium by AAS with air-acetylene flame was usually difficult due to the formation of involatile compounds in the flame. This study has been done to determine aluminium in the presence of calcium or calcium in the presence of aluminium by adding tetra-*n*-butylammonium chloride (TBAC). It was found that TBAC promoted the atomization of aluminium and calcium in the flame and they could be determined by the AAS with air-acetylene flame. The absorption of aluminium and calcium by adding TBAC was increased 7 to 8 times as much as that without TBAC. The present method applied to the determination of aluminium and calcium in soils with a satisfactory result.

(Received July 10, 1986)

Keyword phrases

effect of tetra-*n*-butylammonium chloride on absorption of aluminium and calcium; AAS; organic compounds; tetra-*n*-butylammonium chloride.