TN841-74-46
〈技術レポート〉

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＝ビクトリアブルーB吸光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

Determination of Traces of Tantalum in Zirconium Alloys by Victoria Blue B 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

登録区分
2004.6.6
変更表示

TN841－74－46
1974年7月

実施責任者　堤　健一（技術部分析課）
報告者　加藤木　賢（〃）
大内義房（〃）
落合健一（〃）
本山茂二（〃）

期　間　1971年6月～1972年10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，特にニオブ含有合金中の微量タンタル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，特にニオブ含有ジルコニウム合金を対象にした微量タンタルの陰イオン交換分離 ― ビクトリアブルーB吸光光度分析法を検討し確立した。本法は試料をふっ化水素酸と塩酸で溶解して，まず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塩酸 ― ふっ化水素酸溶液でニオブを溶離し，続いて硝酸 ― ふっ化水素酸溶液でタンタルを溶離させ，タンタル ― ビクトリアブルーB錯体をベンゼンに抽出してタンタルを定量する分析法である。本法の特長はニオブとタンタルを同一試料液から連続かつ定量的に分離できることで，微量タンタルが精度よく定量できるだけでなく，同時にニオブの定量が可能である。実用法を定めて実試料に適用し，非常に有用であることを確認した。

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　分析方法 …… 3

3・1　タンタルの定量 …… 3

3・2　陰イオン交換分離 …… 3

4　実験および結果 …… 3

4・1　吸収曲線 …… 3

4・2　硫酸濃度の影響 …… 4

4・3　ふっ化水素酸濃度の影響 …… 5

4・4　ビクトリアブルーBの添加量による影響 …… 5

4・5　タンタル錯体の経時変化 …… 5

4・6　検量線 …… 6

4・7　共存イオンの影響 …… 7

4・8　ニオブ，タンタル，ジルコニウムの分配係数 …… 8

4・8・1　分配係数を求めたときの分析方法 …… 11

4・9　ジルコニウムの分離 …… 11

4・10　ニオブの溶離 …… 12

4・11　タンタルの溶離 …… 12

4・12　回収実験と実分析結果 …… 13

5　結　　語 …… 14

6　参考文献 …… 15

陰イオン交換分離——ビクトリアブルーB吸光光度法によるジルコニウム合金中のタンタルの定量

1. 緒　　言

新型転換炉の核燃料被覆管材等にジルカロイー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が使用されるが，これらのジルコニウム合金の材料試験とか受入検査の一環として合金成分や不純物など化学成分の分析が必要となる。この場合，タンタルの分析にニオブが妨害するので，タンタルと化学的性質が類似するニオブの分離が問題となる。また，迅速機器分析用社内標準試料（表3）を製作したが，タンタルについても表示値を決定しなければならず，ニオブ共存時の信頼できるタンタルの分析法の確立が必要である。

タンタルの分析法としては，最初ピロガロール法が鉄鋼および鉱石中の微量タンタルの定量に利用されてから，ハイドロキノン，メチレンブルー吸光々度法など多くの研究報告が行なわれている。いずれの方法も妨害元素の分離に意が払われているが，特にニオブとタンタルの分離については溶媒抽出法，沈澱分離法，あるいはイオン交換法などと種々の分離法が提案されているが，いずれも操作が複雑で高度な熟練を必要とする場合が多い。

ジルコニウム合金中のタンタルの定量法としては，大西らのメチレンブルー法があるが，この方法は多量のニオブが共存するときの検討が充分でなく，また我々の追試結果では，分析精度，感度等に問題があり，満足できる結果を得ることができなかった。そこで我々はG，F，Kirkbright らにより報告されているビクトリアブルーB吸光々度法によるタンタルの定量法を，ジルコニウム合金に応用するための検討を種々の観点から行なった。この方法は同一試料から陰イオン交換樹脂を用いて妨害元素を分離したのち，塩酸ーふっ化水素酸および硝酸ーふっ化水素酸溶液を用いてニオブとタンタルを連続的に分離し，ニオブをキシレノールオレンジ吸光々度法で定量し（別に報告），タンタルはビクトリアブルーB吸光々度法で定量する分析方法を確立し，満足できる結果を得た。

本法によれば，ジルコニウム合金中のタンタル100 μgに対して標準偏差7.5，変動係数7.7％と精度よく定量することができ，高ニオブ合金中のタンタルの分析への応用を可能にした。

2. 試薬および装置

2・1 試　　薬

(1) 再生溶液：塩酸350 mlを水300 mlに加え，つぎにふっ化水素酸260 mlを加

えて水で１ℓとする。

(2) 洗浄溶液Ａ：再生溶液と同じ。

(3) 溶離液Ｔ：硝酸７１４mℓとふっ化水素酸１１５mℓを水で１ℓとする。

(4) 溶離液Ｎ：塩酸３３０mℓを水３００mℓに加え，つぎにふっ化水素酸１０mℓを加えて水で１ℓとする。

(5) タンタル標準溶液：金属タンタル0.1００gをポリエチレンビーカー（１００mℓ）にはかりとり，ふっ化水素酸（４６％）２０mℓを加えて溶解し，ポリエチレンメスフラスコ（１００mℓ）に移し入れ，水で１００mℓとして標準溶液を調製する。この溶液１mℓはタンタル1,００mgを含有し，使用のつど適宜に希釈して使用する。

(6) ビクトリアブルーＢ溶液（2.4×10^{-3}Ｍ）：ビクトリアブルーＢ0.6００gを水５００mℓに溶解する。

(7) 硫　　酸（１８Ｎ）

(8) ふっ化水素酸（５Ｎ）

(9) 陰イオン交換樹脂：イオン交換カラムに湿潤陰イオン交換樹脂Dowex１－Ｘ4（50～100 mesh）約２５mℓを気泡が入らないようにして入れる。つぎに溶離液Ｎ５０mℓ，溶離液Ｔ５０mℓ，および水１００mℓを流し，再生溶液５０mℓを流速２mℓ／minに調節して流し樹脂をＦ－Cℓ型として調整しておく。使用前に再生溶液１００mℓを流す。

