

報 文

2,3-ジヒドロキシナフタレンを用いる鉄鋼中ホウ素の
フローインジェクション蛍光分析岩田 純一¹, 渡辺 邦洋^{®1}, 板垣 昌幸¹

ホウ素の蛍光定量において、2,3-ジヒドロキシナフタレン (2,3-DHN) が良好なホウ素検出試薬になることを見だし、これをフローインジェクション分析による鉄鋼中のホウ素定量に応用した。過剰試薬は高い空試験値を示したため、ホウ素錯体を含む溶液をアルカリ性にして空試験値を減少させた。2,3-DHN-ホウ素錯体はアルカリ性溶液中であっても強い蛍光を発した。マトリックスである鉄からの分離にはホウ素選択性陰イオン交換樹脂 (IRA743) を用いた。少量の溶離液 (0.1 M HCl, 80 μ l) で溶離することで325倍の濃縮効率を得た。測定は励起波長 300 nm, 蛍光波長 340 nm で行った。試料流量 13 ml/min において5分間濃縮で検量線を作成した結果、0 ~ 40 ppb の範囲で相関係数 0.998 の直線となり、検出限界 0.3 ppb, 定量下限 0.9 ppb, 相対標準偏差は 2.6% (20 ppb, $n=6$) であった。また、濃縮時間 80 分間では検出限界 0.04 ppb が得られた。本法を5分間濃縮で鉄鋼試料に適用した結果は良好であった。

1 緒 言

鉄鋼中のホウ素定量法はメチレンブルー及びクルクミン等を用いる吸光光度法に基づいた JIS 法¹⁾が長い間利用されてきた。これらの化学分析法では、2,6-ジヒドロキシ安息香酸²⁾, 2,4-ジニトロ-1,8-ナフタレンジオール³⁾, 4,6-ジターシャル-ブチル-3-メトキシカテコール^{4)~6)}などを利用する方法が知られている。一方、原子吸光法⁷⁾⁸⁾, 誘導結合プラズマ原子発光分析法 (ICP-AES)⁹⁾, 中性子放射化分析法¹⁰⁾, 蛍光光度法^{11)~13)}, 黒鉛炉原子吸光分析法 (GFAAS)¹⁴⁾などの機器分析法も利用されてきた。しかし、いずれの方法も蒸留分離やイオン交換等の前処理を必用とし、簡便性に欠けている。

これまでに報告されている化学分析法の中で、最も高感度で簡便なホウ素定量法は、クロモトロープ酸による蛍光分析法¹⁵⁾¹⁶⁾である。それゆえ、クロモトロープ酸を使用する鉄鋼分析法¹⁷⁾がフローインジェクション分析法 (FIA) により詳細に検討されおり、蛍光分析法は鉄鋼中微量ホウ素分析に適した方法の一つである。

ホウ素と反応しその生成錯体が蛍光性を示す試薬にはクロモトロープ酸に見られるように、ジオール系のものが多い。しかし、これらはクロモトロープ酸と同様に生成錯体の過剰試薬に対するスペクトルシフトが少なく、高い空試験値を示す。

蛍光分析の感度は発光を測定するゆえに、 S/N が重要

であり、高い空試験値は蛍光定量法に対する高感度化の障害になる。したがって、過剰試薬の除去に対する様々な手法が開発されてきた。溶媒抽出による過剰試薬からの目的化学種の分離法、逆に過剰試薬抽出のため有機溶媒を添加し、混合溶液から抽出されない錯体を含む水相を分離する方法¹⁸⁾, クロマトグラフィーによる錯体と過剰試薬の分離法¹⁹⁾²⁰⁾などである。

クロモトロープ酸¹⁵⁾の場合は、高 pH 領域で試薬が解離し、蛍光強度を減少するのを利用し、錯体生成後、高 pH に変化させ蛍光強度を測定する。高 pH での測定は生成錯体を分解するため、分解以前に測定を終了する FIA 法は大きな利点を有し、鉄鋼分析においても利用されている¹⁷⁾。このように様々な工夫によりホウ素定量がなされているが、クロモトロープ酸以外のジオール系ホウ素定量試薬に対する検討は極めて少ないのが実状である。そこで、クロモトロープ酸以外のジオール系試薬に対するホウ素定量試薬としての可能性を求めて探索を行った。その結果、ナフタレンを骨格とするもののホウ素錯体において、クロモトロープ酸とは異なる5員環構造を形成する2,3-ジヒドロキシナフタレン (2,3-DHN) が良好なホウ素検出試薬になることを見出した。この2,3-DHNは過剰試薬の処理法として、クロモトロープ酸と同様なアルカリ溶液にして空試験値を減少させる必要があるが、常温で反応し、そのホウ素錯体は強い蛍光を発する優れた試薬である。確立されたホウ素定量法は鉄鋼中のホウ素定量に適用され、良好な結果が得られたので報告する。

