

溶液法蛍光X線分析によるウラン, ジルコニウム, イットリウム, ストロンチウムの定量

奥野孝晴*

Fluorescent X-ray Spectrometric Determination of Uranium, Zirconium, Yttrium and Strontium in Solution

要 旨

ウラン鉱床の成因およびウラン鉱物の生成状況を解明するためには、ウラン含有量と同時に、ジルコニウム、イットリウム、ストロンチウムなどの含有量の多少を知ることが、人形峠周辺の鉱床の研究過程において重要となった。これら諸元素の定量をかなりの精度で微量の場合にまで迅速に行なうため、溶液法による蛍光X線分析法を検討した。

試料は細粉としたのち、王水などの強酸で分解し、残りはろ過除去してのち、濃縮して一定容となし、その一部をあらたに試作した液体試料保持台（内容積1.8ml, 液層の厚さ2.5mm）に入れて測定を行なう。タンゲステン管球を用い、45KV, 22mAの条件で、理学電機製の装置（結晶はLiF）を用い、固定計数法によって各蛍光X線（ $UL\alpha$, $ZrK\alpha$, $SrK\alpha$, $YK\alpha$ ）の強度を計測する。

各元素の標準溶液について、最適の角度、バックグランド値、強度と濃度の関係を検討し、比較的低濃度（ $20\mu\text{g/ml}$ 前後）まで、検量線の直線性によって、精度よく定量し得ることを知った。さらにこれら諸元素の混合溶液についても検討し、 $ZrK\alpha$ に対するウランおよびストロンチウムの影響、さらに共存元素として含有量の多い鉄の影響をしらべ、蛍光X線法により定量した鉄の存在量による諸元素の測定値に対する補正を検討した。

以上の諸検討にもとずいて、本法の迅速性を活用し、実際の各種試料について諸元素の定量を行ない、興味ある結果を得られることを知った。

1 緒 言

岡山、鳥取両県にまたがる人形峠地区、東郷地区の堆積型ウラン鉱床の鉱石について粉末による蛍光X線分析を行ない、ウランに伴って通常ジルコニウム、イットリウム、ストロンチウムが含有されていることを知った。

また、ウラン鉱床の賦存位置や変質の程度またはウラン鉱物の生成状況の差に従って、各元素の含有量に差異がみとめられた。この問題をさらに追究してゆくために、これら諸元素の定量をかなりの精度で迅速に行なう必要が生じた。粉末法による定量が一般に行なわ

* 岡山大学温泉研究所受託研究員, 原子燃料公社職員

れているが¹⁾、粉末法では試料の粒度および試料容器中での試料の密度、表面状態に関連して生ずる誤差が大きく、精度と定量限界に一定の限度がある。さらに同地区のウラン鉱物に主として伴うとみられるこれらの元素が比較的酸で溶出し易く溶液とすることが簡単であることから、粉末法の欠点を除去し得る溶液法²⁾³⁾⁴⁾を採用した。

2 装置および測定条件と試料

理学電機製の蛍光 X 線分析装置を使用し、一次 X 線用に Machlett OEG-50 タングステン管球、分光用に LiF 平面結晶、計数管はシンチレーション計数管を用いた。測定条件は管球 45KV-22mA, pulse height analyzer の gain 64-10, base line 20V, P. H. A. は Integral で使用、計数管位置 16.5cm とした。第 1 図に示すように装置は入力後安定までに約 20 分を要し、その後は少なくとも数時間は

