

## 技術資料

## 鉄鋼の原子吸光分析\*

遠藤芳秀\*\*・中原悠紀\*\*

## Atomic Absorption Spectrochemical Analysis for Iron and Steel

Yoshihide ENDO and Yuki NAKAHARA

## 1. 緒言

1955年オーストラリアの A. WALSH<sup>1)</sup>により開発された原子吸光分析法はその後、急速に進歩発展を遂げ、各分析分野に浸透してきた。本邦においても盛んに導入、研究が行なわれ、現在数多くの研究成果が報告され、あらゆる分析部門に応用されている。

鉄鋼分野においても、早くから原子吸光分析法の有利性に着眼され、鉄鋼およびその原材料分析に応用、実用化がなされている。

日本鉄鋼協会、共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会（以下、鉄共研化学分析分科会と略称する）においても、鉄鉱石 JIS 分析方法の改訂期に当たり、鉄鉱石中の Mn, Cu, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Ni, Cr, V, Zn, Pb, Bi, Co, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O の定量に原子吸光分析法の採用が決定し、すでに原案の作成を終え、制定の運びとなつている。さらに次期鉄鋼 JIS 分析方法の改訂期にそなえて、鉄鋼中の相当数の元素について分析方法の審議、共同実験などが行なわれている。

また、鉄鋼関係では学振製鋼第 19 委員会第 1 分科会（分析）においても、多数の研究結果が報告され、審議されている。

このように、原子吸光分析法が急激に普及したのは、この方法の持つ迅速性、正確性、簡易性など種々の有利な点があるためで、通常大部分の元素の定量には、従来の化学分析法のように分離、発色、あるいは滴定操作などを必要とせず、試料を溶解噴霧するのみで測定が可能である。

しかし、このように簡易な分析法でも装置の特性、原子化の機構、共存元素の干渉など、いまだ未解決の問題もあり、これらの理論的追及あるいは今後、装置各部のよりよき改良を期待したい。

本稿では原子吸光分析法の概論と、鉄鋼に応用された元素分析法の各論について記述する。

## 2. 鉄鋼分析への応用

一般に原子吸光分析法で直接定量できる元素は図 1 に示すように、金属元素の大部分と非金属元素の一部が可能であり、その数は 60 元素以上になる。図中検出限界は S/N=2 が得られる元素溶液濃度であり、W. SLAVIN のデータ<sup>2)</sup>によつた。

したがつて鉄鋼に応用する場合、JIS G に規定されている元素を対象に考えるならば、C, P, S, N を除いたすべての元素は適用可能である。しかし、検出限界 1 ppm（試料 1 g を溶解し、100 ml にうすめたとき 0.01 % に相当）に達しない元素については、溶媒抽出あるいは試料量を極端に多くするなどの方法を用いない限り、実用性は少ない。

これらの観点より、鉄鋼分析に応用できる元素は Si, Mn, Ni, Cr, Mo, Cu, V, Co, Ti, Al, As, Sn, Pb, Mg および JIS G の規定外の代表的成分として Ca であろう。表 1 にこれらの元素の検出限界を示す。データは筆者らの経験に基づいたものであり、測定には Fe 1% 含有溶液を用いた。もちろん、この検出限界は必ずしも普遍的なものではなく、装置の種類、フレームの種類、アトマイザーの機構、その他種々の条件により異なるもので単なる目安にすぎない。

## 3. 概論

## 3.1 装置

原子吸光分析法の原理および装置の機能についてはすぐれた成書<sup>2-4)</sup>があるので参考されたい。

装置の構成は図 2 に示すように光源、原子化部、分光器、測光部よりなる。

装置は各メーカー各種の機器が市販されている。これらはそれぞれ得失があるが、機種選定にあつては対象元素の測定感度（検出限界）が目的の定量下限を満足す

\* 昭和46年2月15日受付（依頼技術資料）

\*\* 川崎製鉄（株）水島製鉄所

\*

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----



<math>< 1 \text{ ppm}</math>の検出限界で測定できる元素



1-30ppmの検出限界で測定できる元素

図 1 原子吸光分析による定量可能元素<sup>2)</sup>

表 1 鉄鋼分析元素の検出限界 (ppm) の一例

元 素	分 析 線	検出限界	フ レーム*
Si	2516.1	0.5	N
Mn	2794.8	0.01	A
Ni	2320.0	0.02	A
	3578.7	0.02	A
Cr	3593.5	0.02	N
Mo	3132.6	0.05	N
Cu	3247.5	0.01	A
V	3184.0	0.1	N
Co	2407.3	0.02	A
Ti	3642.7	0.2	N
Al	3092.7	0.1	N
As	1937.0	1.0	A
Sn	2246.1	0.3	N
Pb	2833.1	0.08	A
Mg	2852.1	0.002	A
		0.003	N
Ca	4226.7	0.02	A
		0.01	N

(条件) 装置: 日本 Jarrell Ash AA-1 型

バーナー: (A) 0.7×100 mm スロットの予混合バーナー

(N) 0.5×50 mm スロットの予混合バーナー

検出限界: S/N=2 が得られる元素溶液濃度

\* A: Air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

N: N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

るか、測定値の安定性はよいか、あるいは操作の難易など十分に考慮することが必要である。

国内において、原子吸光分析装置が普及始めてより5年あまりしかならず、この間改良改善に目ざましいものの、いまだユーザーの期待を十分満たすものではない。とくに光源、原子化部について問題点がある。以下これらの点について簡単に記述する。

3.1-1 光 源

原子吸光分析においては、分析対象元素と同種の金属スペクトルを放射するランプを必要とする。光源ランプとしては一般に中空陰極ランプ(Hollow cathode lamp)が使用され、単元素と多元素用のものがある(Na, Kなどのアルカリ金属には金属蒸気ランプが使用される場合も多い)。

ランプの寿命は一般に 5A-hr(10mA の使用で 500hr)が保証されている。元素によっては 20A-hr 以上使用に耐える場合もあるが、As, Sn, Pbなどは比較的寿命が短く、さらに改良が望まれる。

数年前より、S/N 向上の目的で高輝度中空陰極ランプが開発され、従来輝度不足のためノイズの大きかつた Si, Pb などが著しく改善された。

連続して2元素以上を測定する場合、予備点灯方式も

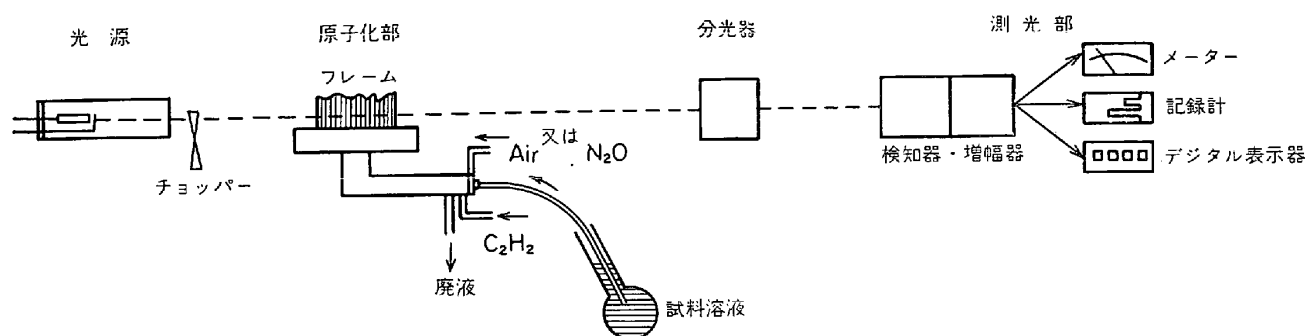


図2 原子吸光光度計の構成

便利である。この方式と多元素用ランプの使用を組み合わせると、同一溶液から多元素を測定するのに都合がよい。

ランプの放電電流値は元素ごとに輝度、寿命を考慮に入れて、S/N の良好な電流値を使用する。この場合、光電子増倍管の印加電圧、スリット幅、分光器の明るさなどが電流値を決めるファクターとなる。元素によつては、放電電流値によつても感度にかんがりの差が見られる。

### 3.1.2 原子化部

原子化の手段としては特殊な場合を除き、燃焼ガスと助燃ガスとによるいわゆる化学フレイムが使用される。

バーナー（あるいはアトマイザーバーナー）には大きく分けて、従来から炎光分析に使用されていた試料溶液のすべてをフレイムに導入する全噴霧バーナーと、噴霧器、噴霧室、バーナーよりなる予混合バーナーの2種類がある。両者共に一長一短があるが、少なくとも鉄鋼関係においてはほとんど後者が使用されている。以下予混合バーナーを使用した場合について述べる。

フレイムは扱いやすさ、安価な点で air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレイムが最もよく使用されるが、Si, Al, Ti, V のようにフレイム中で解離しにくい酸化物を生成する元素の測定には不適當である。これらの元素には N<sub>2</sub>O (亜酸化窒素)-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレイムが現在のところ最も適している。また、このフレイムは air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレイムで化学干渉を受けやすい Ca, Mg, Cr などにも有効である。このフレイムの欠点は