¹ 東京理科大学理工学部工業化学科: 278-8510 千葉県野田市山崎 2641

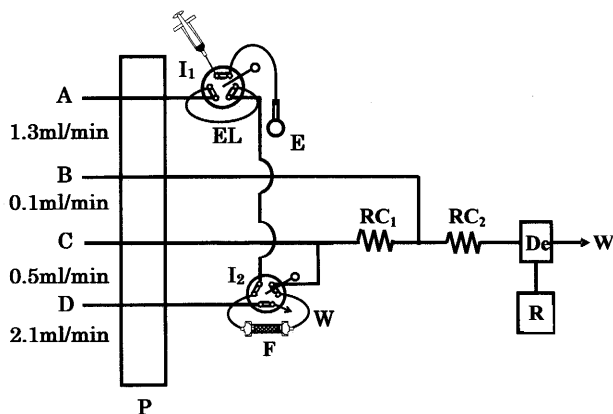


Fig. 1 Flow system

A: 8.0×10^{-4} M CAPS (pH 10); B: 1.0 M NaOH; C: 3.0×10^{-3} M 2,3-DHN; D: Sample solution (pH 5.7); P: Pump; I_{1,2}: Injector; E: Elution; EL: Elution loop (80 μ l); F: Filter tube; RC: Reaction coil

2 実 験

2.1 試 薬

ホウ素標準溶液: 和光純薬製の原子吸光用標準液 (1000 ppm) を原液とし, 使用の都度再蒸留水で希釈して用いた。

2,3-DHN 溶液: 2,3-DHN (和光純薬製) 0.40 g を和光純薬製の特級 1,4-ジオキサンで溶解し 250 ml とした (1.0×10^{-2} M)。

CAPS 緩衝溶液: *N*-シクロヘキシル-3-アミノプロパンスルホン酸 (CAPS) (和光純薬製) 2.21 g を再蒸留水で溶解して 500 ml に定容した (2.0×10^{-2} M)。

過酸化水素: 三徳純薬製の過酸化水素 30% をそのまま使用した。

マンガンを溶液: 和光純薬製の標準溶液 (1000 ppm) を再蒸留水で希釈し 500 ppb とした。

その他の試薬: すべて市販の特級試薬又はそれに準ずるものを使用した。各試薬は必要に応じて再蒸留水で希釈して使用した。

2.2 装 置

蛍光の測定は島津製高速液体クロマトグラフ用分光蛍光検出器 RF-10A_{XL}, ダブルプランジャー型ポンプは日本精密科学製 SP-D-3201U を使用した。流路はすべて中興化成工業製のテフロン (四フッ化エチレン, PTFE) チューブ (外径 1.5 mm, 内径 0.5 mm) を用い, テフロンフィルターチューブ (孔径 1.0 μ m, 外径 2.0 mm, 内径 1.5 mm, 旭硝子製) は既報²¹⁾のような捕集フィルターチューブ (長さ 5 cm) を作製し, 使用した。

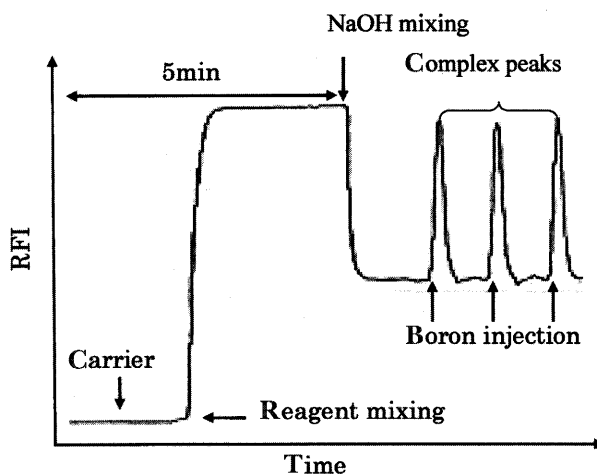


Fig. 2 Detection curve of boron with 2,3-DHN

Sample solution: 100 ppb (pH 5.7); 2,3-DHN: 3.0×10^{-3} M (pH 10); Carrier: 8.0×10^{-4} M CAPS (pH 10); NaOH: 1.0 M; Elution volume: 0.1 M HCl (80 μ l); E_x : 300 nm; E_m : 340 nm

2.3 溶液調製

試薬溶液: 2,3-DHN 溶液 (1.0×10^{-2} M) を 30 ml 取り, 緩衝溶液を 10 ml, 過酸化水素 4 ml, マンガン溶液を 1 ml 加え水酸化ナトリウムで pH を 10 に調整し, 再蒸留水で 100 ml に定容した。この溶液は 5 日間程度であれば使用可能であった。

試料溶液: ホウ素標準溶液をテフロンビーカーに適量取り, エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を 4 g 加え, 再蒸留水で溶解させ, アンモニア水で pH 10 に調整し, プラスチック製全量フラスコで 100 ml に定容した。

