

陰イオン交換樹脂によるウランの分離に関する研究

梅本春次*, 渡辺昌介**

1. 序 言

ウランは硫酸性溶液中で硫酸の錯陰イオン $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{-2}$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{-4}$ を形成し、陰イオン交換樹脂に吸着される^{1)~6)}。この性質を利用し、鉱石中のウランを分析するため数 mg 以下のウランを対象として陰イオン交換樹脂へのウランの吸着、他のイオンとの分離、および鉱石試料の分析について検討をおこなった。

2. イオン交換樹脂、試薬および装置

2.1 イオン交換樹脂

Amberlite I RA 400 の粒子直径 0.2~0.3 mm (乾燥時) のものを硫酸型にして使用。

2.2 樹脂柱

第1図の装置に硫酸型の樹脂をつめる。樹脂柱の高さ 5.5cm とすると、その容積は約 0.5ml 乾燥樹脂にして約 0.57g である。

イオン交換樹脂の再生はウランの溶離に用いた 2N 硫酸を引つゞき合計約 80ml もちい、さらに蒸留水で洗ったのち、つぎの実験に用いた。此の場合蒸留水の使用量は表1の様に約 30ml 15分間洗えば十分であると考えられる。

第1図の A より C へ試料溶液を通し、洗浄後 B に溶離剤を入れて D より溶出させる。

2.3 比色計

AKA5号D型光電管光度計を比色定量に用いた。ウランの定量はチオシアン酸アンモニウムへアセトン法⁷⁾でおこなった。

第 1 図

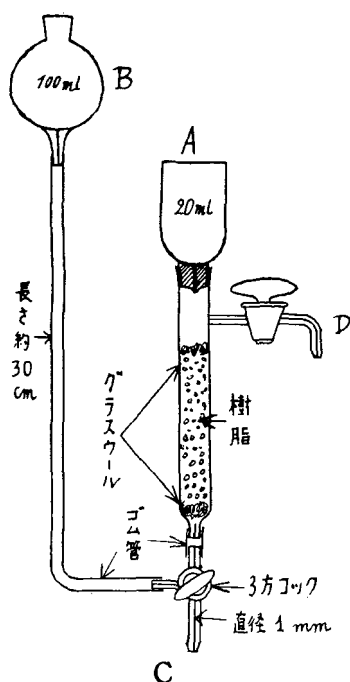


表1 樹脂柱再生後水洗の場合の流出液の pH の変化

時間	pH	testpaper
1 分…	1.2	C. R.
2 ……	1.5	〃
3 ……	1.6	〃
4 ……	1.8	〃
5 ……	2.0	T. B.
6 ……	2.0	〃
8 ……	2.4	〃
10 ……	3.4	B. P. B
12 ……	3.8	〃
14 ……	4.5	B. C. G

* 岡山大学温泉研究所 化学部門教授

** 岡山大学温泉研究所臨時研究員 原子燃料公社職員

3. ウランのイオン交換樹脂への吸着および溶離

3・1 イオン交換樹脂の量および流速

数 mg のウランを吸着するのに必要なイオン交換樹脂の量を求めるため、高さ 3cm から 7cm 位までの樹脂柱をつくりウランの回収を調べた。ウランをふくむ溶液に硫酸及硫酸マグネシウムを加え、全量を 100ml として樹脂柱を通した。樹脂柱はつづいて 0.1N $MgSO_4$ で洗い、2N H_2SO_4 で吸着したウランを溶離した。溶離液 50ml を集め、その中のウランをチオシアン酸アンモニウム法で比色定量して回収率を求めた。

表 2 の結果から 4.5cm 以上の樹脂柱ではウランの回収が充分である事が判った。又 2ml / 分の流速でウランの漏出はないと考えられ

るのでこの流速を用いることにした。

樹脂柱の高さを 5.5cm にすると流速を 2ml / 分程度にするのにコックの調節を必要としないので使いやすく、又安全性も考えて、樹脂柱の高さは 5.5cm を採用した。