- (1) イオン化しやすい元素は共存元素によつて、イオン化干渉を受けやすい。
- (2) 特定波長域では CH(3 143Å 付近), NH(3 360Å 付近), CN(3 540~3 590, 3 750~3 883, 4 100~4 216Å) の発光スペクトル<sup>5)</sup>のためノイズを生じやすい。
- (3) air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレイムに比べて扱いにくく、逆火しやすい。

(1) は適当な干渉防止剤を添加することにより避けられる。(2) はこれらの発光スペクトルの影響を受けない分析線を使用する。(3) は市販されている装置のほとんどが、air と N<sub>2</sub>O との切り換え、逆火防止、あるいは逆火時の安全弁などにくふうをし、air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレイムとあまり変わらない手軽さで使用できるようになった。

バーナーは air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレイムに 0.7×100 mm 前後、N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレイムには 0.5×50 mm には前後の噴出口を有するものが使用され、その形状は原子化の効率を増すように改良が積み重ねられている。

今後の原子吸光光度計の進む方向として、自動化、複数元素の同時測定、電算器へのつなぎ込みが盛んになると思われるが、フレイムや噴霧状態の安定など、ガスの流量制御を含めたレベルアップを今以上に計らねば、これらによつて得るものは少ないであろう。

### 3.2 試料の溶液化

試料の溶解における酸は従来の化学分析法に比較して制約が少ない。原則として早く、完全に溶解できる酸であれば、どのような酸を使用してもよいが、次の条件を満たす必要がある。

- (1) 測定元素と溶解酸により、不溶性生成物を生じる恐れがないこと。
- (2) 試料溶解時に測定元素が揮散する恐れのないこと。
- (3) 測定時に噴霧器の消耗が少ないこと。
- (4) 測定元素に対する干渉が少ないこと。

一般には HCl+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HCl+HNO<sub>3</sub>, HCl+HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub> などが好んで使用されている。W を含む試料には H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> も有効であるが、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> や H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> は測定元素に負の干渉をする場合が多い。

試料の秤取量は測定時の感度に応じて任意でよく、測定溶液の希釈も同様であるが、測定溶液中の Fe 濃度が濃いと測定時に噴霧器やバーナー噴出口のつまりの原因となつたり、噴霧効率を下げる原因となる。溶液の粘度増大は光の散乱現象<sup>6)</sup>を生じる、化学結合の破壊が不十分となるために遊離原子<sup>7)</sup>になりにくい、などの報告もある。一般に予混合バーナーを使用する場合、溶質の濃度は 2% が限度であろう。

### 3.3 測定

表 1 にも示したように原子吸光光度計によつて測定できる元素間の感度には非常に差がある。

測定に際して、感度が不足する場合はスケール拡大装置、あるいは装置内蔵の感度調節装置を使用して検出感度を増大させて測定する。この場合、ノイズも同様に増

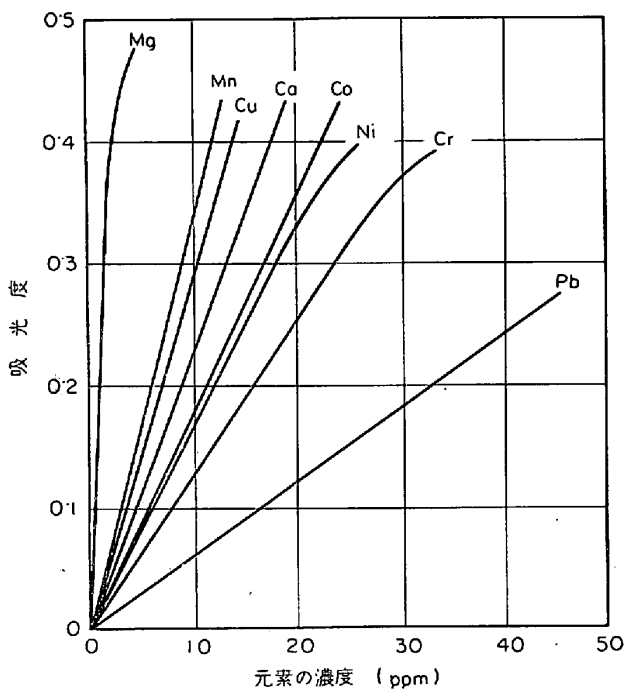


図3 検量線の一例(1)  
Air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレーム

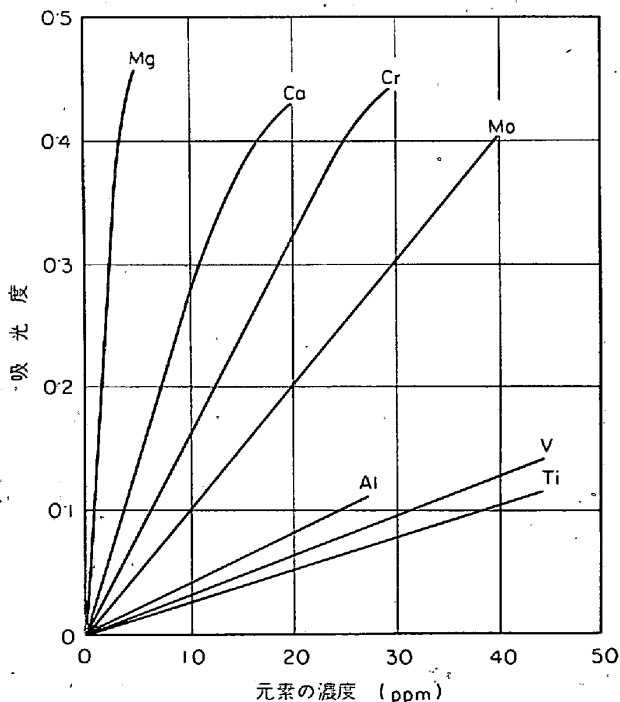


図4 検量線の一例(2)  
N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレーム

加するので、感度の上昇はおのずから制限を受け、一般には5~10倍程度が限度である。

感度が必要以上に高い場合は、

(1) 試料の秤取量を減じる。

(2) 試料溶液をさらに希釈する。

(3) 感度の低い分析線に変える。

(4) バーナーを動かして、吸光にあずかる有効フレーム長さを減じる。

などの方法があるが、作業性を考えた場合、(1)、(2)は一定にして(3)あるいは(4)が有効である。

分析線の選択は、近接線(測定元素自身、光源ランプの陰極部の合金元素、フレーム、封入ガスなどより発生するスペクトル)に注意し、分光器の分散度、スリット幅を勘案しながら行なわねばならない。

測定中、フレームの変化は精度に大きな影響をおよぼす。これはガス流量制御部およびアトマイザーの性能に負うところが大きい。

### 3.4 検量線の作成および標準化

検量線は標準試料による場合と、合成溶液による場合の二通りがある。

検量線用合成溶液あるいは標準試料溶液のマトリックスは試料溶液と一致させるのを原則とする。鉄鋼の場合のマトリックスは溶解酸、Feおよび干渉防止剤に限定してよい。量的にはあまり厳密さを必要としないが、溶解酸が変わったり、試料の秤取量を変えたような場合は検量線も別に作成する必要がある。

合成溶液を作成するには分析元素の標準溶液が必要である。この標準溶液は純金属を試料の溶解酸で溶解するのが望ましい。適当な純金属が無い場合は水、あるいは酸に溶解性の塩を使用する。この場合、塩を形成している陰イオンあるいは陽イオンが測定元素に干渉を与えないことが条件である。

標準化作業において吸光光度法に比較し、最も大きな弱点は不安定要素の多いフレームを使用することである。測定日が異なつたときはもちろん、同一測定時間内でも得られる吸光度はわずかではあるが変化する。このため、測定件数が多く、測定時間の長い場合は、数件おきに一定の標準溶液を噴霧測定して、吸光度の変化を監視する必要がある。

検量線の一例を図3、4に示す。直線性は元素によつて異なるが、同じ元素でも分析線、回折格子の分散度、スリット幅、ランプの輝度などの光学的な要因に左右され、一律ではない。

### 3.5 干渉およびその防止

原子吸光光度法において、測定元素が受ける干渉を武内ら<sup>9)</sup>の分類法によるならば、分光干渉、化学的干渉、イオン化干渉、物理的干渉の4つに分けられる。

分光干渉は発光分析に比較して少ないが、皆無ではない。すでに述べたように光源、フレームより発生するスペクトルにより生じる恐れがある。これは分光器の分散度、受光部のスリット幅に密接な関係がある。このような干渉が認められた場合、近接線のない他の分析線を使用する。

KOIRTYOHANN<sup>9)</sup>は40cmの長吸収管とO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>フ

レームを使用し、2000~4000ÅでKI, KBr(ハロゲン化アルカリ)の吸収を観察している。5~10cmの噴出口を有する通常の予混合バーナーで、air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレームを使用した場合、この吸収は比較的少ない。しかしながらアルカリ熔融を行なったとき、空試験の平行分析は不可欠である。

