

Flame photometry에 의한 alkali 定量에
있어서 interference의 理論的 考察
(part I)

공 창 일
<쌍용양회 영월공장>

The studies of interferences in the flame photometric
method of alkali analysis

Chang Il, Kong (Ssangyong Cement Industrial Co.)

ABSTRACT

To obtain a more accurate results in alkali analysis of cement and its raw materials we must solve some difficult problems.

The most important problem is not only dissolving the sample with keep up alkali content but compensating interference effects.

Here I will find out the characteristics of interferences and make good method of sample treatment, for the purpose of compensating the interference effects.

Classifying the interferences, there are 1. mechanical interference 2. spectral interference 3. diverse elements.

Cement 品質에 있어서 alkali content가 중요한 문제점으로 제기되는 이 시점에 있어서 alkali 分析值의 accuracy는 보다 중요한 문제점이라 생각된다.

더우기 alkali 定量에 있어서 생각지도 못할 영동한 interference에 의하여 許容될 수 없을 정도의 誤差를 초래하게 되므로 分析值의 信憑度가 의심을 받게 된다. 여기서 이 문제점을 해결하기 위하여 interference가 유발될 수 있는 根源을 check하기 위하여 part I "Theoretical Study"와 part II "Experimental Study"로 나누어 검토하여 보고자한다.

참고문헌 : John A. Dean "flame photometry"

A. Flame photometry 原理에서의 理論的 問題

1. Flame photometry

1-1 Flame photometer는 sample solution을 atomizer에 의해 aerosol로서 flame에 분출되어 flame의 thermal energy에 의해 exciting된다. 이때 molecule 또는 element로부터 radiation되는 emission spectra의 intensity를 측정하여 定量하게 된다.

이 과정을 단계적으로 살펴 보면 flame 속으로 aerosol을 homogenius하게 분출시켜 줄 때 순간적으로 연속적인 다음과 같은 변화가 일어난다.

- 1) 물 또는 다른 어떤 용매가 건조된 미세한 염의 particle을 남기고 蒸發한다.
- 2) 불꽃의 높은 溫度部分에서 건조된 염이 기화하고 gas상태 분자의 전체 또는 일부가 점진적으로 분해하여 emission의 근원이 되는 neutral atom을 내어 놓는다.
- 3) 약간의 free metal이 불꽃 속에서 존재하는 다른 radical이나 atom 또는 분석하고자 하는 element와 결합하여 불꽃 속으로 들어 가게 된다.
- 4) Neutral metallic atom의 蒸氣 또는 금속 원자를 갖는 분자들이 thermal energy에 의해 excite되고 중성 원자의 ionization 또는 excitation이 어느 한계에까지 일어난다.
- 5) Atom molecule 또는 ion들의 excited level로부터 그 일부가 다른 particle과 충돌하여 또 다른 일부는 radiation에 의해서 ground state로 돌아 간다.

상기 과정에서 발생하는 빛이 원소마다, 분자마다 그 파장이 특징지워지는 것은 그들의 internal energy level이 不連續的으로 정해져 있기 때문이다. Atom에 있어서는 kinetic energy와 electronic energy의 합이 internal energy가 되고 molecule에 있어서는 구성 원자들간의 vibrational energy, 분자 무게 중심에 대한 rotational energy의 합이 된다. Atom이 나 molecule이 불꽃으로부터 energy를 흡수하여 더 높은 energy level로 excite되면 다시 본래의 상태로 되 돌아 오게 되는데 이때 반드시 energy를 방출하게 된다.

이때 energy는 radiation의 형태로 되며 다음 식과 같이 된다.

$$E_j - E_0 = h\nu \dots \dots \dots \textcircled{1}$$

E_j = energy of higher level

E_0 = energy of lower level

h = Plank const. ($6,625 \times 10^{-27}$ erg·sce)

ν = frequency of radiation

원자 또는 분자는 internal energy가 quantize되어 不連續的으로 존재하기 때문에 excite된 high energy level에서 lower energy level로 복귀할 때는 selection rule에 의하여 어느 level로

되돌아 갈 것이 정해지기 때문에 E_1 와 E_0 가 결정치워지며 따라서 그 값이 각 원소와 분자들에 있어서 각각 일정하다.

이 값이 정해지면 $h\nu$ 역시 constant가 된다.

그런데 frequency ν 와 wave length λ 사이에는 $\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ 의 관계가 있으므로

$$E_1 - E_0 = h\nu \dots\dots\dots ①$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \dots\dots\dots ②$$

①과 ②에서

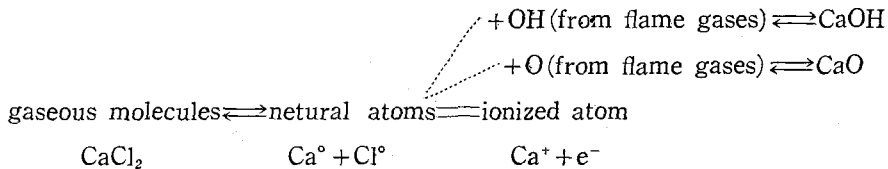
$$E_1 - E_0 = h \frac{c}{\lambda} \dots\dots\dots ③이 된다$$

여기서 c 는 light velocity이며 const.이고 또 h 역시 const.이니까 $E_1 - E_0$ 의 값이 크고 작음에 따라 λ 의 값이 변하게 되므로 각 원자나 분자들에 있어서의 emission되는 light의 파장이 고유하게 되는 것이다.

1-2 원자나 분자의 emission spectra를 얻기 위해서 이들을 excite시키는 방법은 몇가지 있으나 불꽃의 thermal energy excite시키는데 있어서는 복잡한 문제들이 발생하게 된다. 燃料로 사용된 탄화수소 또는 수소는 산소와 반응하여 energy를 放出하는데 이 energy는 굉장히 큰 속도로 나타나서 CO_2 , H_2O , O_2 등의 분자, 중성의 원자, aerosol로 投入된 원자들과 충돌하게 되어 이 非彈性 충돌이 flame gas로부터 분자나 원자에 energy를 전달하게 된다. 따라서 flame의 기능은 particle들을 굉장한 속도로 가속시키며 salt particle에 충분한 energy를 공급하여 固體狀態에서 증발시키고 분해시키는 것이다. 분자가 전자를 excite시켜 radiate하기까지는 $1 \sim 0.01 \mu$ sec인데 반하여 분자가 1기압 속의 불꽃에서 충돌하는 회수는 평균 10^{10} 이기 때문에 분자의 radiation이 생기기 전에 $100 \sim 10,000$ 회 충돌을 갖게 된다.

이런 충돌에 의해서 분자가 excite state를 갖게 된다면 放出되는 빛의 強度와 特性에 큰 영향을 미치게 된다. 왜냐하면 gas 상태의 염의 분자를 형성한 후 다음과 같은 과정의 변화가 일어나기 때문이다.

$CaCl_2$ 를 예로 들어 본다면



즉 충돌에 의해서 gas 분자는 중성의 원자로 분해하고 다시 ion화한 원자가 된다. 이들과 중성 분자 Ca° 의 일부가 flame gas로부터의 OH 또는 O와 결합하여 COH와 CaO 또 어떤 부분은 $CaCl_2$ 의 분자를 형성하게 되며 이 모든 것들이 excite되어 그들의 特性 spectra를 내어 놓게 되므

로 복잡화된다.

그러나 이들의 평형 상태에서의 양은 flame의 온도, gas 상태의 성분, free electron의 濃度 그리고 다른 anion들과 OH基 및 oxygen 원자 등의 함수 관계로 정하여지는 것이다.

이상 검토한 바와 같이 불꽃 속에는 분자, 原子, ion 등 여러 상태의 particle이 있게 된다. 이들이 放出하는 빛들의 特性이 어떠하며 서로 어떻게 다른가를 살펴보자.

