

T N 841-78-33

本資料は 年 月 日付で登録区分、

変更する。 2001. 6. - 6

[技術情報室]

## 原子吸光法による高純度アルミナ焼結材中のカルシウム、マグネシウムの定量

Atomic absorption Determination of Calcium and Magnesium in Sintered High Purity Alumina

1978年4月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

この資料は、社内における検討、周

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

N 841-78-33

1978年4月



## 原子吸光法による高純度アルミナ焼結材中の カルシウム、マグネシウムの定量

実施責任者 中村 久\*\* 桶 明\*

報告者 岡本文敏\*

鈴木 猛\*

大内義房\*

期間 1975年3月～1978年4月

目的 新型転換炉の燃料要素に使用される高純度アルミナ焼結材であるアルミナ断熱ペレット中のカルシウム、マグネシウムの定量法を確立する。

### 要旨

アルミナ断熱ペレットの粉碎試料を無水炭酸ナトリウム一ホウ酸混合融剤で融解し、これを希塩酸に溶解する。一定量を分取し、ストロンチウム担体を加えてアンモニア水で中和後、水酸化ナトリウムを加えて強アルカリ性とし、アルミニウムをアルミン酸として溶解する。炭酸アンモニウムを加えて炭酸ストロンチウムの沈殿を生成させ、少量のセルローズパウダーを加えて沈殿をこわしわけ、マトリックスよりカルシウム、マグネシウムを分離する。塩酸で沈殿を溶解後加熱乾固し、塩酸と水で酸濃度を調整して、カルシウム、マグネシウムを原子吸光法によって定量する。

本法によると酸化カルシウム、酸化マグネシウムそれぞれ0.01%まで定量でき、操作も簡単であり、日常分析法として十分活用できる。

\*技術部分析課

\*\*現在三重県環境保全事業団

## 目 次

|                        |    |
|------------------------|----|
| 1 緒 言 .....            | 1  |
| 2 試薬および装置 .....        | 2  |
| 3 定量操作 .....           | 3  |
| 4 測定条件の検討 .....        | 4  |
| 4-1 酸の影響 .....         | 4  |
| 4-2 陽イオンの検討 .....      | 4  |
| 5 共沈条件の検討 .....        | 7  |
| 5-1 共沈剤の選定 .....       | 7  |
| 5-2 炭酸アンモニウムの添加量 ..... | 11 |
| 5-3 共沈時における液量 .....    | 11 |
| 5-4 沈殿の熟成 .....        | 11 |
| 6 検量線 .....            | 16 |
| 7 分析結果 .....           | 19 |
| 7-1 回収率 .....          | 19 |
| 7-2 分析精度 .....         | 19 |
| 8 結 言 .....            | 21 |

## 1 緒 言

高純度アルミナ焼結材であるアルミナ断熱ペレットが新型転換炉の原型炉「ふげん」の燃料要素として熱遮へい用に使用され、プレナムスプリング等の保護のため、 $\text{UO}_2$ 、 $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$  両燃料要素の上下端に挿入されている。その規格はアルミナ 99.0 % 以上となっている。そこで、この品質保証として、カルシウム、マグネシウム等の分析が要求された。アルミナ断熱ペレット中に含まれる酸化カルシウム、酸化マグネシウムは通常 0.2 % 以下であるので原子吸光法により分析することにした。しかし、試料分解液にはアルミニウム、ナトリウム等が多量に共存するため、特にカルシウムの分析が困難であった。そこで、著者らはアルミナ断熱ペレットが高純度アルミナであることを利用して、試料の溶融分解液に水酸化ナトリウムを加えて強アルカリ性とし、<sup>1)</sup>アルミニウムをアルミン酸ナトリウムとして溶解<sup>2)</sup>する。この時、干渉抑制作用のあるストロンチウム<sup>2)</sup>を担体として、その炭酸塩にカルシウムを共沈させ、同時にマグネシウムを水酸化物として沈殿させ、アルミニウム、ナトリウム等から分離する。この沈殿を塩酸に溶解した試料溶液を用いてカルシウム、マグネシウムを原子吸光法により測定する。この分析法について共沈条件<sup>3)</sup>等の検討を行ない、満足すべき結果が得られたのでここに報告する。

## 2 試業および装置

カルシウム標準溶液：関東化学製原子吸光用標準溶液（1000 ppm）を希釈して使用した。

マグネシウム標準溶液：関東化学製原子吸光用標準溶液（1000 ppm）を希釈して使用した。

ホウ酸：和光純薬製特級

アンモニア水：特級試薬

炭酸アンモニウム（20%）：関東化学製特級，使用のつど作成する。

炭酸ナトリウム（無水）：メルク社製G.R.

水酸化ナトリウム：和光純薬製特級

塩化ストロンチウム：和光純薬製原子吸光用

塩酸：関東化学製原子吸光用

セルローズパウダー：東洋口紙A（100～200メッシュ）使用前に塩酸（1+3）と水で十分洗浄する。

パーキンエルマ403型原子吸光装置：長さ11cmの3スロットバーナー・空気-アセチレン炎を使用し，光源はパーキンエルマ製のホロカソード単元素ランプを使用した。表-1に装置の設定条件を示す。

表-1 設置設定条件

| 元 素         | カルシウム         | マグネシウム        |
|-------------|---------------|---------------|
| 波長          | 422.7 nm      | 285.2 nm      |
| グレーティング     | Visible       | ultraviolet   |
| スリット（バンドパス） | 4(1.4 nm)     | 5(2.0 nm)     |
| ランプ電流       | 10 mA         | 6 mA          |
| 空気          | 30 psig - 6.0 | 30 psig - 6.0 |
| アセチレン       | 8 psig - 4.0  | 8 psig - 4.0  |

### 3 定量操作

ダイヤチタニットおよびメノー乳鉢で粉碎した試料 1 g と無水炭酸ナトリウム 7.0 g の混合粉末を、あらかじめ 5 g のホウ酸を溶融放冷してある白金ルツボ (30 ml) に入れ加熱融解する。<sup>4)</sup> 放冷後、塩酸 (1+2) 75 ml を入れたビーカー (200 ml) 中にルツボごと入れ時計皿で覆い砂浴上で加熱し、融解物を完全に溶解する。

白金ルツボを水で洗い出し、溶解液をメスフラスコ (250 ml) に移し入れ水で定容に希釈する。この溶液一定量 (25~75 ml) をビーカー (200 ml) 中に分取し、ストロンチウム担体溶液 (20 mg/ml) 2 ml を加えて混合した後、アンモニア水 (1+2) で中和する。水酸化ナトリウム溶液 (50%) 5~15 ml (試料溶液の採取量 25 ml の場合は 5 ml とし、試料溶液の採取量の増加に従って水酸化ナトリウム溶液の添加量も増加させる。) を加えて強アルカリ性とし、水酸化アルミニウムをアルミン酸ナトリウムとして溶解する。

炭酸アンモニウム溶液 (20%) 5~15 ml を加え、(水酸化ナトリウム溶液の添加と同様とする。) 沈殿を生成させた後、予かじめ希塩酸と水で洗浄してあるセルローズパウダーを少量加えてかるく攪拌する。口紙 (東洋 No 5 B, 塩酸 (1+3) 30 ml を流し Ca, Mg を除去した後で十分洗浄したもの。) で口過し、水酸化ナトリウム (1%) 70 ml を用いてビーカーに残留する沈殿を洗い出すとともに口紙に残留するアルミニウムを洗浄する。

沈殿を塩酸 (1+3) 15 ml で溶解し、水で口紙を洗浄する。溶解液および洗浄液はビーカー (100 ml) 中に集めて砂浴上で加熱乾固する。残渣を塩酸 (1+24) 5 ml で溶解しメスフラスコ (50 ml) に入れ水で定容に希釈する。この溶液を炎中に噴霧し、カルシウム、マグネシウムの吸光度を測定する。ここで、マグネシウムを測定する場合はバーナーへッドを 90° 回転し、適当な感度となるようにする。

