

岩石中のウラン分析法

関根 節郎* 望月 常一* 阿部 智彦*

Fluorimetric Determination of Uranium in Rocks

by

Setsuro Sekine, Tsunekazu Mochizuki & Tomohiko Abe

Abstract

The determination of uranium in rocks is made rapidly by use of the anion exchange resin (sulphate form).

The separation of uranium from other elements is accomplished by the absorption of the uranium sulphate complex on the anion exchange column. The interference of some ions such as thorium and zirconium is avoided by washing the column with hydrochloric acid (1+1).

The procedure is as follows: The sample is decomposed with hydrofluoric acid and sulphuric acid. The soluble salts are dissolved in water. After reduction with ascorbic acid, the solution is diluted to 150 ml. and the pH of the solution is adjusted to 1.0~1.5. The solution is passed through the anion exchange column. The column is washed with 50 ml. of hydrochloric acid (1+1) and uranium is eluted with hydrochloric acid (1 N). A portion of effluent is evaporated in a platinum dish, and fused with fluoride-carbonate flux. The fluorescence intensity of the melt is measured with a transmission fluorimeter.

1. 緒言

ケイ光分析法は、非常に鋭敏で 10^{-10} gのウランも検出できるので、微量のウランを定量するのにもっとも適している。したがって、岩石中の微量のウランを定量する方法としてよく用いられている¹⁾²⁾。いままで本所ではすでに貴志³⁾が報告したように、岩石中のウランを次のような方法で定量していた。すなわち、試料を炭酸アルカリなどで融解して完全に分解したのち硝酸塩に変え、ウランを酢酸エチルで抽出する。この酢酸エチルの一定量を取り、融剤を加えて融解し、融成物のケイ光強度を測定してウランを定量する。しかし、この方法は、 $10\mu\text{g}$ 以上のウランを分析する場合と異なり、酢酸エチルでウランを抽出するための前処理に時間がかかる。 μg のウランを完全に抽出することがむずかしい、いろいろの試薬を用いるために空実験値が大きくなるなどの欠点があった。したがって、比較的定量範囲が広く、このような欠点のないウラン分析法の確立を目的として研究を行ない満足すべき結果を得たので報告する。

ここに報告する方法は、陰イオン交換樹脂(SO_4 形)を用いてウランを吸着させて大部分のイオンと分離し、さ

らに塩酸(1+1)で洗浄し、塩酸(1N)で溶離することによりトリウムなどの妨害元素を除いたのち、ケイ光分析法でウランを定量するものである。

本法によれば空実験値もきわめて少なく、ウラン含有率 $0.1\text{ppm}\sim 100\text{ppm}$ の岩石を比較的簡単迅速に分析することができる。

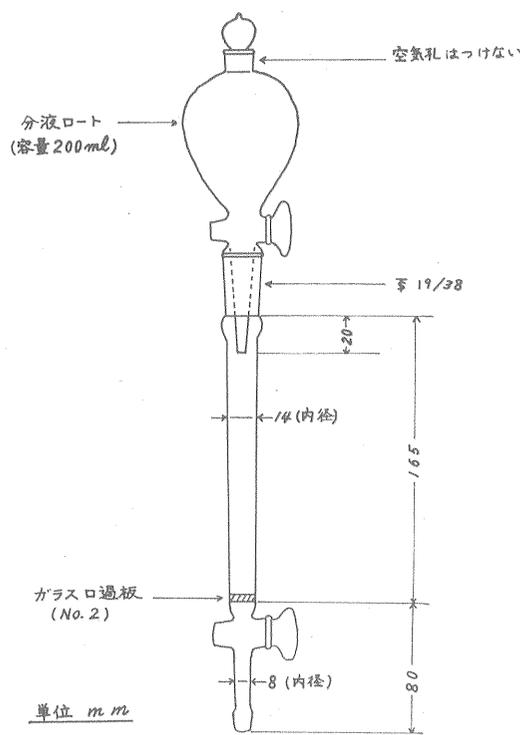
2. 試薬および装置

ウラン標準溶液：特級硝酸ウラニル6水塩9gを少量の水に溶解し、硫酸5mlを加えて加熱し、無水硫酸の白煙を発生させたのち、水で500mlとする。濃度は硫酸第2セリウムによる容量法⁴⁾で決定した。この溶液の1mlは U_3O_8 約1mgを含む。実験に際し、この溶液をうすめて使用した。

