研究論文

141. 塩化ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)によるウラン(Ⅵ)の定量

上野 馨*, 弦巻 一郎*

Determination of Uranium(Ⅵ) with Hexamminecobalt(Ⅲ) Chloride

By Kaoru UENO and Ichirō TURUMAKI

In ammonium carbonate-nitrate solution, U(Ⅵ) forms an orange colored precipitate, $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NO}_3\}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, with hexamminecobalt(Ⅲ) chloride. The precipitate dissolved in diluted hydrochloric acid gives orange coloration due to hexamminecobalt(Ⅲ) ion. In neutral or acidic solution the complex salt decomposes with sodium sulfide and yields cobaltous sulfide precipitate which is extractable with nitric acid.

Utilizing these properties, the indirect colorimetric determination of 0.025~10.0 mg U(Ⅵ) in two different ways: measurement of absorbance at $473\text{m}\mu$ for hexamminecobalt(Ⅲ) ion and the colorimetric determination of Co(Ⅱ) ion contained in the precipitate. For hexamminecobalt(Ⅲ) photometry, disturbance of the method caused by the presence of Ca, Ni, Co, Cu, Pb, Cd, Fe, Bi and Th were studied. Furthermore, a radiometric determination was devised for the estimation of 0.005~0.500 mg U(Ⅵ) with the ^{60}Co tagged precipitant.

緒 論

ウラン(Ⅵ)は硝酸イオンを含む中性または弱アルカリ性の炭酸アンモニウム溶液の中で、塩化ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)と反応し、つぎの式によりオレンジ色の沈殿を作る。

この沈殿によるウラン(Ⅵ)の重量分析は、1958年 Jiberiu⁽¹⁾ によって報告されている。著者らはこの反応を利用し、0.05M 炭酸アンモニウム-硝酸アンモニウムの混合溶液の中で、ウラン(Ⅵ)の炭酸錯塩と塩化ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)を反応させて $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NO}_3\}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ としてウラン(Ⅵ)を沈殿させた。この沈殿が希塩酸に容易に溶解し、オレンジ色になることを利用して、 $473\text{m}\mu$ における吸光度を測定して間接比色分析により1.0~10.0 mgのウラン(Ⅵ)の定量をした。つぎに沈殿物を分解してこの中に含まれているコバルトを塩化トリメチルフェニルアンモニウムを用いてクロロホルム層に抽出し、 $620\text{m}\mu$ における吸光度を測定してコバルトを定量し⁽²⁾、この結果より間接的に0.025~0.50 mgのウラン(Ⅵ)を定

量した。最後に ^{60}Co でラベルした塩化ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)を用いて放射分析により0.005~0.50 mgのウラン(Ⅵ)の定量をした。

実 験 結 果

1. 試 薬

ウラン(Ⅵ)の標準溶液：硝酸ウラン(Ⅵ)(分析用)を水に溶解し、希硝酸で微酸性となし水で希釈して一定容として保存した。一定量をとって水酸化物として沈殿させ酸化物として秤量し標定した。使用に際して適当に希釈した。

塩化ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)溶液：Biltzの方法⁽³⁾により非放射性および ^{60}Co **でラベルした塩化ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)を合成した。この試薬の4%溶液を沈殿剤として用いた。

コバルト(Ⅱ)の標準溶液：塩化コバルト(Ⅱ)(分

* 日本原子力研究所 保健物理部(Health Phys. Div., Japan Atomic Energy Res. Inst.)

** 100 μg 以上のウラン(Ⅵ)の定量には $6 \times 10^7\text{cpm/g Co}$, 100 μg 以下のウラン(Ⅵ)の定量には $3.4 \times 10^8\text{cpm/g Co}$ のコバルトを用いて沈殿試験の合成をした。

