

# 岡山大学温泉研究所報告

## 第 29 号

昭和 36 年 6 月 発行

### ネオトリンによるジルコニウムの比色分析法

奥野孝晴\*, 阪上正信\*\*

#### 1. 緒 言

鳥取県中部の堆積型ウラン鉱床の地球化学的研究において、とくにジルコニウムの存在と挙動が興味ある問題となつた。ジルコニウムの定量法はいろいろあるが<sup>1)2)</sup>,トリウムの比色試薬として提出されたネオトリン (Neo-Thorin) は、トリウム定量の際の妨害の点より考えて、ジルコニウムの比色試薬として用い得ることが考えられる<sup>3)4)5)6)</sup> ので、ネオトリンによる比色定量法をとりあげ、その実験条件を検討した。さらに含ウラン試料中のジルコニウムの定量においては、ネオトリンはウランとも呈色反応を生ずることが知られている<sup>7)</sup> ので、ジルコニウム定量の際のウランの妨害等について特に検討した。

#### 2. 試薬および測定装置

##### 2.1 試 薬

(1) 0.05%ネオトリン水溶液: 同仁薬化学研究所製ネオトリン〔2-(1,8-ジオキシ-3,6ジスルホー-2ナフチルアゾ)ベンゼンアルソン酸〕結晶, 0.05gを蒸留水で溶解し100mlに

した。

(2) ジルコニウム標準溶液: 関東化学製オキシ塩化ジルコニウム・8水塩 0.3546gを蒸留水で溶解し500mlとし, ジルコニウム濃度 200ppm のものを調整した。この溶液について, あらかじめクペロンを用いる重量法<sup>8)</sup> で力価を決定した後, 逐次蒸留水による希釈により, 6~150ppm の間の各種濃度の標準溶液を用意した。

(3) ウラン標準溶液: 米国 City Chemical Corp. の硝酸ウラニルを蒸留水に溶解して, ウラン濃度 2000ppm のものを調整し, さらに蒸留水による希釈により 1000ppm, 500ppm の標準溶液を用意した。

(4) 20%塩酸ヒドロキシルアミン水溶液: 試薬特級品 20gを温蒸留水で溶解し, 100mlにした。

(5) 塩酸 (1N): 試薬特級品を希釈, 1Nに調整して使用した。

(6) 硝酸 (7:93): 試薬特級品を7:93に希釈して使用した。

##### 2.2 測定装置

(1) 分光光度計: 島津製作所 QB-50 型。

\* 岡山大学温泉研究所臨時研究員, 原子燃料公社職員。

\*\* 岡山大学温泉研究所化学部門, 助教授。

1cmセル使用.

(2) 光電比色計: コタキ製作所 AKA 5-D 型. 1cmセル使用.

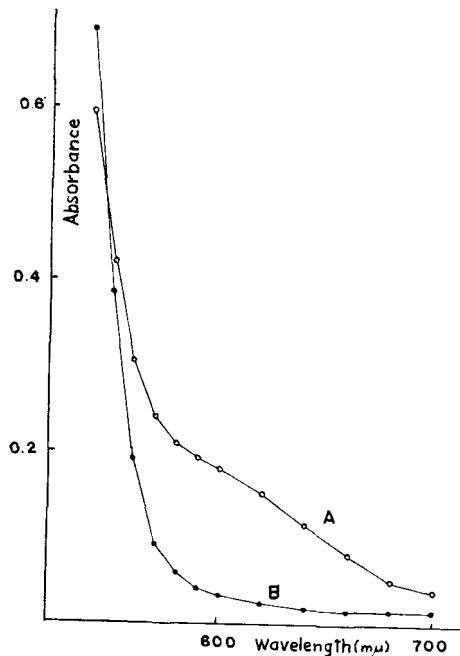
(3) ガラス電極式 pH 計: 堀場製作所 M-3 型.

