

琉球大学学術リポジトリ

TPSBのポ-ラロクラフ的性質ならびにTPSBによるウ ランの抽出について

メタデータ	言語: 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/20.500.12000/23469

TPSBのポーラログラフ的性質ならびに TPSBによるウランの抽出について

桂 幸 昭*

**Polarographic behaviors of TPSB and the extraction of uranium
with TPSB**

By Kosho KATSURA

Polarographic behaviors of tetraphenylstibonium bromide have been investigated with the use of 0.1N potassium chloride as a supporting electrolyte and a saturated calomel electrode. The polarogram showed a two step wave and its half-wave potentials were -0.70 V. and -1.18 V., respectively. There was a proportional relation between the concentration and wave-height in the range of $1 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-4}M$. The first-wave has been applied to the amperometric titration with uranyl sulfate.

Extraction of uranium with TPSB and TTA had been also investigated. The plot of $\log D$ against $\log [L]$ showed the ratio of uranyl, benzoate and TPSB was 1 : 3 : 1 in $UO_2/TPSB/NaB$ -system, and also showed the ratio of uranyl, benzoate and TTA was 1 : 4 : 2 in $UO_2/TPSB/NaB/TTA$ -system.

結 言

ウランをオニウム化合物で抽出する場合の Tetraphenylstibonium bromide (C_6H_5)₄SbBr 以下TPSBと略記する)の適用性について調べた。Tetraphenylstibonium chloride (TPSC)のポーラログラフ的挙動については品川、松尾、岡下らが¹⁾検討を行い、0.1N塩化カリウム支持電解質、対飽和甘汞電極において二段波を認め、その半波電位は-0.72V, -1.11V, と確認している。こゝでは、ポーラログラフ法によってウランを定量する関係でTPSBのポーラログラフ的性質についての基礎的検討を行った結果、0.1N塩化カリウム支持電解質において、二段波を示し、半波電位は-0.70V, および-1.18V vs. S. C. E であった。第1波高、第2波高とも、それぞれ波高とTPSB濃度との間に比例的關係があり、第1波高を利用してウラニルイオンによる電流滴定も可能である。TPSBの共存下において、ウランをクロロホルムで抽出後さらに酸性溶液で逆抽出してからウランの定量を行えば±3%の誤差内でウランの定量ができる。

こゝではアンチモンを中心原子とするオニウム化合物であるTPSBによるウランの抽出も検討した。pHによるウラン抽出率の変化ならびに $\log D$ 対 $\log [TPSB]$ および $\log D$ 対 $\log [C_6H_5 \cdot COO^-]$ の關係についても検討した結果、この抽出系での化学種の組成は、 $UO_2/TPSB/NaB$ 抽出系で $(UO_2 B_4^- \cdot \phi_4 Sb^+)$, および $UO_2/TPSB/NaB^*/TTA$ 抽出系では $(UO_2 B_4 (TTA)_2)^{2-}$ と推測された。

受付：1971年9月30日

*琉球大学理工学部化学科

I, 実験および結果

1. TPSBのポーラログラフ的性質について

こゝで用いたポーラログラフ装置は柳本社(株)製PA102型およびP-8型自記装置である。TPSB溶液 $1.006 \times 10^{-3} M$ を $0.1 N$ 塩化カリウムを支持電解質とし、窒素ガスを通じて溶存酸素を除いてから対飽和甘汞電極でポーラログラムをとる。極大抑制剤として 0.006% Tween-80*** を用いると $-0.70 V$ に第1波, $-1.18 V$ に第2波を示す。 $1 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-4} M$ のTPSBの濃度範囲でポーラログラムをとり、各濃度と波高の関係を示したのが Fig. 1 である。Fig. 1 における電流値はいずれもそれぞれの半波電位における値であり、この濃度範囲では濃度と波高との間に比例的関係があるといえる。しかし、ウラニルイオンが共存するとウランの第2高波 ($E_{1/2} = -1.65 V$. vs. S.C.E) とTPSBの第2波高の制限電流部分が重なるので第1波高をもってTPSBの存在量を測定した。

拡散電流は滴下電極の水銀柱高の平方根に比例するといわれているので⁽²⁾, TPSB について, i_t 対 \sqrt{H} の関係を調べたのが Fig. 2 である。これは典型的な拡散電流を示すといわれる Tl の同様な条件における関係曲線よりも緩い勾配である。

