

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. 6

[技術情報室]

高放射性ガラス固化体中の成分分析試験

(過酸化ナトリウム溶融-発光分光分析法)

1989年9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

者だけに配
、なお、こ



高放射性ガラス固化体中の成分分析試験
(過酸化ナトリウム溶融-発光分光分析法)

諏訪登志雄*¹, 後藤浩仁*²,
園部次男*³, 秋山孝夫*⁴, 大西紘一*⁵

要 旨

- (目 的) 高レベル放射性廃液のガラス固化試験及び処分試験に伴いガラス固化体の成分分析法を確立する。
- (方 法) ガラス固化体中の成分分析を行うための前処理法として過酸化ナトリウム (Na_2O_2) 溶融処理後, 発光分光分析法による元素分析結果について報告する。
- (結 果)
- (1) 従来法 (炭酸カリウム・ナトリウム溶融法) では, 特に Mo, Pd, Ce の変動係数 (CV) が $\pm 21 \sim \pm 52\%$ と変動が大きかったが Na_2O_2 溶融法では $\text{CV} \pm 7 \sim \pm 15\%$ で分析できることが分った。
 - (2) 模擬ガラス固化体での Mo, Pd, Ce, Pr の回収率は, 従来法で $50 \sim 70\%$ 程度であったが Na_2O_2 溶融法では $80 \sim 95\%$ と高回収率が得られた。
 - (3) Ru 分析は, Na_2O_2 溶融後, 水溶解法で回収率 60% , $\text{CV} \pm 15\%$ で分析できることが分かった。硝酸溶解法に較べ回収率, 精度 (CV) とも向上することができた。
 - (4) その他元素 (Ni, Fe, Zn, Sm, Nd) については, 回収率, 精度 (CV) とも従来法と同等の結果が得られた。
- (結 論) Na_2O_2 溶融法において, 特に Mo, Pd, Ce, Pr, Ru 等の回収率, 分析精度 (CV) を向上することができたことで, セル内におけるガラス固化体中の成分分析前処理法として有効であることが分かった。

目 次

1. 緒 言	1
2. 試薬及び装置	2
2.1 試 薬	2
2.2 装 置	2
3. ガラス固化体分析前処理条件の検討	3
3.1 ガラス固化体溶融後の溶解条件の検討	3
3.2 溶融温度と融剤量の検討	5
3.3 前処理条件の設定	7
3.4 前処理方法の比較	7
3.5 模擬ガラス固化体によるコールド及びホット分析の比較	9
4. 実ガラス固化体の分析	12
5. 考 察	14
6. おわりに	15
7. 参考文献	15
(附 録)	
(1) 遠隔型直流アークプラズマ発光分光分析装置の概要	16
(2) 電気炉・セラミックルツボ・溶融用治具の概略図	19
(3) 直流アークプラズマ発光分光法によるガラス固化体中の成分分析方法	22

1. 緒 言

高レベル放射性廃液のガラス固化処理技術開発を進める上でガラス固化体の成分を把握することは、ガラス固化プロセス及びガラス固化体の健全性を確認するための重要な項目となっている。また処分試験においても長半減期を有する α 核種等の浸出挙動を評価するため浸出前のガラス固化体中の主成分元素や核種量は精度よく分析しておく必要があり、高レベル放射性廃液の処理・処分技術開発を進める上で重要な分析項目となっている。

現在、ガラス固化体の成分分析は、セル内で行っているためセル内材料の腐食上の問題により弗酸などによる酸溶解法を適用できないため、炭酸カリウム・炭酸ナトリウム(1+1)に硝酸カリウムを加えた融剤で溶融し、冷却後、硝酸に溶解して直流アークプラズマ発光分光法によって成分元素の分析を行っている。しかし炭酸カリウム+炭酸ナトリウム溶融法では実ガラス固化体の場合、試料粒度、含有成分などの影響と考えられる溶融変動があり分析精度の面で問題があった。

そこでガラス固化体中成分分析の精度を向上させる目的で、融剤として過酸化ナトリウムを使用してガラス固化体の溶融条件の検討と実ガラス固化体分析を行い良好な結果が得られた。

2. 試薬及び装置

2.1 試薬類

- (1) 蒸留水
- (2) 硝酸
- (3) 模擬ガラス固化体 (M51109M)
- (4) 過酸化ナトリウム (特級)

2.2 装置

- (1) 電気炉
(上部開口型, 協和化学精密社製, 附録参照)
- (2) ホットプレート (ヤマト科学製 HM-11型)
- (3) 自動試薬添加装置
(メトローム社製 マルチドジマットE-645)
- (4) セラミックルツボ
(日本タンゲステン社製, 附録参照)
- (5) 溶融用治具 (附録参照)
- (6) 天秤 (メトラー社製 PC-180)
- (7) 直流アークプラズマ発光分光分析装置
{ 米国ベックマン社製 Spectra Span III B型 }
{ 発光ソース部は遠隔改造型, 附録参照 }

測定波長

元 素	波 長 (Å)
Mo	3 1 3 2.5 9 I
Pd	3 4 0 4.5 8 I
Ni	3 4 1 3.9 4 I
Ca	4 2 2 6.7 3 I
Ce	4 1 8 6.6 0 II
Zn	3 3 4 5.0 2 I
Sm	4 4 3 4.3 2 II
Nd	4 0 6 1.0 9 II
Pr	4 1 4 3.1 1 II
Fe	3 7 1 9.9 4 I
Ru	3 4 9 8.9 4 I

3. 固化体分析前処理条件の検討

過酸化ナトリウム (Na_2O_2) によるガラス固化体溶融条件の検討をする前にまず溶融後の溶解条件の検討を行い、次に溶融温度として Na_2O_2 融剂量、溶融温度の検討を進めることにした。

3.1 ガラス固化体溶融後の溶解条件の検討

模擬ガラス固化体を過酸化ナトリウムで溶融した後の溶解方法として、硝酸濃度1 N, 4 N, 8 Nによる溶解法とRu回収率の安定を目的とした水による溶解方法とで元素回収率の比較を行った。

その結果、硝酸による溶解法ではRuの回収率は安定した結果が得られなかった。また1 N硝酸の場合にPdが60%と低回収率であったが硝酸4 N, 8 Nでは各元素とも80%以上の回収率であった。

なおRuについては、水溶解法で約70%の回収率が得られ回収精度も比較的安定していることが分かった。

表-1に固化体溶融後の溶解条件の違いによる回収率の比較を示す。

この結果から、Ru分析については、ガラス固化体溶融後、水溶解を行うことにした。またその他元素については4 N硝酸で溶解することにした。

表-1 固化体溶融後の溶解条件の違いによる回収率の比較

溶解条件 元素名	水 (%)	硝酸 1 N(%)	硝酸 4 N(%)	硝酸 8 N(%)	模擬ガラス (M51109M) 表示値(o/w)
RuO ₂	7.8	< 0.01	1.8	3.5	0.49
MoO ₃	9.9	1.07	1.07	1.01	1.34
PdO	3.9	0.94	1.00	1.00	0.18
ZnO	8.6	1.07	1.03	1.05	2.85
NiO	3.9	0.88	1.03	1.03	0.33
Ce ₂ O ₃	4.7	0.97	1.13	1.02	2.96
Fe ₂ O ₃	3.8	0.92	0.95	0.97	1.92
Sm ₂ O ₃	2.8	0.92	0.96	1.00	0.25
Md ₂ O ₃	2.4	0.65	0.83	0.82	1.54
Pr ₆ O ₁₁	3.2	0.95	1.00	1.00	0.37

