

報 文

黒鉛炉原子吸光法によるテルル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の添加効果

松崎 浩司[®], 山本 貴久, 大石 勉*

(1992 年 6 月 26 日受理)

黒鉛炉 AAS によるテルルの定量に際して、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 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。Ni 塩はテルルを熱安定化させるため、テルルの吸収感度は上昇し、Al 塩の共存により共存有機物の干渉も Ni 塩と等モル以下では完全に抑制された。このため EDTA を共存金属イオンへのマスティング剤として使用することが可能となり、共存塩に関係なく定量が可能となった。 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を 0.02 M、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を 0.01 M 更に $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$ を 0.02 M となるように添加した場合は、0.1 M 以下の塩化物干渉の抑制が可能となり、アルカリ金属硫酸塩の許容共存量も 100 倍以上増加した。銅合金中の微量 Te の直接定量に応用した。

1 緒 言

黒鉛炉 AAS を用いて Te や Se のような非金属に近い元素を定量する場合、見掛け上の感度は低くなる。これは酸化物が揮発性で原子化以前に揮散するためであり、適当なマトリックス修飾剤を試料に添加し、揮散を抑制する方法がとられている。Te に対しては $\text{Ni}^{(1)(2)}$, $\text{Cu}^{(3)}$, Ni と $\text{Cu}^{(4)}$, $\text{Pd}^{(5)(7)}$, Pd と $\text{Mg}^{(8)}$, $\text{Pt}^{(9)}$, $\text{Rh}^{(10)}$ 及び $\text{Ir}^{(11)}$ などの塩が推奨されている。これらの金属は Te と混合酸化物又は合金を生成するために Te が熱的に安定化するとされている。添加金属は硝酸塩の場合が多い。一方 Te に対する共存塩化物の干渉⁽¹²⁾も報告されているので、添加金属が塩化物になればその効果は低下するであろう。

共存塩の影響を抑制するには、Sb の場合⁽¹³⁾のように、マスティング剤として EDTA アンモニウム塩の添加が有効と考えられる。しかし、Te に対して共存有機物は非常に大きな干渉⁽⁷⁾を示し、EDTA 単独の添加は不可能である。このような有機物干渉を抑制するためにも金属塩の添加が必要になる。

本報では、Te の定量に際して、金属硝酸塩をマトリックス修飾剤として添加し、Te の測定感度の上昇を図ると共に有機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、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。更に EDTA アンモニウム塩の添加が可能になるので、それを用いる塩化物干渉の抑制を試みた。又 Te に対しては硫酸塩の干渉⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾も報告されており、その抑制も試みた。

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ー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、雰囲気ガスとしてはアルゴンを用いた。日立製 Te 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

Te 標準溶液: 石津製薬製原子吸光分析用標準液 (Te 1000 $\mu\text{g ml}^{-1}$) を用いた。実験に際しては、標準液を希釈して Te 0.30 $\mu\text{g ml}^{-1}$ 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

* 山口大学工学部応用化学工学科: 755 山口県宇部市常盤台

1 min^{-1} , キャリヤーガスとして 0.11 min^{-1} とした。乾燥 (100°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 214.3 nm (バンドパス 1.3 nm) における Te の吸光度を記録させ, ピーク高さで読み取った。共存物質の影響は, その物質の共存下における Te の吸光度を同じ条件下でのその物質が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 金属硝酸塩の影響

種々の添加金属硝酸塩の濃度を 10^{-5} から 10^{-1} M まで変化させ, 0.01 M 硝酸酸性下で Te の相対吸光度の変化を調べた。Fig. 1 に Na, K, Ca, Al, Ni(II) 及び Cu(II) 塩の結果を示す。Ni(II) 及び Cu(II) 塩は低濃度から高濃度までの広い濃度範囲で増感効果を示し, Mg, Zn 及び Co(II) 塩も同様な挙動を示した。Al と Zn 塩は 0.01 M を超すとバックグラウンド吸収が大きくなり, 本装置では補正不可能となった。これは Tsunoda¹⁶⁾ によって示されたように, 金属酸化物の分子吸収であろう。Na, K 及び Ca 塩は高濃度では逆に負の干渉を示した。

