

年間特集「光」：報 文

鉄マトリクス修飾剤を用いる黒鉛炉原子吸光分析における ホウ素の原子化機構

山本 祐平^{*1}, 田上 梓², 白崎 俊浩³, 米谷 明³, 山本 孝¹, 今井 昭二¹

従来の市販装置の原子化段階の最高到達温度の関係で耐熱性元素のホウ素の原子化機構の研究には厳しい限界があったが、市販装置を調整することで原子化段階において黒鉛炉が等速昇温条件下でのホウ素の原子吸光シグナルが観測でき、Sturgeon法による速度論的解析が可能であった。検出限界の顕著な向上が既に報告されている鉄マトリクス修飾剤添加時において安定な灰化生成物の存在を示す2ステップの灰化曲線が得られた。灰化温度1260 K以下の1stステップでは $E_a = 799 \pm 72 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、灰化温度1400~1740 Kの2ndステップでは $E_a = 485 \pm 78 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。それぞれの E_a 値は前者はカルシウム修飾剤の場合、後者は銅修飾剤の場合と一致した。ホウ素の原子蒸気生成のモデルと仮定した反応式から求めた反応の ΔH と E_a 値を比較して原子化機構を明らかにした。1stステップでは酸化物の解離、2ndステップでは炭化ホウ素の酸化分解が律速段階であった。

1 はじめに

ホウ素 (B) は生体微量必須元素であり高濃度では毒性も示す¹⁾ために環境化学及び公衆衛生的観点から継続的な分析が必要な元素である。従来、海水淡水化、工業廃水、及び材料の分野での分析ニーズがあるが、最近医療分野において癌のB中性子補足療法のための血液分析も注目されるなど微量試料分析の重要性も増している²⁾。

微量試料分析に有効な黒鉛炉原子吸光法 (GFAAS) において、Bはホウ酸として水蒸気と共沸混合物を形成する為に乾燥段階での元素ロス³⁾、灰化段階及び原子化段階初期における揮発性Bサブオキシドの生成による元素ロス、Massman型GFにおける炉内凝集と高温域での耐熱性炭化物 B_4C (m.p. 2350 °C) の生成によるメモリー効果により分析性能に劣ると考えられてきた¹⁾。事実、化学修飾剤の添加無しには mg L^{-1} レベルのBもできない。Nowkaら⁴⁾によって均一なGF温度分布を有する十字型黒鉛炉 (THGF) とカルシウム (Ca) 化学修飾剤とジルコニウムコーティングの併用でサブ $\mu\text{g L}^{-1}$ オーダーの定量が繰り返し精度5%以下で可能であると報告された。そのほかにvan der Geugtenら⁵⁾はCa-Mg混合修飾剤を用いて $20 \mu\text{g L}^{-1}$ 、

Goyalら⁶⁾はチタンとアスコルビン酸を用いて $200 \mu\text{g L}^{-1}$ 、Lugueraら⁷⁾はジルコニウム (Zr) コーティングとニッケル修飾剤を用いて $70 \mu\text{g L}^{-1}$ 、Burgueraら²⁾によってZrコーティングとクエン酸を用いて $60 \mu\text{g L}^{-1}$ の検出限界 (LOD) が報告されている。最近、Yamamotoら⁸⁾は、Massman型炉において鉄 (Fe) 修飾剤はCa修飾剤と比較して繰り返し精度に優れており、その結果として検出限界 ($2.6 \mu\text{g L}^{-1}$) が向上したことを報告している。CaとBとの間には特別な化学的相互作用が見いだせず、CaはGF表面での酸素供給作用機構を有するマグネシウム (Mg) と同様の作用機構が考えられる。一方、Feは灰化段階及び原子化段階初期においてFe酸化物とその相転移、還元されて生成する金属FeとはB-Fe化合物の形成が考えられる為にCa修飾剤の場合とは異なった原子化機構が予想される。

一般にGFAASでは、Bがホウ酸から酸化B (B_2O_3) を經由して B_4C を中間体として原子化する機構が報告されている⁹⁾。電熱黒鉛炉 (ET-GF) 中でのBの灰化機構及び原子化機構に関してFurnace atomic non-thermal extraction spectrometry (FANES) 法を用いたSpectral imaging法による研究では、 $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下でBの複数の酸化物 $\{B_2O_3(g), BO(g), HBO_2(g)\}$ が観測され、Bの原子蒸気は $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上で存在が報告されている¹⁰⁾。BO(g)は $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ までは観測されるが $2600 \text{ }^\circ\text{C}$ では見られない。原子化前に起きているBロスは酸化物の散逸に起因しており、 $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上で観測されるBの原子化は $B_4C(s)$ の分解によると考えられている。これまで温度制御方式に関連したハードウェアの最高到達温度の問題からGFAASにおけ

* E-mail: yamamoto.yuhei@tokushima-u.ac.jp

¹⁾ 徳島大学大学院理工学研究部理工学分野化学: 770-8506 徳島県徳島市南常三島町2-1

²⁾ 徳島大学大学院総合科学教育部: 770-8502 徳島県徳島市南常三島町1-1

³⁾ 株式会社日立ハイテクハイテクノロジーズ: 104-0041 東京都中央区新富町2-15-5

Table 1 Experimental parameters of a GFAAS measurement using a model ZA 3000 and Z-2710 GFAAS

Model	Stage	Temp./K	Ramp/s	Hold/s	Ar/mL min ⁻¹
ZA 3000	Dry 1	383	40	0	200
	Dry 2	573	20	0	200
	Pyrolysis	1170	20	20	200
	Atomizing	2553	0	7	30
	Cleaning	2766	0	8	200
Z-2710	Dry 1	383	40	0	200
	Dry 2	573	20	0	200
	Pyrolysis	1105	20	20	200
	Atomizing	2687	0	7	30
	Cleaning	2766	0	8	200

る B の原子化機構の速度論的研究は困難であった。電流制御方式による GF の加熱状況では B の原子化は最高到達温度近くの GF 温度平衡領域あたりで観測され、光温度制御方式においても最高到達温度近傍であるなど、等速昇温過程領域での B の原子化の観測は難しかった。

