

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]

BPHA-クロロホルム抽出吸光光度法による ジルコニウム合金中の微量バナジウムの定量

Determination of Traces of Vanadium in Zirconium Alloys by BPHA Spectrophotometric
Method combined with chloroform Extraction 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



T N 8 4 1 - 7 4 - 4 7

1 9 7 4 年 7 月

実施責任者 堤 健 一 (技術部分析課)
報告者 酒 井 文 明 (")
大 内 義 房 (")
落 合 健 一 (")
本 山 茂 二 (")

期 間 1 9 7 3 年 2 月 ~ 1 9 7 3 年 1 0 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微量バナジウムの分
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微量バナジウムを、2 M
硫酸 - 4 M フッ化水素酸溶液からの B P H A - クロロホルム抽出吸光光度法により、
ジルコニウム等の共存のもとで直接抽出定量する新分析法を検討し確立した。

鉄鋼分析などでは一般に主成分や妨害元素を水銀陰極電解分離、イオン交換分離
および溶媒抽出等の分離操作を行なった後に定量しているが、本法では溶解物をそ
のまま直接に抽出定量するため、分析操作が簡単で迅速分析ができる大きな特長が
ある。また、本法はジルコニウム合金だけでなく、ステンレス鋼等の他の炉材料合
金にも適用できることを確かめた。

目 次

1. 緒 言	1
2. 試薬および装置	1
3. 分析操作	2
4. 実験および結果	2
4・1 吸収曲線と波長の選定	2
4・2 抽出のフッ化水素酸濃度の影響	3
4・3 抽出の硫酸濃度の影響	4
4・4 抽出のBPHA濃度の影響	4
4・5 抽出の振とう時間の影響	5
4・6 バナジウム-BPHA錯体の安定性	6
4・7 バナジウム検量線の作成	7
4・8 共存元素による影響	7
4・9 回収実験	8
4・10 分析精度および分析例	9
5. 結 語	11
6. 参 考 文 献	11

1. 緒 言

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主成分および不純物元素の化学分析方法については、かなり研究が進展しているが、極微量の不純物元素についてはさらに信頼できる迅速法の研究開発が望まれている。バナジウムもその一つであるが、その定量法についての研究報告は少なく、今後の研究課題になっている。微量バナジウムの定量法としては、従来から鉄鋼等に应用されている塩酸溶液中からBPHA-クロロホルム抽出吸光度法がある。この方法は、感度の点ではすぐれているが共存元素の妨害が非常に多いことが欠点である。またこの方法をジルコニウム合金に適用した場合、主成分であるジルコニウムが妨害して直接に適用することはできない。そこで我々は、E・M・Donaldsonらの方法をジルコニウム合金中のバナジウムの定量に応用することを考え、諸条件について検討を行うことにした。すなわち、硫酸-フッ化水素酸溶液中からBPHA-クロロホルム抽出吸光度法により、ジルコニウム共存のもとで直接抽出定量する方法を検討した。この方法によると複雑な分離操作を行うことなく、ジルコニウムはもとより、その他の共存元素の妨害も無視できる。この分析方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) フッ化水素酸 (25 M)

2) 硫 酸 (12.5 M)

3) 硫酸第一鉄アンモニウム溶液 (10 w/v %)

硫酸第一鉄アンモニウム 10 g を水に溶解して、硫酸 (12.5 M) 2 ml を加え水で 100 ml に希釈する。使用のつど調製する。

4) 過硫酸アンモニウム溶液 (10 w/v %)

使用のつど調製する。

5) クロロホルム

6) BPHA-クロロホルム溶液 (0.1 %)

N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン 1.00 g をクロロホルムに溶解して 1 l に希釈する。冷蔵庫に保管すると 1 ヶ月間は安定である。

7) バナジウム標準溶液 (200 μ g/ml)

250 ml のビーカーに 0.1785 g の V_2O_5 を採取し、硫酸 (12.5 M) 40 ml と硝酸 5 ml で加熱溶解する。さらに加熱して硫酸白煙を発生させる。冷却後水で 500 ml に希釈する。使用のつど適宜水で希釈して使用する。

8) ポリエチレン製分液ロート (100 ml)

