

# 黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中微量 トランプ元素分析

小林 剛\*・長谷川 信一\*・伊藤 真二\*・井出 邦和\*・山口 仁志\*・山田 圭\*

Analysis of Iron and Steels for Tramp Elements by Graphite Furnace AAS

Takeshi KOBAYASHI, Shin'ichi HASEGAWA, Shinji ITOH, Kunikazu IDE, Hitoshi YAMAGUCHI and Katsura YAMADA

**Synopsis :** We examined the methods for determining trace amount of tramp elements contained in iron and steels using the graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS). We also investigated the graphite furnace heating conditions for no-loss ashing and high-efficiency atomization of tramp elements by the graphite furnace atomic absorption method. Vaporization of each element was observed for various heating conditions by using the electrothermal vaporization /ICP mass analysis method, which used the same type of graphite furnace as the one used for the atomic absorption method. As a result, we confirmed that all elements could only be observed by the atomizing step. Assuming the lower detection limit of this method to be  $3\sigma$ , the detection limit for 1 g of specimen was 0.05 ppm for As, 0.025 ppm for Bi, 0.017 ppm for Pb, 0.022 ppm for Sb, 0.020 ppm for Sn, and 0.003 ppm for Zn. This method was demonstrated to be an accurate and fast tramp element analyzing method.

**Key words:** iron and steel; tramp elements; graphite furnace AAS; electrothermal vaporization/ICP-MS; trace analysis.

## 1. 緒言

鉄鋼材料の資源リサイクルに関連して、鉄スクラップ回収品から混入する不純物元素の中で、特に材質劣化<sup>1)</sup>が問題となるのがトランプ元素 (As, Bi, Pb, Sb, Sn および Zn) である。現在、トランプ元素の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。

鉄および鋼中に微量に存在する元素を定量するために、多くの微量元素分析法が提案されている<sup>2-4)</sup>。鉄鋼をいったん分解し溶液としてから分析する溶液法では、抽出吸光度法、黒鉛炉原子吸光法 (GF-AAS)、誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES)、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) などが主に用いられている。一方、固体試料を直接分析する方法では、グロー放電質量分析法 (GD-MS) が用いられ、主成分から超微量不純物までの定量に用いられている。固体試料分析法の場合、一定の試料サイズが必要であることや分析値の正確性を確保するため組成の類似した標準試料を必要とする、といった問題がある。他方、試料を酸で分解した溶液を用いる方法では、合成溶液による検量線を用いるので標準試料を必要としない利点がある。

高感度分析法である ICP-MS を用いて鉄鋼試料の酸分解溶液を直接導入する方法では、マトリックス干渉などによる感度低下が問題となる。そのため、この方法を用いる場合にはマトリックスの分離が必要となる。鉄の分離法は従

来、有機溶媒で抽出する溶媒抽出分離法やイオン交換分離法等で行われた。しかし、試薬類によっては環境や人体への有害性が指摘されていることから、その解決が急務とされている。また、超微量分析では煩雑な分離操作を必要とする場合、使用する試薬や器具等からの外部汚染が問題となる。

一方、GF-AAS は高濃度のマトリックスを含む溶液でも測定可能な高感度分析法である。著者らは、外部汚染が避けられること、更に、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/GF-AAS による鋼中微量元素定量法の確立を行ってきた<sup>5-8)</sup>。また、著者らは、黒鉛炉に L'vov プラットフォーム<sup>9)</sup> を使用し、温度安定化原子化法 (STPF 法)<sup>10)</sup> を利用する GF-AAS 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。更に、灰化時にパージガスとして水素を通気することで試料の完全灰化に効果が大きいことを報告した<sup>8)</sup>。

本研究では、鉄鋼に含有する6種類のトランプ元素について、試料溶液直接法の利点を生かし、より高感度な定量法の確立を目的とした。本法による感度の向上は、目的元素の灰化時における損失制御や原子化時に難蒸発性物質を形成し残留するメモリー効果の低減および原子化効率の改善、によるものと考えられる。これらの因子について、感度への影響を明らかにするために、原子吸光法で使

Table 1. Operating parameters of GF-AAS.

