を加えて 250 cc のメスフラスコに入れると, セリウム(IV)の消色と同時にチオシアン酸鉄錯塩が発色した. この場合もチオシアン酸が鉄を還元しないことは第1節にのべたとおりである. この発色した液を 10mm のセルにとり, 420 m μ のフィルターを使用して光電光度計

で吸光度を測定し, あらかじめ同一条件で作成した検量線と比較して定量した. その結果は Table IV のように, 鉄の定量値は添加量とよく一致した.

☆

Determination of cerium, silver and iron using thiocyanate as reduction agent. Isamu TSUBAKI (Government Industrial Research Institute, Osaka)

Ce⁴⁺ was reduced with thiocyanic acid in excess and the residue was used for determination by titration with potassium permanganate.

Silver was precipitated as silver thiocyanate with thiocyanic acid in excess and the residual portion was titrated with potassium permanganate.

A small amount of iron in the presence of Ce⁴⁺ or permanganate was colorimetrically determined with thiocyanic acid, where by Ce⁴⁺ and permanganate were reduced and decolorized by the same reagent.

(Received Feb. 10, 1962)

Table IV Determination of iron in cerium(IV)

Sample	Ce ⁴⁺ (mg) + Fe ³⁺ (mg)	Fe ³⁺ found(mg)
140.1	13.2	13.2
280.2	13.2	13.2
140.1	26.4	26.0
280.2	26.4	26.3
140.1	14.3	14.5
280.2	14.3	14.3
140.1	21.3	20.5
280.2	21.3	21.2

オキシンのによる微量ジルコニウム, ハフニウムの抽出光度定量

— ウラン中の微量ジルコニウムの定量 —

本島 健次, 橋 谷 博, 吉田 秀世*

ジルコニウムおよびハフニウムのオキシンの抽出光度法を確立した. 両者のオキシン錯塩はともに pH 4.5~11.3 からクロロホルムで定量的に抽出され, 極大吸収波長は 385 m μ にあり, 3~60 μ g のジルコニウム, 6~120 μ g のハフニウムを定量できる. 種々の陰イオンの影響を検討したが, 両者の抽出性に大きな差異をもたらすようなものではなく, 全く同じ挙動を示した.

本法をウラン中の微量ジルコニウムの定量に応用し, 満足すべき結果を得た. ウランは酢酸で, アルミニウムはフッ素イオンでマスクし, pH 4.8~5.3 から抽出を行ない, 抽出液は炭酸塩-シアン塩溶液で洗浄する. 385 および 470 m μ の両波長で吸光度を測定することにより, ジルコニウムとともに鉄をも同時に定量することができる.

1 緒 言

オキシンは多くの金属元素と難溶性の錯塩をつくり, その多くはクロロホルムなどの有機溶媒に溶けるので, それらは適当な条件で抽出光度定量することができる.

ジルコニウムのオキシン錯塩については古くから報告があるが, 沈殿の組成については定説がない. Bălănescu¹⁾, Süe²⁾は酢酸酸性および中性溶液から沈殿をつくり, その組成は Zr(C₉H₆ON)₄ であるとし, 塩素イオンが存在すると一定の錯塩が得られないと報告している.

しかし, そののち Borrel ら³⁾は追試の結果, 硝酸塩, 硫酸塩, 塩化物いずれの溶液からつくった錯塩も組成一定でなく, ZrO(C₉H₆ON)₂, Zr(OH)₂(C₉H₆ON)₂, ZrO(C₉H₆ON), ZrO(OH)₂ の混合したものであるとし, また, Stachtchenko ら⁴⁾も 100°C で無水物になるが, 一定組成のものではないと報告している.

Hollingshead⁵⁾はこのように錯塩組成について定説がないこと, および沈殿の溶解度が大きい低値を与えるなどの理由から, オキシンによるジルコニウムの重量分析は好ましくないと述べている.

