

T N841-74-45
〈技術レポート〉

本資料は 年 月 日付で登録区分、
2001. 6. -6 変更する。

[技術情報室]

陰イオン交換分離—キシレノールオレンジ光度法によるジルコニウム合金中の微量ニオブの定量

Determination of Traces of Niobium in Zirconium Alloys by Xylenol Orange Spectrophotometric Method combined with Anion Exchange Separation

1974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



N 8 4 1 - 7 4 - 4 5

1 9 7 4 年 7 月

実施責任者	堤 健 一 (技術部分析課)
報 告 者	大 内 義 房 (")
	酒 井 文 明 (")
	加藤木 賢 (")
	本 山 茂 二 (")

期 間 1 9 7 3 年 4 月 ~ 1 9 7 4 年 3 月

目 的 新型転換炉の炉材料として使用されるジルコニウム合金中のニオブの分析方法を
確立する。

要 旨

新型転換炉の炉材料として重要なジルコニウム合金中のニオブの陰イオン交換分離 - キシレノールオレンジ吸光光度分析法を検討し確立した。本法は試料をふつ化水素酸と塩酸で溶解して、タンタルとニオブを陰イオン交換樹脂に吸着させ、他の不純物を分離してからニオブを塩酸 - ふつ化水素酸溶液で溶離し、ニオブをキシレノールオレンジ光度法で定量する分析法である。

本法によれば、5 ~ 200 ppm のニオブが定量でき、ニオブ 100 ppm での変動係数は 1.6 % と精度がよい。また、本法はニオブとともにタンタルを一連のイオン交換操作によつて、同一試料溶液から連続的に分離定量できる大きな特徴がある。

目 次

1. 緒 言	1
2. 試薬および装置	1
2・1 試 薬	1
2・2 装 置	2
3. 定量操作法	4
4. 実験および結果	4
4・1 イオン交換分離	4
4・1・1 ジルコニウムの分配曲線	5
4・1・2 ニオブの分配曲線	6
4・1・3 ジルコニウムの溶離	6
4・1・4 ニオブの溶離	7
4・2 キシレノールオレンジ吸光光度法による定量	8
4・2・1 吸収曲線の作成	8
4・2・2 pHの影響	9
4・2・3 酒石酸添加量の影響	10
4・2・4 EDTAの添加量の影響	10
4・2・5 キシレノールオレンジ溶液の添加量の影響	11
4・2・6 放置時間の影響	12
4・2・7 酸濃度の影響	12
4・2・8 EDTAの添加量とジルコニウム量の関係	13
4・2・9 他元素の影響	14
4・2・10 検量線の作成	15
4・2・11 実分析例	16
5. 結 語	17
6. 参考文献	17

イオン交換分離——キシレノールオレンジ光度法 によるジルコニウム合金中のニオブの定量

1. 緒 言

新型転換炉など燃料被覆材等炉材料の重要なものとして、ジルカロイ-2, 2.5%ニオブジルコニウム合金あるいは高ニオブ-ジルコニウム合金等のジルコニウム合金がある。これら原子炉材料製品を受入れる際、品質保証分析および受入分析が必要で、迅速、正確かつ精度の高い分析法の開発が要求されている。この中でニオブの分析法としては、重量法と吸光光度法が主に行なわれているが、ニオブはタンタルと化学的性質がきわめて類似しているため、ニオブとタンタルの相互分離は非常に困難である。従って重量法では、ニオブとタンタルの含量をもつてニオブとすることが多い。分離法としては、沈澱法、溶媒抽出法、イオン交換法などがあるが、一般的なものとしてタンニンによる加水分解分離法が用いられている。

我々は、陰イオン交換樹脂を用いてジルコニウムから一連の操作でニオブとタンタルを順次分離して、ニオブをキシレノールオレンジ光度法で、タンタルをビクトリアブルー-B光度法で定量する方法について検討した。すなわち、陰イオン交換樹脂Dowex 1-X4を用い、塩酸-ふつ化水素酸系からニオブとタンタルを吸着させ、ジルコニウム等を流出分離した後4M塩酸-0.27Mふつ化水素酸溶液でニオブで溶離し、酒石酸酸性でニオブ-キシレノールオレンジ錯塩の吸光度を測定し、ニオブを定量する方法である。この方法については、⁵⁾榎らが高合鋼中のニオブの定量法として詳細に報告しているが、我々はジルコニウム合金に応用するため、追試を含めて種々の条件について検討し、ジルコニウム合金中のニオブの分析法を確立した。

2. 試薬および装置

2.1 試 薬

- (1) ふつ化水素酸
- (2) 塩酸 (2+1)
- (3) 硝酸 (1+1)
- (4) 過塩素酸
- (5) 硫酸 (1+1), (1+10)
- (6) アンモニア水 (1+10)
- (7) 硫酸アンモニウム

(8) 洗浄液

塩酸 350 ml を水 300 ml に加え、つぎに、ふつ化水素酸 260 ml を加えて水で 1 l とする。

(9) 溶離液

塩酸 350 ml を水 500 ml に加え、つぎに、ふつ化水素酸 10 ml を加えて 1 l とする。

(10) 酒石酸溶液 (5%)

(11) L-アスコルビン酸溶液 (1%)

使用のつど調整する。

(12) EDTA 溶液 (0.5%)

(13) P-ニトロフェノール溶液 (1%)

P-ニトロフェノール 1 g をエチルアルコール 100 ml に溶解する。

(14) キシレノールオレンジ溶液 (0.1%)

キシレノールオレンジ 1.0 g を適量の水に溶解し、水で正確に 1 l にうすめる。

(15) ニオブ標準溶液

五酸化ニオブ (Nb_2O_5) 0.1432 g を 100 ml 三角フラスコにはかりとり、硫酸 2 ml および硫酸アンモニウム 2 g を加え、加熱し白煙処理して分解し、冷却した後、酒石酸溶液 (2.0%) を加え振り混ぜ、酒石酸溶液 (0.8%) で正確に 1 l にうすめる。この溶液 1 ml は、0.100 mg のニオブに相当する。

(16) 陰イオン交換樹脂

Dowex 1-x4 (50~100メッシュ) を用い、使用にさきだち樹脂を洗浄して、F-Cl型に調整しておく。

2・2 装置

(1) イオン交換カラム

図 1-1 に示すようなポリエチレン製イオン交換カラムを用い、カラムの先端にテフロンウールを軽くつめる。流速調整用にテフロンチューブを接続し、チューブを上下させることによって流速を調整する。