Analytes	As	Bi	Pb	Sb	Sn	Zn
<b>Atomic Absorption Spectrometer</b>						
Light Source (HCL : mA)	12	12	10	12	10	10
Wavelength (nm)	193.8	223.0	283.3	217.5	286.3	213.9
Spectral Band-width (nm)	0.7	0.2	0.7	0.2	0.7	0.7
Integration Time (s)	5	4	3	4	5	3
<b>Graphite Furnace</b>						
Drying Step (°C-s-s <sup>a)</sup> )			130-10-20			
Ashing Step (°C-s-s)			500-10-20			
Atomizing Step <sup>b)</sup> (°C-s-s)	2400-0-5	1700-0-4	1600-0-3	2400-0-5	2100-0-5	1200-0-3
Cleaning Step (°C-s-s)			2500-1-4			

a): Temperature-Ramp time-Hold time

b): Internal gas stopped

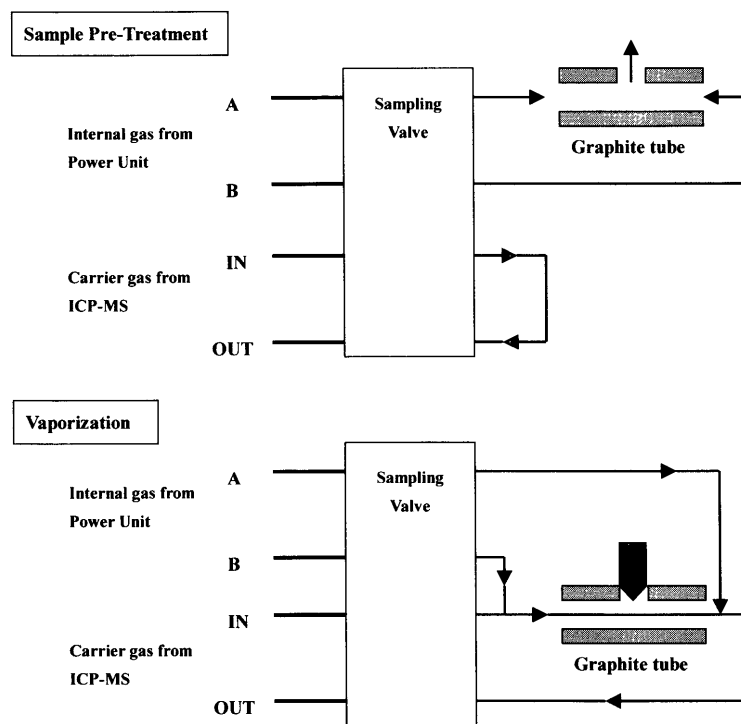


Fig. 1. Schematic of purge gas flow through the HGA-600MS graphite furnace.

用したものと同型の黒鉛炉を装備した電気加熱気化導入/ICP-MS (ETV/ICP-MS)により、各分析元素の加熱過程の蒸発状態を観測した。その結果、いずれの元素も原子化ステップのみでの蒸発が観測され加熱条件の最適性を確認した。また、原子化時にBiやPbのピークが分裂する現象が蒸発段階で生じていることの確認、およびZnでの蒸発状態と原子化温度との関係において、新たな知見が得られた。更に、微量のトランプ元素を含有する鉄鋼標準物質の分析を行い、認証値およびGD-MS<sup>11)</sup>との結果と比較し、良好な結果が得られた。

## 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

光度計に同社製のMassmann型黒鉛炉HGA-600型黒鉛炉原子化装置を用いた。黒鉛炉にはパイロコーティング黒鉛管にL'vovプラットフォーム(パイロリティクグラファイト製)を挿入して用いた。光源には各元素とも中空陰極管を用いた。GF-AASの測定条件をTable 1に示す。

加熱条件の評価に用いたICP-MSはPerkin-Elmer社製Elan 6000四重極型質量分析装置で、試料蒸発用の電気加熱気化装置(ETV)にはHGA-600MS型黒鉛炉を取り付けて使用した。ETVは原子吸光法で用いた、黒鉛炉HGA-600型と同型のものであり、使用する黒鉛炉およびプラットフォームも同型のもを用いた。本装置のガス流路系の概略図をFig. 1に示す。通常の原子吸光分析で原子化装置として用いる場合はFig. 1の試料前処理モードのように、アルゴン(Ar)ガスは黒鉛炉の両端より流入し、炉の中心部にある試料注入口より系外に排気される。ETVでは乾燥ス

トップ終了時に Fig. 1 の蒸発モードで示すように黒鉛棒を挿入して試料注入口を塞ぐと同時に電磁弁が作動し、Ar ガス (A+B: 0.3 L/min) は ICP のキャリアガスと共に ICP-MS に導入される。各元素の ETV および ICP-MS の測定条件を Table 2 に示す。黒鉛炉から ICP-MS への Ar ガスの送気には 150°C に加熱したテフロンチューブ (長さ 50 cm) を用いた。各元素の測定条件を Table 2 に示す。