化学的干渉は air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレームにおいて、Ca, Mg に対する Al, Ti, Si などの負の干渉で代表され、難解離性化合物の生成<sup>9-11)</sup>によつて説明されている。これらの防止は干渉元素と結合しやすい別の元素の添加によつて行なわれる。また N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレームを使用すると、この種の干渉は防ぐことができる。N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレームにおいて、V, Ti, Mo に対する Al の正の干渉も化学的干渉といえる。V に対するこの干渉について SACHDEV ら<sup>12)</sup>はフレーム中における酸化物の生成が Al の共存によつて妨げられ、見かけ上正の干渉をすると説明している。これら以外に化学的干渉と思われるものは数多く報告されているが、装置、測定条件により異なる場合が多い。

イオン化干渉はフレーム中での原子のイオン化が、他のイオン化しやすい原子によつて抑制されることにより生じ、見かけ上正の干渉を示す。イオン化の程度はフレームの温度が重要な函数となり、一般に同族の元素間ではイオン化ポテンシャルは低いほど著しく、同一の元素ではフレームの温度は高いほど著しい。例として、Mg, Ca は air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレーム(約 2300°C)でそれぞれ 0, 3%, N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレーム(約 3000°C)で 6, 43%イオン化<sup>13)</sup>する。この干渉の防止にはイオン化しやすいアルカリ金属や Sr の多量を添加することにより、測定元素のイオン化<sup>13)14)</sup>を完全に抑制する方法が有効である。

物理的干渉は噴霧、燃焼という手段を用いる限り、ある程度避けられない。測定液の温度、同じく粘度などによる噴霧効率の変化は測定値に誤差を与える。これらの誤差を少なくするには、試料溶液と検量線用溶液との物理条件をできるだけ一致させる必要がある。

以上述べたように、原子吸光分析にはいろいろの干渉を受ける。しかし、これらの干渉の大部分が従来の化学分析での干渉と著しく異なっているのは、干渉の防止がきわめて簡単で、分離操作という手段を必要としないことである。

### 3.6 定量範囲の拡大

#### 3.6.1 定量下限

鉄鋼中の微量元素を定量する場合、測定に際してスケール拡大などにより検出感度を高める方法が行なわれるが、拡大率を増せば当然ノイズもそれに伴つて増加する。また、測定溶液中の試料濃度を濃くするにも限度がある。そのため、測定感度が不足の元素を定量したい場合は次の方法が考えられる。

(1) 主成分(鉄鋼の場合は Fe)を分離し、分離後

の溶液を濃縮して測定に供する。

(2) 測定元素を分離して測定に供する。

分離の方法としては沈殿分離、イオン交換分離、有機溶媒抽出分離が行なわれる。有機溶媒抽出分離を利用した(2)の方法は測定液の濃縮とフレーム中における有機溶媒効果による感度上昇の2つの利点がある。この方法は定量下限の拡大に有効な手段であるが、作業化にあつては有機溶媒を燃焼させたときの燃比の変動、有機ガスの発生による測定室内の汚染などに注意しなければならない。

有機溶媒抽出法として、APDC(ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム)-MIBK法<sup>15)</sup>、TTA(2-テノイルトリフルオロアセトン)-MIBK法<sup>16)</sup>などが報告されている。

#### 3.6.2 定量上限

原子吸光分析法の定量をどの程度まで、拡大できるかは、対比される化学分析法の作業性、精度にも左右される。近年、10%以上の主成分あるいは主成分に近い成分の定量への応用が報告<sup>17)18)</sup>され、かなりの精度を得ている。しかし、鉄鋼分析のように、化学分析法の精度が相当高いレベルにある元素に分析時間の短縮を目的とした使用で、しかも精度を下げまいとするならば、現状では2~5%が限度であろう。

今後、定量上限を拡大するには、測定精度を高めるため、3.1.2に述べた原子化部の制御、安定を今以上押し進める必要がある。

## 4. 各 論

### 4.1 Si

N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレームの使用によつて容易に測定できるようになり<sup>13)19)</sup>さらに高輝度ランプの開発<sup>20)21)</sup>によつて、S/Nは著しく改善された。微量のSiを定量する場合、感度的には十分といえないが、測定条件を感度の良好な状態に維持できれば、0.01%程度までは定量可能であろう。

分析線は2516Åを使用する。

干渉元素はFe, Na, Al, Vによる正の干渉、Pによる負の干渉が報告<sup>22)</sup>されている。筆者らの実験ではNaがわずかに正の干渉をした。これは検量線法でSiを定量する場合、考慮すべきである。なぜならば、Siの標準溶液の調製はけい酸を炭酸ソーダで溶解し、水に抽出する方法がとられ、検量線用合成溶液中のNaにより定量値に差を与える原因になる。図5に合成溶液(純鉄+HCl+Si標準溶液)と標準試料による検量線を示す。これを解決するには、試料溶液に適量のNaを添加するか、あるいは標準試料によつて、検量線を作成する必要がある。

銑鉄などのようにSiが高含有量の場合、不溶性けい酸の析出のおそれがあり、試料溶解後NaF添加によつ

表2 供試材の組成

試料 No	鋼種	C	Si	Mn	P	Cu	Ni	Cr	Mo	V
S-1	JSS* 420-1 軟鋼	0.1	<0.1	0.4	0.01	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—
S-2	〃 152-1 合金鋼	0.3	0.2	0.4	0.03	0.4	1.9	0.7	0.9	0.1
S-3	〃 111-3 鑄鉄	3.9	2.0	0.6	0.10	<0.1	<0.1	<0.1	—	<0.1
S-4	〃 514-1 Cr-Mo鋼	0.2	0.3	0.8	0.01	0.1	0.2	1.1	0.3	<0.1
S-5	〃 153-1 合金鋼	0.2	0.2	0.8	0.05	0.1	1.1	1.1	1.3	0.2
S-6	〃 154-1 合金鋼	0.3	0.6	1.0	0.02	0.2	0.5	2.0	0.7	0.3
S-7	〃 654-1 SUS-42	<0.1	0.7	1.5	0.02	<0.1	19.8	24.7	<0.1	—

\* 日本鉄鋼標準試料

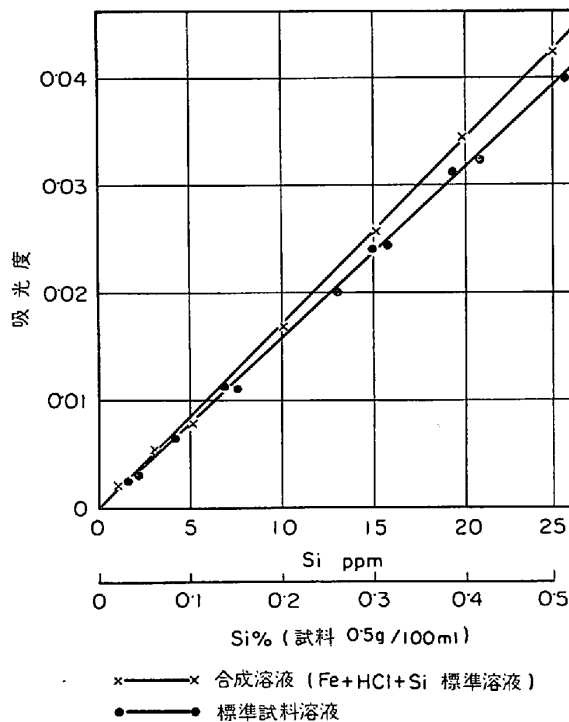


図5 Si 検量線の一例

てこれを防いだ報告<sup>23)</sup>もある。

#### (定量操作例)

試料 0.5 g をビーカー (200 ml) に秤取し、HCl(1+1) 20 ml を加え、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%) 5 ml を注意しながら加えて、熱板上の低温部で徐々に分解する。(注1) さらに加熱して過剰の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を揮散させたのち、熱板よりおろし、100 ml メスフラスコに移し入れ、水で正確に標線までうすめる。この溶液から原子吸光光度計を用いて吸光度を測定し、平行して得た検量線により Si 含有率を求める。

#### 4.2 Mn

air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレームで感度よく測定されることから、鉄鋼への応用も早くから検討されている<sup>24)</sup>。

この元素は感度にあまり差がなく、また共存元素の干渉を比較的受けにくい Cu, Ni, Cr などとの連続定量が行

(注1) 加熱が過ぎると、二酸化けい素が析出して負の誤差の原因になる。

なわれることが多い<sup>17)25)26)</sup>。

干渉元素として Si<sup>17)27)</sup>, W<sup>17)</sup>の負の干渉が報告され、干渉防止剤として Ca<sup>27)</sup>, Sr<sup>17)</sup>の添加が行なわれている。

