

本資料は 年 6.月0 日付けで登録区分、
変更する。

[技術情報室]

UF₆中の不純物の分析方法(3)

吸光光度法によるタンタルの定量

Method for the Analysis of Impurities in Uranium Hexafluoride (3).

Spectrophotometric Determination of the Tantalum in Uranium Hexafluoride.

1979年6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



UF₆中の不純物の分析方法 (3)

吸光光度法によるタンタルの定量

Method for the Analysis of Impurities in Uranium Hexafluoride (3)

Spectrophotometric Determination of the Tantalum in Uranium Hexafluoride

実施責任者	栢	明 [*]	
報告者	兼子	潤 [*]	岡本 文敏 [*]
	大内	義房 [*]	

期 間 1978年10月～1979年4月

目 的 六フッ化ウラン中の微量タンタルの分析方法を確立する。

要 旨 試料に塩酸を加えて加熱し、蒸発乾固させ、過剰のふっ素イオンを駆逐する。次に塩酸(2N)-ふっ化水素酸(1N)溶液を加えて溶解したのち、MIBKを加えてタンタルを有機層へ抽出し、ウランと分離する。有機層へ過酸化水素水(1+20)を加え、タンタルを有機層から逆抽出する。これに硫酸を加えて加熱しほとんど乾固させる。放冷後硫酸(4N)、ふっ化水素酸(0.5N)の混合溶液中で、ビクトリアブルー-Bを加え、タンタル-ビクトリアブルー-B錯体を生成させた後、ベンゼン層に抽出してタンタルを定量する。

本法によれば、ウラン2gを使用したとき、ウランベースで0.5ppmの定量が可能であり、タンタル5.0μgのくり返し測定精度は、標準偏差で0.133、変動係数2.65%であった。

目 次

1. 緒 言	1
2. 試薬および装置	2
3. 分析方法	3
4. 実験および結果	5
4.1 吸収曲線	5
4.2 硫酸濃度の影響	5
4.3 ウラン共存におけるタンタルの定量	6
4.4 ウランからタンタルの分離	7
4.4.1 MIBKによる抽出回数の効果	7
4.4.2 塩酸-ふっ化水素酸の影響	7
4.5 共存元素の影響	8
4.6 ビクトリアブルー-Bの添加量およびタンタル錯体の経時変化	8
4.7 タンタル-ビクトリアブルー-B錯体のろ過	9
4.8 検量線	9
4.9 分析精度	9
5. 実際試料の分析	11
6. 結 言	12

1. 緒 言

本報告は前報¹⁾²⁾にひきつづいてUF₆中の不純物の一つであるタンタル定量について検討した結果をまとめたものである。UF₆のなかに含有されているような微量のタンタルの定量法としてはふっ素イオンを含む酸性溶液から、塩基性染料であるビクトリアブルーB^{3)~5)}、マカライトグリーン⁶⁾、ブリリアントグリーン⁶⁾などを用いて有機溶媒へ抽出する方法などがある。また大西らは⁷⁾メチレンブルーを用い、1,2-ジクロロエタンで抽出して4~20 μgのタンタルを定量している。

UF₆のUSAEC規格は1 ppm/Total Uとなっている。取り扱う試料がUF₆であるため、感度の高い方法で試料採取量を少なくし、分析操作も簡単なことが望ましい。UF₆中のタンタルの分析法の報文は比較的少ない。ウラン合金中のタンタルをMIBK抽出分離ののち、ヒドロキノン⁶⁾で定量する報告があるが、数10 μg~数mgの範囲であってUF₆中のタンタルを定量するには感度的に適当とは言えない。

以上のような観点から当分析課で確立したステンレス鋼およびジルコニウム合金中のタンタルの定量に用いられているビクトリアブルーBを用いることにした。ビクトリアブルーBを用いてのタンタルの実験は、加藤木らの報告³⁾あるいは3社分析技術研究会成果報告書⁴⁾に記載されているので、これらの報告についての追試は若干検討したにとどめ、ビクトリアブルーBによるウランとタンタルの挙動などを主として検討した。

