

報 文

黒鉛炉原子吸光法によるアンチモンの定量におけるマトリックス修飾剤としての金属硝酸塩及びエチレンジアミン四酢酸アンモニウム塩の添加効果

松崎 浩司[®], 原田 美徳^{*}

(1991 年 7 月 18 日受理)

黒鉛炉 AAS によるアンチモンの定量に際して, EDTA アンモニウム塩と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 及び $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ の混合物は, 添加マトリックス修飾剤として最適であった. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ は 0.01 M, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ は 0.02 M となるよう添加し, EDTA 濃度は必要に応じて変化させた. これらの金属塩はアンチモンを熱安定化させるため, EDTA によるアンチモンの原子吸収低下を抑制し, 更に原子吸光感度も上昇させた. EDTA はアンチモンや共存金属イオンに対してマスキング剤として作用し, 塩化物はアンモニウム塩として容易に除去されるため, EDTA を共存金属イオンの当量以上添加すれば塩化物干渉は抑制された. 硫酸塩の干渉も同様に抑制可能であったが, この場合 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を減らし $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を添加すればその効果は更に良くなった. この場合は添加金属硝酸塩のアンチモンに対する熱安定化効果が大きく寄与している.

1 緒 言

黒鉛炉を用いる AAS は高感度と迅速性により, 微量金属元素の定量法として広く用いられている. しかしながら, Sb のような非金属に近い元素では, その酸化物が揮発性で, 原子化以前での揮散により見掛け上の感度は低くなる. このような元素に対しては適当なマトリックス修飾剤を試料に添加し, 測定元素を不揮発性化合物に変え, 揮散を抑制する方法がとられている. Sb に対しては Cu 塩¹⁾²⁾, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ とアスコルビン酸³⁾⁴⁾, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ⁵⁾, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ⁶⁾ 及び $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ⁷⁾⁸⁾ などがマトリックス修飾剤として提唱されている. これらの金属は Sb と混合酸化物又は合金を生成するために Sb は熱的に安定化するとされている. 一方 Sb の定量の際に共存塩化物の干渉も報告されている⁶⁾⁸⁾. これに対してもマトリックス修飾剤の添加による抑制が試みられている. しかし, 添加金属塩は硝酸塩の場合が多く, これらが塩化物になればその効果は低下するであろう.

著者らは種々の元素に対するハロゲン化物干渉の機構について検討した⁹⁾. その結果この干渉の抑制法としては EDTA アンモニウム塩の添加が有効であることが分

かった. EDTA はマスキング剤として測定元素や共存金属イオンに作用し, 更にハロゲン化物は揮発性のアンモニウム塩として乾燥又は灰化過程で容易に除去されるからである. このような観点にたてば, 揮発性の元素の定量に際しては, マトリックス修飾剤として金属硝酸塩と EDTA アンモニウム塩の混合物の添加が良好と考えられる. $\text{Ga}^{10)}$, $\text{In}^{11)}$, $\text{Tl}^{12)}$ 及び $\text{Bi}^{13)}$ の定量に際して, このような混合マトリックス修飾剤の添加により, 高感度でかつ塩化物干渉の少ない測定が可能となった.

本報では, Sb の定量に際して, 金属硝酸塩と EDTA アンモニウム塩の混合物をマトリックス修飾剤として添加し, Sb の測定感度の上昇を図ると共に塩化物干渉の抑制を試みた. 添加金属塩としては, 一般に Pd や Pt などの白金族元素の例が多いが, 本報では安価で入手しやすい Ni や Cu 塩などの添加効果を主として検討した. 又 Sb に対しては共存硫酸塩の干渉も報告されており⁶⁾¹⁴⁾, この抑制も試みたので報告する.

2 実 験

2.1 装 置

原子吸光分析装置: 日立製 180-30 型に同社製 GA2B 型原子化装置, オートサンプラー及び記録計として D-2500 型クロマトインテグレイターを取り付けて使用した. 黒鉛炉としてはチューブ型のものを, 雰囲気ガス

* 山口大学工学部応用化学工学科: 755 山口県宇部市常盤台

としてはアルゴンを用いた。日立製 Sb 中空陰極ランプを光源とし、重水素ランプによるバックグラウンド補正を行った。

2・2 試薬

Sb 標準溶液: 金属 Sb (99.99%) を少量の硝酸で溶解し、0.1 M 硝酸で希釈し、Sb 1000 $\mu\text{g ml}^{-1}$ として保存液とした。実験に際しては、標準液を希釈して Sb 0.15 $\mu\text{g ml}^{-1}$ とした。

