

気相試料導入-電気加熱原子吸光分析による 鉄鋼中の銀の定量

松本 明弘*・中原 武利*²

Determination of Silver in Steels by Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry
with Gas-phase Sample Introduction Method

Akihiro MATSUMOTO and Taketoshi NAKAHARA

Synopsis : A trace amount of silver was determined by an electrically heated quartz tube atomization (QTA) atomic absorption spectrometry (AAS) with continuous-flow gas-phase sample introduction technique by use of both tartaric and hydrochloric acids as reaction media, and potassium tetrahydroborate (III) as a reductant. Under the optimized experimental conditions, the best attainable detection limit for silver at 328.07 nm was 0.4 ng mL^{-1} . The instrumental precision expressed as the relative standard deviation (RSD) from ten replicate measurements of 50 ng mL^{-1} for silver by QTA-AAS was 4.0%. After the effects of diverse elements on the determination of silver were examined, this method was applied to the determination of low concentrations of silver in steels. The results obtained by the present method were in good agreement with the certified values.

Key words : electrically heated quartz tube atomizer; atomic absorption spectrometry; gas-phase sample introduction method; silver; tartaric acid; steels.

1. 緒言

最近、資源循環型システムへの転換によるスクラップの再利用と鉄鋼の高純度化に伴い、鉄鋼の材料特性を評価するために、より低濃度の微量元素の分析が要求されている。一般的に、このような微量元素の定量には原子吸光分析(AAS)、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)、ICP質量分析などの手法が用いられている。しかし、鉄鋼中の微量元素を測定する際、マトリックス成分である鉄の干渉による測定感度の減少とその除去操作が煩雑であるために精度の低下が生じる。そこで、原子スペクトル分析における測定感度の向上のために、化学反応を利用することによって分析元素を揮発性化学種(気体)に変換して化学フレームやプラズマ中に導入する方法(気相試料導入法)が一般的に適用されている。この気相試料導入法を、1)水素化物生成法、2)水銀の還元気化法、3)水素化物生成元素や水銀以外の元素に適用される揮発性化学種への変換・導入法の3種に大別することができる¹⁾。いずれの方法も溶液マトリックスから揮発性化学種として分離することができ、また、試料導入効率も溶液噴霧法と比較して優れているので、測定感度の向上が期待できる大きな利点がある。最近、この特徴を活かして、気相試料導入法が、カドミウム²⁻²⁰⁾や銅^{2-5,21-24)}や銀^{2-4,21,25,26)}などに適用されている。

今回、電気加熱した石英セル(QTA)中に、実試料分析に適用した例が少ない気相試料導入法によって発生した銀の揮発性化学種を連続的に導入して、原子吸光分析による銀の定量を行った。さらに、気相試料導入-電気加熱原子吸光分析(QTA-AAS)を鉄鋼中の銀の定量に応用した。

2. 実験方法

2.1 試薬

銀の測定溶液は、関東化学製の原子吸光用標準液(1000 mg L^{-1})を純水で希釈して調製した。

還元剤として用いたテトラヒドロホウ酸カリウム(KBH_4)溶液は、試薬を純水に溶かし、水酸化カリウムで弱アルカリ性にして調製した。この溶液は測定の日毎に調製して用いた。

その他の試薬は、有害金属測定用または原子吸光分析用試薬を用いた。

標準試料の調製、試料分解や希釈に用いた純水は、すべてULTRA PURE WATER SYSTEM (アドバンテック東洋製)で製造した。

2.2 装置及び実験操作

本研究で使用した装置全体の概略をFig. 1に示す。サーモエレクトロン製Solaar M6原子吸光分析装置に同社製の

平成16年12月10日受付 平成17年2月21日受理 (Received on Dec. 10, 2004; Accepted on Feb. 2, 2005)

* 和歌山県工業技術センター (Wakayama Industrial Technology Center, 60 Ogura Wakayama 649-6261)

* 2 大阪府立大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University)

