金属ウラン中の微量ジルコニウムの吸光光度定量*

石井 大道， 武内 次夫**

金属ウラン中の微量ジルコニウムの吸光光度定量法を研究した。微量ジルコニウムのウランからの新分離方法として、塩酸溶液より TBP-ベンゼンで抽出する方法，および微量ジルコニウムのアリザリンスルホン酸ナトリウムを用いる吸光光度法を研究し，過塩素酸溶液から発色をおこない安定な発色を得ることにより従来の方法を改良できた。

試料を塩酸で分解後，過酸化水素で酸化し，過塩素酸およびフッ化水素酸を加えて加熱蒸発する。塩酸濃度を 4.5N として TBP-ベンゼンでウラン，鉄などを抽出除去し，さらに塩酸濃度 8N としてジルコニウムを TBP-ベンゼンで抽出する。ジルコニウムを水で逆抽出したのち，過塩素酸を加え加熱白煙処理をしたのち，過塩素酸濃度 0.3~1N とし，アリザリンスルホン酸ナトリウムを加え，加熱煮沸してジルコニウムレーキを生成させ，525 m μ の吸光度を測定してジルコニウムを定量する。試料 1g，発色した液量を 10ml としたとき，試料中 5~100 ppm の定量ができる。

1 緒 言

核燃料用金属ウラン中には微量ジルコニウムが含まれていることがある。これは金属ウラン製造の際に耐火材として用いるジルコニヤ，あるいは原料中から混入すると考えられる。実際に著者がアメリカ製金属ウランについて，オキシソル吸光光度法によるアルミニウム定量法の研究に関連して調べたところ，ジルコニウムが存在することを見出した¹⁾。このように，ジルコニウムの存在は他成分の定量，たとえばトリウム法によるトリウムの定量，オキシソル法によるアルミニウムの定量などにも影響したりするので，金属ウラン中の微量ジルコニウムの定量が必要でもある。一方，ジルコニウムはウラン系合金および核燃料要素として用いられるので，この方面のための定量法も必要である。ジルコニウムが比較的多い合金などの場合の定量法については，重量法²⁾³⁾，吸光光度法^{4)~7)}，容量法^{8)~11)}，蛍光 X 線法^{12)~14)} について多くの報告がみられる。しかし，ウラン中 100 ppm 程度以下のジルコニウムを定量する方法については，これらの分析法は感度が悪いためそのままでは適用しにくく，アリザリンスルホン酸を用いる Possidoni¹⁵⁾ らの方法がみられる程度である。しかし，この方法は微量ジルコニウムの *p*-アルソン酸を用いる沈殿分離に手を要し，

めんどうでもある。著者はジルコニウムの分離を簡単にするため，TBP 抽出を利用する方法を新しく研究し，さらにアリザリンスルホン酸ナトリウムによる吸光光度法で従来用いられている塩酸の代わりに，過塩素酸溶液中より発色させる方法を研究し，その定量法に改良を加え，金属ウラン中の微量ジルコニウムを定量することができた。

2 実験およびその結果

2.1 過塩素酸溶液中において微量ジルコニウムをアリザリンスルホン酸ナトリウムで発色させるための条件

微量ジルコニウムをアリザリン，またはアリザリンスルホン酸を用いてレーキを生成させる方法は妨害元素が少なく定量法¹⁶⁾として一応良好である。この方法は希塩酸中でおこなわれているのがほとんどである。しかし一般にジルコニウムイオンは各種陰イオンと錯塩を形成しやすく，しかも希酸性溶液中では加水分解が起り一定のイオン形をとりにくい。そのためレーキの生成もこれらの影響を受け，定量可能な範囲が狭いようである。検量線作製するとき，ジルコニウム標準液の調製方法または調製後の時間などによって吸光度に変化のあることを経験した。そこで，このジルコニウムイオンの存在状態を常に一定としてから，安定な発色をさせる条件を求める研究が必要であると考え，ジルコニウムとは錯塩を形成しにくい酸である過塩素酸を選んでこの酸性における発色条件について種々実験した。その結果ジルコニウムを含

* 金属ウラン中の微量不純物の定量 (第 25 報)

