

陰イオン交換樹脂によるモナズ鉱石中のウラン分析方法

関根 節郎* 望月 常一* 阿部 智彦*

Determination of Uranium in Monazite Ore

by

Setsuro Sekine, Tsunekazu Mochizuki & Tomohiko Abe

Abstract

The determination of uranium in monazite ore is made rapidly by use of an anion exchange resin (Amberlite CG-400).

The separation of uranium from thorium and the rare earths is accomplished by the absorption of the uranium sulphate complex on the anion exchange column in the presence of moderate sulphate ion. Interference of some ions such as iron and vanadium is avoided by reduction with ascorbic acid before absorption.

The procedure is as follows: 0.5 g of sample is decomposed by fusion with 4 g of sodium peroxide. The melt is dissolved in 150 ml. of water and is acidified with 10 ml. of sulphuric acid (1+1). The precipitate is filtered off. The solution is boiled for a few minutes and is filtered again. After reduction with ascorbic acid, the solution is diluted to 300 ml. and is adjusted to the pH 1.0~1.5. Uranium is absorbed by the anion exchange column. After elution with 50 ml. of perchloric acid (1M), uranium is determined spectrophotometrically by sodium hydroxide-hydrogen peroxide method.

1. 緒 言

硫酸形陰イオン交換樹脂によりウランを他の元素から分離する方法は、1955年 S. Fisher, R. Kunin¹⁾ によって始めて発表され、その後 S. Fisher, R. Kunin²⁾ および H. J. Seim, R. J. Morris, D. W. Frew³⁾ らは、硫酸ウラニル溶液 (pH 1.0~1.5) を硫酸形陰イオン交換樹脂に通してウランを吸着せしめたのも、過塩素酸により溶離し、水酸化ナトリウムおよび過酸化水素を加えて吸光度法でウランを定量するという一般鉱石に対する分析方法を発表した。さらに H. V. Susic⁴⁾ はセリウム、アルカリ金属、いくつかの2価の金属からウランを分離する方法について、G. Banerjee および A. H. A. Heyn⁵⁾ はビスマス中のウランの定量に、品川⁶⁾ はポーラログラフ法によるウランの定量に、S. M. Khopkar および A. K. De⁷⁾ は核分裂生成物のおもな元素であるセリウム、ジルコニウム、セシウム、銀、カドミウムなどのウラン定量に及ぼす影響についてなど、硫酸形陰イオン交換樹脂を用いた研究を発表した。また L. R. Bunney, N. E. Ballou, J. Ruscular および S. Foti⁸⁾ は、硫酸形陰イオ

ン交換樹脂によるモリブデン、ウラン、ニオブ、タンゲステン、プロトアクチニウム、トリウム、ルテニウムなどの吸着について、基礎的研究を行なった。

モナズ鉱石中のウラン分析法はすでに日本工業規格“ウラン含有鉱石中のウラン分析方法”⁹⁾ 中に吸光度法、容量法の2法が規定されているが、操作が複雑であるため工業標準化法第15条の規定による改正期に際して、モナズ鉱石中のウラン分析法はリン酸トリブチルでウランを抽出し過酸化水素またはオキシシンによる吸光度法に改正された¹⁰⁾。しかし筆者らは、モナズ鉱石中のウラン分析に際し、試料を過酸化ナトリウムで融解後水で抽出し、硫酸に溶解したのも煮沸して大部分の希土類およびトリウムを除く。次にアスコルビン酸でセリウムなどを還元したのち pH を調節し、硫酸形陰イオン交換樹脂に通してウランを吸着せしめ、過塩素酸で溶離後、水酸化ナトリウム、過酸化水素による吸光度法でウランを定量する方法を組み立て、これについて検討し満足すべき結果を得たのでここに報告する。

本法によれば、大量の希土類もトリウム、ジルコニウムなども特別な分離操作を行なうことなく大部分除去され、モナズ鉱石中のウランは簡単に定量することができ

* 技術部

る。

2. 試薬および装置

陰イオン交換樹脂: Amberlite CG 400 を3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洗浄して保存する。

イオン交換樹脂カラム: 第1図に示すカラムに樹脂を5cmの高さに詰める。

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、硫酸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⁹⁾で決定した。