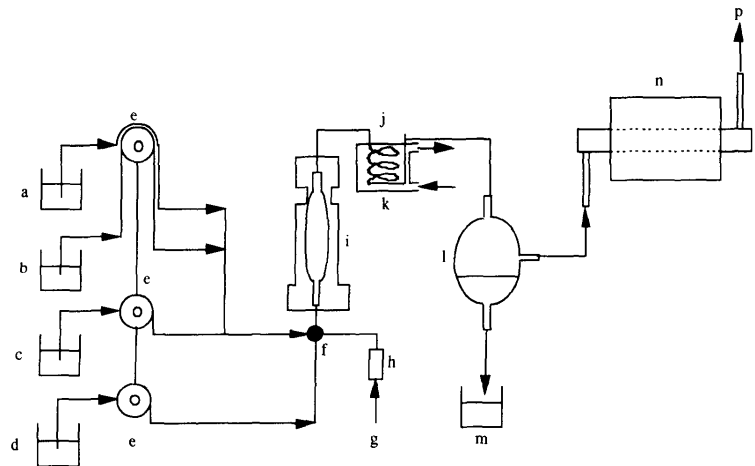


Fig. 1. Schematic diagram of QTA-AAS with gas-phase sample introduction system. a: sample solution, b: tartaric acid, c: hydrochloric acid, d: KBH_4 solution, e: peristaltic pump, f: mixing joint, g: argon gas, h: flow meter, i: reaction chamber, j: reaction coil, k: water bath, l: gas-liquid separator, m: waste, n: electrical heater, o: quartz tube, p: exhaust.

HYD-20電気加熱石英セルアトマイザーおよびHYD-10U水素化物発生装置を装着して用いた。銀を含む標準あるいは試料溶液(a)、酒石酸(b)、塩酸(c)およびテトラヒドロホウ酸カリウム溶液(d)をペリスタポンプにより連続的に送液・混合し、反応コイル(j)内で銀の揮発性化学種が発生した。この揮発性化学種を気-液分離部(l)で溶液マトリックスから分離し、 1000°C に電気加熱した石英セル(o)中に導入して、吸光度を測定した。測定に際して、気相試料導入法における種々の測定条件の最適化を行った。その条件をTable 1に示し、幾つかの測定条件の最適化については後述する。

2.3 試料の溶解

鉄鋼試料：アメリカ製(National Institute of Standards and Technology: NIST)の鉄鋼認証標準物質SRM 363および1765を用いた。SRM363および1765の試料0.2および1.0gをそれぞれ50 mLのビーカーに精秤し、王水10 mLを加えてホットプレート上で加熱しながら完全に溶解した。さらに、塩酸を除去するために乾固近くまで加熱を続けた。冷却後、濃硝酸2.5 mLを加えて、再び加熱して溶解した後、純水を加えて25 mLのメスフラスコに移し、定容にした。次に、この溶液から4個の25 mLのメスフラスコにそれぞれ5 mL分取し、既知の銀の標準溶液を加えた。さらに、リン酸を7%となるように添加し、純水を加えて定容にし、銀の定量のための供試溶液とした。

3. 実験結果および考察

3.1 測定条件の最適化

3.1.1 還元剤の濃度

最適測定条件は、銀の吸光度が最大になる条件とした。還元剤の濃度が銀の揮発性化学種の生成効率に大きな影響を与えると報告されている^{2-4,21,25,26}。本研究において、

Table 1. Optimized operating conditions for the determination of silver by QTA-AAS with solution nebulization and gas-phase sample introduction.

	Solution nebulization	Gas-phase sample introduction
Optimum conditions for QTA-AAS		
Wavelength (nm)	328.07	328.07
Hollow cathode lamp current (mA)	4	4
Spectral band width (nm)	0.2	0.2
Background correction	Deuterium	Deuterium
C_2H_2 flow rate (l min^{-1})	0.9	-
Observation height (mm)	7.0	-
Gas-phase sample introduction		
KBH_4 concentration (M)		1.3
KOH concentration (%)		0.1
HCl concentration (M)		0.5
Tartaric acid concentration (M)		0.3
Sample solution flow rate (ml min^{-1})		5.0
KBH_4 solution flow rate (ml min^{-1})		1.7
HCl solution flow rate (ml min^{-1})		1.7
Tartaric acid solution flow rate (ml min^{-1})		5.1
Atomization temperature ($^\circ\text{C}$)		1000

0.1%水酸化カリウムのアルカリ性下でテトラヒドロホウ酸カリウム溶液の濃度を0.1~1.9 Mの範囲で検討し、最適化を行った。その結果をFig. 2に示す。この結果から、テトラヒドロホウ酸カリウム溶液の最適濃度は、吸光度が最大となった1.3 Mとした。また、Table 1には還元剤溶液の最適な送液流量も示した。

