

氏名・(本籍)	厚 谷 郁 夫
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 2 0 0 号
学位授与年月日	昭和43年7月17日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和36年3月 弘前大学文理学部化学科卒業
学位論文題目	原子吸光分析法およびプラズマジェット 分光分析法による
論文審査委員	(主査) 教授 田 中 信 行 教授 岡 好 良 教授 斎 藤 一 夫

論 文 目 次

- 第1章 総 論
- 第2章 原子吸光分析法によるスラッグおよび鋳鉄中のマグネシウム，カルシウムの定量
- 第3章 原子吸光分析法によるアルミニウム地金およびアルミニウム合金中の鉄の定量
- 第4章 原子吸光分析法によるアルミニウム地金およびアルミニウム合金中の銅の定量
- 第5章 原子吸光分析法による金属中の亜鉛の定量
- 第6章 原子吸光分析法による鉄鋼，アルミニウム合金およびフェロアロイ中のマンガンの定量
- 第7章 原子吸光分析法における有機溶媒効果
- 第8章 プラズマジェット分光分析法の基礎的研究
- 第9章 プラズマジェット分光分析法によるアルミニウムおよびホウ素の定量
- 第10章 プラズマジェット分光分析法の感度向上とカルシウムおよびマグネシウムの定量への応用
- 第11章 総 括

論 文 内 容 要 旨

I 総 論 (第 1 章)

従来の弧光放電、火花放電などを光源として使用する発光分光分析法、酸水素炎などを使用する炎光分析法はそれぞれ一長一短がある。これらの欠点を補う方法として、近年、著しい発展を示しているのが原子吸光分析法である。しかし、原子吸光分析法も燃焼炎中で原子化を行うかぎり、燃焼炎中での原子化過程は炎光分析法と同様の物理化学的過程に支配され、原子化過程における共存元素の干渉は避けられない。また、アルミニウムなどのように燃焼炎中で安定な酸化物を生成する元素の原子化は困難である。これらの問題を考えるとき、プラズマジェットフレームを発光分光分析用光源として応用する問題は非常に重要になる。

本総論では原子吸光分析法の原理と金属材料分析への応用の問題点と感度向上について述べ、また、新しい発光分光分析用光源としてのプラズマジェットフレームの特性と金属材料分析への応用について論じた。

II 原子吸光分析法による金属材料の分析について (第 2 章～ 第 6 章)

原子吸光分析法の原理から考えて、吸光度に影響する諸因子として、測定波長、中空陰極ランプの作動電流値、スリット幅、ガス圧などが挙げられる。それ故、最適測定条件は被験元素の種類あるいは使用する装置の特性によって異なる。そして、原子吸光分析法においてこれらの諸因子について系統的に検討することは重要な問題であり、本研究ではマグネシウム、カルシウム、鉄、銅、亜鉛、マンガンについて詳細に検討した。

これらの元素に対する検討によって、測定波長は振動子強度の大きい線を使用すればよく、中空陰極ランプの電流値は亜鉛およびマグネシウムに対して比較的大きく感度に影響するが、鉄、銅に対してはあまり影響しないことを明らかにした。また、マンガンに対しては、測定波長 $\text{MnI}2795 \text{ \AA}$ に近接して $\text{MnI}2798 \text{ \AA}$ 、 $\text{MnI}2801 \text{ \AA}$ の強いスペクトル線があるため、スリット幅が感度に大きく影響し、カルシウムに対しては fuel-rich の効果のため、アセチレン圧の影響が大きかった。その他、空気圧の増大は試料導入量をますので各元素に対してほぼ一様に感度の増大をもたらすことを明らかにした。これらの検討に基く各元素の最適測定条件を表 1 にまとめて示した。

一方、金属材料の分析への応用に際しては、共存元素の影響と使用する酸の種類および濃度の影響などが問題になる。

共存元素の影響についてはカルシウム、マグネシウムに対するアルミニウムやケイ素の影響に見られるように、クロットを生成するために生ずると考えられる干渉と、原因は明らかにしえなかったが、マグネシウム、銅などに対する多量の鉄の影響などのように被験元素に対して多量共

