

## ウラン光度定量に対する二種の有機試薬について

大 井 信 一

赤 坂 総 一 郎

On the Application of Two Kinds of Organic Reagent to the Spectrophotometric Determination of Uranium.

Nobuichi Ōi

Souichiro AKASAKA

It is the purpose of this study to investigate the reaction between 2,2'-bibenzoxazoline (BBO) or bissalicylideneethylenediamine (BSE) and uranyl ion and to apply the results for the determination of uranium by the spectrophotometric method with solvent extraction.

BBO-uranyl complex is extracted with isoamylalcohol at pH 6.8-9.2 and the alcohol solution shows a maximum absorption at around 580 m $\mu$  where the reagent absorption can be negligible. BSE-uranyl complex is also extracted with chloroform at pH 8.4-9.0 and the chloroform solution shows a maximum absorption at around 390 m $\mu$  against the blank solution. The calibration curve follows Beer's law over the range 2-100  $\mu$ g. or 5-200  $\mu$ g. of U in 5 ml. of the solvent for BBO-method or BSE-method respectively.

Although many elements interfere, the interferences are eliminated in the presence of the masking agents such as EDTA and KCN.

### 1. 緒 言

ウラン光度定量において、過酸化水素<sup>1)</sup>、チオンアン酸塩<sup>2)</sup>、黄血塩<sup>3)</sup>その他の無機試薬を用いる方法は一般に簡便であるが、鋭敏度はわるい。有機試薬は一般に選択性に乏しいが鋭敏度はすぐれているものが多く例えば、ジベンゾイルメタン<sup>4)</sup>、2-アセトアセチルピリジン<sup>5)</sup>、オキシソ<sup>6)</sup>、1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール<sup>7)</sup>等がある。更に菅野によりケルセチンスルホン酸<sup>8)</sup>、フラボノール<sup>9)</sup>等のすぐれた試薬が報告された。之等有機試薬は妨害元素の分離又は隠ぺいの適当な方法を併用すれば、すぐれたウラン定量用試薬であり今後ますますこの種の有機試薬が見出さたことと思われる。

著者等はウランと錯化物をつくる事が報告された2,2'-ビベンズオキサゾリン<sup>10)</sup>、(以下BBOと略記する)およびビスサリチリデンエチレンジアミン<sup>11)</sup>、(以下、BSEと略記する)について光度定量用の試薬としての適用性について検討した。これらの試薬は何れも中性ないし弱アルカリ性においてウランと反応しBBO錯化合物はイソアミルアルコールに抽出されて青紫色、BSE錯化合物はクロロホルムに抽出されて黄色を呈しそれぞれ溶剤5ml中前者は2 $\mu$ g、後者は4 $\mu$ g迄のウランの定量が可能であることがわかった。鋭敏度はかなり良いが、鉄、コバルト、マンガン、ニッケル等とも反応し妨害をうけるのでこれらのイオンは予め除いておくか、隠ぺいしなければならない。

## 2. 実験および結果

### 2.1 試薬および測定装置

#### 2.1.1 ウラン標準溶液

再結精製した硝酸ウラニル結晶を水に溶解し、その濃度検定は4価に還元したのち硫酸第二セリウム滴定によつた。一定量を希釈してBBO法に対してはU:47 $\mu$ g/ml、BSE法に対してはU:75 $\mu$ g/mlの溶液を用いた。

#### 2.1.2 試薬アルコール溶液

BBO, BSEの両者ともそれぞれ上述の文献にしたがつて合成し、エチルアルコールより数回再結した純品を用い、前者は0.1gを95%エチルアルコール100mlに溶解し0.1%とし、後者は飽和溶液(約0.1%)とした。

#### 2.1.3 溶 剤

イソアミルアルコール、クロロホルムとも精製し蒸溜して用いた。

#### 2.1.4 測 定 装 置

光度計は日立製分光光電光度計 EPU-2A 型および厚さ1cmのガラスセルを用いた。pHの測定には堀場製ガラス電極 pHメータM-3型を用いた。

### 2.2 実験方法

50ml ビーカーに試料溶液10mlをとり、2N硝酸、および2Nアンモニア水を加えてpHを調節したのち、試薬溶液2mlを加え湯浴上で加温発色せしめ、冷却後分液ロートに流しこみ洗液を合して25mlとする。イソアミルアルコール又はクロロホルムのそれぞれ5mlを加えて1分間ふりまぜ、静置したのちその有機相を目盛試験管にとり、溶剤をもつて5mlに正確にあわせ、その一部をとり溶剤を対照液として吸光度を測定する。

### 2.3 試薬およびウラン錯化合物の吸収曲線

実験方法にしたがいウラン47 $\mu$ gをとり、溶液のpHを7~8に調節したのちBBO2mlを加え、加温発色せしめイソアミルアルコール5mlで抽出した場合のウラン錯化合物および試薬の吸収曲線を図-1に示した。ウラン錯化合物抽出液の吸収の極大は580m $\mu$ にあり377.5m $\mu$ に第2の吸収がある。吸光度の測定には鋭敏度もよく試薬の妨害もうけない580m $\mu$ の波長を用いればよい。

