

氏名	一瀬典夫 いちのせ のり お
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第406号
学位授与の日付	昭和47年11月24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	メチルイソブチルケトンによる金属元素の抽出分離に関する 分析化学的研究
論文調査委員	(主査) 教授 藤永太一郎 教授 波多野博行 教授 重松恒信

論文内容の要旨

有機溶媒抽出法は、沈澱分離法やイオン交換分離法と並んで重要な化学的分離法であるが、特に最近、極性を有する非プロトン性溶媒が注目されるようになったのは、それがイオンや双極子を有する物質をよく溶解し無機微量成分の分析に有効である事がわかってきたからである。

申請者、一瀬典夫はこのような溶媒の一つであるメチルイソブチルケトン (MIBK と略記) を用いて、ハフニウム、金、トリウム、ウラン、ガリウム、インジウム、タリウム、を抽出し分析を行なう研究を行っている。

すなわち主論文その1においては、ハフニウムのトリブチルホスフェイト (TBP と略記) 抽出、MIBK 抽出を行ない、希塩酸溶液からはハフニウムは MIBK には抽出されないが、7~8 M 塩酸溶液からは僅かに抽出される事、また TBP 抽出では 5 M 塩酸より高い塩酸濃度から定量的に抽出される事を見出している。また、分配比に対する TBP 濃度、水素イオン濃度、塩素イオン濃度、当該金属イオン濃度などの関係を調べ、塩酸-TBP 系におけるハフニウム (IV) の抽出化学種を推定している。

主論文その2では、塩酸酸性溶液からの MIBK による金 (III) の抽出を行ない、1~8 M の塩酸酸性領域においては一定濃度範囲の金は定量的に抽出される事、また金 (III) の分配比は水素イオン濃度や塩素イオン濃度に無関係に一定である事を見ており、それにもとづいて1~8 M 塩酸溶液中における支配的な化学種は AuCl_4^- であるとしている。また、塩酸濃度が5~8 M の領域では分配比と MIBK の濃度の関係などを調べ、その抽出化学種が次のようなものであると推論している。



ここに、n は 4, または 5, y は、2 であるとしている。

主論文その3では、トリウム (IV) とウランを MIBK を用いて抽出を行ない、その抽出におよぼす各種因子の影響について調べており、その結果、トリウムは硝酸および過塩素酸溶液から、また、ウランは硝酸、塩酸、過塩素酸溶液から抽出されるが定量的ではない事、しかし塩化リチウムなどを添加するとウ

ランの場合著しく抽出率が增大する事を見出している。なお 10M LiCl を含む 5～8 M 塩酸溶液からウラン (VI) を抽出するとトリウム (IV) から定量的に分離し得ることを示している。

主論文その 4 においては、金 (III) を水溶液から MIBK を用いて抽出するに当って、放射性同位元素 ^{198}Au をトレーサーとして用い、抽出率に及ぼす各種要因を検討している。その結果、3～5 M 塩酸溶液からある濃度範囲の金は定量的に抽出される事を見出している。

主論文その 5 では、多量のトリウム (IV) 中の微量のウラン (VI) を塩酸溶液から MIBK を用いて抽出分離する条件を検討し、さらに一度抽出した有機相中のウランを 0.2M 塩酸を用いて水相に逆抽出し、アルセナゾ III を用いて吸光光度定量を行なう方法を述べている。

主論文その 6 では、塩酸溶液中よりハフニウムを TBP または MIBK に抽出するに当って、その放射性同位元素 $^{175}\text{Hf} + ^{181}\text{Hf}$ をトレーサーとして用い、抽出率に及ぼす各種要因を検討している。

主論文その 7 では、鉱石中の金を MIBK を用いて抽出分離し、その有機相を直接原子吸光にかけて分析している。この方法は MIBK による濃縮と有機溶媒効果のため従来の水溶液からの分析法に比し遙かに高感度であると述べている。

参考論文 16 編もすべて分析化学の研究であって、その 1～9 はいずれも溶媒抽出を用いる吸光光度分析、その 10 およびその 14～16 は核燃料トリウム中の微量成分の分析、その 11 は放射性降下物の汚染に関する研究、その 12, 13 は液外指示薬に関する研究であって、いずれも主論文の研究と関連がある。