** 名古屋大学工学部工業分析化学教室：名古屋市中千種区不老町

む水溶液を過塩素酸と一度加熱白煙の発生をさせてジルコニウムのイオンの脱水をおこなってから、直ちに水およびアリザリンスルホン酸ナトリウム溶液を加え、加熱煮沸してジルコニウムレーキを生成させる方法が吸光度の再現性もよく、また長時間にわたって吸光度が一定であることを確認した。しかもこの方法をとれば、従来の方法よりもジルコニウムの高濃度の範囲にわたって安定なレーキを生成させることができた。ジルコニウムが高濃度でも沈殿の生成は全く認められない良好な呈色を得て、吸光度法によるジルコニウムの定量法として、より適切なものとすることができた。これらの発色条件を調べるために、さらに次のような実験をおこなった。

ジルコニウム標準液よりジルコニウムとして 50 γ を 50 ml 三角フラスコにとり、これに過塩素酸 (60%) を 0.1~2 ml を加え、加熱蒸発して過塩素酸の白煙を 2 分間発生させたのち、水を加えて全容積を 8 ml とする。これにアリザリンスルホン酸ナトリウム溶液 (0.15%) 1.0 ml を加えて反応を促進させ、かつ反応条件をそろえるために 1 分間煮沸する。冷却後 10 ml メラフラスコに移し、水を加えて標線にあわせる。溶液の一部を 1 cm の液槽にとり、525 $m\mu$ における吸光度を、それぞれ試料と同量の過塩素酸、水、アリザリンスルホン酸ナトリウムを含む溶液を対比液として測定し、過塩素酸の量と吸光度との関係を求めた。また、その溶液を 24 時間放置して、その間における吸光度の変化を調べた。この実験の結果は Table I に示すとおりである。これらの結果から、加熱発色させる時の過塩素酸濃度は 0.3~0.8*N* 程度でおこなうのがよいことがわかった。この条件では一定最高の吸光度が得られ、24 時間放置してもその変化が僅少で、非常に安定な発色をしているといえる。そこで、実際の試料を分析する場合には過塩素酸は 1.0 ml を用いることにした。

また、煮沸時間は 1 分間でよく、それ以上おこなって

Table I Effects of volume of HClO_4 (60%)

HClO_4 added (ml)	Absorbancy	
	(after 24 hr)	
0.1	0.284	0.284
0.3	0.291	0.292
0.5	0.294	0.297
0.7	0.294	0.297
0.9	0.294	0.297
1.0	0.292	0.286
1.25	0.260	0.281
1.5	0.221	0.250
2.0	0.130	0.186

Zr: 50 γ /10 ml

も吸光度に変化は認められない。また、アリザリンスルホン酸ナトリウム溶液 (0.15%) の添加量は、ここで用いた 1.0 ml でジルコニウム量 12.0 γ /ml までは十分であることもわかった。

2.2 共存イオンの影響

2.1 の実験で得た発色条件でジルコニウムを定量するとき、共存するイオンの影響を調べた。その結果を Table II に示す。ウランはこの場合 10 mg 以下であれば影響はないが、これより多い量になると発色するので、この程度以下にすることが必要である。鉄 (III) は妨害し、鉄 (II) はほとんど妨害しないのは従来のとき¹⁰⁾と同様である。そのほか、多量のアルミニウム、チタン、トリウムは影響するが、他の金属イオンについてはほとんど妨害しない。スズは過塩素酸によってメタスズ酸を生じこれをロ別すればよい。リン酸は微量でも影響