同様にウラン150 $\mu$ gをとりpH8.5に調節したのちBSE2mlを加えて発色せしめクロロホルム抽出を行つた場合のウラン錯化合物および試薬の吸収を図-2に示した。ウラン錯化合物と試薬の吸収が重なり試薬の吸収を差引いたウラン錯化合物の吸収の極大は390m $\mu$ 附近にある。吸

光度の測定には常に試薬の吸収を差引かねばならぬ。

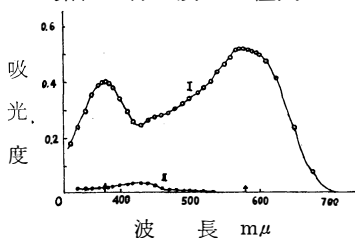


図-1 ウラン錯化合物および試薬の吸収曲線  
I: ウラン-BBO錯化合物  
U: 47 $\mu$ g  
II: 試薬BBO  
溶剤: イソアミルアルコール  
pH: 8.

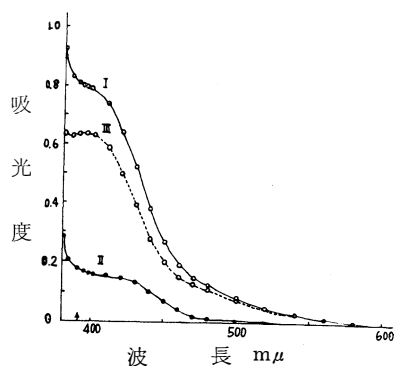


図-2 ウラン錯化合物および試薬の吸収曲線  
I: ウラン-BSE錯化合物および試薬BSE, U: 150 $\mu$ g.  
II: 試薬BSE  
III: ウラン錯化合物  
溶剤: クロロホルム, pH: 8.5

## 2.4 抽出に適する溶液のpH範囲

2N硝酸および2Nアンモニア水を加えて溶液のpHを種々にかえ、試薬を加えて加温し冷却後抽出し、抽出後の水溶液のpHを測定し、抽出液の吸光度とpHの関係を求め抽出に適するpH範囲をしらべた。その結果を図-3に示した。BSEの場合は各pHにおける試薬抽出液を対照液として吸光度を測定した。BBOの場合は6.8~9.2のpH範囲で吸光度は一定値を示した。BSEの場合は8.4~9.0の範囲で一定値を示したがその範囲が狭いのでpHの調節には注意せねばならぬ。又用いるアンモニア水は炭酸を含まぬ様注意せねばならぬ。

## 2.5 試薬添加量および加温の影響

BBOおよびBSEの添加量を変えて試薬の量を検討した。BBOについてはpH7~8附近に、BSEについてはpH8.5に予め調節した後試薬を加えた。何れも溶剤を対照液とし、BBOの場合は580m $\mu$ 、BSEの場合は390m $\mu$ で吸光度を測定した。その結果を図-4および図-5に示した。BSEの場合は試薬量の増大と共に過剰試薬の影響をうけて吸光度は増大するが試薬の吸収を差引けば、ウラン150 $\mu$ gにつき2mlで充分であることがわかった。BBOについても2mlを用いることとした。

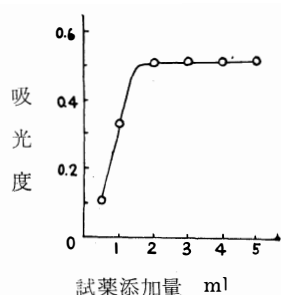


図-4 試薬BBO添加量  
U: 47 $\mu$ g, pH: 7.8, 波長: 580m $\mu$

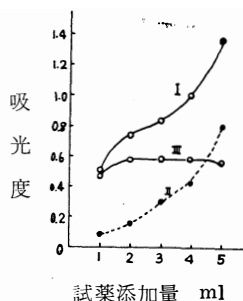


図-5 試薬BSE添加量  
U: 150 $\mu$ g, pH: 8.5 波長: 390m $\mu$   
I: U-BSE錯化合物および過剰BSE  
II: 試薬BSE  
III: U-BSE錯化合物

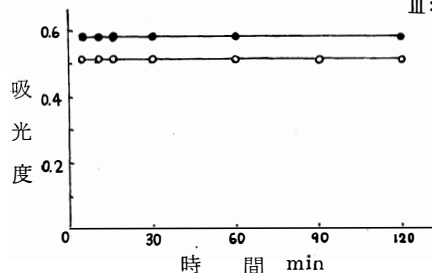


図-6 ウラン錯化合物抽出液の安定性  
—○—○— ウランBBO錯化合物イソアミルアルコール抽出液  
U: 47 $\mu$ g 波長: 580m $\mu$   
—●—●— ウランBSE錯化合物クロホルム抽出液  
U: 150 $\mu$ g 波長: 390m $\mu$