析用)を水で溶かして希塩酸で微酸性となし、水で希釈して一定容として保存した。標定は EDTA 滴定法⁽⁴⁾で行ない、溶液は使用に際して適当に希釈した。

2. 沈殿の生成

Jiberiu は中性の炭酸イオンを含む水溶液中でウラン(VI)と硝酸ヘキサアンミンコバルト(III)と反応させて上記の沈殿を得ている。著者らは塩化ヘキサアンミンコバルト(III)を沈殿試薬として用い、炭酸イオンと沈殿試薬の濃度を一定として、硝酸イオンの有無による沈殿生成の状態を調べた。この結果を第1表に示す。

第1表 ウランの沈殿生成条件

ウランの供試量 (μg)	炭酸アンモニウムの濃度 (M)	塩化ヘキサアンミンコバルト(III)の濃度 (%)	硝酸アンモニウムの濃度 (M)	全液量 (ml)	備 考
125	0.05	0.2	-	2.0	沈殿は生成しない
125	0.05	0.2	0.02	2.0	微量針状結晶を認める
125	0.05	0.2	0.04	2.0	微量針状結晶を認める
125	0.05	0.2	0.08	2.0	微量針状結晶を認める
125	0.05	0.2	0.16	2.0	少量の無定形の沈殿ができる
125	0.05	0.2	0.32	2.0	無定形の沈殿ができる

このようにして作られたウラン錯塩の沈殿は、Jiberiu が示しているように針状結晶であるので、針状以外の結晶が析出したときは試薬の沈殿と考えた。第1表に示したように、硝酸イオンが存在しないところでは沈殿は生じない。また0.08 M以上の硝酸イオンが存在するところでは試薬の沈殿がみられる。これらの結果より沈殿の生成はつぎのように行なった。

0.50~0.005 mg の範囲内の一定量のウラン(VI)を含む溶液をマイクロビーカーに取る。pH 4~5 にアンモニア水で中和し、2.5 M の炭酸ナトリウム溶液0.4 ml、2 M の硝酸アンモニウム溶液0.5 ml を加え、水で2 ml に希釈する。つぎに4%塩化ヘキサアンミンコバルト(III)を0.1 ml* 加え時々攪拌して1夜放置して沈殿を完成させる。ウラン(VI)の量が0.50~10.0 mg の範囲では最後の液量が10 ml になるように試薬の添加量をそれぞれ増加する。後者のウラン(VI)の濃度範囲では沈殿の生成が非常に早いので、放置時間は約3時間で充分である。

このようにして得た針状結晶性沈殿を汙棒で汙別し、洗液(0.75 g の塩化ヘキサアンミンコバルト(III)

と32.5 ml のエチルアルコールとを1 l の水に溶解したもの)で十分に洗浄する。この沈殿を以下に述べるように処理して間接比色分析と放射分析に使用する。

3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の比色によるウラン(VI)の定量

このウラン(VI)錯塩の沈殿は、1~6 N 塩酸に容易に溶解してオレンジ色の溶液になるので、日立 EPS 型分光光度計**を用いて吸収スペクトルを測定した。結果は第1図に示すように、この溶液は473 m μ に極大吸収を示す。したがって、473 m μ における吸光度とウラン(VI)の濃度との関係を検討し、ペールの法則への順応性を調べた。

第1図 ウラン沈殿および沈殿試薬の1 N 塩酸溶液の吸収スペクトル

上記のようにして得た、マイクロビーカーの中の1.0~10.0 mg ウラン(VI)の沈殿を1 N 塩酸2 ml に溶解し、汙棒で溶液を取る。さらに完全に沈殿を溶解するために1 N 塩酸1 ml で2回マイクロビーカーを洗う。洗液を混合して全量を5.0 ml にするまで1 N 塩酸で希釈する。この溶液の473 m μ における1 N 塩酸に対する吸光度を測定する。結果を第2図に示す。1.0~10.0 mg U(VI)/5 ml 1 N HCl の濃度範囲では、第2図に示すように473 m μ における吸光度はウラン(VI)の量と直線関係にあり、この濃度範囲内ではペールの法則が成立することを示している。定量誤差は $\pm 1.5\%$ 以内で、室温の温度変化(20 $^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$)による誤差はみられなかった。この希塩酸溶液は安定で、第3図に示すように3時間後も吸光度は変化しない。

