

報 文

不純物元素定量のための黒鉛の湿式酸化分解法

橋谷 博*, 吉田秀世, 安達武雄, 井澤君江**

(1986 年 3 月 26 日受理)

黒鉛を乾式法で酸化分解した残分(灰分)から不純物元素を定量する従来法は灰化過程で汚染や損失を招くとの見地から、湿式酸化分解法を開発した。黒鉛粉末 1g は、200°C に加熱した過塩素酸中の過ヨウ素酸 (0.5g) により 3 時間で分解する。分解後、ヨウ素及び過塩素酸を除き、不純物元素を定量する。この方法は発光分光分析用標準試料の表示値を決める参照法であるが、試作標準試料中の 6 元素の定量結果を、塩酸-硝酸 (1+1) 浸出法 (回収率 95%) の結果と比較して評価した。又、Spex 製の G-standards の 9 元素を定量した。

1 緒 言

原子炉の炉心構造体や反射材として大量に用いられている黒鉛は、ホウ素をはじめとする不純物元素について、核的、冶金的な面から厳しい制限がある¹⁾。その定量には発光分光法²⁾が最も有力であるが、比較法であるため標準試料を必要とする。入手できる標準試料に米国 Spex 製の G-standards があるが、黒鉛分析を目的にしたものでなく、添加した 49 元素の値が示されているにすぎないので信頼性は極めて低い。このような事情から、黒鉛中の不純物元素を定量する化学的手法の開発が強く望まれた。この場合の化学的手法の役割は、日常一般法 (field method) である発光分光法に対する参照法 (reference 法)³⁾であり、高精度で偏りのないことが保証されなければならない。

一般に、固体試料の参照分析では、まず試料を分解して均一な溶液とし、これについて目的成分の定量を行うのが常であるが、黒鉛は化学的に不活性であり、酸分解することができない。そこで一般には、黒鉛を強熱して揮散させ、残留灰分について分析が行われているが¹⁾、長時間を要するだけでなく、灰化の際の目的成分の揮散や汚染が懸念される。従って、灰分を分析する限り、定

量にいかなる方法を用いようとも参照法としては問題が残る。

このように著者らは、黒鉛参照分析法開発の問題点は個々の元素の定量でなく黒鉛の分解にあるとの認識に立って調査していたが、田川ら⁴⁾が、リン酸溶液中ニクロム酸カリウムで黒鉛の一部を分解し、発生する二酸化炭素量から黒鉛の湿式酸化分解性を比較論議していることを知った。著者らはこれに着目して分析化学的な検討を加え、汚染、損失の心配のない黒鉛の湿式酸化分解法を確立することができた。

又、著者らは、黒鉛が多孔性であることから、ある程度の不純物元素は酸で浸出できるのではないかと考えていたが、確立した湿式酸化分解法を基準にしてこれを評価することができた。

湿式酸化分解法は標準試料の表示値を決めるような参照分析に用いるべきものである。その際、酸浸出法は、参照法による万一の誤り (不純物の存在状態に基づく) を知る支援法として役立つであろう。

2 実 験

2.1 試薬及び装置

過塩素酸 (60% 又は 70%)、過ヨウ素酸をはじめ試薬はすべて市販特級品をそのまま用いた。

黒鉛の湿式酸化分解には、Fig. 1 に示すような一連の手製器具を用いた。(a) は、黒鉛粉末の分解に用いたフラスコ (300 ml) 及び凝縮管で、すべて石英製である。(b) は、ヨウ素の回収に、(c) は、過塩素酸の回収に用

