

No. 46

151(4)

地質調査所化学分析法

岩石中のウラン分析法

地 質 調 査 所

昭和45年6月

543.426.062 : 546.791 : 552

地質調査所化学分析法

所長 小林 勇

岩石中のウラン分析法

望 月 常 一
大 場 きみじ



目 次

1. 緒 言	1
2. 分 析 方 法	1
2.1 要 旨	1
2.2 試薬およびその調製方法	2
2.3 装置および器具	2
2.4 操 作	2
3. 資 料	4
3.1 試料分取量とけい光強度との関係	4
3.2 パーナーによる融解方法の精度	5
3.3 妨害元素	5
3.4 陰イオン交換樹脂による塩酸溶液からの金属の吸着	6
3.5 分 析 例	6
文 献	7

岩石中のウラン分析法

望 月 常 一*

大 場 きみじ*

1. 緒 言

けい光分析法は、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って微量のウランを定量する研究がかなり行なわれているが、けい光分析法にまさる感度をもつ方法はないようである。したがって、岩石中のウランを定量する方法としては、けい光分析法が最もよく用いられている。しかし、けい光分析法でも試料の分解、ウランと他の元素との分離、けい光体の作製法などで異なった方法がいくつかある (ADAMS・MAECK, 1954; GRIMALDI・MAY・FLETCHER, 1952)。

岩石中のウラン分析法 (関根・望月・阿部, 1965) として、化学課資料 No. 33 151(3) では、試料の分解はふっ化水素酸と硫酸によっていたが、試料によっては微量の不溶解物を認めることがあった。したがって、岩石を水酸化カリウムで融解する方法、洗浄等について研究し満足すべき結果を得たので岩石中のウラン分析法を2. 以下のように改めることとした。本法によれば、ウラン含有率 0.1~100ppm 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 方法

2.1 要 旨

試料を水酸化カリウムで融解し、水で処理したのち、硫酸を加えて煮沸し可溶性塩類を溶解する。鉄などをアスコルビン酸で還元し、pHを1.0~1.5に調節する。ウランを陰イオン交換樹脂 (SO₄形) に吸着させ、水および塩酸 (1+1) で洗浄したのち、塩酸 (1N) で溶離する。溶出液の一定量を白金ざらにとり、蒸発乾固したのち、融剤を加えて融解する。冷却後融成物のけい光強度を測定してウランを定量する。

* 技術部化学課

2.2 試薬およびその調製方法

- 1) 塩酸
- 2) 塩酸 (1+1)
- 3) 塩酸 (1N) : 塩酸 83ml を水で 1l にうすめる。
- 4) 硫酸 (1+1), (1+9)
- 5) アンモニア水 (1+1)
- 6) 水酸化カリウム
- 7) 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, 特級ふっ化ナトリウム 18g をよく混合したのち, 白金蒸発ざら (200ml) に入れ, 電気炉で 700~800 °C で融解する。試薬を全部融解させたのち直ちに冷却する。融成物を 500 μ (32メッシュ) 以下に粉碎しロットごとに密せんして保存する。
- 8) L-アスコルビン酸 ($\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}-\text{COH}-\text{COH}-\text{CO}-\text{O}$)
- 9) 陰イオン交換樹脂 : アンバーライト CG-400 (1型) 強塩基性陰イオン交換樹脂 (100~200メッシュ) を5倍量の硫酸 (1+9) に20分間浸漬したのち, 洗液が中性になるまで水洗して保存する。
- 10) ウラン標準溶液 (貯蔵用) : 純粋の八三酸化ウラン (U_3O_8) 0.5896g を正しくビーカー (300ml) にはかり取る。塩酸 10ml を加え, 加熱溶解し, 冷却後正しく 500ml とする。この溶液 1ml は 1.00mg のウランを含有する。この溶液を 1,000 倍または 10,000 倍にうすめて使用する。

2.3 装置および器具

- 1) イオン交換カラム : 第1図, 2.2 9) の陰イオン交換樹脂を 5 cm の高さに詰める。
- 2) 白金ざら : 第2図, 重量約 10g
- 3) 透過型けい光光度計 : 日本無線医理学研究所製 FMT-3 型。
なおビーカー, ピペットなどガラス器具は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を用いる。