Table II Effects of co-existence of elements

Element	added (mg)	Zr added (γ)	Zr found (γ)	Zr diff. (γ)
Fe(III)	0.5	60.0	50.0	-10.0
	0.2	6.0	7.5	+1.5
	0.2	62.0	60.0	-2.0
Fe(II)	30	30.0	29.5	-0.5
	50	30.0	30.5	+0.5
U(VI)	500	0	18.0	+18.0
	50	0	2.5	+2.5
	10	0	0.3	+0.3
	500	60.0	83.2	+23.2
	10	60.0	61.4	+1.4
Al(III)	5	10.0	13.1	+3.1
	5	30.0	32.4	+2.4
	1	10.0	10.9	+0.9
	1	50.0	50.5	+0.5
Ti(IV)	2	60.0	64.0	+4.0
	1	10.0	10.5	+0.5
	1	60.0	61.6	+1.6
Th(IV)	2	120.0	139.0	+19.0
	1	60.0	66.2	+6.2
	0.2	50.0	52.9	+2.9
	0.1	60.0	60.9	+0.9
	0.05	50.0	50.0	0
Mg(II)	10	50.0	50.2	+0.2
Mn(II)	10	50.0	49.8	-0.2
R. E.(III)	1	60.0	59.8	-0.2
Ca(II)	10	60.0	60.7	+0.7
Na(I)	100	60.0	60.9	+0.9
Cr(III)	0.1	60.0	61.0	+1.0
	0.2	60.0	61.6	+1.6
Ni(II)	5	60.0	61.0	+1.0
Pb(II)	1	60.0	60.5	+0.5
Sn(IV)	1	60.0	80.0	+20.0
			59.5†	-0.4
PO_4^{3-}	1	62.0	2.3	-59.7
	0.06	62.0	17.9	-44.1
	0.01	62.0	55.0	-7.0
	0.003	62.0	61.5	-0.5
SO_4^{2-}	10	62.0	55.5	-6.5
	0.5	62.0	59.7	-2.3
	0.5	102.8	99.0	-3.8
	0.3	62.0	61.5	-0.5

† $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ was separated.

するので注意しなければならないが、硫酸は $0.3 \text{ mg SO}_4^{2-}/10 \text{ ml}$ 以下では無視できる。そのほか、フッ化物は微量が影響するが、過塩素酸白煙処理をすれば除去できる。

これらの他成分の影響を考慮して次のような分離法を案出した。

2.3 ウランなどから微量ジルコニウムの TBP 抽出による分離

前報¹⁷⁾その他¹⁸⁾¹⁹⁾にもあるように、塩酸系溶液よりジルコニウムは TBP によって抽出される。一方、ウラン鉄なども同様に抽出²⁰⁾される。しかし、適当な塩酸濃度を選択すれば、両者を分別して抽出する可能性があると考えた。そのため、次の実験をおこなって塩酸濃度とこれらの抽出率の関係を調べた。50 γ のジルコニウムを含む溶液について塩酸濃度をそれぞれ変化させ (液量 25 ml), 同量の TBP-ベンゼン (3 容 + 7 容) を用い 1 分間ふりまぜたのち静置し、二層を分離したのち、1 回の操作で抽出されるジルコニウム量を後述の定量操作に従って求めた。また、ウラン (VI) 20 mg/ml, 鉄 (III) 4 mg/ml についても同様な実験によって各抽出率を求め、さらに塩酸のみについてもその抽出量を中和滴定で求めた。それらの結果を Table III に示した。

この実験で、ジルコニウムは塩酸 4.5N 以下ではほとんど抽出されず 8N では 95% 程度が抽出される。また、ウラン、鉄は 4.5N 程度の塩酸溶液から抽出される量はかなり大きい。このことは上記方法によりアリザリンスルホン酸ナトリウムを用いてこれらの妨害成分からジルコニウムを分離する方法として、従来の沈殿分離法、カップロン抽出分離法などに代わって新しい方法として適

用できることが期待される。そこで、さらに実験をおこなってこの方法が金属ウラン中のジルコニウムの定量的ための新分離法として利用できることを確かめ、次のような定量操作をきめた。

2.4 定量操作

試料 1 g を白金ザラにはかり取り、塩酸 (1+1) 5 ml を加えて加熱分解後、過酸化水素水 (30%) を滴加しウランを酸化する。過塩素酸 (60%) 3 ml を加え、さらにフッ化水素酸 (45%) 0.5 ml を加え加熱白煙を発生させる。冷却後少量の水で壁を洗浄し、再び加熱して白煙を発生させてフッ化水素酸を完全に除去し、シラップ状になるまで蒸発する。冷却後塩酸 (4.5N) 10 ml を加え、塩類を溶解したのち 100 ml 分液ロトに移し、TBP のベンゼン溶液 (3+7) 15 ml ずつを用いて 3 回抽出操作 (1 分間ずつふりまぜる) をおこないウランの大部分および鉄などを除去する。試料溶液にさらに塩酸 (12N) 10 ml, TBP のベンゼン溶液 (3+7) 20 ml を加えて 1 分間ふりまぜ静置する。水溶液層を別の分液ロトに移し、更に 1 回同様に抽出する。有機層を合わせて水 10 ml を用いジルコニウムを逆抽出する。逆抽出に用いた水はベンゼン 10 ml で 2 回洗浄したのち、50 ml ビーカーに移す。過塩素酸 (60%) 1.0 ml を加え、加熱蒸発し約 2 分間白煙を発生させる。冷却後水 8 ml およびアリザリンスルホン酸ナトリウム溶液 (0.15%) 1.00 ml を加えて加熱し 1 分間煮沸する。冷却後 10 ml メスフラスコに移し水を加えて標線に合わせる。よく混和したのち、その一部を 1 cm の液槽に移し、同量の過塩素酸、水およびアリザリンスルホン酸ナトリウムを含む水溶液を対比液として 525 m μ における吸光度を測定し、あらかじめ作ってある検量線によってジルコニウムを定量する。

