

黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中の微量ヒ素の定量

小林 剛[®], 井出 邦和, 大河内春乃^{*}

(1990 年 3 月 20 日受理)

黒鉛炉原子吸光法により、鉄鋼中の微量ヒ素の定量法を検討した。鉄鋼試料を硝酸と塩酸で分解した。その溶液 20 μ l を黒鉛炉に取り付けた L'vov プラットフォーム上にオートサンプラーで注入し、パージガスにアルゴンを用いて灰化 (750°C-30 s) 及び原子化 (2400°C-ランプ 0 s, 保持 4 s) を行い、ヒ素の原子吸光を 193.7 nm で測定した。共存元素の影響はピーク面積で測定し、又バックグラウンド吸収の補正は交流磁石を用いたゼーマン法で行うことで抑制した。検量線溶液は鉄溶液にヒ素の標準溶液を添加し、酸濃度を試料溶液と同じに調整した。本法による相対標準偏差 (RSD) は、鉄鋼中の 19 ppm ヒ素で 2.8% ($n=8$) であった。更に検出下限 (から試験値の標準偏差の 3 倍) は 0.5 g 試料で 0.08 ppm であった。又、同一黒鉛炉で約 200 回まで安定した測定が可能であった。

1 緒 言

鉄鋼中に含有されるヒ素は粒界に偏析し、微量でもクリープ破断強度や延性を低下させる¹⁾とされていることや鋼のクリーン化に伴い、微量ヒ素の正確な定量法が強く要望されている。

フレーム原子吸光法ではヒ素の分析線が最も遠紫外領域に近いことから強いフレームのバックグラウンド (BG) 吸収が存在し、高感度分析が行えない。その検出下限は低合金鋼で 0.005%²⁾ であり、更に検出下限の低下が検討されている。著者らは黒鉛炉原子吸光法による原子化に L'vov プラットフォームを用いた一連の研究を行ってきている。ニッケル基耐熱合金中の微量アンチモン³⁾、テルル⁴⁾、ガリウム⁴⁾、インジウム⁵⁾の定量に適用し、共存元素の抑制や感度及び測定精度などの向上に大きな成果を得た。本法ではそれらの適用を検討した。

なお、黒鉛炉原子吸光法では、Barnett ら⁶⁾、Ratcliffe ら⁷⁾は試料溶液を直接原子化して鋼中の微量ヒ素を定量している。しかし、これらの方法は試料分解を硝酸のみで行っているため適用できる鋼種が純鉄や低合金鋼などに限定されている。

更に黒鉛炉原子化法では微少の固体試料を直接黒鉛炉内で原子化し、定量することができる特長を有することから、Headrige ら⁸⁾はニッケル基耐熱合金の微少片を用いて定量している。この方法は試料の前処理が不要など優れた長所を有するが、組成の類似した標準試料を用い

て検量線を作成する必要がある。その場合、実際には微量ヒ素の標準試料が少ないことや微量量を用いたとき均一性が保証できるかどうか、又黒鉛炉の使用回数など多くの問題がある。

又 Welz⁹⁾は水素化物 (アルシン) 発生/加熱セル原子化法によって鉄鋼中の微量ヒ素 (検出下限, 1 ppm) を定量している。更に著者ら¹⁰⁾は合金組成の複雑なニッケル基耐熱合金中の微量ヒ素を干渉抑制剤に EDTA を使用して定量し、検出下限 0.5 ppm を得ている。しかし、水素化物発生原子化法は試料溶液の酸濃度の調整や予備還元などの前処理、干渉抑制など、操作が煩雑であるなどの問題がある。

本法では、黒鉛炉に L'vov プラットフォーム³⁾¹¹⁾¹²⁾を取り付け、試料溶液を直接原子化することにより熱的に優れた黒鉛炉原子吸光法について検討した。試料の酸分解には適用鋼種から化学分析の JIS¹³⁾法などを考慮し、王水系で行うことにした。この溶液を直接用いる場合、塩化物イオンによる化学干渉が予想される。その抑制法や共存元素の影響、更に感度及び精度に及ぼす種々の BG 補正法の影響などの測定条件を詳細に検討した。その結果、干渉を除去、あるいは抑制し、検出下限 (から試験値の標準偏差の 3 倍) 0.08 ppm, 同一黒鉛炉で再現性のある測定を多数回行えるなど正確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 製 Z 5100 型原子

