

# アクチノイド分離用溶媒抽出試薬の開発

佐々木 祐二

## 1 はじめに

アクチノイド元素の分離回収は原子力分野での高レベル放射性廃液の処理・処分にかかわる重要な研究であり、これに関して新規抽出剤開発が数十年にわたり進められてきた。高レベル放射性廃液とは原子力発電所で使用した核燃料を溶解した硝酸溶液から U 及び Pu を分離した後の廃液のことで、核分裂や核反応により生じた多くの元素を含む。高い放射能を持ち、液性の調整をできるだけ避けた条件でのアクチノイド回収を目指す必要があり、硝酸溶液そのままから元素分離できる抽出剤が求められる。これまでに多くの抽出剤が提案されてきたが、その中で二つのアミド基 (-CO-NR<sub>2</sub>) を骨格に有するジアミド化合物は、①炭素、水素、酸素及び窒素で構成されるため焼却処分により二

次廃棄物の発生量を低減できる、②多座配位可能で高い抽出能力を持つ、③硝酸溶液から多くの金属元素を抽出可能、といった特徴を持ち、マロンアミド (CH<sub>2</sub>-(CO-NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) を中心として多様な化合物が開発・試験されてきた。

筆者は、1994年より米国フロリダ州立大学の Gregory R. Choppin 教授よりジグリコールアミド (DGA) の合成と溶媒抽出について指導を受け、実験を行った。DGA は二つのアミド基を連結するアルキル基中にエーテル酸素を持ち、金属イオンと結合する際には二つの5員環を形成する3座配位性の化合物である (図1)。従来、原子力分野で利用されてきた抽出剤は配位原子を1ないし2個含む単座および2座配位子が主流で、3座配位子の利用はなかった。この研究室では当時流行の酸性抽出剤と中性配位子を併用する協同抽出による Am

