酸化トリウム中の微量元素の定量分光分析法

中島 篤之助， 福島 弘之*

酸化トリウム中のホウ素，カドミウム，鉄，マンガンなど 17 種の微量元素の定量分光分析に担体蒸留法を適用した結果について報告する。担体としては塩化銀を用い，混合量は 2% の方が S/N 比はよいが，再現性の点では 4% の方がよい。分析感度，精度，濃度範囲は Table III にまとめている。担体としての塩化銀と酸化ガリウムの差についても検討した。市販の高純度酸化トリウムおよび金属などについて分析をおこなった結果についても述べた。

1 緒 言

原子炉燃料としてのトリウムは金属の状態では用いられるよりは，酸化トリウム，炭化トリウムの固体あるいは酸化トリウムのスラリーとして用いられる場合が多い。炭化トリウムは容易に加水分解して酸化トリウムとなるから，酸化トリウム中の微量不純物の定量法が確立されれば，トリウムの純度試験に関する要求の大部分が満たされることになる。湿式分析による場合には酸化トリウムの溶解という煩わしい問題をまず解決せねばならない。周知のように酸化トリウムは 4400°C の高い沸点を持つので，酸化ウランあるいは酸化ジルコニウムと同様に分光分析の際に担体蒸留法を適用するのに都合がよい材料である。著者らは塩化銀を担体として選び，アルミニウム，ホウ素，ベリリウム，ビスマス，カドミウム，コバルト，クロム，銅，鉄，マグネシウム，マンガン，モリブデン，ニッケル，リン，鉛，ケイ素，バナジウムなどの多数の元素についての分析法を検討した。トリウムの場合には熱中性子吸収断面積の大きい希土類元素の定量がとくに重要であるが，希土類元素はトリウムと同じく高沸点の酸化物をあたえるので本法は適用できな

い。しかしトリウムはウランの場合と異なり放射化分析をうまく利用できるもので，化学分析法と分光分析法を結合して微量の希土類元素を定量する研究の重要性は，ウランの場合ほどではないと考えられる。

本報告は著者らが先に報告した酸化ジルコニウム中の微量元素の定量分光分析法²⁾とほとんど同じ手法を用いるので，以下の記述はできる限り重複を避けるようにした。詳細はしたがって文献 2) を参照されることを希望する。

2 使用装置および操作条件

使用装置および操作条件は Table I に示してある。分析対象元素が多いので，その波長に応じて短波長側と長波長側の二つのグループに分けてスペクトルを撮影した。熱中性子に対する吸収断面積が大きく，したがってその含有量が微量で，できるだけ高感度の分析を必要とするカドミウムの場合には，その永存線の波長が 2288 Å にあり，その波長ではプリズムの吸収のために光量の損失がいちじるしくなる。そこでこの場合にはスリット幅を 30 μ にひろげた方がよい結果が得られる。

Table I Apparatus and operating conditions

Spectrograph	Fuess 110H 4-prism quartz spectrograph
Source unit	General purpose source unit designed by the authors
Excitation	D. C. arc 10 A 30 sec (carrier, 2%) 12 A 30 sec (carrier, 4%)
Slit width	15/1000 mm
Analytical gap length	4.0 mm
Emulsion	Kodak S. A. No. 1 plate (2200~2700 Å) Fuji spectroscopic process plate (2700~3550 Å)
Developing	D-19 (1:1) 20°C 6 min FD-131 (1:1) 20°C 6 min
Fixing	FF'-H ₂ 20°C 6 min
Densitometer	JACO recording microphotometer
Plate calibration	2-step filter method, Seidel transformation. Background subtracted.

