

討42

黒鉛炉原子吸光法による金属材料中の極微量元素の定量

金属材料技術研究所 ○ 小林 剛, 井出 邦和, 大河内春乃

I. 緒言

Ni基超耐熱合金は、一般に高温、腐食性雰囲気など過酷な条件下で使用されるが、Bi, Pb, Te, Tl等の元素は微量でも合金の加工性およびクリープ特性は著しく劣化することが知られている。また、高純度鋼の研究並びにそれらの溶製技術の開発に関連し、高感度分析が一層要望されている。

そこで高感度でかつ高精度に分析できる黒鉛炉原子吸光法によりNi基耐熱合金中のTe, Tl, Pb, Bi, Sb, Sn, Ga, As, In等の低融点元素を中心とした微量成分を試料の酸溶液から直接定量する方法について検討した。Ni基超耐熱合金は高融点で耐食性に優れた元素を複雑な組成でかつ広い濃度範囲で含有している。したがって酸分解にはフッ化水素酸と硝酸を用いるのが一般的である。この方法では次の事柄に留意した。(1)大きなバックグラウンドの正確な補正, (2)灰化時における目的元素の最小限の損失, (3)黒鉛炉内のポート状黒鉛板(Platform)の使用による高効率な原子化と共存元素の影響の抑制, (4)同一黒鉛炉において感度, 精度ともに安定した測定を多数行えることなどである。ほとんどの確立された分析法は、マトリックスがより単純な鉄鋼にも適用する事ができ良好な結果を得た。

II. 実験操作

1. 装置

原子吸光度計はマイクロコンピュータを内蔵し、連続スペクトル光源によるバックグラウンド自動補正装置を有する。補正用光源には195~320nmの範囲で重水素アーク・ランプ, 300~800nmまではハロゲン・ランプを用いている。さらに、ゼーマン効果を利用した交流ゼーマンバックグラウンド補正装置を内蔵する光度計を用いた。黒鉛炉原子化装置は多種類のプログラム・ステップを有し、最高使用温度は3000℃でその最高昇温速度は2000℃/sである。L'vov¹⁾の提案したPlatformから原子化する方法を用いた。黒鉛炉内への溶液の注入は5~50μl可変型オートサンプラーを使用した。光源はBi, Pb, Sn, As, Ga, In, Tlでは中空陰極管, Te, Sbは無電極放電管を用いた。

2. 試薬

金属類はすべて高純度金属を使用した。酸類は超高純度または精密分析用を、MIBKは原子吸光測定用を使用した。バージガスには超高純度Ar(99.999%)と水素(99.5%)を使用した。

3. 実験操作

試料1.00gを100mlのPTFE製ビ

Table 1 AAS operating parameters

Element	Light source (mA)	Wavelength (nm)	Spectral band-width (nm)
Te	EDL-7W	214.3	0.2
Tl	HCL-10	276.8	0.7
Pb	HCL- 8	283.3	0.7
Bi	HCL- 8	223.1	0.7
Sb	EDL-7W	217.6	0.2
Sn	HCL-12	286.3	0.7
Ga	HCL-10	417.2	0.2
In	HCL-10	325.6	0.2
As	HCL-12	193.8	0.7

Table 2 GF operating parameters

Element	Ashing		Atomizing*	
	Temp.(°C)	-time(s)	Temp.(°C)	-time(s)
Te	800	- 40	2100	- 5
Tl	900	- 50	2200	- 5
Pb	600	- 40	2200	- 5
Bi	600	- 40	2000	- 5
Sb	900	- 50	2200	- 4
Sn	500	- 50(H ₂)		
	500	- 15	2100	- 5
Ga	600	- 40(H ₂)		
	600	- 15	2600	- 5
In	700	- 40(H ₂)		
	700	- 15	2000	- 6
As	800	- 40	2500	- 6

* Maximum power heating mode

カーにはかり取り，フッ化水素酸-硝酸を用いて熱板上で加熱分解し，冷却後一定の各種標準溶液を添加した。これらの操作はすべてクリーンベンチ内で行った。この溶液20μlをオートサンプラーで黒鉛炉に注入し，吸光度の測定はTable 1に示す条件で行い，ピーク面積積分値とピーク高さ値を同時に測定し比較した。

