

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. 鉄鋼分析における原子吸光法の導入と
その推移

1955年オーストラリアの A. WALSH が原子の吸光現象が分析化学に応用できることを提唱¹⁾して以来、本法の有する数々の特長が分析法としてすぐれていることが認められ、急速に各分析分野に応用されるようになった。鉄鋼業においても早くからこの方法の優位性に着眼し、鉄鋼およびその原材料分析への適用について数多くの研究成果が報告されている。このように原子吸光法が鉄鋼界に急激に普及したのは操作が簡単であること、共存元素の影響が極めて少なくその抑制が簡単であること、同一処理溶液から各成分の逐次定量ができること、感度がすぐれ微量成分の定量に適していることなどの特長を有するためである。これらのことから鉄鋼、鉄鉱石中の少量成分の多くは従来の滴定法、吸光光度法からこの方法に切り変わりつつある。

原子吸光法導入の初期における化学フレイムは空気-アセチレン、空気-プロパンなどが用いられていた。我が国において鉄鋼分析に最初に用いられたのは、空気-アセチレンフレイムによる鑄鉄中の Mg の定量²⁾³⁾である。鑄鉄中の Mg は含有率が比較的低いため滴定法、重量法では共存元素の分離に問題があり、十分な精度を得ることができなかつたが、原子吸光法を用いることにより精度、迅速性が著しく向上した。しかしながら前記のフレイムでは Al, Ti, V, Mo などの測定には感度が不足し、鉄鋼への適用は限界があつた。これは M. D. AMOS らにより開発された⁴⁾亜酸化窒素-アセチレンフレイムにより解決された。このフレイムは温度が高く還元性が強いために原子化が促進され、これらの成分の定量を可能とし、原子吸光法の応用領域を著しく拡大した。特に鉄鋼中の Al の定量では従来の方法によれば鉄などの分離に煩雑な操作と時間を要し、精度も十分でなく鉄鋼分析のネックとなつていた。この方法の適用により、

試料を酸に溶解しフレイム中に噴霧するのみで極めて容易に定量ができるようになった。これは原子吸光法が鉄鋼分析への普及の導火線となつたと言つても過言ではない。このようにして空気-アセチレンフレイム、亜酸化窒素-アセチレンフレイムを用いれば鉄鋼中のほとんどの金属元素は定量可能となつた⁵⁾。図1に原子吸光光度計により測定できる元素のうち $1\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下の検出下限(S/N=2)を有する元素と一般に用いられている使用フレイムを示す。鉄鋼およびその原材料分析における物理干渉、化学干渉、分光干渉についても種々な角度からその理論的考察がなされ、これらの干渉機構の解明により干渉防止剤の選定、微量元素の定量法が確立された。これらの研究とあいまつて光源、バーナー、分光器、計測部など装置の改良も目覚ましく、すぐれた製品が市販されるようになった。最近の鉄鋼分析における原子吸光法の進歩はその総説⁶⁾⁷⁾にも見られるようにその成果は著しい。

鉄鋼分野の分析法の研究および規格化については日本鉄鋼協会、鉄鋼共同研究会・分析部会・化学分析分科会(鉄共研・化学分析分科会)あるいは學術振興会・第19委員会・第1分科会で鋭意共同実験が行なわれており、これらの研究成果に基づき、前者の委員会においては先に鉄鉱石中の Al_2O_3 , CaO, MgO, TiO_2 , Na_2O , K_2O , Mn, Cu, Ni, Cr, V, Zn, Pb, Bi, Co の15成分の定量について審議され、既に1971年JIS法⁸⁾として制定された。鉄鋼についても Si, Mn, Ni, Cr, Mo, Cu, V, Co, Ti, Al, Sn, Pb, Mg, Ca, Zn, Bi, Sb の17成分の定量法についての原案作成が終了し、近くJIS法として制定される運びとなつている⁹⁾。

原子吸光法に関してはすぐれた成書^{10)~14)}が数多くあり、本法の原理、装置、機能についてはこれらを参照さ

* 昭和49年2月27日受付(依頼技術資料)

** 川崎製鉄(株)水島製鉄所 工博

*** 川崎製鉄(株)水島製鉄所

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

※

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





-  Air-C₂H₂ フレームが適している元素
-  N₂O-C₂H₂ フレームが適している元素
-  Ar (air)-H₂ フレームが適している元素
-  還元気化あるいは加熱気化法 (フレームレス)

図 1 原子吸光光度計による測定元素と使用フレーム

りたい。また近く鉄鋼協会より“原子吸光法による鉄鋼およびその原材料の分析法(仮称)”が発刊される予定である¹⁶⁾。これは鉄共研・化学分析分科会の研究成果を主体とし、詳細な解説を加えたものである。ここにあわせて付記する。

