

N 841-72-21

〈技術レポート〉

本資料は 年 月 日付けて登録区分、
変更する。 2001. 6. - 6

[技術情報室]

ジルコニウム合金の標準分析法

1972年7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

TN 841-72-21
(1972.7)



ジルコニウム合金の標準分析法

実施責任者 佐藤 均*

報告者 辻 信雄* 和地 勇*

大内 義房* 鈴木 猛*

落合 建一* 平野 治*

池田 久* 近藤 熟*

照沼 友之* 酒井 文明*

寺門 茂* 加藤木 賢*

重本 幹男* 高橋 俊也*

秋山 繁夫* 岡本 正文*

湯沢 昭市 **

期間 1970年4月1日～1972年3月31日

目的 新型転換炉の炉材料として用いられる各種ジルコニウム合金の日常分析のための標準分析法の確立

要旨

ジルカロイをはじめとするジルカロイ合金はその化学的、機械的、核的性質がすぐれていることにより、原子炉用材料として広く活用されてきている。これらのジルカロイ合金の受入分析、材料分析、試験開発研究のために標準分析法を確立する必要がある。

先に日本原子力研究所よりJAERI-4050「ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析」が報告された。しかしこの報文中にはニオブを含むジルコニウム合金、オゼナイト、2.5%ニオブ合金の分析法は含まれていない。

本報は、ニオブを含むジルコニウム合金中の各種不純物の分析方法について検討し、分析方法を確立することを目的とした結果得られた成果についての報告である。これを標準分析法として1冊にまとめた。

* 東海事業所技術部分析課

** 核燃料部業務課

目 次

1. アルミニウム (Al)	1
1-1 クペロン抽出分離	1
1-2 イオン交換分離原子吸光法	5
2. ほう素 (B)	8
2-1 メチレン青吸光光度法	8
3. 炭 素 (C)	11
3-1 高周波加熱一クーロメトリー法	11
4. カルシウム (Ca)	14
4-1 直接原子吸光法	14
4-2 陽イオン交換一原子吸光法	16
5. カドミウム・鉛 (Cd・Pb)	21
5-1 ジチゾン抽出ポーラログラフ法	21
6. 塩 素 (Cl)	27
6-1 塩化銀比濁法	27
7. コバルト (Co)	30
7-1 DDTG 抽出吸光光度法	30
8. クロム (Cr)	33
8-1 ジフェニルカルバジド吸光光度法	33
9. 銅 (Cu)	36
9-1 ジエチルジチオカルバミン酸 ベンゼン抽出吸光光度法	36
10. 鉄 (Fe)	39
10-1 O-フェナントロリン吸光光度法	39
11. マグネシウム・ナトリウム (Mg・Na)	42
11-1 原子吸光法	42
12. マンガン (Mn)	45
12-1 過ヨウ素酸酸化吸光光度法	45
12-2 DDTG 抽出一原子吸光法	48
13. モリブデン (Mo)	51
13-1 オキシン抽出吸光光度法	51
13-2 ジチオール抽出吸光光度法 (Mo・W)	54

14. 硝 素 (N).....	5 8
14-1 チモール吸光光度法.....	5 8
14-2 インドフェノール吸光光度法.....	6 1
15. ニオブ (Nb).....	6 4
15-1 過酸化水素吸光光度法.....	6 4
15-2 ポーラログラフ法.....	6 7
16. ニッケル (Ni).....	7 0
16-1 ジメチルグリオキシム抽出吸光光度法.....	7 0
17. けい素 (Si).....	7 3
17-1 モリブデン青吸光光度法.....	7 3
17-2 陰イオン交換—モリブデン青吸光光度法.....	7 6
18. すず (Sn).....	8 0
18-1 ヨウ素酸カリウム滴定法.....	8 0
18-2 ヨウ化物抽出・オキシン抽出吸光光度法.....	8 2
19. チタン (Ti).....	8 6
19-1 チオシアニ酸塩—TOPO 抽出吸光光度法.....	8 6
19-2 スルホサルチニ酸吸光光度法.....	8 8
19-3 陰イオン交換分離—スルホサルチニ酸吸光光度法.....	9 1
20. ウラン (U).....	9 4
20-1 イオン交換アルセナゾⅢ吸光光度法.....	9 4
21. タングステン (W).....	9 7
21-1 α -ベンゾイン抽出—ポーラログラフ法.....	9 7
22. 水 素 (H).....	10 1
22-1 真空加熱法.....	10 1
23. 酸 素 (O).....	11 0
23-1 真空融解法.....	11 0
24. けい光X線分析法 (Sn, Fe, Ni, Cr, Cu, Ti, Hf, Nb).....	11 9
24-1 直接法.....	11 9
25. 発光分光分析法 (多成分同時分析).....	12 4
25-1 低電圧スパーク (L.V.S) 法.....	12 4
25-2 酸化物直流アーケ励起法.....	12 8
25-3 酸化物直流アーケ励起法 (Hf).....	13 3

1. アルミニウム

1-1 (クペロン抽出分離一抽出光度法)

1. 要旨

試料を硫酸と硫酸アンモニウムで分解し、ジルコニウムなどをクッペロン錯塩として、クロロホルムで抽出除去する。次にクロムなどを2-メチルオキシン錯塩として抽出除去したのちアルミニウムをオキシン錯塩としてクロロホルムに抽出し、この溶液を波長390 nmでの吸光度を測定してアルミニウムを定量する。

2. 適用範囲

本法は、ジルコニウム、ジルカロイ、ジルコニウム-ニオブ合金およびオゼナイト合金中の10~150 ppmのアルミニウムの分析に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) 標準アルミニウム溶液：純金属アルミニウム0.100gを塩酸(1+1)10mlに加熱溶解したのち水で希釈し正しく1ℓとする。この溶液20mlを正しくとり水で希釈して1ℓにする。この溶液は、1mlあたり2μgのアルミニウムを含む。
- 2) クペロン溶液(8%)：クペロン80gと硫酸ヒドロキシルアミン5gをあらかじめ10°C以下に冷却した水1ℓに溶解し、できるだけすみやかにろ過し、冷暗所に保存する。使用のつど調製する。
- 3) クロロホルム
- 4) 水：再蒸留水を使用する。
- 5) 2-メチルオキシン溶液(4%)：特級2-メチルオキシン4gを冰酢酸10mlを加えて加温溶解し水で100mlとする。冷暗所に保存すれば1ヶ月は使用できる。
- 6) オキシン溶液(1%)：特級オキシン2gを冰酢酸5mlを加えて加温溶解し水で200mlとする。冷暗所に保存すれば1ヶ月は使用できる。
- 7) 酢酸アンモニウム溶液(15%)
- 8) シアン化カリウム溶液(5%)
- 9) 硫酸
- 10) 硫酸アンモニウム
- 11) 日立分光光度計 139型 セル(10mm)

4. 操作

操 作 手 順	備 考
1) 試料 2 g 以下をピーカー (100 ml) に正しく ねかりとる。	1) 通常の試料中にアルミニウムは 60 ppm 程度含まれているので 1 g で十分である。
2) 試料 1 g につき硫酸 10 ml と硫酸アンモニウム 5.0 g および過塩素酸 1 ml を加え、時計ざらでふ たをし、加熱分解する。	2) 硫酸白煙が発生するまで加熱を 続ける。
3) 放冷したのち、水 20 ~ 30 ml を加え塩類を溶 解し、メスフラスコ (100 ml) に移し入れ、標 線まで水を加えてよく振りまぜる。	
4) 試料溶液からジルコニア 400 mg 以下を含む 溶液を分液漏斗 (200 ml) に分取する。	4) アルミニウムとして 2 ~ 30 μg となるように分取する。ジル コニアが 400 mg 以上になると クペロン抽出のさい液量が多くな り操作も煩雑になる。
5) この溶液にクペロン溶液を添加したときに硫酸 濃度が 1 ~ 2 N となるように硫酸を加える。	5) 硫酸濃度が 0.7 N 以上では、ア ルミニウム、マンガンは水相に 残り、ジルコニアはクペロン 錯塩として抽出される。
6) 分液漏斗中の液温を 10 °C 以下に冷却する。	6) クペロンの分解を防ぐために行 う。
7) クペロン溶液をジルコニア 100 mg につき 15 mg の割合で加え、1 分間振り混ぜる。添加 したクペロン溶液と等量のクロロホルムを加え 2 分間振り混ぜジルコニア錯塩を抽出する。	7) 抽出操作はクペロンの分解を防 ぐため 20 °C 以下で行う。
8) 有機相を捨て、クペロン溶液 3 ml を加え振りま せる。	
9) クロロホルム 10 ml を加え 2 分間振りませる。	
10) 有機相は捨て、さらに 9) の操作を 2 回くり返 えす。	

操作手順	備考
<p>11) 水溶液をビーカー(100ml)に移し入れ、液量を5ml以下まで加熱濃縮する。</p> <p>12) 放冷したのち、硝酸2mlおよび塩酸1mlを加える。再び加熱して白煙を発生させ、無色透明の溶液とする。</p> <p>13) 放冷したのち、水を加え約50mlとする。この液に2-メチルオキシン溶液(4%)3ml、酢酸アンモニウム溶液(15%)3mlを加え、希アンモニア水でpHを5.0±0.2に調節する。次に水浴±60°Cで5分間加熱する。</p> <p>14) 放冷したのち、分液漏斗(100ml)に移し入れ、クロロホルム10mlを加え1分間振り混ぜる。</p> <p>15) 有機相をすてる。クロロホルム10mlを加えて1分間抽出する。</p> <p>16) 15)の操作をくり返す</p> <p>17) 水相をビーカー(100ml)に移し入れ、希塩酸を加えpH2以下とし、水浴上で加温クロロホルムを除去する。</p> <p>18) 放冷したのち、オキシン溶液3mlを加え、希アンモニア水でpH5.0±0.2に調節する。次にシアン化カリウム溶液(5%)1mlを加える。</p> <p>19) 溶液を分液漏斗(100ml)に移し入れ、水で約100mlとする。クロロホルムを正しく10ml加え1分間振り混ぜる。</p> <p>20) 有機相を脱脂綿でろ過し、吸収セル(10mm)にとり、水を対照にして波長390nmでの吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線よりアルミニウム量を求める。</p> <p>21) 空試験溶液は全操作を通して行い補正する。</p>	<p>12) 溶液中に残っているクペロンを分解する。クロムを含む試料の場合はクロム(III)で淡黄色となる。</p>

5. 検量線の作り方

標準アルミニウム溶液 2～30 mgを段階的にビーカー(100 ml)にとる。水を加え液量を約 50 ml とし、オキシン溶液 3 ml、酢酸アンモニウム溶液 3 ml を加える。希アンモニ水で pH 5.0 ± 0.2 に調節する。分液漏斗(100 ml)に移し入れ、以後、操作手順 19)以下と同様に行いアルミニウム量と吸光度との関係線を作り、検量線とする。

6. 解説

1) 本法は

- (1) JAERI 4050 「ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析」(1969)
 - (2) 本島健次、橋谷 博、吉田秀世、分析化学 11, 659 (1962)
 - (3) 橋谷 博、勝山勝夫、佐川千明、本島健次：分析化学 16, 596 (1967)
 - (4) ジルカロイ分析小委員会資料 16.78
 - (5) PNCT-3157 (東海報一技-17) 1969 を参考にして作成した。
- 2) pH 1～2 におけるクペロン抽出では、ジルコニウム、マンガン、すず、鉄、銅、ハフニウム、タンクステンなどがクペロン錯塩として、クロロホルムに定量的に抽出される。
- 3) クペロン抽出後、クロムは水相に残り、アルミニウムのオキシン抽出光度法の妨害となる。クロムは、pH 5～9 で 2-メチルオキシン錯塩として抽出される、アルミニウムは、この試薬と錯塩は作らないが、pH 5.2 以上で加水分解し負の誤差を与える。
- 4) クペロン抽出用、クロム除去用、アルミニウム抽出用の分液漏斗は同じものを使用しない。また、ビーカーも溶液を分液漏斗に移し終ったものを洗わずに使用してはいけない。ジルコニウム、クロムが正の誤差を与える。
- 5) ブランク値を小さくするため、中性および弱アルカリ性塩試薬は、溶解後 5 Aろ紙でろ過し、粒子状アルミニウムを除いておく。

6) 検量線の一例を図 1-1 に示す。

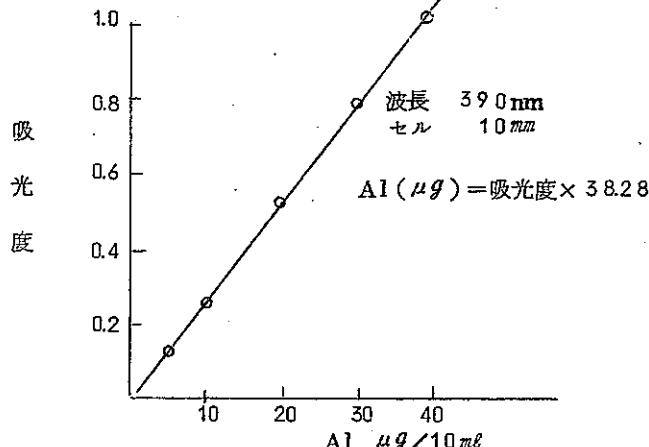


図 1-1 アルミニウム検量線の 1 例

1-2 (イオン交換分離-原子吸光法)

1. 要 旨

試料をフッ化水素酸で分解し、塩酸を加え、強塩基性陰イオン交換樹脂をもちいて、ジルコニウムおよびすずを分離する。流出液に過塩素酸を加えて濃縮、冷却後水を加えて 100 ml メスフラスコに移し定容とする。以下原子吸光を測定し含有量を求める。

2. 適用範囲

本法はジルコニウム、ジルカロイ、ジルコニウム-ニオブ合金およびオゼナイト合金中の 10 ~ 500 ppm のアルミニウムの分析に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) 塩酸 (1+3)
- 2) 過塩素酸
- 3) フッ化水素酸
- 4) 塩酸-フッ化水素酸溶液：塩酸 (1+1) 1.0 ml, フッ化水素酸 (46%) 30 ml に水を加えて 1 l とする。この溶液は約 0.06 N 塩酸、約 0.8 N フッ化水素酸を含む。
- 5) 硝酸銀溶液 (1 W/V %)
- 6) 標準アルミニウム溶液 ($10 \mu g Al/ml$)：金属アルミニウム 0.1000 g を白金皿にはかりとり塩酸 10 ml で分解して水で正しく 1000 ml とし、これを原液とする。
- 7) イオン交換樹脂塔：ポリエチレン製樹脂製の第 1 図の構造をもつ樹脂塔を用いる。イオン交換樹脂は強塩基性樹脂 Dowex 1 × 8 で粒度は乾燥状態で 50 ~ 100 メッシュ相当のものを用いる。イオン交換樹脂塔に膨潤状態の樹脂 75 ml をメスシリンダーではかりとり気泡の入らないように注意しながら流し込む。これに毎分 10 ml の流速で塩酸-フッ化水素酸溶液約 500 ml を流したのち、引続き水を流し、硝酸銀溶液を指示薬として塩素イオンの認められなくなるまで洗浄して使用する。使用後は毎分 10 ml の流速で塩酸-フッ化水素酸溶液 250 ml, 塩酸 (1+3) 500 ml, 水 750 ml を流したのち、ひき続き水を流し、硝酸銀溶液を指示薬として塩素イオンの認められなくなるまで洗浄して使用する。
- 8) 原子吸光装置

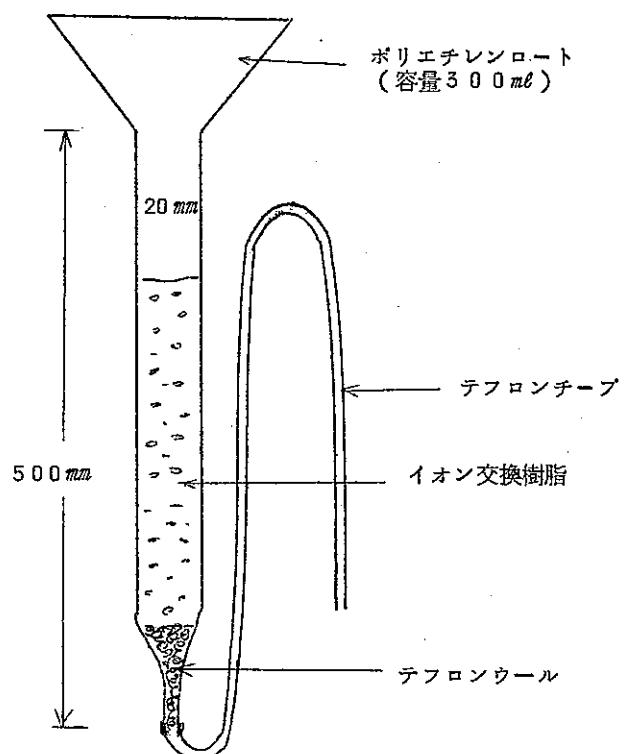


図 1-2 イオン交換樹脂塔

4. 操作

操作手順	備考
1) 試料 1.00g をポリエチレンビーカー（容量 200ml）にはかりとり、水 20~30ml を加えて試料をおおい、フッ化水素酸 3ml を少量づつ数回にわけて加え試料を分解する。	1) 反応が激しいので、フッ化水素酸を少量づつ加える。添加後はポリエチレン製時計皿でふたをする。未分解物があれば硝酸 1滴を加え水浴中で加熱して完全に分解する。
2) 塩酸 (1+3) 2ml を加え、ポリエチレン製メスシリンドラーに移し 100ml にうすめる。	
3) この溶液をイオン交換樹脂塔に通し、流出液量を毎分 10ml になるように調節し、ポリエチレンビーカー（容量 500ml）に集める。	3) 樹脂が混入しないよう注意する。
4) 塩酸-フッ化水素酸溶液 250ml を樹脂塔に通し、流出液を操作 3) と同一のビーカーに集める。	4) 不溶性物質があればこしわける。

操作手順	備考
<p>5) 流出液を水浴上で加熱し約10mlまで濃縮した のち白金皿(50ml)に移し、過塩素酸10mlを 添加し加熱して、過塩素酸の白煙を発生させ約3 mlまで蒸発する。</p> <p>6) 冷却後水20~30mlを加え加熱して塩類を溶 解する。室温に冷却し50mlのメスフラスコに移 し水で標線までうすめてよく振りませる。</p> <p>7) この溶液がら原子吸光装置を用いて、常法によ り下記の条件に従って測定する。</p>	

5. 測定条件

原子吸光装置: Perkin Elmer 403

中空陰極ランプ: A1 単管

バーナー: 高温バナー

記録計: 日立レコーダー QPO 54型

波長: 309.2Å

スリット: 4 (1.0mm)

ランプ電流: 2.0mA

C₂H₂: 57.5 (10.5ℓ/min)

N₂O: 37.5 (12.0ℓ/min)

6. 検量線の作り方

標準アルミニウム溶液0, 4, 8, 10mlをそれぞれ100mlポリエチレンビーカー(200ml)にとり、鉄1.5mg, ニッケル1.0mg, クロム1.0mgをそれぞれの標準溶液に添加し、さらにフッ化水素酸3mlを加え、分析操作2) 以降に従って操作し、吸光度とアルミニウム量との関係線を求めて検量線とする。

7. 解説

1) 本法はジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析JAERI-4050, ジルコニウム, ジルコニウム合金中のアルミニウム定量方法, 住友金属中研分析法を参考にして作成した。

2 ほ う 素

2-1 (メチレン青一吸光光度法)

1. 要 旨

試料を硫酸とフッ化水素酸に溶解し、一定時間放置したのち、メチレン青を加え、ジクロルエタンで抽出し、ジクロルエタン相を水洗いしてから、波長 660 nm での吸光度を測定してほう素を定量する。

2. 適用範囲

本法は、ジルコニウムおよびジルカロイ中の 0.5 ~ 10 ppm のほう素の分析方法に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) 標準ほう素溶液：ホウ酸 0.413 g を水に溶解して 250 ml とし、0.1 mg/ml の原液とする。必要量だけ水で正しく 200 倍に希釈する。
- 2) メチレン青溶液 (0.001M)：メチレン青 1.8696 g を水に溶解して 500 ml とし、使用時に必要量だけ水で正しく 10 倍に希釈する。溶液は遮光して保存する。
- 3) 硫酸：硫酸（特級）約 100 ml にフッ化水素酸約 5 ml を加え、強い白煙が出るまで加熱する。放冷後、その一部を水で希釈して、1 N 硫酸溶液とする。
- 4) フッ化水素酸 (5%)
上記試薬類はポリエチレン容器に貯える。
- 5) ジクロルエタン：1.2 ジクロルエタン (1 級) をそのまま用いる。
- 6) 水：蒸留水を使用する。
- 7) 分光光度計：日立 139 型分光光度計 セル (10 mm)

4. 操 作

操 作 手 順	備 考
1) 試料 0.2 ~ 0.3 g をポリエチレンビーカー (100 ml) に正しくはかりとる。	1) これ以上試料を採取すると溶解が難易になる。
2) 硫酸 (1 N) 3 ml およびフッ化水素酸 (5%) 5 ml を加えポリエチレン製時計ざらでおおい溶解する。	2) 溶解が完全でない場合は水浴上で、ゆるやかに加熱して溶解する。

操作手順	備考
<p>3) 放冷後、溶液をポリエチレン分液漏斗(100 ml)に移し入れ、水を加えて液量を20 mlとし、室温で30分以上放置する。</p> <p>4) メチレン青溶液3 mlおよびジクロルエタン10 mlを正しく加えて1分間振り混ぜる。</p> <p>5) 静置して2相を分離したのち、ジクロルエタン相を別のポリエチレン分液漏斗(10 ml)に移し水10 mlを正しく加え、1分間振り混ぜて洗浄する。</p> <p>6) 約15分後にジクロルエタン相を脱脂綿でろ過し、吸収セルにとり、ジクロルエタンを対照液として波長660 nmにおける吸光度を測定する。</p> <p>7) あらかじめ作成してある検量線よりほう素量を求める。空試験を平行して行ない吸光度を補正する。</p>	<p>3) あらかじめ分液漏斗に20 mlの線をしるしておくこと。</p>

5. 検量線の作り方

既知量のほう素0～2.0 μg を段階的に100 mlポリエチレンビーカーにとり、本文に従つて吸光度を測定して、ほう素量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

6. 解説

(1) 本法は

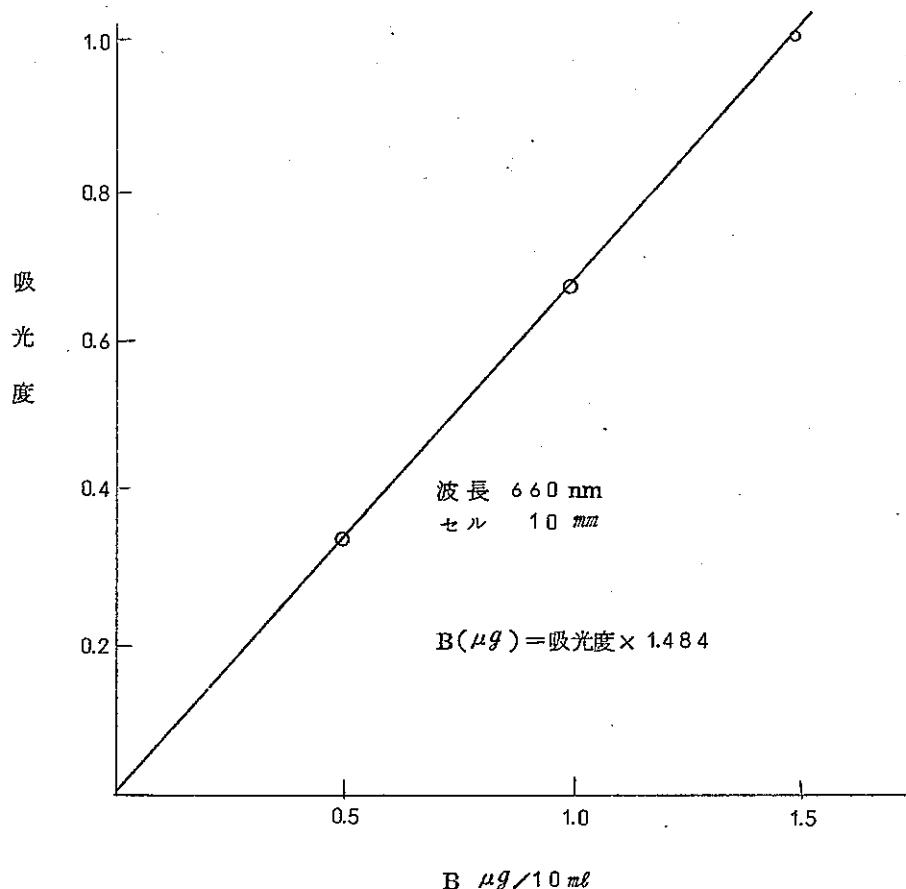
- 1) 須藤恵美子、池田祥子：分析化学、17, 1197(1968)
 - 2) 福士忠雄、柿田八千代：分析化学、15, 553(1966)
 - 3) JAERI 4050 p 10 メチレンブル吸光光度法を参考にして作成した。
- (2) 使用する器具類は、フッ化水素酸に半日以上つけておく。2回目からは、ビーカー、分液ロートはメチルアルコール(特級)で洗いイオン交換水と蒸留水でよく洗浄する。この場合水道水は使わない様に注意する。

なお上記の洗浄法はホウ素量0.5 ppm以下の場合に適用する。

- (3) 空試験値は、バラツキやすいので、2個平行して行う。

(4) 検量線の一例を図 2-1 に示す。

図 2-1 ホウ素の検量線の 1 例



3 炭 素

3-1 (高周波加熱クーロメトリー)

1. 要 旨

試料を酸素気流中 1300°C で高周波誘導加熱により燃焼させ、生成した二酸化炭素を過塩素バリウム溶液に吸収させる。二酸化炭素の吸収によって変化した pH をもとの pH になるまでパルス電流によって定電流电解を行ない、そのときのパルス電流から炭素を定量する。

2. 適用範囲

本法はジルコニウム、ジルカロイ、ジルコニウムニオブ合金およびオゼナイト合金中の 20~750 μg の炭素の定量に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) 吸収液：過塩素酸バリウム 150 g を水 1 ℥ に溶かす。イソプロピルアルコール 20 ml を加え、よく混ぜる。
- 2) 陽極槽液：過塩素酸バリウム 200 g を水 1 ℥ に溶かす。これを陽極槽液に入れ、ついで炭素バリウム粉末を目盛まで加える。
- 3) 比較電極槽液：2) の溶液 100 ml に、塩化ナトリウム 3 g を溶かして使用する。
- 4) 助燃剤：電解鉄およびすず
- 5) 装置：国際電気“クーロマチック C”VK-10型

この装置は次の主要部から構成されている。

加熱部：出力調節、加熱時間の設定ができる出力 1 KW の高周波誘導加熱装置および燃焼管からなる。

酸素精製部：酸素中の炭化水素、一酸化炭素、二酸化炭素を除くためのもので、800°C に加熱した白金アスペスト、ソーダライムからなる。

セル部：生成した二酸化炭素の吸収管、過塩素酸バリウム吸収液、pH 変化を検出するガラス電極、パルス電流による電気滴定部からなる。

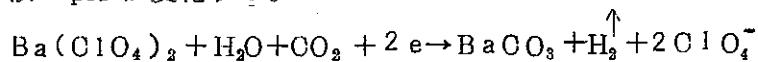
- 6) 高周波加熱用るつぼ：磁製、24 φ × 23 mm のつぼは使用する前にあらかじめ 1000°C で空焼したもの。

4. 操作

作業手順	備考
1) セル部の吸収槽に、吸収液を目盛まで注入する。 高周波誘導加熱装置、計測部、セル部のスイッチを入れ、流量計A、B、Cの流速がそれぞれ 700~1000, 100~150, 150~200 ml/min になるよう調節する。	
2) 30分間以上放置し、装置各部を安定させる。	
3) 取扱説明書の指示どおりにpHを設定する。	3) 吸収液を交換した直後は測定ごと にpHの設定を行う。
4) 炭素含量に応じ試料 0.5~2 gをるつぼに正しくはかりとる。	
5) 鉄とすずをそれぞれ0.5 gを正しくはかりとり、るつぼに加える。	5) 試料の調製のしかたは図3-1に 示すように調製する。
	<p>鉄 試料 すず</p>
	図3-1 ルツボ中の試料
6) 加熱装置に装填し、90~210秒間加熱したのち、発生する二酸化炭素を過塩素バリウム溶液に吸収させそのときのカウント数を記録する。	
7) 全操作を通じて空試験を行う。	
8) 次式により炭素量を求める。	
$\text{炭素 (ppm)} = \frac{A - B}{W} \times 0.5$	
A : カウント数 (カウント)	
B : 空試験値 (カウント)	
W : 試料量 (g)	

5. 解 説

- 1) この方法はファラデーの法則を応用した定電流电解法である。試料の燃焼によって生成した二酸化炭素はあらかじめ pH 約 9 に設定した過塩素酸バリウム溶液に吸収され、つぎの反応によって溶液の pH が変化する。



pH の変化をガラス電極によって電圧の変化として検出し、この信号によってもとの pH になるまで一定なパルスで電気分解を行う。

もとの pH になるまでに要したパルス数を計測し、パルス数と炭素量が比例関係にあることから炭素が定量できる。

- 2) パルス 1 個の電気量は 8×10^{-8} クーロンになるように調整されており、1 パルスが 0.5×10^{-6} g の炭素に担当する。

4. カルシウム

4-1 (直接原子吸光法)

1. 要 旨

試料をふつ化水素酸、硝酸で溶解し、メスフラスコに移し入れ、カリウム溶液を添加する。亜酸化窒素ーアセチレン炎を使用、422.7 nmでの吸光度を測定してカルシウムを定量する。

2. 適用範囲

本法はジルコニウム、ジルカロイ、ジルコニウムニオブ合金およびオゼナイト合金中のカルシウム2 ppm以上の試料に適用する。吸光度0.001を示す濃度はコンセントレーションダイヤル目盛100で約0.005 ppmである。

3. 試薬および装置

- 1) ふつ化水素酸(1+4)
- 2) 硝 酸
- 3) カリウム溶液(10mg/ml)。特級KCl 19gを水に溶解し1lとする。
- 4) カルシウム標準溶液(5μg/ml)：特級CaCO₃を100~105°Cで1時間乾燥後、0.125gを秤り少量の水で溶解し、塩酸(1+1)10mlを除々に加える。500mlメスフラスコに移し入れ水を標線まで加える。この溶液25mlを分取し正しく500mlとする。
- 5) ポリプロピレン製メスフラスコ(100ml)
- 6) 原子吸光分光分析装置
パーキンエルマー社製403型

4. 操 作

操 作 手 順	備 考
1) 試料1.0gをポリエチレン製ビーカー(100ml)に秤りとる。 2) 水約20mlを加え、さらにふつ化水素酸(1+4)10mlを加えポリエチレン製時計皿でふたをする。	2) 分解後、不溶性残査のある場合は硝酸数滴を加え溶解する。

操作手順	備考
3) ポリプロピレン製メスフラスコ(50ml)に移し入れる。カリウム溶液6mlを加え水を標線まで加えてよく振りませる。	
4) 垂酸化窒素ーアセチレン炎を使用し波長422.7 nmでの吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線よりカルシウム含有量を計算する。	4) 吸光度の測定は原子吸光装置取扱法にしたがって行う。

◦ 吸光度測定条件(パーキンエルマー社 403型)

スリット巾	4
測定様式	Concentration. ダイヤル目盛100~200
ガス流量目盛	N ₂ O 40—C ₂ H ₂ 57
炎の状態	赤炎5~7 mm
バーナーへッド位置	目盛7.8

5. 検量線の作り方

分析試料と同主成分試料1.0gを6個のポリエチレンビーカーに秤りとり、操作法同様に溶解、ポリプロピレン製メスフラスコに移し入れる。標準カルシウム溶液をそれぞれ、0, 1, 2, 3, 4, 5ml添加し、カリウム6.0mgを加え標線まで水を加えてよくふりませ、吸光度を測定する。カルシウム含有量と吸光度の関係線を作り、原点を通るように平行移動し検量線とする。

6. 解説

- 1) Zry-2, Zr-Nb合金共存による、カルシウム吸光度への影響は、50ml中に1g共存で約20%の減少となる。
- 2) 50ml中に1.5g以上の試料が共存すると吸光度のバラツキが±10%程度となり測定不可能となる。

3) 検量線の1例

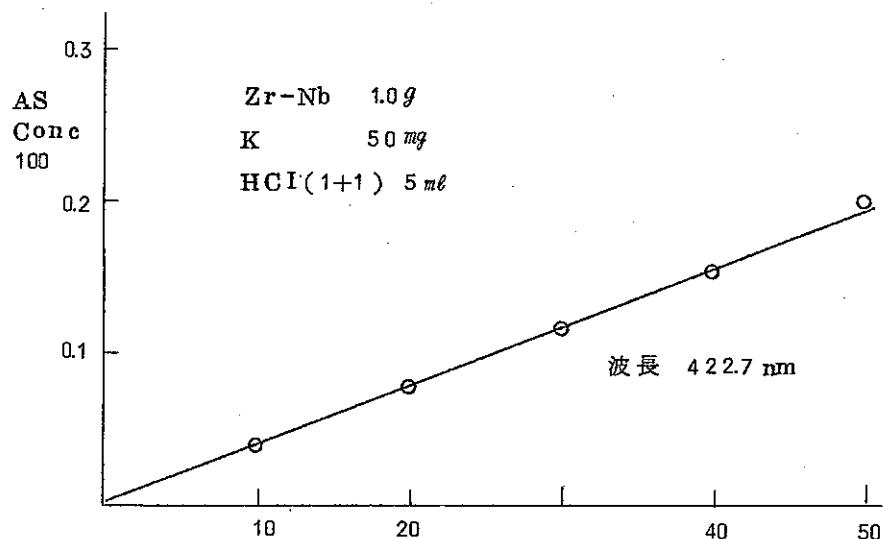


図 4-1 カルシウム検量線の1例

4-2 (陽イオン交換-原子吸光法)

1. 要旨

試料をふつ化水素酸、硝酸で溶解し、ポリエチレン製イオン交換カラムに流し入れカルシウムを吸着する。洗浄した後蒸留塩酸で溶離する。溶離液を濃縮後メスフラスコに移し入れ、カリウム溶液を添加する。

亜酸化窒素-アセチレン炎を使用し波長 422.7 nmでの吸光度を測定しカルシウムを定量する。

2. 適用範囲

本法はジルコニウム、ジルカロイ、ジルコニウム-ニオブ合金およびオゼナイト合金中のカルシウム 0.2 ppm 以上の試料に適用する。吸光度 0.001 を示す濃度はコンセントレーションダイヤル目盛 100 で約 0.004 ppm である。

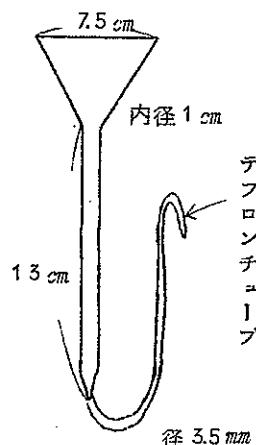
3. 試薬および装置

- 1) ふつ化水素酸
- 2) 硝酸
- 3) 等温蒸留塩酸(約 6 N)
- 4) 塩化ナトリウム溶液(1.5M) : 特級 NaCl 87.6 g を水に溶解し 1 l とする。

- 5) カリウム溶液 ($10 \text{ mg}/\text{ml}$) : 特級 KCl 19 g を水に溶解し 1 l とする。
- 6) カルシウム標準溶液 ($5 \mu\text{g}/\text{ml}$) : 特級 CaCO_3 を $100 \sim 150^\circ\text{C}$ で 1 時間乾燥後, 0.125 g を秤り少量の水で溶解し, 塩酸 (1+1) 10 ml を除々に加える。 500 ml メスフラスコに移し入れ標線まで水を加える。この溶液 25 ml を分取し正しく 500 ml とする。
- 7) 陽イオン交換樹脂: ダイヤイオン, SK-1A, $100 \sim 200$ メッシュ。
- 8) ポリエチレン製イオン交換カラム:

樹脂柱の準備。

カラムの下部にテフロンワールをつめ, 混潤状態の樹脂 20 ml を加える。塩酸 (1+3)



塩化ナトリウム (1.5 M) 100 ml づつを交互に流し入れ流速 $2 \sim 5 \text{ ml}/\text{min}$ で数回洗う。最後に等温蒸留塩酸 (1+3) 100 ml で H^+ 型として, Cl^- イオンが検出されなくなるまで水洗いをする。

- 9) ポリプロピレン製メスフラスコ (50 ml)
10) 原子吸光分光分析装置: パーキンエルマー社
403型

図 4-2 イオン交換カラム

4. 操作

操作手順	備考
1) 試料 2 g をポリエチレン製ビーカー (100 ml) に秤りとる。	
2) 水約 30 ml , ふつ化水素酸 5 ml を除々に加え試料を溶解し, ポリエチレン製時間皿でふたをする。	2) 不溶性残査のある場合は硝酸数滴を加え溶解する。
3) 時計皿を約 5 ml の水で洗い, 試料溶液をあらかじめ用意してあるイオン交換カラムに流し入れ, 約 $2 \text{ ml}/\text{min}$ の流速で流す, 流出液はする。	
4) ビーカーをふつ化水素酸 (1+99) 10 ml づつで 2 度洗いカラムに流し入れる。さらに 50 ml の	4) カラム上部の液だめ液量が少なくなってから洗液を流し入れる。

操作手順	備考
<p>ふつ化水素酸(1+99)でジルコニウム、ニオブを徐去する。流出液はする。</p> <p>5) 洗浄後、ポリエチレンビーカー(100ml)を流出部におき、等温蒸留塩酸(約6N)100mlで溶離する。さらに水20mlで洗浄する。流速は約2ml/minとする。</p> <p>6) 溶離液を湯浴上で加熱し5~10mlまで濃縮する。</p> <p>7) 放冷後、水約10mlで内壁を洗いポリプロピレンメスフラスコ(50ml)に移し入れる。カリウム溶液6mlを加え標線まで水を入れよく振りませる。</p> <p>8) 亜酸化窒素ーアセチレン炎を使用し、422.7nmでの吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線より含有量を求め、さらに空試験値をさし引いてカルシウム量を計算する。</p>	<p>7) 25mlのメスフラスコがあればこれを使用する。鉄、クロムの影響はない。但し検量線も25mlで作成する。</p>