本報は、市販の Massman 型 GFAAS において光温度制御機構を改良したことで B の原子化の一部が等速昇温過程で観測できたことから、検出限界の飛躍的な向上を報告した Fe 修飾剤添加時の B の原子化機構の解明を目的にした。

2 実験

2.1 装置

黒鉛炉原子吸光度計は日立ハイテクノロジー製偏光ゼーマン原子吸光度計 Z-2710 及び ZA 3000 を使用した。コニカミノルタ製放射温度計 TR-630 を用いて炉内の実温度を、接写レンズ model No. 122 (最短距離測定円 ϕ 1.1, 測定角 $1/3^\circ$) 放射計数 $\epsilon=1.00$ を用いて測定した。測定温度は Pt-Rh 熱電対で校正を行った。773~2073 K の温度領域において良好な校正曲線を得た。範囲外の温度領域については外挿して求めた。水の精製には、Milli-Q Elix 5 で逆浸透後に Milli-Q A-10 (メルクミリポア製) を用いた。

2.2 標準操作

標準操作としてマトリックス修飾剤 20 μL 導入後に 4 mg L⁻¹ を含む B 溶液 20 μL を導入した。メモリー効果を加熱によって除去したのちに次の測定を行った。繰り返し測定は ZA3000 及び Z-2710 における Ca 修飾剤の $n=3$, Cu 修飾剤と Fe 修飾剤は $n=5$ であった。原子化プログラムは Table 1 に示した。

2.3 試薬

実験には、B 1000 mg L⁻¹ 標準液 (H₃BO₃ in H₂O, 関東化学製), Fe 1000 mg L⁻¹ 標準液 [Fe(NO₃)₃ in 0.2 M HNO₃, 関東化学製], Cu 1000 mg L⁻¹ 標準液 [Cu(NO₃)₂ in 0.1 M HNO₃, 関東化学製], 炭酸カルシウム水溶液 1000 mg L⁻¹ に

は CaCO₃ 粉末 (純度 99.9 %, 関東化学製) を用いた。

2.4 速度論的解析法

原子吸光の出現温度が高い B 原子の原子化時の A_t プロファイルと温度プロファイルにおいて速度論的解析が可能である解析手法は Sturgeon 法¹¹⁾ だけであった。ここで任意の原子化時刻 t における吸光度を A_t と定義する。Sturgeon 法では、アレニウス型の次式に従った $T^{-1} - \ln A_t$ プロットの傾斜からエネルギー値 ($E + \Delta H^\circ$) が求まる。

$$\ln A_t = -\frac{E + \Delta H^\circ}{RT} + A_0 \quad (1)$$

ここで、 E は反応の活性化エネルギー、 ΔH° は相転移に伴う標準エンタルピー変化、 R は気体定数、 T は炉内壁の絶対温度、 A_0 は定数である。この ($E + \Delta H^\circ$) 値から原子化の活性化エネルギーが得られる。このエネルギー値は金属酸化物、金属ハライド、金属間化合物、金属炭化物の解離エネルギーや金属元素、金属酸化物の蒸発エンタルピーなどと相互関係がある。

3 結果と考察

3.1 プロファイルと反応率

Fig. 1 には、ZA 3000 GFAAS における B の原子化段階 (80 ng B, Ca 修飾剤 20 μg Ca) における $t-A_t$ プロファイルを代表的な温度プロファイル (灰化温度 (T_{pyro}) 1180 K, 原子化温度 ($T_{\text{atom.}}$) 2553 K, 光温度制御) と共に示した。Fig. 1 の拡大図によると A_{max} を示す時刻 (t_{max}) は、GF 温度が光温度制御機構によるカット・オフ時の温度のオーバーシュート後の定温状態にある。原子化温度と共にピーク時間と A_{max} が増加した。 $T_{\text{atom.}}$ と A_{max} の原子化曲線 (Fig. 2) において、ハードウェアの最大原子化温度 (2743 K, 設定値 3000 °C) においても A_{max} は一定に達していない。これは Ca-Mg 混合修飾剤を用いた Wiltshire ら¹²⁾ の報告と一致する。標準条件において $t=0.06$ s, そのとき

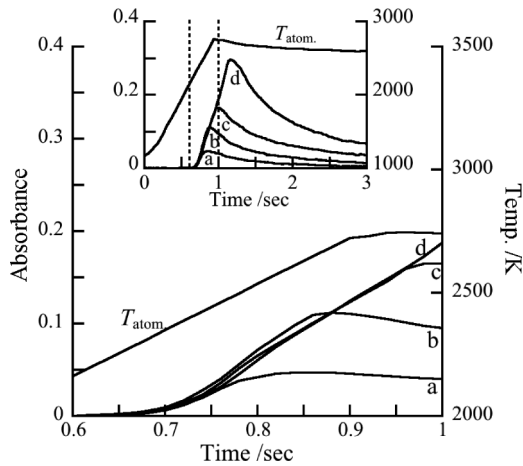


Fig. 1 Typical $t-A_t$ profile for 80 ng of B deposited in a PG furnace with 20 μg of a Ca modifier at various atomization temperatures ($T_{\text{atom.}}$) using ZA 3000
 $T_{\text{atom.}}$: a, 2263 K; b, 2403 K; c, 2553 K; d, 2743 K.

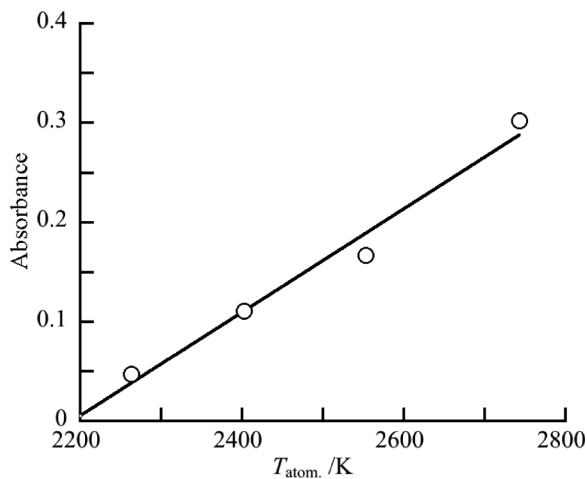


Fig. 2 Effect of $T_{\text{atom.}}$ on A_{max} for 80 ng of B deposited in a PG furnace with a 20 μg of Fe modifier using ZA 3000

の温度 $T_t=1220$ K から等速昇温過程が始まり, $T_{\text{atom.}}=2263$ K, 2403 K, 2553 K 及び 2743 K においてそれぞれ $t=0.68$ s, $T_t=2380$ K; 0.75 s, 2520 K; 0.88 s, 2660 K 及び 1.02 s, 2850 K までの範囲で等速昇温過程が観測された. 等速昇温過程における A_t と A_{max} の比から求めたみかけの反応率 (α) を A_t/A_{max} と定義したとき, それぞれ $12 \pm 3.3\%$, $41 \pm 2.5\%$, $69 \pm 2.0\%$, $72 \pm 2.0\%$ であった.

