

誘導結合プラズマ発光分析法による  
リン酸塩鉱石中のウランの定量

藤野 治\*, 正田 英之\*\*, 平木 敬三\*\*,  
中口 讓\*\*, 松井 正和\*\*\*

Determination of Uranium in Phosphate  
Minerals by Inductively Coupled Plasma  
Atomic Emission Spectrometry

Osamu Fujino\*,

*Research Institute for Science and Technology, Kinki University*

Hideyuki Shoda\*\*, Keizo Hiraki\*\*, Yuzuru Nakaguchi\*\*,

*Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Kinki University*

Masakazu Matsui\*\*\*

*The Institute for Chemical Research, Kyoto University*

(Received September 1, 1988)

**Abstract**

Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was applied to the determination of uranium in phosphate rare earth minerals such as xenotime and monazite. The detection limits of uranium was ca. 0.4 ppm. The relative standard deviation was ca. 2%. There was no influence of the inorganic acids in the concentration range from  $3 \times 10^{-3}$  to  $0.1 \text{ mol/dm}^3$ , but signal suppression was observed at concentrations above  $0.2 \text{ mol/dm}^3$ . Determination of uranium in phosphate mineral solutions necessitated correction of spectral influences from coexisting elements. The corrections were easily made from the contents of coexisting elements which were already known. Phosphate minerals were dissolved with hot concentrated sulfuric acid. After insoluble residue was filtrated, the solutions were diluted with water. These sample solutions were directly injected into the plasma. Uranium contents in phosphate minerals were measured by calibration curve method. The Uranium containing in xenotime and monazite were determined to be 0.39~0.69%, 0.33~0.40%, respectively.

**Key words:** uranium, phosphate minerals, inductively coupled plasma, atomic emission spectrometry.

\* 理工学総合研究所

\*\* 理工学部化学科

\*\*\* 京都大学化学研究所

## 1. 緒 言

ウランからの核分裂によるエネルギーは石油の  $10^5 \sim 10^6$  倍に相当すると言われており、エネルギー源として原子力に依存する割合は年々増大する傾向にある。またこれらは天然に存在する放射性元素であることから、地球化学的に興味を持たれ、さらに最近、半導体中極微量 (ppt) のウランやトリウムからの  $\alpha$  線によりソフトエラーが生じることも報告されている [1]。

微量ウランの定量にはアルセナド III [2,3], ジベンゾイルメタン [4,5], テノイルトリフルオロアセトン [6] など  $10^4 \sim 10^5$  オーダーの分子吸光係数を有する高感度吸光分析法や蛍光分析法が用いられている [7]。

しかしこれらの方法は多くの共存元素による干渉があり、例えばアルセナド III ではトリウム、ジルコニウム、ウランおよび希土類元素に対しいずれも高感度のため、これらが混在した試料では溶媒抽出やイオン交換法など複雑かつ長時間の前分離操作を必要とする。また多くの元素に対し高感度かつ高精度で知られる原子吸光分析法においても、原子化源である化学炎中で一酸化物の難解離性の耐火性化合物を形成するため、検出限界は約 100 ppm と極めて悪い。

これらに対し、近年急速に発展した高周波誘導結合アルゴンプラズマ発光分析 (以後 ICP-AES と略記) 法はその原子化源であるアルゴンプラズマ炎の温度が  $(5 \sim 7) \times 10^3$  K と極めて高いことにより、ウランをはじめトリウム、モリブデン、バナジウムなどの検出限界を飛躍的に増大させた [8]。

著者らは以前より希土類元素、特に重希土または軽希土をそれぞれ主成分としたゼノタイム、モナズ石およびカルシウムを主成分としたアパタイトなどのリン酸塩鉱物中の希土類元素 [9,10] やトリウム [11] をはじめその他の元素の定量方法や地球化学的挙動について検討を行ってきた。ここではこれら試料中のウランの ICP-AES 法における基礎的検討を行ったので報告する。

## 2. 実 験

### 2.1 装置と測定条件

ICP-AES 装置は日本ジャーレルアッシュ社 ICAP-500 型 (回折格子; 1180 溝数/mm, スリット巾;  $25 \mu\text{m}$ , 周波数 27MHz) を、ネブライザーは同社のクロスフロー型を用いた [9]。装置の概略を Fig. 1 に示す。プラズマ炎は、Fig. 1 に見られるように、高周波発生部の高周波エネルギーが同調結合器で完全にマッチングされて、