2.4 フローシステム

本研究で用いたフローシステムを Fig. 1 に示す。A 流路はキャリアーとして使用した CAPS (pH 10), B 流路は NaOH 溶液, C 流路は検出試薬である 2,3-DHN 溶液, D 流路はホウ素試料溶液であり, この D 流路は濃縮時のみ送液した。

フローでの一連の流れを Fig. 2 に示した。キャリアーを流し, そこへ試薬が合流すると蛍光強度が大きく増大する。NaOH 溶液が合流すると溶液の pH が上がり, 試薬のプロトンが解離することで蛍光性が減少するため空試験値は大きく低下する。この状態で一定となったものをベースラインとした。図に示したように, ホウ素溶液を注入することで錯体のピークが得られる。

2.5 基本操作

2.5.1 試薬の安定性 2,3-DHN は高 pH 側で酸化により溶液が無色から赤紫色に変化する。そのため, 溶液を

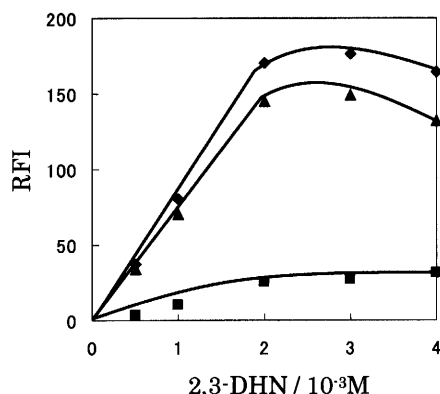


Fig. 3 Effect of 2,3-DHN concentration on RFI

B: 100 ppb (pH 5.7); 2,3-DHN: pH 10; Sample flow rate: 1.2 ml min⁻¹; Elution volume: 80 μl; Concentration time: 5 min; RC₁, RC₂: 3 m; E_x: 300 nm; E_m: 340 nm; ◆: complex; ■: blank; ▲: net

そのまま使用すると再現性が悪くなった。そこでその原因を酸化の程度の変動と考え、マンガノと過酸化水素を添加し、完全に酸化させた。これにより 2,3-ナフトキノンを生成すると考えられる²²⁾。その結果、相対標準偏差 (RSD) は酸化させていないときが 11.3% であったのに対し、酸化させたときは 2.4% に抑えることができた。したがって、この溶液を測定に使用した。

2・5・2 濃縮操作を使用した測定法 試料溶液 (D, 流量 2.1 ml/min) を 5 分間流し、ホウ素を濃縮用フィルターチューブ F に吸着濃縮した。吸着濃縮終了後、インジェクター I₂ を切り替え、F 内に残った溶液を押し流すためにキャリアで 2 分間 F 内を洗浄した。その後インジェクター I₁ を切り替えて溶離液 (0.1 M HCl, 80 μl) を F に送液し (1.3 ml/min), 吸着させたホウ素を溶離させ、検出試薬 (C, 0.5 ml/min) と合流させてホウ素-DHN 錯体を生成させた。過剰試薬を解離させるために 1.0 M NaOH (B, 0.2 ml/min) を送液した。

濃縮操作を使用しない場合は、溶離液ループをサンプルループ (Fig. 1 の E, 80 μl) として使用し、ホウ素溶液を満たした。インジェクター (I₁) を切り替えてキャリア A に導入し、蛍光試薬 C と合流させ、反応コイル (RC₁) で錯体を生成させた後、アルカリ溶液 B を混合させ、過剰試薬の蛍光性を減少させて錯体を測定した。測定はいずれの場合も励起波長 300 nm, 蛍光波長 340 nm で行った。

2・6 鉄鋼試料の調製

鉄鋼試料溶液の調製は JIS 法によった¹⁾。これを次に示す。

鉄鋼試料 1.0 g を正確にはかり取り、石英ビーカー (200 ml) に移し、王水 (塩酸 2, 硝酸 1) 10 ml を加え加

熱分解した。これに混酸 (リン酸 2, 硫酸 1) 7.5 ml を加えて加熱を続け、硫酸白煙を 30 分間発生させた後、室温まで放冷した。次に再蒸留水 30 ml を加え、加熱してシロップ状の溶液を薄める。室温まで冷却し、この溶液を 100 ml ポリエチレン製全量フラスコに移し入れ、再蒸留水で液量を 100 ml とした。

3 結果及び考察

3・1 分離濃縮用フィルターチューブの作製

テフロンフィルターチューブ (旭硝子製) は一般的にガス分離、特に水溶液中のアンモニアをガス化し、その分離に使用されている。また、共沈法を用いたリンの濃縮定量にも使用されている²¹⁾など濃縮材としても利用されている。本法ではテフロンフィルターチューブに少量の樹脂を詰めてホウ素を大過剰の鉄から分離濃縮する方法に使用した。樹脂はホウ素選択性陰イオン交換樹脂 IRA743 (オルガノ製) を数 μm まですりつぶしたものを水に浸し、上澄み液をシリンジで 2 ml (樹脂量: 0.0206 g) 注入した。

