

# チオシアン錯体—酢酸ブチル抽出吸光光度法によるジルコニウム合金中の微量タングステンの定量

Determination of Traces of Tungsten in Zirconium Alloys by thiocyanate Spectrophotometric Method Combiend with Butyl-acetate Extraction Separation.

1982年3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

1982年3月11日



チオシアン錯体-酢酸ブチル抽出吸光光度法による  
ジルコニウム合金中の微量タングステンの定量

Determination of Traces of Tungsten in Zirconium Alloys by thiocyanate Spectrophotometric Method Combined with Butyl-acetate Extraction Separation

実施責任者 大西 絃一  
報告者 大内 義房, 田山 敏光  
曾根 徹

期間 1981年9月~1982年2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タングステンの分析方法を確立する。

要旨

新型転換炉の燃料被覆管材料には化学成分の規格値があり、微量タングステンの品質保障分析、受入分析等が必要となる。そこで従来のチオシアン酸光度法を改良して、チオシアン酸錯体-酢酸ブチル抽出光度法によるジルコニウム合金中の微量タングステンの定量法を確立した。この方法は試料を硫酸、ふっ化水素酸で分解し、硫酸白煙を発生させる。三塩化チタンを加えてタングステンを還元し、チオシアン酸カリウムを加えて、タングステン-チオシアン酸錯体を生成させたのち、酢酸ブチルで抽出し、その吸光度を測定しタングステンを定量する。

本法によれば5~100  $\mu\text{g}$ のタングステンが定量でき、繰り返し精度は変動係数0.7%であった。

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
2. 試薬および装置 .....	2
3. 分析操作 .....	3
4. 分析操作手順フローシート .....	4
5. 実験および結果 .....	5
5-1 吸収曲線 .....	5
5-2 硫酸濃度の影響 .....	5
5-3 塩酸濃度の影響 .....	6
5-4 三塩化チタン溶液の添加量による影響 .....	7
5-5 チオシアン酸カリウム溶液による影響 .....	9
5-6 しゅう酸濃度と洗浄回数による影響 .....	9
5-7 放置時間による影響 .....	11
5-8 検量線 .....	11
5-9 共存元素の影響 .....	12
5-10 分析結果 .....	13
6. 結 語 .....	15
7. 参考文献 .....	16

## 1. 緒 言

新型転換炉の燃料被覆管等の炉材料として使用されるジルコニウム合金の主成分及び不純物の分析法については、かなり研究されているが、その中で微量のタングステンの定量のためチオシアン錯体-酢酸ブチル抽出光度法を検討した。

従来からのジルコニウム合金中のタングステンの分析法はチオシアン酸吸光光度法およびジチオール抽出光度法が採用されている。チオシアン酸吸光光度法は試料分解後の塩類溶解がむずかしいこと。検量線がわん曲すること。感度がやや劣ること等の問題があり、またジチオール抽出光度法はジチオールが不安定で使いにくい欠点がある。本法は三塩化チタンでタングステンを還元し酢酸ブチルでチオシアン酸錯体を抽出し、しゅう酸-塩酸溶液で洗浄し、チタン等の影響を除き、吸光度を測定する方法である。チオシアン酸吸光光度法に比較して、還元剤を塩化第一すずより三塩化チタンに変えることによって感度が向上し、また検量線のわん曲がなくなった。しゅう酸-塩酸溶液による洗浄操作を加えることによってチタン等の影響を除くことができた。

本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することができ分析操作が簡単で、しかも精度のよい迅速分析法として満足すべき結果が得られた。

## 2. 試薬および装置

- 1) 塩酸
- 2) ふっ化水素酸
- 3) 硫酸 (1 + 1)
- 4) 三塩化チタン溶液：金属チタン (99.9%以上) 1 g をビーカー (容量 200 ml) にはかりとり、塩酸 40 ml を加えて静かに加熱分解し、水で 100 ml にうすめる。
- 5) チオシアン酸カリウム溶液 (20 W/V%)
- 6) 酢酸ブチル
- 7) 洗浄液：1.2N 塩酸約 500 ml にしゅう酸 20 g を溶かし、1.2N 塩酸で 1000 ml にうすめる。  
洗浄液は使用のつど調整する。
- 8) 標準タングステン溶液 (10  $\mu$ g W/ml)：タングステン酸ナトリウム (2 水塩) 0.1794 g を正しくはかりとり、水に溶かして 1000 ml のメスフラスコに移し入れ、水で標線までうすめて原液とする。この原液を使用のつど正しく 10 倍にうすめて標準溶液とする。
- 9) 分液漏斗 (容量 200 ml)
- 10) 分光光度計 (日立 100-40 型)
- 11) シェーカー

### 3. 分析操作

試料 0.5 ~ 10 g をテフロンビーカーにはかりとり、硫酸 (1+1) 15 ml およびふっ化水素酸<sup>1)</sup> 1 ml を加え、静かに加温して試料を完全に分解<sup>2)</sup> させる。次に少量の水でテフロンビーカーの内壁を洗い、加熱して濃厚な白煙が発生するまで蒸発させる。放冷後、水約 20 ml を加えて加温し、塩類を溶解する。メスフラスコ (容量 100 ml) に移し入れ、水で約 50 ml としたのち、塩酸 15 ml および三塩化チタン溶液 2 ml を加え、15 分間放置し、タングステンを還元したのち、20°C 以下の流水中で冷却する。冷却後、チオシアン酸カリウム溶液 (20 W/V %) 10 ml を加えて振り混ぜたのち、20°C 以下の流水中で 10 ~ 15 分間放置する。次に分液漏斗 (容量 200 ml) に呈色液を移し入れ、酢酸ブチル 10 ml を正確に加えて、3 分間激しく振り混ぜ抽出する。静置して分層し、水溶液層を取り除いたのち、洗浄液 30 ml を加え、30 秒間激しく振り混ぜ洗浄する。静置して、水溶液層を取り除く。この洗浄操作を繰り返す。次に酢酸ブチル相を脱脂綿<sup>3)</sup> をもちいてろ過し、その一部を光度計の吸収セルにとり、波長 400 nm 付近の吸光度を測定する。あらかじめ作成した検量線からタングステン量を求め、試料中のタングステン含有率<sup>4)</sup> を算出する。