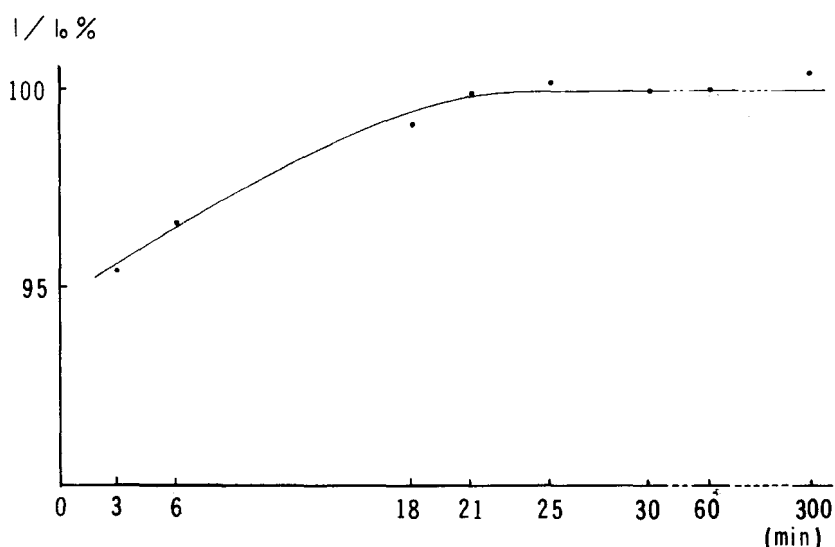
良好に安定性が保たれている。計測は装置の安定後、各測定角度につき 100 秒の fixed time で行なった。

液体試料容器は粉末試料容器を利用して、新たに試作した (第 2 図)。容器の容量は 1.9 ml で溶液層の厚さは 2.5mm である。

測定角度は鉄、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウムについてはその $K\alpha$ 線、ウランについては $L\alpha$ 線の強度が最大になるようなつぎの角度 (2θ) をそれぞれえらんだ。

Fe	57°35'
U	26°10'
Sr	25°11'
Y	23°51'
Zr	22°34'

なお実験に使用した各元素の標準溶液はそれぞれ、硝酸ストロンチウム (石津製薬特



試料: 500 μ gY/ml, 27°15' のバックグラウンド強度の時間による変化
 I_0 : 計器に入力後 60 分の値 (171137count/100sec)

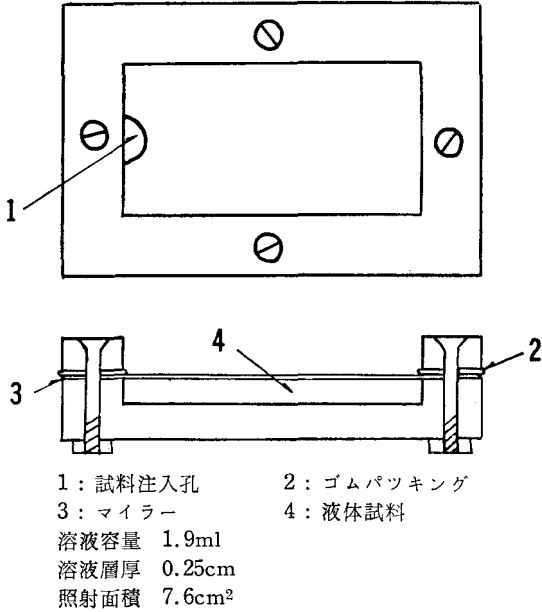
第 1 図 計器安定時間

級)，オキシ塩化ジルコニウム（関東化学特級），酸化イットリウム（関東化学特級），硝

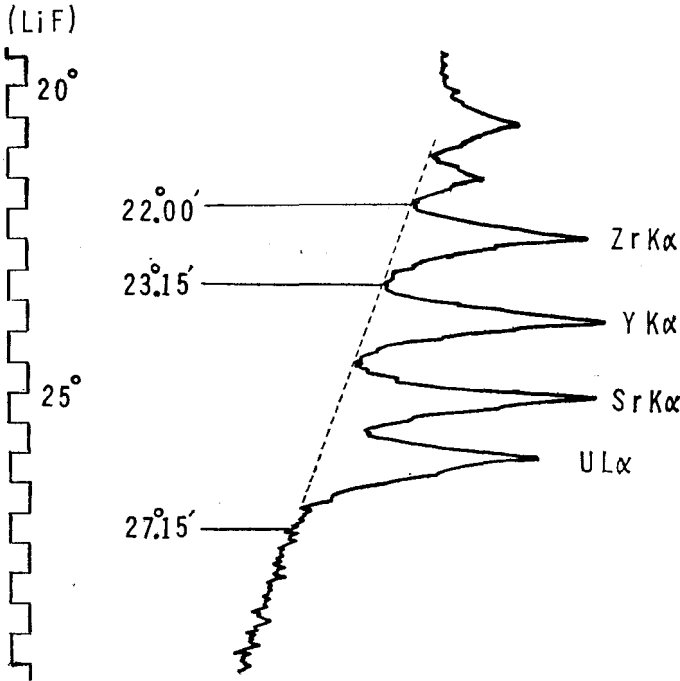
酸ウラニル（City Chem. Corp. U. S. A），硫酸第二鉄アンモニウム（石津製薬特級）を 7：93 の硝酸で溶解，稀釈して調製した。