その他の試薬は市販の特級試薬をそのまま用い、水はイオン交換水を更に蒸留したものを用いた。試料貯蔵容器はすべてポリエチレン製のものを用いた。

2・3 実験操作

10 μl の試料をオートサンプラーで黒鉛炉に注入し、アルゴン雰囲気下で乾燥、灰化、原子化を順に行った。アルゴン流量としては、シースガスとして 2.0 l min^{-1} 、キャリアガスとして 0.1 l min^{-1} とした。乾燥 (110°C, 30 秒) と原子化 (2800°C, 5 秒) の条件は一定とした。灰化条件は、特に断らないかぎり、870°C, 30 秒とした。原子化過程での 217.6 nm (バンドパス 1.3 nm) における Sb の吸光度を記録させ、ピーク高さで読み取った。共存塩の影響は、その塩の共存下における Sb の吸光度を同じ条件下でのその塩の存在しないときの値を基準とした相対吸光度で示した。

3 結果と考察

3・1 塩化物及び EDTA の影響

Sb を定量する際に共存塩化物が干渉を示すことは知られている。又マトリックス修飾剤として金属塩を添加する際は硝酸塩の例が多い。これは灰化時に熱分解して生じる酸化物の効果と考えられる。この場合その塩が塩化物であれば修飾剤としての効果は小さいものと考えられる。このため Sb に対する塩化物干渉の程度と EDTA の干渉抑制効果を調べるために、塩化物と EDTA の濃度を変化させその影響を調べた。塩化物としては Na, K, Ca, Mg, Al, Zn, Ni(II), Co(II), Cu(II) 及びアンモニウム塩を選んだ。塩酸の影響は 0.1 M までは認められなかったため、0.01 M 塩酸酸性下で測定した。Al 塩は Sb の吸光度をやや増加させたが、その他の塩はその濃度の増加とともに吸光度を低下させた。

これらの塩化物干渉の程度は共存する酸や塩によって大きく異なる。このため、 CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 塩酸及び硝酸を用いて、酸濃度と Cu^{2+} 濃度を一定にして、 NO_3^- と Cl^- の濃度比を変化させ Sb の吸光度への影

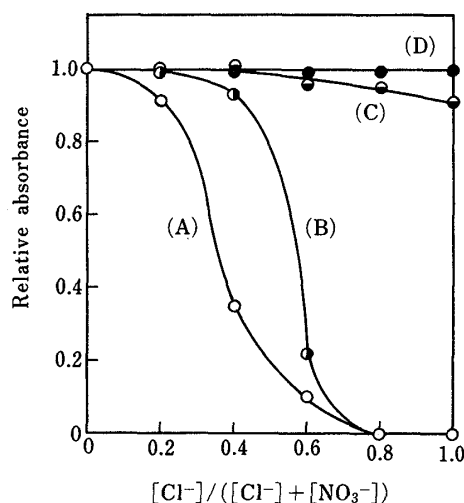


Fig. 1 Effect of mole fraction of chloride ion on the atomic absorption of antimony in the presence of mixture of CuCl_2 and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

All the test solutions contain 0.15 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Sb and 0.01 M copper salts. (A) 0.1 M mixture acids of HCl and HNO_3 ; (B) 0.01 M mixture acids of HCl and HNO_3 ; (C) 0.01 M $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$; (D) 0.04 M $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$. The absorbance of each test solution is normalized by that of the solution containing no chloride.

響を調べた。更に酸の代わりに $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$ を共存させ、同様に Cu^{2+} 濃度を一定にして NO_3^- と Cl^- の濃度比の影響も調べた。結果を Fig. 1 に示す。酸性下では Cl^- の濃度比の増加とともに Sb の吸光度は低下し、その程度は酸濃度が高いほど大きい。酸濃度が高い場合は、試料溶液中の Cl^- 濃度が増し、乾燥過程での CuCl_2 の生成を促進させ、これが原子化過程で干渉を示すのであろう。塩酸のみの干渉は認められないことから、Sb の塩化物生成による干渉は小さいものと考えられる。一方、 $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$ が Cu^{2+} の当量以上存在すれば、 Cl^- の濃度比を変化させても Sb の吸光度は一定で、干渉は認められない。EDTA のマスク作用により乾燥過程での CuCl_2 の生成が抑制され、塩化物イオンも揮発性のアンモニウム塩となって灰化過程で炉から除去されるためであろう。Ni と Co 塩についても同様な測定を行ったところ似た現象が認められた。これらの結果は、EDTA の添加により、Sb に対する塩化物干渉が抑制可能であることを示している。しかしながら、Fig. 2 に示されるように、Sb に $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$ のみを添加すれば、その濃度の増加とともに Sb の吸光度は低下する。この吸光度低下の程度は灰化温度を高くするほど大きくなった。これらの傾向は Sb の吸光度をピーク

