

資料は 年 月 日付けて登録区分。  
更する。 2001. 6. 20

[技術情報室]

# 分析法の検討報告

1977年10月

動力炉・核燃料開発事業団  
東 海 事 業 所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

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

N841-77-54

1977年10月

## 分析法の検討報告



実施責任者 中村 久※

報告者 大内 義房※ 鈴木 猛※

酒井 文明※ 岡本文 敏※

大津 幹男※ 吉川和伸※

兼子 潤※ 梁木政直※

期間 1975年10月～1977年4月

目的 分析方法の開発を図るため、方法の改良・改善を主に検討し、成果を得た最近の結果を集録し、分析関係者の相互理解を深める。

要旨 技術部分析課第1係の業務である炉材料ならびに核燃料に関する分析業務を円滑に推進するためには、分析方法の開発は勿論、方法の改良・改善を図りながら技術管理を行う必要がある。そこで最近分析法の改良を主とした試験検討の結果、良好に適用できる分析法が得られた。 $UF_6$ 中のりんの定量、ステンレス鋼中のチタン・窒素の定量、ジルコニウム合金中のモリブデン・ウランの定量および高ニオブジルコニウム合金中の鉄の定量について検討結果を集録した。

## 目 次

1. UF<sub>6</sub> 中不純物の分析方法(2)

吸光光度法によるりんの定量 ..... 1

兼子潤

## 2. ステンレス鋼中のチタンの定量 ..... 10

吉川和伸

## 3. ステンレス鋼中の窒素定量における試料分解について ..... 15

兼子潤

## 4. ジルコニウム合金中のモリブデンの定量 ..... 18

吉川和伸

## 5. ジルコニウム合金中のウランの定量 ..... 21

吉川和伸

## 6. 高ニオブジルコニウム合金中の鉄の定量 ..... 24

大津幹男

## 1. UF<sub>6</sub> 中の不純物の分析方法 (2) 吸光光度法によるりんの定量

期 間 1976年6月～1976年9月

目 的 UF<sub>6</sub> 中のりんの分析方法を確立する。

要 旨 試料に過塩素酸を加えて加熱し、白煙処理を行いふつ素を完全に除去するとともにりんを酸化する。硫酸(1N)酸性でモリブデン酸アンモニウムおよび1,2,4-アミノナフトールスルホン酸を加えて加温し、生成したモリブデン青の吸光度を波長825nmで測定してりんを定量する。分析精度はC.V. 1.02  $\sigma$  0.46%で定量範囲は2～50 ppmである。

## 1. 緒 言

本報告は前報にひきつづいて  $UF_6$  中の不純物の一つであるりんの定量について第二報としてまとめたものである。<sup>1)</sup>

$UF_6$  中に不純物として存在するりんの含有率は A E C の  $UF_6$  仕様（最大混入量 5.0 ppm/Uベース）から推察すると、数 ppm～数+ppm であろうと予想される。<sup>2)</sup>

りんの分析法としては種々な方法があるが、 $UF_6$  中に存在するような微量なりんの定量には吸光光度法が適している。りんの吸光光度法<sup>3)～7)</sup> はりんモリブデン酸、りんバナドモリブデン酸などのヘテロポリ酸の生成を利用するものが多く、特にりんモリブデン酸を還元すると、いわゆるモリブデン青となる。この方法は感度がよく多くの試料のりんの定量（例えば鉄鋼、フェロアロイ、非鉄金属、工業用水、その他）に用いられており当課でも SUS 中のりんの定量をこのモリブデン青法で行っている。また核燃料である  $UO_2$ <sup>4)</sup>、U<sup>5)</sup>、 $UF_6$ <sup>6)</sup> などのなかのりんも定量形はいづれもモリブデン青法である。

筆者らは金属ウラン分析合同委員会：“金属ウラン中の微量物質の分析方法”のりんの定量のなかのモリブデン青直接法を参考にして、発色の諸条件を検討し、模擬試料（5.参照）を作製してりんの定量を行い好結果を得たので報告する。<sup>5)</sup>

## 2. 試薬および装置

- 1) モリブデン酸アンモニウム溶液：モリブデン酸アンモニウム ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ) 10 g を水に溶解して 100 ml とする。これから 4.5 ml をとり、硫酸 (1+1) 100 ml, 水 3.5 ml を加えて混合し、ポリエチレン容器に貯える。この溶液中のモリブデン酸アンモニウムの濃度は 2.5 % で硫酸の濃度は約 1.0 N になっている。
- 2) 1, 2, 4,-アミノナフトールスルホン酸：1, 2, 4,-アミノナフトールスルホン酸 0.15 g を亜硫酸ナトリウム溶液 (7%) 10 ml に溶解し、亜硫酸水素ナトリウム溶液 (10%) 9.0 ml を加えて混合し、ポリエチレン容器に貯える。冷蔵庫に保管すれば約 1 ヶ月は使用できる。
- 3) りん標準溶液 (5  $\mu g/ml$ )：りん酸一ナトリウム ( $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ) を 110 °C で恒量とし、デンケーター内で冷却したもの 0.3871 g をはかりとり、水に溶解して 1000 ml にうすめる (100  $\mu g P/ml$ )。この原液を水で正確に 20 倍にうすめる。
- 4) 過塩素酸 (60%)
- 5) 分光光度計 日立 100-40 型
- 6) 自記分光光度計 日立 EPS-3T 型
- 7) 吸収セル 1.0 mm

### 3. 分析方法について

分析方法を立案するについて次の点を勘案した。

- ① 分析者の技能に依存することの少ないもの。
- ② 分析操作が簡単なこと。
- ③ 共存物質による影響の少ないもの
- ④ 技術標準的なものがあつて従来より行われている方法

以上の観点から金属ウラン分析合同委員会：“金属ウラン中の微量物質の分析方法”のりんの定量のなかのモリブデン青直接法<sup>5)</sup>を参考にして次に示す操作で行うこととした。

#### 3-1 分析操作

試料をUとして1gをテフロンビーカー(100ml)にはかりとり、過塩素酸2mlを加え、砂浴上で加熱蒸発し、白煙を発生させる。冷却後ビーカーの内壁を少量の水で洗い、再び加熱蒸発してほとんど乾固し、ふつ素を完全に除去する。水34ml(4-2-3参照)を用いてメスフラスコ(50ml)に洗い移し、モリブデン酸アンモニウム溶液を正確に4mlおよび1,2,4-アミノナフトールスルホン酸溶液を正確に2ml加えて混合したのち、沸騰水浴中で約15分間加熱する。冷却後、水で標線までうすめ、溶液の一部を10mm吸収セルに移し、825nmにおける吸光度を測定し、あらかじめ作製してある検量線からりんの含有率を算出する。上記と同様に操作した試薬プランクを対照液とする。

### 4. 実験および結果

#### 4-1 吸収曲線および波長選定

りん20μgおよび40μgならびにNBL-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 65-4(P20ppm/U)1.0072gおよびNBL-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 65-5(P0ppm/U)1.0048gをテフロンビーカーにはかりとり、以下3-1分析操作に準じて操作し、生成したモリブデン青の吸収曲線を求めた。なおNBLの試料については硝酸5mlを加えて加熱溶解し、つぎに過塩素酸2mlを加え、以下3-1分析操作に準じた。その結果は図1に示すとおりで最大吸収は825nmにあることがわかる。モリブデン青の吸収極大は820~830nmにあるといわれているので本実験も一致している。因にJIS G1214-1969鉄および鋼中のりん定量方法におけるモリブデン青吸光度法<sup>7)</sup>では825nmの波長を用いており、金属ウラン分析合同委員会：“金属ウラン中の微量物質の分析方法”のモリブデン青法<sup>5)</sup>および日本原子力研究所：“二酸化ウランの分析”<sup>4)</sup>のモリブデン青法はいずれも830nmの波長で測定している。

