

陰イオン交換分離—グラファイトチューブ・フレームレス
原子吸光法によるウラン化合物中のバナジウムの定量

Determination of Vanadium in Uranium Compound with the Anion
Exchange — Graphite Furnace Atomic Absorption

1978年4月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

この資料は、社内における検討、周知を目的

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
T N 841-78-32
2001.6.6
1978年4月
変更表示

陰イオン交換分離—グラファイトチューブ・フレームレス 原子吸光法によるウラン化合物中のバナジウムの定量

実施責任者 中村 久、栢 明
報 告 者 岡本 文敏、鈴木 猛
大内 義房

期 間 1976年10月～1978年4月
目 的 六フッ化ウラン中の微量バナジウムの定量方法を確立する。
要 旨 グラファイトチューブ原子化装置を用いた原子吸光法により、高純度ウラン化合物中の微量バナジウムの分析を試みた。装置その他へのウラン汚染を避けるため、あらかじめウランを分離する必要がある。ウラン試料に過塩素酸を加えて加熱し完全に溶解後乾固する。塩酸を加えて残さを溶解し、約100℃で蒸発乾固する。塩酸(1+1)で残さを溶解し、塩素型の強性陰イオン交換樹脂カラムに流し入れる。バナジウムを含む流出液を乾固後、塩酸(1+24)5.0mlでバナジウムを溶解し、フレームレス原子吸光光度計でバナジウムを測定する。
本法によれば、ウラン1gを使用したとき、ウランベースで0.4 ppmの定量が可能であり、16ngのバナジウムのくり返し測定精度は相対標準偏差で2.3%であった。共存元素の影響はチタン20μg以上を除いて、ほとんど認められなかつた。

技術部 分析課

*現在 三重県環境保全事業団

目 次

1. 緒 言	1
2. 試薬および装置	1
3. 定 量 操 作	2
4. 実験および結果	2
4-1 測 定 条 件	2
4-2 酸濃度の影響	4
4-3 測定溶液の調製	4
4-4 ウランの分離	4
4-5 共存元素の影響	8
4-6 検量線の作成	9
4-7 添加回収実験及び分析精度	9
5. 結 言	14

1. 緒 言

我国におけるウラン濃縮技術を確立するため、動燃事業団において遠心分離法の開発を行なっている。これに伴ない、六フッ化ウランの純度を知る上で、微量不純物の分析が必要となる。そのなかでバナジウムの規格値は U-235 に対して 200 ppm が考えられている。そこで、バナジウムを感度よく正確に分析することが必要とされている。

原子吸光法によるバナジウムの分析は亜酸化窒素ーアセチレン炎を用いて行なわれているが、吸光感度が不充分であるため六フッ化ウラン中のバナジウムの分析には不適当である。^{1) 2)} 一方、フレームレス原子吸光装置を用いた分析法は高感度であり、鉱油、海水、珪石、排水^{3) 4) 5)} 中のバナジウムの分析に適用されている。ウラン化合物中の不純物分析にフレームレス原子吸光法を適用した報告が G. Bagliano らによってなされている。それによれば、バナジウムを測定する場合にはウランを分離しておく必要のあることが示されている。バナジウムとウランの分離法としては陰イオン交換法がすぐれており、J. Korkisch¹⁾ らによりイエローケーキ中のバナジウムの分析に利用されている。著者らも同様な分離法を用いてウランよりバナジウムを分離し、フレームレス原子吸光法により定量を試みたところ、感度、精度共に良好な結果を得たので報告する。^{6) 7) 8)}

2. 試薬および装置

- (1) 過塩素酸、塩酸、硝酸、硫酸
- (2) 塩酸 (1 + 1)
- (3) 塩酸 (1 + 24)
- (4) バナジウム標準溶液：五酸化バナジウム (V₂O₅) 0.1785 g を硫酸 (1 + 1) 50 ml と硝酸 5 g で溶解し、ホットプレート上で硫酸白煙を発生させた後、水で正確に 500 ml とする。この溶液 1 ml 中にはバナジウム 200 μg を含む。使用時に適当な濃度に希釈する。
- (5) 陰イオン交換樹脂：Dowex 1×8 (100~200 メッシュ、Cl 型)。陰イオン交換樹脂 500 ml を 3 l のビーカーに取り純水で数回洗浄後、水酸化ナトリウム溶液 (120 g / l) 1 l を入れ混合し OH 型とする。上澄みを捨て、純水で 2 回洗浄後塩酸 (1 + 1) 2 l を加え混合する。上澄みを捨て純水で充分洗浄する。
- (6) 原子吸光光度計：パーキンエルマ 370 G 型原子吸光光度計、HGA-2100 型フレームレスアトマイザー。
- (7) エッペンドルフマイクロピペット：20 μl

