



ミニ特集・2

材料分析の高精度化への挑戦

パラジウム還元共沈分離

—黒鉛炉原子吸光法による金属中微量元素の定量—

Determination of Trace Elements in Metal Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Reductive Coprecipitation with Palladium

芦野哲也

東北大学 金属材料研究所

Tetsuya Ashino

1 緒言

近年、鉄の高純度化の研究が進み、その中の不純物元素含有率が著しく低下しており¹⁾、その中の極微量不純物元素を定量することは、純度評価や品質管理を行う上で必要不可欠である。一方、ニッケル基耐熱合金中のセレン及びテルルは、高温高压条件下での強度低下などの悪影響を及ぼす²⁾ことや、原子炉材料に用いられる高純度鉄や銅中の銀は、放射線照射により半減期の長い核種が生成される³⁾ことが知られており、このような材料中の不純物元素の許含有量が厳しく制限されている。よって、金属材料中極微量元素の定量は重要とされる。

それら極微量元素を定量する場合、測定目的元素を主成分元素より分離・濃縮する方法が用いられる。例えば、鉄鋼中のセレン、テルル、アンチモン並びにスズの分離・濃縮法としてJIS法では、操作においてクロロホルムや四塩化炭素、トルエンやベンゼンといった人体や環境に有害な有機溶媒を用いる溶媒抽出法が規定されている⁴⁻⁷⁾。従って、有害な有機溶媒を用いることなく、従来用いられてきた分析方法では対応できない極微量域を高精度かつ高感度に定量できる分析方法が求められている。

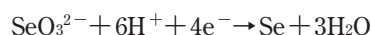
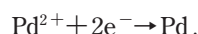
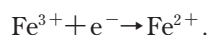
以上の理由から著者らは、高純度鉄、銅及び各種金属中の微量セレン及びテルル^{8,9)}、金及び銀¹⁰⁾、高純度鉄中のアンチモン、ゲルマニウム及びスズ¹¹⁾を、共沈剤としてパラジウムを用いて還元共沈分離し、黒鉛炉原子吸光法で測定する方法を開発した。

2 原理

2.1 共沈分離法

金属試料を誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP-OES)、原子吸光法 (AAS)、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)

で測定する場合、試料を酸などで分解し溶液とする。特に、試料中の極微量元素を測定する場合、試料溶液には多量の主成分元素が共存しており、それが測定に影響を及ぼすと考えられる。そのような場合、測定元素の分離が行われる。共沈分離法 (Coprecipitation method) とは、溶液中の測定元素だけを共沈剤 (Carrier) と共に沈殿させ分離する方法である。共沈させる際に、水酸化物とする場合^{12,13)}、硫化物とする場合¹⁴⁾、及び本法のような還元反応を用いる場合などがある。パラジウム共沈分離法の概念図を図1に示す。本法は、共沈剤としてパラジウムを用い、還元反応により、パラジウムと共に測定元素を沈殿させる。例えば、高純度鉄中セレンの分離の場合、溶液中では、



の反応が同時に進むと考えられる。すなわち、主成分元素の鉄はイオンとして溶解しており、パラジウムとセレンのみが沈殿する。この沈殿を濾取することでセレンを主成分の鉄から分離することができる。濾取した沈殿を酸に溶解し測定試料溶液とし、原子吸光測定を行う。本法は、有害な有機溶媒

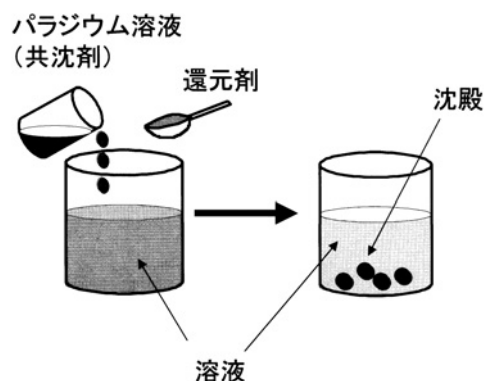


図1 パラジウム共沈分離法の概念図

を用いることなく、複数の元素を同時に分離できる。また原子吸光測定のための検量線作成用標準溶液のマトリックス・マッチングを必要としない。特に、セレン、テルル、金及び銀に対しては、試料の種類や組成に依存することなく同一の操作で分離が可能である。