２・２　装　　置

(1) 日立分光々度計１３９型

(2) イオン交換カラム

使用したイオン交換カラムを図１に示す。

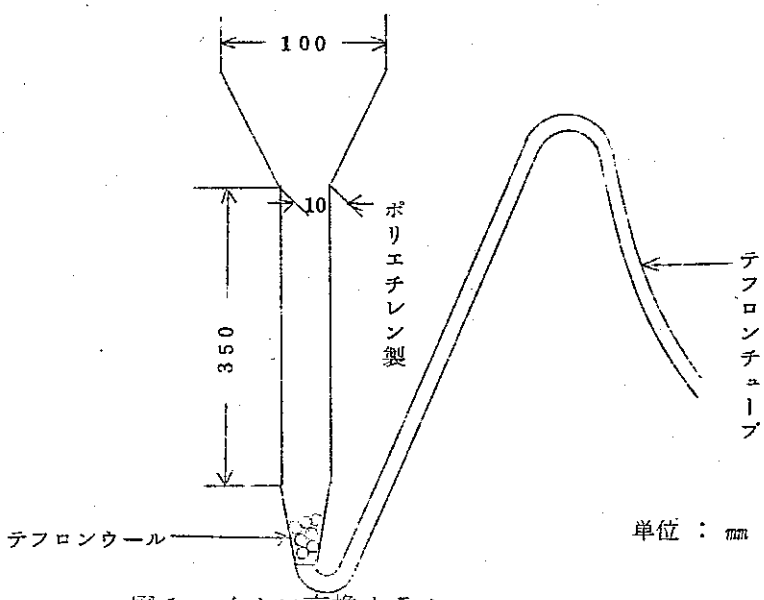

図１　イオン交換カラム

3. 分析方法

3・1 タンタルの定量

タンタル10～30 μgを含む試料溶液を分液ロートに入れ，水で全量を25 mlとする。つづいてビクトリアブルーB溶液4.0 ml，ベンゼン20 mlを加えて30秒間振り混ぜる。静置後，有機層を脱脂綿を用いて1 cmセルに移し入れ，試薬ブランクを対照に波長640 nmでの吸光度を測定する。

検量線は0，5，10，15，20，30 μgのタンタルをそれぞれ分液ロートにとり，硫酸（18 N）6.6 ml，ふっ化水素酸（5 N）3 mlを加えたのち，以下同様に操作し検量線を作成する。

3・2 陰イオン交換分離

試料1 gをポリエチレンビーカー（100 ml）にはかりとり，塩酸（2＋1）26 mlとふっ化水素酸17 mlを加え静かに分解したのち，硝酸（1＋1）1 mlを加え，水浴上で加温して完全に溶解する。室温に冷却したのち水で約50 mlに薄める。

試料溶液をあらかじめ調整してある陰イオン交換樹脂柱に流し，洗浄溶液A200 mlを数回に分けてビーカーおよび樹脂柱を洗浄し，流出液はすてる。つづいて溶離液N300 mlを流しニオブを分離する（この溶液を用いてニオブを定量する）。ポリエチレンビーカー（300 ml）を樹脂柱下に受け，溶離液T300 mlを流してタンタルを溶離する。タンタル溶離液を水浴上で約200 mlまで濃縮したのち，ポリエチレンメスフラスコ（250 ml）に移し入れ，水で標線まで薄める。つぎに石英ビーカー（50 ml）にタンタル10～30 μgを含むように適宜分取し，過塩素酸2 ml，硫酸1 mlを加えて加熱蒸発後完全に乾固する。冷却後18 N硫酸6.6 ml，5 Nふっ化水素酸3 mlを加え砂浴上で加熱溶解後，硫酸白煙がわずかに発生するまで加熱する。白煙が出たらただちに加熱をとめ冷却する。つぎに5 Nふっ化水素酸3 mlを加え良く振りまぜる。以下分析操作3・1に従ってタンタルを定量する。

4. 実験および結果

4・1 吸収曲線

タンタル20 μgをとり，以下分析方法3・1に従って操作し，ベンゼンに抽出したタンタル――ビクトリアブルーB錯体について得られた吸収曲線を図2に示す。

以下の検討は，吸収極大を与える640 nmで行った。

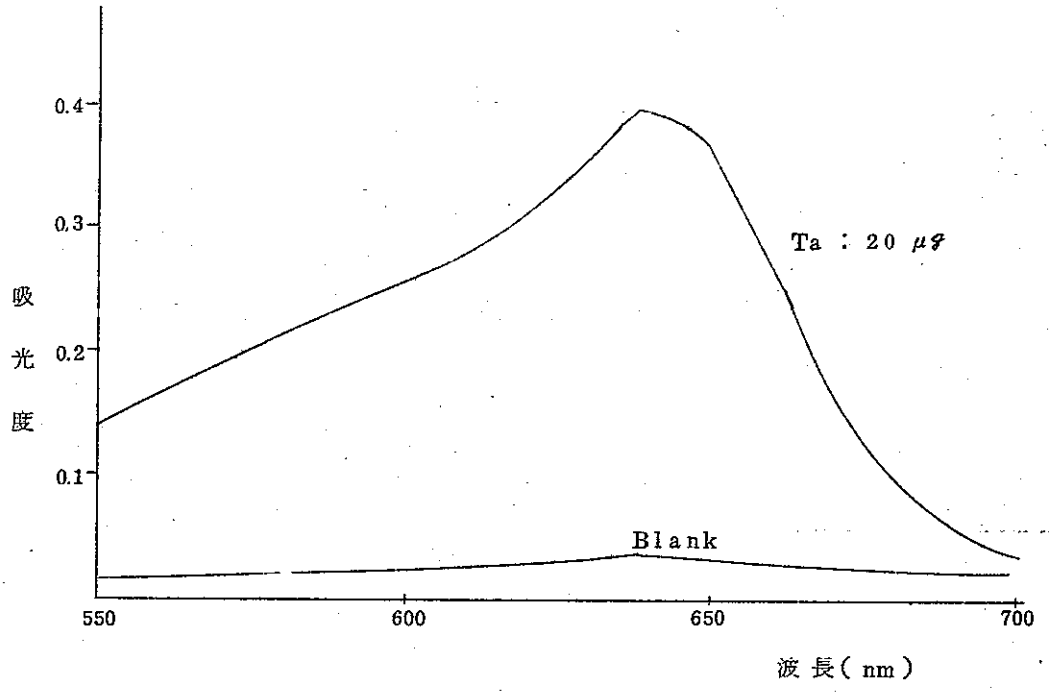

図 2　吸 収 曲 線

4 • 2　硫酸濃度の影響

ビクトリアブルーB錯体を抽出する際の硫酸濃度と吸光度の関係について検討し，図3の結果を得た。ふっ化水素酸濃度を 0.5 Mに規定し，硫酸濃度を 0.5 ～ 3.0 Mの間で変化させ吸光度を測定したが，図に示すように吸光度が一定になる範囲は見られなかった。したがって抽出時の硫酸濃度を限定する必要があるが，ここでは，硫酸 2.0 Mと規定することにした。

