

TN841-73-23

〈技術レポート〉

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
2001. 6. 6
変更する。

[技術情報室]

陰イオン交換分離—モリブデン青吸光光度法による ジルコニウム・ニオブ合金中のけい素の定量

Determination of Small-Amounts of Silicon in Zr-Nb
Alloys by Anion Exchange Separation-Molybdenum
Blue Photometry

1973年7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—モリブデン青吸光光度法による
ジルコニウム・ニオブ合金中のけい素の定量



実施責任者 堤 健 一
報告者 鈴木 猛
辻 信 雄*

期 間 1972年4月～1972年10月

目 的 ジルコニウム・ニオブ合金中のけい素の定量法を確立する。

要 旨 主として2.5% Nb-Zr合金上の10～100 ppmのけい素の吸光光度定量法を検討して確立した。

合金試料をフッ化水素酸と硝酸で溶解する。ニオブは発色時に加水分解して妨害するので、その分解法として陰イオン交換法をトレーサ手法も取り入れて検討し、満足できる方法をみい出した。ニオブを吸着分離した流出液にモリブデン酸アンモニウム溶液を加えてけいモリブデン酸錯塩を生成させ、波長820 nmでの吸光度を測定してけい素を定量する。

* 現在再処理部

目 次

	頁
1. まえがき	1
2. 試薬および装置	1
3. 分析操作	2
4. 実験および結果	3
4.1 モリブデン青発色条件の検討	3
4.1.1 ニオブ共存による影響	3
4.1.2 硝酸濃度の影響	4
4.1.3 ホウ酸量と吸光度の関係	5
4.2 陰イオン交換によるニオブの吸着分離	5
4.2.1 フッ化水素酸濃度の影響	5
4.2.2 Nb95 をトレーサーとしてのニオブ吸着	6
4.3 けい素の添加回収実験	8
5. むすび	8
6. 文 献	8

1. まえがき

ジルコニウム合金中に含まれる10~100 ppmのけい素の定量法としては、核燃料、炉材料分析専門委員会におい開発された、フッ化水素酸溶解-モリブデン青吸光光度法があり、ジルカロイ-2などの分析に適用されている。しかし、ニオブが含まれる合金では、ニオブの加水分解が起こり、その細かい沈澱による正の妨害、また、吸着による負の妨害を受け、ジルコニウム・ニオブ(2.5%)合金中の定量には適用できない。そこでフッ化水素酸溶液系において、ニオブを陰イオン交換分離し、モリブデン青吸光光度法によって定量することを試み、好結果を得ることができたので報告する。なおニオブの分離条件の検討にはNb95をトレーサーとして使用する実験も平行して行った。

2. 試薬および装置

- 1) フッ化水素酸(1+4)
- 2) 硝酸(1+1), (1+25)
- 3) ホウ酸溶液(4%)
- 4) 過マンガン酸カリウム溶液(0.1%)
- 5) 塩化ナトリウム溶液(5%)
- 6) モリブデン酸アンモニウム溶液(4水塩50g/500ml)
- 7) 酒石酸溶液(20%)
- 8) 環元試薬

1・2・4アミノナフトールズルホン酸0.15gを亜硫酸ナトリウム(7%)10mlに溶解し、亜硫酸水素ナトリウム(10%)90mlを加え混合する。冷暗所に貯蔵すれば1週間は使用できる。

- 9) 塩化アンモニウム-フッ化アンモニウム溶液

塩化アンモニウム溶液(24%)を600ml作り、フッ化水素酸40mlを加える。さらにアンモニア水(約85ml)を加えPHを6.0±0.1に調節し、水で1ℓとする。

- 10) 標準けい素溶液(20μg/ml)

無水けい酸(99.7%以上)0.214gを白金るつぼにはかり、炭酸ナトリウム1gを混合し、加熱融解する。冷却後融成物を水に溶かして正確に1ℓとする。この溶液を正確に5倍にうすめる。

- 11) 強塩基性陰イオン交換樹脂

ダイヤイオンSA-100, 100~200メッシュ

- 12) Nb95溶液(151416cpm/ml)