* 日本原子力研究所：茨城県那珂郡東海村

Table II

Carrier (2%)	Boiling point or dissociation point (°C)	Spectral line intensities (Å)					
		B 2497	Cd 2288	Fe 2395	Mn 2576	P 2555	Be 2497
BaCO ₃	1450 (d)	1	2	2	3	1	3
SrCl ₂	873 (mp)	2	2	3	3	2	4
KCl	1500	3	1	1	1	1	3
NaCl	1413	3	2	1.5	2.5	1	3.5
NaF	1700	3.5	2	1.5	2.5	1	4
Ga ₂ O ₃	1740 (mp)	4.2	2	1.5	2.5	2	4.5
In ₂ O ₃	850 (d)	4	2.2	1.5	2.5	2	4
Tl ₂ O ₃	-2O: 875	4	2.3	1.5	2.5	2	3.5
TeO ₂	450 (subl)	4	2.3	1.5	2.5	2.5	3.8
" (10%)		4	2.4	1.5	2.5	2.5	3.8
Cu	2300	2.7	2.5	—	—	2	—
CuO	1026 (d)	2.5	2	—	—	2	—
Ag ₂ O	300 (d)	3	2.5	—	—	3	—
AgCl	1550	5	2.5	4	4	5	5

Intensity scale for visual comparison 5 > 4 > 3 > 2 > 1

3 担体について

3.1 担体の選択について

酸化トリウムの試料にいろいろな物質をそれぞれ 2% ずつ担体として添加し, Table I の操作条件で励起発光させて得られたスペクトルについて S/N 比 (スペクトル線黒度とバックグラウンド比) を検討した. その結果の一部を Table II に示す. 酸化ジルコニウムの場合と同様に, ホウ素, カドミウム, 鉄, マンガンなどに対しては塩化銀がもっともよい結果をあたえたので担体として選定した. 塩化銀はフッ化ナトリウム, 酸化ガリウム, 酸化インジウムなどに比べてアークが安定するまでの時間はやや遅く, 5~6 秒を要し, 安定燃焼時間は 6~30 秒までの間である.

3.2 担体の混合量について

Fig. 1 に塩化銀の混合量をいろいろに変えた場合のスペクトル線強度対時間曲線 (I-t 曲線) の変動状況の例を示した. Fig. 1 の (a) は鉄について, (b) はホウ素についてのものである. 混合量の増加につれて I-t 曲線の極大が低くなり, かつ長い時間にわたって蒸発が続く傾向がはっきりとみとめられる. Fig. 1 からは 2% がよいように思われる. この時のアーク電流は 10A である. しかし後に述べるように塩化銀の担体としての特徴は, 不純物と担体の蒸発時期が一致することである. 混合量としては十分微細な塩化銀を均一に混合できる場合には 2% でよい. しかし再現性の試験の結果から混合量をやや多くし, アーク電流を増すことによって (12A) I-t 曲線の極大が出る時間を早める方法をとった方が実際的にはよい結果をあたえた (Table III 参照). これは

塩化銀の調製混合における不均一性が影響していることを示すものと考えられる. したがって分析条件としては混合量 4% をとることとした.

Fig. 1, Fig. 6 および Fig. 10 の乾板移動法による図の縦軸は透過率を逆目盛でプロットしてある.

Fig. 1-a Evaporation curves for Fe in the mixtures of ThO₂ and AgCl in different weight ratios

Fig. 1-b Evaporation curves for B in the mixtures of ThO₂ and AgCl in different weight ratios

3.3 塩化銀の調製法

文献 2) と同一であるから省略する。

4 標準試料系列の作成

塩化銀を担体として用い、定性分光分析をおこなってできるだけ不純物含有量の少ない酸化トリウムを選び出して基体物質* とする。この基体物質はあらかじめ炉心が石英製の円筒管となっている電気炉中で 900°C で 3 時間以上焼いておく。これに不純物元素の標準溶液を一定量添加し、乾燥後ふたたび電気炉に入れ、常温から約 2.5 時間で 900°C に達するように一定速度で昇温させ、不純物元素を酸化物に変える。これを混合機で 20 分間混合かきまぜたものを順次先の基体物質で希釈混合して標準試料系列を作成した。