2.2 黒鉛炉原子吸光測定における化学修飾剤

原子吸光法とは、試料を原子化させて原子蒸気を作り、そこへ原子を基底状態から励起させる波長の光を透過させると、原子蒸気中の原子数に応じて吸光が起きる現象を利用する。原子化には化学炎を用いるフレイム原子吸光法 (Flame AAS) と、電気抵抗加熱炉を用いる電気加熱原子吸光法 (Electrothermal AAS) がある。本法では、黒鉛炉 (Graphite furnace) を利用した後者の測定方法を用いた。装置の使用条件を表1に示す。また、黒鉛炉原子吸光法において、測定時に他の金属や有機物を炉内に注入し、共存する測定妨害物質を除去するため高い灰化温度にすることや、測定感度を上昇させることが可能となる。このような物質は化学修飾剤 (Chemical modifier) と呼ばれている。セレン、テルル、金、銀、アンチモン、ゲルマニウム及びスズの黒鉛炉原子吸光測定に及ぼす化学修飾剤の影響について検討し、その結果を表2に示す。鉄共存下 (10mg ml^{-1}) では、銀を除くいずれの元素も吸光度が減少し、このことから鉄中のこれらの元素を定量する場合、試料溶液直接定量法 (試料を溶解してそのまま測定) では、マトリックス・マッチングをした検量線用標準試料溶液が必要であり、また更に微量域を測定するためにも分離・濃縮が必要であることがわかった。一方、パラジウム共存下で、いずれの元素でも吸光度は上昇したことから、パラジウムは原子吸光測定時における化学修飾剤としても有効であることがわかった。つまり、パラジウムは共沈剤と化学修飾剤の2つの役割を担っている。

3 実験操作

3.1 セレン、テルル、金及び銀の分析操作

試料 $0.1\text{g} \sim 1.0\text{g}$ を硝酸—塩酸 (1 : 1) または硝酸—塩酸—フッ化水素酸 (2 : 1 : 1) で加熱溶解後、共沈剤のパラジウム溶液を加える。次に硫酸、または硫酸—リン酸 (1 : 1) を加え、白煙が生じるまで加熱する。室温にて放冷後、水を加える。加水分解を防止するため、必要に応じてフッ化水素酸、シュウ酸または酒石酸を添加する。還元剤のアスコルビン酸を粉末に加え、密栓し室温にて3時間放置し沈殿を生成させる。放置後、生じた沈殿をメンブランフィルター上に捕集し、ただちに硝酸 1.0ml —塩酸 0.2ml で沈殿を溶解する。最終的にこの溶液を水で正確に 10ml に希釈し、原子吸光測定を行う。

3.2 アンチモン、ゲルマニウム及びスズの分析操作

試料 1g を硝酸—塩酸 (1 : 1) で加熱溶解し、硫酸—リン酸 (1 : 1) を加え白煙が生ずるまで加熱する。室温で冷却後、水及びエチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム (EDTA-Na) 溶液を加え、水酸化ナトリウム溶液で $\text{pH}4.0$ に調整した後煮沸し、コンプレックスを生成させる。室温で冷却後、アスコルビン酸で鉄を予備還元し、アンチモンを定量する場合、水酸化ナトリウム溶液で $\text{pH}7.0$ に調整し、パラジウム溶液とフ

表2 各種化学修飾剤を用いた場合の原子吸光度比

修飾剤 / 元素	Se	Te	Au	Ag	Sb	Ge	Sn
修飾剤なし	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Pd	2.51	2.39	1.19	1.61	1.62	3.85	4.52
Pd-Ascorbic acid	4.19	3.71	1.20	0.94	—	—	—
Pd-Mg	—	—	—	—	1.43	1.97	4.10
Pd-Cu	—	—	—	—	1.05	1.12	1.91
Pt	1.23	1.54	—	—	—	—	—
Pt-Ascorbic acid	1.47	2.28	—	—	—	—	—
Mg	2.05	1.71	—	—	—	—	—
Ni	2.10	2.48	—	—	—	—	—
Fe*	0.45	0.62	0.85	1.13	0.45	0.63	0.77

