

原子吸光分析の干渉現象について

河 合 逸 朗・梅 田 孝 男

Interference Phenomenon in Atomic Absorption Spectrometry

Itsuro KAWAI and Takao UMEDA

In the initial atomic absorption spectrometry, it was thought that interference there were few interferences in it. Later, when this method was widely applied to the analysis of samples, many interferences were found. It is the most effectual measurement to grasp a interference. This report on the experiment of interference phenomenon was particularly studied on chemical interference and ionization interference. On the basis of the data obtained, interference phenomenon in several elements and those removal are discussed.

1 緒 言

原子吸光分析法が広く実際試料の分析に応用されるようになって、干渉が起こる場合がかなり多くあることが知られるようになった。この干渉のほとんどは、分析元素の原子化の過程に関係する化学干渉とイオン干渉である。本研究では、マグネシウム、鉛、鉄に対するアルミニウム、リン酸の化学干渉の現象と除去法に関して、また、マグネシウム、アルミニウム、クロムに対するアルカリ金属（カリウム、ナトリウム、リチウム）のイオン化干渉の現象と除去法に関してそれぞれ考察を行なった。

2 実 験

2・1 試 薬

試薬はすべて JIS Special Grade を用いた。

2・2 試薬標準原液の調製

マグネシウム、アルミニウム、クロム、鉄、鉛の標準原液——6.00N塩酸溶液中にそれぞれの金属を1000ppm含む溶液に調製する。

リン酸標準原液——0.31Nリン酸溶液に調製する。

2・3 操作方法

先ず atomic absorption spectrometer (Shimadzu AA-610S) を次の条件に調整する。

Chemical interference——

Element	Wave length(Å)	Flame	Current(mA)
Mg	2852	Air-C ₂ H ₂	10
Fe	2483	Air-C ₂ H ₂	10
Pb	2170	Air-C ₂ H ₂	6

Ionization interference——

Element	Wave length(Å)	Flame	Current(mA)
Mg	2852	N ₂ O-C ₂ H ₂	10
Cr	3579	N ₂ O-C ₂ H ₂	10
Al	3093	N ₂ O-C ₂ H ₂	10

次に2・3・1および2・3・2の溶液について吸光度を測定する。

2・3・1 化学干渉

マグネシウム，鉛に対するアルミニウムの化学干渉——

2ppm Mg 溶液および4ppm Pb 溶液中に0～200ppm Alを含む溶液に調製して吸光度を測定する。この調製溶液にさらに，1.0% La, Sr, EDTA (pH=10)をそれぞれ含む溶液に調製して吸光度を測定する。

鉛と鉄に対するリン酸の化学干渉——

4ppm Pb 溶液および2ppm Fe 溶液中に0～5000ppm H₃PO₄を含む溶液に調製して吸光度を測定する。この調製溶液にさらに，1.0% La, Sr, EDTA (pH=10)をそれぞれ含む溶液に調製して吸光度を測定する。

2・3・1 イオン化干渉

マグネシウム，アルミニウム，クロムに対するアルカリ元素のイオン化干渉——

2ppm Mg 溶液，20ppm Al 溶液および10ppm Cr 溶液中に0～20000ppm M (M: K, Na, Li) 溶液を含む溶液に調製して吸光度を測定する。また一方，2～6ppm Mg 溶液，20～60ppm Al 溶液および10～30ppm Cr 溶液に調製したものと，この調製溶液にさらに2000～20000ppm M (M: K, Na, Li)をそれぞれ含む溶液に調製したものの吸光度を測定する。

3 結果および考察

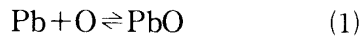
3・1 化学干渉

この実験はAir-C₂H₂ flame中で原子吸光分析を行い，マグネシウム，鉛，鉄に対する共存するアルミニウム，リン酸の化学干渉の現象と除去法について考察を行った。