3 各元素の蛍光 X 線スペクトル強度とバックグラウンドの測定

各元素の蛍光 X 線スペクトル強度（以下ピーク強度と呼ぶ）は既定角度における計測値から，その角度でのバックグラウンドを差し引いて得られる。バックグラウンドはウラン，ジルコニウム，イットリウム，ストロンチウム，鉄の 5 成分の影響がなく，かつ一般岩石中に割合普遍的な元素も影響しない点での測定が必要である。実験から，各ピークの近傍であって，しかも影響の著しくない角度として第 3 図に示す 3 点をえらび，ジルコニウム



第 2 図 液体試料容器



第 3 図 蛍光 X 線スペクトル

については 22°00'，23°15'，ストロンチウム，イットリウム，ウランについては 23°15'，27°15' の計測を行ない，その内挿値を各ピーク位置のバックグラウンドとした。鉄は 55°00'，60°00' の計測値の内挿値をバックグラウンドにとった。

しかし溶液中の各元素の濃度が極めて高くなると 22°00'，および 23°15' は真のバックグラウンドより高い値を示す可能性が生じて

くる*。このため高濃度の場合に於ても安定している $27^{\circ}15'$ のバックグラウンドの計測値から、各ピーク位置のバックグラウンドを算出する方法について検討した。 $27^{\circ}15'$ および $23^{\circ}15'$ の計測値をそれぞれ $I_{27^{\circ}15'}$ 、 $I_{23^{\circ}15'}$ とすると、高濃度のイットリウムを含む場合を除いて、約40の実験データはいずれも

