

クラウンエーテルによる金属イオンの溶媒抽出

－ 湿式分離研究成果報告 －

1995年11月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Information Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome , Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, JAPAN

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせください。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13
動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部 技術情報室

© 動力炉・核燃料開発事業団
(Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

1995年11月

クラウンエーテルによる金属イオンの溶媒抽出
—湿式分離研究成果報告—

野村 和則^{※1}, 根本 慎一^{※1},
小沢 正基^{※1}, 岡本 文敏^{※1},
田中 康正^{※1}.

要 旨

新規に合成した抽出剤を含む数種の大環状化合物を用いたバッチ法によるコールド基礎試験を実施し、大環状化合物による金属イオンの抽出分離の可能性及び課題の抽出を行った。

本試験では、ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6-エーテルを中心に、硝酸への適用性および金属イオン抽出特性等について段階的に調査・検討を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

- ・ 新規に合成した抽出剤はいずれも酸濃度の高い領域では抽出能を示さなかったが、酸濃度の非常に低い領域 ($<10^{-4}N$) においてピリジル基を置換したクラウンファン化合物が、20~30程度の分配比でAgを抽出した。
- ・ 既存の大環状化合物では、ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6-エーテルが硝酸濃度の高い領域 (1~3N) かSrを選択的に抽出できることを確認した。このときのジシクロヘキサノ-18-クラウン-6-エーテルによるSrの抽出錯体について調べたスロープ法による解析結果は、文献情報と異なるものであった。
- ・ さらに、模擬高レベル廃液を用いてジシクロヘキサノ-18-クラウン-6-エーテルによるSrの抽出の選択性および共存イオンの影響について調べた結果、共存イオンに妨害されることなくSrを選択的に抽出できることがわかった。

以上の結果から、大環状化合物のうちクラウン化合物に属するジシクロヘキサノ-18-クラウン-6-エーテルにより、高レベル廃液からSrを分離できる可能性を有していることがわかった。このことは、硝酸環境におけるクラウン化合物の核種分離試薬としての可能性を示唆するものである。

^{※1} 再処理技術開発部 アクチニドプロセス・分析開発室

目 次

1. はじめに	1
2. 目 的	2
3. 試 験	3
3. 1 試 薬	3
3. 2 方 法	3
3. 2. 1 ビス-β-ジケトン-Cu錯体およびビス-ピリジルークラウノ ファン、カリックスアレーン類縁体の硝酸環境適用性	3
3. 2. 2 18C6およびDB18C6, DC18C6, tBC6Aを用いた基礎試験	4
3. 2. 2. 1 有機溶媒への抽出剤の溶解度	4
3. 2. 2. 2 硝酸系への適用性	4
3. 2. 2. 3 抽出剤の金属イオン抽出特性	5
3. 2. 2. 4 模擬高レベル廃液試験	5
4. 結果と考慮	6
4. 1 ビス-β-ジケトン-Cu錯体およびビス-ピリジルークラウノファン、 カリックスアレーン類縁体の硝酸環境適用性	6
4. 2 18C6およびDB18C6, DC18C6, tBC6Aを用いた基礎試験	6
4. 2. 1 有機溶媒への抽出剤の溶解度	6
4. 2. 2 硝酸系への適用性	7
4. 2. 3 抽出剤の金属イオン抽出特性	7
4. 2. 3. 1 硝酸濃度依存性	7
4. 2. 3. 2 抽出剤濃度依存性	7
4. 2. 3. 3 硝酸根濃度依存性	8
4. 2. 4 模擬高レベル廃液試験	9
5. ま と め	10
参考文献	11

1. はじめに

クラウンエーテルやカリックスアレーンに代表される大環状化合物は、主に各々の空孔とイオン径に起因する優れた金属イオン選択性を有することが知られている¹⁾²⁾。この特性は、多様な核種の存在する放射性廃液からの湿式核種分離研究にとって大変都合の良いものである。また、基本骨格がC, H, Oで構成されているため、廃溶媒処分上の利点となり得るといった魅力も有している。以上のような点から、核燃料サイクルのバックエンド工程における新しい核種分離試薬としての利用が期待され、動燃においても大学委託研究を中心に大環状化合物に関する調査研究が行われてきている。これまでに、より合成が容易で、かつ従来のクラウン化合物と同様の（あるいはそれ以上の）金属イオン選択性および抽出性を有するビス-β-ジケトン-金属錯体配位子の合成法の確立³⁾⁴⁾⁵⁾、あるいは銀に対する選択性を有するビス-ピリジール-クラウンファンやランタニド元素の抽出に可能性を示したカリックスアレーン類縁体の合成⁶⁾⁷⁾⁸⁾、などの成果を挙げてきている。

一方、海外の原子力研究機関においても、大環状化合物を用いた核種分離研究が開始されてきている。米国ではHorwitzらが、TRUEX溶媒にビス-t-ブチルシクロヘキサノ-18-クラウン-6を混合したSrの回収フローシート（TRUEX+SrEXプロセス）を提案している⁹⁾。バッチデータでは硝酸濃度1 M以上でSr分配比は1~10程度と報告されている。また仏国では、Dozolらがクラウン化合物やカリックスアレーン誘導体を抽出剤とした液体膜輸送システムを用いて、CsやSrの回収方法を検討しており、PNC/CEA専門家会議においてもビス-クラウンカリックス-4-アレーンを用いた研究例が報告された¹⁰⁾。

ところで本湿式核種分離研究では、上述したように、大学委託研究を中心とした大環状化合物に関する研究を行ってきたが、大学における実験環境（抽出剤の合成量、金属等試薬の使用量など）の制限や原子力分野というテーマの特異性（硝酸環境、溶剤の種類、注目元素など）等の理由により、核燃料再処理分野として必ずしも実用的な系での研究は行われておらず、より実用的な系における新抽出剤の評価を動燃で独自に評価する必要がある。また、いわゆるクラウン化合物についても、市販されているものも含め未だ動燃での試験的な検討を行っていなかった。

そこで本試験では、新規に合成した抽出剤を含む数種の大環状化合物を用いたバッチ法によるコールド基礎試験を実施し、大環状化合物による金属イオンの抽出分離の可能性および課題の抽出を行うこととした。