その結果ビクトリアブルーBでタンタルの錯体を生成するときの硫酸濃度規正を厳密にしないと、精度の高い分析値を得ることは困難なこと、また、ウラン共存でタンタルを発色させると前述の硫酸濃度の規正が困難でタンタル値が低く、ウランとの分離が必要となり、この場合はMIBKによってタンタルを抽出分離することが適当であることなどがわかった。

ウランを分離せずにタンタルをビクトリアブルーBで定量する場合は約20%の低値を示すが、迅速を必要とする工程管理分析であれば、MIBKによる分離操作を行わなくても十分であるので、現場管理のための分析法の一つの指針を得ることができた。

2. 試薬および装置

- 1) 硫酸(18N) : 水500 mlに硫酸500 mlを加え, 容積が減少するので, 水を加えて1,000 mlとする。なお濃度既知の水酸化ナトリウムを用いて, 硫酸の濃度を測定しておく。
- 2) ビクトリアブルー-B溶液 : ビクトリアブルー-B 0.60 gを水500 mlに溶解し, 乾燥ろ紙(5種A)でろ過したのち使用する。
- 3) ふっ化水素酸(5N) : ふっ化水素酸(46%) 19 mlを水で100 mlにうすめる。
- 4) 塩酸(2N) - ふっ化水素酸(1N)
- 5) 過酸化水素水(1+20)
- 6) MIBK(試薬特級)
- 7) ベンゼン(試薬特級)
- 8) 標準タンタル溶液(10 μg/ml) : 金属タンタル(99.9%以上) 0.100 gを白金ざらにはかりとり, ふっ化水素酸(46%) 10 mlと硝酸数滴を加えて静かに加熱分解する。放冷後水で1,000 mlにうすめたのち, ポリエチレン製試薬びんに保存し標準原液とする。正しく水で10倍にうすめて標準溶液とする。
- 9) 標準ウラン溶液(100 mg/ml) : 金属ウラン(タンタルを含まないもの) 20.00 gをはかりとり, あらかじめ適量の塩酸を入れたビーカー(1 l)に少しずつ加えて溶解し, つぎに過酸化水素水を加えてウランを酸化する。これを濃縮し, 水でメスフラスコ(200 ml)に移し入れ標線までうすめる。
- 10) 分液漏斗(石英製100 ml)
- 11) 分光光度計 : 日立100-40型 石英吸収セル10 mm
- 12) 自記分光光度計 : 日立EPS-3T型
- 13) シェーカー
- 14) 共存元素の影響に用いた標準溶液は, それぞれの高純度金属を用い, 適当な酸に溶解し, 水でうすめて規定の濃度とした。

