

.....  
 論 文  
 .....

UDC 543.422.5.088

# 鉄鋼分析における原子吸光分析のバックグラウンド に関する一考察\*

遠藤 芳 秀\*\*・中原 悠 紀\*\*

## Corrections for the Background in Atomic Absorption Analysis for Iron and Steel

Yoshihide ENDO and Yuki NAKAHARA

## Synopsis:

For the determination of trace elements in iron, steel and iron ore by atomic absorption analysis, the state of and the correction for influences by "the background" are studied.

Following three methods for the correction for backgrounds are suggested.

- 1) Correction with blank-test of pure iron treated in the same way as provided samples.
- 2) Correction with the transmittance of several elements other than the objective ones in provided solutions by the use of the emissive line near the analytical line.
- 3) Correction with the transmittance of several elements at the analytical line in the continuous spectrum by  $H_2$  hollow cathode lamp.

The first can be applied with satisfaction to the correction for the background of Fe, but not for other coexisting elements. The second can be applied to any coexisting elements, but not at the analytical lines influenced with the spectrum interference. The third cannot be applied to the samples containing much Fe, because of the spectrum interference by the analytical line of Fe on the measurement at continuous spectrum.

(Received Aug. 28, 1972)

### 1. 緒 言

既報<sup>1)</sup>において原子吸光分析法の干渉機構のうち、化学的な干渉とイオン化干渉について報告した。これらの干渉以外に、原子吸光分析法で干渉に属するものにバックグラウンドがある。ここでいうバックグラウンドとは原子吸光光度計で試料溶液の測定を行なったとき、目的元素が存在しない（あるいは限出限界以下）にかかわらず、マトリックスとしての Fe、酸など、およびフレームに起因する吸光を示す現象の総称である。このような現象についてはすでにいくつかのデータ<sup>2)~9)</sup>が報告され、その補正法として近接線による方法<sup>2)</sup>、連続光による方法<sup>3)4)</sup>が提唱されている。

鉄鋼関係の微量域定量においては、Fe のバックグラウンドがとくに問題となる。これがフレーム中の光分散によるものか Fe の近接線によるものかは、その補正法を検討する上で重要である。本報では Fe を中心にバックグラウンドを測定し、その補正法について考察した。

この研究の対象分析元素はバックグラウンドがとくに問題となる  $3000 \text{ \AA}$  以下に分析線を有し、air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレームを使用する元素とした。

### 2. 装 置

日本 Jarrell Ash AA-1 E 型原子吸光光度計を用い、ブレイズ波長  $3000 \text{ \AA}$  の回折格子（分散度  $16 \text{ \AA}$ ）、光電子増倍管は R-106 を用いた。

光源は Westinghouse 社製の Hollow cathode lamp を用いた。バーナーは  $0.5 \times 50 \text{ mm}$  のスロットバーナーを使用した。スリットはすべての元素に対して入射  $0.1 \text{ mm}$ 、出射  $0.15 \text{ mm}$  の固定式を用いた。