2. 目的

本試験では、バッチ法によるコールド分配基礎試験を実施し、大環状化合物の核種分離試薬としての可能性および適用するための課題抽出を行うことを目的とした。

これまでに入手した大環状化合物による金属イオンの抽出に関する情報のほとんどは、ピクリン酸-極性溶媒系で行われたものである^{11), 12), 13)}。そこで本試験では、

- 有機溶媒への抽出剤の溶解度
- 硝酸系への適用性
- 大環状化合物の金属イオン抽出特性

について段階的に調査・検討することとした。さらに、模擬高レベル廃液を用いた抽出試験を実施し、大環状化合物の金属イオン選択性および共存イオンの影響について調べることにした。

3. 試 験

3. 1 試 薬

- ・ビス- β -ジケトン-Cu錯体
- ・ビス-ピリジル-クラウノファン
- ・カリックスアレーン類縁体
- ・18-クラウン-6-エーテル (18C6)
- ・ジベンゾ-18-クラウン-6-エーテル (DB18C6)
- ・ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6-エーテル (DC18C6)
- ・t-ブチル-カリックス-6-アレーン (tBC6A)
- ・ジクロロメタン
- ・n-ドデカン (nDD)
- ・リン酸トリブチル (TBP)
- ・硝酸
- ・硝酸リチウム
- ・硝酸ストロンチウム
- ・硝酸セシウム
- ・硝酸銀
- ・硝酸セリウム
- ・硝酸ジスプロシウム
- ・硝酸ネオジム
- ・高レベル模擬廃液

3. 2 方 法

3. 2. 1 ビス- β -ジケトン-Cu錯体およびビス-ピリジル-クラウノファン, カリックスアレーン類縁体の硝酸環境適用性

- (1) 金属(硝酸塩)を含む水相と新抽出剤を含む有機相をO/A=1で混合し, 振とう機にて30分間攪拌する。
- (2) 振とう機停止後, 遠心分離器にセットし, 2,000 r.p.m. で5分間の相分離を行う。
- (3) 水相および有機相のサンプルを各々採取する。
- (4) 水相サンプルの酸濃度を測定する。
- (5) 各サンプルの金属濃度分析を依頼するため, サンプルを払い出す。

— 条 件 —

- ・抽出剤濃度 : 0.01M
- ・酸濃度 : pH = 6, 5, 4, 2, 0
- ・希釈剤 : CH₂Cl₂
- ・金属元素濃度 : 0.002M
- ・温度 : 室温
- ・接触時間 : 30分
- ・相分離 : 5分 (遠心分離-2,000 r.p.m.)

3. 2. 2 18C6およびDB18C6, DC18C6, tBC6Aを用いた基礎試験

3. 2. 2. 1 有機溶媒への抽出剤の溶解度

- (1) 抽出剤を必要量だけ秤量する。
- (2) 有機溶媒を設定量の約半分加える。
- (3) 新抽出剤が可溶であるか、あるいは難溶であることを観察する (最大60分)。この時点で全溶していれば、試験を終了する。
- (4) 設定量 (設定濃度) となるまで有機溶媒を加える。
- (5) 抽出剤が可溶であるか、あるいは難溶であることを観察する (最大120分)。

— 条件 —

- ・希釈剤 : 極性溶媒 …ジクロロメタン
無極性溶媒… n-ドデカン
混合溶媒 …30%TBP
- ・抽出剤濃度 (設定値) : 0.05, 0.01, 0.005M
- ・温度 : 室温

3. 2. 2. 2 硝酸系への適用性

- (1) 金属 (硝酸塩) を含む水相と、新抽出剤を含む有機相を、O/A = 1で混合し、振とう機にて30分間攪拌する。
- (2) 振とう機停止後、遠心分離器にセットし、2,000 r.p.m. で5分間の相分離を行う。
- (3) 水相および有機相のサンプルを各々採取する。
- (4) 水相サンプルの酸濃度を測定する。
- (5) 各サンプルの金属濃度分析を依頼するため、サンプルを払い出す。

— 条件 —

- ・抽出剤濃度 : 0.05M

- ・硝酸濃度 : 1 M
- ・希釈剤 : CH_2Cl_2
- ・金属元素濃度 : 0.01M
- ・温度 : 室温
- ・接触時間 : 30分
- ・相分離 : 5分 (遠心分離-2,000 r.p.m.)

3. 2. 2. 3 抽出剤の金属イオン抽出特性

操作は3. 2. 2. 2の(1)~(5)と同じ。

—条件—

- ・硝酸濃度 : 0.01, 0.1, 1, 2, 3, 5M
- ・抽出剤濃度 : 0.005, 0.01, 0.05, 0.1M
- ・硝酸根濃度 : 0.01, 0.1, 1, 5M (硝酸根濃度は LiNO_3 で調整した)
- ・温度 : 室温
- ・接触時間 : 30分
- ・相分離 : 5分 (遠心分離-2,000 r.p.m.)

3. 2. 2. 4 模擬高レベル廃液試験

操作は3. 2. 2. 2の(1)~(5)と同じ。

—条件—

- ・硝酸濃度 : 1 M
- ・廃液組成 : 表-6に示す。
- ・抽出剤濃度 : 0.01M
- ・温度 : 室温
- ・接触時間 : 30分
- ・相分離 : 5分 (遠心分離-2,000 r.p.m.)