2. 共存物質の干渉とその防止

2.1 物理的干渉

現在の一般的な操作法である試料の溶液化→噴霧→燃焼(原子化)という手段を用いる限り避けられないもので、溶液の粘度および温度、フレームの燃焼条件、霧化の程度によつて誤差を生じる。これは対象標準合成溶液の物理的条件を試料溶液に合致させることにより防げる。具体的には酸、融解剤、主成分などのマトリックス濃度を両者できるだけ一致させる、あるいは内標準法を用いて物理的変化を矯正させるなどが行なわれる。また測定時の物理的変化による誤差をなくすために標準溶液と試料溶液は常に同一燃焼条件で測定を行なう。

2.2 分光学的干渉

発光分析に比較すると少なく、その受け方も小さい

が、微量分析では考慮しなければならない。この干渉は一般にバックグラウンドと呼ばれているマトリックスの光散乱によるみかけの吸光現象と近接線による分光干渉に分けられる。バックグラウンドは低温度のフレームほどそして短波長で著しい。炭素鋼、低合金鋼の分析の場合は Fe のバックグラウンドのみ考えればよいが、合金鋼、鉱石などの場合は Fe 以外の多量成分にも注意する必要がある。また溶解酸のうちでも硫酸、りん酸は短波長で相当な吸光を示す。図2に 200~300 nm における Fe, Ca, 硫酸、りん酸のバックグラウンド吸光の1例を示す。参考までに短波長に分析線を有する元素の吸光を併記した。

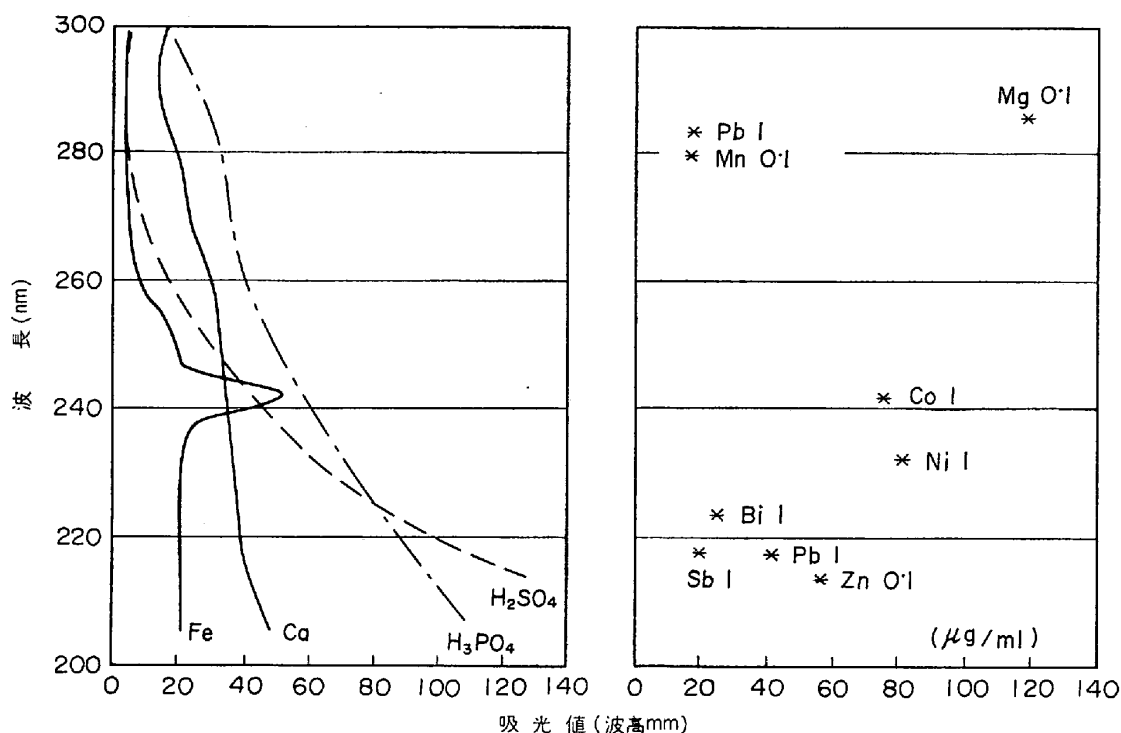
バックグラウンドの補正法としては次の3法がある。

(a) 試料と同量の純粋な主元素を用いて試料と同一処理を行ない空試験とする。

(b) 近接線を用いて測定元素以外の吸光を測定し、分析線における値を差し引く。

(c) 連続光 (H₂ あるいは D₂ ランプ) を用いて測定元素以外の吸光を測定し補正する。

以上のうち(b), (c)は分光干渉を受けないことが条



太線 Fe 1% 溶液, 細線 Ca 1% 溶液, 破線 H₂SO₄(1+9), 鎖線 H₃PO₄(1+9)
 スケール拡大×5, 空気-アセチレンフレーム
 図 2 Fe, Ca, H₂SO₄, H₃PO₄ のバックグラウンドと測定元素の吸光¹⁶⁾

件であり, 安易な使用は避けなければならない.

