誘導結合プラズマ発光分析法によるジルコニウム 及びジルコニウム合金中の微量ハフニウムの定量

中 村 靖[®]， 能 登 善徳^{*}

(1982 年 3 月 18 日受理)

波長変調・高次導関数法を用いた高周波誘導結合プラズマを光源として、ジルコニウム合金中の微量ハフニウムを発光分析することを検討した。スペクトル線は Hf II 264.141 nm を用い、微分法によりジルコニウム近接線の影響を除去できた。試料の前処理に、フッ化水素酸をジルコニウムに対する当量より少なくして塩酸を併用して分解するとガラスネブライザーを腐食することなく吸引することができる。発光強度に対してジルコニウム濃度は余り影響しないが、酸濃度は大きく影響した。実際試料の分析に本法を応用し、満足すべき結果が得られた。

1 緒 言

ジルコニウム合金は、主として原子力産業で用いられるが、ハフニウムは中性子の吸収断面積が大きいため好ましくない不純物である。ジルコニウムの原料であるジルコニウム中には (1.1~1.6)% のハフニウムが共存しており、ジルコニウムの製造工程でハフニウムを簡単に、又、迅速に定量することは重要なことである。ジルコニウム合金中のハフニウムは現在、主として発光分光分析法¹⁾²⁾が用いられているが、分析操作の迅速性及び感度の点から必ずしも満足できる方法ではない。

近年、著しく発展してきた高周波誘導結合プラズマ・発光分光分析 (以下 ICP と略記) のジルコニウム合金への適用が Souilliant ら³⁾によって報告され、その後、高分解能の分光器を用いて Comtois⁴⁾、石井ら⁵⁾によって研究されている。Souilliant らの報告は供試料のジルコニウム濃度が 0.5 mg ml^{-1} 以下についての検討である。又、Comtois、石井らの報告は硫酸アンモニウムと硫酸によって試料を分解するため粘度が高く、検液中のジルコニウム濃度 5 mg ml^{-1} が限度で、かつ、硫酸の影響でハフニウムの感度が低下するので微量のハフニウムを定量することはできない。

著者らは、試料をフッ化水素酸と塩酸で分解すること

によってジルコニウム濃度 ($10\sim 20 \text{ mg ml}^{-1}$) でもネブライザーへの吸引が可能であり、又、フッ化水素酸の添加量を制限することによってガラスネブライザーを腐食させない条件を見だし、高分解能の分光器と波長変調・2次微分法を用いた ICP によりジルコニウム共存下で微量ハフニウムを迅速、正確に定量する方法について研究した。以下にその経過を報告する。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

ハフニウム標準溶液：金属ハフニウム (Zr 2.0% 含有) 0.204 g を白金皿に採り、フッ化水素酸と硫酸で分解、塩酸に溶解して水で 200 ml とした (1 mg Hf/ml)。

2.2 装 置

装置は柳本製作所製の高次導関数エシエルプラズマ発光分析装置を用いた。この装置は、入口スリットの直後に置いた石英屈折板を振動させることにより波長変調を行っており、ブラウン管上にスペクトルプロファイルがリアルタイムで表示されるようになっている。又、プラズマの上下方向が分光器の分散と同一方向の構成となっている。主な仕様は次のとおり。

高周波電源：27.12 MHz，高周波出力：2.0 kW (Max.)，トーチ：3層石英ガラス製，ネブライザー：ガラス製同軸型，分光器：0.8 m エシエル分光器，逆線分散：0.031 nm/mm (200 nm)，測光法：直接法及び2次微分法

^{*} 日本鉱業(株)中央研究所：埼玉県戸田市新曽南 3-17-35

2.3 測定条件

ICP の測定条件を Table 1 に示す。

Table 1 Operating conditions

Radio frequency output	: 1.7 kW
Observation height above top of induction coil	: 12 mm
Coolant gas	: 10.5 l/min
Plasma gas	: 0.8 l/min
Carrier gas	: 0.38 l/min
(Sample introduction rate 0.54 ml/min)	
Wavelength modulator width	: 0.012 nm
Slit width (entrance & exit)	: Order 1000 μ m, Dispersion 200 μ m
Second derivative method	
Signal averaging interval	: 20 s