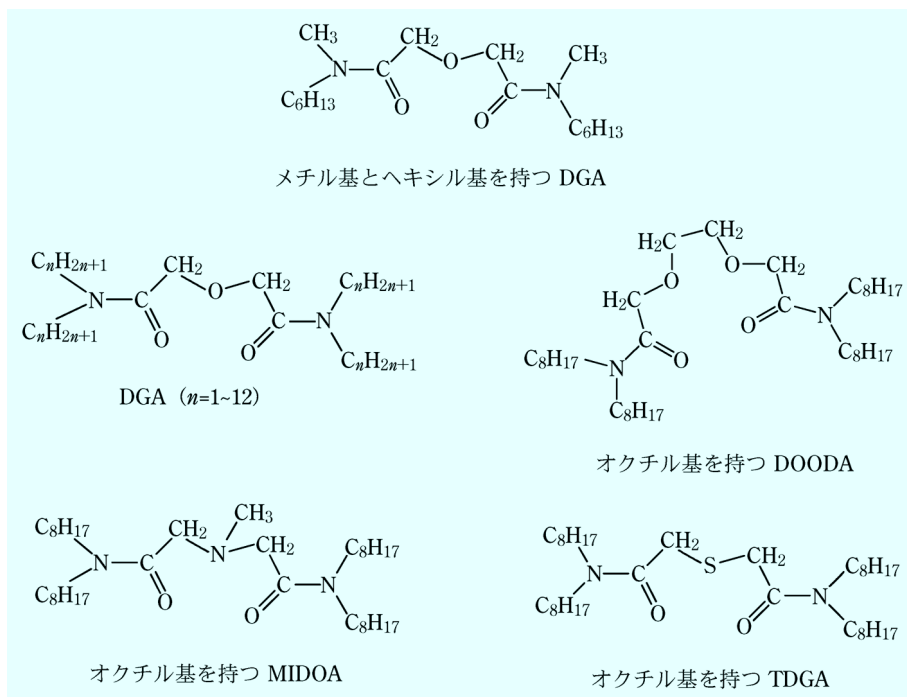


図1 本文に記載のある抽出剤

及び Eu の相互分離試験を行った<sup>1)2)</sup>。酸性抽出剤である TTA (テノイルトリフルオロアセトン) と中性配位子である DGA の組み合わせは著しい協同効果を示した。 $\beta$ ジケトン的一种である TTA は酸解離するとフリーローテーションのカルボニル基を持つようになり、自由な位置で金属イオンと結合でき、安定な 6 員環を形成する 2 座配位性の抽出剤である。一方、DGA は酸解離しないためカルボニル酸素は二つあるものの  $sp^2$  混成軌道を持ちその酸素原子は回転しない。TTA に比べると錯形成能力はかなり低いとされ、協同抽出の付加物として扱われていた。この協同効果は pH 領域でその性能を発揮するため、高レベル放射性廃液のような高濃度の硝酸溶液では利用できず、あくまで基礎研究の範疇<sup>はんちゆう</sup>で実験を進めた。

## 2 開発初期の DGA

Choppin 教授より紹介された化合物は DGA の末端に「メチル基とヘキシル基」を導入したもので、1990 年に Stephan らによって報告されていた (図 1)<sup>3)4)</sup>。協同抽出の試験では揮発性の高いトルエンを希釈用の有機溶媒として用いた。一方、現行の核燃料再処理プロセスである PUREX 法 (U と Pu を回収する溶媒抽出法) では  $n$ -ドデカンがリン酸トリブチル (TBP) 抽出剤の希釈溶媒として使われている。これは極めて極性の低い炭化水素系の有機溶媒である。揮発性が少なく不活性で、塩素系溶媒のように潜在的毒性を持たないため環境にも優しい。これまで分析化学で利用されてきた抽出剤の多くは複雑な構造を持ち極性の高いものが多く、無極性溶媒である  $n$ -ドデカンへの溶解性が低い。また、酸と混ぜ合わせただけでも第三相 (有機相が二相に分かれる現象) が発生しやすい。メチル基とヘキシル基を持つ DGA も無極性溶媒への溶解性は低い。このため実プロセスへの適用性の面から  $n$ -ドデカンへの溶解性を上げるにはどうすればよいか、が一つの課題となった。

当時、筆者は有機合成の研究者と親しくしており、その際に、「アルコールは官能基の長さによって水への溶解度が変動する」と指摘を受けた。メタノール、エタノールは水に溶解しやすく、 $n$ -オクタノールは溶解しにくい。この情報が  $n$ -ドデカンへの溶解性と DGA のアルキル基依存性について関連付けられないか。DGA はジグリコール酸と第 2 級アミンを初期試薬に用いて合成する。したがって第 2 級アミンに長鎖アルキル基を持つものを使えばアルキル基の長い DGA を合成でき、 $n$ -ドデカンへの溶解性が高まるのではないか。一方、DGA の抽出性能について、当時 TTA と併用する協同効果を調べていたが、TTA との反応が抑制される (すなわち、酸解離が抑えられる) 酸性領域の実験でも Eu および Am の分配比がある程度高止まりしてい

るため、DGA 単独でもこれら元素の抽出剤として利用できるかもしれない、と期待していた。

## 3 $n$ -ドデカンに可溶性 DGA 開発

試作当時、長いアルキル基を修飾しても、どれくらい長ければよいか分からないため、手に入る  $-C_nH_{2n+1}$  ( $n=3-10$ ) の官能基 (すなわち、プロピル基からデシル基まで) を持つ第 2 級アミンを初期試薬として利用し、末端のアルキル基長さが異なる 6 種の DGA を合成した。これらを用いて、まず  $n$ -ドデカンと同様の性質を持つ  $n$ -ヘキサンへの簡単な溶解試験を行った。その結果、 $n=8, 10$  の DGA の抽出剤は高い溶解度を持つことが分かり、実用への道が開いた。