3. 分析 方 法

図 1 に検定分析用および工程管理用の分析方法を示す。

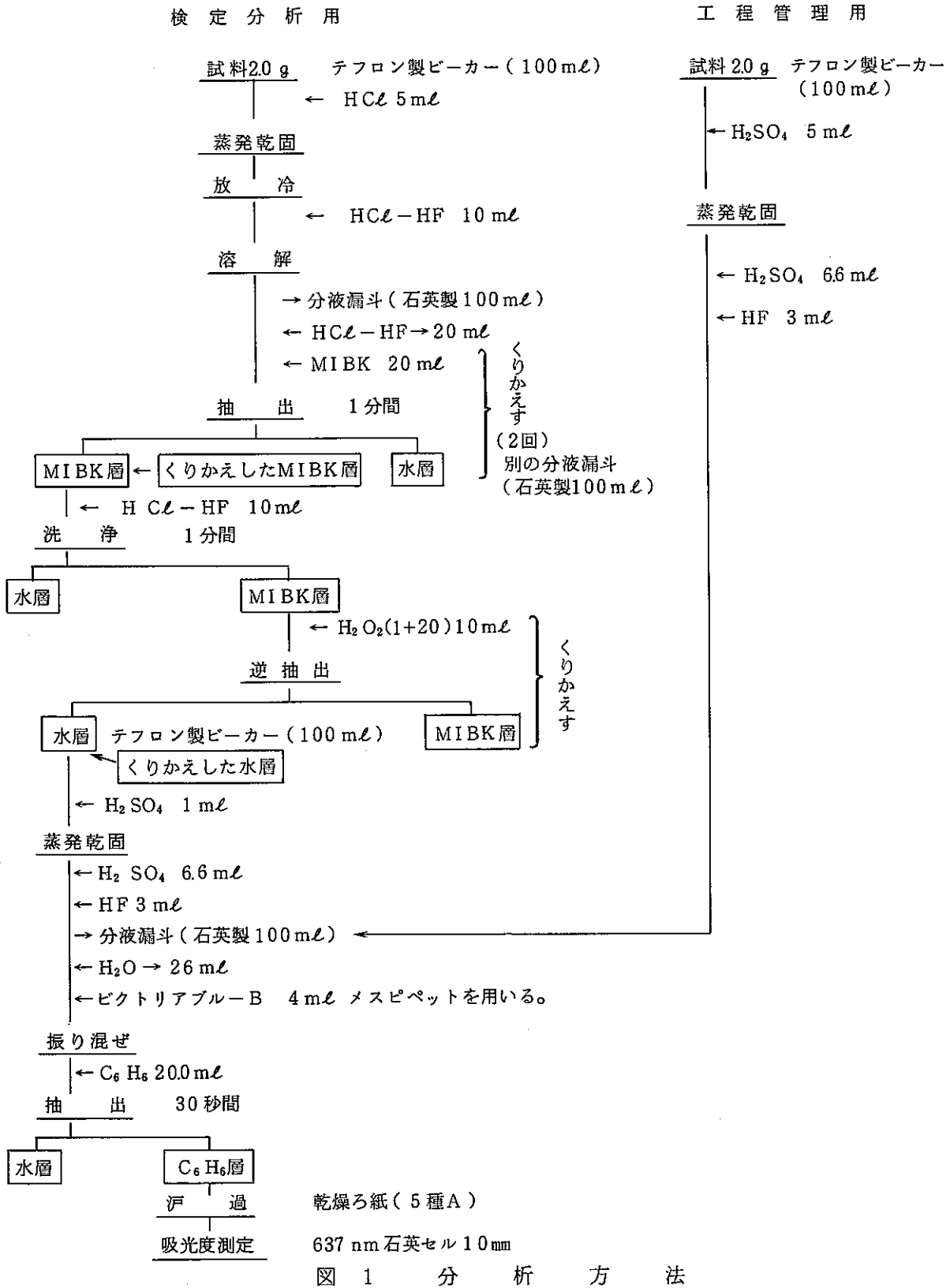


図 1 分 析 方 法

検量線の作製は、タンタルを含まないウラン 2 g を用い、これに標準タンタル溶液からタンタルとして 0 ~ 8 μg を加え、前述の分析方法に従って操作し、検量線を作成する。

4. 実験および結果

4.1 吸収曲線

ベンゼンに抽出したタンタルービクトリアブルー-B錯体の吸収曲線については、加藤木ら³⁾の実験によれば640nm, 分析技術研究会成果報告書⁴⁾では630nmの波長を用いている。筆者らもタンタル10 μ gをとり硫酸6.6mlおよびふっ化水素酸3mlを加え、水で26mlとし本法にしたがって操作し、吸収曲線を求めた。その結果は図2に示すように、吸収最大は637nmにあたるので以下の検討は637nmを用いた。