\* 昭和47年4月本会講演大会にて発表  
 昭和47年8月28日受付

\*\* 川崎製鉄(株)水島製鉄所

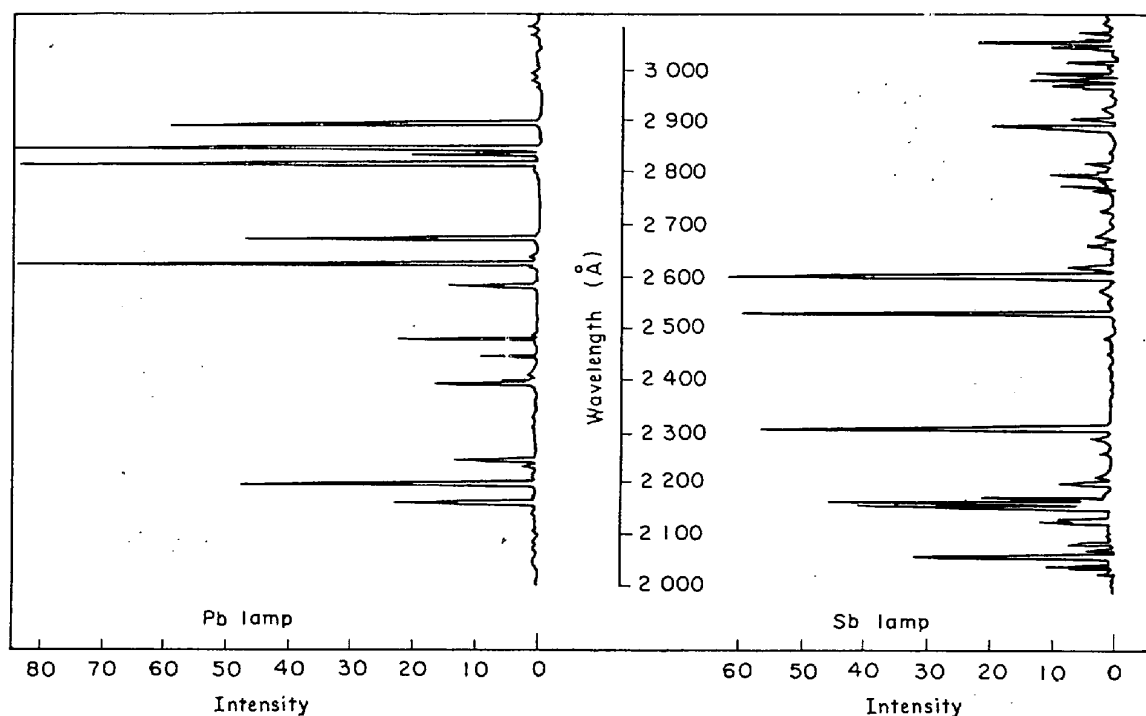


Fig. 1. Emission spectrums of Pb and Sb hollow cathode lamp.

### 3. バックグラウンドの測定

#### 3.1 測定条件および測定方法

フレイムの燃焼条件として、air 流量 6 l/min,  $C_2H_2$  流量 1.2 l/min とした。フレイムを通るランプビームの位置はバーナー先端より中心が 8 mm の高さとした。測定に際してはスケール拡大装置を用いて 5 倍に拡大し、記録計のチャートの波高を目盛数で求めた。

バックグラウンド測定用の lamp として、Pb, Sb の Hollow cathode lamp を選び、原子吸光光度計によりスキニングさせスペクトルを求めた。Fig. 1 に Pb と Sb Hollow cathode lamp の発光スペクトルを示す。これらのスペクトルのうちある程度以上の強度を有する発光線をバックグラウンドの測定線とした。すなわち、Pb lamp では 2170, 2203, 2394, 2476, 2614, 2663, 2802, 2833, 2873 Å の Pb 発光線、Sb lamp では 2068, 2170, 2176, 2311, 2528, 2598 Å の Sb の発光線である。

これらの発光線で、3.2 に述べる溶液を測定した。バックグラウンドはフレイムの種類、状態によつて著しく異なるので、測定中はフレイムの状態ができるだけ一定になるようにし、バーナーのスロットにも塩のつまりがあつた場合、除去前と除去後で吸光に差がないことを確認しながら測定を行なつた。

#### 3.2 測定溶液

(1)  $Fe^{3+}$  の 1% 溶液：電解鉄 2.0 g をビーカーにはかりとり、HCl および  $HNO_3$  で溶解し、HCl 濃度を 7+5 とし、分液ろ斗に移し、MIBK により Fe を抽出する。この操作を 2 回繰り返した後蒸発乾固し、HCl 20 ml で溶解し、200 ml メスフラスコに移し水で標線までうすめた。

(2)  $Cr^{3+}$  の 1% 溶液：metallic Cr (99.99%) 2.0 g を HCl (1+1) 40 ml で溶解し、水で 200 ml にうすめた。

(3) Ni の 1% 溶液：metallic Ni (99.99%) 2.0 g を王水 40 ml で溶解し蒸発乾固したのち、HCl 20 ml で溶解し水で 200 ml にうすめた。

(4) Ca 1% 溶液：試薬特級  $CaCO_3$  5.0 g を HCl (1+1) 40 ml に溶解し水で 200 ml にうすめた。

(5)  $Na_2S_2O_7$  3% 溶液：試薬特級  $Na_2S_2O_7$  6.0 g を HCl (1+1) 40 ml に溶解し水で 200 ml にうすめた。

(6)  $K_2S_2O_7$  3% 溶液：試薬特級  $K_2S_2O_7$  6.0 g を HCl (1+1) 40 ml に溶解し、水で 200 ml にうすめた。

(7) HCl (1+9)

(8)  $HNO_3$  (1+9)

(9)  $HClO_4$  (1+9)

(10)  $H_2SO_4$  (1+9)

(11)  $H_3PO_4$  (1+9)

## 3.3 測定結果

air-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレームによつて、3.2 で調製した溶液の測定結果を Fig. 2~4 に示す。また、比較のために各元素溶液の吸光を Fig. 5 に示す。

Fig. 2 において、Fe 1% 溶液の吸光に対して Ni 1% 溶液はほとんど無視できる程度であるが、Cr, Ca 1% 溶液の吸光は 2 倍以上であり、2800 Å 付近でもかなりの吸光を示す。そして興味ある吸光がこの測定で観察された。すなわち、Sb lamp で測定したときの Sb 2311 Å における Ni 溶液の吸光である。この 2311 Å (正確には 2311.469 Å) は Sb の吸光線であり、もし Ni 溶液

