

琉球大学学術リポジトリ

TTAと安息香酸ナトリウムによるウランの抽出

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 琉球大学理工学部 公開日: 2012-02-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 桂, 幸昭, Katsura, Kosho メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/23464

TTAと安息香酸ナトリウムによるウランの抽出

桂 幸 昭*

Synergic extraction of uranium with TTA and NaB

By Koshio KATSURA

Uranium was synergically extracted with sodium benzoate (NaB) and thenoyl-trifluoroacetone (TTA) into chloroform.

Synergism was obtained at the range of pH 2.5~5.5 and the maximum synergism was obtained at pH 3 with 5×10^{-3} M TTA and 5×10^{-3} M NaB. Relation between log D and concentration of extractants showed the 3rd power dependence with (NaB) and the 4th power dependence with (TTA). These results showed that the composition of extractable species into chloroform were $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$ and $\text{UO}_2\text{B}_3(\text{TTA})_4^-$, but $\text{UO}_2\text{B}_3(\text{TTA})_4^-$ should be the main substance which was extractable at the pH of maximum synergism.

緒 言

β -diketone を用いて金属イオンを抽出した例は数多く報告されているが^{(1),(2),(3),(4)} こゝでは Thenoyl trifluoroacetone(TTA) によるウランの抽出に対して、安息香酸イオン (B^-) の協同効果による抽出率の増大を試みた。また、安息香酸イオンと TTA によってウランを抽出する場合の抽出率の変化から、クロロホルムへ抽出される化学種の組成を推測した。すなわち logD 対 log[TTA] および logD 対 log[B⁻] の関係から TTA または安息香酸イオン濃度が小さい範囲(ウラニルイオン濃度以下)においての抽出化学種は $\text{UO}_2(\text{TTA})_2$ と思われる。錯化剤濃度がウラニルイオン濃度以上になると安息香酸イオンとの錯陰イオン (UO_2B_3^-) に TTA が結合して生成する [$\text{UO}_2\text{B}_3(\text{TTA})_4^-$] がクロロホルムへ抽出される。

I. 試薬と装置

ウランの定量に用いた装置は柳本社 株 製 P-8 型 DC 自記ポーラログラフであり、pH の調節には堀場 M-3 型 pH メータおよび東洋漣紙(株) 製の pH 試験紙セットを併用した。

Thenoyl trifluoroacetone (TTA) は東京化学工業 株 製 特級試薬の 2,7750g. を秤取してクロロホルム 250ml へ溶解し、 5×10^{-2} M 溶液として用いた。安息香酸ナトリウムおよび安息香酸はそれぞれ 1 級と特級試薬を蒸留水にとかして用いた。硫酸ウラニル標準溶液は酢酸ウラニルの特殊試薬の適量を秤取して、25ml の 5 M 硫酸にとかし、充分白煙の生ずるまで加熱し

受付：1971年9月30日

* 理工学部化学科

てから放冷し、1 lのメスフラスコに移して標線まで蒸留水を加える。これをアンモニアによる沈澱法⁽⁵⁾で秤定したウランの標準溶液によるポーラログラフ的測定⁽⁶⁾⁽⁷⁾によって、濃度($7 \times 10^{-3}M$)を決定した。pHの調節に用いた水酸化ナトリウム、塩酸その他の試薬はいずれも1級または特級試薬である。

II. 実験法

安息香酸(0.002M)1mlと安息香酸ナトリウム(0.05M)1mlを同じ10mlのメスフラスコにとり、これにウラニル溶液を加える。0.1N水酸化ナトリウムと0.1N塩酸でpHを調節したこの溶液に蒸留水を加えて10mlとなし、最後にpH値を確認する。これを100mlの分液漏斗に移し、10mlの純粋なクロロホルムまたはTTAを適量加えたクロロホルム溶液で約10分間激しく振とうしながらウランを抽出する。

ウランを含むクロロホルム相は蒸発皿に移し、5M硫酸1mlと少量の蒸留水を加えて白煙の生ずるまで加熱濃縮してから放冷し、新しい10mlのメスフラスコに移す。これに0.3%のTween-80 0.2mlを極大抑制剤として加えてから対飽和甘汞電極でポーラログラムをとり、ウランの定量を行う。

