

技術報告

加圧酸分解/誘導結合プラズマ発光分析法による アルミニウム及びアルミニウム合金中の副、微 量成分の定量

横田 文昭*

(1991年11月2日受理)

アルミニウム及び同合金中のケイ素などの副、微量成分(13元素)を、同一溶液から ICP-AES により迅速に定量するため、テフロン加圧容器によるアルミニウム及び同合金中のケイ素の溶解法を検討した。試料 0.20 g をテフロンピーカーにはかり取り、蒸留水約 10 ml, 硫酸(1+1) 5 ml 及び過酸化水素水 0.5~1.0 ml を徐々に加え、ケイ素を除いた成分を砂浴上で加熱分解後、約 10 ml まで濃縮する。そしてケイ素を溶解するため、この溶液をテフロン加圧容器に移し替え、230°C で 2~4 時間分解を行い、100 ml 定容とし、試料溶液を得た。本溶解法により、アルミニウム及び同合金中に約 0.5% まで含まれているケイ素を溶解できた。ケイ素含有率約 0.5% までのアルミニウム及び同合金標準試料及びアルミニウム合金板を、本溶解法により溶解し、試料溶液とマトリックスマッチングした検量線用標準溶液を用い、シーケンシャル法(多重速度波長掃引法)により 13 元素を迅速に定量(1 試料中 13 元素の発光強度を測定するのに要する時間は約 7 分)したところ、各元素の定量値は、保証値又は JIS 法による定量値と一致し、かつ精度よく定量できた。又、本試料溶液は数週間は安定であった。

1 緒 言

アルミニウム及び同合金中のケイ素の定量法は、JIS¹⁾ で定められており、その含有量により吸光度法及び重量法が採用されているが、分析操作が煩雑であるため分析時間が長い。

ICP-AES は、その優れた特徴から迅速分析法として期待できるが、主として溶液試料を対象としており、固形試料の場合溶解する必要がある。

アルミニウム及び同合金中のケイ素は、遊離ケイ素(結晶性ケイ素と無定形ケイ素)及び化合ケイ素として存在しており²⁾³⁾、両ケイ素ともアルカリとは反応し溶解する。しかし、酸類に対しては、フッ化水素酸を除き安定しており、フッ化水素酸以外の酸によりアルミニウム及び同合金中のケイ素を溶解した例としては、アルミニウム中に微量(0.01% 以下)存在するケイ素を、硝酸-塩酸により溶解した例¹⁾があるのみである。

ICP-AES によるアルミニウム及び同合金の分析は、Kirkbright⁴⁾ を始めとして多くの報告例があるが、前述の理由からケイ素を含めた主要元素を定量した例は、

Broekaert⁵⁾ らにより水酸化ナトリウム-硝酸及び Barnes⁶⁾ らにより塩酸-硝酸-フッ化水素酸により溶解した溶液を用いた 2 例があるのみである。前者の水酸化ナトリウム-硝酸により溶解した試料溶液は、塩分濃度が高いため、試料溶液噴霧中でのネブライザーの詰まり、又トーチが劣化しやすいなどの問題がある。後者のフッ化水素酸により溶解したものは、ネブライザー及びトーチなどの試料溶液導入部に、耐フッ化水素酸用の特殊なものが必要となる。しかし、鉍酸類により溶解できれば、上述の問題は解決できるとの観点より、本研究ではアルミニウム及び同合金を数種の鉍酸及び過酸化水素水を用い、砂浴上で分解後、ケイ素をテフロン加圧容器により溶解することを検討した。次いで得られた溶液を用い、ICP-AES により定量するための諸条件について検討を行い、アルミニウム及び同合金中のケイ素などの副、微量成分(13 元素)をシーケンシャル法により、迅速に定量した結果について報告する。

2 実 験

2.1 装置及びテフロン加圧分解容器

実験に用いた ICP-AES 装置は、セイコー電子工業製 ICP 1200 A である。ネブライザーは同社製同軸型

* 愛知県工業技術センター: 448 愛知県刈谷市一ツ木町西新割

(A2)を用いた。又、キャリアガスとして加湿アルゴンを用いた。

テフロン加圧分解容器は、三愛科学製 NT-25 (内容量 24 ml, 最高使用温度 250°C) を用いた。

2・2 試料、試薬及び容器

分析に供したアルミニウム及び同合金試料 (以下試料と略記) は、日軽技研製湿式分析用アルミニウム標準試料 (Series 7523, 916, 920; ケイ素含有率各々 0.20, 0.41, 0.78%), 市販アルミニウム合金板 (JIS 規格 6061 相当; 同 0.52%) 及び BCS (British Chemicals Standards) のアルミニウム合金標準試料 (No. 268; 同 4.85%) の 5 種である。