3・2 試薬濃度の影響

ホウ素濃度 100 ppb, 濃縮試料流量 1.2 ml/min において、検出試薬として用いた 2,3-DHN の濃度を Fig. 1 中の流路 C 中において、 $0.5 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-3}$ M の範囲で変化させた結果を Fig. 3 に示す。 3×10^{-3} M においてネット値は最大となり、 3×10^{-3} M を用いることにした。それ以上で減少しているのは濃度消光である。使用したホウ素濃度は 100 ppb (9.25×10^{-6} M) であるから試薬は大過剰である。ホウ酸は中性水溶液中では電荷を持たない中性の H₃BO₃ として存在し²³⁾、一般に本法のように錯形成には過剰の試薬を必要とする。また、 3×10^{-3} M において反応温度を 25~60℃ に変えて放置時間を 30 分にして蛍光強度の測定を行ったが、25℃ での測定値より増大することはなかった。この結果は測定温度 25℃ の条件下で 3×10^{-3} M で反応は十分に平衡に達していることを示唆している。

3・3 試薬溶液 pH と反応時間の影響

蛍光強度に対する試薬溶液 (Fig. 1 中の C) の pH の影響を Fig. 4 に示した。この結果より pH 10 のときネット値が最大となっているので、この pH を最適 pH とした。pH 8, 10 において 3・2 と同様に反応温度 60℃ で放置し、その後室温まで冷却した後に蛍光強度を測定した結果、pH 8 では放置前に比べて放置時間 30 分で 5%, 60 分で 11% の強度の増大が見られた。温度を変えても空試験値に変化は見られなかった。したがって、pH 8 ではフロー法では反応時間が短く十分に錯形成しないと考えられる。また、pH 10 においては反応温度 60℃, 30 分では変化は

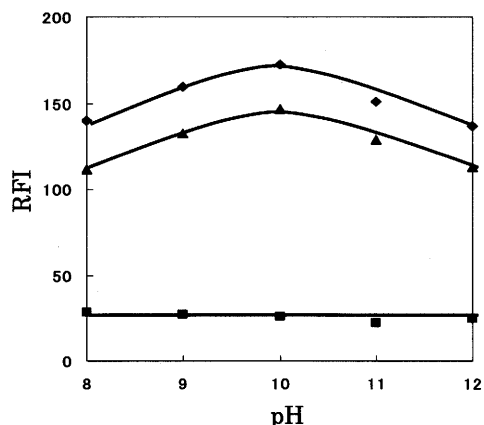


Fig. 4 Effect of pH on RFI

B: 100 ppb (pH 5.7); 2,3-DHN: 3.0×10^{-3} M; Sample flow rate: 1.2 ml min^{-1} ; Elution volume: $80 \mu\text{l}$; Concentration time: 5 min; RC_1 , RC_2 : 3 m; E_x : 300 nm; E_m : 340 nm; ◆: complex; ■: blank; ▲: net

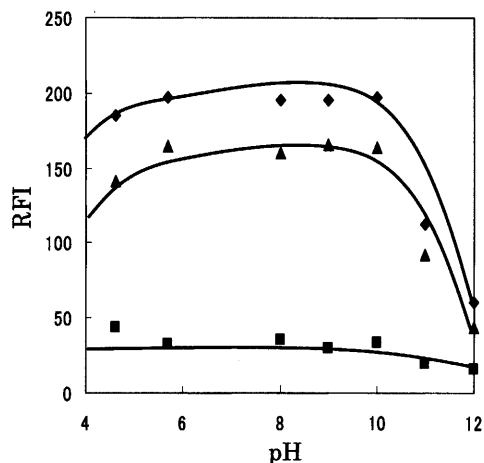


Fig. 5 Effect of pH of sample solution on RFI

B: 100 ppb (pH 5.7); 2,3-DHN: 3.0×10^{-3} M (pH 10); Sample flow rate: 1.2 ml min^{-1} ; Elution volume: $80 \mu\text{l}$; Concentration time: 5 min; RC_1 , RC_2 : 3 m; E_x : 300 nm; E_m : 340 nm; ◆: complex; ■: blank; ▲: net

見られないが、60分放置後では強度が約20%減少した。しかし、空試験値には変化が見られなかった。したがってpH 10以上では水酸化物イオンの攻撃により錯体が分解し、そのためpH 10以上では強度が減少するものと考えられる。

3.4 濃縮のための試料溶液 pH の影響

Fig. 5 に濃縮試料溶液の pH の影響を検討した結果を示す。Fig. 5 より一定溶離液 (0.1 M HCl, $80 \mu\text{l}$) の条件下、pH 5.7~10 の間ではネット値はほぼ一定であった。ホウ酸イオンは IRA743 のソルビトール基 (OH 基) と反応す