3・2 漏出容量

高さ 5.5cm の樹脂柱、2ml / 分の流速を用いてウランの漏出容量をしらべた。その結果を表 3 に示す。試料中の total sulfate が 0.72N の場合最初の 100ml まではウランの漏出は 1% 以内であるが 200ml になると 2% をこえる。又 Mg の量がますと、ウランの漏出はやゝ減る様である。ウランの量および total sulfate の量を 0.2N まで減らすと 500ml までにはウランの漏出は認めない。100 mgU/l の場合は 100ml まで、20mgU/l の場合は 500ml まですなわち 10mg のウラン

表 2 樹脂柱の高さ流速とウランの吸着

樹脂柱高さ (cm)		3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.6
試料組成	U (mg)	5.0	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	5.0	5.0
	H_2SO_4 (N)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.7	0.2	0.2
	Mg_2SO_4 (N)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.05	0.05	0.05
流速 (ml/分)		1.7	4.0	2.9	2.1	1.4	1.8	0.7	0.7
U の回収率 (%)		75	87	96	100	100	101	100	—
U の漏出 (%)		—	—	—	—	—	—	—	0

表 3 ウランの漏出容量

流入液	U (mg)	50	50	50	10	10	10	50
	$MgSO_4$ (N)	0.05	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.05
	全 SO_4 (N)	0.72	0.72	0.72	0.72	0.36	0.20	0.21
	液量 (ml)	500	500	500	500	500	500	500
	mgU/l	100	100	100	20	20	20	100
流出液濃度の mgU/l	0~100ml	<1.0	<1.0	<0.8	<1.0	<0.2	<0.2	0
	100~200	10.8	10.6	8.2	2.4	<0.4	<0.4	2.6
	200~300	39.8	38.2	34.6	3.6	0	<0.2	17.2
	300~400	88.8	71.4	69.6	7.6	<0.4	0	—
	400~500	86.4	88.8	85.8	10.2	<1.2	0	—

は安全に樹脂柱に吸着される。これはウランが $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{-4}$ であると仮定して、イオン交換樹脂の交換容量の約15%に当る。

3・3 溶離剤、硫酸の濃度、量および溶離速度

樹脂柱に吸着されたウランを溶離するとき、溶離剤として過塩素酸、硫酸、塩酸等があげられる。しかしその後の再生の場合一段階少くする意味で、硫酸での溶離を試みた。

硫酸の濃度を0.5N~3Nとし、溶離液をおのおの10, 20, 20, 20ml 集め、その中にふくまれるウランを定量して、溶離の状態を調べた。結果を表4に示す。0.5N硫酸でも50mlの溶離液をとれば99%のウランが回収される。2N硫酸の場合は初めの30ml中に99~100%が集まる事がわかった。

この結果および後のウラン定量の場合のチオシアン酸法を考慮して、2N硫酸をもちいることにした。

つぎに2N硫酸をもちいて、溶離速度によ

る影響をしらべた。溶離速度を表5の様にやってみてみたが、0.5ml/minの速度ではウランは最初の30ml中に完全に集められる。1ml/分では少くとも50ml集める必要がある。したがって0.5ml/分、50mlで安全におこない得る。

3・4 洗液

樹脂柱に試料溶液をとおしてウランを吸着させたのちの洗液は、蒸留水、0.1N硫酸マグネシウム溶液等を用いたが、主として0.1N硫酸、0.1N硫酸マグネシウム溶液をpH1.5にしたものを使用した。このとき、洗浄が完了するのにどの位の量が必要であるかを調べるのに、鉄を指示元素に用いた。すなわち、鉄50mg ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) をふくむ試料溶液100mlを樹脂柱に通した後、洗液を加えて流出した液を20mlづつ集めて、その中の鉄を検出した。表6に見られる様に40mlの洗液で充分であることがわかった。

3・5 ウランの吸着とpHとの関係

表4 溶離剤、硫酸の濃度と量 (0.2~0.5ml/min)

U (mg)		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
H_2SO_4 (N)		0.5	1.0	1.5	2.0	2.0	3.0
溶 離 液 中 の %	0~10ml	71	94	87	86	95	97
	10~30	25	4	13	13	5	2
	30~50	3	2	0	1	0	1
	50~70	1	0	0	0	0	0

表5 ウランの溶離と流速

U (mg)		1.7	1.7	1.7	1.7
流速 (ml/分)		0.47	0.54	0.66	0.85
溶 離 液 中 の %	0~10ml	91	89	86	76
	10~30	9	11	14	21
	30~50	0	0	0	3