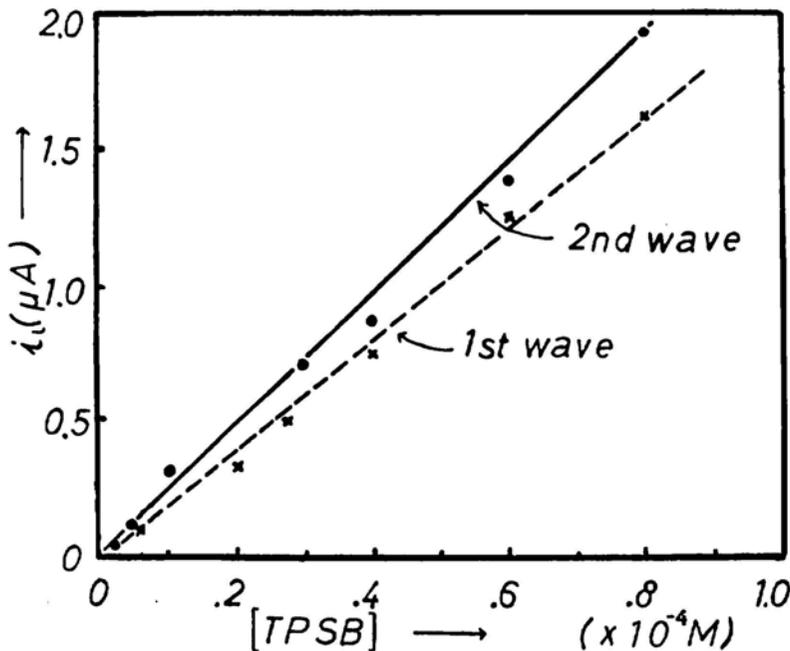


Fig. 1. Relation between i_t and TPSB concentration
 KCl : $0.1 F$, Tween-80 : 0.006% ,
 NaB : $5.0 \times 10^{-3} M$

*B-は $C_6H_5COO^-$ を ϕ_4Sb^+ は $(C_6H_5)_4Sb^+$ を表わす。

**TTA は thenoyltrifluoroacetone を示す。

***試薬はすべて特級または特殊試薬を用いた。

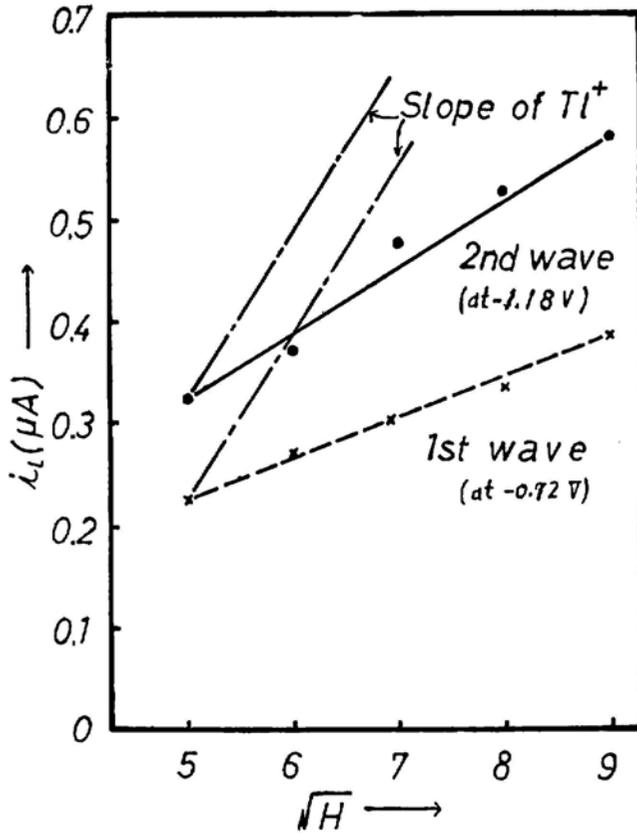


Fig. 2. Relation between i_L and \sqrt{H}
 KCl : 0.1 F, Tween-80 : 0.006%
 TPSB : $1 \times 10^{-4} M$, NaB : 0.001 M

