日本金属学会誌 第 50 巻 第 10 号 (1986) 921-926

mg 程度の試料を用いた溶液法の黒鉛炉原子吸光法による 鋼中の微量元素定量

小林 剛* 井出 邦和* 大河内春乃*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 10 (1986), pp. 921-926

Determination of Trace Elements in Steels by Graphite Furnace Atomic
Absorption Spectrometry with Solution Method Using Very Small
Samples of mg Order

Takeshi Kobayashi*, Kunikazu Ide* and Haruno Okochi*

An analytical method has been established for the determination of trace elements in very small samples by graphite-furnace atomic absorption spectrometry. Micrograms of samples of metal chips were dissolved in a small sized autoclave using a constant volume of mixture of acids as solvent. The trace amounts of As, Sn, Co, Ni, Cr and Sb in those sample solutions were determined by atomic absorption spectrometry. When the samples were dissolved in the autoclave, the volume of evaporated sample solution was monitored by measurement of the whole mass before and after the dissolution. Au was used as internal standard. As a result, it was known that the autoclave used was superior in maintenance of the solution volume, leading to high precision of the measurements. The analytical values of several standard samples (ca. 1 mg) used in this study were in good agreement with certified values of them. Therefore, it was found that even one milligram of them was able to sufficiently serve as standard reference materials. Detection limits (3σ) were 0.7, 0.8, 0.3, 0.2, 0.3, 0.3 and 0.3 ppm for As, Sn, Co, Ni, Cr, Sb and Au, respectively, when one milligram was used. The proposed method has a good accuracy and precision and is adequate to analysis of specimens of very small amount.

(Received March 31, 1986)

Keywords : *graphite-furnace atomic absorption spectrometry, trace element analysis, arsenic, tin, cobalt, nickel, chromium, antimony, gold, microsample analysis, impurity determination in iron and steel*

I. 結 言

近年、超微粒子、蒸着膜、各種化合物やウエスカーなど特殊材料等、新材料の研究開発が進められている。それに伴い微量試料中の微量不純物から主成分元素までの広い濃度範囲について正確に高精度で行える定量法が要求されている。

そこで高感度でかつ高精度に分析できる黒鉛炉原子吸光法の微量試料を用いた微量成分分析への適用を試みた。既に黒鉛炉原子吸光法により微量量の固体試料を直接原子化する方法が広く行われ、多種類の金属⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾、合金⁽²⁾⁽³⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾や鉱石⁽⁷⁾⁽⁸⁾中の多くの元素について報告されている。この方法は試料の前処理が不要であるなど優れた長所を有する。検量線の作成に組成の類似した標準試料が必要であるが、市販標準試料の微量量域での使用に対する保証が確立されていない。分析精度が通常の溶液法⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾と比較すると一般的に悪いがその原因は明らかにされていない。

本法では微量試料を少量の溶液で分解する溶液法によ

り分析法を検討した。重要な点は試料の質量測定および少量溶液定容化、試料分解時の溶液の揮散を最少限に止めることおよび原子吸光測定時の最適条件等にある。質量測定はマイクロコンピュータ内蔵の高精度微量電子天秤を用いた。試料分解容器についてはポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製内筒を用いた高圧容器が Bernas⁽¹²⁾により考案されて以来、種々改良され高い気密性と安全性が報告⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾されている。これらの機器を用いて一定量の希酸溶液で試料分解後、直接黒鉛炉原子吸光法によって分析した。また、試料分解前後の分解容器の質量測定と、内標準として添加した金の分析結果の両者により溶液の揮散を監視した。各種鉄鋼標準試料を用いて試料質量が 5 mg 程度と 1 mg 程度の金属片を選び粒度偏析などを起しやすい元素、スズやアンチモンと固溶性の良いニッケル、クロム、コバルトを分析した。得られた結果の正確さや精度を比較検討した。その結果、微量試料の少量溶液定容法と黒鉛炉原子吸光法の組合せは信頼性の高い分析値を与え、