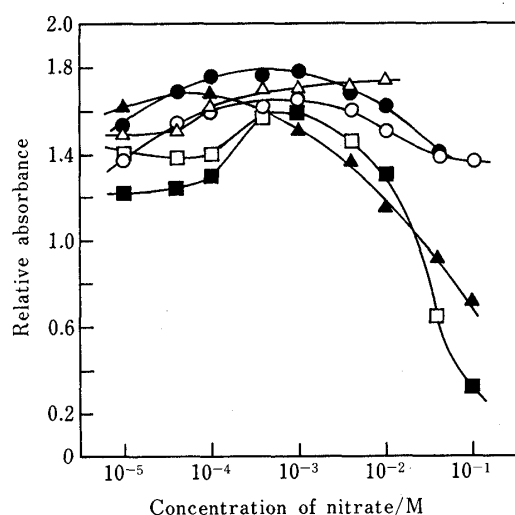


Fig. 1 Effect of the addition of metal nitrate on the atomic absorption of tellurium

All the test solutions contain $0.3 \mu\text{g ml}^{-1}$ Te, 0.01 M HNO_3 and metal nitrate. $\square$: NaNO_3 ; $\blacksquare$: KNO_3 ; $\blacktriangle$: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; $\triangle$: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; $\circ$: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; $\bullet$: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. The test solution containing no metal nitrate is required as reference solution.

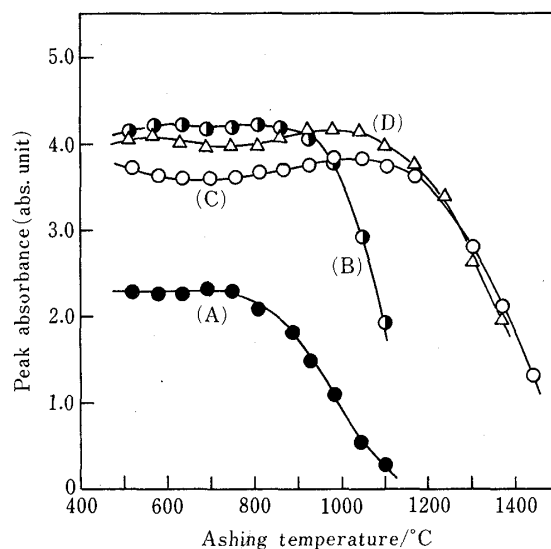


Fig. 2 Effect of ashing temperature on the atomic absorption of tellurium in the presence of metal nitrate

All the test solutions contain $0.3 \mu\text{g ml}^{-1}$ Te and 0.01 M HNO_3 . (A) without metal nitrate; (B) 0.01 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; (C) 0.01 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; (D) 0.02 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 0.01 \text{ M}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

増感効果を示した金属硝酸塩を 0.01 M 添加させ, Te の原子吸収に対する灰化温度の影響を調べた (Fig. 2). いずれも最大許容灰化温度は未添加の場合が約 750°C であるのに比べ高くなり, 最も効果が大きい Ni 塩の場合は約 1100°C に上昇している。Al 塩の場合は約 900°C である。

3.2 塩化物及び EDTA の影響

金属塩化物の Te の原子吸収に対する影響を, 上記の硝酸塩と同じ金属の塩を選び, 10^{-5} から 10^{-1} M の濃度範囲で調べた。塩酸による干渉は小さいので, 0.01 M 塩酸酸性下で測定した。Fig. 3 にみられるように, 低濃度では増感効果を示す場合もあるが, Al 塩を除いてはいずれも 10^{-3} M 以上で大きな負の干渉を示した。

添加金属塩の Te への影響が塩の種類によって異なるので, 硝酸塩を添加しても塩化物が共存すればその効果は異なるであろう。NiCl₂, Ni(NO₃)₂, AlCl₃, Al(NO₃)₃, 塩酸及び硝酸を用い, H⁺ を 0.01 M , Ni²⁺ を 0.02 M 及び Al³⁺ を 0.01 M と一定にして, NO₃⁻ と Cl⁻ の濃度比を変化させ Te の原子吸収への影響を調べた。Fig. 4 の (A) に示されるように, Cl⁻ の濃度

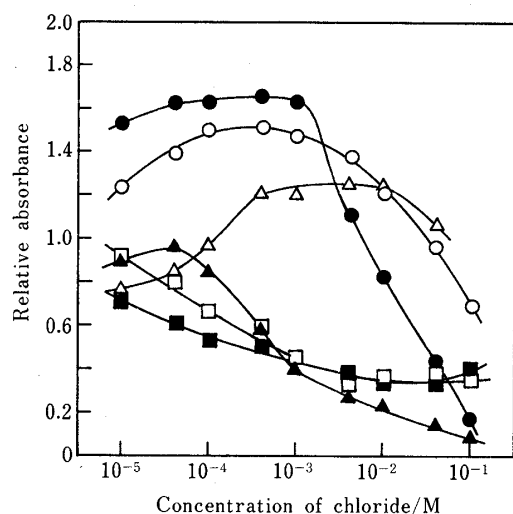


Fig. 3 Effect of the addition of metal chloride on the atomic absorption of tellurium

