



Title	オニウム化合物によるウランの抽出に関する研究
Author(s)	桂, 幸昭
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30832
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【11】

氏名・(本籍)	桂 幸 昭
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 2 6 1 3 号
学位授与の日付	昭 和 4 7 年 5 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	オニウム化合物によるウランの抽出に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 品 川 睦 明
	(副査) 教 授 井 本 正 介 教 授 佐 野 忠 雄 教 授 新 良 宏 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、周期表上の第 5 属元素であるちっ素、りん、ひ素およびアンチモンを中心原子としたオニウム化合物によりウランをクロロホルムで抽出する場合の諸条件について研究したもので、緒言、本文 6 章ならびに総括よりなっている。

緒言では、本研究の目的および範囲について述べ、分離分析法として溶媒抽出法を用いた著者の立場を明らかにしている。

第 I 章は、ウランをオニウム化合物 (塩化テトラフェニルホスホニウム TPPC, 塩化テトラフェニルアルソニウム TPAC) 共存下におけるポーログラフの性質を検討し、抽出後の定量方法を確立している。すなわち支持電解質濃度および極大抑制剤濃度をとくに検討した結果、0.5 M 硫酸支持のときは不均等化反応も避けられ都合がよく、ツイーン 80 の 0.003 % で充分極大が抑制できることを見出し、この条件下で $10^{-2} \sim 10^{-6}$ M のウラニルイオンが $\pm 3\%$ の誤差で定量できることを結論している。

第 II 章は、第 4 級アンモニウム化合物 (塩化ジメチルベンジルフェニルアンモニウム DMBPAC、塩化トリエチルベンジルアンモニウム TEBAC、塩化トリエチルフェニルアンモニウム TEPAC) によるウランの抽出について述べている。まづウラニルイオンを安息香酸ナトリウムにより錯化し、これにオニウム塩を加えて生ずる難溶性淡黄色沈でんをクロロホルムで抽出する。最適 pH 範囲は 2.5 ~ 5.5 であり、ウランは 97 ~ 99% 抽出できる。

安息香酸錯陰イオンとオニウムの結合比は 1 : 1 で $[\phi_4P^+ \cdot UO_2B_3^-]$ で示されるイオン会合塩が有機相へ抽出される。ただし ϕ はフェニル基、B は安息香酸根とする。なおこの定量分析に際しての障害イオンについても R I トレーサなどを用いた詳しい検討が行なわれている。

第 III 章は、前章と同様の手法でオニウムとして TPPC を用いた結果について述べている。ここではとくに核燃料再処理法の TBP 抽出法の類似法としての検討が加えられている。その結果、pH 5

においてウランと核分裂生成物ほかとの分配比を求め、分離能のよいことを認めている。ウランの抽出率は、pH 3.5～9.0の広範囲で96.8～98.6%であり、有機相へ抽出される化学種組成は前章と同様である。

第Ⅳ章は、前章と同様にしてTPACについて検討したところを述べている。沈でんは pH 3.0～5.0の領域でおこり、組成も前章と同様であった。 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ M程度のウランを99%以上抽出でき、クロロホルム層へ抽出されたウランを0.5M硫酸で逆抽出すれば、96.5%以上が1回の抽出操作で水相へ移り、定量も簡単であることを認めている。

第Ⅴ章は、しゅう化テトラフェニルスチボニウムTPSBによるウランの抽出ならびにポーラログラフ的性質について述べている。その結果、有機相へ抽出される化学種は $\text{UO}_2\text{-TPSB-NaB}$ 系では $[(\phi_4\text{Sb}^+ \cdot \text{UO}_2\text{B}_3^-)]$ であり、 $\text{UO}_2\text{-TPSB-NaB-TTA}$ 系では $[\text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{B}_4]^{2-}$ であると推測している。前者の系では、ウランの抽出率は約80%であるのに対し、後者の系では約90%であり、明かにTTAの協同効果が見られる。しかし後者は最適のpH範囲がやや狭い。

第Ⅵ章は、TTAとTPPCの協同効果を利用してウランの抽出を行ない、 $\text{UO}_2\text{-TTA-TPPC}$ 系ではpH 6.5で、また $\text{UO}_2\text{-TTA-TPPC-NaB}$ 系ではpH 3で抽出に最適であることを認めた。しかも後者ではNaBによる緩衝作用のためpHの調節が容易である。前者の系での抽出形は $[(\phi_4\text{P})_3^+ \cdot \text{UO}_2(\text{TTA})_4^-]$ であり、後者の系では $[(\phi_4\text{P})_3^+ \cdot \text{UO}_2(\text{TTA})_2\text{B}_3^-]$ であることを認めている。

論文の審査結果の要旨

本論文は、ウランの分離分析のため、オニウム化合物によるウランの抽出分離ののちポーラログラフ法による定量を行なう方法を研究したものである。その結果、ウラニルの安息香酸及びキレート剤との錯体がつくるアニオンとオニウム系のカチオンとからなるイオン会合体をつくり、これが極めてよく有機溶媒相にウランを抽出することを見出した。これによってオニウム類試薬の用途、抽出法における協同効果などを系統づけると共に、ウランの分離技術、分離分析に良好な方法を開拓した。そのため工業分析ならびに原子力工学に寄与するところが大きく、本論文は博士論文として価値あるものと認める。