研究論文

164. 四フッ化ウラン中の4価ウランの迅速定量

本島健次*, 橋谷博*, 勝山和夫*

Rapid Determination of Tetravalent Uranium in Uranium Tetrafluoride

By Kenji MOTOJIMA, Hiroshi HASHITANI and Kazuo KATSUYAMA

A rapid and accurate analytical method is proposed for the titrimetric determination of U(IV) in uranium tetrafluoride.

A sample weighing about 600 mg is treated with 10 ml of aluminum sulfate (2M)-sulfuric acid (6M) mixture and exactly 50 ml of 0.1 N potassium dichromate solution. By heating to 80°C for 10 to 20 min, the sample is dissolved thoroughly. The remained Cr(VI) is then titrated with a ferrous ammonium sulfate standard solution using sodium diphenylamine sulfonic acid as an indicator.

The dissolution of the sample is rapid and the reproducibility of the result obtained is very good.

緒 言

著者らはさきにウランの精錬工程でつくられる四フッ化ウラン中のU(IV)の定量法を確立し報告した⁽¹⁾。

4価ウランの定量に関しては Rodden の報告があり⁽²⁾, 既知量の第二セリウムイオンの存在下硫酸で試料を溶解し, 過剰の4価セリウムを第一鉄イオンで滴定している。この場合四フッ化ウランを酸化し溶解するためには約1時間も煮沸する必要がある, また溶液の飛散をさけるために還流冷却器をつけておかねばならない。著者らは四フッ化ウランを溶解する際に硫酸アルミニウムを添加することにより, 湯浴上の加熱のみで短時間に溶解が可能であること, また硫酸第二セリウム標準溶液の代わりに調製が簡単である重クロム酸カリウム標準溶液を用いてもよいことを見出し, 四フッ化ウラン中の4価ウランの簡単な分析法を確立しえた。

I. 試 薬

重クロム酸カリウム標準溶液(0.1N): 大阪工業技術試験所製重クロム酸カリウム(99.99%)の4.904 gを溶かして正確に1 lとした。

硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液(0.1N): 市販特

級硫酸第一鉄アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の40gを12N硫酸50 mlに溶かし, 希釈して1 lとした。上記の重クロム酸カリウム標準溶液を用い, 後述の滴定操作に準じて力価を求めた。

硫酸アルミニウム(0.2M)-硫酸(6M)混合溶液: 特級硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ の133 gを500 mlの水に溶かし, 330 mlの硫酸を加えて1 lに希釈する。

ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液(0.02M): 市販特級品の540 mgを溶かして100 mlとし, カッ色ビンに貯えた。

四フッ化ウラン: 原子燃料公社および横沢化学(株)製のものを数種類用いた。

II. 定 量 操 作

約600 mgの試料を100 mlのコニカルビーカにはかりとり, 正確に50 mlの重クロム酸カリウム標準溶液および硫酸アルミニウム-硫酸混合溶液の10 mlを加え, 時計皿でおおって湯浴上約80°Cで加熱溶解する。乾燥した粉末状の試料は約10分間で溶解するが, 塊状の溶けにくい試料もガラス棒でつぶしてやれば約20分

* 日本原子力研究所 (Anal. Chem. Lab., Japan Atomic Energy Res. Inst.)

間で溶解させることができる。

放冷ののちビーカの内壁を少量の水で洗い、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液の3,4滴を加え、硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液で未反応の6価クロムを滴定し、暗青色をもって終点とする。この場合重クロム酸カリウム標準溶液の1 mlは11.90₄mgのウランに相当し、四フッ化ウラン中の4価ウランの含有量はつぎの式で計算される。

$$U(\%) = \frac{(50 - ab) 11.90_4 \times 100}{S} \quad (\%)$$

ただし、 a : Fe(II)標準溶液の所要量(ml)

b : Fe(II)標準溶液の1 mlに相当する
重クロム酸カリウム標準溶液(ml)

S : 試料採取量(mg)

Ⅲ. 諸 検 討

四フッ化ウランは酸化剤の存在する酸性溶液中でも比較的安定であり、酸化分解して溶解するためには加熱する必要がある。New Brunswick Laboratory⁽²⁾では酸化剤として硫酸第二セリウムを用いているが、この場合試料の溶液には約1時間も煮沸する必要がある、また溶解中に添加した硫酸第二セリウムが一部酸化される。この影響をさけるために四フッ化ウランの標準試料を用いて補正を行なっている。

著者らはアルミニウムがフッ素と安定な錯陰イオンをつくることに着目し、アルミニウムイオンを添加することにより比較的低い温度で短時間に試料を溶解させることができた。しかし、四フッ化ウランを重クロム酸カリウムを加えず、6M硫酸-0.2M硫酸アルミニウム混合溶液で溶解したあとから重クロム酸カリウム

Table 1 Dissolution of uranium tetrafluoride with aluminum sulfate-sulfuric acid mixture†

Sample taken(mg)	0.1 N K ₂ Cr ₂ O ₇ st. soln. wanted(ml)	U(Ⅳ) found (mg)	(%)
189.5	11.58	137.8	72.72
305.3	20.06	252.6	71.60
542.6	30.99	368.9	67.99
710.3	41.23	490.8	69.10
Mean 70.35††			

After dissolution, titration with K₂Cr₂O₇ was made.