著者らの実験では、測定溶液中に Mn と Si のみが存在する場合と (実験においては SiO<sub>2</sub> の融解剤として相当量の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> も含む)、Fe が共存する場合には Si の干渉の程度は異なる。後者の場合、Si がゲル化しない限り、その干渉は無視できる。さらに標準試料を用いて、Si およびその他の共存元素の干渉になんらの考慮を払わず定量を行なつても、標準値との明らかな差は認められていない。これは単味溶液における Si などの干渉が、実際試料の定量においては、共存する多量の Fe のために抑制されるものと推定される。

分析線には 2794.8Å が一般に使用される。4030.8Å は 2794.8Å に比較して感度が 1/10 程度なので、Mn の高濃度溶液の測定に適している<sup>17)</sup>。

表3に鉄共研・化学分析分科会で行なつた共同実験結果を示す。試料は表2に示す日本鉄鋼標準試料を用い、ほぼ次の定量操作例に従つた。

#### (定量操作例)

試料 0.5 g をビーカー (200 ml) に秤取し、HCl(1+1) 20 ml を加え、加熱して大部分溶解する。(注2) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) 5 ml を加え、完全に溶解したのち、さらに加熱して過剰の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を揮散させる。

熱板よりおろし、冷却ののち 100 ml メスフラスコに移し入れ、水で正確に標線までうすめる。この溶液から原子吸光光度計を用いて、air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレームで吸光度を測定し、平行測定して得た検量線により Mn 含有率を求める。

#### 4.3 Ni

共存元素の干渉がほとんどなく<sup>29)30)</sup>、比較的簡単に鉄鋼分析へ応用できる。

分析線は 2320.0Å あるいは 3414.8Å が使用され、感度は前者が 5 倍程度すぐれているが輝度は弱い。試料溶液の Ni 濃度によつて使い分けると便利である。

表4に鉄共研・化学分析分科会における共同実験結果を示す。

(注2) 鉄および HCl+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> で溶解困難な試料は王水で溶解乾固ののち、HCl 溶液とする、ただしろ過操作が必要である。

表3 Mnの共同実験結果の一例

分析所	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7
	0.40*	0.44*	0.60*	0.76*	0.77*	1.04*	1.54*
L <sub>1</sub>	0.38 0.37	0.41 0.41	0.56 0.53	0.73 0.73	0.73 0.75	1.00 1.03	1.48 1.49
L <sub>2</sub>	0.40 0.38	0.43 0.44	0.61 0.59	0.76 0.75	0.79 0.77	1.06 1.04	1.53 1.52
L <sub>3</sub>	0.39 0.40	0.43 0.44	0.57 0.58	0.74 0.75	0.78 0.76	1.04 1.03	1.53 1.56
L <sub>4</sub>	0.40 0.40	0.45 0.44	0.60 0.60	0.76 0.76	0.78 0.77	1.04 1.05	1.57 1.58
L <sub>5</sub>	0.39 0.39	0.44 0.44	0.59 0.60	0.76 0.75	0.78 0.77	1.03 1.04	1.54 1.55
L <sub>6</sub>	0.39 0.40	0.44 0.43	0.60 0.60	0.75 0.74	0.77 0.76	1.04 1.04	1.55 1.53
L <sub>7</sub>	0.41 0.41	0.45 0.45	0.63 0.62	0.75 0.77	0.80 0.79	1.08 1.07	1.57 1.54
L <sub>8</sub>	0.38 0.39	0.43 0.44	0.58 0.58	0.75 0.75	0.76 0.76	1.04 1.03	1.54 1.55
L <sub>9</sub>	0.40 0.39	0.45 0.45	0.59 0.60	0.75 0.77	0.76 0.78	1.02 1.04	1.56 1.54
L <sub>10</sub>	0.38 0.40	0.45 0.43	0.60 0.59	0.75 0.75	0.76 0.76	1.04 1.04	1.56 1.55
L <sub>11</sub>	0.39 0.39	0.43 0.44	0.58 0.60	0.75 0.75	0.77 0.76	1.06 1.04	1.55 1.53
$\bar{X}$	0.393	0.437	0.589	0.750	0.769	1.041	1.541
R	0.04	0.04	0.10	0.04	0.07	0.08	0.10

\* 標準値

表4 Cuの共同実験結果の一例

分析所	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7
	0.046*	0.41*	0.059*	0.089*	0.13*	0.21*	0.066*
L <sub>1</sub>	0.040 0.040	0.42 0.42	0.046 0.046	0.085 0.085	0.13 0.13	0.21 0.21	0.061 0.061
L <sub>2</sub>	0.048 0.046	0.42 0.42	0.060 0.060	0.092 0.092	0.13 0.14	0.21 0.22	0.064 0.068
L <sub>3</sub>	0.044 0.044	0.43 0.42	0.060 0.058	0.093 0.089	0.13 0.13	0.22 0.21	0.065 0.063
L <sub>4</sub>	0.043 0.043	0.41 0.42	0.058 0.057	0.090 0.090	0.13 0.13	0.22 0.22	0.064 0.064
L <sub>5</sub>	0.046 0.046	0.42 0.42	0.059 0.060	0.090 0.090	0.13 0.13	0.22 0.21	0.065 0.065
L <sub>6</sub>	0.044 0.044	0.42 0.43	0.057 0.056	0.092 0.089	0.13 0.14	0.22 0.22	0.065 0.064
L <sub>7</sub>	0.042 0.044	0.41 0.41	0.053 0.054	0.090 0.091	0.13 0.13	0.21 0.21	0.066 0.066
L <sub>8</sub>	0.045 0.045	0.41 0.41	0.058 0.058	0.087 0.087	0.13 0.13	0.21 0.21	0.063 0.063
L <sub>9</sub>	0.044 0.043	0.40 0.39	0.058 0.057	0.093 0.093	0.12 0.12	0.20 0.21	0.064 0.066
L <sub>10</sub>	0.042 0.044	0.42 0.42	0.054 0.057	0.087 0.088	0.13 0.13	0.21 0.22	0.062 0.064
L <sub>11</sub>	0.045 0.045	0.41 0.42	0.058 0.051	0.089 0.091	0.13 0.13	0.21 0.22	0.065 0.064
L <sub>12</sub>	0.052 0.046	0.42 0.42	0.064 0.056	0.096 0.090	0.14 0.13	0.22 0.22	0.074 0.072
$\bar{X}$	0.0444	0.416	0.0565	0.0900	0.130	0.214	0.0649
R	0.012	0.04	0.018	0.011	0.02	0.02	0.013

\* 標準値

表 5 Ni の 共 同 実 験 結 果 の 一 例

分 析 所	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6
	0.018*	1.86*	0.009*	0.19*	1.06*	0.51*
L <sub>1</sub>	0.018	1.85	0.008	0.17	1.05	0.49
	0.017	1.86	0.009	0.18	1.02	0.49
L <sub>2</sub>	0.024	1.93	0.013	0.20	1.09	0.51
	0.020	1.91	0.010	0.20	1.11	0.50
L <sub>3</sub>	0.028	1.87	0.018	0.20	1.03	0.52
	0.027	1.85	0.017	0.20	1.03	0.52
L <sub>4</sub>	0.018	1.85	0.008	0.19	1.06	0.50
	0.019	1.85	0.007	0.18	1.04	0.51
L <sub>5</sub>	0.018	1.86	0.008	0.19	1.04	0.50
	0.019	1.89	0.007	0.19	1.05	0.51
L <sub>6</sub>	0.017	1.85	0.008	0.18	1.07	0.49
	0.018	1.83	0.005	0.18	1.04	0.49
L <sub>7</sub>	0.020	1.79	0.009	0.18	1.05	0.51
	0.023	1.83	0.013	0.19	1.04	0.53
L <sub>8</sub>	0.017	1.82	0.008	0.19	1.07	0.52
	0.016	1.87	0.008	0.18	1.08	0.52
L <sub>9</sub>	0.020	1.77	0.010	0.19	1.01	0.49
	0.020	1.78	0.010	0.18	1.02	0.48
L <sub>10</sub>	0.023	1.85	0.013	0.18	1.05	0.52
	0.026	1.85	0.015	0.19	1.07	0.51
L <sub>11</sub>	0.018	1.81	0.008	0.19	1.02	0.49
	0.012	1.83	0.002	0.18	1.03	0.51
$\bar{X}$	0.0199	1.845	0.0097	0.187	1.049	0.505
R	0.016	0.16	0.016	0.03	0.10	0.05

\* 標準値

(定量操作例)

Mn と同一の溶液により測定する。

**4.4 Cr**

air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> のいずれのフレイムを使用しても感度よく定量できる。air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレイムの場合、適当な干渉防止剤を添加して共存元素の干渉を防ぐ必要がある。