(8) レコーダー：日立 0 5 6 型レコーダー

3. 定量操作

ウラン 1 g 以下となるように試料を白金ビーカー中に採取する。過塩素酸 5mlを加えて加熱溶解し、試料を乾固する。放冷後、ビーカーの器壁を洗うようにして塩酸 5mlを加え、ホットプレート上(約 100°C)で蒸発乾固する。塩酸(1+1) 10mlで残渣を溶解し、あらかじめ塩酸(1+1) 50mlを流して調製してある塩素型陰イオン交換樹脂カラム(Φ 12 × 200 mm)に流してウラン、鉄などを吸着分離する。ビーカーを塩酸(1+1) 5mlで3回洗浄しカラムに流し入れる。吸着液の流出後、塩酸(1+1) 20mlを2回に分けてカラムを洗浄し、樹脂に残留するバナジウムを完全に流出させる。すべての流出液をビーカー(50 ml)に受け入れ、これに過塩素酸 2mlを加え加熱乾固する。再び過塩素酸 2mlを加えて加熱乾固する。放冷後塩酸(1+24) 5.0 mlを正確に加え、かるく振り混ぜバナジウムを溶解し、この溶液 20 μl をグラファイトチューブ原子化装置に注入し、乾燥、炭化、原子化を行なつてバナジウムの吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線よりバナジウムを定量する。

4. 実験および結果

4-1 測定条件

バナジウム標準溶液(0.8 ppm、約 0.5 N 塩酸酸性)を用いて検討を行なつた。炭化温度によるバナジウムの吸光度への影響について図 1 に示す。また、原子化温度については、その増加と共に吸光度は上昇した。そこで、本操作における測定条件は表 1 に示すようなものとした。

表-1 測定条件

波長	318.4 nm
ランプ電流	40 mA
スリット	0.7 nm (Alternate)
乾燥	120°C 60 sec
炭化	1300°C 30 sec
原子化	2700°C 15 sec
アルゴン流量	50 l/min
バックグラウンド補正	D ₂ ランプ

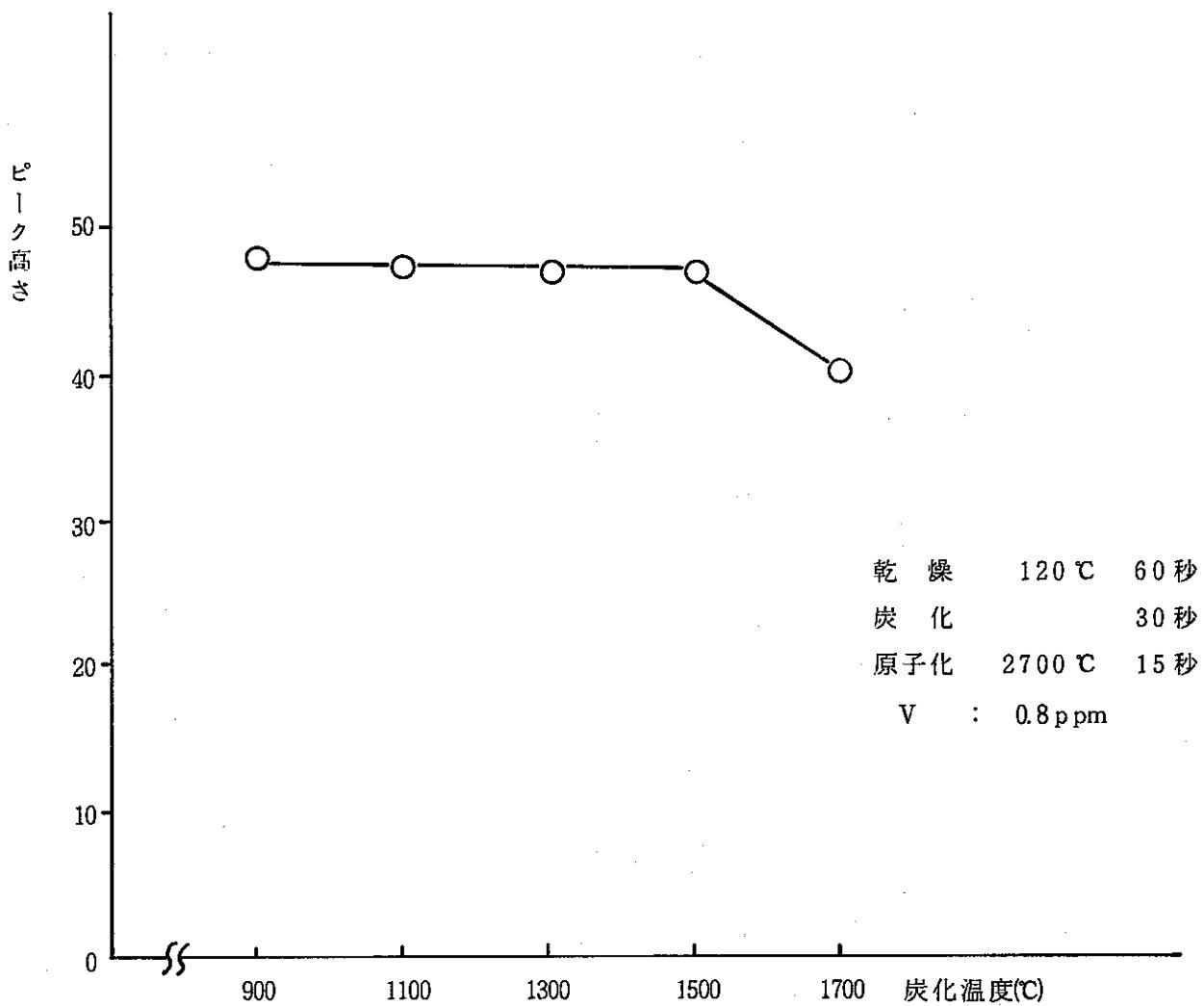


図-1 炭化温度による影響

4-2 酸濃度の影響

酸によるバナジウムの吸光度への影響について、0.8 ppm のバナジウム標準溶液を、塩酸、硝酸については0.25規定から1.0規定に、硫酸については0.01規定から1.0規定に調製し、それぞれの酸濃度におけるバナジウムの吸光度を測定した。その結果を図2に示す。塩酸、硫酸についてはこの範囲ではほとんど影響が認められなかつたが、硝酸については0.25規定でも吸光度の低下が認められた。