論文審査の結果の要旨

無機分析化学における各種の異相分離法のうち、溶媒抽出法に簡単な操作によって効率よく微量成分が分離濃縮されるために重要な方法となっているが、最近極性を有する非プロトン性溶媒が使われるようになって更に発展した極性非プロトン性溶媒はイオンや双極子を有する物質をよく溶解し、多くの場合強い光吸収を示すようになる。

申請者、一瀬典夫は早くからこのような溶媒の一つであるメチルイソブチルケトン (MIBK と略記) やトリブチルホスフェイト (TBP と略記) に着目し、各種の金属元素についてそれらの抽出条件を系統的に研究している。すなわちハフニウム、トリウム、ウラン、ガリウム、インジウム、タリウム、などの金属イオンの水溶液について溶媒として MIBK を用い、その抽出に及ぼす各種の要因について詳細に検討すると共に、その結果に基づいて各種の試料中の極微量金属元素の分離と定量法を確立している。

主論文その 1 では、ハフニウムの TBP および MIBK 抽出を検討しているが、その際水素イオン濃度、塩素イオン濃度、当該金属イオン濃度などの溶液条件が分配比に及ぼす効果を詳細に調べ、たとえば塩酸-TBP 系におけるハフニウムの抽出化学種は $\text{HfOCl}_2 (\text{TBP})_2$ であると推定するなど幾つかの貴重な知見を得ている。主論文その 2 では、金の MIBK 抽出を検討しているが、この場合各種の塩酸濃度からの抽出を行い分配比と MIBK 濃度の両対数プロット傾斜が、塩酸濃度が 5～8 M の間において 4.5 という一定値を示し、5 M 以下ではこの傾斜が金濃度の減少と共に増加する事実を見ている。申請者は、これらの事実に基づき、8～5 M 塩酸溶液から MIBK に抽出される化学種は、 $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot y\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{MIBK} \cdots \cdots \text{AuCl}_4^-$ であって、 n は 4 または 5、 y は 2 であると推論すると共に、 $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と MIBK の間に水

素結合を考えることによってこの抽出イオン対の構造を明らかにしており、さらに 5M 以下の塩酸濃度においては MIBK の溶媒和数が 5 以上の化学種が抽出される事を明らかにしている。

主論文その 3 ではトリウムとウランの MIBK 抽出を詳細に検討し、塩化リチウムの共存時においてのみウランが定量的に抽出され、従ってトリウムから分離できることを見出している。

主論文その 4 では、金の放射性同位体 ^{198}Au を用いて金 (III) の水溶液からの MIBK による抽出を検討し、金濃度が $5.13 \times 10^{-3}\text{M}$ 以下では 0.5~8M の塩酸溶液から 95% 以上の抽出率が得られる事、硝酸、硫酸、過塩素酸溶液からは定量的な抽出は行なわれないが、塩酸を加えると適当な条件下では、いずれも定量的な抽出率が得られる事を見出している。主論文その 5 では多量トリウム中の微量ウランを MIBK を用いて抽出分離すると共に水相に逆抽出したのちアルセナゾ III を用いて高感度の吸光光度定量を行なう分析条件を確立している。主論文その 6 では、ハフニウムの放射性同位体 $^{175}\text{Hf} + ^{181}\text{Hf}$ を用いてハフニウムの塩素溶液からの TBP および MIBK 抽出を行なう際の抽出特性を明らかにしている。主論文その 7 では、金を MIBK 抽出した後直接原子吸光法によって分析する方法を検討し、鉱石中の金の高感度分析に成功している。

また、参考論文 16 編も溶媒抽出法を中心とする各種の分析化学の研究であって、そのいずれにおいても貴重な知見を得ている。

要するに、申請者一瀬典夫は MIBK を主とする溶媒抽出法によって各種の希金属元素の分離と定量を行なうと共に、その機構を明らかにする諸研究を行ない、優れた成果を収めたものであって、関連した分野に寄与するところが少なくない。

また、主論文、参考論文を通じて、この分野に豊富な知識および優れた研究能力をもっていることを認めることができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。