

JAERI-Review
98-021



ジアミド系抽出剤を用いるアクチノイドの溶媒抽出
に関する基礎研究

1998年11月

佐々木祐二

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問い合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1998

編集兼発行 日本原子力研究所

ジアミド系抽出剤を用いるアクチノイドの溶媒抽出
に関する基礎研究

日本原子力研究所東海研究所物質科学研究部
佐々木祐二

(1998年10月14日受理)

新規に合成した4種のジアミドを用いてアクチノイド元素の溶媒抽出を試みた。N,N'-ジメチル-N,N'-ジヘキシル-3-オキサペタンジアミド(DMDHOPDA)により、Eu, Th, U, Np, Amを有機相に抽出することができた。残る3種のジアミドはアクチノイド元素を抽出するのに有効でなかったが、その理由をジアミドの化学構造の違いによるものと推測した。次に、テノイルトリフルオロアセトン(TTA)とジアミドの協同抽出を検討した結果、協同抽出系ではすべてのジアミドが抽出反応に関わることを確認した。さらに、協同抽出系における抽出錯体種を検証し、4種の異なる抽出反応が存在することを究明した。最後に、DMDHOPDAおよびTTAを抽出剤とするアクチノイド(III),(IV),(V),(VI)の相互分離法を構築した。

Basic Research on Solvent Extraction of Actinide Cations
with Diamide Compounds

Yuji SASAKI

Department of Materials Science
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received October 14, 1998)

Newly synthesized 4 diamide compounds were tested for solvent extraction of actinide cations. It is obvious that N,N'-dimethyl-N,N'-dihexyl-3-oxapentanediamide (DMDHOPDA) can extract Eu (III), Th (IV), U (VI), Np (V), and Am (III) into organic solvent. Other 3 diamides hardly extract actinide ions, which is supposed that the reasons come from the difference of their chemical structures. In the synergistic extraction with a diamide and thenoyltrifluoroacetone (TTA), all diamides work as a extractant. Furthermore, by examining extracted species, it was confirmed that there are 4 kinds of chemical species of actinides with diamide and TTA. Finally, the mutual separation method of actinide (III), (IV), (V) and (VI) ions by solvent extraction using DMDHOPDA and TTA were developed.

Keywords: Actinides, Diamide, Thenoyltrifluoroacetone, Solvent Extraction, Synergistic Effect

目 次

1. 序 論	1
1.1 原子力分野における化学分離法	1
1.2 アクチノイド元素の溶媒抽出	2
1.3 アクチノイド元素の溶媒抽出に用いられる抽出剤	4
1.4 本研究の目的	7
2. 原 理	16
2.1 溶媒抽出の原理と抽出錯体種の推定法	16
2.2 抽出剤の配位特性	20
3. ジアミドの合成	29
3.1 はじめに	29
3.2 実 験	29
3.3 実験結果	32
3.4 ま と め	33
4. ジアミドを用いるアクチノイドの溶媒抽出	49
4.1 ジアミド、TTAを単独の抽出剤として用いるアクチノイドの抽出	49
4.2 ジアミド、TTAを併用するアクチノイドの協同抽出	97
4.3 アクチノイド-ジアミド-TTA系の複数の抽出錯体	130
4.4 ジアミドを用いるアクチノイドの相互分離の検討	172
5. 総 括	186
謝 辞	189
参考文献	190

Contents

1. Introduction	1
1.1 Chemical Separations in the Field of Atomic Energy	1
1.2 Solvent Extraction of Actinide Elements	2
1.3 Extractants using Solvent Extraction of Actinides	4
1.4 Purpose of This Work`	7
2. Principle	16
2.1 Principle of Solvent Extraction and Method for Estimation of Extracted Metal Complex	16
2.2 Characteristics of Coordination by Extactant	20
3. Organic Synthesis of Diamide	29
3.1 Introduction	29
3.2 Experimental	29
3.3 Results	32
3.4 Conclusion	33
4. Solvent Extraction of Actinide Cations with Diamides	49
4.1 Extraction with Diamide or TTA Alone	49
4.2 Synergistic Extraction with Diamides and TTA	97
4.3 Analysis of Extraction Species with Actinide-diamide-TTA Complex	130
4.4 Development of Separation of Actinides with Diamide	172
5. Conclusion	186
Acknowledgment	189
References	190

1. 序 論

1. 1 原子力分野における化学分離法

商業用原子炉で発電に使われ、排出された使用済みのウラン燃料の中には様々な核種が含まれている。これは例えば ^{235}U が核分裂した後に生成する核分裂生成元素、そして ^{238}U が中性子を吸収した後に核反応を起こして生成する超ウラン元素などである。これらの元素の中で ^{90}Sr 、 ^{137}Cs は放射線源、 ^{237}Np はペースメーカー、 ^{241}Am は煙探知器として、さらに ^{239}Pu 、 ^{244}Cm および未燃焼の ^{235}U は原子力発電での燃料としての再利用が可能である。ほかには希土類元素、軽白金属元素などの天然にも稀少で有用な元素が比較的高い濃度で存在する。一方、放射性元素を半減期毎そして α 、 β 、 γ 放射体毎に分離濃縮すれば、放射能をより安全に長期管理することが可能となる。これらのことから、使用済みウラン燃料の分離分析法の確立は原子力分野においてたいへん重要な研究課題とされている。

核燃料再処理の概念は第2次世界大戦中のアメリカにて「Manhattan 計画」の中で、ウラン、プルトニウムの分離に関する研究開発として進められた¹⁾。この計画は純粋な分離、資源再利用とするよりも軍事目的の強い背景がある。計画の中で、リン酸ビスマスを用いて+4価のプルトニウムを水溶液から共沈させる方法、メチルイソブチルケトンを用いて+6価のウラン、プルトニウムを硝酸溶液から抽出分離する方法などが検討されたが、前者は多量の廃液、後者はメチルイソブチルケトンの化学的に不安定な性質のために分解するなどの問題点があった。次にトリブチルリン酸 (TBP) を抽出溶媒として用いる方法が検討された。この方法を概念的に示した (図1)。図1の工程は使用済みウラン燃料とそれを燃料棒中に固定したジルカロイ (またはステンレス) 被覆材を破断の後、硝酸溶液中に加え燃料のみを溶解する。ここに亜硝酸塩などを加えて、プルトニウムを抽出しやすい+4価に調整する。この溶液を30%TBPを含むドデカン溶媒と混ぜ、ウラン、プルトニウムを有機相に抽出する。次にまたヒドロキシルアミンなどの還元剤を用いて、プル

トニウムを+3価にする。このときウランは+6価である。この条件で再び抽出を行うとウランは有機相に、プルトニウムは水相に逆抽出される。分離したそれぞれの元素はイオン交換等によって精製され、回収されるといったものである^{2, 3)}。

TBPを用いる燃料の再処理は他の抽出剤を用いることより次の点で優れている：
 ①ウラン、プルトニウムに対して高い選択性があること、②化学的に安定であり、沸点は289℃と高く、水への溶解度も0.6%程度と低く、再処理工程において取り扱いやすいこと、③燃料溶解後の硝酸溶液からの分離が可能であること、などである⁴⁾。このTBPを用いる再処理法を略してPUREX (plutonium reduction oxidation) プロセスと言ひ、現在日本でも青森県の六ヶ所村でPUREXプロセスを用いる核燃料再処理が進められている。

このPUREXプロセスを基礎として、さまざまな新しい原理の再処理法が提案されてきた。たとえば、トリウムを分離・回収し、燃料として用いるTHOREX (thorium recovery by extraction) プロセス⁵⁾ や、高レベル放射性硝酸溶液中の超ウラン元素濃度を減少させる TRUEX (transuranium extraction) プロセス⁶⁾、また使用済み燃料中のすべての有用金属の回収、再利用を目的とした群分離プロセス⁷⁾ なども提案されている。これらの分離手法に関して溶媒抽出法が幅広く使用され、核燃料再処理に大きく貢献していると言える。原子力分野において溶媒抽出法以外の放射性元素の化学分離方法としては、溶媒抽出のようなバッチ法ではない、クロマト的取り扱いが容易であるイオン交換分離法^{8~10)}、Manhattan 計画においてSeaborgが行って以来関連研究が進められている沈殿分離法^{11~15)}、乾式再処理法の研究開発目的の熔融塩浴中での電気分解法^{16~18)} などが研究対象として取り上げられ、多くの成果を収めている。

1. 2 アクチノイド元素の溶媒抽出

アクチノイド元素は89番元素のアクチニウム (Ac) から103番元素のローレンシウム (Lr) までの14元素を総称している。これらは+3価の原子価を安定に

持つランタノイドと同じ族であるが、5f電子による複雑な電子軌道を持っているためさまざまな安定原子価をとる。具体的にはアクチニウムは+3 (Ac^{3+})、トリウムは (Th^{4+})、プロトアクチニウムは+5 (Pa^{5+} , PaO^{3+} , または PaO_2^+)、ウランは+6 (UO_2^{2+})、ネプツニウムは+5 (NpO_2^+)、プルトニウムは+4 (Pu^{4+})、アメリシウムは+3 (Am^{3+}) などである¹⁹⁾。またウラン、ネプツニウム、プルトニウム、アメリシウムはほかに複数の化学的に安定な原子価を取ることがよく知られている^{20, 21)}。

溶媒抽出法において、目的の金属イオンの原子価はその抽出機構、相互分離の観点からたいへんに重要な因子である。たとえば前述のPUREXプロセスにおけるプルトニウムの抽出も還元後の原子価を利用する方法であるが、ほかには錯形成能力の低い NpO_2^+ を酸化、または還元処理して抽出されやすい+4、+6価に調整した後に抽出する^{22~26)}、あるいは化学的性質の類似する+3価のランタノイド、アクチノイドの分離において、アメリシウム、バークリウムを酸化し、+4価以上の原子価にした後に分離するといった方法^{27~31)}も行われている。

溶媒抽出法でもう一つ重要な因子に金属イオンの配位数、およびその配位座の位置関係がある。アクチノイドイオンはその配位数が他の金属イオンと比較すると高い数値である³²⁾。例えば Th^{4+} 、 Am^{3+} 、 Cm^{3+} の様な+3、+4価のアクチノイドまたはランタノイド元素は通常8~10の配位数を示し、これらは金属イオンを中心として立体的に配位座が位置する^{33~37)}。また UO_2^{2+} 、 NpO_2^+ などの+5、+6価のアクチノイドイオンは通常4~6の配位数であり、結合する2つの酸素原子が中心の金属イオンの上下に位置するため、配位座が酸素に対して垂直の同一平面上に存在すると言われている^{38~41)}。溶媒抽出に用いる抽出剤がキレート環を作る多座配位子として働く場合、特にこの配位座の位置関係を考慮しなければならないというのは一般的な概念である。

アクチノイドの溶媒抽出の中で重要な視点の一つに+3価のアクチノイドとランタノイドの相互分離がある。よく取り扱われているのがランタノイド、アクチノイ

ド系列で同じ位置に属するEuとAm、または使用済み燃料中に比較的高濃度で存在し、放射能低減の目的で対象とされるAmとCm (Am: ~0.04 %, Cm: ~ 3×10^3 %) ⁴²⁾ の分離などである。これらの元素は同じ原子価、近似のイオン半径 (Eu: 106.6, Am: 100, Cm: 98 pm) ^{43~45)}、同様な配位数を持っているため化学的挙動が非常に近く、相互分離は大変困難になる。チオシアン酸アンモニウム溶液系でランタノイド、アクチノイドをイオン交換分離法で分離した研究を初めとして^{46, 47)}、いわゆるソフトドナーを用いるEuとAmの分離に関する溶媒抽出研究^{48~51)}、また関連研究であるAmとCmを含む+3価のアクチノイド元素の溶媒抽出の報告例も数多い^{52~56)}。熱量測定法によるAm³⁺, Cm³⁺錯体の熱力学データもChoppinらによって報告され^{57, 58)}、分離困難な元素間の分離に関する総合的理解が進みつつある。

アクチノイド元素の溶媒抽出研究を進めることは、+3~+6価の元素の溶媒抽出挙動を調べることで、高い配位数を示すアクチノイドイオンの錯形成、立体構造を推測すること、および化学的挙動の類似する元素の相互分離法の開発など分析化学的にも注目できる。またこれら基礎化学研究成果を収集することによって、核燃料再処理など原子力分野への応用研究がよりよく展開することも十分に考えられる。

1. 3 アクチノイド元素の溶媒抽出に用いられる抽出剤

前述のTBPを初めとして、これまでにさまざまな抽出剤が開発され、アクチノイドの溶媒抽出に用いられてきた。たとえば、TBPや酸化トリオクチルフォスフィン (TOPO) を代表とし、その系列的な構造をもつ中性有機リン酸化合物、テノイルトリフルオロアセトン、アセチルアセトンなどのβジケトン類、クラウンエーテル類、アミン・アミド類、ピラズロン・オキシシン系の酸性抽出剤などである。

1. 3. 1 有機リン酸化合物

PUREXプロセスの流れを汲む、有機リン酸系の抽出剤を用いる溶媒抽出研究の報告例は数多い^{59~74)}。この中にはTBP、TOPOなど、中性リン酸化合物によるアクチ

ノイド抽出についてまとめた報告⁵⁹⁻⁶¹⁾、また核分裂によって生じたランタノイド元素や軽白金属元素についてTBP抽出の報告^{62, 63)}もある。TBPは単独の抽出剤としても働くが、後述の TTA (thenoyltrifluoroacetone) や PMBP (phenyl-methylbenzoylpyrazolone)などの酸性抽出剤と併用する協同抽出のための添加物としての働きも検討されている⁶⁴⁻⁶⁸⁾。TBPは単座配位子として働くが、これ以外にリン酸基2個あるいはリン酸基と炭酸基を構造に持ち、金属イオンとキレート環を形成する様な2座配位子の特性を持つ化合物もよく研究されている⁶⁹⁻⁷¹⁾。この抽出剤をCMPO (carbamoylmethylphosphine oxide)と略し、TRUEXなどの再処理工程への利用が検討されている⁷¹⁾。上記の中性配位子以外に、有機リン酸イオンとして水素イオンと解離性のある酸性抽出剤の報告もある⁷²⁻⁷⁴⁾。これらの抽出剤はHDEHP (di(2-ethylhexyl)phosphoric acid), DIDPA (diisodecyl phosphoric acid) などである。これら有機リン酸系抽出剤の中でTBP, TOPO, CMPO, HDEHPと DIDPAの構造を図2に示した。

1. 3. 2 β ジケトン類

β ジケトン類は1950年に Reid と Calvinが最初に紹介し⁷⁵⁾、Sekine らは総数8種類の β ジケトン類の解離定数などの特性を報告している⁷⁶⁾。この中でも特にTTAを用いる溶媒抽出についての研究報告が多い^{60, 77-80)}。Poskanzer と Foreman Jr.はTTAによってAc, Th, U, Np(IV), Pu, Amなどのアクチノイドの抽出データを報告し⁷⁷⁾、またAlstad らはランタノイド元素の相互分離の可能性を示唆している⁸⁰⁾。一方 TTAは酸性抽出剤であり、その抽出挙動にpH依存性があるため、pHの高い領域で強い抽出能を持っている⁷⁸⁾。従って、核燃料再処理のような工程での利用を考慮すると、燃料溶解後の硝酸溶液からの元素分離には酸性度の低下が必要となる。図3に Sekine らのレポート中に挙げられた8種の β ジケトンの化学構造を示した。

1. 3. 3 クラウンエーテル類

近年、クラウンエーテルを用いる溶媒抽出の報告例が多い^{81~86)}。これはクラウンエーテルが環構造を持ち、これが金属陽イオンの大きさと一致することで高選択的分離が可能となると言った特徴を持つためである。Samy らはこのサイズ効果を調べるため、原子番号とともにイオン半径が小さくなるランタノイド元素を取り上げ、18-crown-6を用いた場合にイオン半径の大きい順に抽出されやすいことを確認している⁸³⁾。クラウンエーテルは中性配位子であり、これとTTAなどの酸性抽出剤と併用する協同抽出の付加物として利用した報告も多い^{81, 84~86)}。また、クラウンエーテルに酢酸基を結合した陰イオン性の抽出剤を使ってpH依存などを調べた研究もある⁸²⁾。図4にTangとWai⁸²⁾、およびMathurとChoppin⁸⁶⁾の論文中にあるクラウンエーテルの一部を示した。

1. 3. 4 アミン、アミド類

アミンによるアクチノイド元素の抽出は1958年にトリオクチルアミン (TOA) を用いてウラン、プルトニウムなどを抽出した報告がある^{87~89)}。この中性のTOAを用いて、TTAとともに協同抽出のための配位子として用いた報告例もある⁹⁰⁾。他にはヒドロキシルアミン系、あるいはアンモニウムチオシアン酸塩などの塩を用いて+3価のランタノイド、アクチノイドを抽出している^{91, 92)}。

アミド系抽出剤の利用はアミンよりやや遅れ、その有機合成および抽出実験は1967年のSiddall(III)とGoodによる報告がある⁹³⁾。最近ではアミドあるいはジアミドを用いて、かなり活発な研究報告がある^{94~99)}。アミド系抽出剤を用いる溶媒抽出の利点は+3、+4、+6価のアクチノイドと強く錯形成する、中性配位子で低pH領域からも金属イオンを抽出できる、リン酸系抽出剤と比べて使用後に燃焼などによる処分が可能である、などである。図5に上の参考文献中にあるアミン、アミド系抽出剤の一例を示した。

1. 3. 5 その他の抽出剤

その他では、前述のピラズロン、オキシンの酸性抽出剤の報告がある。ピラズロンは1959年 Jensenによって合成法が紹介されて以来¹⁰⁰⁾、アクチノイド元素の抽出剤としての利用は多い^{101~103)}。またピラズロンのイオウ化物によるEuとAmの抽出も検討され、いずれもAmの方がよく抽出されるといった結果が得られている^{104, 105)}。

オキシン抽出の報告はやや少ない。Motojimaらによってウラン-オキシン錯体を有機相に抽出し、そのまま吸光度を測定しウラン濃度を測定する方法が検討されている^{106, 107)}。図6に参考文献中にある4種のピラズロン、1種のオキシン抽出剤を示した。

1. 4 本研究の目的

本研究は核燃料再処理研究の一環として、ジアミド系抽出剤を用いるアクチノイド元素の溶媒抽出法の開発を試みる。上でも述べたが、ジアミドは中性配位子であるため酸性溶液中の元素についても高い抽出能を有しており、ウラン燃料を溶解した酸溶液をそのまま水相として取り扱うことも可能である。対象とするアクチノイド元素はウラン、トリウム、ネプツニウム、アメリシウムなどである。これら元素は使用済み燃料中に比較的高い割合で存在し、それぞれ有効利用が可能であるために相互分離法の高度化が期待されている。また、本研究ではランタノイド元素のユーロピウム、Eu、も取り扱う。ここでEuを取り上げたのは：①アクチノイド元素と同族で、周期表でAmの上に位置する、②+3価のランタノイド、アクチノイドイオンは化学的性質が類似であり、相互分離が困難で研究者の関心が持たれている、③ウランの核分裂後のフィッションプロダクト中に比較的高濃度で存在する、などの理由からである。

本研究で取り扱うジアミドはアミドとアミドを繋ぐ炭素鎖の中にエーテル位の酸

素、またはイオウ原子が導入されたもので、これに類似するジアミドを用いてアクチノイドを抽出したという報告は少ない¹⁰⁸⁻¹¹⁰⁾。ここでは異なる酸化状態を持つランタノイド、アクチノイドイオン、 Eu^{3+} 、 Th^{4+} 、 UO_2^{2+} 、 NpO_2^+ 、 Am^{3+} の溶媒抽出を行う。溶媒抽出実験を進めるにあたり、異なる化学構造を持つジアミドを合成し、それを用いてアクチノイドの溶媒抽出を行い、どのアクチノイドイオンがどのタイプのジアミドと強く錯形成するかを調べることも興味深いと思われる。溶媒抽出での実験データを評価し、溶媒抽出反応を明らかにする、有機溶媒の中でのアクチノイドイオンの存在状態を推定する、抽出反応に関する定数を算出するなどの基礎的な情報を得ること、より効率的にアクチノイドを抽出する条件、相互分離する条件などを明らかにすること、かつジアミドの種類による抽出特性の差について検討し、抽出剤として有効に働くジアミドの構造を予測することなどを本研究の目的とする。

そこで第2章では溶媒抽出の基礎情報を得るための考え方をまとめる。水相、有機相への金属イオンの分配比を使って抽出定数などの算出方法と抽出反応および有機相に存在する抽出錯体の推定方法を述べる。また20種の異なる構造を持つジアミドの合成を試みるが、これらジアミドの化学構造およびジアミドが金属イオンと錯形成した場合の想像される安定性についても触れる。

第3章ではジアミドを合成したときの実験方法、およびその結果について触れる。ジアミドの合成法はいくつか提案されているが、ここではアミンと酢酸を縮合剤の存在下での脱水反応を試みる。合成後のジアミドは反応容器中、混合物として存在するので、単離、精製する必要がある、シリカゲルカラム分離法、蒸留分離法、再結晶法を用いての精製を試みる。また、精製後のジアミドを同定した結果、収率などについても述べる。

第4章では、4種のジアミドあるいはTTAを単独の抽出剤として用いた場合の溶媒抽出について述べる^{111, 112)}。ジアミドは中性配位子なので水相のpHの依存性はないが、水相のイオン濃度および有機溶媒の種類による依存性を確認する。4種の

ジアミドについて化学構造の違いから、アクチノイドイオンに対する抽出能が明白に異なることについても触れる。一方、TTAは酸性抽出剤なので、その抽出特性に関してpH依存などを調べる。さらに金属イオンの分配比を使って、有機相に存在する金属イオンの抽出錯体種を推定する。

次にジアミドとTTAを併用する協同抽出について述べる^{113~116)}。すなわちジアミドを単独の抽出剤として用いると金属イオンの抽出が見られないが、TTAと併用すると抽出に関与することを確認する。その際、ジアミドのタイプの違いと協同抽出結果を比較する。分配比の解析により、有機相での金属イオンの錯体種の推定を行ない、それぞれアクチノイドイオンとジアミド、TTAの有機相中での存在状態および協同効果について調べる。どの化学形を示す錯体が最も高い協同効果を示し、アクチノイドイオンを有機相に抽出するのに効果的であるかを明らかにする。

協同抽出系において、異なる複数の抽出反応、抽出錯体の存在する条件がある。その条件を明らかにし、抽出反応の基礎的な情報を取得する。それぞれ複数の錯体の存在割合を実験条件に対して計算で求め、フラクション図を作成する。本法の妥当性を評価するため、計算結果と実測値の比較する。

今回の実験データからアクチノイド元素の相互分離に有効な条件を選び出し、その条件下におけるEu, Th, U, Np, Amの分配比、抽出百分率を算出して確認する。最終的に応用場面を考慮して相互分離スキームの確立へ発展させる。

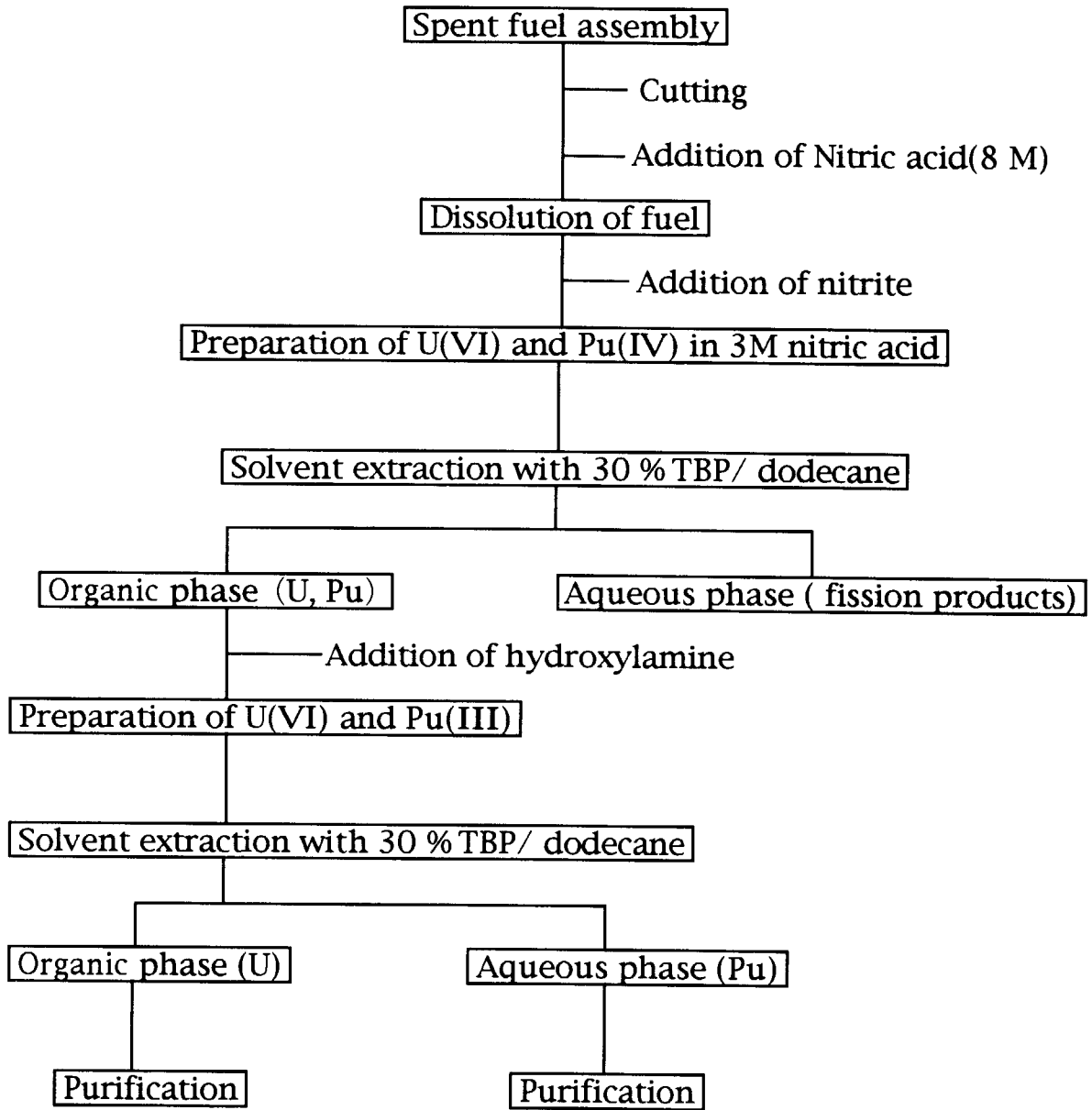
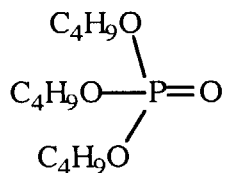
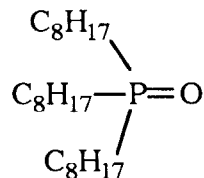


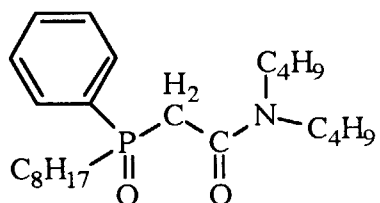
Fig. 1 Schematic diagram of PUREX process



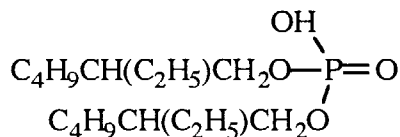
tributyl phosphate (TBP)



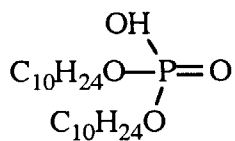
trioctylphosphine oxide (TOPO)



octyl(phenyl)-N,N-diisobutyl-
carbamoylmethylphosphine
oxide (CMPO)

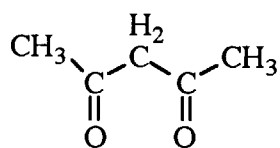


di-2-ethylhexylphosphoric acid
(HDEHP)

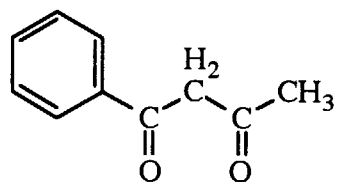


di-isodecylphosphoric acid
(DIDPA)

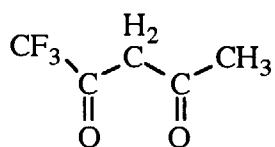
Fig. 2 Structures of TBP, TOPO, CMPO, HDEHP and DIDPA



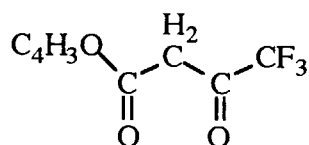
acetylacetone



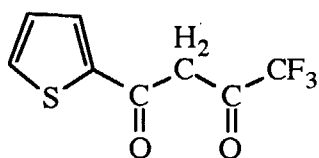
benzoylacetone



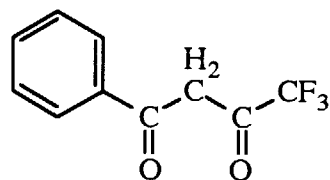
trifluoroacetylacetone



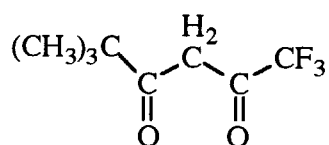
2-furoyltrifluoroacetone



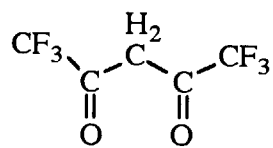
2-thenoyltrifluoroacetone



benzoyltrifluoroacetone

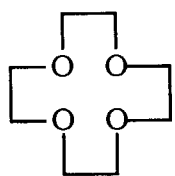


pivaloyltrifluoroacetone

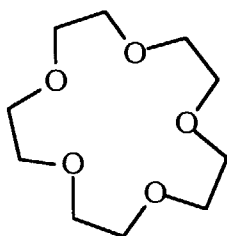


hexafluoroacetylacetone

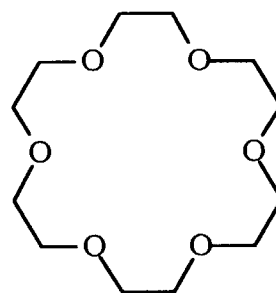
Fig. 3 Structures of typical β -diketones⁷⁶⁾



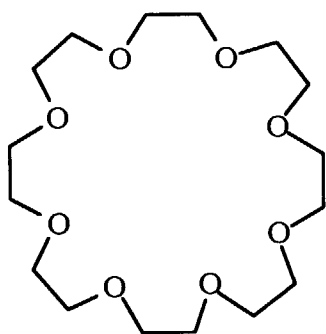
12-crown-4



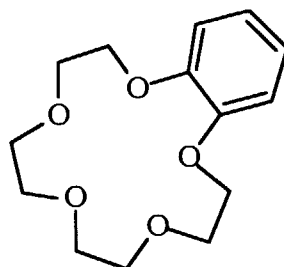
15-crown-5



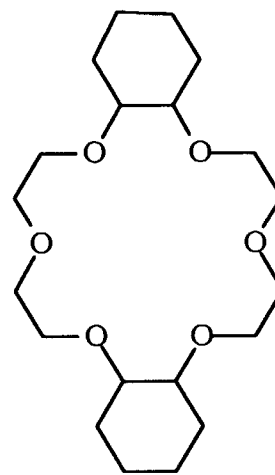
18-crown-6



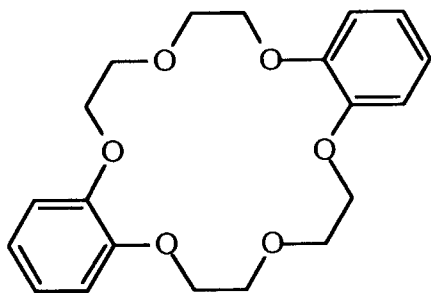
24-crown-8



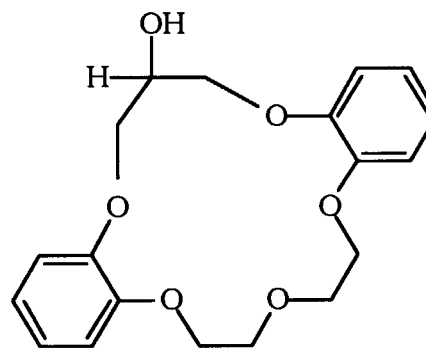
benzo-15-crown-5



dicyclohexyl-18-crown-6

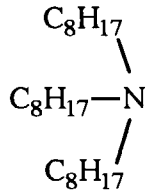


dibenzo-18-crown-6

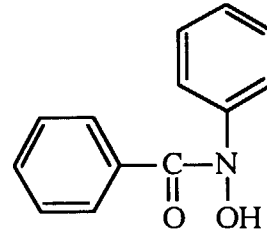


dibenzo-16-crown-5-carboxylic acid

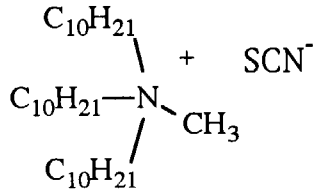
Fig. 4 Structures of crown ethers used for solvent extraction of metals^{82, 86)}



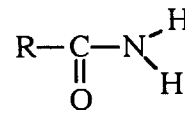
trioctylamine (TOA)



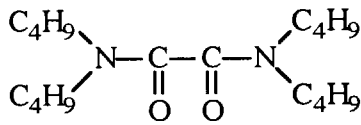
benzoil-phenyl hydroxylamine
(HBPHA)



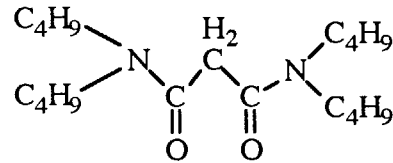
tricaprilmethylammonium
thiocyanate (Aliquat-336)



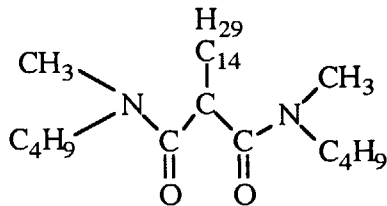
alkyl amide



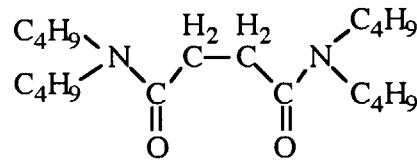
N,N'-tetrabutyl oxalamide



N,N'-tetrabutyl malonamide

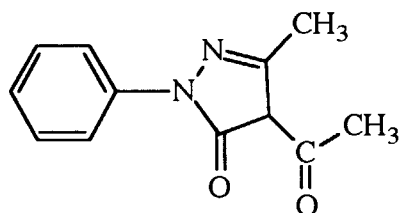


N,N'-dimethyl-N,N'-dibutyl
tetradecylmalonamide

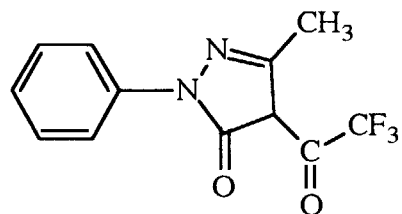


N,N'-tetrabutyl succinamide

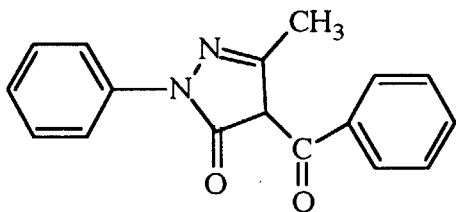
Fig. 5 Structures of amines^{87,91,92)} and diamides^{93,94,98)} employed for solvent extraction of metals



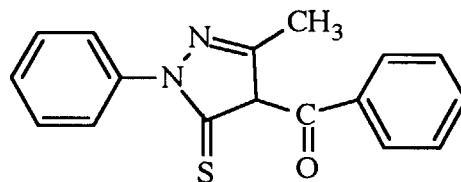
1-phenyl-3-methyl-4-acetyl
-pyrazolone-5 (HPMAP)



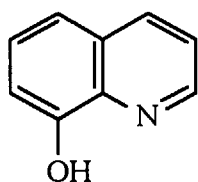
1-phenyl-3-methyl-4-trifluor-
acetyl-pyrazolone-5 (HPMTFAP)



1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl
-pyrazolone-5 (HPMBP)



1-phenyl-3-methyl-4-
benzoylpyrazol-5-thione



8-quinolinol (oxine)

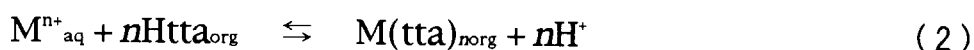
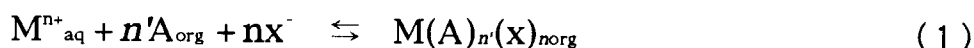
Fig. 6 Structures of pyrazolones and oxine

2. 原理

2. 1 溶媒抽出の原理と抽出錯体種の推定法

ランタノイド、アクチノイド元素は比較的高い配位数を持つ。例えばユウロピウム、アメリシウム、トリウムが8または9配位、ウラン、ネプツニウムは4～6配位と言われている。低い配位数を持つ例を挙げると、銀、金が2配位、ほう素、アルミニウムが3配位、多くのIII族、IV族の元素が4及び6配位錯体を示す。またランタノイド、アクチノイド元素以外ではIVa, Va, VIa族のジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、タングステン等が8配位以上の錯体を作ると報告されている^{3,2)}。

一種類の抽出剤を用いてイオンを抽出した時の抽出反応を次に示す。式(1)には中性抽出剤の反応を、式(2)には酸性抽出剤、代表としてβジケトン的一种であるTTA(水素解離性のあることを表現するため、式、図中にはHttaとして記載する)、を用いた場合の反応を示した。



式(1)は中性配位子を用いてのイオン対抽出反応であり、例として中性配位子はジアミド、A、であり、対陰イオン(x⁻)はイオン強度をそろえるために溶解したClO₄⁻またはpHの緩衝に用いたClCH₂COO⁻である。この反応式内に水素イオンの関与はなく、pH依存性はないことが想像される。一方、式(2)中のTTAは酸性抽出剤であり、エノール型のOH基がプロトンを解離し、陰イオンとして金属イオンと錯形成する。この場合抽出反応にH⁺が関わっており、その挙動にpH依存性が見られる。式(1)、(2)の水相、有機相間の平衡を図7に示した。図中の平衡、a, a', e, e'、は2相間の分配平衡であり、TTAは水相においてH⁺とTTA⁻に解離する(b'過程)。抽出剤と金属イオンが水相内で反応(b, c, c'過程)し、d, d'過程を経

て金属錯体として有機相に移行する。

式(1)、(2)の抽出定数をそれぞれ K_{ex1} 、 K_{ex2} とすると、これらは次の計算によって求められる、

$$K_{ex1} = [M(A)_{n'}(X)_n]_{org} / [M^{n+}]_{aq} [A]_{org}^{n'} [X^-]^n \quad (3)$$

$$K_{ex2} = [M(tta)_n]_{org} [H^+]^n / [M^{n+}]_{aq} [Htta]_{org}^n \quad (4)$$

ここで、 $[M(A)_{n'}(X)_n]_{org}$ 、 $[M(tta)_n]_{org}$ は有機相中の金属イオン濃度、 $[M^{n+}]_{aq}$ は水相中の金属イオン濃度、 $[A]_{org}$ 、 $[Htta]_{org}$ は有機相中の試薬濃度、 $[X^-]$ は水相中の陰イオン濃度、 $[H^+]$ は水相の水素イオン濃度である。

金属イオンの水相と有機相間の分配比、 D_{M1} 、 D_{M2} 、は両相の金属イオン濃度の比であり、次のように表わされる。

$$D_{M1} = [M(A)_{n'}(X)_{norg}] / [M^{n+}]_{aq} \quad (5)$$

$$D_{M2} = [M(tta)_{norg}] / [M^{n+}]_{aq} \quad (6)$$

式(5)を式(3)に、式(6)を式(4)に代入し、式(7)と(8)が与えられる。

$$K_{ex1} = D_{M1} / [A]_{org}^{n'} [X^-]^n \quad (7)$$

$$K_{ex2} = D_{M2} [H^+]^n / [Htta]_{org}^n \quad (8)$$

両辺を対数で表わし、整理すると次の式が得られる。

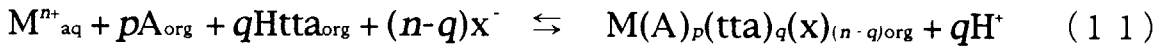
$$\log D_{M1} = \log K_{ex1} + n' \log [A]_{org} + n \log [X^-] \quad (9)$$

$$\log D_{M2} = \log K_{ex2} + n \log [Htta]_{org} + npH \quad (10)$$

このようにして、抽出定数、試薬濃度、pH、陰イオン濃度と $\log D_M$ との関係式を得ることができる。

一方、アクチノイドイオンの様なより高い配位数を持つイオンの抽出には中性の抽出剤と酸性抽出剤を併用する協同抽出が有効と考えられる。詳細は後に示すが、協同抽出により生成する金属錯体はその電荷が打ち消され、かつより多くの抽出剤が結合するので有機相に移行しやすい化学構造となる。協同抽出の場合の抽出反応

は次のように書き表すことができる。



陰イオン性のTTAは2座配位、今回用いたジアミドは2又は3座配位との報告がある^{111, 114)}。仮におのおのイオンが有機溶媒中に抽出されるときに水分子を有さないとする、ユウロピウム、アメリシウム、トリウムの場合、式(11)中の p と q の和はおのおの配位数から逆算して3又は4と、ウラン、ネプツニウムの場合は2又は3と推測できる。しかしながら、実際にアクチノイドイオンは水分子を配位しながら抽出されたり、配位数が変動したりするため、これらの数字は参考程度である。また、有機相に抽出されやすい条件として、抽出錯体の電荷が0であるのが理想なので、それら陽イオンの価数だけ-1価イオンのTTA⁻が抽出反応に関与することになる。しかしながらこれにも例外的な報告が幾つかある^{110, 113~114)}。

式(11)の抽出定数を $K_{p,q}$ とすると、これは次式で表わされる。

$$K_{p,q} = [M(A)_p(tta)_q(x)_{(n-q)org}] [H^+]^q_{aq} / [M^{n+}]_{aq} [A]_{org}^p [Htta]_{org}^q [x^-]^{n-q} \quad (12)$$

アクチノイドイオンの水相と有機相の分配比、 $D_{p,q}$ 、は次のように表わされる。

$$D_{p,q} = [M(A)_p(tta)_q(x)_{(n-q)org}] / [M^{n+}]_{aq} \quad (13)$$

式(13)を式(12)式に代入すると、式(14)が得られる。

$$K_{p,q} = D_{p,q} [H^+]^q_{aq} / [A]_{org}^p [Htta]_{org}^q [x^-]^{n-q} \quad (14)$$

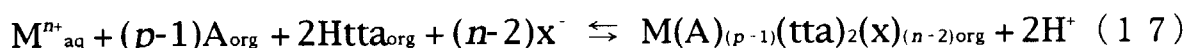
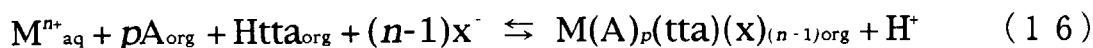
両辺を対数で表わし、整理すると次の式を得る。

$$\log D_{p,q} = \log K_{p,q} + p \log [A]_{org} + q \log [Htta]_{org} + q \text{pH} + (n-q) \log [x^-] \quad (15)$$

式(15)は $\log D$ と試薬濃度、pH、陰イオン濃度との関係を示したものである。この式を用いて次のように解析を試みる。仮に[TTA]濃度、pH、イオン強度を一定にし、ジアミド濃度を変数としたとき、式(15)中の $\log D_{p,q}$ と $\log [A]_{org}$ 以外の項目は定数となる。このため縦軸を $\log D$ 、横軸を $\log [A]$ の関係図中に得られる直線の傾きは抽出反応式(11)中のジアミド(A)反応分子数、 p 、に相当し、また y 切片から $\log K_{p,q}$ を計算にて求めることができる。ジアミド濃度、pH、イオン強度

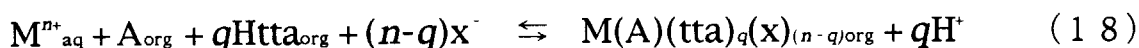
を一定として、TTA 濃度を変数としたときには $\log D$ vs. $\log [\text{TTA}]$ の図中に得られる直線の傾きは反応式 (11) 中の TTA 分子数、 q 、を、またジアミド濃度、TTA 濃度、イオン強度を一定として、 $\log D$ に対して変数を pH とすれば、図中の直線の傾きは反応式 (11) 中の水素分子数、 q 、を示唆する。同様に陰イオンの効果を調べるため、 x^- 濃度と $\log D$ の関係を求めその結果から $(n-q)$ の値やさらに抽出反応に関与するイオンの種類まで推測することができる。このようにして、溶媒抽出実験から得られる情報で抽出反応、抽出錯体種等の基礎的な情報を導き出すことができる。ここでは、2種の抽出剤を使った協同抽出系での原理を説明したが、抽出剤を単独で使用した場合は式 (9)、(10) を用いて同様に計算することができる。

協同抽出系において、抽出反応が複数で抽出錯体種が数種類ある場合は次のように考えた。それぞれの抽出反応を次のように定義した。



.

.



ここで前述したように、ユウロピウム、アメリシウム、トリウムを TTA, ジアミドで抽出する場合、 $p+q=3$ または 4、ウラン、ネプツニウムの場合は $p+q=2$ または 3 を基準として考えることができる。反応 (16) (17) および (18) の平衡定数をそれぞれ $K_{p,1}$, $K_{p-1,2}$, \dots , $K_{1,q}$ とした。すべての錯体が共存状態にあるとき、これら全体の分配比、 D_T は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} D_T &= D_{p,1} + D_{p-1,2} + \dots + D_{1,q} \\ &= \left([M(A)_p(tta)(x)_{(n-1)}]_{\text{org}} + [M(A)_{(p-1)}(tta)_2(x)_{(n-2)}]_{\text{org}} + \dots \right. \\ &\quad \left. + [M(A)(tta)_q(x)_{(n-q)}]_{\text{org}} \right) / [M^{3+}]_{\text{aq}} \end{aligned}$$

$$= K_{p,1}[A]_{org}^p[Htta]_{org}[x]^{n-1}/[H^+] + K_{p-1,2}[A]_{org}^{p-1}[Htta]_{org}^2[x]^{n-2}/[H^+]^2 + \dots \\ + K_{1,q}[A]_{org}[Htta]_{org}^q[x]^{n-q}/[H^+]^q \quad (19)$$

実測した金属イオンの分配比から、それぞれの平衡定数、 $K_{p,1}$ 、 $K_{p-1,2}$ 、 $K_{1,q}$ 、を算出し、単一の抽出錯体の分配比、 $D_{p,1}$ 、 $D_{p-1,2}$ 、 \dots 、 $D_{1,q}$ を得ることが可能となる。また $D_{p,1} + D_{p-1,2} + \dots + D_{1,q} = D_T$ であるので、これを計算によって求めることができる。一方、実験で得られる分配比はそのまま D_T 値を示すので、計算値と実測値を照らし合わせることも可能である。複数の抽出錯体が存在する場合、全体に対する目的の抽出錯体の割合は、 $D_{p,q}/D_T$ で定義する。すべての抽出錯体に対し、 $D_{p,q}/D_T$ を求め、結果を実験条件に対してプロットすることから、抽出錯体の存在割合のフラクション図を作成できる。

2. 2 抽出剤の配位特性

金属イオンの抽出剤には、TBP, TOPO, TOA等原子力分野でも有名な単座配位子、 β ジケトン類、オキシンの抽出剤を代表とする2座配位子、あるいはイミノ二酢酸、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)などの3座以上の配位子も精力的に開発されている。また、クラウンエーテルも多座配位子として働くことされ、それらを用いる溶媒抽出研究が活発に進んでいる。TBP, TOPO, TOA、クラウンエーテル類は中性の抽出剤として働き、金属イオンは陰イオンを伴うイオン対として抽出される。一方 β ジケトン類は陰イオン性であり、錯形成する場合1価のマイナスイオンとして働き、キレート環を作りながら金属イオンと結合する。この場合、6員環を形成する。イミノ二酢酸は2価のマイナスイオンとして働き、2つの5員環を作る3座配位子となる。またEDTAは4価のマイナスイオンとなり、5つの5員環を作る6座配位子として金属イオンと錯形成する。

キレート環は一般に5員環、6員環が安定であるとされる。これは有機化学の炭素-水素の結合角から考察できる。C-Hの単結合の場合、立体的におよそ110°の角度を持ち、またC=Oの2重結合の場合、それは平面的に120°の角度を有する。正5

角形を作る場合、その1つの角度は 108° であり、正六角形の場合は 120° であることから、すべて単結合の金属キレート環を作る際には5員環がより安定で、2重結合を持つ場合は6員環を作るのがより安定と考えられている¹¹⁷⁾。5、6員環以外のキレート環としては、キサントゲン酸、またはジエチルジチオカルバミン酸などによる4員環¹¹⁸⁾、あるいはこはく酸などによる7員環もある¹¹⁹⁾。

ジアミドはアミド基の2つの酸素がルイス塩基として働き、キレート環を形成する2座配位の抽出剤となることが予想される。本研究で溶媒抽出に用いた有機抽出試薬の化学構造を図8に示す。図中には前述のTTAおよびN,N'-ジメチル-N,N'-ジヘキシル-3-オキサペンタンジアミド(DMDHOPDA)、N,N'-ジヘキシル-3-オキサペンタンジアミド(DHOPDA)、N,N'-ジメチル-N,N'-ジヘキシル-3-チオペンタンジアミド(DMDHTPDA)、N,N'-ジヘキシル-3-チオペンタンジアミド(DHTPDA)である。これらのジアミドはアミドとアミドを繋ぐ炭素鎖の中にエーテル位の酸素、またはイオウ元素を導入した構造を持ち、これらのエーテル酸素、イオウもドナーとして働き、3座配位子として機能することも十分に考えられる。DMDHOPDAによる可能な金属イオンとの錯形成を図9にまとめた。図中に3タイプの錯形成の様式を示している。(a)は2つのアミド基の酸素が金属イオンと配位結合し8員環を形成するもの、(b)は1つのアミド基の酸素とエーテル位の酸素が金属イオンとの結合に関与し5員環を形成するもの、(c)は2つのアミド基の酸素と1つのエーテル位の酸素が金属イオンと結合し2つの5員環を形成するものである。(a)、(b)は2座配位、(c)は3座配位子として働くものである。またこれまでに合成を試みたジアミドを図10に列挙している。図10中のジアミドは金属イオンと錯形成する際5員環(5、6)、6員環(7、8)、7員環(9、10、11、12、13、14)、8員環(15、16)、9員環(17)を形成する可能性のあるもの、ソフトドナーの窒素、イオウ等を化学構造内に含むもの(18、19、20)、3座以上の配位子として働く可能性のあるもの(18、19、20)などがある。これらのジアミドが立体的に配位座を持つユウロピウム、トリウ

ム、アメリシウムに対して、または平面的に配位座を持つウラン、ネプツニウムに対してどのような錯形成、立体構造を示すのか、さらにその安定性を解明することは興味深い。

多くの異なる構造を持つジアミドを用いて、アクチノイド元素を溶媒抽出することで、どの環構造がどのアクチノイドイオンに有効であるかが理解されてくるようになり、分別抽出、相互分離などの研究が発展すると思われる。TTAを併用する協同抽出においては抽出率の飛躍的な増加が見込まれるので、より低い試薬濃度で抽出可能となる。また、TTAとジアミドとの間で錯形成に関して複数の反応があることが報告されている^{110, 114)}。これらの反応を詳細に調べるためには、ジアミド、TTAともに強い錯形成能力を持つこと、金属イオンが高い配位数を持つことなどが条件となるが、関連する研究報告例は少なく、これからの研究テーマであるといえる。

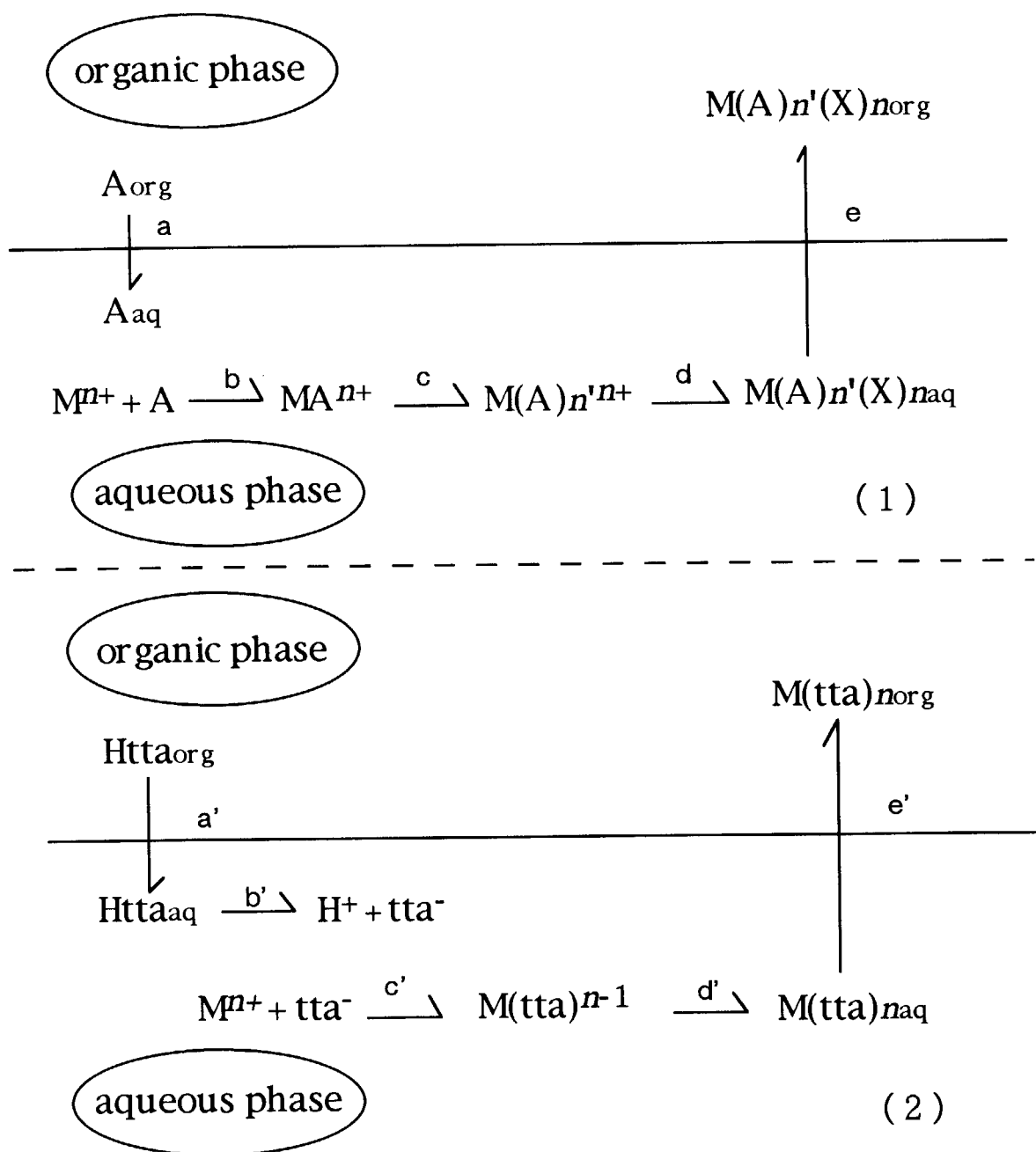
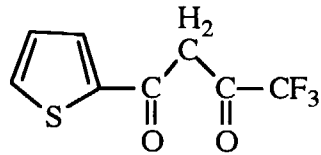
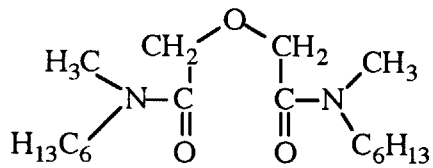


Fig. 7 Pathways of extraction reactions with neutral donor (1) and acidic extractant (2)

a, a': transfer of extractant to aqueous phase, b': dissociation of Htta, b, c, c', d, d': reactions of metal with extractant, e, e': transfer of metal-complex to organic phase.

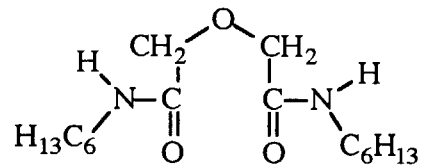


thenoyltrifluoroacetone (tta)



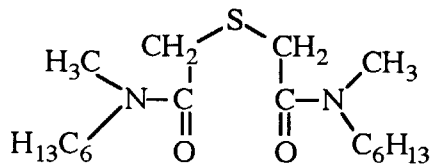
N,N'-dimethyl-N,N'-dihexyl-3-oxapentanediamide

DMDHOPDA (1)



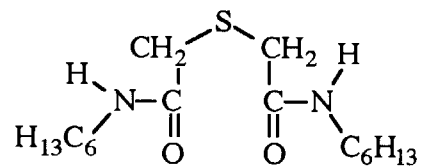
N,N'-dihexyl-3-oxapentanediamide

DHOPDA (2)



N,N'-dimethyl-N,N'-dihexyl-3-thiopentanediamide

DMDHTPDA (3)

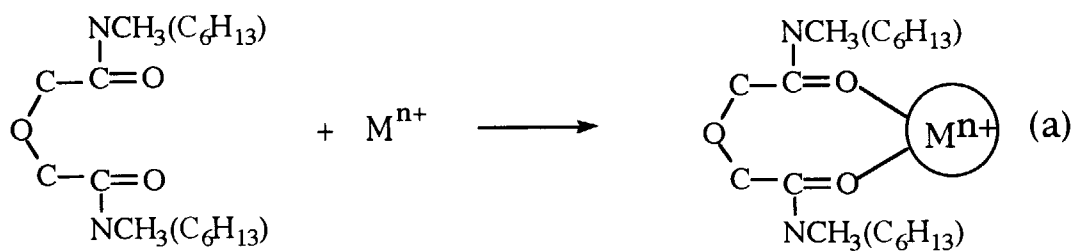


N,N'-dihexyl-3-thiopentanediamide

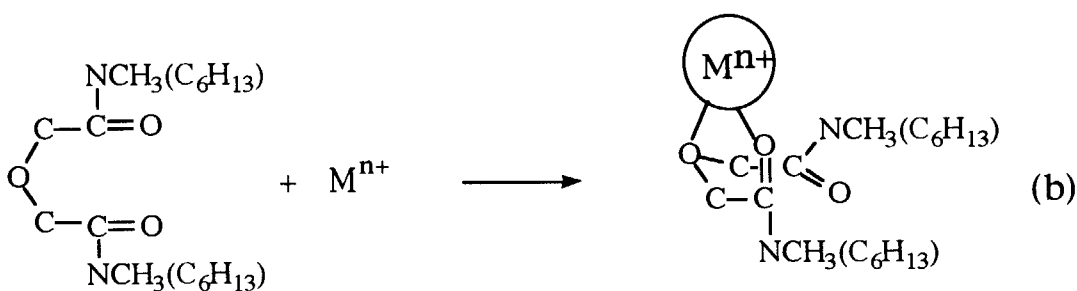
DHTPDA (4)

Fig. 8 Structures of 4 diamides and Htta used as extractant in this work

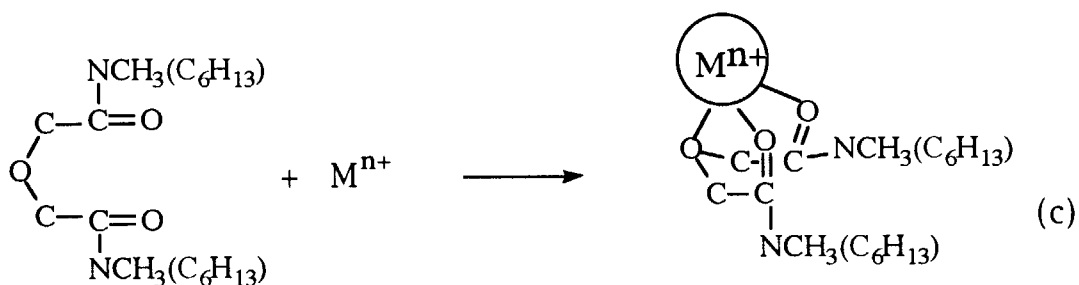
Diamides are expected to act as a multidentate ligand and to have soft donor effect in thio-diamide compounds



bidentate ligand



bidentate ligand



tridentate ligand

Fig. 9 Structures of bidentate and tridentate features of DMDHOPDA

Bidentate ligand formation of DMDHOPDA are shown in (a) and (b), and tridentate feature is in (c).

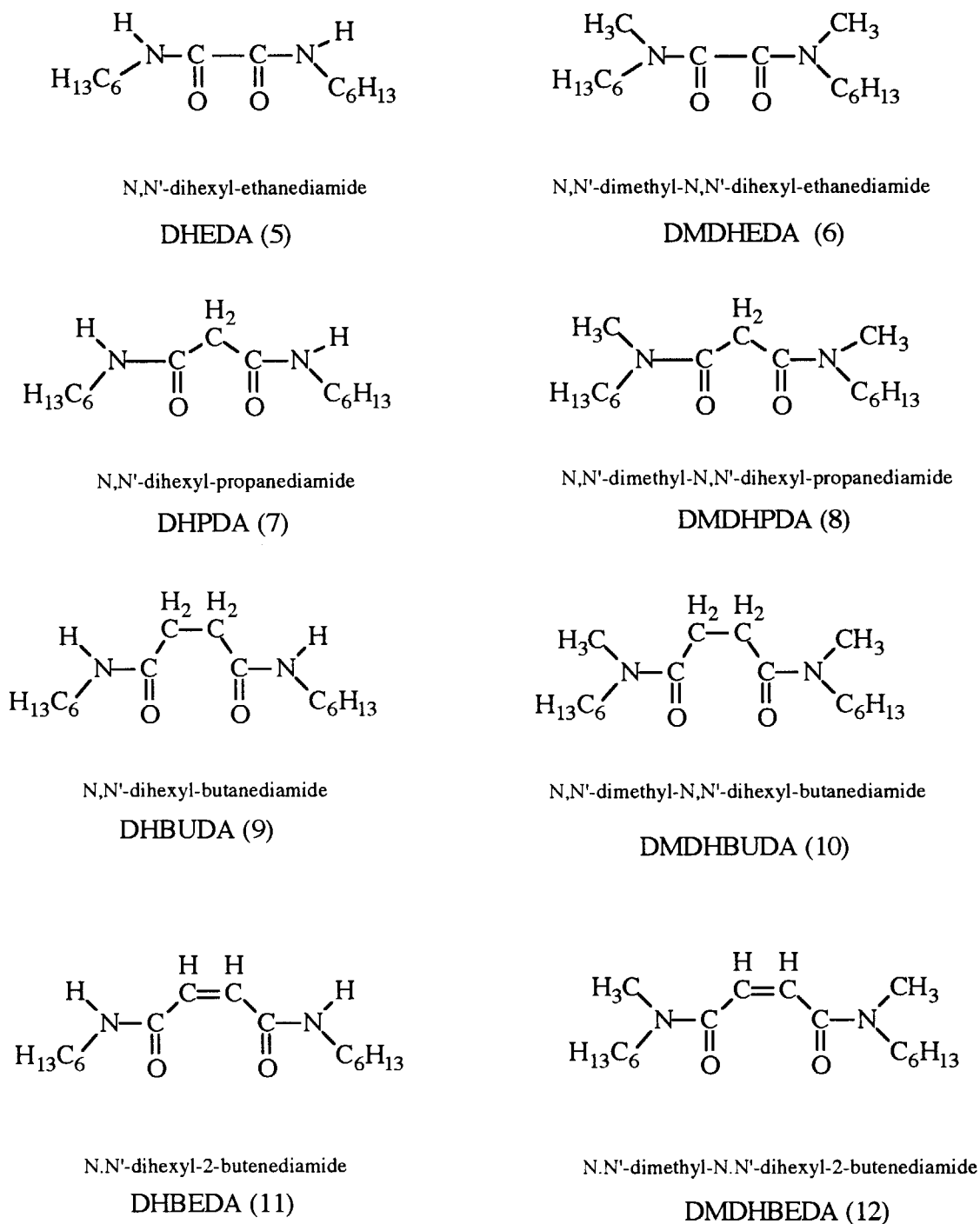
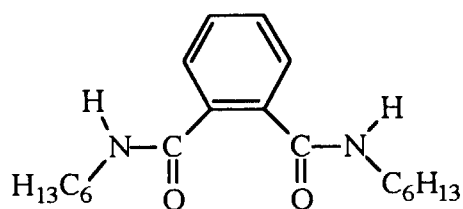
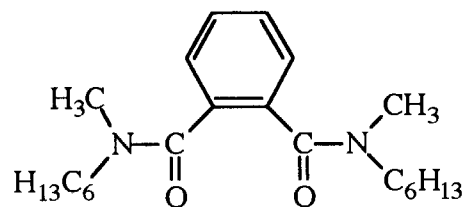


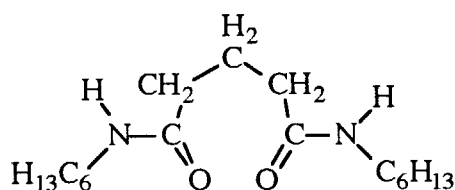
Fig. 10(a) Structures of 16 diamides examined in this work
It is expected that diamides, (5) and (6), make 5-membered ring, (7) and (8) make 6-membered ring, and (9)-(12) make 7-membered ring with metal ion.



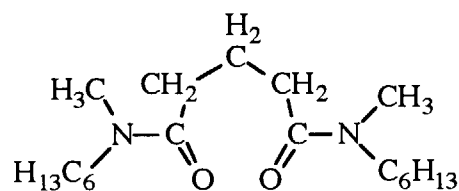
N,N'-dihexyl-1,2-benzdiamide
DHBZDA (13)



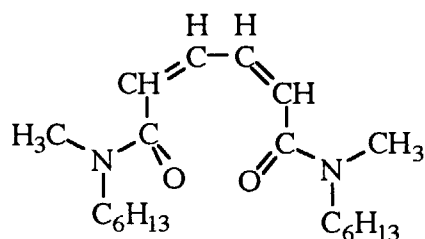
N,N'-dimethyl-N,N'-dihexyl-1,2-benzdiamide
DMDHBZDA (14)



N,N'-dihexyl-pentanediamide
DHPEDA (15)



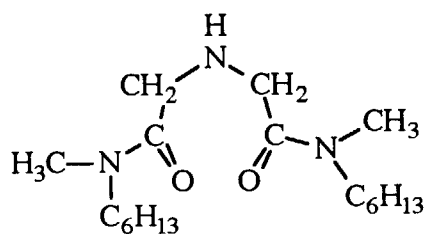
N,N'-dimethyl-N,N'-dihexyl-pentanediamide
DMDHPEDA (16)



N,N'-dimethyl-N,N'-dihexyl-2,4-hexadienediamide
DMDHHDEDA (17)

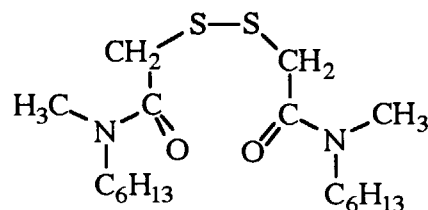
Fig. 10(b) Structures of 16 diamides examined in this work

It is expected that diamide, (13) and (14), make 7-membered ring, (15) and (16) make 8-membered ring, and (17) make 9-membered ring with metal ion.



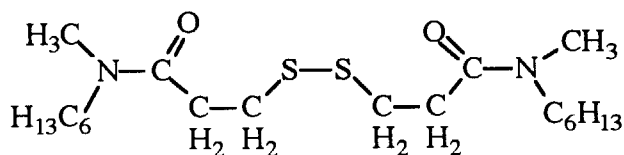
N,N'-dimethyl-N,N'-dihexyl-3-azapentanediamide

DMDHIPDA (18)



N,N'-dimethyl-N,N'-dihexyl-3,4-dithiahexanediamide

DMDHDTHTDA (19)



N,N'-dimethyl-N,N'-dihexyl-4,5-dithiaoctanediamide

DMDHDTODA (20)

Fig. 10(c) Structures of 16 diamides examined in this work

It is expected that diamides, (18)-(20), have soft donor effect and show the tridentate or tetradentate features.

