研究論文

52. TPPC によるウランの抽出に関する研究

品川 睦明*, 桂 幸昭*

Study on the Extraction of Uranium by Tetraphenylphosphonium Chloride (TPPC)

By M. SHINAGAWA and K. KATSURA

For the purpose of using TPPC (Tetraphenylphosphonium Chloride) as an extraction reagent, uranyl ion was changed to the complex anion by benzoic acid. Tetraphenylphosphonium uranyl tribenzoate is extracted into chloroform layer from the buffer solution containing benzoic acid and sodium benzoate.

This paper described following subjects;

- (1) Proportionality between polarographic diffusion current and uranium concentration
- (2) Interference of several ions on the extraction of uranium
- (3) Effects of TPPC concentration on the percentage extraction of uranium and the ratio of uranium to TPPC
- (4) Investigation of the optimum pH
- (5) Effects of the concentration of the complexing agent on the percentage extraction of uranium
- (6) Percentage extraction of Fission Products and the other radio active elements

The result gave a good method for the separation of uranium with TPPC.

緒 言

オニウム化合物の分析化学への適用について種々当研究室において行なってきたが、ここでは核燃料の再処理またはウラン鉱石からウランを分離する場合などの基礎的検討を行なう目的で溶媒抽出法を試みた。ここではオニウム化合物として、テトラ・フェニル・フォスフォニウム・クロライド (以下 TPPC と略す) を用いた。

これまで有機リン化合物を抽出剤として用いる抽出分離は TBP はじめ多数報告されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

ところが、これらはいずれもオニウム化合物には属さない。オニウム化合物を抽出に適用したものとしては Booman ら⁽⁴⁾ によるテトラ・プロピル・アンモニウム・ナイトレイトを用いたウランの抽出、および Ader ら⁽⁵⁾, Hultgren ら⁽⁶⁾ によるものがある。TPPC を用いたものとしては Tribalat⁽⁷⁾ によってなされたものがある。

この論文では、TPPC をウランの抽出剤として用いるため、ウラニルを安息香酸で錯陰イオンに錯化し、

クロロホルムで抽出した。抽出条件は pH 5 付近がよく、この最適条件における液性において、ウランと分離除去すべき核分裂生成物および他の放射性同位元素についての分配比を求め、目的とするウランと他金属イオンとの分離状態を検討した結果について報告する。

1. 装置および試薬

ウランの定量に用いたポーログラフは、Shimadzu RP-2 型自記ポーログラフである。pH の測定には Horiba Model M-3 型 pH メータ、 β 線の測定には Shimadzu 1000 進計数装置 D-55 型 GM 計数管 (雲母窓厚み 3.1 mg/cm²) を用いた。

TPPC は当研究室で合成した⁽⁸⁾のもので m. p. 265℃ のものである。安息香酸(一級)は昇華法により 1 回精製したものを用い、硫酸、塩酸その他の試薬はいずれも一級または特級である。ウランの溶液は酢酸ウラニルを少量の 6N 硫酸にとかし、白煙を生ずるまで加熱濃縮したのち、水で希釈したものでアンモニアによる

* 広島大学 理学部 (Hiroshima Univ. Faculty of Sci.)

沈殿法によって重量分析を行ない濃度(0.1225 M)を決定した。

II. 実験法

安息香酸(0.002 M)と安息香酸ナトリウム(0.02 M)をそれぞれ 10 ml のメスフラスコにとり、これにウラン溶液を加える。つぎに TPPC を後に述べるようにウランの濃度に対して適当量(約1.5倍モル比)を加えると白い沈殿を生成する。pH は必要に応じて適宜 0.1 M カセイソーダと 0.1 M 塩酸で調節しておく。最後に水を加えて正確に 10 ml として三角フラスコに移す。クロロホルム 10 ml を加えて 20 分間 25℃ において放置する。この間 5 分ごとに振とうする。十分平衡にしたのち分液ロートで分離する。このようにして分けられた水相と有機相とをそれぞれ蒸発皿にとり、クロロホルムを蒸発すると同時に水相の濃縮を行なう。水相が 10 ml となったとき、0.5 M になるように希硫酸を加えて支持電解質とし、Tween-80(0.003%)を極大抑制剤としてポーログラムをとり、そこに得られる単一波($E_{1/2} = -0.76\text{V vs. S.C.E.}$)の拡散電流を測定してウランの定量を行なう。安息香酸と安息香酸ナトリウムとを併用するのは緩衝液としての働きも兼ねさせるためである。