トリウム標準溶液: 特級硝酸トリウム4水塩 10gを水に溶解し 500mlとする。濃度は EDTA による容量法¹⁰⁾で決定した。実験に際し、水酸化ナトリウムで沈澱させ硫酸に溶解して硫酸塩として用いた。

過塩素酸(1モル): 過塩素酸(60%) 108mlを1lとする。

水酸化ナトリウム溶液(6モル): 水酸化ナトリウム 120gを水に溶解して 500mlとする。

その他の試薬も1級~特級のものをを用いた。

分光光度計: 日立製 EPV-2型, 10mm, 50mm液ソウ。

pH計: 日立製 EHM-1型

3. 分析方法

3.1 要旨

試料を過酸化ナトリウムで融解したのち、硫酸で処理して大部分の希土類およびトリウムを除くと同時に硫酸塩にかえる。次にアスコルビン酸でセリウムなどを還元したのち、pHを調節し硫酸形陰イオン交換樹脂を通してウランを吸着せしめる。過塩素酸で溶離したのち、水酸化ナトリウム、過酸化水素による吸光度法でウランを定量する。

3.2 操作

(1) 試料 0.5gを正確にアルミナルツボにとる。

(2) 過酸化ナトリウム 4gを加え、始め低温で熱し、徐々に温度を高めて暗赤熱の程度で数分間融解を行なう。

(3) 冷却後、ルツボはビーカー(容量 300ml)に入れ、約 150mlの水を加えて加温し抽出する。

(4) アルミナルツボをとり出し、水洗したのち、硫酸(1+1) 5mlで付着している沈澱を溶解してビーカーに加える。

(5) 硫酸(1+1) 5mlを加えて酸性とし、ろ紙パルプを加えてろ過する。水で洗浄する。

(6) ろ液を数分間煮沸したのち、ろ紙パルプを加えてろ過し、水で洗浄する。

(7) ろ液を冷却後^{注1)}、アスコルビン酸 0.2gを加えて溶解し、全量を約 300mlにうすめる。

(8) これに水酸化ナトリウム溶液(6モル)を滴加して pHを 1.0~1.5とする。

(9) 溶液を陰イオン交換樹脂カラムに毎分 2~3mlの流速で流し、ビーカーは水で洗浄してカラムに注ぐ。

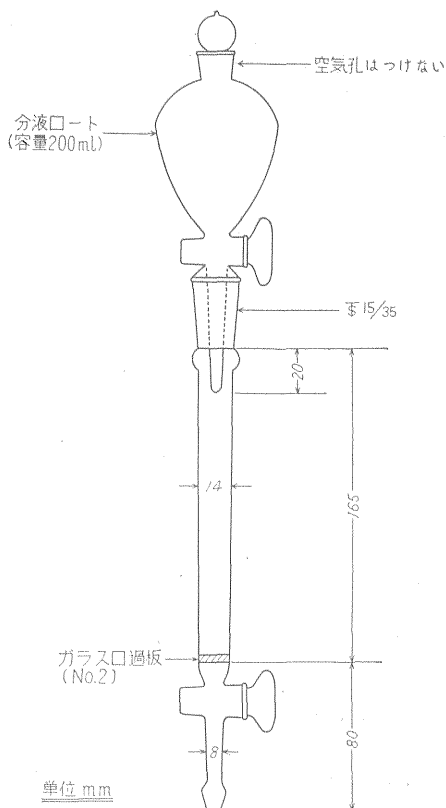
(10) カラム上の分液ロートを 10~20mlの水で洗浄し、さらに水 100mlをカラムに流し洗浄する。

(11) カラムに過塩素酸(1モル) 50mlを毎分 1~2mlの流速で流し、溶出液を 100mlメスフラスコに受ける。

(12) 水酸化ナトリウム溶液(6モル) 25ml, 過酸化水素水(30%) 0.5mlを加え、水で標線までうすめ、よくふりまぜる。

(13) 乾燥ろ紙でろ過し、ろ液の一部を 50mm液ソウにとり、水を対照液として、波長 380mμで吸光度を

注1) この際少量の沈澱を生ずるがアスコルビン酸を加えれば溶解する。



第1図 イオン交換カラム

測定する。

(14) あらかじめ作ってある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 硫酸希土および加水分解物によるウランの共沈

