

T
N841-71-05

本資料は 年 月 日付で登録区分、
変更する。
2001. 6. - 6

[技術情報室]

インドフェノール光度法によるジルコニウム合金 中の微量窒素の定量

The spectrophotometric determination of trace nitrogen in Zircaloy
using indophenol

1971年3月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

(1971年2月)

区分

2001.6.6

変更表示

インドフェノール光度法によるジルコニウム合金中の微量窒素の定量

実施責任書 西谷 隆夫(技術部分析課)

報告者 辻 信雄(")

大内 義房(")

和田 幸男(")

期間 1970年4月～1970年12月

目的 従来の窒素の定量方法である水蒸気蒸留－ネスラー光度法は感度、再現性、分析時間などに問題があった。これらの問題を解決するためにインドフェノール光度法による窒素の定量方法を検討した。

要旨 ジルコニウム合金中のこん跡窒素を定量するため、試料を溶解後、クエン酸ナトリウムを加えてジルコニウム、スズなどをマスキングしたのち、直接アルカリ性フェノール試薬、次亜塩素酸ナトリウムを添加し、増感剤としてニトロブルシドナトリウムを加えて発色させ、波長 $635\text{m}\mu$ で吸光度を測定し窒素を定量する方法について検討し、その分析方法を確立した。この方法は水蒸気蒸留による分離操作を省略でき、分析時間を短縮できる。またネスラー法、チモール法などに比較して低濃度の窒素を定量できる。

1. 緒 言

近年原子炉用の燃料被覆材であるジルコニウム合金中の窒素の定量法の開発が望まれている。従来のアンモニアの定量法として、水蒸気蒸留で分離したのち、滴定法、ネスラー法などが用いられていたが、この方法は精度、定量下限などに難点がある。高感度の窒素の定量法としてすでに橋谷⁽¹⁾らはチモール光度法によってジルコニウムおよびジルカロイ中の窒素の分析方法を確立している。我々は BOLLETER⁽²⁾ や中井⁽³⁾ らによる報文を橋谷らの方法に応用して、インドフェノール法によってジルコニウムおよびジルカロイ中の窒素を定量する方法を検討した。この方法は水蒸気蒸留操作などを必要としないだけでなく、感度、精度の点でも満足すべきものであり、チモール法に比較しても約 30% 高い感度で窒素を迅速に定量でき、窒素 $44 \mu\text{g}$ に対して変動係数は 2.4% であった。

2. 試薬および装置

- 1) ほうふつ化水素酸溶液：ふつ化水素酸 100mL にほう酸 50 g を加えて溶解し、蒸留水を加えて 500mL に希釈する。
- 2) アルカリ性フェノール試薬：フェノール 625 g をメチルアルコール 200mL に溶解し、アセトン 185mL 加えたのちメチルアルコールを加えて 1 L とする。別に水酸化ナトリウム 270 g を蒸留水で溶解し 1 L とする。この溶液 40mL を各々、メスフラスコにとり、良く混合し、蒸留水を加えて 100mL とする。この溶液は変色するので使用のつど作成する。
- 3) 次亜塩素酸ナトリウム溶液：次亜塩素酸ナトリウム（約 10%）の有効塩素を求め、適当に蒸留水で希釈して有効塩素 1.8% 溶液に調整する。
- 4) クエン酸ナトリウム溶液：(25W/V%)
- 5) 窒素標準溶液：精製塩化アンモニウム 0.382 g を蒸留水に溶解して正しく 1 L にする。この溶液 1mL は窒素 $10 \mu\text{g}$ に相当する。
- 6) pH-メーター：日立 M-3 型、ガス電極。
- 7) 分光光度計：日立 139 型

3. 定量操作方法

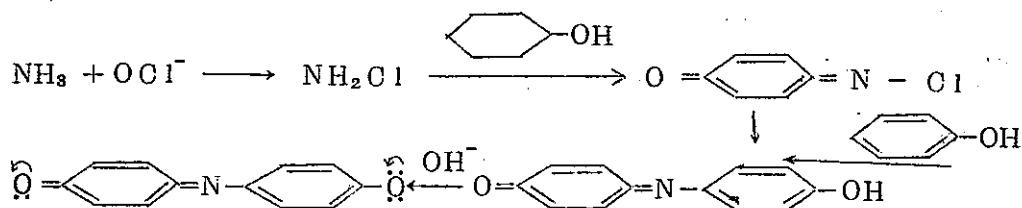
ジルコニウムおよびジルカロイ試料 0.5~1.0 g をビーカー (50 ml) にはかりとり、硫酸 (1+1) 2 ml, 塩酸 3 ml とほうふつ化水素酸溶液 5 ml を加えて水浴上で加熱溶解する。液上に不溶性物質が浮いた状態になつたら過酸化水素水 (30%) 1 ml 添加して不溶性物質を溶解するとともに鉄を酸化し、さらに加熱を続けて溶液が 1 ml になるまで蒸発する。クエン酸ナトリウム溶液 (25%) 20 ml 加えて、ふりませながら溶解する。ビーカーにスタラー用の回転子を加えて回転しながら、pH メーターを用い水酸化ナトリウム溶液 (5N) を加え pH を約 10 に調整する。次にアルカリ性フェノール試薬 4 ml, ニトロブルシドナトリウム溶液 (0.2%) 0.5 ml と次亜塩素酸ナトリウム溶液 (1.8%) 3 ml をすばやく加える。次に水酸化ナトリウム溶液 (5N) と硫酸 (1+5) を用いて pH を 12.0 ± 0.2 に調整する。メスフラスコ (100 ml) に移し入れ水を加えて標線まで希釈し、よく振り混ぜる。