4. 結果と考察

4. 1 ビス- β -ジケトン-Cu錯体およびビス-ピリジルークラウノファン, カリックスアレーン類緑体の硝酸環境適用性

結果を図-1に示す。ここで、ビス- β -ジケトン-Cu錯体はSrの、ビス-ピリジルークラウノファンはAgの、ピリジル基を置換したカリックス-4-アレーンはDyの抽出操作を試みた。

pH=4から6の酸濃度の非常に低い領域では、ビス- β -ジケトン-Cu錯体によるSrの分配比およびピリジル基を置換したカリックス-4-アレーンによるDyの分配比は、いずれも 3×10^{-3} 程度とかなり低い分配比であった。一方、ビス-ピリジルークラウノファンは20から30程度の高い分配比でのAgの抽出が維持される。

さらに酸濃度の高い領域 (pH=2から0) では、各抽出剤とも抽出能が低下し、ビス-ピリジルークラウノファンの場合でも有機相に金属 (Ag) が検出されることはなかった。

なお、ビス- β -ジケトン-Cu錯体を用いた試験では、酸濃度が高くなるに連れて水相が銅緑色を帯びてくる現象が観察された。そこで分配操作後の水相の分析を行ったところ、初期水相中には含まれていないCuが検出された。これは、有機相のCu- β -ジケトン間の結合が解かれ、解離したCuが水相に移動したものと考えられる。有機相中のCu初期濃度に対する抽出操作後の水相中Cu濃度の割合を、銅錯体の分解率として図-1に示したが、酸濃度の増加とともにCu錯体の分解率も増加している。

4. 2 18C6およびDB18C6, DC18C6, tBC6Aを用いた基礎試験

4. 2. 1 有機溶媒への抽出剤の溶解度

結果を表-1に示す。表-1から明らかなことは以下の通りである。

- ・希釈剤をジクロロメタンとした場合、クラウン化合物は0.05M以上が溶解する。このうち18C6およびDC18C6は、3. 2. 1の(3)の段階で溶解していたので、少なくとも0.1M程度は溶解する。
- ・tBC6Aは、0.01Mまではジクロロメタンに溶解するものの、0.05Mとなるまで溶解することはない。
- ・一方、n-ドデカンおよび30%TBPを希釈剤として用いた場合、DB18C6およびtBC6Aは全く溶解しなかった。18C6およびDC18C6は少なくとも0.05Mまでは溶解した。

以上の結果から、以後の試験で用いる希釈剤をジクロロメタンとすることとした。ただし、tBC6Aの場合は抽出剤濃度を0.01Mとし、これに伴い金属濃度は0.002Mとして以降の試験を実

施することとした。

4. 2. 2 硝酸系への適用性

結果を表-2に示す。表-2から明らかなことは以下の通りである。

- ・18C6およびDC18C6についてSrが抽出性を示した。特に、DC18C6を抽出剤とした場合、分配比13を得た。
- ・DC18C6と同じヘテロ原子（この場合酸素）数を有するDB18C6は、Sr分配比 10^{-4} と抽出性能を示さず、同じヘテロ原子数でも官能基により抽出性能が異なることがわかった。
- ・CsおよびNdについては、いずれの抽出剤も抽出性能を示さなかった。

以上の結果から、以降の試験ではDC18C6を抽出剤として用いることとした。

4. 2. 3 抽出剤の金属イオン抽出特性

4. 2. 3. 1 硝酸濃度依存性

Srの分配比に対する硝酸濃度依存性を調べた結果を表-3に示す。また表-3より求めたSrの分配比に対する硝酸濃度依存性を表したグラフを図-2に示す。

図-2から、Srの分配比が硝酸濃度によって影響を受けていることがわかる。Srの分配比は硝酸濃度の増加とともに高くなり、硝酸濃度1~2[N]で最大の分配比を示している。

同様の結果は、他の報告者からも報告されている^{14),15)}。図-3は、Srの分配比に対する硝酸濃度依存性について、本試験結果と文献値を比較したグラフである。いずれの文献値も、Srの分配比は硝酸濃度の増加とともに高くなり、硝酸濃度1~2[N]でSrの最大分配比約10を示している。さらに硝酸濃度が増加すると、Srの分配比は低下していく。このような硝酸濃度と分配比の関係についてE. A. FILIPPOVらは、2つのプロセス—すなわち硝酸の塩析剤としての振る舞いと硝酸の共抽出によるフリーの抽出剤濃度の減少に因るものだろうとしている¹⁴⁾。

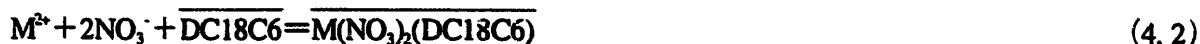
以上のように、本試験結果は文献値とほぼ一致しており、DC18C6により硝酸濃度1~2[N]程度の高硝酸濃度条件でSrを抽出できることを確認した。

4. 2. 3. 2 抽出剤濃度依存性

クラウンエーテルは“イオン対抽出体”ともいうべき中性分子であり²⁾、TBPなどの中性リン酸エステルによる抽出分離法で陽イオンが溶媒和されて抽出される系（Adduct-Type¹⁶⁾）と類似の機能を持っている。



E. A. FILIPPOVらは、DC18C6によるアルカリ土類の硝酸塩の抽出で起こる過程を、飽和有機相の蒸発で得た無水結晶のIR測定により求め、以下の式で表せると報告している¹⁴⁾。



(4.1) 式より、抽出平衡定数 K_{ex} は

$$K_{ex} = \frac{\overline{M(NO_3)_z(DC18C6)_b}}{[M^{z+}][NO_3^-]^z[DC18C6]^b} \quad (4.3)$$

ここで分配比 D は $D = \frac{\overline{M(NO_3)_z(DC18C6)_b}}{[M^{z+}]}$ で与えられるので、

$$D = K_{ex}[NO_3^-]^z[DC18C6]^b \quad (4.4)$$

(4.4) 式から、 $\log D$ に対する $\log [NO_3^-]$ のプロットは、傾き z の直線となり、 $\log D$ に対する $\log [DC18C6]$ のプロットは、傾き b の直線となる¹⁶⁾。

Sr分配比に対する抽出剤濃度依存性を調べた結果を表-4および図-4に示す。図-4の縦軸はSrの分配比を、横軸はDC18C6の濃度を表しており、 $\log D = f(\log DC18C6)$ の関係を示している。

図-4から、DC18C6濃度が高くなるほど、Srの分配比が直線的に大きくなることがわかる。この直線の傾きはほぼ1であり、抽出錯体の構造にあずかるDC18C6分子の数、すなわち(4.1)式の b が1に等しいことを示している。この結果はFILIPPOVらの報告した(4.2)式と一致しており、Srイオン1つをDC18C6分子1つが抽出していることが確認できた。

