長鎖 8-キノリノール液体膜によるウラン(VI)の濃縮

秋葉 健一^{Ⓐ*}, 大橋弘三郎^{Ⓑ**}

(1987 年 6 月 18 日受理)

5-オクチルオキシメチル-8-キノリノール (HO_8Q), 5-デシルオキシメチル-8-キノリノール (HO_{10}Q) 及び 5-ジオクチルアミノメチル-8-キノリノール (HN_8Q) による U の抽出挙動を調べた。U の分配比は $\text{HO}_{10}\text{Q} < \text{HO}_8\text{Q} < \text{HN}_8\text{Q}$ の順に増大する。これらのキレート試薬を輸送担体として含浸型液体膜による U の輸送を調べた。 HO_8Q 及び HO_{10}Q により U は希薄溶液から能動輸送により濃縮できた。抽出能の大きい HN_8Q では逆抽出に制約があり、U の膜中への滞留が認められた。 HO_{10}Q を担体とすると膜への滞留も少なく、希酸溶液に逆抽出された。 $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ U でスパイクした排水や海水から、U は数十倍に濃縮され定量的に回収できた。

1 緒 言

水溶液中の微量金属の定量に当たっては、簡便な操作で目的の金属イオンが効率よく捕集濃縮できることが望まれ、溶媒抽出法やキレート樹脂法をはじめとして、多くの分離法が広い範囲の金属イオンの予備濃縮に利用されている。特に溶媒抽出法は選択性のある優れた分離法であるが、大量の溶液の処理には不向きであり、試薬の損失や相分離上の問題もある。

最近、液-液抽出法を基礎とした液体膜法が新しい分離濃縮法として注目されている。すなわち、有機相を多孔質フィルムに保持させて液体膜とし、膜の片側では抽出、又反対側では逆抽出を同時に行うことにより、特定の金属イオンを連続的に輸送しようとするものである。液体膜の輸送担体により選択性を持たせることができ、しかも低濃度領域から高濃度領域への能動輸送が可能であることから、金属イオンの予備濃縮法として有用と考えられる。

液体膜輸送においては金属イオンの輸送担体の選択が重要であり、幾つかの抽出試薬の輸送担体としての適合性が調べられてきた。特にこれらの担体を多孔質フィルムに保持させた含浸型液体膜においては、膜の両側が多量の水相と接しており、水相への担体の溶解による液体膜の劣化を極力抑えなければならない。そのため液-液

抽出において水相への分配が少ない分子量の大きいオキシム系抽出試薬や高分子量アミン抽出試薬などが輸送担体として用いられてきた¹⁾。その他、リン酸トリブチルやジアルキルリン酸をはじめ多くの抽出試薬が U などの輸送担体に用いられている²⁾。著者らも、5,8-ジエチル-7-ヒドロキシン-6-ドデカノンオキシム (商品名 LIX 63)³⁾、トリオクチルアミン⁴⁾ 及び酸化トリオクチルホスフィン (TOPO)⁵⁾ が U の輸送担体として有効であることを明らかにしてきた。

8-キノリノールは優れた抽出試薬であるが、有機相-水相間の試薬の分配定数は大きくなく⁷⁾、液体膜輸送の担体としては十分でない。長鎖アルキル基を付加した 7-(1-ビニル-3,3,6,6-テトラメチルヘキシル)-8-キノリノール (商品名 Kelex 100) は疎水性を増し、二相間分配定数も大きな値をとり⁸⁾、液体膜の輸送担体として適していることが示された⁹⁾。

最近、8-キノリノールの 5 位に長鎖を有する誘導体を合成し、金属イオンの抽出挙動を調べた¹⁰⁾。これらの長鎖 8-キノリノールは含浸型液体膜の輸送担体として有望と考えられる。これらの試薬による U の液-液抽出挙動を調べたうえ、液体膜による U の輸送担体としての適用性を検討した。更に、希薄溶液からの U の分離濃縮を試み、液体膜法が溶媒抽出法の選択性と膜の持つ操作の簡便さを生かした分離濃縮法であることを明らかにした。

