ノ ー ト

臭化セチルトリメチルアンモニウムの 存在下エリオクロムシアニンRによる ウラン(VI)の吸光光度定量

小 友 允, 小玉 数信*

(1971 年 4 月 17 日受理)

1 緒 言

第4級アンモニウム塩のミセル溶液中における金属イオンと有機配位子, 特にスルホフタレン系有機試薬との反応を利用した金属の光度定量法は, 分析における感度増大や選択性向上の意味できわめて興味深く, これらに関する研究例は最近数多くみられる.

エリオクロムシアニン R (ECR) は (O, O) を配位原子とするスルホフタレン系有機試薬として古くから知られ, 数種の金属の比色試薬として利用されている. この試薬によるウラン(VI)の光度定量についても Prakash ら¹⁾によって報告されているが, ウラン(VI)-ECR 錯体の吸収極大における試薬自身の吸収が大きく, 光度定量法としてはあまり適当でない. 著者らは第4級アンモニウム塩として臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTMAB) を用い, ミセル溶液中で高次錯体を生成させることによって吸収極大波長が約 50 nm 長波長側に移動し, さらにモル吸光係数が約 9×10^4 に増大することを認めた. 本法の感度はアルセナゾ III 法²⁾の約 2 倍であり, 最近報告されたクロムアズロール S-塩化セチルトリメチルアンモニウム法³⁾に匹敵する. また, 共存イオンの影響についても調べ, カルシウム(II)-シクロヘキサジアンミン四酢酸 (CyDTA) 錯体が妨害金属イオンのマスティング剤として利用できることがわかった.

2 実 験

2.1 試 薬

ウラン(IV)標準液: 特級硝酸ウラニルを 0.1M 塩酸に溶かして約 0.01M 溶液を調製し, キレート滴定法⁴⁾によって標定した. 必要に応じてこれを水でうすめて使

用した.

ECR 溶液: Merck 製の分析用 ECR (三ナトリウム塩) を水に溶かし, $1.0 \times 10^{-4}M$ 溶液とした.

CTMAB 溶液: 東京化成製品をそのまま用い, その 0.5 g を 20 vol% メタノールに溶かして 100 ml とした.

2.2 装 置

分光光度計: 日立 124 型 (10 mm 石英セル) および日立 181 型 (10 mm ガラスセル) を用いた.

pH 計: 東亜電波 HM-5A 型を用いた.

測定はすべて $25 \pm 0.2^\circ C$ で行なった.

2.3 操 作

ウラン(VI)を含む溶液を 25 ml のメスフラスコにとり, ECR 溶液 3~5 ml, CTMAB 溶液 0.3~0.5 ml および pH 5.3~5.9 のヘキサミン (5%) -塩酸系緩衝液 10 ml を加え, 水で標線まで満たす. よく振り混ぜたのち, 試薬ブランクを対象にして 605 nm における吸光度を測定する.

3 結果および考察

3.1 吸収曲線

2.3 の操作に従って得られた吸収曲線を Fig. 1 に示した. 過剰の CTMAB が存在するもとはウラン(VI)-ECR 錯体は 610 nm 付近に吸収の極大をもつことがわかる. 吸収極大の波長は溶液の pH, ECR 濃度および CTMAB 濃度の変化によって若干短波長側または長波長側に移動する. また, 生成錯体はクロロホルムや 1, 2-ジクロロエタンなどの有機溶媒で容易に抽出することができる.

Fig. 1 Absorption curves

pH : 5.5; ① ECR : $1.6 \times 10^{-5}M$, CTMAB : $6.0 \times 10^{-3}\%$, reference : water; ② U(VI) : $4.0 \times 10^{-6}M$, ECR : $1.6 \times 10^{-5}M$, CTMAB : $6.0 \times 10^{-3}\%$, reference : reagent blank; ③ U(VI) : $8.0 \times 10^{-6}M$; ECR : $3.2 \times 10^{-5}M$; reference : reagent blank

* 名古屋工業大学合成化学科: 名古屋市昭和区御器所町

Fig. 1 には CTMAB が存在しないときのウラン (VI)-ECR 錯体の吸収曲線も示したが、これは 560 nm に吸収の極大をもっている。両錯体のモル吸光係数はそれぞれ 9×10^4 , 1.9×10^4 であって、ミセル界面における錯形成反応^{5,6)}の利用によって分析の感度が著しく増したことがわかる。