* 島根大学理学部化学科 : 690 島根県松江市西川津町 1060

** 日本原子力研究所東海研究所分析センター : 319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根

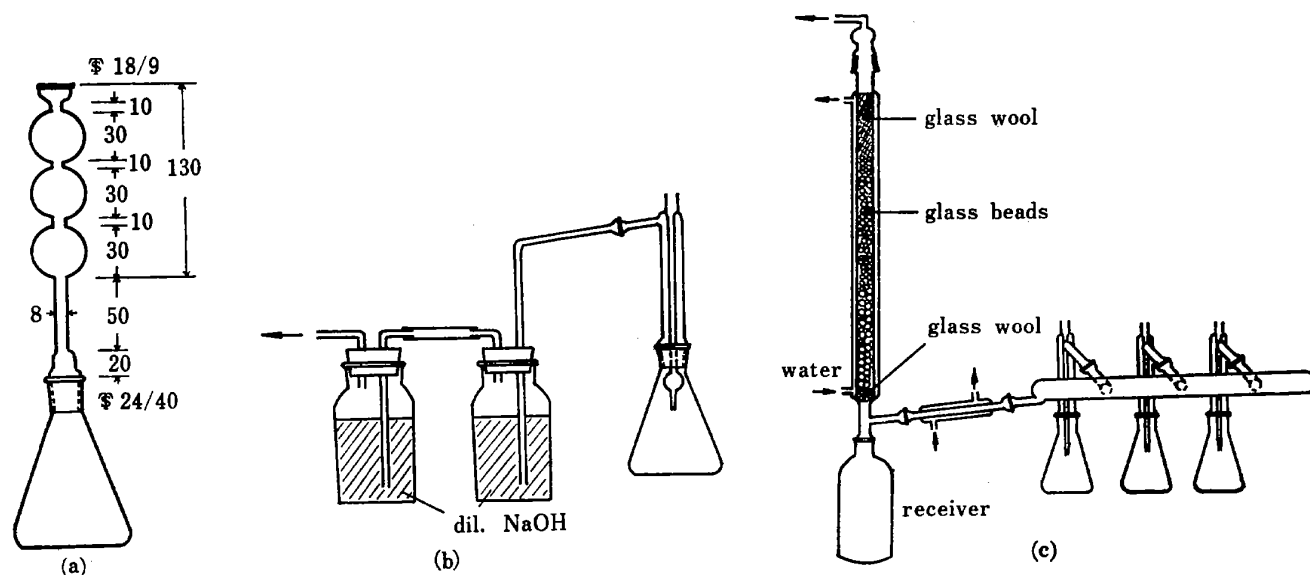


Fig. 1 Apparatus for wet oxidation decomposition of graphite
(a) decomposition flask and condenser made of quartz; (b) device for removal of iodine;
(c) device for removal of perchloric acid

いた装置で、(c) は、分解フラスコを3個ずつ処理できるようにアダプター、凝縮管(2個)、回収瓶から成る。垂直にした凝縮管には、ガラスウール、ガラスビーズ、水で湿らせたガラスウール(上部)を詰めておく。

その他、不純物の定量に、島津分光光度計 UV-210 及び日本ジャーレル・アッシュ原子吸光分析装置 AA-855 を用いた。

2.2 黒鉛試料

本法の検討に主として用いた黒鉛は、標準試料候補物質として試作した G1~G4 試料である。G1, G2 は、英国製の黒鉛ブロック 100 kg を素材に、切断、粗砕、微粉碎、ふるい分け(0.104 mm 以下)したものであるが、G1 は更にフレオンによる高純度化処理をした(6 kg)。G2 は、上記の工程で粉碎機からの鉄の汚染があったため、酸洗浄を行った。G3 はフランス製の、G4 は国産の黒鉛ブロックを上記の工程で粉末化したものである。

2.3 不純物の定量

本法の検討では、黒鉛の主な不純物元素として Table 1 に示すような6元素を対象とした。又、Spex製のG-standardsの分析ではTable 2に示す9元素を定量した。これら11元素の定量には次の方法を用いた⁵⁾。

アルミニウム：2-メチル-8-キノリノール抽出分離(pH 5 ± 0.5) 8-キノリノール抽出光度法、鉄：8-キノリノール抽出光度法、ニッケル：ジメチルグリオキシム抽出光度法、チタン：ジアンチピリルメタン抽出光度法、バナジウム：N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシシラミン

抽出光度法、モリブデン：8-キノリノール抽出光度法、コバルト：1-ニトロソ-2-ナフトール抽出光度法、カルシウム、マグネシウム、銅、マンガン：AAS。

3 黒鉛の分解操作

黒鉛粉末 1 g を分解フラスコに量り取り、過塩素酸 20 ml 及び過ヨウ素酸 0.5 g (同量のヨウ素でもよい)を加える。Fig. 1 の (a) のように空冷凝縮管を付けた後、加熱して白煙を発生させ、そのまま黒鉛がなくなるまで加熱を続ける。