またウランの共存も影響ないことを示している。

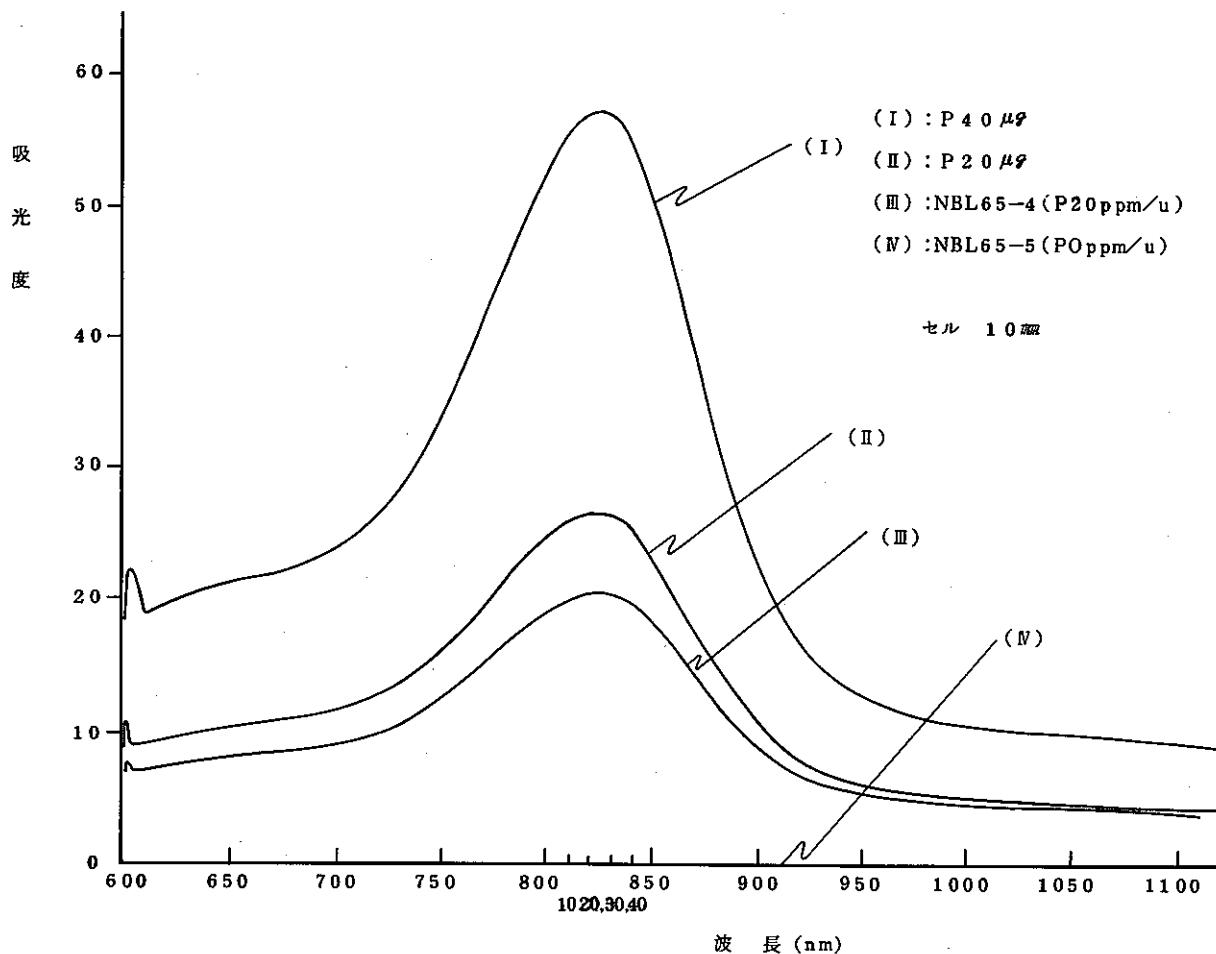


図1 モリブデン青の吸収曲線

## 4-2 定量条件の検討

モリブデン青の色の強さ、安定さなどはモリブデン酸濃度、還元剤の種類、酸濃度などに影響されるといわれているが、ここでは既に確立されているモリブデン青法による金属ウラン中のりんの分析方法を参考にすることとし、2試薬および装置の項で述べた試薬を使用し、その増減によって適正な定量条件を決定することとした。<sup>3), 5)</sup>

## 4-2-1 モリブデン酸アンモニウム量の影響

りん40μgをメスフラスコ(5.0ml)にとり、水を加えて3.4ml(4-2-3参照)とする。これにモリブデン酸アンモニウム溶液を2~6mlまで加え以下3-1分析操作に準じて行った。その結果を表1に示す。モリブデン酸アンモニウム量の少ないほうが吸光度は高いが4~6ml間で大きい差はなかった。

表1 モリブデン酸アンモニウム量の影響

No.	P 添加量 ( $\mu g$ )	モリブデン酸 アンモニウム溶液 (ml)	吸光度	(発色時の) (酸濃度 N) *
1	40	2	0.679	0.53
2	"	3	0.628	0.77
3	"	4	0.596	1.00
4	"	5	0.596	1.22
5	"	6	0.583	1.43
6	0	4	—	1.00

\*発色時の酸濃度がかわっているのは、りん40 $\mu g$ とりこれに水を加えて34mlとしつぎに硫酸濃度10Nのモリブデン酸アンモニウム溶液を加えたためで、還元剤の加えた2mlの量を含めてNo.1～6までの液量はそれぞれ38, 39, 40, 41, 42, 40mlとなっている。

## 4-2-2 1,2,4-アミノナフトールスルホン酸量の影響

りん40 $\mu g$ をメスフラスコ(50ml)にとり、水を加えて34mlとし、これにモリブデン酸アンモニウム溶液4mlを加える。つぎに1,2,4-アミノナフトールスルホン酸溶液を表2に示すとおりに加え、以下3,1分析操作に準じて行った。その結果は1,2,4-アミノナフトールスルホン酸溶液2～3mlが安定した吸光度を得られることがわかる。

## 4-2-3 発色時の酸濃度の影響

りん40 $\mu g$ をメスフラスコ(50ml)にとり、発色時の酸濃度が0.8～1.2Nとなるように水を加えて調節した。すなわちNo.1(表3参照)はりんの標準溶液を含めて44mlにて、以下それぞれ38.4ml, 34ml, 30.4ml, 27.3mlとしこれにモリブデン酸アンモニウム溶液4mlを加え以下3,1分析操作に準じて吸光度を測定した。その結果は表3に示すとおりで酸濃度0.8～1.2Nの間ではほとんど同じ吸光度を示した。このことから以後の実験にはメスフラスコ(50ml)に34mlのところに線を引いて用いることとした。

表2 1,2,4-アミノナフトールスルホン酸量の影響

No.	P 添加量 ( $\mu g$ )	1,2,4-アミノナフトールスルホン酸溶液 (ml)	吸光度
1	40	1	0.564, 0.571
2	"	2	0.597, 0.600
3	"	3	0.601, 0.599
4	0	2	— —

表3 酸濃度の影響

No.	P 添加量 ( $\mu g$ )	酸濃度 (N)	吸光度
1	40	0.8	0.597, 0.599
2	"	0.9	0.595, 0.601
3	"	1.0	0.595, 0.602
4	"	1.1	0.597, 0.598
5	"	1.2	0.594, 0.596
6	0	1.0	— —

## 4-2-4 加温時間

りん  $40 \mu\text{g}$  をメスフラスコ ( $50 \text{ ml}$ ) にとり、水を加えて  $34 \text{ ml}$  とし、以下 3-1 分析操作に準じて行い、沸騰水浴中の加温時間を  $5 \sim 20$  分間にかけて行った。その結果を表 4 に示す。

表 4 加温時間

No.	P 添加量( $\mu\text{g}$ )	加温時間 (分)	吸光度
1	40	5	0.577, 0.576
2	"	10	0.587, 0.589
3	"	15	0.594, 0.595
4	"	20	0.596, 0.595
5	0	15	— —

5 ~ 20 分の間ではバラツキはいずれも小さかったが、15 ~ 20 分は吸光度が 5 ~ 10 分に比して僅かに高いことがわかる。

## 4-2-5 過塩素酸量の影響

3-1 分析操作でふつ素を除去するために過塩素酸  $2 \text{ ml}$  を用いて蒸発白煙処理を行うことにしている。ここで残存する過塩素酸量による吸光度の変化も懸念されるためその影響を実験した。

りん  $40 \mu\text{g}$  をメスフラスコにとり、過塩素酸を  $0 \sim 2.0 \text{ ml}$  を加え、水を加えて  $34 \text{ ml}$  とし、モリブデン酸アンモニウム溶液  $4 \text{ ml}$

表 5 過塩素酸量の影響

No.	P 添加量( $\mu\text{g}$ )	$\text{HClO}_4$ (ml)	吸光度
1	40	0	0.596, 0.598
2	"	0.5	0.594, 0.602
3	"	1.0	0.597, 0.599
4	"	2.0	0.602, 0.605
5	0	2.0	— —

を加え、以下 3-1 分析操作に準じて行い吸光度を測定した。その結果は  $0 \sim 2.0 \text{ ml}$  の範囲で影響はなかった。このことから 3-1 分析操作で過塩素酸の白煙処理を行って、その残存量が異なっても吸光度におよぼす影響はない。

## 4-2-6 ふつ素の除去について

リンモリブデン酸アンモニウムを還元してモリブデン青を生成するとき、ふつ素イオン<sup>7)8)</sup>が共存すると発色しないことはよく知られている。ふつ素の影響を除くために硼酸などを<sup>6)7)</sup>加えてマスキングする方法もあるが、本法では過塩素酸の白煙処理によってふつ素を除去するので、ふつ素の除去が完全に行われているか否かを確かめるために次のような実験を試みた。りん  $40 \mu\text{g}$  をテフロンビーカー ( $100 \text{ ml}$ ) にとり、これにふつ

化水素酸および過塩素酸を表 6 に示すように加え、砂浴上で加熱蒸発し白煙を発生させる。冷却後ビーカーの内壁を少量の水で洗い、再び加熱蒸発してほとんど乾固す。

表 6 ふつ素の除去

No.	P 添加量(ml)	H F (ml)	$\text{HClO}_4$ (ml)	吸光度
1	40	2	2	0.597, 0.601
2	"	"	3	0.600, 0.596
3	"	3	2	0.599, 0.597
4	"	"	3	0.596, 0.599
5	"	1	0	0.001, —
6	0	2	2	— —

る。以下 3-1 分析操作に準じて行い吸光度を測定した。その結果は表 6 に示すとおりで

ふつ素が完全に除去されていることを示している。

#### 4-2-7 モリブデン青の経時変化

モリブデン青の呈色はきわめて安定で、18時間後もなお変化しない（還元剤は硫酸ヒドラジン使用）といわれているので、本法によるモリブデン青の経時変化を20時間にわたって行ってみたが、表7に示すように吸光度の変化はなかった。

表7 経時変化

時間(時)	1	1.5	2.0	20.0
モリブデン青吸光度 (P 40 μg 使用)	0.597	0.596	0.596	0.598

#### 4-2-8 共存物質の影響

モリブデン青法によるりんの定量の場合、本法の定量条件で行えば共存物質の影響を受けることは少ないようである。Asについても0.1%～0.5%までは影響がないといわれ、<sup>7)</sup> JIS G1214-1969りんのモリブデン青法で普通の試料では考慮する必要がないと述べている。またNi, Cr, Mo, V, Co, Tiなどは正のかたよりを与えるとされているが、これらは単独で7オーダー以上の存在で影響があるようで、<sup>7)</sup> 本法で行うUF<sub>6</sub>の試料にはおそらくそのような量は存在しないと思われる。Oak Ridge Operation Officeで行っているモリブデン青法によるUF<sub>6</sub>中のりんの定量<sup>6)</sup>でも特別に共存元素の除去は行っていない。

