

化学課資料

151(2)

No 30

鉍石中のウラン分析法

(陰イオン交換法)

地質調査所技術部化学課

昭和39年12月



鉍石中のウラン分析法

(陰イオン交換法)

望 月 常 一

地質調査所技術部化学課

昭和39年12月

目 次

1. 緒 論	1
2. 分 析 法	1
2.1 要 旨	1
2.2 試薬および装置	1
2.3 操 作	2
3. 資 料	3

1 緒 言

ウランが原子燃料として開発されて以来ウラン分析法の研究は盛んに行なわれ、今までに発表された研究報告はばく大な数に達している。しかし今日をおつぎつぎに新しい分析法が発表される状態である。昭和35年に鉱石中のウラン分析法として化学課資料151、152を作製したが、現在ではこの当時とかなり違った方法を採用している部分もある。とくにウラン含有率2%以下の場合の分析方法は化学課資料151に記載した方法とは全く違った方法を採用しているので、ここにその方法を述べることにする。

従来の方法は、ウランを硝酸塩としTBPで抽出したのち水酸化ナトリウム—過酸化水素による吸光光度法で定量するもので、現在JIS⁽¹⁾となっているが、トリウム、希土類元素などが存在する場合、これら元素の分離操作を必要とした。現在採用している方法は、ウランを硫酸塩とし陰イオン交換樹脂を用いて他のイオンと分離したのち水酸化ナトリウム—過酸化水素による吸光光度法で定量するものである。この方法は、試料溶液を陰イオン交換カラムに通すだけでウランと他のイオンを分離することができるので、操作が非常に簡単で再現性もよく大量の試料を処理するのに適している。

2 分析法

この方法は U_3O_8 2%以下の試料に適用する。

2.1 要 旨

試料を王水で分解したのち、硫酸塩に変え、不溶解残留物を分離する。つぎにアスコルビン酸を加え、鉄などを還元し、アンモニア水または硫酸でpHを1.0~1.5に調節する。つぎに硫酸形陰イオン交換カラムに通してウランを吸着させ、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光度法でウランを定量する。

2.2 試薬および装置

陰イオンを交換樹脂：アンバーライト00-400を3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図に示すカラムに上記の樹脂を5cmの高さに詰める。

ウラン標準溶液：硝酸ウラニル6水塩 $[UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 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。

硫酸第二セリウム滴定法により濃度を決定する。(1)

過塩素酸溶液(1モル)：過塩素酸(60%)108mlを水で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～特級のものを用いる。

分光光度計：日立製EPV-2型、10mm、50mm液ソウ。

pH計：日立製EPM-1型。

2.3 操 作

- (1) 試料^(註1) 1gを正確にビーカー(容量300mℓ)にとる。
 - (2) 王水20mℓを加え、加熱して分解する。これに硫酸(1+1)5mℓを加え、加熱して硫酸白煙を発生させ、残留物がわずかに湿っている程度まで濃縮する。^(註2)
 - (3) 冷却したのち、水約50mℓを加えて5分間煮沸する。
 - (4) 少量の口紙バルブを加えて口過し、^(註3) 硫酸(1+100)で洗浄する。
 - (5) 口液を冷却したのち、アスコルビン酸0.2g^(註4)を加えて溶解し、水で全量を約150mℓにうすめる。
 - (6) アンモニア水(1+1)または硫酸(1+1)を滴加してpHを1.0～1.5とする。
 - (7) 溶液を陰イオン交換カラム上の分液ロートに入れ、ビーカーを少量の水で洗浄し分液ロートに加える。毎分5mℓ以下の流速でカラムに流す。
 - (8) 分液ロートを10～20mℓの水で洗浄したのち、水100mℓを流してカラムを洗浄する。
 - (9) 分液ロートに過塩素酸(1モル)50mℓを加え毎分3～4mℓの流速で流し、溶出液を100mℓメスフラスコに受ける。
 - (10) これに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。
 - (11) 乾燥口紙で口過し、口液の一部を^(註5) 10mm液ソウにとり、水を対照液として波長380mμで吸光度を測定する。
 - (12) あらかじめ作つてある検量線^(註6)を用いてウラン含有率を算出する。
- (註1) 試料が有機物を含む場合は、試料を磁製ルツボにはかりとり、約600℃で20分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。
- (註2) 残留物が湿っている程度までにし、完全に乾固してはならない。
- (註3) 試料が酸で分解不完全の場合は、つぎのように処理する。不溶解残留物をニッケルルツボ(容量30mℓ)にとり灰化したのち、5倍量の水酸化カリウムを加え、以下螢光法⁽²⁾により処理する。

