

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〕

# 3 社分析技術研究会成果報告書

## ジルコニウム合金の分析法 (II)

Report of 3 participating Laboratories Technical Research  
Committee on Analysis of Reactor Materials  
Analysis of Zirconium Alloys (II)

1975年4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

す  
の

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001



### 3 社分析技術研究会 成果報告書

実施責任者 堤 健一, 中村 久 (技術部分析課)  
報告者 堤 健一  
谷口政行 (備神鋼)  
堂谷栄一 (住金備)

期 間 1971年1月～1975年4月

目 的 炉材料としてのジルコニウム合金の3社比較試験による分析法の検討と表示値の決定

#### 要 旨

動燃事業団, 備神戸製鋼所および住友金属備の3社分析部門の専門家からなる3社分析技術研究会の成果として, ジルコニウム合金の分析法(I)に引き続き, 新たな元素の分析法ならびに表示値が決定された標準試料を用いての迅速機器分析法と比較試験等を行なって検討し, 良好に適用できる分析法としての第2報を取りまとめた。要点は次のとおりである。

- (1) 製作した標準試料の5元素 (B, Hf, U, Ta, Nb) について各社ごと検討し, 所間の比較試験で好成績を得た分析法を収録した。
- (2) ジルコニウム合金の化学成分規格に含まれている元素 (Cd, H, N, Ca, Pb, Cl, Mg, O) についても, 各社ごと検討し, 所間の比較試験で好成績を得たので収録した。
- (3) 同様に各社, 所間で比較検討された迅速分析法としての蛍光X線分析法についても収録した。
- (4) 製作した2.5% Nb-Zr合金, ジルカロイ-2合金等の標準試料の表示値をとりまとめた。

### 3 社分析技術研究会の構成

堤 健 一 (動燃事業団 東海事業所 技術部 分析課長)  
 谷 口 政 行 (㈱神戸製鋼所 中央研究所 分析課長)  
 堂 谷 栄 一 (住友金属工業㈱ 中央技術研究所 試験課長)

#### 関 係 者 名 簿

| 動燃事業団            | ㈱神戸製鋼所        | 住友金属工業㈱       |
|------------------|---------------|---------------|
| 堤 健一 (分析課長)      | 松村 哲夫 (前分析課長) | 堂谷 栄一 (試験課長)  |
| 中村 久 (分析課長代理)    | 谷口 政行 (分析課長)  | 藤原 浜雄 (試験課)   |
| 本山 茂二 (前分析課第1係長) | 長谷川信弘 (前分析課)  | 楠元 佑児 ( " )   |
| 大内 義房 (分析課第1係)   | 河村 恒夫 (分析課)   | 猪熊 康夫 (基礎研究室) |
| 鈴木 猛 ( " )       | 五藤 武 ( " )    | 落合 崇 ( " )    |
| 近藤 勲 ( " )       | 西 昭信 ( " )    | 遠藤 丈 ( " )    |
| 酒井 文明 ( " )      | 山口 勝 ( " )    |               |
| 岡本 文雄 ( " )      | 松本 巖 ( " )    |               |
| 大津 幹男 ( " )      | 佐貫 正晴 ( " )   |               |
| 吉川 和伸 ( " )      |               |               |
| 高橋 俊也 (分析課第2係)   |               |               |
| 寺門 茂 ( " )       |               |               |
| 菅原 薫 ( " )       |               |               |
| 加藤木 賢 (分析課第3係)   |               |               |

# 目 次

|  |    |
|--|----|
| 1. ホウ素 ( B )                                   |    |
| 1-1 メチレン青抽出吸光光度法 ( 動燃 )                        | 1  |
| 1-2 メチレン青抽出吸光光度法 ( 住金 )                        | 4  |
| 1-3 メチレン青抽出吸光光度法 ( 神鋼 )                        | 8  |
| 2. カドミウム ( Cd ), 鉛 ( Pb )                      |    |
| 2-1 DDT抽出-原子吸光分析法                              | 11 |
| 2-2 DDT抽出-原子吸光分析法                              | 15 |
| 2-3 DDT抽出-原子吸光分析法                              | 20 |
| 3. 水 素 ( H )                                   |    |
| 3-1 真空加熱法 ( 動燃・住金 )                            | 24 |
| 3-2 真空加熱法 ( 神鋼 )                               | 33 |
| 4. 窒 素 ( N )                                   |    |
| 4-1 水蒸気蒸留滴定法 ( 動燃 )                            | 36 |
| 4-2 水蒸気蒸留滴定法 ( 住金 )                            | 40 |
| 4-3 水蒸気蒸留滴定法 ( 神鋼 )                            | 45 |
| 5. ニオブ ( Nb )                                  |    |
| 5-1 イオン交換分離-キシレノールオレンジ吸光光度法 ( 動燃 )             | 48 |
| 5-2 イオン交換分離-スルホフロロS吸光光度法 ( 住金 )                | 51 |
| 5-3 イオン交換分離-4-(2-ピリジルアゾ)-レゾルシン<br>吸光光度法 ( 神鋼 ) | 56 |
| 6. 酸 素 ( O )                                   |    |
| 6-1 真空融解法 ( 動燃 )                               | 61 |
| 6-2 アーク融解-赤外線吸収法 ( 住金 )                        | 71 |
| 6-3 真空融解法 ( 神鋼 )                               | 78 |
| 7. カルシウム ( Ca )                                |    |
| 7-1 原子吸光分析法 ( 動燃 )                             | 81 |
| 7-2 原子吸光分析法 ( 住金 )                             | 83 |
| 7-3 原子吸光分析法 ( 神鋼 )                             | 89 |

|      |                                |     |
|------|--------------------------------|-----|
| 8.   | タンタル ( Ta )                    |     |
| 8-1  | イオン交換分離-ビクトリアブルー-B吸光光度法 ( 動燃 ) | 92  |
| 8-2  | ビクトリアブルー-B抽出吸光光度法 ( 住金 )       | 95  |
| 8-3  | イオン交換分離-メチレンブルー-吸光光度法 ( 神鋼 )   | 103 |
| 9.   | 塩素 ( Cl )                      |     |
| 9-1  | 塩化銀比濁法 ( 動燃 )                  | 108 |
| 9-2  | 塩化銀比濁法 ( 住金 )                  | 111 |
| 9-3  | 塩化銀比濁法 ( 神鋼 )                  | 115 |
| 10.  | マグネシウム ( Mg )                  |     |
| 10-1 | 原子吸光分析法 ( 動燃 )                 | 117 |
| 10-2 | 原子吸光分析法 ( 住金 )                 | 119 |
| 10-3 | 原子吸光分析法 ( 神鋼 )                 | 124 |
| 11.  | ウラン ( U )                      |     |
| 11-1 | イオン交換分離-アルセナゾⅢ吸光光度法 ( 動燃 )     | 127 |
| 11-2 | イオン交換分離-アルセナゾⅢ吸光光度法 ( 住金 )     | 130 |
| 11-3 | イオン交換分離-アルセナゾⅢ吸光光度法 ( 神鋼 )     | 133 |
| 12.  | 蛍光 X線分析法                       |     |
| 12-1 | 直接法 ( 動燃 )                     | 136 |
| 12-2 | 直接法 ( 住金 )                     | 147 |
| 12-3 | 直接法 ( 神鋼 )                     | 159 |

## 附 録

|    |         |     |
|----|---------|-----|
| 1. | 標準試料表示値 | 178 |
|----|---------|-----|

# 1 ほ う 素

## 1-1 メチレン青抽出吸光光度法（動燃）

### 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、ジクロロエタンで抽出し、ジクロロエタン相を水洗いしてから、波長657 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0.2～2 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（0.001 M）：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) ジクロロエタン：1.2 ジクロロエタン（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239型分光光度計 セル（10 mm）

### 4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考   |       |     |         |     |
|--|---|-------|-----|---------|-----|
| <p>1. 試料はかりとり</p> <p>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。</p> | <p>1) 試料はかりとり</p> <p>B含有率（ppm） はかりとり量(g)</p> <table style="margin-left: 40px;"> <tr> <td>&lt; 0.2</td> <td>0.2</td> </tr> <tr> <td>0.2 ～ 2</td> <td>0.1</td> </tr> </table> <p>2) これ以上試料を採取すると溶解が難易になる。</p> | < 0.2 | 0.2 | 0.2 ～ 2 | 0.1 |
| < 0.2  | 0.2   |       |     |         |     |
| 0.2 ～ 2  | 0.1   |       |     |         |     |

| 手順および操作   | 備考  |
|---|---|
| <p>2. 分解</p> <p>2) 硫酸(1N) 3 mlおよびフッ化水素酸(5%) 10 mlを加えポリエチレン製時計ざらでおおい溶解する。</p> <p>3. 抽出</p> <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およびジクロロエタン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、ジクロロエタン相を別のポリエチレン分液漏斗(100 ml)に移し水10 mlを正しく加え、2分間振り混ぜて洗浄する。</p> <p>4. 測定</p> <p>6) 約15分後にジクロロエタン相を脱脂綿でろ過し、吸収セルにとり、ジクロロエタンを対照液として波長657 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>ゆるやかに加熱して溶解する。</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ポリエチレン分液漏斗にとり、本文に従っ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, (1966)
- 3) JAERI 4050 p 10 メチレンブルー吸光度法を参考にして作成した。



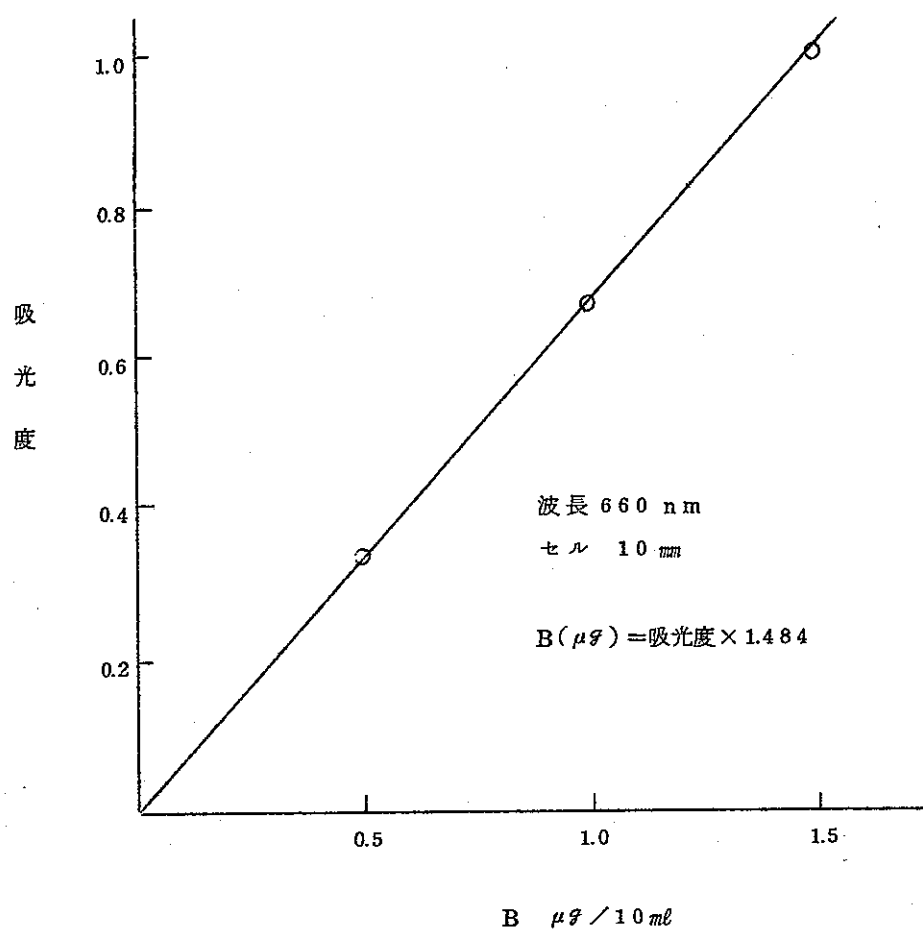
(2) 使用する器具類は、フッ化水素酸に半日以上つけておく。2回目からは、ビーカー、分液ロートはメチルアルコール（特級）で洗いイオン交換水と蒸留水でよく洗浄する。この場合水道水は使わない様に注意する。

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



(酒井, 加藤木)

## 1-2 メチレン青抽出吸光度法 (住金)

### 1. 要 旨

試料を硫酸およびふっ化水素酸で分解する。一定時間放置し、テトラフルオロほうり酸イオンをメチレンブルーと錯体を生成し、ジクロルエタンで抽出し、その吸光度を測定する。

### 2. 適用範囲

本法は、ジルカロイ中のほうり素含有率 0.00002 % 以上の試料に適用する。

### 3. 試薬および装置

- 1) ふっ化水素酸 (46%)
- 2) 硫 酸 (1 + 100)
- 3) 過酸化水素水 (3%)
- 4) 過マンガン酸カリウム溶液 (5 w/v%)
- 5) メチレン青溶液 (0.04 w/v%)

メチレン青 ( $C_{16}H_{18}N_3O_2S$ ) 0.4 g を水約 300 ml に溶解し、暗冷所に一週間放置したのち、ガラスろ過器 (No. 4) を用いてろ過したのち水で洗浄し、1000 ml にうすめる。

- 6) ジクロルエタン
- 7) 標準ほうり素溶液 (0.5  $\mu\text{g B/ml}$ )

純良なほうり酸 0.413 g を水に溶かして、250 ml にうすめ標準原液とする。これを正しく 200 倍にうすめて標準溶液とする。

試薬類は、すべて特に純良なものを用いることが必要であり、メチレン青溶液はテフロン製びんに、その他は、すべてポリエチレン製びんに保存する。

### 8) 光電光度計

## 4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考   |         |            |                  |   |
|--|---|---------|------------|------------------|---|
| 1. <u>試料はかりとり</u><br>1) 試料をポリエチレン製ビーカー (容量 100 ml) に<br>はかりとる。 | 1) 試料はかりとり量<br><table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>含有率 (%)</th> <th>はかりとり量 (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.00002 ~ 0.0002</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table> <p>標準試料を同時に行ないチェックする。</p> | 含有率 (%) | はかりとり量 (g) | 0.00002 ~ 0.0002 | 1 |
| 含有率 (%)  | はかりとり量 (g)  |         |            |                  |   |
| 0.00002 ~ 0.0002   | 1   |         |            |                  |   |

| 手順および操作  | 備 考  |
|--|--|
| <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 硫酸 ( 1 + 100 ) 10 ml およびふっ化水素酸 2.5 ml を徐々に加え、ポリエチレン製時計ざらで覆い、水浴中でゆるやかに加熱して分解する。</p> <p>3. <u>放 置</u></p> <p>3) 冷却したのち、ポリエチレン製分液漏斗 ( 容量 100 ml ) に水で移し入れ、液量 20 ml とし、室温で 60 分間放置する。</p> <p>4. <u>酸 化</u></p> <p>4) 過マンガン酸カリウム溶液 ( 5 w/v % ) 1 ml を加え、約 2 分間振り混ぜる。</p> <p>5) 過酸化水素水 ( 3 % ) 5 ml を加えて、振り混ぜる。</p> <p>5. <u>抽 出</u></p> <p>6) メチレン青溶液 ( 0.04 w/v % ) 2 ml を加え、軽く振り混ぜたのち、ジクロルエタン 10 ml を加えて 1 分間振り混ぜる。</p> <p>6. <u>洗 浄</u></p> <p>7) 10 分間静置し、下層を別の乾燥したポリエチレン製分液漏斗 ( 容量 100 ml ) に移し入れる。</p> <p>8) 水 5 ml を加え、30 秒間振り混ぜ、約 15 分間静止する。</p> <p>7. <u>測 定</u></p> <p>有機層の一部を乾燥ろ紙 ( 5 種 A ) 9 cm を用いてろ過し、吸収セルに入れ、ジクロルエタンを対照液とし、波長 660 nm 付近の吸光度を測定し、空実験値を補正する。</p> <p>8. <u>計 算</u></p> <p>10) あらかじめ作成した検量線を用いて、ほう素含有</p> | <p>全操作にわたり、空実験値を行ない結果を補正する。</p> <p>2) 本操作における試薬量の添加は出来るだけ正確に加えることが望ましい。</p> <p>試料分解の際反応が激しいので注意する必要がある。</p> <p>3) 30 分以上放置することにより、テトラフルオロほう酸にすることが出来るが、安全を見込んで 1 時間放置することにした。</p> <p>4) 紅色が着いたか確認する。</p> <p>7) 有機溶媒層に水溶液層を混入すると、誤差の要因となるので注意する必要がある。</p> |

| 手順および操作   | 備考 |
|---|----|
| <p>量を求め次の式からほう素含有率を算出する。</p> $\text{ほう素 (\%)} = \frac{A}{W} \times 100$ <p>A : 試料溶液のほう素含有量 (g)<br/>W : 試料はかりとり量 (g)</p> |    |

### 5. 検量線の作成

ポリエチレン製ビーカー (容量 100 ml) に、標準ほう素溶液 (0.5 μg B/ml) 0 ~ 3.0 ml を段階的にとり、硫酸 (1 + 100) 1.0 ml およびふっ化水素酸 (46%) 2.5 ml を加え、以下手順および操作 3 以降に従って吸光度を測定し、ほう素含有量と吸光度の関係量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 を参考にして作成したものである。
- 2) 本法に用いる器具類は、ほう素定量用の専用器具としてこれらを管理し、使用したポリエチレン製分液漏斗は、使用回数が増すに従って、メチレン青が付着して、分液漏斗の使用が困難となり、誤差の原因となるので注意しなければならない。分液漏斗の使用後は、その都度硫酸 (1 + 2) またはメチルアルコールなどで洗浄し、次に水で充分洗浄するか、または必要に応じて濃塩酸と 30% 過酸化水素水を入れて混合し、発生する塩素でメチレン青を分解し、亜硫酸ナトリウムまたはチオ硫酸ナトリウム溶液で洗浄し、塩素などを完全に除いたのちよく水洗いする。
- 3) メチレン青溶液は、微粒のものが完全に溶解されずに残るとバラツキの原因になるので、調整後一週間放置したのち、ガラスろ過器またはマイクロフィルター等を用いてろ過して用いるが、調整後一週間程度暗所に放置したのち上澄液を用いる。
- 4) 硝酸根、過塩素酸根のような大型アニオンは、メチレン青カチオンとのイオン対として抽出され、正誤差の原因となるから、これらの混入を防止する必要がある。
- 5) ジクロルエタン抽出層を水で洗浄して、過剰のメチレン青を除いて空実験値を下げていいるが、[メチレン青<sup>+</sup> - ほうふっ化物<sup>-</sup>] の錯体自身も水層に若干逆抽出する可能性も考えられるので、水層と同濃度のメチレン青洗浄溶液を用いた方が [メチレン青<sup>+</sup> - ほう

化合物]の逆抽出は減少するものと考えられる。

6) 本法における吸収曲線の一例を図1に、検量線の一例を図2に示す。

図1 吸収曲線の一例

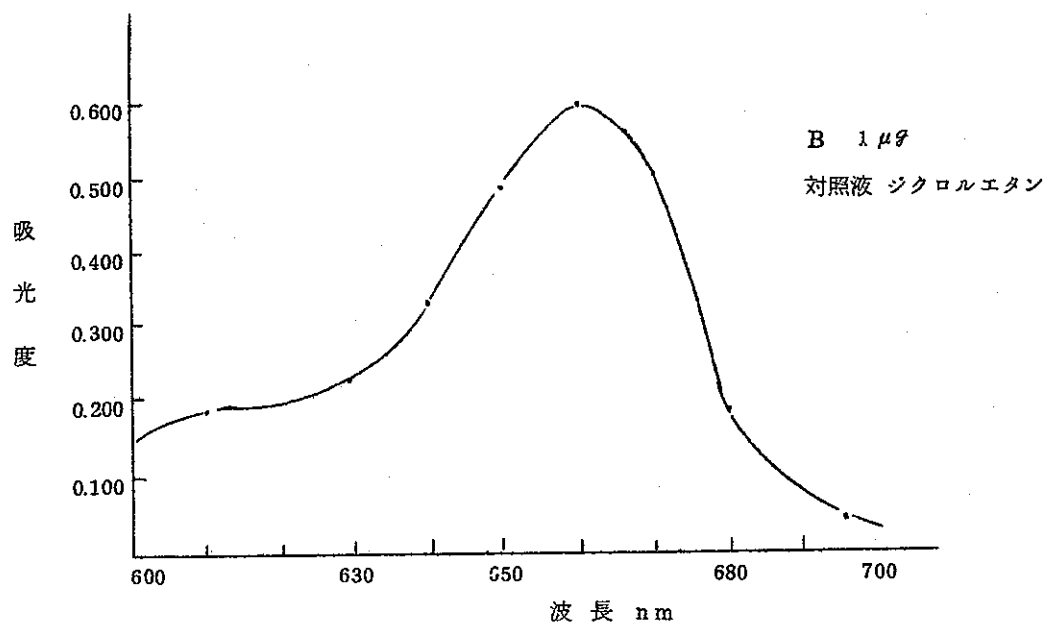
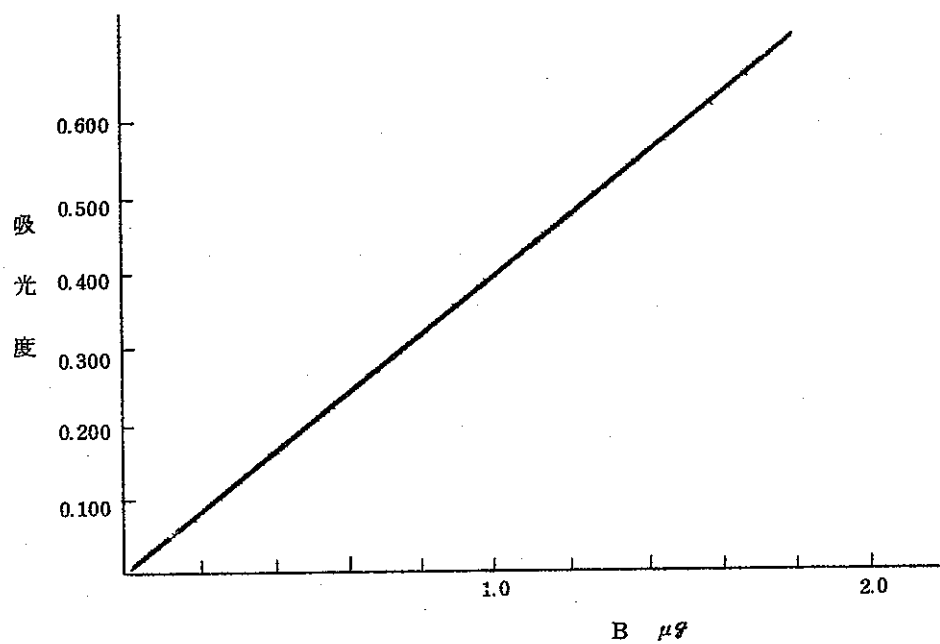


図2 検量線の一例



### 1-3 メチレン青抽出吸光度(神鋼)

#### 1. 要 旨

試料を硫酸-ふっ化水素酸に溶解し、一定時間放置後生成したテトラフルオロほう酸イオンをメチレンブルーと錯体をつくらせ、ジクロルタンで抽出する。有機相を水洗し、波長660nm付近の吸光度を測定する。

#### 2. 適用範囲

本法は、ジルコニウムおよびジルカロイ中の0.5~10ppm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(0.5  $\mu\text{g B/ml}$ ): ほう酸0.413gを水に溶解し250mlメスフラスコに移し入れ、水で標線までうすめ0.1  $\text{mg B/ml}$ の原液とする。必要量だけ水で正しく200倍に希釈する。
- 2) メチレンブルー溶液(0.001 M): メチレンブルー1.8696gを水に溶解して500ml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(1N): 硫酸(特級)約100mlにふっ化水素酸約5ml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、1N硫酸溶液とする。
- 4) ふっ化水素酸(5%)  
上記試薬類はポリエチレン容器に貯える。
- 5) 1,2-ジクロルエタン
- 6) 水: 蒸留水を使用する。
- 7) 分光光度計

#### 4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考                                     |
|--|---|
| 1. 試料はかりとり<br>1) 試料0.2~0.3gを1mgのけたままではかりとり、ポリエチレンビーカーに移し入れる。             |   |
| 2. 分 解<br>2) 硫酸(1N)3mlおよびふっ化水素酸(5%)5mlを加え、ポリエチレン製時計ざらでおおい、水浴上で静かに加熱溶解する。 | 2) 水浴上で加熱した場合~30分間は、ふっ化ほう素の揮散を考慮しなくてよい。 |

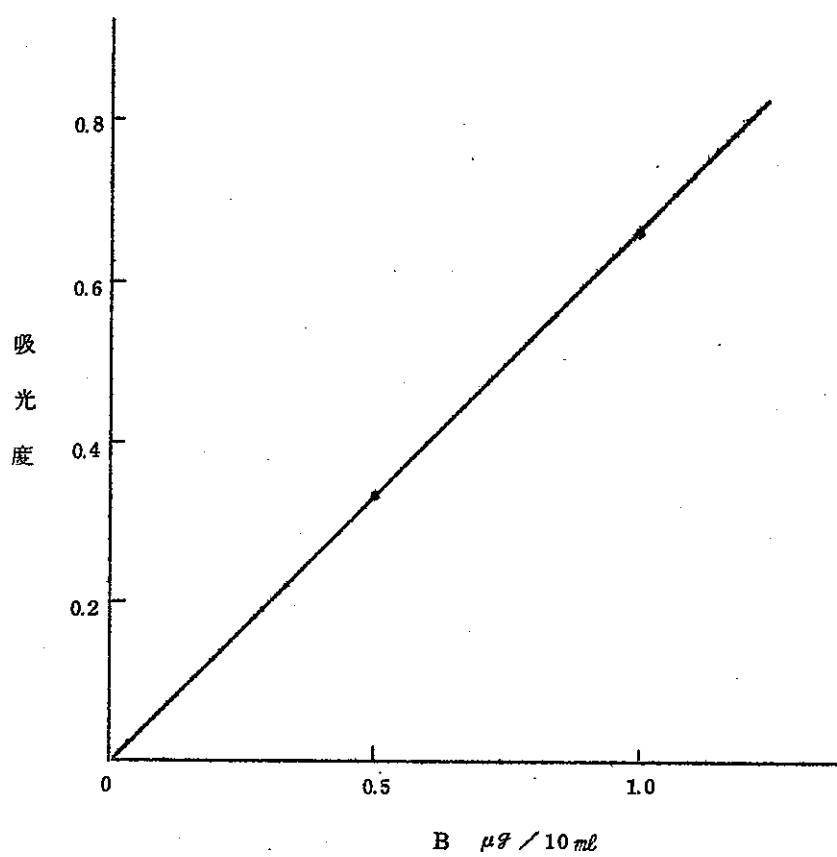
| 操 作 お よ び 手 順  | 備 考   |
|--|---|
| 3) 放冷後、溶液をポリエチレン製分液漏斗に移し入れ、水を加えて液量を20 mlとし、室温で30分以上放置する。                     | 3) ポリエチレン製分液漏斗は、メチレンブルーが付着するので、十分洗浄したものをを用いる。 |
| 3. 抽 出   |   |
| 4) メチレンブルー溶液30 mlおよびジクロロエタン10.0 mlを正しく加えて1分間はげしく振り混ぜる。                       | 4) 抽出時間は30秒で十分である。                            |
| 4. 水 洗   |   |
| 5) 静置して二相を分離したのち、ジクロロエタン相を別のポリエチレン製分液漏斗(50 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。 |   |
| 5. 測 定   |   |
| 6) 15分後ジクロロエタン相を脱脂綿でろ過し、吸収セルにとり、ジクロロエタンを対照液として、波長660 nm付近の吸光度を測定する。          | 6) 有機相の呈色は少なくとも120分までは安定である。                  |
| 6. 計 算   |   |
| 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。  | 7) 空試験を平行して行ない定量結果を補正する。                      |
| $B(\text{ppm}) = \frac{A}{W}$  |   |
| ここに A: 試料溶液中のほう素検出量(μg)  |   |
| W: 試料はかりとり量(g)   |   |

### 5. 検量線の作成

標準ほう素容液0~2.0 μgを段階的に100 mlポリエチレンビーカーにとり、以下操作手順、2)以降に従って吸光度を測定し、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、JAERI 4050 P10 メチレンブルー吸光度法、およびジルコニウム合金の標準分析法 N 841 - 72 - 21 (動燃)を参考にして作成した。
- (2) 使用する器具類は、十分洗浄し、ほう素による汚染がない様にしておく。
- (3) 検量線の1例を図に示す。





## 2 鉛・カドミウム

### 2-1. DDTc抽出原子吸光光度法(動燃)

#### 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、PH 7~8に調整する。ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(DDTC)を加えて錯体をつくり、Pb, CdをMIBKに抽出する。有機層を、空気-アセチレンフレイムによる原子吸光で測定し、Pb, Cd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1 ppm以上の鉛、0.1 ppm以上のカドミウムの分析に適用できる。

#### 3. 試薬および装置

- 1) 硝 酸
- 2) フッ化水素酸
- 3) アンモニア水(1+1)
- 4) 酒石酸溶液(20 w/v%)
- 5) ブロムチモールブルー(0.1 w/v%) : 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(5 w/v%) : ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム5gを水に溶解し、不溶分があればろ過し、100mlとする。この溶液は、使用のつど調整する。
- 7) 鉛標準溶液(10  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) : 特級硝酸鉛1.600gを水に溶解して1 $\ell$ とし、標準原液とする。この溶液10mlを正確に分取し、水で1 $\ell$ にうすめて標準溶液とする。
- 8) カドミウム標準溶液(1  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) : 金属カドミウム0.100gに硝酸(1+1)10ml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 $\ell$ とする。これを標準原液とする。この溶液10mlを正確に分取し水で1 $\ell$ にうすめて標準溶液とする。
- 9) ポリエチレン製ビーカー(容量100ml)
- 10) ポリエチレン製時計皿
- 11) ポリエチレン製分液ロート(容量200ml)
- 12) メスフラスコ(容量25ml)

13) レコーダー 日立QPD-53型

14) 原子吸光装置 日立-208型

#### 4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考  |            |           |            |    |      |     |    |        |     |
|--|--|------------|-----------|------------|----|------|-----|----|--------|-----|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>(1) 試料 1.0 g を, ポリエチレンビーカーに移し入れる。</p> <p>2. <u>分 解</u></p> <p>(2) 水 20 ml, 硝酸 2 ml, フッ化水素酸 3 ml を徐々に加え時計皿を覆い, 水浴上で加温分解する。</p> <p>3. <u>PH調節</u></p> <p>3) 放冷後, 酒石酸溶液 (20 w/v %) 5 ml を加え, これにブロムチモール溶液 (0.1 w/v %) 4~5 滴を添加し, 軽く振り混ぜながら, アンモニア水 (1+1) を溶液が青色を呈するまで加えたのち, 冷却する。</p> <p>4. <u>抽 出</u></p> <p>(4) この溶液を, ポリエチレン製分液ロート (200 ml) に移し入れ, 水を加えて液量を約 100 ml とし, DDT C 溶液 (0.1 w/v %) 5 ml を加え, よく振り混ぜる。</p> <p>(5) MIBK 2.5 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。</p> | <p>1) 試料はかりとり量</p> <table border="1" data-bbox="928 555 1356 734"><thead><tr><th></th><th>含有率 (ppm)</th><th>はかりとり量 (g)</th></tr></thead><tbody><tr><td>Pb</td><td>1 以上</td><td>1.0</td></tr><tr><td>Cd</td><td>0.1 以上</td><td>1.0</td></tr></tbody></table> <p>標準試料を同時に行ないチェックする。</p> <p>全操作にわたって, 空試験を行ない, 結果を補正する。</p> <p>ガラス器具は使用しないこと。</p> <p>2) 試料分解の際, 反応が激しいので, 注意する。</p> <p>又, 試料の分解不十分な場合は, フッ化水素酸を追加する。</p> <p>3) BTB の変色点は PH 6.0 ~ 7.6 の範囲で, 青色を呈する。</p> <p>PH 計は用いない。</p> <p>ガラスに接すると, Pb のブランクが大きくなる。</p> <p>4) 錯塩の安定化のため, DDTC 溶液を加えて振り混ぜたのち約 1 分間放置する。</p> |            | 含有率 (ppm) | はかりとり量 (g) | Pb | 1 以上 | 1.0 | Cd | 0.1 以上 | 1.0 |
|  | 含有率 (ppm)  | はかりとり量 (g) |           |            |    |      |     |    |        |     |
| Pb   | 1 以上   | 1.0        |           |            |    |      |     |    |        |     |
| Cd   | 0.1 以上   | 1.0        |           |            |    |      |     |    |        |     |

| 手順および操作  | 備考   |
|--|--|
| <p>5. <u>測定</u></p> <p>(6) 抽出したMIBKを、脱脂綿を用いて、メスフラスコ(25 ml)にとり、この溶液を空気-アセチレンフレームに噴霧し、各元素の測定波長におけるスペクトル線吸収強度を、測定条件に設定した、原子吸光光度計を用いて測定する。並行して検量線作成用標準試料溶液の吸光度を測定する。</p> <p>6. <u>計算</u></p> <p>(7) 全操作における、空試験を差引き検量線より、Pb Cdの量を求め、含有量を次の式によって算出する。</p> $Pb, Cd (ppm) = \frac{A}{W}$ <p>ここで A: 試料溶液中の検出量 (μg)<br/>W: 試料はかりとり量 (g)</p> | <p>6) 測定条件は使用する装置に応じて、あらかじめ設定しておく。</p> <p>測定順位は、Pb, Cdとし、抽出後すみやかに測定する。</p> |

### 5. 検量線の作成

標準溶液 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mlをそれぞれポリエチレンビーカーにとり、手順および操作 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、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加えてキレート化合物とし、これをメチルイソブチルケトンで抽出して、抽出液を原子吸光分析を行う方法で、特に微量元素にすぐれた感度と、良好な精度で定量でき、又迅速性もあるので、日常作業分析としての利用価値も充分あるので作成したものである。

(2) ランプ電流、ガス流量、感度調整など測定条件は装置により異なるので用いる装置について、あらかじめ最適条件を設定しておく必要がある。

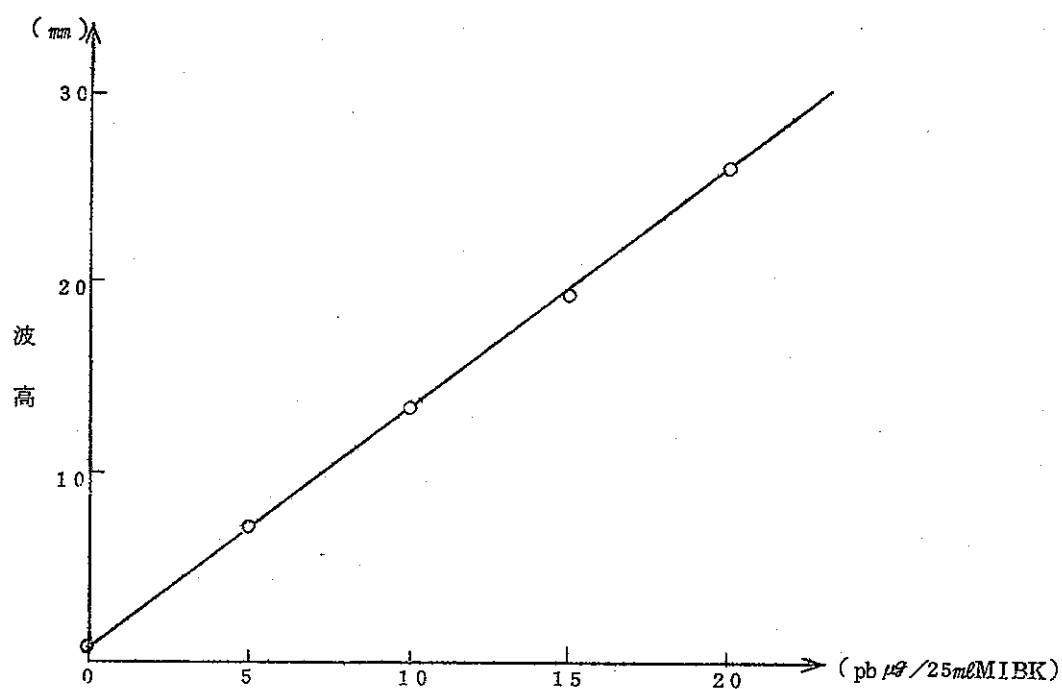
(3) 原子吸光光度法は、不確的要素が多いフレームを使用するため、常に一定の吸光度を得ることはむづかしい。このため測定時に使用する試料溶液と並行して検量線を作成する必要がある。

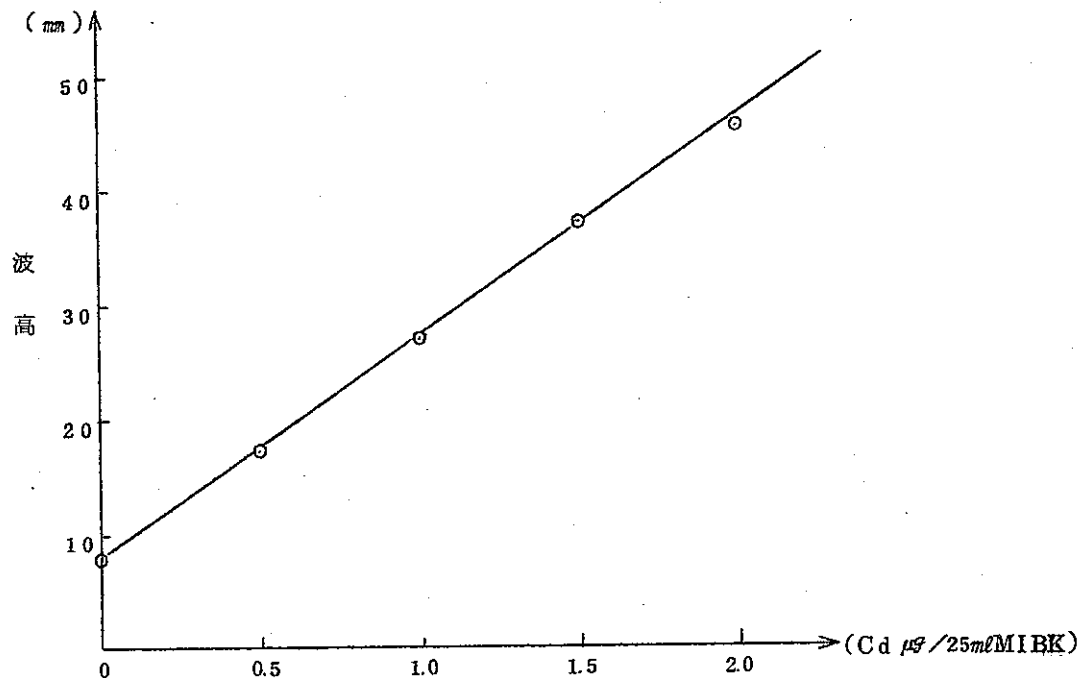
(4) 測定条件の1例を示す。(日立208型)

| 元 素                       |                   | 鉛               | カドミウム           |
|---------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| ラ ン プ 名                   |                   | P b             | C d             |
| 波 長 (Å)                   |                   | 2 8 3 3         | 2 2 8 8         |
| 使 用 フ レ ー ム               |                   | 空 気 - ア セ チ レ ン | 空 気 - ア セ チ レ ン |
| 放 電 電 流 (mA)              |                   | 1 0             | ※ 8             |
| ス リ ッ ト                   | E N               | 1               | 1               |
|                           | E X               | 1               | 1               |
| 予 備 点 灯 時 間 (min)         |                   | 3 0             | 5 0             |
| ア セ チ レ ン ガ ス 流 用 (l/min) |                   | 2.2 5           | 2.2 5           |
| 空 気 流 量 (l/min)           |                   | 1 7. 0          | 1 7. 0          |
| 炎 の 状 態                   |                   | 青               | 青               |
| レ コ ー ダ ー                 | チャートスピード (mm/min) | 2 0             | 2 0             |
|                           | レ ン ジ (MV)        | 1 0             | 1 0             |

※ カドミウムは、ランプ電流によって感度が著しく変わる。

(5) 検量線の1例を図5-1, 5-2に示す。





## 2-2 DDTc抽出—原子吸光法(住金)

### 1. 要 旨

試料を、硝酸とふっ化水素酸で分解し、酒石酸を加えアンモニア水で pH を調節したのちジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加え、マンガン、コバルト、銅、鉛、およびカドミウムの錯塩を生成させたのちメチルイソブチルケトンで抽出し、メチルイソブチルケトン層を空気—アセチレンフレイムに噴霧し、原子状に解離したマンガン、コバルト、銅、鉛、およびカドミウムのスペクトル線吸収強度を原子吸光光度計で測定する。

### 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マンガン含有率 0.0002 %、コバルト含有率 0.0001 %、銅含有率 0.0002 %、鉛含有率 0.0002 %、およびカドミウム含有率 0.00002 % 以上の試料に適用する。

### 3. 試薬および装置

#### 1) 硝 酸

- 2) ふつ化水素酸
- 3) アンモニア水 ( 1 + 1 )
- 4) 酒石酸溶液 ( 15 w / v % )
- 5) ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液 ( 2 w / v % )  
 ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム 0.2 g を水酸化ナトリウム ( 5 w / v % ) を加えて pH を 9 ~ 10 に調節した溶液 100 ml に溶解する。( 使用のつど調製する )
- 6) 2 % トリー n - オクテルアミン - メチルイソブチルケトン溶液  
 メチルイソブチルケトン 1000 ml 中に トリー n - オクテルアミン 20 ml を加えてよく振り混ぜる。( 以下 2 % TOA - MIBK 溶液と略す。 )
- 7) 標準マンガ溶液 ( 2  $\mu$ g Mn / ml )  
 金属マンガ ( 99.5 % ) 0.2000 g をビーカー ( 容量 200 ml ) にはかりとり、硝酸 ( 1 + 1 ) 10 ml を加えて静かに加熱溶解し、冷却後 1000 ml にうすめ標準原液とする。これを正しく 100 倍にうすめて標準溶液とする。
- 8) 標準コバルト溶液 ( 1  $\mu$ g Co / ml )  
 金属コバルト ( 99.9 % 以上 ) 0.1000 g をビーカー ( 容量 200 ml ) にはかりとり、硝酸 ( 1 + 1 ) 10 ml を加えて静かに加熱溶解し、冷却後 1000 ml にうすめ標準原液とする。これを正しく 100 倍にうすめて標準溶液とする。
- 9) 標準銅溶液 ( 2  $\mu$ g Cu / ml )  
 金属銅 ( 99.9 % 以上 ) 0.2000 g をビーカー ( 容量 200 ml ) にはかりとり、硝酸 ( 1 + 1 ) 10 ml を加えて静かに加熱溶解し、冷却後 1000 ml にうすめ標準原液とする。これを正しく 100 倍にうすめて標準溶液とする。
- 10) 標準鉛溶液 ( 1  $\mu$ g Pb / ml )  
 金属鉛 ( 99.9 % 以上 ) 0.1000 g をビーカー ( 容量 200 ml ) にはかりとり、硝酸 ( 1 + 1 ) 10 ml を加えて静かに加熱溶解し、冷却後 1000 ml にうすめ標準原液とする。これを正しく 100 倍にうすめて標準溶液とする。
- 11) 標準カドミウム溶液 ( 0.05  $\mu$ g Cd / ml )  
 金属カドミウム ( 99.9 % 以上 ) 0.1000 g をビーカー ( 容量 200 ml ) にはかりとり、硝酸 ( 1 + 1 ) 10 ml を加えて静かに加熱溶解し、冷却後 1000 ml にうすめ標準原液とする。これを正しく 200 倍にうすめて標準溶液とする。
- 12) 標準マンガ、コバルト、銅、鉛、カドミウム混合溶液  
 標準マンガ 2.0  $\mu$ g / ml, コバルト 1  $\mu$ g / ml, 銅 2  $\mu$ g / ml, 鉛 1  $\mu$ g / ml, およびカドミウム 0.05  $\mu$ g / ml 溶液を各一定量ずつ分取し混合する。

13) ブロムチモールブルー溶液

ブロムチモールブルー 0.1 g をエチルアルコール 10 ml に溶解したのち水で 100 ml にうすめる。

14) 原子吸光光度計

4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作   | 備 考   |        |           |           |      |               |      |
|---|---|--------|-----------|-----------|------|---------------|------|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料をポリエチレン製ビーカー (容量 200 ml) にはかりとる。</p> <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 水 20 ml と硝酸 2 ml を加えたのち、ふっ化水素酸 3 ml を徐々に加え、水浴中で加温分解する。</p> <p>3. <u>pH 調節</u></p> <p>3) 冷却後、酒石酸溶液 (15w/v%) 5 ml を加え、水で液量を約 70 ml とする。</p> <p>4) ブロムチモールブルー溶液 2~3 滴を加え、軽く振り混ぜながら、アンモニア水 (1+1) を滴下して青色を呈するまで加えたのち冷却する。</p> <p>4. <u>抽 出</u></p> <p>5) ポリエチレン製分液漏斗 (容量 200 ml) に移し入</p> | <p>1) 試料はかりとり量</p> <table border="1" data-bbox="885 719 1303 869"> <thead> <tr> <th>含有率(%)</th> <th>はかりとり量(g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.0035 以下</td> <td>1.00</td> </tr> <tr> <td>0.0035~0.0070</td> <td>0.50</td> </tr> </tbody> </table> <p>標準試料を同時に行ないチェックする。</p> <p>全操作にわたって、空試験を行ない結果を補正する。</p> <p>ガラス器具は使用しない。</p> <p>2) 試料分解の際、反応が激しいので注意する。</p> <p>試料の分解が不十分な場合は、ふっ化水素酸を追加する。</p> <p>4) ブロムチモールブルーの変色点は pH 6~7.6 で黄色から青色を呈する。</p> <p>pH メーター計を用いてはならない。ふっ化水素酸がガラスに接してマンガンの空試験値が高くなる。</p> | 含有率(%) | はかりとり量(g) | 0.0035 以下 | 1.00 | 0.0035~0.0070 | 0.50 |
| 含有率(%)  | はかりとり量(g)   |        |           |           |      |               |      |
| 0.0035 以下   | 1.00  |        |           |           |      |               |      |
| 0.0035~0.0070   | 0.50  |        |           |           |      |               |      |

| 手 順 お よ び 操 作   | 備 考   |      |      |      |      |  |  |    |    |    |    |    |         |      |      |      |      |      |        |          |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |         |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |
|---|---|------|------|------|------|--|--|----|----|----|----|----|---------|------|------|------|------|------|--------|----------|--|--|--|--|-------|--|--|--|--|--|-------|--|--|--|--|--|---------|--|--|--|--|--|------|--|--|--|--|--|-------|--|--|--|--|--|------|--|--|--|--|--|-----|--|--|--|--|--|
| <p>れ、水で液量を約 100 ml とする。</p> <p>6) DDTc 溶液 (2 w/v %) 5 ml を加え軽く振り混ぜたのち、約 1 分間放置する。</p> <p>7) 2 % TOA-MIBK 溶液 25 ml を正確に加えたのち、2 分間激しく振り混ぜる。</p> <p>5. 測 定</p> <p>8) MIBK 層を共せん三角フラスコ (容量 30 ml) にとり、この溶液を空気-アセチレンフレームに噴霧し、各元素の測定波長マンガン 2801 Å, コバルト 2407 Å, 銅 3247 Å, 鉛 2833 Å, およびカドミウム 2288 Å におけるスペクトル線強収強度を測定条件に設定した原子吸光光度計を用いて測定する。並行して検量線作成用標準溶液の吸光度を測定する。</p> <p>6. 計 算</p> <p>9) 試料溶液の吸光度を検量線にそり入してマンガン、コバルト、銅、鉛、およびカドミウムの含有率を算出する。</p> <p style="text-align: center;">各元素 (%) = <math>\frac{A}{W} \times 100</math></p> <p>A : 試料溶液の各元素含有量 (%)</p> <p>W : 試料はかりとり量 (%)</p> | <p>8) 抽出後は出来るだけ速やかに測定する必要がある。</p> <p>測定条件は、使用する装置に応じて最適条件をあらかじめ設定して用いる。</p> <table border="1" data-bbox="917 548 1356 985"> <thead> <tr> <th rowspan="2">項 目</th> <th colspan="5">元 素</th> </tr> <tr> <th>Mn</th> <th>Co</th> <th>Cu</th> <th>Pb</th> <th>Cd</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>分析線 (Å)</td> <td>2801</td> <td>2407</td> <td>3247</td> <td>2833</td> <td>2288</td> </tr> <tr> <td>使用フレーム</td> <td colspan="5">空気-アセチレン</td> </tr> <tr> <td>ランプ電流</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>スリット巾</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>アセチレン流量</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>空気流量</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>バーナ位置</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>目盛拡大</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>測 定</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> | 項 目  | 元 素  |      |      |  |  | Mn | Co | Cu | Pb | Cd | 分析線 (Å) | 2801 | 2407 | 3247 | 2833 | 2288 | 使用フレーム | 空気-アセチレン |  |  |  |  | ランプ電流 |  |  |  |  |  | スリット巾 |  |  |  |  |  | アセチレン流量 |  |  |  |  |  | 空気流量 |  |  |  |  |  | バーナ位置 |  |  |  |  |  | 目盛拡大 |  |  |  |  |  | 測 定 |  |  |  |  |  |
| 項 目   | 元 素   |      |      |      |      |  |  |    |    |    |    |    |         |      |      |      |      |      |        |          |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |         |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |
|   | Mn  | Co   | Cu   | Pb   | Cd   |  |  |    |    |    |    |    |         |      |      |      |      |      |        |          |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |         |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |
| 分析線 (Å)   | 2801  | 2407 | 3247 | 2833 | 2288 |  |  |    |    |    |    |    |         |      |      |      |      |      |        |          |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |         |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |
| 使用フレーム  | 空気-アセチレン  |      |      |      |      |  |  |    |    |    |    |    |         |      |      |      |      |      |        |          |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |         |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |
| ランプ電流   |   |      |      |      |      |  |  |    |    |    |    |    |         |      |      |      |      |      |        |          |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |         |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |
| スリット巾   |   |      |      |      |      |  |  |    |    |    |    |    |         |      |      |      |      |      |        |          |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |         |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |
| アセチレン流量   |   |      |      |      |      |  |  |    |    |    |    |    |         |      |      |      |      |      |        |          |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |         |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |
| 空気流量  |   |      |      |      |      |  |  |    |    |    |    |    |         |      |      |      |      |      |        |          |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |         |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |
| バーナ位置   |   |      |      |      |      |  |  |    |    |    |    |    |         |      |      |      |      |      |        |          |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |         |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |
| 目盛拡大  |   |      |      |      |      |  |  |    |    |    |    |    |         |      |      |      |      |      |        |          |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |         |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |
| 測 定   |   |      |      |      |      |  |  |    |    |    |    |    |         |      |      |      |      |      |        |          |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |         |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |

5. 検量線の作成

ポリエチレン製ビーカー (容量 200 ml) に、標準マンガン、コバルト、銅、鉛、カドミウム混合溶液を 0, 5, 10, 15, 20 ml と段階的にとり、水 20 ml と硝酸 2 ml を加えたのちふつ化水素酸 3 ml を加え以下手順および操作 3) 以降に従って吸光度を測定し、各元素の含有量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

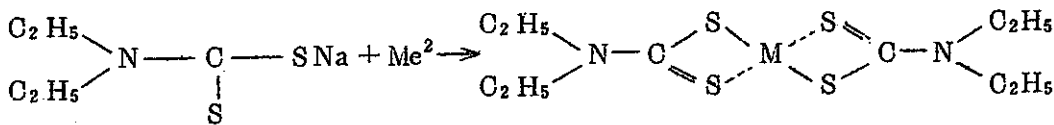
6. 解 説

1) 本法は、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加えて、キレート化合物とし、これをメチルイソブチルケトンで抽出して、抽出液を原子吸光分析を行なう方法で特に微量金属元素にすぐれた感度と良好な精度で定量でき、また迅速性もあるので、日常作業分析用

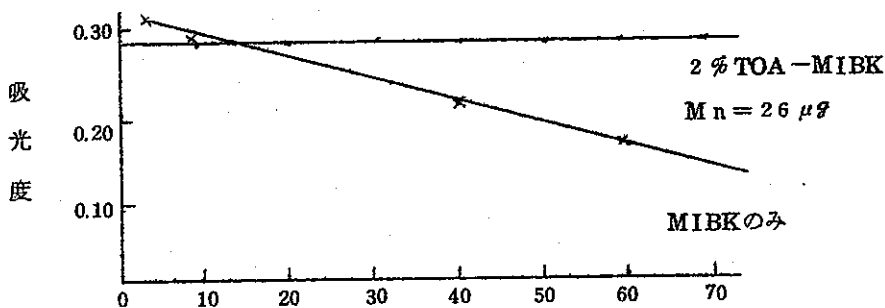


として、その利用価値が充分あるので作成したものである。

- 2) ジェチルジチオカルバミン酸ナトリウムの金属キレートの反応は次のように考えられている。



- 3) マンガンのキレート化合物を抽出の際MIBKの中へ、2% TOAを用いることにより原子吸光光度計で測定の際の放置時間による吸光度の変化はあまり認められないが、MIBKのみでキレート化合物を抽出した場合は放置時間による吸光度の差が認められる。



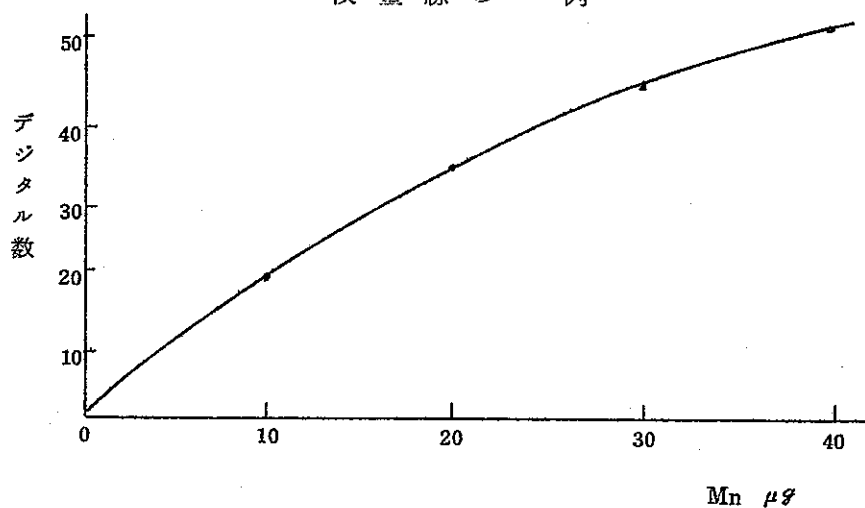
- 4) 原子吸光装置による測定順位は、マンガン、コバルト、銅、鉛、カドミウムとし、抽出後速やかに測定する。(錯塩の安定時間のため)
- 5) ランプ電流、スリット巾、ガス流量、感度調整など測定条件は装置により異なるので、用いる装置についてあらかじめ最適条件を設定しておく必要がある。
- 6) 原子吸光光度法は、不確定要素が多いフレームを使用するために、常に一定の吸光度を得ることはむづかしい。このため測定時に使用する試料溶液と並行して、検量線を作成する必要がある。
- 7) 測定条件の一例を示す(パーキンエルマ303型)

| 元 素                                   | Mn   | Co   | Cu   | Pb   | Cd   |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|
| 波 長 (Å)                               | 2801 | 2407 | 3247 | 2833 | 2288 |
| ランプ電流 (mA)                            | 30   | 30   | 30   | 8    | 8    |
| スリット (目盛)                             | 4    | 3    | 4    | 4    | 4    |
| デジタルスケール                              | × 1  | × 2  | × 1  | × 2  | × 2  |
| メーターレスポンス                             | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 流量 (目盛) | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    |
| Air 流量 (目盛)                           | 9.0  | 9.0  | 9.0  | 9.0  | 9.5  |
| バーナ位置                                 | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  |

8) マンガンの検量線の一例を示す。

| 試料名             | 試料量(g) | デジタル数 | $\mu\text{g}$ | Mn (%) |
|-----------------|--------|-------|---------------|--------|
| A               | 1      | 37.2  | 25            | 0.0025 |
| B               | 1      | 40.2  | 28            | 0.0028 |
| C               | 0.5    | 48.9  | 38            | 0.0076 |
| D               | 0.5    | 39.7  | 27            | 0.0054 |
| Z8              | 1      | 23.6  |               |        |
| 0 $\mu\text{g}$ |        | 0     |               |        |
| 10              |        | 16.5  |               |        |
| 20              |        | 31.9  |               |        |
| 30              |        | 42.5  |               |        |
| 40              |        | 50.2  |               |        |

検量線の一例



### 2-3 DDTc抽出 — 原子吸光法 (神鋼)

#### 1. 要 旨

試料を硝酸、ふつ化水素酸で分解し、酒石酸を加えてpH 7~8に調節する。ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムとメチルイソブチルケトン(MIBK)を加えて、カドミウム、コバルト、鉛を抽出し、有機相を空気-アセチレンフレイムに噴霧し、原子吸収を測定する。

## 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  $\text{Co} > 2 \text{ ppm}$ ， $\text{Cd} > 0.1 \text{ ppm}$ ， $\text{Pb} > 2 \text{ ppm}$ の分析に適用できる。

