

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. -6

[技術情報室]

陰イオン交換分離—スルホサリチル酸吸光光度法による ジルコニウム・ニオブ合金中のチタンの定量

Determination of Traces of Titanium in Zr-Nb Alloys
by Anion Exchange - Photometric Method.

1972年6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

陰イオン交換分離 — スルホサリチル酸吸光光度法
によるジルコニウム・ニオブ合金中のチタンの定量



実施責任者 佐藤 均
報告者 辻 信雄
和地 勇
酒井 文 明

期 間 1971年10月1日～1972年3月31日

目 的 新型転換炉の圧力管材として使用されるジルコニウム・ニオブ合金中のチタンの定量

要 旨 新型転換炉の被覆管、圧力管、カランドリア管などに各種ジルコニウム合金が用いられている。ジルコニウム・ニオブ(2.5%)合金は圧力管材として用いられ、本合金の受入検査および試験計画に伴う分析成分の一つとしてチタンは欠くことのできない元素である。

ところが、本合金成分のニオブの著しい加水分解性質のため、他の合金で用いられているチタン定量法を本合金に適用することはできない。そこでわれわれはニオブの妨害を陰イオン交換樹脂を用いて除去した後、チタンを吸光光度法により定量する方法を確立した。

本報で確立したニオブの妨害除去法は、本合金の他の成分分析にも広く活用できる可能性も明らかになった。

目 次

1. 緒 言	1
2. 試薬および装置	1
3. 分析操作	2
4. 検討実験	3
4-1 スルホサリチル酸による吸光光度法の基礎条件	3
4-1-1) 吸収曲線と波長の選定	3
4-1-2) 発色時におよぼす硫酸濃度の影響	3
4-1-3) チタン-スルホサリチル酸錯塩の安定性	3
4-1-4) 発色試薬の添加量	6
4-1-5) 共存元素の影響	6
4-1-6) 検量線の作成	6
4-2 イオン交換分離条件	6
4-2-1) ニオブのイオン交換分離	6
4-2-2) ニオブの吸着条件	9
4-2-3) 洗浄効果におけるニオブの流出	9
4-2-4) 洗浄液量によるチタンの回収	10
5. 分析精度および分析例	11
6. 結 語	12
7. 文 献	12

1. 緒 言

近年核燃料被覆管材として使用されているジルカロイ-2中の主成分および不純物元素の化学分析法についてはかなり研究・開発されてきているが、圧力管などの原子炉材料として使用されるジルコニウム・ニオブ合金(2.5%)中の不純物元素の分析法についての報告は少ない。分析する元素によっては、ジルカロイ-2と同じ方法を適用することができるがチタンの場合はニオブが妨害して適用することができない。微量チタンの分析方法として、過酸化水素^{1, 2)}、チロン²⁾、チオシアン酸塩^{2, 3)}、スルホサリチル酸^{4, 5)}、およびジアンチピリルメタン^{5, 7)}などの吸光度法が一般的に用いられているが、いずれの方法もニオブが含まれると妨害して定量が不可能である。ニオブの分離法としては、JIS法に規定されている亜硫酸ナトリウム-タンニン酸による加水分解法⁸⁾、フッ化水素酸系から有機溶媒抽出を用いる方法^{9~12)}およびイオン交換分離^{7, 13, 14)}等が報告されている。JIS法はチタンの一部が沈殿中に共沈する反面ニオブの一部は可溶性となって溶液中にとどまってしまう。また溶媒抽出法は抽出時における分析器具および抽出後の処理が完全でないと満足すべき結果が得られないために後者によるイオン交換分離法の検討を行うことにした。すなわち、硝酸-フッ化水素酸系から陰イオン交換樹脂によりニオブを吸着分離したのち、発色試薬としてスルホサリチル酸を加え、チタンを呈色する吸光度法について種々の条件の検討を行ったところ満足すべき結果が得られたので報告する。

2. 試薬および装置

- 1) 硝 酸
- 2) 硫 酸 (1 + 1)
- 3) フッ化水素酸 (1 + 1)
- 4) 水酸化カリウム溶液 (10%)
- 5) 硝酸-フッ化水素酸溶液 (6MHNO₃ - 5MHF)

硝酸 430 ml にフッ化水素酸 190 ml を注意しながら除々に加え水で 1 ℓ とする。

- 6) スルホサリチル酸溶液 (10%)

スルホサリチル酸 25.0 g をビーカー (500 ml) にはかりとり、硫酸約 200 ml に溶解する。おだやかに加熱すると溶解は促進される。冷却後メスフラスコ (250 ml) に移し硫酸で標線までりすめよく振り混ぜる。

- 7) 標準チタン溶液

金属チタニウム (純度 99.6% 以上) 0.100 g を白金ざらにはかりとり、硫酸 (1 + 1) 20 ml を加え、金属が溶解するまでフッ化水素酸をゆっくり滴下する。白金ざらの側壁を水で洗い流したのち、加熱濃縮して硫酸の白煙を発生させる。冷却後硫酸 (1 +