表6 洗液量

試料中のFe		50mg
洗 液 中 の Fe (μg)	0~20ml	>1000
	20~40	21
	40~60	0
	60~80	3

試料溶液の pH によるウランの吸着の影響をしらべた。pHの測定は東洋ろ紙C.R.および T.B. 試験紙でおこない、pH の調節は水酸化ナトリウム溶液で行った。結果は表7に示す。

一般に pH 3 迄は pH の高い方がウランの回収は安全である。total sulfate が0.4 N 以下の場合には pH 1.0においてもウランは殆んど吸着されるが、total sulfate が0.72 Nになると pH 1.5以上でなければ回収は不完全である。従って溶液の試料の場合は pH を1.5~1.8とした方がよい。

3・6 ウランのうすい溶液からのウランの回収

天然水、坑内水等の大量の溶液をこの樹脂柱に適用出来るかどうかを検討してみた。試料溶液の組成は表8の通りでウランは1.7~

5.1mg/l である。その結果回収は不完全であった。大量の試料をあつかうには、この樹脂柱では小さすぎると考えられる。

4. 共存イオンの影響と分離

4・1 塩素イオン、硝酸イオン

鉍石試料を王水で分解したとき、或はウランを水酸化物と共沈して捕集し塩酸にとかしたとき等に、塩酸、硝酸が入る。このとき此等がどの程度に妨害を与えるか、又許容量はどの位かをしらべた、結果を表9に示す。

塩素イオンのウランの吸着に対する許容限界は、試料溶液 100ml 中 0.03 N すなわち約 100mg の Cl である。硝酸イオンは同じく 0.03Nまでは安全であり、これは約200mgの硝酸イオンに当る。従って特に多量の硝酸イオン、塩素イオンがない限り影響はないが、

表7 ウランの吸着と pH

U (mg)	2.0	1.0	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
total sulfate (N)	0.15	0.15	0.40	0.40	0.72	0.72	0.72
MgSO ₄ (N)	0.05	0.05	0.10	0.10	0.05	0.05	0.05
pH	1.0	1.0	1.2	1.4	0.5	0.8	1.1
U recovery (%)	98	100	100	102	74	83	86
U (mg)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
total sulfate (N)	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
MgSO ₄ (N)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
pH	1.2	1.5	1.6	1.8	2.1	2.4	3.0
U recovery (%)	97	101	101	102	103	101	101

表8 稀薄溶液からのウランの回収 (全量1ℓ)

U (mg)	1.7	1.7	1.7	3.4	5.1
MgSO ₄ (N)	0.1	0.05	0.02	0.05	0.05
total Sulfate (N)	0.28	0.23	0.20	0.23	0.24
pH	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
回収%	76	84	83	84	91

試料を王水で処理した場合等は硫酸で硝酸、塩酸を追い出す必要がある。

試料のウランを樹脂柱に吸着させたのち、洗液に蒸留水を用いると、塩素イオンが樹脂柱にのこっているとウランの脱着がおこる。例えば表9※の場合のごとく、塩素イオン630mgをふくむ試料を樹脂柱に通したのち蒸留水で洗うと、ウランの回収は18%であるが、0.1N 硫酸マグネシウムで洗った場合は62%に上昇する。

次に試料溶液中の硫酸マグネシウムの量がますと(0.2Nまで)、ウランの回収も上昇する。これはマグネシウムによるものか、硫酸塩の濃度の増加に起因するものかは不明である。

4.2 アルミニウム

アルミニウム明バン或は硫酸アルミニウムを25~125mg加えてウランの回収をしらべた。total sulfate が少いとウランの回収に影響はないが、0.72N 迄上るとアルミニウムはウランの回収に悪い結果を与える。

4.3 チタン

チタンはチオシアン酸法によるウランの定量のさいに非常に妨害が大きい。従ってウランの吸着に及ぼす影響および分離されうるかどうかを調べた。試料溶液に3mgのチタンを加え、溶離液の中にどの位入ってくるかをしらべた。次にウラン及チタンをふくむ溶液を同様に処理してチタンの残ってくる量とウランの回収をしらべた。

