

論 文

UDC 543.422 : 543.7 : 669.1 : 669.71

グラファイトファーネスアトマイザーを用いたフレイムレス原子吸光法による鉄鋼中微量アルミニウムの定量*

森山 和子**・合田 明弘**・針間矢宣一**

Determination of Trace Amounts of Aluminium in Iron and Steel by Flameless Atomic Absorption Spectrometry

Kazuko MORIYAMA, Akihiro GODA, and Sen-ichi HARIMAYA

Synopsis:

Atomic absorption spectrometry with the HGA-2 100 graphite furnace atomizer was used for the determination of aluminum greater than 0.0002% in iron and steel. Analytical sensitivity for aluminium was about ten times in comparison to that by the flame atomization method and the precision and accuracy were also satisfactory. Sample solution prepared by sulfuric acid decomposition was dried for 30 sec at 100 °C, ashed for 60 sec at 1 200 °C, and atomized for 8 sec at 2 700 °C. The absorption signal at 309.3 nm was observed with a deuterium arc back ground corrector. Acid soluble aluminium of carbon steel and stainless steel was determined directly by an identical calibration curve without elimination of the blank iron in sample solution. It was indispensable to use the standard addition method for the determination of acid insoluble aluminium to reduce the serious interferences due to coexisting elements in sample. Simple standard addition method, which is specific for the graphite furnace atomization, is especially recommended as a good method because sample solution volume for the measurement is very small and sample preparation is easy.

1. 緒 言

鉄鋼中の微量アルミニウムの定量には、従来、フレイム原子吸光法と吸光光度法が主として用いられてきたが、フレイム原子吸光法の場合、JIS¹⁾で規定されている定量下限は 0.005%、また、吸光光度法で最も感度の良いエリオクロムシアニン R 法でも 0.002% までしか定量できず、それ以下の値を精度良く求めることは非常に困難であつた。ところが、微量元素定量の有力な手段として、グラファイトファーネスによるフレイムレス原子吸光法が各方面で活用され始め、鉄鋼中の微量アルミニウムの定量にも適用されるようになった。

フレイムレス原子吸光法はフレイム法に比べ、極少量の試料できわめて高感度の測定が可能であるが、フレイム法には見られない複雑な干渉を伴う欠点がある。たとえば、共存元素や溶媒に起因する分子吸収や共蒸発、あるいはスモークによる散乱などの現象が複雑に起こり、しかも試料の状態によってもその効果が異なるため、再現性や感度の低下を招くといわれている。また、再現性の良

い測定を行うには操作にある程度の熟練を必要とする²⁾など、まだ各分野で一般的な定量法として実用されるまでには至っていない。

鉄鋼中の微量アルミニウムの定量にフレイムレス法の適用を検討した結果は、これまでいくつか報告されている^{3)~5)}。この場合も鉄や共存元素による影響が大きく、これらの影響を避けるための工夫が行われている。厚谷ら³⁾は溶媒抽出法で鉄を分離した後、標準添加法を用いて再現性良く定量する方法を報告している。しかしこの方法は、前処理に長時間を要することが欠点である。SHAW ら⁴⁾は鉄鋼中のアルミニウムの定量に溶解酸として硝酸を用い、バックグラウンドを補正して鉄を除去せずに直接定量ができることを報告している。

著者らの実験では、鉄鋼中の微量アルミニウムの直接定量には溶解酸として塩酸や硝酸よりも硫酸を用いる方がよいことを確認し、普通鋼のほかステンレス鋼にも適用して、感度、精度ともに良好な結果を得た。

* 昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 10 月 14 日受付 (Received Oct. 14, 1977)

** 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 280)

2. 装置および試薬

2.1 装置

装置は、パーキンエルマー社製 503 型原子吸光分光光度計に同社製 HGA-2 100 型グラファイトファーネスアトマイザーを取付けたものを用いた。光源には同社製アルミニウムホローカソードランプおよび重水素放電管を試料溶液の採取にはエッペンドルフ社製マイクロピペットを使用した。アトマイザーであるグラファイトチューブは、内径が 6 mm、長さが 28 mm の大きさのものを用い、チューブの内外部はアルゴン雰囲気につつた。

2.2 試薬

アルミニウム標準溶液は、BCS 製金属アルミニウム (99.996%) 0.1 g をはかり取り、硫酸で溶解した後水で希釈してアルミニウム濃度 100 ppm、硫酸濃度 0.1N の原液とした。各測定溶液は使用の都度原液を希釈して用いた。

硫酸、塩酸その他の試薬類は市販特級品を、水は蒸留イオン交換水を使用した。

3. 実験方法

試料溶液はマイクロピペットを用いて一定量採取し、アトマイザーであるグラファイトチューブに注入する。次に、グラファイトチューブを乾燥、灰化、原子化と三段階に温度を上昇させ、最後の原子化段階における吸光度を測定する。このとき、アルミニウムホローカソードランプの電流値は 25 mA、分析線は 309.3 nm、スリット幅は 1 mm (スペクトルバンド幅 7 Å) で測定を行った。鉄によるバックグラウンドは重水素放電管を用いて補正した。

測定は通常三回行つて平均値をとり、必要な場合は測定の間空焼きによるクリーニングを行つた。また、時間経過、グラファイトチューブの劣化などによる感度変化は同一アルミニウム濃度のチェック用溶液による測定を随所に入れることで補正した。

4. 実験結果

4.1 基礎条件の設定

種々の測定条件を詳しく検討する第一段階として、グラファイトチューブの加熱条件を調べた。そして、乾燥灰化、原子化各段階の温度と時間は、それぞれ 100°C - 30 sec, 1 200°C - 60 sec, および 2 700°C - 8 sec に設定した。このとき、アルゴンガスの流速は約 30 ml/min とし、原子化時のみ停止させる方法をとつた。