マグネシウム，鉛に対するアルミニウムの化学干渉——

試料溶液中のマグネシウム，鉛の原子吸光度を測定するさいアルミニウムが共存するとFig. 1に示すように，マグネシウムでは吸光度が減少し，鉛では吸光度が増大した。この原因を考察すると，マグネシウムではflame中で解離しにくいアルミン酸塩のような耐火性化合物ができるた

め干渉現象が起こり、鉛では flame 中でこのような化合物はできないが酸化物の生成を競合し、次の



(1) 式の平衡が左に shift するため、干渉現象が起こるものと考えられた。これらの干渉除去法は、Fig. 1 に示すように、試料溶液中に La^{3+} や Sr^{2+} のような競争イオン、または、EDTA (pH=10) のような錯化剤をそれぞれ多量に加えることにより回収率 100% となり干渉が除かれた。

鉛、鉄に対するリン酸の化学干渉——

試料溶液中の鉛、鉄の原子吸光度を測定するさいリン酸が共存すると Fig. 2 に示すように、鉛、鉄ともに吸光度が増大した。この原因を考察すると、鉛、鉄

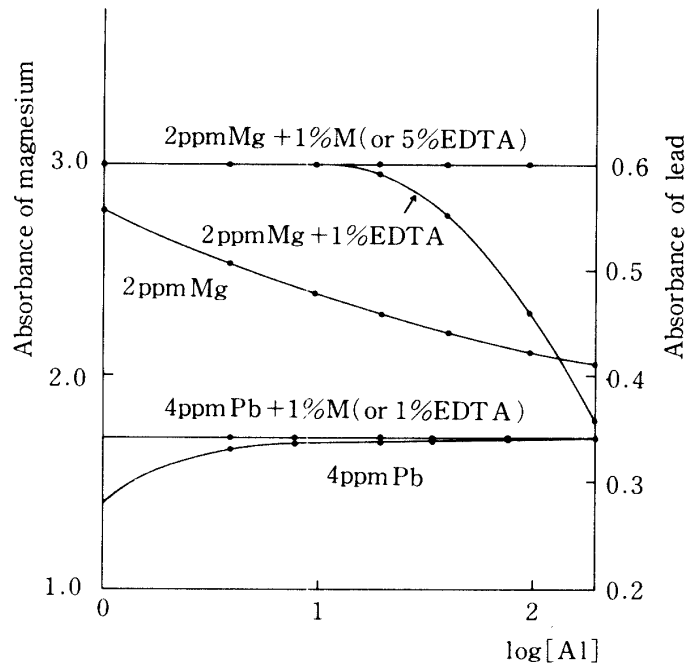


Fig. 1. Chemical interference and its removal of aluminium.

[Al] : Concentration of aluminium (ppm)

M : Strontium, Lanthanum

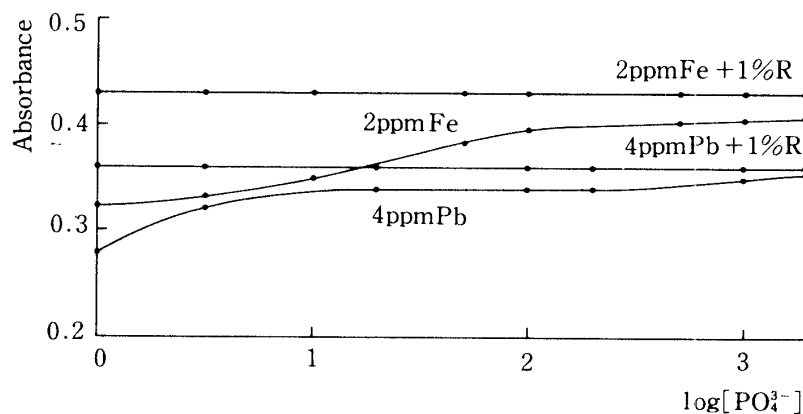
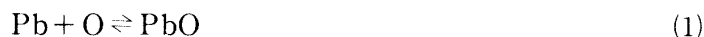


Fig. 2. Chemical interference and its removal of phosphate.