## 3. 試薬および装置

- 1) 硝酸
- 2) ぶつ化水素酸
- 3) アンモニア水 (1+1)
- 4) 酒石酸溶液 (15%)
- 5) ブロムチモールブルー (0.1%) : ブロムチモールブルー 0.1 g をエチルアルコール 10 ml に溶解し，水で 100 ml 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 g を水に溶解し 100 ml とする。この溶液は使用のつど調製する。
- 7) コバルト標準溶液 (1  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) : 金属コバルト (99.5%以上) 0.500 g を，ビーカーに正しくはかりとり，硝酸 (1+4) 50 ml を加えて加熱分解し，冷却後，メスフラスコ (1 l) に移し入れ，水で標線までうすめる。この溶液をコバルト標準原液とする。この標準原液 2 ml をホールピペットでとり硝酸 (1+1) 20 ml，及び水を加えて正しく 1 l とする。この溶液 1 ml はコバルト 1.00  $\mu\text{g}$  を含有する。
- 8) カドミウム標準溶液 (0.1  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) : 金属カドミウム (99.5%以上) 0.100 g をビーカーに正しくはかりとり，少量の硝酸に溶解したのち，硝酸 70 ml および水を加えて冷却し，メスフラスコ (1 l) に移し入れ，水で標線までうすめる。この溶液をコバルト標準原液とする。この標準原液を水で正しく 1,000 倍に希釈して標準溶液とする。
- 9) 鉛標準溶液 (1  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) : 金属鉛 0.100 g 少量の硝酸に溶解したのち，硝酸 70 ml および水を加えて冷却し，メスフラスコ (1 l) に移し入れ，水で標線までうすめる。この溶液を標準原液とする。この標準原液を水で正しく 100 倍に希釈して標準溶液とする。
- 10) 原子吸光分光光度計

## 4. 操作

| 手順および操作  | 備考   |
|--|--|
| 1. <u>試料はかりとり</u><br>1) 試料 1.0 g を 1mg のけたまではかりとりポリエチレンビーカーに移し入れる。 | 1) 標準試料を同時に行ないチェックする。全操作を通じ，空試験を行ない，結果を補正する。 |

| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考   |
|--|---|
| <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 水 20 ml, 硝酸 2 ml, ふっ化水素酸 3 ml を加え, 水浴上で, 加熱分解する。</p>  | <p>2) 試料の分解の際の反応が激しいので注意する。</p> <p>試料の分解が不十分な場合はふっ化水素酸を追加する。</p>                |
| <p>3. <u>pH調整</u></p> <p>3) 冷却後, 酒石酸溶液 (15%) 5 ml を加え水で約 70 ml とする。これにブロムチモール溶液 4~5 滴を加え, アンモニア水 (1+1) で溶液が青色を呈するまで加える。</p>  | <p>3) BTB の変色範囲は 6.0~7.6 である。</p>   |
| <p>4. <u>抽 出</u></p> <p>4) この溶液をポリエチレン製分液漏斗 (200 ml) に移し入れ, 水で液量を約 100 ml とし, ジェチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液 5 ml を加えて, よく振り混ぜる。</p> <p>5) MIBK 10.0 ml を正確に加え, 2 分間, 振とう器で振り混ぜる。静置して 2 相に分離し, 水相を捨てる。</p> | <p>4) 錯体の生成のために DDTC 溶液を加えて振り混ぜたのち, 約 1 分間放置する。</p>                             |
| <p>5. <u>測 定</u></p> <p>6) MIBK 相を共せん付三角フラスコ (容量 10 ml) にとり, この溶液を空気-アセチレンフレーム中に噴霧し, 原子吸収を測定する。</p>  | <p>6) 測定条件は使用する装置に応じて, あらかじめ設定しておく。</p> <p>測定順位は Co, Pb, Cd とし抽出後すみやかに測定する。</p> |
| <p>6. <u>計 算</u></p> <p>7) 同様にして作成した検量線より Co, Pb, Cd の含有率を算定する。</p> $\text{各元素 (ppm)} = \frac{A}{W}$ <p>ここに A : 検出量 (μg)<br/>W : 試料はかり取り量</p>  |   |

### 5. 検量線の作成

ポリエチレン製ビーカー (容量 200 ml) に, 標準溶液を段階的にとり, 操作手順 2, 2) より行ない, 濃度と吸光度との関係を求め検量線とする。

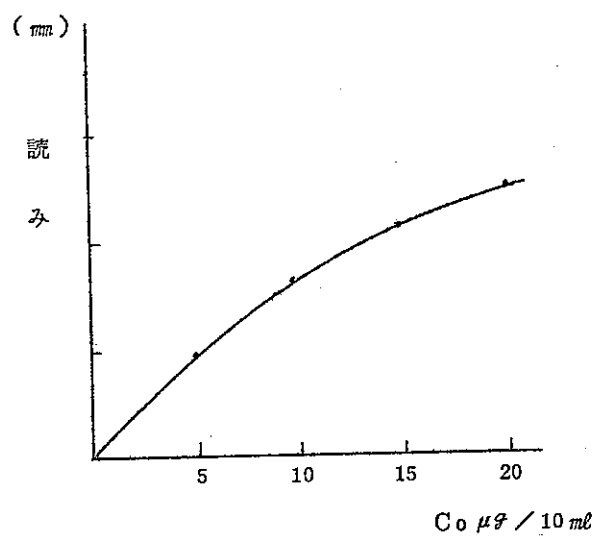
### 6. 解 説

1) 本法は N841-73-03 (動燃技術レポート) を参照にして作成した。

- 2) 原子吸光光度法は種々のファクターを含むので、実試料と並行して検量線を作成する。
- 3) 測定条件の一例を示す。(日本—ジャーレルアッシュ AA—1型)

| 元 素      | Cd   | Co     | Pb     |
|----------|--|--------|--------|
| 控陰極ランプ   | Cd   | Co     | Pb     |
| 測定波長 (Å) | 2288   | 2407   | 2833   |
| ランプ電流値   | 8 mA   | 18 mA  | 8 mA   |
| 予備点灯時間   | 15 min   | 20 min | 15 min |
| スリット幅    | 150 μ  | 100 μ  | 150 μ  |
| バーナー高さ   | 7 mm   | 10 mm  | 7 mm   |
| 燃 料      | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 1.2 ℓ/min, Air 7.3 ℓ/min |        |        |

- 4) 検量線の一例を示す。



## 3 水 素

### 3-1. 真空加熱法（動燃・住金）

#### 1. 要 旨

真空中で試料を1450℃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ンノメーターで測定し、水素含有率を求める。

#### 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-ニオブ合金中の水素含有率0.0001%以上の試料に適用する。

#### 3. 試薬および装置

- 1) ヘリウムまたはアルゴン
- 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

| 手 順 お よ び 操 作   | 備 考  |
|---|--|
| <p>1. <u>試 料</u></p> <p>(1) 試料調製方法</p> <p>1) 脱脂した工具で試料を適当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。</p> | <p>1) 試料の大きさは黒鉛漏斗の内径に応じて確実に試料が黒鉛るつぽに入る程度とする。</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、溶剤で洗浄する。</p> |

| 手順および操作  | 備考   |          |           |          |         |
|--|--|----------|-----------|----------|---------|
| <p>(2) 試料はかりとり</p> <p>2. 予備操作</p> <p>(3) 黒鉛るつぼ類の組立て</p> <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上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>(4) 試料充てんおよび装置内の排気、脱ガス</p> <p>6) 試料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、</p> | <p>最初の投入試料の水素分析値は低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> <p>(2) 試料はかりとり</p> <table border="1" data-bbox="921 510 1313 616"> <thead> <tr> <th>水素含有率(%)</th> <th>はかりとり量(g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.0001以上</td> <td>0.1~0.5</td> </tr> </tbody> </table> | 水素含有率(%) | はかりとり量(g) | 0.0001以上 | 0.1~0.5 |
| 水素含有率(%)   | はかりとり量(g)  |          |           |          |         |
| 0.0001以上   | 0.1~0.5  |          |           |          |         |

| 手順および操作  | 備考  |
|--|---|
| <p>約400℃に調節する。</p> <p>9) ビラニ真空計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℃までの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、抽出温度が低いと、から試験値は小さくなるが、抽出時間が長くなる。</p> |
| <p>3. 定量操作</p> <p>(5) ガスの捕集・抽出</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C<sub>1</sub>を閉じ、コックC<sub>3</sub>を開き、つぎにコックC<sub>4</sub>およびC<sub>7</sub>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) ガスの抽出状況をビラニ真空計PG-2を連続的に観測する。</p> <p>14) ビラニ真空計PG-2の指示が試料投入前と同じになり、ビラニ真空計PG-3および油マンメータの読みがほぼ一定となったならばC<sub>3</sub>を閉じる。</p> <p>15) 試料から抽出捕集した全ガスの圧力P<sub>1</sub>(mmOil)を油マンメーター(図22-1)で測定する。</p> | <p>15) ビラニ真空計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</p>  |



| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考  |
|--|--|
|  | <p>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時の換係数を用いる。</p>  |
| <p>(6) ガスの組成分析</p>   |  |
| <p>16) コックC<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>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。</p>                        | <p>16) 図22-1の16→17→18→C<sub>7</sub>→10→C<sub>4</sub>→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。</p> |
| <p>17) ビラ=真空計PG-3の指示が一定になったら、コックC<sub>4</sub>を閉じて、ふたたびガスを捕集しその圧力P<sub>2</sub> (mm Oil)を測定する。</p> |  |
| <p>18) コックC<sub>4</sub>および排気コックC<sub>5</sub>を開き、系内のガスを排気する。</p>                                  |  |
| <p>4. 計 算</p>  |  |
| <p>(7) 試料中の水素含有率を、つぎの式から算出する。</p>  |  |
| $\text{水素}(\%) = \frac{(P_1 - P_1') - (P_2 - P_2') \times KH \times 100}{W}$                     |  |
| <p>P<sub>1</sub>: 試料から抽出、捕集した全ガス量 (mm Oil)</p>   |  |
| <p>P<sub>1</sub>': 空試験における全ガス量 (mm Oil)</p>  |  |
| <p>P<sub>2</sub>: 捕集ガス中から水素を除去したのちの残ガス圧力 (mm Oil)</p>  |  |
| <p>P<sub>2</sub>': 空試験における捕集ガス中から水素を除去したのちの残ガス圧力 (mm Oil)</p>                                    |  |
| <p>KH: 油マンノメーターの読み (mm Oil) から水素の重量 (g) を求める換算係数 (gH/mm Oil)</p>                                 |  |
| <p>W: 試料はかりとり量 (g)</p>   |  |
| <p>換算係数の求め方</p>  |  |
| $KH = \frac{WH}{P}$  |  |
| <p>KH: 換算係数 (gH/mm Oil)</p>  |  |
| <p>P: 油マンノメーターの読み (mm Oil)</p>   |  |
| <p>WH: ガスピベットの計量部から導入した標準ガス量 (gH)</p>  |  |

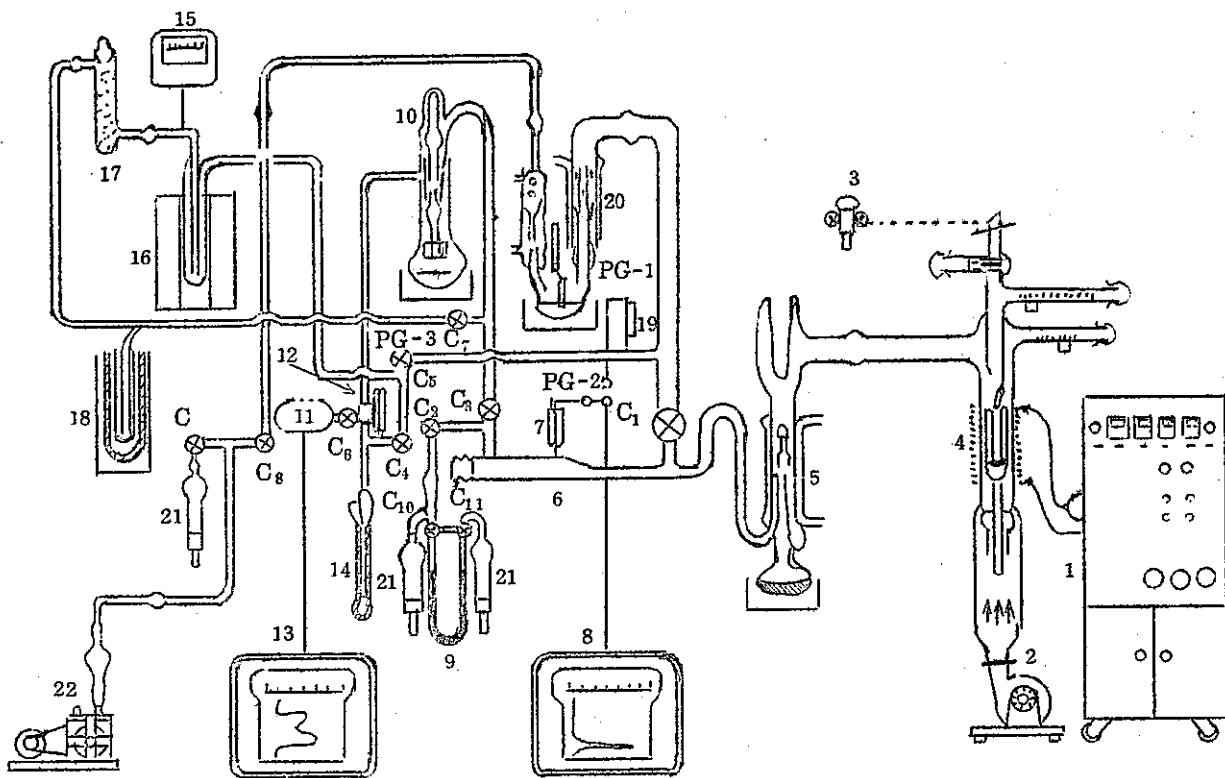
## 5. 油マンノメーターの取扱い

- (1) コックC<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>およびC<sub>7</sub>を閉じ, コックC<sub>2</sub>およびC<sub>3</sub>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ンノメーターをテーパースリ合せ部分から抜き取り, 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, 再蒸留したシリコン油を油だめに入れる。
- (2) 倒立位置のまま油マンノメーターを分析装置に装着し, コックC<sub>4</sub>および排気コックC<sub>5</sub>を開いて排気する。
- (3) ビラニ真空計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. 解 説

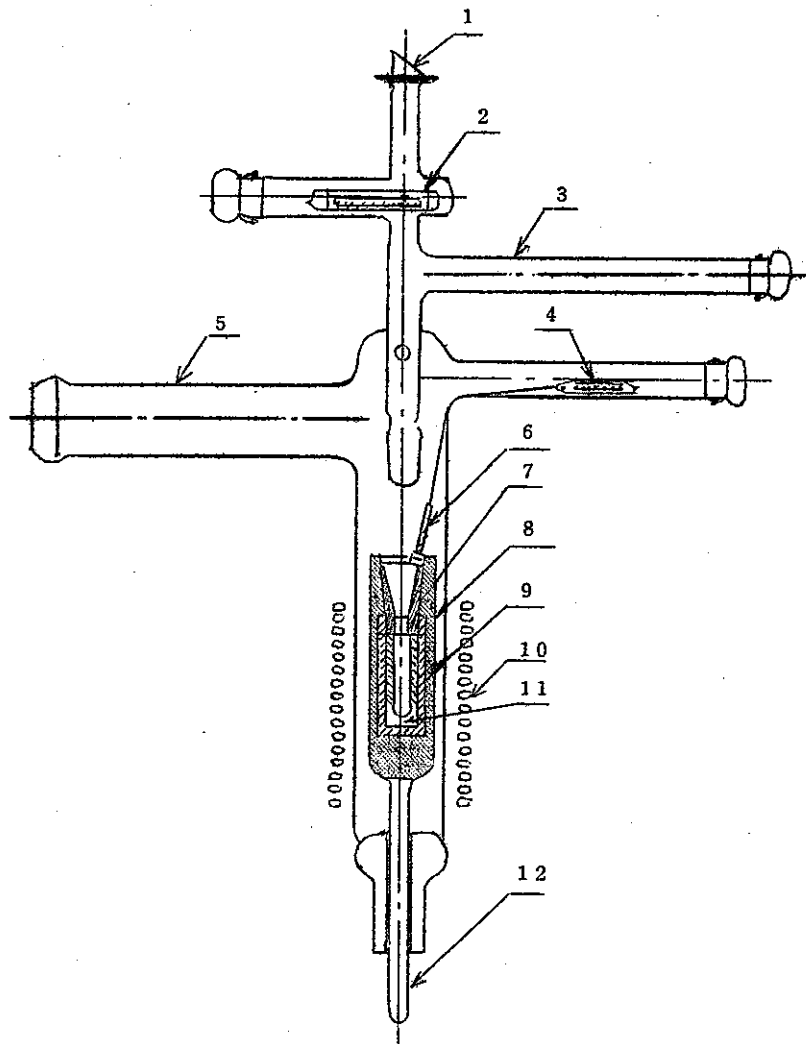
- (1) この方法はJ I S, H, 1664を参考に作成した。
- (2) ジルコニウムおよびジルコニウム合金の場合, 平素は通常原子またはイオンの形で金属の結晶格子中に溶けており, 格子間隙へ入っていわゆる侵入固溶体となっている。特に水素含有量の場合, あるいは局部的に水素の偏在がある場合には水素化ジルコニウムとして析出していることもあるが, この水素化物も900℃では分解するので, いずれの場合でもこれらの水素は試料を高真空中で900℃以上の温度に加熱することにより, 定量的に抽出することができる。

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

図22-1 ガス分析装置



- |              |                |
|--------------|----------------|
| 1. 直角プリズム    | 7. 黒鉛漏斗        |
| 2. シャッター     | 8. 石英管         |
| 3. 試料充てん用枝管  | 9. 黒鉛粉末        |
| 4. 黒鉛セン開閉用鉄棒 | 10. 高周波誘導加熱コイル |
| 5. ガス移送管     | 11. 二重黒鉛ルツボ    |
| 6. 黒鉛セン      | 12. 炉管底部炉セン    |

図 22 - 1 - 2 炉 管

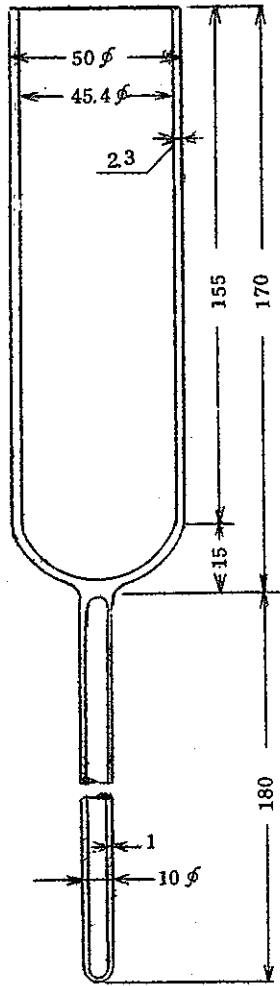


図22-2 石英管

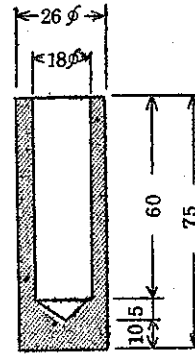


図22-3 内側ルツボ

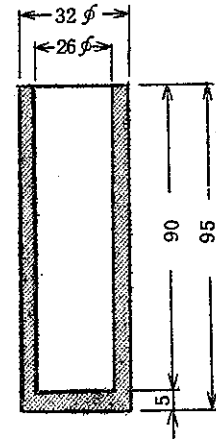


図22-4 外側ルツボ

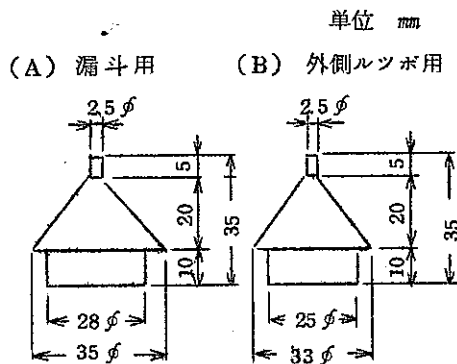


図22-5 円スイ形のフタ

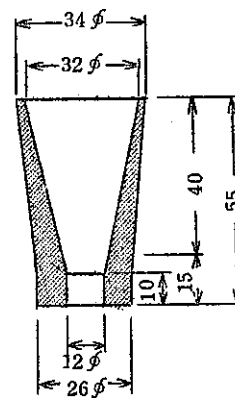


図22-6 黒鉛漏斗

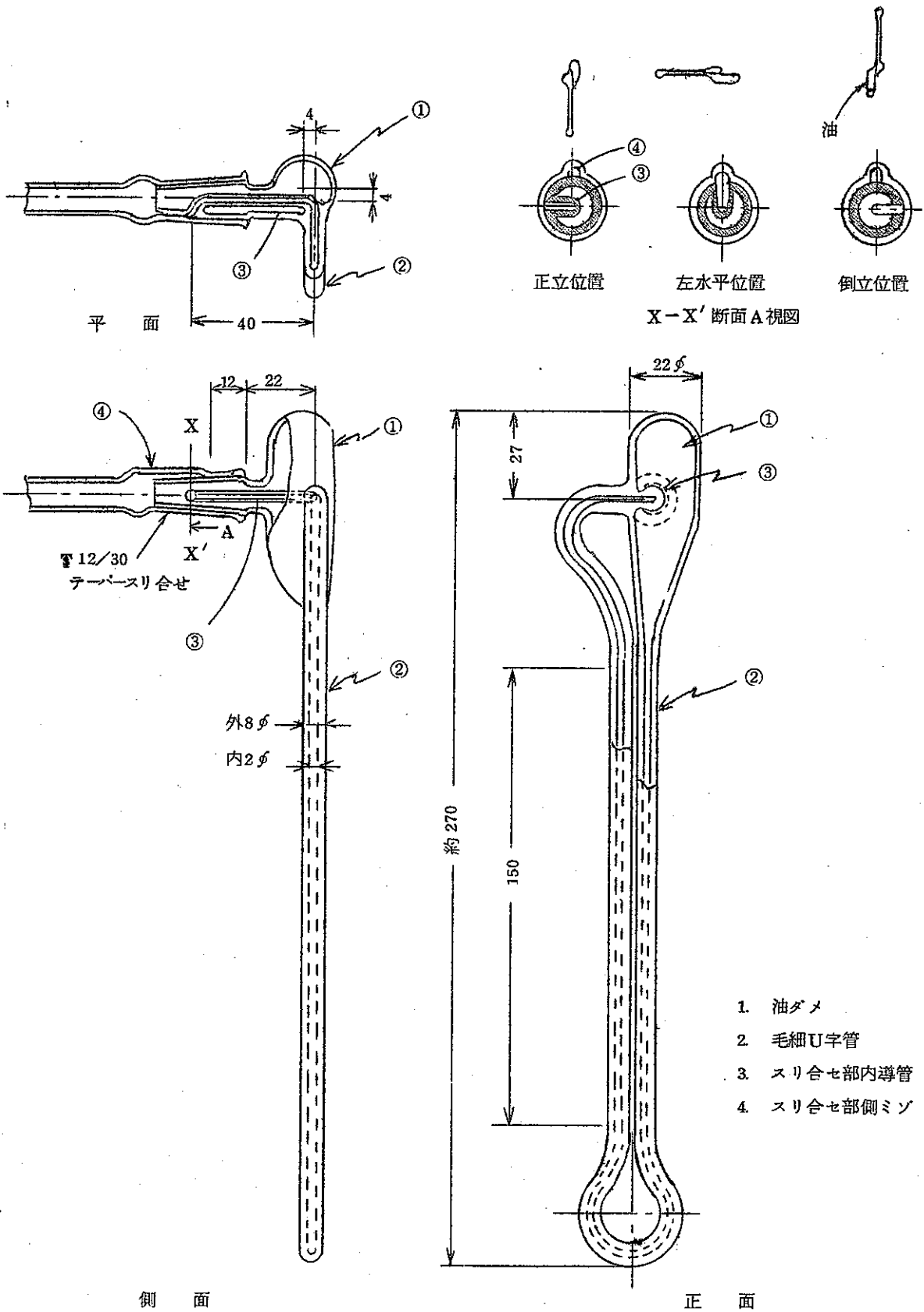


図22-7 油マノメータ

## 3-2 真空加熱法（神鋼）

### 1. 要 旨

真空中で試料を1450℃以上で試料を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真空計で測定し、水素含有率を求める。

### 2. 適用範囲

本法は、ジルコニウムおよびジルコニウム合金の水素含有率0.0001%以上の試料に適用する。

### 3. 試薬・材料および装置

- (1) アルゴン
- (2) 酸化銅
- (3) 五酸化リン
- (4) 四塩化炭素、アセトンなど
- (5) 高真空用ワックス
- (6) 高真空用グリース
- (7) 装 置：

リゴ一定容測圧式金属中ガス分析装置SHO-Ⅲ型

この装置は次の主要部から構成されている。

#### (イ) ガス抽出系：

出力3kWの高周波誘導加熱装置で真空融解炉内の黒鉛ルツボを加熱する方式であり、炉管はたて型でパイレックス製のものを使用し、その下部から黒鉛ルツボを収めた石英保護管をさし込んで組立てる。

#### (ロ) 中間ガス捕集系：

容積約400mlの空間を主体とした中間ガス捕集部に小形ピラニ真空計と、その指示により抽出曲線を記録する自動平衡記録計があり、装置内に空気または装置校正用標準ガス導入用のコックを用い、ガス抽出炉内の排気程度およびガス導入程度を指示する水銀U字管マンオメーターがある。

#### (ハ) ガス分析系：

シリコン油を用いた油マンオメーターによる定容測圧部と酸化銅管、五酸化リン脱水管冷却トラップおよび小形ピラニ真空管からなる。

(=) 排気系：

排気用ガラス製水銀拡散エゼクターポンプ，油回転真空ポンプ，小型ピラニ真空系からなる。

4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考   |
|--|---|
| <p>1. <u>試料調製</u></p>  |   |
| <p>1) 手のこで切断し，金やすりで新しい表面が出るまで研摩後，四塩化炭素，アセトンなどで洗浄を行ないホットドライヤーで乾燥する。</p>   | <p>1) あらかじめ試料と同種の金属をこすった細目ヤスリを使用する。</p>   |
| <p>2. <u>試料はかりとり</u></p>   |   |
| <p>2) 試料を正確にひょう量する。</p>  | <p>2) 原則として0.1～0.5gを採取し，水素含有率が非常に低い場合は1g前後用いる。</p>                                    |
| <p>3. <u>ガス抽出系の脱ガス</u></p>   |   |
| <p>3) ルツボ類および試料などを充てんし装置内を排気して真空としたのち，所定の温度で抽出系の脱ガスを行なう。</p>   | <p>3) 黒鉛粉末が噴出しないよう注意しながら徐々に出力を上げて約2300℃で3～4時間規定の脱ガス状態に達するまで脱ガスを続ける。</p>               |
| <p>4. <u>測 定</u></p>   |   |
| <p>4) 標準試料をチェック後，試料を黒鉛ルツボに投入してガス抽出を行ない，水素を定量する。</p>  | <p>4) 抽出温度1500～1600℃，抽出時間は水素含有率により異なるが，普通3～5分間</p>                                    |
| <p>5. <u>計 算</u></p>   |   |
| <p>5) 空試験値を補正し，つぎの式によって算出する。</p> $\text{水素}\% = \frac{KH(P_1 - P_2)}{W} \times 100$ <p>ここに</p> <p>KH：油マノメーターの読み(mm Oil)から水素の重量(g)を求める換算系数(gH<sub>mm Oil</sub>)</p> <p>P<sub>1</sub>：試料から抽出，捕集した全ガス量の圧力(mm Oil)</p> <p>P<sub>2</sub>：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)</p> <p>W：試料はかりとり量(g)</p> | <p>5) 換算系数KHの求め方は小容量のガスビベットにアルゴンガスをはかりとり，これを分析装置内に導入して測定し，標準ガスの量を水素の重量(g)に換算しておく。</p> |



## 6. 解 説

- (1) この方法は J I S H 1664 - 1966 ジルコニウムおよびジルコニウム合金の水素分析方法に準じたもので、ガス量に応じてガス捕集部を 3 段階にわけている。
7. 操作、及び装置の詳細は J I S H 1664 - 1966 を参照するとよい。

## 4. 窒 素

### 4-1 水蒸気蒸留滴定法(動燃)

#### 1. 要 旨

試料を塩酸およびふっ化水素酸で分解し、これに水酸化ナトリウムを加えて水蒸気蒸留を行ない、留出したアンモニアをほう酸溶液に吸収させ、スルファミン酸標準溶液で滴定する。

#### 2. 適用範囲

ジルカロイ中の窒素含有率 0.001~0.1% の窒素定量に適用できる。

#### 3. 試薬および装置

##### 1) ふっ化水素酸

##### 2) 塩 酸 ( 1 + 1 )

##### 3) ほう酸溶液 ( 0.5% w/v % )

##### 4) 水酸化ナトリウム溶液 ( 5.0% w/v % )

##### 5) スルファミン酸標準溶液 ( 1.040g $\text{HOSO}_2\text{NH}_2$ / $\ell$ )

スルファミン酸(定量分析用標準試薬) 1.040g を水に溶かし、1.000 ml メスフラスコに移し入れ、水で標線までうすめる。

##### 6) メチルレッド・メチレンブルー混合指示薬

メチルレッド 0.125g とメチレンブルー 0.083g をエチルアルコールに溶解し、エチルアルコールで 100 ml にうすめる。

##### 7) 水蒸気蒸留装置

蒸留装置は硬質ガラスで作製し、容量 2.5  $\ell$  の水蒸気発生フラスコ(a)、500 ml のトラップ(b)、750 ml の蒸留フラスコ(c)、漏斗(d)、球室 ( $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$ ) および冷却じゃ管(e) からなる。

トラップ(b)底部の小管にはピンチコックを付けたゴム管を接続し、トラップ(b)中にそり入した水蒸気導管の先端(g)には小孔1個をあける。また、蒸留フラスコ(c)中にそり入した水蒸気導管の先端部(J)は小孔5個つける。連結部 ( $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_3$ ) はいずれも J I S R 3651 の 28/12 共通球面すり合わせとする。水蒸気発生フラスコ(a)および蒸留フラスコ(c)のすり合わせ部 ( $J_4$ ,  $J_5$ ) は、それぞれ J I S R 3646 の 29/42 共通テーパースり合わせとする。

##### 8) 分解器具

試料の分解はポリエチレンビーカー ( 200 ml ) とポリエチレンのふたを使用する。

9) ビュレット ( 10 ml )

4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考   |          |           |         |   |          |   |
|--|---|----------|-----------|---------|---|----------|---|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料をポリエチレンビーカー ( 容量 200 ml ) に はかりとる。</p> <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 約 50 ml の水で試料をおおい、塩酸 ( 1 + 1 ) 50 ml を加えたのちビーカーを冷却しながらふつ化水素酸 5 ~ 10 ml を少量ずつ加え、ポリエチレンのふたをして注意深く分解する。分解終了後、ふたの裏面に付着した溶液を少量の水でビーカー中に洗い落とす。</p> <p>3. <u>蒸 留</u></p> <p>3) 蒸留フラスコ(c)に水酸化ナトリウム溶液 ( 50w/v % ) 75 ml を入れ、受器シリンダーにはほう酸溶液 ( 0.5 w/v % ) 20 ml を正しく入れて冷却じゃ管(e)の先端が液中にはいるように装着する。つぎに漏斗(d)から静かに試料溶液を流し入れたのち、少量の水でポリエチレンビーカーおよび漏斗(d)を洗い流し、液量を 250 ~ 300 ml とする。</p> <p>4) 水蒸気発生フラスコ(a)から水蒸気を送り、水蒸気蒸留を行なう。受器シリンダー中の全液量が約 120 ml に達したならば、受器シリンダーを下げて冷却じゃ管(e)の先端を液面から離し、なおしばらく蒸留を続けて冷却じゃ管の内部を洗い流す。さらに冷却じゃ管の先端部の外側を水で洗い流したのち、受器シリンダーを取りはずす。</p> | <p>1) 試料はかりとり量</p> <table border="1" data-bbox="906 544 1303 692"> <thead> <tr> <th>含有率(ppm)</th> <th>はかりとり量(g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>10 ~ 50</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>50 ~ 100</td> <td>2</td> </tr> </tbody> </table> <p>2) 黒色不溶解残渣が残るが、湯浴上で数十分加熱することにより溶解できる。</p> <p>3) 新しく組立てた蒸留装置、または引続き使用しなかつたものは、冷却じゃ管(c)に水を通さないで 2 ~ 3 時間水蒸気を通して、装置を十分洗浄する必要がある。</p> <p>4) 蒸留による留出量については、冷却じゃ管の状態 ( 巻数、太さ ) に依存すると考えられる。留出液量は大体 100 ml でよいが、念のため受器中の全液量が約 120 ml に達するまで蒸留を行なうことにした。本法の装置を用いた場合、受器のシリンダーを取り出したのち、投入ヒーターの電源を断つと、トラップ(b)内は直ちに減圧となり、蒸留廃液は蒸留フラスコ(c)からトラップ(b)に</p> | 含有率(ppm) | はかりとり量(g) | 10 ~ 50 | 5 | 50 ~ 100 | 2 |
| 含有率(ppm)   | はかりとり量(g)   |          |           |         |   |          |   |
| 10 ~ 50  | 5   |          |           |         |   |          |   |
| 50 ~ 100   | 2   |          |           |         |   |          |   |

| 手順および操作  | 備考  |
|--|---|
| <p>4. <u>滴 定</u></p> <p>5) 受器シリンダ中の溶液をコニカルビーカー（容量 300 ml）に移し入れ，これに混合指示薬 3～4 滴加え，スルファミン酸標準溶液で滴定する。</p> <p>5. <u>計 算</u></p> <p>6) 次式から，窒素含有率を算出する。</p> $\text{窒素 (ppm)} = \frac{(V_1 - V_2) \times f}{W}$ <p><math>V_1</math> : 試料の滴定に要したスルファミン酸標準溶液量 (ml)</p> <p><math>V_2</math> : 空試験の滴定に要したスルファミン酸標準溶液量 (ml)</p> <p><math>f</math> : スルファミン酸標準溶液の力価 (N <math>\mu\text{g} / \text{ml}</math>)</p> <p><math>W</math> : 試料はかりとり量 (g)</p> | <p>逆流する。次にトラップ下部のピンチコックを開いて廃液を抜き取り，次の蒸留に備える。</p> <p>5) 留出液の放置時間については，特に影響ない。<br/>緑色から赤紫色に変色した点を終点とする。</p> <p>6) スルファミン酸標準溶液の力価は次のごとくである。<br/>1.040 g <math>\text{HOSO}_2\text{NH}_2 / \ell = 150 \mu\text{g N} / \text{ml}</math><br/>試料のみを省いた空試験を本操作手順に準じて行ない，空試験に要したスルファミン酸標準溶液使用量を差引く。</p> |

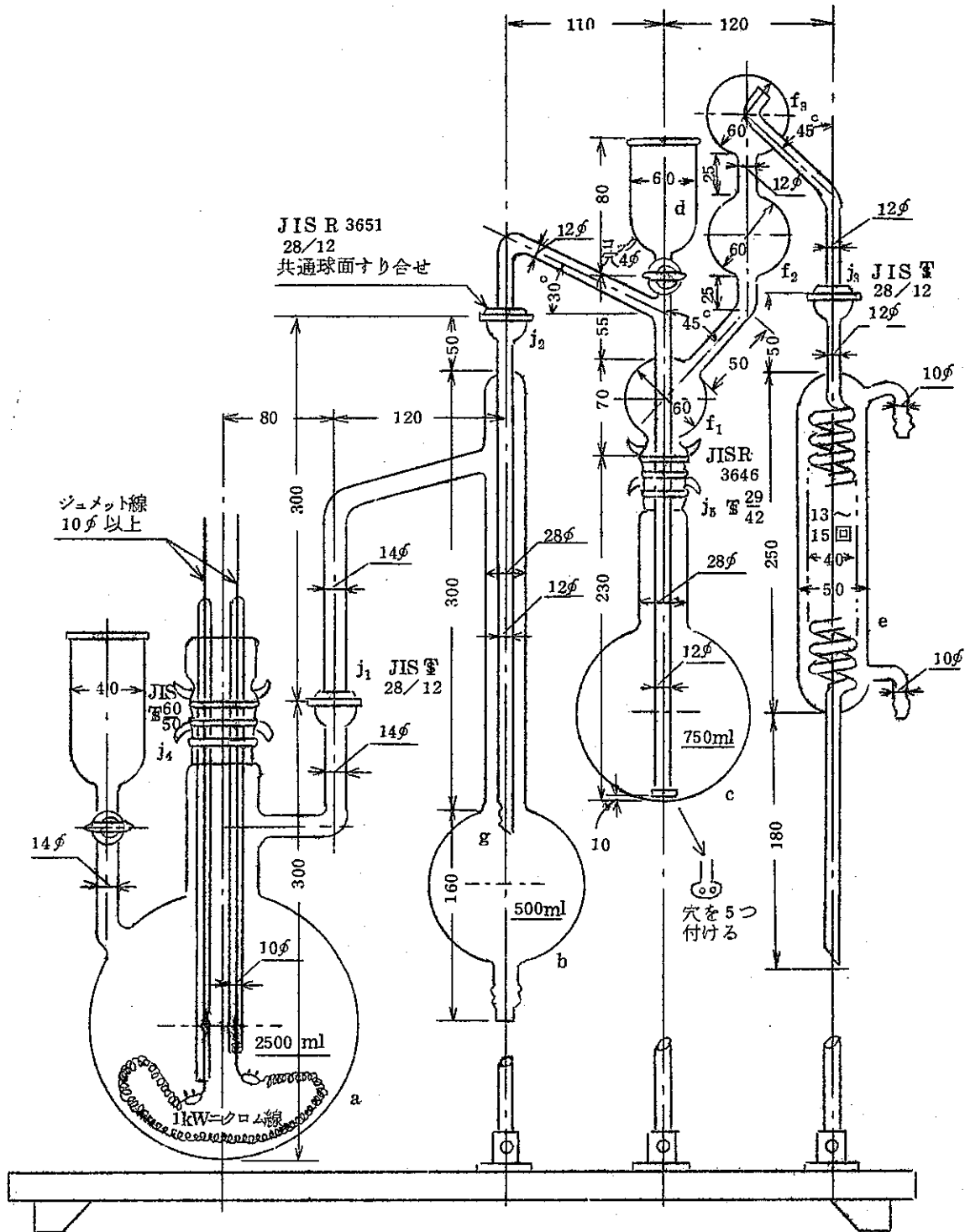
## 5. 解 説

- 1) 本法は，JIS H 1653 および JIS G 1228 を参考に作成したものである。

(岡本)

図 1 水蒸気蒸留装置

単位 mm



## 4-2 水蒸気蒸留滴定法（住金）

### 1. 要 旨

試料を硫酸およびふっ化水素酸で分解したのち、水酸化ナトリウムでアルカリ性とし、水蒸気蒸留を行ない、留出したアンモニアをほう酸に吸収させ、スルファミン酸標準溶液で滴定する。

### 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窒素含有率0.0005%以上0.1%未満の試料に適用する。

### 3. 試薬および装置

- 1) 硫酸（1+5）
- 2) ふっ化水素酸
- 3) 硫酸銅
- 4) 硫酸カリウム
- 5) 水酸化ナトリウム溶液（50w/v%）
- 6) ほう酸（0.2w/v%）
- 7) スルファミン酸標準溶液

スルファミン酸（ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 容量分析用標準試薬99.9%以上）0.6931g（含量100%）を水に溶かして、1000mlとする。この溶液1mlは窒素0.00010gに相当する。

#### 8) メチルレッド・メチレンブルー混合溶液

メチルレッド・0.125gとメチレンブルー0.083gをエチルアルコール（95w/v%）に溶解して、エチルアルコール（95v/v%）で100mlとする。

- 9) 使用する水は、窒素酸化物を含まないものを用いる。
- 10) 三角フラスコ（容量300ml）
- 11) 漏 斗
- 12) ビュレット（容量25ml）
- 13) 水蒸気蒸留装置

蒸留装置は硬質ガラスで製作されたものが市販されており、水蒸気発生フラスコ(a)、蒸留フラスコ(b)、漏斗(e, f)、球室(d)および冷却じゃ管(c)からなる。各部は、すり合せ連結を行ない、スプリングまたはクランプで固定するようにする。受器には硬質ガラス三角フラスコ（容量300ml）を使用する。水蒸気発生フラスコ(a)と蒸留フラスコ(d)との間にトラップ(g)を連結してもよい。この場合は、トラップ(g)の底部の小管には、ピンチコックを付けたゴム管を備える。その一例を図1、2に示す。

図1 水蒸気蒸留装置

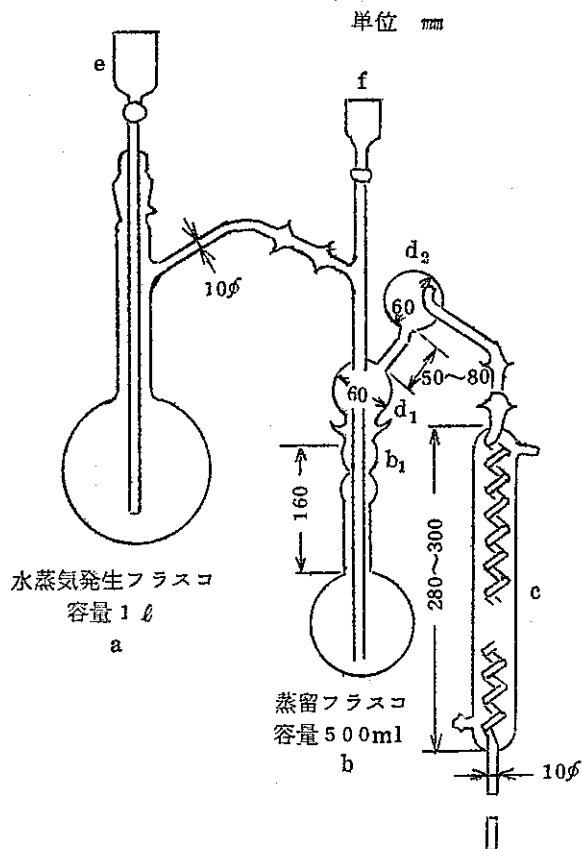
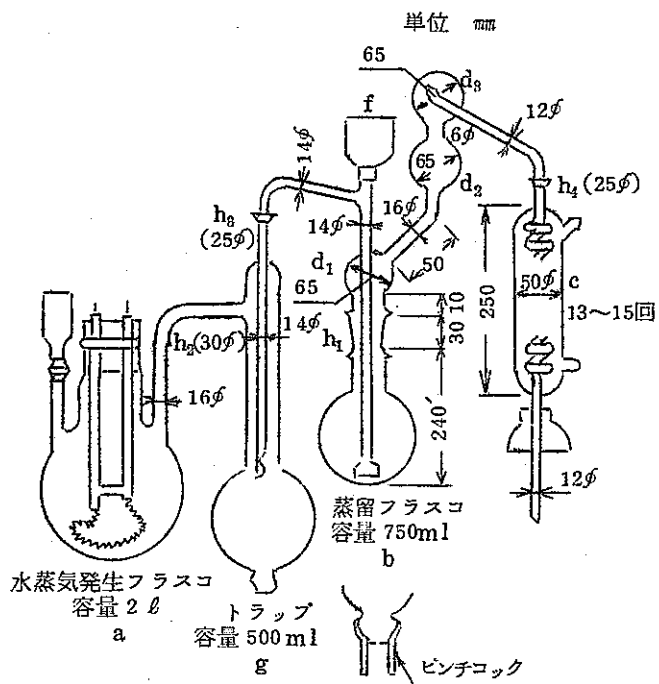


図2 水蒸気蒸留装置



4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考   |         |            |          |    |              |   |             |   |         |   |
|--|---|---------|------------|----------|----|--------------|---|-------------|---|---------|---|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料を三角フラスコ (容量 300 ml) にはかりとる。</p><br><p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 水約 50 ml および硫酸 (1 + 5) 70 ml を加えたの<br/>         のち、ふっ化水素酸 (46%) 5 ml を徐々に加え、<br/>         完全に試料を分解する。</p> | <p>1) 試料はかりとり量</p> <table border="1" data-bbox="953 465 1340 719"> <thead> <tr> <th>含有率 (%)</th> <th>はかりとり量 (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.001 以下</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>0.001 ~ 0.01</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>0.01 ~ 0.05</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>0.05 以上</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table> <p>1) 標準試料を同時に行ないチェ<br/>         ックする。<br/>         全操作にわたって空試験を行<br/>         ない、結果を補正する。</p> <p>2) 試料分解の際、試料の採取量<br/>         が多いのでふっ化水素酸との反<br/>         応が激しく、吹きこぼれの危険<br/>         が生ずる場合があるので、フラ<br/>         スコを水冷しながらふっ化水素<br/>         酸を少量ずつ加えて分解する必<br/>         要がある。</p> <p>2) 酸により分解が不完全で、残<br/>         さに窒化物が残っているような<br/>         試料では、ろ紙 (5種C) を用<br/>         いて、三角フラスコ (容量 300<br/>         ml) にろ過し、フラスコ内部お<br/>         よびろ紙上を水で充分洗浄する。<br/>         る洗液は、手順および操作 3 以<br/>         降に従う。</p> <p>ろ紙は、元のフラスコ (容量<br/>         300 ml) に入れ、硫酸銅 1 g、<br/>         硫酸カリウム 1.0 g および硫酸<br/>         20 g を加え、フラスコの口に<br/>         漏斗をはめ、徐々に加熱して、</p> | 含有率 (%) | はかりとり量 (g) | 0.001 以下 | 10 | 0.001 ~ 0.01 | 5 | 0.01 ~ 0.05 | 3 | 0.05 以上 | 1 |
| 含有率 (%)  | はかりとり量 (g)  |         |            |          |    |              |   |             |   |         |   |
| 0.001 以下   | 10  |         |            |          |    |              |   |             |   |         |   |
| 0.001 ~ 0.01   | 5   |         |            |          |    |              |   |             |   |         |   |
| 0.01 ~ 0.05  | 3   |         |            |          |    |              |   |             |   |         |   |
| 0.05 以上  | 1   |         |            |          |    |              |   |             |   |         |   |



| 手順および操作   | 備考   |
|---|--|
| <p>3. <u>蒸留準備</u></p> <p>3) 受器(三角フラスコ容量 300 ml)に、ほう酸溶液(0.2 w/v%) 10 mlを入れて、冷却じゃ管(c)の先端を液中に入れる。</p> <p>4) 蒸留フラスコ(b), 投入口(f)より、水酸化ナトリウム溶液(50 w/v%) 75 mlを加え、引き続き試料溶液を移し入れ、水でフラスコ内部および投入口を洗浄し、液量約 250~300 mlとする。</p> <p>4. <u>蒸 留</u></p> <p>5) 水蒸気発生フラスコ(a)より、水蒸気を送る。</p> <p>6) 受器の三角フラスコ(容量 300 ml)の液量が120 mlに達したならば、三角フラスコを下げて、冷却じゃ管の先端を液面から離す。</p> <p>7) 引き続き蒸留を行ない冷却じゃ管(c)の先端の外部を水で洗ったのち、受器の三角フラスコを取り出す。(液量 150 mlとなる。)</p> | <p>溶液の色が青緑色となり、透明となつてから60分間引き続き加熱したのち冷却し、水で漏斗およびフラスコ内部を洗浄して、液量約100 mlとし、静かに煮沸して、亜硫酸ガスを除去したのち冷却、以下手順および操作3以降に従う。</p> <p>3) 新しく組立てた装置、または引き続き使用しなかつたものは、冷却じゃ管(c)に水を通さないうで2~3時間水蒸気を通して、装置を充分洗浄する必要がある。</p> <p>4) 図1のような装置を用いる場合には、水蒸気発生フラスコ(a)に水を入れて、あらかじめ漏斗(e)のcockを開いて煮沸しておくといふ。なお、受器の三角フラスコを取り出したのち、直ちに水蒸気発生フラスコ(a)の漏斗(e)のcockを開けて、水蒸気を逃がし、すり合せ(h)で蒸留フラスコ(d)を球室(d<sub>1</sub>)から取りはずし、蒸留フラスコ(b)の中の廃液を捨て、水で洗浄して、次の蒸留に備える。</p> <p>水蒸気発生フラスコ(a)は、一連の定量が終るまで絶えず水蒸気を発生させておくといふ。</p> <p>4) 図2のような装置を用いる場合には、受器の三角フラスコを</p> |

| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考   |
|--|---|
| <p>4. 滴 定</p> <p>8) 蒸留液にメチルレッド・メチレンブルー混合溶液 2～3滴を加えて、スルファミン標準溶液で滴定する。</p> <p>5. 計 算</p> <p>9) 次の式から窒素含有率を算出する。</p> $\text{窒素}(\%) = \frac{(V_1 - V_2) \times 0.00010}{W}$ <p>ここに</p> <p><math>V_1</math> : 試料の滴定に要したスルファミン酸標準溶液使用量 (ml)</p> <p><math>V_2</math> : 空試験の滴定に要したスルファミン酸標準溶液使用量 (ml)</p> <p><math>W</math> : 試料はかりとり量(g)</p> | <p>取り出したのち、投込ヒーターの電源を断つと、トラップ(g)内は直ちに減圧となり、蒸留液は蒸留フラスコ(h)からトラップ(g)に逆流する。次にトラップ下部のピンチコックを用いて抜き取り、次の蒸留に備える。</p> <p>8) 緑色から赤紫色に変色した点を終点とする。</p> |

#### 5. 解 説

- 1) 本法は、JIS H 1653 - 1971 および JIS G 1228 - 1971 に基いて作成したものである。
- 2) 試料の分解に、硬質ガラス製の三角フラスコを用いても、特に問題はないが、新しい物を使用する場合は、使用する前に分解酸で一度煮沸したのち洗浄して使用する。
- 3) 窒素の残分分離に精製したアスベストを用いなくても、空試験値は若干高いが、空試験値に注意すれば特に問題はないのでろ紙(5種C)を用いることにした。
- 4) 本法に用いる水は、窒素化合物を含んではならないので、蒸留採取した水をイオン交換樹脂を用いて除く必要がある。

- 5) 蒸留したアンモニアをほう酸に吸収させ、スルファミン酸で滴定する際のほう酸は、電離定数の小さい弱酸で、0.1 w/v% 溶液の pH が 5 付近となり、混合指示薬に用いるメチルレッドは pH 4.2 以下で赤色、pH 6.2 以上で黄色を呈し、メチレンブルーの青色は pH による呈色変化を示さないことから、ほう酸溶液 (0.2 w/v%) を用いることにした。
- 6) 空試験は試料の分解のみを省いて、本文操作に準じて行なう。試料の窒素定量を行なう前に空実験値の一致するまで行ない平均値を採用する。

#### 4-3 水蒸気蒸留滴定法 (神鋼)

##### 1. 要 旨

試料を塩酸およびふつ化水素酸で分解し、これに水酸化ナトリウムを加えて水蒸気蒸留を行ない、留出したアンモニアを一定量のほう酸溶液に吸収させ、スルファミン酸標準溶液で滴定して窒素を定量する。

##### 2. 適用範囲

本法は、ジルコニウム合金の窒素含有率 0.001 ~ 0.1 % の試料に適用する。

##### 3. 試薬および装置

- (1) ふつ化水素酸
- (2) 塩 酸 ( 1 + 1 )
- (3) 水酸化ナトリウム溶液 ( 50 % )
- (4) 硫酸カリウム
- (5) 硫酸銅
- (6) ほう酸溶液およびスルファミン酸標準溶液：試料の窒素含有率に応じ、原則としてつぎの表に従う。

| 窒素含有率<br>(%) | ほう酸溶液<br>(w/v%) | スルファミン酸標準溶液<br>(g/l) |
|--------------|-----------------|----------------------|
| 0.003 未満     | 0.1             | 0.693                |
| 0.03 以上      | 0.5             | 3.466                |

##### (7) 混合指示薬

メチルレッド 0.125 g およびメチレンブルー 0.083 g をエチルアルコールに溶解し、エチルアルコールで 100 ml とする。

##### (8) 装 置

- (a) 分解器具：試料の分解にはポリエチレン製ビーカー (容量 200 ml) にフタをしたもの

を用いる。

(b) 蒸留装置：蒸留装置はバイレックスガラスで作製し、容量25ℓの水蒸気発生フラスコ・500 mlのトラップ・750 mlの蒸留フラスコ・漏斗・球室および冷却ジャ管からなり、連結部は球面スリを使用せず直接溶着して接続する。

#### 4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作   | 備 考   |          |           |    |    |              |   |           |   |
|---|---|----------|-----------|----|----|--------------|---|-----------|---|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料をはかりとり、ポリエチレン製ビーカー（容量200 ml）に移し入れる。</p> <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 塩酸（1+1）100 mlおよびふっ化水素酸5～10 mlを加えて分解する。</p> <p>3. <u>蒸 留</u></p> <p>3) 蒸留フラスコに水酸化ナトリウム溶液（50%）80 mlを入れ、静かに試料溶液を入れる。受器には稀う酸溶液を入れて水蒸気を送り、蒸留を行なう。</p> <p>4) 蒸留液量は200～300 mlとし、受器フラスコ中の全液量は120 mlとする。</p> <p>4. <u>測 定</u></p> <p>5) 混合指示薬を受器フラスコ中の溶液に加え、スル</p> | <p>1) 試料はかりとり量</p> <table border="1" data-bbox="931 734 1337 931"> <thead> <tr> <th>窒素含有率(%)</th> <th>はかりとり量(g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>未満</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>0.001～0.01未満</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>0.01～0.05</td> <td>3</td> </tr> </tbody> </table> <p>空試験を並行して行なう。</p> <p>2) ふっ化水素酸は少量ずつ加え反応が激しい時は冷却して分解する。<br/>酸による分解が不完全な試料は、残さを精製石綿を用いてこしわけ、水で充分洗浄し、ビーカー（300 ml）に移し、硫酸銅1.9、硫酸カリウム1.0 gおよび硫酸20 mlを加えて加熱分解し、本文操作4・3に準じて窒素を定量する。</p> <p>3) 蒸留装置は、あらかじめ蒸気洗浄し、冷却ジャ管の先端が液中に入るように装着する。</p> <p>5) 混合指示薬の使用量は5～6</p> | 窒素含有率(%) | はかりとり量(g) | 未満 | 10 | 0.001～0.01未満 | 5 | 0.01～0.05 | 3 |
| 窒素含有率(%)  | はかりとり量(g)   |          |           |    |    |              |   |           |   |
| 未満  | 10  |          |           |    |    |              |   |           |   |
| 0.001～0.01未満  | 5   |          |           |    |    |              |   |           |   |
| 0.01～0.05   | 3   |          |           |    |    |              |   |           |   |

| 手順および操作   | 備考                      |
|---|-------------------------|
| <p>フアミン酸標準溶液で滴定する。</p> <p>5. 計 算</p> <p>6) 空試験値を補正し、つぎの式によって算出する。</p> $\text{窒素(\%) = } \frac{(V_1 + V_2) \times f}{W} \times 100$ <p>ここに</p> <p><math>V_1</math> : 主液からの蒸留液の滴定に使用したスルファミン酸標準溶液の <math>ml</math> 数</p> <p><math>V_2</math> : 残さ分解液からの蒸留液の滴定に使用したスルファミン酸標準溶液の <math>ml</math> 数</p> <p><math>f</math> : スルファミン酸標準溶液 <math>1 ml</math> に相当する窒素量 (<math>g/ml</math>)</p> <p>スルファミン酸標準溶液</p> <p>0.693 <math>g/l</math> のとき 0.00010</p> <p>3.466 <math>g</math> のとき 0.00650</p> <p><math>W</math> : 試料はかりとり量(<math>g</math>)</p> | <p>滴添加すれば、判定が明瞭である。</p> |

## 5. 解 説

- この方法は、JIS H 1653 - 1964 ジルコニウムおよびジルコニウム合金の窒素分析方法に準じて作成したものである。蒸留装置はバイレックス製とし、また接続部は球面すり合わせは使用せず溶着接続方式とした。
- 試薬はすべて窒素化合物含有率のできるかぎり低いものを使用するのが望ましい。
- この方法に使用する水は、蒸留水に比較してイオン交換水を用いればブランク値は低値を示す。
- 試料の分解はポリエチレン製ビーカーで行えば充分であるが、テフロン製ビーカーを用いれば便利である。

## 5 ニ オ ブ

### 5-1 イオン交換分離 - キシレノールオレンジ吸光度法 (動燃)

#### 1. 要 旨

試料を塩酸、フッ酸で分解したのち、6 M-フッ酸-4 M-塩酸溶液としたのち、陰イオン交換樹脂を通してニオブを吸着させ、ジルコニウムを分離する。つぎに0.27 M-フッ酸-4 M-塩酸溶液を流してニオブを溶離する。溶離液を硫酸酸性とし、キシレノールオレンジ溶液を加えて発色させ、波長520 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合金中の5~200 ppmのニオブの定量に適用できる。

#### 3. 試薬および装置

- 1) ふっ化水素酸
- 2) 塩酸 (2+1)
- 3) 硝酸 (1+1)
- 4) 過塩素酸
- 5) 硫酸 (1+1), (1+10)
- 6) アンモニア水 (1+2)
- 7) 硫酸アンモニウム
- 8) 洗浄液: 塩酸 350 ml を水 300 ml に加え、ふっ化水素酸 260 ml を加え水で1 l とする。
- 9) 溶離液: 塩酸 350 ml を水 500 ml に加え、ふっ化水素酸 10 ml を加えて水で1 l とする。
- 10) 陰イオン交換樹脂柱: ポリエチレン製カラム (内径 10 mm, 長さ 40 mm) にあらかじめ調整してある陰イオン交換樹脂 (Dowex 1-x4, 50~100メッシュ) を 20 ml 加える。使用にさきだち、洗浄液を流しておく。
- 11) 酒石酸 (5%)
- 12) L-アスコルビン酸溶液 (1%)
- 13) EDTA 溶液 (0.5%)
- 14) P-ニトロフェノール溶液 (1%): P-ニトロフェノール 1 g をエチルアルコール 100 ml に溶解する。
- 15) キシレノールオレンジ溶液 (0.1%): キシレノールオレンジ 100 g を適量の水に

