

# 酸分解試料溶液直接導入-黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中の微量元素の定量

小林 剛\*・長谷川 信一\*・吉岡 孝之\*

Determination of Trace Elements in Acidic Solution of Iron and Steels by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Takeshi KOBAYASHI, Shin-ichi HASEGAWA and Takayuki YOSHIOKA

**Synopsis** : Graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS) has been applied to the determination of trace amounts of arsenic, bismuth, cadmium, lead, thallium and zinc in the acidic solutions of iron and steels. The iron and steels were dissolved in nitric acid. After the solution (20  $\mu$ l) was pipette into a L'vov platform furnace, it was ashed (600°C-30 s, hydrogen 5 ml/s) and then atomized by using argon as a purge gas and atomic absorption of each analyte was measured. The effect of iron concentration was suppressed by the use of peak area measurement. Synthetic calibration solutions were prepared by addition of standard solution of each analyte to iron or nickel matrix solution. For arsenic, bismuth, cadmium, lead, thallium and zinc, the limits of detection ( $3\sigma$  of blank values) were 0.05, 0.025, 0.002, 0.017, 0.025 and 0.003 ppm, respectively, when one gram of the specimen was used. The proposed method is able to be applied to other analyte in iron and steels.

**Key words**: graphite furnace atomic absorption spectrometry; iron and steels; trace analysis; determination of arsenic; bismuth; cadmium; lead; thallium and zinc.

## 1. 緒言

近年、高純度鉄や高純鋼の研究ならびにそれらの溶製技術の開発等に関連して、化学分析における定量下限および分析精度の向上が強く要望されている。さらに、化学分析で使用する試薬種によっては有害性が指摘され、その解決が急務とされている。そこで、金属材料中の微量元素定量に広く利用されつつある黒鉛炉原子吸光法<sup>1,2)</sup>の適用を検討した。本研究では超微量分析で問題となる検量線の作成法や試料中の偏析等を考慮し、酸分解試料溶液直接導入法で行った。超微量元素定量においては特に使用する試薬や器具等からの汚染が問題となる。それらの汚染が避けられること、さらに、迅速化という観点から、煩雑な前処理を省いて少量の酸による分解のみの最小限の前処理とする試料の酸分解溶液直接導入-黒鉛炉原子吸光法による鋼中微量元素定量法の確立を本研究の目的とした。著者らは、黒鉛炉にL'vovプラットフォーム<sup>3)</sup>を使用し、温度安定化原子化法<sup>4)</sup>を利用する黒鉛炉原子吸光法による一連の研究を行い、共存元素の干渉の抑制、感度および分析精度、同一黒鉛炉の多数回測定等について優れた結果を得ている。さらに、灰化時にパージガスとして水素を通気することで分析元素の無損出灰化に効果が大きいことを報告した<sup>5,6)</sup>。本研究では、鉄鋼に含有する6種類の主に低融点元素につ

いて、より高感度な定量法の確立を目的とし、分析元素の無損失灰化法と高効率原子化法を検討した。この場合、各元素の測定条件、灰化時におけるパージガスの選択、黒鉛炉の選定、バックグラウンド補正の有無等の最適化が因子となる。さらに、試料溶液直接導入法による検出下限の向上には高濃度試料溶液の適用が必要で、その検討を行った。また、本法にはマトリックスモデファイアー効果が存在するため検量線作成用の標準溶液にはある程度の濃度のマトリックス元素が必要となる。そこで鉄鋼分析に必要なFeに代替可能なマトリックス元素の選定を検討した。その結果、代替可能なマトリックス元素としてNiおよびCoが適していることを見だし、また各分析元素の最適測定条件を選定することにより、高濃度試料溶液にも適用できる高感度で迅速な定量法を確立した。

## 2. 実験

### 2.1 装置

原子吸光分析装置はPerkin-Elmer社製Z5100型原子吸光度計にMassmann型の黒鉛炉HGA(Heated Graphite Atomizer)-600型黒鉛炉原子化装置および5100PC型原子吸光度計に横型黒鉛炉THGA(Transversely HGA) 5100ZL型黒鉛炉原子化装置を取り付けて用いた。それぞれの原子化装置

Table 1. Operating parameters.

