

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. 20

[技術情報室]

高放射性廃棄物処理に関する分析 (I)

仮焼体, ガラス固化体およびガラス浸出液の分析法

The Analysis on the Management of High Level Radioactive Wastes (I)

The Analytical Method of Calcined Products, Glasses and Glass Leaching Solution

1978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



高放射性廃棄物処理に関する分析 (I)

仮焼体、ガラス固化体およびガラス浸出液の分析法

実施責任者 栢 明
報告者 大内義房, 岡本文敏
酒井文明, 大津幹男
兼子潤, 梁木政直
田山敏光, 鈴木 猛^{*}
吉川和伸^{**}

期 間 1976年4月 日～1978年10月 日

目 的 高放射性廃液固化処理技術開発に必要な仮焼体、ガラス固化体およびガラス浸出液等の日常分析のための標準分析法を確立する。

要 旨 再処理工場から発生する廃棄物の処理技術開発の一環として高放射性廃液の処理が望まれている。処理技術のうちで有望視されているものの1つとしてガラス固化法がある。一方、これらに伴う分析技術の開発のために、従来から仮焼体、ガラス固化体およびガラス浸出液等を対象とした分析法を個々に検討してきたが、日常依頼分析を実施するに当って、分析課として標準分析法を中間的にまとめた。

技術部分析課

*現在 技術部廃棄物処理開発室

**現在 プルトニウム燃料部品質管理課

目 次

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ま え が き | 1 |
| I 仮焼体の分析法 | 2 |
| 1. アルミニウム (Al) | 2 |
| 1-1. 原子吸光分析法 | 2 |
| 2. 鉄 (Fe) | 3 |
| 2-1. 重クロム酸カリウム滴定法 | 3 |
| 2-2. 原子吸光分析法 | 3 |
| 3. ナトリウム (Na) | 5 |
| 3-1. 原子吸光分析法 | 5 |
| 4. 硝酸イオン (NO_3^-) | 7 |
| 4-1. ブルシン吸光光度法 | 7 |
| II ガラス固化体の分析法 | 12 |
| 1. 酸化アルミニウム (Al_2O_3) | 12 |
| 1-1. 原子吸光分析法 | 12 |
| 2. 酸化ホウ素 (B_2O_3) | 16 |
| 2-1. 亜鉛・アルカリ半融 - 中和滴定法 | 16 |
| 3. 酸化鉄 (Fe_2O_3), 酸化ニッケル (NiO), 酸化クロム (Cr_2O_3) | 18 |
| 3-1. 原子吸光分析法 | 18 |
| 4. 酸化カリウム (K_2O) | 22 |
| 4-1. 原子吸光分析法 | 22 |
| 5. 酸化モリブデン (MoO_3) | 24 |
| 5-1. 原子吸光分析法 | 24 |
| 6. 酸化ナトリウム (Na_2O) | 28 |
| 6-1. 原子吸光分析法 | 28 |
| 7. 二酸化けい素 (SiO_2) | 30 |
| 7-1. 脱水重量吸光光度併用法 | 30 |
| 7-2. けいモリブデン酸吸光光度法 | 33 |
| 8. 酸化ストロンチウム (SrO) | 37 |
| 8-1. 原子吸光分析法 | 37 |
| 9. 酸化亜鉛 (ZnO) | 39 |
| 9-1. 原子吸光分析法 | 39 |

| | |
|------------------------|-----|
| Ⅲ ガラス浸出液の分析法 | 4 3 |
| 1. ナトリウム (Na) | 4 3 |
| 1-1. 原子吸光分析法 | 4 3 |
| 2. ケイ素 (Si) | 4 4 |
| 2-1. フレームレス原子吸光法 | 4 4 |
| 3. ホウ素 (B) | 4 6 |
| 3-1. クルクミン吸光光度法 | 4 6 |
| Ⅳ ま と め | 4 9 |

ま え が き

再処理施設の廃棄物処理技術開発として高放射性廃液の処理技術に関して前処理技術開発、ガラス固化試験等の技術開発が進められているが、これに伴う分析技術の開発が望まれている。技術部分析課では昭和51年4月頃より、流動床仮焼試験試料およびガラス固化試験試料の依頼分析を実施しながら、迅速分析法の確立と標準化のために検討を進めてきたが、最近依頼分析が急激に増加し、依頼元素も15以上となり、定常化されつつあり、早急に標準作業分析法の確立が必要となった。

ガラスの分析法としてはJIS法に「ソーダ石灰ガラスの化学分析法」があり、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 SO_3 および As_2O_3 が制定されており、分析法は重量分析、容量分析、吸光光度分析および炎光分析による方法である。今回我々が検討している方法は感度、迅速性等に優れ、また最近ガラスの分析法にも適用され始めた原子吸光法が主体であり、現在も検討を継続しており、まだ目標に達した訳けでなく、標準化までに至っていないものもあるが、これまで得られた仮焼体中のAl、Fe、Ni、Na、および NO_3^- の分析法、ガラス固化体中の Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Fe_2O_3 、NiO、 Cr_2O_3 、 K_2O 、 MoO_3 、 Na_2O 、 SiO_2 、SrO およびZnOの分析法、ガラス浸出液中のSi、B、Naの分析法について、中間報告書的に取り急ぎまとめた。今後他元素の開発も含めて、さらに検討を続け、分析法の標準化を図る考えである。

I. 仮焼体の分析法

1. アルミニウム (Al)

1-1. 原子吸光分析法

1. 要 旨

試料を王水で分解したのち、塩酸に溶解し、ランタン溶液を加えて定容とする。次に原子吸光分析装置を用いてアルミニウムの吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法は仮焼体中の 0.1% 以上のアルミニウムの分析に適用できる。

3. 試薬および装置

1) 王水 (HCl 3 + HNO₃ 1)

2) 塩 酸

3) 酸化ランタン : 酸化ランタン 50 g を塩酸 (1+1) 150 ml に溶解し、水を加えて 1 l とする。

4) 標準アルミニウム溶液 (1,000 mg Al/ml) : 金属アルミニウム (99.9% 以上) 1,000 g を塩酸 (1+1) 50 ml で加熱分解し、冷却後正確に 1,000 ml とうすめる。使用にあたっては、これを適宜希釈し、標準溶液とする。

5) 原子吸光装置 : パーキンエルマ 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 0.1 g を石英ビーカー (100 ml) にはかりとる。</p> <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 少量の水で湿し、王水 10 ml を加え、砂浴上で加熱溶解し乾固する。</p> <p>3) 放冷後、塩酸 3 ml および少量の水を加えて可溶性塩類を溶解する。</p> <p>3. <u>定 容</u></p> <p>4) 放冷後、ろ紙 (5 種 C) を用いて、メスフラスコ (50 ml) にろ過し、ビーカーおよびろ紙は約 30 ml の水を数回に分けて洗浄する。</p> | <p>1) 試料は、メノウ乳針で粉碎したのち、110℃で乾燥し、デシケーター中で放冷する。</p> <p>4) ろ液が約 40 ml になるようにする。</p> |

| 手順および操作 | 備 考 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----|------|----------|--------|-------|--------|---|---------|------|---------|--|-------------------------------|------|------------------|------|
| <p>つぎに、ランタン溶液 5 ml を加え、水で標線までうすめる。</p> <p>4. 測 定</p> <p>5) 原子吸光装置を用いて、測定条件に従って、吸光度を測定する。同時に測定し作成した検量線よりアルミニウム量を求める。</p> <p>5. 計 算</p> <p>6) 次の式より、アルミニウムの含有率を算出する。</p> $\text{アルミニウム (\%)} = \frac{A}{W} \times 100$ <p>A : 試料溶液のアルミニウムの含有量 (g)</p> <p>W : 試料はかりとり量 (g)</p> | <p>5) 測定条件</p> <table border="1" data-bbox="953 506 1321 949"> <tr> <td>・パーキンエルマー</td> <td>403</td> </tr> <tr> <td>・分析線</td> <td>309.3 nm</td> </tr> <tr> <td>・ランプ電流</td> <td>20 mA</td> </tr> <tr> <td>・スリット巾</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>・バーナー高さ</td> <td>11.0</td> </tr> <tr> <td>・ガス流量目盛</td> <td></td> </tr> <tr> <td> C₂H₂</td> <td>55.0</td> </tr> <tr> <td> N₂O</td> <td>35.0</td> </tr> </table> | ・パーキンエルマー | 403 | ・分析線 | 309.3 nm | ・ランプ電流 | 20 mA | ・スリット巾 | 4 | ・バーナー高さ | 11.0 | ・ガス流量目盛 | | C ₂ H ₂ | 55.0 | N ₂ O | 35.0 |
| ・パーキンエルマー | 403 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ・分析線 | 309.3 nm | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ・ランプ電流 | 20 mA | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ・スリット巾 | 4 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ・バーナー高さ | 11.0 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ・ガス流量目盛 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C ₂ H ₂ | 55.0 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| N ₂ O | 35.0 | | | | | | | | | | | | | | | | |

5. 検量線の作り方

石英ビーカー (100 ml) にアルミニウムとして 0~50 μg をとり、蒸発乾固する。
以下 4-3) 以降に従い操作し、吸光度を測定して検量線を作成する。

6. 解 説

Ⅱ. ガラス固化体の分析法, I. 酸化アルミニウムの分析を参照のこと。

2. 鉄 (Fe)

2-1. 原子吸光分析法

1. 要 旨

試料を塩酸で溶解, 乾固し, 一定量の塩酸に溶解し 248.3 nm での原子吸光測定を行ない鉄を定量する。

2. 適用範囲

本法は仮焼体中の 0.1% 以上の鉄の分析に適用できる。

3. 試薬および装置

1) 塩酸 (1+1)

2) 鉄標準溶液 : 原子吸光用試薬

3) 原子吸光分析装置 : パーキンエルマー 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 0.2 g をコニカルビーカー (300 ml) にはかりとる。</p> <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 少量の水で湿し、塩酸 (1+1) 10 ml を加え、砂浴上で加熱溶解し、乾固する。</p> <p>3) 塩酸 (1+1) 4 ml と水 20 ml を加えて、加熱溶解する。</p> <p>4. <u>定 容</u></p> <p>4) 放冷後、No.50ろ紙を用いてろ過し、ろ紙は水で数回洗浄する。ろ液はメスフラスコ (100 ml) に受け、標線まで水を加えてふりませる。</p> <p>5. <u>分 取</u></p> <p>5) メスフラスコ (50 ml) に 5.0 ml を分取し、標線まで水を加えてふりませる。</p> <p>6. <u>測 定</u></p> <p>6) アセチレン - 空気フレイムを用いて 248.3 nm で原子吸光測定を行い、同時に測定し作成した検量線より鉄量を求める。</p> <p>7. <u>計 算</u></p> <p>7) 次の式より鉄の含有量を算出する。</p> $\text{鉄 (\%)} = \frac{A}{W \times \frac{5}{100}} \times 100$ <p>A : 試料溶液の含有量 (g)</p> <p>W : 試料はかりとり量 (g)</p> | <p>1) 試料は、アルミニウムと同様にする。</p> <p>3) 流動媒体として使用するアルミナが仮焼体に存在する場合は溶けずに残渣として残る。</p> <p>6. 測定条件は次の通りである。</p> <table border="1" data-bbox="940 1344 1309 1624"> <tbody> <tr> <td>• 波 長</td> <td>248.3 nm</td> </tr> <tr> <td>• ガス流量目盛</td> <td></td> </tr> <tr> <td>C₂H₂</td> <td>37</td> </tr> <tr> <td>AIR</td> <td>59</td> </tr> <tr> <td>• スリット巾</td> <td>3</td> </tr> </tbody> </table> | • 波 長 | 248.3 nm | • ガス流量目盛 | | C ₂ H ₂ | 37 | AIR | 59 | • スリット巾 | 3 |
| • 波 長 | 248.3 nm | | | | | | | | | | |
| • ガス流量目盛 | | | | | | | | | | | |
| C ₂ H ₂ | 37 | | | | | | | | | | |
| AIR | 59 | | | | | | | | | | |
| • スリット巾 | 3 | | | | | | | | | | |

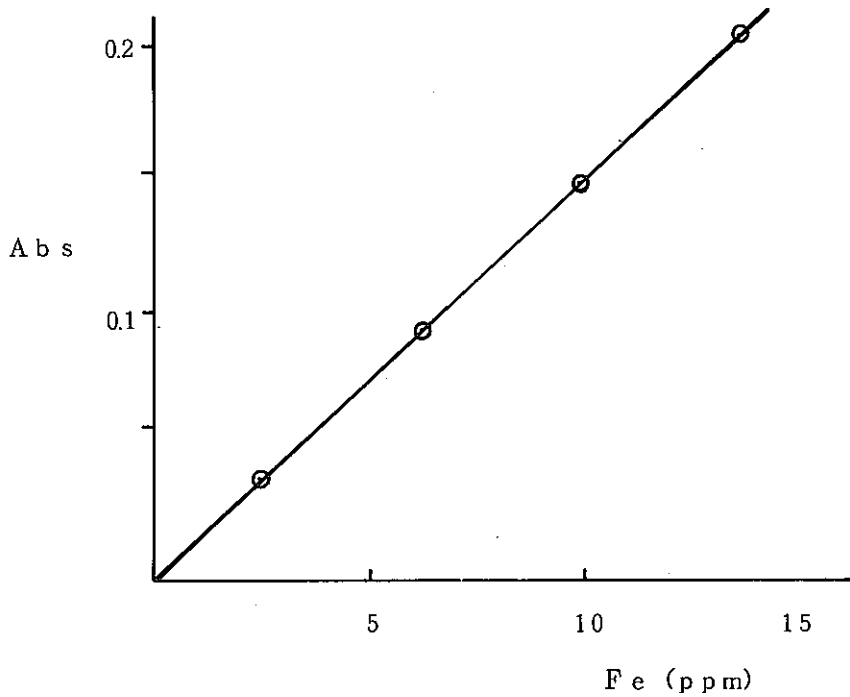
5. 検量線の作り方

メスフラスコ (50 ml) に鉄として、0 ~ 700 μg をそれぞれ採取し、塩酸 (1+5) 1 ml を加えたのち、水で標線まで希釈する。試料と同時に吸光度を測定し鉄量と吸

光度との関係線を作成して検量線とする。

6. 解 説

1) 検量線の一例を次図に示す。



3. ナトリウム (Na)

3-1. 原子吸光分析法

1. 要 旨

試料を塩酸で溶解，乾固し，一定量の塩酸に，溶解し，589.0 nmでの原子吸光測定を行いナトリウムを定量する。

2. 適用範囲

本法は，仮焼体中の20%以下のナトリウムの分析に適用できる。

3. 試薬および装置

1) 塩 酸

2) ナトリウム標準溶液 (100 μg/ml)

特級塩化ナトリウム，0.25と2gを正確にはかり水に溶解して正確に1ℓとする。

3) 原子吸光分析装置 パーキンエルマー 403型

4. 操 作

| 手順および操作 | 備 考 |
|-------------------|-----|
| 1. <u>試料はかりとり</u> | |

| 手順および操作 | 備考 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>1) 試料0.2gを石英ビーカー(100ml)にはかりとる。</p> <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 少量の水で湿し、塩酸(1+1)10mlを加え、砂浴上で加熱溶解、乾固する。</p> <p>3) 塩酸(1+1)4mlと水を加え加熱溶解する。</p> <p>3. <u>定 容</u></p> <p>4) 放冷後、No.2ろ紙を用いてろ過し、ろ紙は水で数回洗浄する。ろ液はメスフラスコ(100ml)に受け、標線まで水を加えてふりまぜる。</p> <p>4. <u>分 取</u></p> <p>5) メスフラスコ(50ml)に5mlを分取し、標線まで水を加えてふりまぜる。</p> <p>5. <u>測 定</u></p> <p>6) アセチレン-空気フレイムを用い、589.0nmで原子吸光測定を行い、同時に測定し作成した検量線よりナトリウム量を求める。</p> <p>6. <u>計 算</u></p> <p>7) 次の式より鉄の含有量を算出する。</p> $\text{ナトリウム (\%)} = \frac{A}{W \times \frac{5}{100}} \times 100$ <p>A : 試料溶液の含有量 (g)</p> <p>W : 試料はかりとり量 (g)</p> | <p>1) 試料はアルミニウムと同様にする。</p> <p>3) 流動媒体として使用するアルミナが仮焼体に存在する場合は溶けずに残渣とし残る。</p> <p>5) ナトリウムの含有量に応じて適宜分取する。</p> <p>6) 試料のナトリウム濃度が高い場合は、感度を下げる意味でバーナヘッド角度を変えて測定する。</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-top: 10px;"> <p>測定条件</p> <ul style="list-style-type: none"> • パーキンエルマー403型 • ガス流量 C₂H₂ 37 AIR 59 • スリット巾 : 4 • 波長 : 589.0nm </div> |