溶解し、水で1ℓとする。

- 16) ニオブ標準溶液：五酸化ニオブ ( $Nb_2O_5$ ) 0.1432gを100mlの三角フラスコにはかりとり硫酸2ml, および硫酸アンモニウム2gを加えて加熱し、白煙処理して分解する。冷後酒石酸溶液(20%)20ml加え振りませ溶解後、メスフラスコ(1,000ml)に移し、酒石酸溶液(8%)を加えて1ℓに希薄する。この溶液1mlは0.1mgのニオブに相当する。

#### 4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作   | 備 考  |          |           |          |       |
|---|--|----------|-----------|----------|-------|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料1gをポリエチレンビーカー(容量100ml)にはかりとる。</p> <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 塩酸(2+1)26ml, ふっ化水素酸17mlを加え、水浴上で加温分解したのち、硝酸(1+1)約1mlを加え、引きつづき加温して完全に溶解する。</p> <p>3. <u>イオン交換分離</u></p> <p>3) 冷後、水を加えて液量を50mlにしたのち、あらかじめ調整してあるイオン交換カラムに試料溶液を2ml/分の流速で通過させる。</p> <p>4) 洗浄溶液200mlを数回に分けてビーカーを洗いながら樹脂を通し洗浄する。洗浄液はすてる。</p> <p>5) テフロンビーカー(容量300ml)を樹脂柱下に受け、溶離液200mlを流してニオブを溶離する。</p> <p>6) 溶離液を砂浴上で約30mlになるまで濃縮したのち石英ビーカー(容量100ml)に移し入れ、過塩素酸2ml, 硫酸(1+1)4mlおよび硫酸アンモニウム1gを加え、加熱し硫酸白煙を3分間発生させ、ふっ酸を完全に追い出す。</p> <p>7) 放冷後、水10mlを加え、振りませたのち、メスフラスコ(容量100ml)に移し入れ、酒石酸(5%)3.5ml, EDTA溶液(0.5%)3.0mlおよびP-ニトロフェノール溶液(1%)1~2滴を加えたのち水を加えて液量を約20mlとする。</p> <p>8) アンモニア水(1+2)を注意して滴加し、溶液</p> | <p>1) 試料はかりとり量</p> <table border="1" data-bbox="909 705 1317 817"> <thead> <tr> <th>含有率(ppm)</th> <th>はかりとり量(g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>10 ~ 200</td> <td>1.0 g</td> </tr> </tbody> </table> <p>2) 水浴上での加温時間は約10分以内とする。</p> <p>4) 洗浄操作でジルコニウム等が分離される。</p> <p>6) テフロンビーカーでの濃縮は250℃以下で行う。ふっ酸が残っていると呈色に影響を与える。</p> | 含有率(ppm) | はかりとり量(g) | 10 ~ 200 | 1.0 g |
| 含有率(ppm)  | はかりとり量(g)  |          |           |          |       |
| 10 ~ 200  | 1.0 g  |          |           |          |       |

| 手順および操作  | 備考 |
|--|----|
| <p>がわずかに黄色を呈するまで滴加する。過剰に添加した場合は硫酸(1+10)をもちいて調整する。</p> <p>9) 放冷後酒石酸溶液(5%) 4 ml, L-アスコルビン酸溶液(1%) 5 ml加えたのち, キシレノールオレンジ溶液(0.1%) 5.0 mlを正確に加え, 水を加えて100 mlとし, 沸騰水浴中で10分間加熱する。</p> <p>10) 流水中で5分間冷却したのちこの溶液の一部を20 mmの吸収セルにとり, 空試験液を対照にして波長520 nmにおける吸光度を測定する。</p> <p>11) あらかじめ作成してある検量線をもちいてニオブ含有量を求める。</p> |    |

#### 5. 検量線の作り方

ニオブ標準溶液を段階的に(0~200  $\mu\text{g}$ )メスフラスコ(容量100 ml)にとり, 以下手順および操作7) から操作して, 吸光度と濃度との関係線を作成して検量線とする。

#### 6. 解説

- 1) 本法は技術レポートNの「陰イオン交換分離 - キシレノールオレンジ吸光度法によるジルコニウム合金中のニオブの定量」に基づいて作成した。
- 2) EDTA溶液を添加することによって, Sn 1.0 mg, Cr 0.1 mg, Ni 2.0 mg, ジルコニウム 3.0 mgまで許容できる。またCu, Ti, Co, Mn, V, Ta, U, Al, Mo, Wは500  $\mu\text{g}$ まで共存しても影響はない。
- 3) 吸光度法で硫酸(1+1) 6 ml, 塩酸(1+1) 4 mlまでは影響を無視できるが, ふっ酸が存在すると重大な妨害を与える。
- 4) 検量線の一例を図に示す。



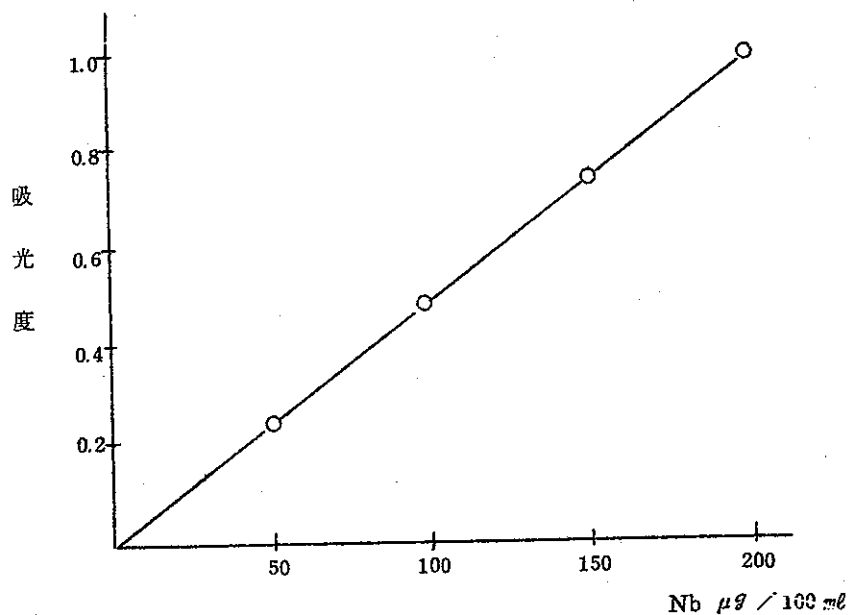


図 ニオブ検量線の一例

(吉川, 大内)

## 5-2 イオン交換分離 - スルホクロロフェノールS吸光度法 (住金)

### 1. 要 旨

試料を塩酸およびふっ化水素酸で分解し、硝酸を加えて鉄などを酸化する。冷却し水で一定量に希釈したのち、陰イオン交換柱に移し入れ、塩酸、ふっ化水素酸の洗浄液で洗浄し、塩酸を流し入れニオブを溶離する。硫酸を加えて加熱し白煙を発生させる。酒石酸、塩酸を加えて塩類を溶解したのちチオグリコール酸、塩酸、エチレンジアミン四酢酸およびスルホクロロフェノールSを加えて呈色させその吸光度を測定する。

### 2. 適用範囲

本法は、ジルコニウムおよびジルカロイ中のニオブ含有率0.20%以下の試料に適用する。

### 3. 試薬および装置

- 1) 塩酸 (1+1)
- 2) 硝酸
- 3) ふっ化水素酸 (46%)

- 4) 硫酸 ( 1 + 1 )
- 5) 酒石酸溶液 ( 10 w / v % )
- 6) エチレンジアミン四酢酸ニナトリウム ( 1 w / v % )
- 7) チオグリコール酸 ( 10 w / v % )

必要の都度開封する。使用後残ったものは酸化を受け、還元力が低下するので使用しない方がよい。

- 8) スルホクロロフェノール S ( 0.05 w / v % )

スルホクロロフェノール S 0.05 g を水に溶かし、かつ色びんに保存する。試薬の品質がロット毎に変わる惧れが多いので注意が必要である。

- 9) 洗淨溶液

塩酸 250 ml, ふっ化水素酸 ( 46 % ) 260 ml を混合し、水で 1000 ml にうすめる。  
(すべての器具はポリエチレン製を用いる)

- 10) 標準ニオブ溶液

金属ニオブ ( 99.7 % 以上 ) 0.100 g を白金ざらに ( 容量 100 ml ) 入れ、ふっ化水素酸 ( 46 % ) 10 ml と硝酸数滴を加えて分解したのち、硫酸 ( 1 + 1 ) 5 ml を加えて加熱し、白煙を発生させる。冷却後過酸化水素水 ( 30 % ) 数滴を加えたのち水を加えて完全に溶解する。水を加えてメスフラスコ ( 容量 1000 ml ) に移し入れ、水で標線までうすめてよく振り混ぜる。この原液を正確に 10 倍に過酸化水素水 ( 30 % ) 数滴と水でうすめて使用する。

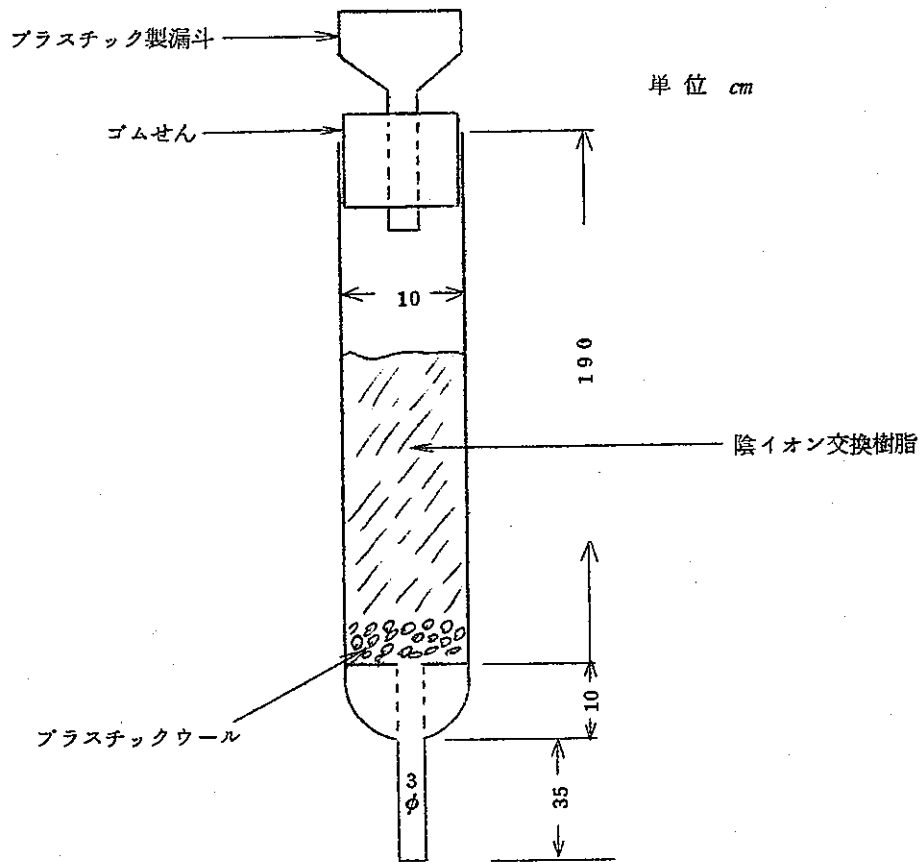
- 11) 白金ざら ( 容量 100 ml )

- 12) メスフラスコ ( 容量 50 ml )

- 13) 陰イオン交換樹脂柱 ( 付図 1 参照 )

アクリルクロマイト管にプラスチックウールをつめ、ダイヤイオン SA 100 ( 分析用 ) を 20 ml を流し入れ、流速 1 ml / 分に調節したのち、洗淨液 50 ml を流しておく。

図 1 陰イオン交換柱



14) 水浴

15) 光度計

4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作   | 備 考  |            |              |          |       |             |       |             |       |
|---|--|------------|--------------|----------|-------|-------------|-------|-------------|-------|
| <p>1. 試料はかりとり</p> <p>1) 試料をポリエチレンビーカー(容量 200 ml)にはかりとる。</p> | <p>1) 試料はかりとり量</p> <table border="1" data-bbox="917 1742 1329 1953"> <thead> <tr> <th>ニオブ含有率 (%)</th> <th>試料はかりとり量 (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0 ~ 0.05</td> <td>1.000</td> </tr> <tr> <td>0.05 ~ 0.10</td> <td>0.500</td> </tr> <tr> <td>0.10 ~ 0.20</td> <td>0.250</td> </tr> </tbody> </table> | ニオブ含有率 (%) | 試料はかりとり量 (g) | 0 ~ 0.05 | 1.000 | 0.05 ~ 0.10 | 0.500 | 0.10 ~ 0.20 | 0.250 |
| ニオブ含有率 (%)  | 試料はかりとり量 (g)   |            |              |          |       |             |       |             |       |
| 0 ~ 0.05  | 1.000  |            |              |          |       |             |       |             |       |
| 0.05 ~ 0.10   | 0.500  |            |              |          |       |             |       |             |       |
| 0.10 ~ 0.20   | 0.250  |            |              |          |       |             |       |             |       |

| 手順および操作  | 備考   |
|--|--|
| <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 塩酸(1+1)25 mlおよびふつ化水素酸(46%) 1.2 mlを加えて、水浴中で加熱分解したのち、冷却して液量を水で約50 mlとする。</p> <p>3. <u>イオン交換分離</u></p> <p>3) イオン交換樹脂柱に流し入れ、洗浄溶液100 mlを用いて洗浄する。</p> <p>4. <u>溶 離</u></p> <p>4) 塩酸(1+1)50 mlをイオン交換樹脂中に流し入れニオブを溶離する。</p> <p>5. <u>硫酸白煙処理</u></p> <p>5) 溶離液を白金さら(容量100 ml)に移し入れ、硫酸(1+1)5 mlを加えて静かに加熱を続け硫酸白煙を発生させる。</p> <p>6. <u>塩類溶解</u></p> <p>6) 酒石酸(10 w/v%) 5 mlおよび塩酸(1+1)10 mlを加え、静かに加熱して塩類を溶解したのち冷却する。</p> <p>7. <u>分 取</u></p> <p>7) メスフラスコ(容量50 ml)に移し入れ、水で洗浄して標線までうすめてよく振り混ぜる。10 mlをメスフラスコ(容量50 ml)に分取する。</p> <p>8. <u>呈 色</u></p> <p>8) 水15 ml、チオグリコール酸(10 w/v%) 2 mlを加えて振り混ぜ2分間放置する。塩酸(1+1)8 ml EDTA溶液(1 w/v%) 5 mlおよびスルホクロロフェノールS溶液(0.05 w/v%) 2 mlを加えたのち約70℃の水浴中で5分間加温する。</p> | <p>全操作にわたり空試験値を行ない結果を補正する。</p> <p>3) 流速は1 ml/分で行なう。</p> <p>5) 濃縮し過ぎて乾固させると低値の原因となるので硫酸白煙が発生し始めたら加熱をやめる。</p> <p>7) 呈色液中にニオブ量として100 μg以下になるように分取する。</p> <p>8) 呈色液中に塩酸(1+1)量は10 mlが適当であり、分取量を減らした場合は、塩酸(1+1)量が10 mlとなるよう調整して操作を行なう。</p> <p>(8) スルホクロロフェノールS溶液は、試薬自身の吸収があるので正確に添加する必要がある。呈色は50℃以上で完全であるが、温度の上昇と共に時間も短縮される。しかし100℃で</p> |

| 手順および操作  | 備考                                |
|--|-----------------------------------|
| <p>9. <u>測定</u></p> <p>10) 流水中で冷却したのち、水で標線までうすめて振り混ぜ、空試験液を対照として650nm付近の吸光度を測定する。</p> <p>10. <u>計算</u></p> <p>11) 検量線からニオブ含有量を求め、次の式からニオブ含有率を算出する。</p> $\text{ニオブ}(\%) = \frac{A}{W \times B} \times 100$ <p>A : 試料溶液のニオブ含有量(g)</p> <p>B : 試料溶液分取比</p> <p>W : 試料はかりとり量(g)</p> | <p>はやや低く目の傾向にあるので70℃5分の加温とした。</p> |

#### 5. 検量線の作成

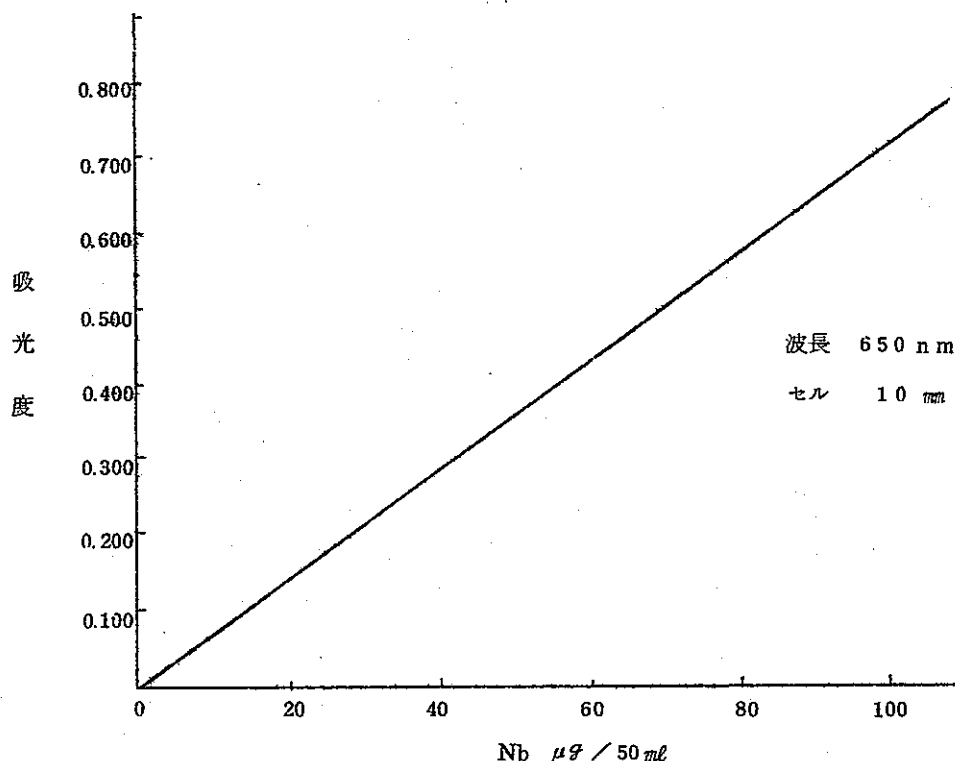
ジルカロイ(ニオブを含まないもの)1gをポリエチレン製ビーカー(容量200ml)にはかりとり、標準ニオブ溶液(Nb10μg/ml)0~12mlを段階的に加えたのち、手順および操作2~9に従って吸光度を測定し、ニオブ含有量と吸光度との関係線を作成する。

#### 6. 解説

- (1) 本法は、動燃が作製したジルカロイ標準試料(ZR5~ZR8)の微量ニオブを定量することを目的に実施したものでニオブを陰イオン交換樹脂により吸着、分離したのち、スルホクロフェノールSで呈色する方法で詳細には検討していない。
- (2) 標準ニオブ溶液の作製は通常金属ニオブを硝酸とふつ化水素酸で分解して用いるか、または、硝酸とふつ化水素酸で分解したのち、硫酸と硫酸アンモニウムを加え、白煙を発生したのち酒石酸溶液で希釈する方法が採用されているが、過酸化水素水数滴を添加することによりニオブの加水分解を防止することが可能なことから今回の実験に用いた。
- (3) ふつ化物-MIBK抽出-スルホクロフェノールS吸光光度法についても、本試料の分析結果を求めたのでその方法の概要は次の如くである。
  - 1) 試料の一定量をポリエチレン製ビーカー(容量200ml)にはかりとり、硫酸(1+3)10ml、ふつ化水素酸3mlを徐々に加え加熱分解する。硝酸(1+1)1mlを加え引き続き加熱して完全に分解し、冷却したのちふつ化水素酸25mlを加える。

- 2) ポリエチレン製分液漏斗 (容量 100 ml) に水で移し入れ、液量約 50 ml とする。  
 MIBK 20 ml を加え約 3 分間振り混ぜ、静置したのち下層の水溶液層を捨てる。洗浄液 (硫酸 (1+3) 4 ml, ふっ化水素酸 10 ml を加え水で 20 ml とする。) 20 ml を加え振り混ぜ静置したのち水溶液層を捨てる。この操作を 2 回繰り返す。
- 3) 水 10 ml を加え振り混ぜたのち、静置し水溶液層を白金ざらに移し入れる。この操作を 2 回繰り返す。硫酸 (1+1) 5 ml を加え静かに加熱し白煙を発生させる。以下本文手順 6 以降に準じて行なった。
- (4) 本法における検量線の一例を図 2 に示す。

図 2 検量線の一例



### 5-3 イオン交換分離 4-(2-ピリジルアゾ)-レゾルシン吸光光度法 (神鋼)

#### 1. 要 旨

試料を塩酸および、ふっ化水素酸で分解し、4N, HCl-6N, HF 溶液としたのち、あらかじめコンディショニングした陰イオン交換樹脂柱に通し、ニオブを吸着させ、基金属および合金元素から分離する。つぎに、この樹脂柱に 6N, HCl-0.25N, HF 溶液を通し、ニオブを溶離し、4-(2-ピリジルアゾ)-レゾルシン (以下 PAR と略す) 吸光光度法により定量する。

## 2. 適用範囲

本法は、ジルコニウムおよびジルコニウム合金中のニオブ 5 ppm以上の試料に適用する。

## 3. 試薬および装置

1) ふつ化水素酸, およびふつ化水素酸 ( 5 % )

2) 塩酸および塩酸 ( 2+1 )

3) 硝酸および硝酸 ( 1+1 )

4) 過塩素酸

5) 硫酸 ( 1+1 ), および硫酸 ( 1+4 )

6) 洗浄溶液: 塩酸 ( 4 N ) - ふつ化水素酸 ( 6 N )

塩酸 350 ml を水 300 ml に加え, つぎにふつ化水素酸 260 ml を加え, 冷却後水で 1 l にうすめる。

7) 再生溶液: 3, 6) に同じ

8) 溶離液 A: 塩酸 ( 6 N ) - ふつ化水素酸 ( 0.25 N )

塩酸 500 ml を水 400 ml に加え, つぎにふつ化水素酸 10 ml を加え, 冷却後水で 1 l にうすめる。

9) 溶離液 B: 塩化アンモニウム ( 3 M ) - ふつ化アンモニウム ( 1 M )

塩化アンモニウム 160 g を水 700 ml に溶解し, ふつ化水素酸 43 ml を加え, つぎに pH メーターを用い, アンモニア水を加えて  $\text{pH} = 6.0 \pm 0.1$  に調節したのち, 水で 1 l にうすめる。

10) アンモニア水

11) 標準ニオブ溶液 ( 10  $\mu\text{g}$  Nb/ml )

金属ニオブ ( 純度 99.9% 以上 ) 0.500 g をテフロンビーカー ( 100 ml ) にはかりとりふつ化水素酸 5 ml を加え, ポリエチレン製時計ざらでおおい, 硝酸 5 ml を滴加し, 加熱分解したのち, 蒸発乾固させる。冷却後, ふつ化水素酸 5 ml を加えて加熱し, 塩を溶解したのち放冷し, 水で 500 ml メスフラスコに移し入れ標線までうすめ, よく振り混ぜたのちただちにポリエチレンびんに移し入れて保存する。この溶液を原液とし, 使用のつど水で正しく 100 倍にうすめる。

12) 4-(2-ピリジルアゾ)-レゾルシン溶液 ( 0.03 % )

P A R 0.15 g を水酸化ナトリウム溶液 ( 5w/v% ) 約 1 ml に溶解し, 水で 500 ml にうすめる。

13) クエン酸ナトリウム-酢酸緩衝溶液

クエン酸三ナトリウム二水塩 15 g および酢酸ナトリウム, 三水塩 25 g を水 900 ml

に溶解する。この溶液に氷酢酸 4.5 ml を加え、水で 1 l にうすめる。

14) EDTA 溶液 (0.02 M)

EDTA・二ナトリウム二水塩 7.5 g を水 1 l に溶解する。

15) 水酸化ナトリウム溶液 (20 w/v%), および水酸化ナトリウム (5 w/v%)

16) 陰イオン交換樹脂

ポリエチレン管 (内径 10 mm φ, 長さ 250 mm) に水でぼぐした脱脂綿を約 5 mm の厚さに詰め、つぎに水でぼぐした強塩基性陰イオン交換樹脂 (Dowex 1×8, 100~200 mesh), 水中みかけ容積 5 ml を加えて沈降させたのち、さらに水でぼぐした脱脂綿を約 5 mm の厚さに詰める。流速が 1 ml/min となる様、脱脂綿の詰め方などを調節する。この樹脂柱は、使用にさきだち溶離液 B 100 ml, 水 200 ml および再生溶液 100 ml を通して樹脂を F-C 型としておく。

4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作   | 備 考   |
|---|---|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料 1.0 g を 1 ml のけたまではかりとり、ポリエチレンビーカー (100 ml) に移し入れる。</p>   | <p>1) 予想含有量に応じ、試料はかりとり量を変える。<br/>全操作を通じ、空試験を行ない結果を補正する。</p> |
| <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 塩酸 (2+1) 2.6 ml とふつ化水素酸 1.7 ml を加え水浴上で加熱分解したのち、硝酸 (1+1) 1 ml 滴加し、引き続き加熱して完全に溶解する。放冷後、水で 50 ml にうすめる。</p>   | <p>2) 洗浄溶液 A を用いて試料を分解しても良い。</p>                            |
| <p>3. <u>イオン交換分離</u></p> <p>3) この溶液を、前もって再生溶液 (塩酸 (4N)-ふつ化水素酸 (6N)) 50 ml を流しておいた陰イオン交換樹脂柱に流し入れる。</p> <p>4) つぎに洗浄溶液 (塩酸 (4N)-ふつ化水素酸 (6N)) 100 ml を数回に分けてポリエチレンビーカーを洗いながら樹脂柱に流し入れ、カラムを洗浄する。流出液はすてる。</p> <p>5) テフロンビーカー (200 ml) をカラムの下に受け溶離液 A (塩酸 (6N)-ふつ化水素酸 (0.25N) 100</p> | <p>3) Nb, Ta のみが樹脂に吸着される。</p> <p>5) Nb が溶離される。</p>          |



| 手順および操作   | 備考  |
|---|---|
| <p><i>ml</i>を通し、ニオブを溶離する。</p> <p>4. <u>定 量</u></p> <p>6) この溶離を熱板上で静かに濃縮し、(約1<i>ml</i>程度となるまで)、冷却後、ふつ化水素酸2<i>ml</i>でテフロンビーカーの壁を洗浄したのち、硝酸5<i>ml</i>、過塩素酸2<i>ml</i>および硫酸(1+1)4<i>ml</i>を加え、テフロン時計ざらでおおい、加熱してまず過塩素酸白煙およびつづいて、硫酸白煙を発生させ、完全に有機物を分離する。</p> <p>冷却後、テフロンビーカーの壁を少量の水で洗浄し、再び加熱して硫酸白煙を発生させたのち、室温まで冷却する。</p> <p>7) クエン酸ナトリウム-酢酸緩衝溶液20<i>ml</i>を加え、EDTA溶液15<i>ml</i>、およびPAR溶液15.0<i>ml</i>を加える。</p> <p>つぎにpHメータを用い、水酸化ナトリウム溶液(20w/v%)を加えてpH5.8±0.1に調節し、ニオブを呈色させる。メスフラスコ(100<i>ml</i>)に移し入れ、水で標線までうすめる。</p> <p>8) 約30分間放置したのち、この溶液の1部を光度計のセル(10mm)にとり、空試験液を対照として、波長545nm付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線からニオブで量を求める。</p> <p>5. <u>計 算</u></p> <p>9) ニオブ含有量を次式によって計算する。</p> $Nb(\text{ppm}) = \frac{A}{W}$ <p>A : Nb検出量(μg)</p> <p>W : 試料はかりとり量(g)</p> | <p>6) ニオブが高い試料(μオーダー)のものについては、加水分解を起こし、低値を示す事があるので試料はかりとり量および分取量、硫酸量などを考慮して操作を行なうと良い。</p> <p>7) ニオブ-PAR錯体はpH5.6~6.2で一定の吸光度を示す。</p> <p>PAR溶液はそれ自身、545nm付近に吸収をもつので添加量は一定にする。</p> <p>ニオブ-PAR錯体のモル比は1:1である。</p> |

#### 5. 検量線の作成

数個のテフロンビーカー(100*ml*)にそれぞれ、ニオブ標準溶液をニオブ量として0~200μgとなるように段階的に分取し、硫酸(1+1)4*ml*を添加し、加熱蒸発して、硫酸

白煙を発生させる。冷却後、テフロンビーカーの壁を少量の水で洗浄し、再び加熱して硫酸白煙を発生させたのち室温まで冷却する。以下4・7)以降の操作に従い、ニオブ含有量と吸光度との関係線を作成し、検量線とする。

#### 6. 解 説

- 1) ニオブ-PAR錯体の吸収極大は波長545nm付近にあり、呈色後少なくとも2時間は安定である。
- 2) 本法で呈色した場合ニオブ~200 $\mu$ gまではBeerの法則に従い、その時のニオブで1 $\mu$ gあたりの吸光度は0.00424(日立FPW4型, フィルター550nm, セル10mm)である。
- 3) 本法において、ニオブは、4N塩酸-0.25Nふっ化水素酸溶液80mlを通せば、ほぼ100%回収されるが、ティリング現象などを考慮し、100ml流すことにした。

## 6. 酸 素

### 6-1 真空融解法（動燃）

#### 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に通して水素を水に、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

本法は、ジルコニウム、ジルカロイ、ニオブ-ジルコニウム合金中の酸素含有率 0.001 ~ 0.5 % の試料に適用する。

#### 3. 試薬および装置

- 1) ヘリウムまたはアルゴン
- 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 お よ び 手 順   | 備 考  |
|---|--|
| <p>1. <u>試 料</u></p> <p>(1) 試料の調製</p> <p>1) 脱脂した工具で試料を適当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、</p> | <p>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。</p> |

| 操作および手順  | 備考   |          |             |            |     |          |     |
|--|--|----------|-------------|------------|-----|----------|-----|
| <p>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>(2) 試料はかりとり</p> <p>2) 酸素含有量に応じ、原則として表1に従ってはかりとる。</p> <p>2. 予備操作</p> <p>(3) 浴金属の調製</p> <p>3) 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、乾燥して使用する。</p> <p>(4) 黒鉛るつぼ類の組立て</p> <p>4) 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>5) 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>6) 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>7) 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>線、薄板、管など表面の機械研磨が困難なものは硝酸(1+1)にふつ化水素酸、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) 試料はかりとり量</p> <table border="1" data-bbox="874 660 1350 801"> <thead> <tr> <th>酸素含有率(%)</th> <th>試料はかりとり量(g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.001~0.05</td> <td>0.3</td> </tr> <tr> <td>0.05~0.5</td> <td>0.1</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: right;">表-1</p> <p>3) 白金は分析する試料の総重量の約7倍以上用意する。</p> | 酸素含有率(%) | 試料はかりとり量(g) | 0.001~0.05 | 0.3 | 0.05~0.5 | 0.1 |
| 酸素含有率(%)   | 試料はかりとり量(g)  |          |             |            |     |          |     |
| 0.001~0.05   | 0.3  |          |             |            |     |          |     |
| 0.05~0.5   | 0.1  |          |             |            |     |          |     |

| 操作および手順  | 備考  |
|--|---|
| <p>(5) 試料および金属浴の充てん</p> <p>8) 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>(6) 装置内の排気、黒鉛るつぼ類の脱ガス</p> <p>9) 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>10) 水銀拡散ポンプ、エセ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℃に調節する。</p> <p>11) 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げ、るつぼが約2,300℃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>12) 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℃までるつぼの温度を下げる。</p> | <p>12) 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0.006ml/min以下であればじゅうぶんな脱ガス状態とみなす。</p> <p>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。</p> |
| <p>3. 定量操作</p> <p>(7) 浴金属の脱ガス</p> <p>13) るつぼの温度を1,950℃よりやや高めに上げ、白金片を投入して脱ガスを行う。</p> <p>(8) ガス抽出</p> <p>14) るつぼの温度を1,950℃に保ち、コックC<sub>1</sub>を閉じ、コックC<sub>3</sub>を開き、つぎにコックC<sub>4</sub>およびC<sub>7</sub>を閉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。</p> <p>15) ピラニ真空計PG-2の指示が投入前と同</p>   | <p>13) 脱ガスの打ち切りは、ピラニ真空計(PG-2)の指示が、浴金属投入前とほぼ同じになったときとする。</p> <p>15) ピラニ真空計PG-2の指示がい</p>  |

| 操 作 お よ び 手 順   | 備 考  |
|---|--|
| <p>じになり、ピラニ真空計PG-3および油マンノメーターの読みがほぼ一定になったならばC<sub>3</sub>を閉じ、試料から抽出捕集した全ガスの圧力P<sub>1</sub> (mm Oil)を油マンノメーター(図23-7)で測定する。</p>   | <p>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。</p>         |
| <p>(9) ガス分析</p> <p>16) コックC<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>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。</p> <p>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<sub>4</sub>を閉じて、ふたたびガスを捕集し、その圧力P<sub>2</sub> (mm Oil)を測定する。</p> <p>18) コックC<sub>4</sub>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。</p> <p>19) 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<sub>4</sub>を閉じて残ガスを捕集し、その圧力P<sub>3</sub> (mm Oil)を測定する。</p> <p>20) コックC<sub>4</sub>および排気コックC<sub>5</sub>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。</p> | <p>16) (図23-1)の16→17→18→C<sub>7</sub>-10-C<sub>4</sub>→16の順序に循環させ、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。</p> |
| <p>4. 計 算</p> <p>⑩ 試料中の酸素含有率をつぎの式から算出する。</p> $\text{酸素(\%)} = \frac{(P_2 - P_2') - (P_3 - P_3')}{W} \times K_0 \times 100$ <p>P<sub>2</sub> : 捕集ガスから水素を除去したのちの残ガス圧力 (mm Oil)</p>  |  |

| 操作および手順   | 備考 |
|---|----|
| <p> <math>P_1'</math> : 空試験における捕集ガスから水素を除去したのちの残ガス圧力 (mm Oil)<br/> <math>P_2</math> : 二酸化炭素を凍結したのちの残ガス圧力 (mm Oil)<br/> <math>P_3'</math> : 空試験における二酸化炭素を凍結したのちの残ガス圧力 (mm Oil)<br/> <math>K_0</math> : 油マンノメーターの読み (mm) から酸素の重量 (g) を求める換算係数 (g/mm Oil)<br/> <math>W</math> : 試料はかりとり量 (g)<br/>           換算係数の求め方<br/> <math display="block">K_0 = \frac{W_0 \times 1/2}{P}</math> <math>K_0</math> : 換算係数 (g/mm Oil)<br/> <math>P</math> : 油マンノメーターの読み (mm Oil)<br/> <math>W_0</math> : ガスピペットの計量部から導入した標準ガス量 (g)         </p> |    |

### 5. 油マンノメーターの取扱

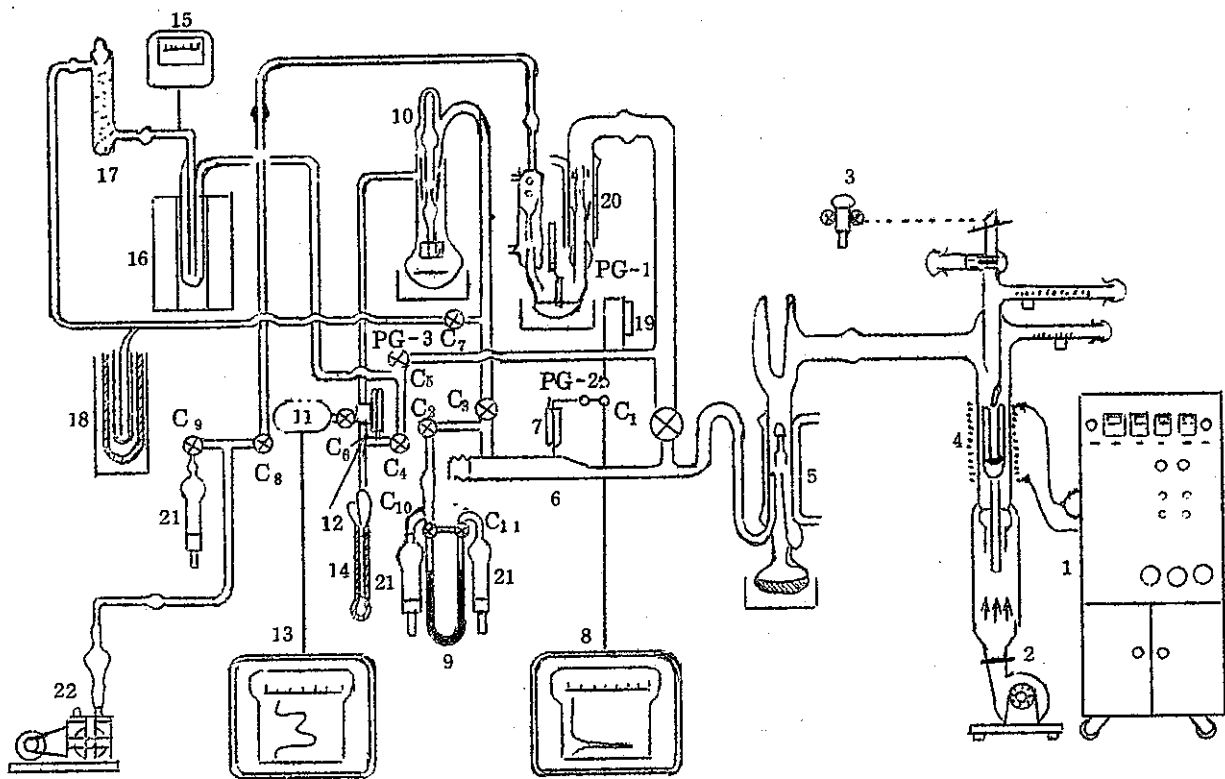
油マンノメーター (図 23-7) に新しく油を入れる場合はつぎの手順によって行う。

- (1) コック  $C_1$ ,  $C_4$ ,  $C_5$  および  $C_7$  を閉じ, コック  $C_2$  および  $C_3$  を開いて空気をガス分析系の定容測圧式ガス量測定部に導入する。系内が大気圧となったならば油マン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, 再蒸留したシリコン油を油だめに入れる。
- (2) 倒立位置のまま油マンノメーターを分析装置に装着し, コック  $C_4$  および排気コック  $C_6$  を開いて排気する。
- (3) ビラニ真空計 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, 油だめ内のシリコ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  $180^\circ$  回転させて油を油だめから U 字管部に移し入れる。

## 6. 解 説

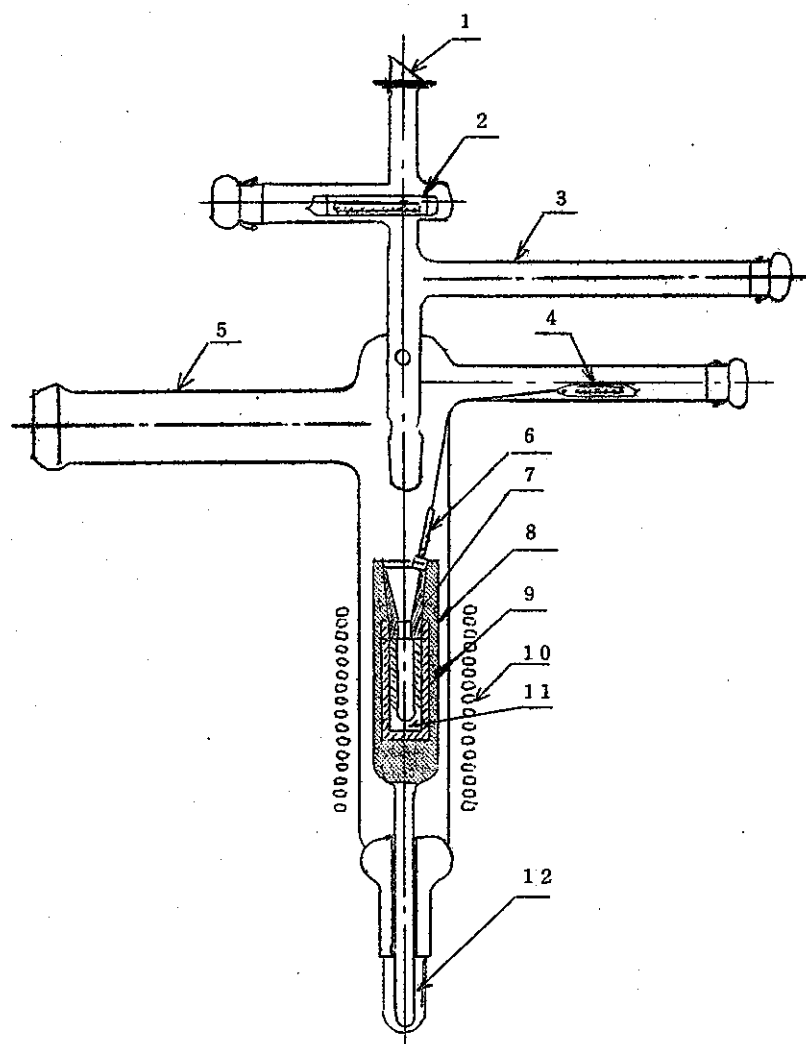
- (1) この方法はJISH1665を参考に作成した。
- (2) ジルコニウムと窒素の親和力がきわめて大きいため、この方法では窒素はほとんど抽出されない。
- (3) ジルコニウムおよびジルコニウム合金の酸素分析の場合は、必ず金属浴を使用しなければならない。炭素による還元反応の進行と同時に、副反応として高融点の炭化ジルコニウムが生成するので、金属浴を使用しないとルツボの内容物は次第に泥状となり、ついには全く固化してルツボの壁からの還元剤の炭素の供給が停止し、試料中の酸素と炭素との接触も妨げられて、酸素抽出の還元反応が不完全に終る結果となるから、これを防ぐため投入試料の全量が固体の炭化物となってもなお、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もっと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           | 12. ビラニ真空計PG-3                              |
| 2. 炉管冷却用送風機              | 13. ガス捕集曲線およびガス分析曲線記録計                      |
| 3. ルツボ内温度測定用光高温度         | 14. 油マンノメーター                                |
| 4. 真空融解炉                 | 15. 熱電対温度計                                  |
| 5. ガス抽出用水銀拡散ポンプ          | 16. 酸化銅管および電気炉                              |
| 6. 中間ガス捕集部               | 17. 五酸化リン脱水管                                |
| 7. ビラニ真空計PG-2            | 18. 冷却トラップ                                  |
| 8. ガス抽出曲線記録計             | 19. ビラニ真空計PG-1                              |
| 9. 空気・ガス導入用補助装置          | 20. 排気用水銀拡散エゼクターポンプ                         |
| C-1 定容測圧式ガス量測定部(ガス捕集部)   | 21. シリカゲル管                                  |
| 10. ガス捕集兼循環用水銀拡散エゼクターポンプ | 22. 油回転真空ポンプ                                |
| 11. ガスダメ                 | C <sub>1</sub> ~ C <sub>11</sub> 高真空用ガラスロック |

図22-1 ガス分析装置



- |              |                |
|--------------|----------------|
| 1. 直角プリズム    | 7. 黒鉛漏斗        |
| 2. シャッター     | 8. 石英管         |
| 3. 試料充てん用枝管  | 9. 黒鉛粉末        |
| 4. 黒鉛セン開閉用鉄棒 | 10. 高周波誘導加熱コイル |
| 5. ガス移送管     | 11. 二重黒鉛ルツボ    |
| 6. 黒鉛セン      | 12. 炉管底部炉セン    |

図 2 2 - 1 - 2 炉 管

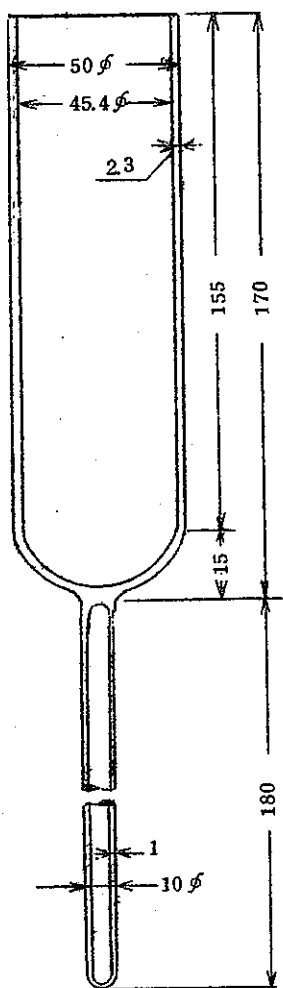


図22-2 石英管

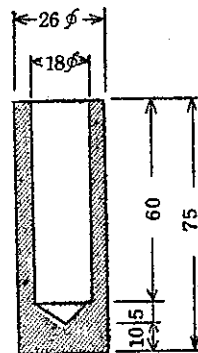


図22-3 内側ルツボ

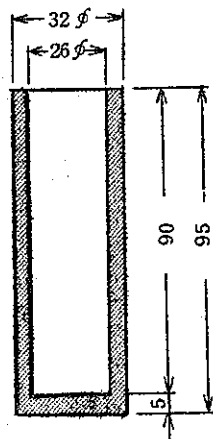


図22-4 外側ルツボ

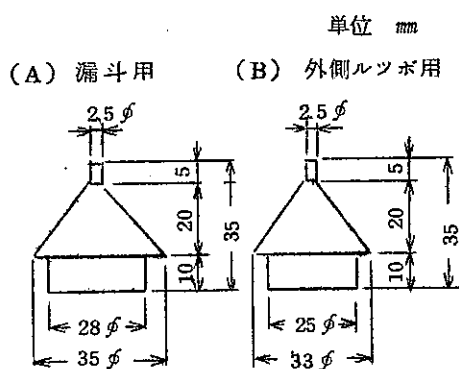


図22-5 円スライ形のフタ

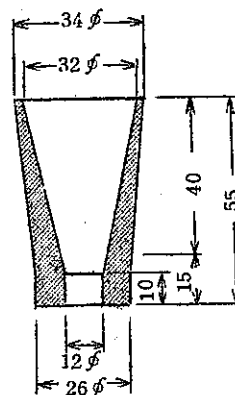


図22-6 黒鉛漏斗

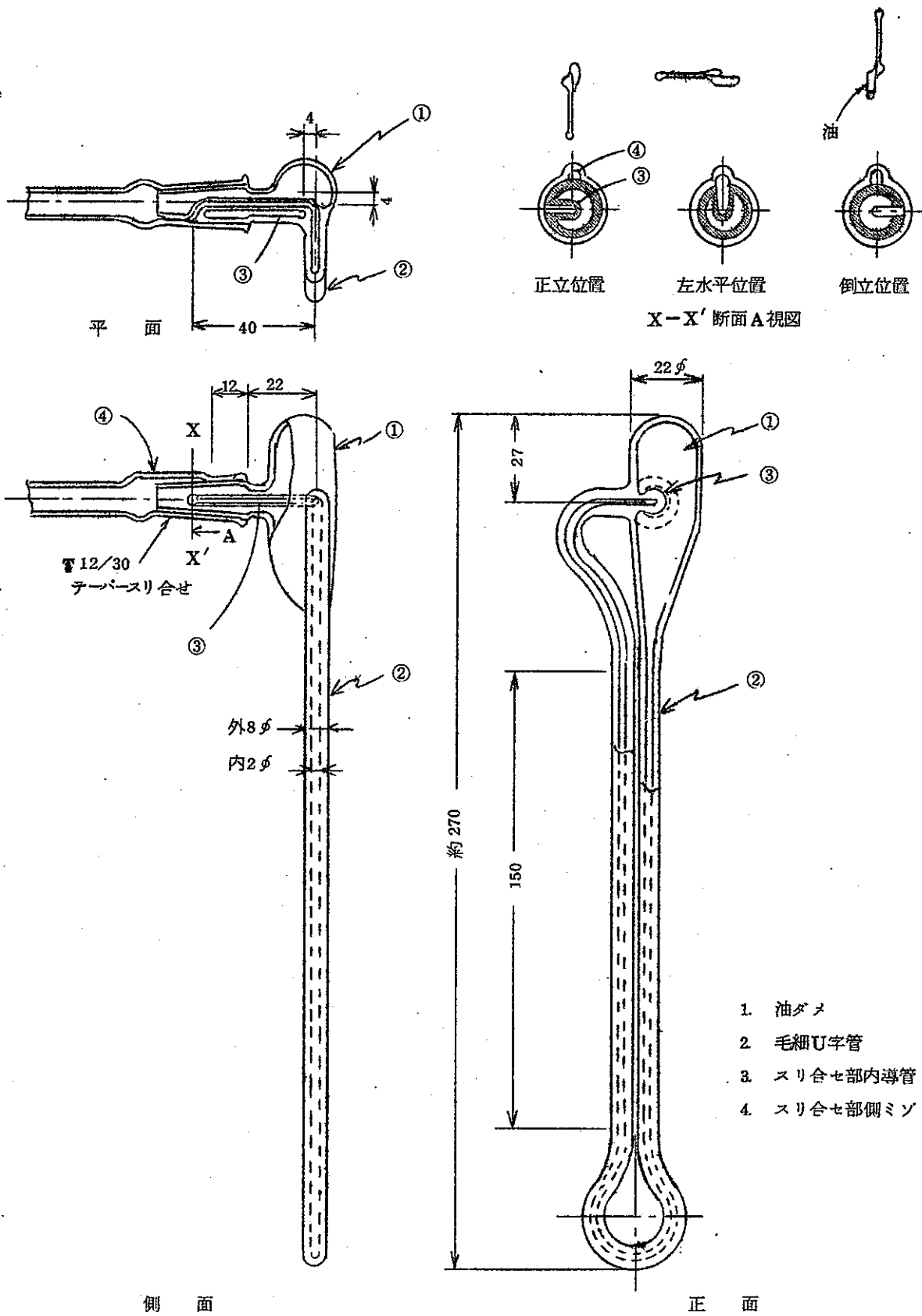


図22-7 油マノメータ

## 6-2 アーク融解，赤外線吸収法（住金）

### 1. 要 旨

アルゴン雰囲気中で黒鉛電極上の試料を白金とともにアーク放電により融解し，酸素を一酸化炭素として抽出し，あらかじめ排気してある測定室へアルゴンガスとともに送入する。この一定容積のアルゴンガス中の一酸化炭素濃度を赤外線吸収ガス分析計にて測定し，酸素を定量する。

### 2. 適用範囲

本法は，ジルコニウム，ジルカロイ，ニオブ-ジルコニウム合金中の酸素含有率 0.001 ~ 0.1 % の試料に適用する。

### 3. 試薬および装置

- 1) アルゴンガス（純度 99.99 % 以上）
- 2) 白金（酸素含有率 0.001 % 以下，直径 6.0 mm，厚さ 2.4 mm の円板（重さ 1.5 g））。
- 3) 黒鉛電極（試料用）および対電極。（図 3）
- 4) 標準ガス（一酸化炭素濃度 60 ~ 100 ppm，および 180 ~ 200 ppm，アルゴンバランスのものを用いる）
- 5) アセトン
- 6) 酸素標準試料：日本鉄鋼標準試料，ドイツ鉄鋼標準試料の酸素分析用のものを用いる。
- 7) 試料調整用工具：ペンチ，ヤスリ，金切鋸，小型センプン，小型ダイヤモンドグラインダ
- 8) 分析装置：アーク融解，赤外線吸収ガス分析装置（図 1，図 2）

| 操 作 手 順   | 備 考   |
|---|---|
| <p>1. 装置調整</p> <p>1) 冷却水を流し，油回転真空ポンプ，油拡散真空ポンプのスイッチを入れる。</p> <p>2) 赤外線ガス分析計の電源スイッチを入れ，アルゴンガスを流す。</p> <p>3) 標準ガス（一酸化炭素 100 ~ 200 ppm）を用いて赤外線ガス分析計のスパンチェックを行う。</p> <p>2. 試料調整</p> <p>4) 脱脂した工具で試料を適当な大きさに切断し</p> | <p>2) 赤外線ガス分析計はスイッチを入れてから安定するまでに数時間を要するので，通常終夜通電をしておく。</p> <p>4) 試料の大きさは，6 mm φ × 2 mm。</p> |

| 操 作 手 順  | 備 考  |
|--|--|
| <p>たのち、小型センパンまたはヤスリ、小型ダイヤモンドグラインダなどを用いて新しい表面が出るまで研磨する。</p> <p>5) アセトンで洗浄し、温風で溶剤を除去する。</p> <p>3. <u>試料の秤量</u></p> <p>6) 試料重量を正確に秤量し分析装置に充てんするまでデシケータ中に保存する。</p> <p>4. <u>白金の洗浄</u></p> <p>7) 白金は濃度酸に約10分間浸漬した後水洗、アルコールで脱水、アセトン中で洗浄、温風乾燥し、ふた付のガラス容器に保存する。</p> <p>5. <u>黒鉛電極の脱ガス</u></p> <p>8) アーク炉上部を取りはずし、炉内を清掃したのち、試料用黒鉛電極12個(うち1個は空試験用)を回転円板に取りつける。対電極を上部電極ホルダーに取りつけたのち再び炉を組立てる。</p> <p>9) 始めに油回転ポンプ、次に油拡散ポンプで炉内を<math>5 \times 10^{-4}</math> Torr 程度に排気する。</p> <p>10) 炉と排気ポンプとの間の電磁弁(図2のV3, V5)を閉じ、炉にアルゴンを充てんし、アーク電流45Aで30秒間放電を行う。炉内を排気し再びアルゴンを充てんする。</p> | <p>0.3gが標準である。線、薄板管などの場合はヤスリなどで表面を研磨してから、ベンチを用いて上記の標準形に近い形に成形する。線、薄板管など表面の機械研磨の困難なものは硝酸(1+1)にふつ化水素酸数滴を加え酸食液で表面処理後、水洗し溶剤による洗浄を行う。</p> <p>5) ヤスリまたはグラインダ、研磨紙(布)を用いて研磨した場合はアセトン中に浸漬するだけでなく、超音波洗浄を行う方がよい。</p> <p>6) 試量重量は0.3g±0.2gとし、小数点以下4桁まで求める。</p> <p>7) 厚さ2.4mm、直径6.0mmの円板一枚の重量は約1.5gである。シルカロイ中の酸素を完全に抽出するためには、白金重量は試料重量の4.5倍以上にすることが必要。</p> <p>10) 試料用電極と対電極との間隔は3~5mmとし、左の操作を12個の電極について行う。</p> <p>通常この操作は、最初のアルゴン充てん後に、操作切換スイッチを「脱ガス」にしてから、スタートの押釦スイッチを押すことにより自動的に行われる。</p> |

| 操 作 手 順   | 備 考  |
|---|--|
| <p>6. <u>白金板および試料の充てん</u></p> <p>11) 炉上部の試料そう入孔を開き，脱ガスの済んだ黒鉛電極の上に白金板を一枚ずつ乗せる。</p> <p>12) 白金板の上に試料を乗せる。</p> <p>13) 試料そう入孔を閉じた後炉内を排気し，アルゴンを充てんする。</p> <p>7. <u>試料の分析</u></p> <p>14) 始に，空試験用電極を対電極の下に移動させて，操作切換スイッチを「分析」にしたのち，スタートの押釦スイッチを押す。</p> <p>15) この空試験を2～3回連続して行い，炉内に空気の混入がないことを確認する。</p> <p>16) 対電極の下に試料の乗った黒鉛電極を移動させ，対電極と試料上部との間隔を約5mmに調節する。</p> <p>17) 分析操作スタートスイッチを押し試料の分析を開始する。</p> <p>18) 白金板のみについて，上記と同じ条件で分析操作を行い，白金板の空試験値を求める。</p> <p>8. <u>計 算</u></p> <p>19) 記録紙上の，CO濃度を読み取り，白金板および黒鉛電極の空試験値を差し引いたのち，あらかじめ作成した検量線を用いて，試料の酸素含有率を算出する。</p> $O \text{ ppm} = \frac{A_0 - (A_1 + A_2)}{W} \times f$ | <p>14) 分析操作スタートスイッチを押した後の分析操作は自動的に行われ，結果はチャートレコーダに表示，記録される。</p> <p>16) 間隔が小さいと，試料の融解初期の急激なガス放出により，融解金属球がふくれ上って対電極に付着，ショートする。</p> <p>17) アーク電流とアーク時間は，30A，30秒とする。</p> <p>19) 検量線は，鉄鋼標準試料（酸素専用鋼）および標準ガスなどを用いて作成する。</p> |

| 操 作 手 順   | 備 考 |
|---|-----|
| $A_0$ : 検量線より求めた試料の測定値 ( $O \mu g$ )<br>$A_1$ : 検量線より求めた黒鉛電極の空試験値<br>( $O \mu g$ )<br>$A_2$ : 検量線より求めた白金板の空試験値 ( $O \mu g$ )<br>$W$ : 試料重量 ( $g$ )<br>$f$ : 赤外線分析計の感度補正係数 |     |

解 説

- (1) この方法は Evens<sup>1)</sup> 等の報告を参考にして住友金属、中央技術研究所で開発したもので、<sup>2)</sup> その信頼性は真空融解法や他の不活性ガス雰囲気融解法に匹敵するものである。<sup>3)</sup>