- 13) ポリエチレン製器具

ビーカー，時計皿，かくはん棒，駒込ピペット

14) ポリエチレン製イオン交換カラム

5 ml駒込ピペットの上部を切り取り，同径のロートを溶接する。

イオン交換樹脂柱の準備

ポリエチレン製カラムの先端に，ポリエチレンウールをかるくつめ，湿潤状態のイオン交換樹脂約5 mlを流し入れる。上部にもウールをつめる。塩化アンモニウムフッ化アンモニウム溶液50 ml 硝酸(1+25)50 ml でそれぞれ洗浄し使用する。流速は1~2 ml/minとする。

15) 放射能測定装置

日立RAH-403 400チャンネル

3. 分析操作

試料0.5 g^(注-1)をポリエチレン製ビーカー(100 ml)に正しくはかりとり，水約10 ml フッ化水素酸(1+4)をできるだけ正確に5 ml加え，^(注-2)時計皿でふたをする。分解反応が終了した後，硝酸(1+1)5~10滴を加え，水浴上60~70°Cで加熱溶解する。約10 mlの水で時計皿，ビーカー内壁を洗う。この試料溶液をあらかじめ準備したイオン交換カラムに流し入れ，1~2 ml/minの流速で流し，ニオブを吸着させる。ビーカーを硝酸(1+25)5 mlで洗い，試料溶液が流出した後，カラムに流し入れる。同操作をもう一度くりかえし，流出液をポリエチレン製ビーカー(100 ml)に受ける。

ほうり酸溶液(4%)30 ml 硝酸(1+25)10 mlを加え，ポリエチレン棒でかきまぜる。過マンガン酸カリウム溶液(0.1%)を，かきまぜながら滴下し，微紅色を呈するまで加える。さらに塩化ナトリウム溶液(5%)1 mlを加える。モリブデン酸アンモニウム溶液(10%)5 mlを加え，かきまぜて15分間放置し，けいモリブデンを生成させる。酒石酸(20%)5 ml，環元試薬5 mlを加え，それぞれかきまぜる。メスフラスコ(100 ml)に移し入れ，標線まで水を加え，振りまぜて30分間放置する。

溶液の一部を吸収セル10 mmにとり，波長820 nmでの吸光度を測定し，あらかじめ作成した検量線^(注-3)よりけい素量を求め，後述のようにして得られた空試験値を補正してけい素含有量^(注-4)を計算する。

注-1 試料中のけい素含有量が少ない時は，試料を1 gとり，水10 ml，フッ化水素酸(1+4)10 ml，硝酸(1+1)1 mlで溶解し，時計皿洗いを5 ml，ビーカー洗いを硝酸(1+25)10 mlで行ない，ほうり酸溶液45 mlを使用する。以下は同様に操作する。但しこの方法ではメスフラスコ(100 ml)に入れる前の液量が96 mlとなるため，駒込ピペットはあらかじめ補正しておく。

注-2 市販のフッ化水素酸中には10 ppm前後のけい素が含まれている。したがって空試験値を一定にするためできるだけ正確に加える。

注-3 検量線の作り方

ポリエチレン製ビーカー(100ml)に標準けい素溶液(20 μg/ml)を, 0, 1, 2, 3, 4, 5 ml をとり, ほうり酸溶液30ml, 硝酸(1+1)1ml を加え, 水で75mlとする。以下本文同様操作し, 吸光度とけい素量の関係線を作り検量線とする。

注-4 空試験値はフッ化水素酸(1+4)5ml を白金皿にとり, 塩化ナトリウム溶液1mlを加え, 水浴上で乾固寸前とし, 水約25mlで溶かす。イオン交換をし以後本文同様に操作する。

4. 実験および結果

4.1 モリブデン青発色条件の検討

4.1.1 ニオブ共存による影響

けい素40 μg相当量をビーカーにとり, ニオブを2~25mgを加え発色操作を行い, モリブデン酸アンモニウム溶液を加えた時に生ずるニオブの沈澱を分離せず吸光度を測定した。その結果, 4~5mg共存でごくわずかではあるがニオブの沈澱が認められ, それ以上の共存では明らかに沈澱があり, 図-1に示すように, ニオブ15mg共存では, けい素40 μgに対し約50%プラスの吸光度を示している。同様に操作した溶液を3000 r. p. mで15分間遠沈したが沈澱は完全に分離できなかった。さらにこの溶液の吸光度を測定したところ, 逆