1) 20 mlを注意して加え、さらに冷却したのちメスフラスコ(1ℓ)に移し入れて水で標線までうすめよく振り混ぜる。この溶液10 mlをメスフラスコ(100 ml)に正しく分取し、硫酸(1+9)で標線までうすめる。この溶液1 ml中にはチタン10 μgを含有する。

8) 陰イオン交換樹脂カラム

ポリエチレン管(内径10 mm, 長さ200 mm)の一端を引き伸ばして細くして、一方にポリエチレンロートを取り付けたものに(Fig. 1), 水でほぐしたテフロンウールを軽くつめ、陰イオン交換樹脂(100~200メッシュ, ダイヤイオンSA 100分析用)の沈降後の高さが100 mmになるようにスラリーを流し込み、その上に水でほぐしたテフロンウールを軽くつめる。テフロンウールのつめかたを調節して毎分約1~2 mlの流速になるように調節する。次に水酸化カリウム溶液(10%) 30 ml, 水60 ml, 硝酸一フッ化水素酸溶液30 mlを順次流して調製する。

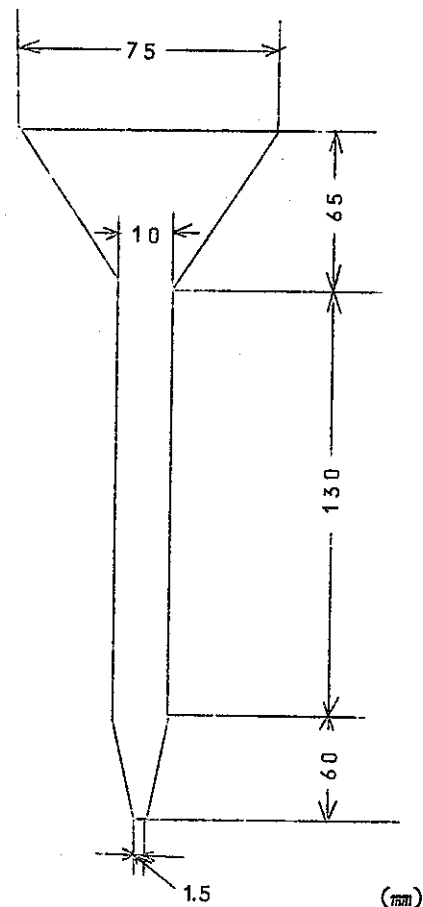


Fig. 1 Ion exchange column

9) 分光光度計

日立139型 20 mmセル

3. 分析操作

試料1 g^{注1)}をポリエチレンビーカー(100 ml)に正しくはかりとり、フッ化水素酸(1+1) 5 mlを加えたのちにポリエチレン製時計ざらでふたをする。試料が完全に分解したのち硝酸5 mlを加える。時計ざらとビーカーの内壁を硝酸一フッ化水素酸溶液5 mlで洗ってよく振り混ぜる。次に陰イオン交換樹脂カラムに試料溶液を流し、硝酸一フッ化水素酸溶液30 mlを3回に分けてビーカーを洗い、そのつど樹脂カラムに流す。流出液はすべてポリエチレンビーカー(200 ml)に受ける。この溶液に硫酸(1+1) 40 mlを加え水浴上で液量が約40~50 mlになるまで加温濃縮する。次に白金ざら(100 ml)に移し砂浴上で硫酸白煙が発生するまで加熱する。^{注2)}冷却後白金ざらの内壁を水で洗い再び加熱して白煙を10分間発生させる。^{注3)}室温まで冷却したのち硫酸を用いてメスフラスコ(50 ml)^{注4)}に移し入れてスル

ホサリチル酸溶液（10%）10 ml 加え硫酸で標線まで希釈してよく振り混ぜる。15分間放置したのち溶液の一部を20 mm^{注5}セルにとり、空試験液を対照に波長410 nmでの吸光度を測定してあらかじめ作成してある検量線を用いてチタン量を求める。

- 注 1) 試料採取量はニオブ30 mg, 鉄0.8 mg以下になるように採取する。
- 2) 溶液が茶かっ色になった場合は、冷却したのち過塩素酸2 mlを加えて硫酸白煙処理を行い、イオン交換樹脂を分解する。
- 3) 試料分解時に生成するフッ化物は妨害するので、これを除くためには硫酸白煙処理を十分に行う。
- 4) メスフラスコはとくに乾燥しなくてもよいが十分水を切ったものを用いる。
- 5) この時セル内の溶液が部分的な屈折率の差から吸光度測定値に誤差を与えることがあるのでセル内の溶液が光学的に均一であることを確認してからセルを光度計に挿入する。

4. 検討実験

4-1 スルホサリチル酸による吸光光度法の基礎条件

4-1-1) 吸収曲線と波長の選定

チタン50 μ gにスルホサリチル酸溶液（10%）10 mlを加え、硫酸で50 mlにし生成させたチタン-スルホサリチル酸錯塩、チタン50 μ gにジルコニウム1 g（チタン2 PPMを含む）を添加したチタン-スルホサリチル酸錯塩および空試験溶液の吸光度を測定し吸収曲線を求めた。結果はFig. 2に示すように吸収極大は410 nmにあり、またこの波長においてはベールの法則に従うことを確認した。従って吸光度は410 nmで測定することにした。