2 実 験

2.1 試 薬

5-オクチルオキシメチル-8-キノリノール (HO_8Q),

* 東北大学選鉱製錬研究所：980 宮城県仙台市片平 2-1-1

** 茨城大学理学部化学科：310 茨城県水戸市文京 2-1-1

5-デシルオキシメチル-8-キノリノール (HO_{10}Q) 及び 5-ジオクチルアミノメチル-8-キノリノール (HN_8Q) は既法に従って合成した¹⁰⁾.

トレーサーとして用いた ^{237}U は東北大学 LINAC の制動ふく射線照射により $^{238}\text{U}(\gamma, n)^{237}\text{U}$ 反応で製造し、リン酸トリブチル抽出法により精製した.

2.2 含浸型液体膜による U の輸送

液体膜輸送の実験には既報で述べた内部容器と外部容器より成る装置を用いた⁴⁾. 内部容器の底部にテフロン製多孔質膜, フロロポア FP045 (住友電工) を装着し, それに担体のケロシン溶液を浸み込ませて含浸型液体膜 (SLM) とする. 外部容器に ^{237}U でスパイクした $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ U を含む溶液 (feed とする) を入れる. この溶液上に液体膜を隔てて逆抽出用の希硝酸 (strip とする) の入った内部容器に浮かべる. この二つの容器から成る装置全体を 25°C の恒温槽に入れ, 150 回/min で振り混ぜる. 一定時間ごとに feed 及び strip の一定容量を取り, それぞれの ^{237}U の放射能を NaI (TI) シンチレーションカウンターで測定して, feed 溶液から strip 溶液への U の移動を調べた. 放射能測定後の溶液はそれぞれ元の容器に戻した. なお, 抽出試薬溶液の溶出による SLM の劣化が認められた際には, strip 側から有機溶液を少量含浸させて SLM を補修した. feed 溶液の pH は $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ のギ酸塩あるいは酢酸塩緩衝液により調節した. 通常 feed 溶液の容量 (V_f) は 50 cm^3 及び strip 溶液の容量 (V_s) は 10 cm^3 で輸送実験を行った. 希薄溶液からの濃縮試験は, $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ U でスパイクした溶液を用い, V_f/V_s 比を上げて濃縮比の向上を図った.

3 結果と考察

3.1 液-液抽出

長鎖 8-キノリノールによる抽出については, Cu をはじめとして数種の金属イオンの抽出挙動が調べられている¹⁰⁾. HO_8Q , HO_{10}Q 及び HN_8Q による U の抽出曲線を Fig. 1 に示す. いずれの試薬の場合も pH に対する $\log D_U$ のプロットはこう配 2 の直線に沿って増大し, pH が高くなるにつれ負のずれを示している. 分配比は $\text{HO}_{10}\text{Q} < \text{HO}_8\text{Q} < \text{HN}_8\text{Q}$ の順に増し, HN_8Q は低い pH 領域からでも U を抽出できる. なお, 0.1 mol dm^{-3} 試薬溶液を用いた場合には, いずれの試薬でも最大の分配比は 10^3 に近い値が得られた.

抽出された U は薄い酸溶液と振り混ぜると容易に逆抽出できる. ただし, HO_8Q では 0.1 mol dm^{-3} 以上の鉱酸と振り混ぜると有機相と水相の界面に黄色の沈殿の

Fig. 1 Distribution ratio of U as a function of pH

0.01 mol dm^{-3} extractant: ($\square$) HO_8Q , ($\circ$) HO_{10}Q , ($\triangle$) NH_8Q

生成が認められた. この沈殿は酢酸緩衝液と振り混ぜるとほとんど無色になって有機相に溶解する. これは試薬の分解生成物ではなく, 試薬のプロトン化によりケロシンの溶解度が低下し界面に析出したものと考えられる. HO_{10}Q では 0.1 mol dm^{-3} の酸と振り混ぜても沈殿の生成は認められなかった. しかし HN_8Q では HO_8Q に比べてより高い pH 領域 (pH ~ 2) で既にプロトン化によると見られる同様の現象が観察された.

