

論 文

原子吸光分析の干渉機構に関する一考察*

遠藤 芳秀**・中原 悠紀**

A Study on the Interference Mechanism in Atomic Absorption Analysis

Yoshihide ENDO and Yuki NAKAHARA

Synopsis:

On 20 elements—Na, K, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Al, Si, Sn, Pb, and Bi—which were determinable by atomic absorption analysis in steel-making, the interference mechanism by Al and Sr in air-C₂H₂ flame and N₂O-C₂H₂ flame was discussed.

Of those elements, 6 elements—Mg, Ca, Ti, V, Cr, and Mo—were appreciably interfered with by Al and Sr in some flames. The interferences in Mg, Ca, and Cr could be explained by chemical interferences in air-C₂H₂ flame. It was suggested that Ti, V and Mo were also interfered with chemically in N₂O-C₂H₂ flame, but their interference mechanisms might be complicated and influenced by the presence of anions.

(Received Sept. 26, 1970)

1. 緒 言

原子吸光分析法の鉄鋼およびその原材料分析への応用は近年著しいものがあり、とくに N₂O-C₂H₂ フレームの開発により、その応用範囲が拡大されている。しかし、原子吸光分析法はバーナーの形状、噴霧、燃料ガスの流量など物理的条件により異なる現象を示す場合があり、吸光度におよぼす影響は必ずしも一様でない。また、その影響の受け方は物理的条件のほかにイオン化干渉、化学的干渉もあり、これらの干渉については不明な点も多い。著者らは干渉防止剤として一般に用いられている Al, Sr を対象として、air-C₂H₂ および N₂O-C₂H₂ フレームにおける Na, K, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Al, Si, Sn, Pb, Bi の 20 元素についての干渉を観察し、これらをもとに干渉機構について実験的な考察を試みた。

2. 実 験

2.1 装 置

日本 Jarrell Ash AA-1 型原子吸光分光光度計を用い K の測定にはブレイズ波長 5 000 Å の回折格子、光電子増倍管は R-136 を用い、その他の元素には 3 000 Å の回折格子、R-106 の光電子増倍管を用いた。

光源は Westinghouse 社製の Hollow cathode lamp (封入ガスはすべて Ne) を使用した。

バーナーはすべて 50 mm×0.5 mm のスロットバーナーを使用し、N₂O-C₂H₂ フレームのみ水冷した。

2.2 測定条件

フレームの燃焼条件として、空気流量は 6.0 l/min、亜酸化窒素流量は 5.0 l/min にできるだけ一致させ、アセチレン流量を air の場合は 1.3 l/min および 2.0 l/min、亜酸化窒素の場合は 4.4 l/min および 5.0 l/min のいわゆる fuel lean と fuel rich の 2 種の状態とした。フレームの状態を Fig. 1 に示す。フレームを通る光束の位置はバーナーの先端より中心が 5 mm の高さの所を通るようにした。lamp 電流は輝度に応じて 6~20 mA で使用した。

各元素の測定波長は Table 1 に示すとおりである。

2.3 測定溶液

各元素の標準溶液はできるだけ高純度の金属を酸に溶解した。溶解酸はできるだけ塩酸を使用し、塩酸に難溶性の V, Mo, Co, Ni, Cu, Pb, Bi は硝酸に溶解し、蒸発濃縮して硝酸を揮散させた後、塩酸溶液とした。Pb は硝酸溶解後過塩素酸溶液とした。Na, K, Ca および Sr は塩化物を水に溶解して調製した。Si は無水けい酸を炭酸ナトリウムで溶解し、水で抽出して調製した。

測定に供した溶液は各元素の測定感度に応じて 1~100

* 昭和45年9月26日受付

** 川崎製鉄(株)水島製鉄所

Table 1. Results of measurement (Absorbance).