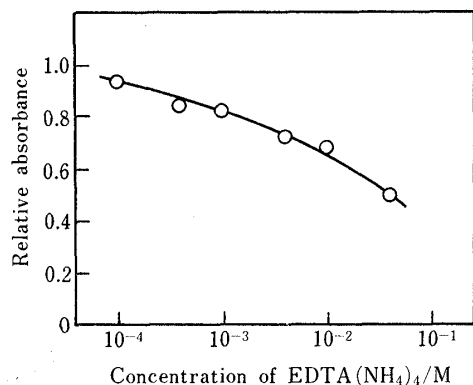


Fig. 2 Effect of the addition of EDTA on the atomic absorption of antimony

All the test solutions contain $0.15 \mu\text{g ml}^{-1}$ Sb and the solution containing 0.01 M HNO_3 is required as reference solution.

面積で測定した場合にも認められた。このことから Sb が EDTA と反応して揮発性化合物を作り、原子化以前に揮散するためと考えられる。ショ糖を添加した場合も似た現象が認められた。Fig. 1 に示された実験においては、この EDTA による Sb の吸光度の低下は認められなかった。これは共存する Cu 塩が EDTA による吸光度低下を抑制するためであろう。Ni や Co 塩の共存時と同様な現象が認められた。

3・2 金属硝酸塩の影響

Sb に対する塩化物干渉の抑制法として EDTA の添加が有効であるが、同時に金属塩の添加も必要であることを上記の結果は示唆している。EDTA(NH₄)₄ の濃度を 0.02 M とし、種々の金属硝酸塩の濃度を 10^{-5} から $4 \times 10^{-2} \text{ M}$ まで変化させ、Sb の吸光度に対する影響を調べた。Fig. 3 に示されるように、比較的良好な効果を示したのは Ni, Cu 及び Al 塩であり、いずれもその濃度の増加とともに Sb の吸光度は増加している。EDTA が共存しない場合もこれらの硝酸塩は未添加の場合に比べ Sb の吸光感度を約 1.5 倍に上昇させた。従って、EDTA 共存時にこれらの金属硝酸塩を添加した場合には、EDTA による吸光度低下を抑制するとともに Sb の吸光度への増感効果も生じていると考えられる。Na 塩は逆に妨害を示している。K 塩も同様な効果を示した。Al 塩の効果は低濃度では Cu や Ni 塩に劣るが、Al と Cu 又は Al と Ni の混合硝酸塩はそれらが単独の場合よりも Sb の吸光度を更に増加させた。しかしながら、Cu 塩を添加する場合は Sb の吸光度の再現性は悪くなる傾向が認められた。このため EDTA 共存時の添

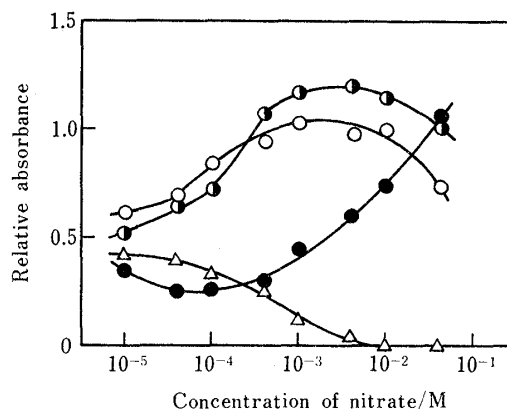


Fig. 3 Effect of the addition of nitrate on the atomic absorption of antimony

All the test solutions contain $0.15 \mu\text{g ml}^{-1}$ Sb and $0.02 \text{ M EDTA(NH}_4)_4$ as well as nitrate. ○: $\text{Ni(NO}_3)_2$; ●: $\text{Cu(NO}_3)_2$; ●: $\text{Al(NO}_3)_3$; △: NaNO_3 . The test solutions containing $0.01 \text{ M Ni(NO}_3)_2$ is required as reference solution.