2. 電流滴定

前節(1)で指摘したようにTPSBのポーラログラムの第2波高の制限電流部分はウランの第2波高と重なるので、第1波高を利用してウランによる電流滴定を行った。その結果をFig. 3に示す。すなわち、 $8.0 \times 10^{-4} M$ のTPSBを $7.57 \times 10^{-3} M$ のウラニル溶液で滴定したところ、ウラニル溶液2.50mlを要した。TPSBと UO_2^{2+} の結合比を1 : 1として計算した値は2.64mlであり、実験誤差の範囲内でTPSBと UO_2^{2+} との結合比は1 : 1を考えることができる。TPSBが UO_2^{2+} と結合するには安息香酸イオンと結合した錯陰イオン $[UO_2(B_3^-)]$ を生成しているもの⁽³⁾と思われるのでTPSBとの結合はおそらくイオン会合性化学種 $[UO_2(B_3^-) \cdot \phi_4Sb^+]$ を形成したものであるであろう。

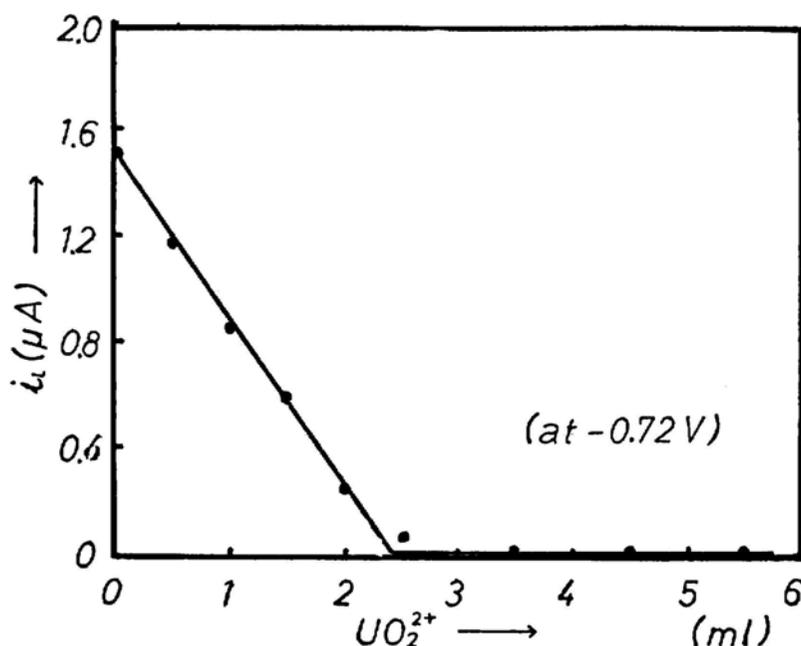


Fig. 3. Amperometric titration curve

Sample : TPSB : $8 \times 10^{-4} M$, KCl : 0.1 F,
 NaB : 0.01M, Tween-80 : 0.006%,
 Titrant : $7.57 \times 10^{-3} M UO_2^{2+}$

3. ウラニルイオン濃度と制限電流との関係

安息香酸イオン共存下におけるウランのポーログラムは $-0.34V$ と $-1.65V$ (vs. S. C. E.) に第1波と第2波を示すが、第2波は制限電流部分が急に上昇している上に短く、測定が困難であるから、第1波高とウラニルイオン濃度の関係を調べたのがFig. 4である。ウランをクロロホルムで抽出してから有機相および水相中のウランを定量するのであるから、まずウランの抽出法について述べる。

一定量のウラニル溶液を10mlのメスフラスコにとり、これに定量のTPSBおよび安息香酸ナトリウムを加えてから、0.1N塩酸と0.1N水酸化ナトリウムで適宜にpHを調節する。最後に蒸留水を標線まで加えてpHを確認する。これを分液漏斗へ移し、10mlのクロロホルムと10分間振とうしてから分離して、有機相と水相中のそれぞれに含まれているウランをポーログラフ法で定量する。ウランの抽出剤として、TTAを用いる場合はTTAのクロロホルム溶液 ($5 \times 10^{-2} M$) を必要な量だけ加え、TTA溶液の容積とクロロホルムの容積の和が10mlになるようにする(有機相と水相の容積は1:1に保つ)。このようにして抽出分離された両液相中のウランをポーログラフ法で定量するには、これまで0.5M硫酸を支持電解質として用いてきたが、本研究にそれを適用すると、TPSBが $5 \times 10^{-5} M$ 以上残存した場合ウランの第1波も定常でなくなるので制限電流の測定ができない。そこで有機相中のウランを正しく定量する方法として、クロロホルム相中のウランを0.1N塩酸の同容積で逆抽出を行った。蒸発皿に分取されたウランを含む酸性水溶液に5M硫酸1.0mlを加えて白煙を生ずるまで加熱濃縮してから、