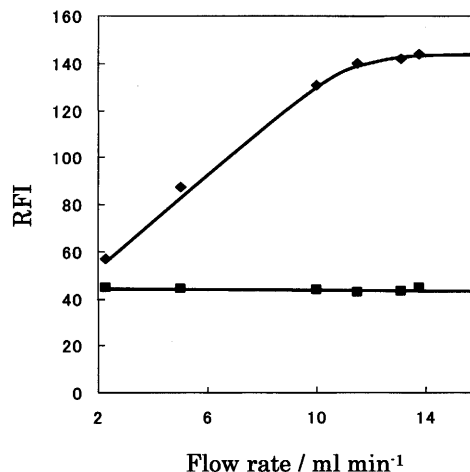


Fig. 6 Effect of flow rate of sample solution on RFI

B: 20 ppb (pH 5.7); 2,3-DHN: 3.0×10^{-3} M (pH 10); Elution volume: $80 \mu\text{l}$; Concentration time: 5 min; RC_1 , RC_2 : 3 m; E_x : 300 nm; E_m : 340 nm; ◆: complex; ■: blank

る²⁴⁾ので、吸着率を考慮すると pH は高いほうがよい。しかし、標準溶液と再蒸留水の pH が 5.7 であるので、溶液調製のしやすさから試料溶液を pH 5.7 のまま濃縮することとした。また、Fig. 5 のグラフの形状は R. Boncukcuoglu らの報告²⁵⁾と一致している。

3.5 試料溶液流量の影響

本法はホウ素を樹脂に一定時間吸着させるため、試料の流量が速いほうがより感度的には有利である。そこで、ホウ素濃度 20 ppb において、Fig. 6 に試料溶液流量が蛍光強度に及ぼす影響を示した。濃縮時間一定で、流量 2~16 ml/min まで変化させた結果、試料溶液の流量が 11 ml/min 以上では吸着平衡に達したため、錯体の蛍光強度は一定となったが、11 ml/min の RSD ($n=6$) は 3.0%、13 ml/min では RSD ($n=6$) 1.9% であったことから、再現性等も考慮して最適流量を 13 ml/min とした。また、2.1 ml/min の RSD ($n=6$) は 1.9% であったことから、11 ml/min の RSD が大きくなる要因として、平衡に達する直前の過渡的状態のためと考えられる。空試験値は流量にかかわらず、強度は一定であった。この空試験値は過剰試薬の影響を少なくするために水酸化ナトリウムを用いているが、溶離液に 0.1 M HCl を使用しているため、NaOH による試薬のプロトン解離が抑制され、試薬自身の蛍光が出たものである。流量 13 ml/min での樹脂へのホウ素の吸着量は ICP-AES で調べた結果、ホウ素濃度 20 ppb における 5 分間濃縮で、pH 5.7 のときは 40% であり、pH 10 では 63% であった。

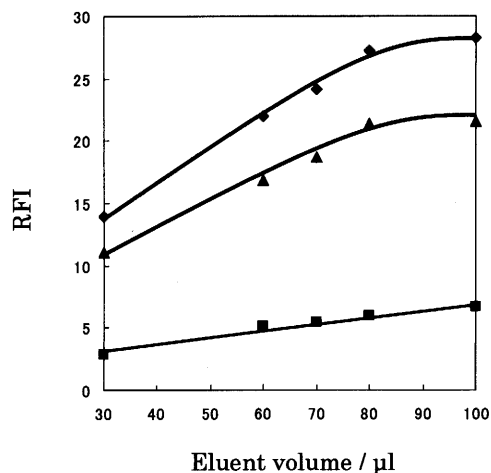


Fig. 7 Effect of eluent volume

B: 20 ppb (pH 5.7); 2,3-DHN: 3.0×10^{-3} M (pH 10); Sample flow rate: 13 ml min^{-1} ; Concentration time: 5 min; RC_1 , RC_2 : 3 m; E_x : 300 nm; E_m : 340 nm; ◆: complex; ■: blank; ▲: net

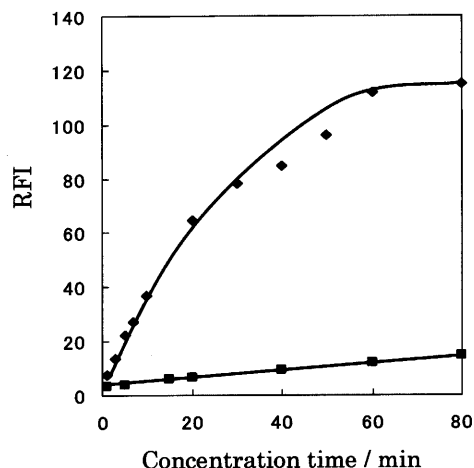


Fig. 9 Effect of concentration time on RFI

B: 20 ppb (pH 5.7); 2,3-DHN: 3.0×10^{-3} M (pH 10); Elution volume: 80 μl ; Flow rate: 13 ml min^{-1} ; RC_1 , RC_2 : 3 m; E_x : 300 nm; E_m : 340 nm; ◆: complex; ■: blank