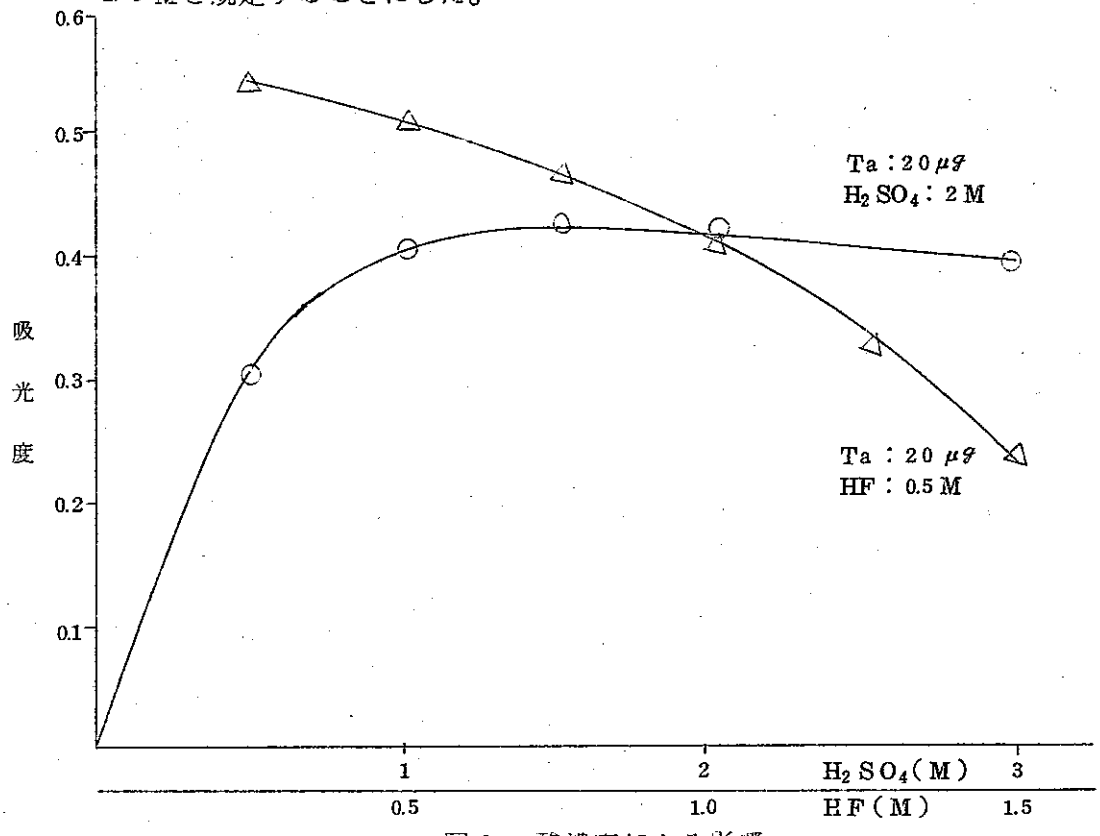

図 3　酸濃度による影響

4・3　ふっ化水素酸濃度の影響

2 M硫酸溶液におけるふっ化水素酸濃度と吸光度の関係を図3に示した。ふっ化水素酸濃度を0～1.5 Mの間で変化させ吸光度を測定した結果，0.5～1.0 Mの間で一定の吸光度を示した。そこで抽出時のふっ化水素酸濃度を0.5 Mに規定した。

4・4　ビクトリアブルーBの添加量による影響

2 M硫酸，0.5 Mふっ化水素酸溶液においてベンゼン層に抽出されるビクトリアブルーB ―タンタル錯体の吸光度とビクトリアブルーB溶液の添加量の関係について検討し，図4に示す結果を得た。タンタル20 μgに対して，1.2×10^{-3} Mのビクトリアブルーでは6 mlまでは吸光度が増加するが，その後一定の吸光度を示した。また2.4×10^{-3} Mの場合には4 ml以上になると一定の吸光度が得られることがわかった。そこで，後の操作を考慮し，添加量をできるだけ少くするために2.4×10^{-3} Mのビクトリアブルーを4 ml加えることにした。

