

本資料は 年 月 日付で登録区分、
変更する。 2001. 6. - 6

[技術情報室]

ニッケル、クロム、鉄合金中の不純物の原子吸光分析

インコネルX750中のMn,Cu,Co およびAlの定量

1971年10月

動力炉・核燃料開発事業団

東 海 事 業 所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

T
N 841-71-36



ニッケル, クロム, 鉄合金中の不純物の原子吸光分析

インコネルX750中のMn, Cu, CoおよびAlの定量

実施責任者 西 谷 隆 夫 (技術部分析課)
報告者 辻 信 雄 (")
大 内 義 房 (")
鈴 木 猛 (")
小 松 久 人 (再処理建設部機器第1課)

作成 1971年6月21日～1971年9月30日

目的 ニッケル, クロム, 鉄合金中のMn, Cu, Co, およびAlの定量を原子吸光光度法によって確立する。

要旨 原子炉材料として使われるニッケル, クロム, 鉄合金中のMn, Cu, Co, およびAlを原子吸光光度法で定量する分析方法を検討した。この方法は試料を王水で溶解後, 一定量に希釈して直接同溶液からMn, Cu, Co, およびAlを原子吸光光度計によって吸光度を測定し定量する方法である。原子吸光分析装置の設定条件などを検討し, 検量線法による分析方法を確立した。本法は化学分析法に比較して繁雑な分離操作などを必要とせず, 操作が簡単で迅速にしかも精度良く分析できた。

目 次

1 緒論	1
2 ニッケル、クロム、鉄合金の原子吸光分析方法	1
2-1 要旨	1
2-2 試薬	1
2-3 装置	2
2-4 試料および試料採取量	2
2-5 操作	2
2-6 検量線の作成	3
3 実験結果と考察	4
3-1 基礎的検討事項	4
3-1-1 中空陰極ランプの作動電流値の影響	4
3-1-2 スリット幅の影響	5
3-1-3 ガス流量およびガス混合比の影響	6
3-1-4 バーナーの高さの影響	9
3-2 原子吸光分析装置の再現性および安定性	12
3-2-1 原子吸光分析装置の再現性	12
3-2-2 原子吸光分析装置の安定性	13
3-3 酸濃度の影響	13
3-3-1 塩酸濃度の影響	13
3-3-2 硝酸濃度の影響	13
3-3-3 硫酸濃度の影響	15
3-4 他元素の影響	17
3-4-1 チタンの影響	17
3-4-2 ニオブの影響	17
3-5 アルカリ金属添加によるAlの吸光度の増加	19
4 ニッケル、クロム、鉄合金の定量結果	21
4-1 原子吸光分析装置の設定条件	21
4-2 インコネルX750(A)の定量結果例	21
4-3 原子吸光分析の精度	25
4-4 原子吸光分析と湿式化学分析の比較検討	26
5 総括	27
6 参考文献	27

1 緒 論

原子吸光分析は、分析対象元素が多い、分離操作をほとんど必要としない、操作が簡単かつ精度が比較的良いなどの多くの利点を有し、最近特に工場廃液による汚染問題などの公害関係方面などで注目を浴びている分析方法である。炉材料関係の分析においても湿式化学分析から原子吸光分析へと移り変えようとする動向が見られ、これからますます盛んに利用される分析方法である。従来ニッケル、クロム、鉄合金中の不純物の定量は湿式化学分析法で行なわれていた。本実験の目的は、ニッケル、クロム、鉄合金中の不純物であるMn, Cu, CoおよびAlの原子吸光分析法を確立することである。原子吸光分析は操作が簡単なので迅速性においては、はるかに湿式化学分析より優れており精度が良ければ日常分析法としてより有利である。精度の良い原子吸光分析を行うには、試料と検量線の溶液組成を一致させることが必要である。本実験ではインコネルの主成分であるNi, Cr, Fe, の合成溶液を調製し、これにMn, Cu, CoおよびAlの標準溶液を添加して検量線溶液を作成した。

本実験の目的を達成するため、まず分析感度および精度に影響をおよぼす吸光度の測定条件を定めるためにランプ電流、スリット幅、ガス流量、バーナーの位置などの基礎的事項について検討した。そののち他元素の影響、酸濃度の影響を調べ分析方法を確立した。最後に本分析方法の精度を調べ、従来の湿式化学分析と比較検討した。その結果、Cu, Mn, Coについては、精度の点でも湿式化学分析より優れており、日常分析法として、より有利である。

また Alについては、精度の点で、なお検討すべき問題があるが、しかし湿式化学分析より有利に定量しうるという結論を得た。

2 ニッケル、クロム、鉄合金の原子吸光分析方法

2-1 要 旨

試料を王水で分解し、乾固したのち塩酸に溶解し、析出した二酸化ケイ素をろ過し、ろ液を一定量にうすめ、原子吸光光度計によりアルミニウムおよび銅の吸光度を測定し、さらにこの溶液から一定量を分取し、水で一定量にうすめたのちマンガン、コバルトの吸光度を測定する。

2-2 試 薬

(1) 塩酸 (Conc, 1+1, 2+100)

(2) 王 水

(3) ニッケル、クロム、鉄合成溶液；金属ニッケル3.75gを硝酸(1+1)50ml、金属クロム0.78gを塩酸(1+1)30ml、純鉄0.80gを王水(1+1)30mlにそれぞれ加熱分解し、冷却後、水で250mlにうすめる。この合成液25mlは試料0.5gにほぼ相当する。

- (4) 標準アルミニウム溶液 ($0.5 \text{ mg Al}/\text{ml}$) : 金属アルミニウム (99.9%以上) 0.500g を塩酸 ($1+1$) 30ml で加熱分解し, 冷却後正確に 1,000ml にうすめる。
- (5) 標準マンガン溶液 ($1.0 \text{ mg Mn}/\text{ml}$) : 金属マンガン (99.9%以上) 1.000g を塩酸 ($1+1$) 30ml で加熱分解し, 冷却後 1,000ml にうすめる。
- (6) 標準銅溶液 ($0.5 \text{ mg Cu}/\text{mg}$) : 金属銅 (99.9%以上) 0.500g を硝酸 ($1+1$) 20ml で加熱分解し, 冷却後正確に 1,000ml にうすめる。
- (7) 標準コバルト溶液 ($0.5 \text{ mg Co}/\text{ml}$) : 金属コバルト 0.500g を硝酸 ($1+1$) 20ml で加熱分解し, 冷却後正確に 1,000ml にうすめる。

2-3 装置

原子吸光分析装置 : Perkin Elmer 403

中空陰極ランプ : Fe-Ni-Cr-Mn-Cu-Co 多元素中空陰極ランプ, Mn 中空陰極ランプ, Al 中空陰極ランプ (Perkin Elmer 製)

バーナー : スリースロットバーナー

記録計 : 日立レコーダー QPD 54型

2-4 試料および試料採取量

本実験ではニッケル, クロム, 鉄合金としてインコネル X 750 を用いた。試料採取量は原則として 0.5g とする。表 2-1 に Inconel X 750 の成分表を示す。

表 2-1 Inconel X 750 成分表

元素	含有 %	元素	含有 %	元素	含有 %
Ni	7.0	Nb	0.7 ~ 1.2 (Max)	Cu	0.50
Cr	14 ~ 17	Mn	1.0 (Max)	Si	0.15 (Max)
Fe	5 ~ 9	Co	1.0 (Max)	S	0.015 (Max)
Ti	2.0 ~ 2.75	Al	0.4 ~ 10	Mo	0

2-5 操作

定量操作は次の手順で行なう。

- (1) 試料をピーカー (30ml) に正確にはかりとり, 王水 30ml を加え時計皿でおおって除々に加熱して分解する。引き続き加熱してほとんど乾固する。さらに塩酸 10ml を加え, 加熱して乾固する。冷却後塩酸 ($1+1$) 30ml を加え, 過熱して塩類を溶解し, 温水で液量約 50ml とする。
- (2) 少し冷却後, ろ紙(5種C)を用いて, 100ml のメスフラスコにろ過し温塩酸 ($2+100$) で塩化ニッケルの着色を認めなくなるまで洗浄し, 次は温水で 2 ~ 3 回洗浄し, 冷却後水で標線までうすめる。これを A 液とする。

(3) A液から正確に 20 ml を 100 ml メスフラスコに分取し塩酸(1+1)25 ml を加えた
のち水で標線までうすめる。この溶液をB液とする。

(4) 原子吸光光度計を用いて、A液からはアルミニウム、銅。B液からはマンガン、コバルト
の吸光度を測定し並行して測定した各元素の検量線によりおののの含有率を求める。

2-6 検量線の作成

検量線は次のように作成する。

ニッケル、クロム、鉄、合成溶液 25 ml を 300 ml ピーカーに 6個分取し、加熱してほど
んど乾固する。さらに塩酸 10 ml を加え、加熱して乾固する。冷却後塩酸(1+1)30 ml
で加熱して塩類を溶解し、冷却後少量の水を用いて 100 ml のメスフラスコに洗い移す。こ
れに Al, Mn, Cu, Co の標準溶液を段階的に添加したのち、水で標線までうすめて各元素
の含有濃度範囲に相当する濃度の合成溶液に調製する。この溶液はA液に相当する。以下2
-5(3)以降に準じて処理し、各元素の吸光度を測定して検量線とする。表2-2に検量線作
成のときの Al, Mn, Cu, Co 標準溶液の添加量および含有濃度を示した。

表2-2 Al, Mn, Cu, Co 標準溶液の添加量および含有濃度

(1) A液 (Al, Cu測定用)

	Al	Cu *	Mn	Co
standard №1-A	0.00 $\mu g/ml$ (0 ml)			
№2-A	10.00 " (2 ml)	0.50 " (1 ml)	10.00 " (1 ml)	5.17 " (1 ml)
№3-A	25.00 " (5 ml)	1.00 " (2 ml)	20.00 " (2 ml)	10.34 " (2 ml)
№4-A	35.00 " (7 ml)	1.50 " (3 ml)	30.00 " (3 ml)	15.50 " (3 ml)
№5-A	50.00 " (10 ml)	2.50 " (5 ml)	50.00 " (5 ml)	25.85 " (5 ml)
№6-A	75.00 " (15 ml)	3.50 " (7 ml)	70.00 " (7 ml)	36.19 " (7 ml)

(2) B液 (Mn, Co測定用) A液を 1/5 に希釈したもの。

	Al	Cu *	Mn	Co
standard №1-B	0.00 $\mu g/ml$	0.00 $\mu g/ml$	0.00 $\mu g/ml$	0.00 $\mu g/ml$
№2-B	2.00 "	0.10 "	2.00 "	1.03 "
№3-B	5.00 "	0.20 "	4.00 "	2.07 "
№4-B	7.00 "	0.30 "	6.00 "	3.10 "
№5-B	10.00 "	0.50 "	10.00 "	5.17 "
№6-B	15.00 "	0.70 "	14.00 "	7.24 "

*銅については 0.5 mg Cu/ml を 1/10 に希釈した溶液を使用した。

3 実験結果と考察

3-1 基礎的検討

原子吸光分析装置の操作上、感度に影響を及ぼす因子としては、次のようなものがある。

(i) ランプの作動電流値 (ii) スリット幅 (iii) ガス流量およびガス混合比 (iv) 炎中を通過する光路の位置(バーナーの高さ) (v) 試料吸込量。これらの instrumental parameter と吸光度との関係について知ることは、原子吸光分析で種々の元素を定量する際に必要である。各 instrumental parameter についての実験結果を報告する。

なお、共鳴線(分析線)は、もっとも感度の良い、Al 3092 Å (3958 Å), Cu 3246 Å, Mn 2796 Å, Co 2406 Å を用いた。

3-1-1 中空陰極ランプの作動電流値

図-1に Fe-Ni-Cr-Mn-Cu-Co 多元素中空陰極ランプの作動電流値と吸光度との関係を示す。また図3-2に Mn 中空陰極ランプおよび Al 中空陰極ランプの作動電流値と吸光度との関係を示す。

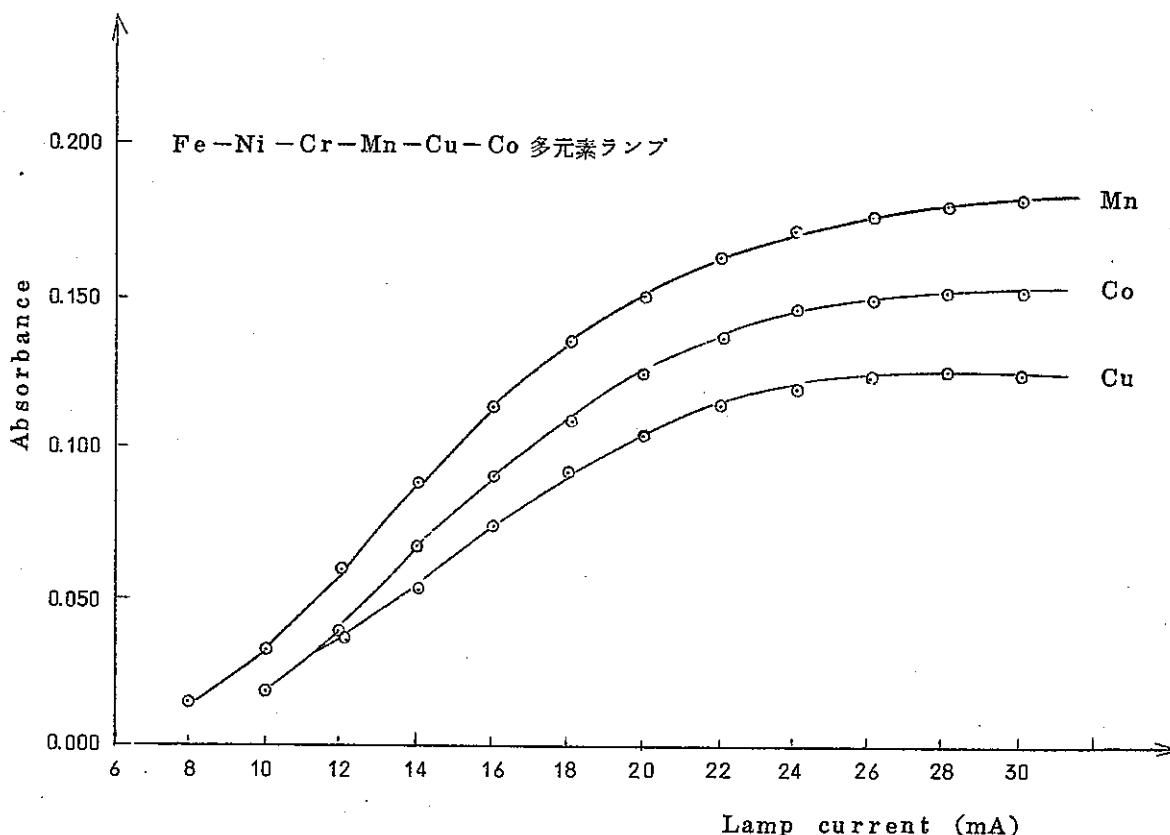


図3-1 Mn, Cu, Co の吸光度に対する Lamp current の影響
(多元素中空陰極ランプ)