$[\text{PO}_4^{3-}]$: Concentration of phosphate (ppm)

R : Strontium, Lanthanum, EDTA

ともに flame 中で解離しにくいピロリン酸塩のような耐火性化合物はできないが主として酸化物の生成を競合し、次の、



(1), (2)式の平衡がともに左に shift するため、干渉現象が起こるものと考えられた。これらの干渉除去法はFig. 2 に示すように、試料溶液中に La^{3+} や Sr^{2+} のような競争イオン、または、EDTA (pH=10) のような錯化剤をそれぞれ多量に加えることにより回収率100%となり干渉が除かれた。

3・2 イオン化干渉

一般にイオン化干渉は高温の flame 中で起こりやすいとされている。この実験は $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ flame 中で原子吸光分析を行ない、マグネシウム、アルミニウム、クロムに対する共存アルカリ金属（カリウム、ナトリウム、リチウム）のイオン化干渉の現象と除去法について考察を行った。

マグネシウム、アルミニウム、クロムに対するアルカリ金属の干渉——

試料溶液中のマグネシウム、アルミニウム、クロムの原子吸光度を測定するさい、アルカリ金属が共存するとFig. 3, Fig. 4, Fig. 5, に示すよくにマグネシウム、アルミニウム、クロムと

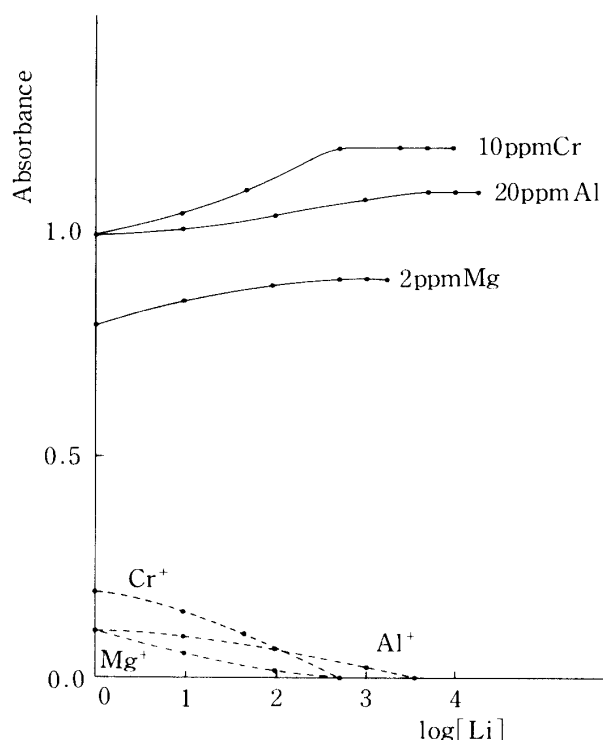


Fig. 3. Ionization interference of potassium.
[K]: Concentration of potassium(ppm)

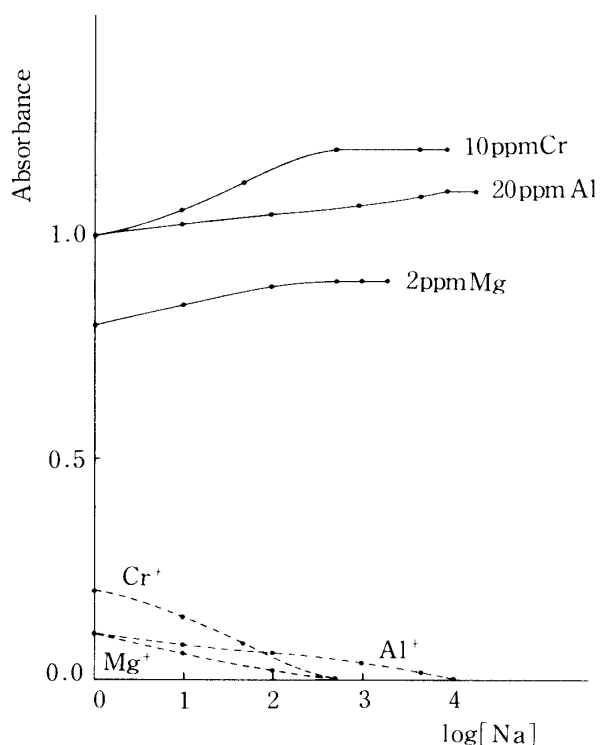


Fig. 4. Ionization interference of sodium.
[Na]: Concentration of sodium(ppm)