分光干渉は分析線に著しく近接する他元素の吸光線によつて生じる場合と, 使用する光源 (hollow cathode lamp) の陰極部の合金元素あるいは不純物元素が試料に含まれ, その吸光線が分光器で分離できないときに生じる場合の 2 通りがある. 近接線による分光干渉は鉄鋼分析で用いられる各分析線では問題になるようなケースは少ない. 著者らの知る限りではわずかに Zn の定量において Zn 213.9nm (213.856nm) が Fe の分光干渉を受ける¹⁶⁾. これは Fe 213.859nm による干渉と思われる. しかしながらバックグラウンドの補正に連続光を用いる方法は, Fe を主成分とする試料溶液では Fe の吸光線による分光干渉を受ける場合が多く, 少なくとも鉄鋼, 鉄鉱石を対象とするときは不適である. いずれの補正法を用いる場合もバックグラウンドおよび測定元素の吸光がフレームの状態によつて異なるので, 補正は必ず同一測定条件で行なわなければならない.

2.3 化学干渉とイオン化干渉*

化学干渉は目的元素がフレーム中で難解離化合物を生成するために起き, イオン化干渉は原子のイオン化に起因する. 化学的干渉は空気-アセチレンのような低温フレームにおいて特に著しいが, 亜酸化窒素-アセチレンの

ような高温フレームでも生じ, 測定元素と共存元素で難解離化合物を生成する場合は負, 測定元素自身がフレーム中で酸化物などを生成し, これが共存元素により解離される場合は正の干渉を与える. この干渉の度合はフレームの状態, ビームの位置, 噴霧された溶液の粒子の大

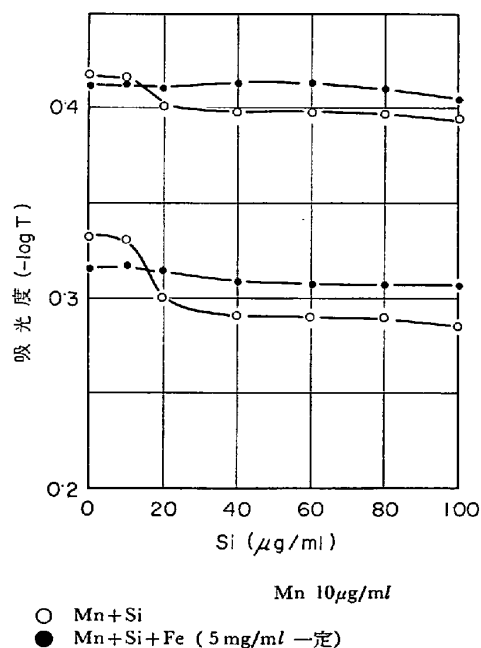


図 3 Mn に対する Si の干渉

* これらの干渉をまとめて化学的干渉と云われている.

きさなどの物理的条件によつても異なる。直接法で鉄鋼を分析するときマトリックスである Fe が共存する。Fe は目的元素に大きな干渉を与えることがあるが、多くの場合は共存元素の干渉を抑制する。その1例として図3に Mn に対する Si の干渉を示す。化学的干渉の防止を画一的に論ずることは極めて困難であり、その干渉防止にはフレームを高温にして難解離化合物の生成を抑える、あるいはフレーム中で生成する恐れのある目的金属の酸化物を他の酸化しやすい元素の添加で抑制し原子化を容易にするなどの方法が取られる。Ca, Mg を測定する場合に空気-アセチレンフレームでは Al などの負の干渉を受けるが、亜酸化窒素-アセチレンフレームを用いて抑えられる。あるいは Sr などを添加してその干渉を抑制するなどその1例である。

イオン化干渉において特に重要である目的元素のイオン化率はフレームの温度とイオン化電圧でほぼ推定できる。空気-アセチレンフレームでは温度が低い(約 2300°C) ためほとんど問題にならないが、亜酸化窒素-アセ

チレンフレーム(約 3000°C)ではイオン化電圧が 7 eV 以上でもイオン化する元素がある。特にアルカリ、アルカリ土類金属は著しい。イオン化干渉は測定元素のイオン化が共存元素によつて抑制されるために正の干渉となつて表われる。この干渉の防止はアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の多量を添加して測定元素のイオン化を完全に抑制することにより防げる。各元素に干渉防止剤として代表的な Al と Sr を共存させた場合の吸光変化の1例を表1⁷⁾に示す。Mg, Ca に対する Al の干渉がフレームにより異なつているのがわかる。また Mo, V, Ti に対して Al が吸光を高め、干渉防止剤としての有効性が予想される。表2に鉄鋼関係の分析元素のうち化学干渉とイオン化干渉を受ける元素およびその干渉防止剤についてまとめた。

