

71-841-77-10

本資料は 年 月 日付けで登録区分、  
変更する。 2001. 6. -6

[技術情報室]

## アルシンー原子吸光法によるステンレス 鋼中のひ素の定量

Determination of arsenic in stainless steel by atomic  
absorption spectrometry using the arsenic generation  
method.

1977年3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 8 4 1 - 7 7 - 1 0

1 9 7 7 年 3 月



アルシン—原子吸光法によるステンレス鋼中のひ素の定量

実施責任者	中 村 久*
報 告 者	大 津 幹 男*
	酒 井 文 明*
	大 内 義 房*

期 間 1 9 7 6 年 4 月 ~ 1 9 7 7 年 2 月

目 的 ステンレス鋼中のひ素の定量方法を確立する。

要 旨 高速増殖炉被覆管材として重要なステンレス鋼 (SUS-316) 中の微量のひ素を原子吸収法によって、迅速に定量する方法を検討し確立した。

本法は試料を王水で溶解し、過塩素酸処理を行ったのち、溶解物を直接原子吸収法で定量できるため、分析操作が簡単で迅速にしかも精度のよい分析法である。本法によればひ素 0.0104% での変動係数は 3.82% と精度よく定量できる。

# 目 次

1.	諸 言	1
2.	適用範囲	1
3.	試薬および装置	1
4.	分析操作法	5
5.	実験および結果	5
5.1	バーナー高さによる影響	5
5.2	アルゴン，水素ガス流量の影響	6
5.3	アルシン発生に及ぼす塩酸，硫酸量の影響	7
5.4	反応容器内の全液量の影響	7
5.5	測定条件の選定	9
5.6	過塩素酸による影響	9
5.7	共存元素による影響	10
5.8	検量線の作成	11
5.9	実分析結果	14
5.10	分析精度	14
6.	結 語	15
7.	参 考 文 献	15

## 1 諸 言

従来からJ I S法により、鉄鋼等に使用されている、よう化ひ素抽出—モリブデン青吸光度法は、鉄等の共存元素を還元したのち、よう化ナトリウムを加えベンゼン相にいったん抽出し、水で逆抽出して、モリブデン酸アンモニウムおよび硫酸ヒドラジン等を加え、水浴中で加熱し発色させ定量するという非常に分析操作が長く、かつ複雑で、熟練を要する分析方法である。また原子吸光法としては、鉄鋼(ステンレス鋼)等への応用例の報告は少なく、Menis<sup>1)</sup>らにより、鑄鉄中のひ素を、有機溶媒に抽出し、アルゴン—水素ガスフレームを使用し、定量する方法や、グッツァイト法<sup>2)</sup>でアルシンを発生させ液体窒素で冷却し、いったん捕集し、再び加熱してアルシンを気化させ、アルゴン—水素ガスフレームに導き定量する方法などがあるが、いずれの方法にしても、複雑な抽出操作や捕集操作を行なうために、高速増殖炉燃料被覆材等の品質管理分析法としては、精度、迅速性のうえから検討改良する必要性が生じた。

そこで、前回報告した排水中のひ素の定量法が試料を直接、原子吸光用ひ素測定付属装置を使用し、迅速に定量している方法に着目し、ステンレス鋼への応用を検討した。それは、試料を王水で溶解し、過塩素酸を加え白煙処理をしたのち、溶解物を直接原子吸光法で定量する方法である。本法は、抽出操作や捕集操作がないため、分析操作が簡単で、精度よく、しかも迅速に定量でき、従来のJ I S法による吸光光度法に比較して、約4時間分析時間が短縮できる。

以下各々の分析条件につき検討し、良好な結果が得られたので報告する。

## 2 適 用 範 囲

本法は、ステンレス鋼中のひ素含有率0.0002%以上の試料に適用する。

## 3 試 薬 お よ び 装 置

1) 硫 酸

2) 塩 酸

3) 硝 酸

4) 過塩素酸

5) 塩化第1すず溶液(20w/v%)

塩化第1すず20gを塩酸に溶解し、100mlにする。

6) ヨウ化カリウム溶液(20w/v%)

ヨウ化カリウム20gを、水で溶解し、100mlにする。

7) 亜鉛末懸濁液

亜鉛末200gに水200mlを加え懸濁液をつくる。この懸濁液は、使用のつど調整する。

8) ひ素標準溶液(100μg/ml)

三酸化ひ素0.132gを、メスフラスコ(1ℓ)に秤り取り、水酸化ナトリウム溶液(4w/v%)2mlを用いて溶解した後、水でうすめる。硫酸(1+10)で微酸性とし水で1ℓにする。使用のつど、この溶液を水でさらに10倍に希釈し、10μg/mlとして使用する。

