黒鉛炉原子吸光法によるジルコニウムおよびモリブデン中の微量 Pb, Mn および Co の定量

長谷川信一 小林 剛 井出 邦和
大河内春乃 長谷川良佑

科学技術庁金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 1 (1994), pp. 23-29

Determination of Trace Amounts of Pb, Mn and Co in Acidic Solutions of Zirconium and Molybdenum by GF-AAS

Shin-ichi Hasegawa, Takeshi Kobayashi, Kunikazu Ide,
Haruno Okochi and Ryosuke Hasegawa

National Research Institute for Metals, Tokyo

Graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS) has been applied to the direct determination of trace amounts of Pb, Mn, and Co in the respective acidic solutions of high-purity zirconium and molybdenum. Platform atomization in a pyrolytically coated graphite tube permitted high sensitive and precise determination of Pb, Mn and Co in zirconium and that of Mn and Pb in molybdenum. However, graphite tube wall atomization using a sample solution modified with nickel nitrate was required for the determination of Co in molybdenum. When the weighed amount of the sample was 1 g, the limits of detection (3σ of blank values) were 0.12 ppm of Pb, 0.04 ppm of Mn and 0.07 ppm of Co for the zirconium sample, and 0.03 ppm of Pb, 0.05 ppm of Mn and 0.10 ppm of Co for the molybdenum sample. Moreover, the analytical values obtained for Pb, Mn and Co in the JAERI CRM Z11-Z13 zircalloys showed good agreement with their certified values. The proposed analytical procedure could be applied to rapid analyses of other refractory metal samples by using the sample solutions without pretreatments such as separation of the carbide-forming matrix elements.

(Received July 16, 1993)

Keywords: graphite furnace atomic absorption spectrometry, L'vov platform, lead, manganese, cobalt, high purity zirconium and molybdenum, zircaloy, matrix modification.

I. 緒 言

通電加熱黒鉛管を用いて試料の灰化-原子化を行わせる黒鉛炉原子吸光法(GF-AAS)はフレイム AAS 法に比べて高感度であり、金属材料中の微量元素の定量に広く利用されつつある⁽¹⁾。しかし、原子化ステップへの昇温過程で灰化生成物の蒸発が顕著に起こるような場合には、分析元素の一部が黒鉛管内の低温部に凝縮したり黒鉛管外に揮散したりして、測定感度(吸光度)が著しく低下する。そのため、黒鉛管内にプラットフォーム⁽²⁾⁽³⁾を挿入し、その上に試料を滴下して、黒鉛管壁からの輻射熱によって灰化-原子化する方法が注目されている。著者らは鉄鉱石中の微量ガリウム⁽⁴⁾、耐熱合金中の微量元素⁽⁵⁾および鉄鋼中の微量元素⁽⁶⁾の定量で、プラットフォーム原子化の効果を示した。

GF-AAS における感度の低下は、高融点金属のようにマトリックスが炭化物を形成する場合にも認められる。しかし、これについては、黒鉛管の材質に活性の低い熱分解黒鉛を使うことにより感度の低下が抑制されることが報告されている⁽⁷⁾。

本研究では、熱分解黒鉛をパイロコーティングした黒鉛管と熱分解黒鉛製のプラットフォームを用い、試料の酸分解溶液を測定試料にして、モリブデン(Mo, 融点 2903 ± 10 K)およびジルコニウム(Zr, 融点 2128 K)の中の微量不純物元素を定量する場合について検討した。分析元素としては、沸点がそれぞれ異なる鉛(Pb, 沸点 2028 K)、マンガン(Mn, 沸点 2305 K)およびコバルト(Co, 沸点 3150 K)を取り上げた。

いずれの場合も、灰化-原子化の条件を最適化することにより、高感度で高精度の定量ができた。ただし、モリブデン中の Co については、マトリックスを硝酸ニッケルで修飾し、黒鉛管壁から直接原子化させた方が繰返し測定の際の感度低下がわずかであった。本研究で確立した定量条件により、高純度モリブデン(市販品)およびジルコロイ(日本原子力研究所)の中の Pb, Mn および Co を独立 5 回の測定を行ったところ、いずれの場合も極めて精度の高い結果が得られた。