参考文献

- 1) F.M.Evens, V.A.Fassel: Anal. Chem., 35, 1444 (1963)
- 2) 新見, 楠元, アーク溶解抽出, 赤外線吸収ガス分析方法による鋼中酸素迅速分析(第1報), 学振19委ガス分析協議会提出資料(19委8909, ガス391)(1969)
- 3) 学振19委ガス分析協議会提出資料, 酸素分析第II回 2 共同実験共通試料ステンレス鋼 E.F.G 中の酸素定量結果まとめ, (19委8334, 256)(1966)
- 4) R.K.Wing, V.A.Fassel, Anal. Chem., 41, 1606 (1969)



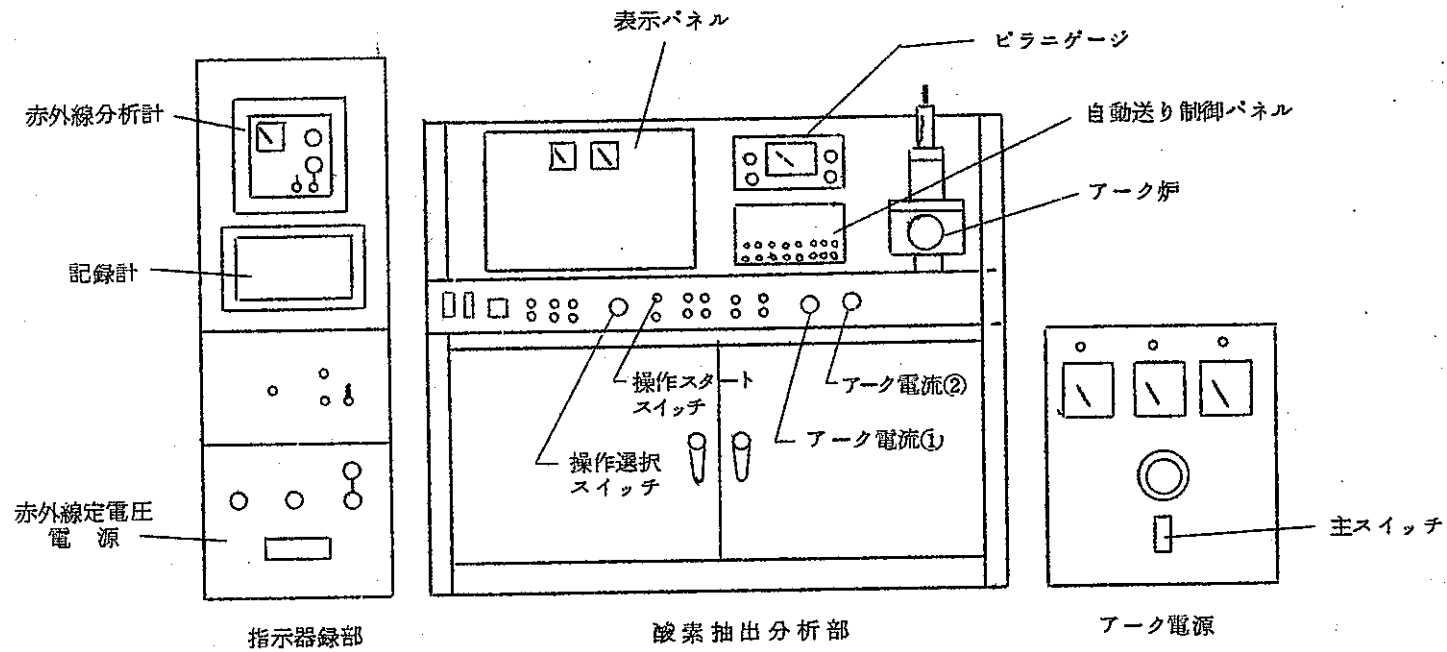


Fig. 1 アルゴンアーク-赤外線吸収酸素分析装置

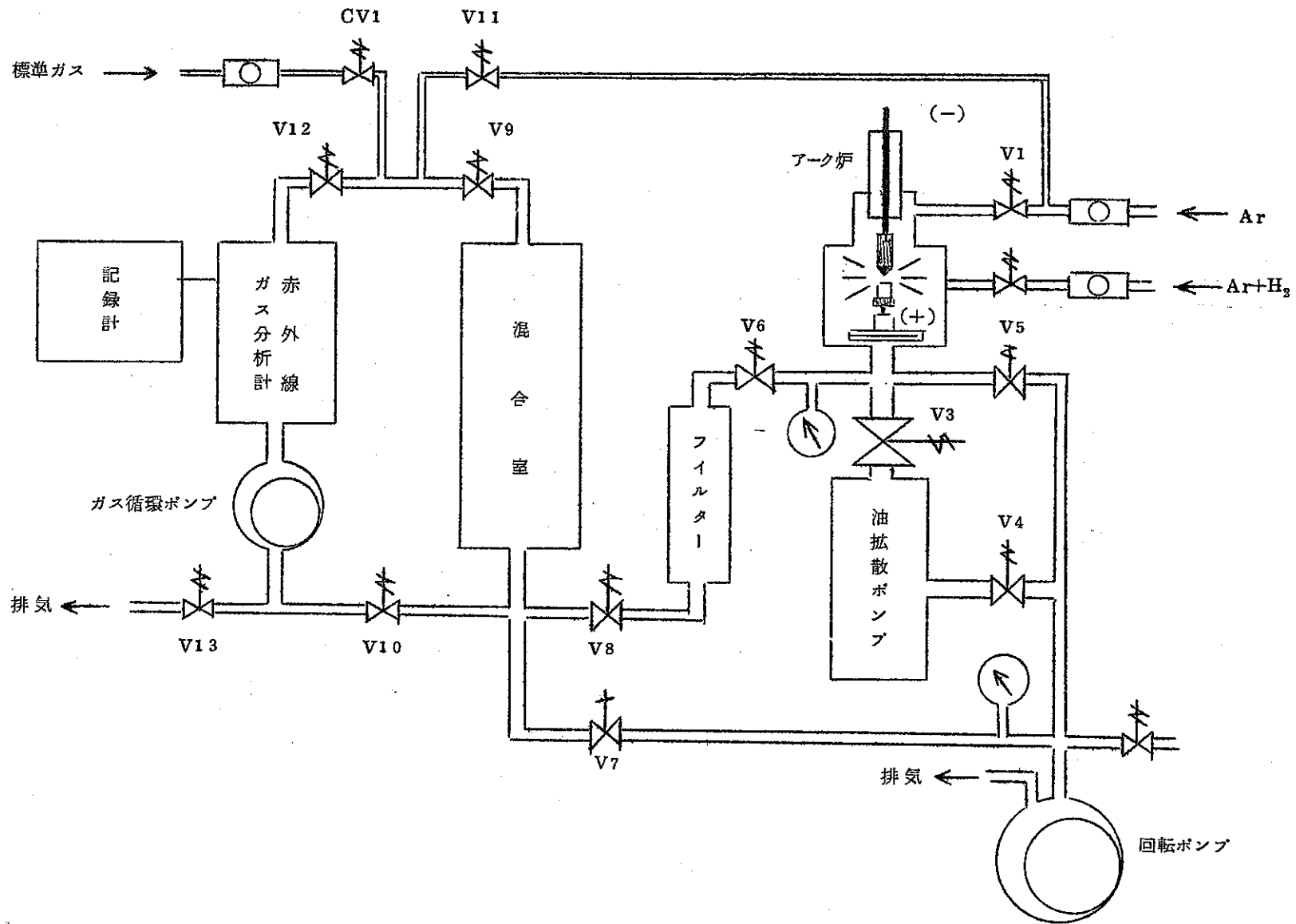
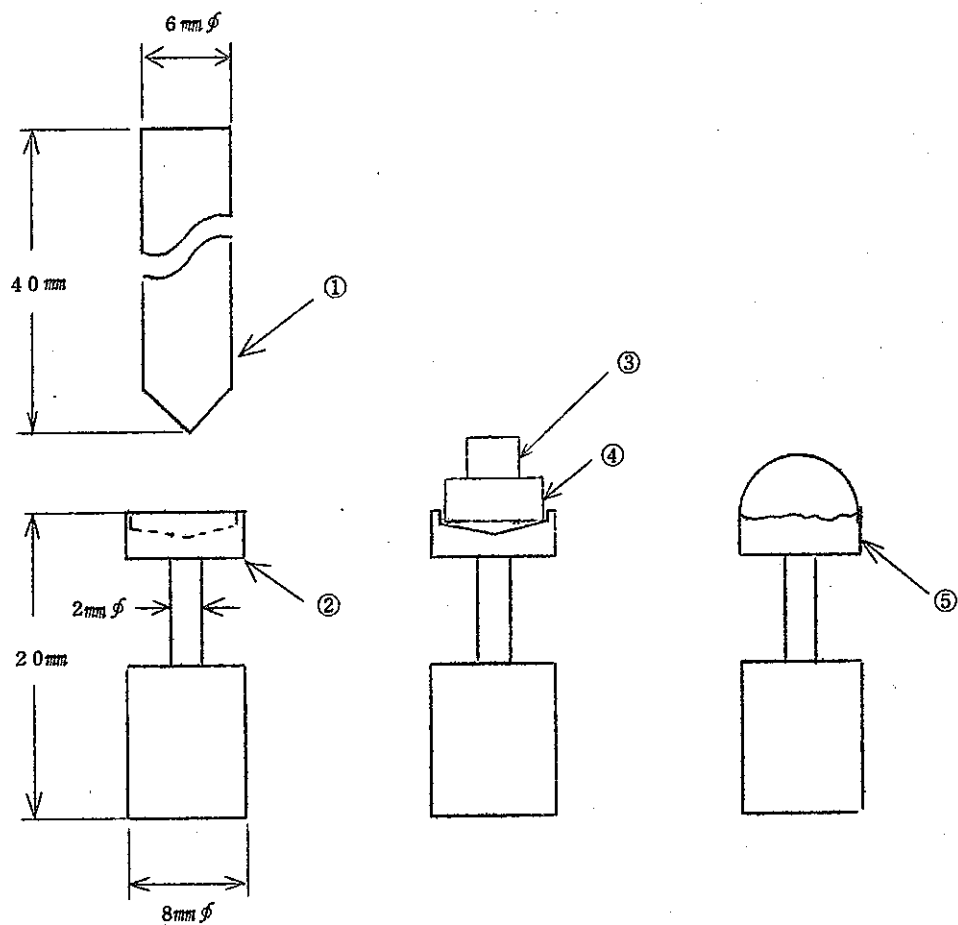


Fig. 2 アルゴンアーク融解-赤外線吸収分析法の原理図



- ① 対電極（黒鉛）
- ② 試料電極（黒鉛）
- ③ 分析試料
- ④ 白金板
- ⑤ 分析後の状態

Fig. 3 黒鉛電極および試料ののせ方

### 6-3 真空融解法（神鋼）

#### 1. 要 旨

真空中で試料を白金とともに黒鉛ルツボ中で融解し、試料中の酸素を一酸化炭素として抽出し定量する。

#### 2. 適用範囲

本法は、ジルコニウムおよびジルコニウム合金の酸素の定量に適用する。

#### 3. 試薬・材料および装置

- (1) アルゴン
- (2) 液体窒素
- (3) 白金
- (4) 酸化銅
- (5) 五酸化リン
- (6) 四塩化炭素，アセトンなど
- (7) 高真空用ワックス
- (8) 高真空用グリース
- (9) 装置：

リコー定容測圧式金属中ガス分析装置 S・H・O-Ⅲ 型この装置は次の主要部から構成されている。

##### (イ) ガス抽出系：

出力 3 kW の高周波誘導加熱装置で真空融炉内の黒鉛ルツボを加熱する方式であり、炉管はたて型でバイレックス製のものを使用し、その下部から黒鉛ルツボを収めた石英保護管をさし込んで組立てる。

##### (ロ) 中間ガス捕集系：

容積約 400 ml の空間を主体とした中間ガス捕集部に小形ピラニ真空計と、その指示により抽出曲線を記録する自動平衡記録計があり、装置内に空気または装置校正用標準ガス導入用のコックを用いガス抽出炉内の排気程度および空気、ガス導入程度を指示する水銀 U 字管マンオメーターがある。

##### (ハ) ガス分析系：

シリコン油を用いた油マンオメーターによる定容測圧部と、酸化銅管、五酸化リン脱水管、冷却トラップ、および小形ピラニ真空管からなる。

(⇒) 排気系：

排気用ガラス製水銀拡散エゼクターポンプ，油回転真空ポンプ，小形ピラニ真空系からなる。

4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考  |          |           |        |     |          |     |
|--|--|----------|-----------|--------|-----|----------|-----|
| <p>1. <u>試料調製</u></p> <p>1) 手のこで切断し，金ヤスリで新しい表面が出るまで研摩後，四塩化炭素，アセトンなどで洗浄を行ないホットドライヤーで乾燥する。</p> <p>2. <u>試料はかりとり</u></p> <p>2) 試料を正確にひょう量する。</p> <p>3. <u>ガス抽出系の脱ガス</u></p> <p>3) ルツボ類および試料などを充てんし装置内を排気して真空としたのち，所定の温度でガス抽出系の脱ガスを行なう。</p> <p>4. <u>測 定</u></p> <p>4) 金属白金浴の脱ガスを行ない，まず標準試料を分析して装置のチェックを行なったのち，試料を黒鉛ルツボに投入しガス抽出を行ない酸素を定量する。</p> <p>5. <u>計 算</u></p> <p>5) 空試験値を補正し，つぎの式によって算出する。</p> $\text{酸素(\%)} = \frac{K_0 (P_2 - P_3)}{W} \times 100$ <p>ここに</p> <p><math>K_0</math>：油マンノメーターの読み (mm Oil) から酸素の重量(g)を求める換算係数 (gO/mm Oil)</p> <p><math>P_2</math>：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)</p> | <p>1) あらかじめ試料と同種の金属をこすった細目ヤスリを使用する。</p> <p>2) 試料はかりとり量</p> <table border="1" data-bbox="838 801 1277 952"> <thead> <tr> <th>酸素含有率(%)</th> <th>はかりとり量(g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.05未満</td> <td>0.3</td> </tr> <tr> <td>0.05～0.5</td> <td>0.1</td> </tr> </tbody> </table> <p>3) 黒鉛粉末が噴出しないよう注意しながら徐々に出力を上げて，約2300℃以上で3～4時間規定の脱ガス状態に達するまで脱ガスを続ける。</p> <p>4) 抽出温度約1950℃で，試料はそれぞれ白金箔でつつむ，抽出時間は酸素含有率，浴の状態により異なるが約5分間行なう。</p> <p>5) 換算係数<math>K_0</math>の求め方は小容量のガスピペットにアルゴンガスをはかりとり，これを分析装置内に導入して測定し，標準ガスの量を酸素の重量(g)に換算しておく。</p> | 酸素含有率(%) | はかりとり量(g) | 0.05未満 | 0.3 | 0.05～0.5 | 0.1 |
| 酸素含有率(%)   | はかりとり量(g)  |          |           |        |     |          |     |
| 0.05未満   | 0.3  |          |           |        |     |          |     |
| 0.05～0.5   | 0.1  |          |           |        |     |          |     |

| 手 順 お よ び 操 作   | 備 考 |
|---|-----|
| <p><math>P_0</math> : 二酸化炭素を凍結固定したのちの残ガスの圧力 (mm Oil)</p> <p><math>W</math> : 試料はかりとり量 (g)</p> |     |

### 5. 解 説

- (1) この方法は、JIS.H1665-1966 ジルコニウムおよびジルコニウム合金の酸素分析方法に準じたもので、ガス量に応じてガス捕集部を3段階にわけている。
- (2) この方法では、酸素と共に水素も同時に定量されるが、酸素に比べると水素ははるかに微量であるため同時定量は行っていない。
- (3) 白金浴がその機能をじゅうぶん果たすために、また処理能力の増加、精度などから、試料をそれぞれ白金箔でつつみ定量している。

## 7. カルシウム

### 7-1 原子吸光分析法(動燃)

#### 1. 要 旨

試料をふっ化水素酸、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したのち、亜酸化窒素-アセチレン炎を使用して、422.7nm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、ニオブ-ジルコニウム合金およびオゼナイト合金中のカルシウム2ppm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0.005ppmである。

#### 3. 試薬および装置

- 1) ふっ化水素酸(1+4)
- 2) 硝酸
- 3) カリウム溶液(10mg/ml)。特級KCl19gを水に溶解し1ℓとする。
- 4) カルシウム標準溶液(5μg/ml)：特級CaCO<sub>3</sub>を100~105℃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) 原子吸光分析装置

パーキンエルマー社製403型

#### 4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考  |            |           |     |     |  |  |
|--|--|------------|-----------|-----|-----|--|--|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料1.0gをポリエチレン製ビーカー(100ml)に秤りとる。</p> <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 水約20mlを加え、さらにふっ化水素酸(1+4)10mlを加えポリエチレン製時計皿でふたをして分解する。</p> | <p>1) 試料はかりとり</p> <table border="1" style="margin: 10px auto; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: center;">Ca含有率(ppm)</th> <th style="text-align: center;">はかりとり量(g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">2 ~</td> <td style="text-align: center;">1.0</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"> </td> <td style="text-align: center;"> </td> </tr> </tbody> </table> <p>2) 分解後、不溶性残渣のある場合は硝酸数滴を加え水浴上で2~5分間加温して溶解する。</p> | Ca含有率(ppm) | はかりとり量(g) | 2 ~ | 1.0 |  |  |
| Ca含有率(ppm)   | はかりとり量(g)  |            |           |     |     |  |  |
| 2 ~  | 1.0  |            |           |     |     |  |  |
|  |  |            |           |     |     |  |  |

| 手順および操作  | 備考                                  |
|--|-------------------------------------|
| <p>3. 定容</p> <p>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 6 ml を加え水を標線まで加えてよく振りまぜる。</p> <p>4. 測定</p> <p>4) 亜酸化窒素-アセチレン炎を使用し波長 422.7 nm での吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線よりカリウム含有量を計算する。</p> | <p>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。</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  |
| 測定様式      | Concentration. ダイヤル目盛 100~200                          |
| ガス流量目盛    | N <sub>2</sub> O 40 - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 57 |
| 炎の状態      | 赤炎 5 ~ 7 mm  |
| バーナーヘッド位置 | 目盛 7.8   |

5. 検量線の作り方

分析試料と同主成分試料 1.0 g 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, 5 ml 添加し、カリウム 60 mg 相当量を加え標線まで水を加えてよくふりまぜ、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, Nb-Zr 合金共存による、カルシウム吸光度への影響は、50 ml 中に 1 g 共存で約 20% の減少となる。
- 2) 50 ml 中に 1.5 g 以上の試料が共存すると吸光度のパラッキが ±10% 程度となり測定不可能となる。

(鈴木, 大内)



### 3) 検量線の1例

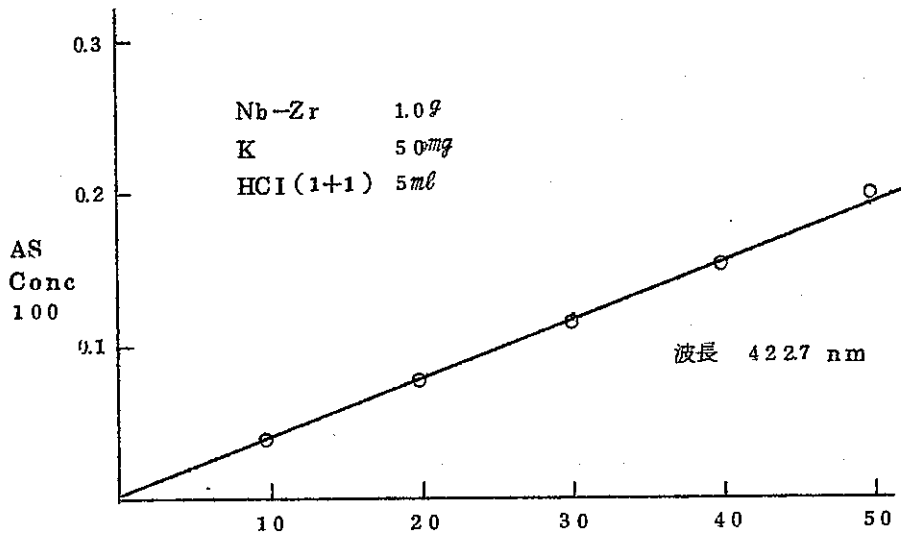


図4-1 カルシウム検量線の1例

## 7-2 原子吸光分析法(住金)

### 1. 要 旨

試料を、硫酸およびふっ化水素酸で分解し、硝酸ですずなどを酸化したのち、硫酸白煙を発生させる。酒石酸アンモニウムを加え、アンモニア水を用いてpH9~9.5に調節し、テノイルトリフルオロアセトン-メチルイソブチルケトンを加え、カルシウム錯体を抽出し、抽出液を、空気-アセチレンフレームに噴霧し、原子状に解離したカルシウムのスペクトル線吸収強度を原子吸光光度計で測定する。

### 2. 適用範囲

本法は、ジルコニウム、ジルカロイ合金中のカルシウム含有率0.0002%以上の試料に適用する。

### 3. 試薬および装置

- 1) 硝酸
- 2) ふっ化水素酸(1+1)
- 3) 硫酸(1+1)
- 4) アンモニア水

5) 酒石酸アンモニウム溶液 ( 1 M )

酒石酸アンモニウム 18.4 g を約 500 ml の水に溶解し、アンモニア水で pH を約 9.5 に調節し、液量約 1/5 量の 0.1 M テノイルトリフルオールアセトン-メチルイソブチルケトン溶液と激しく 5 分開振り混ぜたのち、水溶液層を水で湿したろ紙でろ過し、メチルイソブチルケトン層を完全に除去する。この溶液を水で全容を 1 l とする。

6) テノイルトリフルオールアセトン-メチルイソブチルケトン溶液 ( 0.15 M )

テノイルトリフルオールアセトン ( TTA ) 16.5 g を約 200 ml のメチルイソブチルケトンで溶解したのち、全量を 500 ml とする。(以下 TTA-MIBK 溶液と略す)

7) フェノールフタレイン溶液 ( 0.2W/V% )

フェノールフタレイン 0.2 g をエチルアルコール ( 95W/V% ) 100 ml に溶解する。

8) 標準カルシウム溶液 ( 1 μg/ml )

炭酸カルシウム 100~105℃ で約 1 時間乾燥したのち、0.125 g を塩酸 ( 1+1 ) 10 ml で溶解し、水を加えて正しく 500 ml にうすめる。この溶液 50 ml を正確に 500 ml にうすめる。この溶液を正確に 10 倍にうすめて使用する。

9) 分液漏斗 ( 容量 100 ml )

10) 振とう機

11) 原子吸光光度計

4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考   |
|--|---|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料 0.5 g を白金ざらにはかりとる。</p> <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 硫酸 ( 1+1 ) 5 ml および少量の水で試料を覆い、ふっ化水素酸 ( 1+1 ) 3 ml を少量づつ加えて、試料を分解する。</p> <p>3. <u>白煙発生</u></p> <p>3) 硝酸 0.5 ml を加えて、不溶解残さを分解したのち、静かに加熱して、硫酸白煙を発生したのち熱源より降ろす。</p> <p>4. <u>塩類溶解</u></p> <p>4) 水約 20 ml を加えて、静かに加熱して、塩類</p> | <p>1) 試薬のみの空試験を併行して実施する。</p> <p>2) ふっ化水素酸を添加すると、激しく反応するので注意して、少量づつ加える必要がある。</p> <p>4) ポリエチレン製ビーカーは、使用</p> |

| 手順および操作  | 備考  |    |    |       |      |        |          |       |  |       |  |      |  |         |  |        |  |      |  |    |  |
|--|---|----|----|-------|------|--------|----------|-------|--|-------|--|------|--|---------|--|--------|--|------|--|----|--|
| <p>を溶解したのち、ポリエチレン製ビーカー（容量100ml）に少量の水で洗い移し入れ、液量約50mlとしたのち水冷する。</p>  | <p>する前に塩酸（1+1）で充分洗浄したものを用いる。</p>  |    |    |       |      |        |          |       |  |       |  |      |  |         |  |        |  |      |  |    |  |
| <p>5. <u>pH調節</u></p>  |   |    |    |       |      |        |          |       |  |       |  |      |  |         |  |        |  |      |  |    |  |
| <p>5) 酒石酸アンモニウム溶液（1M）10mlを加え軽く振り混ぜ、フェノールフタレイン溶液（0.2W/V%）2~3滴およびアンモニア水8mlを加える。</p>  | <p>5) アンモニア水を加えた際溶液は微紅色を呈し、pHは9.0~9.5付近となるが、微紅色を呈さない時は、更に微紅色を呈するまでアンモニア水を加える。</p>   |    |    |       |      |        |          |       |  |       |  |      |  |         |  |        |  |      |  |    |  |
| <p>6. <u>抽出</u></p>  |   |    |    |       |      |        |          |       |  |       |  |      |  |         |  |        |  |      |  |    |  |
| <p>6) 分液漏斗（容量100ml）に移し入れ、水で液量約80mlとする。</p> <p>7) TTA-MIBK 溶液（0.15M）20mlを正確に加え、1分間激しく振り混ぜる。</p>   | <p>6) 分液漏斗は使用する前に、塩酸（1+1）で充分洗浄し、水洗する。更にTTA-MIBK 溶液で分液漏斗内を充分に洗浄したのち、水で分液漏斗内の有機溶媒を完全に洗浄除去したのち、使用する。</p>   |    |    |       |      |        |          |       |  |       |  |      |  |         |  |        |  |      |  |    |  |
| <p>7. <u>測定</u></p>  |   |    |    |       |      |        |          |       |  |       |  |      |  |         |  |        |  |      |  |    |  |
| <p>8) TTA-MIBK 層を共せん付三角フラスコ（容量30ml）にとり、この溶液を空気-アセチレンフレームに噴霧し、測定波長4227Åにおけるスペクトル線吸収強度を測定条件に設定した原子吸光光度計を用いて測定する。併行して検量線作成用標準溶液の吸光度を測定する。</p> | <p>8) 測定条件は、使用する装置に応じて最適条件をあらかじめ設定して用いる。</p>  |    |    |       |      |        |          |       |  |       |  |      |  |         |  |        |  |      |  |    |  |
|  | <table border="1"> <thead> <tr> <th>項目</th> <th>条件</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>分析線 Å</td> <td>4227</td> </tr> <tr> <td>使用フレーム</td> <td>空気-アセチレン</td> </tr> <tr> <td>ランプ電流</td> <td></td> </tr> <tr> <td>スリット巾</td> <td></td> </tr> <tr> <td>空気流量</td> <td></td> </tr> <tr> <td>アセチレン流量</td> <td></td> </tr> <tr> <td>バーナー位置</td> <td></td> </tr> <tr> <td>目盛拡大</td> <td></td> </tr> <tr> <td>測定</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> | 項目 | 条件 | 分析線 Å | 4227 | 使用フレーム | 空気-アセチレン | ランプ電流 |  | スリット巾 |  | 空気流量 |  | アセチレン流量 |  | バーナー位置 |  | 目盛拡大 |  | 測定 |  |
| 項目   | 条件  |    |    |       |      |        |          |       |  |       |  |      |  |         |  |        |  |      |  |    |  |
| 分析線 Å  | 4227  |    |    |       |      |        |          |       |  |       |  |      |  |         |  |        |  |      |  |    |  |
| 使用フレーム   | 空気-アセチレン  |    |    |       |      |        |          |       |  |       |  |      |  |         |  |        |  |      |  |    |  |
| ランプ電流  |   |    |    |       |      |        |          |       |  |       |  |      |  |         |  |        |  |      |  |    |  |
| スリット巾  |   |    |    |       |      |        |          |       |  |       |  |      |  |         |  |        |  |      |  |    |  |
| 空気流量   |   |    |    |       |      |        |          |       |  |       |  |      |  |         |  |        |  |      |  |    |  |
| アセチレン流量  |   |    |    |       |      |        |          |       |  |       |  |      |  |         |  |        |  |      |  |    |  |
| バーナー位置   |   |    |    |       |      |        |          |       |  |       |  |      |  |         |  |        |  |      |  |    |  |
| 目盛拡大   |   |    |    |       |      |        |          |       |  |       |  |      |  |         |  |        |  |      |  |    |  |
| 測定   |   |    |    |       |      |        |          |       |  |       |  |      |  |         |  |        |  |      |  |    |  |

| 手順および操作   | 備考 |
|---|----|
| <p>8. 計算</p> <p>9) 試料溶液の吸光度を検量線にそり入して、カルシウム含有率を算出する。</p> $\text{カルシウム}(\%) = \frac{A}{W} \times 100$ <p>A : 試料溶液カルシウム含有量(g)<br/>W : 試料はかりとり量(g)</p> |    |

### 5. 検量線の作成

カルシウム含有率 (Ca < 2 ppm) の低い、分析値既知のジルカロイ 2 標準試料 0.5 g を白金さらにはかりとり、手順および操作 2 に従って分解する。これに標準カルシウム溶液 (1 μg/ml) 0~15 ml を段階的に加え、以下手順および操作 3 以降に従って吸光度を測定し、カルシウム量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。

または、ジルコニウムを添加せず標準カルシウム溶液 (1 μg/ml) 0~15 ml を段階的に加え、手順および操作 1)~7) に従って吸光率を求める。吸光度に抽出率を補正し、補正した吸光度とカルシウム量との関係線を求め、検量線としてもよい。なお微量域のカルシウムの抽出率は日によって若干の変動を伴うことがあるので、カルシウム 20 ppm 水準のものについて、併行して抽出を行なって求めた抽出率で補正する。

### 6. 解説

1) ジルカロイ中の微量カルシウム定量法としては、JAERI-4050 に記載されている如く、蛍光分析法、よう化物昇華法等があるが、これらの方法は操作が煩雑で日常の作業分析には適用されにくいので、近年著しく発展をしている原子吸光法を用いることにしたが直接法では、カルシウム 50 ppm 以下の場合感度および再限性が悪く定量困難であったので、TTA-MIBK による抽出法を採用する方法を試み、TTA は、ジルコニウムの抽出試薬として知られているが、酒石酸を加え pH 8 以上で抽出した場合、ジルコニウムはマスキングされて、カルシウムはほぼ定量的に抽出されるので操作が簡単となり、カルシウムの汚染も少なく、また分析精度も良好であるので作成したものである。

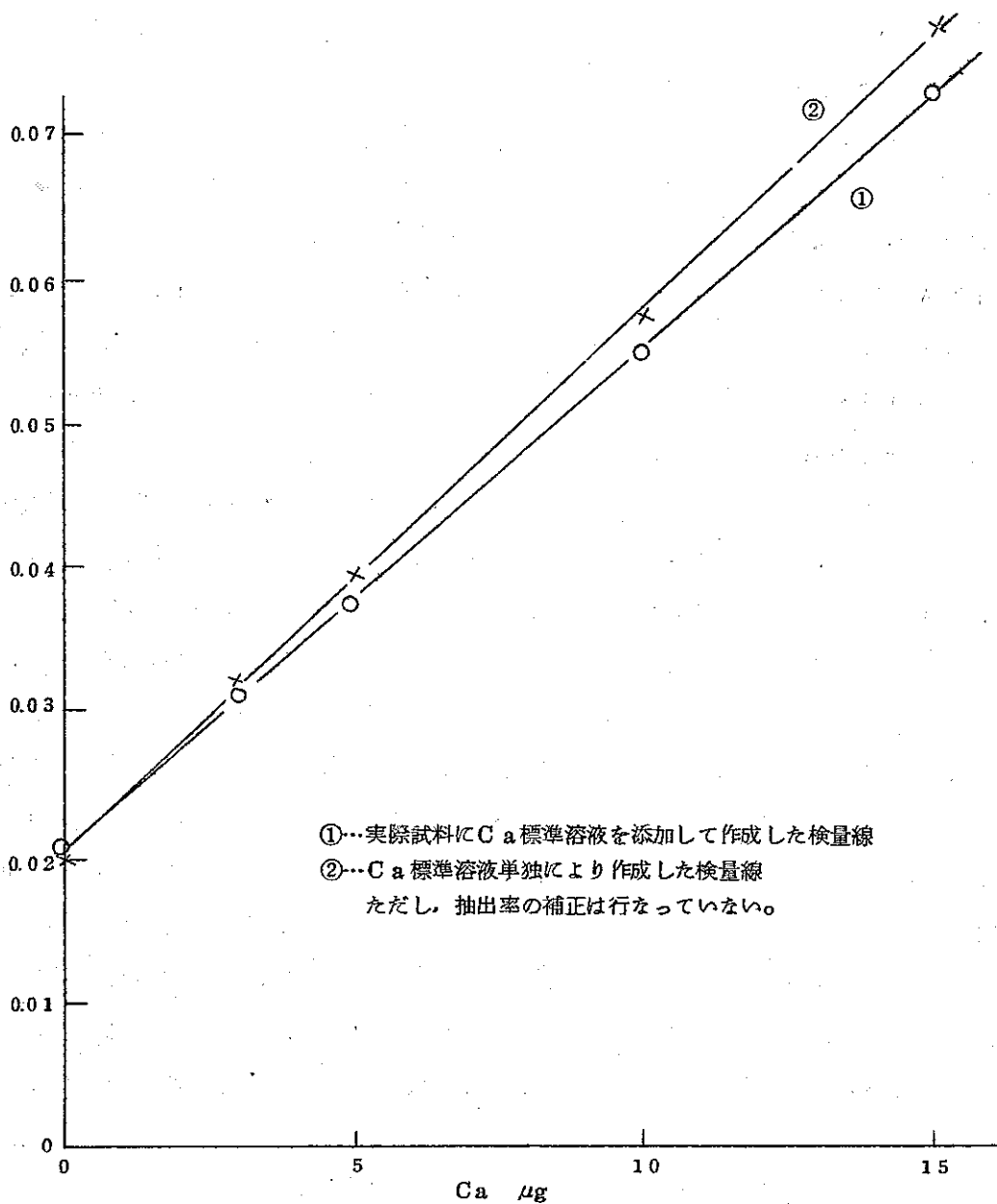
2) 原子吸光装置による最適測定条件の一例を表 1 に示す。

表1 測定最適条件 装置バーキソネルマ303型

| 項目      | 条件                         |
|---------|----------------------------|
| 測定波長    | 4227 Å                     |
| ランプ電流   | 10 mA                      |
| スリット巾   | 4 (1 mmに相当する)              |
| アセチレン流量 | 5.0 目盛 (2 l/minに相当する)      |
| 空気流量    | 8.5 目盛 (20 l/minに相当する)     |
| バーナ高さ   | 2.0 目盛 (バーナー上から16 mmに相当する) |

- 3) TTA-MIBK 溶液によるカルシウムの抽出は、カルシウム単独溶液の場合には pH 7.5 以上で、ジルコニウムが 0.5 g 共存する場合には pH 8 以上でカルシウムの抽出率は一定値となるので、抽出時の pH を 9.0 ~ 9.5 に調節することにしたが、ジルコニウム 0.5 g を含む溶液では、カルシウム単独溶液と比べて吸光率は低下する。この原因としては、ジルコニウムの影響を受けて抽出率が低下するものと考えられる。また、ジルコニウム共存量が多くなるに従って吸光度は低下する傾向にある。
- 4) TTA 濃度については、カルシウム単独溶液からの抽出では、TTA 濃度が 0.05 M のとき最大吸光率を示し、濃度が増大するに従って吸光率が低下する傾向が認められ、ジルコニウム 0.5 g を含む溶液では、0.05 M 濃度では吸光率は低値を示し、0.075 ~ 0.15 M でほぼ一定の吸光を示すが、0.2 M になると吸光度は低下する傾向が認められた。
- 5) TTA-MIBK 溶液による抽出率については、0.1 および 0.15 M TTA-MIBK 溶液で抽出した場合、カルシウム単独溶液においては 1 回の抽出によりほぼ完全に行なわれるが、ジルコニウムを 0.5 g 含む溶液からは 0.1 M 溶液では約 90% の抽出率で 0.15 M 溶液からは約 96% と抽出率は向上する。通常分析方法としては、0.1 M TTA-MIBK 溶液により二回の抽出操作を行ない抽出液を合せて一定量とし、その溶液より原子吸光率を測定しカルシウムを定量するが、この方法によれば溶媒増加による感度低下および操作が煩雑となり、所用時間も長くなるので、一回抽出法を用いることとした。ジルコニウム共存時のカルシウム抽出率は低下するが、抽出率はほぼ一定と安定しているため、0.15 M TTA-MIBK 溶液を用いることとし、ジルコニウム共存で検量線を作成することとした。
- 6) 分解酸に用いる硫酸量および、ふっ化水素酸量については、試料分解後硫酸白煙処理を行なうことにより揮散することで問題はないが、硫酸量は、多くなるに従って、わずかではあるが、吸光度が低下する傾向があるので、試料の硫酸白煙処理を行なうために必要な量として、硫酸 (1+1) 5 ml を用いることとした。

- 7) ジルコニウムをマスクングするために比較的抽出にも影響の少ないと考えられる、酒石酸アンモニウムを用いることにしたが、ジルコニウム 0.5  $\mu$ g をマスクングするためには、1 M 酒石酸アンモニウム溶液 6 ml 以上で可能であるが、安全を見込で 1.0 ml を用いることとした。また酒石酸アンモニウム量による吸光度におよぼす影響はほとんど認められない。
- 8) 共存元素の影響については、シルカロイ 2 の添加主成分である鉄、ニッケル、クロムおよび原材料ジルコニウムスポンジ中に含まれる元素については、最大誤差 2  $\mu$ g 程度であり、ニオブについても 4% 程度（実際試料を用いて検討した）までは同様の誤差で、特に大きな影響をおよぼす元素は認められなかった。
- 9) 検量線の一例を図 1 に示す。



### 7-3 原子吸光分析法（神鋼）

#### 1. 要 旨

試料をふっ化水素酸、硝酸で溶解し、カリウム溶液を添加し、定容とする。亜酸化窒素-アセチレンフレームに溶液を噴霧し、 $4227\text{\AA}$ の吸光度を測定する。

#### 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10ppm以上の試料に適用する。

#### 3. 試薬および装置

1) ふっ化水素酸（1+4）

2) 硝酸

3) カリウム溶液（ $10\text{mg/ml}$ ）：塩化カリウム19gを水に溶解し1ℓとする。

4) カルシウム標準溶液（ $5\mu\text{g/ml}$ ）：炭酸カルシウムを $100\sim 105^\circ\text{C}$ で1時間乾燥後、 $0.125\text{g}$ をはかりとり、少量の水で溶解し、塩酸（1+1）を除々に加える。500mlメスフラスコに移し入れ水で標線までうすめ、より振り混ぜてカルシウム標準原液とする。この溶液を水で20倍にうすめてカルシウム標準溶液とする。

5) 原子吸光分光分析装置

#### 4. 操 作

| 操 作 手 順  | 備 考  |
|--|--|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料1.0gを1mgのけたまではかりとり、ポリエチレンビーカーに移し入れる。</p>                | <p>1) 全操作を通じ、空試験を行ない、結果を補正する。</p> <p>2) 分解後、不溶性残渣が認められる場合は、硝酸数滴を加え溶解する。</p> <p>3) ポリプロピレン製メスフラスコは容量が不均一なものが多いので、容量を検定しておく。</p> |
| <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 水約20mlを加え、さらにふっ化水素酸（1+4）10mlを加えポリエチレン製時計皿でふたをする。</p>          |  |
| <p>3. <u>希 釈</u></p> <p>3) ポリプロピレン製メスフラスコ（50ml）に移し入れ、カリウム溶液6mlを加え、水で標線までうすめてよく振り混ぜる。</p> |  |
| <p>4. <u>測 定</u></p> <p>4) 亜酸化窒素-アセチレンフレームに溶液を噴</p>                                      |  |

| 操 作 手 順  | 備 考 |
|--|-----|
| 霧し、4227Åの原子吸収を測定する。<br>5. 計 算<br>5) 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。<br><br>カルシウム含有量 (ppm) = $\frac{A}{W}$<br><br>A : Ca 検出量 (μg)<br>B : 試料はかりとり量(g) |     |

### 5. 検量線の作成

カルシウム含有率の低い (Ca < 2 ppm) 分析試料と同主成分試料 1.0 g を 6 個のポリエチレンビーカーにはかりとり、試料分析操作と同様に溶解し、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, 5 ml 添加し、カリウム溶液 6 ml を加え、水で標線までうすめて、よく振り混ぜ、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。

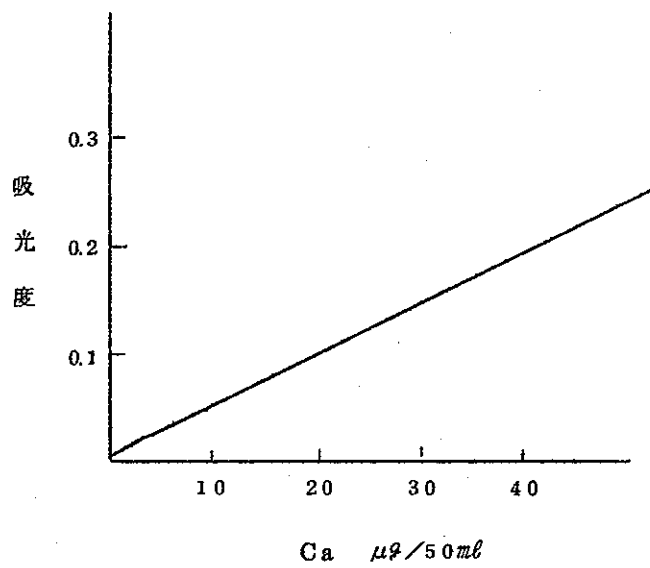
### 6. 解 説

- 1) 本法は N841-72-21 (動燃技術レポート), JAERI-4050 を参考にして作成した。
- 2) 50 ml 中に 1.5 g 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) 原子吸光光度法は種々のファクターを含むので、実試料と並行して検量線を作成する。
- 4) 測定条件の 1 例を示す。(日本ジャーレルアッシュ AA1 型)

|          |   |
|----------|---|
| 中空陰極ランプ  | Ca  |
| 測定波長 (Å) | 4227  |
| ランプ電流値   | 8 mA  |
| 予備点灯時間   | 20 min  |
| スリット幅    | 100 μ   |
| バーナー高さ   | 7 mm  |
| 燃 料      | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 4.8 l/min, N <sub>2</sub> O 5.4 l/min |
| 赤色炎長さ    | 15 mm   |



5) 検量線の1例を示す。



## 8. タンタル

### 8-1 ビクトリアブルー-B吸光光度法(動燃)

#### 1. 要 旨

試料を塩酸ふっ化水素酸で分解したのち、硝酸を加えて溶解する。6N-ふっ化水素酸-4N-塩酸溶液としたのち、陰イオン交換樹脂を通してタンタルを吸着させ、ついで10N-硝酸-3N-ふっ化水素酸溶液を用いて溶離する。溶離液をふっ化水素酸-硫酸溶液として、ビクトリアブルー-Bを添加して発色させ、ベンゼンに抽出して吸光度を測定しタンタルを定量する。

#### 2. 適用範囲

本法はジルコニウムおよびジルコニウム合金のタンタル含有量2ppm以上の分析に適用できる。

#### 3. 試薬および装置

- 1) 再生溶液：塩酸350mlを水300mlに加え、つぎにふっ化水素酸260mlを加えて水で1ℓとする。
- 2) 洗浄溶液A：1)の再生溶液と同じ。
- 3) 溶離液T：硝酸714mlとふっ化水素酸115mlを水で1ℓとする。
- 4) 溶離液N：塩酸330mlを水300mlに加え、つぎにふっ化水素酸10mlを加えて水で1ℓとする。
- 5) タンタル標準溶液：金属タンタル0.100gをポリエチレンビーカー(100ml)にはかりとり、ふっ化水素酸(46%)20mlで溶解し、ポリエチレン製メスフラスコ(100ml)に移し、水で100mlとし標準原液とする。この原液より分取し2.0μg/mlタンタル標準溶液を作成する。
- 6) ビクトリアブルー-B ( $2.4 \times 10^{-3} M$ )：ビクトリアブルー-B 0.600gを水500mlに溶解する。
- 7) 硫酸(18N)
- 8) ふっ化水素酸(5N)
- 9) 陰イオン交換樹脂：イオン交換カラム(図参照)に陰イオン交換樹脂Dowex 1-×4(50~100メッシュ、水中みかけ容積25ml)を入れる。溶離液N 50ml、溶離液T 50ml、水100ml、つぎに再生溶液50mlを流速2ml/minに調節して流し樹脂をF-cℓ型として用いる。使用前に再生溶液100mlを流す。

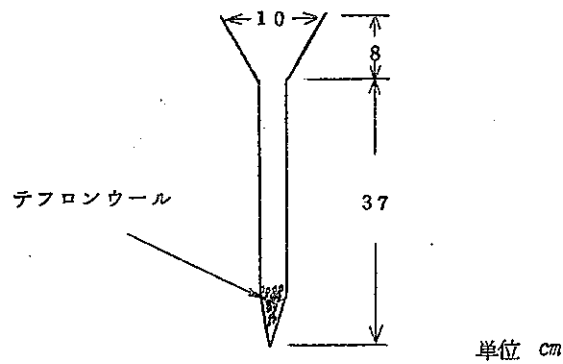


図 イオン交換カラム

4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考  |           |            |        |     |  |  |
|--|--|-----------|------------|--------|-----|--|--|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料 1 g をポリエチレンビーカー (容量 100 ml) にはかりとる。</p> <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 塩酸 (2+1) 2.6 ml とふっ化水素酸 1.7 ml を加え、水浴上で加熱分解したのち、硝酸 (1+1) 1 ml を加え、ひきつづき加熱して完全に溶解する。</p> <p>3) 室温まで放冷し、水を加えて 5.0 ml に薄める。</p> <p>3. <u>イオン交換分離</u></p> <p>4) あらかじめ調整してある陰イオン交換樹脂柱に試料溶液を約 1 ml / 分の流速で通過させる。</p> <p>5) つぎに洗浄溶液 A 200 ml を数回に分けてビーカーを洗浄しながら樹脂柱を通し、洗浄する。流出液はすてる。</p> <p>6) 溶離液 N 200 ml を流し、ニオブ等を分離する。流出液はすてる。</p> <p>7) ポリエチレン製ビーカー (容量 300 ml) を樹脂柱下に置き、溶離液 T 250 ml を流してタンタルを溶離する。</p> | <p>1) 試料はかりとり量</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th style="text-align: center;">含有率 (ppm)</th> <th style="text-align: center;">はかりとり量 (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">2 ~ 30</td> <td style="text-align: center;">1.0</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"> </td> <td style="text-align: center;"> </td> </tr> </tbody> </table> <p>4) イオン交換樹脂柱はあらかじめ準備する。</p> <p>6) この溶出液をもちいてニオブを定量することができる。</p> | 含有率 (ppm) | はかりとり量 (g) | 2 ~ 30 | 1.0 |  |  |
| 含有率 (ppm)  | はかりとり量 (g)   |           |            |        |     |  |  |
| 2 ~ 30   | 1.0  |           |            |        |     |  |  |
|  |  |           |            |        |     |  |  |

| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考 |
|--|-----|
| <p>4. <u>濃 縮</u></p> <p>8) 溶離液を水浴上で、約200 mlになるまで濃縮し、ポリエチレン製メスフラスコ(容量250 ml)に移し入れ水で標線まで希薄する。</p> <p>5. <u>分 取</u></p> <p>9) タンタル量が10~30 <math>\mu\text{g}</math> になるよう適宜分取し、石英ビーカー(50 ml)に入れる。</p> <p>10) 過塩素酸2 ml, 硫酸1 mlを加えて電熱器上で完全に白煙が出なくなるまで乾固する。つづいて硫酸(18N)6.6 ml, ふっ化水素酸(5N)3.0 ml加え、わずかに白煙が発生するまで加熱する。ビーカーの内壁を少量の水で流し、再び加熱をくり返す。</p> <p>6. <u>抽 出</u></p> <p>11) 冷却後、石英分液ロート(容量100 ml)に移し入れ、ふっ化水素酸(5N)3 mlを加え水で全量26 mlに薄める。つづいてビクトリアブルー-B 4.0 ml, ベンゼン20.0 ml を加えて30秒間振りまぜて、有機層を分離する。</p> <p>7. <u>測 定</u></p> <p>12) ベンゼン層を脱脂綿を用いてろ過し、10 mmセルに移し、試薬ブランクを対照にして波長640 nm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タンタル量を求める。</p> |     |

#### 5. 検量線の作成

タンタル標準溶液(2.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$ )の0~15 ml を石英分液ロート(容量100 ml)段階的にとり、硫酸(18N)6.6 ml, を加え、手順および操作7)より操作して吸光度を測定し、タンタルとの関係線を作成し検量線とする。

#### 6. 解 説

1) 本法は技術レポートN841-74-46 陰イオン交換分離-ビクトリアブルー-B吸光度法によるジルコニウム合金中のタンタルの定量に基づき作成した。

- 2) 本法は特にニオブを含むジルコニウム合金中の分析を同一試料から、ニオブ、タンタルを連続的に分離し、定量することができる。
- 3) ビクトリアブルー-Bの添加量は  $2.4 \times 10^{-8}$  M 溶液が 4 ml 以上になると一定の吸光度を示す。
- 4) タンタル-ビクトリアブルー-Bの錯体は少なくとも 10 分間は安定で一定の吸光度を示す。
- 5) ジルカロイ-2に含まれる約 16 元素について共存イオンの影響を調べたが、ホウ素 0.05 mg, パナジウム 0.5 mg が共存すると影響を与えるが他の元素については 1.0 mg 存在しても影響はなかった。
- 5) 検量線の一例を図に示す。

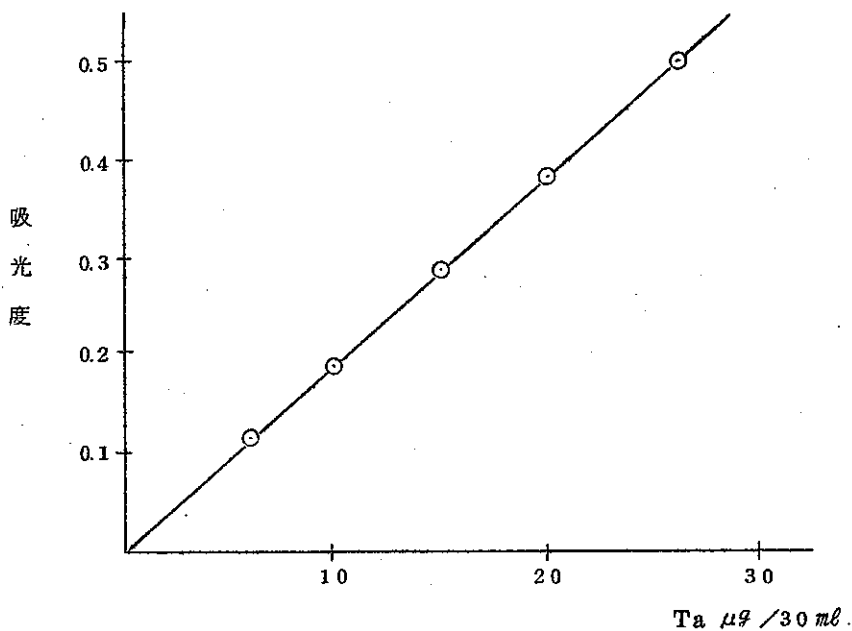


図 タンタル検量線の1例

(加藤木, 大内)

## 8-2 ビクトリアブルー-B抽出吸光度法(住金)

### 1. 要 旨

試料を硫酸とふっ化水素酸で分解し、硫酸白煙を発生したのち、ふっ化素酸とビクトリアブルー-Bを加えて錯体を生成し、ベンゼンで抽出したのち、その吸光度を測定する。

## 2. 適用範囲

本法はジルコニウム，ジルカロイ，ニオブ-ジルコニウムおよびオセナイト合金中のタンタル含有率0.0002%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) ふっ化水素酸(46%)

4) ふっ化水素酸(10N)

ふっ化水素酸(46%) 38 mlを水で100 mlとする。

5) ビクトリアブルー-B溶液

ビクトリアブルー-B 1.2 gを1000 mlの水に溶解し，乾燥ろ紙でろ過したのち用いる。

6) 洗浄溶液

硫酸(1+1) 90 ml, ふっ化水素酸(10N) 40 ml およびビクトリアブルー-B溶液(0.12W/V%) 150 mlを混合し，冷却したのち，水で全量を500 mlとする。この溶液はポリエチレン製試薬びんに保存する。

7) ベンゼン

8) 標準タンタル溶液(Ta 10 μg/ml)

金属タンタル(99.9%以上) 0.200 gを白金ざらにはかりとり，ふっ化水素酸(46%) 10 mlと数滴の硝酸で分解し，1000 mlにうすめる。この溶液を水で正確に20倍にうすめ，直ちにポリエチレン製試薬びんに保存する。

9) 光電光度計

## 4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作                                     | 備 考  |            |             |         |       |            |       |          |       |
|---|--|------------|-------------|---------|-------|------------|-------|----------|-------|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料を白金ざらにはかりとる。</p> | <p>1) 試料はかりとり量</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>タンタル含有率(%)</th> <th>試料はかりとり量(g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.008未満</td> <td>0.500</td> </tr> <tr> <td>0.008~0.04</td> <td>0.250</td> </tr> <tr> <td>0.04~0.1</td> <td>0.100</td> </tr> </tbody> </table> <p>標準試料を同時にチェックする。<br/>全操作にわたり空試験を行なう。</p> | タンタル含有率(%) | 試料はかりとり量(g) | 0.008未満 | 0.500 | 0.008~0.04 | 0.250 | 0.04~0.1 | 0.100 |
| タンタル含有率(%)  | 試料はかりとり量(g)  |            |             |         |       |            |       |          |       |
| 0.008未満   | 0.500  |            |             |         |       |            |       |          |       |
| 0.008~0.04  | 0.250  |            |             |         |       |            |       |          |       |
| 0.04~0.1  | 0.100  |            |             |         |       |            |       |          |       |

| 手順および操作   | 備考   |
|---|--|
| <p>2. <u>分解</u></p> <p>2) 硫酸(1+1) 9 mlおよびふっ化水素酸 5 mlを加えて徐々に分解する。静かに加熱し、硫酸白煙を約3分間発生させる。</p> <p>3. <u>希釈</u></p> <p>3) 冷却したのち、水10~20 mlを添加し、静かに加熱して塩類を溶解したのち、室温にまで冷却する。</p> <p>4) ふっ化水素酸(10N) 4 mlを正確に加え、ポリエチレン製分液漏斗(容量100 ml)に少量の水で移し入れ、液量を35 mlとしよく振り混ぜる。</p> <p>4. <u>呈色</u></p> <p>5) ビクトリアブルーB溶液15 mlを添加しよく振り混ぜ、ベンゼンを加え、30秒間激しく振り混ぜ、静置して二層に分離させ、下層を捨て。洗浄液25 mlを加え30秒間激しく振り混ぜ、静置して二層に分離させ、下層を捨てる。この操作を2回繰り返す。</p> <p>5. <u>測定</u></p> <p>6) ベンゼン層を乾燥3紙(5種A)でポリエチレン漏斗を用いて、吸収セル(石英製)にとり、波長630 nmにおける吸光度を測定する。</p> | <p>1) ポリエチレン製時計ざらを使用し<br/>て分解するとよい。</p> <p>硫酸白煙を長く発生させると、硫酸の揮散量が多くなるため低値を示す原因となるので注意する必要がある。</p> <p>ほう素を含む場合は、ふっ化水素酸10 mlで溶解したのち、加熱して乾固する。塩類を硫酸(1+1) 9 mlおよびふっ化水素酸 5 mlを加え加熱、白煙を発生したのち、手順3に従う。</p> <p>4) ふっ化水素酸(10N)の添加は、<br/>ポリエチレン製メスピペットを用いて添加するとよい。</p> <p>5) ビクトリアブルーB溶液(0.12W/V%)添加量は、10 ml以上で一定の吸光度が得られる。</p> <p>6) 吸光度を測定する前に、セルの内部をタンタル錯体を抽出したベンゼン(吸光度を測定しようとしているベンゼン)で十分に洗浄を行なう必要がある。この洗浄を十分行なわないで吸光度を測定すれば退色が著し</p> |

| 手 順 お よ び 操 作   | 備 考                        |
|---|----------------------------|
| <p>6. 計 算</p> <p>あらかじめ作成した検量線を用いてタンタル含有量を求め、次の式からタンタル含有率を算出する。</p> $\text{タンタル \%} = \frac{A}{W} \times 100$ <p>A : 試料溶液のタンタル含有量(g)<br/>W : 試料はかりとり量(g)</p> | <p>く、大きな分析誤差を生ずる原因となる。</p> |

