

琉球大学学術リポジトリ

ゼフィラミン塩抽出によるウランのポーラログラフ 定量

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学工学部 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/20.500.12000/23507

ゼフィラミン塩抽出によるウランの
ポーラログラフ定量

桂 幸 昭*

Polarographic determination of uranium by
extraction with zephiramine

By Kosho KATSURA

Summary

Sodium benzoate reacts with uranyl ion in the presence of zephiramine (tetradecyl-demethyl-benzyl-ammonium chloride; Zeph⁺. Cl⁻) to form ion association complex of whitish-yellow precipitate. The complex is extracted into chloroform and determined by the polarographic method in 0.5 M H₂SO₄ as supporting electrolyte. 97.2 % of uranyl-tribenzoate-zephiramine complex is extracted at pH 4.0-6.0. Under the optimum condition, diffusion current at -0.58 V (vs. S. C. E.) is proportional to uranyl ion concentration in the range of 10⁻⁴-10⁻³ M.

The composition of the extracted species is assumed to be [Zeph⁺. UO₂ (C₆H₅COO)₃(H₂O)₃⁻] and more than 95.2 % of the complex compound is stripped by 0.5 M H₂SO₄.

諸 言

第4級アンモニウム塩の分析化学的応用の例は最近特に多く見られるが、中でも分光光度分析法に適用した報告が多い。ゼフィラミンの適用例としては神原らによる三元錯体の溶媒抽出^(1,2,3)、松尾らによる微量パラジウムの定量法⁽⁴⁾、クロマズロールSとゼフィラミンによるベリリウム、鉄の吸光光度法の検討が西田⁽⁵⁾によってなされている。微量クロムの原子吸光分析法が深町ら⁽⁶⁾によって研究され、Adamら⁽⁷⁾はクロロホルムによる抽出法を行っている。著者はオニウム化合物によるウランの抽出について、いくつか報告⁽⁸⁾したが、今回はゼフィラミンによるウランの抽出を試みた結果について報告する。

安息香酸イオンで錯化したウラニルイオンをゼフィラミン (塩化テトラデシル・ジメチル・ベンジル・アンモニウム：以下 Zeph⁺・Cl⁻ と略す) と反応させると淡黄色の沈殿 (希薄な溶液では白い沈殿) を生ずる。この錯体は pH 4.0~6.0 の範囲では97.2%以上の抽出率でクロロホルムへ抽出されるので、本法により、ウランを水溶液から抽出し、共存イオンから分離することと、ウランの迅速分析法についても検討した。0.5M 硫酸を支持電解質として用いたポーラログラフ測定法における半波電位は -0.58V (vs. S. C. E.) であり、10⁻⁴~10⁻³M の範囲でウ

受付：1974年4月30日

*琉球大学理工学部 化学科

ラン濃度と i_1 との間に直線的関係が成立する。抽出化学種の組成は $[\text{Zeph}^+ \cdot \text{UO}_2(\text{B})_3(\text{H}_2\text{O})_3^-]$ と推測される。*

本法はクロロホルムへ抽出されたウランを 0.5 M 硫酸で逆抽出し、95.2%以上が1回の抽出で回収できるので、Tween-80 を加えるだけで直ちにウランの定量を行うことができる。

I 試薬および測定装置

重量法⁹⁾によって標定した標準硫酸ウラニル溶液とポーラログラフ的に比較測定する間接法で硫酸ウラニル保存溶液の濃度 ($1 \times 10^{-2}\text{M}$) を決定した。ゼフィラミン溶液は同仁化学(株)製の試薬を蒸留水で溶解し、塩素イオンを滴定することにより濃度 ($1 \times 10^{-2}\text{M}$) を決定した。抽出に用いたクロロホルムは関東化学(株)製の特級を用い、支持電解質に用いた硫酸、極大抑制剤としての Tween-80 は半井化学薬品(株)製の1級試薬を、pH 調節に用いた塩酸と水酸化ナトリウムおよび安息香酸ナトリウムは、いずれも関東化学(株)製の1級試薬を特に精製せずに用いた。