4.2.3.3 硝酸根濃度依存性

Srの分配比に対する硝酸根濃度依存性を調べた結果を表-5および図-5に示す。図-5の縦軸は $D[DC18C6]^{-1}$ を、横軸は NO_3^- の濃度を表しており、 $\log (D[DC18C6]^{-1}) = f(\log [NO_3^-])$ の関係を示している。

図-5から、水相中の NO_3^- 濃度が高くなるほど、 $D[DC18C6]^{-1}$ が直線的に大きくなることがわかる。この直線の傾きは、硝酸濃度が0.01Nで一定の場合で1.5、0.1Nで一定の場合で1.3であり、(4.1)式の z は(4.2)式と異なる結果となった。

金属は金属イオンと陰イオンリガンドで形成される無電荷の化合物"uncharged complexes"として抽出されるので¹⁶⁾、 Sr^{2+} は $Sr(NO_3)_2$ として、すなわち $z=2$ で有機相に抽出されているものと

思われる。本試験結果が2よりも小さい値となった原因として、フリーのDC18C6濃度が減少していることなどが考えられる。フリーのDC18C6濃度を減少させる要因として、他の陽イオンの抽出が競合している場合が考えられる。本試験の系に含まれる Sr^{2+} 以外の陽イオンは硝酸の H^+ および NO_3^- 濃度の調整に用いた硝酸リチウムの Li^+ である。しかしながら、分配操作後の有機相中に Li は検出されなかった。また本試験終了後の水相サンプルの酸濃度は分配操作前の水相中の酸濃度とほぼ等しく（ただし、硝酸濃度の違いによる傾きの若干の違いは硝酸の抽出による影響が考えられる）、このことからこれらの共抽出による影響は少ないものと思われる。

本試験では、水相中の NO_3^- 濃度が高くなるほど、 Sr の抽出が直線的に増加することは確認できた。しかしながら、その増加の割合が(4.2)式と異なる結果が得られ、その理由は不明である。今後は、NMRやIRなどの分析法を用いて調査したい。

4. 2. 4 模擬高レベル廃液試験

DC18C6による Sr^{2+} の抽出が、硝酸濃度の比較的高い領域（1～3 M）において可能であることを確認したので、さらにDC18C6の Sr^{2+} 選択性および高レベル廃液への適用性を調査するため、模擬高レベル廃液を用いた抽出試験を実施した。比較のため、18C6およびDB18C6、tBuC6Aについても同様に調べた。その結果を表-6に示す。

表-6から、DC18C6により、種々共存する元素のなかから Sr^{2+} が選択的に抽出されていることがわかる。このときの Sr の分配比は8.85であった。この値は Sr の単成分系における分配比とほぼ同じであり、これは Sr の抽出に対して高レベル廃液中に共存するイオンの妨害のないことを示唆している。

その他の元素では、 Ba が分配比2.86で Sr と共に抽出されることがわかった。この結果について、イオン半径とクラウンエーテルの空孔径の関係から考察すると、DC18C6の空孔径は2.6～3.2 Åといわれており¹⁾、これに対し Sr^{2+} および Ba^{2+} のイオン半径は1.27 Åおよび1.43 Åである²⁾。したがって、イオン直径が2.6～3.2 Åの範囲で、イオン半径は1.43 Åより1.27 Åに近いイオン半径、すなわち、1.3～1.35 Åに近いイオン半径を持つものが、よりDC18C6にフィットするものと推測できる。なお Sr^{2+} の選択性については、FilippovらおよびKremliakovaらも $\text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ となることを報告している^{14), 17)}。

その他の既存の抽出剤（18C6およびDB18C6、tBuC6A）に関しては、有機相中に極微量の元素が検出されたが、いずれも有意な値ではなかった。

5. まとめ

大環状化合物の核種分離試薬としての可能性および適用するための課題抽出を行うことを目的とし、バッチ法によるコールド分配基礎試験を実施した。

- (1) 3種の新抽出剤とも酸濃度の高い領域では抽出能を示さなかったが、ピリジル基を置換したクラウンファン化合物は、酸濃度 $<10^{-4}$ Nにおいて20~30程度の分配比でAgを抽出する。
- (2) DC18C6を抽出剤とした試験の結果、Srの分配比は硝酸濃度によって影響を受け、硝酸濃度1~2[N]でSrの最大分配比を示した。
- (3) DC18C6濃度が高くなるほど、Srの分配比が直線的に大きくなることわかり、 $\log D = f(\log DC18C6)$ の関係においてその傾きは1であった。
- (4) NO_3^- 濃度が高くなるほど、Srの分配比は直線的に大きくなり、 $\log D = f(\log NO_3^-)$ の関係においてその傾きは1.4であった。上記(3)の結果と併せ、抽出錯体の構造はSrおよび NO_3^- 、DC18C6の比が1:1.5:1の関係を得た。
- (5) DC18C6による高レベル廃液からのSrの選択的回収の可能性を確認できた。

以上の結果から、大環状化合物のうちクラウン化合物に属するDC18C6は、高レベル廃液からSrを分離できる可能性を有していることがわかった。このことは、硝酸環境におけるクラウン化合物の核種分離試薬としての可能性を示唆するものである。今後はDC18C6-ジクロロメタン系についてSrの抽出に対する温度の影響および抽出・逆抽出速度などさらに詳細な検討を進めると共に、今回用いたクラウンエーテル以外のクラウン化合物についても試験を行う。さらに、DC18C6についてはPuの抽出に関する報告もあることから¹⁰⁾、アクチニド元素への展開も考慮する。

今後の課題として、新規の抽出剤については硝酸環境への適用性改良を行う必要のあることがわかった。また、今回の試験では有機相にジクロロメタンを用いたが、工業的にも安定な溶媒の使用を考慮し、例えばHorwitzらが検討しているビス-t-ブチルシクロヘキサノ-18-クラウン-6をリファレンスとした誘導体へ展開していく。