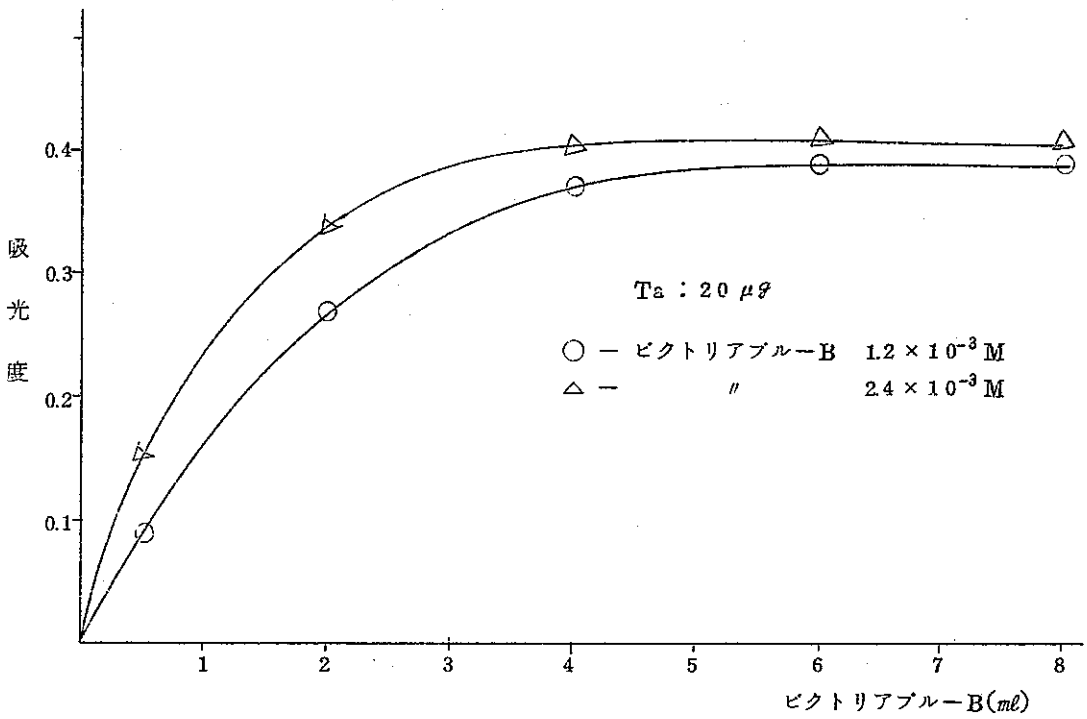

図4　V•B－Bの添加量による影響

4・5　タンタル錯体の経時変化

タンタル抽出後の吸光度と放置時間の関係を図5に示した。抽出液をセルに入れて放置した場合，少くとも1時間は安定でほぼ一定の吸光度を示す。

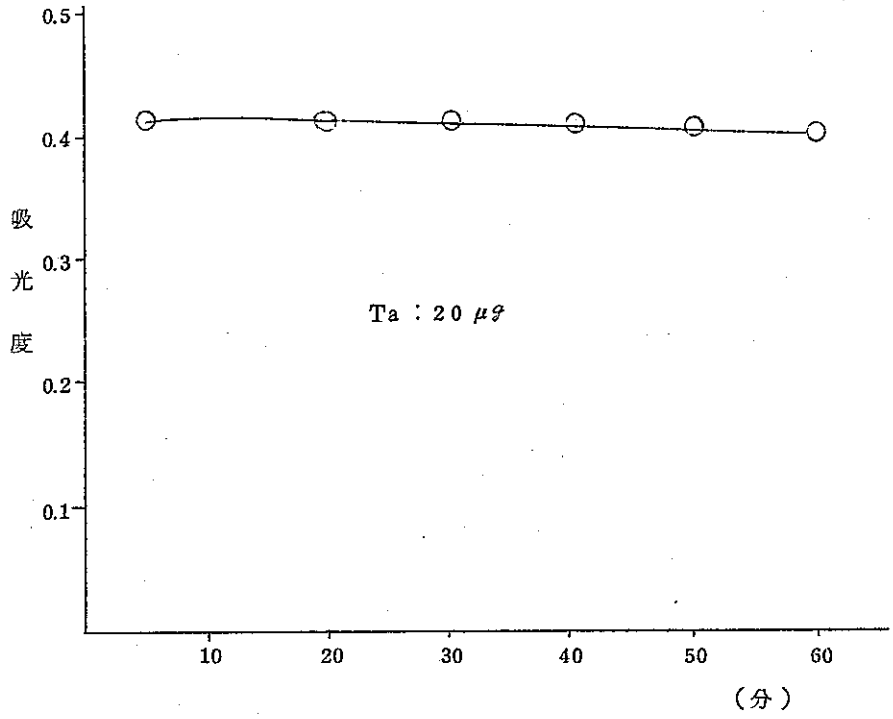

図５　Ｔａの錯体の経時変化

4・6　検　量　線

以上の検討結果に基いて決定した分析方法３・１の操作に従ってタンタル量と吸光度との関係を求めて検量線を作成し，図６に示した。図から明らかなように，タンタル０～３０ μg の範囲で吸光度との間に満足できる直線関係を示しており，このときのタンタル１ μg 当りの吸光度は 0.022 である。

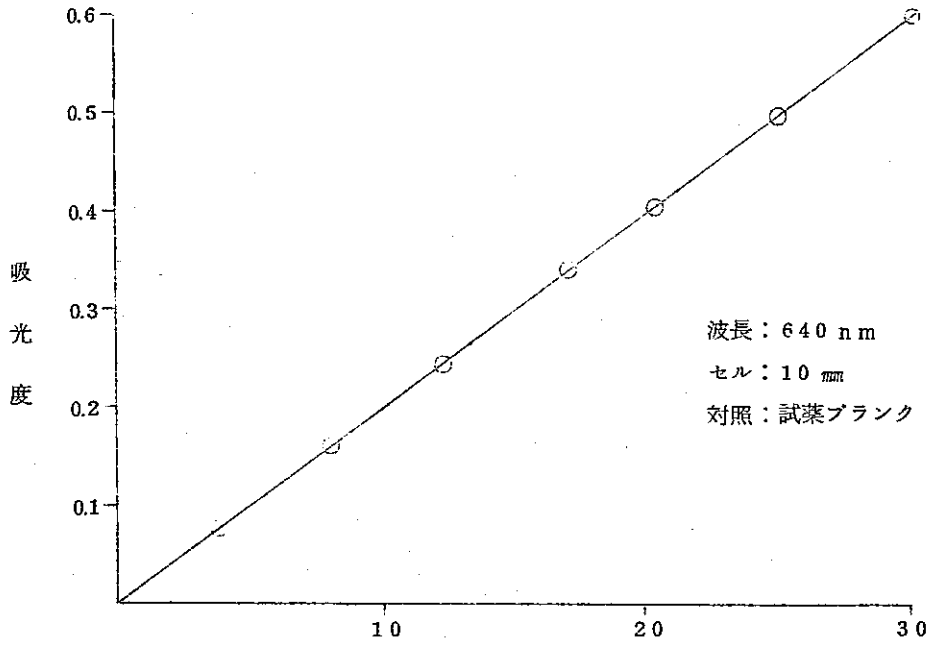

図６　検　量　線

4・7　共存イオンの影響

ジルコニウム合金に含まれると考えられる各種のイオンの影響について検討を行った。タンタル20 μgを含む溶液に各種のイオンを添加し，定量操作に従って吸光度を測定してその影響を調べた。表1に検討結果を示した。表から分るように，ほう素0.05 mg，バナジウム0.5 mgが存在するとタンタルの定量に影響を与えるが，実試料への適用に際しては，その化学成分の規格からみて共存するバナジウムの影響は無視することができるものと考えられる。またニオブは1.0 mg存在するとタンタルの定量に正の誤差を与えることがわかった。その他の元素については充分許容することができる。また，塩酸および硝酸イオンが共存したときの影響についても検討を行ない，その結果を図7に示したが，図示したように硝酸イオンは0.01 M以上で正の誤差を与え，塩素イオンは0.3 M以上で負の誤差を与えることがわかった。

表1　　他元素の影響

Ta添加量(μg)	元素添加量(mg)		吸光度	測定値(μg)
20.0	Mn	1.0	0.388	18.7
	Ni	1.0	0.424	20.4
	Sn	1.0	0.423	20.3
	Aℓ	1.0	0.443	21.3
	Cr	1.0	0.446	21.5
	Cu	1.0	0.380	18.3
	Hf	1.0	0.417	20.1
	Mo	1.0	0.434	20.9
	U	1.0	0.405	19.5
	Ti	1.0	0.417	20.1
	Fe	1.0	0.394	18.9
	W	05	0.395	19.0
	Zr	100	0.394	18.9
	Nb	0.5	0.416	20.0
	〃	1.0	0.523	25.2
	V	0.05	0.395	19.0
	〃	0.5	0.315	15.2
	B	0.01	0.418	20.1
	〃	0.05	0.502	24.1