9) 原子吸光分析装置 日立-208型

10) ひ素測定付属装置 日立-208-0025型

11) ホロカソードランプ 日立製ひ素用

12) 記 録 計 日立レコーダー QPD-53型

13) 反 応 容 器 日立-208-1150型

14) 注 入 器 日立-208-1151型

15) スターラー ヤマト科学製 M-21型

16) マイクロピペッター エッペンドルフ製

1000μℓ用および500μℓ用

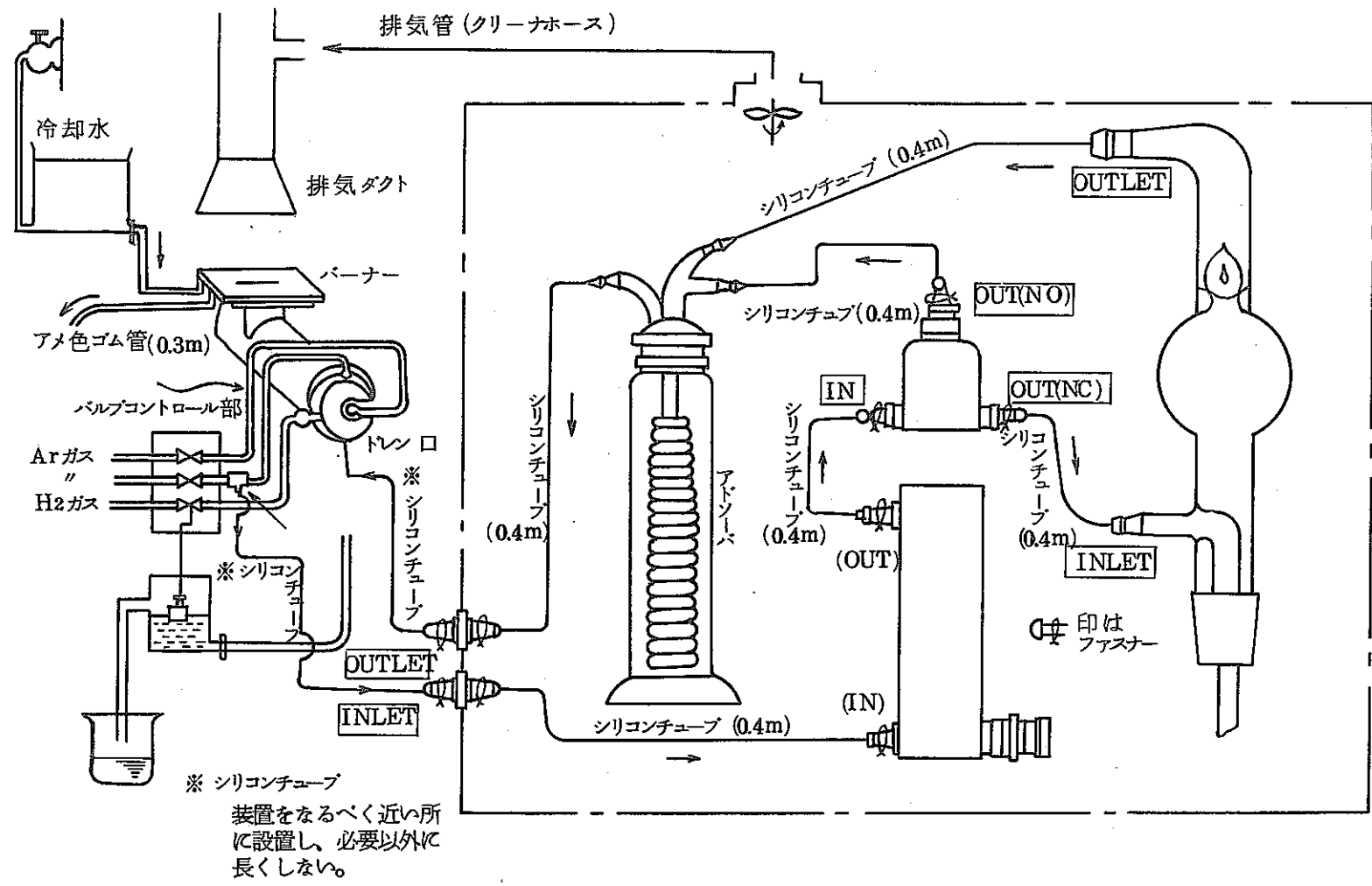


図 - 1 配管図

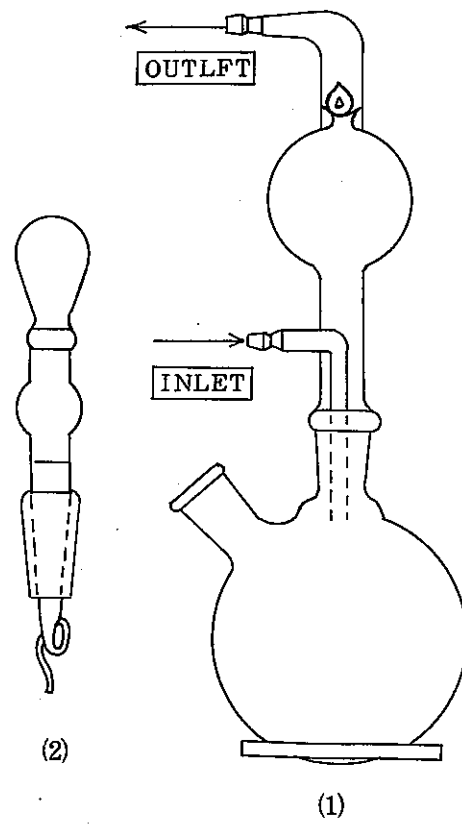


图-2 (1) 反应容器  
(2) 注入器



## 4 分析操作法

試料 0.5 g をビーカー (200 ml) にはかり取り、王水 20 ml で溶解し、過塩素酸 2 ml を加え、白煙処理を行ない、塩酸、硝酸を完全に除去したのち、ろ紙 5A をもちいてメスフラスコ (100 ml) にろ過し、水で標線までうすめ、よく振り混ぜる。この溶液から 2 ml<sup>注1)</sup> を反応容器に分取し、水を加えて全液量を 50 ml にする。塩酸 15 ml と硫酸 5 ml を加えたのち、塩化第 1 はず溶液 (20%) 1 ml、ヨウ化カリウム溶液 (20%) 1 ml を順次加え、よく振りまぜ、10 分間放置する。これにあらかじめ亜鉛末が沈殿しないように、スターラーで攪拌している亜鉛末懸濁液を注入器で一定量<sup>注2)</sup> を取り、勢いよく加え、その時発生するアルシンガスを、原子吸光分析装置で測定し、記録紙より、ピークを読み取り、併行して作成した検量線により、ひ素含有量を求める。