III. 結果

1. ウラン濃度と拡散電流の比例性

抽出率や分配比を決定するためにはウランの濃度とその拡散電流 i_d との間に比例的関係がなければならない。これについて研究した結果 $10^{-2} \sim 10^{-4}\text{M}$ の広い範囲において比例的関係を満足することがわかった(第1図(A), (B))。 $10^{-4} \sim 10^{-3}\text{M}$ の範囲においてははだいに直線性よりのずれを生ずる。しかし、溶媒抽出法

における研究、特に抽出能がよければよいほどこのような薄い濃度におけるウランの量を知ることが要求されるので、くわしく実験を行ない検量線をつくり、これをもとにしてウランの定量を行なうことにした(第1図(C))。

一定量のウランの量に対して TPPC の量を変えて、拡散電流の変化をみたところ、TPPC の量には影響されないことがわかった(第2図)。

0.5 M 硫酸を支持電解質に用いた安息香酸共存下におけるウランのポーログラム的研究については、別に論ずることにするが、0.5 M 硫酸支持電解質中におけるウランの元来の波形は TPPC のわずかの添加によって大きく変形し、TPPC の濃度を増してもそれ以上の変形はしないで一定した形態の波となり拡散電流の測定も容易である。

$\text{UO}_2; 6.125 \times 10^{-4}\text{M}$

第2図 TPPC 濃度によるウラン波高の変化

2. ウランの抽出およびポーログラムに対する各種金属イオンの妨害

各種金属イオンのウラン抽出ならびにウランのポーログラムへの妨害について検討した結果、第3, 4図に示すように 10^{-4}M 程度の存在は妨害とならないが、共存するウランと同程度になるとウラン抽出への妨害となる。そのため第3図のようにウランの波高が

支持電解質 0.5 M 硫酸; 極大抑制剤 0.003% Tween-80.
TPPC $3 \times 10^{-4}\text{M}$, 10分間チッ素を通じて酸素をのぞいた。

第1図 ウラン濃度と拡散電流との関係

へるが、第4図の対比によりわかるように電極反応への妨害ではない。La, Th, Fe のいずれもポーログラフ波にはあまり妨害とならないけれども、La は Zr 同様ウラニル抽出への妨害となる。Th, Fe は 10^{-3} M 程度なら影響がない。

第3図 1.225×10^{-3} M ウラン波高への金属イオンの影響

第4図 金属イオンのウラン抽出への影響

3. ウランの抽出率と pH の関係

ウラン抽出の最適条件を見出すため、pH の変化によるウランの抽出率の相異を検討したところ、第5図に示すように pH 3.5~9.0 の範囲においてはほとんど完全に (96.8~98.6%) クロロホルム相へ抽出され、pH 10 以上においては抽出率が減少する。これは OH イオンが増加するのでウラニルが従来 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7^{(9)}$ と信じられている黄色の沈殿を生ずるため、クロロホルム相へ抽出されないことによるものと思われる。

ここで分配比の対数 $\log D$ と pH との関係からウラニル~安息香酸錯陰イオンの配位子となっている安息香酸根の数 (n) を知ることができる。すなわち (A) 式によりその勾配から $n \approx 3$ が得られ、ウラニル~安息香酸錯陰イオンは $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3]^{-}$ なることを支持する結果となった¹⁰⁾。

$$\log D = \bar{K} + npH \quad (\text{A})$$

第5図 pH による抽出率の変化

$\text{UO}_2^{*}; 1.225 \times 10^{-3} \text{ M}$
TPPC; $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$