以上のように原子吸光における干渉の防止は滴定法、吸光光度法などに比べて簡単で、防止剤を添加するのみで分離、いんぺいという手段をほとんど必要としない。しかしながらこれらの干渉を過少評価するのは危険であ

表 1 空気(亜酸化窒素)-アセチレンフレームにおける Al, Sr の干渉⁷⁾

元 素 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	添 加 元 素 (100 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	吸光度 ($-\log T$)				分 析 線 (nm)
		空 気-アセチレン		亜酸化窒素-アセチレン		
		少 燃 料 フレーム	多 燃 料 フレーム	少 燃 料 フレーム	多 燃 料 フレーム	
Mg 1	— Al(AlCl_3) Sr(SrCl_2)	0.161	0.083	0.155	0.149	285.2
		0.109	0.071	0.159	0.152	
		0.223	0.128	0.161	0.159	
Mn 10	— Al Sr	0.320	0.177	0.228	0.221	279.5
		0.322	0.175	0.238	0.228	
		0.322	0.181	0.239	0.231	
Ca 10	— Al Sr*	0.146	0.046	0.42**	0.326	422.7
		0.109	0.033	0.45	0.341	
		0.220	0.096	0.49	0.414	
Cr 50	— Al Sr	0.122	0.146	0.51**	0.706	357.9
		0.130	0.174	0.52	0.765	
		0.086	0.168	0.52	0.745	
Mo 50	— Al Sr	0.001	0.017	0.119	0.137	313.3
		0.001	0.015	0.237	0.255	
		0.001	0.005	0.086	0.092	
V 100	— Al Sr	0.001	0.001	0.108	0.076	318.4
		0.001	0.002	0.161	0.148	
		0.001	0.001	0.131	0.082	
Ti 100	— Al Sr	<0.001	0.001	0.081	0.035	364.3
		<0.001	0.001	0.125	0.090	
		<0.001	0.001	0.081	0.036	
Al 100	— Al Sr	<0.001	0.001	0.246	0.158	396.2
		—	—	—	—	
		<0.001	0.001	0.251	0.160	

* SrCl_2 中の Ca は補正した。

** ノイズのため正確な読み取りが困難であつた。

表 2 干渉と干渉防止剤一覧

元素	フレイム*	干渉元素	干渉防止剤
Si	N	(+)Al, アルカリ金属, Ca (-)PO ₄ ³⁻	Al, アルカリ金属
Mn	A	(-)Si, SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	Sr
Cr	A	(+)(-)多数の金属(金属塩), フレイムの条件により異なる	NH ₄ Cl, アルカリの硫酸塩, Sr
Cr	N	(+)アルカリ金属, アルカリ土類金属	アルカリ金属, Sr
V	N	(+)多数の金属, PO ₄ ³⁻ (-)多数の金属	Al, アルカリの硫酸塩
Ti	N	(+)多数の金属, PO ₄ ³⁻ (-)V	Al
Al	N	(+)アルカリ金属, アルカリ土類金属	アルカリ金属
Mg	A	(+)アルカリ土類金属 (-)Al, Si, Ti, As, PO ₄ ³⁻	アルカリ土類金属, La
Mg	N	(+)アルカリ金属, アルカリ土類金属, Al	アルカリ金属, Sr
Ca	A	(+)アルカリ土類金属 (-)Al, Si, Ti, NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	Sr, La, EDTA
Ca	N	(+)アルカリ金属, アルカリ土類金属, Al	アルカリ金属, Sr
Mo	N	(+)多数の金属 (-)NaCl	Al, アルカリの硫酸塩
Na	A	(+)アルカリ金属	アルカリ金属
K	A	(+)アルカリ金属	アルカリ金属
Fe	A	(-)Si	アルカリの硫酸塩, EDTA

* A: 空気-アセチレンフレイム, N: 亜酸化窒素-アセチレンフレイム.