All test solutions contain $0.3 \mu\text{g ml}^{-1}$ Te, 0.01 M HCl and metal chloride. $\square$: NaCl; $\blacksquare$: KCl; $\blacktriangle$: CaCl_2 ; $\triangle$: AlCl_3 ; $\circ$: NiCl_2 ; $\bullet$: CuCl_2 . The test solution containing no metal chloride is required as reference solution.

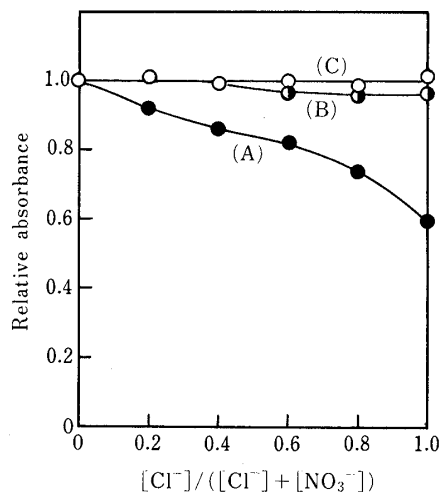


Fig. 4 Effect of mole fraction of chloride ion on the atomic absorption of tellurium in the presence of mixture of NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3 and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

All the test solutions contain $0.3 \mu\text{g ml}^{-1}$ Te, 0.02 M nickel salts and 0.01 M aluminium salts. (A) 0.1 M mixture acids of HCl and HNO_3 ; (B) 0.02 M $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$; (C) 0.03 M $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$. The absorbance of each test solution is normalized by that of the solution containing no chloride.

比の増加とともに Te の吸光度は低下し, Cl^- のみの添加の場合は約 60% に減少した. 金属塩を添加せずに混

合酸のみを添加した場合はこのような現象は認められなかった. 従って, Te の塩化物生成による干渉は小さく, 残存する Ni 又は Al の塩化物が原子化過程で干渉を示すものと考えられる. 従って, 塩化物干渉を抑制するには共存金属イオンをマスキングする必要がある. $\text{Sb}^{13)}$ の場合と同じく EDTA の添加効果を調べた. Fig. 4 の (C) に示されるように, $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$ が Ni^{2+} と Al^{3+} の合計モルと等量 (0.03 M) 存在する場合は, Te の吸光度はかなり低下したが Cl^- の濃度比による吸光度の変化は認められなかった. EDTA により乾燥過程での金属塩化物の生成が抑制され, Cl^- も揮発性の NH_4Cl として灰化過程で炉から除去されるためであろう. Ni 塩単独添加の場合も同様に Cl^- の濃度比の増加とともに Te の吸光度は低下した. この場合も EDTA の添加により干渉抑制は可能であるが, EDTA を Ni と等モル量添加した場合 Te の吸光度低下が著しかった.

これらの結果は EDTA が Te に対する塩化物干渉を抑制する効果があるが, EDTA の添加により Te の吸光度が低下し干渉が生じることを示している. このため金属硝酸塩の存在下での添加 EDTA 濃度の影響を調べた. Fig. 5 に示されるように, EDTA が添加金属塩に比べ過剰であれば Te の吸光度は著しく低下した. これは EDTA が Te と反応して揮発性化合物をつくり, 原子化以前に揮散するためと考えられる. $\text{Sb}^{13)}$, $\text{Ti}^{17)}$ 及び $\text{Bi}^{18)}$ の定量の際には $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ などの添加により過剰の EDTA の添加が可能であるが, Te の場合 EDTA の添加量は制約される.