III. 実験結果と考察

1. 灰化条件の検討

Ni合金および金属Niをフッ化水素酸-硝酸で溶液化し，各種の標準溶液を一定量添加した。この溶液20μlを黒鉛炉に注入して灰化温度と原子化時の吸光度との関係測定して灰化曲線を求めた。一例としてNi合金(BCS CRM 345)中のInの結果をFig.1に示す。バースガスにArを用いた場合は1000℃付近でわずかに吸光度を示すが，一定の吸光度を示す灰化温度域が見られなかった。これはInF₃の沸点が1200℃にあり，Ar雰囲気中では沸点以下の温度で熱分解しないことと，これらの温度ではCまたはCOによる還元が不十分なため原子化直前に分子状で蒸発揮散したものと考えられる。なお，一定の吸光度を安定して得るためにはある程度広い灰化温度域が必要である。以上のことを考慮するとフッ化水素酸-硝酸溶液でバースガスにArを用いる方法は実際の分析には不適當である。そこで灰化時のみバースガスに還元力の強い水素を使用した。その結果Fig.1に示すように600~800℃において一定した高い吸光度が得られた。Ni合金の複雑な組成でも水素還元によって灰化が十分に行われたものと考察された。この傾向はSnやGaでも同様であった。しかし，水素による灰化より試料溶液に硫酸を添加し，黒鉛炉内で加熱して沸点差よりフッ化水素酸を除去し，分解点を有する硫酸塩にすることがTlやSbの場合には有効であった。Sbの結果をFig.2に示す。各元素の最適灰化条件をTable 2に示す。

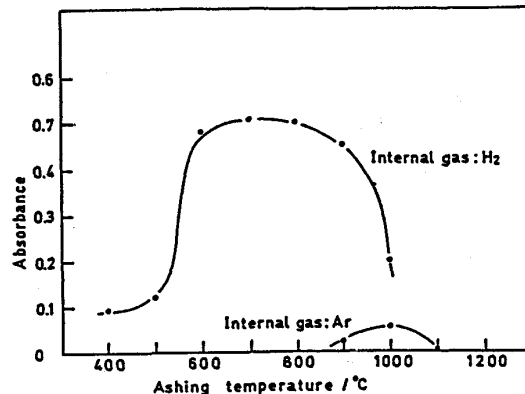


Fig.1 Effect of ashing temperatures on the absorbance of indium. (BCS CRM 345) In:0.1 μg/ml

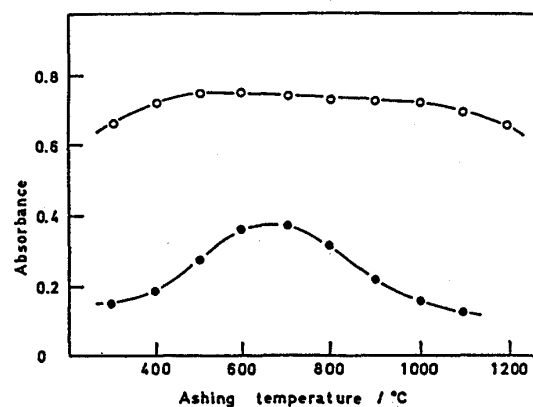


Fig.2 Effect of ashing temperatures on the absorbance of antimony. (Udimet 263) Sb:0.1 μg/ml
 —○— : HF+HNO₃+H₂SO₄
 —●— : HF+HNO₃

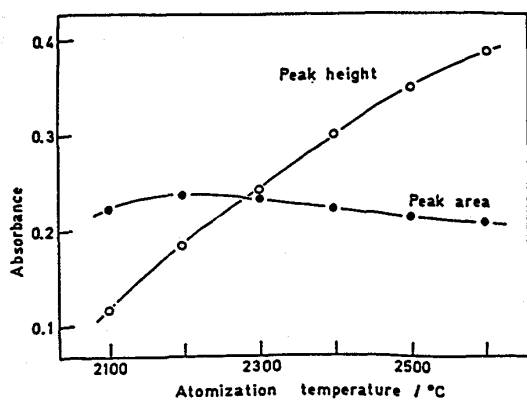


Fig.3 Effect of atomization temperatures on the absorbance of gallium. (BCS CRM 345) Ga:0.18 μg/ml