表 3 鉄鋼分析法 (JIS G 1205)⁹⁾

元素	フレイム	分析線 (nm)	定量範囲 (%)	試料の溶解法	
				本文法	備考法
Si	N	251.6	0.03 ~ 0.5	HCl · H ₂ O ₂	HCl · HNO ₃
Mn	A	279.5	0.1 ~ 2.0	HCl · H ₂ O ₂	王水 → HCl, HNO ₃ · HClO ₄
Ni	A	232.0	0.01 ~ 2.0	HCl · H ₂ O ₂	王水 → HCl
Cr	N	357.9	0.01 ~ 2.0	HCl · H ₂ O ₂	王水 → HCl
Mo	N	313.3	0.001 ~ 3.0	王水 · HClO ₄	H ₂ SO ₄ · H ₃ PO ₄ · HNO ₃
Cu	A	324.7	0.01 ~ 0.5	HCl · H ₂ O ₂	王水 → HCl
V	N	318.4	0.005 ~ 3.5	HCl · HNO ₃ · HClO ₄ → HCl	H ₂ SO ₄ · H ₃ PO ₄ · HNO ₃
Co	A	240.7	0.01 ~ 0.5	HCl · H ₂ O ₂	王水 · HClO ₄
Ti	N	364.3	0.01 ~ 0.5	HCl · H ₂ O ₂ (残さ K ₂ S ₂ O ₇ 処理)	王水 → HCl, 王水 · HClO ₄
Al	N	309.3	0.005 ~ 0.1	HCl · H ₂ O ₂ (残さ K ₂ S ₂ O ₇ 処理)	王水 → HCl
Sn	N	284.0	0.01 ~ 0.1	王水	—
Pb*	A	283.3	0.01 ~ 0.3	王水 · HClO ₄	HCl (HNO ₃) · HClO ₄
Mg	A	285.2	0.01 ~ 0.1	HCl · HClO ₄	王水 · HClO ₄
Ca	N	422.7	0.002 ~ 0.01	HCl · HNO ₃	王水 · HClO ₄
Zn	A	213.9	0.001 ~ 0.02	王水 · HClO ₄	—
Bi**	A	223.1	0.003 ~ 0.1	王水 → HCl	王水 · HClO ₄ → HCl
Sb	A	217.6	0.005 ~ 0.05	HCl · HNO ₃	H ₂ SO ₄ · HNO ₃

* 鉄除去法の定量範囲 Pb 0.001 ~ 0.01%

** Bi 0.001 ~ 0.005%

り、鉄鋼あるいは原材料の分析方法を組み立てるうえで干渉の本質を知りその防止法を研究することは重要である。

3. 鉄鋼およびその原材料分析への応用

3.1 鉄鋼

鉄鋼分析については既に述べたように JIS 法が鉄共研・化学分析分科会で審議され、原案作成が終了している。以下この方法についての概要を述べる。このたび制定される大部分の元素の定量は試料を酸で分解後鉄共存のまま定量する直接法である。ただし Pb, Bi についてはその含有率が微量なために鉄除去法も採用されている。表 3 に各元素の定量に用いるフレイム、分析線、定量範囲、溶解法を、表 4 にこれらの元素の定量における所内、所

間許容差⁹⁾を示す。定量範囲は共同実験が行なわれた含有率範囲内で、しかも精度的に鉄鋼分析に十分適用できる範囲を示している。今後の検討によつては定量下限、上限ともに拡大の余地のある元素も多い。定量下限は測定時の検出下限の 5~10 倍に相当する含有率が適当であろう。たとえば検出下限 0.01 μg/ml の元素の定量下限は試料 1g を 100 ml にした場合に 0.0005~0.001% となる。参考までに著者らの経験に基づく Fe 1% 溶液における各元素の検出下限を表 5 に示す。表 4 には原子吸光法検討の初期に行なわれた共同実験の結果も含み、この方法が普及した今日ではさらに精度が向上しているものと推定される。この方法と従来の化学分析 (JIS G 1201) の対比は、一般に元素含有率 1% 以下では原子吸光法がすぐれており、1~2% ではほぼ同等で、それ以上