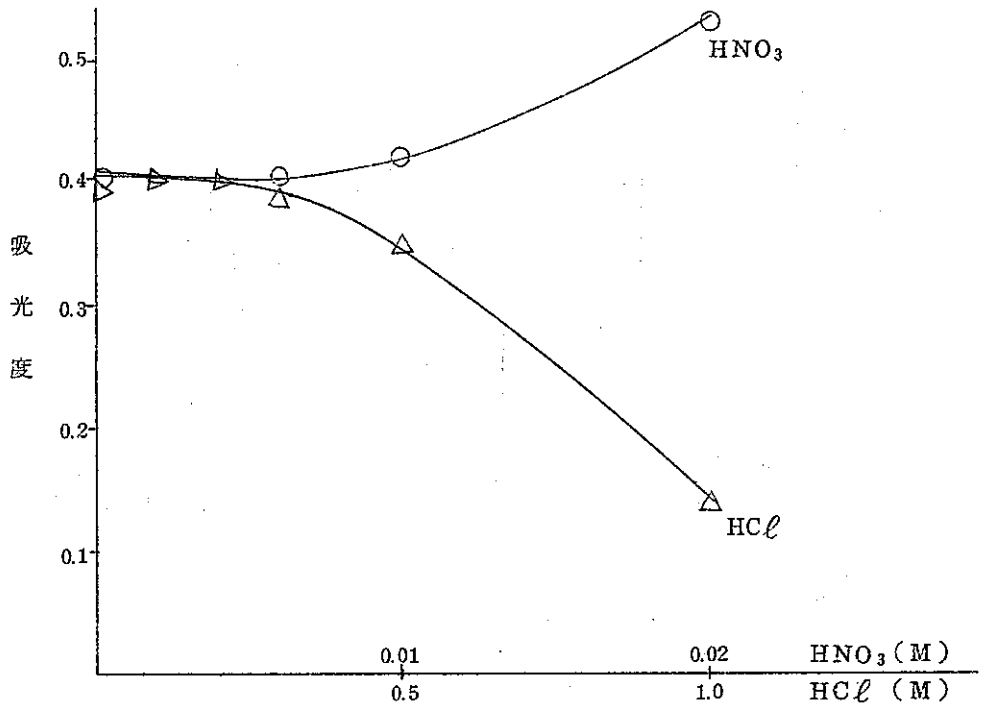

図7　酸濃度による影響

4・8　ニオブ，タンタル，ジルコニウムの分配係数

陰イオン交換樹脂をもちいてジルコニウム合金中のタンタルを分離，定量する条件を検討するため，バッチ法によつてタンタル，ニオブおよびジルコニウムの分配係数を求めて図8～10の結果を得た。

この分配係数は，次のような手順によつて求めた。ポリエチレンメスフラスコ(100 mℓ)にニオブ2.0 mg，タンタル1.0 mg，ジルコニウム1.0 mgをそれぞれ加え，酸濃度を段階的に変えて調整し100 mℓとする。つぎにポリエチレンビーカー(300 mℓ)に全量を移し入れ，あらかじめ調整後乾燥した樹脂Dowex 1－X4を2.0 g加える。スターラー上にビーカーをのせ一定速度で1時間回転攪拌し平衡に到達させ，静置後上澄み液をもとのメスフラスコにあけ，白金蒸発皿にその一定量を分取して砂浴上で乾固し，酸調整したのち，それぞれの分析方法にもとずいて含有量を求め，次の式に基づいてイオン交換分配係数(Kd)を算出した。

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

図8の結果は，ふつ化水素酸を6 Mに規定し，塩酸の濃度を0～8 Mと段階的に変えて求めたニオブ，タンタル，ジルコニウムの分配係数を示したものである。塩酸4

Mの条件で，ニオブとタンタルはKd値が高く，（特にニオブ）樹脂につき易いのに対して，ジルコニウムはKd値が低く，溶出し易いことがわかる。そこで，ニオブとタンタルをジルコニウムから分離するのにふっ化水素酸6Mと塩酸4M溶液をもちいることにした。

図9は塩酸を4Mに規定し，ふっ化水素酸の濃度を0.1～12Mと段階的に変えていったときのニオブとタンタルの分配係数をもとめたものである。ふっ化水素酸0.5Mにおいて，ニオブのKd値は10以下となり，タンタルのKd値は約500である。この実験結果から，タンタルとニオブを分離するためには0.5M以下のふっ化水素酸溶液ー塩酸4M溶液を流すことによって，ニオブが分離されることがわかる。

次にタンタルの溶離についてであるが，陰イオン交換樹脂からのタンタルの溶離液としては，これまでふっ化水素酸ー塩化アンモニウム溶液などを用いているのが一般的であった。しかし，吸光々度法での酸濃度調整等，後の分析操作を考慮するとふっ化水素酸ー塩化アンモニウム溶液を使用することは必ずしも得策ではないと考えられる。そこで我々はタンタルの溶離液として塩酸，硫酸，硝酸，硝酸＋ふっ化水素酸について検討を試み，その結果，硝酸＋ふっ化水素酸が満足できる溶離液であることを確認したので，その分配係数を求めることにした。図10は硝酸を10Mに規定し，ふっ化水素酸濃度を0.1～4Mと段階的に変えていったときのタンタルの分配係数を求めたものである。ふっ化水素酸濃度は2～4Mでほぼ一定のKd値を示し，3MではKd値が約30以下であり，溶離液として使用できることがわかった。