カルシウム、マグネシウムは試薬中に微量含まれているが、特にカルシウムが問題となる。カルシウムは無水炭酸ナトリウム中に含まれるもののが主であり、その他水酸化ナトリウム、セルローズパウダーおよび口紙からのものも一部含まれる。このうち、セルローズパウダーと口紙については使用時に塩酸 (1+3) と水で十分洗浄することによりほとんど除去できる。

そこで試薬ブランクは、無水炭酸ナトリウム 7.0 g とホウ酸 5 g を塩酸 (1+2) 75 ml に溶解し水で 250 ml に希釈したものから、アルミナ試料の採取量と同一溶量を採取し、以下分析手順に従って分析して得られた値をもってこれにあてる。

## 4 測定条件の検討

### 4-1 酸の影響

本実験では塩酸溶液を主体としたので、塩酸濃度による吸光度への影響について検討した。図-1に示すように、カルシウムの場合、酸濃度が高くなるに従い吸光度は減少している。一方、マグネシウムはこの範囲でほとんど影響がない。したがって、本法では、分離後の乾固残渣を塩酸(1+24)5mlで溶解後、水を加えて50mlとし塩酸濃度が約0.05規定となるようにして試料溶液を調製した。

### 4-2 陽イオンの影響

共沈分離後の試料溶液にナトリウム及びアルミニウムの一部が混入するため、それによるカルシウム、マグネシウムの吸光度への影響について検討した。カルシウム、マグネシウムそれぞれ300 $\mu$ gにアルミニウム0~10mgの範囲で共存させ、塩酸濃度を調製し、全量を50mlとした試料溶液を用いて実験した結果を図-2に示す。これより、アルミニウムは0.1mg共存してもカルシウムの測定値に大きく影響するが、ストロンチウム40mgを添加することによりその影響は除去できることがわかる。しかし、アルミニウムの共存量が2mg以上となるとストロンチウムだけでは干渉を完全に抑制することができない。また、マグネシウムについてはこの範囲におけるアルミニウムによる影響は認められなかった。

共沈分離後の試料溶液に残留するアルミニウムをフレームレス原子吸光法により、またナトリウムはフレーム原子吸光法により分析した結果、アルミニウムは0.1~0.2mg、ナトリウムは3~4mgであった。したがって、アルミニウムによる影響は本法の分離法を用いることにより完全に除去でき、また、ナトリウムについても何ら影響のないことを確認した。