試薬濃度の U の分配比への影響を Fig. 2 に示す. HO_{10}Q をはじめ各試薬とも $\log D_U$ の $\log [\text{HR}]$ に対するプロットの主要部分はこう配が 2 に近い直線となり, 式 (1) の反応が支配的とみなせる.

ここで HR は抽出試薬を示し, K_{ex} は抽出定数である. 試みに式 (1) に基づく K_{ex} 値を実験データから見積ると, HO_{10}Q で $K_{\text{ex}} = 1.9 \times 10^{-6}$ 及び HO_8Q で $K_{\text{ex}} = 4.37 \times 10^{-6}$ となり, その差は小さい. 一方, HN_8Q では $K_{\text{ex}} = 3.80 \times 10^{-3}$ となり, HN_8Q のほうが約三けた大きな抽出定数を示し, U に対してより強力な抽出試薬であることがうかがえる.

3.2 液体膜輸送

これらの 8-キノリノール誘導体を担体として U を輸送するためには, 膜の片側では抽出及び膜の反対側では逆抽出が可能ないように, feed 溶液及び strip 溶液の水素イオン濃度を設定しなければならない.

Fig. 2 Distribution ratio of U as a function of extractant concentration

(□) HO_8Q , pH 4.51; (○) HO_{10}Q , pH 4.76; (△) HN_8Q , pH 3.61

HO_8Q 及び HO_{10}Q を担体とした U の液体膜輸送の結果を Fig. 3 に示す。縦軸は全 U 量に対する feed 溶液及び strip 溶液中の U の割合を示す。振り混ぜ時間が増すにつれて feed 側の U の割合は減少し, strip 側へ移動していることが分かる。 HO_8Q 担体の場合, 5 時間振り混ぜた後の feed 側の U は全体の 1% 以下に低下し, 95% は strip 側へ輸送されている。しかし, なお

Fig. 3 Transport of U across supported liquid membranes (SLM)

Feed : $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ U, pH 4.7, 50 cm^3 ;
Strip : 0.01 mol dm^{-3} HNO_3 , 10 cm^3 ; SLM :
(□, ■) 0.01 mol dm^{-3} HO_8Q , (○, ●) 0.02 mol dm^{-3} HO_{10}Q . The open and closed symbols refer to the feed and strip solutions, respectively.

SLM 中には約 4% の U が残留している。 HO_{10}Q を担体とした場合は HO_8Q に比べて膜中に滞留する U の割合は小さく, strip 側の U の増加曲線は feed 側の減少曲線とほぼ対称となる。4 時間以上の振り混ぜでは膜中に残留する U の割合は無視でき, U は定量的に strip 側に輸送されている。この際, feed と strip 溶液の容量比 (V_f/V_s) は 5 であるので, U は初期濃度の 5 倍に濃縮され, 低濃度領域から高濃度領域へ能動輸送されていることが分かる。

U に対して大きな抽出能を持つ HN_8Q を含む SLM による U の輸送を Fig. 4 に示す。feed 側の U 濃度の減少及び strip 側の U 濃度の増加共にその速度は HO_8Q や HO_{10}Q の場合より小さい。5 時間振り混ぜた後でも数パーセントの U が feed 側に残っており, 又 strip 側へ移動した U は約 70% で頭打ちになる。ここで, 全 U 量からこれら両水相中の U 量を差し引いた残りは液体膜中に存在するとみなして, 膜中の U の割合を見積もり, Fig. 4 に破線で示してある。5 時間振り混ぜた後でも液体膜中に滞留している U は 20% を超えている。 HN_8Q の場合は HO_8Q に比べてより高い pH 領域で既にプロトン化が起起こると考えられ, Fig. 4 においても, HN_8Q の一部がプロトン化して輸送にあずかる担体の濃度が低下していると推定される。これらのことから strip 溶液の酸濃度を増すことは困難であり, 又, 担体濃度を増すことは更に逆抽出を困難にさせることになる。このように担体濃度や酸濃度の設定の範囲は狭く, 輸送の向上を図るには制約が多く, U の輸送担体としては HN_8Q は HO_8Q や HO_{10}Q に劣ると言える。