表11よりわかる様にチタンは分離される。ウランに伴うチタンは5 μ g/50ml(溶離液)

表9 塩素イオン, 硝酸イオンの許容限界

	※				※							
	2.0	1.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	
U (mg)	2.0	1.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	
total Sulfate (N)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.21	0.15	0.15	0.15	0.11	0.11	0.11	
MgSO ₄ (N)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.20	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
NH ₄ Cl (N)	0.45	0.30	0.18	0.09	0.18	0.18	0.12	0.06	0.03	—	—	
NH ₄ NO ₃ (N)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.03	0.01	
洗液	← 蒸留水 →				← 0.1N MgSO ₄ →							
U (%) 通過液	83	64	4	0	—	—	—	—	—	—	—	
〃 洗液	13	28	78	8	—	—	—	—	—	—	—	
〃 溶液	4	8	18	92	77	62	88	94	98	99	99	
Cl (g)	1.58	1.05	0.63	0.35	0.63	0.63	0.46	0.21	0.11	—	—	
NO ₃ (g)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.19	0.06	

表10 アルミニウムの影響

U (mg)	5.0	5.0	5.0	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
MgSO ₄ (N)	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05	—	—	—	—
total sulfate (N)	0.3	0.3	0.3	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
Al (mg)	25	50	125	25	50	75	100	25	50	75	100
pH	—	—	—	1.5	1.3	1.3	1.3	1.6	1.4	1.5	1.5
U recovery (%)	100	100	100	98	93	95	93	92	88	91	85

以下である。又ウランの回収も十分であった。従ってチタンはウランの回収に影響なく分離される。

4.4 マンガン

試料を砕解するのに二酸化マンガン—硫酸処理を行うと、試料溶液中にマンガンが入って来る。そこでマンガン 20~80mg を試料に加えてウランの回収への影響をしらべた。

マンガンを多くふくむ溶液は pH が 1.5~1.8 位になると沈澱を生ずる、従って樹脂柱を通す前にろ過しなければならない。

ウランをふくむ溶液に硫酸マンガンを加え pH を調節する。生じた沈澱はろ過し、蒸留水で洗い、ろ液洗液を併せて 100ml として樹脂柱に通した。20~80mg のマンガンはウランの回収に影響はない。次に pH を上げるとマンガンの沈澱を生ずるが、そのとき pH によってウランの損失があるかどうかをしらべた。表12に示す様に pH 1.8 になるとウランの損失がみとめられる。従ってマンガンを多

量にふくむ試料の場合には pH を 1.5 以下 (1.0 以上) にすることを要する。但しこのとき total sulfate が多いと前述の様に (3.5) ウランの漏出をひきおこすので少くしておかねばならない。

次に溶離液中に入ってくるマンガンを定量してその分離の程度を調べた。表13に明らかな様にマンガンはウランを溶離した液の中には入ってこず、分離されることがわかった。

4.5 鉄

a)

鉄はチオシアン酸法によるウランの定量の妨害が大きいので、その分離についてしらべた。

試料は鉄 50mg をふくむ 100ml の溶液 (0.2N H₂SO₄) で、他の組成はウランを吸着溶離するときと同じにした。第2図でわかる様に、その一部がイオン交換樹脂に吸着され、溶離のときにウランと同時に出てくる。もっとも 50mg の鉄のうち、ウランと共に溶離液

表11 Ti の影響と分離

U (mg)	—	5
Ti (mg)	3	3
MgSO ₄ (N)	0.1	0.1
total Sulfate (N)	0.3	0.3
U recovery (%)	—	104
Ti (μg)	0	0

表13 ウランとマンガンとの分離

いづれも鉱石試料 MnO ₂ (Zg) + 2N H ₂ SO ₄ boil, neut. (pH1.5) filt. イオン交換		
試料溶液中の Mn (mg)	26	16
溶離液中の Mn (μg)	<10	<10

表12 ウランの回収とマンガン

試料 U (mg)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Mn (mg)	20	40	80	20	20	20	20	20
MgSO ₄ (N)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
total sulfate (N)	0.30	0.42	0.62	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
pH	1.5	1.7	1.6	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
U recovery (%)	99	103	100	103	103	99	98	93