10mlのメスフラスコに移す。これに0.2mlの0.3% Tween-80を極大抑制剤として加え、窒素ガスを通して脱酸素したのち、ポーログラムをとれば $-0.57V$ (vs. S.C.E.) にウラン錯体の1段波が得られ、これも $10^{-4} \sim 10^{-5}M$ の濃度範囲でウラン濃度と制限電流との間に比例的関係があるので、これを用いてウランの定量を行った。

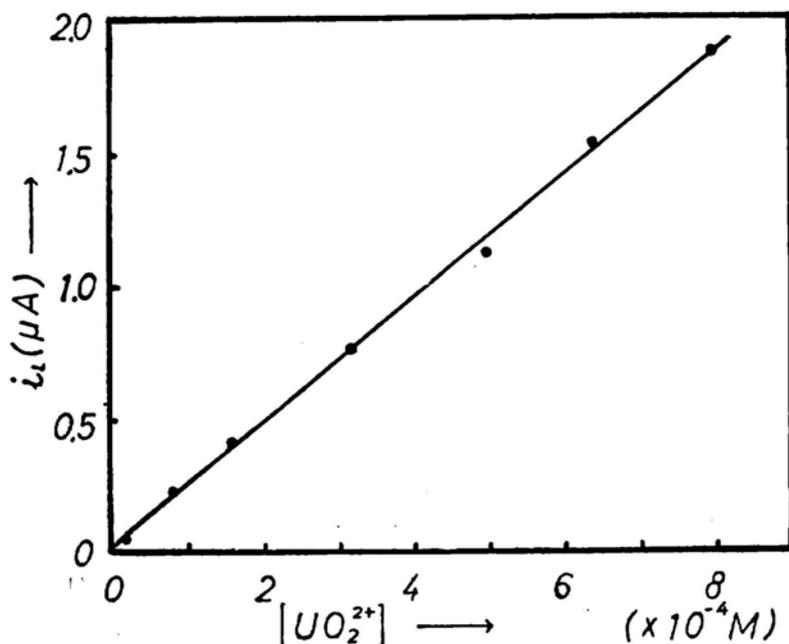


Fig. 4. Relation between uranyl ion concentration and i_l
 KCl : 0.1 F, Tween-80 : 0.006%,
 NaB : $2.5 \times 10^{-3} M$

4. ウランの抽出率とpHの関係

ウラニルイオンとTPSBの結合比は2節から1:1が予想されるので、TPSBをウランに対して少過剰に加えた条件で各pHにおけるウランの抽出を試みた結果が Fig. 5である。Fig. 5から $UO_2/TPSB/NaB$ の抽出系と $UO_2/TPSB/NaB/TTA$ 抽出系を比較することができる。ここで、NaBは安息香酸ナトリウムを示す。

$UO_2/TPSB/NaB$ 抽出系では抽出率の最もよいpH範囲の巾 (pH3.3~5.3) は広いけれどもウランの抽出率は最高約80%であり、これまで用いてきた抽出剤 (第4級アンモニウム塩⁽⁴⁾, TPPC⁽⁵⁾ およびTPAC⁽⁶⁾) では最高約99%) による抽出よりも、はるかに劣っていることがわかる。しかし、 $UO_2/TPSB/NaB/TTA$ 抽出系、すなわち、前記抽出系にTTAが協同的に働く場合は最高約98%の抽出率を示し、TTAによる協同効果が認められる。この場合抽出率のよいpH範囲は非常に狭く抽出率90%以上のpHは4.1~5.2である。

そこで抽出率は小さいけれどもpH調節の容易な $UO_2/TPSB/NaB$ 抽出系について、TPSBの濃度を変えてウランの抽出を行い、水溶液中に残留するウランを定量していくとFig.6のようにL字形の折線が得られる。この交点におけるTPSBの濃度は $7.40 \times 10^{-4}M$ である。これと共

存するウラニルイオン濃度 ($7.57 \times 10^{-4} \text{M}$) との比をとれば, $[\text{UO}_2^{2+}] / [\text{TPSB}] = 1,002$ となり, pH4.4における抽出ではウランとTPSBの結合比は1:1であると思われる。