Fig. 3 には, Z-2710 GFAAS における (a) Cu 修飾剤及び (b) Fe 修飾剤添加時の B の $t-A_t$ プロファイル (80 ng B, 修飾剤 20 μg Cu 及び Fe, $T_{\text{pyro}}=1105$ K 及び 947 K) 及び温度プロファイルを示した. ここで, Fe 修飾剤を用いた場合, $t-A_t$ プロファイルの立ち上がり部分にショルダーピークが観測されたことから, $T_{\text{pyro}}=1105$ K において原子化機構は

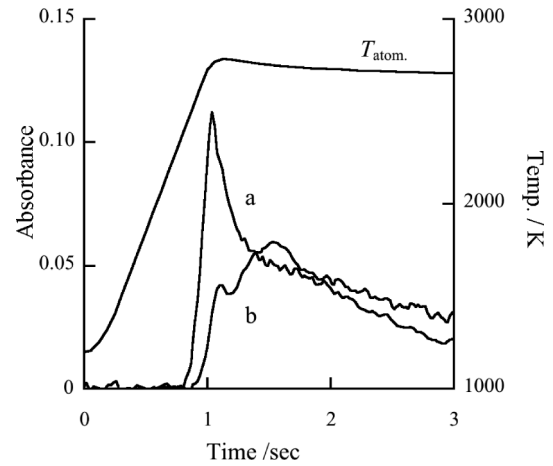


Fig. 3 Typical $t-A_t$ profile for 80 ng of B deposited in a PG furnace with 20 μg of Cu and a Fe modifier at $T_{\text{atom.}}=2553$ K using Z-2710
 Matrix modifier: a, Cu modifier; b, Fe modifier.

二つの経路をもつことが分かる. Cu 修飾剤において A_{max} は等速昇温状態が終了した近傍で見られ, Fe 修飾剤において主ピークは炉内温度が平衡状態に達して以降に見られた. 等速昇温状態は Cu 修飾剤で $t=0.08$ s, $T_t=1050$ K から 0.94 s, 2710 K の範囲, Fe 修飾剤で 0.12 s, 1260 K から 0.94 s, 2710 K の範囲であり, α はそれぞれ $36 \pm 5.2\%$ 以下と $31 \pm 19\%$ であった.

3・2 灰化温度の影響

Fig. 4 には, Z-2710 GFAAS における (a) Ca 修飾剤, (b) Cu 修飾剤, (c) Fe 修飾剤添加時の B の A_{max} への T_{pyro} の影響をまとめた. 灰化曲線における A_t が減少し始める T_{pyro} を限界温度 (T_{tol} : tolerable temp.) と定義する. Ca 修飾剤では $T_{\text{tol}}=1580$ K であり A_{max} は 2000 K で消失した. Cu 修飾剤では $T_{\text{tol}}=1260$ K から低下し始め 1400 K で消失した. Fe 修飾剤では 1st ステップの $T_{\text{tol-1}}=1260$ K であり, 2nd ステップとして $T_{\text{pyro}}=1400$ K から 1740 K ($T_{\text{tol-2}}$) までの温度領域において一定の A_{max} が観測された. $T_{\text{pyro}}=1740$ K から 2000 K の範囲で急に A_{max} が低下する二段階の過程が観測された. このことから T_{pyro} に応じて二種類の安定な化学状態が存在する. ここで $T_{\text{tol-1}}$ は Cu 修飾剤の T_{tol} と, $T_{\text{tol-2}}$ は Ca 修飾剤での T_{tol} に一致した. それぞれの B の元素ロスの機構が対応している可能性を示す. Fig. 5 には, Z-2710 GFAAS における 1263 K と 1422 K の T_{pyro} における Fe 修飾剤添加時の B の GFAAS プロファイルをまとめた. $T_{\text{pyro}}=1105$ K で観測されたショルダーピークは $T_{\text{pyro}}=1263$ K で減少し, $T_{\text{pyro}}=1422$ K では消失した. $T_{\text{pyro}}=1740$ K 以上では主ピークが単調に低下したことが観測された. $T_{\text{pyro}}=1260$ K から 1422 K の A_{max} の低下はショルダーピークを与える B 化合物による元素ロスであること,

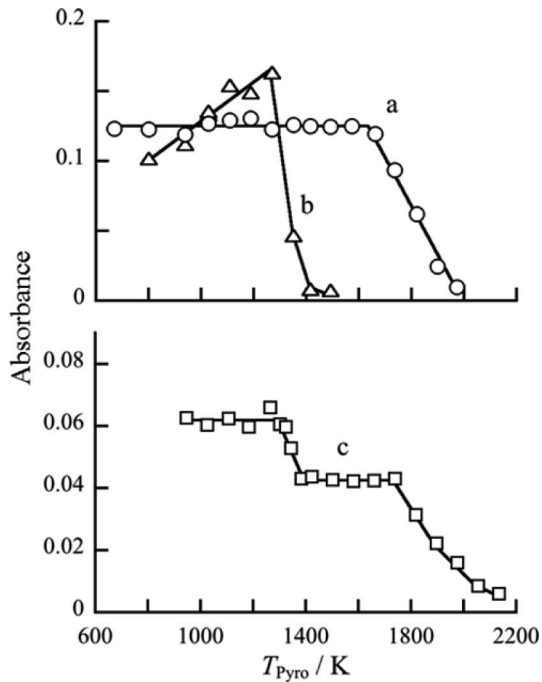


Fig. 4 Pyrolysis curve for 80 ng of B deposited in a PG furnace using Z-2710

Matrix modifier: a, 20 μg of Ca; b, 20 μg of Cu; c, 20 μg of Fe.