一方, ジルコニウム-オキシン錯塩を有機溶媒で抽出

* 日本原子力研究所: 茨城県那珂郡東海村

し、光度定量する試みは現在まで報告されていない。著者らは多数の金属元素の抽出光度定量法について基礎的な検討を行ない⁹⁾、これを種々の分析に応用しているが、ジルコニウムおよびこれに常に随伴しているハフニウムについて同様な検討を行なった。その結果、抽出される錯塩の組成については、試薬を理論量よりはるかに多量に加えねばならないなどの理由から検討が困難であり、明らかにすることはできなかったが、両者ともそれぞれ定量的に抽出しうる条件を見いだすことができた。また、これをジルコニウム-ウラン合金あるいはジルコニウムを含む特殊な金属ウランの分析に応用し、満足できる結果を得た。

2 試 薬

(1) 使用水：ふつうの銅製蒸留器で得られたものを、さらにアンバライト IR-120(H形)の樹脂柱を通して用いた。

(2) ジルコニウム標準溶液：金属ジルコニウム(99.7%，横沢化学)の約2gを硝酸，フッ化水素酸で溶解し，硫酸10mlを加えて白煙の生ずるまで加熱をつづけてフッ化水素酸の大部分を追出す。放冷後さらに硫酸30mlを加えたのち1lに希釈する。酸化物重量法で標定した結果では，この溶液は1ml中2.052mgのジルコニウムを含んでいた。この溶液を適宜に希釈して標準溶液とした。

(3) ハフニウム標準溶液：金属ハフニウム(99%，横沢化学)の0.1003gをジルコニウムの場合と同様にして溶かし，1lに希釈して1ml中に0.100mgのハフニウムを含む溶液をつくり，これを適宜希釈して標準溶液とした。

(4) 1% オキシシ溶液：精製したオキシシの2gを4mlの水酢酸に加熱溶解し，200mlに希釈して用いた。

(5) クロロホルム：既報⁹⁾のように精製して用いた。

(6) フッ化ナトリウム溶液：フッ化ナトリウム6.6gを水で溶かして1lとする。この溶液の1mlは3mgのフッ素イオンを含む。

(7) 炭酸アンモニウム-シアン化カリウム洗浄溶液：2M炭酸アンモニウム溶液の約100mlと1Mシアン化カリウム溶液の約20mlとを混ぜ，希釈して1lとする。約20mlの2%オキシシ-クロロホルム溶液，ついで約20mlのクロロホルムでふりまぜて妨害となる不純物金属を除去する。ぬれた口紙で口過して用いる。

(8) その他の試薬はすべて市販特級品もしくは精製したものをを用いた。

3 装置ならびに器具

分光光度計(10mm ガラスセル)，pH メーター，分液ロート，クロロホルム採取ピペット，ふりまぜ機などはすべて既報⁹⁾のものと同じものをを用いた。

4 定量操作

ジルコニウムあるいはハフニウムを含む溶液を100mlのコニカルビーカーにとり，1% オキシシ溶液 3.0mlを加え，酢酸アンモニウム溶液あるいはアンモニア水を加えてpHを4.5~11.3に調節する。分液ロートに移し，液量を100mlとし，正確に10mlのクロロホルムを加えて1分間はげしくふりまぜて抽出を行なう。クロロホルム層はあらかじめ約1gの無水硫酸ナトリウムを入れた小形ビンにとり，軽くふりまぜて脱水し，ブランクを対照として385mμの吸光度を測定する。あらかじめ求めた検量線から，ジルコニウムあるいはハフニウムを定量する。