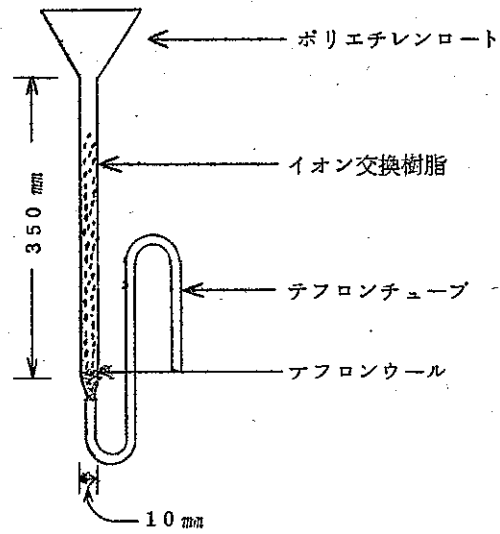


図 1-1 イオン交換カラム

(2) イオン交換カラム架台

図 1-2 に示すような塩化ビニル製架台を用い、イオン交換カラムをとりつけ使用する (10 個がけ)。

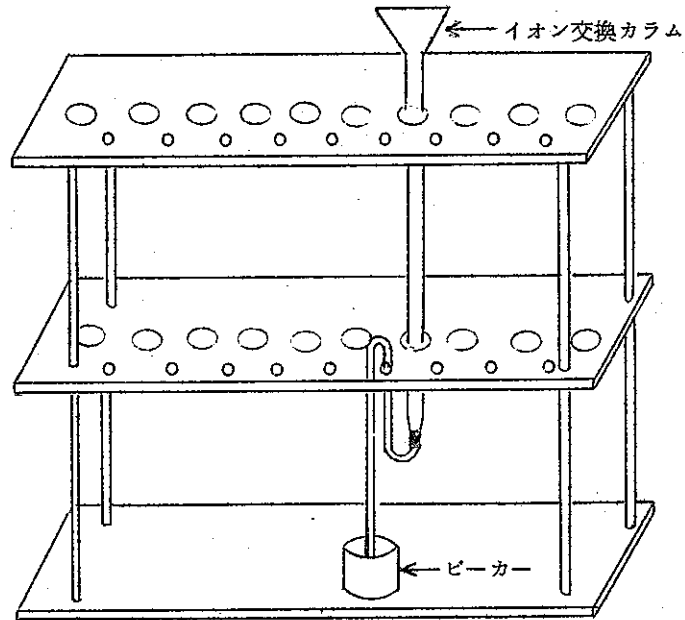


図 1-2 イオン交換カラム架台

(3) 分光光度計

日立 139 型

3. 定量操作法

試料1gをポリエチレンビーカー(100 ml)にはかりとり、塩酸(2+1)2.6 mlとふつ化水素酸1.7 mlを加え、時計皿で蓋をして、水浴上で加温し分解する。分解液に硝酸1 mlを加えて、引続き加温して完全に溶解する。冷後、液量を50 mlとした後、あらかじめ調整してある陰イオン交換樹脂柱に流速2 ml/分で通過させた後、洗浄液200 mlを数回に分けてビーカーなどを洗浄しながら樹脂柱に流し入れ、ジルコニウムなどを分離する。流出溶液はすてる。ポリエチレンビーカー(300 ml)を樹脂柱下に受け、溶離液300 mlを流してニオブを溶離する。
(注1)

つぎに、溶離液を水浴上で約30 mlになるまで加熱濃縮した後、石英ビーカー(100 ml)に移し入れ、過塩素酸2 mlと硫酸(1+1)4 mlおよび過硫酸アンモニウム約1gを加えて砂浴上で加熱し、硫酸白煙を約3分間発生させ、ふつ化水素酸を完全に追い出す。冷却後、水10 mlをビーカーに加え、よく振り混ぜたのち、メスフラスコ(100 ml)に移し入れる。酒石酸(5%)3.5 ml、EDTA溶液(0.5%)3.0 mlおよびP-ニトロフェノール溶液(1%)1~2滴を加えたのち、水で液量を約20 mlとする。アンモニア水(1+1)を注意して滴加し、溶液がわずかに黄色を呈するまで滴加する。過剰に滴加したときは硫酸(1+10)を用いて酸調整を行なう。冷却後、酒石酸溶液(5%)4 ml、L-アスコルビン酸溶液(1%)5 mlを加えたのち、キシレノールオレンジ溶液(0.1%)5.0 mlを正確に加え、水を加えて100 mlとしたのち、沸騰水浴中で10分間加熱する。流水中で5分間冷却したのち、この溶液の一部を20 mm吸収セルにとり、空試験液を対照として波長520 nmにおける吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線からニオブ含有量を求める。

(注1) ニオブ溶離後の樹脂柱を利用して、タンタルを溶離、定量することができる。

(技術レポート「陰イオン交換分離-ビクトリアブルー-B吸光度法によるジルコニウム合金中の微量タンタルの定量」印刷中)。

4. 実験および結果

4.1 イオン交換分離

ジルコニウム合金中から他元素を陰イオン交換樹脂によって分離する条件を求めるため、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルについて分配係数および溶離曲線を検討した。

イオン交換分配係数の求め方は、あらかじめ調製してあるジルコニウム、ニオブおよびタンタルの標準溶液を、ジルコニウム1.0 mg、ニオブ2.0 mgおよびタンタル1.0 mgあて、それぞれ別個のポリエチレン製メスフラスコ(100 ml)にはかり取り、酸濃度を段階的に変化させて100 mlとする。これらをポリエチレンビーカー(300 ml)

に移しかえたのち、あらかじめ調製した乾燥樹脂Dowex 1-x 4を2.0g加え、ビーカーをスターラー上にのせ、一定速度に調整して1時間回転かくはんする。静置後、上澄液の一部をとり、ニオブは、キシレノールオレンジ吸光度法、タンタルはピクトリアブルーB吸光度法、ジルコニウムはアルセナゾIII吸光度法によって溶液中の含有量を求め、次式によってイオン交換分配係数(Kd)を求める。

$$\text{分配係数 (Kd)} = \frac{\text{樹脂 1 g 当りの元素量 (mg)}}{\text{液相 1 ml 当りの元素量 (mg)}}$$

4.1.1 ジルコニウムの分配曲線

1)

Wishらはジルコニウム合金中のニオブとタンタルをジルコニウムから分離するのに、塩酸-ふつ化水素酸溶液系からの陰イオン交換分離法を用いている。我々は、さらに詳細な条件を調べるため塩酸-ふつ化水素酸系でのジルコニウムの分配係数を調べた。図2に示すように、ふつ化水素酸を6.0Mと一定にし、塩酸を0.02~8.0Mに変化させて分配係数を求めた。塩酸が4.0M以上になるとジルコニウムのKdは、約2.0以下と小さいが、同様にして求めた塩酸が4.0MのときのニオブのKdは700以上と大きな値になるので、ジルコニウムを溶出させる条件をして4M-塩酸-6M-ふつ化水素酸溶液を用いることにした。

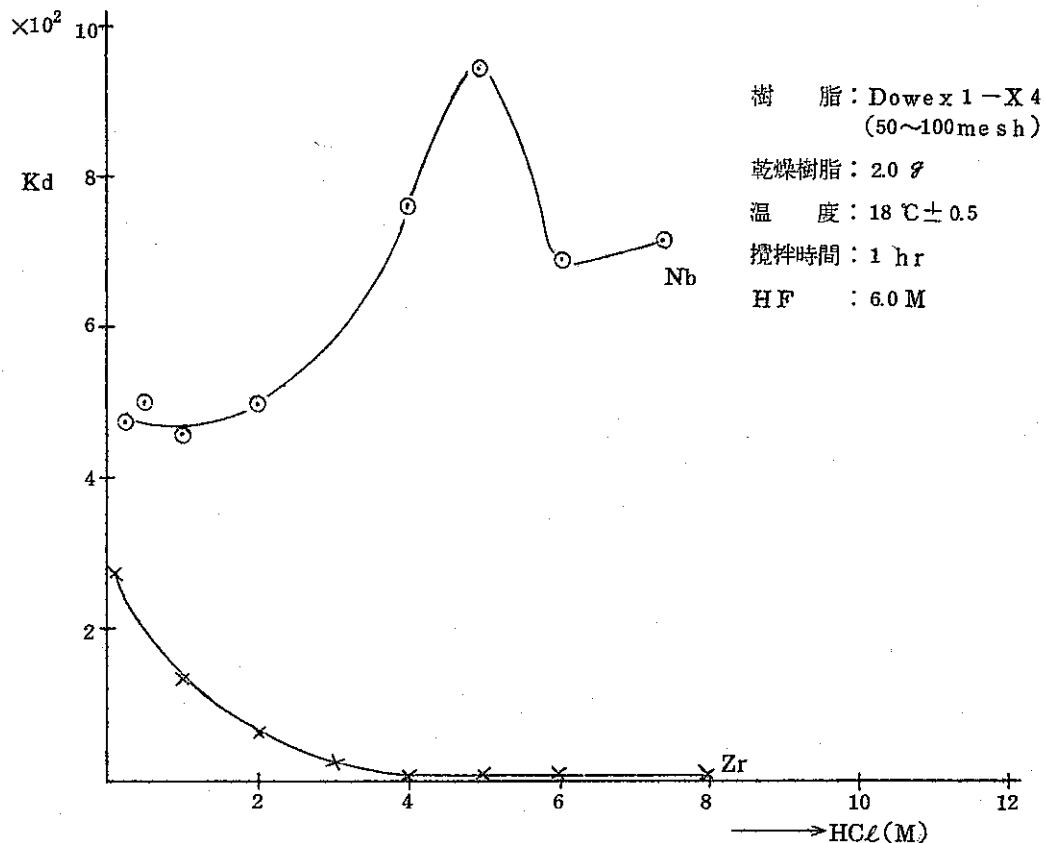


図2 ジルコニウムとニオブの分配係数

4・1・2 ニオブの分配曲線

4 M塩酸—6 Mふつ化水素酸溶液系から樹脂に吸着させたニオブを溶離させる条件をみつけるため、ジルコニウムの場合と同様にしてニオブの分配曲線を求めた。塩酸を4.0 Mと一定にし、ふつ化水素酸を0.2~12.0 Mの間で変化させ分配係数を求めた。得られた結果を図3に示したが、図から明らかなように、ふつ化水素酸の6 M付近から濃度が低下するに従って次第に K_d も低くなるのがわかる。図3には同様にして得られたタンタルの分配係数も示してあるが、図からニオブとタンタルを分別定量するには4.0 M塩酸—0.27 Mふつ化水素酸溶液が最適であると判断される。