1 時間以上放置したのち、プランクを対照として 635 m μ で吸光度を測定し、検量線から窒素量を求める。検量線は窒素 0~100 μ g を階段的にとり、以上記の操作に従って発色させ、窒素と吸光度との関係線を求めて作成する。

4. 実験および結果

4-1 吸収曲線の作成

定量操作法に従って発色させ吸収曲線を作成して Fig-1 に示した。Fig-1 に示すように 625~635 m μ に最大吸収をもち河村らの 625 m μ とほぼ一致している。アンモニアの発色反応は数段階の反応をもつて行なわれるといわれている。はじめにアンモニアと次亜塩素酸ナトリウムが反応してクロラミンを生成し、このクロラミンはフェノールと反応してキノンクロラミンを生成する。これが他のフェノールとカップリングし、黄色の重合したインドフェノールを作り、アルカリと反応してインドフェノールブルーを生成する。



4-2 次亜塩素酸ナトリウムの濃度による影響

窒素 40 μ g にフェノール試薬 4 ml を加えた溶液に次亜塩素酸ナトリウム溶液 0.5~7 ml

を添加して発色させ、次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度と吸光度の関係をFig-2に示した。この結果、次亜塩素酸ナトリウム溶液3mlを添加したときに最大吸収を示し、3ml以上添加すると吸光度が次第に低下してくる。従って次亜塩素酸ナトリウム溶液は3ml添加することにした。

4-3 アルカリ性フェノール試薬の濃度による影響

次亜塩素酸ナトリウムと同様にしてアルカリ性フェノール試薬の濃度による影響を検討した。次亜塩素酸ナトリウム溶液3mlにフェノール試薬を段階的に加え発色させた結果をFig-3に示した。この結果アルカリ性フェノール試薬が4mlで最大吸収を示し、過剰に添加すると次第に吸光度が低下することがわかった。河村らは増感剤としてニトロブルシドナトリウム溶液を添加している。我々もニトロブルシドナトリウム溶液を添加して検討した結果、増感剤を添加することにより、約3倍増感されることがわかった。このニトロブルシドナトリウム溶液の添加量による影響についてFig-4に示した。この結果、ニトロブルシドナトリウム溶液(0.2%)0.2ml~1.0mlの間では一定であるが、過剰に添加すると吸光度が低下することがわかった。

4-4 pHによる影響

発色試薬を添加するときの溶液のpHと発色後の溶液のpHについて検討し、その結果をFig-5, 6に示した。Fig-5は発色剤のpHによる影響であり、pH8~12の間では影響がない。しかしFig-6に示すように発色後のpHについては大きな影響があることがわかった。図に示すようにpHが増加するに従って吸光度が増加しpH12で最大吸収を得るがpH12以上になると吸光度が低下してくる。従って発色後のpHは12.0±0.2にpHメーターで調整することにした。

4-5 フェノール試薬と次亜塩素酸の添加時間間隔について

インドフェノール系による光度法はpH、試薬の添加時間間隔に影響することが大きいといわれている。Fig-7はフェノール添加後次亜塩素酸ナトリウム添加までの時間による影響であり、検討の結果、添加間隔が長くなるに従って次第に吸光度が低下する。しかし分析操作上あまり問題ではなく、できるだけすばやく添加することが望ましい。

4-6 経時変化

Fig-8に示すよう発色試薬を添加後、吸光度は次第に増大し約1時間後安定する。その後2時間までは全く変化しない。又温度に影響についても検討したが、温度が高いほど短時

間で最大吸収を示すが吸収度の低下も早く、温度が高いほど影響が大きい。室温で操作すればあまり問題はなかった。

4-7 マスキング剤の使用について

橋谷らはジルコニウム及びジルカロイ中の窒素を直接クエン酸アンモニウムをマスキング剤として添加し、水蒸気蒸留分離をせずチモール法で定量している。我々もジルコニウムおよびジルカロイの添加成分元素である、ジルコニウム、すず、鉄、ニッケル、クロムの水酸化物沈殿を防ぐためクエン酸アンモニウムをマスキング剤として使用した。

Fig-9 に示すようにクエン酸アンモニウム溶液(25%) 10mL~40mL の間では添加量による影響がなく、試料 1 g についてクエン酸アンモニウム溶液(25%) 20mL で充分であった。

4-8 他元素の影響について

ジルコニウムおよびジルカロイ中に含まれている元素を対象にして他元素による影響について検討し、Table-1 に示した。この結果、すず、鉄、ニッケル、クロムが 10mg 含まれても影響がなかった。アルミニウム、銅が 1mg 存在すると影響があるが、ジルカロイ中には数 μg 程度なので分析上問題にはならない。

4-9 分析例

N.B.S 化学分析用ジルカロイ-2 標準試料と JAERI 化学分析用ジルカロイ-2 試料を用いて分析した結果を、他法による分析値と比較して Table-2 に示した。この結果、JAERI-Z8 についてはチモール法でおこなった分析値とよい一致をみた。N.B.S-360a についても表示値が 43 ppm なのでよく一致している。