Se, Te, Sb, Ge, Sn; $0.1\mu\text{g ml}^{-1}$, Au; $0.04\mu\text{g ml}^{-1}$, Ag; $0.02\mu\text{g ml}^{-1}$
Fe; 10mg ml^{-1} , 他の修飾剤; $100\mu\text{g ml}^{-1}$

表1 原子吸光測定の装置条件

	Se	Te	Au	Ag	Sb	Ge	Sn
原子化炉	チューブ型				パイロコエーティング・チューブ型		
波長 (nm)	196.0	214.3	242.8	328.1	231.2	265.2	224.6
ランプ電流 (mA)	10.0	4.0	10.0	7.5	8.0	10.0	8.0
注入量 (μl)							
試料	20	20	20	20	10	10	10
アスコルビン酸	10	10	0	0	0	0	0
温度プログラム							
乾燥	80-150°C 30s	80-150°C 30s	80-150°C 30s	80-150°C 30s	80-150°C 30s	80-150°C 30s	80-150°C 30s
灰化	150-1200°C 30s	150-1200°C 30s	150-1000°C 30s	150-800°C 30s	150-1200°C 30s	150-1400°C 30s	150-1600°C 30s
	1200-1200°C 30s	1200-1200°C 30s	1000-1000°C 30s	800-800°C 30s	1200-1200°C 30s	1400-1400°C 30s	1600-1600°C 30s
原子化	2600°C 5s	2600°C 5s	2500°C 5s	2400°C 5s	2500°C 5s	2600°C 5s	2700°C 5s
クーリング	3000°C 5s	3000°C 5s	3000°C 5s	3000°C 5s	3000°C 5s	3000°C 5s	3000°C 5s

オスフィン酸ナトリウム溶液を加え、3時間以上放置し沈殿を生成させる。一方スズを定量する場合、水酸化ナトリウム溶液でpH10.0に調整し、パラジウム溶液とテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液を加え同様に4時間以上放置し沈殿を生成させる。ゲルマニウムの定量に対してはどちらの方法を用いても定量可能である。生じた沈殿をメンブランフィルター上に捕集し、ただちに10%酒石酸溶液1mlを加え、硝酸1.5ml－塩酸1滴(約0.05ml)で沈殿を溶解する。最終的にこの溶液を水で正確に10mlに希釈し、原子吸光測定を行う。

4 結果と考察

4.1 共沈分離時の還元剤の選択

共沈分離・濃縮に用いる還元剤の種類について検討し、その結果を表3に示す。セレン、テルル、金及び銀に対してはアスコルビン酸を用いることで定量的に回収されたが、アンチモン、ゲルマニウム及びスズに対してはアスコルビン酸、亜硫酸ナトリウム－硫酸ヒドラジン、フォスフィン酸ナトリウム及びテトラヒドロホウ酸ナトリウムのいずれの還元剤を用いた場合でもいずれの元素とも回収されなかった。これは、アスコルビン酸及び亜硫酸ナトリウム－硫酸ヒドラジンでは還元力不足でいずれの元素も還元されず、またテトラヒドロホウ酸ナトリウムでは、逆に還元力が強すぎて、いずれの元素も水素化物として揮散したと考えられる。一方、フォスフィン酸ナトリウムは、主成分元素の鉄とコンプレックスを形成し、還元剤としての機能を果たさなかった。そのため、EDTAを用いて鉄をマスキングし¹²⁾、還元時のpHを調節する方法を採用した。フォスフィン酸ナトリウムを用いた場合、pH7.0においてアンチモンとゲルマニウムが、また、テトラヒドロホウ酸ナトリウムを用いた場合、pH10.0においてゲルマニウムとスズがそれぞれ定量的に回収することができた。