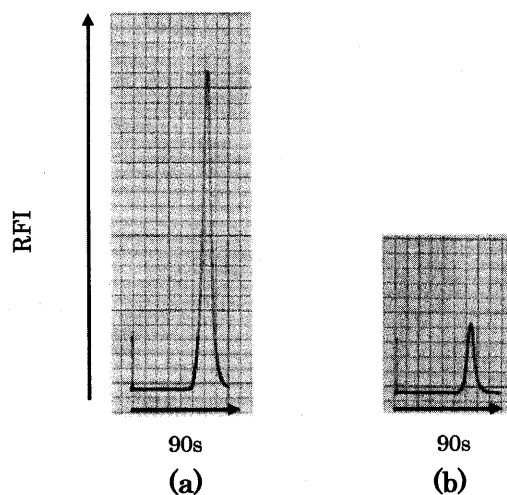


Fig. 8 Elution curves

B: 20 ppb (pH 5.7); 2,3-DHN: 3.0×10^{-3} M (pH 10); Sample flow rate: 13 ml min^{-1} ; Concentration time: 5 min; RC_1 , RC_2 : 3 m; E_x : 300 nm; E_m : 340 nm; (a): complex; (b): blank

3・6 溶離液体積の影響

Fig. 7 に溶離液体積の影響を検討した結果を示す。溶離液は内径 0.5 mm のテフロンチューブのループを使用し、0.1 M の塩酸を用いて行った。ネット値より体積が 80 μl 以上、すなわち溶離液ループの長さが 0.4 m 以上で一定となっているので、この量で十分溶離できていると考えられる。したがって、溶離液は 80 μl で測定を行った。この量は山根らの方法¹⁷⁾に比べて約 8 分の 1 である。ループの長さが増すにつれて空試験値が高くなっている。これは、3・5 で述べたように、塩酸の量が多くなることによって試

薬自身の蛍光が出てしまっているためである。本法の濃縮効率率は先に述べた樹脂への吸着率と溶離液体積 80 μl を考慮すると、約 325 倍の濃縮効率となる。これは多量の吸着剤を使用した場合の濃縮倍率¹⁷⁾²⁶⁾よりも優れている。

Fig. 8 に錯体と空試験値の溶出曲線を示した。錯体、空試験値共に測定開始から 90 秒でベースラインに戻った。この図より、ピークはシャープであることから溶離は短時間で終わっていることが確認できる。

また、本法は濃縮 5 分間、洗浄 3 分間、溶離、測定に 3 分間を必要とすることから、1 回の測定に 11 分間を要する。したがって、1 時間当たりの測定回数は約 5.5 回となる。

3・7 濃縮時間の影響

フィルターチューブに詰めた樹脂にホウ素を吸着濃縮させる時間を 1～80 分間の範囲で変化させた結果を Fig. 9 に示す。ホウ素 20 ppb (pH 5.7) の試料溶液の流量を 13 ml/min とするとき、蛍光強度は濃縮時間に対し直線的に増加し、濃縮時間 60 分間以上で一定となり平衡状態となった。そこで試料測定回数を増やすために濃縮時間 5 分間、更に定量下限を下げるために濃縮時間 80 分間で検量線を作成した。

3・8 検量線

濃縮時間を 5 分間としたときの検量線はホウ素濃度 0～40 ppb (Fig. 1 中の D 溶液) の範囲で相関係数 0.998 の良好な直線となった。ホウ素 20 ppb における RSD は測定回数 6 回において 2.6% であった。検出限界は $S/N = 3$ で

Table 1 Effect of foreign ions on the determination of boron in the presence of EDTA

Ions	Con.of ion/ppm	Recovery, %	Ions	Con.of ion/ppm	Recovery, %
Al(III)	10	100	Co(II)	5	93
Cu(II)	10	102	Mo(II)	5	94
Ni(II)	10	92	Nb(V)	5	97
Mg(II)	10	92	Zr(II)	5	102
Cd(II)	10	98	Fe(III)	500	92
Mn(II)	10	106	NO ₃ ⁻	520	95
V(V)	10	98	SO ₄ ²⁻	960	93
Si(IV)	5	105	PO ₄ ³⁻	310	94
Ca(II)	5	105			

B(III): 10 ppb; EDTA: 0.1 M; Sample solution: pH 10; Concentration time: 5 min

0.3 ppb, 定量下限は 0.9 ppb となった。

濃縮時間を 80 分としたときの検量線はホウ素濃度 0～0.5 ppb の範囲で相関係数 0.992 の直線となり, 検出限界は 0.04 ppb, 定量下限 0.12 ppb となり, ICP-AES (検出限界 0.5 ppb)²⁷⁾ の約 13 分の 1 に低下させることができた。80 分間という長時間濃縮にかかわらず, 定量下限の改善が期待ほどではないのは, 蒸留水中に含まれる超微量ホウ素が濃縮されてしまい, 空試験値の再現性が低下するためと考えられる。