加金属塩としては $\text{Ni(NO}_3)_2$ と $\text{Al(NO}_3)_3$ の混合塩を選び、それぞれ 0.01 及び 0.02 M となるように添加した。EDTA 濃度は必要に応じて変化させた。EDTA をマスキング剤として作用させるには、試料溶液中に存在する全金属イオンの当量以上必要である。EDTA の添加濃度が 0.1 M 以上では灰化が不完全となり、原子化過程で大きなバックグラウンド吸収が生じ、Sb の吸光度の再現性が悪くなった。このように EDTA の添加量には限度があるので、修飾剤としての添加金属塩はなるべく低濃度が望ましい。Al(NO₃)₃ は高濃度のほうが Sb の吸光度を増加させるが、その濃度は 0.02 M とした。

添加金属塩による Sb の吸光度増加の原因を調べるために、EDTA を添加した場合の灰化温度の影響を調べた。結果を Fig. 4 に示す。金属塩無添加の場合は前述したように、灰化温度の上昇とともに Sb 吸光度は低下し、明りょうな上限灰化温度は認められない。Al(NO₃)₃, Ni(NO₃)₂ 及びそれらの混合塩共存の場合、最大許容灰化温度はそれぞれ約 1000 , 1200 , 及び 1300°C と大きく上昇し、感度も増加している。最大許容灰化温度の上昇は、Ni や Al の EDTA 錯体が熱的に安定で、灰化過程での揮散は生じず、更にこれらは熱分解して Sb と熱的に安定な混合酸化物を生成するためと考えられる。このため Ni や Al 塩は EDTA による Sb の吸光度の低下を抑制し、更に原子吸光感度も上昇させるのであろう。Cu 塩の場合も同様であらう。

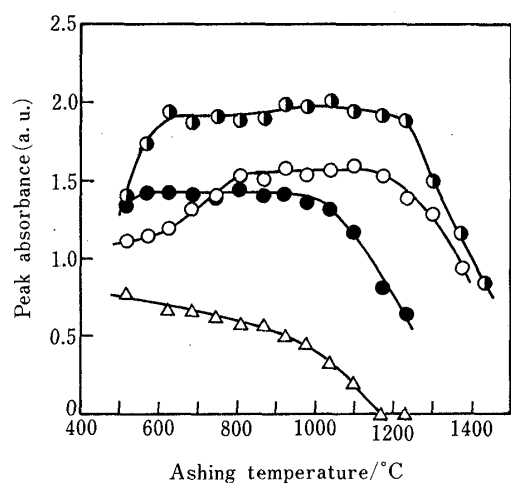


Fig. 4 Effect of ashing temperature on the atomic absorption of antimony in the presence of EDTA

All the test solutions contain $0.15 \mu\text{g ml}^{-1}$ Sb. Δ : 0.01 M $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$; $\circ$: 0.02 M $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$ + 0.01 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; $\bullet$: 0.02 M $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$ + 0.01 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; $\bullet$: 0.02 M $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$ + 0.01 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 0.02 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

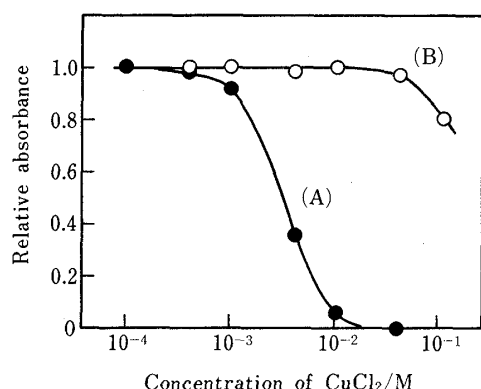


Fig. 5 Removal of CuCl_2 interference by addition of matrix modifier

All the test solutions contain $0.15 \mu\text{g ml}^{-1}$ Sb. (A) 0.01 M HCl ; (B) 0.1 M $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$ + 0.01 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 0.02 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. The absorbance of each test solutions is normalized by that of the respective solution containing no CuCl_2 .