4.2 試料溶解時の塩酸の影響と白煙処理時間

試料を塩酸存在下で溶解する際、ゲルマニウムが塩化物として揮散しやすい¹⁶⁾ことが報告されている。従い、試料溶解時の塩酸が及ぼす影響について検討した。塩酸が硝酸の等倍以上で溶解した際、セレン、テルル、アンチモンとゲルマニウムの回収率が、1.5倍以上でスズの回収率がそれぞれ低下した。これは、試料溶解及び白煙処理時にこれらの元素が揮散していると考えられる。従って、試料溶解時の酸は塩酸－硝酸比を1：1とすることとした。また、フッ化水素酸－塩酸－硝酸で溶解する場合も同様のことが考えられることから、酸の比は1：1：2とすることとした。

一方、生体試料等を硝酸－硫酸で分解・白煙処理した場合、セレンが揮散して測定値が低値を示す¹⁷⁾ことが報告されている。従い、白煙処理時間の影響について検討した。白煙処理を5分以上行った場合、セレンの回収率は低下したが、他の元素では、回収率の低下は見られなかった。白煙処理は、還元共沈反応を妨害する硝酸を除去することが目的であることから長時間の処理は必要としない。従い、白煙処理時間は5分以内とすることとした。

4.3 各種主成分金属の影響

14種類の高純度金属にセレン及びテルルをそれぞれ添加した試料、並びに10種類の高純度金属に金及び銀をそれぞれ添加した試料を、アスコルビン酸を還元剤として本法により分離・定量した。それぞれの結果を表4及び5に示す。いずれの金属においても、セレン、テルル、金及び銀は定量的に回収された。またフッ化水素酸存在下でもセレン及びテルルの分離は可能であった。このことからアスコルビン酸を用いた場合、本法は検討した各種金属及び合金中の極微量セレン、テルル、金及び銀の定量に適用可能であることがわかった。

一方、高純度鉄にアンチモン、ゲルマニウム及びスズを添加した試料を、フォスフィン酸ナトリウム並びにテトラヒド

表3 各種還元剤を用いた場合の測定元素の回収率

還元剤	回収率 (%)						
	Se	Te	Au	Ag	Sb	Ge	Sn
アスコルビン酸*)	100.4	99.4	97.8	97.3	N.D.	N.D.	N.D.
NaHSO ₃ －硫酸ヒドラジン*)	93.4	92.8	—	—	N.D.	N.D.	N.D.
NaPH ₂ O ₂ *)	—	—	—	—	N.D.	N.D.	N.D.
NaPH ₂ O ₂ - pH 4.0	—	—	—	—	3.45	19.7	19.2
NaPH ₂ O ₂ - pH 7.0	—	—	—	—	101.0	96.9	41.1
NaBH ₄ *)	—	—	—	—	N.D.	N.D.	N.D.
NaBH ₄ - pH 7.0	—	—	—	—	2.35	51.0	85.1
NaBH ₄ - pH 10.0	—	—	—	—	15.6	97.5	99.8
金属亜鉛*)	—	—	—	—	69.4	90.2	103.4

N.D. = 検出せず
*): アスコルビン酸予備還元及びEDTA添加せず

ロホウ酸ナトリウムを還元剤として本法により分離・定量した。この場合もいずれの元素とも定量的に回収された。フォスフィン酸ナトリウム並びにテトラヒドロホウ酸ナトリウムを用いた場合、現在のところ本法は高純度鉄試料にしか適用できない。しかし今後、適用可能な金属試料の拡大を目指し、検討する予定である。

4.4 実際試料の定量結果

本法を用いた高純度鉄及び認証標準物質（低合金鋼、耐熱超合金、高純度鉄）中のセレン、テルル、金、銀、アンチモン、ゲルマニウム及びスズを定量し、その結果を表6に示す。本法によるいずれの元素の定量値は、認証標準物質の認証値や参考値とよく一致した。