試料分解に用いた硫酸は、和光純薬工業製精密分析用を、又過酸化水素水は三菱瓦斯化学製特級を用いた。その他の酸類はすべて和光純薬工業製特級を用いた。

測定元素 (13 元素, Table 1 参照) の標準原液 (すべて 1 mg/ml) は、和光純薬工業製原子吸光用金属標準液を用いた。

3・2 で述べるように、検量線用標準溶液は、アルミニウム及び試料分解に用いた硫酸を、マトリックスマッチングする必要があった。そこで、高純度アルミニウム (Spex 製, AL-05) を、3・1 で述べる砂浴上での分解操作に従い溶解し、マトリックス溶液として用いた。

試料分解に用いたピーカー (100 ml) 及び時計皿はテ

フロン製、その他の容器類はすべてポリエチレン製又はポリメチルペンテン製である。

2・3 測定波長及び測定条件

測定対象元素は、JIS⁷⁾ を参照して 13 元素を選定した。各元素の測定波長は、感度及び共存元素によるスペクトル干渉を考慮し、文献⁸⁾⁹⁾ を参考に選定した。ICP-AES の測定条件及び測定波長を Table 1 に示す。

各元素の発光強度の測定は、多元素逐次定量用のシーケンシャル法により行った。なお、各発光強度は、測定波長近傍の発光強度を差し引いて求めた (バックグラウンド補正) が、同法による 1 試料中 13 元素の発光強度を測定するのに要する時間は約 7 分であった。

3 結果及び考察

3・1 試料分解

前述したように、アルミニウム及び同合金中に 0.01% 以上存在するケイ素を、鉍酸類により溶解した例は見当たらない。そこで、テフロン加圧容器を用い、数種の鉍酸及び過酸化水素水によるアルミニウム及び同合金中のケイ素の溶解法を検討した。

アルミニウムは鉍酸と反応し、多量の水素を発生する。予備試験として、試料をテフロン加圧容器に直接はかり取り、鉍酸類を加え、230°C で加圧処理を行ったところ、テフロン加圧容器からの液の漏出、又同容器の破損が認められた。

そこで、試料 0.20 g をテフロンピーカー (100 ml) にはかり取り、時計皿で覆い、蒸留水 10 ml 及び鉍酸 (硫酸、リン酸又は塩酸) を加え、砂浴上で加熱分解後、この溶液に過酸化水素水又は硝酸を徐々に加え、ケイ素を除いた成分を分解する。続いて、過剰の硝酸又は過酸化水素水を除くため、数分間煮沸し、約 10 ml まで濃縮した。そしてケイ素を溶解するため、少量の蒸留水を用いてテフロン加圧容器に移し替え (全液量約 20 ml), 230°C で数~16 時間加圧処理を行い、100 ml 定容とし、ケイ素の溶解を検討した。

検討した鉍酸の種類とその量は、試料 0.20 g に対し、A) リン酸 (1+1) 5 ml, B) 硫酸 (1+1) 3 ml-リン酸 (1+1) 1 ml, C) 塩酸 3, 5 ml, 及び D) 硫酸 (1+1) 2, 3, 5, 10 ml である。前述の鉍酸を加え加熱分解後、ケイ素以外の成分などを完全に分解するため加えた硝酸又は過酸化水素水の量は、分解が終了するまでの必要量 (通常 0.5~1.0 ml) とした。なお、ケイ素の溶解の判定は、ICP-AES の標準添加法により、処理液中のケイ素量を求めることにより行った。

Table 1 Operating conditions and analytical line

RF power	1.3 kW
Carrier gas	wet Ar
Carrier gas flow rate	0.5 l min ⁻¹
Coolant gas flow rate	16 l min ⁻¹
Auxiliary gas flow rate	0.5 l min ⁻¹
Observation height	12 mm above coil
Slit	Entrance 20 µm
	Exit 40 µm
Slit height	4 mm
Signal measurement	
Integration time	3 s
Repetition	3 times
Element and analytical line (nm)	
Sn II 189.980	Mg II 279.553
Si I 251.611	Cu I 324.754
Cr II 267.716	Ni I 232.003
Ga I 294.364	Fe II 259.940
Zr II 343.823	V II 292.402
Zn I 213.856	Ti II 336.121
Mn II 259.373	