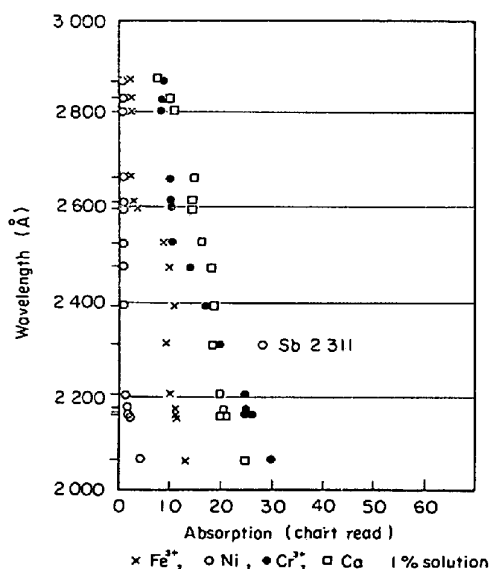


Fig. 2. Absorption of background for Fe, Ni, Cr and Ca.

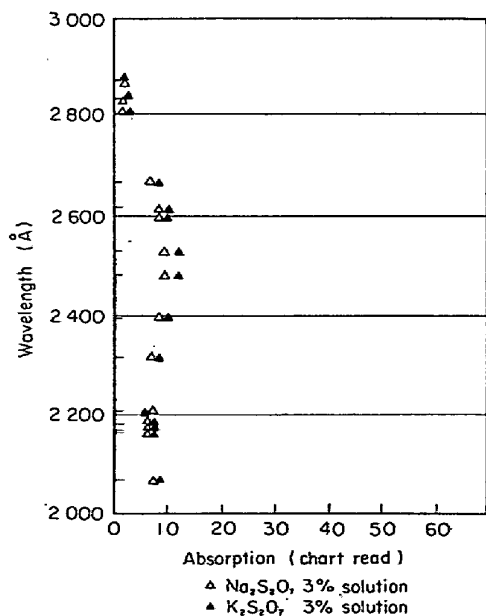


Fig. 3. Absorption of background for Na and K.

中に Sb が存在すれば吸光を生じるのは当然である。しかしながら、同じく Sb の分析線として使用される Sb 2068 Å あるいは Sb 2176 Å で吸光を生じていないことから、Sb の吸光ではないといえる。つぎに、HARRISON の波長表<sup>9)</sup>によれば Ni の近接線として Ni 2310.965 Å がある。この吸光線により Ni 溶液を測定したところ、Ni の最も感度のよい分析線である Ni 2320 Å に比較して約 1/2 程度の吸光を示した。

以上のことを総合して Sb 2311 Å における Ni の吸光は Ni 2311 Å の分光干渉であることが予測される。この種の分光干渉は後で述べるバックグラウンドの補正において十分考慮すべき問題である。

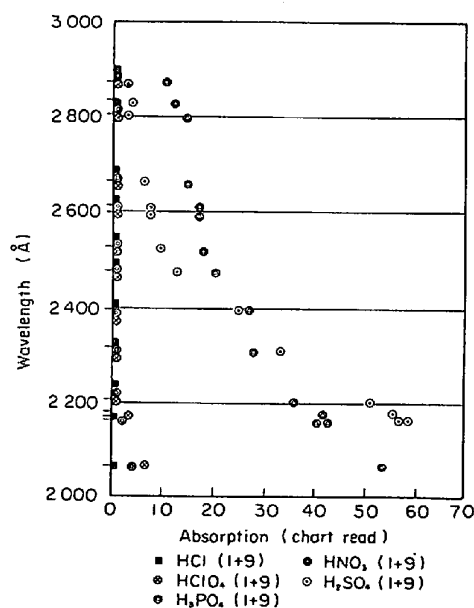


Fig. 4. Absorption of background for acid.

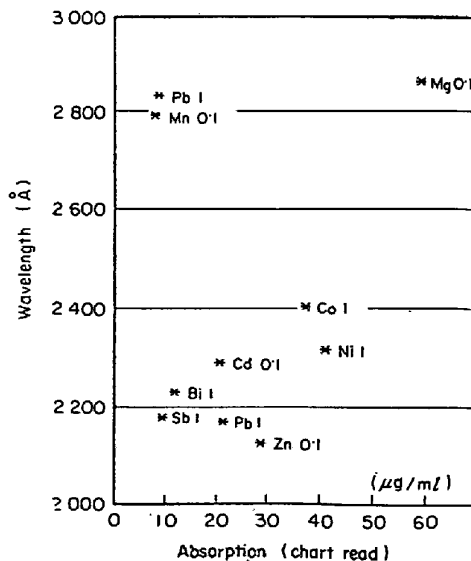


Fig. 5. Absorption by several elements.