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

1 mg 試料でその使用溶液量から 10 元素程度の定量を可能とした。

II. 実 験

1. 装 置

Perkin-Elmer 社製原子吸光分析装置 4000 型および黒鉛炉原子化装置 HGA-500 型を用いた。黒鉛管は同社製パイロコーティング黒鉛管に L'vov Platform (以下 Platform と表示する) を取りつけて使用した。オートサンプラーは AS-40 型を用いた。天秤は Mettler 社製微量電子天秤 M3 型 (標準偏差 $\leq 1 \mu\text{g}$) および Sartorius 社製 2003 MP 1 型電子天秤を用いた。データ処理は日本電気社製 PC 8801 mk II 型で行った。試料分解用の高圧容器は Parr 社製 (23 cm³) および Uniseal 社製 (5 cm³) を使用し、昭和科学工業社製送風定温乾燥器内で試料分解を行った。マイクロピペットは Eppendorf 社製 4710 型を用いた。その他の装置は既報⁽¹⁵⁾と同様である。

2. 試 薬

ヒ素標準溶液 1 kg/m³ (1 mg/mL) : 三酸化ヒ素 (Merck 社製) 1.320 g を水酸化カリウム 4 g と水 20 cm³ に溶解し、20 vol% 硫酸溶液で中和した後、1 vol% 硫酸溶液で 1000 cm³ とした。

金標準溶液 1 kg/m³ : 高純度金 (Johnson Matthey 社製) 0.500 g を王水 30 cm³ で加熱分解し、常温まで冷却した後、塩酸 (1+10) を用いて 500 cm³ とした。

スズ、コバルト、ニッケル、クロムおよびアンチモン標準溶液は JIS 法⁽¹⁶⁾に従って調製した。使用時にこれらの原液を水で希釈して用いた。

高純度鉄 (99.999%) は Spex 社製を用いた。ページガスには超高純度アルゴン (99.999%) と水素 (99.5%) を使用した。酸類や試薬類は有害金属測定用と特級品を使用した。

鉄鋼標準試料は JSS 161-3 (微量元素シリーズ A), 168-3, 169-3, 171-3 (微量元素シリーズ B), ECRM 087-1 (低合金鋼), 097-1 (高純度鉄) および NBS 361 (低合金鋼) を用いた。

試料分解用の混酸は以下のように調製した。混酸 (A) : 塩酸 415 cm³ と硝酸 126 cm³ に内標準として用いた金標準溶液を用い 500 μg を添加後水を加えて 1000 cm³ とした。混酸 (B) : フッ化水素酸 185 cm³ と硝酸 252 cm³ に金標準溶液を用い 500 μg 添加後水を加えて 1000 cm³ とした。更に混酸 (A-2) および (B-2) は混酸 (A) および (B) を正確に 5 倍に希釈して調製した。

3. 実験操作

高純度鉄 0.100 g を 200 cm³ のビーカーにはかり取り、混酸 (A) 20 cm³ を用いて熱板上で加熱分解し、冷却後一定のヒ素、スズ、コバルト、ニッケル、クロムおよびアンチモン標準溶液を添加し、100 cm³ のメスフラスコに移し入れ水で定容とした。一方、混酸 (B) 20 cm³ を用いる場合は 100 cm³ の PTFE 製ビーカーと 100 cm³ のポリプロピレン製メスフラスコを用いた。この溶液 20 mm³ (20 μL) をオートサンプラーで黒鉛炉に注入し、Table 1 に示す条件で吸光度を測定した。黒鉛炉には熱的特性や再現性に優位である Platform⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ を用いて測定した。また、以後の実験に用いた調製溶液や試料溶液の最終濃度は特に表示のない場合は、ヒ素、スズ、コバルト、ニッケル、クロム、アンチモンおよび金は 0.1 g/m³ (0.1 $\mu\text{g/mL}$)、試料および鉄溶液

Table 1 Operating parameters.