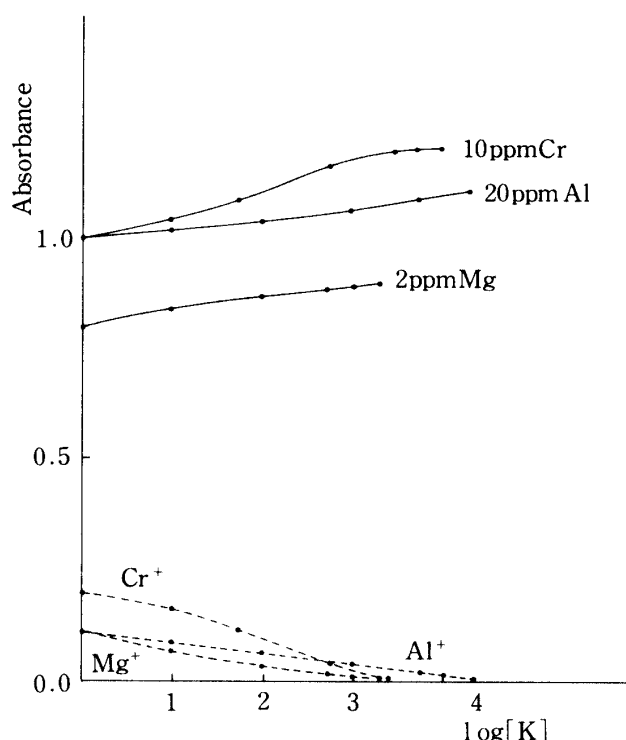


Fig. 5. Ionization interference of lithium.
[Li]: Concentration of lithium (ppm)

もに吸光度が増大した。この原因を考察すると、flame 中でアルカリ金属のイオン濃度が増加し分析元素の原子化が促進されるため、干渉現象が起こるものと考えられた。共存するアルカリ金属の干渉により分析元素の吸光度が飽和される温度を次に示す。

Analytical element	Concentration of alkali metals (ppm)		
	K	Na	Li
Mg	500	1000	2000
Al	5000	10000	20000
Cr	500	500	2500

この順位はアルカリ金属のイオン化電圧の傾向を示している。Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 に示された点線は Mg^+ , Al^+ , Cr^+ の吸光度がアルカリ金属の添加とともに減少していることを意味している。

検量線——

実験に用いた atomic absorption spectrometer により検量線を作成した。Fig. 6 は標準マグネシウム溶液、標準アルミニウム溶液、標準クロム溶液の検量線と、これらの標準溶液にさらに 2000~20000 ppm のアルカリ金属を含む溶液の検量線をそれぞれ示したものである。その結果、いずれも良好な検量線を示した。それぞれ一組の検量線の吸光度差は分析元素のイオン化がアルカリ金属の添加によって抑制されていることを示している。干渉を除去するには分析元素の吸光度が飽和されるのに必要な濃度以上にアルカリ金属を添加すればよいと考えられた。またこのことは検量線からも明確に説明することができた。

4 結 言

atomic absorption spectrometer を用いて数種類の元素の干渉現象と干渉除去法についての実験を行ない考察した。

先づ Air-C₂H₂ flame 中での化学干渉はマグネシウム、鉛、鉄が共存するアルミニウム、リン酸の影響により原子吸光度が増減を示した。この干渉は flame 中で分析元素の酸化物や耐火性化合物が生成されるためと考えられた。干渉除去剤としては、 La^{3+} , Sr^{2+} , EDTA (pH=10) の多量の添加が非常に効果的であった。これは La^{3+} , Sr^{2+} が競争イオン効果を示し、EDTA (pH=10) が金属イオンとの親和力効果を示すものであると考えられた。なお、EDTA を用いる時は pH

