金属ウラン中の亜鉛の定量法*

森本 良雄， 芦 沢 峻， 高 荷 智**

硝酸で洗浄した金属ウラン 1g を石英ビーカーにとり，再蒸留塩酸(1+1) 5ml および過酸化水素水(30%) 0.7ml に溶解し，蒸発乾固する．水 40ml，クエン酸アンモニウム(20%) 5ml，シアン化カリウム(0.01M) 3ml を加えたのち，pH 8.5 に調節する．10ml のジチゾン四塩化炭素溶液($5 \times 10^{-4}M$) を加え 10 分間ふりまぜて抽出する．内径 0.8 cm の吸着管に含水量 10% のアルミナを高さ 5 cm に つめた管に抽出液を通し，クロロホルムで溶離，20ml に希釈し 535 m μ で吸光度を測定し亜鉛を定量する．ウランを過酸化ウランとして分離後ポーラログラフ法で定量する方法も合わせて検討した．

1 緒 言

四フッ化ウランから金属ウランを製練する際に使用する還元剤の高純度金属マグネシウム中には，他の不純物に比較すると比較的多量(20~200 ppm)の亜鉛を含有するので，金属ウラン中に亜鉛が混入するおそれがある．微量亜鉛の定量法としては，ジチゾン抽出比色法¹⁾およびポーラログラフ法²⁾があり，金属ウランおよびその合金中の亜鉛の定量には両方とも用いられている^{3)~5)}．しかし，操作が複雑であるので，より簡単で試薬などから亜鉛の混入を避けられる方法への改良が必要であったので，ジチゾンクロマトグラフ法⁶⁾による吸光度法と，過酸化ウラン沈殿分離法を組み合わせたポーラログラフ法を検討し，満足すべき結果を得たので報告する．

2 試薬および装置

2.1 試 薬

ジチゾン四塩化炭素溶液：ジチゾン約 0.15 g をクロロホルム 50ml に溶解し，1 l の分液ロートに移し入れ，700ml のアンモニア水(1+100)を加えてふりまぜ，ジチゾンを水層に移し，有機層を捨て，新たに 20ml の四塩化炭素を加え，ふりまぜ抽出して不純物を除去する．水層に塩酸(1+1) 30ml を加え酸性にしたのち，400ml の四塩化炭素を加え，ジチゾンを抽出する．一定量の硝酸銀溶液(0.01N)を 100ml の分液ロートにとり，硫酸(1+1) 0.5ml を加え，ジチゾン溶液で滴定して，ジチゾン濃度を決定した．また，10 倍に希釈したジチゾン溶液の 520 m μ の吸光度を測定し，620 m μ の分子吸光係数 3.33×10^4 ⁷⁾ を基準として計算し濃度を決定した．これらの値からジチゾン溶液 $1 \times 10^{-3}M$ を調製した．

アルミナ：ブロックマン吸着分析用，200°C に 2 時間乾燥後，水を 10% の割合に加え，はげしくふりまぜ数

時間以上放置後使用した．

亜鉛標準溶液：高純度金属亜鉛を塩酸に溶解し，蒸発して過剰の酸を除去後，希塩酸(0.1N)に溶解し，その一部を適当に希塩酸(0.1N)で希釈して，1ml 中 2 μ g 亜鉛を含む溶液を調製した．

クエン酸アンモニウム溶液：特級クエン酸二アンモニウム 200 g を水 900ml に溶解し，アンモニア水で pH 8.5 に調節し，ジチゾン四塩化炭素溶液でジチゾンと反応する重金属を除去する．pH 7 に塩酸で再び調整後，クロロホルムを用いて洗浄し，ジチゾンを除去する．四塩化炭素で洗浄後，ろ紙を用いてろ過し，1 l に希釈する．

四塩化炭素，クロロホルム：市販特級品．

2.2 装 置

分光光度計：日立 EPU-2 型．

自記分光光度計：日立 EPS-2 型．

ふりまぜ機：イワキ TS 式シェーカー．

クロマトグラフ吸着管：内径 0.8 cm，長さ 15 cm の先端の尖ったガラス管で⁸⁾，上端から 2 cm の所に長さ 2 cm の側管をつけ圧力を加えるためのゴム乳帽を取りつける．