## 2.2 試薬

金属類はすべて Spex Industrise (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製の原子吸光分析用標準溶液 (1.000 mg/mL) を用い、使用時にこの原液を水で希釈して用いた。酸類はすべて関東化学製の原子吸光分析用を使用した。水は蒸留水を非沸騰式超高純度蒸留水製造装置 (藤原製作所製) で更に精製したものを用いた。また、試薬の調製および試料の酸分解等はすべてクリーンベンチ (クラス 100) 内で行った。パージガスは超高純度 Ar (99.999%) を使用した。

## 2.3 実験操作

高純度 Fe 1.0 g 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 Zn で 0.001  $\mu\text{g/mL}$ , Bi, Pb で 0.05  $\mu\text{g/mL}$ , As, Sb, Sn で 0.1  $\mu\text{g/mL}$  とした。更に、分析元素を添加していない溶液を調製し、ブランク溶液とした。この溶液 20  $\mu\text{L}$  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。また、以後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 濃度では 10 mg/mL, 硝酸濃度では 1.5 M とした。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 測定条件の検討

各元素の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。パージガスにはいずれの元素でも Ar ガスを使用し、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を条件として、これらを満足させることとした。それらの結果から、各元素の吸光度測定は精度の良いピーク面積法とした。その他の最適測定条件は Table 1 に示したように選定した。

### 3.2 黒鉛炉加熱条件の評価

分析元素の加熱条件の評価法として ETV/ICP-MS により、各元素の加熱過程を観測した。ICP-MS による測定は

Table 2. Operating parameters of ETV/ICP-MS.

ICP Mass Spectrometer	
RF Power	1.0kW
Coolant Ar Flow Rate	15.0 L min <sup>-1</sup>
Auxiliary Ar Flow Rate	1.2 L min <sup>-1</sup>
Carrier Ar Flow Rate	0.68 L min <sup>-1</sup>
HGA-600MS Electro thermal Vaporizer	
Sample Volume	20 $\mu\text{L}$
Drying Step (°C-s-s <sup>a)</sup> )	130-10-30
Ashing Step (°C-s-s)	500-10-20
Vaporization Step (°C-s-s)	X <sup>b)</sup> 0.5
Cleaning Step (°C-s-s)	2500-1-4
Data Acquisition	
Dwell Time (ms)	25 AMU
Scan Mode	Peak Hopping

a): Temperature-Ramp time-Hold time

b): (200-2400)

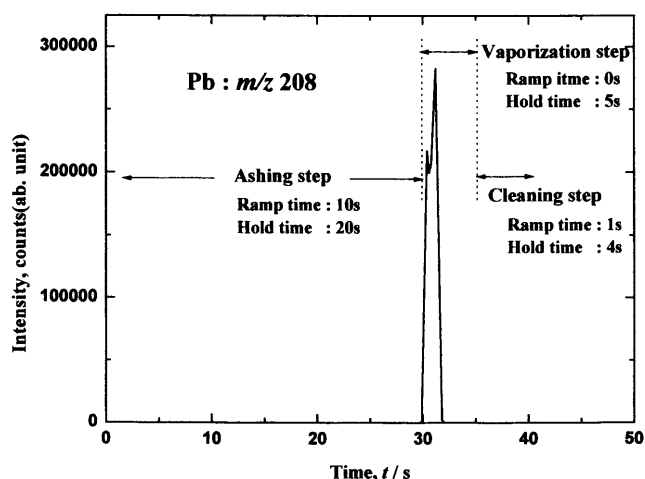


Fig. 2. ETV/ICP-MS signal-time profile for Pb.