- 9) 振り混ぜ機
10) 分光光度計 日立139型
11) 吸収セル 20 mm

3 分析操作

試料^{注1)}を100 mlの白金ざらに正しくはかりとり、水50 ml、硫酸(12.5 M) 8 mlを加えてフッ化水素酸を滴加^{注2)}しながら分解する。次に硝酸4 mlを加えてゆつくり加熱しながら完全に溶解する。さらに加熱を続けて硫酸白煙を発生させる。冷却後白金ザラの壁を少量の水で洗い、再び加熱して硫酸白煙を発生させ、硝酸を完全に除去する。冷却後水5 mlとフッ化水素酸(25 M) 8 mlを加えて振り混ぜて塩類を溶解する。冷却後水を用いてポリエチレン製分液ロート(100 ml)に移し入れ液量を約40 mlにする。硫酸第一鉄アンモニウム溶液(10%)^{注3)} 4 mlを加えて振り混ぜる。2~3分間放置したのち過硫酸アンモニウム溶液(10%)^{注3)} 5 mlを加え、水で^{注4)}50 mlに希釈後再び振り混ぜる。次にBPHA-クロロホルム溶液(0.1%) 20 mlを正確に加えて栓をして2分間激しく振り混ぜてバナジウム錯体をクロロホルム相に抽出する。次にクロロホルム相を脱脂綿を通して20 mmの吸収セルに移し入れクロロホルムを対照に475 nmでの^{注5)}吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線を用いてバナジウム量を求める。

- 注1) バナジウム量が2~100 μg になるように試料を採取する。
2) フッ化水素酸を加えると反応が激しいので注意して加える必要がある。
3) この還元、酸化反応操作でクロム、セリウム等の妨害を除去することができる。
4) 液量を50 mlにした時点で、2 M硫酸-4 Mフッ化水素酸溶液になる。
5) 吸収セルは、栓をして行うのがのぞましい。

4 実験および結果

4.1 吸収曲線と波長の選定

バナジウム100 μg 、50 μg および空試験溶液バナジウム-BPHA錯体の吸収曲線を求めた。結果は図1に示すように吸収極大は475 nmにある。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、吸光度を475 nmで測定することにした。

