ジルコニウムおよびジルカロイ中の ウランの吸光光度定量

大西 寛, 樋田 行雄*

(1969 年 4 月 8 日受理)

1 ま え が き

原子炉材料としてのジルカロイ中の数 ppm のウランを定量する必要が生じた。ウランの化学的定量法としては、メチルイソブチルケトン抽出分離後い光定量する方法¹⁾、リン酸トリブチル (TBP) 抽出分離 ジベンゾイルメタンで光度定量 (10 ppm U 以上) またはポーログラフ定量する方法²⁾、チオシアン酸塩溶液から TBP で抽出後 ウラン (VI) をアルセナゾ III で光度定量する方法³⁾、イオン交換分離後ウラン (VI) を同じくアルセナゾ III で定量する方法⁴⁾ などがある。ウランをアルセナゾ III で定量する場合に、6 価として定量するよりも 4 価として定量するほうが感度が高く、かつ試薬ブランクの値は低い。したがって、EDTA、チオシアン酸アンモニウムを含む溶液から TBP で抽出後、ウランを 4 価としてアルセナゾ III で定量する方法を検討し、満足できる結果を得た。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

EDTA 溶液: EDTA·2Na 2.5 g を水 100 ml に溶解した。

アスコルビン酸溶液: アスコルビン酸 5 g を水 100 ml に溶解した。

チオシアン酸アンモニウム溶液: チオシアン酸アンモニウム 20 g を水 100 ml に溶解した。

TBP-四塩化炭素 (1+9): TBP 100 ml に四塩化炭素 900 ml を加えた。

洗浄溶液 A: チオシアン酸アンモニウム 8 g, EDTA·2Na 0.5 g, アスコルビン酸 5 g を約 700 ml の水に溶解し、濃塩酸 80 ml を加え水で 1 l とした。

洗浄溶液 B: チオシアン酸アンモニウム 8 g, EDTA·2Na 0.5 g, アスコルビン酸 5 g, 酢酸アンモニウム 77 g を約 900 ml の水に溶解し、塩酸とアンモニア水で pH を 2.5 に調節し、水で 1 l とした。

アルセナゾ III 溶液: ドータイトアルセナゾ III 0.10 g を水 100 ml に溶解した。

ウラン標準溶液: 八三酸化ウラン 1.179 g を塩酸 (1+1) 20 ml と濃硝酸 3 ml で溶解、蒸発乾固し、さらに

塩酸 (1+1) 5 ml を加え、ふたたび蒸発乾固した。残留物を塩酸 (1+1) 20 ml に溶解し、水で 500 ml とし、2.00 mg U/ml の溶液を調製した。この溶液を原液として、適宜水でうすめて用いた。

その他の試薬はすべて特級品をそのまま用いた。

2.2 装 置

pH の測定は日立堀場 M5 形ガラス電極 pH メーターを使用した。抽出にはイワキ製 KM 式万能シェーカーを用いた。吸光度の測定には日立 139 形分光光度計、1 cm セルを用いた。

3 分析方法

3.1 ウランの分離

ウラン 1~10 μ g を含む試料 1.0 g を正確に白金ざらにはかりとる。塩酸 (1+1) 25 ml とフッ化水素酸 (1+4) 約 8 ml を用いて溶解し、水浴上で蒸発乾固する。残留物に 1.5M 塩酸約 20 ml を加え水浴上で加熱溶解する。冷却後、溶液を 100 ml 分液漏斗に移し、EDTA 溶液 5 ml, アスコルビン酸溶液 5 ml, チオシアン酸アンモニウム溶液 2.5 ml を加え、水で全容積を約 50 ml に調節する。TBP-四塩化炭素 10 ml を加え、2 分間振り混ぜ、ウランを抽出する。有機相を別の分液漏斗に移し、さらに水相に TBP-四塩化炭素 10 ml を加え、同様に振り混ぜる。この有機相をさきの分液漏斗に加える。合わせた有機相に洗浄液 A を 20 ml ずつ加え、1 分間振り混ぜ 2 回洗浄する。次に洗浄液 B を用い同様に 3 回洗浄する。最後の洗浄が終わった有機相に 1M 塩酸 20 ml を加え約 7 分間振り混ぜ、ウランを逆抽出する。水相を四塩化炭素 10 ml と振り混ぜ洗浄後約 50 ml の量りびんに移し、水浴上で赤外線ランプを併用しながら蒸発乾固する。硝酸 1 ml を加え蒸発乾固し、さらに塩酸 1 ml を加えふたたび蒸発乾固する。