## 5 実験および結果

### 5-1 バーナー高さによる影響

バーナーの高さを最低の位置から、最高の位置まで変化させて、それぞれの吸光度とバーナーの高さとの関係を調べた。結果は図-3 に示すように、バーナーの高さによる影響は少ないことを確認した。従って、バーナーの高さは、洗浄などによって取り外してもその都度位置を調整する必要はない。

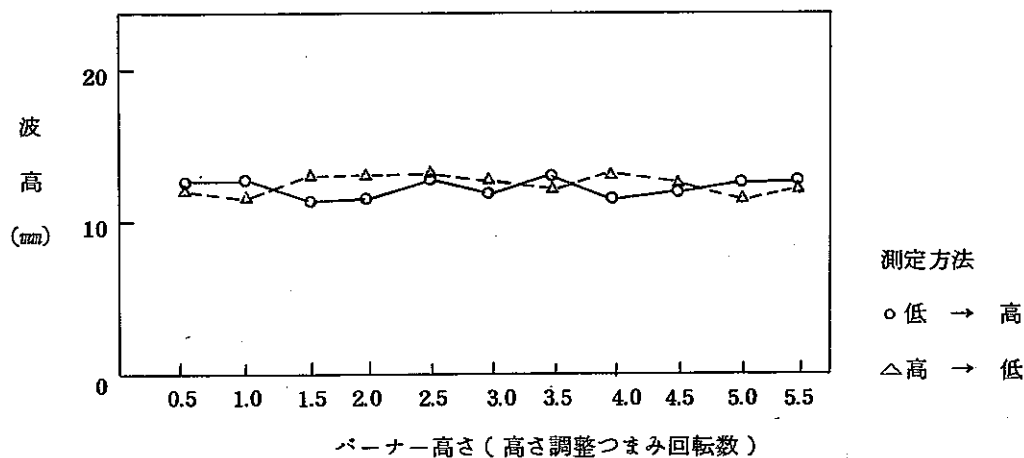


図-3 バーナー高さ と 吸光度 と の 関係

注1) ひ素量が 0.2 ~ 1.5 μg になるように試料溶液を分取する。

注2) 亜鉛末懸濁液量が、測定値に影響するので注意して、2 ml を取る。

5-2 アルゴン，水素ガス流量の影響

アルゴンガスはキャリアガスに，水素ガスは燃焼ガスとして使用される。アルゴンガスについては，水素ガス流量を4.0 ℓ/minと一定にし，アルゴンガスの流量を5~16 ℓ/minに変化させて検討した。

又，水素ガスについては，アルゴンガス流量を14 ℓ/minと一定にして，水素ガスの流量を2.0~6.0 ℓ/minと変化させ，これらのガスの流量による影響を検討した。結果は図-4，5に示すように，水素ガスについてはガス流量による影響が大きく4.0 ℓ/minで最もよい感度を示した。アルゴンガスについては13 ℓ/minになると一定することがわかった。従って，ガスの流量は，アルゴンガス14 ℓ/min，水素ガス4.0 ℓ/minを使用することにした。