2.3 に従って調製した試料溶液を用いて、灰化、原子化、クリーニングの各ステップ順に全過程を行った。各加熱段階における原子蒸気の発生を ETV/ICP-MS により測定した。Pb の結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 において、Pb のシグナルは原子化ステップ (1600°C) のみで検出されている。このことは灰化ステップ時には、揮散による損失がなかったことを示している。また、クリーニングステップでもシグナルは検出されず、Pb が残留することによるメモリー効果は認められなかった。なお、原子化ステップにおいて、Pb のピークが二つに分裂する現象が観察された。この現象についての詳細は次項で述べる。更に、原子化温度の比較的高い As, Sb および Sn の結果を Fig. 3 に示す。原子化ステップ (2300°C) のみでほぼ同時に 3 元素のシグナルが観測され、これらの元素についても損失のないことが判明した。その他、Bi, Zn についても原子化ステップのみで原子蒸発の発生が確認された。

水素灰化 (水素還元) 法は Ar 灰化法と比較して高感度<sup>6,7)</sup>であり、ETV/ICP-MS による原子化過程の詳細な検討は有用である。しかし、水素を用いた灰化法については、

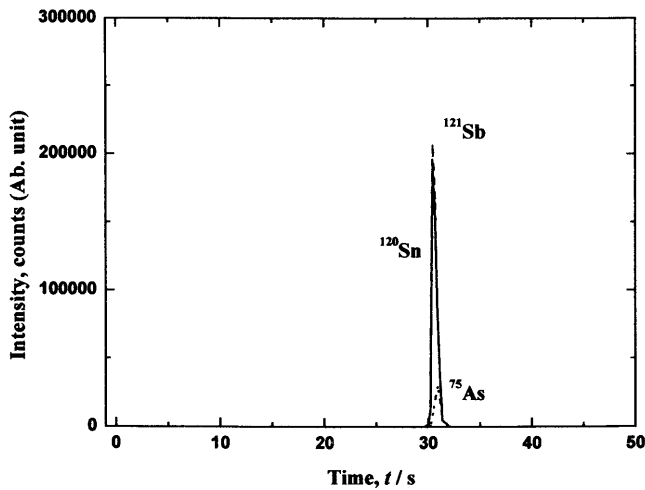


Fig. 3. ETV/ICP-MS signal-time profiles for As, Sb and Sn.

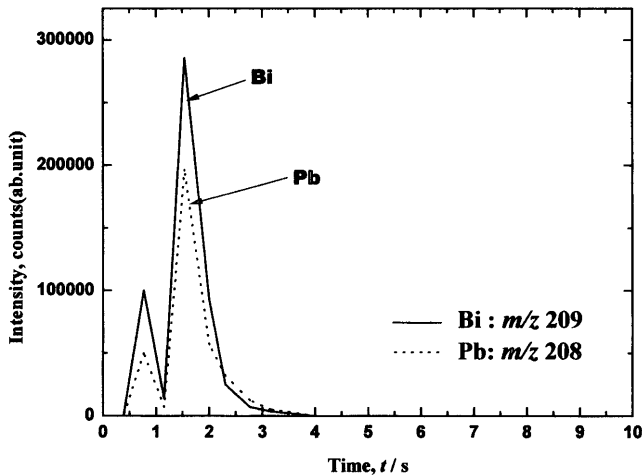


Fig. 4. ETV/ICP-MS signal-time profiles at atomizing step for Pb and Bi.

プラズマの消失が考えられたため検討しなかった。なお、水素灰化法で効果のある元素についてはAr灰化法より高感度である点から灰化時での揮散がないものと思われる。

### 3.3 黒鉛炉内の原子蒸発と最適原子化温度

ETV/ICP-MSを用いて、原子化ステップ時に黒鉛炉内で発生する原子蒸気を観察した。Fig. 4にBiおよびPbの結果を示す。BiおよびPbのシグナルでは原子化ステップ開始から、二つのピークが観測された。この現象はマトリックスにFeを含まない場合や他の元素(As, Sb, Sn, Zn)では生じない。このようにピークが分裂する現象は、GF-AASでもBiやPbで観測された。その原因を次のように考察した。BiやPbの原子化温度が1600~1700°Cであり、昇温過程で蒸気圧の高いBiやPbの一部に蒸発が起こる(最初のシグナル)。しかし、炉内温度の上昇に伴い主成分であるFeの焼結等により蒸発が妨害される。その後、Feの溶融(mp: 1536°C)に伴い、再度、測定元素の拡散・蒸発が起こる(二番目のピーク)。このようにピークが二つに分裂するた

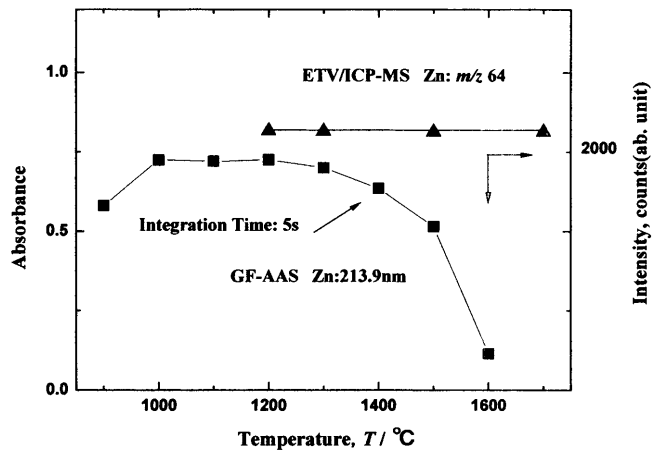


Fig. 5. Effect of atomizing and vaporization temperature on Zn signal.

