

TN841-73-22

<技術レポート>

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. -6

[技術情報室]

原子吸光法によるジルコニウム合金中の微量 カルシウムの定量

Determination of Trace-Amount of Calcium in
Zirconium Alloys by Atomic Absorption Spectrometry

1973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



原子吸光法によるジルコニウム合金中の 微量カルシウムの定量

実施責任者 堤 健 一
報告者 鈴木 猛
辻 信 雄*

期 間 1 9 7 2 年 4 月 1 日 ~ 1 9 7 2 年 9 月 3 0 日

目 的 ジルコニウム合金中の微量カルシウムの定量方法を確立する。

要 旨 ジルカロイ-2, ジルコニウム・ニオブ合金等ジルコニウム合金中の微量カルシウムの原子吸光法による定量法を検討し確立した。

合金試料をフッ化水素酸と硝酸で溶解する。カルシウム量が 2 ppm 以上の試料については、直接に原子吸光法によって定量できるが、2 ppm 以下の試料では直接法は適用できない。カルシウムの分離法として、フッ化水素酸-硝酸系での陽イオン交換法を検討し、満足できることを確認した。陽イオン交換でカルシウムを吸着させてジルコニウムおよびニオブを分離し、洗浄後、カルシウムを 6 N 塩酸で溶離し、濃縮してから亜酸化窒素-アセチレン炎による原子吸光測定を行ない、カルシウムを定量する。本分析法の定量下限は 0.2 ppm, 分析所要時間は 1 6 時間の程度である。

目 次

1. まえがき	1
2. 試薬および装置・器具	1
3. 分析操作	2
3.1 直接原子吸光法(2 ppm以上の試料に適用する)	2
3.2 陽イオン交換分離-原子吸光法	3
4. 実験およびその結果	4
4.1 イオン交換条件の検討	4
4.1.1 フッ化水素酸量の影響	4
4.1.2 溶離曲線	4
4.1.3 カルシウムの回収試験	5
4.2 空気-アセチレン炎を使用する鉄、クロム共存の影響	5
4.3 亜酸化窒素-アセチレン炎を使用によるカルシウムの定量	6
4.3.1 吸光度測定条件の検討	6
4.3.2 カリウム添加によるイオン化干渉抑制効果	7
4.3.3 吸光度測定に与える塩酸濃度の影響	8
4.3.4 共存元素の影響	9
4.3.5 検量線	11
4.4 ジルコニウム-ニオブ(2.5%)合金試料へのカルシウム添加回収試験	11
5. むすび	12
6. 文 献	12

1. まえがき

ジルコニウム合金中のカルシウムの定量法としては、陽イオン交換^(文献1)、陽イオン交換-TTA抽出^(文献2)、より化物昇華^(文献1)などの分離操作の後に炎光強度を測定し、定量する方法が報告されている。しかし回収率は500 μ g程度を使用して80~90%と低く、また多分析所での経験も少なく、定量値もかなりのバラツキを示している。

今回、陽イオン交換-原子吸光法による定量法を検討し好結果を得ることができた。当初、空気-アセチレン炎を使用して検討を行ったが、陽イオン交換分離を行ってもカルシウムと同様に溶離されてくる鉄、クロムによる負の妨害によって好結果を得ることができなかった。そこでこれ等の妨害をのぞく目的で、より高温の亜酸化窒素-アセチレン炎を使用して検討を行った結果、鉄、クロムの妨害もなく、主成分のジルコニウム、ニオブの妨害も少なく、2 ppm以上のカルシウムであれば陽イオン交換をせずに直接法でも定量可能であることが明らかになった。なお亜酸化窒素-アセチレン炎を使用した場合、カルシウムのイオン化が起こり吸光度を40%程度低下させるといわれており^(文献6)、このイオン化干渉をのぞくために抑制剤としてカリウムを添加し測定を行った。

2. 試薬および装置・器具

- 1) フッ化水素酸、(1+4)
- 2) 硝酸
- 3) 塩酸
- 4) 蒸留塩酸(1+1)
- 5) 塩化ナトリウム溶液(1.5M)

NaOH 87.6 g を水に溶解し1ℓとする。

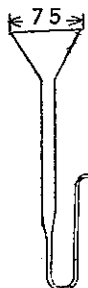
- 6) カリウム溶液(10mg/ml)

特級KOH 19 g を水に溶解し1ℓとする。

- 7) 蒸留水
- 8) 陽イオン交換樹脂

ダイヤイオン, SK-1A, 100~200メッシュ

- 9) イオン交換カラム



ポリエチレン製, 内径10 mm, 長さ130 mm

テフロンチューブ, 3.5 ϕ 長さ450 mm

イオン交換カラムの準備

カラム下端にポリエチレンウールをつめ、湿潤状態の樹脂20 mlをカラムに流し入れる。上部にもポリエチレンウールをかるくつめる。塩酸(1+3)、塩化ナトリウム溶液(1.5M)100 mlづつを交互に流し入れ、流速2~5 ml/minで数回洗う。最後に蒸留塩酸(1+3)100 mlを流し入れH⁺型としCl⁻イオンが検出されなくなるまで蒸留水で洗浄する。