2.5 吸収曲線

この方法による吸収曲線は Fig. 1 に示すとおりである。

2.6 検量線

ジルコニウム標準液は純金属ジルコニウム (<Hf: 100 ppm) をフッ化水素酸に溶解したのち、過塩素酸を加えて加熱白煙処理をしてフッ化水素酸を完全に除去し、水でうすめて 5 γ /ml のものを調製した。この標準液よりジルコニウムとして 0~100 γ をとり過塩素酸 (60%) 1.0 ml を加え、加熱蒸発し約 2 分間白煙を発生させる。以下定量操作に従って吸光度を測定し、ジルコニウム量と吸光度との関係曲線を求めて検量線とする。

Table III Extraction ratio of Zr, U (VI), Fe (III) and hydrochloric acid by TBP-C₆H₆ (3+7)

HCl concentration (N)	Extraction ratio (%)			
	Zr	U(VI)	Fe(III)	HCl
2	0	18.0	4.5	0
3	0	40.2	49.0	0.30
4	0	71.1	95.8	0.50
4.5	0.3	89.0	98.3	0.62
5	2.4	91.5	99.8	0.81
6	33.2	96.2	99.9	1.46
7	85.0	97.9	100.0	2.71
8	95.8	99.4	100.0	3.88
9	97.6	98.2	100.0	5.68

Volume of aq. phase : 25ml/Volume of org. phase : 25ml
Initial Zr, U(VI), Fe(III) concentrations : Zr(aq.) : 2 γ /ml, U(VI) (aq.) : 20mg/ml, Fe(III) : 4mg/ml

検量線の例を Fig. 2 に示す。この場合ハフニウムはジルコニウムと同様に反応し、その検量線の傾斜はジルコニウムの約 1/2 である。

Fig. 1 Absorption spectrum

Fig. 2 Calibration curve

2.7 調合試料定量結果

ジルコニウムを含まない三酸化ウランに、ジルコニウム標準液および不純物としての成分を添加し、本法によって実験した結果は Table IV のとおりであった。

2.8 金属ウラン中のジルコニウム定量結果

金属ウラン試料について、本定量法でジルコニウムを

定量した結果は Table V のとおりであった。試料Aのアメリカ製金属ウラン中には 55 ppm 程度含まれていることがこの定量操作の結果わかった。

Table IV Determination of Zr in the coexistences of U and impurity elements

UO ₃ (g, as U)	Impurity elements (γ)	Zr added (γ)	Zr found (γ)
1.0	{ Fe 5000, Ni 100, Cr 100, Mn 50, Th 50, Ti 50, Sn 50, Bi 50, Cu 20, Pb 20	50.0	48.8
1.0	{ Al 100, Mg 100, Ca 100, V 50, Si 50	30.0	30.2
1.0	PO ₄ ³⁻ -20, SO ₄ ²⁻ -50	30.0	28.1

Table V Determination of Zr in uranium metal

Sample	Zr added (ppm)	Zr found (ppm)
A (U. S. A.)	0	54.3
	0	55.4
	0	53.2
	10.0	64.8
B (Japan)	0	<5
	0	<5
	0	<5
	20.0	20.8