$$I_{23^{\circ}15'} = (1.40 \pm 0.025) I_{27^{\circ}15'}$$

の範囲に含まれ

$$I_{23^{\circ}15'} = 1.40 \cdot I_{27^{\circ}15'}$$

として計算した場合、その値の相対誤差は最大1.8%、平均0.7%にとどまる。ほぼ同程度の誤差を許容すれば、各ピーク位置に於ける

バックグラウンドは次の式で算出できる。

SrK α 位置のバックグラウンド強度：

$$I_{BG\text{Sr}} = 1.20 \cdot I_{27^{\circ}15'}$$

UL α 位置のバックグラウンド強度：

$$I_{BG\text{U}} = 1.10 \cdot I_{27^{\circ}15'}$$

YK α 位置のバックグラウンド強度：

$$I_{BG\text{Y}} = 1.34 \cdot I_{27^{\circ}15'}$$

ZrK α 位置のバックグラウンド強度：

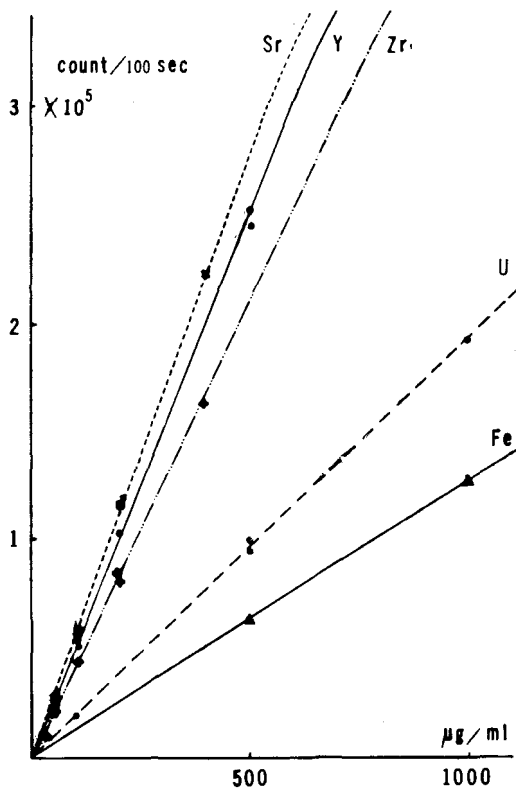
$$I_{BG\text{Zr}} = 1.46 \cdot I_{27^{\circ}15'}$$

低濃度の場合は2点を測定する内挿法が安全であるが、高濃度の場合には上記の計算による方法はより安全であり誤差を僅少におさえる長所をもつ。

4. 検量線

各元素について、種々の濃度の標準溶液を作り、その1.9mlを液体容器に入れ既定条件で測定を行なった結果、第4図、第5図の検量線を得た。各元素の濃度とピーク強度が直線相関をなす範囲および定量下限**、各元素のピーク強度の比は第1表の通りである。

測定に fixed count 法を用いれば計測値の標準偏差 σ が一様になり好ましいが、 10^6 の fixed count では時間がかかり、試料の温度が上昇し、それに伴って種々の悪影響が介入してくる。45KV-22mAで25分以上連続的にX線照射を行なった場合、試料は35~40°Cに上り、膜面に気泡を生じ始め、計測値の再現性が著るしくそこなわれる。また 10^5 の fixed count の計測時間はピーク位置では通常60秒以下



第4図 検量線

* 500 $\mu\text{gY/ml}$ の溶液の場合、 $23^{\circ}15'$ のバックグラウンドは約7%高い値をとる。

** ピーク強度40cpsの場合、平均30%の測定誤差が生ずる。この40cpsをcountの測定限界とした。

で，むしろ 100 秒の fixed time 法で行なう方が total count は多くなるので誤差は少

い。したがって 100 秒の fixed time 法を採用した。

第 1 表 定量範囲

	直線相関範囲	定量下限
Sr	0~ 500 $\mu\text{g/ml}$	5 $\mu\text{g/ml}$
Y	0~ 500	6
Zr	0~ 800	7
U	0~1000	15
Fe	0~1000	23

SrK α . YK α . ZrK α . UL α . FeK α 強度比

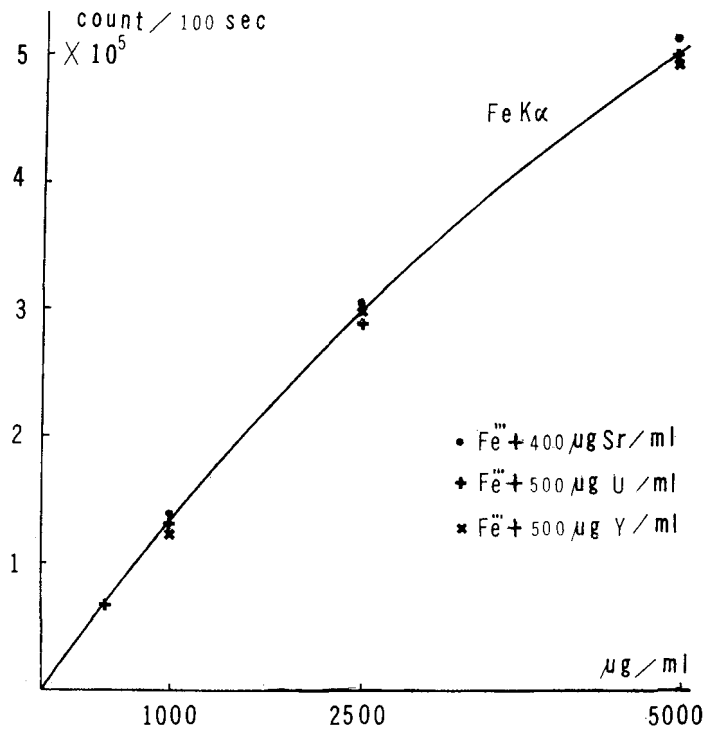
Sr	Y	Zr	U	Fe
562 *	510 *	425 *	197 *	130 *
1	0.907	0.741	0.350	0.230
1.103	1	0.833	0.386	0.254
1.324	1.200	1	0.464	0.304
2.85	2.59	2.16	1	0.657
4.34	3.94	3.28	1.52	1