(分析条件)

試料 : 模擬ガラス固化体 (M51109M)

試料量 : 0.1g

融剂量 : 1g
(Na₂O₃)

溶融温度 : 900℃

溶融時間 : 15分

溶解時間 : 15分~20分

試料数 : n=2

3.2 溶融温度と融剤量の検討

Na_2O_2 を融剤として用いる場合の溶融温度としては通常 $250^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ が一般的であるが本検討では 500°C , 700°C , 900°C の3条件で比較することにした。また融剤量については各温度で0.5gと1gでの溶融検討を行った。検討結果を以下に示す。溶融温度と融剤量の違いによる各元素回収率の比較結果を表-2に示す。

(1) 溶融温度 500°C における分析結果

- 1) 融剤量0.5gの場合, Ce, Nd, Fe, Ruの4元素が回収率70%以下と低回収率であった。その他元素については80%以上の回収率が得られた。
- 2) 融剤量1gの場合ではFe, Ruの2元素が低回収率であった。

(2) 溶融温度 700°C における分析結果

- 1) 融剤量0.5gと1gでの回収率比較では全元素とも大きな差はなかった。
- 2) Fe, Ruの2元素が 500°C 溶融と同様, 低回収率であった。

(3) 溶融温度 900°C における分析結果

- 1) 融剤量0.5gと1gでは 700°C と同様, 全元素とも回収率に大きな差はなかった。
- 2) 溶融温度 700°C まで低回収率であったFeは100%の回収率が得られた。Ruについては, 900°C 溶融でも60%の回収率であった。

表-2 溶融温度と融剤量の違いによる元素回収率の比較

分析 元素	溶融温度					
	500℃		700℃		900℃	
	融剤量 (Na ₂ O ₂)					
	0.5g	1g	0.5g	1g	0.5g	1g
MoO ₃	99	105	99	96	120	113
PdO	94	100	94	89	111	111
NiO	109	112	103	100	127	91
CaO	116	130	135	131	105	125
Ce ₂ O ₃	67	94	93	92	121	113
ZnO	111	124	114	110	119	112
Sm ₂ O ₃	80	96	84	80	88	80
Md ₂ O ₃	65	79	79	79	68	78
Pr ₆ O ₁₁	84	103	97	86	100	108
Fe ₂ O ₃	36	44	42	42	112	104
RuO ₂	43	67	49	52	59	58

(分析条件)

試料 : 模擬ガラス固化体 (M51109M)

溶融時間 : 15分

溶解方法 : Ru 水, その他元素 : 4 NHNO₃

試料数 : n=2

3.3 前処理条件の設定

前記，検討結果より固化体溶融条件を以下の様に設定した。

- (1) Ru分析の溶融条件として，溶融温度が高温になるとRuの揮発によるバラツキが考えられることから500℃とした。また融剂量0.5gでは溶け残りも考えられるので1gで行うことにした。
- (2) その他元素については，溶融温度700℃以下ではFeの回収率に影響するため900℃とした。なお融剂量については900℃の場合，0.5gと1gでは回収率に大きな差はみられないが溶融変動を考慮し1gで行うことにした。

表-3に前処理条件を示す。

表-3 ガラス固化体前処理条件の設定

分析元素	試料量及び 粒度	融剂量 (Na ₂ O ₂)	溶融温度	溶融後の溶解法
Ru以外の元素	< 100 mesh	1 g	900℃	4 N硝酸
Ru	< 100 mesh	1 g	500℃	水

3.4 前処理方法の比較

ガラス固化体分析の前処理方法として従来法 (Na₂CO₃+K₂CO₃+KNO₃ 溶解後，硝酸溶解) と本法 (Na₂O₂溶融後，硝酸溶解，Ruは水溶解) について，セル内において比較を行った。その結果を以下に示す。

- (1) Na₂O₂溶融法において分析精度が向上した元素は，Mo，Pd，Ce，Ru の4元素であった。繰り返し分析精度がやや低下したのは，Sm，Ndの2元素であり，Fe，Pr，Zn，Ni等は同様の精度であった。
- (2) 回収率では，従来法で低回収率であったMo，Pd，Ce，Pr等の元素は Na₂O₂溶融法により80%以上の回収率を得ることができた。

表-4に従来法と本法の比較データを示す。

表-4 従来法と本法の分析精度の比較

分析 元素	従 来 法		本 法	
	CV (%)	回収率(%)	CV (%)	回収率(%)
MoO ₃	2.1	6.9	7.2	9.5
PdO	3.3	5.0	1.5	8.9
NiO	5.5	9.4	4.5	8.5
Ce ₂ O ₃	5.2	5.7	8.3	8.1
ZnO	2.0	10.7	2.1	8.4
Sm ₂ O ₃	2.9	6.8	1.1	7.6
Md ₂ O ₃	3.3	7.4	1.0	6.9
Pr ₆ O ₁₁	3.7	7.3	3.3	9.5
Fe ₂ O ₃	4.4	11.6	6.7	9.8
RuO ₂	4.2	4.5	1.3	5.7

(分析条件)

試 料 : 模擬ガラス固化体 (M51109M)

試料量 : 0.1g

融 剤 : 従来法—Na₂CO₃+K₂CO₃ 0.4g ・ KNO₃ 0.05g本 法—Na₂O₂ 1g

溶融温度 : 従来法—900℃, 本法—900℃, 500℃

溶融時間 : 従来法—30分, 本法—15分

溶解方法 : 従来法—硝酸 4 N, 本法—硝酸 4 N

水 (Ruを分析する場合)

3.5 模擬ガラス固化体によるコールド及びホット分析の比較

3.3項で設定した前処理条件で、模擬ガラス固化体を用い、繰り返し分析精度及び回収率の確認をコールド試験とホット試験において確認を行った。

その結果を以下に示す。

(1) コールド試験の分析結果

水溶解によるRuの回収率が63%・CV値±7%であり、硝酸溶解によるその他元素については回収率が78%から113%・CV値±5%以下であった。

表-5にデータを示す。

(2) ホット試験の分析結果

水溶解によるRuの回収率が57%・CV値±15%以下であり、その他元素については回収率が75%以上、CV値±15%以下であった。

表-6にデータを示す。

(3) コールド試験とホット試験の比較

ホット試験の方が若干回収率、CV値ともに悪くなっているが、これは、固化体溶融後、遠隔操作による溶解及びルツボ洗浄操作などに起因する損失とバラツキが影響を与えていると考えられる。この結果からホット試験における各元素の回収率から元素毎の補正を行い分析値とすることにした。