3 考 察

本定量法のように、TBP 抽出によってジルコニウムは多くの金属から比較的簡単に分離することができるので、本法はそのまま他の金属材料、たとえば鉄鋼、マグネシウム合金などのなかのジルコニウムの分離定量法として利用できると思われる。従来の沈殿分離発色法に比較すれば操作が容易である点は有利と考える。なお、本定量操作では最初塩酸 4.5N からウラン、鉄などを除去し、次に塩酸 8N 程度としてからジルコニウムを抽出しているが、試料中の妨害成分の存在が Table II に示した影響しない範囲であれば最初の塩酸 4.5N からの抽出操作のみで分離法としては十分である。したがって、その抽出残液を過塩素酸処理して直ちにアリザリンスルホン酸ナトリウムで発色させればよく、操作はさらに簡単になる。また、この方法ではリン酸の存在が妨害するが、試料中のリンはリン化物として存在するので、初めに塩酸のみで溶解すれば、そのほとんどがリン化水素となって除去できると考えられる。試料の分解に本法ではフッ化水素酸を用いた。これはジルコニウムまたはその化合物を完全に溶解するためである。しかし、フッ化水素酸が残るとジルコニウムの分離定量に困難をきたすから加熱白煙操作を十分にしておかなければならない。

本法によれば 5~100 ppm のジルコニウムの定量ができる。上記の実験結果から金属ウラン中の微量ジルコニウムの定量法として適当であると考え。

終りに本研究について種々御指導頂いた宗宮尚行先生に感謝する。

(昭和 33 年 4 月, 日本化学会第 11 年会で一部発表)

文 献

- 1) 石井大道, 武内次夫: 本誌, 投稿中.
- 2) R. W. Bane, J. K. Brody: *Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, 2nd Geneva, 1958, 28, 411 (1958).
- 3) R. W. Bane: **TID-7568** (Pt 1), (1958).
- 4) H. B. Evans, A. M. Hrobar, J. H. Patterson: *Anal. Chem.*, **32**, 481 (1960).
- 5) R. P. Larsen, L. E. Ross: **TID-7568** (Pt 1), (1958).
- 6) R. Guenther, R. H. Gale: **KAPL-305** (1950).
- 7) W. H. Owens, H. G. King: *Spectrochim. Acta*, **5**, 519 (1953).
- 8) W. C. Milner, J. W. Edwards: *Analyst*, **80**, 879 (1955).
- 9) W. C. Milner, G. A. Barnett: *Anal. Chim. Acta*, **14**, 414 (1956).
- 10) **SCS-M-142** (1954); **NSA**, **13**, 19010 (1950).
- 11) **IGO-AM/S-201** (1959); **NSA**, **14**, 5161 (1960).
- 12) W. F. Peed, W. B. Wright, Jr., G. L. Rogosa: **ORNL-1419** (1952).
- 13) R. W. Jones: **AECL-822** (1959).
- 14) D. S. Flikkema, R. V. Schablaske, R. P. Larsen: *Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, 2nd Geneva, 1958, 28, 609 (1958).
- 15) J. F. Possidoni de Albinati, J. H. Capaccioli: *Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, 1st Geneva, 1955, 8, 344 (1956).
- 16) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", p. 968 (1959).
- 17) 石井大道, 武内次夫: 本誌, **11**, 174 (1962).
- 18) A. E. Levitt, H. Fseund: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1545 (1956).
- 19) 石森富太郎, 梅沢弘一, 渡辺賢寿: 原子力学会誌, **1**, 299 (1959).
- 20) 石井大道: 本誌, **9**, 693 (1960).

☆

Photometric determination of trace of zirconium in uranium metal. (Determination of impurities in uranium metal. XXV.) Daido ISHII and Tsugio TAKEUCHI (Institute of Techno-analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University)

A method for determination of a small amount of zirconium in uranium metal was developed, in which zirconium was separated from uranium by the stepwise extraction with TBP followed by the coloration of the perchloric acid-treated solution by sodium alizarin-sulfonate.

The sample was decomposed with hydrochloric acid, followed by the additions of hydrogen peroxide, perchloric acid and hydrogen fluoride, and the whole was evaporated to drive off the fluoride. The residue was taken up with 4.5N hydrochloric acid, from which uranium, iron, etc. were removed by extraction with TBP-benzene. The aqueous solution was then adjusted to contain 8N hydrochloric acid and zirconium was extracted with the same solvent, from which zirconium was back-extracted into water.

The solution was heated with perchloric acid to white fumes, diluted to 0.3~1N with water, and boiled with sodium alizarin-sulfonate for the color development. The zirconium was determined by the estimation of light absorbancy at 523 m μ . 5~100 ppm zirconium was determined accurately on 1g sample made up to 10ml of the final solution.

(Received June 12, 1961)

☆

☆

☆