○ 吸光度測定条件(パーキンエルマー社 403型)

スリット巾	4
測定方式	Concentration. ダイヤル目盛 100~200
ガス流量目盛	N ₂ O 40 - O ₂ H ₂ 57
炎の状態	赤炎 5~7mm.
バーナーへッド位置	目盛 7.8

5. 検量線の作り方

メスフラスコ(50ml)6本を用意しカリウム溶液6ml、塩酸(1+1)5mlを加える。さらに標準溶液 0, 1, 2, 3, 4, 5mlを正しく加え、標線まで水を入れよく振りませる。吸光度を測定し、吸光度とカルシウム量との関係線を作り検量線とする。

6. 解 説

- 1) カルシウム吸着におけるふつ酸量は0~8 mlまで影響はない。
- 2) 検量線の1例

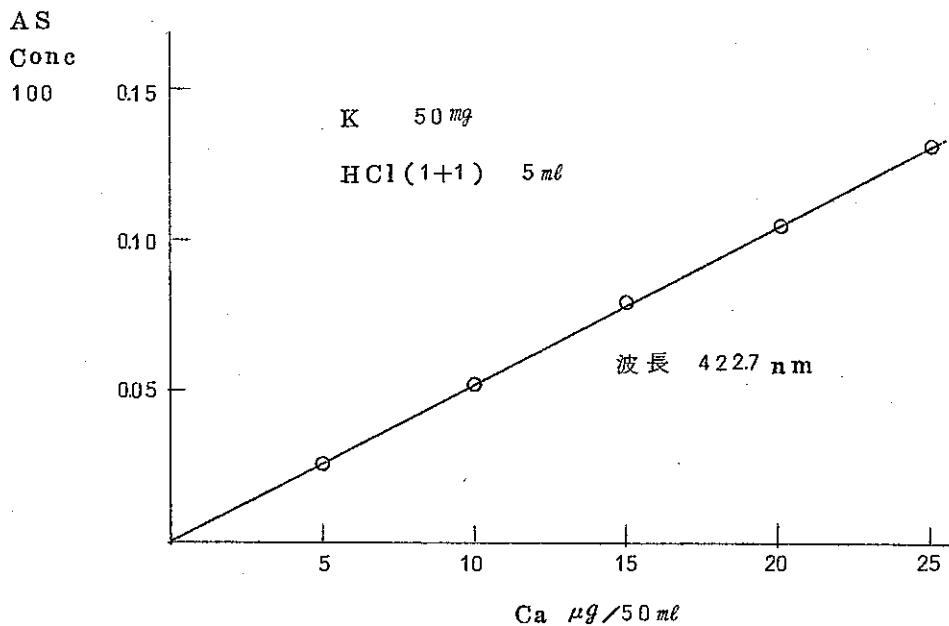


図4-3 カルシウムの検量線の1例

3) 参考文献

- (1) ジルコニウム, ジルコニウム合金の分析
JAERI 4050 1969 p18
- (2) ジルカロイ中の微量カルシウムの定量
住友金属, 第5回ジルカロイ分析委員会資料
- (3) The Analysis of Titanium, Zirconium Their Alloys.
John Wiley 1961. p125
- (4) Adsorption of the Elements from Hydrofluoric Acid
by Anion Exchange.
Anal.Chem.Vo132. #4. 1960. 520
- (5) Dissociation And Ionization Effects in Atomic Absorption
Spectrochemical Analysis
Anal.Chem.Acta 36.312(1966)

N841-72-21

- (6) Use of high-temperature pre-mixed flames in
Atomic absorption Spectroscopy

Spectrochim. acta 22, 1325(1966)

- (7) 原子吸光分光分析, 竹内, 鈴木

- (8) 原子吸光分析, WALTER

5. カドミウム・鉛

5-1 (ジチゾン抽出ポーラログラフ法)

1. 要旨

試料を硫酸と硫酸アンモニウムおよび過塩素酸で加熱分解し、塩酸ヒドロキシルアミン、シアノ化カリウム、クエン酸アンモニウムを加えたのち、アンモニア水でアルカリ性とし、ジチゾン-四塩化炭素で鉛、カドミウムのジチゾン錯塩を抽出する。抽出液を洗浄したのち、希塩酸で鉛、カドミウムを逆抽出し、蒸発乾固する。過塩素酸で有機物を分解したのち、定容の塩酸で溶解し、交流ポーラログラフ法により鉛、カドミウムを連続定量する。

2. 適用範囲

本法はジルコニウム、ジルカロイ、ジルコニウム-ニオブ合金およびオゼナイト合金中の鉛カドミウムの分析方法に適用できる。試料1gをはかりとった時、0.1 ppm以上のカドミウム1 ppm以上の鉛が定量できる。

3. 試薬および装置

- 1) 硫酸
- 2) 硫酸アンモニウム
- 3) 過塩素酸
- 4) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液(10%): 塩酸ヒドロキシルアミン10gを水70mlに溶解し、アンモニア水を滴加し、微アルカリ性とし、精製したジチゾン-四塩化炭素10mlを加えて振り混ぜ、赤色錯塩が生じなくなるまで抽出を繰り返したのち遊離のジチゾンを四塩化炭素で抽出除去し、塩酸で微酸性として水を加え、全容を100mlとする。褐色びんに入れ冷暗所に保存する。
- 5) シアン化カリウム溶液(2%): 陽イオン交換樹脂20gを交換塔($\phi 20mm$)に充填し、塩酸(1+3)で洗浄する。次にメチルオレンジを指示薬として中性になるまで水で洗浄し塩化カリウム溶液(10%)200mlを通過させる。塩素イオンがなくなるまで水で洗浄後シアン化カリウム溶液(2%)を毎分2~3mlの流速で通過させ、初めの30~40mlをすべて残りをポリエチレンびんにとり冷暗所に保存する。
- 6) クエン酸アンモニウム溶液(5%): クエン酸アンモニウム250gを水に溶解して500mlとしたのち、アンモニア水を滴下して微アルカリ性とする。これに精製したジチゾン-四塩化炭素10mlを加えて振り混ぜ赤褐色錯塩が生じなくなるまで繰り返したのち、遊離のジチゾンを四塩化炭素で振り混ぜて除去する。これをポリエチレンびんにとり冷暗所に

保存する。

7) ジチゾン-四塩化炭素：試薬特級ジチゾン 100mgを四塩化炭素 200mlに溶解し、分液漏斗(500ml)に移す。アンモニア水(1+10) 100mlを加えてふり混ぜジチゾンを水相に移し、有機相はする。これに塩酸(1+1)を滴下して微酸性とし、ジチゾンを析出させたのち、四塩化炭素 200mlを加えてふり混ぜジチゾンを有機相に移す。この有機相を褐色びんにとり冷暗所に保存する。

8) アンモニア水

9) 標準カドミウム溶液：高純度カドミウム 0.200gをはかりとり、希硝酸で溶解したのち、硝酸(1M)溶液で正しく 200mlとする。この溶液を使用のつど適当に希釈する。

10) 標準鉛溶液：高純度鉛 0.200gをはかりとり、希硝酸で溶解したのち、硝酸(1M)溶液で正しく 200mlとする。この溶液を使用のつど適当に希釈する。

11) 塩酸(1+23)

12) 柳本 p 8 シリーズポーラログラフ装置

4. 操作

操作手順	備考
1) 試料 0.5~1gをビーカー(100ml)にはかりとり、硫酸アンモニウム 5gと硫酸 10mlおよび過塩素酸 2mlを加え、時計ざらを覆い加熱分解する。	1) 鉛の量として 1~15 μg : カドミウムとして 0.1~2 μg になるよう試料を採取する。
2) 分解したのち、時計ざらをとり、加熱を続け硫酸白煙を十分に発生させる。	2) ゾル状の白色沈殿を生成する前に加熱をやめる。
3) 放冷したのち、温水 20mlを加えかき混ぜて溶解する。	3) ジルコニウム-ニオブ合金の場合白色の沈殿の生成をした場合には、硫酸 2mlを加え、操作手順 2) に従う。
4) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 1ml、シアン化カリウム溶液 4ml、クエン酸アンモニウム溶液 10mlを順次ふり混ぜながら加え、約 10 分間放置する。	
5) アンモニア水を用いて pH を約 8.5 に調節する。	
6) 第 1 の分液漏斗(100ml)に移し入れ、ビーカー内壁を水で洗い主液に合併する。	

操作手順	備考
7) ジチゾン-四塩化炭素 10 ml を加えて 5 分間ふりまぜて、鉛、カドミウムを抽出する。	
8) 静置したのち、第 2 の分液漏斗 (50 ml) に有機相を移し保存する。	
9) 第 1 の分液漏斗にジチゾン-四塩化炭素 5 ml を加え再び 5 分間ふり混ぜる。	9) 本法によれば 1 回の抽出で十分であるが安全性を考慮して 2 回抽出することにした。
10) 有機相を第 2 の分液漏斗に集め、水相はする。	
11) アンモニア水を 2 ~ 3 滴、滴加した 20 ml の水で、1 分間ふり混ぜて有機相を洗浄する。	
12) 有機相を第 3 の分液漏斗 (50 ml) に移す。	
13) 塩酸 (1+23) 10 ml を加え 5 分間ふり混ぜて鉛、カドミウムを逆抽出する。	
14) 有機相はすて、四塩化炭素 10 ml を加え軽くふり混ぜて水相を洗浄する。	14) 残っているジチゾンを除去するために行うが必要に応じて数回行ってもよい。
15) 有機相はすて、水相はピーカー (25 ml) に移したのち、加熱して蒸発乾固する。	
16) 過塩素酸 2 ml を加え再び蒸発乾固する。	16) 完全に乾固しないようにすること。
17) 放冷したのち、塩酸 (0.5 M) 2.0 ml を正しく加え軽くふり混ぜて、塩類を溶解する。	
18) ポーラログラフ用電解びんに移し入れ、精製窒素ガスを 5 分間通して脱酸素を行う。	18) 窒素ガスはピロガロール溶液、硫酸などを通して精製したものを使用する。
19) ポーラログラム測定は、次の条件にもとづいて鉛、カドミウムを連続定量する。 最初に鉛を -0.3 ~ -0.65 V (対水銀池) 間で、次にカドミウムを -0.55 ~ -0.8 V (対水銀池) 間のポーラログラムを記録する。	19) 鉛のポーラログラムを記録したのち一旦ペンを off にしてカドミウムの設定条件にして定量する。

操 作 手 順	備 考
<p>鉛の設定条件は下記の通りにする。</p> <p>POLAROGRAM No _____ DATE _____</p> <p>SAMPLE _____</p> <p>SUPPORTING ELECTROLYTE _____</p> <p>SENSITIVITY DC:AC $\times 1.20$ $\mu\text{A}/\text{m}\delta/\text{mm}$</p> <p>PARALLEL.C. _____ DAMP 6</p> <p>S.W.SENS. 200 S.W.VOLT 20 mV</p> <p>TIME CONSTANT 50-5</p> <p>SPAN VOLT 2 VSCAN RATE 10</p> <p>CHART SPEED 2</p> <p>CAPILLARY TYPE C型 No 5</p> <p>DROP TIME 3.84 sec/ drop M 70 mg/sec</p> <p>REMARKS -0.3 ~ -0.65</p> <p>OPERATOR _____ <input checked="" type="checkbox"/> Vanaco</p>	
<p>20) カドミウムの設定条件は下記の通りにする。</p> <p>POLAROGRAM No _____ DATE _____</p> <p>SAMPLE _____</p> <p>SUPPORTING ELECTROLYTE _____</p> <p>SENSITIVITY DC:AC $\times 1.10$ $\mu\text{A}/\text{m}\delta/\text{mm}$</p> <p>PARALLEL.C. _____ DAMP 6</p> <p>S.W.SENS. 1000 S.W.VOLT 20 mV</p> <p>TIME CONSTANT 40-5</p> <p>SPAN VOLT 2 VSCAN RATE 10</p> <p>CHART SPEED 2</p> <p>CAPILLARY TYPE C型 No 5</p> <p>DROP TIME 3.84 sec/ drop M 70 mg/sec</p> <p>REMARKS -0.55 ~ -0.80</p> <p>OPERATOR _____ <input checked="" type="checkbox"/> Vanaco</p>	

操作手順	備考
21) あらかじめ作成してある検量線から鉛、カドミウムを定量する。	

5. 検量線の作り方

標準鉛溶液および標準カドミウム溶液から表5-1の割合でビーカー(25ml)にとり蒸発乾固する。以下操作手順17)に従いポーラログラムを記録し、鉛およびカドミウム量と波高の関係線を作成して検量線とする。

表5-1 標準溶液からの採取量

$\frac{Mg}{Mg}$	1	2	3	4	5
Pb(μg)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Cd(μg)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5

6. 解説

1) 本法は

(1) 斎藤謙、武内次夫、分析化学 10. 1129(1961)

(2) " " " " 10. 152(")

(3) 金属ウラン分析合同委員会：“金属ウラン中の微量物質の分析方法”(1962)

(4) 南江堂：化学の領域増刊 50号“ポーラログラフィ”(1962)

を参考にして作成した。

2) 検量線の一例を図5-1, 5-2に示す。

(1) 鉛

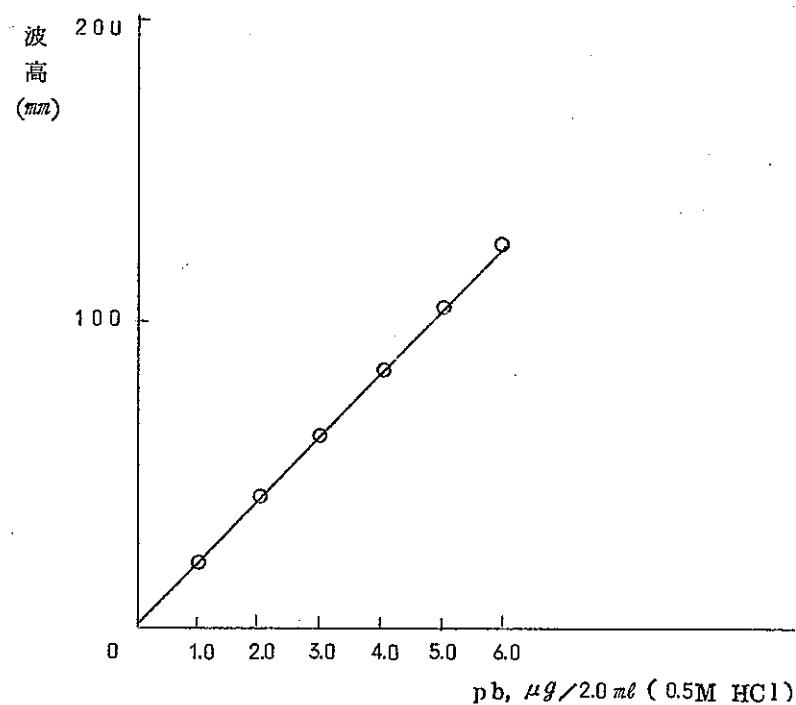


図 5-1 鉛の検量線の 1 例

(2) カドミウム

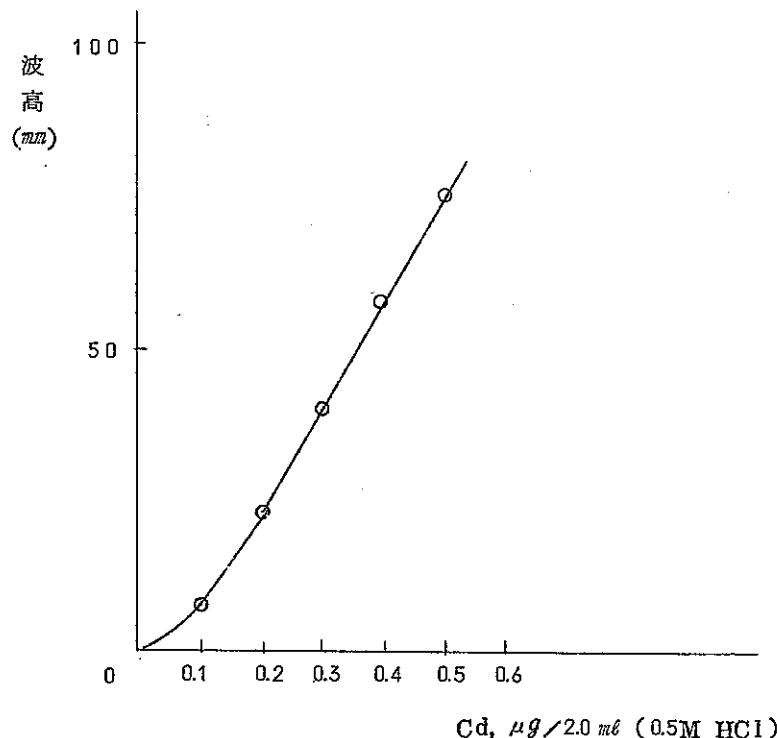


図 5-2 カドミウムの検量線の 1 例

6. 塩素

6-1 (塩化銀比濁法)

1. 要旨

試料を溶解装置中で硝酸アルミニウムの存在下で硝酸およびフッ化水素酸で溶解したのち、一定量に希釈し、その一部をとり硝酸銀を加え、塩化銀による濁りを生成させ 460 nmにおける吸収度を測定して塩素含有量を求める。

2. 適用範囲

本法はジルコニウム、ジルカロイ、ジルコニウムニオブ合金およびオゼナイトの分析に適用できる。試料 1 g はかりとったとき、5 ppm 以上の塩素の定量ができる。

3. 試薬および装置

- 1) 硝酸 (1+3)
- 2) 硝酸アルミニウム $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$
- 3) フッ化水素酸
- 4) 標準塩素溶液：塩化ナトリウム（標準試薬）を $110 \pm 5^{\circ}C$ で 2 時間乾燥し、デシケータ中で放冷したのち、その 0.1648 g をはかりとり、水に溶解し正しく 1 ℥にする。この溶液は $100 \mu\text{g}/\text{ml}$ の塩素を含む。
- 5) 還流冷却器付溶解フラスコ
- 6) 日立分光光度計 139 型 セル (20 mm)

4. 操作

操作手順	備考
<ol style="list-style-type: none"> 1) 試料 1 g をはかりとり、あらかじめ洗浄してある溶解フラスコ中に移し入れる。 2) 硝酸アルミニウム 2.0 g, 硝酸 (1+3) 35 ml とフッ化水素酸 2 ml を加え、ただちに還流冷却器を付け通水しながら、おだやかに加熱し試料を溶解する。 3) 溶液はメスフラスコ (50 ml) に移し入れ、分解フラスコは硝酸 (1+3) で洗い、洗液はメスフ 	<ol style="list-style-type: none"> 1) 塩素の量として $10 \mu\text{g}$ 以上になるよう採取する。 2) スライダックを用い電熱器の温度を適当に調節しながら行う。試料の溶解が不十分なときは、フッ化水素酸を 0.5 ml づつ添加する。 3) 溶解フラスコのスリ合せ部分などに直接手を触れてはいけない。

操作手順	備考
<p>ラスコに入れる。硝酸(1+3)で正しく50mℓにうすめる。</p> <p>4) よくかき混ぜたのち、2個のメスフラスコ(50mℓ)に、20mℓづつ溶液を分取し、一方を試料用(a)、他方を対照液用(b)とする。</p> <p>5) (b)は硝酸(1+3)で正しく50mℓにうすめふり混ぜる。(a)は硝酸(1+3)で49mℓにうすめたのち、硝酸銀溶液(10%)0.1mℓを加え、硝酸(1+3)で正しく50mℓにする。</p> <p>6) 密栓してメスフラスコ(a)を倒立させ、激しく10回振り混ぜたのち正立させる。</p> <p>7) 6)の操作を、2回連続して行い塩化銀の濁りを発生させる。</p> <p>8) 正しく5分間放置したのち、20mm以上のセルを用い(b)を対照液とし、460nmにおける(a)の吸光度を測定する。この吸光度を(A)とする。 空試験値の求め方は、試料と同一操作をして補正する。この吸光度を(B)とする。</p> <p>9) 次式に従って塩素含有量を算出する。</p> $\text{Cl ppm} = \frac{(A-B) \times f^*}{\text{試料採取量 (g)}} \times \frac{50}{\text{分取量 (mL)}}$ <p>* f は検量線から求めた吸光度1.00当りの塩素量(μg)</p>	<p>6) ふり混ぜが弱いと塩化銀による濁りの生成が充分でなく、誤差を生ずるから、よくふり混ぜる。</p>

5. 検量線の作り方

標準塩素溶液から塩素として、0, 10, 20, 30, 40, 50 μgをとり、メスフラスコ(50mℓ)に移し入れる。硝酸(1+1)25mℓを加えたのち、水で約49mℓとする。これに硝酸銀溶液(10%)0.1mℓを加え、水で正しく50mℓとしたのち操作手順6)以下にしたがい塩素0μgの溶液を対照として、塩素量と吸光度との関係線を作成し検量線とする。

6. 解 説

- 1) 本法は標準作業法 160801-1 を ジルコニウムおよびジルコニウム合金中の塩素の定量に応用して作成した。
- 2) ジルコニウムは、フッ化水素酸を加えることにより迅速に分解するが、溶解フラスコはガラス製のためフッ化水素酸におかされる。本法は硝酸アルミニウムを加えることにより、遊離するフッ化水素酸をアルミニウムでマスクすることを試みた。
- 3) 検量線の一例を図 6-1 に示す。

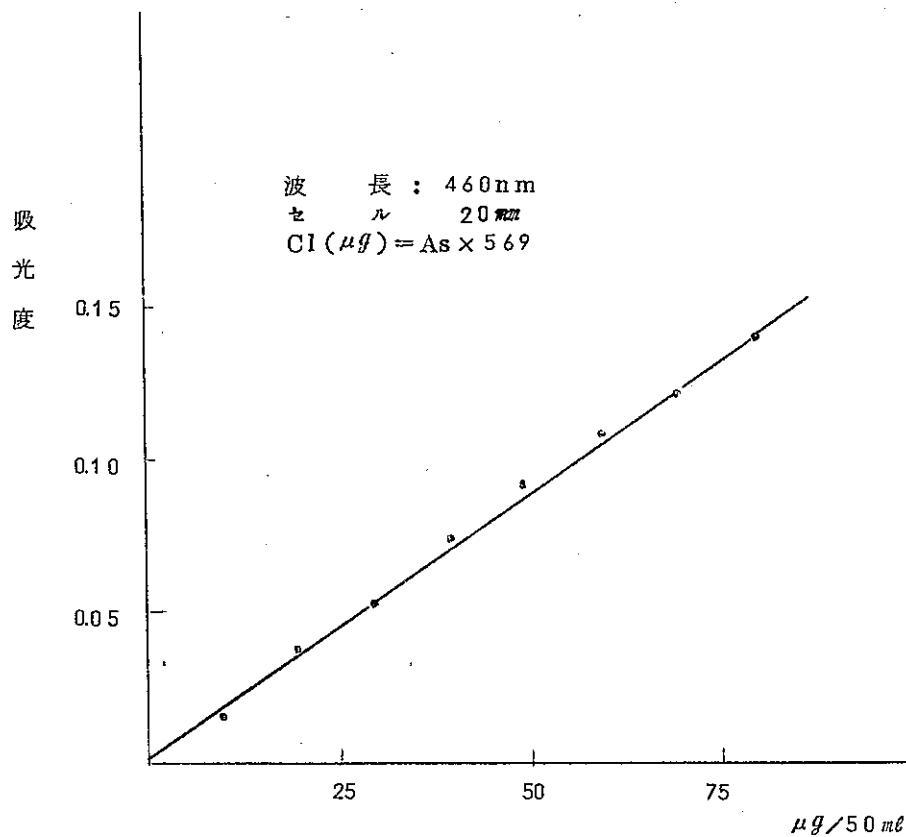


図 6-1 塩素の検量線の 1 例

7. コ バ ル ト

7-1 (DDTC抽出吸光光度法)

1. 要 旨

試料を硫酸と硫酸アンモニウムおよび過塩素酸で分解し、クエン酸アンモニウムを加え、アンモニア水を用いてpH 8~9に調節する。ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛ベンゼンを加えて、コバルトージエチルジチオカルバミン酸錯体を抽出する。抽出された錯体をシアン化カリウム、水および硫酸銅で順次洗浄したのち、波長325nmでの吸光度を測定してコバルトを定量する。

2. 適用範囲

本法はジルコニウム、ジルカロイ、ジルコニウムニオブ合金およびオセナイト合金中のコバルトの定量に適用できる。定量範囲はコバルトとして1~25ppmである。

3. 試薬および装置

- 1) 硫 酸
- 2) 過塩素酸
- 3) 硫酸アンモニウム
- 4) クエン酸アンモニウム溶液(50%)
- 5) シアン化カリウム溶液(1%)
- 6) 硫酸銅溶液(0.05M)
- 7) ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛ベンゼン溶液：ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛2gを200mlのベンゼンに溶解する。
- 8) 標準コバルト溶液：金属コバルト0.100gを塩酸(1+1)10mlで加熱溶解し水で正しく1lとする。この溶液1mlはコバルト100μgに相当する。
- 9) 日立分光光度計139型セル(10mm)

4. 操 作

操 作 手 順	備 考
1) 試料0.2~1gをビーカー(100ml)に正しくはかりとる。	1) コバルトとして1~25μg含有するよう採取する。

操作手順	備考
2) 硫酸アンモニウム 5.0 g と硫酸 10 ml および過塩素酸 2 ml を加え、時計ざらでふたをして加熱分解する。	
3) 時計ざらをとり、再び加熱を続けて硫酸白煙を十分に発生させる。	3) ほとんど乾固の状態まで蒸発する。
4) 室温まで冷却したのち、クエン酸アンモニウム溶液(50%) 10 ml を加え、加熱しながらかきませて溶解する。	
5) アンモニア水を用いて、pHを8~9に調節する。	
6) 分液漏斗(50ml)に移し入れて、液量を30~40mlにする。	
7) ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛一ベンゼン溶液 10 ml を正しく加えて、約20分間振り混ぜコバルト錯体を抽出する。	
8) 水相は捨て、有機相にシアン化カリウム溶液(1%) 25 ml を加えて2分間ふり混ぜ洗浄する。	
9) 水相は捨て、水 25 ml を加えて軽く振り混ぜる。	
10) 水相は捨て、硫酸銅溶液(0.05M) 25 ml を加えて、3分間振りませる。	10) はげしく振り混ぜると二相の分離が悪くなる。
11) 水相は捨て、最後にシアン化カリウム溶液(1%) 20 ml を加えて2分間振り混ぜる。	
12) 水相は捨て、有機相は脱脂綿を用いてろ過し、空試験を対照にして 325 nm での吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線からコバルト量を求める。	

5. 検量線の作り方

1~25 μg のコバルトを標準溶液から分取し、クエン酸アンモニウム溶液 10 ml を加え、アンモニア水で pH 8~9 に調節して、ジエチルカルバミン酸亜鉛一ベンゼン溶液 10 ml を正しく加え約 20 分間振り混ぜる。以下操作手順 4 (7)にもとづき同様な操作を行ない空試験を対照

IC 235 nmでの吸光度を測定し、コバルト量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。

6. 解 説

1) 本法はジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析JAERI(4050)p,31 DDTG
抽出吸光度を参考にして作成した。

2) 抽出条件は

- (1) コバルト錯体は pH 5~10 で定量的に抽出されるが pH 7 以下では鉄錯体も抽出されるので、pH 8~9 の範囲で抽出する。
- (2) コバルト 20 μg までのコバルトを抽出するには、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛の濃度は、0.1%でも十分であるが、1000倍量までの他金属の存在を考慮して1%溶液 10 ml を用いることにした。

3) 洗浄操作は

- (1) シアン化カリウム洗浄することにより、過剰の試薬および銅、ニッケル、カドミウムなどのジエチルジチオカルバミン酸錯体が逆抽出除去される。
- (2) 水の洗浄は、残っているシアン化カリウムを除去する為である。
- (3) 硫酸銅溶液による洗浄は、シアン化カリウムを除去できない、鉛、ビスマスの錯体を銅イオンと振り混ぜることにより銅錯体におきかえる。
- (4) 2回目のシアン化カリウム洗浄は、銅錯体を逆抽出除去する。

4) 検量線の一例を図 7-1 に示す

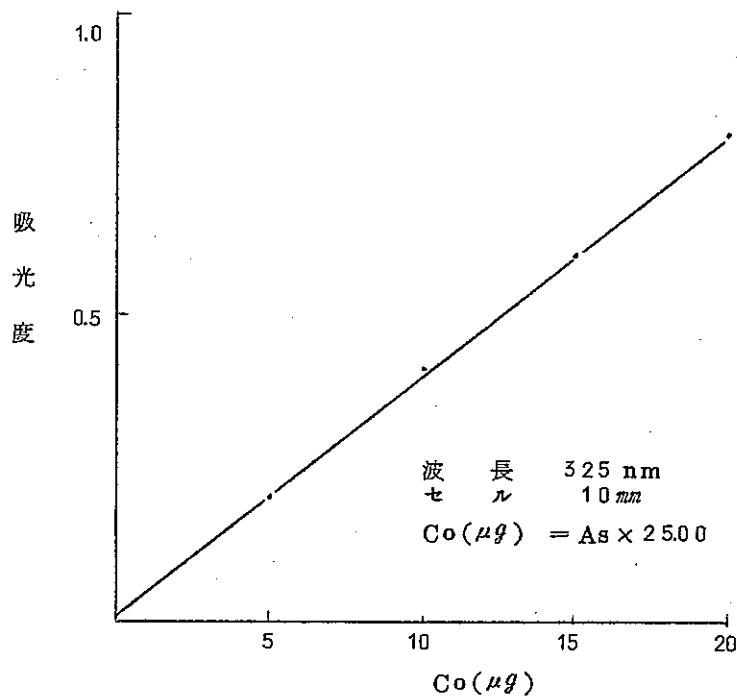


図 7-1 コバルトの検量線の 1 例

8. クロム

8-1 (ジフェニルカルバジド吸光度法)

1. 要旨

試料を硫酸とほうふつ酸で分解したのち溶液の一定量を分取し、これに過マンガン酸カリウムを加えてクロムを酸化し尿素を加えたのち過剰の過マンガン酸を亜硝酸ナトリウムで分解する。ジフェニルカルバジドを加えて発色させ、波長 548 nmでの吸光度を測定してクロムを定量する。

2. 適用範囲

本法はジルコニウム、ジルカロイ、ジルコニウム-ニオブ合金およびオゼナイト合金中の 0.01~0.15% のクロムの分析に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) 硫酸 (1+4)
- 2) 硫酸 (5 N)
- 3) ほうふつ酸：ほう酸 50 g をふつ化水素酸 100 ml に溶解し、ポリエチレン製びんに保存する。
- 4) 過マンガン酸カリウム溶液 (3%)
- 5) 尿素溶液 (10%)
- 6) 亜硝酸ナトリウム溶液 (10%)
- 7) ジフェニルカルバジド溶液 (0.5%)：ジフェニルカルバジド 0.50 g をエチルアルコール (95%) 100 ml に溶解する。この溶液はカッ色びんに保存する。同じロッドの試薬から毎日新しく調製するのが安全である。
- 8) 標準クロム溶液：重クロム酸カリウム (標準試薬) 0.283 g をはかり、水に溶解して正しく 1 l とする。これを標準原液とする。
この溶液 1 ml はクロム 100 μg を含む。
この標準原液 50 ml をメスフラスコ (1 l) に分取し水で標線まで薄めてよく振り混ぜる。
この標準溶液の 1 ml にクロム 5 μg を含む。
- 9) 分光光度計：日立 139 型 セル (10 mm)

4. 操作

操作手順	備考
<p>1) 試料 1 g をビーカー (200 ml) にはかり取り時計皿でおおい硫酸 (1+4) 20 ml とほうふつ酸 4 ml を加えて完全に分解する。この溶液を室温まで冷却したのち、メスフラスコ (100 ml) に移し入れ、水で標線までうすめ、良く振り混ぜる。</p> <p>2) この溶液 10 ml をもとのビーカーに分取し、硫酸 (5 N) 2 ml を加え、過マンガン酸カリウム (3%) 0.5 ml を加え液量を 40 ml とし水浴上で約 25 分間クロムを酸化する。</p> <p>3) この溶液を室温まで冷却し、尿素溶液 20 ml を加えて振り混ぜ、次に亜硝酸ナトリウム溶液を滴下して過マンガン酸の赤紫色を消失させたのちメスフラスコ (100 ml) に移し入れ、過剰の亜硝酸と尿素の反応による泡立ちがやむまで振りませる。 20°C 以下に冷却してシフェニルカルバジド溶液 5 ml を加え水で標線までうすめ、よく振り混せて発色させる。</p> <p>4) 約 5 分後にこの溶液の一部を光度計のセルに取り、試薬プランクを対照にして波長 548 nm の吸光度を測定する。</p> <p>5) あらかじめ作成してある検量線からクロム量を求め、クロム含量をつきの式によって算出する。</p> $\text{クロム\%} = \frac{A}{W \times B} \times 100$ <p>A : 試料溶液のクロムの定量値 B : 試料溶液の分取比 W : 試料はかり取り量</p>	<p>1) Zr-Nb 合金の場合は硫酸 (1+4) 5 ml とほうふつ酸 3 ml を加えて分解する。溶液は Nb⁵⁺ のためにかっ色となる。これを硝酸 1 滴で Nb⁵⁺ に酸化し、すばやく水 30 ml を加える。この操作はすばやく行うこと。</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Zr-Nb 合金の試料重量はクロム含量によりことなる。約 0.5 g が良い。 ○ クロムを酸化するときは時計皿をする必要はない。

5. 検量線の作成

クロムを含まないか、または極微量を含む金属ジルコニウム1gをはかりとり、1)に従つて処理してそのおののに標準クロム溶液10~150 μg を階段的に加えたのち操作2)~4)の操作を行い、吸光度とクロム量との関係線を求め、これを原点に平行移動させて検量線とする。

6. 解 説

- 1) 本法はジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析(JAERI 4050) p35 ジフェニルカルバジド吸光光度法にもとづき作成した。
- 2) クロムは0.5~1.5N硫酸溶液で完全に酸化され、酸化時の溶液体量20~40mlでほうふつ酸は4ml硝酸1mlまで影響しない。発色は0.05~0.5N硫酸溶液で一定となる。0.25N硫酸溶液で硝酸は0.2Nまで、ほうふつ酸は100ml中3mlまで影響しない。
- 3) ジルコニウム共存による影響はほとんど認められない。諸元素のうち鉄、バナジウムおよび銅が共存すると発色を妨害し吸光度が低くなるが溶液100ml中バナジウム0.5mg・銅50 μg 、鉄1500 μg までの共存は許容できる。
- 4) 検量線の一例を図8-1に示す。

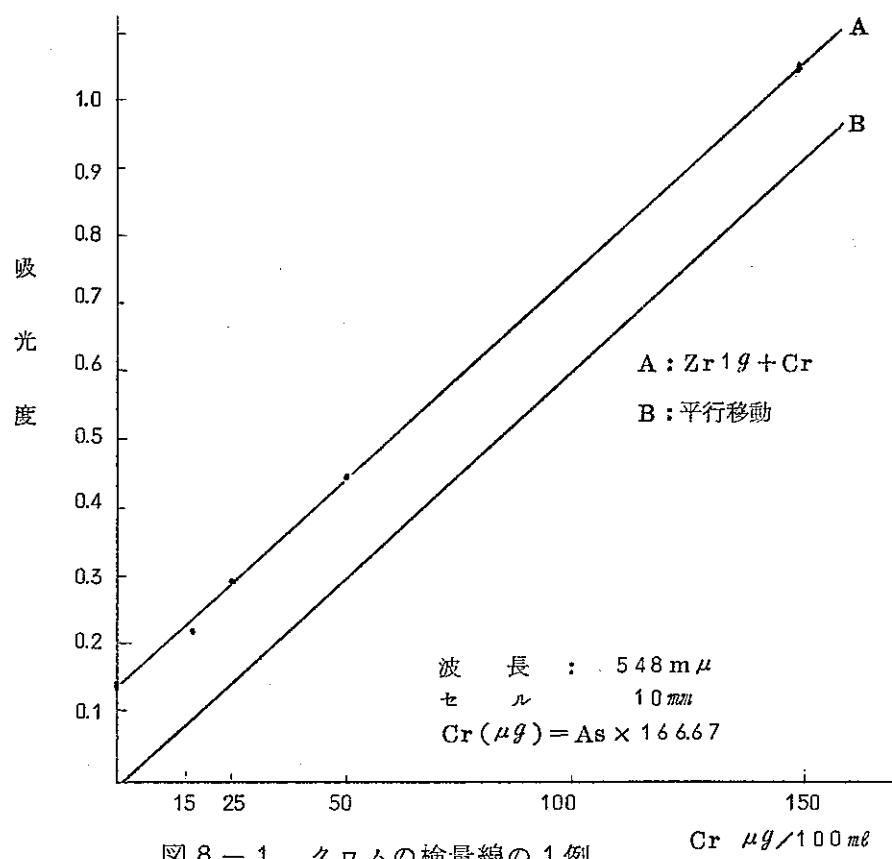


図8-1 クロムの検量線の1例

9. 銅

9-1 (ジエチルジチオカルバミン酸ベンゼン抽出吸光光度法)

1. 要旨

試料を硫酸と硫酸アンモニウムおよび過塩素酸で分解し、これにクエン酸とエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムを加えたのち、アンモニア水でアルカリ性とする。次にジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加えて発色させ、ベンゼンを加えて抽出したのち波長436 nmでの吸光度を測定して銅を定量する。