L. BARNES<sup>31)</sup>は Fe および Mn, Mo, Ni などの干渉防止を Al と NH<sub>4</sub>Cl で試み、NH<sub>4</sub>Cl の方がよりすぐれていると報告している。前北ら<sup>17)</sup>は Sr の添加で干渉を防止している。また、K 添加で干渉防止に成功した報告<sup>25)</sup>もある。おそらく Al, NH<sub>4</sub>Cl 以外にはアルカリ金属、アルカリ土類金属が干渉防止に有効であろう。Cr の受ける干渉は Cr がフレイム中で酸化物を作り、共存元素によつてこの酸化物の生成が左右されることから生じる。このため、干渉の傾向および程度は、使用する装置および測定条件により異なり、フレイムの状態にも左右される。たとえば、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量を多くした状態、いわゆる fuel rich のフレイムを使用すれば、ほとんどこの干渉はなくなる。

N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレイムを使用した場合、おそらくイオン化しやすい多量の元素の共存ではごく少ない正の干渉はあると思われるが、鉄鋼分析に限るならば考慮の必要はないであろう。このため、Mn, Ni などと同一溶液からの連続定量を考慮した場合、干渉防止剤の添加を必要

としない N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレイムのほうが便利であろう。

分析線は air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレイムの場合、感度的に最もすぐれている 3578.7Å が使用されるが、N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレイムの場合、3.1.2 で述べた CN の発光スペクトルのため、ノイズを生じやすい。これを防ぐには 3593.5Å あるいは 3605.3Å を使用すればよい。これらの分析線は前者に比較して、感度は 2/3 程度になる。

高濃度溶液の測定には、感度を下げるために 4289.7Å も有効である<sup>17)</sup>。

表 5 に鉄共研・化学分析分科会における共同実験結果を示す。ただし、N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレイムを使用し、分析線は 3578.7Å (一部 3605.3Å) を使用した。

(定量操作例)

Mn と同一溶液により測定する。ただし、N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレイムを用いる。

**4.5 Mo**

N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレイムが開発されるまでは、air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレイムを使用し、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> を rich の状態にして測定していた。しかし、鉄鋼の微量分析に応用できるほどの感度は得られていない。N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレイムを使用すると、0.001% 程度まで容易に定量できるようになった。

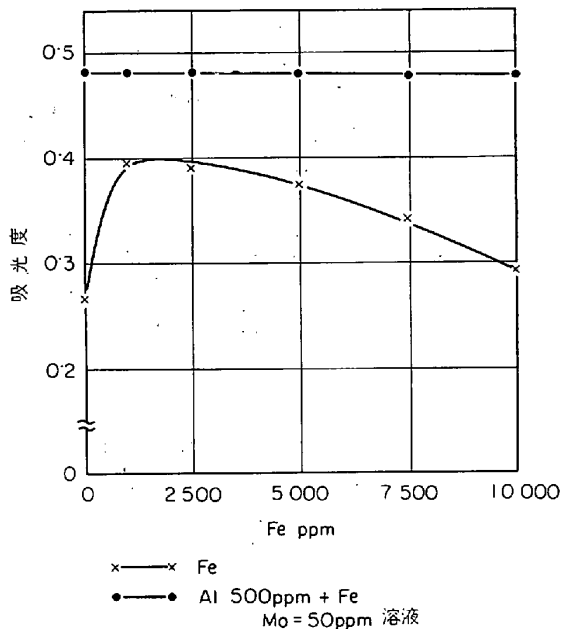
共存元素の干渉防止剤として、air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレイムにおいては Al<sup>16)</sup>, NH<sub>4</sub>Cl<sup>32)</sup>が使用されている。一方、N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレイムを用いても、共存元素の干渉からまぬがれることはできない。KIRKBRIGHT ら<sup>33)</sup>は Fe の干渉が



表6 Crの共同実験結果の一例

分析所	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6
	0.009*	0.66*	0.010*	1.06*	1.10*	1.95*
L <sub>1</sub>	0.010 0.010	0.63 0.62	0.010 0.010	1.03 0.99	1.06 1.02	1.81 1.80
L <sub>2</sub>	0.009 0.008	0.65 0.67	0.011 0.010	1.05 1.08	1.08 1.08	2.03 2.00
L <sub>3</sub>	0.007 0.007	0.72 0.70	0.009 0.008	1.15 1.12	1.15 1.10	2.22 2.22
L <sub>4</sub>	0.008 0.008	0.65 0.67	0.010 0.010	1.03 1.04	1.10 1.10	1.94 1.98
L <sub>5</sub>	0.008 0.008	0.65 0.67	0.009 0.009	1.05 1.06	1.09 1.10	1.94 1.98
L <sub>6</sub>	0.007 0.006	0.66 0.67	0.010 0.009	1.13 1.09	1.14 1.16	2.00 2.04
L <sub>7</sub>	0.008 0.009	0.68 0.67	0.008 0.010	1.04 1.05	1.11 1.14	1.98 1.97
L <sub>8</sub>	0.008 0.009	0.66 0.65	0.010 0.010	1.07 1.05	1.09 1.07	1.99 1.96
L <sub>9</sub>	0.012 0.011	0.63 0.65	0.010 0.012	1.09 1.08	1.12 1.11	2.00 1.97
L <sub>10</sub>	0.010 0.010	0.63 0.63	0.020 0.010	1.03 1.04	1.03 1.03	1.95 1.98
L <sub>11</sub>	0.007 0.006	0.68 0.67	0.008 0.007	1.08 1.07	1.09 1.09	1.96 1.97
L <sub>12</sub>	0.007 0.008	0.66 0.67	0.010 0.009	1.02 1.07	1.05 1.10	1.86 1.87
$\bar{X}$	0.0084	0.661	0.0100	1.063	1.092	1.976
R	0.006	0.10	0.013	0.16	0.14	0.42

\* 標準値

図6 Moに対するFeの干渉とAlの防止効果<sup>35)</sup>

大きいことから、検量線用合成溶液中のFe量を試料溶液のFe量に類似させて、合金鋼の定量を行なっている。筆者らは $N_2O-C_2H_2$  フレームで共存元素の干渉を観察

し、 $K_2SO_4$ <sup>34)</sup>あるいは $Al$ <sup>35)</sup>を干渉防止剤に使用して、良好な結果が得られた。

干渉元素、あるいは干渉防止剤については種々の報告はあるが、いずれにしても、合金鋼の定量においてはなんらかの干渉防止剤を必要とするだろう。Moに対するFeの干渉とAlの干渉効果の一例<sup>35)</sup>を図6に示す。

(定量操作例)

試料1gをビーカー(200ml)に秤取し、王水20mlを加えて加熱分解する。これに $HClO_4$  15mlを加え、引き続き加熱して白煙を発生させる。

冷却後 $H_2O$  30mlを加えて塩類を溶解し、ろ紙(5種A)を用いてろ過し、温水で洗浄する。ろ紙と洗液を100mlメスフラスコに移し、Al標準溶液(5mg/ml) 10mlを加え、水で正確に標線までうすめる。この溶液から原子吸光光度計を用いて $N_2O-C_2H_2$  フレームで吸光度を測定し、平行測定して得た検量線によりMo含有率を求める。

#### 4.6 Cu

感度が比較的良好なこと、および共存元素の干渉を受けにくいことから、鉄鋼分析への応用は容易である<sup>29)36)</sup>。Mn, Ni, Crなどとの連続定量が一般に行なわれている<sup>17)25)26)29)</sup>。分析線は $3247.5\text{\AA}$ が使用されるが、 $3274.0\text{\AA}$ でもあまり感度を下げることなく測定できる。

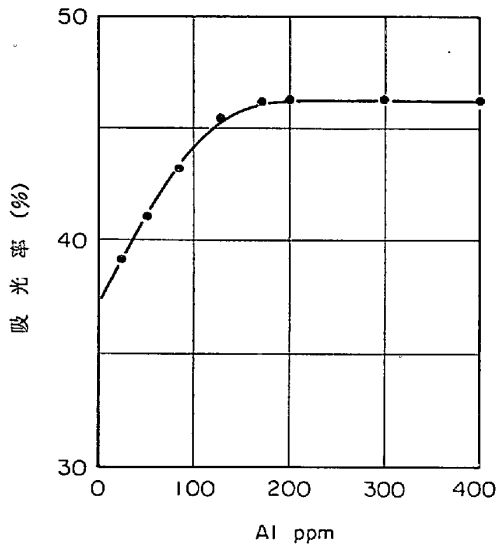


図7 Vに対するAlの干渉<sup>12)</sup>  
V=100ppm 溶液

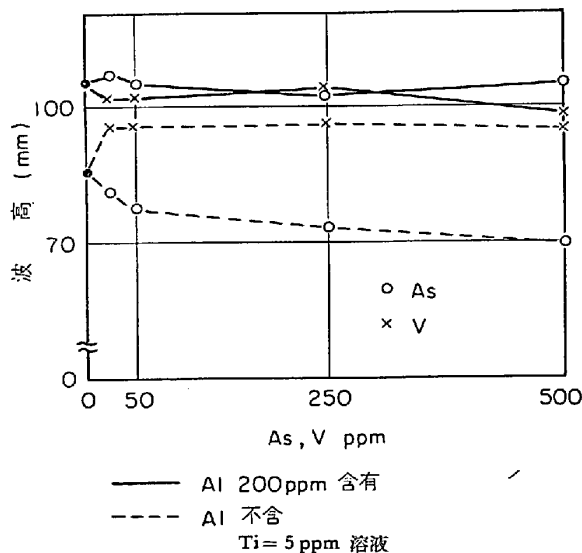


図8 Tiに対するAs, Vの干渉とAlの効果<sup>39)</sup>

表6に鉄共研・化学分析分科会における共同実験結果を示す。

(定量操作例)

