

(様式第5号)

実施課題名 ※黒鉛炉原子吸光法を用いたホウ素定量法の開発における化学修飾剤の反応機構の解明

Understanding of reaction mechanism of chemical modifiers for determination of boron using graphite furnace-atomic absorption spectrometry

著者・共著者 氏名山本祐平
English YAMAMOTO Yuhei

著者・共著者 所属 徳島大学大学院ソシオアーツアンドサイエンス研究部
English Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Tokushima Univ.

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

黒鉛炉原子吸光法を用いたホウ素の定量法において、化学修飾剤として添加する鉄がどのような化学状態を取るか XAFS 法を用いて解析を行った。3 価の溶液で添加した鉄は、灰化温度を 300 度から 1800 度まで変化させた際に酸化数が温度上昇に伴い減少し 1400 度付近ではほぼ 0 価であった。この結果は鉄修飾剤の原子化直前の化合物種の違いによって、ホウ素の原子化率が増減し吸光度が変化することを直接的に示している。

(English)

Chemical state of Fe modifier employed for boron determination using graphite furnace atomic absorption spectrometry was investigated using XAFS. Initial oxidation state of Fe was trivalent. Oxidation number of Fe was decreased with increasing of ashing temperature from 300 to 1800 degree. Iron(0) was dominant at 1400 degree. This result indicated that efficiency of boron atomization was affected by chemical state of iron modifier before atomization.

2. 背景と目的

黒鉛炉原子吸光法は簡便に微量元素の定量が可能な手法であり、化学修飾剤を加えることで適用可能な元素数が増加している。しかし対象元素に適した化学修飾剤は経験的に有用性が示されただけで、吸光度が向上する機構に基づいたものはない。対象元素と化学修飾剤および黒鉛炉を構成する炭素の間の反応機構の解明は、最適な分析条件の見極めを迅速にし、さらに未だ黒鉛炉型原子吸光法での定量方法の確立されていない元素に対し、有効な定量方法の提示につながる可能性を持つ。黒鉛炉原子吸光法の発展のために反応機構を明らかにするアプローチからの元素の定量方法の開発が望まれていた。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

黒鉛炉原子吸光法を用いたホウ素定量において灰化まで昇温した黒鉛炉を XAFS 測定に供した。鉄修飾剤は 1000 mg/L 溶液を 20 μ L 添加し、灰化温度は 300~1800 度で変化させた。その後黒鉛炉を水平方向に分割し底面側をバキュームシーラーで密封した。密封した黒鉛炉について蛍光法で Fe K-edge XANES を測定した。検出器は I_0 用にイオンチャンバー、蛍光 X 線用に SDD 検出器を用いた。透過法で測定した鉄標準試料の XAENS スペクトルとの比較から、黒鉛炉中の鉄の酸化数および化学状態の推定を行った。

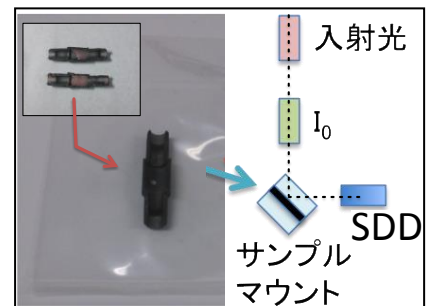


図1 試料と測定レイアウト

4. 実験結果と考察

灰化温度が 300~600 度では 3 価の鉄が支配的であり、添加時の酸化数から鉄は還元されていない。800~1200 度ではピークが低エネルギー側にシフトしており鉄が還元されていることが確認できた。微分スペクトルの比較から予想される酸化数は 800 度 2.8、900 度 2.6、1000 度 2.1、1200 度 2.1 と 3 価から 2 価への段階的な還元の進行が見られる。1400 度になると金属鉄に類似のピーク形状を示した。ポストエッジ構造が見られることから、完全に 0 価ではなく部分的に 2 価が残っていると考えられる。低濃度試料のためノイズが大きくプリエッジを用いた酸化数の詳細な検討は困難であった。

