化学課資料
151(3)

No. 33

岩石中のウラン分析法

地質調査所技術部化学課

昭和40年7月

地質調査所
大阪駐在員事務所
40.10. -8
地質大

岩石中のウラン分析法

関根節郎
望月常一
阿部智彦
地質調査所技術部化学課

昭和40年7月

目　　　　次

1. 緒　　言 ……………………………… 1

2. 分析法 ……………………………… 1

2. 1 要　　旨 ……………………………… 1

2. 2 試薬および装置 ……………………………… 2

2. 3 操　　作 ……………………………… 2

資　　料 ……………………………… 4

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最も適している。最近，有機試薬を使い吸光光度法によつて微量のウランを定量する研究がかなり行われているが，ケイ光分析法にまさる感度をもつ方法はないようである。したがつて，岩石中のウランを定量する方法としては，ケイ光分析法が最もよく用いられている。しかし，ケイ光分析法にもいろいろな方法があり，[1)2)3)] 試料の分解，ウランと他の元素との分離，ケイ光体の作製などの方法が異なつている。

いままで本所では，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と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，この方法には，酢酸エチルでウランを抽出するため前処理に時間がかゝる．10 μg以上のウランを抽出するときと異なり，μgのウランを完全に抽出するためには試料溶液に硝酸アルミニウムを１００%飽和させなければならない[3)]，いろいろの試薬を用いるため空実験値が大きくなる，などの欠点があつた。したがつて，岩石中のウラン分析方法について研究し満足すべき結果を得たので，分析方法を次のように改めることとした。

こゝにしるす方法は，ウランを陰イオン交換樹脂（SO_4形）に吸着させ，塩酸（１＋１）で洗浄したのち塩酸（１Ｎ）で溶離し溶出液の一定量をと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ものである。ウランを陰イオン交換樹脂（SO_4形）に吸着させ塩酸で洗浄，溶離することにより，ウランのケイ光を妨害する元素の大部分を除去することができる。

本法によれば，ウラン含有率0.1～１００ ppm の岩石を比較的簡単迅速に分析することができる。

2. 分　析　法

2.1 要　旨

試料をフツ化水素酸および硫酸で分解し，不溶解残留物を分離後，鉄などをアスコルビン酸によつて還元し，PHを1.0～1.5に調節する。次にウランを陰イオン交換樹脂（SO_4形）に吸着させ，水および塩酸（１＋１）で洗浄したのち塩酸（１Ｎ）で溶離し，溶出液を正確に５０mlとする。この一定量を白金ザラにとり蒸発乾固したのち融剤を加

えて融解する。冷却後，融成物のケイ光強度を測定してウランを定量する。

2.2 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9 gを少量の水に溶解し，硫酸5 mlを加えて加熱し，無水硫酸の白煙を発生させたのち水で500 mlにうすめる。濃度を硫酸第2セリウム滴定法で決定する。この溶液の1 ml はU_3O_8約1 mgを含む。実験に際してこの溶液を適当にうすめて使用する。

アスコルビン酸

塩酸（1 N）：塩酸83 ml を水で1 lにする。

融剤：特級炭酸ナトリウム（無水）91 g，特級炭酸カリウム（無水）91 g，特級フッ化ナトリウム18 gをよく混合したのち，白金蒸発ザラ（容量200 ml）に入れ700°～800℃で融解する。試薬が全部溶融すれば直ちに冷却する。融成物を500 μ以下に粉砕したのち密せんして保存する。

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

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

ビーカー，ピペットなど硝子器具：ウランの混入を避けるため一般のガラス器具と区別したものを用いる。

2.3 操作

(1) 試料1.0 g注1）を正確に白金蒸発ザラ（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，無水硫酸の白煙を充分発生させる。

(3) 冷却後，分解物をビーカー（容量300 ml）に移し，白金蒸発ザラを水でよく洗浄する。

(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) 少量のロ紙パルプを加えてロ過し，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）でPHを1.0〜1.5に調節する。

(7) イオン交換カラムを毎分約5mℓ以下の流速で通過させる。

(8) 水50mℓ，次に塩酸（1＋1）50mℓを毎分約5mℓ以下の流速で通過させる。

(9) 塩酸（1N）45mℓを毎分3mℓ以下の流速で通過させ，流出液を50mℓメスフラスコに受ける。

(10) 水で標線までうすめて正確に50mℓ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，水浴上で蒸発乾固する。