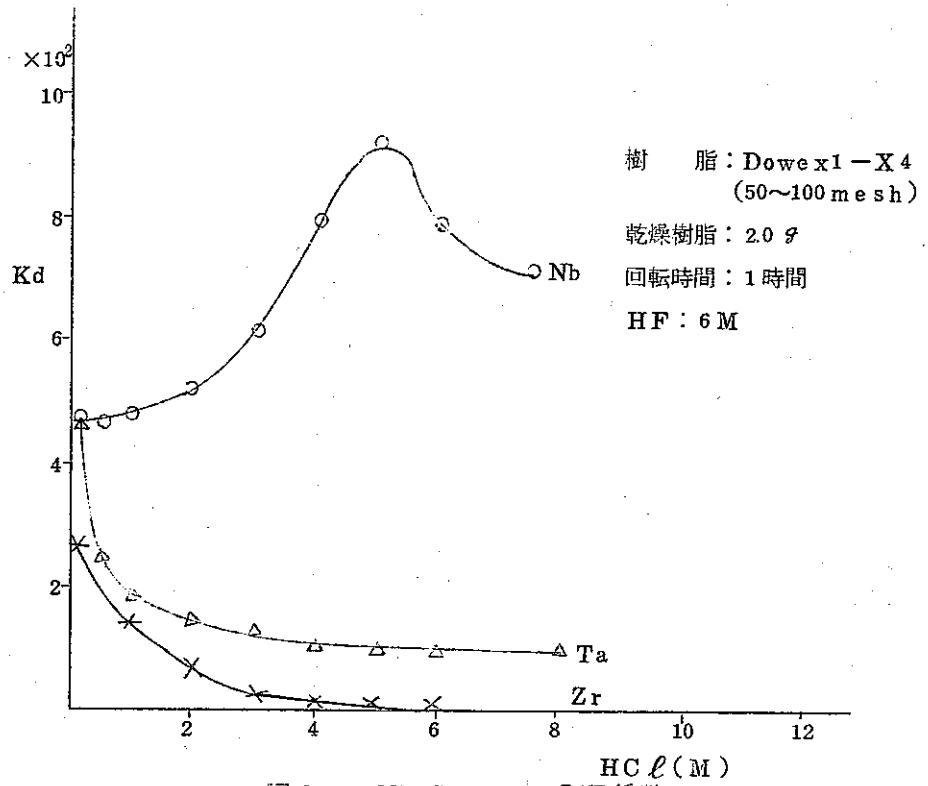

図8　Nb.Ta.Zrの分配係数

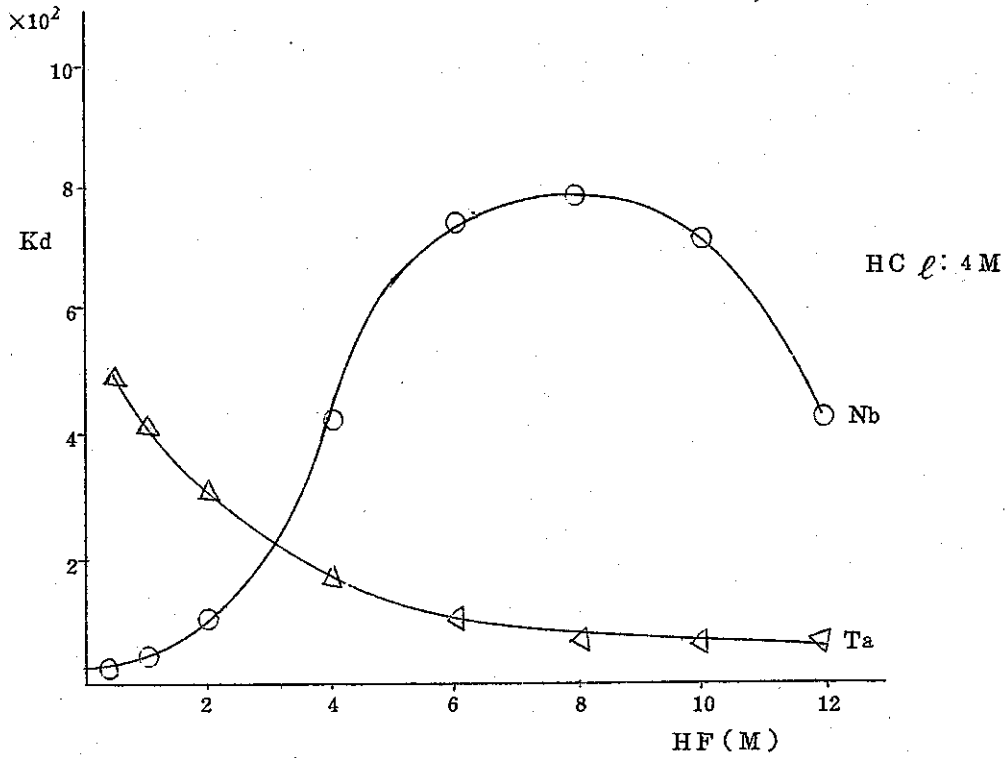

図 9　　Nb・Taの分配係数

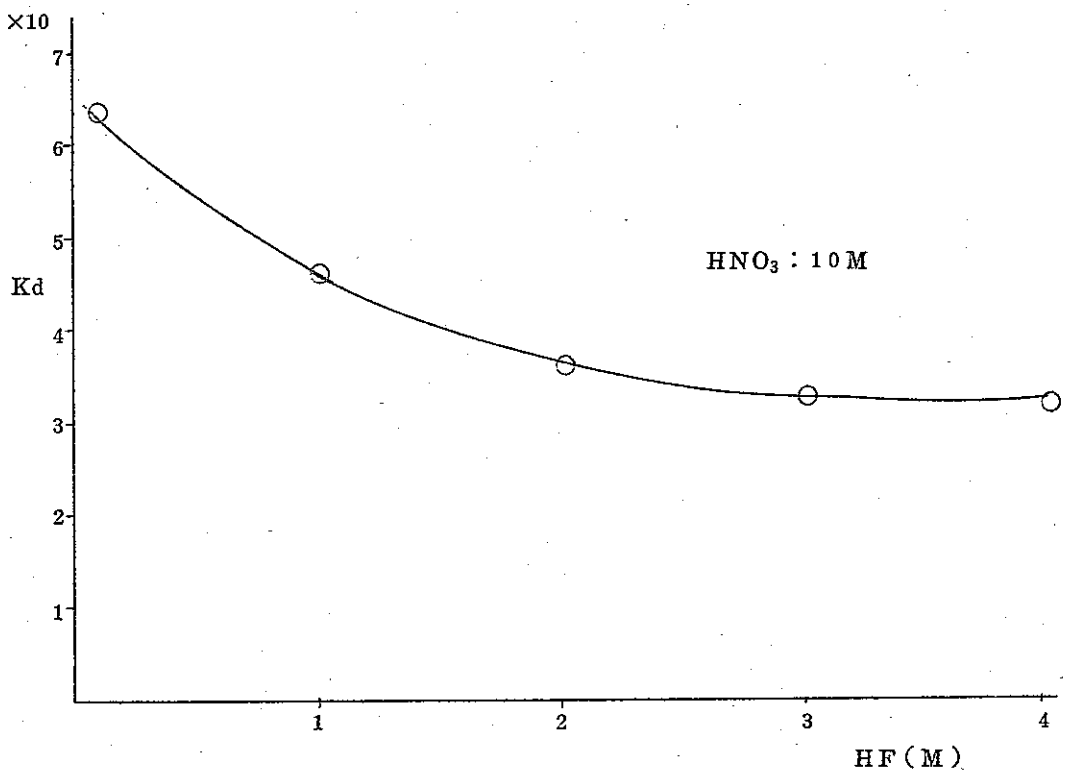

図10　　Taの分配係数

4・8・1　分配係数を求めたときの分析方法

(1)　ニオブの分析

メスフラスコ（100 mℓ）に酒石酸溶液（5％）3.5 mℓ，硫酸（1＋1）4 mℓ，EDTA溶液（0.5％）3 mℓおよびP－ニトロフェノール溶液（1％）1～2滴，を指示薬として加え，水で約20 mℓとする。溶液がわずかに黄色を呈するまでアンモニア水（1＋2）を注意して滴下したのち，酒石酸溶液（5％）4 mℓを加える。L－アスコルビン酸溶液（1％）5 mℓおよびキシレノールオレンジ溶液（0.1％）5 mℓを正確に加え，水で正しく100 mℓとしたのち沸とう水浴中で10分間加熱する。流水中で5分間冷却したのち，この溶液の一部を吸収セル（20 mm）にとり，15分以内に水を対照として波長520 nmにおける吸光度を測定し，ニオブを定量する。

(2)　ジルコニウムの分析

試料を塩酸溶液（9N）としてメスフラスコ（100 mℓ）に入れ，アルセナゾIII溶液（0.1％）4 mℓを加えて塩酸（9N）で正しく標線まで合わせる。この溶液の一部を1 cmセルに移し，水を対照に波長665 nmにおける吸光度を測定しジルコニウムを定量する。