10) カルシウム標準溶液(5 µg/ml)

特級炭酸カルシウムを100~105°Cで1時間乾燥し、0.125 gをはかりとる。少量の水で溶解し、塩酸(1+1)10 mlを徐々に加えて中和し、500 mlメスフラスコに移し入れ、標線まで水を加えてよく振りまぜる。この溶液25 mlを取り、500 mlメスフラスコに入れ、水を標線まで加える。

11) メスフラスコ

ナルゲン、ポリプロピレン製メスフラスコ(50 ml)

12) 白金ビーカー(150 ml)

13) 原子吸光装置

パーキンエルマー社製403型

3. 分析操作

3.1 直接原子吸光法(2 ppm以上の試料に適用する)

試料1.0 gをポリエチレン製ビーカー(100 ml)にはかりとり、水約20 ml、フッ化水素酸(1+4)10 mlを少しずつ加え、ポリエチレン製時計皿でふたをする。分解後、不溶性残渣のある場合は硝酸数滴を加え残渣を溶解する。時計皿を約5 mlの水で洗い、溶液をポリプロピレン製メスフラスコに移し入れる。ビーカーを約5 mlの水で洗い、メスフラスコに入れる。カリウム溶液6 mlを加え標線まで水を入れよく振りまぜる。

亜酸化窒素-アセチレン炎を使用し、水を対照にして波長422.7 nmでの吸光度を測定する。(注-1) あらかじめ作成してある検量線(注-2)よりカルシウム含有量を計算する。

注-1 装置設定条件

RANGE	VIS
スリット	4
モード	Concentration
Concentration ダイアル	100 (安定していれば150~200でもよい。)
ガス流量目盛	N ₂ O 40 (13 l/min)
	O ₂ H ₂ 57 (11 l/min)

注-2 検量線の作り方

分析試料と同主成分試料 1.0 g をポリエチレン製ビーカー (100 ml) 5 個にはかりとる。操作法同様に試料を溶解しポリプロピレン製メスフラスコ (50 ml) に移し入れる。カルシウム標準溶液 (5 $\mu\text{g}/\text{ml}$) を 0, 1, 2, 3, 4 ml それぞれ加え、標線まで水を加えてよく振りまぜる。試料と同時に吸光度を測定して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て検量線とする。

3.2 陽イオン交換分離-原子吸光法

(0.2 ppm 以上の試料に適用する。)

試料 2 g をポリエチレン製ビーカー (100 ml) にはかりとり、水約 30 ml を加え、さらにフッ化水素酸 5 ml を徐々に加えて時計皿でふたをする。分解後、不溶性残渣のある場合は硝酸数滴を加えて残渣を溶解する。時計皿を約 5 ml の水で洗い、あらかじめ用意したイオン交換カラムに流し入れる。1 分当り約 2 ml の流速で流し、カルシウムを吸着させる。流出液はすてる。ビーカーはフッ化水素酸 (1+99) 10 ml づつで 2 度洗い、それぞれカラムに流し入れる。^(注-1) さらに 50 ml でカラムを洗浄し、ジルコニウム、ニオブを除去する。流出液はすてる。流出口に白金ビーカー (150 ml) を置き、蒸留塩酸 (1+1) 100 ml をカラムに流し入れ、カルシウムを溶解する。さらに水 20 ml で洗浄する。流速は 1 分当り約 2 ml とする。全分離液を湯浴上で加熱濃縮して 5~10 ml とする。放冷後、ポリプロピレン製メスフラスコ (50 ml)^(注-2) に移し入れ、ビーカーは水 10 ml づつで 2 度洗いメスフラスコに入れる。さらにカリウム溶液 6 ml を加え、標線まで水を加えてよく振りまぜる。亜酸化窒素-アセチレン炎を使用し、水を対照にして波長 422.7 nm^(注-3) での吸光度を測定して、あらかじめ作成してある検量線^(注-4) より含有量を計算する。

注-1 カラム上部の液だめ液量が少なくなってから流し入れるようにする。

注-2 25 ml メスフラスコがあればそれを使用するとよい。但し濃縮液量を約 5 ml、ビーカー洗液は 15 ml 以下とし、カリウム溶液を 3 ml とする。さらに検量線も 25 ml で作成する。

注-3 測定条件は直接法と同様である。

注-4 検量線の作り方

メスフラスコ (50 ml) 6 本 を用意し、カリウム溶液 6 ml、蒸留塩酸 (1+1) 5 ml を加える。カルシウム標準溶液 (5 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 0, 1, 2, 3, 4, 5 ml をそれぞれ加え、標線まで水を加えてよく振りまぜる。この溶液の吸光度を試料溶液と同時に測定し、含有量と吸光度の関係線を作り検量線とする。