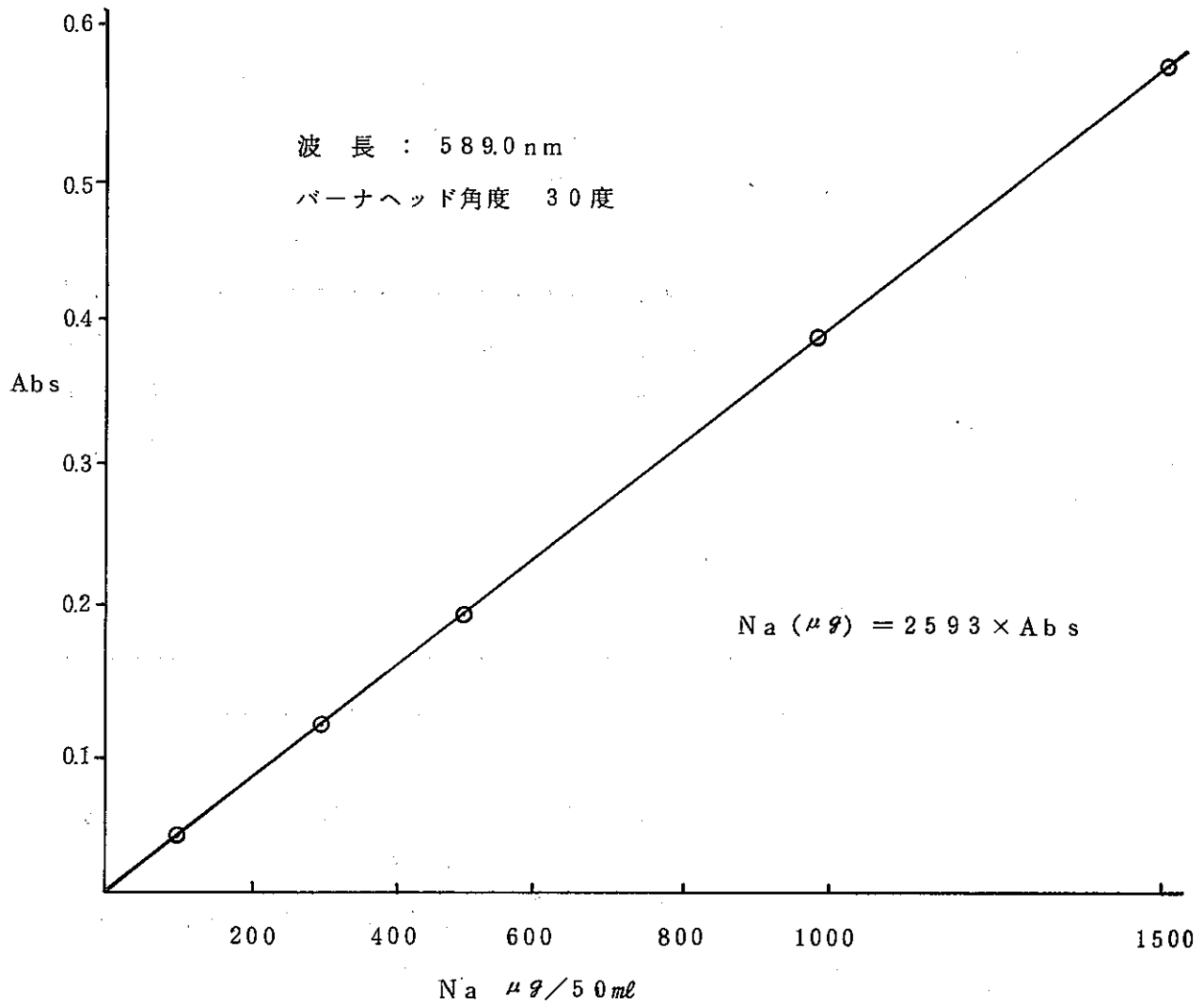
5. 検量線の作り方

メスフラスコ(50ml)にナトリウムとして、0, 100, 300, 500, 1000, 1500μgをそれぞれ採取し、塩酸(1+1)4mlを加え、さらに水を標線まで加える。試料と同時に吸光度を測定しナトリウム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) ナトリウム測定時、鉄 4 m \mathcal{g} の共存は影響ない。

2) 検量線の 1 例を示す。



4. 硝酸イオン (NO_3^-)

4-1. ブルシン吸光光度法

1. 要 旨

試料を塩酸で分解し、水酸化ナトリウムで中和して水酸化鉄を沈殿させる。次にこれを一定量にうすめ、乾燥ろ紙を用いてろ過する。ろ液を分取し、硫酸の存在のもとで、硝酸イオンとブルシンの反応によって生じた黄色の吸光度を測定して硝酸イオンを定量する。

2. 適用範囲

本法は仮焼体中の 0.005~0.10 m \mathcal{g} の硝酸イオンの分析に適用できる。なお亜硝酸イオンが 0.10 m \mathcal{g} 以上共存する場合は本法を用いることはできない。

3. 試薬および装置

- 1) 塩酸 (1 + 1)
- 2) 水酸化ナトリウム溶液 (2 N)
- 3) ブルシン・スルファニル酸溶液 : ブルシン 1 g とスルファニル酸 0.1 g を塩酸 3 ml を加えた約 70 ml の水に溶かし, 水を加えて 100 ml とする。
- 4) 硫酸 (20 + 3) : 硫酸 500 ml を注意して水 75 ml 中に加え, 室温まで冷却する。密せんして保存する。
- 5) 硝酸イオン標準溶液 (1.0 mg/ml, 0.1 mg/ml) : 105 ~ 110 °C で約 4 時間乾燥した硝酸カリウム 1.65 g を正しくはかり, 水に溶かしてメスフラスコ 1 ℓ に入れ水を標線まで加える。この溶液 1 ml は硝酸イオン 1.0 mg を含む。この溶液を 10 倍にうすめて 0.1 mg/ml の標準溶液を作製する。この溶液は使用のつど調製する。
- 6) PH メーター
- 7) 分光光度計 10 mm セル

4. 操 作

| 手順および操作 | 備 考 |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 1. <u>試料はかりとり</u> | 1) 試料はアルミニウムと同様にする。 |
| 1) 試料 0.1 ~ 0.2 g をビーカー (100 ml) にはかりとる。 | 鉄として 100 mg 以下になるようにはかりとる。 |
| 2. <u>分 解</u> | |
| 2) 塩酸 (1 + 1) 10 ml を加え, 時計ざらでおおい, 水浴上で加熱して分解する。 | |
| 3. <u>中 和</u> | 3) PH メーターを用い, 中和するときにはげしくかきませる。 |
| 3) 放冷後水約 30 ml を加え, 水酸化ナトリウム溶液 (2 N) を滴加して PH を約 7 に調節する。 | |
| 4. <u>定 容</u> | 4) 初めのろ液約 10 ml は捨てる。 |
| 4) メスフラスコ (100 ml) に移し入れ水で標線までうすめる。乾燥ろ紙 (5 種 A) を用いてろ過する。 | |
| 5. <u>分 取</u> | 5) 硝酸イオンとして 0.10 mg 以下を含むように分取する。 ここで使用するビーカー A, B および 6 で使用するビーカー |
| 5) ろ液より 2 ml を A, B 2 個のビーカー (50 ml) にそれぞれ正しくとる。 | |

| 手順および操作 | 備 考 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>6. <u>発 色</u></p> <p>6) Aのビーカーにはブルシン・スルファニル酸溶液 1 mlを正しく加え、Bのビーカーにはブルシン・スルファニル酸溶液の代わりに水 1 mlを加える。別に A' B' 2個のビーカー (50 ml) に硫酸 (20 + 3) 10 mlをとり、ビーカーA'にビーカーAを器壁を伝わらせながら移す。よく振り混ぜたのち、ビーカーA'からビーカーAに移すことを交互に4~6回繰り返す。約10分間暗所に放置する。同様にビーカーB'にビーカーBを注意して移す。よく振り混ぜたのちビーカーB'からビーカーBに移すことを交互に数回繰り返す。約10分間暗所に放置する。</p> <p>7) 次にビーカーA'およびB'に水 10 mlを加えて振り混ぜ、約30分間暗所に放置する。</p> <p>7. <u>測 定</u></p> <p>8) 10 mm吸収セルを用いて、ビーカーB'の溶液を対照液として波長 410 nm でビーカーA'の溶液の吸光度を測定する。</p> <p>8. <u>計 算</u></p> <p>9) 試料と同時に操作した検量線から硝酸イオンの含有量を求め次の式から硝酸イオンの含有率を算出する。</p> $\text{硝酸イオン (\%)} = \frac{A}{W} \times \frac{100}{2} \times 100$ <p>A : 試料溶液の硝酸イオン含有量 (g) [同様に操作した空試験値を差し引いた値]</p> <p>W : 試料はかりとり量 (g)</p> | <p>— A' B' はほぼ同形のものとする。</p> <p>6) 暗所に放置しないと吸光度が低くなる。</p> <p>必ずビーカーA'にビーカーAを移す。逆にすると吸光度が低くなる。</p> <p>硝酸イオンとブルシンによる反応は温度によって多少変動する。従って検量線作成時と同一温度および同一条件で操作する必要がある。</p> |

5. 検量線の作成

硝酸イオン標準溶液 0 ~ 5.0 mg を段階的にそれぞれメスフラスコ (100 ml) にと

り、水を標線まで加える。そのなかからそれぞれ 2 ml を分取し、以下手順および操作 5) 以降と同様に操作して硝酸イオン量と吸光度との関係線を作成する。

6. 解 説

- 1) 本法は J I S K O 1 0 2 - 1 9 7 1 を参考にし、若干の検討実験の結果作成したものである。
- 2) 硫酸存在下でブルシンは硝酸イオンと反応してブルシンのニトロ誘導体であるカコテリンを生成する。このカコテリンの組成は不明であるが、最初赤色を呈し、すみやかにオレンジ色に変わり、最後に黄色を呈する。本法はこの黄色を吸光度法で定量するものである。
- 3) 本法で用いるブルシン・スルファニル酸溶液は亜硝酸イオンの妨害を除くことに役立つ。
- 4) 亜硝酸イオンの共存が硝酸イオンの限度 0.10 mg と同量であった場合吸光度は約 10% 増加するが、本法の分析精度から考えて工程管理分析であればさしつかえないと思われる。
- 5) 多量 (0.10 mg 以上) の亜硝酸イオンの妨害を除くためにスルファニル酸などを用いて種々実験した結果、期待したような結果は得られなかった。
- 6) 発色させる場合ビーカー A にビーカー A' を加えると吸光度が低値となる。これはビーカー A' にビーカー A を加えた場合より温度が多少低いからである。
- 7) 実際試料を行う場合同一温度・同一条件で検量線を作成しなくてはならないが、工程管理分析であれば二点管理として 20 μ g, 60 μ g をはかりとり、これより係数を求めて試料中の含有量を算出する。計算の結果 60 ~ 80 μ g の値となったらこれに 1.07 倍、80 ~ 100 μ g の値となったら 1.17 倍しないと良結果とならない。
- 8) ブルシンスルファニル酸溶液を加えて発色させ 10 分間放置する場合およびこれに水 10 ml を加えて 30 分間放置する場合は必ず暗箱中に行わないと吸光度が低くなる。
- 9) 本法における亜硝酸イオンのみの吸光度を Fig. 1 に示す。
- 10) 検量線の一例を Fig. 2 に示す。

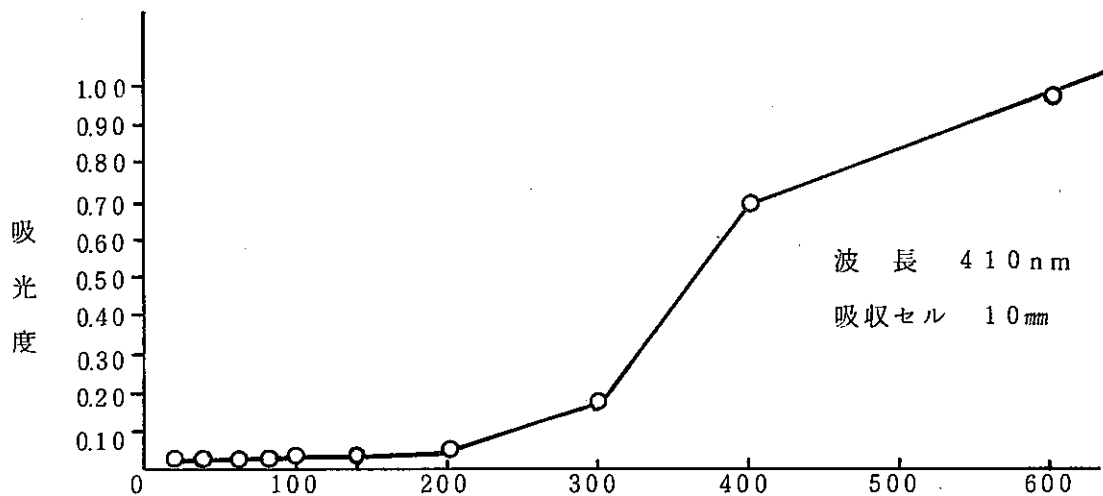


Fig. 1 NO₂ $\mu\text{g}/23\text{ml}$

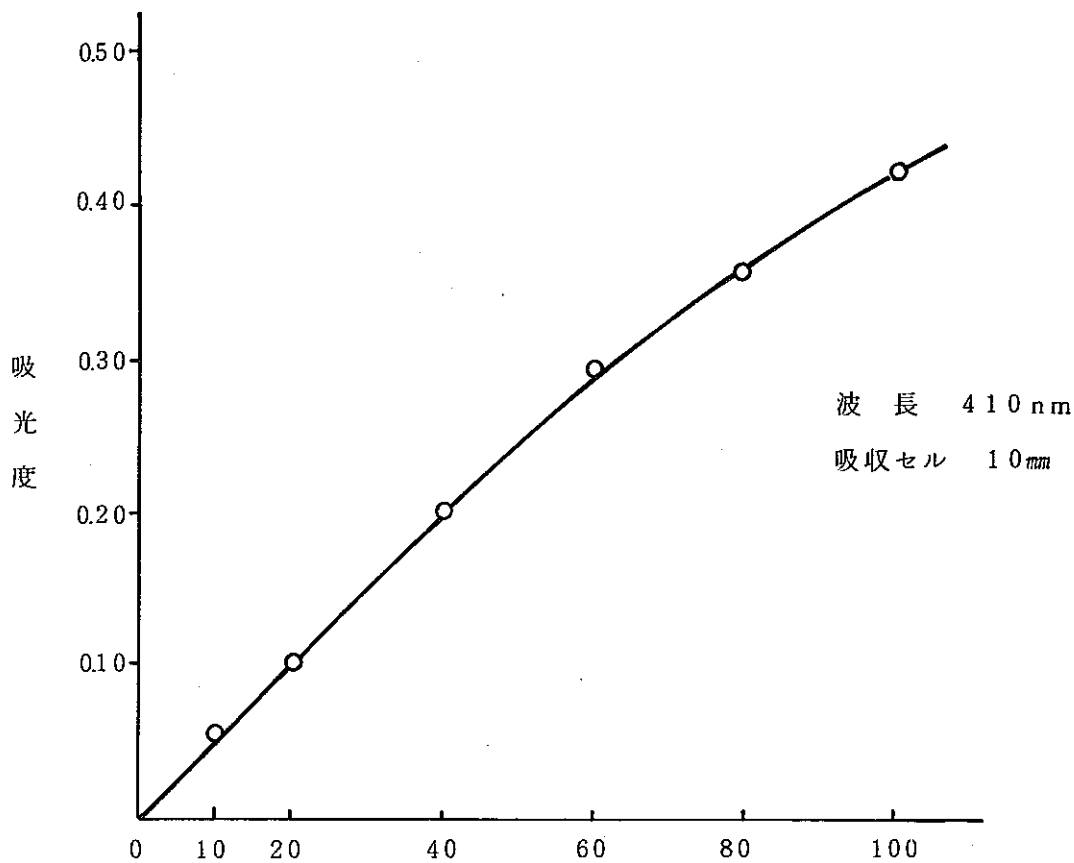


Fig. 2 NO₃ $\mu\text{g}/23\text{ml}$

II ガラス固化体の分析法

1. 酸化アルミニウム (Al_2O_3)