測定には柳本ポーラログラフ P 8 型自記装置を用い、pHの測定には堀場 F-7 pHメーターおよび東洋漏紙 pH 試験紙 (pH 1.2~13.6) によって行なった。

II 実験法

1.0 ml の硫酸ウラニル溶液 ($1 \times 10^{-2}\text{M}$) を 10 ml のメスフラスコにとり、これに 1.0 ml の安息香酸ナトリウム (NaB : 0.2M) と 1.0 ml の安息香酸 (HB : $2 \times 10^{-3}\text{M}$) を加える。これにゼフィラミンを適量加えてから、0.1M HCl と 0.1M NaOH で pH を調節し、標線まで蒸留水を加える。これを 50 ml の分液漏斗に移し、フロロホルム 10 ml を加えて、約 3 分間激しく振とうし、両相が分離するのを待って (約 5 分間) 有機相を磁製蒸発皿に分取する。分取したクロロホルムに 1.0 ml の 5 M 硫酸と少量の蒸留水を加えてから、熱板上で加熱し、クロロホルムを蒸発させ、白煙が生ずるようになれば放冷する。これを 10 ml のメスフラスコに移し、0.2 ml の 0.3% Tween-80 を加えてから蒸留水で液量を 10 ml にし、常法により、ポーラログラムを記録する。水相についても有機相に行なったのと同様な操作を行ない、残留するウランを定量する。

III 結果と考察

1. ウランの抽出率と pH との関係

ウランの定量はポーラログラフ的測定によって行なうので、ウラニルイオン濃度と制限電流 (i_1) との関係を検討した結果、0.5M 硫酸を支持電解質とし、0.006% Tween-80 を極大抑制剤として加え、安息香酸ならびにゼフィラミン共存下で 10^{-4} ~ 10^{-3}M の間で直線的関係が成立した。

ウランの抽出最適条件をみい出すために、pH によるウランの分配比 ($\log D$ で示す) の変化をみたのが Fig. 1 である。図から pH 4.0~6.0 で $\log D$ は 1 以上であり、抽出率は 90% 以上であることがわかる。pH 2 以下では抽出率が極めて低い値であるが、これは水素イオン濃度の増加によって、ウラニル・安息香酸錯陰イオンが解離するため、ゼフィラミンとのイオン会合錯体

* B-は $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ を示す。

NaB : $\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$

H B : $\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$

が形成されにくく、クロロホルムへ抽出されないためと思われる。また、pH 以上でも抽出率は減少するが、これは水酸イオン濃度の増加により生ずる $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7^{(9)}$ のためと考えられる。log D と pH との関係曲線の勾配から前報と同様にウラニルイオンに配位する安息香酸イオン (B^-) の数 (n) は3であり、錯陰イオン $[\text{UO}_2(\text{B})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ を形成しているものと思われる。

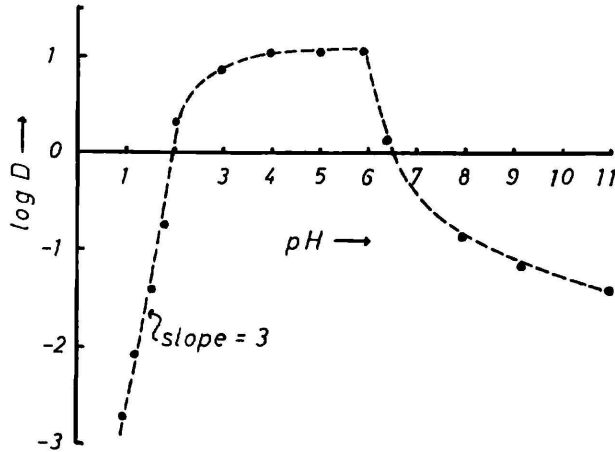


Fig. 1. Relationship between pH and log D

2. ウランの抽出率と錯化剤濃度との関係

ウラニルイオンに対して安息香酸イオンが3配位して、錯陰イオンを形成していると思われるので、安息香酸イオン濃度はウラニルイオンの3倍量であればよいことになるが、効果的にウランを抽出するのに必要な安息香酸イオン濃度について検討したのが Fig.2 である。図から安息香酸濃度はウランの約10倍以上加える必要がある。すなわち、ウラニル・安息香酸錯陰イオンがゼフィラミンとイオン会合体をつくるにはイオン比(3)以上の安息香酸を必要とする。しかし、安息香酸イオンを多量に加えると、ウランの定量を行なうために加える支持電解質 (0.5M 硫酸) によって結晶が析出する不都合があるので、ウラニルイオン濃度の約10倍の安息香酸イオン濃度が適当である。最適の pH 4.2 は安息香酸の緩衝作用によって楽に得られる。