### 3. 実験

#### 3.1 吸収曲線

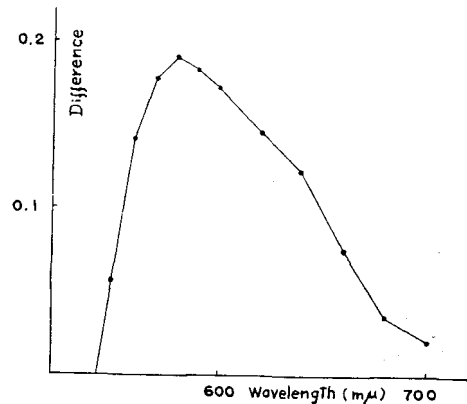
ジルコニウムを 0, 50, 100 $\mu$ g とり, それぞれに塩酸ヒドロキシルアミン (20%) 1ml と蒸留水を加え, さらに pH 調整用試薬として塩酸 (1N) 3ml を加えて 28ml にし, 最後にネオトリン (0.05%) 2ml を加えて, 全容 30ml でジルコニウムを発色させ, 各波長における吸光度を測定した. Fig. 1 はその結果を図示したもので, pH 1.7 の条件下のネオ

Fig. 1 Absorption spectra of zirconium-Neo-Thorin complex. A: Zirconium-Neo-Thorin complex (100 $\mu$ g Zr/30ml). B: Neo-Thorin



トリンの水溶液, および同試薬のジルコニウムと反応した場合の吸収曲線を示している. 両者の吸光度の差をとった Fig. 2 の曲線は 580m $\mu$  に吸収極大をもち, 比色をおこなう場合に, この波長で行うのがもっともよい.

Fig. 2 Difference of absorbances between zirconium solution and blank solution



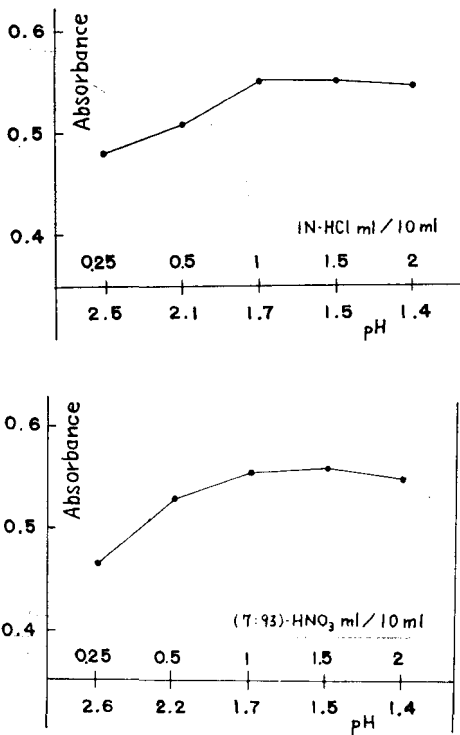
#### 3.2 発色におよぼす pH の影響

ジルコニウム 80 $\mu$ g をとり, 塩酸ヒドロキシルアミン (20%) 1ml を加え, 塩酸 (1N) または硝酸 (7:93) でそれぞれ pH を調整し, ネオトリン (0.05%) 1ml を加えて, 全容を 10ml として発色させ, 20分後に 575m $\mu$  に透過の極大をもつフィルターを使用して吸光度を測定した. その結果を Fig. 3 に示す. すなわち pH 1.5~1.7 で感度は最大である. なお pH 調整試薬として塩酸を使用した場合と硝酸の場合とでは, その吸光度において殆んど差は認められなかった.

#### 3.3 発色反応の安定時間および温度の影響

ジルコニウムをネオトリンによって発色反応させた後, 常温において 15分から 200 分間で吸光度は最大で安定している. 常温でも

Fig.3 Effect of pH on absorbance.  
λ = 575mμ



10時間以上放置した場合、および 45°C 以上に加熱した場合には紫色沈澱を生じ、比色定量には不適當であった。

### 3.4 発色におよぼす妨害イオンの影響

Th<sup>4+</sup> のほかに UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> が比色妨害をおこなう。Fe<sup>3+</sup> は塩酸ヒドロキシルアミンで還元され比色妨害のない Fe<sup>2+</sup> になるので、溶液 10ml 中 2000 μg Fe<sup>3+</sup> までの影響は少なくとも無視できる。

UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> については、その影響を調べるため、

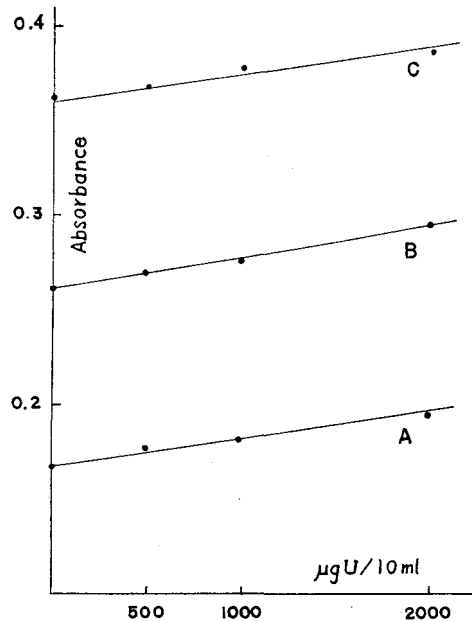
(A) ウランとネオトリンの発色反応

(B) ウランおよびジルコニウムの混合溶液とネオトリンの発色反応

を pH 1.7 に調整し、その他操作は前述の 3.2 のジルコニウムの場合と同一条件でおこない吸光度を測定した。Fig. 4 にその測定値を図

示した。この結果、(a) 2000 μgU が 10 μgZr に相当する比色妨害をおこなうこと、(b) ウランとジルコニウムが溶液中に共存する場合は、溶液全体の吸光度から算定したジルコニウム量から、含有ウランのジルコニウム比色

Fig.4 Influence of coexisting uranium.  
A: 0 μg Zr/10ml. B: 30 μg Zr/10ml.  
C: 60 μg Zr/10ml. λ = 675mμ



当量を単に差し引くことにより、真のジルコニウム量が算定できること、の 2 点が確かめられた。

## 4. 定量方法

### 4.1 操作

1ml または数 ml の試料溶液に塩酸ヒドロキシルアミン (20%) 1 ml を加え、溶液中の Fe<sup>3+</sup> を還元し、次に蒸留水と、pH 調整試薬の塩酸または硝酸を加えて、溶液の量を 9ml にする。この場合、試料溶液が中性であれば、pH 調整試薬としては塩酸 (1N) 1ml ま

たは硝酸 (7:93) 1ml を加える。最後にネオトリン (0.05%) 溶液 1 ml を加えて、かきませ発色させる。以上の操作はすべて室温でおこなう。最終溶液の容積は 10ml, pH は 1.7 となる。反応後15分から200分の間にAKA光電比色計の 1 cm セルを用い、575m $\mu$  に透過の極大をもつフィルター (filter 7) を使って吸光度を測定する。対照液には蒸留水を用いた。妨害イオンについての検討をしたのち、あらかじめ作製してある検量線からジルコニウムを定量する。

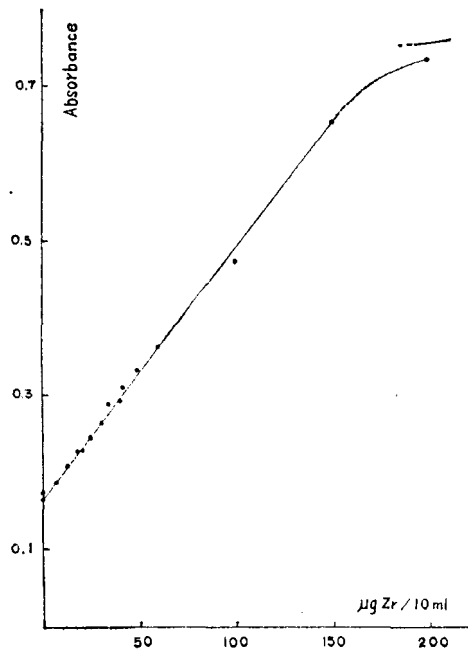
#### 4.2 検量線の作製

各濃度のジルコニウム標準溶液について、pH を調節したのち、本文の操作に準じてジルコニウムを発色させ、575m $\mu$  における吸光度を測定して、ジルコニウム量との関係をプロットした。Fig. 5 は上記の操作によって得たジルコニウムの検量線 (対照液は 1 cm セルに入れた蒸留水) で最終溶液 10ml につき、150 $\mu$ g のジルコニウムまでは Beer の法則が成立っている。

### 5. 定量結果

本法を用いてウラン鉱物中のジルコニウムの定量をおこなった。X線蛍光分析でジルコニウム含有率の高いことが知られた鳥取県東郷鉱山方面坑産のウラン鉱物「ベータ・ウラ

Fig.5 Calibration curve of zirconium.  
 $\lambda = 575 \text{ m}\mu$



ノフェン」を原試料として用いた。秤量した粉末試料を王水で溶解し、静かに加熱して蒸発乾固したのち、一定量の塩酸 (1N) に溶解して溶液とした。その溶液 1ml を試料としてとり、塩酸ヒドロキシルアミン (20%) 1ml を加え、蒸留水で全量を 9 ml にしたのち、ネオトリン (0.05%) 水溶液 1 ml を加えてかきませ約 20 分間放置して比色した。別に同一試料につき、固体蛍光分析法<sup>9)</sup> を用いてウランを定量し、その比色妨害のジルコニ