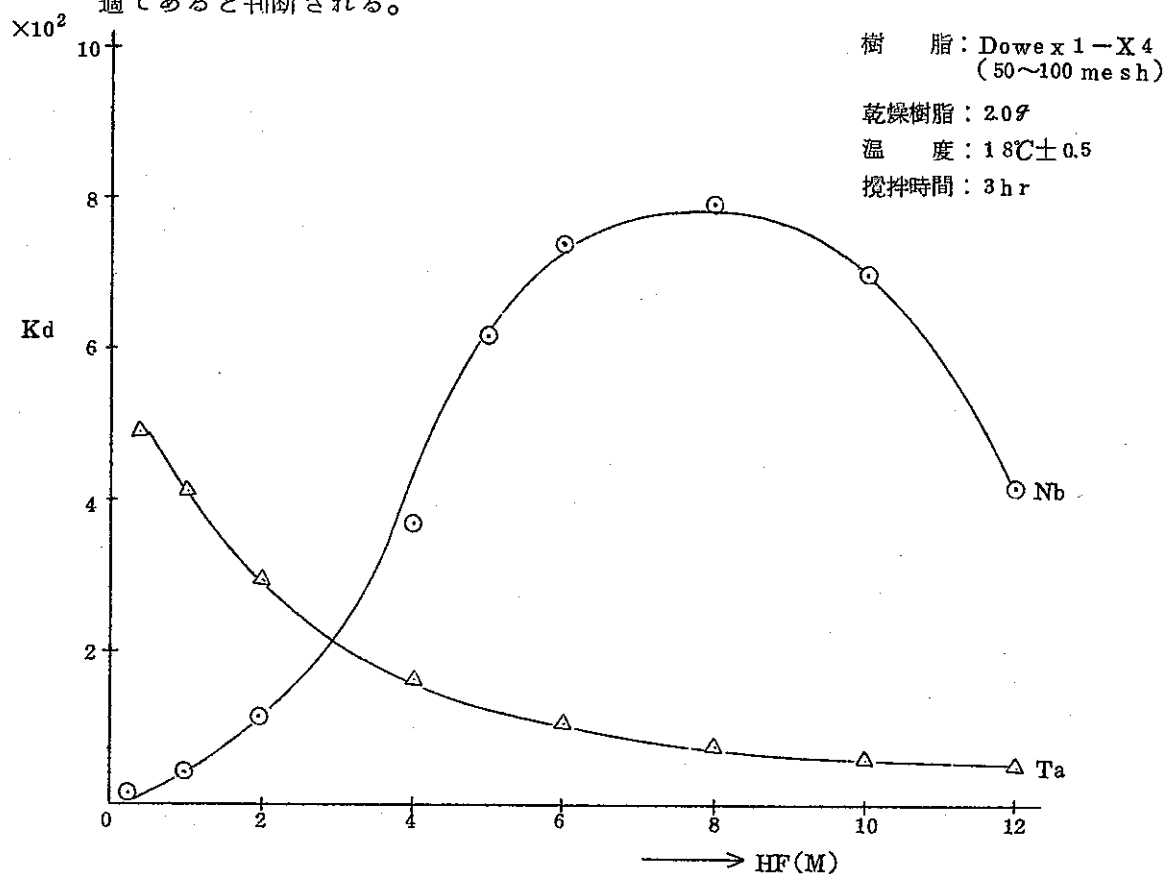


図3 ニオブとタンタルの分配係数

4・1・3 ジルコニウムの溶離

4・1・2のイオン交換分配曲線で得られた条件に基づき、洗浄液量とジルコニウム溶出の関係について検討した。図1-1のイオン交換カラムにイオン交換樹脂Dowex 1-X4を20 ml加え、調整する。金属ジルコニウム1.0 gを塩酸、ふつ酸で溶解後、4 M塩酸—6 Mふつ化水素酸溶液に調整し、流速2.0 ml/minで樹脂柱に流し、洗浄液量とジルコニウム溶出量を測定し、図4に示すような溶離曲線を作成した。この結果、1.0 gのジルコニウムは4 M塩酸—6 Mふつ化水素

酸溶液 200 ml を流すことによつて完全にジルコニウムを溶離できることがわかつた。

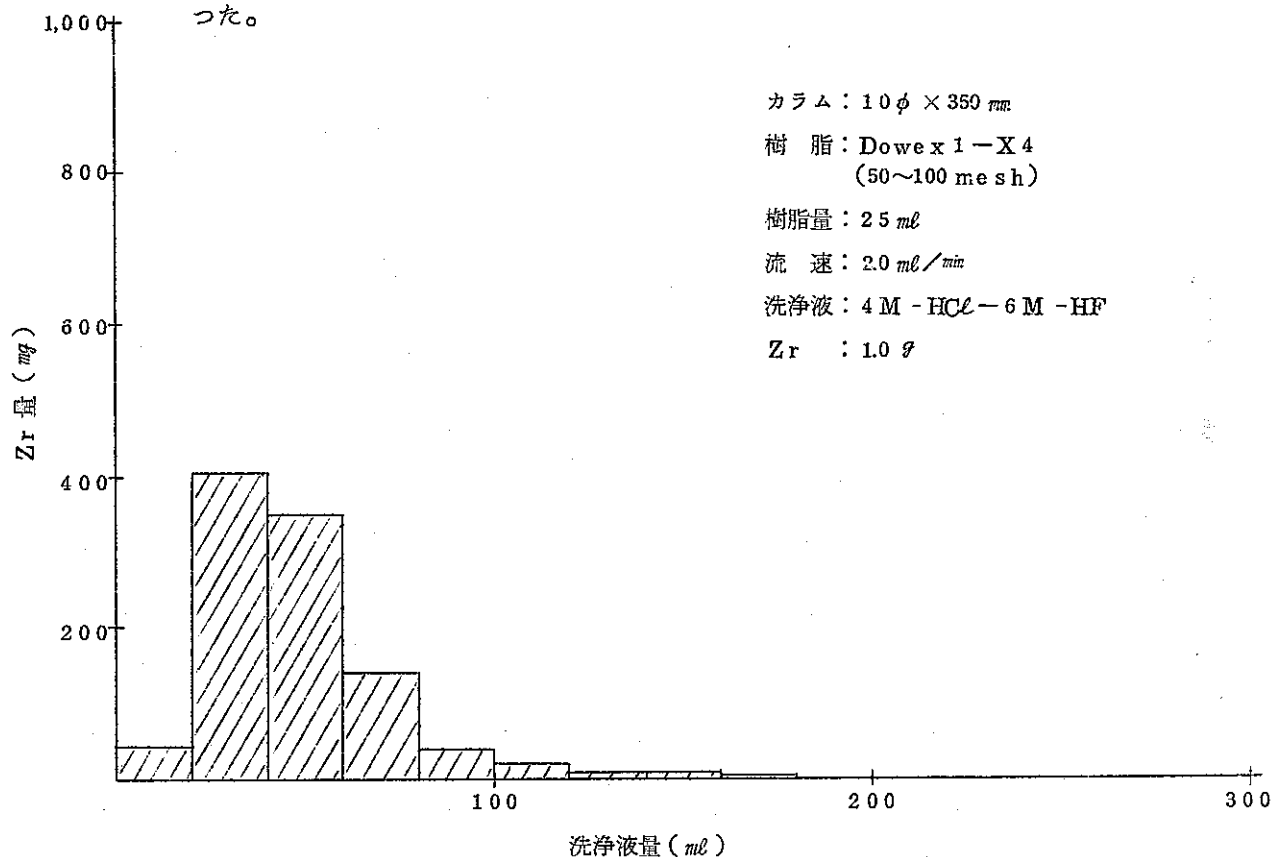


図 4 洗浄による Zr の分離

4・1・4 ニオブの溶離

ジルコニウムの溶離の場合と同様に，4・1・2のイオン交換分配曲線で得た条件に従つて，4 M-塩酸—0.27 M-ふつ化水素酸溶液を用いて，樹脂に吸着しているニオブを溶離し，図 5 に示すような溶離曲線を作成した。4・1・3と同条件でニオブ 1.0 mg を溶離するには，4 M-塩酸—0.27 M-ふつ化水素酸溶離液を 220 ml 以上流す必要があり，実際の操作では安全性をみて，300 ml 流すことにした。