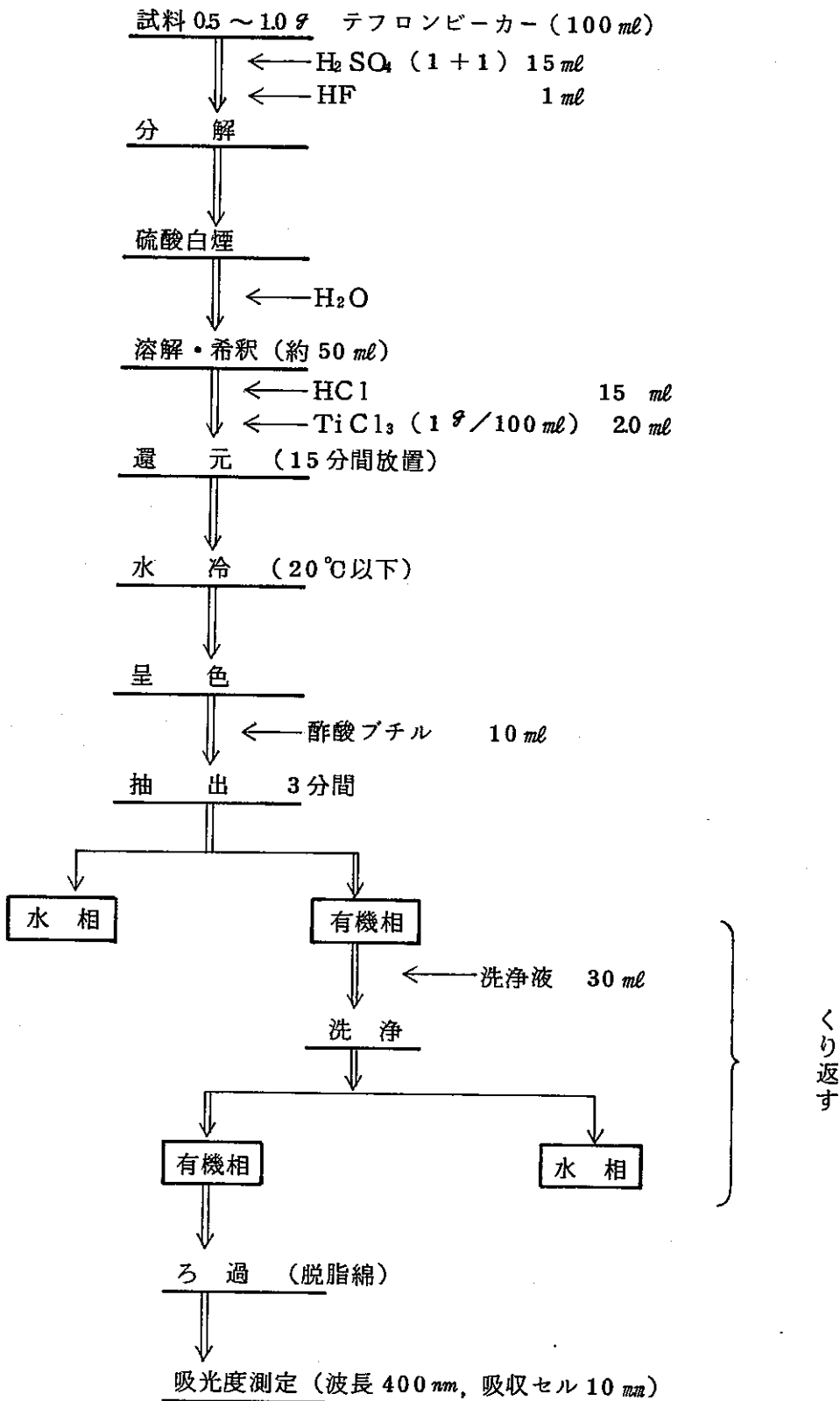
注 1) ふっ化水素酸の添加と共に激しい反応が起るので徐々に加えて分解する。

2) 試料の分解法を硫酸 10 ml, 硫酸アンモニウム 5 g および過塩素酸 1 ml で白煙処理する方法でもよい。

3) 脱脂綿の代りに乾燥ろ紙を用いてもよい。

4) 検量線は金属ジルコニウム 1 g をテフロンビーカー (容量 100 ml) にはかりとり、標準タングステン溶液 (10 µg W/ml) 0 ~ 10 ml を段階的にとり、それぞれ硫酸 (1+1) 15 ml およびふっ化水素酸 1 ml を加える。以下分析操作に従って操作し、得られた吸光度とタングステン量との関係線を作成して、検量線とする。

### 4. 分析操作手順フローシート





## 5. 実験および結果

## 5-1 吸収曲線

酢酸ブチルに抽出したタングステン-チオシアン酸錯体の吸収曲線を作成した。結果は図-1に示すように、吸収極大は400 nmにあるので以下の検討は400 nmを用いた。