(12) ウラン標準溶液0.1μgずつを3この白金ザラにとり，水浴上で蒸発乾固し，(13)以下試料と平行して処理する。

(13) 融剤2gを加えてバーナーで約1分間融解する。注5）

(14) 融成物をデシケーター中で30分間冷却する。

(15) 融成物のケイ光強度を測定する。注6）

(16) あらかじめ作製してある検量線注7）を用いてウラン含有率を算出する。

注1） ウラン含有量10PPm 以上のときは，試料採取量を0.1gとする。

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，硫酸で酸性とし操作(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1PPm 以上のときは0.5mℓ，1PPm 以下のときは5mℓを分取する。

注5） バーナーによる融解方法：粘土三角を全開したメッケルバーナー上におき，白金ザラをこの上にのせる。融剤が全部溶融すれば（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），白金ザラを直ちに取り出し，数秒間融解物をふりまぜ，ふたたび粘土三角にのせる。白金ザラ周縁の固化した部分が全部溶融すれば，白金ザラを直ちに冷却する。

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)以下によつて処理した0.1μgのウランを含む3こ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つて変わる。したがつて，試料のウラン含有率1PPm 以下のとき，1PPm 以上のときで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1PPm 以上の場合の検量線：ウラン標準溶液から0〜10μgを正確にとり，硫酸（1＋1）0.5mlを加え水で100mlにうすめ，以下操作(6)〜(15)に準じて処理し，（操作(11)における分取量は0.5mlとする）そのケイ光強度を測定し，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1PPm 以下の場合の検量線：ウラン標準溶液0〜1μgを正確にとり，硫酸（1＋1）0.5mlを加え水で100mlにうすめ以下操作(6)〜(15)に準じて処理し，（操作(11)における分取量は5mlとする）そのケイ光強度を測定し，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。

資　料

1. 岩石の分解法にはいろいろあるが，大部分の岩石はフッ化水素酸および硫酸による分解法によつて分解される。しかし，試料によつては微量の不溶解物を認めることがある。ウランがこの不溶解物中にどの程度残つているか調べた結果を第1表に示す。

試料1gを白金蒸発ザラにとり，操作(1)〜(5)によつて処理し，ロ別した不溶解物を灰化し，アルミナルツボに移し，少量の過酸化ナトリウムを加え融解する。融成物を水に溶解し，硫酸を加えて酸性とし，操作(4)以下の方法によつて処理してウランを定量した。

第1表　残サ中のウラン

試料	全U 定量値 (PPm)	残サ中のU 定量値 (PPm)	備考
ジンかんらん岩＋モナズ石	8.6	0.3	NBL Analyzed Sample No. 82
花崗岩	10.0	0.0	岐阜県
〃	8.2	0.4	島根県
〃	6.5	0.4	岩手県
〃	8.0	0.2	岡山県
〃	1.9	0.2	岡山県

試料により幾分ウランが残るものもあるが，普通の場合，試料の全ウラン含有率とケイ光分析法の精度からみて残サ中のウランは無視してもよいであろう。

2. U^{6+}は，硫酸溶液中で$[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$，$[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$の陰イオンとなり，陰イオン交換樹脂（SO_4形）に吸着される。[5]このほかMo^{6+}，Nb，W，Zr，Pa，Th，Ruなども硫酸溶液で陰イオン交換樹脂に吸着される。[6]

岩石中のウランを分析する場合に問題となるのは，これらの元素のうちTh，Zrである。

Th，Zrは，６Nの塩酸溶液では陰イオン交換樹脂（Cℓ形）に吸着されないので，塩酸（１＋１）で洗浄すれば（操作(8)），大部分樹脂から溶離される。（後記妨害元素の項参照）

第 2 表　塩酸溶液中における陰イオンの交換吸着[7]

	塩酸濃度 (N)								
元素	12	10	8	6	4	2	1	0.1	0.01
U^{6+}	3	3	3	2	2	1	0	—	—
Th	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zr	4	2	1	0					
Mo^{6+}	2	2	2	2	2	1	1	2	(2)
W^{6+}	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nb	3	3	3	2	1〜2	2	2		