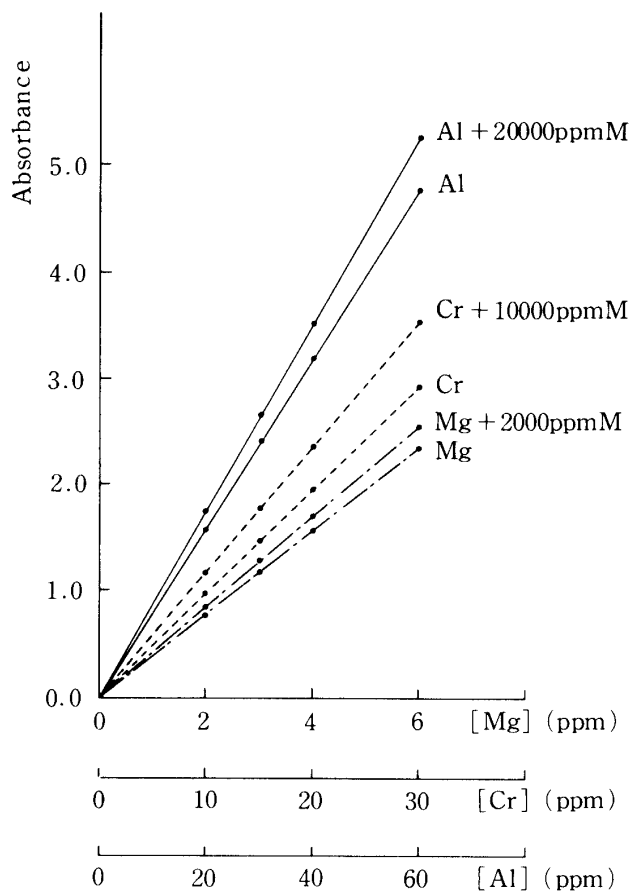


Fig. 6. Calibration curves.

M: Potassium, Sodium, Lithium

に大きく依存することが実験でも明らかにされたので pH=10のbuffer solutionを用いた。

次に、 $N_2O-C_2H_2$ flame 中でのイオン化干渉はマグネシウム、アルミニウム、クロムが共存するアルカリ金属（カリウム、ナトリウム、リチウム）の影響により原子吸光度が増大した。この干渉はflame中でアルカリ金属のイオン化により、分析元素の原子化が促進されるためと考えられた。干渉除去剤としてはアルカリ金属を分析元素の約1000倍量添加しておけばよいことがわかった。これはアルカリ金属のイオン化電圧が低いのでイオン化が顕著におこり、分析元素のイオン化が抑制されるためと考えられた。しかし、アルカリ金属の濃度をあまりますと物理干渉をまねく結果となる。

干渉現象は原子化の過程、試料の組成、測定装置のからみ合った現象として理解されるが、特に原子化の過程に起因することが多い。そこで、

原子化の過程に関する干渉の現象をつきとめ適切な除去法を見いだすことが、原子吸光分析を正しく行なう上に重要なことになると考え本研究で取り上げてきた。

参 考 文 献

- 1) D. J. David, *Analyst*, 93, 79 (1968).
- 2) S. R. Koirtiyohann and E. E. Pickett, *Anal. Chem.*, 40, 2068 (1968).
- 3) W. W. Harrison and W. H. Wadlin, *ibid.*, 41, 374 (1969).
- 4) K. E. Curtis, *Analyst*, 94, 1068 (1969).
- 5) J. Y. Marks and G. G. Welcher, *Anal. Chem.*, 42, 1033 (1970).
- 6) D. T. Coker and J. M. Ottaway, *Nature*, 227, 831 (1970).
- 7) A. M. Bond D. R. Canterford, *Anal. Chem.*, 43, 134 (1971).
- 8) J. A. Hurlbut and C. D. Chriswell, *ibid.*, 43, 465 (1971).
- 9) D. R. Demers and D. W. Ellis, *ibid.*, 40, 860 (1968).