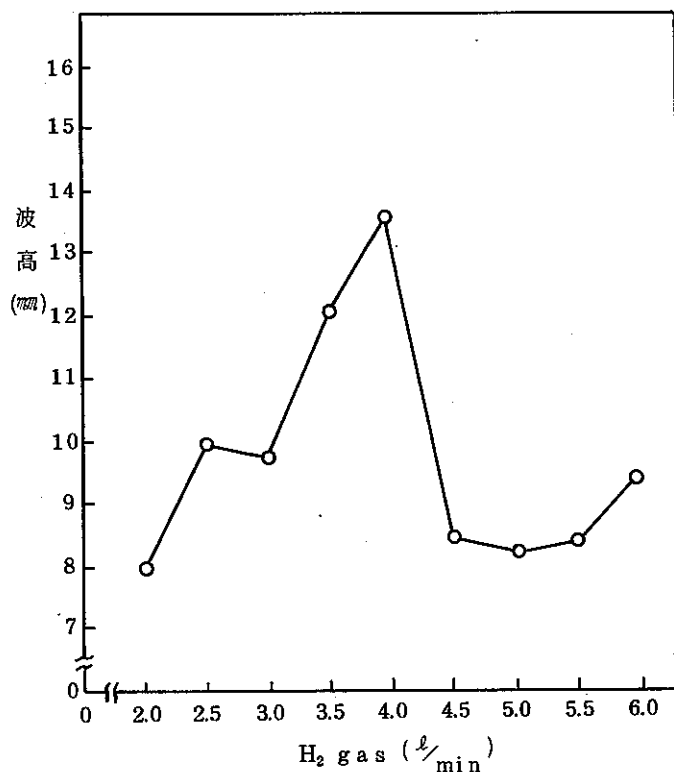


図-4 水素ガス流量と吸光度との関係

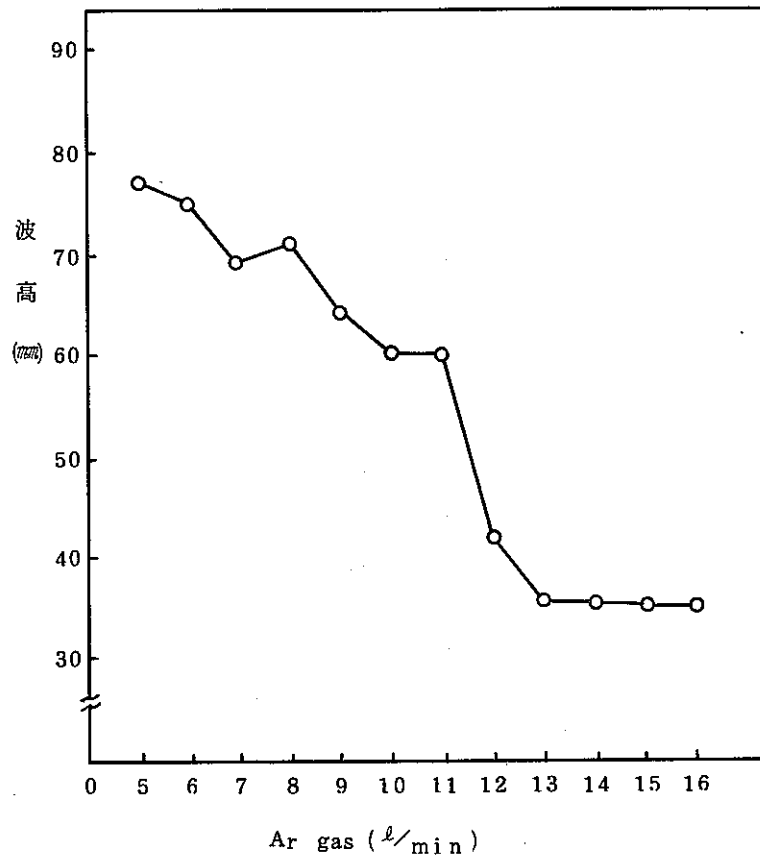


図-5 アルゴンガス流量と吸光度との関係

### 5-3 アルシン発生に及ぼす塩酸、硫酸量の影響

塩酸 3, 5, 10, 15, 20 ml, 硫酸 1~6 ml の混酸範囲で、それぞれの添加量を変えて検討した。結果は図-6 に示すように、塩酸 20 ml, 硫酸 6 ml の時が最も高い値を示す。しかし、この付近は、硫酸量による影響が大きい。逆に塩酸 15 ml あたりでは、硫酸量による影響が小さい。従って、これらの結果から、アルシンを発生する際最適と考えられる酸量は、塩酸 15 ml, 硫酸 5 ml である。

### 5-4 反応容器内の全液量の影響

試料採取量が変われば、フレームまでの配管系の内容積も変わるので、反応容器内の全液量を、25~72 ml まで変化させ、これらの影響を調べた。

結果は、図-7 に示すように全液量が 46~60 ml の範囲で、一定した結果が得られた。従って、ここでは、操作しやすい面も考慮して、反応容器内の全液量を 50 ml にすることにした。