Element ppm	Addition (100 ppm)	Air-C ₂ H ₂ flame		N ₂ O-C ₂ H ₂ flame		Wave length (Å)
		C ₂ H ₂ lean	C ₂ H ₂ rich	C ₂ H ₂ lean	C ₂ H ₂ rich	
Mg 1	— Al Sr	0.161	0.083	0.155	0.149	2 852
		0.109	0.071	0.159	0.152	
		0.223	0.128	0.161	0.159	
Mn 10	— Al Sr	0.320	0.177	0.228	0.221	2 795
		0.322	0.175	0.238	0.228	
		0.322	0.181	0.239	0.231	
Ca 10	— Al Sr*	0.146	0.046	0.42**	0.326	4 227
		0.109	0.033	0.45**	0.341	
		0.220	0.096	0.49**	0.414	
Na 10	— Al Sr*	0.660	0.421	0.11**	0.097	5 890
		0.662	0.418	0.12**	0.097	
		0.610	0.388	0.11**	0.101	
Al 100	— Sr	<0.001	0.001	0.246	0.158	3 962
		<0.001	0.001	0.251	0.160	
Ti 100	— Al Sr	<0.001	0.001	0.081	0.035	3 643
		<0.001	0.001	0.125	0.090	
		<0.001	0.001	0.081	0.036	
V 100	— Al Sr	0.001	0.001	0.108	0.076	3 184
		0.001	0.002	0.161	0.148	
		0.001	0.001	0.131	0.082	
Cr 50	— Al Sr	0.122	0.146	0.51**	0.706	3 579
		0.130	0.174	0.52**	0.765	
		0.086	0.168	0.52**	0.745	
Mo 50	— Al Sr	0.001	0.017	0.119	0.137	3 133
		0.001	0.015	0.237	0.255	
		0.001	0.005	0.086	0.092	
K 10	— Al Sr	0.456	0.387	No detection	No detection	7 665
		0.456	0.377			
		0.469	0.387			
Fe 10	— Al Sr	0.174	0.097	0.108	0.102	2 483
		0.186	0.110	0.113	0.107	
		0.160	0.114	0.114	0.108	
Co 10	— Al Sr	0.201	0.114	0.101	0.098	2 407
		0.208	0.133	0.105	0.098	
		0.187	0.122	0.100	0.097	
Ni 10	— Al Sr	0.187	0.060	0.086	0.081	2 320
		0.195	0.097	0.087	0.085	
		0.186	0.086	0.088	0.085	
Cu 10	— Al Sr	0.229	0.179	0.111	0.111	3 247
		0.229	0.180	0.115	0.118	
		0.229	0.180	0.117	0.116	
Zn 5	— Al Sr	0.451	0.301	0.284	0.278	2 137
		0.454	0.303	0.274	0.277	
		0.456	0.303	0.277	0.273	
Cd 10	— Al Sr	0.723	0.495	0.441	0.420	2 283
		0.721	0.492	0.453	0.418	
		0.726	0.495	0.446	0.426	

Si	100	— Al Sr	0.001 0.001 0.001	<0.001 <0.001 <0.001	0.094 0.096 0.095	0.094 0.101 0.097	2 516
Sn	100	— Al Sr	0.016 0.016 0.016	0.009 0.010 0.009	0.129 0.130 0.131	0.130 0.131 0.132	2 863
Pb	50	— Al Sr	0.161 0.159 0.159	0.073 0.071 0.076	0.097 0.097 0.102	0.094 0.094 0.093	2 833
Bi	100	— Al Sr	0.349 0.347 0.351	0.156 0.155 0.154	0.244 0.246 0.243	0.237 0.239 0.233	2 231

* Ca and Na in $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ are corrected.
** It is impossible to read exactly because of noises.