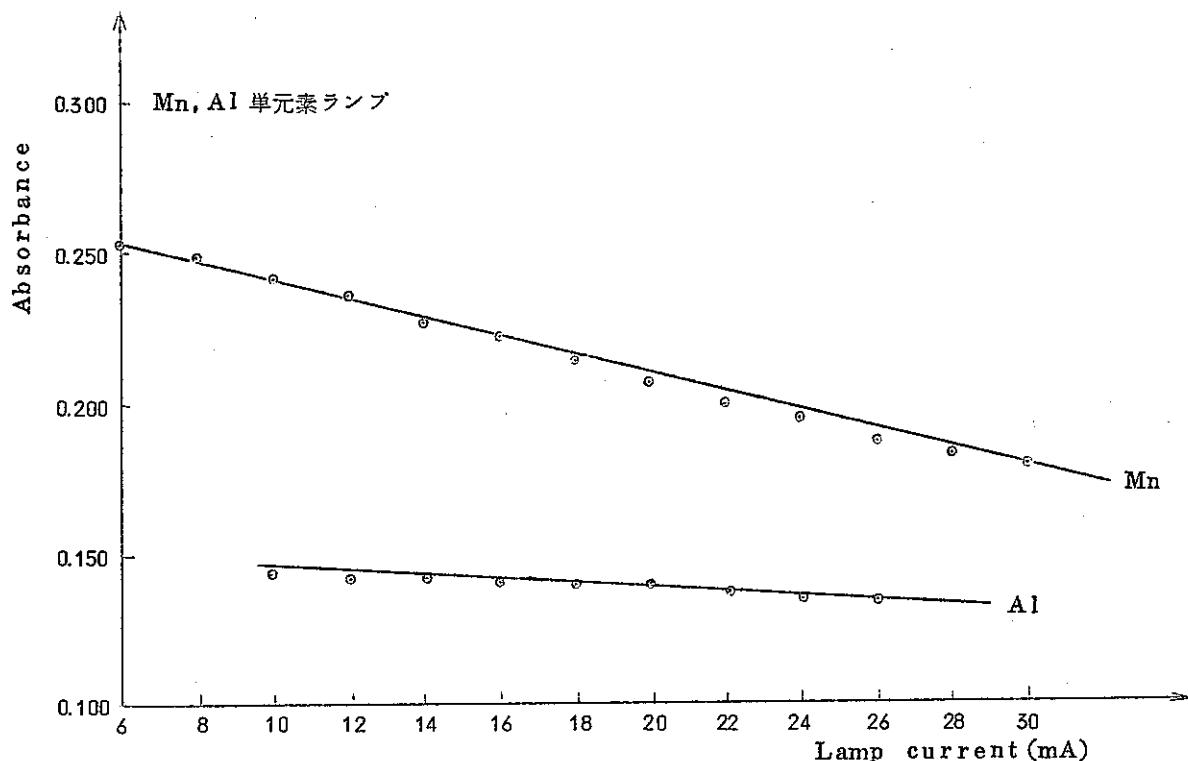


図 3-2 Mn, Al の吸光度に対する Lamp current の影響
(単元素中空陰極ランプ)

多元素中空陰極ランプの場合には、Mn, Cu, Co,とも 30 mA まではランプの作動電流値を大きくするにつれて、吸光度が増加する傾向を示し、Al, Mn 単元素中空陰極ランプの場合には作動電流値を大きくすると吸光度は減少するという傾向を示した。一般に作動電流値が高くなると飛まつ効果が大となり、その結果ランプ中にある基底状態の原子密度が増大するため、自己吸収が大きくなり、分析感度が悪くなる。また電流値が高くなると電極の温度上昇が起りドッpler効果が大きくなるため、吸収線が広がり分析感度が悪くなる。しかし Fe-Ni-Cr-Mn-Cu-Co 多元素中空陰極ランプの場合には、これと逆の傾向にあることが明らかになった。これは、ランプの陰極に Fe-Ni-Cr-Mn-Cu-Co の合金を用いていることによるものではないかと思われる。図 3-3 に 30 mA, 26 mA, 20 mA, 16 mA の各ランプ電流における Mn の検量線を記載する。Cu, Co の種々のランプ電流における検量線も Mn の場合と同様の傾向を示した。

検出感度および吸光度の安定性を考慮して Mn, Cu, Co の最適ランプ電流値は 30 mA アルミニウムの最適ランプ電流値は 20 mA とした。

3-1-2 スリット幅の影響

次に各元素の吸光度に対するスリット幅の影響に関する原子吸光チャートと共にフィルを記載する。スリット幅を狭まくすれば吸光度は増加するが吸光度の安定性がそこ

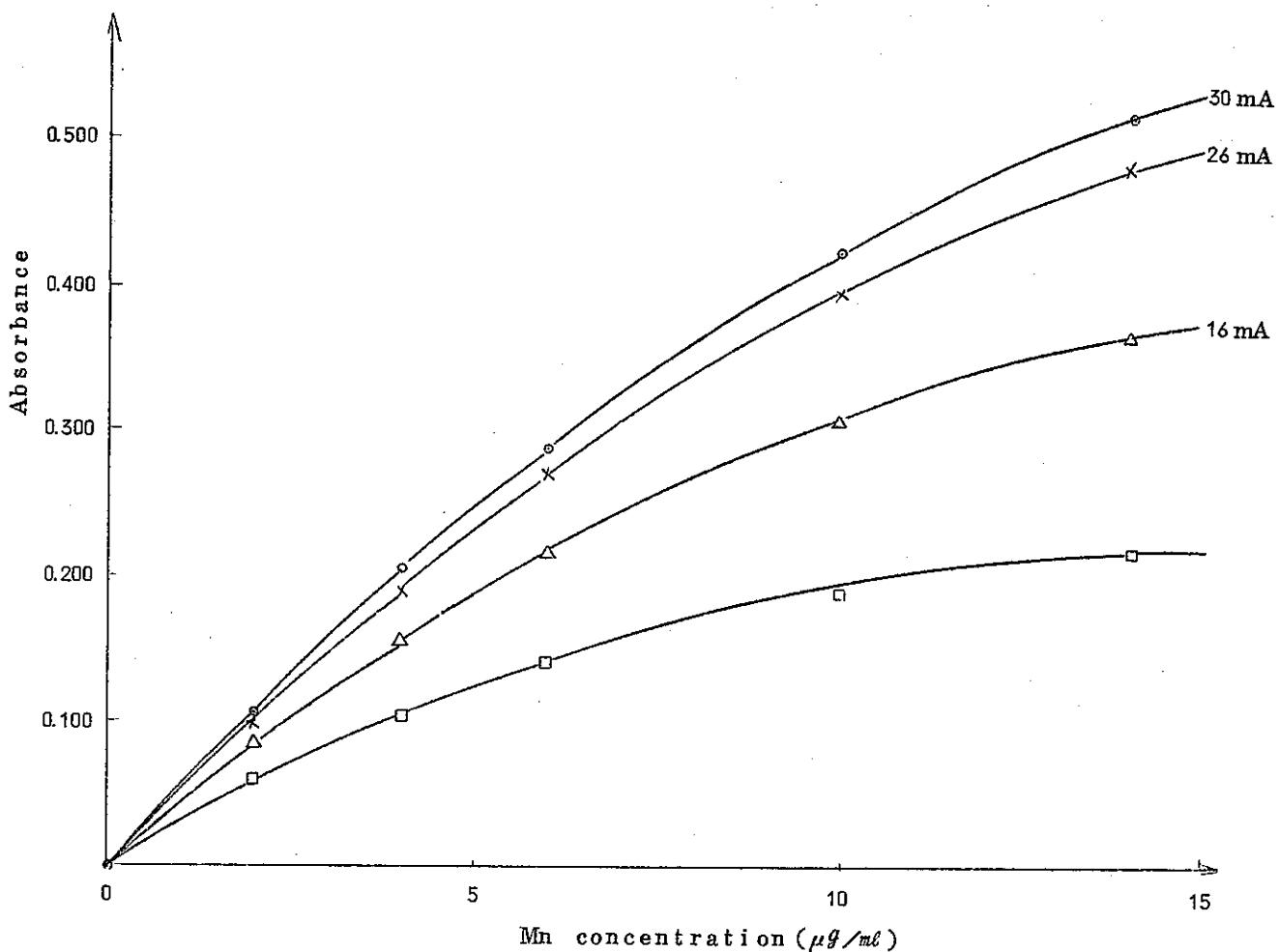


図 3-3 種々のランプ電流値における Mn の検量線

なわれてしまう。検出感度と吸光度の安定性の両方を考慮して、Mn, Cu, Al IC対してはスリット.4 (1mm), Co 対してはスリット.3 (0.3mm) を最適条件とした。

3-1-3 ガス流量およびガス混合比の影響

Mn, Cu, Co IC対しては燃料としてアセチレンを用い、助燃ガスとしては空気を用いた。Al IC対しては燃料としてアセチレン、助燃ガスとして亜酸化窒素を用いた。アセチレン、空気、亜酸化窒素の流量およびそれらの混合比が吸光度に及ぼす影響を検討した。図 3-5 にアセチレン流量の影響、図 3-6 に空気流量の影響、図 3-7 にアセチレンと空気混合比の影響を示す。

Mn, Cu, Co とも、アセチレン流量を多くすると吸光度は増加し、空気流量を多くすると吸光度は減少する傾向を示した。しかしあセチレン流量を多くすると、アセチレンの不完全燃焼によって炭素が生成し、炎状態がきわめて不安定となり吸光度のばらつきが大きくなってしまう。

