

## 修酸の光分解による微量ウランの定量

西 部 慶 一  
横 山 辰 雄  
大 井 信 一

Quantitative Determination of Microquantities of Uranium  
Using Photodecomposition of Oxalic Acid.

Keiiti NISIBE  
Tatuo YOKOYAMA  
Nobuichi ŌI

Several conditions of quantitative determination of micrograms of uranium by the use of photodecomposition of oxalic acid has been investigated.

The results obtained are as follows:—

- (1) Suitable distance between (of) the germicidal lamp and the sample is from 7.0 to 14.0 centimeters.
- (2) The exposure time under the germicidal lamp (has to be) from 0.5 to 2.0 hours.
- (3) The minimum molar ratio of uranium to oxalic acid is 250.
- (4) Foreign elements interfering of this reaction are Fe, V, Cu, As and Ti.
- (5) Standard deviation of the determination is about 0.020mg/L.

### 1. 緒 言

ウランの分析法は昔から色々研究されている。10<sup>-3</sup>g/L の濃度では光電光度計や分光光度計を用いて定量出来、又ポーラログラフ法でも定量出来ると報告されている。10<sup>-11</sup>g/L では蛍光分析法で出来る<sup>(1)</sup>。しかし乍ら此等の方法はその分析装置を必要とし、且つ相当の手数を必要とする。

しかるに Paige, Taylor, Schneider 氏等は<sup>(2)</sup> 10<sup>-4</sup>g/L の濃度のウランを波長 2537Å の紫外線に露出した試料を滴定すると云う簡単な操作のみで出来る分析法を見出している。

しかし定量出来ると云う段階迄、光源と露出試料との距離、露出の時間、修酸とウランの混合割合、不純物の妨害等に対する考察等の報告がされていないので、その定量に必要な諸条件を検討して、結果をまとめてここに報告する。

### 2. 実験及び考察

#### 〔I〕 試薬及び装置

- (1) 修酸 鹿印試薬一級品を4度再結晶したものを秤量し、0.1 規定の溶液を調整した。
- (2) 硝酸ウラニル 鹿印試薬特級品を用い、オキシソ法により標定して、0.121mg/ml のウラン濃度の溶液を作った。
- (3) 過マンガン酸カリ 鹿印試薬特級品を用い、0.01 規定の溶液を作り、上で作った結晶修酸を基準物として標定した。
- (4) 硫酸 市販ハナワ印試薬特級品を用いた。
- (5) その他の試薬 すべて特級又は特級試薬と同程度以上に精製したものをを用いた。

(6) 殺菌燈 マツダ, 100V, 15W, GR-1510B 一ケを用いた。

### 〔Ⅰ〕実験方法

標準液は多数の 500ml の容量フラスコ中に, 種々な ml の 0.1 モル修酸溶液をピペットで正確に注ぎ込み, 次に標準ウラン溶液の 70, 50, 30, 20, 10, 0 ml 等とそれぞれに加えた。それぞれ蒸留水で標線迄稀釈し充分に混合する。上で作った試料を 30ml 容量の結晶皿に 15ml 取り, 各試料三ケづつ暗室で殺菌燈に種々な時間露出する。

露出終了後直ちに試料を滴定フラスコ中に洗い移し, 濃硫酸 5~10ml 加え, 100ml に稀釈し, 0.01 規定の過マンガン酸カリで滴定する。

### 〔Ⅱ〕実験結果

#### (1) 露出試料と光源との距離の関係

先づウラン濃度 0.726mg/L 及び 0.162mg/L, 修酸濃度各々 0.002 モルの溶液にて光源の距離を変えて, それぞれの修酸の分解する量を測定した。その場合の光源と試料の距離は光源の下端から試料の液面迄の垂直距離を測定した。露出時間は便宜上 2 時間とした。

