

リン鉱石中のウランの分光光度定量

高 木 利 治
本 村 昭 治

Spectrophotometric Determination of Uranium in Phosphate Rocks

Toshiharu Takagi
Syoji Motomura

The spectrophotometric determination of uranium was established by using neothron, which react with uranium in the range of PH 5—7, and give a stable complex having a maximum absorption at 600m μ . And then, the separation of uranium from the ions interfering with its analysis was accomplished by the adsorption of the uranium chloro complex on an anion exchange resin.

However, the perfect separation was impossible in this procedure, and so uranium was separated from these ions by the oxine extraction and the formation of uranium carbonate complex. By this method, micro quantities of uranium was determined easily and accurately.

On the other hand, interference by small amounts of these ions can be avoided by using EDTA.

But, this method was so decrease the optical density of uranium-neothron complex that it was not proper to micro analysis.

1. ま え が き

ネオトロンによるウランの定量方法は最近二、三の文献に見られるが、共存イオンの影響がはなはだしい。

EDTAをマスクングに使用している例もある¹⁾が、この場合、ウラン錯塩の光学的感度がきわめて減少するので好ましくない。この点を考慮して本実験では陰イオン交換樹脂により、塩素錯イオンとしてウランを分離し²⁾、さらに少量混存する妨害イオンはオキシシで処理しウランのみ炭酸錯塩として取り出した³⁾。

以上の操作により、ウランは完全に他イオンから分離されウランの微量定量にもきわめて好結果を得た。

操作の概要を記すと次のごとし。

まず、リン鉱石は王水で処理し、別後ろ液を蒸発乾固して大部分の硝酸を除去する。これを塩酸に溶解後6～7N程度の塩酸々性として、Fe³⁺を抽出除去し、溶解している有機溶媒はこれを加熱除去する。

しかる後、陰イオン交換樹脂(Amberlite IRA—400)を通し、ウランのみ塩素錯イオンとして交換吸着させる。ウランは1N塩酸にて溶離し、残存する妨害イオンはオキシシで除去し、ウランのみ炭酸錯塩として取

り出し、ネオトロンにより発色させ、波長600m μ にて吸光度を測定する。

2. 試薬および樹脂

(1) 標準ウラン溶液

硝酸ウラニール UO₂(NO₃)₂·6H₂O 2,110 g をかり取り、水で溶解し1ℓに調整する。

本溶液はU1mg/mlである。この溶液を10倍に希釈して、U0.1mg/mlを調整して実験に供する。

標定はオキシシ(重量法)により行った。

(2) オキシシ(2%)溶液

オキシシ4gを濃塩酸10mlに加温溶解し水で200mlにする。

(3) 緩衝液(PH8.5)

塩化アンモニウム100gを水に溶解し1ℓに希釈する。これに少量のアンモニアを加えPH8.5とする。

(4) 緩衝液(PH5.5)

酢酸ソーダ12gを水1ℓに希釈し、10%酢酸溶液にてPH5.5に調整する。

(5) 1/2M炭酸アンモニウム溶液

本試薬を1ℓ調整し、塩酸によりPH8.5とする。

(6) 0.1%ネオトロン溶液

(7) その他 (いずれも特級試薬にて調整する)

塩酸 (6.5N 1N 0.5N)

苛性ソーダ (1N 2N)

硫酸アンモニウム (2M)

(8) イオン交換樹脂およびその前処理

市販樹脂 (IRA-400) を粉碎, ふるい分けして粒度を40~60メッシュにそろえる。この樹脂に1N-HClを樹脂容量の約10倍量加え, スターラーでかくはんしながら洗浄する。(洗浄液にはロダンアンモンを加えてわずかに褐色が残る程度まで洗浄を繰り返す)。このように洗浄した樹脂は再生用カラム (容量200~300ml) に移し, 硫酸アンモニウム (2M) でSO₄型とし, 次にNaOH (2M) でOH型とし, 次にHCl (2M) でCl型とする。

この操作を2回繰り返す, 最後にCl型として水でよく洗浄し (Clイオンの反応がなくなるまで) 吸引口を通して, 樹脂は真空デシケーターに移し, 2~3日乾燥する。