-5-

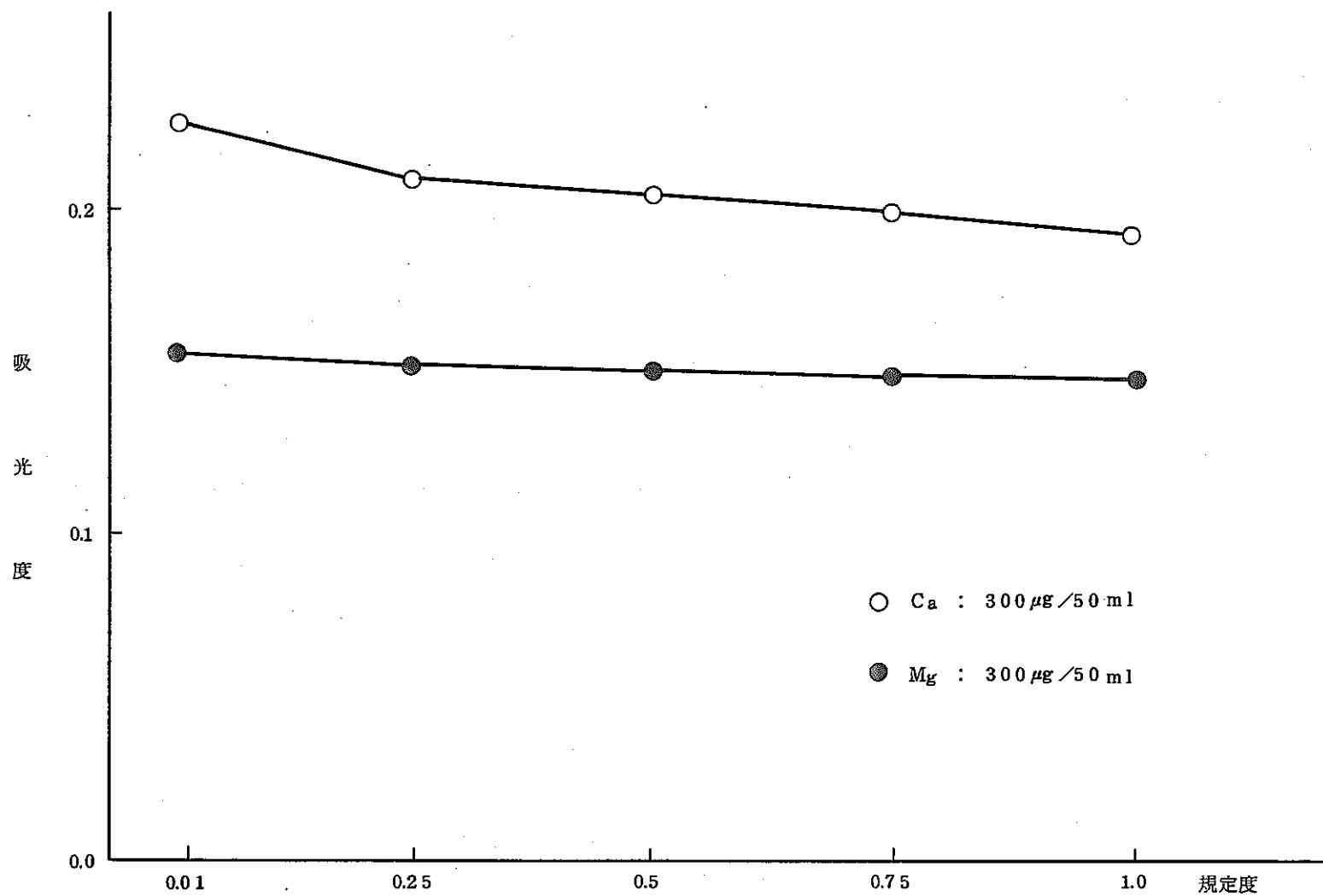


図-1 塩酸による吸光度への影響

-6-

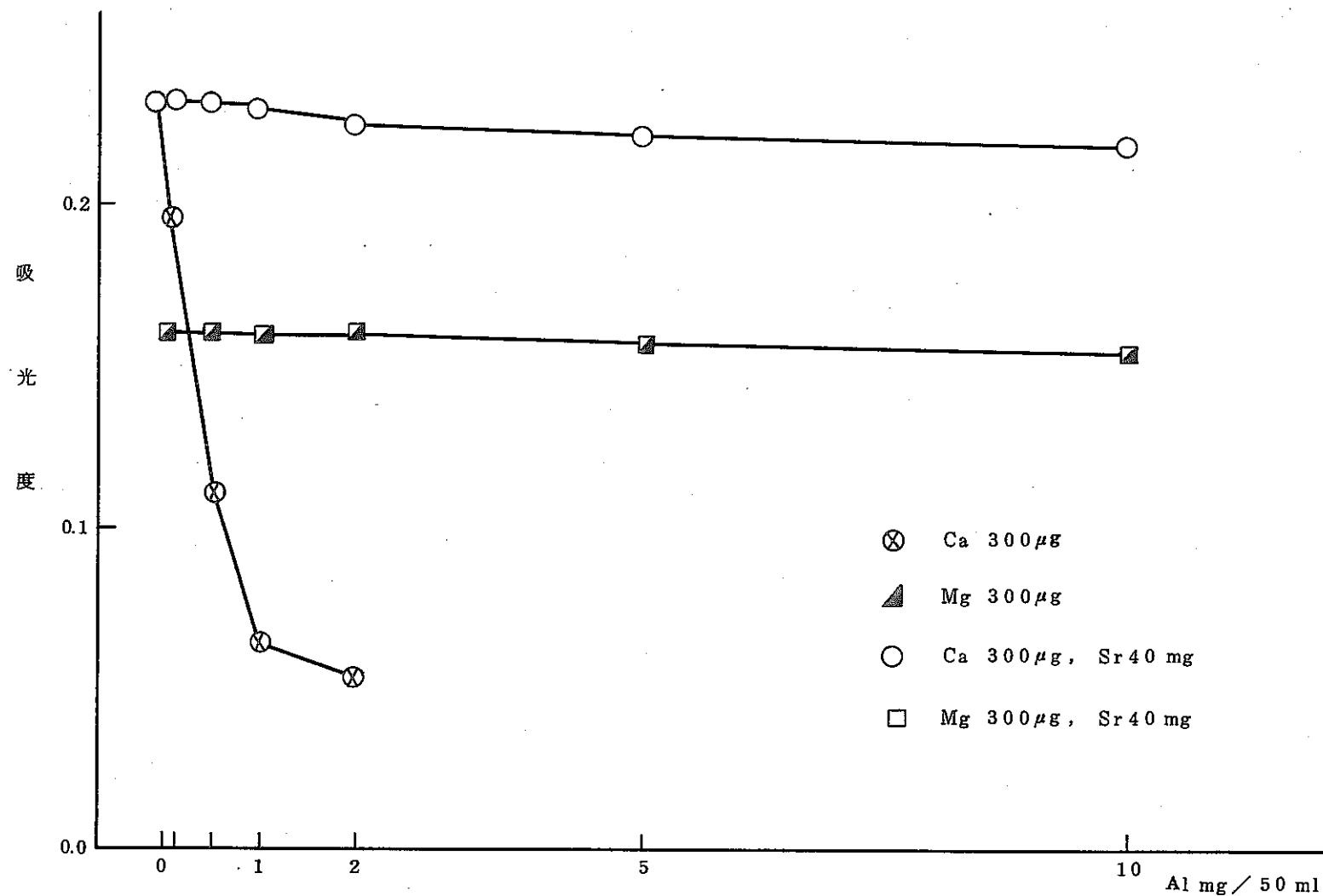


図-2 アルミニウムの影響

## 5 共沈条件の検討

### 5-1 共沈剤の選定

カルシウムの共沈剤として、原子吸光測定時における干渉抑制作用がありまた沈殿の溶解の容易であるストロンチウムとバリウムを選択し、その炭酸塩による共沈条件について検討した。<sup>5), 6)</sup>

融剤である無水炭酸ナトリウム 28 g とホウ酸 20 g を塩酸 (1+2) 300 ml で溶解した後、水で 1 l に希釈する。この溶液から 25 ml をビーカーに分取し、カルシウム 300  $\mu$ g 及びマグネシウム 300  $\mu$ g を添加する。これにバリウム 0~40 mg、またはストロンチウム 0~80 mg、またはバリウム 20 mg にストロンチウム 0~40 mg 添加した後アンモニア水 (1+2) で中和し、さらに水酸化ナトリウム水溶液 (50%) 5 ml を加えて強アルカリ性とする。炭酸アンモニウム (20%) 5 ml を加え沈殿を生成させ、洗浄ずみのセルローズパウダーを少量加えた後、洗浄ずみのロ紙で沈殿をロ過し、さらに水酸化ナトリウム (1%) 70 ml でビーカーに残留する沈殿を洗い出す。沈殿を塩酸 (1+3) 15 ml で溶解し水でロ紙を十分洗浄する。溶解液及び洗液をビーカーに集めて加熱乾固後塩酸 (1+24) 5 ml を加えて残渣を溶解する。ここで、バリウムだけを共沈剤としたもので、バリウム 20 mg 以下のものにはその不足分を加えると同時にストロンチウム 40 mg を添加した後、水で全量を 50 ml に希釈する。ストロンチウムだけを共沈剤としたもの及びバリウムとストロンチウムを共沈剤としたもので、ストロンチウムの添加量が 40 mg 以下のものについては、その不足分を添加した後、水で 50 ml に希釈する。この溶液を用いてカルシウム、マグネシウムを測定し、それぞれの共沈剤におけるカルシウム、マグネシウムの回収率の変化を検討した。その結果を図-3、図-4、図-5 に示す。図-3、図-4 よりストロンチウム又はバリウムを共沈剤として 10 mg 以上添加すればカルシウムの共沈率は一定となることがわかる。図-5 よりバリウム 20 mg にストロンチウムを同時に共沈剤として使用した場合、ストロンチウムの添加量の増加に従がってカルシウムの共沈率も上昇するが、10 mg 以上となれば一定となる。一方、図-4 と図-5 を比較すると、ストロンチウム 10 mg 以上を共沈剤として使用すれば、ストロンチウム単独の場合と、ストロンチウムにバリウム 20 mg を同時に使用した場合との間に差は認められないことがわかる。一方、マグネシウムの回収率は、共沈剤の添加に関係なく一定の回収率が