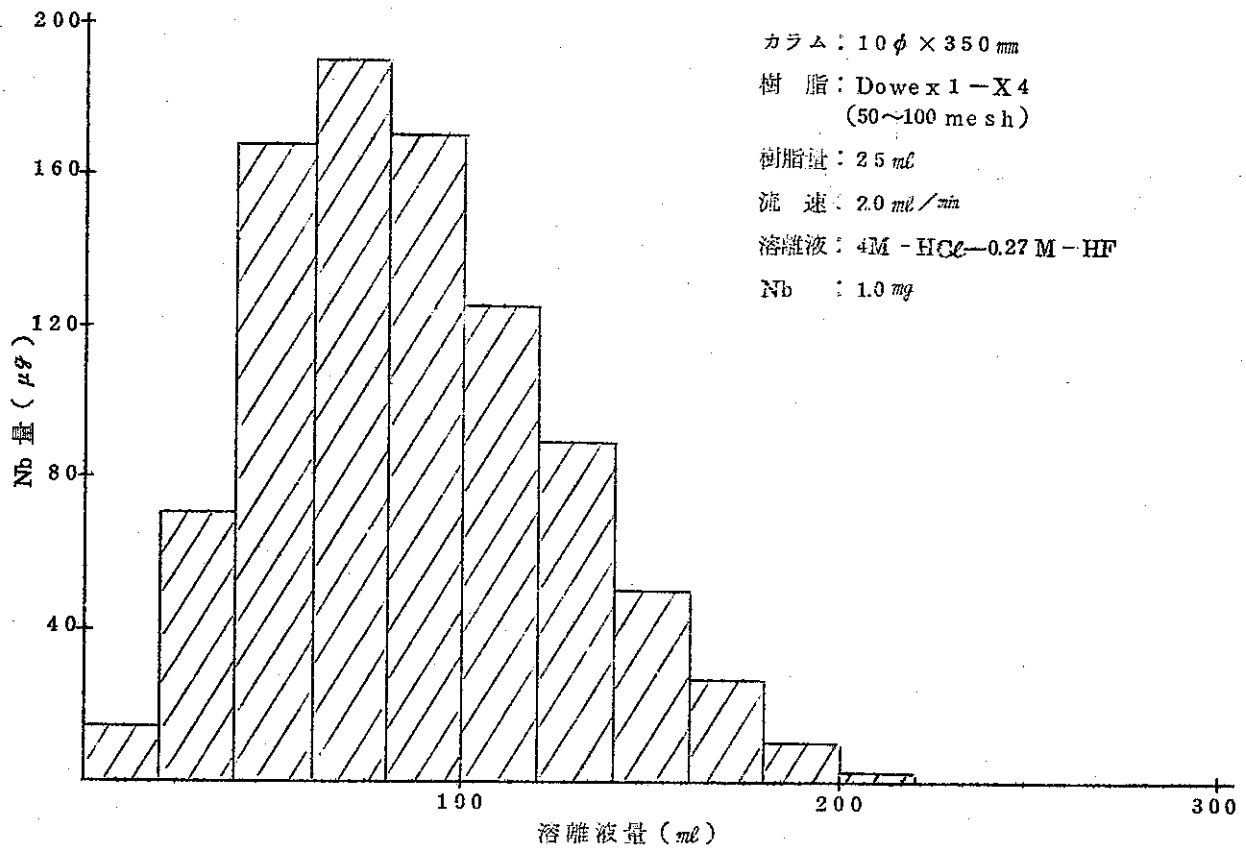


図 5 Nb の 溶 離

4.2 キシレノールオレンジ吸光度法による定量

陰イオン交換樹脂によってジルコニウム合金中から分離したニオブを、キシレノールオレンジ吸光度法によって定量するための条件について基礎的な検討を行なった。キシレノールオレンジ吸光度法については、すでに榊らが詳細な検討報告を行なっているが、我々は、この方法をジルコニウム合金中のニオブに適用するための諸条件を検討した。

4.2.1 吸収曲線の作成

定量操作法に従って発色させて吸収曲線を作成し、図6の結果を得た。図から明らかなように、ニオブ-キシレノールオレンジ錯塩の吸収極大は、ニオブの100 μgと200 μgとにかかわらず、ともに520 nm付近にある。榊らの実験では100 μgのとき515 nm、300 μgのときに560 nmとなっており、測定波長として545 nmを選んでいる。

我々の測定では榊らの結果と若干相違があり、測定波長として520 nmを選んだ。なお、この波長でニオブ25~250 μgでの吸光度との関係を調べ、ベールの法測に従うことを確認した。