Massmann HGA					
Analyte	Wavelength (nm)	Ashing-Ar <sup>a)</sup> (°C-s-s) <sup>d)</sup>	Ashing-1 <sup>b)</sup> (°C-s-s) <sup>d)</sup>	Ashing-2 <sup>c)</sup> (°C-s-s) <sup>d)</sup>	Atomizing (°C-s-s) <sup>d)</sup>
As	193.7	750-10-30	600-10-30	600-1-19	2400-0-4
Bi	223.0	500-10-30	↓	↓	1700-0-4
Cd	228.8	500-10-30	↓	↓	950-0-5
Pb	283.3	500-10-30	↓	↓	1600-0-4
Tl	276.8	500-10-30	↓	↓	1200-0-5
Zn	213.9	500-10-30	↓	↓	1200-0-5
Massmann THGA					
As	193.7	1300-10-30	600-10-30	600-1-19	2100-0-5
Bi	223.0	600-10-30	↓	↓	1600-0-4
Cd	228.8	500-10-30	↓	↓	1000-0-4
Pb	283.3	850-10-30	↓	↓	1500-0-4
Tl	276.8	600-10-30	↓	↓	1200-0-4
Zn	213.9	500-10-30	↓	↓	1200-0-5

Drying: 130°C-20s-20s, Cleaning: 2600°C-1s-4s.

a) Purge gas argon=5ml/s

b) Hydrogen reduction step, H<sub>2</sub>=5ml/s

c) Argon exchange step, Ar=5ml/s

d) First and second times represent ramp time and hold time, respectively.

には同社製のオートサンプラーを取り付けた。黒鉛炉にはいずれもパイロコーティング黒鉛管にL'vovプラットフォーム(パイロリテックグラファイト製)を内装して用いた。光源は各元素とも中空陰極管を用いた。酸素の分析にはLECO社製TC-436型酸素窒素同時分析装置を使用した。

### 2.2 試薬

金属類はすべてSpex Industries, USA製またはJohnson Matthey Chemicals, UK製の高純度品を使用した。分析元素の標準溶液はすべて関東化学社製の原子吸光分析用標準溶液(1 mg/ml)を用い、使用時にこの原液を水で希釈して用いた。酸類は全て関東化学社製の原子吸光分析用を使用した。水は蒸留水を非沸騰式蒸留水製造装置(藤原製作所製)でさらに精製したものを用いた。また、試薬の調製および試料の分解等は全てクリーンベンチ(クラス100)内で行った。パージガスは超高純度アルゴン(99.999%)と水素(99.5%)を使用した。

### 2.3 実験操作

高純度Fe 1.0gをビーカー(200 ml)にはかり取り、硝酸を用いて熱板上で加熱分解し、冷却後、分析元素の標準溶液を一定量添加して100 mlメスフラスコに移し入れ定容とした。これらの溶液の調製後の分析元素濃度はCd, Znで0.001 µg/ml, Bi, Pb, Tlで0.05 µg/ml, Asで0.1 µg/mlとした。さらに、分析元素無添加の溶液を調製しブランク溶液とした。この溶液20 µlをオートサンプラーで黒鉛炉内に注入し、Table 1に示す条件で吸光度を測定した。吸光度はピーク面積値とピーク高さ値を同時測定し、同一溶液を3回測定してその平均値を用いた。本法による灰化ステップから原子化ステップへの昇温時間(Ramp time): 0sはMaximum power modeで昇温することを示し、その昇温速度は約2000°C/sである。また、以降の実験に用いた溶液の調製後の濃度は特に表示しない場合、Fe濃度は10 mg/ml, 硝酸濃度は1.5 Mで行った。

Table 2. Comparison of sensitivities of each analyte between HGA atomizer and THGA ones.

Analyte	Sensitivities <sup>a)</sup> (pg)	
	HGA	THGA
As	19.1	38.0
Bi	19.0	52.0
Cd	0.38	1.1
Pb	10.0	25.3
Tl	19.5	53.0
Zn	0.40	0.82

a) Concentration giving 1% absorption (0.004 absorbance unit).

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 測定条件の検討

各元素の基本的な測定条件の選定を行うために、2・3で調製した溶液を用いて分析元素ごとの灰化温度曲線と原子化温度曲線を求めた。黒鉛炉にはMassmann型のHGAおよびTHGAともにパイロコーティング黒鉛管にプラットフォームを取付けて使用した。初めにパージガスにはいずれの元素でもアルゴンを使用し、原子化ステップでは通気を止めて測定した。なお、測定条件の選定には、吸光度が最大であること、測定精度が良いこと、一定の吸光度を示す温度範囲を有すること等を評価基準として、これらを満足させることとした。それらの結果から各元素の測定条件をTable 1に示すように選定した。次に、灰化時のみパージガスに水素を通気し、パージガスにアルゴンを使用した場合と同様に行った。なお、水素ガスによる灰化ステップの後に炉内の水素をアルゴンに置換するため灰化温度と同じ温度で置換ステップ20sを新設した。その結果、いずれの元素も500~600°Cで良好な結果が得られた。以降の実験では、Table 1の条件を基本として進めた。