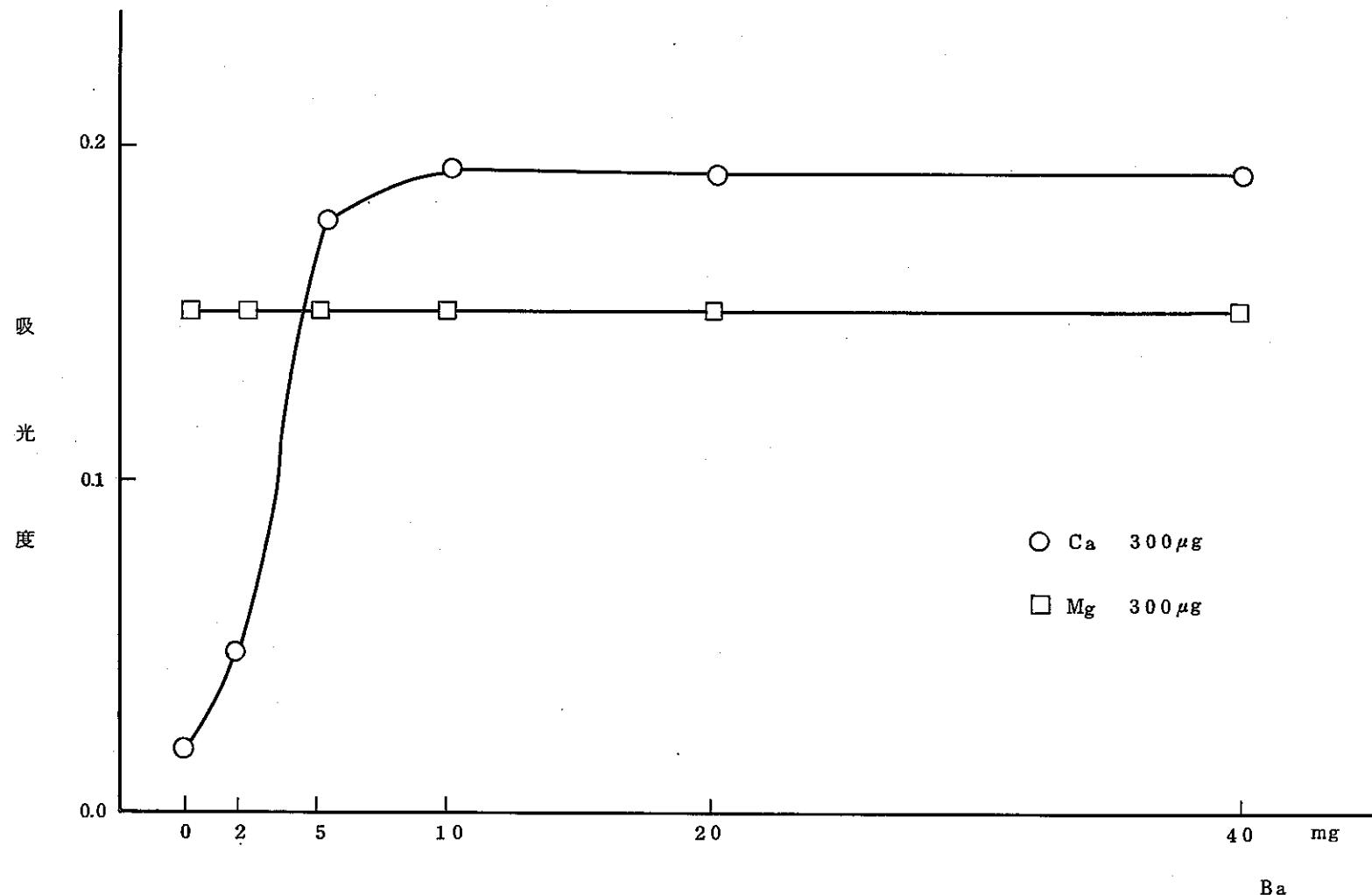


図-3 バリウムの添加量とカルシウム、マグネシウムの回収率

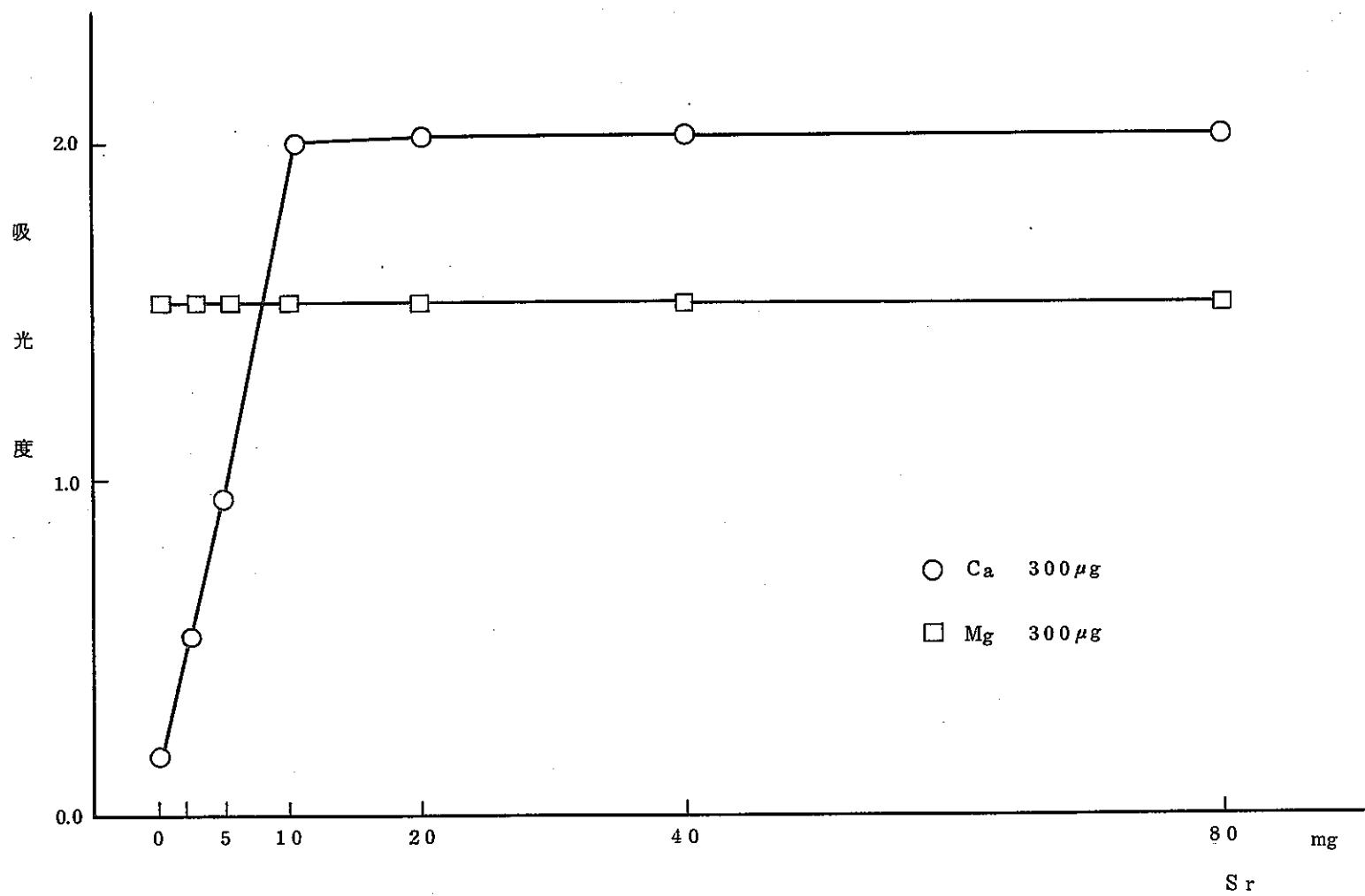
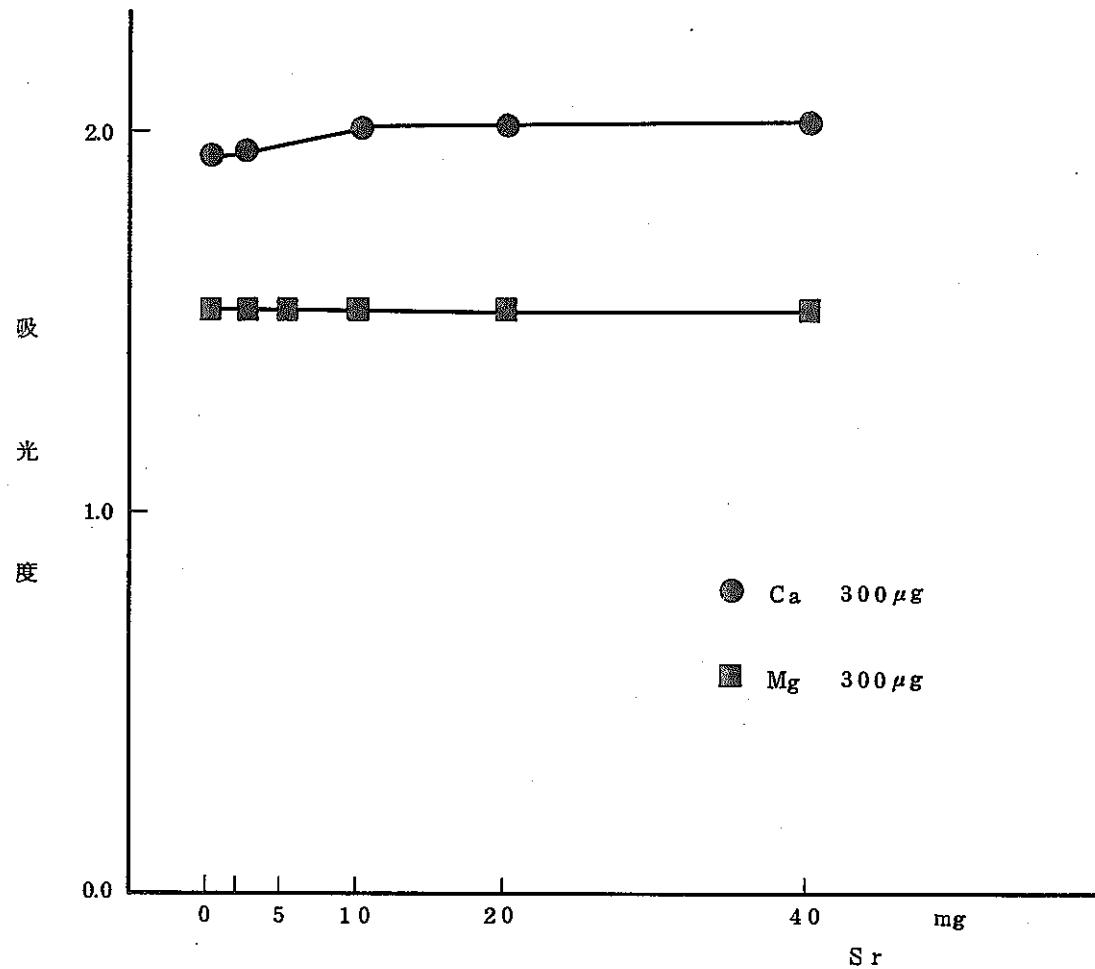