* 単位 count/100sec. ppm.

5 定量におよぼす溶液中の共存元素の影響と補正検量線

定量値に与える共存イオンの妨害には，励起，吸収効果によるものと，ピークの重複によるものがある。

励起，吸収効果による妨害のうちとくに問題となるのは，ウラン，ストロンチウム，イットリウム，ジルコニウムの各ピークに対する鉄の吸収効果で，共存の鉄の濃度が増加するにつれ，吸収量は漸増する。各元素につき鉄の吸収効果を実験によって測定し，その濃度との関連において図示したのが第 6 図である。f_U. f_{Sr} 等は各元素の鉄によって生ずる吸収率に関係した係数で，鉄の濃度 0 の時を



第 5 図 高濃度の鉄の検量線

1とし、鉄の存在する場合は1より小で、鉄の濃度の増加に伴って減少する。

ピークの重複による妨害で問題となるのは、ZrK α とほぼ同波長の SrK β および UL β_6 である。ZrK α 位置における両者のピーク強度は第7図に示す通りである。すなわち Sr 1 μ g, U 1 μ g はそれぞれ Zr 0.16 μ g, Zr 0.07 μ g に相当するピーク強度を示している。なおピークの重複による妨害は計測値に加算的に加わることを実験的に確かめた。

実験を行なった範囲内および実際の堆積型ウラン鉱床の野外試料から予想される共存元素による妨害の影響は、上記以外のものでは小さく、計測誤差内いずれも含まれる。

共存元素の妨害を補正した実験式は下記の通りで、これによ

り測定範囲内における各元素の溶液中の濃度が算定できる。

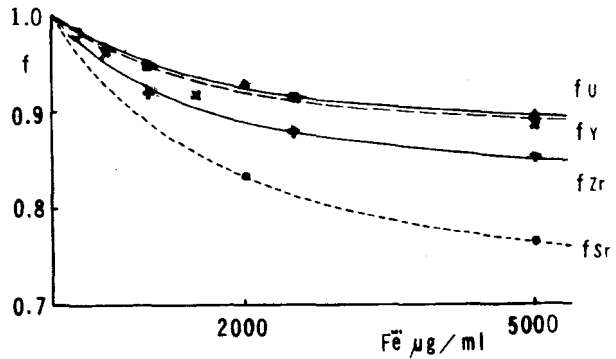
$$Sr = \frac{y_{Sr}}{562 \cdot f_{Sr}} \dots\dots\dots(1)$$