表-5 コールド試験分析結果

分析 元素	表示値 酸溶解 ICP法 (wt%)	分 析 値 (wt%)				\bar{x} (wt%)	σ	C V (%)	回収率 (%)
		1	2	3	4				
MoO ₃	1.37	1.58	1.56	1.50	1.50	1.54	0.04	±2.7	112
PdO	0.18	0.21	0.20	0.20	0.20	0.20	<0.01	±2.5	111
NiO	0.33	0.33	0.33	0.30	0.28	0.31	0.02	±7.9	94
Ce ₂ O ₃	2.96	3.35	3.38	3.33	3.32	3.35	0.03	±0.8	113
ZnO	2.85	3.16	3.15	3.15	3.16	3.16	<0.01	±0.2	111
Sm ₂ O ₃	0.25	0.22	0.22	0.22	0.20	0.22	0.01	±4.7	88
Md ₂ O ₃	1.54	1.18	1.23	1.24	1.13	1.20	0.05	±4.2	78
Pr ₆ O ₁₁	0.37	0.39	0.39	0.37	0.36	0.38	0.02	±4.0	103
Fe ₂ O ₃	1.92	2.06	2.03	1.90	1.87	1.97	0.09	±4.8	103
RuO ₂	0.49	0.33	0.32	0.32	0.28	0.31	0.02	±7.1	63

(分析条件)

試料量 : 0.1g

(模擬ガラス固化体M51109M)

融剂量 : 1g

溶融温度 : 900℃, 500℃

溶融時間 : 15分

溶解方法 : 硝酸4N, 水

表-6 ホット試験分析結果

分析 元素	表示値 酸溶解 ICP法 (wt%)	分析値 (wt%)				\bar{x} (wt%)	σ	C V (%)	回収率 (%)
		1	2	3	4				
MoO ₃	1.37	1.40	1.40	1.30	1.20	1.30	0.1	±7.2	95
PdO	0.18	0.18	0.17	0.14	0.13	0.16	0.02	±15	89
NiO	0.33	0.30	0.27	0.28	0.28	0.28	0.01	±4.5	85
Ce ₂ O ₃	2.96	2.70	2.30	2.30	2.30	2.40	0.2	±8.3	81
ZnO	2.85	2.50	2.40	2.40	2.40	2.43	0.05	±2.1	84
Sm ₂ O ₃	0.25	0.20	0.16	0.20	0.20	0.19	0.02	±11	76
Md ₂ O ₃	1.54	1.20	1.10	1.00	0.95	1.06	0.11	±10	69
Pr ₆ O ₁₁	0.37	0.36	0.36	0.34	0.34	0.35	0.01	±3.3	95
Fe ₂ O ₃	1.92	2.00	1.90	1.70	1.90	1.88	0.13	±6.7	98
RuO ₂	0.49	0.28	0.23	0.28	0.32	0.28	0.04	±13	57

(分析条件)

試料量 : 0.1g

(模擬ガラス固化体M51109M)

融剂量 : 1g

熔融温度 : 900℃, 500℃

熔融時間 : 15分

溶解方法 : 硝酸4N, 水

4. 実ガラス固化体の分析

再処理工場の高レベル廃液を用い作製したガラス固化体について本法による分析結果を元素量及び酸化物換算量として表-7に示す。分析は、1本のガラス固化体から場所をかえて3点の分析を行ったものである。

分析結果、元素酸化物計算値のトータルが65%に対し、平均値で66%とほぼ同等の値を得ることができた。

なお、酸化物換算トータル値が66%であるが、これはガラス固化体の主成分元素であるNa, B, Al及びアクチニド元素やF P元素の一部を加えていないためである。ガラス原料分の添加量NaO(10%), Ba₂O₃(14.5%), Al₂O₃(5.1%)を加えると96%に相当し、残り約4%分がアクチニドやその他分析していないF P元素に相当すると考える。

表-7 実ガラス固化体の分析

10ランガラス固化体元素分析結果 (o/w)					酸化物	酸化物	酸化物
元素	固化体下部	固化体中央部	固化体上部	平均値	形態	換算値 (o/w)	計算値 (o/w)
Li	1.61	1.32	1.27	1.40	Li ₂ O	3.01	2.99
Ca	2.84	2.43	2.35	2.54	CaO	3.55	2.99
Zn	3.13	2.61	2.65	2.79	ZnO	3.47	3.0
Cr	0.14	0.12	0.12	0.13	Cr ₂ O ₃	0.19	0.20
Fe	1.82	1.52	1.42	1.58	Fe ₂ O ₃	2.25	2.29
Ni	0.26	0.21	0.21	0.22	NiO	0.28	0.28
Sr	0.26	0.20	0.20	0.22	SrO	0.26	0.36
Y	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	Y ₂ O ₃	< 0.12	0.17
Mo	—	< 0.3	< 0.3	< 0.3	MoO ₃	< 0.45	0.22
Ru	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	RuO ₂	< 0.26	0.78
Pd	0.27	0.21	0.18	0.22	PdO	0.25	0.36
La	0.44	0.36	0.34	0.38	LaO ₃	0.44	0.56
Ce	0.68	0.60	0.54	0.60	Ce ₂ O ₃	0.73	1.04
Pr	0.27	0.22	0.22	0.23	Pr ₂ O ₃	0.27	0.41
Nd	1.23	1.00	0.94	1.05	Nd ₂ O ₃	1.17	1.45
Sm	0.32	0.28	0.26	0.28	Sm ₂ O ₃	0.31	0.28
Eu	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	Eu ₂ O ₃	< 0.11	0.06
Si	22.8	22.8	26.1	23.9	SiO ₂	51	48

5. 考 察

ガラス固化体中の元素分析を行うための試料前処理法として過酸化ナトリウム溶融法を用いて検討を行い従来法に比べ繰り返し精度，回収率とも向上することができた。以下に分析結果について考察を行う。

5.1 Ruの分析結果について

模擬ガラス固化体の分析結果，Ruの分析値が表示値と比較して低回収率であるが，これは表示値を決定する分析法では， Na_2O_2 溶融-塩酸溶解法を用いているのでRuの損失がないためと考えられる。

セル内での塩酸使用はセル構成材料腐食の問題があるため使用できないので溶融後，水または硝酸で溶解しRuの回収率を比較した結果，硝酸溶解ではRu回収率が低くバラツキが大きいことが分った。硝酸溶解でRu回収率のバラツキ原因は，硝酸による溶解性が悪いこと及び四酸化ルテニウムとなり揮発するなどの原因が考えられる。このためRu分析前処理法として溶融後，水溶解法を試みた。水溶解法では回収率60%と低回収率であるが比較的安定した精度（CV， $\pm 15\%$ ）で分析できることが分った。

5.2 その他元素の分析結果について

従来の $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ 融剤によるガラス固化体溶融法では，特にMo，Pd，Ceの分析精度（CV）が $\pm 21 \sim \pm 52\%$ とバラツキが大きかったが Na_2O_2 溶融法では，CV $\pm 7 \sim \pm 15\%$ と分析精度を大巾に向上することができた。またMo，Pd，Ce，Prの回収率面でも従来法では50~70%程度であったものが80~95%に回収率を向上することができた。