3.1.2 酸の濃度

還元剤の濃度とともに、酸の濃度も銀の揮発性化学種生成効率に大きな影響を与える^{2-4,21,25,26}。塩酸、硝酸および酒石酸の濃度をそれぞれ0.1~3.0 Mの範囲で検討した。そのなかで吸光度が著しく増加した酒石酸²⁷を最適な酸とし、その最適濃度は0.3 Mであった。さらに、感度の向上のために、塩酸とチオ尿素^{10,13-15,20}を別のラインから導入し、検討した。その結果、塩酸の添加が銀の揮発性化学種の発生に有効に作用することが判明した。そこで、0.3 M酒石酸存在下で、塩酸の濃度を0~1.0 Mの範囲で検討し、

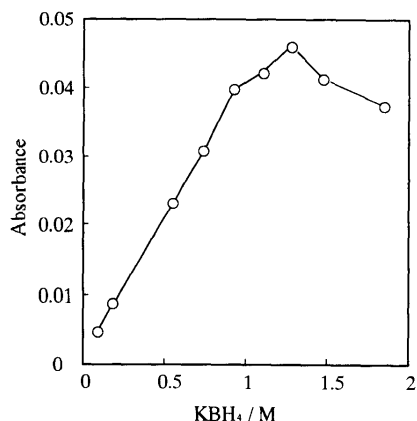


Fig. 2. Effect of KBH₄ (○) concentration on absorbance for silver (0.1 μg mL⁻¹) by QTA-AAS with gas-phase sample introduction.

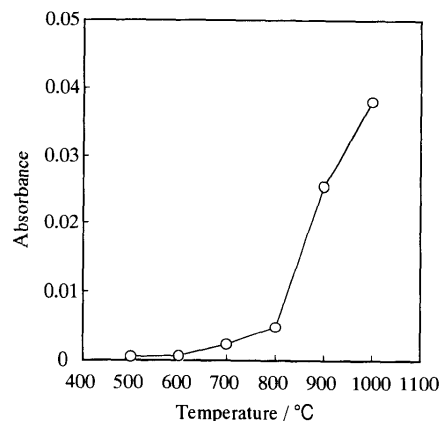


Fig. 4. Effect of temperature of the electrically heated quartz tube atomizer on absorbance for silver (0.1 μg mL⁻¹) by QTA-AAS.

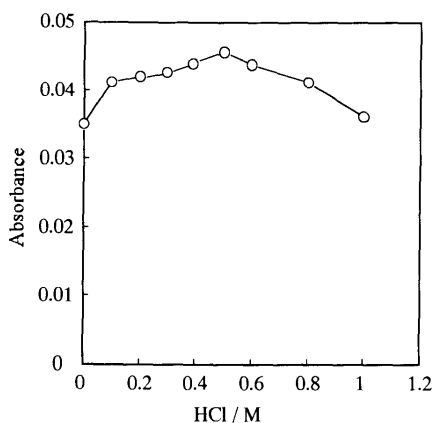


Fig. 3. Effect of hydrochloric acid concentration on absorbance for silver (0.1 μg mL⁻¹) in the presence of 0.3 M tartaric acid by QTA-AAS with gas-phase sample introduction.

最適化を行った。その結果を Fig. 3 に示す。この結果から、塩酸の最適濃度は、吸光度が最大となった 0.5 M とした。また、Table 1 には酒石酸および塩酸溶液の最適な送液流量も示した。Matousek ら^{25,26)} および Luna ら³⁾ は、それぞれ 1.0 M 硝酸および 1.2 M 塩酸を用いて銀の揮発性化学種を発生させ、QTA-AAS で測定している。これらの方法^{3,25,26)} と比較して、本法では、より低濃度の 0.3 M 酒石酸を用いて、銀の揮発性化学種の生成効率を向上させることができた。

3.1.3 石英セルの温度

銀を含む標準溶液、テトラヒドロホウ酸カリウム溶液および酸（塩酸および酒石酸）を連続的に送液・混合し、銀の揮発性化学種を発生させて、電気加熱した石英セル中に導入し、原子化するために、その温度が銀の吸光度に大きな影響を与える。この石英セルの温度変化を室温～1000°C の範囲で検討し、最適化を行った。その結果を Fig. 4 に示す。この結果より、最大の吸光度を示した 1000°C を石英セルの最適温度とした。なお、さらに高い温度条件で検討すると、より大きな吸光度が得られると考えられるが、