3. ジアミドの合成

3. 1 はじめに

市販されているジアミドは構造が単純で水への溶解度の高いものが多く、抽出実験には不適當である。したがって、多様な構造を持つジアミドを用いて溶媒抽出研究を遂行するにあたり、実験に利用するジアミドの合成が必要となる。図8および図10に示したジアミドは市販品でなく、入手できる原料化合物を反応させることによって調製することにした。

ジアミド合成の初期試薬は通常、カルボン酸エステルとアミンを加熱して脱アルコールする方法、塩素化したカルボン酸とアミンを混ぜ、100～200℃で反応させる方法などがある。ここではアミンとカルボン酸を縮合剤を用いて脱水する方法を試みた。縮合剤にはジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) を用いた。この縮合剤は塩化物などの反応性のきわめて高い試薬を使用することなく、加熱などの必要のない条件で高い反応性を持ち、前の2つの方法より安全かつ簡便な合成が期待できる。DCCによるカルボン酸とアミンの反応例を図11に示す^{120, 121)}。合成目的である図8、10中のジアミドについて、初期試薬としてのカルボン酸、アミンは市販品にあり、入手は容易である。縮合反応が確実に進行すればこの方法で図中のジアミドはすべて合成可能である。

DCCを用いたカルボン酸とアミンの脱水反応でジアミドの合成を行った。目的物の単離、精製を行ったあと、NMR, IRシグナルによる有機物の同定を行った。また、それぞれの反応性を調べるために最終的な収率を求めた。

3. 2 実験

3. 2. 1 ジアミドの合成

今回抽出剤として用いる図8中の4種のジアミド合成の反応式を図12に示す。初期試薬は図中の無水ジグリコール酸、ジグリコール酸、チオジグリコール酸、メ

チルヘキシルアミン、ヘキシルアミンである。これら二酢酸とアミンを DCC を用いて縮合させるものである。図 10 中のその他のジアミドもこれと同様な反応を用いて合成を試みている。

図 12(a)中にある DMDHOPDA の合成方法であるが、その一例を示すとまず無水ジグリコール酸を約 20 mmol 秤り取り、塩化メチレン約 50 ml と混合する。その中にメチルヘキシルアミン約 20 mmol を徐々に加え、スターラーを用いて攪拌する。反応が進行すると塩化メチレン中に沈殿した無水ジグリコール酸が溶解し始める。そのまま 1 昼夜攪拌ののち、ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) 約 25 mmol を反応容器中に加え、その直後にメチルヘキシルアミン 20 mmol を加えて攪拌する。DCC を用いる縮合反応は反応が完了するまで長時間を要するので、そのまま攪拌を 1 週間続ける。

DHOPDA, DMDHTPDA, DHTPDA も DMDHOPDA とほぼ同じ方法で合成する。異なる点は、初期試薬がジグリコール酸、チオジグリコール酸であること、アミン類はメチルヘキシルアミンかヘキシルアミンを用いたこと、DCC を 2 度に分けて反応容器中に加えることである。なおこれらジアミドの合成法について、既存の方法を参考にした^{120~121)}。

3. 2. 2. ジアミドの精製

合成したジアミドは、反応容器中に未反応の初期試薬、縮合剤として働いた後の DCC、および副生成物などと共存する。したがってこれを精製、単離する必要がある。反応溶液は反応後の DCC が沈殿しているので溶液を冷却し、沈殿を十分に析出させてからろ過する。完全に沈殿しなかった場合、次の分離操作にこれらが妨害となりえる。沈殿物を分離し、ろ液を回収する。ろ液中のジアミドをそれぞれの性質に合わせて精製法を適用する。DMDHOPDA, DMDHTPDA に関してはシリカゲルカラム分離法、蒸留分離法を、DHOPDA, DHTPDA についてはそれらに併せて再結晶法を組み合わせて単離した。

シリカゲルカラム分離法では、直径約40 mm、高さ約150 mmになるようにシリカゲル (Wakogel G-200) を充填し、溶媒を延べ1000 ml程度流してカラムのコンディショニングを行う。なおカラムのコンディショニングの条件であるが、流速およそ100 ml/min (これより遅い場合はポンプを用いて、カラムに圧をかけて流速を早めた)、用いた溶媒は主としてヘキサンと酢酸エチルの容積比が3:1程度のものであった。試料を溶解した溶液をカラムに流し込んだ後、目的のジアミドを適切に溶出するようにヘキサンと酢酸エチルの混合比を変えた有機溶媒を用い、カラムに流し展開させる。流出液はフラクションコレクターを用いて採取し、それぞれ薄層クロマトグラフィーによってジアミドの存在を確認する。目的のジアミドが確認されたフラクションのみを集める。ジアミドを含んだ溶媒をアスピレーターを用いて減圧し、水浴中50~60℃の条件でロータリーエバポレーターを使って溶媒を蒸発させる。容器中に薄い黄色を呈する透明で粘性のある液体が残留するが、これがDMDHOPDAである。DMDHTPDAもDMDHOPDAと同じ薄い黄色を示す液体であった。またDHOPDAは白色の固体、DHTPDAは黄色の固体であった。

回収したジアミドをさらに精製するため蒸留を行う。それぞれジアミドはおよそ 10^{-3} torrの条件下で230~250℃で蒸発してくるので、この温度での留分を回収する。DMDHOPDA, DMDHTPDAは常温、常圧で液体、DHOPDA, DHTPDAは固体であり、固体は再結晶法でさらに精製できる。DHOPDA, DHTPDAそれぞれで少量の酢酸エチルに溶解する。その後多量のシクロヘキサンを加えて、冷蔵庫にて保管する。生成した沈殿物をろ過し、回収する。回収したそれぞれのジアミドは乾燥デシケーター中で暗所にて保存した。

3. 2. 3. ジアミドの同定

ジアミドの同定法はNMR分光法、IR分光法、元素分析法などを用いて行った。精製したジアミドの純度はNMR分光法で不純物ピークが検出されなかったものについて、炭素の元素分析の実測値と理論値から算出した。

NMR分光法は Varian社製, UNITY+400 MHz スペクトロメーターを用いて重クロロホルム中で水素のスペクトルを観察した。IR分光法ではJASCO社製 FT-IR-8000 スペクトロメーターを用いて官能基の振動による光吸収スペクトルを調べた。また元素分析においては、炭素、水素、酸素、窒素、イオウなどの元素含量を燃焼後に酸化物にしてガスクロマトグラフで調べた。

3. 3 実験結果

3. 3. 1 DMDHOPDA, DHOPDA, DMDHTPDA, DHTPDAの NMR, IRシグナル

それぞれ得られたジアミドの NMRシグナルを図13から図16に示す。また、図中のピークの解析結果、およびスペクトル強度の結果をまとめて表1から表4に示す。表中の積分値は次のようにして算出した。およそ 0.85~0.9 ppmに現われるピークはジアミドのヘキシル基末端の CH_3 の水素の存在(量)を示している。このスペクトル強度を6.00として他のピークとの相対強度を計算で求め、Integral numberとして記した。表に、b、で定義したヘキシル基の C_6H_5 の水素の共鳴状態が複雑で、1.2~2.2 ppm付近にスペクトルが無秩序に分岐しているのがわかる。(*)をつけた水素($\text{N}-\text{CH}_3^*$, $\text{N}-\text{CH}_2^*(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$, $\text{O}-\text{CH}_2^*-\text{C}$)の同定はそれぞれシングレット、トリプレット、シングレットにスペクトルが分岐すること、0 ppmからシフトする程度、および積分値を用いて推測することで行った。それぞれの積分値はジアミドが左右対称であるため、結合する水素原子の数の2倍を示す。またわずかの共鳴状態の違いから、図中それぞれ対称で同じとなるべきピーク位置にずれがある場合も観察される。これらの図からは2.2 ppmの H_2O 由来のピーク以外の不純物ピークは確認されていない。

過去に報告されるデータ^{1,2,2)}に従ってIRスペクトルの同定を行った。図17から図20までのIRスペクトル図で 3300 cm^{-1} 付近にN-Hの伸縮振動、 3000 cm^{-1} 付近にC-Hの伸縮振動、 $1600\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 付近にC=Oの伸縮振動、 1400 cm^{-1} 付近に CH_3 の変角振動、 1100 cm^{-1} 付近にC-Nの伸縮振動、同じく 1100 cm^{-1} 付近にC-O-

Cの対称伸縮振動スペクトルなどが見られる。

3. 3. 2 合成したジアミドの回収率

表5に図8および図10中のジアミドの通し番号、元素分析結果、および回収率を示す。なお元素分析の結果と理論値の差はいずれも7%未満であった。またDMDHOPDAの合成において副生成物が確認され、それは反応途中で生成されるアミド系化合物の転移生成物であることがNMR測定によって確認された。副生成物の予想される生成反応を図21に示す。

収率の高かった(1)、(9)～(16)ははじめに無水二酢酸(無水ジグリコール酸、無水こはく酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水グルタル酸など)を用いたものである。無水物を用いることによって縮合剤(DCC)が半分量ですみ、合成後の単離、精製も容易になる。したがって、ジアミド合成には可能な限り無水物を用いるべきであることがわかった。収率の低い(5)(6)(7)(8)については過去に類似のジアミドを合成した報告^{93, 124)}に従うのが適当であり、合成できなかった(11)、(17)、(18)については別の方法を適用すべきであることがわかった。

3. 4 まとめ

初期試薬に二酢酸とアミンを用い、DCCを縮合剤に用いて20種類のジアミドの合成を試み、そのうち17種類を合成することができた。その収率は高い場合は、70%以上に達した。また収率の低いジアミドについてはこれ以外の合成法を試みる必要があると思われる。元素分析結果と理論値の差はほぼ0から最大7%であり、単離、精製操作も良好であった。これらのことから本法がジアミドの合成法として簡易、安全かつ有効であることが確認された。また、得られたジアミドの融点、沸点、水への溶解度などの物理的性質を評価することも今後の研究において重要であると理解された。

Table 1 Integral numbers of DMDHOPDA

ppm	Integral number	Resonant ^1H	Peak
0.85	6.00	$-\text{CH}_2(\text{C}_4\text{H}_8)\text{CH}_3^*$	a
1.2-1.6	16.85	$-\text{CH}_2(\text{C}_4\text{H}_8^*)\text{CH}_3$	b
2.9	6.64	$\text{N}-\text{CH}_3^*$	c
3.2-3.3	4.27	$\text{N}-\text{CH}_2^*(\text{C}_4\text{H}_8)\text{CH}_3$	d
4.3	4.15	$\text{O}-\text{CH}_2^*-\text{C}$	e

Table 2 Integral numbers of DHOPDA

ppm	Integral number	Resonant ^1H	Peak
0.88	6.00	$-\text{CH}_2(\text{C}_4\text{H}_8)\text{CH}_3^*$	a
1.2-1.8	20.31	$-\text{CH}_2(\text{C}_4\text{H}_8^*)\text{CH}_3$	b
2.2	0.33	from H_2O	c
3.3	4.00	$\text{N}-\text{CH}_2^*(\text{C}_4\text{H}_8)\text{CH}_3$	d
4.0	4.18	$\text{O}-\text{CH}_2^*-\text{C}$	e
6.5	1.74	$\text{N}-\text{H}^*$	f

Table 3 Integral numbers of DMDHTPDA

ppm	Integral number	Resonant ^1H	Peak
0.87	6.00	$-\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3^*$	a
1.2-1.7	19.8	$-\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5^*)\text{CH}_3$	b
2.8-3.1	6.02	$\text{N}-\text{CH}_3^*$	c
3.3	4.51	$\text{N}-\text{CH}_2^*-\text{C}_6\text{H}_5$	d
3.5	3.96	$\text{S}-\text{CH}_2^*-\text{C}$	e

Table 4 Integral numbers of DHTPDA

ppm	Integral number	Resonant ^1H	Peak
0.89	6.00	$-\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3^*$	a
1.2-2.2	19.56	$-\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5^*)\text{CH}_3$	b
3.2-3.4	7.98	$\text{N}-\text{CH}_2^*(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$	c
		$\text{O}-\text{CH}_2^*-\text{C}$	
7.2	0.99	$\text{N}-\text{H}^*$	d

Table 5 Elemental analysis and yield of diamide synthesized with these experiments

No. of diamide	<u>Elemental analysis</u>	<u>Theoretical value</u>	Yield, %
	C : H : N	C : H : N	
(1)	(Carbon content = 0.658,	0.639)	72
(2)	no measurement		18
(3)	5.96 : 1 : 0.765	5.98 : 1 : 0.771	43
(4)	no measurement		28
(5)	5.8 : 1 : 0.911	5.96 : 1 : 0.99	21
(6)	no measurement		14
(7)	6.01 : 1 : 0.974	5.95 : 1 : 0.929	8
(8)	no measurement		4
(9)	5.64 : 1 : 0.829	5.98 : 1 : 0.876	48
(10)	5.79 : 1 : 0.712	5.96 : 1 : 0.772	77
(11)	no synthesis		-
(12)	6.15 : 1 : 0.786	6.31 : 1 : 0.817	62
(13)	7.3 : 1 : 0.833	7.44 : 1 : 0.866	53
(14)	7.18 : 1 : 0.768	7.28 : 1 : 0.772	70
(15)	5.87 : 1 : 0.783	5.95 : 1 : 0.817	61
(16)	5.84 : 1 : 0.695	5.96 : 1 : 0.731	72
(17)	no synthesis		-
(18)	no synthesis		-
(19)	no measurement		11
(20)	5.75 : 1 : 0.658	5.96 : 1 : 0.695	47

Higher recoveries were obtained when dicarboic anhydrides and amines were employed for the initial materials.

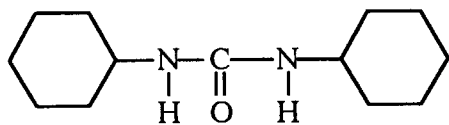
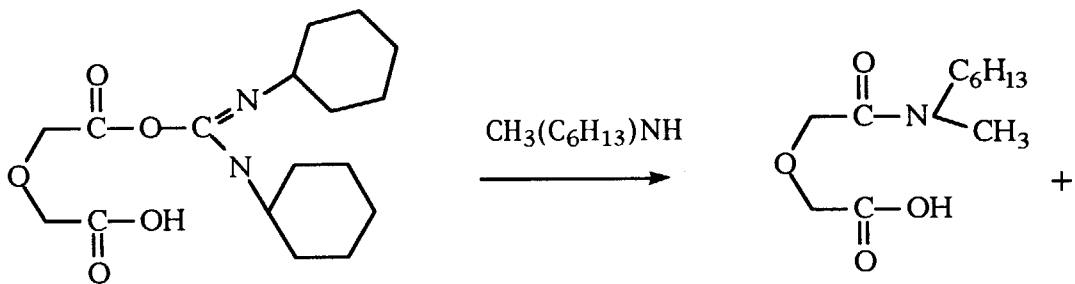
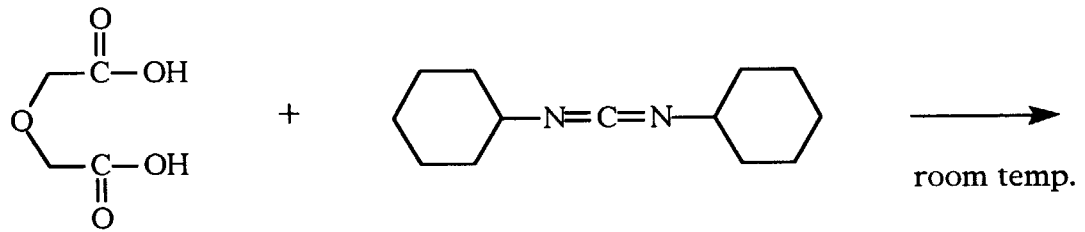
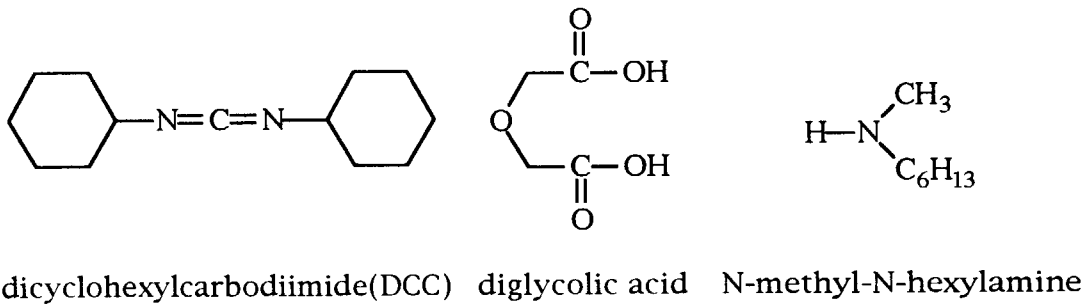


Fig. 11 Reaction of DCC with amine and carboxylic acid

In the presence of DCC, the diglycolic acid can react with N-methyl-N-hexylamine to produce diamide under room temperature and air.

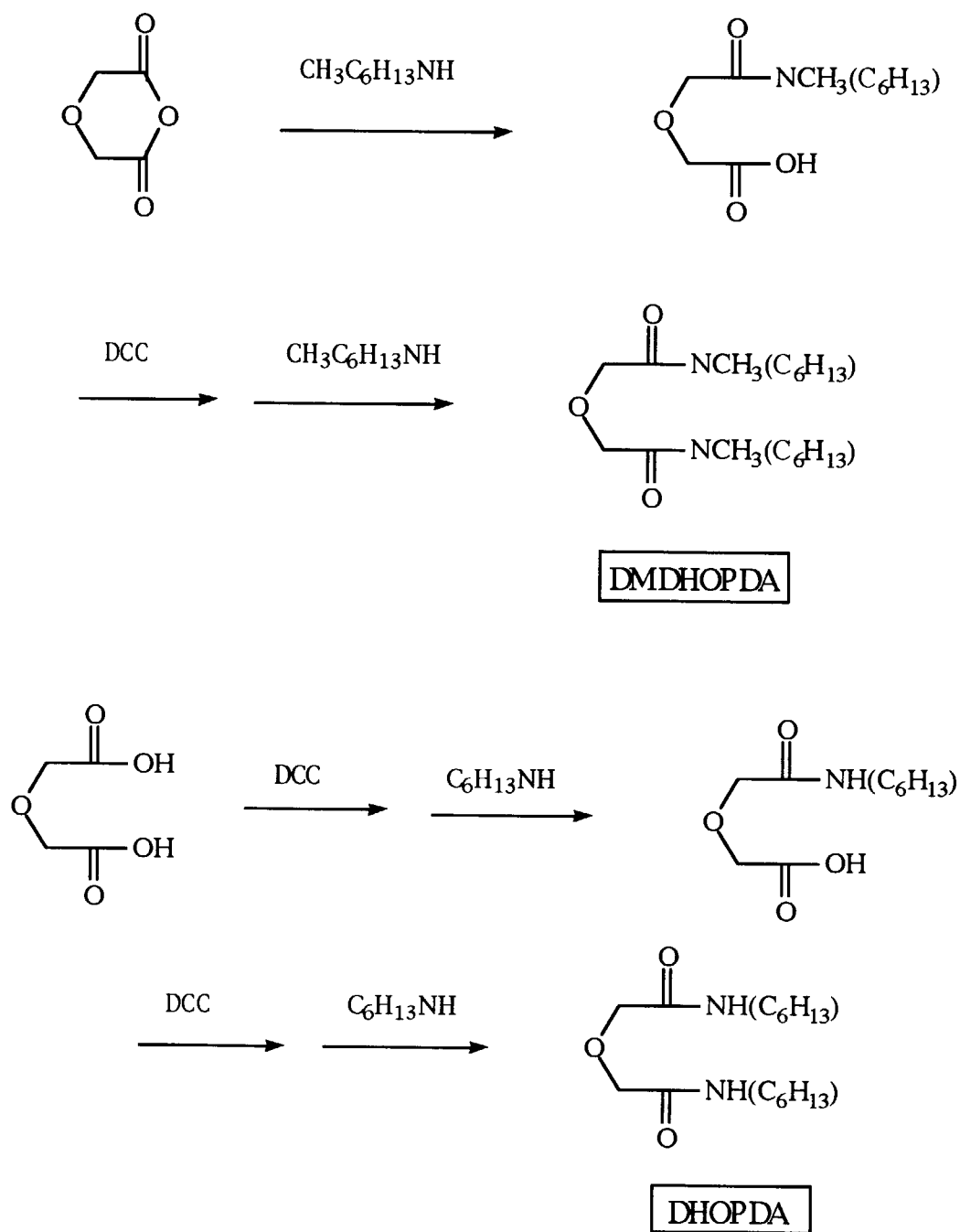
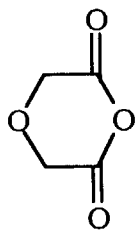
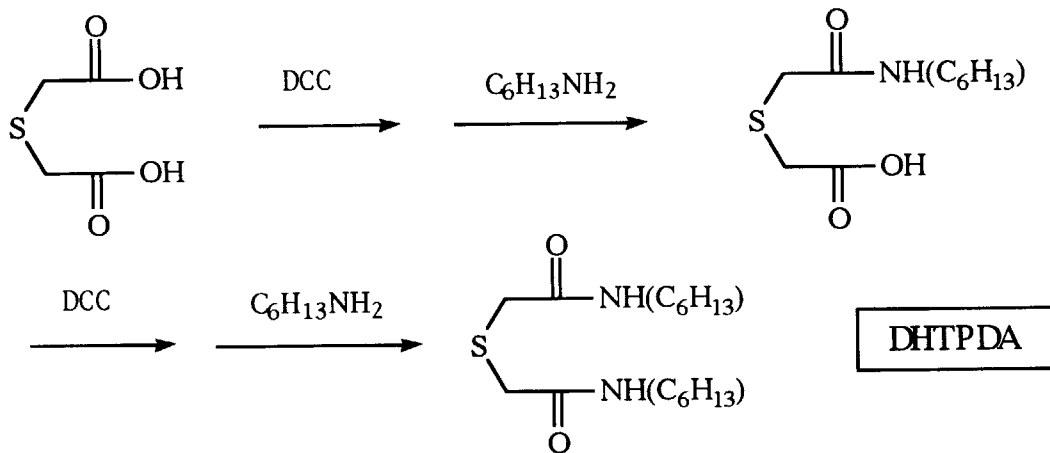
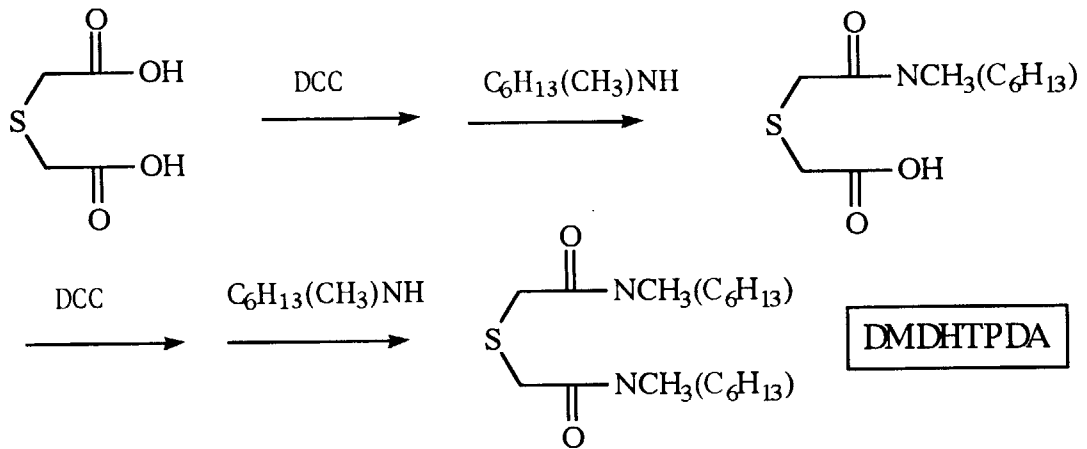
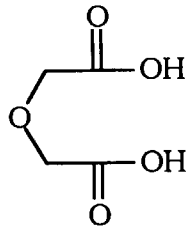


Fig. 12(a) Synthetic reactions of DMDHOPDA and DHOPDA

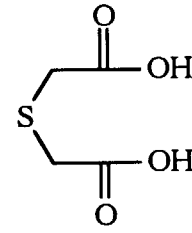
An example of the synthesis of DMDHOPDA is: diglycolic anhydride (20 mmol) is added to N-methyl-N-hexylamine (20 mmol) in CH_2Cl_2 (50 ml) and stirred for 1 day, then DCC (25 mmol) and N-methyl-N-hexylamine (20 mmol) are introduced into the reactant and stirred for 7 days.



diglycolic anhydride



diglycolic acid



thiodiglycolic acid

DCC

dicyclohexylcarbodiimide

$\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{CH}_3)\text{NH}$

N-methyl-N-hexylamine

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$

hexylamine

Fig. 12(b) Synthetic reactions of DMDHTPDA and DHTPDA

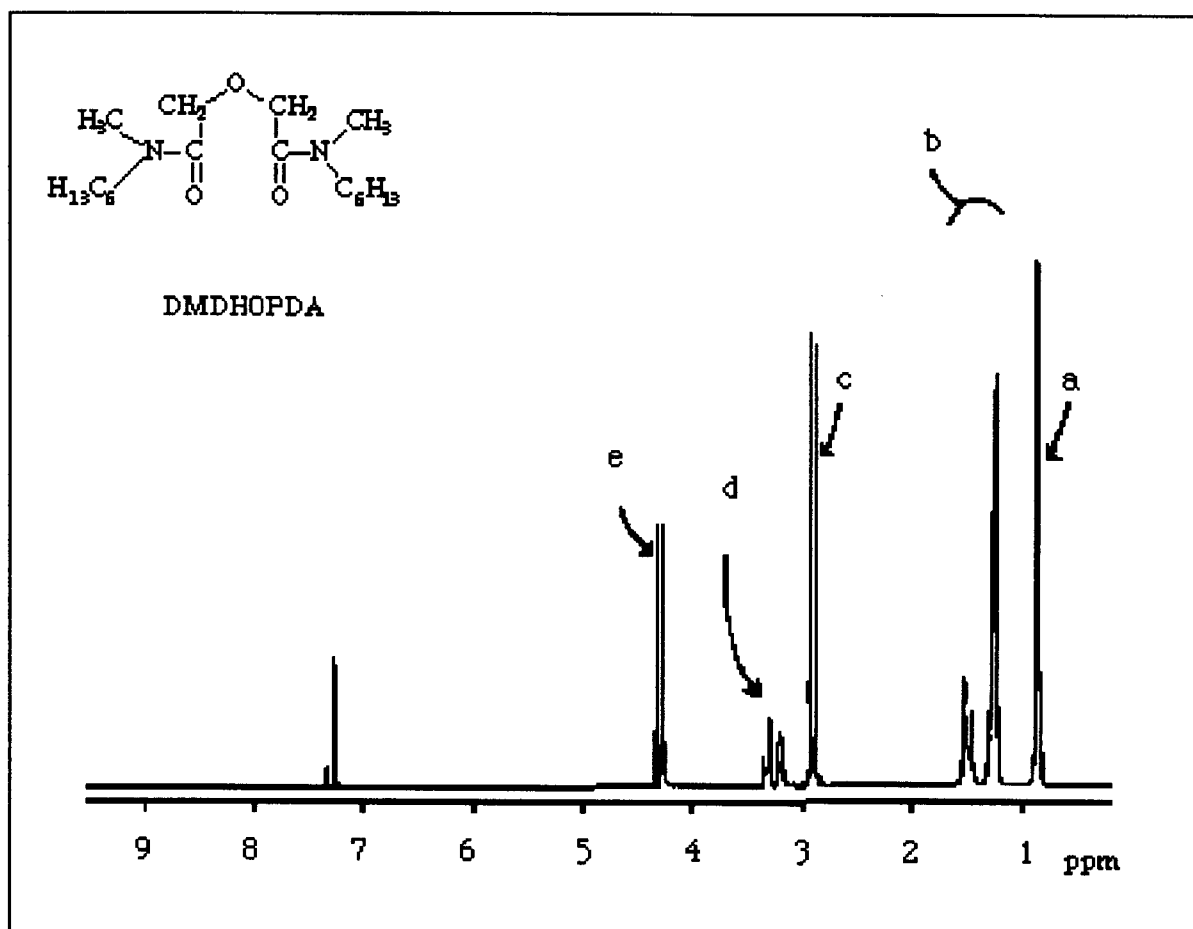


Fig. 13 ^1H NMR spectrum of DMDHOPDA in CDCl_3

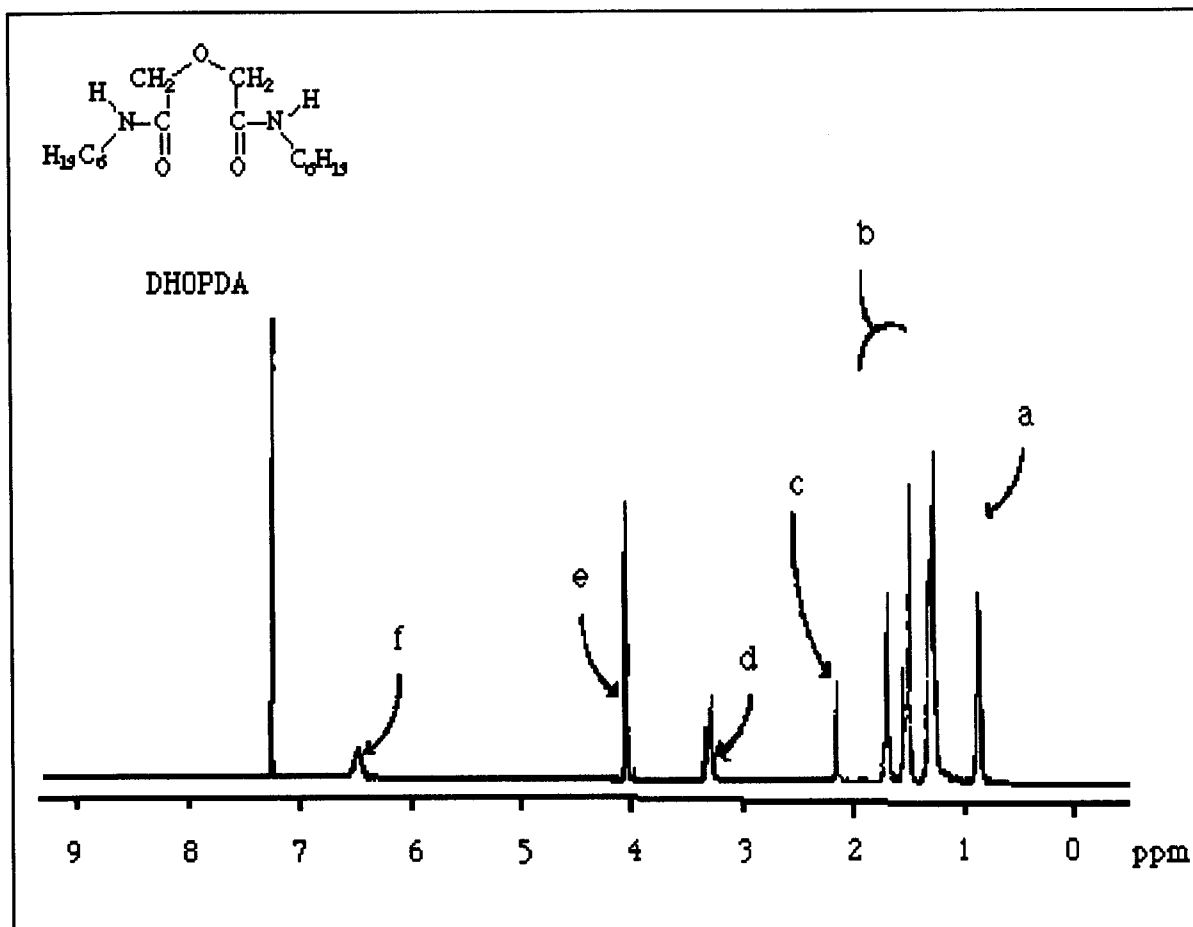


Fig. 14 ^1H NMR spectrum of DHOPDA in CDCl_3

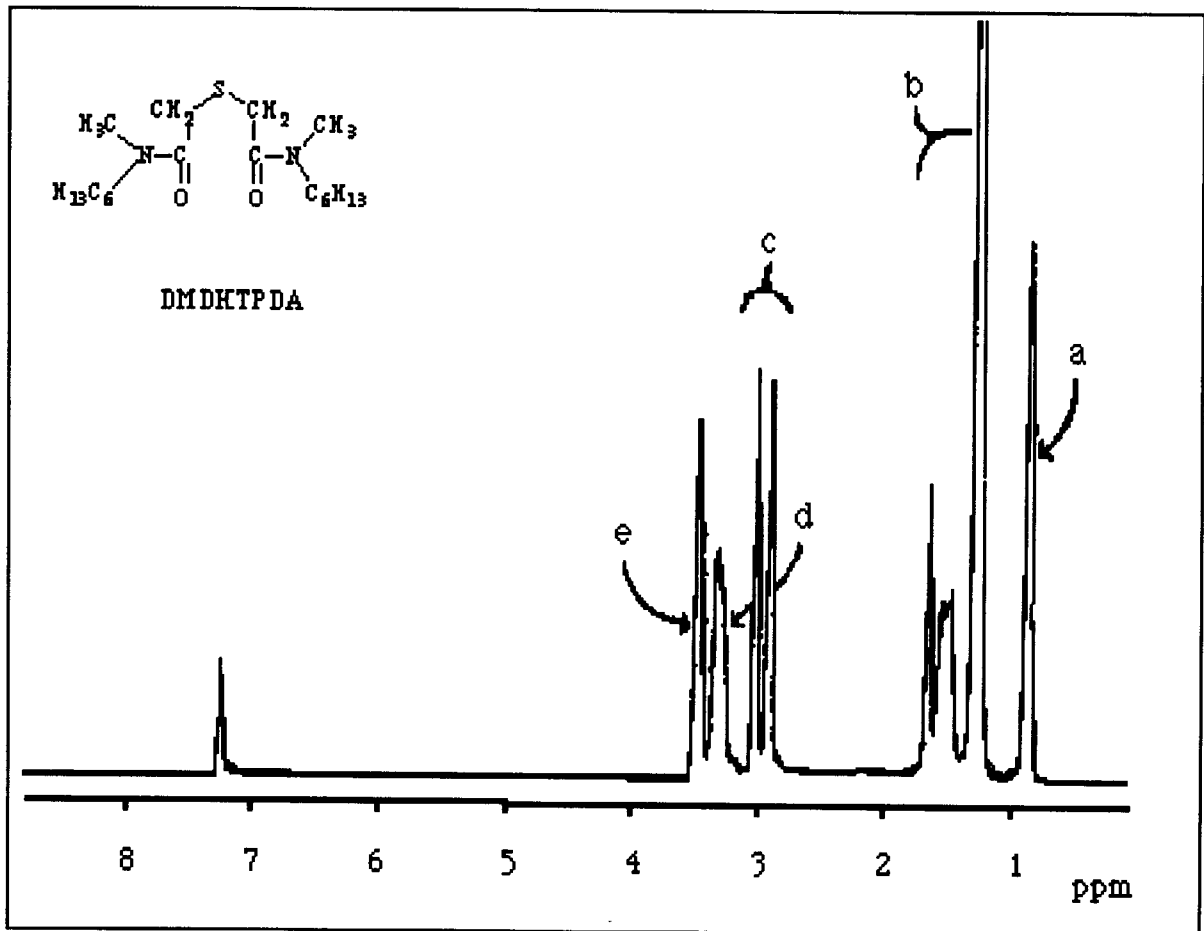


Fig. 15 ^1H NMR spectrum of DMDHTPDA in CDCl_3

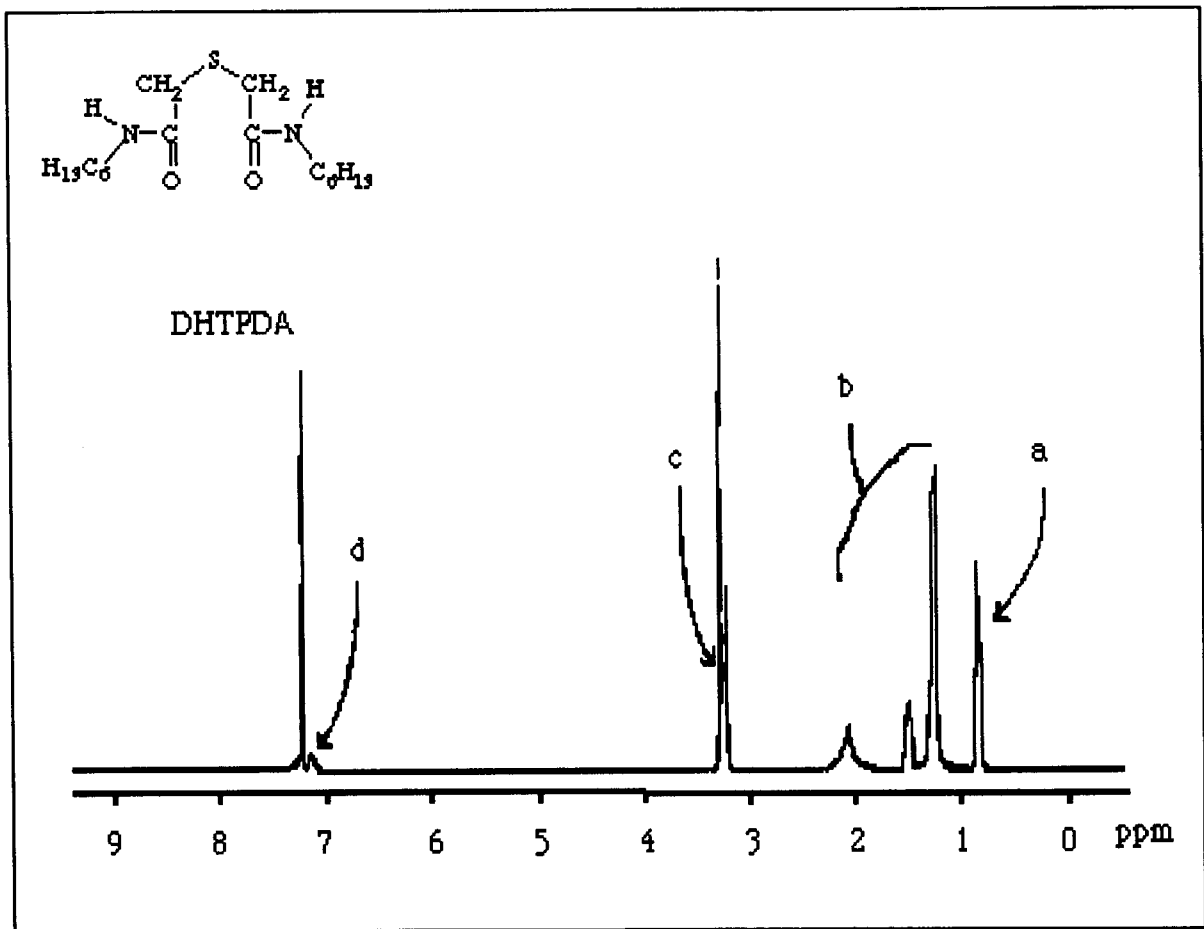
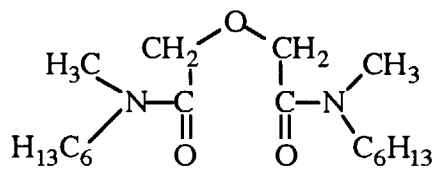


Fig. 16 ^1H NMR spectrum of DHTPDA in CDCl_3



DMDHOPDA (1)

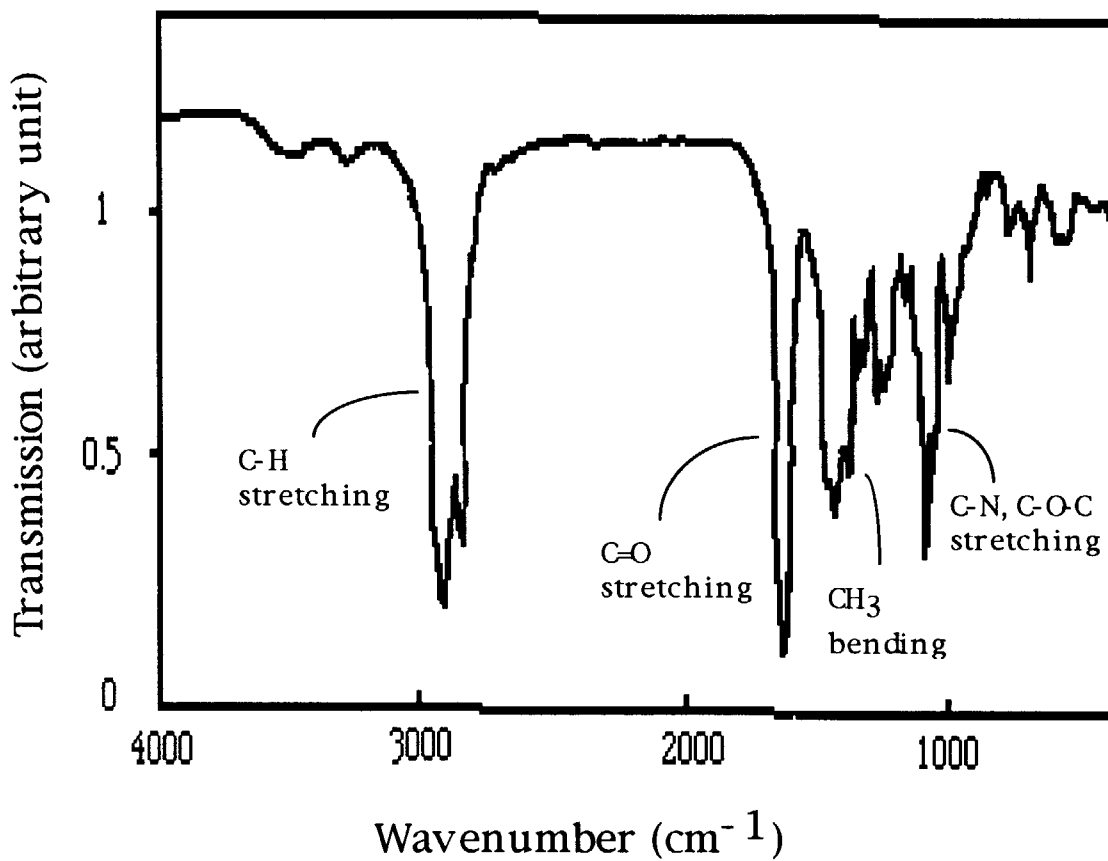
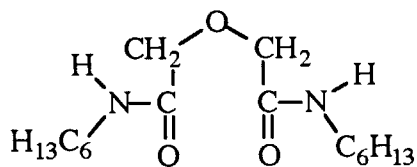


Fig. 17 IR spectrum of DMDHOPDA

In this IR spectrum, there are C-O-C stretching and no N-H stretching, these are the one of the proof of DMDHOPDA



N,N'-dihexyl-3-oxapentanediamide

DHOPDA (2)

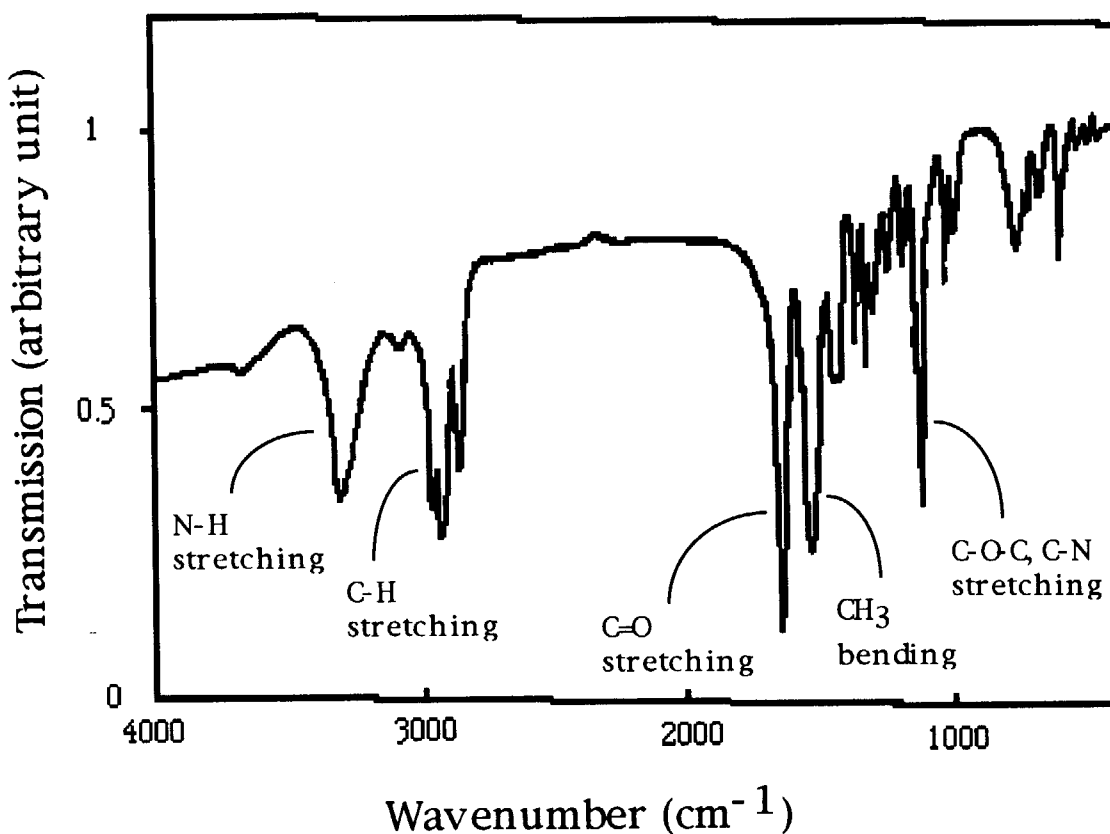
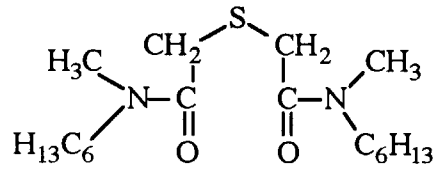


Fig. 18 IR spectrum of DHOPDA

In this IR spectrum, there are C-O-C stretching and N-H stretching, these are the one of the proof of DHOPDA.



DMDHTPDA (3)

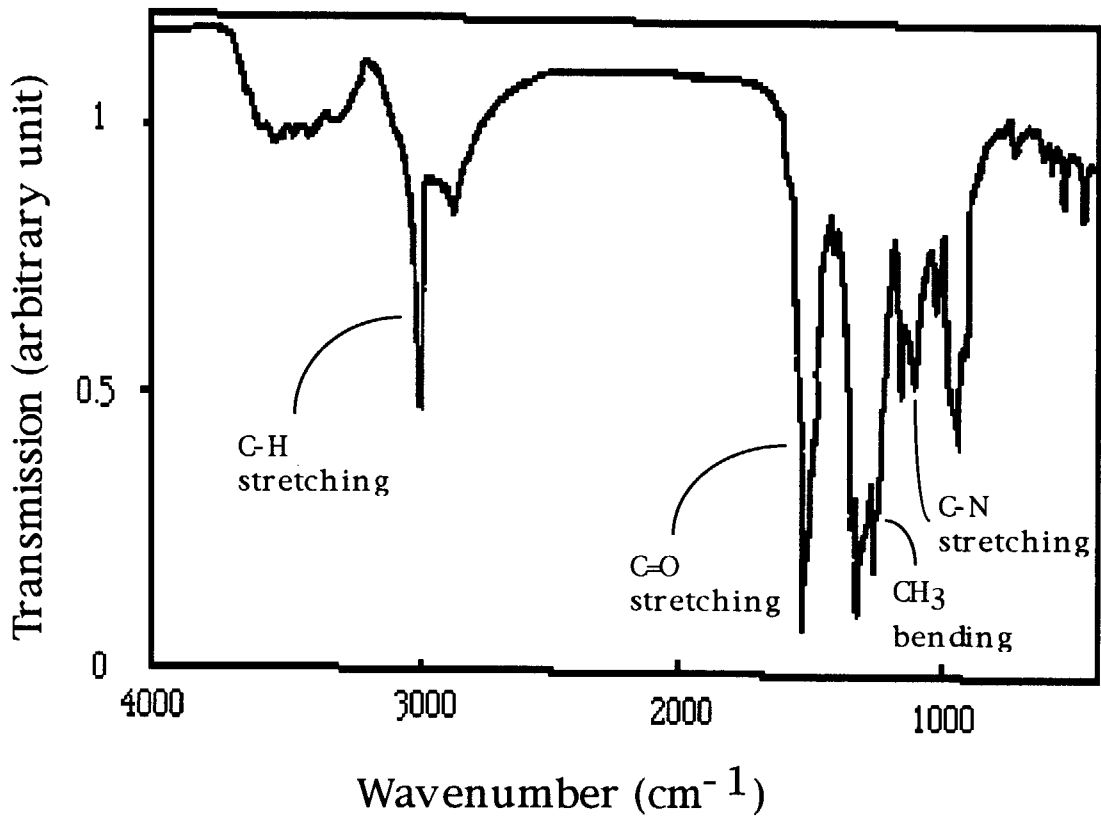
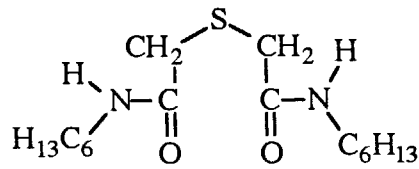


Fig. 19 IR spectrum of DMDHTPDA

In this IR spectrum, there are no N-H stretching and no C-O-C stretching, these are the one of the proof of DMDHTPDA.



N,N'-dihexyl-3-thiopentanediamide

DHTPDA (4)

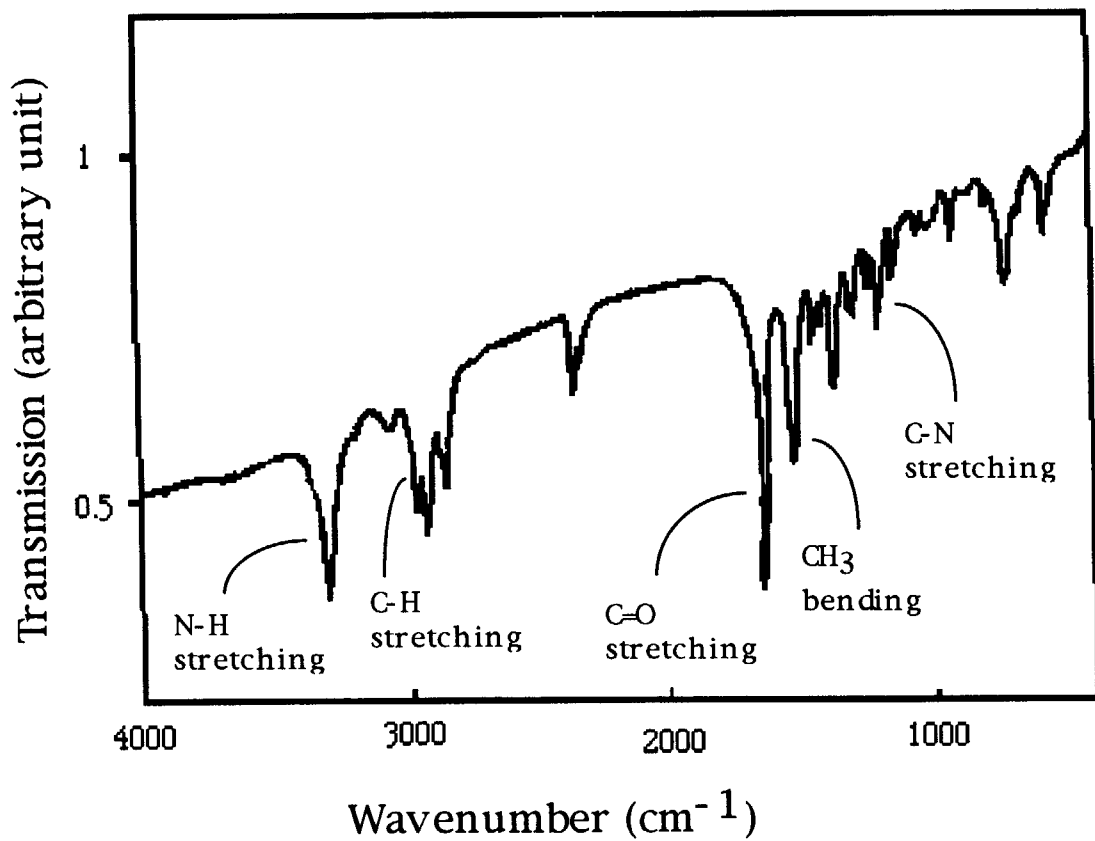


Fig. 20 IR spectrum of DHTPDA

In this IR spectrum, there are N-H stretching and no C-O-C stretching, these are the one of the proof of DHTPDA.

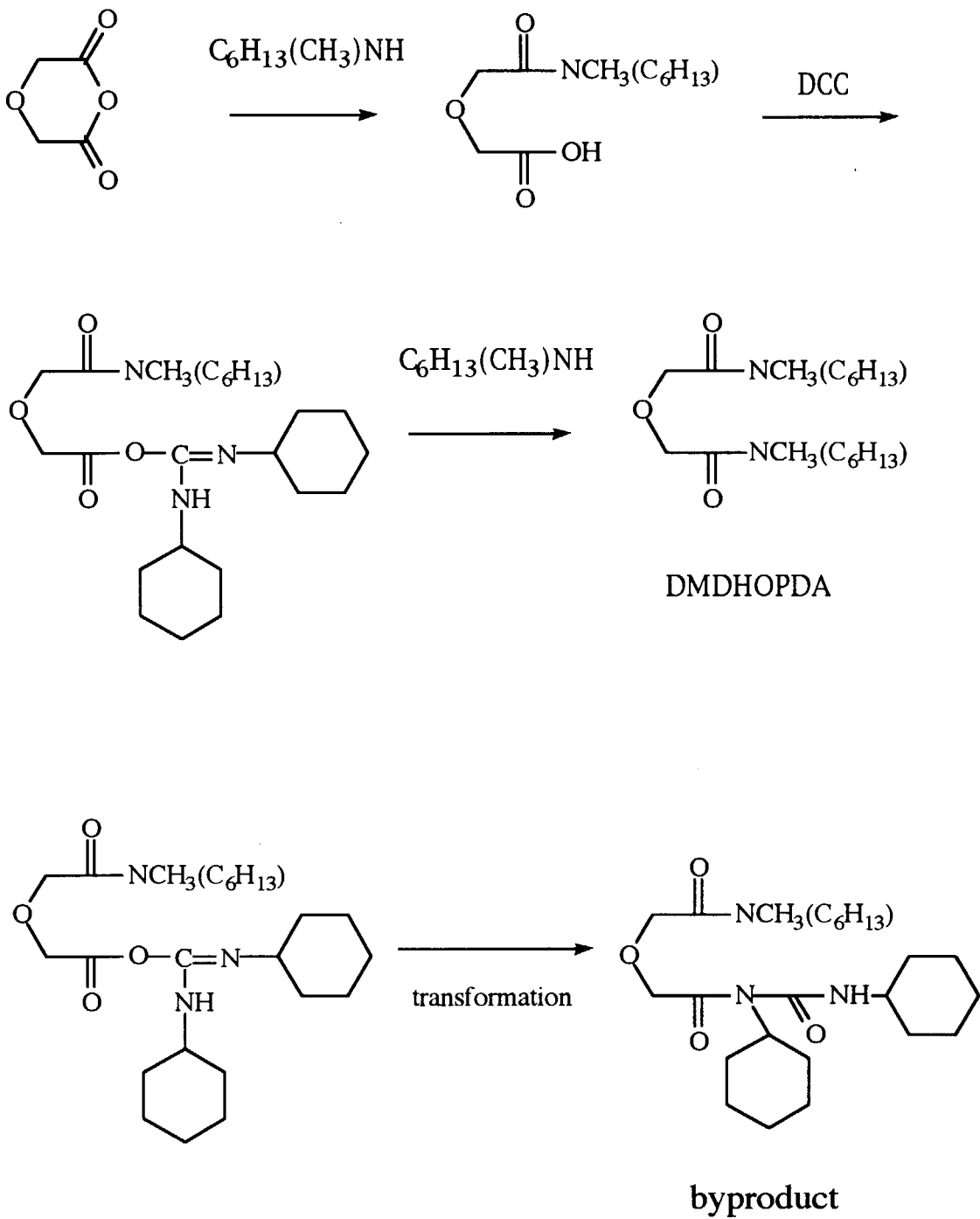


Fig. 21 Reaction mechanisms for byproduct

In order to decrease the yield of this byproduct, the reagent, N-hydroxysuccinimide, should be employed for an inhibitor.

4. ジアミドを用いるアクチノイドの溶媒抽出

4. 1 ジアミド、TTAを単独の抽出剤として用いるアクチノイドの抽出

4. 1. 1 はじめに

図 8 中の 4 種のジアミドは前述のように 2 座配位、または 3 座配位子としての働きが期待されている。したがって、まずジアミド単独を抽出剤として用い、アクチノイドの溶媒抽出を試みた。図 9 にジアミドと金属イオンの予想される錯形成様式を示したが、実際の錯形成の様式は溶媒抽出データに加えてカールフィッシャー法、蛍光寿命測定法による水和水分子の測定、および多核 NMR, EXAFS などの分光学的研究から推定すべきであろう。ここではジアミドの配位子としての働きは、図 9 (b), (c) に示された 5 員環を作る 2 座配位子、または 5 員環を 2 環作る 3 座配位子の特徴であると推測した。参考としてこれらジアミドと類似の骨格構造を持つイミノ二酢酸は、今までの文献中で 3 座配位子として取り扱われている¹²³⁾。一般的に単座配位子よりも 2 座配位子の方が錯形成能力が高いとされており⁹³⁾、ジアミド類はモノアミドなどの単座配位子に比べてアクチノイド元素を効果的に抽出可能であることが期待される。本研究で取り扱うジアミドに関連する試薬を使っての溶媒抽出の報告例は Stephan らがアルカリ土類金属、 La^{3+} , Yb^{3+} をおよそ 10^{-2} M の濃度で抽出したもの¹⁰⁹⁾、および Nash と Choppin が DMDHOPDA を用いて TTA との協同抽出系でおこなったもの¹¹⁰⁾がある。ここでは図 8 中の 4 種のジアミドを単独の抽出剤として実験を試みた。この実験によってジアミド毎の錯形成能力の差、アクチノイド元素の有機相への分配の条件、抽出反応の推定、相互分離の可能性などを検討することが可能である。具体的にはジアミドを用いてアクチノイド陽イオンの分配比の振り混ぜ時間依存、pH 依存、試薬濃度依存、水相のイオン濃度依存、有機溶媒依存性などを取り上げ、水相 - 有機相間のアクチノイドイオンの分配比および抽出率を測定した。ジアミドは中性配位子であるが、水素解離性を持つ TTA を単独の抽出剤として実験を行い、中性、酸性抽出剤の特徴を比較する。

4. 1. 2 実験

4. 1. 2. 1 試薬

TTAおよびpH緩衝液として用いるモノクロ酢酸は 10^{-3} Torr、 50°C の条件で、昇華法で精製して用いた。有機溶媒（和光純薬工業）、酸（関東化学）、およびその他の試薬（和光純薬工業）は試薬特級品をそのまま用いた。純水は一次蒸留水を使用した。

4. 1. 2. 2 放射性トレーサー溶液の調製

Euのトレーサーは $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 10 μg を日本原子力研究所、JRR-3（熱中性子束密度、 $6.5 \times 10^{13} \text{ n/cm}^{2\cdot\text{s}}$ ）で6時間照射し、 γ 線放射体の $^{152+154}\text{Eu}$ を生成し、マトリックスの安定同位体とともに硝酸に溶解した。硝酸イオンを取り除くため蒸発濃縮を繰り返し、最終的に 10^{-3} M HClO_4 溶液として保存した。Am, Uのトレーサーは米国 Isotope Products Laboratories 社製の ^{241}Am または ^{233}U の標準溶液を蒸発濃縮し、 10^{-3} M HClO_4 溶液として保存した。Thのトレーサーはフランス、電離放射線計量研究所（LMRI）製の ^{230}Th を蒸発濃縮し、 10^{-2} M HClO_4 溶液として保存した。または既報に従い¹⁾²⁵⁾、ウランからミルキングによって ^{234}Th を調製できる。 ^{234}Th の調製は次のとおりに行った、天然ウラン2グラムを塩酸にて溶解し、8 M HCl溶液として、直径2 cm、長さ15 cm程度の陰イオン交換カラムに流す。ウランはカラムに吸着し、トリウムは流出する。 ^{238}U から分離した ^{234}Th を含む流出液を蒸発濃縮し、 10^{-2} M HClO_4 溶液として保存した。カラムに吸着する ^{238}U は0.1 M HCl溶液をカラムに流して流出させ、流出液を回収して蒸発乾固し、次のミルキングに備えた。Npのトレーサーはフランス、電離放射線計量研究所（LMRI）製の ^{237}Np を蒸発濃縮し、過塩素酸溶液を加えて白煙処理し、0.1 M HCl溶液に調製した。このときNpは6価になる。Npを5価（ NpO_2^+ ）に調製するにはこの溶液に NO_x ガスを約5

分間通気した後吸収スペクトルを測定し（島津自記分光光度計、UV 3100S）、5 価に調整できたことを確認した。また、 ^{237}Np は半減期 2.1×10^6 年で壊変し、半減期 27日の ^{233}Pa となるが、この娘核種の β 線が ^{237}Np の α 線測定時に妨害となりえる。このため5% HDEHP (di(2-ethylhexyl)phosphoric acid) /ヘプタン溶液を用いて、毎週 ^{233}Pa を抽出除去した。

4. 1. 2. 3 溶媒抽出操作

水溶液は 0.1, 0.5, 1, 2 M NaClO_4 などの水溶液を基礎溶液として、同じイオン強度を持つ HClO_4 溶液と NaOH 溶液を用いてpHを調整した。pH緩衝用モノクロロ酢酸の濃度は実験に用いる水溶液中0.005 M以下である。ここで本文では水相のイオンの濃度を一定条件に固定し、その他の条件についての依存性を調べるときにはイオン強度一定と、水相のイオンの濃度の影響を検討するときにはイオン濃度依存性と記載した。

放射能を含まない水相と有機相を2時間程度振り混ぜ、予備平衡に到達させる。予備平衡後、有機相のみを取り出し、その5.00 mlをホールピペットにて正確に取り出し、20 ml容積のポリエチレン製バイアル瓶に入れる。ここに予備平衡時と同じ組成の水相5.00 mlと10 μl の放射性トレーサーを加えた。10 μl トレーサー溶液中の全Eu, Am, Th, U, Np含量はそれぞれおよそ0.5 μg 、0.01 μg 、0.1 μg 、1 μg 、および6 μg である。その混合溶液を $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に保った恒温水槽中にて2時間振り混ぜた。その後遠心分離法で水相と有機相を分け、平衡後のpHを測定した。抽出実験は同一条件で少なくとも2回行った。

4. 1. 2. 4 放射能の測定

分離した水相、有機相からそれぞれ1.00 ml溶液試料を分取する。その溶液をポリエチレン製の棒状瓶に入れ、 $^{152+154}\text{Eu}$ 、 ^{241}Am 、 ^{234}Th の γ 線はNaI(Tl)シンチレーショ

ン検出器（パッカー社製、COBRA 5003）で測定した。また ^{230}Th , ^{233}U , ^{241}Am の溶液は 20 ml バイアル瓶中でパッカー社製、PICO-AQUA カクテル（5 ml）と混ぜ、その α 線放射能を液体シンチレーション検出器（パッカー社製、Tri-Carb 1600TR）で測定した。なお抽出溶媒に 1,2-ジクロロエタンやニトロベンゼンを用いた場合、これらは液体シンチレーション計測時に顕著なクエンチング効果を持つ。従ってこれら溶媒を蒸発、有機物の分解を行い、最終的に 0.1 M HClO_4 溶液約 1 ml に調整してカクテルと混合、放射能測定を行った。なお、 ^{241}Am , ^{234}Th の主要 γ 線はいずれも 100 keV 以下とエネルギーが低いため（ ^{241}Am : 60 keV, ^{234}Th : 93 keV¹²⁶⁾）、溶媒を変えたときのマトリックスの違いによる γ 線のしゃへい効果も本実験を進める前に検討した。

4. 1. 3 放射性トレーサーの計測結果

4. 1. 3. 1 Th の放射性トレーサーの調製結果

U からミルキング後の Th のトレーサーの γ 線測定結果を図 22 に示す。検出された ^{234}Th 以外の放射能は ^{234}Pa , ^{235}U の γ 線であった。 ^{234}Pa は ^{234}Th の娘核種であり、半減期 6.75 時間で、ミルキング後 1 日以上経過すれば放射平衡に達する。 ^{235}U は Th との分離が不十分なために検出されたと思われる。図中の ^{234}Pa の放射能は ^{234}Th の全放射能の約 2% であり、また ^{235}U の放射能は今回用いた NaI シンチレーション測定器によって分別計数が可能である。したがって、 ^{234}Th の測定に関してこれら共存核種による妨害は少ないと判断される。実際に ^{234}Th の半減期を求めたところ、24.4 日となり、その報告値の 24.1 日¹²⁶⁾ との差は全体の 1% 程度であった。 ^{234}Th は ^{238}U 約 2 グラムからおよそ 3 半減期を超える 3 か月ごとにミルキングし、得られた ^{234}Th を最終的に 0.5 ml の 0.01 M HClO_4 溶液に溶解すれば、実験に適当な放射能濃度となった。

4. 1. 3. 2 ^{237}Np (V)溶液の調製結果

調製した Np (V)溶液の光吸収スペクトルを図 2 3 に示す。図中 980 nm に鋭いピークが検出されているが、これは過去に報告のある Np (V)のスペクトルと一致する^{127, 128)}。また、Np(V)以外のピークは検出されていない。980 nmでのモル吸光係数は $395 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ と報告されているので¹²⁷⁾、図 2 3 中 980 nmでの吸光度、1.04、から計算される ^{237}Np の濃度は 0.624 g/l である。図 2 4 には液体シンチレーション法による、 α 線スペクトルの測定結果を示している。図中、波線ではHDEHP抽出前、実線は抽出後の結果に対応する。低エネルギー領域の β 線のカウント数は、実線で示された抽出後の溶液中に観察されない。このことは、HDEHPによって β 放射体の ^{233}Pa が抽出除去されたことを示す。液体シンチレーション計測による α 線放射能の測定効率 100% とされ、この溶液を $10 \mu\text{l}$ 取り出し係数率を求めると、 10600 cpm と得られた。他方、先に吸光度測定で求めた Np濃度から $10 \mu\text{l}$ の放射能は 9770 dpm となる。これらの結果には約 8% の差があるが、これを ^{237}Np (V)溶液調製時における誤差と判断した。この誤差は Np(V)溶液の調製におけるものなのか、 ^{233}Pa の分離時のものなのか判断つきにくいいため、溶媒抽出実験においてのデータは補正しないことにした。

4. 1. 3. 3 γ 線のしゃへい効果の検討

異なる溶媒 1 ml 中での $^{152+154}\text{Eu}$, ^{234}Th および ^{241}Am の γ 線の計測結果を表 6 に示す。対象とした溶媒は水、トルエン、1, 2 - ジクロロエタン、ニトロベンゼンである。これら溶媒を構成する元素のうち、最も高い原子番号の元素は 1, 2 - ジクロロエタンの塩素の 17 である。放射能を一定量添加したので、その測定値はマトリックスからのしゃへい効果さえなければ同じになるはずである。表中の値は特にジクロロエタン溶媒中の ^{241}Am 測定値が他の溶媒中での値に比べてやや低い数字を示している。 ^{241}Am の γ 線エネルギーは 60 keV と最も低く、塩素によるしゃへい効果が

現われた可能性もある。しかし、同じく低い γ 線エネルギーを持つ ^{234}Th の測定においてはその影響は見られていない。これらのことからしゃへい効果が顕著に現われているとは断定できないが、マトリックス溶媒の違いによる計測誤差には十分注意すべきと判断した。

4. 1. 4 溶媒抽出実験結果

4. 1. 4. 1 分配比と振り混ぜ時間との関連

溶媒抽出実験にあたり、平衡に達するまでの時間を調べる目的で、抽出率の振り混ぜ時間依存性を調べた。図25にTTAとDHOPDAの共存系でUを抽出した結果を、図26にTTAとDHOPDA, TTAとDHTPDAの共存系でThを抽出した結果を示す。いずれも協同抽出系であるが、より複雑な条件での実験として行った。これらの結果は水相と有機相を少なくとも30分以上振り混ぜれば、分配比は振り混ぜ時間にほとんど依存しないことを示している。したがって、温度を25℃において、振り混ぜ時間を2時間とすれば抽出は十分に平衡に達していると考えられ、これらを抽出時の条件とした。

4. 1. 4. 2 分配比と水相のpHとの関連

ジアミドは中性配位子なので、その溶媒抽出挙動にpH依存性はないと考えられる。しかしながらこのことを確認しておくことは今後の実験を進める上で重要な基礎となるために、抽出率のpH変化を調べてみた。図27に抽出剤にDMDHOPDAを、溶媒にトルエンを使ってpH依存を調べた結果を示す。図から、各元素の分配とpHに顕著な依存性はないことがわかる。トリウムにpH>4の範囲で分配比の減少が見られるが、これは水酸化物形成によるものと解釈される。図28にTTAを用いるThとUの抽出におけるpH依存を示す。これには顕著なpH依存性が見られる。先にも述べたが、TTAは酸性抽出剤であり、エノール型のOH基がプロトンを解離し、金属イオンと錯形成する。このためTTA系では金属イオンの分配比にpH依存

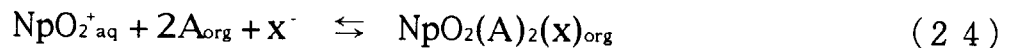
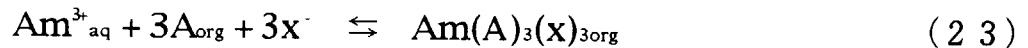
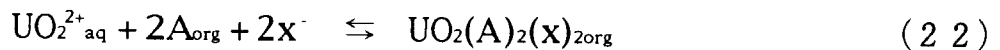
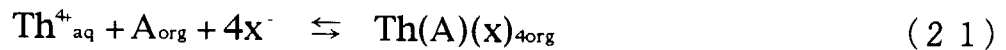
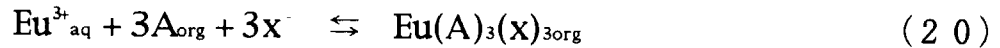
性が見られ、ジアミドによる抽出とは異なる抽出挙動となる。

DMDHOPDAを用いて金属イオンを抽出した場合の抽出挙動の pH依存性を異なる溶媒で調べた(図29、30)。用いた溶媒はトルエン、1,2-ジクロロエタン、ニトロベンゼンの3種である。1,2-ジクロロエタンとニトロベンゼンの比誘電率は高く、イオンを抽出するのに有効である。したがって、アルカリ金属陽イオンや塩化物イオン、硝酸イオンなどの陰イオンをこれら溶媒に抽出したという報告などがある¹²⁹⁻¹³¹⁾。これら溶媒を用いることで、中性配位子によるイオン対抽出が効果的になることが期待される。図29の結果はユウロピウムの抽出率のpH依存性を示している。その依存性はトルエンでは観測されないが、1,2-ジクロロエタン、ニトロベンゼンで明らかに観察される。この様に、トルエンと1,2-ジクロロエタン、ニトロベンゼンで溶媒抽出挙動が異なることがわかる。ユウロピウム以外では、図30にネプツニウムの結果を示している。ユウロピウムと同様にネプツニウムでも、ニトロベンゼン中への抽出にpH依存が観測されている。この現象は後で詳細を述べる。

4. 1. 4. 3 抽出のイオン強度および試薬濃度依存性

ジアミドを一例とする中性配位子による抽出について第2章中で詳細を述べた。式(1)にも見られるが、中性配位子による抽出は pHへの依存性のない代わりに、水相のイオン濃度への依存性がある。ここでは異なるイオン強度の条件で実験を行った。図31~35は、有機相にDMDHOPDAを溶解したトルエンを用い、水相のNaClO₄濃度を変えて、それぞれEu(III), Th(IV), U(VI), Np(V), Am(III)を抽出したときの結果である。いずれの金属イオンを抽出した場合でも、水相の陰イオン濃度が実験条件の範囲で高ければ高いほど抽出率が増加していることがわかる。これは式(1)中のx⁻濃度が増加したため平衡が右に移り、金属イオンが抽出され易くなる。一方、イオン濃度が高くなることから水相の水の活量の減少、すなわち塩析効果によることも考えられる。

図中の直線を解析することから式(1)の抽出反応をそれぞれランタノイド、アクチノイド元素において次のように推定することができる。



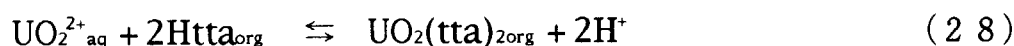
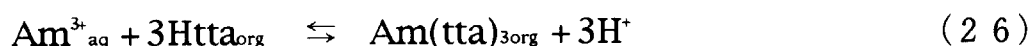
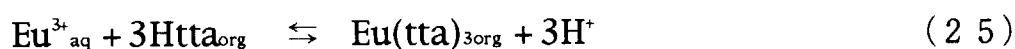
これらは主要な抽出反応であり、それぞれ直線の解析結果はそれ以外の反応、抽出錯体の存在を示唆する。図32、33中で直線の傾きはそれぞれ1.14～1.93、2.31～2.75まで変化しており、Th, Uの抽出反応に関わるジアミドの分子数が整数をとらないことを示すものである。これは金属錯体の2量体生成などの可能性も与えうるが、ここでは複数の抽出反応があることで考察する。図32、33の情報は、式(21)(22)中のTh, Uの錯体以外にThの $\text{Th}(\text{A})_2(\text{x})_4$ 、Uの $\text{UO}_2(\text{A})_3(\text{x})_2$ など少数の抽出錯体の存在を暗示するものである。

図31～35から、中性配位子による抽出は陰イオン濃度に大きく影響されることがわかった。そこで同一試薬濃度で水相のイオン濃度が異なる条件の陰イオン濃度と $\log D$ の関係をプロットした(図36)。図の横軸はイオン対抽出において対陰イオンとなりうる過塩素酸イオンの濃度を示しており、その傾きはEu, Amともに2.55, 2.52と3に近い数字を示した。この数字は反応式(20)、(21)中の x^- の反応分子数に当たり、このことは x^- が pH調整に用いた $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$ ではなく、 ClO_4^- であることを示唆する。

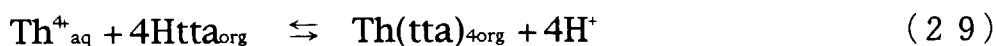
抽出剤にTTAを用い、イオン強度を変えてEu, Amの抽出を行った結果を図37、38に示す。それぞれほぼ同じpH条件で実験を進めたもので、Eu, Am抽出の $\log D$ のTTA濃度依存性を観察した。酸性抽出剤での抽出はその反応式(2)中に陰イオンを伴っていないので、この抽出において陰イオンの効果は少ないことが期

待される。図37、38からイオン強度0.1~1Mまでの間で金属イオンの抽出挙動に顕著な差を示していないことがわかる。

TTAを用いたTh, Uの抽出の結果を図39、40に示す。図中の結果は0.1 Mのイオン強度のみの実験であり、水相のイオン濃度による影響は調べていない。図39は試薬濃度一定下でのU, Th抽出の $\log D$ のpH依存を、また図40ではpH条件一定でのTh抽出の[TTA]濃度依存性を調べてた。これらの結果から、TTAを用いる抽出反応を次のように推定した。



TTAによるアクチノイドイオンの抽出は一般的に陰イオンを伴わない反応とされているので^{60, 77)}、これらの結果はThを除いて過去の報告と一致している。ThのTTAによる抽出は過去に以下の反応であると報告されている^{132~134)}、



式(27)と(29)が一致しなかったことについてはThの水酸化物を作りやすい性質に由来すると考えられる。このため詳細な議論を行うためには、低いpH条件でThの抽出実験を行い、精密なデータの取得が必要となる。なお、Np(V)は[TTA]=100 mM, pH=6.5の条件下でほとんど抽出されないことを確認した。この実験で溶媒にトルエンを用いたが、これはベンゼン、ヘプタンなど炭化水素系の有機溶媒にNp(V)は抽出されないとする Arimarin と Zolotov¹³⁵⁾の報告と一致した。

4. 1. 4. 4 抽出の有機溶媒への依存性

ジアミドを用いた金属イオンの抽出は、正電荷を保った金属錯体を如何に有機相に移動させるかという反応である。このイオン性の金属錯体を抽出するためには、

たとえば高い比誘電率を持つ有機相を利用すれば高い抽出率が得られると予想される。そこでニトロベンゼン（比誘電率 34.82）、1,2-ジクロロエタン（比誘電率 10.13）などの比較的高い誘電率を持ち水への溶解度が小さい溶媒を用い、得られた抽出率とトルエン（比誘電率 2.3661）¹³⁶⁾を用いた結果とを比較してみた。図4 1～4 3にそれぞれ Eu, Am, Np の結果を示す。図から、比誘電率の高い順に抽出され易いことがわかる。図4 3は一般に抽出されにくいとされている5価の Npも DMDHOPDA をニトロベンゼンに溶解した場合には比較的容易に抽出できることを示唆している。Np(V)のニトロベンゼンへの抽出が Inoue らによって報告されているが¹³⁷⁾、有機アンモニウム塩を用いており、中性の Np錯体の抽出結果として示したものである。なお、これまでに Np(V)の中性抽出剤によるイオン対抽出の報告例はほとんどない。一方、酸性抽出剤をこれら溶媒に溶解した場合の抽出挙動を調べてみた。TTAによる Eu, Amの抽出（図4 4、4 5）は、中性錯体の $M(tta)_3$ を有機相に抽出するものであるから溶媒の種類にはあまり影響されないことが予想される。Eu, Amいずれもニトロベンゼン中へのほうがトルエン中へより抽出され易いことを示しているが、その差はジアミドを用いる場合より小さいことがわかる。これに関連して、式(2 7)に示した ThのTTAによる抽出は対陰イオンを伴う、正電荷を持つ Th錯体の移動する反応であり、この抽出系には溶媒依存性が強く現われる可能性がある。

なお、ニトロベンゼン中への Np(V)の抽出に関して、水相の陰イオン濃度の影響を調べた結果を図4 6に示す。前に有機溶媒にトルエンを用いた場合、水相の陰イオン濃度が高ければ高いほど抽出され易いことを述べた。Np(V)を陰イオン濃度の高い条件でニトロベンゼン中に抽出すれば、より容易に抽出できるのではないかと推測したが、図4 6は陰イオン濃度の影響が小さいことを示している。これは図3 1～3 5と異なる結果である。この2つの抽出挙動の違いは異なる溶媒（トルエン、ニトロベンゼン）を用いたことにあると思われる。これに関連して、図2 7と図2 9、3 0に見られる pH依存性の結果はトルエン中への抽出とニトロベンゼン

中への抽出挙動が異なることを示している。中性抽出剤による抽出は溶媒にトルエンを用いる場合、顕著な陰イオン濃度依存があり、pH依存性はほとんどなかった。一方、溶媒にニトロベンゼンを用いる場合、顕著なpH依存性が見られ、陰イオン濃度依存は少ない。通常予想されるイオン対抽出の特徴はトルエンへの抽出の結果のものである。ニトロベンゼン相への抽出がこの様式と異なる原因は現在不明であり、得た結果から抽出反応、錯体を推測、考察することには注意を要する必要があるということがわかった。

4. 1. 5 その他のジアミドによる抽出

4. 1. 5. 1 DHOPDA, DMDHTPDA, DHTPDAを用いるアクチノイドの抽出

図1に示したDMDHOPDA以外の3種のジアミドを単独の抽出剤として用い、トルエン中への抽出を試みた結果を表7～9にまとめて示す。これらの表中の数字は金属イオンの分配比が無視できるほど小さく、DMDHOPDA以外のジアミドを用いてもアクチノイドをほとんどトルエン中に抽出できないことを示している。この結果はそれぞれジアミドによる抽出能力の差を現われていると推測されるが、以下でこの差について検討した。

まずジアミドの化学構造の差であるが、DMDHOPDAを基準に考えると、DHOPDAはアミドの窒素原子に結合するメチル基が水素原子で置換されている、DMDHTPDAはエーテル位の酸素原子がイオウ原子で置換されている、DHTPDAは上の両方とも置換されている。ジアミドの化学構造について、窒素原子に結合するのが水素原子である場合、その水素が分子内の酸素と水素結合する可能性を示唆する報告がある⁹⁴⁾。分子内水素結合が存在する場合、その結合を切断するためにより多くのエネルギーを必要とし、結果的に例えばジアミド固有の融点、沸点が高くなることが予想される。それら温度を直接測定していないが、常温、常圧でDHOPDA, DHTPDAは固体、DMDHOPDA, DMDHTPDAは液体である。DHOPDA, DHTPDAは上述したように窒素原子と水素原子が結合する構造を持っており、そし

て融点がより高い性質を持つことなどから水素結合の存在を示唆すると考えられる。分子内水素結合が存在する場合、金属イオンとの錯形成において電子供与体として働く酸素原子のドナー性が低下することが十分に考えられる。

次に DMDHTPDA の抽出能力の低さについて考察する。この一連のジアミドが 2 座配位子、3 座配位子として働く可能性があることを前に述べた。仮にエーテル位の酸素（またはイオウ）原子が錯形成に関わるとすれば、エーテル位の酸素とイオウのドナー性の差が錯形成能力に現われる。イオウは酸素に比べるとドナー性は弱いとされているので、この差がアクチノイドイオンの抽出に現われたと思われる。これを逆に考えれば、DMDHOPDA, DMDHTPDA による抽出に差が出たということは、エーテル酸素、イオウがアクチノイドイオンとの錯形成に関わっていることへの傍証である。8 員環のみを形成し、エーテル酸素が配位結合に関わらない、図 9 中の錯形成様式で (a) の構造は考えにくいことになる。

なお、ジアミド類の水への溶解度は水溶液中の全有機炭素を燃焼酸化後赤外線式 TOC 分析法で求められている。その結果は水中炭素濃度として DMDHOPDA が、120 ppm, DHOPDA が、60 ppm, DHTPDA が、100 ppm と測定され、DMDHOPDA が DHOPDA, DHTPDA より水中に分配し易いことがわかった。

4. 1. 5. 2 ニトロベンゼン相中の DMDHTPDA を用いたアクチノイド元素の抽出

アクチノイドイオンを DHOPDA, DMDHTPDA, DHTPDA でトルエンに抽出できないことを先に述べた。ところで、ジアミドによる抽出は水相の陰イオンの濃度、あるいは有機相に使われる溶媒への依存性が顕著に現われている。そこで、DMDHTPDA を用いてニトロベンゼン中へのアクチノイドの抽出を試みた。

実験から得られた $\log D$ vs. $\log [\text{DMDHTPDA}]$ の関係を図 47 に示す。図中アクチノイドイオンの分配比はそれぞれ $\log D > 1$ が得られており、ニトロベンゼン中に 90% 以上抽出可能であることを示している。図中 Th の抽出挙動が図中右側にシフ

トし、最も抽出されにくいことを示している。Thの実験は加水分解を防ぐため、そのほかの元素より低いpH (pH 2.05)で行っている。前に述べたが、ニトロベンゼンへの抽出はpH依存性が見られるため、同じpH条件でTh抽出を行った場合に、より低い[DMDHTPDA]濃度で十分な抽出が可能になると考えられる。なお、図中の直線を解析した結果はそれぞれアクチノイドイオンの抽出錯体種、抽出反応を示唆する。この結果はDMDHTPDAを用いた抽出とDMDHOPDAを用いた抽出とにおいて、溶媒がトルエン、ニトロベンゼンと異なってもアクチノイドイオンは同一の化学種で抽出されると思われる。

DMDHTPDAとDMDHOPDAの両抽出剤ともにアクチノイドイオンをニトロベンゼンに抽出できることがわかったので、これらジアミドによる金属イオンの抽出のされ易さの数値化を試みた。表10は同じ条件でDMDHTPDAとDMDHOPDAを用いてそれぞれイオンをニトロベンゼン中に抽出した場合の分配比の計算結果を示す。表中Thを除いてDMDHOPDAを用いた場合が極めて高い分配比を与えている。これは前述のように、化学構造内のエーテル位の酸素とイオウのドナー性の違いによるものである。またこれを数値化すれば、酸素とイオウの錯形成能力の差を評価する一助となろう。

4. 1. 5. 3 単独抽出剤を用いた際のアクチノイド抽出錯体種

表11に今までに推定した抽出錯体種をまとめて示す。TTAを用いる抽出系ではThを除いて中性錯体の抽出となっている。DMDHOPDA, DMDHTPDAによる抽出は、有機相はトルエン、ニトロベンゼンと異なるが、それぞれ主要な抽出錯体種が一致していることがわかる。Eu, Am, Thは配位数8~10を持つとされ、U, Npは同一平面上に4~6とされている。TTAは2座配位子であり、それぞれアクチノイドイオンはTTAと錯形成し、有機相に抽出されたとしても水分子を含んで抽出されていることが想像される。ジアミドは2座配位子または3座配位子の可能性を持つ

ている。3座配位子であれば、Eu, Am, U, Npの配位座をジアミドですべて占有することになり、金属錯体中の水和水分子は含まないということも考えられる。ところでジアミドの化学構造上、3座配位子として働く場合、すべてのドナー原子がアクセプターの金属イオンの同一平面上の3つの配位座への錯形成は困難が予想される。立体的にその配位座を持っている Eu, Am, Thは3座配位子として働く可能性も考えられるが、平面的に配位座を持っている U, Npについてジアミドが3座配位子として働く可能性は少なく、2座配位の特徴が現われると予想される。表11の金属錯体を元にして、図48～50にアクチノイド-ジアミドまたはTTA錯体の構造の概念図を示した。これらはEu, Am, Thは8配位、U, Npは6配位に固定し、そしてジアミドは2座配位子と仮定した場合の構造である。図に示したように、配位子すべてが結合し、その他のアクチノイドイオンの空きの配位座には水が結合すると考えられる。

4. 1. 6 ジアミドのみによるアクチノイド抽出のまとめ

まとめとして、ジアミド(DMDHOPDA)を用いるアクチノイドの溶媒抽出において、トルエンを有機溶媒とした場合、①pH依存性はないこと、②水相のイオン濃度依存があること、また③強い溶媒依存があること、を確認した。これらの特徴はTTAを用いる中性錯体の抽出の特徴と明らかに異なっており、イオン対抽出系であることを実験的に確かめた。さらに、④この場合対陰イオンは過塩素酸イオンであることも推定した。⑤DHOPDA, DMDHTPDA, DHTPDAを単独で抽出剤として用いた場合、トルエン中へアクチノイドイオンをほとんど抽出できないことを確認した。これはDHOPDA, DHTPDAはその構造中に水素結合を持っていること、またDMDHTPDAは錯形成にイオウが関与していることによるためと解釈した。さらに、⑥TTA, DMDHOPDA, DMDHTPDAを用いる抽出に関して、有機相に存在する錯体種の化学構造、抽出反応を推定した。それぞれイオンの配位数を考慮すると、それぞれ抽出錯体は主に水和水分子を有する状態で有機相に抽出されていると推測される。

Table 6 Gamma ray activities of $^{152+154}\text{Eu}$, ^{234}Th and ^{241}Am in 1 ml of the different media (cpm)

	water	toluene	1,2-dichloroethane	nitrobenzene
$^{152+154}\text{Eu}$	20730 \pm 150	21160 \pm 150	19880 \pm 140	20550 \pm 150
^{234}Th	7150 \pm 90	7260 \pm 90	7240 \pm 90	7450 \pm 90
^{241}Am	12060 \pm 110	12370 \pm 110	10730 \pm 110	12150 \pm 110

The value of gamma ray measurement of ^{241}Am in 1,2-dichloroethane was lower than those in other solvents. It may be considered that 60 keV of gamma ray of ^{241}Am is somewhat covered by chloride atoms, which is the highest atomic number of element in these solvents.