その結果、ケイ素含有率 4.85% の試料は、いずれの場合も処理液中に黒褐色のケイ素の沈殿が認められ、溶解しなかった。A) 及び B) によりケイ素含有率 0.20~0.78% の試料を処理した場合、処理液自体は透明だが、いずれもリン酸アルミニウム (AlPO_4) の白い結晶が析出 (X 線回折により確認) した。そこで濾過し、濾液中のケイ素量から、0.78% の試料中のケイ素も溶解していることが分かったが、析出したリン酸アルミニウムの結晶中に測定元素である鉄及びスズなどが混入し、これら成分の濾液からの定量値は、保証値に比べ低い値 (例えば鉄の場合、保証値 0.71% に対し 0.52%) を示した。本研究の目的は、同一溶液からケイ素を始めとする主要元素を、迅速に定量することであり、リン酸による処理は適切ではない。

C) により処理した場合、ケイ素含有率 0.20~0.52% の試料の処理液は透明であったが、テフロン加圧容器からの液の漏出が認められ、ケイ素量はやや低い値 (塩酸 5 ml の場合、0.52% に対し 0.45%) を示した。

D) により処理した場合、硫酸 (1+1) 添加量が 10 ml の場合を除いて、ケイ素含有率 0.20~0.52% の試料の処理液は透明であり、かつ試料中のケイ素は完全に溶解していることが分かった。しかし、ケイ素含有率 0.78% の試料の処理液には、硫酸 (1+1) 添加量がいずれの場合もケイ素が認められた。又、分解促進のため硝酸を用いた場合のテフロン加圧容器での処理時間は、過酸化水素水を用いた場合に比べ数時間長かかった。そこで、本研究では、砂浴上での分解時間、硫酸による発光強度の減少及びテフロン加圧容器での処理時間を考慮し、Fig. 1 に示す硫酸 (1+1) 5 ml-過酸化水素水による分解法を、ケイ素含有率約 0.5% までのアルミニウム及び同合金の基本分解法として採用した。なお、テフロン容器での処理時間は、ケイ素含有率が高くなるに従い長くなる傾向が認められ、0.20% の試料は 2 時間、0.52% の試料は 4 時間であった。本試料溶液の保存期間についても検討したところ、数週間は安定であった。

3・2 共存物質の影響

Fig. 1 に従い試料を分解した試料溶液中には、マトリックス成分として、4.5% w/v 硫酸 (から試験液成分) 及び 0.20% w/v アルミニウムが含まれており、これらマトリックス成分が、各元素の測定波長域におけるバックグラウンド及び発光強度に影響を及ぼすことが十分考えられる。そこで、実試料の分析に先立って、共存物質の影響について検討した。