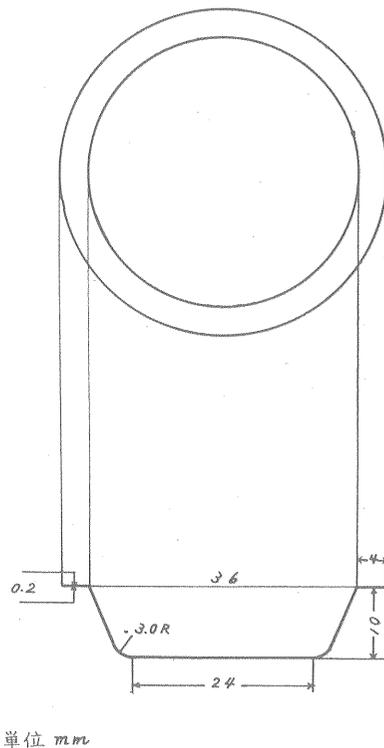
陰イオン交換樹脂：アンバーライトCG-400を、5倍量の硫酸(10%)で20分処理したのち、洗液が中性となるまで水洗して保存する。

ウラン用融剤：特級炭酸ナトリウム(無水)91g、特級炭酸カリウム(無水)91g、特級フッ化ナトリウム18gをよく混合したのち、白金蒸発ガラ(容量200ml)に入れ、 700°C で融解する。全部が熔融すれば直ちに冷却する。融塊はよく粉碎したのち密せんにして貯蔵する。

* 技術部



第1図 イオン交換カラム



第2図 白金ザラ

イオン交換カラム：第1図，上記陰イオン交換樹脂を5 cmの高さに詰める。

白金ザラ：第2図，重量約10 g

透過型ケイ光光度計：日本無線医理学研究所製FMT-1型

pH計：日立製作所製EHM-1型

その他ビーカー，ピペットなどガラス器具類もウランの混入を避けるため，一般の器具と区別して用いた。

3. 分析方法

3.1 要旨

試料をフッ化水素酸および硫酸で分解し，水および少量の過酸化水素水を加えて煮沸し，可溶性分を溶解する。冷却後アスコルビン酸を加えて鉄などを還元し，pHを1.0~1.5に調節したのち，イオン交換カラムを通してウランを吸着させる。水および塩酸(1+1)で洗浄したのち，塩酸(1N)でウランを溶離し，流出液を正確に50 mlとする。この一定量を白金ザラに分取し，蒸発乾固したのち，ウラン用融剤を加え1分間パーナーで融解する。冷却後融塊のケイ光強度を測定してウランを定量する。

3.2 操作

- 1) 試料1 g^{注1)}を白金ザラ(容量100 ml)にとり，フッ化水素酸10 mlを加えて加熱分解する。
- 2) 硫酸(1+1)5 mlを加えて加熱を続け，無水硫酸の白煙を発生させたのち冷却する。
- 3) 分解物をビーカー(容量300 ml)に移し，白金ザラを水で洗浄する。
- 4) 液量を約100 mlとし，過酸化水素水(30%)1 mlを加えて5分間沸騰させる。
- 5) 少量の口紙パルプを加えて口過し^{注2)}，水で洗浄したのち室温まで冷却する。液量が100 ml以下であれば約100 mlにうすめる。
- 6) アスコルビン酸約0.1 gを加えて溶解したのち^{注3)}，アンモニア水(1+1)または硫酸(1+1)によりpHを1.0~1.5に調節する。
- 7) 毎分約5 ml以下の流速でイオン交換カラムを通過させる。
- 8) 毎分約5 ml以下の流速で水50 ml，次に塩酸(1+1)50 mlを流す。
- 9) 塩酸(1N)45 mlを，毎分3 ml以下の流速でカラムを通過させてウランを溶離する。
- 10) 流出液を50 mlメスフラスコに受け，水で標線までうすめて正確に50 mlとする。