なお、測定波長としては検量線の直線性が最もよい 605 nm を選んだ。

3.2 pH と吸光度

ウラン (VI), ECR および CTMAB の濃度をそれぞれ $3.6 \times 10^{-6}M$, $1.6 \times 10^{-5}M$, $6.0 \times 10^{-3}\%$ とし、pH を 4.1 から 7.1 まで変えて吸光度を測定した。この結果、pH 5.3~5.9 の範囲でほぼ一定、最大の吸光度が得られることがわかった。pH 5.0 以下および 6.4 以上では吸収の極大が短波長側に移動し、吸光度も減少する。

3.3 ECR の濃度と吸光度

pH 5.5, ウラン (VI) および CTMAB の濃度をそれぞれ $4.0 \times 10^{-6}M$, $6.0 \times 10^{-3}\%$ とし、ECR の濃度を变えて吸光度を測定した。ECR の濃度が $1.2 \sim 2.0 \times 10^{-5}M$ の範囲で一定の吸光度が得られた。この濃度範囲以下では錯体の吸収極大が長波長側に、また、濃度範囲以上の場合には短波長側に移動する。

3.4 CTMAB の濃度と吸光度

ウラン (VI) および ECR の濃度をそれぞれ $4.0 \times 10^{-6}M$, $1.6 \times 10^{-5}M$ とし、CTMAB の濃度を变えて吸光度を測定した。CTMAB の濃度が $5.0 \sim 10.0 \times 10^{-3}\%$ の範囲で一定の吸光度が得られた。 $2.5 \sim 3.0 \times 10^{-3}\%$ としたときは青紫色の沈殿の生成が認められた。

3.5 呈色の安定性

発色後時間とともに吸光度が徐々に減少し、はじめの 2 時間までに約 10% の変化がみられた。しかし以後の吸光度変化はさらにゆるやかになり、次の 20 時間までに約 3% 変化するにとどまった。溶液調製後 20 分以内に吸光度を測定すれば、吸光度の変化は実質的に無視できる。

3.6 検量線

以上の結果をもとにし、2.3 の方法に従ってウラン (VI) の検量線を作成した。ウラン (VI) の濃度が $6.0 \times 10^{-6}M$ までは吸光度との間に原点を通る直線関係が

得られた。605 nm における見かけのモル吸光係数は 8.75×10^4 , また、吸光度 0.001 に対する感度は $0.002 \mu g/cm^2$ であって、本法はこん跡量のウラン (VI) の定量に応用できると考えられる。

3.7 妨害イオンのマスキング

すでに報告したウラン (VI) の溶媒抽出-吸光度定量の場合⁷⁾と同様に、カルシウム (II)-CyDTA 錯体が妨害金属のマスキング剤として利用できると考え、検討した。この結果、0.01M カルシウム (II)-CyDTA 溶液 2 ml を加えれば、通常の 2 価金属、鉄 (III), ガリウム, インジウム, イットリウム, 希土類元素およびトリウムなどはウラン (VI) に対して 50~100 モル倍程度以上過剰に存在しないかぎりマスクできることがわかった。

3.8 錯体の組成

定量の条件下で生成する錯体の組成を連続変化法で求め、Fig. 2 のように、ウラン (VI) : ECR = 1 : 2 という結果を得た。一方、CTMAB が存在しないときに生成する錯体の組成はウラン (VI) : ECR = 1 : 1 と考えられ (Fig. 2), CTMAB の存在によってウラン (VI) と ECR との間に高次の錯体が生成したことがわかる。

Fig. 2 Continuous variation method

[U(VI)] + [ECR] : $2.0 \times 10^{-5}M$; pH : 5.5; ①
 CTMAB : $6.0 \times 10^{-3}\%$, wavelength : 605 nm; ②
 CTMAB : 0, wavelength : 560 nm

以上の結果および Suk ら⁸⁾によって測定された ECR の解離状態、さらに、CTMAB 存在下 pH 13 付近に

における ECR の吸収曲線 ($\lambda_{\max}=595\text{ nm}$) などから考察すれば, 上記の 1:2 錯体において, ウラン(VI) は ECR の水酸基酸素とカルボキシル基のカルボニル酸素との間でキレート環を形成しているものと考えられる。