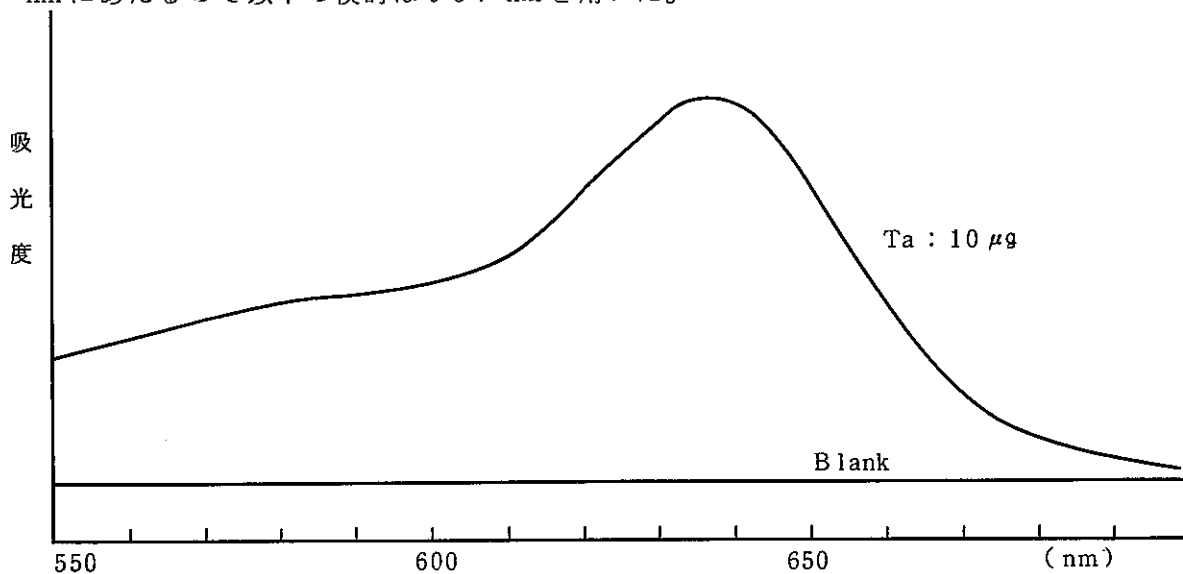


図2 吸収曲線

4.2 硫酸濃度の影響

タンタルービクトリアブルー-B錯体をベンゼンで抽出する場合の硫酸濃度は、加藤木ら³⁾の実験によると、4Nと規定している。一方、分析技術研究会成果報告書⁴⁾では硫酸3N~4Nで(ふっ化水素酸0.6N以上)ほぼ一定の吸光度が得られるとしている。

筆者らは、 UF_6 中に含有されているタンタルが微量なことから、ジルコニウム合金中の微量タンタルの定量法³⁾とほぼ同じ条件で行った。ただし硫酸濃度の範囲を狭くとり、3.7N~4.3Nの間での影響を検討した。タンタル5.0 μ gを分液漏斗にとり、硫酸6.0~7.2mlまで、それぞれの差を0.2mlとして加え、ふっ化水素酸3mlを加え、水で26mlとし、本法にしたがって操作した。その結果を図3に示す。