以上のことから本実験では特に共存物質の影響についての実験は行わなかった。

#### 4-3 検量線

りん0～50 μgをメスフラスコ(50 ml)にとり水を加えて34 mlとし、モリブデン酸アンモニウム溶液4 mlを加え、以下3-1分析操作に準じて行い、りん量と吸光度の関係線を作成して検量線とした。その結果を図2に示す。りん50 μg/50 mlまではよくペールの法則にしたがうことがわかる。

またNBL-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 65-5(Poppm/u) 1.0 gをテフロンビーカー(100 ml)にはかりとり、これにりん0～40 μgを加え、硝酸5 mlで加熱溶解させ、過塩素酸2 mlを加え以下3-1分析操作に準じて行った。その結果を表8に示すが、おのおののりん量の吸光度は図2検量線のりん量の吸光度とほぼ一致した。

表8 U共存の場合のりん量と吸光度

No.	NBL-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 65-5	P 添加量(μg)	吸光度
1	1.0	0	0.002
2	"	1.0	0.145
3	"	2.0	0.287
4	"	3.0	0.438
5	"	4.0	0.590
6	0	0	-

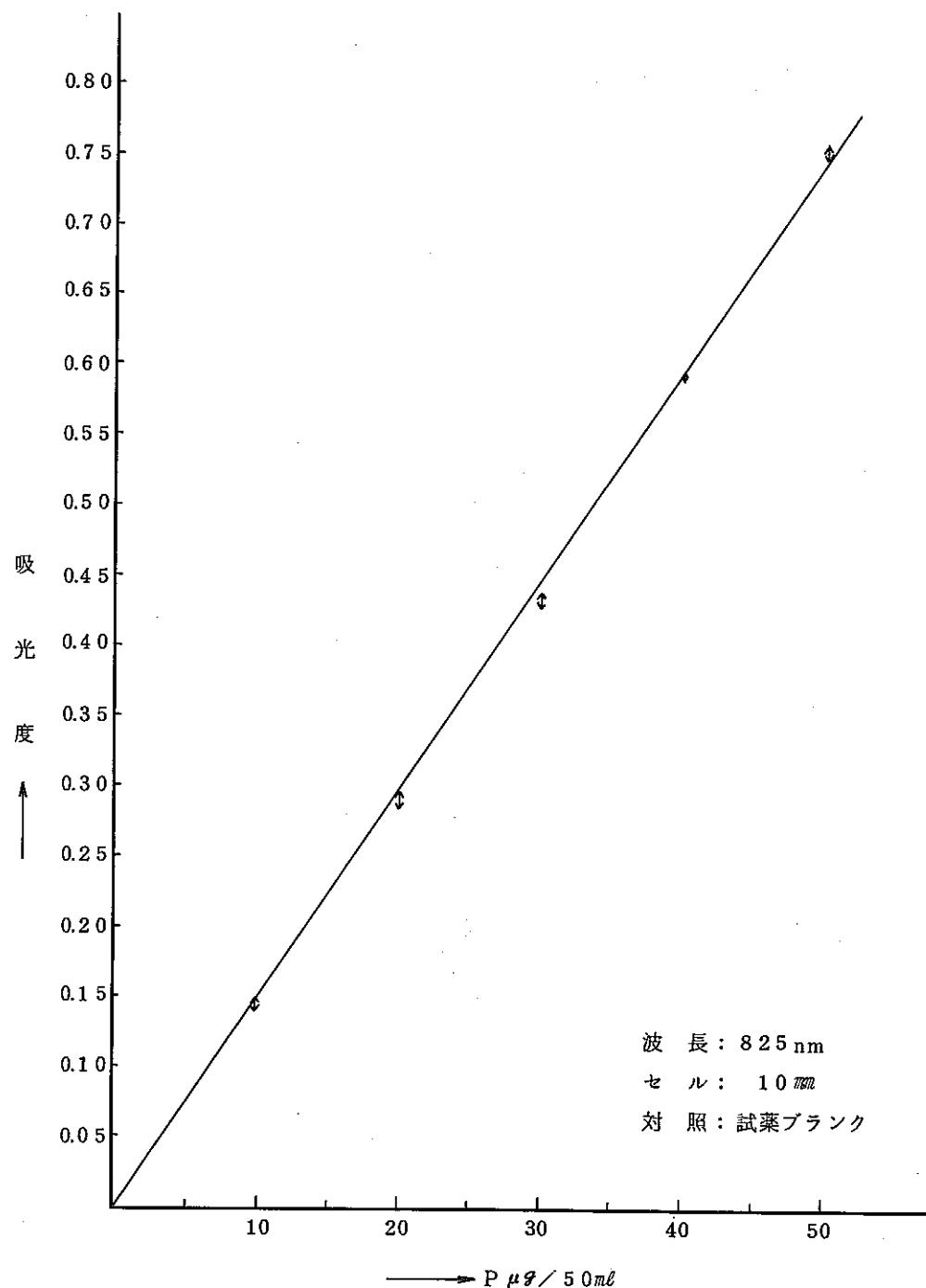


図2 検量線

## 5. 模擬試料の分析精度

$\text{UF}_6$ の模擬試料は、りん含有の金属ウランを硝酸に溶解し蒸発濃縮し水で一定量にうすめて  $100\text{mg/mL}$  の溶液を作製し、これよりウランとして  $1.0\text{ g}$  相当量をテフロンビーカー ( $100\text{mL}$ )

表9 模擬試料の分析精度

<i>N</i>	試料(9)	吸光度	P (ppm)	に分取し、これにふつ化水素酸2mlを加えたものとした。
1	1.0	0.678	4.60	この模擬試料を3-1分析
2	"	0.669	4.54	操作に従って分析した。その
3	"	0.672	4.56	結果は表9に示すとおりで、
4	"	0.667	4.53	かなり良い精度で定量が可能
5	"	0.670	4.55	である。
6	"	0.662	4.50	
7	"	0.655	4.45	
8	"	0.651	4.42	
9	"	0.660	4.48	
10	"	0.667	4.53	X 4.510
11	"	0.664	4.51	R 1.8
12	"	0.657	4.46	$\sigma$ 0.47
13	"	0.668	4.54	
14	"	0.662	4.50	
15	"	0.659	4.48	CV 1.04

## 6. 結 言

UF<sub>6</sub>中のりんをモリブデン青法で定量する方法について定量条件を検討した。

試料中のふつ素は過塩素酸の白煙処理によって完全に除去できる。こうしてふつ素を含まないウラン溶液とし、硫酸(IN)酸性でモリブデン酸アンモニウムおよび1,2,4,-アミノナフトールスルホン酸でモリブデン青として定量する。分析精度はCV. 1.04%  $\sigma$  0.47%で定量範囲は2~50 ppmである。

## 参 考 文 献

- 1) PNC技術レポート, N841-76-21(1976), UF<sub>6</sub>中の不純物の分析方法(1)
- 2) " USAEC, UF<sub>6</sub>: Base Charges, Use Charges, Special Charges, Tables of Enriching Services, Specification and Packaging ". Federal Register, 32, N 230, 67-13889
- 3) 無機応用比色分析編集委員会編: "無機応用比色分析(4)", p130(1975)(共立).
- 4) 日本原子力研究所: "二酸化ウランの分析" 118(1971)
- 5) 金属ウラン分析合同委員会: "金属ウラン中の微量物質の分析方法" P-7(1960)
- 6) Oak Ridge Operation Office : ORO-471-1 61(1972)
- 7) JIS G 1214-1969
- 8) JIS G 1212-1969

## 2. ステンレス鋼中のチタンの定量

### 1. 目的

高速増殖炉の炉材料として用いられるステンレス鋼の不純物の分析のうち、チタンの分析法について、JIS法が、そのまま適用できるかどうかを、塩酸濃度、各試薬の添加量および共存元素の影響などについて検討した。

### 2. 分析方法

試料を王水で分解し、過塩素酸を加えて白煙処理後、冷却し、塩酸、塩化第一すずを加え、鉄、モリブデン等を還元したのちチオシアン酸アンモニウムを加える。トリ-*n*-オクチルホスフィンオキサイド-シクロヘキサン溶液を加え、チタン-チオシアン酸TOP錯体を抽出し、波長430nmでの吸光度を測定してチタンを定量する。