Fig. 3において、Na, Kともに2800 Åまでは無視できない吸光を示す。溶融操作を行ない空試験を平行した場合、空試験の吸光は溶融塩中の不純物以外にバックグラウンドとしての吸光も含まれる。

Fig. 4において、HClは2000~3000 Åにおいてほとんどバックグラウンド吸光はなく、HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>は2300 Å以下では若干検出される。これらの酸に比較して、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>は非常に高いバックグラウンドを示す。このことは、試料の溶解にH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を使用した場合、試料溶液、検量線合成溶液（あるいは標準試料溶液）の酸量のある程度一致させる必要がある。

以上の測定溶液をN<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレームを用いて測定したところ、Fig. 6に示すように2500 ÅまではFe, Cr, Ca, Na, K, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>がやや吸光を示したが、いずれもきわめて僅少であった。一般に鉄鋼、鉄鉱石の定量元素のうち、N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> フレームで測定する元素ではSn(2246 Å)以外は分光干渉を受けない限り、共存元素のバックグラウンドをほとんど考慮する必要がない。

#### 4. バックグラウンドの補正

##### 4.1 精製鉄による方法

最も一般的な方法であり、精製したFeを試料のはかりとり量と同量用いて試料と同一操作の処理を行ない試料の空試験値とする。鉄の精製にはMIBK抽出が一般に用いられる。

MIBK-7M・HClによりSbの分離はできないが<sup>(10)(11)</sup>、電解鉄中にこれらが定量値に誤差を与えるほど含有されていることはなく問題にならない。電解鉄に含有しMIBKに若干抽出されるCo, Cu, ZnはMIBK抽出を2回行なうことによりほぼ完全に分離できた。これはMIBK抽出を3回くりかえし、抽出後の残液(HCl層)を原子吸光光度計により測定することで確認した。

この方法の長所は、FeのバックグラウンドがFeの分光干渉によるものであつても完全に補正できることである。一方短所としては、高合金鋼、鉄鉱石類のように鉄以外の元素を多量含む場合は完全とは言えない。しかしながら、鋼種によつてはほとんど考えなくてよい場合もある。たとえばNi 20%, Cr 20%程度のステンレス鋼を考えた場合、FeのバックグラウンドのかわりにCrのバックグラウンドが置きかわるだけで、Fe 100%として補正した場合と定量値にはほとんど差がない。実際にはこのように単純な算術計算とはならないと思われるが鉄鉱石類でも同様のことが言える。

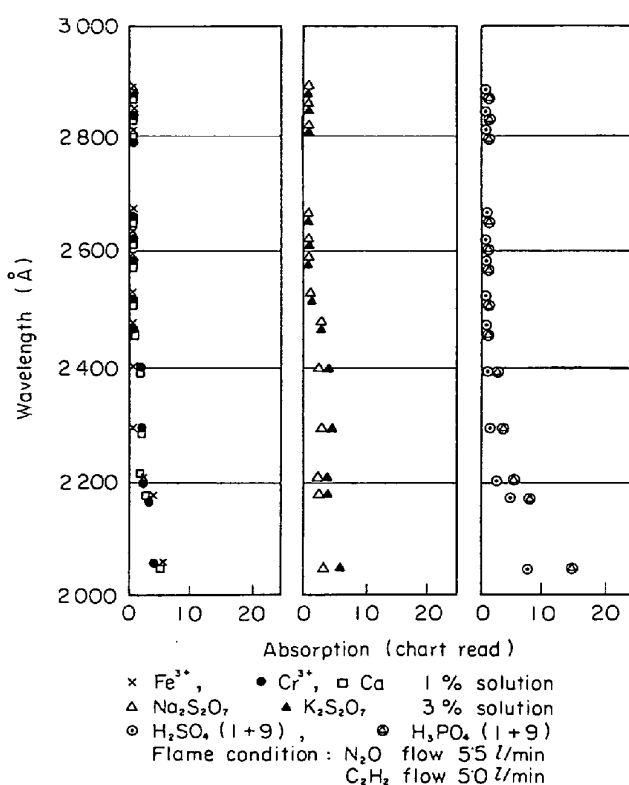


Fig. 6. Absorption of background on N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flame.