測定値は日を変えた2回の実験であるが、明らかに硫酸濃度4Nおよび4.1Nでは吸光度が高く、4.2Nになると低くなる。

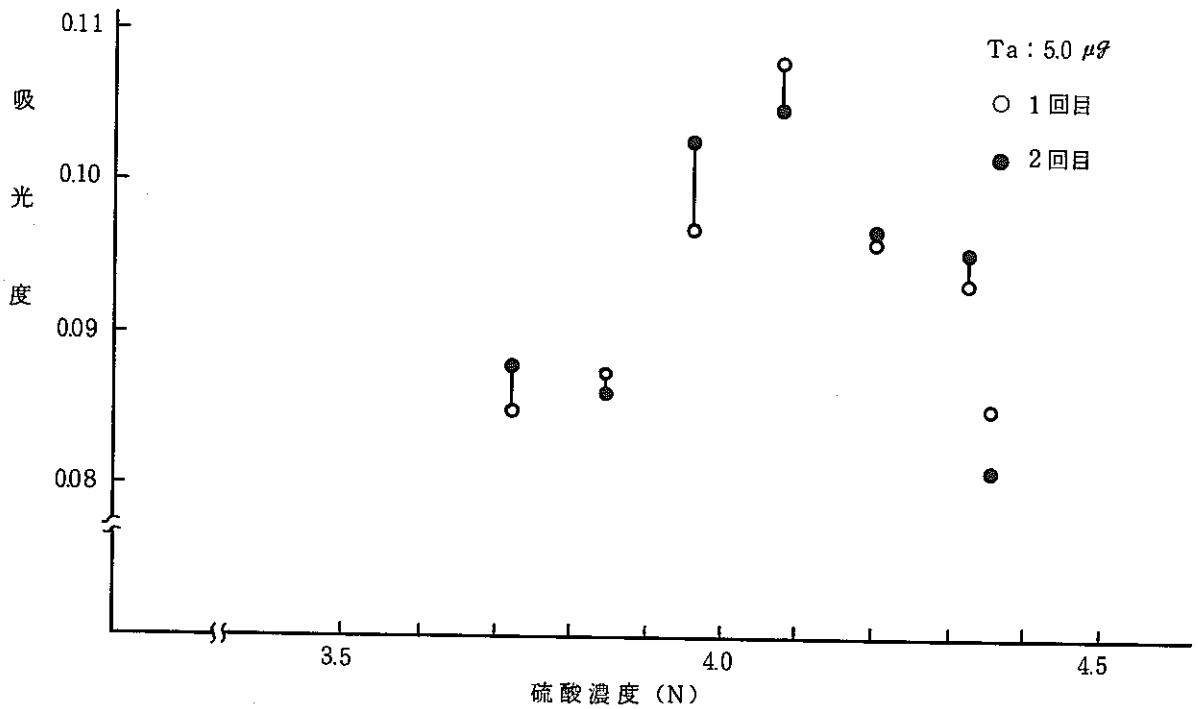


図3 硫酸濃度の影響

4.3 ウラン共存におけるタンタルの定量

ウラン共存のままタンタルをビクトリアブルーBで定量した例は少ない。筆者らは次のような実験を行ってウランの影響を検討した。

ウラン2.0 gをはかりとり、これにタンタルを5.0 μgを加え、硫酸5 mlを加えた後加熱して蒸発乾固させる。放冷後硫酸6.6 mlおよびふっ化水素酸3 mlを加え、水で26 mlとし、以下本法に従って操作した。その結果を表1に示す。

表1 U 共存の場合

実験 No.	U 採取量(g)	Ta 添加量(μg)	吸光度		回収率	
			A	B	(%)	
1.	2.0	0	0.005,	0.006	—	
2.	"	5.0	0.086,	0.089	79.4,	83.8
3.	"	"	0.083,	0.084	76.5,	78.8
4.	0	"	0.102,	0.098	—	
5.	"	"	0.103,	0.100	—	
6.	"	0	0.000,	0.000	—	

表1の結果から、ウランが共存すると、タンタルは低値を示す。この原因は明かではないが、ウランによる影響でなく、ウランが2.0 gも共存するので、蒸発乾固時に硫酸の一部が残存して、ピクトリアブルー-Bと錯体生成時に硫酸の濃度が高くなり、この影響で吸光度が低くなるものと思われる。

4.4 ウランからタンタルの分離

4.3の実験で、ウラン共存のままのタンタルの定量は約20%の低値を示すことがわかったので、ウランからタンタルを分離することにした。分離の方法は、Werningらの報告を参考とした。

4.4.1 MIBKによる抽出回数の効果

タンタル5.0 μg をはかりとり、これにウラン2.0 gを加えたものと、タンタルのみのものそれぞれに塩酸(1+1)5 mlを加え蒸発乾固させる。次に塩酸-ふっ化水素酸20 mlを加え、MIBK20 mlで抽出する。この操作でタンタルを完全に抽出するためには、何回行えばよいかを検討した。抽出したMIBK層に塩酸-ふっ化水素酸10 mlを加え1分間振り混ぜ以下、本法にしたがって操作した。その結果を表2に示すが、タンタル単味(5.0 μg)であれば2回の抽出で十分であるが、ウランが2.0 g共存すると、抽出回数は3回となる。表2で実験No.6はMIBK抽出を行わないで直接硫酸6.6 ml およびふっ化水素酸3 mlを加え、以下、本法にしたがって操作したものであるが、抽出操作を行ったタンタルの吸光度とはほぼ一致しており、良好な結果をえた。

