

化学課資料

152(2)

No. 20

トリウム鉍石中のトリウム分析法

地質調査所技術部化学課

昭和36年12月

トリウム鉱石中のトリウム分析法

関 根 節 郎
望 月 常 一

地質調査所技術部化学課

昭和36年12月

目 次

1. 総 論 -----	1
2. 分析方法 -----	2
2.1 重量法 -----	2
2.1.1 要 旨 -----	2
2.1.2 試薬および装置 -----	2
2.1.3 操 作 -----	3
2.2 容量法 -----	4
2.2.1 要 旨 -----	4
2.2.2 試薬および装置 -----	4
2.2.3 操 作 -----	5
2.3 吸光光度法 -----	6
2.3.1 要 旨 -----	6
2.3.2 試薬および装置 -----	6
2.3.3 操 作 -----	6
資 料 -----	8

1 総論

トリウムを含む鉱物は多数知られているが、一般にトリウムを含む鉱物は、希土類元素のほか、イットリウム、スカンジウム、チタン、ジルコニウム、ウラン、鉄、アルミニウム、カルシウム、ケイ酸、リン酸を含む場合が多い。トリウム鉱石として最も重要なものはモナズ石で、トリウム石(ThSiO_4)、方トリウム石($(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$)もあるが資源的にみて余り重要ではない。モナズ石は希土類元素、トリウムのリン酸塩を主成分とし、他に重鉱物、ケイ酸塩、鉄、アルミニウムなどを含み、トリウムの含有率は4~10% ThO_2 、希土類の含有率は60% RE_2O_3 くらいである。

トリウムの分析は、普通の元素からトリウムを分離することはもちろんであるが、このほかに鉱石に難溶性のものが多いこと、分析操作上トリウムと分離の困難な希土類、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、チタンなどと共存する場合が多いこと、トリウムの特殊試薬のないこと、などの理由からむずかしい部類に属するものとされている。

トリウムの定量法として重量法にはトリウムをシュウ酸塩²⁾³⁾⁴⁾、過酸化物⁵⁾⁶⁾、あるいはその他の有機酸塩⁷⁾⁸⁾⁹⁾として分離したのち、強熱して酸化トリウムとしてはかる方法が多く用いられる。またピクロロン酸塩¹⁰⁾、オキシソル¹¹⁾としてはかる方法もある。一般に重量法は分離操作に時間がかかるので多数の試料を処理するには余り適した方法ではない。容量法はトリウムの弱酸性溶液をモリブデン酸アンモニウム標準溶液で滴定する方法¹²⁾、モリブデン酸トリウムの沈殿をロ別し、塩酸に溶解しジョーンズ還元器で還元後、硫酸第二セリウム標準溶液で滴定する方法¹³⁾、ヨウ素酸トリウムの沈殿をロ別し、ヨウ化カリウムおよび塩酸に溶解し、遊離するヨウ素をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する方法¹⁴⁾、シュウ酸トリウムの沈殿をロ別し、硫酸に溶解し、過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する方法¹⁵⁾、トリウムのオキシソルを酸に溶解し、シュウ素酸カリウム標準溶液で滴定する方法¹⁶⁾などがあつた。従来の容量法は多数の試料を処理するのに良い方法ではあるが、重量法より精度がやや悪く、精度を上げるためには十分な前処理を必要とし、迅速性が失われるという欠点があつた。しかし最近ではEDTA標準溶液で滴定する方法¹⁷⁾、²¹⁾が多数研究され、金属指示薬の進歩とともに次第に有力な方法となり、現在では重量法に劣らない精度でトリウムを定量できるようになってきた。比色法はトリソ²²⁾²³⁾、ネオトロン²⁴⁾²⁵⁾、モーリン²⁶⁾、ケルセチン²⁷⁾、パラジメチルアミノアゾフェニルアルソン酸²⁸⁾ SPADNS²⁹⁾、その他の有機試薬を用いる方法が多数ある。用いる試薬により妨害元素は異なるが、一般にトリウムにより発色する試薬はジルコニウムとも同様に反応するので、

ジルコニウムを完全に除去する必要がある。

鉍石中のトリウム分析法として、すでにJ I Sが決定されているが、この方法は近く改正されることになっている。J I S原案作製委員会では、いろいろな方法について審議の結果 (1)陰イオン交換樹脂でトリウムを分離したのち、シュウ酸によりトリウムを沈殿させ、強熱して酸化トリウムとしてはかる重量法 (2)メジチルオキサイドでトリウムを抽出分離したのち、EDTA標準溶液で滴定する容量法の2法を改正原案とし、近くJ I Sトリウム分析方法専門委員会へ提案する予定となっている。