1-1. 原子吸光分析法

1. 要 旨

試料を過塩素酸、王水およびふっ化水素酸で分解し、塩酸に溶解し、ランタン溶液を加えて定容とする。次に原子吸光分析装置を用いてアルミニウムの吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はガラス中の0.1%以上の酸化アルミニウムの分析に適用できる。

3. 試薬および装置

1) 過塩素酸

2) ふっ化水素酸 (46%)

3) 王水 (HCl 3 + HNO₃ 1)

4) 塩 酸

5) 酸化ランタン溶液 : 酸化ランタン 50 g を塩酸 (1+1) 150 ml に溶解し、水を加えて 1 l とする。

6) 標準アルミニウム溶液 (1.00 mg Al/ml) : 金属アルミニウム (99.9% 以上) 1.000 g を塩酸 (1+1) 50 ml で加熱分解し、冷却後正確に 1000 ml にうすめる。使用にあたってはこれを適宜希釈し、標準溶液とする。

7) 原子吸光装置 : パーキンエルマ 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 0.1 g をテフロンビーカー (100 ml) にはかりとる。</p> <p>2. <u>溶 解</u></p> <p>2) 少量の水で潤し、王水 10 ml, 過塩素酸 3 ml およびふっ化水素酸 5 ml を加え、砂浴上で加熱溶解し、引続き加熱して蒸発乾固する。</p> <p>3. <u>定 容</u></p> <p>3) 放冷後、塩酸 3 ml および少量の水を加えて可溶性塩類を溶解したのち、ランタン溶液 5 ml を加え、水</p> | <p>1) 試料はメノウ乳鉢で粉碎し、110℃で乾燥し、デシケーター中で放冷する。</p> <p>2) 蒸発乾固して、けい酸を除くとともに過剰の王水およびふっ化水素酸を除く。これらが残っている場合は噴霧器が腐食される。</p> |

| 手順および操作 | 備 考 | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------|---------|-------|---------|---|----------|------|----------|--|--|-----------------------|--|------------------------------------|
| <p>を用いてメスフラスコ (50 ml) に移し入れ, 水で標線までうすめふりませる。</p> <p>4. 測 定</p> <p>4) 次にこれを原子吸光装置を用いて, 測定条件に従って吸光度を測定する。同時に測定し作成した検量線よりアルミニウム量を求める。</p> <p>5. 計 算</p> <p>5) 次の式より酸化アルミニウムの含有率を算出する。</p> <p>酸化アルミニウム (%)</p> $= \frac{A}{W} \times 100$ <p>A : 試料溶液のアルミニウムの含有量 (g)</p> <p>W : 試料はかりとり量 (g)</p> | <p>4) 測定条件</p> <table border="1" data-bbox="958 497 1329 887"> <tr> <td>• 分析線</td> <td>309.3 nm</td> </tr> <tr> <td>• ランプ電流</td> <td>20 mA</td> </tr> <tr> <td>• スリット巾</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>• バーナー高さ</td> <td>11.0</td> </tr> <tr> <td>• ガス流量目盛</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>N₂O 35.0</td> </tr> <tr> <td></td> <td>C₂H₂ 55.0</td> </tr> </table> <p>5) Al_2O_3 (mg)</p> $= A L (mg) \times 1.889$ | • 分析線 | 309.3 nm | • ランプ電流 | 20 mA | • スリット巾 | 4 | • バーナー高さ | 11.0 | • ガス流量目盛 | | | N ₂ O 35.0 | | C ₂ H ₂ 55.0 |
| • 分析線 | 309.3 nm | | | | | | | | | | | | | | |
| • ランプ電流 | 20 mA | | | | | | | | | | | | | | |
| • スリット巾 | 4 | | | | | | | | | | | | | | |
| • バーナー高さ | 11.0 | | | | | | | | | | | | | | |
| • ガス流量目盛 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | N ₂ O 35.0 | | | | | | | | | | | | | | |
| | C ₂ H ₂ 55.0 | | | | | | | | | | | | | | |

5. 検量線の作り方

テフロンビーカー (100 ml) にアルミニウムとして, 0~50 μg をとり, 蒸発乾固させる。以下 4-3) 以降に従い操作し, 吸光度を測定して, 検量線を作成する。

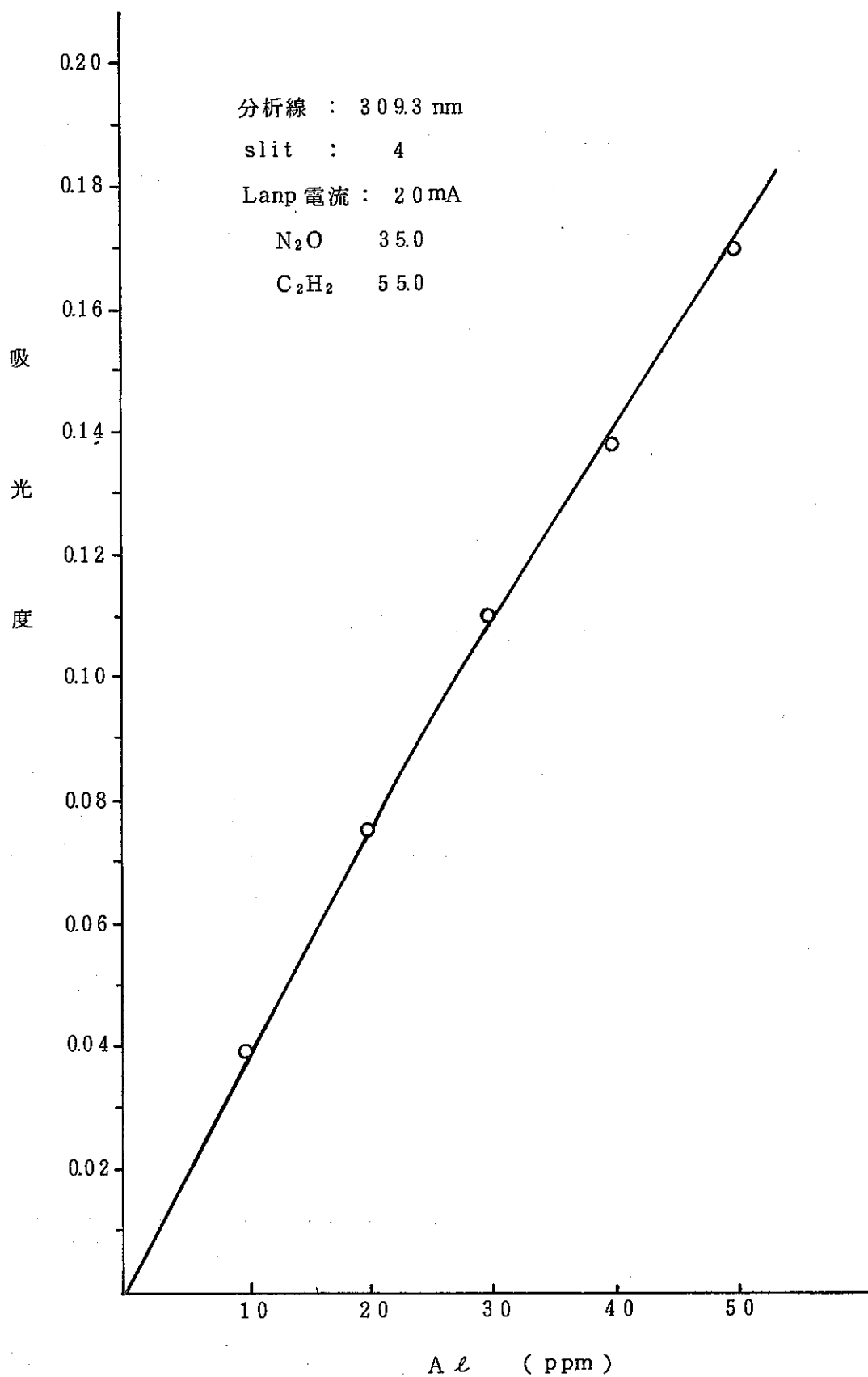
- 本法は鈴木, 武内, 他 : “原子吸光分析の実際” のケイ酸塩の分析法を応用したものである。ただし分解法は本法では酸分解法を用いた。
- Al は低温フレイムでは測定できない。N₂O-C₂H₂ が好適である。この温度で Al 原子の約 15% がイオン化するといわれている。
- V が共存すると吸光増大があるといわれているが本試料中には V が存在しないので特に実験は行わなかった。V の 308.211 Å 線が干渉するようである。

6. 解 説

- 1) 共存元素の干渉に効果があるランタン添加量について検討した結果, ランタン溶液 (5%) 3 ml~10 ml で一定の吸光度を示した。
- 2) 40 ppm の濃度のアルミニウムを含む, 塩酸, 硝酸, 硫酸および過塩素酸溶液の各々の影響について検討したが, 塩酸溶液 0.24~2.4 N が最も吸光度が高くしかも安定している。
- 3) アルミニウム 40 ppm に対して Li₂O 4mg, Na₂O 5mg, K₂O 4mg, ZnO 5mg, CaO 5mg の 5 元素および Cs 1.5mg, Sr 0.6mg, Mo 3mg,

Fe 2mg, Co 0.2mg, Ni 0.6mg, Cr 0.4mg の7元素が同時に共存しても影響はない。

4) 検量線の一例を示す。



檢 量 線

2. 酸化ホウ素 (B_2O_3)

2-1. 亜鉛・アルカリ半融 - 中和滴定法

1. 要 旨

試料を ZnO , Na_2CO_3 融剤と混合し、マッフル炉で加熱半融する。ホウ素を温水で溶解、残渣をろ過して、塩酸で微酸性とする。妨害成分を陽イオン交換樹脂でのぞき PH 調整したのちマンニットを加え強酸とし、水酸化ナトリウム標準溶液で滴定して、酸化ホウ素を定量する。

2. 適用範囲

本法は、ガラス中の 0.1% 以上の酸化ホウ素の分析に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) ZnO 試薬特級
- 2) Na_2CO_3 試薬特級
- 3) 陽イオン交換樹脂 : ダイヤイオン SK#1 100~200 MeshCl型
- 4) メチルレッド指示薬 (35mg/100ml)
- 5) ブロムチモールブルー指示薬 (40mg/100ml)
- 6) マンニット : 試薬特級
- 7) $NaOH$ 標準溶液 N/20
- 8) 精製 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

精製法 : 60g のホウ砂を 200ml の温水に溶解し放冷する。少量のホウ砂を入れ再結晶させ、吸引ろ過する。水で 2 回洗浄し、つづいて 95% エチルアルコール 20ml で 2 回、エチルエーテル 20ml で 2 回洗浄する。結晶を時計皿上に広げ風乾後、デシケーターに入れ水分を完全に追い出す。

- 9) 白金ルツボ
- 10) PHメーター
- 11) 電気マッフル炉
- 12) ビューレット (50ml)

4. 操 作

| 手順および操作 | 備 考 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 1. <u>試料はかりとり</u> 1) 試料 0.2g を正しくはかりとり、次に ZnO 0.4g, Na_2CO_3 0.8g を薬包紙にはかりとり、よく混合して白金ルツボ (30ml) に入れる。 | 1) 試料は酸化アルミニウムと同様にする。 |

| 手順および操作 | 備 考 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| <p>水酸化ナトリウム標準溶液標定用ホウ砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 0.1 g, または, ガラス標準試料 0.2 g を正しくはかりとり同様に操作する。</p> | |
| <p>2. <u>半融・溶解</u></p> | |
| <p>2) 900℃に加熱したマッフル炉に白金ルツボを移し入れ, 10分間加熱する。</p> | |
| <p>3) 放冷後, 温水10~15 mlを加え, サンドバス上で10分間浸出する。</p> | <p>3) 融解物がルツボからとれない場合はポリエチレン棒でかきおとす。</p> |
| <p>4) No.5 Bろ紙を用い石英ビーカー (200 ml) にろ過し, 残渣は温水で数回洗浄する。</p> | |
| <p>3. <u>イオン交換分離</u></p> | |
| <p>5) ろ液にメチルレッド指示薬を滴下し, 塩酸 (1+1), (1+4) で微酸性とする。サンドバス上で5分間煮沸し, 必要なら塩酸を追加する。</p> | |
| <p>6) 放冷後, 陽イオン交換樹脂 1.5~2 mlを加え, スターラーで10分間かくはんする。</p> | |
| <p>7) No.5 Bろ紙を用いて石英ビーカー (200 ml) にろ過し, 樹脂は希塩酸で洗浄する。</p> | |
| <p>8) ろ液をサンドバス上で10分間煮沸し, 炭酸ガスを追い出し, 放冷する。</p> | |
| <p>4. <u>中和滴定</u></p> | |
| <p>9) ブロムチモールブルー指示薬を数滴加え, N/20水酸化ナトリウム溶液で, PH 7.0まで滴定する。</p> | <p>9) PHメーターを使用する。</p> |
| <p>10) マンニット 7 gを加え, N/20水酸化ナトリウム標準溶液でPH 7.0まで滴定して, 消費量を求める。</p> | |
| <p>5. <u>計 算</u></p> | |
| <p>11) ホウ砂, または, ガラス標準試料を同様に滴定し, その結果より水酸化ナトリウム標準溶液 1 ml当りの B_2O_3 量を求め, 次の式より酸化ホウ素の含有率を算出する。</p> | |

| 手順および操作 | 備 考 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| $\text{酸化ほう素 (\%)} = \frac{V \times f}{W \times d} \times 100$ <p>V : N/20水酸化ナトリウム標準溶液使用量 (ml)</p> <p>f : N/20水酸化ナトリウム標準溶液 1 mlのB₂O₃相当量 (g)</p> <p>W : 試料はかりとり量 (g)</p> <p>d : 溶液の分取率</p> | |

5. 解 説

- 1) 半融法によってもほう素の揮散が起る。したがって水酸化ナトリウム標準溶液の標定は、Na₂B₄O₇・10H₂Oまたはガラス標準試料を同様に操作して行う必要がある。

表-1. 融解法のちがいによるB₂O₃の回収率

| 融 解 法 | NaOH消費量 (ml/B ₂ O ₃ m ^g) | 回収率 (%) |
|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------|---------|
| 直 接 滴 定 | 0.567 | — |
| ZnO-Na ₂ CO ₃ 半融法 | 0.541 | 95.4 |
| Na ₂ CO ₃ | 0.529 | 93.3 |

