

フレイムレス原子吸光法による金属クロム中の微量アンチモンの定量

北 條 孝
南 雲 信 光
藤 木 時 男

Determination of Antimony in Chromium Metal by Flameless Atomic Absorption Spectrometry

Takashi HÔJYO
Shinkô NAGUMO
Tokio FUJIKI

A rapid and highly sensitive analytical method has been developed to determine antimony below a few ppm level in electrolytic chromium metal. The method is based on a graphite furnace Zeeman atomic absorption spectrometry and does not require pre-separation of antimony. Preliminary studies using a standard solution containing less than $0.1 \mu\text{g}/\text{ml}$ of antimony revealed a limit of detection to be $0.002 \mu\text{g}/\text{ml}$ under the optimum instrumental operating conditions. When a given sample solution contains more than $5,000 \mu\text{g}/\text{ml}$ of chromium, a modification of drying and ashing conditions is required because of the appearance of bumping and/or too large background absorbance. The detection limit of the present method is 0.4 ppm and the results obtained with several samples are in good agreement with those obtained by a spectrophotometric method (Rhodamine B method).

1. はじめに

電解金属クロム（以下金属クロムと略称）は、スーパーアロイに多く使用されているが、アンチモンなどの低融点微量不純物は、数 ppm 程度存在してもスーパーアロイの強度に有害な影響を与えるといわれている¹⁾²⁾。

このような観点から、金属クロム中のこれら元素の高感度かつ迅速な分析が求められている。

微量アンチモンの分析は、共存元素から分離した後、定量する溶媒抽出法^{3)~5)} や水素化物法^{6)~9)} で広く行われているが煩雑で長時間を要する。

著者らは、金属クロム中の数 ppm 以下の微量アンチモンを共存成分からの分離などの前処理を行うことなく迅速に定量する方法として、ゼーマン効果を利用したフレイムレス原子吸光法の適用を検討しその有用性を確認したので報告する。

2. 装置及び試薬

[1] 装置

日立製作所製 170-70 形ゼーマン原子吸光光度計、同社製アンチモン中空陰極ランプ

[2] 試薬

アンチモン標準液：市販の原子吸光用アンチモン標準液 ($1,000 \mu\text{g}/\text{ml}$, 3N 塩酸酸性溶液) を原液とし、使用の都度、原液を塩酸(1+9)、または水でうすめて用いた。その他の試薬：原子吸光分析用試薬または特級品を用いた。

3. 実験及び結果

[1] 基礎条件の検討

(1) 装置条件

アンチモン標準液 (アンチモン濃度 $0.1 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以下)

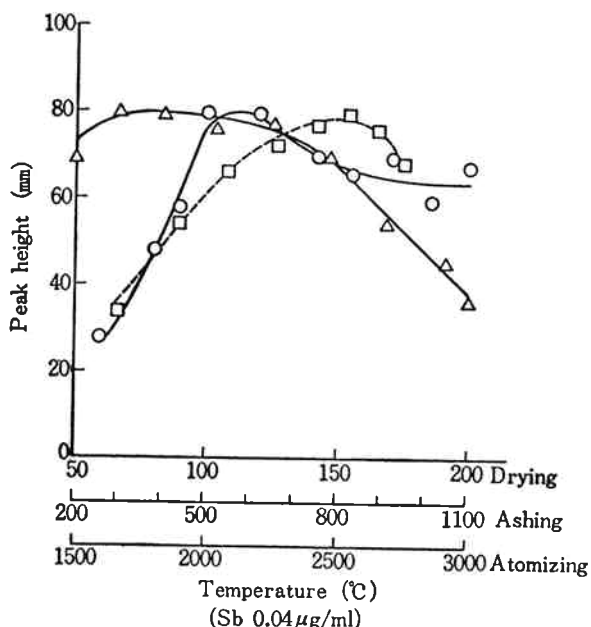


Fig. 1 Effect of heating program

- Drying (30 sec)
- △— Ashing (30 sec)
- Atomizing (7.5 sec)