表 4 鉄鋼の原子吸光法の所内, 所間許容差⁹⁾

成分	定量方法	実験範囲 (%)	所内許容差	所間許容差
Si	直接法	0.04 ~ 0.54	D_2' (0.0170Si+0.0022)	D_2' (0.0311Si+0.0026)
Mn	直接法	0.4 ~ 1.5	D_2' (0.0066Mn+0.0041)	D_2' (0.0038Mn+0.0089)
Ni	直接法	0.01 ~ 2.0	D_2' (0.0052Ni+0.0022)	D_2' (0.0082Ni+0.0023)
Cr	直接法	0.008 ~ 2.0	D_2' (0.0076Cr+0.0011)	D_2' (0.0135Cr+0.0026)
Mo	直接法	0.002 ~ 2.5	D_2' (0.0081Mo+0.0021)	D_2' (0.0126Mo+0.0034)
Cu	直接法	0.05 ~ 0.41	D_2' (0.0093Cu+0.0015)	D_2' (0.0173Cu+0.0011)
V	本文法 備考法	0.006 ~ 1.1 0.5 ~ 3.4	D_2' (0.0104V+0.0021) D_2' (0.0118V-0.0010)	D_2' (0.0170V+0.0012) D_2' (0.0113V+0.0122)
Co	本文法 備考法	0.008 ~ 0.23 0.008 ~ 0.23	D_2' (0.0124Co+0.0005) D_2' (0.0169Co+0.0014)	D_2' (0.0169Co+0.0005) D_2' (0.0191Co+0.0010)
Ti	本文法 備考2法	0.01 ~ 0.42 0.01 ~ 0.42	D_2' (0.0152Ti+0.0005) D_2' (0.0151Ti+0.0005)	D_2' (0.0216Ti+0.0003) D_2' (0.0135Ti+0.0008)
Al	直接法	0.006 ~ 0.08	D_2' (0.0088Al+0.0006)	D_2' (0.0197Al+0.0005)
Sn	直接法	0.005 ~ 0.09	D_2' (0.0073Sn+0.0008)	D_2' (0.0128Sn+0.0009)
Pb	直接法 鉄除去法	0.09 ~ 0.23 0.0007~0.005	D_2' (0.0137Pb+0.0000) D_2' (0.0098Pb+0.0001)	D_2' (0.0150Pb+0.0020) D_2' (0.0090Pb+0.0002)
Mg	直接法	0.01 ~ 0.05	D_2' (0.0018Mg+0.0007)	D_2' (0.0292Mg+0.0001)
Ca	本文法 備考法	0.002 ~ 0.008 0.002 ~ 0.008	D_2' (-0.0167Ca+0.0004) D_2' (0.0518Ca+0.0001)	D_2' (0.0205Ca+0.0003) D_2' (0.0335Ca+0.0003)
Zn	直接法	0.0009~0.02	D_2' (0.0270Zn+0.0001)	D_2' (0.0295Zn+0.0003)
Bi	直接法 鉄除去法	0.003 ~ 0.014 0.0007~0.003	D_2' (0.0593Bi+0.0000) D_2' (0.0506Bi+0.0001)	D_2' (-0.0131Bi+0.0008) D_2' (0.0000Bi+0.0001)
Sb	本文法 備考法	0.006 ~ 0.05 0.006 ~ 0.05	D_2' (0.0003Sb+0.0005) D_2' (0.0062Sb+0.0008)	D_2' (0.0124Sb+0.0006) D_2' (0.0165Sb+0.0001)

$$D_2' = 2\sqrt{2}$$

表 5 各元素の検出下限

検出下限 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	元 素
<0.01	Mg, Mg*, Zn, Mn, Ca*, Cr*, Cu
0.01~0.04	Co, Ni, Ca, Cr, Mo*
0.05~0.09	Pb, V*, Al*, Bi, Sb
0.1 ~ 0.3	Ti*, Si*, Sn*

* 亜酸化窒素-アセチレンフレーム

では化学分析の方がすぐれている。

干渉防止剤には Sr が Mg, Ca (Mnは解説) に, Al が Mo, V, Ti (Si は解説) に用いられている。Ni, Cu, Co, Zn は Fe のバックグラウンド吸光による誤差を避けるために純鉄を MIBK (メチルイソブチルケト

* JIS では連けい定量という表現をしている。

ン) 抽出により精製して標準合成溶液に使用している。このことは特にこれらの元素の微量域定量には重要である。試料はかりとり量および希釈量は定量元素の測定感度と含有率に応じて 0.1 g → 100 ml から 2 g → 25 ml となっている。

原子吸光法は同一処理溶液からの逐次定量* が容易であることが他の化学分析法と異なる特長の1つである。一般に逐次定量が行なわれる元素は干渉防止剤を添加せず直接に空気-アセチレンあるいは亜酸化窒素-アセチレンで定量する Si, Mn, Cu, Ni, Cr, Co, Al のグループ, Al を干渉防止剤とする Mo, V, Ti のグループ, Sr を干渉防止剤とする Mg, Ca のグループに大別される。逐次定量法の適用にあたっては酸不溶解残さの有無, 共

存元素の干渉、干渉防止剤、各元素の測定感度、含有率などを考慮する必要がある。また溶解時にゲル化、揮散、加水分解を起しやすい元素や、器具、試薬などから汚染しやすい元素との逐次定量はこれらの点を十分留意して行なわなければならない。

3.2 鉄鉱石

鉄鉱石は対象成分およびその含有率からみて原子吸光法で分析するのに極めて適している。一般に鉄鉱石の分析対象となる 21 元素のうち、現在原子吸光の適用外とされているのは含有率の点で Fe, Si, 感度の点で As, Sn, そして直接法で測定不可能な P, S の 6 元素にすぎない。JIS 法⁹⁾に制定されている 15 成分は 4 つのグループで逐次定量ができる。その概要は次のようである。

(1) CaO, MgO, Mn: 試料 1g を塩酸 30 ml で溶解後硝酸 5 ml を加えて酸化し乾固する、析出塩を塩酸 (1+1) 20 ml で溶解しろ過する。残さはふつ化水素酸でけい素を揮散させたのちピロ硫酸カリウムで融解後主液に合し、水で 100 ml とする。この溶液から 10 ml 分取しストロンチウム溶液 (Sr 20mg/ml) を 10 ml 加え水で 100 ml とし原子吸光光度計で測定する。

