

## 鉍石中のトリウム分析法

関根節郎\* 望月常一\*

### Determination of Thorium in Ores

by

Setsurō Sekine & Tsunekazu Mochizuki

#### Abstract

EDTA is commonly used for the volumetric determination of thorium and Thorin or Arsenazo is used for the spectrophotometric determination of thorium. But these methods are remarkably affected by zirconium.

The writers found that when mesityl oxide extraction is made in the presence of EDTA, zirconium is completely separated from thorium.

The procedure for the determination of thorium in ores is as followed: The sample is decomposed with perchloric acid, and hydrofluoric acid, and is dissolved in hydrochloric acid. The residue is reserved. Sodium hydroxide precipitation is made. The precipitate is dissolved in nitric acid (solution A). The reserved residue is fused with sodium peroxide and sodium carbonate (1+1). The melt is treated with water and the precipitate is dissolved in nitric acid (solution B). (A)+(B) is treated with ammonia and the precipitate is dissolved in nitric acid. The solution is diluted to 10 ml (containing 1.5 ml of free acid) and EDTA is added (0.1g of EDTA for 25mg of  $ZrO_2$ ), followed 19g of crystal aluminum nitrate. The solution is extracted with mesityl oxide. Thorium is transferred to the aqueous phase by shaking the extract with water. Thorium is titrated with a standard solution of EDTA using xyrenol orange as an indicator, or determined by spectrophotometry with Arsenazo (580m $\mu$ ).

#### 要 旨

鉍石中のトリウム定量法として、容量法では EDTA が、比色法ではトリンまたはネオトロンがよく用いられる。しかし、これらの方法はジルコニウムによつて著しく妨害される。

筆者らは EDTA 共存のもとにメジチルオキシドで抽出することにより、ジルコニウムはトリウムから完全に分離されることを知つた。

したがつて試料を分解後トリウムを水酸化物として沈殿せしめ、これを硝酸に溶解し、酸度を調節した後 EDTA 共存のもとにメジチルオキシドで抽出し、EDTA による容量法またはネオトロンによる比色法で迅速にトリウムを定量することが可能となつた。

#### 1. 緒 言

鉍石中のトリウム分析法として多くの方法が報告されているが<sup>1)8)9)</sup>、核原料資源調査に伴なう試料のトリウム含量は高品位のものから微量のものまであり、このような試料を迅速に処理する適当な方法がない。したがつて筆者らは多種類の鉍石をできるだけ同一方法で迅速に処理することを目的として研究を行なつた。

従来鉍石中のトリウム分析法としては蓼酸を用いる重量法<sup>6)7)</sup>が一般に用いられている。しかし、この方法は、トリウムを沈殿させるときの pH 調節がむづかしく、生成させた沈殿を一夜放置する必要がある、分析所要時間が長くなる。また微量のトリウムは沈殿させることができないという欠点があつた。

EDTA による容量法<sup>10)</sup>は、簡単であるが、微量のジルコニウムの存在によつても終点の判定が不能となる。

\* 技術部

また微量のトリウム分析法としてはトリウム<sup>233</sup>またはネオトロン<sup>49</sup>による比色法が一般に用いられているが、この場合もジルコニウムにより著しい妨害をうける。

したがって容量法・比色法を用いる場合はジルコニウムを完全に分離する必要がある。

トリウムを他の元素より簡単に分離する方法としてメジチルオキシドによる抽出法<sup>6)</sup>がある。この場合ジルコニウム・バナジウム・ウランのほかビスマス・モリブデンなどもよく抽出される。しかし、抽出前に EDTA を加えておくと、ジルコニウム・ビスマスは相当の酸性であるにもかかわらず遮蔽され、メジチルオキシド層に移らないことを知った。ゆえに、EDTA を加えた後メジチルオキシドでトリウムを抽出する場合の条件について検討し、満足すべき結果を得た。

その結果、試料を分解した後、EDTA 共存のもとにメジチルオキシドによりトリウムを抽出し、以下トリウム含量に応じてネオトロンによる比色法、または EDTA による容量法を用いて比較的簡単にトリウムを定量することが可能となつたので報告する。