2) 参考文献

- ① 亜鉛 — アルカリ半融法によるケイ酸塩中のほう素の分離定量
守屋・Japan Analyst. 667. Vol. 8 (1959)
- ② The Analysis of Glass.
B. S. 2649 : Part 2 : 1957

3. 酸化鉄 (Fe₂O₃), 酸化ニッケル (NiO), 酸化クロム (Cr₂O₃)

3-1. 原子吸光分析法

1. 要 旨

試料を過塩素酸、王水およびふっ化水素酸で分解し、塩酸で溶解し定容とする。鉄 248.3 nm, ニッケル 232.0 nmおよびクロム 357.9 nmにおける吸光度を測定してFe₂O₃, NiO, およびCr₂O₃を定量する。

2. 適用範囲

本法はガラス中の0.04%以上の酸化鉄, 酸化ニッケル, 酸化クロムの分析に適用で

きる。

3. 試薬および装置

- 1) 過塩素酸
- 2) 塩酸 (1+1)
- 3) 硝酸 (1+1)
- 4) ふっ化水素酸
- 5) 鉄, ニッケル, クロム標準溶液 : (1000 μ g/ml) (100 μ g/ml) 原子吸光用試薬
- 6) 原子吸光装置 : パーキンエルマー 403 型

4. 操 作

| 手順および操作 | 備 考 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|----|----|----------------------------------|----|----|------|--------|----|----|------|-------|---|---|---|---------|-------|-------|-------|
| <p>1. <u>試料はかり取り</u></p> <p>2. <u>分 解</u></p> <p>3. <u>定 容</u></p> <p>4. <u>測 定</u></p> <p>5) 原子吸光分析の測定条件に従い, 酸化ナトリウム測定原液試料と, 標準溶液を同時に測定を行ない, FeO₃, NiO, CrO₃ 含量を求める。</p> <p>5. <u>計 算</u></p> <p>6) 次の式より酸化鉄 (Fe₂O₃), 酸化ニッケル (NiO), 酸化クロム (Cr₂O₃) の含有率を算出する。</p> $\text{酸化鉄 (Fe}_2\text{O}_3) = \frac{A}{W} \times 100$ <p>A : 試料溶液の酸化鉄の含有量 (g)</p> <p>W : 試料はかりとり量 (g)</p> | <p>1. 2. 3. 酸化ナトリウム分析用試料を使用する。</p> <p>3) 鉄, ニッケル, およびクロムの含有量に応じて希釈操作を加える。</p> <p>4. 測定条件</p> <table border="1" style="margin: 10px auto; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 15%;"></th> <th style="width: 15%;">Fe</th> <th style="width: 15%;">Ni</th> <th style="width: 15%;">Cr</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C₂H₂ 流量</td> <td>37</td> <td>37</td> <td>37.5</td> </tr> <tr> <td>AIR 流量</td> <td>59</td> <td>59</td> <td>50.0</td> </tr> <tr> <td>スリット巾</td> <td>3</td> <td>3</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>波長 (nm)</td> <td>248.3</td> <td>232.0</td> <td>357.9</td> </tr> </tbody> </table> <p>5)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Fe₂O₃ (m%) = Fe (m%) × 1.430 • NiO (m%) = Ni (m%) × 1.273 • Cr₂O₃ (m%) = Cr (m%) × 1.462 | | Fe | Ni | Cr | C ₂ H ₂ 流量 | 37 | 37 | 37.5 | AIR 流量 | 59 | 59 | 50.0 | スリット巾 | 3 | 3 | 3 | 波長 (nm) | 248.3 | 232.0 | 357.9 |
| | Fe | Ni | Cr | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C ₂ H ₂ 流量 | 37 | 37 | 37.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AIR 流量 | 59 | 59 | 50.0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| スリット巾 | 3 | 3 | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 波長 (nm) | 248.3 | 232.0 | 357.9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

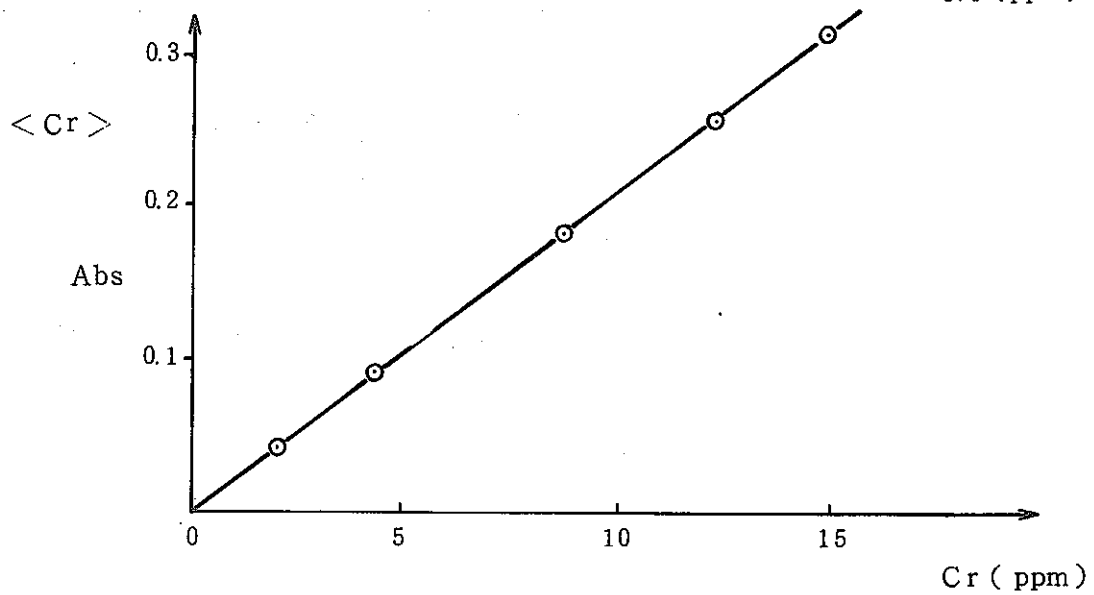
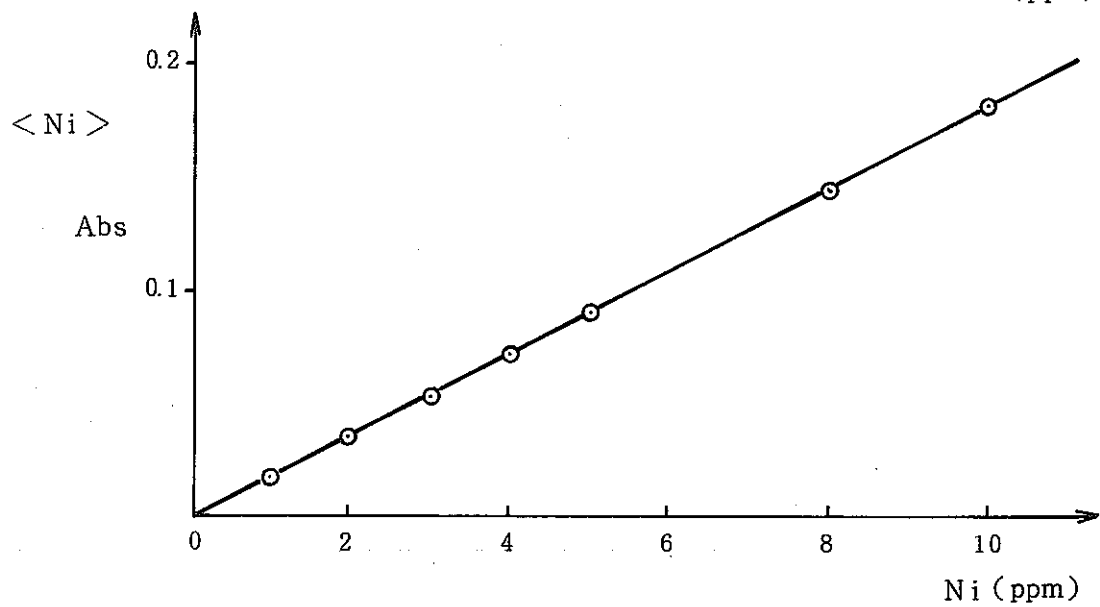
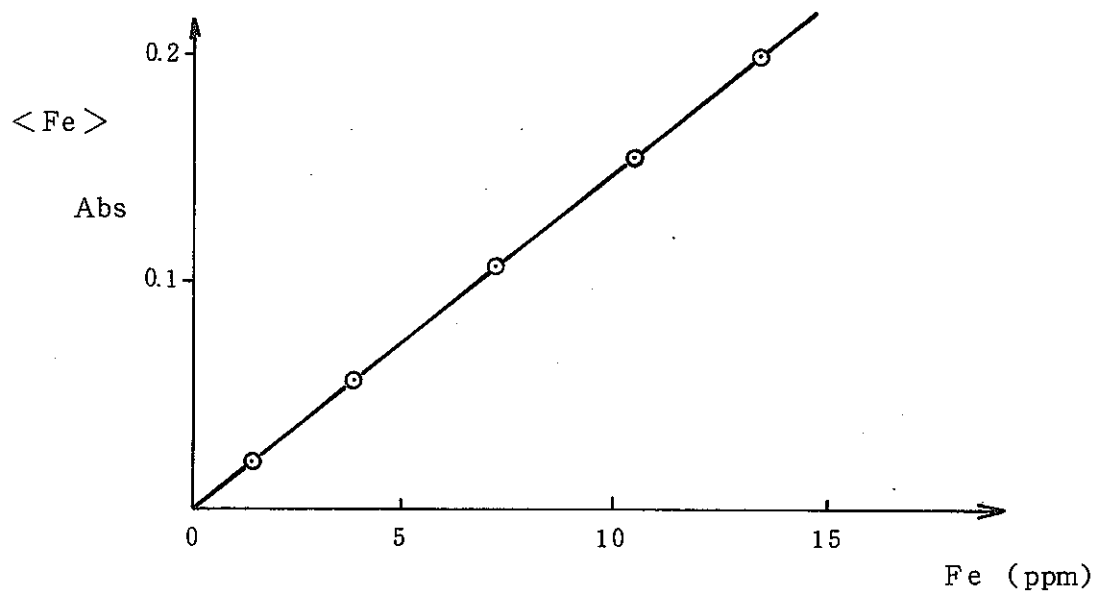
| 手順および操作 | 備 考 |
|---------|-----------------------------|
| | 6) 酸化ニッケル, 酸化クロムの計算も同様に行なう。 |

5. 検量線の作り方

メスフラスコ (50 ml) に鉄として, 100, 200, 300, 500, 700 μ g, ニッケルとして, 100, 200, 300, 400, 500 μ g, クロムとして, 100, 200, 400, 600, 800 μ g をそれぞれ採取し, 標線まで水を加える。試料と同時に吸光度を測定して, それぞれの含量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

6. 解 説

- 1) 試料溶液中に Ti 6 m $\%$ 以上共存すると鉄の測定にプラスの妨害をする。Al 2.5 m $\%$, Na 7.5 m $\%$ までは影響ない。
- 2) Cr 測定の際, Ti 12 m $\%$ 以上, Na 40 m $\%$ 以上共存するとマイナスの妨害をする。Al 2.5 m $\%$ までは影響ない。
- 3) 検量線の一例を示す。



4. 酸化カリウム (K_2O)

4 - 1. 原子吸光分析法

1. 要 旨

試料を過塩素酸，王水およびふっ化水素酸で分解し塩酸に溶解して定容とする。この溶液の一部を分取しランタン溶液を加え，水で定容として766.5 nmでの吸光度を測定し，酸化カリウムを定量する。

2. 適用範囲

本法はガラス中の0.1%以上の酸化カリウムの分析に適用できる。

3. 試薬および装置

1) 過塩素酸

2) 塩酸 (1 + 1)

3) 硝酸 (1 + 1)

4) ふっ化水素酸

5) カリウム標準溶液 ($10000 \mu g/ml$)

原子吸光用標準溶液

6) カリウム標準溶液

使用のつど調整する。

7) 酸化ランタン溶液 ($130 mg/ml$)

8) 原子吸光装置

パーキンエルマー 403 型

4. 操 作

| 手順および操作 | 備 考 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| <p>1. <u>詳料はかりとり</u></p> <p>2. <u>分 解</u></p> <p>3. <u>定 容</u></p> | <p>1. 2 酸化ナトリウム分析用試料を使用する。</p> |
| <p>4) ナトリウム測定原液よりメスフラスコ ($50 ml$) に分取する。酸化ランタン溶液 $4 ml$ を正しく加え標線まで水を加えて，よく振り混ぜる。</p> <p>4. <u>測 定</u></p> | <p>4) 通常は， $2 ml$ 分取する。</p> |

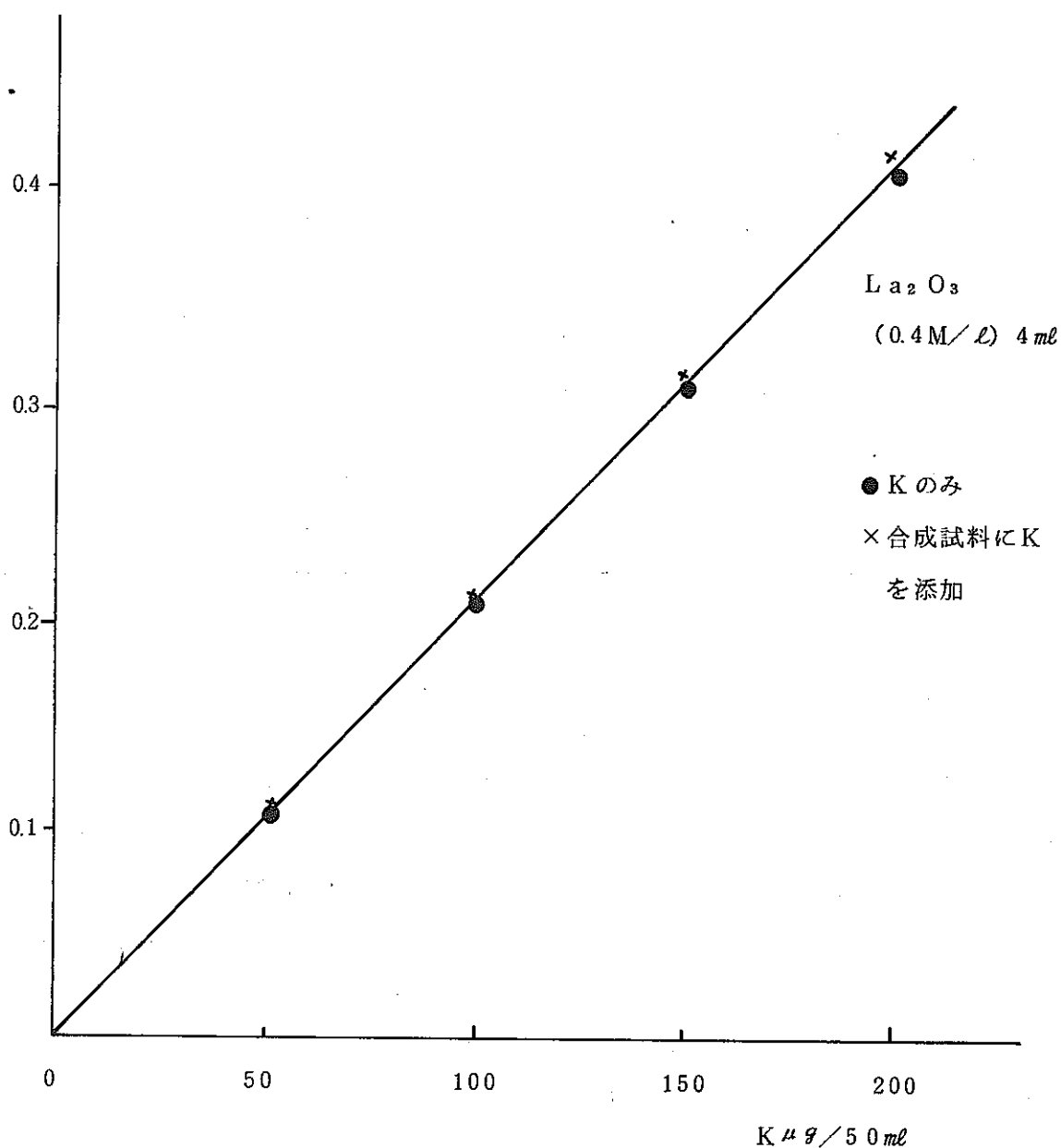
| 手順および操作 | 備 考 | | | | | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|-----------|---------------|----------|------------------------------------|----------|
| <p>6) 原子吸光分析の測定条件に従って試料と同時に標準溶液の吸光度を測定し、酸化カリウム含量を求める。</p> <p>5. 計 算</p> <p>7) 次の式より、酸化カリウムの含有率を算出する。</p> $\text{酸化カリウム} = \frac{A}{W} \times 100$ <p>A : 試料溶液の酸化カリウムの含有量 (g)</p> <p>W : 試料はかりとり量 (g)</p> | <p>6) 測定条件</p> <table border="1" data-bbox="953 331 1329 719"> <tr><td>• パーキンエルマ-403型</td></tr> <tr><td>• 分析線 766.5 nm</td></tr> <tr><td>• スリット巾 4</td></tr> <tr><td>• バーナー高さ 11.0</td></tr> <tr><td>• ガス流量目盛</td></tr> <tr><td> C₂H₂ 37.0</td></tr> <tr><td> Air 59.0</td></tr> </table> <p>6) K₂O (m%) = K (m%) × 1.205</p> | • パーキンエルマ-403型 | • 分析線 766.5 nm | • スリット巾 4 | • バーナー高さ 11.0 | • ガス流量目盛 | C ₂ H ₂ 37.0 | Air 59.0 |
| • パーキンエルマ-403型 | | | | | | | | |
| • 分析線 766.5 nm | | | | | | | | |
| • スリット巾 4 | | | | | | | | |
| • バーナー高さ 11.0 | | | | | | | | |
| • ガス流量目盛 | | | | | | | | |
| C ₂ H ₂ 37.0 | | | | | | | | |
| Air 59.0 | | | | | | | | |