##### 4.2 近接線による方法

Fig. 2~4で明らかのように、分光干渉がないかぎりバックグラウンドの吸光は波長が50 Å程度異なつてもあまり差がない。また光源が異なつても、フレーム状態が同じであれば得るバックグラウンドは同じである。このことを利用すれば、測定溶液のバックグラウンドはlampの陰極部の金属あるいは封入ガスの発光線のうち、分析線に近い線を用いて補正でき、分析に使用したlampが適当な近接線を有していない場合他のlampを用いることができる。

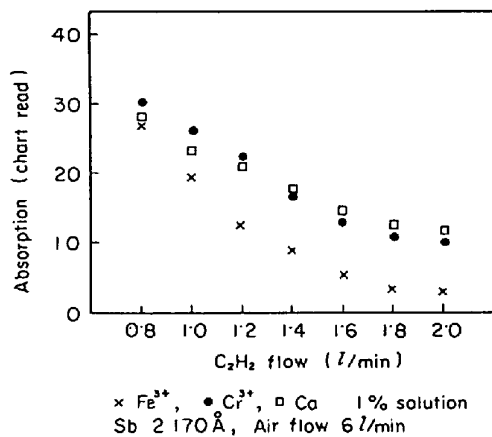
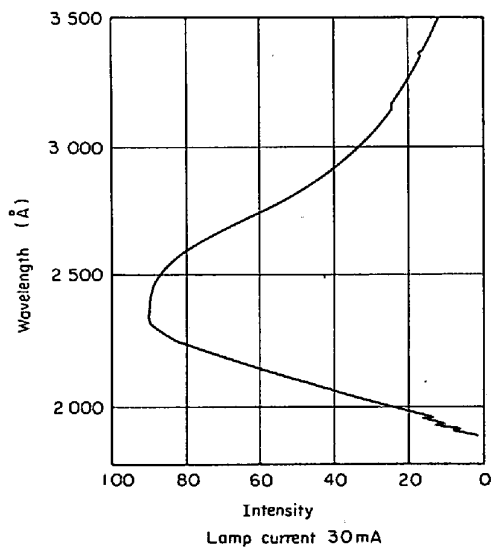
適当な近接線とは次の条件を満たす必要がある。

- ① ある程度分析線に近い波長
- ② 線の強度が強い
- ③ 発光源がわかっている
- ④ 発光源の元素の吸光がない、あるいはできるだけ弱い
- ⑤ 分析線が試料溶液中に含まれる元素の分光干渉を受けない
- ⑥ 補正線が試料溶液中に含まれる元素の分光干渉を受けない

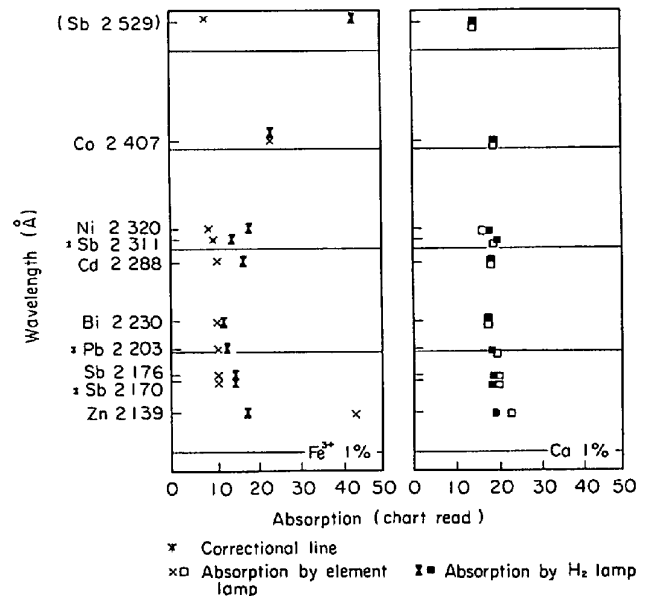
Table 1に補正用lampとしてSb, Pb lampを用いた場合の分析線と補正線の一例を示す。これら以外に2000 Å~3000 Åの間に分析線を有する元素としては、

Table 1. An example of analytical line and correctional line.

Element	Analytical line (Å)	Correctional line (Å)	Tolerance of co-present elements
Sb	2 176	Sb 2 170	<Pb 10 μg/ml
Bi	2 231	Pb 2 204	—
Cd	2 288	Sb 2 311	<Sb 0.2 μg/ml
Ni	2 320	Sb 2 311	<Sb 0.2 μg/ml, Ni 200 μg/ml
Mn	2 795	Pb 2 802	<Pb 5 μg/ml
Pb	2 833	Pb 2 802	—

Fig. 7. Effect of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow for background.Fig. 8. Emission spectrum of H<sub>2</sub> hollow cathode lamp.

