酸化ジルコニ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*

酸化ジルコニウム中のホウ素，カドミウム，鉄，マンガンなど 18 種の微量元素の定量に担体蒸留法を適用した結果を報告する．担体としては検討の結果塩化銀を用いた．塩化銀の微粉をつくるのが困難であるが，担体としては 2% のとき感度をもっともよい．実際の分析感度は使用した標準試料の基体酸化ジルコニウム中の不純物元素の残存量で決定されるが，ホウ素 0.2 ppm，カドミウム 0.1 ppm，マンガン 10 ppm などまでを最小数 % から最大数十 % 以内の誤差で定量し得た．この方法は，高純度ジルコニウム金属または化合物を酸化物に変えればその分析に用い得るが，この酸化過程については今回は割愛する．

1 緒 言

原子炉材料として使用するジルコニウムに対しては，たとえば米国の AEC 規格によれば，約 30 種におよぶ(微量)元素の含有量について規定されている¹⁾．これらの元素は次のように 3 種類に分類できる．(1) 熱中性子吸収断面積が大きい元素，(2) 誘導放射能の強い元素，(3) 耐蝕性を損う可能性のある元素である．またその含有量も $n \times 10^{-1}$ ppm から $n \times 10^3$ ppm まで非常に広い範囲にわたっている．著者らはこれらの元素のなかで，とくに微量の含有量であることが規定されている元素について担体蒸留法²⁾による定量分光分析法を検討した．ハフニウムはその酸化物が高沸点となるために本法の対象とならない．また含有量の比較的多い元素に対してはもっと簡便な他の方法が利用できるであろう．またジルコニウム金属または化合物を酸化物に変換する過程については別の機会に譲ることにする．したがって本報では酸化ジルコニウム中の微量元素に対して，担体蒸留法を適用する場合の操作条件の検討結果と，各元素に対して得られた感度および精度について報告する．分析操作の諸条件はしたがって本法によらざるを得ないと考えられるホウ素，カドミウムなどに重点を置いて選択されている．結局分析の対象となった元素はカドミウム，ベリリウム，ホウ素，カルシウム，マンガン，アンチモン，鉄，ビスマス，マグネシウム，リン，ニッケル，クロム，バナジウム，モリブデン，コバルト，銅，ビスマス，亜鉛の 18 元素である．

2 装 置

実験に使用した装置を Table I に示す．前述のように分析対象元素が多いので，試料は二つのスペクトル範

囲にわけて撮影した．短波長側 (2200~2660 Å) では分光器の optical speed を増すために，光源に焦点を結ぶような凹面鏡を光源の背後に置く集光法を採用した．これにより約 75% 光量を増加できる³⁾．測光操作および眼視観測には通常 ARL 社製の comparator-densitometer を使用したが，とくに弱いスペクトル線に対しては Jarrell-Ash 社製の記録式マイクロホトメータを使用した．これにより正確にバックグラウンドを測定補正できるので，標準試料に使用した基体物質中の残存不純物を正確に推定するのに便利であった．乳剤には短波長側では Kodak SA-1 を，長波長側では Fuji spectroscopic process を使用した．乾板の校正にはザイデル黒度を使用した．現像は高いコントラストを得る目的で Kodak D-19 b および Fuji D-131 を使用した．

Table I Apparatus

Spectrograph	Fuess 110 H 4-prism quartz spectrograph
Slit width	15/1000 mm
Spectral region	2200-2660 Å B, Cd, P etc. 2600-3500 Å Mn, Al, Mo etc.
Excitation	General purpose source unit, designed by JAERI-D. C. arc
Analytical gap length	4.0 mm
Emulsion	Kodak SA-1 (2200-2660) Fuji spectroscopic process (2600-3500)
Developing	D-19 b (1:2) 20°C 6 min FD-131 (1:1)
Fixing	FF'-H ₂ 20°C 6 min
Densitometer	JACO recording microphotometer ARL comparator-densitometer
Plate calibration	2-step filter method, Seidel transformation. Background subtracted

3 操作条件の撰定

担体蒸留法の機構についてはほとんど知られていないので，この方法を用いてよい感度および精度を得るため

* 日本原子力研究所：茨城県那珂郡東海村

には、担体として使用する物質の選択、電極の形状、試料の状態および量、アーク電流値および露出時間などについて、実験的検討をおこなわねばならない。これらの要因は相互に関連を持っているが、今回はスペクトル線黒度とバックグラウンドの比 (S/N 比) と、再現性とが最良になるように諸条件を選んだ。