U の液体膜への滞留も少なく, 比較的順調に U を輸送できると見られる HO_8Q と HO_{10}Q を担体とした場合

Fig. 4 Transport of U across SLM containing 0.01 mol dm^{-3} HN_8Q

Feed : pH 4.2, 50 cm^3 ; Strip : 0.01 mol dm^{-3} HNO_3 , 10 cm^3

について、担体濃度、feed 側の pH 及び strip 側の硝酸濃度を变化させて、U の輸送を調べその結果を Table 1 に示す。見掛けの輸送速度定数 (k_{obs}) は feed 側の U 濃度の減少より式 (2) で示される。

$$\ln([U]_{f,t}/[U]_{f,0}) = -k_{\text{obs}}t \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで $[U]_{f,0}$ 及び $[U]_{f,t}$ はそれぞれ feed 側の U の初期濃度、及び時間 t (s) 振り混ぜた後の濃度である。Table 1 に示すように、 HO_8Q を担体とした場合 pH 一定で担体濃度を 0.01 mol dm^{-3} から 0.1 mol dm^{-3} へ増加させると、液-液抽出の分配比は約二けたの増大となるのに対し、速度定数 k_{obs} は 5.5×10^{-4} から 8.1×10^{-4} に約 1.5 倍に増加する。又、担体濃度一定で feed 側の pH を 4.47 から 5.59 に変化させても k_{obs} 値は 4.1×10^{-4} から 5.8×10^{-4} に増加するにすぎない。同様のことは HO_{10}Q 担体の場合にも認められ、担体濃度の変化及び pH 変化に伴う k_{obs} の変化は小さい。なお、strip 側の硝酸濃度を 0.01 mol dm^{-3} から 0.05 mol dm^{-3} へ増加した場合、 k_{obs} 値は 1.5 倍の増加が認められた。このように抽出側の条件、すなわち担体濃度及び feed 溶液の pH 値が多少変化しても U の feed から product への移動はそれほど影響を受けないことが分かる。

振り混ぜ時間が増すにつれ feed 側の U 濃度は減少し strip 側へ輸送されるが、5 時間振り混ぜた後の strip 側と feed 側の U 濃度の比をとると、Table 1 に示すように、実験条件が変わっても $[U]_s/[U]_f$ は数百の値をとっている。すなわち、U は低濃度領域から高濃度領域へ

能動輸送されていることを示している。

strip 溶液への U の回収率は、Table 1 の最後の欄に示すように HO_8Q では最高 95% にとどまっており、これは 0.01 mol dm^{-3} 硝酸による逆抽出が不十分なためと考えられる。しかし酸濃度の増加は試薬のプロトン化により実効の担体濃度の低下をもたらすことから、酸濃度の増加には制約がある。もしプロトン化の影響を避けてより効率的な逆抽出が可能ならば、回収率の向上も図れるであろう。

一方、 HO_{10}Q 担体の場合には、feed 側の液-液抽出の分配比の低い実験条件でさえ 97~99% の回収率が得られ、ほぼ定量的な輸送が可能であることが分かる。これは HO_{10}Q 担体が安定な液体膜を形成し、又薄い酸で十分に逆抽出できるためである。このように液体膜輸送において金属イオンを定量的に回収するためには、feed 側の抽出の条件と同時に strip 側の条件設定が重要である。