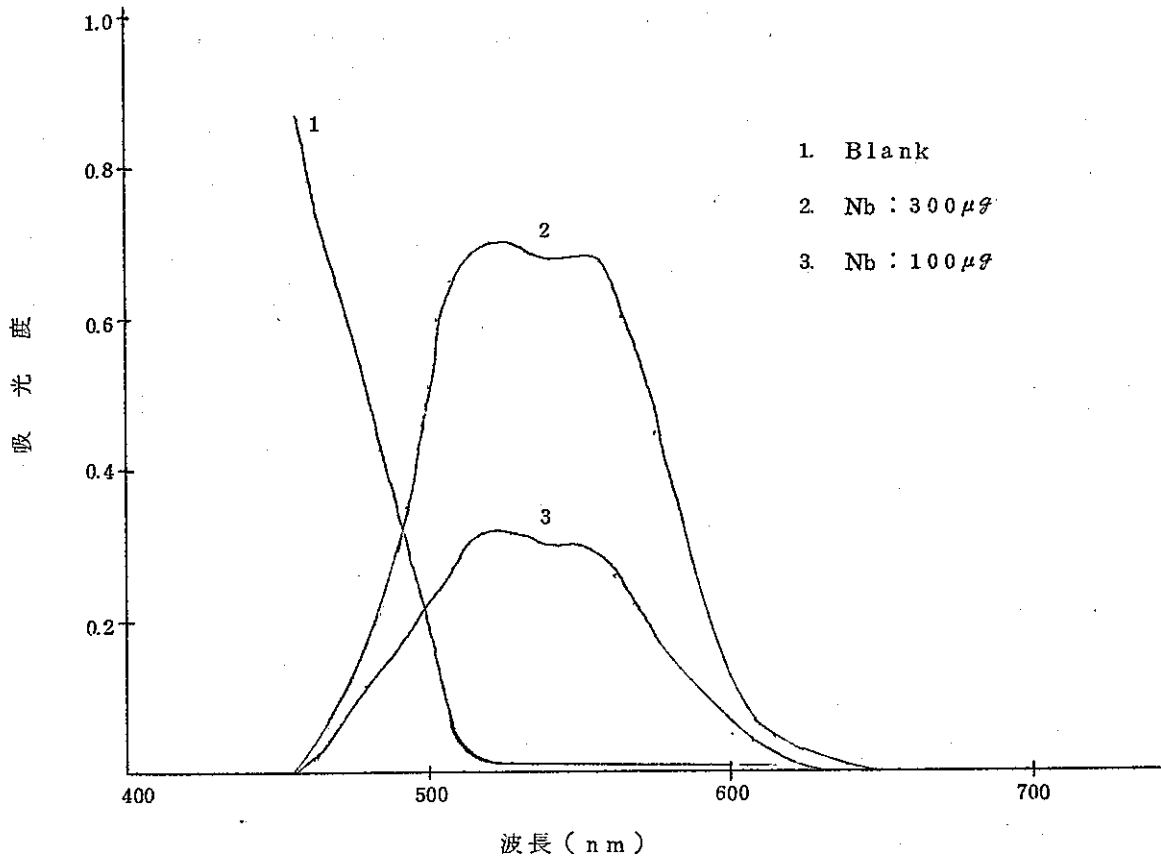


図6 吸収曲線

4・2・2 pHの影響

酒石酸溶液およびキシレノールオレンジ溶液を添加する前の pH による影響を検討し、図7に示す結果を得た。pH 5～8の間では、吸光度はほぼ一定となるが、pH 5以下および pH 8以上になると吸光度が低下することが分る。従って、アンモニア水(1+2)および硫酸(1+10)を用いて pH を 7.0 付近に調整することにした。

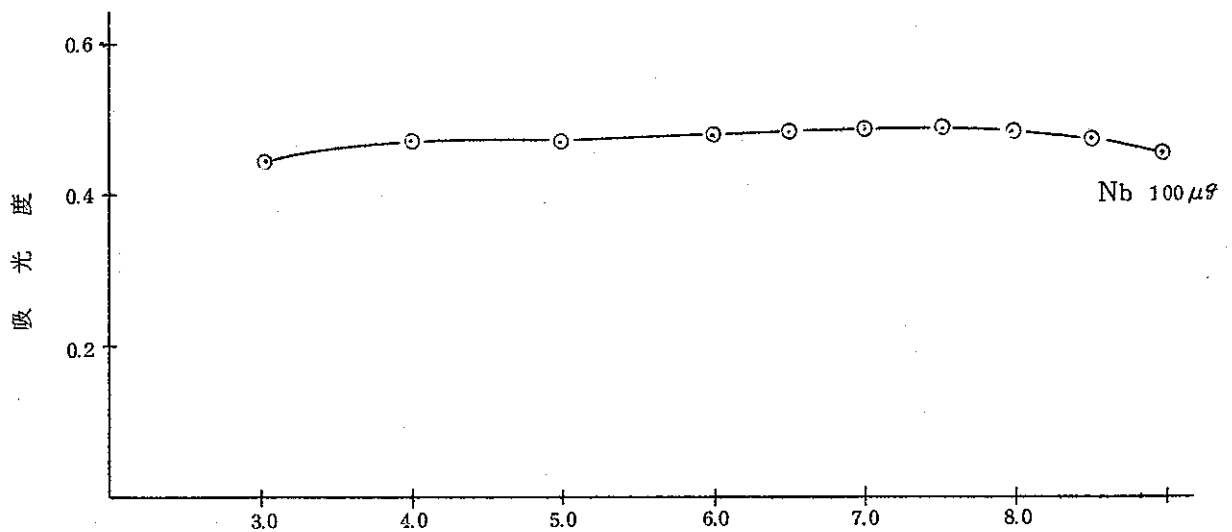


図7 PHの影響

4・2・3 酒石酸添加量の影響

酒石酸酸性において、ニオブ-キシレノールオレンジ錯塩を生成させるが、この時の酒石酸添加量による影響について検討した。ニオブ 50 μg 、150 μg に対して酒石酸溶液 (5%) 1~10 mlの間を変化させ、吸光度との関係を調べ、図8の結果を得た。ニオブ 50 μg では、酒石酸溶液 3~8 ml、ニオブ 150 μg では、酒石酸溶液 2~5 mlで一定の吸光度が得られた。そこで、pH調整後、酒石酸溶液 (5%) を 4 ml添加することにした。

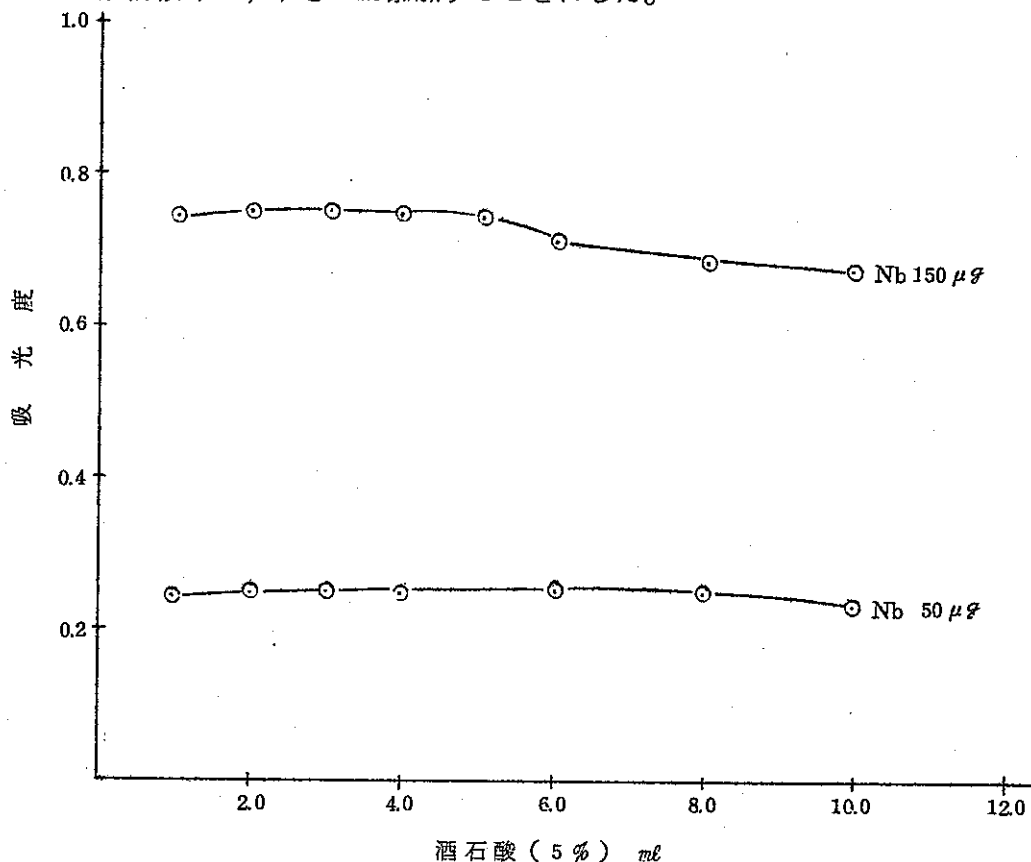


図8 酒石酸の添加量の影響

4・2・4 EDTAの添加量の影響

ニオブ-キシレノールオレンジ錯塩の吸光度を測定する場合、榊らの報告では、Al, Bi, Cu, Fe, Ni, VおよびZrが妨害を与えるので、EDTA溶液を添加して妨害元素をマスクしている。従って、EDTA溶液を使用するにあたって添加量による影響を調べておく必要がある。そこでニオブ 100 μg に対してEDTA溶液 (0.5%) を 0~6 mlと変化させ、吸光度との関係を調べて、図9に示す結果を得た。EDTA溶液の添加量を増加するに従って、吸光度が低下する傾向があるが、0.25~4.0 mlでは、ほぼ一定の吸光度を示すことが明らかである。