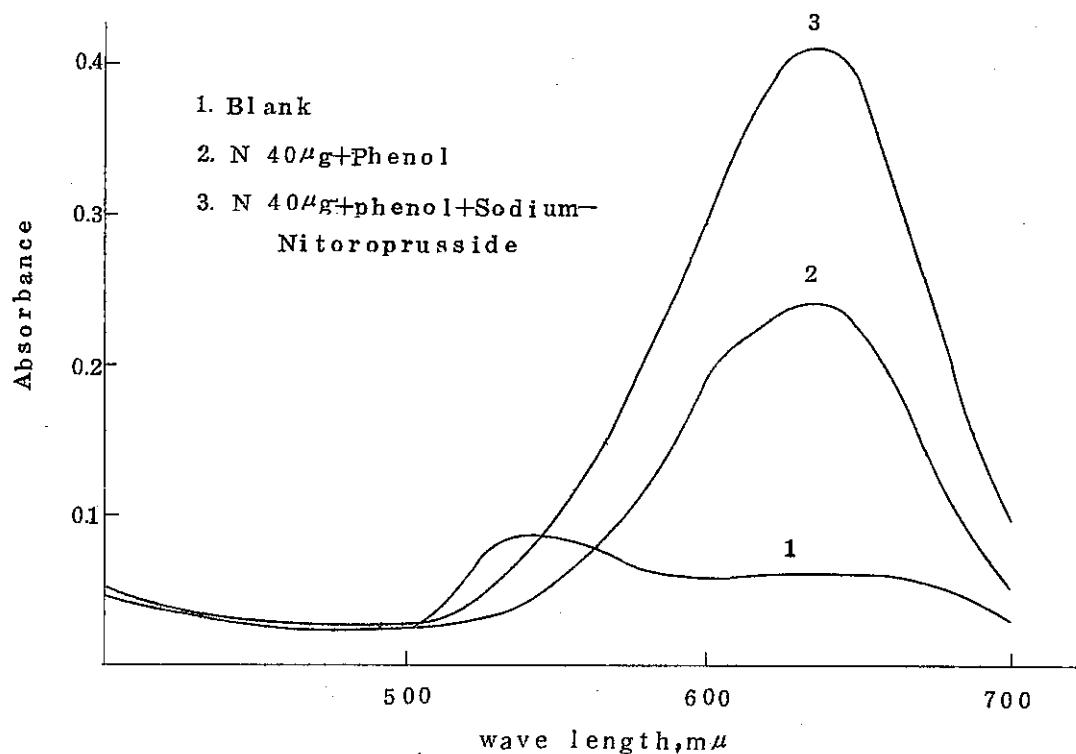


Fig-1. Absorption spectrum of indophenol blue

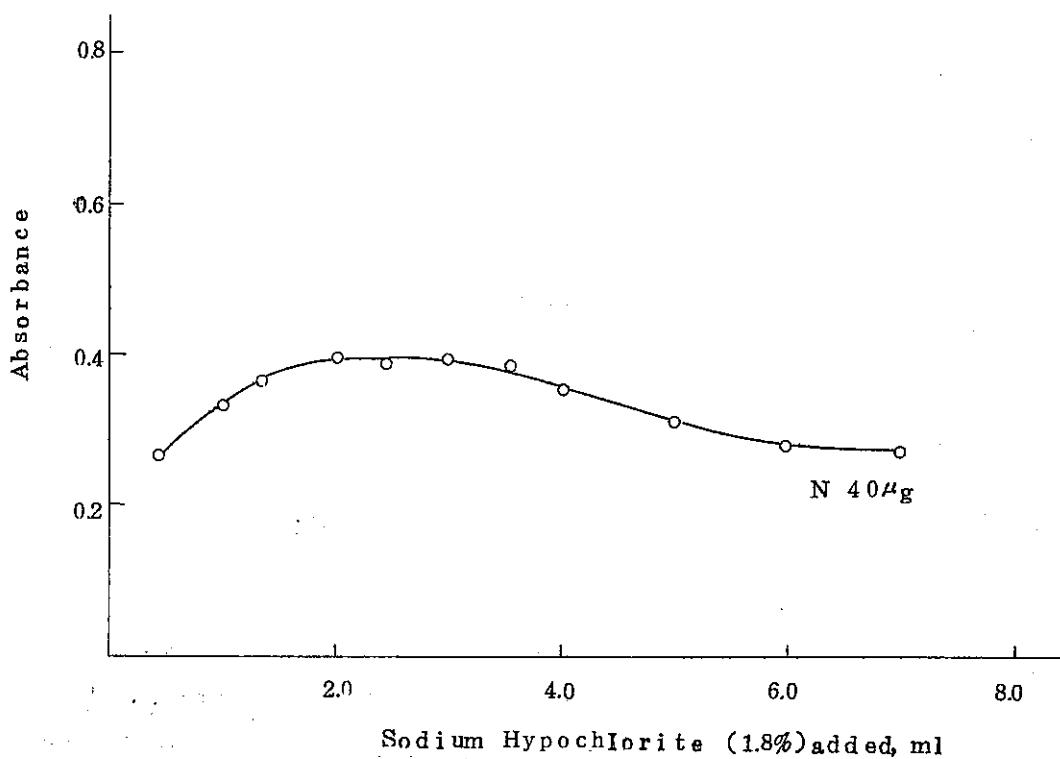


Fig-2. Effect of added amount of Sodium Hypochlorite on the absorbance