5 実験および結果

前述の定量操作に従って，ジルコニウムおよびハフニウムについて検討を行なった結果について述べる。

5.1 吸収曲線

クロロホルムに抽出された両金属のオキシシ錯塩は黄色を呈し，Fig. 1 に示すように両者とも385mμに吸収極大をもち，450mμ以上での吸収はない。

Fig. 1 Absorption curves of Zr and Hf-oxinate in CHCl_3

A: 40 μg Zr/10ml CHCl_3 B: 50 μg Hf/10ml CHCl_3 C: Blank

5.2 抽出 pH

ジルコニウム 41 μg ，ハフニウム 50 μg につき，それぞれ前述の定量操作に準じて種々の pH から抽出を行

なった結果, Fig. 2 に示すように両者とも定量的に抽出される pH 範囲は 4.5~11.3 であり, 差異が認められなかった。

Fig. 2 Effect of pH on extraction of Zr and Hf-oxinate in CHCl_3

A: 40 μg Zr B: 50 μg Hf

Fig. 3 Effect of amount of oxine on absorbance

A: 50 μg Zr (0.55 μM) B: 25 μg Zr (0.275 μM)

5.3 試薬量

25 および 50 μg のジルコニウムにつき, 種々の量のオキシシンを加え, 前述の定量操作に準じて pH 5 から抽出を行なった結果を Fig. 3 に示す. モル数でジルコニウムの 25~30 倍量以上のオキシシンを加えれば十分であることがわかったが, 水, 有機両相の液量, 陽, 陰イオンの影響などを考慮し, ふつうオキシシン抽出光度法で用いているように 1% 溶液 3ml を用いることにした. ハフニウムについては検討しなかったが, ジルコニウムの場合と同量用いることにした。

5.4 放置時間, ふりまぜおよび抽出液の安定性

pH を調節後抽出までの放置時間, ふりまぜの時間についてはとくに検討しなかったが, 再現性のよい結果から見ていずれも影響はないものと考えられる. クロロホルムに抽出されたオキシシン錯塩は安定であり, 少なくとも 1 週間は安定であった。

5.5 検量線

種々の量のジルコニウムにつき前述の定量操作に従って抽出を行なった結果, 50 μg までは直線性があり, ジルコニウム 1 μg あたりの吸光度は 0.0153 であった. 同様にハフニウムについて検討した結果では 100 μg までは直線性があり, 1 μg あたりの吸光度は 0.0078 であった. なお, 両者の 1 μM あたりの吸光度はそれぞれ 1.40 および 1.39 となり, 予想されることではあるが, きわめてよく一致している。

5.6 他イオンの影響

ジルコニウムの抽出される pH 範囲から同様に抽出されて妨害となる金属元素は多数あり⁶⁾, それが共存する場合にはマスキングあるいは分離について個々に検討を行なう必要がある. 著者らはジルコニウムとハフニウムの抽出の際に, 両者に異なった影響を与えるような陰イオンが存在するかどうかを検討する意味で, いくつかの陰イオンについて検討を行なった. その結果, Table I にあげたようなものはジルコニウム, ハフニウムの定量に影響を与えないことを知った。

フッ素イオンの 10 mg (NaF として加えた) およびシュウ酸 (0.5M, 3ml) は, とともに酸性側でジルコニウムおよびハフニウムの抽出を妨げるが, フッ素イオンの場合は pH 6.0 以上, シュウ酸の場合には pH 7.2 以上で定量的に抽出されはじめ, アルカリ側では影響は認められなかった. 以上, 検討した限りではジルコニウム, ハフニウムの抽出に大きな差異を生ぜしめるような陰イオンはなく, 両者は全く同じ挙動を示した。

Table I Substances not interfering with the determination of zirconium and hafnium

Ion	Source	Amount† (ml)
Cl ⁻	NH ₄ Cl	4M 50
CO ₃ ²⁻	(NH ₄) ₂ CO ₃ ·H ₂ O	2M 15
SO ₄ ²⁻	(NH ₄) ₂ SO ₄	2M 50
NO ₃ ⁻	NH ₄ NO ₃	4M 50
CH ₃ COO ⁻	Glacial acetic acid	10
NCS ⁻	NH ₄ NCS	4M 50

† It does not represent the maximum permissible amount.