III. 結果

1. ウランの抽出率とpHの関係

一般にウランの抽出率はpHにより大きく異なるものであるが、それは抽出化学種の安定性ならびに錯化剤が中心原子へ配位するための解離にもとづくものである。これらの点について知るために、ウランの抽出率とpHの関係を調べたのがFig. 1である。Fig. 1から安息香酸のみが

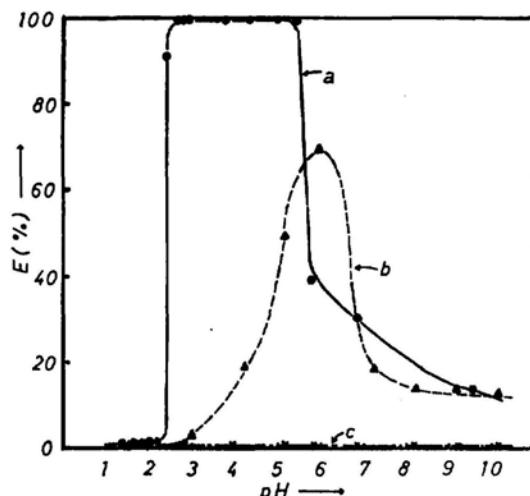


Fig. 1. Relation between E(%) of uranium and pH
 a) aq. phase: UO_2^{2+} ; $7 \times 10^{-4} M + \text{NaB}$; $5 \times 10^{-3} M$
 org. phase: TTA; $5 \times 10^{-3} M$ in CHCl_3
 b) aq. phase: UO_2^{2+} ; $7 \times 10^{-4} M$
 org. phase: TTA; $5 \times 10^{-3} M$ in CHCl_3
 c) aq. phase: UO_2^{2+} ; $7 \times 10^{-4} M + \text{NaB}$; $5 \times 10^{-3} M$ org. phase: chloroform

ウランと共存する場合のウランの抽出率はpH 1~10の範囲で0.3%以下である。水相中には安息香酸イオンが共存せず、TTAを含むクロロホルム溶液で抽出した場合はpH 3から抽出率は徐々に大となり、pH 6で最大約69%である。これに対し、TTAのクロロホルム溶液($5 \times 10^{-3} M$)で安息香酸イオン($5 \times 10^{-8} M$)を含むウラニル溶液($7 \times 10^{-4} M$)を各pHで抽出した結果、pH 2.5~5.5の範囲で殆んど完全に(99.3%以上)クロロホルムへ抽出される。これは安息香酸イオンとTTAの協同効果を示すものである。おそらく塩析効果と思われるが、安息香酸イオン濃度をウランの約7倍加えて、TTAを含むクロロホルムで抽出すればpH 3.8では99.73%の抽出率を示し、pHの調節も容易である。

Fig. 2は $\log D$ とpHの関係を示し

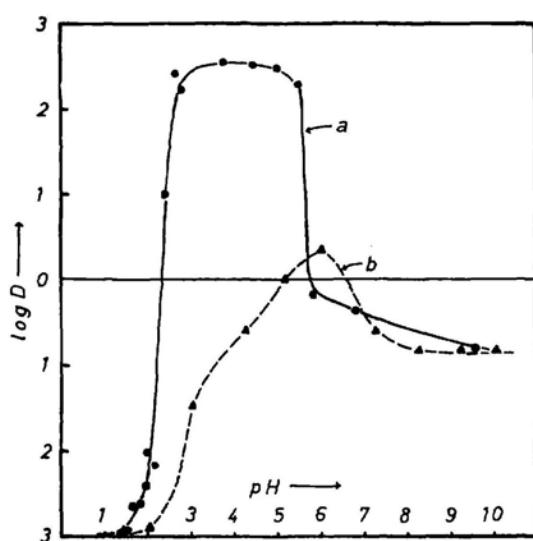


Fig. 2. Relation between distribution ratio and pH

a) aq. phase : $\text{UO}_2^{2+}; 7 \times 10^{-4} \text{M}$
org. phase : TTA ; $5 \times 10^{-3} \text{M}$ in CHCl_3
b) aq. phase : $\text{UO}_2^{2+}; 7 \times 10^{-4} \text{M}$
org. phase : TTA; $5 \times 10^{-3} \text{M}$ in CHCl_3