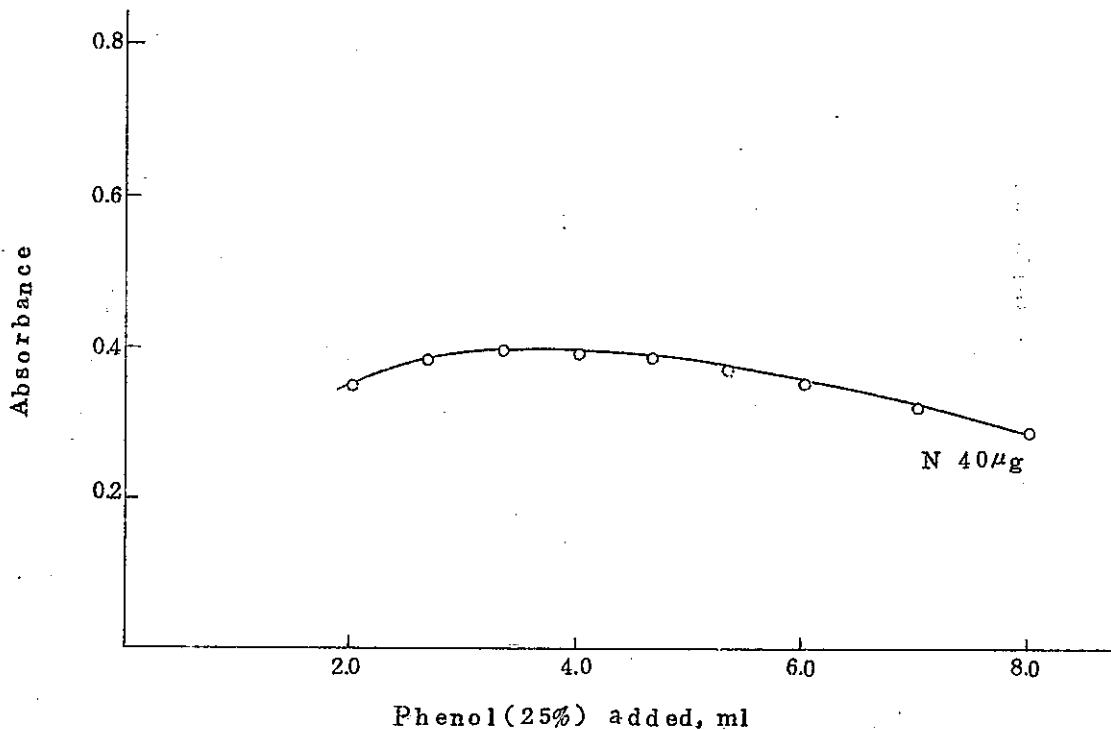


Fig-3. Effect of added amount of phenol on the absorbance

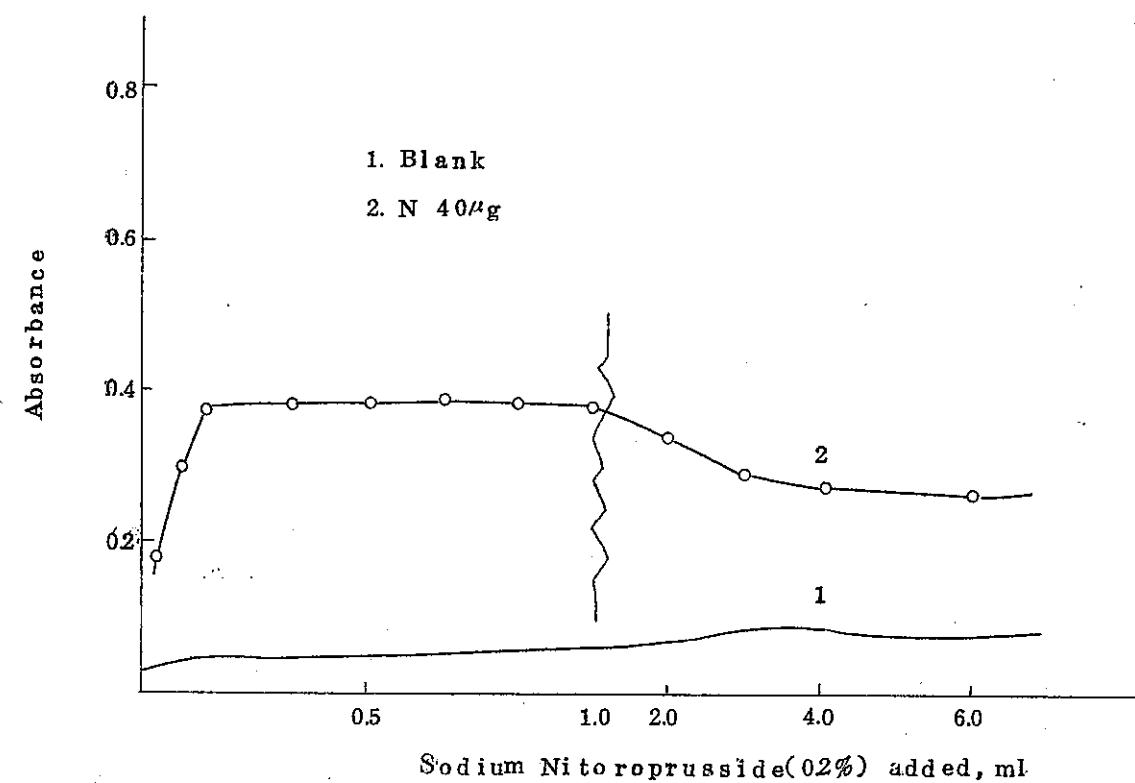


Fig-4. Effect of sodium Nitroprusside on