(注4) 試料が多量の鉄などを含む場合はこれら還元するに充分なアスコルビン酸を加える。

(注5) 試料の U_3O_8 含有率0.1%以下の場合は50mm液ソウを用いる。

(注6) 検量線の作り方：ウラン標準溶液から U_3O_8 として0.1~1.0mgの各種液量を正確に100mℓメスフラスコにとり、過塩素酸溶液(1モル)50mℓ、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、よくふりまぜたのち乾燥口紙で口過する。口液の一部を10mm、50mm液ソウにとりその吸光度を測り、ウラン量と吸光度の関係線を作り、これを検量線とする。

3 資 料

- 1 ウラン鉱石は王水、硫酸処理を行なえばほとんど完全に分解する。不溶解残留物中のウランはきわめて少なく、鉱石中のウラン含量よりすれば無視することができる。(分析結果を第1表に示す。)

第1表 不溶解残留物中のウラン

産 地	鉱石の種類	全ウラン含有量	
		U_3O_8 %	不溶解残留物中のウラン含有量 U_3O_8 %
鳥取県人形峠鉱山	堆積型ウラン鉱	1.10	0.000
宮城県松岩鉱山	熱水性ウラン鉱	1.21	0.001
福島県川俣村水晶山	ペグマタイト	0.071	0.003
京都府彌栄町等楽寺	堆積型ウラン鉱	0.71	0.004
京都府彌栄町等楽寺	ペグマタイト	0.053	0.000

2. 溶離速度の影響

ウラン標準溶液の一定量を取り、硫酸(1+1)5mℓを加え、本文操作(5)以下に準

じて処理しウランを定量した。ただし、操作(9)の過塩素酸による溶離速度をいろいろ変えてみた。その結果を第2表に示す。したがって、操作(9)のように溶離速度を毎分3～4 mlの流速とする。

第2表 溶離速度の影響

流 速 ml/min	U ₃ O ₈ 採取量 (mg)	U ₃ O ₈ 定量値 (mg)
2	1 0.0	1 0.0
3	1 0.0	1 0.0
4	1 0.0	1 0.0
5	1 0.0	1 0.0
6	1 0.0	9.6

3. 過塩素酸による溶離について

ウラン標準溶液の一定量を取り、硫酸(1+1) 5 mlを加え本文操作(5)以下に準じて処理し過塩素酸(1モル) 50 mlで溶離を行ない、溶出液を10 mlごとに受け、そのおのおのについてウランを定量した。その結果を第2図に示す。したがって、過塩素酸50 mlを流せばウランの溶離は完全である。