数字は$\log$ Kd の概数，＋は吸着性を示すがKd の測定値なし，—は吸着性なし。

3. 試料分取量とケイ光強度との関係

操作(11)において試料分取量を多くすると，検量線を変える必要がある。

ウラン標準溶液１μg をとり，硫酸（１＋１）0.5mℓを加え１００mℓにうすめ，操作(6)〜(15)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，ウランを注７(1)の検量線（0.5mℓを分取した場合）によつて計算してみた。この結果を第３表に示す。

この結果から，１mℓ以上分取した場合負の誤差を生じ，５mℓを分取した場合には約１０%低い結果となることが判る。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，ウランのケイ光をを弱める消光物質が存在するためと推測されるが，消光物質が何であるかは判つていない。

したがつて，試料のウラン含有率が１PPm 以下の場合のほか，0.5mℓ以上分取するこ

第 3 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

とは避けたほうがよい。やむを得ず0.5ml 以上分取する場合は，分取量に応じた検量線を作る必要がある。

4. バーナによる融解法の精度：普通，ウランのケイ光体を作るには電気炉が用いられる。

この場合の融解温度，融解時間などについて，Fletcher [8]が詳細な研究を行なつている。

しかし，簡単にバーナーを用い，注５に示した方法によれば，ウランを比較的よい精度で定量することができる。

ウラン標準溶液0.1，0.05 μg をとり，融剤２ g を加え注５の方法で融解し，融成物のケイ光強度を測り，バーナーによる融解法の精度を調べた。この結果を第４表に示す。

第 4 表　バーナーによる融解法の精度

U_3O_8 採取量 (μg)	0.10	0.05
融解個数	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

5. 妨害イオン

ウランを融剤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, ５０〜１０００μg 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，

本法によつてウランを定量する場合，これらの元素の大部分は，陰イオン交換樹脂(SO_4 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される。したがつて，これら妨害元素がどの程度まで存在してもよいか検討してみた。

ウラン標準溶液1 μg をとり，これ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。

第5表　妨害元素の影響

妨害イオン (g)		U 定量値 (μg)
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

ジルコニウム，モリブデンが50 mgぐらいになると負の誤差を生ずるが，20 mgではその影響はほとんどなくなる。

ウランのケイ光を妨害する元素は，この実験で加えたほど多量には，岩石中に存在しない。また実験を省略したが，前記妨害元素のうち鉛は硫酸で沈澱し，スズも多量にあれば加水分解して沈澱する。希土類元素はPH 2でも陰イオン交換樹脂（SO_4形）に吸着されない。(10) したがつて，岩石中のウランを分析する場合，本法によれば，ウランのケイ光を弱める元素の影響を無視できるくらい少なくできるので，妨害元素を考慮する必要はないと考えられる。

6. 分析例：N. B. L. Analyzed Sample No. 82 (8PPmU) を本法で分析した結果を才6表に示す。

第 6 表　分析結果

№.	U 定量値 (PPm)	平均値 (PPm)	変動係数 (%)
1	8.6		
2	8.3		
3	8.5	8.6	2.8
4	8.8		
5	9.0		

文献

(1) F・S・Grimaldi, I・May, and M・H・Fletcher：U・S・Geol・Surv・-Circular 199, 6 (1952)

(2) J, Korkisch, A, Forag, H, Hecht：Z．Anal．chem・, 161 92 (1958)

(3) J・A・S・Adams and W・J・Maeck：Anal・Chem・26, 1635 (1954)

(4) 貫志晴雄：昭和34年地球化学討論会講演要旨 (1959)

(5) S・M・Khopkar, A・K・De：Anal．Chim・Acta・, 23, 147 (1960)

(6) L・R・Bunney, N・E・Ballou, J・Ruscual and S・Foti：Anal・Chem・, 31, 325 (1959)