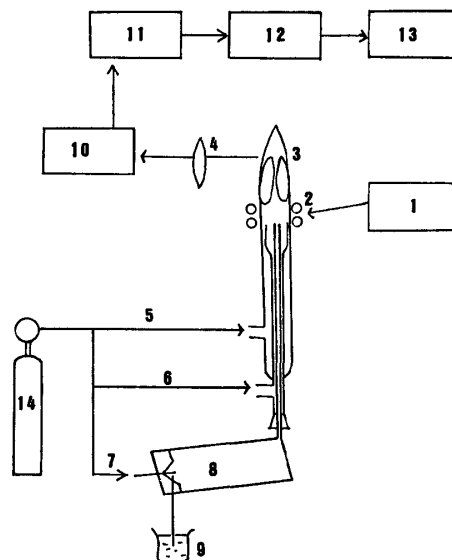


Fig. 1 Schematic diagram of ICP spectrometry system (1) RF generator, (2) induction coil, (3) plasma torch (4) lens, (5) coolant gas, (6) plasma gas, (7) carrier gas, (8) cross-flow nebulizer, (9) sample solution, (10) spectrometer, (11) photomultiplier (12) amplifier, (13) recorder, (14) argon

誘導コイルで取り囲んだプラズマトーチに供給される。アルゴンガスは誘導コイルで発生した電磁場によって励起されて高温  $(5 \sim 7) \times 10^3$  K のプラズマ炎が形成される。試料溶液はクロスフローネブライザーに吸い上げられた後、プラズマ炎に導入され、ウランは励起される。この光を分光器で分光し、検出、増幅し、発光強度を記録する。この時の最適測定条件を Table 1 に示す。

Table 1 Operating conditions for measurements of uranium

R F power	1.4kW
Carrier gas	0.48 l/min
Plasma gas	1.0 l/min
Coolant gas	14 l/min
Observation height above top of coil	15 mm
Wavelength	263.55 nm

### 2.2 試薬

ウランの標準溶液 (1mgU/ml) は  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の 0.2259g を蒸留水と硝酸に溶解し、100ml に希釈、0.1M-硝酸溶液とし、その濃度は EDTA 滴定法により決定した。その他の試薬はすべて市販の特級品を使用した。

### 2.3 実試料の溶解

既報 [9,10,11] の硫酸溶解法を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 測定条件

ウランの ICP-AES 法において、プラズマ炎の生成や安定性に重要な役割をはたし、かつウランの発光強度に対し大きな影響を与える高周波出力、試料溶液をネブライザーからプラズマトーチへ導入するためのアルゴンガス（キャリアーガス）流速およびプラズマ炎中におけるウランの分布についてそれぞれ検討した。

##### 3.1.1 高周波出力の影響

Table 1 の条件下において、まず高周波出力を変化させたときのウランの発光強度 ( $I_{net}$ ) と水溶液（蒸留水）のみの発光強度、即ちバックグラウンド ( $I_0$ ) をそれぞれ10回繰り返し測定した後、 $I_{net}$  の相対標準偏差 (RSD) と検出限界 ( $I_0$  の  $3\sigma$  に相当する濃度、以後 DL と略記) などを算出した。得られた  $I_{net}$ ,  $I_{net}/I_0$ , RSD および DL と高周波出力との関係を Fig. 2 にそれぞれ示す。