$$Y = \frac{y_Y}{510 \cdot f_Y} \dots\dots\dots(2)$$

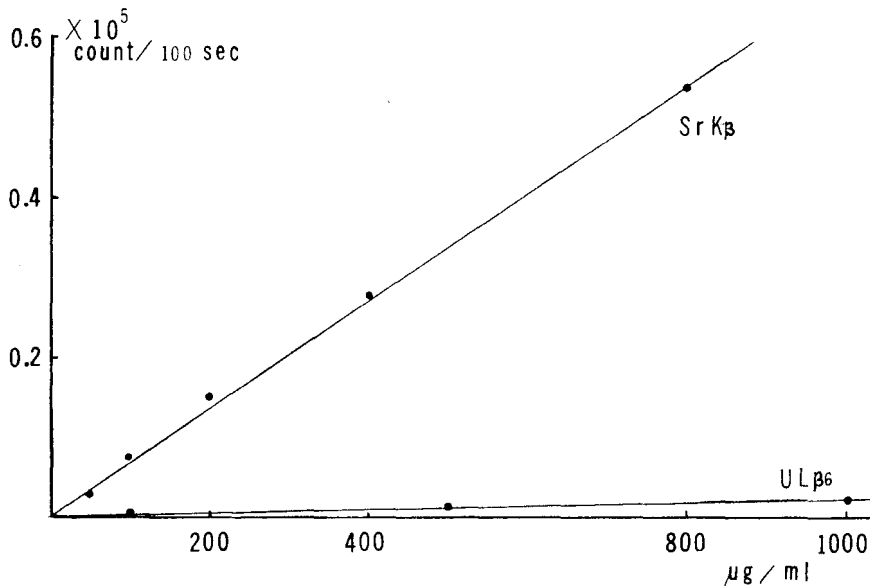
$$Zr = \frac{y_{Zr}}{425 \cdot f_{Zr}} - (0.16Sr + 0.007U) \dots\dots(3)$$

$$U = \frac{y_U}{197 \cdot f_U} \dots\dots\dots(4)$$

$$Fe = \frac{y_{Fe}}{130} \dots\dots\dots(5)$$



第6図 鉄による吸収効果



第7図 ZrK α の位置における SrK β , UL β_6 のピーク強度

A : A 元素の濃度 $\mu\text{g/ml}$
 y_A : A 元素の計測位置におけるピーク強度 count/100sec
 f_A : A 元素ピーク強度の鉄による吸収係数 (第 6 図)

線量変動する場合には蛍光 X 線の強度も変化し、測定精度がおちることが予想される。このために Intensity standard 法と Spike 法とを考察した。

6 混合溶液による分析結果と考察

1ml あたり Y 250 μg , U 250 μg , Sr 200 μg , Zr 200 μg を含む溶液 [A] と、1ml あたり Y 125 μg , U 125 μg , Sr 200 μg , Zr 100 μg を含む溶液 [B] を調製し、既定条件で計測を行ない第 2 表、第 3 表に示す結果を得た。

溶液 [A] および溶液 [B] の測定値の平均相対誤差は 5% 以内にとどまり、この結果からみて、この迅速分析法は野外試料分析の目的には一応充分であると考えられる。

7 測定精度におよぼすその他の影響を除去する手段

検討してきたこの分析法では内部標準を用いていないので、タングステン管球の老化など X 線発生条件の変化によって、一次 X 線の

i) Intensity Standard 法

定量に先んじて、ある標準溶液について、そのピーク強度を計測し、それを "Intensity Standard" として第 4 図、第 5 図の検量線に補正を加える方法である。第 2 表、第 3 表に結果を示した溶液 [A]、溶液 [B] の計測に先んじて Sr 400 $\mu\text{g/ml}$ を標準溶液として "Intensity Standard" を計測した。その結果、検量線と比較して 102% の強度を示した。検量線作成時の X 線強度と比較して 102% の強度の一次 X 線によって実験が行われたと考え、第 2 表、第 3 表を再検討した。第 4 表は補正を加えた場合の誤差を表記したものである。補正を加えることにより、平均相対誤差は溶液 [A] で 3.80% から 2.22% に、溶液

第 2 表 溶液 [A] 分析結果

	2θ		測定値 count/100sec	バックグラウンド count/100sec	ピーク強度 count/100sec	測定濃度 $\mu\text{g/ml}$	計測値の 相対誤差 %	
a	27°15'		176954					
b	26°10'	UL α	245139	a \times 1.10	194694	50445	256.1	+2.4
c	25°11'	SrK α	330921	a \times 1.20	212345	118576	210.9	+5.5
d	23°51'	YK α	365477	a \times 1.34	237184	128293	251.6	+0.6
e	22°34'	ZrK α	362336	a \times 1.46	258353	103983	209.1	+4.6