2. 適用範囲および精度

本法はジルコニウム、ジルカロイ、ジルコニウム-ニオブ合金およびオゼナイト合金中の分析に適用できる。定量範囲は銅含有率1 ppm以上の試料に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) 硫酸
- 2) 硫酸アンモニウム
- 3) 過塩素酸(60%)
- 4) クエン酸溶液(20%)
- 5) エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム溶液(5%)
- 6) ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液(0.2%): ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム0.2 gをpH 9~10に水酸化ナトリウム溶液(5%)で調整した水溶液100 mlに溶解する。
この溶液は褐色瓶に保存し1週間ごとに新しく調整する。
- 7) アンモニア水
- 8) ベンゼン
- 9) 銅標準溶液: 銅(純度99.9%以上)0.100 gを正しくはかりとり、硝酸(1+1)20 mlを加えて、加熱溶解したのち、室温に冷却し、水を加えて正しく1 lとする。これを標準原液とする。この溶液1 mlは銅100 μ gを含む。この標準原液50 mlを1 lのメスフラスコに分取し水で標準までうすめてよく振り混ぜる。この標準溶液1 mlは銅5 μ gを含む。

4. 操作

操作手順	備考								
1) 試料 0.5~1.0 g をピーカー(100 ml)にはかりとり、硫酸 10 ml に硫酸アンモニウム 5.0 g および過塩素酸 2 ml を加えて加熱分解する。	1) 試料は銅含有率に応じて原則として下表に従う。								
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>含有量(%)</th><th>採取量(g)</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.0001~0.008 未満</td><td>1</td></tr> <tr> <td>0.003 ~0.016 未満</td><td>0.5</td></tr> <tr> <td>0.005 ~0.035 未満</td><td>0.25</td></tr> </tbody> </table>	含有量(%)	採取量(g)	0.0001~0.008 未満	1	0.003 ~0.016 未満	0.5	0.005 ~0.035 未満	0.25
含有量(%)	採取量(g)								
0.0001~0.008 未満	1								
0.003 ~0.016 未満	0.5								
0.005 ~0.035 未満	0.25								
2) 加熱を続け、硫酸白煙を充分に発生させる。	2) ゾル状の沈殿を生成しない程度まで行う。								
3) この溶液を室温まで冷却しクエン酸溶液(20%) 10 ml とエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム溶液(5%) 5 ml を加えて、かき混ぜたのちアンモニア水を用いて pH 8.0 ± 0.5 に調整する。									
4) この溶液を 20°C 以下に冷却したのち、分液漏斗(100 ml)に移し入れ水を加えて 100 ml としジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液 5 ml を加えて振りませる。									
5) 分液漏斗にベンゼンを正しく 20 ml 加えて約 3 分間激しく振り混ぜて抽出する。静置して分相し水溶液相をとり除く。									
6) ベンゼン相の一部を脱脂綿を用いてろ過し、吸収セル(20 mm)にとり波長 436 nm の吸光度を測定する。	6) 呈色は通常の室内で温度 30°C 以下で抽出後少なくとも 2 時間は安定である。								
7) あらかじめ作成してある検量線から銅量を求め銅含有率を次の式によって算出する。									
$\text{銅}(\%) = \frac{A}{W} \times 100$									
ここに A : 試料溶液の銅検出量(g) B : 試料採取量(g)									

5. 検量線の作り方

標準溶液の 0, 2, 4, 6, 8, 10ml をピーカー(容量 100ml)にとり 4-3) 以下の操作に従って行い吸光度と銅量との関係線を求めて検量線とする。検量線の一例を示せば銅 1 μg あたりの吸光度は 0.022 である。

6. 解 説

- 1) 本法はジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析 (JAERI-4050) p40 DDT C - 抽出吸光度法にもとづいて作成した。
- 2) ジルコニウムが溶存する pH 5 以下の溶液では、ジエチルジチオカルバミン酸の分解生成体が多量に生成しベンゼン中に抽出されて吸収し著しく影響するので銅一ジエチルジチオカルバミン酸錯塩の抽出には、この影響はない。また、エチレンジアミン四酢酸による諸元素のいんべいがより効果的である pH 8.0±0.5 を選んだ。
- 3) 溶液 100ml 中にクエン酸溶液 (20%) 25ml およびエチレンジアミン四酢酸ニナトリウム溶液 (5%) 30ml までは銅一ジエチルジチオカルバミン酸錯塩の抽出に影響しない。
- 4) エチレンジアミン四酢酸ニナトリウムの添加により、ビスマス、鉄、その他 2~3 のものを除くほとんどすべての元素は銅錯化合物の抽出に対して無影響となる。ビスマスは 50 ppm 以下の場合影響を無視できる。錯化合物の波長 440 nm における吸収は少ないので 50 ppm 程度存在してもさしつかえない。
- 5) 検量線の一例を図 9-1 に示す。

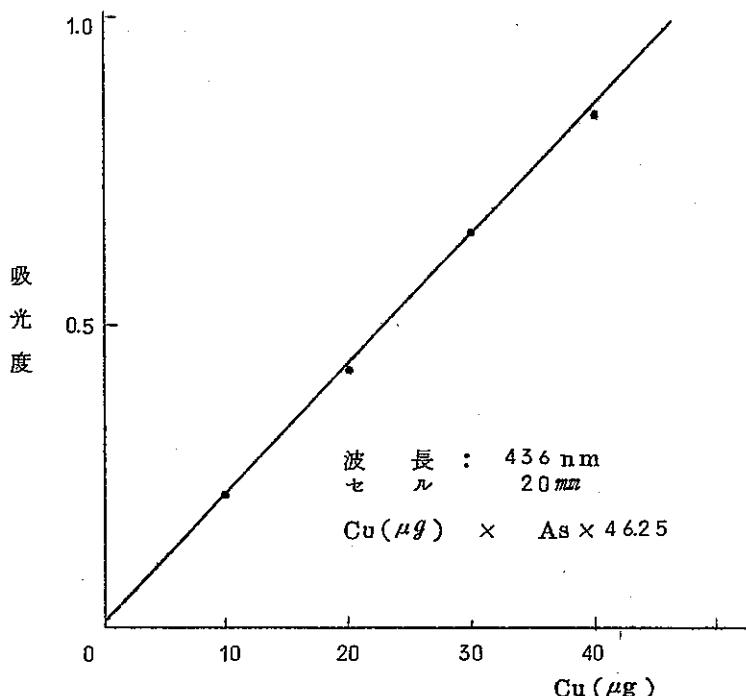


図 9-1 銅の検量線の 1 例

10. 鉄

10-1 (0-フェナントロリン吸光光度法)

1. 要 旨

試料を硫酸と硫酸アンモニウムおよび過塩素酸で分解し、冷却後その一定量を分取し、クエン酸ナトリウム、アスコルビン酸、0-フェナントロリンをそれぞれ加えて発色させ、波長514nmでの吸光度を測定して鉄を定量する。

2. 適用範囲

本法は、ジルコニアム、ジルカロイ、ジルコニアムニオブ合金およびオゼナイト合金中の鉄の分析に適用できる。定量範囲は鉄含有率0.01%以上の試料に適用する。

3. 試薬および装置

- 1) 硫 酸
- 2) 硝酸アンモニウム
- 3) クエン酸ナトリウム溶液(2.5%)
- 4) アスコルビン酸溶液(1%)：使用のつど調製する。
- 5) 0-フェナントロリン溶液(0.2%)
- 6) 標準鉄溶液：純鉄(純度99.5%以上)0.200gをビーカーにはかりとり硝酸(1+1)10mlに溶解後酸化窒素などを追い出し、常温に冷却したのち水で正しく1lとする。この溶液1mlは0.2mgの鉄を含有するが、使用の際水で正しく10倍にうすめて使用する。
- 7) 日立分光光度計 139型 セル(10mm)

4. 操 作

操 作 手 順	備 考
1) 試料をビーカー(100ml)にはかりとり、硫酸アンモニウム5.0gと硫酸10ml、および過塩素酸2mlを加えて加熱分解する。	
2) 放冷後、水50mlを加え、メスフラスコ(250ml)に移し入れ水で標線までうすめる。	2) 静かに水を加えガラス棒で攪拌する。
3) 溶液の適当量をビーカー(100ml)に分取する。	3) 鉄量が20~250μgとなるように分取する。

操 作 手 順	備 考
4) これにクエン酸ナトリウム溶液 25 ml とアスコルビン酸溶液 10 ml を加えたのち、 pH を 3.5 ~ 4.0 に調節してメスフラスコ (100 ml) に移し入れる。	4) pH 調節はアンモニア水 (1+1) および塩酸 (1+1) を使用する。
5) O-フェナントロリン溶液 10 ml を加え、水で標線までうすめ、よく振り混せて鉄を発色させる。	
6) 約 15 分間放置後溶液の一部を吸収セル (10 mm) にとり、波長 514 nm の吸光度を測定する。	6) 約 15 分後に吸光度は一定となる。
7) あらかじめ作成してある検量線を用いて鉄量を求め、鉄含有率を次の式によって算出する。	
$\text{鉄} (\%) = \frac{A}{W \times B} \times 100$ <p>A : 試料溶液の鉄検出量(g) B : 試料溶液分取比 W : 試料はかりとり量(g)</p>	

5. 検量線の作り方

水約 200 ml をピーカー (300 ml) にとり、これに硫酸アンモニウム 5 g、および硫酸 10 ml と過塩素酸 2 ml を加えたのち、常温に冷却し、メスフラスコ (250 ml) に移し入れ、水で標準までうすめ、その適当量 (試料の分取量と同量) を数個のピーカー (100 ml) に分取し、各々に標準鉄溶液を 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 ml を加えたのち、作業手順に準じてクエン酸ナトリウム溶液添加以後の操作を行って吸光度を測定し、鉄量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。

6. 解 説

- 1) 本法は J I S H 1654-1964 にもとづき作成した。
- 2) この方法は鉄を 2 値に還元する必要があり、還元試薬として塩酸ヒドロキシルアミン、ハイドロキノン、アスコルビン酸が用いられているが、アスコルビン酸は、常温で短時間に鉄を還元し、O-フェナントロリンの添加によって完全発色することができる。
- 3) 完全発色は試薬添加後、60~70°C の水浴上で約 15 分間加温することにより容易である

が、メスフラスコを加温することが好ましくないため、常温で発色させることにした。

4) 共存元素の影響については、ジルコニウムおよびジルカロイに含まれる諸元素の範囲では影響はない。

5) 検量線の一例を図 10-1 に示す。

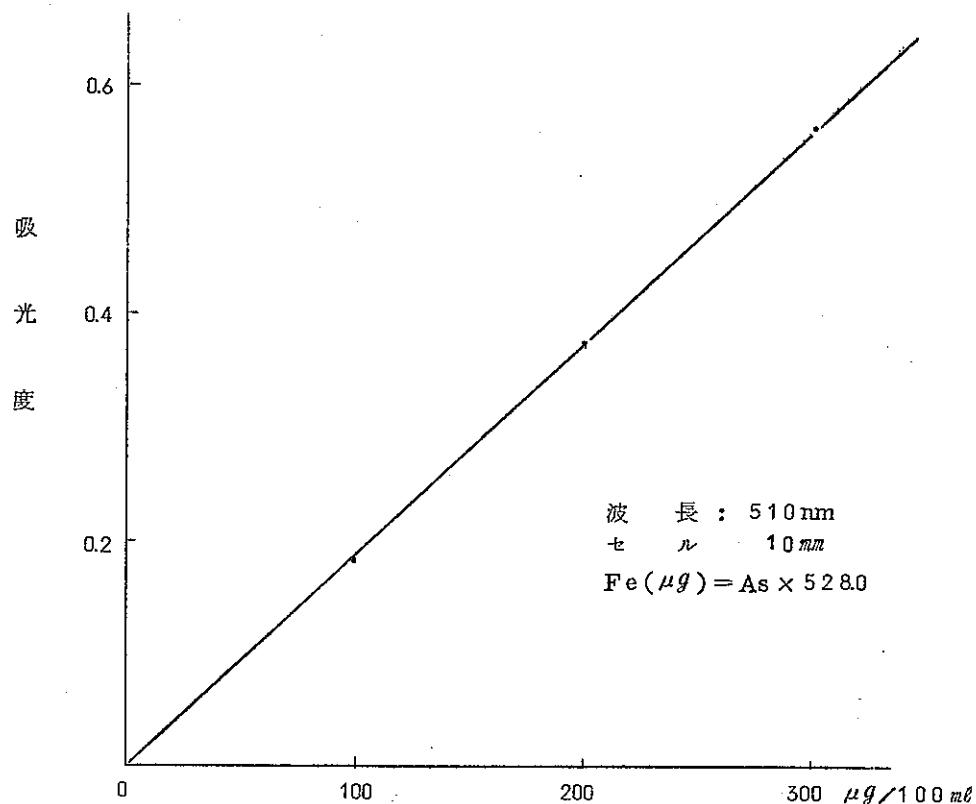


図 10-1 鉄の検量線の 1 例

11. マグネシウム、ナトリウム

11-1 (原子吸光法)

1. 要旨

試料をふつ化水素酸、硝酸で溶解しポリプロピレン製メスフラスコに移し入れる。一定量を2個のメスフラスコに分取し、一方にマグネシウム、ナトリウムの標準溶液を添加、マグネシウムは亜酸化窒素ーアセチレン炎を使用し 589.0 nm での吸光度を測定する。ナトリウムは空気ーアセチレン炎を使用し 285.2 nm での吸光度を測定して、それぞれを定量する。

2. 適用範囲

本法はジルコニウム、ジルカロイ、ジルコニウムーニオブ合金およびオゼナイト合金中のマグネシウム 0.3 ppm 以上、ナトリウム 0.5 ppm 以上の試料に適用する。吸光度 0.001 を示す濃度はコンセントレーションダイヤル目盛300でマグネシウム約 0.003 ppm ナトリウム約 0.002 ppm である。

3. 試薬および装置

- 1) 再蒸留水
- 2) ふつ化水素酸(1+4)
- 3) 硝酸
- 4) 標準マグネシウム溶液：金属マグネシウム(99.99%以上) 1.00 g を塩酸(1+1)約 20 ml で溶解し水で 1ℓ とする。この溶液 50 ml を分取し水で 1ℓ とする。さらにこの溶液 20 ml をとり水で 1ℓ とする。この溶液 1 ml あたり $1\mu\text{g}$ を含む。
- 5) 標準ナトリウム溶液：特級NaCl 0.254 g を水に溶解し 1ℓ とする。この溶液 10 ml を分取し水で 1ℓ とする。この溶液は 1 ml あたり $1\mu\text{g}$ を含む。なお $1\mu\text{g}/\text{ml}$ 溶液は使用日ごとに作るものとする。
- 6) ポリプロピレン製メラフラスコ(100 ml , 50 ml)
- 7) ポリプロピレン製ホールビベット
- 8) 原子吸光分光分析装置：パーキンエルマー社 403型

4. 操作

操作手順	備考
<p>1) 試料 2.0 g をポリエチレンビーカーに秤りとる。</p> <p>2) 水約 40 ml を加えさらにふつ化水素酸(1+4) 20 ml を除々に加え、ポリエチレン製時計皿でふたをする。</p> <p>3) ポリプロピレン製メスフラスコ(100ml)に移し入れ、標線まで水を加えよく振りませる。</p> <p>4) ポリプロピレン製メスフラスコ(50ml)2個を用意し、ポリプロピレン製ホールピペットで20 ml をそれぞれ分取する。</p> <p>5) 一方のメスフラスコにマグネシウム、ナトリウム 1.0 μg 相当量を添加、標線まで水を加えてよく振りませる。</p> <p>6) 下記の測定条件にしたがって吸光度測定を行い標準添加法によって含有量を求め、さらに空試験値をさし引いてマグネシウム、ナトリウム量を求める。</p>	<p>1) 作業は布手袋をして行う。</p> <p>2) 不溶性残査のある場合は硝酸数滴を加え溶解する。</p> <p>6) 使用器具は塩酸洗浄を行い、クレンザー、中性洗剤は使用しない。</p>

吸光度測定条件(バーキンエルマー社 403型)

	ナトリウム	マグネシウム
波長	589.0 nm	285.2 nm
スリット巾	4	5
測定様式	Concentration. ダイヤル目盛 300	Concentration ダイヤル目盛 300
ガス	空気—アセチレン	亜酸化窒素—アセチレン
ガス流量目盛	AIR 59—C ₂ H ₂ 37	N ₂ O 40—C ₂ H ₂ 55
炎の状態	ブルー	赤炎 2~3 mm 目盛 7.8
バーナーヘッド位置		

5. 解 説

- 1) Zr-Nb合金試料 100~400mgが 50ml溶液中に共在すると、吸光度はマグネシウムで約15%，ナトリウムで約20%の減少を示す。
- 2) マグネシウムの測定を空気ーアセチレン炎で行うと、50ml溶液中にZr-Nb合金が100~150mg以上共存で吸光度がマイナスとなり測定不可能である。
- 3) 参考文献

(1) ジルコニウム、ジルコニウム合金の分析。

JAERI 4050. p 64, 66

(2) 原子吸光分光分析、武田、鈴木, p 83, 84

(3) 原子吸光分析 Walter, p. 107, 138, 62, 37

(4) Standard Conditions For Sodium, Magnesium.

Perkin-Elmer. Rev. 1968

(5) 原子吸光分析法によるマグネシウムの定量、ならびに高純度金属材料中のマグネシウムの定量。西村、今井

分析化学 16, 661(1967)

(6) Use of high-temperature pre-mixed flames in atomic absorption spectroscopy, AMOS, WILLS,
Spec chim. Acta. Vol. 22 1325(1965)

12. マンガン

12-1 (過よう素酸酸化吸光度法)

1. 要旨

試料を硫酸とほうふつ酸で分解し、硝酸で酸化したのち、過よう素酸カリウムを加えてマンガンを過マンガン酸とし、波長 545 nm での吸光度を測定してマンガンを定量する。

2. 適用範囲

本法はジルコニウム、ジルカロイ、ジルコニウムニオブ合金およびオゼナイト合金中のマンガンの定量は適用できる。5~500 ppm のマンガンの定量に適用できる。

3. 試薬

- 1) 標準マンガン溶液：金属マンガン(99.5%以上)0.100gをビーカーに正しくはかりとり硝酸(1+4)50mLを加えて加熱分解し、冷却後、メスフラスコ(100mL)に移し、水で標線まで薄める。この溶液1mLはマンガン1.00mgを含む。この溶液を100倍に薄めて使用する。
- 2) ほうふつ酸：ほう酸50gをふつ化水素酸約100mLに溶解し、ポリエチレン製びんに保存する。
- 3) 尿素溶液(10%)
- 4) 亜硝酸ナトリウム溶液(10%)
- 5) 硫酸(1+1)
- 6) 硝酸
- 7) 過よう素酸カリウム
- 8) 日立分光光度計139型 セル(20mm)

4. 操作

操作手順	備考
1) 試料をコニカルビーカー(200mL)にはかりとり、硫酸(1+1)40mLおよびほうふつ酸4mLを加えて試料を分解する。	1) 試料は原則として2gをはかりとるが、マンガン含量のとくに高いものあるいは低いものについて次のようにはかりとる。

操 作 手 順	備 考	
	マンガン含量 (p p m)	試料はかりと り量 (g)
	30未満	5
	30以上100未満	2
	100以上566未満	1
	反応が激しいときは少し冷却する。	
2) 分解完了したのち少し冷却し、硝酸3mlを加えてふたたび加熱し、一度煮沸してから水を加えて液量を約100mlにする。 静かに加熱を続けて溶液が沸騰し始めたとき、過よう素酸カリウム(結晶)0.4gを加える。		
3) 15分間煮沸を続け、マンガンを過マンガン酸化する。	3) マンガンを酸化するときの酸濃度は約6Nが適当である。	
4) 室温まで冷却したのち、尿素溶液(10%)10mlを加え、メスフラスコ(100ml)に移し入れ、栓をして約1時間放置する。	4) 放置中に実験室の大気中から塩化水素などを吸収すると退色するからビーカーのまま放置しないで、メスフラスコに移して栓をして置く。	
5) 水で標線まで薄め、よく振り混ぜる。その一部を、吸収セル(20mm)にとり、空試験液を対照に波長545nmでの吸光度を測定する。		
6) 次にメスフラスコ中の残液に亜硝酸ナトリウム溶液(10%)1~2滴を加えてかき混ぜ、過マンガン酸による赤紫色を消したのち、その一部を吸収セルにとって、545nmでの吸光度を測定し、得られた値を空試験値として最初の測定値から差し引き、あらかじめ作成してある検量線からマンガン量を求める。		

5. 検量線の作り方

マンガン含量の低い金属ジルコニウム 2 g ずつを数個のコニカルビーカー(200 ml)にかかりとり、そのおののに硫酸(1+1) 40 ml およびほうふつ酸 5 ml を加えて分解する。分解完了後少し冷却し、硝酸 3 ml を加えて一度煮沸したのち冷却する。これらの溶液を一つに合せて適当な容量のメスフラスコに移し入れ、水で標線まで薄め、よく振り混ぜる。

この溶液からジルコニウム 2 g 、硫酸(1+1) 40 ml を含むように正しく一定量を数個のコニカルビーカー(200 ml)に分取し、これに標準マンガン溶液の各種液量を段階的に加え、水で液量を約 100 ml に調製し、4. 2)以下の操作に従って発色させ、吸光度を測定する。マンガント吸光度との関係線を作成し、これを原点に平行移動させて検量線とする。

6. 解説

- 1) 本法はジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析JAERI-4050 p.68を参考にして作成した。
- 2) 検量線の一例を図12-1に示す。

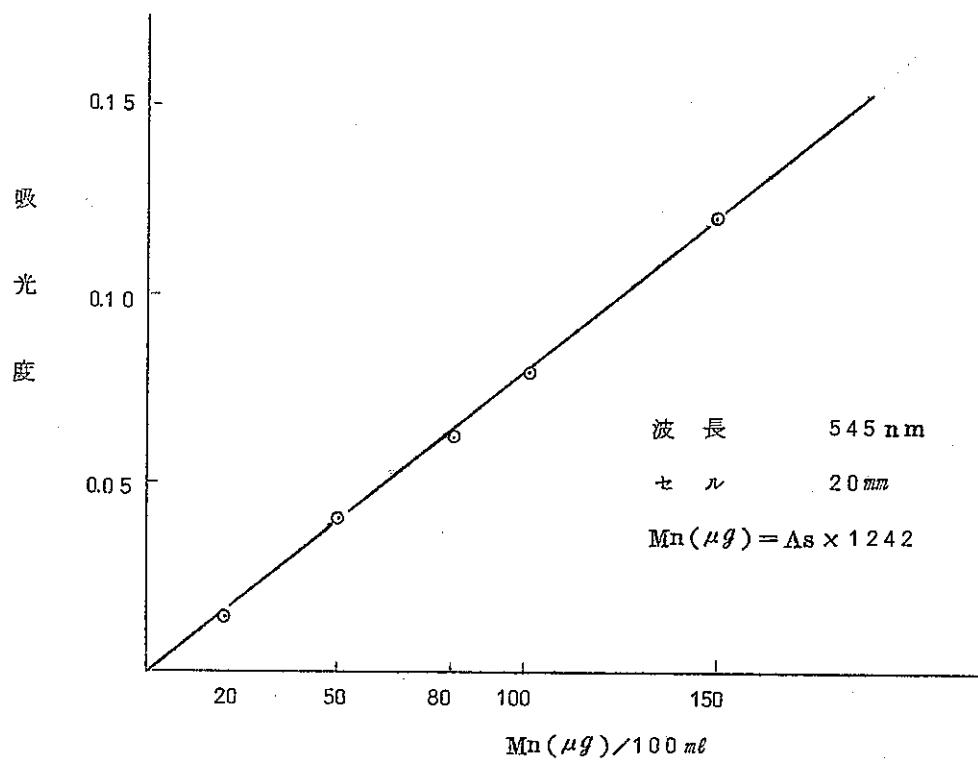


図12-1 マンガンの検量線の1例

12-2 (DDTC抽出-原子吸光法)

1. 要旨

試料を硝酸、フッ化水素酸で分解し、酒石酸を加えてpH7~8に調節する。ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムとMIBKを加えて、マンガンを抽出する。抽出液を原子吸光装置で測定し、マンガンの含有量を求める。

2. 適用範囲

本法はジルコニウム、ジルカロイ、ジルコニウム-ニオブ合金およびオゼナイト合金中の2 ppm以上のマンガンの分析に適用できる。

3. 試薬および装置

- (1) 硝酸(特級)
- (2) フッ化水素酸
- (3) アンモニア水(1+1)
- (4) 酒石酸溶液(15%)：酒石酸150gを水に溶解して1ℓとする。
- (5) ブロムチモールブルー(0.1%)：ブロムチモールブルー0.1gをエチルアルコール10mlに溶解し、水で100mlにうすめる。
- (6) ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(2%)：ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム2gに水に溶解し、不溶分があればろ過し100mlとする。この溶液は使用のつど調節する。
- (7) マンガン標準溶液(1.00mg/ml)：金属マンガン(99.5%以上)1.00gをピーカーに正しくはかりとり、硝酸(1+4)50mlを加えて加熱分解し、冷却後、メスフラスコ(1ℓ)に移し、水で標線まで薄める。この溶液をマンガン標準原液とする。その標準原液2mlをホールピペットでとり、硝酸(1+1)20mlおよび水を加えて正しく1ℓにする。この溶液1mlはマンガン2μgを含有する。
- (8) ポリエチレン製ピーカー(200ml)
- (9) ポリエチレン製分液漏斗(200ml)
- (10) 日立シコードー：Q.P.O-53
- (11) 原子吸光装置：パーキンエルマー 403型

4. 操作

操作手順	備考
(1) 試料 1.0 g をはかりとり、ポリエチレンビーカーに移し入れる。	(1) ガラス器具は使用しないこと。
(2) 水 20 ml, 硝酸 2 ml, フッ化水素酸 3 ml を加え水浴上で、加熱分解する。	(2) 試料分解の際反応が激しいので注意する。 また試料の分解不十分な場合は、フッ化水酸を添加する。
(3) 冷却後、酒石酸溶液(15%) 5 ml を加え、水で約 15 ml とする。これにプロムチモル溶液 4~5 滴を添加し、アンモニア水(1+1)で溶液が青色を呈するまで加える。	(3) BTB の変色点は pH 6~7.6 の範囲で青色を呈する。pH 計は用いない。ガラスに接すると、フッ化水素のある時、Pb, Mn などのプランク値が大きくなる。
(4) この溶液をポリエチレン製分液漏斗に移し入れて、水を加え液量を約 100 ml とし、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液 5 ml を加え、よく振り混ぜる。	(4) 錯塩の安定化のため 1 分間放置する。
(5) MIBK 25 ml を正確に加え、2 分間振り混ぜる。静置して 2 層に分離し、水相は捨てる。	
(6) 抽出した MIBK の一部を測定セルにとり、原子吸光を測定し、全操作における空試験を差引き検量線よりマンガン量を算出する。	(6) 測定条件は解説のところに示す。 又検量線は必ず平行して作成すること。

5. 検量線の作成

標準溶液 0, 5, 10, 15, 20 ml をそれぞれポリエチレンビーカーにとり、操作手順 4.(2) より行ない、濃度と吸光度との関係線を求める。

6. 解説

(1) 本法は、Cd > 0.1, Co > 1, Cu > 2, Pb > 2 のジルコニウム、およびジルカロイ-2 の分析に適用できる。その測定条件を表 12-1 に示す。

表 12-1 測定条件(バーキンエルマー社 403型,
単位は装置目盛)

元 素	Cd	Co	Cu	Mn	Pb
波 長 \AA	2288	2407	3247	2801	2833
ランプ電流 (mA)	8	30	30	30	8
スリット巾目盛	4	3	4	4	4
デジタルスケール メーター レスポンス	$\times 2$	$\times 2$	$\times 1$	$\times 1$	$\times 2$
C_2H_2	27.5(8)	27.5(8)	27.5(8)	27.5(8)	27.5(8)
Air	37.5(30)	37.5(30)	37.5(30)	37.5(30)	35.0(30)
バーナー目盛	9~10	9~10	9~10	9~10	9~10

(2) 錯塩の安定性により測定順位はMn, Co, Cu, Pb, Cdの順とし抽出後すみやかに測定する。

13. モリブデン

13-1 (オキシン抽出吸光光度法)

1. 要 旨

試料を硫酸と硫酸アンモニウムで溶解し、pH 0.85からモリブデンをオキシン錯塩としてクロロホルムに抽出する。しうう酸溶液で洗浄したのち、波長380 nmにおける吸光度を測定してモリブデンを定量する。

2. 適用範囲

本法はジルコニウム、ジルカロイ、ジルコニウムニオブ合金およびオゼナイト合金中のモリブデンの分析に適用できる。2~100 μg のモリブデンの定量に適用でき、試料2 gを用いたとき1 ppmまでのモリブデンを定量することができる。

3. 試薬および装置

- 1) 硫酸
- 2) アンモニア水(1+2)
- 3) 硫酸アンモニウム
- 4) オキシン溶液(5%): オキシン2.5 gを硫酸(1+9)50 mlに溶かし、水を加えて500 mlとする。かつ色びんに貯える。
- 5) ふつ化ナトリウム溶液(2.2%)
- 6) しうう酸洗浄液(0.1M): しうう酸12.6 gを水に溶かして1 lとする。使用にさきだち少量のクロロホルムと振り混ぜてこれを飽和し、水相をぬれたろ紙でろ過して用いる。
- 7) 標準モリブデン溶液: モリブデン酸アンモニウム(4水塩)の0.1841 gを水に溶かし正しく1 lに希釈する。この原液1.5 mlを水で正しく1 lに薄める。この溶液の1 mlはモリブデン1.5 μg を含む。
- 8) クロロホルム
- 9) 日立分光光度計 139型 セル(10 mm)

4. 操 作

操 作 手 順	備 考
1) 試料1 gをビーカー(100 ml)に正しくはかりとる。	

操作手順	備考
<p>2) 硫酸 10 ml および硫酸アンモニウム 5.0 g を加える。</p> <p>3) 砂浴上で加熱して溶解し、加熱を続けて過剰の硫酸を追い出す。</p> <p>4) 放冷後水 40 ml およびふつ化ナトリウム溶液 10 ml を加え析出した塩を溶解する。</p> <p>5) オキシン溶液 10 ml を加えたのちアンモニア水 (1+2) を滴加し、pH メーターを用いて pH を 0.85 ± 0.1 に調節する。</p> <p>6) 溶液を分液漏斗 (200 ml) に移し入れ、水を加えて 100 ml とする。</p> <p>7) クロロホルム 10 ml を正しく加え、1 分間はげしく振り混ぜる。</p> <p>8) 有機相はあらかじめしゅう酸洗浄液 50 ml を入れた別の分液漏斗 (100 ml) に移し入れ、1 分間はげしく振り混ぜる。</p> <p>9) 有機相は脱脂綿を用いて 10 mm セルに適量ろ過し、空試験液を対照として波長 380 nm における吸光度を測定する。</p> <p>10) あらかじめ作成してある検量線よりモリブデン含有量を求める。</p>	<p>3) 黄色および黒色残さがあれば硝酸 1 ml を加える。</p> <p>4) 試料 1 g まではふつ化ナトリウム溶液 10 ml それ以上までは 20 ml 加える。</p> <p>5) オキシン溶液 7 ml 以上を加えると pH 0.7 以上でモリブデン錯塩の抽出は定量的である。</p>

5. 検量線の作り方

モリブデン標準溶液から 2 ~ 100 μg のモリブデンを段階的にはかりとる。オキシン溶液 10 ml を加え、以下本文に従って操作し吸光度とモリブデンとの関係線を作成して検量線とする。

モリブデン 1 μg あたりの吸光度は 0.0089 である。

6. 解説

- 1) 本法はジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析 (JAERI 4050) p 72 オキシ

ン抽出法にもとづき作成した。

- 2) ふつ化ナトリウムの添加は、タンクステンをマスクするために加えるが、ふつ素イオンが多量に存在すると pH の調節が困難になり、またモリブデンの抽出も不完全になる。
- 3) しゅう酸洗浄はジルコニウム試料の場合は省略できるが、1~2%程度のすずを含むジルカロイ試料ではすずの一部が抽出され（吸収極大波長 385 nm）モリブデンの定量の妨害となるが、抽出されたすずはしゅう酸溶液（pH 1）による洗浄で容易に除くことができる。
- 4) 検量線の一例を図 13-1 に示す。

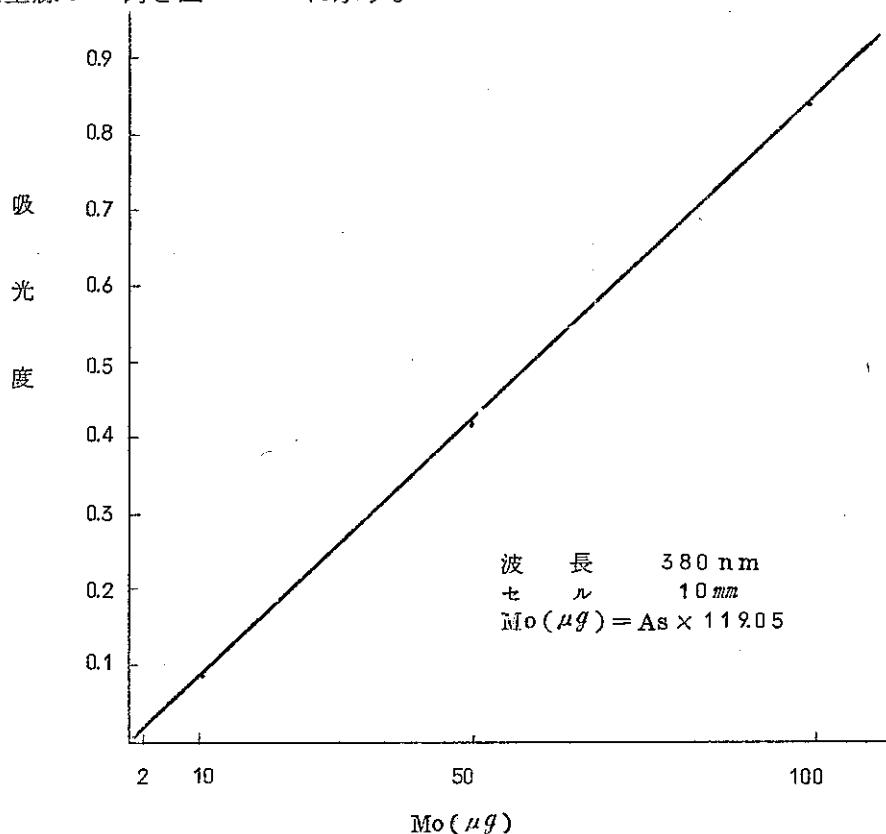


図 13-1 モリブデンの検量線の 1 例

13-2 (ジチオール抽出吸光光度法) ...Mo-W

1. 要 旨

試料を硫酸とふつ化水素酸で分解し、ほう酸と過マンガン酸カリウムを加えて溶解する。くえん酸、ヒドロキシルアミン存在で銅をジチゾン錯塩として抽出除去する。つぎに3N硫酸溶液からモリブデン(VI)をジチオール錯塩としてベンゼン20mlで抽出し、波長680nmでの吸光度を測定してモリブデンを定量する。さらに水相中のタンクステンを5価に還元し、モリブデン同様にジチオール錯塩としてベンゼンに抽出し、波長640nmでの吸光度を測定してタンクステンを定量する。

2. 適用範囲

本法はジルコニウム、ジルカロイ、ジルコニウムニオブ合金およびオゼナイト合金中の1~100 μg のモリブデン、2~100 μg のタンクステンの定量に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) 標準モリブデン溶液：モリブデン酸アンモニウム(4水塩)0.1841gを水に溶解し正しく1lに薄める。この溶液50mlを分取し水で正しく1lに薄める。この溶液の1mlはモリブデン5 μg を含む。
- 2) 標準タンクステン溶液：タンクステン酸ナトリウム(2水塩)0.1794gを水に溶かし正しく1lに薄める。この溶液の1mlはタンクステン10 μg を含む。
- 3) 過マンガン酸カリウム溶液(3%)
- 4) 三塩化チタン溶液(10%)
- 5) くえん酸(1M)：くえん酸(1水酸)210gを水に溶かして1lとする。
- 6) ジチゾン-四塩化炭素溶液(5×10^{-4} M)：精製したジチゾン0.256gを四塩化炭素に溶かして1lとし、さらに四塩化炭素で2倍に薄めて用いる。
- 7) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液(10%)
- 8) ジチオール溶液(0.3%)：ドータイト“亜鉛ジチオール”0.30gを水酸化ナトリウム溶液(1%)80mlに溶かし、チオグリコール酸(90%)0.5mlを添加後、水酸化ナトリウム溶液(1%)で100mlに薄める。この溶液は冷暗所に保存し、1週間ごとにつくりなおす。
- 9) 金属亜鉛：粒状純度99.9%以上のもの
- 10) 日立分光度計 139型 セル10mm

4. 操 作

操作手順	備考
<p>1) 試料をポリエチレンビーカー(100ml)にはかりとり、硫酸(1+1)8mlとふつ化水素酸(1+1)6mlを加えて水浴上で加熱分解し、ほう酸1.5gを加えて溶解する。</p> <p>2) 溶液を分液漏斗(100ml)に移し入れ、水で約25mlとし、くえん酸溶液5mlと塩酸ヒドロキシルアミン溶液1mlを加えてよく振り混ぜ5分間放置する。</p> <p>3) ジチゾン-四塩化炭素溶液20mlを加え、約10分間振り混せて銅錯塩を抽出する。</p> <p>4) 静置したのち有機相はとする。</p> <p>5) 有機相の赤い呈色が認められなくなるまで3)と4)の操作を繰返す。</p> <p>6) 水相に四塩化炭素10mlを加え、1分間振り混ぜ、水相の着色(緑)が認められなくなるまで抽出操作を繰返してジチゾンを除く。</p> <p>7) 水溶液(分液漏斗内)にジチオール溶液20mlを加え、よく振り混ぜる。</p> <p>8) ベンゼン20.0mlを加え、約3分間振り混ぜてモリブデン・ジチオール錯塩を抽出する。</p> <p>9) 水相をビーカー(200ml)に移したのち、有機相を脱脂綿でろ過し、その一部を光度計のセルにとり、水を対照に波長680nmでの吸光度を測定してモリブデンを定量する。</p> <p>10) モリブデンを抽出したとの水溶液(ビーカー内)に塩酸15mlを加え、次に三塩化チタン溶液5mlと金属亜鉛3.0gを加え、水浴上で亜鉛を加熱溶解してタンクステンを5価に還元する。</p> <p>11) ジチオール溶液10mlを加え、さらに水浴上で</p>	<p>1) 試料はかりとり量は、ジルコニウムで1g、ジルカロイ、ジルコニウムニオブ合金およびオゼナイト合金は0.5g以下とする。</p> <p>2) 銅の存在量が15μg以下のときにはジチゾン抽出操作は省略してもよい。その場合でもくえん酸とヒドロキシルアミンは加える。</p> <p>溶液は20°C以下に冷却する。</p> <p>9) すぐ錯塩の赤色沈殿が分散する。</p>