4・9　ジルコニウムの分離

4・8によって得た分配曲線にもとずき，4M塩酸－6Mふっ化水素酸溶液において陰イオン交換樹脂にタンタルおよびニオブを吸着させ，ジルコニウムおよび他の不純物を分離するときの洗浄液量とジルコニウムの洗浄液中の濃度を示す溶出曲線を求めて，図11の結果を得た。図に示すように，洗浄液量を約200 mℓ流すことによってジルコニウムを分離できることがわかった。

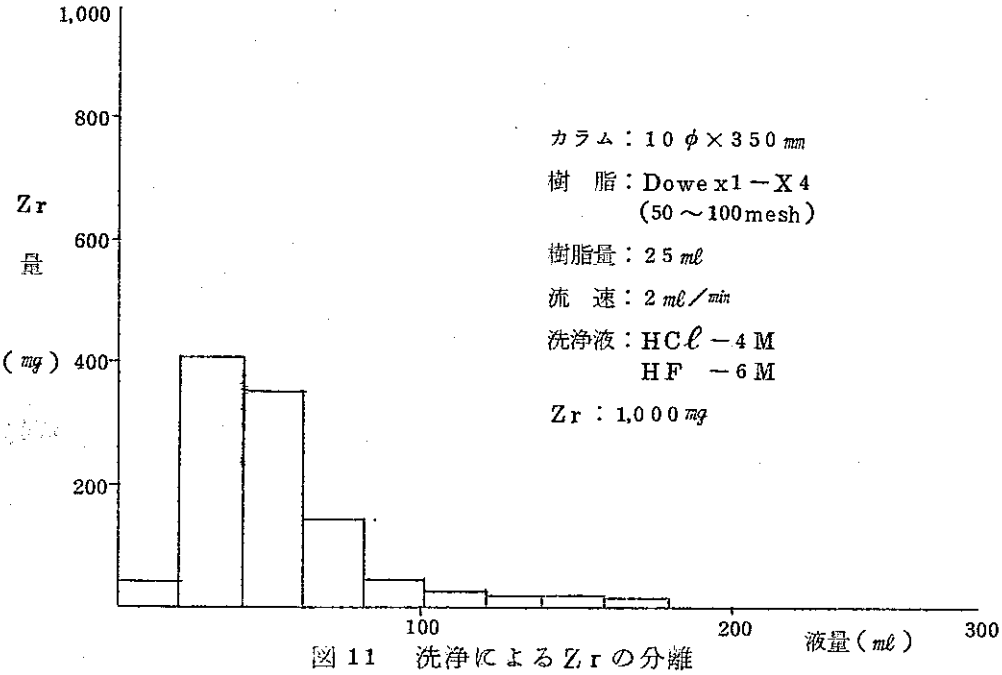

図11　洗浄によるZrの分離

4・10　ニオブの溶離

実験結果に基づきニオブを分離するために，4M塩酸－0.27Mふっ化水素酸溶液を用いて溶離曲線を求めて，図12の結果を得た。この図に示すように，溶離液220mℓを流すことによりニオブはほぼ完全に溶離されるが，安全性を見て300mℓを流すことにした。

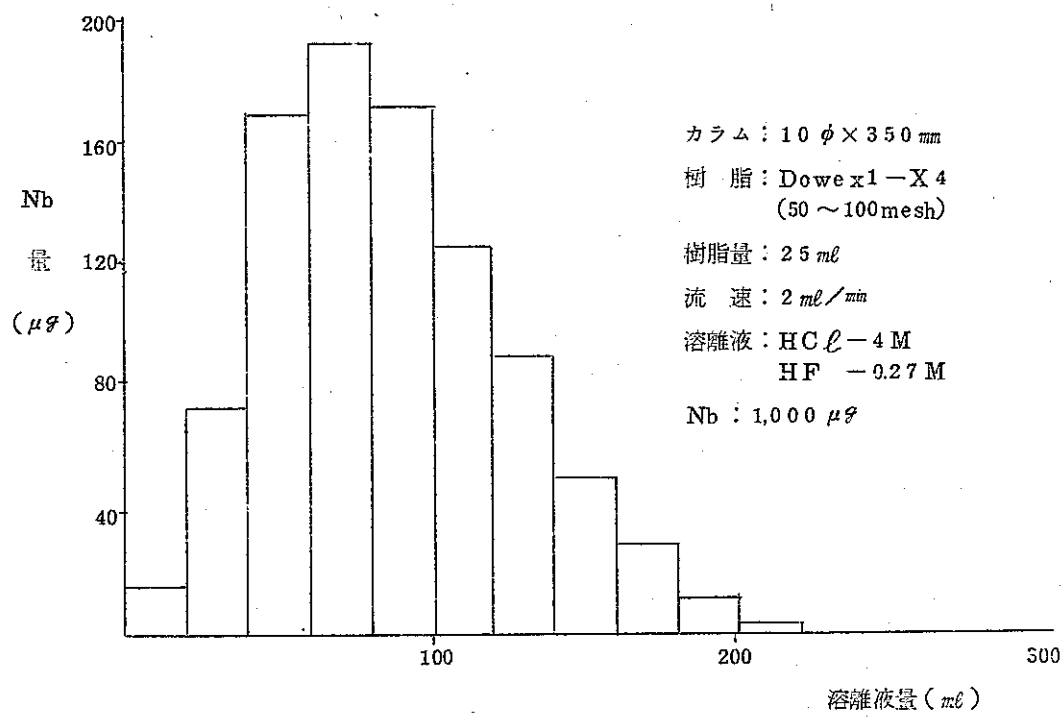

図12　Nbの溶離

4・11　タンタルの溶離

10M硝酸－3Mふっ化水素酸をもちいてタンタルを溶離するときの溶離曲線を求めて，図13の結果を得た。この図に示すように，溶離液220mℓでタンタルはほぼ完全に回収されるが，安全性を見て300mℓを流すことにした。