その他元素（Ni，Zn，Sm，Nd，Fe等）については $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ 融剤と Na_2O_2 融剤での分析精度，回収率ともほぼ同等の結果が得られている。

なお本試験の結果から，ガラス固化体のような多成分を含有した酸化物形態試料をアルカリ溶融する場合， Na_2O_2 融剤を用いる方が正確な分析を行うことができるといえる。

6. お わ り に

ガラス固化体の過酸化ナトリウム溶融法は、従来法（炭酸カリウム、ナトリウム+硝酸カリウム溶融法）に較べ分析精度の向上に大きな効果をあげることができ、今後の新たな前処理方法として適用可能なことがわかった。これにより、ガラス固化体の組成把握上、信頼性の高いデータを提供できるようになったと考える。

なお今後は、実ガラス固化体の分析データを蓄積し、本法の改良を進めていく考えである。

7. 参 考 文 献

(1) 分析化学 Vol. 21 (1972)

<試料処理法シリーズ> その1 P124

(附 録)

(1) 遠隔型直流アークプラズマ発光分光分析装置の概要

① 構 成

今回使用した装置は、米国ベックマン社製直流アークプラズマ発光分光分析装置 Spectra SpanⅢ B型を、ホットセル用に改造した遠隔操作型直流プラズマジェットであり、光ファイバースコープによって光をセル外に伝送する方式のものである。

本装置は、DCプラズマジェット（光源部）、光ファイバースコープ（光伝送）、0.75 m ツェルニターナ型分光器、チャンネルユニット、操作部（コンピュータ）、ソースユニット（電源部）、バックグラウンド補正装置プリンター、データステーション等から成る光電測光式発光分光分析装置である。図. 1にその構成図を示す。

② 原 理

DCプラズマジェットは、図. 2に示すように、対称形に置かれた2本の黒鉛陽極とタングステン陰極から構成され、電極を逆Y字形に配置されている。各電極ブロックにアルゴンガスを通す構造となっており、この2極間の直流アークにより、アルゴンを電離し、直流アルゴンプラズマを形成させるものである。このDCプラズマの大きな特徴は、プラズマの中心部より離れた位置に最高の励起領域を生じるため、観測点が明確であること、アルゴンスペクトルの干渉を受けないことである。通常得られる温度は、アークコアで10,000°K、励起領域では6,000~7,000°Kと言われ、共存元素の影響及び化学的妨害が極めて少ない光源である。

発光原理は、従来のアーク、スパーク法と何ら変わることはないが、高いプラズマ温度とプラズマが極めて安定しており、検出感度は原子吸光並み、分析精度は蛍光X線のそれに匹敵すると言われる。

高温のプラズマ中に溶液試料を放射状に噴霧し、励起発光させ、その発光スペクトルを光電測光法により測定し、各元素のスペクトル強度から目的元素の濃度を分析する。

分光器は、図. 3に示すように焦点距離0.75 mのツェルニターナ型分光器で、回折格子とプリズムを組み合わせたエシェルグレーティングによりスペクトルを焦点面に2次元に拡げることにより逆線分散0.6 ~2.4 Å/mmを得ることができ、光学干渉の除去に適した分光器といえる。

受光部は、ポリクロメーターとして使用する場合、最大20ケのフォトマルを設置でき、同時に20元素の分析が可能である。

出口スリット、集光ミラーユニットはカセット式になっており、このカセットの交換で60元素の分析ができる。

また、モノクロメーターとしての使用も可能であり、認意の波長を掃引し定量できる。
この他に分光器本体に設置させているポラロイドカメラによって定性写真の影響も可能である。