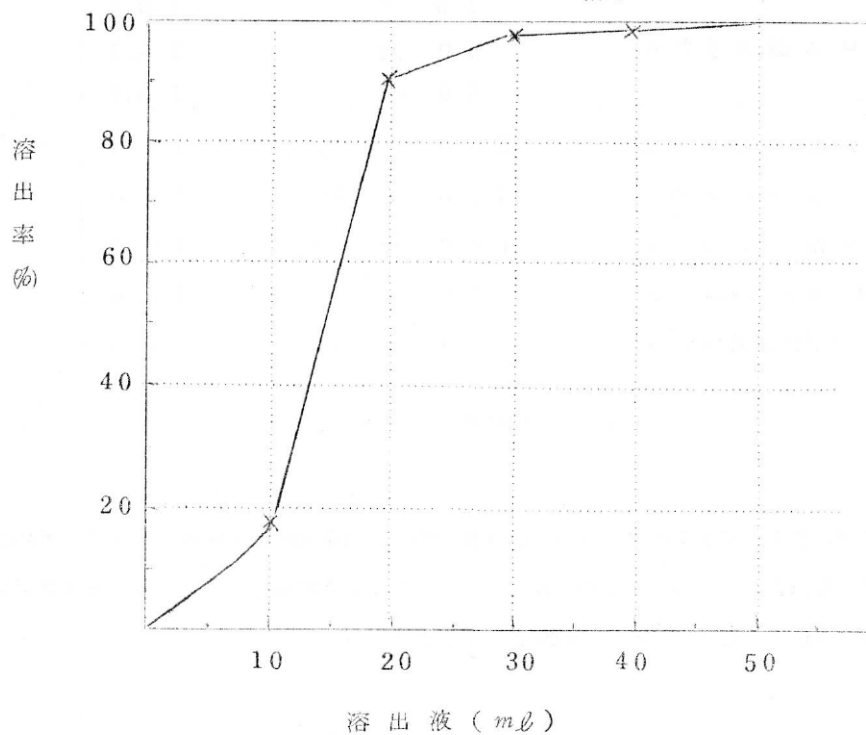
4. 陰イオン交換樹脂(硫酸形)に吸着されるイオン

pH 1.0～1.5で陰イオン交換樹脂(硫酸形)に吸着される元素は、Uのほか、M⁶⁺、Nb、W、Zr、Pa、Thなどがある。⁽³⁾しかし、本法によりウランを定量する場合、これらの元素は多量に存在しない限り、妨害とはならない。

5. 陰イオンの影響⁽⁴⁾

塩酸、硝酸、過塩素酸、リン酸、ケイ酸その他について妨害の有無を検討した。ウラン標準溶液と、上記の酸または、塩の一定量を取り、硫酸(1+1) 5 mlを加え、アスコルビン酸0.2 g(クロム酸、バナジウム酸の場合は0.4 g)を加え、全量を150 mlにうすめ、本文操作(6)以下に準じて処理しウランを定量した。結果を第3表に示す。

第2図 過塩素酸によるウランの溶離



第3表 陰イオンの影響

添加した酸または塩	添 加	U_3O_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
過 塩 素 酸	0.5 ml	2.0
	1.0 ml	1.0
	1.5 ml	0.0