ところで、DGA のような中性配位子によるイオン対抽出系では、無極性の  $n$ -ドデカンに金属イオンを抽出できるはずがないといった意見があった。また、アルキル基の違いによる立体障害が抽出に与える影響も不明である。これらの点についてまとめて解答を得るため、合成した DGA を用い、極性の異なる 11 種の有機溶媒を使って Am 及び Eu の抽出性を調べた。そのうち 4 種の有機溶媒についてアルキル基長さと分配比との関連性を調べた結果<sup>5)</sup>を図 2 に示す。幸運にも、 $n$ -ドデカンに溶解した DGA はイオン対抽出にもかかわらず硝酸溶液中の Eu および Am を高い分配比で抽出した。アルキル基効果について、同条件では短鎖を持つ DGA による分配比が高く、立体障害と関連付けられた。 $n$ -ドデカンに十分な溶解性を持つものとして、オクチル基とデシル基を持つ DGA を見いだしたが、初期試薬であ

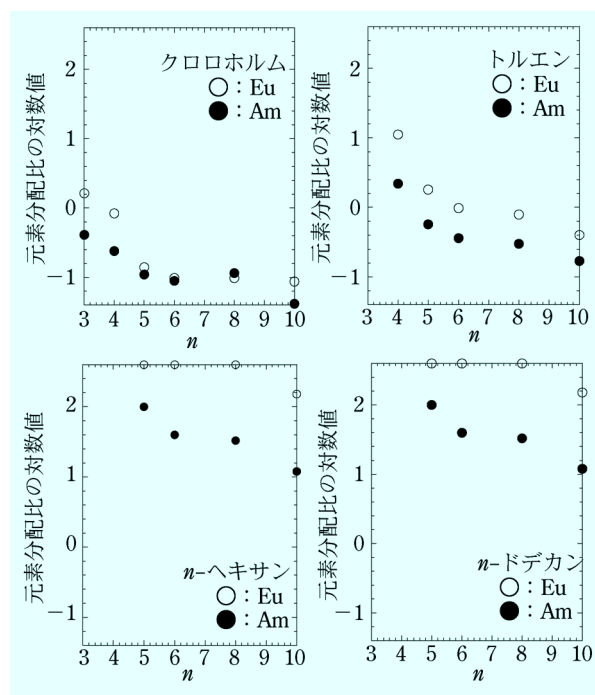


図 2 DGA 化合物アルキル基長さ ( $C_nH_{2n+1}$  の  $n$  値) と分配比との関係

る第2級アミンの価格からオクチル基のほうを採用し、TODGA (*N,N,N',N'*-テトラオクチルジグリコールアミド) が生まれた。なお立体障害について、アルキル基の短いものは ( $C_3H_7-$  から  $C_5H_{11}-$ ) 炭素数が一つ違えば比較的分配比が大きく変動するが、 $C_6H_{13}-$  以上になると変化は少ない。長くなると炭素鎖の違いによる影響が出にくくなるためであろう。

併せて、合成物の水への溶解度も調べた。このように複数の実験を同時に行ったが、これらは DGA を無駄にしないための配慮からである。*n*-ドデカンに溶けない、分配比が低いから駄目、では作ったものが無駄になる。*n*-ドデカンに溶けないなら溶解する溶媒を探索し試験する、分配比が低ければ高くなる条件を使えばよい。これらの実験を通して、様々な抽出条件での利用が可能となった。水への溶解度は先の予測どおり、アルキル基の短いものほど溶解度が高いことを確認でき、後述する親水性 DGA としての利用に道筋をつけることができた。