モリブデン中の微量元素の定量法については蛍光 X 線分析法(XRF)⁽⁸⁾、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾ないし GF-AAS⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾が報告されているが、いずれの場合も分離濃縮を必要としている。また、Scherer と Hirschfeld⁽¹³⁾は

フレイム AAS, GF-AAS および ICP-AES の比較を行っているが、灰化、原子化の最適測定条件や分析元素の検出限界については述べていない。ジルコニウムについては XRF⁽¹⁴⁾ および低圧スパーク放電アブレーションを用いた ICP-AES⁽¹⁵⁾ などの固体試料の分析法、原子吸光を用いた一滴法 (Discrete sample nebulization)⁽¹⁶⁾ による溶液試料の分析法が報告されているが、いずれの方法も感度や精度の点で GF-AAS には及ばない。

II. 実 験

1. 装 置

Perkin-Elmer 社製 Z5100 型原子吸光光度計に、Zeeman 補正専用と連続光によるバックグラウンド (BG) 補正専用の 2 台の HGA-600 型黒鉛炉原子化装置を取り付けて用いた。それぞれの原子化装置には同社製 AS-60 型オートサンプラーを取り付けた。黒鉛炉にはパイロコーティング黒鉛管ないし同黒鉛管に L'vov プラットフォームを取り付けたものを用いた。光源には Perkin-Elmer 社製の Co 中空陰極ランプならびに浜松ホトニクス社製の Mn および Pb 中空陰極ランプを用いた。また、原子吸光プロファイルの作成には Perkin-Elmer 社製 7700 型プロフェッショナルコンピュータを使用した。

2. 試 薬

Co 標準溶液 (濃度, 1 kg/m³ (1 mg/ml)), Mn 標準溶液 (1 kg/m³) および Pb 標準溶液 (1 kg/m³) には、それぞれの高純度金属 (Johnson Matthey Chemicals, UK) 0.500 g をそれぞれ硝酸 10 cm³ で分解し、冷却後水で希釈して 500 cm³ とした溶液を用いた。これらの標準溶液を使用時に水で希釈し 1.0 g/m³ 溶液として用いた。硝酸ニッケル溶液 20 kg/m³ の調製には高純度金属ニッケル (Johnson Matthey Chemicals) 10.00 g を用い、硝酸 20 cm³ で分解し、水で希釈して 500 cm³ とした。

その他、モリブデン溶液 (50 kg/m³) の調製には高純度金属モリブデン (Spex Industries, USA) 10 g を用い、硝酸 5 cm³ およびフッ化水素酸 15 cm³ で分解し、過酸化水素 3 cm³ を加えて析出した酸化物を還元し、溶液をさらに加熱して過剰の過酸化水素を分解した。この溶液を冷却後、ポリプロピレン製メスフラスコに移し入れて 200 cm³ とした。ジルコニウム溶液 (50 kg/m³) の調製には、高純度金属ジルコニウム (Johnson Matthey Chemicals) 10 g または二酸化ジルコニウム (フルウチ化学社製および Johnson Matthey Chemicals) 13.508 g を硝酸 15 cm³ およびフッ化水素酸 15 cm³ で分解し、冷却後、ポリプロピレン製メスフラスコに移し入れて 200 cm³ とした溶液を用いた。これらの溶液を使用の都度一定量に希釈して用いた。

硝酸およびフッ化水素酸は関東化学社製原子吸光分析用試薬を用い、過酸化水素は三菱化成社製特級試薬を用いた。バージガスには超高純度アルゴン (99.999%) を使用した。

3. 実験操作

(1) ジルコニウム中の Pb, Mn, Co の測定

II.2 により調製したジルコニウム溶液 20 cm³ をポリプロピレン製メスフラスコに分取し、Pb, Mn および Co の各標準溶液 (1.0 g/m³) をそれぞれ一定量 (Mn : 2 cm³, Co : 10 cm³, Pb :

Table 1 Operating parameters.