モナズ鉱石を過酸化ナトリウムで融解後、硫酸酸性とすれば、大部分の希土類元素は硫酸塩として沈殿しトリウムの一部も同時に沈殿する。またウランと同様に陰イオン交換樹脂に吸着されるジルコニウムなどもリン酸塩として沈殿する。またこれらの沈殿をろ過したのち、ろ液を煮沸すればさらに少量の沈殿を生ずる。これらの沈殿中にどの程度ウランが共沈するか検討してみた。

各国産のモナズ精鉱(分析結果は第1表に示す) 0.5 g をとり、3.2 操作 (1)~(6) に従い処理して得た沈殿をニッケルルツボに移し、灰化したのち、蛍光法¹²⁾によりこれらの沈殿と共沈したウランを定量した。結果を第2表に示す。

第1表 モナズ鉱石分析結果

試料番号	産地	U ₃ O ₈ (%)	ThO ₂ (%)	全希土類 (%)	CeO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)
1	日本(苗木)	0.26	6.22	58.86	26.59	27.61
2	オーストラリア	0.34	6.55	61.33	28.11	26.28
3	印度	0.37	9.58	59.68	27.90	26.23
4	マレー	0.24	5.90	59.65	28.33	25.70
5	タイ	0.44	7.86	57.62	26.73	26.34
6	韓国	0.45	5.76	60.20	27.42	26.52

第2表 硫酸希土, 加水分解物中のウラン

試料番号	U ₃ O ₈ 含有量 (%)			平均
	(1)	(2)	(3)	
1	0.004	0.001	0.002	0.003
2	0.001	0.001	0.002	0.001
3	0.004	0.000	0.005	0.003
4	0.001	0.001	0.003	0.002
5	0.002	0.003	0.004	0.003
6	0.000	0.001	0.000	0.001

これらの硫酸希土および加水分解物と共沈するウランは、きわめて少なく、モナズ鉱石のウラン含量と比較すれば、無視することができる。

4.2 硫酸の影響

硫酸とウランの吸着との関係については、Banerjee⁵⁾がDowex-1×10を用いて検討しているが、筆者らの場合Amberlite CG 400を用い、3.2操作の項からわか

るように、カラムに通す液量も多く、硫酸イオンの濃度も高い。このために硫酸の使用量とウランの吸着について実験を行なった。

硫酸の一定量を取り、U₃O₈ 10 mg 相当量を加え、次に水酸化ナトリウム溶液(6モル)を、大部分の酸を中和するとともに液量を150 mlとした時に、pHが1.0~1.5になるように加える。アスコルビン酸0.2 gを加えて溶解し、全量を150 mlにうすめる。以下3.2操作に準じてウランを定量する。結果を第3表に示す。

第3表 硫酸の影響

硫酸採取量 (ml)	U ₃ O ₈ 採取量 (mg)	U ₃ O ₈ 定量値 (mg)
5	10.0	10.0
6	10.0	9.8
7	10.0	9.7
8	10.0	9.6
9	10.0	9.5
10	10.0	7.7
11	10.0	6.7
12	10.0	5.0
13	10.0	3.7
14	10.0	3.0
15	10.0	2.5

したがって3.2操作のように、試料を過酸化ナトリウムで融解したのち、アルカリの中和および沈殿の溶解に硫酸(1+1) 10 mlを使用しても、液量を300 mlにうすめてカラムに通す場合影響のないことがわかる。またこのように硫酸を多く使用できることは後記のようにトリウムを樹脂に吸着させない効果もある。

4.3 陰イオンの影響

塩酸、硝酸、リン酸、ケイ酸、クロム酸その他について妨害の有無を検討した。

酸または塩の一定量を取り、約100 mlにうすめ、U₃O₈ 10 mg相当量、硫酸(1+1) 1 ml、アスコルビン酸0.2 g(クロム酸、バナジン酸の場合は0.4 g)を加え、全量を150 mlにうすめる。以下3.2操作に準じてウランを定量する。結果を第4表に示す。