6 ウラン中の微量ジルコニウムの定量

一般に精練工程よりみて、核燃料として用いられる金属ウラン中に検出しよう量のジルコニウムが混入することは考えられないが、ジルコニウム合金は核燃料の被覆材に用いられているし、ウラン・ジルコニウム合金を燃料に用いる試みもあるので、時としては金属ウラン中にかなりのジルコニウムが混入していることがある。このような場合を考慮して、本法をウラン中の微量ジルコニウムの定量に適用するための検討を行ない、その分析を試みた。

6.1 定量操作

試料 1g を白金ザラにとり、硝酸を加えて加熱する。溶解ののちフッ化水素酸 (50%) 1 滴を加え、ついで硫酸 1ml を加えて白煙の生ずるまで加熱する。放冷ののちウラン 1g について 15mg のフッ素イオンを加える (フッ化ナトリウム溶液を用いる)。ピーカーに移し、酢酸 5ml, 1M 硫酸ヒドロキシルアミン溶液 5ml, 1% オキシシン溶液 3ml を加え、アンモニア水および酢酸アンモニウム溶液で pH を 4.8~5.3 に調節する。分液ロートに移し、液量を 100ml としたのち正確に 10ml のクロロホルムを加え、1 分間ふりまぜて抽出を行なう。有機層は別の分液ロートに用意した炭酸アンモニウム-シアン化カリウム洗浄溶液 50ml とふりまぜて洗浄する。ブランクを対照として有機相の 385 mμ および 470 mμ の吸光度を測定し、470 mμ の吸光度から鉄が定量でき、385 mμ における吸光度より鉄の補正を行なったのちジルコニウムを定量する。1 μg あたりの鉄の 385 および 470 mμ における吸光度は、それぞれ 0.0088_s, 0.0110 であった。また、385 mμ におけるジルコニウム 1 μg あたりの吸光度は前述のように 0.0153 であり、470 mμ での吸収は無視できる。

6.2 他金属の妨害

上述の定量操作において酢酸で多量のウランをマスク

して抽出を行なうと少量のウランがなお伴ってくるが、これは炭酸アンモニウム溶液による洗浄で除くことができる。また、この洗浄溶液中にシアン化カリウムを添加しておけば、銅、ニッケルなどシアン錯塩をつくる金属はいずれも逆抽出除去され、その影響をのぞくことができる。そのほか、定量操作の抽出 pH 範囲 (4.8~5.3) でオキシシン錯塩がクロロホルムに抽出される金属のうち、ふつうの金属ウランでは鉄およびアルミニウムについて、特殊な場合にはジルコニウムと同様にウラン合金成分として考えられているモリブデン、ニオブについて考慮しなければならない。鉄は前述の抽出条件では定量的に抽出されるが、吸収極大波長にジルコニウムと著しい差異があるので、定量操作で述べたように、これを補正してジルコニウムを定量するとともに、鉄の定量をも同時に行なうことが可能である。アルミニウムは pH 4.5~10.7 の範囲で定量的に抽出され⁶⁾、ジルコニウム錯塩と類似の吸収をもっている。そこでアルミニウムが抽出されず、ジルコニウムは定量的に抽出される条件を見いだすべく検討を行なった。

さきに報告⁷⁾したように、フッ素イオンは多くの金属オキシシン錯塩の酸性側での抽出を妨げる。5ml の氷酢酸および 3mg のフッ素イオンの存在下、種々の pH から前述の定量操作に準じてジルコニウムを抽出した結果は Fig. 4 に示すように、酸性側ではフッ素イオンの影響をうけて定量的に抽出されはじめる pH は 4.8 付近となる。一方、同じ条件下で、アルミニウムは pH 6 付近まで抽出されない。これらにそれぞれ 200mg のウランを添加すると、ウランがフッ素イオンを消費するため

Fig. 4 Effect of pH on extraction of Zr and Al in presence of F⁻

Al 50 μg, Zr 30.8 μg, U 200 mg F⁻ 3 mg (used as NaF)

に, ジルコニウムは pH 4.5 以上, アルミニウムも pH 5.3 付近から抽出されはじめる. この結果, pH 4.8~5.3 から抽出を行えば, ウラン量にかかわらず常にジルコニウムの抽出は定量的であり, アルミニウムは抽出されないと考えられる. フッ素イオンとこれらの金属元素との関係は競争反応であり, ウランに対してフッ素イオンは常に一定量を用いる必要がある. ウラン量 1g に対してフッ素イオン 15mg を用いた場合も, 上述の pH 範囲に変わりはなかった.