4. 実験およびその結果

4.1 イオン交換条件の検討

4.1.1 フッ化水素酸量の影響

ジルコニウム合金溶解に必要なフッ化水素酸量は、合金1g当り約2mlである。そこでフッ化水素酸量0~8mlについてカルシウムの吸着率を検討した。カルシウムを10μg、フッ化水素酸を目的量加えて水で30mlとした溶液を、イオン交換カラムに流し入れ、吸着、洗浄、溶離を行い、吸着、洗浄流出液および溶離液中のカルシウム量を求めた。その結果は表-1に示したように、フッ化水素酸量による影響はみとめられなかった。なお蒸留塩酸を使用しなかったため、ブランク値は15.0μgと高いものであった。

表-1 フッ化水素酸量とカルシウムの吸着の関係

HF (ml)	吸着・洗浄流出液 Ca (μg)	溶離液 Ca (μg)
0	0.5	11.6
2	0.2	10.3
4	0.2	10.7
6	0.2	11.0
8	0.2	10.7

4.1.2 溶離曲線

カルシウムの溶離には塩酸の(3+2)^(文献-3)と(1+1)^(文献-2)が使用されている例があるので、両方について、150mlを使用し溶離を行った。その結果は(3+2)、(1+1)とも溶離には大差なく、図-1に示したように塩酸(1+1)90mlで95%以上溶離されており、その量も100mlで十分であることがわかった。

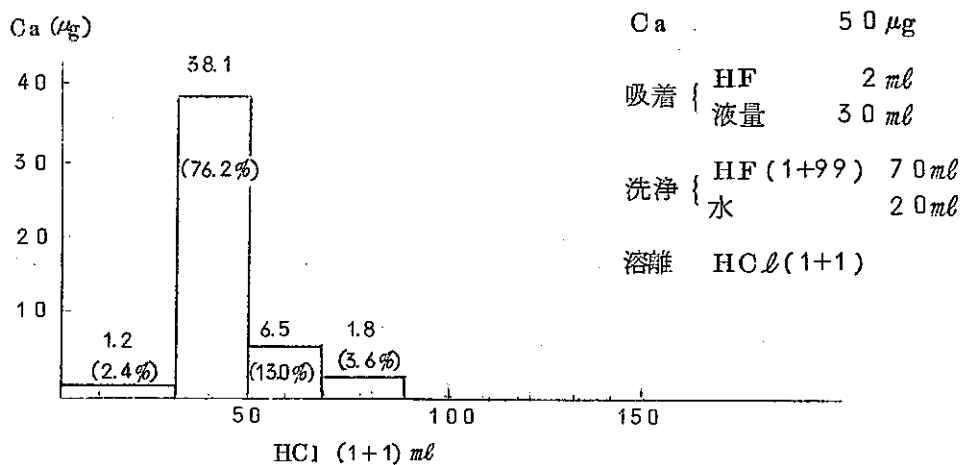


図-1 溶離曲線

4. 1. 3. カルシウムの回収試験

カルシウム 10, 50 μg を 4. 1. 2 と同一条件で吸着, 洗浄, 溶離を行い, カルシウムの回収率を求めた。その結果は表- 2 に示すように回収率 96~102% と満足できるものであった。なおカルシウムの定量はいつでも空気-アセチレン炎を使用した。

表- 2 カルシウムの吸着と回収率

添加 Ca (μg)	吸光度	回 収		
		Ca (μg)	ブランク補正 (μg)	率 (%)
0	0.020	4.0	—	—
10	0.071	14.2	10.2	102
10	0.068	13.6	9.6	96
10	0.069	13.8	9.8	98
50	0.272	54.4	50.4	101
50	0.270	54.0	50.0	100
50	0.271	54.2	50.2	100

4. 2 空気-アセチレン炎を使用時の鉄, クロム共存の影響

イオン交換分離の際に鉄, クロムがカルシウムと同様に吸着し溶離されてくる。そこでこれらの共存による影響を検討した。共存量は試料採取を 1 g として, クロムはジルカロイ- 2 規格 (ASTM, GE) の最大値 0.15%, すなわち 1.5 mg までについて, 鉄は規格の最大値 0.20%, すなわち 2 mg までについて検討した。

カルシウム 50 μg を使用し, 塩酸濃度を一定にしてそれぞれの吸光度を測定した結果, クロムのみでは図- 2 に示すように 0.6 mg から吸光度が下降しはじめ, 1.5 mg 共存で約 20% の減少をしている。鉄のみでは図- 3 に示すように 10% 程度の増感効果を示している。2 元素共存では図- 4 に示すように 30% 程度の減少をし, 共存量の増加によって吸光度が増している。