Atomic absorption spectrophotometer								
Element	As	Sn	Co	Ni	Cr	Sb	Au	
Light source(mA)	HCL 12	HCL 12	HCL 15	HCL 12	HCL 12	EDL 8W	HCL 12	
Wavelength(nm)	193.8	286.3	240.7	231.8	357.7	217.5	242.8	
Spectral band-width(nm)	0.7	0.7	0.2	0.2	0.7	0.2	0.7	
Background correction	D ₂	D ₂	D ₂	D ₂	W	D ₂	D ₂	
Calibration mode	Peak area	Peak area	Peak area	Peak area	Peak area	Peak height	Peak area	
Integration time(s)	7	5	10	10	10	(4)	5	
Graphite furnace ^(a)								
Drying	Temperature ; 443 K, Ramp time ; 20 s, Hold-time ; 10 s, Internal gas ; Ar, 5 cm ³ /s.							
Ashing	Temperature(K)	1073	773 ^(b)	1173	1173	1173	1173	1073
	Ramp time(s)	20	20	20	20	20	20	20
	Hold time(s)	20	30	20	20	20	20	20
	Internal gas (cm ³ /s)	Ar, 5	H ₂ , 5	Ar, 5	Ar, 5	Ar, 5	Ar, 5	Ar, 5
Atomizing	Temperature(K)	2773	2373	2673	2773	2773	2773	2673
	Ramp time(s)	0	0	0	0	0	0	0
	Hold time(s)	6	5	10	10	10	5	5
	Internal gas (cm ³ /s)	Ar, 0.5	Interrupt	Ar, 1 m ³ /s	Ar, 1	Ar, 1	Ar, 1	Ar, 0.5
Cleaning	Temperature ; 2773 K, Ramp time ; 1 s, Hold-time ; 2 s, Internal gas ; Ar, 5 cm ³ /s.							

(a) Pyrocoated tube-platform. (b) Ashing-2, Temperature ; 773 K, Ramp time ; 1 s, Hold time ; 14 s, Internal gas ; Ar, 5 cm³/s.

は 1 kg/m^3 (1 mg/mL), 塩酸 - 硝酸溶液は塩酸 1 kmol/m^3 , 硝酸 0.4 kmol/m^3 , フッ化水素酸 - 硝酸溶液はフッ化水素酸 1 kmol/m^3 , 硝酸 0.8 kmol/m^3 で行った。

III. 実験結果と考察

1. 測定条件の検討

鉄の塩酸 - 硝酸溶液およびフッ化水素酸 - 硝酸溶液にヒ素, スズ, コバルト, ニッケル, クロム, アンチモンおよび金を添加し調製した溶液を用い, 各元素の灰化曲線および原子化曲線を求めた。その結果, ヒ素, コバルト, ニッケル, クロム, アンチモンおよび金はページガスにアルゴンを使用し $973 \sim 1273 \text{ K} \cdot 20 \text{ s}$ ではば一定の吸光度が得られた。しかし, スズについては高い吸光度と一定の吸光度を示す灰化温度域が得られなかった。これはスズが SnCl_4 または SnF_4 として揮散したことによると考えられる。そこでフッ化水素酸系混酸溶液を用いページガスに還元力の強い水素を使用したところ, $773 \text{ K} \cdot 30 \text{ s}$ で十分な灰化が行えた。この結果は既報⁽¹⁹⁾で報告した Ni 基耐熱合金と同様であった。しかし, 塩酸系混酸の場合は大きな効果は認められなかった原子化条件について本法の原子化時のランプ時間: 0 s は Maximun power mode でその昇温速度は約 2000 K/s である。積分時間は原子化時の吸収ピークの形状から吸収終了時間に 1 s を加算した時間とし, 各元素については Table 1 に示すように定めた。洗浄は各元素共に $2773 \text{ K} \cdot 3 \text{ s}$ 行うことでメモリー効果や残留鉄の影響は見られなかった。

2. 感度および検出限界と黒鉛炉の使用回数

溶液注入量を 50 mm^3 とし原子化時のページガスを停止して測定した。感度は検量線の傾きから 1% 吸収(吸光度

Table 2 Reciprocal sensitivities and limits of detection for the determination^(a) of arsenic, tin, cobalt, nickel, chromium, antimony and gold in iron solution.