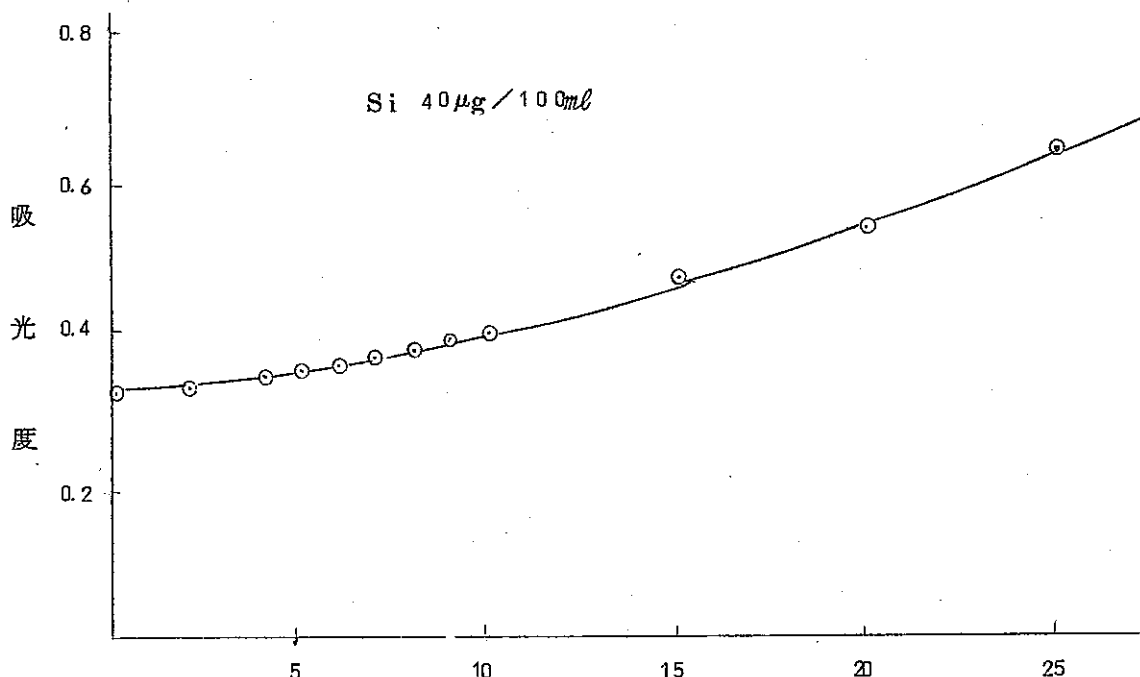


図-1 ニオブ共存による影響 Nb (mg/100 ml)

に50%以下の吸光度となってしまうていた。ニオブの沈澱は、モリブタン酸アンモン溶液を加えた時に生成される。したがってニオブとモリブデン酸アンモニウムが反応し、モリブデン酸アンモニウムの不足が予想された。そこでモリブデン酸アンモニウム溶液を2倍の10 ml添加し、発色、遠沈して吸光度を測定したところ、ジルカロイ-2標準試料は定量されていたが、ニオブ25 mg共存状態では30%程度高い吸光度となっていた。

このように、ニオブの沈澱が完全に分離されないための正の妨害、試薬の不足、沈澱への吸着によると思われる負の妨害をのぞくために、ニオブを分離する必要がある。

4.1.2 硝酸濃度の影響

試料の溶解、イオン交換分離の際の洗浄に硝酸を使用することから、発色時の硝酸濃度の影響を明確にするため検討した。

けい素標準溶液40 μg相当とり、発色時の液量75 ml時に0.05~0.4 Nとなるよう硝酸を加え、発色させて吸光度を測定した。その結果は図-2に示すように、0.12~0.21 Nで吸光度が大でしかも安定している。しかしイオン交換による流出液中の硝酸量は溶解時に使用したもの、硝酸洗浄液、樹脂からの流出分が加算されたものである。ジルコニウム・ニオブ(2.5%)0.5 gを使用し、溶解、洗浄に使用する硝酸量を、75 mlに対して0.18~0.3 Nとなるようにイオン交換と発色操作を行い、吸光度を測定した。その結果は図-2のようになり、0.2 N以上で吸光度が低下しはじめており、イオン交換に樹脂6 mlを使用した場合は、溶解、洗浄に使用する硝酸量は0.1~0.19 Nとなるようにおさえる必要がある。