次に、試料溶液の採取量を定めるため、10 μ l, 20 μ l,

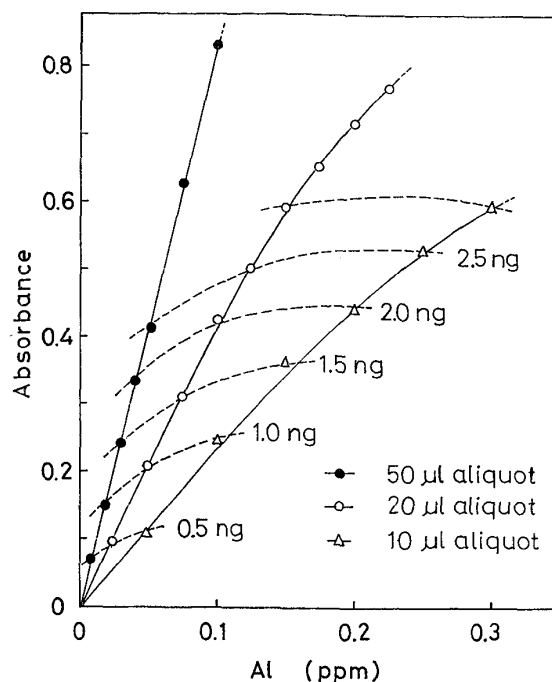


Fig. 1. Calibration curves for various aliquots of aluminium solutions.

および 50 μ l 容量の三種類のマイクロピペットを用いてそれぞれ検量線を作成し、アルミニウムの感度と測定精度を比較した。結果を Fig. 1 に示す。これは用いた溶液濃度と吸光度との関係を示しているが、アルミニウムの同一絶対量についても比較できるように図中にその値を破線で結んだ。

同一絶対量のアルミニウムを採取するとき、最も感度が低いのは容量が 50 μ l のときで、容量が少なくなるほど感度は高くなり、測定精度は容量の多い方が良好であつた。一方、10 μ l 容量のピペットを用いると検量線の直線性が悪くなり、また同一吸光度を得るためには高濃度の溶液を必要とし定量下限が高くなることなどから、以後の測定には 20 μ l 容量のピペットを使用することにした。

4.2 酸可溶性アルミニウム定量における測定条件の検討

鉄鋼中のアルミニウムの定量は、通常、酸可溶性アルミニウムと、酸不溶性アルミニウムとに区別して行われる。そこで、酸可溶性アルミニウムを定量する場合の測定の最適条件を検討した。

4.2.1 溶解酸の検討

酸可溶性アルミニウムをフレイムレス法で定量する場合はフレイム法と異なり、特に多量に共存する鉄の影響が大きいこと、また溶解酸の種類によつても影響が異なってくるのが予想された。そこで、アルミニウム標準

Table 1. Difference in effects of three dissolution acids for the determination of acid soluble aluminium.

Acid	Relative absorbance of 0.1ppm Al soln	% Recovery (α) of 0.1ppm Al + 5 000ppm Fe soln	Reproducibility	
			Al soln	Al+Fe soln
HCl	92	40~50*	good	very poor
HNO ₃	97	50	good	poor
H ₂ SO ₄	100	80	good	good

* value of 0.1ppm Al+ 1000ppm Fe solution

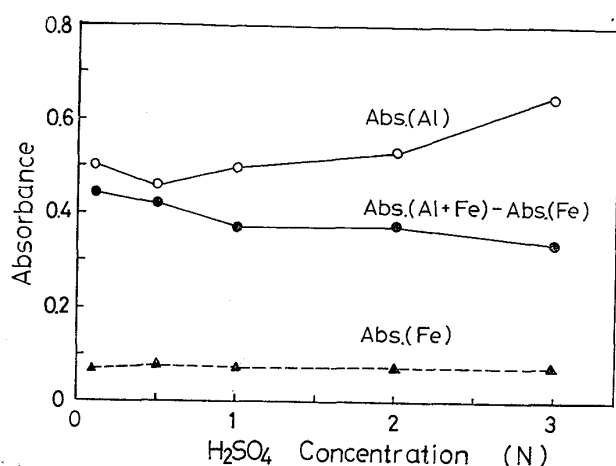


Fig. 2. Effect of sulfuric acid concentration. (Al : 0.1 ppm, Fe : 5 000 ppm)

溶液およびアルミニウム-鉄共存溶液において、塩酸、硫酸および硝酸の三種類の溶解酸による影響を、感度と精度を比較することによって検討した。結果をTable 1に示す。それぞれのアルミニウム標準溶液における感度は、硫酸系溶液での吸光度を100としたときの相対値と比較し、鉄共存溶液においては(1)式で定義した α の値で比較した。

$$\alpha = \frac{\text{Abs. (Al+Fe)} - \text{Abs. (Fe)}}{\text{Abs. (Al)}} \times 100 (\%)$$

..... (1)

ここで、Abs.(Al)、Abs.(Al+Fe) および Abs.(Fe) は、それぞれアルミニウム標準溶液、アルミニウム-鉄共存溶液および鉄溶液の吸光度を表わす。

三種類のアルミニウム標準溶液の間では、感度、精度ともに差はみられなかったが、鉄共存溶液ではいずれもアルミニウム標準溶液の場合より感度は低下し、その低下率は酸の種類によって差が生じた。特に塩酸系の場合は感度の低下が著しかった。また、塩酸系と硝酸系の場合は、硫酸系の場合に比べて測定の再現性が非常に悪かった。