5. 検量線の作り方

メスフラスコ (50 ml) にカリウムとして、0, 40, 80, 120, 160, 200 μg をそれぞれ採取し酸化ランタン溶液 4 ml を正しく加え、標線まで水を加える。試料と同時に吸光度を測定してカリウムと吸光度の関係線を作り検量線とする。

6. 解 説

- 1) 測定溶液中に塩酸 1.0 ml, 過塩素酸 3.0 ml までは吸光度に影響はない。
- 2) 酸化ランタンの添加は、イオン化干渉の抑制に効果がある。但し、カリウム溶液にランタンを添加した場合とカリウム溶液に高レベル廃液成分を添加し、ランタンを加えた場合の効果が異なり、同様の効果を示す範囲がせまいためランタン量は正確に加える必要がある。ランタン 4 ml の添加で Al 0.1 m%, Na 0.12 m%, Fe 0.025 m%, Li 0.05 m%, Cs 0.05 m%, Ca 0.05 m%, Sr, Ba, 0.025 m%, Ce, Zr, Ru 0.05 m%, Mo, Nd 0.075 m% が同時に存在する干渉も抑制できる。
- 3) 検量線の一例を示す。



5. 酸化モリブデン (MoO₃)

5-1. 原子吸光分析法

1. 要 旨

試料を過塩素酸、王水およびふっ化水素酸、王水およびふっ化水素酸で分解し、塩酸に溶解して定容とする。この溶液を分取し、干渉防止剤としてアルミニウム溶液を加えて水で定容とし、この一部を取り、原子吸光装置を用いてモリブデンの吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はガラス中の 4 ppm 以上 75 ppm 未満の酸化モリブデンの分析に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) 過塩素酸
- 2) ふっ化水素酸 (46%)
- 3) 塩酸 (1+1)
- 4) 硝酸 (1+1)
- 5) アルミニウム溶液 (12mg Al/ml) : 塩化アルミニウム (AlCl₃ · 6H₂O) 110g を水で溶解し, 1000 ml にうすめる。
- 6) 標準モリブデン溶液 (1,000mg Mo/ml) : 金属モリブデン (99.9%以上) 1,000g を塩酸 (1+1) 30 ml と少量の硝酸で加熱分解し, 冷却後, 1,000 ml のメスフラスコに移し, 水で標線までうすめる。使用にあたってはこれを水で正しく適宜にうすめ標準溶液とする。
- 7) 原子吸光装置 : パーキンエルマ 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>2. <u>分 解</u></p> <p>3. <u>濃 縮</u></p> <p>3) Na 測定原液よりビーカー (100 ml) に分取し砂浴上で加熱して約 10 ml まで濃縮する。</p> <p>4. <u>定 容</u></p> <p>4) 放冷後 25 ml のメスフラスコに移し入れ, アルミニウム溶液 5 ml を加え水を加えて標線までうすめふりませる。</p> <p>5. <u>測 定</u></p> <p>5) アセチレン - 亜酸化窒素フレイムを用い, 吸光度を測定し, 同時に作成した検量線より濃度を求める。</p> | <p style="text-align: center;">} 酸化ナトリウムの分析方法に準ずる。</p> <p>1) 酸化ナトリウム分析用試料を使用する。</p> <p>3) 酸化モリブデンとして 4 ppm 以上となるようはかりとする。</p> <p>4) 干渉防止剤として用いる。</p> <p>5) 分析機器検抜法 30 (1973) 参照</p> <p style="text-align: center;">測定条件</p> <table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td>• 波長 (nm)</td> <td>313.3</td> </tr> <tr> <td>• スリット巾</td> <td>4</td> </tr> </table> | • 波長 (nm) | 313.3 | • スリット巾 | 4 |
| • 波長 (nm) | 313.3 | | | | |
| • スリット巾 | 4 | | | | |

| 手順および操作 | 備 考 | | | | | | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|----|-------------------------------------|----|------------------------|----|--------|------|
| <p>6. 計 算</p> <p>6) 次の式より酸化モリブデンの含有率を算出する。</p> $\text{酸化モリブデン (\%)} = \frac{A}{W} \times 100$ <p>A : 試料溶液の酸化モリブデン含有量 (g)</p> <p>W : 試料はかりとり量 (g)</p> | <table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td>・フィルター</td> <td>UV</td> </tr> <tr> <td>・O₂ H₂ 流量目盛</td> <td>63</td> </tr> <tr> <td>・N₂ O 流量目盛</td> <td>40</td> </tr> <tr> <td>・ランプ電流</td> <td>30mA</td> </tr> </table> <p>6) MoO₃ (mg)</p> $= \text{Mo (mg)} \times 1.50$ | ・フィルター | UV | ・O ₂ H ₂ 流量目盛 | 63 | ・N ₂ O 流量目盛 | 40 | ・ランプ電流 | 30mA |
| ・フィルター | UV | | | | | | | | |
| ・O ₂ H ₂ 流量目盛 | 63 | | | | | | | | |
| ・N ₂ O 流量目盛 | 40 | | | | | | | | |
| ・ランプ電流 | 30mA | | | | | | | | |

5. 検量線の作成

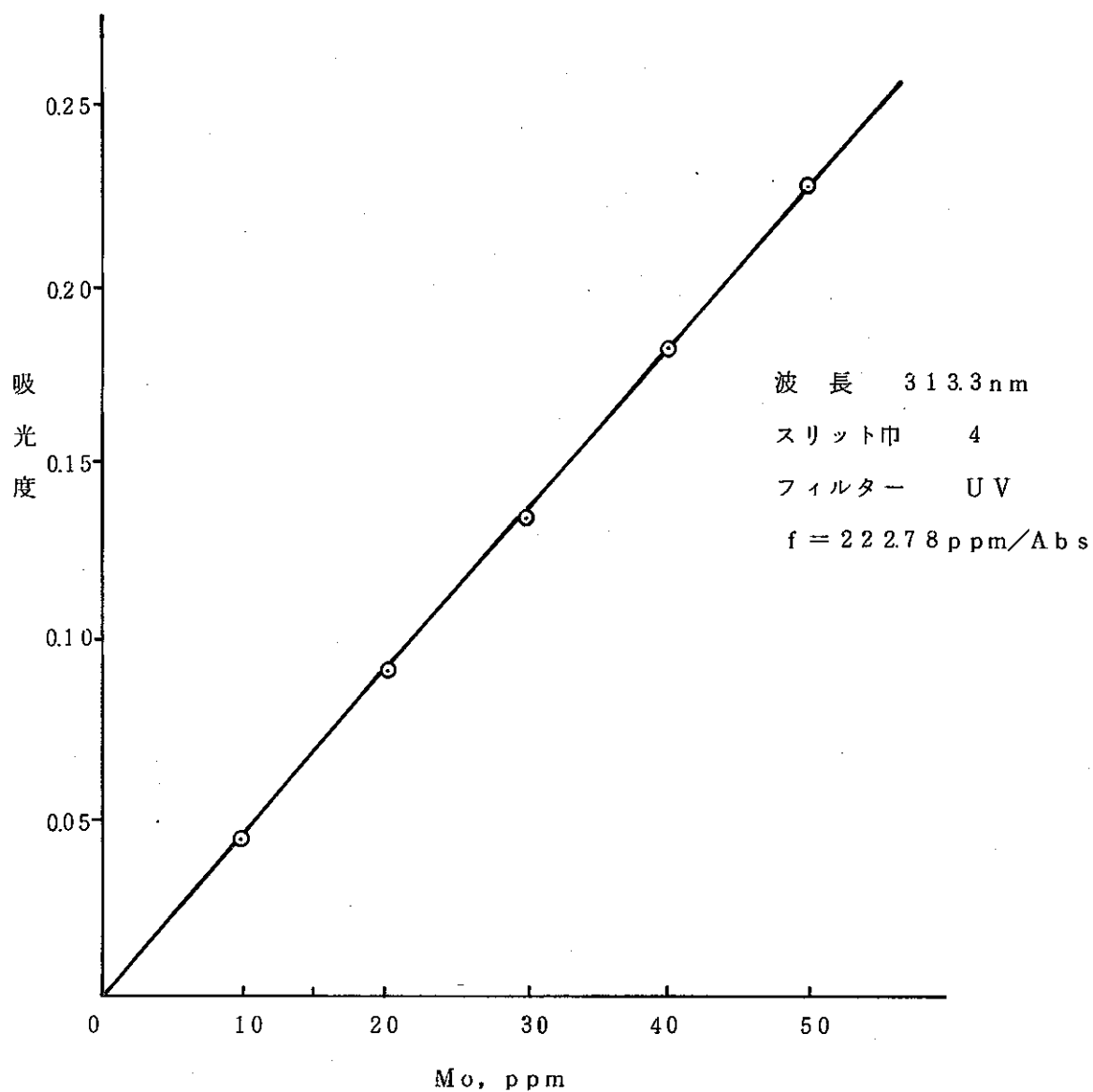
標準モリブデン溶液 0 ~ 50 ppm をビーカー (100 ml) にはかりとり、砂浴上で蒸発乾固する。放冷後塩酸 (1 + 1) 4 ml および硝酸 1 滴を加えて溶解し、以下 4 操作手順および操作 4 以降に従って吸光度を測定し、モリブデン量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

6. 解 説

- 1) モリブデンの原子吸光法では亜酸化窒素、アセチレンフラームを用いることが好ましい。低温フラームでは水溶液中のモリブデンから遊離の原子ができ難い。(文献 1) また感度も増大する。(文献 2)
- 2) アルミニウムの添加によって鉄、マンガ、バナジウム、チタンの妨害も防止するとされている。(文献 3)
- 3) アルミニウムを添加することによってモリブデン 40 ppm に対してニッケル 12 ppm, クロム 5 ppm, 鉄 150 ppm は各元素が単独でモリブデンと共存しても、これら元素が全部同時にモリブデンと共存しても影響はない。(文献 4) またチタン 300 ppm, ナトリウム 350 ppm, カルシウム 100 ppm, カリウム 75 ppm, 亜鉛 100 ppm, ストロンチウム 10 ppm, が前記ニッケルなどの元素と同時にモリブデンと共存しても影響はない。(文献 4)
- 4) アルミニウムの共存は増感効果もある。(文献 3, 4)
- 5) 2% の塩化アンモニウム溶液で鉄、マンガ、ニッケル、クロム、ストロンチウム、カルシウムの干渉を抑制できるが、(文献 1) これらの元素およびチタン、ナトリ

ウム，カリウム，亜鉛などが共存するとむしろ吸光度は減少する。（文献 4）

6) 検量線の一例を示す。



参考文献

- 1) 下村滋他共訳：“原子吸光分析” 114 (1968) (広川)
- 2) 武内次夫・鈴木正己：“原子吸光分析” 117 (1971) (南江堂)
- 3) JIS G 1257-1975
- 4) 係検討資料

6. 酸化ナトリウム (Na_2O)

6-1. 原子吸光分析法

1. 要 旨

試料を、過塩素酸、王水およびふっ化水素酸で分解し、塩酸に溶解して定容とする。この溶液を分取し水でうすめて定容とし、この一部を取り、原子吸光分析装置を用いてナトリウムの吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はガラス中の0.2%以上の酸化ナトリウムの分析に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) 過塩素酸
- 2) ふっ化水素酸 (46%)
- 3) 塩酸 (1+1)
- 4) 硝酸 (1+1)
- 5) 標準酸化ナトリウム溶液 : ($1000 \mu\text{g}/\text{ml}$) および ($50 \mu\text{g}/\text{ml}$)
- 6) 原子吸光装置 : パーキンエルマー 403型

4. 操 作

| 手順および操作 | 備 考 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. <u>試料はかり取り</u> <ol style="list-style-type: none"> 1) 試料をテフロンビーカー (100 ml) にはかり取る。 2. <u>分 解</u> <ol style="list-style-type: none"> 2) 少量の水で潤し、塩酸 (1+1) 20 ml, 硝酸 (1+1) 10 ml および過塩素酸 5 ml およびふっ化水素酸 5 ml を加え、砂浴上で加熱して過塩素酸の白煙を発生させ、けい酸を揮散させる。放冷後塩酸 (1+1) 5 ml, および水 30 ml を加え、砂浴上で加熱し可溶性塩類を溶解する。 3) 放冷後 100 ml のメスフラスコに移し入れ、水を加えて標線までうすめて振り混ぜる。(Na - 測定原液) 3. <u>分取, 測定</u> <ol style="list-style-type: none"> 4) メスフラスコ (100 ml) に分取し、標線まで水 | <ol style="list-style-type: none"> 1) 試料は酸化アルミニウムと同様にする。通常は0.2 gをはかり取る。 2) SiO_2 は、SiF_4, B_2O_3 は BF_3 となって揮散する。分解後の溶解に使用する塩酸量を (1+1) 5 ml とするのは、Sr 分析の妨害をのぞくためである。 3) メスフラスコなどはポリエチレン製を使用する。 |