沈殿を溶かした溶液の吸収スペクトルは第1図に示すように、塩化ヘキサアンミンコバルト(III)の吸収スペクトルによく似ていて、473 m μ におけるこの溶液の吸光度は塩化ヘキサアンミンコバルト(III)の濃度だけに比例している。したがって、ウラン(VI)と塩化ヘ

* 放射分析のときは ^{60}Co でラベルした沈殿試薬を加える。

** 分光光度計は使用前にネオジウムガラスで検定した。

第2図 塩化ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)比色によるU(VI)の検量線

第3図 ウラン沈殿の1N塩酸溶液中での吸光度の時間変化

キサアンミンコバルト(Ⅲ)との沈殿物中のモル比が1:2であることを考慮すれば、第2図に示したように検量線はウラン(VI)の標準溶液を用いずに塩化ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)だけで作ることができる。

この沈殿の1N塩酸溶液の473 mμにおける分子吸光度は 1.14×10^2 である。

つぎに、共存イオンによる妨害の程度を調べた。1 mgのウラン(VI)を含む溶液にカルシウム、ニッケル、コバルト(Ⅱ)、鉄(Ⅲ)、カドミウム、鉛(Ⅱ)、ビスマス、トリウムなどの塩類を等量または10倍量加え、中性で炭酸アンモニウム-硝酸アンモニウムの混合溶液にする。数種の金属イオンは水酸化物または炭酸塩として沈殿を作る。これらの沈殿を分別した後、前述の方法に従ってウランを沈殿させて定量する。このようにして得た結果を第2表に示す。

第2表に示すように、ウラン(VI)と等量または10倍量のカルシウム、ニッケル、コバルト(Ⅱ)、鉄(Ⅲ)、鉛(Ⅱ)、ビスマスおよびトリウムは妨害を与えないが、10倍量の銅は妨害する。

第2表 共存イオンによるU(VI)の定量への影響(供試量=1.0 mg)

共存イオン		620 m μ における吸光度 $\uparrow$	U(VI)の定 量値 (mg)
種 類	量 (mg)		
Ca	1	0.161	1.00
	10	0.161	1.00
Ni	1	0.158	0.99
	10	0.160	1.00
Co(Ⅱ)	1	0.157	0.98
	10	0.159	0.99
Cu(Ⅱ)	1	0.154	0.96
	10	0.138	0.85
Pb(Ⅱ)	1	0.161	1.00
	10	0.161	1.00
Cd	1	0.161	1.00
	10	0.160	1.00
Fe(Ⅲ)	1	0.160	1.00
	10	0.160	1.00
Bi	1	0.155	0.97
	10	0.159	0.99
Th	1	0.160	1.00
	10	0.160	1.00

† 測定値は沈殿を3 mlの1N塩酸に溶解して測定されたもの。

4. コバルトの定量によるウラン(Ⅳ)の間接定量

0.025~0.500 mgのウラン(VI)はつぎに示す方法によって間接的に定量した。既知量のウラン(VI)を含む溶液を2.の方法に従って処理し1夜放置して沈殿を作る。沈殿を分別後0.5 mlの洗液で4回洗う。沈殿を1N塩酸1 mlにとかし、この溶液を1:1アンモニア水で弱アルカリ性となし、0.5M炭酸アンモニウム0.1 ml、飽和硫化ナトリウム1滴を加え温浴上で加熱して硫化コバルトの沈殿を作る⁽⁵⁾。濾棒により沈殿を分別してウランを分離する⁽⁶⁾。沈殿を少量の水で洗った後、2~3滴の濃硝酸を加えて温浴上で加熱乾固する。この沈殿を1N塩酸1 mlに溶解してコバルトを溶出する。つぎに水で溶出を続け溶出液が8 mlになるようにする。この溶液に5.0Mチオシアン酸アンモニウム1 mlおよび1M塩化トリメチルフェニルアンモニウム1 mlを加え、コバルトを発色させて5 mlのクロロホルムで2回抽出する。クロロホルム抽出液を0.1g無水硫酸ナトリウムで脱水して620 mμにおけるクロロホルムに対する吸光度を測定し、予め作られているコバルトの検量線よりコバルトを定量する⁽²⁾。沈殿の組成よりコバルトの49.5 μgがウランの100 μgに相当するので、コバルトの定量値よりウラン(VI)の量が算出される。この方法による定量結果とコバルトの検量線を第4図に示す。第4図に示すように0.025~0.500 mgのウラン(VI)±2%の誤差で定量できる。