混合比は 1 に近づくにつれて吸光度が増加する傾向がある。吸光度および炎状態を考慮

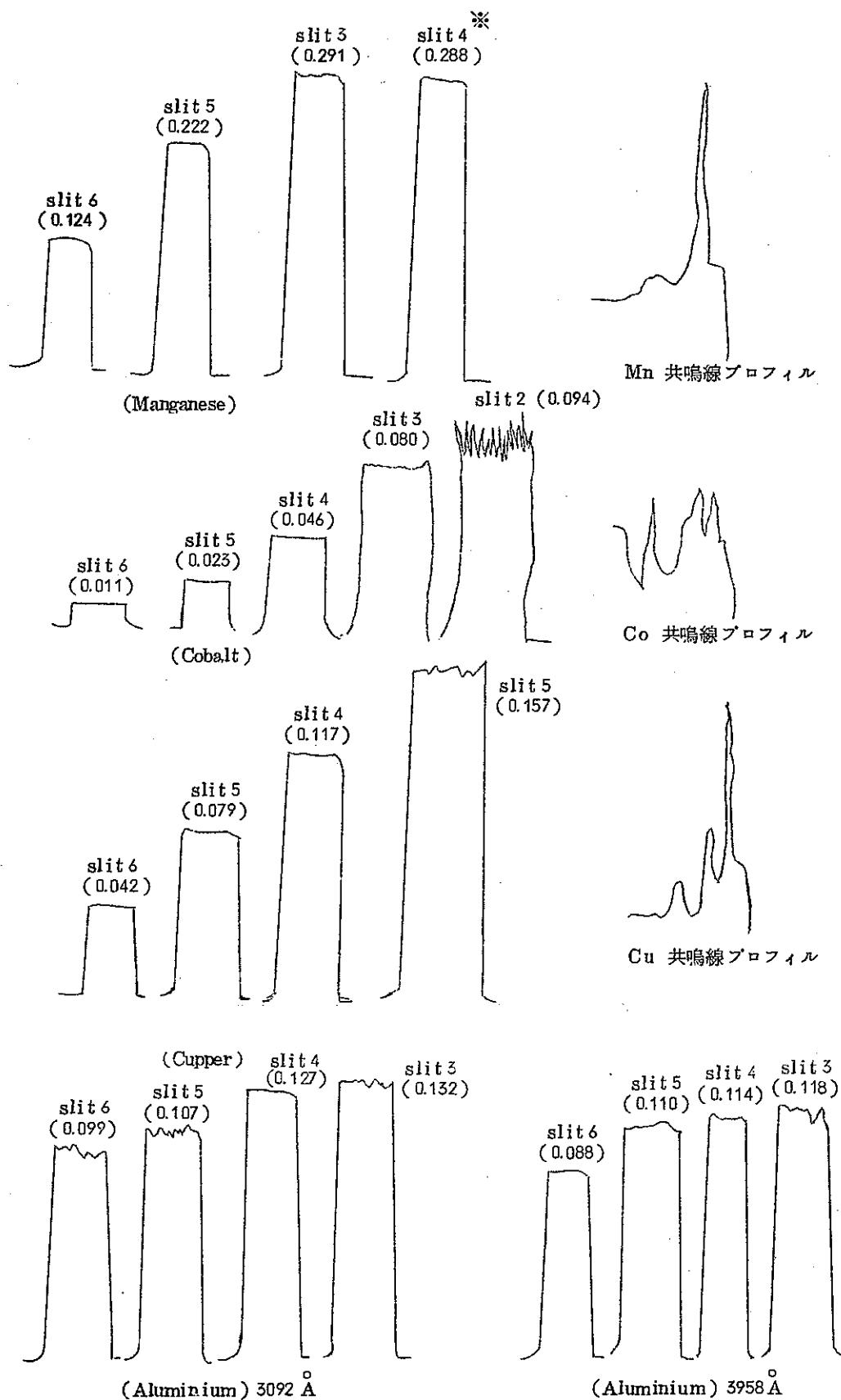


図 3-4 スリット幅の影響及び各元素の共鳴線プロフィル

※ slit 4 (perkin Elmer 403 装置目盛) () 内は吸光度

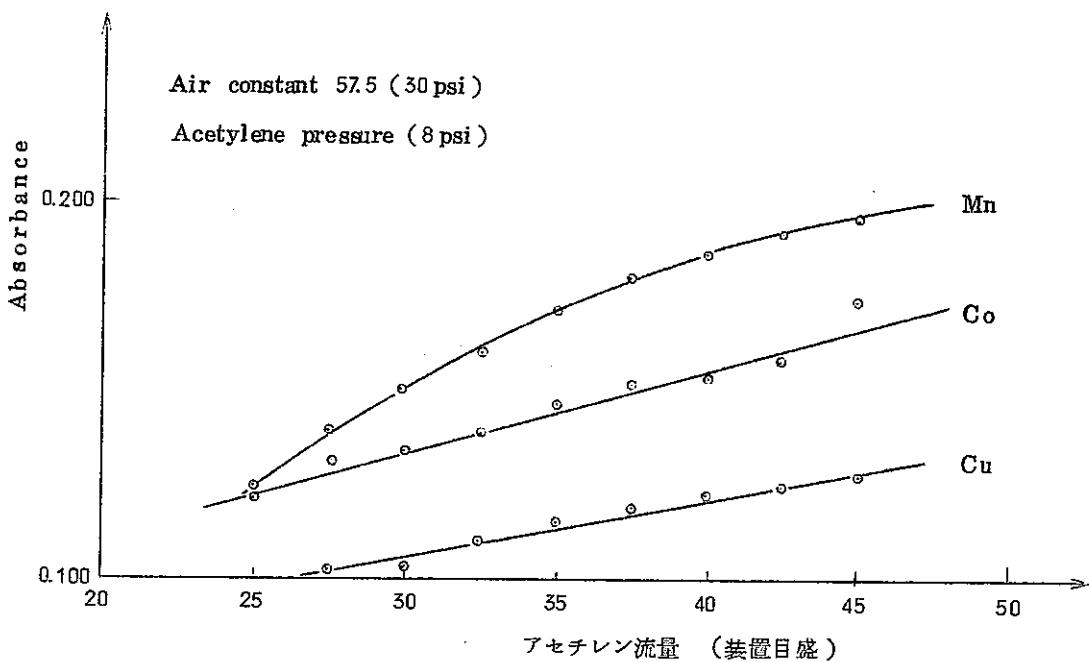


図 3-5 Mn, Cu, Co の吸光度に対するアセチレン流量の影響

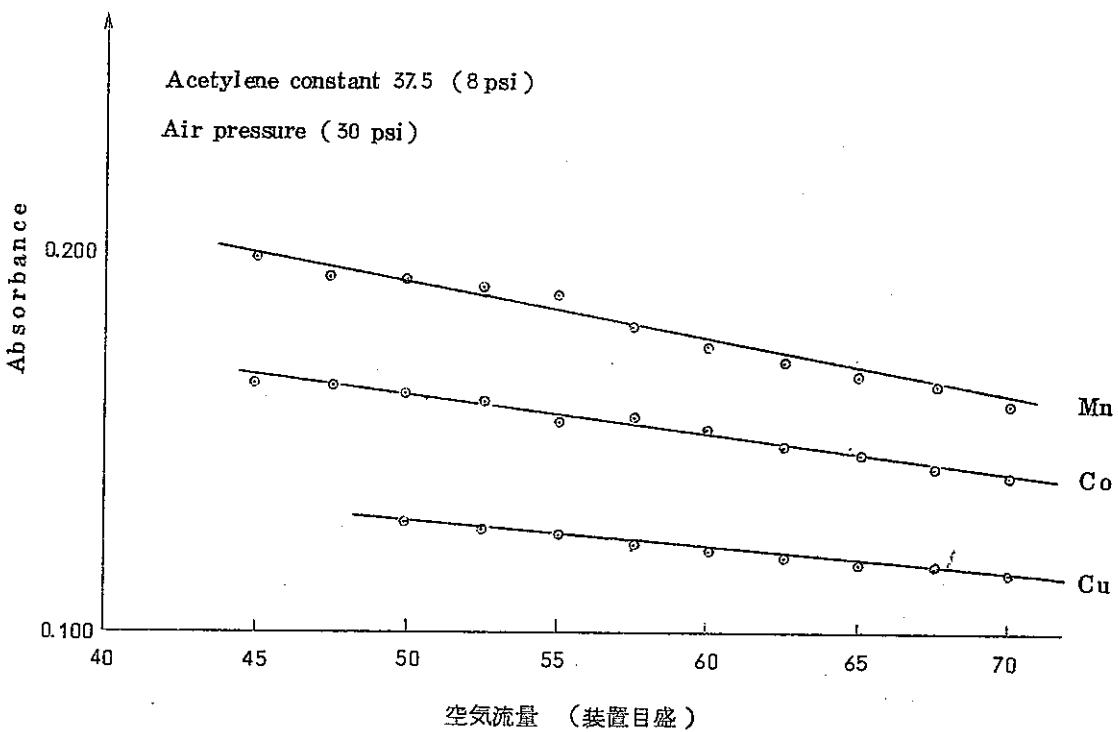


図 3-6 Mn, Cu, Co の吸光度に対する空気流量の影響

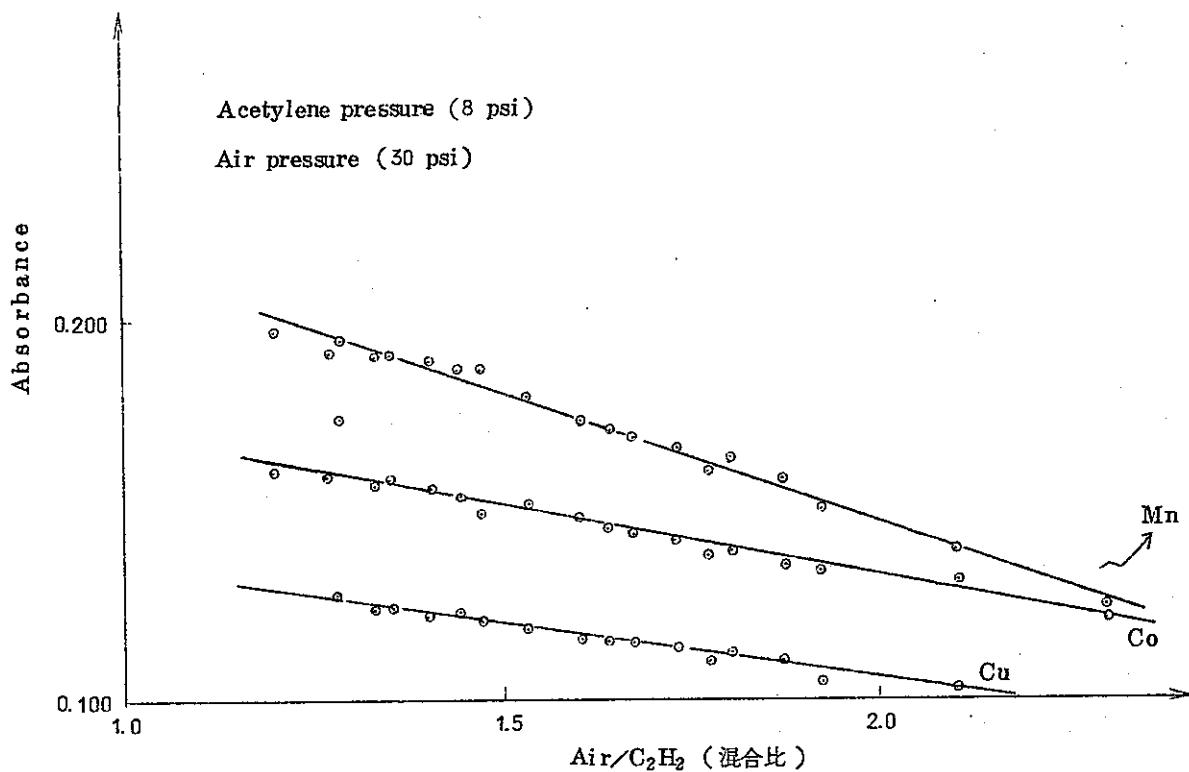


図 3-7 Mn, Cu, Co の吸光度に対するガス混合比の影響

して Mn, Co, Cu に對しては、アセチレン 37.5^{*} (8 psi), 空氣 57.5^{*} (30 psi), 混合比 1.53 を最適条件とした。

AI の場合は、アセチレン — 亜酸化窒素フレームを用いるので Mn, Cu, Co の場合よりもいっそガス流量の影響をうける。AI の場合もやはりアセチレン流量を多くすると、炎状態が不安定となった。亜酸化窒素流量を多くすると、吸光度が急激に減少するのでガス流量の調節は非常に困難であった。本実験ではアセチレン 57.5^{*} (8 psi), 亜酸化窒素 37.5^{*} (30 psi) が最高の感度を示し、炎状態も比較的安定だったので、これを最適条件とした。このときのガス混合比は 0.65 である。

3-1-4 バーナーの高さの影響

炎中を通過する光路つまりバーナーの高さは検出感度及び精度に影響を及ぼすが、これは炎中における基底状態の原子密度が異なることに起因している。最大の検出感度を得るためにバーナーの高さを調節して原子密度の最も大きい位置、すなわち最大の光吸収を得るための炎の位置を見い出す必要がある。バーナーの高さと吸光度との関係を図 3-10, 図 3-11 に示す。

