

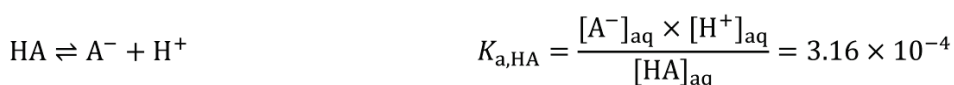


問題12. ウラニルイオンの抽出

リン酸水素ビス(2-エチルヘキシル) (リン酸ジ(2-エチルヘキシル), DEHPA) はウラニルイオンの水溶液から有機溶媒への抽出に用いられている。この水からケロシンへの抽出方法は「ダベックス法」として知られている。(訳注:ケロシンとは、石油の分留物の一種であり、炭素数10-15程度のアルカンの混合物である。灯油の主成分となっている。)

DEHPA(HAと表記する)は

- 水中で部分的に解離する弱酸である。酸解離定数は以下のとおりである。(訳注:ここでaqとは水相(水溶液)中の量であることを表す記号である。)



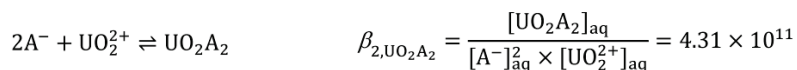
- 以下の分配係数にしたがってケロシンに抽出される。(訳注:ここでorgとは有機相(ケロシン溶液)中の量であることを表す記号である。)

$$K_{\text{D,HA}} = \frac{[\text{HA}]_{\text{org}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}}} = 1.89 \times 10^2$$

- DEHPAは無極性有機溶媒中で水素結合により二量体を形成する。二量化定数は以下のとおりである。



- 水溶液中で酸解離した時、DEHPAの共役塩基はウラニルイオンと2:1の当量比で電氣的に中性な化合物を形成する。(注:実際の水溶液中では、中性化合物の構造は変わり得る。)



この中性化合物は以下の分配係数にしたがってケロシンに抽出される。

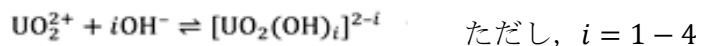
$$K_{\text{D,UO}_2\text{A}_2} = \frac{[\text{UO}_2\text{A}_2]_{\text{org}}}{[\text{UO}_2\text{A}_2]_{\text{aq}}} = 1.69 \times 10^2$$

問題を解く際には以下のことを仮定せよ。

- 抽出操作前のDEHPA濃度: $c_{\text{HA,org},0} = 0.500 \text{ mol dm}^{-3}$ と $c_{\text{HA,aq},0} = 0.000 \text{ mol dm}^{-3}$
- $c_{\text{UO}_2^{2+}} \ll c_{\text{HA}}$ の関係がある, したがって水相と有機相のいずれにおいてもHAの物質収支を考えるときに UO_2A_2 の濃度を無視することができる。
- 有機層と水層の体積比率は $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}} = 1.00$ となっている。



またウラニルイオンはヒドロキソ錯体を形成する。



$$\beta_{i, [\text{UO}_2(\text{OH})_i]} = \frac{[\text{UO}_2(\text{OH})_i^{2-i}]_{\text{aq}}}{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}} \times [\text{OH}^-]_{\text{aq}}^i}$$

注: わかりやすくするために, 錯形成定数の定義式の分子では錯体を表す括弧を省いている。

全体の錯形成定数の常用対数はそれぞれ $\log \beta_1 = 10.5$, $\log \beta_2 = 21.2$, $\log \beta_3 = 28.1$, $\log \beta_4 = 31.5$ である。

12.1 $c_{\text{HNO}_3} = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の硝酸溶液からのダベックス法による抽出操作のウラニルイオンの収率を計算せよ。

ヒント: はじめに, 水相との平衡に達した後の有機相中の DEHPA の濃度を計算せよ (すなわち, $[\text{HA}]_{\text{org}}$ を計算せよ。)。これを求めるために, HA の物質収支を考慮せよ。水相と有機相の両方で, DEHPA のさまざまな状態を考えよ。

12.2 $c_{\text{NaOH}} = 2.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の水酸化ナトリウム溶液からのダベックス法による抽出操作のウラニルイオンの収率を計算せよ。

ヒント: 問題 12.1 と同様の手順で計算せよ。

いずれの場合においても, 問題文で言及された平衡のみを考えよ。