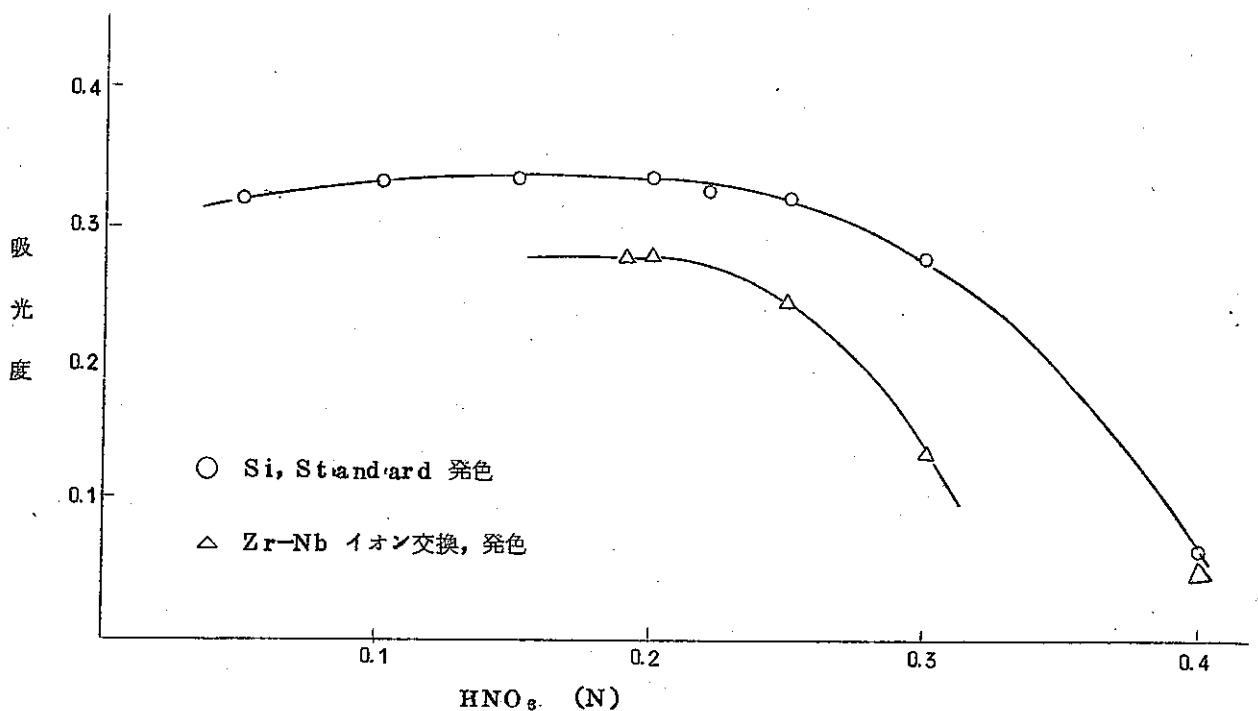


図-2 硝酸濃度の影響

4.1.3 ホウ酸量と吸光度の関係

フッ化水素酸の妨害を抑制するために加えるホウ酸量は、JAERI-4050によれば50 ml、ASTM法では40 mlが使用されている。しかし本法では液量が多くなるため、ホウ酸(4%)溶液の必要量を検討した。ジルコニウム・ニオブ合金0.500 gを、フッ化水素酸(1+4)5 ml、硝酸(1+1)1.2 mlで溶解し、イオン交換して、ホウ酸溶液をそれぞれ加え発色させた。その結果は図-3に示すように、25 mlで吸光度は一定となり、安全をみて30 mlを使用することとした。