以上のことから、鉄溶液のままで酸可溶性アルミニウムを定量するためには、溶解酸として硫酸を用いるのが

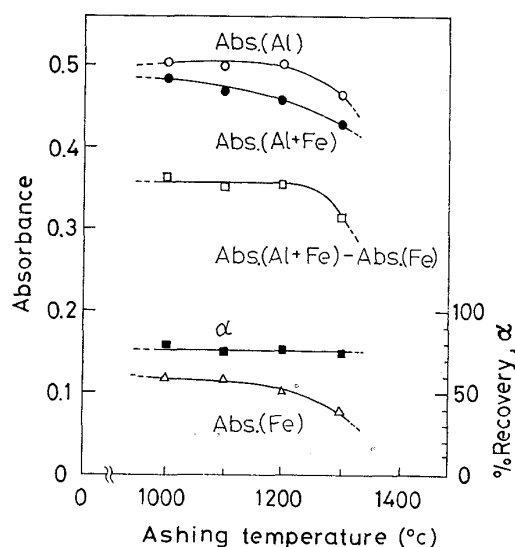


Fig. 3. Effect of ashing temperature on absorbance of Al, Fe and Al+Fe solutions. (Al : 0.1 ppm, Fe : 5 000 ppm)

最も適当であると判断された。

測定溶液における硫酸濃度の影響は、0.1~3.0Nの範囲で調べた結果、Fig. 2に示すように高濃度になるにつれて吸光度はやや減少し、またその場合、グラファイトチューブの劣化が早くなった。

これらの結果のほかに、アルミニウムの加水分解を避けることや試料溶液調製の簡易化なども考慮に入れ、酸可溶性アルミニウム測定溶液の硫酸濃度は0.5Nに統一した。

4.2.2 灰化温度の影響

試料を加熱する過程において、灰化段階は主として共存マトリックスの影響を除去することを目的として設けられている。このときの条件は感度に大きな影響を与えるので適切に定める必要がある。そこで、先に設定した加熱条件のうち、灰化温度による影響をさらに詳しく検討した。

Fig. 3には、アルミニウム標準溶液、アルミニウム-鉄共存溶液および鉄溶液の灰化温度による吸光度変化を(1)式で定義した α 値とともに示してある。それぞれの

吸光度は 1 300°C 付近から減少し始めるが、 α の値は温度によつてほとんど変化はなく約 80% であった。適当な灰化温度を設定することによつて、鉄の影響を除去することはできなかったが、アルミニウムの損失がない範囲で、できるだけ高温にするほうがその他のマトリックスの影響を除去する上でも望ましいと考え、灰化温度は 1 200°C に設定した。

4.2.3 鉄濃度の影響

鉄濃度による影響を検討するため、アルミニウムの濃度を一定にして鉄の濃度を变化させ、鉄共存下におけるアルミニウムの吸光度変化を調べた。用いた試料溶液中のアルミニウム濃度は 0.1 ppm で、鉄の濃度は 500~10⁴ ppm の範囲で变化させた。

結果を Fig. 4 に示す。 α は前記と同様に (1) 式によつて表わされる。鉄濃度の増加に伴つて鉄溶液の吸光度 [Abs.(Fe)] は高くなるが、アルミニウム-鉄共存溶液の吸光度 [Abs.(Al+Fe)] は、鉄濃度が 1 000~2 000 ppm 付近で最高値を示した。このとき、鉄共存下のアルミニウムの吸光度 [Abs.(Al+Fe)-Abs.(Fe)] は、アルミニウム標準溶液の吸光度 [Abs.(Al)] よりも高くなるので、 α は 100% を越えた。さらに鉄濃度が 5 000 ppm, 10⁴ ppm と増すと、鉄共存下でのアルミニウムの吸光度は減少した。このようにアルミニウムの吸光度に対する影響は、鉄濃度の違いによつて大きく異なり、全体的に鉄濃度が増加するほど感度は低下する傾向にあつた。実際の鉄鋼中アルミニウムの定量では、多少感度は低くても鉄濃度の高いほうが、アルミニウムの定量下限を低くすることができるので、測定溶液中に共存する鉄の濃度は 5 000 ppm に統一した。

4.2.4 共存元素の影響

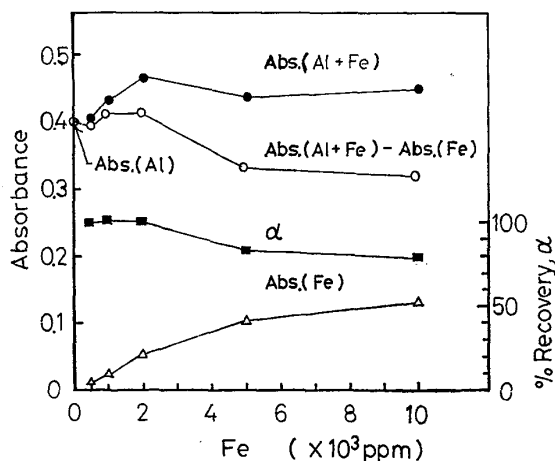


Fig. 4. Variation in absorbance of Fe and Al+Fe solutions with various iron levels. (Al : 0.1 ppm)

フレームレス原子吸光法では、共存元素が少量存在する場合でも複雑な影響を与えることがある。この実験では対象を鉄鋼に限つたので、鉄鋼中に通常含まれる主要元素の影響を鉄が共存している状態で調べた。