#### 5. 検量線の作成

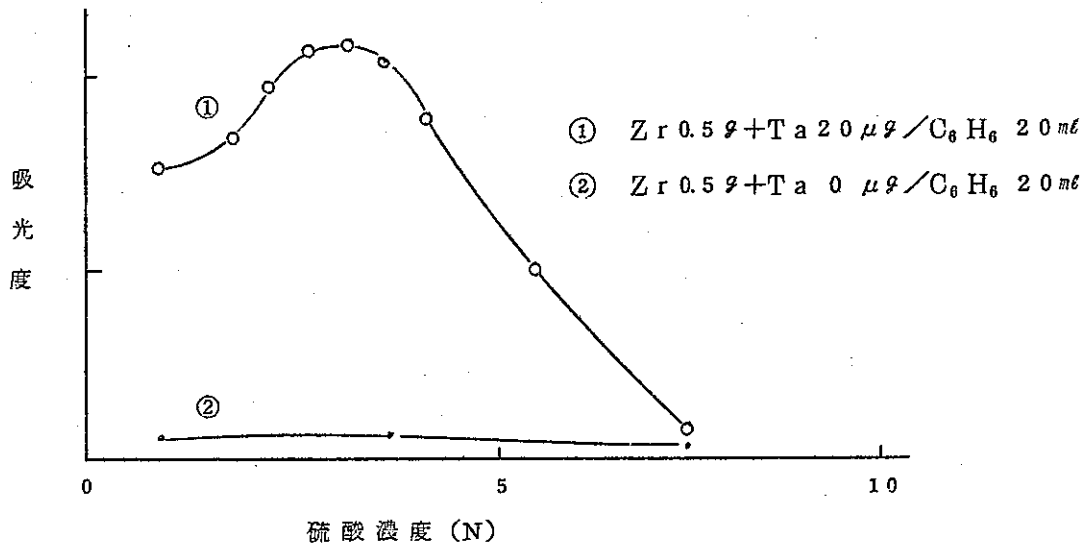
試料と同一量の純ジルコニウムを白金ざらにはかりとり、標準タンタル溶液 (10 μg Ta/ml) 0~10 ml を段階的に加え、以下手順および操作 1 以降に準じて操作し、吸光度とタンタルとの関係線を作成し検量線とする。しかし、検量線作成は、空試験値に日間変動がわずかに認められるのでその都度作成するのが望ましい。

#### 6. 解 説

- 1) ジルカロイ、ジルコニウム合金中のタンタル定量法としては、イオン交換分離-クペロン沈澱重量法およびフルオロタンタル酸カリウム (K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>) として水酸化鉄で共沈分離したのち、マラカイトグリーン抽出吸光度法があるが、これらの方法は操作が繁離で長時間を要する欠点があるので、本法はタンタルと撰択的に錯体を生成するビクトリアブルー-B (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) を用いて、R<sub>2</sub>H<sup>2+</sup>TaF<sub>7</sub><sup>2-</sup> をヘンゼンで抽出し、定量する方法で分析精度および日常作業分析法としてすぐれているので作成したものである。
- 2) 呈色時の硫酸濃度は、3~3.5 N 付近において最大吸収が得られ、本操作においては、3.25 N になるように規定したが、硫酸は比較的タンタル-ビクトリアブルー-B 錯体の生成に大きな影響をおよぼすので溶解時の添加量および白煙発生時間など特に注意が必要であるが、通常の熱板 (400℃) 程度においては白煙発生時間は約 8 分程度までは吸光度に影響はないが、安全を見込んで約 3 分間とした。硫酸濃度と吸光度の一例を図 1 に示す。

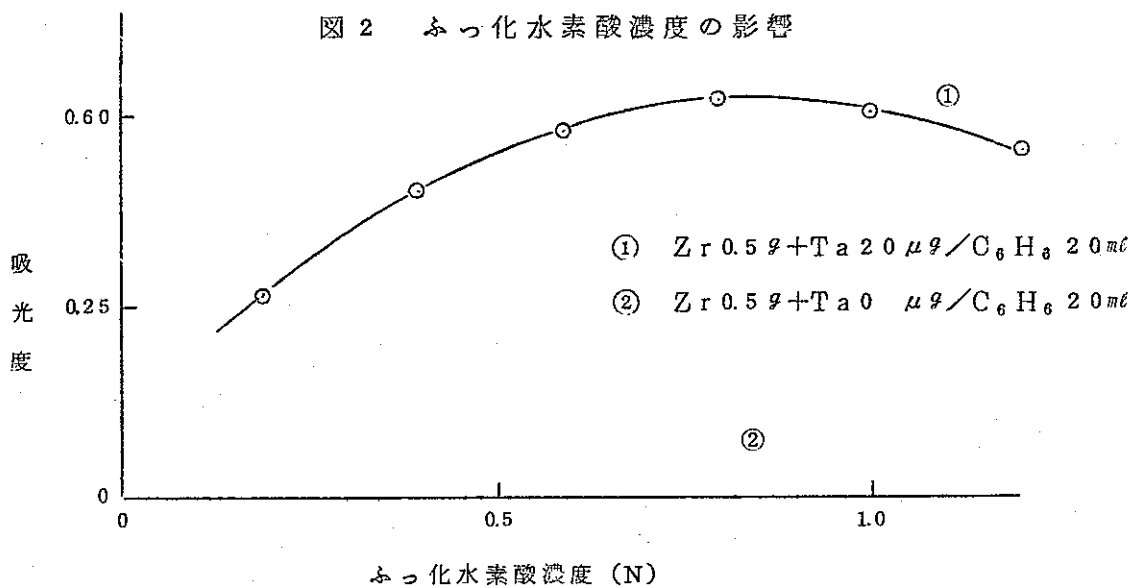


図1 硫酸濃度の影響



3) 呈色時のふっ化水素酸濃度は、0.7～0.9 Nで一定の吸光度が得られるので本法においては、0.8 Nとなるようにふっ化水素酸(1.0 N) 4 mlを正確に加えるように規定した。その一例を図2に示す。なおジルコニウム共存した場合とタンタル単独溶液の場合とも、ほぼ同じ傾向を示すが、ジルコニウムを共存している場合、ふっ化水素酸濃度の減少に伴う吸光度の減少がタンタル単独溶液の場合と比べて早くなる。またジルコニウム量の増加とともにタンタル単独溶液よりも吸光度は、若干低下する傾向があるので試料等と同一の検量線を作成する必要がある。

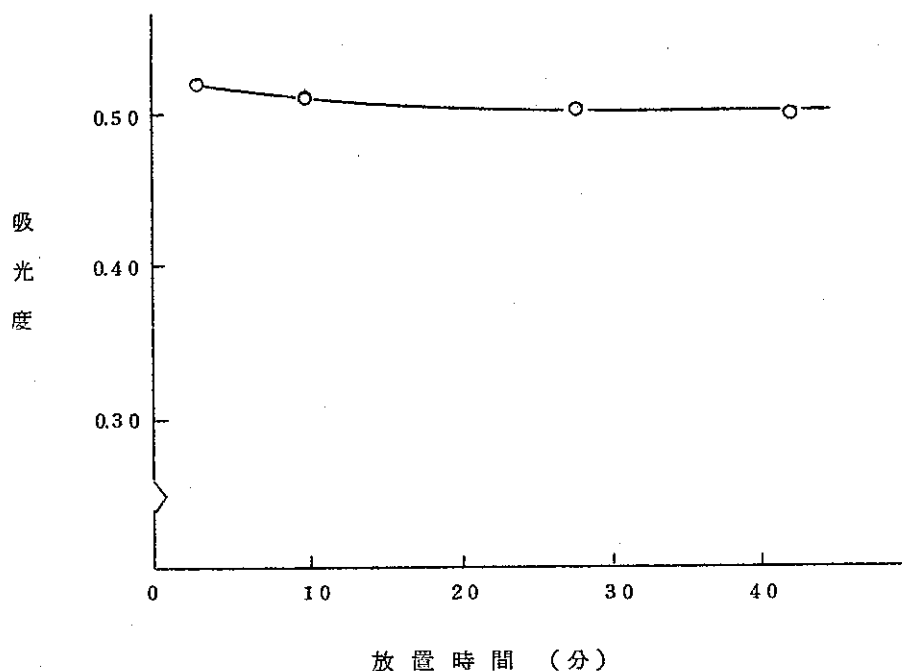
図2 ふっ化水素酸濃度の影響



- 4) 抽出溶媒は、ベンゼン、トルエン、キシレンのいずれを用いても、タンタルービクトリアブルー-B錯体は抽出されるが、感度は、ベンゼンが一番高いのでベンゼンを用いることにした。ベンゼン量の変化による錯体の抽出は定量的に行なわれ検量線も良好な直線性のものが得られ、抽出時の振とう時間は10秒以上で十分である。また抽出時の水溶液量の増加と共に分配率の変化により、わずかではあるが抽出率が低下するので抽出時の液量は、50 mlとした。
- 5) タンタルービクトリアブルー-B錯体の安定性については、ポリエチレン製分液漏斗内において放置した場合には錯体の吸光度は一定の値を示すが、抽出後吸光度測定セル内においては放置時間の初期において著しく低下する。これはビクトリアブルー-Bはふっ化タンタルと  $\text{RH}^{2+} \text{TaF}_7^{2-}$  の分子式で表わされる錯体を生成し、この錯体中にかなりのふっ素が含まれているので石英セルと接触面で反応し、その結果タンタルービクトリアブルー-B錯体が分解されるものと考えられる。測定吸収セルを抽出錯体で十分洗浄したのち、すばやく測定する必要がある。その一例を図3に示す。

図3 放置時間の影響

(セルを抽出錯体で十分洗浄した場合)



6) 共存元素の影響は、ジルコニウム量により吸光度は、わずかではあるが低値を示す傾向があり、その他ジルコニウム合金(ジルカロイ-2)中に不純元素として存在する元素についてはいずれもその影響はない。その一例を表1に示す。

表1. 共存元素の影響

| 共存ジルコニウム量 | 添 加 成 分 |           | タンタル <sup>*)</sup> 添加量 | タンタル回収量 | 差    |
|-----------|---------|-----------|------------------------|---------|------|
|           | 元 素     | 添 加 量     |                        |         |      |
| 0.5 g     | Sn      | 5mg 1.0 % | 20.0 μg                | 20.0 μg | 0    |
| "         | "       | 10 2.0    | "                      | 20.2    | +0.2 |
| "         | "       | 15 3.0    | "                      | 19.9    | -0.1 |
| "         | Fe      | 0.7 0.14  | "                      | 20.0    | 0    |
| "         | "       | 1.5 0.30  | "                      | 19.6    | -0.4 |
| "         | "       | 3.0 0.60  | "                      | 19.9    | -0.1 |
| "         | Ni      | 0.1 0.02  | "                      | 19.8    | -0.2 |
| "         | "       | 0.3 0.06  | "                      | 20.2    | +0.2 |
| "         | "       | 0.5 0.10  | "                      | 19.6    | -0.4 |
| "         | Cr      | 0.3 0.06  | "                      | 20.1    | +0.1 |
| "         | "       | 0.7 0.14  | "                      | 20.0    | 0    |
| "         | "       | 1.0 0.20  | "                      | 19.7    | -0.3 |
| "         | Al      | 50 0.01   | "                      | 19.7    | -0.3 |
| "         | Cu      | 50 "      | "                      | 19.6    | -0.4 |
| "         | Mn      | 50 "      | "                      | 20.4    | +0.4 |
| "         | Mg      | 50 "      | "                      | 20.2    | +0.2 |
| "         | Pb      | 75 0.015  | "                      | 19.9    | -0.1 |
| "         | W       | 50 0.01   | "                      | 19.3    | -0.7 |
| "         | V       | 50 "      | "                      | 19.8    | -0.2 |
| "         | "       | 100 0.02  | "                      | 20.0    | 0    |
| "         | "       | 150 0.03  | "                      | 19.9    | -0.1 |
| "         | Mo      | 50 0.01   | "                      | 20.0    | 0    |
| "         | Ti      | 50 "      | "                      | 19.5    | -0.5 |
| "         | U       | 50 "      | "                      | 19.9    | -0.1 |
| "         | Eu      | 100 0.02  | "                      | 20.3    | +0.3 |
| "         | Dy      | 100 "     | "                      | 20.0    | 0    |
| "         | Sm      | 100 "     | "                      | 20.3    | +0.3 |
| "         | La      | 100 "     | "                      | 20.2    | +0.2 |
| "         | Ce      | 100 "     | "                      | 20.6    | +0.6 |

\*) Ta 0.004%に相当する。

ほう素については、共存量の増加とともに吸光度も増加する。これは、ほう素の定量法においてふっ化ほう素-メチレンブルー錯体をジクロルエタンで抽出する方法が採用されているように、ビクトリアブルー-Bはメチレンブルーと同じトリフェニルメタン系の試薬であることから、ほう素-ビクトリアブルー錯体がベンゼン中に抽出されるものと考えられるのでほう素の除去法としては、試料をふっ化水素酸で分解し、一旦乾固することによりふっ化ほう素( $\text{BF}_3$ )として揮散させることができるので、その影響は完全に除去できる。

ニオブについては、タンタルと化学的性質が類似していることから、本法によればニオブが含まれている試料についてはその吸光度が上昇し、正誤差を与える要因となる。これはニオブ-ビクトリアブルー-B錯体がベンゼン中に抽出されることによるものであり、この錯体はふっ化水素酸濃度が高くなれば著しく吸光度が増加する。またジルコニウム共存量が多くなれば吸光度は著しく低下することからタンタル-ビクトリアブルー-B錯体よりもニオブ-ビクトリアブルー-B錯体のほうが、非常に不安定な錯体であることが考えられるので、この抽出錯体を試料溶液と同一組成の溶液で洗浄することについて検討を行なった結果、洗浄液で抽出ベンゼン層を繰り返し2回洗浄することによりニオブ含有率5%まで(本実験は5%までしか行なわなかった。)の共存量には影響のないことがわかった。

7) 本法による吸収曲線、検量線の一例を図4、5に示す。

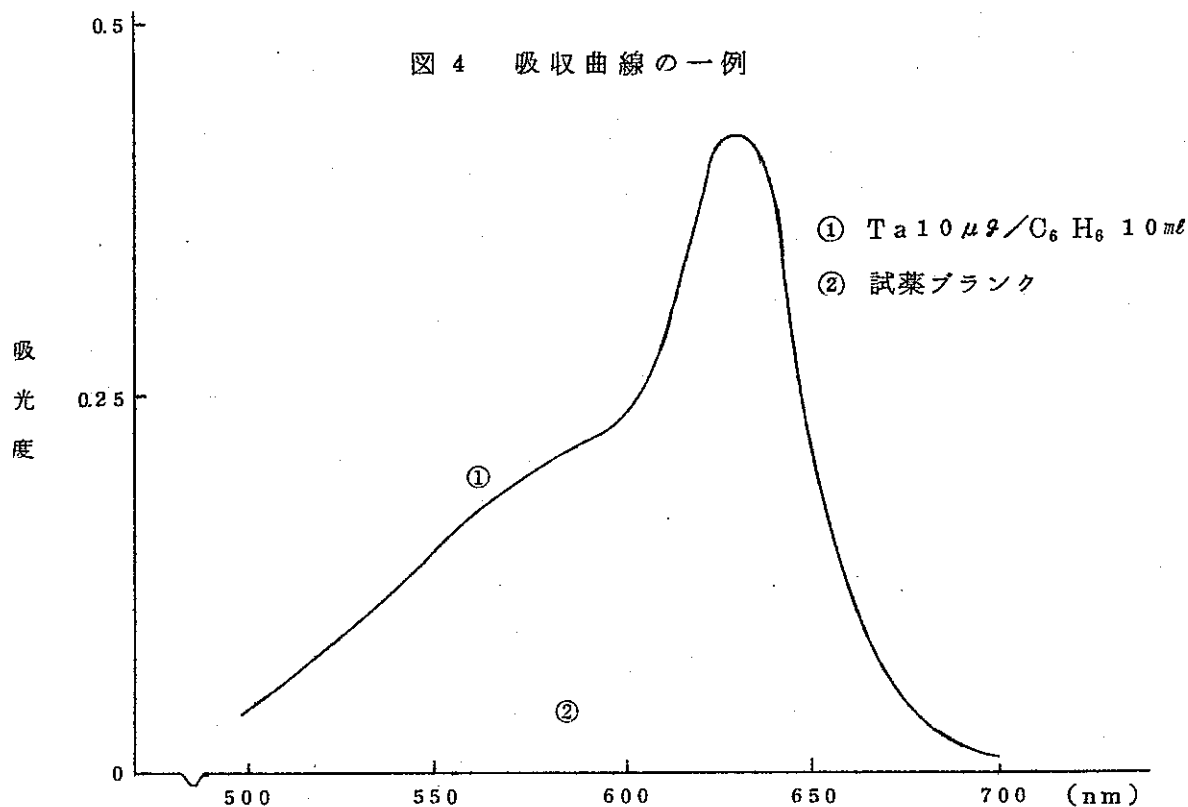
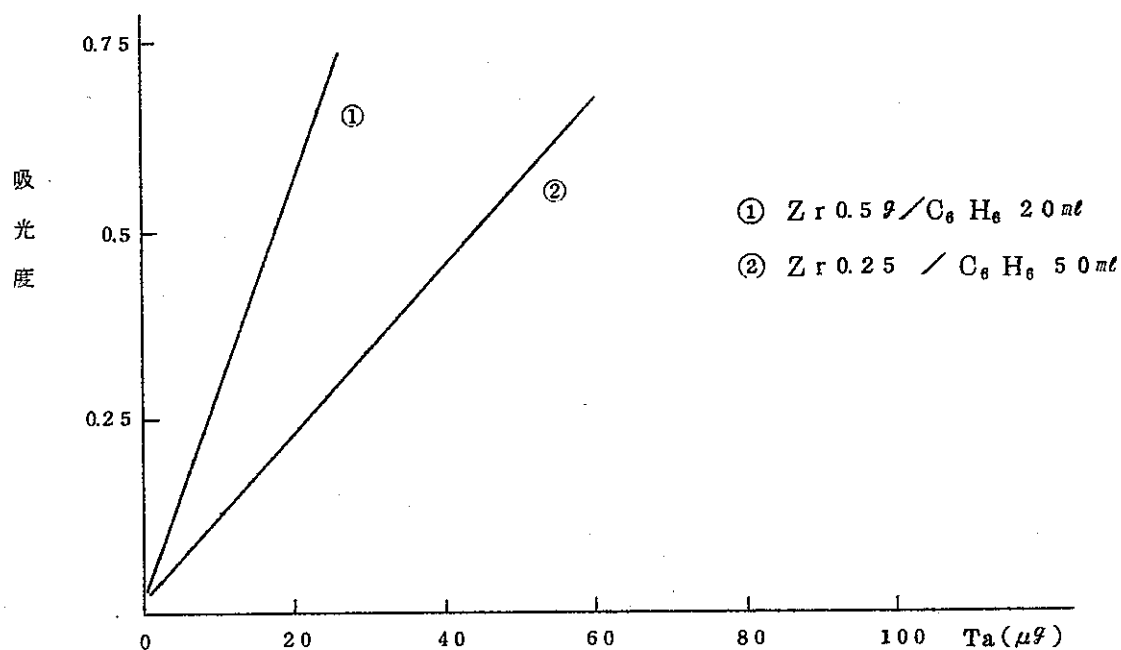


図 5 検量線の一例



### 8-3 イオン交換分離-メチレンブルー-吸光光度法(神鋼)

#### 1. 要 旨

試料を塩酸および、ふっ化水素酸で分解し、4NHCℓ-6NHF 溶液としたのち、あらかじめコンディショニングした陰イオン交換樹脂柱に通し、タンタルを吸着させ、基金属および合金元素から分離する。つぎに、この樹脂柱に6NHCℓ-0.25NHF 溶液を通し、ニオブを溶離したのち、3M塩化アンモニウム-1Mふっ化アンモニウム溶液を通して、タンタルを溶離し、メチレンブルー-吸光光度法により定量する。

#### 2. 適用範囲

本法は、タンタル含有量10ppm以上のジルコニウムおよびジルコニウム合金に適用する。

#### 3. 試薬および装置

- 1) ふっ化水素酸およびふっ化水素酸(5%)
- 2) 塩酸および塩酸(2+1)
- 3) 硝酸および硝酸(1+1)
- 4) 過塩素酸
- 5) 硫酸(1+1)および硫酸(1+4)

- 6) 洗浄溶液：4 N 塩酸－6 N ふっ化水素酸  
塩酸 350 ml を水 300 ml に加え，つぎにふっ化水素酸 260 ml を加え，冷却後水で 1 ℓ にうすめる。
- 7) 再生溶液 3, 6) に同じ
- 8) 溶離液 A：6 N 塩酸－0.25 N ふっ化水素酸  
塩酸 500 ml を水 400 ml に加え，つぎにふっ化水素酸 10 ml を加え，冷却後水で 1 ℓ にうすめる。
- 9) 溶離液 B：3 M 塩化アンモニウム－1 M ふっ化アンモニウム  
塩化アンモニウム 160 g を水 700 ml に溶解し，ふっ化水素酸 43 ml を加え，つぎに pH メーターを用い，アンモニア水を加えて，pH = 6.0 ± 0.1 に調節したのち水で 1 ℓ にうすめる。
- 10) アンモニア水
- 11) 標準タンタル溶液 A (1 mg Ta/ml)  
金属タンタル(純度 99.9% 以上) 0.500 g をテフロンビーカー(100 ml) にはかりとり，ふっ化水素酸 5 ml を加え，ポリエチレン製時計ざらでおおい，硝酸 5 ml を滴下し，加熱分解したのち蒸発乾固させる。冷却後，ふっ化水素酸 5 ml を加えて加熱し塩を溶解したのち放冷し，水で 500 ml メスフラスコに移し入れ標線までうすめ，よく振り混ぜたのちただちにポリエチレンびんに移し入れて保存する。
- 12) 標準タンタル溶液 B (10 μg Ta/ml)  
前記 11) で調製した原液を溶離液 B (3 M 塩化アンモニウム－1 M ふっ化アンモニウム) で正しく 100 倍にうすめて標準タンタル溶液 B とする。
- 13) メチレンブルー溶液 (0.001 M)  
メチレンブルー 0.187 g を水 500 ml に溶解する。
- 14) 1, 2-ジクロロエタン
- 15) 陰イオン交換樹脂柱  
ポリエチレン管(内径 10 mm φ, 長さ 250 mm) に水でぼぐした脱脂綿を約 5 mm の厚さに詰める。流速が 1 ml/min となるよう，脱脂綿の詰め方などを調節する。この樹脂柱は，使用にさきだち溶離液 B, 100 ml, 水 200 ml, および再生溶液 100 ml を通して樹脂を F-C ℓ 型としておく。

#### 4. 操作

| 手順および操作   | 備考  |
|---|---|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料 1.0g を 1mg のけたまではかりとり、ポリエチレンビーカー (100 ml) に移し入れる。</p> <p>2. <u>分解</u></p> <p>2) 塩酸 (2+1) 26 ml とふっ化水素酸 17 ml を加え水浴上で加熱分解したのち、硝酸 (1+1) 1 ml を滴加し、引き続き加熱して完全に溶解する。放冷後、水で 50 ml にうすめる。</p> <p>3. <u>イオン交換分離</u></p> <p>3) この溶液を、前もって再生溶液 (4N 塩酸 - 6N ふっ化水素酸) 50 ml を流しておいた陰イオン交換樹脂柱に流し入れる。</p> <p>4) つぎに洗浄溶液 (4N 塩酸 - 6N ふっ化水素酸) 100 ml を数回に分けてポリエチレンビーカーを洗いながら樹脂柱に流し入れカラムを洗浄する。流出液は捨てる。</p> <p>5) テフロンビーカー (100 ml) をカラムの下に受け、溶離液 A (6N, 塩酸 - 0.25N, ふっ化水素酸) 100 ml を通し、ニオブを溶離する。</p> <p>6) ポリエチレンビーカー (100 ml) をカラムの下に受け、溶離液 B (3M 塩化アンモニウム - 1M ふっ化アンモニウム) 100 ml を通し、タンタルを溶離する。</p> <p>4. <u>定量</u></p> <p>7) この溶液を水浴中で約 90 ml まで加熱濃縮し、室温まで冷却したのち、ポリエチレン製分液漏斗 (200 ml) にタンタル 1~20 μg となるように分取し、3M, 塩化アンモニウム - 1M, ふっ化アンモニウム溶液を添加して、抽出時の水相におけるこの溶液の量を 20 ml に調節する。</p> <p>8) 硫酸 (1+1) 5 ml およびふっ化水素酸 (5%)</p> | <p>1) 予想含有量に応じ、試料はかりとり量を変える。全操作を通じ、空試験を行ない結果を補正する。</p> <p>2) 洗浄溶液を用いて試料を分解してもよい。</p> <p>3) Nb, Ta のみが樹脂に吸着される。</p> <p>4) ニオブを定量する必要がない場合、洗浄溶液の代りに溶解液 A を用いてもよい。この場合 5) の操作を省き 6) 以降の操作に従う。</p> <p>5) この溶離液を用いてニオブを定量してもよい。</p> <p>7) タンタル含有量に応じて試料をはかりとり量および分取量をかえる。<br/>錯体抽出時、共存する塩化アンモニウム - ふっ化アンモニウム溶液による影響が若干あるので、溶離液 B を用いてこの量を 20 ml に調節する。</p> |

| 手 順 お よ び 操 作   | 備 考   |
|---|---|
| <p>2.5 mlを加え、水で液量を約50 mlとし、よく振り混ぜる。</p> <p>9) メチレンブルー溶液(0.001M)2.0 mlを加え、約5分間放置し、タンタルを呈色させる。</p> <p>10) 1,2-ジクロロエタン20.0 mlを加え、約2分間、激しく振とうし、タンタル-メチレンブルー錯体を抽出する。</p> <p>11) 静置し、二相が分離したのち、有機相を硫酸(1+4)20 mlおよびふっ化水素酸(5%)1.5 mlを入れたポリエチレン製分液漏斗に移し入れ、30秒間、激しく振とうし有機相を洗浄する。</p> <p>12) 静置後、有機相の1部を脱脂綿でろ過して光度計のセル(10 mm)にとり、空試験液を対照に波長660 nm付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線からタンタル含有量を求める。</p> | <p>9) メチレンブルー溶液はそれ自身660 nm付近に吸収をもつので正確に加える。</p> |
| <p>5. 計 算</p> $T a (\text{ppm}) = \frac{A}{W \times C}$ <p>A : T a 検出量 (<math>\mu\text{g}</math>)<br/> W : 試料はかりとり量<br/> C : 分取比</p>  |   |

#### 5. 検量線の作成

数個のポリエチレン製分液漏斗(200 ml)に標準タンタル溶液Bをタンタル量として0~25  $\mu\text{g}$ までを段階的に分取する。3M, 塩化アンモニウム-1M, ふっ化アンモニウム溶液を加えて、この溶液の量を20 mlとなるようにし、以下4, 8)以降の操作に従って行ない、タンタル量と吸光度の関係を作成し検量線とする。



## 6. 解 説

- 1) タンタル-メチレンブルー錯体は、3 M塩化アンモニウム-1 Mふっ化アンモニウム 20 ml / 50 ml 溶液系において、硫酸濃度 1.5 ~ 2.5 N の範囲で、1,2-ジクロルエタンへ定量的に抽出される。呈色後少なくとも1時間までは一定の吸光度を示す。
- 2) 本法で呈色した場合、タンタル 25  $\mu\text{g}$  までは Beer の法則に従い、この時のタンタル 1  $\mu\text{g}$  あたりの吸光度は、0.0136 (日立 FPW 4 型, フィルター 660 nm, セル 10 mm) である。
- 3) タンタルは、3 M塩化アンモニウム-1 Mふっ化アンモニウム溶液 80 ml を通せば、100% 回収されるが、テイリング現象などを考慮し、100 ml 流して、タンタルを溶離することにした。

## 9. 塩 素

### 9-1 塩化銀比濁法（動燃）

#### 1. 要 旨

試料を硝酸およびフッ化水素酸で分解したのち、ほう酸を加えて、メスフラスコに移し入れ、一定量に希釈し、その一部を分取し、硝酸銀を加え、塩化銀による濁りを生成させ 460 nm における吸光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、ジルカロイ合金中の分析に適用できる。塩素含有率 0.0005% 以上の試料に適用できる。

#### 3. 試薬および装置

- 1) 硝酸（蒸留硝酸（1+2））
- 2) フッ化水素酸（46%）
- 3) 硝酸銀溶液（10W/V%）
- 4) ほう酸
- 5) 標準塩素溶液：塩化ナトリウム（標準試薬）を  $110 \pm 5^\circ\text{C}$  で 2 時間乾燥し、デシケーター中で放冷したのち、その 0.1648 g をはかりとり、水に溶解し正しく 1 l にする。この溶液は  $100 \mu\text{g}/\text{ml}$  の塩素を含む。
- 6) 日立分光光度計 239 型 セル（20 mm）

#### 4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作   | 備 考  |        |        |           |     |
|---|--|--------|--------|-----------|-----|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料を 1 g はかりとり、ポリエチレンビーカー（容量 200 ml）に移し入れる。</p> <p>2. <u>洗 浄</u></p> <p>2) 水約 50 ml を加え、よく振り混ぜ、試料が流</p> | <p>1) 試料はかりとり量</p> <table border="1" style="margin: 10px auto; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: center;">含有率(%)</th> <th style="text-align: center;">はかりとり量</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">0.0005 以上</td> <td style="text-align: center;">1 g</td> </tr> </tbody> </table> <p>全操作にわたり空試験を行ない結果を補正する。</p> <p>2) 試料中に付着した塩素などを除去</p> | 含有率(%) | はかりとり量 | 0.0005 以上 | 1 g |
| 含有率(%)  | はかりとり量   |        |        |           |     |
| 0.0005 以上   | 1 g  |        |        |           |     |

| 手順および操作   | 備考  |
|---|---|
| <p>れ出ないようにして水を捨てる。この操作を4回繰り返す。</p>  | <p>することにある。</p>                                       |
| <p>3. <u>分解</u></p> <p>3) 水約10 mlを加え、硝酸(1+2) 10 mlとふっ化水素酸(46%) 1 mlを除々に加え、ポリエチレン製時計皿で覆い水浴中で加熱分解する。そしてほう酸1 gを加えふっ化水素酸をマスキングし、ほう酸を溶解する。</p>                                 | <p>3) 試料分解の際、反応が激しいので注意する。</p>                        |
| <p>4. <u>希釈</u></p> <p>4) 室温まで冷却したのち、メスフラスコ(50 ml)に移し入れ、ポリエチレン製ビーカーは硝酸(1+2)で洗い、洗液はメスフラスコに入れる。硝酸(1+2)で正しく50 mlにうすめる。</p>   |   |
| <p>5. <u>分取</u></p> <p>5) よく振り混ぜたのち、2個のメスフラスコ(50 ml)に20 mlずつ溶液を分取し、一方を試料用(a)、他方を対照液用(b)とする。</p>   |   |
| <p>6. <u>けん濁生成</u></p> <p>6) (b)は硝酸(1+2)で正しく50 mlにうすめ、振り混ぜる。(a)は硝酸(1+2)で49 mlにうすめたのち、硝酸銀溶液(10W/V%) 0.1 mlを加え、硝酸(1+2)で正しく50 mlにうすめ、密栓してメスフラスコを倒立させ、激しく10回振り混ぜたのち正立させる。</p> | <p>6) 振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、よく振り混ぜる。</p> |
| <p>7. <u>測定</u></p> <p>8) 正しく5分間放置したのち、20 mmのセルを用い、(b)を対照液とし、460 nm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>                               |   |

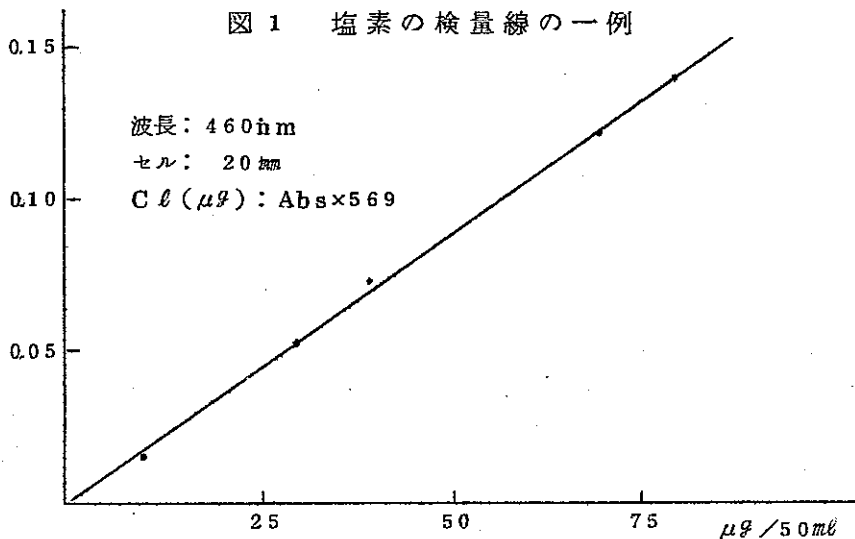
| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考 |
|--|-----|
| <p>8. 計 算</p> <p>9) 次式に従って塩素含有量を算出する。</p> $Cl (\text{ppm}) = \frac{(A-B) \times f^*}{\text{試料採取量}(\mu\text{g})} \times \frac{50}{\text{分取量}(\text{ml})}$ <p>* f は検量線から求めた吸光度 1.00 当たりの塩素量 (<math>\mu\text{g}</math>)</p> |     |

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  $\mu\text{g}$  をとり、メスフラスコ (50 ml) に移し入れる。硝酸 (1+2) を加えて 49 ml とする。これに硝酸銀溶液 (10 W/V%) 0.1 ml を加え、硝酸 (1+2) で正しく 50 ml としたのち手順および操作 6) 以下にしたがい塩素 0  $\mu\text{g}$  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 1608 Cl-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、メスフラスコはガラス製のためフッ化水素酸におかされる。本法はほう酸を加えることにより、遊離するフッ化水素酸をマスクすることを試みた。
- 3) 検量線の一例を図 1 に示す。



(近 藤)

## 9-2 塩化銀比濁法（住金）

### 1. 要 旨

試料をふっ化水素酸で分解し、硝酸を加えて未分解物を分解する。あらかじめほう酸を入れたメスフラスコに移し入れ、一定量を分取し、硝酸銀を加えて一定時間放置したのち、その透過率を測定する。

### 2. 適用範囲

本法はジルコニウム、ジルカロイ合金中の塩素含有率0.0010%以上の試料に適用する。

### 3. 試薬および装置

- 1) 硝酸
- 2) ふっ化水素酸（46%）
- 3) 硝酸銀溶液（2W/V%）
- 4) 標準塩素溶液（25 $\mu$ g Cl/ml）

硫酸デシケーター中で乾燥した塩化ナトリウム（標準試薬）0.1649gを水に溶かして1000mlとし、標準原液とする。この溶液50mlを正確に200mlにうすめて標準溶液とする。

### 5) 比色計（比濁計）

本法に用いる器具、試薬、蒸留水は勿論、分析環境等すべてに注意して、塩素の空試験値のバラツキがないよう注意が必要である。

### 4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作   | 備 考  |        |           |           |   |
|---|--|--------|-----------|-----------|---|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料をポリエチレン製ビーカー（容量200ml）にはかりとる。</p> <p>2. <u>洗 浄</u></p> <p>2) 水約50mlを加え、よく振り混ぜ、試料が流れ出ないようにして水を捨てる。この操作を4回繰り返す。</p> | <p>1) 試料はかりとり量</p> <table border="1" data-bbox="863 1559 1326 1677"> <thead> <tr> <th>含有率(%)</th> <th>はかりとり量(g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.0010 以上</td> <td>4</td> </tr> </tbody> </table> <p>全操作にわたり空試験を行ない結果を補正する。</p> <p>2) 試料中に付着した、塩素などを除去することが目的であるので十分に行なう。</p> | 含有率(%) | はかりとり量(g) | 0.0010 以上 | 4 |
| 含有率(%)  | はかりとり量(g)  |        |           |           |   |
| 0.0010 以上   | 4  |        |           |           |   |

| 手 順 お よ び 操 作   | 備 考  |
|---|--|
| <p>3. <u>分 解</u></p> <p>3) 水約 50 ml を加え、ふっ化水素酸 (46%) 8 ml を 2 回に分けて徐々に加え、ポリエチレン製時計ざらで覆い水浴中で加熱分解する。</p> <p>4) 硝酸 4 ml を加え、不溶解残さを分解し、引き続き水浴上で 30 分間加温する。</p> <p>4. <u>希 釈</u></p> <p>5) 室温まで冷却したのち、あらかじめほう酸 4 g を入れたメスフラスコ (容量 100 ml) に移し入れ、振り混ぜてほう酸を溶解したのち、水で標線までうすめて振り混ぜる。</p> <p>5. <u>分 取</u></p> <p>6) 25 ml を共せん付試験管 (容量 50 ml) に、(A)(B) と 2 ケ分取する。</p> <p>6. <u>沈澱生成</u></p> <p>7) メスフラスコ(A) には、硝酸銀溶液 (2W/V%) 1.0 ml を加え水で 40 ml の標線までうすめて振り混ぜ、冷暗所に 40 分間放置する。</p> <p>8) メスフラスコ(B) には、水で 40 ml の標線までうすめて、振り混ぜ、冷暗所に 40 分間放置する。</p> <p>9) 共せん付試験管 (容量 50 ml) に標準塩素溶液 200 μg を分取し、水 25 ml を加えたのち、硝酸銀溶液 (2W/V%) 1.0 ml を加え、水で 40 ml の標線までうすめて振り混ぜ、冷暗所に 40 分間放置する。</p> <p>7. <u>測 定</u></p> <p>10) 手順および操作 9) で作成した標準塩素溶液の懸濁液を吸収セルにとり、透過率合せを行なったのち、手順および操作 7) 8) で作成した試料溶液の透過率を測定する。</p> | <p>3) 試料分解の際、反応が激しいので注意する。</p> <p>ジルカロイ合金の場合、折出したすずのために試料が未分解の場合があるので、時々ビーカーを振り混ぜて、分解する必要がある。</p> <p>5) まう酸の添加は、手順および操作 4) 以降で加えてもよい。</p> <p>6) 分取した片方は、空試験用とする。</p> |

| 手順および操作   | 備考 |
|---|----|
| <p>8. 計算</p> <p>11) 試料溶液の透過率を検量線にそう入して、塩素含有率を算出する。</p> $\text{塩素(\%)} = \frac{A}{W} \times 100$ <p>A : 試料溶液塩素含有量(g)<br/>W : 試料はかりとり量(g)</p> |    |

### 5. 検量線の作成

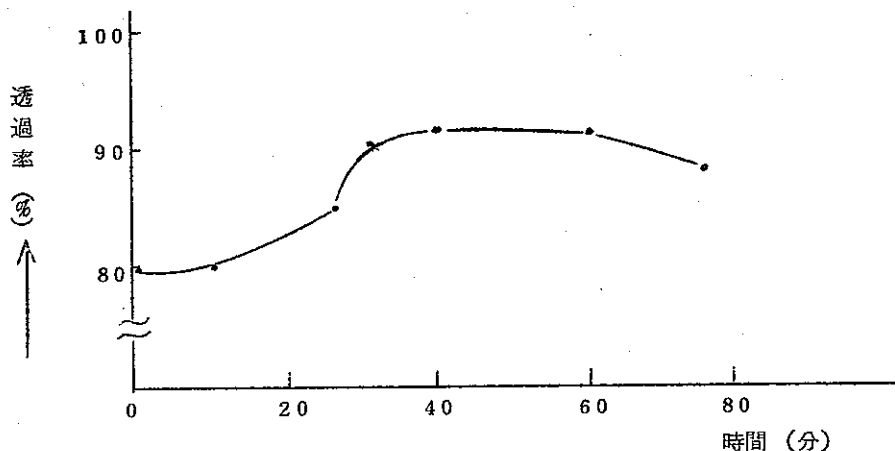
標準塩素溶液 (25 μg Cl/ml) を 0~8 ml を段階的に、共せん付試験管 (容量 50 ml) に分取し、水で約 25 ml としたのち、硝酸銀溶液 (2 W/V %) 1 ml を加え、水で 40 ml の標線までうすめて振り混ぜ、冷暗所に 40 分間放置する。手順および操作 7.以降に従って、塩素含有量と透過率との関係線を作成して検量線とする。

### 6. 解説

1) ジルコニウム合金中の塩素分析方法については、規格を満足させるための適当な方法がないので、二酸化ウラン中の塩素分析法の塩化銀比濁法および硫酸中の塩素分析方法を参考にし、比較的操作の簡単で、含有量も大きな変化のないことから本法を作成したものである。

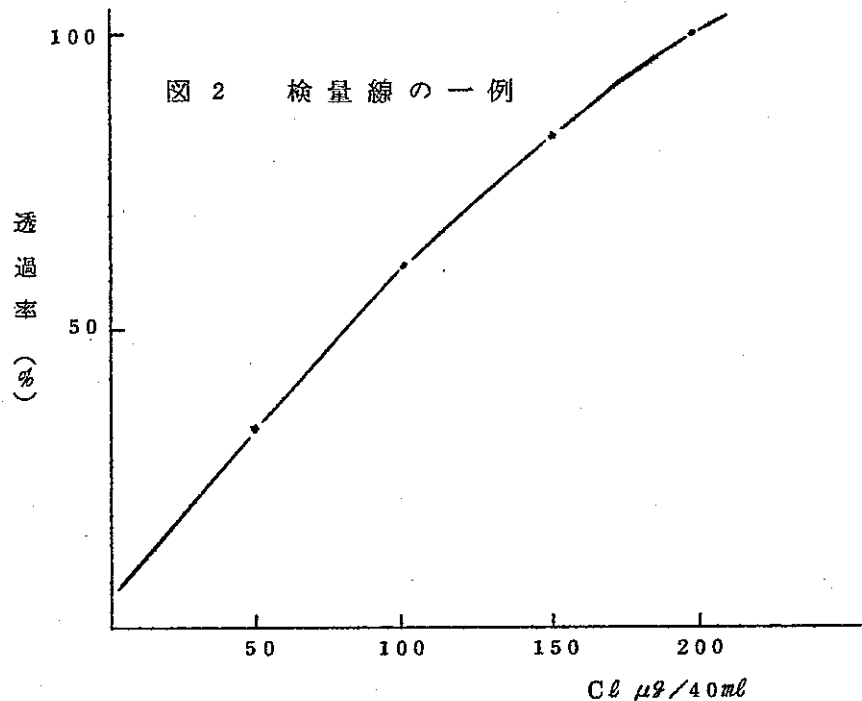
#### 2) 塩化銀 (白濁) 放置時間

通常硝酸銀による塩化銀の白濁は、共存塩のない場合には、短時間でほとんど塩化銀の沈澱が生ずるが、ふっ素イオン、ジルコニウムイオン等の影響があるようなので放置時間を冷暗所に 40 分間放置することにした。その一例を図 1 に示す。



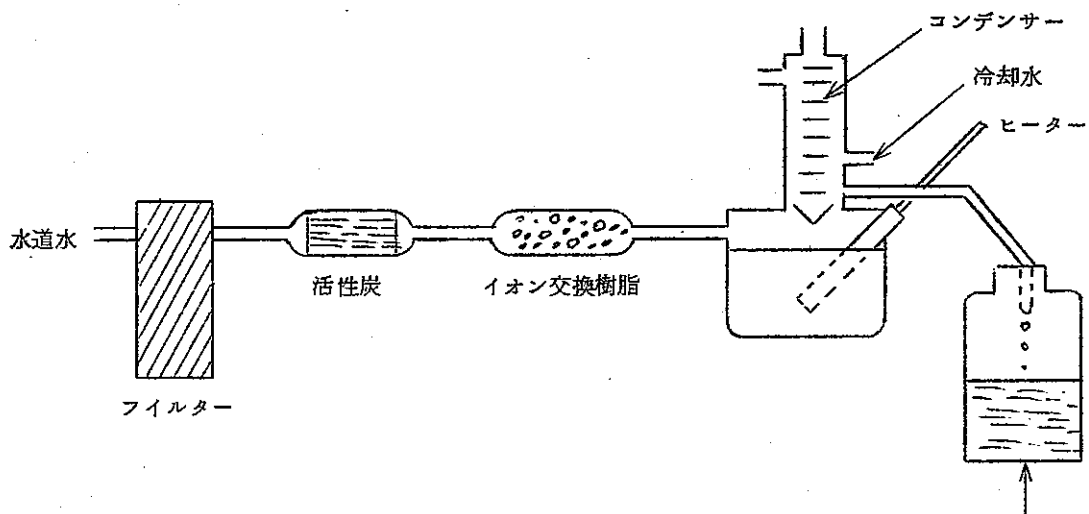
3) 標準塩素溶液による透過率合せは、実際試料と同様に操作を行ない放置時間も40分間とした。なお共存塩の影響については、硝酸銀溶液添加後40分放置したのち測定した場合と、純水のみの場合の比較において、その差異は認められないことから、ジルコニウム、ジルカロイ合金いずれの場合でも影響はない。

4) 検量線の一例を図2に示す。



5) 本分析操作は、直射日光は避け、分析室内の雰囲気使用する器具および薬品など汚染には十分注意し、使用する器具などは、あらかじめ硝酸(1+3)および水で十分洗浄したのち用いる。

6) 蒸留水採取方法の一例を示す。





### 9-3 塩化銀比濁法（神鋼）

#### 1. 要 旨

試料を硝酸およびほうふっ酸で溶解したのち、硝酸銀を加え一定に希釈し、塩化銀による濁りを生成させ、その吸光度を測定する。

#### 2. 適用範囲

本法はジルコニウムおよびジルコニウム合金の塩素含有量 5 ppm 以上の分析に適用できる。

#### 3. 試薬および装置

##### 1) 硝酸

2) ほうふっ酸（飽和）：ふっ化水素酸 100 ml を冷却し、かきまぜながらほう酸（特級）を加えて飽和し、ポリエチレン製びんに保存する。

3) 塩素標準溶液（ $10 \mu\text{g}/\text{ml}$ ）塩化ナトリウム（標準試薬）を  $110^\circ\text{C}$  で 2 時間乾燥したのち、デシケーター中で放冷したのち、 $1.648\text{g}$  をはかりとり、水に溶解し 1 l とする。この溶液を水で正しく 100 倍にうすめ、標準溶液とする。

##### 4) 硝酸銀溶液（3%）

##### 5) 分光光度計

#### 4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作   | 備 考   |
|---|---|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料 <math>1.0\text{g}</math> を <math>1\text{mg}</math> のけたまではかりとり、三角フラスコ（還流冷却器付）に移し入れる。</p> <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) ほうふっ酸 <math>50\text{ml}</math> を加え、還流冷却器をとりつけて、水浴上で分解する。</p> | <p>1) 試料はピンセットなどを用いて、直接、素手で取り扱わないようにする。</p> <p>全操作を通じて空試験を行ない結果を補する。</p> <p>使用する水はすべて、比抵抗 <math>10^4 \Omega\text{cm}</math> 以上のイオン交換水を用いる。</p> <p>2) 不溶解物質が認められた時は、硝酸 <math>1\text{ml}</math> を加えて分解する。（硝酸は低塩素含有率のものを用いる。</p> |

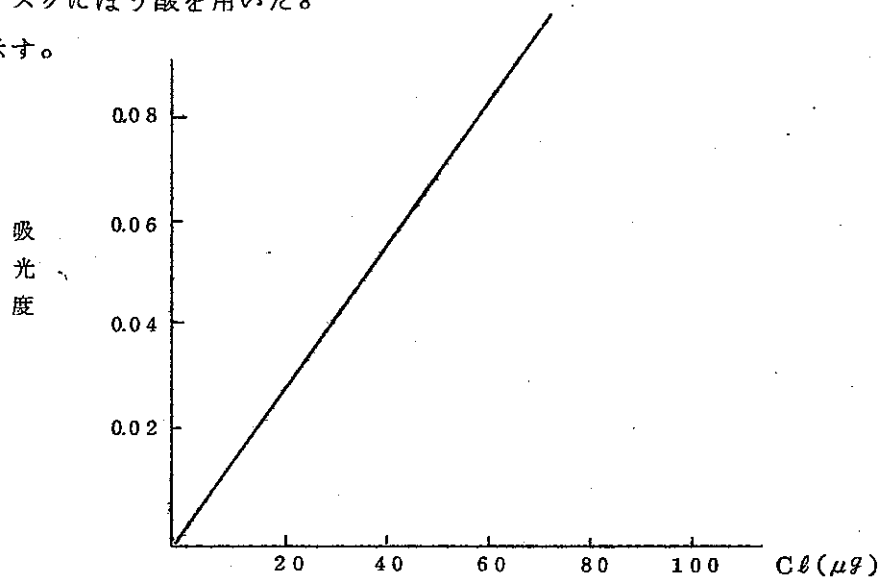
| 手 順 お よ び 操 作   | 備 考   |
|---|---|
| <p>3. <u>塩化銀生成</u></p> <p>3) この溶液を100 mlメスフラスコに移し入れる。硝酸5 ml, 硝酸銀溶液1 mlを加え標線まで水でうすめてよく振り混ぜる。5分後, さらにもう一度よく振り混ぜて, 10分間放置する。</p> <p>4. <u>測 定</u></p> <p>4) 溶液の一部をとり, 空試験液を対照にして420 nm付近の吸光度を測定する。</p> <p>5. <u>計 算</u></p> <p>5) あらかじめ作成した検量線を用い, 次式に従って塩素含有量を算出する。</p> $\text{塩素含有量 (ppm)} = \frac{A}{W}$ <p>A : 塩素検出量 (<math>\mu\text{g}</math>)</p> <p>W : 試料はかりとり量(g)</p> | <p>3) ふり混ぜが弱いと, 沈澱が十分に生成しないことがあるので注意する。</p> |

5. 検量線の作成

塩素量として0~100  $\mu\text{g}$ を段階的に100 mlメスフラスコにとり, 水約80 mlを加え以下3. 3)以降の操作を行なって, 濃度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, N841-72-21(動燃技術レポート)を参考にした。
- 2) ふっ素イオンのマスクにほう酸を用いた。
- 3) 検量線の一例を示す。



# 10. マグネシウム

## 10-1 原子吸光分析法（動燃）

### 1. 要 旨

試料をふっ化水素酸，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，標準溶液を添加，亜酸化窒素-アセチレン炎を使用し285.2 nmでの吸光度を測定して，マグネシウムを定量する。

### 2. 適用範囲

本法はジルコニウム，ジルカロイ，ニオブ-ジルコニウム合金およびオセナイト合金中のマグネシウム 0.3 ppm以上の試料に適用する。吸光度 0.001を示めず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である。

### 3. 試薬および装置

- 1) 再蒸留水
- 2) ふっ化水素酸 (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) 1.00g を塩酸 (1+1) 約 20 ml で溶解し水で 1 l とする。この溶液 50 ml を分取し水で 1 l とする。さらにこの溶液 20 ml をとり水で 1 l とする。この溶液 1 ml あたり 1 μg を含む。
- 5) ポリプロピレン製メスフラスコ (100 ml, 50 ml)
- 6) ポリプロピレン製ホールピペット
- 7) 原子吸光分析装置：パーキンエルマー社 403型

### 4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考   |           |            |       |     |  |  |
|--|---|-----------|------------|-------|-----|--|--|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <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. <u>分 解</u></p> <p>2) 水約 40 ml を加えさらにふっ化水素酸</p> | <p>1) 試料はかりとり</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>含有率 (ppm)</th> <th>はかりとり量 (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.3 ~</td> <td>2.0</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>2) 不溶性残渣のある場合は硝酸数滴</p> | 含有率 (ppm) | はかりとり量 (g) | 0.3 ~ | 2.0 |  |  |
| 含有率 (ppm)  | はかりとり量 (g)  |           |            |       |     |  |  |
| 0.3 ~  | 2.0   |           |            |       |     |  |  |
|  |   |           |            |       |     |  |  |

| 手順および操作   | 備考              |
|---|-----------------|
| <p>(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 (100 ml) に移し入れ、標線まで水を加えよく振りまぜる。</p> <p>3. <u>分液, 標準液添加</u></p> <p>4) ポリプロピレン製メスフラスコ (50 ml) 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 1.0 <math>\mu</math>g 相当量を添加、標線まで水を加えてよく振りまぜる。</p> <p>4. <u>測定</u></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量を求める。</p> | <p>を加え溶解する。</p> |

吸光度測定条件 (パーキンエルマー社 403 型)

|           |  | マグネシウム  |
|-----------|--|---|
| 波長        |  | 285.2 nm  |
| スリット      |  | 5   |
| 測定様式      |  | Concentration ダイアル目盛 300                                |
| ガス        |  | 亜酸化窒素-アセチレン   |
| ガス流量目盛    |  | N <sub>2</sub> 0.40 - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 5.5 |
| 炎の状態      |  | 赤炎 2 ~ 3 mm   |
| バーナーヘッド位置 |  | 目盛 7.8  |

5. 解説

1) Nb-Zr 合金試料 100 ~ 400 mg が 50 ml 溶液中に共在すると、吸光度はマグネシウムで約 15% の減少を示す。

2) 参考文献

(1) ジルコニウム, ジルコニウム合金の分析

JAERI 4050. p64, 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, を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)

## 10-2 原子吸光分析法 (住金)

### 1. 要 旨

試料を, 硫酸およびふっ化水素酸で分解したのち, 硫酸白煙を発生させる。水で塩類を溶解し, ランタンを加え一定量とする。この溶液を空気-アセチレンフレイムに噴霧し, 原子状に解離したマグネシウムのスペクトル線吸収強度を原子吸光光度計で測定する。

### 2. 適用範囲

本法は, ジルコニウム, ジルカロイ合金中のマグネシウム含有率 0.00005% 以上の試料に適用する。

### 3. 試薬および製置

1) ふっ化水素酸 (1+1)

2) 硫酸 (1+1)

3) ランタン溶液 (10mg La/ml)

酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$  99.99%) 5.85g に, 少量の水を加え, 塩酸 (1+1) 20 ml を加えて, 静かに加熱溶解する。冷却したのち水で 500 ml にうすめる。

4) 標準マグネシウム溶液 (1μg Mg/ml)

金属マグネシウム (99.99%) 0.100g を塩酸 (1+5) 20 ml に溶解し, 1000 ml にうすめ標準原液とする。これを正しく 100 倍にうすめて標準溶液とする。

5) 原子吸光光度計

#### 4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考   |        |           |               |   |
|--|---|--------|-----------|---------------|---|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料を白金ざら (容量 100 ml) にはかりとる。</p> <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 硫酸 (1+1) 10 ml および水を加えて試料を覆い, ふっ化水素酸 (1+1) 3 ml を徐々に加えて, 静かに加熱分解する。引続き加熱して硫酸白煙を発生させる。</p> <p>3. <u>希 釈</u></p> <p>3) 冷却後, 水で白金ざらの内壁を洗い, 水を加えて液量約 40 ml とし, 静かに加熱して塩類を溶解する。</p> <p>4) 室温に冷却したのち, メスフラスコ (容量 100 ml) に移し入れ, 水で白金ざらを水洗したのち, ランタン溶液 (10 mg/ml) 2 ml を加え, 水で標線までうすめてよく振り混ぜる。</p> <p>4. <u>測 定</u></p> <p>5) 溶液の一部を測定セルにとり, 空気-アセチレンフレイムに噴霧し, 測定波長 2852 Å におけるスペクトル線吸収強度を測定条件に設定した原子吸光光度計を用いて測定する。</p> | <p>1) 試料はかりとり量</p> <table border="1" data-bbox="859 456 1295 577"> <thead> <tr> <th>含有率(%)</th> <th>はかりとり量(g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.00005~0.002</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table> <p>標準試料を同時に行ないチェックする。</p> <p>全操作にわたって空試験を行ない結果を補正する。</p> <p>2) 試料の分解の際反応が激しいので, ふっ化水素酸を少量ずつ加える必要がある。反応が激しい場合は, 白金ざらを水中で冷却するとよい。</p> <p>添加する試薬は, できるだけ正確に加える必要がある。</p> <p>3) 塩類が固まるまで冷却させると, 塩類が溶けにくくなるので, 水を加えても危険でない程度まで冷却したならば, ただちに水を加えて溶解する。</p> <p>5) 測定条件は, 使用する装置に応じて, 最適条件をあらかじめ設定して用いる。</p> | 含有率(%) | はかりとり量(g) | 0.00005~0.002 | 1 |
| 含有率(%)   | はかりとり量(g)   |        |           |               |   |
| 0.00005~0.002  | 1   |        |           |               |   |

| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考   |     |     |                    |      |         |          |           |  |           |  |         |  |         |  |           |  |         |  |     |  |
|--|---|-----|-----|--------------------|------|---------|----------|-----------|--|-----------|--|---------|--|---------|--|-----------|--|---------|--|-----|--|
| <p>5. 計 算</p> <p>6) 試料溶液の吸光度を、検量線にそう入して、マグネシウム含有率を算出する。</p> $\text{マグネシウム}(\%) = \frac{A}{W} \times 100$ <p>A : 試料溶液マグネシウム含有量(g)<br/>W : 試料はかりとり量(g)</p> | <table border="1" data-bbox="846 302 1309 795"> <thead> <tr> <th>項 目</th> <th>条 件</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>分 析 線 <math>\text{\AA}</math></td> <td>2852</td> </tr> <tr> <td>使用フ レーム</td> <td>空気-アセチレン</td> </tr> <tr> <td>ラ ン プ 電 流</td> <td></td> </tr> <tr> <td>ス リ ッ ト 巾</td> <td></td> </tr> <tr> <td>空 気 流 量</td> <td></td> </tr> <tr> <td>アセチレン流量</td> <td></td> </tr> <tr> <td>パ ー ナ 位 置</td> <td></td> </tr> <tr> <td>目 盛 拡 大</td> <td></td> </tr> <tr> <td>測 定</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>6) 空試験は、試薬のみについて全操作を行ない、得られた吸光度に0.65を乗じた値を空試験値とし、補正を行なう。</p> | 項 目 | 条 件 | 分 析 線 $\text{\AA}$ | 2852 | 使用フ レーム | 空気-アセチレン | ラ ン プ 電 流 |  | ス リ ッ ト 巾 |  | 空 気 流 量 |  | アセチレン流量 |  | パ ー ナ 位 置 |  | 目 盛 拡 大 |  | 測 定 |  |
| 項 目  | 条 件   |     |     |                    |      |         |          |           |  |           |  |         |  |         |  |           |  |         |  |     |  |
| 分 析 線 $\text{\AA}$   | 2852  |     |     |                    |      |         |          |           |  |           |  |         |  |         |  |           |  |         |  |     |  |
| 使用フ レーム  | 空気-アセチレン  |     |     |                    |      |         |          |           |  |           |  |         |  |         |  |           |  |         |  |     |  |
| ラ ン プ 電 流  |   |     |     |                    |      |         |          |           |  |           |  |         |  |         |  |           |  |         |  |     |  |
| ス リ ッ ト 巾  |   |     |     |                    |      |         |          |           |  |           |  |         |  |         |  |           |  |         |  |     |  |
| 空 気 流 量  |   |     |     |                    |      |         |          |           |  |           |  |         |  |         |  |           |  |         |  |     |  |
| アセチレン流量  |   |     |     |                    |      |         |          |           |  |           |  |         |  |         |  |           |  |         |  |     |  |
| パ ー ナ 位 置  |   |     |     |                    |      |         |          |           |  |           |  |         |  |         |  |           |  |         |  |     |  |
| 目 盛 拡 大  |   |     |     |                    |      |         |          |           |  |           |  |         |  |         |  |           |  |         |  |     |  |
| 測 定  |   |     |     |                    |      |         |          |           |  |           |  |         |  |         |  |           |  |         |  |     |  |