3・9 共存元素の影響

実試料への適用を考慮したとき, 感度もさることながら, 精度が重要なファクターである。NaOH (Fig1, B) の流量 0.1 ml/min のとき, ホウ素濃度 20 ppb における RSD は 2.6% であるが, 流量を 0.2 ml/min にすると RSD は 1.6% に低下させることができた。そこで, 感度は落ちるがより精度の高い 0.2 ml/min を用いて測定を行った。鉄鋼分析において, マトリックスである鉄(III) は pH が 2 から沈殿し始め, pH 10 付近では大量の鉄の沈殿が生じてしまう。そこで EDTA によるマスキングを検討した。最初に鉄を添加しないで, ホウ素 10 ppb に EDTA 0.1 M のみを添加した試料溶液を流量 13 ml/min とし, EDTA の影響を見た結果, ホウ素のみの強度と比較して 40% 近く減少した。次に試料溶液の pH を 5.7 から 10 に変えると 19% まで影響が小さくなった。また, pH を 10 のまま流量を 2.1 ml/min まで下げて影響を見た結果, 0.4% と妨害を示さなかった。これは, 流量 13 ml/min の場合では 5 分間濃縮に必要とされる試料は 65 ml, 流量 2.1 ml/min では 5 分間濃縮で 10.5 ml の試料が濃縮フィルターチューブに送液される。IRA743 に EDTA が吸着するため, この試料の量の差より, 13 ml/min では EDTA によって吸着サイトが占有されてしまい, ホウ素分の吸着サイトが確保しきれないためである。多量の樹脂を用いて分離濃縮を行っている方法では樹脂の量が多いため, マスキング剤が吸着してもホウ素が十分に吸着できるため高濃度の

EDTA を添加しても妨害を示さなかったと推測できる。しかし, これらの方法は多量の溶離液を使用するため, 濃縮効率が低いという短所がある。

実試料である鉄鋼材料の分析において, 鉄をマスキングするためには EDTA が必要である。そこで, 本法のホウ素の定量において EDTA 存在下での共存イオンの影響を検討した。試料溶液の pH 10, 試料溶液の流量 2.1 ml/min, 0.1 M EDTA, ホウ素濃度 10 ppb という条件に対して, Al(III), Cu(II), Ni(II), Mg(II), Cd(II), Mn(II), V(V), Si(IV), Ca(II), Co(II), Mo(II), Nb(V), Zr(II), Fe(III), NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ をそれぞれ添加し, 濃縮時間を 5 分間として, これらの影響を検討した結果を Table 1 に示す。強度の±10% を許容範囲とすると, どの元素もホウ素 10 ppb に対して 500 倍以上共存しても妨害を示さなかった。IRA743 の樹脂による分離とマスキング剤である EDTA の効果によって高い選択性が得られたものと考えられる。

3・10 鉄鋼試料の適用

3・10・1 純鉄を用いた検量線 本法を鉄鋼試料に適用するため 2・5 に従い純鉄 (99.9%) を使用し検量線用試料を調製した。測定条件は 3・9 と同様に 0.1 M EDTA 存在下で 500 ppm の鉄が共存する溶液から得られた検量線は濃縮時間 5 分間として, ホウ素濃度 0～40 ppb の範囲で相関係数 0.995 の良好な直線となり, 定量下限は 4 ppb だった。これは鉄鋼中のホウ素に換算すると 0.0008% に相当する。また, 鉄が共存する溶液としない溶液での直線の傾きはほぼ同じであった。このことから, マトリックスである鉄の影響を受けずにホウ素の定量が可能であることが分かる。

3・10・2 鉄鋼試料の分析 実際の鉄鋼試料として JSS 173-7 (微量元素定量専用鋼), JSS 174-7 (微量元素定量専用鋼), JSS 363-1 (ホウ素分析専用鋼), JSS 364-1 (ホウ素分析専用鋼) の 4 種について測定を行った。その結果を Table 2 に示す。濃縮時間 5 分間, 測定回数 6 回で, いず

Table 2 Results of determination of boron in steel samples ($n = 6$)

Samples	This method, %	Certified value, %
JSS 363-1	0.00257 ± 0.00010	0.00271 ± 0.00009
JSS 364-1	0.00436 ± 0.00008	0.00450 ± 0.00014
JSS 173-7	0.00407 ± 0.00010	0.00412 ± 0.00009
JSS 174-7	0.00736 ± 0.00017	0.00759 ± 0.00012