アルミニウムの 100 倍量の濃度で共存する元素の影響を、(2) 式で定義した α' の値で比較した。結果を、Table 2 に示す。

$$\alpha' = \left\{ \frac{\text{Abs. (Al+Fe+M)} - \text{Abs. (Fe+M)}}{\text{Abs. (Al+Fe)}} - 1 \right\} \times 100 (\%) \quad (2)$$

ここで、Abs.(Al+Fe+M) などは (1) 式と同様な意味の吸光度を表わし、M は共存元素を表わす。

これらの共存元素のうち、バナジウム、モリブデン、ニオブ、タングステンおよびけい素については、ほとんど影響は認められなかったが、その他の元素が共存すると負の干渉がみられた。しかし、負の干渉の程度は元素間で多少の差はあるが、どの元素においても -15% 前後とほぼ一定の値を示した。この実験のように 5 000

Table 2. Effect of interfering elements on absorbance of 0.1 ppm Al solution containing 5 000 ppm Fe.

Element (10ppm)	Deviation, α' (%)	Element (10ppm)	Deviation, α' (%)
Mn	-11.7	Mo	+1.3
Co	-14.6	Ti	-18.7
Cu	-12.7	Nb	-1.4
Ni	-13.0	W	-0.3
V	+1.3	Zr	-13.2
Cr	-13.5	Si	-0.9

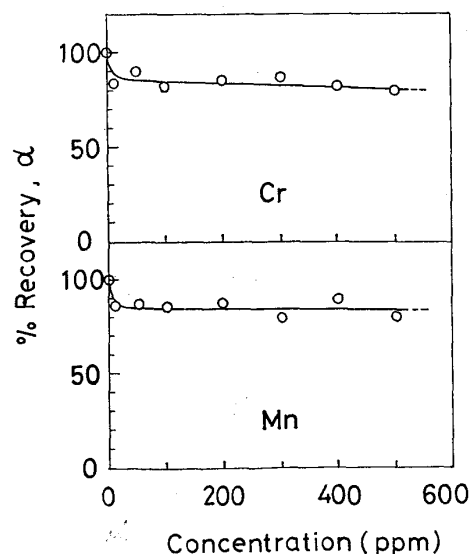


Fig. 5. Effect of chromium and manganese on absorbance of 0.1 ppm Al solution containing 5 000 ppm Fe.

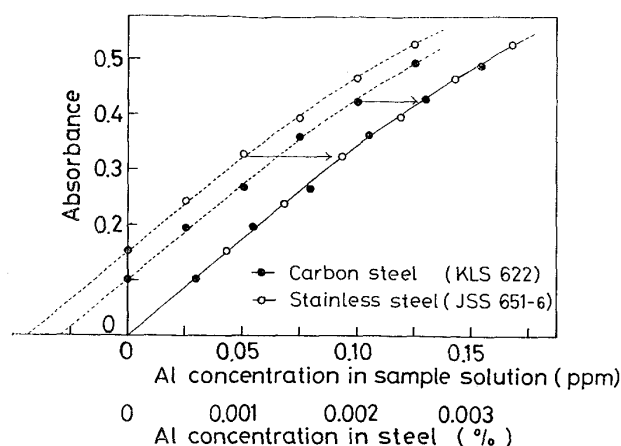


Fig. 6. Calibration curves for acid soluble aluminium by standard addition method.

ppm もの多量の鉄が共存している場合は、共存元素による影響は鉄によつてある程度抑制されて、元素による差がなくなり、その結果一様の感度低下をもたらしたと考えられる。さらに、鉄共存下で共存元素の濃度を変化させた場合でも、濃度、種類によらず影響は一様であることを確認した。その一例として、クロムとマンガンをも 10~500 ppm の濃度範囲で変化させたときの結果を Fig. 5 に示す。

以上のように、組成の異なる試料を定量する場合でも硫酸系鉄溶液で測定を行えば共存元素の影響は一様になるので、次に述べるように、一本の検量線を用いて定量することがわかった。

4.2.5 酸可溶性アルミニウム定量用検量線

検量線は二種類の実験試料に対してそれぞれ標準添加法を適用し、得られた二本のグラフをともに原点を通るように平行移動して作成した。Fig. 6 はこのようにして求めた検量線の一例である。平行移動した両グラフは、高濃度域でやや直線性は悪くなるが、完全に一致しており、組成の異なる他の試料についても同様の一致が認められた。したがって、酸可溶性アルミニウムの定量は、炭素鋼でもステンレス鋼でも同一の検量線を用いて定量することができた。

4.3 酸不溶性アルミニウム 定量における 測定条件の検討

酸不溶性アルミニウムの定量は次のように行う。まず試料溶液をろ過して得られた不溶解残さをろ紙とともに灰化し、硫酸とふつ化水素酸で二酸化けい素を揮散させた後、融剤を加えて加熱融解する。得られた融成物を希酸溶液に溶解して一定量としたものを測定溶液として用いる。そこで、このときに用いる融剤の量および融成物の溶解液の液性について検討を行った。

4.3.1 融剤による影響

Table 3. Comparison of Al absorbance in sample solutions for the determination of acid insoluble aluminium.