3 実験及び考察

3.1 スペクトル線

ハフニウムのスペクトル線は多くあるが、いずれも発光強度が弱く、代表的スペクトル線についてジルコニウムを共存させて影響を検討した結果、Hf II 264.141

nm が最適スペクトル線であった。Hf II 282.022 nm 及び Hf II 251.688 nm のスペクトル線も発光強度は高いが、ジルコニウムを共存させたときは MIT 波長表⁶⁾に記載されていないが、ジルコニウムと思われる弱い近接線があるので適用できなかった。Fig. 1 及び Fig. 2 は波長 264.141 nm 近辺をハフニウム $0.2 \mu\text{g ml}^{-1}$ とジルコニウム $10000 \mu\text{g ml}^{-1}$ 相当量を含む溶液について直接法と 2 次微分法を用いて得られた典型的プロフィールである。いずれも近接線の Zr II 263.909 nm とは十分に分離されているが、検量線を作成した場合は Fig. 5 に示すように 2 次微分法では原点を通る直線関係が得られたが、直接法ではかなり高いバックグラウンド値を示した。又、逆線分散 1.6 nm/mm の分光器を用いた直接法ではバックグラウンドの信号が強すぎ、測定不可能であった。

3.2 波長変調幅

近接スペクトルの分離、又は、バックグラウンドの補

Fig. 1 Spectral profile of Hf and Zr by direct method

Hf $0.2 \mu\text{g ml}^{-1}$ + Zr $10000 \mu\text{g ml}^{-1}$ in 1 N-HCl; ① Hf II 263.871 nm; ② Zr II 263.909 nm; ③ Hf II 264.141 nm

Fig. 2 Spectral profile of Hf and Zr by second derivative method

Hf $0.2 \mu\text{g ml}^{-1}$ + Zr $10000 \mu\text{g ml}^{-1}$ in 1 N-HCl; ① Hf II 263.871 nm; ② Zr II 263.909 nm; ③ Hf II 264.141 nm

償のために本装置には波長変調による2次微分測光回路が組み込まれており, その条件を検討した。結果は Fig. 3 に示すようにハフニウムのみでは変調幅を大きくしたほうが信号強度は大であるが, ジルコニウム共存量が多くなるに従い, ある変調幅以上では信号強度は低下する。ハフニウムが微量の場合は変調幅 0.008 nm が優れているが, 波長設定との関連で実用的には 0.012 nm が望ましい。

Fig. 3 Effect of optical modulator width

—○— Hf 10 $\mu\text{g ml}^{-1}$ + Zr 0 $\mu\text{g ml}^{-1}$; —●— Hf 10 $\mu\text{g ml}^{-1}$ + Zr 1000 $\mu\text{g ml}^{-1}$; —△— Hf 10 $\mu\text{g ml}^{-1}$ + Zr 10000 $\mu\text{g ml}^{-1}$; —□— Hf 0.2 $\mu\text{g ml}^{-1}$ + Zr 10000 $\mu\text{g ml}^{-1}$

3.3 試料の処理条件

3.3.1 ジルコニウム合金の分解 ジルコニウム合金の分解は, JIS¹⁾ ではジルコニウム 1.0 g に対し硫酸アンモニウムと硫酸 (15 g + 10 ml), もしくはフッ化水素酸 (46 %) 2 ml が用いられている。ICP の検液として前者を用いると粘度が高く, ネブライザーへの吸い上げ

が難しく, 又, 硫酸によりハフニウムの感度が低下して好ましい液組成ではない。一方, フッ化水素酸による分解は容易であるが過剰のフッ化水素酸によりスプレーチャンバーやネブライザーが腐食されるため, 耐フッ化水素酸の特別なネブライザーなどを必要とする。

この実験では, フッ化水素酸と塩酸による分解法を用いたが, それらの添加量を変化させた場合, 試料の溶解及びその溶液によるネブライザーガラスの腐食度合を検討した結果を Table 2 に示す。

金属ジルコニウム 1.0 g に対するフッ化水素酸の当量は, $\text{Zr} + 4\text{HF} = \text{ZrF}_4 + 2\text{H}_2$ とすれば 0.88 g を要し, 市販の 46 % フッ化水素酸を 7 倍に希釈した場合は 11.6 ml 必要であるが, Table 2 の結果より塩酸が共存するとフッ化水素酸は当量以下でもジルコニウムを分解でき, その溶液はガラスを腐食しないことが分かる。フッ化水素酸が少過剰の溶液で吸引を行った場合は約 1200 回の使用でネブライザーの先端径が大きくなり吸引不良となったが, フッ化水素酸の当量以下の溶液では約 1800 回の吸引でも変化はなく, 顕微鏡で観察しても先端径は変化していなかった。