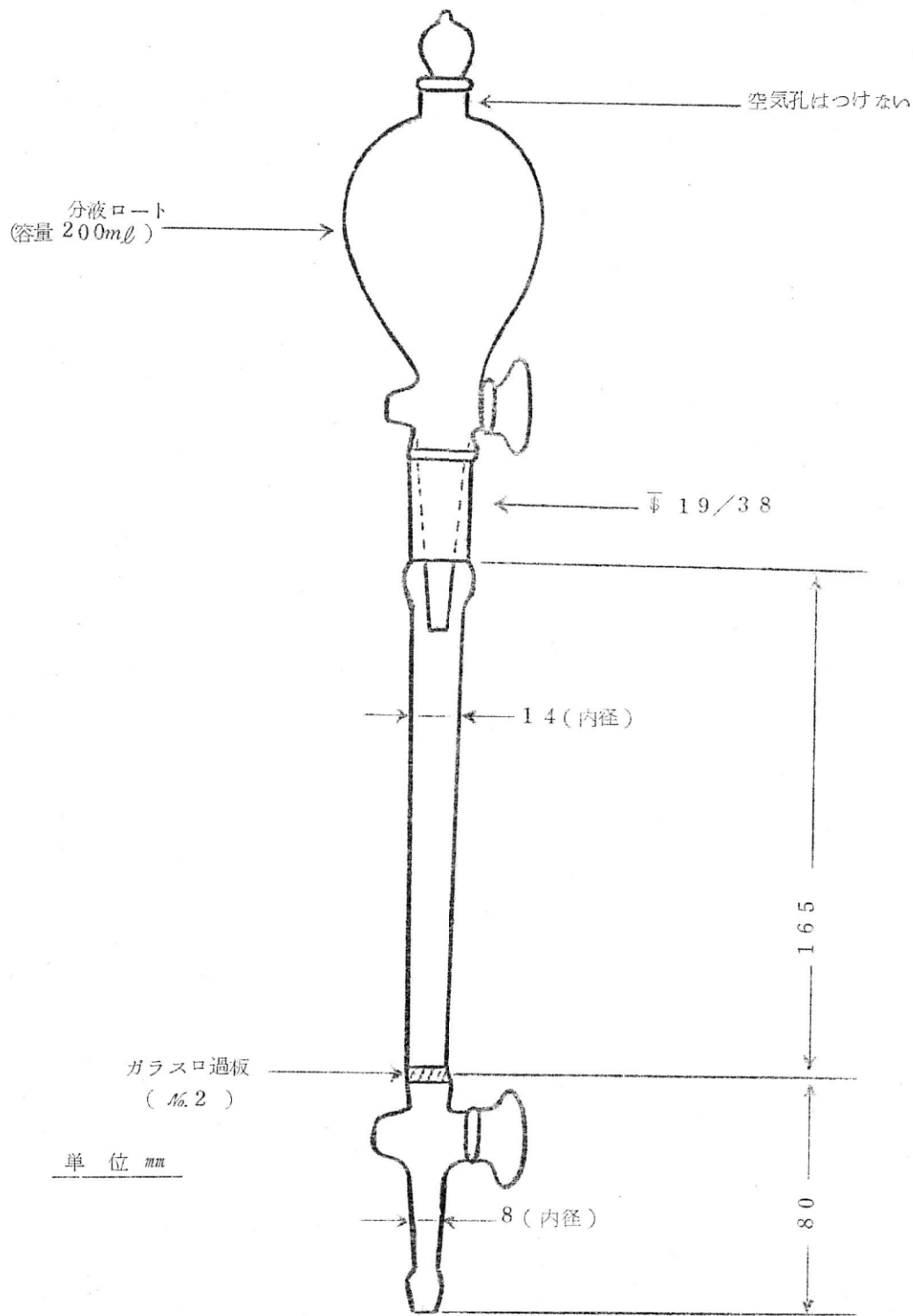
	1 0 mg	1 0. 0
ク ロ ム 酸 カ リ ウ ム	2 0 mg	1 0. 3
	5 0 mg	1 3. 7
リ ン 酸 カ リ ウ ム	5 0 0 mmg P ₂ O ₅	1 0. 0
ケ イ 酸 ナ ト リ ウ ム	5 0 0 mg Si O ₂	1 0. 0
亜 ヒ 酸 ナ ト リ ウ ム	1 0 0 mg As ₂ O ₅	1 0. 0
バ ナ ジ ン 酸 ア ン モ ニ ウ ム	5 0 mg V ₂ O ₅	1 0. 0
モ リ ブ デ ン 酸 ア ン モ ニ ウ ム	5 0 mg Mo	1 0. 0