つぎに記載する方法はJ I S改正原案とほとんど同じものであるが、操作の1部に幾分の変更が加えられている。重量法として記載されている方法はトリウム・希土類元素の両者を求める場合に便利であり、容量法として記載されている方法はトリウムのみを必要とする場合に重量法より迅速に結果が得られる。

25)

なお重量法は東芝の提案により、容量法は筆者らの研究をもとに作製されたので、筆者らの研究結果の1部を資料中に付記した。

微量のトリウムの分析法はJ I Sとして規定されたものはない。ここにしるす吸光光度法は、EDTA共存のもとにメジチルオキサイドでジルコニウムを分離すると同時に、トリウムを抽出する筆者らの方法とネオトロンによる吸光光度法を組み合わせたものである。

2 分析方法

2.1 重量法

2.1.1 要 旨

試料をフッ化水素カリウムで分解したのち、フッ化水素酸に溶解し、生じたフッ化物の沈殿を硫酸で処理して硫酸塩溶液に変える。これを陰イオン交換樹脂カラムに通してトリウムを吸着させ、ついで塩酸で溶離し、この溶離液にシュウ酸を加えてトリウムを沈殿させ、これを強熱してはかり酸化トリウムとして定量する。

2.1.2 試薬および装置

フッ化水素カリウム；1級～特級。 亜硫酸ナトリウム溶液(10%)。硫酸(1+3600)；N/10硫酸を10倍にうすめる。 強塩基性イオン交換樹脂；分析用(74～147μ)IRA400またはCG400。 イオン交換樹脂カラム；付図。

遠心沈殿器

遠心沈殿管；透明プラスチック製

2.1.3 操 作

細粉試料 注1) 0.5 g を白金ザラ(容量100 ml)にはかりとり、フッ化水素カリウム5 gを加え、砂浴上でおだやかに熱して揮発分を十分に追い出したのち、透明な融成物が得られるまで強熱して融解する。冷却後フッ化水素酸10 mlと水60 mlを加え、プラスチック棒で融塊をつぶしながら湯浴上で約20分間温浸する。冷却後、白金ザラの内容をプラスチック製遠心沈殿管(容量100 ml)に移し、遠心分離する。注2)上澄み液を除去し、フッ化水素酸(2+100)20 mlを加えて洗浄する。3~4回洗浄したのち、沈殿を少量の水でもとのサラに洗い戻し、硫酸(1+1)3 mlを加えて硫酸白煙の発生するまで加熱し、冷却後、水約50 mlを加えて溶解し、ビーカー(容量300 ml)に移す。液量を約150 mlにうすめ、水酸化ナトリウム20 gを加えて約5分間沸騰させる。全容を約200 mlにうすめたのち、ろ過し、温水で洗浄する。硫酸(1+9)10 mlを熱して注3)少量づつろ紙上より注いで沈殿を溶解し、溶液はもとのビーカーに受ける。この溶液を再びろ紙上より注ぎ、ついで水で洗浄する。ろ液はビーカー(容量100 ml)に受け、亜硫酸ナトリウム溶液(10%)0.5 mlを加えてセリウムを還元したのち、アンモニア水を加えてpH 2.0~2.3に調節する。注4)この溶液を陰イオン交換樹脂カラム注5)に毎分1~2 mlの流速で流し、硫酸(1+3600)5 mlづつで5~6回ビーカーを洗浄してカラムに注ぐ。さらに硫酸(1+3600)150 mlをカラムに流す。注6)受器をビーカー(容量300 ml)にかえ、塩酸(1+1)30 mlを、つぎに塩酸(1+10)100 mlを毎分2~3 mlの流速で流す。流出液にアンモニア水を微アルカリ性となるまで加え、2~3分間沸騰させる。沈殿をろ別し、温アンモニア水(1+100)で数回洗浄する。沈殿を少量の水でもとのビーカーに戻し、塩酸(1+2)30 mlを加え、加熱して溶解する。液量を約80 mlにうすめ、シュウ酸10 gを加え、1~2時間加温したのち1夜放置する。沈殿をろ別し塩酸酸性シュウ酸溶液で数回洗浄する。注7)沈殿とろ紙をルツボに移し、熱して灰化したのち1時間強熱する。冷却後重量をはかる。次式により酸化トリウムの百分率を算出する。

$$\text{酸化トリウム}(\%) = \frac{\text{沈 殿}(g)}{\text{試 料}(g)} \times 100$$

注1 ケイ酸の多い試料は、あらかじめフッ化水素酸10 mlを加えて、湯浴上で蒸発乾固したのち、フッ化水素カリウム5 gを加えて以下本文に従って操作する。

注2 遠心沈殿器を使用しない場合は、フッ化物沈殿をろ紙5種C(7 cm)を用いて

別し、フッ化水素酸(2+100)で洗浄する。沈殿はもとのサラに洗い戻し、硫酸(1+1)3mlを加えて硫酸白煙の発生するまで加熱し、冷却後、水50mlに溶解する。ロ紙はビーカー(容量100ml)に移し、硫酸5ml硝酸10mlを加えてフタをして硫酸白煙が発生するまで加熱し、冷却後、水約10mlを加えて溶解する。2つの溶液は合併し約150mlにうすめ、水酸化ナトリウム20gを加えて以下本文に従って操作する。