そのほか, ニオブ, モリブデンはジルコニウムに伴って抽出される. ニオブの抽出を防ぐにはさきに報告したように還元剤の添加が有効であり, 1M 硫酸ヒドロキシルアミン溶液を 5ml 添加することにより, 20 μ g までのニオブは抽出されなかった. この際, モリブデンも抽出を妨げられ, 50 μ g までの存在は許される. タングステン, ハフニウムも本法の妨害となるが, これらは特別に添加しない限り金属ウラン中に混入してはこないと考えてよく, しかもこれらは核燃料用のウランには加えられていない.

6.3 分析例

前述のようにふつうのウラン中のジルコニウムの存在量はほとんど無視できる程度であるが, 特殊な金属ウランについて分析を行なった結果を Table II に示す. アリザリン S 法による結果ともよく一致し, また再現性のよい結果が得られた.

Table II Example of analysis of uranium†

U metal taken (g)	A_{385}	A_{470}	A_{385}^{Zr}	Zr found (ppm)	Fe found (ppm)
1.006	0.716	0.370	0.418	55.2	33.6
0.999	0.724	0.372	0.425	56.2	33.8
1.002	0.711	0.360	0.422	55.8	32.8
1.003††	0.804	0.377	0.500	56.0	34.2

A_{385}, A_{470} : Absorbances at 385 and 470 $m\mu$ against blank

A_{385}^{Zr} : Absorbance at 385 $m\mu$ of zirconium

† Other analyzed values using alizarin S are 52 (by Nagoya University) and 55 ppm (by Atomic Fuel Corporation).

†† Ten μ g of Zr was added.

文 献

- 1) G. Bălănescu : *Z. anal. Chem.*, **101**, 101 (1935).
- 2) P. Süe, G. Westroff : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, [V] **2**, 1002 (1935).
- 3) M. Borrel, R. Pâris : *Anal. Chim. Acta*, **4**, 277 (1950).
- 4) J. Stachtenko, G. Duval : *ibid.*, **5**, 418 (1951).
- 5) R. G. W. Hollingshead : "Oxine and Its Derivatives", Vol. 2, p. 557 (1954), (Butterworths Scientific Publications, London).
- 6) 本島健次, 橋谷 博 : 本誌, **9**, 151 (1960).
- 7) K. Motojima, H. Hashitani : *Anal. Chem.*, **33**, 48 (1961).

☆

Spectrophotometric determination of zirconium and hafnium with oxine and the application to the analysis of uranium. Kenji MOTOJIMA, Hiroshi HASHITANI and Hideyo YOSHIDA (Japan Atomic Energy Research Institute)

A fundamental study has been made of the spectrophotometric method for the determination of microgram quantities of zirconium and hafnium using oxine. The determination is based on the extraction of their oxinates with chloroform and the spectrophotometric measurement of the extracts. There is not much difference between zirconium and hafnium in the optimum pH range for the extraction (pH 4.5 to 11.3), the wave length of maximum absorption (385 $m\mu$), molar absorbance index (1.4×10^4), and in the effects of several other substances. The method can be used for the determination of 3 to 60 μ g of zirconium and 6 to 120 μ g of hafnium.

The established method has been also applied to the separation and determination of zirconium in uranium. Extraction of uranium and aluminum is prevented by the use of acetate and a definite amount of fluoride ion (15mg of fluoride ion for each 1 gram of uranium), respectively. In this condition, optimum pH range for zirconium extraction is 4.8 to 5.3. The extract is washed with a carbonate-cyanide washing solution to remove copper and nickel. By measuring the absorbances of the extract at 385 and 470 $m\mu$, zirconium and iron can be determined simultaneously.

(Received Feb. 19, 1962)