表2 抽出回数による効果

実験 No	U 採取量(g)	抽出回数	吸光度
1.	0	1	0.080, 0.083
2.	"	2	0.105, 0.100
3.	"	3	0.102, 0.100
4.	2.0	2	0.089, 0.093
5.	"	3	0.102, 0.108
6.	0	0	0.101, 0.106

(Ta: 5.0 μg 添加)

4.4.2 塩酸-ふっ化水素酸の影響

MIBKで抽出する時、塩酸-ふっ化水素酸溶液系で行っている。この溶液系の酸濃度がタンタルの抽出にどの程度の影響をおよぼすかを検討した。タンタル5.0 μg をはかりとり、

表3 塩酸-ふっ化水素酸の影響

実験 No	HCl(2N)-HF(1N) (ml)	H ₂ O (ml)	吸光度	
1.	20	0	0.106	0.105
2.	15	5	0.102	0.101
3.	10	10	0.099	0.092

Ta 5.0 μ g 使用

塩酸-ふっ化水素酸のものと、この混合溶液(3+1)および(1+1)のものについて行った。その結果を表3に示すが、塩酸(2N)-ふっ化水素酸(1N)系の濃度のものが最も高い吸光度を示した。

4.5 共存元素の影響

本法によってタンタルを定量する場合の共存元素の影響について検討した。共存元素の選定については、タンタルと化学的性質の似ているものおよびピクトリアブルーBで錯体を生成するNb, B, W, V, Mo, Cr, などを選び、これら元素の50 μ g (タンタル5.0 μ gの10倍量)をそれぞれ共存させて検討した。タンタル5.0 μ gをはかりとり、上記元素共存液

表4 共存元素の影響

実験 No	Ta 添加量(μ g)	吸光度	
1.*	Nb, B, W, V, Mo, Cr, 各50 μ g	0	0.017, 0.015
2.	"	5.0	0.108, 0.103
3.	-	"	0.104, 0.099

* MIBK抽出操作省略

と、塩酸5 mlを加えて蒸発乾固したのち、塩酸-ふっ化水素酸で溶解し、以下本法にしたがって操作した。その結果を表4に示すが、これらの元素が共存しても影響のないことがわかった。なお実験No 1はMIBKによる抽出操作を行わず、上記元素の共存液に硫酸1 mlを加え蒸発乾固したのち、硫酸6.6 mlおよびふっ化水素酸3 mlを加えて得た吸光度である。

4.6 ピクトリアブルーBの添加量の影響およびタンタル錯体の経時変化

ピクトリアブルーBの添加量についてはKirkbright⁵⁾および加藤木ら⁸⁾の実験結果から本法の条件で4 mlの添加が適当量であることが報告されている。またベンゼンに抽出されたタンタ

表5 経時変化

Ta: 5 μ g	抽出後(分)			
	直後	15	30	60
A 吸光度	0.101	0.103	0.117	0.126
R 吸光度	0.112	0.112	0.113	0.115

A: ベンゼン層と水層を分離しない。

B: ベンゼン層と水層を直ちに分離する。

ル錯体は、60分間は安定であると報告している。筆者らは特にこれらについてくわしい実験を行わなかった。ただし、ベンゼンで抽出したのち可及的速やかに、水層を分離しておかないと吸光度が高くなる傾向がある。その結果を表5に示すが、その理由については明確でない。

4.7 タンタル-ビクトリアブルー-B錯体のろ過

Kirkbright⁵⁾らはタンタル-ビクトリアB錯体のベンゼン層をピペットを用いて水層から分離して吸光度を測定している。筆者らもこの方法で吸光度を測定したが、空試験値が高く、また再現性もなかった⁴⁾ので、分析技術研究成果報告書にあるようにろ過することにした。この場合ろ紙による吸着があつて、バラツキの原因になるといわれているので、筆者らも種々のろ材を用いて

表6 ろ材の影響

実験Na	ろ材の種類	吸光度
1.	ろ紙5種A	0.103
2.	" " B	0.068
3.	石英ウール	0.065
4.	脱脂綿	0.015
5.	グラスファイバー フィルターペーパーGA100	0.008