3.3 希薄溶液からの U の濃縮

HO_{10}Q を担体とすれば U の定量的輸送が可能であることが分かったので、更に希薄溶液からの U の濃縮を試みた。濃縮比を上げるため、feed 溶液の容量を増し、又 strip 溶液の容量を減らして、 V_f/V_s 比を大きくとった。ウラン取り扱い施設で希硝酸で除染後アンモニアで中和した溶液を想定した 0.1 mol dm^{-3} 硝酸アンモニウム溶液、ウラン取り扱い施設の排水及び海水を、それぞれ $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ U でスパイクし、酢酸緩衝液で pH を約 4.7 に調節した。

U をスパイクした海水からの濃縮の例を Fig. 5 に示す。 $V_f=200 \text{ cm}^3$ 及び $V_s=4 \text{ cm}^3$ で 6 時間の振り混ぜにより、U は定量的に輸送され、50 倍近い濃度比が得られた。Kelex 100 を担体とした液体膜による海水 (pH 8.2) からの U の輸送には長時間を要したが⁹⁾、酢酸緩衝液で pH 4.7 に調節した本実験では輸送の遅れは認められない。pH の高い海水中では U は炭酸錯体 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ などとして存在するのに対し、pH が低下すると炭酸錯体の存在が無視できるためと考えられる。

希薄溶液から HO_{10}Q を担体とした液体膜による分離濃縮の結果を Table 2 に一覧する。5 時間振り混ぜた後の濃縮比 $[U]_s/[U]_{f,0}$ は容量比 V_f/V_s に近付いている。又、strip 溶液への回収率は 97~99% の値を示しており、U はほぼ定量的に strip 溶液へ濃縮されている。

U の濃縮比は容量比 V_f/V_s によって制限されるので、濃縮比を上げるためには更に V_f/V_s 比を増すことが必

Table 1 Transport of U(VI) across SLM

$[\text{HR}]/$ mol dm^{-3}	pH _f	$[\text{HNO}_3]_s/$ mol dm^{-3}	$k_{\text{obs}}/$ s^{-1}	$[U]_s/[U]_f$ 5 h	Recovery, %
Carrier HR= HO_8Q					
0.01	5.10	0.01	5.5×10^{-4}	1600	95
0.04	5.10	0.01	6.9×10^{-4}	950	95
0.10	5.10	0.01	8.1×10^{-4}	860	92
0.01	4.47	0.01	4.1×10^{-4}	870	90
0.01	5.59	0.01	5.8×10^{-4}	960	90
Carrier HR= HO_{10}Q					
0.05	5.04	0.02	6.4×10^{-4}	250	88
0.02	5.04	0.02	7.4×10^{-4}	350	96
0.10	5.04	0.02	1.0×10^{-3}	560	94
0.02	4.50	0.02	7.8×10^{-4}	620	97
0.02	5.35	0.02	6.6×10^{-4}	470	97
0.02	4.79	0.01	4.6×10^{-4}	740	99
0.02	4.79	0.05	6.9×10^{-4}	440	98

Feed: $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ acetate buffer solution, $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ U, 50 cm^3 ; SLM: 8-quinolinol derivative in kerosene/Fluoropore FP 045, 26 cm^2 ; Strip: HNO_3 , 10 cm^3

Fig. 5 Concentration of U across SLM containing HO_{10}Q from seawater spiked with ^{237}U

Feed: seawater in the presence of 0.01 mol dm^{-3} acetate buffer (pH 4.7), 200 cm^3 ; SLM: 0.02 mol dm^{-3} HO_{10}Q ; Strip: 0.05 mol dm^{-3} HNO_3 , 4 cm^3

Table 2 Concentration of U from dilute solutions by SLM containing HO_{10}Q

Feed	V_f/cm^3	$\text{HNO}_3/\text{mol dm}^{-3}$	V_s/cm^3	$[\text{U}]_s/[\text{U}]_{f,0}/5\text{h}$	Rec., %
Acetate buffer	100	0.02	5	19.3	97
0.1 mol dm^{-3} NH_4NO_3	100	0.02	5	19.7	99
Drain from plant	100	0.05	5	19.4	97
Seawater	200	0.05	4	49.6	99