3.1 担体の選択

Table II に示すような物質を担体として選び、基体物質にホウ素、カドミウムそれぞれ 5 ppm、アルミニウム、鉄、マンガンそれぞれ 50 ppm 加えた標準試料に担体を 2% ずつ加えてよく混合し、Fig. 1 の (a) の電極につめて発光させた。

Table II The selection of carrier materials

Carrier	Boiling point or dissociation point (°C)	Spectral line intensities					Stable arcing periods (sec)
		B 2497	Al 3082	Mn 2801	Fe 2983	Cd 2980	
AgCl	1550	4	5	5	5	4	3~32
CuO	1026 (d)	5	4	4	4	2	5~15
Ga ₂ O ₃	1740 (mp)	3	3	4.4	4.4	2	3~35
In ₂ O ₃	850 (d)	3	4	4.5	4.5	2	2~35
KCl	1500	1	5	4.4	4.4	4	2~35
KI	1330	3	4.5	4.5	4.5	3.5	1~35
KI (6%)	1330	1	3	2	2	3	0~35
NaCl	1413	1	5	4.5	4.5	5	3~35
NaF	1700	1	—	—	—	—	1.5~35
SrCl ₂ (15%)	873 (mp)	1	—	—	—	—	—
Tl ₂ O ₃ -2o	875	4	4.5	4.5	5	2.5	1~35

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

Table II の結果から塩化銀がもっともよい結果をあたえたので、担体として選択した。Table II には参考のために沸点または分解温度が掲げている。しかし沸点または分解温度および各物質を構成する元素のイオン化電圧と、不純物元素のスペクトル線強度との間の相関を検討してみたが、ほとんど有意な相関は見いだせなかった。

3.2 担体の混合量について

塩化銀は後述のように注意して作製しないと混合し難い欠点がある。混合が不均一であると再現性が低下するが、その効果は比較的多量に混合することにより避けられる。しかし多量に混合する場合には純度に対する要求は当然きびしくなる。著者らはまず B 2497.7 Å の S/N 比に対する混合量の影響を調べてみた。結果は Table III に示す。

その結果 S/N 比は担体を 2% 混合したときがもっともよい。ついで再現性について調べてみた。結果を

Table IV に示す。実験は混合比 2% および 20% の場合でそれぞれ 10 回ずつおこなった。Table IV にはその平均強度比と平均偏差率が示してある。

これらの実験結果から塩化銀の十分細かい粉末を使用すれば、混合量は 2% がよいことがわかる。

Table III Effect of various ratios of AgCl to sample weight on the S/N values of B 2497.7 Å line

AgCl (%)	Background T %	B 2497.7 T %	T Background/TB 2497.7
2	99.0	65.5	1.5
(prearc 5 sec)			
2	99.5	19.0	5.2
	98.8	18.2	5.4
10	98.8	46.2	2.1
	98.8	38.1	2.6
20	98.3	34.4	2.9
	98.3	46.6	2.1
30	98.2	45.0	2.2
	98.2	46.5	2.1

Table IV Effect of various ratios of AgCl to sample weight on reproducibility

	AgCl (%)	Intensity	Average deviation (%)
B 2497	2	21.8	6.10
	20	8.87	9.85
Mn 2592	2	5.21	14.7
	20	3.06	9.86
Fe 2641	2	6.11	15.6
	20	3.78	13.1
Al 3064	2	9.84	15.0
	20	16.6	7.88

3.3 電極の形状について

不純物元素がアーク柱に蒸発してゆくのを容易にし、かつできるだけ S/N 比を高くするために Fig. 1 に示してあるような種々の電極形状が考えられている。(d) および (e) は著者らのところで考案したのであるが、

Fig. 1 Various electrode assemblies

最近公表された AEC の文献⁴⁾ にほとんど同じものが使用されていた。しかし結果は Table V に示すようにあまり差はない。加工が簡単な点からも (a) の電極を使うことにした。(b)(c) のクレータの底に穴をあけたものはウランの分析のさい Mallinckrodt 社で使用されているものである⁵⁾。

Table V The line to background ratios of B 2497.7 Å line obtained by various electrode assemblies

Electrode assemblies	Background T %	B 2497.7 T %	T Background/TB 2497.7
(a)	82.0	10.5	7.8
	85.3	11.5	7.4
(b)	88.6	13.0	6.8
	93.1	15.0	6.2
(c)	76.3	11.0	6.9
	79.3	12.0	6.6