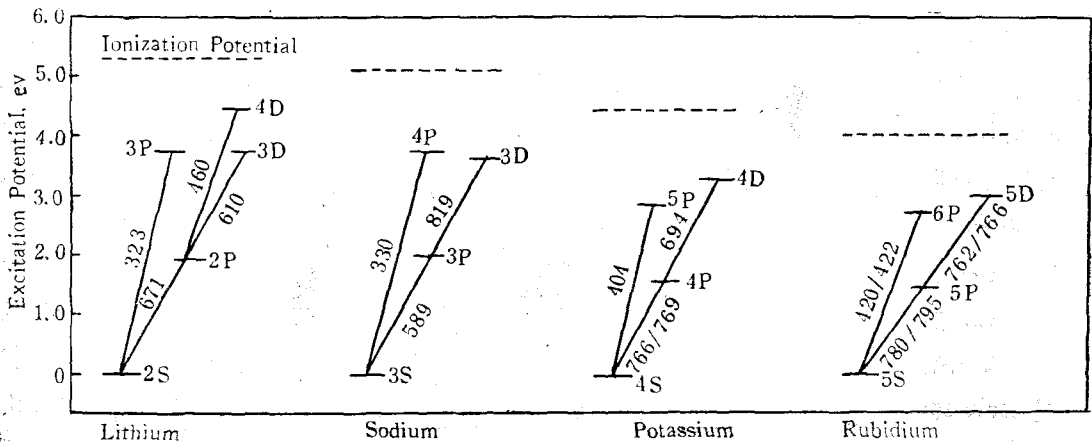
2. Spectrum의 種類

2-1 Atomic spectra

중성 原子의 excite electron이 high energy level에서 lower energy level로 떨어져 돌아 갈 때 불연속선으로 放出되는 spectra를 atomic spectra라 한다. 불꽃의 thermal energy에 의해 excite된 상태는 原子價, 電子價, 原子核으로부터 멀리 떨어진 quantize된 energy level이나 분자 궤도(molecular orbital)로 transition되어 있는 상태에서 상당히 불안정한 상태이다. 그러므로 이 전자는 eq 1에 보인 바와 같은 양의 energy에 해당하는 파장의 빛의 형태로 energy를 放出하고 보다 安定한 상태로 되돌아 간다. 이렇게 emission되는 빛은 必須條件으로 1개의 wave length를 갖는 빛만을 放出하는 것은 아니다. 이 전자는 중간 orbital들에 따라 한 단계 낮은 energy level 또는 몇단계의 낮은 energy level들로 되돌아 가면서 몇개의 spectral line을 放出하게 된다. Energy level을 많이 가진 것일수록 더욱 더 복잡한 spectrum을 갖게 된다.

Flame의 온도가 비교적 낮으면 가장 낮은 energy level까지에만 excite되기 때문에 단 한개의 spectral line을 얻을 수 있다. Acetylene-oxygen flame에서는 약 5.5 ev 이하의 excitation potential에서 放出하는 line을 얻을 수 있다. 몇개의 원자에 대한 energy level diagram을 보면 다음과 같다.

※ 1ev=23 Kcal/mol



參 考 1

Value of n	Sub. shells present	Number of electrons in the filled shell
1 (K shell)	s	2
2 (L shell)	s p	2+6=8
3 (M shell)	s p d	2+6+10=18
4 (N shell)	s p d f	2+6+10+14=32

參 考 2

Z	element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d
3	Li	2	1							
11	Ni	2	2	6	1					
19	K	2	2	6	2	6	0	1		

현저히 눈에 띄는 589m μ 파장을 가진 sodium의 황색 line의 emission은 다음과 같은 과정으로 발생한다. 3s orbital을 돌고 있는 unpaired electron이 불꽃 gas의 고속의 particle과 충돌하며 3p orbital로 뛰어 들게 되었다가 이 excited electron이 본래의 3s orbital로 떨어질 때 589m μ 파장의 빛을 내는 것이다. 다음번 확률로 나타나는 sodium의 선은 330m μ 의 紫外線을 放出하는데 이는 3s 電子가 4p orbital로 올라 갔다가 3s의 본래 orbital로 돌아 갈 때이다. 그리고 아주 작은 확률로 5p 6p의 orbital에까지도 올라 갈 수 있다.

그러나 이밖에도 selection rule에 따라 또 다른 형태의 transition이 적은 확률로 있게 되는데 이것은 높은 온도의 불꽃에서 또는 element의 量이 많을 때 생긴다. 예를 들면 819m μ 의 line에서 인데 3s의 電子가 아주 충분한 energy를 받아 3p orbital에 도달했다가 다시 3d까지 올라 가게 될 때이다. 이것이 3p orbital로 다시 3s orbital로 떨어질 때 819와 589m μ 의 line을 동시에 내게 된다.

2-2 Ionic spectra

불꽃 속에서 放出되는 빛의 선은 중성의 atom으로부터 발생할 때 atomic spectra라고 하였다. 그러나 알칼리토류에 있어서는 1개의 電子가 ion화된 狀態에서 發色된 선이 관측되는데 특히 acetylene-oxygen 불꽃처럼 고온의 불꽃에서 더욱 잘 나타난다. Ion으로부터의 spectrum은 중성의 원자로부터의 spectrum과는 완전히 다르고 바로 앞의 원자 번호의 원소의 spectrum을 닮게 된다.

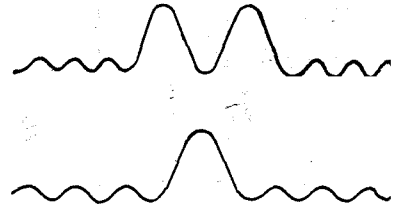
그러나 원자 번호가 하나 적은 원소의 핵에 positive charge를 가한 형태의 것이 되기 때문에 zero energy level이 높은 상태로 된다. 이런 결과로 放出된 선은 그 元素보다 넘보라(紫外線) 쪽으로 치우치게 된다. 이와 같이 중성 원자의 spectrum과 ion의 spectra는 다른 것이다. 전형적인 ionic spectral line은 455.5m μ , 493.4m μ 의 barium 407.8과 421.6m μ 에서의 strontium 393과 396m μ 에서의 calcium spectra 등이다.

2-3 Band spectra

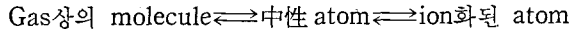
週期律表의 alkali 금속족을 벗어나 다음 족들로 spectra는 더욱 복잡하여져서 보통 band system을 이루게 된다. Band spectra는 분자내의 전자의 이동에 의하여 발생하는데 분자는 electronic excitation은 물론 내부의 vibrational energy를 갖고 있다. 또 각 electronic transition에 대해서 전체적으로 안정된 상태를 취하기 위해서 적당한 vibrational energy level을 갖게 된다.

Vibrational energy는 rotational energy와 보통 동시에 일어나며 electronic transition에 비해 상당히 작은 량이기 때문에 이들 방사는 energy가 한데 모여진 불연속적인 선이 아니고 spectrum의 일부분을 형성하는 band로 나타나는 것처럼 보이게 된다.

즉 band spectra는 electronic transition과 함께 vibrational 그리고 rotational energy level의 변동에 의해 많은 선들이 모여 band처럼 형성되어 넓은 부분을 차지하게 되며 그 mode는 다음 그림과 같이 대칭을 이루고 있으나 vibration의 기여가 크냐 작으냐에 따라 경우에 따라서 sharp edge가 한쪽으로 치우치게 된다.



따라서 flame photometer에 monochrometer를 사용할 경우 측정되는 intensity는 slit width에 따라 영향이 커지고 sample의 溶液이 flame 속에서

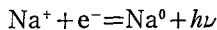


의 과정에서 평형이 어느 쪽으로 기울어지는가에 따라서 영향이 커진다. 또한 불꽃 자체의 OH, CO, CO₂, CH, C₂, H₂O 등의 분자 spectra에 의한 back ground radiation이 測定値에 영향을 줄 수 있게 된다.

2-4 Continuous radiation

때때로 excited된 원소의 line spectra나 band specter에서 약한 continuous back ground가 발견된다. 금속의 연속 spectra는 system의 initial energy level이나 final energy level에서 量子化하지 않고 자유 운동 energy를 갖고 있는 상태에서 electronic transition을 하기 때문에 생긴다. 또한 이 연속 spectra는 positive ion이 free electron과 재결합함으로써 나타날 수도 있다.