図-4 ストロンチウムの添加量とカルシウム、マグネシウムの回収率

-10-



得られた。すなわち、マグネシウムは水酸化物の沈殿として回収されるものと考えられる。以上の結果から、共沈剤としてストロンチウムを使用することにし、その添加量は 40 mg とした。

### 5-2 炭酸アンモニウムの添加量

炭酸アンモニウム(20%)の添加量による共沈率への影響について、0~10 ml の範囲で変化させて検討した。図-6に示す通り、炭酸アンモニウム(20%) 2 ml以上添加すればカルシウムの共沈率は一定となった。一方、マグネシウムの回収率は炭酸アンモニウム(20%)の添加量に影響されず一定であった。よって、本法では 5 ml を添加することにした。なお、試料採取液量を増加した場合炭酸アンモニウム溶液の添加量を同率で増加させる。

### 5-3 共沈時における液量

共沈分離を行なう時の液量について検討するため、ジョンソン-マッセイ社製酸化アルミニウム粉末(スペックビュアー)を、本法に従がって融解後、塩酸に溶解し定容に希釈した試料溶液から 25 ml, 50 ml, 75 ml をビーカーに分取しそれぞれにカルシウムおよびマグネシウムをそれぞれ 300  $\mu$ g づつ添加したものについて本法の分離操作を行なってカルシウム、マグネシウムを測定した。ただし、水酸化ナトリウムおよび炭酸アンモニウムは炭酸ストロンチウムを生成させる時の溶液の PH および炭酸イオン濃度が一定になるように加えてある。図-7に示すように、この範囲の採取量であれば、カルシウム、マグネシウムの回収率は一定である。したがって、カルシウム、マグネシウムの含有量が少ないアルミナ試料の場合、75 ml まで試料を採取することが可能である。

### 5-4 沈殿の熟成

炭酸アンモニウム溶液(20%)を加えて炭酸ストロンチウムの沈殿を生成させた後、これを室温で 1~60 分放置するか、または超音波で 5~60 秒間かきませてから分離した。図-8, 図-9 に示すように、超音波によるかきませ効果はあらわれず、また、放置時間による共沈率の変化も認められなかった。したがって、沈殿生成後 10 分程度放置しロ過することにした。