第 4 図 コバルト比色によるU(VI)の検量線

5. 放射分析によるウラン(VI)の定量

0.025~0.500 mg のウラン(VI)をつぎのような放射分析により定量した。既知量のウラン(VI)を含む溶液を2.の方法に従って処理し、 ^{60}Co でラベルした塩化ヘキサアンミンコバルト(II)を加え、1夜放置して沈殿を完成させる。沈殿をろ棒を用いてろ過し、洗液0.5 mlで4回洗い、その後1N塩酸1 mlにとかす。塩酸溶液を自然放射能の測定(NaI 1.5" 井戸型シンチレータ付 Philips シンチレーション計数器を用いた)されているポリエチレン管に移す。ポリエチレン管の液量が2 mlになるまで1N塩酸でマイクロビカを洗う。その後ポリエチレン管の放射能を測定し、 ^{60}Co 標準試料との放射能比を算出する。その結果を第3表および第5図に示す。

第 3 表 放射分析によるU(VI)の定量

U(VI)の供試量 (mg)	沈殿の放射能 (cpm)	標準試料の放射能 (cpm) _s	U(VI)の放射能 (cpm) _U	標準試料の放射能 (cpm) _s	$\frac{(\text{cpm})}{(\text{cpm})_s}$	誤差 (%)
0.1	0.315 0.302		0.0018		3.15 3.02	+5.3 +1.0
0.2	0.621 0.601		0.0037		3.10 3.00	+3.7 +0.3
0.3	0.889 0.881		0.0044		2.96 2.94	-1.0 -1.6
0.4	1.178 1.169		0.0055		2.95 2.92	-1.3 -2.3
0.5	1.459 1.475		0.0072		2.92 2.95	-2.3 -1.2
平均					2.99	±2.0

これらの図表から明らかなように、0.005~0.500 mg のウラン(VI)の範囲では、ウラン(VI)の量は相対的放射能と比例関係にあり、第5図、第3表を検量線とし

第 5 図 放射分析によるU(VI)の検量線

て用いれば、この範囲のウラン(VI)の放射分析が可能である。また0.020 mg以下のウラン(VI)の量では検量曲線の勾配が急に変化するが、これは沈殿の溶解度が影響しているものと思われる。第3表に採取したウランのγ線放射能を同記している。この結果より放射分析にウランの放射能は影響しないことがわかった。0.020~0.500 mg のウランの放射分析による定量誤差は±2%である。

以上、比色分析、放射分析を行なった。共存イオンの定量への影響は3.の実験で行なったのみであるが、その結果からカルシウム、ニッケル、鉄(II)、コバルト(II)、カドミウム、鉛(II)、ビスマスおよびトリウムの各金属イオンは、この定量に妨害を与えないので、3.、4.および5.の方法で簡単にウラン(VI)の定量ができると思われる。

〔第4回放射化学討論会で講演、(1960)〕

終りにのぞみ、数次にわたってご懇切な注意を賜った日本原子力研究所石森富太郎先生に厚く御礼申し上げます。

(1961年 4月12日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) N. JIBERIU: *Referat Zhur. Khim.*, No. 6, (1958), Abstract No. 17561.
- (2) J. YOSHIMURA, K. UENO: *Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu Univ.*, Ser. C, 4, 63 (1961).
- (3) W. BILTZ: *Z. anorg. Chem.*, **83**, 177 (1914).
- (4) FLASCHKA: *Mikrochemie ver, Mikrochim. Acta*, **39**, 38 (1952).
- (5) 野崎 享: 日 化, **77**, 495 (1956).
- (6) H. ROSE: *Ann.*, **96**, 352 (1868).