Element	Sample treatment	Sensitivities ^(b) (pg)	Limits of detection ^(c) (pg)	Limits of number of firings
As	HCl+HNO ₃	28	36	550
	HF +HNO ₃	31	42	
Sn	HCl+HNO ₃	110	44	400
	HF +HNO ₃	38	39	
Co	HCl+HNO ₃	20	16	600
	HF +HNO ₃	20	16	
Ni	HCl+HNO ₃	14	15	400
	HF +HNO ₃	13	15	
Cr	HCl+HNO ₃	4	12	550
	HF +HNO ₃	4	10	
Sb	HCl+HNO ₃	8	15	350
	HF +HNO ₃	9	14	
Au	HCl+HNO ₃	17	12	750

(a) Calculated for $N=20$ and $50 \text{ mm}^3(\mu\text{L})$ injections.

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

(c) Concentration giving 3σ of blank value.

Fig.1 Influence of aging of the pyrolytically coated tube-platform on the absorbance and precision ($n=20$)

— : Au absorbance

---- : Au relative standard deviation

0.0044) 相当の濃度より求めた。検出限界は検量線のブランク溶液を 20 回測定し, 標準偏差値の 3 倍とした。各元素の結果を Table 2 に示す。更に黒鉛炉の加熱回数に対する感度と測定精度を調べた。一例として Fig.1 に金の結果を示す。20 回測定ごとの吸光度の相対標準偏差値を算出し, 2% 以内にとどまる加熱回数域を適正使用回数とした。各元素に対する適正使用回数を Table 2 に示した。

3. 実際試料の分析

以上に示した条件による分析方法の正確さの確認のために標準試料を分析した。試料は JSS 161-3, 168-3, ECRM 087-1, 097-1 および NBS 361 を用いた。試料はかり取り量 0.25 g を混酸(A) 50 cm^3 用いて加熱分解後 250 cm^3 とした。混酸(B)も同様に行った。検量線は高純度鉄 0.100 g に, 混酸(A)を正確に 20 cm^3 加えて加熱分解し, 冷却後各元素の標準溶液 $0 \sim 30 \mu\text{g}$ を段階的に添加しメスフラスコを用い 100 cm^3 とした。混酸(B)の場合も同様に調製した。吸光度は同一溶液を 4 回測定し平均値を用いた。定量結果を Table 3 に示す。各元素について表示値と良い一致が見られた。

Table 3 Determination of trace elements in standard reference materials by GF-AAS.

Sample		Element(ppm)						
		As	Sn	Co	Ni	Cr	Sb	Au ^(a)
JSS 168-3	Certified value	9 ₀	6 ₀	—	12 ₀	11 ₀	—	100
	This method ^(b)	9 ₂	6 ₂	—	11 ₄	10 ₈	—	
JSS 161-3	Certified value	10 ₀	12 ₀	20 ₀	—	—	—	100
	This method ^(b)	10 ₁	11 ₇	20 ₄	—	—	—	
ECRM 087-1	Certified value	24 ₀	17 ₀	15 ₀	—	—	46 ₀	101
	This method ^(b)	23 ₄	16 ₇	15 ₆	—	—	4 ₅	
ECRM 097-1	Certified value	5 ₁	10	36	25	16	—	100
	This method ^(b)	5 ₂	6	3 ₅	2 ₄	1 ₅	1 ₀	
NBS 361	Certified value	12 ₀	11 ₀	30 ₀	—	—	4 ₂	100
	This method ^(b)	13 ₁	9 ₈	30 ₄	—	—	4 ₂	

(a) Internal standard (Addition of $10 \mu\text{g}$ of Au corresponds to 100 ppm in sample).