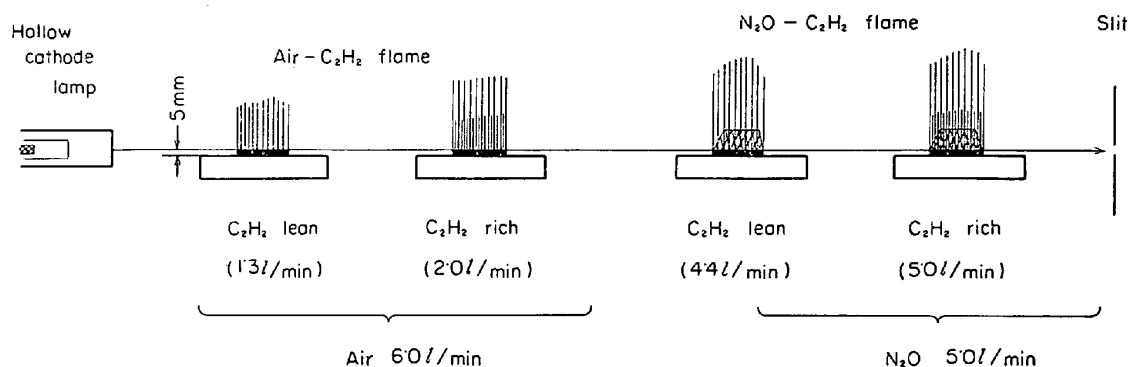


Fig. 1. — Conditions of flame and position of lamp beam.

ppm 濃度の溶液とし、ほぼ 1 : 9 の HCl 濃度に調製した。別に共存元素として Al, Sr を測定液がそれぞれ 100 ppm となるように添加して調製した。

3. 結果および考察

3.1 測定結果

Table 1 に示すが、異なつた元素間では測定日が異なるので感度比較の対象とはならない。また、バーナーの長さ、噴霧状態などの物理的条件は必ずしも最高感度を得るようには設定していない。

Table 1 の結果より、2.2 の測定条件で、実験に供した 20 元素については次のようなことがわかつた。

(1) air-C₂H₂ フレームで測定できない、あるいは N₂O-C₂H₂ フレームに比べて極端に吸収の悪い元素は Ti, V, Al, Si, Mo, Sn である。

(2) N₂O-C₂H₂ フレームで測定できない元素は K のみであるが、C₂H₂ lean フレームでの Ca, Cr, Na はノイズのため正確な読みとりはできない場合もある。

(3) C₂H₂ lean フレームで各元素単味溶液について比較すると、air-C₂H₂ フレームの方が吸収のよい元素は K, Mn, Fe, Co, Pb, Cu, Bi, Zn, Ni, Cd, Na

で N₂O-C₂H₂ フレームのほうが吸収のよい元素は (1) の成分以外に Ca, Cr であつた。Mg は 2.2 の測定条件ではほぼ同程度の吸収を示す。

(4) 一般的に N₂O-C₂H₂ フレームの方が C₂H₂ 流量による吸光度変化は小さい。

(5) air-C₂H₂ フレームにおいては、C₂H₂ 流量の変化によつて干渉の度合が異なる場合が多いが、N₂O-C₂H₂ フレームにおいては比較的まれである。

(6) 各元素の単味溶液の吸光度に対して 10% 以上の変動のあつたものを被干渉元素とするならば、両フレームにおける Al, Sr の干渉は Fig. 2~5 のようになる。これらの図により、アルカリ金属および遷移金属の一部が共存元素の干渉を受けやすいことがわかる。

なお、air-C₂H₂ フレームにおいて Cr に対する Sr の干渉がフレームの状態によつて逆転現象を呈しているが 2.2 の測定条件のうち光束の位置を高く (バーナー先端より 10 mm) すると C₂H₂ lean rich の両フレームとも Sr は正の干渉をした。

3.2 イオン化干渉と化学干渉について

武内、鈴木⁷⁾は原子吸光の干渉機構を分光干渉、イオン化干渉、化学干渉、物理干渉に分類している。また、

Li	Be														B	C	N	O	F
Na	Mg														Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			

Fig. 2. Interference of Al in air-C₂H₂ flame.

Li	Be														B	C	N	O	F
Na	Mg														Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			

Fig. 3. Interference of Sr in air-C₂H₂ flame.