### 3.2 黒鉛炉の検討

黒鉛炉内にL'vovプラットフォームを取付け、プラットフォーム上から原子化することが熱的に安定した温度で原子化が行えるなど優位であり、特に低融点、低沸点元素の分析に優れていることを報告した<sup>6)</sup>。また、近年、原子化部に横型黒鉛炉(THGA)を用いる方式が使用されている。この方式は従来のMassmann型と異なり、電極部が黒鉛管の両端ではなく両側面に有る。その結果、電極部の冷却に伴う黒鉛管の熱勾配部が極めて少ない等の利点が考えられる。そこで、感度や測定回数の安定性について従来の黒鉛管HGA(内径6 mmφ, 長さ28 mm)にプラットフォーム(長さ14 mm)を取付けた場合と横型黒鉛管THGA(内径6 mmφ, 長さ18 mm)にプラットフォーム(長さ10 mm)を取付けた場合と比較した。測定条件はTable 1に示した、それぞれの黒鉛炉の最適条件で行った。結果をTable 2に示す。各元素とも感度は従来のHGAが優れていた。しかし、多数回測定における感度の安定性や測定可能回数の点ではTHGAが優れていた。THGAの場合、原子化温度およ

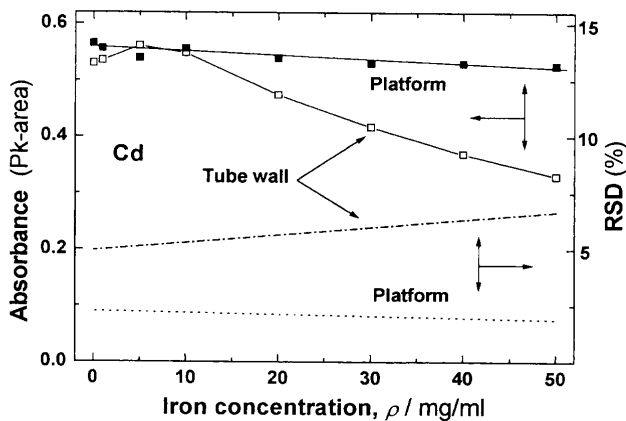


Fig. 1. Effect of iron concentration on the absorbance of cadmium.

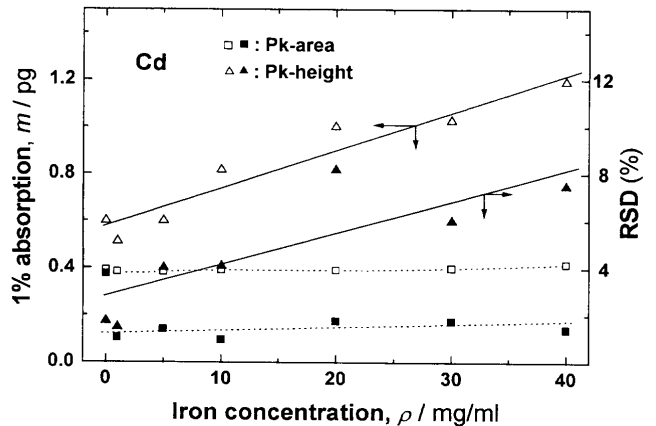


Fig. 2. Effect of iron concentration on the sensitivities and relative standard deviation of cadmium.

Table 3. Reciprocal sensitivities and detection limits for the determination of each analyte in iron solution.

Analyte	Iron Concentration (mg/ml)	Sensitivity <sup>a)</sup> (pg)		Limits of detection <sup>b)</sup> (mass ppm)	
		Pk-area	Pk-height	Pk-area	Pk-height
As	5	20	32	0.095	0.12
	40	45	50	0.030	0.08
Bi	5	19	25	0.045	0.050
	40	25	37	0.008	0.027
Cd	5	0.4	0.4	0.007	0.014
	40	0.5	1.2	0.001	0.008
Pb	5	10	12	0.031	0.037
	40	12	25	0.004	0.016
Tl	5	21	18	0.028	0.075
	40	30	30	0.010	0.035
Zn	5	0.4	0.4	0.006	0.012
	40	0.5	0.5	0.001	0.007

a) Concentration giving 1% absorption (0.004 absorbance unit).  
 b) Concentration giving 3σ of blank value.