3・3 塩化物干渉の抑制

マトリックス修飾剤として $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$ と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 及び $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ の混合物を用い、Sb への塩化物干渉の抑制効果を調べた。3・1 の場合と同じ塩化物を選び、その濃度を 10^{-4} から 10^{-1} M まで変化させた。Fig. 5 に CuCl_2 の場合を示す。比較のため修飾剤未添加で塩酸酸性の場合も示す。全共存金属イオンが

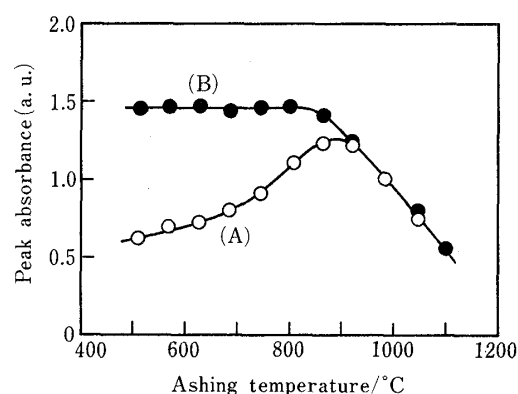


Fig. 6 Effect of ashing temperature on the atomic absorption of antimony in the presence of sulfate

Both test solutions contain $0.15 \mu\text{g ml}^{-1}$ Sb and 0.01 M H_2SO_4 . (A) 0.001 M Na_2SO_4 added; (B) not added.

EDTA の当量以内では干渉は完全に抑制されており、修飾剤未添加の場合に比べ CuCl_2 の許容共存量は約 100 倍増加している。その他の塩化物に対しても同様な効果が認められた。

3・4 硫酸塩の干渉及びその抑制

種々の硫酸塩の濃度を変化させてその影響を調べた。塩としては、Na, K, Mg, Al, Ni, Cu 及びアンモニウム塩を選んだ。硫酸の影響は 0.1 M まで認められなかった。0.01 M 硫酸酸性下で測定した。このうち Na と K 塩が濃度の増加とともに大きな負の干渉を、Ni 塩がわずかな干渉を示した。その他の塩の干渉は認められなかった。硫酸塩の分解温度は、Al, Ni, Cu 及びアンモニウム塩ではそれぞれ 770, 848, 650 及び 280°C である¹⁵⁾。又 Na, K 及び Mg 塩の融点はそれぞれ 884, 1069 及び 1185°C であり¹⁵⁾、分解や気化は更に高温で生じるであろう。このように、Ni, Na 及び K の硫酸塩の分解温度や沸点は他の塩に比べ高く、硫酸塩が原子化過程まで残存し干渉を示すものと思われる。MgSO₄ も熱的に安定であるが干渉を示さなかった。Al, Ni, Cu 及び Mg などの硫酸塩では、一部分解して生成する酸化物が硝酸塩の場合と同様に Sb に対して熱的安定化作用を示すのでその干渉は小さいとも考えられる。このように、硫酸塩の干渉は分解温度や沸点に関係があると思われるので、Na₂SO₄ 共存下での灰化温度の影響を調べ、金属塩無添加の場合と比較した。結果を Fig. 6 に示す。Na₂SO₄ 共存下では、灰化温度の上昇とともに Sb の吸光度は増加するが、900°C を超すと減少する。これは Na₂SO₄ の一部が気化又は分解するためにその干渉

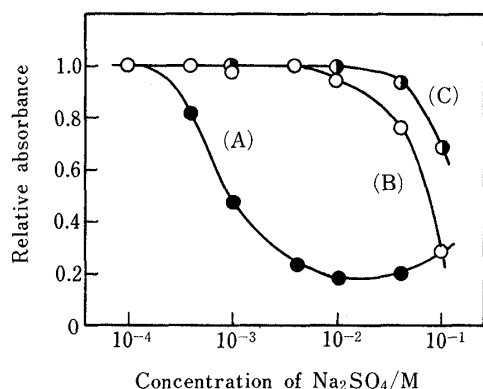


Fig. 7 Removal of Na_2SO_4 interference by addition of matrix modifier

All the test solutions contain $0.15 \mu\text{g ml}^{-1}$ Sb. (A) $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; (B) $0.1 \text{ M EDTA}(\text{NH}_4)_4 + 0.01 \text{ M Ni}(\text{NO}_3)_2 + 0.02 \text{ M Al}(\text{NO}_3)_3$; (C) $0.1 \text{ M EDTA}(\text{NH}_4)_4 + 0.01 \text{ M Ni}(\text{NO}_3)_2 + 0.004 \text{ M Al}(\text{NO}_3)_3 + 0.08 \text{ M Mg}(\text{NO}_3)_2$. The absorbance of each solution is normalized by that of the reference solution containing no Na_2SO_4 .