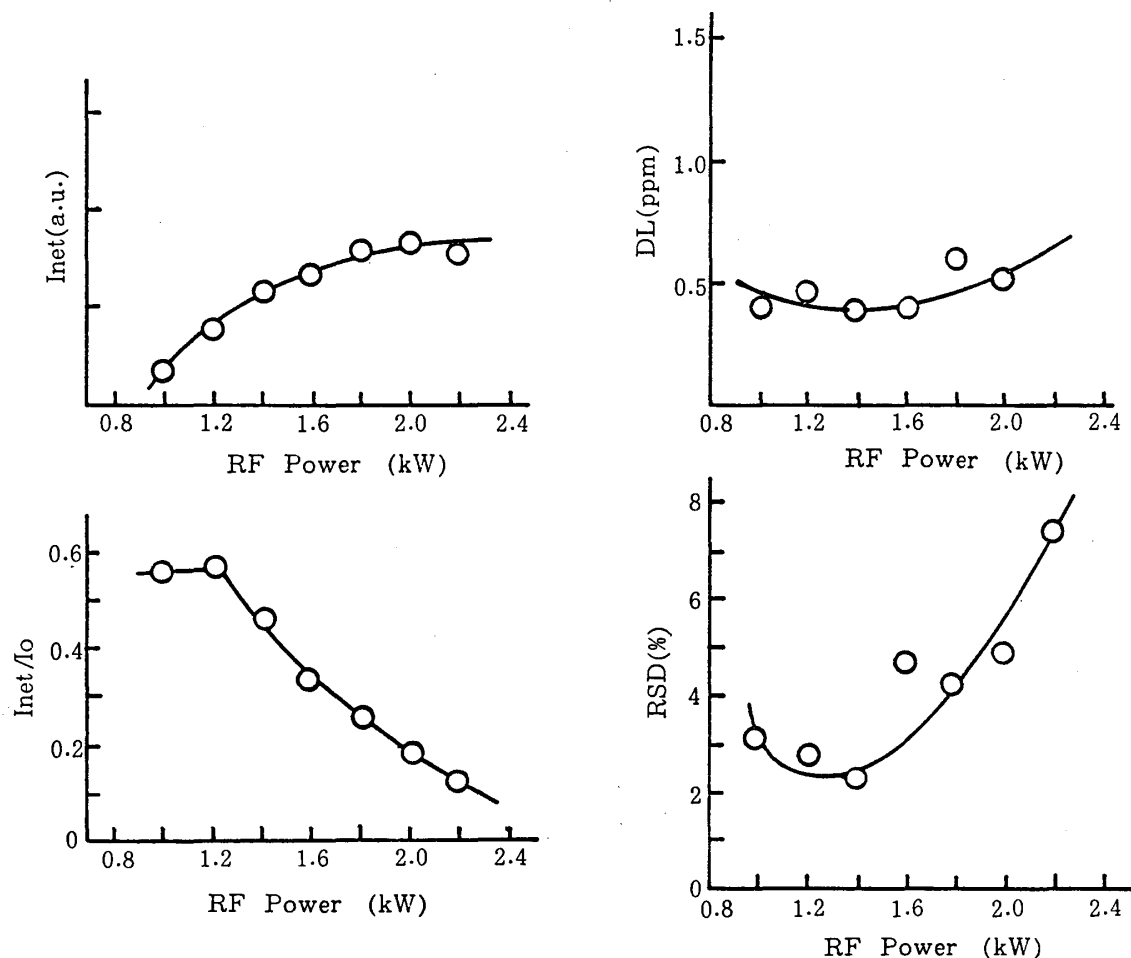


Fig. 2 Effect of R F Power  
U: 10ppm

1.4kW 付近が相対的に  $I_{net}$  や  $I_{net}/I_0$  が高く、DL と RSD 値は低く、最適測定条件であることを示している。

##### 3.1.2 キャリヤーガス流速の影響

3.1.1と同様にキャリアーガス流速の影響について検討した結果を Fig. 3 に示した。 $I_{net}$ ,  $I_{net}/I_0$ , RSD および DL はキャリアーガス流速の影響を極めて受けやすいことを示している。なおクーラントガスおよびプラズマガスについても検討したが、それぞれ10~18l/min, 0.2~1.2l/min の範囲において、一定の発光強度を示した。

##### 3.1.3 プラズマ炎中におけるウランの垂直分布

プラズマ炎は、通常の化学炎に比べ、その位置によって温度分布は極端に変化する。従って、プラズマ中の物質は不均一な分布をしていることが考えられるため、ここではプラズマ中のウランの垂直分布、即ちウランの観測位置を変化させ、それらの発光強度を調べた。その結果は Fig. 4 に示すように、観測位置によって大きな差が認められた。