びクリーニング温度がHGAと比較すると全体的に低い温度で行えることにより黒鉛炉の消耗が抑制された等の理由によるものと考えられる。また、THGAは黒鉛管内の低温部が極めて小さいことからメモリー効果が小さいため、高融点元素の定量に適していることが推察できる。

### 3.3 マトリックスを高濃度を含む試料溶液の適用

試料溶液直接導入法における検出下限の向上は、共存するマトリックスの影響を抑制することによって達成できる。そこで、Feマトリックス試料への適用を検討した。黒鉛管にプラットフォームを取付ける場合とパイロコーティング黒鉛管のみの場合での吸光度のピーク面積値を比較した。Fig. 1にCdの結果を示す。プラットフォーム上からの原子化では蒸気圧の高いCdはFe濃度が増加しても感度および測定精度に大きな変化は見られなかった。しかし、黒鉛管内にプラットフォームを使用しない黒鉛管壁からの原子化ではFe濃度の増加に伴い吸光度は低下し、測定精度も低下した。さらに、プラットフォーム使用時におけるCdの吸光度の測定法の違いについても調べた。結果をFig. 2に示す。ピーク面積値での測定では、Fe濃度が40 mg/mlに増加しても一定の感度と測定精度を示した。他方、ピー

ク高さ値ではFe濃度の増加に伴い、感度および測定精度が低下した。これらの結果からCdの場合、黒鉛管にプラットフォームを取り付け、吸光度をピーク面積値で行えばFe濃度が増加しても感度および測定精度に影響が小さいので、定量下限の向上が期待できた。そこで、各元素の高濃度Fe溶液に対する感度および検出下限を調べた。結果をTable 3に示す。CdやZnのように蒸気圧の高い元素はFe濃度にほぼ比例して検出下限が向上した。Pb、BiやTlでも大きな効果が認められた。しかし、Asの場合、ピーク面積値で測定すればある程度効果は見られるが、原子化時のピークの消失までに長時間を要する。40 mg/mlの溶液を測定する場合で10s以上の原子化時間が必要となり、黒鉛炉の寿命等実用性の面で問題があることが判明した。以上のようにFeに対して比較的蒸気圧の高い元素の場合、黒鉛炉にプラットフォームを使用し、測定をピーク面積値で測定すれば、Fe濃度が増加しても感度および測定精度に影響が小さいので、一般的に行われている5~10 mg/ml溶液と比較して高濃度試料溶液の適用により検出下限の向上が行えた。

Table 4. Sensitivity ratios of each analyte dependence on a with/without iron matrix in sample solution.

Analyte	Sensitivity ratio (With/without Fe matrix)
Cd	0.85
Zn	0.90
Tl	0.81
Bi	1.60
Pb	1.45
As	1.38

Fe : 10mg/ml

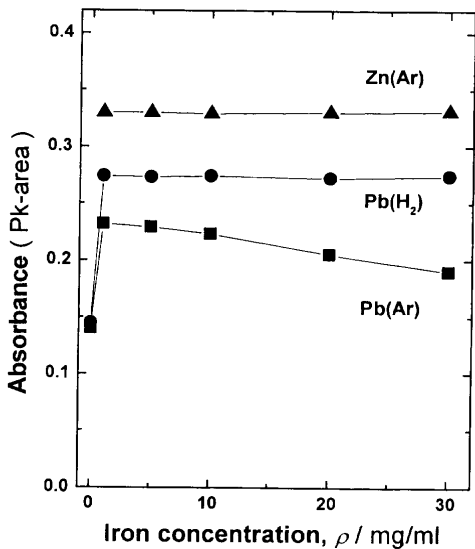


Fig. 3. Effect of iron concentration on the absorbances of each analyte.