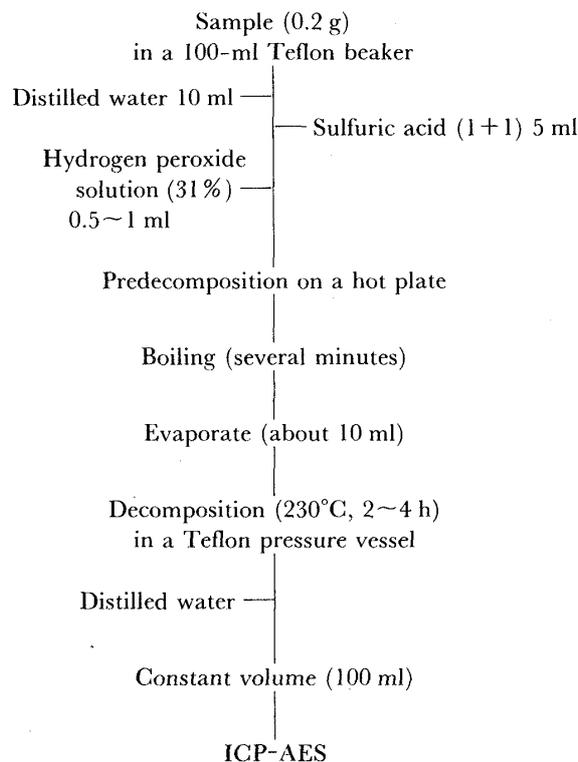


Fig. 1 Analytical procedure for analysis of aluminium and aluminium alloy

バックグラウンドに及ぼす影響については、3.5% w/v 塩酸マトリックス、4.5% w/v 硫酸マトリックス及び 4.5% w/v 硫酸+0.2% w/v アルミニウムマトリックスにて調製した各元素の溶液を用い、測定波長近傍のバックグラウンドを測定した。その結果、基準とした 3.5% w/v 塩酸マトリックスに比べ、4.5% w/v 硫酸マトリックスにおけるバックグラウンドの変化は全元素について認められなかったが、アルミニウムが共存する 4.5% w/v 硫酸+0.20% w/v アルミニウムマトリックスでは、短波長域に測定波長をもつスズ及び亜鉛の 2 元素について、アルゴンプラズマ中でのアルミニウムの再結合放射による連続光¹⁰⁾に起因する著しいバックグラウンドの増加が認められた。

硫酸がマトリックスとして存在する場合、溶液の粘性あるいは表面張力の増加により、ネブライザーでの試料溶液吸い上げ量の低下による発光強度の減少 (物理的干渉) が生ずることが知られている。そこで、4.5% w/v 硫酸マトリックス及び 4.5% w/v 硫酸+0.20% w/v アルミニウムマトリックスにて調製した各元素の標準溶液を用い、濃度と発光強度の関係、すなわち検量線を作成し、アルミニウムマトリックスが各元素の発光強度に及ぼす影響を検討した。その結果、4.5% w/v 硫酸マトリ

ックスの各元素の検量線の傾きを 1.0 とした場合、4.5% w/v 硫酸+0.2% w/v アルミニウムのそれは、一部元素（バナジウム及びジルコニウム）を除き 0.98~0.90 であり、アルミニウムによる発光強度の減少が認められた。各元素によって、発光強度の変化の割合が異なるのは、アルミニウムのアルゴンプラズマ中でのなんらかの干渉によるものと思われる。

3.3 検量線と精度

3.2 で述べた理由から、アルミニウム及び同合金中の主要元素を定量するには、検量線用標準溶液は試料分解

に用いた硫酸とアルミニウムをマトリックスマッチングしたものをを用いなければならない。そこで、2.2 で述べたように高純度アルミニウムを、Fig. 1 のサンドバス上での分解操作に従い分解し、マトリックスマッチングに用いた。検量線用標準溶液の測定元素の濃度範囲などを Table 2 に示す。なお、検量線はから試験値を除き 4 点であり、各濃度においてシーケンシャル法により、1 回 3 秒の積分を 3 回ずつ行った繰り返し精度は 0.1~4.4%、又、一次式で近似した場合の相関係数は、いずれも 0.999 以上であり、良好な直線関係があった。

又、本標準溶液は、試料溶液と同様に数週間は安定であった。

3.4 実試料の分析結果

日軽技研製湿式分析用アルミニウム標準試料 (Series 7523 及び 916) 及び市販アルミニウム合金板を、Fig. 1 の操作に従って分解し、3.3 で述べたマトリックスマッチングした検量線用標準溶液を用い、シーケンシャル法により 13 元素を迅速に定量した結果を Table 3 に示す。各元素の定量値は、保証値及び JIS 法による定量値と一致しており、本法はルーチン分析法に十分適用できるものと思われる。又、シーケンシャル法による 1 試料中 13 元素の発光強度の測定に要する時間は、2.3 で述べたように約 7 分であり、2 日で 5~10 試料の分析が可能であった。

最後に、本法は同一溶液から副、微量成分がすべて定量できるため、JIS 法に比べ少量の試料 (0.20 g) で済む利点がある。

Table 2 Concentration range and relative standard deviation

Element	Concentration/ $\mu\text{g ml}^{-1}$	R.S.D., % ($n=3$)
Sn	0~2	0.7~4.4
Zn	0~10	0.1~0.5
Ni	0~2	0.3~0.6
Si	0~10	0.2~0.7
Mn	0~5	0.2~1.0
Fe	0~10	0.3~1.2
Cr	0~5	0.2~2.9
Mg	0~2	0.2~1.5
V	0~1	0.6~1.7
Ga	0~1	0.6~1.1
Cu	0~10	0.1~1.4
Ti	0~5	0.2~0.9
Zr	0~5	0.1~0.6