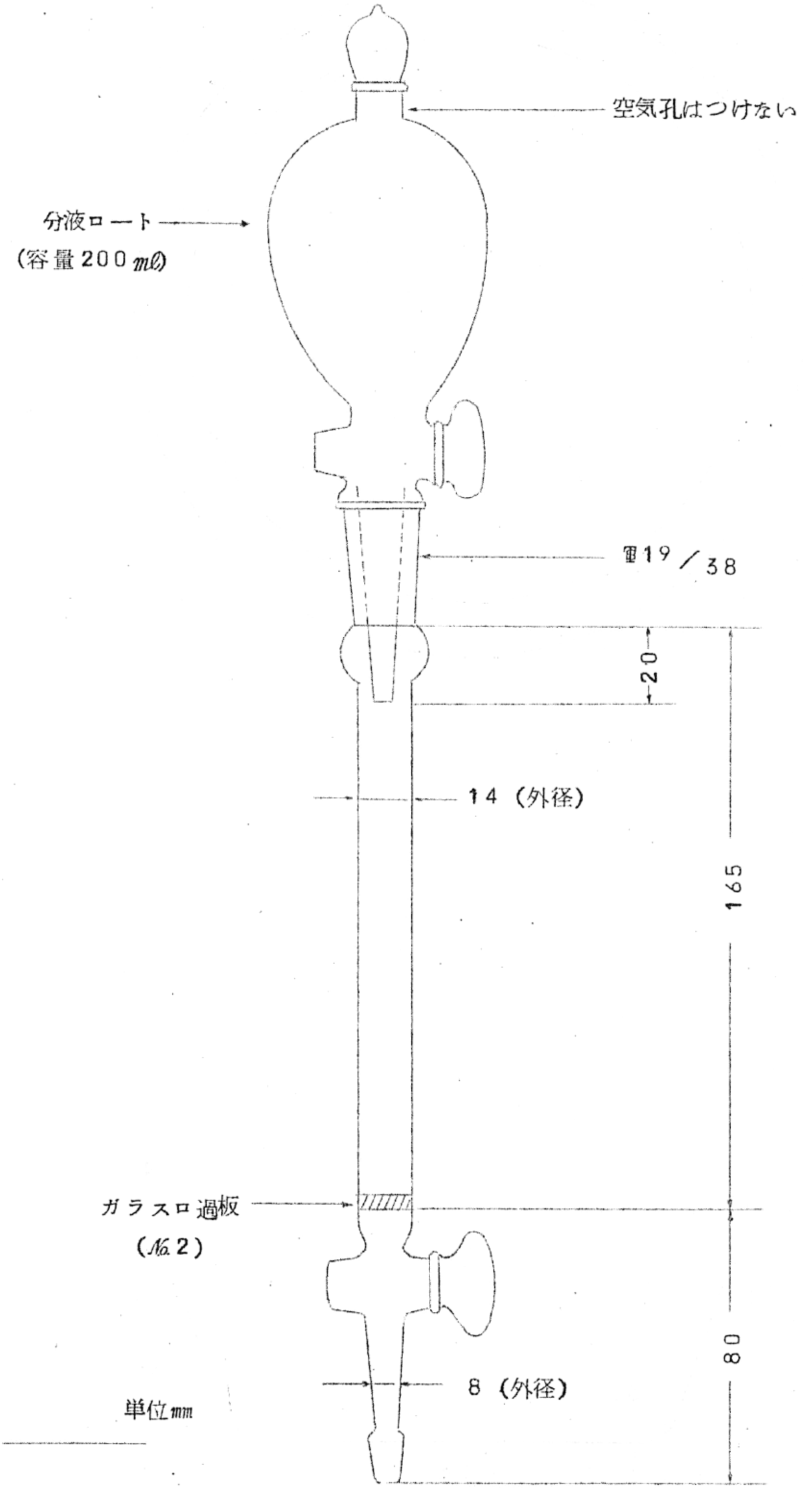
(7) 本田雅健，垣花秀武，吉野諭吉："イオン交換樹脂" P・360 (1955) (広川書店)

(8) M・H・Fletcher：U・S・Geol・Surv・Bull・1006, P51 (1954)