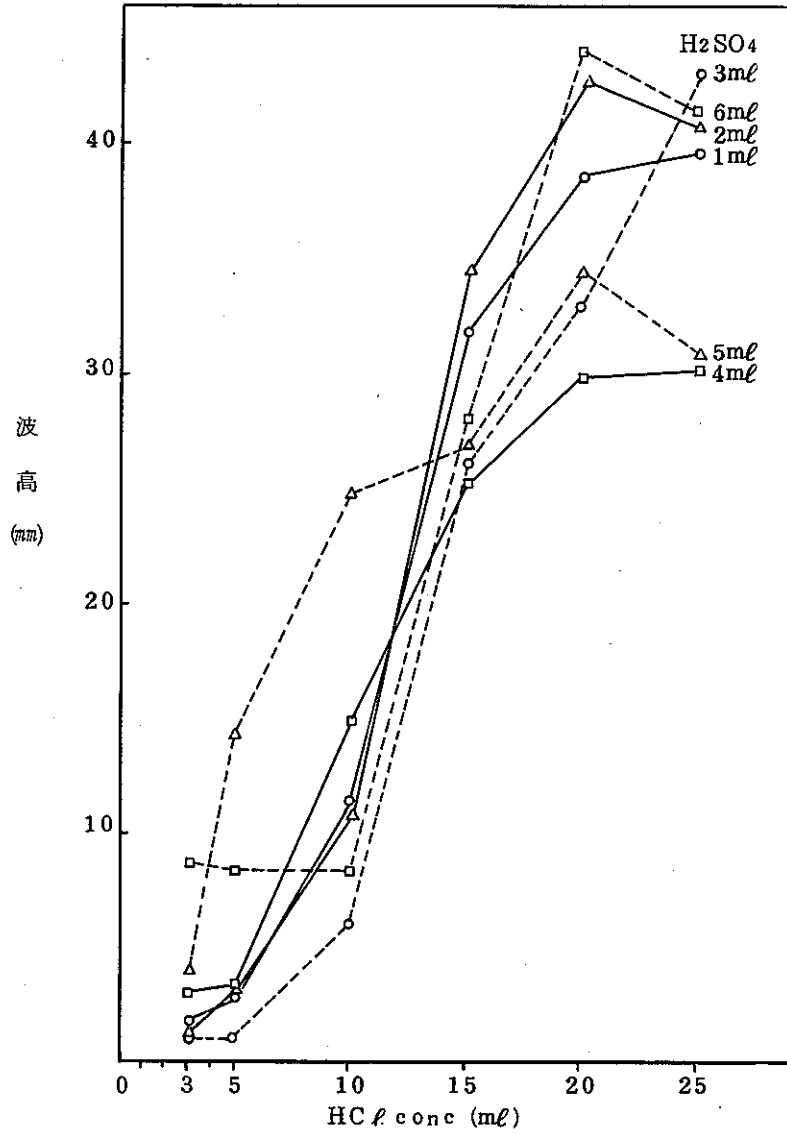


図-6 アルシン発生におよぼす塩酸、硫酸濃度の影響

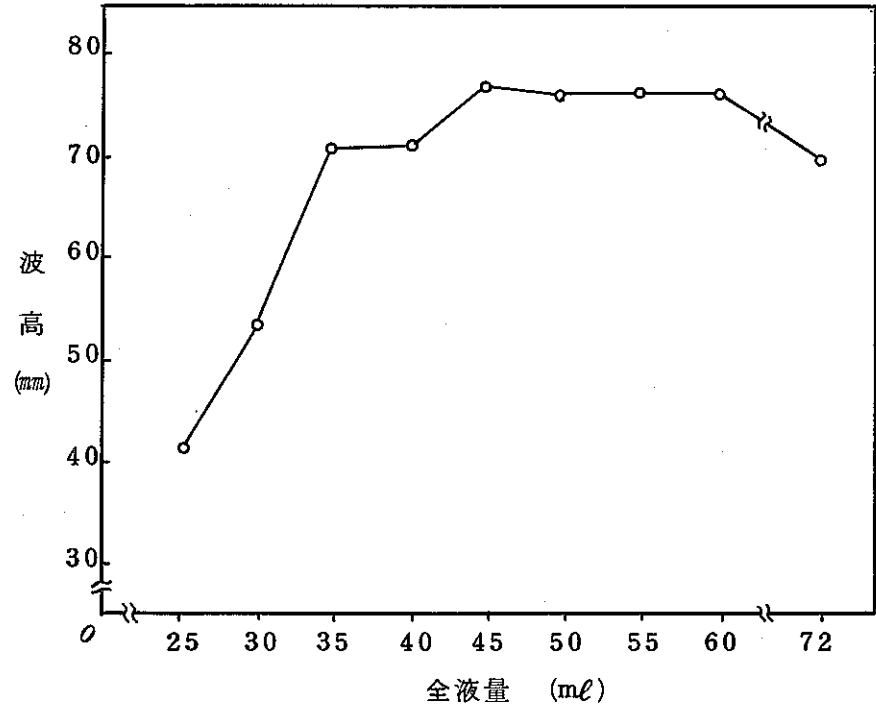


図-7 反応容器内の全液量と吸光度の関係

## 5-5 測定条件の選定

以上の検討結果より、表-1に示すような測定条件を定めた。

表-1 測定条件

波 長		1 9 7 2 Å
ガス流量	アルゴン	1 4 ℓ / min
	水 素	4. 0 ℓ / min
塩 酸		1 5 mℓ
硫 酸		5 mℓ
全 液 量		5 0 mℓ
レコーダー	スピード	2 0 mm / min
	レンジ	2 0 mV

## 5-6 過塩素酸による影響

ひ素は熱希硝酸によって三価、濃硝酸又は、王水によって五価として溶解する。鉄鋼の場合は、酸化力の弱い酸に溶解する時は、金属鉄に還元され、ひ化水素（アルシン）として揮散してしまふ<sup>3)</sup>。従って鉄鋼試料で、硫酸又は塩酸のみを用いて溶解することは、避けるべきである。JIS法においては、硝酸又は王水で溶解している。しかし硝酸が、ひ化水素の発生に影響されることは、文献<sup>4)</sup>や前回の排水中のひ素の分析法でも確認しているため、硝酸を除去しなければならない。そこで、硝酸の除去に過塩素酸を使用することにし、その影響について検討を行なった。ひ素1μgに対して過塩素酸の添加量を変化させて、吸光度との関係を調べ図-8に示した。過塩素酸量が0.5~5.0mℓの範囲では、影響なく、また硝酸も除去できることがわかった。従って、過塩素酸量は、安全を見て2mℓとした。