3. 実験および考察

〔1〕ネオトロン-ウラン錯塩に関する基礎実験

(1) ネオトロン試薬の吸収曲線

ネオトロン (0.1%) 水溶液 0.5 ml と PH 5.5 Buffer soln. 5 ml を加えて, 50ml とし蒸留水を対照にして吸収曲線を作製した。(Fig. 1)

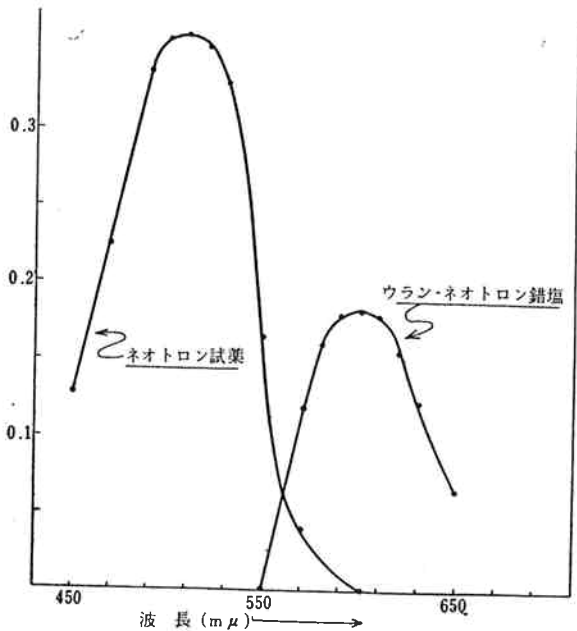


Fig. 1 吸収曲線

(2) ウラン-ネオトロン錯塩の吸収曲線

ネオトロン (0.1%) 溶液 0.5ml と PH 5.5 Buffer soln 5 ml に標準ウラン 100γ を添加して, Blank を対照に吸収曲線を作製した。なおネオトロン試薬を

1.0ml 加えた場合も同一の吸収曲線を得た。(Fig. 1)

(3) 発色時の PH と吸光度の関係

ネオトロン (0.1%) 水溶液 0.5ml にウラン100γを添加, 各種 Buffer soln. を使用して PH を変え, PH と吸光度の関係を求めた。(Table 1)

Table 1

PH	吸光度
3.0	0.165
4.0	0.175
5.0	0.182
6.0	0.182
7.0	0.180

(4) ネオトロン添加量と吸光度の関係

Table 2

ネオトロン(0.1%) 溶液添加量 (ml)	吸光度
0.25	0.125
0.4	0.180
0.5	0.182
1.0	0.182
1.5	0.180
2.0	0.175

なお, 上記結果はウラン 100γによるもので液のPHは5.5とした。(Table 2)

(5) 検量線

後の〔注〕に記すような, 種々の条件でウラン濃度と吸光度の関係を測定し, 次のようなデータを得た。(Table 3)

Table 3

ウラン添加量 (γ)	吸光度		
	A	B	C
20	0.182	0.038	0.036
40	0.360	0.075	0.078
60	0.533	0.110	0.110
80	0.710	0.146	0.150
100	0.880	0.183	0.183
120		0.220	0.216
150		0.246	0.270
180		0.255	0.325
200		0.260	0.360

〔注〕・吸光度 (A)

ネオトロン(0.1%)水溶液 0.5ml } 全容 50ml
PH 5.5 Buffer soln 5ml }

測定波長 600 mμ cell 50 mm

• 吸光度 (B)

ネオトロン(0.1%)水溶液 0.5ml } 全容 50ml
PH 5.5 Buffer soln. 5ml }

測定波長 600 mμ cell 10 mm

• 吸光度 (C)