表4 各種主成分金属に添加したセレン及びテルルの回収率

金属	溶解酸	共沈時の酸	Se			Te		
			添加量 (μg)	回収量 (μg)	回収率 (%)	添加量 (μg)	回収量 (μg)	回収率 (%)
Al	HCl	H_2SO_4	1.04 ₀	1.08 ₃	102.2	1.08 ₆	1.10 ₈	99.7
			—	0.02 ₀	—	—	0.02 ₈	—
Co	HNO_3	H_2SO_4	—	0.02 ₂	—	—	0.02 ₂	—
			1.04 ₀	2.53 ₀	101.9	1.08 ₆	1.09 ₁	100.5
Cr	HCl	H_2SO_4	—	1.47 ₀	—	—	<0.01	—
			1.04 ₀	1.08 ₃	102.2	1.08 ₆	1.10 ₈	102.0
Cu	HNO_3	H_2SO_4	—	0.02 ₀	—	—	<0.01	—
			1.04 ₀	1.24 ₆	98.3	1.08 ₆	1.36 ₅	104.4
Fe	HNO_3+HCl	$\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_3\text{PO}_4$	—	0.22 ₄	—	—	0.23 ₁	—
			1.04 ₀	1.04 ₅	100.5	1.08 ₆	1.07 ₈	99.4
Mn	HNO_3	H_2SO_4	—	<0.02	—	—	<0.01	—
			1.04 ₀	1.01 ₉	98.0	1.08 ₆	1.06 ₈	98.3
Mo	HNO_3	H_2SO_4	—	<0.02	—	—	<0.01	—
			1.04 ₀	1.06 ₁	102.0	1.08 ₆	1.07 ₂	98.7
Nb	HNO_3+HF	$\text{H}_2\text{SO}_4+\text{oxalic acid}$	—	<0.02	—	—	<0.01	—
			1.04 ₀	1.03 ₀	99.0	1.08 ₆	1.04 ₈	96.5
			—	<0.02	—	—	<0.01	—
			1.04 ₀	1.05 ₇	101.6	1.08 ₆	1.07 ₅	99.0
Ni	HNO_3	H_2SO_4	—	<0.02	—	—	<0.01	—
			1.04 ₀	1.04 ₂	100.2	1.08 ₆	1.07 ₅	98.9
			—	<0.02	—	—	<0.01	—
			1.04 ₀	1.05 ₅	99.5	1.08 ₆	2.29 ₀	101.2
Ta	HNO_3+HF	$\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HF}$	—	0.02 ₀	—	—	1.19 ₁	—
			1.04 ₀	1.08 ₁	103.9	1.08 ₆	1.07 ₈	99.3
Ti	HNO_3+HF	H_2SO_4	—	<0.02	—	—	<0.01	—
			1.04 ₀	1.05 ₇	101.6	1.08 ₆	1.12 ₅	103.6
V	HNO_3	H_2SO_4	—	<0.02	—	—	0.01 ₆	—
			1.04 ₀	1.05 ₂	101.2	1.08 ₆	1.07 ₉	99.4
W	HNO_3+HF	$\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_3\text{PO}_4$	—	<0.02	—	—	<0.01	—
			1.04 ₀	1.08 ₃	102.1	1.08 ₆	1.05 ₇	97.3
			—	0.02 ₁	—	—	<0.01	—
			1.04 ₀	1.04 ₈	98.6	1.08 ₆	1.05 ₆	97.2
Zr	HNO_3+HF	$\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HF}$	—	0.02 ₃	—	—	<0.01	—
			1.04 ₀	1.02 ₅	98.6	1.08 ₆	1.05 ₁	96.8
			—	<0.02	—	—	<0.01	—
			1.04 ₀	1.00 ₆	96.7	1.08 ₆	1.06 ₁	97.7