混合機としては Spex 製の mixer mill を使用した。これはポリスチロールの円筒容器中にポリスチロールのボールを入れたボールミルの一種である。筒のふたはポリエチレンになっている。

基体物質中の残留不純物は検量線から外挿して定量し、表示値を補正しておく。表示値はたとえばホウ素なら B/ThO₂ のように表わされている。

5 検量線

以上のようにして得られた標準試料系列により、検量線を作成した。いくつかの例を Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 および Fig. 5 に示す。

分析に適する濃度範囲および再現性を Table III にまとめた。濃度範囲は核燃料用ウラン中の不純物元素の含有量についての規格を参考にし、また市販の高純度酸化トリウムまたは精製金属トリウム中の不純物に対して

Fig. 2 Analytical curves for B and Cd

* 最近国内で Table IV の A, B, C で示してある程度の純度のものがつくられるようになっている。

要求されると思われる濃度範囲を考えて決められている。再現性は担体混合量 2% および 4% について、11 試料でそれぞれの元素に対してのくりかえしから計算された標準偏差率で表わされている。

Fig. 3 Analytical curves for Cr and Si

Fig. 4 Analytical curves for Co and Mg

Fig. 5 Analytical curves for Fe and V

Table III

Element	Wavelength (Å)	Concentration range (ppm)	Coefficient of variance	
			Carrier, 2%	Carrier, 4%
Al	I 2567.99 I 2575.41	10 ~200	18.5%	18.6%
B	I 2497.73	0.05 ~ 2	6.1	3.5
Be	I 2348.61	0.1 ~ 2	16.5	5.0
Bi	I 2897.98	1 ~ 20	—	2.3
Cd	I 2288.05	0.1 ~ 2	—	3.5
Co	I 3044.01	1 ~ 20	7.8	2.8
Cr	I 3040.85	5 ~100	—	4.1
Fe	I 2395.63 II 2399.24	2 ~200	7.5	6.7
Mg	2779.83	1 ~ 50	14.9	6.1
Mn	2794.82	0.5 ~ 50	11.2	2.6
Mo	I 3170.35	10 ~200	—	8.3
Ni	I 3012.00	0.5 ~ 20	12.5	5.0
P	I 2554.93	20 ~200	10.6	6.1
Pb	I 2833.07	0.5 ~ 20	8.3	2.1
Si	I 2435.16 I 2514.33	5 ~100	35.1	20.4
V	I 3185.40	2 ~200	14.1	4.1

6 考 察

担体蒸留法における担体の役割については、いろいろな考え方が^{3,4,5)}あり、あまり明らかでない。著者らは塩化銀と酸化ガリウムについて比較実験をおこなってみた。その結果をつぎに簡単に述べる。Fig. 6 の (a), (b) は乾板移動法によって得た不純物元素の蒸発状況を示す図である。(a) は鉄とカドミウムに対するもので、(b) はホウ素に対するものである。実線はそれぞれ酸化ガリウムおよび塩化銀を使用したときの鉄、カドミウム、ホウ素の線強度の時間的変化を示している。破線は担体であるガリウムおよび銀のスペクトル線強度の時間的変化を示してある。

塩化銀と酸化ガリウムの大きな相違は塩化銀の場合には、塩化銀の蒸発と不純物元素の蒸発時期が一致していることである(ケイ素を除いて)。

Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9 は二重蒸発をおこなった結果を示す。二重蒸発とは一度担体を加えてアークを点じたのち、電極のクレータ内に残った酸化トリウムにふたたび担体を加えて同様に操作して得られたスペクトルについて、その強度を測定して得たもので、Fig. 7 は鉄について、Fig. 8 と Fig. 9 はホウ素について示してある。Fig. 7 で AgCl および Ga_2O_3 と記してある曲線は担体として塩化銀および酸化ガリウムを用いて標準系列を構成する各試料のスペクトルを撮り、そのスペクトル線強度と濃度の表示値についてプロットしたものである。 $\text{AgCl}-\text{AgCl}$, $\text{AgCl}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ と記された曲線は最初に担体として塩化銀を用いてプロットしたあとでふた