リン酸、ケイ酸は全然妨害しないが、塩酸、硝酸、クロム酸、モリブデン酸などが多量に存在すれば著しい妨害となる。しかしモナズ鉱石にクロム、モリブデンなどが存在することはないし、3.2の操作によれば塩酸、硝酸などを使用することはないから問題となることはない。

4.4 トリウムの影響

トリウムが硫酸形陰イオン交換樹脂に吸着されることは、Bunney⁹⁾、Khopkar⁷⁾、Saitoらにより報告されてい

第4表 陰イオンの影響

採取した酸または塩	採取量	U ₃ O ₈ 定量値 (mg)
塩 酸	0.5 ml	10.0
	1.0 ml	7.9
	3.0 ml	0.7
硝 酸	0.05 ml	10.0
	0.1 ml	9.9
	0.2 ml	5.8
クロム酸カリウム	10 mg Cr	10.0
	20 mg	10.3
	50 mg	13.7
リン酸一カリウム	500 mg P ₂ O ₅	10.0
ケイ酸ナトリウム	500 mg SiO ₂	10.0
亜ヒ酸ナトリウム	100 mg As ₂ O ₃	10.0
バナジン酸アンモニウム	50 mg V ₂ O ₅	10.0
モリブデン酸アンモニウム	50 mg Mo	10.0

U₃O₈ 採取量...10.0 mg

るし、日本工業規格¹⁰⁾でもトリウムと希土類との分離に硫酸形陰イオン交換樹脂が利用されている。特に Khopkar⁷⁾ は、硫酸形陰イオン交換樹脂にウランを吸着させたのち、過塩素酸で溶離し、ウランをオキシシンによる重量法で定量した。この場合トリウムが著しい正の誤差を生ずることを報告している。しかしトリウムの吸着は pH ばかりでなく硫酸の濃度にも関係する。

モナズ鉱石は、第1表からもわかるように、普通で数%多いものでは約10%のトリウムを含んでいる。したがってモナズ鉱石を分析する場合にトリウムの妨害が予想されるが、筆者らの方法によれば、試料を過酸化ナトリウムで融解したのち硫酸に溶解するので、カラムに通す試料溶液の硫酸イオンの濃度はかなり高い。このためトリウムはほとんど吸着されないし、ウランを水酸化ナトリウム、過酸化水素による吸光度法により定量するのでトリウムの影響は少ないものと考えられる。

硫酸トリウムの一定量を取り、U₃O₈ 10 mg 相当量、硫酸(1+1) 10 ml を加え、水酸化ナトリウム溶液(6

第5表 トリウムの影響

ThO ₂ 採取量 (mg)	U ₃ O ₈ 定量値 (mg)	誤 差 (mg)
5	10.0	0.0
10	10.0	0.0
25	9.9	-0.1
50	9.7	-0.3
100	9.7	-0.3

U₃O₈ 採取量...10.0 mg

モル)で大部分の酸を中和し、アスコルビン酸 0.2 g を加え、全量を 300 ml (pH 1.0~1.5) とする。以下3.2操作に準じてウランを定量する。結果を第5表に示す。

トリウムが少量の場合はウランの定量に全然影響ないが、50 mg 以上になると負の誤差を生ずるようになる。しかし3.2操作(5)で硫酸を加えた時に、硫酸希土とともに少なくとも存在するトリウムの30%は沈殿するので、実際の試料を処理する場合には妨害となるほどトリウムが多量に存在することはない。またたとえ硫酸希土と共沈するトリウムが少なかったとしても、モナズ鉱石のウラン含量は0.1%であるから、この程度の誤差は無視することができる。

4.5 希土類元素の影響

Sekine¹³⁾はpH 1~2でランタンの一部しか硫酸形陰イオン交換樹脂に吸着されないと報告しているし、Nagle, Murthy¹⁵⁾は、モナズ鉱石中のトリウムと希土類の分離、定量に硫酸形陰イオン交換樹脂を用いている。したがって希土類の妨害はないと考えられるが実験を行なった。

第1表の試料を分析した際の全希土類の沈殿を少量の硫酸に溶解し、これに U₃O₈ 10 mg 相当量を加え、次にセリウムを還元するに充分なアスコルビン酸を加え、以下3.2操作に準じてウランを定量した。結果を第6表に示す。