注3 温度が高いとかえって沈殿を生ずる恐れがある。

注4 この時の液量は50~60mlが適当である。

注5 強塩基性樹脂(74~147μ)(分析用)のφ18×1000mmのカラムを標準とし、これに硫酸を加えてpH2.0~2.5にした硫酸ナトリウム溶液(5%)150mlを流したのち、さらに硫酸(1+3600)100mlを流してから用いる。

注6 この際の流出液は全希土類元素の定量に使用することが出来る。

注7 シュウ酸5gを水150mlに溶解し、塩酸10mlを加えたのち、水で250mlにうすめる。

2.2 容 量 法

2.2.1 要 旨

試料をフッ化水素カリウムで分解したのち、フッ化水素酸に溶解し、生じたフッ化物の沈殿を硫酸で処理して硫酸塩溶液に変える。この溶液を水酸化アンモニウム^水で処理し、沈殿を硝酸に溶解し、硝酸アルミニウム、EDTAを加えたのち、メジチルオキサイドでトリウムを抽出する。水で逆抽出したのち、キシレノールオレンジを指示薬として、0.01M EDTA標準溶液で滴定してトリウムを定量する。

2.2.2 試薬および装置

フッ化水素カリウム；1級~特級 結晶硝酸アルミニウム；1級

硝酸アルミニウム溶液；硝酸(15+85)10mlに結晶硝酸アルミニウム19gを溶解する。この場合液量は約20mlとなる。

メジチルオキサイド；1級

アスコルビン酸溶液(10%)；使用の時につくる。

キシレノールオレンジ溶液；キシレノールオレンジ0.1gを水100mlに溶解する。

EDTA溶液(10%)；EDTA10gを水100mlに溶解する。

0.01M EDTA標準溶液

遠心沈殿器

遠心沈殿管；透明プラスチック製，ガラス製の2種類

振とう器

PHメーター

電磁攪拌器

2.2.3 操作

2.1 重量法に準じて操作し，フッ化物を硫酸で処理して得た溶液の液量を約100 mlにうすめたのち，過酸化水素水（30%）0.5 mlを加え，つぎにアンモニア水をアルカリ性となるまで加え，数分間しゃ沸する。冷却後，ガラス製遠心沈殿管（容量100 ml）に移し，遠心分離する。上澄ミ液を除去したのち，硝酸0.5~1 mlを加えて沈殿を溶解し，つぎにアンモニア水を沈殿が生じるまで滴加し，ふたたび硝酸1.5 mlを加えて沈殿を溶解する。液量を約10 mlとしたのち，硝酸アルミニウム1.9 g（注8）EDTA溶液（10%）1 mlを加えて加熱溶解する。冷却後，溶液を分液漏斗（容量100 ml）に移し，遠心沈殿管をメジチルオキサイド20 mlで洗い，分液漏斗に加える。約1分間ふりまぜたのち静置し，水相は別の分液漏斗に移し，メジチルオキサイド10 mlでふたたび抽出する。2回の抽出を終った水相は棄却し，メジチルオキサイド相は合併し，硝酸アルミニウム溶液20 mlずつで2回，1分間ふりまぜて洗浄する。つぎに水20 mlを加え約1分間ふりまぜたのち静置し，水相をビーカー（容量300 ml）に移す。この操作をさらに1回行なったのち，メジチルオキサイド相は棄却する。2回の水相は合併し約100 mlにうすめたのち，アスコルビン酸溶液（10%）1 mlを加え，少量の沈殿が生ずるまでアンモニア水（1+1）を滴加し，（注9）つぎに硝酸（1+10）を滴加してpHを2.0（注10）とする。キシレノールオレンジ指示薬数滴（注11）を加え，0.01M EDTA標準溶液で滴定する。指示薬の色が桃赤色より純黄色となる点を終点とし，酸化トリウムの含有率を次式により算出する。

$$\text{酸化トリウム (\%)} = \frac{0.00264 \times f \times 0.01M \text{ EDTA標準溶液使用量 (ml)}}{\text{試料 (g)}} \times 100$$

注8 硝酸アルミニウム飽和溶液のpHは約2であるが，市販の硝酸アルミニウムのなかにはpHが中性に近くなるものがある。このようなものはトリウム抽出時の酸度を変えるので使用できない。