### 3.4 検量線用標準溶液の検討

試料溶液直接導入-黒鉛炉原子吸光法ではマトリックス成分が分析元素の感度に影響を及ぼすことが知られている。そこで、その影響を調べるためマトリックスとしてFe溶液に各分析元素を添加し、Fe濃度10mg/mlの溶液とFeを含有しない硝酸溶液を用い、各元素の吸光度を測定し、その感度比較を行った。測定は灰化時のパージガスを水素通気で行った。結果をTable 4に示す。その結果、Feによる干渉としてCd, ZnおよびTlでは負の干渉を示し、Bi, PbおよびAsでは正の干渉を示した。負の干渉を示した各元素の原子化温度はいずれもマトリックスであるFeの融点(1535°C)より低温の950~1200°Cで行われている。したがって、Feは固体の状態であり、マトリックスモディファイアー的効果を示さなかったものと考察された。他方、正の干渉を受けたBi, PbおよびAsはFeによる、マトリックスモディファイアー効果が確認された。以上のようにいずれの元素でもマトリックスであるFeの干渉を受けることが明らかになった。そこで、ZnとPbについてFe濃度と吸光度の関係を調べた。測定は灰化時に水素およびアルゴンを用いてそれぞれに行った。結果をFig. 3に示す。Znの場合、パージガス種に関係なくFe濃度が増加しても一定の吸光度を示した。しかし、Pbではパージガスにアルゴンを使用した場合、Fe濃度が増加すると吸光度が低下し

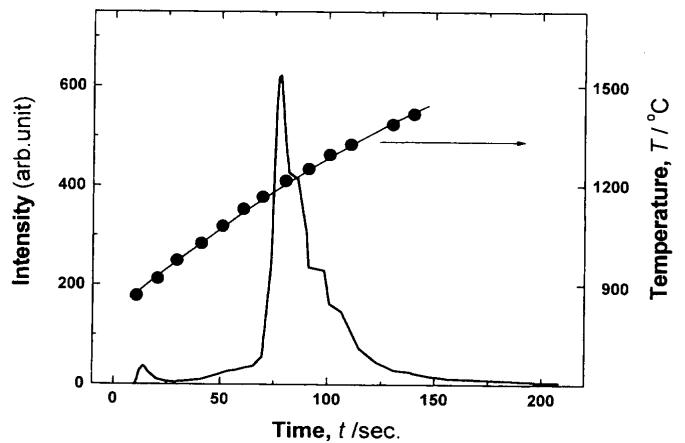


Fig. 4. Extraction curve of oxygen in iron.

た。他方、灰化を水素ガスで行えばFe濃度に関係なく一定の吸光度を示した。この原因として、炉内での灰化過程において、硝酸鉄が灰化時に酸化鉄を生成し、原子化時に熱分解または還元によってCOを発生し、そのCOガスによってPbの原子蒸気を早期に炉外に揮散させたものと考察した。その原因解明のため、Fe溶液の灰化終了後のプラットフォームを取出し、酸素分析装置を用いて酸素の抽出曲線を求めた。プラットフォームは溶液注入前に2500°C-8s空焼き後、Fe溶液を注入して乾燥後、600°Cで30秒間灰化後、プラットフォームを取出し、直ちに不活性ガス融解-赤外線吸収法により酸素分析<sup>7)</sup>を行った。結果をFig. 4に示す。酸素の抽出は主に1200°C付近から始まり、1400°Cでほぼ終了した。これらの結果とFig. 3で示した灰化時のパージガスにアルゴンを使用した場合、およびFe濃度が増加するとPbの吸光度が低下した結果を合わせて考察すると、Pbの原子化温度は1600°Cであり、原子化時にCOが発生したことが原因であると判明した。また、Znについては原子化温度は1200°Cであり、原子化時間内でほとんどCOの発生が起こらず、Fe濃度に起因する酸素量の影響が認められなかった結果と一致した。以上の結果から検量線作成用の標準溶液はマトリックスとしてFeが必要であることが明らかになった。しかし、超微量域の定量を正確に行うには、より高純度のマトリックスが必要となるため、Feに変わるマトリックス元素の検討を行った。マトリックスとしての選定元素は硝酸に溶ける。さらに、高純度品が入手しやすい条件やFeに近い融点や沸点等の物性値<sup>8)</sup>を有するMn, Co, Ni, CuおよびPdを選んだ。各マトリックス元素の濃度は10mg/mlとし、分析元素はPbで行った。測定はFeマトリックスの最適条件とし、灰化時のパージガスにアルゴンおよび水素を用いて行った。結果をTable 5に示す。灰化時にパージガスとしてアルゴンを用いた場合、Feマトリックスに対していずれの元素も吸光度の一致が見られなかった。他方、灰化時のパージガスに水素を使用するとFeマトリックスに対し、CoおよびNi

Table 5. Effect of diverse elements on the relative absorbance of lead.

Diverse elements	Relative absorbance	
	Ar ashing	H <sub>2</sub> ashing
Without matrix	1.00	1.00
Fe	1.18	1.42
Mn	1.05	1.10
Co	1.38	1.40
Ni	1.43	1.43
Cu	1.40	1.38
Pd	0.08	0.07

Table 6. Determination of oxygen in the matrix residues.