4-1-2) 発色時におよぼす硫酸濃度の影響

チタン50 μ gをそれぞれ一定量とり、硫酸濃度を段階的に変えて発色時におよぼす硫酸濃度の影響を検討した。結果はFig. 3に示すように硫酸濃度が15 M以上になると一定の吸光度を示した。従って硫酸濃度は厳密に調整する必要はないが、試料分解時に用いるフッ化水素酸の除去を効果的に行うために、またジルコニウムの加水分解をなくすためにほぼ濃硫酸に近い濃度で発色することにした。

4-1-3) チタン-スルホサリチル酸錯塩の安定性

発色試薬を添加したのち、チタン-スルホサリチル酸錯塩の経時変化について実験を行いその安定性を検討した結果をFig. 4に示した。硫酸は粘り性が大きい液体であるため発色試薬を加えて振り混ぜる際発生した気泡が止んだ時点の約15分後に測定を始め、その後2時間まで測定したところ一定の吸光度を示した。したがって吸光度は約15分後に測定

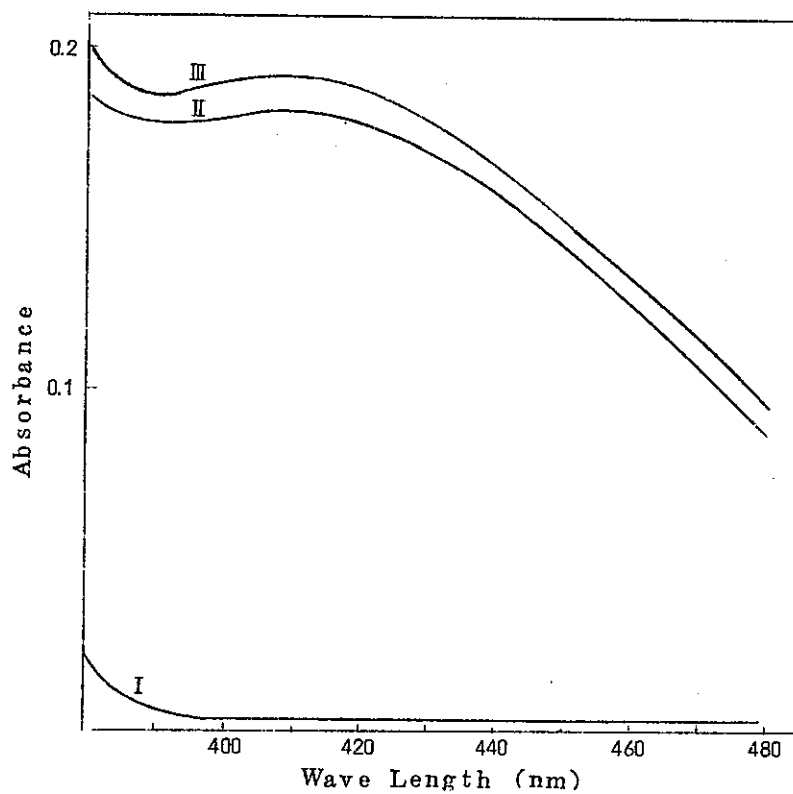


Fig.2 Absorption Curves
 I : Reagent Blank, II : Ti 50 µg
 III : Ti 50 µg + Zr1g, Reference: H₂SO₄

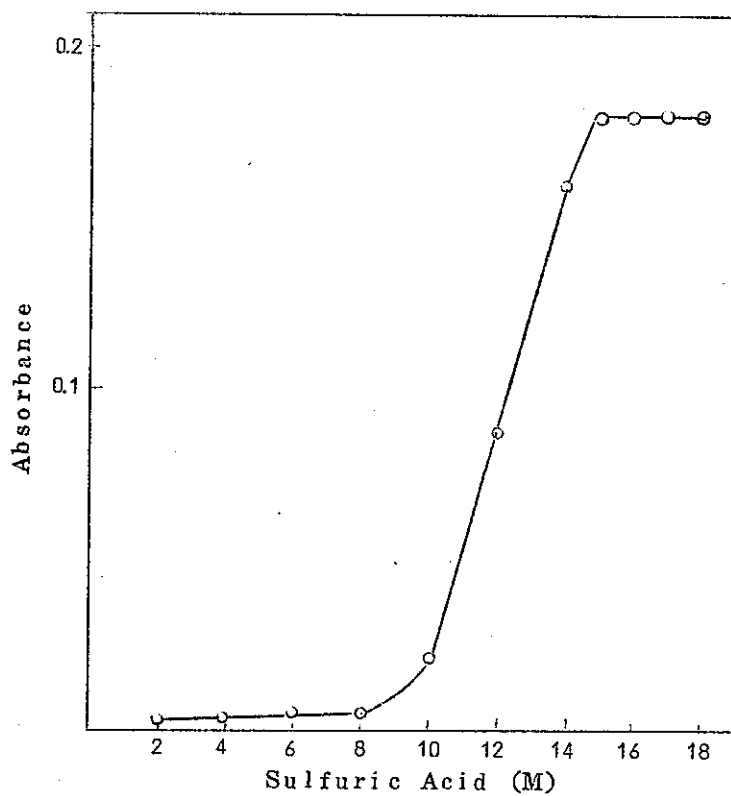


Fig.3 Effect of sulfuric acid concentration on absorbance of Ti-Sulfosalicylic Acid complex.
 Ti : 50µg added