Mn, Cu, Co ともアセチレン — 空気フレーム中でほぼ同じような原子密度分布をして

* Perkin Elmer 403 装置目盛

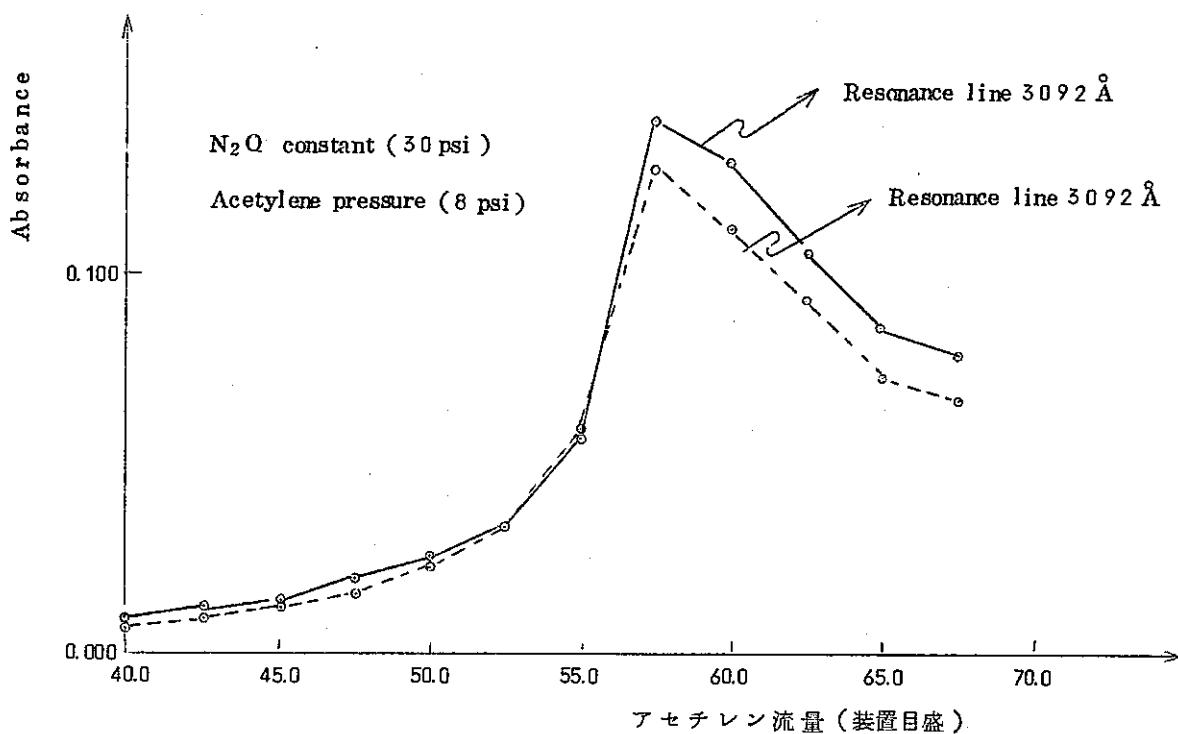


図 3-8 Al の吸光度に対するアセチレン流量の影響

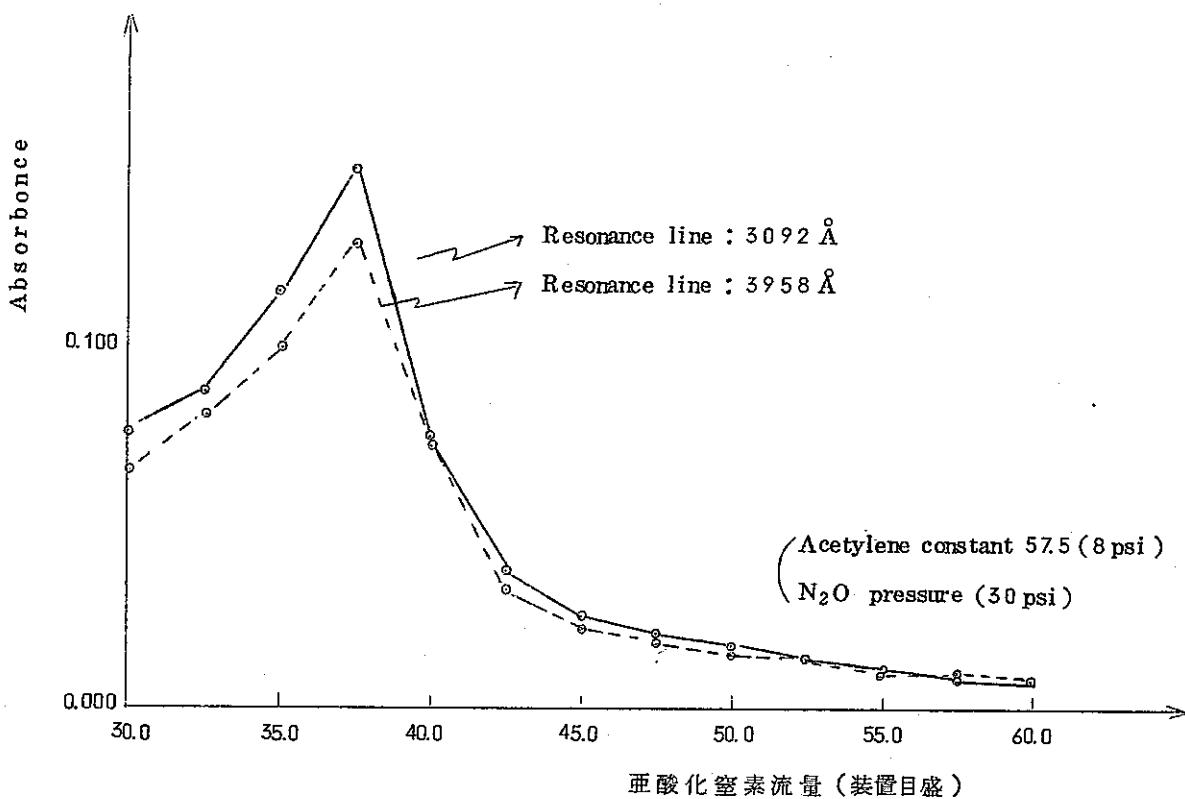


図 3-9 Al の吸光度に対する亜酸化窒素流量の影響

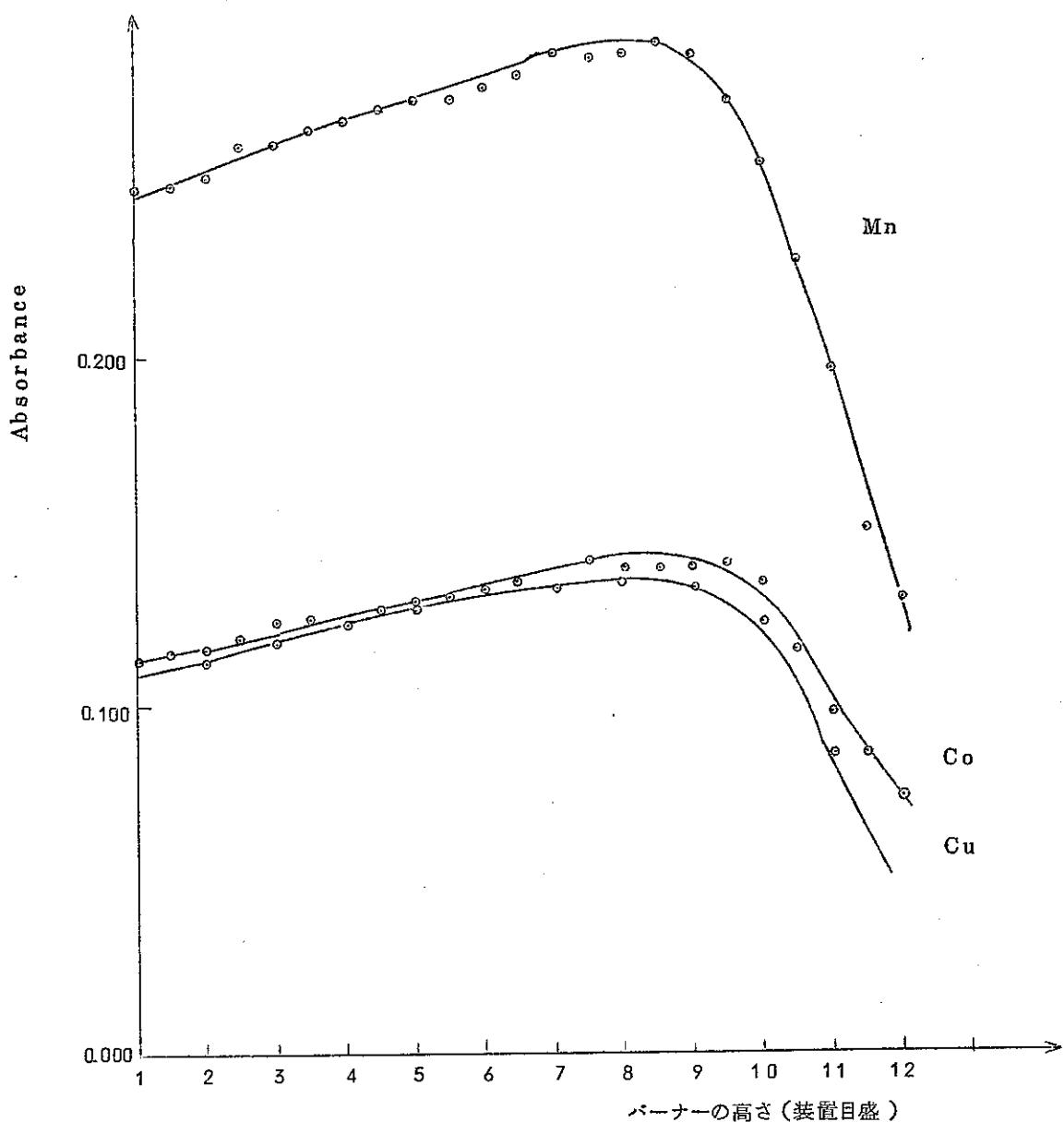


図 3-10 Mn, Cu, Co 吸光度にに対するバーナーの高さの影響

おり、バーナーの位置が 8~9^{*}付近が最大の光吸収を示す位置であった。最大の検出感度を示すバーナーの位置は、ランプの取付け位置、ガス流量などの因子にも影響をうけるので、実際に試料を噴霧する際に最大の吸収を示す位置に設定しなければならない。図 3-10 は、炎の下部（バーナーの位置 10 以上）ではフレームの温度が低く原子化が完全に行なわれておらずバーナーの位置が 8, 9 付近で蒸発—気化—原子蒸気生成が平衡状態になっており、7 以下ではだんだん基底状態の原子密度が小さくなっていることを示している。亜酸化窒素—アセチレンフレームを用いる AI の場合には原子密度の差が激

※ Perkin Elmer 403 装置目盛

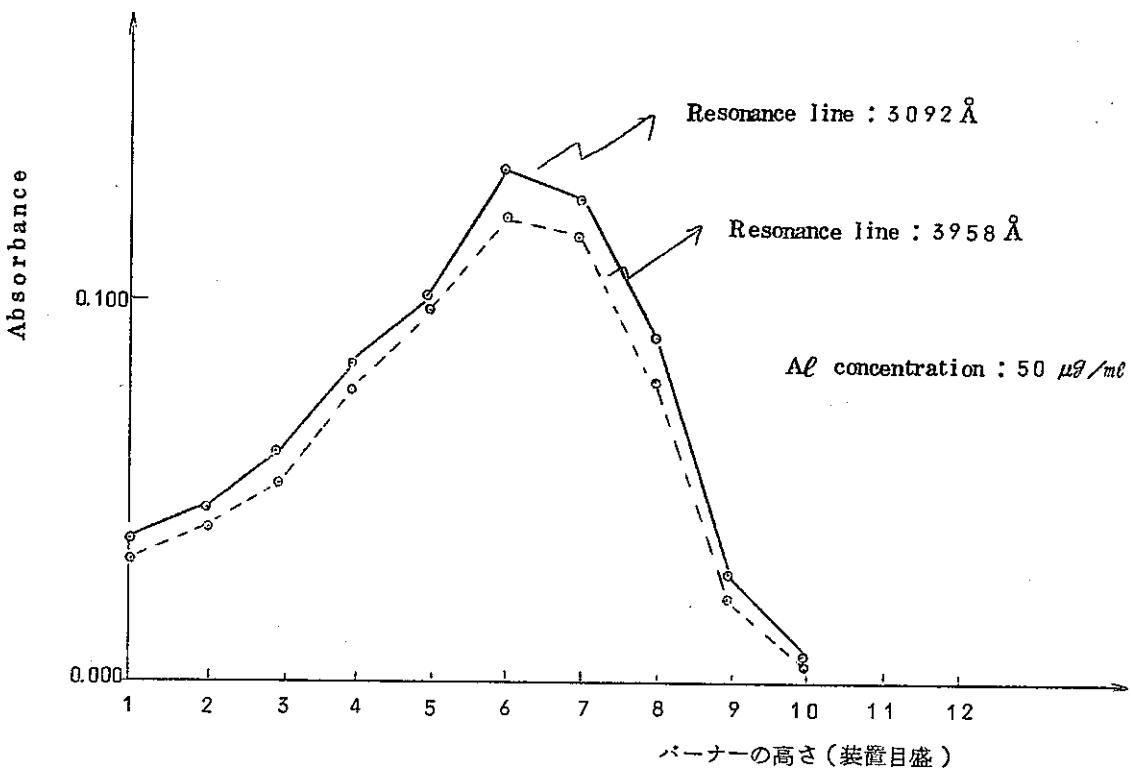


図 3-11 Al 吸光度に対するバーナーの高さの影響 (Aluminum)

しいのでバーナーの高さを最大の検出感度を示す位置に調節することは、特に重要である。

Al の場合には 蒸発 — 気化 — 原子蒸気生成が平衡状態に達しているのは、バーナーの位置が 6 付近であった。

3-2 原子吸光分析装置の再現性および安定性

3-2-1 原子吸光分析装置の再現性

Mn 4.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$, Cu 3.50 $\mu\text{g}/\text{ml}$, Al 50.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ および Co 10.36 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の混合溶液を連続的に噴霧して各元素の吸光度を 10 回測定して、原子吸光分析装置の再現性について検討し、表 3-1 に各元素の吸光度の読みを示した。図 3-13 に Mn および Al の原子吸光チャートを示す。

表3-1 各元素に対する原子吸光分析装置の再現性

測定番号	Al	Mn	Cu	Co
1	0.169	0.178	0.119	0.149
2	0.169	0.177	0.120	0.150
3	0.169	0.178	0.119	0.151
4	0.168	0.178	0.117	0.151
5	0.167	0.179	0.118	0.150
6	0.166	0.179	0.118	0.151
7	0.165	0.179	0.119	0.152
8	0.168	0.177	0.119	0.153
9	0.165	0.178	0.119	0.152
10	0.166	0.179	0.120	0.151
Average	0.167	0.178	0.119	0.151
Standard deviation	1.6×10^{-3}	0.7×10^{-3}	0.8×10^{-3}	1.2×10^{-3}
Coefficient of Variation	0.98 %	0.43 %	0.70 %	0.78 %

3-2-2 原子吸光分析装置の安定性

Mn ($4.00 \mu\text{g}/\text{ml}$), Al ($5.000 \mu\text{g}/\text{ml}$), Cu ($3.50 \mu\text{g}/\text{ml}$), Co ($10.36 \mu\text{g}/\text{ml}$)