Matrix	Oxygen found (mass %)				
	Purge: Ar				H <sub>2</sub>
	300 C°	600 C°	900 C°	1200 C°	600 C°
Fe	-	23	22.3	15.6	2.3
Pd	12.5	1.4	0.6	0.6	0.6
Ni	-	3.2	1.1	0.4	1.4
Co	-	16	1.4	1.0	2.4
Cu	-	10	1.1	0.5	1.2
Mn	-	24	24.2	16.9	23.8

Fe: 1500 C° → 0.5 mass%

で良い一致が見られた。なお、灰化時のパージガス種にかかわらずマトリックスがPdではほとんど吸光度を示さなかった。しかし、原子化温度を高温にすると吸光度は増大した。その原因として、Pdの融点は1554°Cであり、Pbの原子化温度1600°CではPdからのPbの蒸発がほとんど起こらなかったものと考察した。さらに、マトリックス元素種や灰化時のパージガス種による感度の違いについて、その原因と考えられる灰化後の酸素含有量を調べた。Feマトリックスを用いて酸素抽出曲線を求めたのと同様の方法で、各マトリックス元素の溶液を用い、各々のプラットフォーム上に注入、乾燥後、パージガスとしてアルゴンまたは水素を用い、所定の温度で灰化後プラットフォームを取出して酸素分析を行い、マトリックス元素中の酸素含有率として求めた。結果をTable 6に示す。パージガスにアルゴンを使用した場合、600°C灰化でFeおよびMnでは2価の酸化物FeO、MnOに近い酸素量を示すが、NiやPdでは大部分が金属状態に近い状態まで分解が進んでいた。この傾向は灰化温度が高い場合でも同様であった。他方、灰化時のパージガスに水素を用いると、灰化温度600°CではMnを除いた他の元素は残存酸素が少量で分解あるいは還元さ

れていた。これらの結果とTable 5の結果から、灰化終了後の酸素が原子化時にCOを発生してPb原子蒸気を早期に炉外に揮散させた事による吸光度の低下と判断した。以上の結果から、灰化時のパージガスとして水素を用いて測定を行えば検量線作成用標準溶液へのマトリックスには高純度金属の入手しやすいNiまたはCoを使用することで鉄鋼中のPbの定量が可能であることが明らかとなった、特にNiの場合は高純度品が入手しやすいので適している。なお、Pb以外の元素でも同様の手法の適用が可能と考えられた。

#### 4. 結言

酸分解溶液直接導入—黒鉛炉原子吸光法を鉄鋼中のAs, Bi, Cd, Pb, TlおよびZnの定量に適用した。その結果、試料を硝酸で分解し、黒鉛炉を用いてその溶液を直接原子化する場合について、黒鉛炉にプラットフォームを使用し、灰化時のパージガスに水素を用いて吸光度の測定をピーク面積法で行うことで、それぞれの元素の無損失灰化法と高効率原子化法の達成とマトリックス濃度の干渉を抑制することができ、同一溶液からの多元素分析を行うことができた。本法による検出下限をブランク値の3σとした場合、1g試料中濃度に換算するとAs: 0.05, Bi: 0.025, Cd: 0.002, Pb: 0.017, Tl: 0.025, Zn: 0.003 ppmであり、正確で迅速な微量定量法である。本法は高濃度試料溶液にも適用可能であり、さらに検出下限の改善が行えた。さらに、検量線作成用標準溶液に必要なFeの代替として高純度金属が入手しやすいNiまたはCoの適用が可能であることを明らかにした。

#### 文 献

- 1) H.Okochi, T.Kobayashi and S.Ito: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1889.
- 2) T.Kobayashi: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **33** (1994), 313.
- 3) B.V.Lvov: *Spectrochim. Acta*, **33B** (1978), 153.
- 4) W.Slavin, D.C.Manning and G.R.Carnick: *At. Spectrosc.*, **2** (1981), 137.
- 5) T.Kobayashi, K.Ide, H.Okochi, K.Abiko and H.Kimura: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1916.
- 6) T.Kobayashi, S.Hasegawa, T.Yoshioka and R.Hasegawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **58** (1994), 789.
- 7) T.Yoshioka, H.Okochi and R.Hasegawa: *Mater. Trans., JIM*, **34** (1993), 504.
- 8) 金属データブック改訂3版, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (1993).