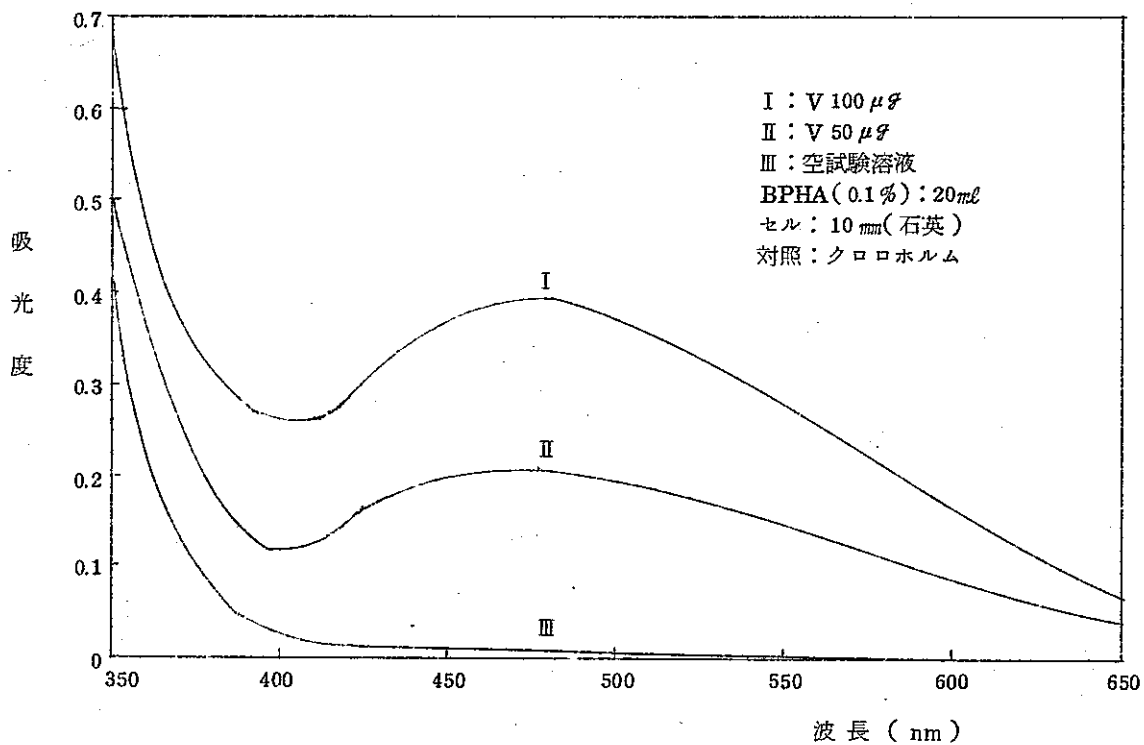


図1 V-BPHA錯体の吸収曲線

4.2 抽出時のフッ化水素酸濃度の影響

バナジウム標準溶液から100 μ gをとり、硫酸濃度を2 Mに規定し、フッ化水素酸濃度を段階的に変化させて、抽出時のフッ化水素酸濃度の影響を検討した。結果は図2に示すように、フッ化水素酸濃度を0.1~10 Mの範囲で変化させても吸光度の変化はなく、一定した吸光度が得られた。

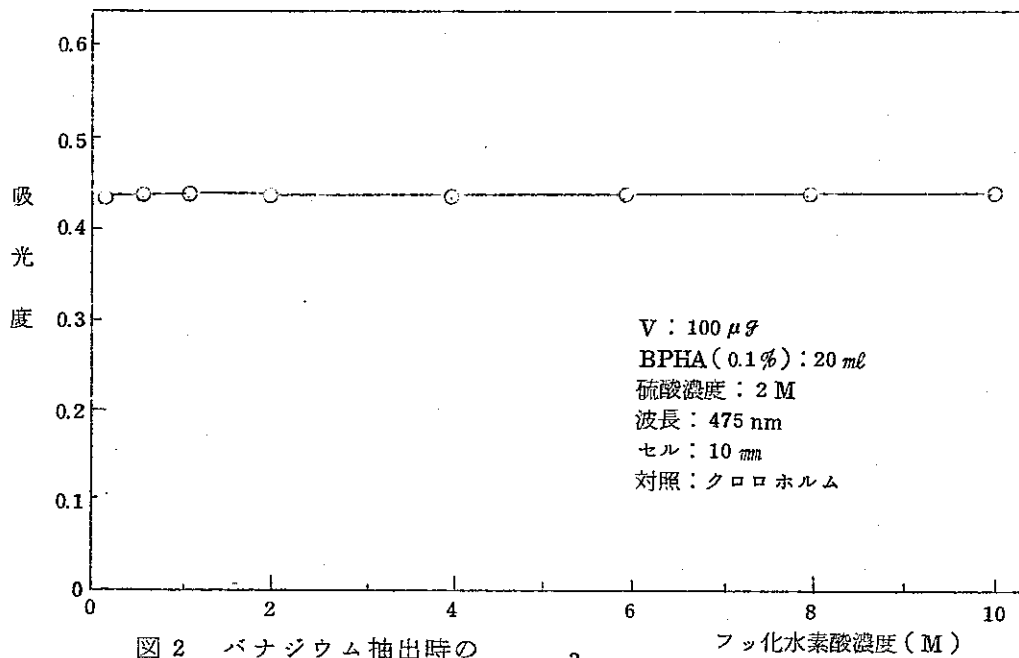


図2 バナジウム抽出時のフッ化水素酸濃度の影響

4・3 抽出時の硫酸濃度の影響

4・2の実験と同様にして、フッ化水素酸濃度を4 Mに規定し、硫酸濃度を段階的に変化させて、バナジウム100 μg を抽出する時の硫酸濃度の影響について検討した。結果は図3に示すように、硫酸濃度が1 M以下および4 M以上になると吸光度に影響のあることがわかった。そこで我々は、4・2、4・3の検討結果およびジルコニウムの加水分解を考慮して、抽出する際の酸濃度を2 M硫酸-4 Mフッ化水素酸溶液にすることにした。