A. Atomic absorption spectrophotometer				
		Pb	Mn	Co
Light source(HCL: mA)		10	10	15
Wavelength(nm)		283.3	279.5	242.5
Spectral band-width(nm)		0.7	0.2	0.2
Measurement		Peak-area	Peak-area	Peak-area
Background correction		AC Zeeman	AC Zeeman	AC Zeeman
Integration time(s)		4	6	7
B. Graphite furnace				
		Pb	Mn	Co
Drying	Temp.(K)	403	403	403
	Ramp time(s)	20	20	20
	Hold time(s)	20	20	20
Ashing	Temp.(K)	673	773	673*
	Mo	873	673	1273
	Zr	873	673	1273
		20	20	20
Atomizing	Temp.(K)	20	20	20
	Mo	1973	2573	2773*
	Zr	1773	2373	2873
		0	0	0
Cleaning	Temp.(K)	4	6	7
		2873	2873	2973
	Ramp time(s)	1	1	1
	Hold time(s)	2	2	2

* Preset for a sample solution modified with nickel nitrate which was ashed and atomized without platform.

5 cm³) 添加して水で希釈し 100 cm³ とした。これらの溶液各 20 mm³ (20 μ l) をオートサンプラーによりプラットフォームを取り付けた黒鉛管に注入し、Table 1 に示した条件で吸光度を測定した。吸光度の測定値には、ピーク高さではなく、繰返し精度の高いピーク面積を用いた。同一試料を 4 回測定し、その平均値を求めた。

(2) モリブデン中の Pb, Mn, Co の測定

II.2 により調製したモリブデン溶液 20 cm³ をポリプロピレン製メスフラスコに分取し、Pb, Mn および Co の各標準溶液 (1.0 g/m³) を一定量 (Pb : 5 cm³, Mn : 2 cm³, Co : 10 cm³) 添加して水で希釈し 100 cm³ とした。これらの溶液各 20 mm³ を黒鉛管に注入し、以下、II.3. (1) の測定方法にしたがって操作した。

(3) 含 Co モリブデン溶液のマトリックス修飾

II.2 により調製した Co 標準溶液 1 cm³, モリブデン溶液 20 cm³, および硝酸ニッケル溶液 15 cm³ を 100 cm³ メスフラスコに移し入れ、水で希釈して定容とした。

(4) 黒鉛炉の昇温プログラムの設定

乾燥ステップは試料溶液の突沸による揮散を防止する目的で乾燥温度 403 K, 昇温時間, 保持時間をそれぞれ 20 s に設定した。灰化ステップについても急激な灰化に伴う目的元素の揮散を防ぐため昇温時間, 保持時間をそれぞれ 20 s に設定した。灰化ステップから原子化ステップへの昇温は高速昇温モード (2273 K/s) で行った。また、クリーニング温度は通常 2873 K とし、原子化温度が 2873 K の場合は 2973 K に設定した。

III. 実験結果および考察

1. 灰化および原子化条件の検討

II.3 で調製した溶液試料を用い、ジルコニウム、モリブデンの両マトリックスについて、分析元素ごとの灰化曲線(原子化温度を一定にし、灰化温度のみを変化させた時の感度-温度曲線)、原子化曲線(灰化温度を一定にし、原子化温度のみを変化させた時の感度-温度曲線)を求め、最適灰化温度、最適原子化温度を判定した。判定条件には感度(吸光度)が最大であることを用い、感度変化がわずかな場合には相対標準偏差(RSD)が最小の温度、すなわち測定値の精度が最も良くなる温度を選んだ。