5. 検量線の作成

シルカロイ2 (標準試料などで分析値既知のマグネシウム含有率のできるだけ低いもの) 1gを白金さらにはかりとり、標準マグネシウム溶液(1  $\mu\text{g mg/ml}$ ) 0~20mlを段階的に加え、以下手順および操作2)~3)以降に従って吸光度を測定し、マグネシウム含有量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

6. 解 説

- 1) マグネシウムの定量方法については、原子吸光法を用いることにより感度は高く、鉄鋼材料を始めとして、あらゆる分析に利用されている。シルカロイえの応用も可能なことから若干検討を行ない硫酸溶液から、ランタンを添加し、測定することにより、充分満足する精度で定量することが判明したので作成したものである。
- 2) 原子吸光装置による最適条件の一例を表1に示す。

表1. 測定最適条件

装置パーキンエルマ303型

| 項 目       | 条 件                                     |
|-----------|---|
| 測 定 波 長   | 2852Å                                   |
| ラ ン プ 電 流 | 6mA                                     |
| ス リ ッ ト 巾 | 5目盛(3mm)                                |
| アセチレン流量   | 8.0目盛(圧力0.77cm <sup>2</sup> ) (プラスチック球) |
| 空 気 流 量   | 7.5目盛(圧力2.1kg/cm <sup>2</sup> )         |
| バーナー位置    | 0.5 ~ 1.0                               |

- 3) 溶解酸については、硫酸-ふっ化水素酸、または塩酸-ふっ化水素酸が用いられるが、原子吸光の場合ふっ素イオンの影響は少なく、通常の溶解法で充分と考えられるが、ふっ化水素酸の共存は使用するガラス器具、装置等から事前に揮散しておくことが適当と考える。またほう酸を添用する方法もあるが、これは炎中において耐火物の生成を考慮して避けることにした。
- 4) 硫酸量について、マグネシウム単独溶液の場合は、硫酸濃度の増加と共に、吸光度は規則的な減少を示し、1.5N以上では減少の割合はさらに増加する。ジルコニウムおよびランタンを添加した溶液では1.0N以下の濃度で若干のバラツキはあるが、マグネシウム単独の硫酸溶液とほぼ類似した傾向が認められ、添加量をほぼ一定にすることにより、定量値に及ぼす影響は少ないのでふっ化水素酸除去条件を考慮し、硫酸(1+1)10mlを用いることとし、またランタン溶液の添加は10~50mlの間で吸光度が上昇し一定となるので20mlを用いることとした。
- 5) ジルコニウム共存量の影響については、0.3gでいずれも吸光度はほぼ安定する。ジルコニウム1g共存した場合のマグネシウムの吸光度は(-log Tに換算)ジルコニウムを含まない場合の約65%に相当する。
- 6) 共存元素の影響については、ジルカロイ2に含まれるはず、鉄、ニッケル、クロムについては、ランタン20ml添加することにより、添加なしの場合に比べて吸光度は安定し、感度の上昇に効果があることが認められ、共存成分の影響は無視できる。
- 7) 空試験値の補正については、ジルコニウム共存の有無により、吸光度の影響は大きいので、ジルコニウム共存の元に検量線を作成する必要があるが、実際試料中のマグネシウム含有率は、数ppm程度のもが多く、この付近の定量値を明確にするためには、マグネシウムを含まない金属ジルコニウムあるいは、マグネシウム含有率1~2ppm程度で含有率既知の金属ジルコニウムにマグネシウムを添加し、検量線を作成する必要があるが、



この種の標準試料はないので、標準試料および純溶液にマグネシウムを添加し、全操作を行って両者を比較して空試験値および基準物質中のマグネシウムを測定した、その結果を図1に示す。

図1. 空試験値の補正

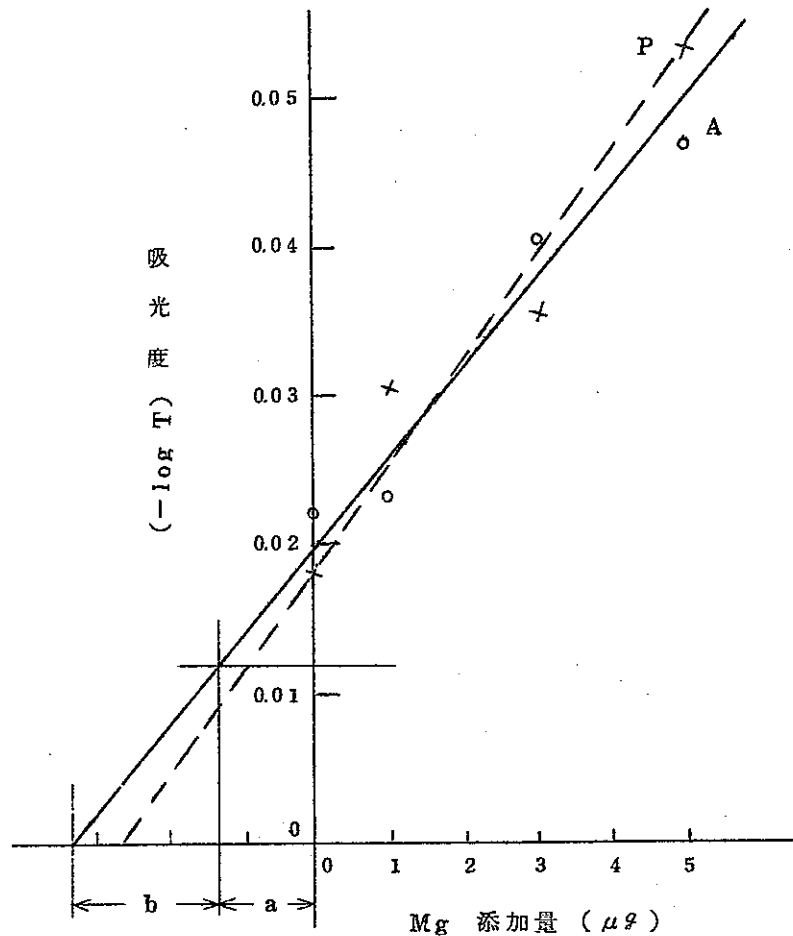
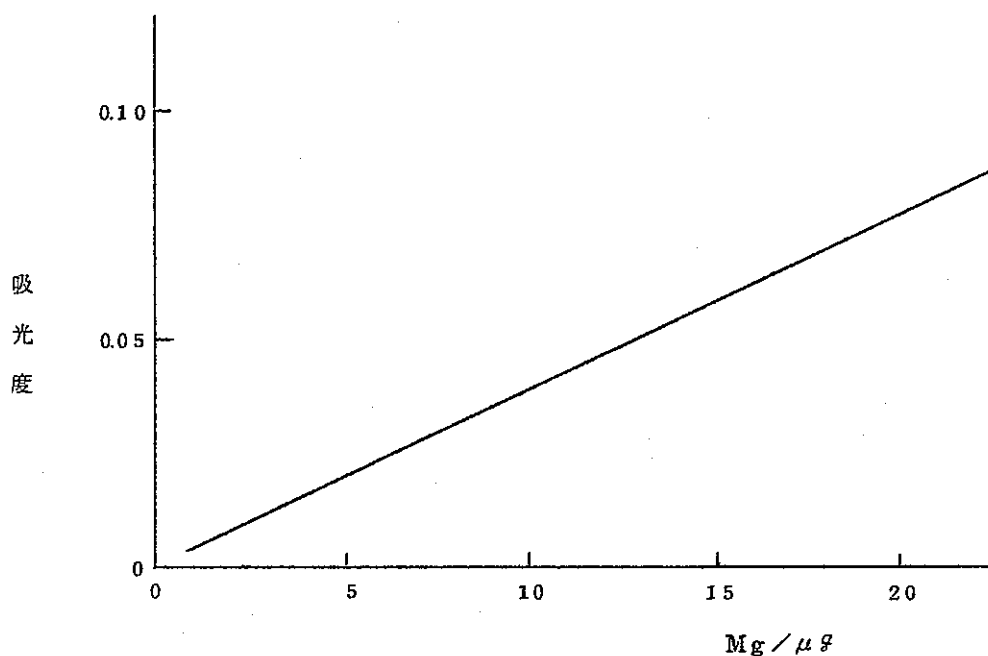


図1において、A（実線）は標準試料にマグネシウムを添加したもの、B（点線）は、純溶液にマグネシウムを添加したものを示し、A線のマグネシウム=0点における吸光度6.5%をとりC線を引く、AとCの点より、aを求め、aが標準試料の含有するマグネシウム量、この表では1.4 ppm、Aの吸光度(-log T)が0における度交点よりbを求め、このbを試薬空試験値とした。この表では、2.0 ppmであり、Bより得られた空試験値2.6 ppmとほぼ良く一致する。この表からも明らかなごとく、使用試薬からの空試験値はかなり高く、変動の大きいことが認められるので正確に加える必要がある。またジルコニウムの共存量の影響により、得られた純溶液の空試験値を6.5%におくことについてほ

ほ満足し得る。

8) 本法に従って行なった検量線の一例を図2に示す。

図2 検量線の一例



### 10-3 原子吸光分析法(神鋼)

#### 1. 要 旨

試料をふっ化水素酸、硝酸で溶解し、一定量に希釈して、分液したのち、共存元素の妨害抑制剤として塩化ランタン溶液を加え、原子吸光分析装置を用いて、標準添加法によりマグネシウムを定量する。

#### 2. 適用範囲

本法はジルコニウム、ジルカロイ中の1ppm以上のマグネシウムの定量に適用することができる。

#### 3. 試薬および装置

- 1) ふっ化水素酸(1+4)
- 2) 硝 酸
- 3) 塩化ランタン溶液、塩化ランタン(7水塩)26.5gを水500mlに溶解する。
- 4) 標準マグネシウム溶液(2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ):金属マグネシウム(99.9%以上)0.100gを塩

酸(1+1)約20mlに溶解し、1ℓメスフラスコに移し入れ、水で標線までりすめてよく振り混ぜる。この溶液を標準マグネシウム原液とし、使用のつど水で正しく50倍にりすめて標準マグネシウム溶液とする。

5) 原子吸光分光分析装置

4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考   |
|--|---|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料20gを1gのけたまではかりとり、ポリエチレンビーカーに移し入れる。</p> <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 水約40mlを加えさらにふっ化水素酸(1+4)20mlを徐々に加え、ポリエチレン製時計皿でふたをする。</p> <p>3. <u>希 釈</u></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混ぜる。</p> <p>4. <u>分 液</u></p> <p>4) ポリプロピレン製メスフラスコ(50ml)2個に、ポリプロピレン製ホールピペットで20mlをそれぞれ正しく分取する。</p> <p>5) 塩化ランタン溶液10mlずつ加える。</p> <p>5. <u>希 釈</u></p> <p>6) 一方のメスフラスコにマグネシウム標準溶液20μg相当量を添加し、標線まで水を加えてよく振り混ぜる。</p> <p>6. <u>測 定</u></p> <p>7) 試料溶液を空気-アセチレンフレイム中に噴霧し、2852Åにおける原子吸収を測定する。</p> <p>7. <u>計 算</u></p> <p>8) 次式をもちいてマグネシウム含有量を算出する。</p> $\text{マグネシウム定量値}(\mu\text{g}) = \frac{Ax}{A(x+k) - Ax} \times k$ | <p>1) 試料と同時に同様の操作で空試験を行ない、結果を補正する。</p> <p>2) 不溶性残渣のある場合は硝酸数滴を加え溶解する。</p> <p>3) ポリプロピレン製品は容量が不均一なものが多いので検定しておく。</p> <p>5) 妨害を抑制するために添加する。</p> <p>7) 測定条件は使用する装置に応じてあらかじめ設定しておく</p> |

| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考 |
|--|-----|
| <p>ここに <math>A_x</math> : 試料液の吸光度<br/> <math>A(x+k)</math> : マグネシウムを添加した試料液の吸光度<br/> <math>k</math> : 添加したマグネシウム量</p> $\text{マグネシウム (ppm)} = \frac{B}{W \times C}$ <p>ここに <math>W</math> : 試料はかりとり量(g)<br/> <math>B</math> : 試料液中のマグネシウム定量値<br/> <math>C</math> : 試料液分取比</p> |     |

### 5. 解 説

- 1) 本法は、N841-72-21(動燃技術レポート)、およびJAERI4050を参考にし  
て作成した。
- 2) 使用する器具は塩酸洗浄を行なう。
- 3) 測定条件の一例を示す。(日本—ジャーレルアッシュ AA-1型)

|          |  |
|----------|--|
| 中空陰極ランプ  | Mg ランプ電流 8 mA  |
| 測定波長 (Å) | 2852   |
| 予備点灯時間   | 20 min   |
| スリット幅    | 100 μ  |
| バーナー高さ   | 9 mm   |
| 燃 料      | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 1.0 l/min, air 5.2 l/min |

# 1 1. ウ ラ ン

## 11-1 イオン交換分離-アルセナゾⅢ吸光光度法(動燃)

### 1. 要 旨

試料を塩酸とふっ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っ素をマスクし、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650nm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1~10ppm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)100mlにアスコルビン酸1g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)100mlにアスコルビン酸1g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)45gを水に溶解し100mlとする。
- 4) アルセナゾⅢ溶液：アルセナゾⅢ0.1gを水に溶解して500mlとする。
- 5) 陰イオン交換樹脂柱：ポリエチレン管(内径12mm長さ100mm)の一端を引き伸して細く(内径4~5mm)したものに水でぼぐした脱脂綿を軽くつめ(流速が毎分約1mlになるように脱脂綿のつめ方を調製する)ダイヤイオンSA100(分析用)5mlのスラリーを流し込み、沈降後その上に水でぼぐした脱脂綿を軽くつめる。ポリエチレン漏斗の脚に適当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10mmになるように調製する。脚に気泡が残らぬように塩酸(1+1)30ml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30mlを流す。
- 6) 標準ウラン溶液：八三酸化ウラン0.118gを塩酸(1+1)5mlと過酸化水素水(30%)2~3滴に溶かし水で正しく200mlとする。この溶液を水で正しく100倍にうすめる。

#### 4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作   | 備 考  |           |            |      |     |  |  |
|---|--|-----------|------------|------|-----|--|--|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料 2 g をポリエチレンビーカー (100 ml) にはかりとる。</p> <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 塩酸 20 ml とふっ化水素酸 (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。</p> <p>3) 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。次に塩化アルミニウム溶液 15 ml とアスコルビン酸 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。</p> <p>3. <u>イオン交換分離</u></p> <p>4) 陰イオン交換樹脂柱に試料溶液を流し、次にアスコルビン酸含有塩酸 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。</p> <p>5) 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。</p> <p>6) 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。</p> <p>7) 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。</p> <p>4. <u>発 色</u></p> <p>8) 残分にアスコルビン酸含有塩酸 B 2.5 ml を正</p> | <p>1) 試料はかりとり量</p> <table border="1" data-bbox="874 450 1290 607"> <thead> <tr> <th>含有率 (ppm)</th> <th>はかりとり量 (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1~10</td> <td>2.0</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>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。ブランク (空試験) には試料採取量に応じて Fe を添加する。(試料採取量 2 g に対し Fe 3 mg 添加する。)</p> <p>4) イオン交換樹脂は同じ製造所のもので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。</p> <p>7) 高い温度で乾固すると鉄が酸化され、塩酸に溶けなくなるため、低い温度で乾固する。</p> | 含有率 (ppm) | はかりとり量 (g) | 1~10 | 2.0 |  |  |
| 含有率 (ppm)   | はかりとり量 (g)   |           |            |      |     |  |  |
| 1~10  | 2.0  |           |            |      |     |  |  |
|   |  |           |            |      |     |  |  |

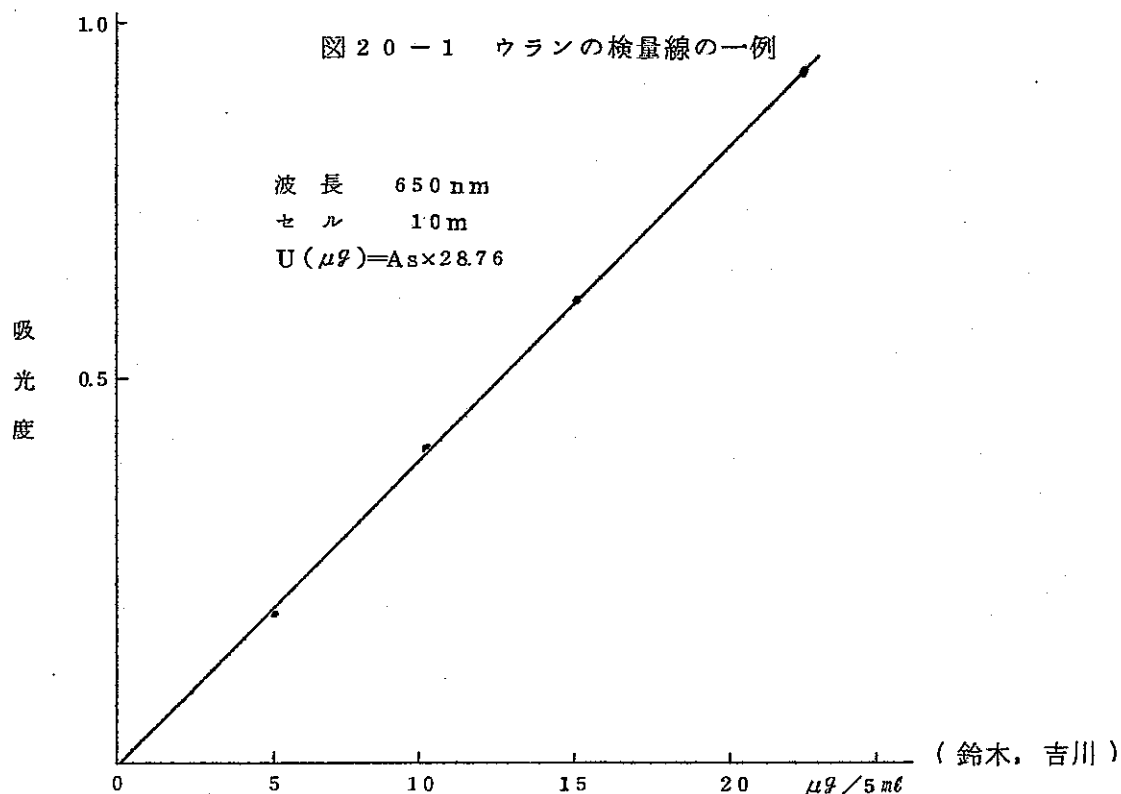
| 手順および操作  | 備考                               |
|--|----------------------------------|
| <p>しく加えて溶かし、アルセナゾII溶液 2.5 ml を正しく加えて振り混ぜる。</p> <p>5. 測定</p> <p>9) 溶液の一部を 10 mm セルにとり水を対照に 650 nm における吸光度を測定する。</p> <p>10) 全操作を通じて空試験を行いその吸光度を補正し検量線からウラン量を求める。</p> | <p>10) 試料中に含まれる鉄とほぼ同量の鉄を加える。</p> |

### 5. 検量線の作り方

標準ウラン溶液 0, 1, 3, 5 ml をポリエチレンビーカー (100 ml) にとり試料に含まれる鉄とほぼ同量を加え、試料と同様にイオン交換、発色操作を行い吸光度とウラン量との関係線を作り、検量線とする。

### 6. 解説

- 1) 本法はジルコニウムおよびジルコニウム中のウランの分析 (JAERI-4050) p130 イオン交換分離アルセナゾIII吸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。



## 11-2 TBP抽出分離—アルセナゾⅢ吸光光度法(住金)

### 1. 要 旨

試料を塩酸、およびほうふっ酸で分解したのち、過酸化水素水を加えて鉄などを酸化する。エチレンジアミン四酢酸ニナトリウム、チオシアン酸アンモニウムおよびアスコルビン酸を加えたのち、りん酸トリブチル—四塩化炭素でウランを抽出分離する。有機層の洗浄を数回繰り返したのち、アルセナゾⅢでウランを逆抽出し、その吸光度を測定する。

### 2. 適用範囲

本法はジルカロイ中のウラン含有率0.0001%以上の試料に適用する。

### 3. 試薬および装置

#### 1) 塩酸(1+3)

#### 2) 過酸化水素水(30%)

#### 3) ほうふっ酸

ほう酸50gを、ふっ化水素酸(46%)100mlに溶解し、ポリエチレンびんに保存する。

#### 4) チオシアン酸アンモニウム溶液(10W/V%)

#### 5) エチレンジアミン四酢酸ニナトリウム溶液(2.5W/V%)

エチレンジアミン四酢酸ニナトリウム2.5gを、水100mlに溶解する。(以下EDTA溶液と略す。)

#### 6) アスコルビン酸溶液(5W/V%)

本溶液は使用の都度作成する。

#### 7) アルセナゾⅢ溶液(0.01W/V%)

アルセナゾⅢ0.025g、酢酸アンモニウム5g、EDTA溶液(2.5W/V%)5mlおよびアスコルビン酸(5W/V%)5mlを水約200mlに溶かす。塩酸とアンモニア水を用いてpH2.0に調節し、水で250mlとする。

#### 8) 洗浄液(A)

チオシアン酸アンモニウム8g、EDTA0.5g、およびアスコルビン酸5gを約700mlの水に溶解したのち、塩酸80mlを加え、水を用いて1ℓとする。

#### 9) 洗浄液(B)

チオシアン酸アンモニウム8g、EDTA0.5g、アスコルビン酸5gおよび酢酸アンモニウム77gを約900mlの水に溶解したのち、塩酸およびアンモニア水を用いてpHを2.5に調節し、水で1ℓとする。



10) リン酸トリブチル+四塩化炭素(1+9)(以下TBP+四塩化炭素と略す。)

11) 標準ウラン溶液(5 μg U/ml)

八三酸化ウラン(U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, 99.94%)0.118gをはかりとり、塩酸(1+1)5mlと過酸化水素水(30%)2~3滴を加えて溶解し、水で1000mlとし標準原液とする。この溶液を水で正しく100倍に薄めて標準溶液とする。

#### 4. 操作

| 手順および操作   | 備考   |
|---|--|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料をポリエチレン製ビーカー(容量100ml)にはかりとる。</p>   | <p>1) 試料はかりとり量<br/>原則として1gをはかりとる。<br/>標準試料を同時に行ないチェックする。<br/>全操作にわたり、空試験を行ない結果を補正する。</p> |
| <p>2. <u>分解</u></p> <p>2) 塩酸(1+3)20mlとほうふっ酸3mlを加え、水浴中で加熱分解する。</p> <p>3) 過酸化水素水(30%)2~3滴を加え、未分解試料を分解したのち、過剰の過酸化水素が分解するまで加熱する。</p>        | <p>2) ふっ化水素酸量によるバラツキは、比較的大きいので、ほうふっ酸は正確に加える。</p> <p>3) 過酸化水素水を加えた時、鉄の3価(黄色着色)を確認する。</p>  |
| <p>3. <u>希釈</u></p> <p>4) 冷却後、EDTA溶液(2.5W/V%)チオシアン酸アンモニウム(10W/V%)5mlおよびアスコルビン酸(5W/V%)5mlを加えたのち、分液漏斗(容量100ml)に移し入れ、水を用いて液量を約50mlとする。</p> | <p>4) EDTA溶液ほか各試薬添加時は、軽く振り混ぜる。</p>   |
| <p>4. <u>抽出</u></p> <p>5) TBP-四塩化炭素(1+9)10mlを加え、2分間激しく振り混ぜる。静置したのち、下層を別の分液漏斗(容量100ml)に移し入れる。この操作を再び繰り返す。</p>                            |  |
| <p>5. <u>洗浄</u></p> <p>6) 洗浄液(A)を20ml加え、30秒間激しく振り</p>   |  |

| 手順および操作  | 備考 |
|--|----|
| <p>混ぜ、静置したのち、別の分液漏斗（容量100 ml）に移す。この操作を再び繰り返す。</p> <p>7) 洗浄液(B)を20 ml加え、30秒間激しく振り混ぜ、静置したのち、別の分液漏斗（容量100 ml）に移す。この操作を更に2回繰り返す。</p> <p>6. <u>抽出</u></p> <p>8) 乾燥分液漏斗に移し入れ、アルセナゾⅢ溶液5 mlを正確に加え、1分間激しく振り混ぜる。</p> <p>7. <u>測定</u></p> <p>9) 水溶液層を乾燥ろ紙でろ過し、溶液の一部を吸収セルにとり、アルセナゾⅢ溶液を対照液として波長655 nm付近の吸光度を測定する。</p> <p>8. <u>計算</u></p> <p>あらかじめ作成した検量線を用いて、ウラン含有量を求め、次の式からウラン含有率を算出する。</p> $\text{ウラン含有率(\%) = } \frac{A}{W} \times 100$ <p>A : 試料溶液中のウラン含有量(g)<br/> W : 試料はかりとり量(g)</p> |    |

#### 5. 検量線の作成

ポリエチレン製ビーカー（容量100 ml）に標準ウラン溶液（1 μg U/ml）を0～10 mlを加え、手順および操作1～7に従って吸光度を測定し、ウラン含有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カロイ合金分析方法JAERI 4050(27.1) チオン酸塩TBP抽出分離アルセナゾⅢ吸光度法に基いて作成したものである。
- 2) アルセナゾⅢは製品ロットにより、吸光度に違いがあるので検量線はその都度行なうことが望ましい。

### 11-3 イオン交換分離—アルセナゾⅢ吸光光度法（神鋼）

#### 1. 要 旨

試料を塩酸、ふっ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っ素をマスクし、アスコルビン酸を加え、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、ジルコニウムより分離する希塩酸を流してウランを溶離し、有機物を分解し蒸発乾固させる。希塩酸に溶解し、アルセナゾⅢを加え発色させ、吸光度を測定する。

#### 2. 適用範囲

ウラン1～10 ppm を含むジルコニウムおよびジルコニウム合金に適用できる。

#### 3. 試薬および装置

- 1) 塩酸、塩酸(1+1)、塩酸(1+11)
- 2) 硝酸
- 3) 過塩素酸
- 4) ふっ化水素酸(1+4)
- 5) 過酸化水素水(3V/V%)
- 6) 塩化ナトリウム溶液(5W/V%)
- 7) アスコルビン酸含有塩酸A：塩酸(1+2)100mlにアスコルビン酸1gを加えて溶かす。使用のつど調製する。
- 8) アスコルビン酸含有塩酸B：塩酸(1+600)100mlにアスコルビン酸1gを加えて溶かす。使用のつど調製する。
- 9) 塩化アルミニウム溶液：塩化アルミニウム(6水塩)45gを水に溶かして100mlにする。
- 10) アルセナゾⅢ溶液：アルセナゾⅢ0.1gを水に溶かして500mlとする。
- 11) 標準ウラン溶液(10μg/ml)：八三酸化ウラン0.118gを塩酸(1+1)5mlと過酸化水素水(30%)2～3滴加えて溶かし、メスフラスコ(200ml)に移し、水で標線までうすめよく振りまぜる。この溶液を水で正しく10倍にうすめ標準ウラン溶液とする。
- 12) 陰イオン交換樹脂柱：ポリエチレン管(内径10mm、長さ250mm)の一端を引き伸ばして細く(内径3mm)したものに、水でほぐした脱脂綿を約5mmの厚さに固くつめ、水で膨閉させたDome x1×8、100～200meshを気泡が入らぬよう、あらかじめカラムに水を入れておきスポイト等で5ml流し込み(水で膨潤させた場合に、微細な粒子が浮くので、デカンテーションによりこれらを取り除いておく。)沈降後その上に水でほぐした脱脂綿をかるくつめる。塩酸(1+11)30mlを静かにカラムに流し入れ、引き続きアスコ

ルビン酸含有塩酸 A 30 ml を流す。

使用後は樹脂柱に硝酸 (1+12) 30 ml を流してすずを溶離したのち、水 30 ml を流しておく。アスコルビン酸含有塩酸 A 30 ml を流すと次回分離に使用できる。

#### 4. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考  |
|--|--|
| <p>1. <u>試料はかりとり</u></p> <p>1) 試料 2.0 g をポリエチレンビーカー (100 ml) にはかりとる。</p> <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 塩酸 20 ml, ふっ化水素酸 (1+4) 15 ml を加え、ただちにポリエチレン時計ざらでふたをする。試料が完全に分解したならば、時計皿とビーカー壁を水 10 ml で洗い過酸化水素水 (3%) を溶液が黄色を呈するまで滴加する。</p> <p>3) 塩化アルミニウム溶液 15 ml, アスコルビン酸 0.5 g を加え、かきまぜて溶解したのち 10 分間以上放置する。</p> <p>3. <u>イオン交換分離</u></p> <p>4) イオン交換樹脂柱に試料溶液を流し、つぎにアスコルビン酸含有塩酸 A 30 ml を数回にわけてビーカーを流し、そのつど樹脂柱に流す。</p> <p>5) 塩酸 (1+2) 100 ml を流す。これまでの流出液は不要である。</p> <p>4. <u>溶 離</u></p> <p>6) 塩酸 (1+11) 50 ml を樹脂柱に流し、流出液はビーカー (100 ml) に受ける。</p> <p>5. <u>有機物分解</u></p> <p>7) 流出液に硝酸 5 ml, 過塩素酸 1 ml をビーカー</p> | <p>1) ウラン含有量が多いときは、はかりとり量を減らす。分解に用いる試薬量も試料量に比例して減らす。<br/>(全操作にわたって空試験を行ない。結果を補正する。同時に標準試料を行ない結果をチェックする。)</p> <p>2) 分解酸, 水, 塩化アルミニウム溶液はできる限り正確に加える。</p> <p>4) イオン交換樹脂はロットにより粒度分布が異なる場合が多いので、溶離液量などを変える必要があるかもしれない。使用する樹脂柱について最適条件を調べておくと良い。</p> <p>7) イオン交換樹脂より流出してくる</p> |

| 手順および操作   | 備考  |
|---|---|
| <p>壁を洗いながら加えて蒸発乾固したのち、塩酸(1+1) 5 mlをビーカー壁を洗いながら溶解し、塩化ナトリウム溶液(5%) 1 mlを加えてふたたび蒸発乾固する。</p> <p>6. <u>発泡</u></p> <p>8) 残分にアスコルビン酸含有塩酸B 2.5 mlを加えて溶解し、アルセナソⅢ溶液 2.5 mlを加えて振り混ぜる。</p> <p>7. <u>測定</u></p> <p>9) 溶液の1部を光度計のセルにとり、水を対照に650 nm付近の吸光度を測定する。</p> <p>8. <u>計算</u></p> <p>10) 検量線よりウラン含有量を算出する。</p> $\text{ウラン含有量 (ppm)} = \frac{A}{W}$ <p>A : ウラン検出量 (μg)</p> <p>W : 試料はかりとり量 (g)</p> | <p>有機物を分解する。</p> <p>8) ビーカー壁に残分が残らないよう注意する。</p> |

5. 検量線の作成

ウラン低含有量 (< 1 ppm) のシルカロイ-2 (20 g) にウラン標準溶液 0~1 ml を段階的に添加し、以下 4.1 以降の操作を行なってウラン含有量と吸光度の関係を作成し検量線とする。

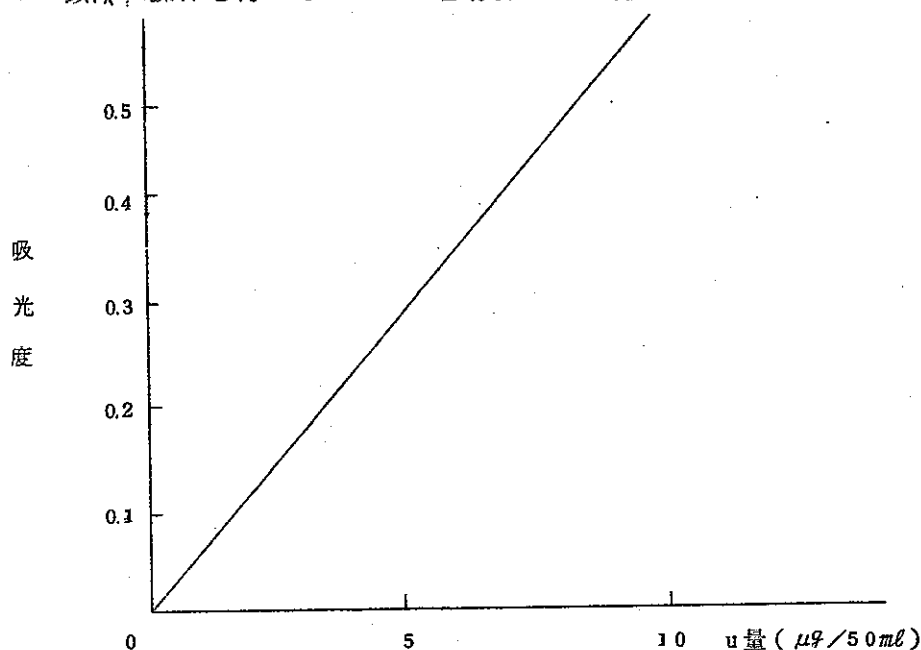


図1 ウラン検量線

## 12. けい光X線分析法

### 12-1 直接法（動燃）

#### 1. 要 旨

平面に調製した試料に強力な一次X線を照射して元素を励起し、発生した被検元素のけい光X線を分光結晶で分光して検出器に導き、その強度を測定して標準試料比較法により被検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すず、鉄、ニッケル、クロム、銅、マンガン、コバルト、チタン、タングステン、ハフニウム、アルミニウム、ケイ素の分析に適用し、その定量範囲は第1表に示す。

第1表 各元素の定量範囲

| 元 素 | 定 量 範 囲 (%)    |
|-----|----------------|
| S n | 0.02 ~ 2.50    |
| F e | 0.05 ~ 0.25    |
| N i | 0.001 ~ 0.20   |
| C r | 0.01 ~ 0.20    |
| C u | 0.0020 ~ 0.04  |
| M n | 0.0010 ~ 0.01  |
| C o | 0.0005 ~ 0.02  |
| T i | 0.0020 ~ 0.02  |
| W   | 0.0010 ~ 0.015 |
| H f | 0.0050 ~ 0.045 |
| A l | 0.0040 ~ 0.02  |
| S i | 0.0020 ~ 0.02  |

#### 3. 一般事項

けい光X線分析方法の一般事項については、JIS G 1204(鉄および鋼のけい光X線分析方法の通則)による。

#### 4. 試料の種類

この分析方法を適用する試量は塊状または板状試料とする。

5. 標準試料

標準試料は、分析試料と同一の処理を行なった分析面をもち、類似の化学組成を有するもので、分析対象元素を適当量段階的に含有し、化学分析法によって、その含有率を決定された試料系列を用いる。これを第2表に示す。

第2表 標準試料系列の組成

| 試料       | %        |       |            |          |            | p.p.m |             |            |     |     |     |     |     |
|----------|----------|-------|------------|----------|------------|-------|-------------|------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|          | Sn       | Fe    | Cr         | Ni       | Nb         | Al    | Si          | Ti         | Co  | Cu  | Hf  | Mn  | W   |
| JAERI-Z1 | 213      | 0.073 | 0.150      | 0.021    |            | 42    | 20          | 33         |     | 51  | 71  |     |     |
| Z2       | 1.54     | 0.151 | 0.110      | 0.058    |            | 174   | 165         | 187        | 206 | 393 | 244 |     | 92  |
| Z3       | 0.87     | 0.209 | 0.055      | 0.115    |            | 92    | 62          | 88         | 83  | 38  | 144 |     | 45  |
| NBS-1213 | 1.76     | 0.068 | 0.052      | 0.018    |            | (50)  | (30)        | (33)       |     | 22  | 88  | (6) |     |
| 1214     | 1.60     | 0.067 | 0.108      | 0.051    |            |       | (120)       | (50)       |     | 55  | 195 | 38  | 40  |
| 1215     | 0.95     | 0.259 | 0.190      | 0.097    |            |       | (350)       |            |     | 140 | 462 |     |     |
| ZR-1     | 1.89     | 0.075 | 0.044      | 0.023    |            | 54    | 参考値<br>(15) | 参考値<br>(5) | 2   | 16  | 84  | 10  | 15  |
| 2        | 1.67     | 0.119 | 0.074      | 0.050    |            | 68    | 51          | 22         | 5   | 28  | 129 | 13  | 13  |
| 3        | 1.31     | 0.171 | 0.104      | 0.073    |            | 81    | 85          | 41         | 10  | 44  | 182 | 16  | 34  |
| 4        | 1.09     | 0.214 | 0.134      | 0.095    |            | 104   | 119         | 56         | 15  | 52  | 213 | 22  | 73  |
| ZR-5     | 1.80     | 0.083 | 0.049      | 0.025    | ppm<br>< 5 |       |             |            |     |     |     |     | 1.9 |
| 6        | 1.58     | 0.128 | 0.080      | 0.048    | 55         |       |             |            |     |     |     |     | 50  |
| 7        | 1.35     | 0.183 | 0.111      | 0.073    | 102        |       |             |            |     |     |     |     | 82  |
| 8        | 1.10     | 0.229 | 0.143      | 0.096    | 201        |       |             |            |     |     |     |     | 132 |
| NZ-1     | ppm<br>4 | 0.077 | ppm<br>137 | ppm<br>5 | 263        | 51    |             | 5          |     | 11  | 85  | 16  |     |
| 2        | 26       | 0.115 | 185        | 32       | 266        | 64    |             | 16         |     | 41  | 126 | 19  |     |
| 3        | 53       | 0.146 | 228        | 56       | 262        | 72    |             | 31         |     | 52  | 157 | 18  |     |
| 4        | 102      | 0.176 | 278        | 80       | 262        | 84    |             | 59         |     | 70  | 204 | 21  |     |

6. 装置

- 1) けい光X線装置 (理学電機 KG-X型)
- 2) 回転研磨機 (笠井商工製)
- 3) プレス機
- 4) 研磨紙 (ダイヤモンド, SiC製)

## 7. 測定条件

本法における分析条件を第3表に示す。

第 3 表

| 元 素       | Sn                | Fe    | Ni    | Cr    | Nb                | Cu    | Ti    | Al    | Mn    | Hf                | W     | Co    | Si    |     |
|-----------|-------------------|-------|-------|-------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------|-------|-------|-------|-----|
| スペクトル線    | SnLa <sub>1</sub> | FeKa  | NiKa  | CrKa  | NbKβ <sub>1</sub> | CuKa  | TiKa  | AlKa  | MnKa  | HfLβ <sub>1</sub> | WKα   | CoKa  | SiKa  |     |
| X 線 管     | W                 | W     | W     | W     | W                 | W     | W     | Cr    | W     | Au                | Au    | W     | Cr    |     |
| 管電圧-管電流   | 50-40             | 50-40 | 50-40 | 50-40 | 50-40             | 50-40 | 55-45 | 55-45 | 50-40 | 50-40             | 50-40 | 50-40 | 55-45 |     |
| 分 光 結 晶   | GPH               | LiF   | LiF   | LiF   | LiF               | LiF   | LiF   | EDDA  | LiF   | LiF               | LiF   | LiF   | EDDT  |     |
| 検 出 器     | P-C               | S-C   | S-C   | S-C   | S-C               | S-C   | S-C   | P-C   | S-C   | S-C               | S-C   | S-C   | P-C   |     |
| X 線 径 路   | VAC               | VAC   | VAC   | VAC   | VAC               | VAC   | VAC   | VAC   | VAC   | VAC               | VAC   | VAC   | VAC   |     |
| ス リ ッ ト   | 3S                | 3S    | 3S    | 3S    | 3S                | 3S    | 3S    | 3S    | 3S    | 3S                | 3S    | 3S    | 3S    |     |
| P・H・A     | B-L               | 130   | 80    | 80    | 90                | 110   | 90    | 80    | 100   | 90                | 80    | 70    | 90    | 110 |
|           | C-W               | 200   | 250   | 240   | 260               | 190   | 230   | 280   | 250   | 260               | 260   | 260   | 240   | 240 |
| 測 定 方 法   | F-T               | F-T   | F-T   | F-T   | F-T               | F-T   | F-T   | F-T   | F-T   | F-T               | F-T   | F-T   | F-T   |     |
| 測定時間(sec) | 40                | 40    | 40    | 40    | 40                | 40    | 100   | 100   | 40    | 40                | 40    | 40    | 100   |     |
| 試料マスク     | Ti                | Ti    | Ti    | Ti    | Cu                | Ti    | Cu    | Cu    | Ti    | Ti                | Ti    | Ti    | Cu    |     |
| 試料回転(rpm) | 25                | 25    | 25    | 25    | 25                | 25    | 25    | 25    | 25    | 25                | 25    | 25    | 25    |     |

## 8. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作   | 備 考  |
|---|--|
| <p>1. <u>装置調整</u></p> <p>1) 使用X線管を装置にセットする。</p> <p>2) 冷却水を流し、スイッチ入れる。</p> <p>2. <u>試料調整</u></p> <p>3) 回転研磨盤に水を流し、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>2) X線管のウォーミング・アップを30分間以上行なう。</p> <p>3) φ40mmに開管したものを平盤化治具(R-210)等を使用して平盤にする。回転速度300回/分、耐水研磨紙グリット400で行なう。この時補助用具として研磨治具を用いる。</p> |



| 手順および操作   | 備考   |
|---|--|
| <p>4) 研磨済試料表面を水→アルコールの手順で洗い、乾燥する。</p> <p>3. <u>測定</u></p> <p>5) 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>6) 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>7) 試料室に標準試料をセットする。</p> <p>8) 真空メーターがグリーンの範囲に入ったらスタートボタンを押して測定を開始する。</p> <p>9) 全試料の測定が終了後、ストップボタンを押す。</p> <p>10) 分析試料を入れ換えて操作7)～9)を繰り返す。</p> <p>11) 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>4. <u>計算</u></p> <p>12) 検量線を作成し試料含有率を求める。</p> | <p>Siの分析時はダイヤモンド研磨紙を用い、その他の元素はSic研磨紙を用いる。</p> <p>装置の取扱いは分析機器取扱法(N852-73-02)を参照</p> <p>5) 装置の取扱いは分析機器取扱法(N852-73-02)を参照</p> <p>6) Slow.Scan.Speed.Autoにする。</p> <p>12) 最小二乗法によって検量線の公配を求めたのち、各元素の含有率を算出する。</p> <p>これらの操作はいずれも電算機を使用する。</p> |

## 9. 解説

- 1) JAERI-4050 p154 を参考にして作成した。
- 2) 蛍光X線装置の取扱いについては、分析機器取扱法(N852-73-02)に従って操作する。
- 3) 検量線の一例を図1～13に示す。