(b) Average of 10 replicates (master solution).

4. 少量定容化の正確さと精度および分解溶液の損失量の検討

少量定容化の場合、使用器具の容量の正確さや精度が分析値に与える影響は大きい。そこで用いた全量ピペット (5 cm³) およびマイクロピペット (1 cm³) の正確さや精度を調べた。方法は JIS「化学分析通則」⁽²⁰⁾ に従った。その結果、JIS「ガラス製化学用体積計」⁽²¹⁾ に示された体積許容差を十分に満足するものであった。次に 5 cm³ および 1 cm³ の混酸 (A-2) を用い微量試料を各々 10 個高压容器で 363 K-60 min 分解した。この場合、分解後の損失量については、用いた PTFE 容器の質量による空試験値 ($n=10$) のバラツキ ($R: 0.0003$ g) 以内であった。また分解温度を 1 気圧で沸点以上の 403 K で 30 min 行った場合でも同様であった。以上のことは高压容器の溶液保持性は良好であり、本法による試料溶液の定容性は高い正確さと精度であることが判明した。

5. 試料分解用酸濃度の影響

本法による試料分解は反応を遅くする方が揮散を防止する。また、測定時の酸濃度等を考慮すると通常の分解法より希混酸を用いる事が望ましい。しかし、この場合酸種や濃度によっては、試料分解時に揮散や加水分解による不溶性物質の生成等が予想される場合もある。そこで、塩酸-硝酸系とフッ化水素酸-硝酸系について高压容器で 363 K-60 min 分解して検討した。検討元素としては水素化物形成元素で且つ加水分解を起しやすいスズ (JSS 168-3)、アンチモン (ECRM 097-1) およびヒ素 (JSS 168-3) を選択した。塩酸-硝酸系での塩酸の影響を Fig. 2 に示した。硝酸 0.8 kmol/m³ 中塩酸を 0~1.2 kmol/m³ 変化させて用いた結果、ヒ素およびアンチモンはほとんど影響を受けなかった。一方、スズについては塩酸濃度が高く成るに従って吸光度が低下した。この現象は合成溶液も同様であり、灰化時または原子化時の初期に揮散したものと考えられる。こ

Fig. 2 Effect of the concentration of hydrochloric acid on the absorbance of arsenic, tin and antimony in steel solution^(a).

—○— : As (JSS 168-3) 1.8 ng
—□— : Sb (ECRM 097-1) 0.92 ng
—●— : Sn (JSS 168-3) 1.2 ng
(a) Fe : 1 kg/m³ (HNO₃ 0.8 kmol/m³)

Fig. 3 Effect of the concentration of hydrofluoric acid on the absorbance of arsenic, tin and antimony in steel solution^(a).

—○— : As (JSS 168-3) 1.8 ng
—□— : Sb (ECRM 097-1) 0.92 ng
—●— : Sn (JSS 168-3) 1.2 ng
(a) Fe : 1 kg/m³ (HNO₃ 0.8 kmol/m³)

の系での硝酸濃度はほとんど影響しなかった。また、フッ化水素酸-硝酸系によるフッ化水素酸の影響を Fig. 3 に示す。硝酸 0.8 kmol/m³ 中フッ化水素酸を 0~1.5 kmol/m³ まで変化させた結果、スズおよびアンチモンはほとんど影響されないがヒ素はフッ化水素酸の存在によって吸光度が大きく減少した。この場合、合成溶液ではフッ化水素酸 1.5 kmol/m³ でも吸光度に変化が見られなかった。試料分解を 293 K 以下で超音波洗浄器を用いて行っても同様に低い吸光度を示した。そこでフッ化水素酸 1.5 kmol/m³、硝酸 0.8 kmol/m³ の溶液を用いてアルゴンを通気しながら JSS 171-3 (As : 0.045%) と 169-3 (As : 0.005%) を用い各々 1 g を分解し、排気アルゴンを水素化物原子吸光分析用石英セルに導入してヒ素の原子吸光を測定した。その結果、ヒ素が検出され、アルシンが発生していることが確認された。また、同系での硝酸の影響を Fig. 4 に示した。スズおよびアンチモンは硝酸 0~3.2 kmol/m³ ではほとんど影響を受けなかった。しかしヒ素についてはフッ化水素酸の

Fig. 4 Effect of the concentration of nitric acid on the absorbance of arsenic, tin and antimony in steel solution^(a).