4-3 測定溶液の調製

フレームレス原子吸光法でバナジウムを測定する場合、測定に供する試料液量は少量でよい。バナジウムを含有するイオン交換溶離液の過塩素酸乾固残渣に酸を加えてバナジウムを溶解して測定溶液を調製する場合、液量ができるだけ小さくし、測定溶液のバナジウム濃度をできるだけ高くしておくことが望ましい。そこで、過塩素酸乾固残渣の溶解に5.0mlの酸を用いることにし、その時使用する酸について検討した。

バナジウム4 μg の過塩素酸乾固残渣に、約0.5規定である塩酸(1+24)、硝酸(1+24)、硫酸(1+71)それぞれ5.0mlを添加し、かるく振り混ぜバナジウムを溶解したものについて、これと同じ酸濃度に調製してあるバナジウム標準溶液と比較した。図3に示す通り、溶解による差は認められず、いずれの酸を用いても速やかにかつ完全に溶解した。したがって、本法では酸の吸光度への影響を考慮して、塩酸(1+24)5.0mlを用いて残渣を溶解し測定溶液を調製することにした。

4-4 ウランの分離

ウランとバナジウムを分離する方法としてJ.Korkischらは¹⁾6規定塩酸酸性溶液で陰イオン交換樹脂カラムに流し、ウランを樹脂に吸着させ、バナジウムを流出させることにより分離している。著者らも同様な方法を採用することにした。しかし、本法におけるバナジウムは5 μg 以下であるので、塩酸(1+1)を用いた場合の流出状態について検討した。図-4に示すように、全流出液量が45ml以上となればバナジウムは完全に回収されることがわかつた。よって本法では試料の塩酸乾固残渣を塩酸(1+1)10mlで溶解しイオン交換カラムに流し入れた後塩酸(1+1)40mlでビーカーおよびカラムを洗浄し、全流出液量が50mlとなるようにしてバナジウムを回収することにした。

また、イオン交換樹脂の再生には塩酸(0.1規定)50mlを流してウランを完全に溶離させた後、純水でカラムを洗浄する。塩酸(1+1)50mlを流した後、次の試料を流し入れる。イオン交換樹脂は再利用を行なうごとに陰イオン交換基が徐々に離脱していくため、ウランの交換容量が減少してくる。そこで陰イオン交換樹脂の再生可能な回数を検討