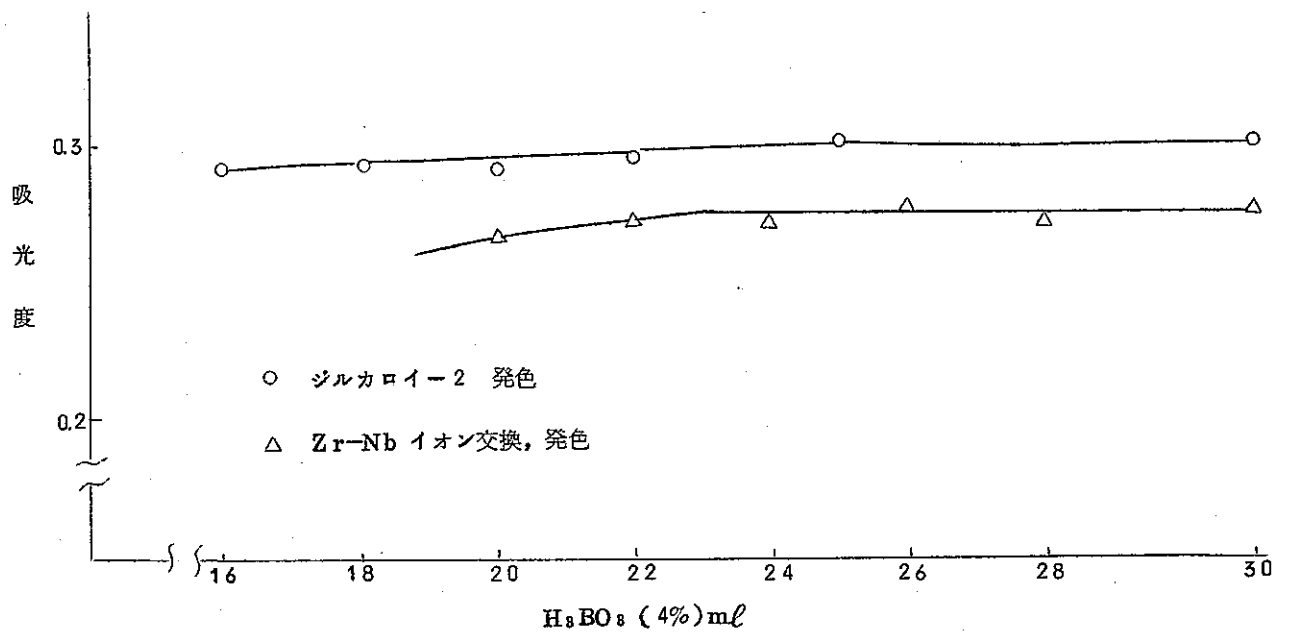


図-3 ホウ酸量と吸光度の関係

4.2 陰イオン交換によるニオブの吸着分離

4.2.1 フッ化水素酸濃度の影響

水池等によれば、フッ化水素酸系におけるニオブの吸着は、その濃度の低い方で、より吸着するといわれている。ジルコニウム・ニオブ合金0.5 gはフッ化水素酸(1+4)5 mlで十分溶解される。そこでジルコニウム・ニオブ(2.5%)0.500 gをフッ化水素酸(1+4)5 mlで溶解し、水をそれぞれ加え、フッ化水素酸濃度を目的規定度としてイオン交換し、発色させてけい素の吸光度を測定した。その結果は表-1のように1.0~2.0 Nの間で吸光度は $0.281 \pm 2\%$ 以内であり、ニオブの妨害がなく、したがって、ニオブは吸着されているといえる。

表-1 フッ化水素酸濃度の影響

HF (N)	Si 吸光度
1.0	0.2829
1.2	0.2805
1.4	0.2777
1.6	0.2823
2.0	0.2816

4.2.2 Nb95 をトレーサーとしてのニオブ吸着

(1) フッ化水素酸の影響

ジルコニウム・ニオブ(2.5%) 合金 0.500 gを、水 10 ml、フッ化水素酸(1+4) 5 mlで溶解し、硝酸数滴を加え、さらにフッ化水素酸濃度が、1.0, 1.4 Nとなるよう水を加える。Nb95トレーサー0.5 mlを加え、かきまぜた後、イオン交換操作をし、流出液の1部 10 mlを棒ビンに入れ、放射能測定を行った。その結果は表-2のように、1.0, 1.4 Nともニオブは100% 吸着していた。したがって4.2.1実験の正しさが裏付され、フッ化水素酸濃度 1.0~2.0 Nでニオブが100% 吸着されることが明らかになった。

表-2 フッ化水素酸濃度の影響

HF (N)	流出液全カウント	Nb 吸着率
1.0	3 cpm	100.0%
1.4	20	100.0

Nb95, 75708 cpm/0.5ml

B. G 46 cpm

(2) 硝酸洗浄によるニオブの流出

妨害元素を吸着、目的元素を流出分離する際の洗浄液量は、一般には2カラムボリュームで十分といわれている。しかし硝酸による洗浄によって、ニオブの流出が予想されたため、実験で吸着した樹脂柱に、硝酸(1+25)を流し入れ、その流出液中の放射能測定を行った。その結果は表-3に示すように、10~20ml洗液10ml中に0.9mgのニオブが流出している。発色時にこの程度のニオブの妨害は無視できるが安全をみて、洗浄液量は10mlとした。