- 12 -

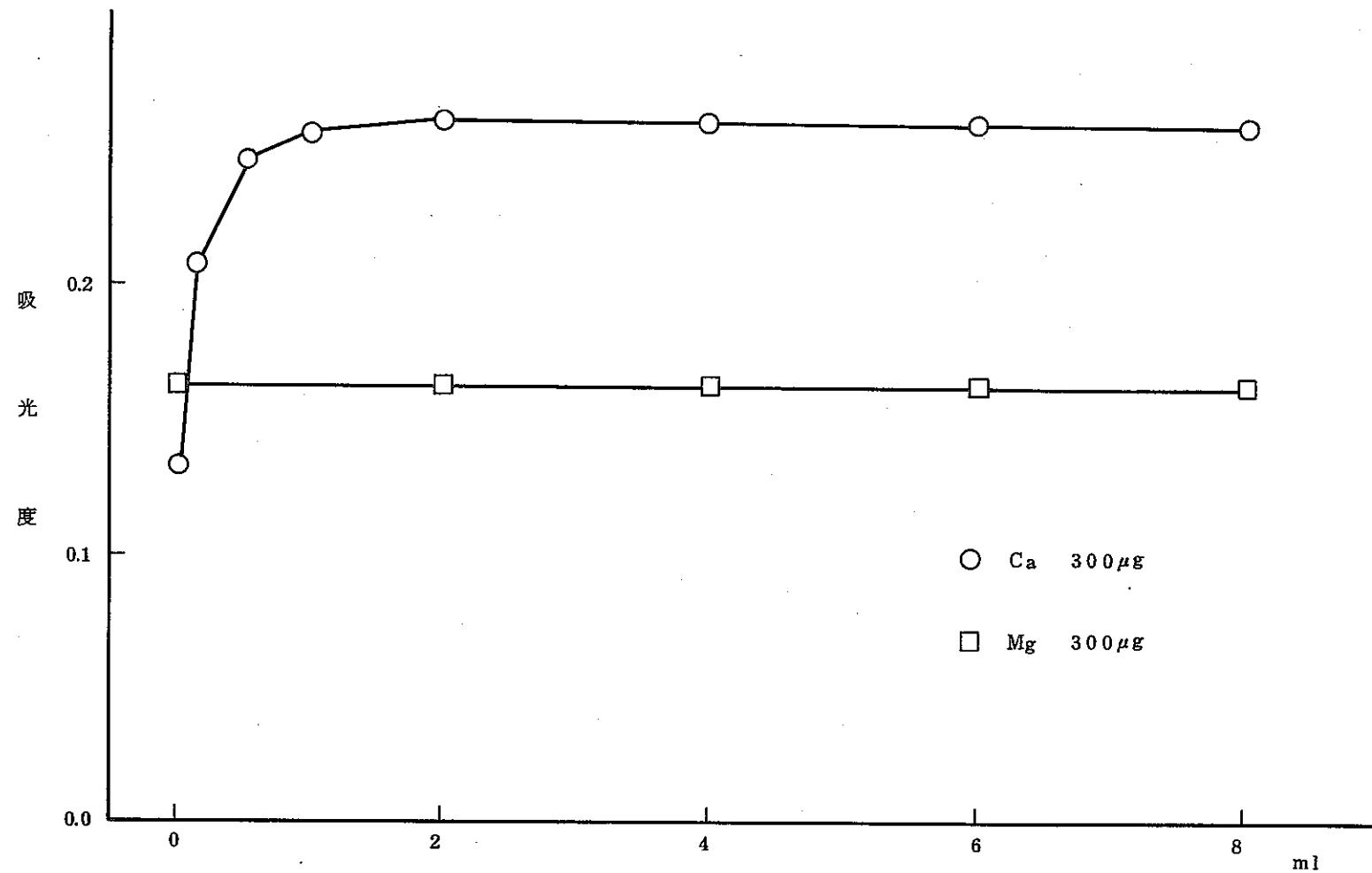


図-6 炭酸アンモニウム溶液(20%)添加量とカルシウム、マグネシウムの回収率

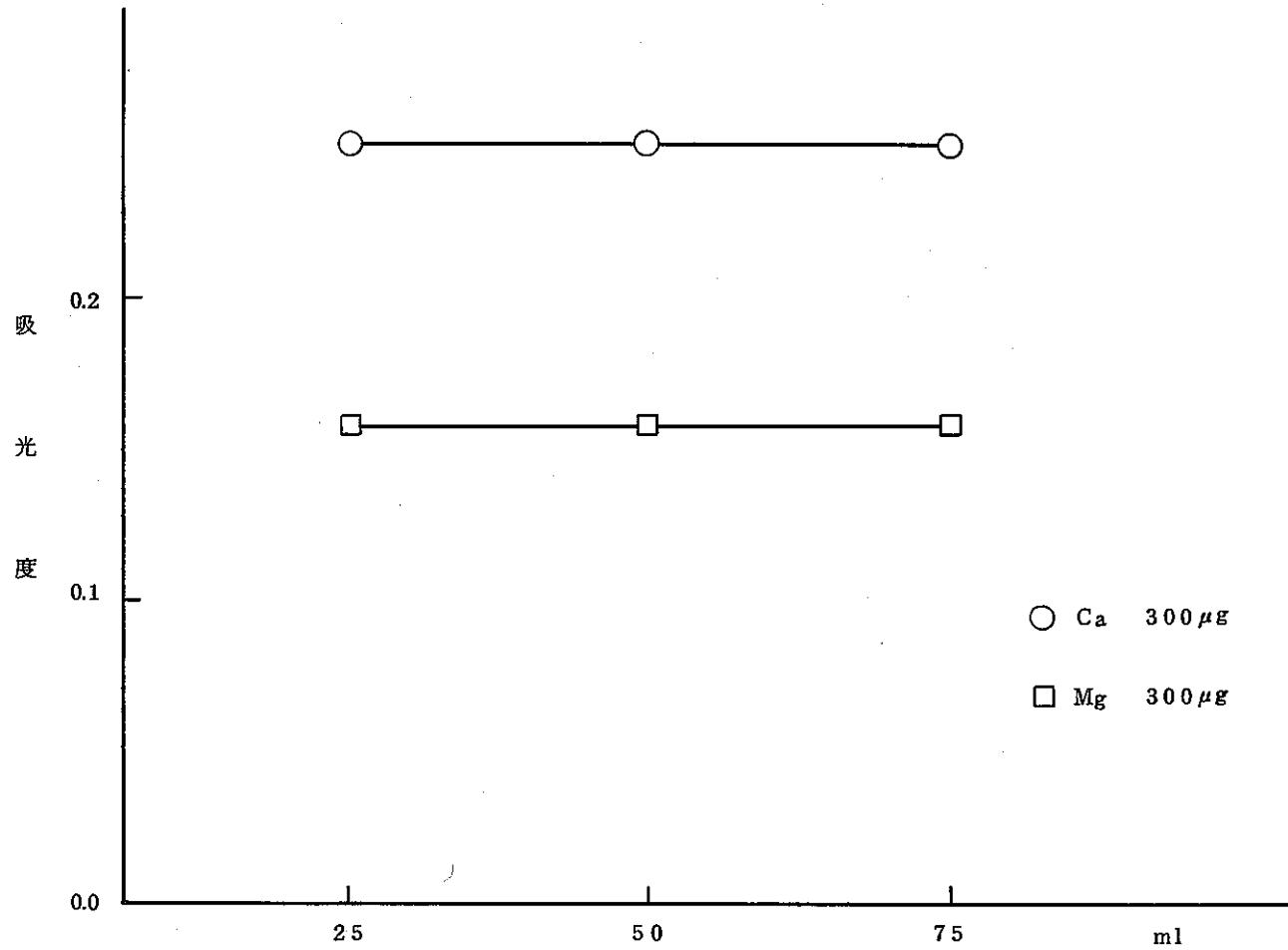


図-7 試料採取液量とカルシウム、マグネシウムの回収率

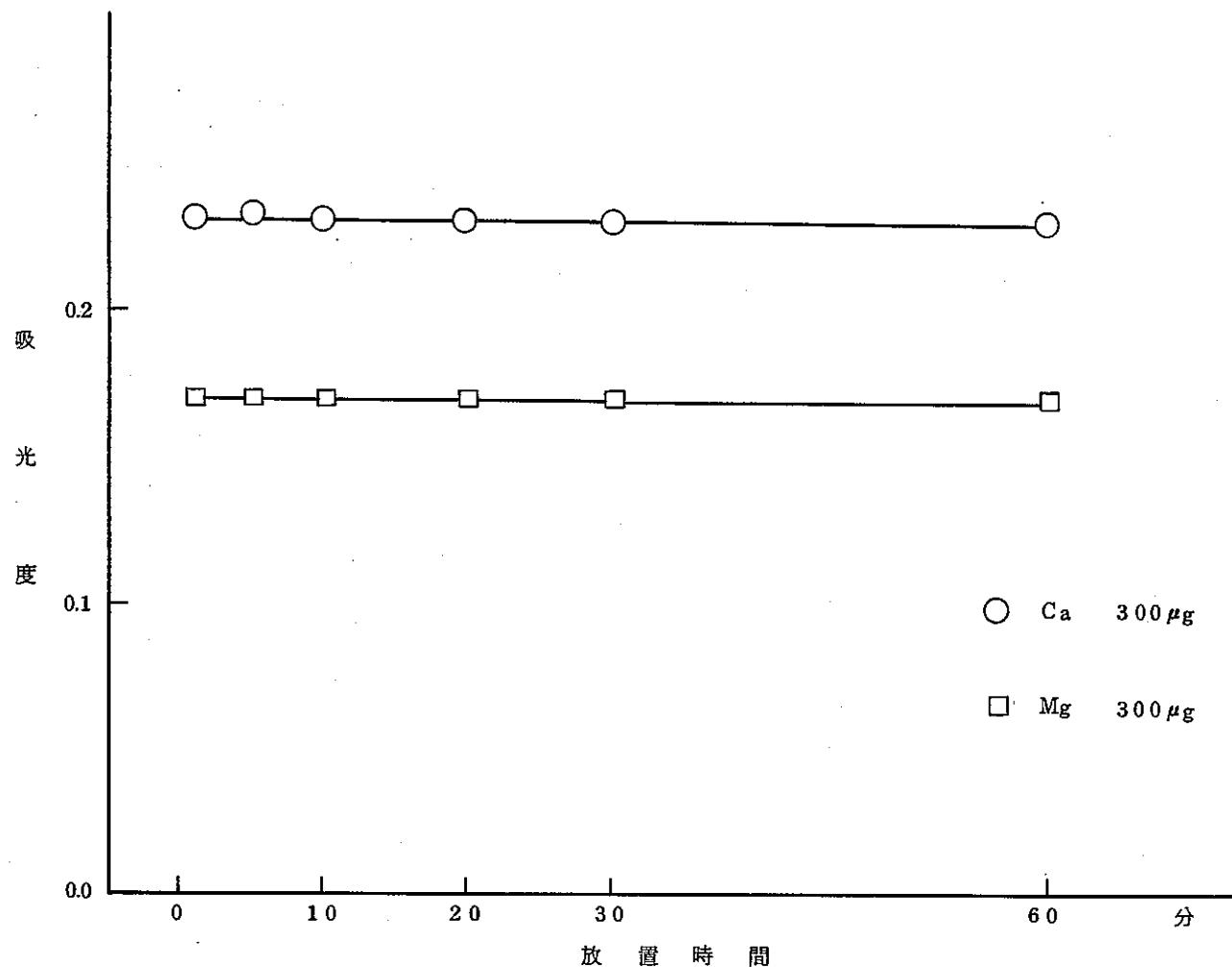


図-8 沈殿生成後の放置時間とカルシウム、マグネシウムの回収率

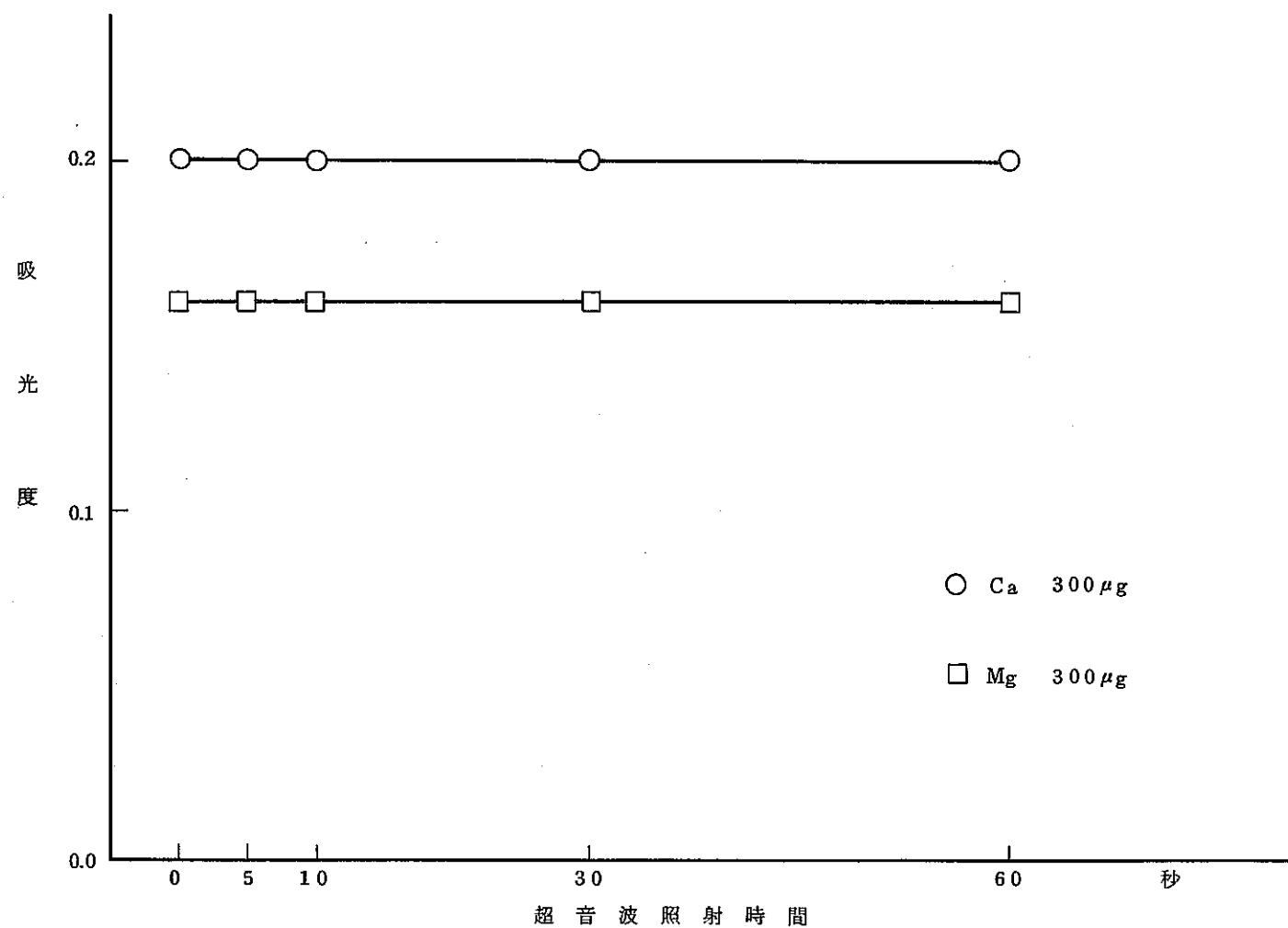


図-9 超音波によるかきませ効果

## 6 検量線

無水炭酸ナトリウム 7.0 g ホウ酸 5 g を塩酸 (1+2) 75 ml に溶解し水で 250 ml としたものから 25 ml をビーカに分取し、これにカルシウムとマグネシウムそれぞれ 0~400  $\mu\text{g}$  を添加する。アンモニア水 (1+2) を加えて中和し、以下本法操作手順に従がい分離、測定し、吸光度と濃度の関係線を作成しそれを検量線とした。この検量線について、高純度酸化アルミニウム（ジョンソンマッセイ、スペックピュア）1 g を本法に従がい溶解した試料にカルシウムとマグネシウムそれぞれ 0~400  $\mu\text{g}$  添加した後、本操作手順に従い分析したものから作成した吸光度-濃度関係線と比較した結果、図-10、図-11 に示すように差は認められなかった。

さらに、カルシウム、マグネシウムの標準溶液からそれぞれ 0~400  $\mu\text{g}$  をメスフラスコ (50 ml) に取り、ストロンチウム 40 mg と塩酸を加え水で定容に希釈した溶液を用いて濃度-吸光度関係線を作成し、共沈分離を行なったものとを比較した。その結果、図-10 のように、カルシウムについては共沈分離を行なった場合、分離を行なわないものから作成した検量線の傾きに比べて小さくなっている。これは、カルシウムの共沈率が 100% とならないことによると考えられる。