試料質量; Fe, Ni 1g, 他は 0.5g. Mo, V; アスコルビン酸 3g 使用

表5 各種主成分金属に添加した金及び銀の回収率

金属	溶解酸	共沈時の酸	Au			Ag		
			添加量 (μg)	回収量 (μg)	回収率 (%)	添加量 (μg)	回収量 (μg)	回収率 (%)
Al	HCl	$\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_3\text{PO}_4$	0.203 ₈	0.200 ₁	98.2	0.100 ₉	0.101 ₂	100.4
Co	HNO_3	$\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_3\text{PO}_4$	—	<0.003	—	—	<0.002	—
			0.203 ₈	0.198 ₅	97.4	0.100 ₉	0.099 ₃	98.5
Cr	HCl	$\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_3\text{PO}_4$	—	<0.003	—	—	<0.002	—
			0.203 ₈	0.199 ₁	97.8	0.100 ₉	0.103 ₈	97.2
Cu	HNO_3	$\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_3\text{PO}_4$	—	<0.003	—	—	0.005 ₈	—
			0.203 ₈	0.203 ₁	105.3	0.100 ₉	0.263 ₈	104.0
Fe	HNO_3+HCl	$\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_3\text{PO}_4$	—	0.048 ₅	—	—	0.158 ₉	—
			0.203 ₈	0.199 ₃	97.8	0.100 ₉	0.098 ₂	97.3
Mn	HNO_3+HCl	$\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_3\text{PO}_4$	—	<0.003	—	—	<0.002	—
			0.203 ₈	0.199 ₂	97.8	0.100 ₉	0.145 ₁	101.8
Mo	HNO_3+HCl	$\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_3\text{PO}_4$	—	<0.003	—	—	0.042 ₁	—
			0.203 ₈	0.198 ₃	97.3	0.100 ₉	0.100 ₈	99.9
Ni	HNO_3	$\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_3\text{PO}_4$	—	<0.003	—	—	<0.002	—
			0.203 ₈	0.197 ₂	96.8	0.100 ₉	0.126 ₄	97.6
V	HNO_3+HCl	$\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_3\text{PO}_4$	—	<0.003	—	—	0.028 ₁	—
			0.203 ₈	0.199 ₉	98.1	0.100 ₉	0.097 ₅	96.7
Zn	HNO_3	$\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_3\text{PO}_4$	—	<0.003	—	—	<0.002	—
			0.203 ₈	0.207 ₃	99.8	0.100 ₉	0.107 ₄	103.3

試料質量; Fe, Ni :1g, Cu :0.010g (Ag), 他は: 0.5g.

表6 高純度鉄及び認証標準物質中のセレン、テルル、金、銀、アンチモン、ゲルマニウム及びスズの定量結果

試料 / 元素	Se		Te		Au		Ag	
	測定値 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	認証値 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	測定値 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	認証値 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	測定値 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	認証値 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	測定値 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	認証値 ($\mu\text{g g}^{-1}$)
高純度鉄 ^{a)}	<0.02	—	<0.01	—	1.52 ₇ ±0.02 ₈	—	<0.002	—
超高純度鉄 ^{b)}	<0.02	—	<0.01	—	<0.003	—	<0.002	—
JSS 608-8 ^{c)}	<0.02	—	<0.01	—	—	—	—	—
JSS 652-12 ^{d)}	<0.02	—	<0.01	—	—	—	—	—
JSS 683-2 ^{e)}	0.24 ₇ ±0.00 ₉	—	2.54 ₅ ±0.01 ₃	—	—	—	—	—
NIST SRM-364 ^{f)}	2.10 ₈ ±0.03 ₃	(2.1)	1.98 ₇ ±0.03 ₈	(2)	0.91 ₄ ±0.01 ₄	1	0.16 ₂ ±0.004	(0.2)
NIST SRM-363 ^{f)}	—	—	—	—	3.89 ₉ ±0.06 ₄	5	—	37
NIST SRM-2165 ^{f)}	—	—	—	—	<0.003	—	1.85 ₂ ±0.073	2
NIST SRM-898 ^{e)}	1.97 ₁ ±0.01 ₃ ¹⁾ 1.98 ₆ ±0.01 ₅ ²⁾	2.00	0.55 ₁ ±0.00 ₈ ¹⁾ 0.55 ₁ ±0.00 ₈ ²⁾	0.54	—	—	—	—
試料 / 元素	Sb		Ge		Sn			
	測定値 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	認証値 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	測定値 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	認証値 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	測定値 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	認証値 ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
高純度鉄 ^{e)}	<0.02	—	<0.01	—	1.32 ₈ ±0.04 ₄	—		
JSS 001-4 ^{h)}	0.18 ₈ ±0.01 ₁	—	0.05 ₁ ±0.00 ₆ ³⁾ 0.05 ₆ ±0.00 ₆ ⁴⁾	—	0.29 ₀ ±0.00 ₆	—	(<0.4)	
JSS 002-4 ^{h)}	0.55 ₂ ±0.03 ₃	(<1)	0.56 ₆ ±0.01 ₈ ³⁾ 0.59 ₃ ±0.02 ₄ ⁴⁾	—	0.64 ₄ ±0.03 ₄	—	(<1)	