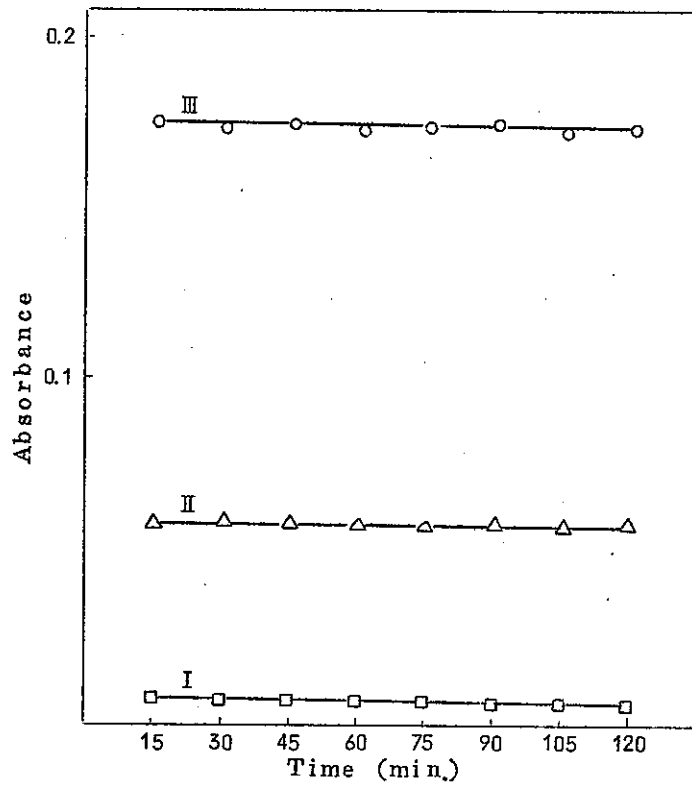


Fig. 4 Stability of Ti-Sulfosalicylic Acid complex.

I : Reagent Blank II : Ti 15 µg
 III : Ti 50 µg Reference : H₂SO₄

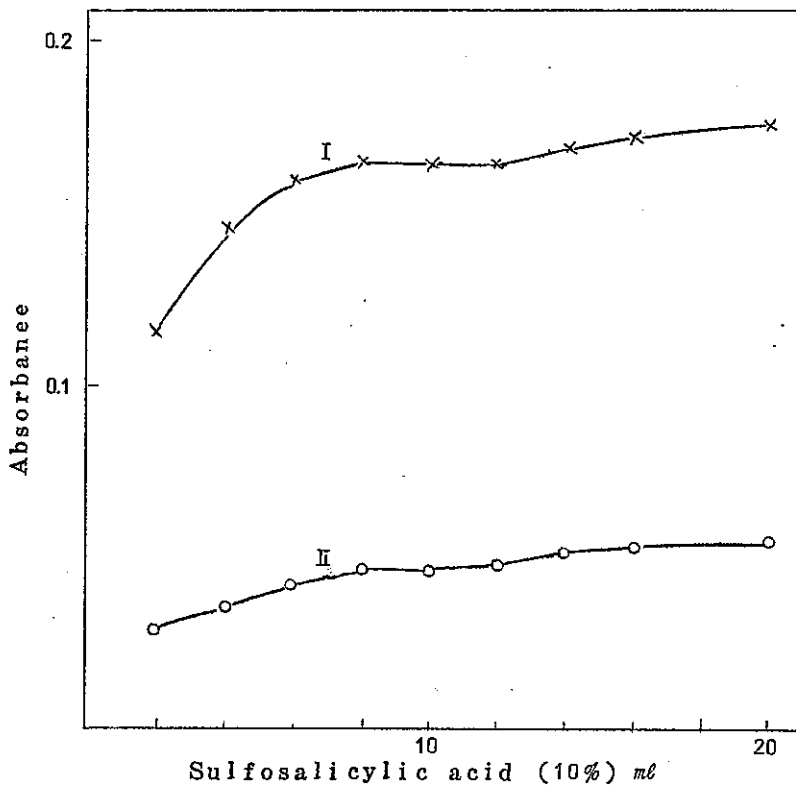


Fig. 5 Effect of the amounts of sulfosalicylic acid solution.

I : Ti 50 µg II : Ti 15 µg
 Reference : Reagent Blank

するように規定した。

4-1-4) 発色試薬の添加量

チタンの一定量に対してスルホサリチル酸溶液(10%)を段階的に添加しその影響を検討した。Fig. 5に示すように8~12 mlで一定の吸光度を示し12 ml以上になるとわずかながら増加する傾向がある。しかしこの増加はチタンの量を変化させても同じなので、吸光度が安定している範囲すなわち10 mlを発色試薬として加えることにした。