#### 4 高い抽出容量を持つ DGA の開発

基礎データ取得を通して、TODGA は優れた Ln および An 用抽出剤であることを確認した。そこで、DGA の末端であるアルキル基を更に長くした場合、どのような特徴を持つのかを調べることにした。前述のようにアルキル基を長くした場合、無極性溶媒への溶解性(安定性)が高まる。このように有機相への安定性が向上することをどう利用すればよいか、この性質を抽出容量増大に役立てることを考えた。ここで、抽出容量とは抽出できる金属限界濃度のことを言う。一定の DGA 濃度を使ってできるだけ多くの金属イオンを回収できれば経済的であり、よりよい抽出剤であると言える。一概に分配比が高ければ抽出容量が上がるというものではなく、むしろその逆の傾向もとり得る。分配比は低い抽出容量が高いものもある。具体例として、使用済み燃料中の U 及び Pu を回収する PUREX プロセスに用いる TBP による U 分配比は 10 程度であり、さほど高くないが、U を高い濃度で有機相に抽出できる特徴を持つ。そこで、DGA について抽出容量の測定を試みた。まずはじめに TODGA による Eu 抽出における有機相中の金属錯体のモル組成を調べた。log-log プロットの傾き解析の結果、TODGA-Eu 錯体は *n*-ドデカンのような無極性溶媒で金属：抽出剤=1：3 (モル比) を形成することが分かった。抽出される金属錯体が 1：3 のモル組成を示す場合、100 mM の抽出剤濃度を扱うとき、有機相中の金属濃度がその 1/3 の 33 mM に達すると化学量論的な抽出容量と言える。このとき、有機相中の DGA はほぼ全量金属との反応に費やされることになる。これは極めて高い分配比を示す化合物によってのみ期待される数字である。次に *n*-ドデ

表 1 DGA 化合物のアルキル基と抽出容量との関係

DGA	Nd 抽出容量/mM
TODGA ( $C_8H_{17}-$ )	6.4
TDDGA ( $C_{10}H_{21}-$ )	25.8
TDdDGA ( $C_{12}H_{25}-$ )	32.5

抽出条件：0.1 M DGA/*n*-ドデカン，3 M 硝酸

カン中への抽出容量を測定し、DGA のアルキル基長さとの関連性について調べた。その結果、長いアルキル基を持つ DGA がより高い抽出容量を示した (表 1)。実験に用いた DGA のうち最も長いアルキル基を有するテトラドデシル DGA (TDdDGA) 抽出剤は、化学量論的な抽出容量を達成することも明らかにした<sup>6)</sup>。

#### 5 水溶性 DGA の開発と利用

次に、短鎖アルキル基を持つ DGA の利用法について検討した。もし、水溶性の DGA を開発できれば、中性配位子として金属イオンのマスクングや逆抽出に利用することが可能となる。抽出剤としての DGA は Ca, ランタノイド, アクチノイド, Zr, Hf, Au, Bi に対しての分配比が高く、これら金属と高い反応性を示すことが確認されている (図 3)<sup>7)</sup>。上述の金属と DGA は水溶液中で安定な金属錯体を形成し得るのかを検討した。まずはメチル基、エチル基、プロピル基を持つ DGA を合成した。これら化合物の水及び硝酸中への溶解性を確認したところ、メチル、エチル基の DGA は水と制限なく溶解する<sup>8)</sup>。次に用途について、水相に DGA を含んだ溶媒抽出系で分配比がどのように変わるかを検討した。ここではエチル基を導入した化合物である TEDGA (*N,N,N',N'*-テトラエチルジグリコールアミド) を用いた。その結果、図 4 に示したとおり上記の金属イオンのほとんどが水相中の TEDGA 濃度が増加するとともに分配比が減少し、水相中で錯イオンとして安定化されることを確認した。DGA は上記金属イオンのマスクング剤としての利用が可能である<sup>8)</sup>。水溶性 DGA の特徴は、従来の酸解離型のマスクング剤である EDTA のようなアミノポリ酢酸と異なり、酸性溶液で利用できる。これは、DGA が中性配位子であるためであり、図 4 のように 1 M 硝酸溶液でも利用可能である。このように、DGA は末端のアルキル基長さを変えることにより、親水性のものから疎水性のものまで合成可能であることが分かった。

開発した水溶性 DGA の逆抽出やマスクング以外の利用法はないものか。溶媒抽出法が混ざりあわない 2 相を使うということに注目し、水相及び有機相に、それぞれ錯形成剤及び抽出剤を加え二つの試薬により相互分離比を増大するという方法を検討した。原子力分野では、化学的挙動が類似しているため相互分離が困難