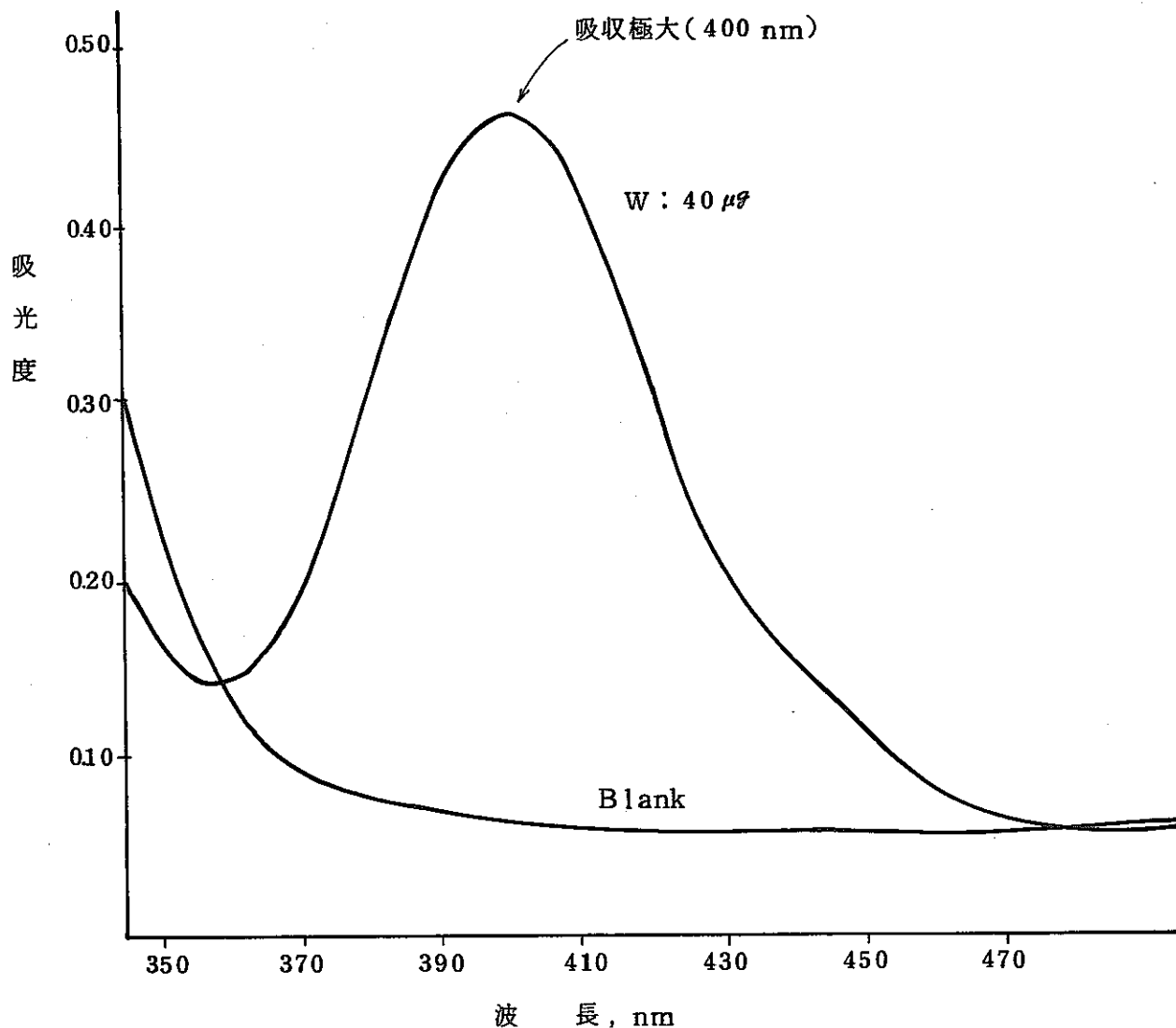


図-1 吸収曲線

## 5-2 硫酸濃度の影響

タングステン標準溶液から40 μgをとり、塩酸濃度を15 mlと規定し、硫酸濃度を变化させて呈色時の硫酸濃度の影響を検討した。結果は、図-2に示すように硫酸(1+1)10~20 mlの範囲で一定した吸光度が得られた。以上の結果から試料の溶解時に硫酸(1+1)を10 ml使用することにした。

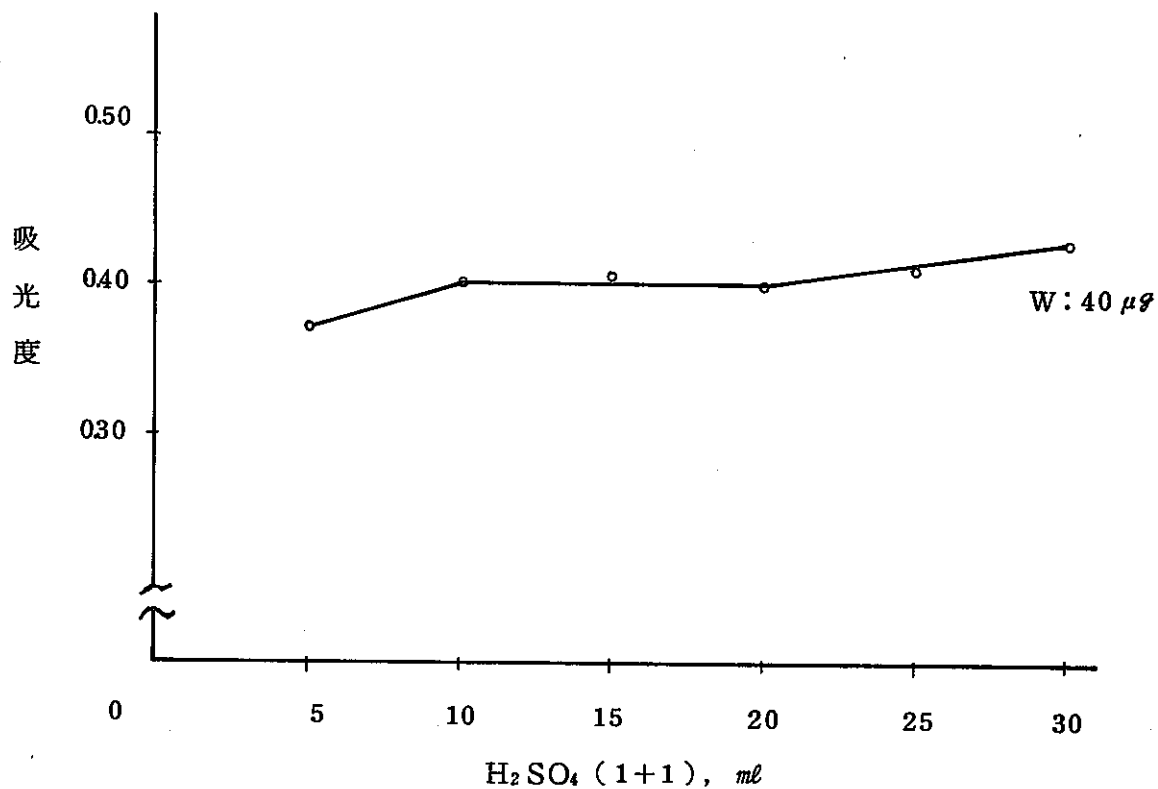


図 - 2 硫酸濃度の影響

### 5-3 塩酸濃度の影響

硫酸濃度と同様にして、硫酸(1+1) 15 mlと規定し、塩酸濃度を変化させ吸光度の影響を検討した。図-3に示すように塩酸(conc) 10~25 mlの間では影響がなかったので、15 mlを用いることにした。また以上の硫酸・塩酸濃度において三塩化チタンでタングステンは定量的に5価の状態に還元され、チオシアン酸カリウム溶液を加えると黄色のタングステン-チオシアン酸錯体を形成することもわかった。