	Positively interfered elements in C ₂ H ₂ rich flame
	Negatively interfered elements in C ₂ H ₂ rich flame
	Positively interfered elements in C ₂ H ₂ lean flame
	Negatively interfered elements in C ₂ H ₂ lean flame
	No detected or less sensitive elements in air-C ₂ H ₂ flame
✱	Depending on position of lamp beam



最近 RAMPON²²⁾は原子吸光における種々の干渉について詳細な理論的考察を行ない、ほとんどの干渉が防止できると報告している。本稿ではイオン化干渉と化学干渉に限定して考察する。

イオン化干渉は測定しようとする元素がフレーム中でイオン化し、原子化が妨げられることにより生ずる。このイオン化は測定元素よりもイオン化しやすい元素が多量共存したとき抑制され、測定に際してはこの抑制効果が見かけ上正の干渉となる。イオン化の程度は SAHA の式

$$\log\left(\frac{x^2}{1-x^2}\right) = -\log P - \frac{5040V_i}{T} + \frac{5}{2} \log T - B$$

x : イオン化の程度

P : 燃焼フレームガス中の金属ガス体の分圧

V_i : 金属のイオン化ポテンシャル (eV)

T : 絶対温度 (°K)

B : 定数

で示されるようにイオン化ポテンシャルとフレームの温度が重要な函数となり、N₂O-C₂H₂ フレームではその高温 (air-C₂H₂ の 2300°C に対して N₂O-C₂H₂ は 2955°C) のためイオン化しやすい。Table 2 に実験に供した元素のイオン化ポテンシャルを示す。






化学干渉については MENZIES²³⁾、西村²⁴⁾、寺島²⁵⁾、津波古²⁶⁾らは塩の生成熱に注目し、難解離化合物の生成によつて説明している。また武内、鈴木は次のような表現をしている。 “一般に電氣的に陽性な元素が、それより陽性でない元素の干渉を受け、同種の元素の添加によつて抑制される。またこれと逆の場合もある”。これはCa、

Li	Be												B	C	N	O	F
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	

Fig. 4. Interference of Al in N₂O-C₂H₂ flame.

Li	Be												B	C	N	O	F
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	

Fig. 5. Interference of Sr in N₂O-C₂H₂ flame.

-  Positively interfered elements in C₂H₂ rich flame
-  Negatively interfered elements in C₂H₂ rich flame
-  Positively interfered elements in C₂H₂ lean flame
-  Negatively interfered elements in C₂H₂ lean flame
-  No detected or less sensitive elements in N₂O-C₂H₂ flame

Mg に Al, Si, Ti などが干渉し, Sr, Ba, La などの添加で抑制されるという事実で代表される。しかしながら以上のことは air-C₂H₂ フレームの場合で, N₂O-C₂H₂ フレームではその還元性の強い性質から化学干渉は少ないことが予測される。

3.3 Ca および Mg に対する干渉

Ca と Mg はフレーム中における干渉の受け方が air-C₂H₂ フレームと N₂O-C₂H₂ フレームとで異なる好例である。Table 3 に Ca, Mg, Al および Sr の電気陰性度, イオン化ポテンシャル, イオン化の程度を示す⁶⁷⁾。

まず, Al の干渉を考えてみると, Air-C₂H₂ フレームでは化学干渉により負となる。この干渉機構について RUBEŠKA ら⁶⁸⁾は MeO·Al₂O₃ の生成によると説明している。N₂O-C₂H₂ フレームではこれらの酸化物は解離されることによりこの種の干渉はない。一方, イオン化から考えると, イオン化された Al⁺ のため Ca→Ca⁺ あ

るいは Mg→Mg⁺ が抑制され正となる。しかしながらこの正となる割合は Al のイオン化から考えて小さく, Mg に対しては Mg 自身のイオン化の割合が低いことからほとんど測定誤差範囲内である。

次に Sr の干渉では air-C₂H₂ フレームで正の干渉をしている。これをすべてイオン化干渉とするには Ca, Mg のイオン化の程度から考えて大きすぎる。フレーム中で原子化された Ca, Mg の一部は酸素と結合して CaO, MgO を生成するが, そこに Sr が存在すると, Sr は Ca, Mg に比較して酸化物を作りやすいため, 一度炎中で生成した CaO が Sr に置換され, 原子状態の Ca あるいは Mg が増加するものと思われる。これはフレームを通る光束の位置, 噴霧された霧の大きさなどの物理的要因によつて左右される。筆者らの経験によると噴霧器を変えるだけで, 吸光度の増加率は Mg に対して 0~60%, Ca に対しては 10~100% もの変化を観

Table 2. Ionizing potential of elements⁶⁾.