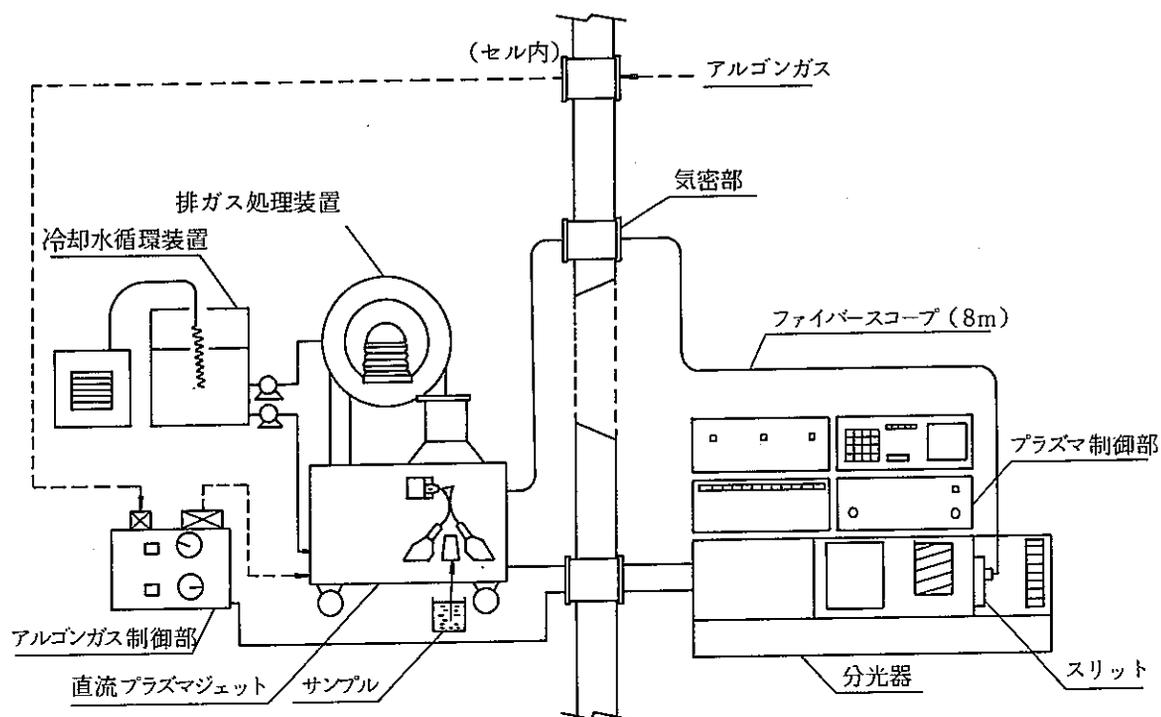


図1 遠隔操作型発光分光分析システム構成図

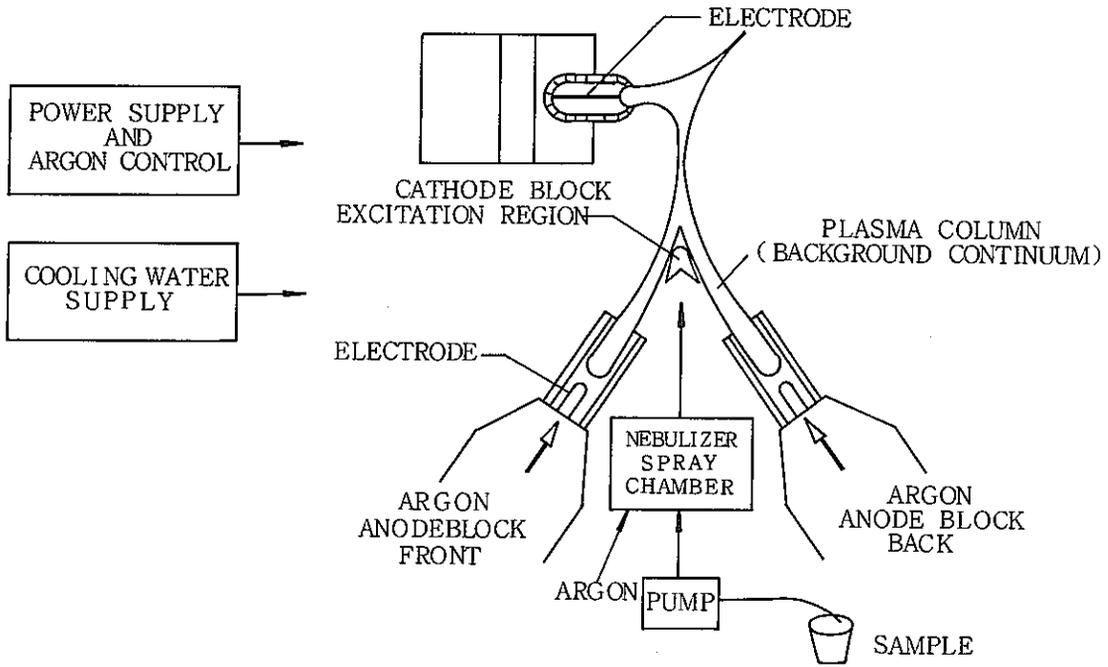


図2 直流プラズマジェット

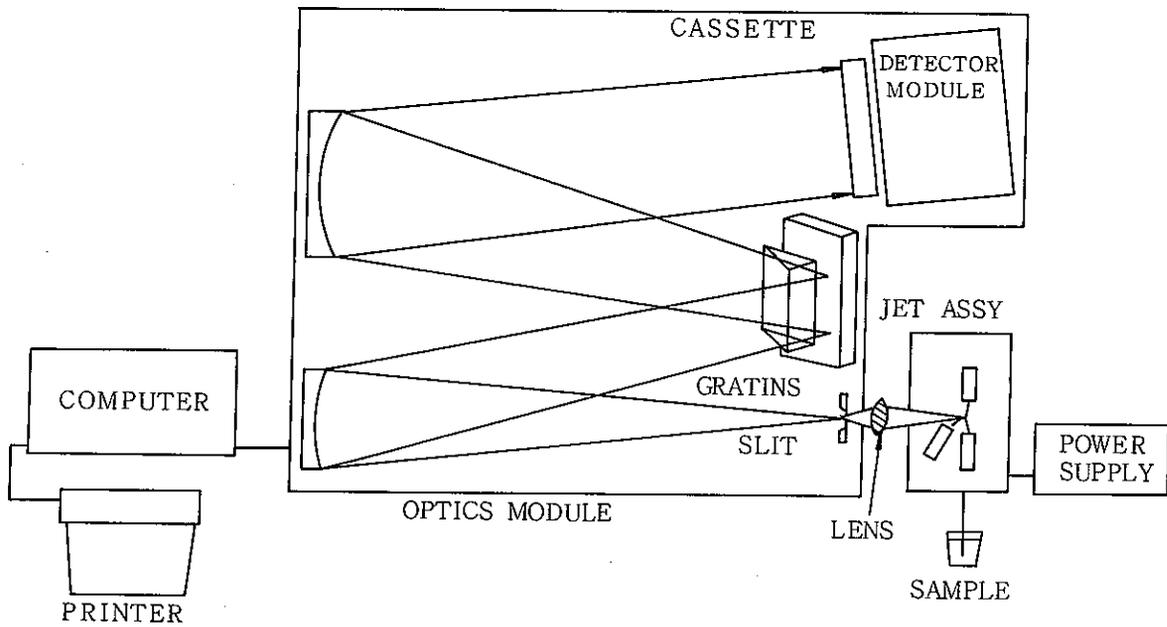


図3 直流プラズマジェット光学系

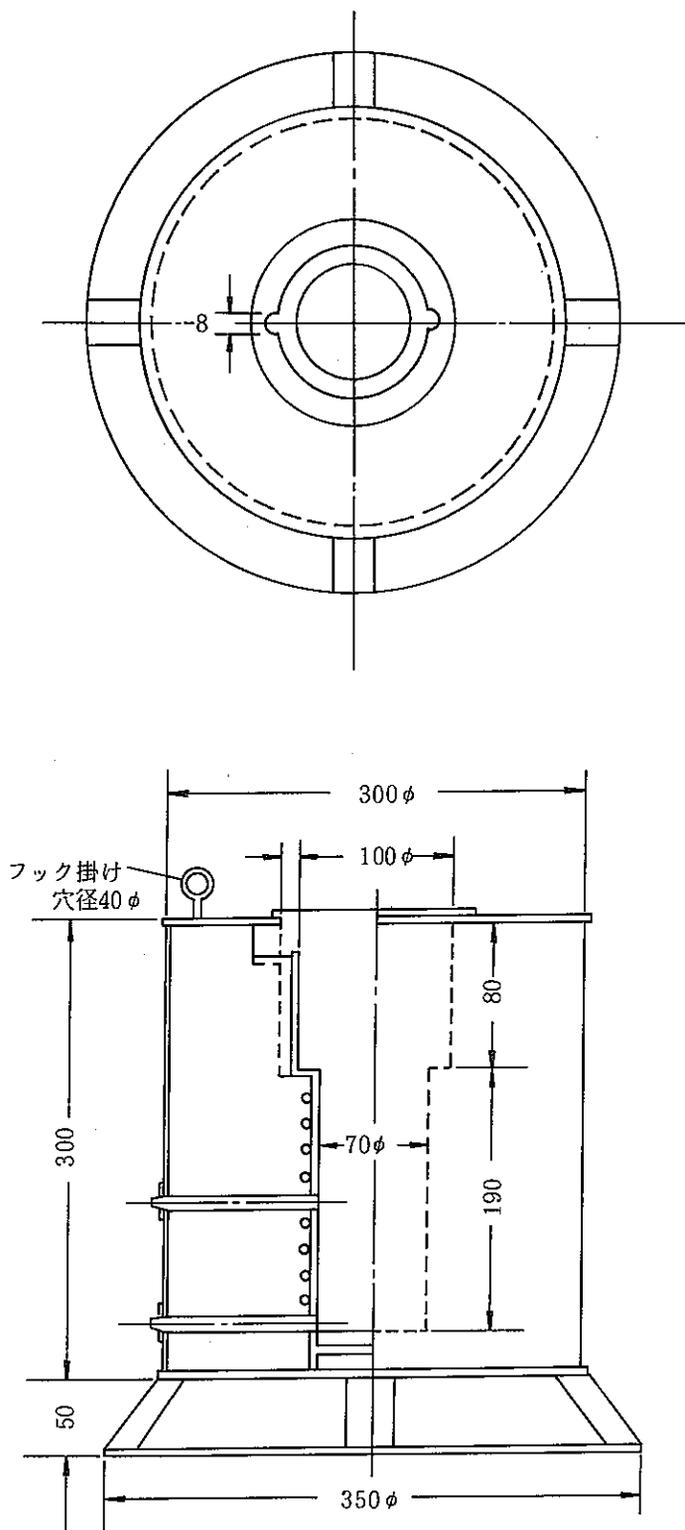


図4 上部開口型電気炉の概略図

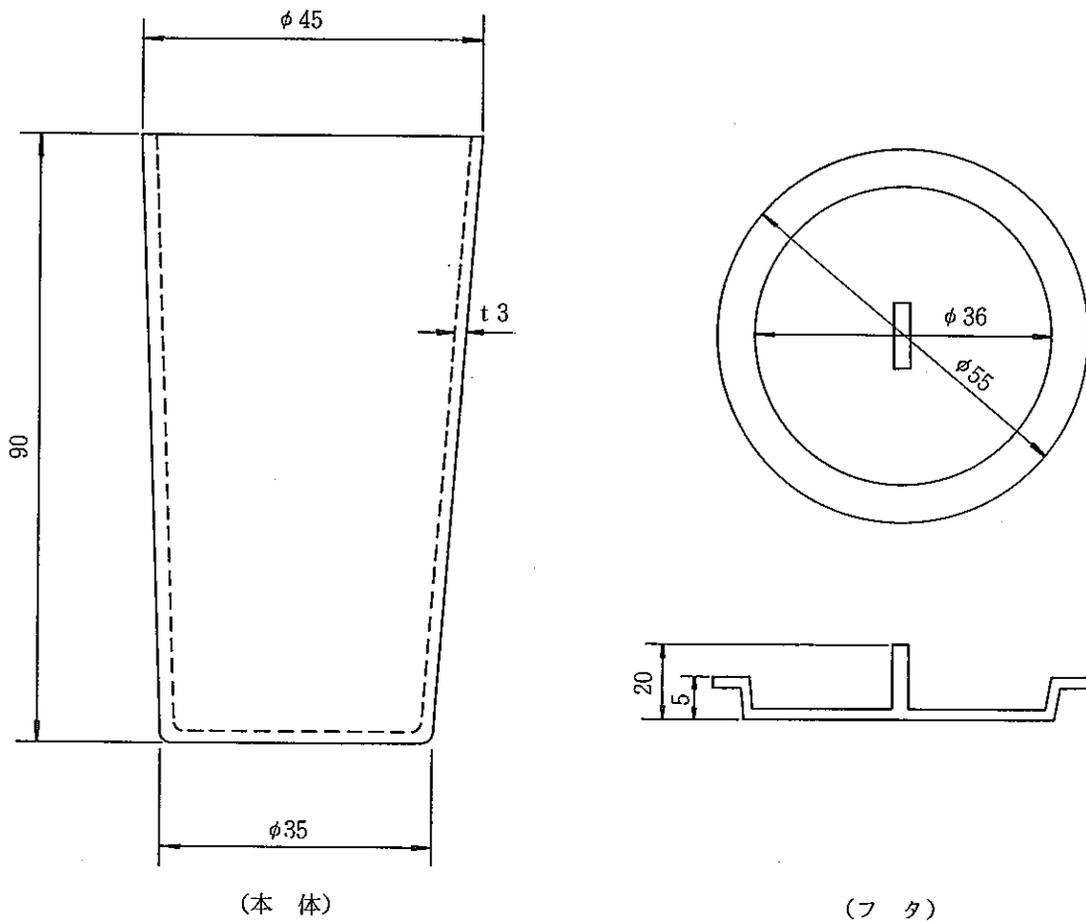


図5 セラミックルツボの概略図