最適原子化温度に対して測定した灰化曲線および最適灰化温度に対して測定した原子化曲線の例を Fig. 1~3 に示す。Fig. 1 は Pb, Fig. 2 は Mn, Fig. 3 は Co についての結果であり、マトリックスによる違いを同じ図に示した。また、それぞれの測定精度も図示した。Fig. 1, 左半分に描いた Pb の灰化の場合を例にとると、感度は 573~1373 K(ジルコニウム), 473~1073 K(モリブデン)の範囲でほぼ一定であったが、測定精度は 873 K(ジルコニウム), 673 K(モリブデン)が最も良かった。他方、右半分に描いた原子化の場合は 1773 K(ジルコニウム), 1973 K(モリブデン)でそれぞれ感度が最大値を示している。以上の結果をもとに、ジルコニウム中の Pb の定量については灰化温度 873 K, 原子化温度 1773 K, モリブデン中の Pb の定量については灰化温度 673 K, 原子化温度 1973 K をそれぞれ最適条件とした。同様にして Mn, Co の定量についても最適灰化温度、最適原子化温度を選定した。それらの値をまとめて Table 1 に示す。ただし、Fig. 3 のモリブデン中の Co の結果は後述の理由(III.2 参照)によりプラットフォームを用いない、黒鉛管壁からの原子化であり、II.3.(3)により調製

Fig. 1 Effects of ashing and atomizing temperatures on the absorbance and precision of Pb in zirconium and molybdenum.

○ Zr (Absorbance: Ashing temp. 873 K, Atomizing temp. 1773 K)
 △ Mo (Absorbance: Ashing temp. 673 K, Atomizing temp. 1973 K)
 ● Zr (RSD)
 ▲ Mo (RSD)

した試料溶液(硝酸ニッケルによるマトリックス修飾溶液)を用いた場合の結果である。II.3.(2)の定量方法では、最適灰化温度は 737 K, 最適原子化温度は 2973 K であった。この場合、最適原子化温度が黒鉛炉の最高温度に近い高温でクリーニングステップの設定が困難であった。しかし、マトリックス修飾を行うことにより、最適灰化温度は 737 から 673 K に、最適原子化温度は 2973 から 2773 K に低下させることができた。なお、最適原子化温度の低下の原因としては、モリブデンとニッケル

Fig. 2 Effects of ashing and atomizing temperatures on the absorbance and precision of Mn in zirconium and molybdenum.

○ Zr (Absorbance: Ashing temp. 673 K, Atomizing temp. 2373 K)
 △ Mo (Absorbance: Ashing temp. 773 K, Atomizing temp. 2573 K)
 ● Zr (RSD)
 ▲ Mo (RSD)

Fig. 3 Effects of ashing and atomizing temperatures on the absorbance and precision of Co in zirconium and molybdenum.

○ Zr (Absorbance: Ashing temp. 1273 K, Atomizing temp. 2873 K)
 △ Mo (Absorbance: Ashing temp. 673 K, Atomizing temp. 2773 K; Pyro. tube without platform and Ni modifier were used)
 ● Zr (RSD)
 ▲ Mo (RSD)

が合金を形成してマトリックスが融体化することが考えられる。二元系状態図⁽¹⁷⁾によると、Mo-Ni 合金の融点は Ni 量が増すに従い、最低 1600 K 程度まで降下する。

2. プラットフォームの効果と繰返し測定の影響

マトリックスの融点が極めて高い場合や、マトリックスが炭化物を形成する場合には、クリーニングステップでもマトリックス元素が十分には除かれず、測定のたび毎に蓄積される可能性がある。また、その結果、分析元素の感度の低下を招くメモリー効果を生じるおそれがある。そこで、II.3.(1)および(2)で調製した試料溶液を用い、プラットフォームの繰返し使用に伴う分析元素の感度および精度に及ぼす影響を調べた。

結果の代表例として、Fig. 4 にジルコニウム中の Pb の定量の場合を示す。10回測定ごとに吸光度の平均値および RSD を求め、測定回数に対して目盛った。比較のために、黒鉛管壁からの原子化の場合についても検討した。プラットフォームを用いた場合には黒鉛管壁からの原子化に比べ感度が約1.5倍に増大し、200回の繰返し測定においても顕著な感度の低下は認められなかった。また、測定精度もプラットフォーム原子化の方が少ない回数(約20回)で一定値に達した。このようなプラットフォーム原子化による感度の向上はジルコニウム中の Mn, Co, モリブデン中の Pb, Mn の測定についても見出された。