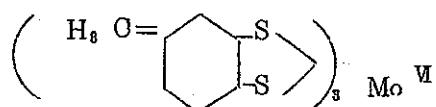
操作手順	備考
<p>約30分間加熱をつづける。</p> <p>12) 室温まで冷却したのち分液漏斗(100ml)に移しベンゼン20.0mlを加え、3分間振り混ぜてタンクステン・ジチオール錯塩を抽出する。</p> <p>13) 有機相は脱脂綿を用いてろ過し、その一部を吸収セルにとり、波長640nmでの吸光度を測定しタンクステンを定量する。</p>	

5. 検量線の作り方

- モリブデン標準溶液からモリブデンとして0~100μgをポリエチレンビーカー(100ml)にとり、硫酸(1+1)8mlを加え、分液漏斗(100ml)に移し液量を30mlとし、以下7)の操作に従ってモリブデン量と吸光度との関係線を作成し、検量線とする。
- タンクステン標準溶液からタンクステンとして0~150μgをポリエチレンビーカー(100ml)にとり、硫酸(1+1)8mlを加え、分液漏斗(100ml)に移し液量を30mlとし、以下7)の操作に従ってタンクステン量と吸光度との関係線を作成し検量線とする。

6. 解説

- 本法はJAERI-4050 p75を参考にして作成した。
- モリブデンは6価のものが、ジチオールとつぎのような組成の錯塩をつくると報告されている。



タンクステンは5価のものが定量的に錯塩をつくり抽出されるといわれているが、その反応機構に関しては明確でない。

- Fe(III)は青色錯塩を形成して抽出されるので妨害となるがFe(II)に還元することにより4mgまで許容できる。すずは赤色錯塩をつくり、試薬を消費したり沈殿を生成したりして妨害するので試料採取量に注意する。銅は15μgの微量でも妨害するのでジチゾンで分離する。
- 抽出時の酸濃度は、モリブデンの場合硫酸1~5N、タンクステンの場合硫酸1~5N、塩酸1~6Nが適当である。

5) 検量線の一例を示す。

(1) モリブデン

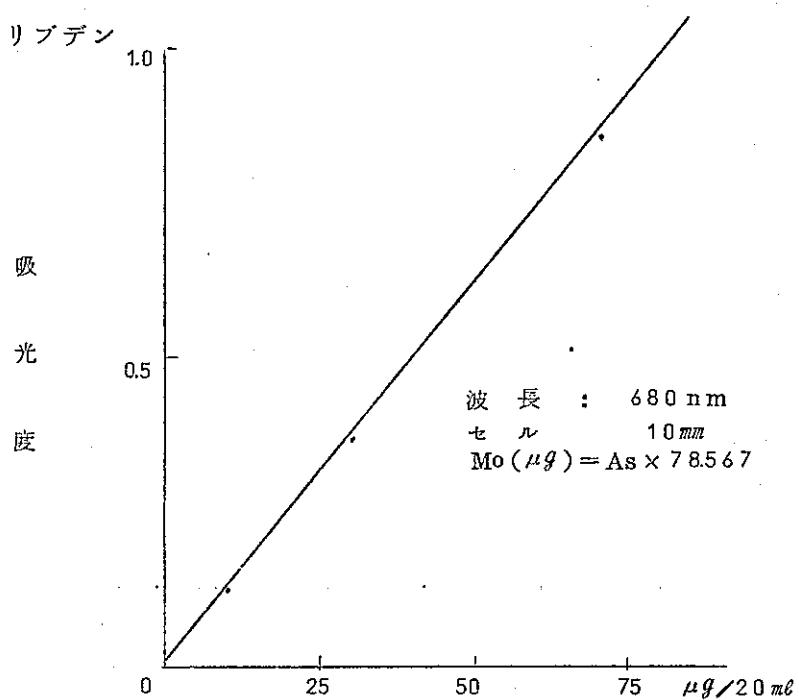


図 13-1 モリブデンの検量線の 1 例

(2) タングステン

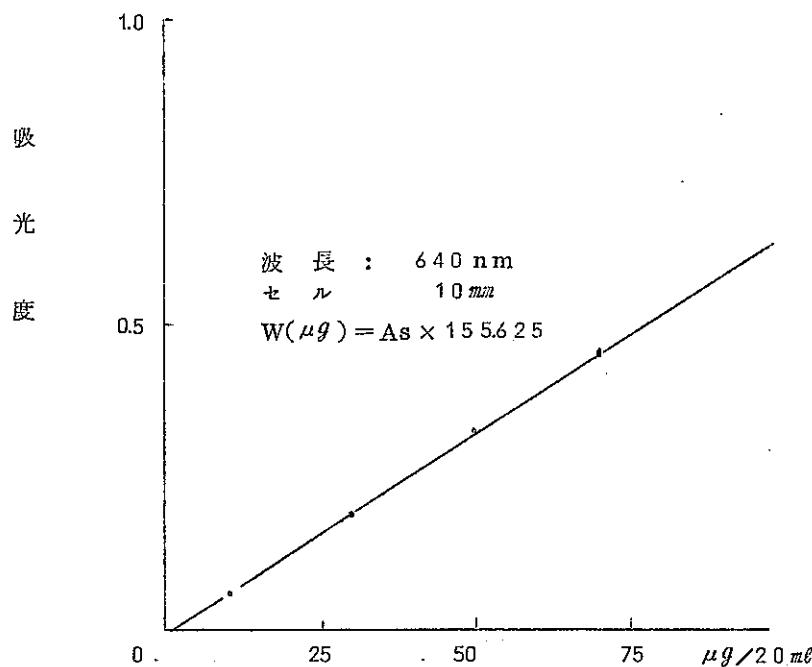


図 13-2 タングステンの検量線の 1 例

14. 窒素

14-1 (チモール吸光光度法)

1. 要旨

試料を硫酸、塩酸、ほうふつ化水素酸で溶解し、クエン酸ナトリウムを加えたのちアルカリ性とし、次亜塩素酸ナトリウムおよびチモールを加えて発色させる。1.5時間放置後670 nmでの吸光度を測定して窒素を定量する。

2. 適用範囲

本法はジルコニウム、ジルカロイ、ジルコニウムニオブ合金中の5 ppm 以上の試料に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) ほうふつ化水素酸溶液：ほう酸50 gをふつ化水素酸100 mlに溶かし、蒸留水で5倍に希釈する。
- 2) クエン酸ナトリウム溶液(25% v/v)
- 3) 水酸化ナトリウム溶液(5 N)
- 4) 硫酸(1+5)
- 5) 次亜塩素酸ナトリウム溶液：次亜塩素酸ナトリウム(約10%)の有効塩素を求め、適当に蒸留水で希釈して有効塩素0.3%に調整する。
- 6) チモール溶液：チモール5 gをアセトン50 mlに溶解する。使用にさきだち等容の水酸化ナトリウム溶液(1 N)と混ぜ合せる。混合のさい発熱するので両溶液はあらかじめ冷却しておく。
- 7) リン酸水素2ナトリウム溶液：12水塩36 gを水にとかして500 mlとする。
- 8) 窒素標準溶液：精製塩化アンモニウム0.382 gを蒸留水に溶解して正しく1 lにする。この溶液1 mlは窒素10 μg に相当する。
- 9) pHメーター：東亜電波製 HM-5A型
- 10) 分光光度計：日立139型 セル10 mm

4. 操 作

操 作 手 順	備 考
<p>1) 試料 0.5~0.1g をビーカー(100ml)にはかりとり、硫酸(1+1)2ml、塩酸3ml、ほうふつ化水素酸5mlを加え、時計皿でふたをして水浴上で加熱溶解する。</p> <p>2) 過酸化水素水1mlを加えて鉄を酸化したのち、液量が約1mlになるまで水浴上で加熱蒸発する。</p> <p>3) クエン酸ナトリウム溶液20mlを加え、水浴上で加熱しながら折出した塩を溶かす。</p> <p>4) 放冷後水で約70mlとし、フェノールフタレン溶液(0.1%)1滴を加え、溶液が微紅色を呈するまで水酸化ナトリウム溶液(5N)を滴加する。</p> <p>5) pHメーターを用いて、さらに水酸化ナトリウム溶液を滴加してpHを9.8~10.3に調節する。</p> <p>6) 次亜塩素酸ナトリウム溶液0.5mlを加え、ただちにチモール溶液2.5mlを正しく加える。</p> <p>7) 水酸化ナトリウム溶液(5N)0.2ml~2mlを滴加して、油状となって浮遊しているチモールを溶かす。</p> <p>8) リン酸2ナトリウム溶液3mlを加えたのち、pHメーターを用いてpHを11.6~11.9に調節する。</p> <p>9) メスフラスコ(100ml)に移し、アセトン4mlを正しく加え、水で標線までうすめ、よく振り混ぜる。</p> <p>10) 1.5時間以上放置したのち、全操作を通じて得た空試験液を対照に670nmでの吸光度を測定しあらかじめ作成してある検量線から窒素量を求める。</p>	<p>1) ジルコニウムニオブ合金試料の溶解には、ほうふつ化水素酸溶液15mlを加える。</p> <p>2) 乾固すると溶けなくなるので注意を要する。</p> <p>3) たえずかきまぜながら溶かす。</p> <p>4) 操作手順4)~8)はスチラーをもちい、かくはんしながら操作する。</p> <p>6) 操作手順6)~7)は連続的に行う。</p> <p>10) 放置中、溶液にごりや赤味がかった場合は水酸化ナトリウム溶液1~2滴を加え青色させる。</p>

5. 検量線の作り方

窒素 $0 \sim 100 \mu\text{g}$ を段階的にピーカー (100 ml) にとり、操作手順 3) ~ 10) に従って発色させ、窒素量と吸光度との関係線を求めて作成する。

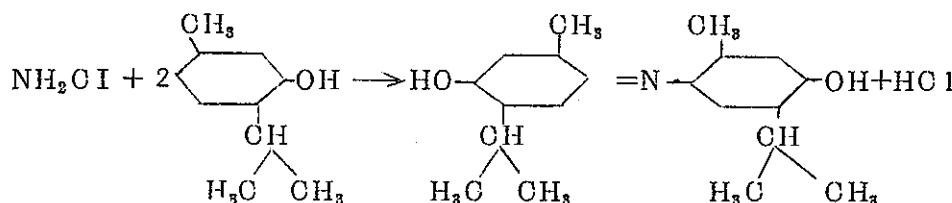
6. 解 説

1) 本法は

(1) 橋谷、吉田：分析化学 19, 1564 (1970)

(2) ジルカロイ分析委員会、資料 No. 5 を参考にして作成した。

2) アンモニア窒素の発色機構は明かでないが、つきのような 2 段階の反応と考えられている。



3) クエン酸ナトリウムはジルコニウム、スズ、鉄、ニッケル、クロムの沈殿生成を防ぐため用いられるが、25% 溶液 20 ml は 0.8 g 以下のジルコニウムに対してもじゅうぶんである。

4) 実験室内の空気、使用する試薬、水のなかのアンモニア窒素にはじゅうぶん注意すべきであり、空実験値はできるだけ小さくしなければならない。空実験値の一例を示せば、本文操作の空実験値 0.050 、検量線作成時の空実験値 0.025 である。

5) 検量線の一例を図 14-1 に示す。

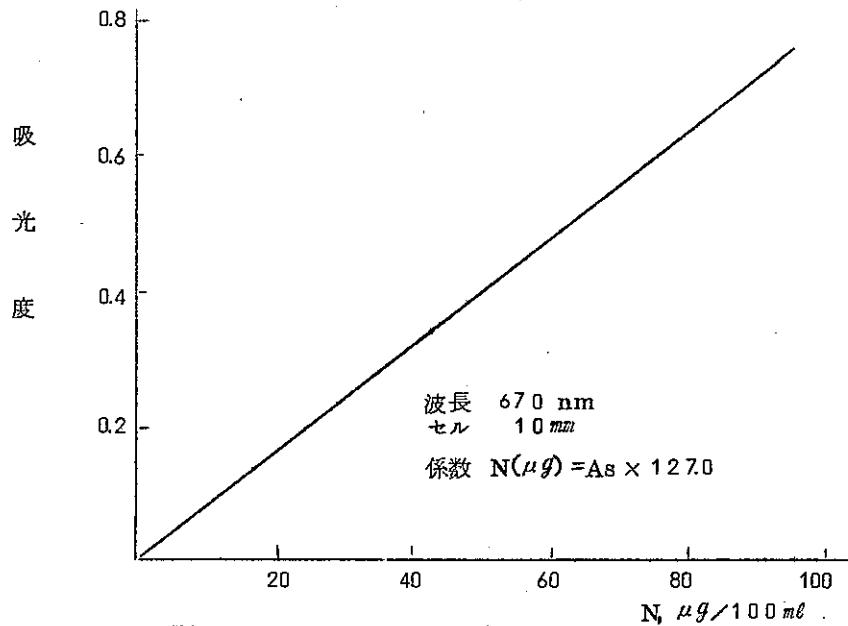


図 14-1 窒素の検量線の 1 例

14-2 (インドフェノール吸光光度法)

1. 要 旨

試料をほうふつ化水素酸と塩酸、硫酸で分解したのち、クエン酸ナトリウムを加えてジルコニウム、すずなどをマスキングしたのち、直接アルカリ性フェノール試薬、次亜塩素酸ナトリウムを加える。増感剤としてニトロブルシドナトリウムを加えて発色させ、波長630 nmでの吸光度を測定して窒素を定量する。

2. 適用範囲

本法は、ジルコニウム、ジルカロイ、ジルコニウムニオブ合金およびオゼナイト合金中の3 ppm以上の試料に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) ほうふつ化水素酸溶液：ふつ化水素酸100 mlにほう酸50 gを加えて溶解し、蒸留水を加えて500 mlに希釈する。
- 2) アルカリ性フェノール試薬：フェノール625 gをメチルアルコール200 mlに溶解し、アセトン185 mlを加えたのち、メチルアルコールを加えて1 lとする。別に水酸化ナトリウム270 gを蒸留水で溶解し1 lとする。この溶液40 mlを各々メスフラスコにとり、良く混合し蒸留水を加えて100 mlとする。この溶液は変色するので使用のつど作成する。
- 3) 次亜塩素酸ナトリウム溶液：次亜塩素酸ナトリウム(約10%)の有効塩素を求めて、適当に蒸留水で希釈して有効塩素1.8%溶液に調整する。
- 4) クエン酸ナトリウム溶液(25W/V%)
- 5) 水酸化ナトリウム溶液(5N)
- 6) 硫酸(1+5)
- 7) 窒素標準溶液：精製塩化アンモニウム0.382 gを蒸留水に溶解して正しく1 lにする。この溶液1 mlは窒素10 µgに相当する。
- 8) pHメーター：日立M-3型、ガラス電極。
- 9) 分光光度計：日立139型 セル10 mm

4. 操 作

操作手順	備考
1) 試料0.5~1.0 gをビーカー(100 ml)に正しくはかりとる。	

操作手順	備考
2) 硫酸(1+1)2ml, 塩酸3mlとほうふつ化水素酸溶液5mlを加えて水浴上で加熱溶解する。	2) ジルコニウム一二オブ合金試料の溶解には、ほうふつ化水素酸溶液15mlを加える。
3) 液面に不溶性物質が浮いた状態になつたら過酸化水素水(30%)1mlを添加し、不溶性物質を溶解し、さらに加熱を続けて溶液が1mlになるまで蒸発する。	
4) クエン酸ナトリウム溶液(25%)20mlを加えて、たえず振り混ぜながら溶解する。	4) 乾固すると溶解が困難になる。
5) 蒸留水を加えて液量を約70mlとしたのち、スターラー用の回転子を用いて回転しながら、pHメーターを使用し、水酸化ナトリウム溶液(5N)を加えてpHを約10に調整する。	5) 操作手順5), 6)はたえずスター上で、かくはんしながら操作する。
6) アルカリ性フェノール試葉4ml, ニトロブルシドナトリウム溶液0.5mlと次亜塩素酸溶液3.0mlをすばやく加える。	
7) 次に水酸化ナトリウム溶液と硫酸をもちいてpHを12.0±0.2に調整する。	7) pHメーターをもちいて調整する。
8) 1.5時間以上放置したのち、10mmセルを用いてプランクを対照として635nmでの吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線から窒素含有量を求める。	8) 全操作を通じて得た空実験を対照とする。

5. 検量線の作り方

窒素0～100μgを段階的にビーカー(100ml)にとり操作手順4)～8)に従って発色させ窒素と吸光度との関係線を求めて検量線とする。

6. 解説

1) 本法は

(1) 橋谷, 吉田: 分析化学 19, 1564(1970)

(2) W.T.BOLLETER, C.J.BUSHMAN and P.W.TIDWELL: Anal. Chem.

33, 592(1961)

- (3) 中井, 土屋: 分析化学 10, 387(1961)
 (4) J.A.RUSSEII: J.Biol. Chem. 31, 451(1959)
 (5) 辻, 大内, 和田: SN 841-71-05(1971)を参考にして作成した。
 2) アンモニアの発色反応は数段階の反応をもって行われ, はじめにアンモニアと次亜塩素酸ナトリウムが反応してクロラミンを生成し, このクロラミンはフェノールとカップリングし黄色の重合したインドフェノールを作り, アルカリと反応してインドフェノールブルーを生成する。
 3) 検量線の一例を図 14-2 に示す。

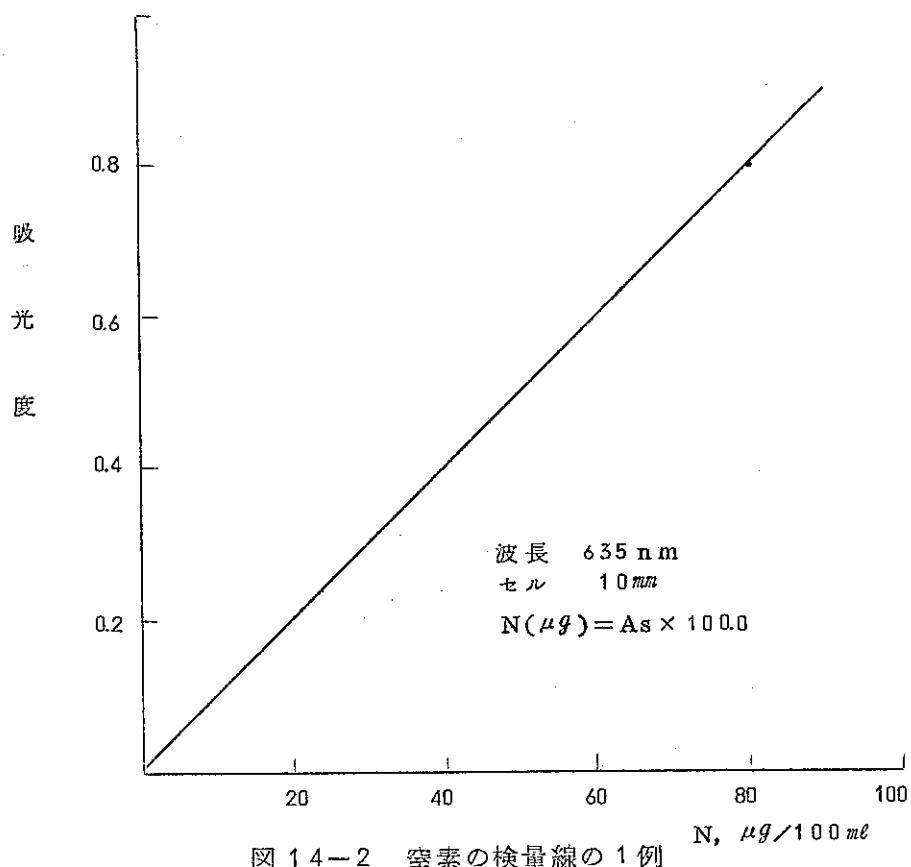


図 14-2 硒素の検量線の 1 例

15. ニオブ

15-1 (過酸化水素吸光度法)

1. 要旨

試料を硫酸と硫酸アンモニウムおよび過塩素酸で分解したのち、過酸化水素水を加えて発色させ、波長365 nmでの吸光度を測定してニオブを定量する。

2. 適用範囲

本法はジルコニウム-ニオブ合金およびオゼナイト合金中の0.05～5% のニオブの定量に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) 硫酸：すべて開封直後の試薬を用い、一旦開封したものは、デシケーター内に保存する。
- 2) 硫酸アンモニウム
- 3) 過塩素酸
- 4) 過酸化水素-硫酸溶液：乾燥したガラス容器に過酸化水素水20 mlをとり、これに(2)の硫酸250 mlを静かにかきまぜながら加えて放冷する。この溶液を硫酸で500 mlとし密せんして貯える。
- 5) 標準ニオブ溶液：850±15°Cで強熱して恒量とした純五酸化ニオブ0.2861 gと硫酸10 mlを加えて加熱分解する。冷却したのち、硫酸を用いてメスフラスコ(200 ml)に移し入れ、正しく標線までうすめる。この溶液1 mlはニオブ1 mgを含む。
- 6) 日立分光光度計 139型 セル(20 mm)

4. 操作

操作手順	備考
1) 試料をビーカー(100 ml)にはかりとり、硫酸アンモニウム10 gと硫酸20 mlおよび過塩素酸2 mlを加え、時計ざらでふたをして加熱分解する。	1) 使用するガラス器具はすべて乾燥したものを用いる。ニオブとして0.1～4 mgになるように試料をはかりとる。 2) 過塩素酸が存在するとニオブの定量を妨害するため完全に除く。
2) ひき続き加熱を続け、溶液が黄色から無色透明になってから時計ざらをとり、約10分間加熱を続ける。	

操作手順	備考
3) 室温まで放冷したのち、硫酸を用いてメスフラスコ(50ml)に移し入れ、硫酸で標線までうすめ、よくふりませる。	
4) この溶液の25mlをピペットを用いて別のメスフラスコ(50ml)に分取し、過酸化水素一硫酸溶液5mlを加え、硫酸で標線までうすめ、よくふりませて発色させる。	4) 硫酸は粘稠性であるため負誤差を生じがちであり、正しくはかりとるには、ピペット外壁に付着した硫酸はメスフラスコの内壁に接触させて落とし、標線まではかりとった硫酸はピペットを垂直に立てて自然落下させる。暫時放置したのちさらに内壁につたわって先端にたまる硫酸を排出しなければならない。
5) 3) の溶液の残部は硫酸で標線までうすめてよくふりませ、この溶液を対照液とする。	
6) 試料溶液および対照液はピペットなどを用いて吸収セルにとり、波長365nmでの吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線からニオブ量を求める。	
7) ニオブ含有率を次の式によって算出する。	
$\text{ニオブ}(\%) = \frac{\text{ニオブ検出量}(g)}{\text{試料はかりとり量} \times \frac{1}{2}(g)}$	

5. 検量線の作り方

標準ニオブ溶液より、0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0mlをピペットを用いてメスフラスコ(50ml)にとり、硫酸を加えて約40mlとする。過酸化水素一硫酸溶液5mlを加え、硫酸で標線まで薄め、よくふり混ぜて発色する。この溶液の一部を吸収セルにとり、波長365nmでの吸光度を測定してニオブ量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。

6. 解説

1) 本法は

J A E R I - 4 0 5 0 , p 8 2 (1 9 6 9) をもとづいて作成した。

- 2) 過塩素酸が存在すると加熱時に溶液は黄色を呈するので、この場合には過塩素酸の気泡の発生が止んでからさらに10分間加熱するといい。
- 3) 数mg以上の鉄を硫酸白煙処理すると $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の沈殿を生ずる。これを防ぐには硫酸量および硫酸アンモニウム量を大にして、加熱時間を短かくすればよい。
- 4) 補償法をとっているので有色金属イオン元素の多くはその吸収を消去できる。硫酸溶液中で過酸化水素の添加により吸収が変化し、本法に影響をおよぼす元素は次の通りであるが、それぞれ示す量まで許容できる。鉄、クロム、タンタル、チタン1mg:タンクステン500 μg :モリブデン、レニウム100 μg :バナジウム20 μg である。
- 5) 検量線の一例を図15-1に示す。

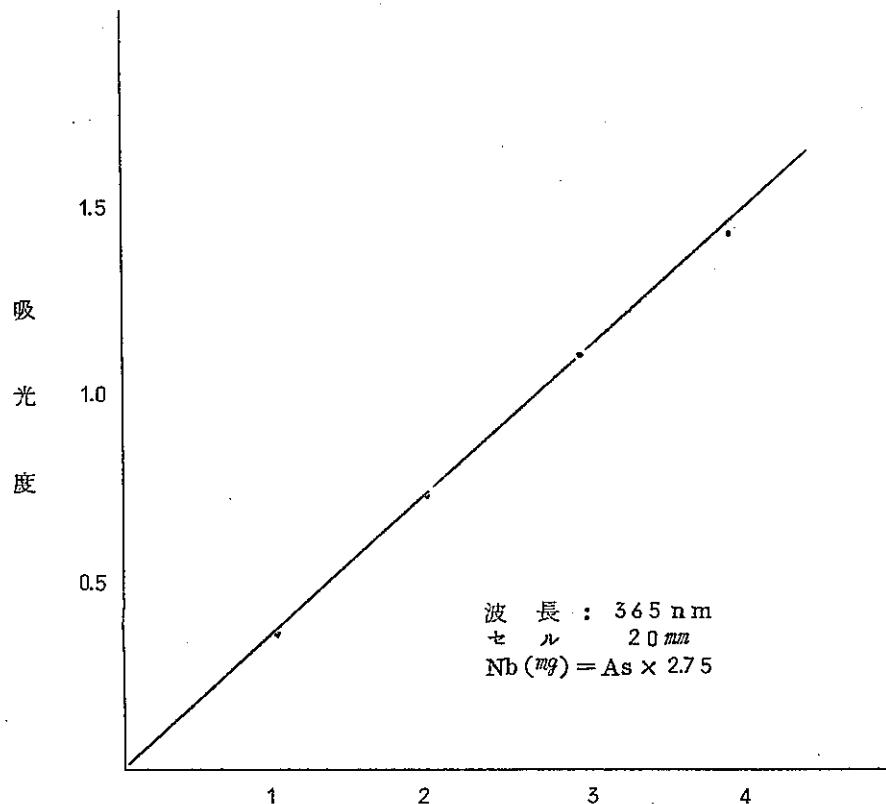


図15-1 ニオブの検量線の1例

15-2 (ポーラログラフ法)

1. 要旨

試料を硫酸と硫酸アンモニウムおよび過塩素酸で分解したのち、塩酸で定量とし、直接、ポーラログラフ法でニオブを定量する。

2. 適用範囲

本法はジルコニウム-ニオブ合金中のニオブの分析方法に適用できる。ニオブ 1~15mgが定量できる。試料を最大限 1.5g とすれば 0.1%までのニオブの定量に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) 硫酸
- 2) 硫酸アンモニウム
- 3) 過塩素酸
- 4) 塩酸
- 5) 標準ニオブ溶液：850±15°C で強熱して恒量とした純五酸化ニオブ 0.2861g をビーカー (100ml) にはかりとり、硫酸アンモニウム 5g と硫酸 10ml を加えて加熱分解する。引き続き加熱して塩類が析出するまで濃縮する。室温まで冷却したのち、塩酸 20ml を加えガラス棒でかき混ぜて溶解し、メスフラスコ (200ml) に移し入れ、塩酸で正しく標線まで薄める。この溶液 1ml はニオブ 1.0mg を含む。
- 6) 柳本製交直ポーラログラフ PA-102型
- 7) 柳本製恒温槽 PC-4型 使用温度 25.0±0.1°C

4. 操作

操作手順	備考
<ol style="list-style-type: none"> 1) 試料をビーカー (100ml) にはかりとり、硫酸アンモニウム 5g と硫酸 10ml および過塩素酸 2ml を加え、時計ざらでふたをして加熱分解する。 2) ひき続き加熱を続け、溶液が黄色から無色透明になったら時計ざらをとり、約 5 分間加熱をつづける。 3) 冷却したのち、塩酸 50ml を入れたメスフラスコ (100ml) 中に溶液を少量ずつ静かに注ぎ入れ 	<ol style="list-style-type: none"> 1) ニオブ 1~15mg、ジルコニウム 1.5g までを含むように試料をはかりとる。 3) はげしく発熱するのでメスフラスコを冷水中に浸して冷却しながら操

操作手順	備考
そのつどよくかき混ぜる。 時計ざらとビーカーの内壁を塩酸で洗い主液に加える。室温まで放冷したのち、塩酸で標線まで薄めよくふりませる。	作するとよい。
4) 溶液の一部をポーラログラフ用電解びんにとり 窒素ガスを約5分間通したのち、スパン電圧を1 Vとして-0.1～-0.45 V vs. Hg での交流ポーラ ログラフを記録する。	4) 窒素ガスはピロガロール溶液、硫酸などを通して清製したのち、塩酸中に通して、塩酸蒸気を飽和させて使用する。脱酸素中、窒素ガスとともに塩酸の蒸気が放出されるので、電解びんの付近にアスピレーターからの吸引管を置き蒸気を吸引するとよい。
5) 波高を測定し、あらかじめ作成してある検量線 からニオブ量を求める。	

5. 検量線の作り方

標準ニオブ溶液から、0, 3, 5, 10 および 15 ml をピペットを用い乾いたメスフラスコ(100 ml)に分取し、塩酸 40 ml を加える。メスフラスコをゆり動かしながら硫酸 10.0 ml を少量ずつ加え、室温まで冷却する。以下操作手順 3) に従いニオブのポーラログラムを記録しニオブ量と波高との関係線を作成して検量線とする。

6. 解説

(1) 本法は

- 1) Elving P.J., Olson E. C., :Anal. Chem., 28, 338 (1956)
- 2) Balchin L.A., Williams D.I.: Analyst, 85, 503 (1960)
- 3) 武内次夫, 齊藤謙: 分析化学 10, 1345 (1961)
- 4) Stricos D.P.: U.S. AFC Report. KAPL-M-DPS-3 (1960)
- 5) 渡辺, 高荷, 和地: PNCT-3157 (1969) を参考にして作成した。

(2) ニオブは 1.16～1.2 N 塩酸溶液中で Nb(V) → Nb(IV) および Nb(IV) → Nb(III) の各 1 電子還元にもとづく 2 つの交流ポーラログラフ波を示す。

Nb(V) の還元にもとづく第一波($E_{1/2} = -0.26$ V) は加成性があり、再現性がよいの

で定量に用いられる。-0.5 V(対水銀池)付近にピークを持つ第2波は水素波と接近しておりベースラインの安定性、再現性があまりよくないので定量には用いられていない。

- (3) ジルコニウムには最終溶液中に2.5 gまで存在してもニオブの波高に影響を与えてないが2 g以上ではジルコニウムの塩を析出するので、最大試料はかりとり量は安全を見積って1.5 gとした。

ひ素、銅、アンチモン、すず、バナジウム、タンクステンはニオブの波に重なるか、または接近して波を生ずるので妨害する。

アルミニウム、コバルト、鉄、モリブデン、ニッケル、けい素、チタン、ウランは最終溶液中に1 mgまで共存しても妨害しない。

- (4) 検量線の一例を図15-2に示す。

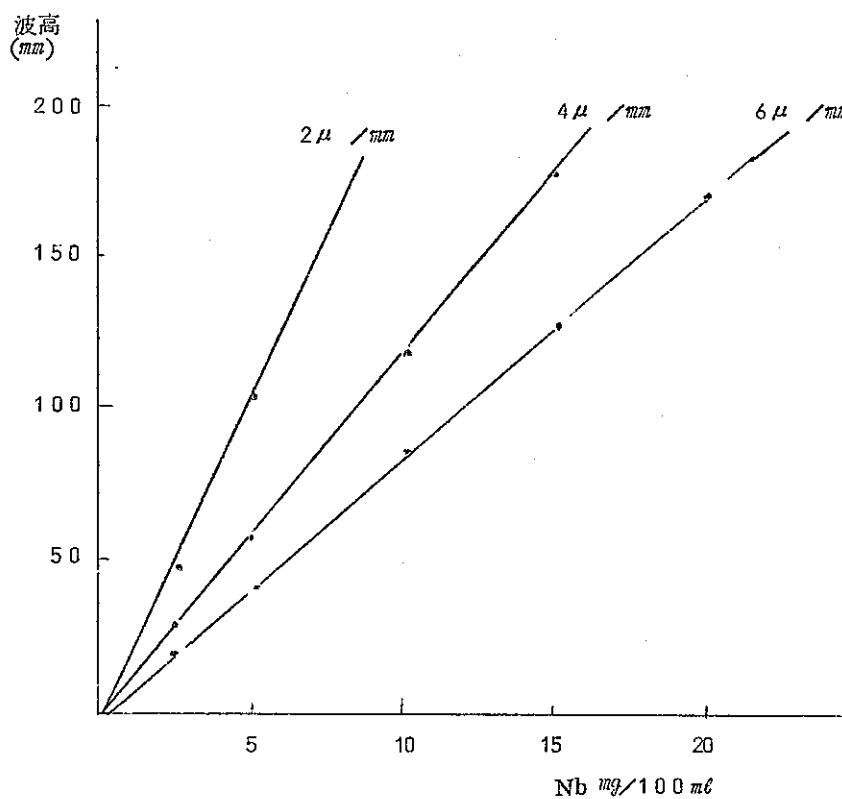


図15-2 ニオブの検量線の1例

16. ニッケル

16-1 (ジメチルグリオキシム抽出吸光度法)

1. 要 旨

試料を硫酸と硫酸アンモニウムおよび過塩素酸で分解したのち、クエン酸アンモニウムを加えてアンモニア水でpHを8.5~9.7に調整する。ジメチルグリオキシムを加えて生成した錯塩をクロロホルムで抽出し、波長375nmでの吸光度を測定しニッケルを定量する。

2. 適用範囲

本法はジルコニウム、ジルカロイ、ジルコニウム-ニオブ合金およびオゼナイト合金中のニッケルの分析に適用できる。定量範囲は5~100 μg 最大試料採取量は1gとする。

3. 試薬および装置

- 1) 硫酸
- 2) 硫酸アンモニウム
- 3) 過塩素酸
- 4) 標準ニッケル溶液：金属ニッケル(99.9%以上)0.200gを硝酸(1+1)5mlに溶解させて硫酸を加えて硫酸の白煙を発生させ、冷却したのち水で希釈して正しく1lとする。この溶液2.5mlを正しくとり水で1lとする。この溶液は5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ のニッケルを含む。
- 5) クエン酸アンモニウム溶液(3%)
- 6) ジメチルグリオキシム溶液(1%)：ジメチルグリオキシム1gをエチルアルコールに溶解して100mlとする。
- 7) クロロホルム
- 8) 日立分光光度計 139型 セル(10mm)

4. 操 作

操 作 手 順	備 考
1) 試料0.5~1gをビーカー(100ml)にはかりとり硫酸アンモニウム5.0gと硫酸10mlおよび過塩素酸2mlを加えて加熱分解する。	1) 試料の分解は直火ヒーター上で行うと迅速である。この場合、時計さらで覆って行う。
2) 加熱を続け硫酸白煙を十分に発生させる。	2) ゾル状の沈殿を生成しない程度まで行う。

操作手順	備考
<p>3) 放冷したのちメスフラスコ(100ml)に移し水を加えて正しく標線に合せる。</p> <p>4) この溶液の一定量を正しくピーカー(100ml)に分取しクエン酸アンモニウム溶液1.0mlを加えアンモニア水を用いてpH 8.5~9.7に調整する。</p> <p>5) 分液漏斗(100ml)に移し入れジメチルグリオキシム溶液1mlを添加したのち水を加えて液量を80mlにする。</p> <p>6) クロロホルムを正しく10ml加え、約1分間振り混ぜニッケル。ジメチルグリオキシム錯塩を抽出する。</p> <p>7) 有機相は無水硫酸ナトリウム(脱水剤)1gを入れた栓付三角フラスコ(30ml)にとり、軽く振り混せて脱水する。</p> <p>8) 空試験液を対照に波長375nmにおける吸光度を測定してあらかじめ作成してある検量線よりニッケル量を求める。</p>	<p>3) ジルコニウム-ニオブの場合、ニオブの白色の沈殿を生じた場合は硫酸2mlを添加して操作手順2)の操作を行う。</p> <p>5) クロロホルムにわずかではあるが水に溶解するので水相の液量は統一する。</p>

5. 検量線の作り方

標準ニッケル溶液(5μg/ml)より10~150μgのニッケル量を段階的に採取し液量を約40mlとしクエン酸アンモニウム溶液1.0mlを加える。アンモニア水を滴下してpHを8.5~9.7に調整する。

ジメチルグリオキシム溶液1mlを加えたのち分液漏斗に移し入れ、水を加えて80mlとする。クロロホルムを正しく10ml加え、4.(6)以下の操作に従って吸光度を測定し吸光度とニッケル量の関係線を作成して検量線とする。

6. 解説

- 1) 本法はJ A E R I - 4050, p.96(1969)を参考にして作成した。
- 2) ニッケル。ジメチルグリオキシム錯塩が定量的に抽出されるpHは5.5~12であるが、ク

エン酸アンモニウム溶液(10%)10mlが存在するとpHの下限は8.5となる。ジルコニウムが0.5g共存すると高いpH領域ではクエン酸塩でマスクしきれなくなるのでpHの上限は9.7となる。