0.02 mol dm^{-3} HO_{10}Q /Fluoropore FP 045, 26 cm^2

要となる。あるいは strip 溶液である希酸溶液から、TOPO を担体とする液体膜により再度濃縮することも可能である⁶⁾。一方、見掛けの速度定数 k_{obs} は膜面積に比例し、 V_f に反比例することから⁴⁾、膜面積を大きくとること、特に中空系支持体などを用いることにより、分離濃縮の速度の改善も図れるであろう。

本研究に当たり ^{237}U の製造に御協力いただいた東北大学理学部核理学研究施設八木益男助教授並びに榎本和義助手に感謝致します。

文 献

- 1) 片岡 健: 化学工学, **41**, 178 (1977).
- 2) H. Matsuoka, M. Aizawa, S. Suzuki: *J. Membrane Sci.*, **7**, 11 (1980).
- 3) S. Sifniades, T. Largman, A. A. Tunick, F. W. Koff: *Hydrometallurgy*, **7**, 201 (1981).
- 4) K. Akiba, T. Kanno: *Sep. Sci. Technol.*, **18**,

831 (1983).

- 5) K. Akiba, T. Kanno: *Proceedings of Symposium on Solvent Extraction 1983*, p. 63 (1983), Hamamatsu.
- 6) K. Akiba, H. Hashimoto: *Anal. Sci.*, **1**, 541 (1986).
- 7) T. Wakabayashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **40**, 2836 (1967).
- 8) S. P. Bag, H. Freiser: *Anal. Chim. Acta*, **135**, 319 (1982).
- 9) K. Akiba, H. Hashimoto: *Talanta*, **32**, 824 (1985).
- 10) K. Ohashi, S. Nakata, M. Katsume, K. Nakamura, K. Yamamoto: *Anal. Sci.*, **1**, 467 (1985).

☆

Concentration of uranium(VI) on long-chain 8-quinolinol liquid membrane. Kenichi AKIBA* and Kousaburo OHASHI** (*Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Sendai-shi, Miyagi 980; **Department of Chemistry, Faculty of Science, Ibaraki University, 2-1-1, Bunkyo, Mito-shi, Ibaraki 310)

Extraction of U(VI) from weakly acidic media has been investigated by using alkyl derivatives of 8-quinolinol; 5-octyloxymethyl- (HO_8Q), 5-decyloxymethyl- (HO_{10}Q) and 5-dioctylaminomethyl-8-quinolinol (HN_8Q). The ability for the extraction of U increased in the order, $\text{HO}_{10}\text{Q} < \text{HO}_8\text{Q} < \text{HN}_8\text{Q}$. Supported liquid membranes (SLM) containing these long-chain 8-quinolinols as a mobile carrier have been studied for their ability to transport and concentrate U from dilute solutions. Uranium was effectively transported by the HO_8Q and HO_{10}Q carriers from the feed solutions of pH around 5 into the stripping solution of dilute nitric acid against its concentration gradient. The concentration of U in the feed solution decreased as indicated by, $\ln([\text{U}]_{f,t}/[\text{U}]_{f,0}) = -k_{\text{obs}}t$. Variation of carrier concentration and the feed pH gave a slight effect on k_{obs} values. The recovery of U into the stripping solution attained 95% with the HO_8Q carrier and 70% with the HN_8Q carrier, leaving a small portion of U in the membrane layer. Approximately quantitative recovery of U was achieved by the HO_{10}Q carrier; U was sufficiently concentrated from dilute solutions such as seawater spiked with $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ U.

(Received June 18, 1987)

Keyword phrases

extraction of uranium by alkyl 8-quinolinols; transport against concentration gradient; quantitative transport across membrane; concentration from dilute solutions including seawater.