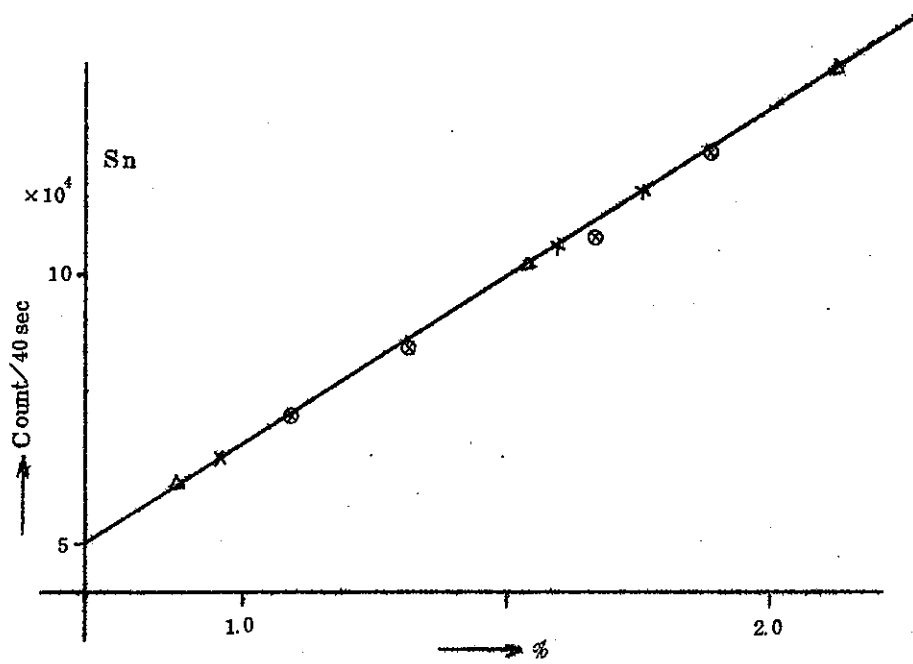


図-1 スズの検量線の一例

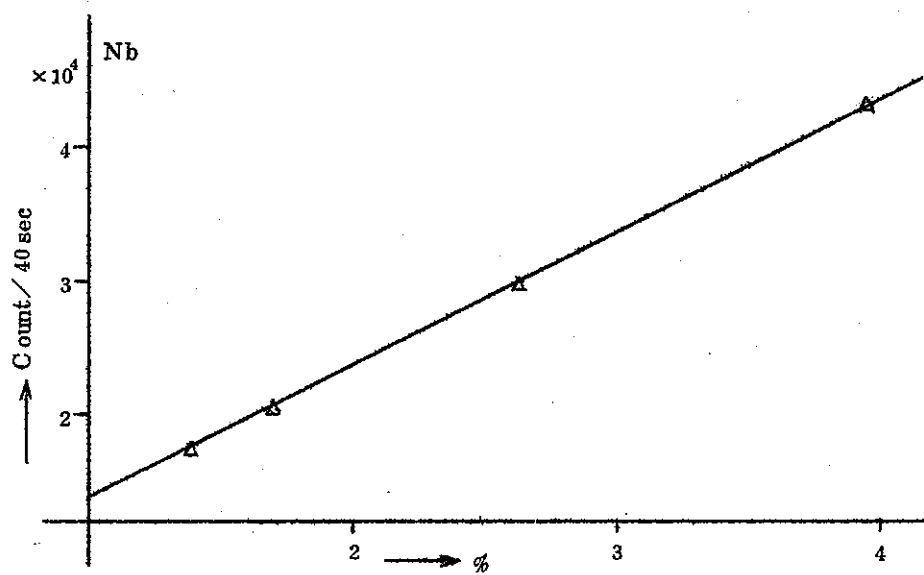


図-2 ニオブの検量線の一例

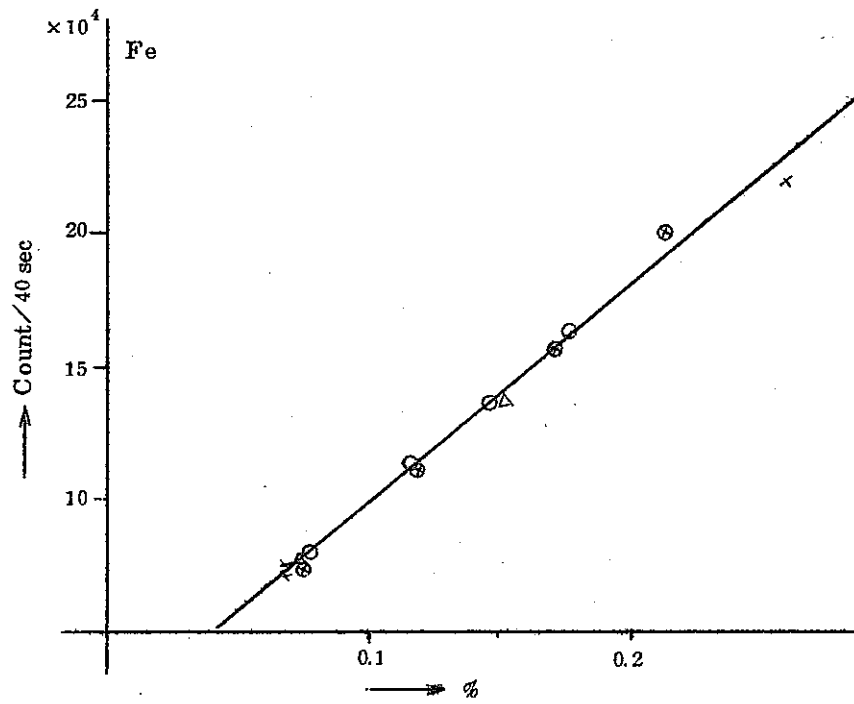


図-3 鉄の検量線の一例

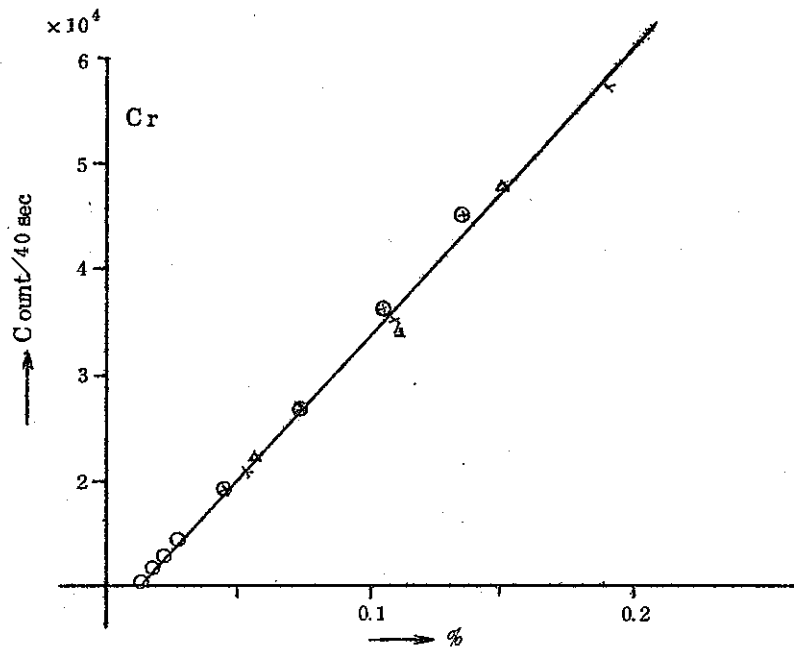


図-4 クロムの検量線の一例

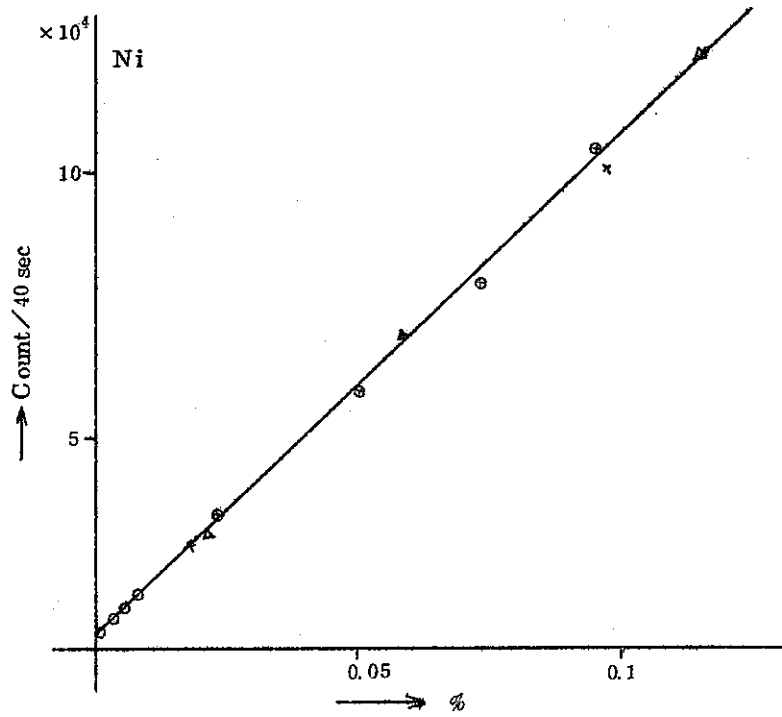


図-5 ニッケルの検量線の一例

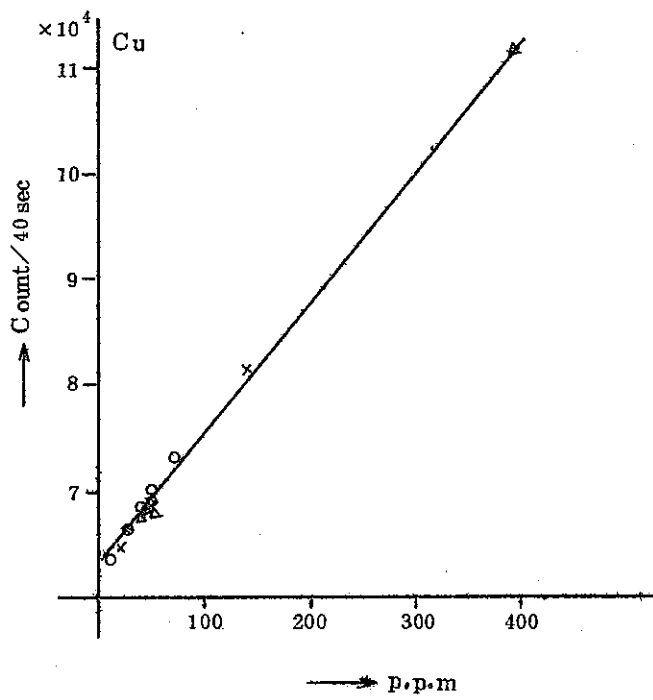


図-6 銅の検量線の一例

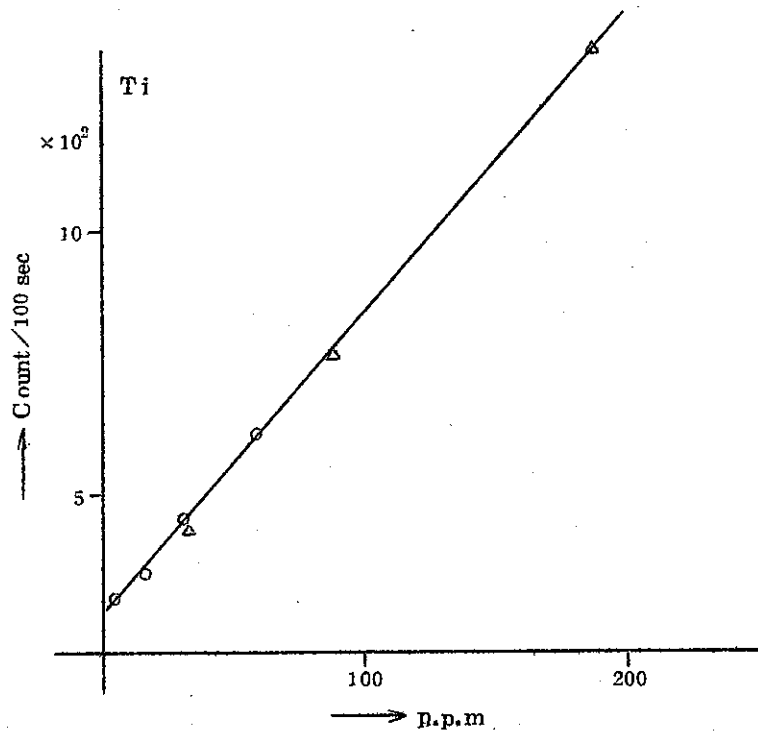


図-7 チタンの検量線の一例

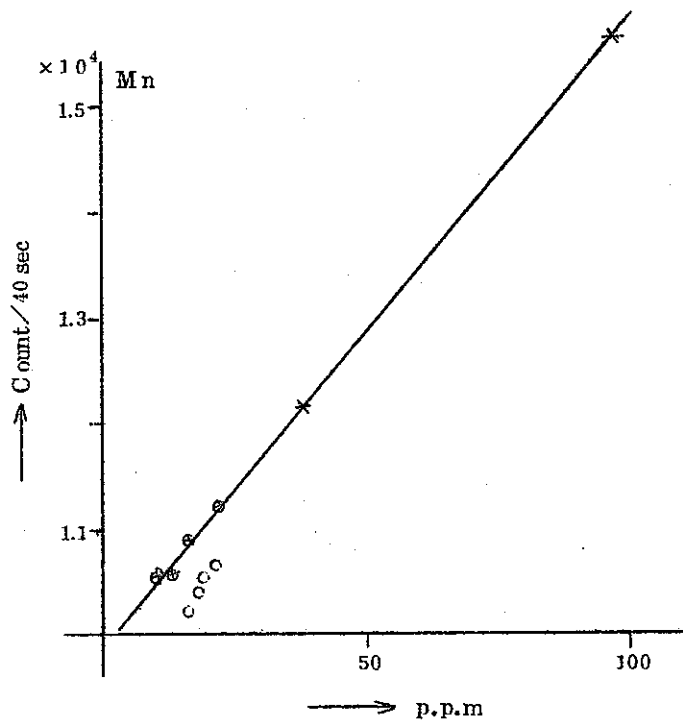


図-8 マンガンの検量線の一例

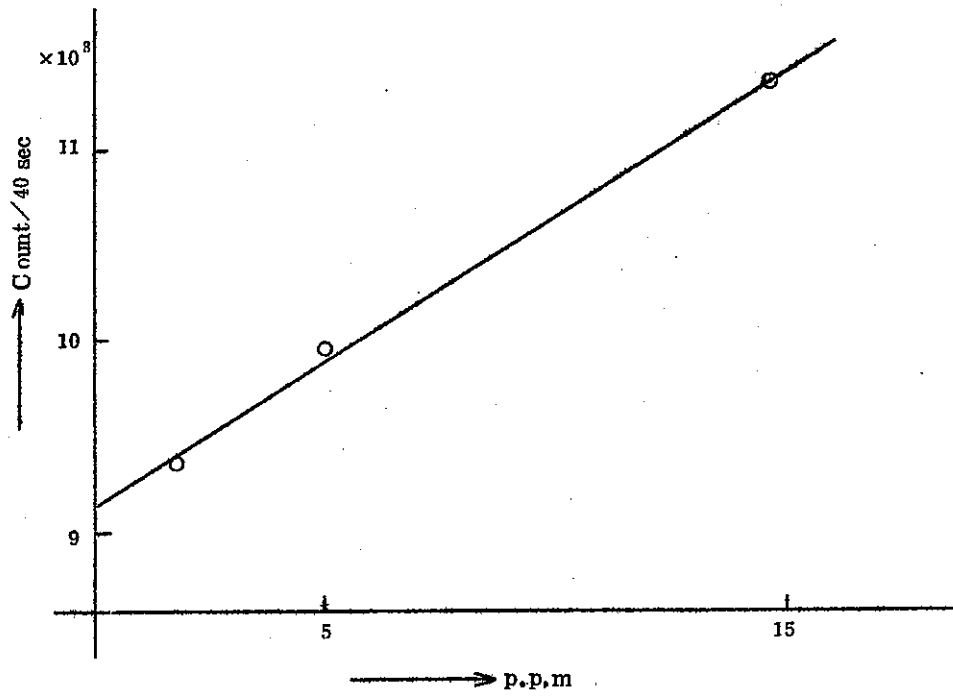


図-9 コバルト検量線の一例

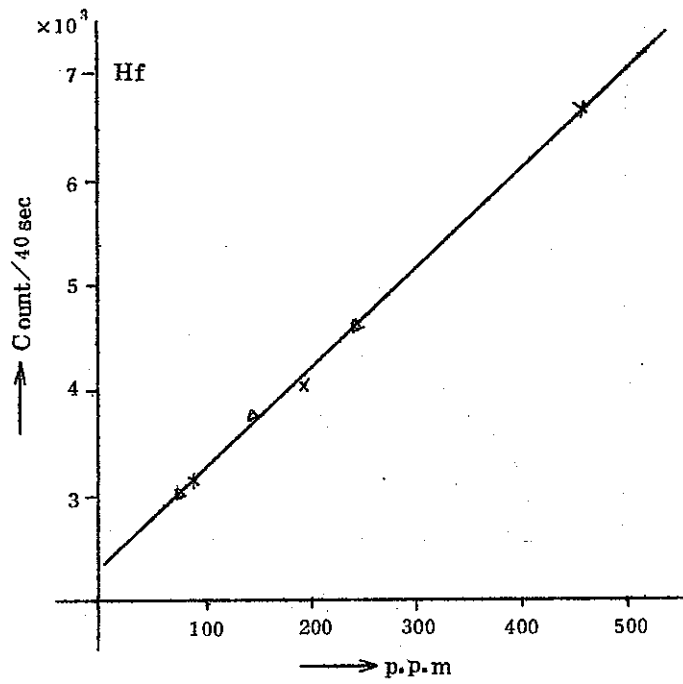


図-10 ハフニウムの検量線の一例

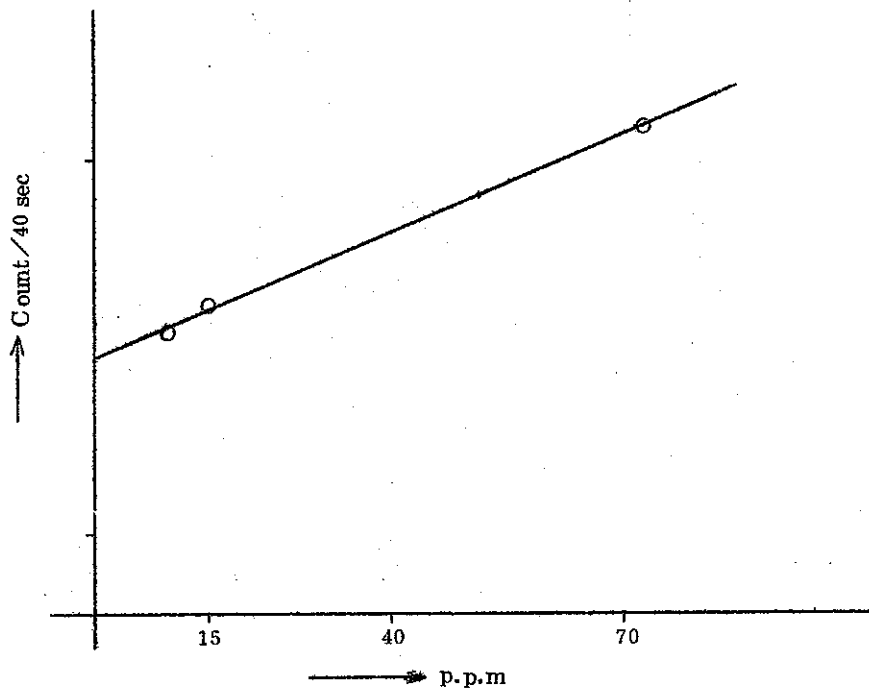


図-11 タングステンの検量線の一例

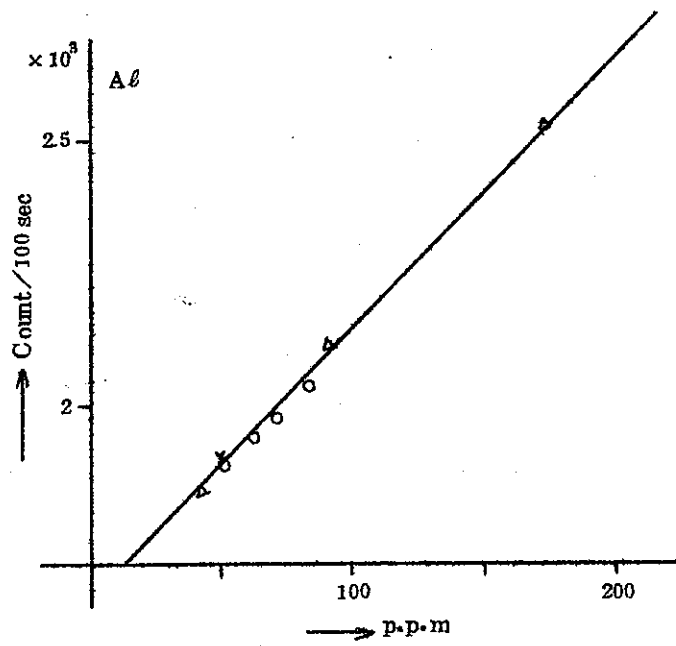


図-12 アルミニウムの検量線の一例

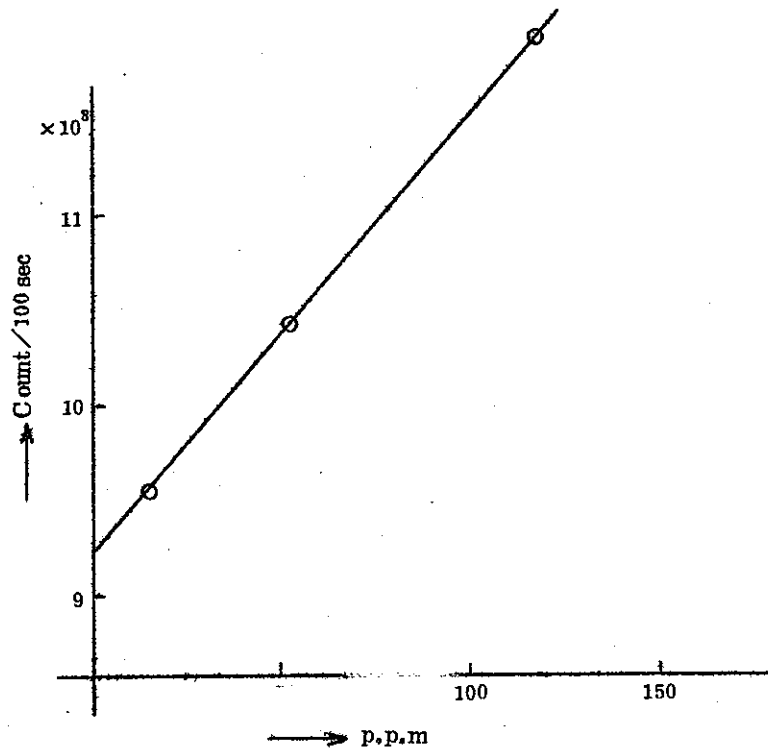


図-13 ケイ素の検量線の一例



## 12-2 直接法 (住金)

### 1. 要 旨

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蛍光X線を分光結晶で分光して検出器に導き、その強度を測定する。

### 2. 適用範囲

本法は、ジルカロイ合金中のマンガン、バナジウム、コバルト、ニオブ、タンタル、タングステンの分析に適用し、測定範囲の一例を表1に示す。

表1 元素の測定範囲

| 元 素 | 測定範囲 (ppm) |
|-----|------------|
| Mn  | 3 ~ 50     |
| V   | 3 ~ 50     |
| Co  | 2 ~ 20     |
| Nb  | 5 ~ 100    |
| Ta  | 10 ~ 200   |
| W   | 5 ~ 100    |

### 3. 標準試料

標準試料は測定対象元素の含有率が適当量段階的に含有しているもので、化学分析方法によって、その含有率の決定されたものを用いる。その一例を表2に示す。

表2 標準試料分析値

| 試料 \ 元素 | (ppm) |     |    |     |     |    |
|---------|-------|-----|----|-----|-----|----|
|         | Mn    | V   | Co | Nb  | Ta  | W  |
| Z R - 1 | 10    | -   | 2  | -   | -   | 15 |
| Z R - 2 | 13    | -   | 5  | -   | -   | 13 |
| Z R - 3 | 16    | -   | 10 | -   | -   | 34 |
| Z R - 4 | 22    | -   | 15 | -   | -   | 73 |
| Z R - 5 | -     | 0   | -  | 0   | 0   | -  |
| Z R - 6 | -     | 33  | -  | 55  | 101 | -  |
| Z R - 7 | -     | 64  | -  | 102 | 205 | -  |
| Z R - 8 | -     | 124 | -  | 201 | 409 | -  |

#### 4. 装 置

- 1) 全自動式工業用蛍光X線分析装置 IKF-4型(理学電機工業製)
- 2) 回転研磨機(松下電動工具製)
- 3) 研磨紙(住友 3M80番,  $Al_2O_3$ 製)

#### 5. 測定条件

本法における測定条件の一例を表3に示す。

表3 測定条件

| 元 素                  | Mn           | V            | Co           | Nb           | Ta           | W            |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| スペクトル線               | $K\alpha$    | $K\alpha$    | $K\alpha$    | $K\alpha$    | $L\alpha$    | $L\alpha$    |
| X線管                  | Au           | Au           | Au           | Au           | Au           | Au           |
| (kV) (mA)<br>管電圧-管電流 | 60-40        | 60-40        | 60-40        | 60-40        | 60-40        | 60-40        |
| 分光結晶                 | LiF          | LiF          | LiF          | LiF          | LiF          | LiF          |
| 検出器                  | S.C          | S.C          | S.C          | S.C          | S.C          | S.C          |
| X線径路                 | Vac          | Vac          | Vac          | Vac          | Vac          | Vac          |
| スリット(mm)             | 0.45         | 0.45         | 0.45         | 0.45         | 0.45         | 0.45         |
| P.H.A                | B-L          | 100          | 100          | 100          | 100          | 100          |
|                      | CW           | 200          | 200          | 200          | 200          | 200          |
| 測定方法                 | F.T          | F.T          | F.T          | F.T          | F.T          | F.T          |
| 測定時間                 | 100秒         | 200秒         | 100秒         | 80秒          | 40秒          | 40秒          |
| 試料マスク                | Ti 38 $\phi$ | Ti 38 $\phi$ | Ti 38 $\phi$ | Ti 38 $\phi$ | Ti 38 $\phi$ | Ti 38 $\phi$ |
| 試料回転                 | 30rpm        | 30rpm        | 30rpm        | 30rpm        | 30rpm        | 30rpm        |
| Linking※             | ON           | ON           | ON           | ON           | ON           | ON           |
| 研 磨 紙<br>(X線照射面粗さ)   | 80番          | 80番          | 80番          | 80番          | 80番          | 80番          |

※ 20連動機構スイッチ

6. 操 作

| 手 順 お よ び 操 作   | 備 考  |      |      |      |                      |
|---|--|------|------|------|----------------------|
| <p>1. <u>装置調整</u></p> <p>1) X線管球を分析元素に対応して装置にセットする。</p> <p>2) スイッチを入れ、X線管球その他装置の安定性のために30分間以上放置する。</p> <p>3) PRガスを70 ml/min 流す。</p> <p>2. <u>試料調整</u></p> <p>4) 測定試料および標準試料を研磨紙80番を用いて平滑に仕上げる。</p> <p>3. <u>測定</u></p> <p>5) 測定条件および装置の操作手順に従ってP.H.A の条件設定を行なう。</p> <p>6) 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>7) 試料そう入室〔1〕～〔6〕の位置に測定試料をセットし、真空シャッターを閉じる。</p> <p>8) 真空メーターが緑色の範囲に入ったら測定開始ボタンを押して測定する。</p> <p>9) 全試料の測定が終了後、停止ボタンを押す。</p> <p>10) 測定試料を入れ換えて、手順操作7)～9)を繰り返す。</p> | <p>1) 元素の測定条件に応じて、X線管球を使用する。</p> <table border="1" data-bbox="843 495 1298 613"> <thead> <tr> <th>X線管球</th> <th>分析元素</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Au管球</td> <td>Mn, V, Co, Nb, Ta, W</td> </tr> </tbody> </table> <p>本法における測定元素以外の一例は、3社分析技術研究会成果報告書「ジルコニウム合金の分析方法」(1) 1973. 4. 刊行集によって行なう。</p> <p>2) スイッチを入れ、30分間以上放置することにより装置は安定し、冷却水は自然に流れるようになっている。</p> <p>3) 本元素の測定には用いないが、軽元素測定に用いる。</p> <p>4) 研磨紙はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系のものを用いる。</p> <p>6) Slow.Scan.Speed をAuto にする。</p> <p>7) あらかじめ、手順および操作に従って標準試料ZR1～ZR8を用いて2回測定し、単回帰分析を行なって検量線を作成する。</p> | X線管球 | 分析元素 | Au管球 | Mn, V, Co, Nb, Ta, W |
| X線管球  | 分析元素   |      |      |      |                      |
| Au管球  | Mn, V, Co, Nb, Ta, W   |      |      |      |                      |

| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考 |
|--|-----|
| 11) 全試料の測定が終了したら、装置を次の測定条件にもどしておく。<br>4. 計 算<br>12) あらかじめ作成してある検量線を用いて、測定元素の含有率を求める。 |     |

## 7. 解 説

- 1) 本法は、3社分析技術研究会成果報告書ジルコニウム合金の分析方法(1)1973年4月発刊(動燃)後、動燃の協力でシルカロイブロック標準試料ZR1~ZR8を製作し、動燃、神鋼、住金の3社分析技術研究会において、化学分析および偏析調査を行ない標準値を決定したのを機会に、分析作業の合理化および分析精度の向上のため、Mn, Nb(第1集に一部記載、但し測定条件など若干異なる。)V, Co, Ta, Wの各微量元素を蛍光X線分析法で、分析精度およびシルカロイ2.4の規格濃度において一応信頼する成果が得られたことから作成したものである。
- 2) スペクトル線の選択については、Mn, V, Co, NbはK $\alpha$ 線、Ta, WはL $\alpha$ 線を用いることにしたが、MoについてはK $\alpha$ , K $\beta$ , L $\alpha$ , L $\beta$ 線ともすべてSN比が悪く、規格濃度付近の定量は不可能である。
- 3) 測定条件および測定精度については、X線の計数値の精度は、装置の変動が無い場合には、計数値の平方根で示されるが、試料の繰り返し測定で求めた測定精度と計数値から推定した精度とは良好な一致を示し、装置が理想的状態であることを確認し、検量線の傾きおよびバックグランド強度と測定精度の関係を明確にし、この関係を用いて、X線管球の選択、管電圧、管電流の設定、測定時間の選択を行なって最適条件を決定した。
- 4) 共存元素の影響については、シルカロイは添加元素がほぼ一定なため、吸収励起効果による共存元素の影響は表われなないが、スペクトル線の重りによる影響は、分析対象元素が微量であるだけに顕著に表われてくる。  
 妨害スペクトル線については、Vの分析線に対するTi-K $\beta$ 線の重りが認められたが、規格濃度(<50ppm)を満足させるためには、誤差程度であるので無視することにした。なおその他の元素については、妨害スペクトル線は認められなかった。
- 5) 分析精度および信頼限界については、本分析法で使用した検量線用試料は4個だけであり、しかも含有率範囲が、シルカロイ規格濃度からMn, Co, Wにおいてずれているため、分析試料の測定精度だけから分析精度を推定することは非常に危険である。このため

統計的手法により検量線の誤差を推定し、分析精度および規格濃度が一応信頼できることを認めた。ジルカロイ規格濃度の一例を表4に示す。

表4. ジルカロイ規格濃度  
(ppm)

| 規格社<br>元素 | ASTM | GE   | AECL |
|-----------|------|------|------|
| Mn        | <50  | <50  | <50  |
| V         | -    | -    | <50  |
| Co        | <20  | <20  | <20  |
| Nb        | -    | -    | <100 |
| Mo        | -    | -    | <50  |
| Ta        | -    | -    | <200 |
| W         | <100 | <100 | <100 |

6) 本法に用いた試料は、動燃、神鋼、住金3社分析技術研究会試料ZR1~ZR8およびJAERI-Z2標準試料である。成分含有率は表5のごとくである。

表5.

| 試料名<br>元素 | ZR-1  | ZR-2  | ZR-3  | ZR-4  | ZR-5  | ZR-6  | ZR-7  | ZR-8  | JAERI-Z2 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| Sn        | 189   | 167   | 131   | 109   | 180   | 158   | 135   | 110   | 154      |
| Fe        | 0.075 | 0.119 | 0.171 | 0.214 | 0.083 | 0.128 | 0.183 | 0.229 | 0.151    |
| Cr        | 0.044 | 0.074 | 0.104 | 0.134 | 0.049 | 0.080 | 0.111 | 0.143 | 0.110    |
| Ni        | 0.023 | 0.050 | 0.073 | 0.095 | 0.025 | 0.048 | 0.073 | 0.096 | 0.058    |
| Al        | 54    | 68    | 81    | 104   |       |       |       |       | 174      |
| Si        | (15)  | 51    | 85    | 119   |       |       |       |       | 165      |
| Ti        | (5)   | 22    | 41    | 56    |       |       |       |       | 187      |
| Cu        | 16    | 28    | 44    | 52    |       |       |       |       | 393      |
| Hf        | 84    | 133   | 182   | 213   |       |       |       |       | 244      |
| V         |       |       |       |       | 5     | 33    | 64    | 124   |          |
| Mn        | 10    | 13    | 16    | 22    |       |       |       |       |          |
| Co        | 2     | 5     | 10    | 15    |       |       |       |       |          |
| Nb        |       |       |       |       | 5     | 55    | 102   | 201   |          |
| Mo        |       |       |       |       | <1    | 11    | 23    | 48    |          |
| Ta        |       |       |       |       | 2     | 101   | 205   | 409   |          |
| W         | 15    | 13    | 34    | 73    |       |       |       |       |          |

Sn, Fe, Cr, Ni (%) その他は ppm で表示。() は参考値

7) 検量線の一例を図1～図6に示す。

8) 参考文献

- (1) R. Jenkins, J. L. de Vries: *Analyst*, 94, 447. (1969)
- (2) D. A. Pantony, P. W. Hurley: *Analyst*, 97, 497. (1972)
- (3) 河島磯志: *日本金属学会報*, 9, 201. (1970)
- (4) Eugene P. Bertin 'Principles and practice of X-Ray spectro Metrie Analysis'

図1 マンガン検量線の一例

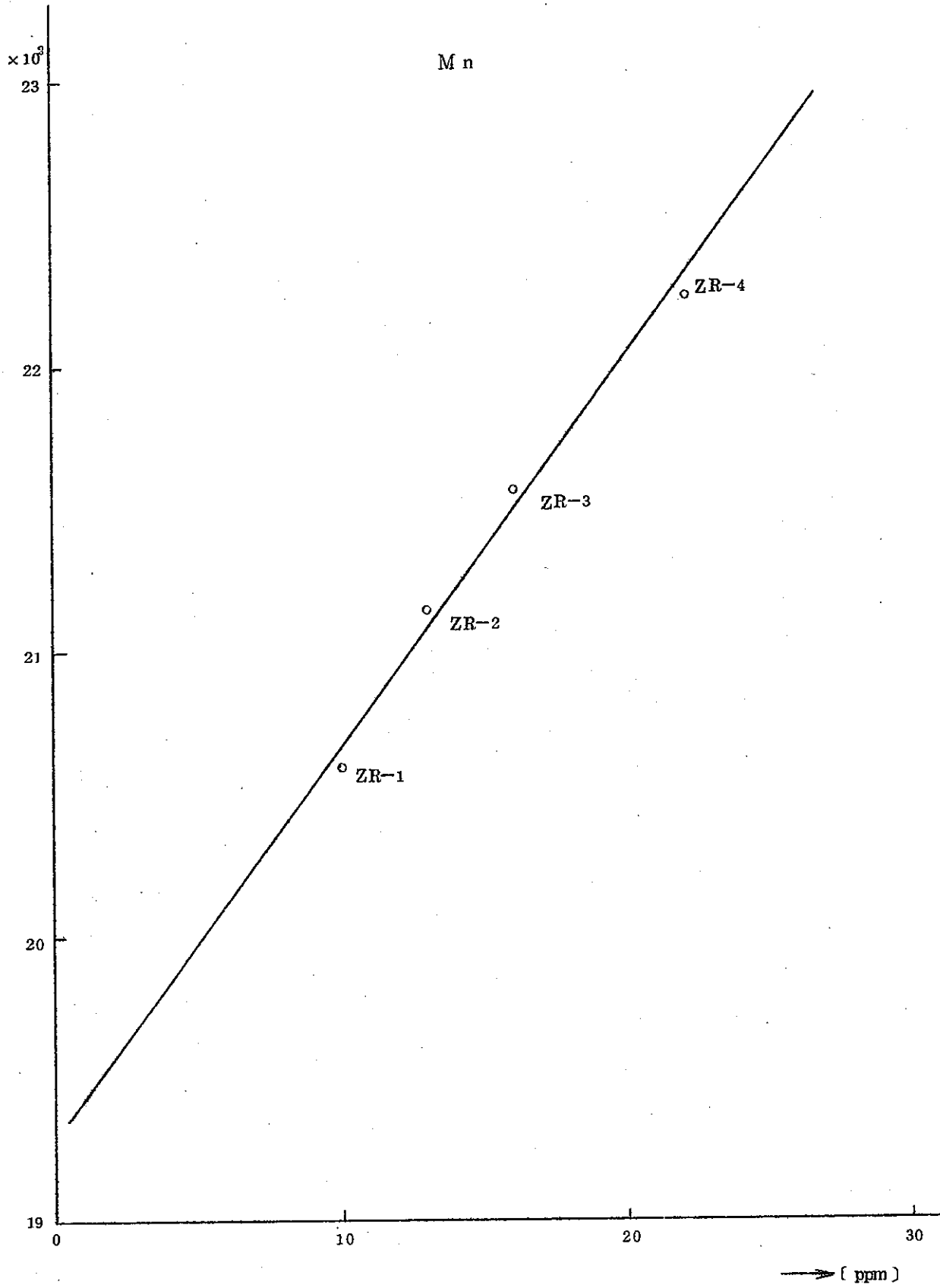


図2 バナジウム検量線の一例

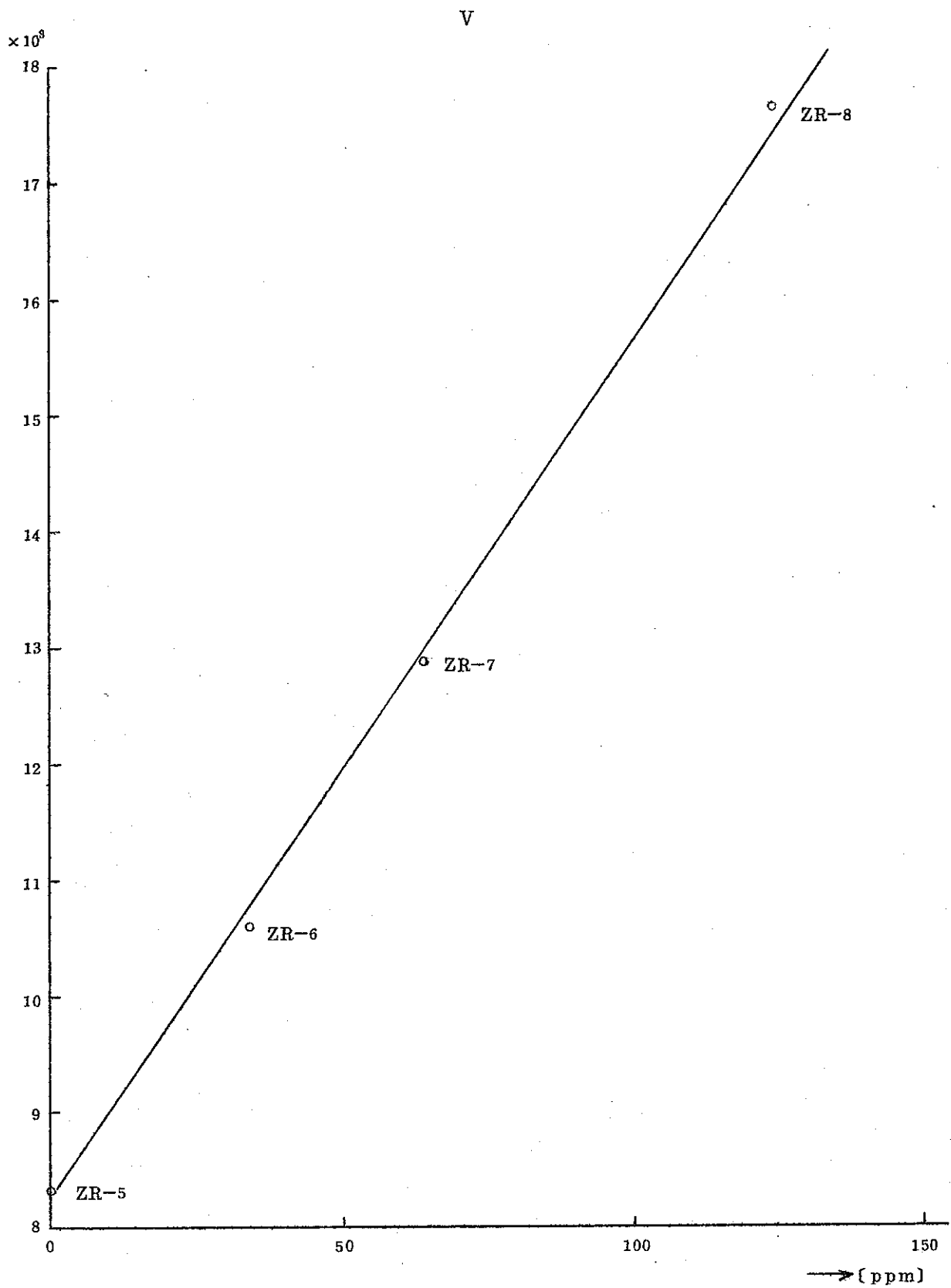




図3 コバルト検量線の一例

Co

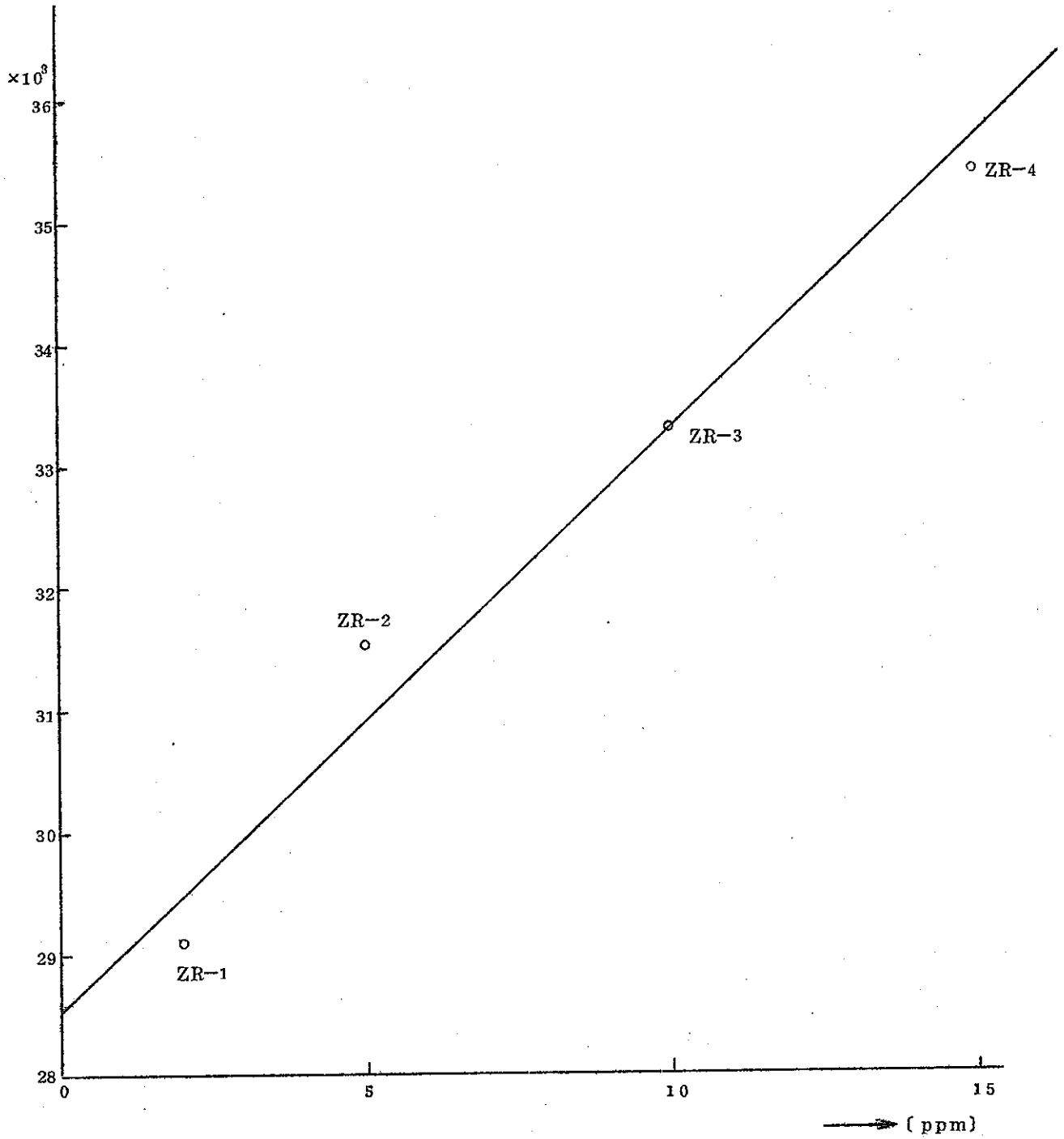


図4 ニオブ検量線の一例

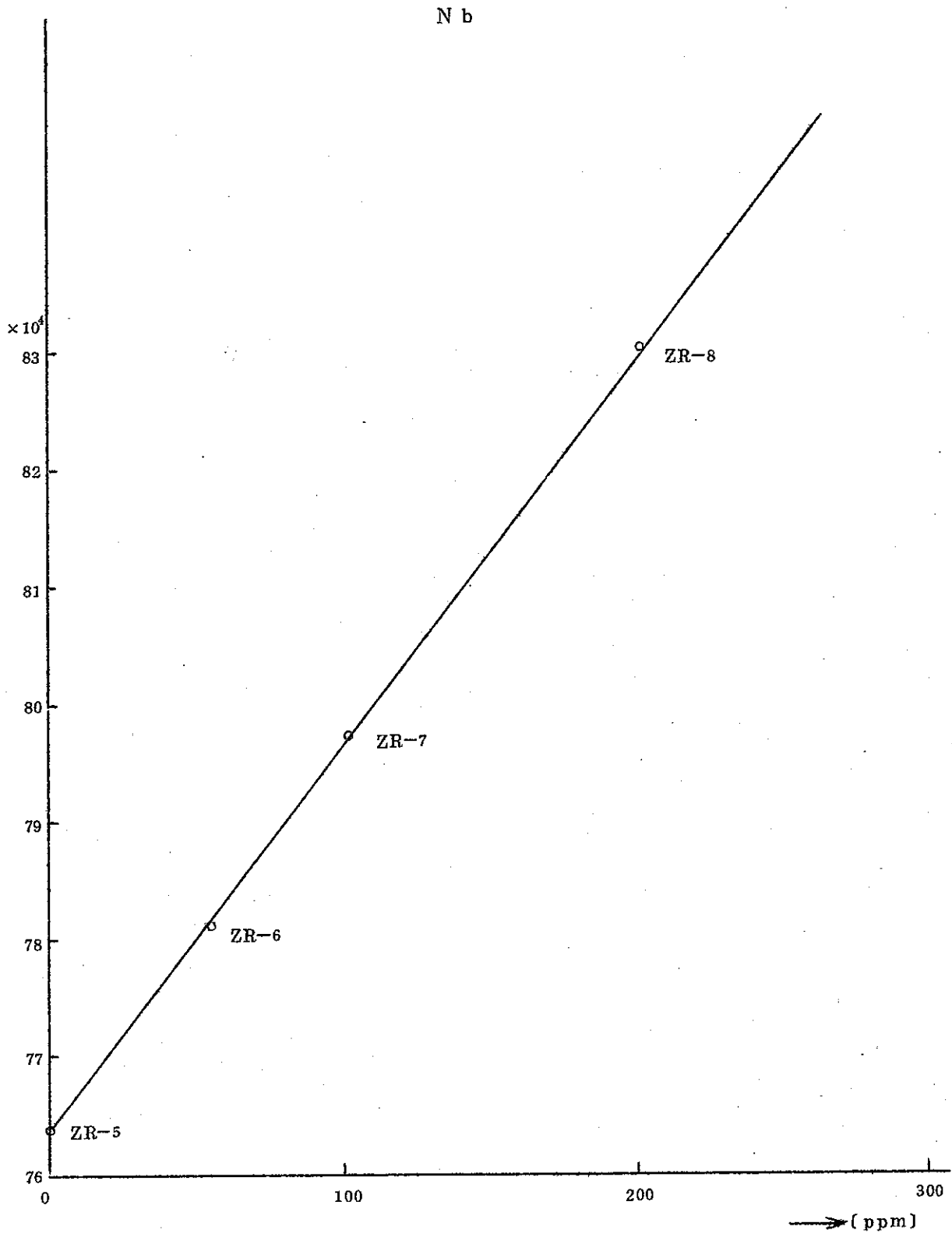


図5 タンタル検量線の一例

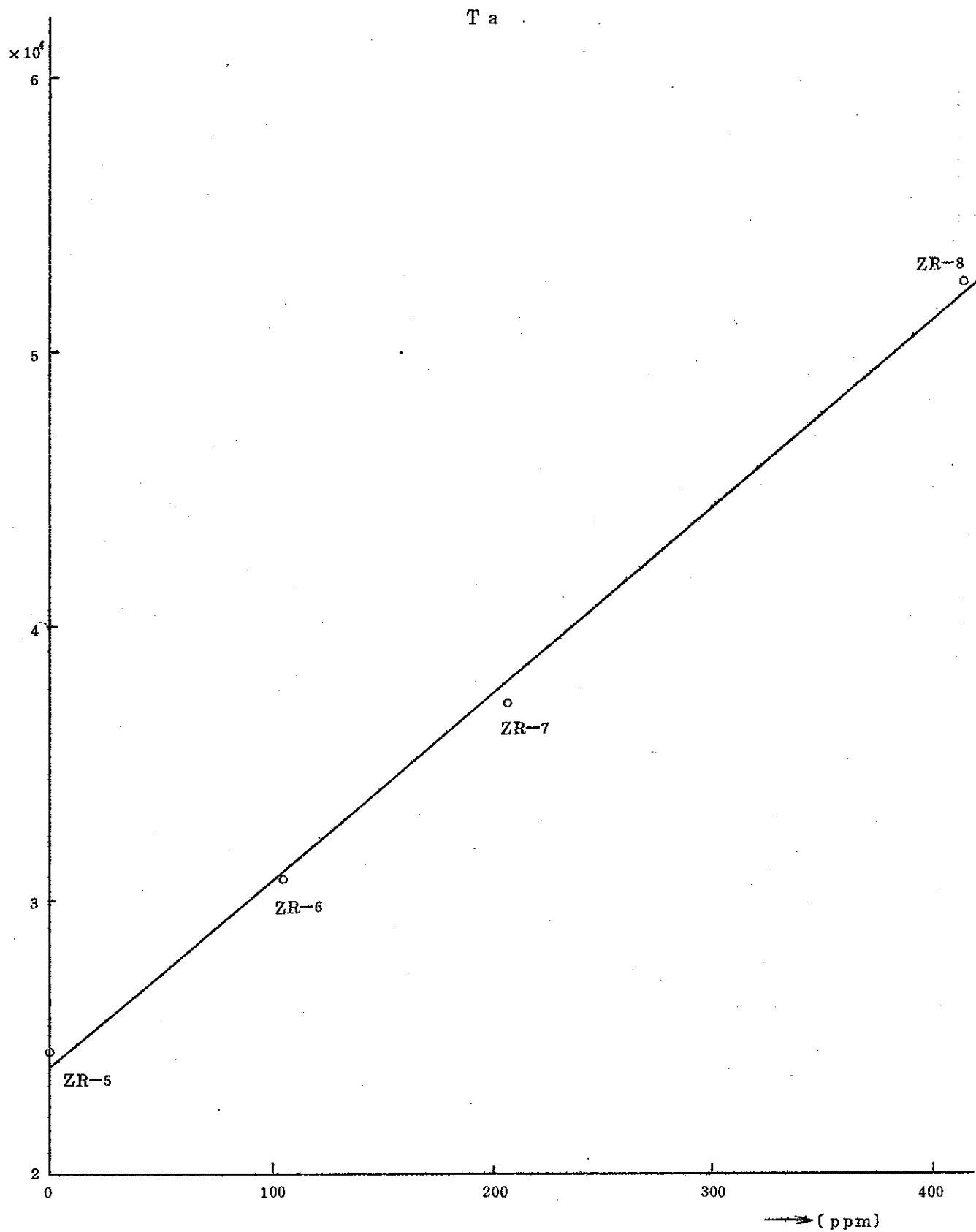
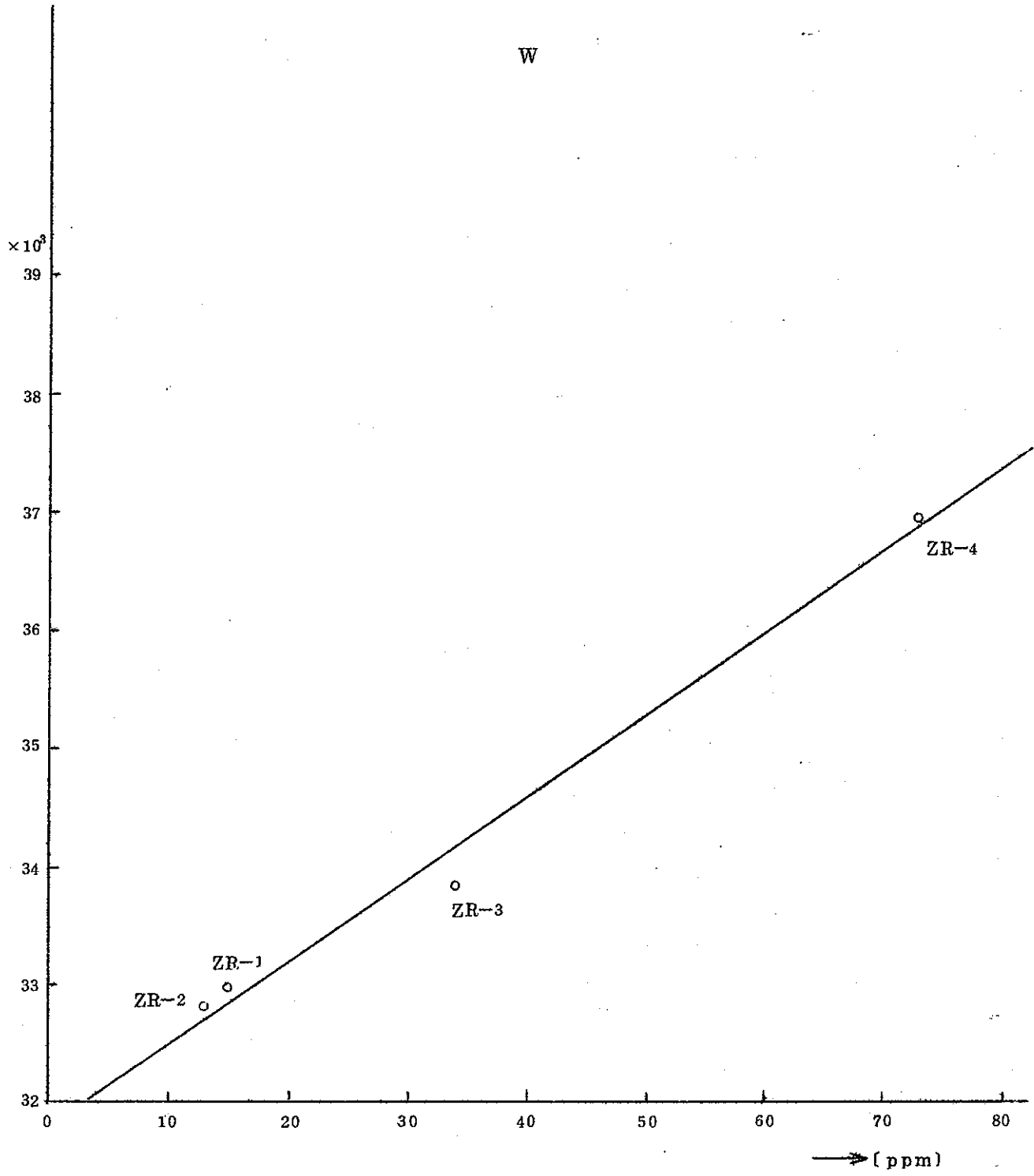


図6 タングステン險量線の一例



### 12-3 直接法 (神鋼)

#### 1. 取 旨

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すず、鉄、ニッケル、クロム、銅、チタン、ニオブ、アルミニウム、けい素、マンガン、コバルト、パラジウム、タングステン、タンタル、ニフニウムの分析に適用し、その定量範囲は第1表に示す。

第1表 各元素の定量範囲

| 元 素 | 定 量 範 囲 (%)    |
|-----|----------------|
| S n | 0.02 ~ 3       |
| F e | 0.05 ~ 0.3     |
| N i | 0.001 ~ 0.2    |
| C r | 0.01 ~ 0.2     |
| C u | 0.001 ~ 0.04   |
| T i | 0.001 ~ 0.02   |
| N b | 0.1 ~ 5        |
| A l | 0.004 ~ 0.02   |
| S i | 0.002 ~ 0.02   |
| M n | 0.001 ~ 0.003  |
| C o | 0.0002 ~ 0.02  |
| V   | 0.0005 ~ 0.015 |
| W   | 0.002 ~ 0.015  |
| T a | 0.0002 ~ 0.04  |
| H f | 0.005 ~ 0.025  |

#### 3. 標準試料

標準試料は分析対象元素を適当量段階的に含有しているもので、化学分析法によって、その含有率を決定したものをを用いる。(P137 第2表 参照)

4. 装 置

- 1) フィリップス製PW1450-AHP
- 2) 回転研磨機(ミズ木製 レヂンベルト)
- 3) 研磨紙(SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

5. 測定条件

本法における分析条件を第2表に示す。

第 2 表

| 元 素           | Sn         | Fe         | Ni         | Cr         | Cu         | Ti         | Nb         | Al         | Si         | Mn         | Co         | V          | W          | Ta        | Hf        |     |
|---------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|-----|
| スペクトル線        | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | L $\alpha$ | L $\beta$ | L $\beta$ |     |
| X 線 管         | W          | W          | W          | W          | W          | Cr         | W          | Cr         | Cr         | W          | W          | Cr         | Cr         | W         | W         |     |
| 管電圧(kV)       | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         | 45         | 45         | 50         | 50         | 50         | 50         | 50        | 50        |     |
| 管電流(mA)       | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         | 50         | 60         | 60         | 50         | 50         | 50         | 50         | 50        | 50        |     |
| 分光結晶          | LiF        | LiF        | LiF        | LiF        | LiF        | LiF        | LiF        | PE         | PE         | **LiF      | LiF        | **LiF      | LiF        | LiF       | Ge        |     |
| 検 出 器         | S.C        | F.C        | F.C        | F.C        | F.S        | F.C        | S.C        | F.C        | F.C        | F.C        | F.C        | F.C        | F.C        | F.S       | S.C       |     |
| X線径路          | Vac        | Vac        | Vac        | Vac        | Vac        | Vac        | Vac        | Vac        | Vac        | Vac        | Vac        | Vac        | Vac        | Vac       | Vac       |     |
| スリット          | Fine       | Fine       | Fine       | Fine       | Fine       | Fine       | Fine       | Coarse     | Coarse     | Fine       | Fine       | Fine       | Fine       | Fine      | Fine      |     |
| P.H.A         | LV         | 300        | 350        | 350        | 350        | 300        | 300        | 300        | 300        | 300        | 350        | 350        | 300        | 300       | 300       | 350 |
|               | UV         | $\infty$   | $\infty$   | 650        | 650        | $\infty$   | 600        | 750        | 700        | 700        | 650        | 650        | 600        | 600       | $\infty$  | 650 |
| 測定方法          | F.T        | F.T        | F.T        | F.T        | F.T        | F.T        | F.T        | F.T        | F.T        | F.T        | F.T        | F.T        | F.T        | F.T       | F.T       |     |
| 測定時間<br>(sec) | 40         | 40         | 40         | 40         | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100       | 100       |     |
| 試料マスク         | W<br>25    | W<br>25    | W<br>25    | W<br>25    | W<br>25    | W<br>25    | W<br>25    | W<br>25    | W<br>25    | W<br>25    | W<br>25    | W<br>25    | Al<br>25   | W<br>25   | Al<br>25  |     |
| 試料回転<br>(rpm) | 60         | 60         | 60         | 60         | 60         | 60         | 60         | 60         | 60         | 60         | 60         | 60         | 60         | 60        | 60        |     |

備考 \* LiF は(220)面であり他は(200)面である。

F.S はF.C + S.Cを示す。

スリットFineは150 $\mu$ でCoarseは500 $\mu$ である。

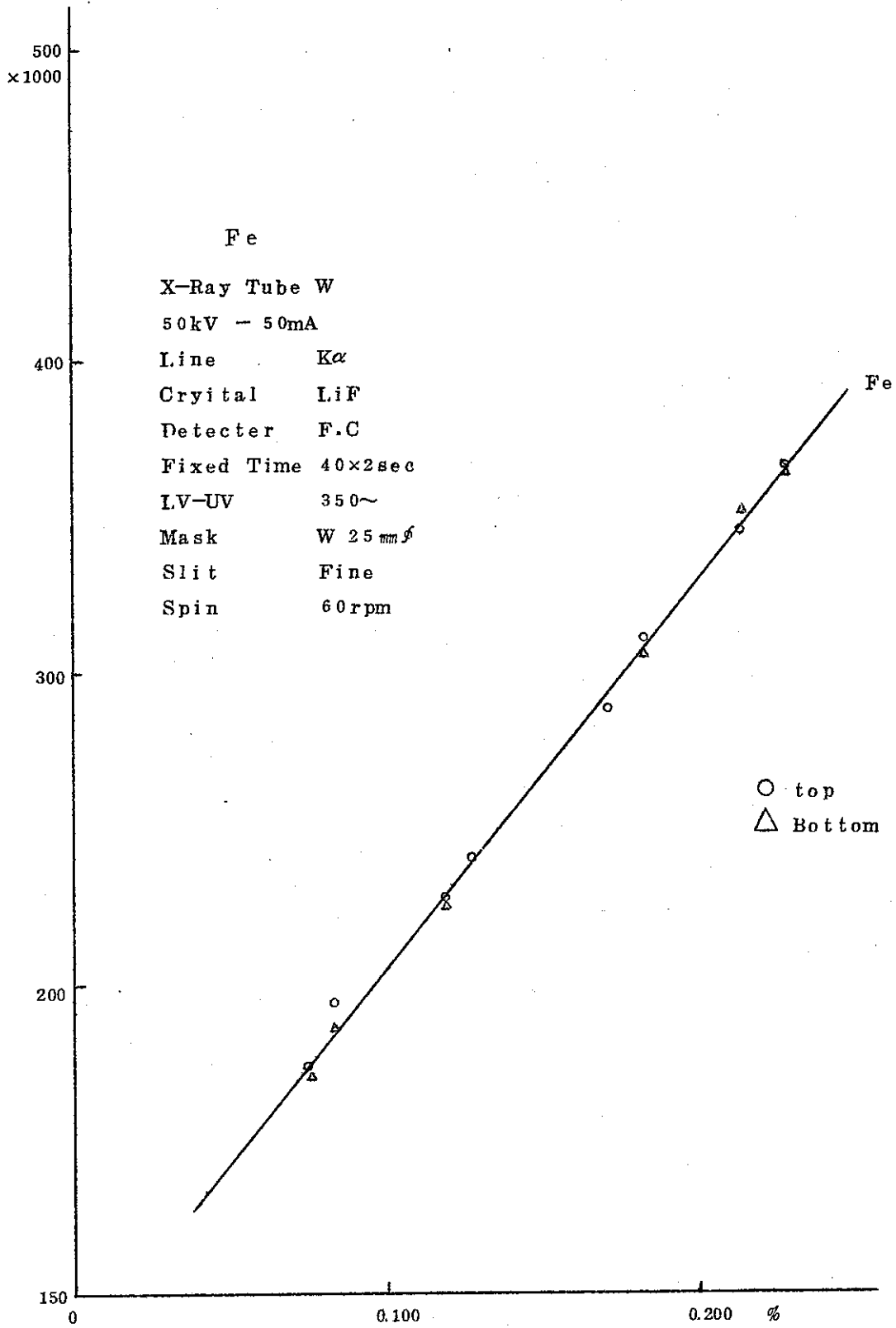
UV  $\infty$  は積分方式を示す。

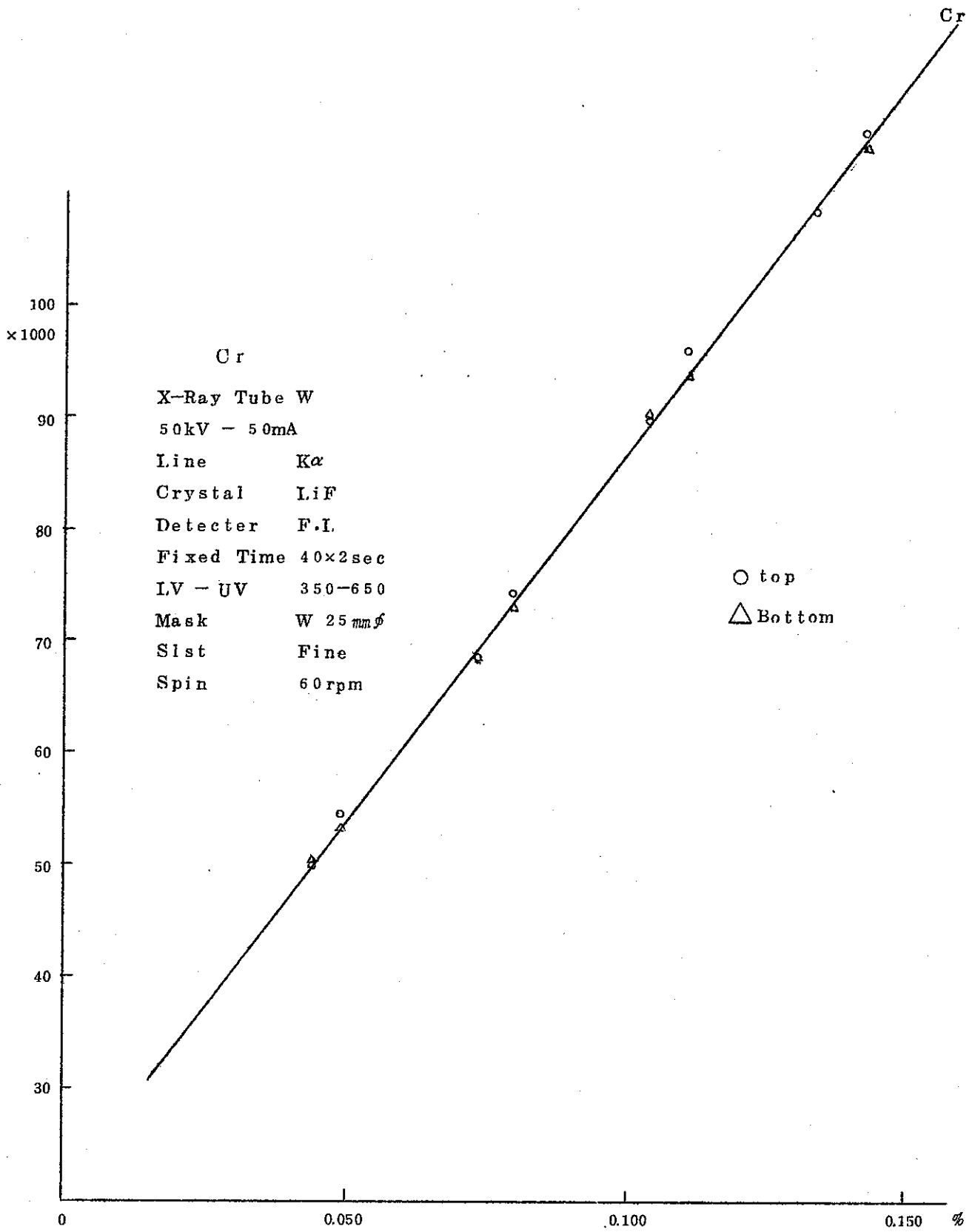
6. 操 作

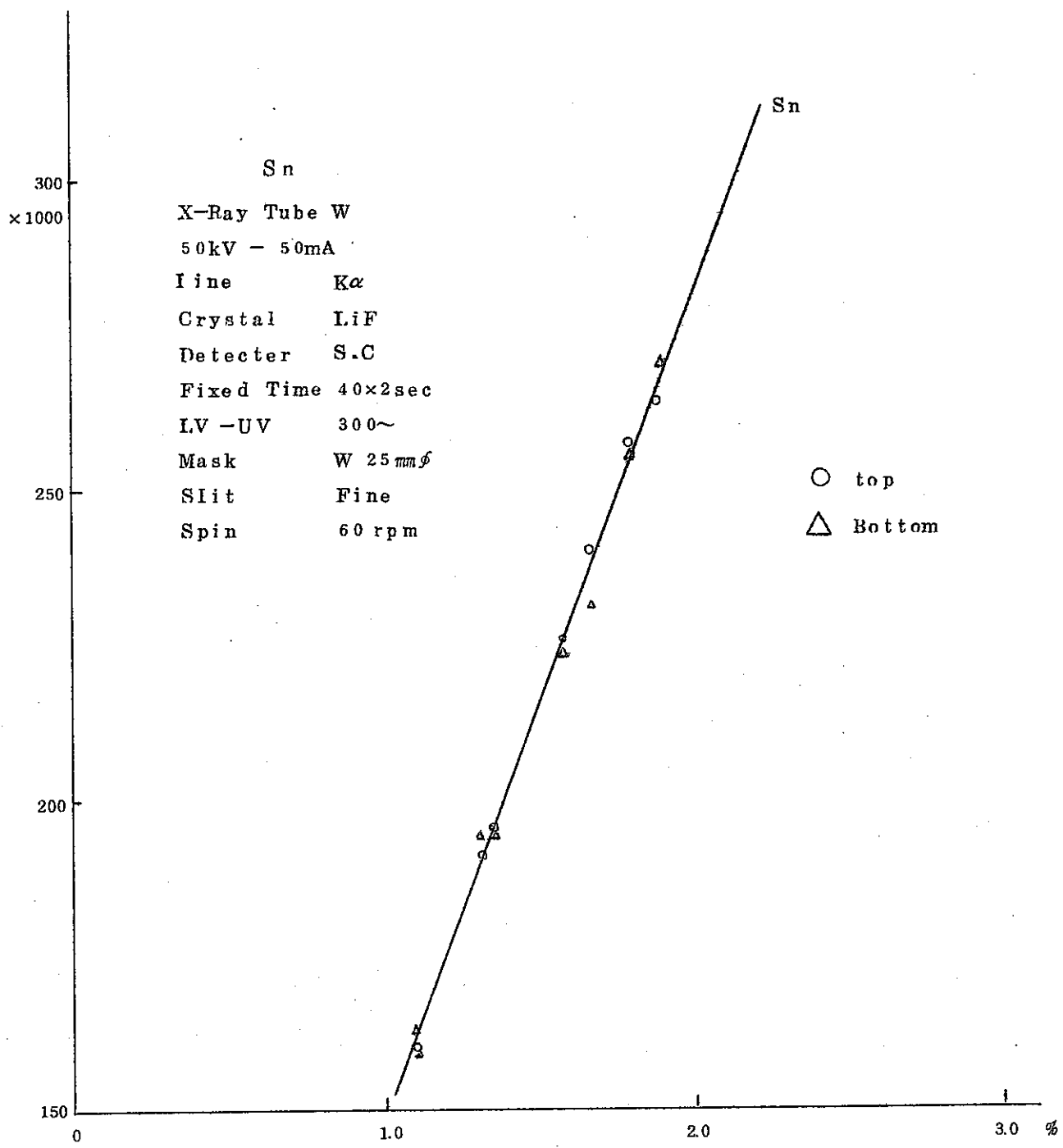
| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考  |      |      |      |                  |     |  |
|--|--|------|------|------|------------------|-----|--|
| <p>1. <u>装置調整</u></p> <p>1) X線管球を元素に対応して装置にセットする。</p> <p>2) スイッチを入れた後冷却水を流す。</p> <p>3) X線管球その他の装置のウォーミングアップを30分以上行なう。</p> <p>4) PRガスを流す(1ℓ/h)</p> <p>2. <u>試料調製</u></p> <p>5) 試料の測定面を旋盤又は横型のグラインダーで平面にする。</p> <p>6) 平面の試料をベルトサフエーサーで研磨する。</p> <p>3. <u>測 定</u></p> <p>7) 測定は手動式と自動式で操作できるがジルコニウム試料の分析においては手動式を採用する。</p> <p>8) 各元素に応じた測定条件をセットする。</p> | <p>1) 元素の測定条件に応じて次のX線管球を使用する。</p> <table border="1" data-bbox="854 495 1309 730"> <thead> <tr> <th>X線管球</th> <th>分析元素</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Cr管球</td> <td>Ti, Al, Si, V, W</td> </tr> <tr> <td>W管球</td> <td>Sn, Fe, Ni, Cr,<br/>Cu, Nb, Mn, Co,<br/>Ta, Hf</td> </tr> </tbody> </table> <p>2) 装置の電源は分光室の温度安定とシンチレーションカウンターの光電子増倍管の安定を維持するため常時入れておく、冷却水を流すとX-Ray onになる</p> <p>4) ガス圧が低下すると真空ポンプが自動的に停止する。</p> <p>6) Si以外の元素を測定する場合はCC60#を使用する。<br/>他元素分析後Siの分析にかかる場合はAA60#で再研磨を行なう。<br/>この研磨時には方向を変えて2回以上研磨すること。</p> <p>7) 自動式の場合には同一のバックグラウンドを示すマスクが最低4個必要であるため微量元素の分析には利用しない。</p> <p>8) この角度は自動でセットできる。<br/>他のセットは押ボタン方式が採用さ</p> | X線管球 | 分析元素 | Cr管球 | Ti, Al, Si, V, W | W管球 | Sn, Fe, Ni, Cr,<br>Cu, Nb, Mn, Co,<br>Ta, Hf |
| X線管球   | 分析元素   |      |      |      |                  |     |  |
| Cr管球   | Ti, Al, Si, V, W   |      |      |      |                  |     |  |
| W管球  | Sn, Fe, Ni, Cr,<br>Cu, Nb, Mn, Co,<br>Ta, Hf   |      |      |      |                  |     |  |