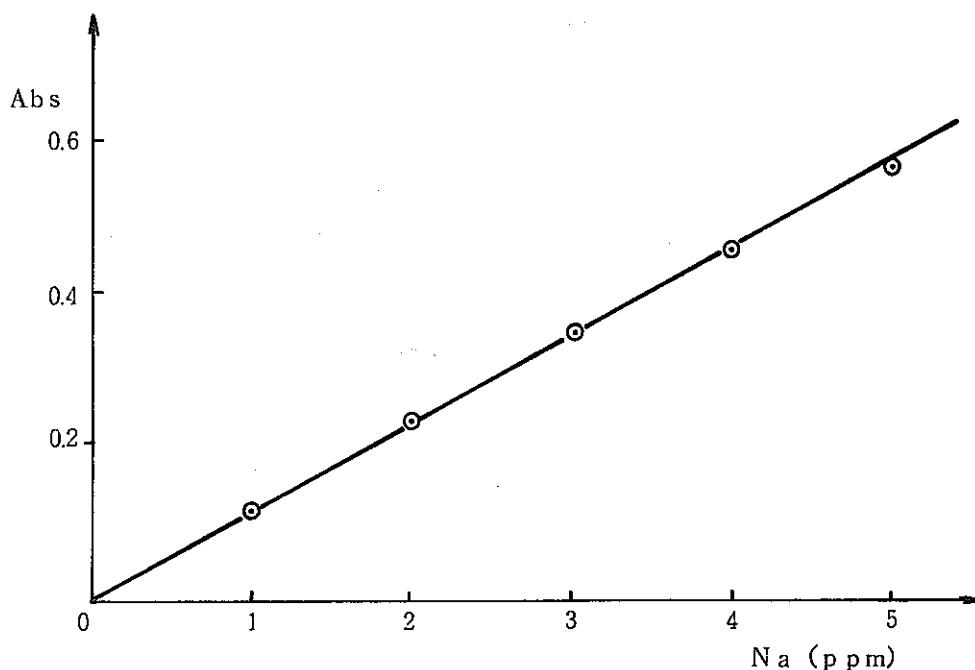
| 手順および操作 | 備 考 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>を加える。</p> <p>5) 原子吸光分析の測定条件に従い、試料と同時に標準溶液を測定し、Na₂O 含量を求める。</p> <p>4. 計 算</p> <p>6) 次の式よりナトリウムの含有率を算出する。</p> $\text{酸化ナトリウム (\%)} = \frac{A}{W} \times 100$ <p>A : 試料溶液の酸化ナトリウムの含有量 (g)</p> <p>W : 試料はかりとり量 (g)</p> | <p>5) 測定条件</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <ul style="list-style-type: none"> • パーキンエルマー 403 型 • ガス流量目盛 <ul style="list-style-type: none"> C₂H₂ : 37 AIR : 59 • スリット巾 : 4 • 波 長 : 589.0 nm </div> <p>• Na₂O (m%) = Na (m%) × 1.347</p> |

5. 検量線の作り方

メスフラスコ (50 ml) にナトリウムとして、50, 100, 150, 200, 250 μg をそれぞれ採取し、標線まで水を加える。試料と同時に吸光度を測定して、ナトリウム量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

6. 解 説

- 1) 測定時、塩酸 3 ml, 硫酸 (1 + 1) 0.5 ml の存在は影響ない。
- 2) 測定液中に CaO, 0.7 m%, TiO, 0.4 m%, MoO₃, 0.05 m%, K₂O, 0.4 m% の共存は影響はない。K₂O, 0.6 m% 以上では、プラスの妨害がある。
- 3) 検量線の一例を示す。



7. 二酸化けい素 (SiO_2)

7-1. 脱水重量吸光光度併用法

1. 要 旨

試料を炭酸ナトリウムで融解し、塩酸に溶解し、蒸発乾固してけい酸を脱水した後、塩酸で可溶性塩類を溶解してろ過する。沈殿を強熱してはかり、ふっ化水素酸を加えて二酸化けい素を揮発させた後、再び強熱してはかり、その減量から二酸化けい素量を求める。ろ液を分取してモリブデン青吸光光度法によって残留二酸化けい素量を求める。両者の和を二酸化けい素全量とする。

2. 適用範囲

本法はガラス中の二酸化けい素の含有量0.1%以上の試料に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) 塩 酸
- 2) 塩酸 (1+1, 1+4, 1+50)
- 3) ふっ化水素酸 (46%)
- 4) ふっ化水素酸 (1+9) : CI形強塩基性陰イオン交換カラムを通し、けいふっ化水素酸を吸着除去したものをを用いる。
- 5) 硫酸 (1+1)
- 6) ほう酸溶液 (4w/v%)
- 7) 炭酸ナトリウム (無水)
- 8) モリブデン酸アンモニウム溶液 : モリブデン酸アンモニウム (4水塩) 10gを水に溶かして100mlとする。必要ならばろ過し、プラスチックびんに保存する。保存中にモリブデン酸が析出したときは新しく調製する。
- 9) 酒石酸溶液 : 酒石酸10gを水に溶かして100mlとし、プラスチックびんに保存する。
- 10) 還元剤溶液 : アスコルビン酸 (5w/v%) プラスチックびんに入れて冷暗所に保存する。調製後1ヶ月以上経過したものは使用しないほうがよい。
- 11) 標準二酸化けい素溶液 (0.05mg SiO_2/ml) : 無水けい酸、沈降製を強熱し、放冷後0.100gを白金るつぼにはかりとり、炭酸ナトリウム (無水) 1gと混合した後、加熱融解する。放冷後水に溶解して1000mlのメスフラスコに移し入れ、水で標線までうすめプラスチックびんに保存する。使用の都度水で正しく2倍にうすめる。
- 12) 分光光度計 10mmセル

4. 操 作

| 手順および操作 | 備 考 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 1. <u>試料はかりとり</u> | |
| 1) 試料 0.5 g を白金ざら (100 ml) にはかりとる。 | |
| 2. <u>融解・溶解</u> | |
| 2) 炭酸ナトリウム (無水) 1.5 g と混合した後, 初めは低温で加熱し, しだいに温度を上げ, 約 1000℃ に強熱して融解する。 | |
| 3) 時計ざらで覆って放冷後, 塩酸 (1+1) 20 ml を加えて水浴上で加熱融解し, 少量の水で時計ざらを洗浄して除き, メチルアルコール 20 ml を加えて, 引き続き蒸発乾固する。 | 3) ときどき先端を平らにしガラス棒で析出塩類を押しつぶして粉末にする。 |
| 4) 放冷後, 塩酸 5 ml を加え, 約 1 分間放置し, 熱水 20 ml を加えて水浴上で約 5 分間加熱して可溶性塩類を溶解する。 | |
| 5) ろ紙 (5 種 B) を用いてろ過し, 熱塩酸 (1+50) で数回, 更に熱水で十分に洗浄する。ろ液および洗液はビーカー (300 ml) に受け, 残留二酸化けい素の定量に用いる。 | 5) 熱塩酸, 熱水で約 5 回づつ洗浄する。 |
| 3. <u>灰化および秤量</u> | |
| 6) 沈殿をろ紙とともに白金ルツボ (20 ml) に入れ, 硫酸 (1+1) 1 滴を加え, 低温で加熱してろ紙を灰化した後, 1100±50℃ で 30 分以上加熱する。 | |
| 7) デシケーター中で放冷後重量をはかる。(W ₁) | 7) 恒量となるまで強熱を繰り返す。 |
| 4. <u>二酸化けい素揮発および秤量</u> | |
| 8) 不純二酸化けい素を水で湿し, 硫酸 (1+1) 3 滴およびふっ化水素酸約 10 ml を加え, 砂浴上で加熱し, 蒸発乾固する。 | 8) ふっ化水素酸はその 1 ml につき, 強熱残渣量が 0.04mg をこえてはならない。 |
| 9) 1100±50℃ で約 5 分間強熱し, デシケーター中で放冷後重量をはかる。(W ₂) | |
| 5. <u>モリブデン青光度法によるろ液の分析</u> | |
| 10) 5) のろ液および洗液は冷却後 250 ml のメスフ | |

| 手順および操作 | 備 考 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| <p>ラスコに移し入れ、水で標線までうすめる。この溶液の10 mlをポリエチレン製ビーカー（100 ml）に正確に分取する。</p> <p>11) ふっ化水素酸（1+9）2 mlを加え、約10分間放置したのち、ほう酸溶液50 mlを加える。</p> <p>12) モリブデン酸アンモニウム溶液2 mlを加えてかき混ぜ、10分間放置する。</p> <p>13) 酒石酸溶液5 mlを加えた後アスコルビン酸溶液2 mlを加え、100 mlのメスフラスコに移し入れ水で標線までうすめ、30分間放置する。</p> <p>14) この溶液の一部を吸収セルにとり、波長650 nmで吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線より二酸化けい素量を求める。</p> | <p>12) この時の液温は20～30℃とする。</p> |
| <p>6. 計 算</p> <p>15) 試料中の二酸化けい素含有率を次の式によって算出する。</p> $\text{二酸化けい素 (\%)} = \frac{(W_1 - W_2) + a \times \frac{250}{100}}{W} \times 100$ <p>W₁ : 手順7) の重量 (g)</p> <p>W₂ : 手順9) の重量 (g)</p> <p>a : 手順14) の残留二酸化けい素量 (g)</p> <p>W : 試料はかりとり量 (g)</p> | |

5. 検量線の作成

標準二酸化けい素溶液0～0.3 mgをポリエチレンビーカー（100 ml）に段階的にとり、塩酸（1+4）4 mlを加え、以下手順および操作11)に従って操作し、吸光度と二酸化けい素量との関係線を作成し、検量線とする。

6. 解 説

- 1) 本法はJIS R 3101-1977を参考にして作成した。
- 2) JIS R 3101では、ろ液中の残留けい酸を全部いわゆる比色けい酸に変えるた

めの水酸化ナトリウム処理はふっ化水素酸処理に変更された。操作が簡単で、空試験値が小さくなるためであろう。

ただし、ふっ化水素酸は(1+9)にうすめて陰イオン交換カラムを通し、けいふっ化水素酸を除去する必要がある。また過剰のふっ化水素酸は、けいモリブデン酸の生成を妨害するので、ほう酸を加えてマスキングする。

7-2. けいモリブデン酸吸光光度法

1. 要 旨

試料を無水炭酸ナトリウムで融解し、塩酸およびふっ化水素酸で溶解し、ほう酸を加えて、ふっ素をマスキングしてから酸濃度を調節する。次にモリブデン酸アンモニウム溶液を加えて、けいモリブデン酸を生成させ、その吸光度を測定してけい酸を定量する。

2. 適用範囲

本法はガラス中のけい酸の含有量が2.5 m \mathcal{g} までの試料に適用できる。

3. 試薬および装置

1) モリブデン酸アンモニウム溶液(10%) : モリブデン酸アンモニウム

[$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] 100 \mathcal{g} を温水に溶解し、冷却後水で1000 ml にうすめる。

2) パラニトロフェノール溶液(1%) : パラニトロフェノール1 \mathcal{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 にうすめる。

3) 標準けい素溶液(0.200 m \mathcal{g}/ml) : 特級無水けい酸(JIS K 8885)

0.4288 \mathcal{g} を白金るつぼにはかりとり、無水炭酸ナトリウム2.5 \mathcal{g} を混和して融解する。冷却後温水100 ml を入れたポリエチレンビーカー中に浸して、融成物を抽出溶解したのち、白金るつぼを水洗して取り出す。冷却後水で正しく1000 ml にうすめる。

4) 飽和ほう酸溶液

5) ふっ化水素酸(46%)

6) PHメーター : 東亜電波(株)製ガラス電極PH計

7) 分光光度計, 10 mmセル

4. 操 作

| 手順および操作 | 備 考 |
|-------------------|-----|
| 1. <u>試料はかりとり</u> | |

| 手順および操作 | 備 考 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>1) 試料 0.100 g を白金ざら (50 ml) にはかりとり, 約 0.7 g の無水炭酸ナトリウムを加え, ガラス棒でよくかきまぜる。混合物は白金ざらの中心におき, その上を約 0.3 g の無水炭酸ナトリウムでできるだけ均一におおう。ガラス棒に附着した微粉はハケで白金ざらにおとす。</p> | <p>1) 無水炭酸ナトリウムを加えて, よく混和しないと, 次の融解操作で, かたまりとなって分解が不十分となる。</p> |
| <p>2. <u>分 解</u></p> <p>2) 白金ざらに白金時計ざらでふたをし, 内容物が飛散しないように, 徐々に加熱し, 透明に融解してから, さらに約 10 分間加熱をつづける。</p> | <p>2) 鉄, チタンなどのように炭酸ナトリウムで沈殿物となるような物質がある場合は, 透明にはならない。通常融解時間を 20 分間行えば, 本試料であれば十分である。</p> |
| <p>3. <u>溶 解</u></p> <p>3) 放冷後水を加え, 加熱して溶解する。これを水を用いてポリエチレンビーカー (200 ml) に移し入れる。パラニトロフェノール溶液 1 滴を加え, かきまぜながら塩酸 (1+1) を無色になるまで加え, さらに塩酸 (1+1) 15 ml を 3 回にわけて元の白金ざらに入れこれをポリエチレンビーカーに移し入れる。これにふっ化水素酸 2 ml を加え, よくかきまぜる。</p> | <p>3) 水を加えて融解物を溶解し, ポリエチレンビーカーに移し入れた場合, 白金ざらの底部に沈着物が附着して溶けないときは, 塩酸を加えて加熱すると, 溶解する。こうしてから, ポリエチレンビーカーに移し入れるとよい。</p> |
| <p>4. <u>定 容</u></p> <p>4) あらかじめ飽和ほう酸溶液 150 ml を入れたポリエチレンメスフラスコ (250 ml) に移し入れ水で標線までうすめ, かきまぜる。</p> | <p>4) 飽和ほう酸溶液はふっ化水素酸のマスキングに用いる。</p> |
| <p>5. <u>分 取</u></p> <p>5) これより 5~7 ml を正しく分取し, あらかじめ飽和ほう酸溶液 10 ml を入れた石英ビーカー (50 ml のところにしるしをつけた 100 ml) に入れる。</p> | <p>5) けい酸量として 2.5 mg 以下となるよう分取する。本試料であれば 5~7 ml が適当である。</p> |
| <p>6. <u>PH 調節</u></p> <p>6) 水で約 45 ml にうすめ, PH メーターを用いて,</p> | <p>6) 本操作どおりに行うと, 通</p> |

| 手順および操作 | 備 考 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>塩酸(1+1)を用いてPHを1.0に調節する。</p> <p>7. <u>呈 色</u></p> <p>7) 水で約50 mlにうすめ、これにモリブデン酸アンモニウム溶液3 mlを加え、5分間放置する。次に水でメスフラスコ(100 ml)に移し入れ、水で標線までうすめふりませる。</p> <p>8. <u>測 定</u></p> <p>8) 吸収セル10 mmにとり、水を対照液として波長400 nmの吸光度を測定する。</p> <p>9. <u>計 算</u></p> <p>9) あらかじめ作成してある検量線からけい酸量を求め、次の式からけい酸含有率を算出する。</p> $\text{けい酸}(\%) = \frac{A}{W} \times 100$ <p>A : 試料溶液のけい酸含有量(g)</p> <p>W : 試料はかりとり量(g)</p> | <p>常塩酸(1+1)5~7滴でPHとなる。</p> <p>8) 空試験液を対照液としてもよいが、水を対照液とすることによって空試験値を測定し、試薬およびその他からの汚染の度合がわかる。</p> <p>15分以内に測定する。</p> |

5. 検量線の作成

4操作の空試験(250 ml ポリエチレンメスフラスコのもの)より5~7 mlを飽和ほう酸溶液10 mlを入れた石英ビーカー(100 ml)に分取し、これにけい酸0~2.5 mgを段階的に加え、以下操作手順6)以降に従って吸光度を測定し、けい酸量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

6. 解 説

1) ガラス、あるいはガラス固化体のようなけい酸の含有量の高いものの定量は、ほとんど重量法とモリブデン青光度法の併用で行われている。しかしこの方法は精度の高い方法であるが、分析にかなりの時間と相当の熟練を要する。本法は精度より迅速性に重きをおいた方法である。