Sodium을 예로 들면



또는 분자의 안정된 電子 상태에서 불안정한 상태로 자발적으로 분자가 분해되어서 transition하는 결과로도 생긴다. 어떠한 금속에서는 연속 spectrum이 안 생길 수 없으며 특히 금속이 많은 물 존재할 때는 더욱 그렇다. 그러므로 back ground를 높여 주게 된다. Sodium은 360~602m μ 사이에 걸쳐서 연속 spectrum을 나타내고 있다.

위에서 말한 바와 같이 각 원소들은 불꽃 속에서 그 물질이 존재하는 상태에 따라서 여러가

지의 spectrum line으로 나타날 수 있게 된다. 따라서 Alkali 금속과 같은 불꽃은 그 금속의 강한 몇 개의 line과 함께 약한 強度의 연속 spectrum을 내게 된다. Alkali 金屬性의 특성은 쉽게 excite 되어 빛을 낼 수 있으며 각 원소의 가장 두드러지게 나타나는 선은 가장 낮은 excite level에서 ground state로 transition되는 선이다.

이런 선은 Lithium red line $670.8m\mu$
 Sodium yellow doublet 589 및 $589.6m\mu$
 Potassium red doublet 766 및 $769m\mu$
 Rubidium doublet (near $u \nu$) 780 및 $795m\mu$

二次로 강한 선은 원자량의 증가와 더불어 강해지는데 이는 P level에서 ground state로 transition할 때 나타내는 선이다. 즉

Lithium line $323m\mu$
 Sodium doublet $330m\mu$
 Potassium doublet $404.4m\mu$
 Rubidium doublet 420.2 및 $421.6m\mu$

잘 나타나지는 않으나 위에 말한 것보다 더욱 약한 line이 있는데 이는 더 높은 excited state에서 transition될 때 나타난다. 이런 type의 excitation은 불꽃 속에서 일어날 확률은 적지만 불꽃 속의 alkali 금속의 농도가 클 때는 중요시된다. 이런 type의 전형적인 line은 $610m\mu$ 의 lithium line과 $818/819m\mu$ 의 sodium doublet 그리고 $696m\mu$ 의 potassium line들이 있다. 이들은 때때로 spectral interference로 검출된다. 이런 line은 flame의 온도를 조정하므로 억제시킬 수 있다.

예를 들면 illuminating gas-air의 불꽃에 의하면 가장 낮은 excited state에서 ground state로 transition하게 할 수 있다.

B. Interference

1. Spectroscopic interference (Direct interference)

이 범주에 속하는 interference는 필요로 하는 radiant energy를 filter를 사용하여 분리할 때 나타나는 것들이다. 예로서 CaOH의 orange band가 $589m\mu$ 의 sodium line에 interfere하는 것 같은 것을 말한다. Absorption filter를 사용할 때 간섭이 극심하게 일어나기 때문에 적절한 방법으로 calcium의 복사를 제거해 주어야 한다. 비록 filter나 monochrometer를 써서 sodium line을 분리해 낼지라도 calcium band가 $589m\mu$ 에 overlapping 하기 때문에 문제는 간단히 끝나는 것이 아니다. Spectral interference는 예에서 말한 것 같이 overlapping하는 빛을 낸다거나 인접한 line의 빛을 내는 원소들이 분석하고자하는 sample에 포함될 때 나타나게 된다.

參 考

色	名	波 長 (m μ)
보	라	450 이하
파	랑	450~500
초	록	500~570
노	랑	570~590
주	홍	590~610
빨	강	610 이상

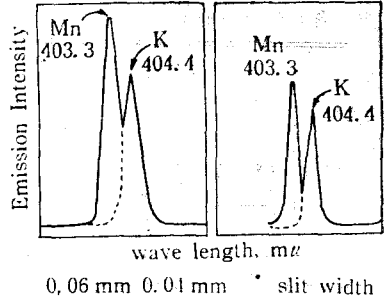
The wave length, excitation energies, ionization energies and emission sensitivities of the alkali metals

element	wave length m μ	ionization potential ev	excitation energy ev	emission sensitivity ppm per %T
lithium	670.8	53.7	1.85	0.067
	610.4	3.87	4.4
	460.3	4.52	12.5
	323.3	3.83	46
sodium	589.0/0.6	5.12	2.09	0.001
	330.2		3.72	12.5
	818/819		3.61	1,500
potassium	766/769	4.32	1.60	0.2
	404.4		3.05	1.7
	694		3.40	
rubidium	780	4.16	1.58	0.6
	795		1.55	0.7
	420.2		2.94	4.1
	421.6		2.93	15
cesium	852	3.87	1.45	0.5
	894		1.38	0.5
	455		2.71	2.0
	459		2.69	8.0
	388		3.20	65

※ Sensitivity 測定은 Beckman model DU flame spectrophotometer에 의한 것
Slit width 0.05mm

이러한 경우에 있어서 두개의 line이 부분적 또는 전체적으로 겹치기 때문에 그 overlapping의 정도에 따라 interfere의 정도가 결정된다. 예를 들면 potassium 404.4m μ line은 좁은 slit

width를 사용하지 않으면 403.3m μ 의 mangan line과 함께 읽혀진다. Mn의 emission intensity는 potassium보다 상당히 크기 때문에 약간의 Mn이 존재하여도 상당히 많은 量의 potassium으로 측정된다. 또한 direct interference는 불꽃 속의 OH, CH, C₂ 등의 molecular band 또는 다른 물질이 molecular band가 측정하고자 하는 line과 같이 나타날 때 일어난다.



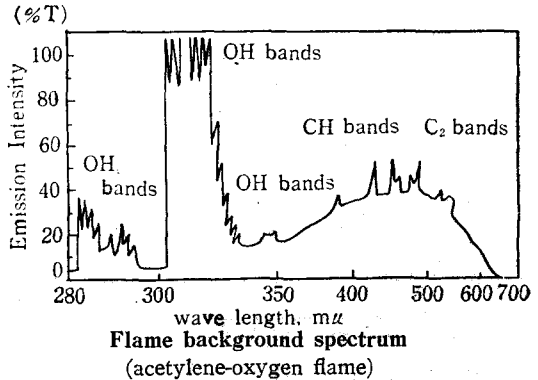
그러나 molecular band system과 continua는 green과 red범위에 보통 나타난다. 일반적으로 말해서 direct spectral interference는 slit width를 사용하려면 monochrometer를 이용하여 入光과 出光의 slit-width를 조절하여야 한다.

2. Flame back ground emission

우리가 측정하는 emission intensity는 항상 back ground emission intensity까지 포함되어 측정되는 것이기 때문에 back ground에 대한 올바른 보정을 하지 않으면 심각한 error를 갖게 된다. 또 back ground의 fluctuation에 의해 error의 원인이 되고 낮은 농도의 alkali 측정에서는 error가 크게 된다. Back ground emission에 대한 보정은 back ground의 성질과 flame photometer에 따라서 달라진다.