文 献

- 1) O. Prakash, J. R. Verma, S. P. Mushram: *Chim. Anal.* (Paris), **52**, 655 (1970).
- 2) S. B. Savvin: *Talanta*, **8**, 673 (1961).
- 3) 四条好雄, 武内次夫: 本誌, **20**, 297 (1971).
- 4) 上野景平: “キレート滴定法”, p. 320 (1960), (南江堂).
- 5) V. Svoboda, V. Chromý: *Talanta*, **13**, 237 (1966).
- 6) 小原人司, 石橋信彦, 深町和美: 本誌, **17**, 1400 (1968).
- 7) 小友 允: 日化, **92**, 171 (1971).
- 8) V. Suk, V. Miletukova: *Collection Czech. Chem. Commun.*, **24**, 3629 (1959).

☆

Spectrophotometric determination of uranium (VI) with Eriochrome Cyanine R in the presence of cetyltrimethylammonium bromide. Makoto OTOMO and Kazunobu KODAMA (Department of Synthetic Chemistry, Nagoya Institute of Technology, Shōwa-ku, Nagoya-shi)

Eriochrome Cyanine R reacts with uranium(VI) in a slightly acidic medium in the presence of cetyltrimethylammonium bromide to form a blue complex, which has its absorption maximum at about 610 nm. Maximum color development is obtained in the pH range from 5.3 to 5.9. The sensitivity is very high, the molar absorptivity being about 9×10^4 at 605 nm. Many of interfering cations can be masked by addition of a mixture of calcium(II) and cyclohexanediamine-tetraacetic acid. The results obtained by the continuous variation method, which is carried out in the presence of excessive cetyltrimethylammonium bromide, indicate that a 1:2 (metal:ligand) complex is formed between uranium(VI) and Eriochrome Cyanine R.

(Received Apr. 17, 1971)

鉍石中のウランのポーラログラフ法 による迅速定量

多 喜 実, 藤原 鎮男*

(1971 年 4 月 30 日受理)

1 は し が き

ウランの定量法として, ホーラログラフ法¹⁾は簡便であり, 特に炭酸イオンを支持電解質とすれば妨害元素が少なくつごうがよい。しかし, この系の半波電位を一定とする条件を見いだすことはむずかしく²⁾, これを鉍石の抽出液中のウランの定量に直接応用した例はない。著者らは鉍石の硫酸抽出液に炭酸イオンを過剰に含む緩衝液を加えてウランを炭酸ウラニル錯イオンの形とし, これを直接測定用溶液とすることにより, 鉍石中のウランをポーラログラフ法により迅速・簡便に定量しうる条件を見いだしたので報告する。

2 試薬, 装置

検量線作成用標準試薬としては, メルク社製硝酸ウラニル 6 水塩を精製して用いた。鉍石からの硝酸抽出は 1 級硫酸により, また他の炭酸ナトリウム, 炭酸水素ナトリウム, 硫酸ナトリウムなどは和光純薬工業特製特級, 過酸化水素水は三菱江戸川化学特級, ゼラチンは和光純薬工業製を用いた。

ポーラログラムの測定は飽和カロメル電極(柳本製作所製 MRP 型)を参照電極として 柳本製作所製 P-8A 型を用いた。水銀流出速度は基礎液中で 1.18 mg/sec である。

3 定量条件の検討

3.1 試料の前処理

試料を 100 メッシュ以下に細粉化し, 常法により硫酸抽出した。ウラン(IV), 鉄(II)を酸化して分離を完全にするため, 過酸化水素水で酸化し, 炭酸ナトリウムを加えて沈殿をろ別した。ホーラログラフ波からみて, 鉄, アルミニウム, 希土類元素, トリウム, ジルコニウムなどの妨害元素の除去はじゅうぶ行なわれている。

3.2 半波電位の変動

硫酸ナトリウム飽和溶液を基礎液とし, 200 ml 中に 0.5% ゼラチン水溶液 0.01 ml を加えたとき, 炭酸ウ

* 東京大学理学部化学教室: 東京都文京区本郷 7 丁目