四元素混合溶液を7~10分間噴霧して、この間の吸光度(100回平均値)を記録して、原子吸光分析装置の安定性を調べ、その結果を図3-13に示す。

3-3 酸濃度の影響

一般に試料を溶解する際に使用する無機酸(塩酸、硫酸、硝酸など)の濃度がAl, Cu, Mn, Coの吸光度に影響を及ぼすかどうかを検討した。

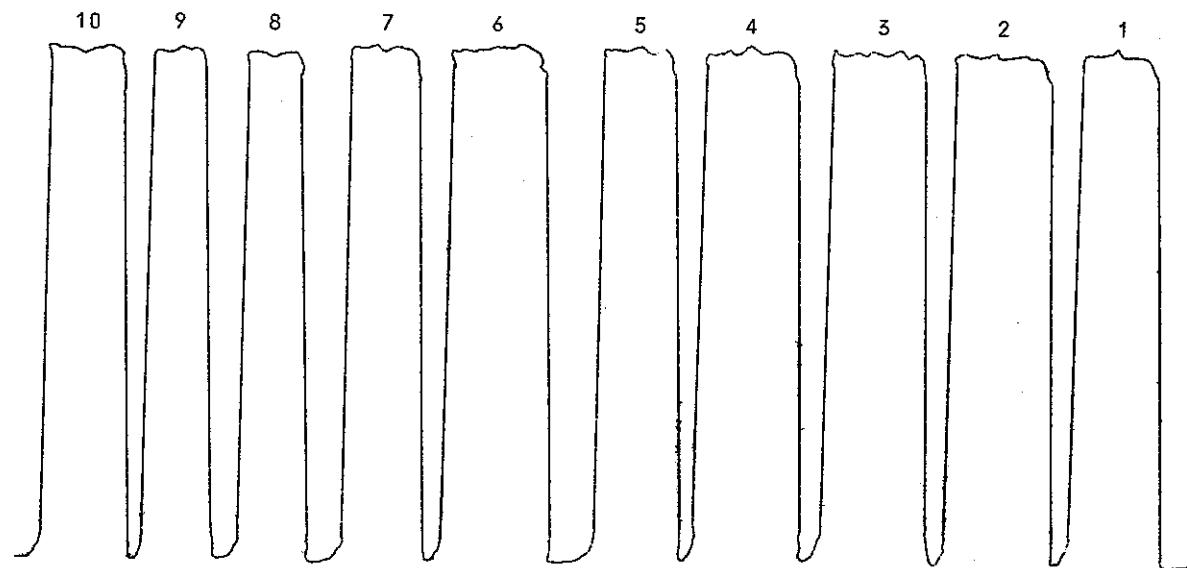
3-3-1 塩酸の影響

Al, Cu, Mn, Coの濃度を一定にし、塩酸を0~7Mの濃度範囲で添加して、吸光度がどのような影響をうけるかを検討した。

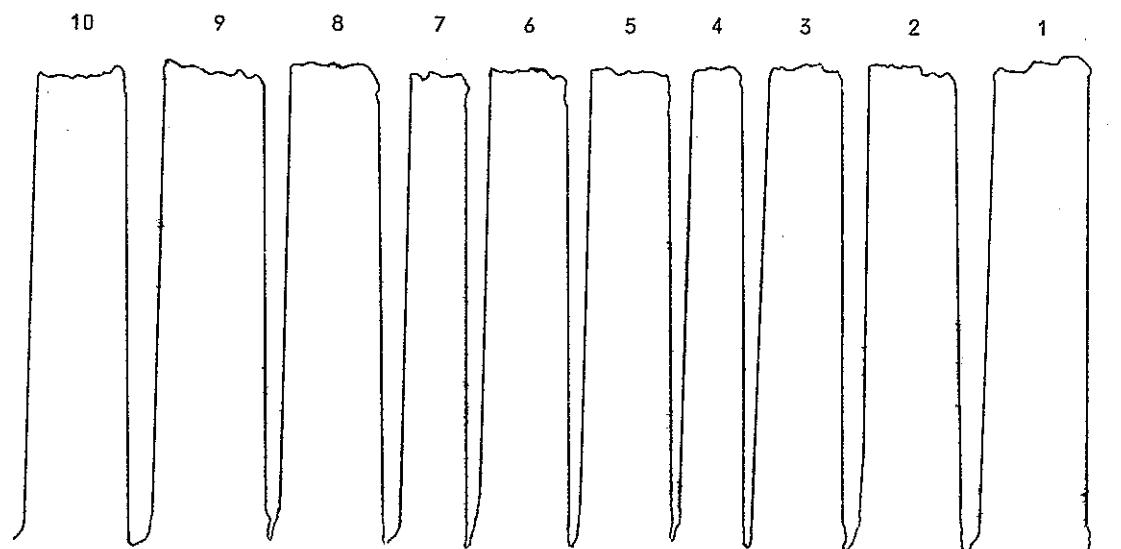
Al, Cu, Mn, Coとも塩酸濃度が増すにつれて、吸光度は直線的に減少する傾向を示した。Cu, Coの吸光度の減少度(塩酸濃度が1M増加したときに減少する吸光度)は約0.003であるが、Al, Mnの減少度は2倍の約0.006であり、Mn, Alの方がより影響をうけた。実際に定量する際の塩酸濃度は0.2M程度であるので、塩酸濃度の影響は問題とならない。

3-3-2 硝酸濃度の影響

硝酸濃度の影響は塩酸と同様、硝酸濃度が増すにつれて吸光度は減少する傾向を示し、Al, Cu, Mn, Coの吸光度の減少度はそれぞれ0.006, 0.003, 0.005, 0.003であった。



(A) Manganese ($4.00 \mu\text{g}/\text{ml}$) の原子吸光チャート



(B) Aluminium ($50.00 \mu\text{g}/\text{ml}$) の原子吸光チャート

図 3-12 原子吸光分析装置の再現性

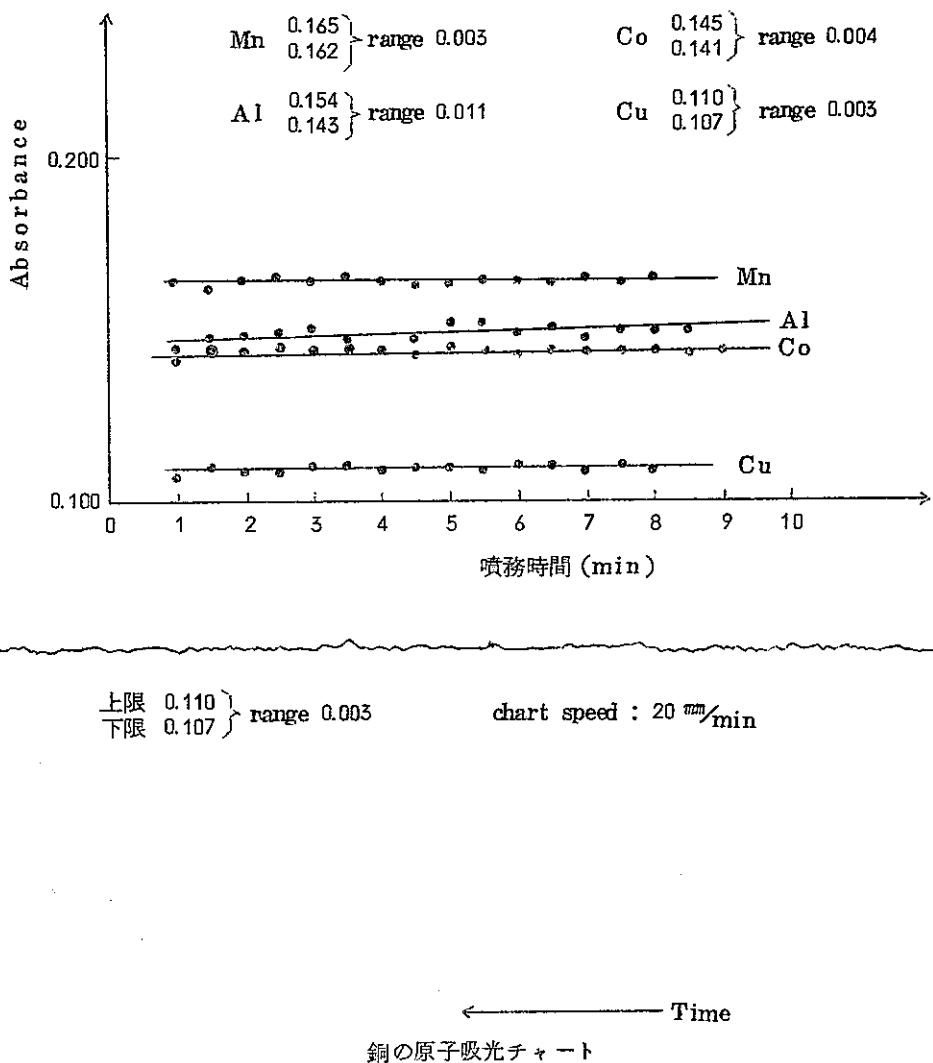


図 3-13 原子吸光分析装置の安定性

3-3-3 硫酸濃度の影響

Mn, Cu, Co に対しては硫酸濃度が増すにつれて、吸光度は急激に減少する傾向を示し、Al に対しては 1M 付近で、いったん吸光度が上昇し、それ以後は硫酸濃度が増すとともに減少していく傾向を示した。塩酸、硝酸の場合より、吸光度に及ぼす影響が大きいのは、硫酸の粘度、比重が大きく吸込量が減少するためであろう。Al の場合、1M 付近で吸光度が上昇しているのは、硫酸の添加によって Al のイオン化が抑制されているものと推察される。硫酸の影響は大きいので、原子吸光分析においては、できるだけ使用しない方が好ましい。