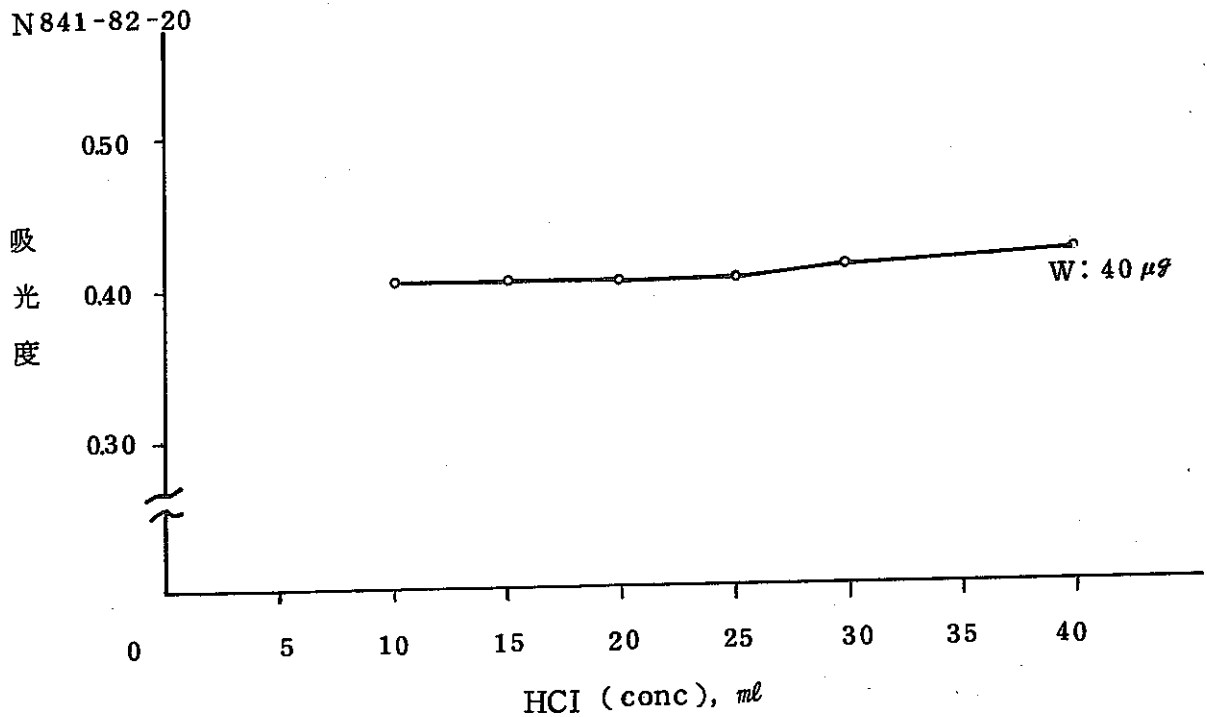


図 - 3 塩酸濃度の影響

#### 5-4 三塩化チタン溶液の添加量による影響

タングステンは5価の状態でチオシアン酸錯体を形成するので、タングステンの原子価を5価に調整する必要がある。溶液中のタングステンは、通常6価の状態であるので還元剤を用いて原子価を調整している。JIS法でのチオシアン酸直接吸光度法では塩酸溶液中で塩化第一すず溶液を使用している。この方法ではタングステン量が増加すると定量的でなく、検量線がわん曲し、定量範囲が制限される。本法では三塩化チタンを還元剤として使用する方法を検討した。タングステン  $20\mu\text{g}$  に対して三塩化チタン溶液 ( $1\text{w/v}\%$ ) を  $0.5\sim 4.0\text{ml}$  まで変化させて、吸光度に対する影響を調べた。結果は図-4および図-5に示した。図-4はしゅう酸洗浄をしない場合で、三塩化チタン溶液の添加量の増加と共に吸光度も増加し、空試験値も同様に増加するので、正確に加える必要がある。

図-5は三塩化チタン溶液を添加し、タングステンを還元後、タングステン-チオシアン酸錯体を酢酸ブチルで抽出し、チタンおよび鉄などのチオシアン酸錯体の影響を除くため、塩酸-しゅう酸洗浄液で酢酸ブチル層を洗浄した時の結果であり、三塩化チタン溶液 ( $1\text{w/v}\%$ )  $1.0\text{ml}$  以上になると吸光度が一定することがわかった。