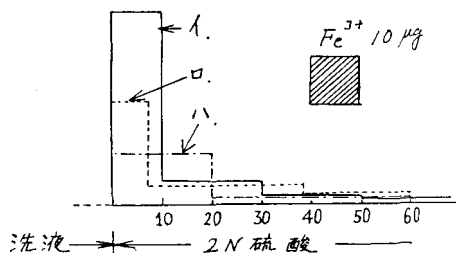
の中に来るものは総量約50 μ g程度である。すなわち、この程度の鉄がウランと同様に硫酸と錯陰イオンをつかって吸着されると考えられる。そこで鉄も pH の増加と共に吸着量が増すとも考えられるので調べてみた。その結果は表14に示す。

試料溶液の pH の上昇と共に鉄の吸着量も増加する。

b)

つぎにウランと鉄をふくむ溶液についてウ

第2図 Fe³⁺ の行動



Feedの液性 {
 1. 0.2N H₂SO₄, MgSO₄ 0.2N カラム6cm
 2. 0.2N H₂SO₄, (NH₄)₂SO₄ 0.6N カラム6cm
 3. 0.2N H₂SO₄, のみ 0.6N カラム3cm
 洗液はそれぞれの Feed と液性同じ

ランの吸着に対する鉄の影響をしらべてみた。その結果を表15に示す。ウランの漏出はこの程度の total sulfate でおこらない。しかし鉄が多く残ると、比色定量のさいに正の誤差を与える。total sulfate をますとウランの吸着性が悪くなるが鉄との分離もよくなり、pH1.5附近では良好な結果がえられることが表16からわかる。

c)

鉄が樹脂柱に残る量を少なくするために、亜硫酸を用いて鉄を2価に還元して樹脂柱を通して見た。その結果は表17の様に、ウランの吸着性をます為に pH を上げて鉄の残る量は 10~20 μ g 程度に抑えられることが判った。又亜硫酸のウランの吸着への影響をしらべたが、0.5%程度の誤差で殆んど無視出来る。

表 14 pH と鉄の吸着量

Fe (mg)	50	50	50	50	50
MgSO ₄ (N)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
total sulfate (N)	0.4	0.3	0.2	0.2	0.1
pH	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4
流出液中のFe (μ g)	23	41	58	62	160

表 15 ウランの回収に対する鉄の影響

U (mg)	5	5	5	1
Fe (mg)	50	50	50	50
MgSO ₄ (N)	0.05	0.1	0.1	0.05
total sulfate (N)	0.25	0.30	0.30	0.25
U 回収 (%)	101	102	101	112
Fe (μ g)	35	59	45	97

d)

亜硫酸水は分解し易く長期間の保存が効かないので、代りに亜硫酸ナトリウム溶液を用いて鉄の還元をおこなってみた。ところが鉄の吸着量はへるが、ウランの脱着がおこり、かつ試料中の鉄または硫酸塩の濃度がますと脱着は更に大きくなる。表18参照

そこでウランの吸着に影響がなくなる様な亜硫酸水の濃度を求め、この濃度での鉄の吸着量をしらべた。この結果表19に示される様に鉄を除くのに有効なだけ亜硫酸ナトリウム

を加えるとウランの回収が悪くなるので亜硫酸ナトリウム溶液を使用することは失敗であった。

e)

鉄とウランとの分離は亜硫酸水を使用しなくても、50mgの鉄の99.9%を分離しえる。亜硫酸水を加えると更に $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{2}$ まで減少するけれども、後にのべる二酸化マンガン~硫酸分解法では、鉄の溶出はせいぜいmgの桁であること、亜硫酸水の長期間保存が出来ないこと、ウランの回収に極くわずかであるが影

表16 ウランの回収に対する鉄の影響 (total sulfate 0.72Nの場合)

U (mg)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Fe (mg)	50	50	50	50	50	50
MgSO ₄ (N)	0.50	0.05	0.10	0.15	0.05	0.05
pH	1.0	1.4	1.5	1.6	2.0	2.4
U回収 (%)	90	102	98	102	105	107
Fe (μg)	47	29	21	31	57	69

表 17 鉄の吸着に対する亜硫酸の影響 (MgSO₄ 0.05N)