- 3) J I S法は水液中でのジメチルグリオキシム錯塩発色法であるが、本法は原研で従来からウラン・トリウム・アルミニウムの分析に用いたものでありその知見を生かしてジルコニウムの分析に用いたものである。ニッケル1μgあたりの吸光度はJ I S法(水溶液発色20mmセル)よりも約3倍高い。
- 4) 試薬溶液中のアルコールは防害とはならないが抽出時の溶液量はあまり少ないと、アルコールがクロロホルムにとけて吸光度に影響する。溶液量が50mlの場合、試料溶液以外には50mlのアルコールが存在しても影響しない。しかしクロロホルムはわずかではあるが水に溶けるので溶液量は常に一定しておく必要がある。
- 5) 検量線の一例を図16-1に示す。

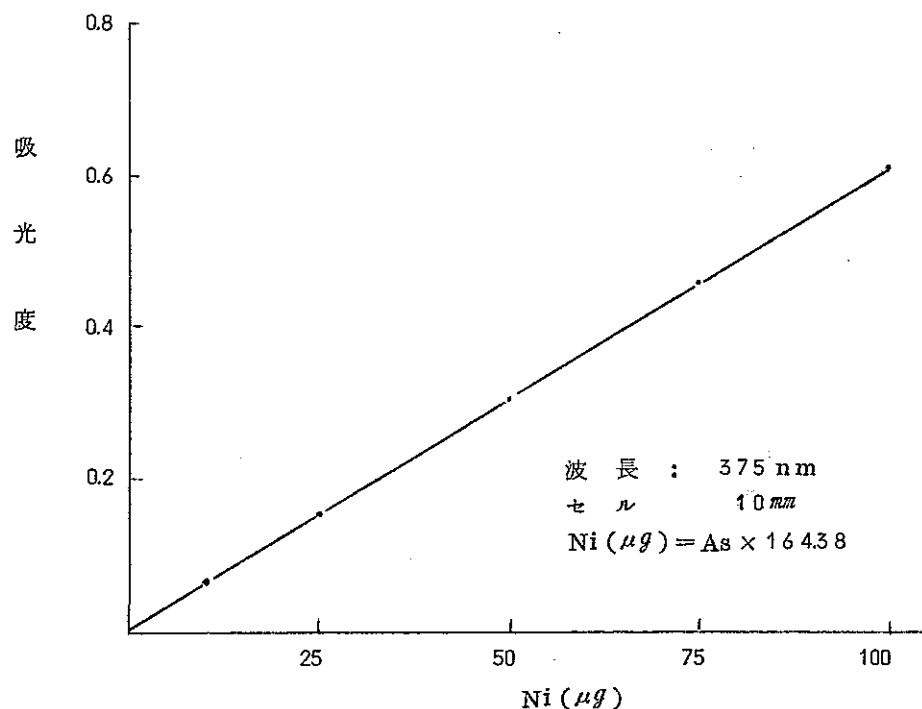


図16-1 ニッケルの検量線の1例

17. けい素

17-1 (モリブデン青吸光度法)

1. 要旨

試料をふつ化水素酸と硝酸で溶解し、ほう酸を加えたのち過マンガン酸カリウムを加えて酸化する。

モリブデン酸アンモニウムを加えて、けいモリブデン酸を生成させる。酒石酸と還元試薬を加えて、けいモリブデン青を発色させ、波長 820 nmでの吸光度を測定してけい素を定量する。

2. 適用範囲

ジルコニウム、ジルカロイおよびオゼナイト合金中の 10~100 ppm のけい素定量に適用できる。

精度は 50 ppm のとき ± 2 である。

3. 試薬および装置

- 1) 標準けい素溶液 (20 µg/ml) : 無水けい酸 (純度 99.7% 以上) 0.214 g を白金ざら (30 ml) に正しくはかり取り、炭酸ナトリウム約 1 g を混合、白金ざら上に平にのばす。ベーナーで約 30 分間加熱溶融する (850°C), 冷却後融成物を水に溶かしてメスフラスコ 1 l に入れる。白金ざらを水で洗い、洗液をメスフラスコに入れる。これを 3 回くり返す。メスフラスコの標線まで水で薄めて、良くかき混ぜる。この液を正しく 5 倍に薄めて使用する。
- 2) モリブデン酸アンモニウム溶液 : モリブデン酸アンモニウム (4 水塩) 5.0 g を水に溶かして 500 ml に薄める。(水に溶かす時少し加温しても良い)。
- 3) 還元試薬溶液 : 1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸 0.15 g を亜硫酸ナトリウム溶液 (7%) 約 10 ml に溶かし、亜硫酸水素ナトリウム溶液 (10%) 約 90 ml を加えて混合する。この溶液は 3 日毎に新しく作りなおす。
- 4) 日立分光光度計 139型 セル (10 mm)

4. 操作

操作手順	備考
1) 試料 1.0 g をポリエチレンビーカー (100 ml) にはかり取り、水 10 ml, ふつ化水素酸 (1+4) 10 ml を加え、ただちにポリエチレン時計ざらで	1) 試薬添加に用いる駆込ピペットはポリエチレン製を用いる。試料 0.5 g を用いる時は、ふつ化水素酸

操作手順	備考
ふたをする。	(1+4) 5 ml を用い、その他は同様にする。
2) 反応が終ったならば、硝酸(1+1) 1 ml を加え水浴中で60~70°Cに加熱して溶解する。	
3) ポリエチレン製時計ざらおよびビーカー壁を洗いながら、ほう酸(4%) 50 ml を加える。	
4) ポリエチレン棒でかき混ぜながら、過マンガン酸カリウム溶液(0.1%)を滴下し、微紅色を呈したならば、塩化ナトリウム溶液(5%) 1 ml を加える。	
5) モリブデン酸アンモニウム溶液 5 ml を加えてかき混ぜ、約15分間放置する。	5) ニオブ含有量の多い試料の時は、ニオブの沈殿を生じ、正負誤差の原因となる。
6) 酒石酸溶液(20%) 5 ml, 還元試薬溶液 5 ml を加え、そのつどかき混ぜる。	
7) メスフラスコ(100 ml)に洗い移し、標線まで水を加えてふり混ぜ、30分間放置する。	7) 空試験値：ふつ化水素酸(1+4) 10 ml を白金ざら(50 ml)にとり塩化ナトリウム溶液(5%) 1 ml を加え、水浴上で蒸発乾固する。水25 ml を加えて溶かし、ほう酸溶液(4%) 50 ml を用いてポリエチレンビーカー(100 ml)に洗い移し、硝酸(1+1) 1 ml を加える。以下本文(4)に準じて操作して得られた吸光度を空試験値とする。
8) 溶液の一部を吸収セル(10 mm)にとり、水を対照に820 nmでの吸光度を測定する。空試験値を補正し、あらかじめ作成してある検量線によりけい素量を求め、次式により試料中のけい素量(ppm)を算出する。	
けい素(ppm) = $\frac{\text{検量線の係数} (\mu\text{g}/\text{AS}) \times (\text{試料の吸光度} - \text{空試験の吸光度})}{\text{試料採取量} (\text{g})}$	

5. 検量線の作り方

6ヶのポリエチレン製ビーカー(100ml)に標準けい素溶液(20 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 0, 1, 2, 3, 4, 5mlをホールピペットで正しくとり、ほう酸溶液(4%) 50ml, 硝酸(1+1) 1mlを加え、水で約75mlに薄める。以下操作手順4)に準じて操作し、吸光度とけい素との関係線を作り検量線とする。

6. 解 説

- 1) 本法はジルコニウム及びジルコニウム合金の分析 J A E R I - 4050 p, 108 を参考にして作成した。
- 2) 検量線の一例を図17-1に示す。

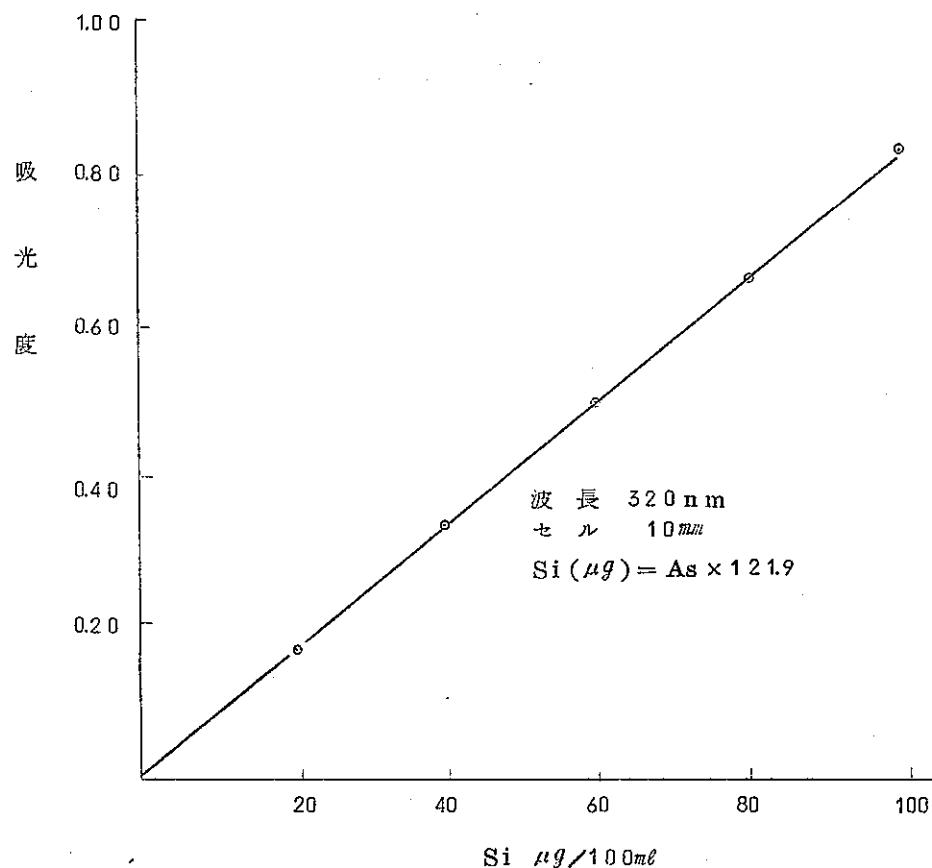


図17-1 ケイ素の検量線の1例

17-2 (陰イオン交換モリブデン青吸光光度法)

1. 要旨

試料をふつ化水素酸および硝酸で溶解する。この溶液を陰イオン交換カラムに流し入れ、硝酸洗浄を行いニオブを吸着して除去する。流出液にほう素溶液を加え、ふつ素をマスクし、硝酸、過マンガン酸カリウム溶液を加える。さらにモリブデン酸アンモニウム溶液を加え、けいモリブデン酸を生成する。放置したのち、酒石酸、還元試薬を加え、けいモリブデン青を発色させ、波長820nmでの吸光度を測定しけい素を定量する。

2. 適用範囲

ジルコニウムニオブ合金中の10~100ppmのけい素の定量に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) ふつ化水素酸(1+4)
- 2) 硝酸(1+1)および(1+25)
- 3) ほう素溶液(4%)
- 4) 過マンガン酸カリウム溶液(0.1%)
- 5) 塩化ナトリウム溶液(5%)
- 6) 酒石酸溶液(20%)
- 7) モリブデン酸アンモニウム溶液

モリブデン酸アンモニウム、4水塩50gを蒸留水に溶かし500mlとする。

8) 還元試薬

1アミノ、2ナフトール、4スルホン酸0.15gを亜硫酸ナトリウム溶液(7%)10mlに溶解したのち亜硫酸水素ナトリウム(10%)90mlを加え混合する。

(この溶液は3日間使用できる)

9) 標準けい素溶液(20μg/ml)

無水けい酸(純度99.7%以上)0.214gを白金ざら(30ml)に正しくはかりとり、炭酸ナトリウム約1gを混合、白金ざら上に平にのばす。バーナーで約30分間溶融する。冷却後融成物を水に溶かしメスフラスコ1lに移し入れ、水を加え1lとする。この溶液を5倍に薄める。

10) 塩化アンモニウム-ふつ化アンモニウム溶液。

塩化アンモニウム溶液(24%)600mlにふつ化水素酸40mlを加え、さらにアンモニウム水(約85ml)を加えpHを6.0±0.1に調整し、水で1lとする。

11) 陰イオン交換樹脂

強塩基性、ダイヤイオン SA-100

(100~200メッシュ)

樹脂の再成

ポリエチレン製イオン交換カラムの先端に、脱脂綿を約5mmほどゆるくつめ、水で膨潤させた樹脂5mlを流し入れる。上部にも脱脂綿をゆるくつめる。塩化アンモニウム-ふつ化アンモニウム溶液50mlを流し入れ、流出したのち、さらに硝酸(1+25)50mlを流し入れる。同操作をもう一度行って使用する。流速は1~2ml/minとし脱脂綿のつめ方で調節する。

12) ポリエチレン製器具

ビーカー、時計ざら、かくはん棒、駆込ピペット、イオン交換カラム

4. 操作

操作手順	備考
1) 試料0.5gをポリエチレンビーカー(100ml)に正しくはかりとる。	
2) 水10ml、ふつ化水素酸(1+4)5mlを加え、時計ざらでふたをする。	2) 水は蒸留水を使用する。ふつ化水素酸を加える駆込ピペットはあらかじめ補正しておくか、ホールピペットを使用する。
3) 反応終了後、硝酸(1+1)5~10滴を加え水浴上で60~70℃に加熱し溶解する。	
4) 水10mlで時計ざら、ビーカー内壁を洗い、溶液をイオン交換カラムに流し入れる。	
5) 硝酸(1+25)5mlでビーカーを洗い、前操作の溶液流出後、イオン交換カラムに流し入れる。流出後、この操作をもう一度くりかえす。	5) 硝酸洗浄は10mlで十分であり、液量を増すとニオブが溶離してくる。
6) 流出液にホウ酸(4%)30mlを加え、さらに硝酸(1+25)10mlを加えかき混ぜる。	6) この時液量は75mlになる。
7) 過マンガン酸カリウム溶液をかき混ぜながら滴加し、微紅色を呈するまで加え、次に塩化ナトリウム溶液(5%)1mlを加える。	
8) モリブデン酸アンモニウム溶液5mlを加えかき	

操作手順	備考
<p>混ぜ、15分間放置する。</p> <p>9) 酒石酸(20%)5mlを加え、かき混ぜたのち還元試薬5mlを加えかき混ぜる。</p> <p>10) 溶液メスフラスコ(100ml)に移し入れ、水を標線まで加え、振り混ぜたのち、30分間放置する。</p> <p>11) 溶液の一部を吸収セル(10mm)にとり、波長820nmでの吸収度を測定する。空試験値を補正し検量線よりけい素含有量を計算する。</p>	

空試験値の求め方

ふつ化水素酸(1+4)5mlを白金ざら(50ml)にとり、塩化ナトリウム溶液(5%)1mlを加え、水浴上で蒸発乾固する。水25mlを加え加熱溶解したのち、ほう酸溶液(4%)30mlを用いてポリエチレンビーカー(100ml)に洗い移す。硝酸(1+1)1mlを加え、さらに水を加えて液量を75mlとし以下本文操作、7)以後の操作を行ない空試験値とする。

5. 検量線の作り方

ポリエチレンビーカー(100ml)に標準けい素溶液($20\mu\text{g}/\text{ml}$)0, 1, 2, 3, 4, 5mlを正しくとり、ほう酸溶液(4%)30ml、硝酸(1+1)1mlを加え、さらに水を加えて液量を75mlとする。以下本文7)以後の操作を行い、吸光度とけい素量の関係線を作成し、検量線とする。

6. 解説

- 1) ジルコニウムに多量のニオブが含まれている試料を分析する場合は、ふつ化水素酸溶解一モリブデン酸アンモニウム溶液の添加によって、ニオブが沈殿し、正負誤差の原因となる。ただし、発色の際に溶液中に5 μg までのニオブは妨害しない。
- 2) 試料中のけい素含有量の少い時は、試料を1ダントン、ふつ化水素酸(1+4)10ml、時計ざら洗浄水5ml、硝酸洗液10ml、ほう酸(4%)45mlとして行ってもよい。この方法ではメスフラスコに移し入れる前の液量が96mlとなるため、駆込みピペットをあらかじめ補正しておく必要がある。

3) 参考文献

- ① ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析

J A E R I 4050, p108(1969)

- ② タニタル中のけい素分析方法

J I S, H, 1682-1966

- ③ Spectrophotometric Determination of Silicon Anal. Chem

Vol 36. No 10. 1964. p1921

- ④ トレースアナリシス

水池 敦, 日本分析化学会編 p129

4) 検量線の一例を図 17-2 に示す。

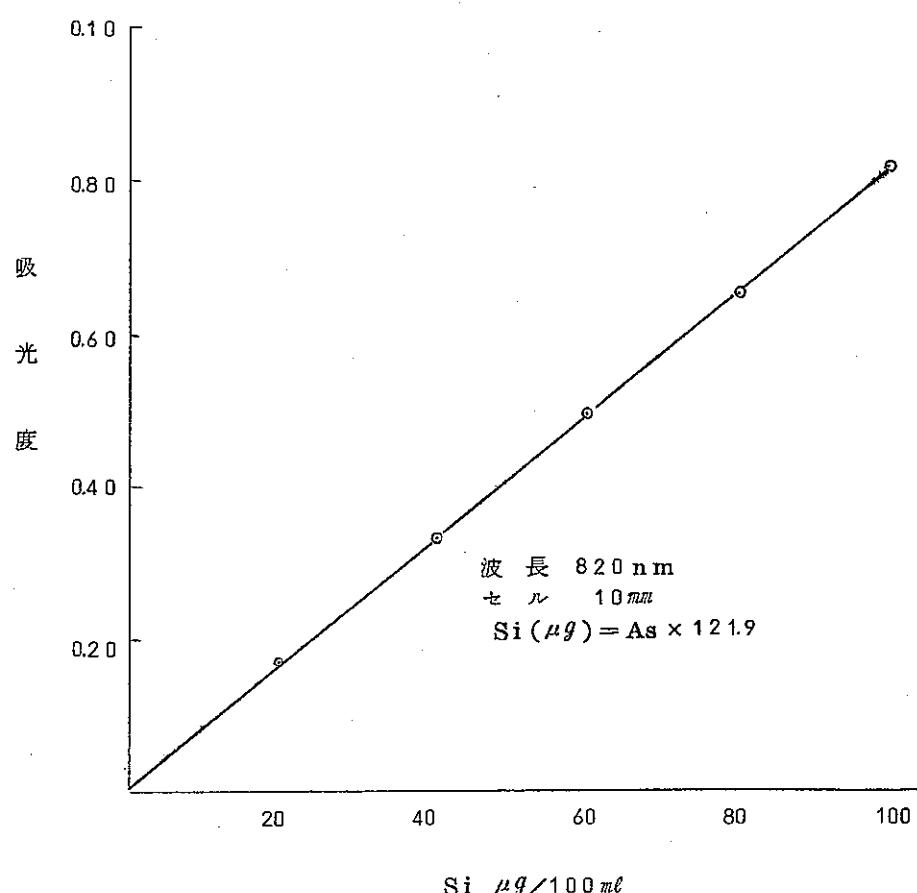


図 17-2 ケイ素の検量線の 1 例

18 す ず

18-1 (よう素酸カリウム滴定法)

1. 要 旨

試料をほうふつ酸および塩酸で分解し、アルミニウムですずを還元したのち、よう素酸カリウム溶液を用いて滴定し、すずを定量する。

2. 適用範囲

この方法はジルカロイ中の 0.5 % 以上のすずの定量に適用できる。最大試料はかりとり量は 2 g。

3. 試薬および装置

- 1) ほうふつ酸：ほう酸 50 g をふつ化水素酸 100 ml に溶解しポリエチレン製びんに保存する。
- 2) アルミニュム板：J I S H 4101 の 1 種または 3 種を用いる。
- 3) 塩酸
- 4) ドライアイス：なるべく大きなかたまりを用いる。
- 5) でん粉溶液：可溶性でん粉 1 g に少量の水を加えてねり混ぜ、100 ml の熱水中にかき混ぜながら入れて溶解する。この溶液は原則として使用のつど調製する。
- 6) 標準すず溶液：すず 1.000 g をビーカー (500 ml) にはかりとり塩酸 (1+1) 300 ml を加え白金線を接触させ、煮沸させないで分解したのちメスフラスコ (1 l) に移し入れ 塩酸 (1+5) を用いてビーカーを洗い標線まで薄める。この溶液 1 ml はすず 1 mg を含む。
- 7) よう素酸カリウム標準溶液：水 200 ml に水酸化ナトリウム 1 g とよう化カリウム 10 g を溶解する。これに 120~140°C で約 2 時間乾燥したよう素酸カリウム標準試薬 (J I S K 8005) 0.7134 g 付近を 0.1 mg まで正しくはかりとって溶解し、メスフラスコ (1 l) に移し入れ標線まで薄める。

この標準溶液 1 ml のすゞ相当量は次の式によって求める。

$$f = 0.001 \times 1.187 \times \frac{W}{0.7134}$$

f : よう素酸カリウム標準溶液 1 ml のすゞ相当量 (g)

W : よう素酸カリウムのはかりとり量 (g)

8) 還元キャップ

4. 操作

操作手順	備考
<p>1) 試料を三角フラスコ(300ml)にはかりとり、塩酸70mlとほうふつ酸5ml、水約50mlを加え砂浴上で加熱分解する。</p> <p>2) 熱板からおろし温度を40~50°Cとする。</p> <p>3) アルミニウム板1gを加えあらかじめ還元ナトリウム溶液約50mlを加えてあるそのキャップを取りつける。</p> <p>4) アルミニウム板が分解したのち静かに約10分間煮沸する。</p> <p>5) 热板からおろし約5分間放冷したのち約15分間氷冷する。</p> <p>6) 還元キャップを三角フラスコからはずし、ただちにドライアイスのかたまり1~2個およびデン粉溶液5mlを加え、よう素酸カリウム標準滴液で滴定し青色となった色を終点とする。</p> <p>7) すず含有率を次の式によって算出する。</p> $\text{すず}(\%) = \frac{V \times f}{W} \times 100$ <p>f : よう素酸カリウム標準溶液1mlのすず相当量(g)</p> <p>V : よう素酸カリウム標準溶液使用量(ml)</p> <p>W : 試料はかりとり量(g)</p>	<p>3) 還元キャップの足がゴム線からでないようにしておくこと。キャップの飽和炭酸水素ナトリウム溶液が減少し吸収するおそれがあったら追加する。</p> <p>4) アルミニウム板が分解しない時は砂浴上で加熱する。</p> <p>5) 液温は約10°Cとする。</p>

5. 解説

- 1) 本法はジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析(JAERI 4050)p.111 よう素酸カリウム滴定法にもとづき作成した。
- 2) よう素酸カリウム標準溶液1mlのすず相当量を次の式によって求めてもよい。
標準すず溶液の一定量を三角フラスコ(300ml)に分取し以下操作手順に従って行なう。

$$f = 0.001 \times \frac{V_1}{V_2}$$

f : よう素酸カリウム標準溶液 1 ml のすず相当量 (g)

V_1 : 標準すず溶液分取量 (ml)

V_2 : よう素酸カリウム標準溶液使用量 (ml)

18-2 (ヨウ化物抽出・オキシン抽出吸光光度法)

1. 要 旨

試料を硫酸と硫酸アンモニウムで分解したのち、硫酸濃度を調節し、ヨウ化カリウムを加えて、すずをヨウ化すずとしてベンゼンで抽出する。希塩酸で逆抽出したのち、硫酸と硝酸を加えて有機物を分解する。これにオキシンと塩化アンモニウムを加えて、すず・オキシン錯塩をクロロホルムで抽出し、塩酸一塩化アンモニウム溶液で洗浄したのち、385 nm の吸光度を測定してすずを定量する。

2. 適用範囲

本法は、ジルコニウム-ニオブ合金およびオゼナイト合金中の 3% 未満の試料に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) 硫酸
- 2) 硫酸 (1+1)
- 3) 硫酸 (2+3)
- 4) 硝酸
- 5) 塩酸 (1+24)
- 6) ヨウ化カリウム溶液 (5M) : ヨウ化カリウム 83 g を水 100 ml に溶解する。
- 7) 硫酸アンモニウム
- 8) アンモニア水 (1+2)
- 9) 塩化アンモニウム溶液 (20%)
- 10) 塩酸一塩化アンモニウム溶液 (pH 0.85) : 塩化アンモニウム 40 g を水に溶解して 1 l とし、pH メーターを用いてこの溶液の pH を 0.85 ± 0.1 に調整する。
- 11) オキシン溶液 (5%) : オキシン 25 g を硫酸 (1+8) 100 ml に溶解し、水を加えて、500 ml とする。
- 12) すず標準溶液 : すず (JIS H 2183・1種または JIS 8580 特級) 0.200 g をビー

カーラー(容量 100 ml)に正しくはかりとり、硫酸 10 ml を加えて加熱分解する。硫酸(1+8)を用いてメスフラスコ(1 l)に洗い移し、放冷後、硫酸(1+8)を標線まで加えて原液とする。この原液 100 ml を使用のつと硫酸(1+35)で正しく 1 l に薄め、すず標準溶液とする。この溶液 1 ml は、すず 20 μg を含む。

13) ベンゼン

14) クロロホルム

15) 日立分光光度計 139型 セル(20 mm)

操作手順	備考
<p>1) 試料 1 g をビーカー(100 ml)に正しくはかりとる。</p> <p>2) 硫酸 10 ml および硫酸アンモニウム 5.0 g を加える。</p> <p>3) 砂浴上で、時計皿でおおいながら加熱分解し、硫酸白煙の発生するまで加熱を続ける。</p> <p>4) 室温まで冷却したのち、分液ロート(50 ml)に移し入れる。</p> <p>5) 残試料溶液は、硫酸(1+1) 20 ml を用いて洗い流し入れ、水で全量を 50 ml とする。</p> <p>6) 室温になるまで放冷する。</p> <p>7) ヨウ化カリウム 1 ml を添加する。</p> <p>8) ベンゼン 10 ml を加え、2 分間ふり混ぜて、すずを有機相に抽出する。静置後水相を捨てる。</p> <p>9) 硫酸(2+3) 20 ml を加えて 2 分間ふり混ぜ有機相を洗浄する。水相は捨てる。</p> <p>10) 塩酸(1+24) 10 ml を加えて 3 分間ふり混ぜて、すずを逆抽出する。水相は、ビーカー(100 ml)に移し入れる。</p> <p>11) 10)の操作をもう 1 度操り返す。</p> <p>12) この溶液に硫酸(1+1) 2 ml と硝酸 10 ml を加え砂浴上で白煙の出るまで加熱濃縮する。</p>	5) 最終硫酸濃度は 7 M になる。

操 作 手 順	備 考
<p>13) 放冷後、水 50 ml とオキシン溶液 20 ml、および塩化アンモニウム溶液 5 ml を加える。</p> <p>14) アンモニア水 (1+2) を用いて溶液の pH を 1.2 ± 0.2 に調整する。</p> <p>15) この溶液を分液ロート (200 ml) に移し入れて水を加え 100 ml とする。</p> <p>16) クロロホルム 20 ml を正しく加え約 3 分間激しくふり混ぜる。</p> <p>17) 静置後、クロロホルム相をあらかじめ塩酸一塩化アンモニウム溶液 50 ml を入れた分液ロート (100 ml) に移し入れ、10~30 秒間激しくふり混ぜる。</p> <p>18) 静置後、有機相の一部をセル (20 mm) に脱脂綿を用いてろ過し、空試験液を対照に波長 385 nm で吸光度を測定する。</p> <p>19) あらかじめ作成してある検量線から、すず含有量を求める。</p>	

5. 検量線の作り方

すず標準溶液を用い、10~200 μg のすずを段階的に 100 ml ピーカーにはかりとり、オキシン溶液 20 ml および塩化アンモニウム溶液 5 ml を加える。以下本文操作 14) ~ 18) を行ない、すずと吸光度との関係線を作成する。すず 1 μg あたりの吸光度は、0.0018 である。

6. 解 説

1) 本法は

- (1) 田中 克：分析化学，11，332(1962)
- (2) 橋谷 博、勝山勝夫、本島健次：分析化学，16，476(1967)
- (3) J A E R I - 4050 p113 を参考にして作成した。

2) すず・オキシン錯塩はオキシン溶液 15 ml 以上加えたとき pH 0.75 以上で定量的に抽出される。pH 1 以上では多量に加えているオキシンやジルコニウム錯塩がすずとともに抽出されてくるが、これらは抽出液を洗浄することによって、簡単に除けるので、pH 範囲は

0.8～1.5とし調整の操作を容易にした。

3) 洗浄操作は、抽出されてきたオキシンやジルコニウム錯塩(ともに385 nmで吸収をもつ)

を除くために行なうものであり、10秒間以上の振り混ぜて定量的に逆抽出される。しかし

1分間以上振り混ぜるとすず錯塩自身が逆抽出され低値をうるので注意すべきである。

4) 検量線の一例を図18-1に示す。

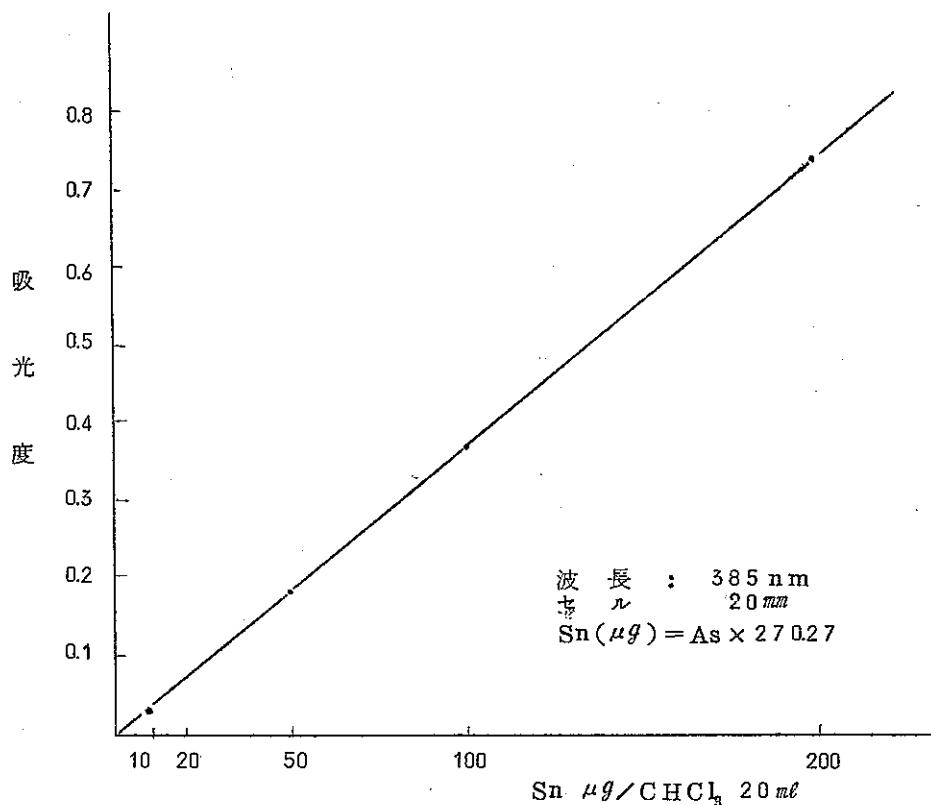


図18-1 スズの検量線の1例

19. チタン

19-1 (チオシアノ酸塩-TOPO抽出吸光度法)

1. 要旨

試料を硫酸、ほうふつ酸で分解し、一定量に希釈する。この溶液の一部を分取し、塩酸、塩化第一すずを加えTOPO-シクロヘキサン溶液でチタンを抽出する。波長420nmにおける有機相の吸光度を測定してチタンを定量する。

2. 適用範囲

本法は、ジルコニウムおよびジルカロイ中の3~80 μg のチタンの定量に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) 塩化第一すず溶液(20%): 塩化第一すず(2水塩)100gを塩酸(1+3)400mlに加熱溶解し、冷却後水で500mlに希釈する。少量の金属すずを加え、かっ色びんに保存する。
- 2) チオシアノ酸アンモニウム溶液(50%)
- 3) Tri-n-Octyl-Phosphine Oxide(TOPO)-シクロヘキサン溶液(0.01M): TOPO 3.9gをシクロヘキサンに溶解して1lとする。
- 4) ほうふつ酸: ほう酸50gをふつ化水素酸100mlに溶解し、ポリエチレンびんに保存する。
- 5) 硫酸(1+4)
- 6) 標準チタン溶液: 金属チタン(純度99%以上)0.100gを塩酸(1+1)40~50mlで加熱分解する。冷却したのち、塩酸(1+1)で正しく1lに薄め、よく振り混ぜる。この原液50mlを塩酸(1+1)で正しく500mlに薄める。この溶液1mlはチタン10 μg を含む。
- 7) 日立分光光度計 139型 セル(10mm)

4. 操作

操作手順	備考
1) 試料1gをポリエチレンビーカー(200ml)にはかりとり、硫酸(1+4)20mlとほうふつ酸4mlを加え、沸騰した水浴上で加熱分解する。	1) 残渣があれば硝酸2~3滴を加えて分解してもよい。

操作手順	備考
<p>2) 室温まで冷却し、水約50mlを加え、メスフラスコ(100ml)に移し入れ、水で標線まで薄めてよくふり混ぜる。</p> <p>3) この溶液10mlを正しくポリエチレン分液漏斗(100ml)に分取し、塩酸15mlおよび塩化第一すず溶液2mlを加えふり混ぜて鉄を還元する。</p> <p>4) チオシアノ酸アンモニウム溶液3mlを加えたのちTOPO-シクロヘキサン溶液10mlを正しく加えて10分間はげしくふり混ぜる。</p> <p>5) 有機相の一部を乾燥ろ紙を通して光度計のセルにとり、シクロヘキサンを対照に波長420nmでの吸光度を測定する。試料と同様に操作して得た空試験液の吸光度を差し引き、あらかじめ作成してある検量線よりチタン量を求める。</p>	

5. 検量線の作り方

チタニウム含有量の少ない(10ppm以下)分析値既知の金属ジルコニウム1gずつを5個のポリエチレンビーカー(200ml)にはかりとり、標準チタン溶液0, 2, 5, 7, 10mlを加え、硫酸(1+4)20mlとほうふつ酸4mlを加え、沸騰した水浴上で加熱分解する。以下操作手順2)に従って行い吸光度とチタン量との関係線を作成して検量線とする。

6. 解説

- 1) 本法はJ A E R I - 4050 p123(1969)
- 2) Young J.P., White J.C.: Anal Chem, 31 393(1959)を参考にして作成した。
- 3) 検量線の一例を図19-1に示す。

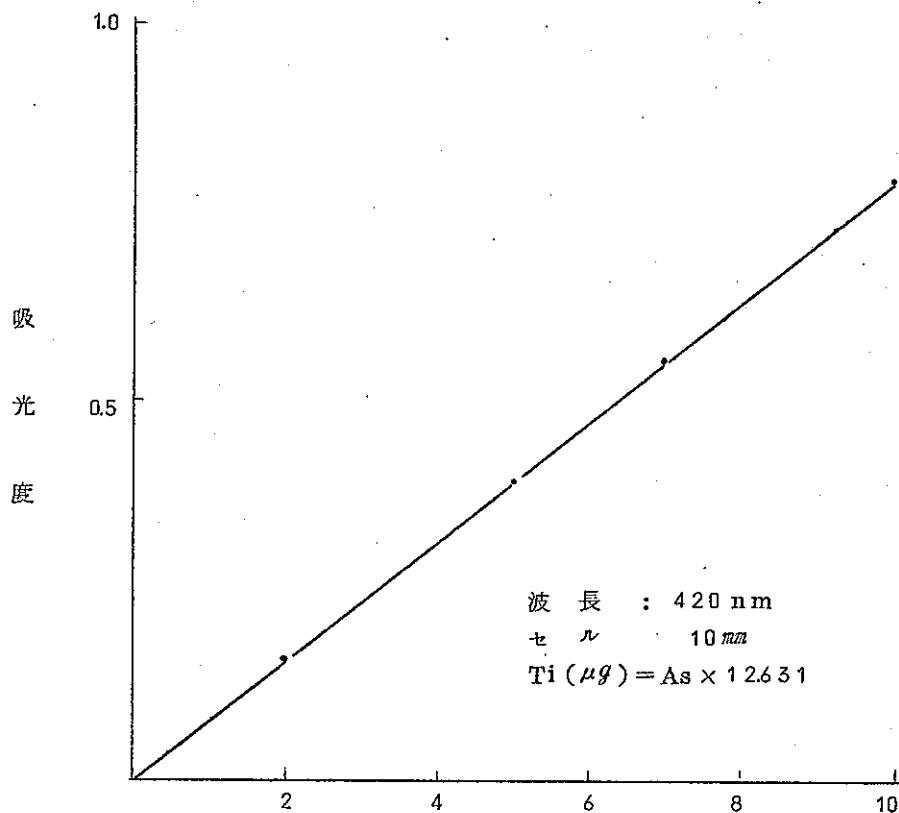


図 19-1 チタンの検量線の 1 例

19-2 (スルホサルチニ酸吸光光度法)

1. 要旨

試料を硫酸と硫酸アンモニウムおよび過塩素酸で分解し、硫酸溶液中でスルホサルチニ酸を加えて発色させ、波長 410 nm での吸光度を測定し、チタンを定量する。

2. 適用範囲

本法はジルコニアおよびジルカロイ中の 5 ppm 以上のチタンの分析に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) 硫酸
- 2) 硝酸
- 3) 硫酸アンモニウム
- 4) 過塩素酸
- 5) スルホサルチニ酸溶液 (10%) : スルホサルチニ酸 25.0 g をビーカー (500 ml) 中

で硫酸約 200 ml に溶解する。おだやかに加熱し溶解したのち、メスフラスコ (250 ml) に移し硫酸で標線までうすめよく振り混ぜる。

6) 日立分光光度計 139型 セル (20mm)