Element	Ionizing potential (eV)
K	4.339
Na	5.138
Sr	5.692
Al	5.984
Ca	6.111
V	6.74
Cr	6.764
Ti	6.82
Mo	7.10
Bi	7.287
Sn	7.342
Pb	7.415
Mn	7.432
Ni	7.633
Mg	7.644
Cu	7.724
Co	7.86
Fe	7.87
Si	8.149
Cd	8.991
Zn	9.391

察している.

N₂O-C₂H₂ フレームにおける正の干渉はイオン化率に応じ, Ca に対しては大きく, Mg に対しては小さい.

ここで N₂O-C₂H₂ フレームを用いた場合で, Ca に対する各元素の干渉と Ca のイオン化について次の実験を行なった.

測定濃度が Ca 10 ppm で K, Na, Sr, Al, Cr, Mn, Zn のおのおのが 0, 100, 1000 ppm 共存する溶液を作成し, N₂O-C₂H₂ フレームを用いて Ca 4 227 Å および Ca II 3 934 Å で測定した.

結果は Fig. 6 に示すように一部の例外を除いてイオン化ポテンシャルの低い元素ほど Ca 4 227 Å における正の干渉は増大し, Ca II 3 934 Å における吸光度は低下している. これは武内⁹⁾, W. SLAVIN⁹⁾, D. C. MANNING¹⁰⁾らの指摘することと一致する. Ca 4 227 Å における Na の逆転と, Al 1000 ppm 以上の共存での吸光度の低下は, はつきりした結論を得られなかった.

Fig. 6 の結果より Ca を N₂O-C₂H₂ フレームで測定する場合, 干渉防止剤として K の添加が有効なことがわかる. また, Cr, Mn のように Ca よりもイオン化ポ

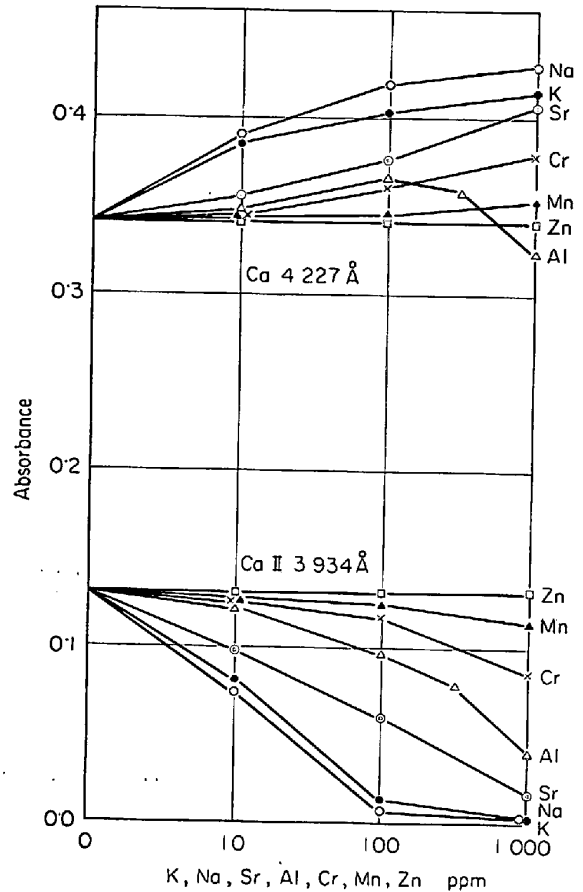


Fig. 6. Interference of various elements in Ca. N₂O-C₂H₂ flame (N₂O: 4.5 l/min, C₂H₂: 4.8 l/min).

テンシャルが高い元素の共存によつても Ca 4 227 Å の吸光度が増加 (Ca II 3 934 Å の吸光度が低下) していることは注目される.

Ca と同じ実験を Mg についても行なったが, Mg のイオン化率が低いことと, Mg II 2 795 Å の感度が低いために Ca ほどはつきりした傾向は観察されなかったが K, Sr などの添加による Mg II 2 795 Å の吸光度の低下は認められた.