図-1 が其の結果得られたものである。

#### (2) 露出時間と修酸の分解量の関係

修酸濃度は 0.002 モル,

光源と試料との距離は 8.0cm として行つた。

#### ① 修酸単独の場合

, 先づ修酸のみで他の物質を混入しない場合, 露出時間の変化により修酸がどの様に分解量を変

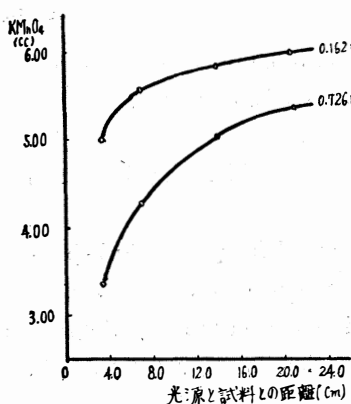


図-1

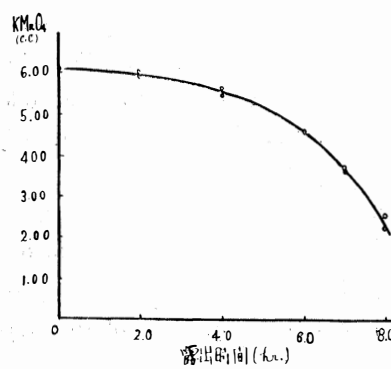


図-2

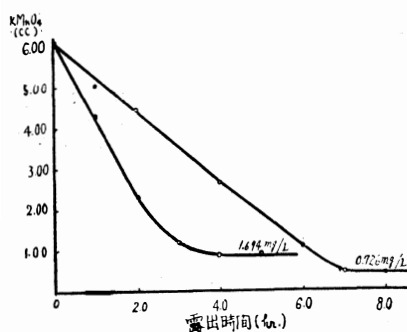


図-3

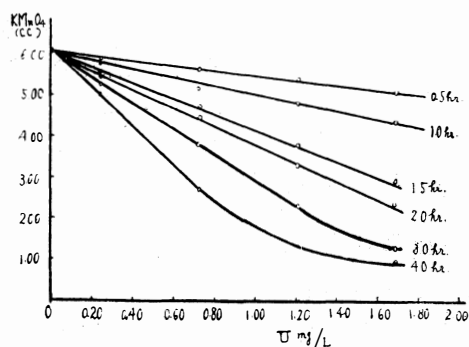


図-4

えるかを調べた。その結果が図-2 に示すものである。

#### ② 修酸にウランを加えた場合

修酸にウランを加えて露出時間を変えた場合, 修酸の分解量がどう変化するかを調べた。ウラン濃度 0.726mg/L, 1.694mg/L の二つについて行つたが結果は 図-3 に見られる通りである。

#### ③ 種々な露出時間に於ける検量線

露出時間を色々変えて検量線を作つて見た。

ウラン濃度は 0.242mg/L, 0.726mg/L, 1.210mg/L, 1.694mg/L の4つを取つて求めた。それが図-4 に示すものである。

### (3) 修酸とウランの混合割合に就いて

光源と試料の距離は 8.0cm として、露出時間は 2.0時間で行つた。

修酸濃度は 0.002 モルを1とし他の 2, 3, 4, 0.5, 0.25 etc の濃度にした場合、修酸の分解がどの様に進むかを調べたのが図-5 である。

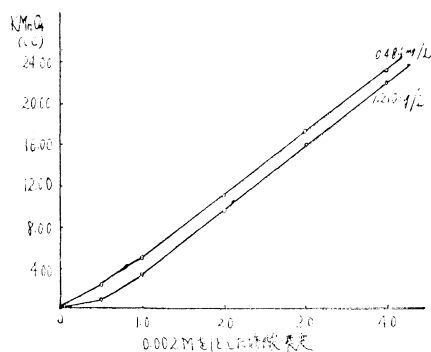


図-5

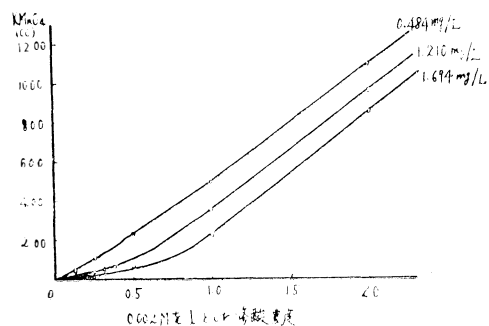


図-6

更に原点附近を拡大して求めたのが図-6 である。

### (4) 他の共存元素の妨害について

ウラン鉱石中に含有されるウラン以外の元素は非常に多種にわたる。此処ではその総べてを試みることは不可能であるので、その中の代表的なもの数ヶを取上げて行つた。その結果は表-1 に示す通りである。

共存元素名 (1mg/L)	不純物を混入しない場合の $\text{KMnO}_4$ の量 (C. C.)	不純物を混入した場合の $\text{KMnO}_4$ の量 (C. C.)	備 考
Fe	3.28	0.45	非常に妨害する
V	4.45	3.32	妨害する
Al	4.45	4.48	殆んど妨害しない
Cu	4.45	3.30	妨害する
As	4.45	4.29	やや妨害する
Ti	4.45	4.04	やや妨害する

### (5) 精 度

修酸濃度 0.002 モル, 光源と試料の距離 8.0cm, 露出時間 2.0 時間として, 4 種のウラン濃度について行つた。その結果は表-2 に示す。

採取ウラン量 (mg/L)	定量結果ウラン量 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)
0.121	0.136	0.015
0.363	0.388	0.025
0.908	0.898	0.013
1.210	1.203	0.013

### 〔IV〕 考 察

以上に述べた実験結果に基づき, 諸条件を考察する。

## (1) 光源と露出試料の距離に就いて

光源も露出試料も共に一点であれば、光強度は距離の二乗に反比例する。しかし今の場合には両者共にかなりの面積を有しているので法則からのズレが生ずる事は当然である。

修酸が適当量分解し且つ比較的誤差の少いと云う距離が最も望ましい。修酸は距離を短かくする程多量に分解する。そして図-1を見ればわかる如く曲線は縦軸に平行になる。しかし此の様な点は、距離の微小変化によつて過マンガン酸カリの容量に大きな変化をもたらすから、避けるべきであらうと考えられる。約 7.0~14.0cm の間の距離を採用すれば良好であると思われる。