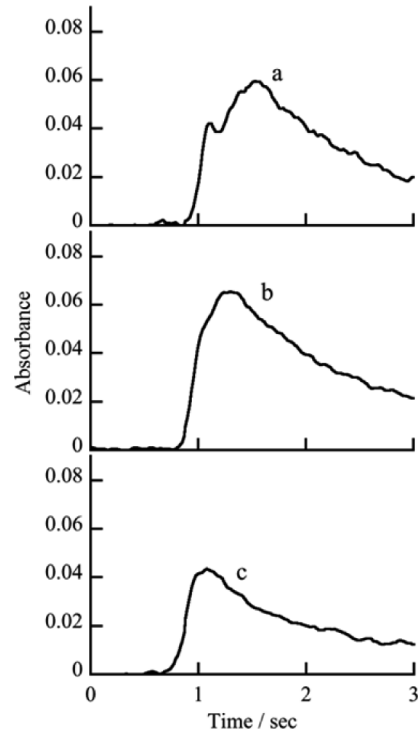


Fig. 5 Typical $t-A_t$ profile for 80 ng of boron deposited in a PG furnace with 20 μg of Fe modifier at various T_{pyro} , using Z-2710

T_{pyro} : a, 957 K; b, 1263 K; c, 1422 K.

二段階目の灰化ロスに主ピークを与えるB化合物によるロスであることが分かる。

灰化段階における $\text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$, $\text{HBO}_2(\text{g})$, $\text{BO}(\text{g})$ の生成がBの灰化ロスの原因であると考えられる⁹⁾¹⁰⁾¹³⁾¹⁴⁾。ホウ素標準溶液の灰化生成物 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ の融点は 723 K, 沸点は 2133 K¹⁵⁾ であることから灰化段階では $\text{B}_2\text{O}_3(\text{l})$ が存在する。Frechら¹⁴⁾は化学平衡にもとづいた熱力学的計算から気相中に主に存在するB分子種が 1070~1870 Kで $\text{HBO}_2(\text{g})$, 1670~2470 Kで $\text{BO}(\text{g})$, 2070~2470 Kで $\text{BO}_2(\text{g})$ であることを報告した。Goltzら⁹⁾はSpectral imaging法を用いて2570 K以上ではB原子蒸気の生成を報告した。Hugesら¹⁰⁾によるとBのFANES法におけるSpectral imaging法を用いた研究では、分光学的データから1940 Kから $\text{HBO}_2(\text{g})$, $\text{BO}(\text{g})$ 及び $\text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$ が観測され1970~2070 KでGF内がそれらの化学種で充満された。B酸化物化学種が観測される上限は2470 Kであった。2670 K以上になるとB(g)のみになることが観測された。 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ から気相のB酸化物が生成するとWeltzとSperling¹³⁾が結論した。一方、原子蒸気発生機構の中間体及びメモリー効果原因である耐熱性の高い $\text{B}_4\text{C}(\text{s})$ の生成について考えると、工業的には2120~2270 KにおいてC(s)と $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ から $\text{B}_4\text{C}(\text{s})$ を合成するが、炭素供給源によっては比較的低温で B_4C 生成する¹⁶⁾¹⁷⁾。Hadianら¹⁶⁾によるとクエン酸と $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ を混合加熱すれば1720 Kにおいて

$\text{B}_4\text{C}(\text{s})$ が生成する。Alizadehら¹⁷⁾は活性炭、石油コークスを炭素供給源にした熱炭素還元法を用いて1670~1830 Kで $\text{B}_4\text{C}(\text{s})$ を合成した。Weimerら¹⁸⁾は材料学的アプローチによって等速昇温過程における速度論的研究を行った。100 K s^{-1} の場合1803~1976 Kの温度領域で $\text{B}_2\text{O}_3(\text{l})$ の炭素熱還元による $\text{B}_4\text{C}(\text{s})$ 生成, 1976~2123 Kでは $\text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$ の炭素熱還元による $\text{B}_4\text{C}(\text{s})$ 生成, 1000 K s^{-1} の場合1803~2133 K (B_2O_3 b.p.=2133 K)の間でも $\text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$ の炭素熱還元による $\text{B}_4\text{C}(\text{s})$ の生成があったことを報告している。以上の文献と灰化曲線を比較すると灰化において修飾剤添加時はGF中で $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s}, \text{l})$ 中間体が存在していて、消失開始温度からCa修飾剤では $\text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$, Cu修飾剤では $\text{HBO}_2(\text{g})$, Fe修飾剤では1stステップ $\text{HBO}_2(\text{g})$ と2ndステップ $\text{BO}(\text{g})$ がBロスの原因化学種であると考えられる。

3.3 原子化機構

3.3.1 等速昇温条件下における反応速度論

GFAASにおける原子化段階のスパイク状シグナルは、市販装置では電力の商業周波数と同じ時間間隔でデータ処理装置内に記録されている $t-A_t$ プロファイルとして入手可能である。一方、GFの内壁表面温度は、GF中央部のサンプリングホールから放射温度計などの非接触温度計によって測定して時間-温度プロファイルが得られる。GFAASの $t-A_t$ プロ

Table 2 Important terms of Arrhenius-type plots ($\ln k$) in various kinetic methods

