

川崎製鉄技術研究所 鷲見 清, 榎谷暢男, 合田明弘

1. 緒 言

化学炎方式による原子吸光分析において、炎の温度やガス組成と被検元素およびそれらを含む化合物の安定性との関係を明らかにすれば、化学干渉の問題を従来の経験のみに頼ることなく予知することができる。理論的検討の第1段階として、被検元素酸化物の解離酸素分圧と化学炎中の酸素分圧とを熱力学的計算から求め、両者の比較から分析に適切な炎温度や燃料ガス組成の条件ならびに各元素の検出限界の序列に関する推定を行ない、有用な知見を得ることができた。

2. 計算および結果

酸素-アセチレン、空気-アセチレンおよび亜酸化窒素-アセチレンの三つの燃料種について7種類の平衡反応式 ( $C/O > 1$  に対しては固体炭素の存在を考慮8種類) および物質収支式を用い、種々の条件下における平衡ガス組成を計算した。平衡時のガス成分としては  $H, H_2, H_2O, O, O_2, CO, CO_2, N, N_2$  および  $NO$  の11成分の存在を仮定し、最高11元の連立方程式を Newton-Raphson 繰返し法によつて解いた。亜酸化窒素-アセチレン炎に対する酸素分圧の計算例を図1に示す。

燃料組成によつて規制される酸素分圧が金属酸化物の解離にともなう酸素分圧よりも低い場合には、金属元素が安定に存在し、酸素分圧の関係が逆の場合には金属酸化物の方が安定になる。そこで鉄鋼分析で取扱われることの多いいくつかの金属元素について、それらの酸化物に関する解離平衡反応の標準自由エネルギー変化を用いて解離酸素分圧を計算した。2800Kにおける各元素の計算結果を解離酸素分圧の大きさの順序に並べると表1のようになる。なお、Perkin-Elmer社が発表している検出限界濃度<sup>1)</sup>も併記した。

3. 考 察

炎中の酸素分圧は燃料の  $C/O$  に大きく依存し、三つの燃料種についてはいずれも  $C/O = 1$  を境にして急激な変化が見られた。解離酸素分圧と検出限界濃度の間には相関関係のあることが認められた。すなわち、その元素の酸化物の解離酸素分圧が大きいものほど感度は高い。図1の酸素分圧と表1の解離酸素分圧の計算結果を比較することにより分析に適切な炎の条件を推定することが可能である。なお、表1で解離酸素分圧と検出限界濃度の序列が一致しない元素については、金属の蒸気圧の差などが原因として考えられる。

文献 1) Perkin-Elmer社原子吸光分析法マニュアル(1971)

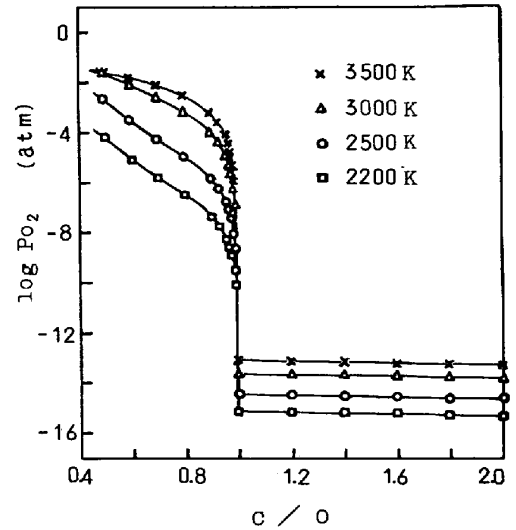


図1 亜酸化窒素-アセチレン炎における  $C/O$  と酸素分圧の関係

表1 各元素の酸化物の解離酸素分圧と検出限界濃度の関係

元素	解離酸素分圧 (2800K) ( $atm$ )	検出限界 ( $\mu g/ml$ )
La	$3.78 \times 10^{-14}$	2
Zr	$1.53 \times 10^{-11}$	5
Al	$2.54 \times 10^{-10}$	0.03
Ti	$2.51 \times 10^{-9}$	0.09
Si	$3.66 \times 10^{-8}$	0.08
Nb	$7.24 \times 10^{-8}$	1
Ta	$8.91 \times 10^{-8}$	2
Be	$6.27 \times 10^{-5}$	0.001
Ca	$1.31 \times 10^{-4}$	0.001
Ba	$2.45 \times 10^{-4}$	0.02
Fe	$3.02 \times 10^{-4}$	0.01
Sr	$5.17 \times 10^{-4}$	0.01
Ga	$1.22 \times 10^{-2}$	0.1
Mn	$2.33 \times 10^{-2}$	0.002
Cr	$1.01 \times 10^{-1}$	0.003
Li	$1.06 \times 10^{-1}$	0.0006
In	$1.95 \times 10^{-1}$	0.05
Mg	$2.16 \times 10^{-1}$	0.0001
Co	$5.66 \times 10^{-1}$	0.01
Zn	$2.54 \times 10^0$	0.002