the absorption of the colored solution

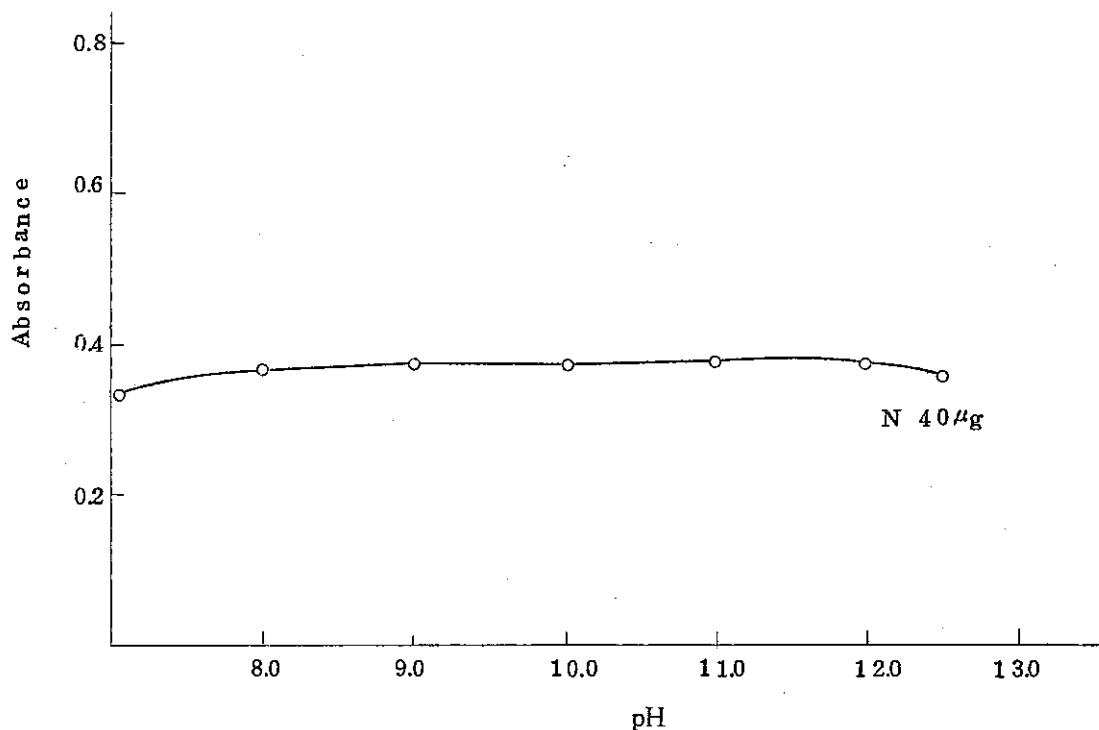


Fig-5. Effect of pH on the absorbance before addition
of Phenol reagent

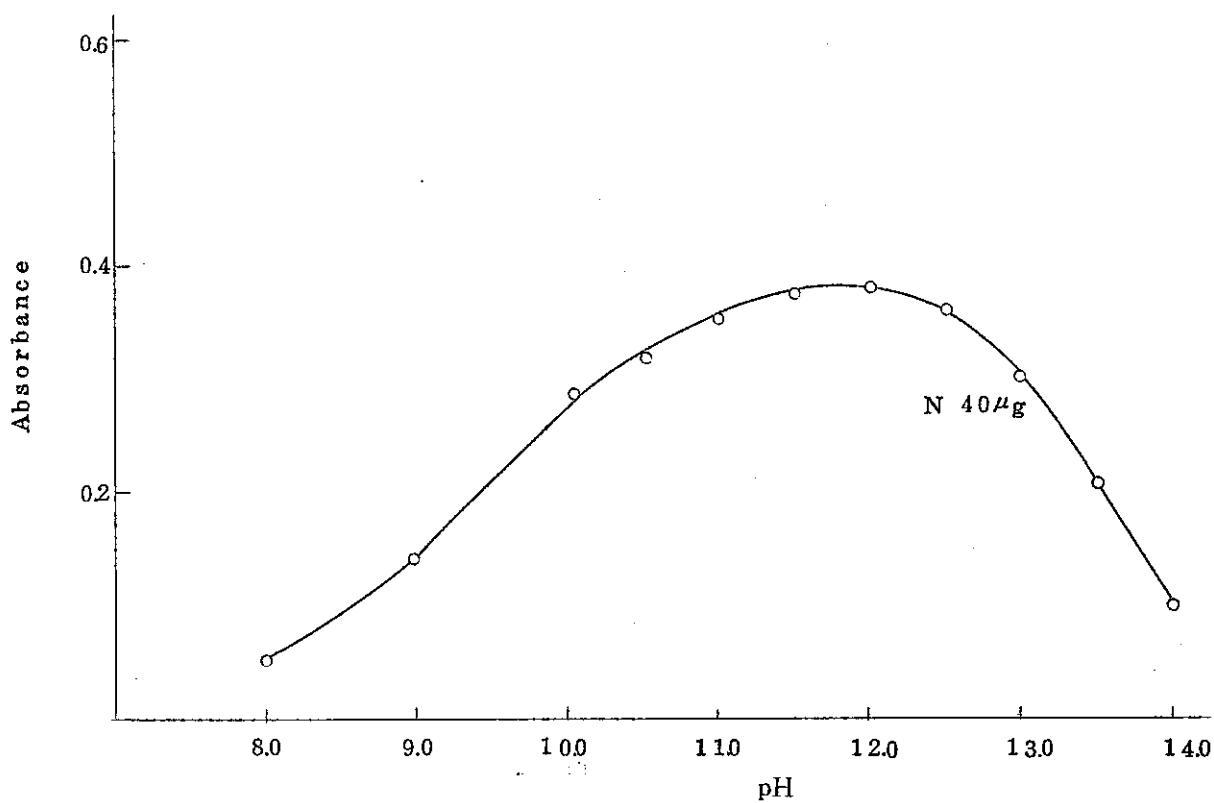