3 実 験

3.1 ジチゾン濃度と pH の関係

亜鉛 10 μ g をとり，クエン酸アンモニウム溶液 5ml，水 45ml を加えたのち，アンモニア水を用いて溶液の pH を 2~8 に種々に調節したのち全容を 50ml とし，種々の濃度のジチゾン四塩化炭素溶液 10ml を加え，10 分間ふりまぜて抽出した．抽出液をアルミナクロマトグラフ吸着管に通し，クロロホルムで亜鉛ジチゾン錯塩を溶離し，溶離液はクロロホルムで 20ml に希釈し，535 m μ で吸光度を測定し抽出率を求めた．結果を Fig. 1 に示した．濃厚なジチゾン溶液を使用すれば pH 5 の溶液から 1 回の抽出で 100% 抽出できることを示している．

* 金属ウラン中の微量物質の分析法 (第 4 報)

** 原子燃料公社東海製錬所：茨城県那珂郡東海村

Fig. 1 抽出率におよぼすジチゾン濃度と pH の関係

A: $1 \times 10^{-3} M$, B: $5 \times 10^{-4} M$, C: $3 \times 10^{-4} M$,
D: $1 \times 10^{-4} M$, ふりまぜ時間 10 分間

Fig. 2 抽出率におよぼすふりまぜ時間と pH との関係

A: 20 分間, B: 10 分間, C: 5 分間,
ジチゾン濃度 $5 \times 10^{-4} M$

3.2 ふりまぜ時間の影響

亜鉛 $10 \mu g$ をとり, 3.1 の実験操作に従いふりまぜ時間を変えた場合の亜鉛の抽出率を検討した. ふりまぜ機は振幅 5 cm で毎分 400 回のものである. その結果 Fig. 2 および Fig. 3 に示した. ジチゾン濃度が高い場合は抽出はすみやかに行なわれ, ふりまぜ時間は抽出率にそれほど大きな影響をあたえない. 従来, 行なわれている混合法⁹⁾はきわめて希薄なジチゾン溶液を使用しているので, pH を厳密に調整するか, またはふりまぜ時間を一定にする必要が考えられる. ふりまぜ機を用いた実験結果は種々変化するが, この実験ではふりまぜ時間が半分に減少するごとに 90% 抽出される pH の値は 1 ずつアルカリ性側に移行しており, 同一 pH からの抽出速度は見掛け上一次になっている.

Fig. 3 抽出率におよぼすふりまぜ時間と pH との関係

A: 10 分間, B: 2.5 分間,
ジチゾン濃度 $1 \times 10^{-3} M$

3.3 ニッケルの妨害

亜鉛をジチゾンで抽出する際, ニッケル, コバルト, 銅, 鉛なども抽出される. 原子燃料公社製金属ウラン中には銅, 鉛, コバルトなどは少なく, ニッケルは比較的少量に含まれるので, ニッケルのジチゾンによる抽出率を検討した. ニッケル $500 \mu g$ をとり, クエン酸アンモニウム溶液 5 ml を加え, 種々の pH に調節した 50 ml の溶液にジチゾン溶液 ($1 \times 10^{-3} M$ または $5 \times 10^{-4} M$) 10 ml を加え, 10 分間ふりまぜた際のニッケルの抽出率を Fig. 4 に示した. ニッケルの抽出率は亜鉛よりもふりまぜ時間に影響され, 10 分間のふりまぜでは酸性であり抽出されないことを示している.

Fig. 4 ニッケルの抽出率におよぼすジチゾン濃度と pH の関係

A: $1 \times 10^{-3} M$, B: $5 \times 10^{-4} M$,
ふりまぜ時間 10 分間

Fig. 5 ニッケルの抽出率におよぼす KCN (0.01 M) の影響

ジチゾン濃度 $5 \times 10^{-4} M$, ニッケル $150 \mu g$,
pH 8.5, ふりまぜ時間 10 分間

Fig. 6 シアン化カリウムによる ニッケルの マスキング

ジチゾン濃度 $5 \times 10^{-4} M$, ふりまぜ時間 10 分間,
pH 8.5

3.4 シアンイオンとニッケルの抽出率

シアンイオンによるニッケルの妨害除去法が報告されている⁹⁾。しかし、検討はされていないので微量亜鉛の抽出と関連させて検討した。ジチゾン抽出液中にニッケルが多量に存在すると、アルミナクロマトグラフ法では亜鉛との分離が困難となる。ニッケル $150 \mu g$ をとり、クエン酸アンモニウム溶液 $5 ml$ 、シアン化カリウム溶液 (0.01M) の種々の量を加えた pH 8.5 の $50 ml$ の溶液に $10 ml$ のジチゾン四塩化炭素溶液 ($5 \times 10^{-4} M$) を加え、10分間ふりまぜてニッケルの抽出率におよぼすシアンイオン濃度の影響を検討した。その結果を Fig. 5 に