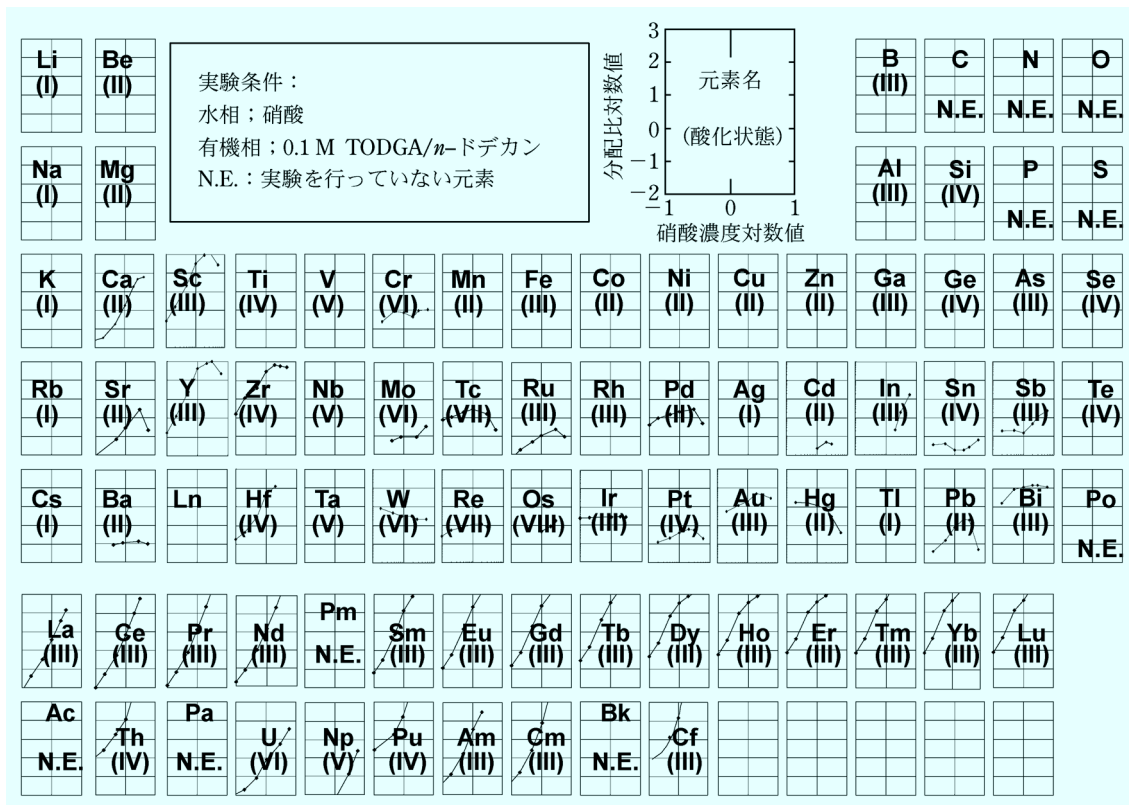


図3 TODGAによる元素分配比

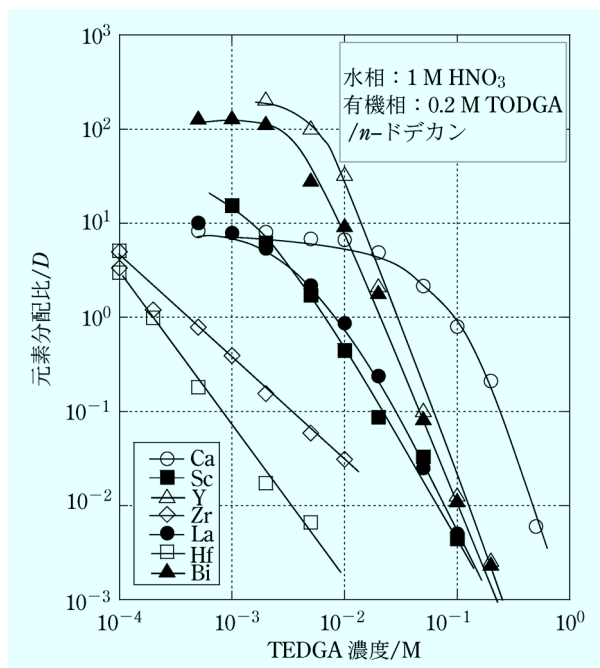


図4 TODGA-TEDGA 抽出系での金属の分配挙動

な Am, Cm 及び Ln の効率的な分離法開発が求められている。本分離法開発には、僅かな化学的性質の違いを拡大する方法が求められる。そこで、水溶性及び疎水性の DGA と DOODA (ジオキサオクタンジアミド) の組み合わせにより相互分離比を向上させる方法の有効性について調査した<sup>9)</sup>。Am により高い選択性を持つ DOODA 抽出剤を有機相に、Cm により高い選択性を持つ