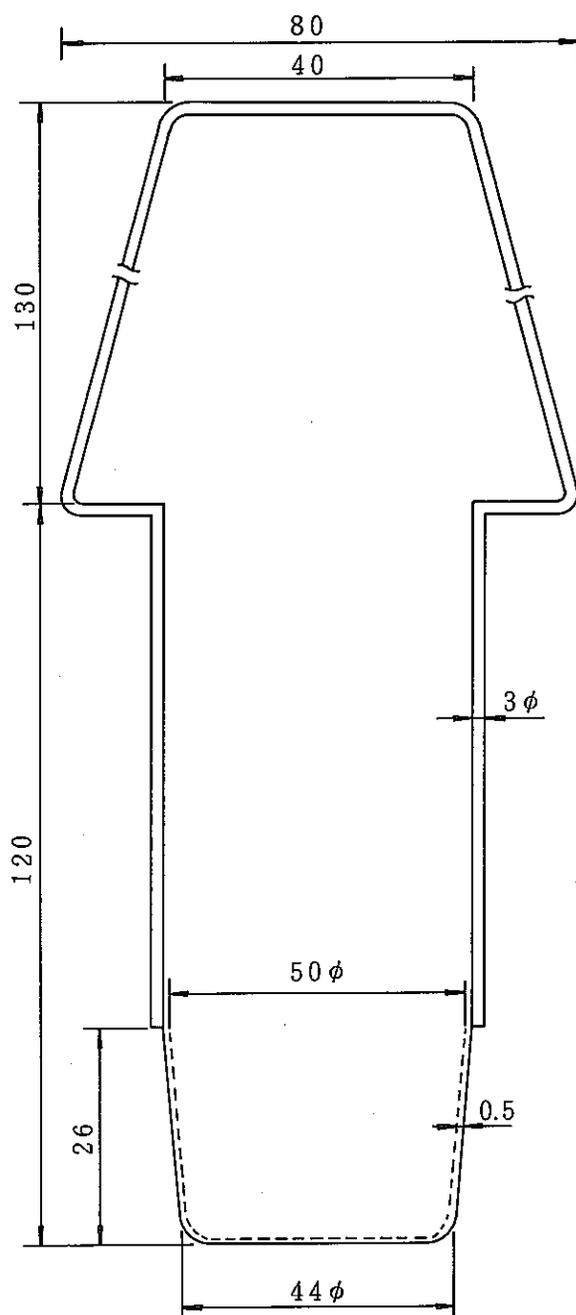


図6 溶融用治具（白金）の概略図

直流アークプラズマ発光分光法によるガラス固化体中の成分分析法

1. 要 旨

粉碎したガラス試料に過酸化ナトリウムを加え熔融する。放冷後硝酸又は水を加えて加熱溶解し、水により定容する。直流アークプラズマ中に噴霧し励起発光させ、各元素のスペクトル線強度を測定する。

2. 適用範囲

本法はガラス固化体中の22元素の分析に適用できる。

元素 Ni, Si, Zn, B, Mo, Fe, Pd, Ru, Ca, Ce, Sr, Li, Cr, Y, Sm, La, Nd, Pr, Eu,
Ba Zr, Rh