Zn (2 139 Å), Co (2 407 Å), Mg (2 852 Å) がある。Mg は吸光感度および Fe のバックグラウンドから考えて、少なくとも 0.0001% 以上の定量にはバックグラウンドの補正をほとんど考えなくてよいので除外した。Zn と Co はおのおのの分析線における Fe のバックグラウンドが Fig. 2 で想定されるより高い吸光を示し、近接線による補正は不適當であつた。

Fig. 9. Comparison between H<sub>2</sub> lamp and element lamps at absorption of background.

バックグラウンドは燃焼条件によつて非常に異なるので、分析線と補正線における測定は必ず同じ燃焼状態のフレームにより行なわなければならない。これはつぎに述べる補正法でも同じである。Fig. 7 に C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量によるバックグラウンドの変化を示す。

#### 4.3 連続光 (H<sub>2</sub> lamp) による方法

連続光を用いてバックグラウンドを測定する方法について H<sub>2</sub> ガス封入の Hollow cathode lamp を用いて検討した。Fig. 8 にこの lamp の発光スペクトルを示すように、2 100~3 000 Å の任意の波長で吸光を測定できる。

測定溶液として Fe (精製鉄) の 1% 溶液 (HCl 濃度 1+9) と Ca 1% 溶液 (HCl 濃度 1+9) を用い、Zn, Sb, Bi, Cd, Ni, Co の分析線と Table 1 に示した Sb 2 170, Pb 2 204, Sb 2 311 の補正線および参考のために Sb 2 529 Å における吸光を、各元素の lamp および H<sub>2</sub> lamp により測定を行なつた。Fig. 9 に測定結果を示す。

Ca の場合は各元素の Hollow cathode lamp で得た

吸光と、 $H_2$  lamp で得た吸光は一致したが、Fe の場合は一致しない場合が多くその傾向も不規則であつた。これは 5. で述べる Fe の近接線 (吸光線) による分光干渉と考えられる。たとえば、Sb 2 529 Å (Sb 2 528·535 Å) における  $H_2$  lamp での Fe の吸光は、Fe 2 527·433 Å, Fe 2 529·133 Å, Fe 2 529·833 Å による分光干渉と考えられる。Fe の分光干渉を防ぐためには  $H_2$  lamp で測定する際に分析線よりもいくらか波長をずらさなくてはならず、各元素ごとにずらす幅を決めそれを常に正確に再現させねばならない。

以上の結果から、連続光を用いてバックグラウンドを補正する方法は、鉄を主成分とする試料溶液には不適當である。

### 5. 分光干渉

原子吸光分析法は発光分析法と異なり分光干渉はほとんど無視できると考えられているが、すでに述べたようにまったくないわけではない。一概に分光干渉と言つてもその干渉の受け方は 2 とおりある。

まず光源 (Hollow cathode lamp) の陰極部に合金が使用され、測定溶液にも陰極部に使用されたと同じ元素が含有される場合で、分析線の近くにその合金元素の吸収線が存在するときに分析線と分離できない装置では干渉する。

つぎに光源の陰極部には含まれていないが、分析線の

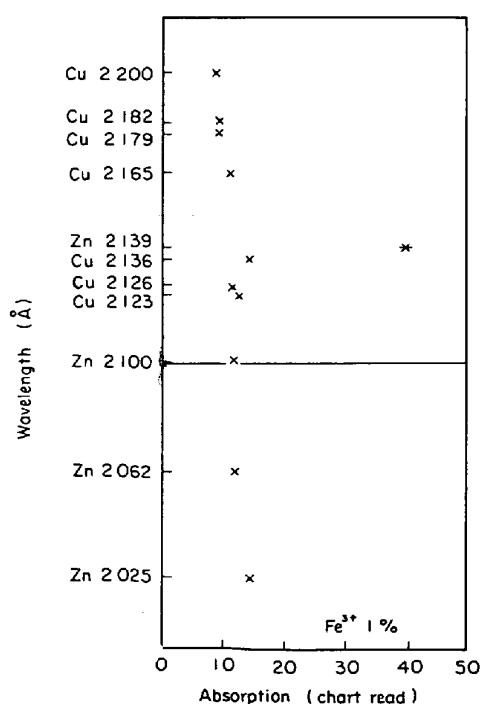


Fig. 10. Absorption of background by Fe around Zn 2 139 Å.