したがって鉄, クロムの干渉を除去するか, 分離する必要がある。なお添加した鉄, クロムに含まれていたカルシウムによる吸光度は補正した。

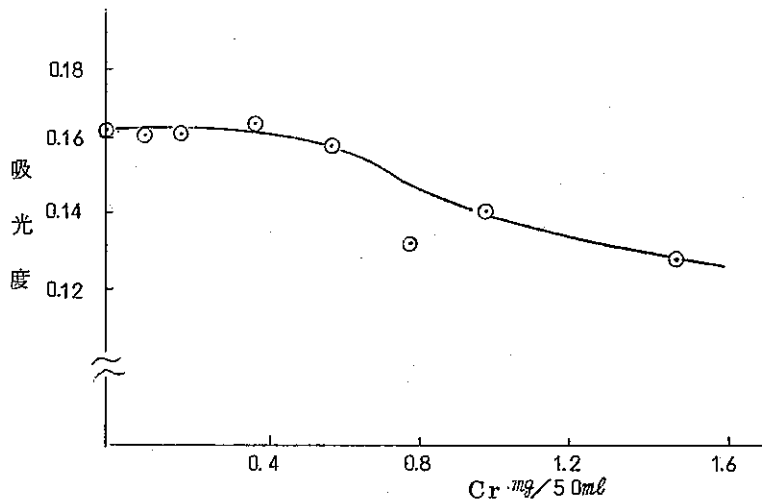


図- 2 クロムの共存による影響

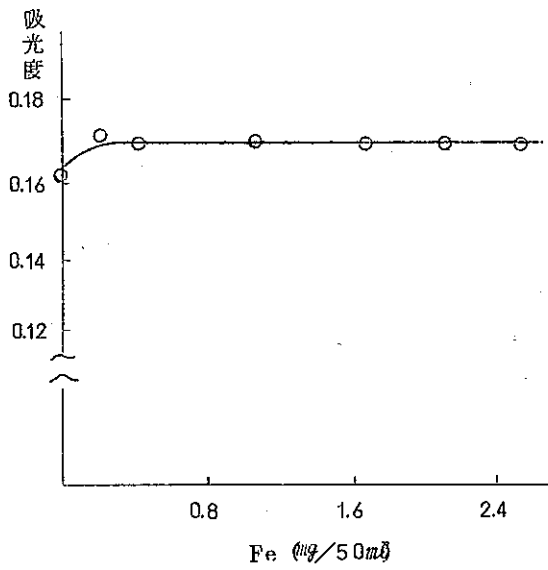


図-3 鉄共存による影響

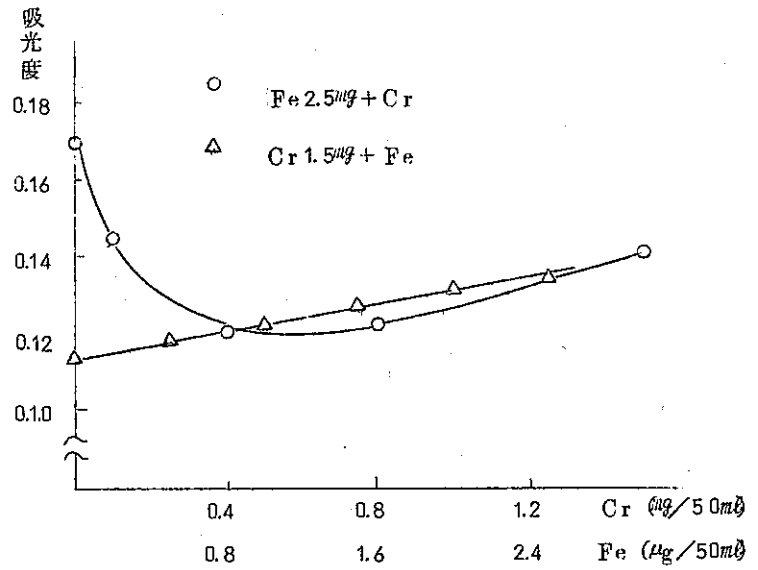


図-4 鉄, クロム共存による影響

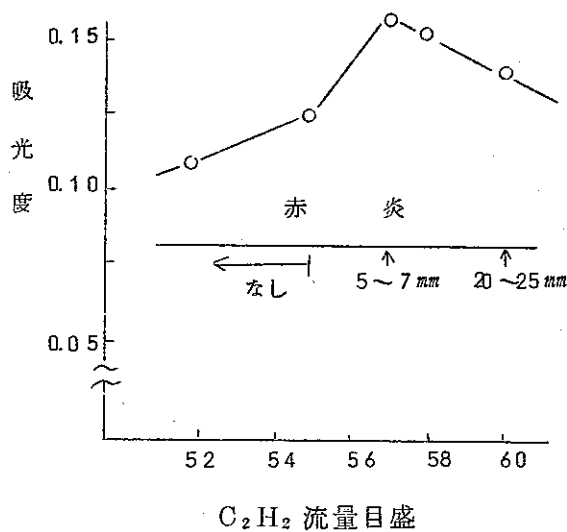
4.3 亜酸化窒素-アセチレン炎を使用によるカルシウムの定量

一般的な化学的干渉は、炎の温度を高くすることによって解消する場合が多く、高温によって生ずるイオン化干渉も、ランタン、カリウム等の抑制剤を加えることによつてのぞくことができる