(2) Al₂O₃, Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Bi, Co: (1) の分液後の残液から測定する。

(3) TiO₂, V: (1) と同様に処理後アルミニウム溶液 (Al 5mg/ml) を 10 ml 加え水で 100 ml とし、測定する。

(4) Na₂O, K₂O: 試料 0.5g を塩酸 20 ml とふつ化水素酸 5 ml で溶解し、過塩素酸 10 ml を加えて自煙処理後水で 100 ml とし、測定する。

検量線は純鉄と各元素の標準溶液との合成溶液を試料と同一の処理、測定を行ない作成する。

Ca, Mg, Cr は空気-アセチレンフレームが規定されているが、亜酸化窒素-アセチレンフレームでも定量できる。共存元素のイオン化干渉は融解剤として使用するピロ硫酸カリウムにより防止でき、(1) のグループは Sr の添加を省くことができる。Zn, Ni, Pb, Bi, Co は Fe のバックグラウンド吸光による誤差を防ぐため、試料中の Fe に相当する精製した鉄を空試験に用いるとよい。

3.3 その他

石灰石中の MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, 耐火材料中の Fe, Al₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O などの定量は酸分解、融解法が異なるのみで 3.2 鉄鉱石に準じて定量できる。また電解法、ハロゲンエステル法で分離した鉄鋼中の非金属介在物、たとえば SiO₂, Al₂O₃, FeO, MnO, Cr₂O₃ などについても 3.1 の鉄鋼に準じて定量できる。これ

らの方法は従来の滴定法、重量法、吸光光度法に比較して極めて簡単な操作でしかも迅速に精度よく分析できる。

製鉄、製鋼副原料中の不純物の定量を行なう場合、多くは標準添加法が用いられている。この方法によるとマトリックスの干渉は無視できるが、微量分析の場合はバックグラウンドの補正が必要となる。定量操作は試料に適した溶解方法を定めることが先決であり、標準添加法を用いる限り干渉防止剤の添加はほとんど必要としない。

廃棄物の定量は 3.2 で述べた鉄鉱石の定量操作あるいは JIS の工場排水試験方法¹⁰⁾による。微量が対象となることが多いので、バックグラウンドの補正は必ず行なわなければならない。一般に連続光が用いられる。また直接法では感度が不足する人が多いので、溶媒抽出の併用などにより行なわれている。

4. 原子吸光分析法の応用拡大について

4.1 化学的処理の併用による方法

(1) 分離法 直接法で定量を行なう場合、測定溶液中の試料濃度は噴霧効率、バーナースロットへの塩のつまりなどのために限度がある。そこで分離操作を行なうことにより単位試料溶液中の測定元素の濃度を増加する手段が採られる。分離法としては溶媒抽出、沈殿分離、イオン交換分離などがあり、従来の化学分析のテクニックがそのまま用いられる。これらの分離法のうちでは有機溶媒抽出法が最もよく用いられ、被測定元素を水相に残す方法と有機相に抽出させる方法がある。前者は濃縮効果としてはあまり期待できないが、水相を燃焼させるために測定誤差は小さい。鉄鋼分析では後藤ら¹¹⁾の研究で確立された MIBK 抽出による Fe の除去がよく使用される。後者は容積の少ない有機相への濃縮効果と有機相を燃焼させた場合の感度上昇の 2 つの利点により直接法に比較して定量下限値を 1~2 桁下げることができる。鉄鋼分析では KI-MIBK 抽出が推奨される。この抽出法によると定量的に抽出される Pb, Bi, Sb, Te²⁰⁾ の微量分析に有効である。そのほか、比色分析に用いられている溶媒抽出法を原子吸光法に利用できる。抽出を行なった後測定手段として比色によるか、原子吸光によるかは両者の感度、精度、迅速性に関係する問題で一概には決めがたい。しかしながら原子吸光は“目的元素が定量的に抽出されれば共存元素の一部が抽出されてもよい”という点では比色法より有利である。

(2) 間接法

原子吸光法で定量できないあるいは極端に感度の悪い

目的元素と原子吸光法で測定できる元素により一定組成の難溶性塩あるいは錯体を生成させ、その中の目的元素以外の金属を原子吸光法で測定し、間接的に目的元素を定量する方法である。この方法に関する論文は山本²¹⁾、KIRKBRIGHT ら²²⁾によりまとめられている。鉄鋼分析に沈殿反応を応用したものとしてはSがある。これはSをBaにより硫酸バリウムとして沈殿させ、沈殿を分離溶解後Baを測定するか、分離後のろ液から過剰のBaを測定する方法である。錯体反応を利用するものにはヘテロポリ酸がある。これはSi, P, AsなどとMoによりモリブデン酸錯体を生成させ、これを有機溶媒に抽出し錯体中のMoを測定して間接的に目的元素を定量する方法である。この場合Si, P, As 1モルに対しMoの12モルが反応するので、微量分析には特に有効である。間接法は(1)の分離法とともに微量成分の分析、非金属元素の定量など原子吸光法の応用拡大の手段として、今後ますます発展することが予想される。