2.4 操 作

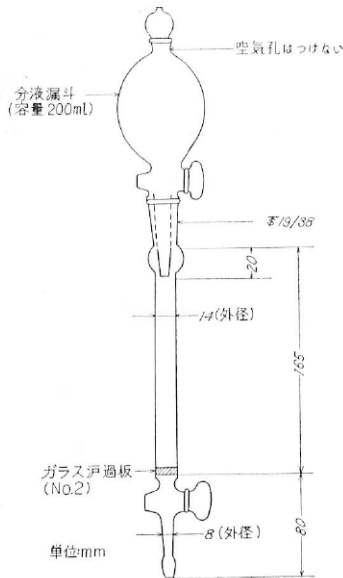
- 1) 試料 0.5g^{注1,2)} を正確にニッケルるつぼ (容量 30ml) にはかりとる。
- 2) 水酸化カリウム 4g を加え, はじめ低温で加熱し徐々に温度を高めて 2分以上融解を行なう。
- 3) 冷却後, るつぼをビーカー (容量 300ml) に入れ約 80ml の水と, 硫酸 (1+1) 6ml を加える。
- 4) るつぼの内容を水で洗いおとし, るつぼをとり出し^{注3)} 5分間煮沸する。
- 5) 少量の沓紙バルブを加えてこしわけ水で洗浄したのち室温まで冷却する。
- 6) アスコルビン酸 0.2g^{注4)} を加えて溶解したのち, 水で全量を約 200ml にする。

注1) 試料が有機物を含む場合は, 試料を磁器るつぼにはかりとり, 約600°Cで1時間加熱して有機物を灰化したのち操作2)以下により処理する。

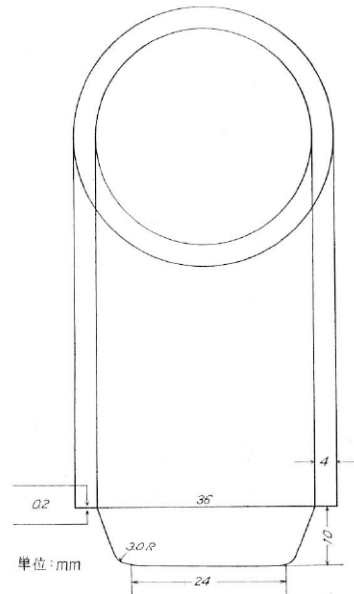
注2) ウラン含有率 10ppm 以上のときは, 試料採取量を 0.1g とする。

注3) 不溶解残留物が黒色のとき, またはマンガンの着色のあるときは着色の消えるまで, 過酸化水素水 (1+1) を加える。

注4) 鉄などが多いときは, 適量を追加する。



第1図 イオン交換カラム



第2図 白金ざら

- 7) アンモニア水 (1+1) または硫酸 (1+9) を滴加して pH メーターで調節し 1.0~1.5 に調節する。
- 8) 溶液をイオン交換カラム上の分液漏斗に入れ、ビーカーを少量の水で洗浄し、分液漏斗に加える。毎分 5ml 以下の流速でカラムに通す。
- 9) カラム上の分液漏斗に水を入れて流しカラムを洗浄する。
- 10) カラム上の分液漏斗に塩酸 (1+1) 50ml を入れ毎分 5ml の流速で流しカラムを洗浄する。
- 11) カラム上の分液漏斗に塩酸 (1N) 45ml を加え毎分 3ml 以下の流速で流し、流出液をメスフラスコ (50ml) に受ける。
- 12) 水で標線までうすめて正確に 50ml とする。
- 13) この一定量^{注5)}を正確に白金ざらにとり赤外線電球を用いて蒸発乾固する。
- 14) ウラン標準溶液を用いて 0.1 μ g のウランを 3 個の白金ざらにとり、赤外線電球を用いて蒸発乾固する。またこれと別に白金ざら 2 個を用意し、操作 15) 以下試料と平行して処理する。
- 15) 融剤 2g^{注6)} を白金ざらに加え、全開燃焼中のメッセルバーナー上に粘土三角架をおき、この上に白金ざらをのせる。融剤が全部溶融すれば (白金ざらを粘土三角架にのせてから 40~45 秒ぐらいであることがのぞましい) 白金ざらを直ちに炎の中からとり出し、数秒間融解物をゆすりませ、ふたたび粘土三角架にのせる。白金ざら周縁の固化した部分が全部溶融すれば白金ざらを直ちにたいらな所に置き冷却する。
- 16) 融成物をデシケータ中で 30 分間冷却する。
- 17) けい光強度の測定は、けい光光度計の感度を適当にし、操作 14) 以下によって処理し