2) けい酸の迅速定量としては、容量法や比色法などがある。本法は操作の比較的簡単

な比色法を用いることとした。

- 3) けい酸塩を融解する場合、ニッケルルツボで水酸化ナトリウムを用いることも、しばしば行われているが、本法では白金ざらを用い、無水炭酸ナトリウムで融解することによって、ルツボからの他金属の溶出を防ぎ、できるだけ試料以外からくる共存物質を少なくすることにした。
- 4) ふっ化水素酸を加えた理由は、一部のけい酸コロイドを比色けい酸にし、比色に妨害を与えるふっ素はほう酸でマスクングすることとした。
- 5) 発色時のPHは低いほど吸光度が大であるが、操作のやり易さからPH 1.0とした。
- 6) 本法の操作で発色したけいモリブデン酸は測定を15分以内にしないと吸光度が減少し、低値を与える。
- 7) 本法で、けいモリブデン酸の生成反応を妨害するといわれているものに、りん酸、鉄、ふっ素などがあるが、本試料中にはりん酸はない。鉄、ふっ素はそれぞれふっ化水素酸、ほう酸でマスクングし、妨害から除くことができる。
- 8) 検量線の一例を次図に示す。

8. 酸化ストロンチウム (SrO)

8-1. 原子吸光分析法

1. 要 旨

試料を過塩素酸、王水およびふっ化水素酸で分解し、塩酸に溶 する。ランタン溶液を加え、水で定容として 460.7 nmでの吸光度を測定して酸化ストロンチウムを定量する。

2. 適用範囲

本法はガラス中の 0.03 %以上の酸化ストロンチウムの分析に適用できる。

3. 試薬および装置

1) 過塩素酸

2) 塩酸 (1 + 1)

3) 硝酸 (1 + 1)

4) ふっ化水素酸

5) 酸化ランタン溶液 (130 mg/ml)

6) ストロンチウム標準溶液 (1000 μg/ml), (100 μg/ml)

7) 原子吸光装置

パーキンエルマー 403 型

4. 操 作

| 手順および操作 | 備 考 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. <u>試料はかりとり</u> 酸化ナトリウムの分析法に準ずる。 | 1. 2. 酸化ナトリウム分析用試料を使用する。 |
| 2. <u>分 解</u> | |
| 3. <u>定 容</u> 4) ナトリウム測定原液より、メスフラスコ (50 ml) に分取する。ランタン溶液 4 ml を正しく加えたのち標線まで水を加えてよく振りまぜる。 | 4) 通常は、2 ml を分取する。 |
| 4. <u>測 定</u> | 5) 測定条件 <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <ul style="list-style-type: none"> • パーキンエルマー 403 型 • 分析線 460.7 nm • スリット巾 4 • ガス流量目盛 </div> |

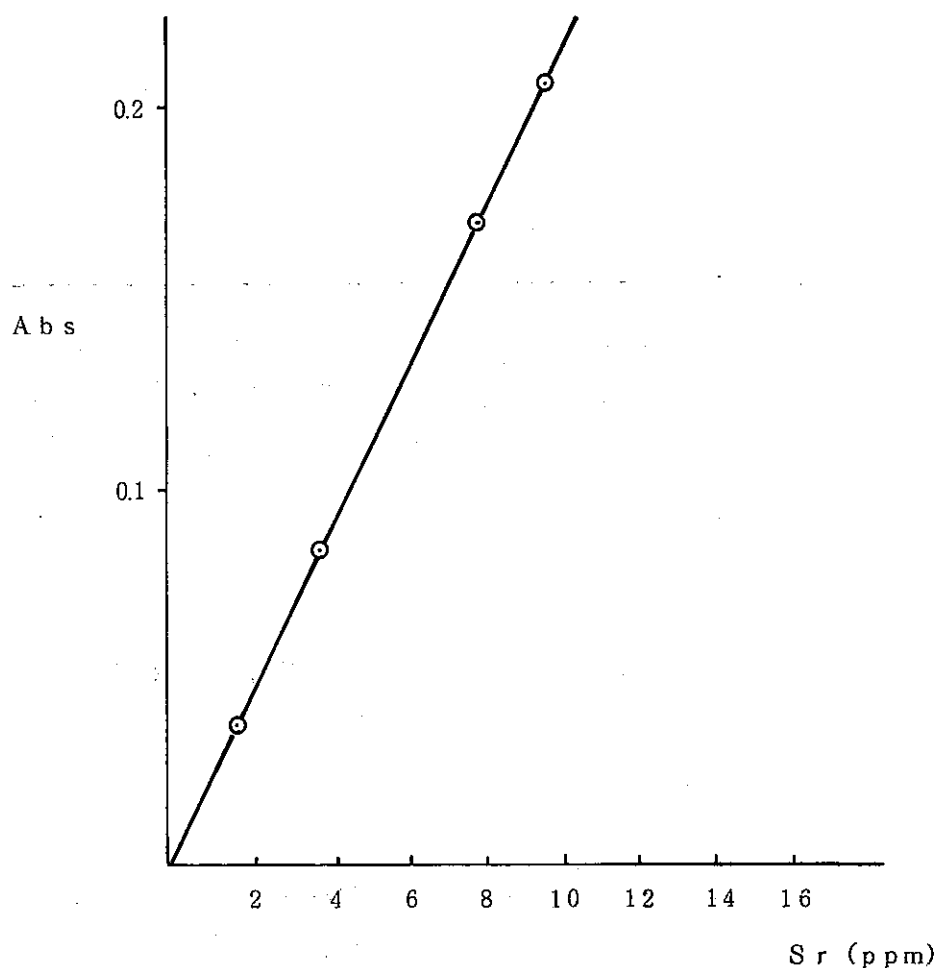
| 手順および操作 | 備 考 | | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------|-------|------|
| <p>5) 原子吸光分析の測定条件に従い試料と同時に標準溶液の吸光度を測定し、酸化ストロンチウム含量を求める。</p> <p>5. 計 算</p> <p>6) 次の式より、酸化ストロンチウムの含有率を算出 酸化ストロンチウム (%)</p> $= \frac{A}{W} \times 100$ <p>A : 試料溶液の酸化ストロンチウムの含有量 (g) W : 試料はかりとり量 (g)</p> | <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="padding: 2px;">• C₂H₂</td> <td style="padding: 2px;">37.5</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">• Air</td> <td style="padding: 2px;">57.5</td> </tr> </table> <p>• SrO (mg) = Sr (mg) × 1.184</p> | • C ₂ H ₂ | 37.5 | • Air | 57.5 |
| • C ₂ H ₂ | 37.5 | | | | |
| • Air | 57.5 | | | | |

5. 検量線の作り方

メスフラスコ (50 ml) にストロンチウムとして、0, 100, 200, 300, 500, 700 μg をそれぞれ採取し、ランタン溶液 4 ml, 塩酸 (1+1) 0.5 ml を加え標線まで水を加える。試料と同時に吸光度を測定してストロンチウムと吸光度の関係線を作り検量線とする。

6. 解 説

- 1) 干渉 制前としてランタン溶液を加えているが、加えない場合、50 ml 中に Ti 15 μg, Na 25 μg, Al 25 μg 以上で、Ti, Al はマイナス, Na はプラスの妨害をする。
- 2) 測定液中に塩酸 (1+1) 0.5 ml 以上入ると、吸光度は下降する。
- 3) 検量線の一例を示す。



9. 酸化亜鉛 (ZnO)

9-1. 原子吸光分析法

1. 要 旨

試料を過塩素酸、王水およびふっ化水素酸で分解し、塩酸に溶解して定容とする。この溶液を分取し、水で定容とし、この一部を取り、原子吸光装置を用いて亜鉛の吸光度を測定する。

2. 適用範囲

本法はガラス中の0.1%以上の酸化亜鉛の分析に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) 過塩素酸
- 2) ふっ化水素酸 (4.6%)
- 3) 塩酸 (1+1)
- 4) 硝酸 (1+1)

5) 標準亜鉛溶液 (1.000mg Zn/ml) : 金属亜鉛 (99.9%以上) 1.000gを塩酸 (1+1) 30 mlで分解し, 冷却後1000ml のメスフラスコに移し, 水で標線までうすめる。使用にあたってはこれを水で正しく適宜にうすめ標準溶液とする。

6) 原子吸光装置 : パーキンエルマー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>2. <u>分 解</u></p> <p>3. <u>定 容</u></p> | <p>1) 2) 酸化ナトリウム分析用試料を使用する。</p> | | | | | | | | | | |
| <p>4) Na 測定原液よりメスフラスコ (50 ml) に分取し, 水で標線までうすめふりませる。</p> | <p>3) 通常は, 1~2 ml を分取する。</p> | | | | | | | | | | |
| <p>4. <u>測 定</u></p> <p>5) アセチレン - 空気フレームを用い吸光度を測定し, 同時に作成した検量線より濃度を計算する。</p> | <p>4) 分析機器取扱法 30 (1973) 参照</p> <p>測定条件</p> <table border="1" data-bbox="929 1227 1295 1507"> <tr> <td>• 波 長</td> <td>213.9 nm</td> </tr> <tr> <td>• スリット巾</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>• C₂H₂ 流量目盛</td> <td>35</td> </tr> <tr> <td>• 空気流量目盛</td> <td>60</td> </tr> <tr> <td>• ランプ電流</td> <td>10 mA</td> </tr> </table> | • 波 長 | 213.9 nm | • スリット巾 | 5 | • C ₂ H ₂ 流量目盛 | 35 | • 空気流量目盛 | 60 | • ランプ電流 | 10 mA |
| • 波 長 | 213.9 nm | | | | | | | | | | |
| • スリット巾 | 5 | | | | | | | | | | |
| • C ₂ H ₂ 流量目盛 | 35 | | | | | | | | | | |
| • 空気流量目盛 | 60 | | | | | | | | | | |
| • ランプ電流 | 10 mA | | | | | | | | | | |
| <p>5. <u>計 算</u></p> <p>6) 次の式より酸化亜鉛の含有率を算出する。</p> $\text{酸化亜鉛 (\%)} = \frac{A}{W} \times 100$ <p>A : 試料溶液の酸化亜鉛の含有量 (g)</p> <p>W : 試料はかりとり量 (g)</p> | <p>5) $ZnO (mg) = Zn (mg) \times 1.245$</p> | | | | | | | | | | |

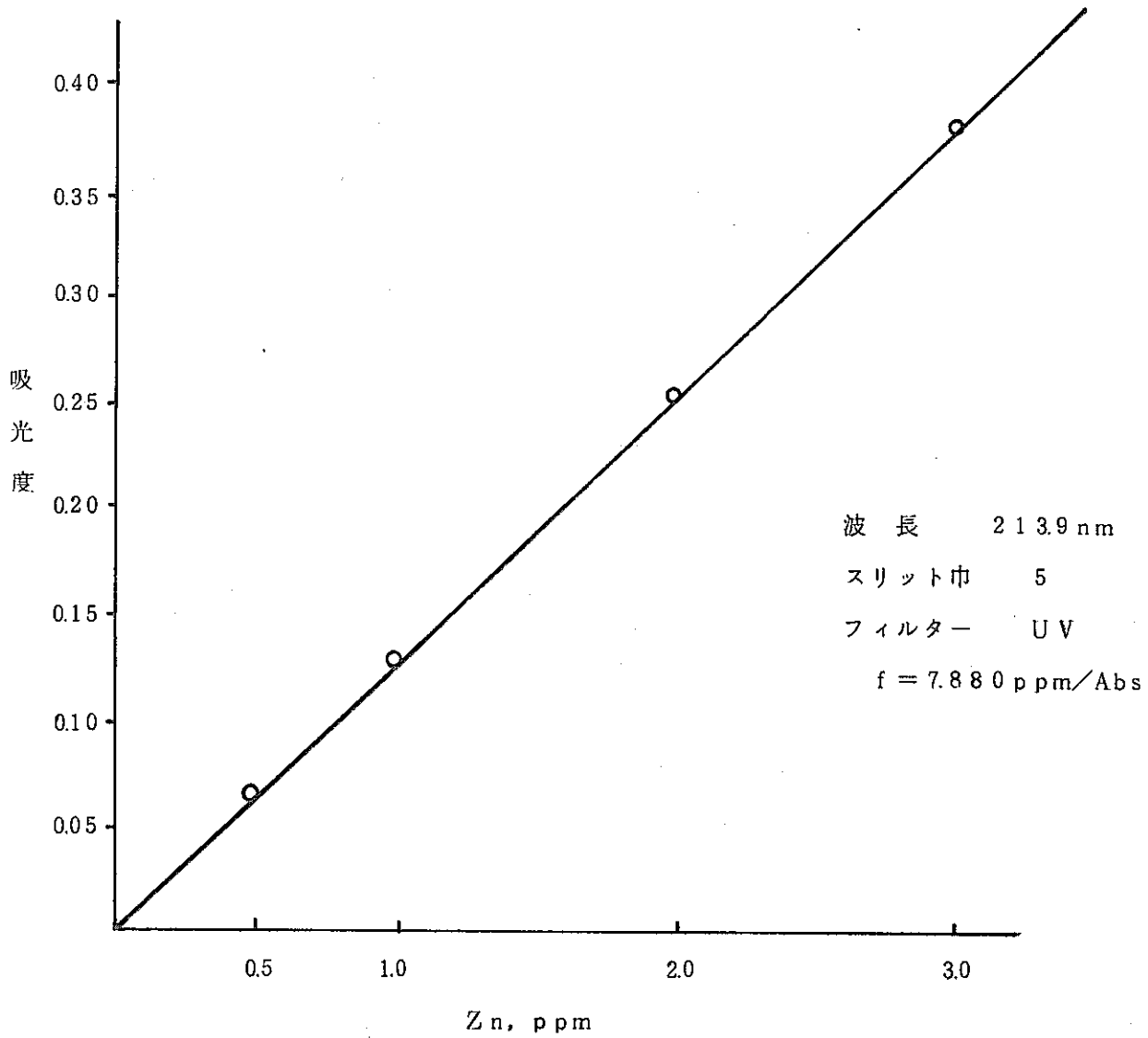
5. 検量線の作成

標準亜鉛溶液 0~3.0 ppm をメスフラスコ (50 ml) に正しくとり, 水で標線までうすめふりませる。以下 4 操作, 手順および操作 4 以降に従って吸光度を測定し, 亜

鉛量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

6. 解 説

- 1) 原子吸光分析法による亜鉛は、比較的感度の高い元素であり、(文献1, 2, 3)陽イオンの化学的干渉はあまり認められない。(文献2, 3)
- 2) 2 ppm の濃度の亜鉛を含む溶液において、塩酸、硝酸、硫酸は0.1N~1.0Nまでは影響がない。(文献4)
- 3) 亜鉛2 ppm のときチタン10 ppm, ナトリウム15 ppm, 鉄10 ppm, モリブデン5 ppm は各元素が単独で亜鉛と共存しても、これら元素が全部同時に亜鉛と共存しても影響はない。(文献4) またニッケル1 ppm, クロム1 ppm, ストロンチウム1 ppm, カリウム3 ppm, カルシウム5 ppm が前記のチタンなどの元素と同時に亜鉛と共存しても影響はない。(文献4)
- 4) 鉄およびクロムは測定条件により異なるが、バックグラウンド吸収があり、微量亜鉛を定量する場合影響するので補正しなければならない。鉄は1.0 g/100 ml の共存で亜鉛16~22 μ g/100 ml に相当する。またクロムは1.0 g/100 ml の共存で亜鉛15~19 μ g/100 ml に相当する。(文献1) しかし本法では試料0.2 gをはかりとり、これをさらに分取しているので、鉄、クロムの共存量は少なくなるのでこれら元素の影響は考慮しなくてよい。
- 5) 検量線の一例を示す。



参考文献

- 1) JIS G 1257-1975
- 2) 武内次夫・鈴木正己：“原子吸光分光分析” 104 (1971) (南江堂)
- 3) 下村滋他共訳：“原子吸光分析” 159 (1968) (広川)
- 4) 係検討資料

Ⅲ ガラス浸出液の分析法

1. ナトリウム (Na)