Table 1 Instrumental operating conditions

	(1) for the standard solution	(2) for the electrolytic chromium metals
Wave length	217.5 nm	
Lamp current	15mA	
Drying	120°C × 30 sec	200°C Ramp mode
Ashing	400°C × 30 sec	650°C × 120 sec
Atomizing	2,540°C × 7.5 sec.	
Argon gas flow		
Sheathing	3 l/min.	
Carrier	0 ml/min.	
Cuvette	Tube type	
Slit width	3	
Expansion	×5	
Response	3	
Sample volume	20 μl	

を用いて装置の最適測定条件の検討を行った。

黒鉛炉の加熱条件の影響を検討した結果を Fig. 1 に示す。ランプ電流、アルゴンガス流量、試料注入量、スリット巾、応答速度及びスケール拡大の影響についても検討し、最も小さい検出限界値を与える装置条件を設定した。設定した条件を Table 1(1) に示す。

この条件における検出限界は 0.002 μg/ml、アンチモン濃度 0.04 μg/ml における変動係数は 2.5% (n=10) であった。

(2) 共存成分の影響

共存酸の影響を検討した結果を Fig. 2 に示す。

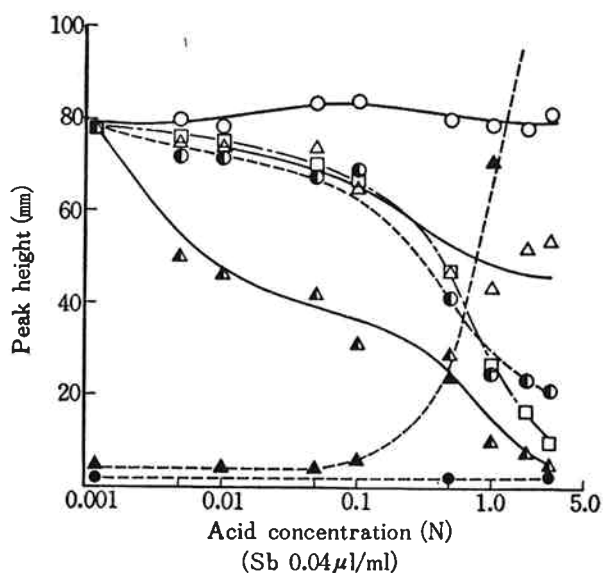


Fig. 2 Effect of acid

- HCl
- △— HNO₃
- H₂SO₄
- ◇— HClO₄
- ▽— H₃PO₄
- Blank of HCl, HNO₃, H₂SO₄ and HClO₄
- ▲— Blank of H₃PO₄

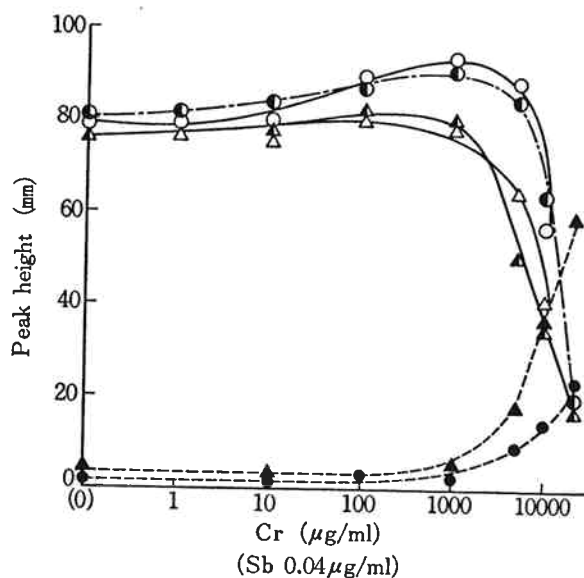


Fig. 3 Effect of chromium

- Chloride } on the condition of Table 1(1)
- △— Nitride } on the condition of Table 1(1)
- Chloride } on the condition of Table 1(2)
- ▲— Nitride } on the condition of Table 1(2)
- ◆— Blank of chloride } on the condition of Table 1(2)
- ▼— Blank of nitride } on the condition of Table 1(2)