表1 原子吸光分析法の最適測定条件

条 件	元 素	M g	C a	F e	C u	Z n	M n
測 定 波 長 (\AA)		2852	4227	2483	3247	2138	2795
H.C.L.電流値 (mA)		30	50	30	30	27.5	60
スリット幅 (mm)		0.02	0.03	0.11	0.025	0.3	0.05
空 気 圧 (Kg/cm^2)		1.1	1.1	1.5	1.5	1.5	1.5
アセチレン圧 ^a (Kg/cm^2)		0.48	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

a ; 有機溶媒を含む試料溶液を噴霧するときは完全燃焼させるため、アセチレン圧を0.3~0.5 Kg/cm^2 の範囲で変化させた。

H.C.L.電流値 ; 中空陰極ランプ (hollow cathode lamp) 電流値

存するとき妨害となる場合の2種類の干渉があることを明らかにした。そして、前者の場合はストロンチウムなど第三元素の添加によってそれらの干渉を除去しえたが、後者の干渉は避けえなかった。また、酸の影響は酸濃度が增大するに従って吸光度を減少させた。酸の種類および酸濃度変化による影響については各元素に対して詳細に検討し、最適条件を定めた。

また、微量元素の定量を可能にするための試みとしてメチルイソブチルケトン抽出法の併用あるいは、クロロホルムなど従来、抽出剤としては優れているが原子吸光分析法では不適當と見なされてきた有機溶媒使用の可能性について検討し、鉄、銅、亜鉛に適用し、水溶液に比較して約10倍測定感度を増大させることを明らかにした。

以上の検討により得られた最適条件および金属材料の分析へ応用した場合の結果を概括して表2に示した。

以上、励起電位が高いため従来の蛍光分析法では定量不可能であった亜鉛の定量も可能でありまた、鑄鉄中のマグネシウムの定量など主成分元素からの分離を必要としないこと、メチルイソブチルケトン抽出法を併用するならば測定感度は約10倍増大し、抽出の濃縮効果と相まって微量元素の定量が可能となることなどを明らかにした。

表2 原子吸光分析法の金属材料分析への応用と定量条件の概要

	酸濃度	定量範囲(変動係数) ^b	備考
スラッグ中のマグネシウム およびカルシウム	-	Mg 3~7% (0.75%) Ca 37~45% (1.39%)	水で希釈
鑄鉄中のマグネシウム	0.5 N HCl	0.002 ~0.02%	
アルミニウム合金中の鉄	0.3~0.7 N HNO ₃ ^a	0.06~0.6% (1.51%)	Al 0.05~0.3g/25ml ^a
アルミニウム地金中の鉄	-	0.0005~0.01% (1.58%)	MIBK 抽出
鉄鋼中の銅	0.3~0.7 N HCl ^a	0.05~0.2%	Fe 0.1~0.5g/25ml ^a
アルミニウム合金中の銅	0.3~0.7 N HCl ^a	1.0~3% (1.5%)	Al 0.05~0.3g/25ml ^a
アルミニウム地金中の銅	-	0.003%~ (2.4%)	MIBK 抽出
アルミニウム鋳合金中の亜鉛	0.4~0.6 N HCl ^a	0.07~0.45% (2.5%)	
高純度地金中の亜鉛	-	0.0004~0.003% (3.5%)	MIBK 抽出
鉄鋼中のマンガン	0.4~0.6 N HCl ^a	0.5%	Fe 0.1~0.5g/25ml ^a
アルミニウム合金中のマンガン	0.4~0.6 N HCl ^a	0.5~2%	Al 0.1~0.3g/25ml ^a
フェロアロイ中のマンガン	0.4~0.6 N HCl ^a	0.1~75% (3.3%)	

a ; 規定した範囲内で吸光度一定

b ; 11回の測定による変動係数を示す

Ⅲ 原子吸光分析法における有機溶媒効果(第7章)

原子吸光分析法において有機溶媒を使用すると、水溶液にくらべて試料溶液吸入量は減少するのにも感度は数倍増大する。この感度増大の原因を考察するため、比噴霧効率とよぶ霧の微粒子化の割合を示す因子を導入した。

水溶液にメタノール、エタノール、プロパノール、アセトンなどを添加した場合、比噴霧効率は水の場合より大きく、感度増大の傾向と一致した。すなわち、原子吸光分析における有機溶媒効果の機構は主に噴霧の際の微粒子化によることを、溶液の表面張力からも考察して明らかにした。さらに、空燃比など感度増大に関する二、三の因子についても考察した。