注9 アンモニア水を滴加してpHを2.0としてもよいが本文のようにした方がpHの調節が容易である。

注10 ガラス電極pHメーターを使用し、pHを2.0±0.2に調節しなければならない。

注11 キシレノールオレンジ指示薬はアルコール溶液でもよいが水溶液の方が呈色が強い。

2.3 吸光度法

2.3.1 要 旨

試料を過酸化ナトリウムで融解したのち水で抽出する。沈殿を過塩素酸、フッ化水素酸で処理し、残サを水に溶解したのちアンモニア水で中和し遠心分離する。沈殿を硝酸に溶解し、硝酸アルミニウム、EDTAを加えたのちメジチルオキサイドで抽出する。トリウムを水で逆抽出し、過塩素酸、塩酸で処理したのちネオトロンで発色させトリウムを定量する。

2.3.2 試薬および装置

結晶硝酸アルミニウム；1級

硝酸アルミニウム溶液；硝酸(15+85)10mlに結晶硝酸アルミニウム1.9gを溶解する。この場合液量は約20mlとなる。

メジチルオキサイド；1級

ネオトロン溶液(0.5%)；ネオトロン0.5gを水に溶解して100mlとする。

アルミナルツボ

遠心沈殿器

分光光電光度計

5cmセル

2.3.3 操 作

試料0.5gをアルミナルツボにはかりとり、炭酸ナトリウム2g、過酸化ナトリウム4gを加えて徐々に温度を上げて数分間融解を行なう。冷後、水を加えて溶解し、ルツボは水洗して除き、水酸化ナトリウム5gを加えて数分間煮沸する。液量を200mlにうすめ

たのちろ過し温水酸化ナトリウム溶液(1%)で洗浄する。沈殿を白金ザラに移し、口紙を少量の過塩素酸(1+3)で洗い、過塩素酸3ml、フッ化水素酸5mlを加えて砂浴上で加熱し、十分白煙を発生させる。注12) 冷後水を加えて溶解し遠心沈殿管に移し、アンモニア水をアルカリ性となるまで加えたのち遠心分離する。上澄み液を除去したのち、硝酸0.5~1mlを加えて沈殿を溶解し、つぎにアンモニア水を沈殿の生じるまで滴加し、ふたたび硝酸1.5mlを加えて沈殿を溶解する。液量を約10mlとしたのち、硝酸アルミニウム19g、注8) EDTA溶液(10%)1mlを加えて加熱溶解する。冷後、溶液を分液漏斗(容量100ml)に移し、遠心沈殿管をメジチルオキシド20mlで洗い、分液漏斗に加える。約1分間ふりまぜたのち静置し、水相は別の分液漏斗に移しメジチルオキシド10mlでふたたび抽出する。有機相を合併し硝酸アルミニウム溶液20mlづつで2回、約1分間ふりまぜて洗浄する。水20mlを加えて約1分間ふりまぜ、トリウムを水相に逆抽出する。水20mlを加えてふたたび逆抽出を行ない、逆抽出した水相をメスフラスコ(容量50ml)に移し、水で標線までうすめ、よくふりまぜる。この溶液の一定量(10~50 μ g ThO₂)をピーカー(容量100ml)に分取し、過塩素酸1mlを加えて砂浴上で完全に蒸発乾固する。冷却後塩酸1mlを加えて湯浴上で蒸発乾固する。塩酸注13)(1+1)を正確に1ml、水少量を加えて少し加温して残さを溶解したのち冷却する。ネオトロン溶液(0.5%)2mlを正確に加えてメスフラスコ(容量50ml)に移す。水で標線までうすめ、よくふりまぜる。この溶液の一部を5cmセルにとり、塩酸(1+1)1ml、ネオトロン溶液(0.5%)2mlを50mlにうすめたものを対照液として波長580m μ で吸光度を測定し、空実験値を差引いたのち、あらかじめ作ってある検量線を注14)もちいてトリウム含有率を算出する。

注12) フッ化水素酸処理を行なわないと、メジチルオキシド抽出を行なう時に、ケイ酸が析出して乳濁液となり抽出不能となる。

注13) ネオトロンによるトリウムの発色は、酸度の影響をかなり受けるので正確に加える必要があり、比色用として別に保存しておく。

注14) 検量線の作り方。硝酸トリウム標準溶液注15)からThO₂として10~50 μ gの間の各種液量を正確にとり、塩酸(1+1)1ml、ネオトロン溶液(0.5%)2mlを正確に加え、メスフラスコ(容量50ml)に移し、水で標線までうすめ、よくふりまぜる。この吸光度を測り、トリウム量と吸光度の関係線を作り、これを検量線とする。