U (mg)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Fe (mg)	50	50	50	50	50	50	50
6% H ₂ SO ₃ (ml)	10	10	10	10	10	5	10
total sulfate (N)	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.5	0.5
pH	1.2	1.4	1.6	>2.0	1.2	1.4	1.4
流出液中のU (%)	102	97	101	99	95	103	99
Fe (μg)	17	25	13	15	16	39	40

表 18 鉄の吸着とウランの回収に対する亜硫酸ナトリウムの影響

U (mg)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Fe (mg)	50	100	50	100	—	—
total sulfate (N)	0.5	0.7	0.5	0.7	0.3	0.3
10% Na ₂ SO ₃ (ml)	5	5	10	10	4	2
MgSO ₄ (N)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
pH	1.6	1.8	1.6	1.6	—	—
U 回収 (%)	68	20	49	16	101	98
Fe (μg)	11	36	14	16	—	—

響がある様に思えることの理由で亜硫酸水は用いないことにした。

4.6 合成試料の分析

鉄、アルミニウム等をふくむ合成試料についてウランの回収および鉄の残る量についてしらべた。試料溶液の組成および結果は表20に示す。最後の2ケの試料はやゝ高い結果が出たが、これは比色の誤差と考えられ、0.05%以下のウラン含量の鉱石試料は2g以上とった方がよい(Uの回収率が100%以上となるのはFeによると考える)

表19 鉄の吸着に対する亜硫酸ナトリウムの量の影響

U (mg)	1.7	1.7	1.7	1.7
Fe (mg)	50	50	50	50
10%Na ₂ SO ₃ (ml)	0	1	3	3
MgSO ₄ (N)	0.1	0.1	0.1	0.1
total sulfate (N)	0.4	0.4	0.4	0.4
pH	1.2	1.2	1.2	1.2
U 回収 (%)	—	—	—	—
Fe (μg)	61	61	39	65

表 2 0 合 成 試 料 の 分 析

U (mg)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	0.2	0.4
Fe (mg)	50	50	50	50	100	100	100	100	10	10
Al (mg)	25	50	75	100	25	50	75	100	10	10
Mn (mg)	—	—	—	—	—	—	—	—	20	20
P (mg)	—	—	—	—	—	—	—	—	5	5
MgSO ₄ (N)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
total sulfate (N)	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.30	0.30
pH	1.5	1.5	1.6	1.6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
溶出液中の U recovery (%)	99	101	103	99	100	100	102	105	115	108
Fe (μg)	17	45	35	31	68	135	56	70	6	8
Mn (μg)	—	—	—	—	—	—	—	—	<10	<10

表21 Na₂SO₄ の影響

pH	1.2	1.4	1.1	1.2	1.6
Na ₂ SO ₄ (N)	0.22	0.32	0.62	1.02	1.42
U recovery (%)	100.1	96.6	91.5	54.8	49.4

4.7 硫酸塩の濃度とウランの吸着

ウランが樹脂柱に吸着するとき硫酸イオンの存在を必要とする。しかし硫酸イオンの濃度が大過剰になると、ウランの吸着に良くない結果を与える。そこで硫酸イオンのどの程度まで許容出来るかをしらべる必要がある。

まず硫酸ナトリウムの型で sulfate を加えてみた。試料溶液(含ウラン)に各濃度の硫酸を加え、水酸化ナトリウムで pH を調節し、100ml として樹脂柱を通し、洗浄後 2N 硫酸で溶離して、溶出液 50ml についてウラ

ンの回収率を求めた。その結果は表21の通りで、硫酸ナトリウム単独の場合は sulfate の濃度が0.22~0.32Nの間で回収率が落ちる。硫酸マグネシウム単独の場合は total sulfate が0.4N 迄はウランの漏出は認められなかった。

次に硫酸ナトリウムと硫酸マグ

ネシウムが共に添加された場合は表23に示すとおり, total sulfate が0.72Nまで安全であった。

つぎにpHの調節を水酸化アンモニウムでおこなった場合を表24に記す。アンモニウム塩はナトリウム塩よりも許容限界が低いので

pHの調節には水酸化ナトリウムを用いた方がよい。

total sulfateの濃度を0.72Nとして, 加える硫酸マグネシウムの量を0.05N~0.20Nまで変えてみたが, 表25に示すとおり, いずれも回収は良好で, 硫酸マグネシウムは100mlの試料溶液に0.05Nで充分であることが判った。