* 金属材料技術研究所: 153 東京都目黒区中目黒 2-3-12

吸光光度計、及び黒鉛炉原子化装置は同一分光器での測定が可能であるのでゼーマン BG 補正専用と連続光を用いる BG 補正専用の 2 台の HGA-600 型を用いた。更に、これらの黒鉛炉には各々に AS-60 型オートサンプラーを取り付けた。光源は同社製の無電極放電管を用いた。黒鉛炉には黒鉛管（外径 8 mm、内径 6 mm、長さ 28 mm）に L'vov プラットフォーム（幅 4 mm、長さ 14 mm、厚さ 1 mm）を取り付けたものを用いた。

2・2 試 薬

ヒ素標準溶液（1 mgAs/ml）：三酸化ヒ素（Merck 製）1.320 g を 20% 水酸化カリウム溶液 20 ml に溶解し、20 v/v% 硫酸溶液で中和した後、1 v/v% 硫酸溶液で 1000 ml とした。使用時にこの原液を水で希釈して 1 µg/ml とした。

高純度金属は JMC 製のニッケル、コバルト、クロム、マンガン、バナジウムと Spex 製の鉄（99.999%）、マグネシウム、モリブデン、アルミニウムを用いた。その他の酸類は原子吸光分析用と特級品を使用した。パージガスには超高純度アルゴン（99.999%）を使用した。

2・3 実験操作

試料 0.5 g を 300 ml のビーカーに量り取り硝酸 3 ml と塩酸 7 ml を用いて熱板上で加熱分解し、冷却した後、一定量のヒ素標準溶液を添加して、100 ml のメスフラスコに移し入れ標線まで希釈した。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積分値とピーク高さ値を同時測定した。測定は同一溶液を 4 回繰り返し測定し、その平均値を用いた。本法による原

子化時のランプ時間：0 s は maximum power mode で昇温し、その昇温速度は約 2000°C/s であった。又、以後の実験に用いた溶液の調製後の濃度は特に表示のない場合、ヒ素は 0.1 µg/ml、試料及び金属溶液は 5 mg/ml で行った。

3 実験結果と考察

3・1 塩酸濃度の影響

本法の試料分解法は硝酸-塩酸によることから塩化物イオンによる干渉が予想される。そこで硝酸 0.5 M の鉄溶液（5 mg/ml）に塩酸を添加し、塩酸濃度と吸光度の関係を調べた。結果は Fig. 1 に示すように、塩酸濃度が 0~1.5 M の範囲ではほぼ一定の吸光度を示し、本法の測定条件では塩化物イオンの影響はみられなかった。これらの結果と適用鋼種を考慮し、試料の分解は硝酸 3 ml と塩酸 7 ml で行うことにした。

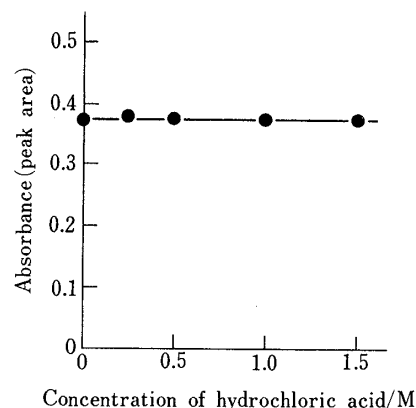


Fig. 1 Effect of concentration of hydrochloric acid on the absorbance for arsenic

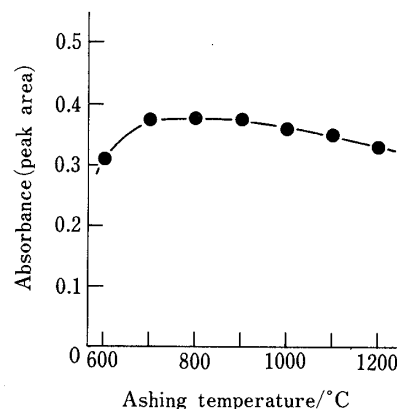


Fig. 2 Effect of ashing temperature on the absorbance for arsenic

Table 1 Operating parameters

Atomic absorption spectrophotometer			
Light source	EDL at 7 W		
Wavelength	193.7 (197.3) nm		
Spectral band-width	0.7 nm		
Integration time	4 s		
Graphite furnace ^{a)}			
Step	Temp./ °C	Ramp time/s	Hold time/s
Drying	130	20	20
Ashing	750	10	20
Atomizing ^{b)}	2400	0 ^{c)}	4
Cleaning	2500	1	4

a) 20 µl sample injection by AS-60 Auto Sampler; b) purge gas stop; c) maximum power mode