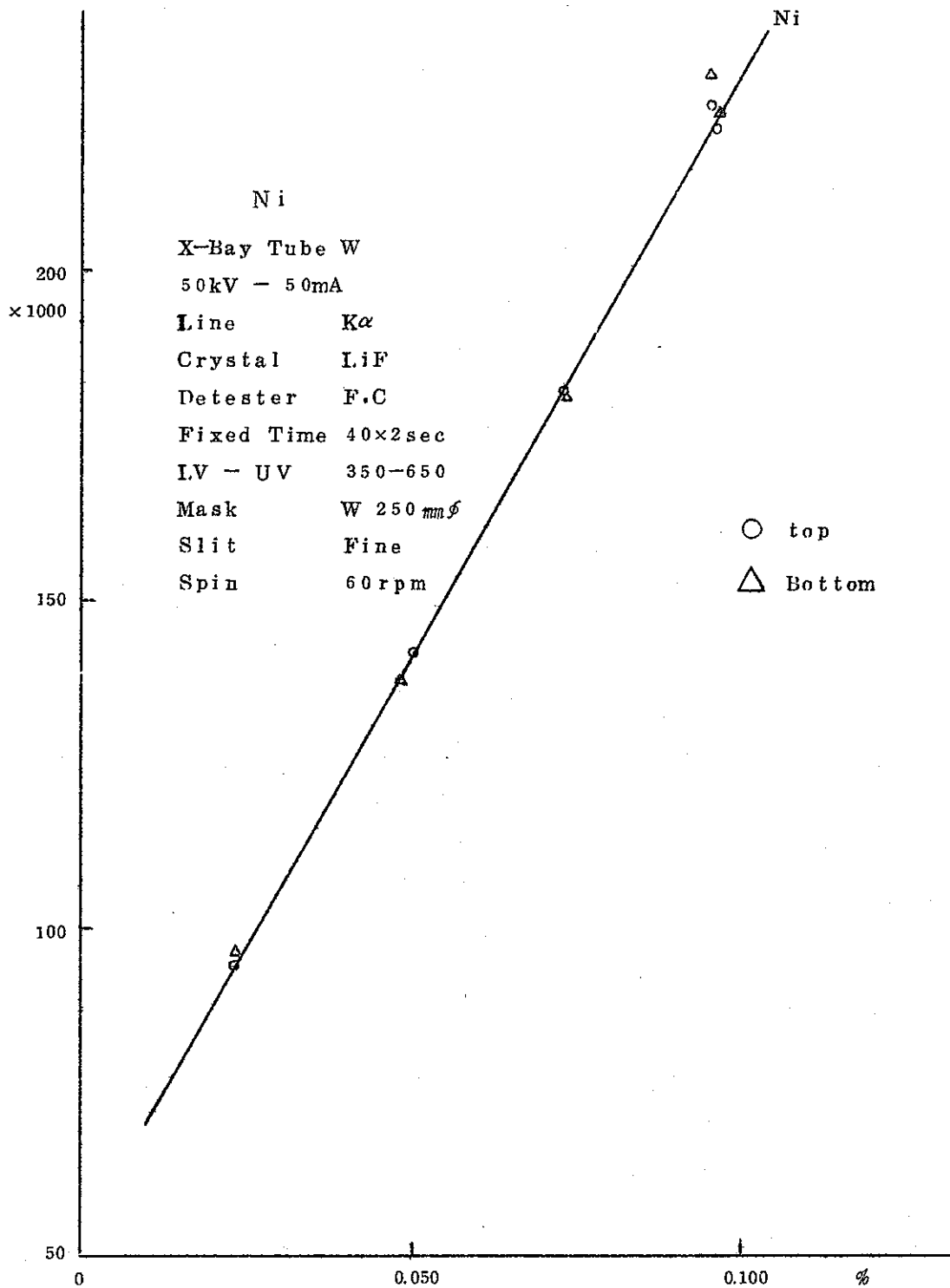
| 手 順 お よ び 操 作  | 備 考  |
|--|--|
| <p>9) 試料を試料ホルダーに入れ装置にセットする。</p> <p>10) 試料室を排気し真空にする。</p> <p>11) 試料をX線照射位置に移動させスタートボタンを押す。</p> <p>12) セットされた測定時間がくればX線強度をプリントアウトし測定は終る。</p> <p>13) 備考11)でセットしている試料を操作11)にもどす。<br/>全試料分析後次の測定元素の測定条件にセットし8)~13)を繰り返す。</p> <p>14) 全試料、全元素の分析が終れば管電圧、管電流を落し管球を冷却する。</p> <p>4. <u>計 算</u></p> <p>15) 標準試料により、検量線を作成し測定元素の含有率を求める。</p> | <p>れているのでこれを押す。</p> <p>11) 次の試料をセットし排気して真空にする。<br/>真空メータが0.1 Torr 以下を示してからスタートボタンを押す。</p> <p>14) 管球の冷却を待つてOFF にする。</p> |











240  
×100

Al

X-Ray Tube Cr  
45kV - 60mA  
Line K $\alpha$   
Crystal PE  
Detector F.C  
Fixed Time 100×2sec  
LV - UV 300-700  
Mask W 25 mm $\phi$   
Slit Coarse  
Spin 60 rpm

230

220

210

× JAERI  
○ top  
△ Bottom

Al

50 100 150 ppm

Mn

X-Ray Tube W

50kV - 50mA

Line  $K\alpha$

Crystal LiF(220)

Detector F.C

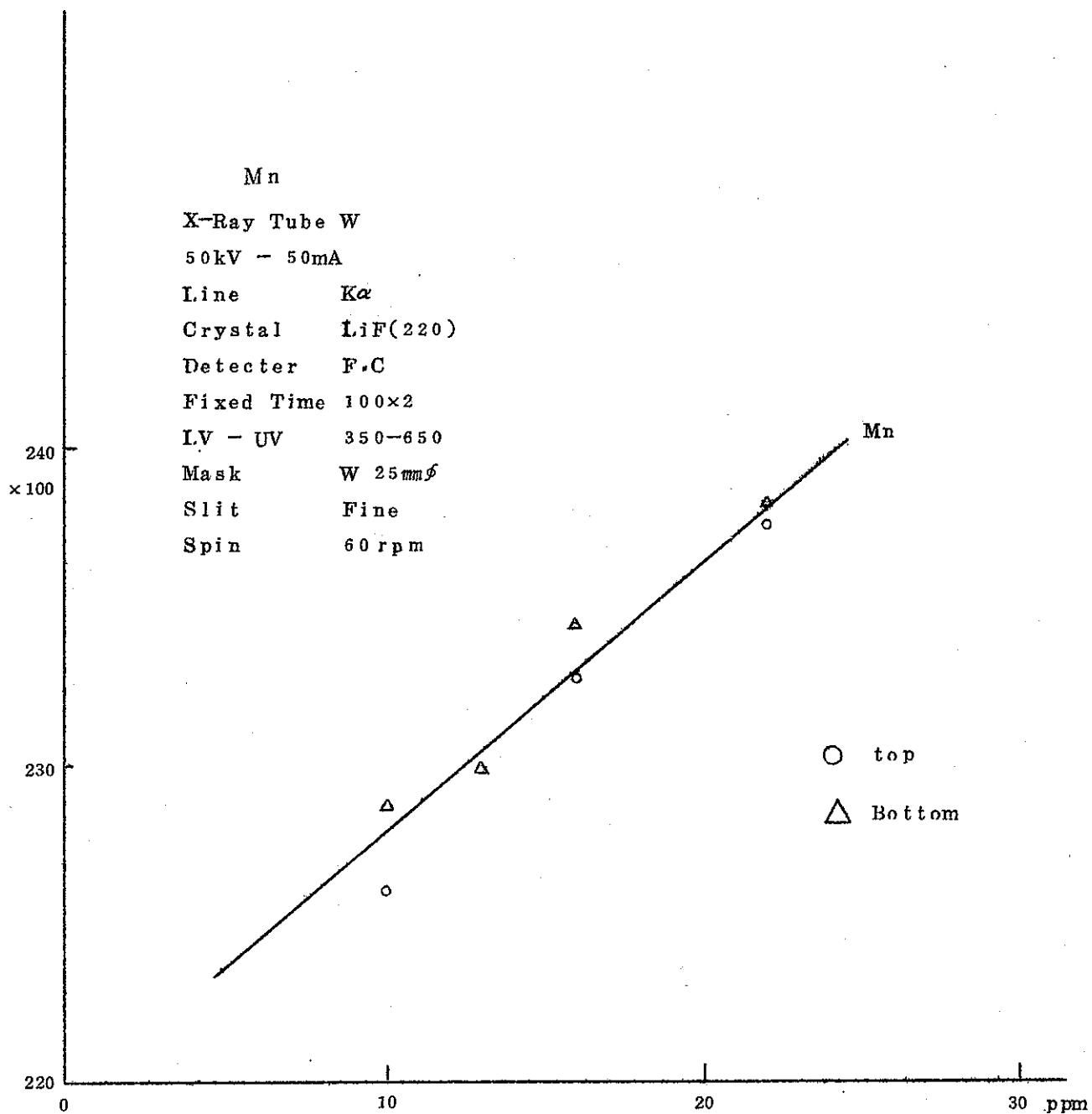
Fixed Time 100x2

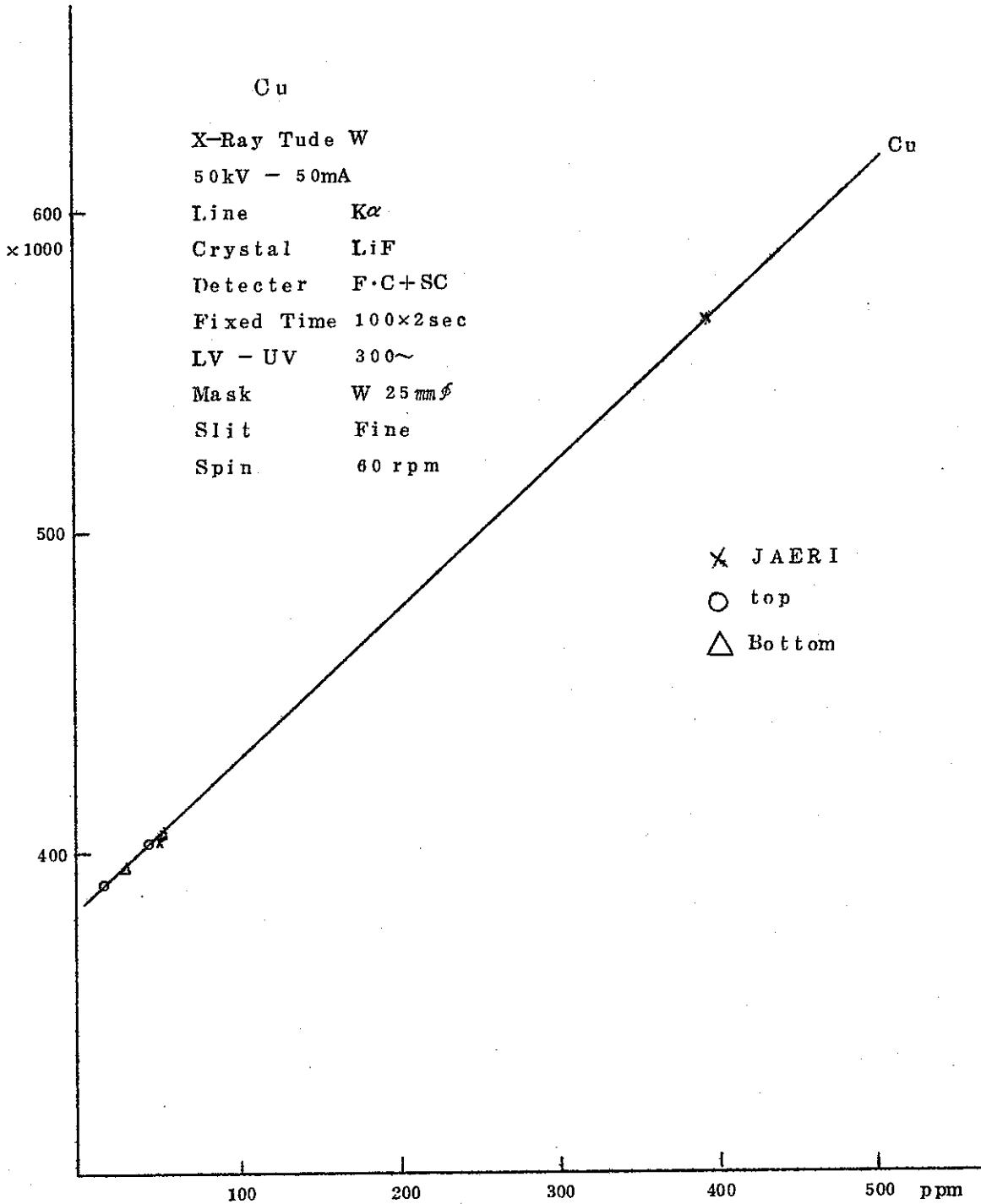
LV - UV 350-650

Mask W 25mm $\phi$

Slit Fine

Spin 60 rpm





Si

X-Ray Tube Cr

45kV - 60mA

Line  $K\alpha$

Crystal PE

Detector F.C

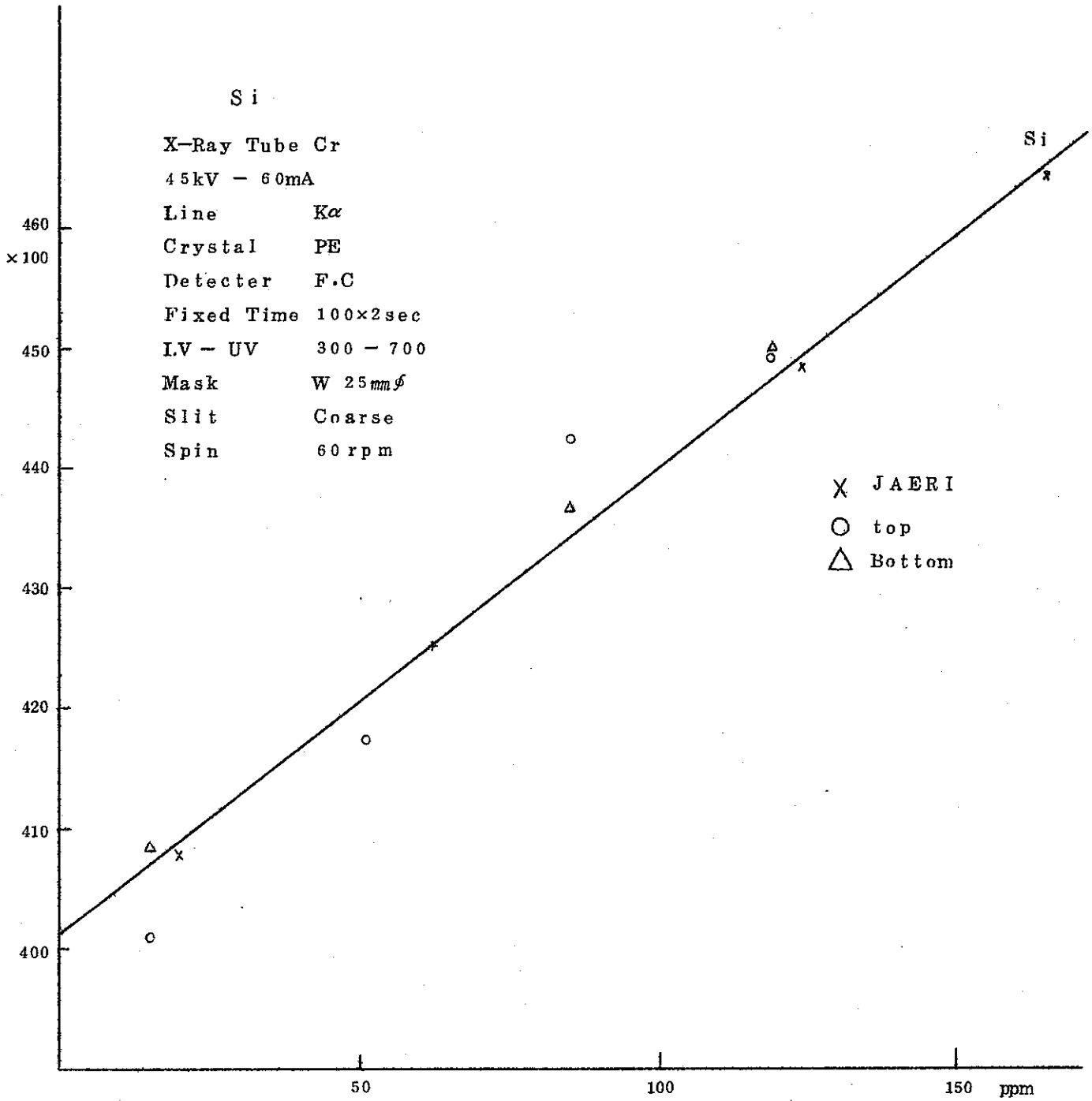
Fixed Time  $100 \times 2 \text{sec}$

I.V - UV 300 - 700

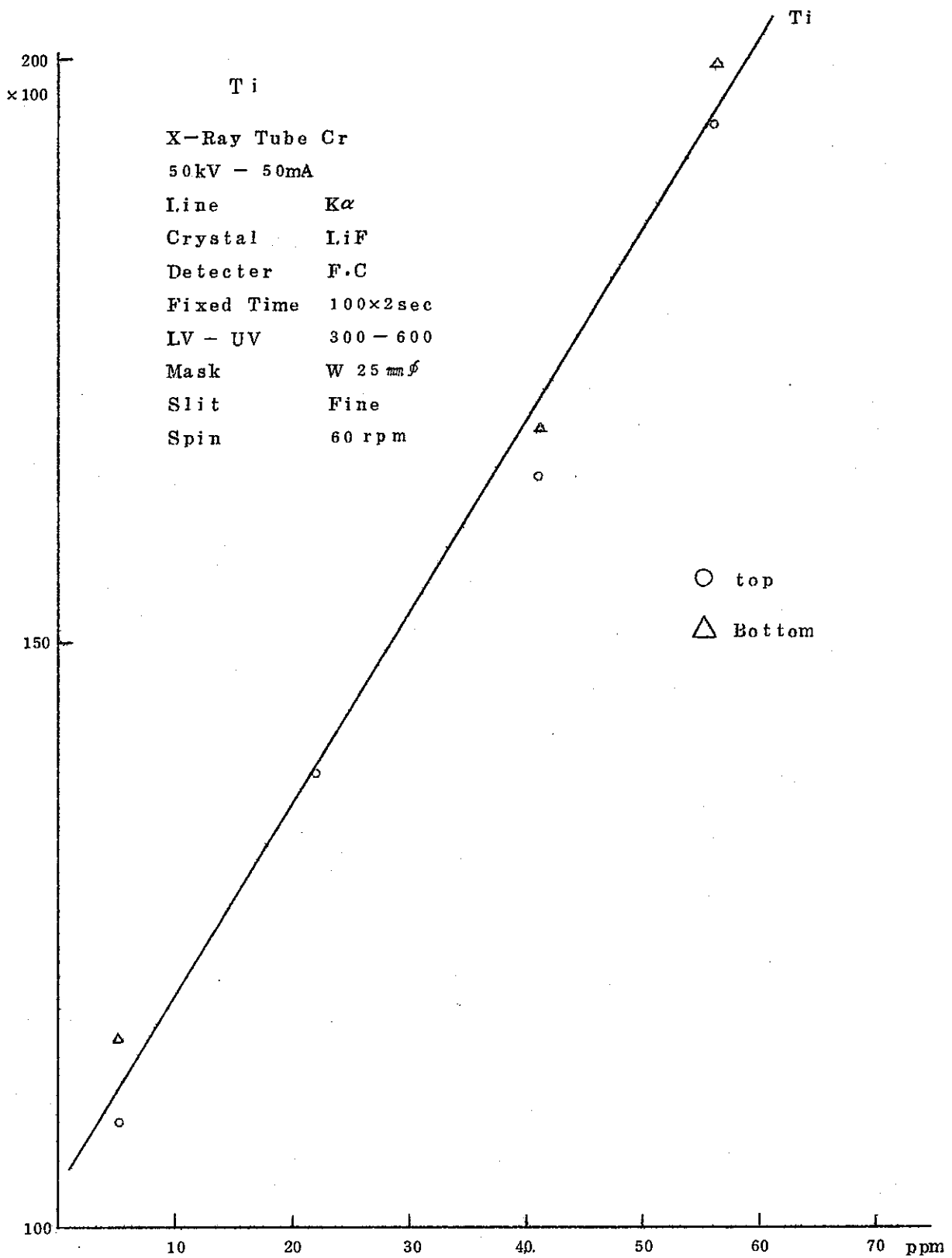
Mask W 25mm $\phi$

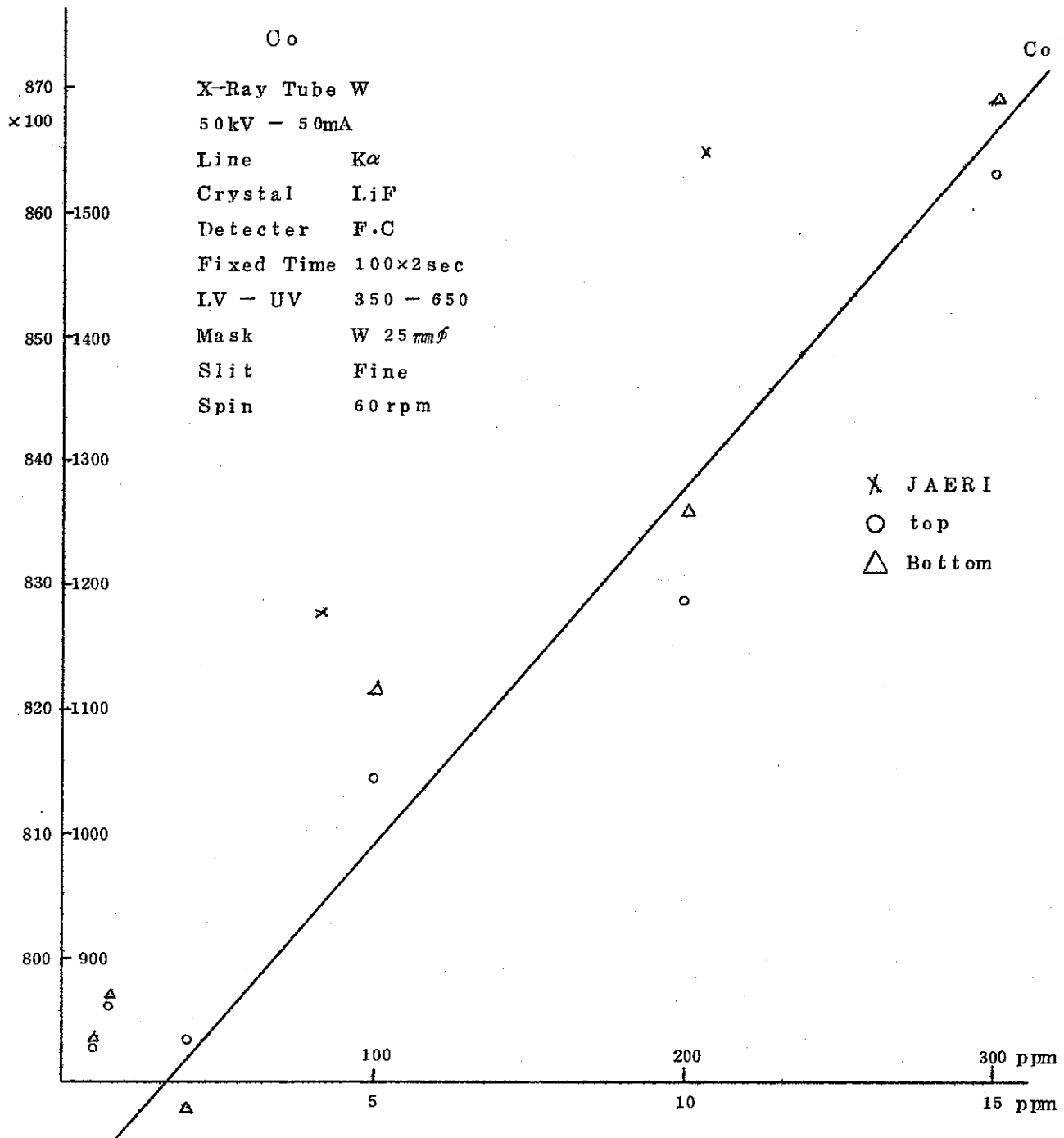
Slit Coarse

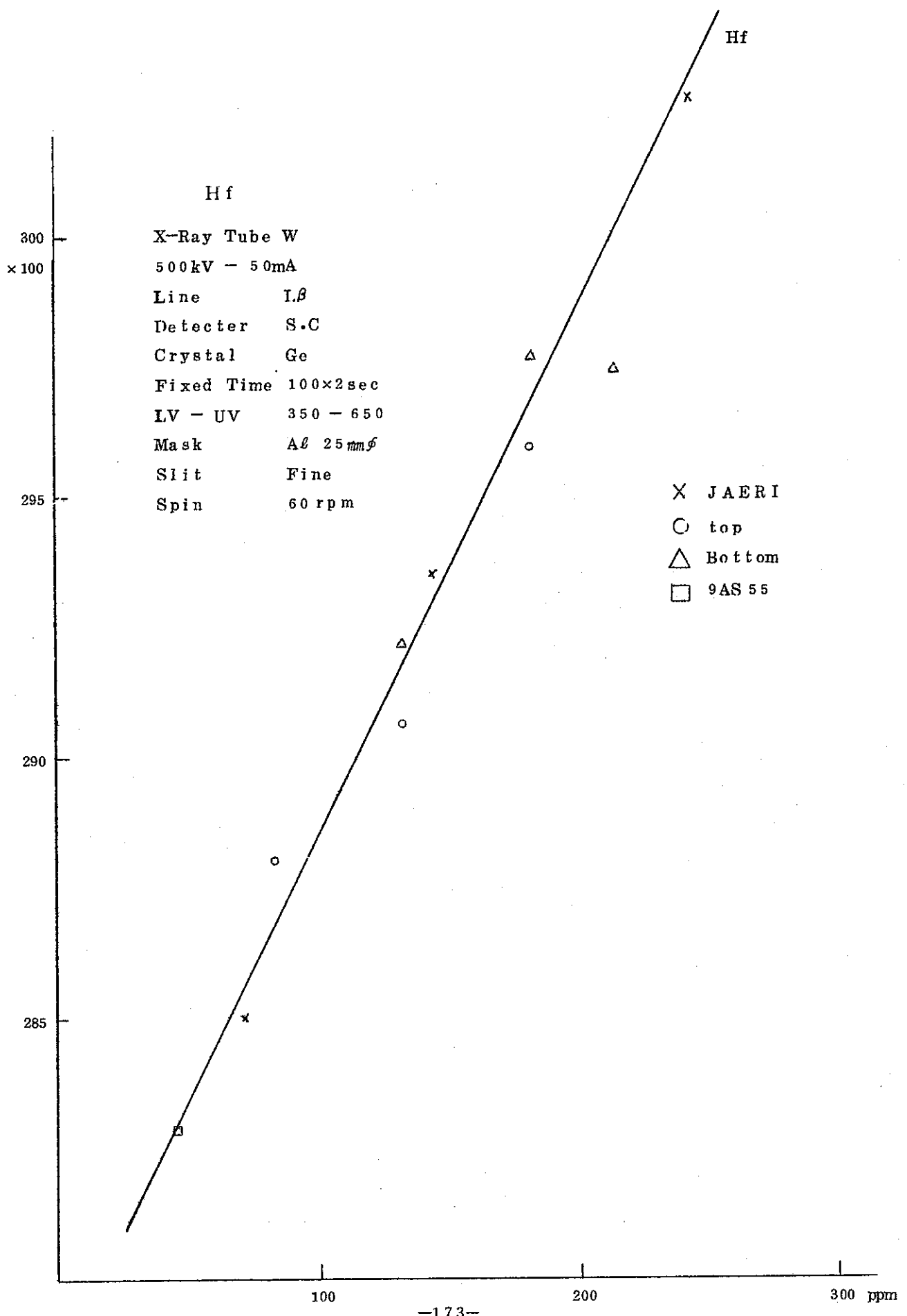
Spin 60 rpm











W

X-Ray Tube Cr  
50kV - 50mA  
Line  $L\alpha$   
Crystal LiF  
Detector F.C  
Fixed Time 100x2sec  
LV - UV 300-600  
Mask Al 25 mm  $\phi$   
Slit Fine  
Spin 60 rpm

400  
x100

390

380

370

360

350

W

○ top

△ Bottom

50

100

300 ppm

Nb

X-Ray Tube W

50kV - 50mA

Line  $K\alpha$

Crystal LiF

Detector S.C

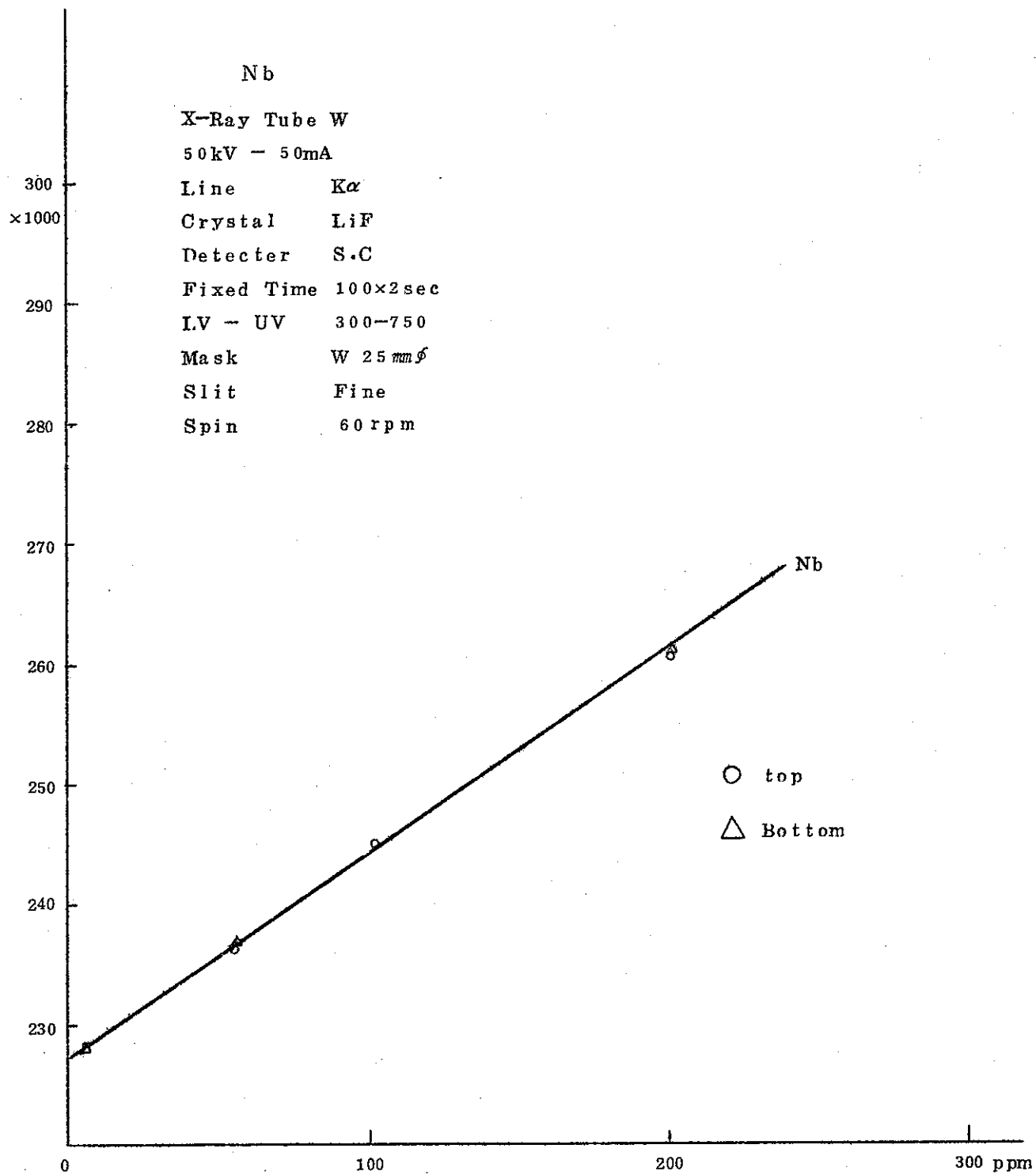
Fixed Time 100x2sec

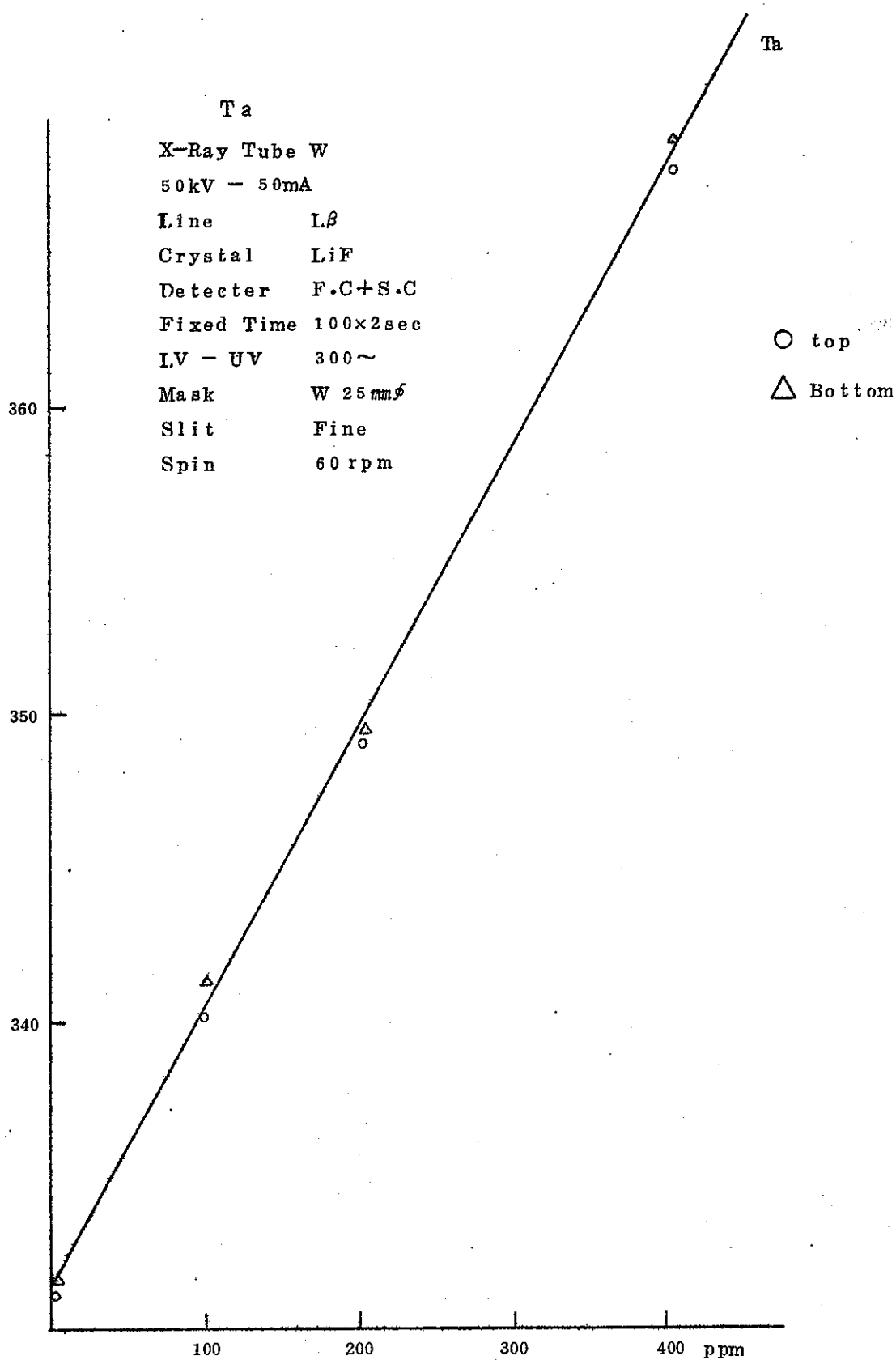
LV - UV 300-750

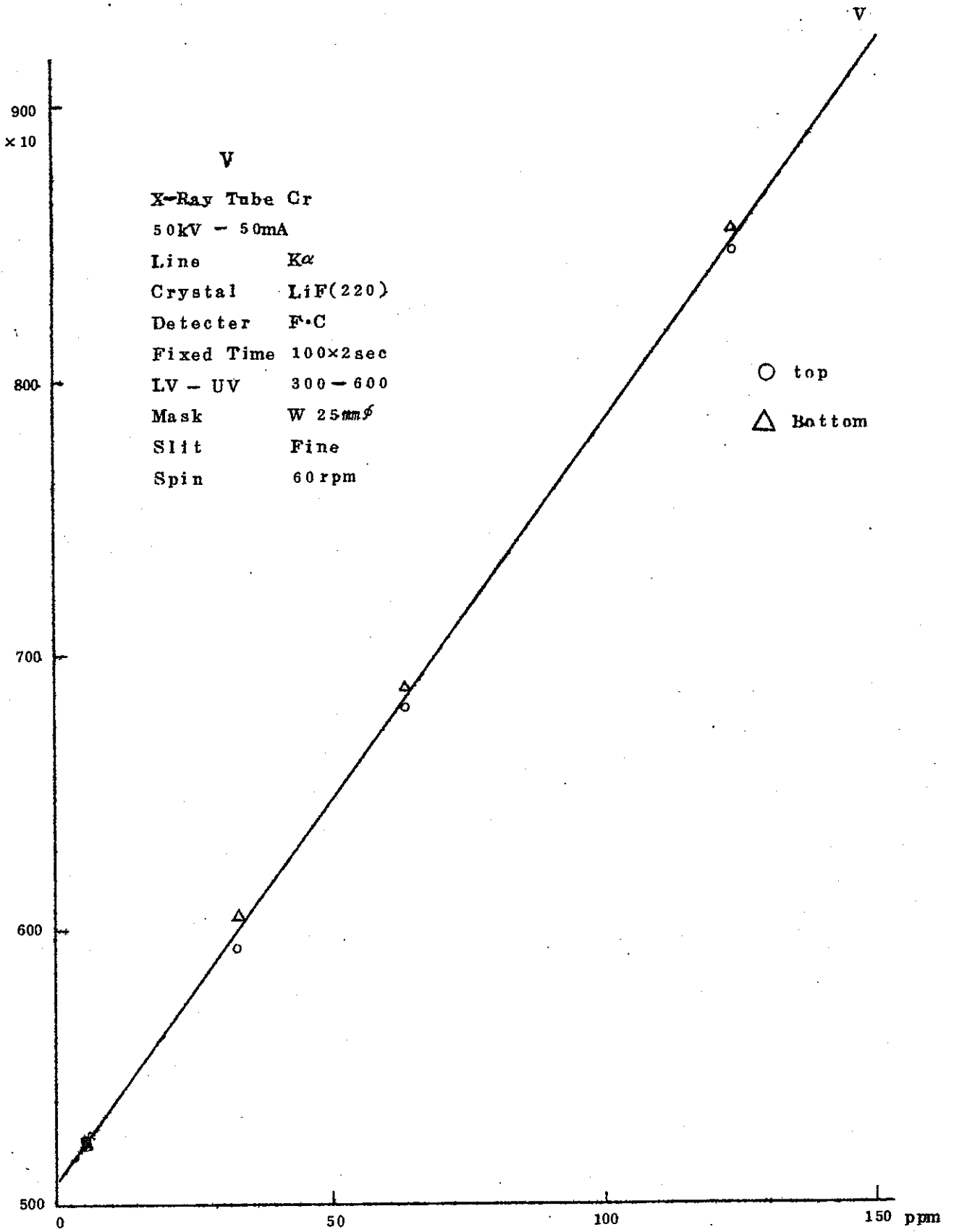
Mask W 25 mm  $\phi$

Slit Fine

Spin 60 rpm







(1) 2.5%Nb-Zr合金標準試料表示値

1972年7月

動燃，住金，神鋼分析技術研究会

| 元 素 | <u>NZ-1</u> | <u>NZ-2</u> | <u>NZ-3</u> | <u>NZ-4</u> |
|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Nb  | 2.63%       | 2.66%       | 2.62%       | 2.62%       |
| Fe  | 0.077       | 0.115       | 0.146       | 0.176       |
| Cr  | 137 p.p.m   | 185 p.p.m   | 228 p.p.m   | 278 p.p.m   |
| Cu  | 11          | 41          | 52          | 70          |
| Hf  | 85          | 132         | 157         | 204         |
| Mn  | 16          | 19          | 18          | 21          |
| Ni  | 5           | 32          | 56          | 80          |
| Sn  | 4           | 26          | 53          | 102         |
| Ti  | 5           | 16          | 31          | 59          |
| Al  | 51          | 64          | 72          | 84          |

(2) ジルカロイ-2標準試料表示値

1972 11. 21

動燃，住金，神鋼分析技術研究会

| 元 素 | <u>ZR-1</u> | <u>ZR-2</u> | <u>ZR-3</u> | <u>ZR-4</u> |
|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Sn  | 1.89%       | 1.67%       | 1.31%       | 1.09%       |
| Fe  | 0.075       | 0.119       | 0.171       | 0.214       |
| Cr  | 0.044       | 0.074       | 0.104       | 0.134       |
| Ni  | 0.023       | 0.050       | 0.073       | 0.095       |
| Al  | 54 p.p.m    | 68 p.p.m    | 81 p.p.m    | 104 p.p.m   |
| Cu  | 16          | 28          | 44          | 52          |
| Mn  | 10          | 13          | 16          | 22          |
| Si  | (15)        | 51          | 85          | 119         |
| Ti  | (5)         | 22          | 41          | 56          |
| Co  | 2           | 5           | 10          | 15          |
| W   | 15          | 13          | 34          | 73          |
| Hf  | 84          | 133         | 182         | 213         |

( )は参考値



(3) ジルカロイ - 2 標準試料表示値

1974. 2. 8

動燃, 住金, 神鋼分析技術研究会

| Element \ Sample | Z R - 5 | Z R - 6 | Z R - 7 | Z R - 8 |
|------------------|---------|---------|---------|---------|
| S n              | 1.80    | 1.58    | 1.35    | 1.10    |
| F e              | 0.083   | 0.128   | 0.183   | 0.229   |
| C r              | 0.049   | 0.080   | 0.111   | 0.143   |
| N i              | 0.025   | 0.048   | 0.073   | 0.096   |
| W                | 19      | 50      | 82      | 132     |
| V                | < 5     | 33      | 64      | 124     |
| N b              | < 5     | 55      | 102     | 201     |
| T a              | < 2     | 101     | 205     | 409     |
| M o              | < 1     | 11      | 23      | 48      |
| B                |         |         |         |         |
| U                | < 1     | 21      | 3.9     | 6.2     |

単位：Sn, Fe, Cr, Niは%, 他は ppm

( ) : 仮の表示値

(4) ジルカロイ - 2 標準試料表示値

茨城県那珂郡東海村  
日本原子力研究所  
原子炉化学部分析センター

| 元 素 | JAERI-Z1 | JAERI-Z2  | JAERI-Z3 |
|-----|----------|-----------|----------|
| S n | 2.13%    | 1.54%     | 0.87%    |
| F e | 0.073    | 0.151     | 0.209    |
| C r | 0.150    | 0.110     | 0.055    |
| N i | 0.021    | 0.058     | 0.115    |
| A l | 42 p.p.m | 174 p.p.m | 92 p.p.m |
| B   | 0.3      | 3.1       | 1.1      |
| C o |          | 206       | 83       |
| C u | 51       | 393       | 38       |
| H f | 71       | 244       | 144      |
| M o |          | 90        | 32       |
| S i | 20       | 165       | 62       |
| T i | 33       | 187       | 88       |
| U   |          | 13        | 3.9      |
| W   |          | 92        | 45       |

注 (1) 各表示値は、核燃料・炉材料等分析委員会ジルカロイ分析小委員会で審議の上決定された。分析および審議に参加した事業所はつぎのとおりである（順不同）：三菱金属鋳業中央研究所，日本鋳業中央研究所，日立製作所，住友軽金属工業研究所，動力炉・核燃料開発事業団，東京芝浦電気中央研究所，古河電気工業中央研究所，日本曹達理化学研究所，住友金属工業中央技術研究所，東洋大学工学部，金属材料技術研究所，日本分析化学研究所，島津製作所，日本原子力研究所

(2) Hf の表示値は分光分析値である。日本原子力研究所の質量分析値（同位体希釈法）はつぎのとおりである。（ppm）：Z<sub>1</sub> 65，Z<sub>2</sub> 226，Z<sub>3</sub> 140。

(5) ジルコニウム-ニオブ合金標準試料表示値

茨城県那珂郡東海村  
日本原子力研究所  
原子炉化学部分析センター

表 示 値 . %

| <u>元 素</u> | <u>JAERI-Z 4</u> | <u>JAERI-Z 5</u> | <u>JAERI-Z 6</u> | <u>JAERI-Z 7</u> |
|------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| N b        | 3.96             | 2.63             | 1.69             | 1.38             |
| F e        | 0.088            | 0.146            | 0.153            | 0.289            |

注： 各表示値は、核燃料・炉材料等分析委員会ジルカロイ分析小委員会で審議の上決定された。分析および審議に参加した事業所はつきのとおりである（順不同）：三菱金属鋳業中央研究所，日本鋳業中央研究所，日立製作所日立研究所，住友軽金属工業研究所，動力炉・核燃料開発事業団，東京芝浦電気中央研究所，古河電気工業中央研究所，神戸製鋼所中央研究所，日本曹達理化学研究所，住友金属工業中央技術研究所，東洋大学工学部，金属材料技術研究所，島津製作所，日本原子力研究所。

(6) 化学分析用ジルカロイ-2標準試料

J A E R I - Z 8 , J A E R I - Z 9 表示値

1969年7月

茨城県那珂郡東海村  
日本原子力研究所  
原子炉化学部分析センター

表 示 値 , %

| <u>元 素</u> | <u>J A E R I - Z 8</u> | <u>J A E R I - Z 9</u> |
|------------|------------------------|------------------------|
| S n        | 1.46                   | 0.47                   |
| F e        | 0.149                  | 0.148                  |
| N i        | 0.054                  | 0.057                  |
| C r        | 0.095                  | 0.097                  |

表 示 値 , %

| <u>元 素</u> | <u>J A E R I - Z 8</u> | <u>J A D R I - Z 9</u> |
|------------|------------------------|------------------------|
| A l        | 0.006                  | 0.007                  |
| C u        | 0.0015                 | 0.001                  |
| S i        | 0.002                  | 0.002                  |
| T i        | <0.002                 | 0.002                  |

注： 各表示値，参考値は，核燃料・炉材料等分析委員会ジルカロイ分析専門部会で審議の上決定された。分析および審議に参加した事業所は次のとおりである（順不同）：三菱金属鉱業中央研究所，日立製作所日立研究所，住友軽金属工業，動力炉・核燃料開発事業団，東京芝浦電気総合研究所，日本曹達理化学研究所，住友金属工業中央技術研究所，東洋大学工学部，金属材料技術研究所，日本分析化学研究所，島津製作所，日本原子力研究所。

(7) 酸素・窒素分析用ジルカロイ-2

標準試料 J A E R I - Z 1 0 表示値

1971年8月

茨城県那珂郡東海村

日本原子力研究所

原子炉化学部分分析センター

| <u>元 素</u> | <u>表 示 値 , %</u> |
|------------|------------------|
| O          | 0.126            |
| N          | 0.0064           |

参 考 値

H  $8.2 \pm 1.1$  p.p.m

注 (1) 各表示値、参考値は核燃・炉材料等分析委員会で審議の上決定した。分析および審議に参加した事業所はつぎのとおりである(順不同)：三菱金属鉱業中央研究所，日本鉱業中央研究所，日立製作所日立研究所，動力炉・核燃料開発事業団東海事業所，東京芝浦電気柳町工場，古河電気工業中央研究所，神戸製鋼所中央研究所，日本曹達理化学研究所，住友金属工業中央技術研究所，金属材料技術研究所，日本原子力研究所。

U. S. DEPARTMENT OF COMMERCE  
 WASHINGTON 25, D. C.  
 NATIONAL BUREAU OF STANDARDS  
 PROVISIONAL CERTIFICATE OF ANALYSES  
 (Revised)  
 ZIRCALOY-2 METAL STANDARDS  
 FOR  
 SPECTROCHEMICAL ANALYSIS

| NBS No 1<br>Designation | 1 2 1 3<br>Zircaloy-2 D | 1 2 1 4<br>Zircaloy-2 E | 1 2 1 5<br>Zircaloy-2 F |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Element 2               |                         | Percent                 |                         |
| Tin                     | 1.7 6                   | 1.6 0                   | 0.9 5                   |
| Chromium                | 0.0 5 <sub>2</sub>      | 0.1 0 <sub>8</sub>      | 0.1 9 <sub>0</sub>      |
| Iron                    | 0.0 6 <sub>8</sub>      | 0.0 6 <sub>7</sub>      | 0.2 5 <sub>9</sub>      |
| Nickel                  | 0.0 1 <sub>8</sub>      | 0.0 5 <sub>1</sub>      | 0.0 9 <sub>7</sub>      |
|                         |                         | Parts Per Million       |                         |
| Aluminum                | ( 5 0 ) 3               | ---                     | ---                     |
| Copper                  | 2 2                     | 5 5                     | 1 4 0                   |
| Manganese               | ( 6 )                   | 3 8                     | ---                     |
| Molybdenum              | ---                     | 3 0                     | ( 1 0 0 )               |
| Silicon                 | ( 3 0 )                 | ( 1 2 0 )               | ( 3 5 0 )               |
| Titanium                | ( 3 3 )                 | ( 5 0 )                 | ---                     |
| Tungsten                | ---                     | 4 0                     | ---                     |
| Uranium                 | 2.0                     | 4.5                     | 9                       |

- 1 Size: Samples are disks 1 1/4 in. in diameter and 3/4 in. thick.
- 2 Other elements also are contained in the standards: B, Cd, Co, Hf, Pb, V, Zn, P, C, O, and N. Some of these may be certified later.
- 3 Values in parentheses are not certified, but are given for additional information on the composition.

The material for the standards was provided by the U. S. Atomic Energy Commission. For each standard, the sponge together with suitable additions was triple arc melted in vacuum by the Albany, Oregon Station of the U. S. Bureau of Mines. The molten metal was poured from a skull into a graphite mold to form a single ingot, the casting also being done under vacuum.

Certificate of Analysis  
Standard Reference Material 360a  
Zircaloy-2

| ANALYST  | Sn                                     | Fe                                    | Cr                                 | Ni                                | Cu                            | Mn                            | U            | Ti                                    | Si                               | C                             | N   |
|----------|--|---------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|---|
|          | Iodate Titration<br>Aluminum Reduction | Ortho-Phenanthroline<br>(Photometric) | Diphenylcarbazide<br>(Photometric) | Dimethylglyoxime<br>(Photometric) | Neo-Cuprojnc<br>(Photometric) | Permanganate<br>(Photometric) | Fluorometric | S-Sulfosalicylic<br>Acid(Photometric) | Molybdenum Blue<br>(Photometric) | Combustion-<br>Conductometric | Distillation-Nessler<br>Reagent(Photom-<br>etric) |
|          | %                                      | ppm                                   | ppm                                | ppm                               | ppm                           | ppm                           | ppm          | ppm                                   | ppm                              | ppm                           | ppm   |
| 1        | 1.44                                   | 1430                                  | 1050                               | 550                               | 136                           | 3                             | 0.15         | 26                                    | 49                               | 136                           | 40  |
| 2        | 1.43                                   | 1440                                  |                                    | 560                               |                               |                               |              |                                       |                                  |                               |   |
| 3        | 1.43                                   | 1440                                  | 1060                               | 550                               | 134                           |                               | 0.1          | 24                                    | 53                               | 145                           | 46  |
| 4        | 1.42                                   | 1450                                  | 1070                               | 590                               | 144                           |                               |              |                                       | 53                               | 122                           |   |
| 5        | 1.42                                   | 1470                                  | 1030                               | 550                               | 143                           |                               | 0.22         | 25                                    | 49                               | 128                           |   |
| 6        | 1.41                                   | 1415                                  | 1080                               | 570                               | 135<br>151                    |                               |              | 30                                    | 51                               | 139                           |   |
| 7        | 1.40                                   | 1450                                  |                                    | 525                               | 141                           |                               |              | 30                                    | 48                               | 142                           |   |
| 8        | 1.42                                   | 1430                                  | 1070                               | 560                               | 149                           |                               | 0.1          |                                       | 54                               | 133                           | 43  |
| 9        | 1.42                                   | 1440                                  | 1070                               | 560                               | 140                           |                               | 0.16         | 26                                    | 53                               | 156                           |   |
| 10       | 1.44                                   |                                       | 1020                               | 520                               | 120                           | 2                             |              |                                       |                                  | 125                           |   |
| Averages | 1.42                                   | 1441                                  | 1060                               | 554                               | 140                           | 3                             | 0.15         | 27                                    | 51                               | 136                           | 43  |

- a Nickel reduction.
- b Diethyldithiocarbamate photometric method.
- c Iodine titration.
- d 22-Bipyridine photometric method.
- e Lead reduction.

List of Cooperating Laboratories

- |  |   |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>1. National Bureau of Standards, Washington, D.C.</li> <li>2. The Carborundum Co., Akron, New York.</li> <li>3. Westinghouse Electric Corp., Atomic Fuel Division, Cheswick, Pa.</li> <li>4. Oregon Metallurgical Corp., Albany, Oregon.</li> <li>5. Metals and Controls Inc., Attleboro, Mass.</li> <li>6. Reactive Metals Products, Niles, Ohio.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>7. Wah Chang Corp., Albany, Oregon.</li> <li>8. Westinghouse Electric Corporation Atomic Power Laboratory, Pittsburgh, Pa.</li> <li>9. The Babcock and Wilcox Co., Lynchburg.</li> <li>10. Atomic Energy Commission, New Brunswick Laboratory, New Brunswick, New Jersey.</li> </ul> |
|--|---|

Washington, D.C. 20234  
January 30, 1967

W. Warne Meiske, Chief  
Office of Standard Reference  
Materials