Mn と同一溶液により測定する。

#### 4.7 V

$N_2O-C_2H_2$  フレームを使用しても、微量分析に対して十分な感度とはいえないが、測定条件を S/N のよい状態に保つことで、0.001% の定量も可能である。

SACHDEV ら<sup>12)</sup> は Al, Ti など相当数の元素が干渉するが、正の干渉の著しい Al の多量を添加することにより、他の共存元素の干渉を無視できるとしている。V に対する Al の干渉の一例を図7に示す。筆者らもほぼ同じような結果<sup>35)</sup>を得ている。実際試料の定量においては、共存元素の干渉を考慮せずとも、標準値とよく一致する。

これは Fe 以外の干渉元素の含有量が無視できるためか、あるいは Mn と同じく、多量の Fe のために干渉が抑制されるものと思われる。分析線は最も感度のよい  $3184.0\text{\AA}$  が使用される。

(定量操作例)

Mo と同一溶液により測定する。

#### 4.8 Co

比較的簡単に測定でき、Fe 以外の干渉元素は観察されていない<sup>37)</sup>。しかしながら、0.01%以下の微量を定量する場合、Fe の干渉により正誤差を与えるので、検量線用合成溶液には脱コバルトを行なった純鉄を使用すべきであるという意見もある<sup>38)</sup>。

Co の吸収を示すスペクトル線は数多いが、 $2407.3\text{\AA}$  が感度の面で最もすぐれている。

(定量操作例)

Mn と同一溶液により測定する。

#### 4.9 Ti

$N_2O-C_2H_2$  フレームの使用で、はじめて鉄鋼分析への応用が可能となった元素の一つである。しかし、0.01%以下の試料への適用は、検出限界から考えて不十分である。

測定時における共存元素と溶解酸の干渉は顕著に現われる。その干渉の程度はフレームの状態、フレームを通るランプの光の位置によつて異なり、一律でない<sup>19)</sup>。実際試料の定量においては、Fe の干渉により、他の共存元素の干渉はある程度薄められると思われるが、なんらかの干渉防止剤を必要としよう。

梶見ら<sup>39)</sup>は正の干渉の著しい Al の添加により、共存元素の干渉を抑制している。図8に Ti に対する V, As の干渉と Al の防止効果の一例を示す。

分析線は  $3642.7$  あるいは  $3653.5\text{\AA}$  が使用され、両者は輝度、感度共にあまり差はない。

(定量操作例)

Mo と同一溶液により測定する。ただし、Ti 含有量 0.01%以上の試料で、酸溶解後の残さ中に酸不溶性チタンが含まれるおそれのない試料に限る。

#### 4.10 Al

鋼中の Al は、品質管理の面で、鋼種により重要な分析成分の一つである。Al の分析は従来の化学分析によれば、鉄の分離に長時間を要し、精度の点でも必ずしも満足な結果が得られなかつた。

本法による Al の定量には当初  $O_2-C_2H_2$ ,  $O_2-H_2$ ,  $O_2-(CN)_2$  フレームで試みられているが<sup>40)</sup>、鉄鋼中の Al 定量に用いられるほどの感度を得ることができなかつた。その後、装置の改良と  $N_2O-C_2H_2$  フレームの開発<sup>13)</sup>によつて、鉄鋼分析への応用が可能となり<sup>41)</sup>、分析法の飛躍的発展がなされた。精度的にも、表7に鉄共研・化学分析分科会の共同実験結果を示すように、満足できるデータを得ている。

表7 Al (Acid soluble) の共同実験結果の一例

分析所	Al-1 (炭素鋼)	Al-2 (炭素鋼)	Al-3 (炭素鋼)	Al-4 (Ni0.5% 低合金鋼)	Al-5 (炭素鋼)
	0.006*	0.008*	0.015*	0.047*	0.076*
L <sub>1</sub>	0.007 0.008	0.008 0.008	0.016 0.017	0.046 0.042	0.068 0.069
L <sub>2</sub>	0.005 0.005	0.008 0.008	0.017 0.017	0.048 0.047	0.077 0.076
L <sub>3</sub>	0.007 0.006	0.008 0.007	0.016 0.015	0.047 0.047	0.079 0.077
L <sub>4</sub>	0.007 0.005	0.009 0.007	0.016 0.015	0.049 0.050	0.078 0.080
L <sub>5</sub>	0.005 0.005	0.008 0.009	0.015 0.015	0.045 0.046	0.074 0.075
L <sub>6</sub>	0.006 0.006	0.008 0.008	0.016 0.015	0.047 0.047	0.078 0.078
L <sub>7</sub>	0.005 0.006	0.007 0.007	0.016 0.015	0.044 0.044	0.075 0.074
L <sub>8</sub>	0.005 0.006	0.008 0.008	0.015 0.016	0.046 0.045	0.074 0.077
$\bar{X}$	0.0059	0.0079	0.0159	0.463	0.0755
R	0.003	0.002	0.002	0.008	0.012

\* 化学分析値 (アルミニウム吸光度法)

表8 Sn の感度 (1% 吸光率を得る水溶液中の Sn 濃度  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) の一例<sup>13)</sup>

分析線	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 100×0.51 mm バーナー	N <sub>2</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 50×0.46 mm バーナー	Air-H <sub>2</sub> 100×0.51 mm バーナー
2246.1	4	2.5	1
2354.8	4	2	1.5
2863.3	4	2.5	1

N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレームでの測定に際して、共存元素の干渉はほとんど受けませんが、アルカリ、アルカリ土類元素の多量は最高10~15% 程度の正の干渉を示す<sup>42)</sup>。また、Ti もある程度以上含有すると、若干正の干渉を示すと報告されている<sup>43)44)</sup>。これらはいずれもイオン化干渉といえる。これらの干渉が報告されているにもかかわらず、鉄鋼中の酸可溶性 Al の定量において、干渉元素の共存が無視できる程度の場合、干渉防止剤の添加は普通行なわない。

酸不溶性 Al の定量においては、不溶性残さの溶融に使用する K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> により正の干渉を受けるため、検量線は酸可溶性 Al と別個に作成する必要がある。

分析線は 3092.7Å あるいは 3961.5Å が使用されるが、感度はやや前者のほうがすぐれている。

(定量操作例)

試料 1 g を分解フラスコ (200 ml) に秤取し、HCl (1+1) 20 ml および H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) 5 ml を加え、完全に溶解したのち、さらに加熱して過剰の過酸化水素を揮散させる。

熱板よりおろし、ろ紙 (5種C) を用いてろ過し、温

HCl (2+100) で洗浄する。ろ液と洗液は 100 ml メスフラスコに移し入れ、水で正確に標線までうすめる。  
(注3)

この溶液から原子吸光度計を用いて N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレームで吸光度を測定し、平行測定して得た検量線により Al 含有率を求める。

#### 4.11 Sn

鉄鋼への応用例はあまりないようである。これは鉄鋼分析での対象が、ほとんどの場合 0.03% 以下であり、現在の原子吸光分析法の感度では、小数点以下3桁まで精度よく定量することができないためと思われる。

Amos ら<sup>13)</sup> は表8に示すように、air-H<sub>2</sub> フレームで 1ppm の感度を得ている。1ppm の感度を得ることができ、10倍程度スケール拡大しても、ノイズが増すことがなければ、0.1ppm の検出も無理ではないと思われる。ここで、100×0.5 mm の噴出口を有するバーナーで、air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレームを使用するには逆火しないように十分注意する必要がある。筆者らは合金、地金中の 0.01% 以上の定量 (ただし、小数点以下2桁表示) に、N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレームを使用している。鉄鋼への応用は今後に期待される元素の一つであるといえよう。

#### 4.12 As

分析線が 1937.0Å あるいは 1972.0Å の遠紫外部で

(注3) 酸不溶性 Al を定量したい場合は次のようにする。  
残さをろ紙とともに白金ルツボに入れ、灰化後 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 2g で融解する。融成物を温水で溶解し、50ml メスフラスコに入れ、水で正確に標線までうすめ、測定溶液とする。検量線用合成溶液は酸溶性 Al と別に K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> を添加して作成する。