抽出錯体の構造については、NMRやIR等を用いた溶液系での詳細な分析を行い、FILIPPOVらの測定した飽和有機相の蒸発で得た無水結晶のIR測定結果との比較を行うなど、クラウン化合物による金属イオンの抽出機構を明かとしていきたい。

参考文献

- 1). 竹本喜一, 宮田幹二, 木村恵一: 『包接化合物 基礎から未来技術へ』 (化学同人)
- 2). 小田良平ら: 『化学増刊74 クラウンエーテルの化学』 (化学同人)
- 3). 小夫家芳明: “使用済み核燃料からの金属イオンの抽出分離” : PNC ZJ1633 92-002 : 1992. 3
- 4). 小夫家芳明: “アクチニド金属イオン抽出に有効な有機溶媒合成の研究” : PNC ZJ1633 93-002 : 1993. 3
- 5). 小夫家芳明: “アクチニド金属イオン抽出に有効な有機溶媒合成の研究” : PNC ZJR633 94-002 : 1994. 3
- 6). 西村淳: “廃溶媒処理の容易な抽出剤の開発” : PNC ZJ1634 92-001 : 1992. 3
- 7). 西村淳: “廃溶媒処理の容易な抽出剤の開発 (Ⅱ)” : PNC ZJ1634 93-001 : 1993. 3
- 8). 西村淳: “廃溶媒処理の容易な抽出剤の開発 (Ⅲ)” : PNC ZJR634 94-001 : 1994. 3
- 9). E. P. Horwitz, et al.: “Advanced chemical separations in support of the clean option strategy” : GLOBAL '93 Proc. : vol. 1 : p. 39 - 43 : 1993. 9
- 10). “高レベル廃液中のアクチニド元素の湿式分離に関するPNC/CEA技術協力 第4回専門家会議報告” : PNC ZJR100 94-801X : 1994. 8
- 11). G. B. Maslova, et al.: “Use of dicyclohexyl - 18 - crown - 6 for extraction of radioactive strontium by the sorption method” : Radiokhimiya : vol. 34 : No. 2 : p. 108 - 113 : 1992
- 12). B. S. Mohite, et al.: “Solvent extraction of strontium as 18 - crown - 6 complex with picrate ion” : Anal. Chem. : vol. 59 : No. 8 : p. 1200 - 1203 : 1987

- 13). V. Mikulaj, et al. : "An emulsion membrane extraction of strontium and its separation from calcium utilizing crowns and picric acid" : J. Radioanal. Nucl. Chem. : vol. 101 : No. 1 : p. 51 - 57 : 1986
- 14). E. A. Filippov, et al. : "Extraction of alkaline-earth metals from nitric acid solutions with the crown ether dicyclohexyl - 18 - crown - 6" : Radiokhimiya : vol. 24 : No. 2 : p. 214 - 216 : 1982
- 15). E. Blasius, et al. : "Separation of strontium from nuclear waste solutions by solvent extraction with crown ethers" : J. Radioanal. Nucl. Chem. : vol. 89 : No. 2 : p. 389 - 398 : 1985
- 16). J. Rydberg, et al. : "Principles and Practices of Solvent Extraction" (Marcel Dekker, Inc.)
- 17). N. Y. Kreliakova, et al. : "Extraction chromatographic separation of radionuclides of strontium, cesium and barium with the use of TVEX - DCH18C6" : J. Radioanal. Nucl. Chem. : vol. 145 : No. 1 : p. 23 - 28 : 1990
- 18). M. Lemaire, et al. : "Dicyclohexano - 18 - crown - 6 ether : A new selective extractant for nuclear fuel reprocessing" : J. Chem. Soc. , Chem. Commun. : p. 1152 - 1154 : 1991

表-1 溶解性確認試験

conc. [M]	18C6			DB18C6			DC18C6			tBC6A		
	CH ₂ Cl ₂	n-DD	30%-TBP	CH ₂ Cl ₃	n-DD	30%-TBP	CH ₂ Cl ₄	n-DD	30%-TBP	CH ₂ Cl ₄	n-DD	30%-TBP
0.005	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○	×	×
0.01	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○	×	×
0.05	○	○	○	○	×	×	○	○	○	×	×	×

※ ○は全溶, ×は一部 (又は全部) 不溶

表-2 抽出性確認試験

	18C6			DB18C6			DC18C6			tBC6A		
	aqueous	organic	D	aqueous	organic	D	aqueous	organic	D	aqueous	organic	D
Sr	7.0E+02	1.4E+02	0.20	8.2E+02	8.6E-02	1.0E-04	6.8E+01	8.5E+02	13	1.7E+02	1.6E-02	9.4E-05
Cs	1.3E+03	7.7E+01	0.059	1.4E+03	3.4E+01	0.024	1.3E+03	4.4E+01	0.034	2.8E+02	3.0E-02	1.1E-04
Nd	1.5E+03	<2.0E-02	<1.3E-05	1.5E+03	<2.0E-02	<1.3E-05	1.5E+03	<2.0E-02	<1.3E-05	2.8E+02	<2.0E-02	<7.1E-05

※ 各相の濃度の単位はp.p.m.

有機相：抽出剤濃度0.05M, 希釈剤—ジクロロメタン

水相：金属濃度0.01M (硝酸塩)

ただし, tBC6Aのみ濃度は1/5。

表一 3 硝酸濃度依存性試驗

硝酸濃度 [N]	Sr濃度 [ppm]		分配比
	水相	有機相	
0.01	7.4E+02	6.1E+01	8.2E-02
0.11	5.3E+02	3.6E+02	6.8E-01
1.07	6.8E+01	8.5E+02	1.3E+01
2.04	5.5E+01	7.9E+02	1.4E+01
2.75	7.3E+01	7.7E+02	1.1E+01
4.93	2.2E+02	6.4E+02	2.9E+00

表一 4 抽出劑濃度依存性試驗

抽出劑濃度 [M]	Sr濃度 [ppm]		分配比
	水相	有機相	
2.0E-03	6.2E+02	2.6E+02	4.2E-01
4.8E-03	4.1E+02	4.6E+02	1.1E+00
4.1E-02	6.8E+01	8.5E+02	1.3E+01
9.0E-02	3.2E+01	8.2E+02	2.6E+01