Ⅳ プラズマジェット分光分析法の基礎的研究ならびに金属材料の分析への応用について（第8章～第10章）

プラズマジェットフレームを発光分光分析用光源として使用するための基礎的検討を行なった。作動特性として、アーク電流、フレーム安定用ガス流量を増大するとスペクトル線強度は増大するが、バックグラウンド強度も増大し精度が悪くなる。しかし、フレーム安定用アルゴンに電離エネルギーの高いヘリウムを混合することによってバックグラウンド強度を減少させ、 S/N 比を30～50%増大させた。

また、プラズマジェットフレーム中におけるスペクトル線強度分布について検討し、測定線がイオン線か原子線か、あるいは励起エネルギーが高いか低いかによって挙動が異なること、また、その際の温度分布が6200～7200 $^{\circ}\text{K}$ で、従来の燃焼炎はもとより直流アーク放電によるアーク柱(5,000～6,000 $^{\circ}\text{K}$)よりも高いことを明らかにし、検出限界および検量線の直線性を検討した。

その結果、プラズマジェットフレームを光源として使用すると、従来の燃焼炎中では安定な酸化物を生成し、原子状に解離しない元素の解離、励起エネルギーの高い元素の励起が可能になることを明らかにし、検討した元素については直線性のよい検量線を得ることに成功した。

これらの検討結果に基づいて、アルミニウム、ホウ素の定量を行うことを目的にしてさらに、フレーム安定用ガス混合比のスペクトル線強度におよぼす影響について検討し、ヘリウムの混合比が増すにしたがってバックグラウンドが減少することを明らかにした。また、酸溶液を使用すると精度は悪化した。この原因を調べ、酸による電極の侵蝕であることなどを明らかにした。

その他 アルミニウム、ホウ素に対する共存元素の影響について検討し、多量の鉄は干渉するが10倍量程度までのクロム、ニッケルなどは干渉しないことを明らかにし、鉄鋼中のアルミニウム、ホウ素の定量へ応用した。

しかし、これらの検討を通じて精度よい結果を得ようとすれば高感度の得られないきらいがあった。これは主に、測定条件を一定に定めた場合においても生ずる経時変化などによるバックグラウンドの変動によるものと考えられた。それ故、プラズマジェット分光分析法に内標準法を適用しさらに、バックグラウンド補正項を導入する方法、例えばカルシウム、マグネシウムへの応用に際してはカルシウムの濃度と $(I_{Ca II 3933 \text{ \AA}} / I_{Cd II 2288 \text{ \AA}}) \cdot (I_{BG 2288 \text{ \AA}} / I_{BG 3933 \text{ \AA}})$ 、マグネシウムの濃度と $(I_{Mg II 2795 \text{ \AA}} / I_{Cd II 2288 \text{ \AA}}) \cdot (I_{BG 2288 \text{ \AA}} / I_{BG 2795 \text{ \AA}})$ 、 $(I_{Ca II 3933 \text{ \AA}}, I_{Mg II 2795 \text{ \AA}}, I_{Cd II 3933 \text{ \AA}}$ はそれぞれの線の強度、 I_{BG} はバックグラウンド強度を示す) との関係プロットして良好な直線関係を得ることに成功した。この補正式を適用することによって作動条件の改良が可能になり、高感度で精度よい結果を得ることに成功した。プラズマジェット分光分析法においては、カルシウム、マグネシウムに対してアルミニウムやケイ素が共存しても干渉しないことを明らかにし、鉄鉱石および鉄中のカルシウム、マグネシウムの定量へ応用した。また、アルミニウム、ホウ素、カルシウム、マグネシウムの測定条件および検討結果を概括して表3、表4に示した。