11) この一定量^{注4)}を正確に白金ザラ(第2図)にとり、赤外線電球を用いて蒸発乾固する。

12) ウラン標準溶液0.1 μg ずつを3個の白金ザラにとり、赤外線電球を用いて蒸発乾固し(13)以下試料と平行して処理する。

13) ウラン用融剤 2 g を加えてパーナーで融解する^{注5)}。

14) デシケーター中で約30分冷却したのちケイ光強度を測定する^{注6)}。

15) あらかじめ作製した検量線を用いてウラン含有率を算出する。

4. 実験結果および考察

4.1 試料の分解について

岩石試料を分解する方法は、いろいろあるが、フッ化水素酸および硫酸による分解法もよく用いられている。この場合、試料により微量の不溶解物を認めることがある。数種の試料について、この残サ中にどの程度ウランが残留するか調べた。

岩石試料 0.5 g を白金ザラにとり、操作(1)~(5)によってロ別した残サを灰化し、アルミナルツボに移し、少量の過酸化ナトリウムで融解する。融解を水に溶解し硫酸を加えて酸性とし、操作(4)以下の方法により処理しウランを定量した。この結果を第1表に示す。

注1) 試料のウラン含有率が 10 ppm 以上の場合、試料 0.1 g をとる。

注2) この残サ中のウランを定量する必要がある場合は次のように行なう。ロ別した残サを磁製ルツボで灰化したのちアルミナルツボに移し、少量の過酸化ナトリウムを加えて融解する。融成物を水で溶解し、硫酸を加えて酸性としたのち操作(4)以下の方法で処理する。

注3) 鉄などが多いときは適量を追加する。

注4) 試料のウラン含有率 1 ppm 以上のときは 0.5 ml, 1 ppm 以下のときは 5 ml を分取する。

注5) パーナーによる融解方法：全開したメッセルパーナー上に粘土三角をおき、この上に白金ザラをのせる。ウラン用融剤が全部溶解すれば、(白金ザラを粘土三角にのせてから40~45秒であることが望ましい)白金ザラを直ちにとり出し数秒間融解物をふりまぜる。ふたたび粘土三角にのせ、白金ザラ周縁の固化した部分が全部溶解すれば直ちに冷却する。

注6) ケイ光強度の測定：ケイ光光度計の感度を適当にして、操作(12)以下の方法によって処理した0.1 μg のウランを含む3個の融成物のケイ光強度を測り、この平均値を求める。この平均値に最も近いケイ光強度を持つ

第1表 残サ中のウラン

試料	全ウラン含有率 U (ppm)	残サ中のウラン含有率 U (ppm)	備考
ブンかんらん岩+モナズ石	8	0.3	N.B.L. Analyzed Sample No. 82
花崗岩	10	0.0	岐阜県
"	8	0.3	島根県
"	6	0.4	岩手県
"	8	0.2	岡山県
"	2	0.2	岡山県

試料により幾分ウランが残留するものもあるが、全ウラン含有率、ケイ光法の精度からみて問題にするほどではない。したがって、本法では、フッ化水素酸および硫酸による分解法を用いることにした。

4.2 トリウム、ジルコニウムの影響

pH 1.0~1.5 で陰イオン交換樹脂(SO₄形)に吸着されるものに、ウランのほか Mo, Nb, W, Zr, Pa, Th などがある⁷⁾。これらのうち、岩石中のウランをケイ光法で定量する場合、特に問題となるのはトリウム、ジルコニウムである。トリウム、ジルコニウムは、ウランのケイ光を著しく弱めるので、除去する必要がある。トリウム、ジルコニウムは、強塩酸性で陰イオン交換樹脂(Cl形)には吸着されないが⁸⁾、ウランはよく吸着される⁷⁾。そのため、ウラン、トリウム、ジルコニウムが陰