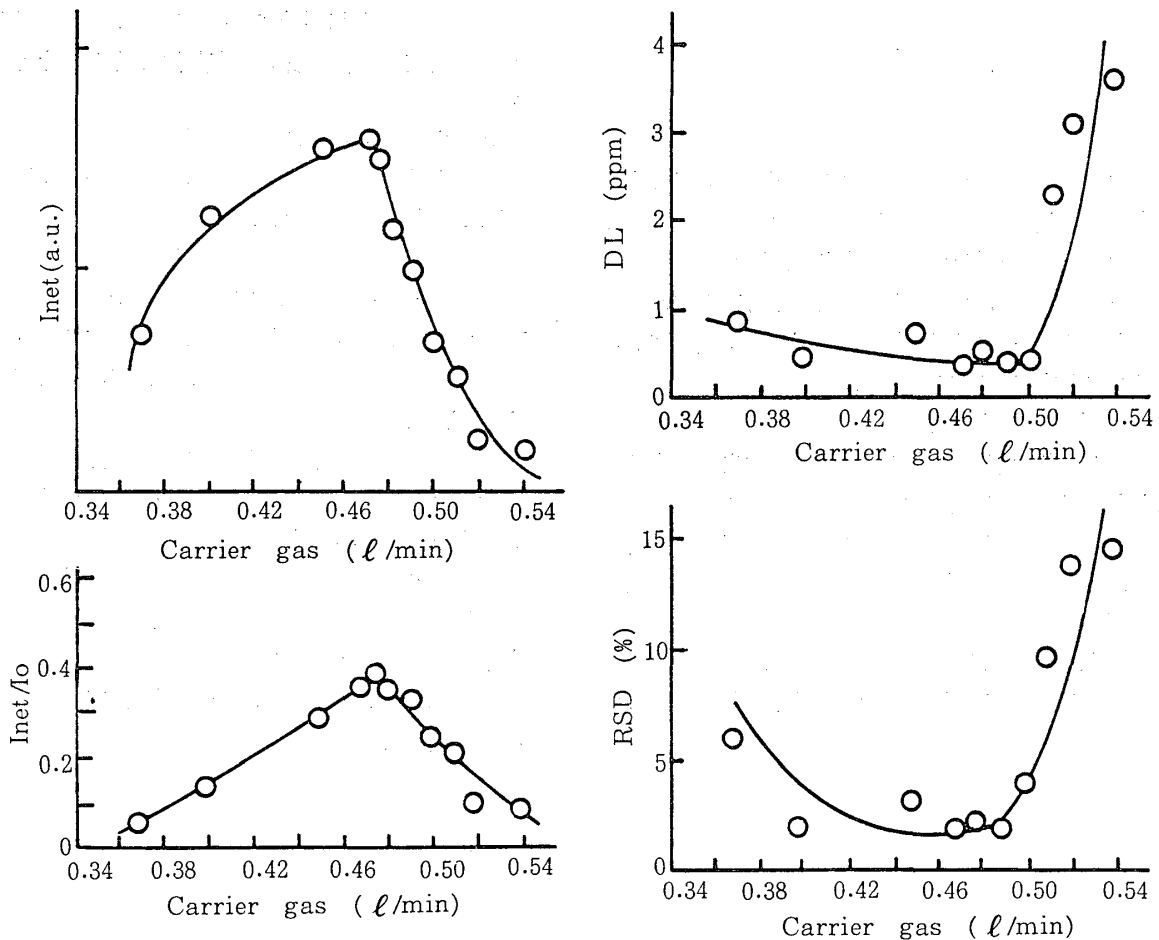


Fig. 3 Effect of carrier gas flow rate  
U: 10ppm

これらの結果に基づき以後は誘導コイル上14~18mmの範囲において測定を行うことにした。

### 3.2 検量線

3.1で得られた最適条件下で1~100ppmの濃度範囲で検量線を作成した結果、発光強度との間には直線関係に有ることを示した。

### 3.3 共存塩の影響

ICP-AES法においては共存塩類により分光干渉や負の干渉が生じる。従って、ここでもウランに対するこれらの影響について検討した。

#### 3.3.1 無機酸類の影響

まず実試料分析において、実試料の溶解保存のために一般によく使用される硫酸、硝酸、塩酸およびリン酸の影響について検討した。これらの酸濃度を $3 \times 10^{-3} \sim 10 \text{ mol/dm}^3$ の範囲において検討した結果、Fig. 5に示すように、 $0.1 \text{ mol/dm}^3$ 以下であればウランの発光強度は一定であった。しかしそれ以上になると大きく減少することを示した。