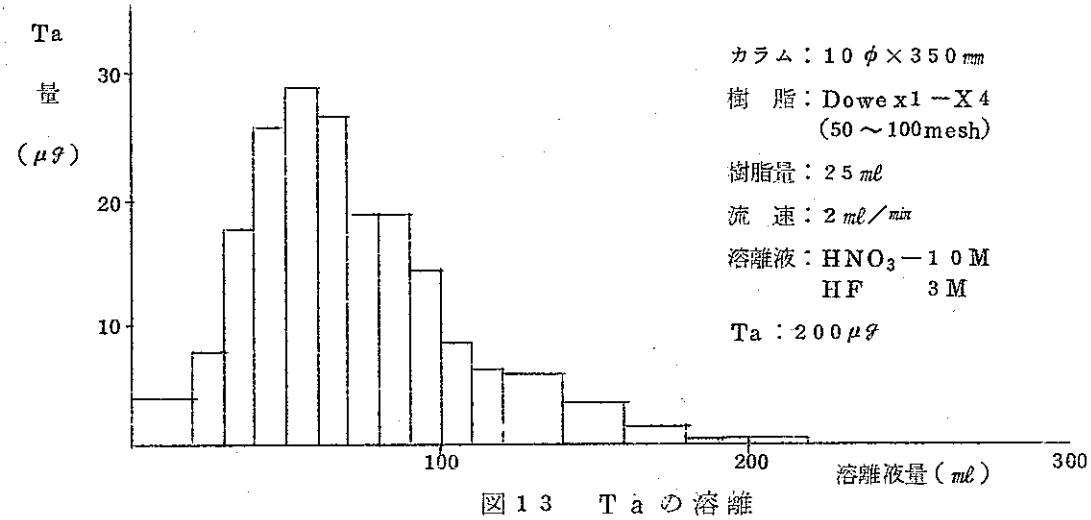

図13　Taの溶離

4・12　回収実験と実分析結果

以上の検討結果を確かめるために，まずニオブの1.0㎎にタンタル２００μgを添加して，タンタルの回収実験を試みた。得られた結果を表２に示したが，タンタルの２００μgに対して標準偏差１１.１，変動係数5.5％と満足できる回収結果を得ることができた。

表２　　回　収　実　験

No.	Ta添加量(μg)	Nb添加量(㎎)	分液	吸光度	測定値(μg)	
1				0.437	210	
2				0.383	184	
3				0.438	211	200.6
4				0.441	212	σ：11.1
5	200	1.0	$\frac{25}{250}$	0.412	198	C.V(%):5.5
6				0.440	212	
7				0.382	184	
8				0.398	191	
9				0.418	201	
10				0.421	203	

次に，“Working Standards”として製作した表３の機器分析用ジルコニウム合金社内標準試料に適用して表４の結果を得た。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㈱　中央技研　試験課，㈱神戸製鋼所　中研分析課）でとりあげ，分析法の検討と表示値決定の作業を行なっているが，表４のデーターは動燃の提出値であり，他社の値ともよく一致している（表４の表示値を参照）。なお，同研究会に本分析法の追試を依頼して総合検討を行ない高い評価を得た。

表 3　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(%)		添加元素 (ppm)			
ジルカロイ－2 (ZR－5～8)	Sn	1.20 ～ 1.70	B	0.5 ～ 2.0	V	5 ～ 50
	Fe	0.07 ～ 0.20	U	0.5 ～ 2.0	Nb	50 ～ 150
	Cr	0.05 ～ 0.15	W	5 ～ 100	Ta	100 ～ 400
	Ni	0.03 ～ 0.08	Mo	5 ～ 50		

表 4　実分析結果

試料	分析値 (ppm)	$\bar{x}$ (ppm)	σ (ppm)	C.V (%)	他社の分析値(ppm) SMI社	他社の分析値(ppm) KSL社	表示値 (ppm)
ZR－5	<1, <1 <1, <1 <1, <1	<1	－	－	<2, <2 <2, <2	<2, <2 <2, <2	<2
ZR－6	83, 102 100, 102 98, 103	98.0	7.6	7.7	105, 102 104, 108	98, 95 96, 100	101
ZR－7	196, 201 202, 206 190, 212	201.2	7.6	3.8	207, 209 206, 203	214, 204 197, 205	205
ZR－8	417, 406 392, 414 398, 400	404.5	9.7	2.4	413, 399 415, 428	433, 403 398, 418	409

5. 結　語

タンタルとニオブの分離に陰イオン交換樹脂をもちいて，連続的に分離定量する方法を確立した。特に高ニオブ――ジルコニウム合金中の定常分析には同一試料から，ニオブとタンタルを定量することができる長所がある。製作したジルカロイ－2標準試料を実分析した結果，タンタル100 ppmに対して標準偏差7.5，変動係数7.7％と比較的精度よく定量することができた。

6. 参考文献

(1) M.S Platonov and N.F. Krivoshlykov : Anal. Khim., 2, 359 (1943)

(2) 大西　寛, 永井　斎 : Japan Analyst, 20 (1971)

(3) G.F. Kirkbright, M.D. Mayhew and T.S.West : Anal. chem. 40, 2210 (1968)

(4) JAERI 4050 (1969), (生軽金記).

(5) Gavleton D. Bingham: Anal chem., 41, 1144 (1969).

(6) John H. Hill : Analyst, 91, 659 (1966).

(7) Edvavdo A, Mari : Anal.Chim.Acta. 29, 312 (1963).

(8) C.U Wetyesen : Anal Chim.Acta. 29, 312 (1963).

(9) E.J.Dixon, J.B.Headridge : Analyst, 89, 185 (1964).