### 3. 適用範囲

チタン含有率0.1%未満の試料に適用できる。

### 4. 検討結果

#### 4-1 塩酸濃度による影響

塩酸濃度2N～8Nについて影響をしらべた結果、5N～6N以上でないと一定の吸光度は得られない。

なお、7N～8N以上になるとチオシアン酸の一部が分解し、重合チオシアン酸の沈殿物ができてしまう。

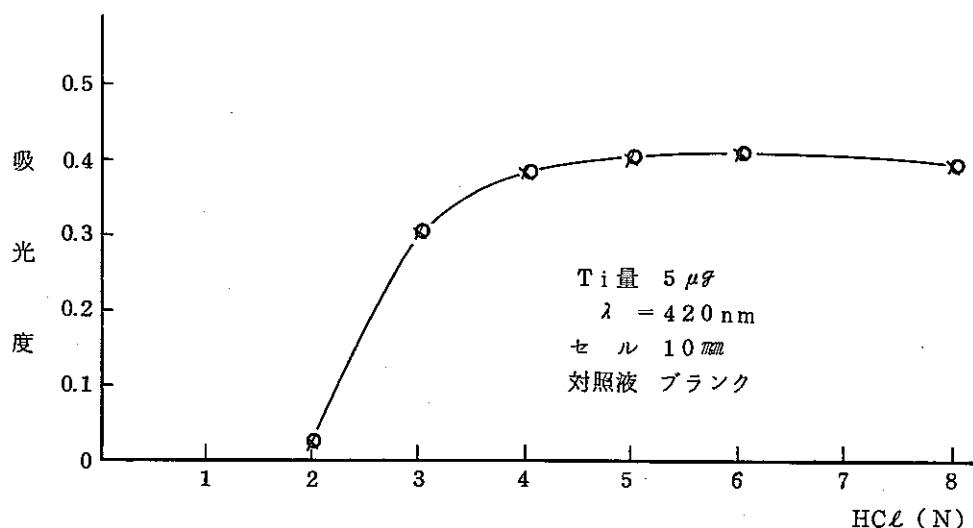
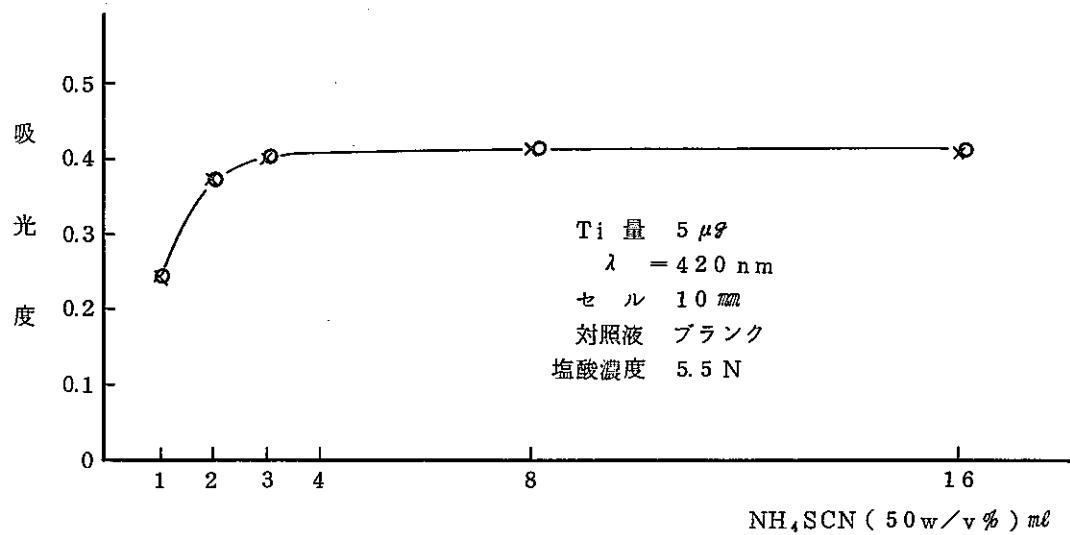


図-1 塩酸濃度による影響

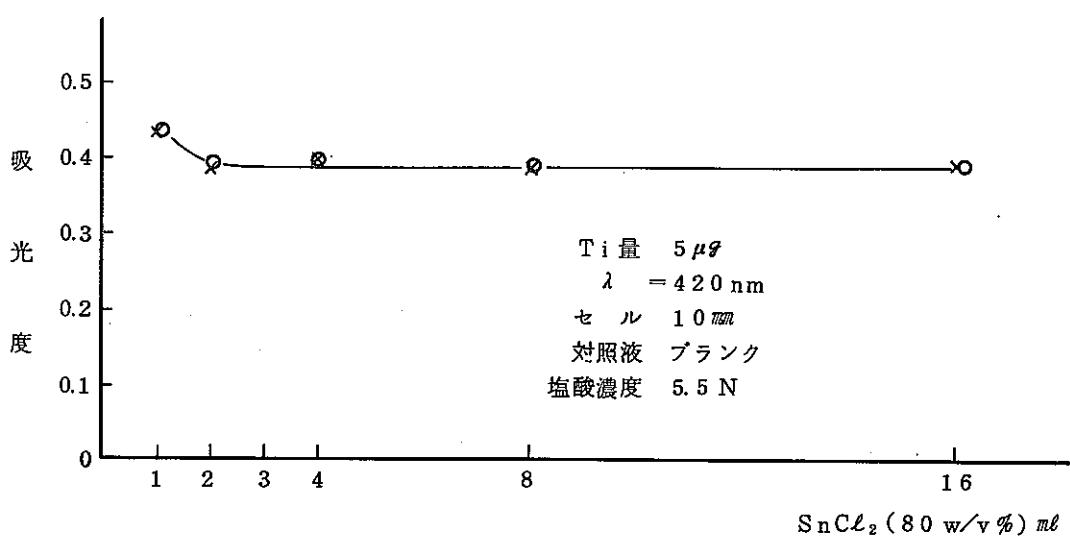
## 4-2 チオシアノ酸アンモニウムの量による影響

チオシアノ酸アンモニウム溶液 (50w/v%) 1ml~16mlまで添加量を変え影響をしらべたが、3ml以上ならば影響はない。



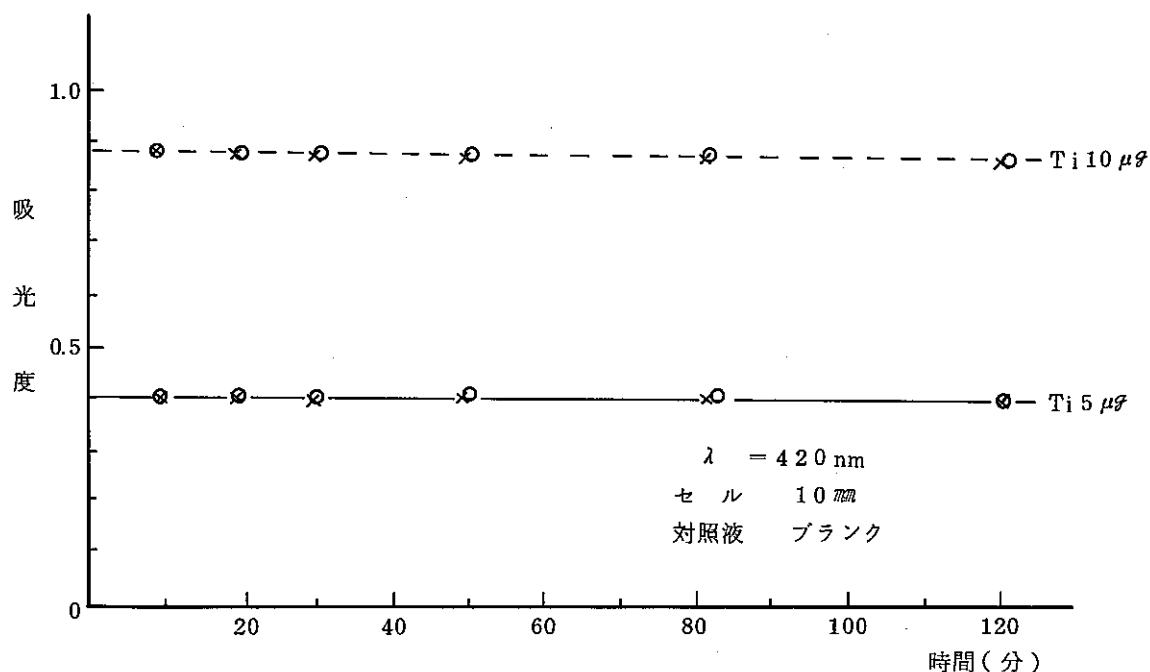
## 4-3 塩化第一すずの量による影響

塩化第一すず溶液 (80w/v%) 1ml~16mlまで添加量を変え、その影響をしらべたが、2ml以上ならば吸光度に影響はない。



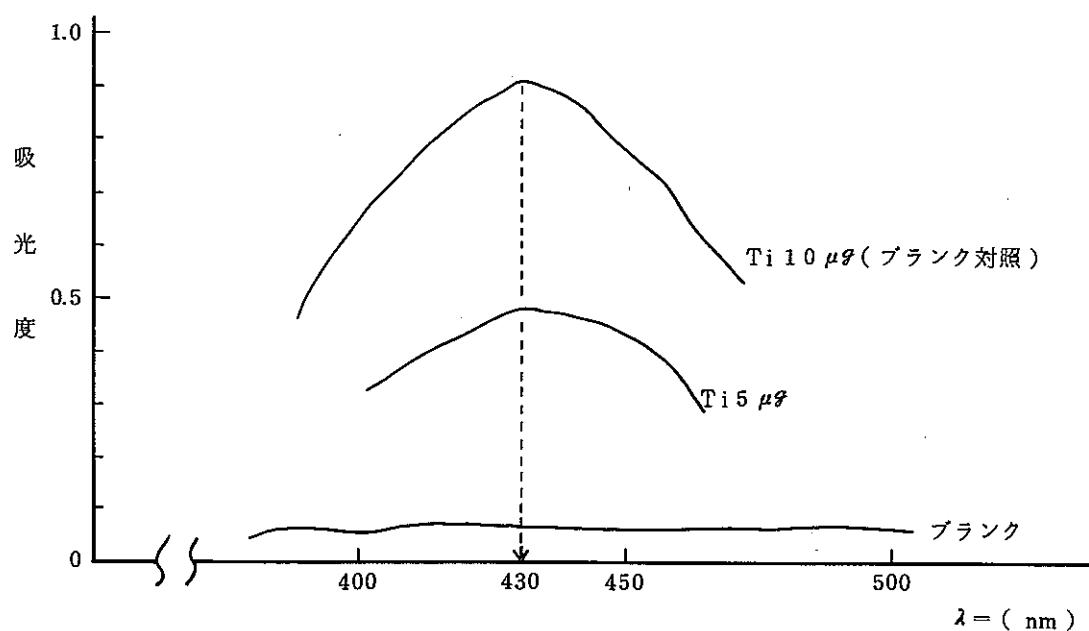
## 4-4 放置時間による影響

TOPO抽出後の放置時間0~120分までおこなつたが吸光度の変化は見られなかつた。



## 4-5 チタンの吸収曲線

チタンの吸収曲線を、空気対照・ブランク対照についておこなつた。図-5に示すようく吸収極大は430 nmにある。



## 4-6 検量線の作成

標準チタン溶液 ( $1 \mu\text{g}/\text{ml}$ )  $0 \sim 10 \text{ ml}$  をとり検量線を作成したところ、直線関係を示した。