ごく近くに測定溶液中の主成分の吸光線が存在するとき。これは 3·3 で述べた Sb 2 311·469 Å に対する Ni 2 310·965 Å, あるいはバックグラウンドの測定に用いた Sb 2 170·23 Å に対して Pb 2 169·994 Å も同様の干渉を

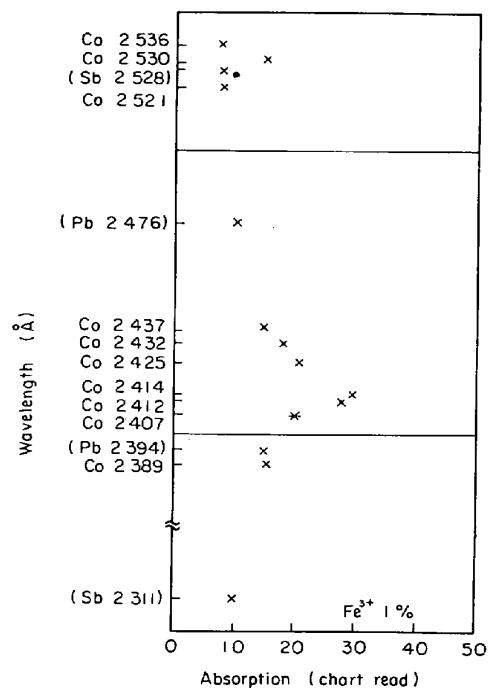


Fig. 11. Absorption of background by Fe around Co 2 407 Å.

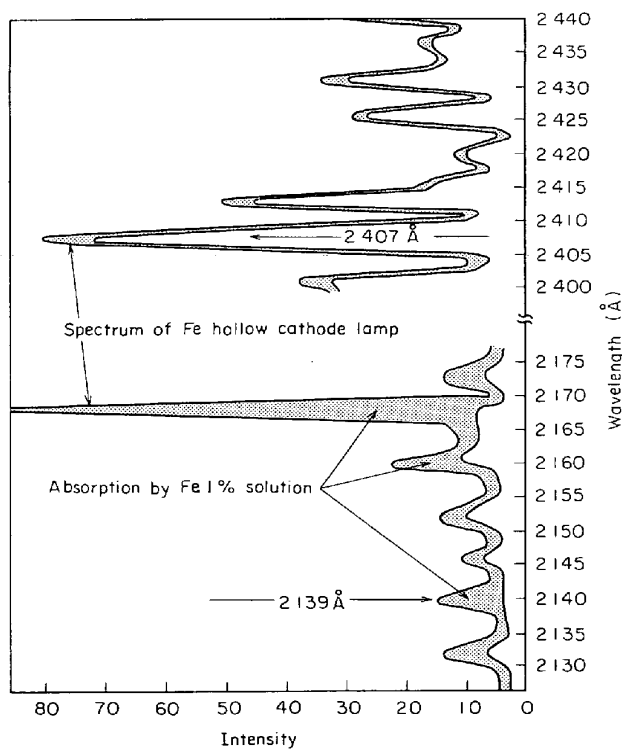


Fig. 12. Absorption by Fe around Zn 2 139 Å and Co 2 407 Å.

Table 2. Analytical results of Ni, Co, Zn, Cd, Pb, Bi, and Sb in electrolytic iron and iron ore.

Sample	Element	Found (%)		
		Uncorrected	Corrected A*	Corrected B**
Electrolytic iron	Ni	0.0085	0.0070	0.0072
	Co	0.0123	0.0091	—
	Zn	0.0064	0.0050	—
	Cd	0.0002	<0.0001	<0.0001
	Pb	0.003	<0.001	<0.001
	Bi	0.006	<0.001	<0.001
	Sb	0.008	<0.001	<0.001
Iron ore (Hamersley)	Ni	0.0045	0.0036	0.0037
	Co	0.0025	<0.0002	—
	Zn	0.0022	0.0013	—
	Cd	0.0002	<0.0001	<0.0001
	Pb	0.003	0.001	0.001
	Bi	0.003	<0.001	<0.001
	Sb	0.005	<0.001	<0.001

\* Corrected A: Corrected by pure iron

\*\* Corrected B: Corrected by correctional line shown in Table 2

示す。さらに、 $H_2$  lamp のように連続光を用いる場合、装置の分解能によっても異なるが、分光干渉を生じやすい。連続光の場合、分光器-スリット幅によつて分離できる波長間隔（本報で用いた装置では約  $2 \text{ \AA}$ ）内では分光干渉の対象となる。

Fig. 9 において、Zn と Co の分析線における Fe の吸光が他の分析線における吸光より高値を示したが、この原因が Fe の分光干渉のために生じたものかについて次の実験を行なった。