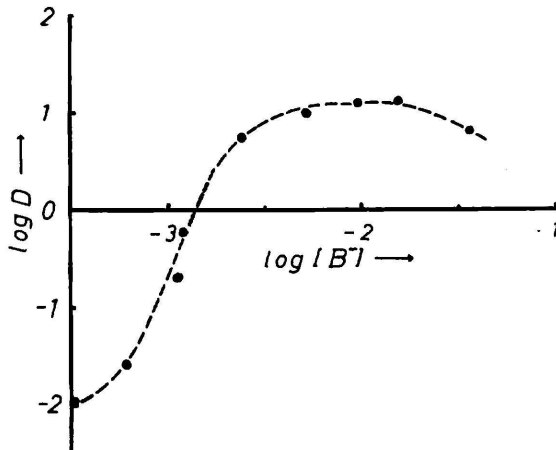


Fig. 2. Relationship between log D and log [B⁻]

3. ゼフィラミンの濃度と抽出率との関係

ウラニル・安息香酸錯陰イオンと結合するゼフィラミンの濃度を検討することと、ウラニルイオンを抽出するのに最適なゼフィラミンの濃度を検討した結果が Fig. 3 である。

図から明らかなように、 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ のウラニルイオン濃度に対して、ゼフィラミンも $1 \times 10^{-3} \text{M}$ の濃度で約90%の抽出率であり、それ以上の濃度では90%以上の抽出率を示している。これはウラニルイオン濃度に対するゼフィラミンの濃度比が1:1であることを示している。また、ウラニルイオンの抽出率をよくするためには $1.5 \times 10^{-3} \text{M}$ (UO_2^{2+} の1.5倍量) 以上のゼフィラミンを加えるとよいが、1.5倍量以上に加えると、ゼフィラミンの発泡作用で有機相と水相の分離に長時間(10分以上)を要するのでさけた方がよい。

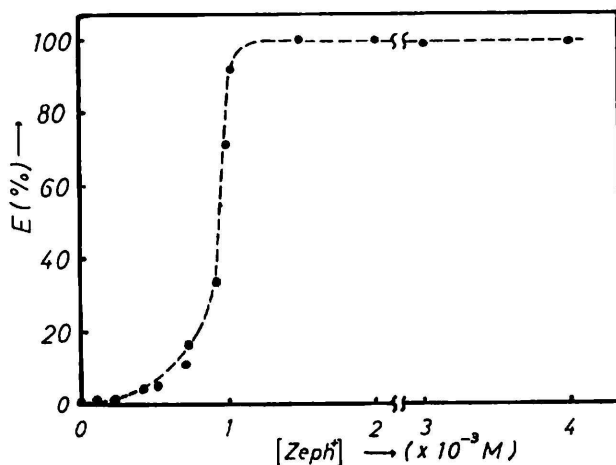


Fig. 3. Extracction percentage as a function of concentration of zephiramine at pH 4.0
 UO_2^{++} : $1 \times 10^{-3} \text{N}$, NaB: $2 \times 10^{-2} \text{M}$
 HB : $2 \times 10^{-3} \text{M}$

4. 塩素イオン濃度と抽出率との関係

ゼフィラミン ($\text{Zeph}^+ \cdot \text{Cl}^-$) と共通イオンをもつ NaCl を添加して、ウランの抽出率の変化をみたのが、Fig. 4 である。図から塩素イオン濃度による抽出率の変化はみられず、0.33F NaCl 溶液まで98~99%の抽出率であり、ウラニルイオンは殆んど完全にクロロホルム相へ抽出される。