3.3.2 酸の影響 ジルコニウムを共存させた溶液に, 塩酸, 硝酸及び硫酸を (0.5~3) N まで変化させて検討した。ハフニウムの発光強度は, 塩酸 0.5 N に対し 3 N の場合, 約 83 %, 硝酸の場合も同じく 83 %, 硫酸の場合は, 約 60 % に低下した。

3.3.3 ジルコニウムの影響 極微量成分の測定には大量の試料を濃縮して吸引させることが最も簡単な操作となるので, ジルコニウム 20 mg ml^{-1} まで検討した。結果を Fig. 4 に示す。

ハフニウムの高濃度溶液と低濃度溶液でジルコニウムの影響は異なり, ハフニウム低濃度溶液のとき影響が大

Table 2 Solubility of glass by HF dissolution methods

Experiment	Dissolvent		Residual Zr metal (g)	Weight of glass		Decomposition time (h)
	HF(1+6)(ml)	HCl (ml)		Initial (g)	Loss (g)	
1	6	0	0.530	2.170	0.000	—
2	8	0	0.407	2.281	0.001	—
3	10	0	0.193	2.137	0.000	—
4	6	4	0	2.225	0.000	18
5	8	4	0	2.294	0.001	2~4
6	10	4	0	2.237	0.001	1~2
7	6	8	0	2.216	0.001	2~4
8	8	8	0	2.602	0.000	1~2
9	10	8	0	2.026	0.001	about 1
10	4	10	0	2.018	0.000	about 30
11	4	12	0	2.114	0.000	about 30
12	14	4	0	2.044	0.034	about 0.5
13	14	4	0	2.143	0.038	about 0.5

Surface area of glass : About 20 cm^2 ; Zr 1.0 g used.

Fig. 4 Effect of zirconium concentration on hafnium intensity

—○— Hf 20 µg ml⁻¹ (HV: -750 V); —△— Hf 1 µg ml⁻¹ (HV: -850 V)

きい。又、いずれの場合もジルコニウム濃度 20 mg ml⁻¹ では発光強度の低下は顕著であった。

4 実試料の定量

4.1 定量操作

試料 1.0 g を 100 ml のポリエチレン製ビーカーに量り採り、フッ化水素酸 (1+6) 10 ml と塩酸 8 ml を加えて分解する。ただし、スズを含む合金の場合は硝酸 (1~2) 滴を追加する。この溶液を水で正確に 100 ml に希釈し、ICP を用いて Table 1 の条件で発光強度を測定する。

4.2 検量線

ハフニウム単品溶液とジルコニウムを共存させたときの検量線を Fig. 5 に示す。いずれもよい直線性を示したが、ジルコニウムを共存させたときの発光強度は単独の場合に比較し約 26% 低下した。低下の原因は、試料吸い上げ量によるものと考えられる。又、直接法の検量線も併記したが、高いバックグラウンドを示していることは、3.1 で述べたとおりである。

4.3 分析結果及び精度

JAERI 及び NBS 標準試料を分析した結果を 10 回の繰り返し測定の精度とともに Table 3 に示した。

なお、定量下限はハフニウムを含まないジルコニウムが入手できないのでハフニウム 20 ppm を含む試料を繰り返し測定して得られた標準偏差を 10 倍して求めた結

Fig. 5 Calibration curves of hafnium

—○— Second derivative method of Hf only; —●— Second derivative method of Hf+Zr 10 mg ml⁻¹; —△— Direct method of Hf+Zr 10 mg ml⁻¹

Table 3 Analytical results of Hf in standard samples

	JAERI Z-1 (ppm)	JAERI Z-2 (ppm)	JAERI Z-3 (ppm)	NBS 1234 (ppm)	NBS 1235 (ppm)	NBS 1236 (ppm)
Standard value	71	244	144	46±3	95±5	198±6
$\bar{x}$	70.6	242.2	146.7	45.8	96.4	197.2
σ	1.7	6.5	4.3	2.1	4.4	3.9
c. v. (%)	2.4	2.7	3.0	4.6	4.6	2.0

n=10

果 10 ppm であった。

(1981 年 9 月, 9th ICAS/XXII)
(CSI において一部発表)

文 献

- 1) JIS H 1667 (1968).
- 2) 日本原子力研究所: JAERI 4050, 53~61(1969).
- 3) J. C. Souillart, J. P. Robin: *Analisis*, **1**, 427 (1972).
- 4) R. R. Comtois, T. J. Karlinski: *Pittsburgh Conference*, p. 624 (1981).
- 5) 石井 一, 佐藤勝彦: 日本化学会第 43 春季年会講演予稿集, p. 373 (1981).
- 6) G. H. Harrison: "MIT Wavelength Tables", (1969), (MIT Press, Cambridge).