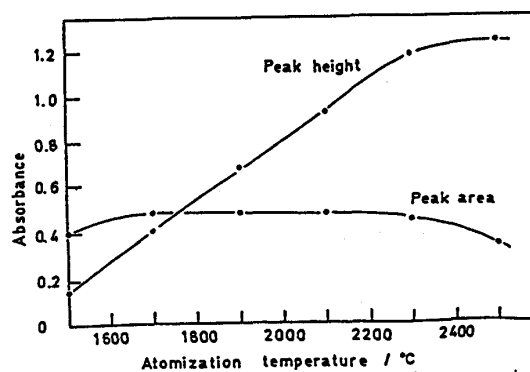


Fig.4 Effect of atomization temperatures on the absorbance of indium. (BCS CRM 345) In:0.1 μg/ml

2. 原子化条件の検討

原子化条件の検討にはⅢ. 1で用いた溶液を使用し、各元素の最適条件で灰化後、原子化温度を変化させ原子化曲線を求めた。Ni基合金中のGaをFig.3にInをFig.4に示した。ピーク面積積分値ではInで1900~2100℃において一定の吸光度が得られた。一方、Gaでは2200℃を最大に原子化温度が高くなるにしたがって吸光度はわずかに低値を示した。しかし2500℃以下ではメモリー効果が見られたので原子化温度は2600℃とした。この場合黒鉛炉を高温で使用すると黒鉛管の消耗が激しく、同一黒鉛管での測定回数が減少するなどの問題は有る。また、ピーク高さ値では両元素ともに原子化温度が高くなると吸光度は大となり一定の吸光度を示す原子化温度域が存在しなかった。各元素の最適原子化条件をTable 2に示す。

3. 共存元素の影響

Ni基合金中の合金元素として比較的少量に含有する元素はNi, Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta, Ti, Nb, Alなどである。そこで共存元素の影響を調べるため主成分のNiに各元素が5~2.0%共存する、フッ化水素酸-硝酸溶液に各種の分析元素を一定量添加した溶液と添加しないブランク溶液を調製した。これらの合成溶液を用いTable 1, 2に示す条件で測定し、Ni溶液の値と比較した。Inの結果をTable 3にGaの結果をTable 4に示す。Inの場合、ピーク高さ値ではCo, Fe, Mo, Wが高値を示したが、ピーク面積積分値では良好な値を示した。Gaの分析波長287.4nmを用いた場合、Feを含有するとピーク高さ値およびピーク面積積分値ともに高い値を示した。これはGaの287.427nmにFeの287.417nmが近接していることによることが判明した。そこで417.2nmを用いた場合、ピーク高さ値ではCo, W, Mnが高値を示した。しかし、ピーク面積積分値ではほとんど影響しなかった。以上の結果からInおよびGaは吸光度をピーク面積積分法で測定することが共存元素の影響に対して有効であることが判明した。この挙動はTe, As, Snも同様であった。一方、Pb, Bi, Tl, Sbはピーク高さ値を測定することが適していた。

検量線作成用溶液は一部の試料を除き、Ni溶液に分析元素の標準溶液を添加して調製すればよい。

Table 3 Effect of diverse elements on the relative absorbance of indium in nickel solution*

Mass% of diverse elements	Relative absorbance**	
	Peak-area	Peak-height
Ni (10mg/ml)	1.00	1.00
Ni - 20 Co	1.01	1.10
- 20 Cr	0.99	1.05
- 20 Fe	1.03	1.13
- 10 Mo	0.98	1.07
- 10 W	0.98	1.11
- 5 Mn	0.99	0.94
- 5 Ti	1.00	1.05
- 5 Nb	0.99	1.03
- 5 Ta	0.98	1.05
- 5 Al	1.01	1.05
Without matrix	0.65	1.43