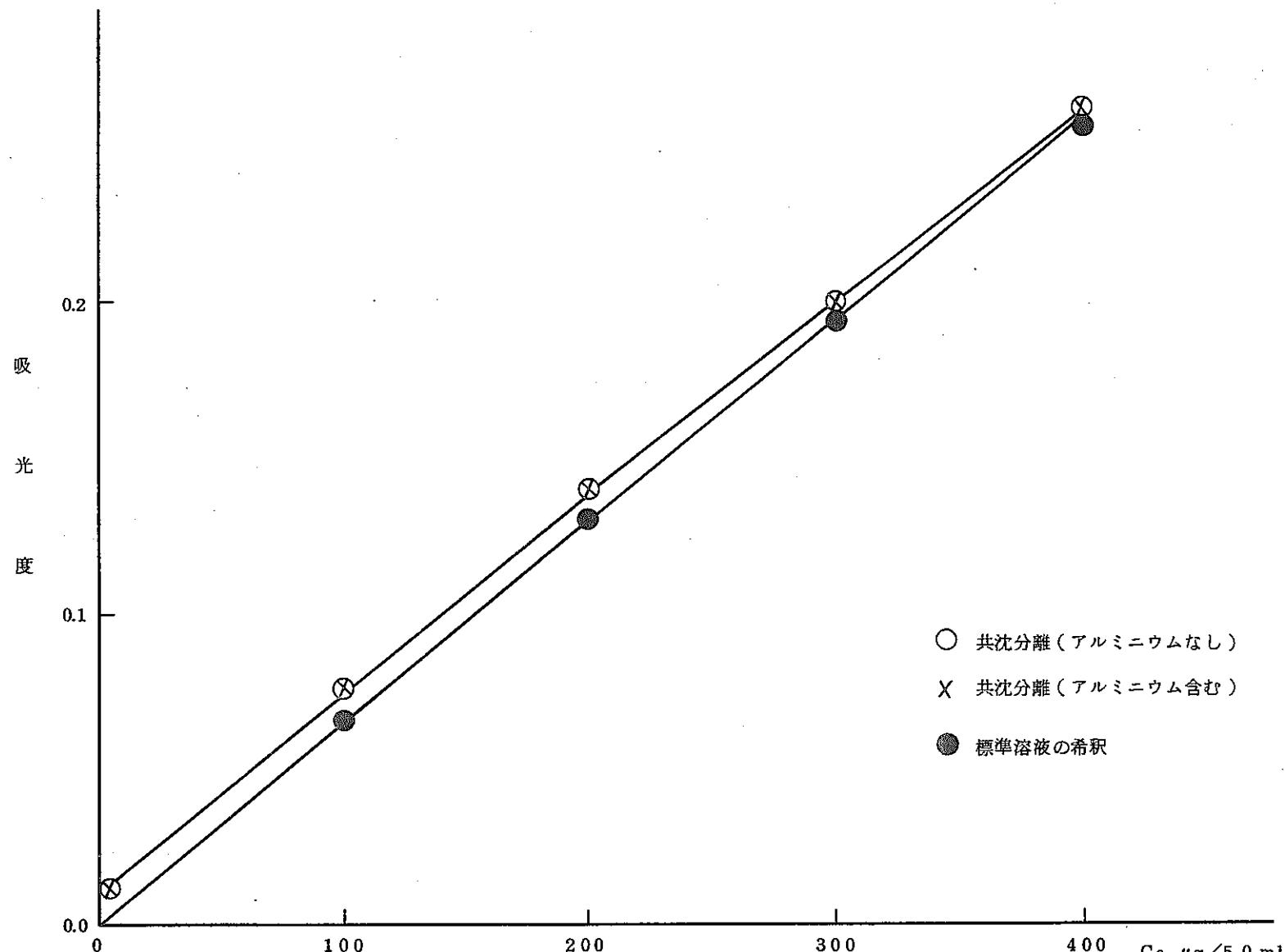


図-10 カルシウム検量線

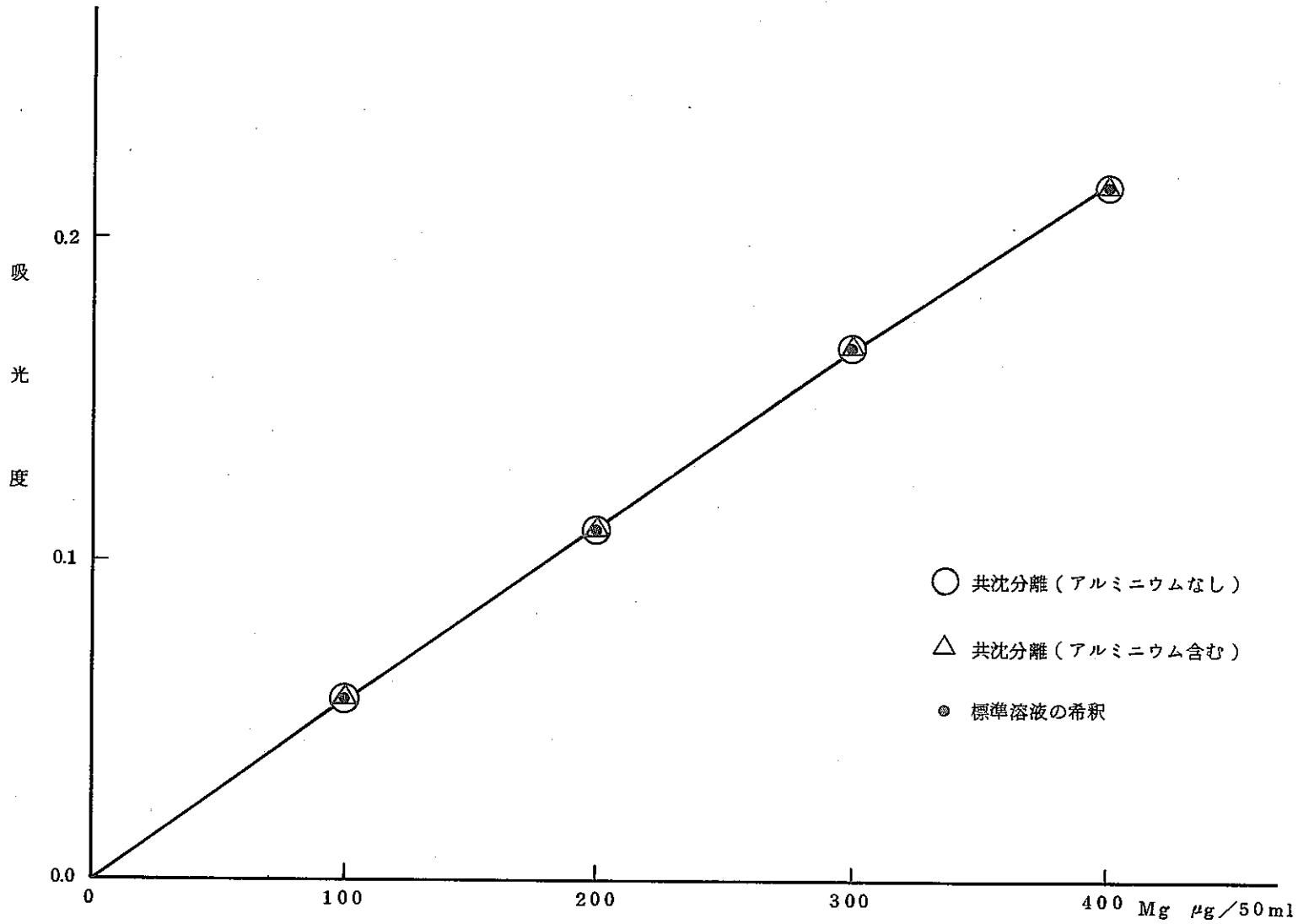


図-11 マグネシウムの検量線

## 7 分析結果

### 7-1 回収率

カルシウム、マグネシウムの分離回収率を求めるため、酸化アルミニウム（ジョンソン・マッセイ、スペックピュア）を用いて、これにカルシウムおよびマグネシウムをそれぞれ 100～400 μg 添加し、分析手順に従いカルシウム、マグネシウムを分析したものと、カルシウム、マグネシウムの標準溶液からそれぞれ 100～400 μg 採取しストロンチウム 4.0 g と塩酸を加え酸濃度を調製し水で 50 ml に希釈したものとを比較した。その結果、表-1 に示すように、カルシウムの回収率は平均 94%，マグネシウムの回収率は 100% であった。

### 7-2 分析精度

本法の分析精度を明らかにするため、実試料の分析を行なった。その結果を表-3 に示す。酸化カルシウムの平均値 0.064%，変動係数 2.9%，酸化マグネシウムの平均値 0.182%，変動係数 1.4% であった。

表-2 添加回収実験結果

| 試料<br>No. | 添加量 (μg) |     | 測定値 (μg) |       | 回収率 (%) |       |
|-----------|----------|-----|----------|-------|---------|-------|
|           | Ca       | Mg  | Ca       | Mg    | Ca      | Mg    |
| 1         | 100      | 100 | 94.4     | 98.2  | 94.4    | 98.2  |
| 2         | 100      | 100 | 98.5     | 98.2  | 98.5    | 98.2  |
| 3         | 100      | 100 | 94.9     | 98.0  | 94.9    | 98.0  |
| 4         | 200      | 200 | 190.3    | 200.0 | 95.2    | 100.0 |
| 5         | 200      | 200 | 192.4    | 201.8 | 96.2    | 100.9 |
| 6         | 300      | 300 | 291.1    | 309.2 | 97.0    | 103.0 |
| 7         | 300      | 300 | 286.8    | 298.2 | 95.6    | 99.4  |
| 8         | 300      | 300 | 287.9    | 296.3 | 96.0    | 98.8  |
| 9         | 400      | 400 | 377.9    | 397.9 | 94.9    | 99.5  |
| 10        | 400      | 400 | 378.7    | 390.7 | 94.7    | 97.7  |

表 - 3 実試料の分析結果および分析精度

| No. | 試料採取量<br>( g ) | Ca測定値<br>( $\mu$ g )                                       | CaO分析値<br>( % ) | Mg測定値<br>( $\mu$ g )                                       | MgO分析値<br>( % ) |
|-----|----------------|--|-----------------|--|-----------------|
| 1   | 0.1002         | 45   | 0.063           | 112  | 0.185           |
| 2   | 0.1001         | 45   | 0.063           | 110  | 0.182           |
| 3   | 0.2004         | 90   | 0.063           | 224  | 0.185           |
| 4   | 0.1004         | 45   | 0.063           | 112  | 0.185           |
| 5   | 0.2008         | 97   | 0.068           | 220  | 0.182           |
| 6   | 0.3011         | 144  | 0.067           | 324  | 0.178           |
| 7   | 0.2013         | 93   | 0.065           | 222  | 0.183           |
| 8   | 0.1007         | 45   | 0.063           | 111  | 0.183           |
| 9   | 0.1007         | 47   | 0.065           | 108  | 0.179           |
|     |                | $\bar{X} = 0.064$<br>$\sigma = 0.0018$<br>C.V. ( % ) = 2.9 |                 | $\bar{X} = 0.182$<br>$\sigma = 0.0026$<br>C.V. ( % ) = 1.4 |                 |

## 8 結 言

高純度アルミナ焼結材中のカルシウム、マグネシウムを分析する際、特にカルシウムを分析する場合、多量のアルミニウムを分離する必要があった。

カルシウムはストロンチウムを担体としてその炭酸塩に共沈させることにより多量のアルミニウム、ナトリウムより分離することができ、同時にマグネシウムも水酸化物として回収することができた。また、ストロンチウムは干渉抑制剤としても作用しているため、わずかに残留するアルミニウムの影響を除去することができた。

本法は、操作が簡単であり日常分析法として十分活用でき、試料 0.3 g を使用した場合、酸化カルシウム、酸化マグネシウムそれぞれ 0.01%まで定量することができる。

## 参 考 文 献

- 1) P. N. W. Young : Analyst , 99 , 588 ( 1974 )
- 2) 寺島滋 : 分析化学 , 19 , 1197 ( 1970 )
- 3) 中村久、大内義房、鈴木猛、岡本文敏 : 分析化学会第 26 年会講演要旨集, p.667 ( 1977 )
- 4) J I S R 6123 ( 1961 )
- 5) 日本化学会 : “放射化学”, p.316 ( 1956 ), ( 丸善 )
- 6) 中村久 : PNC N841-76-27 ( 1976 )