Kind of solution	Absorbance		%Recovery, α
	blank soln*	0.1ppm Al soln*	
H ₂ O	0.019	0.299	100
0.5N H ₂ SO ₄	0.041	0.260	78
0.5N HCl	0.036	0.283	85

* 1.0g of K₂S₂O₇ present

融剤にはブランク値が最も低かつたメルク社製の硫酸水素カリウムを脱水し、ピロ硫酸カリウムとして用いた。このときの融剤の量を 0.8~2.0 g の範囲で変化させ、アルミニウムの吸光度への影響を調べた。

ピロ硫酸カリウムの量が増すにつれて感度は若干低下する傾向にあり、量の少ない方がやや感度は高かつた。しかし、1.0 g 以下にすると、融解操作が困難になり、試料が完全に融解しない可能性も生じるので、用いる融剤の量は 1.0 g とした。

4.3.2 測定溶液の液性に関する検討

融成物の溶解に、用いる酸の種類を比較した結果を、Table 3 に示す。酸不溶性アルミニウムの測定溶液を塩酸酸性としても、鉄溶液のときにみられたような著しい影響はなく、感度は硫酸酸性溶液の場合よりも高く再現性にも両者間に差は認められなかつた。融成物を水に溶解する場合が最も高感度であつたが、加水分解を避けるため塩酸酸性溶液とした。塩酸濃度は 0.4~1.0N の間で変化させて調べた結果から、感度の最も高い 0.5N を選んだ。

4.3.3 酸不溶性アルミニウム定量法

酸不溶性アルミニウムの定量において、アルミニウムの吸光度に対する各共存元素の影響は非常に大きく、その程度も元素によつて異なり、干渉は +10~−30% の範囲に及んだ。特に、マンガン、銅、けい素などは大きな負の干渉を示した。

試料を純鉄に近い炭素鋼に限定した場合は、酸不溶性アルミニウムの測定溶液中には融剤とアルミニウム以外の元素はほとんど含まれていないので、融剤を加えた標準溶液によつて検量線を作成し、定量を行うことが可能であつた。しかし、ステンレス鋼などのように共存元素を多量に含む試料については、酸不溶解残さに含まれる共存元素の違いによつて異なつた影響を示し、上記の検量線法による測定は不可能であつた。

したがって酸不溶性アルミニウムの定量に対しては、標準添加法以外の方法で定量することは困難であると確認した。そこで、フレイムレス法の特長を生かして、通

常の標準添加法の煩雑さを改良した簡易標準添加法⁶⁾⁷⁾を適用することにした。

簡易標準添加法の測定手順を次に示す。

- 1) 各濃度の標準溶液を調製する。
- 2) 標準溶液を 20 μ l とり、グラファイトチューブに注入する。
- 3) 乾燥 (100°C - 30 sec) および 灰化 (1 200°C - 30 sec) を行つたのち、加熱を停止する。
- 4) 加熱停止後約 30 sec たつてから、試料溶液を 20 μ l とり、グラファイトチューブに注入する。
- 5) 以後、通常の手順にしたがつて、乾燥、灰化を繰返して原子化し、吸光度を測定する。

各試料、ブランクに対して上記の操作を行い、得られたグラフを外挿して定量値を求めた。

4.4 実際試料への適用結果

4.4.1 試料調製法

以上に述べた種々の検討実験の結果から、試料調製の操作を次のように決定した。

試料 0.5 g をはかり取つて石英ビーカーに移し、硫酸 (1+9) 20 ml を加え、さらに水 30 ml を加えて加熱分解する。これに過酸化水素水 2 ml を加えて鉄などを酸化した後、引き続き加熱して過剰の過酸化水素を分解する。冷却後、溶液はろ紙 (No. 6) を用いて 100 ml のメスフラスコにろ過し、少量の温希硫酸と温水で洗浄する。ろ液と洗液とを合わせ水で標線までうすめ、酸可溶性アルミニウムの測定に供する。

酸不溶性残さはろ紙とともに白金るつぽに移し、強熱灰化し、冷却後数滴の希硫酸で湿してふつ化水素酸 5 ml を加え、サンドバス上で加熱し二酸化けい素と硫酸を揮散させる。白煙が出なくなつた後、炉内でさらに強熱して硫酸を完全に追い出す。次に、ピロ硫酸カリウム 1.0 g を加えて加熱融解する。冷却後、塩酸 (1+4) 20 ml を用いて融成物を溶解して 100 ml のメスフラスコに移し水で標線までうすめ、酸不溶性アルミニウムの測定に供する。

4.4.2 定量結果

実験で得られた鉄鋼試料の定量結果を他の分析値と合わせて Table 4 に示す。この表で、KLS および KSS の記号の試料は社内標準試料でいずれも普通鋼である。定量結果では、酸可溶性アルミニウムは検量線法で求めた値を、酸不溶性アルミニウムは簡易標準添加法を適用して求めた値を示してある。なお、酸不溶性アルミニウムの含有率が高く、標準添加法をそのまま適用できない試料に対しては、試料溶液を適当な濃度に希釈して定量した。

全アルミニウムの値を比較すると、低含有率の試料については他法との比較が困難であつたが、鋼中含有率 0.002% 以上の試料についての結果は他法 (主に塩酸溶解フレイム原子吸光法) による値と良く一致した。またフレイム法では 0.001% 以下としか表示できない微量域においても、この方法では明確な定量値を与えることができた。

Table 4. Determination of aluminium in steel samples. (values in %)