N_0	N_t	$\ln k$ term in Arrhenius type plots	Method
Peak height			
$\kappa_{\max} A_{\max}$	$\kappa_{\max} (A_{\max} - A_t)$	$\ln \frac{A_t}{A_{\max} - A_t}$	Chung ¹⁹⁾
$\kappa_{\max} A_{\max}$	$\kappa_{\max} (A_{\max} - A_t)$	$\alpha = \frac{N_t}{N_0}, \ln \frac{g(\alpha)}{T^2}$	Imai ²⁰⁾
$\kappa_{\max} A_{\max}$	$\kappa_{\max} (A_{\max} - A_t)$	$\alpha = \frac{N_t}{N_0}, n \neq 1, \ln \left\{ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right\}$ $n = 1, \ln \left\{ \frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right\}$	Imai _{n-order} ²¹⁾
Area			
$\kappa_{\infty} \int_0^{\tau_1} A_t dt$	$\frac{N_0}{2} \tau_1^2$	$\ln \frac{2t}{\tau_1^2 - t^2}$	Akman ²²⁾
$\kappa_{\infty} \int_0^{\infty} A_t dt$	$\kappa_{\infty} \int_0^{\infty} A_t dt - \kappa_t \int_0^t A_t dt$	$\ln \frac{A_t}{\int_0^{\infty} A_t dt}$	L'vov ²³⁾
$\kappa_{\infty} \int_0^{\infty} A_t dt$	$\kappa_{\infty} \int_0^{\infty} A_t dt - \kappa_t \int_0^t A_t dt$	$\ln \left\{ \frac{A_t}{\left(\int_0^{\infty} A_t \right) dt} \right\}$	Smets ²⁴⁾
$\kappa_{\infty} \int_0^{\infty} A_t dt$	$\kappa_{\infty} \int_0^{\infty} A_t dt - \kappa_t \int_0^t A_t dt$	$\ln \left\{ \frac{A_t}{\left(\int_0^{\infty} A_t \right)^n dt} \right\}$	Ex-Smets ²⁵⁾

N_0 was number of atoms at initial time of atomization; N_t was number of atoms at a given time on the GF surface; α was reaction rate of analyte atom; k was the rate constant of atom formation; κ_{\max} was a constant when the A_{\max} was obtained; κ_{∞} was a constant in the entire range of the A_t ; τ_1 was the elapsed time at the A_{\max} ; k_d was the rate constant for the loss of atomic vapor; β was the atomization efficiency.

ファイルと温度プロファイルをもとづいて等速昇温過程において速度論的解析法が可能である。Table 2 には^{19)~25)}一次反応^{19)20)22)~24)}, n 次反応²¹⁾²⁵⁾, 反応進行過程の幾何学的特性が考慮された速度論的解析方法²¹⁾であるが, GF 中の原子化における時刻ゼロにおける初期原子数 N_0 (全原子数), 原子化の任意の時刻 t における未原子化部分の原子数 N_t , 原子化の反応速度定数 k を比較しやすい形に編集, N_0 及び N_t を求める定義を基準に分類しまとめた。

等速昇温過程における各解析法は特徴的な k を求めるモデルを仮定してアレニウス型の関係式,

$$\ln k = -E_a/RT + const. \quad (2)$$

に従い $T^{-1} - \ln k$ プロットの直線性から反応形態, その傾斜から原子化の活性化エネルギー E_a を求める。ここで, k は原子蒸気生成の速度定数である。

ホウ素は原子化し難い元素であることから, 最適原子化温度が市販装置の最大加熱温度でも不十分であるため効率的で十分な原子化が困難である。したがって Fig. 1 に示すとおり光温度制御によるカット・オフ時の温度のオーバーシュート後の定温条件下において A_{\max} に到達する。最大吸光度は, 定温条件下の気相中の中性原子の濃度 $[M(g)]_{\max}$ と比例関係 $A_{\max} = C_{\max} [M(g)]_{\max}$ にある。ここで C_{\max} は,

比例定数であり, 実験的には便宜上 A_{\max}/N_0 の関係式から求めるため比例定数を κ_{\max} と再定義する。M(g) の見かけの生成速度が GF の温度条件に依存するため定温条件下での κ_{\max} と等速昇温条件下での時刻 t における κ_t に差が生じる。 $\kappa_{\max} \neq \kappa_t$ である。

ホウ素の場合, $N_0 \propto A_{\max}$ 及び $(N_0 - N_t) \propto A_t$ の仮定を前提に考えられた Chung 法¹⁹⁾ において $(N_0 - N_t)/N_t \neq$

$\frac{A_t}{A_{\max} - A_t}$ である。Imai 法²⁰⁾ 及び Imai n-order 法²¹⁾ におい

て k の左辺中の反応率 $\alpha = (N_0 - N_t)/N_0 \neq A_t/A_{\max}$ である。

これらの解析方法は本報の実験条件に適合しない。Akman 法²²⁾ では, $N_t = N_0 \cdot \tau_1^2 \cdot t^2$ で定義される。ここで, τ_1 は等速昇温条件下での全原子が気相中に蒸発するための時間である。ホウ素の場合, 等速昇温条件と定温条件に架けて原子化しているため正確な τ_1 が求められない。よって本報での実験条件に適合しない。L'vov 法²³⁾, Smets 法²⁴⁾, 拡張 Smets 法²⁵⁾ は, N_0 及び N_t の見積もりに, それぞれ時刻 0 から ∞ 及び t までの区間で A_t を積分する。ホウ素の場合, 長時間でノイズが大きなテーリングをもたらすメモリーの効果の原因で正確なピーク面積を求めることが難しく, ピーク面積に基づく κ_{∞} の計算が困難である。反応速度定数 k の分母が不確かになるために, これらの解析方法は本報での実験条件に適合しない。

Sturgeon 法は、すべての化学種の濃度が変化しないような僅かな時間で α が一定となる条件、定常状態が成立している過程において k と原子蒸気の蒸気圧 $P_{M(g)}$ の間に比例関係 $A_t = \text{const.} \cdot P_{M(g)}$ が成立することを前提にしているためにアレニウス型のプロットにおいて A_{max} を必要としない特徴がある。原子化に伴う既原子化量 ($N_0 - N_t$) の変化の影響が N_t に対して無視できる範囲内において種々の解析法と同じ E_a を与えることが報告された²¹⁾。一般的な元素の原子化反応に対し各解析方法の適応範囲は α で示せばおおむね Chung 法で 60 %, 拡張 Smets 法で 60 %, Imai n-order 法で 90 % であるが、Sturgeon 法では 30 % までの狭い範囲であった。ホウ素の原子化に対しては原子化の初期段階において Sturgeon 法だけが解析に適すと考えた。