4. 操作

操作手順	備考
1) 試料 2 g をビーカー (100 ml) に正しくはかりとり硫酸アンモニウム 10 g。硫酸 30 ml および過塩素酸 2 ml を加えたのち、時計ざらで覆い加熱分解する。	1) 硫酸アンモニウムの添加量は試料採取量に応じて加える。1.0 g を採取した時は 5 g, 2.0 g の時は 10 g とする。
2) 試料が完全に分解したのち、時計ざらをとり硫酸 2 ml で器壁を洗い十分に白煙を発生させる。	3) メスフラスコは特に乾燥しなくても良いが、十分水を切ったものを用いる。
3) 冷却した後メスフラスコ (50 ml) に移し入れ硫酸を用いて器壁に残る試料溶液をメスフラスコに洗い入れる。硫酸で標線まで薄めよく振り混ぜる。	4) 有色イオンによる妨害を消去するため、併行空試験を行う。得られた値を試薬プランクとして差し引く。
4) この溶液の 1/2量 (25 ml) を別のメスフラスコ (50 ml) に正しく取り、硫酸で薄めよく振り混ぜる。この溶液は試料プランクとして吸光度測定のとき対照セルに入れる。	6) この時セル内の溶液が、部分的な屈折率の差から吸光度測定値に誤差を与えることがあるので、セル内の溶液が光学的に均一であることを確認してからセルを光度計にそり入する。
5) 試料溶液の残部 25 ml にスルホサルチル酸溶液 (10%) 10 ml を加え発色させ、硫酸で標線まで薄め、よく振り混ぜる。	
6) 1時間放置した後、併行空試験液を対照として試料発色溶液の一部を吸収セル (20 mm) にとり波長 410 nm での吸光度を測定しあらかじめ作成してある検量線からチタン量を求める。	
7) チタン含有量を次の式によって算出する。	
$\text{チタン} = \frac{2 A}{W}$ (ppm)	

操作手順	備考
A : 試料溶液中のチタン検出量 (μg)	
W : 試料はかりとり量 (g)	

5. 検量線の作り方

チタン標準溶液 ($10 \mu\text{g Ti}/\text{ml}$) の $2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 \text{ ml}$ をビーカー (100 ml) に正しくとり、硫酸 20 ml 、硫酸アンモニウム 5 g 、過塩素酸 2 ml を加え硫酸白煙を発生させる。冷却した後、メスフラスコ (50 ml) に移し入れ器壁に残る溶液を硫酸でメスフラスコにて洗い移す。スルホサルチル酸溶液 (10%) 10 ml 加えて発色させ、硫酸で標線まで薄め、よく振り混ぜる。1時間放置した後、この溶液の一部を 20 mm セルに移し、試薬プランクを対照液として波長 410 nm での吸光度を測定し、吸光度とチタン量の関係線を作成して検量線とする。

6. 解説

1) 本法は

(1) J I S H 1662-1966 ジルコニウム及びジルコニウム合金のチタン分析法

(2) J A E R I - 4050 ジルコニウム及びジルコニウム合金の分析

を参考にして作成した。

2) J I S H 1662-1966 (2) J A E R I - 4050においては試料分解の際硫酸、フッ化水素酸が用いられているが、フッ化水素酸を除去する操作に長時間要するために、本法では硫酸と硫酸アンモニウムおよび過塩素酸による分解法を採用した。硫酸アンモニウムのチタンに対する妨害を検討した結果ほとんど妨害しない。

3) 検量線一例を図 19-2 に示す。

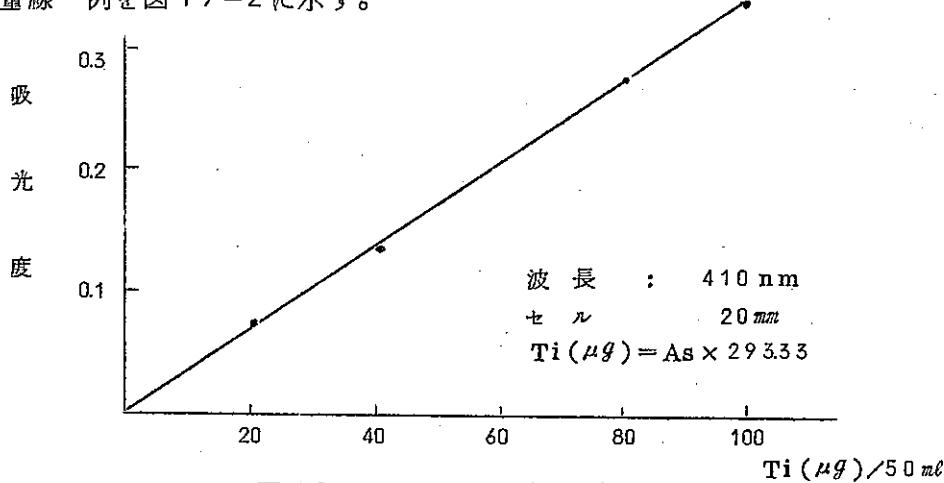


図 19-2 チタンの検量線の一例

19-3 (陰イオン交換分離ースルホサリチル酸吸光度法)

1. 要 旨

試料を硝酸とふつ化水素酸で分解し、陰イオン交換樹脂柱に流してニオブ、タンタルを吸着除去したのち、流出液に硫酸を加え加熱し白煙処理する。冷却後、硫酸で希釈し、スルホサリチル酸を加えて発色させ、波長410nmの吸光度を測定してチタンを定量する。

2. 適用範囲

本法は、ジルコニウムーニオブ合金およびオゼナイト合金中のチタンの定量に適用できる。

定量範囲：チタン含有率0.001%以上の試料に適用する。

3. 試薬および装置

- 1) 硝酸
- 2) 硫酸(1+1)
- 3) ふつ化水素酸(1+1)
- 4) 水酸化カリウム溶液(10%)
- 5) 硝酸-ふつ化水素酸溶液(6NHNO₃-5NHF)

硝酸430mlにふつ化水素酸190mlを注意しながら加え水を加えて1ℓとする。

- 6) スルホサリチル酸溶液(10%)

スルホサリチル酸25.0gをビーカー(500ml)にはかりとり硫酸約200mlを加えて溶解する。おだやかに加熱すると溶解は促進される。冷却後250mlのメスフラスコに移し、硫酸で標線までうすめよくふりませる。

- 7) 標準チタン溶液(100μg/ml)

金属チタニウム(純度99.6%以上)0.100gをはかりとり、硫酸(1+1)50mlを加え、放冷後1ℓのメスフラスコに入れ、水を標線まで加えて原液とする。この原液を硫酸(1+20)で10倍にうすめたものを標準チタン溶液とする。

- 8) 陰イオン交換樹脂柱

一端を細したプラスチック管(内径約1cm)に水でほぐした脱脂綿を約5mmの厚さにゆるくつめ水で膨潤させた強塩基性陰イオン交換樹脂(100~200メッシュ)を10ml入れる。その上に水でほぐした脱脂綿を約5mmの厚さにつめる。この樹脂柱は、脱脂綿のつめかたなどを調節して流出液の流速を1~2ml/minに調節して、水酸化カリウム溶液(10%)15ml、水30ml、硝酸-ふつ化水素酸溶液30mlを順次流しておく。

- 9) 日立分光光度計 139型 セル20mm

4. 操作

操作手順	備考
<p>1) 試料をポリエチレンビーカーに正しくはかりとり、ポリエチレン時計ざらをかぶせ、ふつ化水素酸(1+1)5mlを加えて溶解したのち硝酸5mlを加えて完全に分解する。</p> <p>2) 硝酸一ふつ化水素酸溶液5mlで時計ざらを洗い溶液をかきませ、陰イオン交換樹脂柱に流す。</p> <p>3) 次に、硝酸一ふつ化水素酸溶液10mlでビーカーを洗って樹脂柱に流し、この操作を3回くり返す。流出液はすべてポリエチレンビーカー(200ml)に受ける。</p> <p>4) 流出液に硫酸(1+1)40mlを加え、水浴上で加熱濃縮する。次に、白金ざらに移し、砂浴上で加熱蒸発し硫酸白煙を発生させる。冷却後白金ざらの壁を水で洗って、再び加熱して白煙を発生させる。</p> <p>5) 冷却後、硫酸にて50mlのメスフラスコに移し入れてスルホサリチル酸溶液(10%)を10ml加えて、硫酸で標線まで希釈してよく振り混ぜ15分間放置後、空試験液を対照に波長410nmでの吸光度を測定して、あらかじめ作成してある検量線からチタン量を求める。</p>	<p>1) 試料採取量は、ニオブ30mg、鉄800μg以下になるよう採取する。</p> <p>4) 硫酸白煙が発生した時に溶液が茶かつ色になった場合は、冷却後過塩素酸2mlを加えて再び白煙処理をする。</p> <p>5) 吸光度測定時のセルにはふたをして行った方がよい。</p>

5. 検量線の作り方

標準チタン溶液($10\mu\text{g Ti}/\text{ml}$)から2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0mlを石英ビーカー(100ml)に正しく分取し、硫酸(1+1)30mlを加え硫酸白煙を発生させる。冷却後、4.5以下のお操作に従って発色させ、吸光度を測定してチタン量と吸光度との関係線を作成し検量線とする。

6. 解 説

(1) 本法は

- 1) J.P.Faris : Anal. Chem., 32, 521 (1960)
 - 2) Edmund A.Huff : Anal. Chem., 36, 1921 (1962)
 - 3) JIS H1693-1969 (タンタル中のチタン分析方法)
 - 4) JAERI-4050 (ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析) を参考にして作成した。
- (2) 陰イオン交換樹脂柱に用いるプラスチック管には、ポリエチレン駒込ピペットの球部の上部を切取ったものを用いると便利である。陰イオン交換樹脂は、分析用(たとえば、ダイヤイオン SA # 100, Dowex 1×8)を使用し、毎回新しいものを使用することが望ましい。
- (3) 硫酸溶液中でスルホサルチル酸溶液の添加により吸光度が変化し、本法に影響をおよぼす元素はニオブ、鉄であるがニオブは陰イオン交換樹脂で吸着除去できる。塩は $800 \mu\text{g}$ まで影響がない。

7. 検量線の一例を示す

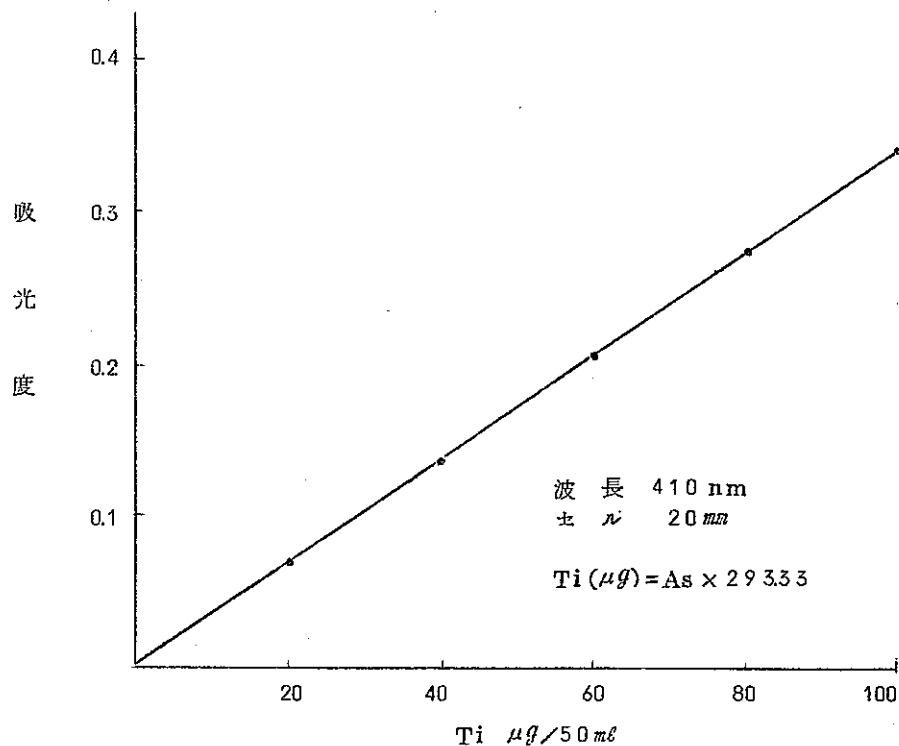


図 19-3 チタンの検量線の 1 例

20. ウラン

20-1 (イオン交換アルセナゾⅢ吸光光度法)

1. 要旨

試料を塩酸とふつ化水素酸および過酸化水素で分解し塩化アルミニウムを加えてふつ素をマスクし、アスコルビン酸を加えて鉄を還元したのち陰イオン交換樹脂柱に流してウランを吸着させ、ジルコニウムその他を溶離する。希塩酸を流してウランを溶離し、硝酸と過塩素酸を加えて蒸発乾固したのち希塩酸に溶解し、アルセナゾⅢを加えてウランを発色させ、波長650 nmでの吸光度を測定してウランを定量する。

2. 適用範囲

本法はジルコニウム、ジルカロイ、ジルコニウムニオブ合金およびオゼナイト合金中のウラン1~10 ppmを含む試料に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) アスコルビン酸含有塩酸A溶液：塩酸(1+2)100 mlにアスコルビン酸1 gを加えて溶解する。使用のつど調製する。
- 2) アスコルビン酸含有塩酸B溶液：塩酸(1+600)100 mlにアスコルビン酸1 gを加えて溶解する。使用のつど調製する。
- 3) 塩化アルミニウム溶液：塩化アルミニウム(6水塩)4.5 gを水に溶解し100 mlとする。
- 4) アルセナゾⅢ溶液：アルセナゾⅢ0.1 gを水に溶解して500 mlとする。
- 5) 陰イオン交換樹脂柱：ポリエチレン管(内径1.2 mm長さ100 mm)の一端を引き伸して細く(内径4~5 mm)したものに水でほぐした脱脂綿を軽くつめ(流速が毎分約1 mlになるよう脱脂綿のつめ方を調製する)ダイヤイオンSA 100(分析用)5 mlのスラリーを流し込み、沈降後その上に水でほぐした脱脂綿を軽くつめる。ポリエチレン漏斗の脚に適當な大きさのゴム栓をしてカラムの上端に取り付け、脚の下端が脱脂綿の上約10 mmになるように調製する。脚に気泡が残らぬよう塩酸(1+11)30 mlを静かに漏斗に入れ樹脂柱に流したのち引き続きアスコルビン酸含有塩酸A溶液30 mlを流す。
- 6) 標準ウラン溶液：八三酸化ウラン0.118 gを塩酸(1+1)5 mlと過酸化水素水(30%)2~3滴に溶かし水で正しく200 mlとする。この溶液を水で正しく100倍にうすめる。

4. 操 作

操作手順	備 考
1) 試料 2 g をポリエチレンビーカー (100 ml) に はかり、塩酸 20 ml とふつ化水素酸 (1+4) 15 ml を加え、ポリエチレン時計ざらでふたをし試料 を分解する。	1) ウラン含有量が多いときは試料量 を減らす。この時は分解に用いる試 薬量も試料量に比例して減らす。
2) 時計ざらとビーカー壁を水 10 ml で洗い過酸化 水素水 (3%) で溶液が黄色を呈するまで滴加す る。次に塩化アルミニウム溶液 15 ml とアスコル ピン酸 0.5 g を加えかき混ぜて溶解したのち 10 分間以上放置する。	
3) 陰イオン交換樹脂柱に試料溶液を流し、次にア スコルピン酸含有塩酸 A 30 ml を数回に分け、ビ ーカーを洗いそのつど樹脂柱に流したのち、さら に塩酸 (1+2) 90 ml を流す。これまでの流出液 は捨てる。	3) イオン交換樹脂は同じ製造所のもの でもロットにより粒度分布が異なる 場合があるので溶離液量なども変 える必要があるかも知れない。適正 量を調べることが望しい。
4) 塩酸 (1+11) 40 ml を樹脂柱に流し、流出液 はビーカー (100 ml) に受ける。	
5) この流出液に硝酸数滴と過塩素酸数滴を加えて 蒸発乾固する。	
6) 塩酸 (1+1) 数滴を加えて溶解、塩化ナトリ ウム溶液 (5%) 1 ml を加えて再び乾固する。	
7) 残分にアスコルピン酸含有塩酸 B 2.5 ml を正し く加えて溶かし、アルセナゾⅢ溶液 2.5 ml を正し く加えて振り混ぜる。	
8) 溶液の一部を 10 mm セルにとり水を対照に 650 nm における吸光度を測定する。	
9) 全操作を通じて空試験を行いその吸光度を補正 し検量線からウラン量を求める。	

5. 検量線の作り方

標準ウラン溶液 0, 1, 3, 5 ml をビーカー (100 ml) にとりそれぞれに塩化ナトリウム

(5%) 1 mlを加え乾固したのち発色操作を行い吸光度とウラン量との関係線を作り原点を通るよう平行移動する。

6. 解 説

- 1) 本法はジルコニウムおよびジルコニウム中のウランの分析 (J A E R I - 4050)p130 イオン交換分離アルセナゾⅢ吸光光度法にもとづいて作成した。
- 2) 検量線の一例を図20-1に示す。

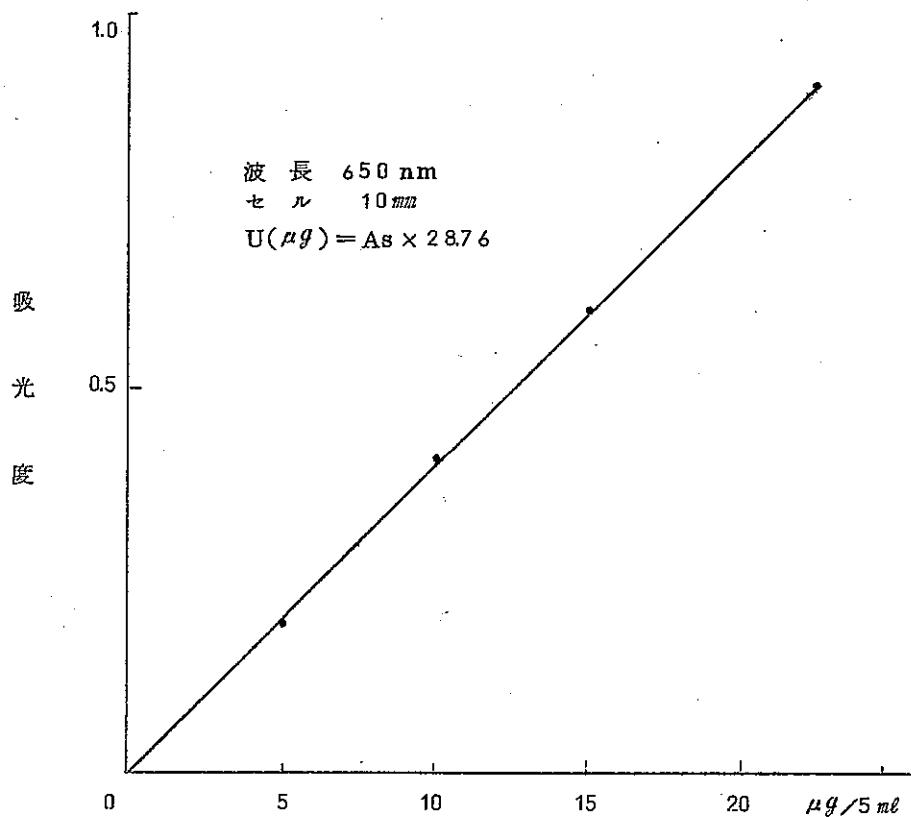


図20-1 ウランの検量線の1例

21. タングステン

21-1 (α -ベンゾイン抽出-ポーラログラフ法)

1. 要旨

試料を硫酸と硫酸アンモニウムおよび過塩素酸で加熱分解し、硫酸第一鉄アンモニウムを加え、クロムおよびバナジウムを還元したのち、 α -ベンゾインオキシム溶液を加えて、クロロホルムで抽出する。有機相を希硫酸で洗浄したのち、揮散し、硝酸と過塩素酸で有機物を分解する。水酸化カリウム溶液を加えてタングステンを溶解したのち、4.5M-塩酸に調節し、交流ポーラログラフ法によりタングステンを定量する。

2. 適用範囲

本法はジルコニアムおよびジルカロイ中の2 ppm以上のタングステンの定量に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) 硫酸
- 2) 硫酸アンモニウム
- 3) 過塩素酸
- 4) 硫酸第一鉄アンモニウム溶液：硫酸第一鉄アンモニウム（結晶）100gを硫酸（1+1）100mlに溶解し水で1lとする。
- 5) α -ベンゾインオキシム溶液： α -ベンゾインオキシム10gをエチルアルコール500mlに溶解する。
- 6) 鮑和臭素水
- 7) クロロホルム
- 8) 硫酸（1.8M）
- 9) 硝酸
- 10) 水酸化カリウム溶液（5%）
- 11) 塩酸
- 12) 標準タングステン溶液：タングステン酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）0.3588gを水で溶解し1lとする。この溶液1mlは200 μg に相当する。この溶液を使用のつど適当に希釈する。
- 13) 柳本P8シリーズポーラログラフ装置

4. 操作

操作手順	備考
1) 試料 0.2～1.0 g をビーカー (100 ml) にはかりとり、硫酸アンモニウム 5 g と硫酸 10 ml および過塩素酸 2 ml を加え、時計ざらで覆い加熱分解する。	1) タングステンの量として 5～50 μg になるように試料を採取する。
2) 分解したのち、時計ざらをとり、加熱を続け硫酸白煙を十分に発生させる。	2) ゾル状の白色沈殿を生成する前に加熱をやめる。
3) 放冷したのち、温水 20 ml を加え、かき混ぜて溶解する。	
4) 溶液を第 1 の分液漏斗 (100 ml) に移し水で約 60 ml とする。	
5) 硫酸第一鉄アンモニウム溶液 10 ml を加え、かるくふり混ぜる。	5) バナジウム・クロムを還元する。
6) α -ベンゾインオキシム溶液 15 ml を加え、ふりませて約 5 分間放置する。	
7) 鮑和臭素水を滴加して、溶液が黄色を呈するまで加える。	
8) クロロホルム 10 ml を加え、2 分間ふり混ぜ、タングステンをクロロホルム相に抽出する。	
9) 抽出液を第 2 の分液漏斗 (100 ml) に移し保存する。	
10) 第 1 の分液漏斗にクロロホルム 5 ml を加え、2 分間ふり混ぜ、第 2 の分液漏斗に抽出液を移す。	
11) 9)～10) の操作をくり返す。	
12) 合併したクロロホルム相に硫酸 (1.8 N) 30 ml を加え、1 分間ふり混ぜて洗浄する。	
13) クロロホルム相は、第 3 の分液漏斗 (100 ml) に移し、硫酸 (1.8 N) 30 ml で再び洗浄する。	
14) クロロホルム相をビーカーに移す。	
15) 水相にクロロホルム 2～3 ml を加え、軽く振り	15) 分液漏斗の脚部に白色の粉末を生

操作手順	備考
混ぜ、14)に合併する。	た際には少量のクロロホルムで洗い主液に合併する。
16) 水浴上で加温して、クロロホルムを揮散する。	16) 高温で揮散すると突沸するので水浴上で行う。
17) 硝酸 10 ml と過塩素酸 3 ml を加え、時計ざらで覆い溶液が無色または淡黄色になるまで加熱をつづける。	18) 過塩素酸が残っているとポーラログラムに影響をあたえるので完全に除く。
18) 放冷した後、時計ざらおよびビーカー内壁を水で洗い、再び加熱して蒸発乾固する。	18) 過塩素酸が残っているとポーラログラムに影響をあたえるので完全に除く。
19) 水酸化カリウム溶液 10 ml を正しく加え、約 5 ml まで加熱濃縮する。	18) 過塩素酸が残っているとポーラログラムに影響をあたえるので完全に除く。
20) メスフラスコ (20 ml) に移し、ビーカー内壁を少量の水で洗い、主液に合併する。	20) メスフラスコ内の最終塩酸濃度は 4.5 M になるように調製するために水酸化カリウム溶液を調製した際に中和すべき塩酸量を求めておく必要がある。
21) 塩酸 8.1 ml を正しくとり、溶液を塩酸酸性にする。	20) メスフラスコ内の最終塩酸濃度は 4.5 M になるように調製するために水酸化カリウム溶液を調製した際に中和すべき塩酸量を求めておく必要がある。
22) 水で標線まで薄めよくふり混ぜる。	23) 窒素ガスはピロガロール溶液：硫酸第一バナジウム、硫酸などを通して精製したものを使用する。
23) 溶液の一部をポーラログラフ用電解びんに移し入れ、精製窒素ガスを 5 分間通して脱酸素を行う	23) 窒素ガスはピロガロール溶液：硫酸第一バナジウム、硫酸などを通して精製したものを使用する。
24) 次の条件にもとづいて、-0.4 ~ 0.65 V (対水銀池) 間のポーラログラムを測定してタンクステンを定量する。	
設定条件は	
Damping : 1 μ F	
Recorder Sens. : 0.02	
Amp. Sens. : 1/20	
Time Constant : 3 - 9	

操 作 手 順	備 考
SW. Volt ADJ. : 30	
SPAN : 1V	
Gate : 3-6	

5. 検量線の作り方

標準タンクステン溶液から、5～20 μg のタンクステンをメスフラスコ(20 ml)にとり塩酸7.5 mlを加え、水で標線まで薄めふり混ぜる。以上操作手順23)に従いポーラログラフを記録し、タンクステン量と波高の関係線を作成して検量線とする。

6. 解 説

1) 本法は

- (1) 研究報告 高荷智：二酸化ウラン中のタンクステンの定量
- (2) 日刊工業新聞社 鉄鋼化学分析全書第5巻を参考にして作成した。
- 2) 抽出時の硫酸濃度は、1.8 N以下で完全であるが1.8 N以上になると抽出率が減少するので、試料分解したのち硫酸白煙処理を十分に行う。
- 3) α -ベンゾインオキシムは希鉱酸溶液中では、一塩基酸としてモリブデン(6価)，タンステン，パラジウム，クロム(6価)，バナジウム(5価)，ニオブ，タンタルと沈殿を作成する。このうちクロムとバナジウムは硫酸第一鉄塩によって還元することにより、共沈しない。従ってジルコニウム-ニオブ合金中のタンクステンの定量に本法は適用できない。

4) 検量線の一例を図21-1に示す

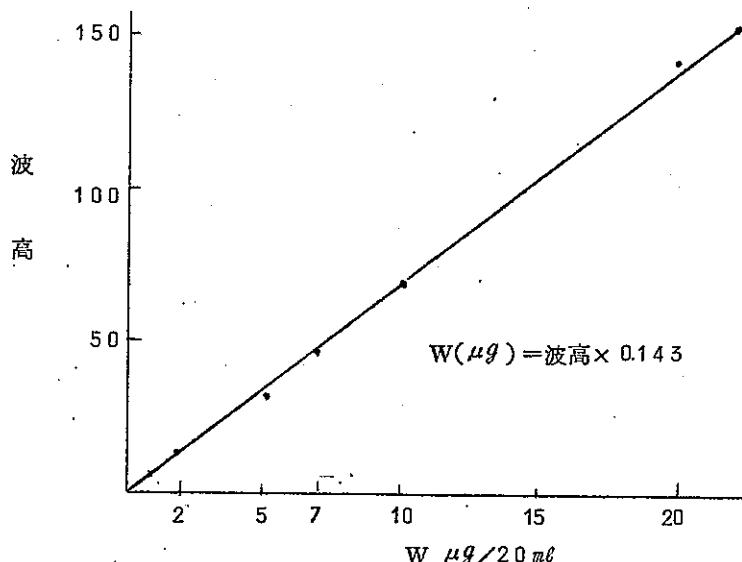


図21-1 タングステンの検量線の1例

22. 水素

22-1 (真空加熱法)

1. 要旨

真空中で試料を 1450°C 以上、試料の融点未満の一定温度に加熱し、試料中の水素を水素ガスとして抽出する。この水素を一定容積の部分に捕集してその圧力を油マノメーターで測定し、水素含有率を求める。

2. 適用範囲

水素含有率 0.0001% 以上の試料に適する。試料採取量は原則として $0.1 \sim 0.5\text{g}$ とする。

3. 試薬および装置

- 1) ヘリウム
- 2) 酸化銅
- 3) 五酸化りん
- 4) アセトン
- 5) 高真空用ワックス
- 6) 高真空用脱ガスグリース
- 7) 装置：真空融解ガス分析装置（図22-1）

4. 操作

操作手順	備考
<p>1) 脱脂した工具で試料を適當な大きさに切削したのちアセトンで洗浄し、ホットドライヤーで溶剤を除去したのち、正解にはかりとり、装置に充てんするまで試料をデシケーター中に保存する。</p>	<p>1) 試料の大きさは黒鉛漏斗の内径に応じて確實に試料が黒鉛るつぼに入る程度とする。</p> <p>原則として試料の表面を機械研磨する必要はない。もし表面処理をする必要がある場合はあらかじめ試料と同種の金属をこすった金ヤスリで表面を削りとった後、溶済で洗浄する。</p> <p>最初の投入試料の水素分析値は低</p>

操 作 手 順	備 考
<p>2) 石英管(22-2)に約200メッシュの黒鉛粉末を底から30~35mmの高さまで詰め、この上に内側黒鉛るつぼ(図22-3)を外側黒鉛るつぼ(図22-4)に入れた二重るつぼを石英管と同軸になるようにピンセットで外側るつぼの上端をはさみ倒れない程度に押しかげんにして軽くおく。</p> <p>3) 黒鉛るつぼの中に黒鉛粉末が入らないように円錐形のふたB(図22-5(B))をるつぼの上におき黒鉛粉末を石英管とるつぼの間にふりかけるようにして静かにるつぼの上端まで加える。</p> <p>4) 円錐形のふたBを取りはずして黒鉛漏斗(図22-6)を取り付け、その上に円錐形のふたA(図22-5(A))を置き黒鉛漏斗の上縁まで黒鉛粉末を追加し、円錐形のふたAを取り去る。</p> <p>5) 黒鉛るつぼの入った石英管を炉管底部炉栓にはめ、炉管の下から内部に挿入し、炉栓を高真空用ワックスで封じる。</p> <p>6) 試料充てん用枝管に捨試料、鉄棒(試料の押し棒)、試料の順に入れ、枝管を高真空用ワックスで封じる。</p> <p>7) 油回転ポンプを始動させ、黒鉛粉末が噴出しないように注意深く系内を徐々に排気する。</p> <p>8) 水銀拡散ポンプ、エゼクターポンプのスイッチを入れる。酸化銅管ヒーターのスイッチを入れ、約400°Cに調節する。</p> <p>9) ピラニ真空計PG-1の指示が一定になったら高周波誘導加熱装置のスイッチを入れ、黒鉛粉末が噴出しないように注意しながら徐々に出力を上</p>	<p>めの値を示すことがあるので、試料の分析に先立って捨て試料1個を投入する。</p>

操作手順	備考
<p>げ、るつぼが約2300℃になるまで昇温する。 この状態で数時間脱ガスを行う。</p>	
<p>10) 分析を行うのにじゅうぶんな脱ガス状態が得られたならばガス抽出温度1650℃までるつぼの温度を下げる。</p>	<p>10) 脱ガス温度において10分間放出ガスを捕集し、そのガス量が0.006 ml/min 以下であれば充分な脱ガス状態とみなす。もし、このガス量が多い場合はさらに規定の脱ガス状態に達するまで脱ガスを続ける。</p>
	<p>ガス抽出温度は900~1950℃の範囲でも同等の水素定量値が得られる。しかし、抽出温度が低いことから試験値は小さくなるが、抽出時間が長くなる。</p>
<p>11) 磁石で鉄棒を操作して捨試料をるつぼへ投入する。</p>	
<p>12) コックC₁を閉じ、コックC₃を開き、つぎにコックC₄およびC₇を閉じてガスを捕集できる状態とし、試料を黒鉛るつぼに投入する。</p>	
<p>13) ガスの抽出状況をピラニ真空計PG-2を連続的に観測する。</p>	
<p>14) ピラニ真空計PG-2の指示が試料投入前と同じになり、ピラニ真空計PG-3および油マノメーターの読みがほぼ一定となつたならばC₃を閉じる。</p>	
<p>15) 試料から抽出捕集した全ガスの圧力P₁(mmO₂)を油マノメーター(図22-1)で測定する。</p>	<p>15) ピラニ真空計PG-2の指示がいつまでも試料投入前と同じにならない場合は抽出ガス量が過大でガス捕集ポンプの臨界背圧をこえているのでガスだめを用い引き続きガスを捕集してからガス量を測定する。この場合ガス量の計算にはガスだめ使用</p>

操 作 手 順	備 考
16) コック C ₇ , C ₄ を順に開き捕集したガスをガス捕集用兼循環用ポンプで循環させる。	時の換算係数を用いる。 16) 図 22-1 の 16 → 17 → 18 → C ₇ → 10 → C ₄ → 16 の順序に、酸化銅で水素を水に一酸化炭素を二酸化炭素に変化させ、五酸化りん脱水管で水を吸収して捕集ガス中から水素を除去する。
17) ピラニ真空計 PG-3 の指示が一定になったならば、コック C ₄ を閉じて、ふたたびガスを捕集し、その圧力 P ₂ (mmHg) を測定する。	
18) コック C ₄ および排気コック C ₆ を開き、系内のガスを排気する。	

5. 油マノメーターの取扱い

油マノメーターに(図 22-7)に新しく油を入れる場合はつぎの手順によって行う。

- (1) コック C₁, C₄, C₆ および C₇ を閉じ、コック C₂ および C₃ を開いて空気をガス分析系内の定容測圧部内に導入する。系内が大気圧となったならば油マノメーターをテーパースリッセ部分から抜き取り、倒立の位置(図 22-7)にしてスタンドなどに固定し使用前にあらかじめ脱ガス、再蒸留したシリコーン油を油だめに入れる。
- (2) 倒立位置のまま油マノメーターを分析装置に装着し、コック C₄ および排気コック C₆を開いて排気する。
- (3) ピラニ真空計 PG-3 によって系内がじゅうぶんに排気されたことを確認したのち、油だめ内のシリコーン油を外部からマッチの炎またはホットドライヤーの熱風で加熱して脱ガスを行う。油だめの内部に油拡散ポンプの作動時に見られるような油による小さい波形が見られるようになったならば加熱をやめ放冷する。
- (4) 油がじゅうぶん冷却したならば、マノメーターのU字管部を反時計方向に約 180° 回転させて油を油だめからU字管部に移し入れる。

6. 計 算

試料中の水素含有率は次の式から算出する。

$$\text{水素 (\%)} = \frac{K(P_1 - P_2)}{W} \times 100$$

K : 油マノメーターの読み (mm Oil) から水素の重量を求める換算係数

P₁ : 試料から抽出・捕集した全ガス量の圧力 (mm Oil)

P₂ : 捕集ガス中から水素を除去したのちの残ガスの圧力 (mm Oil)

W : 試料はかりとり量 (g)

換算係数の求め方

小容量のガスピベットに大気圧のヘリウムをはかりとり、これを分析装置内に導入し、油マノメーターの液柱差を読む。換算係数はつきの式から換算する。

$$K = \frac{W}{P}$$

K : 換算係数

W : 導入したヘリウムガスの重量 (g)

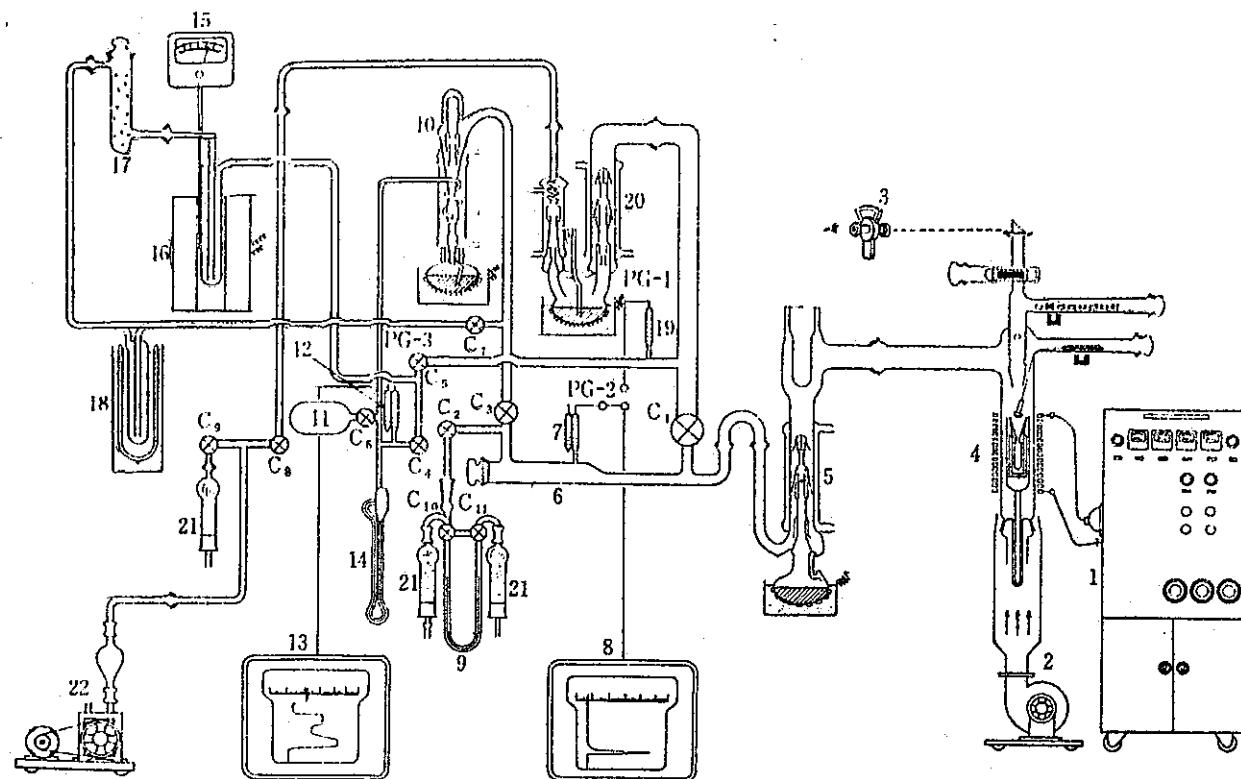
P : 油マノメーターの読み (mm Oil)