Sample		Sol.	This work Insol.	Total	Sol.	Other work Insol.	Total
Carbon steel	KSS 02	0.0002 ₆ 0.0002 ₉	0.0002 ₃ 0.0000 ₃	0.0004 ₉ 0.0003 ₇	<0.001	<0.001	
	KLS 621	0.0004 ₀ 0.0003 ₁	~0 ~0	0.0004 ₀ 0.0003 ₁	<0.001	<0.001	
	KLS 622	0.0005 ₆ 0.0005 ₄	0.0004 ₀ 0.0004 ₄	0.0009 ₀ 0.0009 ₈	<0.001	<0.001	
	KSS 11a	0.0033 ₀ 0.0035 ₆	0.0001 ₀ ~0	0.0034 ₀ 0.0035 ₆	0.004		
	NBS 365	0.0003 ₇ 0.0002 ₀	0.0001 ₇ 0.0001 ₁	0.0005 ₄ 0.0003 ₁			0.0007
	JSS 330-2	0.0029 ₃ 0.0028 ₃	0.0013 ₈ 0.0015 ₄	0.0043 ₆ 0.0043 ₇	0.0025	0.0019	0.0044*
	BAM 130-1	0.0020 ₇ 0.0018 ₃	0.0009 ₆ 0.0012 ₆	0.0030 ₃ 0.0030 ₉	0.0019*		0.0037*
Stainless steel	JSS 651-6	0.0013 ₁ 0.0010 ₂	0.0009 ₂ 0.0013 ₇	0.0022 ₃ 0.0023 ₉			0.002*
	JSS 653-4	0.0010 ₆ 0.0013 ₄	0.0020 ₂ 0.0020 ₂	0.0030 ₆ 0.0033 ₆			0.003*
	JSS 650-6	0.0005 ₀ 0.0006 ₈	0.0042 ₀ 0.0040 ₈	0.0047 ₀ 0.0047 ₆			0.004*

* Standard value

Table 5. Comparison of acid soluble aluminium determinations in steel by various methods.

Sample	Flameless AAS		Flame AAS	
	Sol. Al % 5 000ppm iron present	Sol. Al % 2 000ppm iron present	Sol. Al % no iron present	
KLS 622	0.0005 ₆ 0.0005 ₄	0.0005 ₉	—	—
KSS 11a	0.0033 ₀ 0.0035 ₆	0.0034 ₁	—	—
KLS 621	0.0004 ₀ 0.0003 ₁	0.0009 ₃	0.0003 ₀ ^{a)} 0.0003 ₄ ^{b)}	0.0005 ₁ ($\times 10$)
BAM 130-1	0.0020 ₇ 0.0018 ₃	—	0.0020 ₃ ^{a)}	0.0021 ₅ ($\times 4$)

Values in parentheses denote concentrating factor of solution

a) determined by calibration curve method

b) determined by simple standard addition method

4.4.3 定量値の評価

他法と比較することのできなかつた低濃度域における定量値の信頼性を確認するため、共存する鉄の濃度を変えることによって鉄の影響を変化させた試料を、フレイムレス法で測定を行って比較した。試料は、共存する鉄の濃度が2 000 ppmのものと、磁気水銀陰極電解法によって鉄を除去したものと二種類を調製した。

一部の試料に対して得られた酸可溶性アルミニウムの定量結果を、先に求めた Table 4 の結果と比較すると (Table 5), 低濃度試料についても各方法間でほぼ一致することがわかつた。なお, Table 5 には濃縮した除鉄溶液をフレイム法で測定した結果も参考値としてあげた。

全く異なる他の分析法との比較はできなかつたので絶対的な評価は下せないが、低濃度域における定量値も十分な信頼性を有すると考える。

4.4.4 分析精度と定量下限

異なるグラファイトチューブを使用して、同じ試料溶液で繰返し測定を行い測定の再現性を検討した。

鉄鋼中の全アルミニウムの含有率が 0.0005% 付近の試料を五回繰返し測定したときの変動係数は約 20%, 0.003% 付近の試料では約 8% であつた。

1% 吸収 (吸光度で 0.004) を与える濃度の 10 倍量を定量下限とすれば、この方法による鉄鋼中アルミニウムの定量下限は 0.0002% で、フレイム法に比べて約 10 倍の感度で定量できることがわかつた。

5. 考 察

フレイムレス法では共存元素の影響が大きい、硫酸系の場合は多量に共存する鉄が他の共存元素の干渉を抑

制する役割を果たし、溶媒抽出などを必要としない直接定量が可能であつた。鉄が共存することによって他の共存元素の干渉が抑制される現象は、フレイム法の場合でもしばしば見られ、たとえば、マンガンに対するけい素の干渉の抑制などが知られている⁸⁾。

フレイムレス法では、一回の測定に必要な試料溶液の量はわずか 100 μ l 程度で十分である。したがって酸可溶性アルミニウムを定量するために調製した溶液 100 ml に対し、測定に使用した溶液の量は無視でき、溶液中のアルミニウムの濃度変化はないとみなすことができる。そこで、酸可溶性アルミニウムを定量した後、測定溶液の一部を用いて不溶性残さの融成物を溶解してもとの溶液に加え、一定量にして測定を行えば、同じ検量線を用いて全アルミニウムの定量値を得ることができる。したがって酸不溶性アルミニウムは、全アルミニウムと酸可溶性アルミニウムの定量値の差として定量できる。

実験結果で述べたように、酸可溶性アルミニウムと酸不溶性アルミニウムを個別に定量する場合、後者の定量では共存元素の影響は避け難く、どの試料についても標準添加法を用いざるを得なかつた。

フレイムレス法による定量では、共存元素の影響が大きいので、標準添加法がしばしば用いられている。実験ではフレイムレス法の特長を生かした簡易標準添加法を適用した。この方法は、試料溶液の量も少なくすみ、また、直接グラファイトチューブ内で標準溶液と試料溶液を混合することができるので試料調製の手間も省くことができる。この方法を適用するにあたっては、各溶液の採取量および混合の手順について検討し、次のような知見が得られた。