第6図 $\log D$ と pH との関係

4. ウランの抽出率と TPPC 濃度との関係およびウラニルと TPPC の結合比

TPPC の濃度を変えた場合のウランの抽出率は第7図に示すような結果を与える。すなわち一定量のウラニルに対して TPPC の濃度を増すにつれて抽出率も上昇し、ウラニルと等しいモル濃度になるとこれ以上 TPPC の濃度を増しても抽出率は上昇せず一定値を示すようになる。この両直線の交点からウラニルに対する TPPC の結合比を知ることができる。すなわち 1 : 1 の組成で結合していることを示している。以後の実験ではすべて $\text{UO}_2^{*} : \text{TPPC} = 1 : 1.5$ の比で行なった。第7図(b)のような電流滴定を行なった結果からもやはり 1 : 1 の比であることが証明できた。さらに分配比 (D) と TPPC 濃度との関係を示す曲線第8図から $K_{DX} \cdot K_a$ の値を求めることができ、この値は $\approx 8.0 \times 10^4$ である。これについてはさらに第Ⅶ章考察のところで説明する。

$$\begin{aligned}D &= \frac{[\text{TPPC}^{+} \cdot \text{UO}_2\text{B}_5^{-}]}{[\text{TPPC}^{+}][\text{UO}_2\text{B}_5^{-}]} K_{DX} \cdot K_a [\text{TPPC}] \\ &= 8.0 \times 10^4 [\text{TPPC}]\end{aligned}$$

ただし [] はモル濃度を示す。

第7図 TPPCによるウランの電流滴定

第8図 分配比(D)とTPPC濃度との関係
条件は実験6.に同じ

5. ウラニルの濃度による分配比の変化

ウラニルの初濃度 ($10^{-2} \sim 10^{-4} M$) による分配比の変化をみるために安息香酸、安息香酸ナトリウムをそれぞれ0.005, 0.05 Mを用いた。第9図に示すように分配比の濃度による変化は實際上ほとんどないといえる。

第9図 ウラン濃度による $\log D$ の変化

6. クロライド・イオンと温度の抽出率への影響

クロライド・イオンのウラン抽出率への影響をみるため、加える塩化カリウムの量を加減してみた。1.225 $\times 10^{-3} M$ のウラニルに対してクロライド・イオンを3 Mまで加えてもウラン抽出への影響を示さないことがわかった。さらに温度を10°から35℃まで5℃おきに抽出してみたところ何ら温度による変化はみられなかった。

第10図 クロライドイオン濃度のウラン抽出への影響

7. 錯化剤濃度のウラン抽出への影響

実験3.で述べたように、安息香酸がウラニル1つに対して $n=3$ の配位をするとすれば、ウラニルの3倍の安息香酸で十分間に合うように思われるが、実験的には10倍量の安息香酸根を共存させた方がウランの抽出率を上げる結果となり有効である。そこで安息香酸が多いほどよい結果を与えるように思われるが、実際は第11図が示すように抽出率が最大を示す濃度がある。また、0.5 M 硫酸を支持電解質としてポーログラフ的に定量を行なう際に溶液を酸性とすれば、安息香酸が多いと析出するようになる不都合もある。もし多すぎるときは加熱によって昇華させることができるのでウラニルの定量には差支えないが、長時間を要する欠点があるため、結局第11図に示したように安息香酸はウラニルの10倍程度が最適と思われる。安息香酸が多くなると水相のウラン波は現われなくなるので、図では抽出率の代わりにウラニルの波高をもって示した。

第11図 錯化剤濃度によるウラン抽出の変化 (拡散電流値で示す) と最適錯化剤濃度

8. ウラニルの溶出

さて、これまでウラニルのクロロホルム相への抽出について述べてきたが、ここではクロロホルム相から再び水相へ抽出した結果について述べる。すなわち 0.5 M 硫酸水溶液とウラニル抽出液(クロロホルム)の等容量ずつを振とうするとウラニルはただちに酸性水溶液中へ移る。最初用いたウラニル量に対して93.6%が溶出されることがわかった。

9. 核分裂生成物およびその他放射性同位元素 (RI) の抽出率

核分裂生成物および RI 数種についてウラン抽出の上記最適適性においての分配比および抽出率を検討したところ、第1表に示すような結果を得た。用いた核分裂生成物が誕生後80~90日のものであったので3ヶ月後に存在する核種を Hunter, Ballou の表よりもとめ、放射能の寄与より次式で計算して含有されている金属のモル比を推定し、担体として下記量の La, Sr, Zr を加えて実験を行なった。

$$\text{dps} = \lambda N \quad \therefore N = \text{dps} / \lambda$$

すなわち rare earth (La で代表させる)

	$2.20 \times 10^{-3} \text{M}$
Zr	$8.78 \times 10^{-4} \text{M}$
Sr	$5.57 \times 10^{-4} \text{M}$