そこで亜酸化窒素-アセチレン炎を使用して検討した結果、空気-アセチレン炎に比べて、鉄、クロム、ジルコニウム、ニオブ等ジルコニウム合金成分共存による干渉を大幅に抑制できることが明らかになった。

4.3.1 吸光度測定条件の検討

(1) アセチレン量と吸光度の関係



亜酸化窒素-アセチレン炎

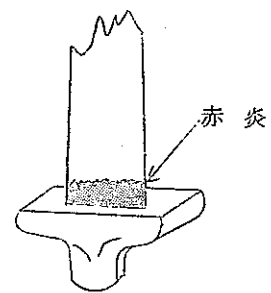


図-5 アセチレン量と吸光度の関係

亜酸化窒素流量を一定（目盛40）とし、アセチレン流量を変えて吸光度を測定した。カルシウム濃度は $50\ \mu\text{g}/50\text{ml}$ を使用した。

その結果は図-5に示すように、流量目盛57でピークとなっている。炎の状態は赤炎5~7mmで、バーナーヘッドへのカーボンの付着は認められず、安定した吸光度が得られたので57で測定することにした。なおバーナーヘッド位置目盛は7.8を使用した。

(2) バーナーヘッド位置と吸光度の関係

燃料と助燃ガスの割合によって、炎中の最大吸光を示す位置も移動するといわれており、亜酸化窒素流量目盛40、アセチレン流量目盛57における最大吸光位置を求めた。

その結果は図-6に示すように、バーナーヘッドの上面が光束に近いほど吸光度が大であった。

なおバーナーヘッド上面から光束の中心までの距離10mm、光束の下端がバーナーヘッド左端上面に触れる直前である。

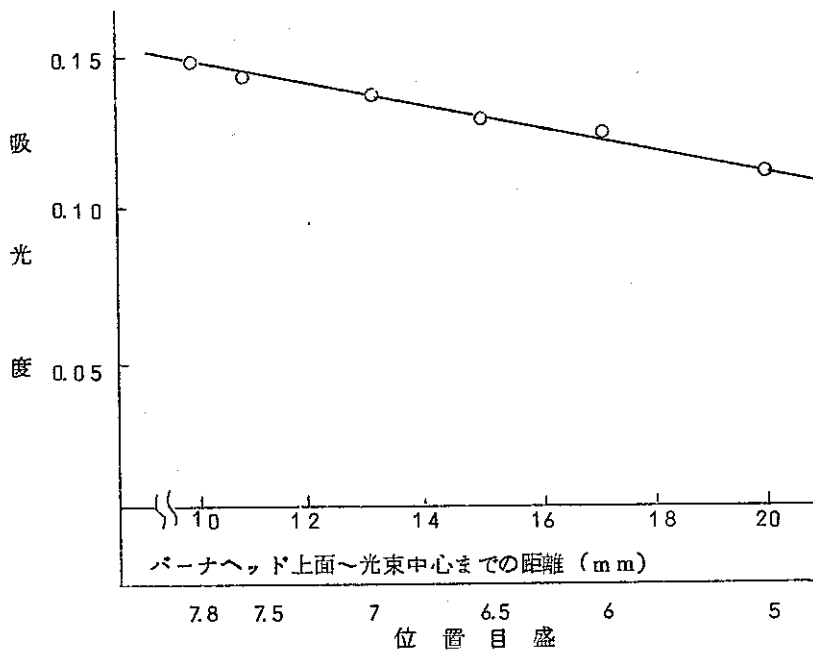


図-6 バーナーヘッド位置と吸光度の関係

4.3.2 カリウム添加によるイオン化干渉抑制効果

カルシウム $50\ \mu\text{g}$ を使用し、カリウム $0\sim 100\ \text{mg}$ を加えて吸光度を測定した。その結果は図-7に示すように、カリウム $50\ \text{mg}$ 以上の添加によって吸光度は2倍以上となり、安定している。また塩化カリウム中のカルシウム含有量も $0.1\ \text{ppm}$ 以下と微量であり、塩化カリウムを使用することにした。