Fig. 5 にモリブデン中の Co についての結果を示す。この場合は上記とは少し異なる結果が得られた。すなわち、プラットフォーム原子化でも黒鉛管壁からの原子化でも、繰返しの初期段階における感度の低下が著しく、一定値に達するまでに数十回以上の繰返しを必要とした。したがって、このままでは実際の定量には応用することが難しい。そこで、II.3.(3)で調製した試料溶液を用い、硝酸ニッケルでマトリックス修飾を施した場合について、同様な検討を行った。その結果、プラットフォーム原子化ではマトリックス修飾の効果が見出されなかった

が、黒鉛管壁から原子化させた場合には感度の低下が小さく、かつ感度と測定回数の関係が緩やかな勾配の直線関係になることが分かった。そこで、検量線溶液と試料溶液とを交互に測定し、感度補正をすることにより、実際の定量へ応用が可能となった。

モリブデン中の Co について上記のような結果が得られた理由として、Co の原子化やモリブデンの揮発除去に極めて高温を要することが考えられる。Pb や Mn の場合には繰返し測定による感度低下が見出されなかったが、これらの分析元素の場合は原子化の設定温度よりも 1000 K 近く低いところに沸点を有する。したがって、マトリックス元素の蓄積にもあまり影響されず、また、プラットフォームの効果もより顕著に生じると考えられる。他方、マトリックス修飾を施した場合に黒鉛管壁からの原子化とプラットフォーム原子化で感度曲線の形状が顕著に異なった理由は定かでない。しかし、輻射熱で加熱されるプラットフォームよりは黒鉛管の方が実質的に早く高温になることを考えれば、後者の方が残留モリブデンの量が少ないはずである。また、Mo/Ni の比率が小さい方がより低温で融体化するので、Co の原子化が容易になると考えられる。なお、マトリックス修飾の場合は原子化温度の設定値を下けているが、その影響は感度の初期値の低下に見出される。

GF-AAS で高熔点金属を扱う場合のもう一つの問題点は、炭化物形成の影響である。文献⁽¹⁸⁾によるとモリブデンの場合は 1000 K 付近から炭化反応が進行する。本研究の場合はプラットフォームや黒鉛管表面の材質に活性の低い熱分解黒鉛を使用しているので、炭化物が形成されるとしてもかなりの反応時間を要することが考えられる。また、状態図⁽¹⁷⁾によると各種のモリブデン炭化物相が安定に存在しうる最高の温度は 1473~2873 K の範囲に渡っており、本実験の原子化温度(2773~2973 K)で炭化物が安定に存在するか否かは断定できない。しかし、100回繰返し使用後のプラットフォームをサブ

Fig. 4 Absorbance and precision for Pb in zirconium in the repeated use of a pyrolytically coated graphite tube with and without a platform.

○ Pyro. tube-platform: Absorbance
□ Pyro. tube: Absorbance
● Pyro. tube-platform: RSD
■ Pyro. tube: RSD

Fig. 5 Absorbance and precision for Co in molybdenum in the repeated use of a pyrolytically coated graphite tube with and without a platform.

■ Pyro. tube (Ni added): Absorbance
● Pyro. tube-platform (Ni added): Absorbance
□ Pyro. tube: Absorbance
○ Pyro. tube-platform: Absorbance
▲ Pyro. tube (Ni added): RSD

マイクロ天秤で量るとわずかながら質量増加が認められるので、少なくともマトリックス元素が蓄積されていることは間違いないと考えられる。ジルコニウムも炭化物形成元素であり、ZrC は 3693 K まで安定であるが、本研究の場合は試料の酸分解を硝酸-フッ化水素酸で行っているため、灰化ステップで揮発性のフッ化ジルコニウムが形成される可能性が大きく⁽¹⁹⁾、マトリックス元素の影響は少ないと考えられる。また、仮にマトリックス元素が存在したとしても、モリブデンと異なり融点と比較的低いので融体マトリックスの形成による感度の向上が期待できる。