この結果から、三塩化チタン溶液 ( $1\text{w/v}\%$ ) を  $2.0\text{ml}$  加えることにした。

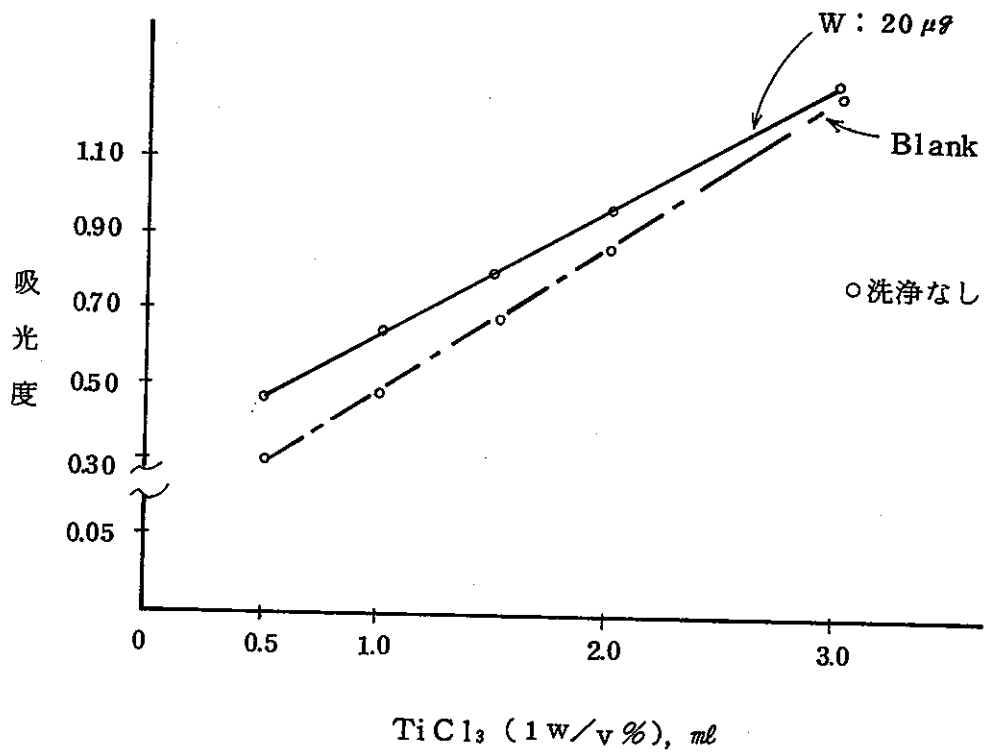


図-4 三塩化チタン溶液の添加量による影響 (I)

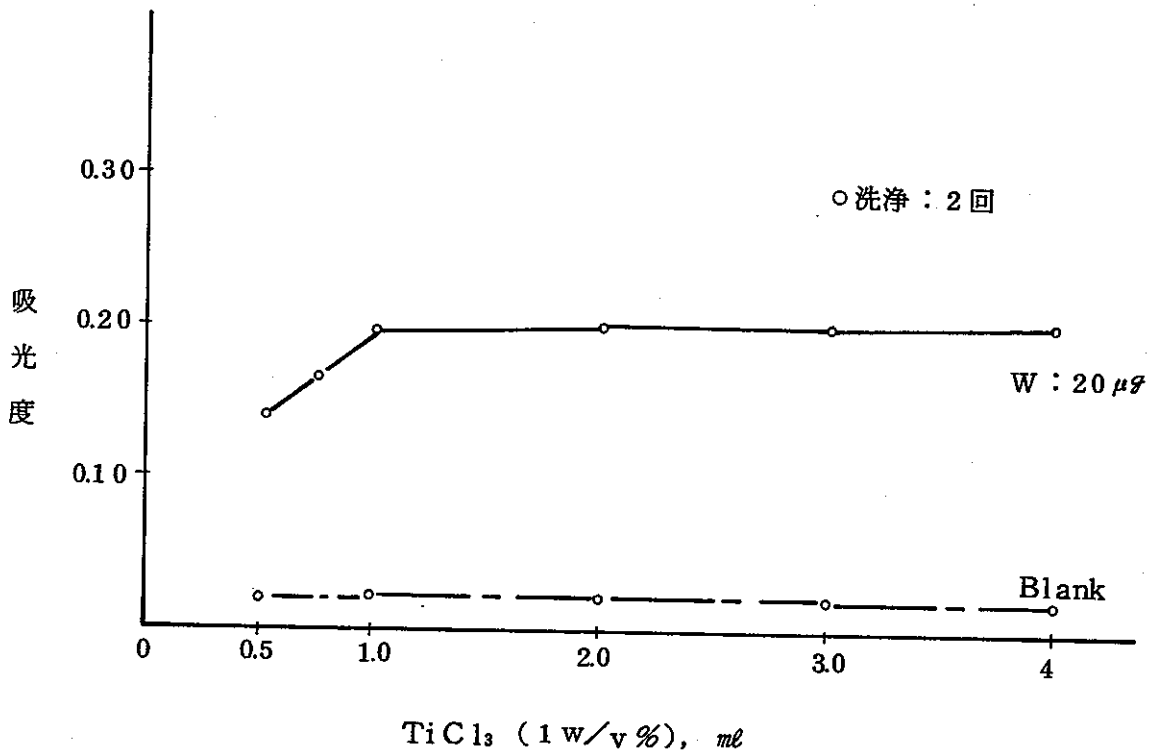
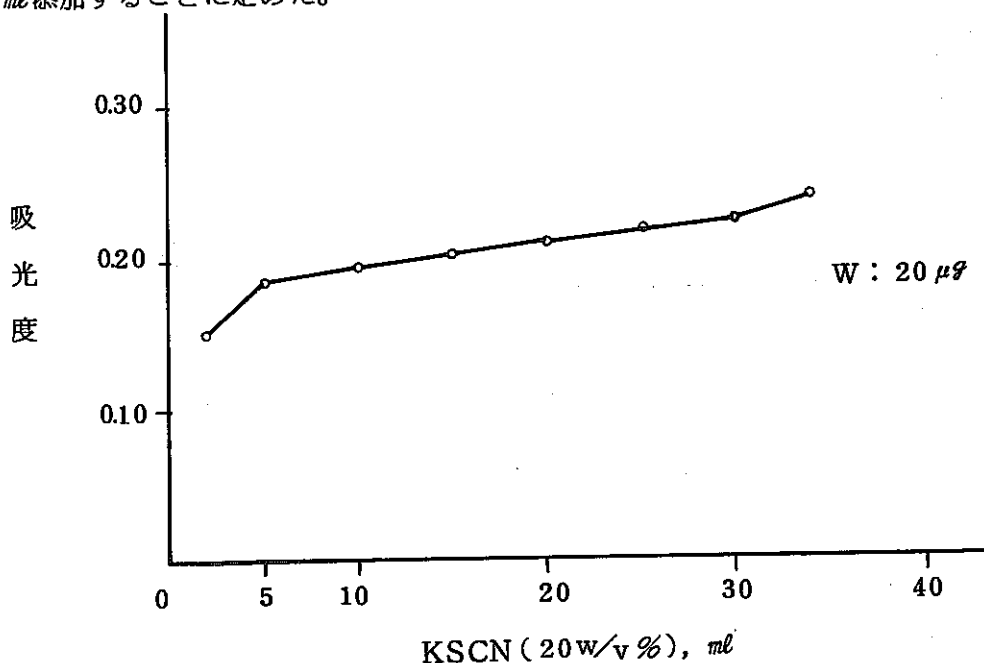