たび各試料に担体塩化銀または酸化ガリウムを混合して二重蒸発をおこない、そのスペクトル線強度と濃度の表示値についてプロットしたものである。すなわち、一度担体塩化銀で 30 秒間アークを点じて検量線が作られたものにふたたび担体塩化銀または酸化ガリウムを加えて 30 秒間アークを点じ、別にスペクトルを撮りその強度を濃度表示値に対してプロットしたものである。 $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{AgCl}$, $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3$ と記されているものも同様最初に担体として酸化ガリウムを用いてスペクトルを撮り、標準系列の各試料のスペクトル線強度をその濃度表示値に対してプロットしたものにふたたび担体塩化銀または酸化ガリウムを加えてプロットしたものである。Fig. 8 および Fig. 9 についても同様であり、この際の担体として塩化銀および酸化ガリウムの混合比は 2% である。Fig. 7 の鉄において $\text{AgCl}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ の曲線は二重蒸発の際の担体酸化ガリウムを用いた時、標準系列の各試料のスペクトルで最初の蒸発で用いられた鉄の線強度は検出できなかったもので表にはのせていない。

これからいろいろ興味ある推測が可能である。たとえば鉄の場合酸化ガリウムでは、1 回目の蒸発ではある割合だけ蒸発しているようにみえる。またこの 1 回目の蒸発で得られる検量線と 2 回目の蒸発からプロットされる曲線との開きは元素によって異なっている。塩化銀の場合にはかなり状況が異なっていて、鉄の場合は 1 回目ではほとんど蒸発し終っているようにみえる(100 ppm 以下では)。また一般に極微量の範囲で、とくにホウ素でこの二つの曲線の平行性は異なってくる。これは八酸化ウランの場合に著者らが指摘したように⁶⁾、ある量以下では不純物の存在形態が異なるのではないかと想像される。しかしここで述べた現象をもっとよく理解するにはさらに検討が必要であり、詳細については別の機会に譲ることにする。

さらにまた、酸化トリウムの性質も蒸発曲線に影響する。Fig. 10 はその状況を示す。NBL と書いたのは New Brunswick Lab. 製の標準試料であって見掛け比重がもっとも重い。一般に見掛け比重の重い、したがってかさの小さい試料ほど蒸発曲線のピークが後にずれる現象を示す。これは (1) かが小さいために電極のクレータの底に深く入ることになり、温度がやや低いので蒸発が遅れるのか、(2) かが大きい酸化物のキャリアーガスに対する permeability がよいためのどちらかの原因と考えられる。これらについても明確ではない。しかし本報 2 に述べたような操作条件で分析をおこなえば、ほとんど分析上誤差がないことは確かめた。

このほかに試料が低温で焼灼されたものである場合に

は低い値をあたえることがあるので、試料履歴が不明のときは分析に先だって 900°C で1時間以上加熱しておく必要がある。これにおける実験結果についても別の機会に譲る。

Fig. 6-a Evaporation curves for Cd and Fe contained in ThO_2

Fig. 6-b Evaporation curves for B, Ag and Ga in ThO_2

Fig. 7 Double distillation curves for Fe in ThO_2

Fig. 8 Double distillation curves for B in ThO_2

Fig. 9 Double distillation curves for B in ThO_2

Fig. 10-a Intensity variation of Fe $2395.6 \text{ \AA}$ with time using samples of different bulk densities

Table IV Results of analysis (ppm)