たものであり、 $\text{UO}_2/\text{TTA}/\text{NaB}$ 抽出系において、pH 2 から急激に増大し、 B^- および TTA の配位の状態を示している。

2. Log S と pH の関係

Fig. 1 から TTA と NaB の協同効果が明らかになったが、これについて詳しく調べるために、 UO_2/TTA 抽出系における D の値と $\text{UO}_2/\text{TTA}/\text{NaB}$ 抽出系の D の値との比 $S = (\text{D}_{\text{UO}_2/\text{TTA}/\text{NaB}})/(\text{D}_{\text{UO}_2/\text{TTA}})$ を各 pH について求め、pH との関係を示したのが Fig. 3 である。Fig. 3 によると pH 3 で最も TTA と NaB の協同効果が大であり、その pH では $\text{UO}_2/\text{TTA}/\text{NaB}$ 抽出系における分配比 (D) は UO_2/TTA 抽出系における分配比の約 4320 倍と飛躍的な増大を示す。pH と S の関係の図示は困難な程分配比が増大するので Fig. 3 では pH 対 log S をもって示してある。

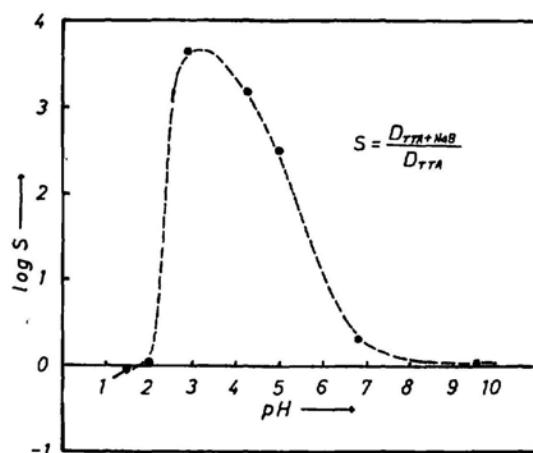


Fig. 3. The ratio S of distribution ratio as a function of pH

3. log D と log $[B^-]$ との関係について

pH 3 で協同効果が最大であり、pH 2.5 からクロロホルムへ抽出される化学種の組成も変っていくものと思われる所以、分配比の対数値 ($\log D$) と錯化剤濃度の対数値 ($\log [B^-]$) の関係を調べたのが Fig. 4 である。Fig. 4 から $\log [B^-]$ が -3 以下、すなわちウラニルイオン濃度とほぼ同量になるまでは殆んど分配比の増加はなく、また $\log [B^-] \approx -2.5$ 以上でも $\log D$ の値はほぼ一定となる。 $-3 < \log [B^-] < -2.5$ では $\log [B^-]$ の増加と共に徐々に $\log D$ も増加し、その勾配は 3 である。これはウラニルイオンに配位してウランと共にクロロホルムへ抽出される安息香酸イオンのモル数を示して

いると思われる。 $-3 > \log[B^-]$ より $-2.5 < \log[B^-]$ の範囲では $\log[B^-]$ の増加に対して $\log D$ の変化はないが、それは $\log[B^-] < -3$ ではウラニルイオンへ配位するのに充分な $[B^-]$ がないためと思われる。 $\log[B^-] > -2.5$ ではすでにウラニルイオン濃度の約 7 倍量も安息香酸イオンが存在するので、もはやそれ以上は必要とせず、塩析効果により多少増加する程度と思われる。

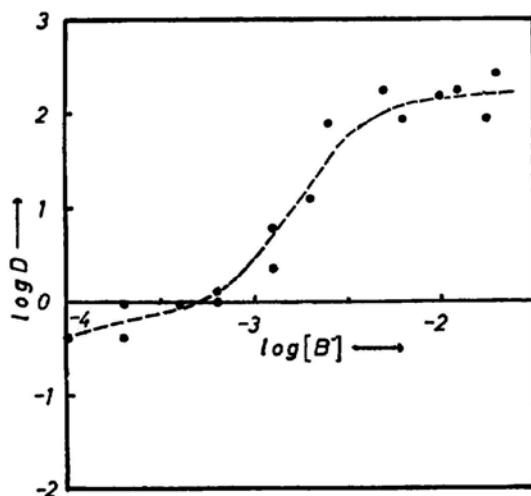


Fig. 4. Relation between distribution ratio and the concentration of benzoate ion
 $(B^-) = [C_6 H_5 COO^-]$