3.3.2 原子化の律速段階 Fig. 6 及び 7 には、Ca 修飾剤 (ZA 3000, Z-2710), Cu 修飾剤 (Z-2710), Fe 修飾剤 (Z-2710) の添加時の B の原子化におけるアレニウスプロットを示した。

アレニウスプロットにおける直線性は、ZA 3000 における Ca 修飾剤では $t = 0.62 \sim 0.73$ 秒の間 (α : 70 % 以下), Z-2710 における Ca 修飾剤では $t = 0.52 \sim 0.6$ 秒の間 (20 % 以下), Cu 修飾剤では $t = 0.6 \sim 0.7$ 秒の間 (36 % 以下), Fe 修飾剤のとき $T_{\text{pyro}} = 947$ K では $t = 0.8 \sim 1.0$ 秒の間 (31 % 以下) 及び $T_{\text{pyro}} = 1740$ K では $t = 0.4 \sim 0.6$ 秒の間

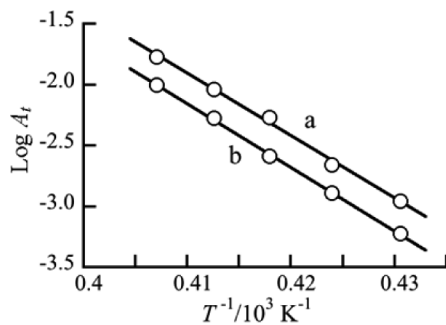


Fig. 6 Arrhenius plots by the Sturgeon method for 80 ng of boron deposited in a PG furnace with 20 μg of a Ca modifier at various T_{atom} using ZA 3000

T_{atom} : a, 2403 K; b, 2553 K. The t values of these data ranged from 0.62 to 0.72 s.

(20 % 以下) で観測された。Table 3 に Sturgeon 法によって求めた活性化エネルギー (E_a) をまとめた。ここで、Table 4 には、GF 内において物理化学的に仮定できる B 化合物の原子化反応と B 原子 1 モル相当の反応エンタルピー変化 (ΔH) を示し、原子化の活性化エネルギーと比較することで律速段階を考察した¹⁵⁾。

Ca 修飾剤について ZA 3000 において原子化温度 2403 K と 2553 K のアレニウスプロットの傾きから求めた $E_a = 1133 \pm 216$ と 975 ± 55 kJ mol^{-1} であった。これは $\text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$ のグラフアイトによる還元 eq. 6 ($\Delta H = 821$ kJ mol^{-1}) や $\text{BO}(\text{g})$ の分解 eq. 5 ($\Delta H = 789$ kJ mol^{-1}) の ΔH より大きい

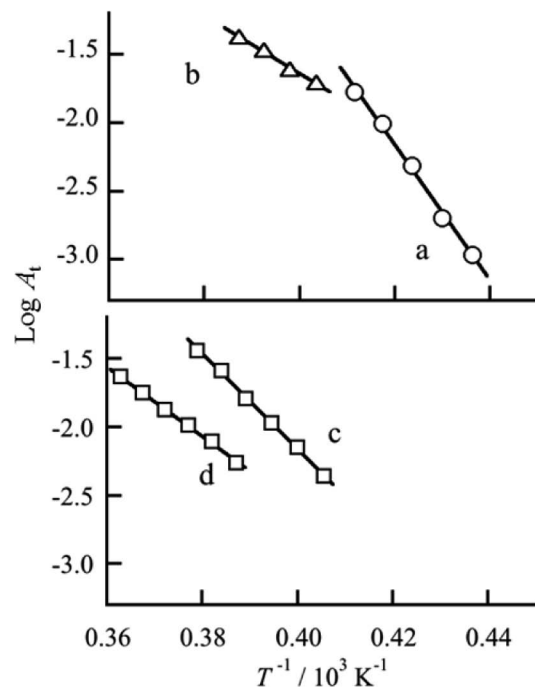


Fig. 7 Arrhenius plots by the Sturgeon method for 80 ng of boron deposited in a PG furnace with various modifiers using Z-2710

Matrix modifier: a, 20 μg of Ca at $T_{\text{pyro}} = 1421$ K; b, 20 μg of Cu at $T_{\text{pyro}} = 1184$ K; c, 20 μg of Fe at $T_{\text{pyro}} = 974$ K in 1st step; d, 20 μg of Fe at $T_{\text{pyro}} = 1740$ K in the 2nd step. The range of the t value: a, 0.52 - 0.60; b, 0.60 - 0.70; c, 0.80 - 1.0; d, 0.40 - 0.60 s.

Table 3 Activation energy (E_a) and appearance temperature (T_{app}) of B at various pyrolysis temperatures (T_{pyro}) at the atomization temperature (T_{atom} .)

Model	Modifier	n	$T_{\text{pyro.}} / \text{K}$	$T_{\text{atom.}} / \text{K}$	$T_{\text{app.}} / \text{K}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
ZA 3000	Ca	2	1170	2553	2304 ± 25	1133 ± 216
		2	1170	2403	2346 ± 21	975 ± 55
Z-2710	Ca	7	1184-1579	2687	2339 ± 24	933 ± 134
	Cu	5	1105-1263	2687	2402 ± 64	451 ± 42
	Fe	15	947-1263	2687	2482 ± 117	799 ± 72
		5	1579-1738	2687	2483 ± 71	485 ± 78