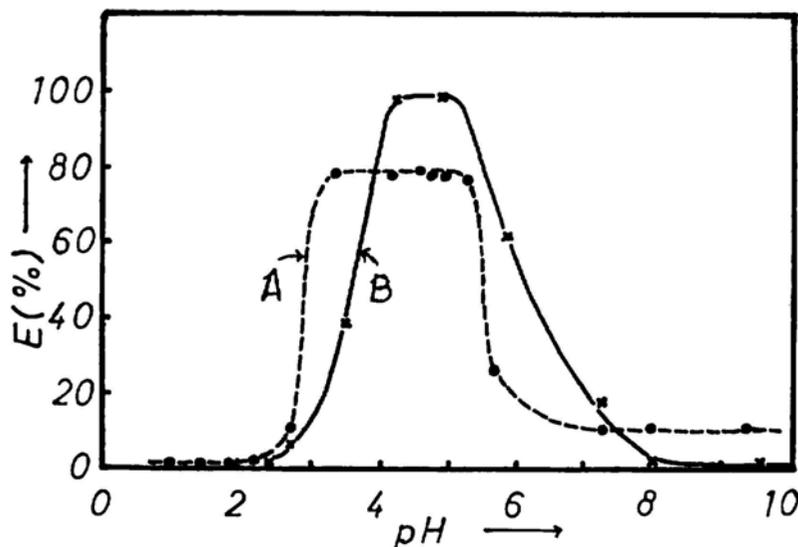


Fig. 5. Relation between E (%) of uranium and pH

$\text{UO}_2 / \text{TPSB} / \text{NaB}$ -system

A : $\text{UO}_2^{2+} : 7.57 \times 10^{-4} \text{M}$, $\text{TPSB} : 1 \times 10^{-3} \text{M}$, $\text{NaB} : 0.005 \text{M}$,

$\text{UO}_2 / \text{TPSB} / \text{NaB} / \text{TTA}$ -system

B : $\text{UO}_2^{2+} : 7.57 \times 10^{-4} \text{M}$, $\text{TPSB} : 1 \times 10^{-3} \text{M}$, $\text{NaB} : 0.005 \text{M}$,

$\text{TTA} : 5 \times 10^{-3} \text{M}$ in chloroform

5. 共存試薬の濃度比とウランの抽出率

Fig. 5 から pH4.4での抽出率が最もよいことがわかったので, そのpHにおいて $\text{UO}_2^{2+} / \text{TPSB} / \text{NaB}$ 抽出系を用いて, TPSBとNaBの濃度の和を5 mMとし, その割合のみを変えてウランの抽出を行った結果がFig. 7の(a)曲線である。 $[\text{TPSB}] / [\text{NaB}] = 1/4$ で抽出率が最もよいことがわかる。これはウラニルイオンと安息香酸イオンが結合して錯陰イオン $[\text{UO}_2 \text{B}_3^-]$ を形成するものとすればほぼ実験と一致するといえる。また, $\text{UO}_2 / \text{TPSB} / \text{NaB} / \text{TTA}$ 抽出系についても同様に, TPSBとTTAの濃度の和を5 mMとして, その濃度比とウランの抽出率との関係を示したのがFig. 7の(b)曲線である。 Fig. 7から, この抽出系では特に定めた濃度比で大きい抽出率を示さず, TPSBの濃度が小さい範囲 ($[\text{TPSB}] / [\text{TTA}] = 3/2$ 以下) では殆んど90%以上の抽出率を示している。この抽出系でも $[\text{TPSB}] / [\text{TTA}]$ の値が $1/4$ 程度の割合でウランを抽出するのが適当と思われる。