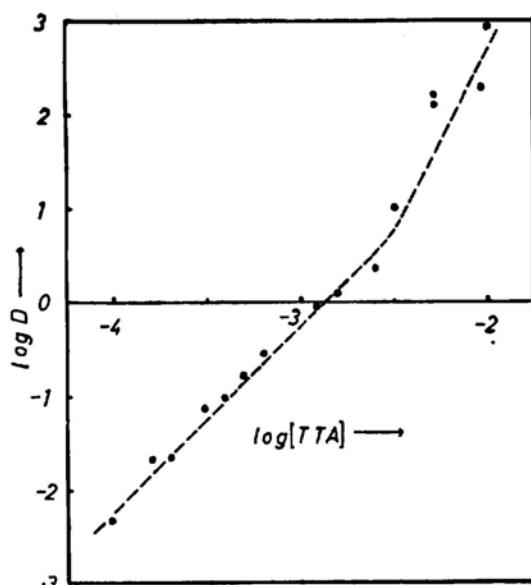


Fig. 5. Relation between distribution ratio and the concentration of TTA
 TTA : thenoyltrifluoroacetone

4. $\log D$ と $\log [TTA]$ の関係について

前節(3)と同様に $\log D$ と $\log [TTA]$ の関係を調べたのが Fig. 5 である。すなわち、安息香酸イオン濃度を一定 ($5 \times 10^{-3} M$) にして、クロロホルム中の TTA の濃度を変えて分配比を求めていくと $\log [TTA]$ の小さい間は勾配 $1.90 \approx 2$ で $\log D$ が増加し、 $10^{-3} M$ 以上の $[TTA]$ では勾配は 4 となっている。図から勾配の変化が明らかであるがこれは TTA の濃度が希薄な状態ではウランと安息香酸との間の錯体は比較的クロロホルムへ抽出され難い $[UO_2 B_3^-]$ であるのに対して、TTA とウラニルイオンとの間では $UO_2 (TTA)_2$ を生成し、クロロホルムへ抽出されるためであろう。安息香酸イオンが共存しなければ、TTA の濃度増加と共に $\log D$ は勾配 2 で増加する。しかし、こゝでは安息香酸イオンが共存するために TTA が充分存在すれば ($10^{-3} M$ 以上) $UO_2 B_3^- \sim TTA$ が更に配位して、 $[U O_2 B_3 (TTA)_4^-]$ となってウランの抽出率は大きく増すものと推測される。これは NaB と TTA の協同効果を示すものであり、 $UO_2 / NaB / TTA$ 抽出系において抽出剤濃度が小さい範囲では $UO_2 (TTA)_2$ が、充分に抽出剤が存在する場合には $[UO_2 B_3 (TTA)_4^-]$ がクロロホルムへ抽出され、抽出率は増大するといえる。

5. 抽出剤濃度比による分配比の変化

ウランを TTA と NaB でクロロホルムへ

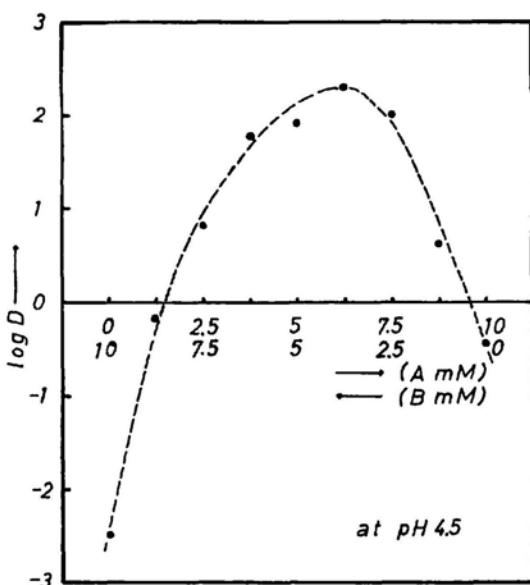


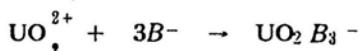
Fig. 6. Distribution ratio as a function of the relative concentration of NaB and TTA, while the total kept constant (10 mM)
A : TTA mM, B : NaB mM