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

注6) 融剤は 2 \pm 0.01g。

た、 $0.1\mu\text{g}$ のウランを含む3個の融成物のけい光強度を測り、この平均値を求める。この平均値に最も近いけい光強度をもつ融成物を正確に100%を示すように光度計の感度を調節する。この融成物を標準とし試料のけい光強度を測定する。

- 18) あらかじめ作成してある検量線^{注7)}からウラン含有率を算出する。

$$\text{ウラン (U) (ppm)} = \frac{(T-B)f \times 10^{-3} \times V}{S \times v}$$

$$f = \frac{100}{100-B}$$

ここに 100 : 試料と並行処理した標準溶液 ($0.1\mu\text{g}$) のけい光強度 (%)

B : 試料と平行処理した白試験のけい光強度 (%)

T : 試料のけい光強度 (%)

S : 試料採取量 (g)

V : 塩酸溶離液含量 (ml)

v : 分取量 (ml)

通常の場合

$$S=0.5\text{g}, V=50\text{ml}, v=0.5\text{ml}$$

3. 資 料

3.1 試料分取量とけい光強度との関係

操作13)において、試料分取量を多くした場合、検量線を変える必要がある。

ウラン標準溶液 $1\mu\text{g}$ をとり、硫酸 (1+1) 0.5ml を加え、 100ml にうすめ、操作6)~17) に準じて処理する。ただし操作13)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) によって計算してみた。この結果を第1表に示す。

分 取 量(ml)	定量値(U)(μg)	計算値(U)(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、 1ml 以上分取した場合、負の誤差を生じ、 5ml 分取した場合には約10%低い結果となることがわかる。したがって試料中のウラン含有率が1ppm以下の場合のほかは、

注7) 検量線の作り方: 検量線は操作13)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1ppm以下と、1ppm以上と二つの検量線を作る必要がある。

(1) 1ppm以上の検量線、ウラン標準溶液から $0\sim 10\mu\text{g}$ を正確にとり硫酸(1+1) 0.5ml を加え水で 100ml にうすめる。以下操作6)~17)に準じて処理し(操作13)における分取量は 0.5ml とする)、そのけい光強度を測定し、ウラン量とけい光強度との関係線を作り、これを検量線とする。

(2) 1ppm以下の検量線、ウラン標準溶液 $0\sim 1\mu\text{g}$ を正確にとり、硫酸(1+1) 0.5ml を加え水で 100ml にうすめる。以下操作6)~17)に準じて処理し(操作13)における分取量は 5ml とする)、そのけい光強度を測定し、ウラン量とけい光強度との関係線を作り、これを検量線とする。

0.5ml 以上分取するこ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。

なお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、ウランのけい光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わかっていない。

3.2 バーナーによる融解方法の精度

普通、ウランのけい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、GRIMALDI・MAY・FLETCHER・TITCOMB (1954) が詳細な研究を行なっている。しかし簡単にバーナーを用いても操作 15) 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、赤外線電球下で乾燥してから、融剤 2g を加え操作 15) の方法で融解し、融成物のけい光強度を測り、バーナーによる融解方法の精度を調べた。この結果を第 2 表に示す。

U ₃ O 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(%)	2.7	3.6
平均値に対する バラツキの最大(%)	4.6	5.2

3.3 妨害元素

ウランを融剤 2g を用いて融解する場合、1~10 μg のクロム、マンガン、コバルト、ニッケル、ランタン、銀、白金、金、鉛、セリウム、プラセオジウムおよびニオブ、10~100 μg のトリウム、鉄、銅、亜鉛およびすず、50~1,000 μg のチタンが存在すれば、ウランのけい光強度は 10% またはそれ以上弱められる (GRIMALDI・MAY・FLETCHER・TITCOMB, 1954) ことが報告されている。しかし、この方法によっ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 (SO₄ 形) に吸着されない。吸着される元素も塩酸 (1+1) 洗浄によりかなり除去される。この方法におけるこれら妨害元素の許容量を調べた。ウラン標準溶液 1 μg をとり、これに検討すべき元素を加えて操作 6)~17) に準じて処理し、ウランを定量した。この結果を第 3 表に示す。