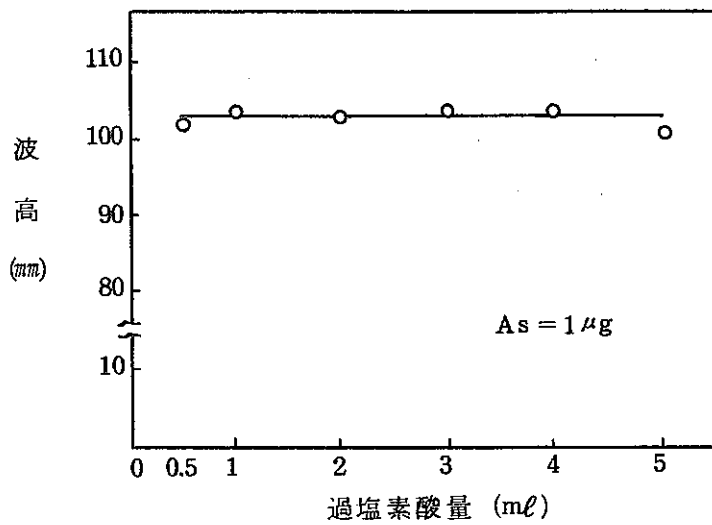


図-8 過塩素酸による影響

5-7 共存元素による影響

ステンレス鋼中に多量に共存する鉄、クロム、およびニッケルについて、ひ化水素発生への影響を検討した。ひ素1 μgに、鉄0~400 mg、クロム、ニッケル0~50 mgの範囲の各濃度を添加して、吸光度との関係を調べた結果、図-9、10、11に示したように鉄、クロムおよびニッケルのいずれもほぼ一定の吸光度を示し、これらの元素による影響のないことを確認した。

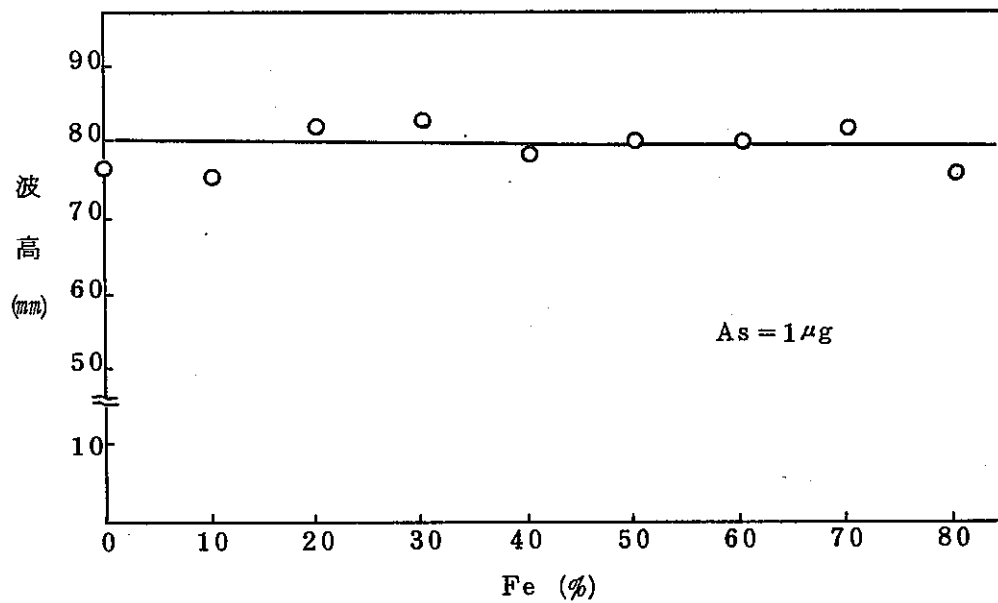


図-9 鉄による影響

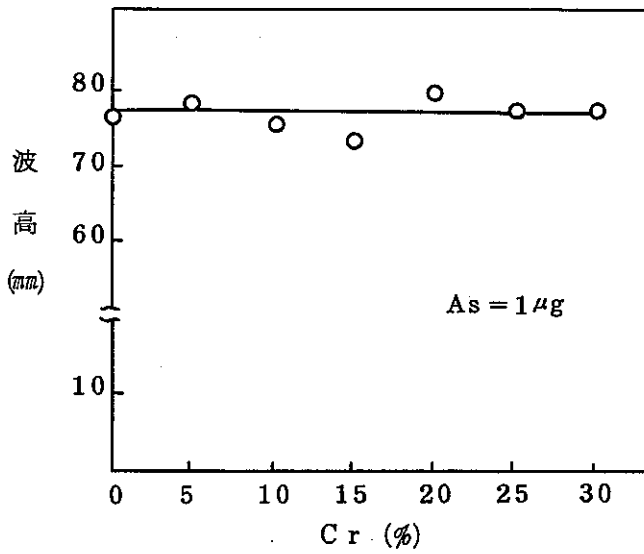


図-10 クロムによる影響

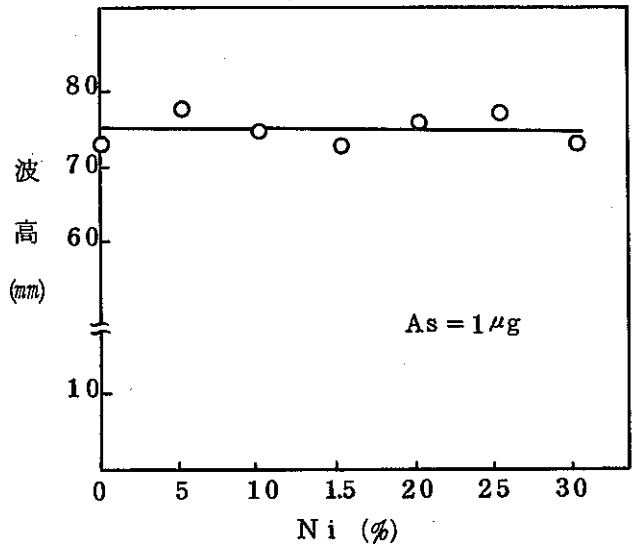


図-11 ニッケルによる影響

### 5-8 検量線の作成

上述した検討結果をもとに、ひ素標準溶液 ( $1.0 \mu\text{g}/\text{ml}$ ) から  $0 \sim 1.5 \mu\text{g}$  をとり、分析操作に従って、ひ素量と吸光度 (波高) との関係線を作成して検線量を求めた。図-12 に示すように、 $0 \sim 1.5 \mu\text{g}$  の間では濃度と吸光度は直線になり、 $0.5 \mu\text{g}$  以上の微量ひ素を定量することができる。