なお、他種の RI 単独の場合にはそれぞれについて $1 \times 10^{-3} \text{M}$ を担体として加えた。

担体を含む場合も無担体の場合にも、Zn, Zr (Nb), Ru (Rh) はクロロホルムに抽出されているが他のものは抽出率が悪い。Zn, Zr (Nb), Ru (Rh) はウラニルとともにクロロホルム相へ抽出されるが、Co, Sr (Y), Cs, Ce, Ca, Ni はウラニルとの分離がほとんど完全に行なわれる*。担体を加えた場合、Zr は水相とクロロホルム相の界面に不溶性の固形物を生ずるが、これもクロロホルム相へ抽出されなかったものとして求めたのが↑をつけた値である。Zn と Ru はこの場合錯陰イオンとして溶液中に存在しているものと思われる⁽¹¹⁾ので TPPC と直接反応しているのではないかと推測される。無担体の場合と担体を含む場合についての実験の結果から $10^{-12} \sim 10^{-3} \text{M}$ の濃度範囲においてもそれぞれの分配比には大した相異はなく同程度の値であることがわかる。

IV. 考 察

以上の結果からウラニル—TPPC 抽出系においては次のように考えることができる。

$$\text{TPPC の解離} \quad K_i = \frac{[\phi_4\text{P}^+][\text{Cl}^-]}{[\phi_4\text{P} \cdot \text{Cl}]} \quad (1)$$

ただし $\phi_4\text{P}^+$ は $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ とする。

$$\text{安息香酸の解離} \quad K_B = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]} \quad (2)$$

ただし B^- は $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ とする。

ウラニルと安息香酸との錯化

ただし k_1, k_2, k_3 は各段階の安定定数

それゆえ錯イオンの安定定数 K_f は

$$K_f = k_1 k_2 k_3 = [\text{UO}_2\text{B}_3^-]/[\text{UO}_2^{2+}][\text{B}^-]^3 \quad (3)$$

錯陰イオンと TPPC との反応

ただし K_a は錯塩の安定定数

$$\text{試薬の分配率} \quad K_{DR} = \frac{[\phi_4\text{P} \cdot \text{Cl}]_0}{[\phi_4\text{P} \cdot \text{Cl}]_{\text{aq}}} \quad (5)$$

$$\text{錯塩の分配率} \quad K_{DX} = \frac{[(\phi_4\text{P}^+ \cdot \text{UO}_2\text{B}_3^-)]_0}{[(\phi_4\text{P}^+ \cdot \text{UO}_2\text{B}_3^-)]_{\text{aq}}} \quad (6)$$

ここで重合その他を無視すれば

$$D = \frac{[\phi_4\text{P}^+ \cdot \text{UO}_2\text{B}_3^-]_0}{[\phi_4\text{P}^+ \cdot \text{UO}_2\text{B}_3^-]_{\text{aq}}} = K_{DX} \cdot K_a [\phi_4\text{P}^+] \quad (7)$$

すなわち、分配比と TPPC の濃度との間には比例的關係があり、その勾配から $K_{DX} \cdot K_a$ を求めることができる。第8図から $K_{DX} \cdot K_a = 8.0 \times 10^4$ を得た。TPPC の濃度が薄い場合に、はじめ D の上昇を示さないのは重合その他による項を考慮しなければならないことを暗示していると考えられる。

つぎに pH による抽出率の変化について考察する。pH の値は当然安息香酸の解離に影響するものであるから、安息香酸のウラニルへの配位が限定条件であると考えられるので、つぎのように取扱うことができる。

$$D = \frac{[\text{UO}_2^{2+}]_0}{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}}} = \frac{K_f \cdot K_{DX} \cdot K_B^n \{[\text{HB}]_0\}^n}{K_{DR}^n \{[\text{H}^+]\}^n}$$

$$= K^* \frac{\{[\text{HB}]_0\}^n}{\{[\text{H}^+]\}^n} \quad (8)$$

* $2.5 \times 10^{-3} \text{M}$ の EDTA を加えることにより ^{65}Zn , $^{95}\text{Zr}(\text{Nb})$, $^{144}\text{Ce}(\text{Pr})$, F.P. を UO_2^{2+} と、よりよい分離を行なうことができる。

$$\text{ただし } K^* = \frac{K_f \cdot K_{DR} \cdot K_B^n}{K_{DR}^n}$$

(8)式において両辺の対数をとると

$$\log D = \log K^* + n \log [HB]_0 + n pH = \bar{K} + n pH$$

(9)

$$\text{ただし, } \bar{K} = \log K^* + n \log [HB]_0$$

したがって第6図のように $\log D \sim pH$ 曲線の勾配から n (ウラニルへの安息香酸の配位数)を知ることができる。

第1表 F. P. および R. I. のクロロホルムへの分配比(D)と抽出率(E%)