Fig-6. Effect of pH on the absorbance

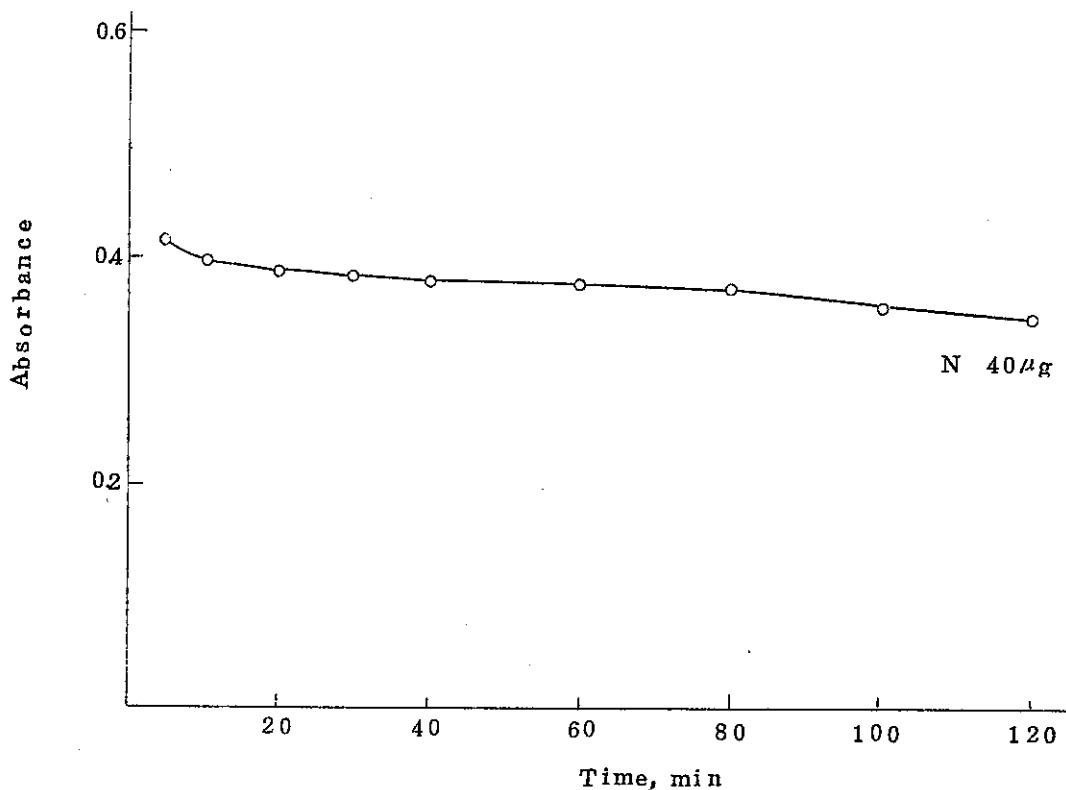


Fig-7. Effect of time interval between the addition of Phenol reagent and Sodium Hypochlorite on the absorbance