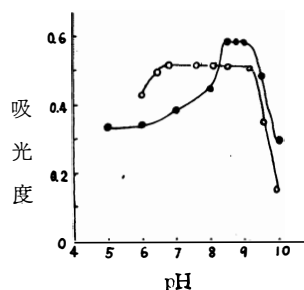


図-3 抽出に適する水溶液のpH範囲

—○—○— ウラン-BBO錯化合物イソアミルアルコール抽出液  
U: 47 $\mu$ g. 波長: 580m $\mu$   
—●—●— ウラン-BSE錯化合物クロホルム抽出液  
U: 150 $\mu$ g 波長: 390m $\mu$

試薬添加量をそれぞれ2ml, に規定し、加温時間を5~30分にわたって変えその影響をしらべた。BBOの場合は常温では反応が非常におそいが2~3分湯浴上で温めると十分に発色する。約10分間加温すれば十分に常に一定値を与える。あまり長く加温すると試薬が次第に黄色に着色してくるので注意すべきである。BSEの場合は常温でも反応は迅速であるが尚加温した場合の方が吸光度は一定値を示すので、両者の場合とも湯浴上で約10分間温める事にした。

## 2.6 抽出液中のウラン錯化合物の安定性

抽出液をそれぞれ密栓して放置し、一定時間毎にその吸光度をそれぞれの波長で測定し吸光度の経時変化をしらべたが2時間迄の測定では変化を示さなかつた。その結果を図-6に示した。

## 2.7 検量線

以上検討した実験条件にもとずき、ウラン量を変化して濃度と吸光度の関係を求めた。その結果を図-7に示した。

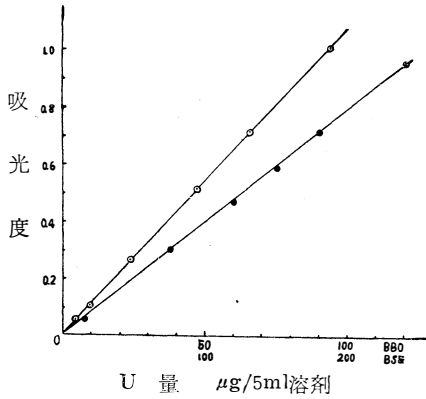


図-7 検量線

- BBO—イソアミルアルコール抽出法  
pH:8.2. 波長:580m $\mu$
- BSE—クロロホルム抽出法  
pH:8.5 波長:390m $\mu$

に有機溶剤に抽出される欠点がある。したがってシアン化物、又はエチレンジアミン四酢酸塩等の錯化剤を使用して妨害元素を隠ぺいするか、イオン交換法或は水銀陰極電解法等によつて予め共存する妨害元素を除去しておく必要がある。以上の点を考慮すればウラン光度定量用の試薬として用いることが出来ると思われる。

本研究の費用の一部は文部省科学研究費によつた事を附記して感謝する。

#### 文 献

- 1) H. J. Seim, R. J. Morris, D. W. Frew : *Anal. Chem.*, 29, 443 (1957)
- 2) J. E. Currah, F. E. Beamish : *Anal. Chem.*, 19, 609 (1947) ;  
C. E. Crouthamel, C. E. Johnson : *ibid.*, 24, 1780 (1952) ;  
O. A. Nietzel, M. A. Desesa : *ibid.*, 29, 756 (1957)
- 3) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals" 2nd. ed., P602. Interscience Publishers, Inc., New York (1950)
- 4) J. H. Yoe, F. Will, R. A. Black : *Anal. Chem.*, 25, 1200 (1953) ;  
P. Blanget : *Anal. Chem. Acta.*, 16, 44 (1957) ;  
C. A. Francis : *Anal. Chem.*, 30, 50 (1958)
- 5) 原 正 : 日化, 78, 333 (1957)
- 6) L. Silverman, L. Moudy, D. W. Hawley : *Anal. Chem.*, 25, 1369 (1953)
- 7) K. L. Cheng : *Anal. Chem.*, 30, 1027 (1958)
- 8) 菅野卓治 : 分化, 8, 633 (1959)
- 9) 菅野卓治 : 分化, 8, 714 (1959)
- 10) E. Bayer : *Ber.*, 90, 2325 (1957)
- 11) P. Pfeiffer, 妻木徳一 : *Ann.*, 503, 84 (1933)  
妻木徳一 : 日化, 58, 1288 (1937)

BBO を用いる場合はイソアミルアルコール 5ml 中ウラン 100 $\mu$ g迄, BSE の場合はクロロホルム 5ml 中 200 $\mu$ g 迄が、ベールの法則にしたがい検量線は直線を示した。透過率 95% を定量の限界とすれば, BBO 法では 2 $\mu$ g, BSE 法では 4 $\mu$ g 迄のウランが定量可能である。

#### 3. 考 察

ウランに反応する二種の有機試薬, BBO および BSE について, 溶剤抽出を併用する微量ウランの光度定量用試薬としての適用を検討した。両者とも鋭敏な試薬であるが, BBO の方が鋭敏度は一層よく, 試薬の吸収の影響をうけない事がすぐれている。然しながらこれら両者ともウランに反応する有機試薬の通性として選択性に乏しく, 鉄, 銅, ニッケル, コバルト, マンガン, カドミウム等と反応しそれぞれウランと同色系の発色をし一部もしくは定量的