灰化温度の上昇に伴い、黒鉛炉内の鉄は還元されており、ホウ素が原子化される直前の炉内の反応環境は変化していることが分かる。黒鉛炉内での還元剤は炉材の炭素である。鉄の還元が確認された 800 度付近は黒鉛炉の赤熱が始まる温度であり、温度上昇に伴い赤熱の程度も強くなっていく。そのため炉内に供給される還元剤の量も増加すると考えられる。 Fe_2O_3 は多形であり、本実験の条件下では形成速度が速いため結晶性の低い Fe_2O_3 が形成されていると予想される。また FeO は非化学量論的構造を取る化合物であり、構造中に空隙を多く持つ。金属鉄は原子間の空隙にホウ素を収容できる。これらの鉄の化学種の変化が 700 度付近と 1300 度付近で起こっていると考えられる。 Fe(III) から Fe(II) への変化ではそれほど大きな吸光度の増減は見られないことから、 Fe_2O_3 と FeO ではホウ素の収容能力に大きな差がないことが分かる。一方、 Fe(II) から Fe(0) への変化が起こった後に吸光度の大きな増減が見られることから、金属鉄と酸化鉄ではホウ素の収容能力に差があること、さらに金属鉄内でも収容能力に差のある化合物が複数存在することが示唆される。金属鉄と鉄鋼は XANES スペクトルではあまり違いがはっきりしないことから、1400 度と 1800 度の黒鉛炉試料もスペクトルは類似しているが形成された鉄化合物は異なるもので、そのためにホウ素の吸光度に増減が生じている可能性がある。

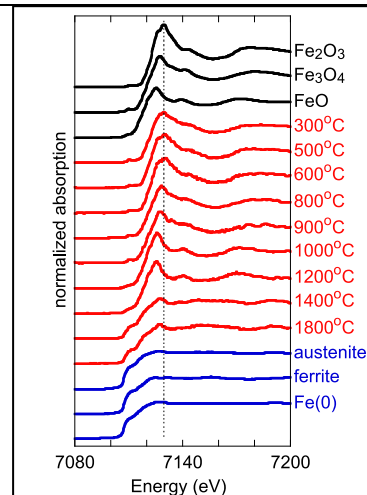


図2 黒鉛炉中の鉄のXANESスペクトル

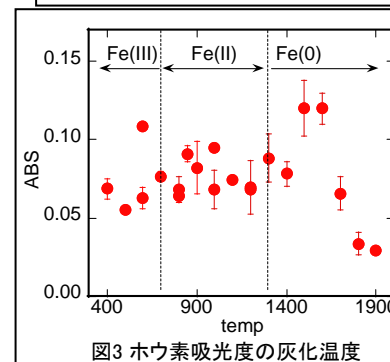


図3 ホウ素吸光度の灰化温度

5. 今後の課題

今回の測定では酸化鉄、金属鉄、鉄鋼を標準試料として用いたが、黒鉛炉内で形成される可能性のある化合物として炭化物(FeC_3 ; cementite)を用意することができなかった。 FeC_3 の XANES スペクトル次第では化学種の推定の結果が変わる可能性があるため、その測定が今後の課題である。また金属鉄と鉄鋼の識別をできる解析法の検討も課題である。

6. 参考文献

- P.A. O'Day et al., 2004, X-ray absorption spectroscopic study of Fe reference compounds for the analysis of natural sediments. *American mineralogist*, 89, 572-585.
M. Wilke et al., 2001, Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study, *American Mineralogist*, 86, 714-730.

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

Y. Yamamoto et al., 2015, Study of the Roles of Chemical Modifiers in Determining Boron Using Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry and Optimization of the Temperature Profile During Atomization, *Analytical Sciences*, 31, 357-364.

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

黒鉛炉原子吸光法 化学修飾剤 Fe-K 端 XANES

9. 研究成果公開について (注: ※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2015年度実施課題は2017年度末が期限となります)。長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2016年 1月)