このように多量の希土類が存在していてもほとんど妨害とならない。しかも実際の試料を処理する場合には、希土類は大部分硫酸希土として除去されるので全然影響ないものと考えられる。

第6表 希土類元素の影響

試料番号	全希土類採取量 (g)	U ₃ O ₈ 定量値 (mg)	誤 差 (mg)
1	0.2943	9.8	-0.2
2	0.3066	9.9	-0.1
3	0.2984	9.9	-0.1
4	0.2982	9.7	-0.3
5	0.2881	9.5	-0.5
6	0.3010	9.7	-0.3

U₃O₈ 採取量...10.0 mg

4.6 ジルコニウム、チタンの影響

ジルコニウムが硫酸形陰イオン交換樹脂によく吸着されることは Khopkar⁷⁾によって報告されている。モナズ鉱石の場合、存在するジルコニウムはリン酸塩として沈殿する。チタンは多量にあれば硫酸希土とともに加水分解して沈殿する。また筆者らは水酸化ナトリウム、過酸化水素による吸光度法を用いているので、ジルコニ

第7表 ジルコニウム, チタンの影響

ZrO ₂ 採取量 (mg)	TiO ₂ 採取量 (mg)	U ₃ O ₈ 定量値 (mg)	誤 差 (mg)
—	30	9.9	-0.1
—	50	9.8	-0.2
—	100	9.9	-0.1
30	—	10.0	0.0
50	—	9.8	-0.2
100	—	9.6	-0.4

U₃O₈ 採取量…10.0 mg

ウム, チタンの影響は少ないと考えられるが, どの程度の妨害があるか検討した。

ジルコニウムまたはチタンの一定量を取り, U₃O₈ 10 mg 相当量, 硫酸 (1+1) 10 ml を加えたのち, 水酸化ナトリウム (6 モル) を, 300 ml にうすめた時 pH が 1.0~1.5 になるように加え, アスコルビン酸を加え全量を 300 ml にうすめる。3.2 操作に準じてウランを定量する結果を第7表に示す。したがってジルコニウム, チタンはほとんど妨害とならない。

5. 分析結果

鉱石中のウラン分析方法の日本工業規格原案を検討している原子力金属懇話会ウラン・トリウム分析委員会の共通試料モナズ鉱石を本法により分析した結果は第8表

第8表 モナズ鉱石分析結果

No.	U ₃ O ₈ 定量値* (%)	平 均 (%)	標 準 偏 差
1	0.277	0.280	0.0016
2	0.280		
3	0.278		
4	0.283		
5	0.283		
6	0.280		

ウラン・トリウム分析委員会平均値…0.285% U₃O₈

* 本定量値は硫酸希土と共沈したウランの補正は行っていない。

に示すとおりである。本法の結果と日本工業規格による結果とはよい一致を示している。

(昭和37年6月稿)

文 献

- 1) Fisher, S. & R. Kunin: Proc. Inter. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, 71, 2102, 1955
- 2) Fisher, S. & R. Kunin: Anal. Chem., 29, 400, 1957
- 3) Seim, H.J., R. J. Morris & D. W. Frew: Anal. Chem., 29, 443, 1957
- 4) Susic, H.V.: Anal. Abstr., 5, 829, 1958
- 5) Banerjee, G. & A.H.A. Heyn: Anal. Chem., 30, 1795, 1958
- 6) 品川睦明・村田寿典・岡下宏: 分化, 8, 356, 1959
- 7) Khopkar, S.M. & A.K. De: Anal. Chim. Acta., 23, 147, 1960
- 8) Bunney, L.R., N.E. Ballon, J. Ruscual & S. Foti: Anal. Chem., 31, 325, 1959
- 9) 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
- 10) 日本工業規格“トリウム鉱石中のトリウム分析方法” JIS M8403, 1962
- 11) 関根節郎・望月常一: 地質調査所月報, 12, 197, 1961
- 12) 関根節郎・望月常一: 地質調査所化学課資料, 151, No. 15, 1961
- 13) Sekine, T.: Nature, 181, 1464, 1958
- 14) Saito, N.: Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 561, 1957
- 15) Nagle, R.A. & T.K.S. Murthy: Analyst, 84, 37, 1959