3・2 灰化条件の検討

検討に用いた溶液は高純度鉄を硝酸と塩酸で溶液化し、ヒ素標準溶液を添加して調製した。この溶液を用い灰化温度と吸光度の関係を求めた。結果は Fig. 2 に示すように 700~900°C において一定した高い吸光度が得られた。又、灰化時のランプ時間や保持時間の検討から、最適灰化条件は温度 750°C でランプ時間 10 s、保持時間 20 s とした。

3・3 原子化条件の検討

原子化条件の検討には 3・2 で用いた鉄の硝酸-塩酸溶液を使用し原子化温度と吸光度の関係を求めた。その結果は Fig. 3 に示すように、ピーク面積積分値では 2200~2600°C の範囲ではほぼ一定の吸光度を示した。

以上の結果より最適な原子化条件は、原子化温度 2400°C、ランプ時間 0 s、保持時間（積分時間）4 s と

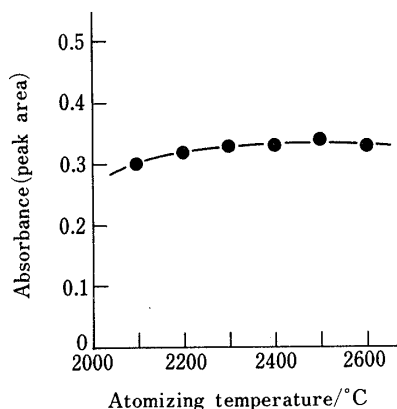


Fig. 3 Effect of atomization temperature on the absorbance for arsenic

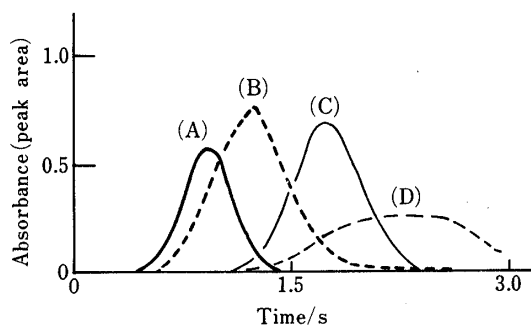


Fig. 4 Atomic absorption-time profiles for arsenic
(A): AA-BG from wall of pyrolytically coated graphite tube; (B): BG from wall of pyrolytically coated graphite tube; (C): AA-BG from platform; (D): BG from platform

定めた。又、原子化終了後の残存成分の除去は 2500°C で 5 s 行った。

更に、L'vov プラットフォームの効果を確認するために黒鉛炉内の L'vov プラットフォーム上から原子化した場合と黒鉛管壁から原子化する場合での鉄中ヒ素の原子吸光-時間プロファイルを測定した。結果を Fig. 4 に示す。原子化ステップの開始から原子吸光のピーク出現時間は黒鉛管壁からは 0.38 s、L'vov プラットフォーム上からは 1.10 s であった。使用した装置の性能（原子化時の昇温速度は 2000°C/s）とピーク出現時間からピーク出現時の温度を算出すると、黒鉛管壁から原子化したときの管壁温度は約 1510°C で、管壁及び炉内のガス温度はまだ昇温段階である。一方、L'vov プラットフォーム上から原子化の場合、ピーク出現時の管壁温度は計算上約 2950°C となり、管壁及びガス温度は既に設定温度の 2400°C に達しており、一定温度になっていると考えられる。従って L'vov プラットフォーム上から原子化を行うことで、原子化時のガス膨張による目的元素の系外への揮散を最小限に止め、安定した高効率な原子化が達成できたと考察された。