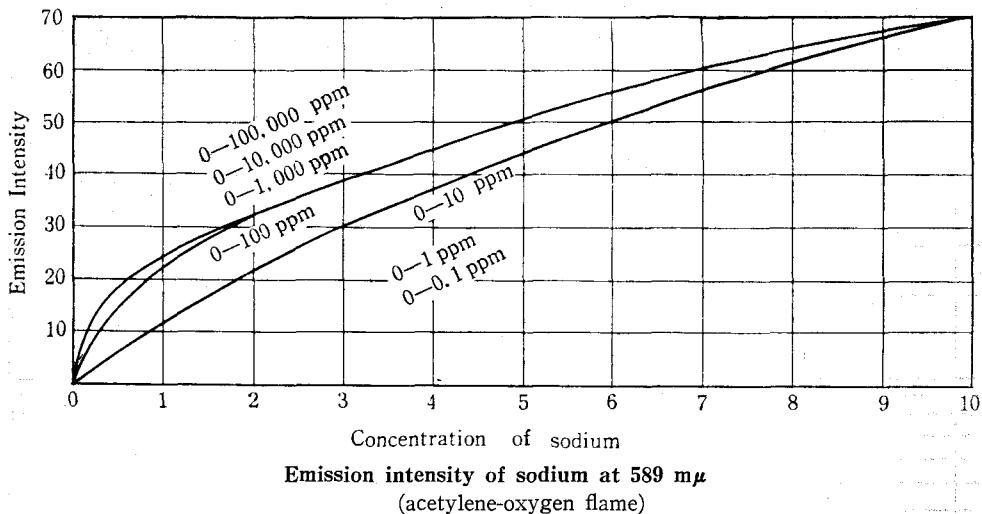
CO와 O₂만에 의한 continua로 back ground가 일어날 때는 water 또는 blank solution에 의한 emission을 측정하여 sample emission 측정치에서 감해주면 된다. 또는 water나 blank solution의 emission을 zero로 읽으면 된다. 분석할 물질이 포함된 용액에서 back ground를 측정하고자 할때는 monochrometer를 사용한 기구로서 band slit를 좁혀 가지고 측정할 수 있다. 우선 line과 back ground의 intensity를 line의 peak치 또는 band system의 용기점에서 측정하고 다음에 wave length dial을 emission이 감소하여 최저치가 되도록 천천히 좌 또는 우로 돌려 고정시킨 다음 측정하여 back ground emission을 얻을 수 있다. Line 또는 band system의 양끝에서 이 測定值가 같으면 그 수치로 만족할 것

Absorption filter나 band width가 수 m μ 이상되는 monochrometer를 이용하는 기구로서는 flame back ground를 직접 측정할 수 없으므로 이때는 측정할 element의 calibration curve를 그려서 이들에 의한 intensity의 합을 감해 주는 간접적인 방법을 써야 할 것이다.



3. Self-absorption

Radiant energy가 불꽃 속으로부터 나오는 동안 ground energy level에 있던 atom이 이에 충돌함으로써 energy를 흡수한다. 이런 결과로 spectrum line의 strength는 약해지게 된다. 이와 같이 self absorption은 test element의 용도에 영향을 주게 된다.

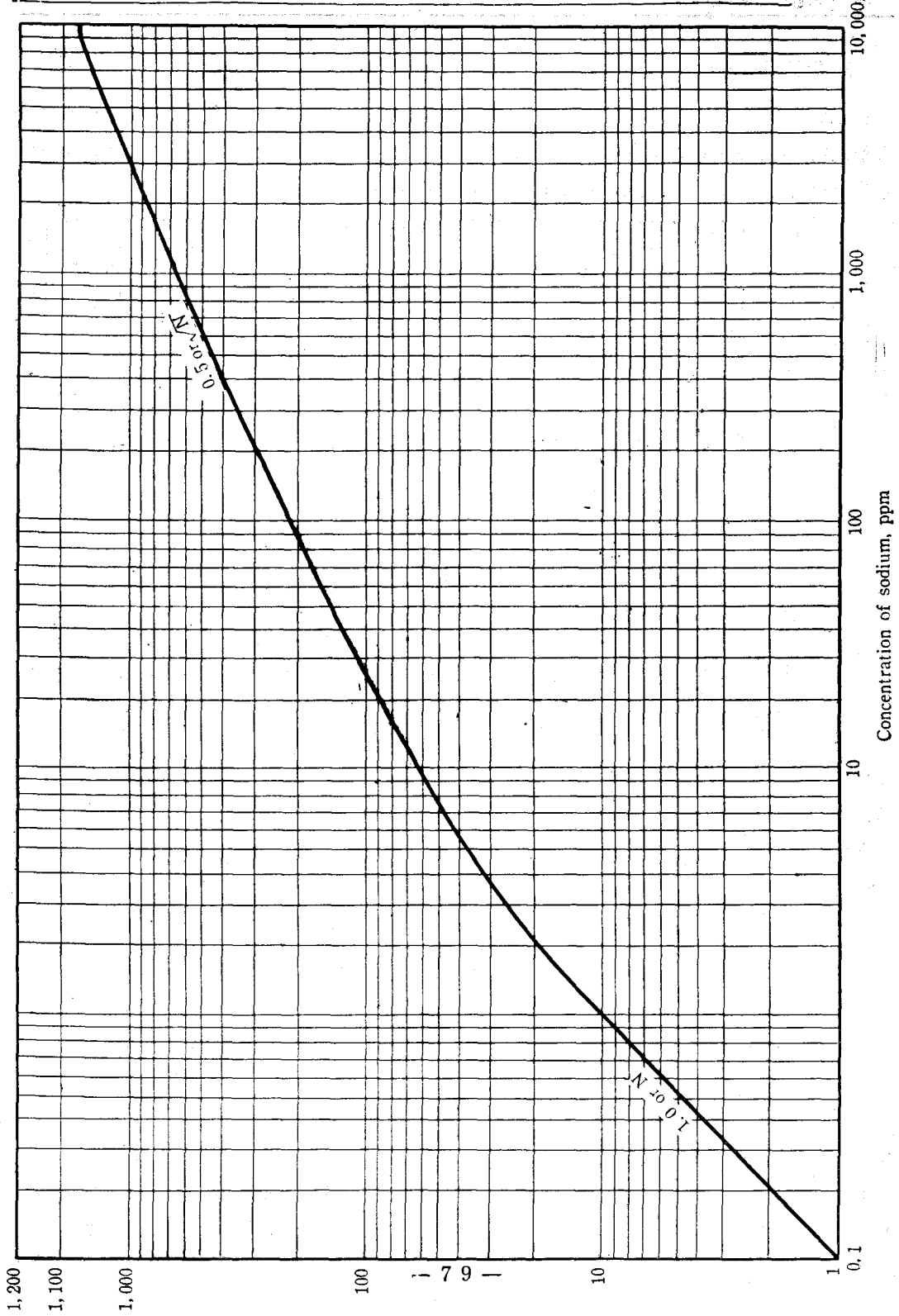


위의 graph에서 curve 1은 1 ppm sodium을 emission scale 70에 맞춘 것이며 거의 직선이다. curve 2는 10ppm을 70에 맞춘 것이며 직선을 보여 주지 않기 때문에 calibration curve가 필요하게 된다. 100 ppm 이상의 curve는 포물선을 보여 주며 intensity는 농도의 평방근에 비례함을 보여 준다. Self-absorption은 첫째로 ground state에 존재하는 atom의 수, 다음으로 이들 atom이 같은 類의 excite된 atom이 내놓은 radiation energy를 흡수해서 excite되는 확률에 의해서 정해진다.

용액의 온도가 아주 낮을 경우에는 radiation energy를 흡수하여 excite 될 atom의 수가 적기 때문에 self-absorption은 무시할 수 있을 정도밖에 일어나지 않아서 결과적으로 intensity는 분무된 용액의 농도에 비례하게 된다. Self-absorption에 어떤 농도에서부터 일어나기 시작하는가는 쉽게 알아낼 수 있다. 즉 농도와 emission intensity의 관계를 logarithum scale로 plot 하면 self-absorption을 나타내 준다.

다음 graph에 보인 바와 같이 sodium 농도 2ppm까지의 curve는 거의 직선이고 기울기가 1이며 농도 10ppm 이상의 curve에서 다시 직선으로 되어 기울기 0.5에 가까워진다. 각 원소들은 같은 파장에서 측정한다해도 self absorption은 그 정도를 달리한다.

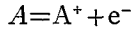
Self-absorption은 ground state에서 첫번째 excited level로 excited 되어서 emission하는 line에 한정되는 경향이 있는데 이유인즉 복사 energy를 흡수할 atom(즉 낮은 energy 또는 ground



energy state에 存在하는)들은 낮은 온도의 불꽃에 존재하기 때문이다.

4. Ion화와 cation enhancement

Ion화의 문제는 2,500~3,300°K의 높은 온도에서 불꽃 속의 gas가 ion화하여 electron의 수를 현저히 증가시키므로 일어난다. 특히 소량의 alkali metal의 vapor가 불꽃 속에서 ion화함은 잘 알려진 사실이다. 지금 atom A가 ion화하여 양이온 A⁺와 free electron e⁻를 내놓으면



평형 정수 K라면

$$K = \frac{[A^+][e^-]}{[A]}$$

가 되며 만일 ion화된 총량이 극히 적다면 [A⁺] ≪ [A], [A₀] = [A]라고 할 수 있다([A₀]: 투입된 금속의 총량을 partial pressure로 표시한 것).