Element	Sample							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Al	—	—	—	19	35	22.5	23	a 20
B	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.35	0.35	a 1.0
Bi	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	—
Be	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	>2	a 150
Cd	0.92	<0.1	<0.1	—	0.06	0.1	<0.1	—
Co	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	—
Cr	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	5.9	<5.0	—
Fe	<2.0	3	<2.0	5	4	10.9	154	140
Mg	1.6	2.4	1.5	<2.5	<1.0	2.4	<1.0	<10
Mn	0.45	0.38	<0.3	0.43	<0.5	5.0	1.0	a 2
Mo	<5	<5	<5	—	—	—	—	—
Ni	<1.0	<1.0	<1.0	5.0	0.36	5.0	8.1	a 10
P	<20	<20	<20	—	<20	a 20	a 20	—
Pb	6.2	7.0	1.0	5.0	1.1	1.6	1.8	a 4
Si	—	—	—	6.0	34.0	26.5	16.5	a 20
V	<10	<10	<10	<10	<2	<2	<2	—

a : about A, B, C : 国産 A, B, C 3 社の ThO₂ D : 横沢化学製硝酸トリウムを熱分解した ThO₂
 E : フランスの Société de produits chimiques des terres rares の ThO₂ F : 東北大学研竹内研究室で試作の金属トリウム
 G : NBL (Lot. 19) の金属トリウム H : NBL (Lot. 19) の金属トリウムで NBL の分析表にのせられている値
 A, B, C, D, E = 不純物/ThO₂ で表わされている. F, G, H = 不純物/Th で表わされている.

Fig. 10-b Intensity variation of B 2497 Å with time using ThO₂ samples of different bulk densities

7 分 析 例

手もとにあった各種の市販酸化トリウムおよび金属トリウムを分析した結果を示しておく。現在のところ原子炉用トリウムに対しての規格は明確でなく、したがって要求される分析法の感度などについても明確でない。その意味で参考になるものと思われる。

分析をおこなった結果、国産の酸化トリウムは著者らの予想よりもはるかに高純度のものがつくられているようである。

金属トリウム試料は東北大学の竹内教授の御好意により精練の各段階のものを提供していただいたものである。Table IV にあげてある試料Fはカルシウムで還元した粗トリウムを溶融塩電解精製をおこなったものである。試料Gは New Brunswick Lab. 製の金属トリウムであり、その右側のHの値は New Brunswick Lab.

で提供された分析表の値である。試料A, B, Cは国産の市販の高純度酸化トリウムで、Dは横沢化学製硝酸トリウムを熱分解して得た酸化トリウムである。Eはフランスの Société de produits chimiques des terres rares のもので、当研究所の酸化トリウムを用いる水均質臨界集合体実験用のブランケット材として使用しているものである。金属に対する分析値はたとえば B/Th としての ppm 数で示してある。

NBL 金属のホウ素の値は本法の方が NBL で示された値よりも小さいが、クルクミンによる分光光度法によっても、やはり 0.4~0.5 ppm の値が得られている。

文 献

- 1) 中井敏夫, 矢島聖使, 亀本雄一郎, 柴是行, 藤井 勲: 日化, 投稿予定.
- 2) 中島篤之助, 福島弘之: 本誌, 9, 81 (1960).
- 3) 1st Conf. Anal. Chem. in Nuclear Reactor Technology, 227 (1957).
- 4) B. F. Scribner, H. R. Mullin : *J. Research N. B. S.*, 37, 379 (1946).
- 5) E. E. Weinstein, L. I. Pavlenko, Y. I. Belyaev : UNESCO/NS/RIC/47 (1958), (UNESCO International Conference on Radioisotopes in Scientific Research).
- 6) 中島篤之助, 河口広司, 高橋正雄: 金属誌, 22, 508 (1958).

☆

The quantitative spectrographic determination of trace elements in thorium oxide. Tokunosuke NAKAZIMA and Hiroyuki FUKUSHIMA (Japan Atomic Energy Research Institute)

A spectrochemical method is presented for the quantitative analysis of thorium for 17 trace impurity elements (Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Si and V). Since thorium oxide is a highly refractory material, the carrier-distillation methods are successfully applied.

