

【 42 】

氏 名	橋 谷 博 はし たに ひろし
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 77 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 39 年 9 月 29 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Analysis of Various Kinds of Uranium Base Alloys Using Extraction-Photometric Method (抽出光度法による各種ウラン合金の分析法)
論 文 調 査 委 員	(主 査) 教 授 藤永太一郎 教 授 高木秀夫 教 授 重松恒信

論 文 内 容 の 要 旨

ウランに0.1~5原子%の各種金属, すなわちアルミニウム, クロム, 鉄, モリブデン, ニオブ, ニッケル, チタン, バナジウム, ジルコニウムを添加した合金は, 新しい核燃料開発の立場からいずれも注目されているところである。

著者は主論文において, これら合金中の添加元素の分析法を確立するための基礎的, 系統的な研究を行っている。

すなわち, これら諸元素の分析のために, オキシシン (8-quinolinol), 2メチル・オキシシン (2-methyl-8-quinolinol) およびジメチルグリオキシム (dimethylglyoxime) を抽出試剤として, 溶媒抽出-吸光光度法を適用しているのであるが, その際主成分であるウランのマス킹, 抽出 pH の選択, 抽出液の洗浄, 測定波長の選択, 同時比色定量法による共存鉄量の補正, 逆抽出示差法の適用など種々の実験条件と方法を検討してそれぞれの定量を可能にしている。

これら各元素の定量に際して使用された試薬, マス킹剤, 最適抽出 pH 範囲, 抽出液の洗浄法, 最適測定波長, などは一括して下表に示すようなものである。

添加元素, 重量%	定 量 試 薬	マス킹剤	最適抽出 pH	抽出液の洗浄	測定波 長 mμ	定量範 囲 μg
Al 0.01~0.6	オ キ シ シ ン	$\{(NH_4)_2CO_3$ KCN	8 ~ 9	—	390	2~ 40
Cr 0.02~1.1	2メチル・オキシシン	HOAc	5.3~ 6	$(NH_4)_2CO_3$ -KCN	410	3~ 50
Fe 0.02~1.2	オ キ シ シ ン	HOAc	4.0~5.5	—	580	5~100
Mo 0.04~ 2	オ キ シ シ ン	NaF	3.0~5.5	H ₂ C ₂ O ₄ (pH1)	380	5~100
Nb 0.05~ 1	オ キ シ シ ン	NaF	4.9~5.1	$\{HCl$ -KCl (pH 1.9~2.6)	385	5~100
Ni 0.02~1.3	ジメチルグリオキシム	クエン酸塩	8.8~10	—	375	5~100

Ti	0.02~1.1	2メチル・オキシシン	HOAc	5.2~6	NH ₄ Cl-KCN	380	3~100
V	0.02~1.1	オキシシン	HOAc	3.5~5.2	V<0.5%:— V>0.5:逆抽出 示差法	550	7~120
Zr	0.04~2	オキシシン	{HOAc NaF}	4.5~5.3	(NH ₄) ₂ CO ₃ -KCN	385	3~60

これらに共通した定量法の概要を述べれば、まず適当な混酸を用いて合金を溶解し、必要があれば溶解後、酸の置換を行なったのちその試料溶液に抽出試剤およびマスキング剤を加え、pHを調節し一定容積に希釈したのちクロロホルムの一定量を加え、1分間はげしくふりまぜて目的の金属キレート抽出する。ついでクロロホルム相を脱水したのち最適の波長においてその吸光度を測定し、別に作製した検量線と対照して定量するものである。この場合妨害元素があるときはクロロホルム相を適当な洗浄溶液とふりまぜて除去している。また特にバナジウムと鉄のキレートが近接した吸収極大波長を有していることから、前者の定量に際してはクロロホルム抽出液を2分し、1方のみアルカリ水溶液とふりまぜてバナジウムを逆抽出して除去し、これを対照として他方の吸光度を測定する、いわゆる逆抽出示差法によって正確にバナジウムを定量する方法を確立している。なおクロム、チタン、の定量に際してはアルミニウムの妨害を避けるため2メチル・オキシシンを、またニッケルの定量に対してはその特異的試薬であるジメチルグリオキシムを使って、それぞれ成功している。ついて著者はこの溶媒抽出—吸光光度法を、モリブデンと、ニオブまたはジルコニウムが共存する3元合金の同時定量にも応用し定量的に満足な結果を得ている。