이 관계를 위의 식에 대입하여

$$[A^+]^2 = [e^-]^2 = K[A_0] \text{로 표시된다.}$$

또 [A₀]는 용액 농도에 비례하고 log[A⁺] 또는 log[e⁻]를 용액의 농도 molarity의 log값에 대하여 plot하면 기울기 0.5의 直線을 얻게 된다. 만일 기울기가 zero가 된다면 ion화는 없는 것이 된다. Saha는 온도에 따른 ion화도의 변화를 다음 식으로 나타냈다.

$$\log K = \frac{-0.5050E_i}{T} + \frac{5}{2} \log T - 6.50 + \log \frac{gA^+ + ge^-}{gA}$$

E_i: ionization potential ev

T: absolute temperature

g: statistical weight of the ionized atom

alkali metal 에서 0

alkali earth에서 0.6임

불꽃 속의 금속 원자의 partial pressure를 10⁻⁶ atom로 하여 alkali metal과 alkali earth의 ion

Precent ionization of alkali and alkaline earth metals in flame

element	ionization potential ev	air-propane 2,200°K	hydrogen-oxygen 2,450°K	acetylene oxygen 2,800°K
Li	5.37	<0.001	0.9	16.1
Na	5.12	0.3	5.0	26.4
K	4.32	2.5	31.9	82.1
Rb	4.16	13.5	44.4	89.6
Ca	6.11	<0.01	1.0	7.3

金屬 atom의 ion化率에 對한 溫度의 영향은 다음과 같다.

Fraction of metal atom ionized

metal	potassium			sodium			calcium	
Ionization potential ev	4.32			5.12			6.11	
p atom	10 ⁻²	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	10 ⁻²	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶
1,500° K	2.7×10 ⁻⁶	2.7×10 ⁻⁵	2.7×10 ⁻⁴	1.2×10 ⁻⁷	1.2×10 ⁻⁶	1.2×10 ⁻⁵	5.5×10 ⁻⁵	5.5×10 ⁻⁷
2,000° K	2.5×10 ⁻⁴	2.5×10 ⁻³	0.025	2.7×10 ⁻⁵	2.7×10 ⁻⁴	2.7×10 ⁻³	3.0×10 ⁻⁵	3.0×10 ⁻⁴
2,500° K	4.7×10 ⁻³	0.047	0.42	7×10 ⁻⁴	7×10 ⁻³	0.07	1.4×10 ⁻³	0.014
3,000° K	0.028	0.27	0.94	6.2×10 ⁻³	0.062	0.53	0.019	0.19
3,500° K	0.11	0.75	0.99	0.031	0.30	0.95	0.12	0.77

화 percentage를 여러 온도에서 위 식에 의하여 계산한 값은 앞의 표와 같다.

이 table에서 ion화도는 불꽃의 온도와 농도에 따른다. Ion화가 증가하게 되면 더 높은 energy level로 excite될 중성 atom이 감소하여 atomic line의 intensity는 감소하게 되고 반대로 ionic spectrum의 intensity는 증가하게 된다. 낮은 농도의 potassium 용액은 self-absorption이 아주 약하게 일어나고 있으나 ion화 효과는 크게 일어난다. Potassium의 농도를 점차로 증가시켜 주면 ion화도는 이에 따라 감소하게 되며 중성 potassium atom의 fraction은 더욱 많아지게 된다.

이런 방식으로 atomic line의 intensity는 더욱 증가하게 된다. Ion화가 용이한 금속을 2차적으로 가해 주면 calibration curve는 直線이 되는 경향을 보여 준다. Ion화가 가능한 element를 부수적으로 가해 주면 불꽃 gas 속에는 free electron의 분압이 증가하게 되므로 이런 상태에서는 $A \rightleftharpoons A^+ + e^-$ 와 같이 반응의 평형은 기울게 된다. 즉 중성의 atom의 분압이 증가하는 방향으로 반응은 진행되므로 결과적으로 potassium의 측정에서 ion화가 가능한 제 2의 element를 부가하여 potassium의 ion화를 억제하여 atomic line의 intensiting을 ion화로 손실됨이 없이 온전히 얻을 수 있다. 따라서 calibration curve는 위오목에서 직선으로 된다.

이와 같은 enhancement는 고온의 불꽃에서 아주 강하게 일어나는데 potassium 같이 ion화 가능한 element의 atom은 고온의 불꽃 속에서 거의 ion화 되기 때문이다. 같은 이유로 낮은 온도의 불꽃에서는 atom이 ion화되는 fraction은 거의 무시할 정도이기 때문에 enhancement는 아주 약하게 나타난다. Enhancement의 효과는 같은 불꽃 속에서 일지라도 total consumption atomizer를 사용할 때가 discharge 또는 reflux type의 atomizer를 사용할 때보다 작게 일어나는데 그 원인은 total consumption atomizer는 불꽃 속에 투입시키는 물의 양이 많기 때문에 불꽃의 온도를 맞추어 주는 효과가 크기 때문이다.

한편 양이온 서로간의 enhancenent효과는 간섭물질 용액농도에 비례하지 않고 일정량을 가하면 처음에는 atomic intensity가 sharp하게 증가되지만 다음에 더 증가시켜 주어도 enhancement

는 일정하게 유지된다. 이런 현상을 이용하여 우리가 potassium을 측정할 때 sample에 존재하는 interference의 농도를 모른다거나 어떤 종류의 interference가 존재하는지 모를 때 쉽게 ion화 하는 element(이 element는 direct spectral interfer를 하지 않아야 한다)를 많은 量 sample과 standard에 각각 넣어 주어 좋은 결과를 얻을 수 있다. 이렇게 하여 처음 sample에 존재했던 쉽게 ion화하는 element의 영향을 극소로 줄일 수 있다. 이런 것을 radiation bubble라고 한다.

C. Influence of anions

1. Anions의 영향은 alkal i금속이 水和物을 형성하므로 발생하는 영향과 비슷함을 보여 준다. chlorine을 포함한 화합물을 불꽃 속에 가하면 sodium line의 intensity는 다음 graph와 같이 영향을 받게 된다.

加해준 chlorine이 sodium 589~mμ line의 intensity I에 미치는 영향 $I=I_0$ 는 chlorine을 加하지 않았을 때 이와 같은 현상을 나타내는 원인을 Bulewicz와 James 그리고 Sugden 등은 다음과 같이 설명했다. 불꽃 속에서 gas상의 Na 총량은 Na 원자와 NaCl 분자로 나누어 있다. NaOH는 불꽃 속에서서는 불안정하기 때문에 그 농도를 무시할 수 있다. 따라서

$$[Na_0]=[Na]+[NaCl] \dots\dots ①$$

$[Na_0]$: 불꽃속에 투입된 Na의 總濃度

한편 Cl은 Na와 반응하여 즉시 평형을 이루어 $Na+HCl=NaCl+H \dots\dots ②$

이때의 평형 정수를 K라 하면

$$K = \frac{[NaCl][H]}{[Na][HCl]} \dots\dots ③$$

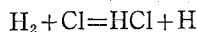
eq. ②와 같이 평형이 됨은 불꽃 gas 속에는 Na의 농도에 비해 H와 HCl의 量이 상당히 많기 때문이다. eq. ③을 변형시키면

$$[NaCl] = \frac{K[Na][HCl]}{[H]} \dots\dots ④$$

eq. ④를 eq. ①에 대입해서 정리하면

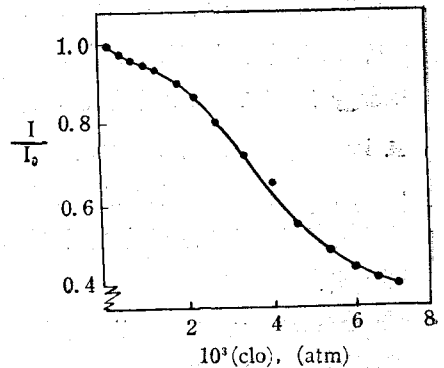
$$[Na_0] = [Na] \left(1 + \frac{K[HCl]}{[H]} \right) \dots\dots ⑤$$