以上の実験データから Mg, Ca の定量, たとえば鉄鋼中の Mg, 鉄鉱石中の Ca, Mg の定量¹¹⁾¹²⁾には一般に air-C₂H₂ フレームを使用し, 化学干渉防止剤に Sr

Table 3. Electronic negativity, ionizing potential and rate of ionization⁶⁾⁷⁾⁹⁾.

Element	Electronic negativity (pauling)	Ionizing potential (eV)	Rate of ionization	
			Air-C ₂ H ₂ flame	N ₂ O-C ₂ H ₂ flame
Ca	1.0	6.1	3	43
Mg	1.2	7.6	0	6
Al	1.5	6.0	—	10
Sr	1.0	5.7	13	84

を用いているが、化学干渉を防止するために $N_2O-C_2H_2$ フレームによる測定が有効である。また、この場合イオン化抑制に効果のある K, Na, Sr などイオン化ポテンシャルの低い元素の添加が望ましい。

3.4 Cr に対する干渉

air- C_2H_2 フレームにおける Cr の干渉の受け方は測定条件により非常に異なる。すなわち、フレームの状態、フレームを通る光束の位置、アトマイザーの構造（特にスプレーされた霧の微細さ）、バーナー スロットの幅など物理的な要因によつて化学的な干渉が左右されると考えられ、その傾向をつかむことができなかった。

$N_2O-C_2H_2$ フレームにおいて Al, Sr とともに若干吸光度が増加したが、これは Ca, Mg と同様イオン化干渉と推察される。イオン化した Cr の確認は Cr II 2836, 2843Å における輝度不足のためできなかったが、Fig. 6 でも明らかなようにある程度イオン化しているものと思われる。

鉄鋼中の Cr を定量する場合、一般には air- C_2H_2 フレームが使用され、干渉防止剤として Sr^{13} , $NH_4Cl^{14,22}$ などが使用されているが、 $N_2O-C_2H_2$ フレームを使用すると化学的干渉は考えなくてよい。

ここで、Table 1 でも明らかなように C_2H_2 を lean にした状態では、ノイズを生じやすい。これは 3540~3590Å に現われる CN バウンドのためである²³。しかし、 C_2H_2 を rich の状態にすると 3579Å でもノイズはほとんど無視できるので、以後の実験も 3579Å を使用した。

3.5 Ti, V および Mo に対する干渉

これらの元素を $N_2O-C_2H_2$ フレームで測定するときいずれも Al の共存により吸光度が増加している。一方 Sr は V に対して吸光度を増加 (C_2H_2 lean flame), Mo に対しては低下せしめている。

Sr の負の干渉は化学的な干渉と考えられるが、Al の正の干渉はすべてイオン化干渉とは考えられず、おそらくは 3.3 で述べた Ca, Mg と同様にフレーム中で生成した TiO , MoO , VO が Al の共存によつて置換反応をし、原子状態の Ti, Mo, V が増加するものと思われる。なお 2.3 の測定溶液によつて Ti II 3349Å は検出されたが、V II 3093, 3102Å, Mo II 2816, 2848Å は感度不足のため検出されなかった。

3.6 その他の元素に対する干渉

化学的干渉と考えられるものはすでに述べた元素以外にも air- C_2H_2 フレームで測定した場合にいくつか見受けられる。しかし、これらの干渉はフレームの状態などの物理的要因が作用しているために明確に断定するのは

むずかしい。一方、 $N_2O-C_2H_2$ フレームにおけるイオン化干渉は比較的判断しやすい。すなわち、K の検出不能、Na の極端な感度低下がその一例といえる。また、Table 1 では観察されていないが Al に対する多量のアルカリ金属、アルカリ土類金属¹⁵、あるいは Ti の正の干渉¹⁶などはイオン化干渉といえる。

3.7 陰イオンによる干渉の受け方のちがい

すでに述べたように干渉防止剤として Sr, Al 以外に K の添加が非常に有効であるが、ここで注意せねばならないのは陰イオンの存在である。Table 4 に微塩酸をベースとした溶液に陰イオンの異なつた K 塩を添加したときの吸光度の変化を示す。ただし、測定条件のうち air,

Table 4. Effects of various potassium salts.