図-5 三塩化チタン溶液の添加量による影響 (II)

## 5-5 チオシアン酸カリウム溶液による影響

呈色試薬であるチオシアン酸カリウム溶液 (20w/v%) の添加量について、タングステン 20  $\mu\text{g}$  存在時の影響について検討した。結果は図-6 に示すように添加量の増加と共に吸光度も少し上昇する傾向がある。この結果からチオシアン酸カリウム溶液 (20w/v%) を正確に 10 ml 添加することに定めた。



## 5-6 しゅう酸濃度と洗浄回数による影響

タングステンを三塩化チタン溶液で還元し、チオシアン酸カリウム溶液を加えると、タングステンと同時にチタンや鉄の一部もチオシアン酸錯体を形成し、酢酸ブチルに抽出され黄かつ色を呈し、妨害を与える。しかし、塩酸-しゅう酸洗浄液で酢酸ブチル層を洗浄すると、チタン、鉄は水層に移り、影響を除くことができる。そこで、しゅう酸濃度と洗浄回数による影響を検討し、図-7および図-8に示した。図-7はしゅう酸濃度による影響で 1.2 N 塩酸-しゅう酸濃度 0~8% 溶液で洗浄した結果であり、しゅう酸濃度が 1% 以上になると吸光度は一定になる。この結果から、しゅう酸濃度は 2% を使用することにした。図-8は洗浄回数による影響で 1 回の洗浄でほぼ一定するが分液ロートに付着することなどが考えられるので、洗浄液 30 ml で 2 回くり返して洗浄することにした。