#### 3.3.2 共存元素の影響と測定波長の選択

ICP-AES法は1の緒言でも述べたように、他の分析方法に比べ、その利点は感度や精度がよく化学的干渉

が少ない事である。しかし本法の欠点は多くの輝線ベクトルを持つ希土類元素などを主成分とするような試料では被検元素に対し分光干渉する可能性が高い。従って、ここではゼノタイムやモナズ石中の主成分である希土類元素及びその他の元素を含めた25種のイオンの発光強度をウランの各波長において測定した。なお測定波長は既報[12, 13]のデータを基にウランの発光強度が高く、かつ共存元素からの分光干渉が少ないと推定される25種の波長を用いた。得られた結果より、ウランと共存元素が等濃度の時の分光干渉の度合い(%)を求め、その一例としてTable 2に263.55nmにおける結果をパーセントで表示した。ウランに対し25種の内の半数が1%以上、セリウム、ユウロビウム、テルビウム、トリウムでは5~20%分光干渉することを示した。

次にTable 2と推定される実試料中ウランと共存元素含量から実試料中における分光干渉元素とその干渉の度合いをTable 3に元素記号で表示した。

### 3.4 合成試料中のウランの定量

先のTable 3の結果からリン酸塩鉱石中のウランの定量において、最適波長を用いても、数種の共存元素により、分光干渉が生じることを示唆した。

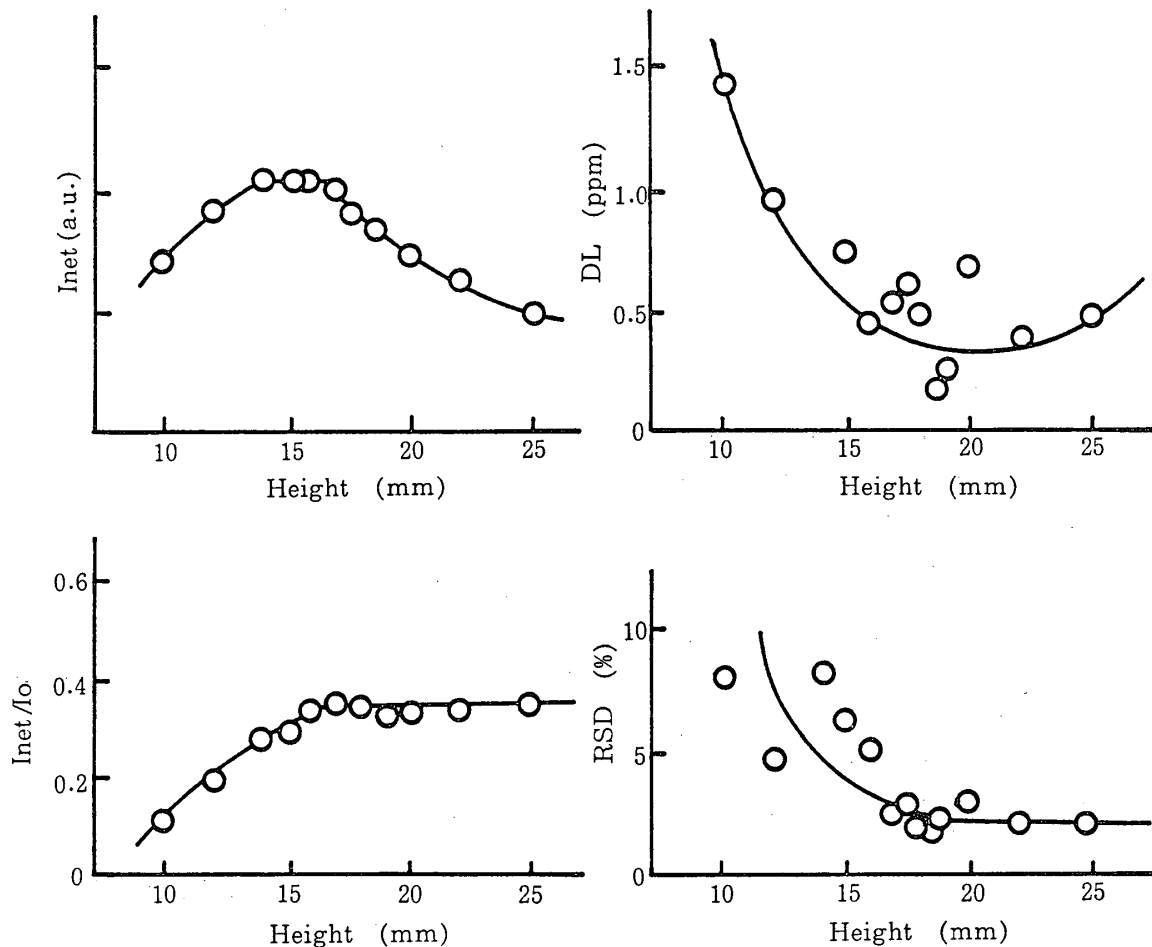


Fig. 4 Effect of observation height above load coil  
U: 10ppm

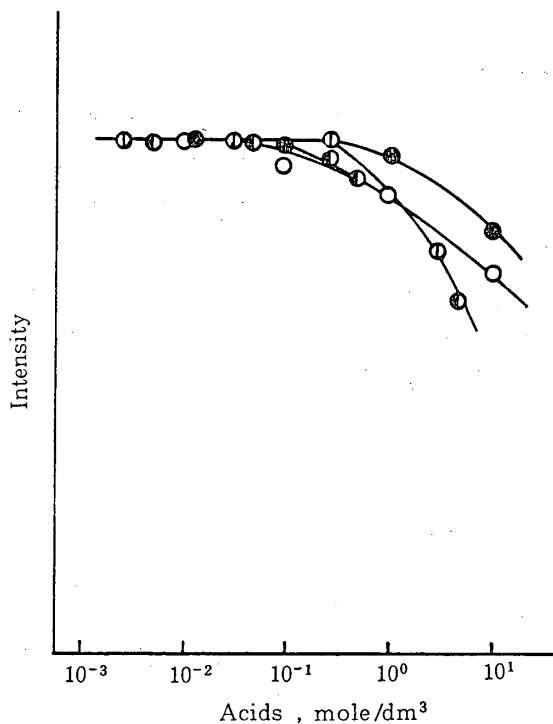


Fig. 5 Effect of acid concentrations  
○: HCl, ●: HNO<sub>3</sub>, ⊙: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
⊖: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, U: 10ppm

Table 2 Effect of coexisting elements on emission intensity of uranium at 263.55 nm