* Indium added : 0.1µg/ml

** Absorbance of indium in nickel solution : 1.00

Table 4 Effect of diverse elements on the relative absorbance of gallium in nickel solution*¹

Mass% of diverse elements	Relative absorbance* ²			
	287.4nm* ³		417.2nm* ³	
	Pk-A* ⁴	Pk-H* ⁵	Pk-A* ⁴	Pk-H* ⁵
Ni (10mg/ml)	1.00	1.00	1.00	1.00
Ni - 20 Co	1.01	1.08	0.99	1.07
- 20 Cr	1.00	0.95	0.98	0.96
- 20 Fe	1.77	1.69	0.96	0.94
- 10 Mo	1.02	1.03	0.99	1.04
- 10 W	0.99	1.10	0.99	1.06
- 5 Ta	1.00	1.06	0.98	1.03
- 5 Ti	0.99	1.03	0.98	1.03
- 5 Nb	0.99	1.09	0.98	1.02
- 5 Mn	0.97	1.08	0.98	1.06
- 5 Al	0.99	1.03	1.00	1.05
Without matrix	0.36	0.24	0.33	0.23

*¹ Gallium added : 0.1µg/ml

*² Absorbance of gallium in nickel solution : 1.00

*³ Analytical line

*⁴ Peak-area

*⁵ Peak-height

4. 検出限界と黒鉛炉の使用回数

各元素の感度，検出限界および黒鉛炉の適正使用回数をTable 5に示した。20回測定ごとの吸光度の平均値と相対標準偏差値を算出し，相対標準偏差値が2%以内にとどまる加熱回数域を適正使用回数とした。

IV. 実試料の分析結果

Table 1, 2の測定条件にしたがって，実試料を分析した。Ni基合金や鉄鋼の標準試料を用いた場合，いずれの元素についても表示値または参考値と良い一致が見られた。一例をTable 6に示す。

Table 5 Sensitivities and limits of detection

Element	Sensitivities	Limits of detection	Limits of number of firings
	1%Absorp./pg	3 σ /pg	
Te	5	5	400
Tl	6	10	120
Pb	3	10	400
Bi	3	5	400
Sb	5	25	120
Sn	6	10	350
Ga	9	30	140
In	3	10	350
As	10	40	500

n=20
50 μ l injections

Table 6 Analytical results of nickel-based superalloys

Sample		Te	Tl	Pb	Bi	Sb	Sn	Ga	As	In
NBS SRM 898	Certified	0.54	2.76	2.5	1	--	--	--	--	--
	Found	0.53	2.76	2.5	1.1	--	--	5.0	1.3	--
BCS CRM 346	Certified	12	1.1-2.5*	21	10	47	91	50-58*	--	18-20*
	Found	12.1	1.8	21.2	10.0	46.7	92	53	50.9	18.3

* Analytical value, Unit:ppm

V. 結言

黒鉛炉原子吸光法によりNi基超耐熱合金中の微量成分の定量を検討した。試料をフッ化水素酸と硝酸で分解し，直接黒鉛炉で原子化する場合，パージガスにArを用いるとSn, Ga, In, Tl, Sbはフッ化物イオンの影響をうけた。TlやSbの場合は試料溶液に硫酸を添加すると黒鉛炉内で沸点差よりフッ化水素酸を除去できた。また，灰化時に水素を通気するとSn, Ga, Inの揮散を防止できた。更に，Platformの使用とビーク面積積分法により多くの共存元素の影響を抑制することを可能とした。

Platformの使用により高温かつ恒温状態で安定した原子化が可能となり感度や精度が向上し，同一黒鉛炉での使用回数が改善できた。

VI. 参考文献

- 1) B.V.L'vov : Zh.Prikl.Spectrosk.27 (1977) 395.
- 2) 小林剛，鯨井脩，広瀬文雄，大河内春乃：日本金属学会誌，48 (1984) 542.
- 3) 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.
- 4) 小林剛，井出邦和，大河内春乃：日本金属学会誌，50 (1986) 921.