Table 7 Extraction of actinide elements with DHOPDA into toluene

Element	Ionic strength/M	pH	Concentration of DHOPDA/mM	D
Eu	1.0	3.07	5.4	<0.001
Am	1.0	3.06	5.4	<0.003
Th	1.0	0.87	5.4	<0.004
U	1.0	0.87	5.4	<0.01
Np	1.0	0.86	5.4	<0.01

This show the negligible small amount of actinide ions can be extracted into toluene by DHOPDA(N,N'-dihexyl-3-oxapentanediamide).

Table 8 Extraction of actinide elements with DMDHTPDA into toluene

Element	Ionic strength/M	pH	Concentration of DMDHTPDA/mM	D
Eu	1.0	0.59	1.02	<0.001
	2.0	0.36	8.16	<0.001
Am	1.0	0.59	2.04	<0.001
	2.0	0.35	12.24	<0.001
Th	1.0	0.59	3.06	<0.001
	2.0	0.35	12.24	<0.001
U	1.0	0.60	6.12	<0.001
	2.0	0.35	12.24	<0.001
Np	2.0	0.34	20.24	<0.001

This show the negligible small amount of actinide ions can be extracted into toluene by DMDHTPDA(N,N'-dimethyl-N,N'-dihexyl-3-thiopentanediamide).

Table 9 Extraction of actinide elements with DHTPDA into toluene

Element	Ionic strength/M	pH	Concentration of DHTPDA/mM	D
Eu	1.0	3.07	5.5	<0.001
Am	1.0	3.06	5.5	<0.006
Th	1.0	0.87	5.5	<0.001
U	1.0	0.87	5.5	<0.003
Np	1.0	0.86	5.5	<0.01

This show the negligible small amount of actinide ions can be extracted into toluene by DHTPDA(N,N'-dihexyl-3-thiopentanediamide).

Table 10 Extraction of actinides with DMDHOPDA or DMDHTPDA into nitrobenzene (ionic strength: 0.1 M; pH: 3.1 for Eu, Am and U, pH: 2.1 for Th)

Cation	Diamide	Concentration of diamide	D
Eu(III)	DMDHTPDA	2.87 mM	80
	DMDHOPDA	2.87	10 ⁸
Am(III)	DMDHTPDA	2.87	10
	DMDHOPDA	2.87	10 ⁸
Th(IV)	DMDHTPDA	2.87	0.2
	DMDHOPDA	2.87	10
U(VI)	DMDHTPDA	2.87	3
	DMDHOPDA	2.87	10 ⁴

Much higher D values with DMDHOPDA is obtained than DMDHTPDA, this is caused by the difference of oxygen and thio-diamide donors.

Table 11 Actinide complex species extracted with Htta or diamide alone

Cation	Extractant	Solvent	Major (minor) species*
Eu^{3+}	Htta	toluene	$\text{Eu}(\text{tta})_3$
Am^{3+}	Htta	toluene	$\text{Am}(\text{tta})_3$
Th^{4+}	Htta	toluene	$\text{Th}(\text{tta})_2(\text{x})_2$ ($\text{Th}(\text{tta})_3(\text{x})$)
UO_2^{2+}	Htta	toluene	$\text{UO}_2(\text{tta})_2$
NpO_2^+	Htta	toluene	not extracted by Htta
Eu^{3+}	DMDHOPDA	toluene	$\text{Eu}(\text{A})_3(\text{x})_3$
Am^{3+}	DMDHOPDA	toluene	$\text{Am}(\text{A})_3(\text{x})_3$
Th^{4+}	DMDHOPDA	toluene	$\text{Th}(\text{A})_2(\text{x})_4$
UO_2^{2+}	DMDHOPDA	toluene	$\text{UO}_2(\text{A})_2(\text{x})_2$ ($\text{UO}_2(\text{A})_3(\text{x})_2$)
NpO_2^+	DMDHOPDA	toluene	$\text{NpO}_2(\text{A})_2(\text{x})$ ($\text{NpO}_2(\text{A})(\text{x})$)
Eu^{3+}	DMDHTPDA	nitrobenzene	$\text{Eu}(\text{A})_3(\text{x})_3$
Am^{3+}	DMDHTPDA	nitrobenzene	$\text{Am}(\text{A})_3(\text{x})_3$
Th^{4+}	DMDHTPDA	nitrobenzene	$\text{Th}(\text{A})_2(\text{x})_4$
UO_2^{2+}	DMDHTPDA	nitrobenzene	$\text{UO}_2(\text{A})_2(\text{x})_2$ ($\text{UO}_2(\text{A})(\text{x})_2$)
NpO_2^+	DMDHTPDA	nitrobenzene	not measured

* A: diamide; x: ClO_4^- or $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$

The estimation of extraction species was carried out from the slopes in log-log plotting.

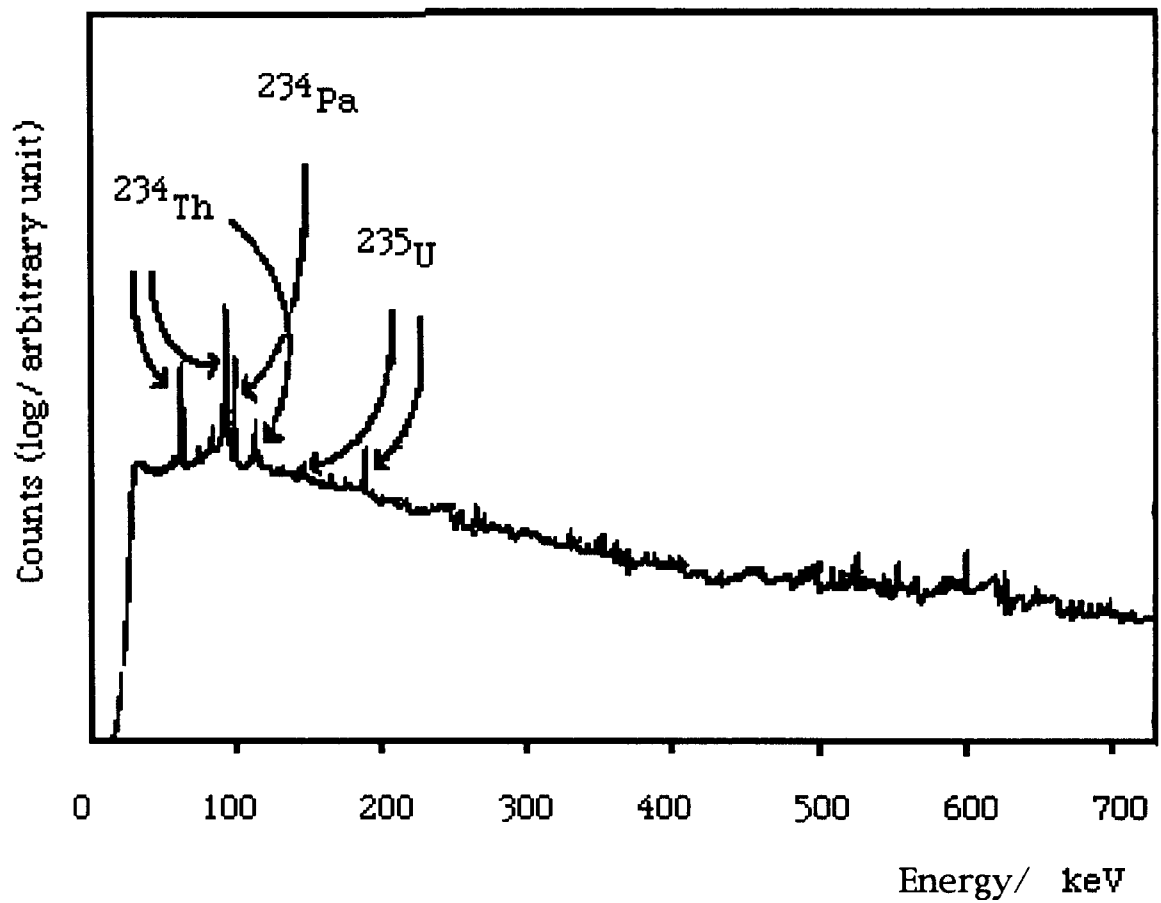


Fig. 22 Gamma-ray spectrum of ^{234}Th solution

Small amount of ^{234}Pa and ^{235}U are observed after milking of ^{234}Th , however, these nuclides did not interfere in the use of ^{234}Th .

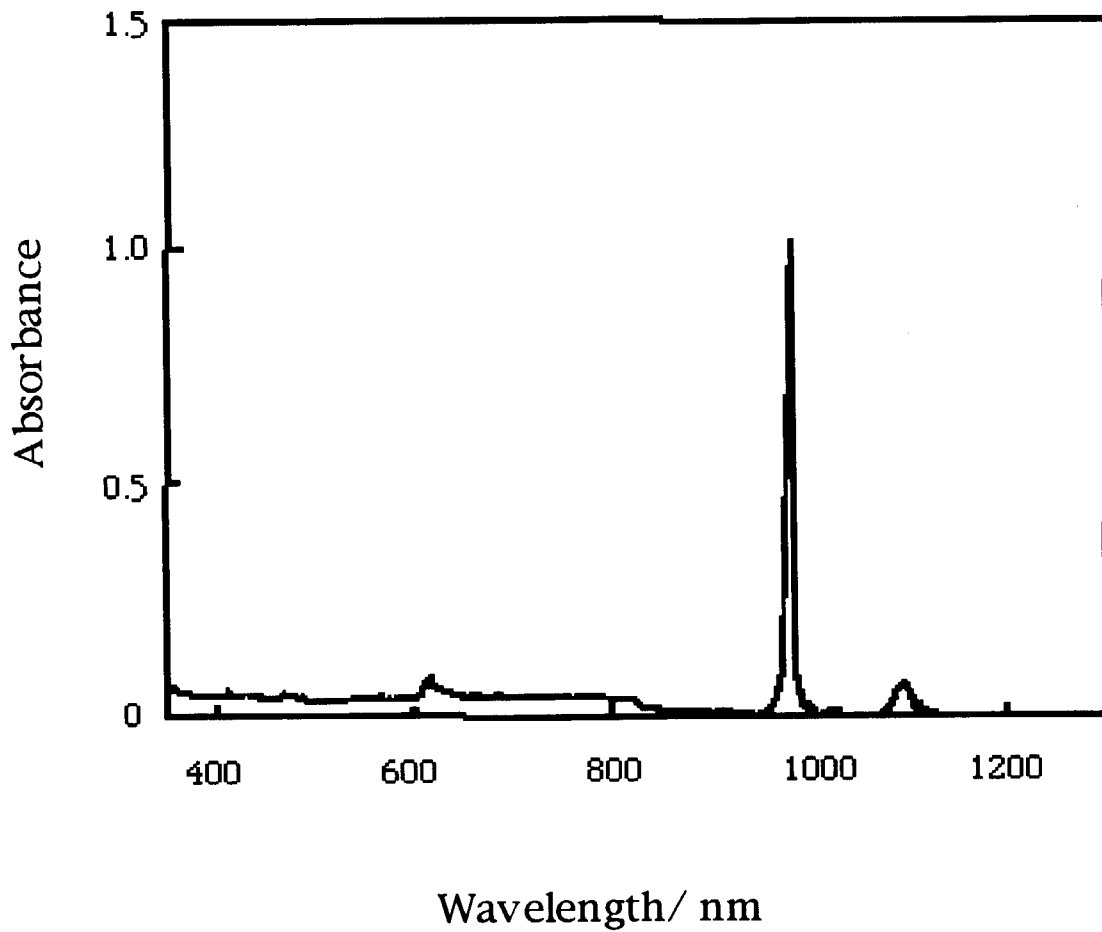


Fig. 23 Absorption spectrum of Np(V) solution

The typical absorption peak of Np(V) is observed at 980 nm after preparation in this work

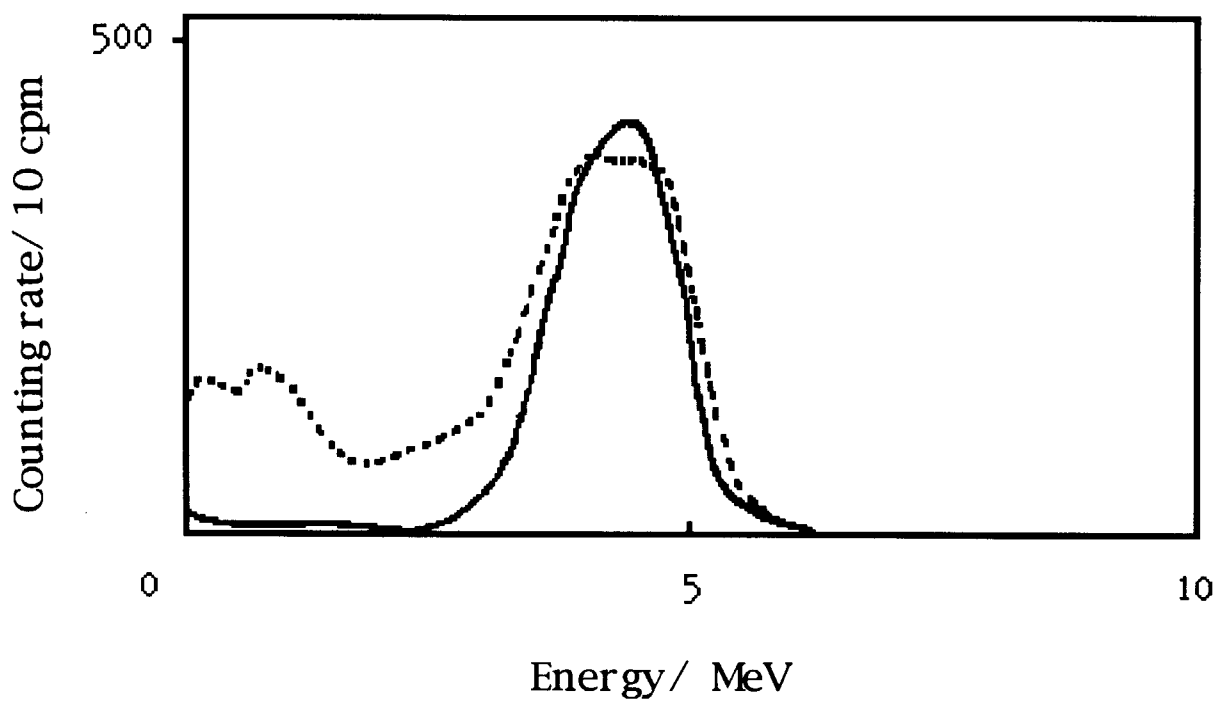


Fig. 24 Counting profile of ^{237}Np in liquid scintillation count.

Broken line: before extraction; solid line: after extraction

Apparatus: Packard Instrument Company, Tri-Carb 1600TR;

Amount of ^{237}Np : 6 μg ; Cocktail: Pico-Aqua, 5 ml.

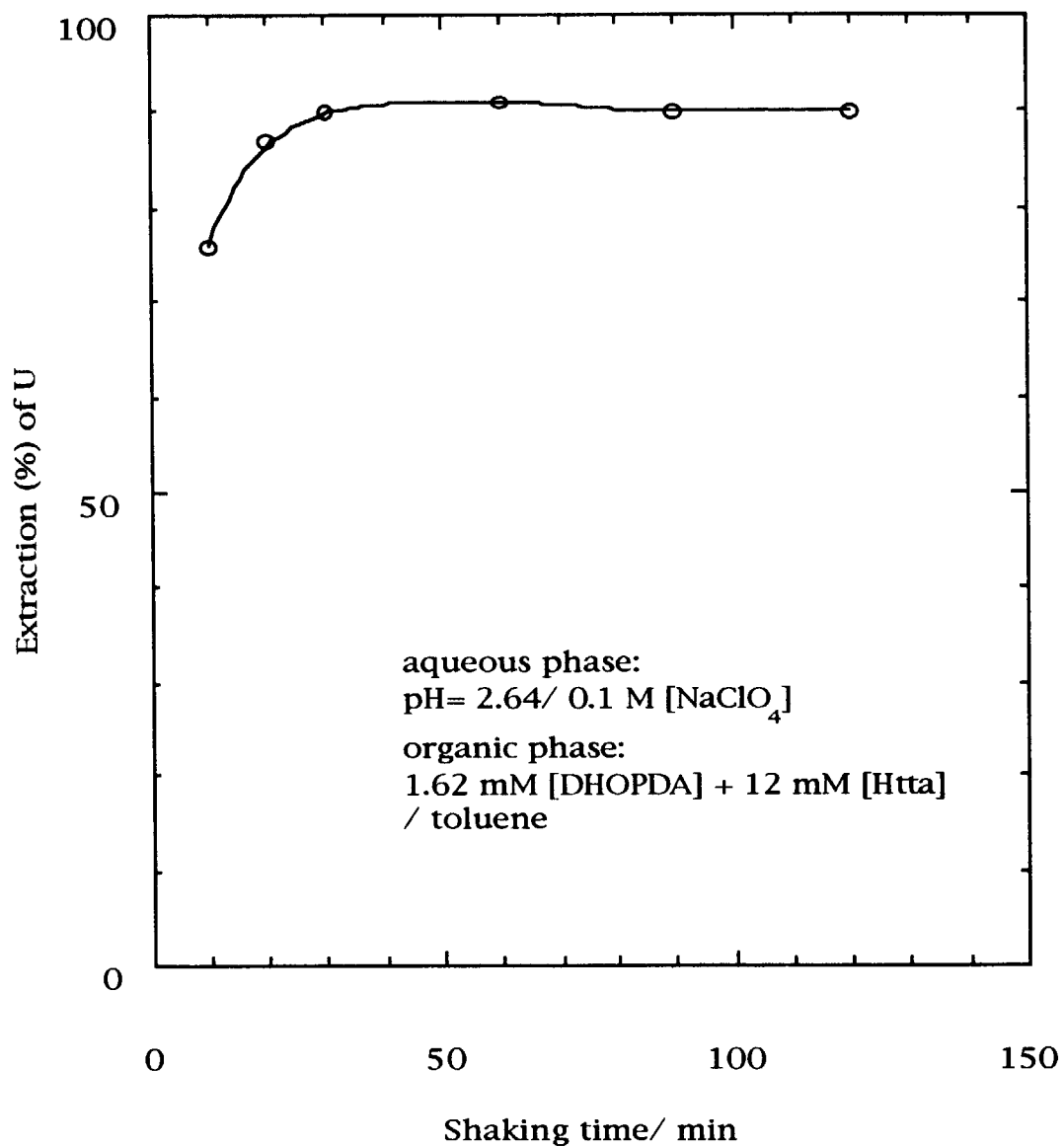


Fig. 25 Effect of shaking time on extraction of U(VI) by DHOPDA and Htta
Negligibly small variation of extraction (%) of U is observed after shaking for more than 30 min at 25 °C.

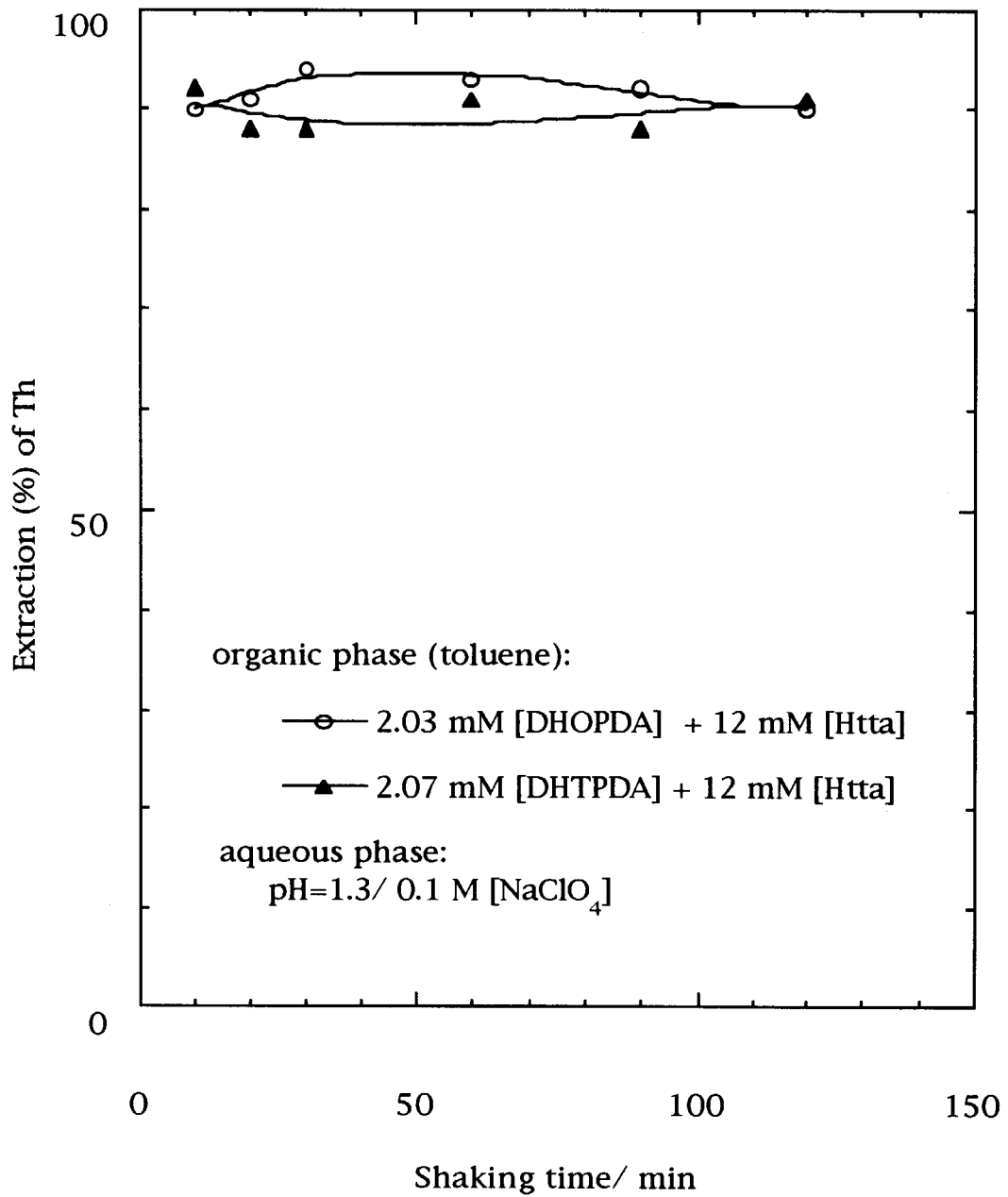


Fig. 26 Effect of shaking time on extraction of Th(IV) by Htta and DHOPDA or DHTPDA

It shows very small variation of Th extraction (%) after shaking for more than 10 min at 25 °C.

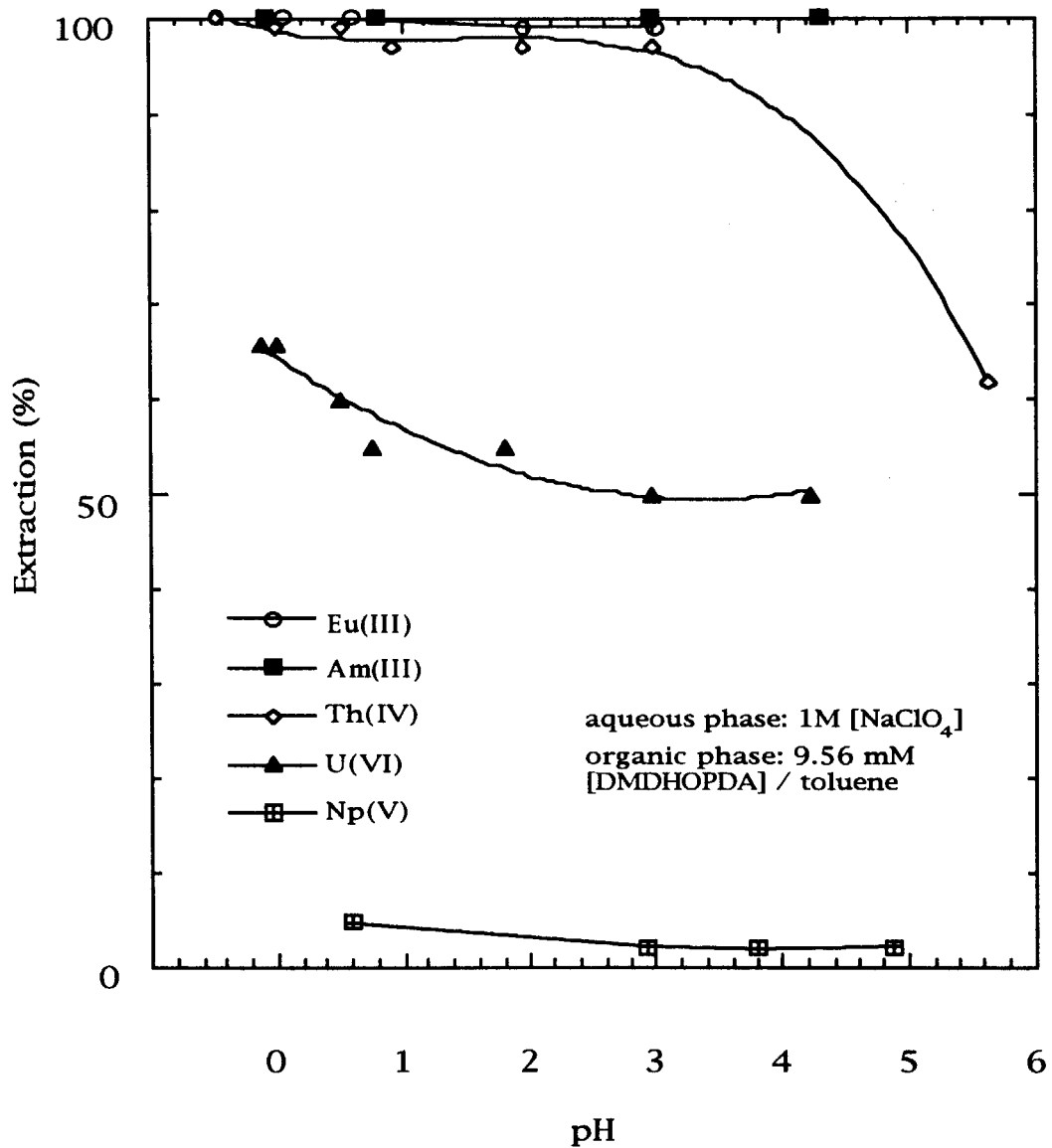


Fig. 27 Effect of pH on extraction of actinide cations by DMDHOPDA

The remarkable decrease of Th and U extraction (%) at higher pH condition are observed, which is due to hydroxide produced.

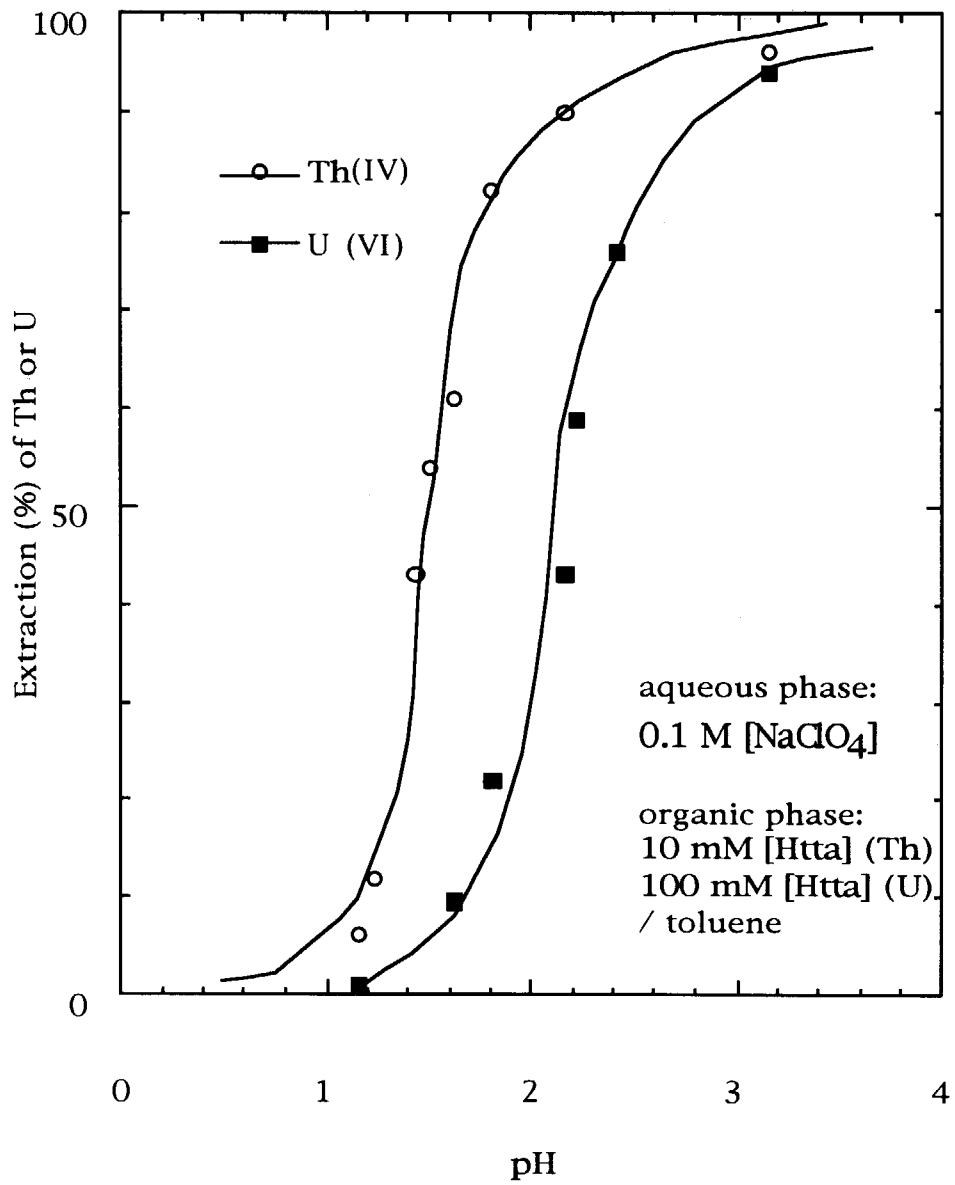


Fig. 28 Effect of pH on extraction of Th and U by Htta

It is obvious that the extraction of Th and U with Htta show the typical pH-dependence.

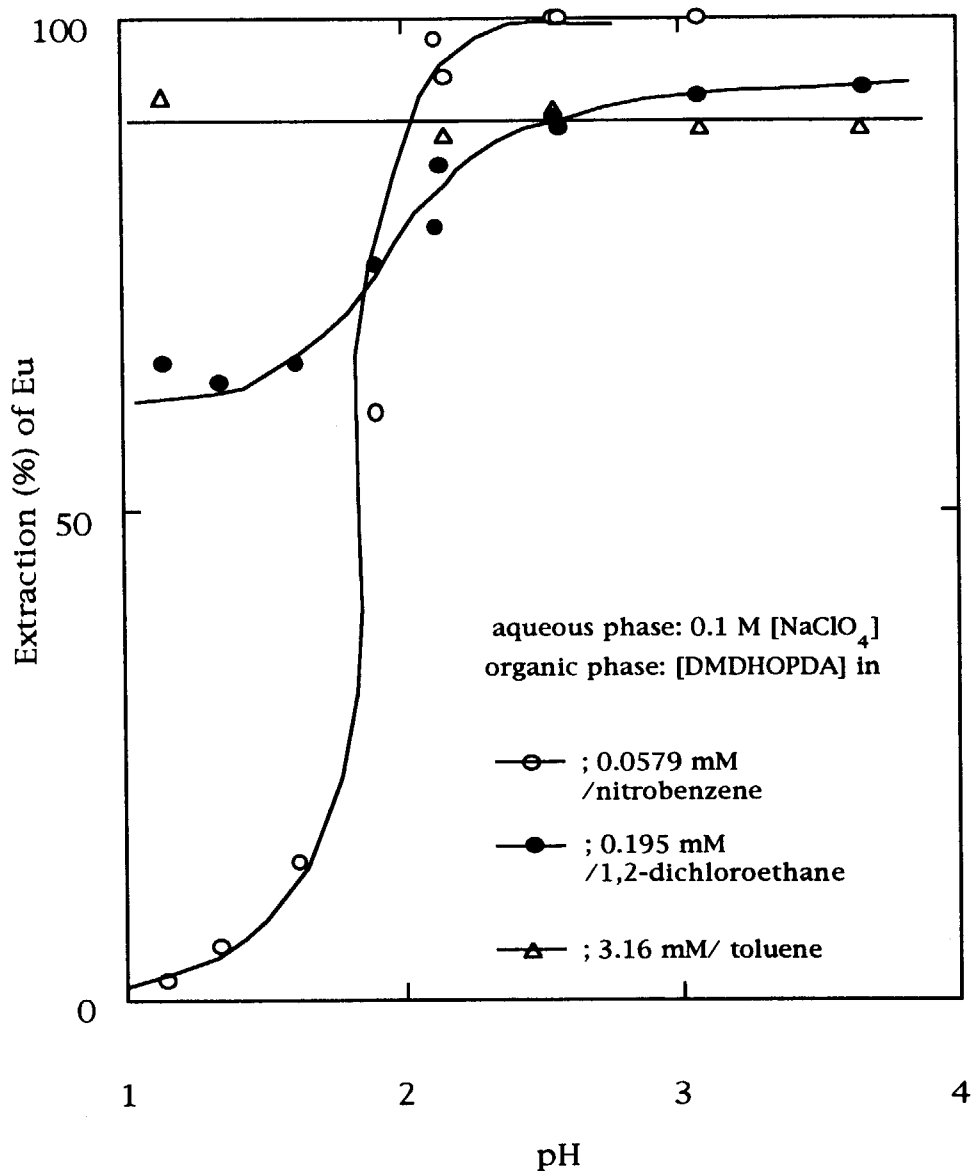


Fig. 29 Effect of pH on Eu(III) extraction with DMDHOPDA into toluene, 1,2-dichloroethane and nitrobenzene

It shows that Eu extraction(%) depend on pH if 1,2-dichloroethane and nitrobenzene is employed for the organic solvent.

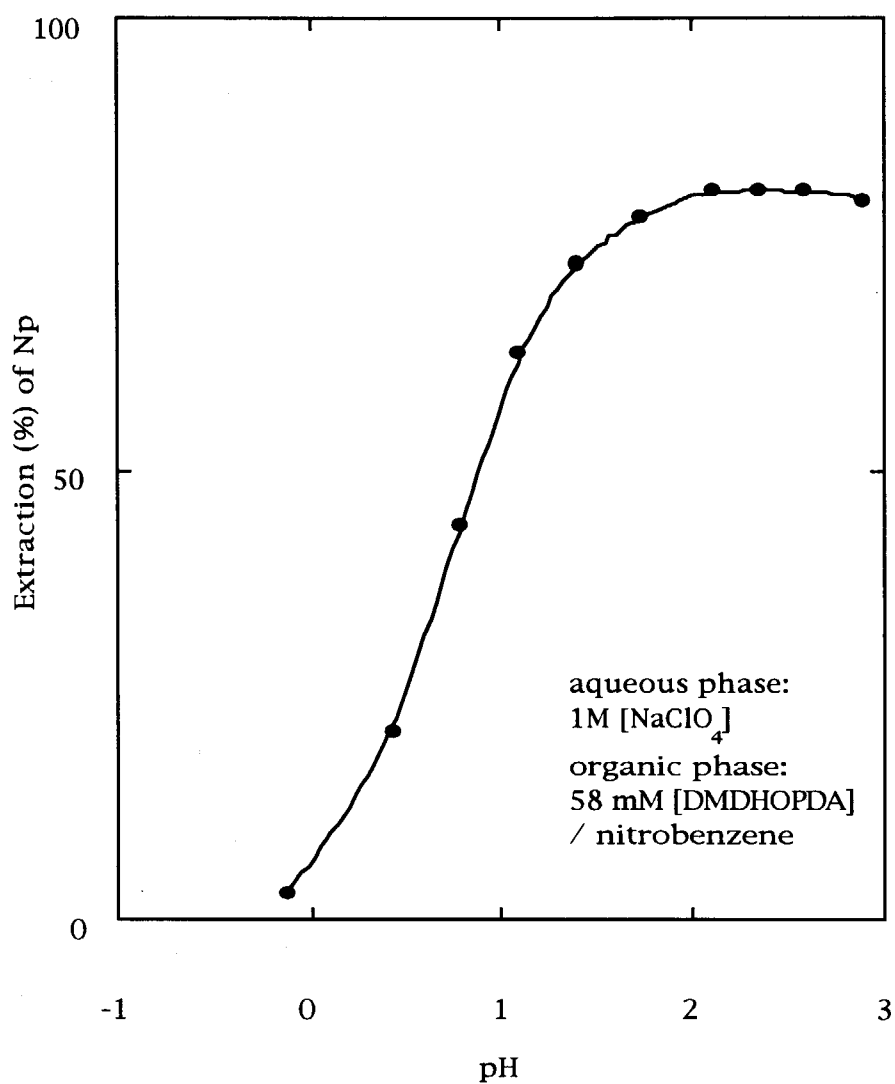


Fig. 30 Effect of pH on Np(V) extraction with DMDHOPDA into nitrobenzene

Extraction of Np with DMDHOPDA depend strongly on pH, when nitrobenzene is used for organic solvent.

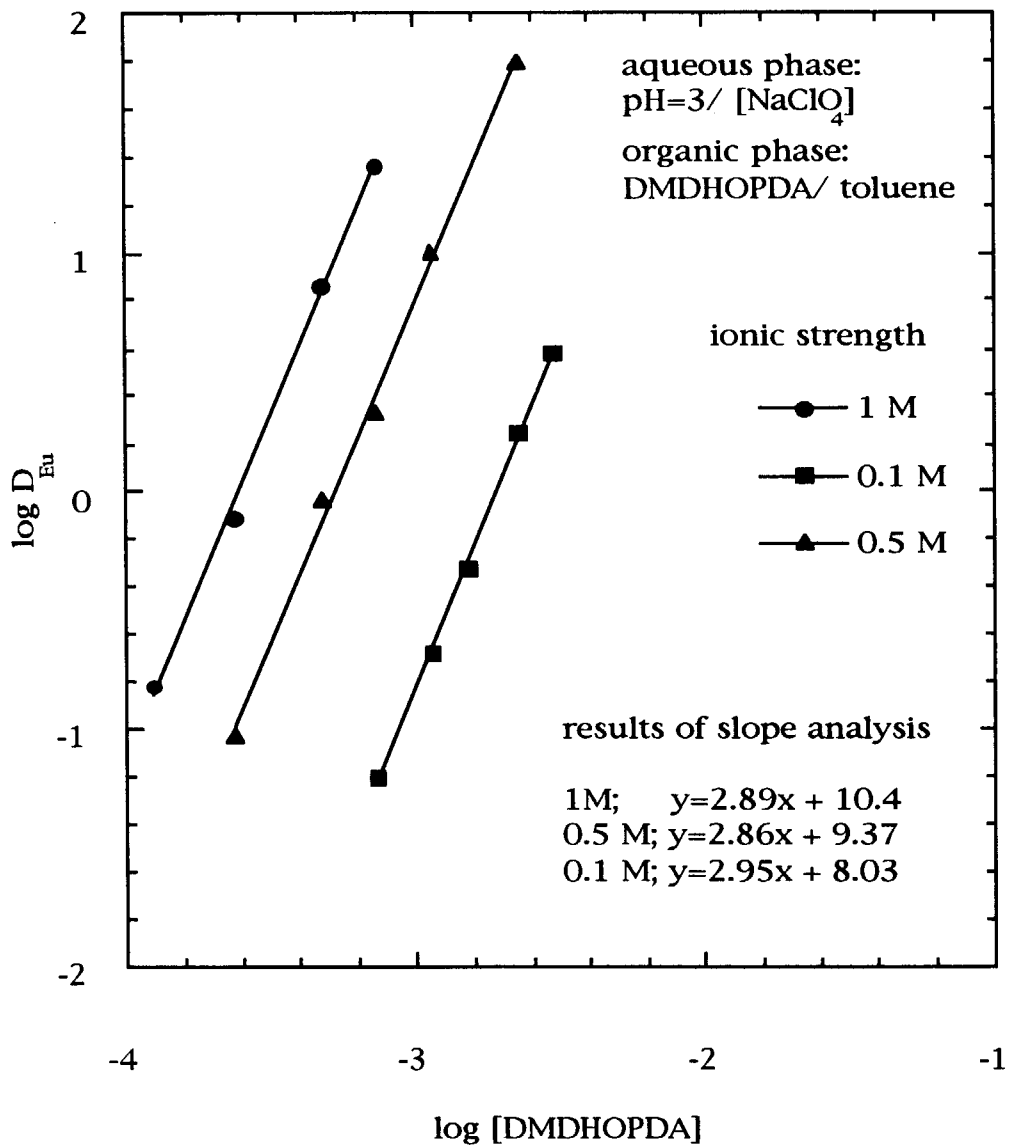


Fig. 31 Effect of ionic strength in aqueous phase on Eu(III) extraction with DMDHOPDA into toluene (x: log [DMDHOPDA]; y: log D_{Eu})

The extraction reaction of Eu is estimated as " Eu + 3DMDHOPDA + 3X⁻ ⇌ Eu(DMDHOPDA)₃(X)₃" (X⁻ is anion).

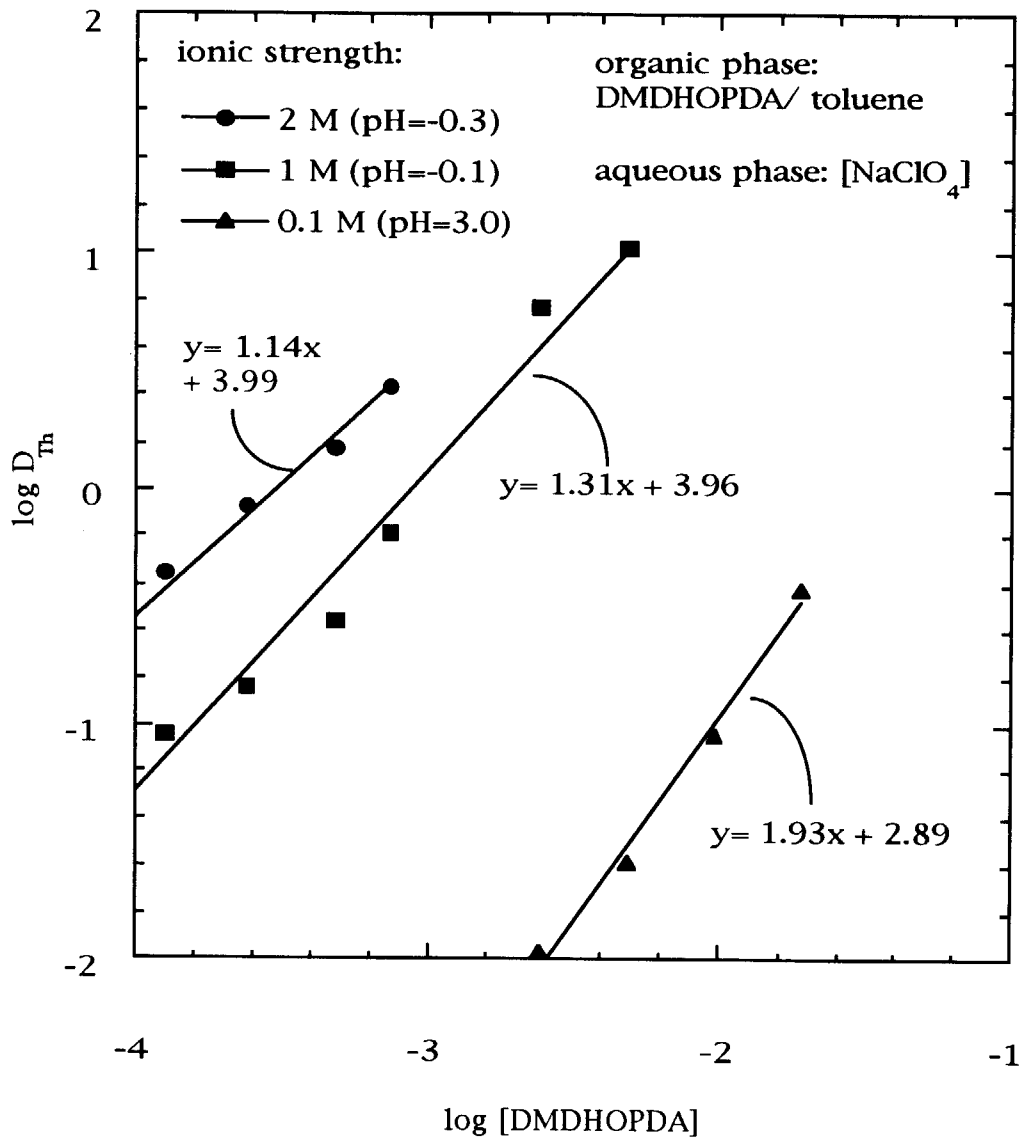


Fig. 32 Effect of ionic strength in aqueous phase on Th(IV) extraction with DMDHOPDA into toluene (x: log [DMDHOPDA]; y: log D_{Th})

The main extraction reaction of Th is estimated as
 "Th + DMDHOPDA + 4X⁻ ⇌ Th(DMDHOPDA)(X)₄".

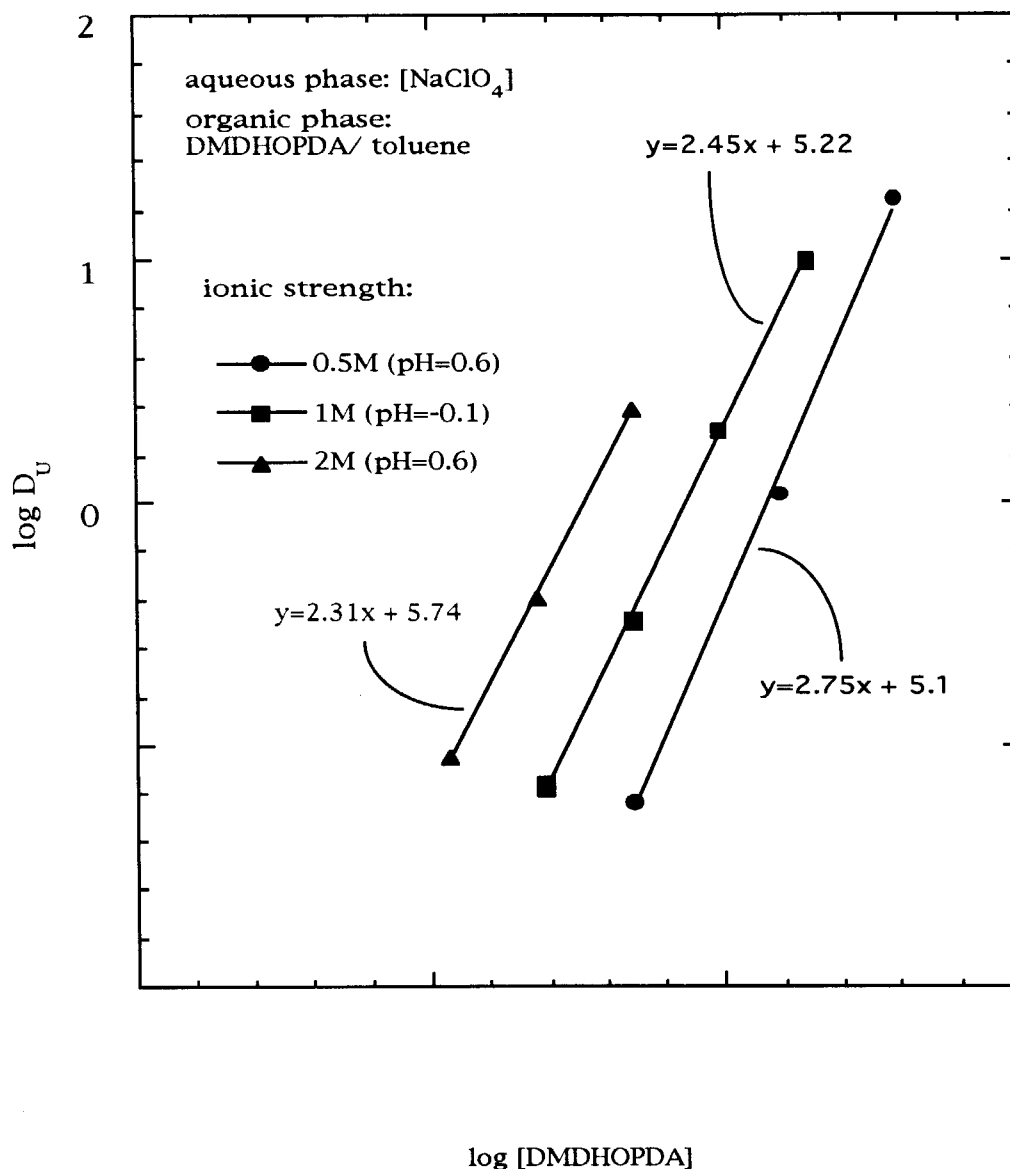
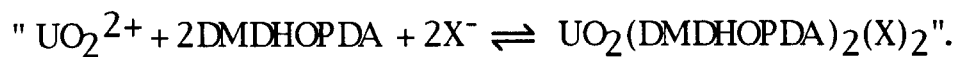


Fig. 33 Effect of ionic strength in aqueous phase on U(VI) extraction with DMDHOPDA into toluene (x: log [DMDHOPDA]; y: log D_U)

The main extraction reaction of U is estimated as



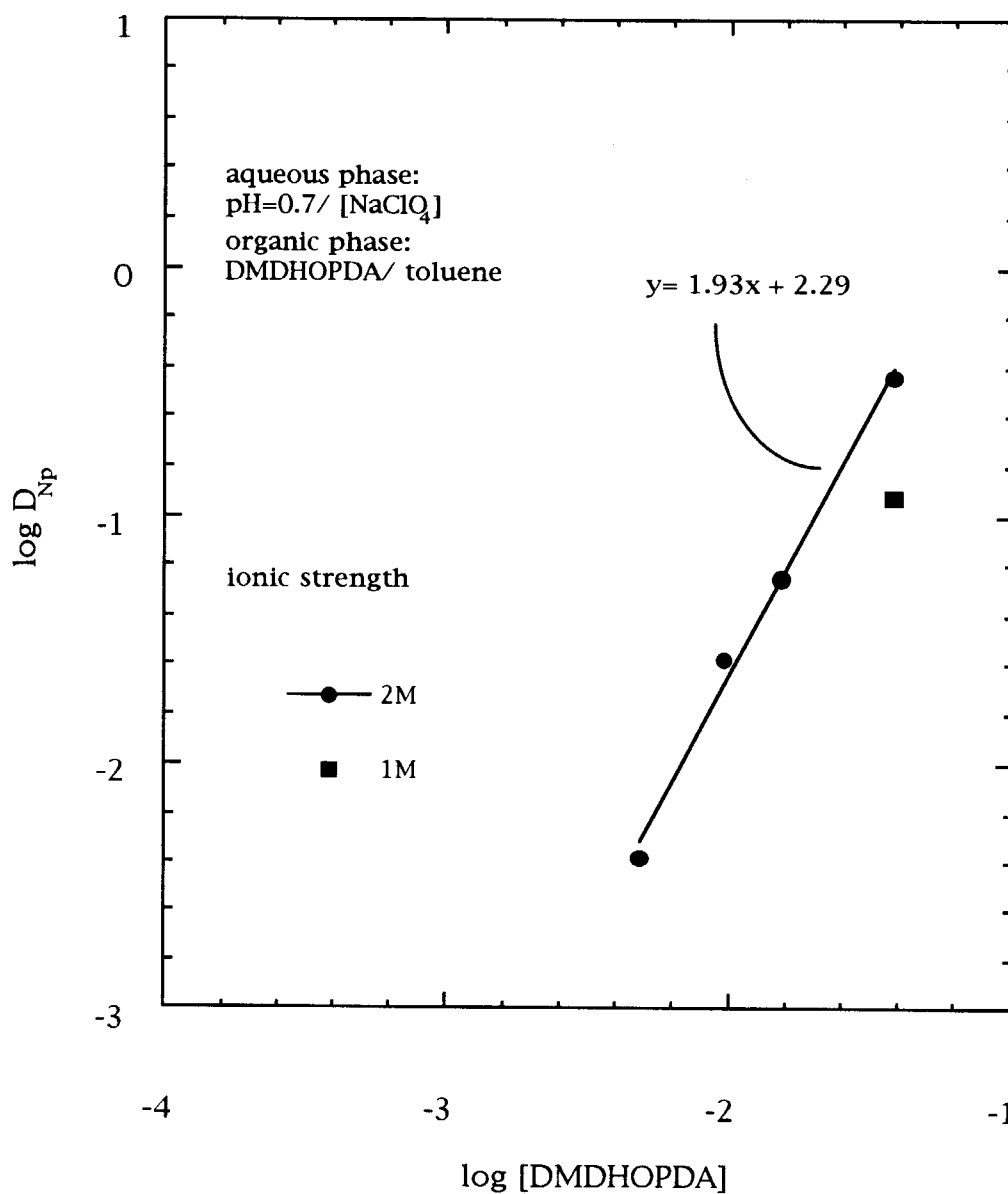
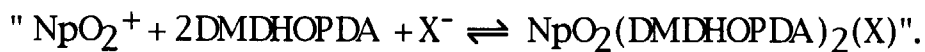


Fig. 34 Effect of ionic strength in aqueous phase on Np(V) extraction with DMDHOPDA into toluene (x: log [DMDHOPDA]; y: log D_{Np})

The extraction reaction of Np is estimated as



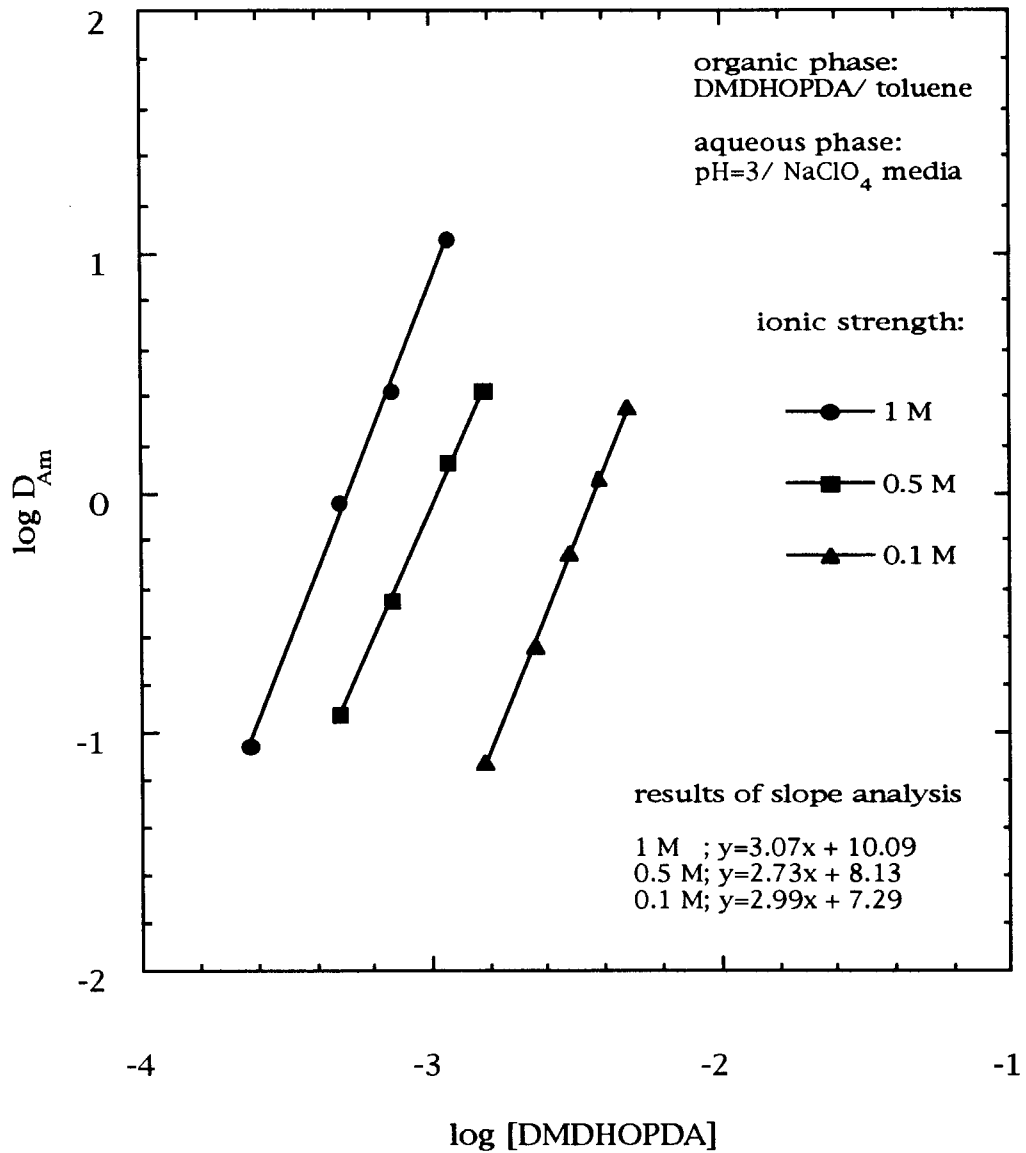
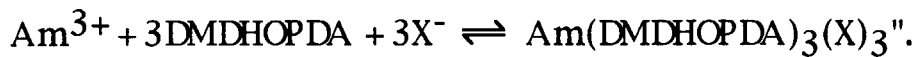


Fig. 35 Effect of ionic strength in aqueous phase on Am(III) extraction with DMDHOPDA into toluene (x: log [DMDHOPDA]; y: log D_{Am})

The extraction reaction of Am is estimated as



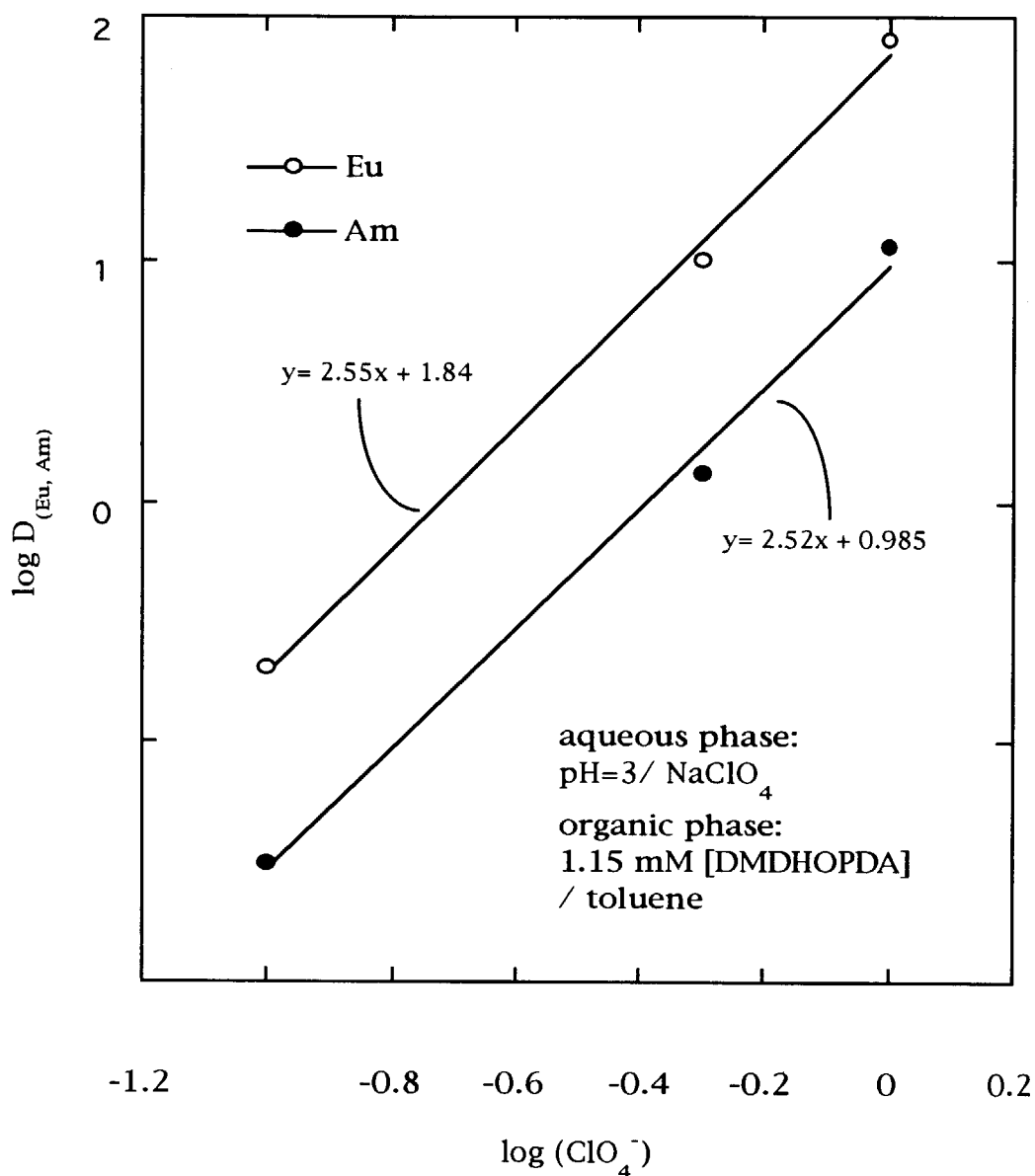


Fig. 36 Effect of ClO_4^- concentration on Eu and Am extraction with DMDHOPDA into toluene (x: $\log(\text{ClO}_4^-)$; y: $\log D(\text{Eu}, \text{Am})$)

It shows that perchloric ion works for counter anion(X^-) of ion pair extraction, $\text{M}^{3+} + 3\text{DMDHOPDA} + 3\text{X}^- \rightleftharpoons \text{M}(\text{DMDHOPDA})_3(\text{X})_3$.