表 9 Pb の 共 同 実 験 結 果 の 一 例

分 析 所	Pb-1	Pb-2	Pb-3	Pb-4	Pb-5**
	0.086*	0.092*	0.147*	0.175*	0.228
L <sub>1</sub>	0.088	0.097	0.150	0.176	0.223
	0.090	0.096	0.147	0.176	0.217
L <sub>2</sub>	0.083	0.094	0.148	0.175	0.225
	0.083	0.092	0.145	0.175	0.223
L <sub>3</sub>	0.083	0.090	0.142	0.175	0.220
	0.085	0.092	0.143	0.175	0.223
L <sub>4</sub>	0.086	0.094	0.147	0.179	0.223
	0.086	0.095	0.148	0.179	0.224
L <sub>5</sub>	0.086	0.092	0.150	0.182	0.232
	0.086	0.094	0.148	0.176	0.228
L <sub>6</sub>	0.083	0.090	0.150	0.180	0.239
	0.084	0.090	0.145	0.176	0.235
L <sub>7</sub>	0.086	0.089	0.145	0.170	0.226
	0.083	0.090	0.146	0.175	0.227
L <sub>8</sub>	0.080	0.081	0.132	0.172	0.214
	0.081	0.083	0.132	0.173	0.216
L <sub>9</sub>	0.089	0.093	0.150	0.181	0.224
	0.089	0.092	0.149	0.176	0.228
L <sub>10</sub>	0.089	0.097	0.146	0.175	0.232
	0.085	0.095	0.144	0.173	0.233
L <sub>11</sub>	0.091	0.096	0.152	0.176	0.236
	0.088	0.094	0.149	0.184	0.226
$\bar{X}$	0.0856	0.0921	0.1458	0.1761	0.2262
R	0.011	0.016	0.020	0.014	0.025

供試材：鉛添加鋼

\* 化学分析値（シチゾン抽出吸光光度法）

\*\* National Bureau of Standards 130 a

あり、ランプよりの光がフレームに著しく吸収される。As は Sn と同様に対象が微量となるため、鉄鋼分析へ応用した例は非常に少ない。わずかに有機溶媒抽出と Ar (entrained air)-H<sub>2</sub> フレームを使用して、鋳鉄中の As を定量した報告<sup>45)</sup>がある程度であり、分離操作なしで、鉄鋼中の As を定量するには、感度不足である。

ランプの輝度、寿命も満足できる状態になく、今後の改良が望まれる。

#### 4.13 Pb

早くから応用された元素であり、ELWELL ら<sup>46)</sup>は air-coal gas フレームを使用して鋼の分析に応用している。

最近の報告<sup>47)</sup>では、鋼中の微量 Pb の定量を検討し、試料 1 g を酸溶解後 100 ml とすることのみで、0.001 %程度まで定量されている。

干渉元素としては、ケイ酸塩中の Pb の定量<sup>48)</sup>で、高濃度の Al, Mg による負の干渉が報告されている程度であるが、中村ら<sup>49)</sup>は鉄鋼および鉄鉱石中の微量 Pb の定量で、Fe がバックグラウンドとしての正の干渉をするので、MIBK による Fe の除去を提案している。

分析線は 2170.0Å と 2833.1Å が使用され、感度は前者が勝り、輝度は後者が強い。回折格子のブレイズ波長、ランプの種類にもよるが、検出限界値としては、後者のほうがすぐれている。

表 9 に鉄共研・化学分析分科会における共同実験結果を示す。

#### (定量操作例)

試料 1 g を分解フラスコ (200 ml) に秤取し、HNO<sub>3</sub> 10 ml を加えて加熱分解する。これに HClO<sub>4</sub> 15 ml を加え、引き続き加熱して白煙を発生させる。冷却後 H<sub>2</sub>O 30 ml を加えて塩類を溶解し、ろ紙 (5 種 A) を用いてろ過し、温水で洗浄する。

ろ液と洗液を 100 ml メスフラスコに移し、水で正確に標線までうすめる。この溶液から原子吸光光度計を用いて吸光度を測定し、平行測定して得た検量線により Pb 含有率を求める。

#### 4.14 Mg

従来の化学分析法に比較して、作業性、感度、精度のいずれの面からも、すぐれて定量できる元素の一つであり、すでに JIS G (1969) も解説法<sup>50)</sup>として記載されている。

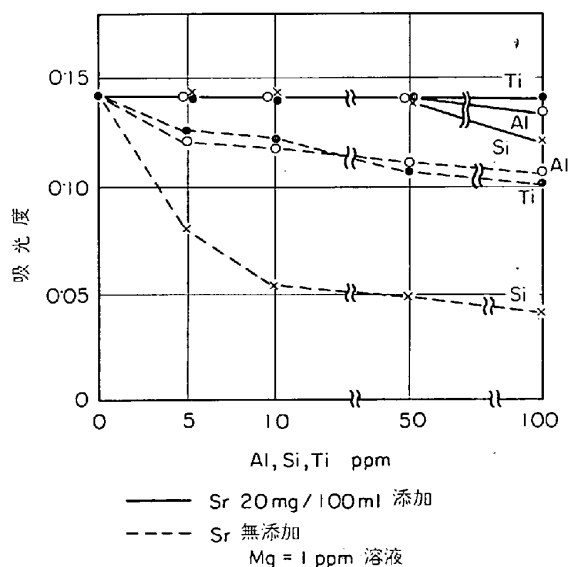
air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレームにおいては、Al, Si, Ti が負の干渉をする。Nb, Zr も同様に負の干渉をすると報告されている<sup>51)</sup>。干渉防止剤としては一般に Sr が使用されている<sup>51~53)</sup>。Ca<sup>54)</sup>、La も Sr と同様の効果がある。図 9 に Mg に対する Al, Si, Ti の干渉と Sr による防止効果の一例<sup>53)</sup>を示す。

表 10 Mg の 共 同 実 験 結 果 の 一 例

分 析 所	Mg-1	Mg-2	Mg-3	Mg-4	Mg-5	Mg-6*
L <sub>1</sub>	0.015	0.017	0.020	0.029	0.048	0.047
	0.013	0.017	0.020	0.029	0.047	0.049
L <sub>2</sub>	0.014	0.018	0.021	0.032	0.052	0.053
	0.013	0.017	0.020	0.031	0.053	0.052
L <sub>3</sub>	0.013	0.017	0.020	0.031	0.051	0.051
	0.014	0.018	0.022	0.032	0.052	0.053
L <sub>4</sub>	0.014	0.017	0.021	0.031	0.052	0.053
	0.014	0.017	0.021	0.032	0.052	0.053
L <sub>5</sub>	0.014	0.017	0.021	0.032	0.052	0.052
	0.014	0.018	0.021	0.032	0.052	0.053
L <sub>6</sub>	0.013	0.018	0.021	0.031	0.051	0.053
	0.014	0.018	0.020	0.031	0.051	0.052
L <sub>7</sub>	0.013	0.017	0.020	0.031	0.051	0.050
	0.014	0.017	0.019	0.027	0.050	0.049
L <sub>8</sub>	0.014	0.017	0.022	0.030	0.052	0.053
	0.014	0.018	0.022	0.031	0.053	0.052
L <sub>9</sub>	0.014	0.017	0.021	0.031	0.050	0.051
	0.014	0.018	0.022	0.032	0.050	0.051
L <sub>10</sub>	0.013	0.016	0.020	0.031	0.050	0.051
	0.014	0.017	0.020	0.030	0.049	0.051
$\bar{X}$	0.0138	0.0173	0.0207	0.0308	0.0509	0.0515
R	0.002	0.002	0.003	0.005	0.006	0.006

供試材：鋳鉄

\* National Bureau of Standards 342 (Mg=0.053%)

図 9 Mg に対する Al, Si, Ti の干渉と Si 添加による防止効果<sup>53)</sup>

一方、 $N_2O-C_2H_2$  フレームの場合、Al などの負の干渉は見られず、むしろ Al は正の干渉をする。これは  $air-C_2H_2$  フレームにおける Al, Si, Ti などの化学干渉が  $N_2O-C_2H_2$  フレームでは抑制されるが、Al のイオン化によるイオン化干渉が生じるためである。この干渉は Mg 自身のイオン化率が比較的低い (Willis ら<sup>13)</sup> によると  $N_2O-C_2H_2$  フレームで 6%) ためと、イオン化しやすい元素の共存が少ないことで、鉄鋼分析の際に

はほとんど無視できる。

Mg は原子吸光分析法によつて定量できる元素の内、最も感度よく測定される元素の一つであり、スケール拡大装置を用いるならば、Fe の分離操作なしで、0.0001% の定量も容易であろう。両フレームの感度は同一の長さの噴出口を有するバーナーを使用した場合、ほぼ同じである。

分析線は  $2852.1\text{\AA}$  が使用される。表 10 に鉄共研・化学分析分科会における共同実験結果を示す。ただし、フレームはすべて  $air-C_2H_2$  フレームを使用した。

(定量操作例)

試料 0.5 g を分解フラスコ (200 ml) に秤取し、HCl (1+1) 20 ml を加えて加熱分解する。これに  $HClO_4$  15 ml を加え、引き続き加熱して白煙を発生させる。冷却後  $H_2O$  30 ml を加えて塩類を溶解し、ろ紙 (5 種 A) を用いてろ過し、温水で洗浄する。