次に硫酸塩をマグネシウムの代わりに, 鉄或はアルミニウム塩の形で加えて, ウランの回収をしらべてみた。ただし過剰の硫酸イオン

表22 MgSO₄の影響

MgSO ₄ (N)	0.05	0.10	0.20
pH	1~2	1~2	1~2
total SO ₄ (N)	0.25	0.30	0.40
U 回収 (%)	99.7	100.0	99.9

表23 MgSO₄+Na₂SO₄系のウランの回収

MgSO ₄ (N)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Na ₂ SO ₄ (N)	0.22	0.42	0.62	0.62	0.72	1.02	1.02	1.32
total sulfate (N)	0.32	0.52	0.72	0.72	0.84	1.12	1.12	1.42
pH	1.6	1.2	1.6	1.2	1.4	1.2	1.3	1.2
Uの回収 (%)	101.9	102.3	100.6	99.4	97.4	75.5	82.3	35.9

表24 MgSO₄+(NH₄)₂SO₄系のウランの回収

MgSO ₄ (N)	0.10	0.10	0.10	0.10
(NH ₄) ₂ SO ₄ (N)	0.52	0.52	1.00	1.40
total sulfate (N)	0.52	0.72	1.12	1.52
pH	1.2	1.2	1.4	1.2
Uの回収 (%)	100.0	87.8	56.7	20.3

表25 MgSO₄の影響 (total sulfate 一定の場合)

MgSO ₄ (N)	0.05	0.10	0.15	0.20
Na ₂ SO ₄ (N)	0.67	0.62	0.57	0.52
total sulfate (N)	0.72	0.72	0.72	0.72
pH	1.5	1.6	1.6	1.6
Uの回収 (%)	101.8	100.6	104.2	100.0

表26 Fe, Al, の硫酸塩の影響

Fe added (mg)	—	—	—	—	50	100	150	200
Al // (mg)	25	50	75	100	—	—	—	—
total sulfate (N)	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
pH	1.6	1.4	1.5	1.5	1.4	1.4	1.4	1.5
Uの回収 (%)	91.7	87.5	91.1	84.6	94.6	88.2	82.8	70.8

は水酸化ナトリウムで pH を調節した。

表26より $\text{Na}_2\text{SO}_4 \sim \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \sim \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の組合せではウランの回収は不充分で, MgSO_4 の存在が必要と考えられる。 MgSO_4 存在時の, 鉄, アルミニウム添加試料については既に述べた通りである。

sulfate 濃度は硫酸マグネシウム存在の時, 0.72N まで安全であるが, なるべく低い方がウランの回収に対して安全である。

5. 鉍石試料の分析

5.1 碎解方法

鉍石試料を碎解する方法として

- 1) 王水～硫酸
- 2) 弗化水素酸～硫酸
- 3) アルカリ熔融

等があるがいずれも酸の蒸気を発生したり, 白金器具を要したりする欠点がある。 MnO_2

表 27 鉍石 (0.124%U) の分析結果

試料採取量 (g)	0.9993	1.0056	1.0000	1.0047	1.0020	1.0042
2N H_2SO_4 (ml)	10	20	10	20	10	20
MnO_2 (g)	2	2	2	2	2	2
処 理	1分間煮沸 30分間放置 稀 釈 pH 調 節 ろ 過 イオン交換	〃 〃 〃 〃 〃 〃	5分間煮沸 直 后 稀 釈	〃 〃 〃 〃 〃 〃	1分間煮沸 直 后	〃 〃 〃 〃 〃 〃
pH	1.7	1.6	1.5	1.5	1.6	1.5
U found (mg)	1.13	1.22	1.25	1.22	1.15	1.25
U %	0.113	0.121	0.125	0.121	0.115	0.124

表 28 鉍石に添加ウランの回収

試料秤取量 (g)	1.0122	1.0014	1.0031
ウラン添加量 (mg)	1.0	0.6	0.2
溶 液 の pH	1.6	1.6	1.4
U found (mg)	2.18	1.72	1.41
U %	0.117	0.112	0.121