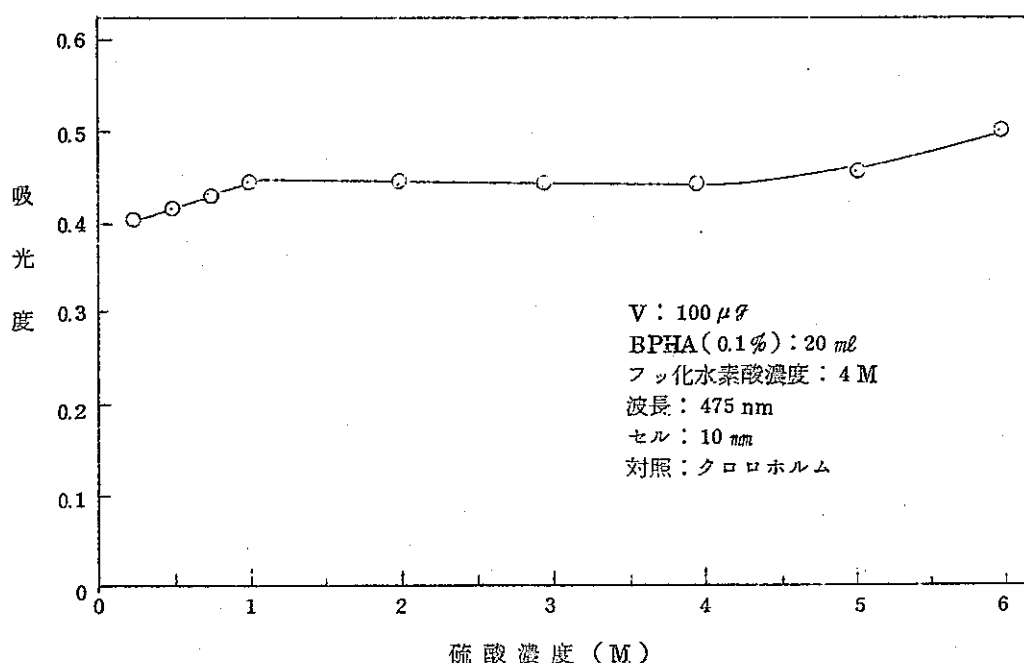


図3 バナジウム抽出時の酸濃度の影響

4・4 抽出時のBPHA濃度の影響

BPHA濃度を段階的に変化させてバナジウム100 μg を抽出する時のBPHA濃度の影響について検討した。結果は図4に示すとおりで、BPHA濃度が0.05%を過ぎるあたりから吸光度はほぼ一定になり、0.075%以上になると完全に一定することがわかった。この結果から、バナジウムとBPHAの重量比が約1:10の濃度である0.1%のBPHAを使用することにした。