* Element ppm	** Addition	Air- C_2H_2 † flame		$N_2O-C_2H_2$ flame†	
		C_2H_2 lean	C_2H_2 rich	C_2H_2 lean	C_2H_2 rich
Mg 2	—	0.362	0.144	0.276	0.272
	KCl	0.305	0.116	0.297	0.284
	KNO_3	0.310	0.099	0.294	0.284
	K_2SO_4	0.339	0.088	0.292	0.282
	K_2HPO_4	0.330	0.097	0.292	0.275
Ca 10	—	0.179	0.057	0.32-	0.229
	KCl	0.187	0.060	0.37-	0.286
	KNO_3	0.114	0.028	0.37-	0.280
	K_2SO_4	0.112	0.014	0.36-	0.284
	K_2HPO_4	0.071	0.013	0.36-	0.284
Cr 10	—	0.067	0.115	0.169	0.155
	KCl	0.071	0.114	0.195	0.170
	KNO_3	0.081	0.120	0.195	0.171
	K_2SO_4	0.091	0.162	0.204	0.194
	K_2HPO_4	0.081	0.102	0.197	0.177
Mo 50	—	—	—	0.190	0.250
	KCl	—	—	0.097	0.120
	KNO_3	—	—	0.285	0.279
	K_2SO_4	—	—	0.450	0.533
	K_2HPO_4	—	—	0.430	0.472
V 100	—	—	—	0.173	0.139
	KCl	—	—	0.139	0.101
	KNO_3	—	—	0.271	0.143
	K_2SO_4	—	—	0.287	0.182
	K_2HPO_4	—	—	0.276	0.149
Ti 100	—	—	—	0.097	0.065
	KCl	—	—	0.085	0.045
	KNO_3	—	—	0.097	0.032
	K_2SO_4	—	—	0.118	0.045
	K_2HPO_4	—	—	0.041***	0.009***

* Every sample solution is prepared with dil. HCl.

** Concentration of added potassium salts is 1000 ppm as K.

*** Precipitated

† Conditions of flame

Air- C_2H_2 flame $\left\{ \begin{array}{l} C_2H_2 \text{ lean : } C_2H_2 \text{ flow } 1.5 \text{ l/min} \\ C_2H_2 \text{ rich : } C_2H_2 \text{ flow } 2.0 \text{ l/min} \end{array} \right.$

$N_2O-C_2H_2$ flame $\left\{ \begin{array}{l} C_2H_2 \text{ lean : } C_2H_2 \text{ flow } 4.5 \text{ l/min} \\ C_2H_2 \text{ rich : } C_2H_2 \text{ flow } 5.0 \text{ l/min} \\ (N_2O \text{ flow } 4.5 \text{ l/min}) \end{array} \right.$

Table 5. Effects of K and Al in the presence of various acids.

Acid	Addition **	Mo 50ppm *	V 100ppm *	Ti 100ppm *
—	—	0.187	0.161	0.084
HCl(1+9)	—	0.168	0.126	0.076
	KCl	0.116	0.226	0.093
	AlCl ₃	0.278	0.294	0.146
HNO ₃ (1+9)	—	0.131	0.211	0.101
	KCl	0.342	0.310	0.137
	AlCl ₃	0.143	0.301	0.138
H ₂ SO ₄ (1+9)	—	0.048	0.161	0.056
	KCl	0.333	0.270	0.094
	AlCl ₃	0.089	0.218	0.081
H ₃ PO ₄ (1+9)	—	0.198	0.236	0.104
	KCl	0.315	0.260	0.118
	AlCl ₃	0.325	0.282	0.142

Condition of flame: C₂H₂ lean (N₂O 4.5 l/min, C₂H₂ 4.5 l/min) * Every sample solution is prepared with dil. HCl.