4-1-5) 共存元素の影響

スルホサリチル酸によるチタンの吸光度定量法における共存元素の影響について検討した。Table. 1に示すように、ジルコニウム 1,000 mg, クロム 0.5 mg, ニッケル 0.2 mg, スズ 0.2 mg, 銅 0.2 mg, ハフニウム 0.2 mg, マンガン 0.1 mgおよびアルミニウム 0.1 mgが共存しても影響はなかった。鉄は0.8 mgまでは影響ないが、それ以上になると漸次妨害する。鉄の妨害をなくすためにリン酸を加えてマスクする方法を検討したが満足する結果が得られなかった。ニオブはチタンと同様にスルホサリチル酸と錯塩を形成し発色した。

4-1-6) 検量線の作成

標準チタン溶液(10 µg/ml)から2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 mlをビーカー(100 ml)に正しく分取し硫酸(1+1)30 mlを加えて硫酸白煙を約10分間発生させる。室温まで冷却したのち硫酸を用いてメスフラスコ(50 ml)に移し入れ、スルホサリチル酸溶液(10%)10 mlを加えて硫酸で標線まで希釈してよく振り混ぜる。約15分間放置後空試験液を対照に吸光度を測定して、チタン量と吸光度との関係線を作成し検量線とした。結果はFig. 5に示したようにベールの法則に従い、チタン1 µg当りの吸光度は0.0034であった。

4-2 イオン交換分離条件

4-2-1) ニオブのイオン交換分離

Faris¹³⁾らは1~24 Mフッ化水素酸系から陰イオン交換樹脂を用いて50元素の吸着試験を行い、それぞれの分布係数 $(K_d = \frac{\text{樹脂1g当りの吸着したイオン当量数}}{\text{溶液1ml当りのイオン当量数}})$ を求めている。この報告によるとニオブ(V)およびジルコニウム(IV)はフッ化水素酸系で吸着されるが、チタンも同じく吸着されてしまう。Edmud¹⁴⁾らは、硝酸-フッ化水素酸系でFarisと同様な試験を行っている。ニオブ(V)は吸着されるが、ジルコニウム(IV)は吸着されない。チタン(IV)は3 M硝酸-0.2 Mフッ化水素酸系の混合液でわずかに吸着されると報告されているが、詳細な検討は行われていない。著者らはEdmudと同様な条件に着目し、硝酸-フッ化水素酸系から容易にニオブ(V)が吸着され、チタン(IV)が溶出する条件を検討することにした。

Table.1 Effect of the coexisting elements

Ti taken (μg)	Element added (mg)		Absorbance	Ti found (μg)	Difference (μg)
50.0	Al	0.05	0.170	50.1	+ 0.1
		0.10	0.169	49.8	- 0.2
	Cr	0.10	0.170	50.1	+ 0.1
		0.30	0.169	49.8	- 0.2
		0.50	0.173	50.6	+ 0.6
	Cu	0.10	0.172	50.5	+ 0.5
		0.20	0.169	49.8	- 0.2
	Fe	0.30	0.169	49.8	- 0.2
		0.50	0.170	50.1	+ 0.1
		0.80	0.170	50.1	+ 0.1
		1.00	0.180	53.0	+ 3.0
		2.00	0.194	57.0	+ 7.0
	Hf	0.10	0.171	50.2	+ 0.2
		0.20	0.170	50.1	+ 0.1
	Mn	0.05	0.170	50.1	+ 0.1
		0.10	0.171	50.2	+ 0.2
	Ni	0.10	0.171	50.2	+ 0.2
		0.20	0.169	49.8	- 0.2
	Nb	5	0.193	56.6	+ 6.6
		10	0.215	63.4	+ 13.4
		15	0.238	70.0	+ 20.0
		20	0.261	76.6	+ 26.6
		25	0.284	83.3	+ 33.3
		30	0.307	90.1	+ 40.1
		35	0.329	96.8	+ 46.8
		40	0.352	103.5	+ 53.5
	Zr	100	0.170	50.1	+ 0.1
		500	0.171	50.2	+ 0.2
		1,000	0.173	50.6	+ 0.6