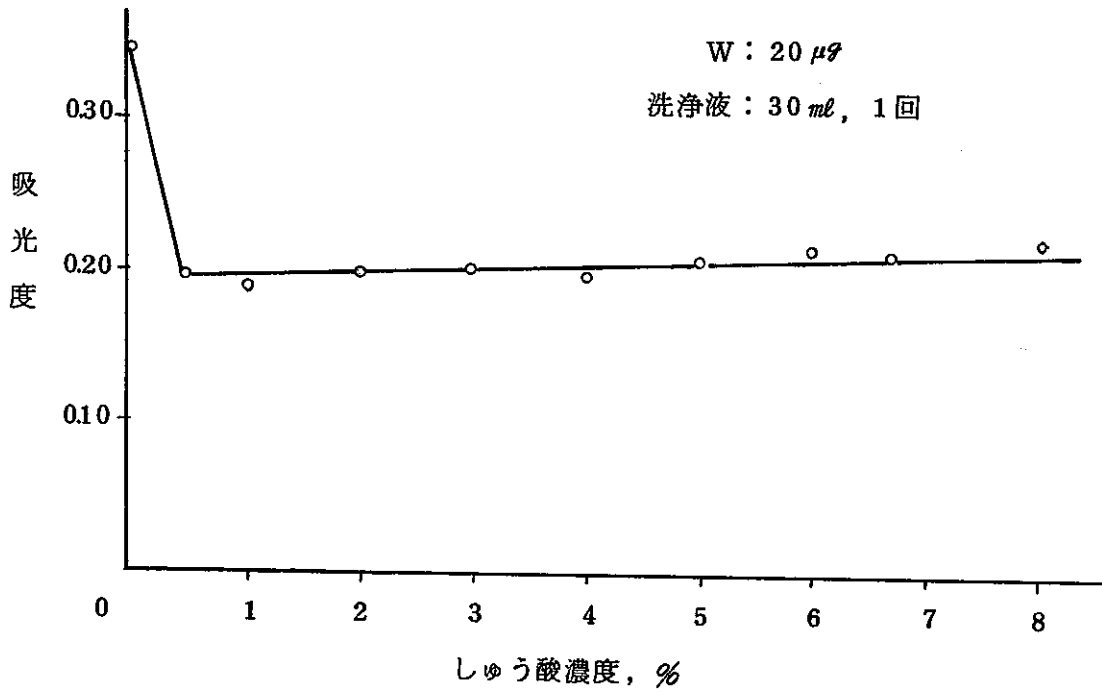


図-7 しゅう酸濃度による影響

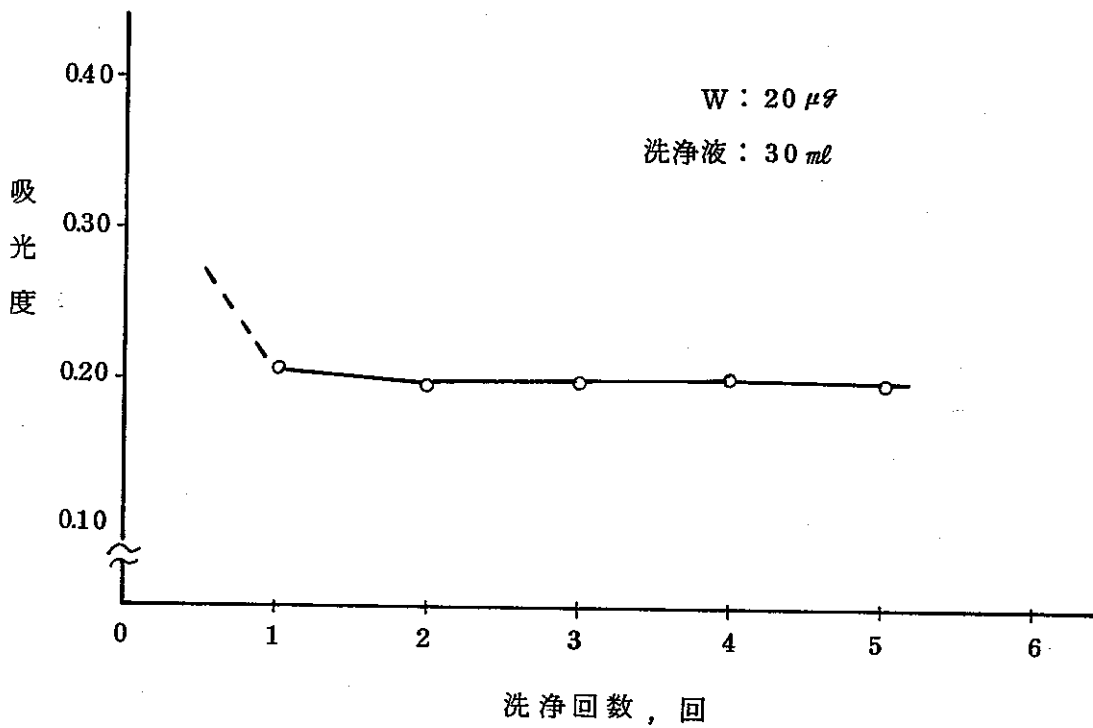


図-8 しゅう酸洗浄回数による影響

## 5-7 放置時間による影響

タングステン-チオシアン酸錯体を酢酸ブチルに抽出してからの経時変化について 60 分間まで吸光度を測定し、影響を調べた。図-9 に示すように吸光度の変化は認められなかった。

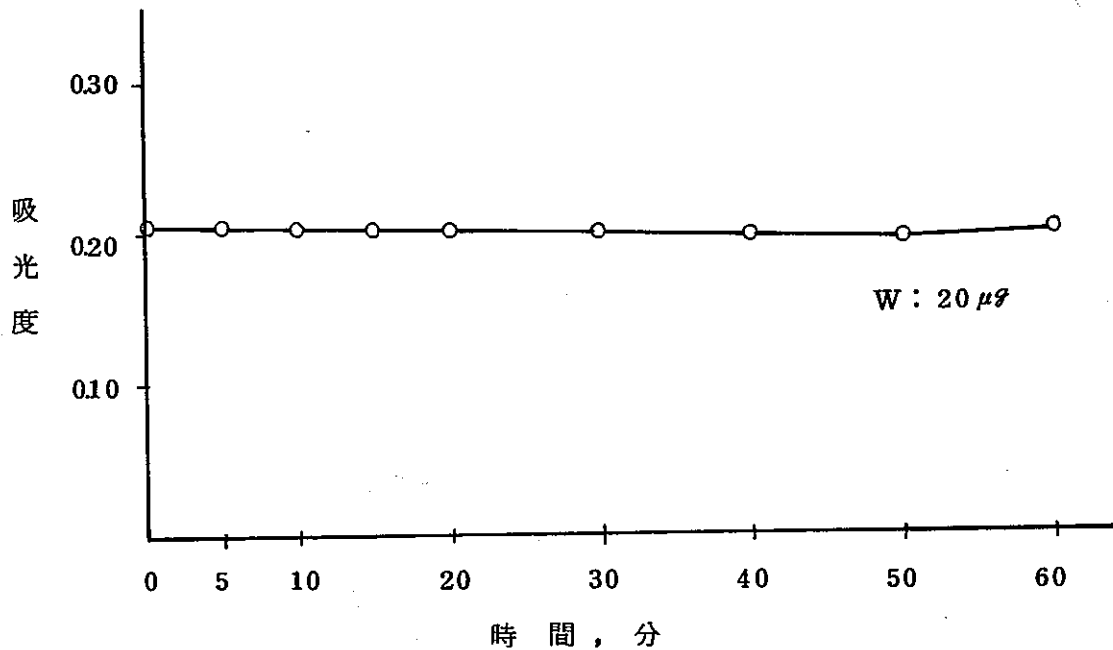


図-9 放置時間による影響

## 5-8 検量線

金属ジルコニウム 1 g をテフロンビーカーにはかりとり、標準タングステン溶液からタングステンとして 0~80  $\mu\text{g}$  をとり、以下、分析操作に従って操作し、吸光度を測定し、図-10 に示すような検量線を作成した。

タングステン 0~80  $\mu\text{g}$  の間では直線になり、ベールの法則に従う。タングステン 1  $\mu\text{g}$  当りの吸光度は 0.0095 であり、5  $\mu\text{g}$  以上の微量タングステンを定量することができる。タングステン 20  $\mu\text{g}$  を用いて 10 回測定を行ったときの平均吸光度は 0.190 で、変動係数 (C, V) は 0.7% であった。