☆

Determination of trace hafnium in zirconium and zirconium alloys by inductively coupled plasma emission spectrometry. Yasushi NAKAMURA and Yoshinori NOTO (Technical Research Center, Nippon Mining Co. Ltd., 3-17-35, Niizominami, Toda-shi, Saitama)

Trace hafnium in zirconium metal and its alloy was determined by using inductively coupled plasma emission spectrometry system which was a combination of derivative method with wavelength modulation and Echelle spectrometer. The analytical procedures established were as follows: 1.0 g of sample was decomposed with 10 ml of hydrofluoric acid (1+

6) and 8 ml of hydrochloric acid, then diluted with water to 100 ml. Hafnium contents were measured by the I.C.P. system without separating zirconium. Hf II 264.141 nm was selected as an optimum analytical line and there was no spectral interference by close line; Zr II 263.909 nm owing to the high spectral resolution of this instrumental system. Coexistence with 10000 ppm of zirconium depressed intensity of hafnium by about 20 % and therefore the calibration needed the coexistence of zirconium in same concentration as sample solution. Glass nebulizer could be useful with no corrosion when the amount of hydro-

fluoric acid was smaller than the equivalent to zirconium. Analysis of NBS and JAERI standard samples showed good agreement with the repeated values and relative standard deviations ranged from 2.0 % to 4.6 %. Detection limit of hafnium was 10 ppm.

(Received Mar. 18, 1982)

Keyword phrases

determination of hafnium in zirconium; inductively coupled plasma; dissolution of zirconium; second derivative method; Echelle spectrometer.

低温濃縮-ガスクロマトグラフ法によるジチオカルバマート系殺菌剤の定量法

牧野 和夫^⑤, 柏平 伸幸, 桐田久和子, 渡部 欣愛*

(1982 年 1 月 16 日受理)

環境試料中のジチオカルバマートを迅速にかつ高感度で測定する方法について検討した。

本法は、液体酸素で冷却した 5 % ポリフェニルエーテル充填濃縮管に、6 N 熱塩酸で試料を分解して生じた二硫化炭素を捕集し、その全量を加熱して追い出し、炎光光度型検出器付きガスクロマトグラフで直接測定する方法である。

本法では従来の測定法に比較し 1/10~1/100 の試料量で測定することができ、他の硫化物や炭化水素による妨害も受けず、ほとんどの試料において相対標準偏差 3 % 前後の精度で迅速に定量することができた。

1 緒 言

ジチオカルバマート系殺菌剤は、人畜に対する毒性、農作物に対する薬害が少ないとされ、多種の農作物に広く利用されているが、エチレンビスジチオカルバマート系殺菌剤はエチレンチオウレア (ETU) を生成し¹⁾²⁾、この毒性が問題となっている³⁾⁴⁾。

ジチオカルバマート系殺菌剤の分析法は、ジチオカルバマートが強酸と加熱することにより二硫化炭素と対応する塩基 (エチレンジアミンあるいはジメチルアミン) に分解されることを利用するものである。二硫化炭素は比色法⁵⁾あるいは炎光光度型検出器付きガスクロマトグラフ (FPD-GC) 法⁶⁾により測定され^{**}、又、エチレン

ジアミンはハロゲン誘導体として電子捕獲型検出器付き GC 法⁶⁾⁹⁾で、ジメチルアミン、ETU はベンゼンスルホン誘導体¹⁰⁾あるいはハロゲン誘導体¹¹⁾¹²⁾として GC 法により測定されている。これらの測定法の中では、その簡便さから二硫化炭素-FPD-GC 法が一般的であるが、従来の方法は二硫化炭素を氷塩寒剤又はドライアイス・アセトンで冷却したエタノール中に捕集するため吸引速度により回収率が左右され、又、大量の試料を分解しなければならないという欠点があった。

そこで著者らは、低温濃縮管を用い、生成した二硫化炭素の全量を GC に加熱導入することにより、従来法と比較して 1/10~1/100 以下の試料量で精度良くジチオカルバマートを測定する方法を確立したので報告する。

2 実 験

2.1 装 置

ジチオカルバマート分解捕集装置: Fig. 1 は分解捕集

* 環境庁公害研修所: 埼玉県所沢市並木 3-3

** 本法は残留農薬試験法⁷⁾に採用されている。なお、キャベツやハクサイなど農作物によっては天然成分が酸分解により二硫化炭素を発生することがある⁸⁾。