示した。次にニッケル $100 \sim 400 \mu g$ をとり、シアン化カリウム溶液 $3 ml$ を加えて抽出した際のシアンイオン濃度の影響を Fig. 6 に示した。金属ウラン中に含まれている程度のニッケルは、シアン化カリウム溶液 (0.01 M) $3 ml$ を用いて完全にマスクすることができる。シアンイオン濃度とニッケルの添加量のモル比からマスクされる際のモル比を計算すると $Ni(CN)_4^{2-}$ の形成が推定される。

3.5 シアンイオンと亜鉛の抽出率

亜鉛をジチゾン溶液で抽出する際、アルカリ性側ではシアンイオンの影響をうけるので、その程度を検討した。亜鉛 $10 \mu g$ をとり、クエン酸アンモニウム溶液 $5 ml$ および種々の量のシアン化カリウム溶液 (0.01M) を加

Fig. 7 抽出率におよぼすシアン化カリウムの添加量の影響

Fig. 8 亜鉛の検量線

日立分光光度計 EPU-2 型,
波長 $535 m\mu$, セル $1 cm$

え, pH 8.5 の 50 ml の溶液とし, 実験 3・4 のニッケルと同じ条件で亜鉛を抽出し, その抽出率とシアンイオン濃度の関係をしらべた結果を Fig. 7 に示した. この結果からシアン化カリウム溶液(0.01M) 4 ml までは亜鉛の抽出に影響ないことがわかった. 原子燃料公社製の金属ウラン中のニッケル含有量は 100 ppm 以下であり, また原子炉用の規格も 80 ppm であるので, シアン化カリウム溶液は 3 ml 使用することとした.

3・6 検量線

亜鉛 0, 2, 4, 6, 8, 10 μg をとり, クエン酸アンモニウム溶液 (20%) 5 ml, シアン化カリウム溶液 (0.01 M) 3 ml を加えて約 50 ml とし, アンモニア水で pH 8.5 に調節する. 10 ml のジチゾン四塩化炭素溶液($5 \times 10^{-4}\text{M}$)を加え, 10分間ふりまぜて抽出する. 抽出液をアルミナクロマトグラフ吸着管に通し, 亜鉛ジチゾン錯塩などを吸着させ, クロロホルムで溶離し, 赤色の亜鉛ジチゾン錯塩のフラクションをとる. クロロホルムで 20 ml に希釈して, 1 cm のセルで 535 m μ の吸光度を測定し検量線を作製した. その結果を Fig. 8 に示した. 亜鉛 10 μg まではこの条件でベールの法則に従う. この時の亜鉛ジチゾン錯塩は Fig. 9 の吸収曲線に示されるようにきわめて純粋である.

Fig. 9 亜鉛ジチゾン錯塩の吸収曲線例

3・7 分析操作

金属ウラン約 1 g をとり, 硝酸 (1+1) で酸化被膜および表面汚染を除去したのち, 水洗, アルコール, エーテル洗浄を行ない風乾する. 試料を正確にはかりとり, 石英ピーカーに移し入れ, 再蒸留塩酸(1+1) 5 ml および過酸化水素水(30%) 0.7 ml を加えて溶解し, 蒸発乾

固する. 水 40 ml に溶解し, 以下実験 3・6 の操作に従い亜鉛ジチゾン錯塩の吸光度を測定する. 全操作にわたって行なった空試験値を補正して, 検量線から亜鉛含有量を求める.

3・8 応用例および回収実験

原子燃料公社製金属ウランインゴットを実験操作 3・7 により分析した結果を Table I に示した. 試料 A につき添加回収実験を行なった結果を Table II に示した. これらの結果から金属ウラン中の亜鉛含有量は 1 ppm 以下と推定される.