## 2. 試薬および装置

トリウム溶液：特級硝酸トリウムを用いた。

濃度は、メジチルオキシドによりトリウムを抽出し、EDTA による容量法で決定した。実験に際し適当にうすめて使用する。

ジルコニウム溶液：99.9%金属ジルコニウムを弗酸に溶解し、硫酸を加えて加熱し白煙を発生させる。10 mg  $ZrO_2/ml$  溶液とした。

硝酸アルミニウム洗浄溶液：硝酸 (15+85) 100ml に結晶硝酸アルミニウム 9 水塩 190 g を溶解する。

ネオトロン溶液：0.1%水溶液

アスコルビン酸溶液：10%水溶液、使用の都度調製する。

0.01 M・EDTA 標準溶液：エチレンジアミンテトラ醋酸 2 ナトリウム塩 (特級、同仁薬化製) を用いて調製し、酸化トリウム ("Specpure" Johnson, Matthey & Co. 製) を基準として標準した。

XO 指示薬：キシレノールオレンジ 0.1 g を 50%アルコール 100 ml に溶解する。

分光光度計：日立製 EPV-2 型, 50 mm 液槽。

pH 計：日立製 EHM-1 型

## 3. 分析方法

### 3.1 比色法

1) 試料 0.5 g を正確に白金皿にとり少量の水でうる

おす。

2) 弗酸 10 ml を加えて砂浴上でしばらく加熱した後、過塩素酸 5 ml を加えて分解を続け液量が 1 ml 位になるまで濃縮する。

3) 白金皿の内容は 300 ml ビーカーに移し塩酸 10 ml を加え、水で 100 ml にうすめた後加熱沸騰させ溶解する。しばらく静置した後過し塩酸 (1+100) で数回洗浄する。ロ液は保存する。

4) 不溶解残留物はニッケルルツボで灰化し、炭酸ナトリウム+過酸化ナトリウム (1+1) 4 g を加えて徐熱し、次第に熱を高めて数分間融解する。

5) ルツボごと 300 ml ビーカーに入れ 150 ml の水を加えて加熱抽出する。ルツボは水洗して除く。

6) 5 g の水酸化ナトリウムを加えて 2 分間沸騰させる。少し冷却した後ろ紙パルプを加えてろ過し温水酸化ナトリウム溶液 (1%) で数回洗浄する。

7) 沈殿はもとのビーカーに吹き落とし、ろ紙は温硝酸 (1+3) で洗浄する。硝酸 5 ml, 過酸化水素水 (30%) 1 ml を加えて全量を 50 ml にうすめ加熱沸騰させる。過酸化水素を分解した後ろ過し水で数回洗浄する。ロ液は保存する。

8) 操作 3 のロ液は水酸化ナトリウム溶液 (50%) を過量に加えて沸騰に近く加熱後ろ過し、温水酸化ナトリウム溶液 (1%) で数回洗浄する。

9) 沈殿はもとのビーカーに吹き落とし、ろ紙は温硝酸 (1+3) で洗浄する。硝酸 5 ml, 過酸化水素水少量を加えて全量 50 ml にうすめ加熱溶解する。

10) 保存していた操作 7 のロ液と合併し、アンモニア水を過量に加える。加熱することなく遠心沈殿管に移し遠心分離する。沈殿は水で 1 回洗浄する。

11) 硝酸 1 ml を加えて溶解し、次にアンモニア水を沈殿の生ずるまで滴下する。硝酸 1.5 ml を加えて沈殿を溶解し全量を 10 ml とする。

12) EDTA 0.1 g を加えて溶解後、硝酸アルミニウム 9 水塩 19 g を加えて加温溶解する。

13) 冷後、沈殿管の内容は 100 ml 分液ロートに移し、沈殿管は少量の硝酸アルミニウム洗浄溶液で洗い、洗液は分液ロートに加える。

14) メジチルオキシド 20 ml で沈殿管を洗い、分液ロートに加え、20 秒ふりまぜてトリウムを抽出する。

15) 水相は別の 100 ml 分液ロートに移し、メジチルオキシド 10 ml で 20 秒ふりまぜて抽出する。静置後水相は棄てる。

16) 溶媒相は合併し、硝酸アルミニウム洗浄溶液 20 ml を加え 20 秒ふりまぜて洗浄する。水相は棄てる。この

操作をさらに1度繰り返す。

17) 20 ml の水を加え 20 秒ふりまぜてトリウムを水相へ逆抽出する。水相は 50 ml メスフラスコへ移す。この操作をさらに1度繰り返す。

18) 水で正確に標線までうすめ、トリウム含量に応じて一定量 (10~100 $\gamma$  ThO<sub>2</sub>) を 50 ml ビーカーに分取し過塩素酸 2 ml を加えて砂浴上で蒸発乾固する。