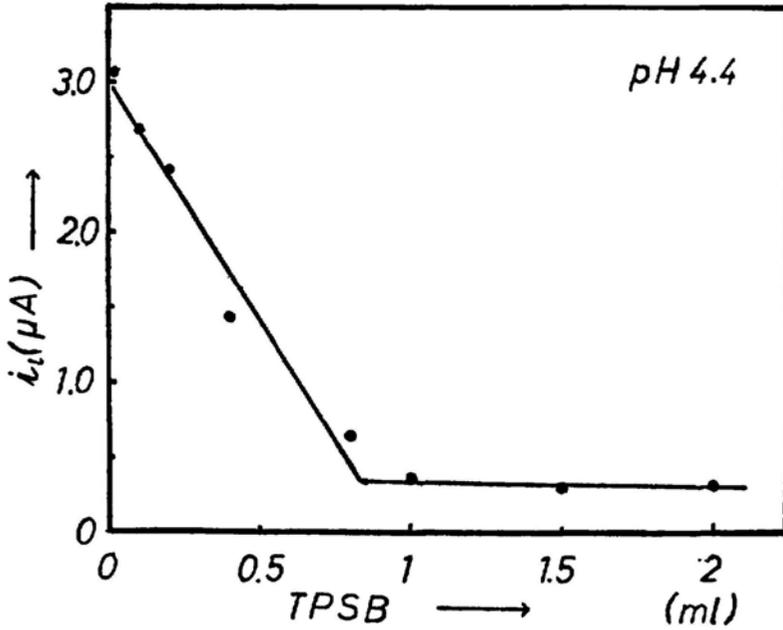


Fig. 6. Relation between i_L of uranyl ion (at -0.34 V) in aq. phase and the volume of extractant

UO_2^{2+} 7.57×10^{-4} M, NaB : 0.005 M
 Extractant : 1×10^{-2} M TPSB
 Total volume of aq. phase : 10 ml.

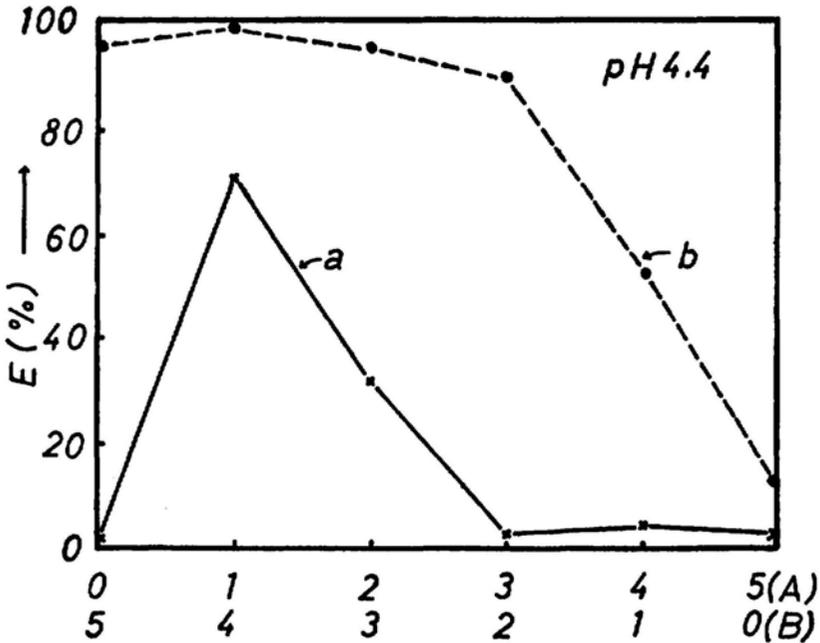


Fig. 7. Extraction percentage of uranium as a function of the relative concentration of A and B

a) A:TPSB mM, B: NaB mM, b) A: TPSB mM, B : TTA mM

6. $\log D$ 対 $\log [L]$ の関係

特定のウラニルイオン濃度に対して、錯化剤濃度または抽出剤濃度について、一方の濃度が一定過剰に存在する条件で、他方の濃度を変化させてウランの抽出を行い、そのとき得られる分配比の対数值 ($\log [L]$) の関係を調べたのが Fig. 8 および Fig. 9 である。

Fig. 8 は $\text{UO}_2/\text{TPSB}/\text{NaB}$ 抽出系についての関係を示したものであり、Fig. 9 は $\text{UO}_2/\text{TPSB}/\text{NaB}/\text{TTA}$ 抽出系における関係曲線である。これらの各曲線の勾配からウラニルイオンに併ってクロロホルムへ抽出される化学種のウラニルイオンとのモル比を求めることができる。Fig. 8 からは $[\text{UO}_2 \text{B}_3 \cdot \phi_4 \text{Sb}^+]$ のような組成をもつイオン会合性錯体が抽出されることがわかり、また、Fig. 9 からは $[\text{UO}_2 (\text{TTA})_2 \text{B}_4^-]$ なる組成をもつ化学種がクロロホルムへ抽出されるものと推定される。