第 3 表 溶液 [B] 分析結果

	2θ		測定値 count/100sec	バックグラウンド count/100sec	ピーク強度 count/100sec	測定濃度 $\mu\text{g/ml}$	計測値の 相対誤差 %	
a	27°15'		169982					
b	26°10'	UL α	211032	a \times 1.10	186980	25052	127.2	+1.8
c	25°11'	SrK α	320055	a \times 1.20	203978	116077	206.5	+3.3
d	23°51'	YK α	290931	a \times 1.34	227776	63155	123.8	-1.0
e	22°34'	ZrK α	308758	a \times 1.46	248173	60585	108.6	+8.6

[B] で4.72%から3.60%にそれぞれ減少している。従って、より高い精度の定量値を得るためにも、Intensity Standard 法による補正を加えることが望ましい。

ii) Spike 法

この方法はピーク強度の比をとるので、一次 X 線量の変化と鉄の吸収効果その他の matrix effect を同時に除去できる特徴を有する。元素 X と Y が存在する試料について測定を行ない両元素のピーク強度比 r をとり、さらに一定量の Y を試料に加えてピーク強度比 r' を測り、 r, r' より試料中の X, Y 濃度を算出する方法である。

x, y は元素 X, Y の濃度、 K は(1)~(5)から定まる定数とすると

$$r = K \frac{y}{x} \dots\dots\dots(6)$$

がなりたつ。次に試料 v ml に Y の濃度 y' $\mu\text{g/ml}$ の溶液 v_0 ml を加えた時のピーク強度比を r' とすると

$$r' = K \frac{v_0 y' + v y}{v x} \dots\dots\dots(7)$$

(6)(7)から

$$\frac{r}{r'} = \frac{y}{y + \frac{v_0 y'}{v}} = \frac{y}{y + a} \dots\dots\dots(8)$$

$\frac{v_0 y'}{v} \equiv a$ [v ml の試料溶液 1 ml あたり加えた Y 元素の重量 (μg)]

(8)より

$$y = \frac{ar}{r' - r} \dots\dots\dots(9)$$

(6)(9)より

$$x = \frac{Ka}{r' - r} = \frac{Ky}{r} \dots\dots\dots(10)$$

(9)および(10)の式で、ピーク強度比と添加量から溶液中の両元素の濃度が算定できる。

一般に w mg の鉍石試料より、その中の X および Y 両元素の含有率 (%) を求めるには、つぎのごとくすればよい。試料を完全に溶解して全容 V ml の溶液とする。まずその適当量 (後述の v ml でもよい) をとって、X, Y 両元素の蛍光 X 線強度比 (r) を計測する。つぎに V ml から正確に v ml を分取し、それに X 元素の一定濃度 (C_0 mg/ml) の溶液 v_0 ml を添加し、再び X, Y 両元素の蛍光 X 線強度比 (r') を計測する。次式で X 元素の含有率 \bar{x} %, Y 元素の含有率 \bar{y} % が求められる*。

$$\bar{x} = 100 \cdot \frac{C_0 v_0}{w} \cdot \frac{V}{v} \cdot \frac{r}{r' - r}$$

$$\bar{y} = 100 \cdot \frac{C_0 v_0}{w} \cdot \frac{V}{v} \cdot \frac{K}{r' - r} = K \cdot \frac{\bar{x}}{r}$$

K : (1)~(4)式から定まる定数、第4図の検量線の勾配の比に相当する。

多量の鉄を含むストロンチウムとイットリウムの混合溶液についての実験を行ない、その計測値より上記の方法を検討した。

結果を第5表に示す。実験に用いた溶液 [C] は Sr 200 ppm, Y 100 ppm, Fe 5000 ppm の濃度であり、溶液 [D] は [C] に比し 1 ml あたり Y を 200 μg 余分に含むもの、すなわち、Sr 200 ppm, Y 300 ppm, Fe 5000 ppm の濃度のものである。