冷却後、Fig. 1 の (b) のように水冷凝縮管及び捕集瓶を連結し、過酸化水素水 3 ml を滴加してヨウ素を析出させ、加熱してヨウ素を回収する。

次に、Fig. 1 の (c) のように2個の水冷凝縮管と捕集瓶を連結し、加熱してほとんど蒸発乾固させ、過塩素酸を回収する。

分解物に水を加え、ビーカーに移し、各元素を定量する。

4 結果及び考察

4.1 黒鉛の湿式酸化分解

田川ら⁴⁾の報告どおりに黒鉛にリン酸 50 ml と二クロム酸カリウム 10 g を加えて加熱してみた。黒鉛 1 g は数時間で分解して透明な溶液が得られるが、多量のクロム塩が析出し、以後の不純物元素の定量を困難にすることが分かった。多量のリン酸も同様に問題である。

そこで、リン酸の代わりに硫酸を用い、少量の過塩素酸を加えたところ、二クロム酸カリウムを 0.2 g にまで

減らすことができた。炭素によって還元されたクロムは、過塩素酸で再び酸化されるので、少量でも反復利用できる。

しかし、少量とはいえ分解後にクロム(VI)が残ると、引き続き各元素の定量を煩雑にするので、二クロム酸カリウムと同様の作用をすることを期待して、過ヨウ素酸(H_5IO_6)を用いたところ、予想どおりの結果が得られた。白煙を発生する過塩素酸(72%, 200°C)のなかではヨウ素やその低次酸化物(IO_3^-)は、生じても直ちに過ヨウ素酸に酸化される。従って、過ヨウ素酸の代わりにヨウ素を使用することもできる。硫酸は効果がないので用いないことにした。分解後、溶液を常温にすると過塩素酸の酸化力はなくなり、過酸化水素水の添加でヨウ素化合物はすべてヨウ素に還元されるので、容易に除去することができる。なお、黒鉛粉末 1 g は約 3 時間で完全に分解することができた。

人造黒鉛は、石油コークスなどを原料に、ピッチなどを結合材として約 3000°C で加工(黒鉛化)したものである。黒鉛の結晶子は 6 炭素環が 1000 Å 以上も連なる層状構造を持つ重合体であり、巨視的には、結晶子が集まって結晶粒子を形成していると言われている⁶⁾。

湿式酸化分解にせよ、4.2 の酸浸出にせよ、その過程では黒鉛粒子がしだいに小さくなっていくのが観察される。あたかも、“あわ(粟)おこし”のあめの部分がなくなり、あわ粒がばらばらになったように見られ、これは結晶粒子から結晶子への過程と考えられる。酸化分解の場合は更に過ヨウ素酸イオンが結晶子の層間にくさびを打ち込むように働き、結合のゆるみはしだいに 6 炭素間にまで及び、ついには完全に分解するものと推察する。

なお、酸化分解法では、容器からの汚染があるので、ケイ素は定量できない。又、クロムも、塩化クロミルとして揮散するので、定量できない。

4.2 黒鉛中の不純物元素の酸浸出

本報は黒鉛の湿式酸化分解法の提案であるが、その検討確立のうえで酸浸出は不可欠であった。酸浸出法は、4.3 で述べるように、酸化分解法の値の正しさを確かめる補助的な方法でもある。

黒鉛中の不純物は、結晶子内で炭素に代わって 6 員環を形成するホウ素と、6 炭素環に直接結合する酸素、硫黄以外はすべて結晶子の層間、結晶子や結晶粒子の間げきに存在するものと推察されている⁶⁾。著者らも、以前から酸を加えて加熱するだけでかなりの量の不純物元素を浸出しうることを知っていたが、信頼できる標準試料や基準にする参照分析法がないので、どの程度が回収で