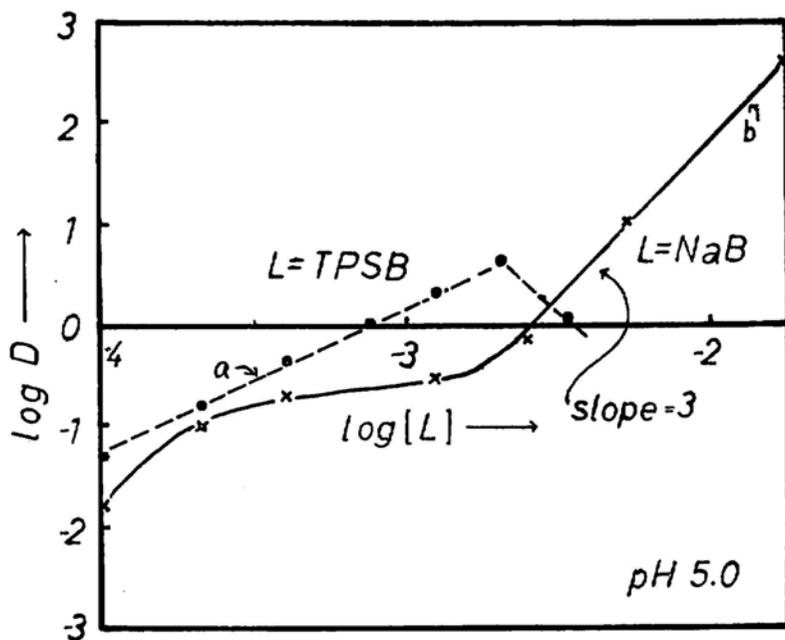


Fig. 8. Relation between distribution ratio and $\log [L]$

a : aq. phase : UO_2^{2+} ; $7.57 \times 10^{-4} \text{ M}$ +
NaB ; $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ + (L=TPSB)

org. phase : chloroform

b : aq. phase : UO_2^{2+} ; $7.57 \times 10^{-4} \text{ M}$ +
TPSB ; $8 \times 10^{-4} \text{ M}$ + (L=NaB)

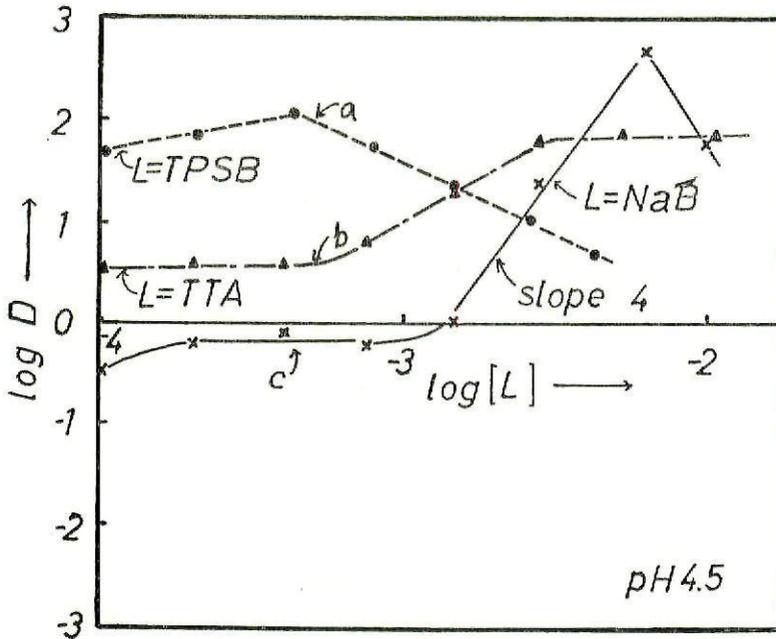


Fig. 9. Relation between distribution ratio and log(L)

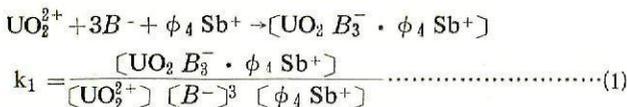
- a : aq. phase : UO_2^{2+} ; $7.57 \times 10^{-4} \text{M} +$
 NaB ; $1 \times 10^{-3} \text{M} + (\text{L} = \text{TPSB})$
 org. phase: TTA ; $5 \times 10^{-3} \text{M}$ in CHCl_3
- b : aq. phase : UO_2^{2+} ; $7.57 \times 10^{-4} \text{M} +$
 NaB ; $1 \times 10^{-3} \text{M} +$
 TPSB ; $8 \times 10^{-4} \text{M}$
 org. phase: $(\text{L} = \text{TTA})$ in CHCl_3
- c : aq. phase : UO_2^{2+} ; $7.57 \times 10^{-4} \text{M} +$
 TPSB ; $8 \times 10^{-4} \text{M} + (\text{L} = \text{NaB})$
 Org. phase : TTA ; $5 \times 10^{-3} \text{M}$ in CHCl_3