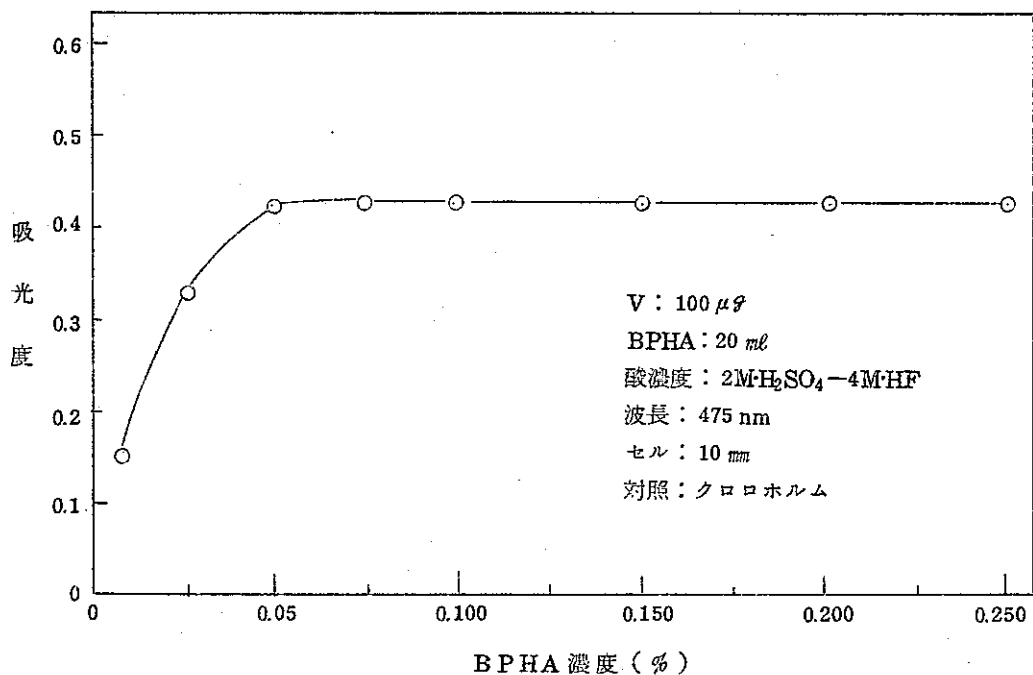


図4 バナジウム抽出時のBPHA濃度の影響

4・5 抽出時の振とう時間の影響

バナジウム100 μ gを添加して、振とう時間を変化させ、バナジウム-BPHA錯体をクロロホルムに抽出し、クロロホルム相の吸光度を測定し、抽出時の振とう時間の影響を検討した。その結果は図5に示すように、1分間以上振とうすれば吸光度は一定になり、抽出はきわめてすみやかに平衡に達することがわかった。

また、E・M・Donaldsonらは、バナジウム-BPHA錯体のクロロホルムへの抽出操作を3回くり返しているが、我々の実験によるとクロロホルム相への抽出回数は1回でも3回でも、ほぼ同じ結果であり、クロロホルム20 mlを使用すれば1回の抽出操作で充分であることがわかった。これらの結果から、完全抽出を考慮して振とう時間を2分間とした。

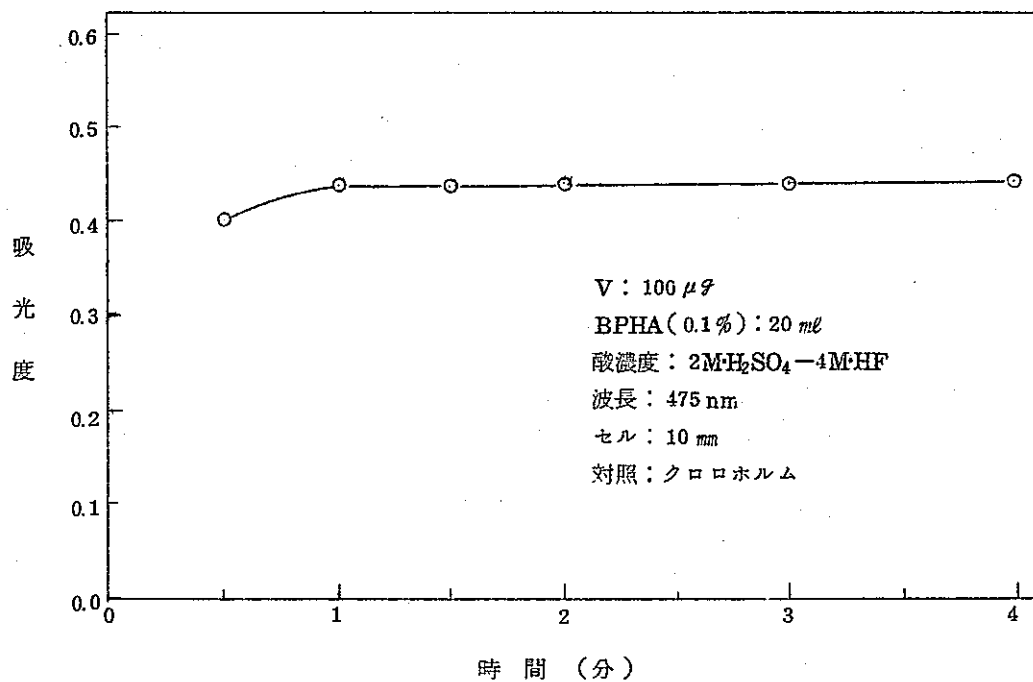


図5 バナジウム抽出時の振とう時間の影響

4.6 バナジウム-BPHA錯体の安定性

バナジウム $100 \mu\text{g}$ を添加し、クロロホルム相に抽出したバナジウム-BPHA錯体の経時変化について実験を行い、その安定性について検討した。結果を図6に示した。水相とクロロホルム相が完全に分離される抽出後15分から吸光度の測定を始め120分まで測定したところ、吸光度の変化は見られず、安定した錯体であることがわかった。