ろ液と洗液を 100 ml メスフラスコに移し、Sr 溶液 (20mg/ml) 10 ml を加え、水で正確に標線までうすめる。この溶液から原子吸光度計を用いて  $air-C_2H_2$  フレームで吸光度を測定し、平行測定して得た検量線により Mg 含有率を求める。

## 4.15 Ca

$air-C_2H_2$  フレームでは Al, Si, Ti の負の干渉が大きい。この干渉は Mg と同様に Sr, La で防止できる。分解酸は測定値に影響を与え、その程度は実験者により異なる<sup>55-57)</sup>。

一般には化学干渉の大きい air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレームよりも、N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレームが好んで使用されている<sup>55)56)58)</sup>。この場合、共存元素のイオン化干渉を防ぐために、イオン化しやすいアルカリ金属、あるいは Sr の添加を必要とする。

鉄鋼分析においては、ほとんどの場合 0.01% 以下の試料を対象とすることが多い。そのため、空試験値には十分留意し、試薬、ろ紙中の不純物<sup>59)</sup>、分析者の手による器具の汚染<sup>60)</sup>に注意する必要がある。

分析線は 4226.7Å が使用される。

#### (定量操作例)

試料 1g をビーカー (200 ml) に秤取し、王水 20 ml を加えて加熱分解する。これに HClO<sub>4</sub> 15 ml を加え、引き続き加熱して白煙を発生させる。冷却後 H<sub>2</sub>O 30 ml を加えて塩類を溶解し、ろ紙(5種A)を用いてろ過し、温水で洗浄する。ろ液と洗液を 100 ml メスフラスコに移し、Sr 溶液 (20mg/ml) 10 ml を加え、水で正確に標線までうすめる。この溶液から原子吸光光度計を用いて、N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレームで吸光度を測定し、平行測定して得た検量線により Ca 含有率を求める。

#### 4.16 その他

今まで述べた元素以外で、原子吸光分析法によつて定量可能な元素は Zn, Bi, Cd, Be, Ag (Be のみ N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレーム, その他は Air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレーム) などがある。Fe を分離することなく、Bi は 0.001%, その他の元素は 0.0001% まで定量できる。いずれもはつきりした干渉は認められないが、微量あるいは極微量の定量が対象となるので、ブランク値のとり方が重要なポイントとなるであろう。

## 5. 結 言

以上、鉄鋼分析における原子吸光分析法の応用例について記述した。これらの方法は主として酸溶解後、ただちに測定する直接法であり、また、元素については鉄鋼に含まれる一般的元素のみを対象とした。今後さらに検出感度向上のために、分析操作においては各分離法、例えば、溶媒抽出法などとの組み合わせ、また、直接法においても有機溶媒の併用、あるいは装置各部の改善により、応用範囲は拡大されるものと考えられる。

終わりに、鉄共研・化学分析分科会における共同実験結果の引用を承認されました新見主査始め、関係各位に深謝いたします。

なお、上記共同実験結果は、実験初期のものの一例であり、引き続き同研究会において、諸種の問題点の究明について鋭意研究実験がなされており、これにより、さらに精度、確度の向上が期待できる。

## 文 献

- 1) A. WALSH: Spectrochim. Acta, 7(1965), p. 108
- 2) W. SLAVIN: "Atomic Absorption Spectroscopy" (1968), (Interscience Publishers), 下村ほか訳: "原子吸光分析", (1970) [広川書店]
- 3) 池田: 炎光・原子吸光分析 "基礎分析化学講座", 18(1967) [共立出版]
- 4) 武内, 鈴木: 原子吸光分光分析, (1969) [南江堂]
- 5) D. C. MANNING: Atomic Absorption Newsletter, 5(1966), p. 127
- 6) D. J. DAVID: Analyst, 86(1961), p. 730
- 7) H. RAMPON: Chimie Analytique, 51(1969), p. 627
- 8) S. R. KOIRTYOHANN and E. E. PICKETT: Analyt. Chem., 38(1966), p. 585
- 9) 西村, 今井: 分析化学, 16(1967), p. 661
- 10) A. C. MENZIES: Analyt. Chem., 32(1960), p. 898
- 11) 津波古, 関戸: 分析化学, 20(1970), p. 525
- 12) S. L. SACHDEV, T. W. ROBINSON, and P. W. WEST: Anal. Acta, 37(1967), p. 12
- 13) M. D. AMOS and J. B. WILLIS: Spectrochim. Acta, 22 (1966), p. 1325
- 14) D. C. MANNING and LUIS CAPACHO-DELGANO: Anal. Acta, 36(1966), p. 312
- 15) 進藤, 森藤: 化学の領域, 21-3(1967), p. 38
- 16) 神森, 田口, 吉川: 本誌, 53(1967), p. 1532
- 17) 前北, 岩本, 山本: 学振 19 委提出資料 9001 (1969)
- 18) F. J. FELDMAN, J. A. BLASI, and S. B. SMITH. Jr.: Analyt. Chem., (1969), p. 1095
- 19) J. A. BOWMAN and J. B. WILLIS: Analyt. Chem., 39(1967), p. 1210
- 20) J. S. CARTWRIGHT, C. SEBENS, and D. C. MANNING: Atomic Absorption Newsletter, 5 (1966), p. 91
- 21) J. J. MEAULÜFFE: Atomic Absorption Newsletter, 6(1967), p. 69
- 22) W. J. PRICE and J. T. H. ROOS: Analyst, 93 (1968), p. 709
- 23) 前川: 学振 19 委提出資料 9135(1970)
- 24) 鈴木, 武内: 工化, 67(1964), p. 1207
- 25) 遠藤, 畑, 中原: 本誌, 55(1969), p. 216
- 26) M. BEYER: Atomic Absorption Newsletter, 4(1965), p. 212
- 27) J. A. PLATTE and V. M. MARCY: Atomic Absorption Newsletter, 4(1965), p. 289
- 28) K. KINSON and C. B. BELCHER: Anal. Acta, 30 (1964), p. 64
- 29) 鷲見, 中井, 中原: 学振 19 委提出資料 8619 (1967)
- 30) 武内, 鈴木, 道木: 工化 66(1963), p. 1194
- 31) L. BARNES. Tr: Analyt. Chem., 38(1966), p. 1085
- 32) R. A. MOSTYN and A. F. CUNNINGHAM: Analyt.

- Chem., 38(1966), p. 121
- 33) G. F. KIRKBRIGHT, A. M. SMITH, and T. S. WEST: *Analyst*, 91(199), p. 700
- 34) 遠藤, 畑, 中原: *分析化学*, 18(1969), p. 878
- 35) 遠藤, 中原: *学振 19 委提出資料 9049(1970)*
- 36) 厚谷: *分析化学*, 15(1966), p. 247
- 37) 遠藤, 中原: *学振 19 委提出資料 9047(1970)*
- 38) 日本鉄鋼協会・共同研究会・鉄鋼分析部会・化学分析分科会提出資料 CA-263(1970)
- 39) 鷺見, 中井: *学振 19 委提出資料 8759(1968)*
- 40) F. B. DAWING, C. L. CHAKRABARTI, and G. R. LYLES: *Anal. Acta*, 28(1963), p. 392
- 41) 遠藤, 大島, 中原: *分析化学*, 16(1967), p. 364
- 42) 勝間, 増田: *分析化学*, 第 16 年会講演(1967), B. 380
- 43) 山本, 越智: *学振 19 委提出資料 8746(1968)*
- 44) 浅田, 佐藤: *学振 19 委提出資料 9010(1969)*
- 45) O. MENIS and T. C. RAINS: *Analyt. Chem.*, 41(1969), p. 952
- 46) W. T. ELWELL and J. A. F. GIDLEY: *Anal. Acta*, 24(1961), p. 71
- 47) 安田, 千葉, 多田: *学振 19 委提出資料 9007(1969)*
- 48) 飯田, 田中, 山崎: *分析化学*, 16(1966), p. 1100
- 49) 中村, 五十崎, 桑原: *学振 19 委提出資料 9051(1970)*
- 50) JIS, G 1230(1969)
- 51) 岩本, 清水, 山本: *学振 19 委提出資料 8462(1967)*
- 52) 柿田, 厚谷: *学振 19 委提出資料 7079(1963)*
- 53) 鷺見, 中井, 中原: *学振 19 委提出資料 8293(1966)*
- 54) T. TAKEUCHI and M. SUZUKI: *Talanta*, 11(1964), p. 1391
- 55) 安田, 千葉, 多田: *学振 19 委提出資料 8869(1969)*
- 56) 工藤, 太田, 山崎: *学振 19 委提出資料 9043(1970)*
- 57) 阿部, 後藤, 斉藤: *学振 19 委提出資料 9044(1970)*
- 58) 津金, 鎌倉, 青山: *学振 19 委提出資料 9002(1969)*