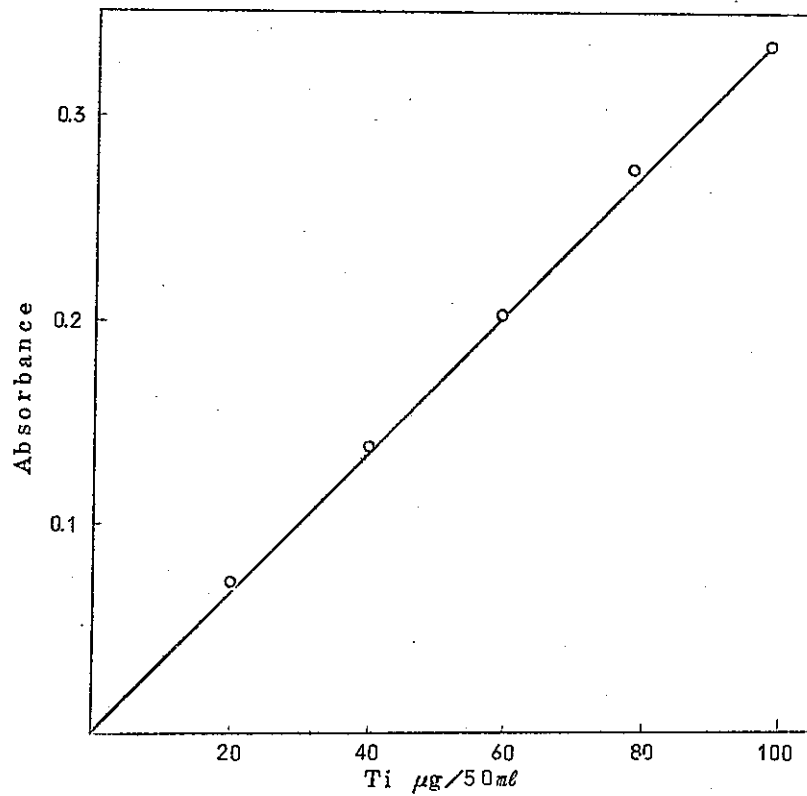


Fig. 6 Calibration curve
 Wave Length: 410nm, Cell: 20mm
 Reference: Reagent Blank

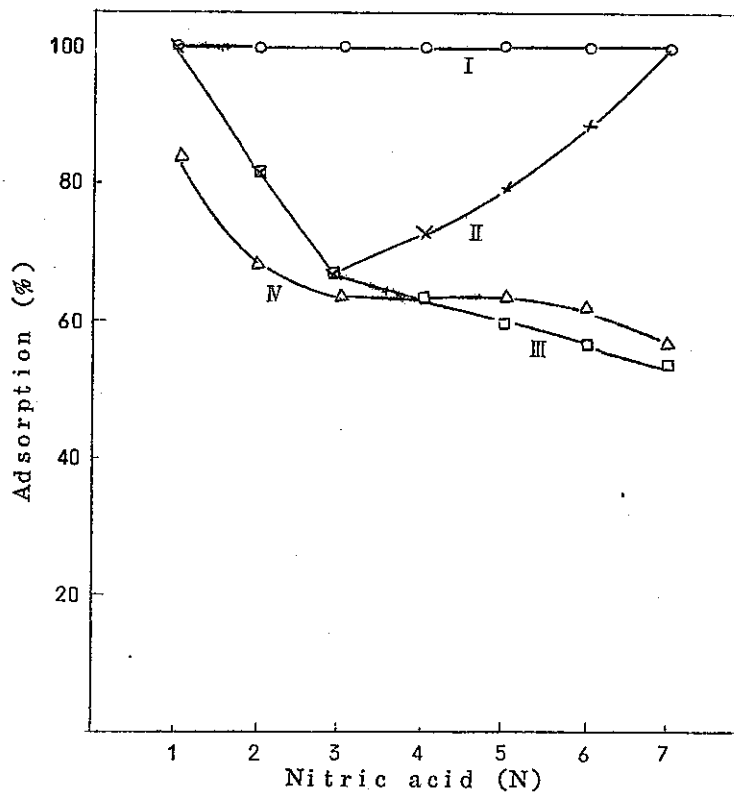


Fig. 7 Adsorption of Niobium from nitric-hydrofluoric acid solutions on the anion exchange resin Diaion SA100.
 I: 5.0 MHF II: 3.0 MHF III: 1.0 MHF IV: 0.5 MHF Nb: 30mg added

4-2-2) ニオブの吸着条件

陰イオン交換樹脂カラムに一定量のニオブを吸着する際のフッ化水素酸濃度を0.5, 1.0, 3.0, 5.0 Mと4段階に規定し、このフッ化水素酸濃度に対しておのおの硝酸濃度が1~7 Mになるように混合溶液を調製し、ニオブの吸着試験を行ったその結果をFig. 7 に示した。ニオブはフッ化水素酸濃度の高くなる程また硝酸濃度の低くなる程吸着率がすぐれていることが認められた。しかし、5 Mフッ化水素酸系においては硝酸濃度に関係なく100%吸着された。3 Mフッ化水素酸系では3 M硝酸付近でニオブの吸着率が減少し、さらに硝酸濃度が増加するに従って吸着率が增大する興味ある吸着曲線が得られた。この結果から、ジルコニウム、ニオブおよびチタンの加水分解を助長しないように考慮して、陰イオン交換樹脂にニオブを吸着させる際の酸濃度は、6 M硝酸-5 Mフッ化水素酸を使用することにした。

4-2-3) 洗浄効果におけるニオブの流出

最適な洗浄液量を検討するために、洗浄する液量とニオブの流出量との関係を調べた。Fig. 8 に示すようにニオブ30 mgを6 M硝酸-5 Mフッ化水素酸系から陰イオン交換樹脂