a); 金をコーティングしたルツボを用いて溶解。b); 東邦亜鉛製マイロン HP。c); 高速度鋼。d); ステンレス鋼 e); ニッケル基耐熱合金。f); 低合金鋼。
g); ジョンソンマッセイ製。h); 高純度鉄。
1); 共沈時に酒石酸添加。2); 共沈時にフッ化水素酸添加。3); 還元剤にフォスフィン酸ナトリウム使用。4); 還元剤にテトラヒドロホウ酸ナトリウム使用。
(); 参考値

5 結論

共沈剤としてパラジウムを用いた還元共沈分離—黒鉛炉原子吸光法により金属試料中のセレン、テルル、金、銀、アンチモン、ゲルマニウム及びスズの7種類の極微量元素を定量する方法を開発した。本法は、分析操作において人体や環境に有害な有機溶媒を必要としない。また、パラジウムは黒鉛炉原子吸光測定における化学修飾剤としても有効で、より高感度な測定が可能となった。特に、セレン、テルル、金及び銀に対しては、本法は試料の主成分や構成元素の種類に依存しない統一的な定量方法であるといえる。

本法による検出下限 (3σ) は、セレン $0.02 \mu\text{g g}^{-1}$ 、テルル $0.01 \mu\text{g g}^{-1}$ 、金 $0.003 \mu\text{g g}^{-1}$ 、銀 $0.002 \mu\text{g g}^{-1}$ 、アンチモン $0.01 \mu\text{g g}^{-1}$ 、ゲルマニウム $0.03 \mu\text{g g}^{-1}$ 、及びスズ $0.02 \mu\text{g g}^{-1}$ であった。

参考文献

1) K. Abiko : phys. stat. sol. (a), 160 (1997), 285.
2) D. R. Wood and R. M. Cook : Metallurgia, 67 (1963), 109.
3) G. J. Butterworth and S. R. Keown : J. Nucl. Materials, 186 (1992), 283.
4) JIS G 1233 (1994) : 鉄及び鋼中のセレンの定量法。

5) JIS G 1234 (1981) : 鉄及び鋼中のテルルの定量法。
6) JIS G 1235 (1981) : 鉄及び鋼中のアンチモンの定量法。
7) JIS G 1226 (1992) : 鉄及び鋼中のスズの定量法。
8) T. Ashino, K. Takada and K. Hirokawa : Anal. Chim. Acta, 297 (1994), 443.
9) T. Ashino and K. Takada : Anal. Chim. Acta, 312 (1995), 157.
10) T. Itagaki, T. Ashino and K. Takada : Fresenius' J. Anal. Chem., 368 (2000), 344.
11) T. Ashino and K. Takada : J. Anal. Atom. Spectrom., 11 (1996), 577.
12) 板垣俊子, 石黒三岐雄, 高田九二雄 : 分析化学, 43 (1994), 569.
13) T. Ashino and K. Hirokawa : Anal. Sci., 11 (1995), 703.
14) G. S. Golden and M. G. Atwell : Appl. Spectrosc., 24 (1970), 514.
15) T. Kimura, Y. Kobayashi and J. Akatsu : Radiochem. Acta, 39 (1986), 179.
16) G. I. Grinchina : Zabod. Lab., 34 (1968), 1194.
17) 関根健二, 木村美恵子, 糸川嘉則 : 日本衛生学雑誌, 39 (1984), 807.

(2001年2月20日受付)