水溶性 DGA を水相に加えて、単独の試薬の結果以上の Am/Cm 分離性能を生み出す方法である。この方法により、抽出剤単独では相互分離比が 2 程度であった、Am/Cm の相互分離比を 3.5 以上に向上させることに成功した。

## 6 DGA の改良

DGA の改良も活発に行った。骨格中央に二つのエーテル酸素を持つ 4 座配位性のジアミド化合物である DOODA を開発し、抽出性能を調べた<sup>10)</sup>。An に対して高い分配比が得られるという観点からは DGA のほうが優れているが、逆に抽出容量は DOODA のほうが高い。また、DGA 骨格中央のエーテル酸素を、硫黄あるいは窒素で置き換えた化合物の合成も試み、チオジグリコールアミド (TDGA, S 置換物質, 図 1) やメチルイミノビスジオクチルアセトアミド (MIDOA, N 置換物質, 図 1) を開発した。これらは初期試薬であるジグリコール酸に代え、チオジグリコール酸やメチルイミノ二酢酸を用いて合成できる。MIDOA と TDGA の分子骨格の違いは、窒素 3, 硫黄 2 という結合手の違いによる。酸素は硫黄と同じ結合手 2 を持つので、TDGA の分子骨格は DGA と基本的に同じ骨格になる。

電気陰性度の値を比較すると、窒素 3.0, 硫黄 2.6, 炭素 2.6 であり、TDGA では配位原子の硫黄原子と隣り合う炭素原子と電気的な差は発生しない。なお、酸素の電気陰性度は 3.4 である。アクチノイドのような硬

い酸の性質を持つ金属イオンとこれらの抽出剤との反応性は、エーテル位の配位原子が電氣的に負に帯電する程度が大きいほど増加すると考えられるので、その反応性の序列は配位原子が酸素 (DGA)、窒素 (MIDOA)、硫黄 (TDGA) の順に大きいと予想できる。HSAB (hard and soft acids and bases) 理論より、TDGA, MIDOA は軟らかい酸の性質を持つ遷移金属に対してより高い選択性があることが期待できる。実際、これら抽出剤の An に対する抽出性を比較すると、U, Pu については MIDOA, Am については TDGA がやや高い分配比を示すものの、これらは DGA に比較してはるかに低い値であった<sup>11)</sup>。また、TDGA は塩酸系で白金族元素を高い分配比で抽出できることが報告され、軟らかい酸の性質を持つ金属イオンと高い反応性を示すことが確かめられている<sup>12)</sup>。

同様に、MIDOA は過テクネチウム酸イオン ( $\text{TcO}_4^-$ ) や過レニウム酸イオン ( $\text{ReO}_4^-$ ) のようなオキソアニオンや貴金属元素 (特に Pd) に対しての分配比が著しく高い<sup>13)</sup>。薄い硝酸の条件で、分配比 100~1000 に達する。Tc, Re はオキソアニオンとなり、従来抽出剤開発は難しいと考えられていたが、MIDOA は *n*-ドデカンにも可溶であり、硝酸溶液から非常に高い分配比で Tc を抽出可能な化合物であることがわかった。MIDOA とオキソアニオン抽出反応のメカニズムはどうなっているだろうか。Gaussian による構造最適化計算の結果は、MIDOA のアルキル基中の水素とオキソアニオンの酸素が水素結合することを予測している<sup>14)</sup>。電荷の打ち消しは窒素に水素原子が結合することで達成する。以上、DGA の改良により、報告例の少ない Tc, Re 抽出剤開発を行い、成功を収めることができた。