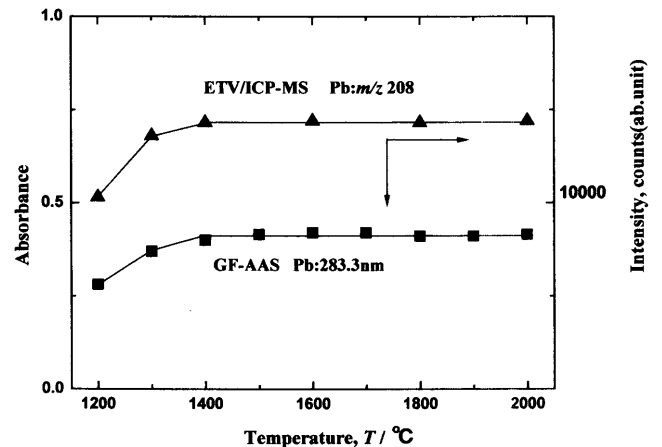


Fig. 6. Effect of atomizing and vaporization temperature on Pb signal.

め、GF-AASによる吸光度測定はピーク高さ法ではなくピーク面積法で行う方が、再現性において有利となる。

原子化温度と吸光度(AAS)およびイオン強度(ICP-MS)との関係を調べた。結果をFig. 5およびFig. 6に示す。Fig. 5において、Znの原子化温度曲線では1000~1300°Cで一定の吸光度が得られた。しかし、1300°Cを超えるとZnの吸光度は低下した。他方、ETV/ICP-MSでは1200~1700°Cで一定のイオン強度が得られた。このことは黒鉛炉からのZn蒸発量は1700°Cまでは一定であったことを意味する。AASによる高温での感度低下の原因は、Znの原子化とイオン化の関係やバックグラウンド補正に用いたゼーマン補正の過補正によるものと考えられる。Fig. 5の結果から、GF-AASによる原子化温度は1200°Cと比較的低温での原子化が最適と判断した。更に、Fig. 6に示したPbの結果では、原子化温度曲線がある程度高温まで広い範囲で一定の吸光度を示す。他方、ETV/ICP-MSによるイオン強度も吸光度と同様の傾向を示した。このことは、PbではZnと比較して、広い温度範囲で一定の原子化率やゼーマン補正率が保たれていることを示唆している。なお、As, Bi, Sbおよび

Table 3. Analytical results.

Sample		As (ppm)	Bi (ppm)	Pb (ppm)	Sb (ppm)	Sn (ppm)	Zn (ppm)
NIST 1763	Certified value	550	-	-	-	110	-
	This method <sup>1)</sup>	-	<0.03	0.60	-	-	3.7
	(RSD %)			(4.7)			(3.8)
	GD-MS	528	<0.04	0.62	100	116	3.5
NIST 1765	Certified value	10	<1	30	10	20	-
	This method <sup>1)</sup>	10.8	0.58	31.0	10.5	20.1	2.5
	(RSD %)	(2.8)	(5.1)	(1.8)	(3.4)	(2.9)	(4.3)
	GD-MS	9.5	0.55	29.7	10.9	20.9	2.3
ECRM 097-1	Certified value	-	<5	-	<5	-	-
	This method	-	0.21	-	0.25	-	-

1): n=5

Table 4. Reciprocal sensitivities and detection limits for the determination of each analytes in iron solution.