基礎実験から、同一絶対量を測定する場合でも採取量の少ないほど精度は悪く、その反面感度は高いという結果が得られた。これは、主としてグラファイトチューブへの試料溶液の浸透量の差や、チューブ内に広がった溶液が同じ位置 (面積) を占めないことから位置による若干の温度差などに左右されて、感度に影響を生じたと考えた。そこで、簡易標準添加法を行う場合にも、チューブ内に注入する試料溶液と標準溶液の採取量は同量としさらに、チューブ内で同時に混合させると採取量を増したと同じ結果になるので、一度加熱乾燥してから、次の溶液を注入する方が適当であると判断した。またこの場合は、溶液注入のときにピペット先端に前の溶液が付着して汚染するのを防ぎ、前に注入した溶液のマトリックスをあらかじめ除去できるのも利点である。

標準溶液と試料溶液の混合の順序は、標準溶液を先に入れてあとから試料溶液を入れる方が通常の標準添加法

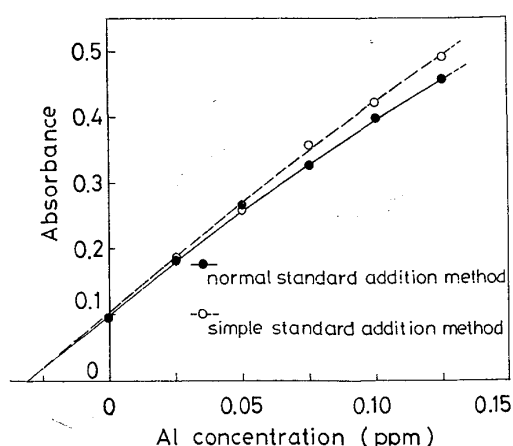


Fig. 7. Comparison of two standard addition methods.
(Sample : KLS-621)

による値により近いことを認めた。

上記の簡易標準添加法と通常の標準添加法の検量線を比較してみると (Fig. 7), 検量線のこう配は簡易法の方がやや大きい, その差はほとんど無視できる程度であった。また, 実際試料に対して得られた定量値を比較しても両者の間にほとんど差はなく, 簡易法は十分適用できることがわかった。感度に若干の差が生じるのは, 簡易法では標準溶液と試料溶液が完全に均一には混合しないことが原因となつていゝと考えられる。

簡易標準添加法はフレイムレス法においては非常に有効であり, 特に, 共存元素の影響が複雑な場合や未知である場合, また溶液調製の困難な微量の固体試料を直接定量する場合などにも, 十分応用できる方法であると考ええる。

次に, フレイムレスアトマイザーの中でアルミニウムが原子化する過程, すなわち原子化の機構について考えてみる。フレイムレスアトマイザーにおける原子化過程についてはこれまでいろいろな仮説が出され, 一般的な考察も行われているが^{9)~11)}, 詳しい過程は現在もよくわかっていない。しかしこのような過程が明らかにされるならば, 測定条件を設定する場合や, 共存元素などによる種々の干渉を抑制するための手段を考える上で非常に役立つことになる。

実験結果に示したように, フレイムレス法による原子吸光の測定では, 試料溶液中の目的元素の化合物の違いが原子化過程に大きな影響を及ぼしている。フレイム法の場合は試料の溶解酸には塩酸が最も広く用いられ, この場合目的元素のものと形は塩化物である。しかし塩化物は一般に低沸点であるため, フレイムレス法に塩酸を用いた場合は原子化前の加熱段階で目的元素が塩化物の

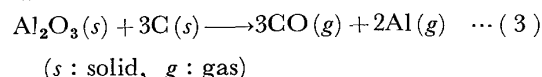
まま蒸発したり, あるいは塩化物であるマトリックスの蒸発に伴つて目的元素が共蒸発する可能性もあり不利であると考えられている。

この実験でも, 三種類の酸を用いてアルミニウムの測定感度, 精度の比較を行つたが硫酸を用いる場合が最も有利で, 塩酸は適当ではなかつた。塩酸を用いた場合でもアルミニウム標準溶液のときは他の酸と比べて感度, 精度ともに差は認められなかつたが, 鉄が共存すると感度は極端に低くなり測定精度も著しく低下した。これは多量に共存する塩化鉄 (この実験では FeCl_3) の沸点が 317°C とかなり低いので, 塩化鉄の蒸発によつてアルミニウムの塩化物も原子化前に共蒸発したりアルミニウムの原子化に影響を及ぼした結果と考えられる。なお, SHAW ら⁴⁾ のアルミニウム定量に関する実験では, 硝酸が最適であつたと述べているが, この実験では硝酸を使用するとグラファイトチューブの寿命が短くなる上, 測定精度も悪かつた。このような差は用いたグラファイトチューブの違いにより生じると思われる。つまり, SHAW らが用いた HGA-72 型用のチューブは HGA-2100 型用に比べて非常に大きいので, チューブの酸に対する耐久性も十分大きく, そのために硝酸溶液にも耐えることができたものと思われる。

グラファイトチューブの大きさが異なると当然原子化過程の様子も異なってくるはずである。本実験では吸光シグナルが現われ始める温度は約 1700°C で, 同じ HGA-2100 型アトマイザーを用いた STURGEON ら¹⁰⁾ の実験結果 1730°C と良い一致を示した。これに対し, HGA-70 型を用いた CAMPBELL ら⁹⁾ の実験では 300°C も高い約 2000°C であつた。

硫酸や硝酸のように酸素原子を含む酸で溶解した試料を用いる場合は, 目的元素は酸化物を形成し, それがグラファイトチューブの表面で還元されるかあるいは熱分解するかによつて原子化するといわれている。一方, 塩酸を用いる場合は塩化物の熱分解による原子化のほか溶媒である水との反応で生成する酸化物を経由する場合の二通りが考えられている。