3. マトリックス濃度の影響

50 cm³ のポリプロピレン製メスフラスコに II.2 により調製したジルコニウムおよびモリブデン溶液を 0~30 cm³ 段階的に分取し、Pb, Mn, Co の各標準溶液を 2 cm³ 添加して酸量(硝酸 2.25 cm³, フッ化水素酸 2.25 cm³)を一定に調整し、水で標線まで希釈した。この溶液と各標準溶液を添加せずに調製したブランク溶液とを用い、Pb, Mn および Co の各元素の吸光度測定に及ぼすマトリックス元素の濃度の影響を調べた。モリブデン中の Co の測定においては硝酸ニッケルを添加して同様に調製した溶液を使用し、ブラットフォームは用いなかった。ジルコニウム中の Co の場合はジルコニウム濃度の増加による影響は見られず感度は一定であったが、RSD は 10 kg/m³ を越えると悪化した。また、モリブデン中の Pb および Mn の場合はモリブデン濃度の増加に伴いわずかに感度が低下したが、RSD は 0~20 kg/m³ の範囲で 2% 以下であった。これらの結果から、ジルコニウム中の Mn および Pb についてはマトリックス濃度 10 kg/m³ まで、ジルコニウムおよびモリブデン中の Co については 20 kg/m³ まで、モリブデン中の Pb および Mn については 25 kg/m³ まで、それぞれ同一の検量線を適用できることが明らかになった。

4. バックグラウンドの補正

交流磁石を用いたゼーマン補正専用の原子化装置と連続光による補正専用の原子化装置の 2 台の黒鉛炉を用い、同一分光器によりモリブデンおよびジルコニウム中の Pb, Mn, Co を同一条件で定量し、各元素の原子吸光プロファイルおよび BG プロファイルを測定した。結果の一例として、モリブデン中の Co の原子吸光を測定した際の吸光度-時間および BG-時間の関係を Fig. 6 に示す。結果を比較すると、連続光による BG 補正では原子吸光プロファイルの裾の部分が負になり、わずかながら過補正を示している。一方、ゼーマン法による補正では過補正が起らなかった。このような傾向はモリブデン中の Mn, Pb およびジルコニウム中の測定元素すべてについて同じであった。この結果から BG 補正の正確さにおいてはゼーマン法が優れていることが明らかになった。

5. 感度および検出限界

本法による感度および検出限界を Table 2 に示す。感度の表示には検量線の傾きから読み取った 1% 吸収(吸光度 0.0044)に相当する質量を用いた。また、検出限界は検量線のブランク溶液を 10 回測定し、測定値の標準偏差(σ)の 3 倍から算出し

Fig. 6 Atomic absorbance-time profiles for Co in molybdenum.

A : D₂ lamp background correction

B : AC Zeeman background correction

(Solid line: Atomic absorption Broken line: Background absorption)

Table 2 Sensitivities and detection limits of Pb, Mn and Co in molybdenum and zirconium matrices.

Analyte	Matrix	Sensitivities* ₁ (pg)	Limits of detection* ₂ (pg)
Pb	Zr	21.73	24.20
	Mo	13.68	5.88
Mn	Zr	3.82	7.85
	Mo	15.92	10.30
Co	Zr	23.82	14.21
	Mo	23.28	21.26

*₁ Concentration giving 1% absorption (0.0044 absorbance unit).

*₂ Concentration giving 3 σ of blank value.

た。試料はかり取り量 1 g に対する場合の本法の検出限界はジルコニウム中の Pb で 0.12 ppm, Mn で 0.04 ppm, Co で 0.07 ppm であった。また、モリブデン中の Pb は 0.03 ppm, Mn は 0.05 ppm, Co は 0.10 ppm であった。なお、III.3 で述べたように高濃度試料溶液を適用可能な元素についてはさらに検出限界の改善が可能である。

IV. 実試料の定量

1. 分析方法

(1) ジルコニウム中の Pb, Mn, Co の定量

試料 1.00 g を 100 cm³ の PTFE 製ビーカーにはかり取り、硝酸 3 cm³ およびフッ化水素酸 3 cm³ を用いて熱板上で加熱分解し、冷却後、ポリプロピレン製メスフラスコに移し入れ、水で希釈し 100 cm³ とする。検量線溶液は II.2 により調製したジルコニウム溶液を 20 cm³ 分取し、Pb, Mn および Co の各