3.4 アーク電流について

(a) の電極 (Scribner's pedestal type electrode) を使用し、担体は塩化銀 2% 混合で、電流を 10, 12, 15 A に変化させて各不純物元素の S/N 比を調べた結果、15 A がもっともよかった。さらに電流を上げると、とくに長波長側でバックグラウンドが高くなる傾向が認められる。15 A の場合電流はアーク点弧後 2~3 秒間フラつたのち安定し、ゆっくりと 25 秒位の間に 14.3 A 程度まで低下する。

4 不純物元素の蒸発速度

不純物元素の蒸発速度を調べ、かつ適正な露出時間を定めるために、moving plate 法により各元素の挙動を調べた。3 で決めた実験条件により分析対象となった全

Fig. 2 Volatilization curves for various impurities and Ga used as the internal standard

元素および内標準元素として使用したガリウムの各スペクトル線について、その強度とアーク点火後の時間との関係をプロットした。それを Fig. 2 および Fig. 3 に示す。この実験に使用した試料は標準試料の最高濃度値

Fig. 3 Volatilization curves for various impurities and Ga used as the internal standard at 15 A

Fig. 4 Volatilization curves for various impurities and Ga used as the internal standard (10 A)

のものである。電流を 10A にした場合には蒸発速度が遅くなることがわかる。その結果は Fig. 2 で一点鎖線および Fig. 4 で示されている。またこの結果から露出時間は 25 秒ときめた。

5 標準試料の調製

5.1 基体物質

標準試料を作製する場合、分析対象元素についてできるだけ純粋な基体物質を得ることが必要である。本法により多くの酸化ジルコニウム試料を定性分析した結果、Johnson Matthey 社製の酸化ジルコニウムを基体物質として選んだ。酸化ハフニウムが 2% 程度含まれているが、これは本実験には差支えない。他の不純物についても、のちの実験からわかるように多少の残存不純物が存在している。

5.2 標準試料列の作製⁶⁾

まず基体物質を石英で内張りされた直立型管状炉* に入れ 900°C で 3 時間加熱する。この酸化ジルコニウム 5.0g を白金ルツボに採り、不純物元素の塩溶液を混合したもので湿らせる。このとき器壁には溶液が触れないように注意する。110°C で 1 時間乾燥したのち、石英炉に入れ 3 時間で 900°C に達するように一定速度で炉の温度を上昇させる。この過程で不純物元素の塩は分解して酸化物になる。この酸化物を約 2 時間メノウ乳鉢で混合する。これをさらに基体物質で順次に希釈混合して標準試料列を作製した。

5.3 塩化銀の調整

100 cc ポリエチレン製ビーカーに硝酸銀 1g を秤取りし、これに蒸留水 8 cc 加え、さらに 2 cc の濃硝酸を加えて硝酸酸性溶液とする。一方、別に 250 mg の塩化アンモニウムを蒸留水 5 cc に溶かす。この塩化アンモニウム溶液を硝酸銀溶液に注ぎ、こまかい粒子の沈殿が確かめられるまで急速にかきまぜる。沈殿は口過し口紙上の沈殿を塩酸性液（濃塩酸 1：蒸留水 9）でよく洗浄する。洗浄後時計皿に移し、かきまぜ棒により沈殿が固まらないように薄く広げる。これを乾燥器中 100°C で 30 分間乾燥する。乾燥後メノウ乳鉢でこまかい粉末とする。以上の操作は弱い光の場所でおこない、保存はデシケーターに入れ暗室に保存する。

6 検量線および検量法について

Fig. 5 から Fig. 10 までにそれぞれの元素の検量線を

* とくに設計試作した炉。

示す。Fig. 5 のホウ素に対してはガリウムを内標準として使用した場合と、直接強度をプロットした場合とを示した。対象とした元素のうちカルシウムについては Ca 2398 のスペクトル線の比感度が良好でないことと、残存不純物の影響のため検量線の傾角がいちじるしく低く、20 ppm 以下は使用できない。マグネシウムも残存不純物もしくは汚染のために 20 ppm 以下は使用できなかった。

Fig. 5 Analytical curves for determinations of boron in zirconium oxide

Fig. 6 Analytical curves for determinations of cadmium and beryllium in zirconium oxide

Fig. 7 Analytical curves

Fig. 8 Analytical curves

た。使用したスペクトル線および分析範囲を Table VI に示しておく。実際上の分析感度は標準試料中の残存不純物によって制限されているが、スペクトル線強度は十分強く、実際の撮影には3段フィルターを使用し適当な黒度を選択した。Table VI の3列目の数字(100, 50, または20%)は使用した3段フィルターの各段を示す。