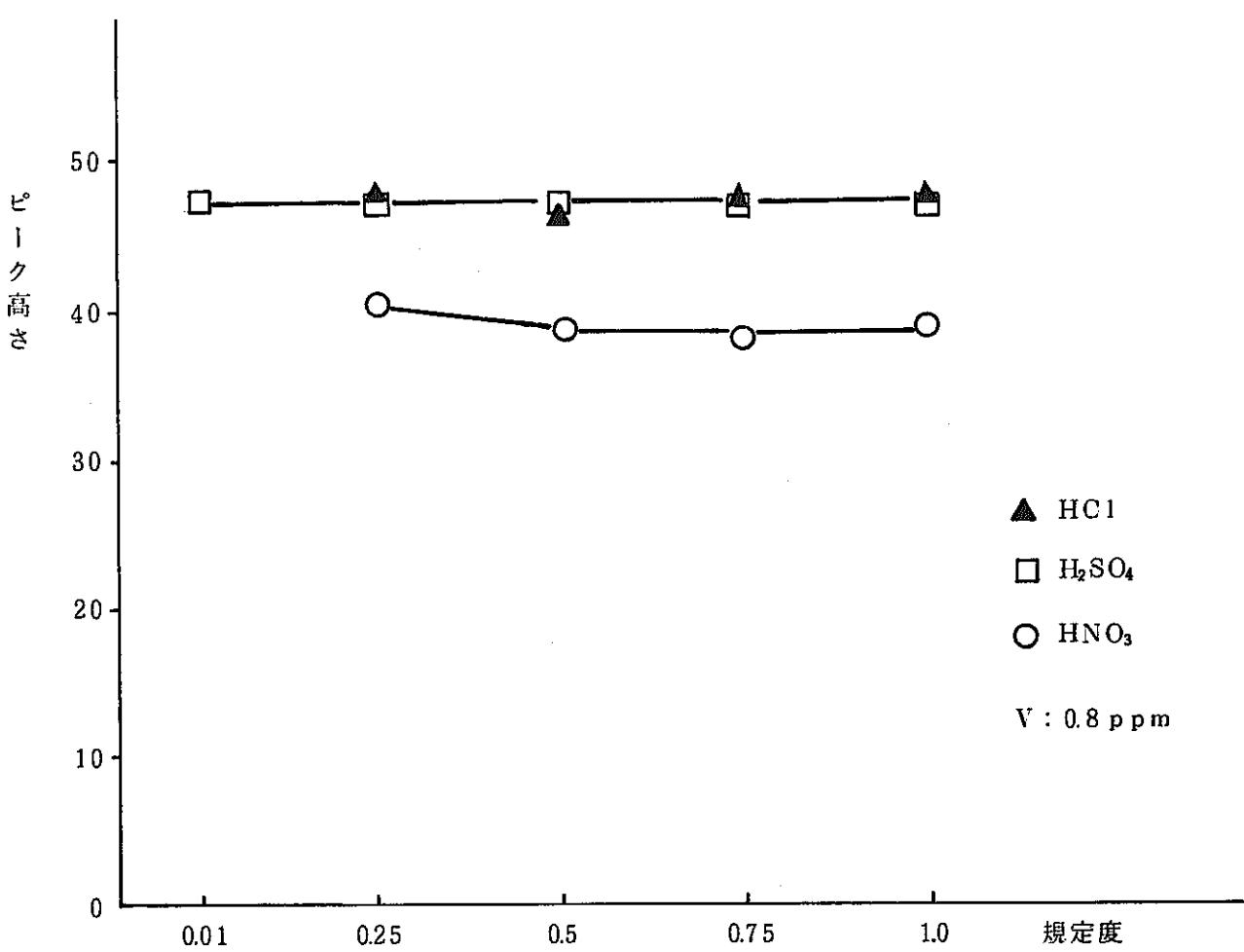


図-2 塩酸、硫酸、硝酸の影響

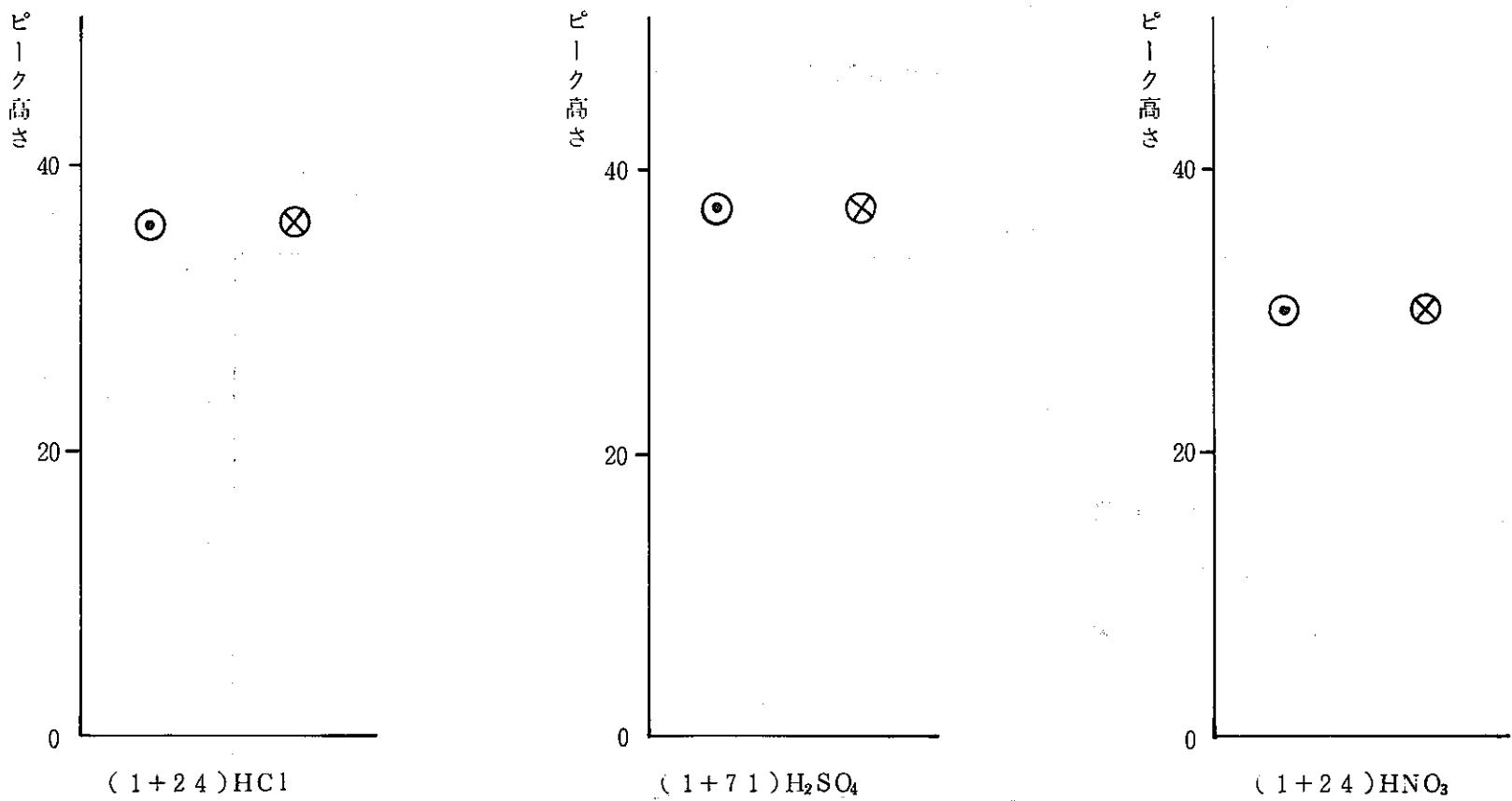
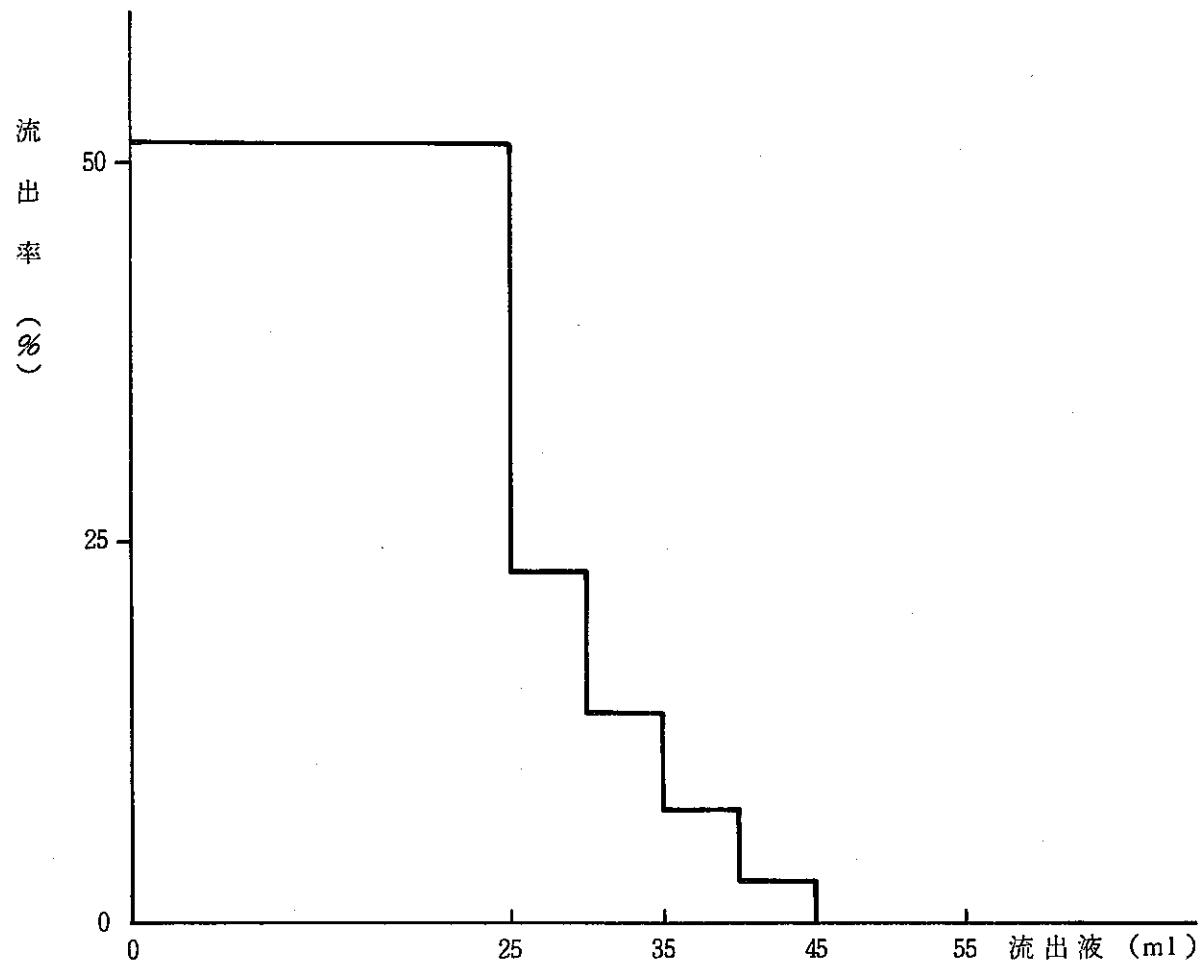


図-3 測定溶液の調製

◎：バナジウム $4 \mu\text{g}$ の過塩素酸乾固残渣を 5.0ml の酸で溶解したもの。

⊗：バナジウム $40 \mu\text{g}$ を乾固したものと同じ酸濃度に調製し、 5.0ml に希釈したもの。



図一4 溶離曲線

した結果、5回までくり返し利用できることがわかった。

4-5 共存元素の影響

六フッ化ウランに含まれる不純物はほとんどの場合ウランベースで10 ppm以下であり、多いものでも数十 ppmである。そこで陰イオン交換によりバナジウムの流出液中に混入すると考えられる元素について、バナジウム4 μgに0~300 μgの範囲でそれぞれの元素を添加し、過塩素酸を加えて加熱乾固した後、塩酸(1+24)5.0 mlで溶解したものから20 μlをグラファイトチューブに採取して共存成分による影響を検討した。標準溶液の測定における標準偏差の2倍以内の変動は影響ないものと考え、ゼロとして、表2に結果を示す。これによると、Li、Na、Mg、Al、Si、P、Ca、Cr、Mn、Ni、Cu、Sr、Pbについてそれぞれ300 μgまで影響がなかった。しかし、Tiについては20 μgの共存によっても正の干渉が認められた。一方、原子炉級ウラン中にTiが多量に含まれることはまれであり、特に六フッ化ウランの場合、その含有率はほとんどの場合1 ppm以下であるためバナジウムの吸光度に影響はないものと考えられる。