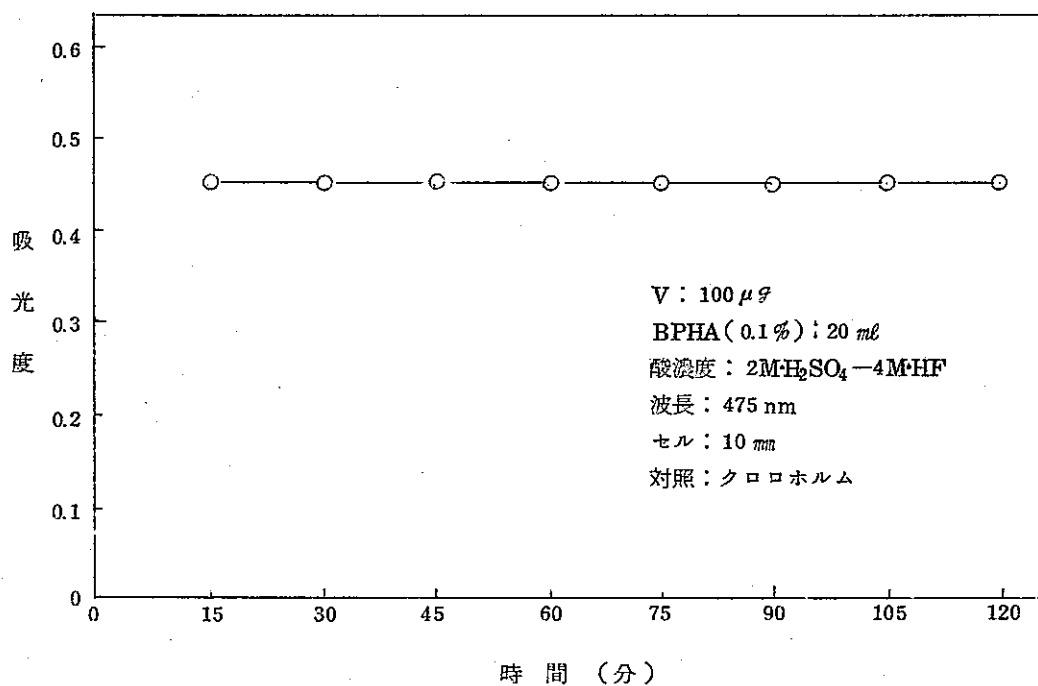


図6 クロロホルムに抽出したV-BPHA錯体の安定性

4.7 バナジウム検量線の作成

上述の検討結果をもとに、バナジウム標準溶液からバナジウムの10, 20, 40, 60, 80, 100 μg をはかりとり、硫酸(12.5 M) 8 ml, フッ化水素酸(25 M) 8 mlを加えて、3の分析操作に従ってバナジウム量と吸光度の関係線を作成して検量線を求めた。図7に示すように、0~100 μg の間では濃度と吸光度は直線となりベールの法則に従う。本法でのバナジウム1 μg 当りの吸光度は0.0088であり、2 μg 以上の微量バナジウムを定量することができる。