ネオトロン(0.1%)水溶液 1.0ml } 全容 50ml
PH 5.5 Buffer soln. 5ml }

測定波長 600 mμ cell 10 mm

これを図示すると Fig. 2 のようになる。

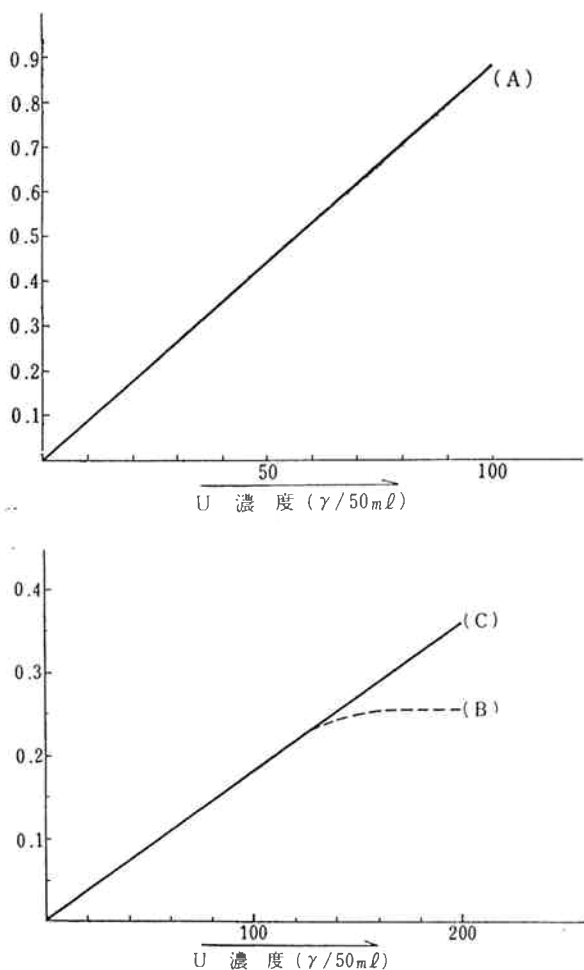


Fig. 2 ネオトロンによるウラン検量線

以上の結果からわかるように、ネオトロン (0.1%) 水溶液 0.5 ml では、ウラン 120γ までしか Beer の法則に従わないことがわかる。それ故多量のウランを含む場合は、1.0ml 加えるのが無難である。

(6) 比色定量操作法……操作—I

以上の実験より U(VI) のみを含有する試料の定量操作をまとめると次のようになる。

まず試料中のウラン濃度を 10γ/ml 程度とし、液性はほぼ中性に保つ、(シュウ酸、フッ酸、リン酸は妨害するが、Na, K, NH₄ 等が CH₃COO⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ NO₃⁻ 等の塩として 2~3 g 存在するのはかまわな

い) この試料溶液の一定量を 50ml メスフラスコに取りネオトロン (0.1%) 水溶液 0.5ml (あるいは 100γ 以上の場合は 1.0ml) PH 5.5 Buffer soln 5 ml を加え、標線をあわし、10分後に波長600 mμ セル 10mm or 50 mm にて吸光度を測定し検量線よりウラン含有量を求める。

〔2〕ウラン定量の際の妨害イオンの除去法

ネオトロンは弱酸性において、Th, Zr, 希土, A Ca, Pb, Be, Ce, Mg, Mn, Iu 等と赤紫色のキレートを作り妨害する。試料をイオン交換して洗浄すれば、上記金属はほとんど除去されるが、いくら洗浄しても Ca, Al, Fe 等が多少残存する。これらイオンは吸光度に誤差を与えるので除去しなければならない。この点について種々実験し次のような分析法を確立した。

(1) 妨害イオン共存中のウランの定量法……操作—II

妨害イオンを含む試料の一定量 (U—50γ 程度が適当) を分液ロート (A) にとり、2%オキシニ塩酸溶液 3 ml を加え、アンモニアでほぼ中和し、Buffer soln (PH 8.5) 10 ml を加えて PH を 7~9 とする。これにクロロホルム約 15ml を加え、2~3分振とうし、静置する。クロロホルム層は別の 1/2M 炭酸アンモニウム (PH 8.5) 30 ml を入れた分液ロート (B) に移す。クロロホルム層を取り去った分液ロート (A) にさらに約 5 ml のクロロホルムを入れよく振り、クロロホルム層は同様分液ロート (B) に移す。