19) 冷後、塩酸 (1+1) 少量を加えて溶解し湯浴上で塩酸臭のなくなるまで蒸発する。

20) 塩酸 (1+1) 1 ml 水少量を加えて加温溶解する。冷後、アスコルビン酸 (10%) 1 ml を加えてふりまぜ 50 ml メスフラスコにし、ネオトロン溶液 (0.1%) 2 ml を加え、水で正確に標線までうすめ、よくふりまぜる。

21) 溶液の一部を 50 mm 液槽にとり、別に塩酸、アスコルビン酸、ネオトロン溶液を試料の場合と同量とり 50 ml としたものを対照液とし、580 m $\mu$  で吸光度を測定する。

22) あらかじめ作製してある検量線を用いてトリウム含有率を算出する。

### 3.2 容量法

1) 3.1 の操作 1)~17) によりトリウムを抽出する。トリウムを抽出した水相は、300 ml ビーカーにうけ、100 ml にうすめる。

2) アスコルビン酸 (10%) 1 ml を加え、マグネチックスターラーでかきまぜながら、アンモニア水 (1+1) を沈殿の生ずるまで加える。

3) 硝酸 (1+10) を滴下して沈殿を溶解しさらに滴下を続け pH を 2 とする。

4) XO 指示薬数滴を加えた後 0.01 M EDTA 溶液で指示薬が純黄色となるまで滴定する。

5) EDTA 標準溶液消費量よりトリウム含有率を算出する。

## 4. 実験結果および考察

EDTA を加えてジルコニウム・ビスマスを遮蔽し、メジチルオキサイドによりトリウムを抽出する場合の条件について検討した。

### 4.1 EDTA のトリウムに対する影響

トリウム溶液一定量を取り、硝酸 1.5 ml を加えた後、全量を 10 ml とする。EDTA 0~0.5 g を加え、以下操作法に従い、トリウムを定量した結果を第 1 表に示す。

トリウムの抽出は、EDTA 0.1~0.2 g の存在によつて、影響されない。しかし、EDTA を多量に加えれば、

第 1 表 EDTA とトリウムの抽出量

EDTA 溶解量 (g)	ThO <sub>2</sub> 定量値 (g)	抽出率 (%)
0	0.0361	100
0.1	0.0361	100
0.2	0.0359	99
0.5	0.0357	98

ThO<sub>2</sub> 採取量: 0.0361 g

トリウムの抽出率も低下するので、あまり多量に加えることはよくない。

### 4.2 硝酸濃度

トリウム溶液一定量を取り、硝酸 0.5~3.0 ml を加えた後、全量を 10 ml とする。以下操作法に従い、トリウムを定量した結果を第 2 表に示す。

硝酸は、約 1.5 ml 加えればよく、正確なことは必要ない。

第 2 表 硝酸濃度の影響

硝酸濃度 検液 10 ml 中 (ml)	ThO <sub>2</sub> 定量値 (g)	抽出率 (%)
0.5	0.0519	99
1.0	0.0523	100
1.5	0.0524	100
2.0	0.0524	100
3.0	0.0520	99

ThO<sub>2</sub> 採取量: 0.0524 g

### 4.3 硝酸アルミニウムの濃度

トリウム溶液一定量を取り、硝酸 1.5 ml を加えた後、全量を 10 ml とする。EDTA 0.1 g、硝酸アルミニウム 9 水塩 5~19 g を加え、以下操作法に従い、トリウムを定量した結果を第 3 表に示す。

第 3 表 硝酸アルミニウムの影響

Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O 溶解量 (g)	ThO <sub>2</sub> 定量値 (g)	抽出率 (%)
5	0.0439	83
10	0.0519	99
15	0.0524	100
19	0.0524	100