3・4 共存元素の影響

主成分の鉄濃度の影響について調べた。鉄濃度が 0~15 mg/ml の溶液を調製し、Table 1 の条件で測定した。結果を Fig. 5 に示す。鉄を含まない場合はピーク面積積分値及びピーク高さ値共に低い吸光度であるが、鉄濃度が 1 mg/ml 以上ではピーク面積積分値及びピーク高さ値共に高い値となる。黒鉛炉原子吸光法によりヒ素を定量する場合、マトリックス修飾試薬に硝酸ニッケ

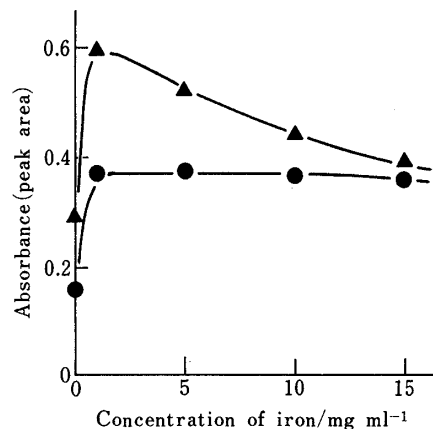


Fig. 5 Effect of concentration of iron on the absorbance for arsenic

●: peak-area; ▲: peak-height

ル¹⁴⁾の効果が大きいことが報告されている。本法ではニッケルに代わり鉄がマトリックス修飾試薬の作用をしているものと考えられる。更に、ピーク面積積分値では鉄濃度が 15 mg/ml ではわずかに低い吸光度となるが、ほぼ一定の値を示した。しかし、ピーク高さ値では鉄濃度 1 mg/ml で高い吸光度を示すが、それ以上に濃度が高くなると吸光度は低下した。吸光度の測定をピーク面積積分法で行えば、検量溶液の鉄濃度を試料溶液より低くすることで試験値の低下などが行える。そして、試料量の増大による高濃度溶液の適用により定量下限の拡大も可能となる。なお、原子吸光-時間シグナル及び BG-時間シグナルのプロファイルからヒ素の原子吸光シグナルの出現とほぼ同時に BG シグナルが出現する (Fig. 4)。このことはヒ素とマトリックスの鉄がほとんど同時に蒸発していると考えられる。この結果は、真空精錬法による脱ヒ素が困難であるとの報告¹⁵⁾と一致する。

鉄鋼中の合金成分として比較的多量に含有する元素はニッケル、クロム、コバルト、マンガン、マグネシウム、バナジウム、モリブデンなどである。これらの共存元素の影響を調べるためにヒ素含有量が 0.1 µg/ml で、主成分である鉄に各元素が 20 質量% 共存する硝酸-塩酸溶液及びから試験液を調製した。これらの溶液を測定し、鉄のみの場合と比較した。結果は Table 2 に示すようにピーク高さ値ではクロム、マグネシウム、バナジウム、モリブデンが高値を示した。又、黒鉛管のみの場合はピーク高さ値及びピーク面積積分値いずれも多くの元素が干渉を示した。これらのことから、黒鉛炉に L'vov プラットフォームを取り付けて一定温度下で原子

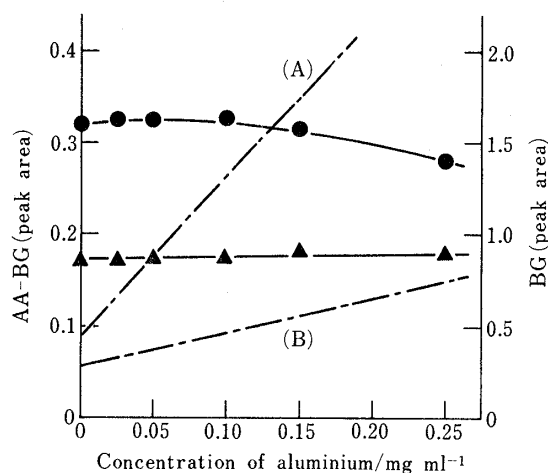


Fig. 6 Effect of concentration of aluminium on the absorbance for arsenic in iron solution

●: AA-BG (193.7 nm); ▲: AA-BG (197.3 nm); (A): BG (193.7 nm); (B): BG (197.3 nm)