Zn, Co の lamp が有する発光線を用いて各分析線近くの Fe の吸光を測定した。結果は Fig. 10, 11 に示すように（用いた Zn lamp の陰極部は Zn と Cu の合金で作成されている）、Zn  $2139 \text{ \AA}$  に近接する Cu  $2136 \text{ \AA}$  での吸光はほとんど他の発光線における吸光と変わらない。一方 Co  $2407 \text{ \AA}$  付近の各発光線における Fe の吸光は増大した（比較のために Sb, Pb lamp を用い、Sb Pb の発光線における吸光も挿入した）。さらに Fe lamp を用いて Zn  $2139 \text{ \AA}$  (Zn  $2138.56 \text{ \AA}$ )、Co  $2407 \text{ \AA}$  付近の Fe の吸光を測定したところ、Fig. 12 に示すように前者では Fe の吸光 (Fe  $2138.589 \text{ \AA}$ ) が認められたが、後者ではほとんど認められなかつた。

以上の実験から、Zn  $2139 \text{ \AA}$  における Fe のバックグラウンドの増大は Fe の近接線による分光干渉によつて生じたもので、Co  $2407 \text{ \AA}$  付近のそれは、分光干渉ではないと推測される。

## 6. 実際試料への適用例

実際試料として電解鉄と鉄鉱石を用い、バックグラウ

ンドを補正した場合としない場合の比較を標準添加法によつて行なつた。すなわち電解鉄  $1 \text{ g}$  を  $3$  コのビーカーにはかりとり、 $HCl(1+1) 20 \text{ ml}$  および  $H_2O_2 5 \text{ ml}$  で溶解し、Ni, Co, Zn, Cd, Pb, Bi, Sb 標準溶液 ( $100 \mu\text{g/ml}$ ) を  $0, 0.5, 1.0 \text{ ml}$  加え正確に  $100 \text{ ml}$  とした。また鉄鉱石  $1 \text{ g}$  を  $3$  コのビーカーにはかりとり、 $HCl 30 \text{ ml}$  で溶解後  $HNO_3 5 \text{ ml}$  を加えて酸化後乾固し、ろ過後残さは HF 処理後  $K_2S_2O_7$  で融解してろ液に合し、各標準溶液を段階的に加え正確に  $100 \text{ ml}$  とした。これらの溶液以外に電解鉄用のブランクとして、精製鉄  $1 \text{ g}$  相当量（鉄鉱石用としては精製鉄  $0.6 \text{ g}$  相当量）の鉄溶液を試料と平行して処理し、バックグラウンド測定用の溶液とした。

まず定量元素の Hollow cathode lamp を用いて試料溶液および精製鉄溶液を測定した。つぎに同一フレームで Table 1 に示した補正線を用いて、試料溶液のバックグラウンドを測定した。得られた吸光から標準添加法により試料中の含有量を求めた。Table 2 にバックグラウンドを補正しない場合と補正した場合の定量値を示す。

## 7. 結 言

原子吸光分析法によつて、鉄鋼あるいは鉄鉱石中の微量成分を定量する際に問題となるバックグラウンドについて検討した。まず対象として酸、溶融剤、Fe, Cr, Ca, Ni の溶液の吸光を測定してバックグラウンドの実態をつかみ、測定結果および考察から補正法として精製鉄法、近接線法、連続光法の 3 法について比較を行なつ

た。

その結果、精製鉄法は Fe 以外の共存元素のバックグラウンドは補正できないが、分析線が Fe の分光干渉を受けたり、分析線域における Fe のバックグラウンドが異常に高い場合は有効である。近接線法は精製鉄法とは逆に、Fe 以外の共存元素のバックグラウンドも補正できるが、Fe の分光干渉などを受ける分析線によつて測定する元素の補正は無理である。連続光を用いる方法は連続光による測定の際に Fe の吸光線による分光干渉を受けやすく、Fe を主成分とする試料には不向きであるなどが明らかとなつた。

#### 文 献

- 1) 遠藤, 中原: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1553
- 2) G. K. BILLINGS: Atomic absorption newsletter, 4(1965), p. 357
- 3) S. R. KOIRTYOHANN and E. E. PICKETT: Anal.

- Chem., 37(1965), p. 601
- 4) K. FLECTCHER: Economic Geology, 65(1970), p. 588
- 5) S. R. KOIRTYOHANN and E. E. PICKETT: Anal. Chem., 33(1966), p. 585
- 6) S. R. KOIRTYOHANN and E. E. PICKETT: Anal. Chem., 33(1966), p. 1087
- 7) V. A. FASSEL, J. O. RASMUSON, and T. G. COWLEY: Spectrochimica Acta, 23B (1968), p. 579
- 8) L. CAPACHO-DELGADO and S. SPRAGUE: Atomic absorption newsletter, 4(1965), p. 363
- 9) G. R. HARRISON: MIT Wavelength Tables (1963)
- 10) 田中: 溶媒抽出, 基礎分析化学講座, 23(1965), p. 76 [共立出版]
- 11) 後藤, 柿田, 古川: 日本化学雑誌, 79(1958), p. 1513