ThO<sub>2</sub> 採取量: 0.0524 g

結晶硝酸アルミニウム9水塩は15g以上加えればよい。

4.4 EDTA によるジルコニウムの除去

トリウム・ジルコニウム・ビスマスの各溶液を適量とり、アンモニア水を加えて沈殿させ、遠心分離する。沈殿は硝酸に溶解し、アンモニア水で中和した後、硝酸1.5 mlを加え、全量を10 mlとする。適量のEDTAを加え、以下操作法に従い、トリウムを定量した結果を第4表に示す。

第4表 EDTAによるジルコニウムの除去

ThO <sub>2</sub> 採取量 (mg)	ZrO <sub>2</sub> 採取量 (mg)	B <sub>1</sub> 採取量 (mg)	FDTA溶解量 (g)	ThO <sub>2</sub> 定量値 (mg)	誤差 (mg)
36.1	5	—	0.1	36.0	-0.1
36.1	10	—	0.1	36.1	0
36.1	20	—	0.1	36.1	0
36.1	25	—	0.1	36.0	-0.1
36.1	30	—	0.1	ジルコニウム分離不完全	
36.1	50	—	0.2	36.1	0
36.1	100	—	0.5	36.0	-0.1
36.1	—	50	0.1	35.9	-0.2
36.1	—	100	0.2	36.0	-0.1
0.0	20	—	0.1	0.02	+0.02
0.1	20	—	0.1	0.10	0
0.5	20	—	0.1	0.49	-0.01
1.0	20	—	0.1	0.97	-0.03
0.5	50	—	0.2	0.49	-0.01
1.0	50	—	0.2	0.94	-0.06

ThO<sub>2</sub> 採取量: 1mg 以下のものは比色法による。

ジルコニウム・ビスマスは EDTA を加えて抽出することにより、完全に除去することができる。

ただし、EDTA 0.1g と結合する ZrO<sub>2</sub> の計算量は約 33 mg であるが、この場合には、EDTA 0.1g により遮蔽されるジルコニウムは ZrO<sub>2</sub> として約 25 mg である。したがってジルコニウムが多い場合には、この割合で、EDTA を加えねばならない。

5. 分析結果

3.2 により、モナズ石 (NBL. Analyzed Sample No. 7) を分析した結果を第5表に示す。

第5表 モナズ石分析結果

No	ThO <sub>2</sub> 定量値 (%)	平均 (%)	標準偏差
1	9.64	9.66	0.034
2	9.71		
3	9.65		
4	9.70		
5	9.68		
6	9.62*		
7	9.66*		

標準値: 9.65 %

\* ZrO<sub>2</sub> として 50 mg を加えて分析した。

(昭和35年7月稿)

文献

- 1) Grimaldi, F. S. et al. : Collected Papers on Methods of Analysis for Uranium and Thorium, U. S. Geol. Surv. Bull., 1006, 1954
- 2) Grimaldi, F. S. et al. : Thoron-tartaric Acid System for Spectrophotometric Determination of Thorium, Anal. Chem., Vol. 28, p. 812, 1956
- 3) 石橋雅義・東慎之助: トリウムの微量分析法, 分化, 3, 213, 1954
- 4) 石橋雅義・東慎之助: トリウムの微量分析法 (続報), 分化, 4, 14, 1955
- 5) 石橋雅義・東慎之助: トリウムの微量分析法 (第3報) 岩石中の微量トリウム比色分析法, 分化, 5, 135, 1956
- 6) Levine, H. & F. S. Grimaldi : Mesityl Oxide Extraction Method for Thorium Analysis, U. S. Geol. Surv. Bull., 1006, p.177, 1954
- 7) 日本工業規格: モナズ鉱の化学分析法, JIS M 8401, 1956
- 8) Rodden, C. J. & J. C. Warf : Analytical Chemistry of Manhattan Project, Chapter 2, p. 160, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 1950
- 9) Sandell, E. B. : Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3rd Ed. Interscience Publishers, nc., New York, 1959
- 10) 上野景平: キレート滴定法, p. 177, 南江堂, 1957