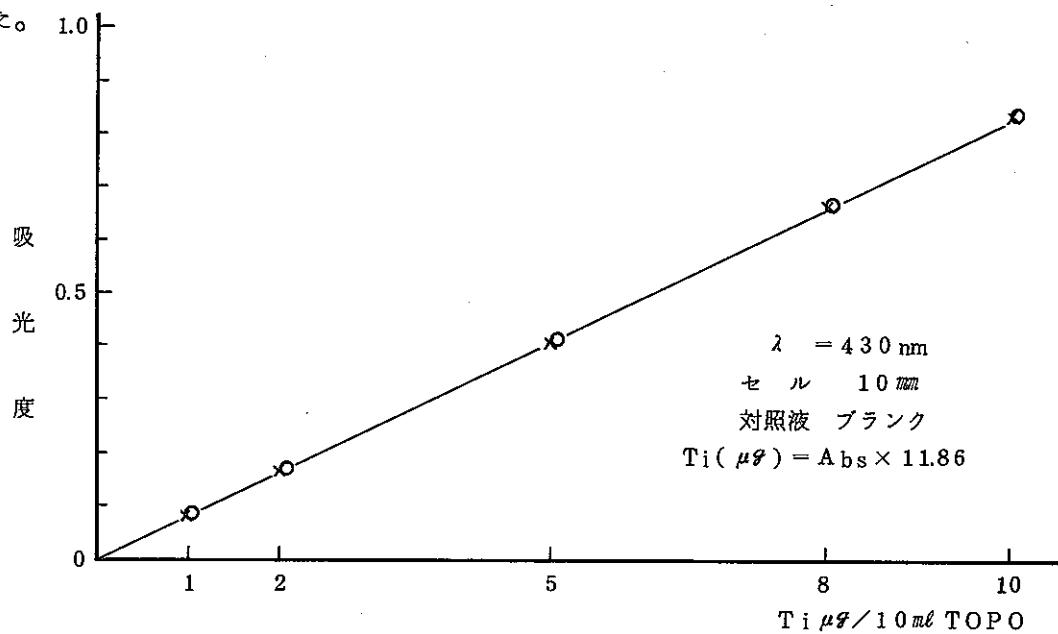


図-6 検量線

## 4-7 共存元素の影響

ステンレス鋼に含まれるおもな8元素について、その共存イオンの影響をしらべたが、鉄  $100 \text{ mg}$ , クロム  $40 \text{ mg}$ , ニッケル  $30 \text{ mg}$ , モリブデン, マンガン  $5 \text{ mg}$ , 他元素について  $10 \mu\text{g}$  存在しても影響はなかった。

表-1 共存元素の影響

元 素	添 加 量	チタン添加量	吸 光 度	チタン回収率
Fe	$100 \text{ mg}$	$10 \mu\text{g}$	0.86	103%
Cr	$40 \text{ mg}$	"	0.84	100%
Ni	$30 \text{ mg}$	"	0.84	100%
Mo	$5 \text{ mg}$	"	0.76	91%
Nb	$10 \mu\text{g}$	"	0.91	107%
W	$10 \mu\text{g}$	"	0.77	91%
Ta	$10 \mu\text{g}$	"	0.87	102%
Mn	$5 \text{ mg}$	"	0.84	100%
—	—	"	0.84	100%
—	—	"	0.84	100%

## 4-8 実分析結果

標準試料 (S-NBS 1152) および実分析試料について分析をおこない、その結果を表-2に示した。

分析値について、標準偏差、変動係数、許容差を求めたが、良好な結果が得られた。

表-2 実分析結果

試料名	吸光度	分析値(%)	$\Sigma \chi$	$\bar{x}$
S-NBS 1152 (標準)	0.398	0.091	0.602	0.1003 (参考値 0.12) 但し、イオン交換分離 - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 光度法
	0.480	0.105		
	0.443	0.101		
	0.456	0.111		
	0.404	0.097		
	0.399	0.097		
S-247	0.022	0.005	$\sigma$ 0.007 C·V 6.97%	
K-2088-A	0.036	0.008		
S-2847-A	0.002	<0.005		

## 5. 結語

チオシアノ酸アンモニウムは、酸濃度が高いと分解して、多量の沈殿物を生ずる。この沈殿物はチタンの抽出には影響はないが、有機相を乾燥済紙（又は脱脂綿）で済過するさい、分液漏斗の出口をふさいでしまい済過を困難にさせる。したがって塩酸濃度は5～6Nぐらいが適当である。

また、吸収曲線については、波長430 nm付近に最大吸収があり、430 nmで測定することにした。

以上の検討結果などからJIS法に定められている方法でSUS-316材の分析に適用できることを確認できた。

### 3. ステンレス鋼中の窒素定量における試料分解について

目的 マルエージング鋼のN分析に当り、これと平行して分析する標準試料ができていない。

従つてこの場合には従来より使用しているSUS-316などを使用せざるを得ない。このためにマルエージング鋼の分析方法でSUSの試料を行い、以下蒸留中和滴定法でNを定量し、通常当所で行っている方法間に差があるか否かを確かめる。

#### 1. 緒 言

濃縮部よりマルエージング鋼の分析を依頼される頻度は今後は多くなる傾向である。Nの分析も依頼される成分のうちの1つである。

弊課第一係における分析誤差管理の1方法として、試料n=2および標準試料を平行分析して、バラッキおよび正確度を確かめている。

今回始めてマルエージング鋼のN分析の依頼を受けたが当所においてこれと平行して分析する標準試料ができていない。従つて従来から使用しているSUS316などを使用することとした。マルエージング鋼は水溶中で希硫酸には溶解するが塩酸には難溶である。一方SUS316などは塩酸には極めてよく溶解するが希硫酸での溶解は長時間(数日)を要し完全でない。<sup>1)</sup> JISには不溶解残分を処理する方法が記載されているが空試験値が高くなりマルエージング鋼のようにN含有率の低いものは適当でない。このために標準試料として使用するSUS-316などの溶解には砂浴上で希硫酸および塩酸を用いて溶解することにした。この分解法で試料中のNがロスすることも危惧されるため、通常当所で行っている水浴上で塩酸での分解法と分析値に差があるか否かを推定した。実験に用いる試料は標準試料SUS-316に類似した検査課よりの依頼試料K-CW-56を用いた。

#### 2. 試薬および装置

- 1) 硫酸(1+5), 塩酸(1+1)
- 2) ほう酸溶液(0.5W/V%)
- 3) 水酸化ナトリウム溶液(50W/V%)
- 4) スルファミン酸標準溶液

スルファミン酸(容量分析用標準試薬)1,040gを水に溶解し、1000mlのメスフラスコに移し入れ、水で標線までうすめる。

#### 5) 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に溶解し、エチルアルコールで100mlにうすめる。

## 6) 水蒸気蒸留装置

## 3. 分析方法

## 3-1 分析方法A

SUSK-CW-56 約1gを正確にコニカルビーカー(300ml)にはかりとる。塩酸(1+1)70mlを加え、時計ざらでおおい、水浴上で分解する。分解終了後時計ざらの裏面に付着した溶液は少量の水でビーカー中に洗い落とし以下通常の方法で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、スルファミン酸溶液で滴定する。

## 3-2 分析方法B

SUSK-CW-56 約1gを正確にコニカルビーカー(300ml)にはかりとる。硫酸(1+5)50mlおよび塩酸(1+1)20mlを加え、時計ざらでおおい、砂浴上で分解する。以下分析方法Aに準じて操作する。

## 4. 分析結果

3. 分析方法で行った分析結果を表1に示す。試料は同一試料を10個はかりとり同日中に分析を終了させた。

ただし分析方法AとBでは分析の日は変っている。

表 1 分析結果

No.	分析方法 A N(%)	分析方法 B N(%)
1	0.0307	0.0311
2	0.0314	0.0314
3	0.0312	0.0309
4	0.0317	0.0305
5	0.0313	0.0307
6	0.0311	0.0313
7	0.0306	0.0317
8	0.0312	0.0305
9	0.0319	0.0322
10	0.0316	0.0319

試 料 K-CW-56

## 5. 検討結果

### 5-1 分散の違いの検定

表1からA法とB法によるデータの平均はそれぞれ0.03127, 0.03122であり、平方和と不偏分散を計算すると、

$$S_A = 152.1 \times 10^{-8} \quad V_A = 16.9 \times 10^{-8}$$

$$S_B = 311.6 \times 10^{-8} \quad V_B = 34.6 \times 10^{-8}$$

となる。従って分散比Fは

$$F = \frac{V_B}{V_A} = \frac{34.6 \times 10^{-8}}{16.9 \times 10^{-8}} = 2.05$$

となる。 $\sigma_A^2 = \sigma_B^2$  とすると  $F = V_B/V_A$  は自由度(9,9)危険率5%で4.03である。従ってA法とB法では、

$$F_9^9(0.025) \quad 4.03 > 2.05$$

となり、5%の危険率でA法とB法には分散に差がないといえる。

### 5-2 母平均の差の検定

5.1で算出した平方和を用いて $\hat{\sigma}$ を計算すると、

$$\hat{\sigma} = 5.08 \times 10^{-4}$$

となる。棄却域を求めると、

$$\bar{A} - \bar{B} \geq 0.0048 [ t(18, 0.005) = 2.10 ]$$

$$0.00005 < 0.00048$$

となり、5%の危険率で、A法とB法の母平均には差がないといえる。

## 6. 結 言

SUSを用いて、分析方法を従事より行なっていた水浴上で塩酸(1+1)を用いる方法と、砂浴上で硫酸(1+5)を用いる方法の2方法間に差があるか否かを実験した。その結果は10回の実験では2方法間に差がないことがわかった。