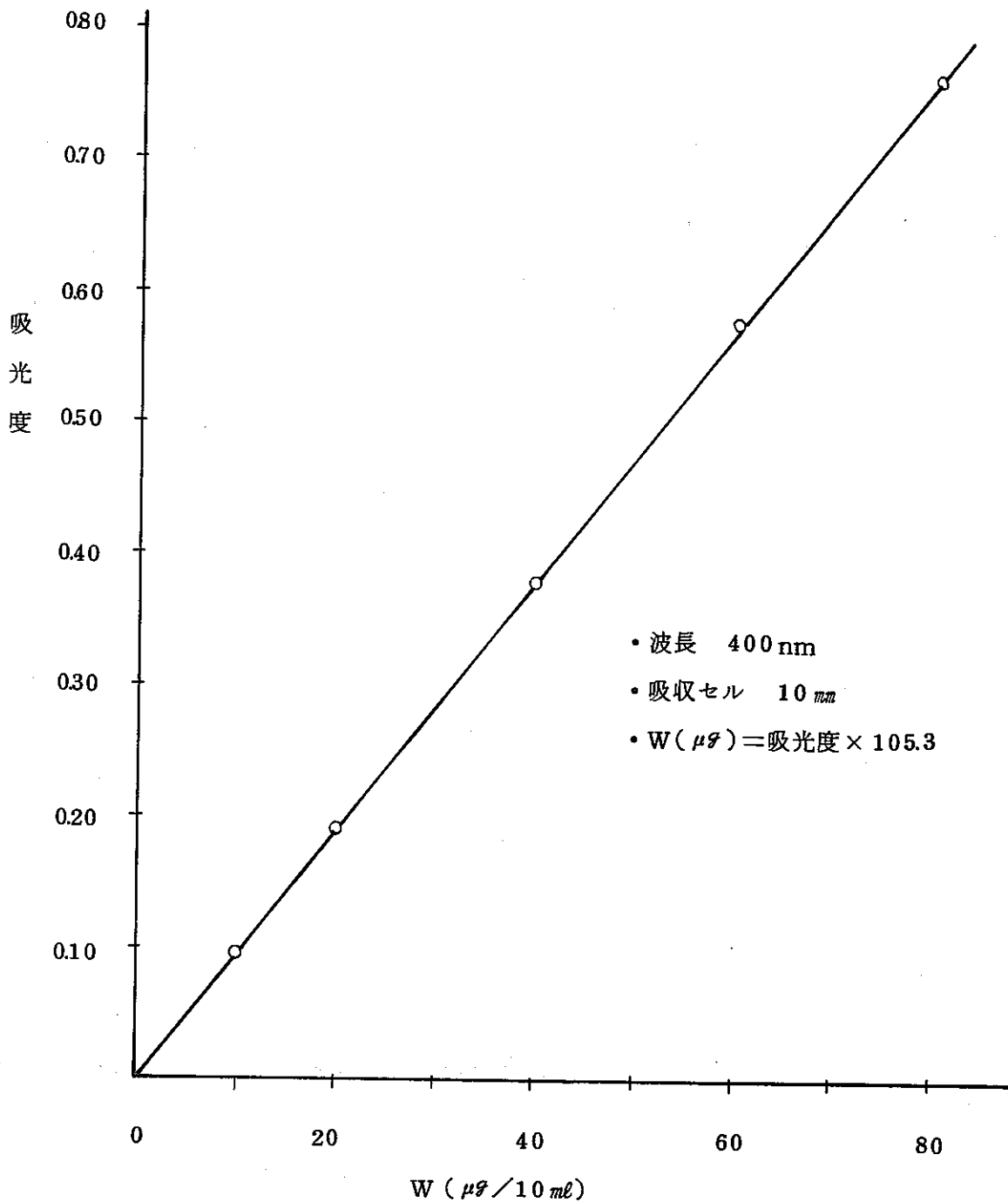


図 - 10 検量線

## 5-9 共存元素の影響

ジルコニウム合金中に含まれている主な元素についてタングステン 20 μg に各元素を共存させ影響を検討し、その結果を表-1に示した。ジルカロイ-2の主成分である鉄、すず、ニッケル、クロムは合金に含まれると予想される2倍量であるが、表-1に示すように2倍量共存しても影響はない。しかし、モリブデンが200 μg以上共存すると正の誤差を与えるが、通常ジルコニウム合金中にはモリブデンは含まれず 100 μg以下であれば影響なく定量すること



ができる。

表 - 1 共存元素の影響

W 添加量 ( $\mu g$ )	添 加 元 素		W 回収量 ( $\mu g$ )	差 ( $\mu g$ )
	元 素	添 加 量		
200	Sn	20 mg	185	-15
	Fe	2 "	195	-05
	Ni	2 "	188	-1.2
	Cr	2 "	194	-06
	V	100 $\mu g$	202	+02
	Nb	100 "	224	+24
	W	20 "	199	-01
	Mo	100 "	208	+08
	"	200 "	239	+23
	"	500 "	266	+66
	"	1000 "	273	+73
	Al, Mn, Co, Cu, Si (混合)	各 100 "	198	-02

### 5-10 分析結果

本法の適用性を確認するため、社内標準試料であるジルカロイ-2試料について実分析を行ない、その結果を表-2に示した。表示値に比べて、いずれも低値を示している。この原因は社内標準試料の分析方法がチオシアン酸直接吸光光度法であり、この方法はモリブデン20 $\mu g$ 以下の共存でも高値を与えることが知られている。社内標準試料のモリブデンを分析した結果10~50 $\mu g$ 含まれていることがわかった。従って社内標準試料のタングステンの表

表 - 2 社内標準試料の分析結果

試料名	分析値(ppm)	社内表示値(ppm)
ZR-3	17 , 17	34
ZR-6	44 , 43	50
ZR-7	73 , 72	82
ZR-8	129 , 125	132
Z -3*	53 , 54	45

\* Z-3 試料は原研標準試料

示値が高めの値になっていると考えられる。本法については今後他研究所との共同分析等を通して、さらに検討を加えたい。

## 6. 結 語

ジルコニウム合金中のタングステン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) JIS法であるチオシアン酸吸光光度法に比較して次の点が優れている。
  - (1) 還元剤を塩化第一すずから三塩化チタンに変えたことにより、検量線のわん曲がなくなり直線になった。
  - (2) タングステン-チオシアン酸錯体を酢酸ブチルで抽出し測定することによって、分析感度が向上し、 $5\ \mu\text{g}$ のタングステンを定量できるようになった。
  - (3) 酢酸ブチル層をしゅう酸-塩酸洗浄液で洗浄することによってチタン、鉄等の妨害を除去することができた。
- 2) ジルカロイ-2合金に含まれている、すず、鉄、ニッケル、クロムの主成分については $2\ \text{mg}$ まで共存しても妨害はなく、他の微量不純物についても、合金中に含まれると予想される量 ( $20\ \mu\text{g}$ 以下) では影響なく定量できる。
- 3) 本法はジルコニウム合金中に含まれる微量のタングステンの定量に適しており、分析操作も比較的簡単で日常分析法として優れている。

## 7. 参 考 文 献

- 1) C.L.Luke : Anal •Chem, 36, 1327 (1964)
- 2) B.Bagshawe, R.I.Truman : Analyst, 72, 189 (1947)
- 3) 神森大彦, 高張友夫 : 分析化学, 15, 251 (1966)
- 4) 三社分析技術研究会成果報告書, ジルコニウム合金の分析法 (Ⅲ) : SN841-79-34
- 5) JIS H1666 (1971)
- 6) ASTM E146-91, p438-439