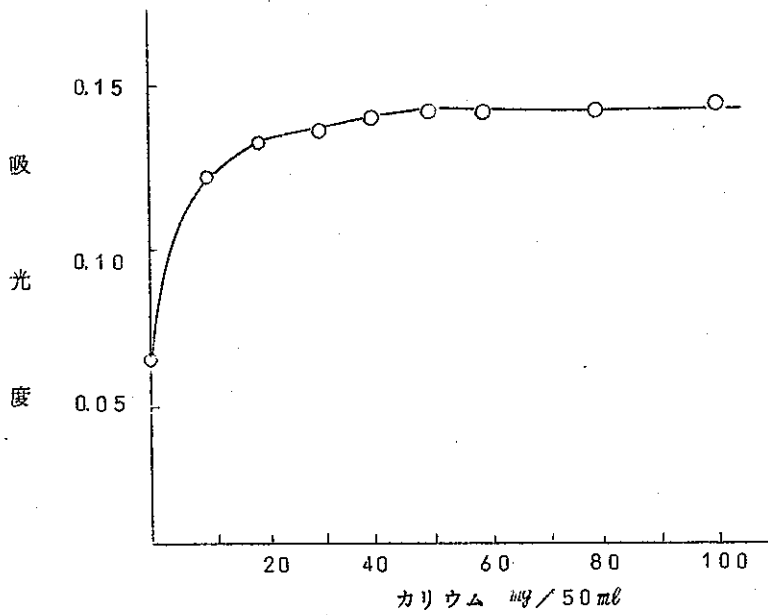


図-7 カリウム添加による吸光度の変化

4.3.3 吸光度測定に与える塩酸濃度の影響

空気-アセチレン炎での測定の場合、塩酸濃度の増加によって吸光度が減少し、0.6 N付近で約3分の2の吸光度となってしまいます。そこで亜酸化窒素-アセチレン炎での影響をみた。カルシウム50 μg 、カリウム50 mg をメスフラスコに加え、塩酸をそれぞれ添加し吸光度を測定した。

その結果は表-3に示すように塩酸濃度の増加によって低下傾向を示している。しかし塩酸5, 10 ml で1%以下の差となっており、操作では濃縮を5~10 ml とした。

表-3 塩酸濃度の影響

HCl (1+1) ml	HCl (N)	吸光度
0	0	0.146
1	0.12	0.146
2	0.24	0.144
3	0.36	0.144
4	0.48	0.143
5	0.60	0.142
10	1.20	0.141
15	1.80	0.138

4.3.4 共存元素の影響

(1) 鉄, クロムの影響

鉄, クロムは空気-アセチレン炎で問題となった元素であったが, 結果は表-4に示すように共存によって鉄の場合はやや低く, クロムの場合はやや高くなる傾向を示している。しかし鉄, クロム共存の場合においても4%以内であり, 微量のカルシウムの測定での影響は無視できる。カルシウムは50 μ gを使用したか, 共存量なしで吸光度に差があるのは測定日時が異なるためである。また鉄, クロム中に含まれるカルシウムによる吸光度は補正してある。

表-4 鉄, クロムの影響

Ca 50 μ g/50ml

Cr (mg)	吸光度	Fe (mg)	吸光度	Fe (mg)	Cr (mg)	吸光度	Fe (mg)	Cr (mg)	吸光度
0	0.130	0	0.129	0	0	0.140	0	1.5	0.140
0.2	0.130	0.1	0.128	2.5	0	0.137	0.5	"	0.141
0.4	0.127	0.5	0.125	"	0.1	0.137	1.0	"	0.142
0.8	0.127	1.0	0.127	"	0.4	0.136	1.5	"	0.143
1.0	0.128	1.5	0.126	"	0.8	0.139	2.0	"	0.142
1.2	0.128	2.0	0.126	"	1.5	0.138	2.5	"	0.142
1.5	0.126	3.0	0.127				3.0	"	0.143
2.0	0.131	4.0	0.130	8.0	6.0	0.142	4.0	"	0.142
4.0	0.129	6.0	0.130				6.0	"	0.140
6.0	0.131	8.0	0.130				8.0	"	0.145

(2) ジルコニウム, ニオブの影響

カルシウム50 μ gを使用し, ジルコニウム1~2000mg, ニオブ1~100mgについて検討した。結果は図-6に示すように, ジルコニウムの共存により吸光度があがる傾向を示している。また1500mg以上の共存では吸光度が0.140 \pm 0.010と変動が大きく測定不可能であった。これはカルシウムの吸光波長(422.67nm)近くにあり、ジルコニウムの発光(422.78nm)をひろっているものと思われる。ニオブ50mgまでは影響なかった。なおジルコニウム, ニオブ中に含まれるカルシウムによる吸光は補正してある。