3. 試薬および装置

- 1) 過酸化ナトリウム (特級)
- 2) 硝酸 (4 N)
- 3) 元素標準溶液 (1000 ppm)

Ni~Rh: 目的元素 1 g を硝酸により溶解し、水で正しく 1 l に定容する。(硝酸系 1 N 程度とする。又、融剤中のNa量に相当するものをマトリックスとして同時に加える。)

- 4) 電気炉 (協和科学社製, 上部開口型)
- 5) ホットプレート (ヤマト科学社製, HM-11型)
- 6) 試薬供給装置 (スイス, メトローム社製, マルチドジマット645型)
- 7) セラミックルツボ (日本タンククテン社製)
- 8) 上皿天秤 (メトラー社製, PC-180型)
- 9) オートピペッター (ニチリョー社製, MK-III型)
- 10) 直流アークプラズマ発光分光分析装置
{ 米国ベックマン社製, Spectra Span III B型 }
{ 発光ソース部は遠隔改造型 }

4. 操 作

操 作 手 順	備 考
<p>1. 試料採取</p> <p>1) ガラス試料0.1gを上皿天秤で秤量皿に計り取り、サラミックルツボ（以下ルツボと称す）に移し入れる。</p> <p>2) 過酸化ナトリウム1gをあらかじめポリ容器に計り取り、CA-2セル投入口より搬入しセル間コンベアでCA-5セルに送る。</p> <p>3) 過酸化ナトリウムをルツボに移し入れ、よく混合する。</p> <p>2. 試料の溶融</p> <p>1) ルツボにふたをした後専用の受け皿にセットし、加熱を行い900℃になった時点より15分間溶融を行う。 (Ru回収時は500℃)</p> <p>2) 加熱終了後、20分間自然放冷する。</p> <p>3. 溶 解</p> <p>1) 放冷後水10mlと硝酸(4N)10mlを加えよく攪拌する。(Ru回収時は水20ml)</p> <p>2) ルツボをあらかじめ加熱してあるホットプレートにより加熱し、20分間沸騰させる。</p> <p>3) 10分間放冷した後更に水10ml、硝酸(4N)を加えよく攪拌する。(Ru回収時は水20ml)</p> <p>4) 更にホットプレート上で加熱し、10分間沸騰させる。</p> <p>5) 加熱後10分間放冷する。</p>	<p>1) クロスコンタミを防止するため秤量皿は新しいものを用いること。</p> <p>2) 過酸化ナトリウムの取扱いはバット内で行い、飛散の際は大量の水で洗い流す。</p> <p>3) 過酸化ナトリウムを計り取ったポリ容器は融剤をルツボに移し入れた後直ちに水の入ったバット内に投入すること。</p> <p>1) ルツボを電気炉に入れる際転倒しないようふた・受け皿を確実にセットすること。</p> <p>2) 周囲の可燃物をあらかじめ整理しておくこと。</p> <p>1) 急激に反応しないようにゆっくり加える。</p> <p>2) 突沸しないように十分注意を払うこと。</p> <p>3) ルツボ内壁を洗いながら加える。</p> <p>4) 加熱溶解時は乾固しないように注意する。</p> <p>5) 放冷時はゴミ等が混入しないようふたをすること。</p>

操 作 手 順	備 考																																																				
<p>4. 定 容</p> <p>1) 放冷後水で正しくて100ml (100 g)に定容する。この時ルツボ内壁を3回以上洗浄する。</p> <p>2) 定容後よく混合し、これを試料とする。</p>	<p>1) 定容は上皿天秤を用い重量法で行う。</p> <p>2) ルツボ内を良く観察し、溶解具合を確認すること。</p>																																																				
<p>5. 測 定</p> <p>1) 試料溶液をアルゴンガスプラズマ中に噴霧し、各元素の分析線の発光強度を測定する。同時に測定した検量線より各元素の含有量を求める。</p>	<p>1) 測定条件</p> <p style="padding-left: 2em;">入口スリット</p> <p style="padding-left: 4em;">50 × 500 um</p> <p style="padding-left: 2em;">測定時間</p> <p style="padding-left: 4em;">20秒 × 2回</p>																																																				
<p>6. 計 算</p> <p>1) 次の式により各元素の酸化物の含有率を算出する。</p> $N (\%) = \frac{A_n \times K_n}{W} \times 100$ <p>N : 各元素酸化物の含有率 (%)</p> <p>A_n : 試料溶液中の各元素の含有量 (g)</p> <p>K_n : 各元素の酸化物への換算係数</p> <p>W : 試料はかりとり量 (g)</p>	<p>1) 酸化物への換算計数</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">元 素</th> <th style="text-align: left;">f</th> <th style="text-align: left;">元 素</th> <th style="text-align: left;">f</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>NiO</td> <td>: 1.273</td> <td>Cr₂O₃</td> <td>: 1.462</td> </tr> <tr> <td>SiO₂</td> <td>: 2.139</td> <td>Y₂O₃</td> <td>: 1.270</td> </tr> <tr> <td>ZnO</td> <td>: 1.245</td> <td>Sm₂O₃</td> <td>: 1.160</td> </tr> <tr> <td>B₂O₃</td> <td>: 3.220</td> <td>La₂O₃</td> <td>: 1.173</td> </tr> <tr> <td>MoO₃</td> <td>: 1.500</td> <td>Nd₂O₃</td> <td>: 1.116</td> </tr> <tr> <td>Fe₂O₃</td> <td>: 1.430</td> <td>Pr₆O₁₁</td> <td>: 1.208</td> </tr> <tr> <td>PdO</td> <td>: 1.150</td> <td>Eu₂O₃</td> <td>: 1.158</td> </tr> <tr> <td>RuO₂</td> <td>: 1.317</td> <td>BaO</td> <td>: 1.117</td> </tr> <tr> <td>CaO</td> <td>: 1.399</td> <td>ZrO₂</td> <td>: 1.351</td> </tr> <tr> <td>Ce₂O₃</td> <td>: 1.228</td> <td>Rh₂O₃</td> <td>: 1.233</td> </tr> <tr> <td>SrO</td> <td>: 1.183</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Li₂O</td> <td>: 2.153</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	元 素	f	元 素	f	NiO	: 1.273	Cr ₂ O ₃	: 1.462	SiO ₂	: 2.139	Y ₂ O ₃	: 1.270	ZnO	: 1.245	Sm ₂ O ₃	: 1.160	B ₂ O ₃	: 3.220	La ₂ O ₃	: 1.173	MoO ₃	: 1.500	Nd ₂ O ₃	: 1.116	Fe ₂ O ₃	: 1.430	Pr ₆ O ₁₁	: 1.208	PdO	: 1.150	Eu ₂ O ₃	: 1.158	RuO ₂	: 1.317	BaO	: 1.117	CaO	: 1.399	ZrO ₂	: 1.351	Ce ₂ O ₃	: 1.228	Rh ₂ O ₃	: 1.233	SrO	: 1.183			Li ₂ O	: 2.153		
元 素	f	元 素	f																																																		
NiO	: 1.273	Cr ₂ O ₃	: 1.462																																																		
SiO ₂	: 2.139	Y ₂ O ₃	: 1.270																																																		
ZnO	: 1.245	Sm ₂ O ₃	: 1.160																																																		
B ₂ O ₃	: 3.220	La ₂ O ₃	: 1.173																																																		
MoO ₃	: 1.500	Nd ₂ O ₃	: 1.116																																																		
Fe ₂ O ₃	: 1.430	Pr ₆ O ₁₁	: 1.208																																																		
PdO	: 1.150	Eu ₂ O ₃	: 1.158																																																		
RuO ₂	: 1.317	BaO	: 1.117																																																		
CaO	: 1.399	ZrO ₂	: 1.351																																																		
Ce ₂ O ₃	: 1.228	Rh ₂ O ₃	: 1.233																																																		
SrO	: 1.183																																																				
Li ₂ O	: 2.153																																																				