化を行い、更に吸光度をピーク面積積分値で測定することが共存元素による影響の抑制に最適であることが明らかとなった。このことは既報で示したニッケル基耐熱合金中のガリウム、テルル⁴⁾も同様であった。更に Fuller¹⁶⁾が原子の生成過程や消失過程を動力学的に行った理論的考察結果と一致した。しかし、アルミニウムを含有する場合、大きな干渉を受ける¹⁷⁾ことが知られている。そこで、鉄 5 mg/ml の濃度に対してアルミニウム 0~0.25 mg/ml の濃度について検討した。結果を Fig. 6 に示す。分析波長 193.7 nm ではアルミニウム濃度 0.15 mg/ml まで、197.3 nm では 0.25 mg/ml まで影響しないことが分かった。この濃度は実際の鉄鋼試料に対応できる。これらの結果から検量線溶液は鉄濃度 1 mg/ml 溶液にヒ素を添加して調製することとした。

3・5 感度及び検出下限と炉の使用回数

感度及び検出下限を調べた。感度は検量線の傾きから 1% 吸収 (吸光度 0.0044) を示す値に対するヒ素量を求めた。又検出下限は検量線のから試験液を 20 回測定し、求めた標準偏差値 (σ) の 3 倍とした。更に、BG 補正法の違いによる感度や検出下限について同様に調べた。結果を Table 3 に示す。同一分光器による BG 補正法の違いを比較検討した。連続光 (重水素放電ランプ) による補正法はゼーマン (交流磁石) 補正法と比較して分析線波長 193.7 nm で感度ではほとんど同じ値を示した。しかし、連続光による BG 補正法では過補正が

Table 2 Effect of diverse elements on the absorbance for arsenic in iron solution^{a)}

Mass% of diverse element	Relative absorbance ^{b)}			
	Pyro. tube-platform		Pyro. coated tube	
	Area	Height	Area	Height
Fe(5 mg/ml)	1.00	1.00	1.00	1.00
Fe-20 Ni	0.99	0.96	1.01	1.09
20 Cr	1.02	1.07	1.18	1.09
20 Co	1.00	1.00	0.98	0.96
20 Mn	0.98	0.98	1.01	0.94
20 Mg	1.03	1.06	1.12	0.95
20 V	1.03	1.12	1.33	1.26
20 Mo	1.02	1.16	1.52	1.58
Without matrix	0.43	0.47	0.71	1.18

a) arsenic added : 0.1 µg/ml; b) absorbance for arsenic in iron solution : 1.00

Table 3 Reciprocal sensitivities and limits of detection for the determination of arsenic in iron solution^{a)}

Tube ^{b)} site	λ / nm	Sens. ^{c)} / pg	DL ^{d)} / pg
Zeeman effect correction (AC magnet)			
From platform	193.7	19.1	12.3
	197.3	42.2	30.4
From wall	193.7	27.1	19.9
Continuum source correction (D ₂ lamp)			
From platform	193.7	18.2	30.4

a) calculated for $n=20$ and 20 μl injections; b) pyrolytically coated graphite tube; c) concentration giving 1% absorption (0.0044 absorbance unit); d) detection limit; concentration given 3σ of blank value

生じ、検量線の原点は負の吸光度を示した。

更に、黒鉛炉の加熱回数に対する吸光度と測定精度を調べた。20 回測定ごとの吸光度の平均値と相対標準偏差値 (RSD) を算出した。RSD を 3% (吸光度 0.27 において) 以内にとどめる加熱回数は 200 回であった。これらの範囲内は吸光度もほぼ一定であり、同一の検量線で定量可能であった。

4 実試料への適用

4.1 分析方法

試料量を 0.50 g とし、300 ml のビーカーを用いて、硝酸 3 ml と塩酸 7 ml を加えて熱板上で加熱分解する。試料を完全に分解し、冷却後 100 ml のメスフラスコに移し入れ、水で標線まで希釈する。検量線溶液は高純度鉄 0.50 g を硝酸 15 ml と塩酸 35 ml を用いて完全に分解し、冷却後 250 ml のメスフラスコに移し入れ、水で標線まで希釈する。この溶液 25 ml を 50 ml のメスフラスコに分取し、ヒ素標準溶液を段階的に添加し、ヒ素濃度 0.001~0.3 $\mu\text{g}/\text{ml}$ に調製する。測定は Table 1 に示した条件で行う。