標準溶液 0~10 cm³ を段階的に添加し 100 cm³ とする。測定は II.3. (1) にしたがって操作し、検量線から目的元素濃度を算出する。

(2) モリブデン中の Pb, Mn, Co の定量

試料 1.00 g を 100 cm³ の PTFE 製ビーカーにはかり取り、フッ化水素酸 3 cm³ を加えた後、熱板上に移し、硝酸 3 cm³ を徐々に加えて加熱分解する。これに過酸化水素 1 cm³ を加えて析出酸化物を還元し、さらに加熱して未反応の過酸化水素を分解する。冷却後、ポリプロピレン製メスフラスコに移し入れ、水で希釈し 100 cm³ とする。Pb および Mn の定量にはこの溶液を使用する。Co の定量には上記の操作により試料を分解後、硝酸ニッケル溶液 15 cm³ を添加し、水で 100 cm³ とした溶液を使用する。検量線溶液は II.2 により調製したモリブデン溶液を 20 cm³ 分取し、Pb, Mn の各標準溶液 0~10 cm³ を段階的に添加し 100 cm³ とする。Pb および Mn の定量にはこの溶液を使用する。Co の定量にはモリブデン溶液 20 cm³ に硝酸ニッケル溶液 15 cm³ および Co 標準溶液 0~10 cm³ を添加して 100 cm³ とした溶液を用いる。Pb および Mn の測定は II.3. (1) にしたがって操作し、Co の測定には黒鉛管のみを用いて同様に操作し、検量線を用いて目的元素濃度を算出する。

2. 分析結果

高純度金属モリブデン (Spex Industries) および高純度金属ジルコニウム (Johnson Matthey Chemicals) 中の Pb, Mn および Co を定量した。なお、ジルコニウム中の Mn については試料中の含有率が高すぎて定量が困難であったので金属試料 1.00 g に相当する二酸化ジルコニウム (99.99%, フルウチ化学) を用いた。試料溶液の分析値と、試料溶液に 5 ppm 相当量の各分析元素の標準溶液を添加して測定した値と比較したところ、いずれの分析元素についても満足すべき定量結果が得られた。結果を Table 3 に示す。さらに、本法を用いて日本原子力研究所のジルカロイ試料 JAERI Z11~Z13⁽²⁰⁾ 中の Pb, Mn および Co を定量した。結果を Table 4 に示す。表示値と比較し良い一致を見た。さらに、市販の金属モリブデン (Spex Industries) およびジルカロイ試料 JAERI-Z13 について独立 5 回の測定を行い、分析値の再現性を調べた。Table 5 に示すように良好な結果が得られた。

Table 3 Determination of Pb, Mn and Co in molybdenum and zirconium matrices by GF-AAS.

Analyte	Matrix ^{*1}	Found (ppm)	
		Not added	Added ^{*2}
Pb	Zr(s)	2.1	7.3
Mn	Zr(o)	1.9	6.8
Co	Zr(s)	0.7	5.8
Pb	Mo(p)	0.4	5.4
Mn	Mo(p)	1.7	6.8
Co	Mo(p)	0.8	5.7

^{*1} Matrix: 10 kg/m³, starting material of each solution: (s), sponge; (o), oxide; (p), powder.

^{*2} Concentration of analyte added: 5 ppm.

Table 4 Determination of Pb, Mn and Co in zircalloys by GF-AAS.

Sample	Certified values (ppm)			Found (ppm)		
	Pb	Mn	Co	Pb	Mn	Co
JAERI Z11	12	5	6	—	5.7	6.0
JAERI Z12	11	28	20	11.2	—	—
JAERI Z13	5	4	<3	5.0	5.2	1.5

Z11 and Z12: n=2, Z13: n=5, JAERI: the Japan Atomic Energy Research Institute.

Table 5 Reproducibility of analytical values of Pb, Mn and Co in zircaloy and molybdenum.