が減少するのであろう。灰化温度が高い場合は Sb 自体も揮散するので Sb の吸光度は減少するのであろう。硫酸塩未添加の場合も同様に 900°C 以上で吸光度は減少している。従って、Sb を熱的に安定化させ、より高温での灰化が可能となれば硫酸塩の干渉は抑制されるであろう。

上記の塩化物干渉抑制に用いたマトリックス修飾剤を、硫酸塩干渉の抑制に試みた。この場合灰化条件は 1100°C , 30 秒とした。Fig. 7 に示されるように、抑制効果は良好で、 Na_2SO_4 の許容共存量は修飾剤未添加の場合に比べ約 100 倍増加している。マトリックス修飾剤中の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を減らし $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を添加すれば、抑制効果は更に良好になった。この場合、乾燥過程での

Na_2SO_4 の生成が減少し、代わりに干渉を示さない MgSO_4 が生成するので抑制効果が良くなるのであろう。 K_2SO_4 に対しても同様な効果が認められ、 NiSO_4 に対しては 0.1 M までは干渉は完全に抑制された。これらの場合 EDTA を添加せずに混合硝酸塩のみを添加しても、干渉抑制効果はほとんど変わらなかった。このことから、抑制効果は金属塩による Sb への熱安定化効果のほうが大きく、EDTA のマスキング効果は小さいものと思われる。しかし、塩化物などとの混合塩が共存する場合には EDTA を添加するほうが効果的であろう。

文 献

- 1) T. Suzuki, H. Ozaki, K. Sawada: *Anal. Sci.*, **2**, 25 (1986).
- 2) H.-W. Sun, X.-Q. Shan, Z.-M. Ni: *Talanta*, **29**, 589 (1982).
- 3) H. Niskavaara, J. Virtasalo, L. H. J. Lajunen: *Spectrochim. Acta*, **40B**, 1219 (1989).
- 4) E. Ivanova, N. Vracheva, I. Havezov, N. Jordanov: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **330**, 516 (1988).
- 5) B. Welz, G. Schlemmer, J. R. Mudakavi: *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 93 (1988).
- 6) 齊 加実彦, 池田友成: *分析化学*, **30**, 684 (1981).
- 7) R. M. Hamner, D. L. Lechak, P. Greenberg: *At. Absorption Newsl.*, **15**, 122 (1976).
- 8) B. Welz, S. Akman, G. Schlemmer: *Analyst* (London), **110**, 459 (1985).
- 9) K. Matsusaki: *Anal. Chim. Acta*, **141**, 233 (1982).
- 10) K. Matsusaki, M. Izuchi: *Anal. Sci.*, **7**, 159 (1991).
- 11) 松崎浩司: *分析化学*, **39**, 823 (1990).
- 12) 松崎浩司: *分析化学*, **40**, 413 (1991).
- 13) K. Matsusaki: *Anal. Chim. Acta*, **248**, 251 (1991).
- 14) C. Tonini: *Tinctoria*, **74**, 167 (1977); *Chem. Abstr.*, **88**, 83078x (1978).
- 15) 日本化学会編: “化学便覧基礎編 I (改訂 3 版)”, pp. 102~206 (1984), (丸善).



Matrix modification with metal nitrates and ammonium salt of EDTA for the determination of antimony by graphite furnace AAS. Koji MATSUSAKI and Yoshinori HARADA (Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University, Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755)

A mixture of nickel nitrate, aluminium nitrate and EDTA tetraammonium salt proved to be very suitable as a matrix modifier for the determination of antimony by a graphite furnace AAS. Nickel nitrate (0.01 M) and aluminium nitrate (0.02 M) were added and the amount of EDTA added was varied with the amount of metal ions in the sample solution. Addition of metal nitrates suppressed the sensitivity loss in atomic absorption of the analyte which was caused by EDTA, and permitted the addition of a large amount of EDTA to the sample solution. When the total metal ion content in the sample solu-

tion was within the quantity equivalent to the EDTA added, the chloride interference could be removed, because chloride formations of analyte and other metal ions were masked by EDTA. The sulfate interference could also be removed by the addition of this matrix modifier. When the amount of aluminium nitrate added was reduced and magnesium nitrate was further added, the removal effect on the sulfate interference was improved.

(Received July 18, 1991)

Keyword phrases

determination of antimony; graphite furnace AAS; matrix modifier; chloride interference; sulfate interference.