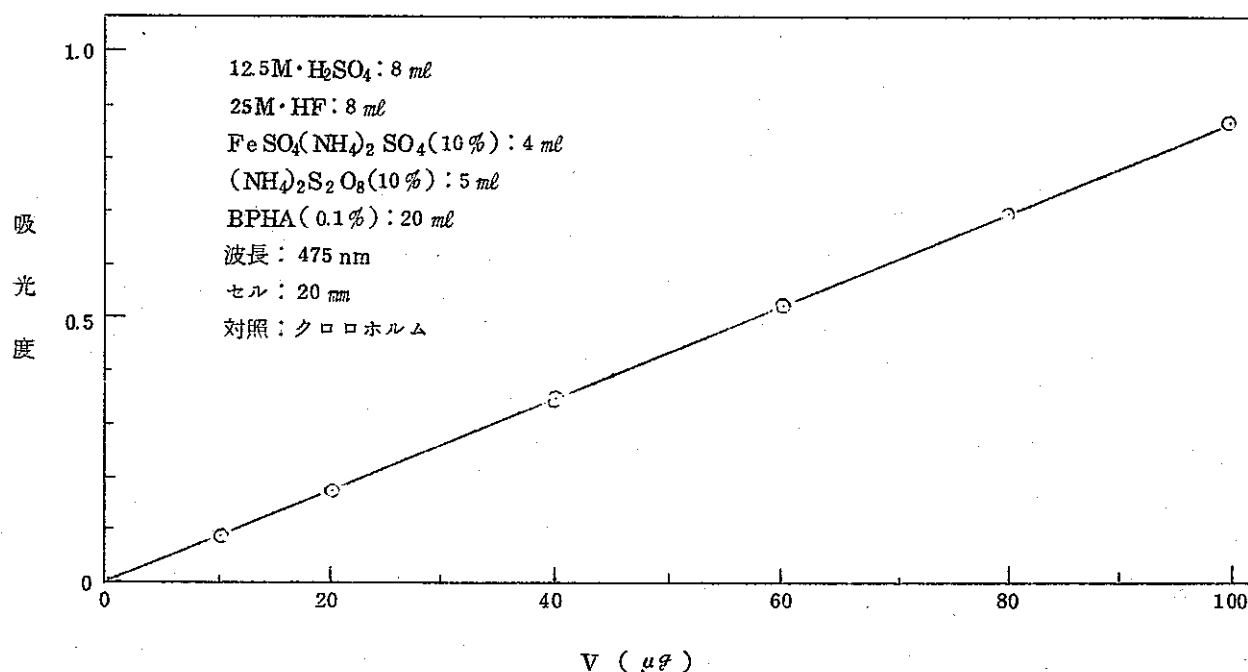


図 7 検 量 線

4.8 共存元素の影響

バナジウム100 μg を分取し、ジルコニウム合金中に含まれている各種元素を添加し、3の分析操作に従い共存元素による影響を検討し、その結果を表1に示した。表1で示してある元素の添加量はジルコニウム合金中に含まれると予想される2倍の量である。J. M. Donaldsonらの実験ではジルコニウムは500 mgまで許容されると報告しているが、我々は、ジルコニウム合金中のバナジウムに応用するため、主成分であるジルコニウムについて0~2 gまで添加して検討した。その結果、ジルコニウムの影響なしに定量できることがわかった。これらの結果から、本分析法によるとジルコニウム合金中の共存元素の影響は無視でき、非常に好適であることが明らか

である。

表 1 共存元素の影響

V 添加量 (μg)	添 加 元 素		吸 光 度	測 定 値 (μg)	差(μg)
	元 素	(mg)			
100	—	—	0.432	100.0	—
	Al	5	0.435	100.9	+ 0.9
	Co	5	0.436	101.1	+ 1.1
	Cr	5	0.443	102.8	+ 2.8
	Cu	5	0.431	100.0	0
	Fe	10	0.441	102.3	+ 2.3
	Hf	5	0.440	102.1	+ 2.1
	Mn	5	0.440	102.1	+ 2.1
	Mo	5	0.437	101.4	+ 1.4
	Nb	5	0.432	100.2	+ 0.2
	Ni	5	0.443	102.8	+ 2.8
	Si	5	0.434	100.7	+ 0.7
	Sn	50	0.437	101.4	+ 1.4
	Ta	5	0.430	99.8	- 0.2
	Ti	5	0.430	99.8	- 0.2
	W	5	0.432	100.2	+ 0.2
	Zr	500	0.430	99.8	- 0.2
		1000	0.433	100.5	+ 0.5
1500		0.431	100.0	0	
2000		0.435	100.9	+ 0.9	

4.9 回収実験

技術部分析課が“Working Standards”として製作した表2の機器分析用ジルコニウム合金社内標準試料のZR-5(バナジウムが不含に近い試料)を用い、この約1gにバナジウムを各100 μg あて添加して回収実験を行なった。結果を表3に示したが、非常に良好な回収結果であり、この結果からもジルコニウム等の影響のないことが確認できる。