表一 5 硝酸根濃度依存性試驗

硝酸濃度 [N]	硝酸根濃度 [M]	Sr濃度 [ppm]		分配比 $\left(\frac{[DC18C6]_{org.}}{[DC18C6]_{org.}}\right)$
		水相	有機相	
0.01	0.01	7.4E+02	6.1E+01	1.7E+00
0.01	0.10	5.3E+02	3.2E+02	1.3E+01
0.01	1.00	5.1E+01	7.7E+02	3.7E+02
0.01	5.00	6.6E+00	8.3E+02	3.2E+03
0.10	0.10	5.3E+02	3.6E+02	1.5E+01
0.10	1.00	5.8E+01	7.2E+02	2.9E+02
0.10	5.00	9.0E+00	7.7E+02	2.1E+03

表-6 模擬廃液試験結果

	元素		分配比			
	イオン半径 (Å)	(p.p.m.)	18C6	DB18C6	DC18C6	tBC6A
H+		1.02 [N]	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
P	0.35	5.1E+00	<u>0.17</u>	<u>0.18</u>	N.D.	<u>0.22</u>
Se	0.50	1.8E+01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Mo	0.65	1.1E+03	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Rh	0.67	1.8E+02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ru	0.68	7.1E+02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Zr	0.72	1.1E+03	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Mn	0.80	3.3E+02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Pd	0.86	3.9E+02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Y	0.93	1.8E+02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Gd	0.94	3.7E+01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sm	0.96	3.8E+02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cd	0.97	2.1E+01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Eu	0.98	5.5E+01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Nd	1.00	1.5E+03	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Pr	1.01	4.6E+02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ce	1.03	3.4E+03	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ag	1.13	5.8E+00	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
La	1.15	4.5E+02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sr	1.27	3.3E+02	<u>0.19</u>	N.D.	<u>8.85</u>	N.D.
Ba	1.43	6.0E+02	N.D.	N.D.	<u>2.86</u>	N.D.
Rb	1.49	1.3E+02	<u>0.16</u>	N.D.	N.D.	N.D.
Cs	1.65	9.9E+02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Te	—	1.5E+02	<u>2.3E-04</u>	N.D.	<u>2.3E-03</u>	N.D.