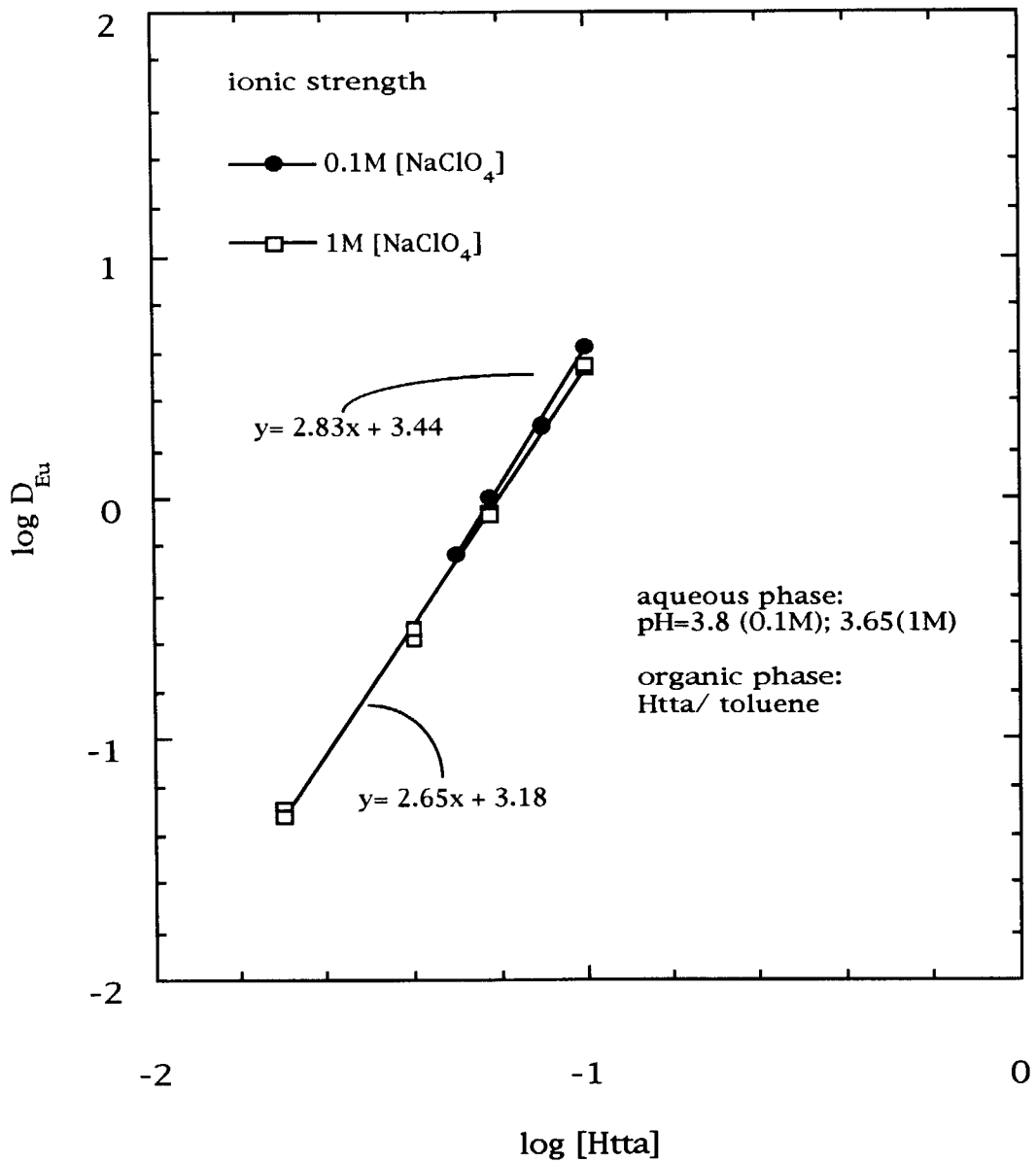


Fig. 37 Effect of ionic strength in aqueous phase on Eu(III) extraction with Htta into toluene (x: log [Htta]; y: log D_{Eu})

Almost same extraction behaviors of Eu with Htta were obtained on condition of 0.1 M and 1 M NaClO₄ ionic strength.

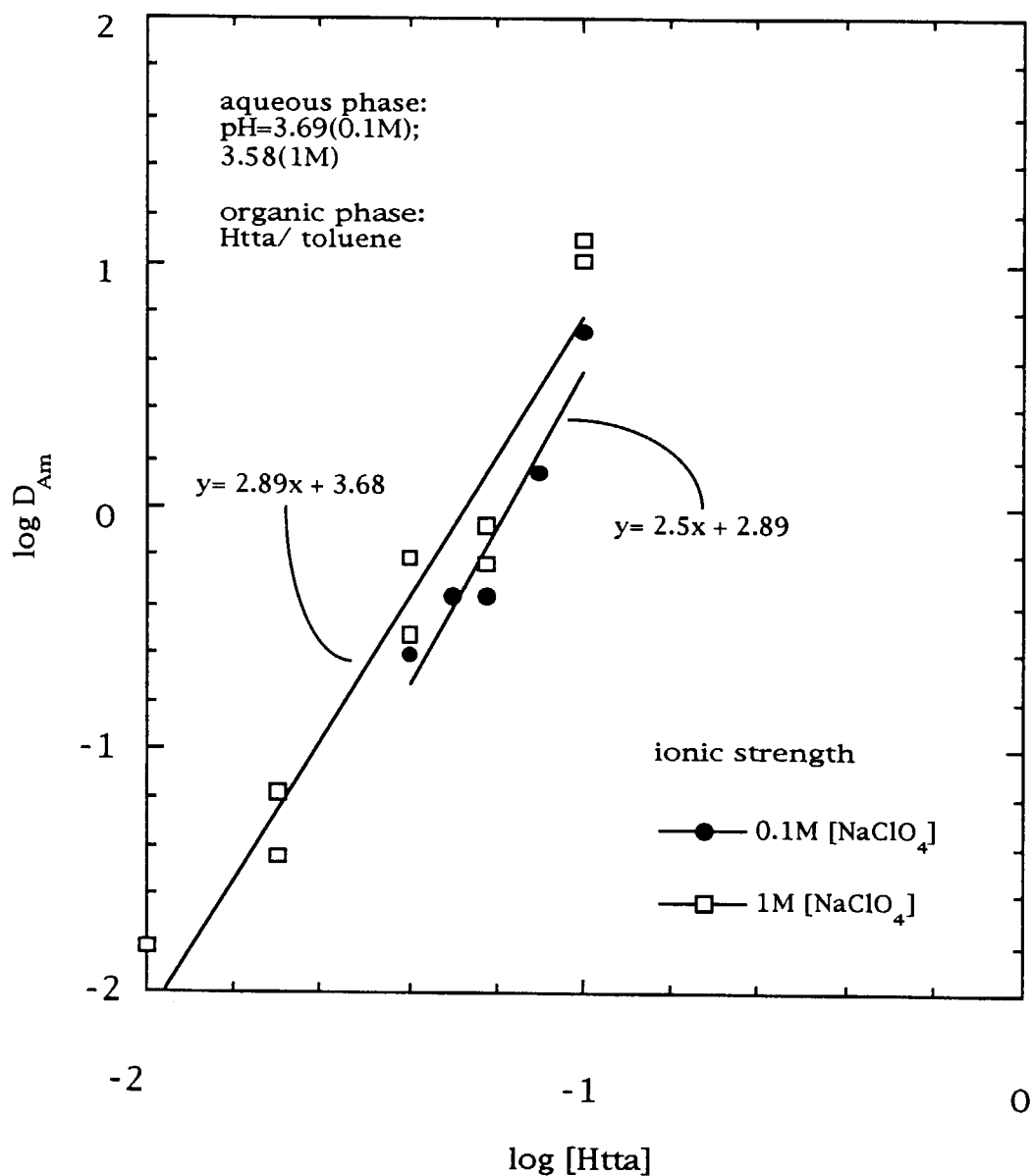


Fig. 38 Effect of ionic strength in aqueous phase on Am(III) extraction with Htta into toluene (x: log [Htta]; y: log D_{Am})

Higher log D values of Am extraction with 1 M NaClO₄ ionic strength than with 0.1 M NaClO₄ were obtained, but without strong effect

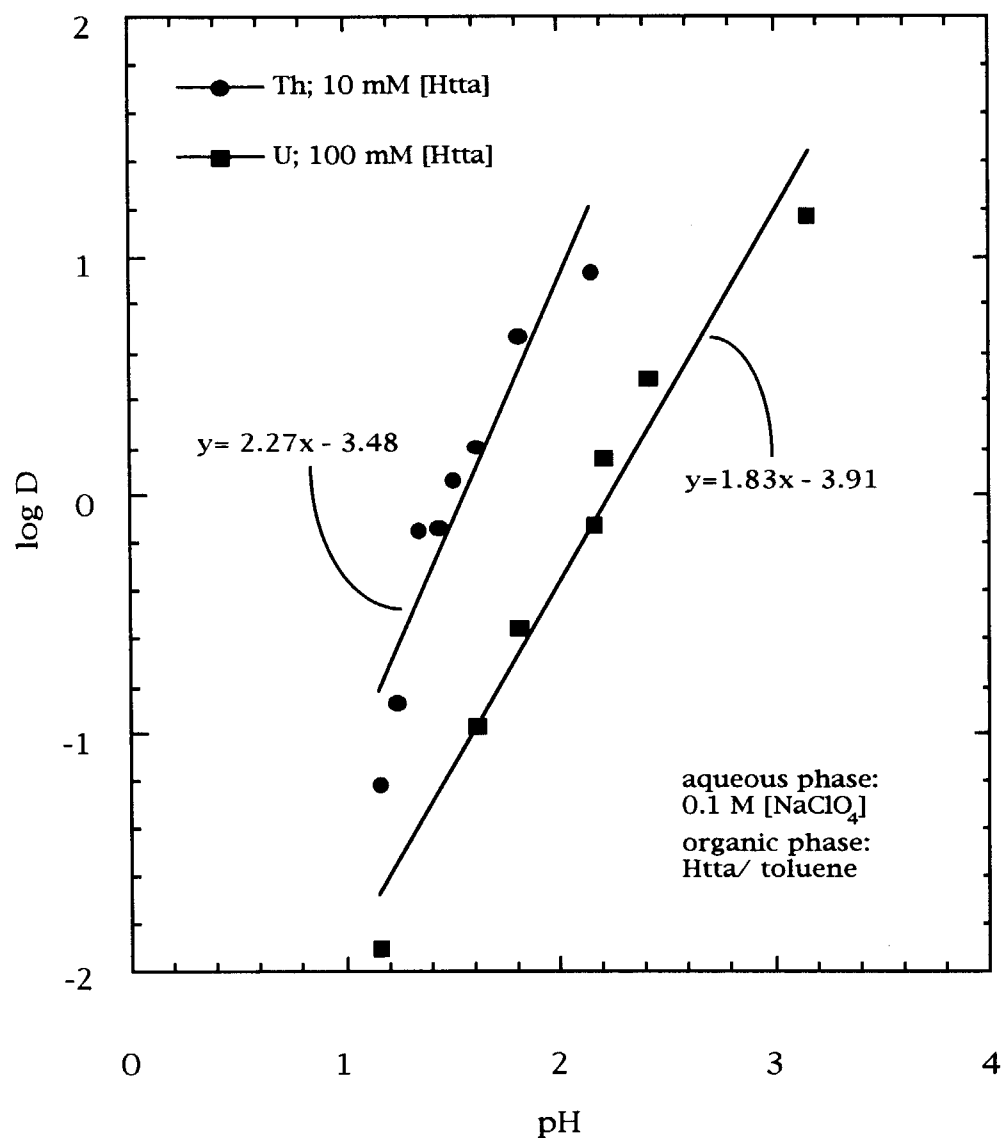
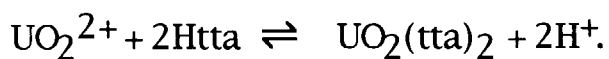
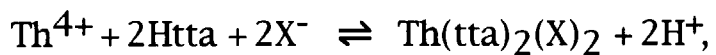


Fig. 39 Effect of pH on Th(IV) and U(VI) extraction with Htta into toluene (x: pH; y: log D)

The main extraction reactions of Th and U with Htta are estimated as;



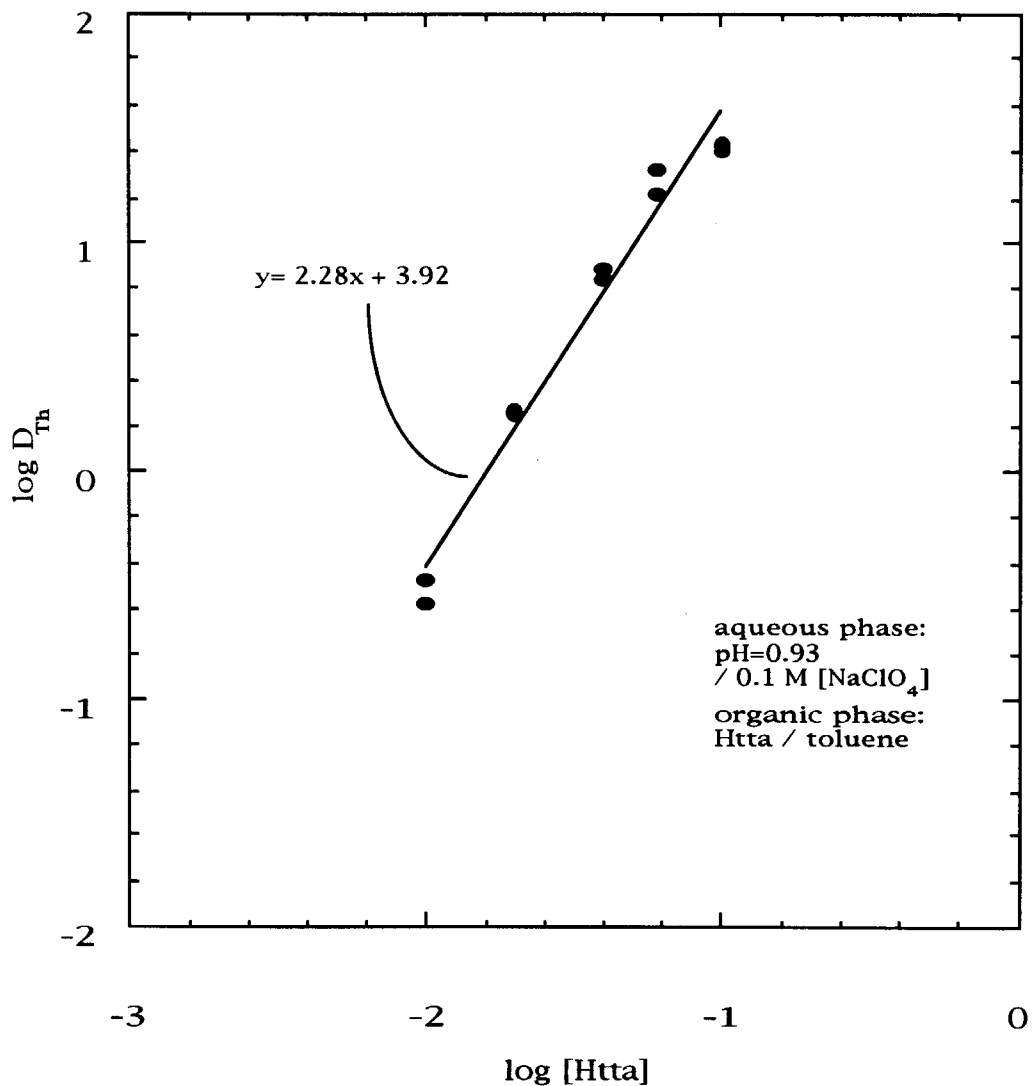
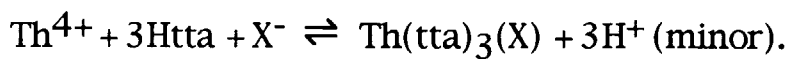
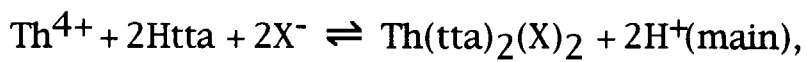


Fig. 40 Effect of Htta concentration on Th(IV) extraction into toluene (x: log [Htta]; y: log D)

From the results in Fig. 39 and 40, the main and minor extraction reactions of Th with Htta are estimated as follows;



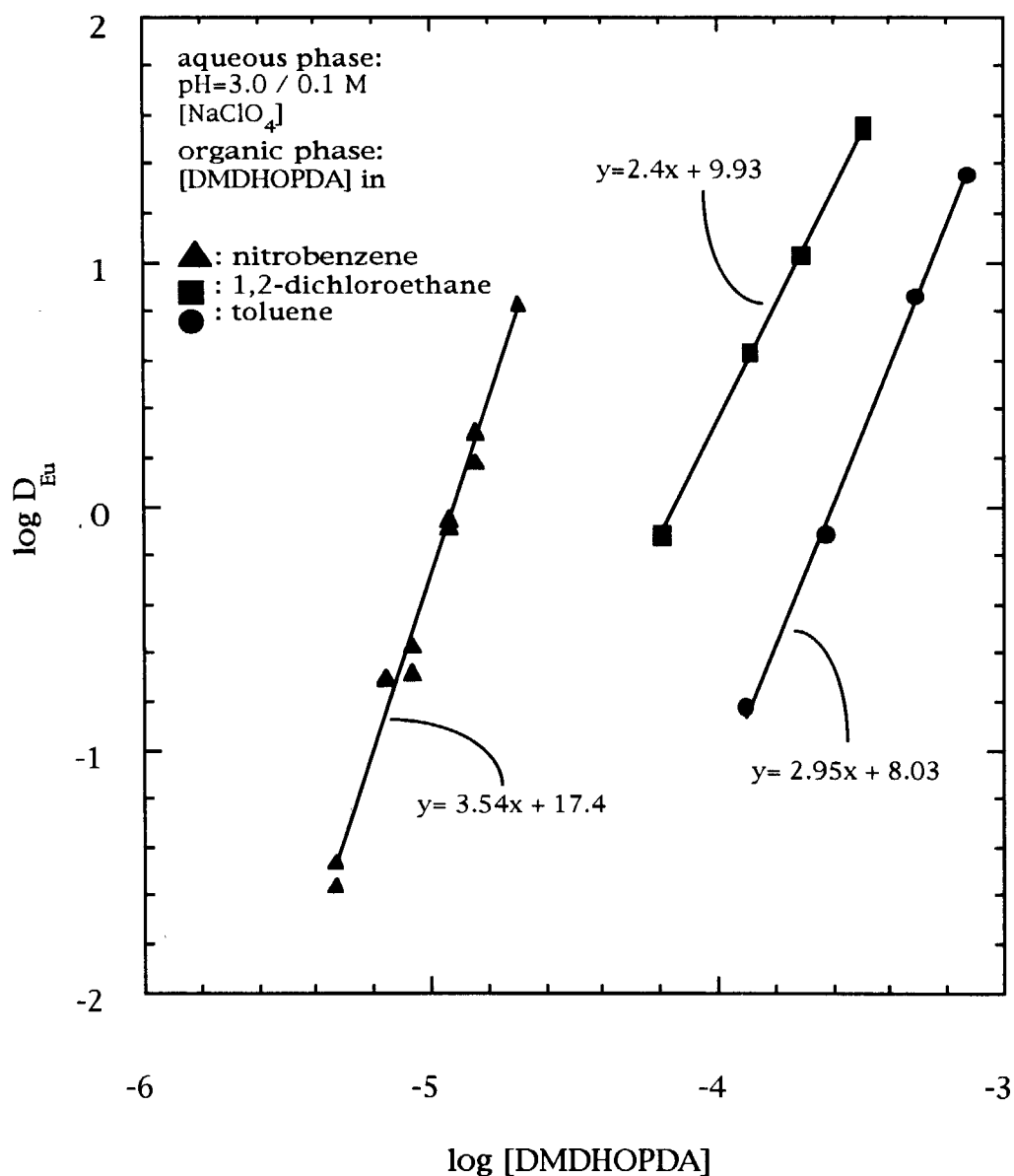


Fig. 41 Effect of DMDHOPDA concentration on Eu(III) extraction into toluene, 1,2-dichloroethane and nitrobenzene (x: log [DMDHOPDA]; y: log D)

The order of log D_{Eu} values is those into nitrobenzene, 1,2-dichloroethane and toluene, which is the order of dielectric constants in these solvents.

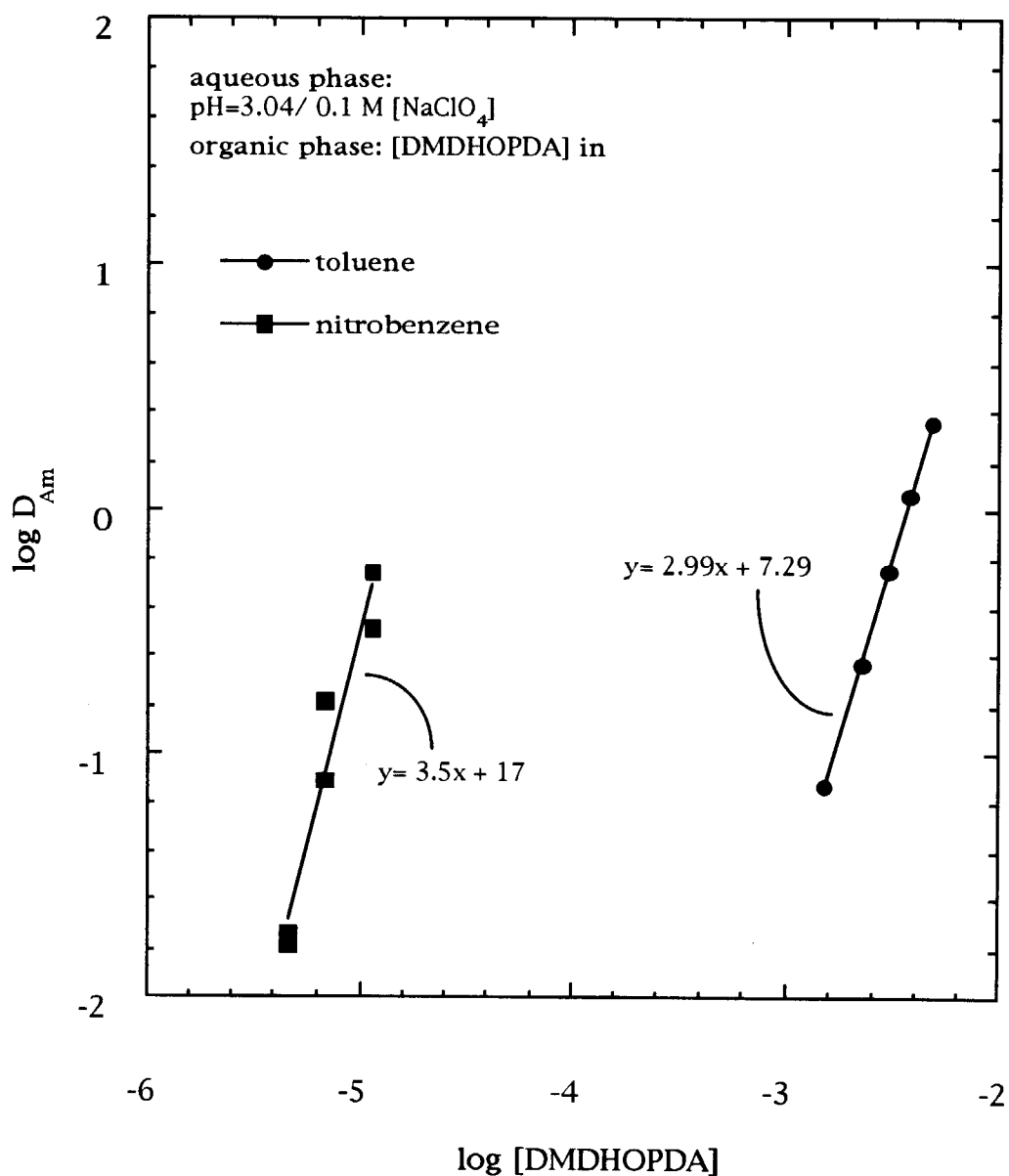


Fig. 42 Effect of DMDHOPDA concentration on Am extraction into toluene and nitrobenzene (x: log [DMDHOPDA]; y: log D)

The log D of Am extraction into nitrobenzene is much higher than that into toluene, which is the same results as that of Eu (Fig. 41).

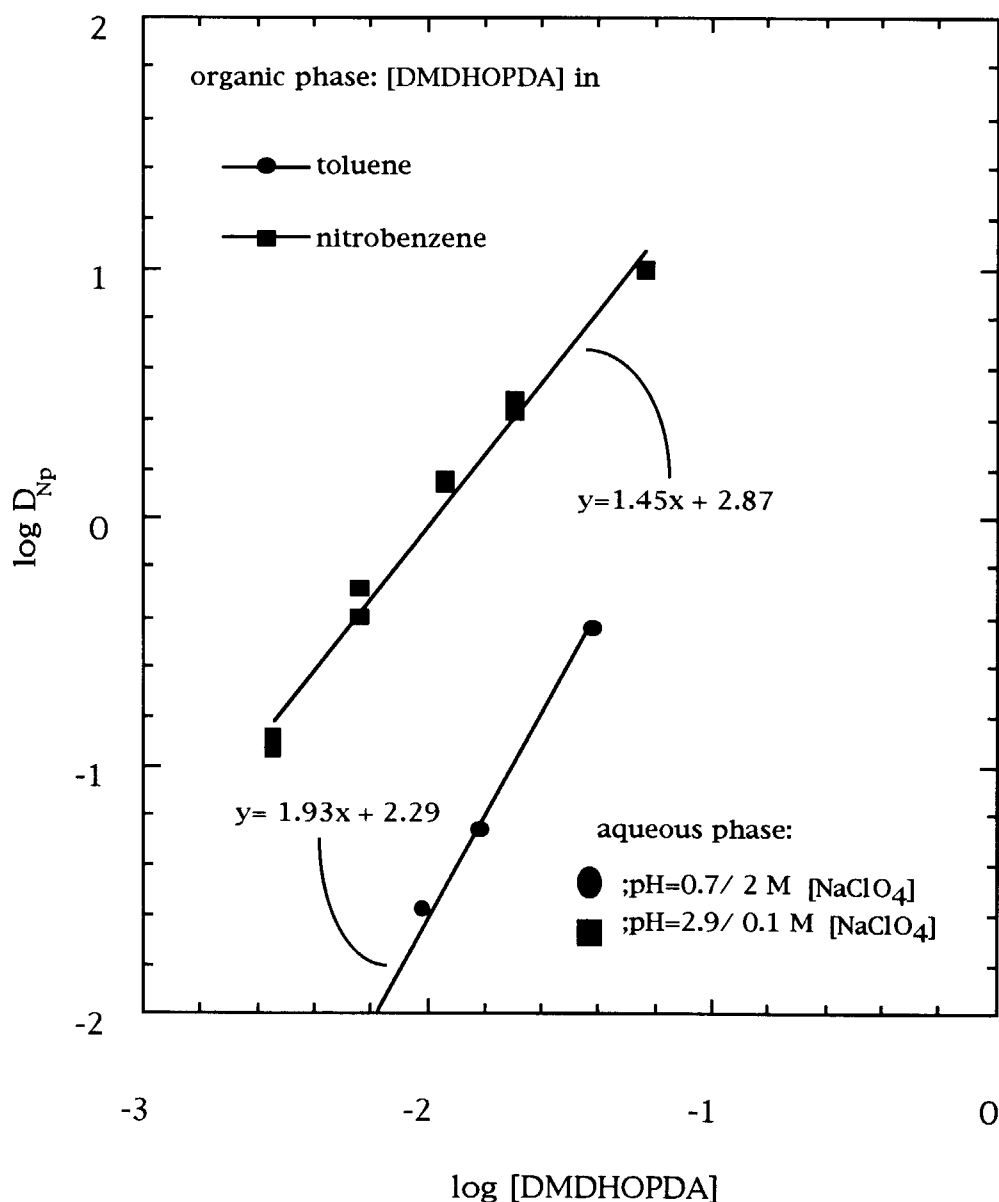


Fig. 43 Effect of DMDHOPDA concentration on Np extraction into toluene and nitrobenzene (x: log [DMDHOPDA]; y: log D)

The log D of Np extraction into nitrobenzene is much higher than that into toluene, which is the same results as those of Eu and Am (Fig. 41, 42).

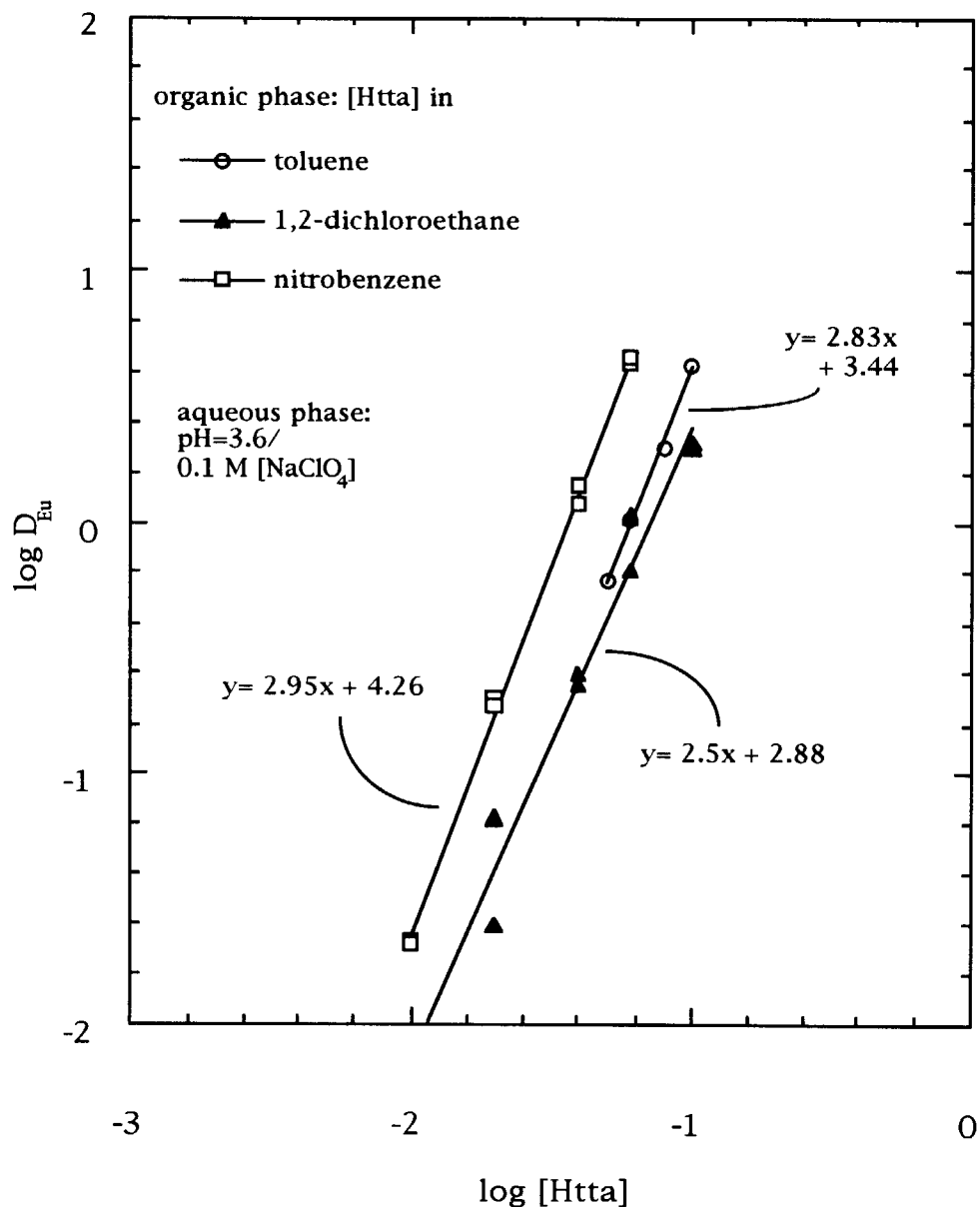


Fig. 44 Effect of Htta concentration on Eu extraction into toluene, 1,2-dichloroethane and nitrobenzene (x: log [Htta]; y: log D)

Order of high D_{Eu} is those into nitrobenzene, toluene and 1,2-dichloroethane, which is the different order from those in Fig. 41, and it is clear that extraction with Htta are less effective on solvents.

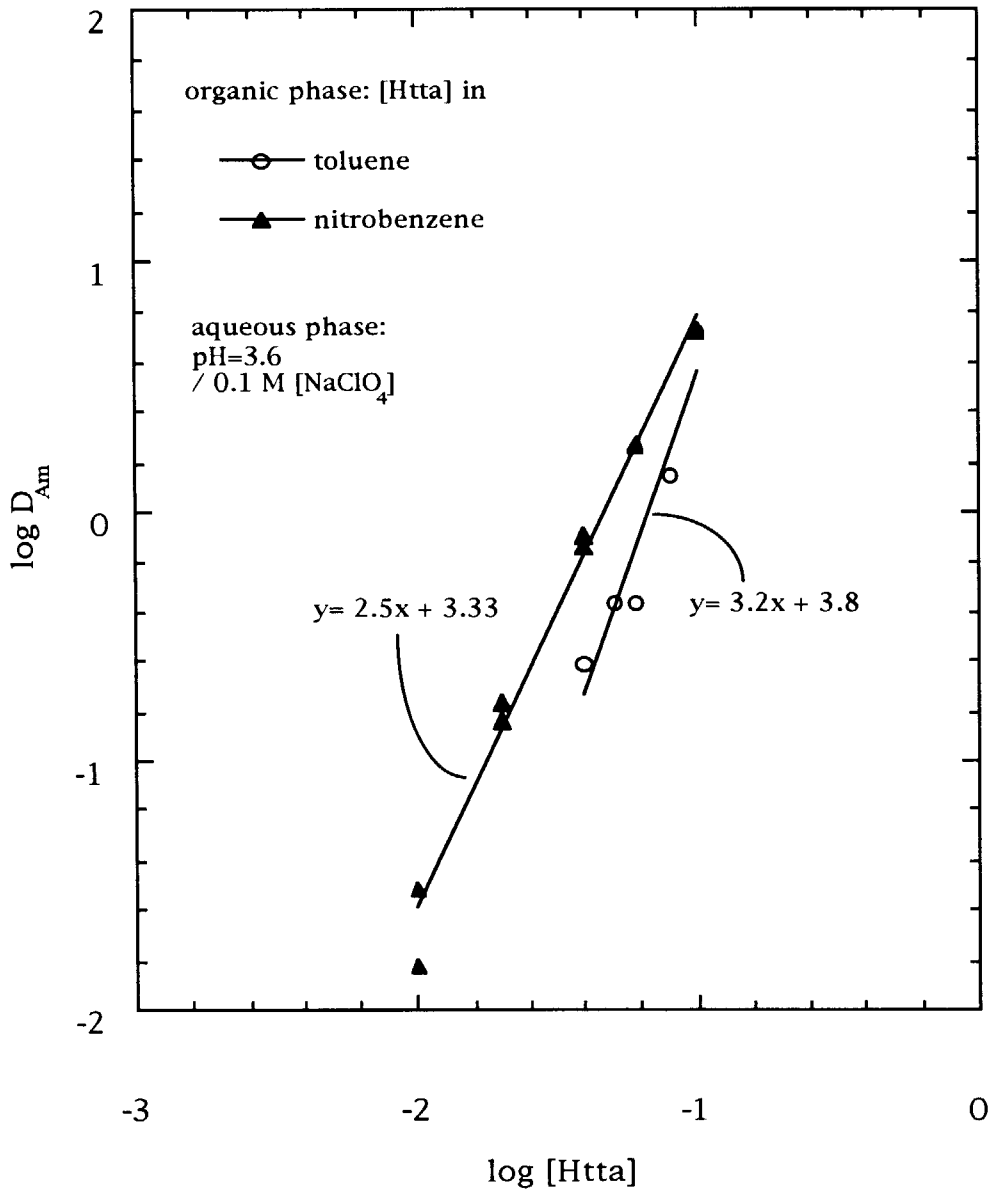


Fig. 45 Effect of Htta concentration on Am extraction into toluene and nitrobenzene (x: log [Htta]; y: log D)

Order of high D_{Am} value is those into nitrobenzene and toluene, which is the same order as those of Eu (Fig. 44).

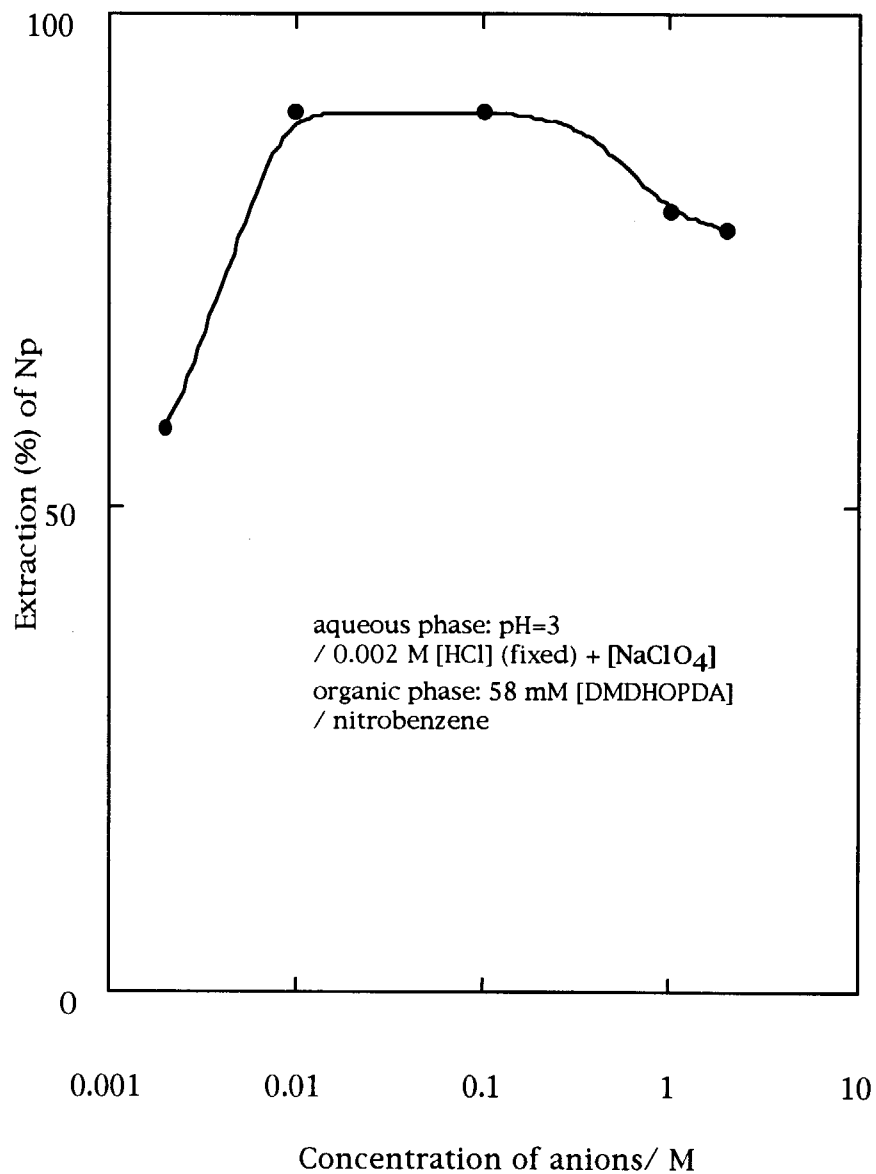


Fig. 46 Effect of anion concentration in aqueous phase on Np extraction into nitrobenzene

Less effect of Np extraction with DMDHOPDA into nitrobenzene on ionic concentration is observed, it is different behavior from those of Eu and Am extracted into toluene (Fig. 36).

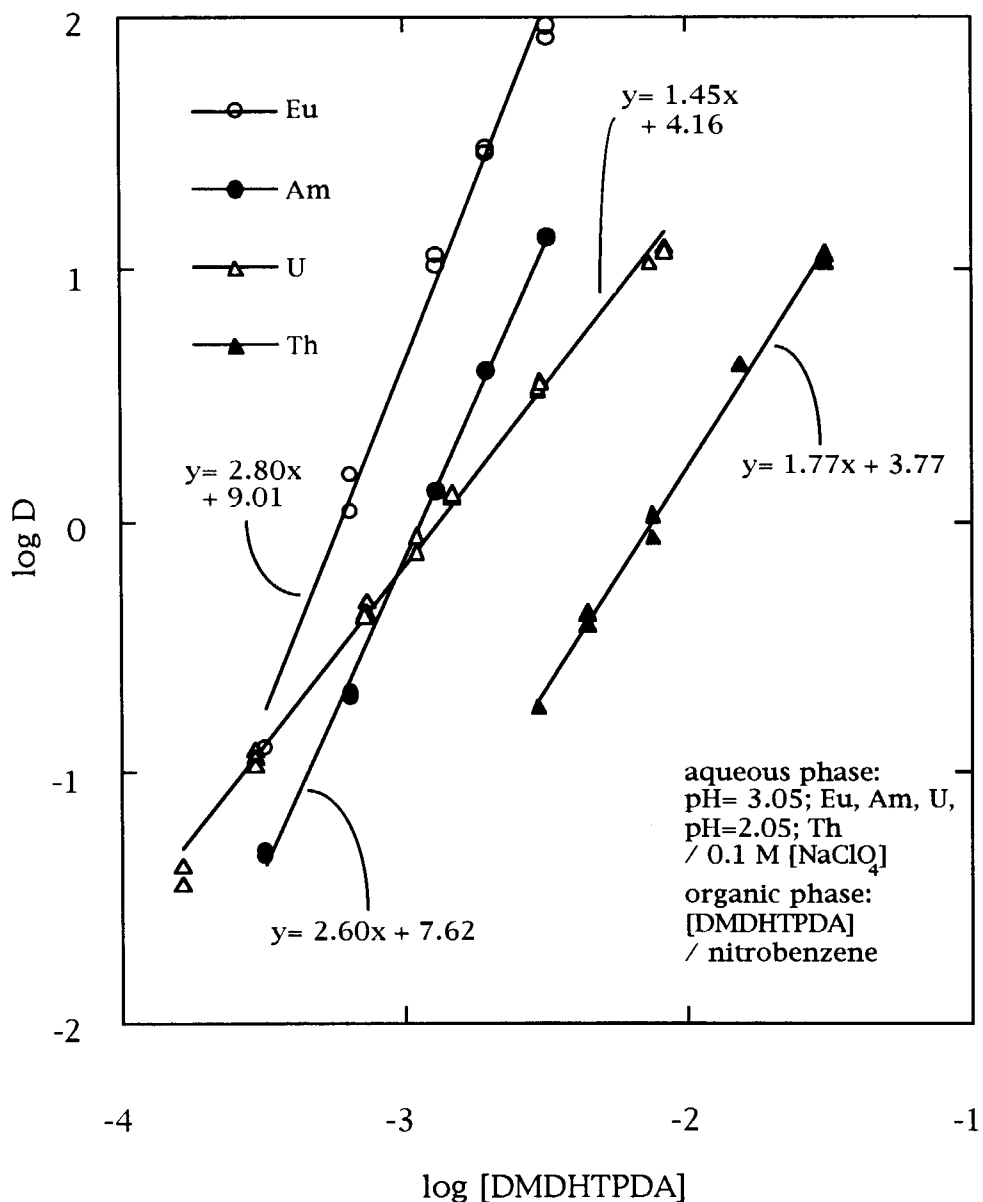


Fig. 47 Effect of DMDHTPDA concentration on Eu(III), Th(IV), U(VI) and Am(III) extraction into nitrobenzene (x: log [DMDHTPDA]; y: log D)

Although it is difficult to be extracted into toluene (see Table 8), actinide cations can be extracted with DMDHTPDA into nitrobenzene.

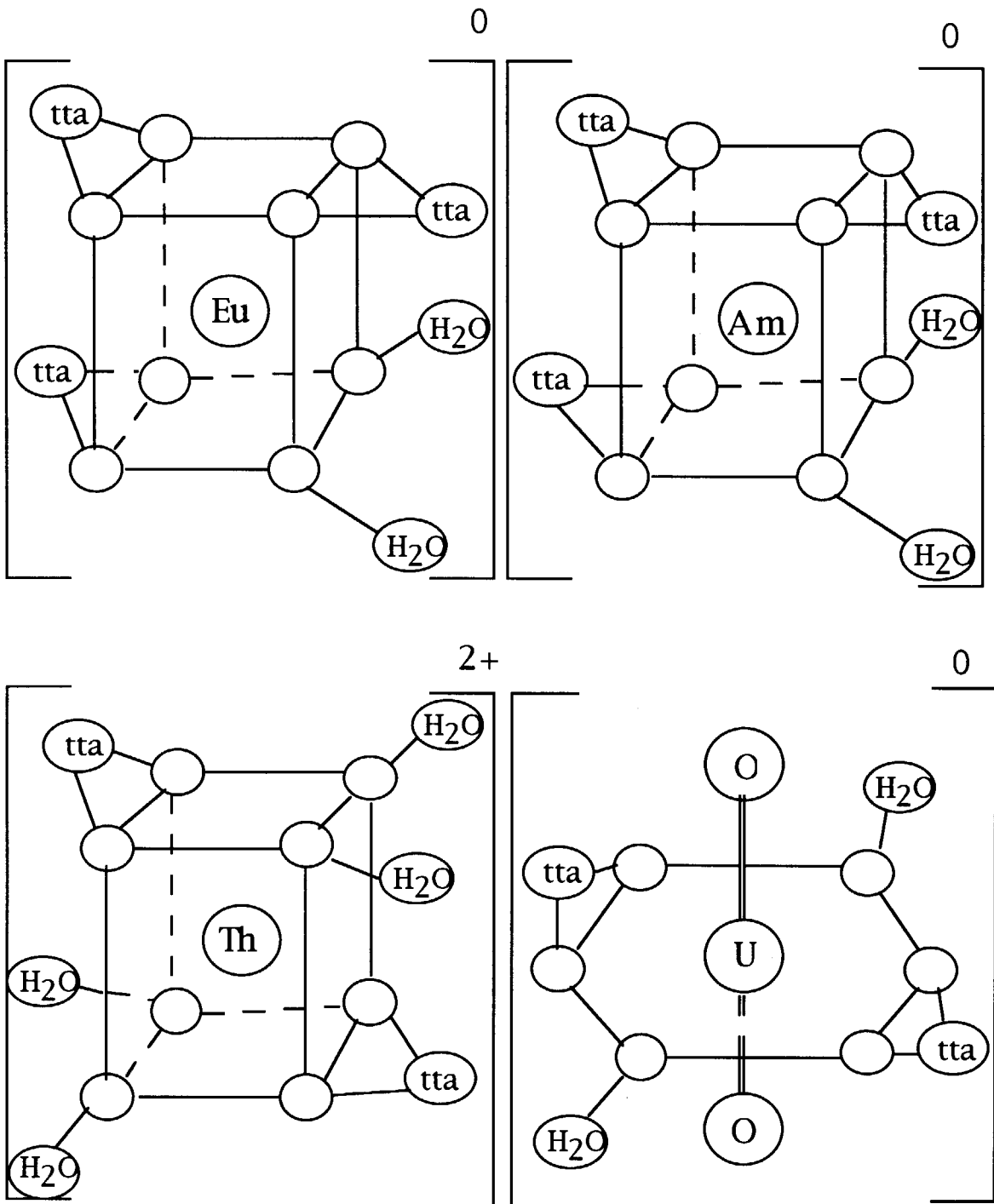


Fig. 48 Possible chemical structures of actinide cations with Htta in organic phase
 Eu(III), Am(III), Th(IV): 8 coordination number (fixed);
 U(VI)O₂: 6 coordination number(fixed)

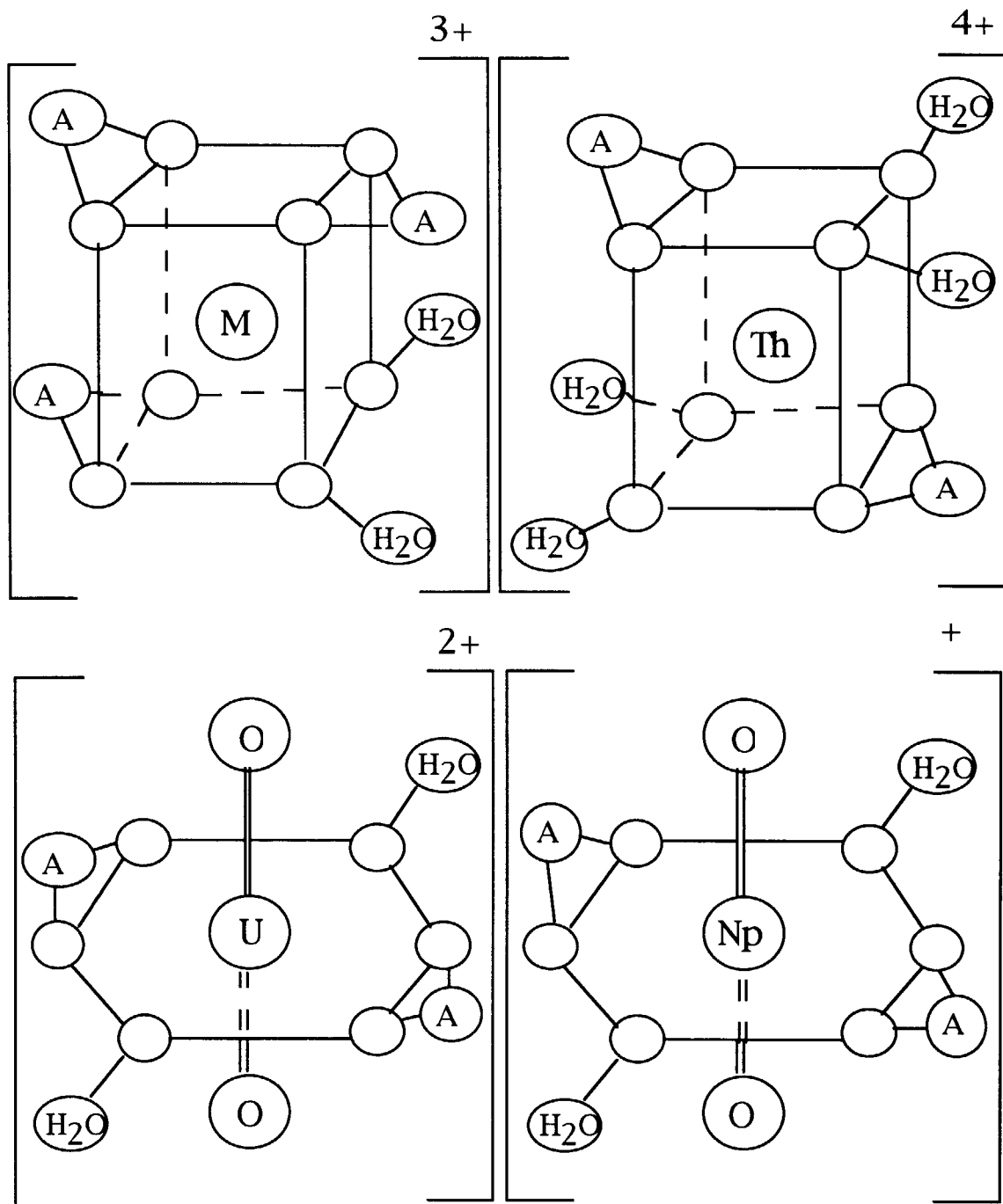


Fig. 49 Possible chemical structures of actinide cations with A (DMDHOPDA) in organic phase (M: Eu or Am)
 M(III), Th(IV): 8 coordination number (fixed);
 U(VI)O₂, Np(V)O₂: 6 coordination number (fixed);
 A: bidentate ligand (assumed)

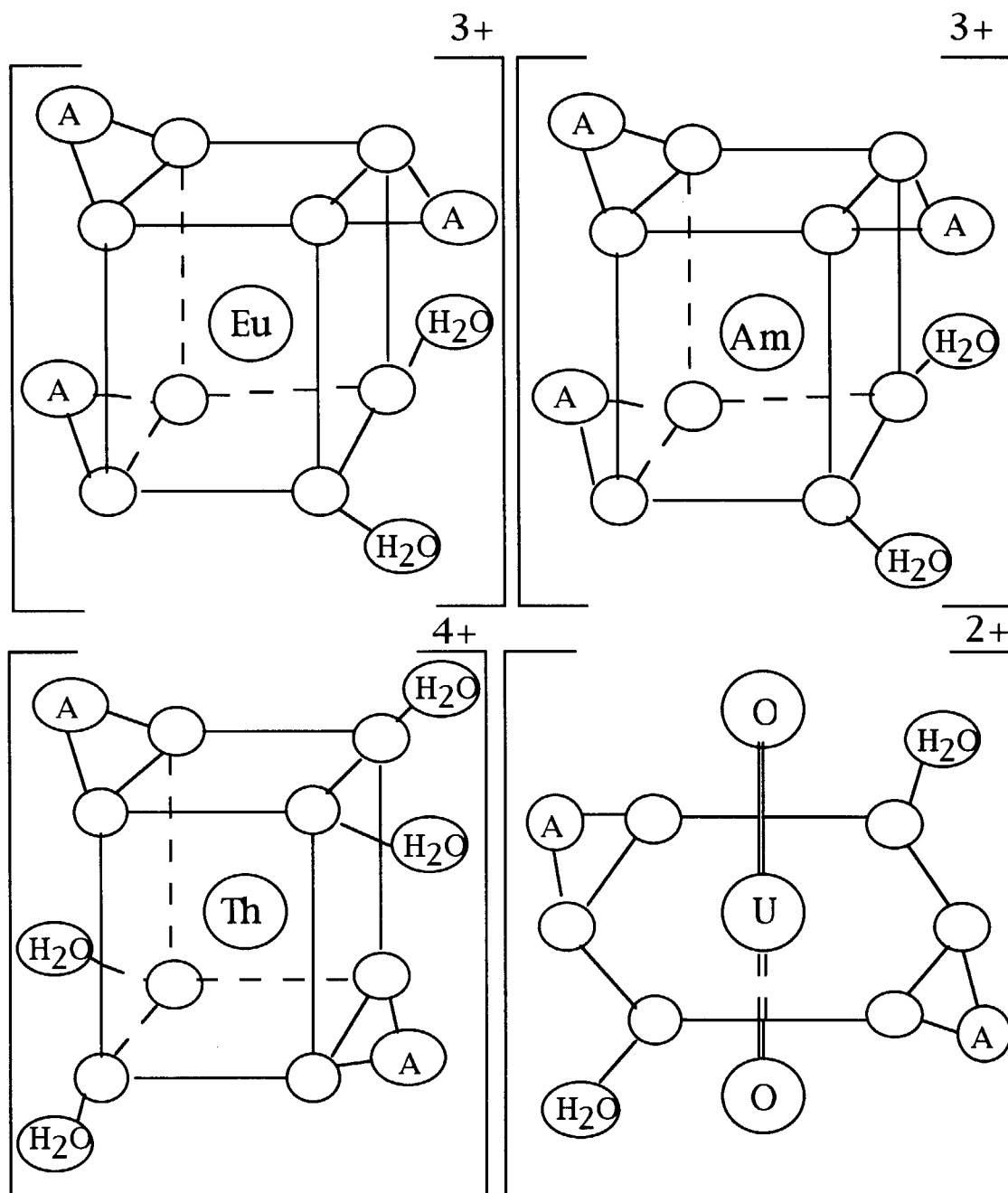


Fig. 50 Possible chemical structures of actinide cations with A (DMDHTPDA) in organic phase

Eu(III), Am(III), Th(IV): 8 coordination number (fixed);

U(VI)O₂: 6 coordination number(fixed);

A: bidentate ligand (assumed)

4. 2 ジアミド、TTAを併用するアクチノイドの協同抽出

4. 2. 1 はじめに

ジアミドとTTAを併用してアクチノイドイオンの抽出を行う。酸性抽出剤と中性配位子を併用する抽出はそれぞれ単独の抽出剤を用いた場合に比べて分配比が飛躍的に増加する。これを協同抽出と呼んでいる。協同抽出は1960年初期に Irving と Edgington¹³⁸⁾, Healy^{139, 140)} などによって大きく取り上げられた。彼らの研究は3価のランタノイド、3価のアクチノイド、6価のウランを TTA と TBP, TOPO, TPP (triphenyl phosphate) などの中性有機リン酸化合物で抽出するというものであった。その後はさまざまな協同抽出系が報告されているのは第1章で述べたとおりであるが、溶媒抽出以外にも協同効果を利用する抽出クロマトグラフィーについての研究^{141, 142)} などがある。

Irving と Edgington も述べているが、協同抽出の利点は金属イオンに配位結合する抽出剤数が増え、水和水分子数の減少による親有機性の増加があり、さらに錯体全体の価電子数が減少し、有機相に移動しやすい錯イオンになることなどが期待されて低い抽出剤濃度でも金属イオンを抽出できるようになる。その効果は、それぞれ単独抽出のものに比べて分配比が100から10000倍程度に増加すると言われている¹³⁸⁾。アクチノイドイオンのように高い配位数を有する陽イオンには特に有効な抽出法であるといえる。基礎研究面では、協同抽出錯体種を明確にすることは金属イオンと酸性抽出剤 - 中性配位子、および水和水分子などを伴う錯体化学、配位化学、溶液化学的な研究に対して重要な情報を与える。一方、協同抽出によって大きくなった錯イオンは元素固有の特徴が減ることから、化学的に性質の似通った元素間の相互分離には不適當であると一般に言われている¹⁴³⁾。

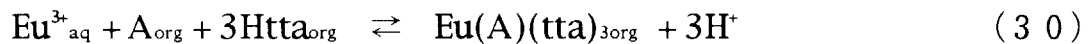
協同抽出に用いられる中性抽出剤は有機リン酸化合物の TBP, TOPO, TBPO や クラウンエーテル、アミン系の TOA などがある。アミド系抽出剤は中性でありながら協同抽出に使用される例は少ない^{140, 144)}。クラウンエーテル類を除くと、協同抽

出に用いられる付加物は主に単座配位子であり、今回合成されたジアミドが多座配位子であり、ジアミド自身も強い抽出能を有することから抽出反応、協同効果などを調べることも重要である。ジアミド抽出剤の単独使用において不適切と判断された DHOPDA, DHTPDA も含め、協同抽出におけるアクチノイドイオンの抽出挙動を調べた。

4. 2. 2 DMDHOPDA, DHOPDA, DMDHTPDA, DHTPDA と TTA を用いる抽出

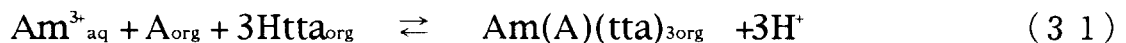
それぞれ合成した 4 種のジアミドを用いて、TTA との協同抽出実験をアクチノイドイオンについて行った。図 5 1 ~ 5 3 に Eu を DMDHOPDA, DMDHTPDA, DHTPDA と TTA を用い、トルエン中に協同抽出したときの結果を示しているが、それぞれ $\log D$ の pH、 $\log [\text{diamide}]$ 、 $\log [\text{TTA}]$ との関係について考察した。同様に、図 5 4 ~ 5 6 に Am、図 5 7 ~ 5 9 に Th、図 6 0 ~ 6 2 に U の抽出の結果をそれぞれ示した。Np は TTA との錯形成が見られず、また協同抽出の場合その効果が現われず、ジアミドのみの抽出分配比と同じ値であることがわかっている。これらのため Np(V) の詳細な協同抽出実験は省略した。これらの図からアクチノイドイオンの分配比は試薬濃度、pH 条件で独自の依存性を示すことがわかった。また $\log D$ 値のジアミド濃度依存を見た図中（図 5 2、5 5、5 8 および 6 1）、すべてのジアミドに対して分配比の依存性が見られた。このことはジアミド単独の抽出実験ではアクチノイドイオンの有機相への分配の見られなかった DHOPDA, DHTPDA も、協同抽出反応に関わっていることを示すものである。

Eu 抽出において、 $\log D$ vs. pH の図中の 3 本の直線の傾きは DMDHOPDA を除いておよそ 3 である。 $\log D$ vs. $\log [\text{diamide}]$ の 2 本の直線の傾きはおよそ 1、 $\log D$ vs. $\log [\text{TTA}]$ の 2 本はそれぞれ 3 に近い傾きを有している。これらのことから、DMDHTPDA+TTA と DHTPDA+TTA の抽出系において、主要な抽出錯体は $\text{Eu(A)}(\text{tta})_3$ であることがわかる。主な抽出反応を次に示す。



この錯体は Eu の TTA 錯体にジアミドが 1 分子反応に関与するものである。Eu は 8 ~ 9 の配位数を持ち、TTA は 2 座配位とされているので表 1.1 中の $\text{Eu}(\text{tta})_3$ 錯体は水和水分子を 2 ~ 3 分子含む構造であることがわかる。この水分子の代わりにジアミドが錯形成に関わることから、錯体中で水分子の減少、有機物特性の増加がある。これらはよりよく有機相に抽出される構造であると判断できる。なお、DMDHOPDA+TTA 抽出系において $\log D$ vs. pH の直線の傾きが 2 になっているが、これは後の章にて議論する。

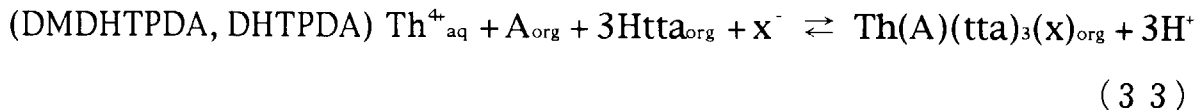
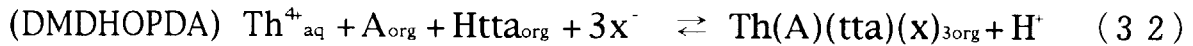
図 5.4 ~ 5.6 に示した Am の場合は Eu の場合と類似の挙動であることがわかる。直線の勾配は DMDHOPDA + TTA 系を除いて $\log D$ vs. pH の図中で、およそ 3 であり、 $\log D$ vs. $\log [\text{diamide}]$ 中で 1、 $\log D$ vs. $\log [\text{TTA}]$ ではおよそ 3 となっている。このことから主要な抽出錯体は Eu の場合と同じく、 $\text{Am}(\text{A})(\text{tta})_3$ であることがわかる。主な抽出反応を以下に示す。



Am は Eu と同じ抽出反応である。単独の抽出剤を用いた場合の錯体の形も表 1.1 から同じであり、Eu の場合と同じ議論ができると思われる。

図 5.7 ~ 5.9 に示した Th の場合、ジアミドの種類によって異なる抽出反応を確認した。まず、 $\log D$ vs. pH の図中の直線の傾きは DMDHOPDA + TTA 系で 0.54、DMDHOPDA + TTA, DHTPDA + TTA 系でおよそ 3 である。 $\log D$ vs. $\log [\text{diamide}]$ の図中いずれのジアミドを用いた場合も傾きおよそ 1 であるが、DMDHOPDA+TTA 系の場合に直線の勾配はジアミド濃度が高い領域で立ち上がっているのがわかる。ここでは混乱を避けるために、立ち上がっている領域における実験条件 ($\log [\text{DMDHOPDA}] = -1.9 \sim -2.5$) を用いている。 $\log D$ vs. $\log [\text{TTA}]$ 図中の直線の傾きは、 $\log D$ vs. pH 図中の直線の傾きに近い値を示し、DMDHOPDA + TTA 系で 0.61、DMDHOPDA + TTA, DHTPDA + TTA 系でおよそ 3 となった。こ

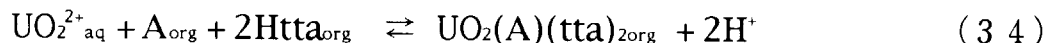
これらのことから、Thの抽出錯体を、DMDHOPDA+TTAの場合 Th(A)(tta)^{3+} , DMDHTPDA (DHTPDA) + TTAの場合 Th(A)(tta)_3^+ と推定した。主反応を次に示す。



(32)式に見られる錯体はTTA、ジアミドともに1分子抽出反応に関わるものである。表11の単独の抽出剤を用いた場合のそれと比較すると、これらの錯体も2分子以上の有機物が抽出反応に関わっている。ここでは協同効果は少ないと予想される。(33)式では、3分子のTTAと1分子のジアミドが反応に関与する。

(32)式と同じイオン対抽出系ではあるが、合計4分子の有機物の結合があるため、協同効果は(32)式のものより高いことが予想される。

図60～62に示したUの場合、ジアミドの種類によって抽出反応は依存しないことを確認した。図中直線の勾配は $\log D$ vs. pH、 $\log D$ vs. $\log [\text{diamide}]$ 、 $\log D$ vs. $\log [\text{TTA}]$ それぞれおよそ2、1、2である。このことから主要な抽出錯体は $\text{UO}_2(\text{A})(\text{tta})_2$ であり、主要な反応は以下であることが想像される。



UO_2^{2+} はその配位数が4～6とされ、TTAは2座配位、ジアミドはここでは2座配位と考えられる。単独抽出におけるU-TTA錯体 ($\text{UO}_2(\text{tta})_2$)は水和水分子を含んでいると考えられるが、U-TTA-A錯体はこれが減少する傾向にある。またジアミドが水分子に置換して金属イオンと配位結合することから、有機物性が増加し、有機相に移行しやすい化学構造になっている。

以上のことから、Eu(III), Am(III), Th(IV), U(VI)をジアミド、TTAで抽出する場合の抽出反応を明らかにすることができた。これまでに推定した錯体の化学構造から、高い協同効果を示すことが期待された。

4. 2. 3 協同抽出におけるアクチノイドの錯体、協同効果について

図5 1～6 2中の直線の勾配、予想される抽出錯体をまとめて表1 2に記し、これより金属錯体の概念図を作成した(図6 3～6 5)。これら錯体は、アクチノイド陽イオンのTTA錯体にジアミドが1分子付加する傾向にあることがわかる。中性配位子が1分子のみ協同抽出反応に関与するこの傾向は、中性有機リン酸抽出剤を用いた場合でも非常によく見られている^{64, 68, 101, 132, 144})。表1 1中の単独抽出の錯体と比較すると、より多くの有機物がアクチノイドイオンと錯形成し、有機相に抽出されやすい構造をしている。また表1 1で単独抽出の場合、ジアミドは最高でも3分子が金属イオンと結合できることを示しているが、協同抽出系では1分子のジアミドのみが配位していることを示す。このことはこの実験条件下ではTTA⁻の方がジアミドより強い結合力を持ち、競争反応に勝っているとも想像される。

表1 1および表1 2中の抽出錯体を比較して協同抽出における錯体の方がより有機相に抽出され易い化学形であることは上で述べた。そこで協同抽出における協同効果の評価を試みた。それぞれの実験条件で得られるアクチノイドイオンの分配比 D を D_{SE} , D_A , D_{HTTA} と定義した。 D_{SE} はジアミドとTTAを併用して得た分配比、 D_A はジアミドのみ、 D_{HTTA} はTTAのみを用いて得た分配比である。協同効果を f と定義し、これを下式の様に $D_{SE}/(D_A+D_{HTTA})$ で求めた。

$$f = D_{SE} / (D_A + D_{HTTA}) \quad (35)$$

仮に協同効果がない場合は $f=1$ となり、協同効果が顕著に現われるほど f の値は高くなる。また別の考え方として、Euを単独の抽出剤で抽出する場合、 $\log D_A$ は試薬濃度の対数值($\log [A]$)に対して3倍増加する。 $\log D_{HTTA}$ も同様に $\log [TTA]$ に対して3倍増加する。一方協同抽出反応から判断して、 $\log D_{SE}$ は $\log [A]$ に対して1倍、 $\log [TTA]$ に対して3倍増加する。従って、 f 値は一時的に $\log D_{HTTA}$, $\log D_A$ に対して高くなるが、 $\log D_A$ 値が無視できない数値になってくると協同効果 f 値の上昇は止まり、極大を示し、その後徐々に減少してゆくことが期待される。

図66～69にEu, Am, Th, Uの抽出における協同効果, f , と $\log [\text{diamide}]$ の関係を示す。それぞれ図中に極大を示す曲線であることがわかる。図66はEuの f の極大値がおよそ1000であることを示している。また DMDHOPDA+TTA, DMDHTPDA+TTAで異なるジアミド濃度で極大値を示しているが、[TTA]濃度やpH条件が異なるため単純な比較は困難である。図67から、Amの f の極大値は1000以上であり、Euの場合より高いことがわかる。Eu, Am錯体はジアミド別の差は顕著に見られなかった。一方 Th 錯体の場合、DMDHOPDA+TTAとDMDHTPDA+TTA, DHTPDA+TTA抽出系で異なることが確認される(表12参照)。図68にThの計算結果を示しているが、DMDHOPDA+TTA系では f の極大値はおよそ100で、DMDHTPDA+TTA, DHTPDA+TTA系では100以上でも曲線は立ち上がっている。これは前に述べたように抽出錯体が異なるためと解釈される。表12中で、DMDHOPDA+TTA抽出においてその錯体は $\text{Th}(\text{A})(\text{tta})(\text{x})_3$ で、DMDHTPDA+TTA, DHTPDA+TTA抽出においてその錯体は $\text{Th}(\text{A})(\text{tta})_3(\text{x})$ と推定されている。この抽出錯体の違いが協同効果に影響したと思われる。一方、Uはジアミド毎の差が少ない結果が得られている(図69)。UもEu, Amと同様にそれぞれの抽出系で錯体の差はなかった。それぞれ f の極大値は200程度と見受けられる。

f 値を用いて次の様な計算を行った。 f 値は式(35)で $D_{\text{SE}}/(D_{\text{A}}+D_{\text{Htta}})$ として定義されている。ここで DMDHTPDA, DHOPDA, DHTPDAの様な、錯形成が弱くトルエン中への分配比、 D_{A} が D_{Htta} に比べて極めて低い場合は次のように近似できる。

$$f \doteq D_{\text{SE}}/D_{\text{Htta}} \quad (36)$$

ここで上の式を式(8)、(14)に見られる抽出定数を使って書き換える。

$$f \doteq (K_{\text{SE}}[\text{A}]_{\text{org}}^p[\text{Htta}]_{\text{org}}^q[\text{x}^-]^{n-q}/[\text{H}^+]_{\text{aq}}^q)/(K_{\text{Htta}}[\text{Htta}]_{\text{org}}^n/[\text{H}^+]^n) \quad (37)$$

$K_{\text{SE}}/K_{\text{Htta}}$ を K_f としてそれぞれ両辺の対数をとると、

$$\begin{aligned} \log f \doteq & \log K_f + p \log [\text{A}]_{\text{org}} + q \log [\text{Htta}]_{\text{org}} + (n-q) \log [\text{x}^-] + q \text{pH} \\ & - n \log [\text{Htta}]_{\text{org}} - n \text{pH} \end{aligned} \quad (38)$$

図6 6～6 9は $\log f$ と $\log [A]$ の関係を示したもので、式(3 8)中でこれ以外の項は定数となる。すなわち、

$$\log f \doteq p \log [A]_{\text{org}} + \alpha \quad (3 9)$$

この式から、これら図中の直線部分の傾きは協同抽出反応に関与するジアミドの分子数、 p 、に相当することになる。図中の直線の立ち上がり部分を観察するとそれぞれ1に近い数字であることがわかる。協同抽出反応式(3 0)～(3 4)中のジアミド分子数が1であり、この近似が正しいことを示唆する結果である。

以上のことから、それぞれアクチノイドイオンで協同効果の極大値を求めることができた。また抽出錯体種が同じであれば、ジアミドの種類が異なっても協同効果の極大値に顕著な差は見られなかった。協同効果、 f 値からもジアミドの反応に関わる分子数を導き出すことができた。

4. 2. 4 協同抽出におけるジアミドの違いによる分配比の差

表1 0にDMDHOPDAとDMDHTPDAによる抽出のされ易さの違いを示したが、そのときにDHOPDA, DHTPDAは評価できなかった。これはDHOPDA, DHTPDAが単独の抽出剤としてのデータが得られず、比較できなかったためである。協同抽出においては4種のジアミドとも抽出反応に関与し、その分配比も得られているので、それぞれジアミドを使用した場合のアクチノイドイオンの抽出され易さとその優劣を調べた。それぞれイオンの抽出において実験条件が異なると評価しにくくなるため、反応式(3 0～3 4)を基礎としてpH, 試薬濃度が一定になる条件で分配比を計算で求め図にプロットした(図7 0～7 3)。DMDHOPDA単独の抽出剤を用いた場合にトルエン中への $\log D$ の実測値を得ているのでこれもまたプロットし、破線で示した。これらの図から、どの試薬の組み合わせがアクチノイド元素を抽出するのに効果的であるかがわかる。Eu, Amの場合、 $\log D$ の値はDMDHOPDA + TTA > DMDHOPDA, DMDHTPDA + TTA > DHTPDA + TTAの順に高い。Thの場合は、DMDHOPDA + TTA > DHTPDA + TTA > DMDHTPDA +

TTA > DMDHOPDAの順である。Uの場合は、DMDHOPDA + TTA > DHOPDA + TTA, DMDHTPDA + TTA, DHTPDA + TTA > DMDHOPDAとなっているのがわかる。それぞれに最も高い分配比を得たのはDMDHOPDA + TTAの抽出系であった。ジアミド固有の物理的性質を前に述べた。それぞれジアミドの抽出に関する特徴として、①分子内で水素結合の有無、②酸素、イオウの配位結合力の差がある、ことなどである。上の4種のジアミドで予想される抽出のされやすさは DMDHOPDA >> DHOPDA or DMDHTPDA > DHTPDA ではないかと思われる。DHOPDA と DMDHTPDA の優劣であるが、水素結合がなく、イオウが配位結合する抽出剤が効果的か、水素結合があり、酸素が配位結合する抽出剤が効果的かで決まる。表7～10に示しているように、ジアミド単独を抽出剤として用いたとき、それぞれの構造の違いにより顕著な抽出率の差が現われた。しかしながら図70～73を見る限り、協同抽出におけるそれらの差は大きくない。特にウランの抽出で、ほとんど差は見られない。これは協同抽出において、付加物の化学構造、錯形成能力に差があったとしても、その抽出率にはあまり影響しないこと、換言すれば表12中の協同抽出錯体に結合するジアミド分子数はそれぞれ1であり、ジアミド相互に大きな差があったとしてもそれが顕著に現われないような化学種であるとも言える。

4. 2. 5 まとめ

協同抽出系で $\log D$ のジアミド濃度依存が観察され、今回取り扱ったすべてのジアミドもアクチノイドイオンの協同抽出反応に関わっていることが分かった。①それぞれ主要な抽出錯体を推定し、これらは $\text{Eu}(\text{A})(\text{tta})_3$ 、 $\text{Am}(\text{A})(\text{tta})_3$ 、 $\text{Th}(\text{A})(\text{tta})_3^{3+}$ ($\text{Th}(\text{A})(\text{tta})_3^+$)、 $\text{UO}_2(\text{A})(\text{tta})_2$ であることを明らかにした。なお、 $\text{Np}(\text{V})$ は TTA によって抽出できず、この実験は割愛した。②協同効果を f と定義し、Eu, Am, Th, U 抽出における f と $\log [\text{diamide}]$ の関係を調べ、明らかになった。Eu, Am 抽出における f の極大値は1000以上であったが、Th, U 抽出のそれらはやや低い数値を示すことを見い出した。③ f 値と $\log [\text{diamide}]$ の関係から協同抽出反応に関わるジア

ミド分子数1を導き出すことができた。④協同抽出において、それぞれジアミドのアクチノイドイオンの抽出し易さとその優劣を明らかにした。最も高い分配比を得たのはDMDHOPDA + TTAの抽出系であることを見出した。

Table 12 Actinide complex species by synergistic extraction with Htta and diamide (solvent: toluene)

Cation	Extractant	Slopes (vs. log D)			Main species*
		<u>log [diamide]</u>	<u>pH</u>	<u>log [Htta]</u>	
Eu ³⁺	DMDHTPDA + Htta	0.921	2.8	2.88	Eu(A)(tta) ₃
	DHTPDA + Htta	1.12	2.86	2.92	Eu(A)(tta) ₃
Am ³⁺	DMDHTPDA + Htta	0.97	2.8	2.94	Am(A)(tta) ₃
	DHTPDA + Htta	1.08	2.76	3.17	Am(A)(tta) ₃
Th ⁴⁺	DMDHOPDA + Htta	1.26	0.543	0.61	Th(A)(tta)(x) ₃
	DMDHTPDA + Htta	0.91	2.6	3.41	Th(A)(tta) ₃ (x)
	DHTPDA + Htta	0.771	3.25	3.36	Th(A)(tta) ₃ (x)
UO ₂ ²⁺	DMDHOPDA + Htta	0.839	1.65	1.82	UO ₂ (A)(tta) ₂
	DHOPDA + Htta	0.799	1.81	1.86	UO ₂ (A)(tta) ₂
	DMDHTPDA + Htta	0.811	1.95	2.05	UO ₂ (A)(tta) ₂
	DHTPDA + Htta	0.743	1.82	1.87	UO ₂ (A)(tta) ₂

* A: diamide; x⁻: ClO₄⁻ or CH₂ClCOO⁻

The estimation of extraction species was carried out from the slopes in log-log plotting.