Table 3 Analytical results of aluminium and aluminium alloy samples (%)

Element	Nikkeigiken (7523)		Nikkeigiken (916)		Aluminium alloy plate	
	Certified	Found ^{a)}	Certified	Found	JIS ^{b)}	Found
Sn	—	<0.01	0.05	0.050±0.001	—	<0.01
Zn	5.80	6.01 ±0.036	0.30	0.299±0.007	0.006	0.006±0.0001
Ni	0.05	0.047±0.0005	0.06	0.055±0.002	—	0.012±0.0005
Si	0.20	0.201±0.0015	0.41	0.420±0.002	0.52	0.534±0.005
Mn	0.11	0.106±0.0011	0.11	0.110±0.003	0.025	0.024±0.0008
Fe	0.30	0.296±0.0031	0.54	0.547±0.004	0.20	0.201±0.005
Cr	0.20	0.202±0.0015	0.05	0.049±0.001	0.30	0.304±0.004
Mg	2.50	2.53 ±0.019	0.10	0.089±0.001	1.03	1.01 ±0.007
V	0.004	0.003±0.0001	0.02	0.023±0.0005	—	0.004±0.0001
Ga	—	0.009±0.0001	0.03	0.034±0.0006	—	0.010±0.001
Cu	1.48	1.49 ±0.012	0.27	0.272±0.002	0.33	0.319±0.006
Ti	0.03	0.023±0.0005	0.10	0.100±0.001	0.005	0.006±0.0001
Zr	0.15	0.146±0.002	0.05	0.046±0.001	—	0.003±0.0001

a) average of five determinations ± standard deviation; b) the values obtained by JIS H 1352 and 1306

文 献

- 1) JIS H 1352, アルミニウム及びアルミニウム合金中のけい素定量方法 (1972).
- 2) 西村耕一: 分析化学, **21**, 111 (1972).
- 3) 森永卓一: “非鉄金属顕微鏡写真集”, p. 15 (1972), (日刊工業新聞社).
- 4) G. F. Kirkbright, A. F. Ward: *Talanta*, **24**, 1145 (1974).
- 5) J. A. C. Broekaert, F. Leis, G. Dincler: *Analyst* (London), **108**, 717 (1983).
- 6) R. M. Barnes, L. Fernando, L. S. Jing, H. S. Mahanti: *Appl. Spectrosc.*, **37**, 389 (1983).
- 7) 日本規格協会: “JIS ハンドブック非鉄”, p. 367 (1990).
- 8) F. M. Phelps III: *M. I. T. Wavelength Tables*, Vol. 2 (1982), (The MIT Press, Cambridge).
- 9) P. W. J. M. Boumans: “*Line Coincidence Table for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*”, (1979), (Pergamon Press, Oxford).
- 10) G. F. Larson, V. A. Fassel: *Appl. Spectrosc.*, **33**, 592 (1979).



Determination of minor and trace elements in aluminium and aluminium alloy by acid pressure decomposition/ICP-AES. Fumiaki YOKOTA (Industrial Research Institute, Aichi Prefectural Government, Nishi-Shinwari, Hitotsugi-cho, Kariya-shi, Aichi 448)

In order to determine silicon and other minor-trace elements in aluminium and aluminium alloy by ICP-AES, sample decomposition procedures were examined. A 0.2 g sample was taken in a 100 ml Teflon beaker and 10 ml of distilled water and 5 ml of sulfuric acid (1+1) were added and heated on a sand bath. Then 0.5 to 1 ml of 31% hydrogen peroxide solution was added, and heated to dissolve the constituents except for silicon. The solution was evaporated to about 10 ml, and transferred to a Teflon pressure vessel to dissolve silicon. The vessel was kept at 230°C for 2 to 4 h in a drying oven. In some cases decomposition with 5 ml of sulfuric acid (1+1) and 0.5 to 1 ml of nitric acid was needed and the decomposition time was several hours longer. Using this procedure, aluminium and aluminium alloy samples containing up to about 0.5% of silicon could be completely dissolved. The proposed method was applied to aluminium and aluminium alloy samples. The analytical results were consistent with the certified values and the values obtained by JIS methods.

(Received November 2, 1991)

Keyword phrases

sequential determination of silicon and other minor-trace elements; aluminium and aluminium alloy; ICP-AES; acid pressure decomposition in Teflon vessel.