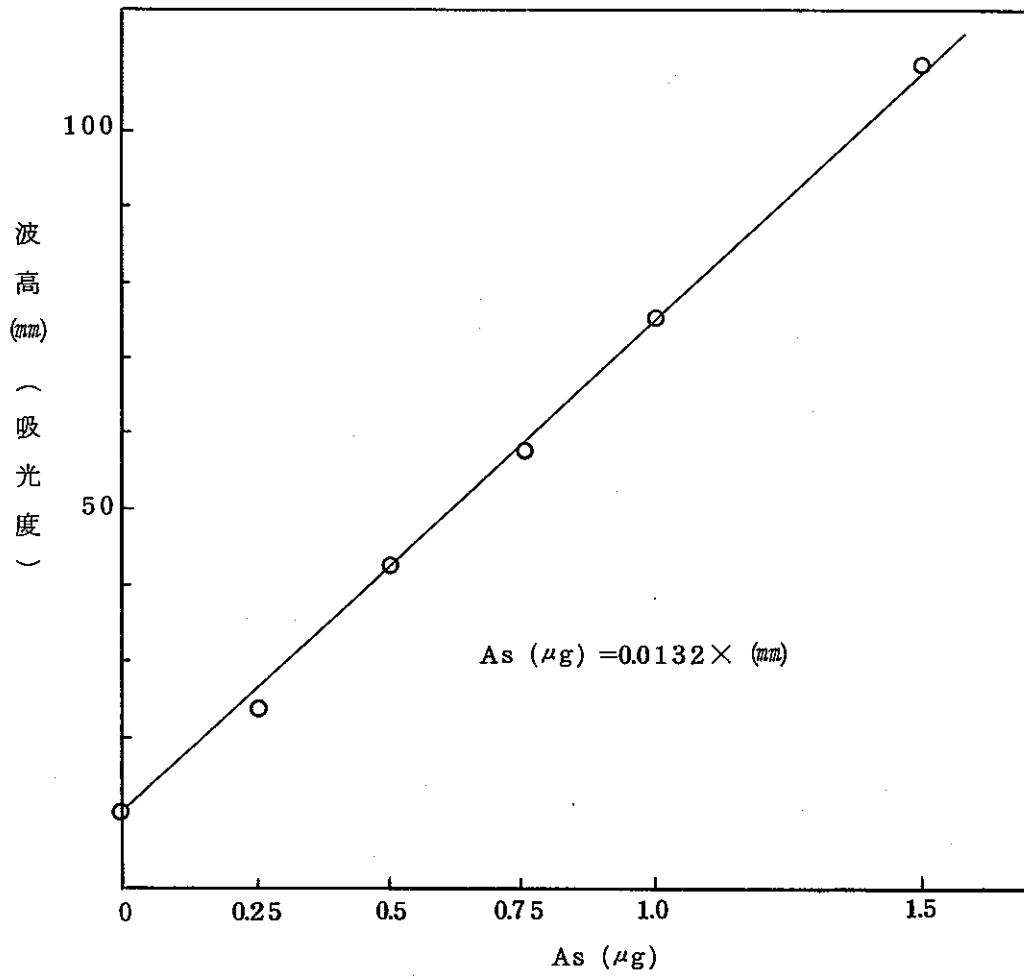


图-12 檢量線



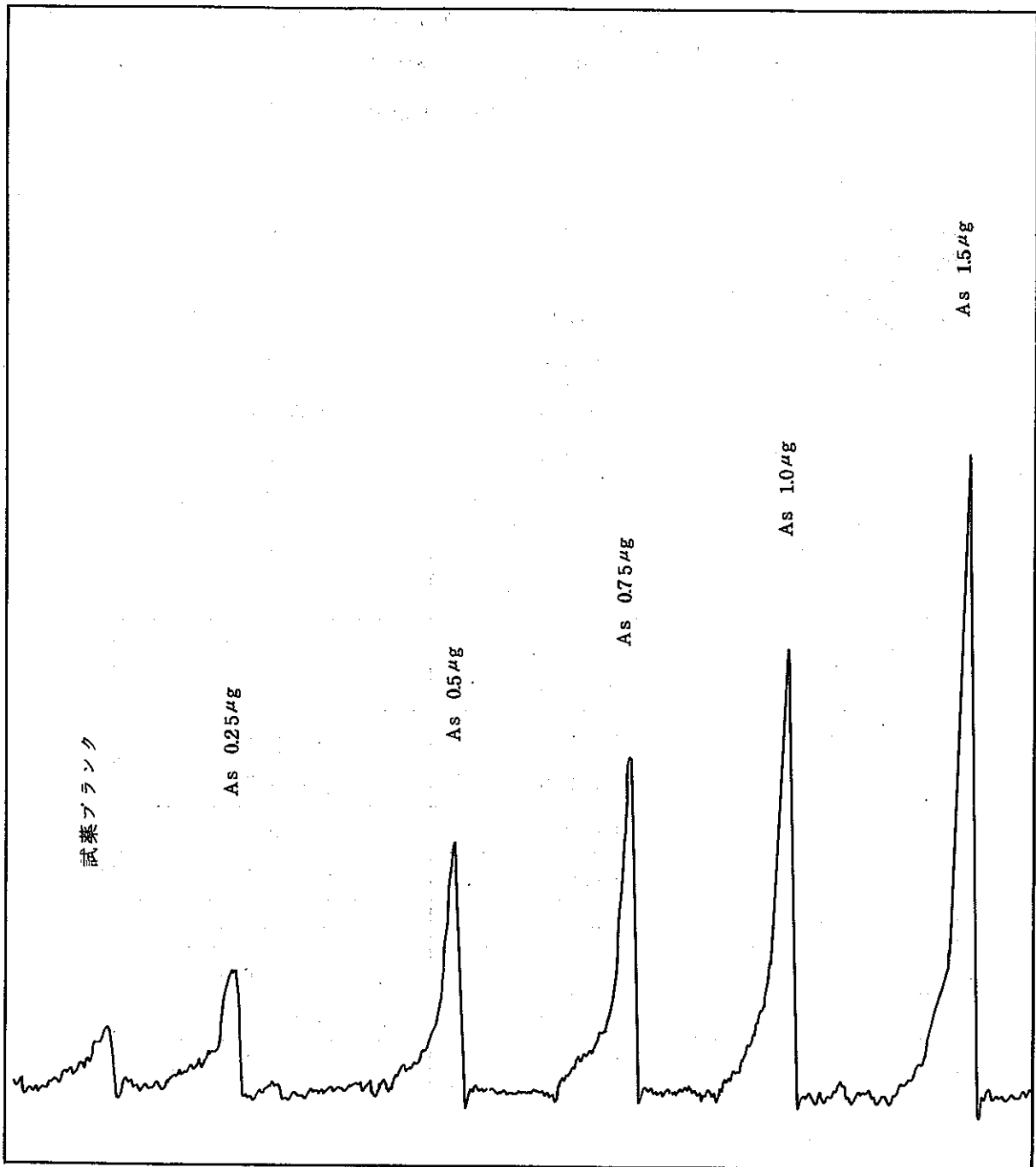


図-13 検量線のレコーダー・ピーク

## 5.9 実分析結果

技術部分析課が社内標準試料として製作した、SUS-316標準試料SS-1～SS-4を用い実分析を行った。表-2に示す化学分析値は表示値を決定するため、3社分析技術研究会（動燃技術部分析課，住友金属中研，神戸製鋼中研）で，共同分析作業を行ったときの化学分析値である。本法による分析結果は化学分析値とよく一致しており，満足すべき分析法であることが確認できる。

表-2 実分析の結果

試料 No.	化学分析結果(%)	本分析法結果(%)
SS-1-T	0.009	0.0094
"	0.010	0.0091
SS-1-M	0.009	0.0089
"	0.009	0.0092
SS-2-T	0.008	0.0086
"	0.008	0.0091
SS-2-M	0.008	0.0085
"	0.008	0.0081
SS-3-T	0.007	0.0076
"	0.008	0.0078
SS-3-M	0.008	0.0080
"	0.007	0.0076
SS-4-T	0.006	0.0070
"	0.006	0.0078
SS-4-M	0.006	0.0075
"	0.006	0.0073

## 5-10 分析精度

社内標準試料SS-1-Tを用いて検討を行なった結果を表-3に示す。

これからわかるように十分に満足できる良好な分析精度が得られた。