Standard steel samples taken: 1.00₀ g

れの値も保証値とほぼ一致し, 良好な結果が得られた。

本研究の遂行に当たり, 初期の研究で大橋功一, 大橋千春の両氏にご協力をいただきました。記して感謝します。

文 献

- 1) JIS G 1227, 鉄及び鋼—ホウ素定量方法 (1999).
- 2) M. Oshima, K. Fujimoto, S. Motomizu, K. Toei: *Anal. Chim. Acta*, **134**, 73 (1982).
- 3) K. Toei, S. Motomizu, M. Oshima, H. Watari: *Analyst*, **106**, 776 (1981).
- 4) M. Oshima, K. Shibata, T. Gyoten, S. Motomizu, K. Toei: *Talanta*, **35**, 351 (1988).
- 5) Z. Jun, M. Oshima, S. Motomizu: *Analyst*, **113**, 1631 (1988).
- 6) M. Oshima, S. Motomizu, Z. Jun: *Anal. Sci.*, **6**, 627 (1990).
- 7) J. Aznarez, A. Bonilla: *Anal. Chim. Acta*, **74**, 756 (1978).
- 8) R. R. Elton-Bott: *Anal. Chim. Acta*, **86**, 281 (1976).
- 9) G. F. Wallace: *At Spectrosc.*, **2**, 61 (1981).
- 10) V. Zitnansky, A. E. Jenis: *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **14**, 175 (1973).
- 11) T. E. Neuer, E. E. Pickett, C. W. Gehrke: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **58**, 920 (1975).
- 12) J. Aznarez, A. Bonilla, M. A. Belarra: *Rev. Acad. Cienc. Zaragoza*, **33**, 141 (1978).
- 13) T. Korenaga, S. Motomizu, K. Toei: *Analyst*, **105**, 955 (1980).
- 14) R. Kobayashi, S. Okamura, K. Yamada, M. Kudo: *Anal. Sci.*, **13**, 31 (1997).
- 15) S. Motomizu, M. Oshima, Z. Jun: *Anal. Chim. Acta*, **251**, 269 (1991).
- 16) 李 貞海, 大島光子, 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 346 (2004).
- 17) T. Yamane, Y. Kouzaka, M. Hirakawa: *Talanta*, **55**, 387 (2001).
- 18) 渡辺邦洋, 飯塚友恵, 板垣昌幸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 545 (2002).
- 19) 上澤和也, 上原伸夫, 伊藤清孝, 清水得夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 867 (2001).
- 20) M. Oshima, S. Motomizu, Z. Jun: *Anal. Sci.*, **6**, 627 (1990).
- 21) K. Watanabe, H. Goto, M. Itagaki: *ISIJ International*, **43**, 1767 (2003).
- 22) 渡辺邦洋, 六川和宏, 板垣昌幸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 933 (1995).
- 23) T. Fujiwara, J. Takano, M. Kobayashi, K. Miwa: *Regulation of Plant Growth & Development*, **37**, 99 (2002).
- 24) M.-O. Simonnet, C. Castel, M. Nicolai, C. Rosin, M. Sordin, H. Jaiffret: *Water Res.*, **34**, 109 (2000).
- 25) R. Boncukcuoglu, A. E. Yilmaz, M. M. Kocakerim, M. Copur: *Desalination*, **160**, 159 (2004).
- 26) 渡辺邦洋, 穴戸 敦, 板垣昌幸: 鉄と鋼, **89**, 973 (2003).
- 27) 日本分析化学会編: “分析化学データブック”, p. 88 (2004), (丸善).

Flow Injection Fluorometric Determination of Boron in Steels with 2,3-Dihydroxynaphthalene

Junichi IWATA¹, Kunihiro WATANABE¹ and Masayuki ITAGAKI¹

¹ Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510

(Received 29 March 2006, Accepted 21 April 2006)

A fluorometric determination of boron in steels was investigated by a flow-injection analysis. In the determination of boron, it was found that 2,3-dihydroxynaphthalene (2,3-DHN) was excellent as a fluorometric reagent. Boron reacted with 2,3-DHN at pH 10 to form a complex; 2,3-DHN was an excess reagent. Although the height background intensity was a large problem in the determination of boron, the background fluorescence based on free 2,3-DHN could be decreased by mixing with an alkaline solution after complex formation. On the other hand, the boron-2,3-DHN complex emits strong fluorescence in an alkaline solution. For the determination of a trace amount of boron in steels, the on-line separation/preconcentration of boron from iron matrix was performed by using resin (IRA743). The boron was preconcentrated using a flow rate of 13 ml/min at pH 5.7 in the sample solution. Iron as a matrix ion interfered with the determination of boron. Therefore, the iron ion was masked with 0.1 M EDTA in advance before the preconcentration of boron with IRA743. However, the EDTA interfered with the adsorption of boron on the resin. The problem was solved by decreasing the flow rate from 13 ml/min to 2.1 ml/min. As a result, the sample solution volume was decreased from 65 ml to 10.5 ml at 5 min concentration. The boron-2,3-DHN complex in aqueous solution was detected by measuring the fluorescence intensities ($\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 340 \text{ nm}$). The calibration curve for boron constructed by 5 min concentration was linear over the range of 0 to 40 ppb. The limits of detection and determination for boron were 0.3 and 0.9 ppb, respectively. The relative standard deviation at 20 ppb B was 2.6% ($n = 6$). The limit of detection was 0.04 ppb in case of 80 min concentration. The determination results for boron in standard steel materials showed good agreements with the certified values.

Keywords : boron; steel; flow injection analysis; preconcentration; fluorometry; 2,3-dihydroxynaphthalene.