† 0.2 M Al₂(SO₄)₃-6 M H₂SO₄ 10 ml

†† The value obtained by the proposed method is 72.83% (Table 3).

標準溶液を過剰に加え、Fe(II)標準溶液で逆滴定して4価ウランを定量すると、Table 1に示すように低値を与える。これは溶解の際に一部が空気酸化をうけるものと考えられる。なお、4価ウランは酸性溶液中では比較的安定であり、約0.5M硫酸酸性溶液中では溶解後少なくとも20時間は変化は認められなかった。

1. 重クロム酸カリウム標準溶液の安定性

上述のように硫酸酸性アルミニウム溶液による試料の溶解法は定量値にバラッキと低値を与えるので、重クロム酸カリウム標準溶液を溶解前に加えることにした。そこでこのものの溶解条件下での安定性を検討した。0.1N重クロム酸カリウム標準溶液20.00 mlを硫酸およびアルミニウムの種々量の混合溶液中で75°~85℃に約20分間加熱し、放冷後Fe(II)標準溶液で滴定した。Table 2に示すようにいずれの場合についても標準溶液の力価に変わりなく、本法の溶解条件下では重クロム酸カリウム標準溶液は全く安定であることがわかった。

Table 2 Stability of 0.1 N potassium dichromate standard solution† in various solutions

Solution 6MH ₂ SO ₄ 0.2M Al soln. (ml)	0.1N Fe(II) st. soln. wanted (ml)	Cr(Ⅵ) st. soln/ Fe(II) st. soln.
-	-	19.53
5	-	19.52
10	-	19.54
15	-	19.57
20	-	19.61
-	5	19.55
-	10	19.55
-	15	19.54
-	20	19.52
5	10	19.52
5	20	19.55
10	10	19.52
10	20	19.51
20	10	19.55
20	20	19.50

Each solution was heated to 75° to 85°C for about 20 min.

† Twenty milliliters of solution was tested.

2. 試料採取量

四フッ化ウランの採取量に応じて少過剰の重クロム酸カリウム標準溶液を加え、硫酸アルミニウム-硫酸混合溶液10 mlで溶解したのち未反応のCr(Ⅵ)をFe

(Ⅱ)標準溶液で滴定し、4価ウランを定量した結果をTable 3に示す。試料の採取量に関係なく4価ウランの含有率は一定であった。

Table 3 Dissolution and determination of uranium tetrafluoride using proposed method

Sample taken (mg)	0.1NK ₂ Cr ₂ O ₇ st. soln. (ml)		U(W) found	
	added	wanted	(mg)	(%)
206.8	20.00	12.63	150.3	72.86
294.3	30.00	17.96	213.8	72.65
303.8	30.00	18.63	221.8	73.01
447.5	40.00	27.39	326.0	72.85
500.3	40.00	30.68	365.2	73.00
510.3	40.00	31.88	371.1	72.74
701.5	60.00	42.94	511.1	72.86
			Mean	72.83

3. アルミニウム量

アルミニウムの添加は溶解時間を短縮し、ガラス器具をフッ素による侵食から防ぐことができるが、その4価ウランの定量結果に及ぼす影響を検討した。一定量の重クロム酸カリウム標準溶液の存在下硫酸濃度を6Mとし、種々の量の硫酸アルミニウムを加えて試料を溶解し、前述の方法に従って4価ウランを定量した結果、0.2M硫酸アルミニウム溶液の20 mlまでは全く影響のないことがわかった。本法では溶解時間などを考慮して、充分な量として0.2M溶液の10 mlを硫酸との混合溶液として用いた。

Ⅶ. 分 析 例

本法により3種の四フッ化ウラン中の4価ウランの

定量を行なった結果は、Table 4に示すように満足すべきものであった。

Table 4 Examples of determination of U(W) in uranium tetrafluoride

Sample	Sample taken (mg)	0.1NK ₂ Cr ₂ O ₇ st. soln. wanted (ml)	U(W) found	
			(mg)	(%)
A	251.3	15.42	183.5	73.02
	250.0	15.29	182.0	72.86
	612.5	37.41	445.3	72.70
	513.6	31.42	374.0	72.82
			Mean	72.85±0.13
B	250.7	15.90	189.3	75.51
	492.1	31.56	375.7	76.34
	595.7	38.05	452.9	76.03
	698.7	45.00	535.6	76.80
			Mean	76.17±0.54
C	323.0	6.94	82.6	25.57
	383.2	8.30	98.8	25.78
	557.5	12.32	146.6	26.29
	836.8	18.21	216.8	25.91
			Mean	25.89±0.30

(1961年 8月5日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) 本島健次, 岡下 宏, 勝山和夫: 本 誌, **2**, No.6, 313 (1960).
- (2) C. J. RODDEN: *US. AEC Rept. TID-7003*, 29 (1956).