7. 解 説

(1) この方法は J I S , H , 1664 を参考に動燃独自の方法を加えて作成した。

(2) ジルコニウムおよびジルコニウム合金の場合、平素は通常原子またはイオンの形で金属の結晶格子中に溶けており、格子間隙へ入っていわゆる侵入固溶体となっている。特に水素含有量の多い場合、あるいは局部的に水素の偏在がある場合には水素化ジルコニウムとして析出していることもあるが、この水素化物も 900°C では分解するので、いずれの場合でもこれらの水素は試料を高真空中で 900°C 以上の温度に加熱することにより、定量的に抽出することができる。

一方、試料には酸素および窒素も水素と同様に侵入固溶体として包含されているが、水素よりもはるかに安定であり、900°C 以上試料の融点未満の温度に加熱した場合これらはまったく抽出されず、水素だけが選択的に抽出される。



1. 真空管式高周波発振装置
 2. 備管冷却用送風機
 3. ルツボ内温度測定用光高温度
 4. 真空融解炉
 5. ガス抽出用水銀拡散ポンプ
 6. 中間ガス捕集部
 7. ピラニ真空計 PG-2
 8. ガス抽出曲線記録計
 9. 空気・ガス導入用補助装置
 C-I 定容測圧式ガス量測定部(ガス捕集部)
 10. ガス捕集兼循環用水銀拡散エゼクターポンプ
 11. ガスマメ
12. ピラニ真空計 PG-3
 13. ガス捕集曲線およびガス分析曲線記録計
 14. 油マノメーター
 15. 熱電対温度計
 16. 酸化銅管および電気炉
 17. 五酸化リン脱水管
 18. 冷却トラップ
 19. ピラニ真空計 PG-1
 20. 排気用水銀拡散エゼクターポンプ
 21. シリカゲル管
 22. 油回転真空ポンプ
 C₁ ~ C₁₁ 高真空用ガラスコック

図 22-1 ガス分析装置

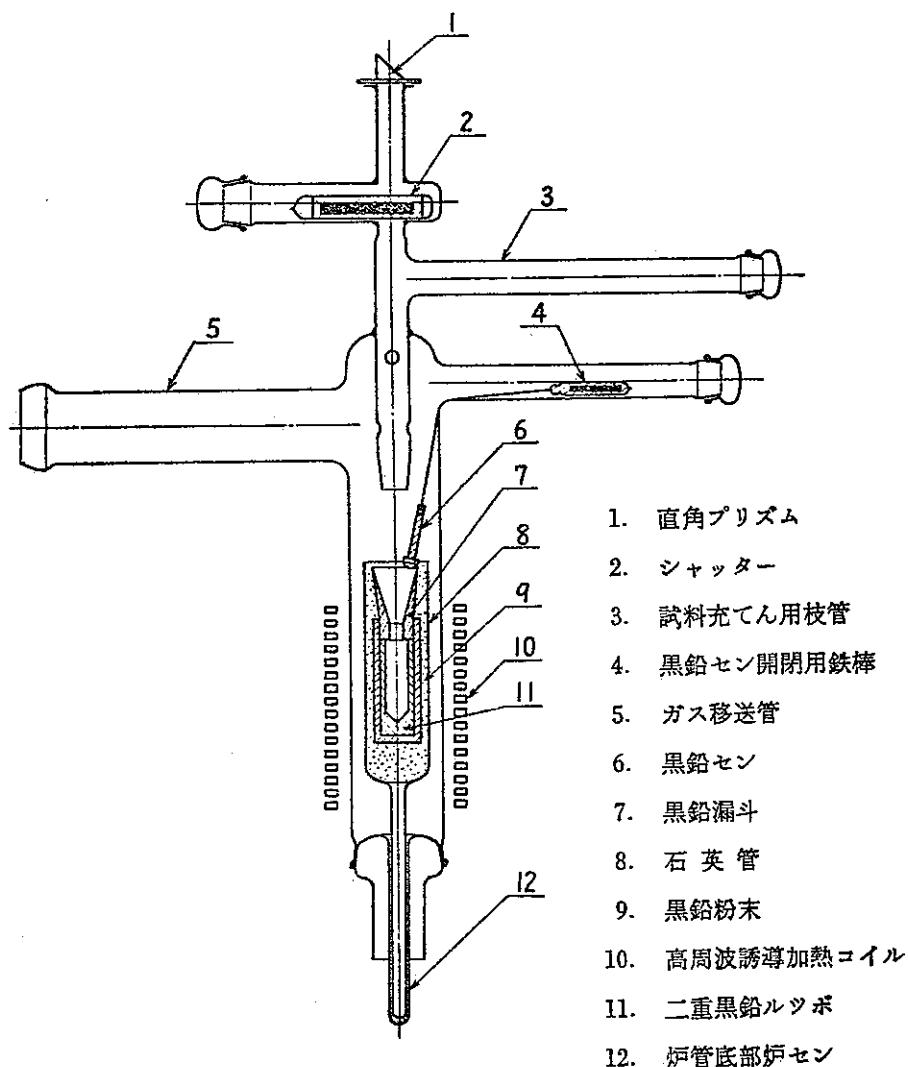


図 22-1-2 炉 管

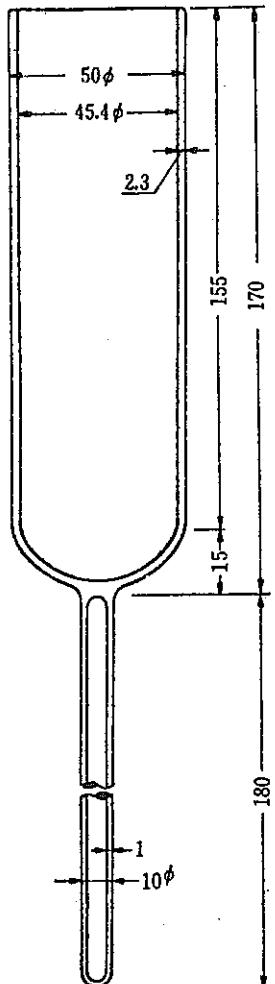


図 22-2 石英管

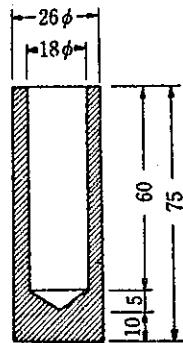


図 22-3 内側ルツボ

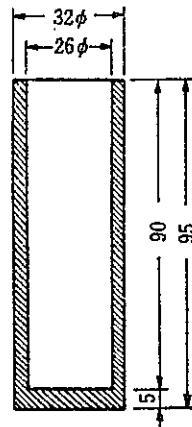


図 22-4 外側ルツボ

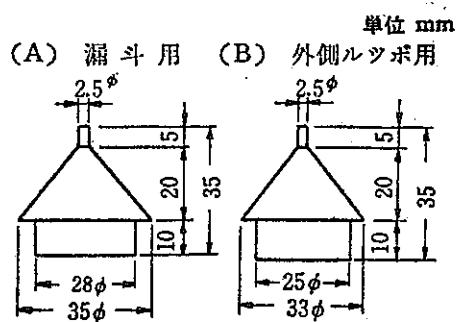


図 22-5 3戸および外側ルツボ

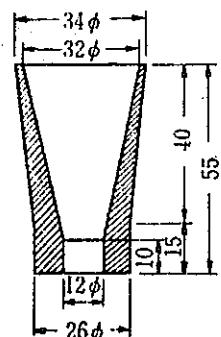


図 22-6 黒鉛3斗

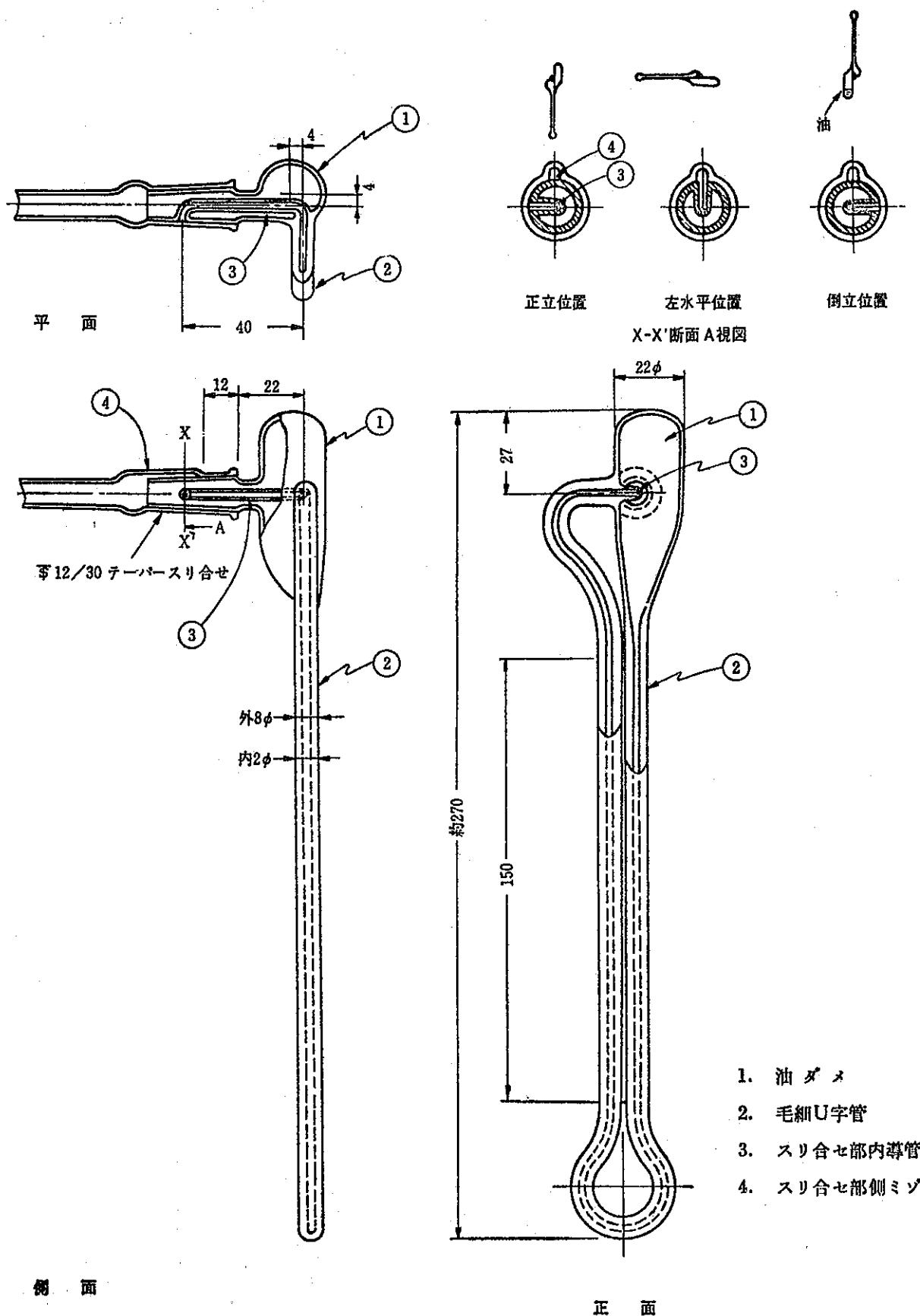


図 22-7 油マノメーター

23. 酸 素

23-1 (真 空 融 解 法)

1. 要 旨

真空中で試料を白金とともに黒鉛るつぼ中で融解し、試料中の酸素を一酸化炭素とし、水素を水素ガスとして抽出する。

この抽出ガスを一定容積の部分に捕集してその圧力を真空計で測定し、抽出ガスを求める。つぎにこの捕集ガスを加熱した酸化銅管を通して水素を水に、一酸化炭素を二酸化炭素に変化させ、水は五酸化リンで吸収し、二酸化炭素は液体窒素で凍結させ、その各段階での圧力を真空計で測定し、その差圧から酸素含有率を求める。

2. 適用範囲

酸素含有率 0.5% 以下の試料に適する。試料採取量は原則として酸素含有率 0.05% 未満の場合は 0.3 g, 0.05% 以上 0.5% 未満の場合は 0.1 g とする。

3. 試薬および装置

- 1) ヘリウム
- 2) 液体窒素
- 3) 白金
- 4) 酸化銅
- 5) 五酸化りん
- 6) アセトン
- 7) 高真空用ワックス
- 8) 高真空用脱ガスグリース
- 9) 装置：真空融解ガス分析装置（図 23-1）

4. 操 作

操 作 手 順	備 考
1) 脱脂した工具で試料を適當な大きさに切断したのちアセトンで洗浄し、ホットドライヤーで溶剤を除去したのち正確にはかりとり、装置に充てんするまで試料をデシケーター中に保存する。	1) 試料の大きさは黒鉛漏斗の孔径に応じて確実に試料が黒鉛るつぼに入る程度とする。 線、薄板、管など表面の機械研磨

操作手順	備考
<p>2) 白金の素材を黒鉛るつぼに投入しやすい大きさにペンチで切断し試料と同様にアセトンで洗浄し、乾燥後ひょう量する。</p> <p>3) 石英管(図23-2)に約200メッシュの黒鉛粉末を底から30~35mmの高さまで詰め、この上に、内側黒鉛るつぼ(図23-3)を外側黒鉛るつぼに入れた二重るつぼを石英管と同軸になる様にピンセットで外側るつぼの上端をはさみ、倒れない程度に押しかげんにして軽く置く。</p> <p>4) 黒鉛るつぼの中に黒鉛粉末が入らないように円錐形のふたB(図23-5-B)をるつぼの上に置き黒鉛粉末を石英管とるつぼの間にふりかけるようにして静かにるつぼの上端まで加える。</p> <p>5) 円錐形のふたBを取りはずし黒鉛漏斗(図23-6)を取り付け、その上に円錐形のふたA(図23-5-A)を置き黒鉛漏斗の上縁まで黒鉛粉末を追加し、円錐形のふたAを取り去る。</p> <p>6) 黒鉛るつぼの入った石英管を炉管底部炉栓にはめ炉管の下から内部に挿入し、炉栓を高真空用ワックスでとめる。</p> <p>7) 試料充てん用技管に、白金、鉄棒(試料の押し棒)、試料の順に入れ技管を高真空用ワックスで封じる。</p> <p>8) 油回転ポンプを始動させ、黒鉛粉末が噴出しないように注意深く系内を徐々に排気する。</p> <p>9) 水銀拡散ポンプ、エゼクターポンプのスイッチを入れる。酸化銅管ヒーターのスイッチを入れ、</p>	<p>が困難なものは硝酸(1+1)にふっ化水素酸、数滴を加えた酸食液で表面処理後、水洗し、溶剤による洗浄を行う。</p> <p>2) 白金は分析する試料の総重量の約7倍以上用意する。</p>

操作手順	備考
約400°Cに調節する。	
10) ピラニー真空計 PG-1 の指示が一定になったら高周波誘導加熱装置のスイッチを入れ、黒鉛粉末が噴出しないように注意しながら徐々に出力を上げるつぼが約2300°Cになるまで昇温する。この状態で数時間脱ガスを行う。	
11) 分析を行うのにじゅうぶんな脱ガス状態が得られたならばガス抽出温度1950°Cまでのつぼの温度を下げる。	11) 脱ガス温度におけるガス抽出系から10分間の放出ガスを捕集、測定し、放出ガス量が標準状態での体積に換算して 0.006 ml/min 以下であればじゅうぶんな脱ガス状態とみなす。
	もし、この捕集量が多い場合はさらに規定の脱ガス状態に達するまで脱ガスを続ける。
12) るつぼの温度を1950°Cよりやや高めに上げ、白金片を投入して脱ガスを行う。	
13) るつぼの温度を1950°Cに保ち、コック C ₁ を開じ、コック C ₃ を開き、つぎにコック C ₄ および C ₇ を開じてガスを捕集できる状態とし、試料を黒鉛るつぼ中に投入する。	
14) ピラニ真空計 PG-2 の指示が投入前と同じになり、ピラニ真空計 PG-3 および油マノメーターの読みがほぼ一定になったならば C ₃ を閉じ、試料から抽出捕集した全ガスの圧力 P ₁ (mm Oil) を油マノメーター(図23-7)で測定する。	14) ピラニ真空計 PG-2 の指示がいつまでも試料投入前と同じにならない場合は、抽出ガス量が過大でガス捕集用ポンプの臨界背圧を越えているのでガスだめを用い、引き続きガスを捕集してからガス量を測定する。ただしこの場合はガスだめの使用時の換算係数を用いて計算する。
15) コック C ₇ , C ₄ を順に開き捕集したガスをガス捕集用兼循環用ポンプで循環させる。	15) (図23-1)の16→17→18→C ₇ →10→C ₄ →16の順序に循環

操作手順	備考
	させ、酸化銅で水素を水に一酸化炭素を二酸化炭素に変化させ、五酸化リン脱水管で水を吸収して捕集ガス中から水素を除去する。
16) ピラニ真空計 PG-3 の指示が一定になったならば、コック C ₄ を閉じて、ふたたびガスを捕集し、その圧力 P ₂ (m Oil) を測定する。	
17) コック C ₄ を開いてふたたびガスを循環させ、冷却トラップ(図 23-1 参照)を液体窒素で冷却し、二酸化炭素を凍結固定する。	
18) ピラニ真空計 PG-3 の指示が一定になったならば、ふたたびコック C ₄ を閉じて残ガスを捕集し、その圧力 P ₃ (m Oil) を測定する。	
19) コック C ₄ および排気コック C ₅ を開き冷却トラップの液体窒素を取り去り、系内のガスを排出する。	

5. 油マノメーターの取扱い

油マノメーター(図 23-7)に新しく油を入れる場合はつきの手順によって行う。

- (1) コック C₁, C₄, C₆ および C₇ を閉じ、コック C₂ および C₃ を開いて空気をガス分析系の定容測定式ガス量測定部内に導入する。系内が大気圧となったならば油マノメーターをテーパースリ合せの部分から抜き取り、倒立の位置(図 23-7)にしてスタンドなどに固定し、使用前にあらかじめ脱ガス、再蒸留したシリコーン油を油だめに入れる。
- (2) 倒立位置のまま油マノメーターを分析装置に装着し、コック C₄ および排気コック C₅ を開いて排気する。
- (3) ピラニ真空計 PG-3 の指示により系内がじゅうぶん排気されたことを確認したのち、油ダメ内のシリコーン油を外部からマッチの炎またはホットドライヤーの熱風で加熱して脱ガスを行う。油ダメの内部に油拡散ポンプの作動時に見られるような油による小さい波形が見られるようになったならば加熱をやめ放冷する。
- (4) 油がじゅうぶん冷却したならば、マノメーターの U字管部を反時計方向に約 180° 回転させて油を油だめから U字管部に移し入れる。

6. 計 算

試料中の酸素含有率はつぎの式から算出する。

$$\text{酸素 (\%)} = \frac{K (P_2 - P_1)}{W} \times 100$$

K : 油マノメーターの読み (mm Hg) から酸素の重量 (g) を求める換算係数

P_2 : 捕集ガス中から水素を除去したのちの残ガスの圧力 (mm Hg)

P_1 : 二酸化炭素を凍結固定したのちの残ガスの圧力 (mm Hg)

W : 試料はかりとり量 (g)

換算係数の求め方

小容量のガスピペットに大気圧のヘリウムをはかりとり、これを分析装置内に導入し、

油マノメーターの液柱差を読む。換算係数はつぎの式かり算出する。

$$K = \frac{W}{P P}$$

K : 換算係数 (g/mm Hg)

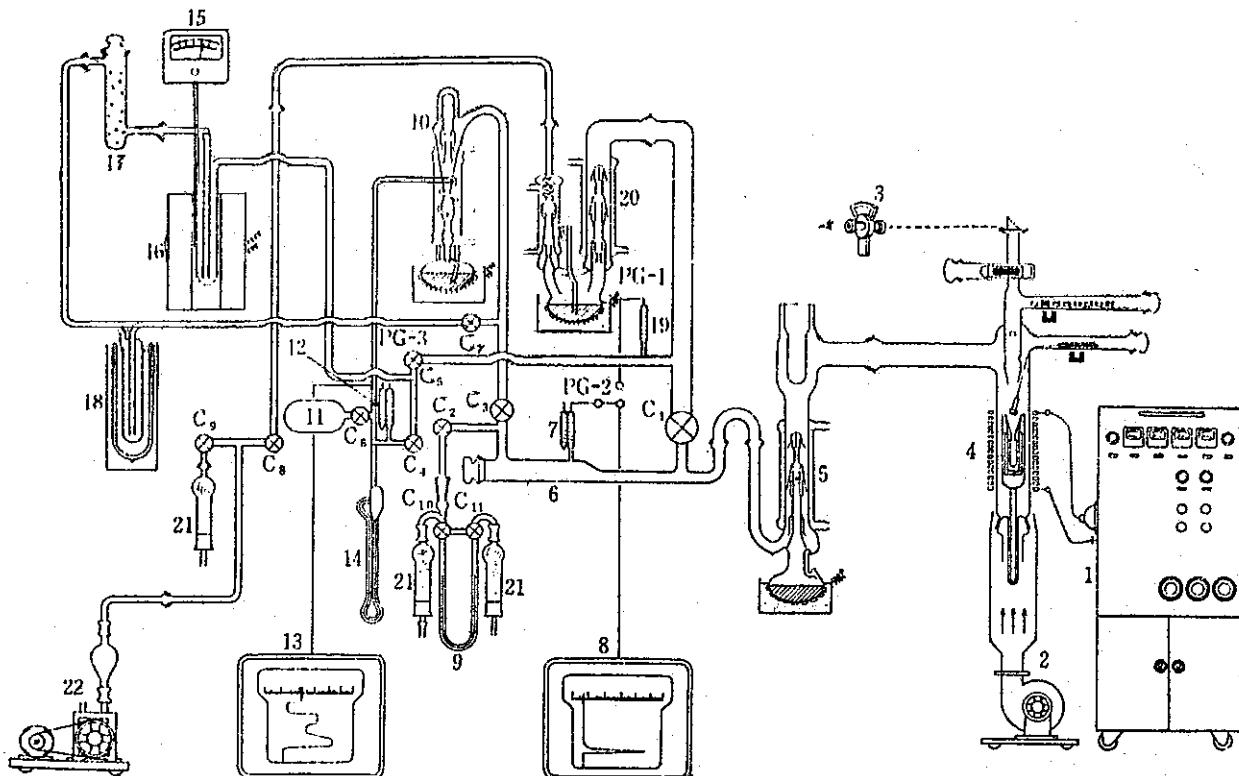
W : 導入したヘリウムの重量 (g)

P : 油マノメーターの読み (mm Hg)

7. 解 説

- (1) この方法は J I S H 1665 を参考に動燃独自の方法を加えて作成した。
- (2) ジルコニウムと窒素の親和力がきわめて大きいため、この方法では窒素はほとんど抽出されない。
- (3) ジルコニウムおよびジルコニウム合金の酸素分析の場合は、必ず金属浴を使用しなければならない。炭素による還元反応の進行と同時に、副反応として高融点の炭化ジルコニウムが生成するので、金属浴を使用しないとルツボの内容物は次第に泥状となり、ついには全く固化してルツボの壁からの還元剤の炭素の供給が停止し、試料中の酸素と炭素との接触も妨げられて、酸素抽出の還元反応が不完全に終る結果となるから、これを防ぐため投入試料の全量が固体の炭化物となってもなお、ルツボの内容物が流動性を失わない程度の量の金属浴を使用して、酸素の完全抽出をはかる。
- (4) 浴の種類としては、白金浴が脱ガスが容易なこと、空値が低くかつ安定であること、分析値の再現性がよく、金属量に対する試料重量の比が比較的高くなるまで使用できるので多数の試料を連続的に分析することができるなどの利点があるため、高価な欠点はあるが最も安心して使用できる浴剤である。
- (5) 試料の表面処理にエメリー紙を用いると、酸素定量結果に正の誤差をまねく傾向がある。

(6) マノメーターに入れる油は蒸気圧が低く、マノメーター内で加熱脱ガス処理を行なっても油自身はほとんど蒸発せず、しかも常温で粘度が低く、かつ吸収の少ないものを使用する。



- 1. 真空管式高周波発振装置
- 2. 炉管冷却用送風機
- 3. ルツボ内温度測定用光高温計
- 4. 真空融解炉
- 5. ガス抽出用水銀拡散ポンプ
- 6. 中間ガス捕集部
- 7. ピラニ真空計 PG - 2
- 8. ガス抽出曲線記録計
- 9. 空気・ガス導入用補助装置
- C-1. 定容測圧式ガス量測定部(ガス捕集部)
- 10. ガス捕集兼循環用水銀拡散エゼクターポンプ
- 11. ガスダム
- 12. ピラニ真空計 PG - 3
- 13. ガス捕集曲線およびガス分析曲線記録計
- 14. 油マノメーター
- 15. 熱電対温度計
- 16. 酸化銅管および電気炉
- 17. 五酸化リン脱水管
- 18. 冷却トラップ
- 19. ピラニ真空計 PG - 1
- 20. 排気用水銀拡散エゼクターポンプ
- 21. シリカゲル管
- 22. 油回転真空ポンプ
- C₁ ~ C₁₁. 高真空用ガラスコック

図 22-1 ガス分析装置

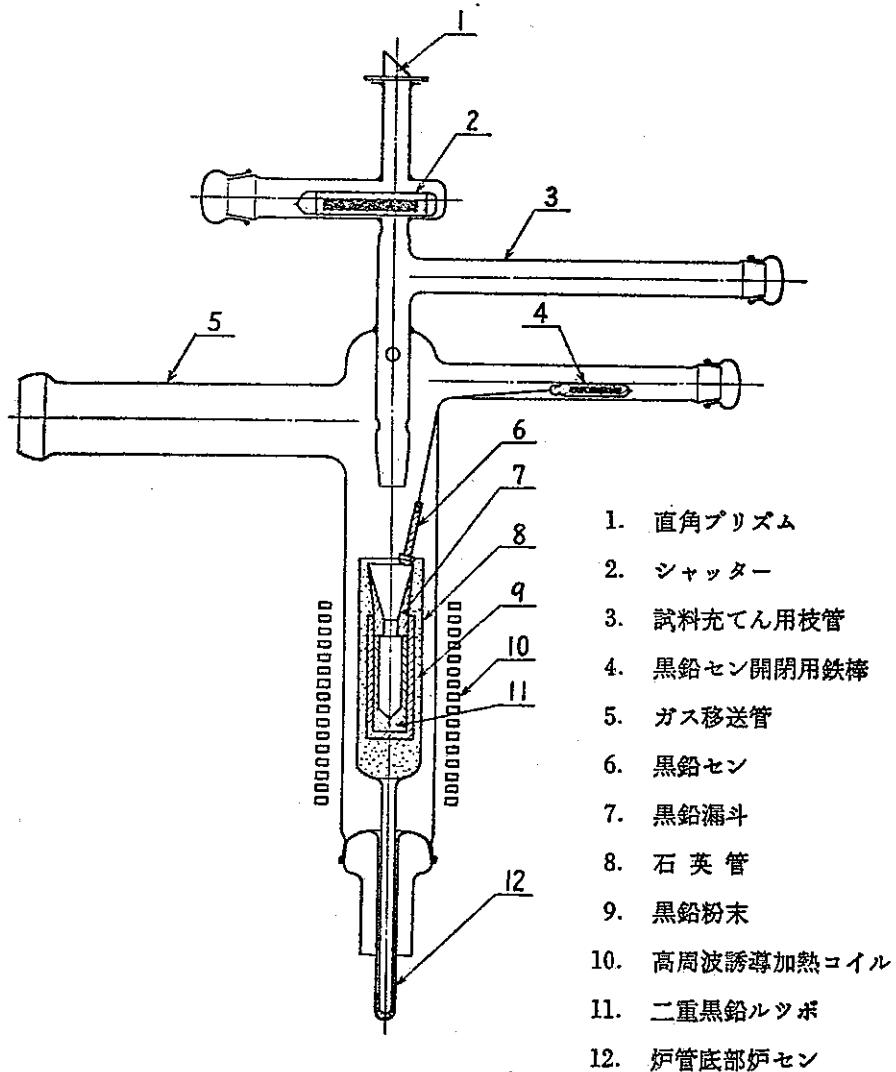


図 22-1-2 炉 管

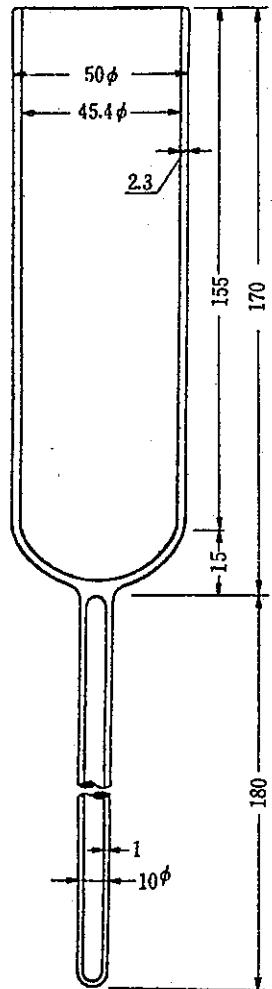


図 22-2 石英管

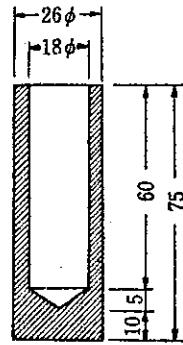


図 22-3 内側ルツボ

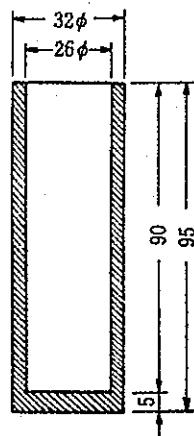


図 22-4 外側ルツボ

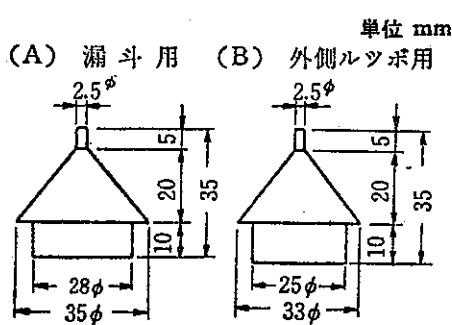


図 22-5 3戸および外側ルツボ

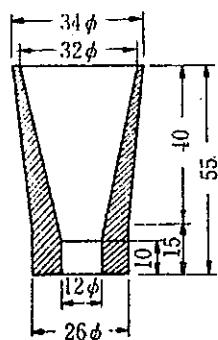


図 22-6 黒鉛3斗

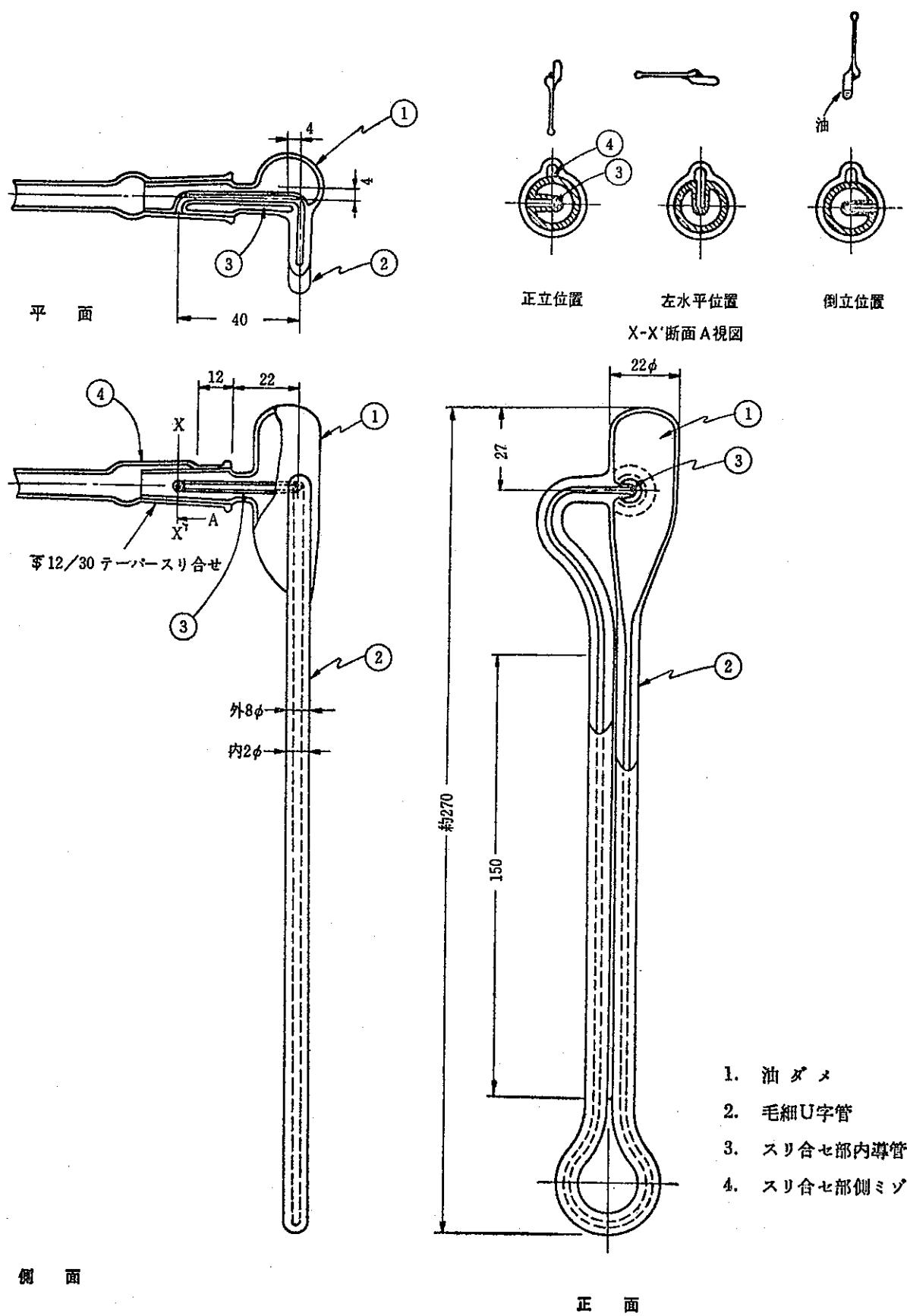


図 22-7 油マノメーター

24. けい光X線分析法 (Sn Fe Ni Cr Cu Ti Hf Nb)

24-1 (直 接 法)

1. 要 旨

調製した試料にX線を照射して元素を励起し、発生した分析元素のけい光X線を分光結晶で分光して検出器に導き、その強度を測定し、あらかじめ標準試料で作成しておいた、検量線を用いて分析元素の含有率を求める。

2. 適用範囲

この方法は、ジルコニウム合金中のスズ・鉄・ニッケル・クロム・銅・チタン・ハフニウム・ニオブの分析に適用し、その定量範囲は表24-1に示すとおりである。

表24-1 各元素とその定量範囲

元 素	定 量 範 囲 (%)
Sn	0.02 ~ 3
Fe	0.05 ~ 0.3
Ni	0.001 ~ 0.2
Cr	0.01 ~ 0.2
Cu	0.001 ~ 0.015
Ti	0.001 ~ 0.02
Hf	0.005 ~ 0.025
Nb	0.1 ~ 5

3. 標準試料

標準試料は分析対象元素を適当量含有し、化学分析法によって、その含有率の決定された試料系列を用いる。

標準試料系列の組成を表24-2に示す。

表 24-2 標準試料系列

元 素 試 料 \	(%)							
	Sn	Fe	Ni	Cr	Cu	Ti	Hf	Nb
JAERI-Z1	2.13	0.073	0.021	0.150	0.0051	0.0033	0.0071	
JAERI-Z2	1.54	0.151	0.058	0.110	0.0393	0.0187	0.0244	
JAERI-Z3	0.87	0.209	0.115	0.055	0.0038	0.0087	0.0144	
JAERI-Z4		0.088						3.95
JAERI-Z5		0.146						2.63
JAERI-Z6		0.153						1.69
JAERI-Z7		0.289						1.38
NBS-1213	1.76	0.068	0.018	0.052	0.0022		0.0088	
NBS-1214	1.60	0.067	0.051	0.108	0.0055		0.0195	
NBS-1215	0.95	0.259	0.097	0.190	0.0140		0.0462	

4. 装 置

1) 理学電機 model cat No. 3134

2) 回転研磨機(笠井商工製)

5. 分析条件

本法における分析条件を表 24-3 に示す。

元 素	Sn	Fe	Ni	Cr	Cu	Ti	Hf	Nb
スペクトル線	SnLa1	FeKa	NiKa	CrKa	CuKa	TiKa	HfLβ1	NbKβ1
X 線 管	W	W	W	W	W	Cr	Au	W
管電圧-管電流	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	55-45	50-40	50-40
分光結晶	GRH	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF
検出器	P.C	S.C	S.C	S.C	S.C	S.C	S.C	S.C
X 線 径 路	VAC	VAC	VAC	VAC	VAC	VAC	VAC	VAC
スリット	3S	3S	3S	3S	3S	3S	3S	3S
P.H.A	B.L C.W	70 300	100 300	70 300	100 300	90 250	100 200	100 200
測定時間	40 sec	40 sec	40 sec	40 sec	40 sec	80 sec	80 sec	40 sec
スケーラー	×4	×1	×2	×1	×1	×1	×2	×8

6. 操作

操作手順	備考
<p>1) 使用X線管を装置にセットし、スイッチを入れる。</p> <p>2) 分析試料および標準試料のX線照射面を、研磨により平滑にする。</p> <p>3) 分析条件および装置操作手順に従ってP.H.A.の条件設定を行なう。</p> <p>4) 分析目的元素のボタンを押し、分光系の条件を設定する。</p> <p>5) 試料室に標準試料をセットする。</p> <p>6) スタートボタンを押す。</p> <p>7) 全試料の測定が終了後、ストップボタンを押す。</p> <p>8) 分析試料を入れ換えて操作5)～7)を繰り返す。</p> <p>9) 全試料の測定が終了したら、装置を次の測定の条件に戻しておく。</p> <p>10) 検量線を作成し試料含有率を求める。</p>	<p>1) ウォーミング・アップを30分間以上行なう。</p> <p>2) 回転速度300回／分・耐水研磨紙グリット320で行なう。</p> <p>4) Slow Scan SpeedをAuto ICする。</p>