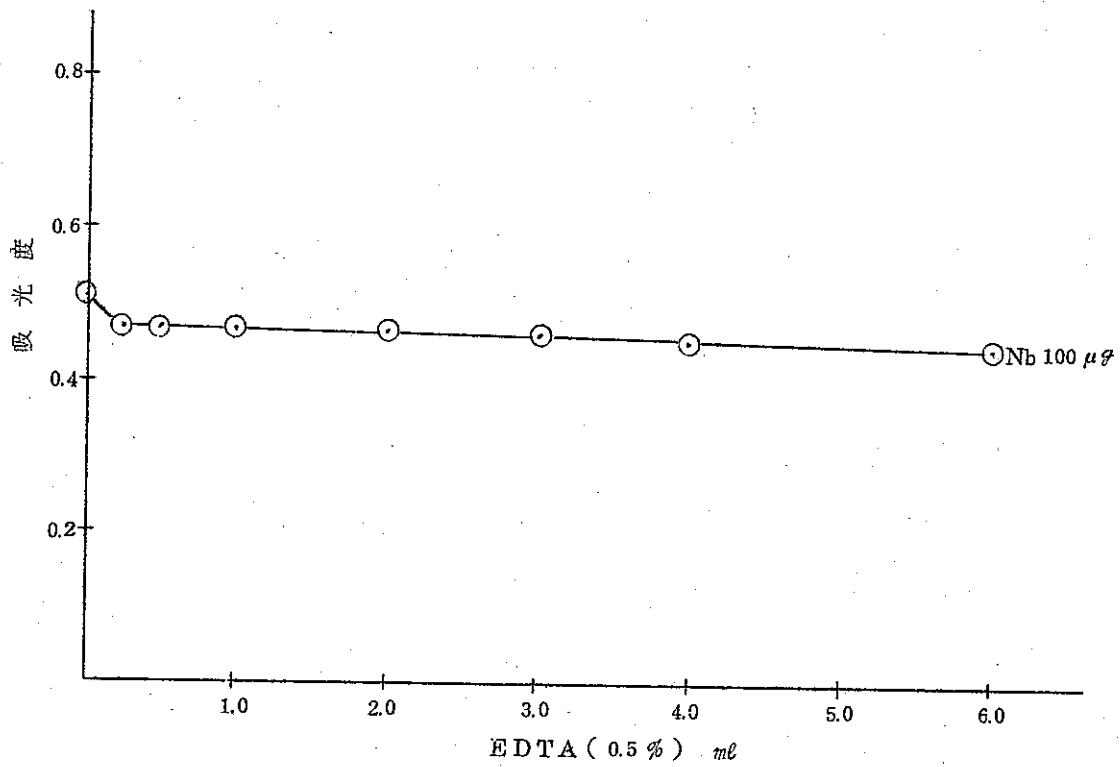


図 9 EDTA の添加量の影響 →

4・2・5 キシレノールオレンジ溶液の添加量の影響

ニオブ 100 μg に対してキシレノールオレンジ溶液 (0.1%) を 1.0~10.0 ml まで段階的に添加し、添加量と吸光度との関係を検討し、得られた結果を図 10 に示した。この結果、添加量を増すに従って吸光度も増加し、一定の吸光度を得ることができなかつた。従つて、キシレノールオレンジ溶液は、正確に一定量添加する必要があると、5.0 ml 添加することにした。

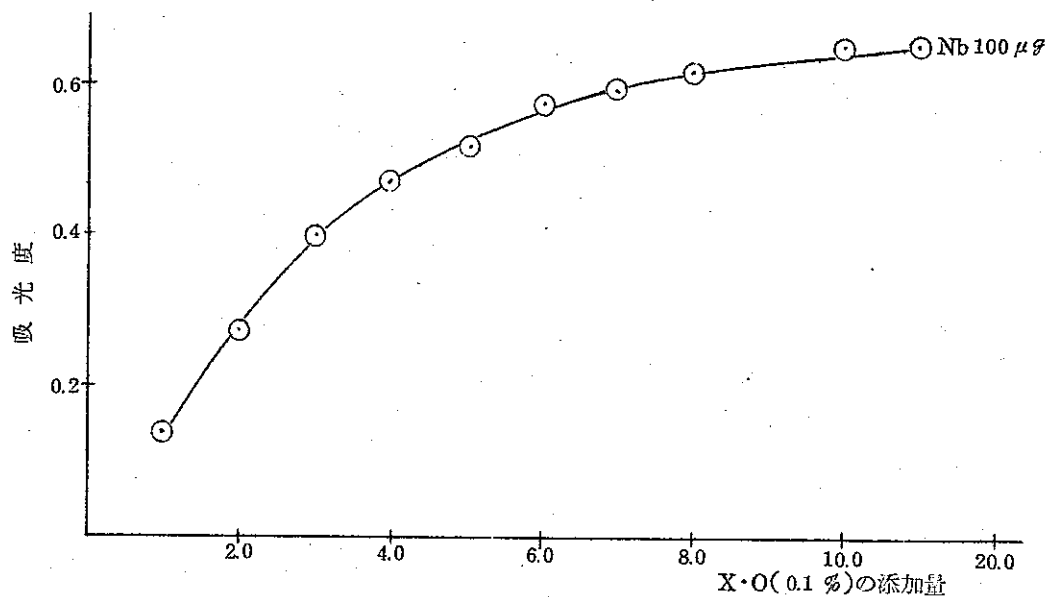


図 10 キシレノールオレンジの添加量の影響

4・2・6 放置時間の影響

キシレノールオレンジ溶液を添加後、沸騰水溶液中で加熱発色させたのち、室温での放置時間による吸光度の変化について検討し、図11に示す結果を得た。この結果、2～65分間では、吸光度に対する影響は全く見られなかった。

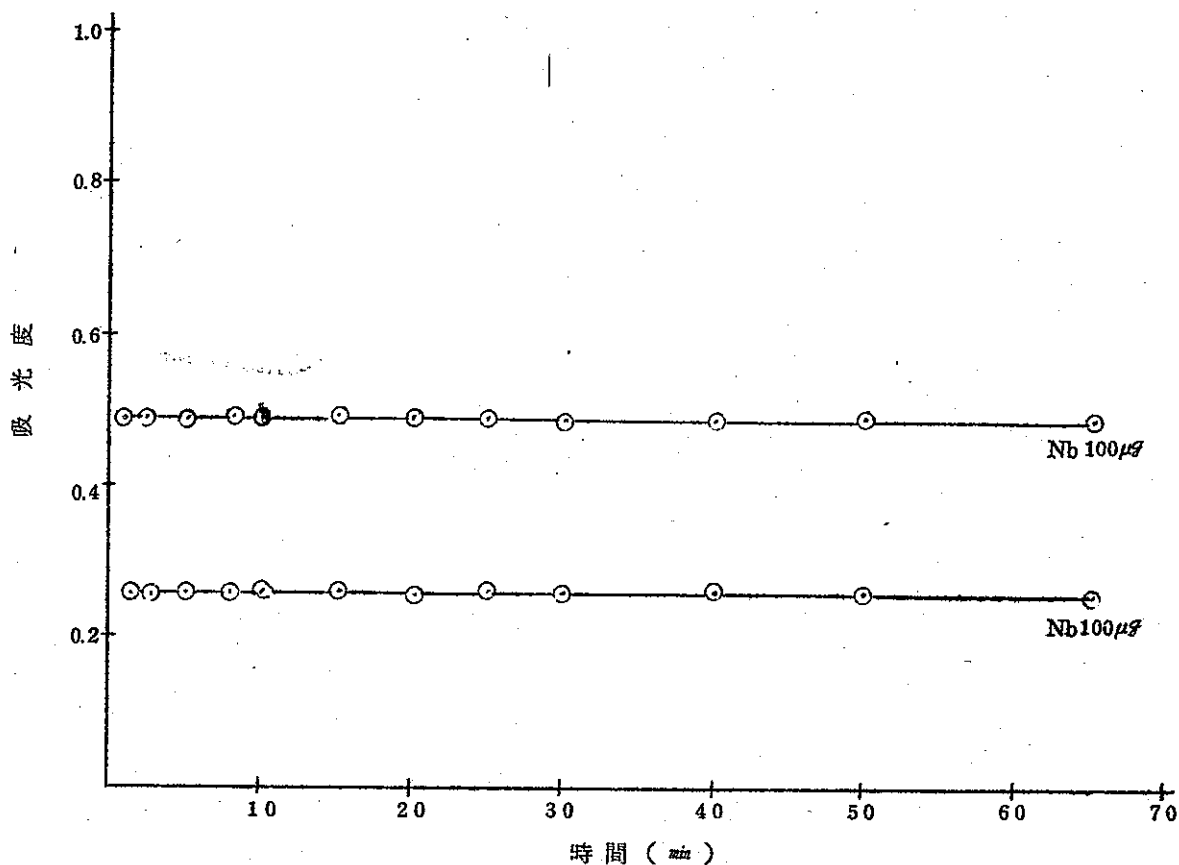


図11 放置時間の影響

4・2・7 酸濃度の影響

ジルコニウム合金中のニオブを陰イオン交換分離する場合、塩酸-ふっ化水素酸系で処理するが、pHの調整時に、硫酸、塩酸、ふっ化水素酸が存在すると、どのような影響を与えるかを検討し、その結果を図12に示した。硫酸濃度は増加するに従って吸光度も若干増加するが、塩酸濃度は逆に増加するに従って吸光度が低下する。従って、図12に示すように硫酸(1+1)と塩酸(1+1)は、pH調整時、4 ml以下におさえる必要がある。ふっ化水素酸は、図12に示すように、少量でも存在すると重大な影響を与えるので、pH調整時には、完全に除去しておかなければならないことがわかった。