抽出する場合、TTAとNaBの濃度の和を一定に保ちつつ、その割合を変えて抽出を行えば、最適の抽出剤濃度比が存在するものであるが、それについて検討したのがFig.6である。それによれば、安息香酸イオンのみの場合は殆んど抽出されず、TTAの比率を増加するにつれて抽出率も大きくなつており、 $[TTA]/[NaB] \approx 6/4$ において、 $D=222.3$ (99.7%)と最大である。これよりもTTAの割合を大きくすれば逆に抽出率は減少し、TTAのみの状態では $D=0.4$ (約30%)しかクロロホルムへ抽出されない。したがつて、Fig. 6 から最高の抽出率を示すための試薬の割合は $[TTA]/[NaB] \approx 6/4$ であり、これは前節で指摘した抽出化学種の組成とも関連があるものと考えている。

IV. 考 察

ここで取扱われた抽出系については次のように考察できる。

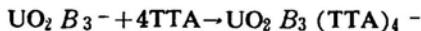
ウラニル、安息香酸錯陰イオンの形成については、



$$k_1 = \frac{[\text{UO}_2\text{B}_3^-]}{[\text{UO}_2^{2+}] [\text{B}^-]^3} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

のように表わされる。ただし、 k_1 は錯体の安定度定数である。

また、 $[\text{UO}_2\text{B}_3^-]$ とTTAとの錯形成については



$$k_2 = \frac{[\text{UO}_2\text{B}_3(\text{TTA})_4^-]}{[\text{UO}_2\text{B}_3^-][\text{TTA}]^4} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

で表現される。ただし、 k_2 は新しい錯体の安定度定数である。

したがつて、分配比 (D) は次のようになる

$$D = |\text{U}|_o / |\text{U}| \approx \frac{[\text{UO}_2\text{B}_3(\text{TTA})_4^-]}{[\text{UO}_2^{2+}] + [\text{UO}_2\text{B}_3^-]} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

ここで、 $|\text{U}|_o$ や $|\text{U}|$ はそれぞれ有機相および水相中の全ウラン濃度を示す。

(3)式を(1)式および(2)式を用いて変形すれば

$$D = \frac{k_1 k_2 (B^-)^3 (TTA)^4}{1 + k_1 (B^-)^3} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

$[B^-] \approx 10^{-3} M$ 以下の希薄溶液であるから、(4)式は次のようになる。

(5)式で両辺の対数をとれば、

となる。ただし、 $\log k = \log k_1 + \log k_2$ である。

(6)式を利用して、Ⅲ-3およびⅢ-4から抽出化学種の組成は $[UO_2B_3(TTA)_4]^-$ と推定した。

V. 結 語

TTAとNaBの協同効果を利用したウランの抽出はpH3において抽出率が最大であり、 UO_2/TTA 抽出系の分配比に較べて $\text{UO}_2/\text{NaB}/\text{TTA}$ 抽出系では4320倍も大きくなっている。この抽出系ではイオン会合性抽出系ではなく、 B^- およびTTAの配位による錯形成抽出系である。

$\log D$ 対 $\log[B^-]$ および $\log D$ 対 $\log[TTA]$ の関係から、 $UO_2/NaB/TTA$ 抽出系でクロロホルムへ抽出される化学種は $UO_2B_3(TTA)_4^-$ と推測される。

文 献

- 1) M. S. Subramanian & A. Viswanatha;
J. inorg. nucl. Chem., 31, 2575(1969)
 - 2) K. Batzar, D. E. Goldberg & L. Newman;
ibid, 29, 1511 (1967)
 - 3). Md. Syedur Rahaman & H. L. Finston;
Anal. Chem., 40, 1709 (1968)
 - 4) H. L. Finston & Y. Inoue;
J. inorg. nucl. Chem., 29, 199(1967)
 - 5) E. P. Treadwell & W. T. Hall; "Analytical Chemistry" & 544(1942).
John Wiley & Sons, Inc., London.
 - 6) 桂 幸昭; 琉球大学文理学部紀要
理学篇 第8号, p95(1965)
 - 7) 品川睦明, 村田寿典, 岡下 宏;
分析化学, 8, 356(1959)