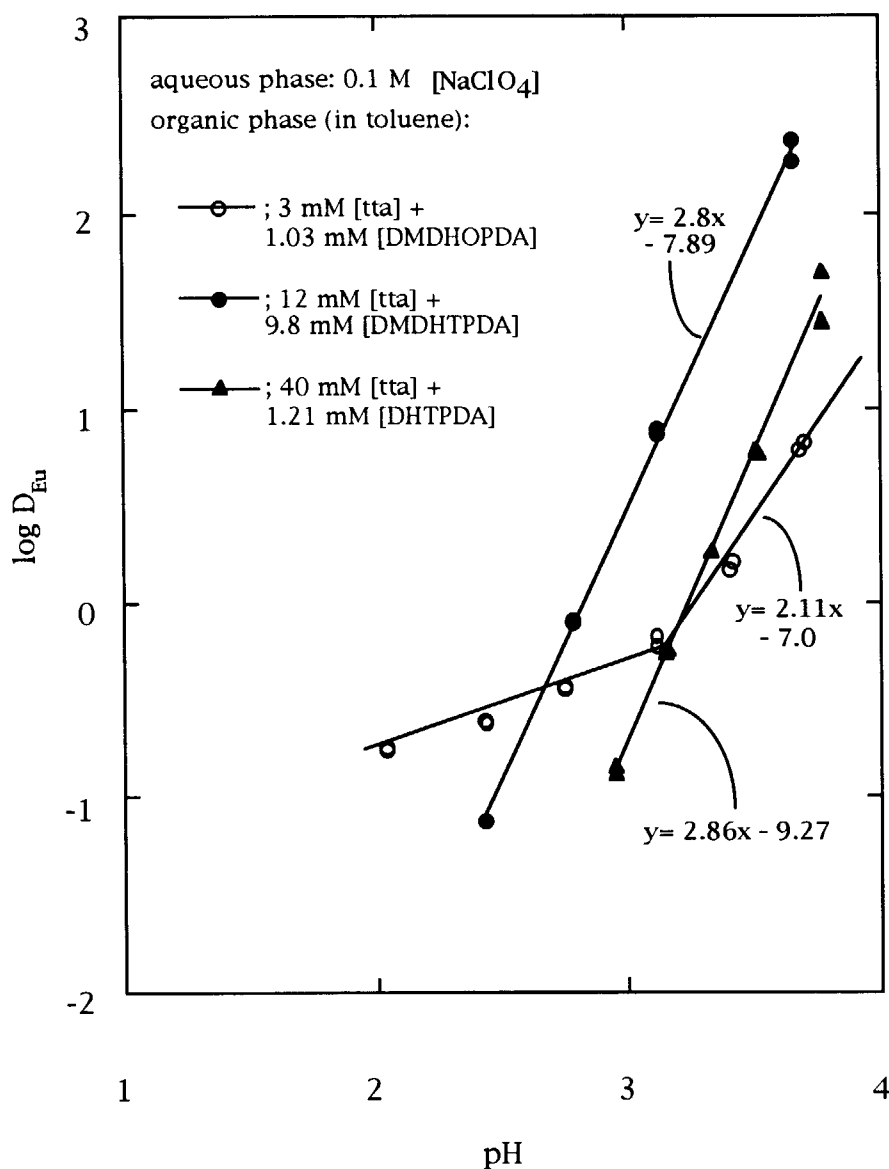


Fig. 51 Effect of Eu extraction on pH in the synergistic extraction system with diamide and Htta (x: pH, y: log D_{Eu})

The straight lines in log D-pH relations on Eu extraction with diamide and Htta were observed, the slopes of 2 lines are close to 3.

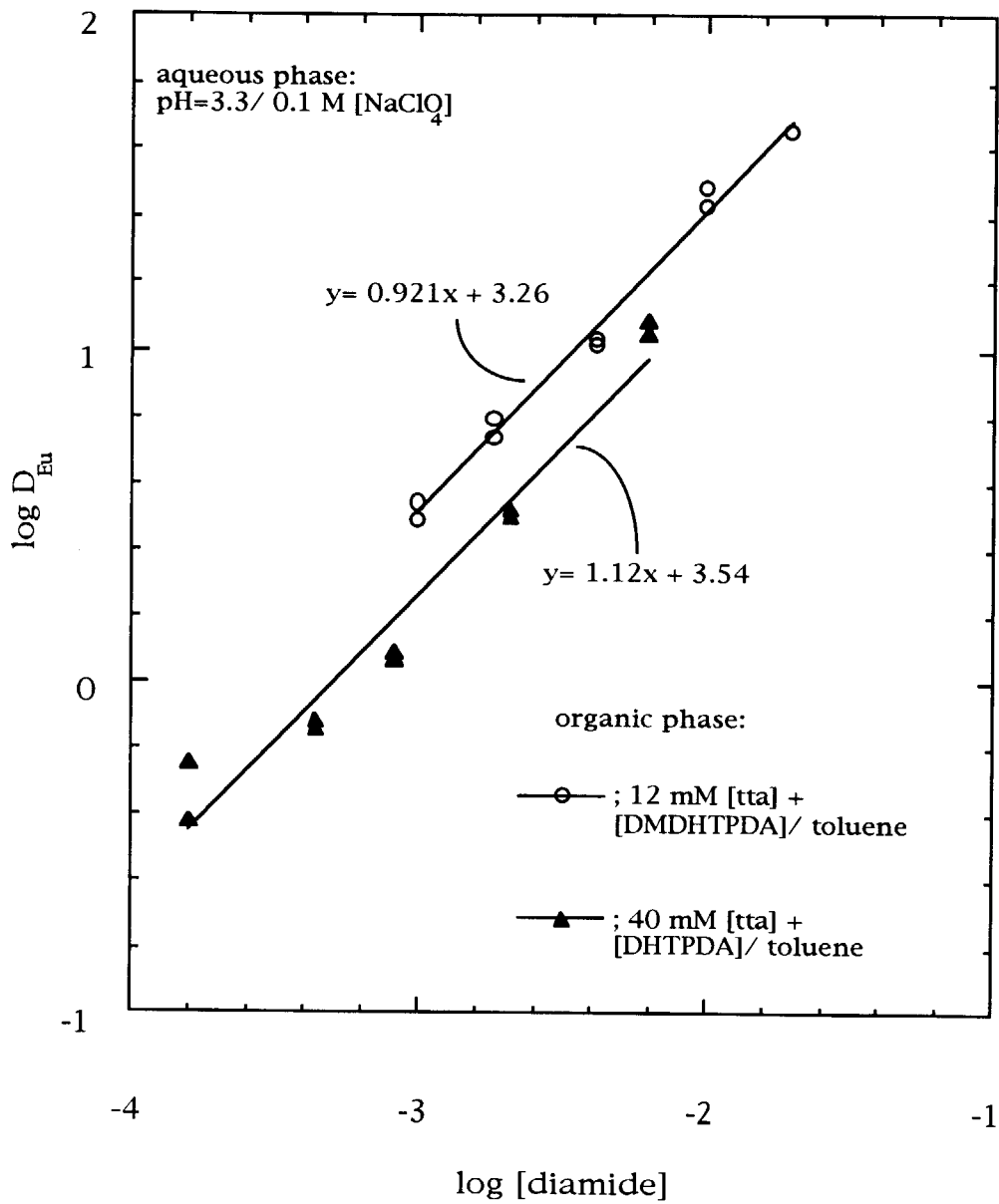


Fig. 52 Effect of Eu extraction on $\log [\text{diamide}]$ in the synergistic extraction system with diamide and Htta (x : $\log [\text{diamide}]$, y : $\log D_{Eu}$)

The straight lines in $\log D$ - $\log [\text{diamide}]$ relations on Eu extraction with diamide and Htta were observed, the slopes are close to 1.

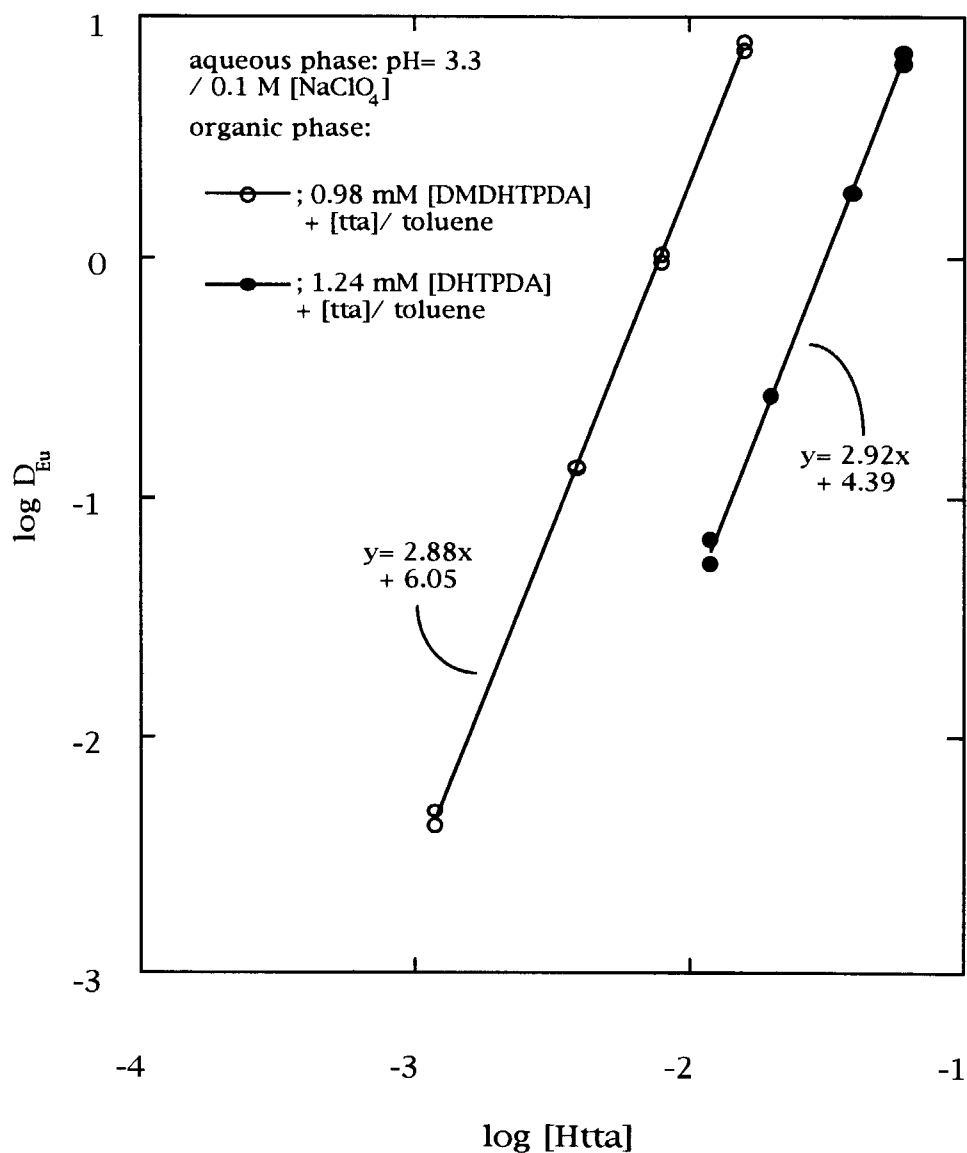
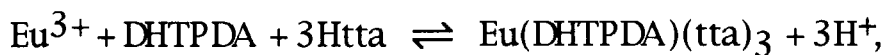
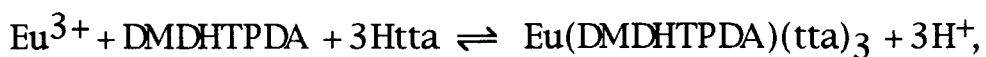


Fig. 53 Effect of Eu extraction on log [Htta] in the synergistic extraction system with diamide and Htta (x: log [Htta], y: log D_{Eu})

From the slopes in Fig. 51, 52 and 53, the extraction reactions of Eu with Htta + diamide are estimated as follows;



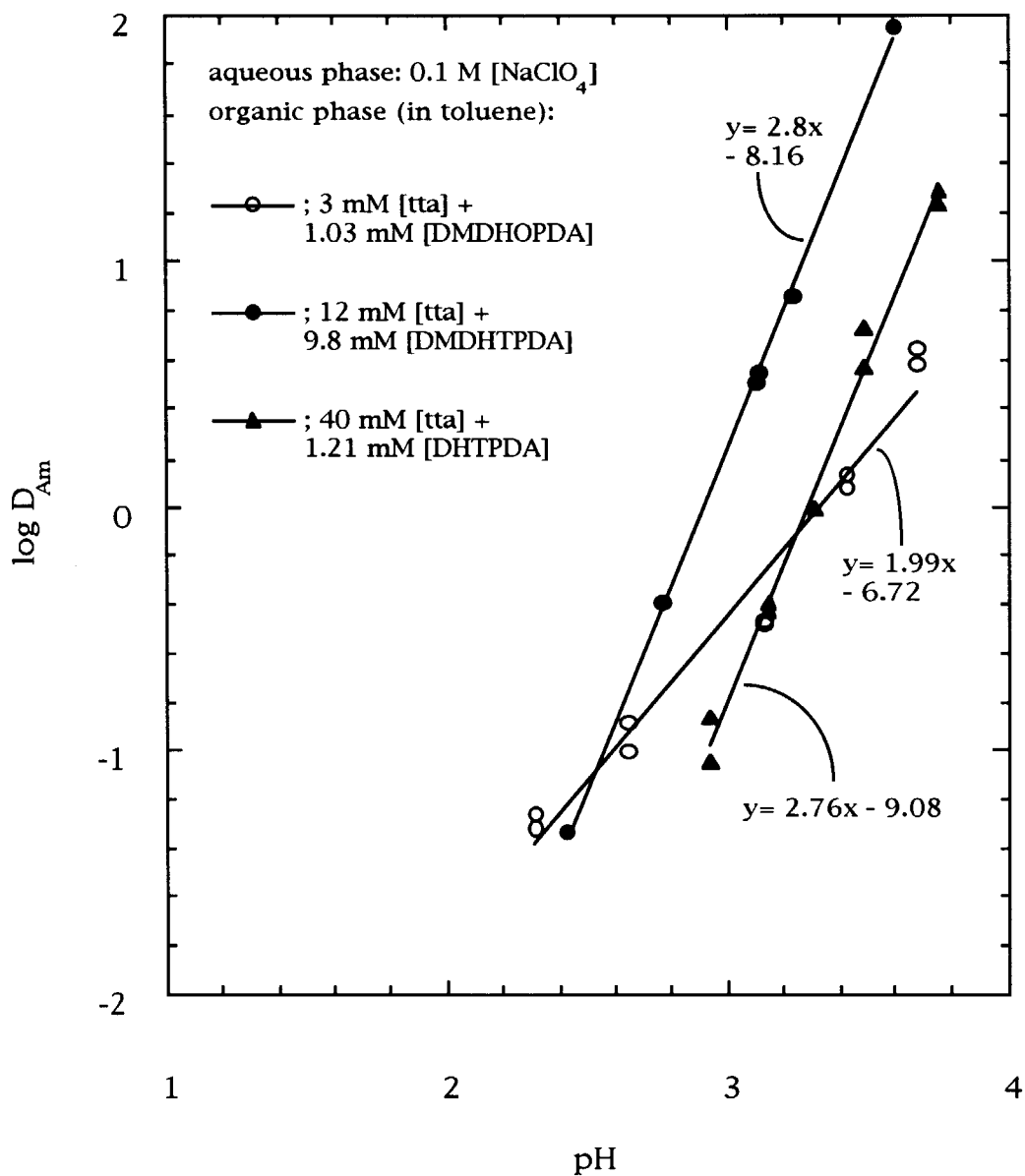


Fig. 54 Effect of Am extraction on pH in the synergistic extraction system with diamide and Htta (x: pH, y: log D_{Am})

The straight lines in log D-pH relations on Am extraction with diamide and Htta were observed, the slopes of 2 lines are close to 3.

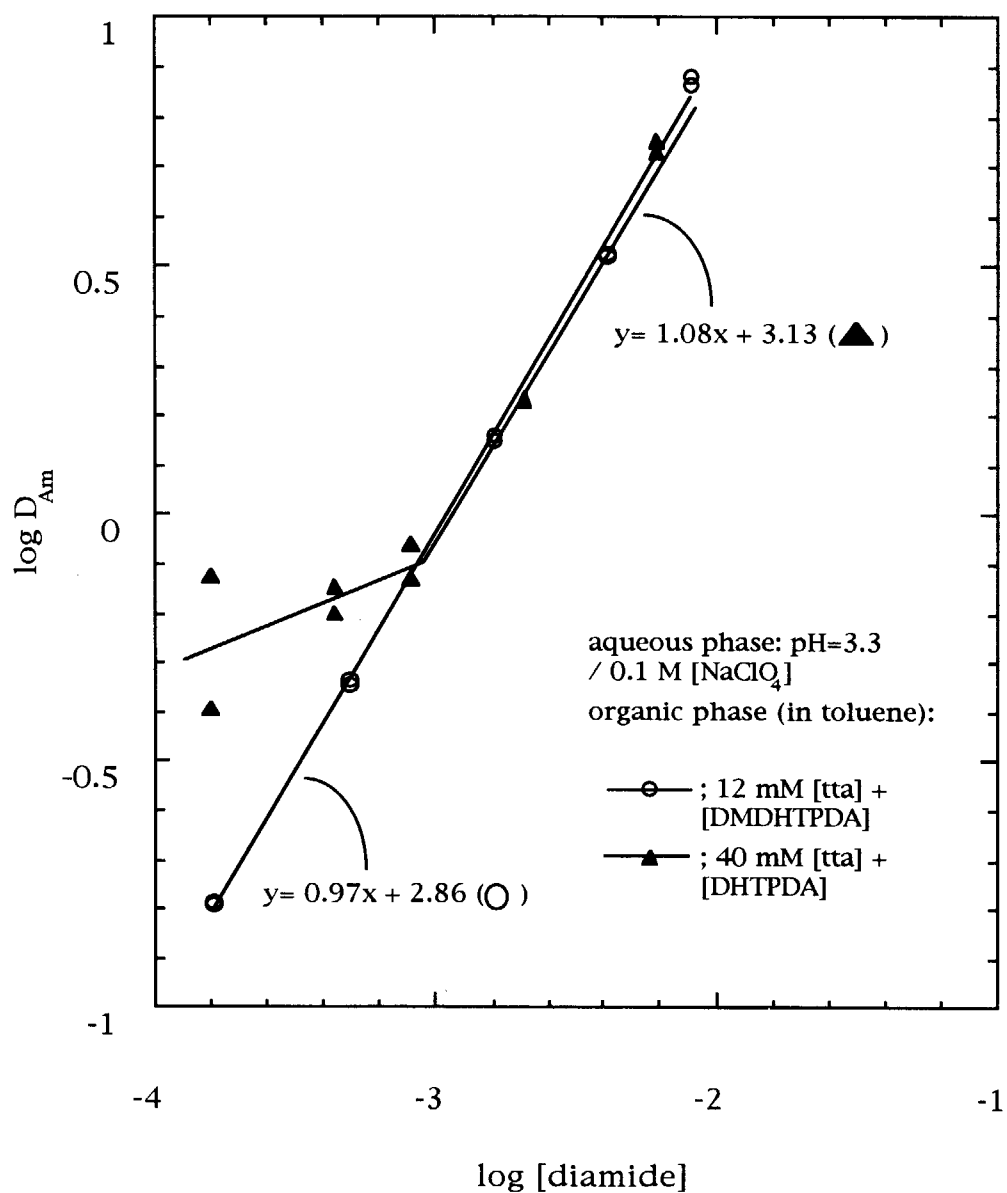


Fig. 55 Effect of Am extraction on log [diamide] in the synergistic extraction system with diamide and Htta (x: log [diamide], y: log D_{Am})

The straight lines in log D-log [diamide] relations on Am extraction with diamide and Htta were observed, the slopes are close to 1.

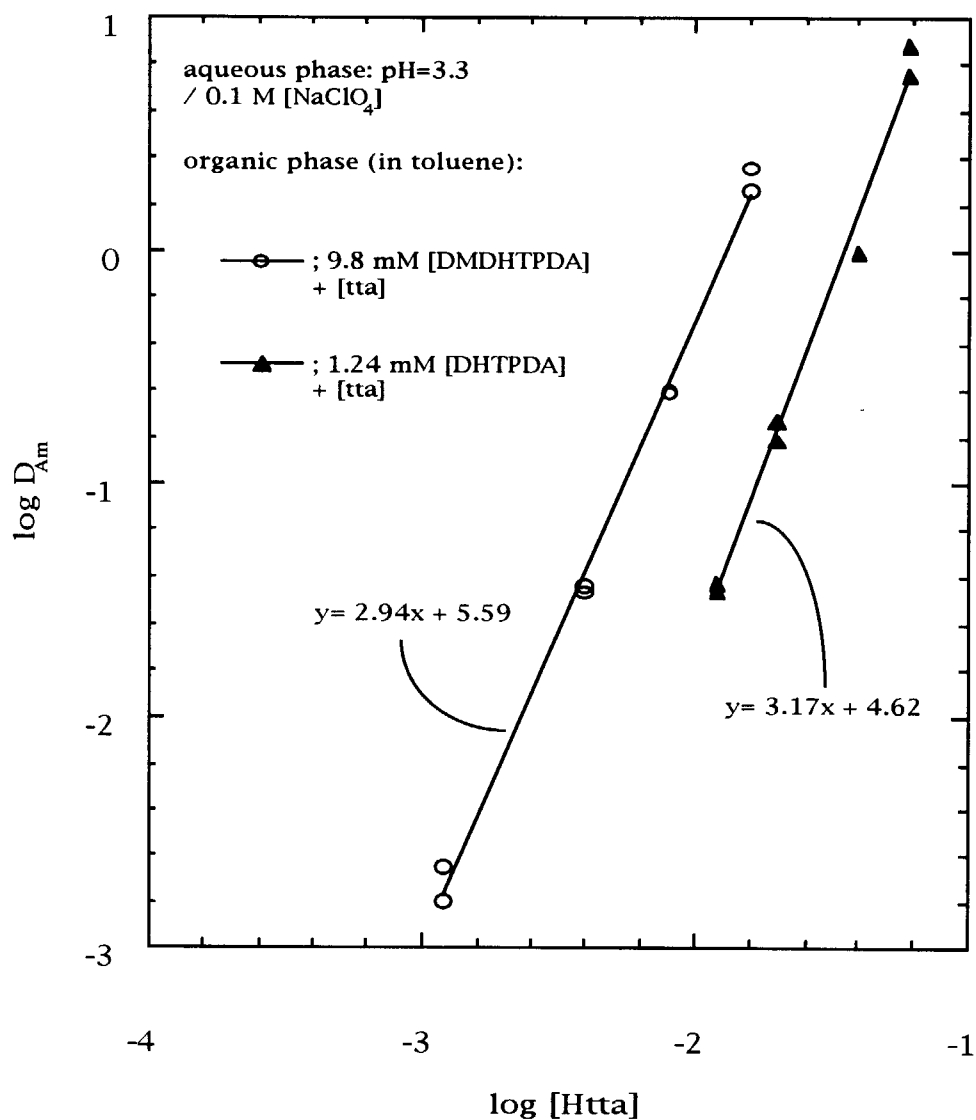
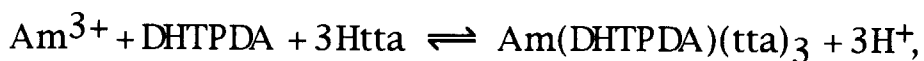
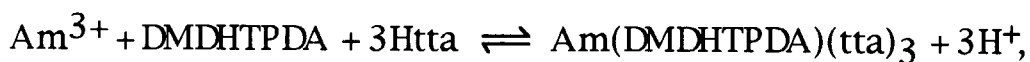


Fig. 56 Effect of Am extraction on log [Htta] in the synergistic extraction system with diamide and Htta (x: log [Htta], y: log D_{Am})

From the slopes in Fig. 54, 55 and 56, the extraction reactions of Am with Htta + diamide are estimated as follows;



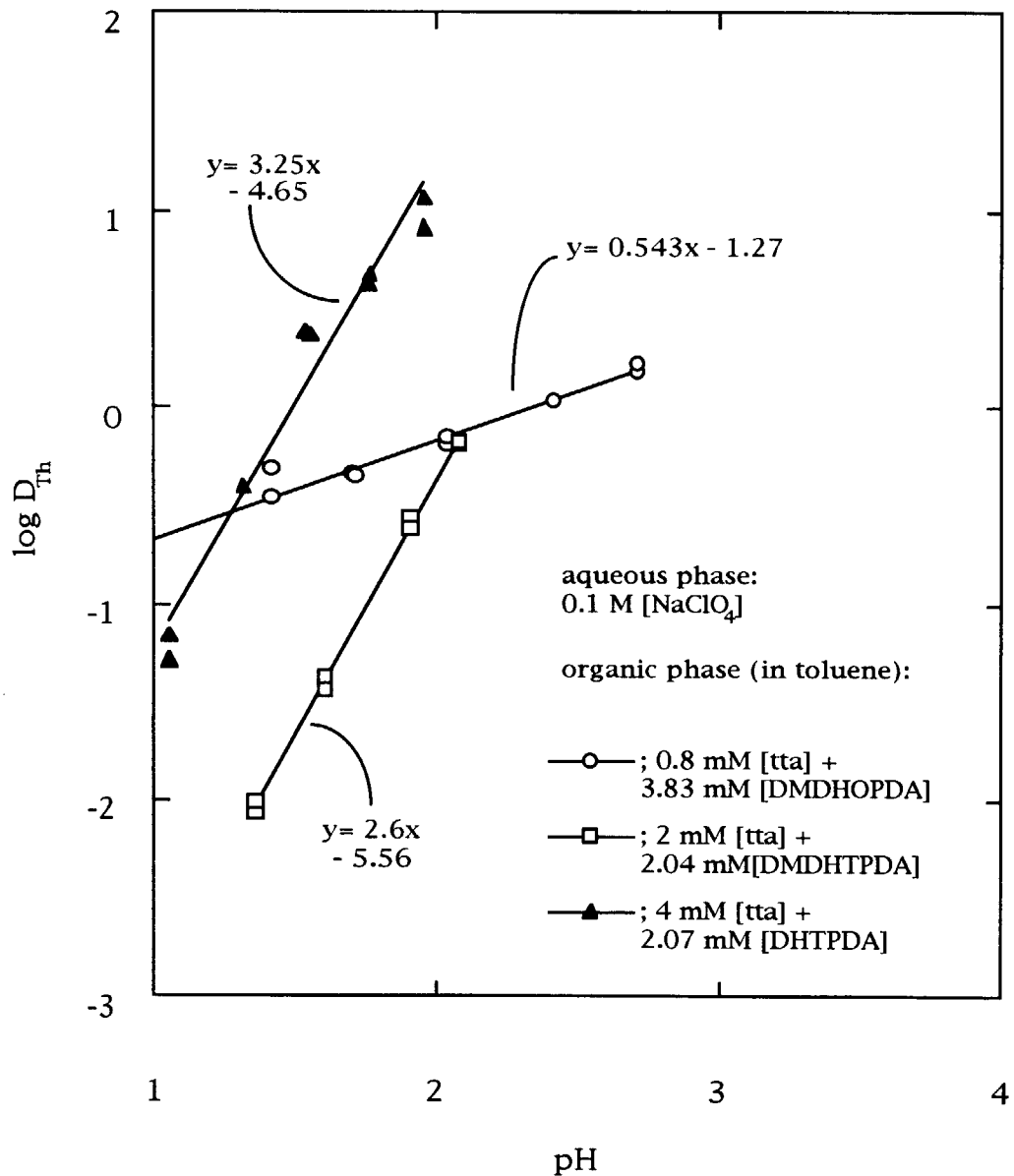


Fig. 57 Effect of Th extraction on pH in the synergistic extraction system with diamide and Htta (x: pH, y: $\log D_{Th}$)

The straight lines in $\log D$ -pH relations on Th extraction with diamide and Htta were observed, the slope of 1 was obtained for DMDHOPDA, and the slopes of 3 were obtained for DMDHTPDA and DHTPDA system.

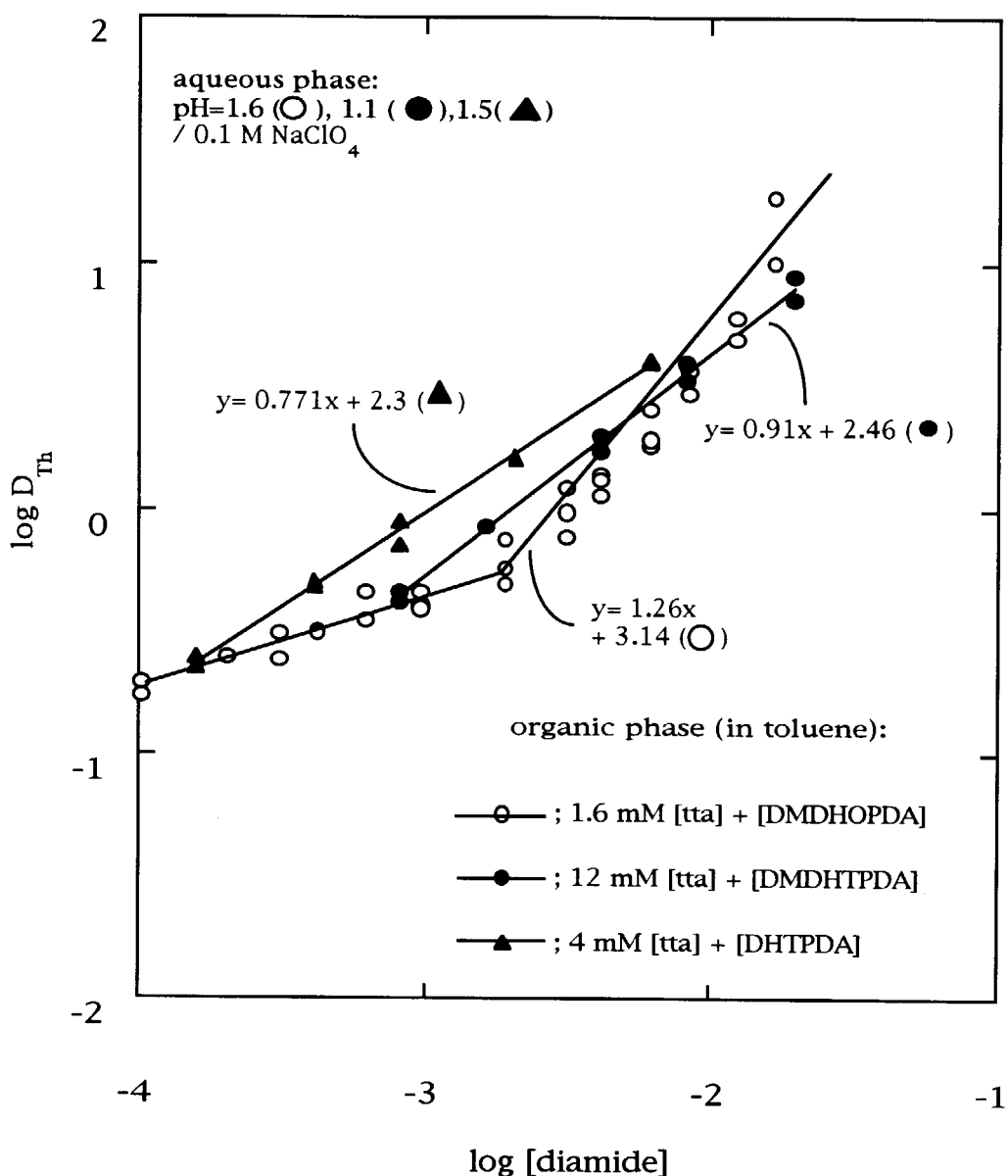


Fig. 58 Effect of Th extraction on log [diamide] in the synergistic extraction system with diamide and Htta (x: log [diamide], y: log D_{Th})
 The straight lines in log D-log [diamide] relations on Th extraction with diamide and Htta were observed, these slopes were 1.

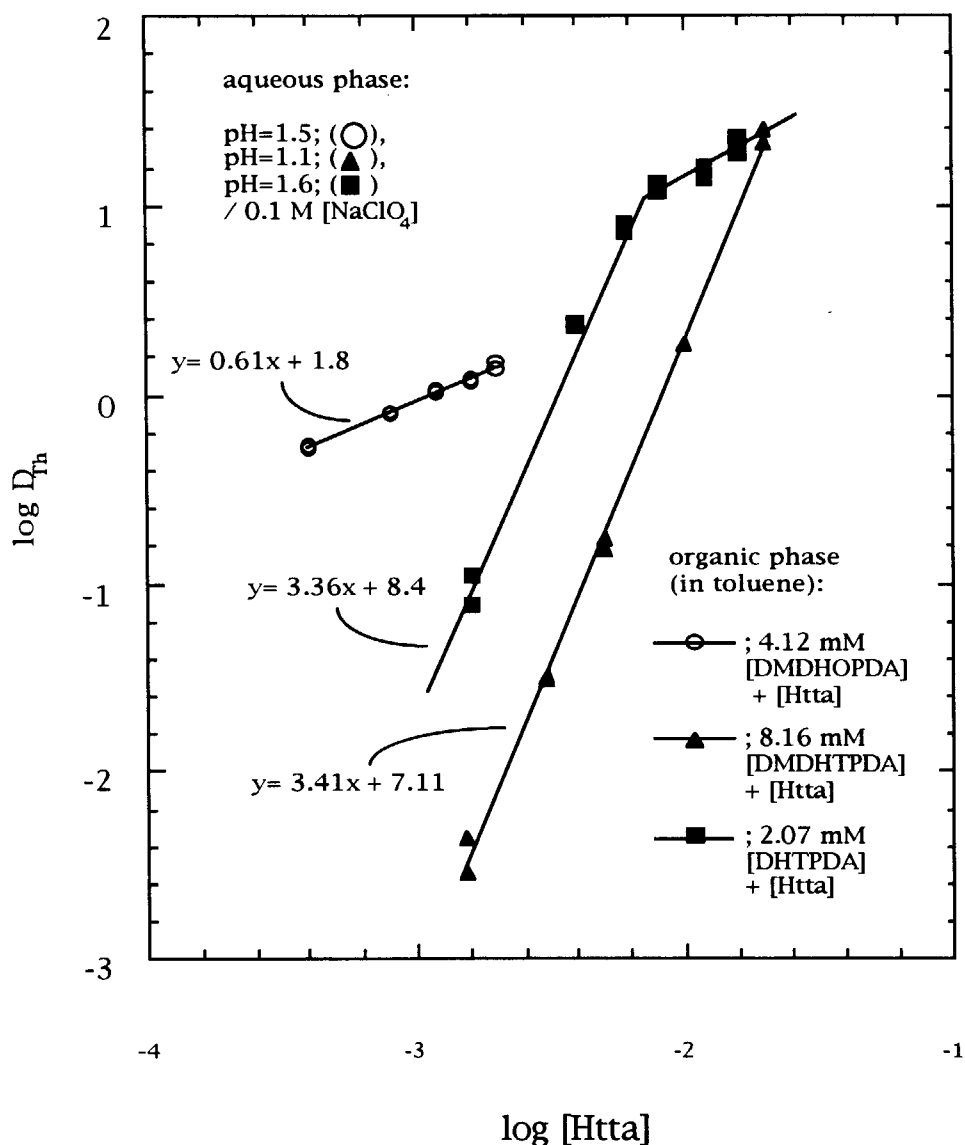
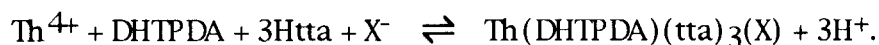
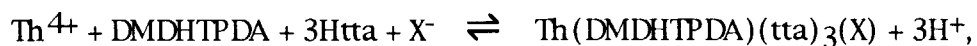


Fig. 59 Effect of Th extraction on log [Htta] in the synergistic extraction system with diamide and Htta (x: log [Htta], y: log D_{Th})

From the slopes in Fig. 57, 58 and 59, the extraction reactions of Th with Htta + diamide are estimated as follows;



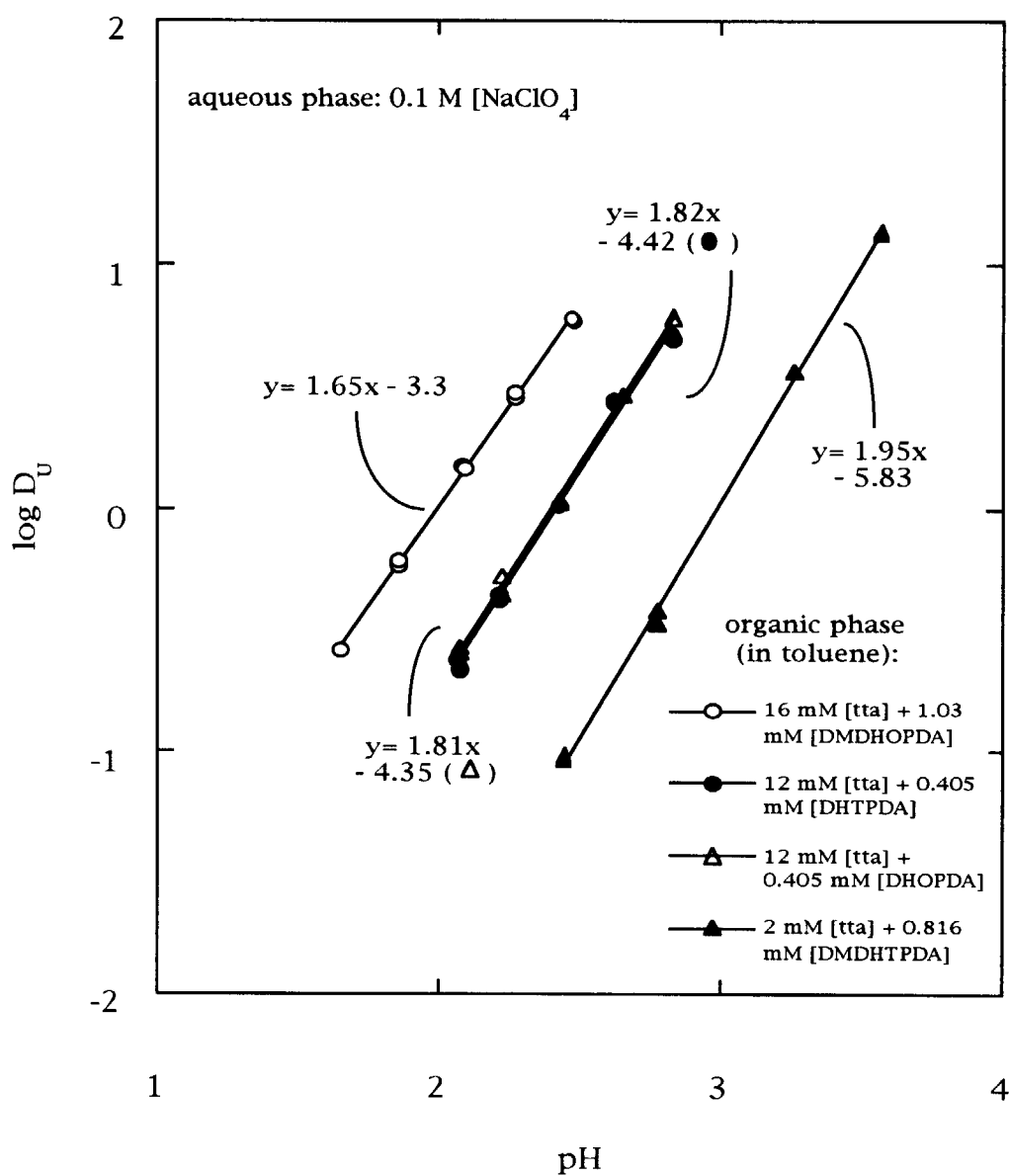


Fig. 60 Effect of U extraction on pH in the synergistic extraction system with diamide and Htta (x: pH, y: log D_U)

The straight lines in log D-pH relations on U extraction with diamide and Htta were observed, the slopes of all lines are close to 2.

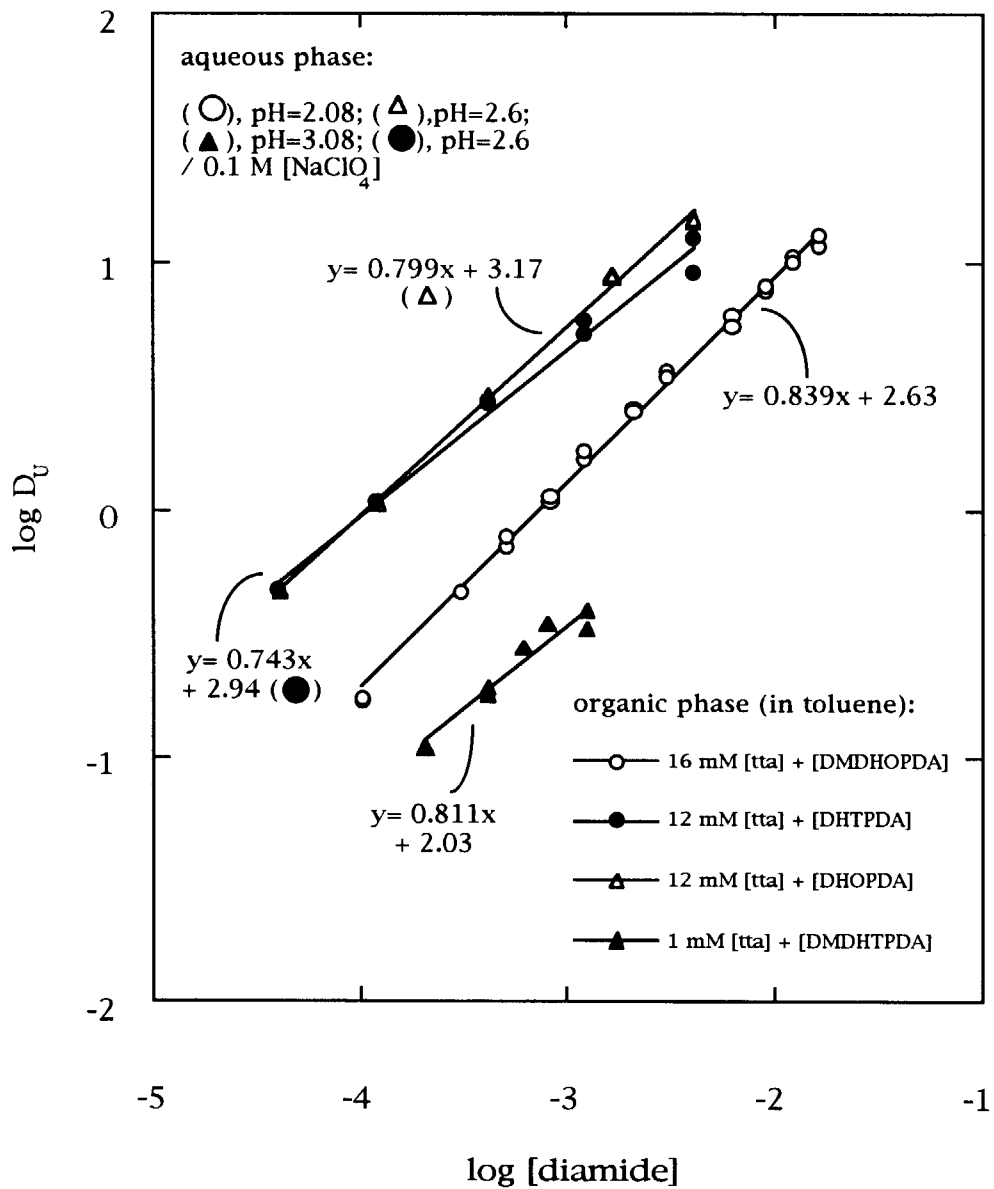


Fig. 61 Effect of U extraction on log [diamide] in the synergistic extraction system with diamide and Htta (x: log [diamide], y: log D_U)

The straight lines in log D-log [diamide] relations on U extraction with diamide and Htta were observed, these slopes were close to 1.

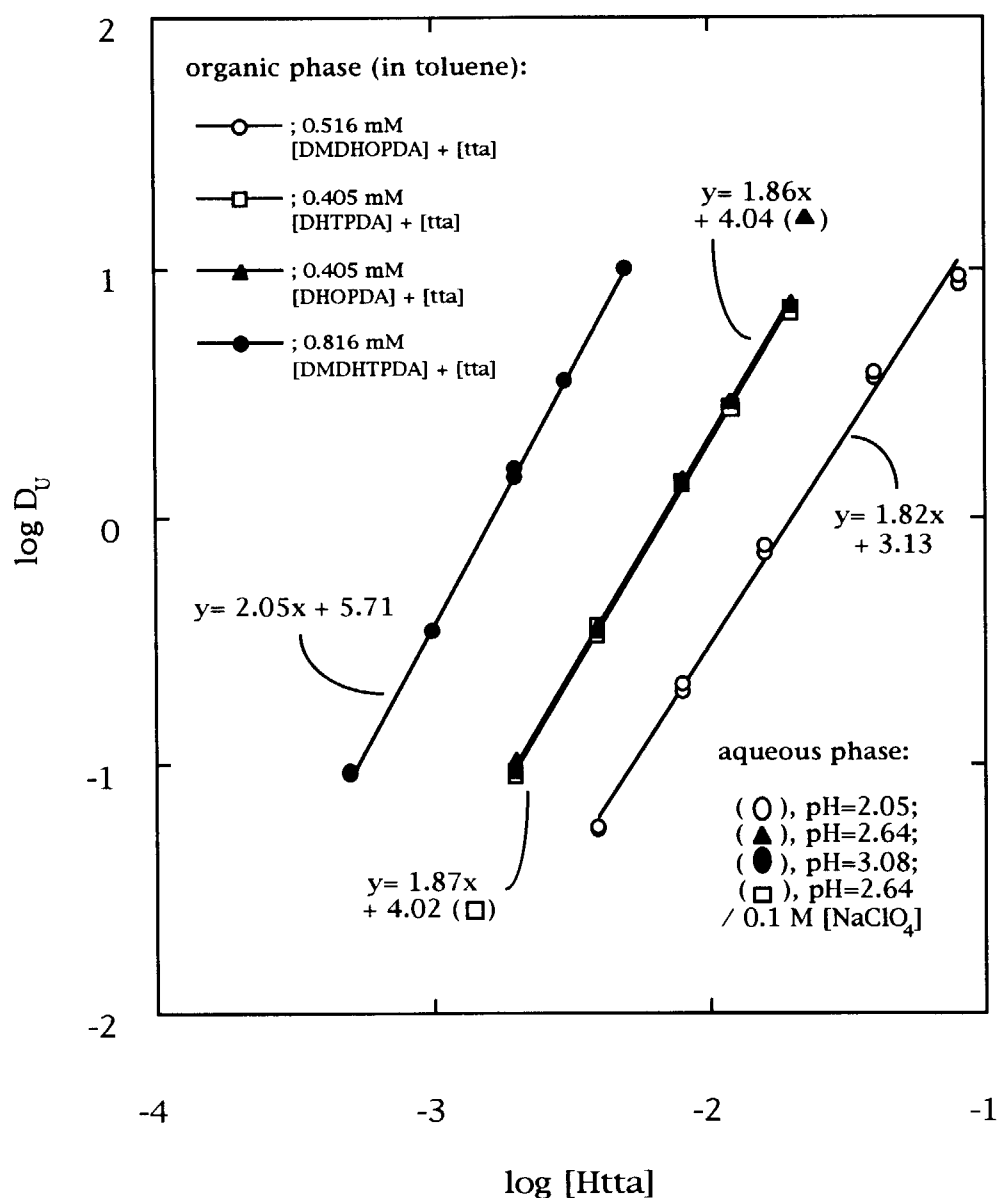


Fig. 62 Effect of U extraction on log [Htta] in the synergistic extraction system with diamide and Htta (x: log [Htta], y: log D_U)
 From the slopes in Fig. 60, 61 and 62, the extraction reactions of U with Htta + diamide are estimated as follows (A is diamide);
 $UO_2^{2+} + A + 2Htta \rightleftharpoons UO_2(A)(tta)_2 + 2H^+$

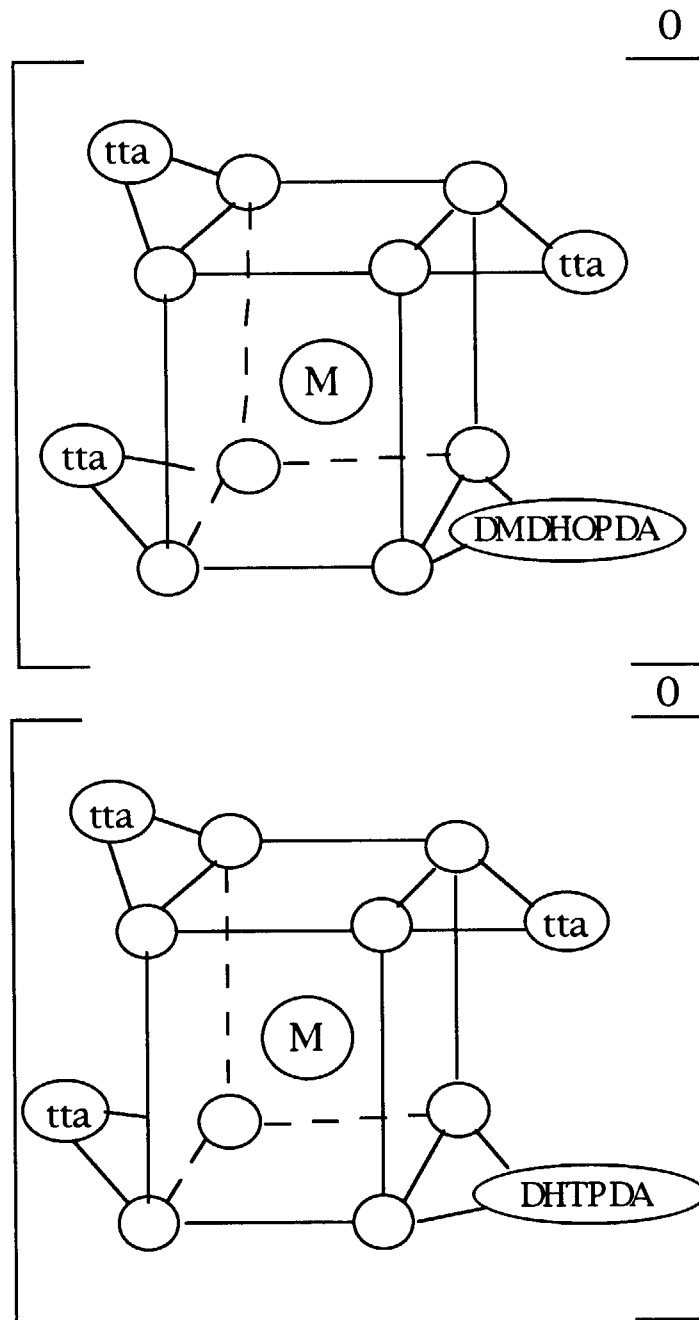


Fig. 63 Possible chemical structures of M(III) with Htta and diamide in organic phase (M: Eu or Am)

M(III): 8 coordination number (fixed);
 diamide: bidentate ligand (assumed)

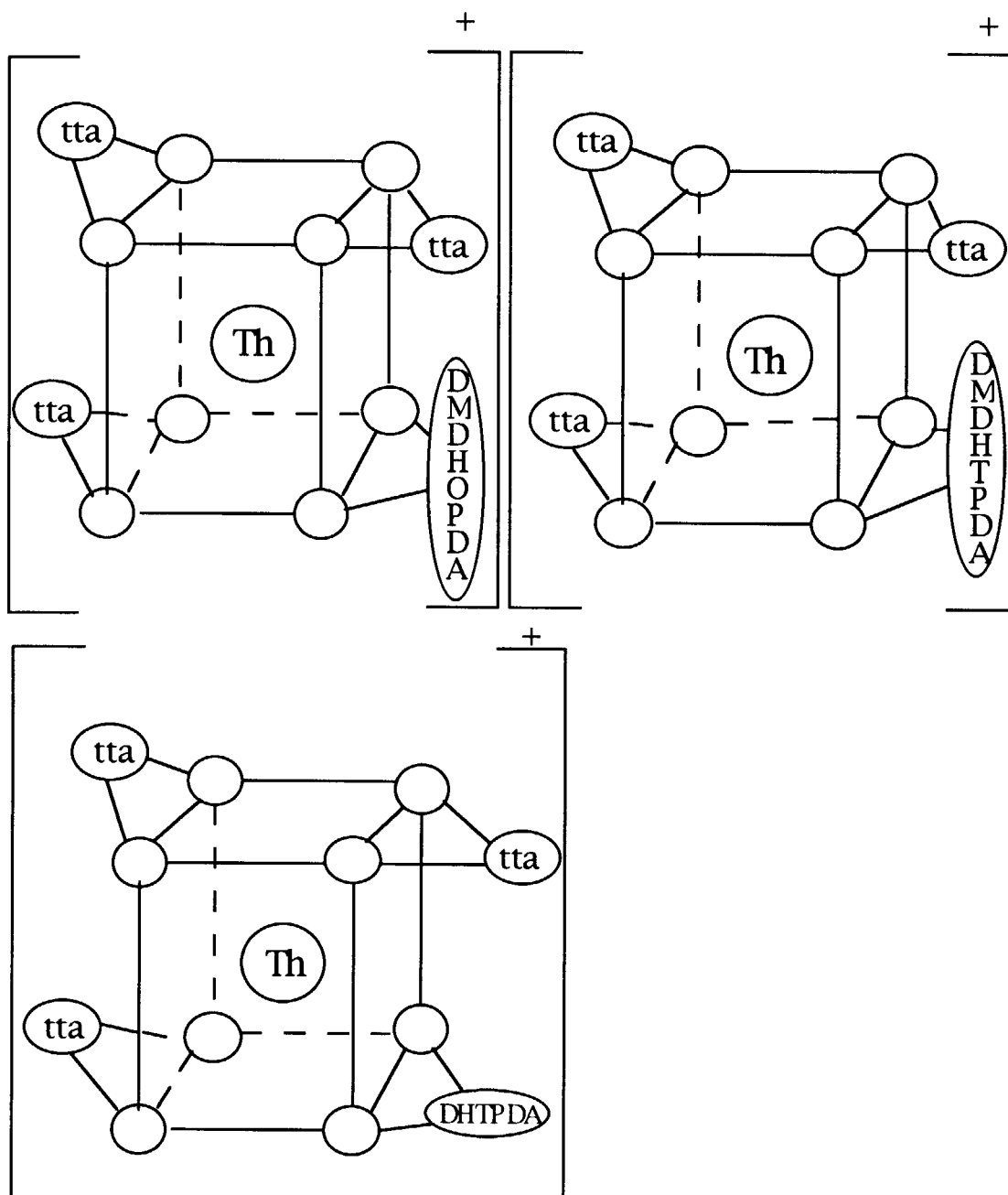


Fig. 64 Possible chemical structures of Th(IV) with Htta and diamide in organic phase

Th(IV): 8 coordination number (fixed);
 diamide: bidentate ligand (assumed)

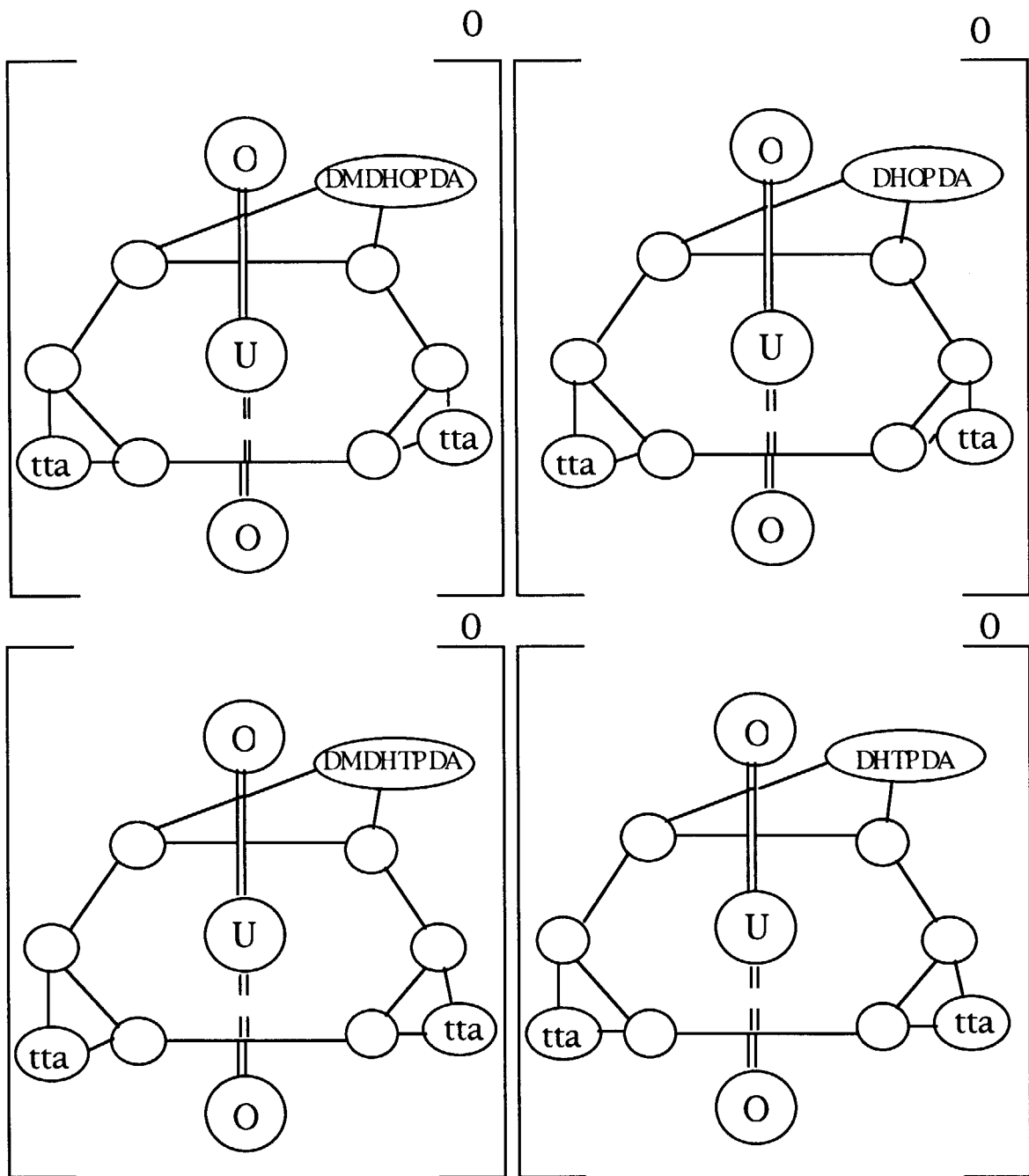


Fig. 65 Possible chemical structures of U(VI) with Htta and diamide in organic phase

U(VI)O₂: 6 coordination number (fixed);

diamide: bidentate ligand (assumed)

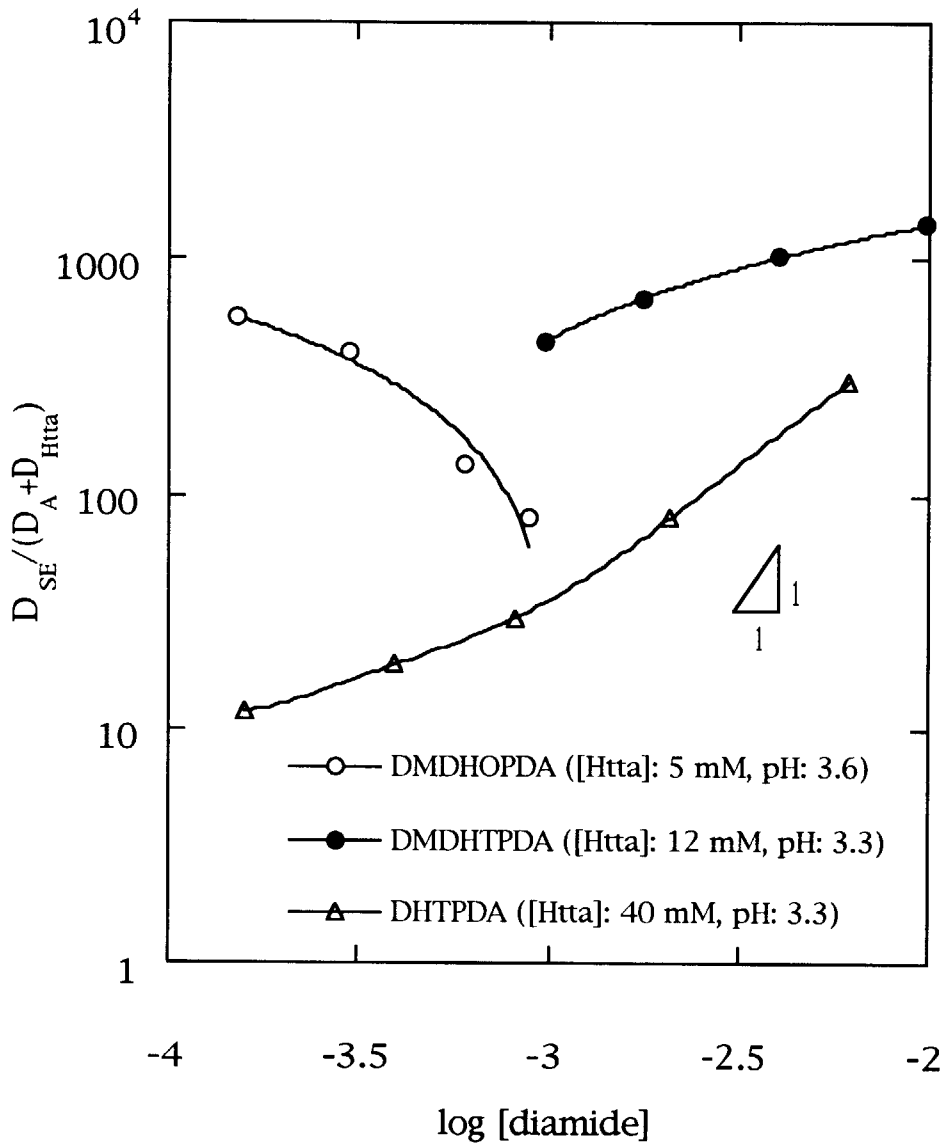


Fig. 66 Relationship between $D_{SE} / (D_A + D_{Htta})$ and $\log [\text{diamide}]$ for extraction of Eu with diamide and/or Htta

D_{SE} : distribution coefficients with diamide and Htta

D_A : distribution coefficients with diamide alone

D_{Htta} : distribution coefficients with Htta alone

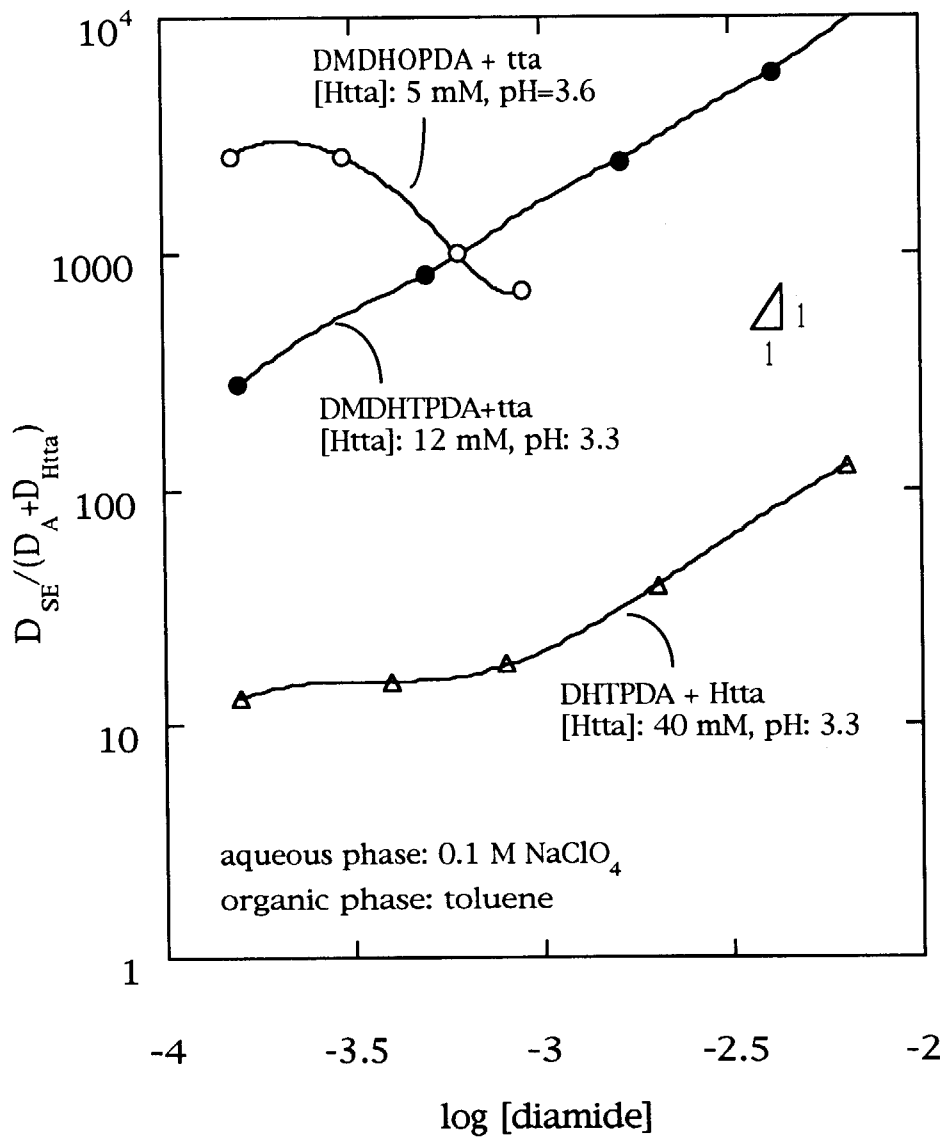


Fig. 67 Relationship between $D_{SE}/(D_A + D_{Htta})$ and \log [diamide] for extraction of Am with diamide and/or Htta

D_{SE} : distribution coefficients with diamide and Htta

D_A : distribution coefficients with diamide alone

D_{Htta} : distribution coefficients with Htta alone

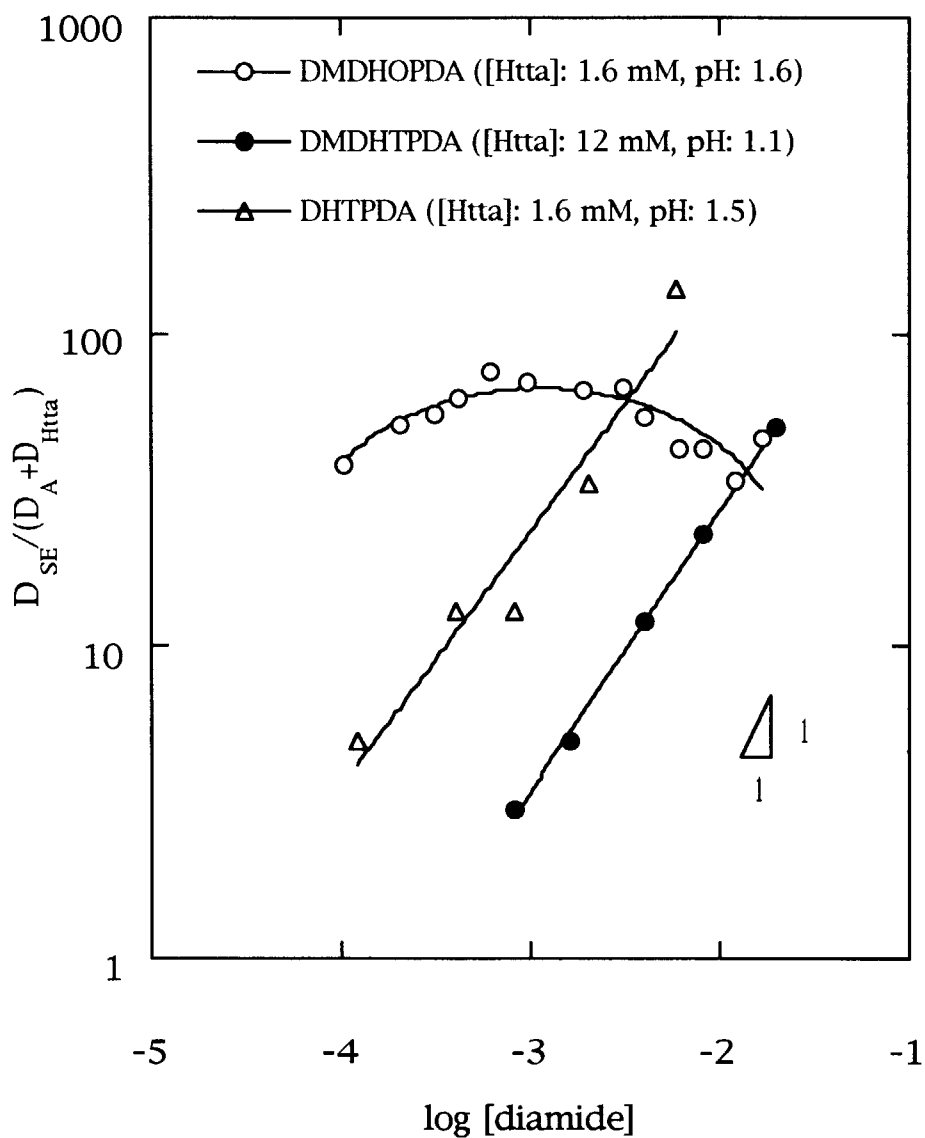


Fig. 68 Relationship between $D_{SE} / (D_A + D_{Htta})$ and $\log [\text{diamide}]$ for extraction of Th with diamide and/or Htta

D_{SE} : distribution coefficients with diamide and Htta

D_A : distribution coefficients with diamide alone

D_{Htta} : distribution coefficients with Htta alone

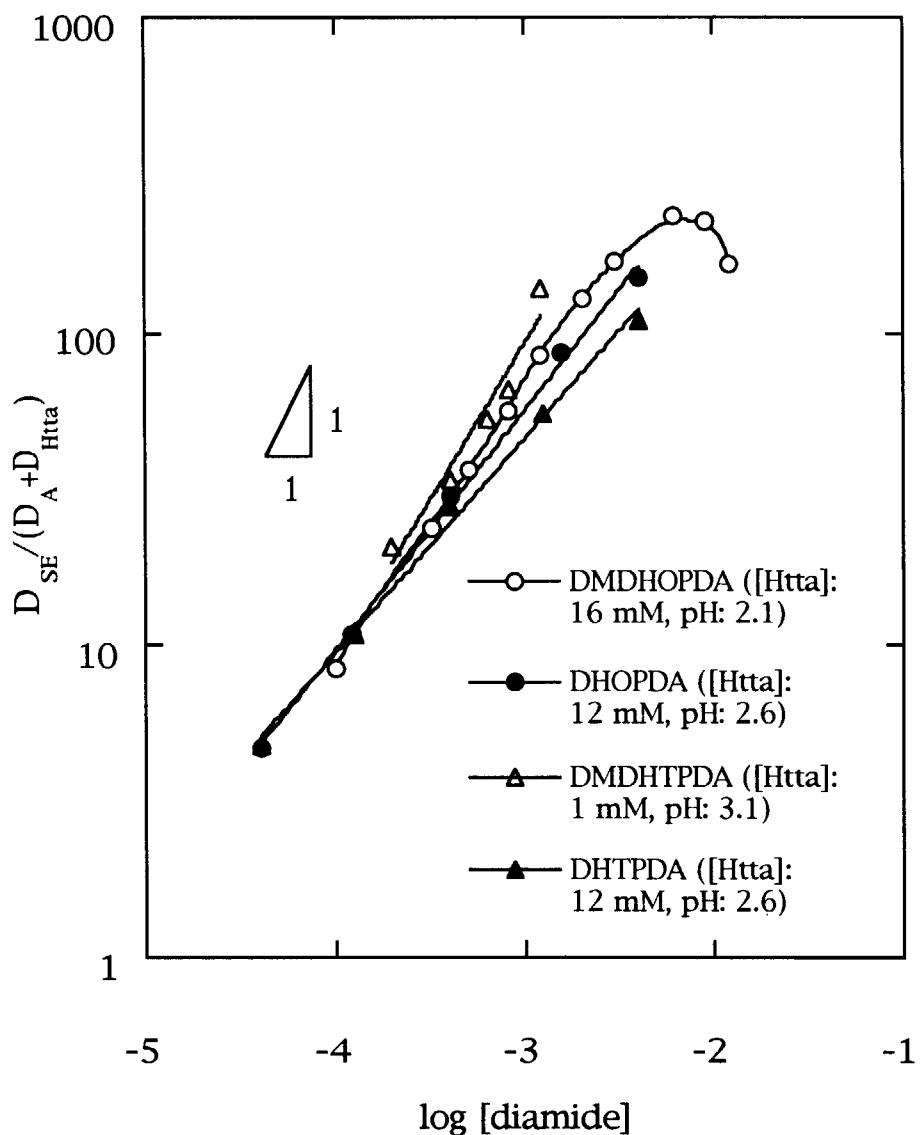


Fig. 69 Relationship between $D_{SE} / (D_A + D_{Htta})$ and $\log [\text{diamide}]$ for extraction of U with diamide and/or Htta

D_{SE} : distribution coefficients with diamide and Htta

D_A : distribution coefficients with diamide alone

D_{Htta} : distribution coefficients with Htta alone

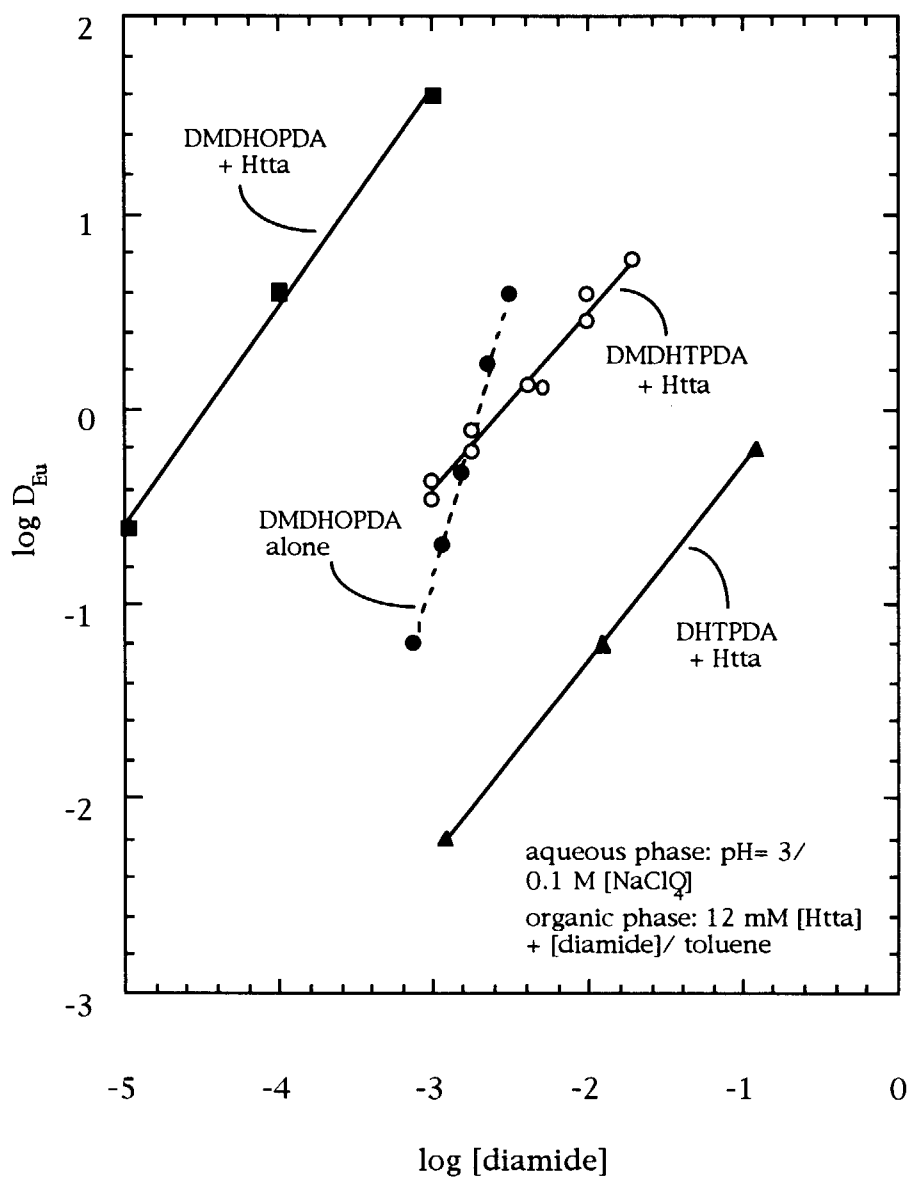


Fig. 70 Effect of difference of diamides on $\log D_{Eu}$ in the synergistic extraction with diamide and Htta

It is obvious that higher Eu extraction with DMDHOPDA + Htta than other diamides + Htta system is obtained in this work.