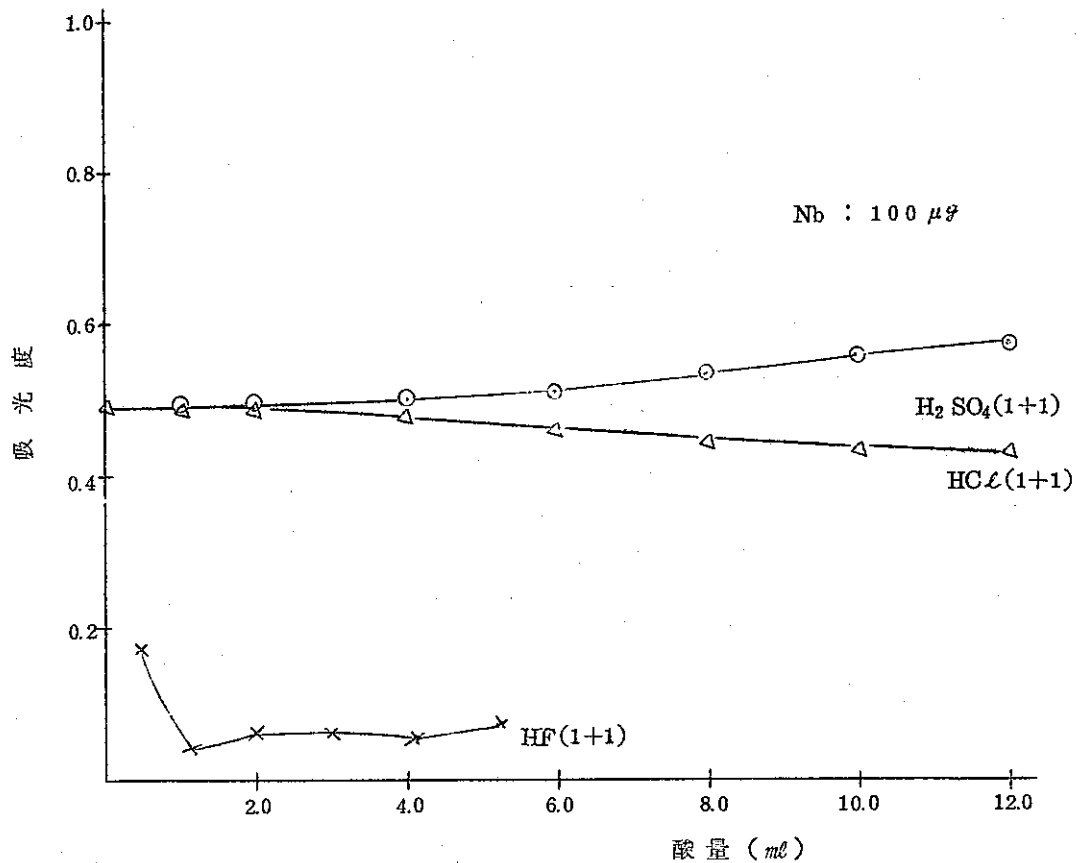


図 2 酸濃度の影響

4・2・8 EDTAの添加量とジルコニウム量の関係

ジルコニウム合金中のニオブを定量する場合に、特にジルコニウムの存在量が問題になる。イオン交換分離によつて、大部分のジルコニウムは分離できるが、数mg程度の残量は考えられる。EDTAを用いてジルコニウムをマスクする場合に、4・2・4の実験との関連において、ジルコニウムとEDTAの添加量の間係を知る必要があるので、EDTA溶液(0.5%)の添加量を1.5mlおよび3.0mlについてジルコニウムとの関係を検討し、図13の結果を得る。図から、EDTA溶液(0.5%)を3.0ml添加することによつて3.0mgのジルコニウムがマスクできることがわかつた。

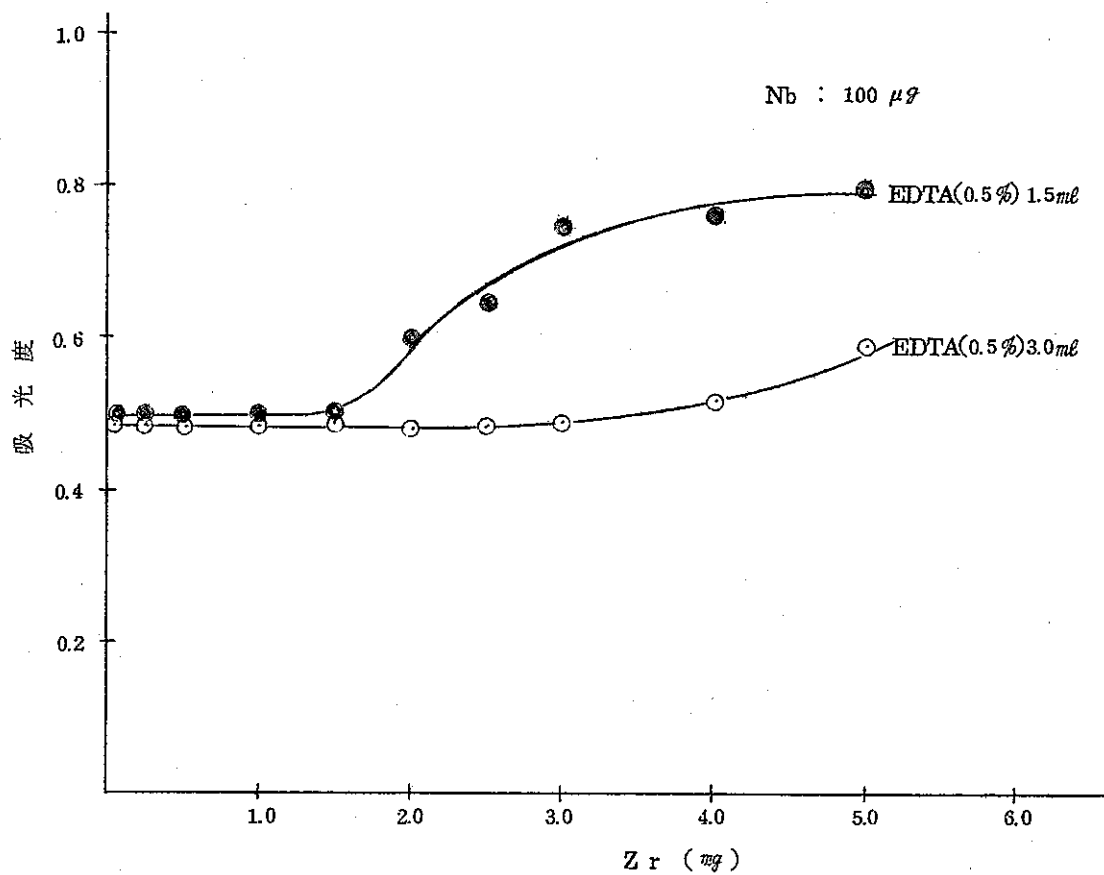


図 1 3 Z r の 影 響

4・2・9 他元素の影響

ジルコニウム合金中に含まれる主な元素を対象にして、他元素による影響を検討し、表 1 に示した。表 1 はニオブ 1 0 0 μ g に、共存すると考えられる元素を添加し、イオン交換分離の操作を行わずに発色操作のみで行なった結果であるが、表から分るように Fe 2.0 mg, すず, ニッケルは、1.0 mg まで存在しても影響のないことが明らかである。クロムは 0.5 mg 以上存在すると影響を与えるが、イオン交換分離によって除去することができるので実際の分析には問題はない。