(3) 気化法 加熱あるいは化学反応によつて目的元素を気化させ、フレーム中に送り込むかあるいは吸収セル中でフレームを使用せず直接に原子の吸光を測定するもので、As²³⁾~²⁵⁾、Se²³⁾、Sb²⁶⁾が報告されている。HgはすでにJIS法¹⁹⁾に採用され、工場排水、土壌などの分析に広く用いられている。

4.2 化学フレーム以外を用いる原子化法

原子化の手段に化学フレームを用いない方法は早くから研究²⁷⁾されている。現在主として実用化されているものは、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気中でカーボンや融点の高い金属の抵抗体に試料溶液を入れ、高電流を流して蒸発、原子化させる方法である。近年この種の研究は多く、総説²⁸⁾も出されている。この方法は試料溶液が少量で極微量の定量に適しているが、共存元素の干渉、バックグラウンドの補正など未解決の問題も多い。鉄鋼関係への実用例は少ないが、原子吸光の1つの方向を示唆しているものと言える。

以上鉄鋼およびその原材料分析における原子吸光法の現況について述べた。この方法は従来の分析法と比較して多くの長を有し、現在では鉄鋼分析における必須のものとなつている。今後の方向として分析法では直接法における各種干渉のより深き解明による精度、正確さの向上、各種分離法、間接法などを用いる微量分析法の確

立、装置面では光源、原子化部などの改良、無炭化法など新しい手法の開発によりさらに応用領域の拡大がなされるであろう。

文 献

- 1) A. WALSH: Spectrochim. Acta, 7(1955), p. 108
- 2) 鈴木, 武内: 工化, 66(1963), p. 690
- 3) 後藤, 池田, 厚谷: 分析化学, 13(1964), p. 111
- 4) M. D. AMOS and J. B. WILLIS: Spectrochim. Acta, 22(1966), p. 1325
- 5) 遠藤, 中原: 鉄と鋼, 57(1971), p. 2285
- 6) C. R. HINES and T. R. DULSKI: Anal. Chem., 43(1971), p. 100R
- 7) 須藤, 斎藤: 分析化学, 21(1972), p. 127R
- 8) JIS M 8204-1971, 鉄鉱石の原子吸光分析方法, [日本規格協会]
- 9) JIS G 1205-1974, 鉄および鋼の原子吸光分析方法, [日本規格協会] 発刊予定
- 10) W. SLAVIN: Atomic Absorption Spectroscopy, (1968), [Interscience Publishers], 下村ほか訳: 原子吸光分析, (1970), [広川書店]
- 11) 武内, 鈴木: 原子吸光分光分析, (1971), [南江堂]
- 12) 武者, 下村: 原子吸光分析, (1972), [共立出版]
- 13) 保田, 長谷川: 原子吸光分析, (1972), [講談社]
- 14) 鈴木, 武内, 田村, 不破, 武者編: 原子吸光分析の実際, (1973), [南江堂]
- 15) 日本鉄鋼協会: 鉄鋼およびその原材料の原子吸光分析法(仮称), 発刊予定
- 16) 遠藤, 中原: 鉄と鋼, 59(1973), p. 850
- 17) 遠藤, 中原: 鉄と鋼, 57(1971), p. 1553
- 18) JIS K0102-1971, 工場排水試験方法, [日本規格協会]
- 19) 後藤, 柿田, 古川: 日本化学雑誌, 79(1958), p. 1513
- 20) 後藤, 柿田: 日本化学雑誌, 82(1961), p. 1212
- 21) 山本: 鈴木その他編: 原子吸光分析の実際, (1973), p. 151 [南江堂]
- 22) G. F. KIRKBRIGHT and H. N. JONSON: Talanta, 20(1973), p. 433
- 23) T. NAKAHARA, H. NISHINO, M. MUNEMORI, and S. MUSA: Bull. Chem. Soc. Japan, 46(1973), p. 1706
- 24) U. T. HILL: Atomic Absorption Spectroscopy, ASTM STP 443, (1969), p. 83
- 25) R. C. CHU, G. P. BARRON, and P. A. W. BAUMGARNER: Anal. Chem., 44(1972), p. 1476
- 26) E. N. POLLOCK and S. J. WEST: Atomic Absorption Newsletter, 11(5)(1972), p. 104
- 27) L'vov: Spectrochim. Acta, 17(1961), p. 761
- 28) G. F. KIRKBRIGHT: Analyst, 96(1971), p. 609