III, 考 察

抽出系についての取扱いは次のように考えられる。

1. $\text{UO}_2 / \text{TPSB} / \text{NaB}$ 抽出系について

この抽出系についてはFig. 8の結果から次のように表現できる。



ただし、 k_1 は錯体の安定度定数である。ここで生成されたイオン会合性錯体 $[\text{UO}_2 \text{B}_3^- \cdot \phi_4 \text{Sb}^+]$ のみがクロロホルムへ抽出されるものとすれば、分配比 (D) は次のようになる。

$$D^* = \frac{|U|}{|U|_0} = k_1 [\text{B}^-]^3 [\phi_4 \text{Sb}^+] \dots\dots\dots(2)$$

* $|U|_0$ および $|U|$ はそれぞれ有機相および水相中のウラン濃度を示す。

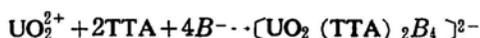
(2)式のとれば,

$$\log D = \log k_1 + 3 \log [B^-] + \log [\phi_4 Sb^+] \dots \dots \dots (3)$$

(3)式を利用して, $\log D$ 対 $\log [B^-]$ または $\log D$ 対 $\log [\phi_4 Sb^+]$ からそれぞれウラニル錯体に含まれる $[B^-]$ および $\phi_4 Sb^+$ のモル数を知ることができる。

2. UO_2 /TPSB/NaB/TTA 抽出系の場合

この抽出系についてはFig. 9の結果から次のように錯体を形成するものと思われる。



$$k_2 = \frac{[UO_2 (TTA)_2 B_4]^{2-}}{[UO_2^{2+}][TTA]^2 [B^-]^4} \dots \dots \dots (4)$$

たゞし, k_2 はこの抽出系における錯体の安定度定数であり, こゝで生成された錯体が有機相へ抽出されるものとすれば分配比は次のように表わせる。

$$D = \frac{|U|_o}{|U|_a} = k_2 [TTA]^2 [B^-]^4 \dots \dots \dots (5)$$

こゝで(5)式のとれば

$$\log D = \log k_2 + 2 \log [TTA] + 4 \log [B^-] \dots \dots \dots (6)$$

となり(6)式からⅡ-6で示したようにウランへ結合してクロロホルムへ抽出される化学種を推測することができる。

IV. 結 語

本研究で次の点が明らかになった。

(1)電流滴定の結果からラニル・安息香酸錯陰イオンに対して, TPSBは1対1で結合している。これはNaB共存下におけるクロロホルムへの抽出実験でも認められる化学組成である。

(2) UO_2 /TPSB/NaB抽出系においてはクロロホルムへ抽出される化学種は $[UO_2 B_3 \cdot \phi_4 Sb^+]$ と思われる。また, UO_2 /TPSB/NaB/TTA抽出系においては接線が急上昇しているの勾配は求め難いが一応 $[UO_2 (TTA)_2 B_4]^{2-}$ と考えている。すなわち, TTAが共存するとウラニルイオンへ配位する安息香酸の数が増加し, この新しい錯体がクロロホルムへの分配率が大きいので協同効果が表われるものと思われる。

(3) UO_2 /TPSB/NaB/TTA抽出系ではpH4.1~5.2の狭い範囲で約90%がクロロホルムへ抽出されるのに対して, UO_2 /TPSB/NaB抽出系ではpH3.3~5.3までほぼ80%の抽出率を示す。pHの調節は UO_2 /TPSB/NaB系の方が容易であり, 実験的には UO_2 /TPSB/NaB抽出系の方が取扱いが簡単である。

終わりに, 本研究に際し, 終始ご指導賜った大阪大学工学部品川睦明教授ならびに長期研修の機会を与えて下さった文部省および琉球大学に深謝いたします。

文 献

- (1) 品川睦明, 松尾博, 岡下宏 ; 分析化学, **7**, 219 (1958)
- (2) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane; "Polarography" P. 85 (1952), Interscience Publishers, N. Y.
- (3) C. J. Roden; "Analytical Chemistry of the Manhattan Projects," P.11 (1950) McGraw-Hill Book Co. Inc., N. Y.
- (4) 品川睦明, 桂幸昭 ; 原子力誌, **13**, 114(1971)
- (5) 品川睦明, 桂幸昭 ; 同上, **2**, 147(1960)
- (6) 桂幸昭 ; 分析化学, **18**, 844 (1969)