表-3 分析結果

No	分析値(%)	No	分析値(%)	
1	0.0102	6	0.0104	$\bar{x} = 0.0104$ $\sigma = 0.00039$ C.V % = 3.82
2	0.0103	7	0.0108	
3	0.0105	8	0.0098	
4	0.0101	9	0.0096	
5	0.0101	10	0.0096	
SS-1		: 0.011%		(社内標準値)

## 6 結 言

従来のJIS法による、よう化物ベンゼン抽出-吸光光度法は、共存元素の影響が大きいため、発色操作の前に妨害元素を抽出操作で除去しなければならないが、本法によると分離操作をせずに直接分析できるため精度よく、分析時間も短縮され、品質管理分析に十分活用できる。また、ステンレス鋼のみでなく、他の金属あるいは、合金中のひ素の分析にも応用できるものと期待される。

## 7 参 考 文 献

- (1) O.Menis, T.C.Rains: Anal. Chem., 41, 952 (1969)
- (2) T.Nakahara, H.Nishino, M.Munenori, S.Musha: Bull.Chem.Soc.Japan., 46, 1706 (1973)
- (3) 日本学術振興会編“鉄鋼化学分析全書6”(ヒ素)P113(1963)
- (4) 中村靖, 永井博, 窪田大四郎, 姫野俊治: 分化22, 1543(1973)
- (5) 技術レポート“排水中の微量元素の分析法”(1975)
- (6) JIS G-1225
- (7) 分析化学, 23, 1378(1974)