次に分液ロート (B) を 2~3分振ると、ウランは炭酸錯塩を作って水溶液層に逆抽出される。クロロホルム層はコックを開いて除去し、純クロロホルムで 2 回洗浄し、最後に水溶液層を 100ml ビーカーに移す。分液ロートは水でよく洗浄して同一の 100 ml ビーカーに加える。これを加熱すると、クロロホルムがまず除去され、炭酸アンモンは徐々に分解除去される。液量が 5 ml 程度になるまで加熱すると液性は中性に保たれ、ウランのみ濃縮されて、液中に残る。この液は全部 50ml メスフラスコ中に洗い移し、Buffer soln. (PH 5.5) 5 ml, ネオトロン試薬 1 ml を加え、10分後に波長 600 mμ, cell 10 mm にて吸光度を測定す

Table 4 妨害イオンの影響

試料 No.	U-添加量 (γ)	他イオン添加量(γ)				U-検出量 (γ)
		Fe	Al	Mg	Ca	
1	50	200				54
2	100	200	200			104
3	100			200		100
4	100			200	200	98
5	100	100	100	100	100	102
6	100	200	200	200	200	103

る。

(2) 定量結果

妨害イオンとして Fe, Al, Ca, Mg を加えて実験し、次のような結果を得た。(Table 4)

以上の結果、本分析法を採用することにした。

(3) ウラン炭酸錯塩に関する実験

炭酸イオンの存在でウランは錯塩を作りクロロホルムに抽出されなくなる。この点を妨害イオンの除去に利用しているのであるが、なおこれらの関係を明らかにするため、次のような実験をした。

実験は試料中の炭酸イオンのモル濃度とクロロホルムへの抽出率を明らかにすることを目的とした。これは逆抽出の場合も同様の傾向を示す。

これを図示すると Fig. 3 のようになる。

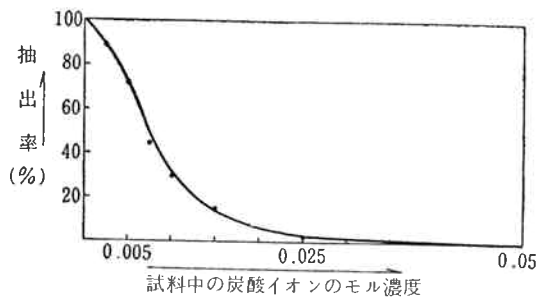


Fig. 3 オキシシンによるウラン抽出時の炭酸イオンの影響

[3] 陰イオン交換樹脂に対するウラン—塩素錯イオンの挙動

(1) バッチ法による実験

A) 塩酸濃度と吸着量

・試料

ウラン 500 γ を含み、塩酸濃度を各3.5 5.5 8.5N とし全量を 60 ml とする計3つの試料を作る。

・樹脂 (IRA-400)

前述のとおり前処理精製した樹脂

・実験操作

上記樹脂 1 g をはかり取り、各試料に加え、スターラーで1.5時間かくはんして、樹脂をロ別し、0.5N-HCl 80ml にて溶離(スターラーで約1時間)溶離液よりウランを定量した。結果は次のとおりである。

(Table 5)

Table 5 塩酸濃度とウラン吸着量

試料 No.	樹脂量 (g)	塩酸濃度 (N)	U-添加量 (γ)	U-吸着量 (γ)	吸着率 (%)
1	1	3.5	500	370	74
2	〃	5.5	〃	470	94
3	〃	8.5	〃	485	97

B) 樹脂量と吸着量

塩酸濃度を全部 6.5N に保ち樹脂量を変えて (A) と同様の操作で実験した。

結果は次のとおりである。(Table 6)

Table 6 樹脂量とウラン吸着量

試料 No.	樹脂量 (g)	塩酸濃度 (N)	U-添加量 (γ)	U-吸着量 (γ)	吸着率 (%)
1	1	6.5	500	480	96
2	2	〃	〃	485	97
3	3	〃	〃	485	97