## (2) 露出時間に就いて

修酸単独の場合に於てもかなり分解する事は図-2を参照すれば分る。

しかし2時間以下なら単独の分解は無視する事が出来る。

ウランを共存させると或る時間迄は直線的な関係で修酸を分解するが、徐々に曲線となり遂に一定な数値を持つに至る。しかも直線的な状態の勾配は、ウラン濃度が大になるに従つて大となる。即ちウラン濃度が大になるにつれて、修酸は時間的に早く分解されると云う事がわかる。

修酸単独の場合の過マンガン酸カリ cc 数から、ウラン共存の場合の過マンガン酸カリ cc 数を差引くと、図-7の如くなる。これはウランを加えた為に余計に分解した修酸の量を示すものである。ウランにより最も多量に修酸が分解される点は存在するウラン濃度により、非常に差が生じてくる。だからその最も多く修酸を分解するに要する露出時間を未知濃度の試料の場合に直ちに知る事は不可能である。故に此の点から露出時間を検討する事は出来ない。

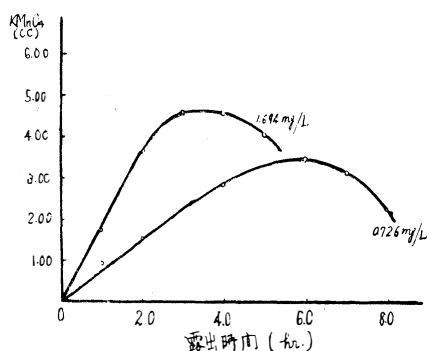


図-4に示す如く検量線は露出時間3時間を越えると直線ではなくなってくる。この原因と考えられる事は図-3

3に示した曲線から次の如く説明出来ると思われる。ウラン濃度の高い部分では3時間の露出では修酸の分解は直線的に進む点を通り越して、曲線状態以下の処にあり、一方濃度の低い部分は未だ直線状態の位置にあるので、両者の間に釣合が取れなくなつて湾曲してくるものであると考えられる。

故に検量線を直線関係で求めるには露出時間を2時間以下にすべきである。

## (3) 修酸とウランの混合割合に就いて

図-5を見ると約 1.0 の修酸濃度以上の処では修酸の増加した量に従つて、過マンガン酸カリの容量も直線的な関係で進んで行く。且つ濃度の異なるウランの両者は互に平行になつている。故に修酸の量が多くなつても、ウランの量が多くなつても、修酸の分解量は一定な数値で進んで行く。故に修酸の量が多くなつても何ら定量法を妨げない事がわかつた。

反対に修酸の量が少なくなるとどうなるかと云う事を考えて見ると、一定時間露出するすると一定量のウランに対して一定量の修酸が分解する。しかるにその分解する修酸の限界量以下が存在したと仮定すると、当然存在する修酸が全部分解しなければならない事になる。しかし乍ら図-6を見ると全部分解しないで少量残り、即ち徐々に湾曲している。これは修酸の量が共存するウランの量に対して或る量より少くなると、ウランの分解する能力が減少してくるのであると考えられる。そこで図によつてこの湾曲し始める点を目測して、その点のウラン・モルと修酸・モルの割合を計算して見た。すると各曲線共ウラン1に対して修酸は約 250と云う数値が得られた。

故に此の分析法を用いるには修酸はウランの 250倍モル必要である事がわかつた。

## (4) 共存元素に就いて

当実験に於て見られる如く、殆んどの元素が妨害する事がわかつた。

当実験は各元素を単独に共存させた場合の妨害を求めただけであるが、妨害元素を幾種類も共存させた場合の複合的な妨害と共に稀土類元素等に対する検討も、今後機会があれば行つて見たいと考える。

(5) 精 度

$10^{-4}$ g/L 程度の濃度に於ては何れの点についても、同一程度の精度で結果が得られる事がわかつた。

恐らくもう少し濃度範囲を拡張しても可能であろうと思われる。

### 3 総 括

以上の結果より次の如く総括出来る。

- ① 水銀燈と試料との間隔は 7.0~14.0cm が適当であると思われる。
- ② 露出時間は 0.5時間から 2時間の間でなければならぬ。
- ③ 共存する(修酸・モル/ウラン・モル)は 250倍以上でなければならぬ。
- ④ 鉄, バナジウム, 銅, 砒素, チタンは妨害するが, アルミニウムはしない。
- ⑤ 当法の精度は標準偏差約 0.020mg/L 以下である。

(昭和32年10月, 電気化学協会中部支部北陸地方大会講演)

#### 文 献

- (1) C. J. Rodden: Anal. Chem., **25**, 1598 (1953).
- (2) Paige: Taylor and Schneider: Science, **120**, 347--8 (1954).  
Leighton and Forbes: J. Am. Chem. Soc., **52**, 3146, 3148 (1930).