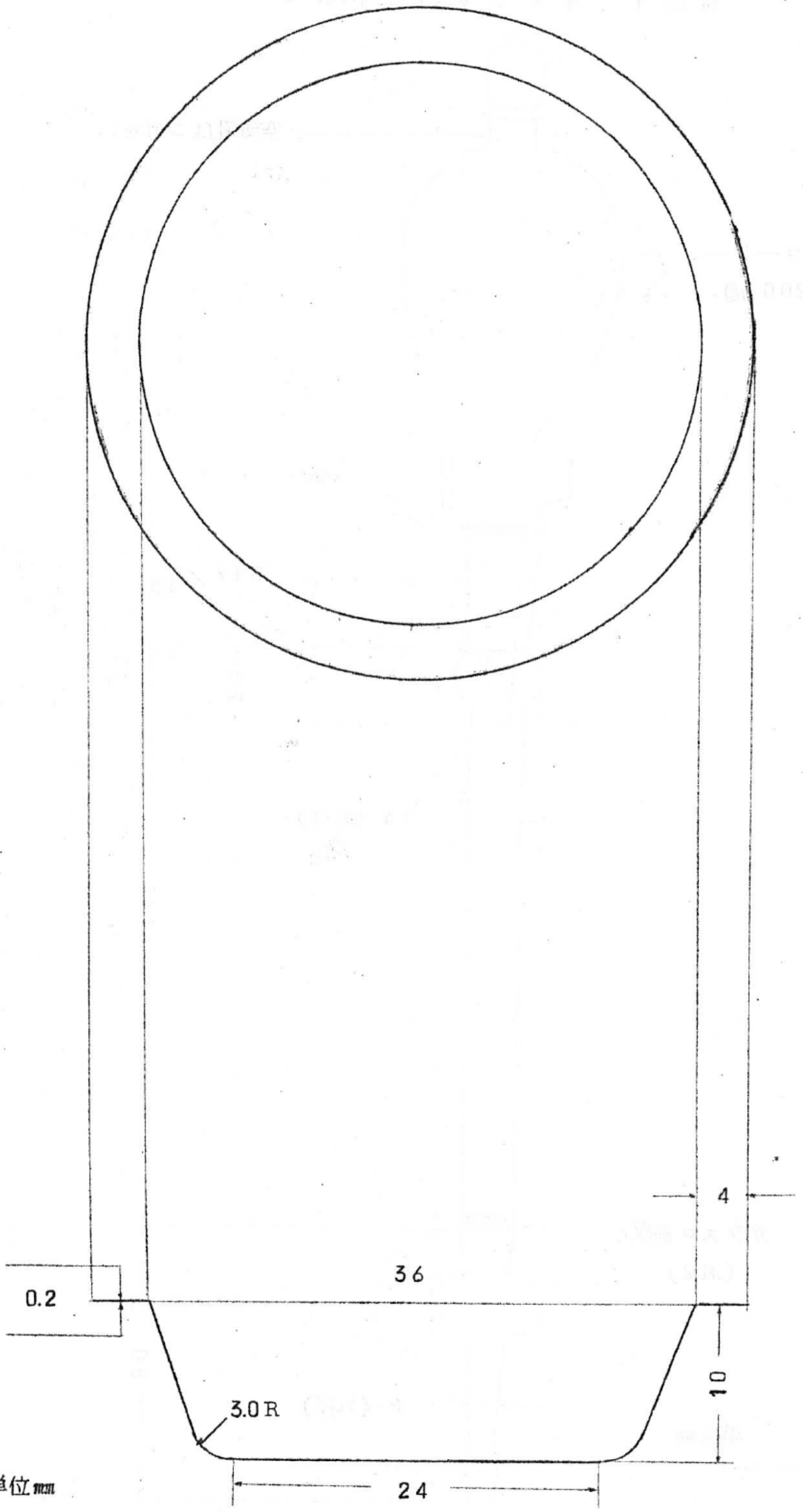
(9) F・S・Grimaldi et. al.：U・S・Geol・Surv・Bull・1006, P3 (1954)

(10) 日本工業規格："トリウム鉱石中のトリウム分析方法" JIS M8403 (1962)

付図1　イオン交換カラム



付図 2　白金ザラ



単位mm

地質調査所化学課資料として分析法の集録を昭和34年から行つているが，今後は，発行順に番号を付けると共に，三桁の数字でもつて分類を行い，その最初の一桁は次の項目を示すことにする。

最初の一桁

○　通則，分光分析，地化学探鉱など一般的な項目

1　金属元素

2　非金属元素

3　ケイ酸塩，ヨウ業原料

4　鉱　　物

5　水（工業用水，温泉，ガス水など）

6　石炭，ガス

昭和40年7月

地質調査所技術部化学課

川崎市久本町135