注 15 特級硝酸トリウム $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 1 g を水に溶解し、硝酸 5 ml を加えたのち、500 ml とする。容量法または重量法により標定する。この溶液の 1 ml は ThO_2 約 1 mg を含む。

資 料

重 量 法

1. 本法は R. A. Nagle, T. K. S. Murthy の方法³⁰⁾をもととし、改良を加えたものである。
2. モナズ石の分解には硫酸がもっともよく使われている。過塩素酸による方法もあるが、試料を十分に粉碎し、長時間加熱しないと分解不十分となる恐れがある。酸に難溶性の鉱石の分解には、フッ化水素カリウムで融解する方法以外に、水酸化カリウムで融解する方法、過酸化ナトリウムで融解する方法、フッ化ナトリウム+ピロ硫酸カリウムで融解する方法などがある。
3. トリウムを他の元素から分離する方法としては、シュウ酸がもっともよく用いられている。しかしジルコニウム、チタン、ニオブなどを含む鉱石を分解した時、これらが加水分解を起せば必ずトリウムと共に沈降するので、加水分解物を別し、ピロ硫酸カリウムで融解し、ふたたびシュウ酸で処理しなければならない。

これに反し、フッ化水素酸は、上記のような加水分解物を溶解し、シュウ酸によるよりも所要時間が少なく、少量のトリウムも完全に沈降させることができる点ですぐれている。

4. 強塩基性陰イオン交換樹脂にトリウムを吸着させる場合、溶液の pH は 2.0 ~ 2.5 に調節しなければならない。pH が 1 になればトリウムの吸着は不十分となり、pH が 3 になればトリウムが沈降する。

100 mg の Be^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , など は妨害しないが、50 mg の Fe^{3+} は幾分吸着されトリウムを溶離する場合、トリウムと共に溶出してくる。

溶離剤は 2 N 塩酸、硝酸、過塩素酸がよい。³¹⁾

容 量 法

1. EDTA 標準溶液でトリウムを滴定する場合、キンレノールオレンジ¹⁹⁾、ピロカテコ

ールバイオレット, 17) トリン, ネオトリン, その他多数の金属指示薬が使われている。しかしジルコニウムは, これらの指示薬に対し, トリウムと同様に反応し妨害となる。従って容量法によりトリウムを定量する場合には, ジルコニウムを完全に除去しておく必要がある。

筆者は, EDTA 共存のもとにメジチルオキサイドでトリウムを抽出し, ジルコニウムと完全に分離出来ることを知った。つきにその抽出条件について検討した結果を簡単に記すこととする。

(i) EDTA のトリウム抽出に対する影響

硝酸トリウム溶液一定量を取り, 硝酸 1.5 ml を加えたのち, 全量を 1.0 ml とし, EDTA 0 ~ 0.5 g を加え, 以下本文に従いトリウムを定量した。その結果を第 1 表に示す。

第 1 表 EDTA のトリウム抽出に対する影響

EDTA 共存量 (g)	ThO ₂ 定量値 (mg)	抽出率 (%)
0	36.1	100
0.1	36.1	100
0.2	35.9	99
0.5	35.7	98

ThO₂ 採取量 : 36.1 mg ThO₂

EDTA 0 ~ 0.2 g の存在によって, メジチルオキサイドによるトリウムの抽出は影響されない。

(ii) 硝酸濃度の影響

硝酸トリウム溶液一定量を取り, 硝酸 0.5 ~ 3.0 ml を加えたのち, 全量を 1.0 ml とし, 以下本文に従いトリウムを定量した。その結果を第 2 表に示す。

第 2 表 硝酸濃度の影響

硝酸濃度 検液 1.0 ml 中 (ml)	ThO ₂ 定量値 (mg)	抽出率 (%)
0.5	51.9	99
1.0	52.3	100
1.5	52.4	100
2.0	52.4	100
3.0	52.0	99

ThO₂ 採取量 : 52.4 mg ThO₂

従って硝酸は1.0~2.0 ml存在すればよく厳密な必要はない。

(iii) 硝酸アルミニウムの濃度

硝酸トリウム溶液の一定量を取り、硝酸1.5 mlを加えたのち、全量を1.0 mlとし、硝酸アルミニウム5~1.9 gを加え、以下本文に従いトリウムを定量した。その結果を第3表に示す。

第3表 硝酸アルミニウムの影響

Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O 溶解量 (g)	ThO ₂ 定量値 (mg)	抽出率 (%)
5	43.9	83
1.0	51.9	99
1.5	52.4	100
1.9	52.4	100