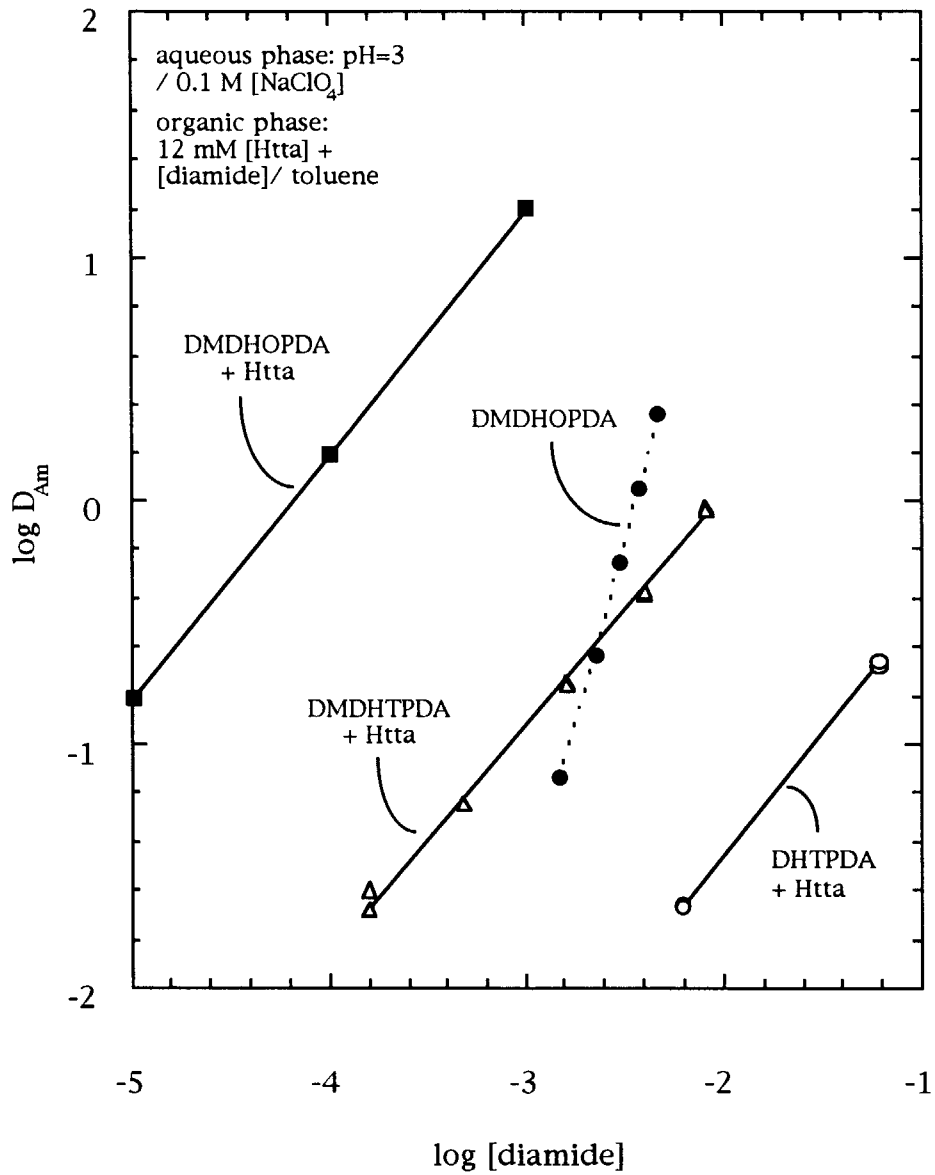


Fig. 71 Effect of difference of diamides on log D_{Am} in the synergistic extraction with diamide and Htta

It is obvious that higher Am extraction with DMDHOPDA + Htta than other diamides + Htta system is obtained in this work.

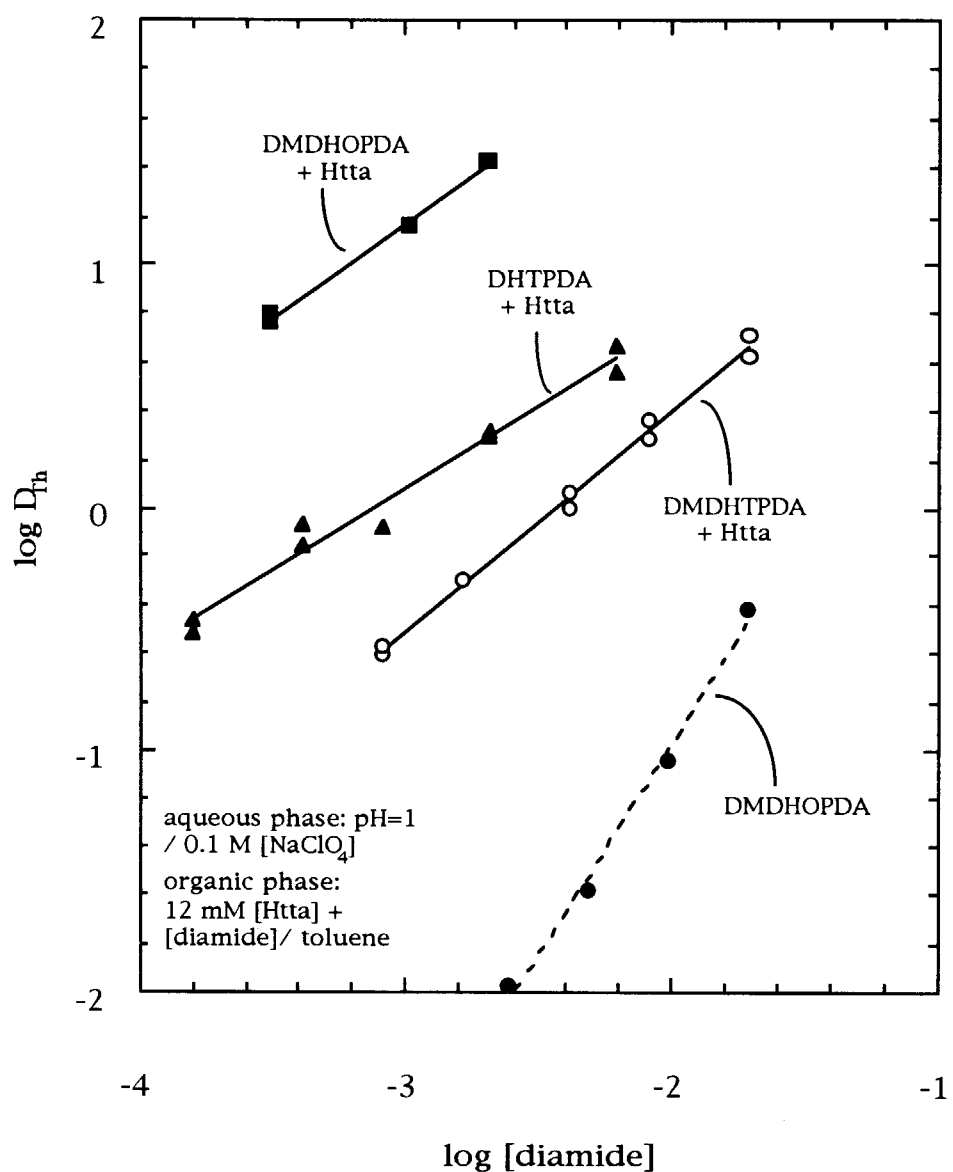


Fig. 72 Effect of difference of diamides on $\log D_{Th}$ in the synergistic extraction with diamide and Htta

It is obvious that higher Th extraction with DMDHOPDA + Htta than other diamides + Htta system is obtained in this work.

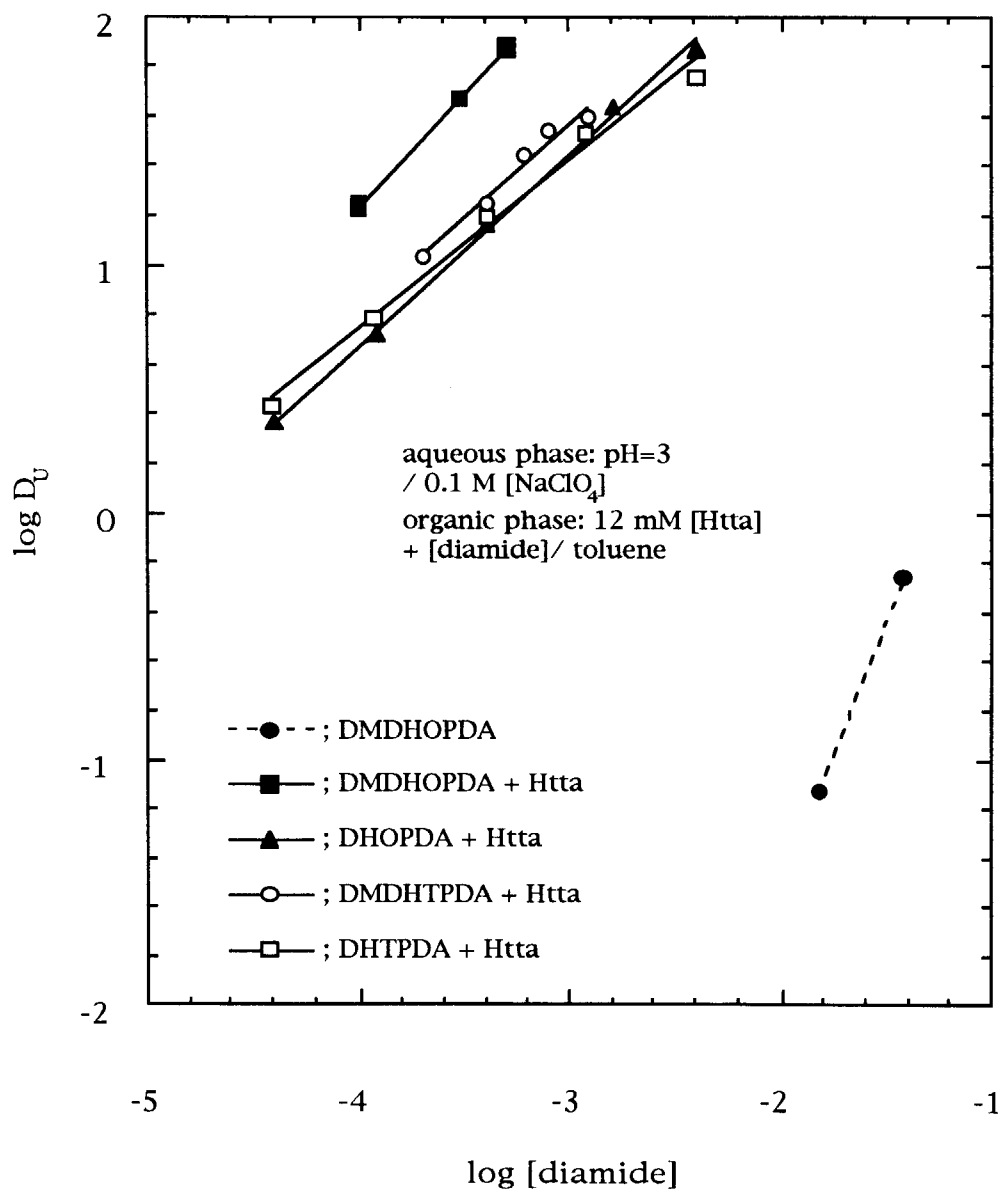


Fig. 73 Effect of difference of diamides on $\log D_U$ in the synergistic extraction with diamide and Htta

A little higher U extraction with DMDHOPDA + Htta than other diamides + Htta system is observed in this work.

4. 3 アクチノイド-ジアミド-TTA系の複数の抽出錯体

4. 3. 1 はじめに

ジアミド-TTAの協同抽出系において、ある実験条件では $\log D$ vs. pH のプロットが直線にならず、曲線として得られる場合があった。本文では図 5 1、5 4 の Eu, Am を DMDHOPDA + TTA で抽出したときの結果に観察されている。これは複数の抽出錯体の存在を暗示する。一般に、協同抽出では中性錯体が抽出されるとして報告されており、その錯体は $M(A')_3B$ ($M=Eu, Am$), $Th(A')_4B$, $UO_2(A')_2B$ 等とされている (A' は β ジケトンの様な酸性抽出剤、 B は TBP のような中性配位子)。例外的には酸化数の高い Th 抽出において $Th(tta)_3TBP(NO_3)$, $Th(tta)_2TBP(NO_3)_2$ の存在についての報告¹⁴⁵⁾、また高い誘電率を持つ有機溶媒を用い、TTA, クラウンエーテルによる Eu, Am のイオン対抽出の報告例^{143, 146)} がある。

この協同抽出において、Nash と Choppin が興味ある情報を提供している¹¹⁰⁾。彼らは DMDHOPDA と TTA の協同抽出系で Eu, Am の 4 種の異なる抽出錯体の存在を示している。これら錯体の電荷は対陰イオンの働きを無視すれば +3 ~ 0 価まで変動するものである。またこれら錯体はジアミドと TTA の濃度比によってその存在割合が異なることを報告しており、試薬濃度比を横軸に縦軸には抽出錯体種の存在割合を示すフラクション図を与えている。本研究では試薬濃度一定の条件で水相の pH 条件の影響を調べた。この結果から複数の錯体の存在割合の pH 依存性が確認されれば、Nash と Choppin の情報を発展させることができると思われる。

4. 3. 2 DMDHOPDA - TTA 系での複数の抽出錯体

Eu と Am を 0.748 mM [DMDHOPDA] + 5 mM [TTA] または 0.748 mM [DMDHOPDA] + 1.5 mM [TTA] をトルエンに溶解した有機相と水相には 0.1 M [NaClO₄] を用い、異なる pH 条件にて抽出実験を行い、その結果を図 7 4 と 7 5 に示した。図から、0.748

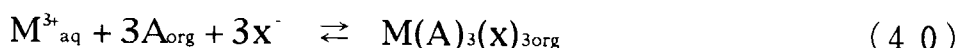
mM [DMDHOPDA]+1.5 mM [TTA]の実験結果は、その傾きは0からおよそ1に変化し、一方、0.748 mM [DMDHOPDA] + 5 mM [TTA]の条件では、傾き0からおよそ3まで変動したのがわかる。TTAはpH領域で H^+ と TTA^- に解離し、 TTA^- が金属イオンとの錯形成に関わり、pH値が高くなるとより多くの TTA^- 分子が抽出反応に関与すると考えられる。これまでの報告の中で、 $M(A)_3(x)_3$ 、 $M(tta)_3$ 、 $M(A)(tta)_3$ ($M=Eu, Am$)の抽出錯体が推定されているが、これらの中間的な錯体が存在するかどうかを調べた。特に、0.748 mM [DMDHOPDA] + 5 mM [TTA]の条件での抽出に注目した。

図中の直線の傾きは反応式(11)中の水素イオン数 q に相当する。図中の曲線は実験に用いたpH値に依存して異なる q を与えている。反応式(11)中のDMDHOPDA分子数 p 、そしてTTA分子数 q をそれぞれ決定し、抽出反応を明らかにするために、pH条件の領域を $pH < 2.3$, $2.3 < pH < 2.7$, $2.7 < pH < 3.3$, $3.3 < pH < 3.7$ に区分した。

図74、75から、pHが2.3より低い領域では傾きはほとんど0である。なお、TTAを加えていない系(0.748 mM [DMDHOPDA]のみの条件)で、Euの $\log D$ 値は-1.19、Amのそれは-2.06となる。本実験でこれらの値は図中のpHが2.3より低い領域での値にほぼ一致する。従ってこの条件での抽出錯体種は TTA^- が関与しない $M(A)_3(x)_3$ であると推定される。 $2.3 < pH < 2.7$ 、 $2.7 < pH < 3.3$ 、 $3.3 < pH < 3.7$ の領域では異なるpH依存性があるので、これらのpH領域で分配比のジアミド濃度依存性、TTA濃度依存性を調べた。pH値2.55、3.05及び3.60で得たEu、Amの $\log D$ 値を $\log [DMDHOPDA]$ 、 $\log [TTA]$ に対してプロットし、図76~79を得た。これら図中の直線の傾きを表13にまとめ、それぞれ錯体の概念図を図80に示した。

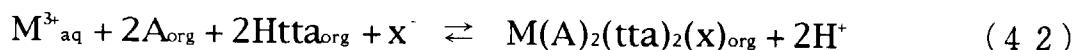
pH値2.55で、 $\log D - \log [DMDHOPDA]$ 関係図中のEu、Amの直線の傾きはそれぞれ3.23と2.82であり、この抽出反応にDMDHOPDA 3分子が関わることを示す。図78、79に同じpHでの[TTA]濃度依存性を調べた結果があるが、ここでは \log

[TTA] \times 2.5の領域でのデータを用い、直線回帰計算した。なおTTAを加えない条件で、同じ濃度のDMDHOPDAを用いたときのEu、Amのlog D 値は前にデータを用いてそれぞれ0.58と-0.26と計算される。図中のlog D の値はその初期値から増加傾向にある。log [TTA] \times 2.5におけるlog D vs. log [TTA]の傾きはEuで0.37、Amで0.89であった。これらの結果から、pH値2.55では2つの主要な抽出反応が促進される。即ち、

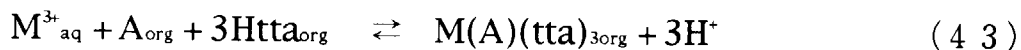


これに加えて、DMDHOPDAのみを抽出剤としたとき、Eu/Amの分離係数は8.64であるが、ここでは徐々に減少しているのが分かる。これは抽出錯体種が2種になったためと解釈される。

pH値3.05での実験結果を解析し、その直線の傾きは表13から概ね2であることが分かった。このことから以下の反応が起こることを示している。



pH値3.60での試薬濃度条件はpH値3.05でのそれと同じであるが、log D の異なる試薬濃度依存性を示している。表13から、log D のlog [DMDHOPDA]依存を見た場合の直線の傾きはEu、Am共に1に近く、DMDHOPDAは1分子、又log [TTA]依存のそれは3に近いから、TTA $^-$ は3分子が抽出反応に関与すると考えられる。このpH値3.60の条件では次の反応が進行していると推定できる。



最終的にDMDHOPDA + TTAの系において、4つの抽出反応が確認され、反応(40) (41) (42) (43)式の平衡定数をそれぞれ $K_{3,0}$, $K_{3,1}$, $K_{2,2}$, $K_{1,3}$ とした。すべての錯体が抽出反応に関与するとき、これら金属の分配比、 D は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 D &= ([M(A)_3(x)_3]_{\text{org}} + [M(A)_3(\text{tta})(x)_2]_{\text{org}} + [M(A)_2(\text{tta})_2(x)]_{\text{org}} + [M(A)(\text{tta})_3]_{\text{org}}) / \\
 &\quad [M^{3+}]_{\text{org}} \\
 &= K_{3,0}[A]_{\text{org}}^3 [x]^3 + K_{3,1}[A]_{\text{org}}^3 [\text{Htta}]_{\text{org}} [x]^2 / [H^+] + K_{2,2}[A]_{\text{org}}^2 [\text{Htta}]_{\text{org}}^2 [x] / [H^+]^2 \\
 &\quad + K_{1,3}[A]_{\text{org}} [\text{Htta}]_{\text{org}}^3 / [H^+]^3 \quad (44)
 \end{aligned}$$

それぞれの抽出定数の対数值、 $\log K_{p,q}$ 、の値は今まで図中にプロットしてきたデータを基にして計算で求めることが可能であり、これらの値を表にまとめた(表14)。表中の $\log K_{p,q}$ を式(44)に代入し、4種の抽出錯体の存在割合を計算にて求め、図81、82に示した。これら $\log K_{p,q}$ の数字の信頼度を確かめるため、数式に代入して、これから $\log D$ 値を計算で求め、実験で得られた値との比較を行った(図83および84)。ここでそのまま数字を代入すれば、見かけ上高い数字が得られてしまうので、求めたそれぞれ抽出錯体の存在割合をファクターとして掛け合わせることから補正した。得られた図は計算値と実測値がよく一致していることを示し、このことは表14中の $\log K_{p,q}$ 値が正しいことを示している。抽出錯体のフラクション図を見てみると、同じpH条件でも、特に $M(A)_3(x)_3$ 、 $M(A)_3(\text{tta})(x)_2$ 、 $M(A)_2(\text{tta})_2(x)$ の錯体において、EuとAm錯体の存在割合が異なっていることが分かる。このことはEuとAmの相互分離に有用な情報になると考えられる。

4. 3. 3 DMDHTPDA - TTA系での複数の抽出錯体

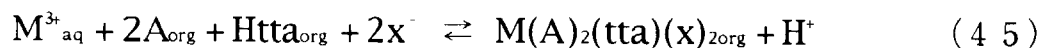
前述の情報がDMDHOPDAとTTA、あるいはEu、Amの特徴的な錯形成かどうかを確認する意味も含めて、次にDMDHTPDAとTTAを用いてEu、Am、Th、Uの抽出を行い、複数の抽出錯体が存在するかどうかを調べた。なおトルエンを用いても抽出できなかったが、ニトロベンゼン中にはDMDHTPDA単独でアクチノイドイオンを抽出でき、その化学形は表11に $\text{Eu}(A)_3(x)_3$ 、 $\text{Am}(A)_3(x)_3$ 、 $\text{Th}(A)_2(x)_4$ 、 $\text{UO}_2(A)_2(x)_2$ 錯体、また表12にトルエン中に協同抽出によって $\text{Eu}(A)(\text{tta})_3$ 、 $\text{Am}(A)(\text{tta})_3$ 、 $\text{Th}(A)(\text{tta})_3(x)$ 、 $\text{U}(A)(\text{tta})_2$ の錯体を推定している。ここでは溶媒にニトロベンゼンを用いて

実験を進めている。なおニトロベンゼンを用いて溶媒抽出を行えば、トルエン中で観測されなかったジアミドの $\log D$ のpH依存性が見られている（図29および30）。この場合、反応式(11)中の q の値がジアミド由来のものか、TTA由来か判別できなくなるため、以下、pHの依存性は検討対象に含めなかった。

[DMDHTPDA]濃度をEu、Amの場合：0.322 mM；Th：1.5 mM；U：0.297 mM、水相のpH条件をEu、Am、Uの場合がおよそ3、Thがおよそ2として、 $\log D$ の \log [TTA]の依存性を調べた（図85～88）。なお波線でより低いジアミド濃度で実験を行い、[TTA]/[DMDHTPDA]比のより高い領域での依存性を調べた結果を示す。図中のそれぞれアクチノイドイオンの抽出挙動は曲線を描き、直線として解析すれば傾き0～2が得られる。これら直線の傾きは反応に関与するTTA分子の数に相当し、複数の抽出反応の存在を暗示する。なおこの条件でTTAを含まない、DMDHTPDAのみの $\log D$ 値はEu、Am、Th、Uでそれぞれ、-0.768、-1.46、-1.23、-0.96と計算され、図中傾き0付近、即ちpHの低い条件ではこれらの値に近い $\log D$ 値が得られる。この領域でTTAは抽出反応に関与しないことが想像され、これら抽出錯体種は前に記した $M(A)_3(x)_3$ ($M = \text{Eu}, \text{Am}$)、 $\text{Th}(A)_2(x)_4$ 、 $\text{UO}_2(A)_2(x)_2$ と推測される。

それぞれ抽出反応を明確にするため、次の実験ではTTA濃度をEu、Amの場合：2、40、64 mM（それぞれの濃度を対数値で示すと-2.7、-1.4、-1.19）；Thの場合：0.05、1、5 mM（それらの対数値は-4.3、-3、-2.3）；Uの場合：1、15 mM（対数値は-3、-1.82）に固定して \log [DMDHTPDA]の依存性を調べた。その結果を図89～92に示す。

Eu、Amの場合、[TTA]を一定濃度の2 mMの時、 $\log D$ vs. \log [DMDHTPDA]の傾きは2である。[TTA]=2 mMの条件で $\log D$ vs. \log [TTA]の傾きはおよそ1であることから、その反応は次のように考えられる。



一方、[TTA]= 40、64 mMの条件で $\log D$ vs. \log [DMDHTPDA]の傾きは1に減少し、その条件で $\log D$ vs. \log [TTA]の傾きは2であり、その反応は次と推定される。

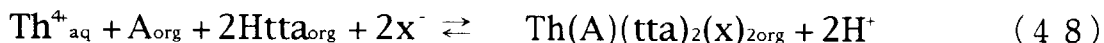


今回行った実験条件で、 $\log D$ プロットの傾きが3の領域を確認せず、抽出剤の分子数が3となる抽出反応はなく、中間の反応はこの2種であると考えられる。これらの反応は前に推定したDMDHOPDAとTTAでのものと異なっている（表13参照）。またトルエン中で推定を行ったDMDHTPDAとTTAでの中性の抽出錯体種、 $M(A)(tta)_3$ 、も確認されていない。これらの原因はジアミドが異なったせいなのか、溶媒が違ふせいなのか、あるいは他の影響によるものなのかは不明である。

Thの場合、[TTA]濃度が0.05 mMの時、 $\log D$ vs. \log [DMDHTPDA]の傾きは2に近い。その条件で $\log D$ vs. \log [TTA]の傾きはおよそ1であることから、その反応は次のように考えられる。

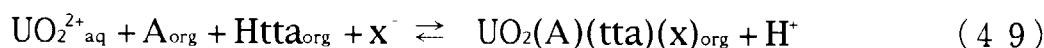


一方、[TTA]= 5 mMの条件で $\log D$ vs. \log [DMDHTPDA]の傾きは0.668に減少し、その条件で $\log D$ vs. \log [TTA]の傾きは2に近い。よって反応は次と推定される。



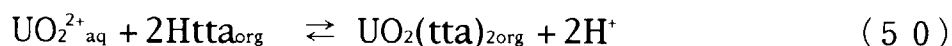
今回行った実験で得た中間の反応はこの2種であると考えられる。これらはトルエン中で推定を行ったDMDHTPDAとTTAでの抽出錯体種、 $Th(A)(tta)_3(x)$ 、と異なったイオン対抽出反応である。

Uの場合、[TTA]濃度が1 mMの時、 $\log D$ vs. \log [DMDHTPDA]の傾きは1に近い。その条件で $\log D$ vs. \log [TTA]の傾きはおよそ1であることから、その反応は次のように考えられる。



一方、[TTA]= 15 mMの条件で $\log D$ vs. \log [DMDHTPDA]の傾きは0.173と依存性

が極めて減少する。その条件で $\log D$ vs. $\log [TTA]$ の傾きは2に近く、従って反応は次と推定される。



今回の実験で得た反応はこの2種であると考えられる。これらの反応はトルエン中で推定を行ったDMDHTPDAとTTAでの抽出錯体種、 $\text{UO}_2(\text{A})(\text{tta})_2$ 、と異なっている。それぞれの条件と得た傾きをまとめて表に列挙し(表15)、また図93~95にそれぞれ錯イオンの構造の概念図を示した。今回推定した、ニトロベンゼン中の協同抽出錯体は中性の錯体でなく、対陰イオンを伴う陽イオン性の錯体であった。これは通例と反する結果であるが、ニトロベンゼンと同じく、1,2-ジクロロエタン中への抽出においてイオン対抽出があることを報告する例もあり^{143, 146)}、これに類似の結果と考える。

抽出定数の対数值、 $\log K_{p,q}$ 、の値を実測値を基に計算で求めた(表16)。これら $\log K_{p,q}$ を式(44)に代入し、それぞれアクチノイドイオン3種の抽出錯体の存在割合を計算にて求め、図96~99に示した。このようにしてDMDHTPDA + TTA協同抽出系において複数の抽出錯体の存在を確認し、実験条件に対するその存在割合を求めることができた。 $\log K_{p,q}$ の数字の信頼度を確かめるため、式(44)に代入して $\log D$ 値を計算し、実測値との比較を行った(図100~103)。この場合もまた、図83と84を求めたものと同じように補正を行っている。これら図から実測値と計算値で若干のずれも見られている。 $\log D$ と試薬濃度依存の図中で傾きが整数値を示さない領域はさらに補正係数が必要と思われる。

4. 3. 4 まとめ

この実験で、Eu、Am、Th、Uのジアミド、TTAを用いる協同抽出にて複数の抽出錯体の存在を調べた。その結果、①Eu, AmをDMDHOPDA + TTAで抽出する場合は4種の錯体を、またEu, Am, Th, UをDMDHTPDA + TTAで抽出する場合は2または3種の間間的な錯体の存在を確認した。そして②それぞれの抽出錯体の化

学形の推定を試み、成果を得た。それらの化学形はジアミドとTTA⁻が1分子ずつ置換する錯体を示し、ジアミドとTTA⁻の競争反応があるようであった。いままで1種とされていた協同抽出系の錯体は実は異なる電荷を有する錯体が共存する可能性を与えることができた。これら錯体の存在割合は同じ試薬濃度でもpH条件によって変動することを確認、これはNashとChoppinの研究を発展させるものである。最後に③実験条件と抽出錯体の存在割合を示すフラクション図を作成することができた。これら図は抽出反応の基礎情報を与えるばかりでなく、分離困難な元素間の相互分離を考慮する上でも重要であると思われる。

Table 13 Slopes in log-log plotting on the synergistic extraction with DMDHOPDA and Htta

Element	pH	Slopes of log D vs.			Main species*
		pH	log [DMDHOPDA]	log [Htta]	
Eu	< 2	0	-	-	Eu(A) ₃ (x) ₃
Am	< 2	0	-	-	Am(A) ₃ (x) ₃
Eu	2.2 - 2.7	0.63	3.23	0.37	Eu(A) ₃ (tta)(x) ₂
Am	2.2 - 2.7	1.5	2.82	0.886	Am(A) ₃ (tta)(x) ₂
Eu	2.7 - 3.3	1.39	2.0	2.22	Eu(A) ₂ (tta) ₂ (x)
Am	2.7 - 3.3	1.5	1.9	2.05	Am(A) ₂ (tta) ₂ (x)
Eu	> 3.3	2.51	1.29	2.55	Eu(A)(tta) ₃
Am	> 3.3	2.74	1.37	2.7	Am(A)(tta) ₃

*: A; DMDHOPDA, x⁻; ClO₄⁻ or ClCH₂COO⁻

The estimation of extraction species was carried out from the slopes in log-log plotting.

These species has its different extraction reaction, namely:

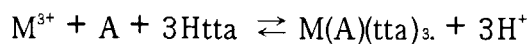
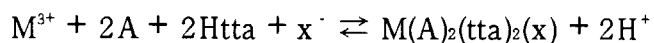
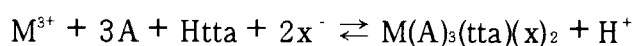
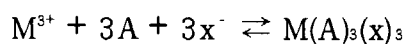


Table 14 $\log K_{p,q}$ values determined in the synergistic extraction with DMDHOPDA and Htta

	$\log K_{3,0}$	$\log K_{3,1}$	$\log K_{2,2}$	$\log K_{1,3}$
Eu	8.03 ± 0.04	8.34 ± 0.11	4.32 ± 0.03	0.03 ± 0.17
Am	7.29 ± 0.03	7.81 ± 0.02	4.48 ± 0.05	0.18 ± 0.06

These were calculated from the results in Fig. 74-79.

Table 15 Successive extraction species in the synergistic extraction with DMDHTPDA and Htta (pH: Eu, Am, U; 3, Th; 2)

Element	Concentrations of		Slopes of log D vs.		Main species*
	[DMDHTPDA]	[Htta]	log [Htta]	log [DMDHTPDA]	
Eu	0.322 mM	< 1 mM	0.178	-	Eu(a) ₃ (x) ₃
	0.322	2	0.815	2.16	Eu(a) ₂ (tta)(x) ₂
	0.322	64	1.63	1.20	Eu(a)(tta) ₂ (x)
Am	0.322	< 1	0.25	-	Am(a) ₃ (x) ₃
	0.322	2	0.911	1.90	Am(a) ₂ (tta)(x) ₂
	0.322	64	1.75	1.39	Am(a)(tta) ₂ (x)
Th	1.5	< 0.03	0.425	-	Th(a) ₂ (x) ₄
	1.5	0.05	1.03	1.82	Th(a) ₂ (tta)(x) ₃
	1.5	5	1.51	0.668	Th(a)(tta) ₂ (x) ₂
U	0.297	< 0.1	0.18	-	UO ₂ (a) ₂ (x) ₂
	0.297	1	1.28	0.837	UO ₂ (a)(tta)(x)
	0.297	15	1.63	0.173	UO ₂ (tta) ₂

* a: DMDHTPDA; x⁻: ClO₄⁻ or CH₂ClCOO⁻

The estimation of extraction species was carried out from the slopes in log-log plotting.

These species has its different extraction reaction, namely:

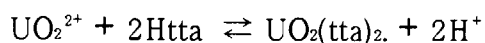
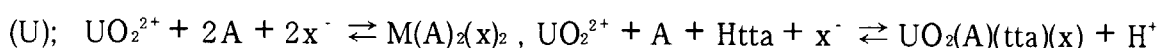
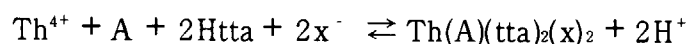
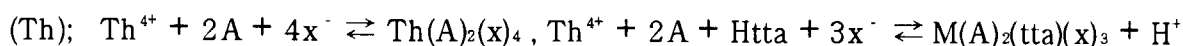
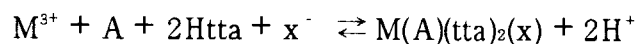
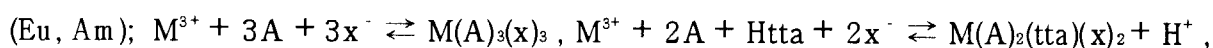


Table 16 $\log K_{p,q}$ values determined in the synergistic extraction with DMDHTPDA and Htta

	$\log K_{3,0}$	$\log K_{2,0}$	$\log K_{2,1}$	$\log K_{1,1}$	$\log K_{1,2}$	$\log K_{0,2}$
Eu	9.0 ± 0.6	-	6.3 ± 0.1	-	1.1 ± 0.2	-
Am	7.6 ± 0.2	-	5.9 ± 0.1	-	1.2 ± 0.2	-
Th	-	3.8 ± 0.2	7.1 ± 0.1	-	5.6 ± 0.3	-
U	-	4.2 ± 0.2	-	3.3 ± 0.1	-	4.4 ± 0.3

These were calculated from the results in Fig. 85-92.

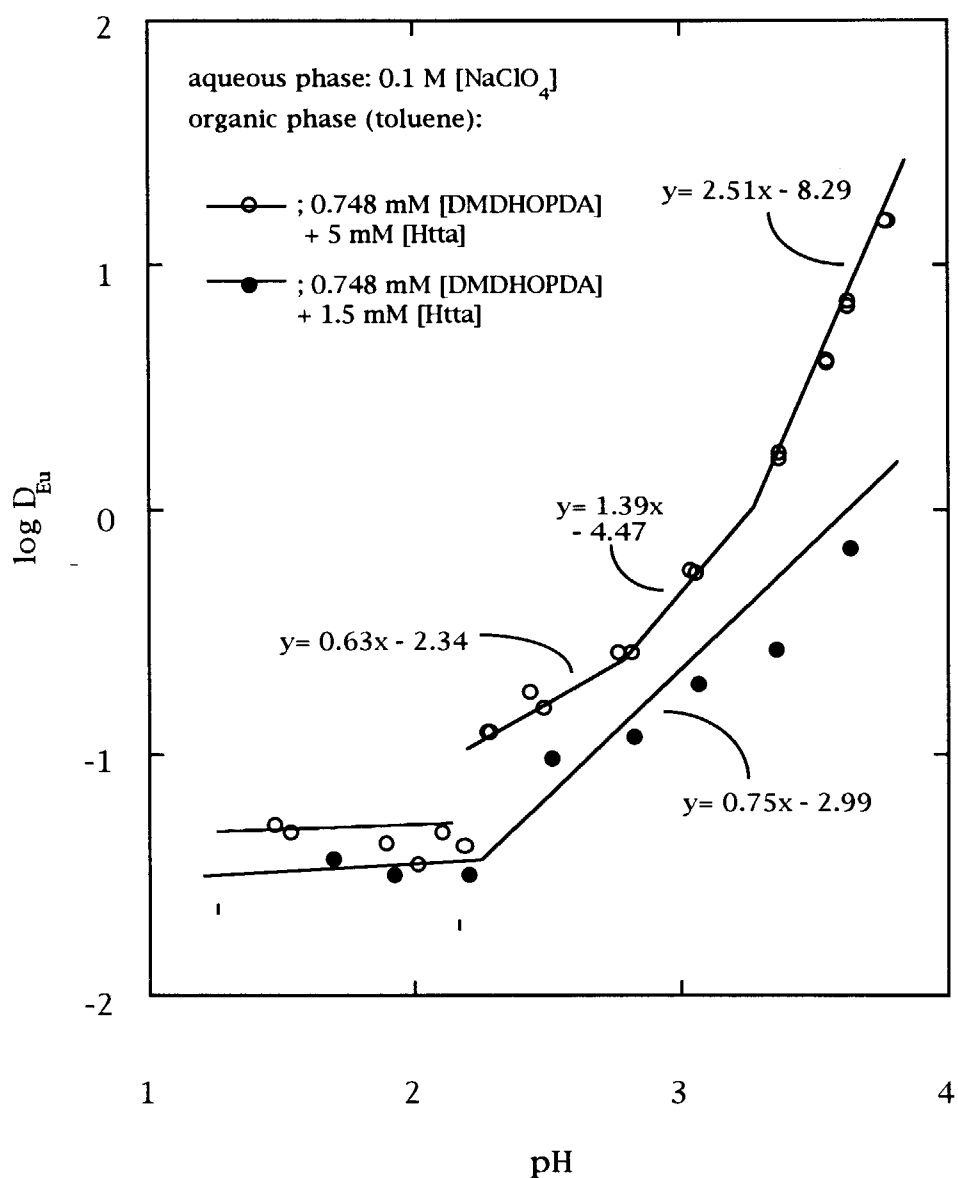


Fig. 74 Effect of pH on Eu extraction with fixed concentration of DMDHOPDA and Htta (x: pH; y: $\log D_{Eu}$)

In relation of $\log D_{Eu}$ -pH on 0.748 mM DMDHOPDA + 5 mM Htta condition, the slopes changed from 0 to 3, which means the presence of several extraction reactions.

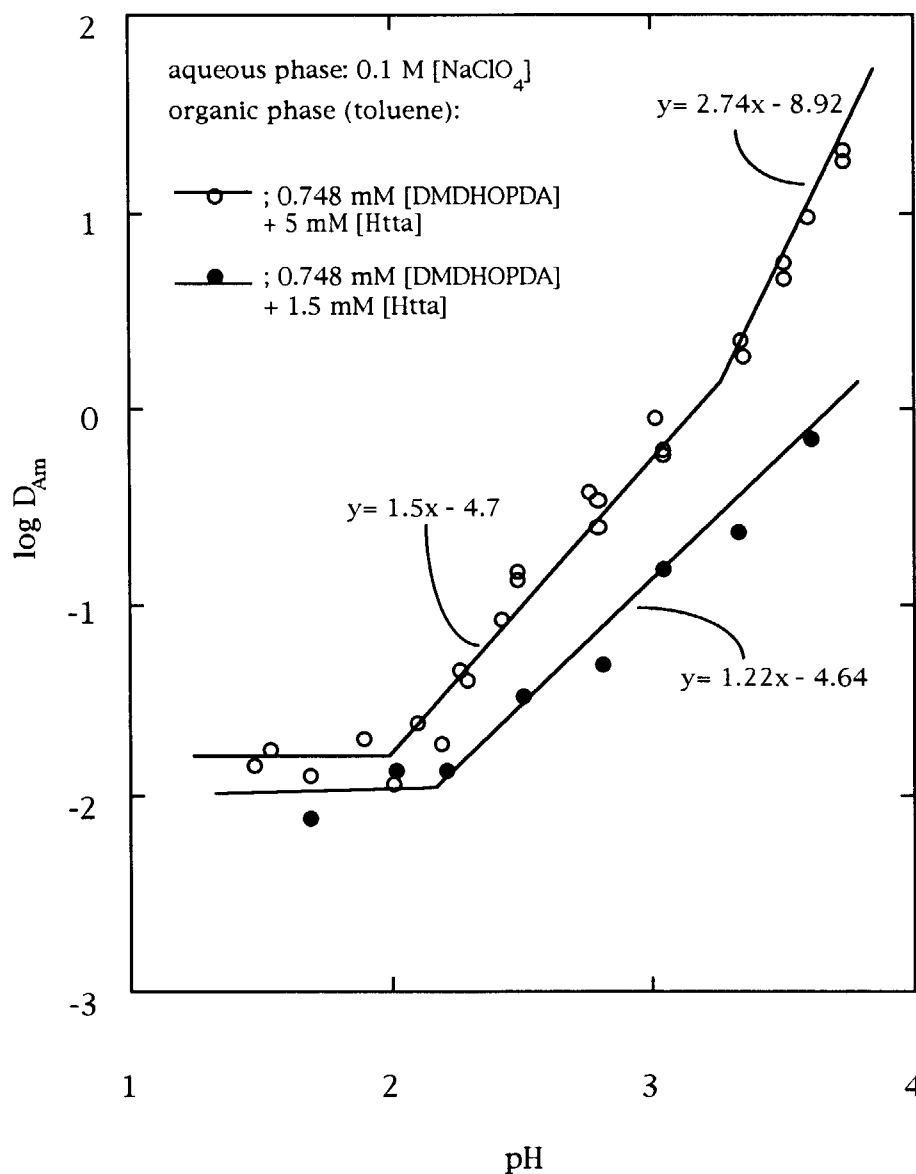


Fig. 75 Effect of pH on Am extraction with fixed concentration of DMDHOPDA and Htta (x: pH; y: log D_{Am})

In relation of log D_{Am}-pH on 0.748 mM DMDHOPDA + 5 mM Htta condition the slopes changed from 0 to 3, which means the presence of several extraction reactions.

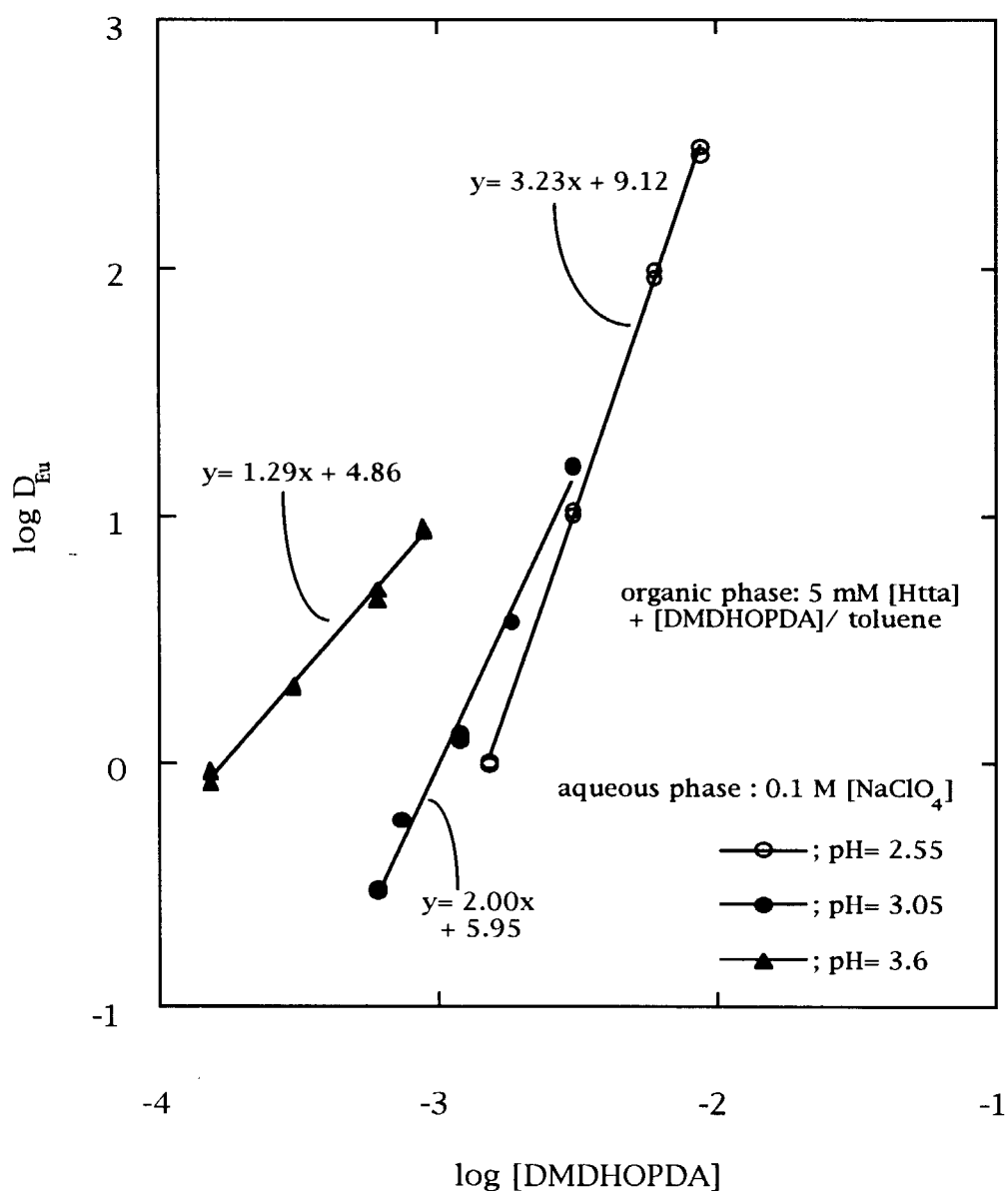


Fig. 76 Effect of [DMDHOPDA] concentration on Eu extraction with fixed pH and Htta concentration (x: $\log [DMDHOPDA]$; y: $\log D_{Eu}$)

It shows different slopes on $\log D_{Eu}$ - $\log [DMDHOPDA]$, namely the slope values at pH 2.55, 3.05 and 3.6 are 3.23, 2.00 and 1.29, respectively.

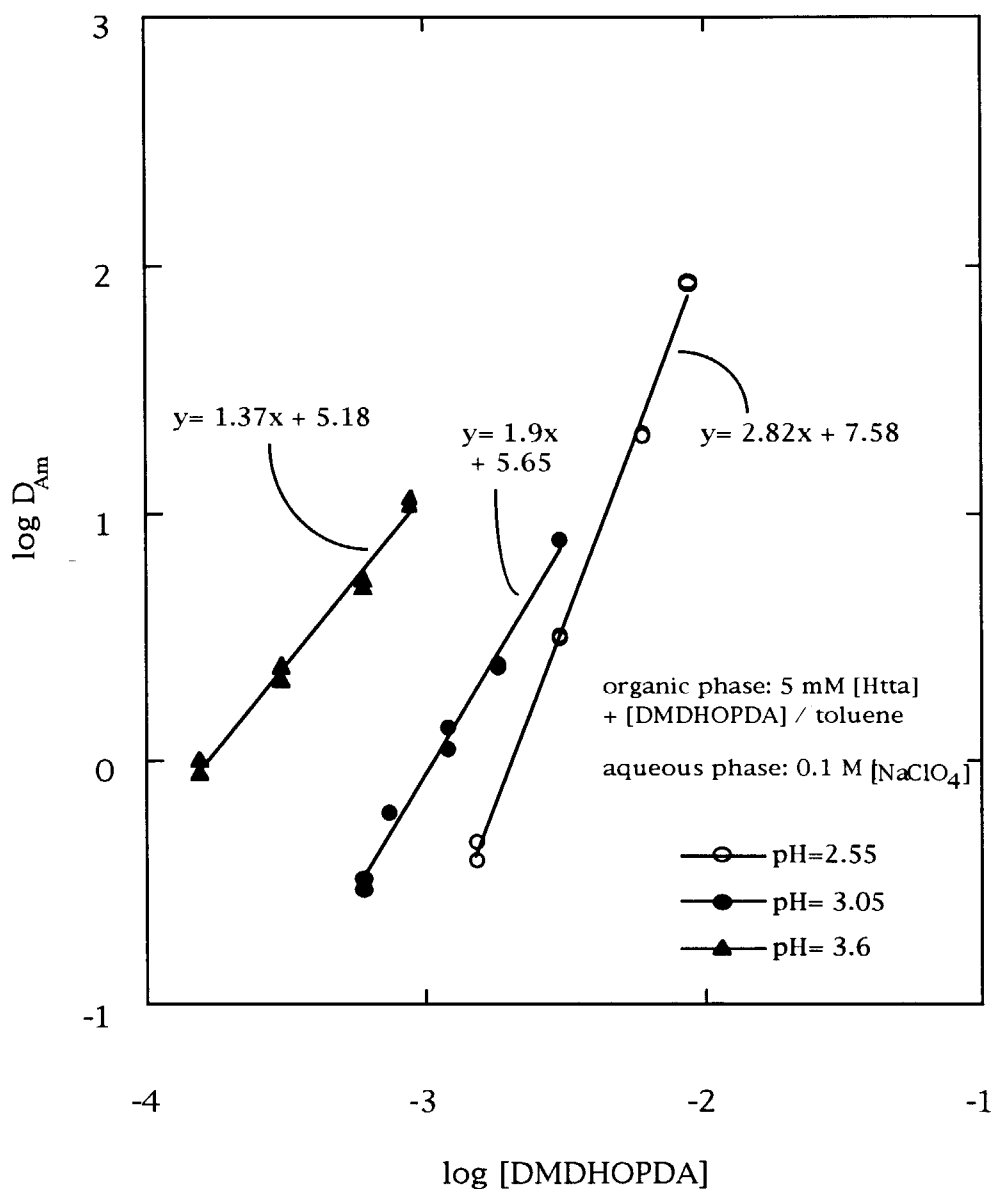


Fig. 77 Effect of [DMDHOPDA] concentration on Am extraction with fixed pH and Htta concentration (x: \log [DMDHOPDA]; y: $\log D_{Am}$)

It shows different slopes on $\log D_{Am}$ - \log DMDHOPDA, namely the slope values at pH 2.55, 3.05 and 3.6 are 2.82, 1.9 and 1.37, respectively.

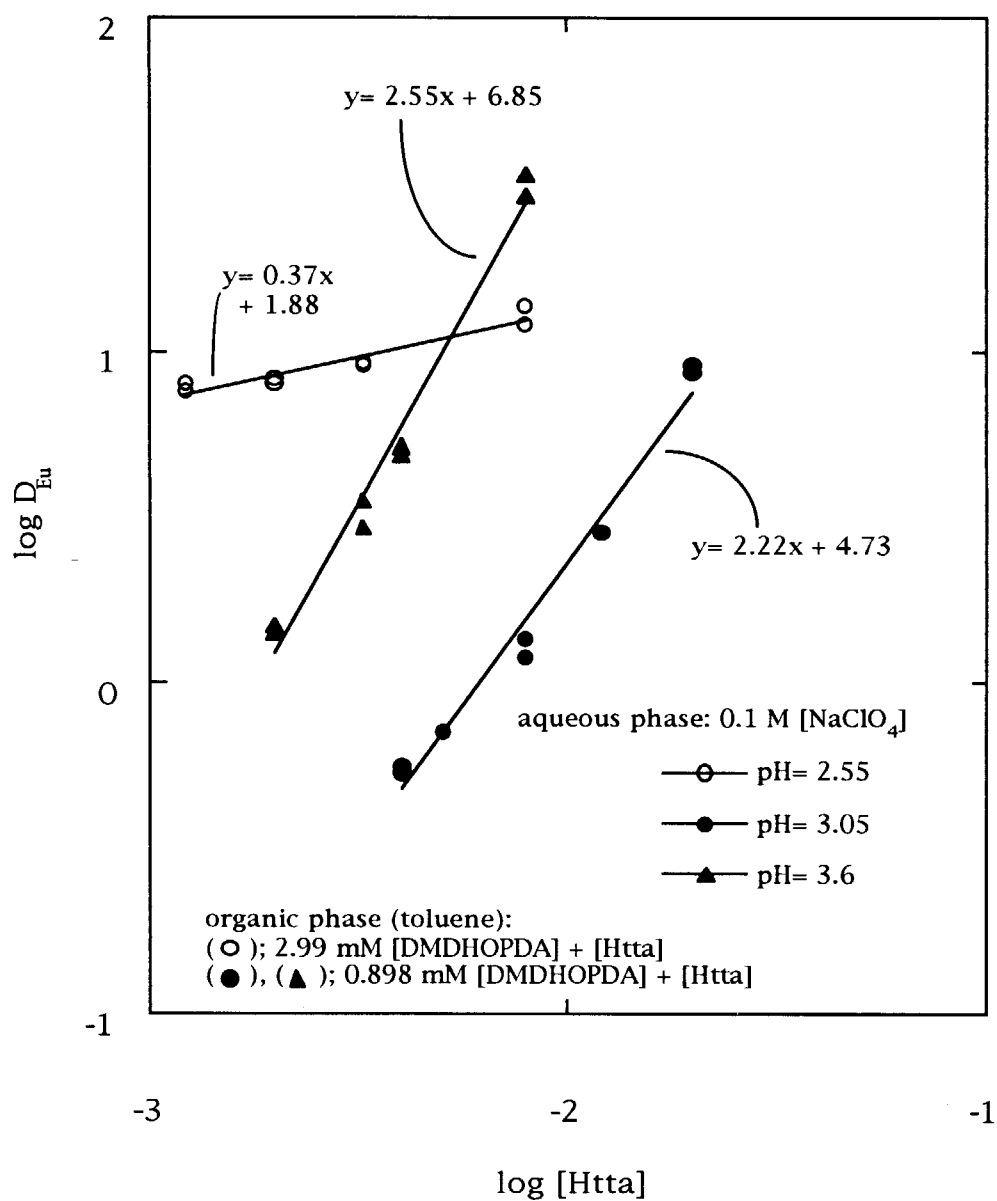


Fig. 78 Effect of [Htta] concentration on Eu extraction with fixed pH and DMDHOPDA concentration (x: log [Htta]; y: log D_{Eu})

It shows different slopes on log D_{Eu} -log Htta, namely the slope values at pH 2.55, 3.05 and 3.6 are 0.37, 2.22 and 2.55, respectively.

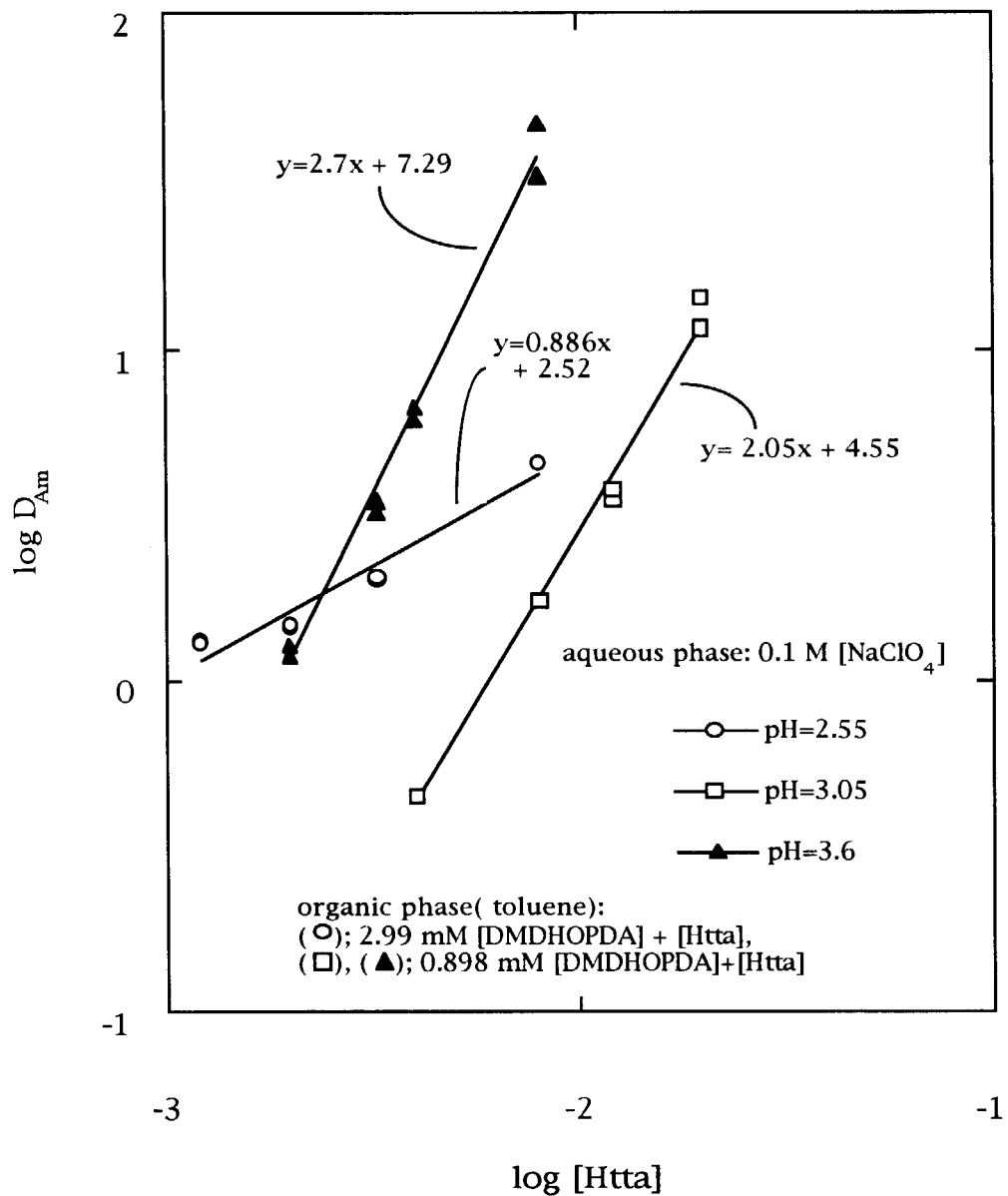


Fig. 79 Effect of [Htta] concentration on Am extraction with fixed pH and DMDHOPDA concentration (x: log [Htta]; y: log D_{Am})

It shows different slopes on log D_{Am}-log Htta, namely the slope values at pH 2.55, 3.05 and 3.6 are 0.886, 2.05 and 2.7, respectively.