Table 2 Analytical results

Sample	Sb added (μg)	Sb found (μg)	Sb (ppm)
Electrolytic chromium metal	0	<0.1	<0.4
	1.0	1.0	
	2.0	2.0	
I	0	<0.1	<0.4
	1.0	1.0	
	2.0	1.8	
II	0	<0.1	<0.4
	1.0	1.0	
	2.0	2.0	
III	0	<0.1	<0.4
	1.0	1.0	
	2.0	2.0	

金属クロム中のアンチモンを共存成分からの分離などの前処理を行うことなく定量する場合、検液中に大量に共存するクロムの影響を検討した。結果を Fig. 3 に示す。

なお、クロム濃度 5,000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以上では、突沸やバッククラウドの吸収過大のため測定を不能にすることがあったので、この程度の濃度でも測定可能な条件を見出すべく黒鉛炉の加熱条件の再検討を行い、クロムが大量に共存する場合の測定条件を再設定した。得られた結果を Table 1(2) に示す。

〔2〕 金属クロムの分析

(1) 定量操作

試料0.25 gを三角フラスコにはかり取り、塩酸(1+1) 3.0 ml 及び硝酸(1+1) 0.2 ml を加え、還流冷却器を取付けて常温で分解した。冷却後 50 ml メスフラスコに移し、水で標線までうすめて検液とした。

検液 20 μl をマイクロピペットで黒鉛管に注入し吸光度を測定して、同時にアンチモン標準液を用いて作成した検量線からアンチモン量を算出した。

原子吸光の測定条件は Table 1(2) に示すとおりとした。

(2) 実試料の分析

(1)の定量操作に従い実試料の分析を行い、同時に試料にアンチモン標準液を加えて回収量を求めた。結果を

Table 2 に示す。

実試料中のアンチモンはいずれも 0.4 ppm 以下で、イソプロピルエーテル抽出—ローダミンB吸光光度法によって得られた値 (いずれも 0.2 ppm 以下) と一致し回収実験の結果も満足できた。

4. ま と め

黒鉛炉ゼーマン原子吸光法による電解金属クロム中の微量アンチモンの定量法を検討した。

- 1) 標準液を用いて最適装置条件を設定し、検出限界 0.002 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (20 μl 注入), 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 付近の濃度での変動係数 2.5% (n=10) を得た。
- 2) 各種酸及びクロムの共存は、塩酸を除いて、高濃度になると吸光度を低下させた。
- 3) クロムが大量に共存した場合、測定時に突沸やバッククラウドの吸収過大の現象が現れたので加熱条件を変更し、クロム共存時の分析方法を確立した。
- 4) 本法を電解金属クロムを塩酸と硝酸で分解して得られる検液 (クロム濃度 5,000 $\mu\text{g}/\text{ml}$) に適用し、アンチモンを、分離などの前処理を行うことなく直接定量することができた。本法の定量下限は、0.4 ppm であった。

文 献

- 1) R. Kiessling; *Metal Science*, May, 161 (1980).
- 2) D. W. Wood; *Metallurgia*, 69, 109 (1963).
- 3) W. H. Evans, F. J. Jackson, D. Dellar; *Analyst (London)*, 104, 16 (1979).
- 4) W. French; *Talanta*, 21, 565 (1974).
- 5) M. Yanagisawa, T. Takeuchi, M. Suzuki; *Anal. Chem. Acta.*, 64, 381 (1973).
- 6) C. Y. Chan, P. N. Vijan; *Anal. Chem. Acta.*, 101, 33 (1979).
- 7) 久保田敏夫, 植田俊夫; “分化”, 27, 692 (1978).
- 8) W. B. Robbins, J. A. Course; *Analyst (London)*, 104, 35 (1979).
- 9) 池田昌彦, 西部次郎, 中原武利; “分化”, 30, 545 (1981).