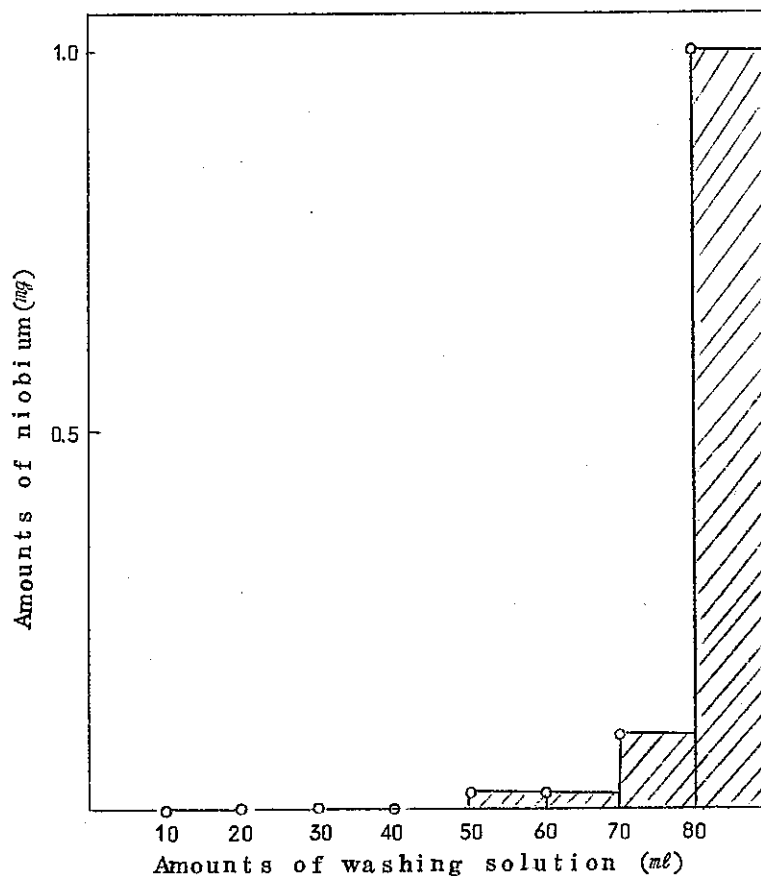


Fig. 8 Influence of washing solution of niobium adsorbed on the anion exchange resin Diaion SA100.

Nb: 30 mg added

脂に吸着したのち、洗浄液量（吸着する際と同様な溶液）を1フラクション10 ml ずつ流して流出液はそのつど過酸化水素吸光光度法で定量した。洗浄液量が5フラクションでわずかにニオブが流出し、8フラクションで1 mg 流出することが認められた。またこの試験結果を再確認するために、トレーサーとして⁹⁵Nb を利用して同様な試験を行った結果 Fig. 9 に示すように⁹⁵Nb は、洗浄液量が7フラクションでわずかに流出し8フラクションでは急激な流出が見られた。Fig. 8 で示めされている0, 1フラクションでのピークは、⁹⁵Zr のピークであった。

4-2-4) 洗浄液量によるチタンの回収

チタンは、6 M硝酸-5 Mフッ化水素酸系からは陰イオン交換樹脂には吸着されないが、機械的にカラムに残るので、4-2-3) でニオブの流出効果を検討した方法と同様な実験を行いチタンの回収率を調べた。Fig. 10 に示すように、1フラクションの洗浄液量10 ml で100% 回収されることがわかった。実際の試料等を考慮して洗浄液量は、30 ml にすることにした。

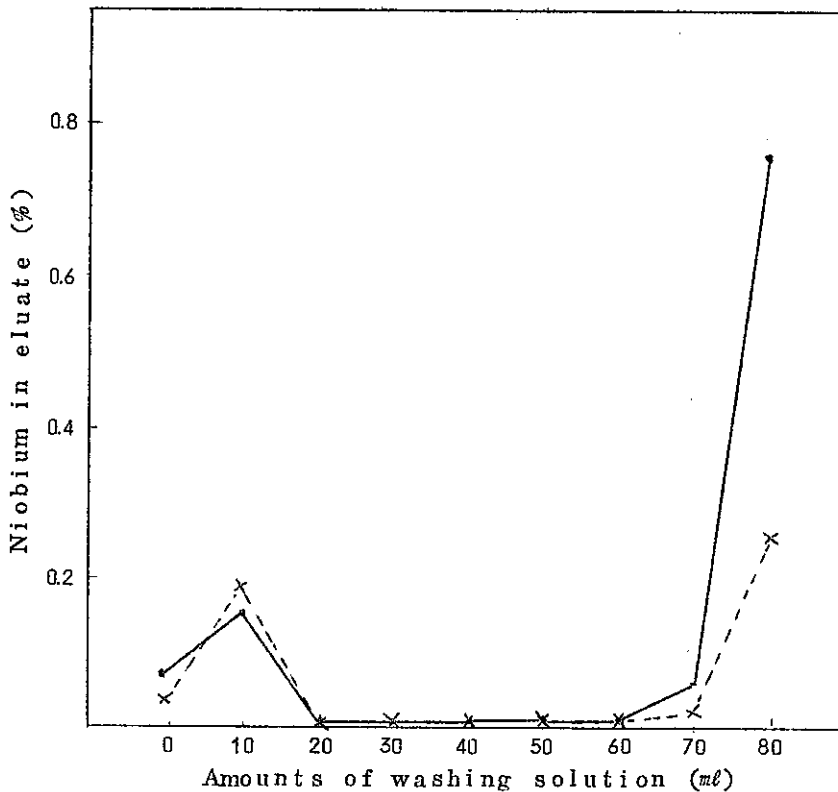


Fig.9 Influence of washing solution of niobium adsorbed on the anion exchange resin Diaion SA100.