3.2 ウランの定量

量りびん内の残留物に 9M 塩酸 5.0 ml を加え溶解する。砂状亜鉛 0.55 g を加えすばやくふたをし、ウランを還元する。亜鉛が溶解したならばシュウ酸 0.15 g を加え溶解する。次にアルセナゾ III 溶液 0.5 ml を加えよく振り混ぜる。溶液をセルに入れ、水を対照にして 665 nm の吸光度を測定する。

検量線をつくるには、たとえば 0, 2, 4, 8 μ g のウランを白金ざらにとり、試料の場合と同様に操作する。

4 結果および考察

4.1 ウランの定量

ウランを 4 価に還元し、アルセナゾ III で定量する方

* 日本原子力研究所東海研究所: 茨城県那珂郡東海村

法はすでに報告した²⁾。ウランの還元については亜鉛アマルガムを用いてみたが、発色後吸光度が時間とともに減少した。したがって亜鉛による還元を採用した。3・2の方法でウランを定量する場合の亜鉛（砂状）の量の影響を Fig. 1 に示す。この結果から亜鉛 0.55 g を用いることにした。

Fig. 1 Effect of the amount of zinc
(1) 4 µg of U vs. blank; (2) Blank vs. water

ウラン定量の際のジルコニウムの影響を Table I に示す。この結果から、20 µg のジルコニウムはシュウ酸 0.15 g によってほとんど完全にマスクされることがわかった。なお、このシュウ酸の量は溶解度を考慮して決めた。

Table I Effect of zirconium

Addition U (µg)	Zr (µg)	Absorbance	U found (µg)
0	5	0.967†	
0	10	0.012	0.2
0	20	0.012	0.2
2.0	10	0.144	1.9
4.0	10	0.314	4.1
8.0	10	0.620	8.1

† Without oxalic acid. In other cases, 0.15 g of oxalic acid was added.

4・2 ウランの分離

ウランの抽出条件は黒羽ら³⁾の条件を採用した。ウランを有機相から塩酸で逆抽出する場合の酸濃度の影響を調べた。0.5~3M 塩酸で逆抽出後ウラン (VI) をアルセナゾ III で発色させた結果、一定の吸光度が得られ

た。したがって以後逆抽出には 1M 塩酸を用いることにした。振り混ぜ時間は少なくとも 5 分は必要であった。

なお、3・1 において、洗浄液 A のみを用い、洗浄液 B を省略した場合のウランの回収率は非常に低かった。

3 の分析方法による検量線と、分離を行わない検量線を Fig. 2 に示す。Fig. 2 の (1) から求めたウランのモル吸光係数は 665 nm において約 9.6×10^4 であり、既報³⁾の値 11.6×10^4 より低いが、これは主として用いたアルセナゾ III の差によるものと考えられる。Fig. 2 の (2) と (1) を比較すれば、3 の分析方法の回収率は 86% となり、少し低い再現性はよかった。

Fig. 2 Calibration curves
(1) Without separation; (2) After separation

4・3 分析例

3 の分析方法をいくつかの標準試料または共通試料に適用した (Table II)。NBS 試料を分析した結果は少し低い³⁾が、満足できるものと考えられる。他元素の影響については特に検討を行なわなかったが、Table II の結

Table II Analysis of standard samples

Sample	U present (ppm)	U found (ppm)	
		average	
Zr, NBS 1211	2.4	1.8, 1.9	1.9
Zircaloy, NBS 1213	2.0	1.6, 1.6	1.6
Zircaloy, NBS 1215	9	8.3, 8.3	8.3
Zircaloy, "E"	4.6~5.7; av. 5.2†	4.7, 4.5, 4.4, 4.3	4.5
Zircaloy, JAERI-Z2	13.6††	13, 13	13
Zircaloy, JAERI-Z3	3.8 ₅ ††	3.6, 3.4	3.5

† Determined by the authors using a modified method of Kuroha et al.³⁾; †† Determined by isotope dilution mass spectrometry.