表 2 ジルコニウム合金社内標準試料

合金名称	合金成分					
	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 3 回収実験結果

No.	採取量 (g)	V添加量 (μg)	吸光度	測定値 (μg)
1	1.001	—	0.00	<< 1
2	0.999	100	0.434	100.5
3	1.000	"	0.427	98.8
4	1.001	"	0.432	100.0
5	0.998	"	0.437	101.2
6	1.000	"	0.432	100.0
7	1.001	"	0.433	100.2
8	1.001	"	0.435	100.7
9	0.997	"	0.433	100.2
10	0.998	"	0.444	102.8
11	0.999	"	0.442	102.3
\bar{x}			100.67	
σ			1.17	
C.V (%)			1.16	

4・10 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、標準試料 ZR-7 (表 2) を用いて検討を行った。表 4 に示すように標準試料を 10 個とり、各々について分析値を求め、総平均値 (\bar{x})、標準偏差 (σ)、変動係数 (C.V%) を算出した結果、 \bar{x} : 63.43 ppm, σ : 0.51, C.V (%) : 0.81 ときわめて良好な分析精度が得られた。

本分析法は、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）に提案して検討され、多大の評価を得て統一法として採用された。同委員会では、本分析法により表2の全標準試料について共同分析作業を行ない、表示値を決定した。得られた全分析結果を分析例として表5に一括表示した。表5から明らかなように、所間分析値の一致は非常によく、信頼性の高い満足すべき分析法であることが確認できる。

表4 実際の試料（Z R - 7）を用いた本法の分析精度

No	採取量(g)	吸光度	測定値(μg)	分析値(ppm)
1	1.008	0.559	63.6	63.2
2	1.008	0.567	64.5	64.1
3	1.005	0.557	63.4	63.1
4	1.003	0.557	63.4	63.3
5	1.004	0.558	63.5	63.3
6	1.003	0.567	64.5	64.4
7	1.002	0.554	63.1	63.0
8	1.006	0.557	63.4	63.0
9	1.007	0.557	63.4	63.0
10	1.005	0.564	64.2	63.9
		\bar{x}	63.43	
		σ	0.51	
		C.V(%)	0.81	

表5 実分析結果

試料	分析値 (ppm)						表示値 (ppm)
	P N C		S M I 社		K S L 社		
Z R - 5	< 5,	< 5	< 5,	< 5	< 5,	< 5	< 5
	< 5,	< 5	< 5,	< 5	< 5,	< 5	
Z R - 6	32,	32	32,	34	33,	34	33
	32,	32	34,	34	33,	34	
Z R - 7	63,	63	64,	64	65,	65	64
	62,	63	64,	64	63,	64	
Z R - 8	122,	126	124,	123	126,	125	124
	123,	121	126,	123	120,	127	

5. 結 語

従来から鉄鋼など各種合金中バナジウムの定量法は、一般に主成分や妨害元素を水銀陰極電解分離、イオン交換分離および溶媒抽出分離等の分離操作を行ったのち、バナジウムを定量しているのに比べ、本分析方法は面倒な分離操作がなく、試料溶解物をそのまま直接定量できるために、分析操作が簡単になり、操作によるバラツキも少なく、迅速にしかも精度よく定量することができる。また本分析方法を他の炉材料合金であるステンレス鋼、ニッケル合金などのバナジウムの定量に応用することを検討中であるが、好結果が得られつつあり、応用範囲の広い実用分析法として期待できる。

6. 参 考 文 献

- 1) E. M. Donaldson, *Talanta* : 17, 583 - 591 (1970).
- 2) U. Priyadarshini and S. G. Tandon : *Anal. Chem.*, 33, 435 - 438
(1961).
- 3) O. A. Vita, W. A. Levier and E. Litteral; *Anal. Chem.*, 42, 87-94
(1968).
- 4) 岩崎岩次, 小沢竹二郎, 吉田征子 : *分析化学*, 17, 986 - 990 (1968).
- 5) 後藤秀弘, 柳田八千代 : *分析化学*, 10, 904 - 906 (1961).