以上の結果から, Te の定量の際に添加する金属硝酸塩としては $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を選んだ. $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$ を添加する場合は Ni 塩と等モル以下とし, 更に過剰の金属塩として $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ も同時に添加することにした. EDTA に対する反応速度は Ni のほうが Al より大きいので, Ni は EDTA によってマスキングされるであろう. Al は塩化物に変化してもその干渉は小さいので, 共存塩化物の影響は少ないであろう. Fig. 5 の (D) と Fig. 4 の (B) に示されるように, 0.02 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 0.01 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 及び 0.02 M $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$ を添加した場合は, EDTA の干渉は生じず, 塩化物干渉もほぼ抑制された. Al 塩により生じる分子吸収は, Tsunoda ら¹⁶⁾により示されたように, Ni 塩の共存により減少し, 補正可能になった. 又 Fig. 2 に示されるように, これらの混合硝酸塩の添加による Te の測定感度と最大許容灰化温度は Ni 塩単独添加の場合とほぼ同じである. この場合 EDTA が Ni 塩の当量以下であれば灰化温度への影響は小さかった. このように $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ は単独では増

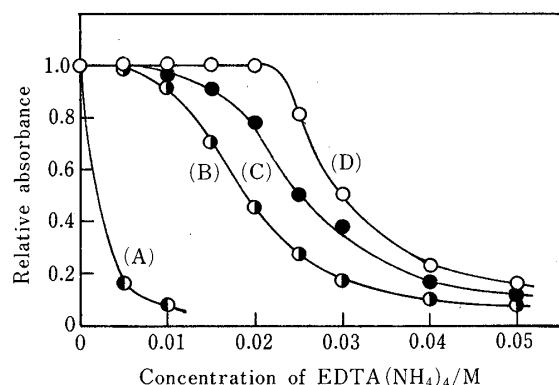


Fig. 5 Effect of the addition of $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$ on the atomic absorption of tellurium in the presence of metal nitrate

All the test solutions contain $0.3 \mu\text{g ml}^{-1}$ Te, $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$ and metal nitrate. (A) $0.02 \text{ M Al}(\text{NO}_3)_3$; (B) $0.02 \text{ M Ni}(\text{NO}_3)_2$; (C) $0.03 \text{ M Ni}(\text{NO}_3)_2$; (D) $0.02 \text{ M Ni}(\text{NO}_3)_2 + 0.01 \text{ M Al}(\text{NO}_3)_3$. The absorbance of each solution is normalized by that of the respective solution containing no EDTA.

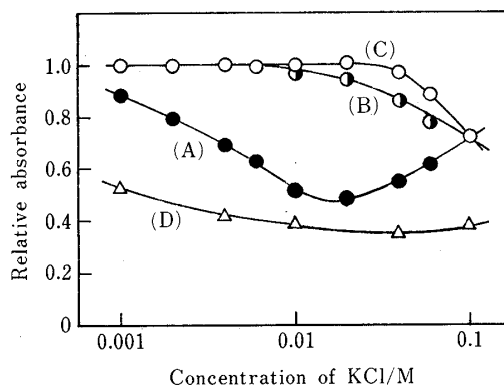


Fig. 6 Removal of KCl interference by addition of matrix modifier

All the test solutions contain $0.3 \mu\text{g ml}^{-1}$ Te. (A) $0.02 \text{ M Ni}(\text{NO}_3)_2 + 0.01 \text{ M Al}(\text{NO}_3)_3 + 0.01 \text{ M HNO}_3$; (B) $0.02 \text{ M Ni}(\text{NO}_3)_2 + 0.01 \text{ M Al}(\text{NO}_3)_3 + 0.1 \text{ M HNO}_3$; (C) $0.02 \text{ M Ni}(\text{NO}_3)_2 + 0.01 \text{ M Al}(\text{NO}_3)_3 + 0.02 \text{ M EDTA}(\text{NH}_4)_4$; (D) 0.01 M HCl . The absorbance of each solution is normalized by that of the respective solution containing no KCl.

感効果や EDTA に対する干渉抑制効果は小さいが、Ni 塩の効果妨害をしないので、過剰量として添加するには好都合である。以上の結果から $0.02 \text{ M Ni}(\text{NO}_3)_2$, $0.01 \text{ M Al}(\text{NO}_3)_3$ 及び $0.02 \text{ M EDTA}(\text{NH}_4)_4$ の混合物をマトリックス修飾剤として選んだ。

3.3 塩化物干渉の抑制

$\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$ と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 及び $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ の混合物を用いる Te の塩化物干渉の抑制効果を調べた。Fig. 6 に KCl の場合を示す。EDTA の代わりに硝酸を添加した場合と修飾剤未添加の場合も示す。干渉抑制効果は EDTA 添加のほうが良好で 0.1 M 以下の塩化物干渉はほぼ抑制された。他の塩化物の場合も同様な効果が認められた。