表-2 共存元素の影響

元素	回収率 (%)				
	10	20	100	200	300
Li		0	0	0	0
Na		0	0	0	0
Mg		0	0	0	0
Al		0	0	0	0
Si		0	0	0	0
P		0	0	0	0
Ca		0	0	0	0
Cr		0	0	0	0
Mn		0	0	0	0
Ni		0	0	0	0
Cu		0	0	0	0
Sr		0	0	0	0
Pb		0	0	0	0
Ti	0	+11	+20		

バナジウム 4 μg
(1+24)HCl 5.0ml

4-6 検量線の作成

標準溶液からバナジウム $0 \sim 50 \mu\text{g}$ を段階的に取り塩酸 2 ml を加えた後水で 50 ml に希釈したものと、バナジウム $0 \sim 5 \mu\text{g}$ を段階的に取り過塩素酸を加えて加熱乾固した後塩酸 $(1+24)$ 5.0 ml でバナジウムを溶解したもの、およびウラン 1 g となるバナジウムを含まないウラン溶液にバナジウム $0 \sim 5 \mu\text{g}$ を添加し、分析手順に従って分析したものとの比較した。その結果を図 5、図 6 に示したが、それぞれの間に差は認められなかった。

したがって、検量線はバナジウム標準溶液からバナジウム $0 \sim 50 \mu\text{g}$ を分取し $(1+24)$ 塩酸酸性となるように塩酸を加えた後水で 50 ml に希釈したものから作成することにした。

4-7 添加回収実験及び分析精度

バナジウムを含まないウラン溶液からウラン 1 g となるように溶液を分取し、これにバナジウム $4.0 \mu\text{g}$ を添加し過塩素酸を加えた後、本操作手順に従って分析した結果を表-3 に示す。これよりバナジウム添加回収率は 99% 、変動係数 2.3% であり、十分満足できるものである。

表-3 添加回収実験結果

ウラン採取量 (g)	バナジウム添加量 (μg)	バナジウム回収量 (μg)	回収率 (%)
1.0	0.0	0.0	
1.0	0.0	0.0	
1.0	4.0	3.84	96
1.0	4.0	3.88	97
1.0	4.0	3.85	96
1.0	4.0	4.02	101
1.0	4.0	3.99	100
1.0	4.0	4.06	102
1.0	4.0	4.02	101
平均回収率 = 99 %			
標準偏差 = 2.3 %			
変動係数 = 2.3 %			