—○— : As (JSS 168-3) 1.8 ng
—□— : Sb (ECRM 097-1) 0.92 ng
—●— : Sn (JSS 168-3) 1.2 ng
(a) Fe : 1 kg/m³ (HF 0.5 kmol/m³)

存在下で希硝酸の場合低い吸光度を示した。以上の事は気密性の高い高压容器でもアルシウム等ガス状物質の揮散防止は不可能であることを示している。Fig.2, 3, 4 より試料分解の適正な混酸は塩酸 - 硝酸系で塩酸 1 kmol/m³, 硝酸 0.4 kmol/m³ (混酸 A-2) を用いることでヒ素やアンチモンに影響なく使用できる。また、フッ化水素酸 - 硝酸系ではフッ化水素酸 1 kmol/m³, 硝酸 0.8 kmol/m³ (混酸 B-2) でスズやアンチモンに影響なく使用できた。

IV. 微量試料による分析

1. 分析方法

試料形状はスタンプ粒または切削片の微小金属片を用い、1 片 5 mg (±0.5 mg) を微量電子天秤で質量測定後、あらかじめ質量測定済みの高压容器内の PTFE 容器 (23 cm³) に入れ、混酸 (A-2) または (B-2) を全量ピペットによって正確に 5 cm³ 注入する。PTFE 容器は再び質量を測定し、注入量を算出した。高压容器内に入れた後に 363 K に加温した送風定温乾燥器内で 60 min 分解後、冷却し、高压容器内の PTFE 容器を取り出し質量測定を行って損失量を算出した。1 片 1 mg (±0.1 mg) の場合は 1 cm³, 0.5 mg (±0.1 mg) の場合は 0.5 cm³ マイクロピペットによって混酸 (A-2) または (B-2) を用い PTFE 容器 (5 cm³) に注入して、以後同様に行った。分解後の PTFE 容器を振とうし溶液の濃度を均一にした後に溶液の一部を取り出し測定に用いた。測定は III.3. で用いた母液と比較検討した。同時に金も測定して質量測定による損失量の結果と合せて検討した。

2. 分析結果

III.3. で用いた標準試料の微小金属片を分析した。JSS 168-3 の結果を Table 4 に示す。その結果、試料採取量が減少しても結果に大きな変化は見られなかった。同様に

Table 4 Determination of arsenic, tin, nickel and chromium in JSS 168-3 standard reference material.

Sample treatment			Element				
			As	Sn	Ni	Cr	Au ^(a)
HCl (1 M) + HNO ₃ (0.4 M)	Master solution (100 mg/100 cm ³)	r.s.d.(%) ^(b)	1.35	—	1.52	1.40	0.80
	Dissolution No.1 (5 mg/5 cm ³)	Ratio ^(c)	1.01	—	1.02	1.01	1.00
		r.s.d.(%) ^(b)	2.11	—	1.27	2.21	1.24
	Dissolution No.2 (1 mg/1 cm ³)	Ratio ^(c)	0.99	—	1.01	1.00	1.00
		r.s.d.(%) ^(b)	3.47	—	2.62	1.75	1.46
HF (1 M) + HNO ₃ (0.8 M)	Dissolution No.3 (0.5 mg/0.5 cm ³)	Ratio ^(c)	1.01	—	1.03	1.01	1.02
		r.s.d.(%) ^(b)	4.96	—	2.87	2.83	1.97
	Master solution (100 mg/100 cm ³)	r.s.d.(%) ^(b)	—	1.48	1.45	1.68	0.92
	Dissolution No.1 (5 mg/5 cm ³)	Ratio ^(c)	—	1.02	1.01	0.99	1.00
		r.s.d.(%) ^(b)	—	1.79	1.80	1.90	1.30
	Dissolution No.2 (1 mg/1 cm ³)	Ratio ^(c)	—	1.01	1.00	0.99	1.01
		r.s.d.(%) ^(b)	—	3.29	2.13	2.35	1.56