그리고 불꽃 속에 과량으로 존재하는 수소 분자와 Cl을 포함하는 물질에 의해서



$$K_2 = \frac{[HCl][H]}{[H_2][Cl]}$$

이런 반응에 의해 HCl의 量은 압도적으로 상승된다. 따라서 eq. ⑤에 $[HCl]$ 대신 가해진 총 Cl



의 量[Cl₀]로 대치시키면

$$[Na_0] = [Na] \left(1 + \frac{K[Cl_0]}{[H]} \right) \dots\dots\dots ⑥$$

일반적으로 emission intensity는

$$N_j = N_0 \frac{P_j}{P_0} e^{-E_j/kT} \dots\dots\dots ⑦$$

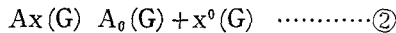
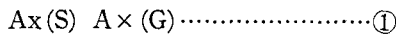
의 함수 관계로 표시된다. 즉 주어진 emission line에서 생각할 때 excited energy level에 있는 atom의 數 N_j는 ground energy level zero에 있는 atom의 數 N₀에 비례하며 불꽃의 온도 T에 대해서는 지수에 비례하고 excitation energy E_j에 대하여서는 지수에 반비례한다. 이 식에서 k는 Boltzeman 상수이다.

또 P항은 각 energy level에 atom이 존재할 확률이다. 이런 성질에서 관계식 ⑦에 N₀에 해당하는 Na를 eq. ⑥에서 도입하여 결합시키면 Na의 emission intensity를 나타낼 수 있다. 또 이 식을 emission intensity reading으로서 R이라 놓고 역수를 취하면

$$\frac{1}{R} = \frac{P_0}{P_j[Na_0]} e^{E_j/kT} \left(1 + \frac{K_i[Cl_0]}{[H]} \right) \dots\dots\dots ⑧$$

이 된다. 이 식에서 anion의 농도[Cl₀]가 증가할수록 $\frac{1}{R}$ 이 증가한다. 즉 sodium line의 emission intensity의 測定值 R이 작아짐을 알 수 있다. 이와 같이 하여 HCl이 sample용액에 증가된다던가 다른 음이온이 증가하면 emission intensity는 감소하여 측정치는 실제보다 낮은 값을 얻게 된다.

2. Trace의 金屬염을 불꽃에 주입시키면 이 금속염들이 excitation되는 정도는 모든 경우에 있어서 같은 정도로 나타난다. 이들 염의 불꽃 속에서 완전 분해하여야 금속이 온전히 emission line을 낼 것이나 불꽃 gas의 온도가 충분치 못할 경우 금속염이 즉시 휘발하지 못하게 되므로 다음과 같이 어려운 문제를 발생시키게 된다.



이 反應에서와 같이 eq. ①의 進行이 늦어지게 되면 용융된 化合物이 gas 상으로 變換을 못하게 되고 이미 eq. ②와 같이 gas 상으로 된 분자는 즉시 중성 원자로 분해되지만 그 농도는 제한되게 된다. 이러한 현상이 일어나게 되어 emission intensity가 감소되는 경우를 고찰하고자한다.

Calcium 용액에 phosphate가 존재하면 calcium의 emission이 강하게 저하된다. Phosphate의 calcium emission에 주는 작용은 매우 특징이 있다. 비교적 낮은 농도의 phosphate에서는 calcium의 atomic 및 여러 band system의 emission intensity를 감소시키는데 phosphate의 농도 증가에 비례한다. 그러나 어떤 농도에 도달하면 이후부터 더 이상 감소되는 量이 아주 약하여 무시될 정도이다.

이 turning point는 phosphate와 calcium의 비율 $P/Ca = \frac{0.4 \sim 1.0}{1.0}$ 으로 여러 연구자들에게

의해 보고되고 있는데 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 혹은 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 을 형성할 수 있는 비율 즉 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 경우 $\text{P}/\text{Ca}=0.52$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 의 경우 $\text{P}/\text{Ca}=0.77$ 로 주장하는 사람도 있다. 이 경우는 특히 acetylene-oxygen 불꽃에서 측정할 경우 잘 일치된다. 그러나 Alkemade의 여러 연구자에 의하면 불꽃 gas 속의 평행 상태 여하에 따라 phosphate의 영향이 나타나지 않으나 $\text{Ca}-\text{O}-\text{P}$ 의 성분을 형성함에 의한 영향이 나타난다고 한다.

$\text{Ca}-\text{O}-\text{P}$ 성분은 aerosol particle 내에서 휘발성이 작기 때문에 이러한 현상을 나타내게 되므로 이런 관점에서 볼 때 oxygen-acetylene과 같은 고온의 불꽃이 오히려 유용할 것이다. Calcium emission에 대한 phosphate의 영향을 극복하기 위해서는 lanthanum 또는 EDTA의 강한 alkali 용액을 사용할수 있으나 raw mixture 또는 cement 등의 alkali측정에 있어서는 곤란하다. Alkali earth metal emission의 intensity 저하에 aluminum이 또한 영향을 주고 있음이 발견되었고 그 원인 역시 aerosol로서는 high anelting point를 갖는 $\text{Ca}-\text{Al}-\text{O}$ 를 형성한다는 것이다.

Aluminum 용액에 excess의 calcium을 가할 경우 calcium의 emission은 감소되며 그 절대값이 calcium이 가해진 량에 대하여는 약간의 영향밖에 없으나 aluminum의 농도에 대하여는 비례를 하여 aluminum의 증가에 대하여는 현저한 감소를 나타낸다. Calcium의 농도가 높을 때 동등량의 감소를 얻기 위해서는 aluminum 농도가 높아야 한다. Phosphate aluminum의 음이온과 같은 현상으로 alkali earth의 emission intensity를 저하시키는 것으로 silicate chromate iron sulfate 등이 있다.

모든 경우에 있어서 이들 anion의 억제 효과가 고온의 불꽃일수록 약하다는 것은 당연할 것이나 예로서 Hoebels의 발견에 의하면 sulfate의 calcium에 대한 영향은 air-hydrogen 불꽃에서 92%의 emission intensity의 감소를 주나 보다 높은 온도인 oxygen-hydrogen 불꽃에서는 30%의 감소밖에 보여 주지 않는다.

D. Sodium과 potassium 측정에 관한 정리

1. sodium

1-1 spectrum

Sodium을 측정하는데 일반적으로 사용되는 emission line은 $589.6\text{m}\mu$ 파장의 D line이며 이 황색광은 flame photometer에 사용되는 모든 line중에서 가장 sensitivity가 크다. $330.2\text{m}\mu$ 에서 doublet로 아주 약하게 나타나는 line도 있으나 이는 아주 짙은 농도의 용액을 분석할 때 이용된다.

Sodium의 emission line은 568 과 $818\text{m}\mu$ 에서도 나타난다. 이 line들은 특히 어떤 원소를 분석할 때 분석되는 원소의 emission line이 이들 두 line이 나타나는 spectrum의 같은 부분에서 나타나는가를 주의해서 spectral interference를 피해야 한다. Sodium은 $602\text{m}\mu\sim 360\text{m}\mu$ 에 이르는

연속 spectrum을 낸다. Sodium의 emission sensitivity들을 전항의 도표에 표시하였다.

1-2 Excitation condition

589m μ 의 파장을 가진 sodium의 doublet는 불꽃의 종류에 상관 없이 나타나지만 emission의 intensity는 연료의 종류, 연료와 공기(또는 산소)의 비율에 의해 현저한 영향을 받게 된다.

ㄱ) Sodium은 coal gas-air의 불꽃에서보다 acetylen-air의 불꽃에서 3~4배의 큰 감도를 가지며 상대적으로 낮은 온도의 불꽃에서 가장 적절한 excitation condition을 갖는다.