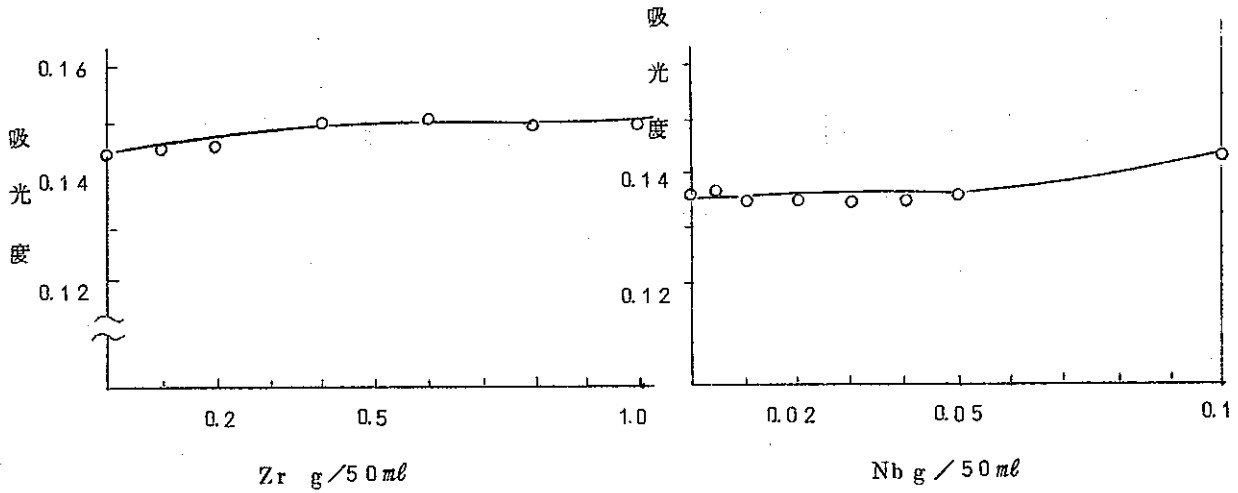


図-8 ジルコニウム, ニオブの影響

(3) ジルカロイ-2, ジルコニウム-ニオブ (2.5%) 合成試料共存による影響

表-5 合成試料成分

	(%)					
	Fe	Cr	Ni	Sn	Nb	Zr
ジルカロイ-2	0.2	0.15	0.08	1.7	—	97.87
ジルコニウム-ニオブ	0.18	0.03	0.08	—	2.8	96.98

表-5に示すように、ジルコニウムをのぞいた主成分は規格の最大値となるよう合成し、0.5, 1.0, 1.5 g の影響をみた。その結果は図-9に示すように、両合成試料とも、共存量の増加によってなだらかな下降傾向を示しており、1 g 共存で約20%の減少となっている。しかし吸光度は安定しており、試料1 gでの直接定量も可能である。10 μg/50 ml の溶液の吸光度は、コンセンレーション測定、ダイヤル200で0.020±2で測定できる。

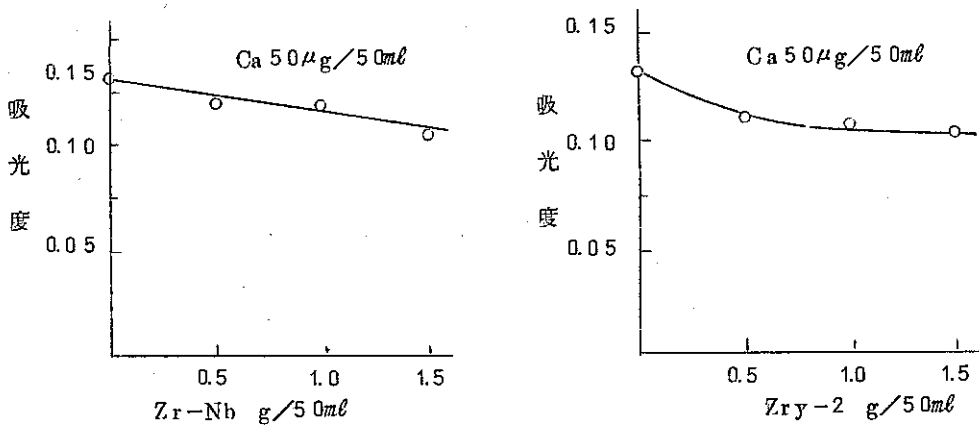


図-9 合成試料の影響

4.3.5 検量線

カルシウム0～50 μg を段階的にとり、カリウム溶液を50 mg 相当加える。また同様にカルシウム、カリウムを加え、さらにジルカロイ合成試料、ジルコニウム-ニオブ(2.5%)合金試料溶液をそれぞれ1.0g相当を加えて吸光度を測定した。その結果は図-10に示すように直線性があり、満足できるものであった。なお3本の検量線の測定は、それぞれ別の日に行ったものである。