果から、ジルコニウム、ジルカロイ中に普通存在する元素は妨害しないと判断される。

討議していただいた、原研の核燃料、炉材料等分析委員会のジルカロイ分析小委員会の委員のかたがたに感謝する。また同位体希釈法によるウランの定量結果を提供していただいた小森卓二博士と質量分析グループの諸氏および永井 齊氏に謝意を表する。

(1968 年 10 月、本会第 17 年会において発表)

文 献

- 1) "1968 Book of ASTM Standards", Part 32, p. 683, (Am. Soc. Testing Materials, Philadelphia).
- 2) D. F. Wood, R. H. McKenna : *Anal. Chim. Acta*, **27**, 446 (1962).
- 3) 黒羽敏明, 榊原正直, 渋谷晨二 : 古河電工時報, No. 44, 92 (1967).
- 4) 多田格三, 市原寿義, 合志和子 : 日本分析化学会第 17 年会講演要旨集, 3A08 (1968 年 10 月).
- 5) 大西 寛, 樋田行雄 : 本誌, **14**, 1141 (1965).

☆

L. F. Phillips 著, 古賀正三訳

“実験室におけるエレクトロニクス”

A 5 223 ページ (780 円) 東京化学同人 (1968)

分析化学実験室におけるエレクトロニクスの必要は近來ますます大になってきた。電子機器を使いこなして実験成果をあげるためにはエレクトロニクスの基本知識がどうしても欠くことができない。さらに単位機器を買い集めて総合機器を組み立てるというようなやや進んだ知識も要求されるに至った。もう一つ進めて多少なりとも独自の実験をするのには自分で手がけた装置を考案することすらある。このときには専門家に頼みこむことがむしろ普通であろうが、それでも自分の考えを理解してもらうためには共通のことばとしてのエレクトロニクス知識が必要である。原著者の Phillips はニュージーランドのカンタベリー大学の化学者で pH メーターや比色計の開発に業績のある人である。したがって化学や生物の研究者にとって有用なエレクトロニクスがどの程度のものかをよく理解している。幸いに訳者古賀教授は生物と化学の領域の人でもありエレクトロニクスについての数多くの著作を持つ先達である。本書は 1. 簡単な回路理論, 2. 真空管の性質, 3. トランジスターとその他の半導体素子, 4. 増幅要素としての真空管とトランジスター, 5. 多段増幅回路, 6. 整流回路と検波回路, 7. フィードバック, 8. 増幅の限界, 9. 発振回路とスイッチ

Spectrophotometric determination of traces of uranium in zirconium and Zircaloy. Hiroshi ONISHI and Yukio TOITA (Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken)

A method is described for the determination of 1~10 ppm of uranium in zirconium and Zircaloy. The sample is dissolved in hydrochloric and hydrofluoric acids, and the solution is evaporated to dryness. Uranium is extracted twice with 10% tributyl phosphate in carbon tetrachloride from an acid solution containing EDTA, ascorbic acid, and ammonium thiocyanate. After washing the organic phase, the uranium is back-extracted with 1M hydrochloric acid. The back-extract is evaporated to dryness, and uranium(VI) is reduced to uranium(IV) with zinc in hydrochloric acid solution. Oxalic acid and Arsenazo III are added, and the absorbance of the uranium(IV)-Arsenazo III complex is measured at 665 nm.

Satisfactory results have been obtained in applying the proposed method to several standard samples.

(Received Apr. 8, 1969)

ング回路, 10. 電子計装の諸章目に分かれているが, 各章に実例と練習問題がつけられている。従来の例書では抵抗値などに実値を記していないものも相当見うけられるのに対して本書では実値がはいっているの、これがそのまま有用な練習問題ともなり試作や設計変更のためにたいそうありがたいものと思われる。

説明はややいいねいすぎるほどであるが、難易のパランスがよくとれているので冗長感はない。弱電増幅、特に弱微測光における雑音処理について明快な記述が印象的であり、化学、特に分析化学実験者にとって縁の深い回路が多い。エレクトロニクスの初歩とその応用ともいべき著作は現在の日本には数多くあるけれども、化学者にとって練習問題も含んだ著作はあまりないので本書の意義は大きい。真空管のほうに説明が多くさかれているが、理解しやすさのためであろうし、相当するソリッドステート回路との関係も記載してある。

集積回路やモジュールなど最近のものについて記載は乏しいけれども、ハンドブックも出ていることでもあり、これらとの併用で本書はまことに実用度の高い好著といえる。

(田村正平)