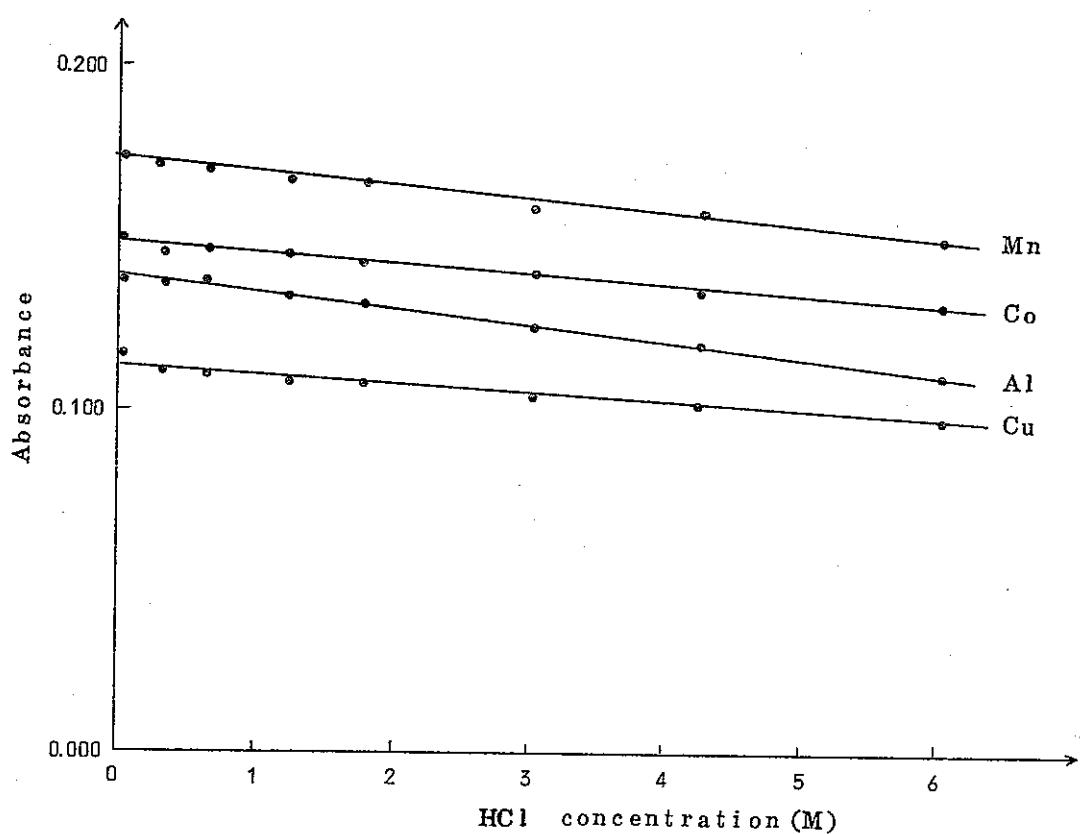


図 3-14 吸光度に対する塩酸濃度の影響

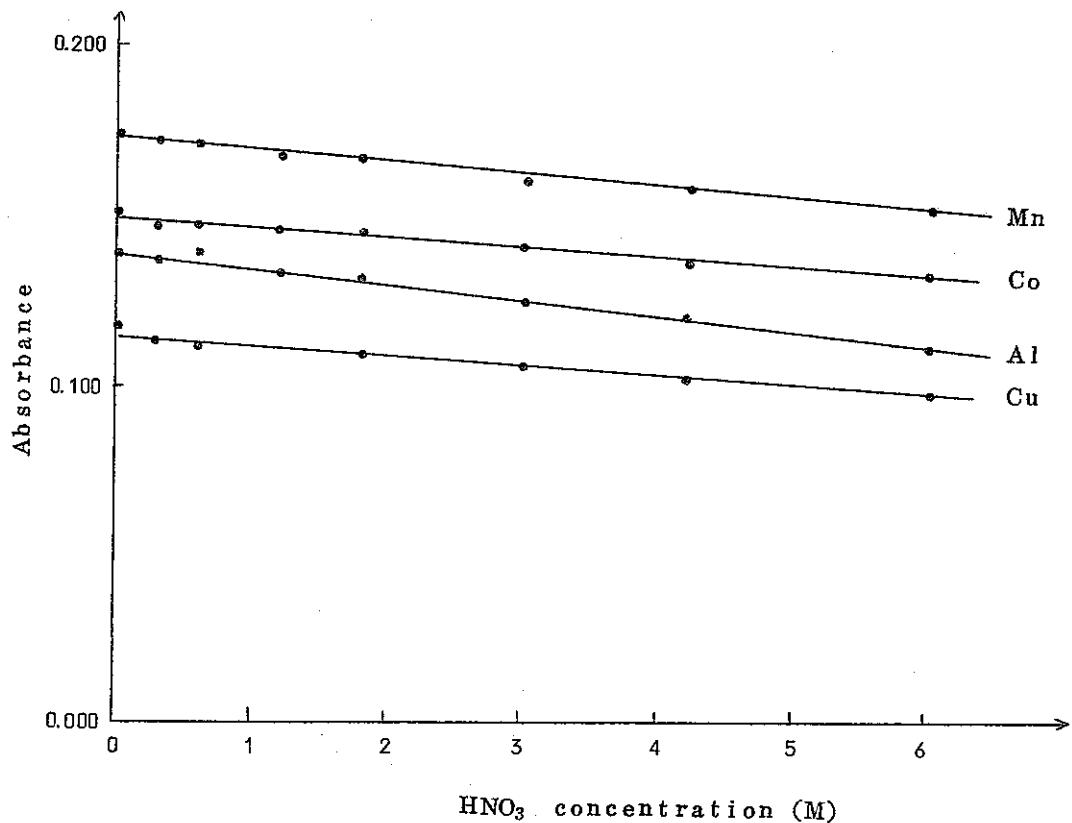


図 3-15 吸光度に対する硝酸濃度の影響

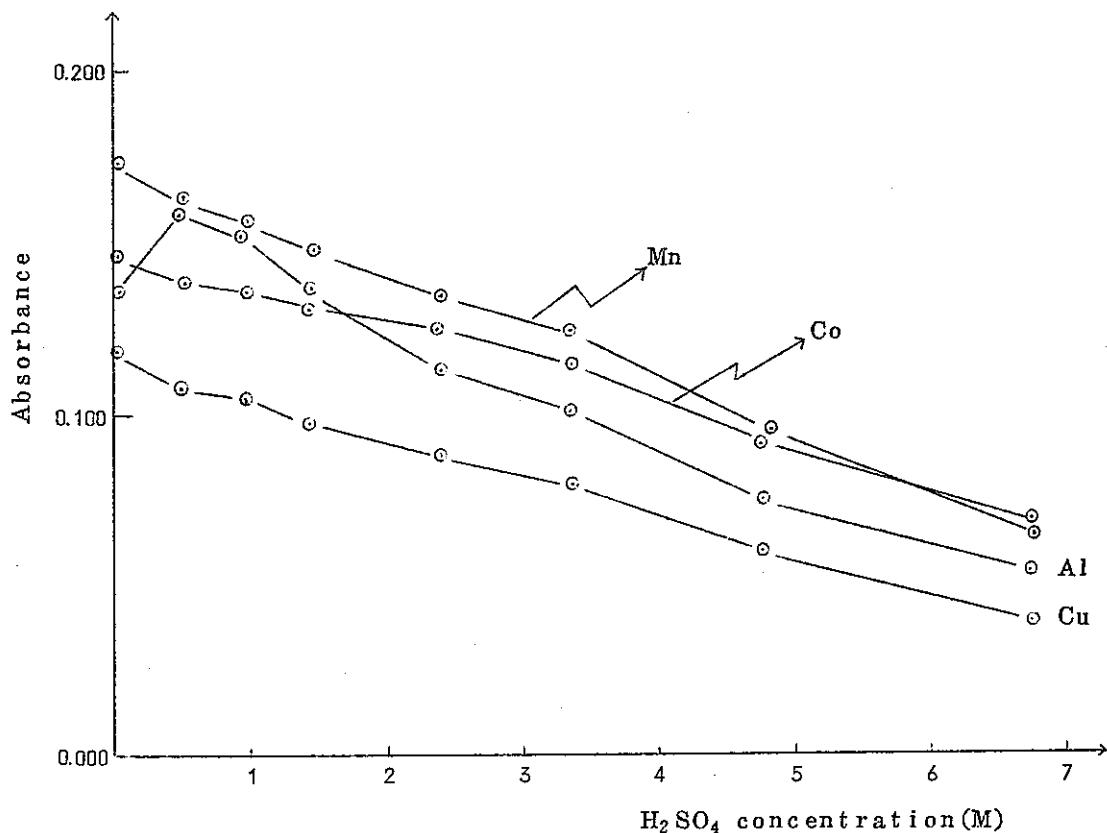


図 3-16 吸光度に対する硫酸濃度の影響

3-4 他元素の影響

原子吸光分析は共存する他元素による妨害が少なく、分離操作をほとんど必要としないという利点があるが、インコネル X 750 中に比較的多量に含まれており、しかも加水分解を起して沈殿物を生成しやすいチタンおよびニオブの影響を検討した。

3-4-1 チタンの影響

Al, Mn, Cu, Co の濃度を一定にし、これに Ti 標準溶液を $0 \sim 560 \mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度範囲で段階的に添加して、Al, Cu, Mn, Co の吸光度を測定した。その結果を図 3-17 に示す。

Ti, $0 \sim 560 \mu\text{g}/\text{ml}$ では、Al, Cu, Mn, Co の吸光度に全く影響を与えないことが図 3-17 より明らかである。インコネル X 750 を定量する際の Ti 含有濃度は A 液 (Al, Cu 測定用) で約 $140 \mu\text{g}/\text{ml}$, B 液 (Mn, Co 測定用) で約 $28 \mu\text{g}/\text{ml}$ であるので Ti は Al, Cu, Mn, Co の定量に影響を及ぼさない。

3-4-2 ニオブの影響

チタンと同様 Al, Cu, Mn, Co の濃度を一定にし、これに Nb 標準溶液を段階的に添加して、Al, Cu, Mn, Co の吸光度に影響があるかどうか検討した。その結果を図 3-18

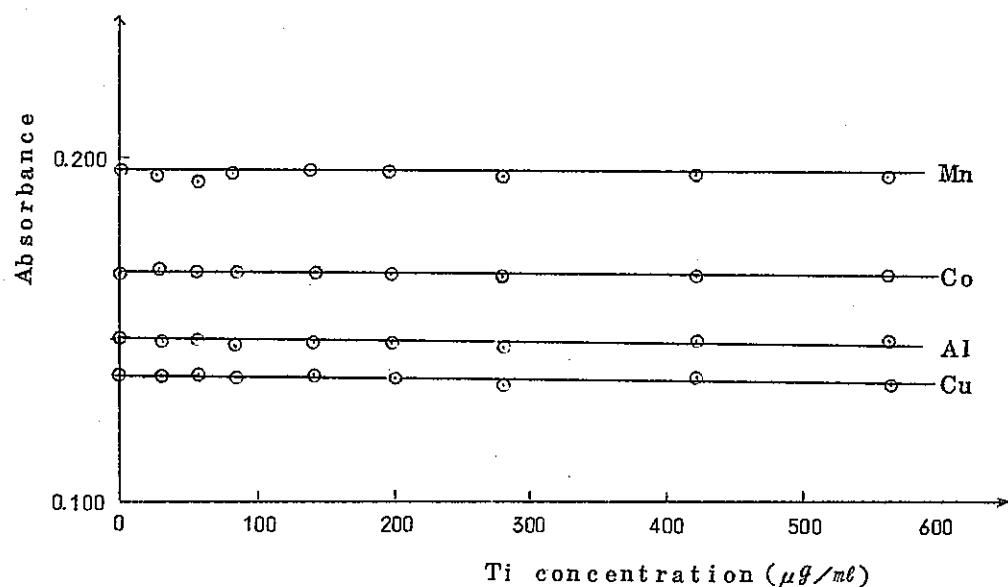


図 3-17 吸光度に対するチタンの影響

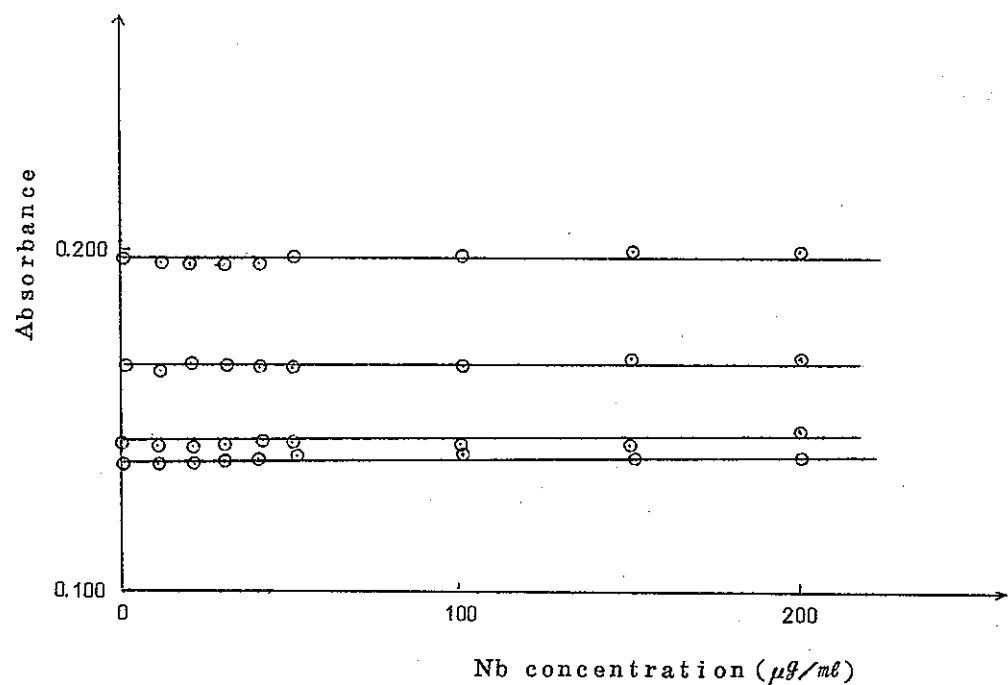


図 3-18 吸光度に対するニオブの影響

に示す。0～200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度範囲では Nb は Al, Cu, Mn, Co の吸光度に影響を及ぼさない。インコネル X 750 を定量する際の Nb の含有濃度は A 液で約 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$, B 液で約 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であるので、Nb は Al, Cu, Mn, Co の定量に影響を与えない。

従って、検量線の作成にあたって、Nb を matrix matching させる必要はない。

3-5 アルカリ金属添加による Al の感度増加

試料を霧状にして、炎の中へ導入したとき、熱解離した原子は大部分基底状態にあるが、一部は励起されたり、イオン化されたりする。特にアセチレン-亜酸化窒素フレームを用いて、イオン化されやすい金属 (Na, K, Ca, Ba, Sr etc) を定量する際には、このイオン化は無視できない。通常定量しようとする金属よりも、よりイオン化されやすい金属を添加することにより、このイオン化を抑制している。フレーム中のイオン化の程度を表 3-2 に示す。

表 3-2 フレーム中のイオン化の程度

元素	イオン化電圧 (eV)	濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Air - C ₂ H ₂ flame	N ₂ O - C ₂ H ₂ flame
Be	9.3 eV	2 $\mu\text{g}/\text{ml}$	— %	0 %
Mg	7.6 "	1 "	0 "	6 "
Ca	6.1 "	5 "	3 "	43 "
Sr	5.7 "	5.5 "	13 "	84 "
Ba	5.2 "	30 "	— "	88 "
Al	6.0 "	100 "	— "	10 "
Yb	6.2 "	1.5 "	— "	20 "

(原子吸光分析 下村滋他訳 WALTER. SLAVIN 著 広川書店より抜粋)

表 3-2 において Al はアセチレン-亜酸化窒素フレームで約 10 % イオン化されることを示しているが、本実験では Na や K を添加することにより、感度を上昇させることができるかを検討した。図 3-19 は Al 含有濃度を 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ と一定にして Na を 0～240 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲で段階的に添加して、吸光度がどれ位上昇しているかをプロットしたものである。

Na を添加した場合、ほぼ Na 濃度が 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 付近で Al の吸光度の増加は平衡に達しているように思われる。120 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の Na を添加したときの吸光度増加は約 9 % であった。Na を添加していないときの感度は 1 % 吸光につき 1.38 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (1.38 $\mu\text{g}/\text{ml}/\%$) Na を添加したときの感度は 1.26 $\mu\text{g}/\text{ml}/\%$ 上昇した。

インコネル X 750 には Al は比較的多量に含まれており、本実験の定量には、Na 添加の必要はないが、低濃度の Al の定量の場合には、感度増加の一手段となりうるであろう。K を添加した場合には、K 添加濃度が 3.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 付近で平衡に達しているように思われる。3.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の K を添加したときの吸光度増加は約 13 % であった。図 3-20 に K を添加したときの吸光度の増加を示す。