ThO₂ 採取量 : 52.4 mg ThO₂

塩析剤として加える硝酸アルミニウムは1.5 g以上加えればよい。

(iv) トリウムとジルコニウム、ビスマスの分離。

トリウム、ジルコニウム、ビスマスの各溶液を適当量とり、アンモニア水を加えて遠心分離する。少量の硝酸に沈殿を溶解し、アンモニア水で中和したのち硝酸1.5 mlを加え、全量を1.0 mlとする。EDTA, 0.1~0.5 gを加えたのち以下本文に従いトリウムを定量する。その結果を第4表に示す。

ジルコニウム、ビスマスは、pH1でもEDTAと反応するが、EDTA共存のもとにメジチルオキシドで抽出して、トリウムと分離することができる。EDTA, 0.1 gと結合するZrO₂の計算量は約33 mgであるが、この場合EDTA 0.1 gでマスクングできるZrO₂の量は約25 mgである。

(v) 陰イオンの影響

硝酸トリウム溶液に一定量の塩を加え、さらに硝酸1.5 mlを加えたのち、全量を1.0 mlとし、以下本文に従いトリウムを定量した。その結果を第5表に示す。

第4表 トリウムとジルコニウム、ビスマスの分離

ThO ₂ 採取量 (mg)	ZrO ₂ 採取量 (mg)	Bi 採取量 (mg)	EDTA 溶解量 (g)	ThO ₂ 定量値 (mg)	誤差 (mg)
36.1	5	—	0.1	36.0	-0.1
〃	10	—	0.1	36.1	0.0
〃	20	—	0.1	36.1	0.0
〃	25	—	0.1	36.0	-0.1
〃	30	—	0.1	ジルコニウム分離不完全	
〃	50	—	0.2	36.1	0.0
〃	100	—	0.5	36.0	-0.1
〃	—	50	0.1	35.9	-0.2
〃	—	100	0.2	36.0	-0.1

第5表 陰イオンの影響

共存塩類	塩類採取量 (g)	ThO ₂ 定量値 (mg)	誤差 (mg)
K ₂ SO ₄	1	44.5	0.0
KCl	1	44.5	0.0
Na ₂ HPO ₄	1	44.3	-0.2
Na ₂ HAsO ₄	1	44.5	0.0

ThO₂ 採取量：44.5 mg ThO₂

トリウムの抽出は、この程度の陰イオンの存在によって、影響されない。フッ素イオンも硝酸アルミニウムによってマスクングされるので影響ない。

2. キシレノールオレンジを指示薬としてEDTA標準溶液で滴定する場合のpH.

硝酸トリウム溶液の一定量を取り100 mlにうすめ、アスコルビン酸0.1 gを加え、アンモニア水を沈殿が生じ始めるまで加え、つぎに硝酸(1+10)を滴加して所定のpHに調節する。キシレノールオレンジ指示薬数滴を加えたのち、0.01 M EDTA標準溶液で滴定する。その結果を第6表に示す。

第6表 トリウム滴定時のpH

滴定時のpH	0.01 M EDTA標準溶液 使用量 (ml)	備 考
1.5	?	終点不明
1.8	6.65	
2.0	6.65	
2.2	6.65	
2.5	6.50	かきまぜていれば 着色してくる

0.01 M EDTA標準溶液計算量：6.65 ml

従ってトリウムをEDTAで滴定する場合pHを正確に調節する必要がある。

3) 各種有機溶剤によるトリウムの抽出³¹⁾

硝酸(15+85)に硝酸トリウムを溶解し、この溶液5 mlを取り、硝酸アルミニウム9.5 gを加えて溶解し、10 mlの有機溶剤で1回だけトリウムを抽出し、有機相を硝酸アルミニウム溶液10 mlで1回洗浄する。この場合のトリウムの抽出率は第7表の如くである。

4) メジチルオキサイドにより抽出される金属³²⁾

硝酸(15+85)10 mlに金属塩類を溶解し、硝酸アルミニウム19 gを加えて溶解する。これを20 mlのメジチルオキサイドで1回抽出し、有機相を硝酸アルミニウム溶液20 mlで1回洗浄する。有機相を蒸発乾固して、残留物中の金属を定量した結果は第8表の如くである。(EDTAを共存せしめれば、ジルコニウム、ビスマスは抽出されなくなる。)

第7表 Extraction of thorium nitrate by an equal
volume of various organic solvents ³¹⁾

Solvent	Thorium extracted (%)	Solvent	Thorium extracted (%)
Amyl acetate	40	Methyl propionate	45
Benzyl acetate	30	Amylene dichloride	< 1
n-Butyl n-butylate	< 1	Anisol	< 1
Isobutyl crotonate	< 1	n-Butyl ether	35
n-Butyl lactate	>99.9	2.5 dimethyl furan	< 1
Isobutyl propionate	< 1	Ether	35
Cyclohexyl acetate	32	Cyclohexanone	92
β -Ethoxy ethyl acetate	80	Cyclopropyl methyl ketone	>99.9
Ethyl acetate	45	Methyl n-amyl ketone	90
Ethyl butylate	35	Methyl cyclohexanone	96
Methyl benzoate	< 1	mesityl oxide	>99.9