融成物が正確に100%を示すように光度計の感度を調整し、この融成物を標準として試料のケイ光強度を測定する。

注7) 検量線の作り方：検量線は操作(11)における分取量によって変わる。したがって、試料のウラン含有率 1 ppm 以下のとき、1 ppm 以上のときは別の検量線を作る必要がある。

(1) 試料のウラン含有率が 1 ppm 以上の場合の検量線：ウラン標準溶液から 0~10 μg を正確にとり、硫酸(1+1) 0.5 ml を加え水で 100 ml にうすめ、以下操作(6)~(14)に準じて処理する。ただし操作(11)における分取量は 0.5 ml とする。このケイ光強度を測定してウラン量とケイ光強度との関係線を作り、これを検量線とする。

(2) 試料のウラン含有率 1 ppm 以下の場合の検量線：ウラン標準溶液 0~1 μg を正確にとり、硫酸(1+1) 0.5 ml を加え水で 100 ml にうすめ、以下操作(6)~(14)に準じて処理する。ただし操作(11)における分取量は 5 ml とする。このケイ光強度を測定してウラン量とケイ光強度との関係線を作り、これを検量線とする。

イオン交換樹脂(SO₄形)に吸着されていても、塩酸で洗浄すれば、トリウム、ジルコニウムはかなり除去できる。

ウラン、トリウム、ジルコニウムを陰イオン交換樹脂(SO₄形)に吸着させたのち、塩酸(1+1) 50 mlで洗浄し、操作(9)以下の方法でウランを定量して、トリウム、ジルコニウムの妨害がどの程度除去できるか調べた(第2表)。

第2表 トリウム、ジルコニウムの影響

U 採取量 (μg)	ThO ₂ 採取量 (mg)	ZrO ₂ 採取量 (mg)	U 定量値 (μg)
1	2	—	1.04
1	20	—	0.98
1	—	20	0.97
1	—	50	0.86

ジルコニウムは、多量にあれば塩酸(1+1) 50 mlで洗浄しても、完全に除去することはできないが、普通の岩石中に第2表のように多量に存在することはない。したがって、岩石中のウランを定量する場合、塩酸で洗浄すれば、トリウム、ジルコニウムの妨害はほとんどなくなるものとしてよい。

4.3 バーナーによる融解法の精度

ウラン用融剤で融解し、ウランのケイ光体を作製するときの条件については、Fletcher⁹⁾が電気炉を用いて詳細な研究を行なっている。

しかし、操作一注5)に示した方法によれば、バーナーを用いて融解しても、簡単に比較的よい精度でウランを定量できることを知った。

0.1, 0.05 μg のウランを白金ザラ(第2図)にとり、蒸発乾固したのちウラン用融剤 2 g を加え、操作一注5)の方法で融解したのち、ケイ光強度を測定した結果を第3表に示す。

第3表 バーナーによる融解法の精度

U 採取量 (μg)	0.10	0.05
融解回数	10	10
平均値 (μg)	0.098	0.049
変動係数 (%)	2.6	3.4
平均値に対するバラツキの最大 (%)	4.6	5.2

ケイ光光度計感度 フルスケール……0.1 μg

ケイ光法では、この程度の誤差をさらに小さくすることは、小型の電気炉を用いても、かなりむずかしい。したがって、普通の分析の場合はこの融解法で充分であろう。

4.4 試料の分取量とケイ光強度の関係

操作(11)において試料の分取量を多くすると検量線を変えらなければならない。

ウラン標準溶液 1 μg をとり、硫酸(1+1) 0.5 ml を加え 100 ml にうすめ、操作(6)~(14)に準じて処理する。ただし操作(11)における分取量を変化させる。

ここで検量線を変えず、ウランを操作一注7(1)の検量線(0.5 ml を分取した場合)によって計算してみた。この結果を第4表に示す。

第4表 分取量を変えた場合の測定結果

分取量 (ml)	U 定量値 (μg)	U 計算値 (μg)
5	0.091	0.100
3	0.055	0.060
1	0.020	0.020
0.5	0.0097	0.010