(a) Internal standard (Concentration of 0.1 g/m³)

(b) Mean of 10 determinations.

(c) Master solution average : 1.00

JSS161-3, ECRMs 087 1, 097-1 および NBS 361 を分析した。1 mg 片の結果を Table 5 に示す。いずれの試料でも 1 mg の金属片で母液の値と良い一致が見られた。このことは用いた標準試料中に大きな偏析が存在しないことを示している。また、塩酸系混酸 (A-2) を用いた場合とフッ化水素酸系混酸 (B-2) を用いた場合でもニッケル、コバルト、クロムおよびアンチモンに差は認められなかった。更に内標準として用いた金は分解液を 5 cm³, 1 cm³, 0.5 cm³ と液量を変化した場合でも大きな影響を受けなかった。この事は分解容器の質量測定による損失量を監視した結果、すべての分解による損失量は 0.003 g 以内で溶液量との比から無視できた結果と一致し、定容性は良好であった。

なお、主成分元素に適用する場合、成分濃度が高濃度であり、より多量の分解液が使用できる事から安定した定容精度が得られると判断できる。

Table 5 Determination of arsenic, tin, cobalt, nickel, chromium and antimony in JSS 161-3, ECRMs 087-1, 097-1 and NBS 361 standard reference materials^(a).

Sample treatment			Element						
			As	Sn ^(b)	Co	Ni	Cr	Sb	Au ^(c)
JSS 161-3	Master solution	r.s.d.(%) ^(d)	1.30	1.50	0.95	—	—	—	0.87
	Dissolution	Ratio ^(e)	0.98	0.98	1.03	—	—	—	1.01
	(1 mg/cm ³)	r.s.d.(%) ^(d)	1.94	2.17	1.57	—	—	—	1.05
ECRM 087-1	Master solution	r.s.d.(%) ^(d)	1.41	0.67	0.81	—	—	1.28	1.03
	Dissolution	Ratio ^(e)	0.96	0.98	1.01	—	—	1.03	0.99
	(1 mg/cm ³)	r.s.d.(%) ^(d)	2.49	0.84	1.16	—	—	2.88	1.26
ECRM 097-1	Master solution	r.s.d.(%) ^(d)	1.96	3.54	1.34	1.82	1.90	2.89	1.15
	Dissolution	Ratio ^(e)	0.98	0.97	1.04	1.01	1.07	0.95	1.02
	(1 mg/cm ³)	r.s.d.(%) ^(d)	4.72	4.45	1.56	2.09	2.41	4.32	1.40
NBS 361	Master solution	r.s.d.(%) ^(d)	2.00	1.95	1.41	—	—	2.49	0.95
	Dissolution	Ratio ^(e)	0.97	0.98	1.01	—	—	0.97	1.00
	(1 mg/cm ³)	r.s.d.(%) ^(d)	3.01	2.08	1.91	—	—	2.81	1.73

(a) Sample digestion at 363 K-60 min with HCl (1 kmol/m³) and HNO₃ (0.4 kmol/m³) in autoclave.

(b) Sample digestion at 363 K-60 min with HF (1 kmol/m³) and HNO₃ (0.8 kmol/m³) in autoclave.