従ってマルエーシング鋼のN定量を行なう場合、標準試料のできる間当面はSUSを用いて平行分析をすれば誤差管理としてはじゅうぶん正確度は認められる。

## 参考文献

- 1) JIS G 1228-1969
- 2) 森口繁一；統計的方法 日本規格協会編(1962)

#### 4. ジルコニウム合金中のモリブデンの定量

##### 1. 目的

新型転換炉の炉材料として用いられるNb-Zr合金の不純物分析のうち、オキシン抽出光度法の適用について検討した。

オキシン法において、オキシンを加えた時に生成する、モリブデンーオキシン錯体がpHやpH調整の仕方に影響があり、また、オキシンの量においても影響があるとの報告もあるのでこれらについて追試検討する必要があった。また機器分析用社内標準試料の不純物元素としてモリブデンも添加し製作したので、試料の表示値を決定するため、信頼できる分析法の確立が必要であった。

##### 2. 分析方法

試料を硫酸、硫酸アンモニウム及び過塩素酸で加熱分解し、蒸発乾固させる。フッ化ナトリウム溶液を加えて塩類を溶解する。オキシン溶液を加え、アンモニア水を用いてpHを3~4としたのち、硫酸を用いてpHを0.85±0.1に調節する。クロロホルムでモリブデンーオキシン錯体を抽出し、波長380 nmでの吸光度を測定してモリブデンを定量する。

##### 3. 適用範囲

2~100 μgのモリブデンの定量に適用でき、試料2 gを用いたとき1 ppmまでのモリブデンを定量することができる。

##### 4. 検討結果

###### 4-1 オキシン量による影響

図-1に示すようにオキシン溶液(5%)の量は、10~20 mlでは、ほぼ一定の吸光度を示した。従って以下の操作にはオキシン溶液(5%)15 ml添加することにした。

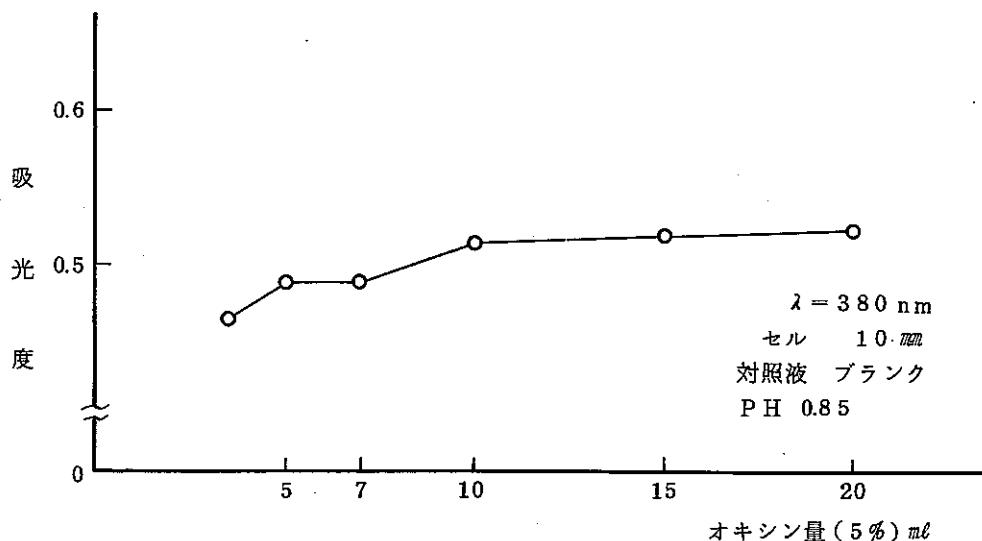


図-1 オキシン量による影響

## 4-2 pHによる影響

図-2に示すようにpH 0.75では吸光度はわずかに低値を示したが、0.85～1.30までは、一定の吸光度を示した。しかしオキシンは数多くの元素と錯体を形成し抽出されるのでpHの範囲を規制して妨害を除く必要があり、ジルコニウム合金中のモリブデンを定量するには、他元素を考慮するとpH 0.85が最も適当である。

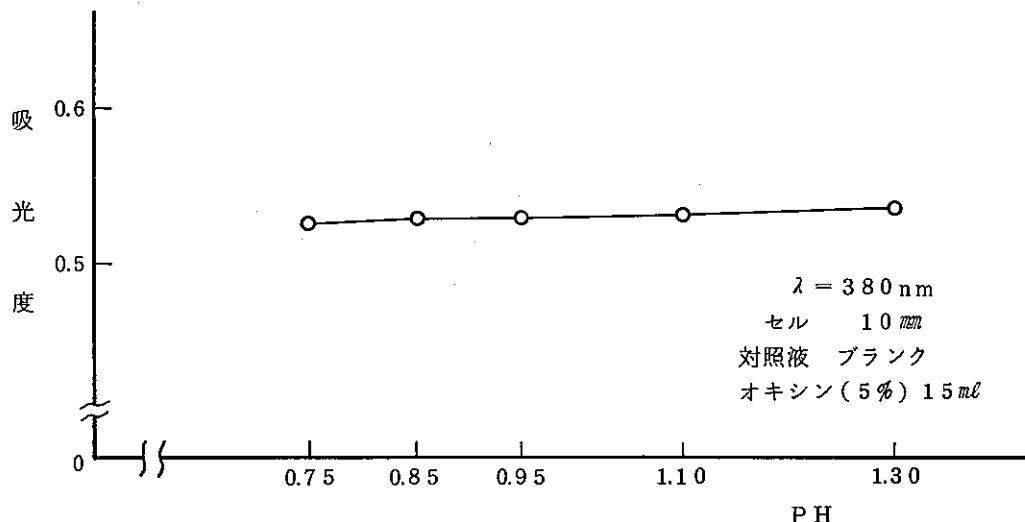


図-2 pHによる影響

## 4-3 放置時間による影響

抽出後の放置時間による影響を検討するためオキシン溶液(5%)15mlを添加し、pH 0.85にした後抽出し、10～90分において吸光度を測定したが、放置時間による変化はみられなかつた。