(2) カラム法による実験

バッチ法では吸着率が最高96~97%しか出ないのでカラム法による実験を行った。

A) 塩酸濃度と吸着量

・試料

ウラン 500 γ を含む塩酸濃度を4.5, 6.5, 8.5N に調整した3つの試料を作る。

各試料は約 100 ml とする。

・カラム

精製樹脂を内径 15 mm のカラムにつめ樹脂柱高さを11~12cm とし、6 N-HCl にて、Cl 型にする。

・実験操作

このように準備したカラムに上記試料を 1ml/cm²/min. 程度の流速で通し、後 6.5N-HCl にて洗浄、1N-HCl にて完全に溶離し、溶離液中のウランを定量した。

結果は次のとおりである。(Table 7)

Table 7 塩酸濃度とウラン吸着量

試料 No.	塩酸濃度 (N)	U-添加量 (γ)	U-吸着量 (γ)	吸着率 (%)
1	4.5	500	495	99
2	6.5	〃	〃	〃
3	8.5	〃	〃	〃

なお、上記実験資料 No. 2 と同一の条件で、溶出液を 40 ml ずつ、分取して、溶出曲線を作成した。これを図示すると Fig. 4 のようになる。

B) 樹脂吸着時の他イオンの影響

リン鉱石は主として Ca, P, Fe, Al, Mg よりなり、これらの含有量はウランに対して絶対多量であるので、一応これらイオンの影響を検討した。

結果は Table 8 のとおりである。

実験は塩酸濃度6.5Nで行った。

鉄はあらかじめ除去する必要があるので実験に供さ

なかった。

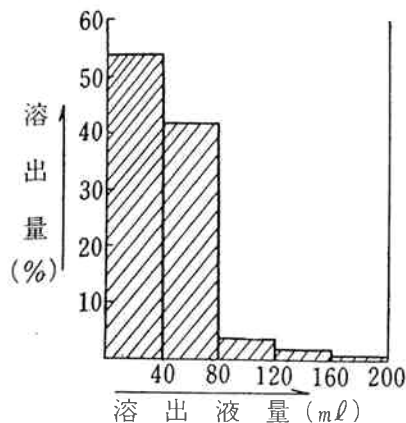


Fig. 4 U 溶出曲線

Table 8 樹脂吸着時の他イオンの影響

試料 No.	U-添加量 (γ)	他イオン添加量 (mg)				U-検出量 (γ)	
		Al	Ca	Mg	PO ₄	カラム法	バッチ法
1	200	10				192	192
2	"	20				196	190
3	"	30				195	185
4	"		100			198	—
5	"		200			202	—
6	"		300			195	—
7	500			100		505	458
8	"			200		490	480
9	"			300		495	480
10	"				100	500	480
11	"				200	495	485
12	"				300	490	480
13	"	10	100	100	100	490	480
14	"	20	200	200	200	485	—
15	"	30	300	300	300	495	—

[4] リン鉱石処理法および分析法

(1) リン鉱石処理操作

リン鉱石 10 g をはかり取り、500 ml ビーカーに移し、王水 100 ml を加えてゆっくり加熱し、液量が 10~20 ml になったとき、蒸発皿に移し、ビーカーは 1:1 HCl にて洗浄し、同様蒸発皿に移す。蒸発皿は時計皿でおおい、ゆっくり蒸発乾固する。

次に 1:1 HCl 40~50 ml を加えて、再び蒸発乾固し、さらにこれに 1:1 HCl 40~50 ml を加えて、加温溶解冷却後、口紙 No. 5C にて口過する。この口液を「試料-A」とする。

不溶液残渣中にウランを含有する場合は、全残渣は

口紙のまま白金ルツボに移し、灰化し、2~3 g の炭酸ソーダを加え、よく混合して、よう融し、大型蒸発皿中にて 1:1 HCl で処理し、溶解液を蒸発乾固する。完全に乾固したら、これに 1:1 HCl 40~50 ml を加えて加温溶解し、口紙 No. 5C にて口過して、口液を「試料-A」に合する。この試料を「試料-B」とする。

普通のリン鉱石は王水処理のみでほとんど完全に分解されるが、分解困難な場合は「試料-B」までの操作が必要である。

前記「試料-A」あるいは「試料-B」は 100 ml に調整し、それより 100~500 γU を含有するようにピペットアウトし、塩酸濃度を 4~9 N にし、(全液量は 50 ml 程度がよい) メチルイソブチルケトン 10 ml にて鉄を抽出除去する。水溶液層は 300 ml コニカルビーカーに移し、有機層は 1:1 HCl 10 ml にて洗浄し、HCl 層は同一のコニカルビーカーに移す。これを加熱し、少量溶解しているメチルイソブチルケトンを除去する。最後に塩酸濃度を 6~8 N とし、液量を 100 ml 程度にする。