N.D. : 有機相中検出限界未満

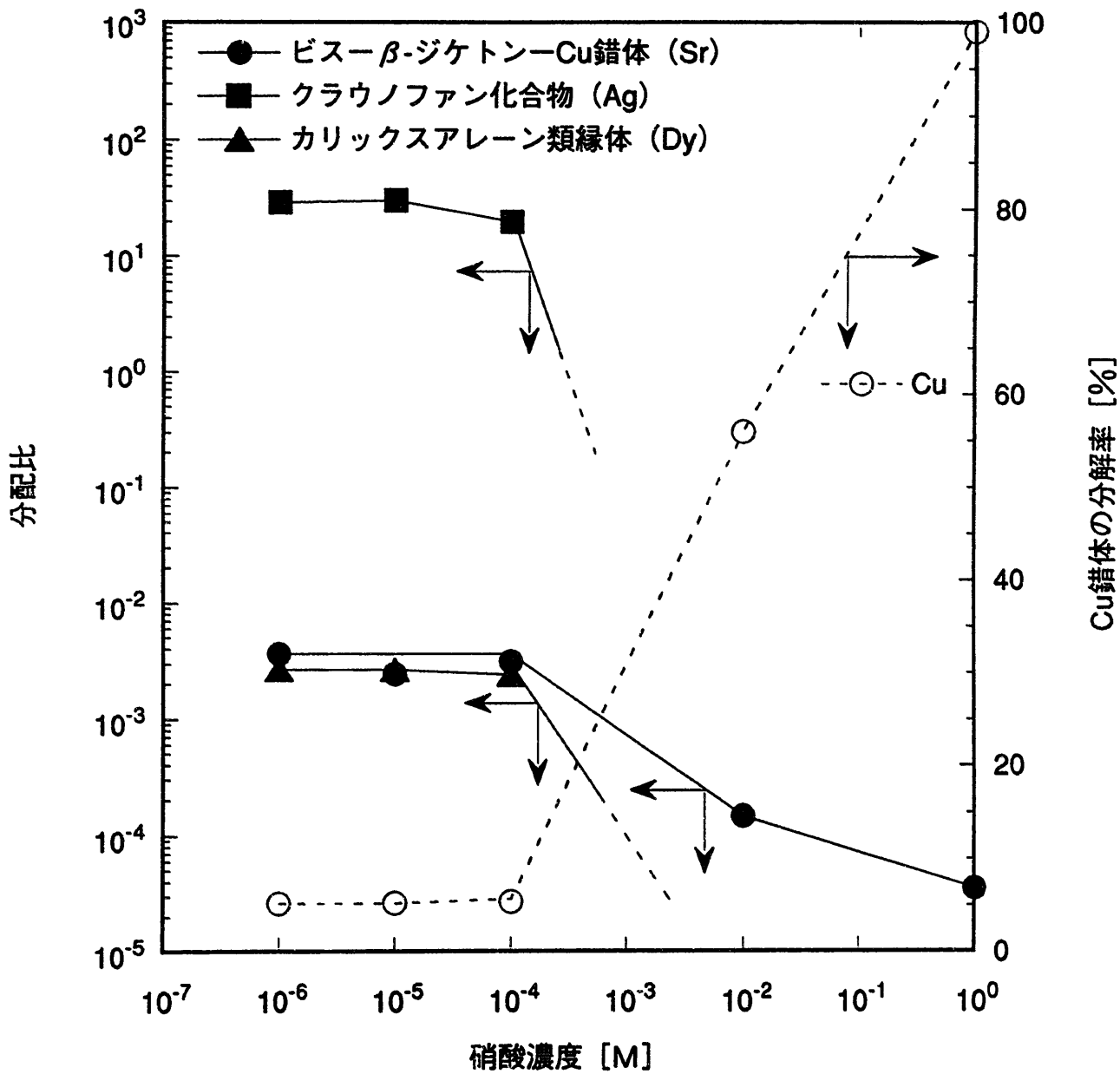
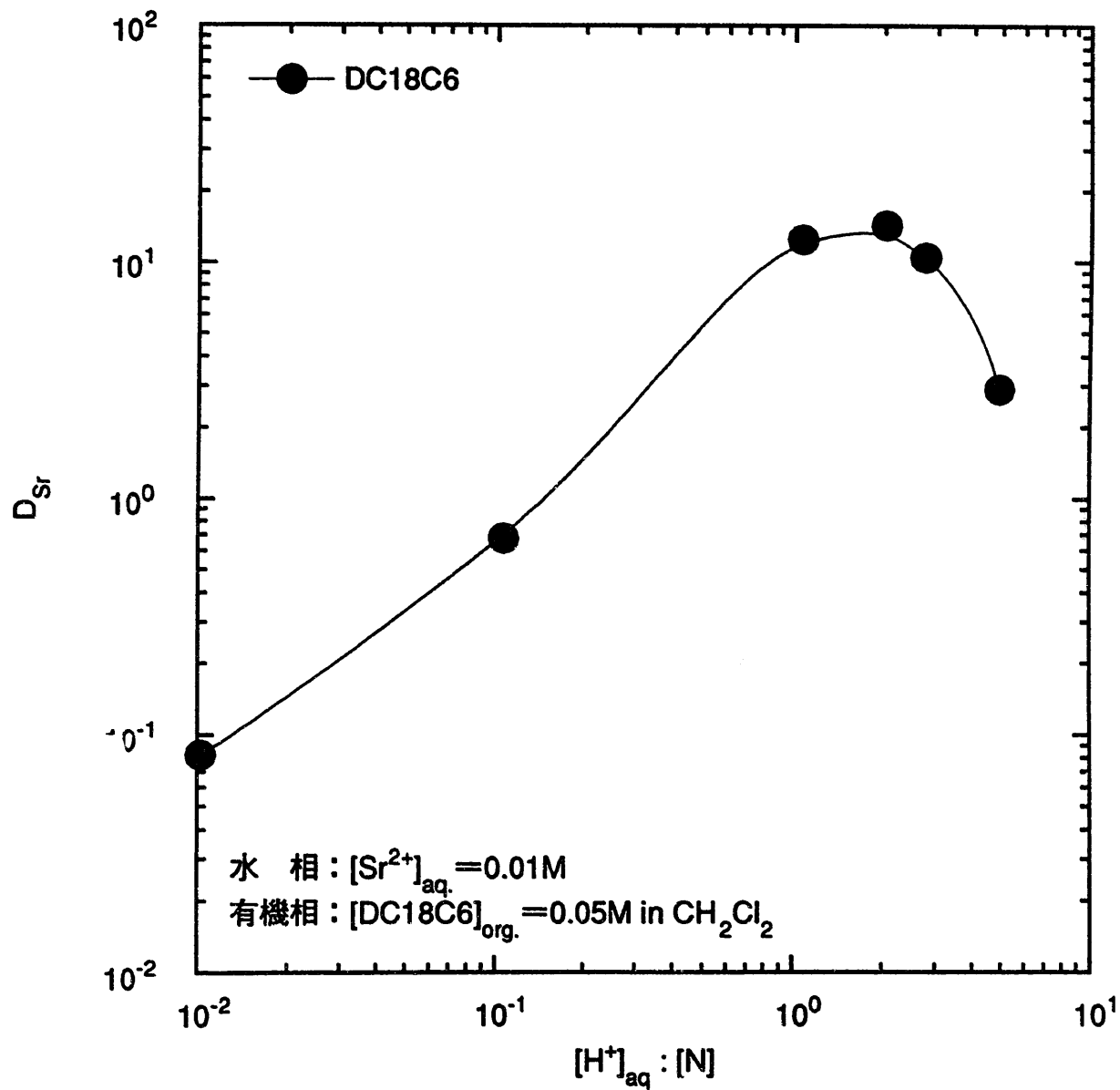