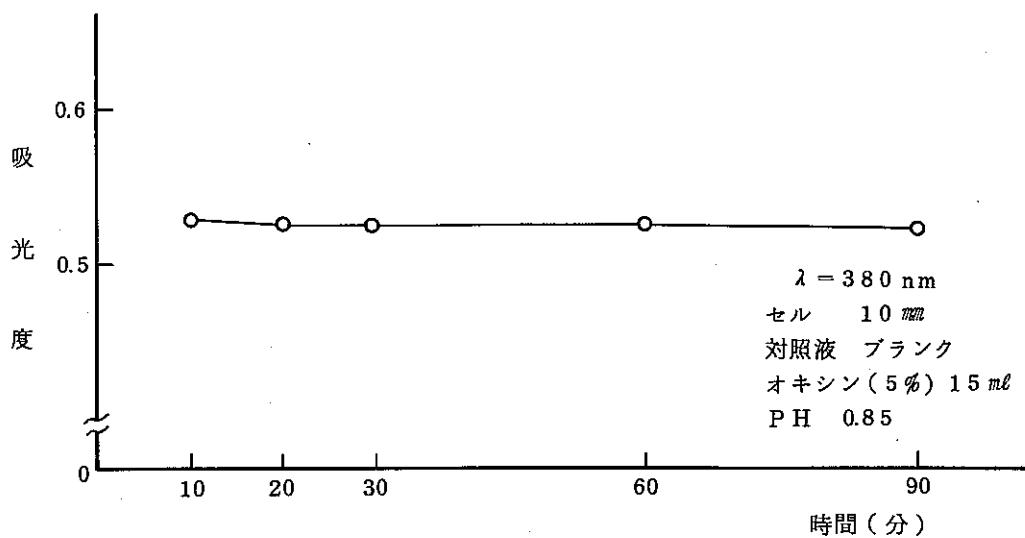


図-3 放置時間による影響

## 4-4 検量線の作成

ジルカロイ(ZR5-T, Mo: 0 μg)を1g添加したときと、ジルカロイを添加しない場合

について検量線を作成したが、双方の相違は見られなかつた。従つて検量線は、ジルカロイを添加しないで作成することにした。

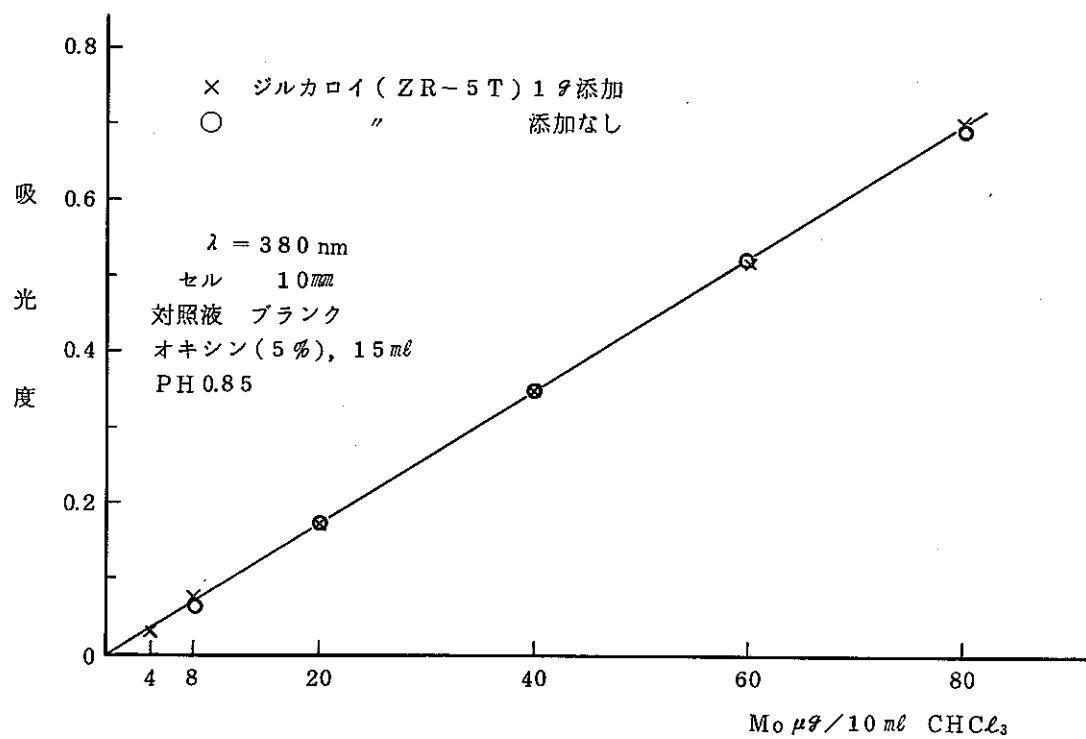


図-4 検量線

## 5. 結語

モリブデン-オキシン錯体が定量的にクロロホルムに抽出される pH 値は pH 2.0 ~ 5.6 であるが、本法では他元素の影響を考慮して pH 0.85 ± 0.1 で抽出しており pH 値の規制が重要である。検量線についても何度か作成したがバラツキが大きく、よい結果が得られなかつた。そこで今回、pH 調整の仕方に改良を加えて、検量線の作成及び他の諸条件の検討をおこなつたところ、再現性も良くなり、充分適用できることがわかつた。

以下改良を加えた pH 調整の仕方は次の通りである。

溶解試料溶液にあらかじめアンモニア水 1.0 ~ 1.5 ml を加え中和し冷却する。つぎにオキシン溶液 (5%) 1.5 ml を加え pH を 3 ~ 5 に調整し、モリブデン錯体を生成させ約 20 ~ 60 秒放置したのち pH を 0.85 に正しく調節し、20 分以内にモリブデンを選択的に抽出する。

## 5. ジルコニウム合金中のウラン定量

### 1. 目的

新型転換炉の炉材料として1~3%Nb-Zr合金の不純物分析のうち、ウランの分析法について、アルセナゾⅢ光度法の適用について検討した。

イオン交換分離一アルセナゾⅢ光度法によるウランの分析ではジルコニウムが妨害するので、ジルコニウムの分離が問題となる。又、測定時の微量ジルコニウムの妨害に対しては、適当なマスキング剤を決定しなければならない。また機器分析用社内標準試料の製作に関しては、ウランについても表示値を決定しなければならず、ジルコニウム共存時の信頼できる分析法の確立が必要である。

### 2. 分析方法

試料を塩酸とフッ酸及び過酸化水素で分解し塩化アルミニウムを加えてフッ素をマスクし、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、その他を分離する。つぎに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。

### 3. 適用範囲

ウラン1~10ppmを含む試料に適用できる。

### 4. 検討結果

#### 4-1 シュウ酸の添加量による影響(Ⅰ)

ウラン-アルセナゾⅢ錯体に影響を与えるジルコニウムをシュウ酸を添加してマスクするため、添加量による影響について検討し、その結果を図-1に示した。ウラン5μgに対して、シュウ酸溶液(0.1%)1.0mlまでは一定の吸光度を示すが1.0ml以上になると負の影響を与えることがわかった。

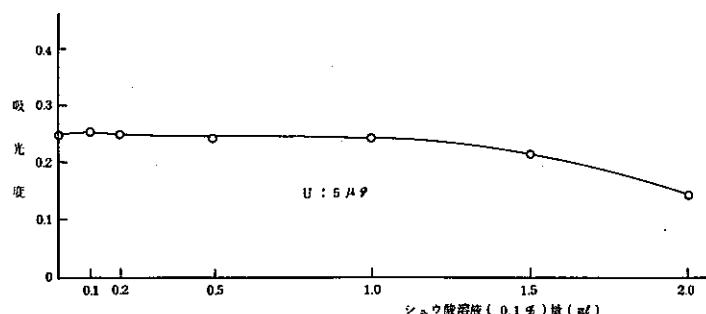


図-1 シュウ酸量による影響(Ⅰ)

## 4-2 シュウ酸の添加量による影響(Ⅱ)

ウラン  $5 \mu\text{g}$  およびジルコニウム  $5 \mu\text{g}$  を含む溶液にシュウ酸溶液 (0.1%) の添加量による影響を検討し、その結果を図-2に示した。シュウ酸溶液が  $1.0 \text{ ml}$  のところで、ウラン  $5 \mu\text{g}$  単独のときと、ほぼ同じ吸光度が得られるが、添加量による影響があるので、シュウ酸溶液 (0.1%)  $1.0 \text{ ml}$  の一定量を添加することにした。

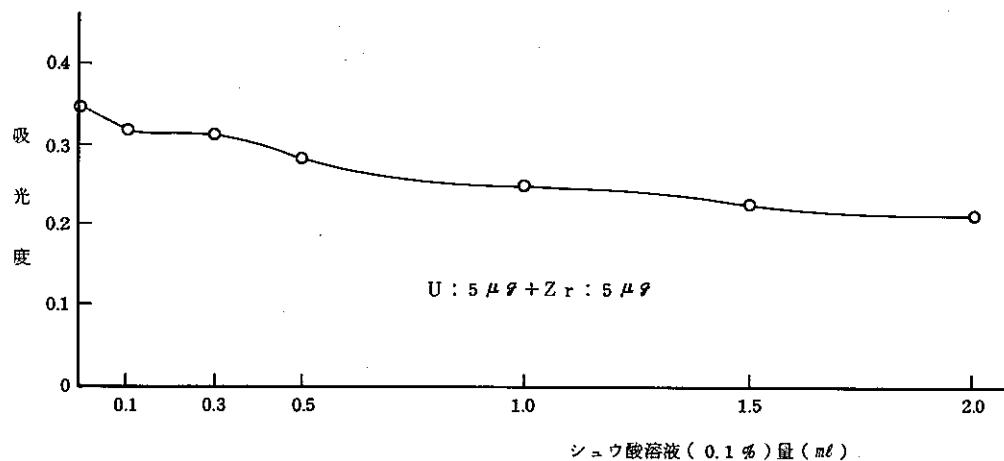


図-2 シュウ酸量による影響

## 4-3 検量線

検量線の作成方法についてはイオン交換分離条件、ジルコニウム共存の関係による影響等条件による多くの報告があるが、ジルコニウムの共存でイオン交換分離後検量線を作成する方法が一般的であり、この方法によって検量線を作成し図-3に示した。ウラン  $1 \sim 10 \mu\text{g}$  の間では吸光度の間に直線関係があり、ペールの法則に従う。また本法でのウラン  $1 \mu\text{g}$  当りの吸光度は  $0.0294$  である。

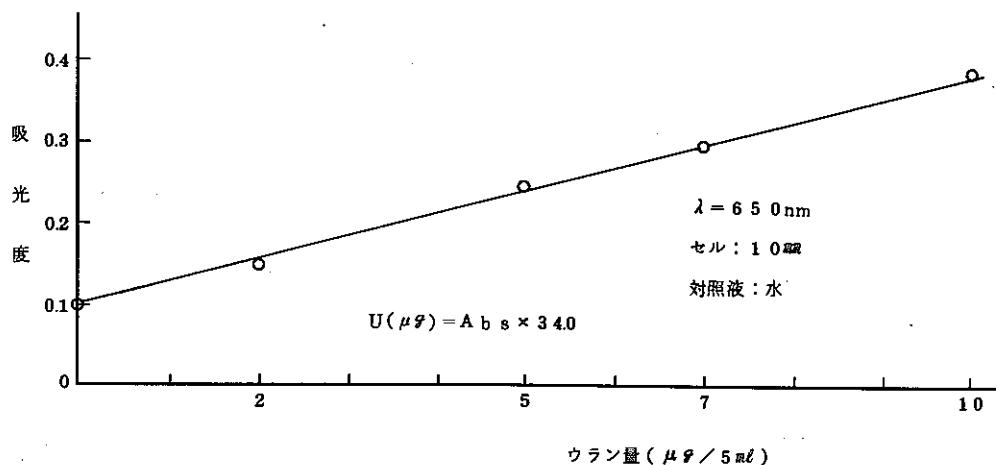


図-3 検量線

## 4-4 実分析結果

社内標準試料である 2.5% Nb-Zr 合金標準試料について実分析を試みたが、試料間のバラツキも少なく、標準試料の添加目標値とも良く一致しており、本標準試料について 3 社分析技術研究会でとりあげ、ウランについても共同検討、共同分析を行っているが他社の方による分析値とも良く一致している。

表-1 実分析結果

試 料	No.	吸 光 度	測 定 値 (ppm)
NZ-8T	1	0.229	4.8
	2	0.229	4.8
	3	0.233	4.9
	4	0.231	4.8
NZ-8B	1	0.228	4.8
	2	0.232	4.9
	3	0.225	4.7
	4	0.225	4.7

## 5. 結 語

アルセナゾーⅢ吸光光度法によるジルコニウム合金中のウランを分析するためには、妨害するジルコニウムを完全に分離しなければならない。分離法としてイオン交換法をもちいているが、極微量のジルコニウムが溶出される可能性がある。このため、シュウ酸を添加し、ジルコニウムをマスクする方法を検討した。この結果、ジルコニウム 5.0  $\mu\text{g}$ まではシュウ酸を添加することによってマスクできることがわかった。

## 6. 参考文献

- (1) SN841-75-11 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)

## 6. 高ニオブ・ジルコニウム合金中の鉄の定量

### 1. 目的

新型転換炉の炉材料として、高ニオブ・ジルコニウム合金等（Nb 10～15%）が用いられる予定である。合金の品質管理分析や受入分析に関して、合金元素および不純物元素の分析が必要となる。