その吸光度におよぼす影響を確めた。ろ材として、(1)ろ紙5種A、(2)5種B、(3)石英ウール、(4)脱脂綿ならびに(5)グラスファイバーろ紙を使用した。その結果を表6に示す。予想外にろ材による吸着の差異の大きいことがわかる。このことから使用するろ紙は検量線作成の時に使用したろ紙を使用しなくてはならない。ろ紙、5種Aが適当と思われる。

4.8 検量線

ウラン2.0gをテフロン製ビーカー(100ml)にはかりとり、これにタンタルの0~8.0 μ gを段階的に加え、塩酸5mlを加え蒸発乾固する。放冷後塩酸-ふっ化水素酸10mlを加え、以下、本法にしたがって、タンタルについての検量線を作成した。その結果は図4に示すとおりで、タンタル8.0 μ gまでは、ほぼ直線になる。

4.9 分析精度

タンタル5.0 μ gをはかりとり、11回の繰り返し分析定量精度を表7に示す。この結果からビクトリアブルー-Bを加える時の硫酸濃度を規定どおりに調節すれば、満足すべき精度を得ることができた。

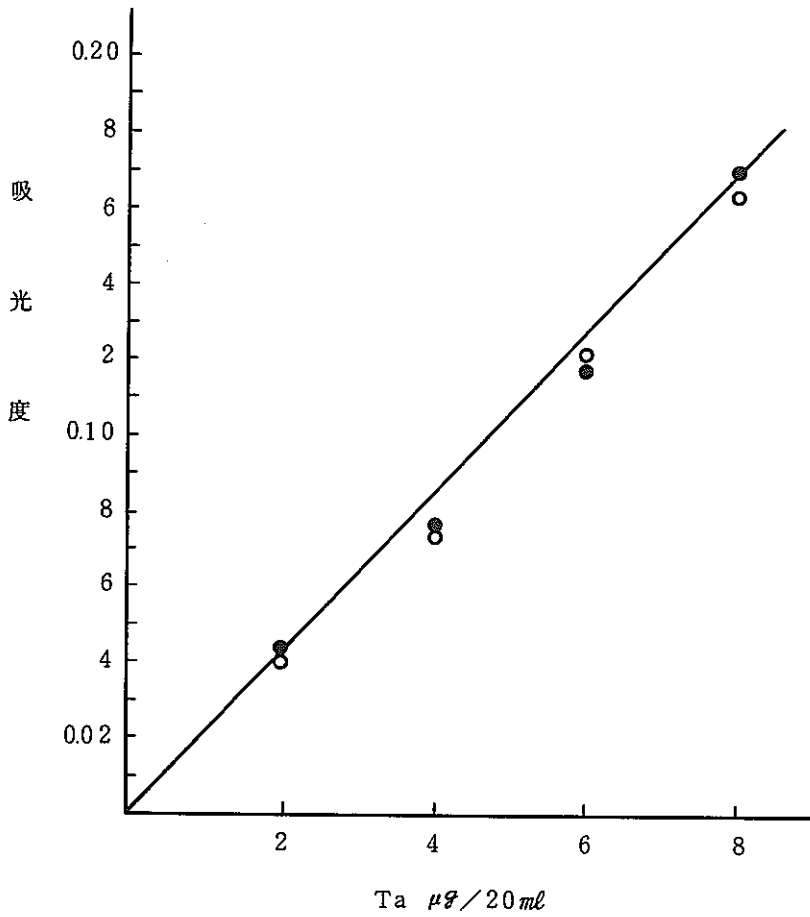


図4 檢量線

表7 分析精度

実験 No.	吸光度	Ta 検出量 (µg)
1.	0.102	5.00
2.	0.098	4.80
3.	0.103	5.05
4.	0.100	4.90
5.	0.101	4.95
6.	0.106	5.19
7.	0.106	5.19
8.	0.105	5.14
9.	0.104	5.10
10.	0.099	4.85
11.	0.103	5.05