表-3 硝酸洗浄によるニオブの流出

HNO ₃ (1+25)ml	Nb95 (cpm)	流出率(%)	全流出量(mg)
0 ~ 10	110	0.1	0.012
10 ~ 20	5408	7.1	0.90
20 ~ 30	36264	47.9	6.88

(3) 塩化アンモニウム-フッ化アンモニウム洗浄によるニオブの溶離

樹脂の再成に使用する塩化アンモニウム-フッ化アンモニウム溶液の必要量を求めるた

め、実験で使用した樹脂柱に塩化アンモニウム-フッ化アンモニウム溶液を流し入れ、流出液中の放射能測定を行った。その結果は表-4に示すように30 mlで大部分が溶離されている。

表-4 溶離液量と放射能

溶離液 (ml)	放射能 (cpm)
0 ~ 10	38087
10 ~ 20	3257
20 ~ 30	112
30 ~ 40	89
40 ~ 50	71

(4) ジルコニウム, ニオブの交換容量

ジルコニウム・ニオブ(2.5%)合金2.00 gを、水40 ml, フッ化水素酸(1+4)20 ml, 硝酸数滴を加え溶解して、Nb95トレーサー0.5 mlを加え、さらに水を加えて全量を85 mlとする。この溶液を湿潤状態の樹脂5 mlの入ったカラムに流し入れ、流出液10 mlごとの放射能測定を行った。

その結果は表-5に示すように、ジルコニウム・ニオブ合金約1 gを加えた後にニオブの流出がはじまっている。ジルコニウム, ニオブがフッ酸系で同様の動きをされるといわれているところから、陰イオン交換樹脂は1 ml当り約0.2 gのジルコニウム, ニオブを吸着する。

表-5 ジルコニウム, ニオブの吸着

液量 (ml)	流入 Zr・Nb (g)	流入 Nb (mg)	放射能 (cpm)	流出率 (%)
0 ~ 10	0.24	5.9	4	<0.05
10 ~ 20	0.47	11.8	0	<0.05
20 ~ 30	0.70	17.6	<BG	<0.05
30 ~ 40	0.94	23.5	25	<0.05
40 ~ 50	1.18	29.4	418	0.6
50 ~ 60	1.41	35.4	5210	6.9
60 ~ 70	1.64	41.2	9673	12.8
70 ~ 80	1.88	47.0	10728	14.2
80 ~ 85	2.00	50.0	10444	13.8

4.3 けい素の添加回収実験

ジルコニウム・ニオブ合金試料0.50gにけい素40 μ gを添加し、分析操作を行った。その結果は回収率101~105%と満足できるものであった。

表-6 けい素の回収実験

	Si (μ g)	Si/試料, 補正	回収率 (%)
ブランク	9.0	- (μ g)	-
Zr・Nb	34.7	-	-
〃	34.6	-	-
Zr・Nb+40 μ g	76.6	42.0	105
〃	75.5	40.9	102
〃	74.9	40.3	101
〃	75.0	40.4	101

5. むすび

ジルコニウム・ニオブ合金中のニオブを、フッ化水素酸溶液で陰イオン交換樹脂を用いて吸着分離することにより、合金中のけい素を定量する分析法を確立した。また、モリブデン青発色におよぼす硝酸濃度の影響、ホウ酸の必要量が明確になり、けい素量の少ない試料の場合、1g採取も可能となった。

6. 文 献

- 1) 日本原子力研究所: “ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析”,
JAERI 4050, 108(1969).
- 2) 日本工業規格: “タンタル中のけい素の分析法”,
JIS H 1682-1966.
- 3) ANTON B. CARLSON And CHARLES V. BANKS:
“Spectrophotometric Determination of Sillicon.”,
Anal. Chem., Vol. 24, No. 3, 472(1952).
- 4) J. P. FARIS: “Adsorption of the Elements from
Hydrofluoric Acid by Anion Exchange”,
Anal. Chem., Vol. 32, No. 4, 520(1960).
- 5) 多田格三, 遠藤 博: “フッ化水素酸中の微量ケイフッ化水素酸の定量”,
東芝レビュー, 18巻, 10号, 1145(1963).

- 6) 東芝, 中研: “ジルコニウム合金中のけい素の定量方法について”,
炉材料分析委員会資料, No.55, (1966).
- 7) 水池 敦: “トレースアナリシス”, p.129(1967) 東京化学同人