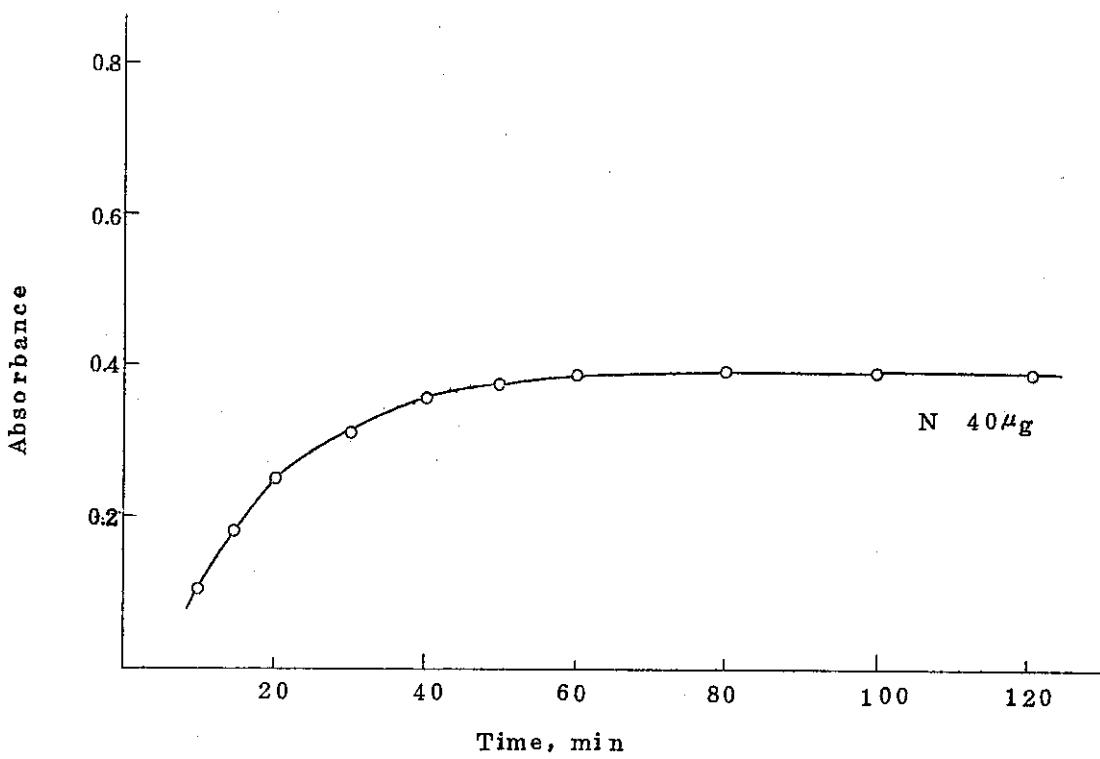


Fig-8. Effect of standing time on the absorption

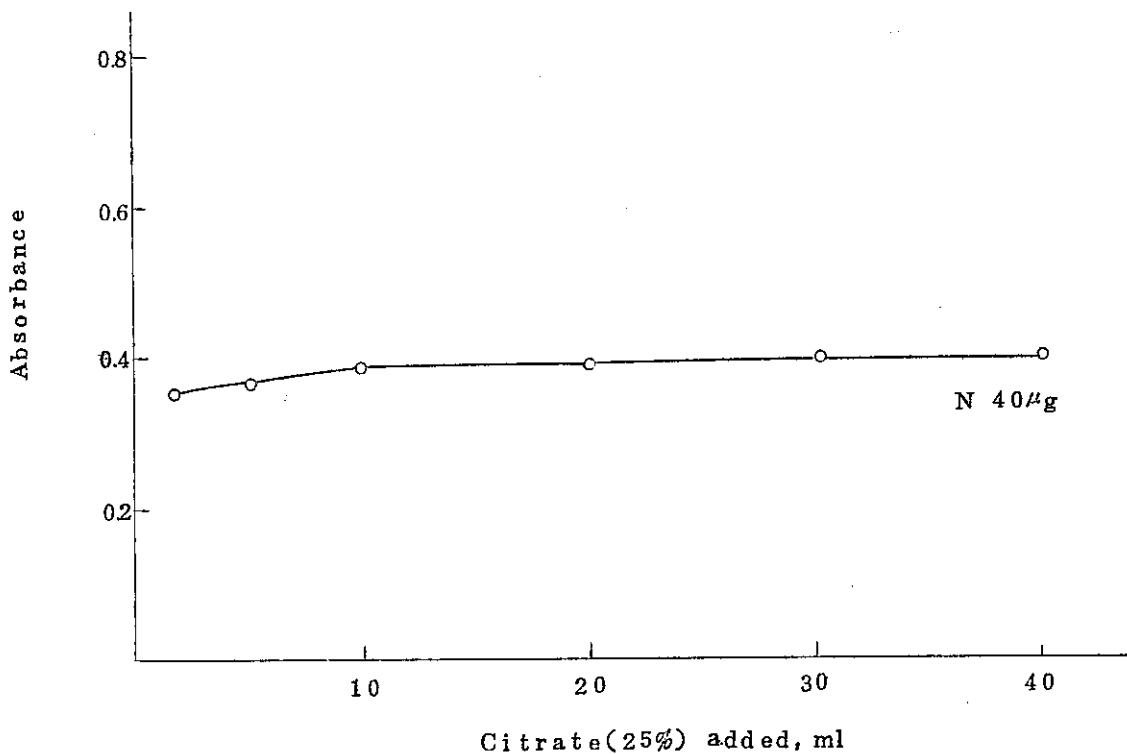


Fig-9. Effect of added amount Sodium Citrate on the absorbance

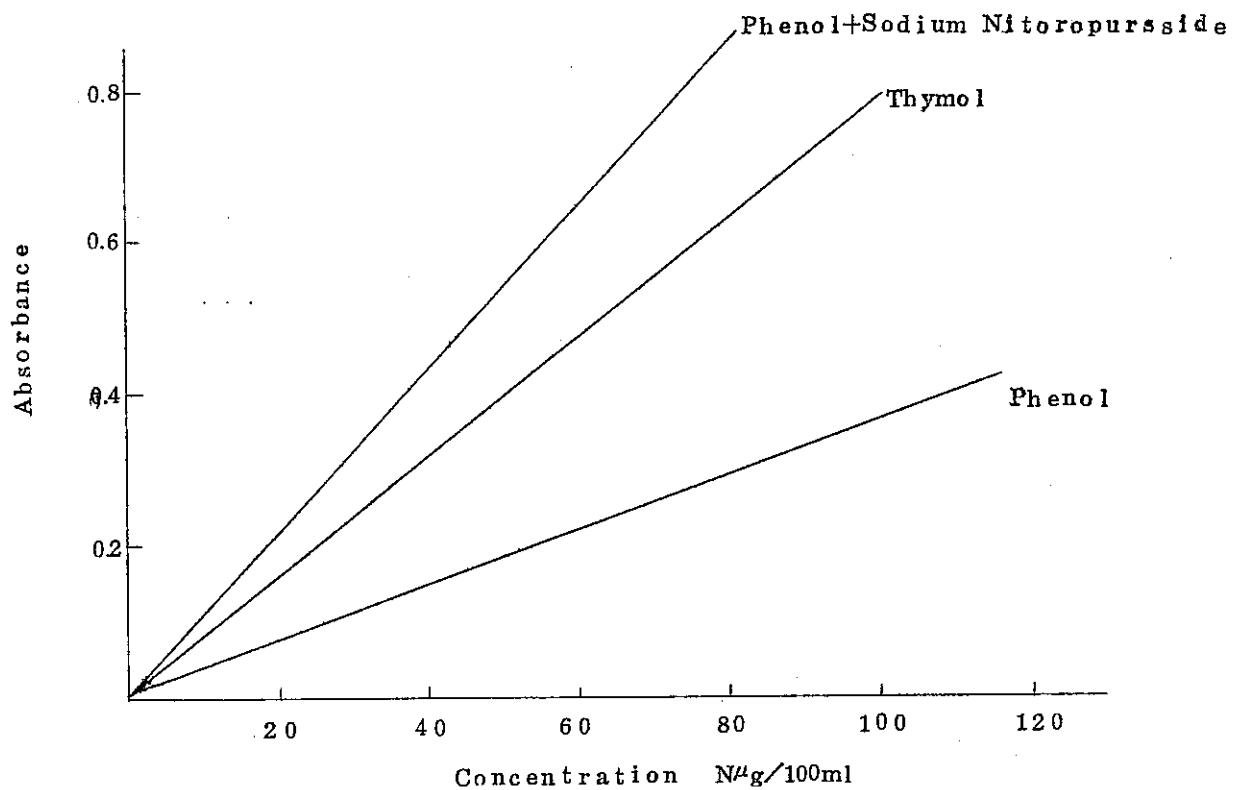


Fig-10. Calibration curve

Table-1 Effect of foreign ions.

Element	Impurity added (mg)	N-added (μg)	Recovery of N (μg)
Ni	10.00	40.00	41.4 ₅
Cr	10.00	"	40.0 ₉
Fe	10.00	"	42.0 ₀
Sn	20.00	"	42.4 ₅
Ni	1.00	"	40.8 ₂
Cr	"	"	41.0 ₀
Fe	"	"	40.8 ₂
Sn	"	"	40.0 ₀
Co	"	"	39.0 ₉
Mg	"	"	40.4 ₅
Ti	"	"	41.3 ₆
Al	"	"	46.1 ₈
Mn	"	"	38.8 ₂
Nb	"	"	41.6 ₄
Cu	"	"	36.3 ₆
Al	0.01	"	41.5 ₄
Cu	0.01	"	39.8 ₂

Table-2 Analytical results.

Sample	N - found (ppm)		
	this method	thymol method	J.I.S. method