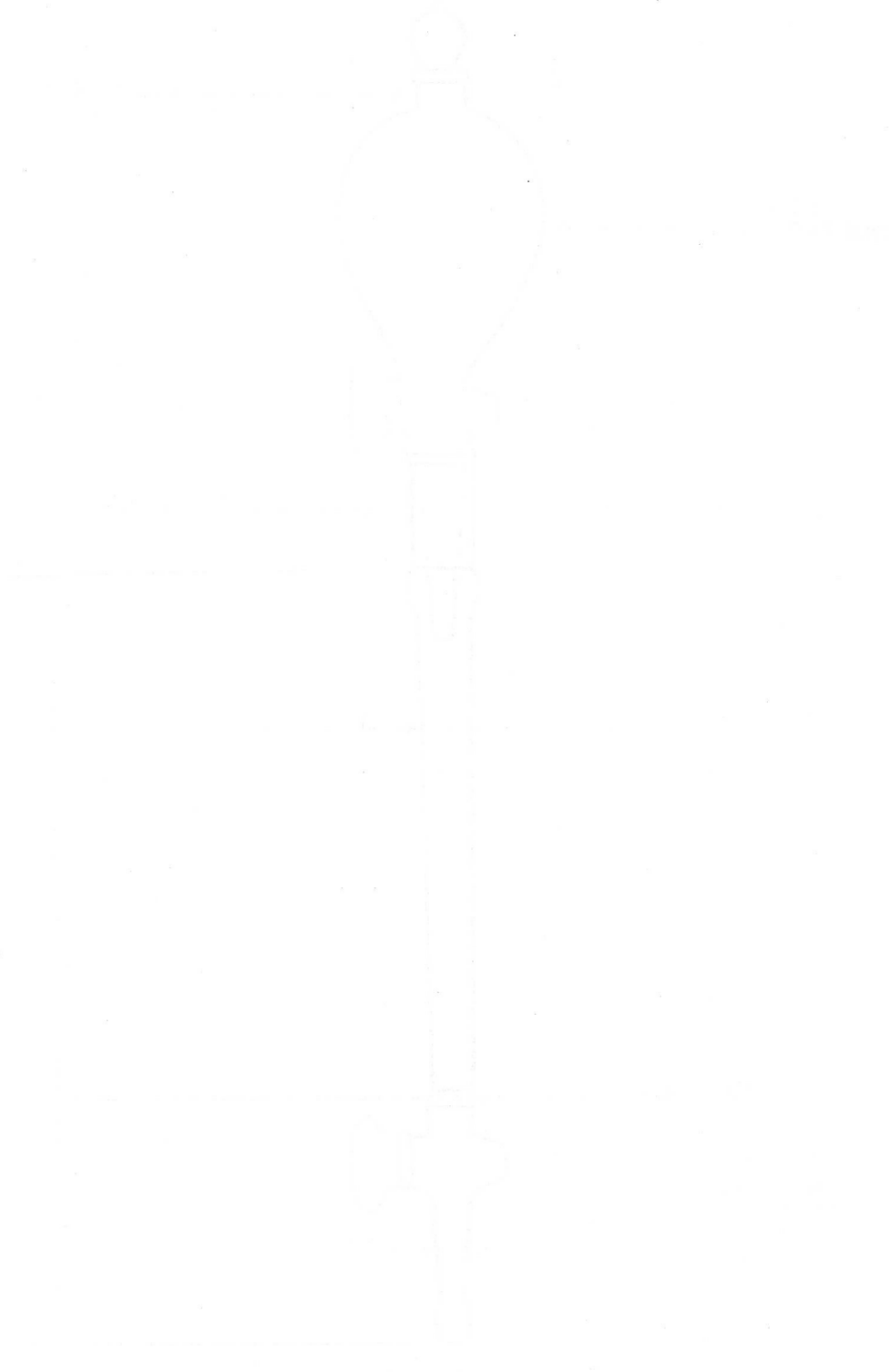
U₃O₈ 採取量 10. 0 mg

リン酸、ケイ酸は全く妨害しないが、塩酸、硝酸、過塩素酸、クロム酸、モリブデン酸などが多量に存在すればいちじるしい妨害となる。しかしウラン鉱石中にクロム、モリブデンなどが大量に存在することはないから問題となることはない。

文 献

- (1) 日本工業規格：“ウラン含有鉱石中のウラン分析方法” J I S M 8 4 0 2 (1 9 6 2)
- (2) 関根節郎、望月常一：地質調査所化学課
資料151、No.15 (1 9 6 0)
- (3) L. R. Bunney, N. E. Ballou, J. Ruscouai and S. Foti
: Anal Chem, 31, 325, (1959)
- (4) 関根節郎、望月常一、阿部智彦：地質調査所月報、14, 893 (1 9 6 3)





地質調査所化学課資料として分析法の集録を昭和34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39年12月

地質調査所技術部化学課

川崎市久本町 135