第5表に示されるように Spike 法は、一

* X 元素 p mg, Y 元素 q mg 含有とすれば

$$r = K \frac{p}{q}, \quad r' = K \cdot \frac{p \cdot \frac{v}{V} + C_0 v_0}{q \cdot \frac{v}{V}}$$

$$\therefore p = \frac{r C_0 v_0 V}{(r' - r) v}, \quad \bar{x} = \frac{100 p}{w}$$

$$\frac{r'}{r} = \frac{p \left(\frac{v}{V} \right) + C_0 v_0}{p} \cdot \frac{V}{v} = \frac{pv + C_0 v_0 V}{pv}$$

$$q = K \cdot \frac{p}{r}, \quad \bar{y} = \frac{100 q}{w}$$

次 X 線の強度変化や Fe などの妨害元素の定量を行なわなくとも、これ等の影響を同時にほぼ除去できる点で、種々の元素の混在する未知試料について 2 元素のみの含有量を簡便に求めるのに有効な方法と考えられる。ただ計算において計測値の比の商という経過をとるので、得られた定量値において計測誤差に由来する相対誤差が、前述の Intensity Standard 法に比較して大きくなり、精度のおちる可能性をもっている。

8 結 語

溶液法によるストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ウラン、鉄の蛍光 X 線分析について検討を行なった結果、野外試料の簡便迅速な分析を行なうという目的には充分適用できることが明らかになった。著者等はこれをも

ちい堆積型ウラン鉱床におけるこれ等元素の地球化学的研究を行なった⁵⁾⁶⁾。なお原試料より目的元素を溶液とし、ときにはそれを濃縮し、それについて上記 5 元素の測定を行なうのに要する時間は、1 試料につき約 30 分である。

終りに、終始御指導を賜わり御検討を加えられた金沢大学阪上正信教授に心から御礼申し上げる。

第 4 表 測定値の相対誤差

溶液	元素	測定値の相対誤差	Intensity standard を考慮した測定値の相対誤差
〔A〕	U	+2.4 %	+0.4 %
	Sr	+5.5	-3.4
	Y	+0.6	-1.3
	Zr	+4.6	+2.5
〔B〕	U	+1.8	-0.2
	Sr	+3.3	+1.2
	Y	-1.0	-2.9
	Zr	+8.6	+6.5

第 5 表 Spike 法による分析結果

		2θ		計 測 値 count/100sec	バックグラウンド count/100sec	ピーク強度 count/100sec	
溶 液 〔C〕	a	27°15'		136055			$r = \frac{YK\alpha}{SrL\alpha} = 0.4654$
	b	25°11'	SrKα	272931	a+d/2	168818	
	c	23°51'	YKα	240204	3a+17d/20	191752	
	d	23°15'		201581		48452	
溶 液 〔D〕	a	27°15'		134545			$r' = \frac{YK\alpha}{SrK\alpha} = 1.3691$
	b	25°11'	SrKα	277910	a+d/2	162540	
	c	23°51'	YKα	342414	3a+17d/20	194059	
	d	23°15'		204562		148355	

(6)~(10)式の y はここでは Y の濃度、x は Sr の濃度、 $a = 200 \mu\text{g}$

2θ のあまり異ならない SrKα, YKα に対する Fe など他元素の妨害はほぼ同じとすれば $fy = fsr$,

ゆえに (1), (2) 式より $K = \frac{510}{562} = 0.907$

以上の数値から (9), (10) 式を使つて算出した定量結果と測定誤差は下記の通りである。

	定量値 $\mu\text{g/ml}$	相 対 誤 差 %
Y	103.0	+3.0
Sr	200.7	+0.35

参考文献

- 1) C. A. Lucchesi (1957) : Anal. Chem. 29, 370. その他
- 2) W. W. Houk and L. Silverman (1959) : Anal. Chem. 31, 1069.
- 3) R. W. Jones and R. W. Ashley (1959) : Anal. Chem. 31, 1629.
- 4) 武内次夫, 深沢力, 関谷恒人 (1961) : 工化 64, 93.
- 5) 奥野孝晴 (1962) : 第6回原燃探鉍専門委員会資料 6.
- 6) 阪上正信, 奥野孝晴 (1963) : 第9回原燃探鉍専門委員会資料 20.