Fig. 9 Analytical curves for determinations of Co and Cu in ZrO_2 Fig. 10 Working curves for Ca, Cr and Mg in ZrO_2

すなわち各元素について、それぞれ示された transmission でその濃度範囲の検量線をつくった。

通常の場合は標準試料を撮影した乾板と試料乾板とをコンパレータ上で比較内挿をおこなうことによって、迅速に定量をおこなうことができ、いちいち黒度測定をおこなわなくても十分よい結果を得られる。重要な元素についてのみ黒度測定をおこなえばよい。

Table VI-a Lower wavelength region
(2200~2660 Å)

Analytical line	Concentration range (ppm)	Used transmission range of 3 step filter (%)	Precision† (%)
Cd I 2288.05	0.1~1.0	100	8.51
Fe II 2395.63	30~130	20	23.6
Ca I 2398.50	20~100	100	14.1
Be I 2494.73	0.1~1.1	20	14.8
B I 2497.73	0.25~1.25	20	5.14
P I 2553.53	5~205	50	11.0
Sb I 2598.06	2~12	100	13.0
Ga I 2500.2	Internal standard (75 ppm)	20	

† These value shown were not subject to internal standardization.

Table VI-b Higher wavelength region
(2600~3500 Å)

Analytical line	Concentration range (ppm)	Used transmission range of 3 step filter (%)	Precision† (%)
Mn 2801.10	10~55	20	23.8
Mg II 2802.70	20~50	20	—
Cr I 3040.85	10~50	100	17.9
Bi I 3067.72	2~12	50	27.0
Al I 3082.16	16~116	50	17.5
Ni I 3101.88	2~102	20	—
Mo I 3170.35	20~70	100	15.1
V I 3185.40	15~115	100	30.9
Cu I 3273.96	8~58	20	—
Zn I 3345.02	40~90	20	—
Co I 3453.51	10~60	20	—
Ga I 2944.18	Internal standard (75 ppm)	20	

† These values shown were not subject to internal standardization.

7 考 察

Table II からわかるように担体の沸点と、また担体のイオン化電圧によってきまると考えられるアーク柱の温度と各スペクトル線の強度を、励起電圧を考慮して検討してみたが、はっきりした相互関係は見いだされなかつた。

したがって Scribner らが担体とは基体物質と不純物元素の間の中間的な揮発度を持つ物質と規定しているのは、きわめて定性的な意味しか持っていないと考えられるし、アークのスタビライザーではないかという Weinstein⁶⁾ らの見解も、担体の機能の一部を明らかにしたに過ぎないと思われる。またそれは C. Feldman が指摘するように、電極反応、すなわち解離および炭化反応を制御する役割を果しているのかも知れない。いずれにせよ本法の経験からも担体の役割をもつと本質的に明らかにする必要を痛感する。

文 献

- 1) 三島良績：金属誌，22，A-266 (1958).
- 2) B. F. Scribner, H. R. Mullin : *J. Res. NBS*, 37 (1946).
- 3) M. Nordmeyer : *Spectrochimica Acta*, 7, 128 (1955).
- 4) Farrel, R. M., Jacobs, N. E. Gordon : *USAEC*, WAPD-CTA (GLA)-162-1.
- 5) C. J. Rodden : *USAEC*, TID, 7003 (1956).
- 6) B. D. Field : *USAEC*, NYO, 5096 (1956).
- 7) E. E. Weinstein, L. I. Pavlenko, Y. I. Belyaev : *UNESCO/NS/RIC/47*.

☆

The spectrographic determination of low concentration of various elements in zirconium oxide. Tokunosuke NAKAZIMA and Hiroyuki FUKUSHIMA (Japan Atomic Energy Research Institute)

A spectrochemical method is presented for the quantitative analysis of zirconium oxide for 18 impurities. Since zirconium oxide is a highly refractory material, it should be well suited for the application of the carrier-distillation method. Silver chloride is selected as a carrier in a pyroelectric type of arcing procedure. 98 parts of ZrO_2 is mixed with 2 parts of $AgCl$ intimately, and is arced in a deep-cratered Scribner's pedestal type electrode at 15A. 0.1 ppm Cd and 0.2 ppm B can be determined. Attained sensitivities for the other elements are also presented.

(Received June 4, 1959)