きるのか評価することができなかった。酸化分解法と比較することにより酸の種類や濃度を種々検討した結果、次の処方が最も好ましかった。

黒鉛粉末 1 g を石英製丸底フラスコ (200 ml) に量り取り、塩酸-硝酸 (1+1) を加え、凝縮管を取り付けて砂浴上で 3 時間加熱する。冷却後、吸引濾過して黒鉛を除き {ガラス濾過板 (No. 4, 径 10 mm) を先端に取り付けたフィルタースティックを用いた}、加熱して過剰の酸を除く。

4.3 黒鉛中の不純物元素定量結果

高純度化処理黒鉛の G1 試料からはどの元素も検出できなかった。そこで、G2, G3, G4 の 3 試料について、酸化分解法と酸浸出法の結果を比較しながら両法を評価した。分析結果をまとめて Table 1 に示す。

G2, G3 両試料の鉄、ニッケル、チタン、バナジウム、カルシウムについては、すべて酸化分解法の値が酸浸出法の値より約 5% 高く、納得できるものであった。しかし、G4 試料については酸化分解後に黒色残分があり、これを分別して定量すると、酸浸出法よりはるかに低い値が得られた。この残分は塩酸とフッ化ナトリウムで簡単に溶け、この処理をすると、鉄、ニッケルは元の約 8 倍、チタンは約 30% 高い値が得られ、いずれも酸浸出法の値を若干上回った。これらから、G4 試料にはこれらの元素がケイ素と共存しており (別に灰分から約 70 ppm 相当のケイ素が定量された)、分解の際の強力な酸化雰囲気で一層不溶化してしまったのではないかと推測された。G2, G3 試料の酸浸出法の値はどの元素も酸化分解法の値の約 95% であるが、G4 試料の鉄は 85%、ニッケルは 47% とかなり低かった。このことから G4 試料の不純物の存在状態は特異であったと言える。その後、著者らは世界各国の 11 銘柄、23 黒鉛ブロックを分析したが、G4 試料のように酸化分解後に残分があるようなものはなかった。なお、酸浸出法によるアルミニウムの定量は、ガラス製丸底フラスコを用いたため、明らかにガラスからの混入と考えられる過大値が得られた。

湿式酸化分解法は、その過程に汚染、損失が考えにくく、上記の分析結果からも現在最も信頼できる参照法と考えられる。酸浸出法は、酸化分解法の値の正しさを裏付ける支援法と位置づけることができる。又、両法の値 (Fe, Ni, V, Ca) がほぼ一致していることは、これら不純物が結晶粒や結晶子層間に存在しているという従来からの推測⁶⁾を裏付けるものと考えられる。

Table 1 Analytical results (ppm) for impurity elements in graphite^{a)}

Element	Proposed wet oxidation method			Acid leaching method		
	G2	G3	G4 ^{b)}	G2	G3	G4
Al	2.6, 2.7, 2.4 Av. 2.6	7.6±0.7 (n=5)	7.2±0.5 (n=6)			
Fe	26.0, 26.2, 26.4 Av. 26.2	43.4±1.0 (n=10)	82.9±0.4 (n=4)	24.6±0.8 (n=8) 64% ^{c)}	43.0±0.3 (n=5) 99% ^{c)}	70.1±1.6 (n=17) 85% ^{c)}
Ni	3.4, 3.7, 3.8 Av. 3.6	30.2, 28.8, 30.3 Av. 29.8	9.7, 9.6 Av. 9.7	2.9, 2.9	28.9±0.4 (n=13) 97% ^{c)}	4.9, 4.3 47% ^{c)}
Ti	1.4, 1.4, 1.7 Av. 1.5	6.6, 6.6, 7.1 Av. 6.8	59.4, 58.9, 58.6 Av. 59.1	1, 1, 1	7.1, 6.2, 5.6 Av. 6.3 93% ^{c)}	54.2, 56.6, 55.9 Av. 55.6 94% ^{c)}
V	<1, <1, <1	43.0, 44.9, 43.4 Av. 43.8	142, 144, 147 Av. 144	<1, <1, <1	41.5±1.0 (n=10) 95% ^{c)}	140, 138 97% ^{c)}
Ca		212, 213	292, 295		207, 208 97% ^{c)}	300, 298 102% ^{c)}

Content of Mg, Co and Mn was less than 0.1 ppm. Cr and Si were difficult to determine by the proposed method. a) Prepared as candidate of reference materials mainly for emission spectrographic method. The original graphite was as follows: G2=IM-2, G3=7477, G4=IG-11. b) Black residue remained after decomposition, was dissolved with NaF (2 mgF) in HCl. Without this treatment, low values were obtained for Fe (11.5, 11.0, 10.8), Ni (1.5, 1.7, 0.8) and Ti (45.6, 45.6, 44.8) but V (142, 141). c) Recovery compared with values obtained by wet oxidation method.