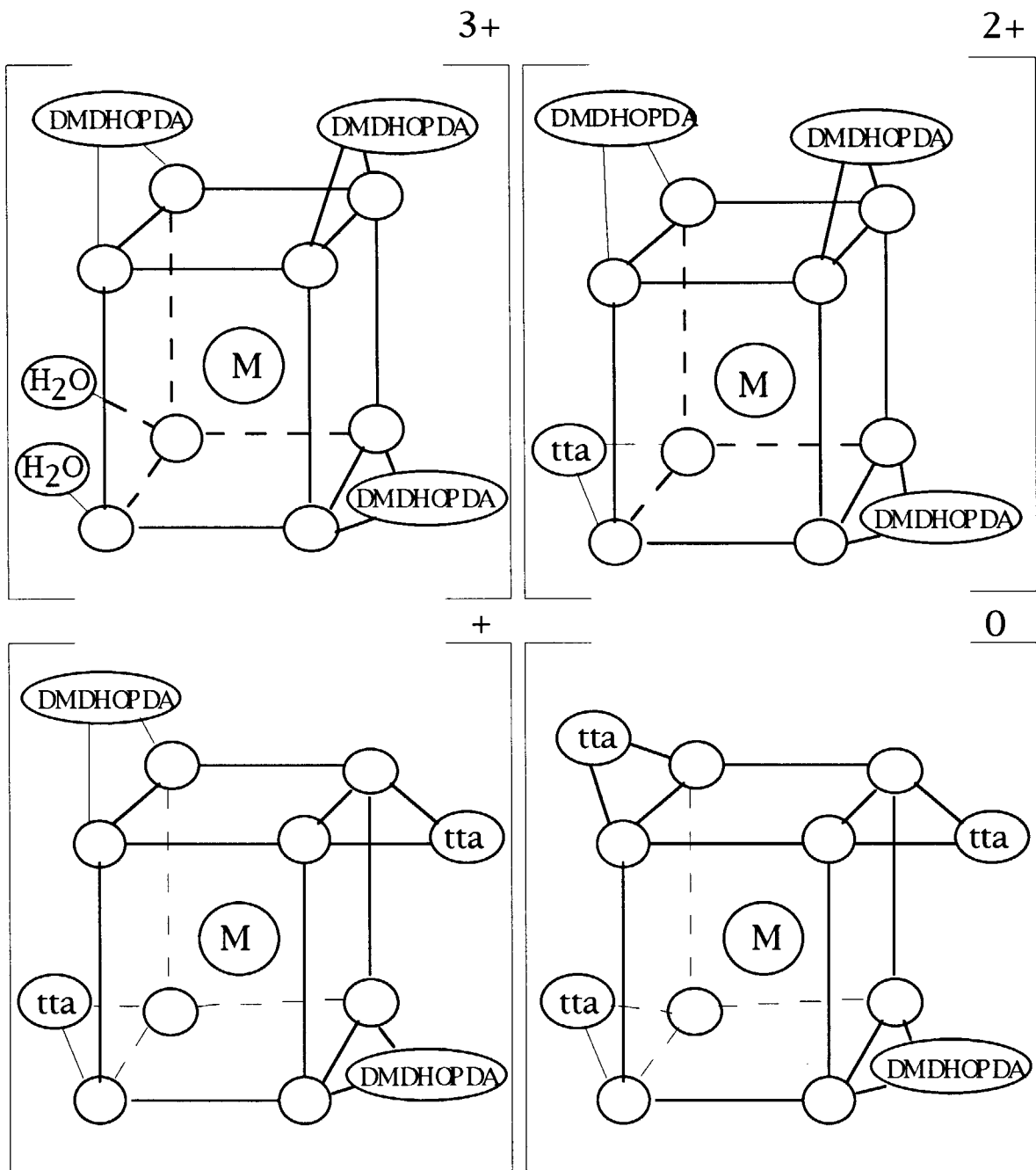


Fig. 80 Four chemical structures for synergistic extraction of M(III) with Htta and DMDHOPDA in organic phase (M: Eu or Am)

M(III): 8 coordination number (fixed);
 DMDHOPDA: bidentate ligand (assumed)

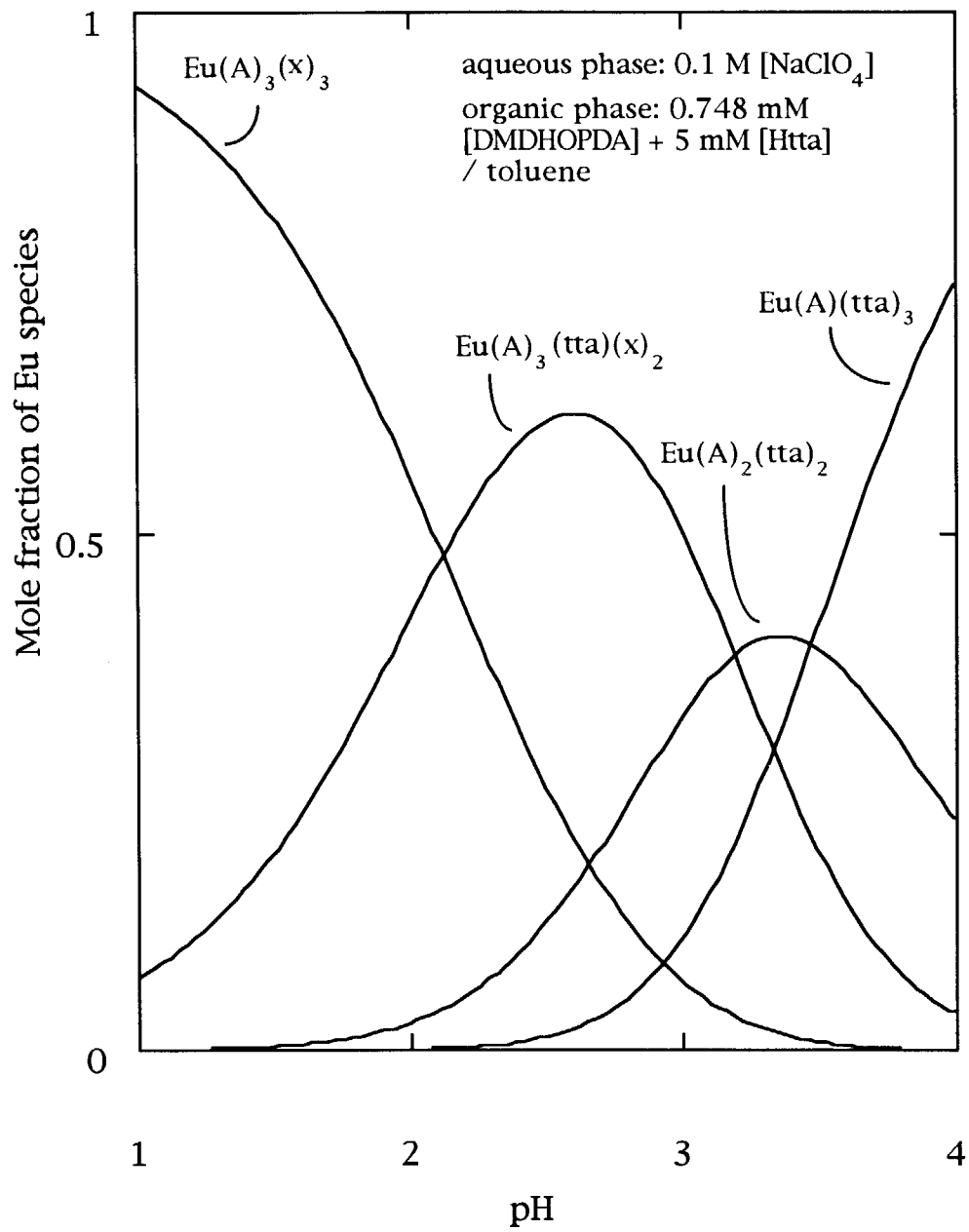


Fig. 81 Mole fraction of Eu species extracted with DMDHOPDA and Htta
 This shows the dependence of ratio of each Eu extraction species on pH
 with the extraction system of 0.748 mM DMDHOPDA + 5 mM Htta

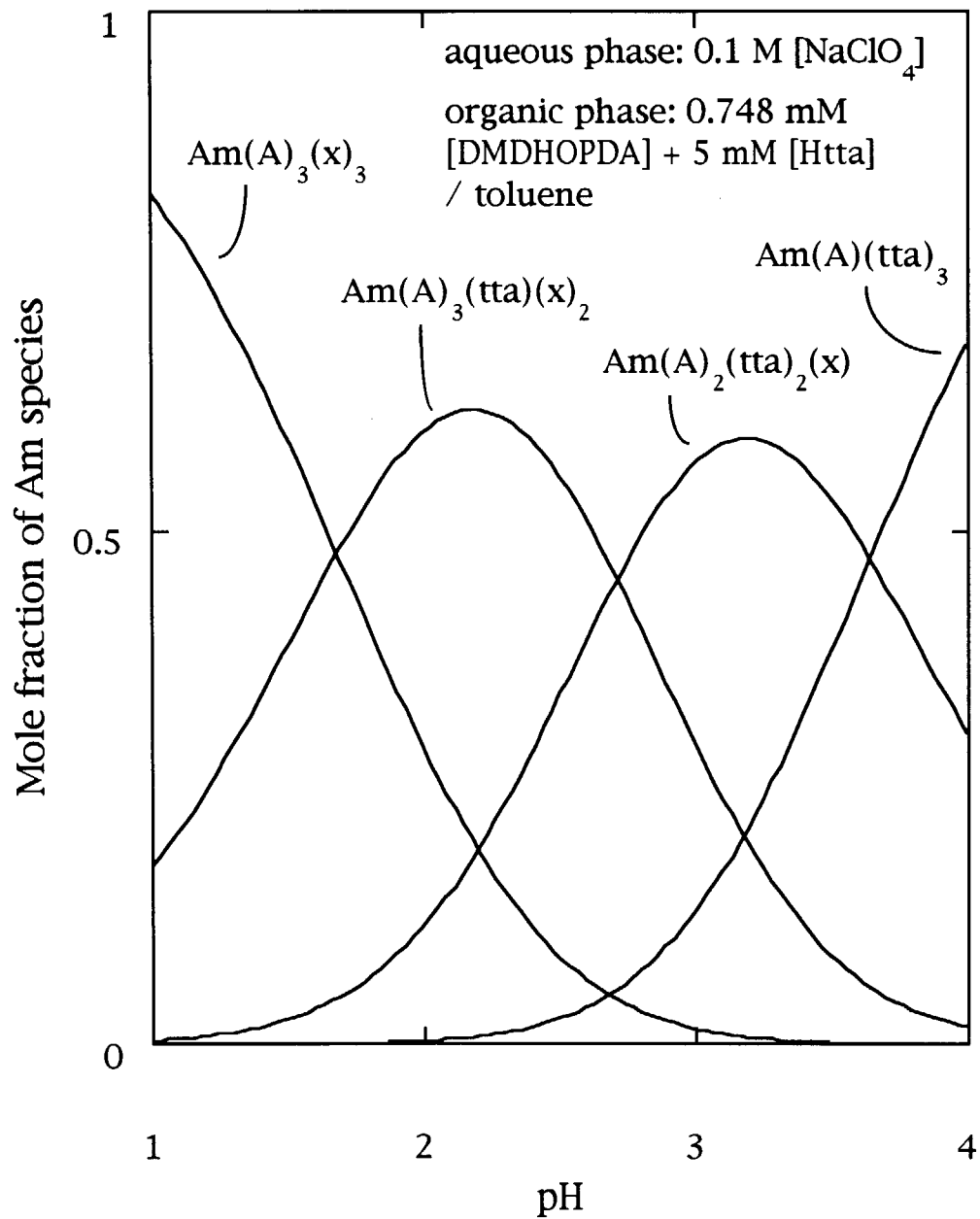


Fig. 82 Mole fraction of Am species extracted with DMDHOPDA and Htta
 This shows the dependence of ratio of each Am extraction species on pH
 with the extraction system of 0.748 mM DMDHOPDA + 5 mM Htta

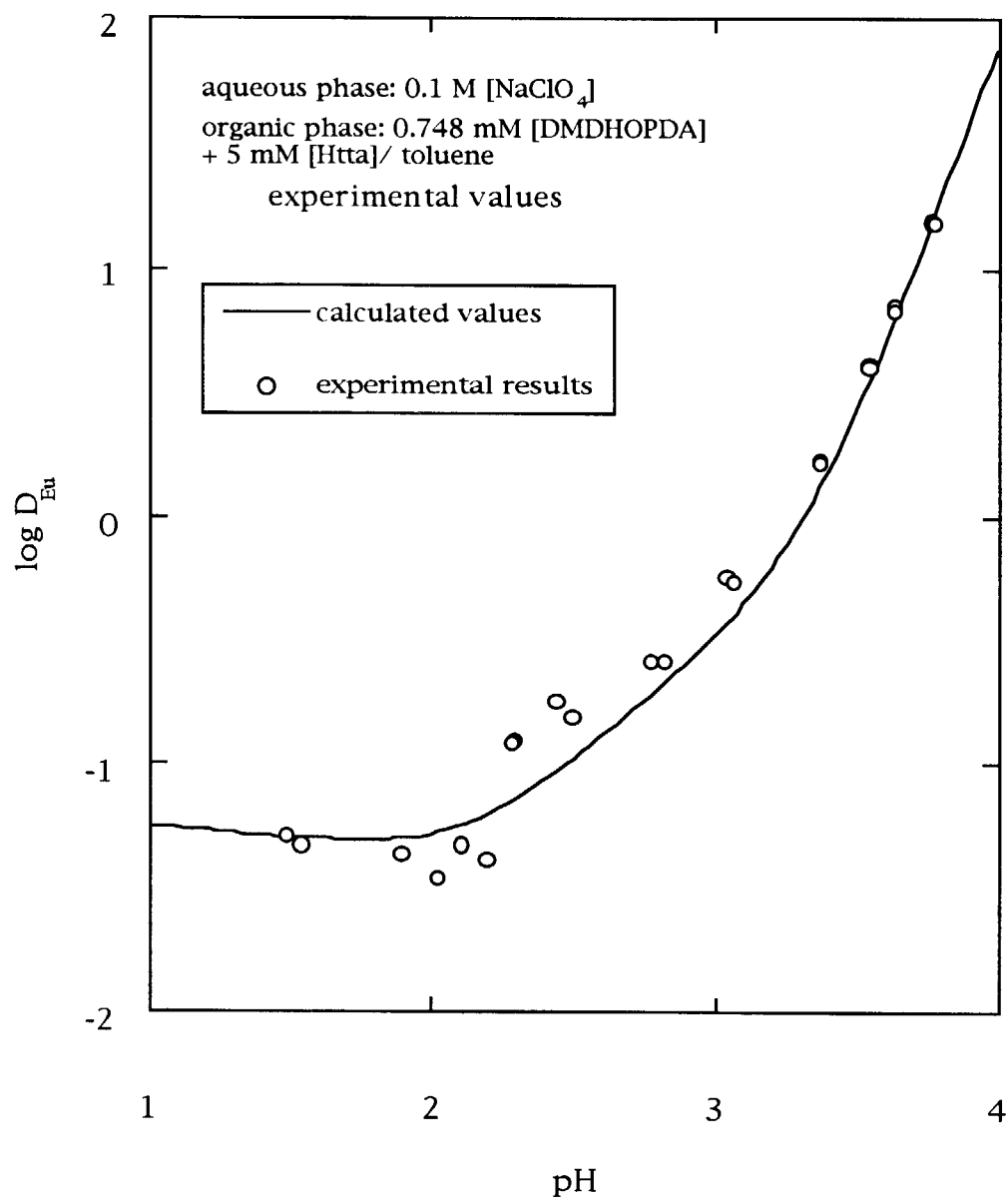


Fig. 83 Comparison of experimental values with calculation on Eu extraction with DMDHOPDA and Htta

A good agreement between experimental and calculated data is observed, this suggests $\log K_{p,q}$ values in Table 14 to be correct.

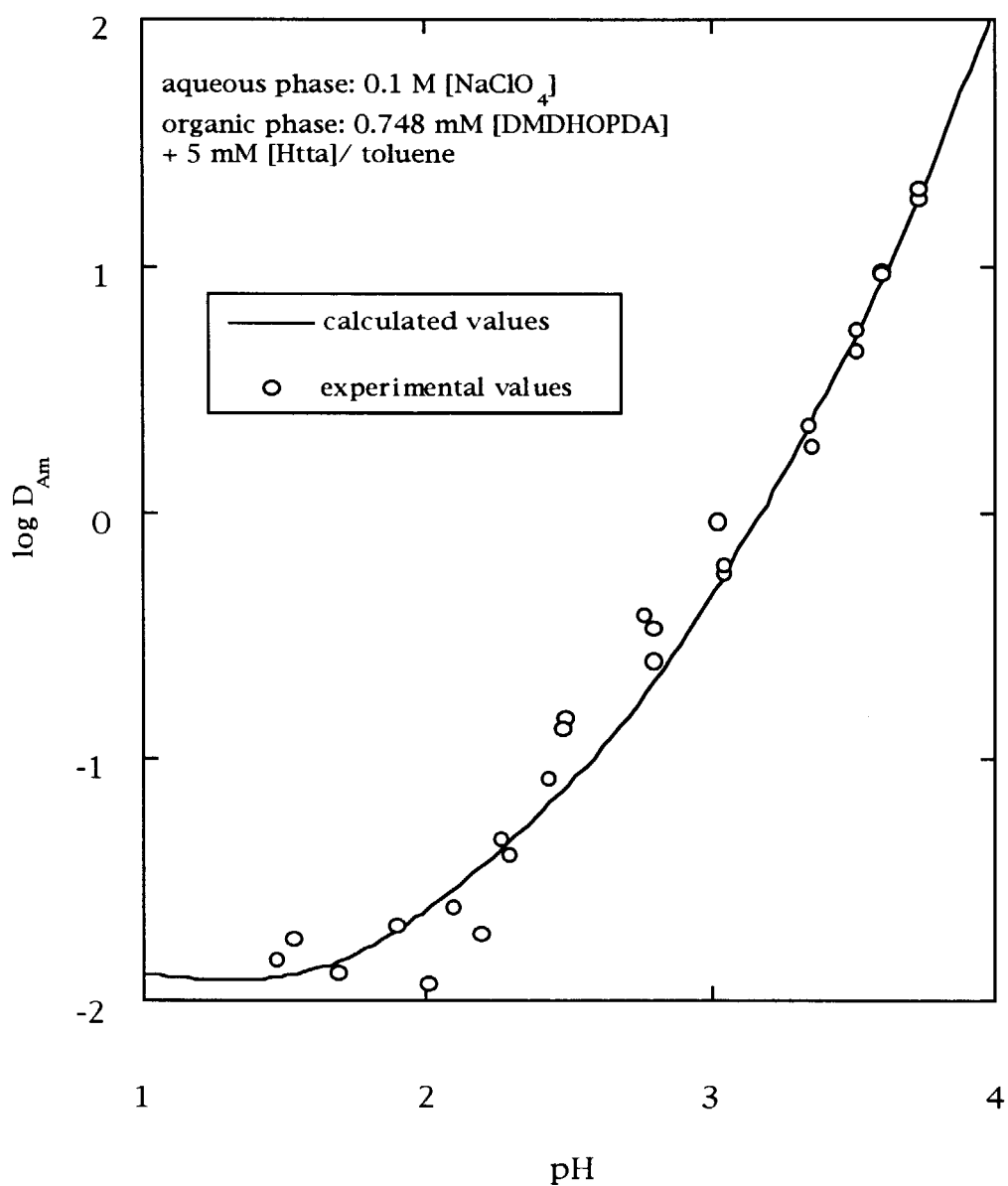


Fig. 84 Comparison of experimental values with calculation on Am extraction with DMDHOPDA and Htta

A good agreement between experimental and calculated data is observed, this suggests $\log K_{p,q}$ values in Table 14 to be correct.

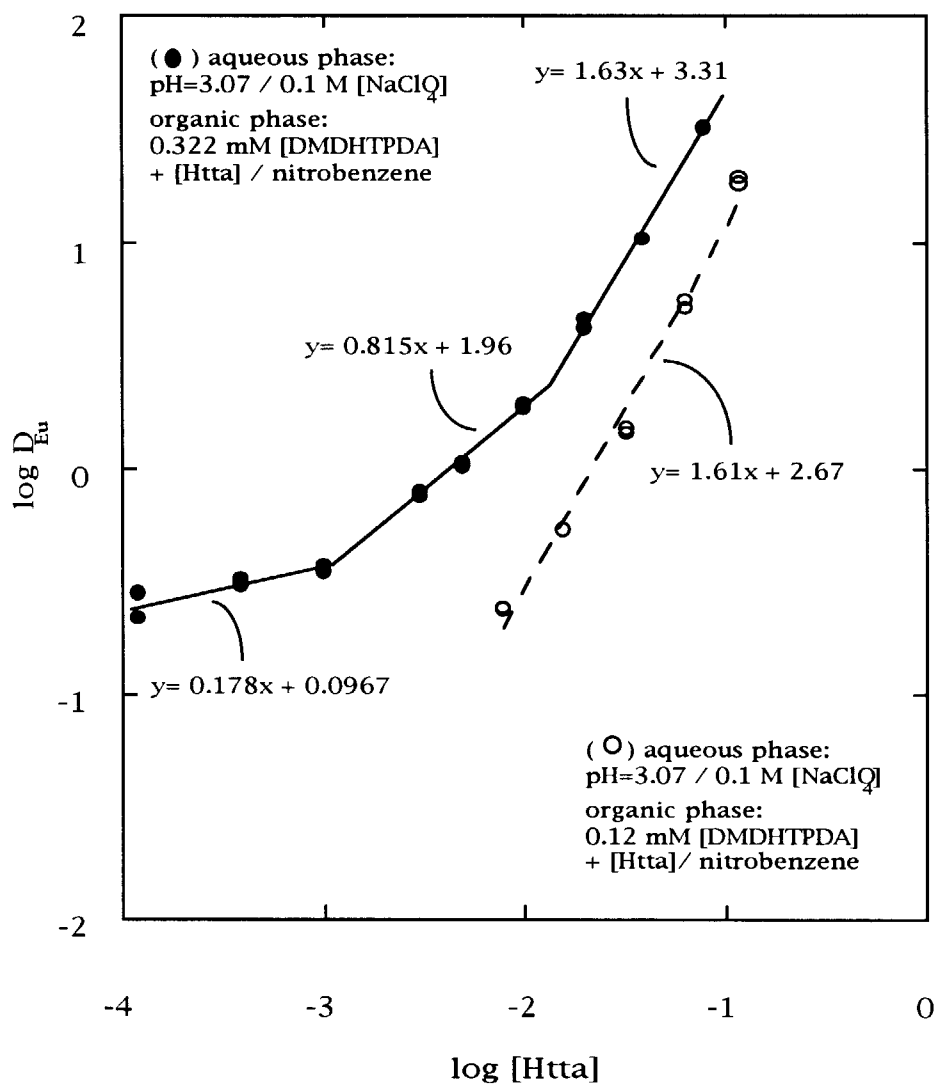


Fig. 85 Effect of [Htta] concentration on Eu extraction with fixed pH and DMDHTPDA concentration (x: log [Htta]; y: log D_{Eu})

In relation of log D_{Eu} -log Htta at the fixed DMDHTPDA concentration, the slopes changed from 0 to 2, which means the presence of several extraction reactions.

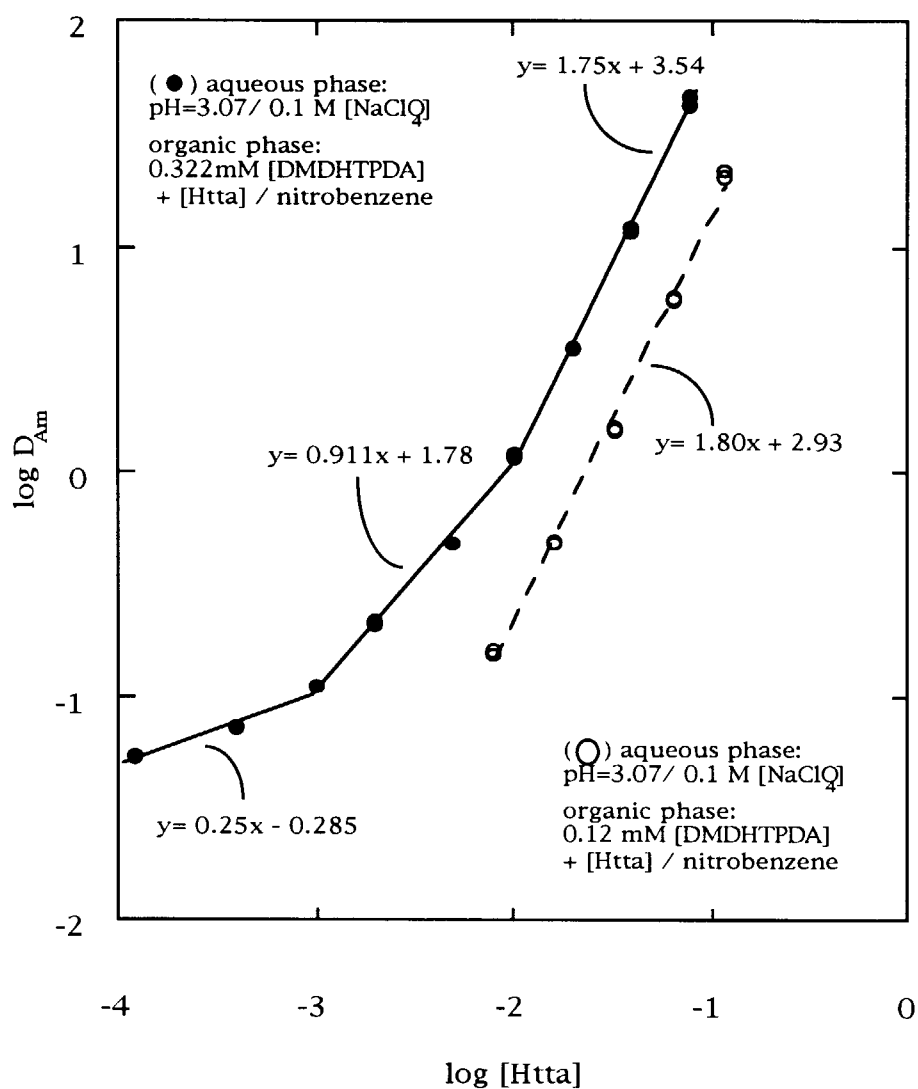


Fig. 86 Effect of [Htta] concentration on Am extraction with fixed pH and DMDHTPDA concentration (x: log [Htta]; y: log D_{Am})

In relation of log D_{Am} -log Htta at the fixed DMDHTPDA concentration and pH, the slopes changed from 0 to 2, which means the presence of several extraction reactions.

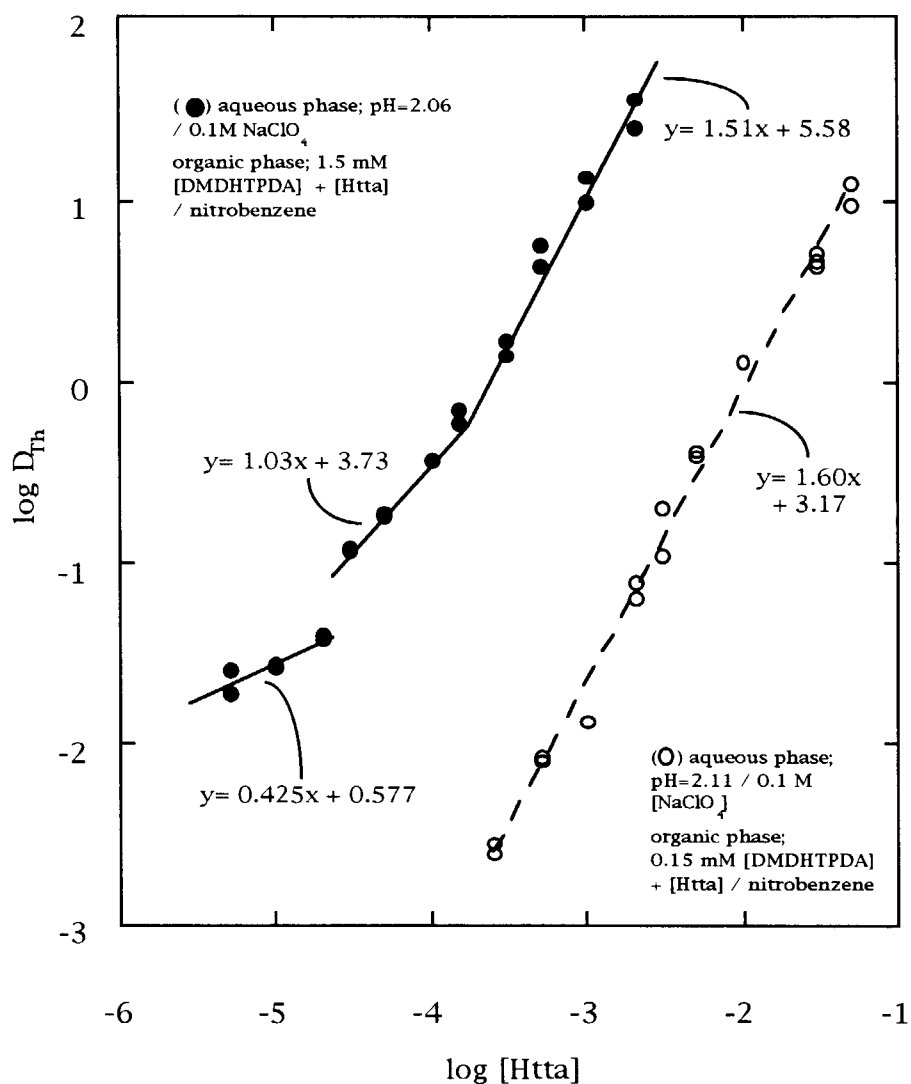


Fig. 87 Effect of [Htta] concentration on Th extraction with fixed pH and DMDHTPDA concentration (x: log [Htta]; y: log D_{Th})

In relation of log D_{Th} -log Htta at the fixed DMDHTPDA concentration and pH, the slopes changed from 0 to 2, which means the presence of several extraction reactions.

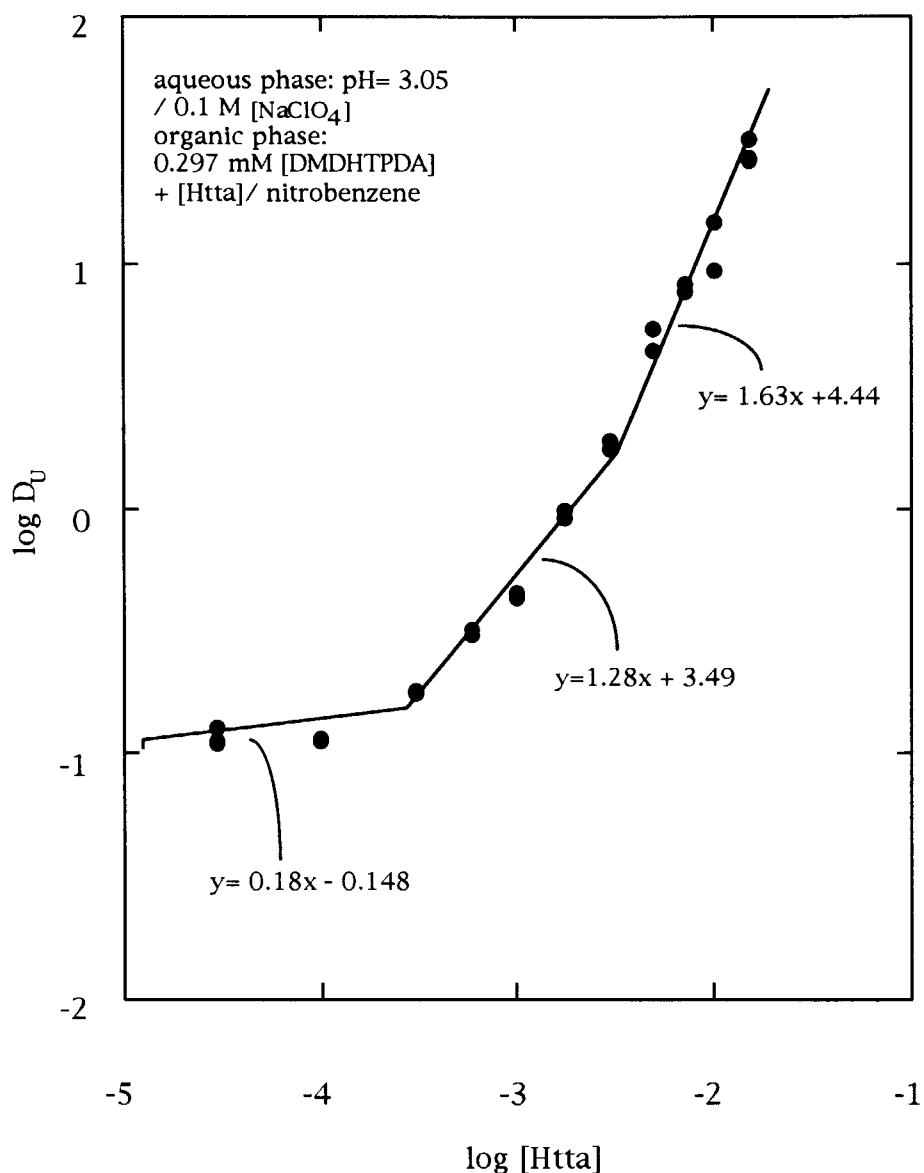


Fig. 88 Effect of [Htta] concentration on U extraction with fixed pH and DMDHTPDA concentration (x: log [Htta]; y: log D_U)

In relation of log D_U -log Htta at the fixed DMDHTPDA concentration and pH, the slopes changed from 0 to 2, which means the presence of several extraction reactions.

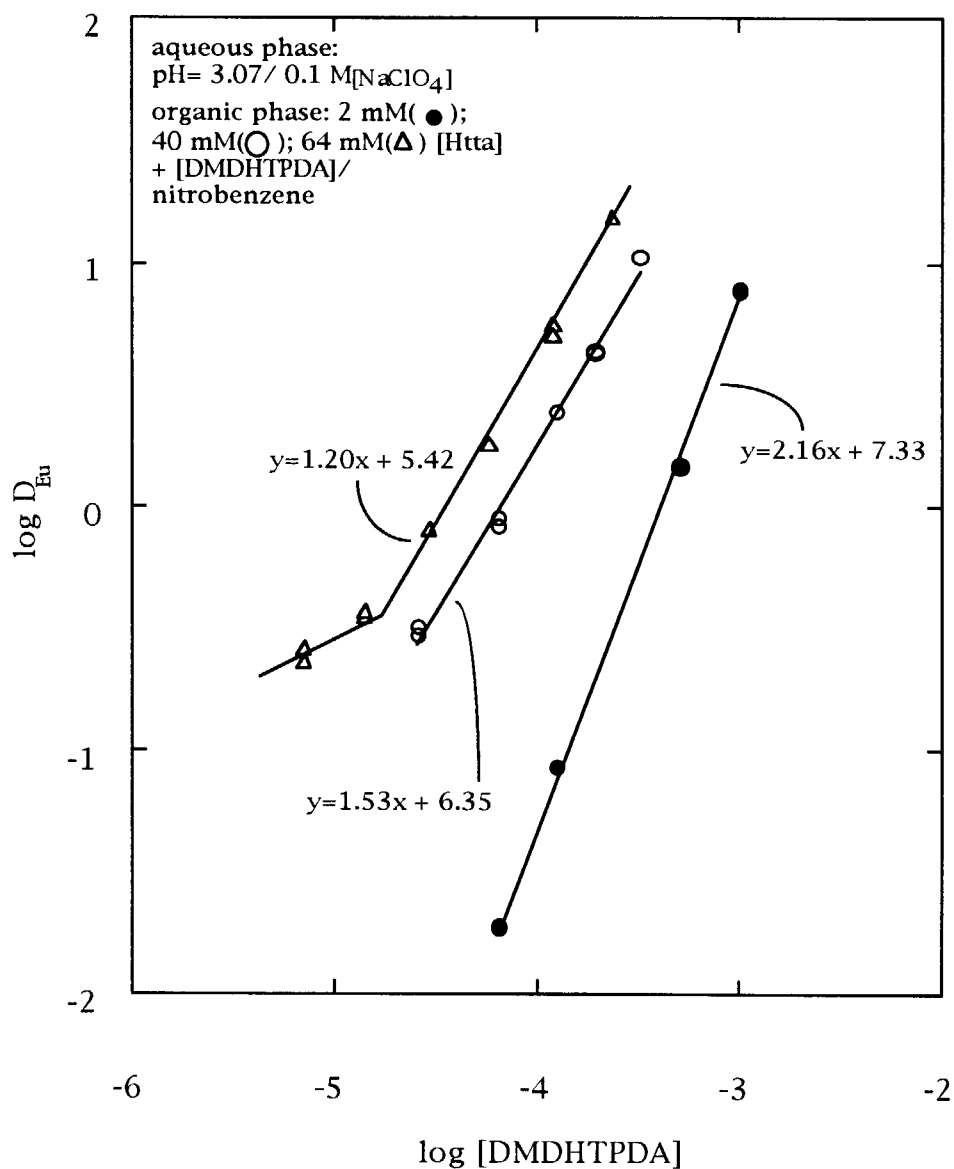


Fig. 89 Effect of [DMDHTPDA] concentration on Eu extraction with fixed pH and Htta concentration (x: log [DMDHTPDA]; y: log D_{Eu})

It shows different slopes in log D_{Eu} -log DMDHTPDA, namely the slope values at 2, 40, and 64 mM Htta are 2.16, 1.53 and 1.2, respectively.

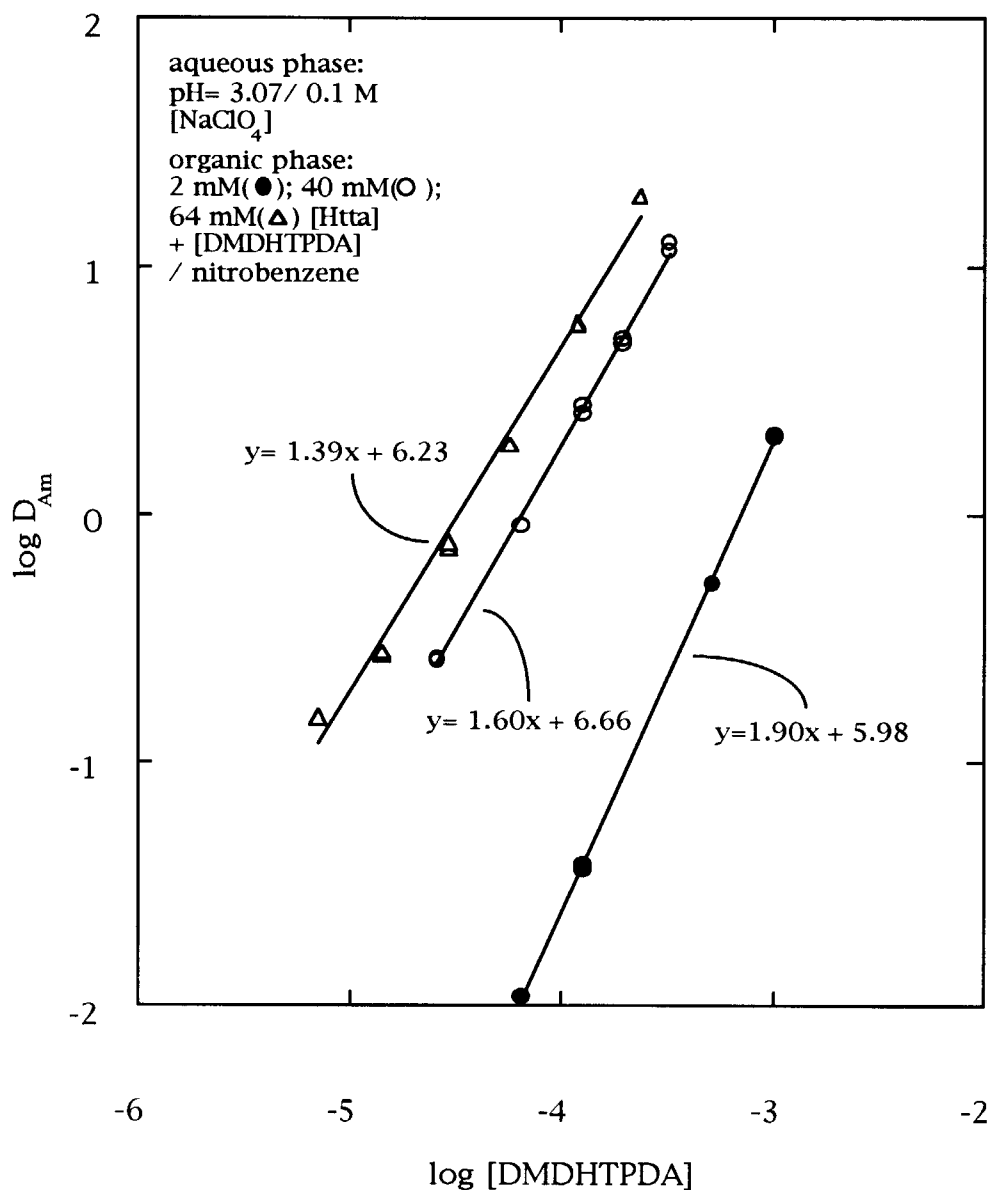


Fig. 90 Effect of [DMDHTPDA] concentration on Am extraction with fixed pH and Htta concentration (x: log [DMDHTPDA]; y: log D_{Am})

It shows different slopes in log D_{Am} -log DMDHTPDA, namely the slope values at 2, 40, and 64 mM Htta are 1.90, 1.60 and 1.39, respectively.

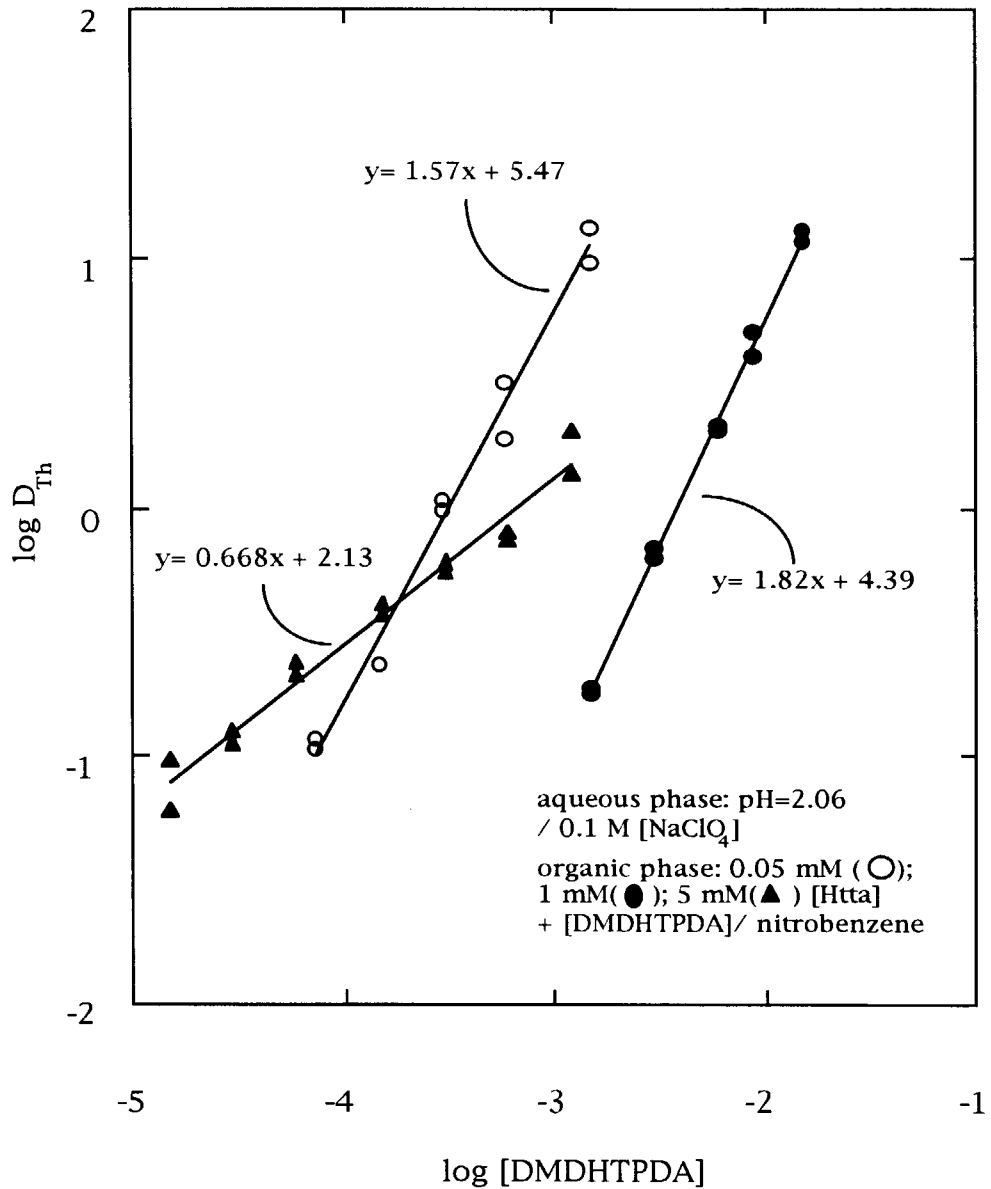


Fig. 91 Effect of [DMDHTPDA] concentration on Th extraction with fixed pH and Htta concentration (x: log [DMDHTPDA]; y: log D_{Th})

It shows different slopes in log D_{Th}-log DMDHTPDA, namely the slope values at 0.05, 1, and 5 mM Htta are 1.82, 1.57 and 0.668, respectively.

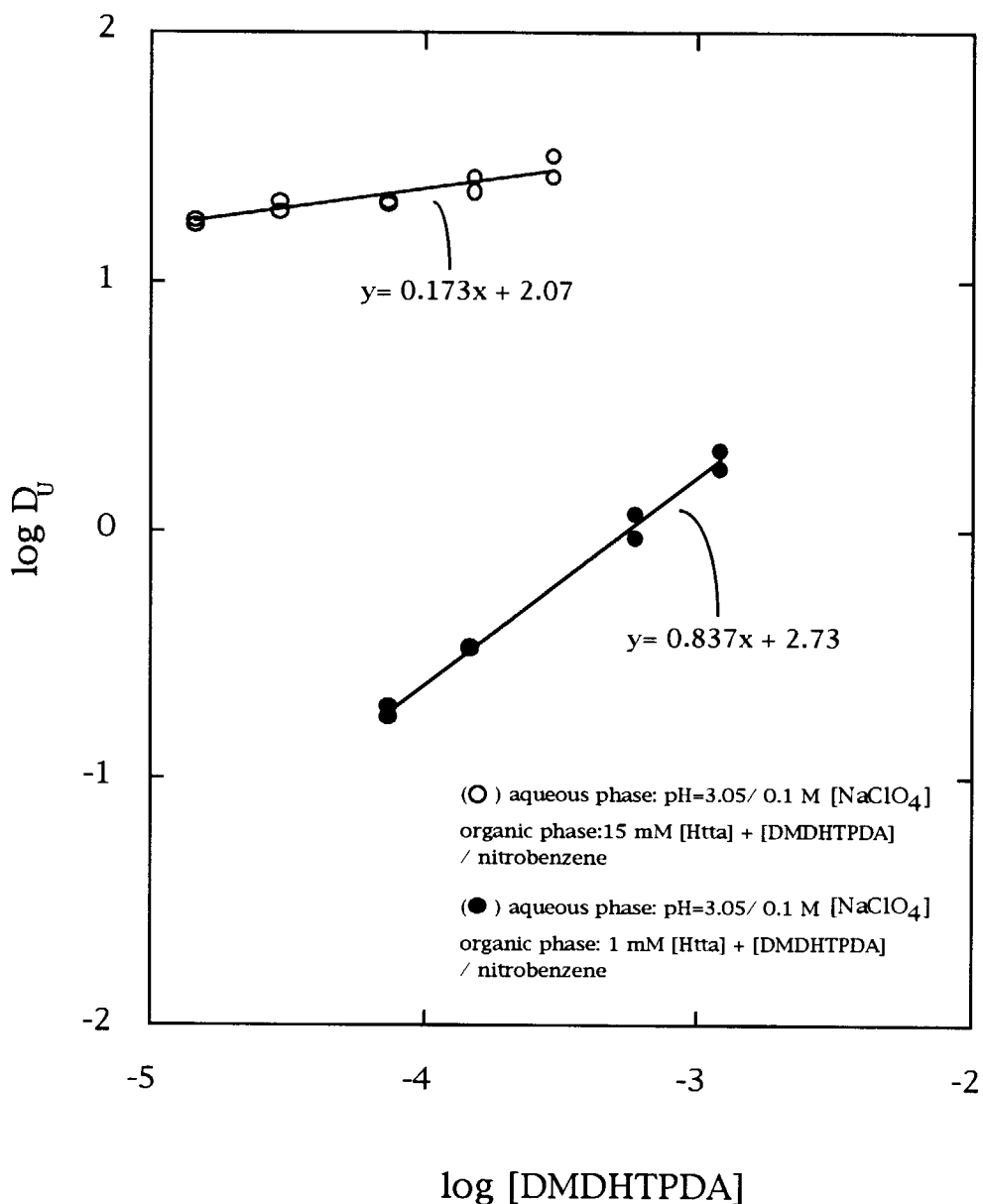


Fig. 92 Effect of [DMDHTPDA] concentration on U extraction with fixed pH and Htta concentration (x: log [DMDHTPDA]; y: log D_U)

It shows different slopes in log D_U-log DMDHTPDA, namely the slope values at 1, and 15 mM Htta are 0.837 and 0.173, respectively.

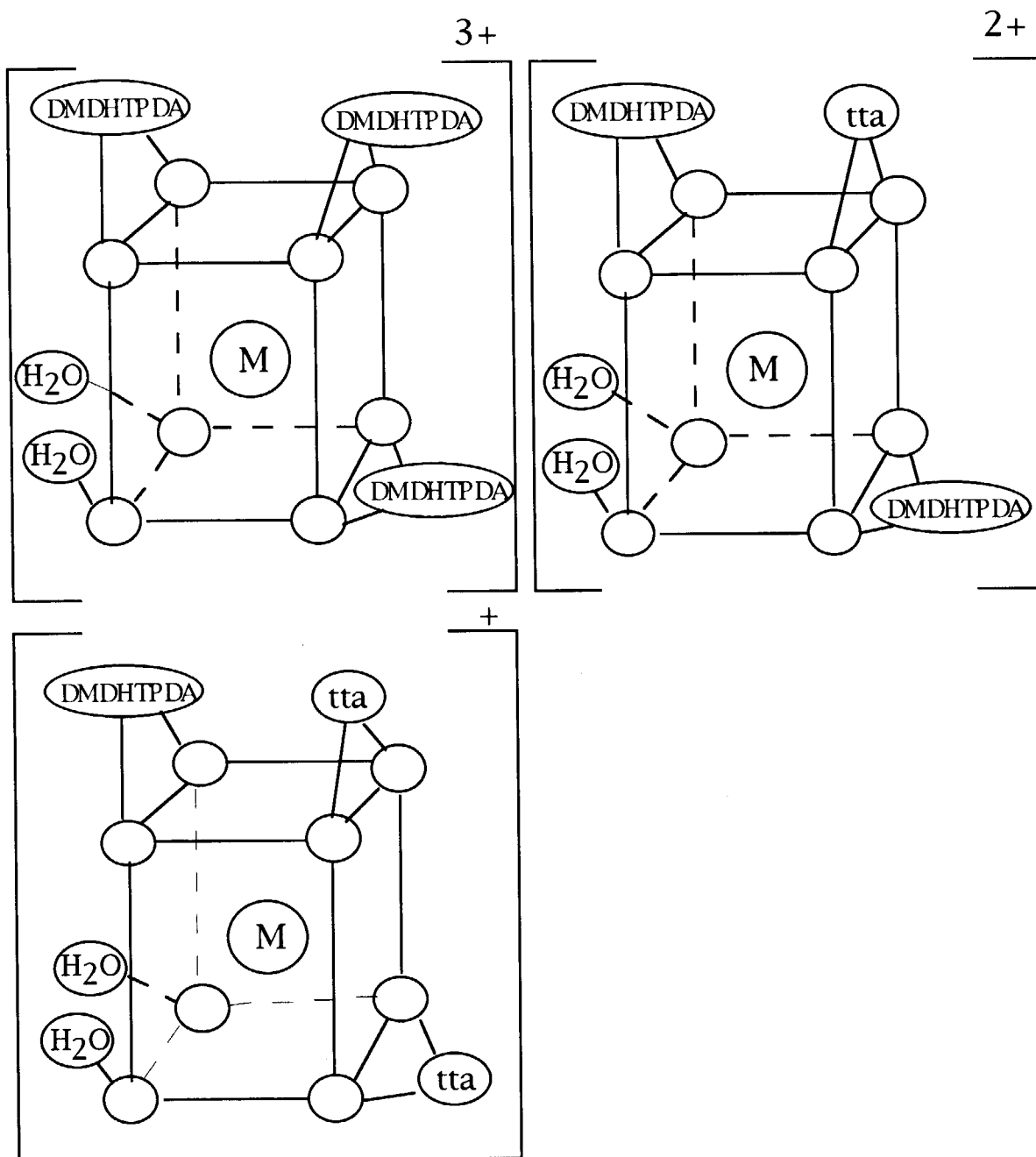


Fig. 93 Three chemical structures of extraction species on M(III) for synergistic extraction with Htta and DMDHTPDA in nitrobenzene (M: Eu or Am)

M(III): 8 coordination number (fixed);

DMDHTPDA: bidentate ligand (assumed)

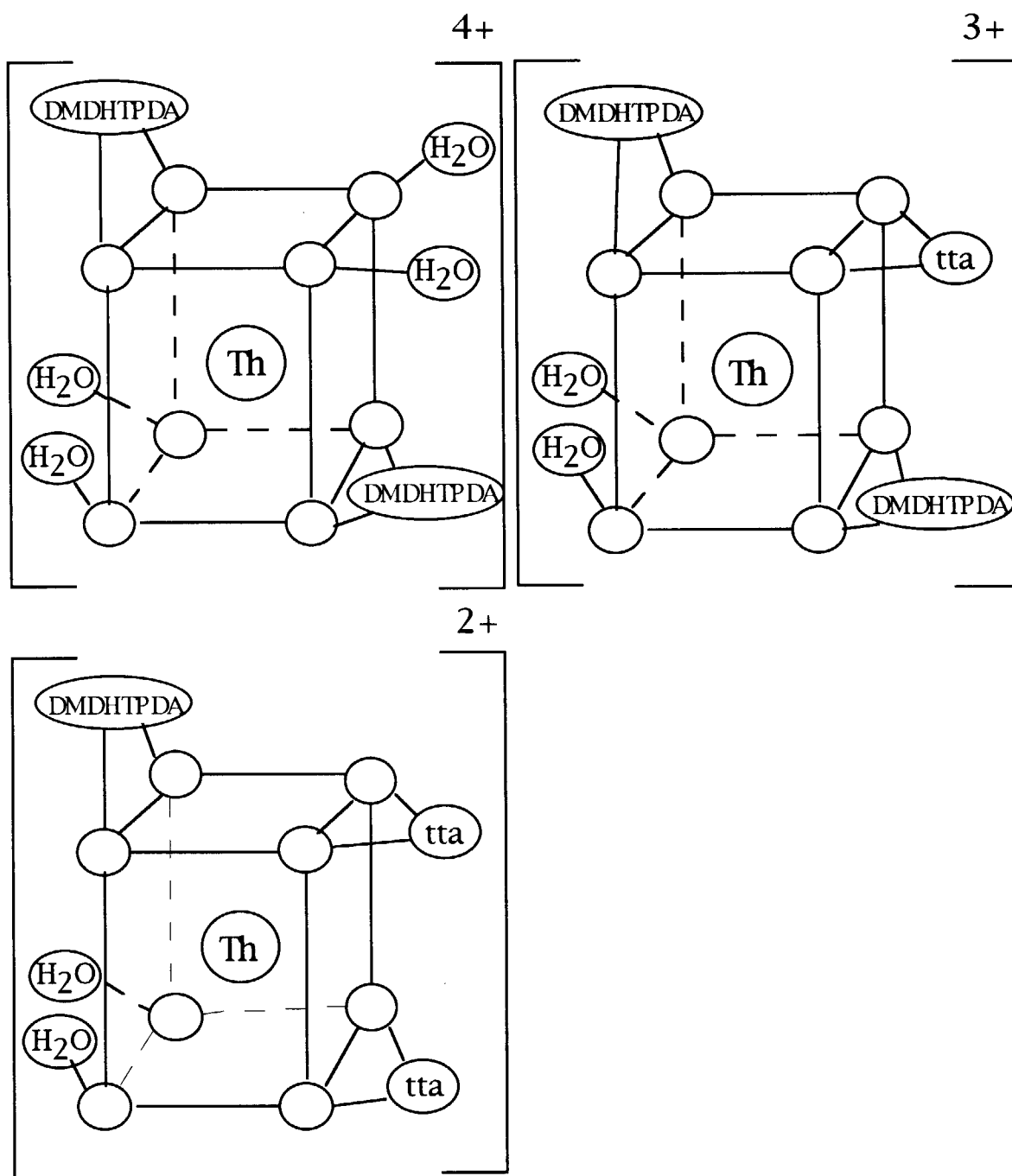


Fig. 94 Three chemical structures of extraction species on Th(IV) for synergistic extraction with Htta and DMDHTPDA in nitrobenzene

Th(IV): 8 coordination number (fixed);
 DMDHTPDA: bidentate ligand (assumed)

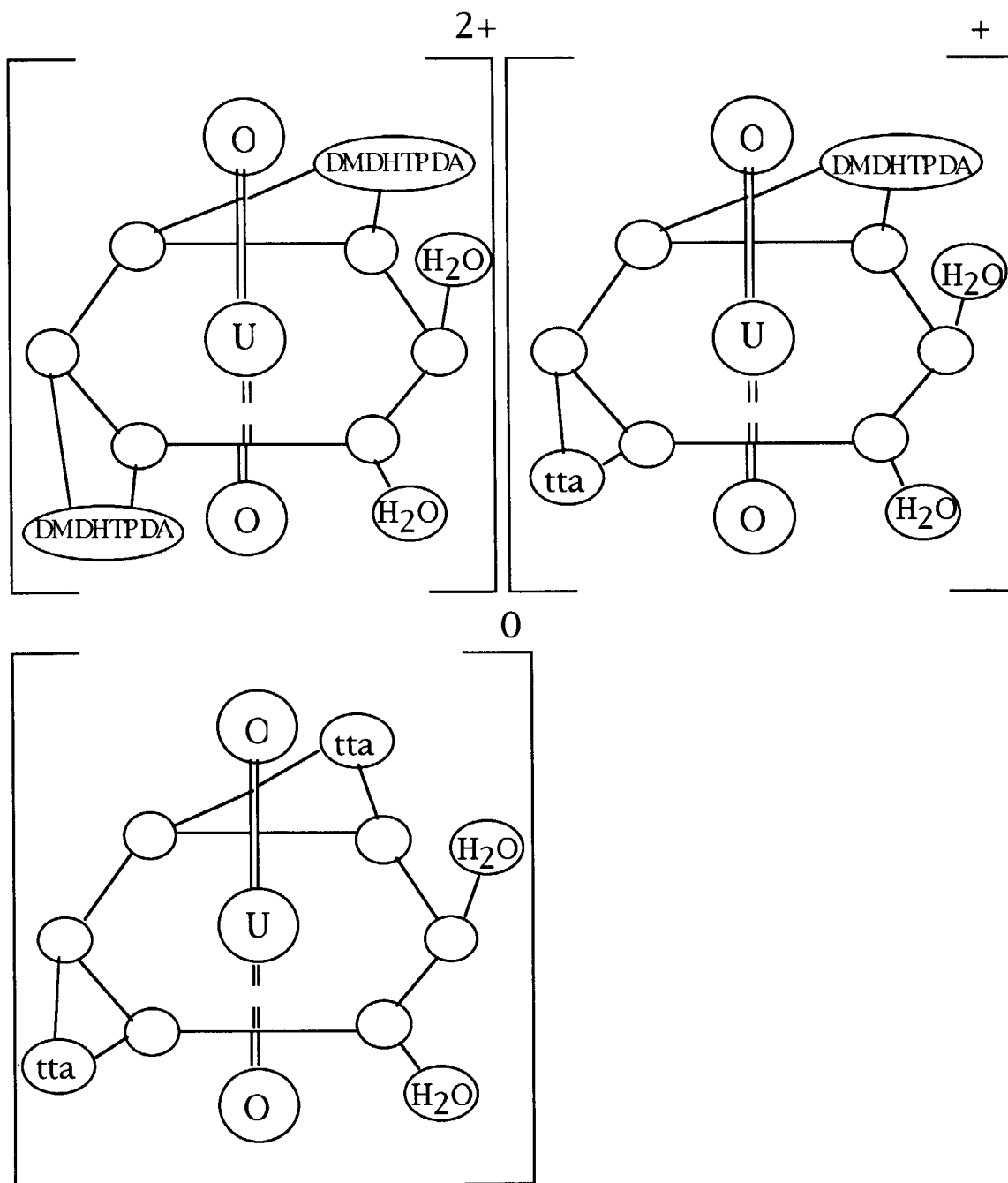


Fig. 95 Three chemical structures of extraction species on U(VI) for synergistic extraction with Htta and DMDHTPDA in nitrobenzene

U(VI)O₂: 6 coordination number (fixed);

DMDHTPDA: bidentate ligand (assumed)

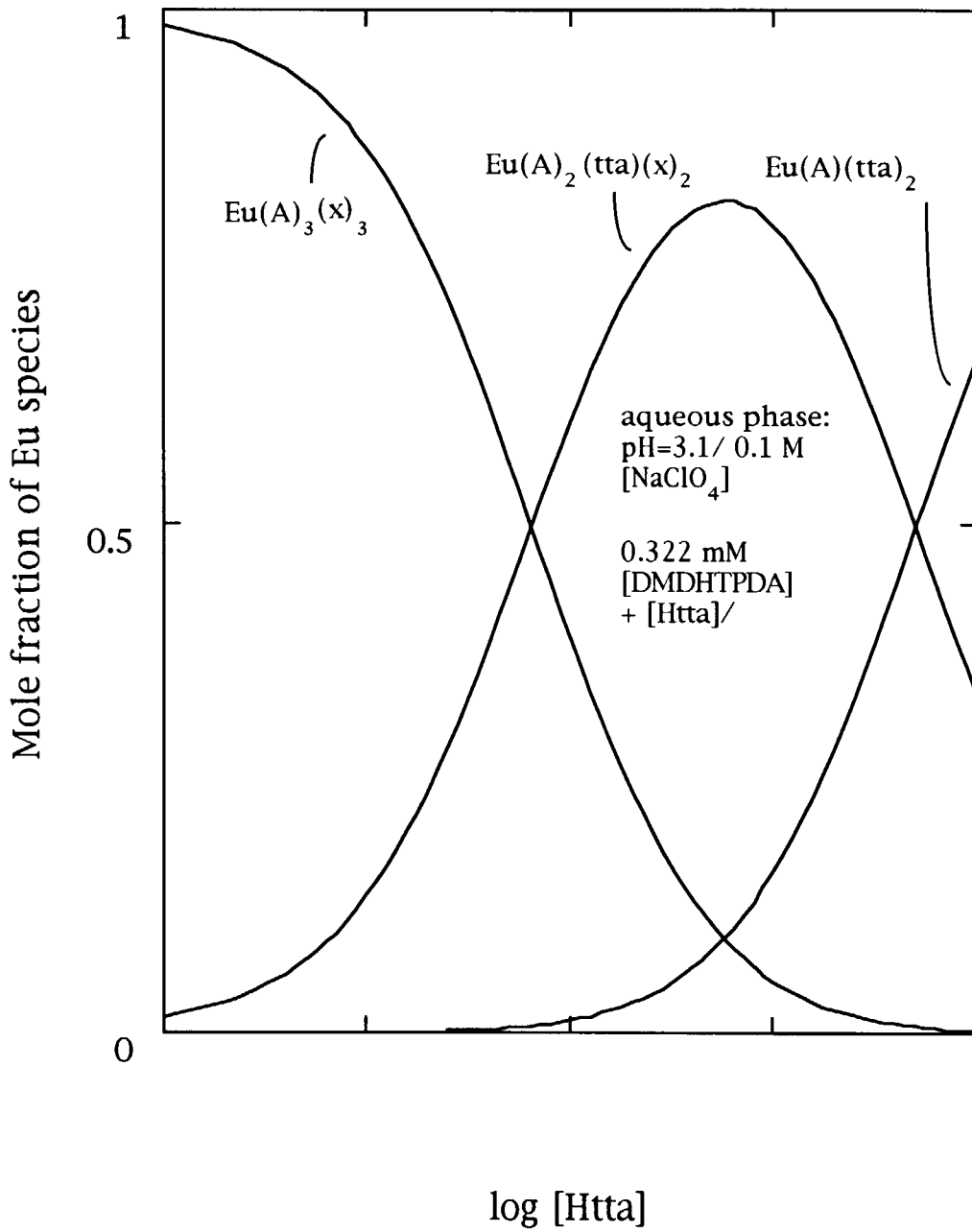


Fig. 96 Mole fraction of Eu species extracted with DMDHTPDA and Htta
 This shows the dependence of ratio of each Eu extraction species on log
 Htta at the fixed concentration of 0.322 mM DMDHTPDA in nitrobenzene.

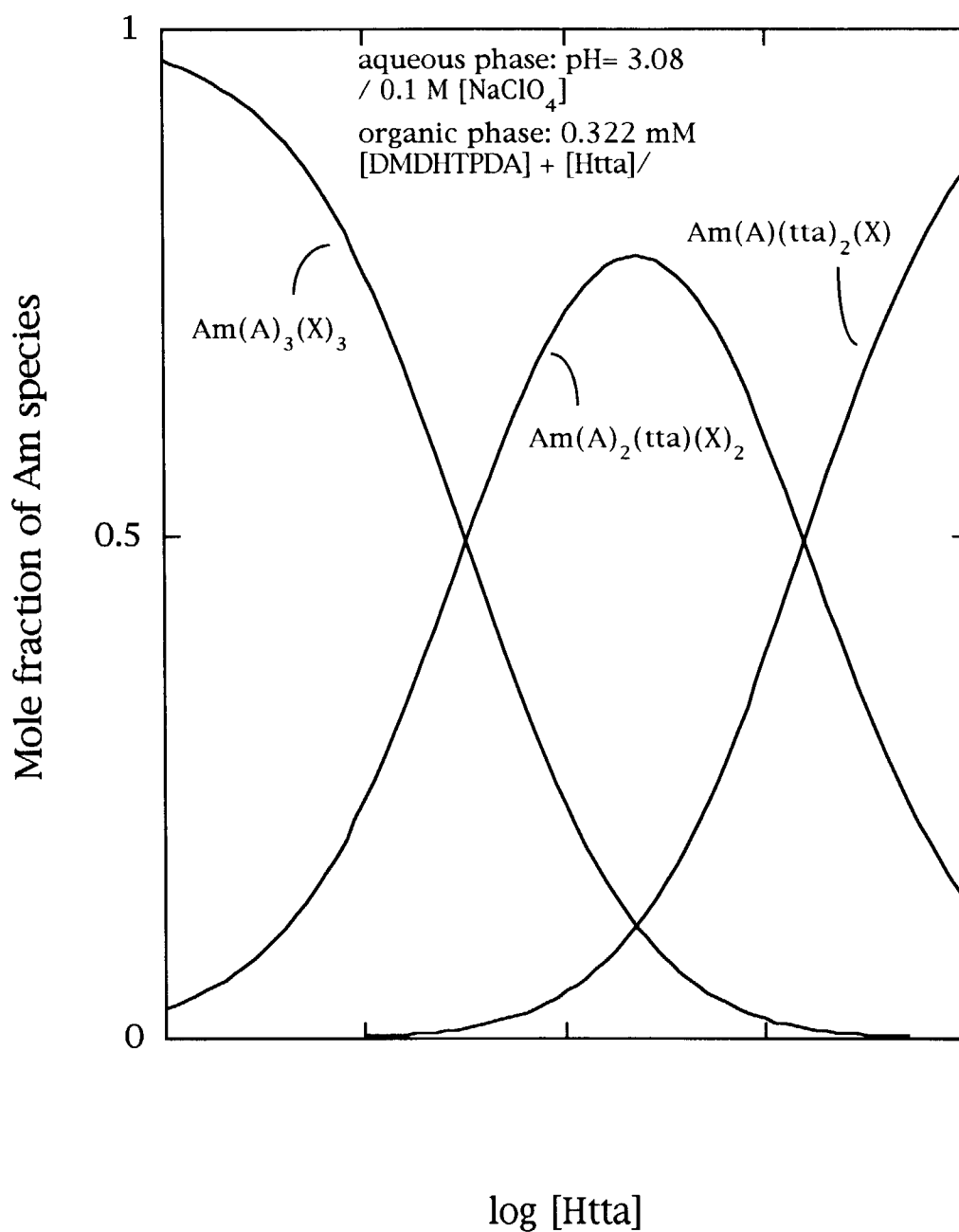


Fig. 97 Mole fraction of Am species extracted with DMDHTPDA and Htta
This shows the dependence of ratio of each Am extraction species on log
Htta at the fixed concentration of 0.322 mM DMDHTPDA in nitrobenzene.

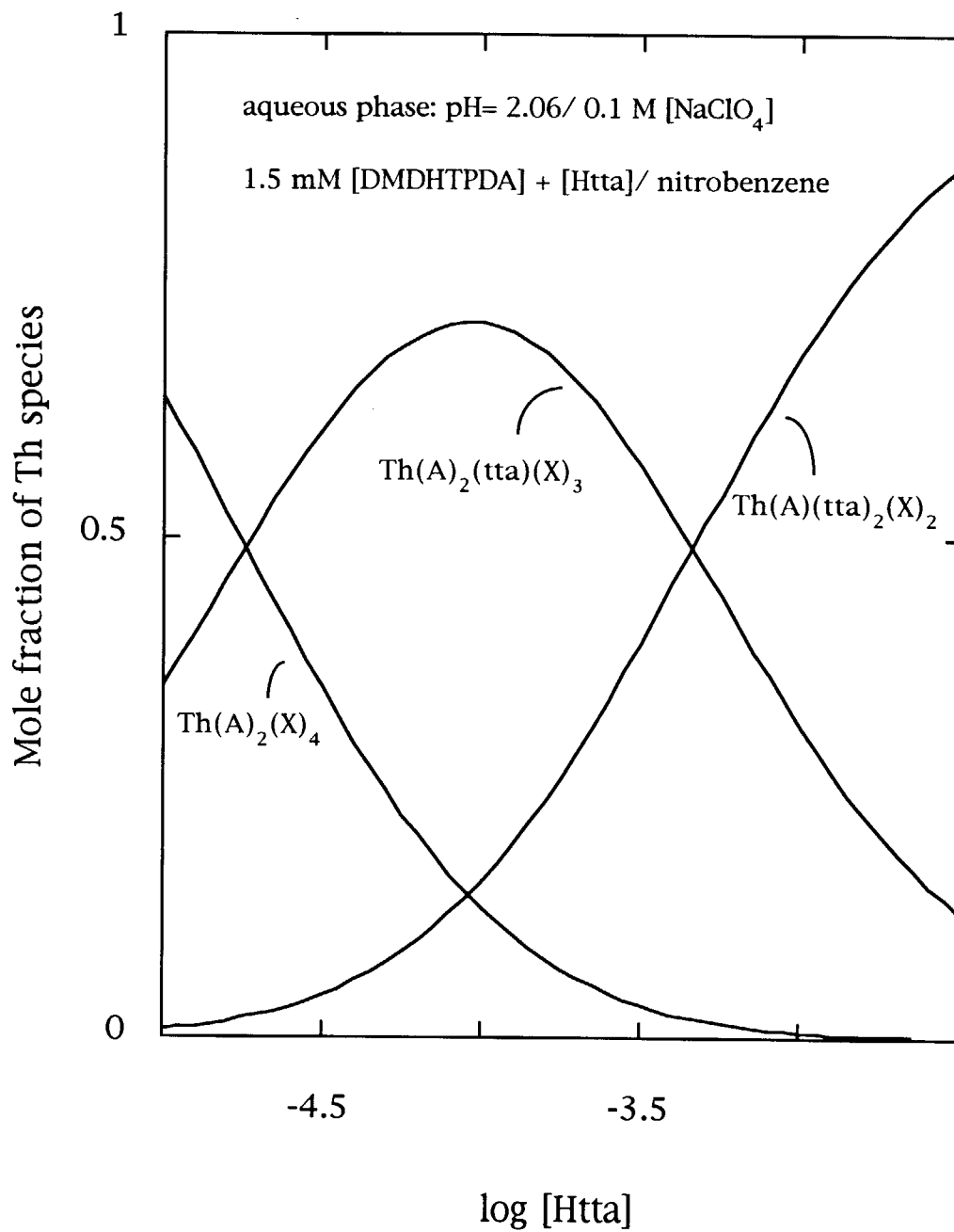


Fig. 98 Mole fraction of Th species extracted with DMDHTPDA and Htta
 This shows the dependence of ratio of each Th extraction species on log
 Htta at the fixed concentration of 1.5 mM DMDHTPDA in nitrobenzene.

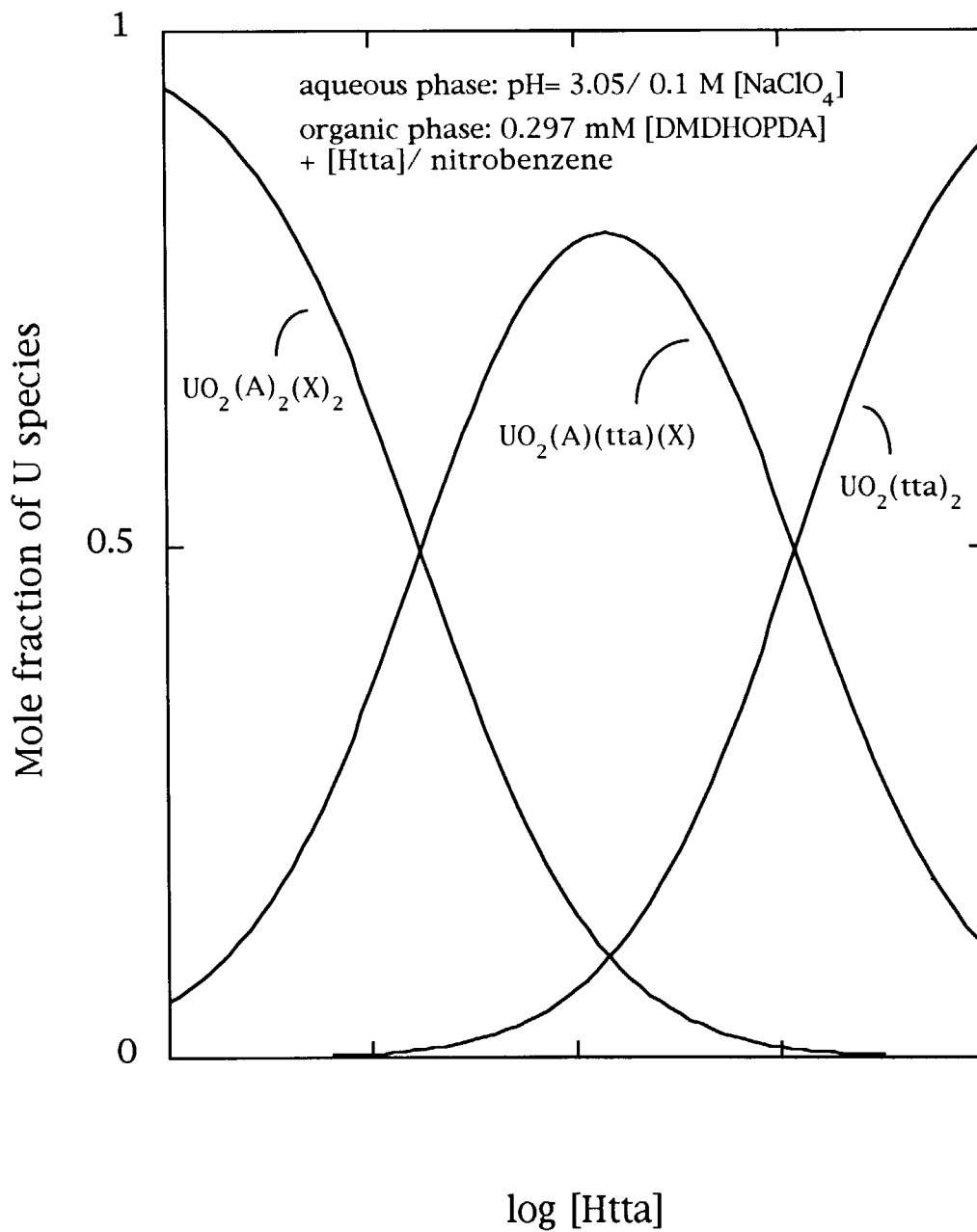


Fig. 99 Mole fraction of U species extracted with DMDHTPDA and Htta
 This shows the dependence of ratio of each U extraction species on log
 Htta at the fixed concentration of 0.297 mM DMDHTPDA in nitrobenzene.