参考文献その1ないしその21はいずれもオキシシン、2メチル・オキシシンおよびジメチルグリオキシムを用いる各種金属元素の溶媒抽出—吸光光度法に関するものであり、本法の基礎的検討ならびに広範な応用研究からなっている。その22は四フッ化ウラン中の4価のウランの容量分析、その23は塩素の比濁定量に関する研究である。

論文審査の結果の要旨

原子力研究において新しい燃料の開発は重要であり、その意味において各種のウラン合金の燃料が活発に検討されている。

著者橋谷博はアルミニウム、クロム、鉄、モリブデン、ニオブ、ニッケル、チタン、バナジウム、ジルコニウムを添加した各種のこれら検討されているウラン合金について添加元素の分析法を組み立てることが最も重要な課題であることに着目し、著者がかねてより基礎的に開発してきた溶媒抽出—吸光光度法を適用してこれらの総合的な定量法を確立したものである。

すなわち、著者はかねてからオキシシン(8-quinolinol)、2メチル・オキシシン(2-methyl-8-quinolinol)およびジメチルグリオキシム(dimethylglyoxime)を金属のキレート生成試薬とし、クロロホルムを抽出溶媒とする吸光光度法を系統的に検討してきたのである。これらの試薬を用いる抽出光度法は高感度であって広範囲の適用性をもった優れたものであるが、他面選択性に乏しいうらみがあった。著者は本法をウラン二元合金中の上記微量添加元素の分析に適用するに際して、主成分であるウランのマスキング、抽出

pHの選択，抽出液の洗浄，測定波長の選定，逆抽出示差法の適用など各種の実験条件を精細に検討して，それぞれ優れた成果をあげている。

まずこれら合金の分析に当って，試料溶解に適当な混酸について研究し，なお溶解後必要によっては酸の置換を行なって以後の分析を容易にしている。ついでその試料溶液に上記キレート生成試薬およびマスキング試薬の適当なものを加え，pHを調節したのちクロロホルム中に抽出し，クロロホルム相を脱水したのち最適の波長においてその吸光度を測定して定量しているのであるが，この場合，妨害元素がある時はクロロホルム相を適当な洗浄溶液とふりまぜて除去している。また，特にバナジウムと鉄のキレートが近接した吸収極大波長を有していることによる定量の困難は，クロロホルム抽出液を2分し，1方のみアルカリ水溶液とふりまぜてバナジウムを逆抽出して除去し，これを対照として他方の吸光度を測定するといういわゆる逆抽出示差法を適用することによって克服している。なお，クロム，チタンの定量に際してはアルミニウムの妨害を避けるため2メチル・オキシシンのメチル基による立体障害を利用し，またニッケルの定量に対してはその特異試薬であるジメチルグリオキシムを抽出剤に用いそれぞれ優れた成果を挙げている。ついで著者はこの溶媒抽出—吸光光度法をモリブデンと，ニオブまたはジルコニウムが共存する3元合金の同時定量にも応用している。

また，参考論文はこの溶媒抽出—吸光光度法の基礎ならびに応用に関するものが中心をなしており，また，多くはウランを主とする核燃料の分析化学に関する研究であるが，そのいずれにおいても方法論的に貴重な知見を得ている。

要するに，著者橋谷博はウラン合金の分析に際して溶媒抽出—吸光光度法をとりあげ，その実験条件を基礎的に検討して，各種の添加微量金属の定量法を確立し，核燃料の分析化学において優れた貢献をしたものであって，関連した分野に寄与するところが少なくない。

また，主論文，参考論文を通じてこの分野に豊富な知識および優れた研究能力をもっていることを認めることができる。

よって，本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。