硝酸塩についても、塩化物の場合と同様に EDTA を含むマトリックス修飾剤の存在下でそれらの影響を調べた。 0.1 M 以下ではその影響は認められなかった。

3.4 共存有機物の影響

Te に対して EDTA が干渉を示すので、水溶性有機物の影響を 10^{-5} から 10^{-1} M の濃度範囲で調べた。Fig. 7 に示されるように、沸点の低い 1-ブタノール、酢酸及びグリセリンの干渉は比較的小さい。灰化段階での除去が容易なためであろう。一方酒石酸及びシュウ酸は EDTA と同様に低濃度から大きな干渉を示した。シ

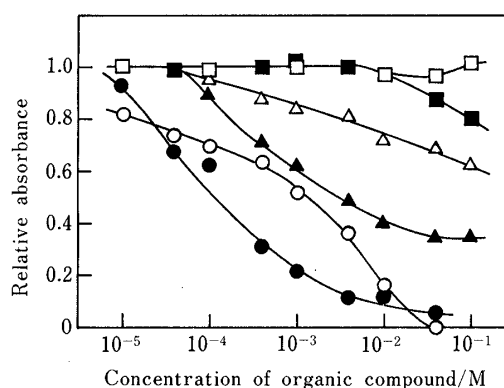


Fig. 7 Effect of the addition of organic compound on the atomic absorption of tellurium

All the test solutions contain $0.3 \mu\text{g ml}^{-1}$ Te and organic compound. ○: $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$; ●: tartaric acid; △: glycerin; ▲: oxalic acid; □: 1-butanol; ■: acetic acid. The test solution contain 0.01 M HNO_3 and no organic compound is required as reference solution.

ョ糖とクエン酸も同様な挙動を示した。気化による除去が困難な有機物は高温で Te と反応して揮発性化合物を生成するのであろう。これらの有機物干渉は、EDTA の場合と同様に Ni と Al の混合硝酸塩の添加により抑制された。

Table 1 Analytical results of tellurium in alloy sample

Method ^{a)}	Sample taken/ mg	Te added/ μg	Te found ^{b)/} μg	Te in the sample ^{b)/} , %	Certified value, %
I	62.62	—	1.10 ± 0.01	0.00176 ± 0.00002	0.001 ₅
II	27.94	—	0.450 ± 0.002	0.00161 ± 0.00006	0.001 ₅
II	27.94	1.00	1.33 ± 0.04	0.00476 ± 0.00016	—

Sample: NBS C1101 (30% Zn-Cu alloy); a) Method I: Sample was dissolved by hydrochloric acid and 0.02 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 0.01 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and 0.02 M $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$ were added; Method II: Sample was dissolved by nitric acid and 0.02 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 0.01 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and 0.1 M HNO_3 were added. b) Mean and standard deviation with 5 time determinations.

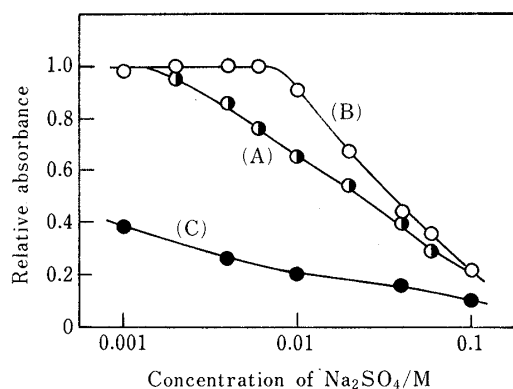


Fig. 8 Removal of Na_2SO_4 interference by addition of matrix modifier

All the test solutions contain $0.3 \mu\text{g ml}^{-1}$ Te. (A) 0.02 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 0.01 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ + 0.02 M $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$; (B) 0.04 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 0.01 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ + 0.04 M $\text{EDTA}(\text{NH}_4)_4$; (C) 0.01 M H_2SO_4 . The absorbance of each solution is normalized by that of the respective solution containing no Na_2SO_4 .