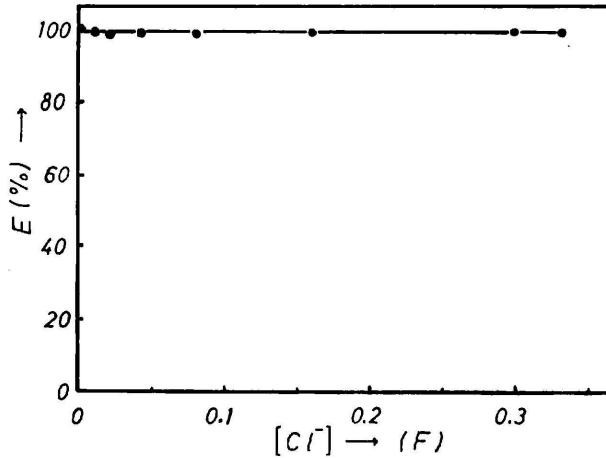


Fig. 4. Effect of concentration of chloride ion on extraction percentage of uranium
 UO_2^{++} : 1×10^{-3} M, NaB: 2×10^{-2} M,
 HB : 2×10^{-3} M, Zeph⁺: 2×10^{-3} M,
 pH = 4.0

5. 安息香酸濃度とゼフィラミンの濃度比による抽出率の変化

錯化剤としての安息香酸の濃度と抽出剤としてのゼフィラミンの濃度を変化させて、抽出率を検討したのが、Fig.5である。Fig.5 からゼフィラミンが 1×10^{-3} M から、しだいに濃度を減じ、他方安息香酸濃度を増加していくときには、抽出率が直線的に上昇する。最高の抽出率を示すA点 (Zeph⁺ · Cl⁻: 7×10^{-4} M, NaB: 6×10^{-3} M) では、NaB が Zeph⁺ · Cl⁻ の約10倍である。また、安息香酸イオンの濃度が $1.2 \sim 2.0 \times 10^{-2}$ M の範囲では、しだいに抽出率は減少する。直線からずれている部分については、Fig.3にみられたのと同様にゼフィラミン濃度の薄い範囲では有効にイオン会合錯体が形成されず、直線からずれるものと思われる。

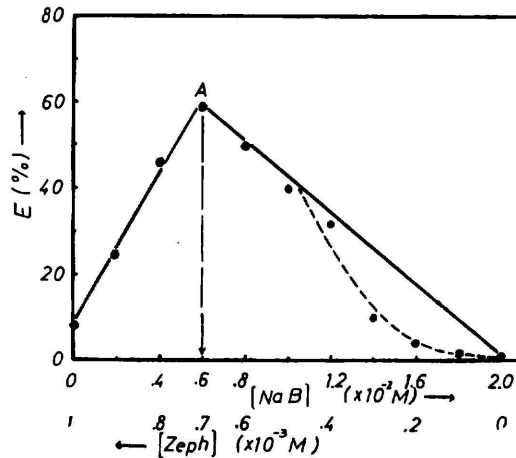


Fig. 5. Extraction percentate as a function of the relative concentration of NaB and zephiramine
 UO_2^{++} : 1×10^{-3} M, pH=4.1

6. 定量法の信頼性と妨害イオンの検討

Table I は共存物質 (Zeph·Cl, NaB, NaCl) を含む溶液からウラニルイオンを抽出し、ウランをポーログラフ的に測定した結果である。表では安息香酸イオン濃度が小さい (10^{-3} M 程度) ため、ウランは有機相へ抽出されないの、水相に残留するウランを定量した結果である。本法では抽出、分離、蒸発等を含む一連の操作を経て測定される値が誤差 $\pm 24\%$ の範囲で定量可能であることを示している。

Table II には、ウランの抽出に及ぼす共存イオンの影響を示している。Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ は、ウランの10 倍量共存しても、差支えないが Hg²⁺ が共存すると抽出率は25%も減少し、Cu²⁺ が共存すると実際より+12.5%も大きい値が得られる。これは Cu²⁺ がウランと同時に抽出され、ウランの近くで還元波を示すための波の重なりによるものと思われる。その対策として、EDTA の添加による Cu²⁺ のマスクング、または前処理で除去しておく必要がある。

Table I Influence of co-existing substances on the extraction percentage of uranium