	TPPC (M)	Uranyl ion (M)	分 配 比 (D)		抽 出 率 (E%)	
			無担体の場合	担 体 を 含 む 場 合	無担体の場合	担 体 を 含 む 場 合
⁶⁰ Co	2.0×10^{-3}	6.13×10^{-4}	0.0065	0.0122	0.648	1.205
⁶⁵ Zn	"	"	0.117	0.098	10.51	8.93
				0.0085		0.785††
⁹⁰ Sr(Y)	"	"	0.0091	0.0127	0.902	1.25
⁹⁵ Zr(Nb)	"	"	0.156	0.361	13.5	25.8
				0.203		16.85 †
				0.0044		0.417††
¹⁰⁶ Ru(Rh)	"	"	0.275		21.7 {	
¹³⁷ Cs	"	"	0.0019		0.189	
¹⁴⁴ Ce(Pr)	"	"	0.024	0.0203	2.34	1.99
				0.00214		0.21 ††
⁴⁵ Ca	"	"	0.00052	0.0076	0.052	0.75
				0.00085		0.084††
⁵⁷ Ni	"	"	0.010	0.0261	1.00	2.56
				0.0171		1.68 ††
E. P.	"	"	0.0215	0.0905	2.11	8.31
				0.0037		0.356††
UO ₂ *†	"	"			100.	100.

pH 5.2 Temp. 25°C

† 白い沈殿をクロロホルムへ抽出されないものとして計算した場合

†† $2.5 \times 10^{-3} M$ の EDTA が共存した場合

V. 結 論

(1) 安息香酸のウラニルへの配位数は3であり、ウラニル錯陰イオンと TPPC との結合比は1:1である。

(2) オニウム化合物(TPPC)によるウラニルの抽出はウラニルが錯陰イオンをつくるときは、配位化合物を形成しなければならず、ウラニル錯陰イオン形成後は、TPPCとイオン会合的な結合をする。すなわち Morrison, Freiser⁽¹²⁾のいうイオン会合系とキレート形成の両方を考えてはじめて抽出についての説明をすることができる。

(3) TPPCを用いる本法は $10^{-3}M$ 程度のウランを取扱って抽出率98%程度で抽出が可能であり、操作も簡便である。

(1960年 3月5日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) C. A. BLAKE, Jr, C. F. BAES, Jr, K. B. BROWN, C. F. COLEMAN, J. C. WHITE: *Geneva Report*,

28, 289 (1958).

- (2) L. L. BURGER: *J. Phys. Chem.*, **62**, 590 (1958).
 (3) C. A. HORTON, J. C. WHITE: *Anal. Chem.*, **30**, 1779 (1958).
 (4) M. J. MAECK, G. L. BOOMAN, M. C. ELLIOTT, J. E. REIN: *Anal. Chem.*, **31**, 1130 (1959).
 (5) L. KAPLAN, R. A. HILDEBRANDT, M. ADER: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 153 (1956).
 (6) E. HAEFFNER, G. NILSSON, A. HULTGREN: *Geneva Report*, **9**, 498 (1955).
 (7) S. TRIBALAT: *Anal. Chim. Acta*, **4**, 228 (1950).
 (8) H. H. WILLARD, L. R. PERKINS, F. F. BLICKE: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 737 (1948).
 (9) E. P. TREADWELL, W. T. HALL: *Analytical Chemistry* p.544 (1942), John Wiley & Sons, Inc, London.
 (10) C. J. RODEN: *Analytical Chemistry of the Manhattan Projects*, p.11 (1950), McGraw-Hill Book Co., Inc, New York.
 (11) J. C. BAILAR, Jr: *Chemistry of the Coordination Compounds*, p.14 (1956), Reinhold Publ. Corp., New York.
 (12) G. H. MORRISON, H. FREISER: *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, p.60 (1957) John Wiley & Sons, Inc, London.