(2) イオン交換操作

上記鉱石処理試料を IRA-400 のカラム (前記実験に使用したもの) に 1 ml /cm²/min. 程度の流速で通した後 1:1 HCl 100 ml にて洗浄し、後 1N HCl 200 ml にて吸着ウランを溶離する。通液流速はいずれの場合も 1 ml/cm²/min. 程度とする。溶離液は 250 ml メスフラスコにて標線を合し分析用試料とする。

(3) 分析操作

上記分析用試料 50 ml をピペットアウトし分液漏斗 (A) に移し、前述の妨害イオン共存中のウラン定量法操作-2の「2%オキシソルホン酸溶液 3 ml を加え……」から以下同様に操作すればよい。

(4) リン鉱石分析結果

A) 王水処理溶解液 (Table 9)

Table 9

試料 No.	鉱石量 (g)	U-添加量 (γ)	U-検出量 (γ)	鉱石中ウラン含有量 (γ/g)
1	1	0	100	100
2	"	100	198	98
3	"	200	296	96
4	2	0	195	98
5	"	100	298	99
6	"	200	490	95

B) 王水処理残渣 (Table 10)

Table 10

試料 No.	処理鉱石量 (g)	U-検出量 (γ)
1	1	3
2	2	5
3	3	6

上記結果はきわめて微量のためはっきりした数字ではない。

C) リン鉱石を塩酸のみで処理 (スターラーでかくはん) したのについて実験してみた。

結果は次のとおりである。(Table 11)

Table 11

	かくはん時間		
	10 min	30 min	60 min
溶解液中-U	75γ	90γ	90γ
残渣中-U	27γ	9γ	7γ

上記データは鉱石 1 g 当りの換算数値。

使用鉱石 10 g 1:1 HCl 100 ml にて処理。

この結果から見ると多少残渣中に残るようである。

D) リン酸は工業的には有機溶媒で抽出されるので、この抽出がウランにどのように影響するか実験した。実験は下記組成の溶媒でリン鉱石処理溶液中のリン酸を抽出し、水溶液層中のウランを定量してみた。

結果は次のとおりである。(Table 12)

Table 12

試料 No.	抽出液組成	水溶液層中のウラン濃度 (鉱石 1 g 当りに換算)
1	i-アミル 10 ml アルコール 10 ml n-ブタノール 10 ml } 混合	98 γ/g 鉱石
2	i-アミル 10 ml アルコール 10 ml n-ブタノール 10 ml メチルイソブチルケトン 10 ml } 混合	96 γ/g 鉱石

以上の結果、前述の有機溶媒にはウランは全然抽出されないものと思える。

4. むすび

本法によれば、ウラン 5~200 γ が迅速にしかも精度よく定量できる。

妨害イオンの除去はウランを塩素酸イオンとして、陰イオン交換樹脂 (Amberlite IRA 400) に吸着させこれを溶離後再びウランをオキシドで抽出し、さらに炭酸錯イオンとして逆抽出する。この操作によりウランは完全に妨害イオンから分離され精度よく定量される。

また、ウランの濃縮は陰イオン交換樹脂により効果的に行われ、塩酸濃度 5~9 N において 99% の吸着率が得られる。

以上の方法をリン鉱石中のウランの定量に応用し、再現性、精度共に良好であることを確認した。

文 献

- 1) Shozo Shibata, Teiichi Matsumae, Bull. chem. Soc., Japan 32, 279 (1959)
- 2) C. A. 53, 128 (1959)
C. A. 53, 129 (1959)
- 3) 分析化学講座 “有機試薬による分離分析法(下)”
- 4) その他
Sallie fisher and Robert kunin, Anal. chem. 29, 400 (1957)
Gurpada banerjee and Arno H. A. Heyn, Anal. chem. 30, 1795 (1958)