5. 検量線

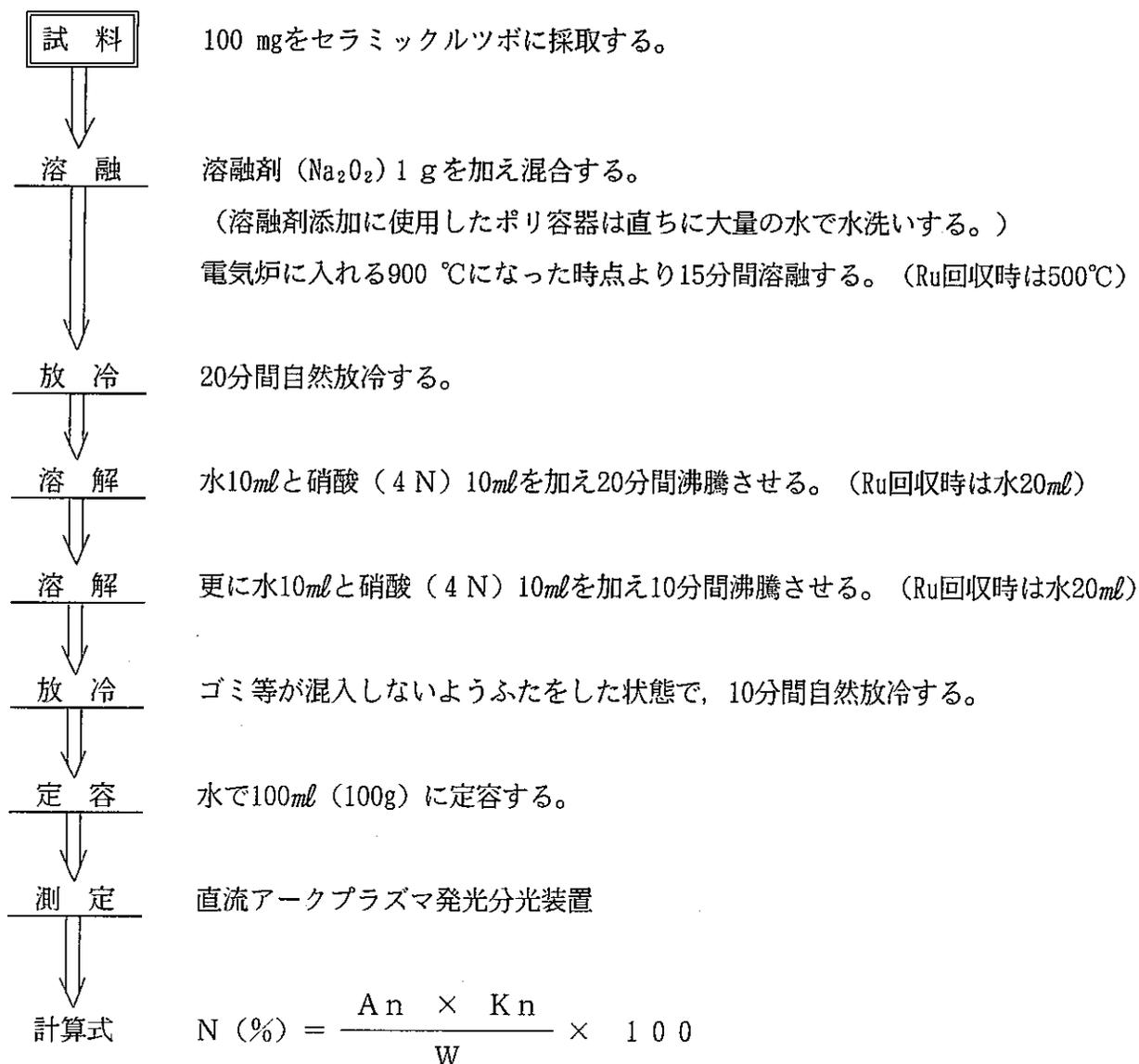
メスフラスコ (100 ml) に各元素 0～50 ppmとなるよう段階的に採取し、 Na_2O_2 1 gに相当するNaを加えた後、硝酸 (1 N) で定容にする。

6. 作業上の注意

本法に基づいて行なう分析作業の中で使用する電気炉及びホットプレートは、高温な状態で使用するため火災を起こす危険性がある。したがって、あらかじめそれらの周辺に紙等の引火しやすい物品のないことを確認すると共に、作業中はその場を離れないよう十分注意して作業する。

また、融剤として用いる過酸化ナトリウムは可燃物と接触すると激しく発火するので有機溶媒、可燃物 (紙等) との接触は絶対に避けるよう十分慎重に取扱うこと。

融剤を計り取ったポリ容器は、融剤をルツボに移した後直ちに水の入ったバット内に投入すること。



分析操作手順フローシート図

マルチカセット設定波長

カセットNo.1

元 素	波 長(nm)
P	214.9
Si	288.1
Fe	321.9
Mo	313.2
B	249.6
Zn	334.5
U	385.9
Al	396.0
Ni	341.4
Pa	340.4

カセットNo.2

元 素	波 長(nm)	元 素	波 長(nm)	元 素	波 長(nm)
Zr	343.8	Te	214.2		
Cs	455.5	Y	360.0		
Ce	418.6	Rh	343.4		
Ca	422.6	Ru	349.8		
Ru	372.6	Sm	443.4		
Cr	425.4	La	398.8		
Li	610.3	Nd	406.1		
Na	588.9	Pr	414.3		
K	768.9	Rb	780.0		
Sr	421.5	Eu	420.5		
		Ba	455.4		

ガラス個化体中のRu分析チャート

HIGH STD 5 ppm

13 0035 FFFF 4202 .000 5.00 4224 4181

LOW STD (Blank)

13 0035 0501 4202 .000 5.00 0500 0503

MIDD STD 3 ppm

TIME=20 REP= 2 CAS= 1 SAMPLE=0001

13 2.85 2.89 AV 2.87 SD .025

13 0035 0501 4202 .000 5.00 2616 2643

SAMPLE (M51109M)

TIME=20 REP= 2 CAS= 1 SAMPLE=0003

13 2.58 1.91 AV 2.24 SD .476

13 0035 0501 4202 .000 5.00 2414 1915