3.5 硫酸塩の干渉及びその抑制

硫酸塩として Na, K, Mg, Al, Co(II), Ni(II), Cu(II) 及び Zn 塩を選び, 同様に 0.01 M 硫酸酸性下で Te の原子吸収に対する影響を調べた. このうち Na と K 塩が大きな負の干渉を, Zn 塩がわずかな干渉を示した. この硫酸塩干渉に対するマトリックス修飾剤の添加効果を調べた. Na 塩の場合を Fig. 8 に示す. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ の添加濃度が 0.02 M の場合は 0.001 M までの Na_2SO_4 の干渉が抑制でき, この塩の許容共存量は 100 倍以上増大している. Ni 塩と EDTA の添加を 0.04 M に増加させた場合は 0.006 M まで抑制可能となった. K_2SO_4 に対しても同様な効果が認められた. ZnSO_4 に対しては完全に抑制できた. このようにこの

マトリックス修飾剤は硫酸塩に対してもかなり有効な干渉抑制剤として作用している.

3.6 応 用

マトリックス修飾剤としての Ni と Al の硝酸塩の添加法を, 銅合金中の微量 Te の定量へ応用した. 実験最適条件については詳しく検討しなかったが, 試料を塩酸に溶解した溶液と硝酸に溶解した溶液を用いた. 塩酸溶液の場合は EDTA を添加し他方は硝酸酸性とし, 標準溶液を用いる検量線法で測定した. Table 1 に示されるように良好な結果が得られ, Te のあらかじめの分離を必要としない直接定量法として実用可能であることが分かった.

文 献

- 1) 中山茂吉, 柴田雅裕, 水砂博文, 原田 暹: 分析化学, **36**, 499 (1987).
- 2) R. M. Hamner, D. L. Lechak, P. Greenberg: *At. Absorption Newsl.*, **15**, 122 (1976).
- 3) A. Barzov, D. Dobрева, L. Entekov, V. Rusev, G. Bekyarov, G. Toneva: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **325**, 255 (1986).
- 4) J. R. Clark: *J. Anal. At. Spectrom.*, **1**, 301 (1986).
- 5) R. Kobayashi, K. Imaizumi: *Anal. Sci.*, **6**, 83 (1990).
- 6) Y. Terui, K. Yasuda, K. Hirokawa: *Anal. Sci.*, **7**, 397 (1991).
- 7) G. Weibust, F. J. Langmyhr: *Anal. Chim. Acta*, **128**, 23 (1981).
- 8) G. Schlemmer, B. Welz: *Spectrochim. Acta*, **41B**, 1157 (1986).
- 9) Z. H. Siddik, R. A. Newman: *Anal. Biochem.*, **172**, 190 (1988).
- 10) P. Zhang, Y. Jin: *Yankuang Ceshi*, **9**, 128 (1990); *Chem. Abstr.*, **113**, 223696j (1990).
- 11) E. Kontas, H. Niskavaara, J. Virtasalo: *Geostandard. Newsl.*, **14**, 477 (1990).
- 12) W. Frech, E. Lundberg, A. Cedergren: *Can. J.*

- Spectrosc.*, **30**, 123 (1985).
13) 松崎浩司, 原田美德: 分析化学, **41**, 109 (1992).
14) W. Frech, E. Lundberg, A. Cedergren: *Prog. Anal. Atom. Spectrosc.*, **8**, 349 (1985).
15) 齊加美彦, 池田友成, 近藤 淳: 分析化学, **32**, 133 (1983).
16) K. Tsunoda, K. Fujiwara, K. Fuwa: *Anal. Chem.*, **50**, 861 (1978).
17) 松崎浩司: 分析化学, **40**, 413 (1991).
18) K. Matsusaki: *Anal. Chim. Acta*, **248**, 251 (1991).



Effect of metal nitrates as a matrix modifier for the determination of tellurium by graphite furnace AAS. Koji MATSUSAKI, Takahisa YAMAMOTO and Tsutomu OISHI (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 ammonium salt proved to be very suitable as a matrix modifier for the determination of tellurium by a graphite furnace AAS. Nickel nitrate acted as a thermal stabilizer for the analyte in the furnace before atomization. Addition of aluminium nitrate mixed with nickel salt permitted the addition of EDTA to the sample solution, however the amount of EDTA was limited to less than that of nickel salt. When the mixture of nickel nitrate (0.02 M), aluminium nitrate (0.01 M) and EDTA tetraammonium salt (0.02 M) were added, the chloride interference was removed, because chloride formation of nickel was masked by EDTA and the volatile ammonium chloride formed could be easily removed from the furnace. The sulfate interference also could be removed by this matrix modifier. The tolerance concentration of coexisting sulfates were about 100 or more times larger than that resulted in the absence of modifier. The addition of this matrix modifier was applied to the direct determination of trace tellurium in copper alloy.

(Received June 26, 1992)

Keyword phrases

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