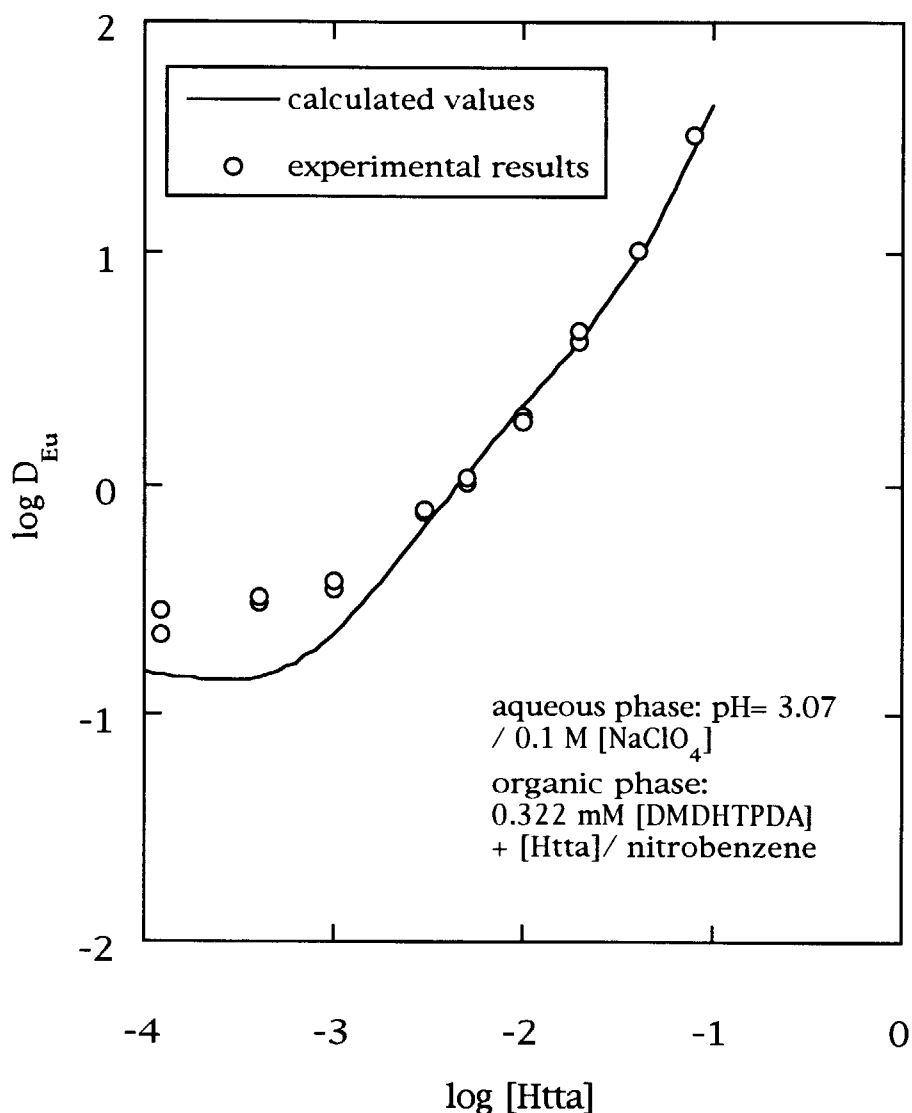


Fig. 100 Comparison of experimental values with calculation on Eu extraction with DMDHTPDA and Htta

There is small difference between experimental and calculated values at lower than log [Htta]: -2.5, it suggests log $K_{3,0}$ and log $K_{2,1}$ in Table 16 are necessary to compensate.

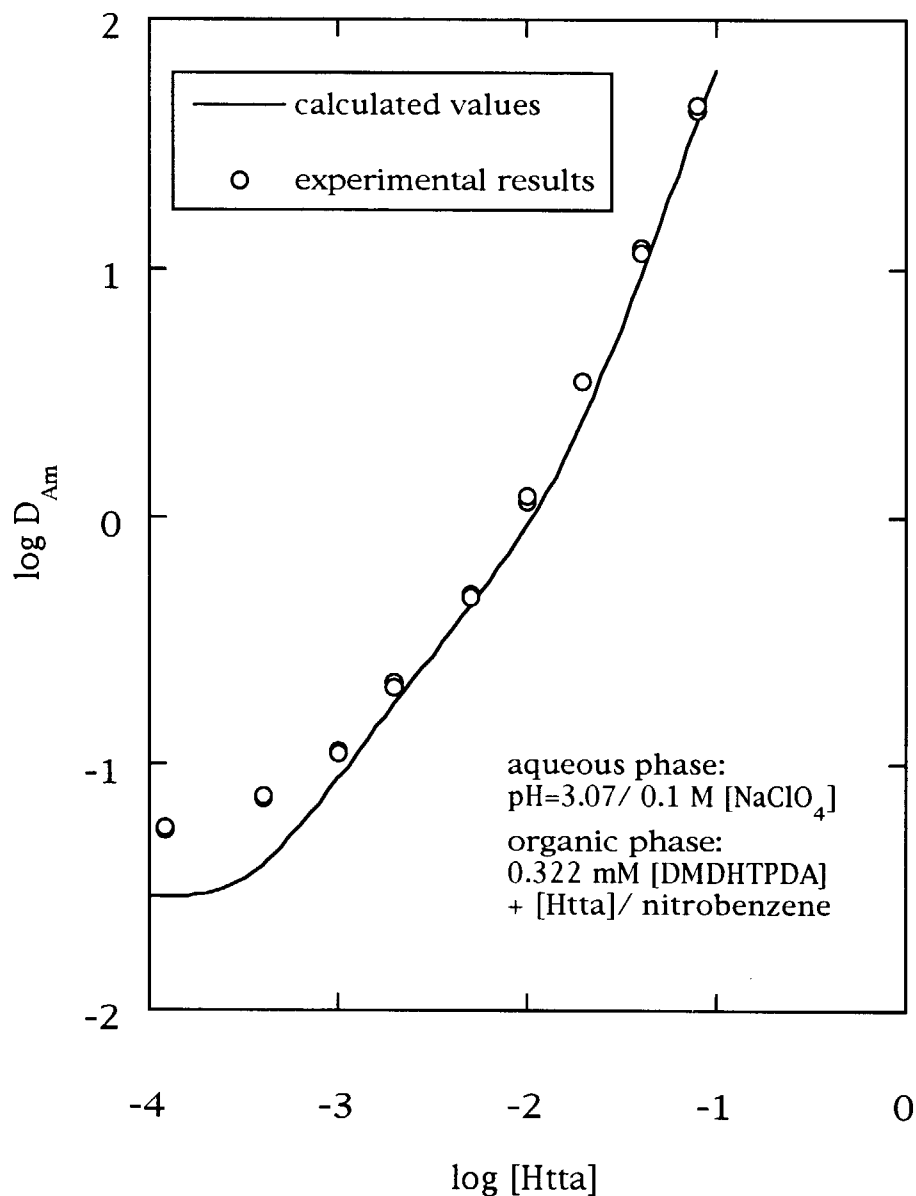


Fig. 101 Comparison of experimental values with calculation on Am extraction with DMDHTPDA and Htta

There is small difference between experimental and calculated values at lower than log [Htta]: -3, it suggests log $K_{3,0}$ and log $K_{2,1}$ in Table 16 are necessary to compensate.

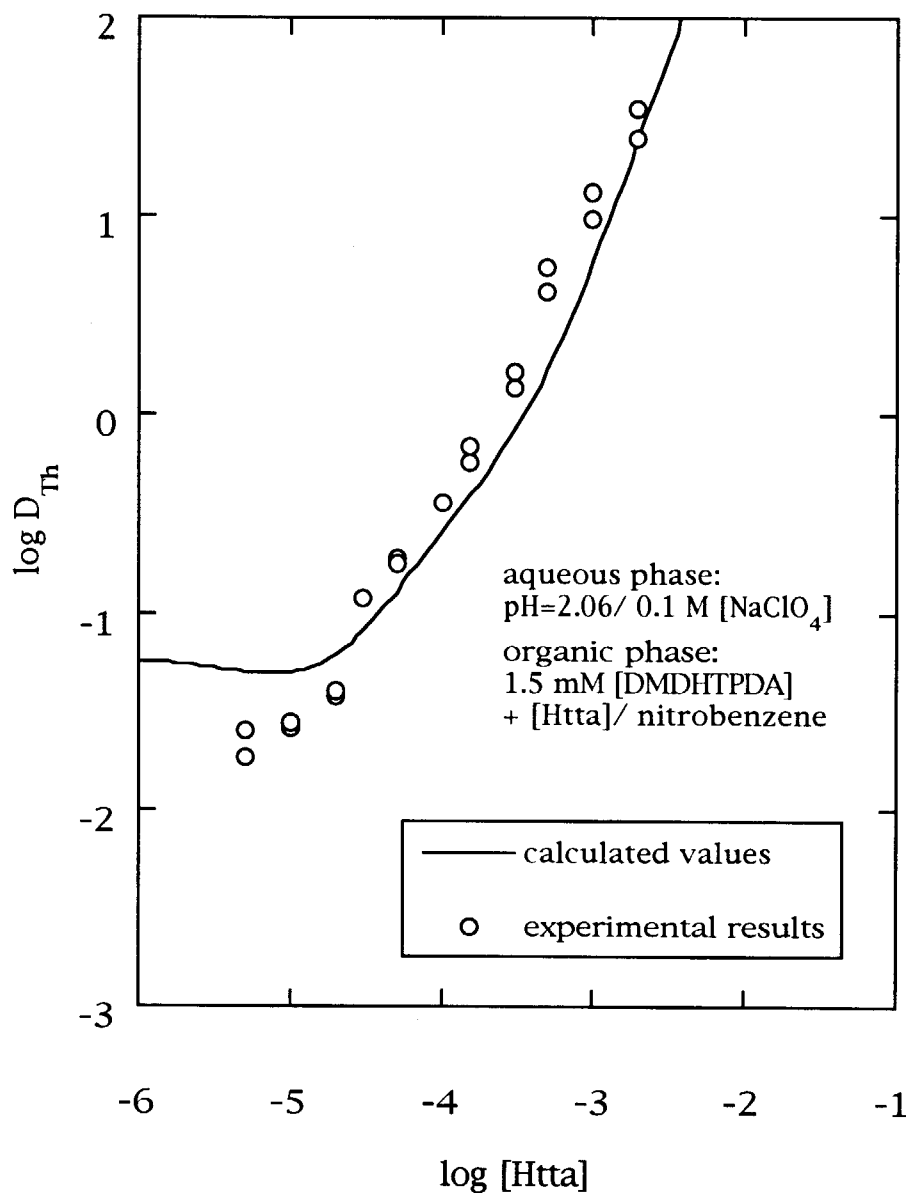


Fig. 102 Comparison of experimental values with calculation on Th extraction with DMDHTPDA and Htta

There is small difference between experimental and calculated values at lower than $\log [Htta]: -4.5$, it suggests $\log K_{2,0}$ and $\log K_{2,1}$ in Table 16 are necessary to compensate.

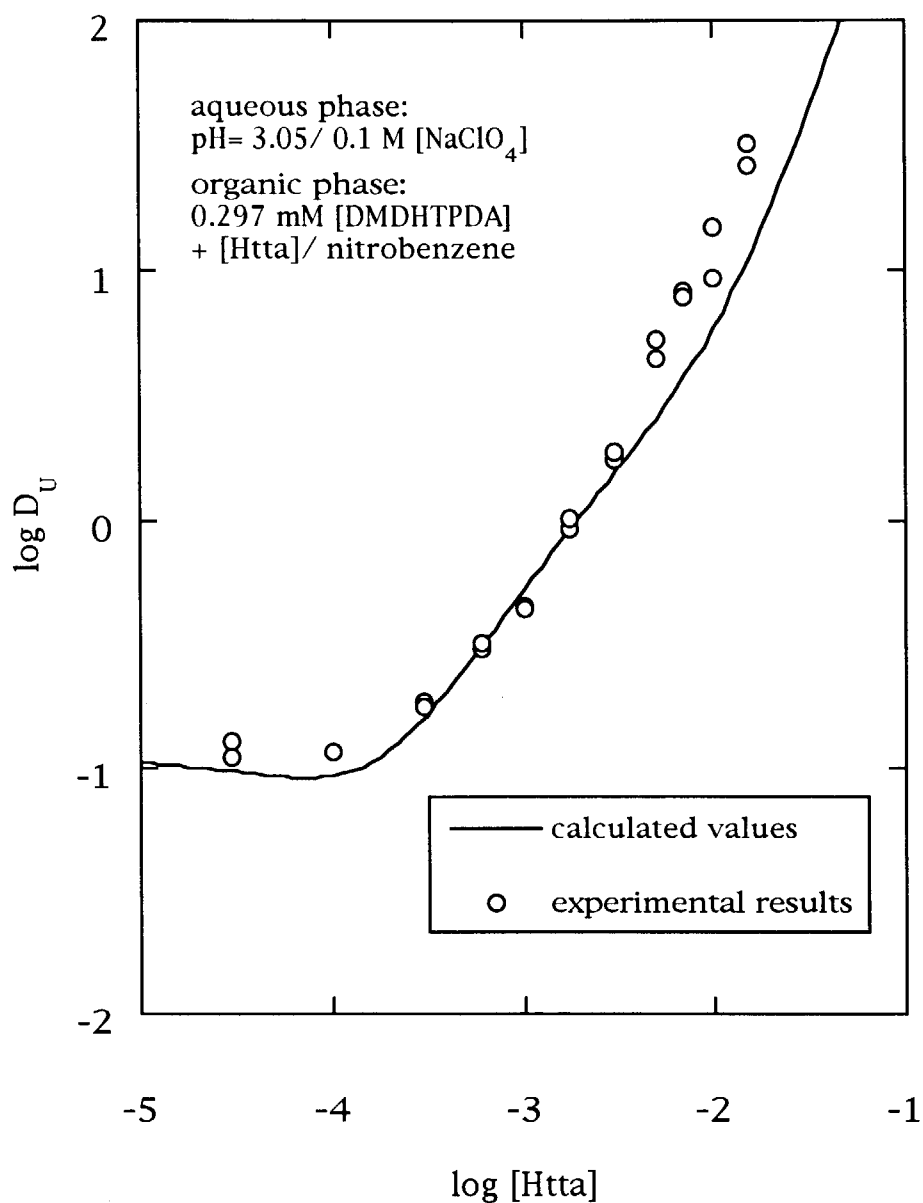


Fig. 103 Comparison of experimental values with calculation on U extraction with DMDHTPDA and Htta

There is small difference between experimental and calculated values at lower than log [Htta]: -2.5, it suggests log $K_{1,1}$ and log $K_{0,2}$ in Table 16 are necessary to compensate.

4. 4 ジアミドを用いるアクチノイドの相互分離の検討

4. 4. 1 はじめに

アクチノイドの相互分離の重要性については第1章ですでに述べた。PUREXプロセスでは特に+6価のウランと、+4価のプルトニウムの分離が進められた。化学的に類似の挙動を示す+3価のランタノイド、アクチノイド元素の分離研究において、たとえばAmを酸化して+7価に原子価に変えてから分離するといった方法も試されている。+5価のアクチノイドイオンは錯体を作りにくいために、抽出条件を明らかにすることや錯形成反応を提供するだけでも重要な情報となる。ここでは、ジアミドを使って異なる酸化数を持つアクチノイドイオンの相互分離法を検討する。この相互分離法に関しては、これまでに Saito と Choppin¹⁴⁷⁾ によって概念設計が示されている。彼らはジベンゾイルメタンを抽出剤として用いた分離法を示し、異なる pH条件で抽出を行い、アクチノイドイオン (III) (IV) (V) (VI) の分離手順を報告している。

酸性抽出剤を用いる抽出において、抽出、逆抽出はその pH条件を変えることにより抽出率を自由に変え、この性質を利用して相互分離が可能となる。一方、ジアミドを用いる抽出はイオン対抽出系なので水相の pH依存は見られない。したがって、逆抽出を行うためには水相のイオン濃度、有機溶媒の種類、抽出剤の濃度などを変える必要がある。

ここでは DMDHOPDAを用いてアクチノイドイオン (III) (IV) (V) (VI) の分離を試みた。DMDHOPDAでは分離が困難な (III) と (IV) の分離については TTAの使用を検討した。なお、協同抽出系については今回のデータでは相互分離に不適切と判断し対象としなかった。最終的には相互分離のフローチャートを作成、提案することを目的とした。

4. 4. 2 DMDHOPDAを用いたNp(V)の抽出、逆抽出による分離

Np(V)は一般に抽出されにくいイオンとされている。Saito と Choppinの報告においても Np(V)は水相に最後まで残るイオンとして取り扱っている。しかしながら抽出可能な条件が明らかになれば選択の余地ができ、アクチノイドの分離研究、さらにはNp(V)の化学的挙動についての知見も得られる。ここでは Np(V)を水相から抽出する条件、およびそのほかのアクチノイドイオンから分離する逆抽出の条件を検討した。

図104にニトロベンゼン中へのアクチノイドイオンの抽出挙動を示した。この結果はすべてのアクチノイドイオンを有機相に抽出可能であること、Np(V)は最も高いジアミド濃度の条件で抽出できることなどがわかる。そこでこの系でのNp(V)の有機相への抽出、水相への逆抽出分離を検討した。表17に水相にpH=3/ 0.1 M NaClO₄およびpH=-0.1/ 1 M HClO₄溶液を用い、有機相に58 mM [DMDHOPDA]/ニトロベンゼンを用いたときのアクチノイドの抽出率を示す。表より、58 mM [DMDHOPDA]/ニトロベンゼンを用いてpH=3/ 0.1 M NaClO₄溶液よりNp(V)を90%抽出できる。この時、他のアクチノイド元素も一緒に有機相に抽出される。次に同じ有機溶媒を用いて、水相に1 M HClO₄溶液に変えて抽出を行うと、Np(V)のみ抽出率が著しく下がり、他のアクチノイド元素から分離される。

4. 4. 3 DMDHOPDAを用いたU(VI)の抽出、逆抽出による分離

有機相中に抽出したEu(III)、Am(III)、Th(IV)、U(VI)の相互分離を検討するため、DMDHOPDAを用いてアクチノイドイオンのトルエン中への抽出挙動を調べた(図105)。図より、Uとその他の元素の間に抽出挙動の差が見られる。したがって次にこの条件でUのみを抽出分離する方法を検討した。

Np(V)分離後の溶媒はEu、Am、Th、Uを含んでいる58 mM [DMDHOPDA]/ニトロベンゼンであり、ここからアクチノイドイオンを逆抽出するのは困難である。し

たがってこれを蒸発、硝酸 - 過塩素酸を用いて試薬の分解を行った後、残さを2 M HClO_4 溶液に溶解する。これと同じ容積の10 mM [DMDHOPDA]/トルエン溶媒で抽出を行う。するとEu、Am、Th、Uは有機相に抽出される。水相を1 M HClO_4 溶液に変え、有機相もトルエンを加算することにより1/4希釈して、2.5 mM [DMDHOPDA]/トルエン溶媒として抽出を行うと、Uのみ水相に逆抽出され、そのほかの元素は有機相に残る。この条件とそのときの抽出率の計算結果を表18に示す。

4. 4. 4 TTAを用いたTh(IV)の抽出分離

有機相に残っているEu(III)、Am(III)、Th(IV)は、DMDHOPDAを用いて相互分離は困難である。図104はEu、AmとThの十分に分離可能な挙動を示しているように見えるが、これは異なるpH条件でニトロベンゼンに抽出したときの結果である。Thは加水分解しやすい性質を持ち、水相のより低いpH条件での実験が必要となる。このためThの実験はpHが2.05の条件で行い、そのほかの元素はpH=3.05で行ったものである。前にも述べたがニトロベンゼンへの抽出はpH依存があり、低いpH条件であれば抽出率は下がる。このためにThの抽出挙動とEu、Am、Uのそれとに見かけ上差が出てくる。なお同条件での比較については図105を参考にすると、AmとThの分離が困難であることがわかる。従ってDMDHOPDAによるものではなく、TTAを用いてTh単独の分離の検討を行った。図106にEu(III)、Am(III)、Th(IV)あわせてU(VI)のTTAによる抽出挙動を調べた結果を示す。なお、Uの結果のみ計算で求めている。この図からThとUは類似の挙動を示しているように見えるが、水相のpH条件が0.9 (Th)、3.1 (U)とかなり違っている。Thと同じpH条件で抽出を行った場合、Uの分配比は極めて小さくなる。一方Eu、AmのpH条件はそれぞれ3.8、3.7と高く、また抽出挙動にも顕著な差があるので、これら元素とThの分離はかなり容易である。この条件でThのみを抽出分離する方法を検討し

た。

Np, U分離後、有機相はEu, Am, Thを含む 2.5 mM [DMDHOPDA]/トルエンである。まず水相を0.1 M HClO_4 (pH=1) に変えて、有機相をさらに希釈し1 mM [DMDHOPDA]/トルエンにして抽出を行うと、Eu、Am、Thともに水相に逆抽出される。次に水相を0.1 M NaClO_4 (pH=2) に調整し、有機相に10 mM [TTA]/トルエンを用いて抽出を行うと、Thのみ有機相に抽出されるようになる。これによりThとEu, Amを分離することができる。この条件とそのときの抽出率の計算結果を表19に示す。

4. 4. 5 DMDHOPDAを用いたEu, Amの分離

水相に残ったEu、Amの相互分離はかなり困難である。したがってジアミドを用いる抽出操作を繰り返す方法を検討した。トルエンに溶解したDMDHOPDAを用いて、EuとAmの相互分離比は8.6、ニトロベンゼンに溶解したDMDHTPDAを用いてのそれは7.2と求められている。これらの数値はTTAとの協同抽出系になると分離比1～2に減少する。したがって、今回の実験で最も分離比の高かったDMDHOPDA/トルエン抽出系での分離方法を採用した。

表20に水相にpH=3/0.1 M NaClO_4 溶液、有機相に5 mM [DMDHOPDA]/トルエンの実験条件で抽出を繰り返したときの抽出率を示す。これは上の水相、有機相を振り混ぜ、1回目の抽出が終わった後に水相を取り除き、次に新しい水相と有機相を用いて振り混ぜを行う。この操作を繰り返して、抽出の回数とEu, Amの分配比の計算値を抽出%で示したものである。表より、この操作を10回抽出を繰り返すと、Eu、Am混合溶液から、Euのみ60%有機相に分離、回収できることがわかる。残るEuの40%と大部分のAmは水相に共存することになる。

4. 4. 6 DMDHOPDA, TTAを用いたアクチノイド (III) (IV) (V) (VI) の相互分離のフローチャート

図107にこの項で得た結果をまとめたフローチャート図を示す。この分離操作は一度すべてのイオンを有機相に抽出した後に目的のアクチノイドイオンを分別する方法であり、図中の操作は相互分離のみを考えたものと比べて複雑である。一度すべて抽出するという条件を盛り込めることによって、本研究で取り扱わなかった元素が存在する場合、あるいはマトリックス成分が含まれる場合などへの応用範囲が広がる。今回は基礎情報収集に力点を置いたので、過塩素酸系での相互分離の系統図を示した。応用場面を考慮するためにはたとえば核燃料再処理においては硝酸系、岩石試料中の微量アクチノイドの分析においては沸化水素酸系でのフローチャートが要求される。また本文中4種のジアミドのみを対象としたが、いろいろな構造のジアミドが使用可能であり、今後多くの成果が得られ、より適切なジアミドを取り扱うことにより、簡便で効率的な相互分離のフローチャートを作成することができると思われる。

4. 4. 7 まとめ

ジアミド, TTAによるアクチノイド元素の抽出挙動を調べることにより、アクチノイドイオン (III), (IV), (V) および (VI) 価の相互分離法の一つを与えることができた。これはSaitoとChoppinらの概念に比べると、(V) 価のアクチノイド元素の抽出分離をも組み込まれているものである。PUREX工程において重要な6価のウラン、4価のプルトニウムの分離には十分に適用可能と思われる。ジアミドのみの抽出に関して3価、4価のアクチノイドイオンの分離、および3価同士のイオンの分離にはまだ不十分であり、これらに有効なジアミドの調製、分離条件の調査が望まれる。

Table 17 Separation conditions of Np(V) from Eu(III), Th(IV), U(VI), and Am(III) with DMDHOPDA.

ions	condition of phases		extraction (%)
	aqueous	organic	
Np(V)	pH=3/0.1 M NaClO ₄	58 mM/ nitrobenzene	90
Eu(III)	pH=3/0.1 M NaClO ₄	58 mM/ nitrobenzene	100
Th(IV)	pH=2/ 0.1 M NaClO ₄	58 mM/ nitrobenzene	100
UO(VI)	pH=3/0.1 M NaClO ₄	58 mM/ nitrobenzene	100
Am(III)	pH=3/0.1 M NaClO ₄	58 mM/ nitrobenzene	100
Np(V)	pH=-0.1/1 M HClO ₄	58 mM/ nitrobenzene	3
Eu(III)	pH=-0.1/1 M HClO ₄	61 mM/ nitrobenzene	100
Th(IV)	pH=-0.1/1 M HClO ₄	58 mM/ nitrobenzene	100
U(VI)	pH=-0.1/1 M HClO ₄	58 mM/ nitrobenzene	100
Am(III)	pH=-0.1/1 M HClO ₄	58 mM/ nitrobenzene	100

Np(V) can be extracted into nitrobenzene, and back-extracted from other actinide ions by the use of condition, 58 mM DMDHOPDA in nitrobenzene and 1M HClO₄.

Table 18 Separation condition of U(VI) from Eu(III), Am(III) and Th(IV) with DMDHOPDA

ions	condition of phases		extraction (%)
	aqueous	organic	
U(VI)	2 M HClO ₄	10 mM/ toluene	93
Eu(III)	2 M HClO ₄	10 mM/ toluene	100
Th(IV)	2 M HClO ₄	10 mM/ toluene	98
Am(III)	2 M HClO ₄	10 mM/ toluene	100
U(VI)	1 M HClO ₄	2.5 mM/ toluene	6.5
Eu(III)	1 M HClO ₄	2.5 mM/ toluene	100
Th(IV)	1 M HClO ₄	2.5 mM/ toluene	86
Am(III)	1 M HClO ₄	2.5 mM/ toluene	100

U(VI) can be extracted into toluene, and back-extracted from Eu(III), Am(III) and Th(IV) by use of the condition, 2.5 mM DMDHOPDA in toluene and 1M HClO₄.

Table 19 Separation condition of Th(IV) from Eu(III) and Am(III)

ions	condition of phases		extraction (%)
	aqueous	organic	
Th(IV)	0.1 M HClO ₄	1 mM [DMDHOPDA]/ toluene	0.1
Eu(III)	0.1 M HClO ₄	1 mM [DMDHOPDA]/ toluene	13
Am(III)	0.1 M HClO ₄	1 mM [DMDHOPDA]/ toluene	2
Th(IV)	0.1 M HClO ₄	1 mM [Htta]/ toluene	96
Eu(III)	0.1 M HClO ₄	1 mM [Htta]/ toluene	0
Am(III)	0.1 M HClO ₄	1 mM [Htta]/ toluene	0

Th(IV) can be separated from Eu(III) and Am(III) by use of the condition, 1 mM [Htta] in toluene and 0.1M HClO₄.

Table 20 Extraction (%) of Eu(III) and Am(III) by successive extractions with 5 mM [DMDHOPDA]/ toluene and pH=3 / 0.1 M NaClO₄

times	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Eu(III) (%)	95	90	86	81	77	74	70	67	63	60
Am(III) (%)	72	52	37	27	19	14	10	7.2	5.2	3.8

These values were calculated from separation factor of Eu/Am, 8.64.

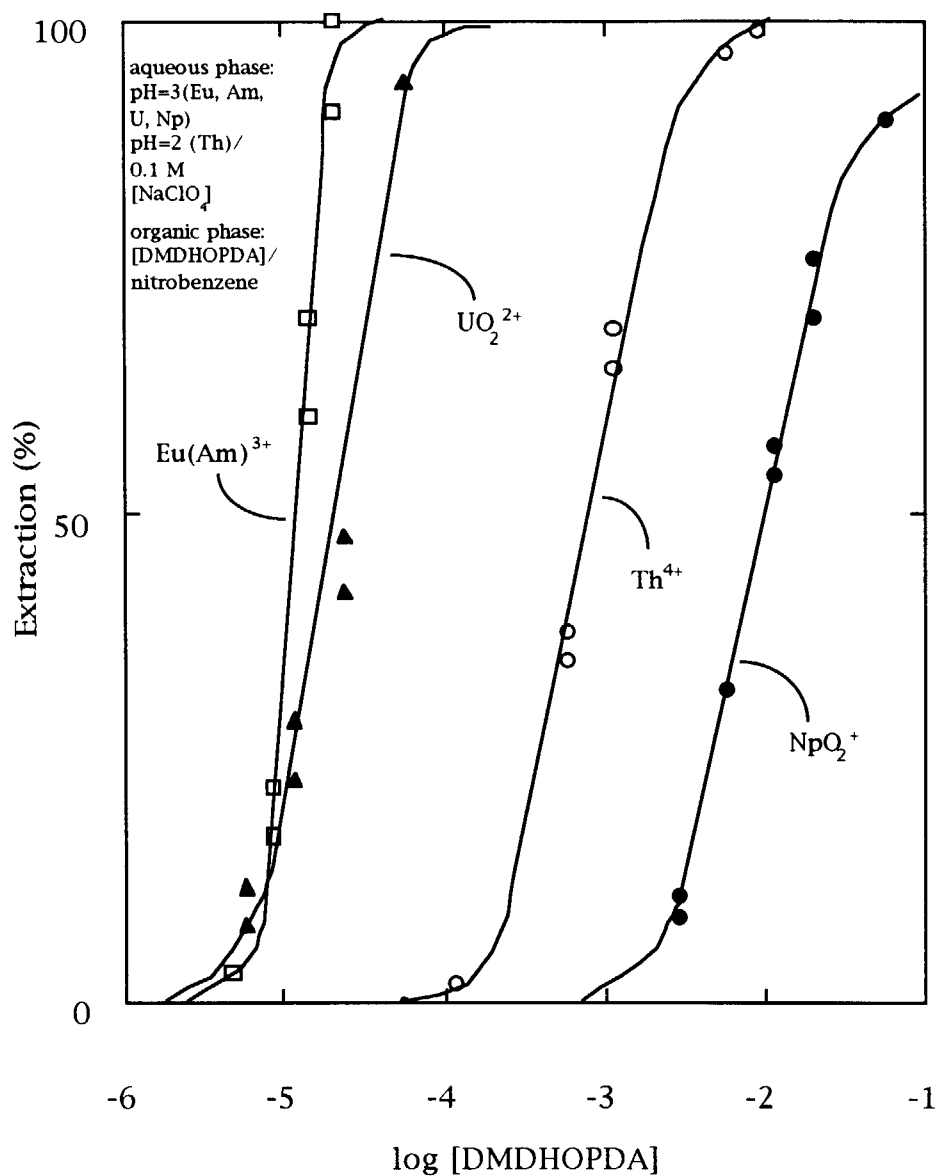


Fig. 104 Extraction behaviors of actinide(III), (IV), (V) and (VI) cations with DMDHOPDA into nitrobenzene

This figure suggests that Np(V) can be separated from other actinide cations.

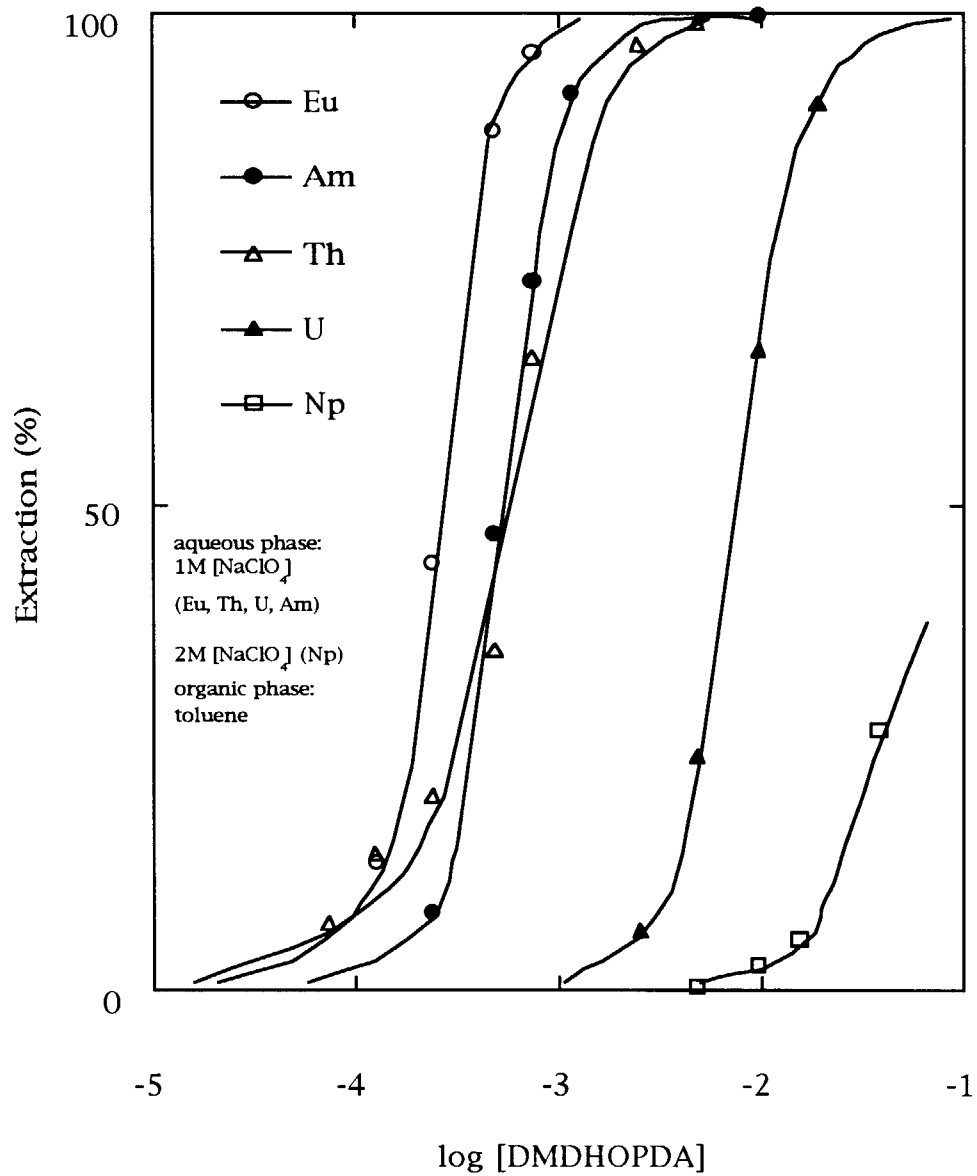


Fig. 105 Extraction behaviors of actinide(III), (IV), (V) and (VI) cations with DMDHOPDA into toluene

This figure suggests that U(VI) can be separated from Eu, Am(III) and Th(IV).

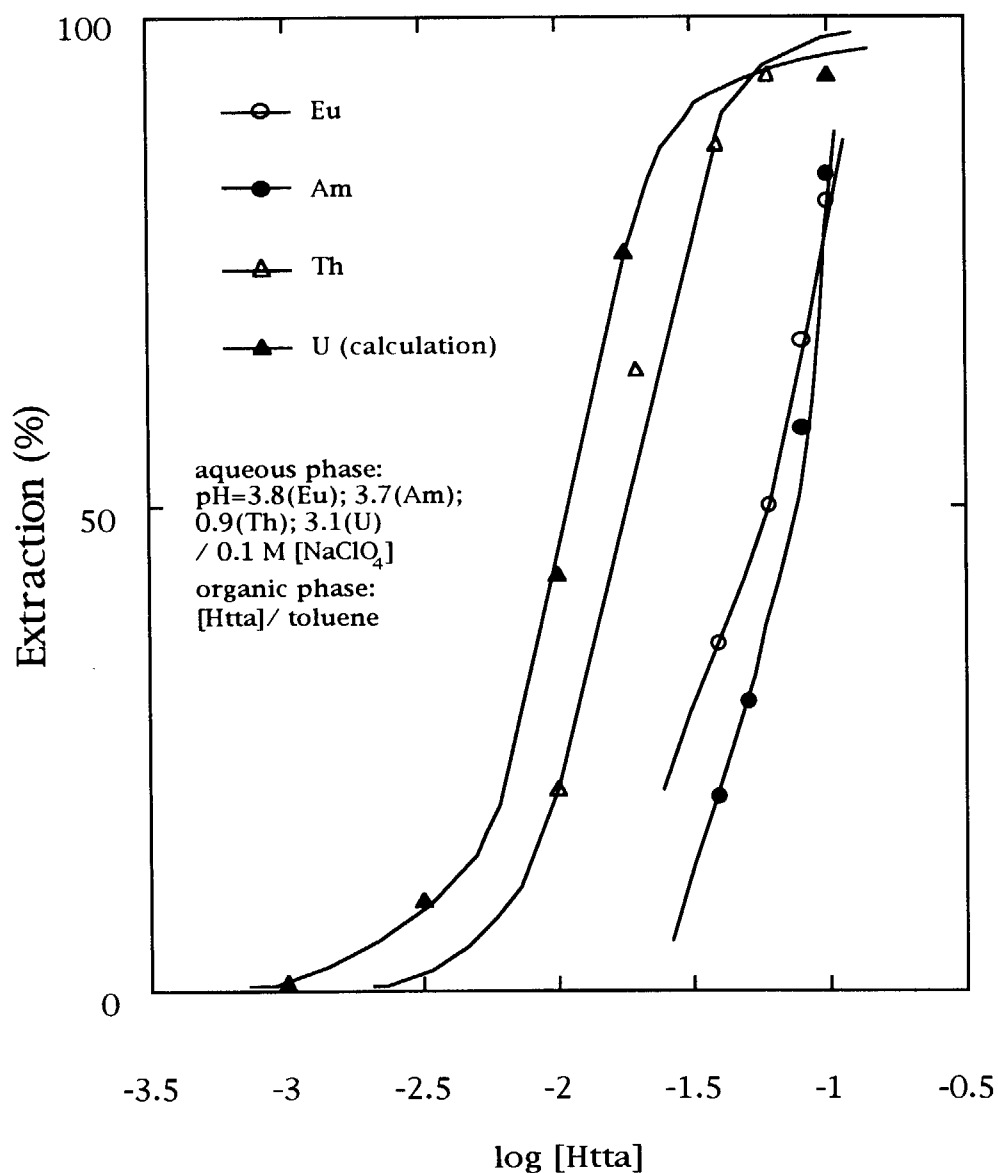


Fig. 106 Extraction behaviors of actinide(III), (IV) and (VI) cations with Htta into toluene

This figure suggests that Th(IV) can be separated from Eu, Am(III).

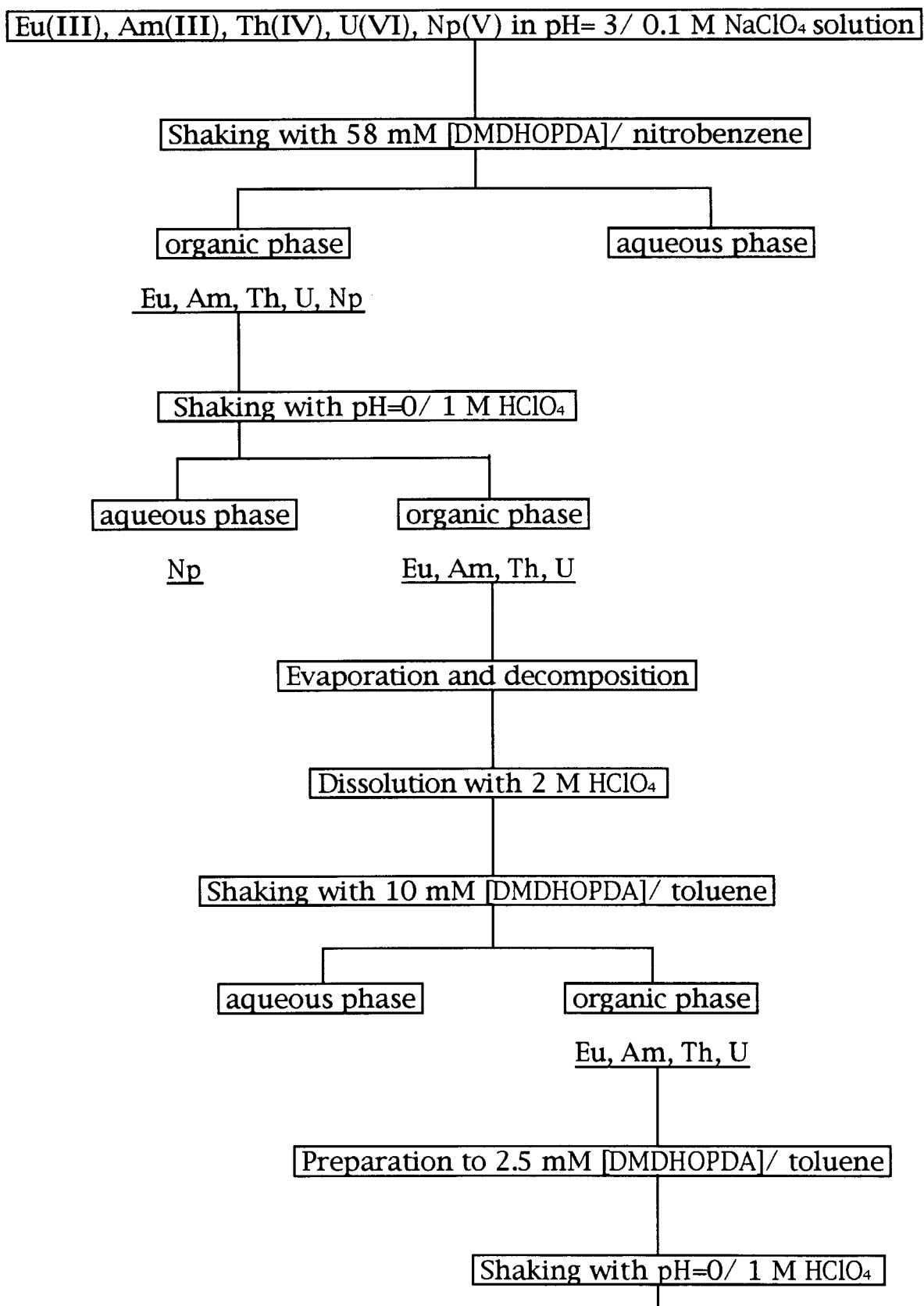


Fig. 107 Mutual separation method of actinide (III), (IV), (V) and (VI) ions using DMDHOPDA and Htta extraction ($\frac{1}{2}$)

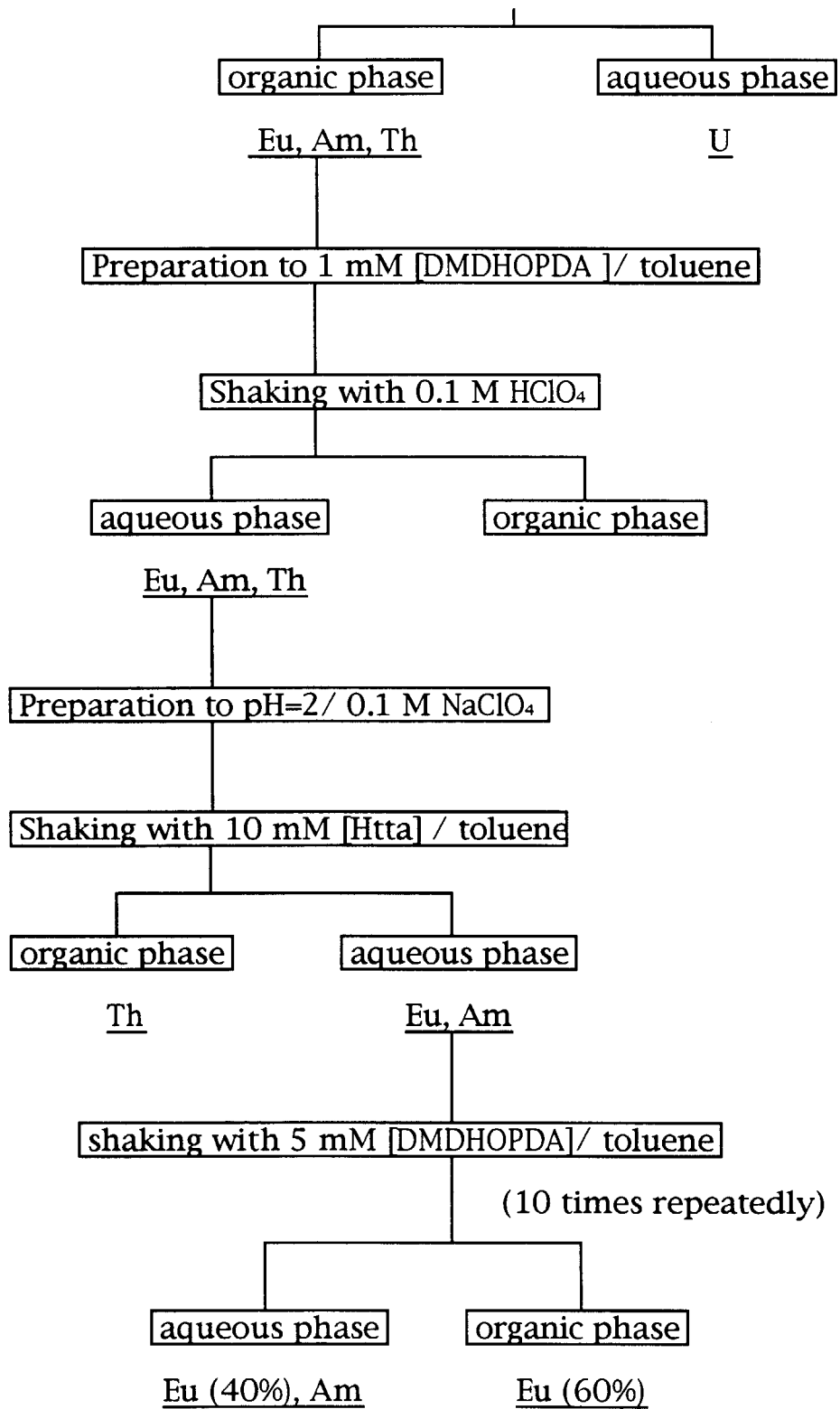


Fig. 107 Mutual separation method of actinide (III), (IV), (V) and (VI) ions using DMDHOPDA and Htta extraction (2/2)

5. 総 括

ジアミドおよびTTAを用い、+3、+4、+5、+6価のアクチノイドイオンの溶媒抽出を行い、その抽出挙動、抽出錯体の推定、相互分離の可能性を調べることを目的として、研究を進めてきた。以下、本論文をまとめる。

第1章では、核燃料サイクルにおける、使用済みウランの再処理の意義、ジアミドを用いるアクチノイドイオンの溶媒抽出の有効性、利点などを取り上げた。またこれまでにアクチノイドを抽出するのに用いてきた抽出剤をまとめた。

Manhattan計画において使用済みウラン燃料よりプルトニウムを分離回収する方法として沈殿法、溶媒抽出法などが検討された。多量な試料の取り扱い、廃液処理やさらには試薬の取り扱いの容易さを考慮し、TBPを用いるウラン、プルトニウムの抽出分離が適当であるとされた。このPUREX法を基礎としてさまざまな再処理概念が現われたが、その中で溶媒抽出法は優れた元素分離法として幅広く用いられていることを述べた。アクチノイドの溶媒抽出に用いられる抽出剤の種類は多い。代表的なのは有機リン酸化合物、 β ジケトン、クラウンエーテル、アミン、アミド、ピラゾロンなどである。この中でジアミドの特徴は、アクチノイドイオンと強く錯形成する、中性配位子である、抽出後は燃焼による処分が可能であるなどであることを述べた。

第2章では、アクチノイドの溶媒抽出の原理、結果の解析方法などを述べた。アクチノイド元素は高い配位数を持っており、そのためより多くの抽出剤がアクチノイドイオンと配位結合することができる。ジアミドとTTAの協同抽出の場合、抽出反応は複雑になり、これをよりよく知るためには水相、有機相中の金属イオンの分配比 D の正確な測定が要求される。またここでは抽出剤の配位特性についても触れた。どのような構造を持つジアミドがアクチノイドイオンの抽出に効果的なのかを知ることは核燃料再処理、マトリックスからの微量アクチノイドの分離などの用途に応じた使い分けなどについて重要なことである。中性配位子のジアミドは6員環

を作る構造が最も強い錯形成を示すことが予想される。また強い錯形成剤、相互分離にも有効な抽出剤を目指し、2座配位子のみでなく3座、4座配位子、またはソフトドナー系の抽出剤などを調製し取り扱っていくことも重要な項目であろう。

第3章では実験に用いるジアミドの合成法、およびその結果についてまとめた。合成法はアミンと2酢酸、または無水2酢酸を縮合剤の存在下で反応させるものである。用いた縮合剤は室温、空気雰囲気中で反応性が高く、より安全な有機合成実験を行うことができる。反応後の反応容器中には複数の混合物が存在するため、ジアミドのみ単離する必要がある。本文中にシリカゲルカラム分離法、蒸留分離法、再結晶法などを述べた。得たジアミドはNMR分光法、IR分光法、元素分析法などで確認した。本合成法は室温、常圧で行うことができ、かつ爆発性の試薬を使う必要のない方法で安全性は高い。この方法を用いて今回17種類のジアミドを合成、精製することができた。また副生成物の同定も行うことができ、その反応経路の推定も行うことができ、収率を上げるためには合成反応中の転移生成を抑えるかが鍵になる。合成できなかったジアミド、また収率の低いものについては、塩素化合物を用いる従来法で合成できると思われる。

第4章ではアクチノイドイオンをジアミド、TTA単独で、および協同抽出した場合の結果としてまとめた。ジアミド単独を抽出剤として用いた場合の結果にはpH依存性はないこと、水相のイオン濃度依存、有機相の溶媒依存が強く現われたことを明らかにした。これらは中性配位子による抽出特性に当たる。一方、酸性抽出剤のTTA単独による抽出においてpH依存性があること、イオン濃度依存、溶媒依存は少なかったことを確認した。今回用いたジアミド4種類においてDMDHOPDAが最も強い錯形成を示した。それ以外のジアミドの錯形成能力の低さはイオウによる配位結合の弱さ、分子内水素結合による酸素原子の配位能力の低下によるものなどと推定した。ソフトドナー系の抽出剤は配位能力が低くとも、Eu, Amの相互分離などに期待が持てるが、水素結合を起こしたため抽出能が低下したジアミドは有効な抽出剤となりにくいと判断される。

ジアミドとTTAによる協同抽出によるすべての抽出錯体種、抽出反応を明らかにした。単独の抽出剤を用いる場合より協同抽出の分配比は高く、その協同効果を評価することができた。最も効果的に抽出できる抽出剤の組み合わせはDMDHOPDA+TTAであることもわかった。協同抽出の場合、抽出反応は複数存在することを示し、それらの基礎反応を明らかにした。それぞれ抽出錯体は固有の実験条件により主成分で存在し、他の化学種と共存する。そこで、それぞれ錯体の条件に対するフラクション図を作成することができた。今回提供することにできたフラクション図は効果的ではなかったが、類似研究が進展することにより、分離困難なEuとAm間に高い分離比を見出すこともできると思われる。

最後にアクチノイドイオンの相互分離図を作成することができた。相互分離については協同抽出より、単独抽出の結果を利用した。ここではジアミドのみでは分離不可能と思われたアクチノイドイオン(III), (IV)の分離についてはTTAを用いた。

以上、アクチノイドイオンのジアミドによる抽出、およびTTAとの協同抽出結果を取り扱ってきた。本研究で得られた成果がアクチノイドの水相、有機相中のイオンの溶液化学的研究はもとより、使用済み燃料の処理、環境試料中の極微量アクチノイド元素の分析、放射化物の処理処分に関わる分析など応用部門の進歩発展に貢献することを期待したい。

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の執筆に取り、終始ご指導、ご助言を賜りました千葉大学大学院自然科学研究科 小熊幸一教授、東京国立文化財研究所保存科学部化学研究室長 平尾良光博士に深甚なる謝意を表します。

研究の基礎を御教授賜りました青山学院大学理工学部 木村幹教授ならびに米国フロリダ州立大学 ショパン教授に深く御礼申し上げます。

本研究の直接の機会を与えていただきました日本原子力研究所 燃料研究部部長 星三千男氏、燃料研究部分析センター室長安達武雄氏、室長代理大内操氏、ならびに渡部和男主任研究員に深謝の意を表します。

本研究の遂行には多くの方々にご指導、ご協力していただきました。東京理科大学 関根達也教授、京都工繊大学 木原壮林教授、および日本原子力研究所 燃料研究部分離化学研究室長 館盛勝一氏には本研究に関する有意義な御討論をはじめ、数々のご支援を賜りました。入所以来、武石秀世課長代理には分析技術を懇切御指導いただきました。加藤金治副主任研究員、木村貴海副主任研究員、間柄正明副主任研究員、樋田行雄課長代理、伊藤光雄主査、青柳寿夫課長代理、目黒義弘氏、北辻章浩氏は同じグループ員としてさまざまな討論、溶媒抽出技術に関する御指導を頂戴いたしました。

溶媒抽出研究を取り上げましたのは、米国フロリダ州立大学、ショパン研究室への留学がきっかけとなりました。日本原子力研究所 元燃料研究部部長 立川円造氏（現、財団法人日本分析センター理事）、先端基礎センターグループ長 吉田善行氏には留学への道筋などを作ってくださいました。謹んで深謝いたします。

最後に日本原子力研究所 燃料研究部および先端基礎センターの多くの方々に温かいご協力を頂きましたことを付記して、心からの感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 高橋洋一、田宮茂文、辻野毅、八木英二、中島健太郎、佐藤茂、清瀬量平、今井隆吉、市川龍資、中村康治、大友哲宏編：“核燃料再処理”、p 20 (1977)、(アイ・エス・ユー株式会社)。
- 2) 三神尚著：“核燃料サイクルのシステム”、p 86 (1980)、(共立出版)。
- 3) 清瀬量平訳：“燃料再処理と放射性廃棄物管理の化学工学”、p 19 (1983)、(日刊工業新聞社)。
- 4) 鈴木篤之、清瀬量平：“核燃料サイクル工学”、p 91~96 (1981)、(日刊工業新聞社)。
- 5) 内藤圭爾監訳者：“原子力の技術第4巻”、燃料サイクル下、p 542~556 (1987)、(筑摩書房)。
- 6) D.H. Logsdail and A.L. Mills：“Solvent extraction and ion exchange in the nuclear fuel cycle”、p 137~144 (1985)、(Ellis Horwood Limited)。
- 7) 久保田益充：JAERI-M 85-030, p 1~p31 (1985)。
- 8) E. A. C. Crouch and G. B. Cook：J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 223 (1956)。
- 9) L. Wish：Anal. Chem., 31, 326 (1959)。
- 1 0) S. Usuda：J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 111, 399 (1987)。
- 1 1) L. B. Magnusson, S. G. Thompson, and G. T. Seaborg：Phys. Rev., 78, 363 (1950)。
- 1 2) J. Kooi and U. Hollstein：Health Phys., 8, 41 (1962)。
- 1 3) C. W. Sill and C. P. Willis：Anal. Chem., 38, 97 (1966)。
- 1 4) E. Mathew, V. M. Matkar, and K. C. Pillai：J. Radioanal. Chem., 62, 267 (1981)。
- 1 5) T. Kimura：J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 139, 307 (1990)。
- 1 6) M. E. Sibert and M. A. Steinberg：J. Electrochem. Soc., 104, 374 (1957)。

- 1 7) R. E. Johnson : J. Electrochem. Soc., 109, 989 (1962).
- 1 8) F. A. Scott and L. K. Mudge : J. Nucl. Mat., 9, 245 (1963).
- 1 9) 久保亮五、長倉三郎、井口洋夫、江沢洋編：“理化学辞典第4版”、
p. 6 (1987), (岩波書店) .
- 2 0) J. J. Katz, G. T. Seaborg and L. R. Morss : "The chemistry of the actinide
elements", second edition、Volumn 1, p. 396~399, p. 465~469,
p. 781~797 (1986), (Chapman and Hall).
- 2 1) J. J. Katz, G. T. Seaborg and L. R. Morss : "The chemistry of the actinide
elements", second edition, Volumn 2, p. 911~919 (1986), (Chapman
and Hall).
- 2 2) J. Bubernak, M. S. Lew, and G. M. Matlack : Anal. Chim. Acta,
48, 233 (1969).
- 2 3) S. V. Bagawde, V. V. Ramakrishna, and S. K. Patil : J. Inorg. Nucl. Chem.,
38, 1669 (1976).
- 2 4) A. M. Rozen, Z. I. Nikolotova, and N. A. Kartasheva : Soviet Radiochem.,
30, 586 (1988).
- 2 5) Y. Morita and M. Kubota : J. Nucl. Sci. Tech., 26, 698 (1989).
- 2 6) D. S. Wisnubroto, H. Ikeda, and A. Suzuki : J. Nucl. Sci. Tech.,
28, 1100 (1991).
- 2 7) F. L. Moore : Anal. Chem., 35, 715 (1963).
- 2 8) E. K. Hulet : J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1721 (1964).
- 2 9) F. L. Moore : Anal. Chem., 40, 2130 (1968).
- 3 0) G. W. Mason, A. F. Bollmeier, and D. F. Peppard : J. Inorg. Nucl. Chem.,
32, 1011 (1970).
- 3 1) B. F. Myasoedov : Soviet Radiochem., 16, 716 (1974).
- 3 2) 今井弘著：“金属錯体の化学” 基礎と応用、p 45~53 (1993), (培風館) .

- 3 3) V. W. Day and J. L. Hoard : J. Amer. Chem. Soc., 92, 3626 (1970).
- 3 4) G. R. Choppin : Radiochim. Acta, 32, 43 (1983).
- 3 5) H. Otaki and T. Radnai : Chem. Rev., 93, 1157 (1993).
- 3 6) T. Kimura and G. R. Choppin : J. Alloys Comp., 213/214, 313 (1994).
- 3 7) K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, G. R. Choppin, and G. H. Lander :
"Handbook on the physics and chemistry of rare earths" volumn 18,
p 529~540 (1994), (North-Holland).
- 3 8) K. Bowman and Z. Dori : Chem. Comm, 636 (1968).
- 3 9) S. H. Eberle and U. Wede : J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 109 (1970).
- 4 0) J. C. Bailor, Jr., H. J. Emeleus, Sir R. Nyholm, and A. F. Trotman-Dickenson :
" Comprehensive Inorganic Chemistry", p 451~463, (1973),
(Pergamon Press).
- 4 1) S. Ernst and B. Jezowska-Trzebiatowska : J. Phys. Chem., 79, 2113 (1975).
- 4 2) 化学部溶解試験グループ : JAERI-M 91-010, p 169~170.
- 4 3) R. D. Shannon and C. T. Prewitt : Acta Crystallogr. B25, 925 (1969).
- 4 4) R. D. Shannon and C. T. Prewitt : Acta Crystallogr. B26, 1046 (1970).
- 4 5) R. D. Shannon and C. T. Prewitt : Acta Crystallogr. A33, 751 (1976).
- 4 6) J. S. Coleman, R. A. Penneman, T. K. Keenan, L. E. Lamar, D. E. Armstrong,
and L. B. Asprey : J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 327 (1956).
- 4 7) J. P. Surls Jr. and G. R. Choppin : J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 62 (1957).
- 4 8) F. L. Moore : Anal. Chem., 36, 2158 (1964).
- 4 9) P. Th. Gerontopoulos, L. Rigali, P. G. Barbano : Radiochim. Acta,
4, 75 (1965).
- 5 0) J. D. Navratil and W. W. Schulz : " Actinide Separations"
p 131~145 (1980), (American Chemical Society, Washington D. C).
- 5 1) R. Chiarizia, R. C. Gatrone, and E. P. Horwitz : Solvent Extr. Ion Exch.,

- 13, 615 (1995).
- 5 2) M. K. Chmutova, N. P. Nesterova, O. E. Koiro, and B. F. Myasoedov :
J. Anal. Chem. USSR, 30, 935 (1975).
- 5 3) J. J. Fardy and J. M. Buchanan : J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 149 (1976).
- 5 4) E. G. Chudinov and E. P. Derevyanko : Soviet Radiochem., 20, 9 (1978).
- 5 5) E. P. Horwitz, A. C. Muscatello, D. G. Kalina, and L. Kaplan :
Sep. Sci. Tech., 16, 417 (1981).
- 5 6) Z. K. Karalova, T. I. Bukina, B. F. Myasoedov, L. A. Fedorov,
and S. A. Sokolovskii : Soviet Radiochem., 29, 321 (1987).
- 5 7) G. R. Choppin, E. N. Rizkalla, and J. C. Sullivan : Inorg. Chem.,
26, 2318 (1987).
- 5 8) E. N. Rizkalla, J. C. Sullivan, and G. R. Choppin : Inorg. Chem.,
28, 909 (1989).
- 5 9) G. F. Best, E. Hesford, and H. A. C. McKay : J. Inorg. Nucl. Chem.,
12, 136 (1959).
- 6 0) J. Stary : Talanta, 13, 421 (1966).
- 6 1) A. M. Rozen, Z. I. Nikolotova, N. A. Kartasheva, B. V. Martynov, L. A. Mamaev,
and D. A. Denisov : J. Inorg. Nucl. Chem., Supplement 1976, 229 (1976).
- 6 2) R. G. Shuler, C. B. Bowers, Jr, J. E. Smith, Jr, V. Van Brunt,
and M. W. Davis, Jr : Polyhedron, 6, 1125 (1987).
- 6 3) Z. Kolarik and P. Dressler : Solvent Extr. Ion Exch., 7, 625 (1989).
- 6 4) A. T. Kandil, H. F. Aly, M. Raieh, and G. R. Choppin : J. Inorg. Nucl. Chem.,
37, 229 (1975).
- 6 5) M. K. Chmutova, B. F. Myasoedov, N. E. Kochetkova, B. YA. Spivakov,
and Y. A. Zolotov : J. Inorg. Nucl. Chem., Supplement 1976, 157 (1976).
- 6 6) S. Sujatha, M. L. P. Reddy, T. R. Ramamoham, A. D. Damodaran, J. N. Mathur,

- M. S. Murali, M. S. Nagar, and R. H. Iyer : *Radiochim. Acta*, 65, 167 (1994).
- 6 7) M. L. Dietz, E. P. Horwitz, and R. D. Rogers : *Solvent Extr. Ion Exch.*, 13, 1 (1995).
- 6 8) P. M. Mapara, K. V. Chetty, R. Swarup, and V. V. Ramakrishna : *Radiochim. Acta*, 69, 221 (1995).
- 6 9) T. H. Siddall, III : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 883 (1963).
- 7 0) T. H. Siddall, III : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1991 (1964).
- 7 1) W. W. Schulz and E. P. Horwitz : *Sep. Sci. Tech.*, 23, 1191 (1988).
- 7 2) M. M. Abdel-Badei, H. M. Aly, S. M. Khalifa, and H. F. Aly : *Isotopenpraxis*, 25, 378 (1989).
- 7 3) Y. Morita and M. Kubota : *Solvent Extr. Ion Exch.*, 8, 283 (1990).
- 7 4) Y. Zhu, J. Chen, and G. R. Choppin : *Solvent Extr. Ion Exch.*, 14, 543 (1996).
- 7 5) J. C. Reid and M. Calvin : *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 2948 (1950).
- 7 6) T. Sekine, Y. Hasegawa, and N. Ihara : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 3968 (1973).
- 7 7) A. M. Poskanzer and B. M. Foreman, Jr. : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16, 323 (1961).
- 7 8) J. Stary and E. Hladky : *Anal. Chim. Acta*, 28, 227 (1963).
- 7 9) T. Sekine, A. Koizumim, and M. Sakairi : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 39, 2681 (1966).
- 8 0) J. Alstad, J. H. Augustson, and L. Farbu : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 899 (1974).
- 8 1) D. D. Ensor, G. R. McDonald, and C. G. Pippin : *Anal. Chem.*, 58, 1814 (1986).
- 8 2) J. Tang and C. M. Wai : *Anal. Chem.*, 58, 3233 (1986).
- 8 3) T. M. Samy, H. Imura, and N. Suzuki : *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, 126, 153 (1988).
- 8 4) J. N. Mathur and P. K. Khopkar : *Solvent Extr. Ion Exch.*, 6, 111 (1988).

- 8 5) C. A. Chang, V. K. Manchanda, and J. Peng : Solvent Extr. Ion Exch., 7, 413 (1989).
- 8 6) J. N. Mathur and G. R. Choppin : Solvent Extr. Ion Exch., 11, 1 (1993).
- 8 7) K. A. Allen : J. Amer. Chem. Soc., 80, 4133 (1958).
- 8 8) F. L. Moore : Anal. Chem., 30, 908 (1958).
- 8 9) W. E. Keder, J. C. Sheppard, and A. S. Wilson : J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 327 (1960).
- 9 0) J. N. Mathur : Solvent Extr. Ion Exch., 1, 349 (1983).
- 9 1) J. N. Mathur and P. K. Khopkar : Radiochim. Acta, 39, 77 (1986).
- 9 2) F. L. Moore : Anal. Chem., 36, 2158 (1964).
- 9 3) T. H. Siddall, III and M. L. Good : J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 149 (1967).
- 9 4) J. S. Preston and A. C. du Preez : Solvent Extr. Ion Exch., 13, 391 (1995).
- 9 5) C. Cuillerdier, C. Musikas, P. Hoel, L. Nigond, and X. Vitart :
Sep. Sci. Tech., 26, 1229 (1991).
- 9 6) N. Condamines and C. Musikas : Solvent Extr. Ion Exch., 10, 69 (1992).
- 9 7) C. Cuillerdier, C. Musikas, and L. Nigond : Sep. Sci. Tech., 28, 155 (1993).
- 9 8) L. Nigond, N. Condamines, P. Y. Cordier, J. Livet, C. Madic, C. Cuillerdier,
and C. Musikas : Sep. Sci. Tech., 30, 2075 (1995).
- 9 9) T. Nakamura and C. Miyake : Solvent Extr. Ion Exch., 13, 253 (1995).
- 1 0 0) B. S. Jensen : Acta Chem. Scand., 13, 1668 (1959).
- 1 0 1) W. Bacher and C. Keller : J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 2945 (1973).
- 1 0 2) S. Ahmad and G. Skarnemark : J Radioanal. Nucl. Chem., Letters,
85, 181 (1984).
- 1 0 3) J. N. Mathur and P. K. Khopkar : Polyhedron, 12, 2099 (1987).
- 1 0 4) B. F. Smith, G. D. Jarvinen, G. G. Miller, R. R. Ryan, and E. J. Peterson :
Solvent Extr. Ion Exch., 5, 895 (1987).

- 1 0 5) D. D. Ensor, G. D. Jarvinen and B. F. Smith : Solvent Extr. Ion Exch.,
6, 439 (1988).
- 1 0 6) K. Motojima, H. Yoshida, and K. Izawa : Anal. Chem., 32, 1083 (1960).
- 1 0 7) 本島健次、吉田博之、今橋強 : 分析化学, 11, 1028 (1962).
- 1 0 8) H. Stephan, K. Gloe, J. Beger, and P. Muhl : Solvent Extr. Ion Exch.,
9, 435 (1991).
- 1 0 9) H. Stephan, K. Gloe, J. Beger, and P. Muhl : Solvent Extr. Ion Exch.,
9, 459 (1991).
- 1 1 0) K. L. Nash and G. C. Choppin : "Separation of f Elements",
p 31~42 (1995), (Plenum Press).
- 1 1 1) Y. Sasaki and G. R. Choppin : Anal. Sci., 12, 225 (1996).
- 1 1 2) Y. Sasaki and G. R. Choppin : Printed in Radiochim. Acta.
- 1 1 3) Y. Sasaki and G. R. Choppin : J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles,
207, 383 (1996).
- 1 1 4) 佐々木祐二 : 分析化学, 46, 181 (1997).
- 1 1 5) Y. Sasaki and G. R. Choppin : J. Radioanal. Nucl. Chem., 222, 271 (1997).
- 1 1 6) Y. Sasaki, T. Adachi, and G. R. Choppin : Printed in J. Alloys Comp.
- 1 1 7) 赤岩英夫 : 講談社現代の化学シリーズ 1 5、抽出分離分析法、p 60~61
(1976)、(講談社) .
- 1 1 8) 赤岩英夫 : 講談社現代の化学シリーズ 1 5、抽出分離分析法、p 112
(1976)、(講談社) .
- 1 1 9) 上野景平著 : 入門キレート化学、p 116 (1970)、(南江堂) .
- 1 2 0) 泉屋信夫、加藤哲夫、青柳東彦、脇道典著 : ペプチド合成の基礎と実験、
p 114~121 (1993)、(丸善) .
- 1 2 1) 日本科学会編 : 実験化学講座第 4 版、有機合成IV
- 酸・アミド・ペプチド -、p 139 (1994)、(丸善) .

- 1 2 2) R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, 荒木峻、益子洋一郎訳：
有機化合物のスペクトルによる同定法、MS, IR, NMR, UVの併用、
第3版、p 69~146 (1976)、(東京化学同人)。
- 1 2 3) 上野景平著：入門キレート化学、p 122 (1970)、(南江堂)。
- 1 2 4) J. K. Lawson and J. A. T. Croom : J. Org. Chem., 28, 232 (1963).
- 1 2 5) S. Usuda and H. Umezawa : J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters,
127, 437 (1988).
- 1 2 6) 村上悠紀雄、団野浩文、小林昌敏編：放射線データブック、(1982)、
(地人書館)。
- 1 2 7) P. G. Hagan and J. M. Cleveland : J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2905 (1966).
- 1 2 8) H. A. Friedman and L. M. Toth : J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 1347 (1980).
- 1 2 9) J. J. Bucher, T. J. Conocchioli, E. R. Held, J. A. Labinger, B. A. Sudbury
and R. M. Diamond : J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 221 (1975).
- 1 3 0) A. Alian, A. El-kot, A. Haggag, W. Sanad and N. Tadros :
J. Radioanal. Chem., 26, 39 (1975).
- 1 3 1) M. Koeva and J. Hala : J. Radioanal. Chem., 51, 71 (1979).
- 1 3 2) T. Sekine and D. Dyrssen : J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1457 (1967).
- 1 3 3) S. V. Bagawde, V. V. Ramakrishna and S. K. Patil : J. Inorg. Nucl. Chem.,
38, 1669 (1976).
- 1 3 4) A. T. Kandil and A. Ramadan : Radiochim. Acta, 26, 63 (1979).
- 1 3 5) I. P. Arimarin and Yu. A. Zolotov : Talanta, 9, 891 (1962).
- 1 3 6) 大橋弘三郎、小熊幸一、鎌田薩男、木原壮林共著：分析化学 - 溶液反応を
基礎とする -、p. 294、(1992)、(三共出版)。
- 1 3 7) Y. Inoue, O. Tochiyama and T. Takahashi : J. Inorg. Nucl. Chem.,
43, 2529 (1981).
- 1 3 8) H. Irving and D. N. Edgington : J. Inorg. Nucl. Chem., 15, 158 (1960).

- 1 3 9) T. V. Healy : J. Inorg. Nucl. Chem., 19, 314 (1961).
- 1 4 0) T. V. Healy : J. Inorg. Nucl. Chem., 19, 328 (1961).
- 1 4 1) Yu. S. Korotkin : Soviet Radiochem., 23, 140 (1981).
- 1 4 2) Yu. S. Korotkin : Soviet Radiochem., 23, 145 (1981).
- 1 4 3) Y. Kitatuji, Y. Meguro, Z. Yoshida, T. Yamamoto and K. Nishizawa :
Solv. Extr. Ion Exch., 13, 289 (1995).
- 1 4 4) V. Sagar and K. V. Chetty : Radiochim. Acta, 68, 69 (1995).
- 1 4 5) H. Irving and D. N. Edgington : J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 134 (1961).
- 1 4 6) Y. Meguro, Z. Yoshida : Radiochim. Acta, 65, 19 (1994).
- 1 4 7) A. Saito and G. R. Choppin : Anal. Chem., 55, 2454 (1983).

国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N·m
工率, 放射束	ワット	W	J/s
電気量, 電荷	クーロン	C	A·s
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束度	ルーメン	lm	cd·sr
照射度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV = 1.60218 × 10⁻¹⁹ J
1 u = 1.66054 × 10⁻²⁷ kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オンGSTローム	Å
バ	b
バ	bar
ガ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラ	rad
レ	rem

1 Å = 0.1 nm = 10⁻¹⁰ m
1 b = 100 fm² = 10⁻²⁸ m²
1 bar = 0.1 MPa = 10⁵ Pa
1 Gal = 1 cm/s² = 10⁻² m/s²
1 Ci = 3.7 × 10¹⁰ Bq
1 R = 2.58 × 10⁻⁴ C/kg
1 rad = 1 cGy = 10⁻² Gy
1 rem = 1 cSv = 10⁻² Sv

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版, 国際度量衡局 1985年刊行による。ただし, 1 eV および 1 uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里, ノット, アール, ヘクトールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは, JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar, barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N (=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度 1 Pa·s (N·s/m²) = 10 P (ポアズ) (g/(cm·s))

動粘度 1 m²/s = 10⁴ St (ストークス) (cm²/s)

圧	MPa (=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg (Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 ³	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 ⁻⁴	1.35951 × 10 ⁻³	1.31579 × 10 ⁻³	1	1.93368 × 10 ⁻²
	6.89476 × 10 ⁻³	7.03070 × 10 ⁻²	6.80460 × 10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal (計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸
	9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹
	3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ⁵	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁵
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸
	1.60218 × 10 ⁻¹⁹	1.63377 × 10 ⁻²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	1

1 cal = 4.18605 J (計量法)
= 4.184 J (熱化学)
= 4.1855 J (15 °C)
= 4.1868 J (国際蒸気表)
仕事率 1 PS (仏馬力)
= 75 kgf·m/s
= 735.499 W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹
	3.7 × 10 ¹⁰	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 ⁻⁴	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

ジアミド系抽出剤を用いるアケチノイドの溶媒抽出に関する基礎研究