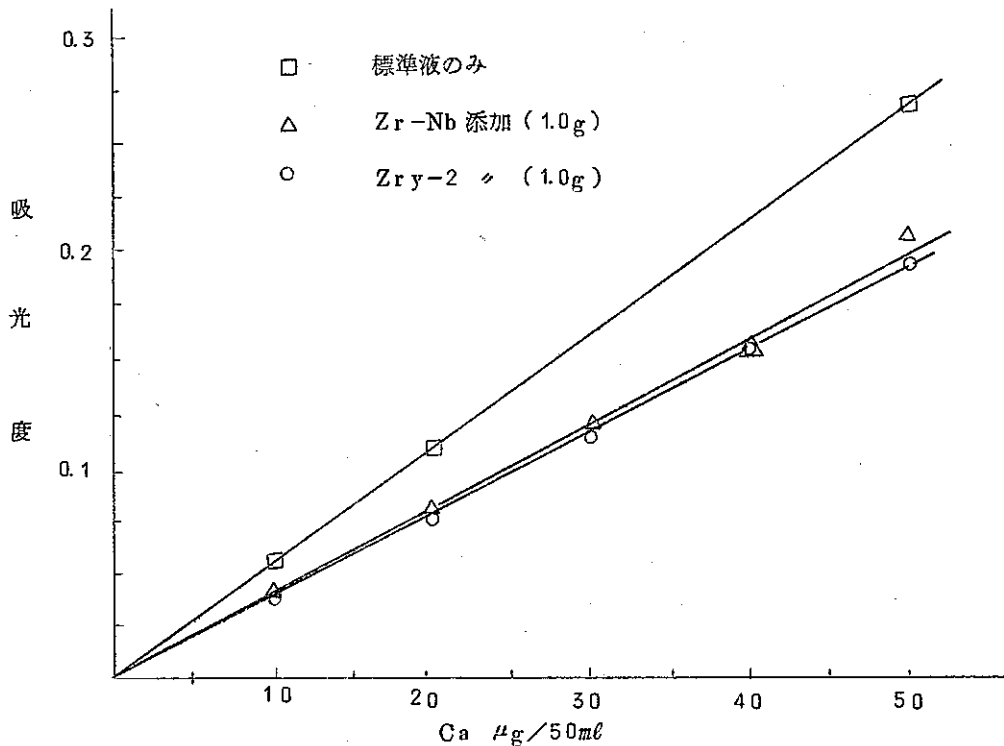


図-10 検量線

4.4 ジルコニウム-ニオブ(2.5%)合金試料へのカルシウム添加回収試験

陽イオン交換-原子吸光法

ジルコニウム-ニオブ(2.5%)2.00gをはかりとり、フッ化水素酸5mlで溶解し、それぞれにカルシウムを0, 5, 50 μg を添加しイオン交換分離をする。分離液を乾固して塩酸溶解後、カリウムを加えて亜酸化窒素-アセチレン炎にて吸光度を測定する。その結果は表-6に示すように、50 μg 添加で98%以上、5 μg 添加でも9%の回収率を得ることができた。また1 $\mu\text{g}/50\text{ml}$ の吸光度もコンセンレーション測定、ダイヤル100で0.005であり安定している。したがって0.2 μg の判定も可能である。しかし微量のカルシウムを定量をする場合は、ブランク値を大きくしている塩酸を精製する必要がある。一段蒸留による精製では0.4が0.1ppmになる程度である。

表-6 添加回収実験

	添加-Ca	吸光度	Ca (μg)	Ca補正	回収率%
ブランク	0	0.027	5.1	μg	
NZ-2	0	0.029	5.7		
"	0	0.028			
"	0	0.032			
"	5	0.054	10.2	4.5	90
"	5	0.058	11.0	5.3	106
"	5	0.053	10.0	4.3	86
	50	0.288	54.5	48.8	98
	50	0.292	55.3	49.6	99

5. むすび

ジルコニウム、ニオブを陽イオン交換分離し、原子吸光測定をすることにより、ジルコニウム合金中の微量カルシウムを（定量下限 0.2 ppm）定量する分析法を確立した。

6. 文献

- 1) 日本原子力研究所：“ジルコニウム，ジルコニウム合金の分析”，
JAERI 4050, 18(1969).
- 2) 住友金属，中央研究所：“ジルカロイ中の微量カルシウムの定量”，
第5回ジルカロイ分析委員会資料 No.70(1966)
- 3) John Wiley & Sons：“The Analysis of Titanium, Zirconium
Their Alloys”，
P. 125(1961).
- 4) J. P. FARIS：“Adsorption of the Elements from Hydrofluoric Acid
by Anio Exchange”，
Anal. Chem. Vol. 32, No. 4, 520(1960).
- 5) D. C. MANNING And LUIS CAPACHO-DELGADO：
“Dissociation and Ionization Effects in Atomic Absorption
Spectrochemical Analyssis”，
Anal. Chem Acta, 36, 312(1966).

- 6) M. D. AMOS and J. B. WILLIS: "Use of high-temperature pre-mixed
flam in Atomic Absorption Spectroscopy",
Spectrochem. Acta., 22, 1325 (1966).
- 7) 武内次夫, 鈴木正己: "原子吸光分光分析",
P. 85 (1969) 南江堂.
- 8) WALTER Slavin: "原子吸光分析",
P. 77 (1970) 広川書店.