Table I 金属ウラン中の亜鉛の分析例

試料	U採取量 (g)	吸光度	Zn 検出量 (μg)
A	1.0165	0.240	3.84
B	1.0102	0.237	3.80
C	1.0038	0.238	3.81
ブランク	—	0.238	3.81
"	—	0.240	3.84
"	—	0.237	3.79

Table II 添加回収実験

No.	Zn 添加量 (μg)	吸光度	Zn 検出量 (μg)	回収率
1	—	0.248	3.97	
2	—	0.201	3.21	
3	—	0.281	4.49	
4	—	0.287	4.58	
5	3.0	0.412	6.60	93.4
6	3.0	0.409	6.54	89.9
7	—	0.246	3.94	

金属ウラン試料 A, 採取量 1.0000 g

4 過酸化ウラン分離ポーログラフ法

ウラニルイオンは微酸性溶液から過酸化水素で過酸化ウランを沈殿する. その際酸性度は pH 0.5~3.5 と報告されている¹⁰⁾. この最適条件を検討し, ポーログラフ法で亜鉛を定量することを試みた.

4・1 沈殿率と酸度と放置時間

金属ウラン 1 g を塩酸および過酸化水素に溶解し, 蒸発乾固したのち, 塩酸を種々の濃度になるように添加し, 190 ml に希釈, 過酸化水素水(10%) 10 ml を加えたのち種々の時間放置し, 上澄液のウラン濃度を測定して沈殿率を求めた. その結果沈殿率はきわめてよいので対数グラフを用い残留率として Fig. 10 に示した. この結果から完全に平衡に達するには長時間要することが認められた.

Fig. 10 過酸化ウラン沈殿法の酸濃度と放置時間の関係

ウラン 1 g, 全容積 200 ml,
過酸化水素 (10%) 10 ml

Fig. 11 過酸化ウラン分離ポーラログラム

U 1 g, Cu 150 μ g, Cd 75 μ g, Ni 500 μ g,
Zn 300 μ g, 全容 25 ml, 1N NH_4Cl ,
1N NH_4OH

4.2 ポーラログラフ法

ウラン 1 g に銅 150 μ g, カドミウム 75 μ g, ニッケル 500 μ g, 亜鉛 300 μ g 加え, 塩酸濃度 0.1N で過酸化水素を加え, ウランを除去したのち, 蒸発乾固し, 水に溶解したのち塩化アンモニウム 1N, 水酸化アンモニウム 1N の 25 ml の溶液とし, 交流ポーラログラフ法で測定した結果を Fig. 11 に示した. この結果から共沈などによる亜鉛などの損失はなく 100% 回収されていることが認められた. 亜鉛検量線を Fig. 12 に示した. この検量線は迅速性に重点を置き, 多量の亜鉛に対しても用いられるように両対数で示してある. 銅およびカドミウ

Fig. 12 亜鉛の検量線

柳本 PA-102 交直両用ポーラログラフ

ムの検量線は直線になるが, 亜鉛は図に示されたように曲線となった.

4.3 応用例と回収実験

原子炉の使用済燃料からプルトニウム, ウランを核分裂生成物と分離して抽出する際の溶融亜鉛法から結果的に混入してくる亜鉛の定量を行なった. 金属ウラン 0.1 g をとり, 過酸化ウラン法でウランを除去したのちポーラログラフ法で定量した結果, 亜鉛含有量は 0.088, 0.083% であった. この試料を塩化アンモニウム-アンモニア水で処理し, キシレノールオレンジを指示薬として EDTA で滴定した結果は 0.080, 0.078% であった. この結果から過酸化ウラン分離法は効果的であると推定される.

終りに本研究を行なうにあたり, 種々御指導いただいた東京大学宗宮尚行名誉教授, 原子力研究所本島健次主任研究員, 名古屋大学武内次夫教授に感謝の意を表します.

文 献

- 1) J. Cholak, D. M. Hubbard, R. E. Burkey: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15, 754 (1943).
- 2) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane: "Polarography", (1946), (Interscience Publishers, Inc., New York).
- 3) A. G. Jones: *USA-AEC Report M-2168* (1945).
- 4) S. Wexler: *USA-AEC Report CC-523* (1943).
- 5) N. H. Furman, K. J. Jensen: "Analytical Chemistry of Manhattan Project", p. 392 (1950), (McGraw-Hill, Comp., New York).
- 6) 芦沢 峻: 本誌, 10, 350 (1961).
- 7) S. S. Cooper, S. L. Sullivan: *Anal. Chem.*, 23, 613 (1951).
- 8) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination

of Traces of Metals", p. 945 (1959), (Interscience Publishers, Inc., New York).