Analytes	Sensitivities <sup>a)</sup>	Limits of detection <sup>b)</sup>	Limits of detection <sup>b)</sup>	Limits of detection <sup>b)</sup>
	GF-AAS (pg)	GF-AAS (ng mL <sup>-1</sup> )	ICP-AES <sup>c)</sup> (ng mL <sup>-1</sup> )	ICP-MS <sup>c)</sup> (ng mL <sup>-1</sup> )
As	31	0.17	10	0.003
Bi	22	0.084	5	0.0004
Pb	13	0.057	20	0.0002
Sb	19	0.073	14	0.001
Sn	25	0.066	9	0.0005
Zn	0.5	0.010	0.5	0.005

a) Concentration giving 1% absorption (0.0044absorbance unit).

b) Concentration giving 3 $\sigma$  of blank value.

c) Ref.13

SnについてもPbと同様な結果が得られた。すなわち、これらの元素においても広い温度範囲で一定の吸光度を示す温度域が存在した。この結果に加えて、各元素の蒸発特性から判断すると、As, Bi, SbおよびSnはPbと類似した原子化特性を有するものと推測される。

### 3.4 実試料の分析

鉄鋼標準物質を用い、検量線法で定量分析を行った。分析操作は2.3の手順による。NIST SRM 1763およびNIST SRM 1765の試料形状はディスク試料であるため、旋盤切削でチップ片を採取して用いた。定量結果をTable 3に示す。いずれの元素においても定量値は認証値およびGD-MS定量値<sup>11)</sup>と良く一致した。なお、NIST SRM 1763のAs, SbおよびSnは含有量が多いため測定を行わなかった。また、分析精度についてはいずれの元素においても相対標準偏差(RSD)が数%以下と良好であった。このことに加え、ECRM 097-1のBiおよびSbでは、Table 3に示すように、認証値の与えられていない元素においても定量値を出すことができた。また、JSS 002-4を用いZnにおける固相抽出/ICP-MS法<sup>12)</sup>との定量結果の比較を行った。固相抽出/ICP-MS法では0.109 ppmと定量されたのに対し、本法では0.12 ppmとなった。誤差の範囲内で両者の値は良く一致した。

検量線作成用溶液を用いて各分析元素の感度および検出下限を算出した。結果をTable 4に示した。感度は検量線

の勾配から吸光度0.004相当量、検出下限はブランク値の3 $\sigma$ の値を求めた。また、他の機器分析法<sup>13)</sup>と比較すると、検出下限はICP-AESより優れるが、ICP-MSよりは劣る。しかし、高濃度試料溶液に適用できるGF-AASは定量下限の改善が行える利点がある。

## 4. 結言

酸分解試料溶液直接導入/GF-AASを鉄鋼中の微量トランプエレメント(As, Bi, Pb, Sb, Sn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では、黒鉛炉にプラットフォームを使用し、吸光度測定をピーク面積法で行うことで、トランプエレメントの無損失灰化法と高効率原子化法が達成できた。なお、これら最適化した測定条件中の黒鉛炉加熱条件についてはETV/ICP-MSにより最適条件であることを確認した。更に、同一溶液から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3 $\sigma$ とした場合、1g試料中濃度に換算するとAs: 0.050, Bi: 0.025, Pb: 0.017, Sb: 0.022, Sn: 0.020, Zn: 0.003 ppmであった。本法を鉄鋼標準物質分析へ適用した場合でも、認証値(一部参考値)およびGD-MSの定量結果とも一致した。本法は正確で迅速な微量トランプエレメント分析法である。

## 文 献

- 1) K.Shibata, K.Kunishige and M.Hatano: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **7** (2002), 252.
- 2) H.Okochi, T.Kobayashi and S.Itoh: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1889.
- 3) K.Hirokawa: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 81.
- 4) 鉄鋼中トランプ元素分析法文献集, 評価・分析・解析部会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (2001).
- 5) T.Kobayashi, K.Ide and H.Okochi: *Bunseki Kagaku*, **39** (1990), 497.
- 6) T.Kobayashi, K.Ide, H.Okochi and Y.Shimada: *J. Jpn. Inst. Met.*, **55** (1991), 970.
- 7) T.Kobayashi, S.Hasegawa, T.Yoshioka and R.Hasegawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **58** (1994), 789.
- 8) T.Kobayashi, S.Hasegawa and T.Yoshioka: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 124.
- 9) B.V.L'vov: *Spectrochim. Acta*, **33** (1978), 153.
- 10) W.Slavin, D.C.Manning and G.R.Carnick: *At. Spectrosc.*, **2** (1981), 137.
- 11) S.Itoh, H.Yamaguchi, I.Hamano, T.Hobo and T.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 926.
- 12) S.Hasegawa, K.Ide, T.Kobayashi, K.Sato, S.Igarashi and K.Naito: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 958.
- 13) 分析化学データブック, 日本分析化学会編, 丸善, 東京, (1994).