1000°C 以上の温度では石英セルが失透し、劣化するため検討しなかった。この図より、ヒ素、アンチモン、セレン等の水素化物を原子化部に導入したときと同様な挙動を示したので、銀の揮発性化学種は、分子としてキャリアガスとともにアトマイザーに導入されたと考えられる。つまり、銀の揮発性化学種も水素化物類似のものと考えられる^{3,25)}。

3.2 測定感度

気相導入法を用いて Table 1 に示すような最適条件下で得られた銀の検量線は、10～50 ng mL⁻¹ の範囲で直線となり、その相関係数は 0.998 であった。検出限界（空試験値の標準偏差の 3 倍相当、いわゆる 3σ）および銀 50 ng mL⁻¹ での相対標準偏差 (n=10) はそれぞれ 0.4 ng mL⁻¹ および 4.0% であった。一方、通常の溶液噴霧法を用いて Table 1 に示すような最適条件下で得られた銀の検量線は、50～500 ng mL⁻¹ の範囲で直線となり、その相関係数は 0.999 であった。検出限界は 15 ng mL⁻¹ であった。以上より、本法は溶液噴霧法と比較して約 38 倍の感度の向上を得ることができた。また、銀の揮発性化学種を発生させ、誘導結合プラズマ発光分光分析²⁾ および黒鉛炉原子吸光分析⁴⁾ によって定量を行った場合、銀の検出限界は、いずれの場合も 0.6 ng mL⁻¹ と報告されている。既報の方法^{2,4)} と比較すると、2 倍の感度の向上までは到らなかったが、若干の感度の向上を得ることができた。

3.3 共存元素の影響

水素化物生成法では、水素化物生成反応の際の共存元素（化学種）による化学的な干渉が起こることが知られている²⁸⁻³²⁾。また、銀の揮発性化学種生成反応でも共存元素による化学的な干渉が起こる²⁾。銀の溶液に対して 100 倍量の化学種が共存したときの銀の吸光度を測定し、干渉の有無を検討した。干渉を示した元素およびその干渉の度合いを、銀の溶液のみの吸光度に対する相対吸光度で求めた結果を Table 2 に示す。ただし、相対吸光度が 100±10 以内の値を示した元素あるいはイオン (Al, As, B, Ce, Cr, Cs, Fe,

Table 2. Interference from diverse elements or ions with the determination of silver by QTA-AAS with gas-phase sample introduction.

Species*	Added as	Relative absorbance†
Au	Metal in HCl and HNO ₃	7
Ba	Ba(NO ₃) ₂	82
Be	BeSO ₄ · 4H ₂ O	82
Bi	Bi(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	8
Ca	CaCO ₃	86
Cd	Cd(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	86
Co	Metal in HNO ₃	84
Cu	CuSO ₄ · 5H ₂ O	24
Hg	Hg(NO ₃) ₂	56
La	La(NO ₃) ₃	85
Pb	Pb(NO ₃) ₂	50
Pd	Metal in HNO ₃	3
Pt	Metal in HCl and HNO ₃	42
Sb	C ₄ H ₄ O ₆ K ₂ SbO · 1/2H ₂ O	89
Se	Na ₂ SeO ₃	84
Si	Na ₂ SiO ₃	83
Sn	Metal in HCl	4
Te	Na ₂ TeO ₃	61
Br ⁻	KBr	64
ClO ₃ ⁻	NaClO ₃	63
I ⁻	KI	65
IO ₃ ⁻	KIO ₃	77
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	57
SCN ⁻	NaSCN	12
SO ₃ ²⁻	Na ₂ SO ₃	83

* Diverse element or ion added at level of 10000 ng ml⁻¹.† Relative to 100 for the absorbance of silver (100 ng ml⁻¹) alone.