CAMPBELL ら⁹⁾ はアトマイザーにグラファイトファーストマイザーを用いたときは, 一たん生成した酸化物が炭素であるグラファイトによつて還元されて原子化すると仮定し, このときの反応式の自由エネルギー変化 ΔG° の値が負になる温度と, 実際に吸光シグナルの現われ始める温度が多く元素で一致したと報告している。アルミニウムの場合の反応式は次のようになり,



このときの $\Delta G^\circ < 0$ となる温度は $2\,100 \sim 2\,200^\circ\text{C}$ で、実験結果とだいたい一致したことから (3) 式によつてアルミニウムは原子化すると結論している。

グラファイトチューブの炭素が多く元素に対してその酸化物の還元に関与していることは、FULLER¹²⁾ の実験からも明らかにされている。他方、AGGET¹⁰⁾ はタンタルフィラメントとカーボンロッドの二種類のアトマイザーを用いて原子化の始まる温度を比較したところ、同じ温度を示す元素と差のある元素とに区別でき、還元反応以外の原子化過程も存在することを示した。アルミニウムの場合は、どちらのアトマイザーを用いても、約 $1\,600^\circ\text{C}$ と変わらず、また (3) 式の ΔG° は $1\,600^\circ\text{C}$ では負にならないことから、カーボンロッドの炭素は還元には関与しておらず、したがってアルミニウムの酸化物は単に熱分解によつて原子化すると結論している。

前述のように、HGA-2 100 型アトマイザーを用いたときのアルミニウムの原子化開始温度は約 $1\,700^\circ\text{C}$ であつたが、この温度は (3) 式の ΔG° が負になる温度に比べると 400°C も低いので、やはり炭素による還元反応が起つているとは考えにくい。

STURGEON¹¹⁾ は、固体の Al_2O_3 が気化した後 $\text{Al}(g)$ と $\text{AlO}(g)$ に熱分解し、さらに AlO は熱分解して $\text{Al}(g)$ になるという二段階の反応を仮定した。そして、吸光シグナルの現われる時点から測定したアルミニウムの吸光度と温度の関係から活性化エネルギーを求め、それが上記両反応熱にそれぞれ一致したので、アルミニウムの原子化は熱分解によるものであると結論している。

以上に見られるように少なくとも HGA-2 100 型アトマイザーに限るならば、アルミニウムの吸光シグナルが現われる温度においては、熱分解によつて原子化が始まると考えるのが妥当であろう。しかし、原子化温度が $2\,100^\circ\text{C}$ 以上の場合は、当然 (3) 式の還元反応も起り得るので、高温においては熱分解反応と還元反応が競合して原子化に関与しているものと推定される。

用いるアトマイザーの形状や大きさが異なると、同じ元素を測定する場合でも最適条件は必ずしも一致せず、状況が非常に異なることがある。したがってフレイムレス法による原子吸光の測定では、アトマイザーの条件を規定しなければ測定条件を単純に比較することはできないように思われる。このこともフレイムレス法がフレイム法に比べて一般化できない原因の一つになつていていると考える。

6. 結 言

グラファイトファーネスアトマイザーを用いたフレイムレス原子吸光法を鉄鋼中の微量アルミニウムの定量に適用した結果、鋼中 0.0002% の濃度まで定量することができ、精度についてもほぼ満足な結果が得られた。さらに酸可溶性アルミニウムについては、試料を硫酸で溶解すれば、鉄溶液のまま直接定量することができ、溶媒抽出などの煩雑な前処理を必要としなかつた。一方、酸不溶性アルミニウムを定量するときは、不溶解残さに含まれる共存元素の影響が大きいため標準添加法を用いる必要があつたが、フレイムレス法の特長を生かした簡易標準添加法を適用することによつて、試料調製の手順をさらに単純化することができた。

また、HGA-2 100 型アトマイザーを用いたときのアルミニウムの原子化過程についても簡単な考察を加えたが、用いるフレイムレスアトマイザーの大きさや形状が極端に異なる場合は、同一元素に対しても同じ条件があてはまらないこともあると考えられる。しかし、機種に応じて最適な基本条件を設定した上で用いるならば、フレイムレス法は高感度でしかも極少量の試料でも測定が可能であるので、今後さらに各分野での発展が期待される。

文 献

- 1) JIS G1257-1975
- 2) 戸田昭三, 土器屋由紀子: 分光研究, 24 (1975), p. 199
- 3) 厚谷郁夫, 杉浦信子: 分析化学, 23 (1974), p. 1170
- 4) F. SHAW and J. M. OTTAWAY: Analyst, 100 (1975), p. 217
- 5) J. PERSSON, W. FRECH, and A. CEDERGREN: Anal. Acta, 89 (1977), p. 119
- 6) 辻野隆三, 岸本俊彦, 池田昌彦, 広島秀昭, 森田清: 分析化学, 23 (1974), p. 1535
- 7) 富永 衛, 木村 明, 宮崎 章, 梅崎芳美: 分析化学, 24 (1975), p. 61
- 8) 鉄鋼および原材料の原子吸光分析法 (鉄鋼分析部会化学分析分科会編): (1975), p. 29 [日本鉄鋼協会]
- 9) W. C. CAMPBELL and J. M. OTTAWAY: Talanta, 21 (1974), p. 837
- 10) J. AGGETT and A. J. SPROTT: Anal. Acta, 72 (1974), p. 49
- 11) R. E. STURGEON, C. L. CHAKRABARTI, and C. H. LANFORD: Anal. Chem., 48 (1976), p. 1972
- 12) C. W. FULLER: Analyst, 100 (1975), p. 229