く, $B_2O_3(g)$ と $HBO_2(g)$ の分解 eq. 3 ($\Delta H = 1361 \text{ kJ mol}^{-1}$) 及び eq. 4 ($\Delta H = 1345 \text{ kJ mol}^{-1}$) より低い値であった. B_4C の酸化分解の eq. 8, eq. 9, eq. 10 ($\Delta H = 555, 493, 484 \text{ kJ mol}^{-1}$) との差は大きい. 主に B 酸化物の分解が原子化初期段階の律速段階である. Z-2710 を用いた場合, Ca 修飾剤添加時, $T_{\text{pyro}} = 1184 \sim 1579 \text{ K}$ において $E_a = 933 \pm 134 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった. これは ZA 3000 での結果と一致し B_4C の酸化分解の eq. 8, eq. 9, eq. 10 ($\Delta H = 555, 493, 484 \text{ kJ mol}^{-1}$) との差は大きい. 主に B 酸化物の分解が原子化初期段階の律速段階である. Z-2710 を用いた場合, Ca 修飾剤添加時, $T_{\text{pyro}} = 1184 \sim 1579 \text{ K}$ において $E_a = 933 \pm 134 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった. これは ZA 3000 での結果と一致した. Cu 修飾剤の場合, $T_{\text{pyro}} = 1105 \sim 1263 \text{ K}$ において $E_a = 451 \pm 42 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった. Ca の場合では $B_2O_3(g)$ のグラファイトによる還元 eq. 6 ($\Delta H = 821 \text{ kJ mol}^{-1}$) や $BO(g)$ の分解 eq. 5 ($\Delta H = 789 \text{ kJ mol}^{-1}$) から酸化物の熱分解 eq. 3 ($\Delta H = 1361 \text{ kJ mol}^{-1}$) と eq. 4 ($\Delta H = 1345 \text{ kJ mol}^{-1}$) の中間であり, Cu の場合では B_4C の酸化分解の eq. 8, eq. 9, eq. 10 の ΔH (555, 493, 484 kJ mol^{-1}) が原子化段階初期における律速段階であると考えられる.

Table 4 Atomization processes of boron and ΔH_r for 1 mol of the B atom

Model reactions	$\Delta H_r /$ kJ mol^{-1}	
Dec. of Oxides		
$B_2O_3(g) \rightarrow 2 B(g) + 3 O(g)$	1361	eq. 3
$HBO_2(g) \rightarrow B(g) + H(g) + O_2(g)$	1345	eq. 4
$BO(g) \rightarrow B(g) + O(g)$	789	eq. 5
Carbotherm. reaction		
$B_2O_3(g) + 3 C(s) \rightarrow 2 B(g) + 3 CO(g)$	821	eq. 6
$BO(g) + C(s) \rightarrow B(g) + CO(g)$	480	eq. 7
Oxid. of B_4C		
$2 B_4C(s) + O_2(g) \rightarrow 8 B(g) + 2 CO(g)$	555	eq. 8
$B_4C(s) + O(g) \rightarrow 4 B(g) + CO(g)$	493	eq. 9
$B_4C(s) + O_2(g) \rightarrow 4 B(g) + CO_2(g)$	484	eq. 10
Sub. of B(s)		
$B(s) \rightarrow B(g)$	565	eq. 11

Fe 修飾剤の場合, 灰化の 1st ステップの $T_{\text{pyro}} = 947 \text{ K}$ と 2nd ステップの $T_{\text{pyro}} = 1740 \text{ K}$ のデータについて Sturgeon 法によるアレニウスプロットを行った. それぞれの灰化条件において原子化開始後 0.8~1.0 秒間と 0.4~0.6 秒間で直線関係を示す領域がそれぞれに見られた. Table 3 にまとめた Fe 修飾剤添加時の 1st ステップ $T_{\text{pyro}} = 947 \sim 1263 \text{ K}$ において $E_a = 799 \pm 72 \text{ kJ mol}^{-1}$, 2nd ステップ $T_{\text{pyro}} = 1579 \sim 1738 \text{ K}$ において $E_a = 485 \pm 78 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった. 1st ステップは酸化物の還元 eq. 5 ($\Delta H = 789 \text{ kJ mol}^{-1}$) 及び eq. 6 ($\Delta H = 821 \text{ kJ mol}^{-1}$) に近い値であり, 2nd ステップは B_4C の酸化分解の eq. 8, eq. 9, eq. 10 ($\Delta H = 555, 493, 484 \text{ kJ mol}^{-1}$) に一致し Cu 修飾剤添加時と同じであった. $T_{\text{pyro}} = 947 \sim 1263 \text{ K}$ の領域では B サブオキサイド分解が律速段階であるのに対して, $T_{\text{pyro}} = 1422 \sim 1738 \text{ K}$ の領域では B_4C の酸化分解が律速段階であると考えられる. Fe 修飾剤添加時の原子化機構は Fig. 8 のとおりである.

4 結 論

市販されている GFAAS 装置における到達可能な温度が 2800 °C に近づき, かつ光温度制御時における GF 温度のオーバーシュートの影響で原子化開始温度が高い耐熱元素の B において厳しい条件ではあるが等速昇温状態での t_{A_1} プロファイルが観測できた. 反応率の見積りに厳しい条件が付くために, 原子化初期においてのみ適応できる Sturgeon 法だけが速度論的解析に適していた.

高温 GF で酸素原子の供給源となる Ca 修飾剤では原子化中間体として B 酸化物が, 酸素原子の供給が少ない Cu 修飾剤では $B_4C(s)$ が原子化中間体であることが分かった. GFAAS 装置 Z-2710 を用いた既報において Fe 修飾剤添加時には検出限界が飛躍的に向上した Fe 修飾剤では, $T_{\text{pyro}} < 1200 \text{ K}$ では原子化中間体は B 酸化物であり $T_{\text{pyro}} > 1400 \text{ K}$ では B_4C であり, 既報における分析化学的メリットが大きい最適 $T_{\text{pyro}} = 1184 \text{ K}$ (設定温度 800 °C) において, B の原子化中間体は酸化物であると結論される. GF 内において Fe は温度上昇に伴い CO または C によって還元され,

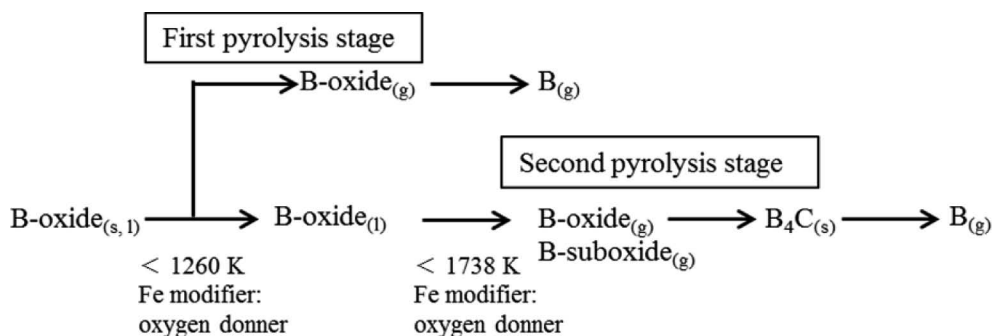


Fig. 8 Schema of boron atomization with a Fe modifier

$\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}_0(\text{s})$ と化学状態が変化する。Bの灰化曲線が2ステップであることは、Feの化学状態の変化が影響したと考えられる。