Ga, Ge, In, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Sr, Ti, Tl, V, Y, Zn, Zr, BrO₃⁻, Cl⁻, C₂O₄²⁻, F⁻, NO₃⁻ および SO₄²⁻) は、測定誤差を考慮して干渉がないものとした。この結果から、金、ビスマス、銅、パラジウムおよびスズなどの共存元素による大きな減感干渉が観察された。

3.4 鉄鋼分析への応用

本法の正確さや精度を確認するために、本法を鉄鋼分析に応用した。すなわち、NISTの鉄鋼認証標準物質 (SRM 363 および 1765) 中の銀の定量を行った。鉄鋼中の微量銀を定量する場合には、主成分である鉄による干渉を考慮しなければならない。銀の溶液に100倍量の鉄が共存する場合、3.3で先述したように鉄による干渉は見られなかった。しかしながら、鉄鋼中の銀を定量する場合、100倍以上の鉄が含まれおり、実際の測定では、高濃度による鉄の干渉が観察された。そこで、銀のみの吸光度を100として、鉄(III)を20000 μg ml⁻¹含む銀の溶液に、この鉄の干渉抑制剤として、シュウ酸²⁷⁾、リン酸⁴⁾およびEDTA^{34,35)}を加え、各試薬の濃度を0~10%の範囲で検討した。その結果をFig. 5に示す。その結果、シュウ酸を7%となるように添加することによって銀の吸光度が完全に回復した。しかし、シュウ酸の濃度のわずかな変化で吸光度が大幅に減少するため、より吸光度の変化が少なく、また、100%付近まで回復するリン酸を鉄の干渉抑制剤として用いることにし

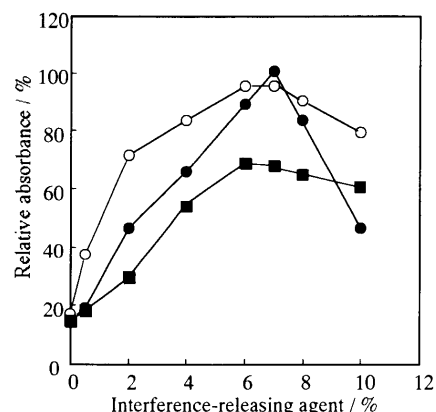
Fig. 5. Effect of oxalic acid (●), phosphoric acid (○) and EDTA (■) concentration on absorbance for silver (0.05 μg mL⁻¹) in the presence of 20000 μg Fe mL⁻¹.

Table 3. Determination of silver in steels by QTA-AAS with gas-phase sample introduction.

Sample *	Silver / μg g ⁻¹	
	Certified value	Present work †
NIST 363	37	33.7 ± 1.1
NIST 1765	2	1.96 ± 0.3

* NIST: Standard Reference Material issued by National Institute of Standards and Technology.

† The mean ± standard deviation, based on 3 replicate determinations.

た。この結果より、実際の鉄鋼分析ではリン酸を添加して標準添加法を用いた。試料溶液の調製操作は、2.3に示したとおりである。本法を用いて分析した定量結果を、Table 3に示す。この結果より、得られた分析値は保証値とほぼ一致した。

4. 結言

銀の定量に気相試料導入法を用いたQTA-AASの基礎的な検討を行った。その結果、検量線が10~50 ng mL⁻¹の濃度範囲において良好な直線性を示し、検出限界は0.4 ng mL⁻¹であった。また、共存元素による干渉を検討した結果、金、ビスマス、銅、パラジウムおよびスズなどの共存による大きな減感干渉が観察された。また、本法を鉄鋼中の銀の定量に適用したところ、鉄鋼の主成分である鉄が干渉を示した。この鉄の干渉抑制剤にリン酸を添加し、銀の定量を行った結果、鉄鋼標準試料中に含まれる銀の定量値は、標準値とよく一致する値であり、本法の有用性を実証することができた。なお、本法は通常の溶液噴霧法と比較して約38倍の感度の向上を得ることができた。また、干渉を示す主成分元素による干渉を抑制することで、フローシステム化した迅速測定法である。