Zircaloy, standard sample, J A E R I - Z 8	28.6	28.9	28.0
	27.3	28.9	32.0
	28.1	29.3	29.0
	28.0	28.3	
	28.1	28.1	
Zircaloy, standard sample, N B S - 3 6 0 a	45.3		
	45.5		
	43.8		
	43.3		
	42.8		

5. 結 語

従来のネスラー法に比較すると Fig-10 に示すように低濃度の窒素を測定でき再現性のよい結果を得た。この方法はチモール法と分析操作が良く似ており、分析操作が簡単になり分析時間も短縮することができた。またチモール法に比較してインドフェノール法は約 30% 増感される。

参 考 文 献

- 1) 橋谷・吉田： 分析化学 19, 1564 (1970)
- 2) W.T. BOLLETER, C.J. BUSHMAN and P.W. TIDWELL: Anal. Chem. 33, 592 (1961)
- 3) 中井・土犀： 分析化学 10, 387 (1961)
- 4) J.A. RUSSEII: J. Biol. Chem. 166, 457 (1944)
- 5) GORDON FELS, ROGER VEATCH: Anal. Chem. 31, 451 (1959)
- 6) 河上・阪上・大八木： Atomic Fuel Corporation 17, 149 (1964)
- 7) E.D. NOBLE: Anal. Chem., 27, 1413 (1955)