共存元素(g)	定量値(U)(μg)
Cr	1.02
Mn	0.96
Co	0.96
Ni	1.00
ThO ₂	1.04
Fe	0.96
Cu	1.00
Zn	1.01

Ti	0.050	0.98
ZrO ₂	0.050	0.86
ZrO ₂	0.020	0.97
Mo	0.050	0.82
Mo	0.020	0.94

この表に示されるように、ジルコニウム、モリブデンが約 50mg 程度になると負の誤差を生ずるが 20mg ではその影響はほとんどない。ウランのけい光を妨害する元素は通常、岩石中にはこの実験で加えたほど多量に存在しない。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殿し、すずも多量にあれば加水分解して沈殿する。希土類元素は pH2 でも陰イオン交換樹脂 (SO₄ 形) に吸着されない (KHOPKAR・DE, 1960)。

したがって、岩石中のウランを分析する場合、本法によれば、ウランのけい光を弱める元素の影響を無視できるので、妨害元素を考慮する必要はない。

3.4 陰イオン交換樹脂による塩酸溶液からの金属の吸着

U(VI) は硫酸溶液中で $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{-}$ の陰イオンとなり強塩基性陰イオン交換樹脂 (SO₄ 形) に吸着される (JISM 8403, 1962)。このほかモリブデン(VI)、ニオブ、タングステン、ジルコニウム、プロトアクチニウム、トリウムおよびルテニウムなども硫酸溶液で陰イオン交換樹脂に吸着される (BUNNEY・BALLOU・RUSCUAL・FOTI, 1959)。

岩石中のウランを分析する場合に問題となるのは、これら元素のうちトリウムおよびジルコニウムである。トリウムおよびジルコニウムは、塩酸 (6N) 溶液では陰イオン交換樹脂 (Cl 形) に吸着されないのので、塩酸 (1+1) で洗浄すれば (操作 10) 大部分樹脂から溶離される (前記妨害元素の項参照)。第 4 表には各元素の塩酸溶液中の陰イオン交換吸着の強さを示した。

第 4 表 塩酸溶液中における陰イオン交換吸着 (本田・垣花・吉野, 1955)

元素	塩 酸 濃 度						(N)		
	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		

3.5 分析例

NBL Analyzed Sample No. 82 (U 8ppm) を本法で分析した結果を第 5 表に示す。

No.	第 5 表 分析結果		
	定量値(ppm)	平均値(ppm)	変動係数(%)
1	8.6		
2	8.3		
3	8.5	8.6	3.2
4	8.8		
5	9.0		

文 献

- ADAMS, J. A. S. & MAECK, W. J. (1954): Fluorimetric and Colorimetric Microdetermination of Uranium in Rocks and Minerals. *Anal. Chem.*, vol. 26, p. 1635.
- BUNNEY, L. R., BALLOU, N. E., RUSCUAL, J. & FOTI, S. (1959): Anion Exchange Behavior of several Metal Ions in Hydrochloric, Nitric and Sulfuric Acid Solutions. *Anal. Chem.*, vol. 31, p. 325.
- GRIMALDI, F. S., MAY, I., FLETCHER, M. H. & TITCOMB, J. (1954): Collected Papers on Methods of Analysis for Uranium and Thorium. *U. S. Geol. Survey Bull.*, 1006, p. 51.
- GRIMALDI, F. S., MAY, I. & FLETCHER, M. H. (1952): U. S. Geological Survey Fluorimetric Methods of Uranium Analysis. *U. S. Geol. Survey Circ.*, 199, p. 6.
- GRIMALDI, F. S., MAY, I., FLETCHER, M. H. & TITCOMB, J. (1954): Collected Papers on Methods of Analysis for Uranium and Thorium. *U. S. Geol. Survey Bull.*, 1006, p. 3.
- 本田雅健・垣花秀武・吉野論吉 (1955): イオン交換樹脂, p. 360, 広川書店
- JISM 8403 (1962): トリウム鉱石中のトリウム分析方法
- KHOPKAR, S. M. & DE, A. K. (1960): Anion Exchange Studies of Uranium(VI) in Sulphate and Carbonate Solutions. Separation from Mixtures. *Anal. Chim. Acta*, vol. 23, p. 147.
- 関根節郎・望月常一・阿部智彦 (1965): 岩石中のウラン分析法, 地質調査所化学分析法, No. 33, (151(3))