4.4 Spex G-standards 分析結果

酸化分解法で米国 Spex 製の G-standards の 2 試料を分析した。この試料は、標準試料のない種々の物質中の不純物の半定量を目的に、黒鉛粉末に 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , $10^{-4}\%$ の 49 元素を配合したもので、保証された表示値はない。

分析結果を Table 2 に示す。“Head” ($10^{-1}\%$ レベル) 試料の 9 元素の配合は、カルシウム、銅を除けば、予想以上に目標どおりであった。高価なため低濃度試料は分析できなかったが、“Head” を黒鉛で希釈して作製したものと推測される。もし希釈材に不純物が含まれて

いなければ、低濃度試料についても信頼できるのではなかろうか。

文 献

- 1) F. E. Clark: “Analysis of Essential Nuclear Reactor Materials”, p. 544 (1964), (U. S. Atomic Energy Commission, Washington D. C.).
- 2) JIS R 7223, 高純度黒鉛素材の化学分析方法 (1962).
- 3) 橋谷 博: ぶんせき, **1984**, 121.
- 4) 田川博章, 中島 齊: 工化, **63**, 1690 (1960).
- 5) 無機応用比色分析編集委員会編: “無機応用比色分析”, (1973), (共立出版).
- 6) 日本原子力研究所黒鉛材料研究室私信 (1980).

☆

Table 2 Analytical results for nine elements in Spex G-standards[†]

Element	Found, %	
	“0.1%” sample, $\times 10^{-3}$	“0.01%” sample, $\times 10^{-4}$
Fe	106, 107, 107	113, 111
Ni	99.4, 97.9	97.3, 97.4
Co	94.8, 95.1	92.6, 98.2
V	97.8, 96.8	96.3, 97.1
Ca	83.1, 83.6	
Mg	102, 107	
Mo	97.0, 97.3, 97.4	
Mn	105, 108, 101, 107	
Cu	84.7, 86.8	

[†] Mainly for emission spectrography. It consists of 4 samples (0.1, 0.01, 0.001, 0.0001% level for 49 elements).

Wet oxidation decomposition of graphite for determination of impurity elements. Hiroshi HASHITANI*, Hideyo YOSHIDA, Takeo ADACHI and Kimie IZAWA** (*Faculty of Science, Shimane University, Matsue-shi, Shimane 690; **Analytical Chemistry Laboratory, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Ibaraki 319-11)

A wet oxidation decomposition method of graphite has been developed to determine metal impurities accurately. One gram of graphite powder can be decomposed in 3 h with 0.5 g of periodic acid (H_5IO_6) in 20 ml of perchloric acid when heated at 200°C in a fused silica flask with a reflux condenser. After decomposition, iodine compounds are removed as iodine by adding hydrogen peroxide. By the proposed decomposition method, four graphite reference materials were analysed for aluminium, iron, nickel, titanium, vana-

dium and calcium. Since graphite is porous material, impurity elements are expected to be leached out with hot mineral acid. One gram of graphite powder was heated for 3 h with hydrochloric acid-nitric acid (1 : 1). About 95% of each impurity element was recovered, in comparison with the value obtained by the wet decomposition. Good agreement of the analytical results for those elements between the methods supports the former view that the elements exists between parallel sheets of carbon atoms and/or grain boundaries. Spex

G-standards for emission spectrography was analyzed for nine elements.

(Received March 26, 1986)

Keyword phrases

wet oxidation decomposition of graphite to determine impurity elements; oxidation of graphite with periodate in fuming perchloric acid; acid leaching of impurity elements in graphite.