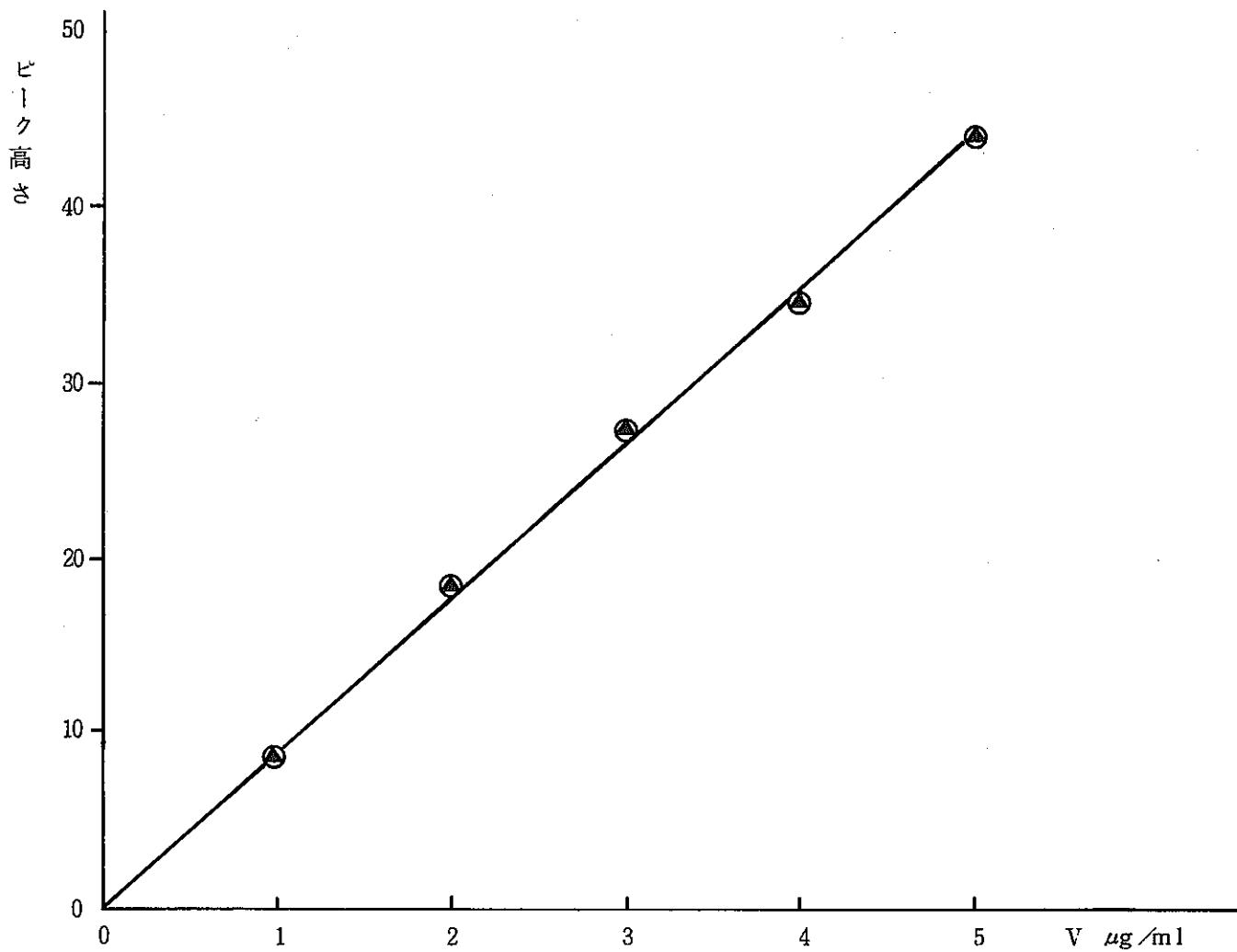


図-5 バナジウム検量線

▲:バナジウム標準溶液から0~50 μg を取り50 mlに希釈
○:バナジウム0~5 μg を過塩素酸乾固

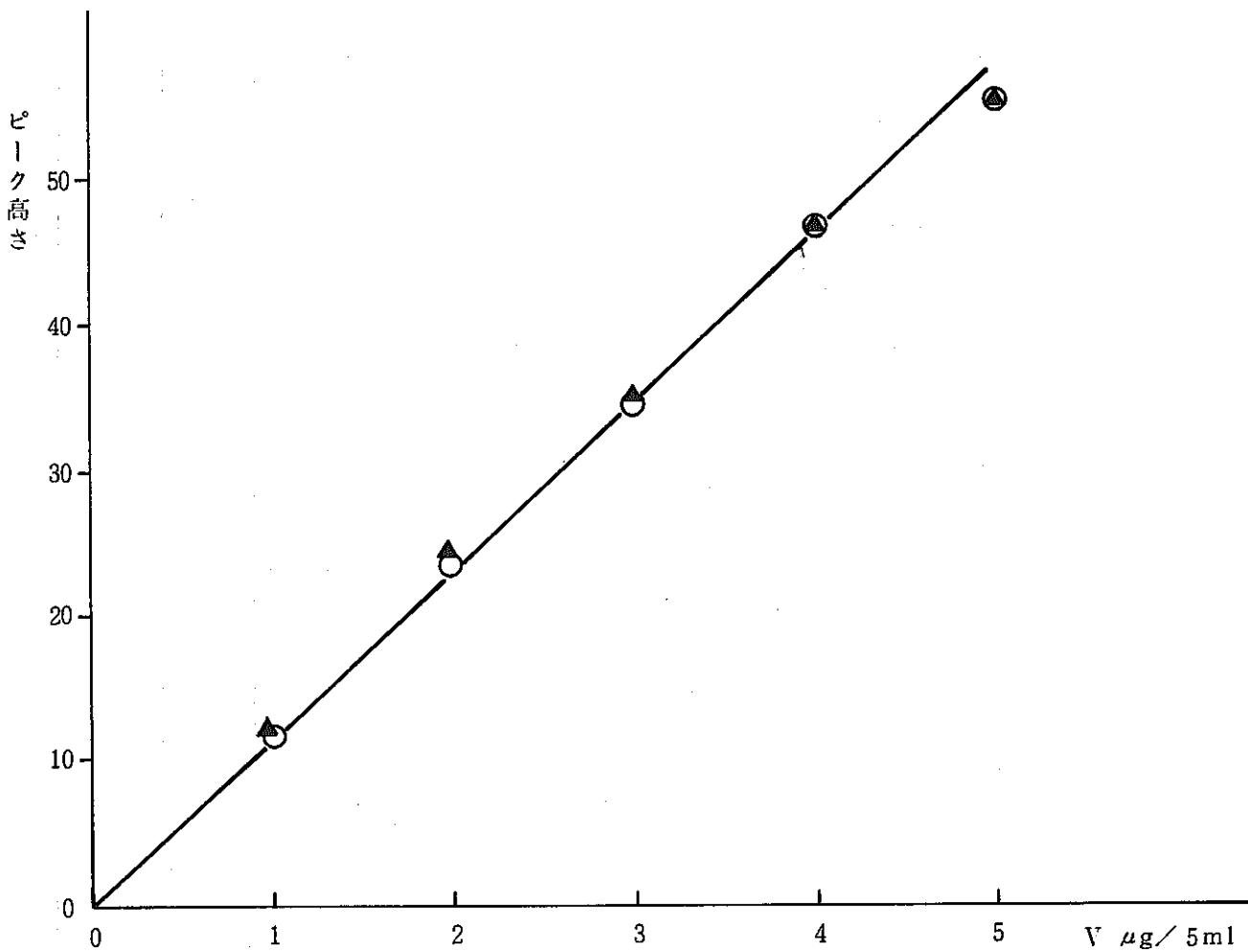


図-6 バナジウム検量線

▲：ウラン 1 g にバナジウムを添加して作成
 ○：バナジウム 0 ~ 5 μg を過塩素酸乾固して作成

表-4 分析結果

No	サンプル	採取量 (g)	測定値 (μg)	分析値(Uベース) (ppm)	
1	NBL 65-4	0.42201	3.62	10.1	
2	"	0.41121	3.49	10.0	
3	"	0.40828	3.49	10.1	
4	"	0.40525	3.60	10.5	
5	"	0.40700	3.52	10.2	
6	"	0.42403	3.59	10.0	
7	"	0.41335	3.45	9.9	
8	"	0.41505	3.37	9.6	$\bar{x} = 10.0 \text{ ppm}$
9	"	0.41185	3.59	10.3	
10	"	0.42235	3.56	9.9	$\sigma = 0.24 \text{ ppm}$
11	"	0.40986	3.37	9.7	
12	"	0.42410	3.47	9.7	C.V.(%) = 2.4
13	"	0.41105	3.53	10.1	
14	"	0.42075	3.59	10.1	
15	"	0.41435	3.53	10.0	
16	NBL 95-6	1.0863	1.78	1.9	
17	"	1.2010	2.29	2.3	
18	"	0.68690	1.21	2.1	
19	"	0.69415	1.20	2.0	
20	"	0.69650	1.23	2.1	
21	"	0.69150	1.15	2.0	
22	"	0.69090	1.30	2.2	
23	"	0.69095	1.30	2.2	
24	NBL 95-5	0.71805	2.93	4.8	
25	"	0.71345	2.60	4.3	
26	NBL 95-4	0.34905	3.39	11.5	
27	"	0.34875	3.11	10.5	

また、本法における分析の正確さを知るため、八三酸化ウラン標準試料、NBL 65-4、95-4、95-5、95-6について本操作手順に従い分析した結果を表4に示す。この定量結果は標準試料の標示値とよく一致しており、本法は高純度ウラン中の微量バナジウムの分析法として十分満足できるものである。なお、標準試料中に含まれる不純物元素を表5に示す。

表-5 NBL分光用八三酸化ウラン標準試料標示値(ppm)

元素	65-4	95-4	95-5	95-6
V	10	11	5	3
A1		54	24	14