7. 解説

- 1) 本法は
 - (1) J A E R I - 4050 p154
 - (2) 豊光X線分析方法の研究(住友金属工業)を参考にして作成した。
- 2) 下記の各項は絶対にしないこと。
 - (1) X線を放射したままで、X線管の抜き差しをしない。(一次X線に被曝する。)
 - (2) X線管に電圧をかけたままで、高圧ケーブル(X線管ケーブル)を抜き差ししないこと。
 - (3) 試料室の奥(分光室側)に手をさしまないこと。(試料室の奥は、X線管から一次X線が放射されている。)
 - (4) X線管シャッターを閉じずに、X線管側のソーラスリットの脱着をしないこと。(ソーラスリットのところは、一次X線が放射されている。)
 - (5) 計数管用高圧回路に触れないこと。
- 3) 検量線の一例を図24-1～8に示す。

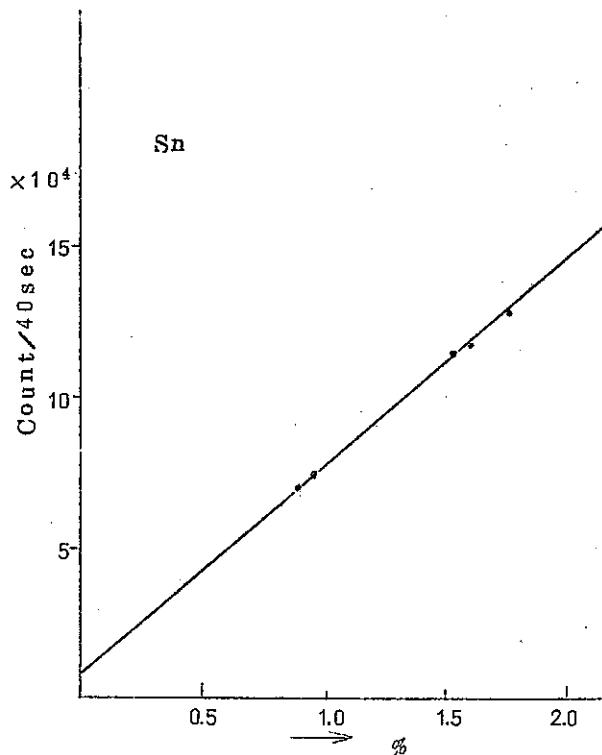


図 24-1 スズの検量線の 1 例

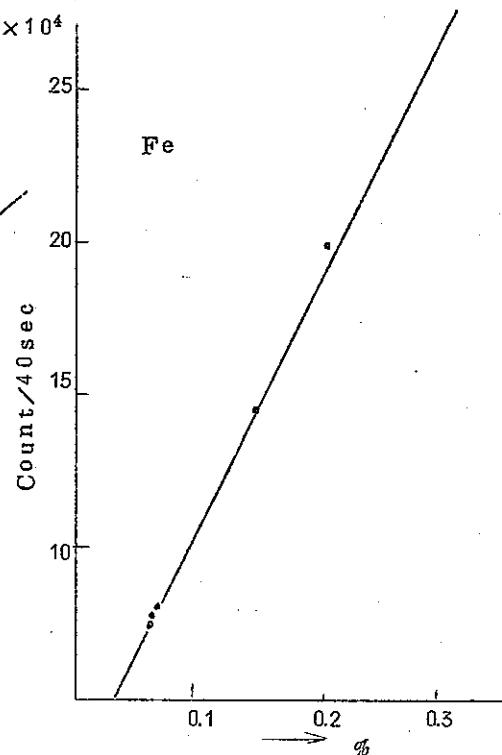


図 24-2 鉄の検量線の 1 例

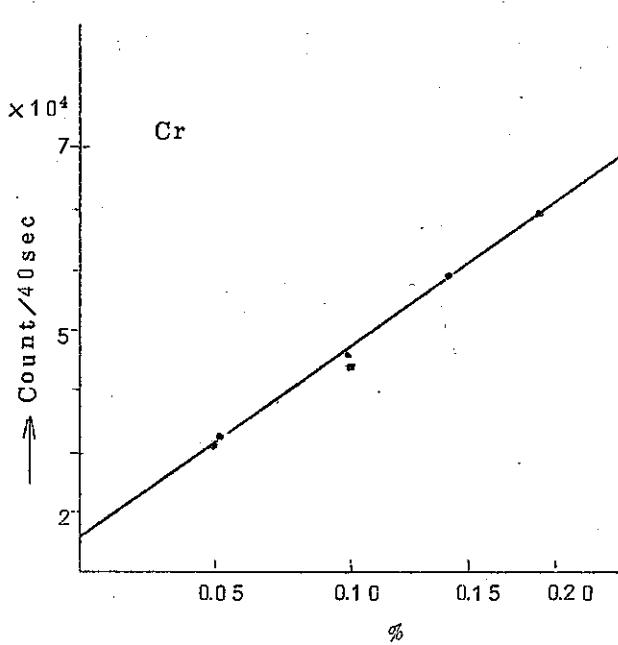


図 24-3 クロムの検量線の 1 例

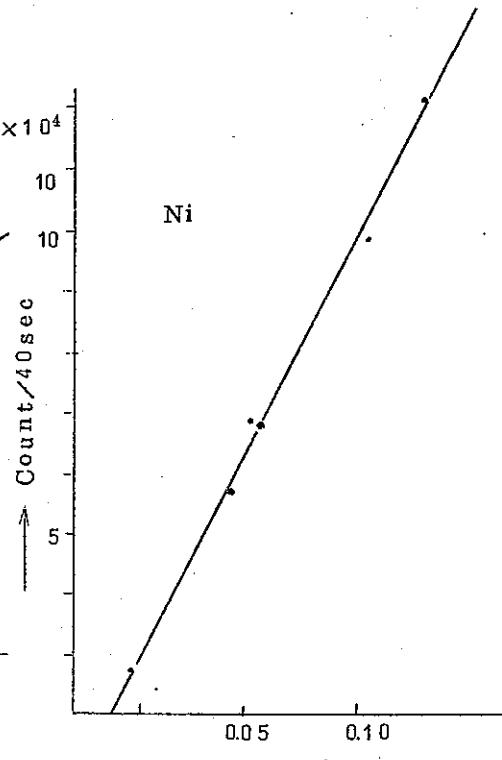


図 24-4 ニッケルの検量線の 1 例

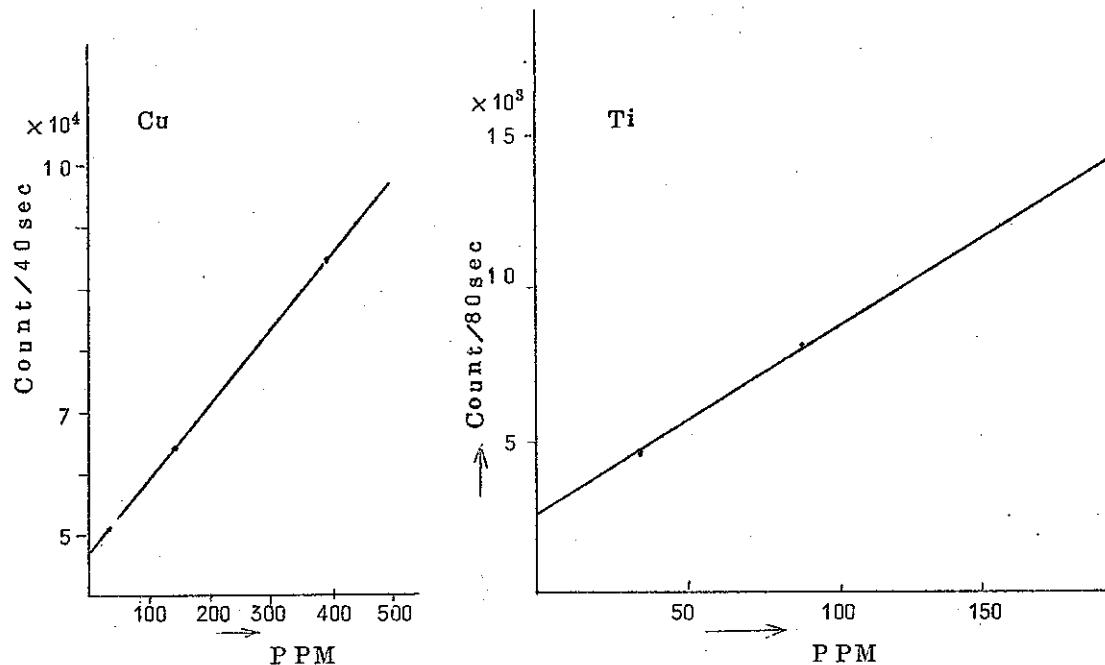


図 24-5 合同の検量線の1例

図 24-6 チタンの検量線の1例

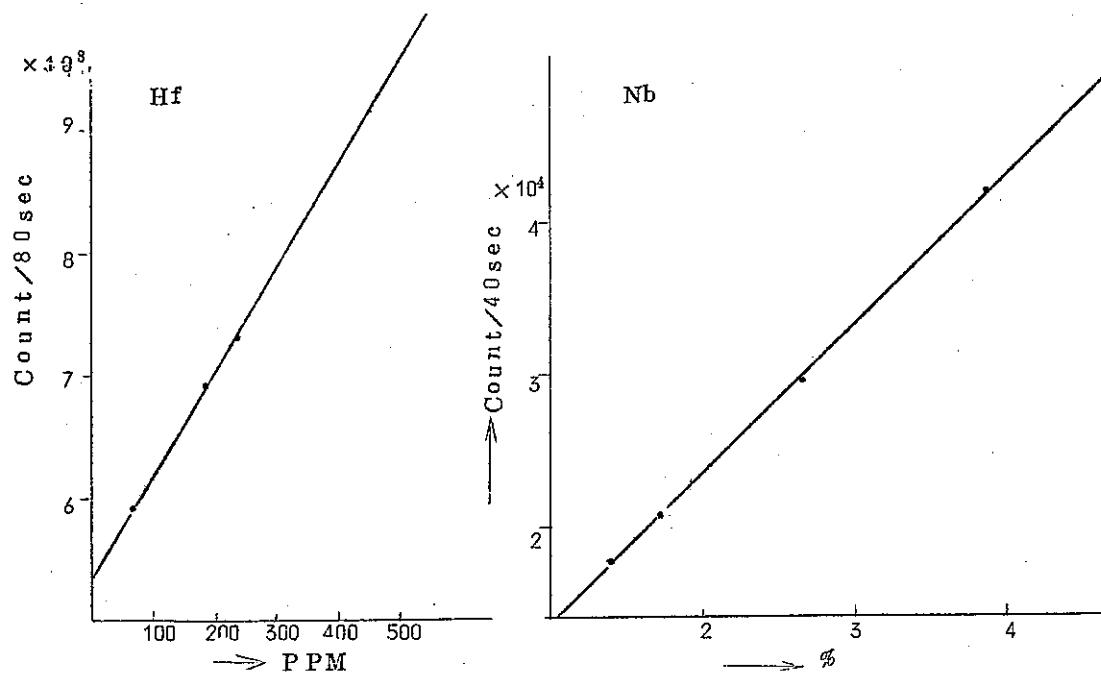


図 24-7 ハフニウム検量線の1例

図 24-8 ニオブの検量線の1例

25. 発光分光分析法（多成分同時分析）

25-1 (低電圧スパーク『L.V.S』法)

1. 要 旨

試料ディスクを研磨し平坦にしたのちガス平面試料台を用いアルゴンガス雰囲気中で低電圧スパークにより励起発光させてスペクトル写真を撮影し、不純物元素と内部標準元素のスペクトル線強度比を測定して標準試料により作成した検量線を用いて各元素を定量する。

2. 適用範囲

本法で分析される元素、濃度範囲および分析線を表25-1に示す

表25-1 分析線と適用範囲

S n	* 2 6 6 1 . 2 5	5 0 0 ~ 2 5 0 0 0
	* 3 0 3 4 . 1 2	
F e	2 5 9 9 . 4	5 0 0 ~ 2 5 0 0
C r	2 6 7 7 . 1 6	1 0 0 ~ 2 0 0 0
N i	3 0 5 0 . 8 2	1 0 ~ 1 5 0 0
T i	3 3 6 1 . 2 6	1 0 ~ 3 0 0
	* 3 3 4 9 . 0	
C u	3 2 4 7 . 5 4	1 0 ~ 5 0 0
H f	2 6 4 1 . 4	5 0 ~ 3 0 0
A l	3 0 9 2 . 7 1	2 0 ~ 3 0 0
	3 9 4 4 . 0 3	
M n	2 9 3 9 . 3	1 0 ~ 1 0 0
B	2 4 9 7 . 7	0 . 1 ~ 5
C o	3 4 5 3 . 5	5 0 ~ 3 0 0
S i	2 5 1 6 . 1	1 0 ~ 3 0 0
N b	2 7 6 2 . 4 9	1 0 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0
Z r	2 6 2 6 . 9 7	
	3 0 8 4 . 5	
	4 0 1 6 . 5	

*印 Zr-Nbの場合はNbが重なり不可能

3. 試料および装置

(1) ジルコニウム標準試料

JAERI-Z1～Z2 (Zircaloy-2)。Z4～Z7 (Zr-Nb)

NBS 1213-1215 (Zircaloy-2)

NZ 1～4 (2.5% Zr-Nb)

ZR 1～4 (Zircaloy-2)

(2) Ar ガス

(3) Ag 棒 6 mm φ 先端 90° 円錐

(4) アルコール

(5) エーテル

(6) 研磨布 Al₂O₃・SiC 180

(7) Jaco 3.4m エバート型分光器

(8) 島津製ミクロホトメータ

(9) ガス雰囲気平面試料台

(10) 研磨機

4. 操作

操作手順	備考
<p>(1) 試料ディスクを研磨機で研磨平坦にしたのち、 水→アルコール→エーテルの手順で洗う。</p> <p>2) 表 25-2 の分析条件により励起発光させてスペクトル写真を撮影する。</p> <p>3) ミクロホトメーターにより各不純物の分析線および内部標準線の透過率を測定する。</p> <p>4) 二段法ーザイデル変換により乾板校正を行う。</p> <p>5) 各不純物および内部標準分析線の透過率を相対強度に変換し内部標準に対して各不純物の強度の比を求める。</p>	<p>1) 研磨布は分析成分によって使いわけ AI を定量する場合は SiO Si を定量する場合は Al₂O₃ の 180 番研磨布を使用する。</p> <p>3) 分析線は表 25-1 に示す。</p> <p>5) $I - I_B = I_s$ (強度) I_s / I_I (強度比)</p>

操 作 手 順	備 考
6) 同時に発光、測定して作成した検量線より各不純物を定量する。	

表 25-2 分析条件

Jaco 3.4 m エバート型分光分析装置

回折格子	30000本／インチ	2.5 Å/mm	3000 Å
フィルター	100～15.8%		
スリット	15 μ		
マスク	φ 2		
ブレーズアングル	9.8°		
電極間隙	2 mm		
Ar 流量	15 ℥/min		
置換時間	10 sec		
対極	Ag 棒 φ 6 mm	先端 90° 円錐	
乾板	Kodak SA-1		
現像液・時間	D-19	4 min	
島津製モジュラーソース (LVS+HVS)			
電圧	960 V ピーク		
予備放電	10 sec		
露光時間	60 sec		
インダクタンス	50 μH		
キャパシタンス	10 μF		
抵抗	15 Ω		

7. 標準試料

(1) ジルカロイ-2 標準試料

JAERI-Z1～Z3

表 25-3

NBS 1213～1215

ZR-1～4

(2) 2.5% Zr-Nb 合金標準試料

NZ-1~4

(3) Zr-Nb合金標準試料

JAERI-Z4~Z7

表 25-3 ジルカロイ-2 標準試料

元素	JAERI-Z1	JAERI-Z2	JAERI-Z3
Sn	2.13 %	1.54 %	0.87 %
Fe	0.073 //	0.151 //	0.209 //
Cr	0.150 //	0.110 //	0.055 //
Ni	0.021 //	0.058 //	0.115 //
Al	42 ppm	174 ppm	92 ppm
B	0.3 //	3.1 //	1.1 //
Co	5	206 //	83 //
Cu	51 //	293 //	38 //
Hf	71 //	44 //	144 //
Mo		90 //	32 //
Si	20 //	165 //	62 //
Ti	33 //	187 //	88 //
U		13 //	3.9 //
W		92 //	45 //

8. 検量線の作り方

標準試料を操作手順1)~5)に従って励起発光させ両対数方眼紙のたて軸に強度比、横軸に各不純物元素の含有量をとり検量線とする。

図25-1にジルカロイ-2標準試料における鉄の検量線の一例を示す。

9. 解説

本法は

- 1) 試料デスクの研磨においては、試料面を平坦かつ均一にすることが肝要で研磨布は分析成分により、 Al_2O_3 研磨布の180番を使用する。
- 2) 分析中対極であるAg電極の取りかえは、10~20回の放電後、旋盤で十分な注意をはらいながら、表面をなめらかに90°円錐に仕上げる。

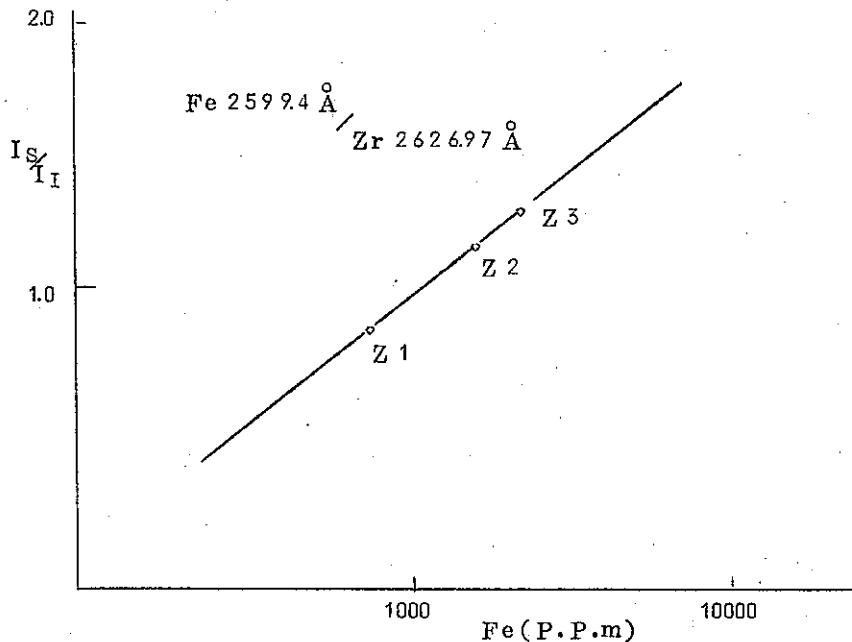


図 25-1 ジルカロイー 2 中の鉄の検量線の例

25-2 (酸化物直流アーク法)

1. 要旨

試料を酸化物に変えたのち、フッ化ナトリウムを混合し黒鉛電極につめ、直流アークにより励起発光させてスペクトル写真を撮影し、不純物元素のスペクトル線強度を測定して標準試料により作成した検量線を用いて各元素を定量する。

2. 適用範囲

本法で分析される元素、濃度範囲および分析線を表 25-4 に示す。

3. 試料および装置

- (1) ジルコニウム標準試料
- (2) ジルコニウムニアオブ標準試料
- (3) フッ化ナトリウム
- (4) 黒鉛粉末
- (5) 黒鉛電極
- (6) アマルガメーター
- (7) ポリスチレン容器
- (8) Jarrell Ash 3.4m エバート型分光器
- (9) Jarrell Ash 製、島津製ミクロホトメーター
- (10) アルコール

- (11) エーテル
- (12) 酸素ガス
- (13) 硝酸
- (14) 硫酸
- (15) 塩酸
- (16) フッ酸
- (17) マッフル炉
- (18) 石英ビーカ
- (19) 白金蒸発皿

表 25-4 分析線と適用範囲

元素	分析線(Å)	適用範囲(p.p.m)	
Al	2567	10	~ 100
B	2497	0.1	~ 1.0
Cd	2288	0.1	~ 1.0
Co	3453	5	~ 50
Cu	3247	5	~ 50
Mn	2576	10	~ 100
Mg	2795	5	~ 50
Pb	2833	20	~ 160
Si	2514	10	~ 200
Ti	3349	10	~ 100
V	3185	10	~ 100
Cr	2845	50	~ 400
Fe	3047	100	~ 1600
Sn	2839	2	~ 100
Ni	3050	10	~ 100
Mo		10	~ 100
W	2589	40	~ 350

4. 操作

操作手順	備考
1) チップ状試料 2 g を 100 ml の石英ビーカにとり、水→アルコール→エーテルの手順で洗う。	
2) 洗浄した試料を白金蒸発皿に入れ 900 °C, 2 ℓ/min 酸素雰囲気マッフル炉中で 3 時間加熱し完全に酸化する。	2) マッフル炉は石英板の内張りのしてあるものを使用し、試料は最初 900 °C, 2 ℓ/min 酸素雰囲気中で 1 時間加熱したのち取り出してメノウ乳鉢で粉碎する。再びこれを同条件で 2 時間加熱してメノウ乳鉢で粉碎する。
3) 酸化させた試料粉末およびフッ化ナトリウム粉末を秤量する。	3) フッ化ナトリウムの混合率は 2 % である。
4) ポリスチレン容器に入れ、アマルガメーターで 3 分間混合する。	
5) 調整させた試料を 100 ± 1 mg ずつ秤量し黒鉛電極につめる。	5) National Carbon 社製 L-4224 L-4236
6) 表 25-5 の条件により励起発光させてスペクトル写真を撮影する。	
7) ミクロホトメーターにより各不純物の分析線の透過率を測定する。	7) 分析線は表 25-4 に示す。
8) 二段フィルター Seidel 変換により乾板校正を行う。	
9) 各不純物の分析線対の透過率を相対強度に変換し、各不純物の強度を求める。	9) 強度 = $I - I_B$
10) あらかじめ作成してある検量線より各不純物を定量する。	

表 25-5 分析条件

Jacobs 3.4 m Ebert型分光分析装置

回折格子	30000本／インチ
直流アーク	15A
フィルター	1-5段
電極間隙	4 mm
マスク	421
スリット	25 μ
プレーズアングル	9.60
予備放電	0.5 ~ 1 sec
露光時間	50 sec
電極	L-4224・L-4236
乾板	Kodak SA-1
現象液・時間	D-19・4 min

5. 標準試料の作製

(1) ジルカロイ標準試料

表 25-3に示したJAERI Z-1・Z-2・Z-3を操作手順1)~5)のようにして調整する。

(2) 2.5%ジルコニウムニオブ合金標準試料

- 1) Johnson Matthey社製, $ZrO_3 \cdot Nb_2O_5$ を $900^{\circ}C \cdot 2\ell/min$ 酸素雰囲気マップル炉中で2時間加熱, 冷却後酸化ジルコニウムを $26.3445g$, 酸化ニオブを $0.7155g$ をそれぞれMetal比において97.5%・2.5%の割合で4つはかりとり混合しておく。
- 2) 各不純物元素のMetalを正確に秤量し溶解して一定濃度の標準溶液とする。
- 3) 1)で作っておいた2.5%ジルコニウムニオブ酸化物4つに2)で作った各不純物元素の標準溶液の一定量を添加し, 乾燥後, 作業手順の2)~5)に従って調整する。
(これらの標準試料はそれぞれ1.・2.・3.・4とし表25-6に示す。)

6. 検量線の作り方

標準試料を操作手順5)~9)に従って励起発光させ両対数方眼紙のたて軸に強度比, 横軸に各不純物元素の含有量をとり検量線とする。

図 25-6 標準試料系列調整に用いた不純物元素の溶液および含有量

元素	試 料	溶 解 法	濃 度 (ml/mg)	添 加 量 (ml)				含 有 量 (p.p.m)			
				1	2	3	4	1	2	3	4
Fe	Metal	HNO ₃	1.0000	32	16	8	4	1600 (1615)	800 (780)	400 (396)	200 (191)
Ni	Metal	HNO ₃	1.0000	2	1	0.5	0.25	100	50	25	12.5
Co	Metal	HNO ₃	1.0000	1	0.5	0.25	0.125	50	25	12.5	6.25
Mn	Metal	HNO ₃	1.0000	2	1	0.5	0.25	100	50	25	12.5
Cu	Metal	HNO ₃	1.0000	1	0.5	0.25	0.125	50 (50)	25 (26)	12.5 (13)	6.25 (8)
Pb	Metal	HNO ₃	1.0000	3.2	1.6	0.8	0.4	160	80	40	20
Mg	Metal	HNO ₃	1.0000	1	0.5	0.25	0.125	50	25	12.5	6.25
Sn	Metal	HNO ₃ +H ₂ SO ₄	1.0000	4	2	1	0.5	200 (83)	100 (30)	50 (1.6)	25 (1.2)
Ti	Metal	HCl+H ₂ SO ₄	1.0000	2	1	0.5	0.25	100 (105)	50 (53)	25 (28)	12.5 (14)
Mo	Metal	HNO ₃ +H ₂ SO ₄	1.0000	2	1	0.5	0.25	100	50	25	12.5
V	V ₂ O ₅	H ₂ SO ₄	1.0000	2	1	0.5	0.25	100	50	25	12.5
Od	Metal	HNO ₃	1.0000	0.02	0.01	0.005	0.0025	1	0.5	0.25	0.125
Si	SiO ₂	Na ₂ CO ₃ 溶解	1.0000	4	2	1	0.5	200	100	50	25
Al	Metal	HCl	1.0000	4	2	1	0.5	200 (100)	100 (53)	50 (26)	25 (17)
Cr	Metal	HCl	1.0000	8	4	2	1	400 (380)	200 (205)	100 (96)	50 (59)
B	H ₃ BO ₃	H ₂ O	1.0000	0.02	0.01	0.005	0.0025	1	0.5	0.25	0.125
W	Metal	HNO ₃ +HF	1.0000	8	4	2	1	400	200	100	50

() は動熱化学分析値

7. 解 説

- (1) 本法は、JAERI 4050, ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析、1969年10月、29-1を参照し動燃独自の分析法を作成したものである。
- (2) 2.5% ジルコニウムニオブ標準試料は動燃自作のものであり、それぞれの酸化物は金属ベースにおける2.5% ジルコニウムニオブおよび各不純物元素として調整したものである。
- (3) 各不純物元素の溶解においては細心の注意をはらいながら行うことが肝要であり、また標準溶液を添加する時にも一気に添加することなく、少しづつ乾燥してからくりかえし添加するようにする。
- (4) 標準溶液の保存においては、酸濃度が低いと加水分解するものが多いので酸濃度は高くして保存する。
- (5) 黒化度および検量線の求め方
各不純物元素線対の過透率(T)を乾板校正したものより強度(I)に変換し $I - I_B$ を求めこれを両対数方眼紙のたて軸に、濃度を横軸にとり各不純物元素の検量線を作成する。
- (6) 使用する電極は、次項のハフニウム分析に用いるものと同じ(図25-3参照)

25-3 (酸化物直流アーク法・ハフニウム)

1. 要 旨

試料を酸化物に変えたのち、黒鉛粉末およびフッ化バリウムと混合し、黒鉛電極につめ直流アークにより励起発光させてスペクトル写真を撮影し、ハフニウム対ジルコニウムのスペクトル線強度比を測定して定量する。

2. 適用範囲

この方法は、ハフニウム濃度が50~500 ppmの試料の定量に適用できる。

3. 試料および装置

- (1) ジルコニウム標準試料
- (2) ジルコニウムニオブ標準試料
- (3) 黒鉛粉末
- (4) 黒鉛電極
- (5) アマルガメーター
- (6) ポリスチレン容器
- (7) Jarrell Ash 製3.4 mエバート型分光器

- (8) Jarrell Ash 製, 島津製ミクロホトメーター
- (9) アルコール
- (10) エーテル
- (11) 酸素ガス
- (12) 硝酸
- (13) フッ酸
- (14) マッフル炉
- (15) 石英ビーカ
- (16) 白金蒸発皿
- (17) フッ化バリウム

4. 操 作

操作手順	備考
1) チップ状試料 2 g を 100 ml の石英ビーカにとり, 水 → アルコール → エーテルの手順で洗う。	
2) 洗浄した試料を白金蒸発皿に入れ 900 °C, 2 l/min 酸素雰囲気マッフル炉中で 3 時間加熱し完全に酸化する。	2) マッフル炉は石英板の内張りのしてあるものを使用し, 試料は最初 900 °C, 2 l/min 酸素雰囲気中で 1 時間加熱したのち取り出しメノウ乳鉢で粉碎する。再びこれを同条件で 2 時間加熱しメノウ乳鉢で粉碎する。
3) 酸化させた試料粉末, 黒鉛粉末, およびフッ化バリウム粉末を秤量する。	3) 黒鉛粉末は National Carbon 社製 Sp-2。 混合比は 試料 : 黒鉛粉末 : BaF ₂ 2 : 1 : 1
4) ポリスチレン容器に入れ, アマルガメーターで 3 分間混合する。	
5) 調整された試料を 50 ± 1 mg ずつ秤量し黒鉛電極につめる。	5) National Carbon 社製 L-3712 L-3951 図 3-8 を参照

操作手順	備考
6) 表 25-7 の条件により励起発光させてスペクトル写真を撮影する。	
7) ミクロホトメーターによりハフニウムおよびジルコニウムの分析線対の透過率を測定する。	7) Hf 2820.2 Å Zr 2820.6 Å 図 3-9 を参照
8) 二段フィルター Seidel 変換により乾板校正を行う。	
9) 分析線対の透過率を相対強度に変換し、ハフニウムとジルコニウムとの強度比を求める。	9) 強度比 = $\frac{(I_{Hf} - I_B)}{(I_{Zr} - I_B)}$
10) あらかじめ作成してある検量線を用いてハフニウムを定量する。	

表 25-7 分析条件

Jaco 3.4m Ebart 型分光分析装置

回折格子	30000本/インチ
直流アーク	20A
フィルター	1-4段
電極間隙	4mm(一定)
マスク	φ1
スリット	25μ
ブレーズアングル	10.20
予備放電	60 sec
露光時間	55 sec
電極	L-3712・L-3951
乾板	kodak SA-1
現像液・時間	D-19・4 min

5. 標準試料の作成

(1) ジルカロイ標準試料

J AER I-Z-1, Z-2, Z-3(表 25-3)を操作手順 1) ~ 5) のようにして調整する。

(これは 71 ppm・144 ppm のハフニウムを含む)

(2) 2.5% ジルコニウム-ニオブ合金標準試料

ハウフニウムを含まない酸化ジルコニウム、酸化ニオブを 900°C, 2ℓ/min 酸素雰囲気、マッフル炉中で 2 時間加熱、冷却後酸化ジルコニウムを 19.7584g、酸化ニオブを 0.5366g をそれぞれ 97.5%, 2.5% の割合で 4 つはかり混合しておく。

次にハフニウム金属を硝酸とフッ酸で溶解して 1.000mg/ml のハフニウム標準溶液を作り、混合しておいたジルコニウム-ニオブ酸化物にこの溶液の 6ml, 3ml, 1.5ml, 0.75 ml を添加し最初はヒータで乾燥したのち操作手順の 2)～5) にしたがって調整する。(これらは 400 ppm, 200 ppm, 100 ppm, 50 ppm のハフニウムを含むもので No.1, No.2, No.3, No.4 とする)

6. 検量線の作り方

標準試料を操作手順の 5)～9) に従って励起発光させ両対数方眼紙のたて軸に強度化、横軸にハフニウムの含有量をとり検量線とする。

7. 解説

(1) 本法は

- 1) JAERI 4050、ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析、1969年10月・12.1 を参考し動燃独自の分析法としたものである。
- 2) 2.5% ジルコニウム-ニオブ標準試料は動燃で作成したものであるそれぞれの酸化物は金属ベースにおける 2.5% ジルコニウム-ニオブおよびハフニウムとして調整したものである。

3) 強度比の求め方

ハフニウム濃度が 50, 100, 200, 400 ppm のときハフニウム、ジルコニウム線対の透過率 (T) が例-1 のとき、乾板校正したものより強度 (I) に変換しその比 $I_{\text{Hf}}/I_{\text{Zr}}$ を求める。

4) 検量線の求め方

例-1 によりハフニウムとジルコニウムの $I - I_B$ より $(I_{\text{Hf}} - I_B)/(I_{\text{Zr}} - I_B)$ の強度比を求める。両対数方眼紙のたて軸に強度比を横軸にハフニウムの濃度をとり図 25-2 の検量線を作成する。

表 25-8 Zr と Hf のスペクトル線強度測定例

A^{a}	T	I	T_B	I_B	$I - I_B$ (強度差)	I_a/I_I (強度比)	PPm
A _a 1	4.05	45.3	72.0	26.7	18.6	1.860	400
A _a 2	5.83	34.3	73.6	25.9	8.4	1.273	200
A _a 3	6.86	28.7	78.0	23.6	5.1	0.810	100
A _a 4	5.30	37.4	57.5	34.6	2.8	0.538	50
A _a 1	6.09	33.0	75.7	23.0	10.0		
A _a 2	6.46	31.0	76.9	24.4	6.6		
A _a 3	6.84	28.9	79.9	22.6	6.3		
A _a 4	5.12	38.6	60.1	33.4	5.2		

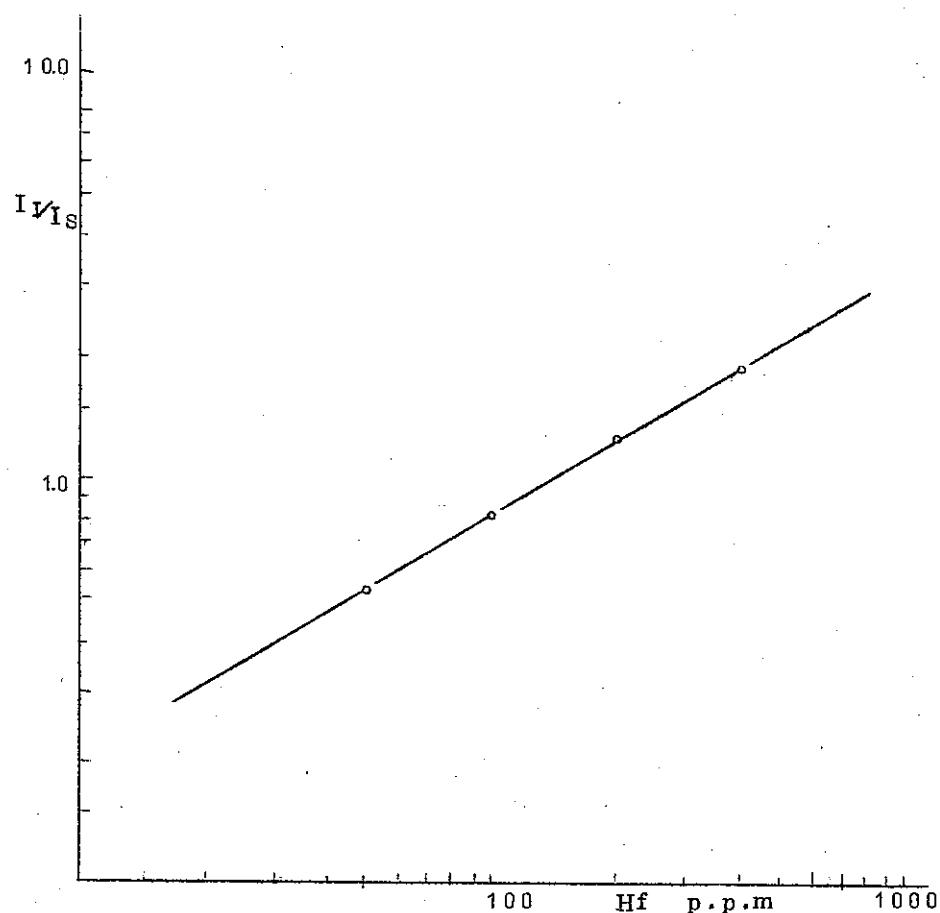


図 25-2 ジルコニウム-ニオブ合金中のハフニウムの検量線の例

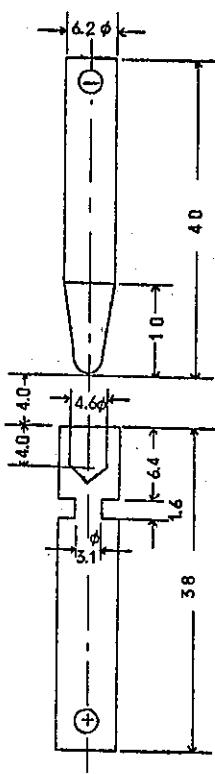


図 25-3 黒鉛電極の寸法 (単位 mm)

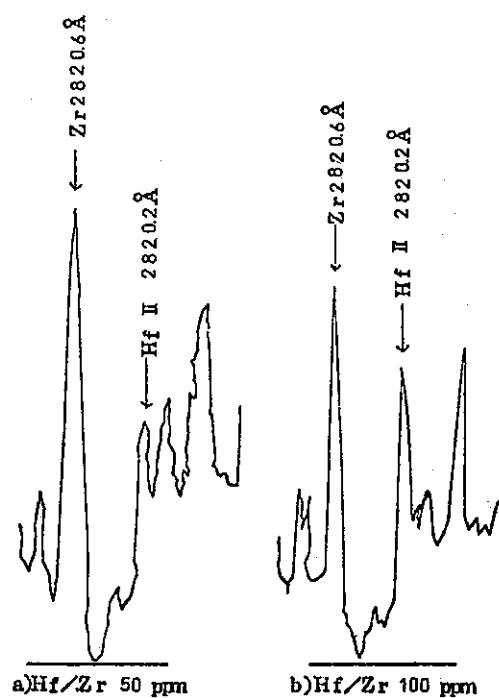


図 25-4 Hf II 2820 Å付近のスペクトルペターン