4.2 分析結果

各種の標準試料を用い、検量線法で定量した結果を Table 4 に示す。その結果、ECRM 097-1 では保証値と良い一致を得た。又、その他の試料でも表示値とあるいは添加値と良い一致が得られた。更に、共存元素の影響で検討した成分濃度の範囲外である NIST SRM 866 (Fe-31Ni-20Cr) についても良好な値が得られた。本法による分析精度は JSS 110-8 を用いて 8 個平行して定

Table 4 Analytical results (ppm)

Sample	Certified value	Found	Added ^{a)}
NIST SRM 365	2 ^{b)}	3.9	13.7
ECRM 097-1 (High purity iron)	51	52.3	—
JSS 110-8 (Pig iron)	0.0019% ^{b)}	17.2 ^{c)}	—
JSS 651-10 (Stainless steel)	—	20.4	30.3
NIST SRM 866 (Incoloy 800)	0.004% ^{b)}	42.9	—

a) addition of 5 μg of arsenic corresponds to 10 ppm in sample; b) non-certified values; c) RSD = 2.8% ($n=8$)

量して求めた結果、RSD は 2.8% で満足できる結果であった。

(1988 年 11 月, 日本金属学会
第 103 回大会において一部発表)

文 献

- 1) 新谷紀雄, 横井 信, 京野純郎, 九島秀昭: 鉄鋼, **68**, 819 (1982).
- 2) W. B. Barnett, J. D. Kerber: *At. Absorption Newslett.*, **13**, 56 (1974).
- 3) 小林 剛, 鯨井 脩, 廣瀬文雄, 大河内春乃: 金属誌, **48**, 542 (1984).
- 4) 小林 剛, 廣瀬文雄, 長谷川信一, 大河内春乃: 金属誌, **49**, 656 (1985).
- 5) 小林 剛, 大河内春乃: 金属誌, **53**, 1123 (1989).
- 6) W. B. Barnett, E. A. McLaughlin: *Anal. Chim. Acta*, **80**, 285 (1975).
- 7) D. B. Ratcliffe, C. S. Byford, P. B. Osman: *Anal. Chim. Acta*, **75**, 457 (1975).
- 8) J. B. Headridge, R. A. Nicholson: *Analyst* (London), **107**, 1200 (1983).
- 9) B. Welz, M. Melcher: *Spectrochim. Acta*, **36B**, 439 (1981).
- 10) 廣瀬文雄, 小林 剛, 長谷川信一, 大河内春乃: 分析化学, **34**, 67 (1985).
- 11) B. V. L'vov: *Spectrochim. Acta*, **33B**, 15 (1978).
- 12) W. Slavin, D. C. Manning: *Anal. Chem.*, **51**, 261 (1979).
- 13) JIS G 1225, 鉄及び鋼中のひ素定量方法 (1981).
- 14) W. Slavin, G. R. Carnrick: *At. Spectrosc.*, **6**, 157 (1985).
- 15) G. M. Gill, E. Ineson, G. W. Austin: "The behaviour of various elements in vacuum steelmaking", *J. I. S. I.*, **191**, 172 (1959).
- 16) C. W. Fuller: *Analyst* (London), **101**, 798 (1976).
- 17) K. W. Riley: *At. Spectrosc.*, **3**, 120 (1982).



Determination of trace amount of arsenic in iron and steels by graphite furnace AAS.

Takeshi KOBAYASHI, Kunikazu IDE and Haruno OKOCHI (National Research Institute for Metals, 2-3-12, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo 153)

An analytical method has been established for the determination of trace amounts of arsenic in iron and steels by graphite furnace AAS. The iron and steels were dissolved in nitric acid and hydrochloric acid. After the solution (20 μ l) was ashed (750°C-30 s) and then atomized (2400°C; ramp 0 s, hold 4 s) by using argon as a purge gas, atomic absorption of arsenic was measured at 193.7 nm. The effect of diverse elements was suppressed

by the use of peak area measurement. Synthetic calibration solutions were prepared by adding arsenic standard solution to iron matrix solutions. The relative standard deviation of the proposed method was within 2.8% at 19 ppm of arsenic in pig irons. The limit of detection (3σ of blank value) was 0.08 ppm of arsenic when 0.5 g of the specimen was used.

(Received March 20, 1990)

Keyword phrases

graphite furnace AAS; arsenic in iron and steels; determination of arsenic.