Bi		5	2	1
B	0.25	0.6	0.3	0.3
Cd	0.1	0.6	0.3	0.1
Ca		5	2	1
Cr	8	14	8	5
Cu	6	5	2	1.4
Fe	20	66	36	22
Pb		5	2	1
Li		2.5	1.0	0.5
Mg		10	4	2
Mn	3	6	4	2
Mo	0.5	6	3	2
Ni	13	12	6	4
P	20	55	25	15
K		60	25	10
Si	17	34	16	12
Ag	0.2	0.5	0.2	0.1
Na		40	15	8
Ti		5	2	1
Zn		50	20	10

5. 結 言

フレームレス原子吸光法によりバナジウムを分析する場合 1.5 ng 以上あれば定量可能である。

ウラン中のバラジウムを分析する場合、直接分析することは放射能汚染等の問題があるためイオン交換によりウランを除去し、バナジウム含有流出液の過塩素酸乾固残渣に塩酸（1+24）5.0 mlを加えてかるく振り混ぜ、バナジウムを溶解した溶液の一部（20 μ l）をグラファイトチューブに注入することにより定量可能であった。

イオン交換後、バナジウムと共に存すると考えられる元素について、その影響を検討した結果、チタンが最も大きな干渉を示した。しかし、原子炉級ウランにチタンが多量に存在することはまれであり、特に $U\text{F}_6$ の場合はウランベースで 1 ppm 以下と考えられるのでバナジウムの測定に影響はない。

本法によれば、ウラン 1 g を使用した場合、ウランベースで 0.4 ppm 以上のバナジウムの定量が可能であり、1.6 ng のくり返し測定精度は相対標準偏差で 2.3 % であった。

参 考 文 献

- 1) J. Korkisch, H. Gross : Talanta, 20, 1153 (1973).
- 2) 中原武利, 宗森 信, 武者宗一郎 : 日本化学会誌, 90 697 (1969).
- 3) Sverre H. Omang : Anal. Chim. Acta, 56, 470 (1971).
- 4) D.A. Segar, J.G. Gonzalez : Anal. Chim. Acta, 58, 7 (1972).
- 5) R. Cioni, F. Innocenti, R. Mozzuoli : Atomic Absorption Newsletter, 11, 102 (1972).
- 6) 富永 衛, 梅崎芳美 : 分析化学, 25, 731 (1976).
- 7) G. Bagliano, F. Benischek, I. Huber : Atomic Absorption Newsletter, 14, 45 (1975).
- 8) 中村 久, 大内義房, 鈴木 猛, 岡本文敏 : 第 26 年分析化学会講演要旨集, P. 296.