Coexisting element	$I_x/I_u^*$ , %	Coexisting element	$I_x/I_u^*$ , %
Sc	0.187	Tm	1.053
Y	0.070	Yb	0.738
La	0.037	Lu	1.476
Ce	10.33	Na	0.032
Pr	0.834	K	0.043
Nd	0.786	Ca	0.075
Sm	1.027	Mg	0.492
Eu	17.02	Zr	2.877
Gd	0.278	Al	0.053
Tb	5.98	Mn	4.545
Dy	2.583	Fe	3.957
Ho	1.690	Th	10.78
Er	4.091		

\*Emission intensity ratio of coexisting element (I<sub>x</sub>) to uranium (I<sub>u</sub>)

**Table 3** Spectral interferences in the determination of uranium

Wavelength (nm)	Possible interfering element				
	Xenotime		Monazite		
	5~10%	10~100%	5~10%	10~100%	>100%
424.17	Y, Dy	Tm, Ce	La, Sm, Tm	Nd, Pr	Ce
409.01	Dy, Nd	Ce	Sm	La, Pr	Ce, Nd
398.58	Pr, Ce	Y, Nd, Sm, Dy, Ho	Y, Dy, Ho, Th	La, Pr, Sm	Ce, Nd
288.96	Tb, Dy, Er, Tm, Yb	Dy, Mn, Tm	Nd, Mn, Ce, Th		
263.55	Dy, Er, Th	Ce	Nd	Th	Ce

しかし、分光干渉が存在してもその元素種とその濃度が既知のとき、次式により補正し、正味のウランのみの発光強度 ( $I_{net}$ ) を求めることが可能である。

$$I_{net} = I_{obs} - (I_A \times C_A - I_B \times C_B + \dots + I_Z \times C_Z) \quad (1)$$