** Concentration of added salts is as follows: KCl is 1000 ppm as K and AlCl₃ is 100 ppm as Al.

N₂O, C₂H₂ の流量が 2.2 と若干異なる。

吸光度の変化から, Mg, Ca, Cr は air-C₂H₂ フレームで主に陰イオンの干渉を受けるが, N₂O-C₂H₂ フレームでは K のイオン化抑制効果のみを受ける。Mo, V, Ti は N₂O-C₂H₂ フレームを使用したとき, 陰イオンによつて吸光度の増減は左右される。Table 5 に Mo, V, Ti を対象に, 異なつた酸をベースとして KCl および AlCl₃ を添加したときの吸光度の変化を示す。Mo について Table 4 と Table 5 を比較したとき, K の正あるいは負の干渉は陽イオンと陰イオンの組み合わせによつて成り立つことがわかる。V, Ti についてはそのような傾向は見られないが, 陰イオン, あるいは溶解酸による吸光度変化は非常に大きいといえる。これらの干渉機構の解明は現在のところ困難であるが, 実作業に当たつての溶解酸はもちろん, K あるいは Al を干渉防止剤に使用する場合^{17)~21)} 陰イオンに十分注意を払う必要がある。

4. 結 言

原子吸光分析法における干渉元素および干渉防止剤のうち, Al を Sr に重点を置いて実験結果をもとに考察した。

(1) air-C₂H₂ フレームにおいて Ca, Mg に対して Al が負, Sr が正の干渉をする。Cr および一部の遷移元素はフレームの状態によつて干渉が左右される。

(2) N₂O-C₂H₂ フレームでは Ti, V, Mo に対して Al が正, Ca, V に対して Sr が正の干渉をし, Mo に対して Sr が負の干渉をする。

以上の測定結果から, air-C₂H₂ フレームでは化学的干渉, N₂O-C₂H₂ フレームではイオン化干渉が主として

問題となるが, Ti, V, Mo の受ける干渉は化学的干渉と考えられ, 共存する陰イオンにより複雑な干渉を示す。

イオン化干渉はイオン化ポテンシャル, フレームの温度などから比較的確に説明でき, 干渉防止剤も選択できた。化学的干渉は難溶性化合物(酸化物)の生成である程度説明できたとはいえ, 物理的要因によつてその度合は非常に異なる。Ca, Mg, Cr はすでに実験的に得られている Sr, La などの添加以外に N₂O-C₂H₂ フレームの使用によつてかんたんに干渉を防止できる。Ti, V, Mo はその干渉機構についてさらに検討する必要がある。

文 献

- 1) 武内, 鈴木: 原子吸光分光分析, (1969), p. 57 [南江堂]
- 2) A. C. MENZIES: Anal. Chem., 32(1960), p. 898
- 3) 西村, 今井: 分析化学, 16(1967), p. 661
- 4) 寺島: 分析化学, 18(1969), p. 1259
- 5) 津波古, 関戸: 分析化学, 19(1970), p. 525
- 6) 日本化学会編: 化学便覧・基礎編, (1966), p. 1124 [丸善]
- 7) W. SLAVIN: Atomic Absorption Spectroscopy, (1968), 下村滋他訳 (1970), p. 61 [広川書店]
- 8) J. RUBEŠKA and B. MOLDAN: Anal. Chim. Acta, 37(1967), p. 421
- 9) M. D. AMOS and J. B. WILLIS: Spectrochim. Acta, 22(1966), p. 1325
- 10) D. C. MANING, L. CAPACHO-DELGADO: Anal. Chim. Acta, 36(1966), p. 312
- 11) 後藤, 池田, 厚谷: 分析化学, 13(1964), p. 111
- 12) 遠藤, 畑, 中原: 分析化学, 17(1968), p. 679
- 13) 前北, 岩本, 山本: 学振報告, 19委 9001(1969)
- 14) L. BARNES: Anal. Chem., 38(1966), p. 1083

-
- 15) 勝間, 増田: 分析化学第16年講演要旨集, B380
16) 山本, 越智: 学振報告, 19委 8746 (1968)
17) 鷺見, 中井: 学振報告, 19委 8759 (1968)
18) 遠藤, 中原: 学振報告, 19委 9049 (1970)
19) 遠藤, 畑, 中原: 分析化学, 18(1969), p. 833
20) 遠藤, 畑, 中原: 分析化学, 18(1969), p. 878
21) T. V. RAMAKRISHNA, P. W. WEST, and T. W. ROBINSON: Anal. Chim. Acta, 44(1969), p.437
22) H. RAMPON: Chimie Analytique, 51(1969), p. 627
-