(c) Internal standard (Concentration of 0.1 g/m³). (d) Mean of 10 determinations. (e) Master solution average : 1.00

V. 結 言

微量の試料を少量の溶液で分解し、溶液法による黒鉛炉原子吸光法への適用を試みた結果、小型の高圧容器を用いて微量試料を一定の少量溶液で分解する方法は分解液の損失なく定容性を保持できた。しかし、分解液にフッ化水素酸 - 硝酸の希混酸を用いた場合、鉄鋼中のヒ素はアルシンを生成し、高圧容器においてもこの揮発性ガス状物質の揮散を防止することはできなかったが、塩酸 - 硝酸系混酸を用いることで良好な結果が得られた。また、塩酸 - 硝酸系混酸を用いる場合、スズは測定時に塩化スズ(IV)として揮散し、スズの分析には不適當であったが、フッ化水素酸 - 硝酸系混酸を用いることで揮散を防止し良好な結果が得られた。本法による検出限界(3 σ)は 1 mg 試料でヒ素は 0.7 ppm, スズは 0.8 ppm, コバルトは 0.3 ppm, ニッケルは 0.3 ppm, クロムは 0.2 ppm, アンチモンは 0.3 ppm, 金は 0.3 ppm であった。また、パイロコーティング黒鉛管と Platform の組合せによって各元素について多数の使用回数において高感度、高精度に定量できた。更に実験に使用した各種の鉄鋼標準試料は通常 100 mg 以上で使用されるものであるが検討した元素については 1 mg 程度の使用でも表示値と良い一致が安定して得られ、標準試料として使用することが可能と思われた。ただし、使用した標準試料以外については検討なしで本結論が適用出来ないことは留意すべきである。

なお、本法は特殊材料等新材料へ適用する場合試料分解用溶液の選択とその適正濃度の選定によって十分に適用でき、また、マクロ偏析の有無などの材料評価技術としても役立つと考える。

文 献

- (1) S. Bäckman and R.W. Karlsson : *Analyst*, **104** (1979), 1017.
- (2) E. Lundberg and W. Frech : *Anal. Chim. Acta*, **108** (1979), 75.
- (3) W. Frech, E. Lundberg and M. Barboottl : *Anal. Chim. Acta*, **131** (1981), 45.
- (4) K. Takada and K. Hirokawa : *Spectrochim. Acta B*, **39** (1984), 1113.
- (5) J.Y. Marks, G.G. Welcher and R.J. Spellman : *Appl. Spectrosc.*, **31** (1977), 9.
- (6) J.B. Headridge and R.A. Nicholson : *Analyst*, **107** (1982), 1200.
- (7) F.E. Munoz, A. Calvo and L.E. León : *Analytical Letters*, **16** (1983), 835.
- (8) F.J. Langmyhr and S. Rasmussen : *Anal. Chim. Acta*, **72** (1974), 79.
- (9) F. Shaw and J.M. Ottaway : *Analyst*, **100** (1975), 217.
- (10) B. Welz, V. Voellkopf and Z. Grobowski : *Anal. Chim. Acta*, **136** (1982), 201.
- (11) J. Yu and Z. Cui : *Fenxi Huaxue*, **11** (1983), 612.
- (12) B. Bernas : *Anal. Chem.*, **40** (1968), 1682.
- (13) C. Iida, T. Uchida and I. Kojima : *Anal. Chem.*, **113** (1980), 486.
- (14) 中島良三, 鎌田栄三郎, 後藤一男, 柴田正三 : *分析化学*, **32** (1983), T93.
- (15) 小林 剛, 鯨井 脩, 広瀬文雄, 大河内春乃 : *日本金属学会誌*, **48** (1984), 542.
- (16) JIS G 1257-1975.
- (17) B.V. L'vov : *Spectrochim. Acta*, **33B** (1978), 153.
- (18) W. Slavin and D.C. Manning : *Anal. Chem.*, **51** (1979), 261.
- (19) 小林 剛, 鯨井 脩, 広瀬文雄, 大河内春乃 : *日本金属学会誌*, **47** (1983), 676.
- (20) JIS K 0050-1983.
- (21) JIS K 3508-1983.