表 29 鉍石分析と pH の影響

溶液のpH	0.8	0.1	1.2	1.5	1.7	2.0
U %	0.116	0.120	0.120	0.115	0.109	0.121

表 30 鉍石試料の分析結果比較

イ オ ン 交 換 法	0.042	0.032	0.022
ペーパークロマトグラフ法	0.042	0.035	0.022

～ H_2SO_4 法は此等の欠点がなく、時間も少くて済み、続いてイオン交換分離を行う時にも都合がよいので、我々はこの方法を採用することにした。

此の分解方法を採用し、実際にウラン含量既知の人形峠鉱石を用いて分析法を検討した。先づ加える硫酸の量、二酸化マンガンの量、煮沸の時間についてしらべた。この結果いづれの方法も大差なく、安全を見て5分間煮沸の操作を採用することとした。

次に1gの鉱石試料にウランを加えてその回収をしらべた。その結果を表28に示す。

表27, 28を見るとpHの高いもののウランの量が少い様であるので、溶液のpHを変えて操作を行って見た。

pH1.5以上になると回収が減少する。これはpHを調節するとき、マンガンの沈澱が出来て、ウランがその中に混入するためと考えられる。従って、4.4でのべた様にpHは1.0以上、1.5以下にする。この場合total sulfateの濃度が少いので、ウランの漏出のおそれはないと考えられる。

5・2 溶出元素と分析結果

H_2SO_4 ～ MnO_2 で試料を煮沸してウランを溶出させた時、溶出する他の主な元素で問題となるものはつぎのものである。

鉄：人形峠の試料の場合1mg程度（人形峠試料の様な鉄の溶出し易い試料は他に余り見られないと考えられる）

モリブデン：0.65%Moの試料の場合1r以下でチオシアン酸法の妨害限界よりはるかに少い。

マンガン：二酸化マンガンよりとけて来るMnは20mg程度で既に検討済みである。

此の方法で倉吉鉱山の試料3ヶについて分析を行って、ペーパークロマトグラフィーによる方法⁹⁾と比較してみた。表30に示す様に両者はよく一致した。

5・3 標準操作

- 1) 試料1～2gを秤取し、200mlのコニカルビーカーに移す。
- 2) 二酸化マンガン約2g、2N硫酸10mlを加え時計皿をかぶせる。
- 3) 約5分間煮沸する。
- 4) 冷却する。
- 5) 約50mlの水でうすめ、水酸化ナトリウム溶液でpHを1.0～1.5に合せる。
- 6) 東洋ろ紙No. 5Cを2枚重ねてろ過する。ろ紙上の残渣を蒸留水で洗い、ろ液、洗液の含量が100mlになる迄洗う。
- 7) 溶液を流速2ml/分で樹脂柱を通す。
- 8) 0.1N硫酸マグネシウム、0.1N硫酸溶液(pH1.5)40mlで樹脂柱を洗う。
- 9) 2N-硫酸で溶離し(0.5ml/min)溶出液を50mlのメスフラスコに集める。
- 10) 溶出液を適当な方法で比色定量する。

6. 結 論

鉱石試料中のウランを分析するときの、二酸化マンガン～硫酸碎解及びイオン交換分離法について研究をおこない、実際に適用出来ることをたしかめた。適用範囲は10mg～0.2mgUである。本法の利点は試料の碎解が簡単で時間がかからないこと、イオン交換の操作で手がかからないことである。分析所要時間は約4時間、5本の樹脂柱をつかって1人の分析者が1日10試料の分析が可能である。

(日本化学会第11年会(1958)に発表)

文 献

- 1) F. Hecht: *Microchimica Acta*, **1956**, 1283 (1956)
 - 2) S. Fisher: *AEC Repotr RMO*, 2530.
 - 3) " 2531.
 - 4) Robert Kunin, S. Fisher: *Anal. Chem.*, **29**, 400 (1957)
 - 5) H. J. Seim et al: *Anal. chem.*, **29**, 443 (1957)
 - 6) T. Ishimori, H. Okuno: *B. C. S. J.*, **29**, 78, (1956)
 - 7) 梅本春次, 市川倫夫: *岡大温研報* **29**, 20 (1961)
 - 8) 阪上正信: *分化*, **7**, 292 (1958)
-