- 9) 横須賀 繁：本誌，6，431 (1957).
- 10) T. D. Price, V. M. Whitesall, A. E. Ballard: USA-AEC, Report CD-S-516 (1944).

☆

Determination of zinc in metallic uranium. (Analytical methods of trace substances in metallic uranium. IV.) Yoshio MORIMOTO, Takashi ASHIZAWA and Satoru TAKANI (Institute of Atomic Fuel, Tokai Refinery, Atomic Fuel Corporation)

For determination of zinc in metallic uranium by the dithizone extraction method, the effect of pH on the extraction of zinc-dithizone complex, the concentration of dithizone, and the liberating agent for elution of adsorbed dithizone complex from alumina column have been inves-

tigated and the following method of determination was established.

The sample was dissolved in hydrochloric acid and hydrogen peroxide, it was evaporated to dryness, the residue was treated with ammonium citrate for masking of uranium, aqueous ammonia was added to adjust pH 8.5 ± 0.3 , and zinc was extracted as dithizone complex into carbon tetrachloride. The extracted solution was passed through an alumina adsorption column, washed with chloroform for removing of dithizone complexes of nickel and cobalt, the zinc was liberated by use of chloroform-methanol and determined by measuring the light absorbance at $480 \text{ m}\mu$. Determination of $0.2 \sim 8 \gamma$ of Zn/5 ml. was made by the proposed method.

(Received Mar. 31, 1961)

金属ウラン中の銅の定量*

森本 良雄， 芦 沢 峻， 宮原 顕治**

金属ウラン中の微量の銅を塩酸性溶液からジチゾン四塩化炭素溶液で抽出し比色定量する際の各種条件を検討した。最適な試料溶液の塩酸濃度は $0.5 \sim 0.7N$ であり，多量のウランの共存は差支えなかった。ジチゾン濃度は $2 \pm 1 \times 10^{-4}M$ で，ジチゾン四塩化炭素の量は $5 \sim 20 \text{ ml}$ で検量線に変化は見られなかった。銀 $25 \mu\text{g}$ ，鉄 $200 \mu\text{g}$ ，ニッケル $200 \mu\text{g}$ までの共存は妨害せず，試料採取量，ジチゾン濃度，ジチゾン量を変化することにより $0.3 \sim 40 \text{ ppm}$ の銅が精度よく迅速に定量することが可能となった。

1 緒 言

金属ウラン中の微量の銅の定量法としてはオキシソ法¹，ジエチルジチオカルバミン酸法²，ジチゾン法³などがあるが，ジエチルジチオカルバミン酸法が一般に用いられている。しかし，この方法はクエン酸塩および水酸化アンモニウムを多量に用いるために，きわめて微量の銅を定量する際には，その正確なブランクが測定困難におちいり不正確となる。それに対してジチゾンは試料の溶解に使用した酸のみブランクに加わるだけであるから，きわめて微量の場合は有利であり，酸度の調節法などが改良されれば，きわめて迅速になる可能性がある。しかし，ジチゾンは試薬自身が強く着色し，各種金属と着色した錯塩をつくり，研究者により銅を抽出する pH が異なり，また，単色法は洗浄の際微量の銅および亜鉛

が混入するために，種々の利点があるにもかかわらず一般に用いられていない。これらの欠点を検討し，微量の銅を迅速にきわめて簡単に定量する条件を見出したので報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

銅標準溶液：高純度電気銅を硝酸に溶解し，蒸発乾固したのち，希塩酸 ($0.1N$) で希釈して 1 ml 中 $5 \mu\text{g}$ および $1 \mu\text{g}$ 銅を含む溶液を調製した。

ジチゾン溶液：ジチゾン約 30 mg をクロロホルム約 30 ml に溶解し分液ロートに移し入れ， 300 ml の水酸化アンモニウム ($1+100$) を加えて振り，水層にジチゾンを抽出したのち，クロロホルム層を捨て，約 10 ml のクロロホルムおよび四塩化炭素で洗浄する。水層に 20 ml の希塩酸 ($1+1$) を加え，酸性とし 100 ml の四塩化炭素でジチゾンを抽出，2% の亜硫酸水素ナトリウム溶液でおおって保存する。約 1 カ年使用することが可能であった。ジチゾン濃度は $620 \text{ m}\mu$ の分子吸光係数 $3.33 \times$

* 金属ウラン中の微量物質の分析法 (第 5 報)

** 原子燃料公社東海製錬所：茨城県那珂郡東海村