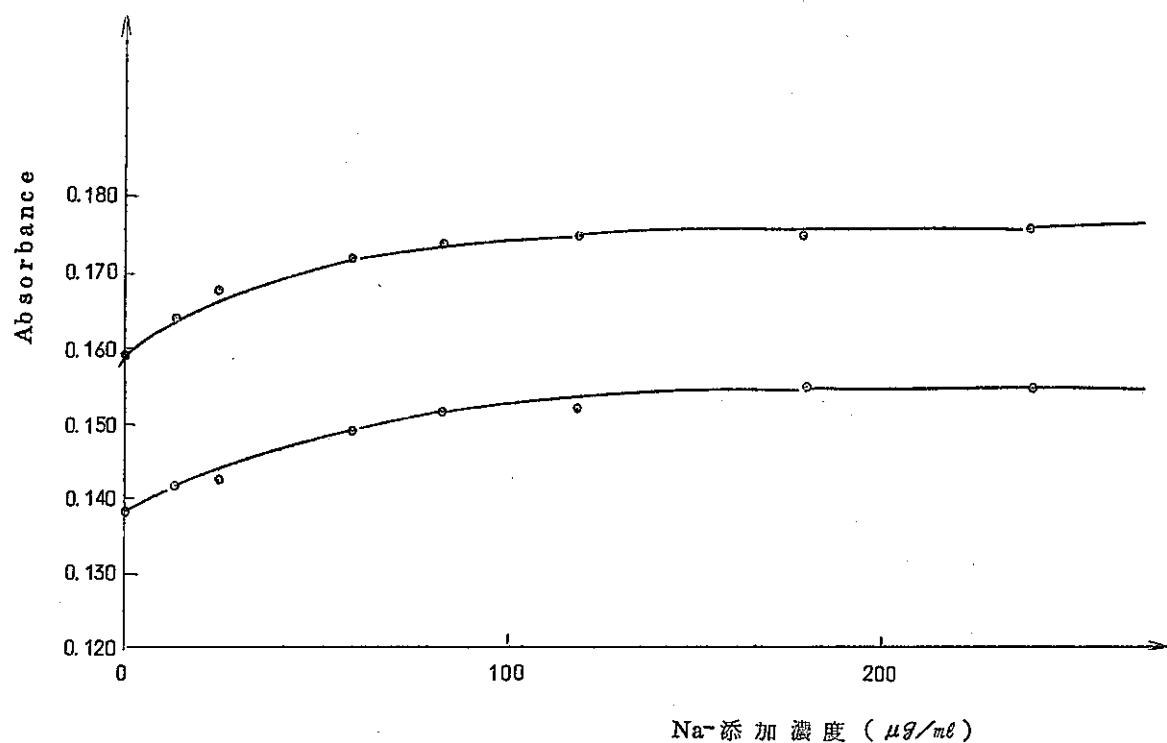


図3-19 Na添加によるAlの吸光度の増加

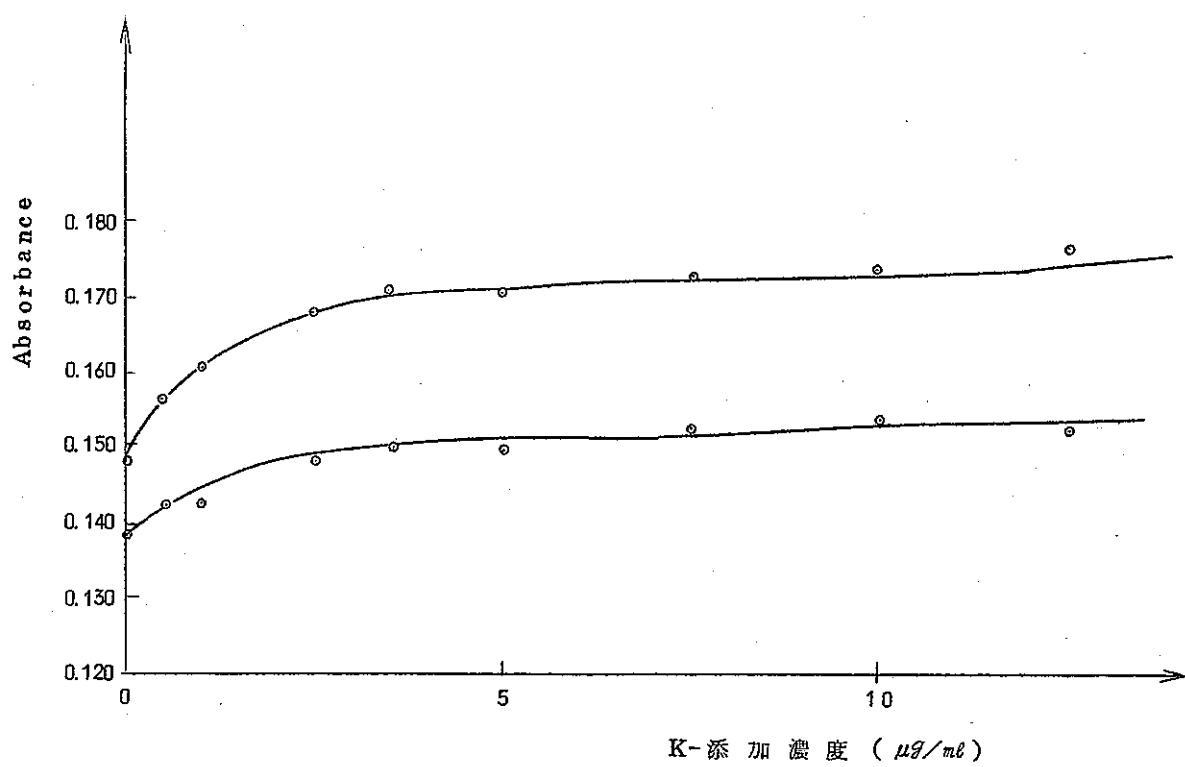


図3-20 K添加によるAlの吸光度の増加

4. ニッケル, クロム, 鉄合金の定量結果

第3章に記した実験結果をもとに、原子吸光分析装置の設定条件を定めこの設定条件のもとで、インコネルX750(A)中のAl, Cu, Mn, Co の定量を繰り返し行い、本分析の精度、原子吸光分析値と湿式化学分析値とを比較して、本分析方法の良否を検討した。

4-1 原子吸光分析装置の設定条件

基礎的検討実験の結果から、装置の設定条件を表4-1のように定めた。

表4-1 原子吸光分析装置の設定条件

(Instrumental parameter)	Al	Cu	Mn	Co
Resonance line	3,092 Å	3,246 Å	2,796 Å	2,406 Å
Slit (装置目盛)	4	4	4	3
Lamp current "	20 mA	30 mA	30 mA	30 mA
C ₂ H ₂ (pressure) "	5.75(8)	3.75(8)	3.75(8)	3.75(8)
Air (pressure) "	—	5.75(30)	5.75(8)	5.75(8)
N ₂ O (pressure) "	3.75(30)	—	—	—
Burner head "	6~7	7~8	7~8	7~8
(Recorder conditions)				
Recorder full scale	0.5 A	0.5 A	1 A	0.5 A
Recorder response	2	2	2	2
Sensibility	10 mV	10 mV	10 mV	10 mV
Chart speed	20 mm/min	20 mm/min	20 mm/min	20 mm/min

4-2 インコネルX750(A)の定量結果例

本分析方法の精度を調べるために繰り返し定量を行って来たが、ここにインコネルX750(A)の定量結果の1例を示す。表4-2に検量線の吸光度測定結果、表4-3に試料採取量と試料の原子吸光度測定結果、表4-4に定量結果と標準偏差、変動係数を示す。また図4-1、図4-2にAl, Cu, Mn, Coの検量線を示した。

表4-2 検量線の吸光度測定結果

	Al concentration	Al absorbance	Cu concentration	Cu absorbance
Standard #1-A	0.00 µg/ml	0.001	0.00 µg/ml	0.006
#2-A	1.000 "	0.030	0.50 "	0.022
#3-A	2.500 "	0.070	1.00 "	0.039
#4-A	3.500 "	0.095	1.50 "	0.055
#5-A	5.000 "	0.129	2.50 "	0.087
#6-A	7.500 "	0.178	3.50 "	0.116

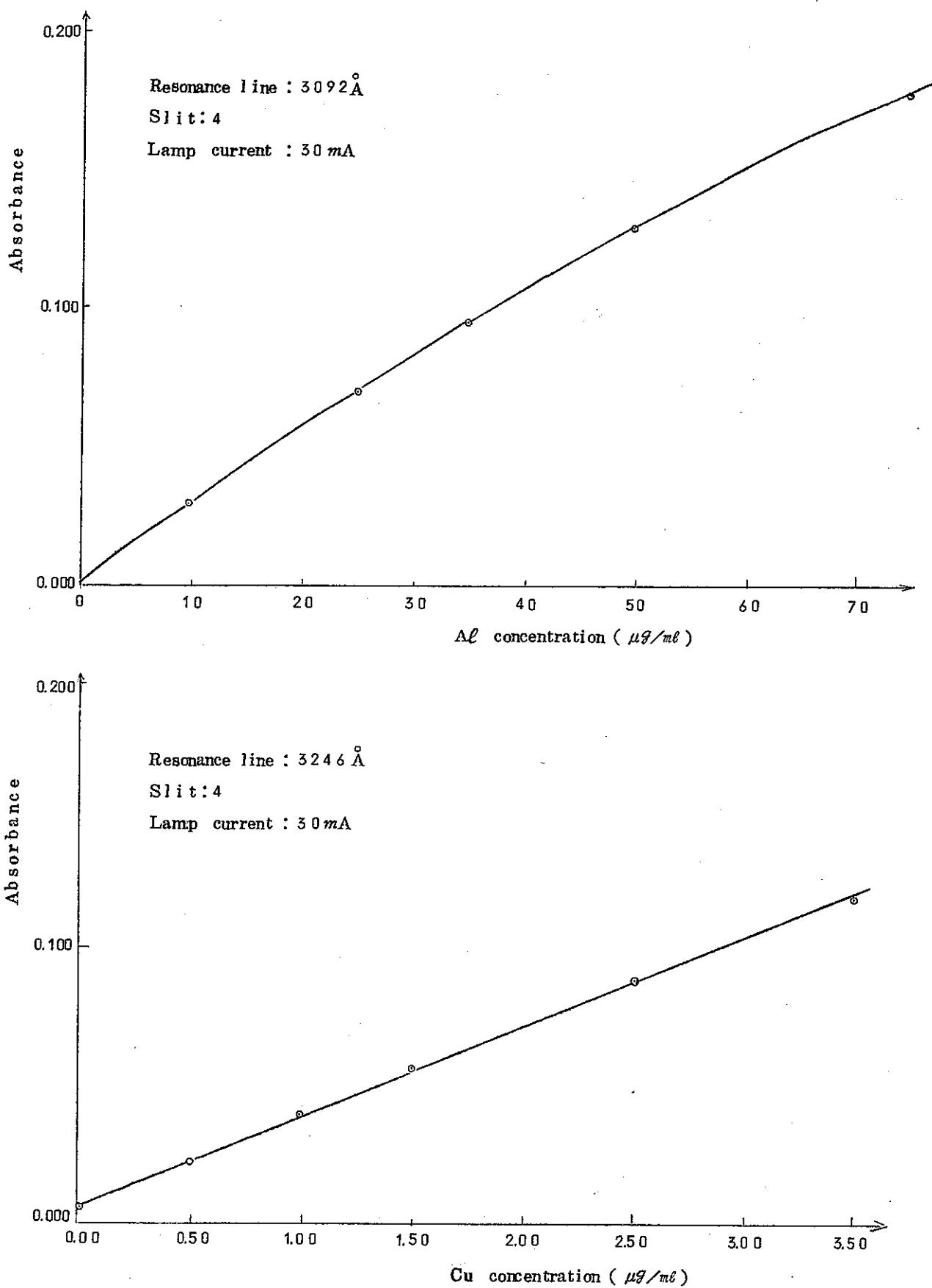


図 4-1 Al, Cu の検量線

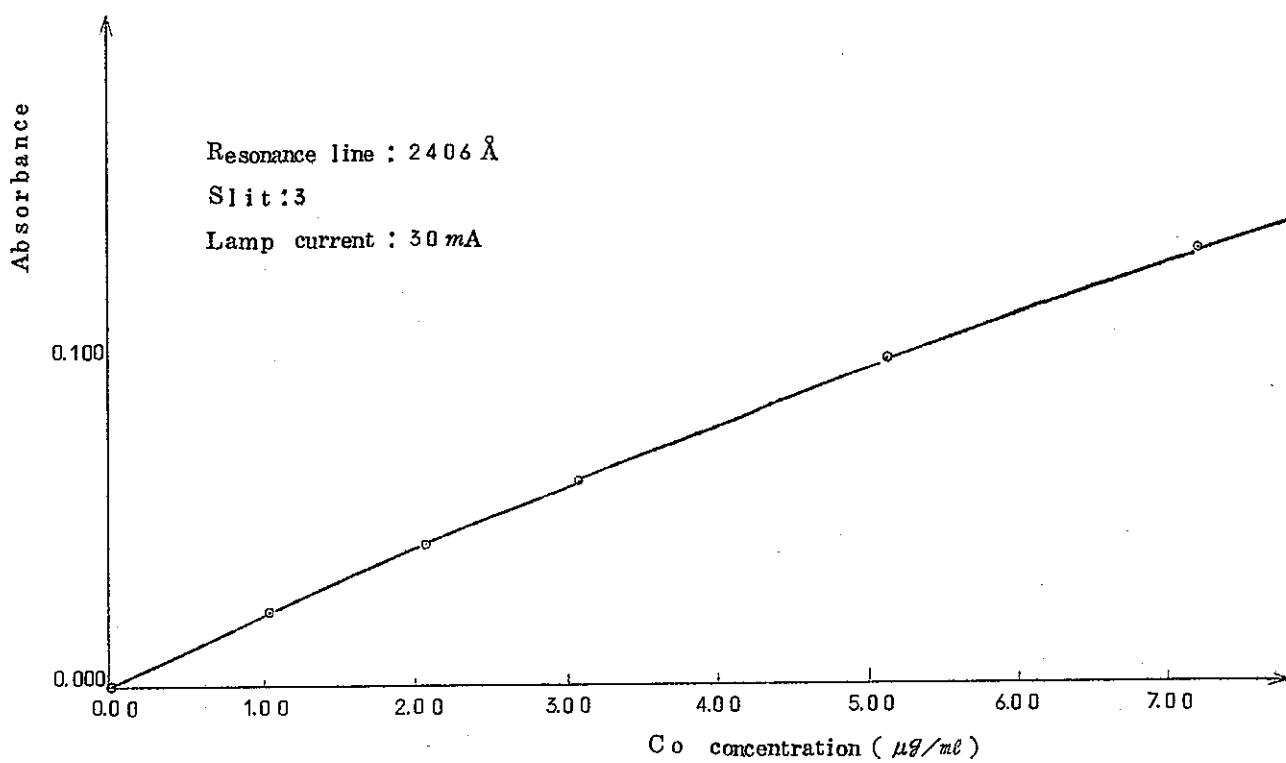
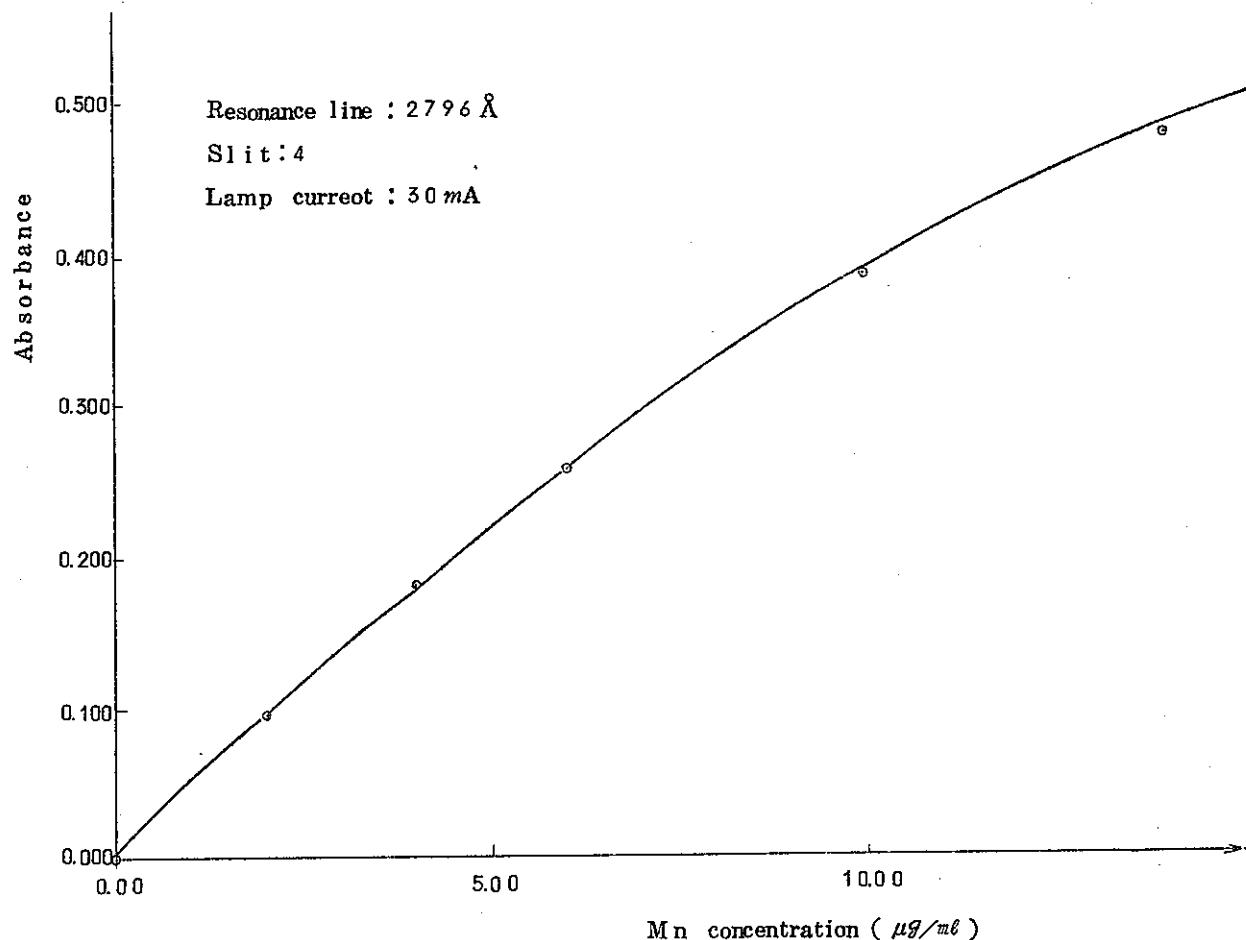