表-1

共存イオンの影響

Nb (μg)	共存元素添加量(mg)	吸光度	Nb 回収量(μg)	
100	Sn	1.0	0.470	97.7
"	"	2.0	0.400	83.2
"	Fe	2.0	0.484	100.6
"	"	4.0	0.325	67.6
"	Cr	0.1	0.488	101.5
"	"	0.5	0.567	117.9
"	Ni	1.0	0.490	101.9
"	"	2.0	0.496	103.1
"	Mo	1.0	0.487	100.6
"	W	1.0	0.484	101.2
"	Cu	0.5	0.484	100.4
"	Ti	"	0.483	100.6
"	Co	"	0.484	99.8
"	Mn	"	0.480	100.6
"	V	"	0.481	101.2
"	Ta	"	0.487	100.0
"	Si	"	0.485	100.0
"	U	"	0.481	100.8

○ EDTA (0.5%) 添加量: 3.0ml

4・2・10 検量線の作成

定量操作法に従って得られた検量線を図14に示した。ニオブ0~200 μg の範囲では、吸光度との間に直線関係があり、ベールの法則に従う。また、本法でのニオブ1 μg 当りの吸光度は0.0052である。

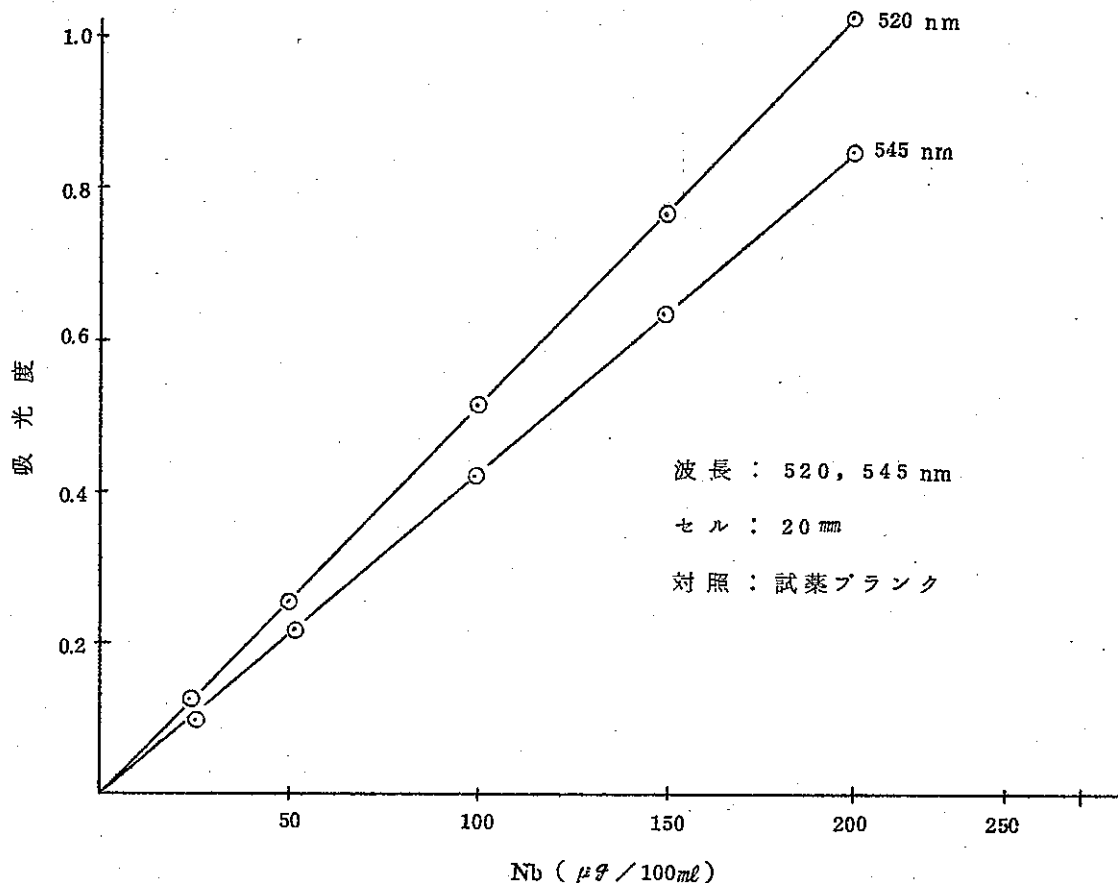


図 1 4 検 量 線

4・2・11 実分析例

昭和47年度に、機器分析用社内標準試料として、ニオブ含有の表2に示すジルカロイ-2試料を製作した。この試料の表示値を決定するため、本法を用いて実分析を行なった。その結果を表3に示した。ニオブを50~200 ppmの範囲で含む試料についての変動係数は、1.5~2.5%であった。本標準試料については、3社分析技術研究会（動燃事業団東海事業所技術部分析課，住友金属工業（株）中央技研試験課，（株）神戸製鋼所中研分析課）でとり上げ，分析法の検討と表示値決定作業を行なっているが，この分析値は，スルフォクロロフェノールS光度法およびピリジルアゾレスゾルシノール光度法による他社の分析結果ともよく一致することが分る。

表 2 ジルコニウム合金社内標準試料

合金名称	合金組成			
	成分元素(%)		添加量(ppm)	
ジルカロイ-2 (ZR-5~8)	Sn	1.20~1.70	B	0.5~2.0
	Fe	0.07~0.20	U	0.5~2.0
	Cr	0.05~0.15	W	5~100
	Ni	0.03~0.08	Mo	5~50
			V	5~50
			Nb	50~150
			Ta	100~400

表 3 実 分 析 結 果

試料 No.	分析値 (ppm)	\bar{x} (ppm)	σ (ppm)	CV (%)	他社の分析値 (ppm)		標準値 (ppm)
					SMI社	KSL社	
ZR-5	<5, <5	<5	-	-	<5, <5	<5, <5	<5
	<5, <5						
	<5, <5						
	<5, <5						
ZR-6	56, 55	56.1	0.83	1.49	50, 55 60, 60	58, 56 52, 52	55
	56, 56						
	55, 57						
	57, 57						
ZR-7	105, 104	102.7	1.67	1.62	95, 100 105, 105	90, 93 100, 98	102
	104, 100						
	103, 101						
	102, 103						
ZR-8	193, 187	193.1	4.88	2.53	205, 200 230, 210	246, 205 202, 201	201
	190, 189						
	198, 190						
	199, 199						

5. 結 語

陰イオン交換分離によってジルコニウム合金中のニオブとタンタル（タンタルについては別報）を連続的に分離，定量する方法を確立した。本法によるとニオブ5～200 ppmを測定でき，ニオブ100 ppmで，標準偏差1.60，変動係数1.60で再現性よく定量することができる。また，同一試料から一連の操作でニオブ，タンタルを定量できることを考慮すると，比較的長時間を要するイオン交換操作の欠点を補うことになり，ここに本分析法の特徴がある。

6. 参 考 文 献

- 1) WISH・L : Anal. Chem., 31, 326 (1959).
- 2) FARIS・J・P : Anal. Chem. 32, 520 (1960).
- 3) E・J・DIXON : Analyst, 89, 185 (1964).
- 4) G・F・KIRKBRIGHT : Anal. Chem. 40, 2210 (1963).
- 5) 榊 : 日本金属学会誌, 32, 790 (1968).
- 6) 石渡, 大西 : 分析化学, 11, 576 (1962).
- 7) 日本学術振興会 鉄鋼化学分析全書, 7, 61 (1969).