\bar{X} 5.02 µg

R 0.39 µg

σ 0.133 µg

C. V (%) 2.65

5. 実際試料の分析

人形峠事業所より依頼された実際試料 (UO_2F_2) について本法にしたがって分析した。また実際の試料にタンタルを加えて、その回収率を求めた結果を表8に示す。

表8 実際試料の分析結果

実験 No	試料(g)	Ta 添加量(μ g)	吸光度	Ta 検出量(μ g)	Ta (ppm)	回収率 ⁽²⁾ (%)
1.	1.395	0	0.005	0.24	< 1 (0.18)	—
2.	"	"	0.003	0.15	< 1 (0.11)	—
3.	"	2.0	0.045	2.20	—	100.4
4.	"	4.0	0.084	4.12	—	98.0
5.	"	6.0	0.139	6.81	—	110.2
6.	1.953	0	0.010	0.49	< 1 (0.25)	—
7.	"	"	0.006	0.29	< 1 (0.15)	—
8.	"	2.0	0.053	2.60	—	110.2
9.	"	4.0	0.085	4.16	—	94.3
10.	"	6.0	0.131	6.42	—	100.5
11 ⁽¹⁾	"	0	0.002	0.10	< 1 (0.05)	—
12 ⁽¹⁾	"	5.0	0.089	3.97 ⁽³⁾		79.4

(1) : U共存

() 内の数字は計算値

(2) 計算値 (3) 試料 1.953 g 中の Ta 量を差し引いてある。

試料中のタンタルの含有量は極めて微量であるために正確な定量値を得ることができなかったが、規格値である 1 ppm/U の判定には、満足のいく精度が得られる分析法である。さらに工程管理のための迅速さを求められる場合は、MIBK によるタンタルの分離操作を省略して良いことが実験 No 11, 12 から明らかとなった。(回収率 79.4%)

6. 結 言

UF₆中のタンタルの定量法について種々検討した結果次のような知見を得た。

- (1) タンタルをピクトリアブルー-Bで錯体を生成させベンゼンで抽出する方法は、錯体を生成させる時の硫酸濃度を4.0 ± 0.1 Nに規定すると精度の高い分析値を得ることができる。
使用する硫酸は濃度既知のアルカリ溶液で測定し、18 Nに調整しておくといよい。またあまり長期間の保存は濃度が下るので10日間に1回は測定する必要がある。
- (2) タンタルをウランから分離するには、塩酸-ふっ化水素酸溶液中で、MIBKで抽出を3回繰り返せば、タンタルは完全にMIBK層に移る。またこれを逆抽出する場合は、過酸化水素水10 mlで2回逆抽出すれば、十分である。
- (3) ウラン共存のままタンタルを定量する場合は約20%の負の値となる。これはウランの影響でなく、ウランが多量のため、錯体生成時の硫酸の濃度が、規定の濃度より高くなるものと考えられる。したがって、ウラン中に含有されているタンタル量が多い場合は、試料を少なくはかりとることができるので、おそらく共存のまま、十分定量が可能であろうと思われる。なお工程管理用として迅速を要求された場合はMIBK抽出操作を省略してもよい。
- (4) タンタル-ピクトリアブルー-B-ベンゼンをろ過する時のろ材は規定のものを使用した方がよく、ろ紙5種Aが適当である。
- (5) UF₆中に含有されていると考えられる6種の共存元素の影響はない。

参 考 文 献

- 1) 兼子潤他：UF₆中の不純物の分析方法(1)，N841-76-21(1976)。
- 2) 兼子潤他：UF₆中の不純物の分析方法(2)，M841-77-54(1977)。
- 3) 加藤木賢他：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，N841-74-46(1974)。
- 4) 3社分析技術研究会成果報告書：ステンレス鋼の分析法(1)，N841-76-24(1976)。
- 5) G. F. Kirkbright, et al. : Anal. Chem., 40, 2210 (1968)。
- 6) 無機応用比色分析編集委員会編：“無機応用比色分析5”170(1973)。(共立出版)。
- 7) 大西寛他：分化，20, 86(1971)。
- 8) J. R. Werning, et al : Anal. Chem., 29, 1474(1957)。