1-1. 原子吸光分析法

1. 要 旨

浸出液を原子吸光法により、589.0nmでの吸光度を測定して、ナトリウムを定量する。

2. 適用範囲

本法は、高放射性模擬廃液ガラス固化体浸出液中の0.1ppm以上のナトリウムの分析に適用できる。

3. 試薬および装置

1) ナトリウム標準原液 (100ppm)

特級塩化ナトリウム0.2542gを正確にはかり、水に溶解して正確に1ℓにする。

2) ナトリウム標準液 (5ppm)

標準原液から使用の都度調整する。

3) 原子吸光装置

パーキンエルマー 403型

4. 操 作

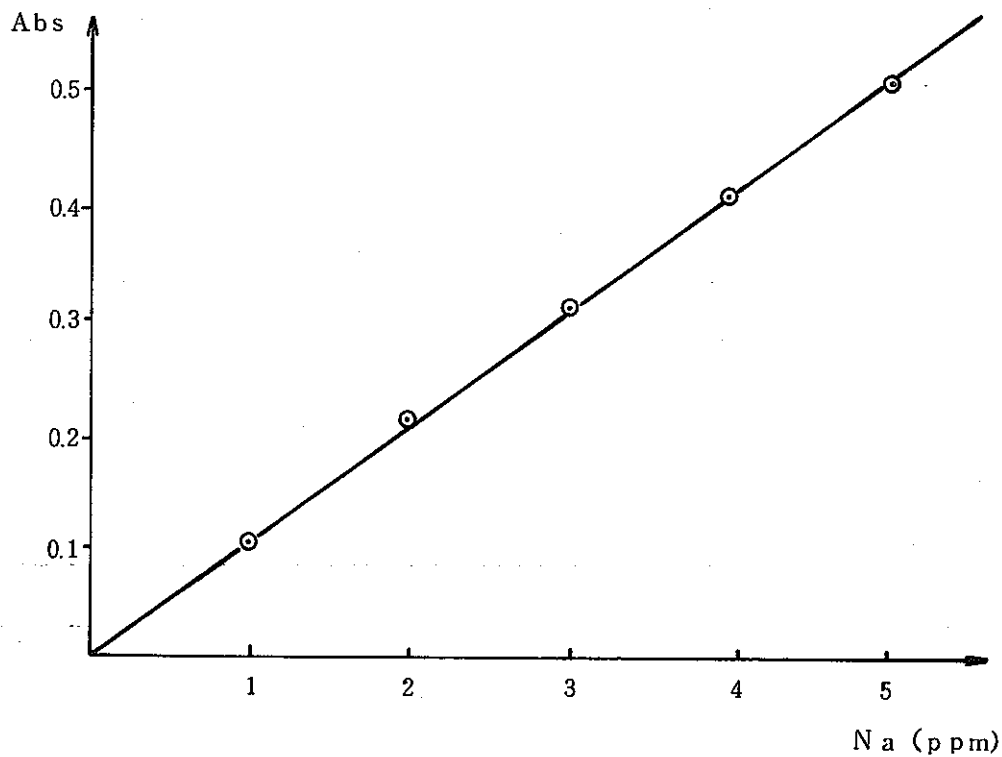
| 手順および操作 | 備 考 | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|--|-------|----------|---------|---|----------|--|-------------------------------|------|-------|------|
| <p>1. <u>測 定</u></p> <p>1) 原子吸光分析の測定条件に従い、標準溶液と同時に、分析試料原液の吸光度を測定し、検量線より、ナトリウムの含量を求める。</p> <p>2. <u>計 算</u></p> <p>2) 次の式よりナトリウムの含有率を算出する。</p> $\text{ナトリウム (ppm)} = \frac{A}{W}$ <p>A : 試料溶液のナトリウムの含有量 (μg)</p> <p>W : 試料はかりとり量 (ml)</p> | <p>1) 測定条件</p> <table border="1" data-bbox="956 1388 1324 1713"> <tr> <td>• パーキンエルマー 403型</td> <td></td> </tr> <tr> <td>• 分析線</td> <td>589.0 nm</td> </tr> <tr> <td>• スリット巾</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>• ガス流量目盛</td> <td></td> </tr> <tr> <td> C₂H₂</td> <td>37.0</td> </tr> <tr> <td> A i r</td> <td>59.0</td> </tr> </table> <p>• 標準溶液と一緒に実試料の予備測定を行ない、2.5ppm以上の場合は、バーナー角度を変える。</p> | • パーキンエルマー 403型 | | • 分析線 | 589.0 nm | • スリット巾 | 4 | • ガス流量目盛 | | C ₂ H ₂ | 37.0 | A i r | 59.0 |
| • パーキンエルマー 403型 | | | | | | | | | | | | | |
| • 分析線 | 589.0 nm | | | | | | | | | | | | |
| • スリット巾 | 4 | | | | | | | | | | | | |
| • ガス流量目盛 | | | | | | | | | | | | | |
| C ₂ H ₂ | 37.0 | | | | | | | | | | | | |
| A i r | 59.0 | | | | | | | | | | | | |

5. 検量線の作り方

ポリエチレン製メスフラスコ (50 ml) にナトリウムとして、0, 50, 100, 150, 200, 250 μg をそれぞれ採取し、標線まで水を加える。試料と同時に吸光度を測定して、ナトリウム量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

6. 解 説

- 1) ガラス中の Na_2O を参照
- 2) 検量線の一例を示す。



2. ケイ素 (Si)

2-1. フレームレス原子吸光法

1. 要 旨

浸出液をフレームレス原子吸光法により、251.6 nmでの吸光度を測定しケイ素を定量する。

2. 適用範囲

本法は、放射性模擬廃液ガラス固化体浸出液中の0.05 ppm以上のケイ素の分析に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) Si 標準原液 (1000 ppm)

原子吸光用試薬

2) Si 標準溶液 (20 ppm)

標準原液から使用の都度調整する。

3) 原子吸光装置

パーキンエルマ-370G

4) エッペンドルフピペット

10 μ l

4. 操 作

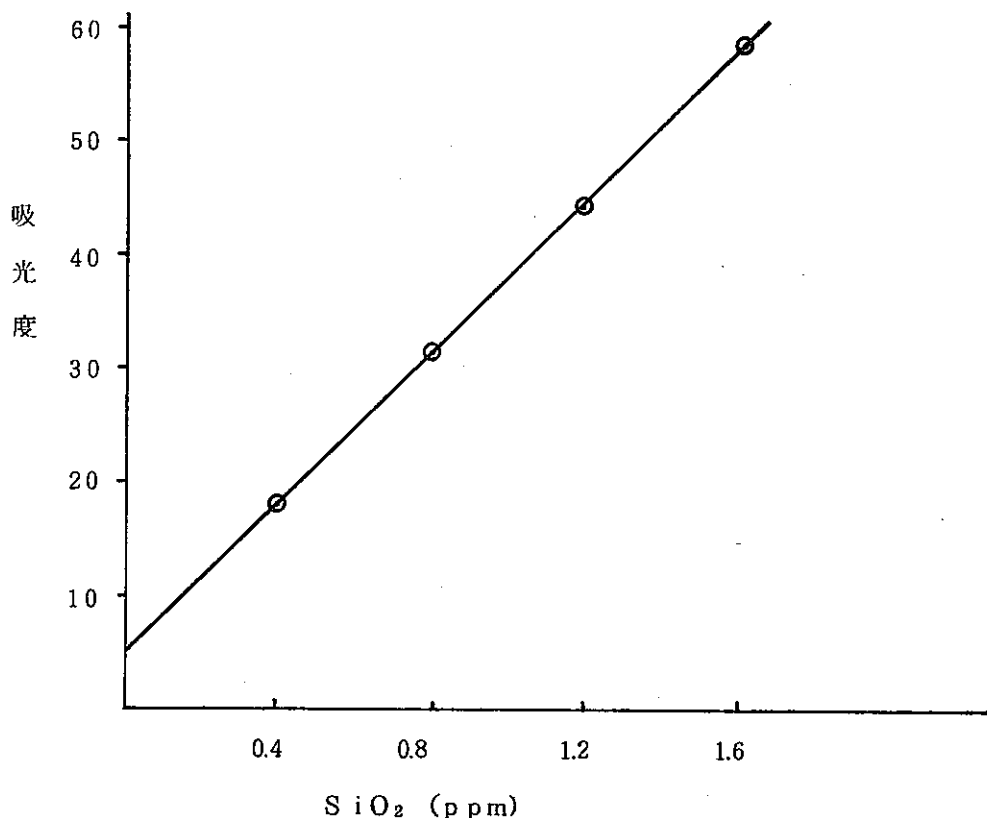
| 手順および操作 | 備 考 | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|------|--------|------|-----------|-----------|-------|------------|-----|----------|-----|-----------|------|----------|
| <p>1. <u>測 定</u></p> <p>1) 原子吸光分析の測定条件に従い、標準溶液と同時に分析試料原液の吸光度を測定し、検量線よりケイ素の含量を求める。</p> <p>2. <u>計 算</u></p> <p>2) 次の式より、ケイ素の含有率を算出する。</p> $\text{ケイ素 (ppm)} = \frac{A}{W}$ <p>A : 試料溶液のケイ素含有量 (μg)</p> <p>W : 試料溶液のはかりとり量 (ml)</p> | <p>1) 測定条件</p> <table border="1" data-bbox="953 831 1329 1227"> <tbody> <tr> <td>・パーキンエルマ</td> <td>370G</td> </tr> <tr> <td>・ランプ電流</td> <td>40mA</td> </tr> <tr> <td>・アルゴンガス流量</td> <td>50 CC/min</td> </tr> <tr> <td>・サンプル</td> <td>10 μl</td> </tr> <tr> <td>・乾燥</td> <td>120℃ 40秒</td> </tr> <tr> <td>・灰化</td> <td>1120℃ 60秒</td> </tr> <tr> <td>・原子化</td> <td>2700℃ 7秒</td> </tr> </tbody> </table> <p>°標準試料と一緒に実試料の予備測定を行ない、1.6 ppm以上の場合は適当量希釈する。</p> | ・パーキンエルマ | 370G | ・ランプ電流 | 40mA | ・アルゴンガス流量 | 50 CC/min | ・サンプル | 10 μ l | ・乾燥 | 120℃ 40秒 | ・灰化 | 1120℃ 60秒 | ・原子化 | 2700℃ 7秒 |
| ・パーキンエルマ | 370G | | | | | | | | | | | | | | |
| ・ランプ電流 | 40mA | | | | | | | | | | | | | | |
| ・アルゴンガス流量 | 50 CC/min | | | | | | | | | | | | | | |
| ・サンプル | 10 μ l | | | | | | | | | | | | | | |
| ・乾燥 | 120℃ 40秒 | | | | | | | | | | | | | | |
| ・灰化 | 1120℃ 60秒 | | | | | | | | | | | | | | |
| ・原子化 | 2700℃ 7秒 | | | | | | | | | | | | | | |

5. 検量線の作り方

ポリエチレン製メスフラスコ (50 ml) にけい素として、0, 20, 40, 60, 80 μ g をそれぞれ採取し標線まで水を加える。試料と同時に吸光度を測定してけい素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) 検量線の一例を示す。



3. ホウ素 (B)

3-1. クルクミン吸光度法

1. 要 旨

浸出液を乾固したのち、クルクミン溶液と硫酸 - 酢酸混液を加えホウ素を呈色させ、メチルアルコールで一定量に希釈し、波長 550 nm での吸光度を測定し、ほう素を定量する。

2. 適用範囲

本法は高放射性模擬廃液ガラス固化体浸出液中の 0.5 ppm 以上のホウ素の分析に適用できる。

3. 試薬および装置

- 1) 水酸化ナトリウム溶液 (0.8%)
- 2) クルクミン溶液 (0.15%) : クルクミン (植物性) 0.15 g を酢酸に溶解して 100 ml とする。
- 3) 混酸 (硫酸 1 + 酢酸 1)
- 4) メチルアルコール (特級)
- 5) ほう酸標準溶液 (100 μg/ml) : ほう酸 0.5715 g を水に溶解し 1000 ml とす

る。使用にあたってはこれを適宜希釈し、標準溶液とする。

6) ポットプレート (100℃)

7) 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) 浸出液 0.1 ~ 2.0 ml をエッペンドルフピペットをもちいて白金ビーカー (150 ml) にはかりとる。</p> <p>2. <u>蒸発乾固</u></p> <p>2) 水酸化ナトリウム溶液 (0.8%) 5 ml を加えたのち、ポットプレート (100℃) 上で加熱し、蒸発乾固する。</p> <p>3. <u>呈 色</u></p> <p>3) 放冷後、クルクミン溶液 (0.15%) 5.0 ml を加えよくかき混ぜて、10 分間放置する。</p> <p>4) 硫酸 - 酢酸混液 4.0 ml を加えてよくかき混ぜて、20 分間放置する。</p> <p>5) メチルアルコール約 20 ml を加えて溶解し、ポリエチレン製メスフラスコ (50 ml) に移し入れメチルアルコールで標線までうすめ、よく振り混ぜ 10 分間放置する。</p> <p>4. <u>測 定</u></p> <p>6) 溶液の一部を吸収セル (石英製, 10 mm) に移し、水を対照に波長 550 nm での吸光度を測定する。</p> <p>7) あらかじめ作成してある検量線を用いて、ほう素量を求める。</p> <p>5. <u>計 算</u></p> <p>8) 次の式よりほう素の含有率を算出する。</p> $\text{ほう素 (ppm)} = \frac{A}{W}$ <p>A : 試料溶液のほう素の含有量 (μg)</p> <p>B : 試料はかりとり量 (ml)</p> | |

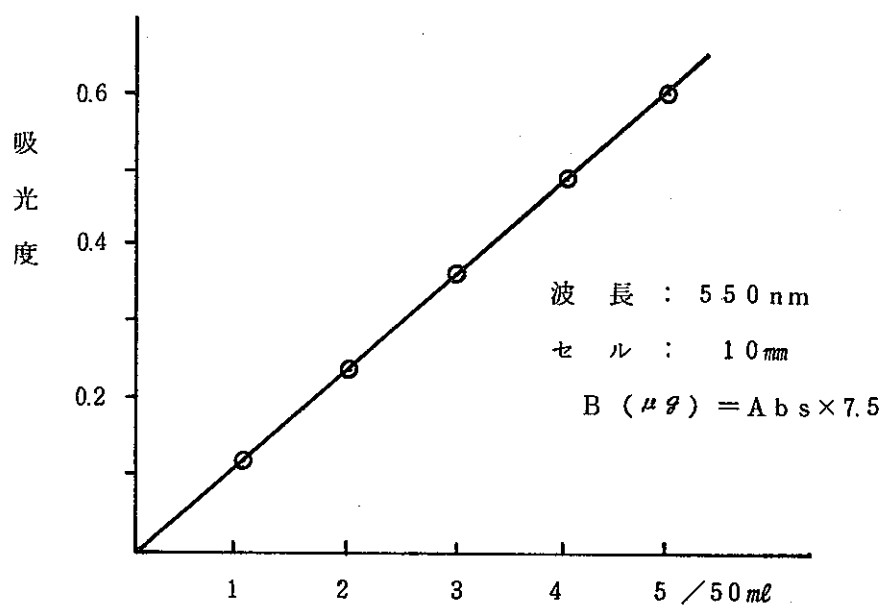
5. 検量線の作り方

ほう素標準溶液 ($1 \mu\text{g}/\text{ml}$) から $0 \sim 5.0 \text{ ml}$ を階級的に白金ビーカー (150 ml) にとり、手順および操作 2) 以降に従って操作し、吸光度とほう素量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 N841-76-24 を参考にして作成した。

2) 検量線の一例を示す。



IV ま と め

日常依頼分析を実施するため、取り急ぎ標準作業分析法としてまとめたが、今後は本法の改良検討を続けると同時に未確立元素の開発を進め依頼分析に対処したい。また迅速性や精度の向上のため、けい光X線分析法の活用についても検討を進めたい。