高ニオブ共存時の信頼できる分析法の確立のため従来のジルコニウム合金中のFeの分析法が、高ニオブ・ジルコニウム合金等に適用できるかどうか、検討を行なった。

### 2. 分析方法

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

### 3. 適用範囲

鉄20～200 μgに適用する。

### 4. 検討結果

#### 4-1 ニオブによる影響

ニオブによる、鉄の吸光度測定におよぼす影響について検討を行なった。鉄量0～300 μgについて、ニオブ量を変化させて添加し、各々の吸光度との関係を図-1に示した。その結果20%Nb-Zr合金までは、鉄の分析に影響のないことがわかった。

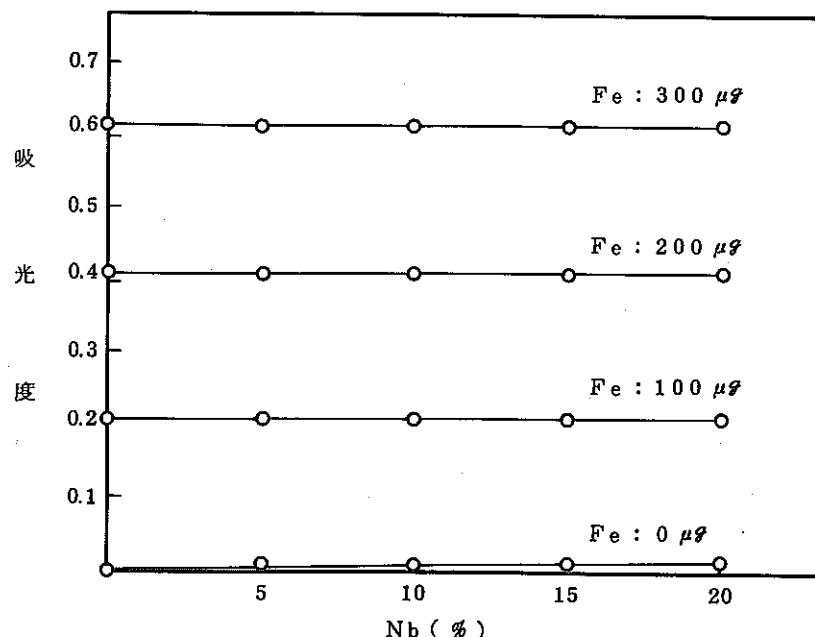


図-1 ニオブによる影響

## 4-2 クエン酸ナトリウムの添加量による影響

従来の分析法で用いているクエン酸ナトリウム量が、ニオブのマスキング剤として、充分であるかを確かめるため検討を行なった。鉄 200  $\mu\text{g}$  に、ニオブを添加させ、クエン酸ナトリウム量 0 ~ 20 % との吸光度の関係を測定し、図-2 に示した。

クエン酸ナトリウム量の増加とともに、鉄の吸光度も高くなつたが、これはクエン酸ナトリウムに含有されている鉄 (0.0004 %) の影響であり、クエン酸ナトリウム量による影響ではないと判断される。従つて従来のクエン酸ナトリウム量で、充分マスキング剤としての効果があることがわかつた。

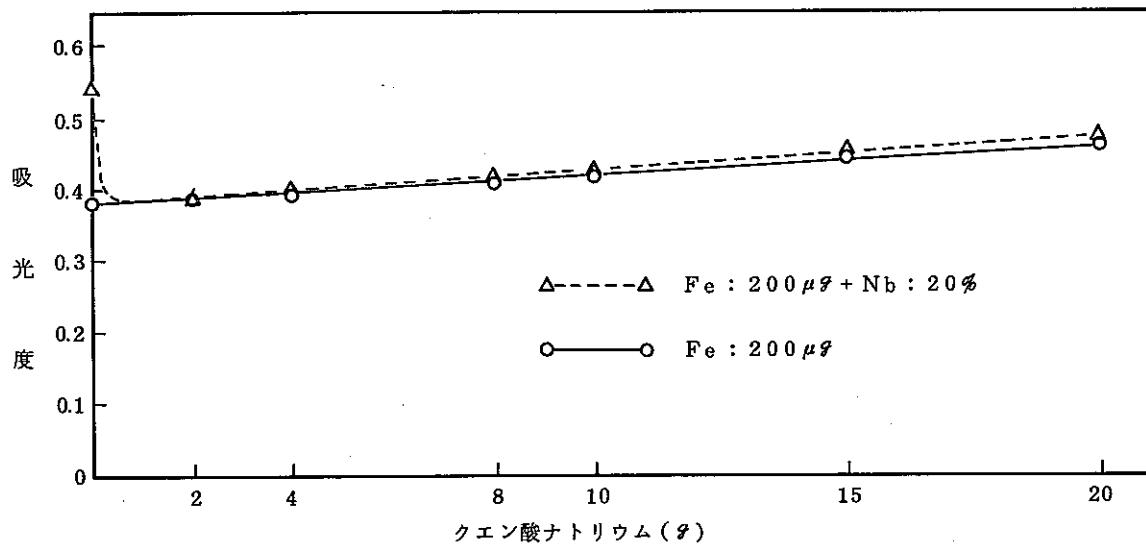


図-2 クエン酸ナトリウム量による影響

## 4-3 アスコルビン酸量による影響

鉄の還元剤として使用するアスコルビン酸の添加量について検討を行なつた。鉄 200  $\mu\text{g}$  に、ニオブを添加させ、アスコルビン酸量 0.01 ~ 1.0 % との吸光度との関係を図-3 に示した。その結果、ニオブに妨害されることなく、鉄が還元され、一定の吸光度を示すことがわかつた。

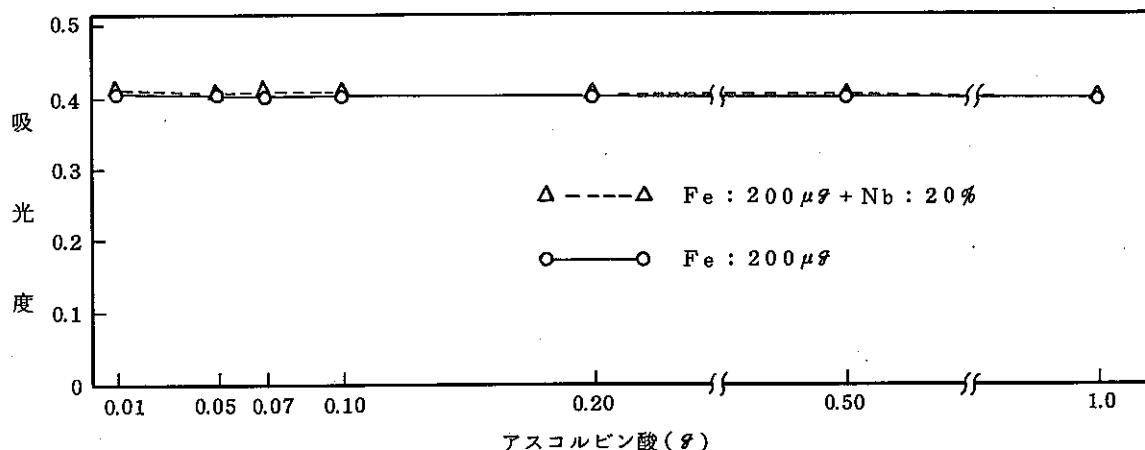


図-3 アスコルビン酸量による影響

## 4-4 検量線

検量線は、高ニオブにおける鉄 0 ~ 300  $\mu\text{g}$ を、分析操作に従って操作し、各々の吸光度を求めて作成した。図-4に示すように、直線関係を示した。

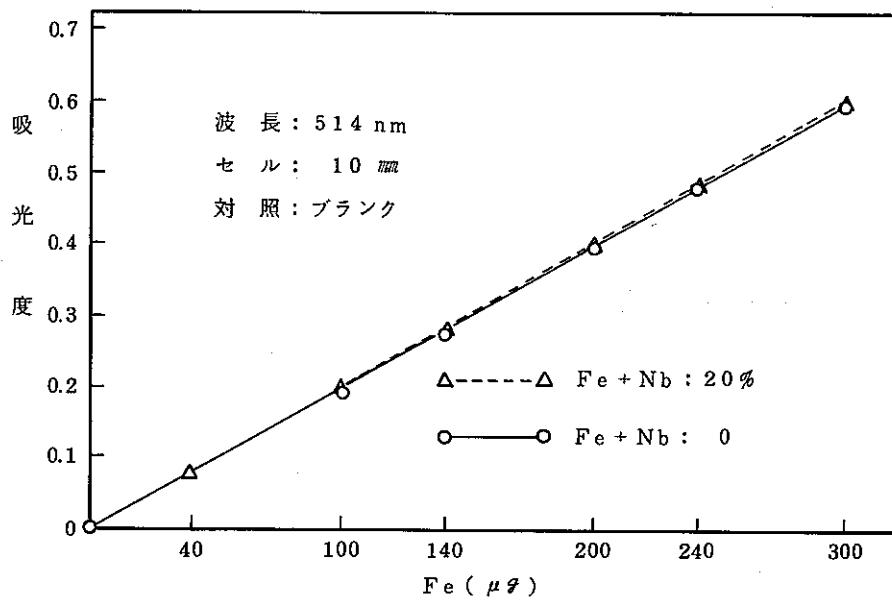


図-4 検量線

## 5. 結語

高ニオブの共存により、鉄の発色時の影響について検討した結果、従来の0-フェナントロリン吸光光度法が高ニオブ-ジルコニウム合金中の鉄の定量に適用できることを確めた。従つてジルカロイ-2の分析方法と同一操作で分析できる。

## 6. 参考文献

- (1) J I S H 1654-1964
- (2) N841-72-21 ジルコニウム合金の標準分析法