地質調査所化学課資料として、分析法の集録を昭和34年から行っており、発行順に番号を付けるとともに、3けたの数字をもってこれを分類し、その最初の1けたは次の項目を示すことにする。地質調査所化学分析法もこれに従う。

最初の1けた

- 0 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 けい酸塩, よう業原料
- 4 鉱物
- 5 水 (工業用水, 温泉, ガス水など)
- 6 石炭, ガス

地質調査所化学分析法

Methods of Chemical Analysis in Geological Survey of Japan.

No. 36 (001(3)), 1967 : 通則

General Rules.

No. 37 (108), 1967 : 鉱石中のビスマス分析法—加藤甲壬

Chemical Analysis of Bismuth in Ores.

No. 38 (137-1), 1967 : 二酸化マンガン分析法—磯野 清

Chemical Analysis of Manganese Dioxide in Ores.

No. 39 (311), 1968 : 岩石中の水分, 炭素および二酸化炭素分析法—藤谷吉三

Chemical Analysis of Total Water, Carbon and Carbon Dioxide in Rocks.

No. 40 (201(3)), 1968 : 石灰石, ドロマイト完全分析法—磯野 清・藤貫 正・永井茂・金子博祐

Total Analysis of Limestone and Dolomite.

No. 41 (041), 1969 : ガスクロマトグラフ分析法—永田松三・米谷 宏・大場信雄

Gas Chromatography.

No. 42 (301(3)), 1969 : けい酸塩岩石の完全分析法—前田憲二郎・大森江い・大森貞子

Total Analysis of Silicate Rocks.

No. 43 (051(2)), 1969 : 金属鉱床の地化学探査分析法(1)—東野徳夫

Analytical Methods used in Geochemical Exploration for Metal Ores.

No. 44 (102(3)), 1970 : 鉱石中の銅分析法—加藤甲壬

Chemical Analysis of Copper in Ores.

No. 45 (104(2)), 1970 : 鉱石中の亜鉛分析法—加藤甲壬

Chemical Analysis of Zinc in Ores.

岩石中のウラン分析法

望月常一・大場きみじ

地質調査所化学分析法, No. 46, p. 1~7, 1970

2 illus., 5 tab.

当所で行なっている岩石中のウランの分析法を記述した。

岩石は水酸化カリウムで融解することによりほとんど分解され、すべてのウランは硫酸酸性溶液中に溶解する。ウランは硫酸形陰イオン交換カラムに吸着され、6N 塩酸の洗浄により溶離せず、妨害元素を除去することができる。1N 塩酸により溶離後一定量を分取し、固体けい光法により定量する。

融剤はフッ化ナトリウム10%を含む炭酸塩合剤を使用し、都市ガスによりバーナで融解する。けい光測定には透過型けい光光度計を使用する。

本法によれば岩石中のウラン (0.1~100ppm) を簡易、迅速に分析できる。

543. 426. 062 : 546. 791 : 552

MOCHIZUKI, T.

ŌBA, K.

昭和 45 年 6 月 17 日 印刷

昭和 45 年 6 月 22 日 発行

工業技術院地質調査所

印刷者 田 中 実

印刷所 田中幸和堂印刷株式会社
東京都台東区上野 3 ~17~11

METHODS OF
CHEMICAL ANALYSIS IN
GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Isamu KOBAYASHI, Director

CHEMICAL ANALYSIS OF
URANIUM IN ROCKS

By

Tsunekazu MOCHIZUKI

Kimiji ŌBA

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Hisamoto-cho, Kawasaki-shi, Japan

1970

地質調化学分析
Chem. Anal. Geol.
Surv. J., No. 46, 1970