—x— : ⁹⁵Nb (carrier free)
 --x-- : ⁹⁵Nb (carrier Nb30 μg)

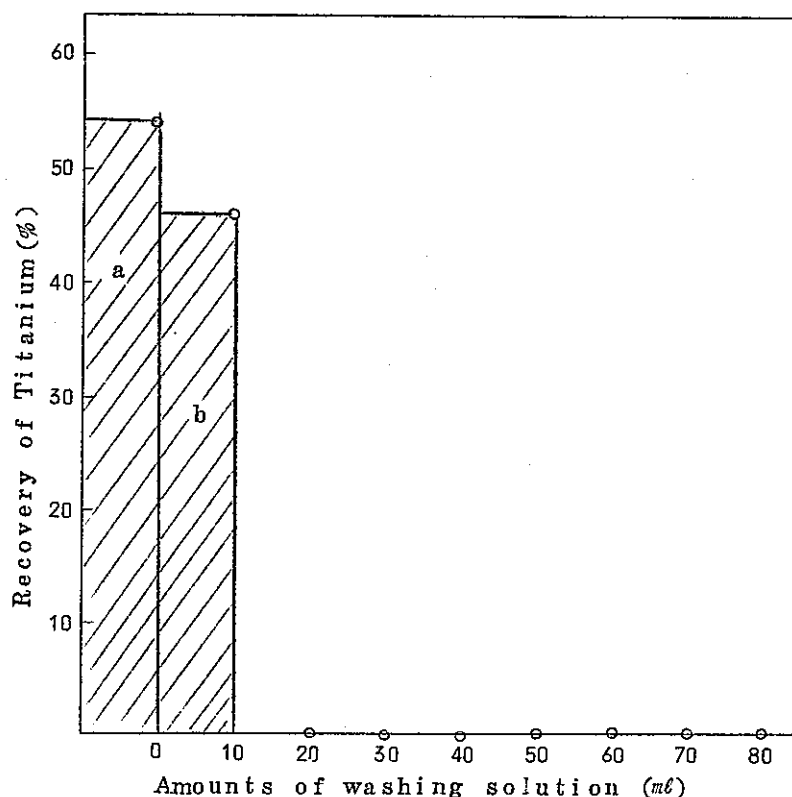


Fig.10 Recovery of titanium from the anion exchange resin Diaion SA100.

a: Amounts of Ti in the passed solution
 b: 1st fraction

5. 分析精度および分析例

本法の分析精度を明らかにするために、ジルコニウム・ニオブ合金（動燃分析課製作標準試料）を用いて分析を行った。試料を10個とり各々について分析値を求め、総平均値、標準偏差等を算出した。Table. 2に示すように、これらの実験での総平均値（ \bar{X} ）は32PPMで、標準偏差（ σ ）は1.3、変動係数（C・V）は4.06%であった。ここで得られた総平均値は、けい光X線分析、発光分光分析値とも比較的よく一致した。

Table.2 Analytical Results

No.	Sample taken (g)	Absorbance	Ti found (PPM)	Other methods	
				X-Ray Fluorescent	Emission
1	0.99078	0.105	31		
2	0.98997	0.105	31		
3	0.99816	0.106	31	32	33
4	0.99774	0.111	33		
5	0.99885	0.108	32	33	35
6	0.99107	0.105	31		
7	0.98992	0.106	31	31	33
8	0.99774	0.111	33		
9	0.98989	0.109	33		
10	0.98996	0.108	32		

\bar{X} : 32 PPM

σ : 32 ± 1.3 PPM

C.V : 4.06(%)

6. 結 語

ジルコニウム-ニオブ合金中のニオブを硝酸-フッ化水素酸系から吸着分離し、チタンを分析する方法を確立した。従来からニオブを分離する方法とし適当な方法がなく、分析上極めて支障をきたしていたが、本分離法によればニオブを完全に除くことができチタン以外の不純物元素の分析にも有用であろう。チタンの発色試薬としてスルホサリチル酸を選択したのは比較的妨害元素が少ないことである。しかしながら分析感度としては必ずしも適切でない。したがって試薬の選定にあっては今後検討する必要がある。

7. 文 献

- 1) E.B.Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals..", 868 (1959)
- 2) Snell and Snell: "Colorimetric Methods of Analysis..", 325-326 (1959)
- 3) Young T.R., White J.C.: Anal. Chem., 31, 393 (1959)
- 4) ASTM E 146-60 T

- 5) JAERI-4050
- 6) D.F. Wood, J.T. Jones. : Anal. Chem. Acta. 47. 215-224(1969)
- 7) JIS H1693-1969
- 8) JIS G1231
- 9) E.M. Scadden, N.E. Bilou. : Anal. Chem. 25, 1602(1953)
- 10) G.W.C. Milner, G.A. Bornett, A.A. Smales. : Analyst. 80, 380(1955)
- 11) K. Motojima., H. Hashimoto. : Anal. Chem., 33, 48(1961)
- 12) J.L. Kansser., A. Gorica-Porrato., E.L. Grove. : Anal. Chem., 27, 492(1955)
- 13) J.P. Faris. : Anal. Chem., 32, 521(1960)
- 14) Edmund. A. Huff. : Anal. Chem., 36, 1921(1962)