ㄴ) Calcium이 존재할 때 높은 온도의 불꽃을 사용하면 calcium의 emission이 증가하여 spectral interference를 받게 된다.

ㄷ) maximum emissivity는 속 불꽃으로부터 적당한 거리를 두고 나타나며 觀測點이 불꽃의 윗부분으로 옮겨짐에 따라 서서히 감소하게 된다.

ㄹ) Sodium의 emission은 molecular hydroxide의 형성 및 ionization degree에 의해 (oxygen-acetylene 불꽃 제외) 복잡해지지 않는다.

ㅁ) 유기 용매의 영향……aceton, 2-butan, propanol-2 그리고 methanol은 sodium의 emission에 접촉적 역할을 한다.

ㅂ) Self absorption……hot flame을 사용하면 sodium 2ppm 이상에서 calibration curve는 self-absorption이 강하게 나타난다. Cool flame에서는 sodium 10ppm까지 거의 직선이고 40ppm에서부터 sodium 농도의 제곱근에 비례한다.

1-3 Spectral interference

589m μ 의 sodium line은 가변 slit-prism을 이용한 기기를 사용하여 좁은 slit width를 얻을 수 있기 때문에 flame의 back ground emission의 변화를 적게 받고 sodium emission의 sensitivity가 높아서 다른 원소의 spectral interference는 거의 제거할 수 있다. 그러나 cerium이 존재하면 calcium의 orange에서 red에 이르는 molecular band system의 첫 돌출 603m μ 에 위치하기 때문에 이 back ground가 sodium line의 장파장 부분에 상당히 큰 영향을 준다. 그러므로 cement와 같이 calcium이 많은 sample에 있어서는 sample과 유사한 standard를 사용하지 않으면 filter를 사용하는 것은 부적당하다. Direct spectral interference는 cerium tantbanium, stoonium 그리고 몇몇 희토류 element의 anolecular band system으로부터 받게 된다. Direct spectral interference는 또한 높은 온도의 불꽃일 경우 calcium 586m μ line으로부터 받게 되고 낮은 온도에서는 받지 않는다.

1-4 Influence of diverse elements

다른 element들로부터 야기되는 sodium의 emission intensity는 table(s~2)과 같다. 높은 온

도의 불꽃에서는 다른 element들은 sodium의 측정치를 증가시켜 준다. Sodium 분석에 있어서 calcium양이 변할 때 이에 준하여 standard를 만들어 사용하면 측정치에 큰 차이를 주지 않는다. 그러나 cement와 또 이에 관련 있는 물질 silica가 Ca의 emission을 억제하여 결과적으로 sodium 측정치에 영향을 준다. alumina도 이와 비슷한 효과를 갖고 sodium에 영향을 미친다. Calcium의 emission이 약화될 때 sodium의 농도는 결과적으로 낮아지게 된다. 사실 이런 현상은 spectral interference에 속하는 것이다. Error의 크기는 photo cell을 때리는 sodium에 의해 발생한 빛이 비율에 기입된다.

만일 band width가 $0.5m\mu$ 이하라면 sodium의 측정치는 silica를 제거하지 않고도 또 불꽃의 온도를 낮추지 않더라도 거의 정확할 것이다. 불꽃의 온도가 높을수록 silica로부터의 interference는 더욱 커진다. 또한 aluminum이 존재할 때는 같은 양의 aluminum 염을 사용하여 calibration curve를 만들어야 한다. Aluminum이 nitrate로 18,000ppm 존재할 때는 alkali earth가 calcium은 2,000ppm, strontium은 10,000ppm, barium은 5,000ppm까지 묵인할 수 있다. 그러나 aluminum이 어떤 농도에 다달으면 alkali earth element의 주어진 농도의 범위에서 alkali earth 원소의 emission을 충분히 억제하여 sodium의 낮은 값을 측정하게 된다.

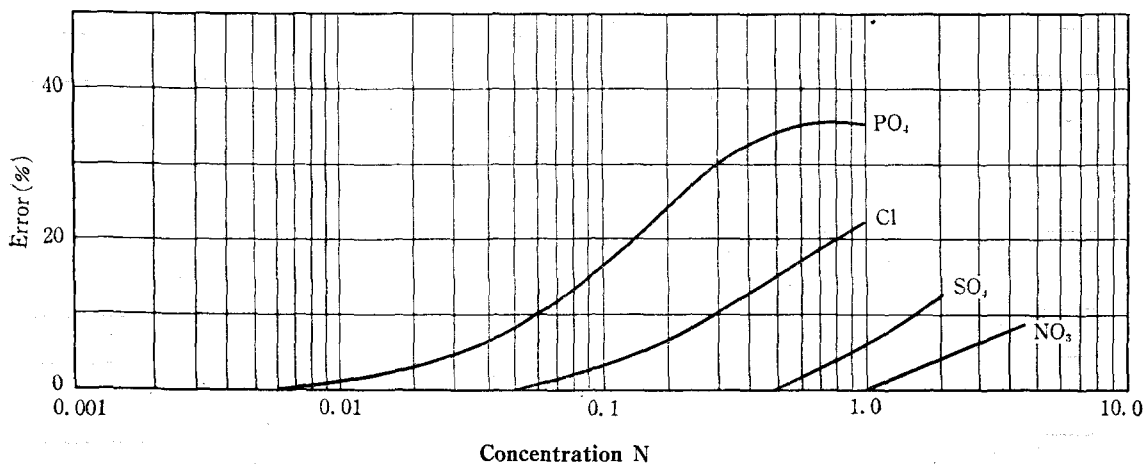
Table s-1 Specificity factors for sodium $589m\mu$ line

elements	specificity factors		
	monochromators	filter combinations	
aluminum	2200 ^{e,c}	
barium	>250 ^d	710 ^{e,c}	
calcium	1100 ^b		100 ^{f,d}
	380 ^c		360 ^{h,d}
			600 ^{g,d}
lithium	>4000 ^b	870 ^{e,c}	3000 ^{fgd}
	>1500 ^c		
manganese	920 ^{e,c}	
potassium	27500 ^b	7800 ^{e,c}	3000 ^{fgd}
	15000 ^c		

- a : Spectral band width $4.5m\mu$
- b : Illuminating-gas-air flame
- c : Acetylene-air flame
- b : Hydrogen-oxygen flame
- e : Scott interference filter AE5895
- f : Corning 3480 and 9780
- g : Corning 3480 and 9780 plus paired interference filter 5893
- h : E. E. L. Filter photo-meter

Table s-2 Interference of diverse elements upon the emission intensity of sodium

elements	concentration (ppm)	Change in emission intensity (%)	
		10ppm of Na	100ppm of Na
Aluminum	100	0	
	800	-6	-1
Barium	1000	+1	
Calcium	100	+2	+1
	1000	+1	+6
	10000	+11
Iron	100	0	0
	1000	+7	+2
Magnesium	100	-2	-3
	500	-9	-1
	1000	-15	-2
	10000	-4
Potassium	100	+2	+1
	500	0	+2
	1000	+1	+3
	10000	+10



Sodium 10 ppm이 존재할 때 일반적인 acid 또는 그 산의 anion이 sodium emission intensity에 미치는 효과.

1-5 Influence of acids and their anions

보통 사용되는 酸들에 의해 유발되는 error의 일반적인 경향은 앞의 graph와 같다.

Anode의 영향은 total consumption atomizer를 이용하는 기구에서보다 spray chamber를 이

용한 기구에서 더욱 크게 나타난다. 그리고 sodium의 농도가 낮을 때 음이온의 영향은 적게 받는다. Graph에서 보여 주듯이 인산의 영향이 가장 심하고 질산의 영향이 가장 적다. Brate, molybdate 그리고 oxalate의 anion은 0.01~0.15M의 농도로 sodium의 emission을 약 20% 낮추고 carbonate와 bicarbonate의 anion은 sodium의 농도 범위 500~1,200ppm에서 2~3% 정도로 고정적으로 변경시켜 놓는다. 0.1N의 citric acid와 0.01N의 latic acid는 total consumption atomizer를 사용할 경우 error를 전혀 나타내지 않는다. acetic acid를 사용할 경우는 positive error를 준다.