第8表 Extraction of different elements by an
equal volume of mesityl oxide ³²⁾

Salt	Weight of element taken (g)	Amount extracted (g)	Method of test
Calcium nitrate	0.1	none	Oxalate
Beryllium nitrate	0.1	0.000008 BeO	Fluorimetric-quinizarin
Magnesium nitrate	0.1	none	NaOH precipitate
Zirconyl nitrate	0.1	0.074ZrO ₂	Evaporation of solvent and Ignition of residue

Aluminium nitrate	1.36	0.004 Al ₂ O ₃	Do.
Neodymium ammonium nitrate	0.05	none	No precipitate with HF
Cerous ammonium nitrate	0.05	0.0008 CeO ₂	NaOH-H ₂ O ₂
Ceric sulfate	0.05	0.0008 CeO ₂	NaOH-H ₂ O ₂
Lanthanum nitrate	0.05	none	No precipitate with HF
Yttrium nitrate	0.025	0.0024 Y ₂ O ₃	HF; NaOH-H ₂ O ₂ followed by NH ₄ OH; also spectrographic
Titanium nitrate	0.05	0.00016 Ti O ₂	H ₂ O ₂
Manganous nitrate	0.05	0.0002 MnO	KIO ₄
Ammonium metavanadate	0.05	0.008 V ₂ O ₅	H ₂ O ₂
Cobaltous nitrate	0.05	0.00004 Co	NH ₄ CNS-acetone
Ferric nitrate	0.05	0.002 Fe	KCNS
Uranyl nitrate	0.0500	0.0500 U	Zinc reduction and KMnO ₄ titration
Cupric nitrate	0.05	0.0004 CuO	Ammonia blue color
Zinc nitrate	0.05	0.0002 ZnO	Spectrographic
Nickelous nitrate	0.05	none	Dimethylglyoxime
Sodium molybdate	0.05	none	Sn Cl ₂ -KCNS
Stannous chloride	0.025	0.0004 SnO ₂	Spectrographic
Barium nitrate	0.05	none	No BaSO ₄ precipitate
Lead nitrate	0.05	none	No PbS precipitate
Indium nitrate	0.05	0.002 In	Spectrographic
Chloroplatinic acid	0.05	0.004 Pt	Reduction with formic acid

文 献

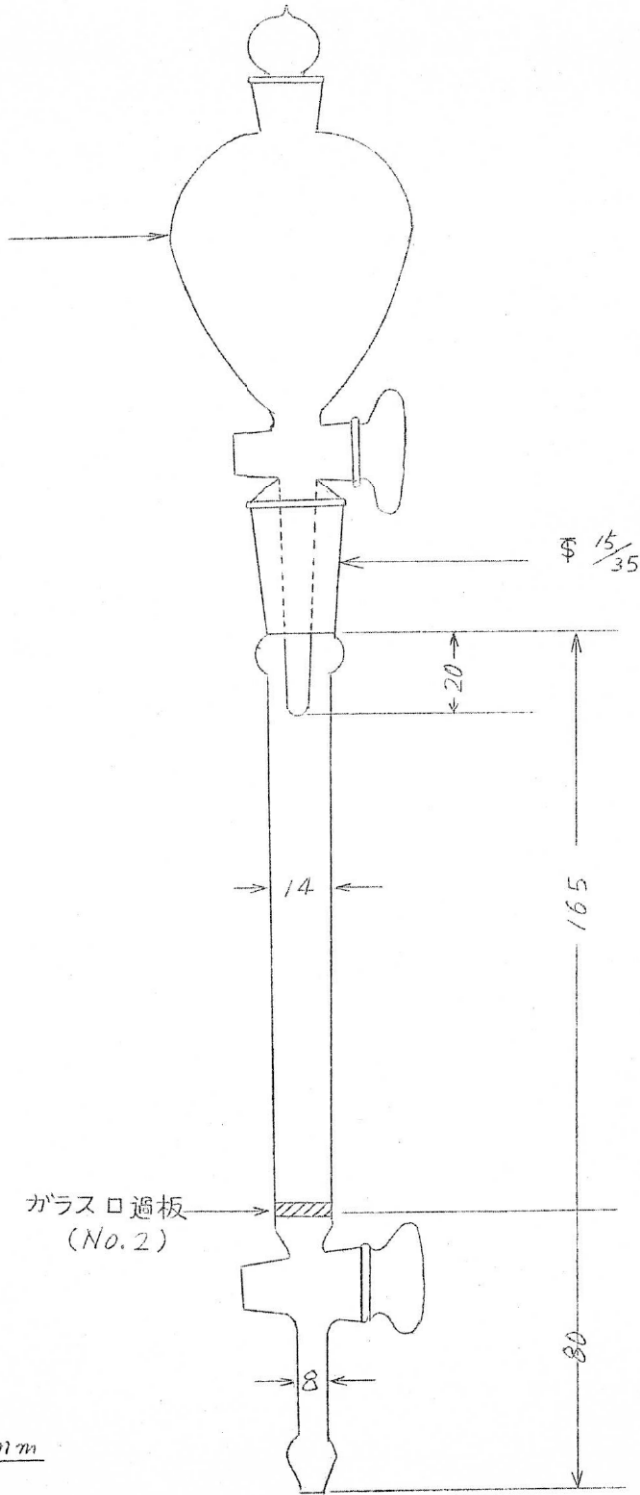
- (1) 地質調査所：“ウラン・トリウム含有鉱物一覽表”地質調査所ウラン資料/6.7
- (2) 加藤虎郎：“標準分析法”p747(1928)(丸善)
- (3) C. J. Rodden, J. C. Warf：“Analytical Chemistry of the Manhattan Project”p197(1950)(Mc Graw-Hill Co.)
- (4) H. Levine, F. S. Grimaldi:U. S. geol. Bull. No1006 p177(1954)
- (5) C. J. Rodden J. C. Warf：“Analytical Chemistry of the Manhattan Project”p193(1950)