A mixture of 96 parts of ThO_2 and 4 parts of AgCl is arced in a deep-cratered Scribner's pedestal type electrode at 12A. As little as 0.1 ppm of cadmium and 0.05 ppm of boron can be determined. Data are also given on the sensitivity and precision for the other elements.

(Received June 15, 1960)

交流ポーラログラフ法による鉍石中の亜鉛および鉛の定量

斎 加実彦, 長尾 三省*

鉍石中の亜鉛および鉛を交流ポーラログラフ法により定量することを検討した。亜鉛は 1M 塩化カリウム、鉛は 1N 塩酸支持電解質を用いて定量し、良好な結果が得られた。これらの方法によれば直流ポーラログラフ法に比較して、鉄、銅あるいは鉛の影響が少ないので、化学的分離操作は少なく、迅速に分析し得られる。なお直流、交流ポーラログラフ法の両法による分析値は一致した。

1 緒 言

鉍石中の亜鉛の分析は直流ポーラログラフ法を利用することにより、化学分析方法に比較して分析を迅速化し得られ、とくに微量亜鉛の定量には分析の正確度ならびに精度を向上することができた。しかしながら塩化アンモニウム、アンモニア支持電解質を用いる場合などの方法は鉄の分離を要し、またコバルト、比較的多量のニッケル、マンガンおよび銅により妨害される。交流ポーラログラフ法により適当な支持電解質を用いる場合、これらの障害はすくないものと考え、実験をおこない、分析方法を設定し、鉍石試料に利用した。また鉍石中の鉛の定量についても直流ポーラログラフ法に比較して共存元素の影響は少ないものと考え、実験の結果鉍石試料に利用し、良好な結果を得たのであわせて報告することとした。

2 試薬および装置

試薬：塩酸，硝酸，塩化カリウム，塩酸ヒドロキシルアミンは和光純薬特級のものをを用いた。また亜鉛，銅および鉛の各溶液は純度 99.99% の金属を，硝酸に溶解したのを用い，ニッケル，コバルト，マンガン，鉄は和光純薬一級の硫酸塩を用いた。

装置：横河製交流ポーラログラフ装置ならびに柳本製

PA-101 型直流ポーラログラフ装置を用いた。

3 実 験

実験に際しては水銀滴下時間は約 4.5 秒，1 秒間水銀流出量は約 0.77 mg，電解温度は約 20°C でおこなった。

3.1 亜鉛の定量

3.3.1 支持電解質の検討

(1) 亜鉛の濃度と波高との比例性などの検討：支持電解質は 1M 塩化カリウム溶液を用いることとした。1M 塩化カリウム溶液 100 cc 中に亜鉛 0.1, 0.5, 0.9, 1.3, 1.5 mg ならびに 5, 10, 20, 30, 40, 50 mg をふくむ試料を用いて， $-0.9 \sim -1.2 \text{ V}$ (対水銀池，以降も同じ) 間のポーラログラムをとり，濃度と波高の関係を求めた結果，Fig. 1 のとおり，亜鉛濃度 30 mg/100 cc まで亜鉛濃度と波高は直線関係にあるが，30 mg 以上において，やや屈曲する。ポーラログラムは Fig. 2 に示すとおり左右対称波形である。

ただしこのさい重量電圧は 20 mV を用いた。この場合窒素ガスにより溶存酸素を除去した場合としない場合とを比較すると，亜鉛濃度 30 mg 以上において溶存酸素除去した場合，やや直線性良好であったが，30 mg 以下においては両者の波高の差はほとんど認められず，溶存酸素除去の必要をとくに認めなかった。以降溶存酸素除去することなくポーラログラムをとることとし

* 三菱金属鉱業株式会社大阪製煉所：大阪市北区新川崎町