図 4-2 Mn, Co の検量線

表 4-2 検量線の吸光度測定結果

	Mn concentration	Mn absorbance	Co concentration	Co absorbance
Standard №1-B	0.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$	0.001	0.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$	0.001
№2-B	2.00 "	0.094	1.03 "	0.020
№3-B	4.00 "	0.180	2.07 "	0.038
№4-B	6.00 "	0.257	3.10 "	0.055
№5-B	10.00 "	0.384	5.17 "	0.087
№6-B	14.00 "	0.474	7.24 "	0.115

表 4-3 試料の採取量及び吸光度測定結果

試料番号	試料採取量	Aℓ	Cu	Mn	Co
1	0.50070 g	0.092	0.045	0.289	0.085
2	0.50032 g	0.091	0.045	0.288	0.085
3	0.50048 g	0.090	0.045	0.288	0.085
4	0.50052 g	0.093	0.045	0.290	0.085
5	0.50053 g	0.091	0.045	0.288	0.084
6	0.50065 g	0.094	0.046	0.289	0.084
7	0.50054 g	0.092	0.046	0.289	0.085
8	0.50068 g	0.094	0.045	0.288	0.084
9	0.50014 g	0.092	0.046	0.287	0.084
10	0.50020 g	0.095	0.046	0.288	0.085

表 4-4 インコネル×750(A)の定量結果

	Aℓ	Cu	Mn	Co
Sample №1 (Inconel×750A)	0.68 %	0.025 %	0.69 %	0.49 %
№2 (")	0.69 %	0.025 %	0.68 %	0.49 %
№3 (")	0.68 %	0.025 %	0.68 %	0.49 %
№4 (")	0.66 %	0.025 %	0.69 %	0.49 %
№5 (")	0.69 %	0.025 %	0.68 %	0.48 %
№6 (")	0.66 %	0.025 %	0.69 %	0.48 %
№7 (")	0.69 %	0.025 %	0.69 %	0.49 %
№8 (")	0.69 %	0.025 %	0.68 %	0.48 %
№9 (")	0.69 %	0.025 %	0.68 %	0.48 %
№10 (")	0.68 %	0.025 %	0.68 %	0.49 %
Average	0.68 %	0.025 %	0.68 %	0.49 %
Standard deviation	11.4×10^{-3}	0.000	6.3×10^{-3}	6.3×10^{-3}
Coefficient of variation	1.68 %	0.00 %	0.93 %	1.29 %

4-3 原子吸光分析の精度

本分析方法の精度を調べるために、同一試料 (Inconel X 750) を1回に6~10サンプル定量し、また各日間のばらつきを調べるために異なった日に定量を行った。その結果を表4-5に示す。Mnの精度が一番良く3回とも変動係数を1%以下に押さえることができた。湿式化学分析（過マンガン酸吸光度法）で10サンプル同時に定量したときのMnの変動係数は1.29%であったので、湿式化学分析よりも精度が良いという結論を得た。またCoについても、第1日目の変動係数は1.19%，第2日目0.92%，第3日目1.29%であり、Coの湿式化学分析（ニトロソR塩法）の変動係数よりいずれも小さく、本分析方法の精度の方が優れていた。3日間のMn, Cu, Coの変動係数はそれぞれ1.20%, 1.12%, 1.65%であり、湿式化学分析と比較して優る精度であった。しかしこの3日間のAlの変動係数は8.79%と大きく、Alの定量を日常分析に使用するには問題があり、なお検討を要するであろう。

表4-5 原子吸光分析の精度(1)

	Al	Cu	Mn	Co
第1日目 Sample №1	0.63%	0.025%	0.69%	0.47%
" №2	0.64%	0.025%	0.69%	0.47%
" №3	0.61%	0.025%	0.69%	0.48%
" №4	0.61%	0.025%	0.69%	0.48%
" №5	0.61%	0.024%	0.68%	0.48%
" №6	0.63%	0.025%	0.68%	0.48%
Average	0.62%	0.025%	0.69%	0.48%
Standard deviation	1.22×10^{-3}	4.1×10^{-4}	5.7×10^{-3}	5.7×10^{-3}
Coefficient of variation	1.97%	1.64%	0.83%	1.19%
第2日目 Sample №1	0.64%	0.025%	0.70%	0.49%
" №2	0.66%	0.025%	0.70%	0.49%
" №3	0.65%	0.025%	0.70%	0.49%
" №4	0.66%	0.025%	0.70%	0.49%
" №5	0.65%	0.025%	0.70%	0.49%
" №6	0.66%	0.025%	0.70%	0.49%
" №7	0.66%	0.025%	0.70%	0.48%
" №8	0.66%	0.025%	0.70%	0.48%
" №9	0.66%	0.025%	0.70%	0.49%
" №10	0.66%	0.026%	0.70%	0.49%
Average	0.66%	0.025%	0.70%	0.49%
Standard deviation	7.7×10^{-3}	3.2×10^{-4}	0.000	4.5×10^{-3}
Coefficient of variation	1.17%	1.28%	0.00%	0.92%

表 4-5 原子吸光分析の精度(2)

	Al	Cu	Mn	Co
第3日目 Sample № 1	0.68 %	0.025 %	0.69 %	0.49 %
" № 2	0.69 %	0.025 %	0.68 %	0.49 %
" № 3	0.68 %	0.025 %	0.68 %	0.49 %
" № 4	0.66 %	0.025 %	0.69 %	0.49 %
" № 5	0.69 %	0.025 %	0.68 %	0.48 %
" № 6	0.66 %	0.025 %	0.69 %	0.48 %
" № 7	0.69 %	0.025 %	0.69 %	0.49 %
" № 8	0.69 %	0.025 %	0.68 %	0.48 %
" № 9	0.69 %	0.025 %	0.68 %	0.48 %
" № 10	0.68 %	0.025 %	0.68 %	0.49 %
Average	0.68 %	0.005 %	0.68 %	0.49 %
Standard deviation	11.4×10^{-3}	0.000	6.3×10^{-3}	6.3×10^{-3}
Coefficient of variation	1.68 %	0.00 %	0.93 %	1.29 %
Total avearge	0.66 %	0.025 %	0.69 %	0.48 %
Total standard deviation	5.8×10^{-2}	2.8×10^{-4}	8.3×10^{-3}	7.9×10^{-3}
Total coefficient of variation	8.79 %	1.12 %	1.20 %	1.65 %

4-4 原子吸光分析と湿式化学分析との比較検討

現在インコネルX750(A)中のAl, Cu, Mn, Co の定量には湿式化学分析法を用いている。

表 4-6 に各元素の湿式化学分析法とその分析値および原子吸光分析値を示した。

表 4-6 湿式化学分析値と原子吸光分析値の比較

元素	湿式化学分析方法	湿式化学分析値	原子吸光分析値
Al	水銀陰極電解分離, EDTA滴定法	—	0.66 %
Cu	D.D.C (ジエチルジチオカルバミン酸Na)抽出光度法	0.026 %	0.025 %
Mn	過ヨウ素ナトリウム酸化, 過マンガン酸吸光度法	0.70 %	0.69 %
Co	ニトロソR塩吸光度法	0.48 %	0.48 %

表 4-6 から明らかなように湿式化学分析値と原子吸光分析値とは、ほぼ一致している。

原子吸光分析は溶解, ろ過, 希釈という過程のみで定量しうるが, 湿式化学分析では溶解してから定量するまでに, 抽出, クロマトグラフィー, イオン交換, PH調節などの繁雑な分離操作を必要とし多大の労力と日数を要する。操作が簡単で, 精度が良いといいう観点からインコネルX750中のMn, Cu, Coの定量に関しては原子吸光分析がより適しているといえ

る。Al の場合にはさきに述べたように変動係数が 8.79%と大きな値を示し、また湿式化学分析の Data がないために比較できなかったが、変動係数をもっと小さくする対策を取らなければならないであろう。その対策の一つとして、Al の標準溶液を作つておき、標準試料を噴霧して、吸光度を測定しこの吸光度を一定に保つよう装置を調節して定量することにより変動係数を小さくすることができるのではないかと思う。

5. 総 括

インコネル×750中のAl,Cu,Mn,Co を迅速に、しかも精度良く定量する方法を確立するという本実験の目的は、ほぼ達成できた。しかし Al の精度をより良くするための対策、検量線の直線性、多元素中空陰極ランプを使用した場合、ランプ電流を大きくする吸光度が上昇するがその原因の追求など未解決の問題を残している。

現在装置上抽出操作を導入できないが、抽出操作が導入できるようになれば適用範囲が更に広がりインコネル×750中の不純物は原子吸光分析でほとんど定量しうるであろう。

6. 参 考 文 献

1. 池田重良著 “炎光原子吸光分析” 共立出版 (1967)
2. 下村磁他訳 WALTER SLAVIN著 “原子吸光分析” 広川書店
3. 武内次夫、鈴木正巴著 “原子吸光分析法” 南江堂 (1964)
4. 湯川治夫 分析機器 Vol. 8 №10 633~641
“原子吸光分析による有機物中の金属定量”
5. 永田、福永、竹内 分析機器 Vol. 8 №10 647~658
“原子吸光装置に関する種々の試み(その2)”
6. 藤田稔 分析機器 Vol. 6 №11 739~747
“原子吸光分析法による石油製品中の金属定量”
7. 田村正平 Japan Analyst Vol. 16 (1967) 629~634
“原子吸光分析の問題点”
8. 池田重良、厚谷郁夫 Japan Analyst Vol. 13 (1964) 1,147~1,151
“原子吸光法の感度増大について”
9. D.C. Manning, Luis. "Anal. Chem. Acta" 36 (1966) 312~318
"Dissociation and ionization effects in atomic absorption spectrochemical Analysis"
10. P. Konig, K.H. Schmitz, and E. Thieman. Atomic absorption newsletter
Vol. 9 №5 Sept-Oct (1970)

- "Determination of aluminium in low and high alloy steels in Ores and slages atomic absorption"
11. G.G. Welcher, and H. Krieger, Atomic absorption newsletter Vol. 8 Sept-Oct (1969)
- "The determination of major alloying elements in high-temperature nickel-base alloys by atomic absorption spectrophotometry"
12. M.D. Amos and P.E. Thomas, Anal. Chem. Acta, 32 (1965) 139~147
- "The determination of aluminium in aqueous solution by atomic absorption spectroscopy"
13. George. R. Lyles and Fred. B. Dowling, Anal. Chem. Acta, 29 (1963) 489~499
- "The determination of aluminium by atomic absorption spectroscopy"
14. D.M. Knight and M.K. Pyzyna, Atomic Absorption Newsletter Vol. 8 No. 6 Nov-Dec (1969)
- "Determination of copper, chromium, cobalt, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Tungsten, and Vanadium in tool steel by atomic absorption spectrometry"
15. J.L. Carper, Atomic Absorption Newsletter, Vol. 9 No. 2 March-April (1970)
- "Analysis of iron-nickel-Cobalt alloy by atomic absorption"
16. WALTER Slavin, Atomic Absorption Newsletter Vol 5, No. 3 May-June (1966)
- "Recent development in analytical atomic absorption spectroscopy"
17. William.F. Meggers, Charles.H. Corliss, and Bourdon.F. Scribner.
- "Table of spectral-line intensities, part 1"
18. 炉材料専門部会提出資料 (No. 126)