Table 1 Determination of zirconium in beta-uranophane

Sample	Color	Crystal	U wt. %	Zr wt. %
No. 1	Subtransparental yellowish brown	Fibrous aggregates	56.0	0.9
No. 2	Yellow	Mozaic aggregates	48.6	4.0

ウム当量を計算して差し引き、真のジルコニウム量を算出した。その結果を Table 1 に示す。

## 6. 結 語

ネオトリンによる微量ジルコニウムの比色分析法について検討し、鉍石について、その応用例を報告した。試料に供した<sup>カタモ</sup>方面坑産のベーター・ウラノフェン No. 1, No. 2 は X 線

蛍光分析からも予想された通り、ジルコニウム含有量に顕著な差が認められ、それに伴って光学性も異っている。またそれが産状の差に関係していることも明らかである。このようにウラン鉍物やウラン鉍床母岩中のジルコニウムの存在と挙動が、同地域のウラン鉍床の生成の問題に関連して興味ある問題を提起しているので、さらに研究を進めて行きたい。

## 文 献

- 1) G. W. C. Milner, J. W. Edwards: *Analyst*, **85**, 86 (1960) [Review]
- 2) 前川静弥, 米山善夫, 藤森英一: *分化*, **10**, 341 (1961)
- 3) L. I. Kononenko: *Ukrain. Khim. Zhur.*, **25**, 633 (1959); *Chem. Abst.*, **54**, 9603 (1960)
- 4) N. S. Polwekton: *Intern. Conf. Peaceful Uses Atom. Energy*, Paper P/709, 20 (1955)
- 5) V. I. Kuznetsov, L. M. Budanova, T. V. Matrosova: *Zavod. Lab.*, **22**, 406 (1956)
- 6) U. S. S. R. Patent 112913 (1958); *Chem. Abst.*, **53**, 2002 (1959)
- 7) S. Shibata, T. Matsumae: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **32**, 279 (1959)
- 8) N. H. Furmann: "Scott's Standard Methods of Chemical Analysis", 5th Ed., Vol 1, 1099 (1961)
- 9) 阪上正信, 市川倫夫: *分化* **10**, 645 (1961)

## SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ZIRCONIUM WITH NEO-THORIN

Takaharu OKUNO and Masanobu SAKANOUE

Neo-Thorin was previously presented by the other authors as a color-developing reagent for the spectrophotometric determination of zirconium.

1) To determine the optimum condition for the use of this method, the effects of pH, time and temperature, and the interference of several ions were checked. The following conclusions were derived from the experimental results:

Absorption curve— The zirconium Neo-Thorin complex salt shows a maximum absorption at 580 m $\mu$  against Neo-Thorin (Figs. 1 and 2).

Effect of pH— The complex salt gives a maximum absorption at pH 1.7 (Fig. 3).

Effect of time and temperature— Color absorption is stable for a period of 15 to 200 minutes after color development at room temperature. Heating over 40°C is harmful, because of the formation of a purple precipitation.

Interference by several ions— Cations UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> besides Th<sup>4+</sup>, considerably interfere with color development. The absorption of 2000  $\mu$ g U corresponds to that of 10  $\mu$ g Zr (Fig. 4). However, interference by Fe<sup>3+</sup> becomes negligible if hydroxylamine hydrochloride is added.

2) As a result of the above conclusions, the following procedure is recommended:  
Procedure recommended— A few ml of sample solution, 1 ml of 20 % hydroxylamine hydrochloride and 1 ml of dilute acid, if necessary, are mixed and diluted to 9 ml. To this solution, 1 ml of 0.05 % Neo-Thorin is added. The pH value of the final solution is 1.7. From 15 to 200 minutes after mixing, color absorption is measured at 575 m $\mu$ . In the range of 0 to 150  $\mu$ g Zr per 10 ml, the color absorption of the complex salt obeys Beer's law (Fig. 5).

3) In demonstration, this method was applied to the determination of zirconium in a uranium mineral. Table 1 shows the zirconium content of beta-uranophane from Katamo Mine, Tottori-ken.

---