2. Potassium

2-1 Spectrum

Potassium의 emission line중 가장 강한 line은 spectrum의 red 부위에 나타나는 766 μ 과 769 μ 의 resonance doublet이다. 이 line은 spectral band width를 0.5 μ 이하로 하면 재분리할 수 있으나 그렇게 하지 않으면 약 767 μ 의 단선으로 나타나게 된다. 다음으로 강한 line은 violet 부분에 나타나는 404.4 μ 의 미분리된 doublet이다. 이 선의 sensitivity는 前者의 $\frac{1}{10}$ 정도이다. Potassium은 570 μ 에서 340 μ 에 이르는 연속 spectrum을 내어 놓는다.

2-2 Excitation conditions

767 μ line에 대한 calibration curve는 ionization과 self-absorption의 二重 효과가 보여진다. potassium의 농도가 낮을 때는 self absorption이 약하게 일어나지만 ionization effect는 크다. 더우기 고온의 flame에서 그리고 농도에서는 ionization에 큰 관심을 주어야 한다. Calibration curve의 처음 부분은 결과적으로 위 오목으로 나타난다. Flame 속에 potassium atom의 농도가 증가하면 ionization degree는 무시되고 atomic line의 intensity는 증가된다. 아주 높은 농도에서는 self absorption에 의해 curve는 농도축을 향해 굽어진다.

Sodium을 가하면 calibration curve의 처음부분의 오목한 현상이 제거되는데 potassium의 ionization이 sodium에 의해 환원되기 때문이다. Rubidium과 cesium은 그 자신이 쉽게 ion화하기 때문에 이들을 가해 주면 potassium의 calibration curve는 직선이 될 수 있다. Potassium은 쉽게 ion화하여 높은 energy level로 transition하기 쉬워 불꽃은 온도가 높거나 낮거나 거의 같은 정도의 intensity를 내게된다.

2-3 Spectral interferences

766 μ 및 769 μ 의 potassium doublet는 spectral band width를 좁히지 않은 한 700 μ 의 rubidium에 의한 극심한 간섭을 받게 된다. Filter를 조합시켜 red의 doublet를 분리해 낼 수 있다.

Specificity factor for the potassium line at 767m μ

elements	Specificity factors		
	Schott-RG8* glass filter	corning 2600 glass filter	Monochromator 8-20m μ band width
barium	37	> 250
calcium	650	9000	>10000
lithium	2600	9000	> 1800
sodium	1300	9000	18000

* aluminum, cadmium, magnesium을 통과 않음.

950m μ 의 H₂O molecule에 의한 band spectrum은 back ground로 영향을 주는데 이를 제거하기 위하여 흡열 filter를 사용하기도 한다. 또 589m μ 의 sodium line을 약화시키기 위해서 didymium filter를 사용하기도 한다.

2-4 Influence of diverse elements

다른 element들에 의한 potassium의 emission intensity의 변화는 다음과 같다(다음의 도표).

Table 1. Influence of diverse elements upon potassium

elements	concentration (ppm)	Change in emission intensity(%)		
		potassium		
		10ppm	50ppm	100ppm
aluminum	100	0	0	-2
	1000	-10	-12
barium	100	-4	0	0
	1000	+4
calcium	100	0	0	0
	200	0	-3	-6
	500	-1	-5	-9
	1000	-2	-5	-10
	4000	-6	-4
iron	100	0	0	0
	1000	-2	-13
magnesium	100	0	0	-1
	500	-2	-1	-1
	1000	-4	-6
	5000	-4	-10

Potassium은 excess의 sodium, cesium 또는 rubidium에 의해 emission이 증가하는데 이는 이들 다른 alkali 원자들이 불꽃 속에서 ion화하여 생성시킨 electron이 potassium의 ionization을 억제하기 때문이다. Sodium이 potassium에 미치는 영향을 <도표-2>에 보였다. Sodium, rubidium,

Table 2 Effect of sodium in emission intensity of potassium

Sodium ppm \ Potassium ppm	Change in emission intensity, % upon addition of Na					
	20	100	500	1000	2000	5000
5	+17	+56	+92	+96	+97
10	+13	+31	+48	+71	+78
40	+ 1	+ 7	+14	+21	+26	+25
100	0	+ 1	+ 1	+ 2	+ 2	+ 1

* Acetylene-air flame에서

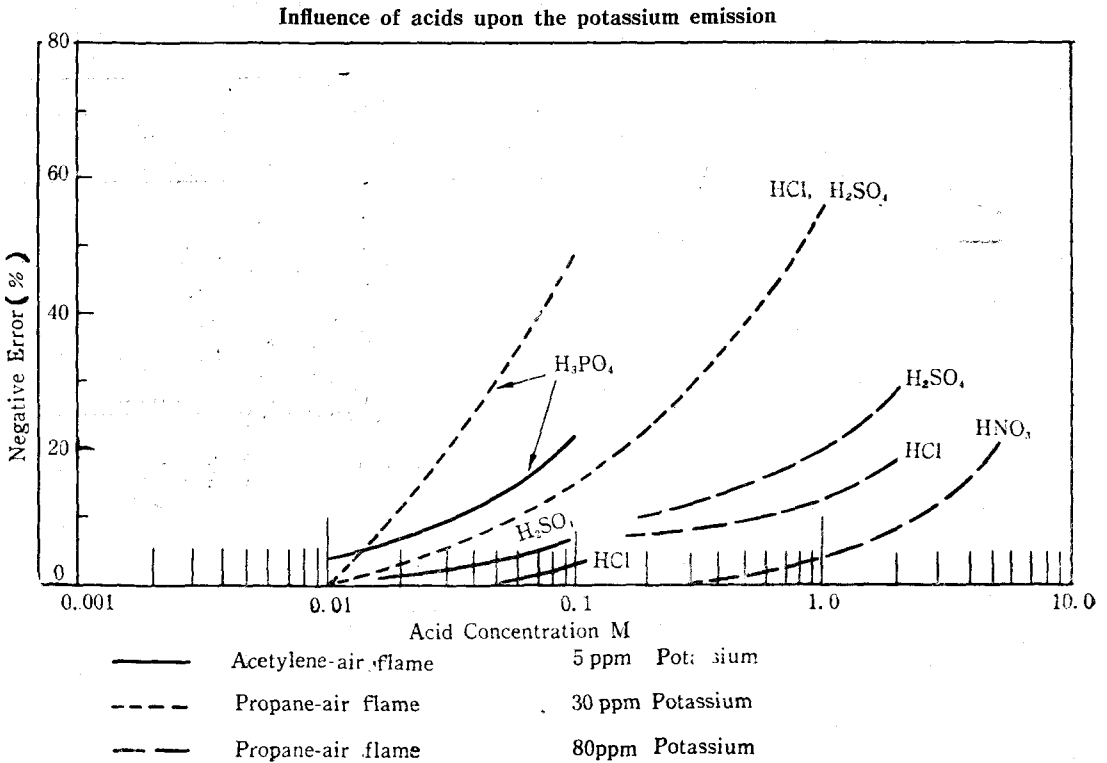
cesium 등 ion화가 용이한 element가 존재할 때는 불꽃의 온도가 높을수록 potassium의 emission intensity의 증가는 더욱 크다.

Lithium은 flame 속에서 ionization하지 않기 때문에 별 효과가 없다. Sodium은 좋은 효과를 준다.

2-5 Influence of acids and their anions

보통 사용되는 acid에 의해 유발되는 error의 일반적인 경향을 다음 graph에서 보여 준다.

Interfere의 시작과 그 크기는 potassium의 농도와 flame 온도와의 함수 관계에 있다. 인산, 황



산, 염산이 error에 큰 영향을 주고 질산이 가장 작은 영향을 준다. Phosphate와 sulfate ion을 제거하려면 anion exchanger를 써야 한다. Borate, molybdate, oxalate ion들은 potassium의 intensity를 심하게 약화시킨다. Bicarbonate ion은 약 6%의 지하 현상을 보여주며 0.1N의 citric acid 0.01N latic acid는 error에 영향을 주지 않는다.