表3 プラズマジェット分光分析法の最適測定条件

	アルミニウム, ホウ素 の測定	マグネシウム, カルシウ ムの測定 ^a
アーク電流値	300 A	400 A
フレーム安定用ガス流量	Ar - He: 12-12 L/min	10 - 15 L/min
試料導入用ガス流量	Ar 4 L/min	5 L/min

a ; 内標準バックグラウンド補正法を適用する場合の条件

表4 プラズマジェット分光分析法の金属材料分析への応用の概要

	測定波長	定量範囲 (変動係数)	検量線の直線範囲
鉄鋼中の アルミニウム	Al I 3961 Å	0.01 ~ 1.2 % (4.9 %) ^a	0~80 µg/ml
鉄中のホウ素	Bi 2497 Å	0.003 ~ 0.02 %	0~10 µg/ml
鉄鉱石中の カルシウム 鑄鉄中のカ ルシウム	Ca II 3933 Å	0.1 ~ 0.2 % 0.004 ~ 0.02 % (4.5 %) ^b	0.05~0.4 µg/ml
鉄鉱石中の マグネシウム	Mg II 2795 Å	0.1 ~ 0.3 %	0.1~0.8 µg/ml

a ; 10回の測定の変動係数

b ; 8回の測定の変動係数

V 総括 (第11章)

第2章~第10章で得られた原子吸光分析法およびプラズマジェット分光分析法の検討結果に関する知見を総括し、これらの方法の特徴を述べ、さらに、プラズマジェット分光分析法の欠点である酸溶液使用の問題や多量の共存元素が存在するときのバラツキの問題については試料導入部の改良が必要であることを指摘した。

参 考 文 献

- チモール，クロラミンT法によるアンモニアの抽出光度定量法および鉄鋼中の窒素定量への応用：
後藤 秀 弘 ， 柿 田 八 千 代 ， 厚 谷 郁 夫
分析化学 ， **12** ， 727 (1963).

論文審査結果の要旨

原子吸光分析法は新しい分光分析法として最近著しい発展を遂げたが、なお、感度の向上、共存元素による干渉の除去など幾多の問題が残されている。また、この方法の欠点を補う目的で考案された発光分光分析用光源プラズマジェット炎についてもその適用条件が明確にされていない。

申請者厚谷郁夫の研究は原子吸光分析法による金属材料の分析、原子吸光分析法における溶媒効果、プラズマジェット炎の原子吸光分析への適用を扱い、原子吸光分析法を金属材料の分析に適用する場合の問題点を解明したものである。

原子吸光分析法を金属材料の分析に適用する場合、その精度および感度に影響を与える基本的な諸因子は測定波長、中空陰極ランプの作動電流値、スリット幅、ガス圧などである。第2章～第6章では、これら諸因子についての検討を行ない、測定波長は振動子強度の大きい線を使用すべきこと、中空陰極ランプの作動電流値は元素によってはほとんど感度に影響しないこと、他の因子も元素によってその影響が異なることを明らかにし、各元素についての最適条件の設定に成功した。また、金属材料の分析に適用する際問題になる共存元素の妨害と酸の影響について明らかにした後、元素によっては有機溶媒の使用によって感度が向上することを見出して、その使用溶媒、使用条件を確立した。これらにより、従来炎光分析法では定量不可能であった亜鉛をも含めて、諸種の金属の定量を可能にし、さらに抽出法をも併用して微量元素の定量に成功した。

第7章では、原子吸光分析法において有機溶媒を使用すると感度が向上する現象を比噴霧効率とよぶ霧の微粒子化の割合を示す因子を導入して説明し、従来の概念を打破して有機溶媒の使用を確立した。

プラズマジェット炎を発光分光分析用光源として使用するための基礎的検討を行なった結果が第8章～第10章に述べられている。炎安定用アルゴンに電離エネルギーの高いヘリウムを混合することにより S/N 比を30～50%増大できることを見出した。また、この光源を使用することにより、他の方法では原子状に解離しない元素の解離、励起エネルギーの高い元素の励起が可能となること、その結果直線性のよい検量線が得られることを明らかにした。さらに、この方法を金属材料の分析に適用する場合の諸種の条件を確立し、従来みられない良好な結果を得ることに成功した。

以上述べたように、厚谷郁夫の論文は、最近注目されている原子吸光分析法を金属材料の分析に適用する場合の基礎条件を確立し、また、新しい光源プラズマジェット炎について基礎的研究を行なったものであり、分析化学に新しい知見を加えたものである。

審査担当者など出席のもとに、申請者厚谷郁夫に論文内容を発表させた後、質問に答えさせ、その結果をも併せて、厚谷郁夫提出の論文は博士学位論文として合格と認めた。