- (6) F. S. Grimaldi, C. M. Warshaw: U. S. Geol. Bull. **61** 1006 p169
(1954)
- (7) J I S M 8401 (1956) モナズ鉱の化学分析法
- (8) J. Clinch, E. A. Simpson: Analyst **82** 258 (1957)
- (9) 日本化学会編: "実験化学講座 **61** 5 分析化学(下)" p 436 (1958)
- (10) 内藤多喜夫: "有機試薬による分析法" p 262 (1948) (広川書店)
- (11) Welcher: "Organic Analytical Reagents" Vol. 1. p310
(1948) (D. Van Nostrand Co. Inc. .)
- (12) F. J. Metzger, F. W. Zons: Ind. Eng. Chem, **4** 493 (1912)
- (13) C. V. Banks, H. Diehl: Ind. Eng. Chem, Anal. Ed., **19** 222
(1947)
- (14) C. J. Rodden, J. C. Warf: "Analytical Chemistry of the
Manhattan Project" p186 (1950)
- (15) 川垣恭三: 日化 **77** 1459 (1956)
- (16) C. J. Rodden J. C. Warf: "Analytical Chemistry of the
Manhattan Project" p187 (1950)
- (17) 原 信, 北原三郎: 科学研究所報告 **33** 343 (1957)
- (18) 上野景平: "キレート滴定法" p177 (1957) (南江堂)
- (19) J. Körbil: Analyst, **45** 102 (1956)
- (20) S. K. Datta: Anal Chim Acta, **16** 115 (1957)
- (21) S. Hara, S. Kitahara: Z. Anal Chem., **165** 208 (1959)
- (22) 石橋雅義, 東慎之助: 分化, **3**, 213 (1954)
- (23) M. H. Fletcher, F. S. Grimaldi, L. D. Jenkins: Anal Chem.,
29, 963 (1957)
- (24) 石橋雅義, 東慎之助: 分化, **4**, 14 (1955)
- (25) 関根節郎, 望月常一: 地質調査所月報, **12** 31 (1961)
- (26) E. B. Sandell: "Colorimetric determination of Traces
of Metals" p849 (1959) (Interscience publishers Inc.,)
- (27) O. Menis, D. R. Manning, G. Goldstein: Anal Chem **29** 1427
(1957)

- (28) F. S. Grimaldi, J. G. Fairchild:U. S. geol. Bull. No.1006,
p 142 (1954)
- (29) G. Banerjee:Anal Chim Acta., 16.56 (1957)
- (30) R. A. Nagle, T. K. S. Murthy:Analyst, 84.37(1959)
- (31) H. Levine, F. S. Grimaldi:U. S. Geol. Bull. No.1006,
p 178 (1954)
- (32) H. Levine, F. S. Grimaldi:Ibid., p 180 (1954)

付 図

分液漏斗
(容量 200 ml)



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年から行っているが、
今後は、発行順に番号を付けると共に、三桁の数字でもって分類を行い、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，ヨウ素原料
- 4 鉱物
- 5 水（工業用水，温泉，ガス水など）
- 6 石炭，ガス

昭和36年12月（第2版）

地質調査所技術部化学課

川崎市久本町 135