但し  $I_{obs}$ : 測定値,  $I_A \sim I_Z$ : 分光干渉元素 A ~ Z 各元素の単位濃度当たりの発光強度,  $C_A \sim C_Z$ : 元素 A ~ Z の実試料中濃度である。

従って、実試料分析において、分光干渉が存在する場合には上記の式(1)によって補正するか或いは分光干渉元素からウランを分離後測定するかである。

**Table 4** Effect of the synthetic solution having the approximate composition of xenotime or monazite minerals on uranium determination

Synthetic sample solution added	Concentration of synthetic sample solution added	$U_{obs}^*$	$U_{net}^{**}$
None	0	100	100
Xenotime	20 ( $\mu\text{g/ml}$ )	106	102
	100	121	105
	250	149	108
	500	181	106
Monazite	20	121	103
	100	129	111
	250	152	108
	500	258	102

U:5ppm,\* was not corrected of spectral interferences, \*\*was corrected of spectral interferences

人工試料は分光干渉元素種とその含量も既知のため、上記の式(1)により補正が可能である。従って、合成試料(ゼノタイム、モナズ石)を作成、そのまま ICP に導入し、263.55nm により測定、定量したウラン含量値 ( $U_{obs}$ ) と式(1)により補正して得られた値 ( $U_{net}$ ) をそれぞれ Table 4 に示しているが、 $U_{obs}$  では試料量増加によりその含量は増加しており、分光干渉によること

が明らかである。これに対し  $U_{net}$  では 5~10% 程度の誤差範囲で定量できることを示した。しかし、この方式は前述したように構成成分未知の実試料の場合には干渉元素とその含量を前もって調査しておかなければならないという困難さが伴う。

### 3.5 実試料の分析

ここでは既報の方法 [9] にしたがってゼノタイムとモナズ石を硫酸分解処理後 ICP-AES 装置に導入し発光強度を測定した。分光干渉が存在するため、同一試料中の他元素の分析結果 [9] および Table 2, Table 3 の結果を用いて式 (1) により補正後、定量した。得られた結果は、ゼノタイム、モナズ石でそれぞれ 0.39~0.69%, 0.33~0.40% であった。

## 4. 結 語

本法によりリン酸塩鉱物(ゼノタイム、モナズ石)中のウランの分析を試みた結果、迅速に精度良く、感度良く測定定量することができた。しかし、本法により、試料溶液を直接プラズマ炎に導入した場合には分光干渉の補正が必要であった。従って構成成分が不明な試料では測定前にこれらよりウランを分離後、測定する必要がある。これに対し著者等は、現在測定前処理法として溶媒抽出分離法を用いて検討中である。

### 参 考 文 献

- [1] 内田弘: ぶんせき, 1987, 42.
- [2] E. Singer, M. Matucha: *Z. Anal. Chem.*, **191**, 248 (1962).
- [3] 安達武雄, 吉田秀世, 井沢君江, 木原壮林, 橋谷博: 分化, **84**, 11 (1984).
- [4] 重松恒信, 田伏正之: 日化, **81**, 265 (1960).
- [5] J. H. Yoe, F. Will, R. A. Black: *Anal. Chem.*, **25**, 1200 (1953).

- [6] 竹田津富次, 合原真, 木元裕子: 分化, **81**, 328 (1981).
- [7] 西川泰治, 平木敬三, “蛍光リン光分析法”p.157, (1984), 共立出版.
- [8] 原口紘丞 “ICP発光分析”, (1980), 南江堂.
- [9] 藤野治, 荒木克則, 米谷欣宣, 杉山雅人, 松井正和: 分化, **34**, 386 (1985).
- [10] 藤野治, 平木敬三, 松井正和: 分化, **35**, 657 (1986).
- [11] 藤野治, 松井正和, 梅谷重夫, 平木敬三: 日化, No. 1 (1989) 掲載予定.
- [12] P. W. J. M. Boumans: “*Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*”, (1981), (Pergamon Press, Oxford).
- [13] M. L. Parsons, A. Forster, D. Anderson: “*An Atlas of Spectral Interferences in ICP Spectroscopy*”, (1980), (Plenum Press, New York and London).