この結果から 1 ml 以上分取した場合負の誤差を生じ、5 ml を分取した場合には約10%低い結果となることがわかる。このように負の誤差を生ずる原因は、洗浄・溶離に使用した塩酸中にウランのケイ光を弱める消光物質が存在するためと推測されるが、塩酸中のなにであるかわかっていない。したがって、試料のウラン含有率が 1 ppm 以下の場合のほか、0.5 ml 以上分取することは避けたほうがよい。やむをえず 0.5 ml 以上分取する場合には、分取量に応じた検量線を作る必要がある。

4.5 共存イオンの影響

ウランをウラン用融剤 2 g を用いて融解する場合、1~10 μg の Cr, Mn, Co, Ni, La, Ag, Pt, Au, Pb, Ce, Pr, Nd, 10~100 μg の Th, Fe, Cu, Zn, Sn, 50~1000 μg の Ti が存在すれば、ウランのケイ光強度は10%またはそれ以上弱められる⁹⁾。

しかし、これらの元素の大部分は、陰イオン交換樹脂(SO₄形)に吸着されず、吸着されるものも塩酸処理によりかなり除去できると考えられる。したがって、本法によった場合、試料にどの程度までこれらの元素が存在していてもよいか、いくつかの元素について調べてみた。

ウラン 1 μg に検討すべきイオンを加えて操作(6)~(15)に準じて処理し、ウランを定量した。この結果を第5表に示す。

ジルコニウム、モリブデンは 50mg 以上あればウランのケイ光を妨害するが、岩石中に多量に存在することはない。また、実験を省略した鉛は硫酸で沈殿し、スズも多量にあれば加水分解して沈殿する。希土類元素は PH

第5表 共存イオンの影響

共存イオン (g)	定 量 値 (μ g)
0.0200 Cr	1.02
0.1000 Mn	0.96
0.0500 Co	0.96
0.0500 Ni	1.00
0.0200 ThO ₂	1.04
0.2000 Fe	0.96
0.1000 Cu	1.00
0.1000 Zn	1.01
0.0500 Ti	0.98
0.0500 ZrO ₂	0.86
0.0200 ZrO ₂	0.97
0.0500 Mo	0.82
0.0200 Mo	0.94

第6表 分析結果

No.	U 量 値 (ppm)	平 均 (ppm)	変 動 係 数 (%)
1	8.6		
2	8.3		
3	8.5	8.6	2.8
4	8.8		
5	9.0		

2でも陰イオン交換樹脂(SO₄形)に吸着されない¹⁰⁾。
したがって、本法により岩石中のウランを定量する場

合、これらの元素が妨害となることはないであろう。

5. 分析例

本法により、N.B.L. Analyzed Sample No. 82 (8 ppm U)を分析した結果を第6表に示す。

(昭和39年4月稿)

文 献

- 1) Adams, J.A.S. & Maeck, W.J.: Anal. Chem., 26, 1635, 1954
- 2) Grimaldi, F.S., May, I. & Fletcher, M. H.: U.S. Geol. Surv. Circ., 199, 1952
- 3) 貴志晴雄: 昭和34年地球化学討論会講演要旨, 1959
- 4) 日本工業規格: ウラン含有鉱石中のウラン分析方法, JIS M8402, 1958
- 5) Bunney, L.R.B. et al.: Anal. Chem., 31, 325, 1959
- 6) 日本化学会編: 実験化学講座 12 放射化学, p. 371, 丸善, 1956
- 7) 日本化学会編: 実験化学講座 12 放射化学, p. 401, 丸善, 1956
- 8) Fletcher, M.H.: U.S. Geol. Surv. Bull., 1006, p. 51, 1954
- 9) Grimaldi, F.S. et al.: U.S. Geol. Surv. Bull., 1006, p. 3, 1954
- 10) 日本工業規格: トリウム鉱石中のトリウム分析方法, JIS M 8403 1962