No.	Found (ppm)					
	Zircaloy ^{*1}			Molybdenum ^{*2}		
	Pb	Mn	Co	Pb	Mn	Co
1	5.05	5.44	1.59	0.94	1.93	0.72
2	4.93	5.15	1.65	0.94	1.91	0.67
3	5.06	5.07	1.46	0.94	1.76	0.67
4	5.02	5.13	1.45	0.87	1.88	0.72
5	5.08	5.09	1.47	0.94	1.84	0.67
Mean (ppm)	5.03	5.17	1.52	0.93	1.86	0.69
RSD (%)	1.17	2.91	5.93	3.38	3.61	3.96

^{*1} JAERI Z13.

^{*2} Spex Industries, Powder sample.

V. 結 言

ジルコニウムおよびモリブデン中の微量 Pb, Mn および Co の定量について硝酸およびフッ化水素酸で分解した試料溶液を直接原子化する黒鉛炉原子吸光法の適用を検討した。黒鉛炉にプラットフォームを取り付けたパイロコーティング黒鉛管を使用し、ジルコニウム中の Pb, Mn および Co ならびにモリブデン中の Pb および Mn の高感度で高精度な定量法を確立した。また、モリブデン中の Co の定量は、硝酸ニッケルによる試料溶液のマトリックス修飾と黒鉛管壁からの原子化により可能となった。本法はイオン交換分離や溶媒抽出分離等の煩雑な前処理操作を必要とせず、試料溶液を直接測定することができる。したがって、分析時間もまた大幅に改善される。本実験で確立した試料溶液からの直接定量法はジルコニウム、モリブデン以外の高融点金属や Pb, Mn, Co 以外の微量不純物元素の定量にも応用できると考えられる。

文 献

- (1) 大河内春乃, 小林 剛, 伊藤真二: 鉄と鋼, **77**(1991), 1889.
- (2) B. V. L'vov: Spectrochim. Acta, **33B**(1978), 153.
- (3) W. Slavin, D. C. Manning and G. R. Carnrick: At. Spectrosc., **2**(1981), 137.
- (4) 長谷川信一, 小林 剛, 広瀬文雄, 大河内春乃: 分析化学, **36**(1987), 371.
- (5) 小林 剛, 広瀬文雄, 長谷川信一, 大河内春乃: 日本金属学会誌, **49**(1985), 656.
- (6) 小林 剛, 大河内春乃: 日本金属学会誌, **53**(1989), 1123.

- (7) S. Gucer and H. Massman: *Spectrochim. Acta*, **38B**(1983), 573.
- (8) E. F. Spano and T. E. Green: *Anal. Chem.*, **38**(1966), 1341.
- (9) 山口仁志, 小林 剛, 山田 圭, 大河内春乃: *分析化学*, **39**(1990), 19.
- (10) 茂本文吉, 伊藤清孝, 岡本典子, 成田正尚, 藤根道彦: *電気製鋼*, **59**(1988), 263.
- (11) O. Kujirai, M. Kohri, K. Yamada and H. Okochi: *Anal. Sci.*, **6**(1990), 379.
- (12) O. Kujirai, K. Yamada, M. Kohri and H. Okochi: *Z. Anal. Chem.*, **339**(1991), 133.
- (13) V. Scherer und D. Hirschfeld: *Erzmetall*, **40**(1987), 611.
- (14) JAERI-M, 86-198, 蛍光 X 線分析法によるジルコニウムおよびジルコニウム合金の共同実験(1987), (日本原子力研究所).
- (15) 高橋旦征, 中村佳右, 鈴木俊一, 大河内春乃: *分析化学*, **35**(1986), 622.
- (16) D. A. Batistoni, L. H. Erlijman and M. I. Fuertes: *Talanta*, **32**(1985), 641.
- (17) 日本金属学会編, 「金属データブック」改訂3版, 丸善(1993), 東京.
- (18) R. Tsujino, T. Kishimoto and M. Ikeda: *Anal. Chim. Acta*, **84**(1976), 283.
- (19) 日本化学会編, 「無機化合物の合成Ⅱ」新実験化学講座8, 丸善, (1977), 東京.
- (20) JAERI-M, 83-241, ジルコニウムおよびジルコニウム合金標準試料 JAERI-Z11~Z18 の製作, (1984), (日本原子力研究所).