文 献

- 1) T.Nakahara: *Bunseki Kagaku*, **41** (1992), 65.
- 2) X.Duan, R.L.McLaughlin, I.D.Brindle and A.Conn: *J. Anal. At. Spectrom.*, **17** (2002), 227.
- 3) A.S.Luna, R.E.Sturgeon and R.C.de Campos: *Anal. Chem.*, **72** (2000), 3523.
- 4) A.S.Luna, H.B.Pereira, I.Takase, R.A.Gonçalves, R.E.Sturgeon and R.C.de Campos: *Spectrochim. Acta. B. At. Spectrosc.*, **57B** (2002), 2047.
- 5) P.Pohl and W.Zyrmicki: *Anal. Chim. Acta*, **429** (2001), 135.
- 6) M.C.Valdés-Hevia y Temprano, M.R.Fernández de la Campa and A.Sanz-Medel: *J. Anal. At. Spectrom.*, **8** (1993), 847.
- 7) M.C.Valdés-Hevia y Temprano, M.R.Fernández de la Campa and A.Sanz-Medel: *J. Anal. At. Spectrom.*, **9** (1994), 231.
- 8) J.Cacho, I.Beltrán and C.Nerin: *J. Anal. At. Spectrom.*, **4** (1989), 661.
- 9) M.R.Fernández de la Campa, E.S.García, M.C.Valdés-Hevia y Temprano, B.A.Fernández, J.M.M.Gayón and A.Sanz-Medel: *Spectrochim. Acta. B. At. Spectrosc.*, **50B** (1994), 377.
- 10) X.W.Guo and X.M.Guo: *J. Anal. At. Spectrom.*, **10** (1995), 987.
- 11) M.L.Garrido, R.Muñoz-Olivas and C.Cámara: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** (1998), 295.
- 12) Y.-L.Feng, R.E.Sturgeon and J.W.Lam: *Anal. Chem.*, **75** (2003), 635.
- 13) H.Matusiewicz, M.Kopras and R.E.Sturgeon: *Analyst*, **122** (1997), 331.
- 14) T.-J.Hwang and S.-J.Jiang: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12** (1997), 579.
- 15) X.W.Guo and X.M.Guo: *Anal. Chim. Acta*, **310** (1995), 377.
- 16) A.Sanz-Medel, M.R.Fernández de la Campa, M.C.Valdés-Hevia y Temprano, B.A.Fernández and Y.M.Liu: *Talanta*, **40** (1993), 1759.
- 17) A.Sanz-Medel, M.C.Valdés-Hevia y Temprano, N.B.García and M.R.Fernández de la Campa: *Anal. Chem.*, **67** (1995), 2216.
- 18) H.G.Infante, M.L.F.Sánchez and A.Sanz-Medel: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12** (1997), 1333.
- 19) H.Sun, R.Suo and Y.Lü: *Anal. Sci.*, **19** (2003), 1045.
- 20) A.Matsumoto, T.Kobata and T.Nakahara: *Microchem. J.*, **76** (2004), 43.
- 21) Y.-L.Feng, J.W.Lam and R.E.Sturgeon: *Analyst*, **126** (2001), 1833.
- 22) R.E.Sturgeon, J.Liu, V.J.Boyko and V.T.Luong: *Anal. Chem.*, **68** (1996), 1883.
- 23) Z.-X.Zhang, W.-E.Gan, Y.-Z.He and W.-W.Shi: *At. Spectrosc.*, **23** (2002), 207.
- 24) A.Matsumoto, T.Kobata and T.Nakahara: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 315.
- 25) T.Matousek, J.Dedina and M.Vobecky: *J. Anal. At. Spectrom.*, **17** (2002), 52.
- 26) T.Matousek and R.E.Sturgeon: *J. Anal. At. Spectrom.*, **18** (2003), 487.
- 27) J.Marrero, S.P.Arisnabarreta and P.Smickowski: *J. Anal. At. Spectrom.*, **14** (1999), 1875.
- 28) T.Nakahara: *Prog. Anal. At. Spectrosc.*, **6** (1983), 163.
- 29) T.Nakahara: *Sample Introduction in Atomic Spectrometry*, ed. by J.Sneddon, Elsevier, Amsterdam, (1990), 255.
- 30) T.Nakahara: *Spectrochim. Acta Rev.*, **14** (1991), 95.
- 31) H.Tao and T.Nakahara: *Advances in Atomic Spectroscopy*, Vol. 7, ed. by J.Sneddon, Elsevier, Amsterdam, (2002), 53.
- 32) J.Dedina and D.L.Tslev: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, John Wiley, Chichester, (1995), 19.
- 33) T.Wickstrom and W.Lund: *J. Anal. At. Spectrom.*, **10** (1995), 803.
- 34) T.Ashino, K.Takada: *J. Anal. At. Spectrom.*, **11** (1996), 577.
- 35) A.D'Ulivo and Y.Chen: *J. Anal. At. Spectrom.*, **4** (1989), 319.