## 7 さらに新規化合物開発

アクチノイドの抽出基礎データを取得し、また、アクチノイド以外の金属元素抽出への利用の可能性を示すことができ、DGA の開発はひと段落した。今後は白金族元素用の抽出剤開発を目指したい。特に Rh はこれまで有望な抽出剤が開発されておらず、新しい抽出剤開発の意義は大きい。ソフト配位原子を含み強力な結合能力を示す抽出剤を開発する必要がある。相反する特徴を有する分子構造のモデリングが鍵である。もう一つの目標は、相互分離が困難な Ln/Am/Cm を相互分離できる抽出剤を開発することである。仮に Am/Cm 分離が達成できたとしても、14 元素ある Ln も併せて分離することはほとんど不可能である。これも三つの性質を同時に示す化合物の開発が重要である。一つは

高い An/Ln 相互分離性を示すためのソフト配位原子を含むこと、次に高い Am/Cm 分離性を示す化合物であること、それに加えて An のような硬い酸を抽出できる能力を持つことが要求される。既存の情報を活かしながら高い抽出性、選択性を持つ官能基を骨格構造内に効果的に配置し、分子構造の設計を進めていくことが肝要である。また、できるだけ簡単な構造で合成が容易であることも重要な点として付け加えておきたい。近年、分析化学では元素分離に対する興味が失われつつあるが、これまで困難とされ先送りにされてきたテーマがまだまだ旧態依然と残されている。それを解決するのも今後研究を進めていく研究者の役目であろう。

## 文 献

- 1) Y. Sasaki, G. R. Choppin : *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, **207**, 383 (1996).
- 2) Y. Sasaki, G. R. Choppin : *Anal. Sci.*, **12**, 225 (1996).
- 3) H. Stephan, K. Gloe, J. Beger, P. Muhl : *Solvent Extr. Ion Exch.*, **9**, 435 (1991).
- 4) H. Stephan, K. Gloe, J. Beger, P. Muhl : *Solvent Extr. Ion Exch.*, **9**, 459 (1991).
- 5) Y. Sasaki, Y. Sugo, S. Suzuki, S. Tachimori : *Solv. Extr. Ion Exch.*, **19**, 91 (2001).
- 6) Y. Sasaki, Y. Sugo, S. Suzuki, T. Kimura : *Anal. Chim. Acta*, **543**, 31 (2005).
- 7) Z.-X. Zhu, Y. Sasaki, H. Suzuki, S. Suzuki, T. Kimura : *Anal. Chim. Acta*, **527**, 163 (2004).
- 8) Y. Sasaki, Y. Sugo, Y. Kitatsuji, A. Kirishima, T. Kimura, G. R. Choppin : *Anal. Sci.*, **23**, 727 (2007).
- 9) Y. Sasaki, Y. Kitatsuji, Y. Tsubata, Y. Sugo, Y. Morita : *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **18**, 93 (2011).
- 10) Y. Sasaki, Y. Morita, Y. Kitatsuji, T. Kimura : *Solvent Extr. Ion Exch.*, **28**, 335 (2010).
- 11) Y. Sasaki, Y. Kitatsuji, Y. Sugo, Y. Tsubata, T. Kimura, Y. Morita : *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **19**, 51 (2012).
- 12) H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku, K. Tamura : *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **13**, 101 (2006).
- 13) Y. Sasaki, M. Ozawa, T. Kimura, K. Ohashi : *Solvent Extr. Ion Exch.*, **27**, 378 (2009).
- 14) M. Saeki, Y. Sasaki, A. Nakai, A. Ohashi, D. Banerjee, A. C. Scheinost, H. Foerstendorf : *Inorg. Chem.*, **51**, 5814 (2012).



佐々木祐二 (Yuji SASAKI)

独立日本原子力研究開発機構構造式分離プロセス化学研究グループ (〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4)。青山学院大学大学院理工学研究科化学専攻修了。博士(理学)。《現在のテーマ》新抽出剤を用いる溶媒抽出。《趣味》家庭菜園。  
E-mail : sasaki.yuji@jaea.go.jp