謝 辞

本研究は、日立ハイテクノロジーズアプリケーションラボのメンバーの方々にサポートを頂きました。ここに謝意を表します。

(平成26年9月14日、日本分析化学会第65年会において、一部発表)

文 献

- 1) R. N. Sah, P. H. Brown : *Plant Soil*, **193**, 15 (1997).
- 2) M. Burguera, J. L. Burguera, C. Rondón, P. Carrero : *Spectrochim. Acta B*, **56**, 1845 (2001).
- 3) 宮本正俊 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **12**, 120 (1963).
- 4) R. Nowka, K. Eichardt, B. Welz : *Spectrochim. Acta B*, **55**, 517 (2000).
- 5) R. Van der Geugten : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **306**, 13 (1981).
- 6) N. Goyal, A. Dhobale, B. Patel, M. Sastry : *Anal. Chim. Acta*, **182**, 225 (1986).
- 7) M. Luguera, Y. Madrid, C. Cámara : *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**, 669 (1991).
- 8) Y. Yamamoto, T. Shirasaki, A. Yonetani, S. Imai : *Anal. Sci.*, **31**, 357 (2015).
- 9) D. M. Goltz, C. L. Chakrabarti, R. E. Sturgeon, D. M. Hughes, D. C. Grégoire : *Appl. Spec.*, **49**, 1006 (1995).
- 10) D. M. Hughes, C. L. Chakrabarti, M. M. Lamoureux, J. C. Hutton, D. M. Goltz, R. E. Sturgeon, D. C. Grégoire, A. K. Gilmutdinov : *Spectrochim. Acta B*, **51**, 973 (1996).
- 11) R. E. Sturgeon, C. L. Chakrabarti, C. Langford : *Anal. Chem.*, **48**, 1792 (1976).
- 12) G. A. Wiltshire, D. T. Bolland, D. Littlejohn : *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1255 (1994).
- 13) B. Welz, M. Sperling : "Atomic absorption spectrometry", 3rd edn., (WILEY-VCH, Weinheim) (1999).
- 14) W. Frech, E. Lundberg, A. Cedergren : "Book of Abstracts, Analytiktreffren", (Neubrandenburg, East Germany), (1982).
- 15) D. R. Lide, Boca Raton : "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 75 th, edn, (1994), (CRC press, Florida).
- 16) A. Hadian, J. Bigdeloo : *J. Mat. Eng. Perf.*, **17**, 44 (2008).
- 17) A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj, N. Ehsani : *J. Euro. Cer. Soc.*, **24**, 3227 (2004).
- 18) A. W. Weimer, W. G. Moore, R. P. Roach, J. E. Hitt, R. S. Dixit, S. E. Pratsinis : *J. Am. Cer. Soc.*, **75**, 2509 (1992).
- 19) C. H. Chung : *Anal. Chem.*, **56**, 2714 (1984).
- 20) S. Imai, K. Okuhara, T. Tanaka, Y. Hayashi, K. Saito : *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 37 (1995).
- 21) S. Imai, M. Minezaki, Y. Hayashi, C. Jindoh : *Anal. Sci.*, **13**, 127 (1997).
- 22) S. Akman, Ö. Genc, A. Özdural, T. Balkiş : *Spectrochim. Acta B*, **35**, 373 (1980).
- 23) B. L'vov, P. Bayunov, G. Ryabchuk : *Spectrochim. Acta B*, **36**, 397 (1981).
- 24) B. Smets : *Spectrochim. Acta B*, **35**, 33 (1980).
- 25) Y. Xiu-Ping, N. Zhe-Ming, Y. Xiao-Tao, H. Guo-Qiang : *Spectrochim. Acta Part B*, **48**, 605 (1993).

Atomization Mechanism of Boron in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Using an Iron Matrix Modifier

Yuhei YAMAMOTO^{*1}, Azusa TAGAMI², Toshihiro SHIRASAKI³,
Akira YONETANI³, Takashi YAMAMOTO¹ and Shoji IMAI¹

* E-mail : yamamoto.yuhei@tokushima-u.ac.jp

¹ Graduate school of Advanced Technology and Science, Tokushima University, 2-1, Minamijosanjima, Tokushima-shi, Tokushima 770-8506

² Graduate school of Integrated Arts and Sciences, Tokushima University, 1-1, Minamijosanjima, Tokushima-shi, Tokushima 770-8502

³ Hitachi High-Technologies Corporation, 2-15-5, Shintomi-cho, Chuo-ku, Tokyo 104-0041

(Received January 31, 2017; Accepted April 5, 2017)

An investigation of the atomization mechanism of boron using a commercially available graphite furnace atomization absorbance spectrometer (GFAAS) was difficult due to the upper limit of atomization temperature. By customizing the GFAAS equipment, the atomic absorbance of boron was observed in a graphite furnace under a constant heating rate, and could be applied to a kinetic approach using the Sturgeon method. In the case of a Fe matrix modifier, which can improve the limit of detection of boron using GFAAS, the pyrolysis curve showed a curve with two plateaus, suggesting the presence of stable products during the pyrolysis step. At the first step (< 1260 K), the activation energy (E_a) of the boron species was 799 ± 72 kJ mol⁻¹, whereas at the second step (1400–1740 K) E_a was 485 ± 78 kJ mol⁻¹. The former E_a value was similar with that of Ca modifier, the latter E_a value was identical to that of Cu modifier. The boron atomization processes was estimated using model reactions and their reaction enthalpy. At the first step, the decomposition of boron oxides was the rate-determining step, whereas at the second step the oxidative decomposition of boron carbides was the rate-determining step.

Keywords: Boron; atomization mechanism; kinetics; matrix modifier; iron.