Co-existing substances			U found* (%)	Difference (%)
NaB (mM)	Zeph+ (mM)	NaCl (M)		
0	1.0	0.1	98.3	- 1.7
0.1	0.9	0.1	98.3	- 1.7
0.2	0.8	0.1	102.4	+ 2.4
0.3	0.7	0.1	102.4	+ 2.4
0.4	0.6	0.1	100.6	+ 0.6
0.5	0.5	0.1	98.8	- 1.2
0.6	0.4	0.1	98.3	- 1.7
0.7	0.3	0.1	100.2	+ 0.2
0.8	0.2	0.1	99.4	- 0.6
0.9	0.1	0.1	100.2	+ 0.2

* Uranyl sulfate taken: 1×10^{-3} M

Table II Effect of diverse ions

Diverse ion			E (%) of uranium
Ion	added as	added (mM)	
Ni ++	nitrate	10	90.4
Co ++	nitrate	10	98.0
Zn ++	nitrate	10	91.3
Cd ++	nitrate	10	92.0
Hg ++	chloride	10	75.1
Cu ++	nitrate	10	112.5

* Uranyl sulfate: 1.0 mM, NaB: 20 mM, zephiramine: 1.5 mM were taken in each

7. ウランの逆抽出

pH 4.2 における最適条件でウラニルイオンの抽出を行ない、分離した有機相10mlを直ちに10 ml の 0.5M 硫酸で約3分間振とうして逆抽出する。5分間静置してから、水相について直ちにポーラログラフ測定法を適用した場合のウラニルイオンの回収率を示したが、Table III である。この方法は極めて簡便なウランの定量法であり、抽出液をそのまま支持電解質として用い、0.3% Tween-80 0.2ml を添加し、N₂ ガスを通ずるだけでよい。抽出液はクロロホルムで飽和しているが、N₂ ガスを通じているだけで除去され、ポーラログラフの測定に何ら支障にならない。

Table III Back extraction of uranium with 0.5 M H₂SO₄

UO ₂ ⁺⁺ (mM)	Zeph ⁺ (mM)	NaB (mM)	HB (mM)	U recovered (%)
1.0	1.5	20	2.0	95.2
3.0	4.5	20	2.0	96.9

* pH=4.2

VI 結 論

ゼフィラミンによるウランの抽出および抽出分離によるウランの迅速定量法について次のように結論できる。

1. ウラニル、安息香酸錯陰イオンとゼフィラミンの結合比は1:1であり [Zeph⁺ · UO₂(B)₃(H₂O)₃⁻] のイオン会合錯体と思われる。
2. 上記イオン会合錯体は pH4 ~ 6 の間でクロロホルムへ効果的に抽出され、最適条件 (pH 4.2) で抽出率は98%以上であった。
3. クロロホルム相へ抽出されたイオン会合錯体を 0.5M 硫酸で逆抽出すれば迅速な、ポーラログラフのウランの定量法として適用できる。
4. 本法によれば、 1.0×10^{-3} M のウラニルイオンを定量するのに ±2.4% の誤差範囲で分析することができる。

文 献

1. T. Kambara, S. Matsumae and K. Hasebe: *Japan Analyst*, 19, 462 (1970).
2. T. Kambara, M. Sugawara and K. Hasebe: *ibid*, 19, 1239 (1970).
3. T. Kambara, M. Maeyama and K. Hasebe: *ibid*, 20, 1249 (1971).
4. H. Matsuo, S. Chaki and K. Akahori: *ibid*, 20, 226 (1971).
5. H. Nishida: *ibid*, 20, 410, 1080 (1971).
6. K. Fukamachi, N. Furuta, M. Yanagawa and M. Morimoto: *ibid*, 23, 187 (1974).
7. J. Adam and R. Pribil: *Talanta*, 18, 91 (1971).
8. K. Katsura and M. Shinagawa: *J. At. Energy Soc. Japan*, 14, 100 (1972).
9. E. P. Treadwell and W. T. Hall: "Analytical Chemistry." p544
(1942), John Wiley & Sons Inc.,
10. M. Shinagawa and K. Katsura: *J. At. Energy Soc. Japan*, 13, 114 (1971).