図-1 新抽出剤による分配比の硝酸濃度依存性およびビス- β -ジケトン-Cu錯体の分解率



図一 2 DC18C6によるSrの分配比に対する硝酸濃度依存性

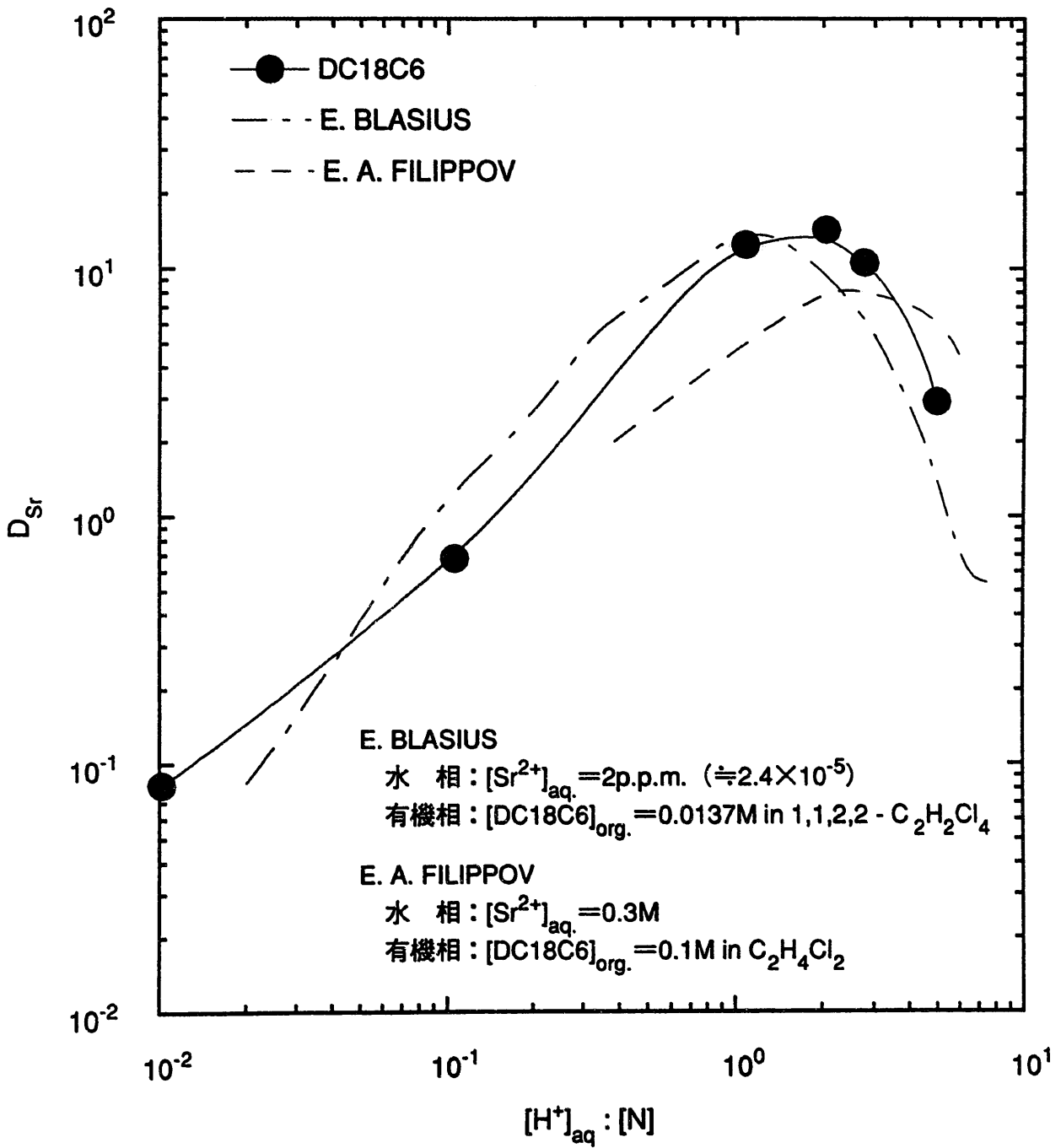


図-3 D_{Sr} に対する硝酸濃度依存性の実験値と文献値の比較

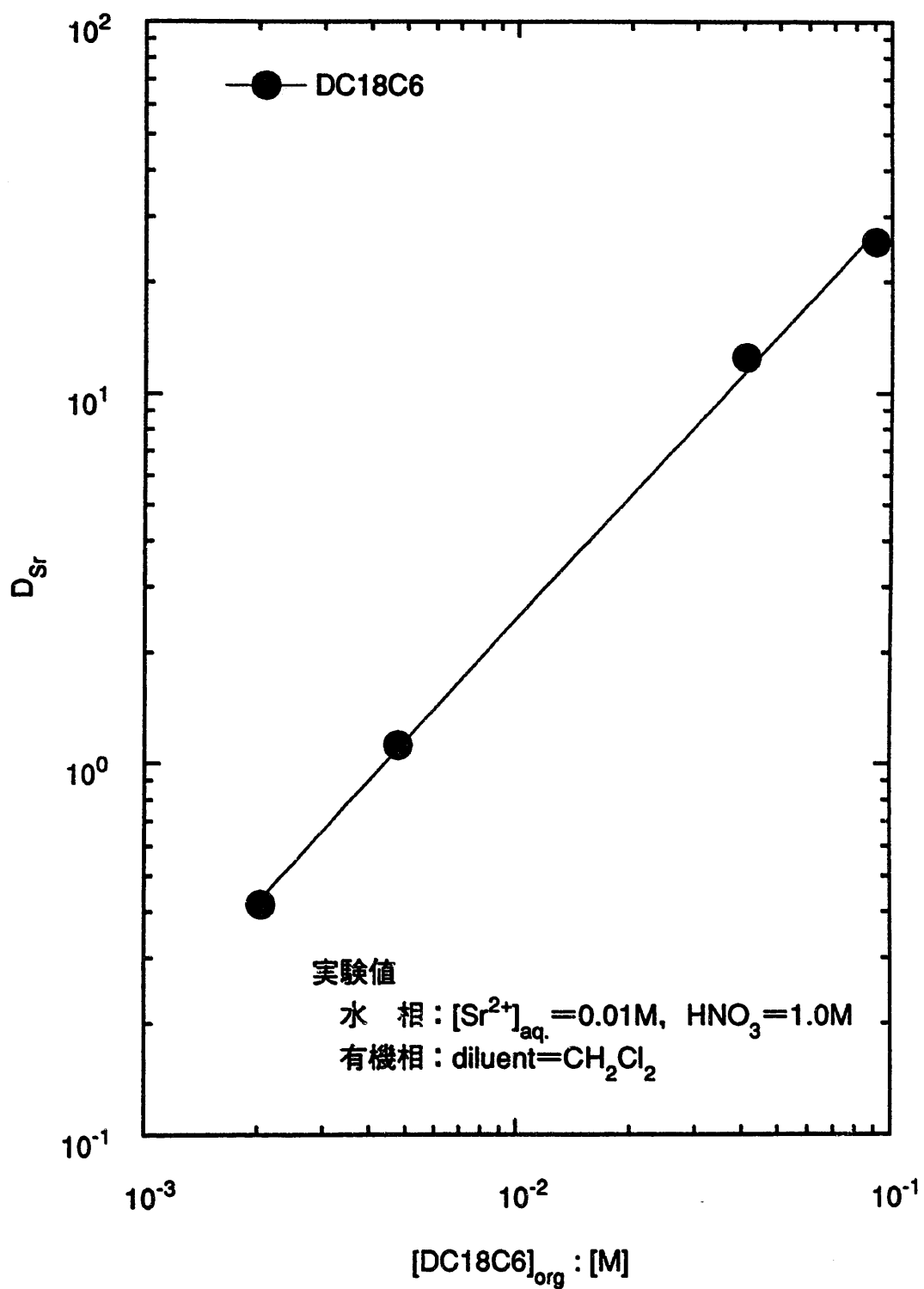


図-4 DC18C6によるSrの分配比に対する抽出剤濃度依存性

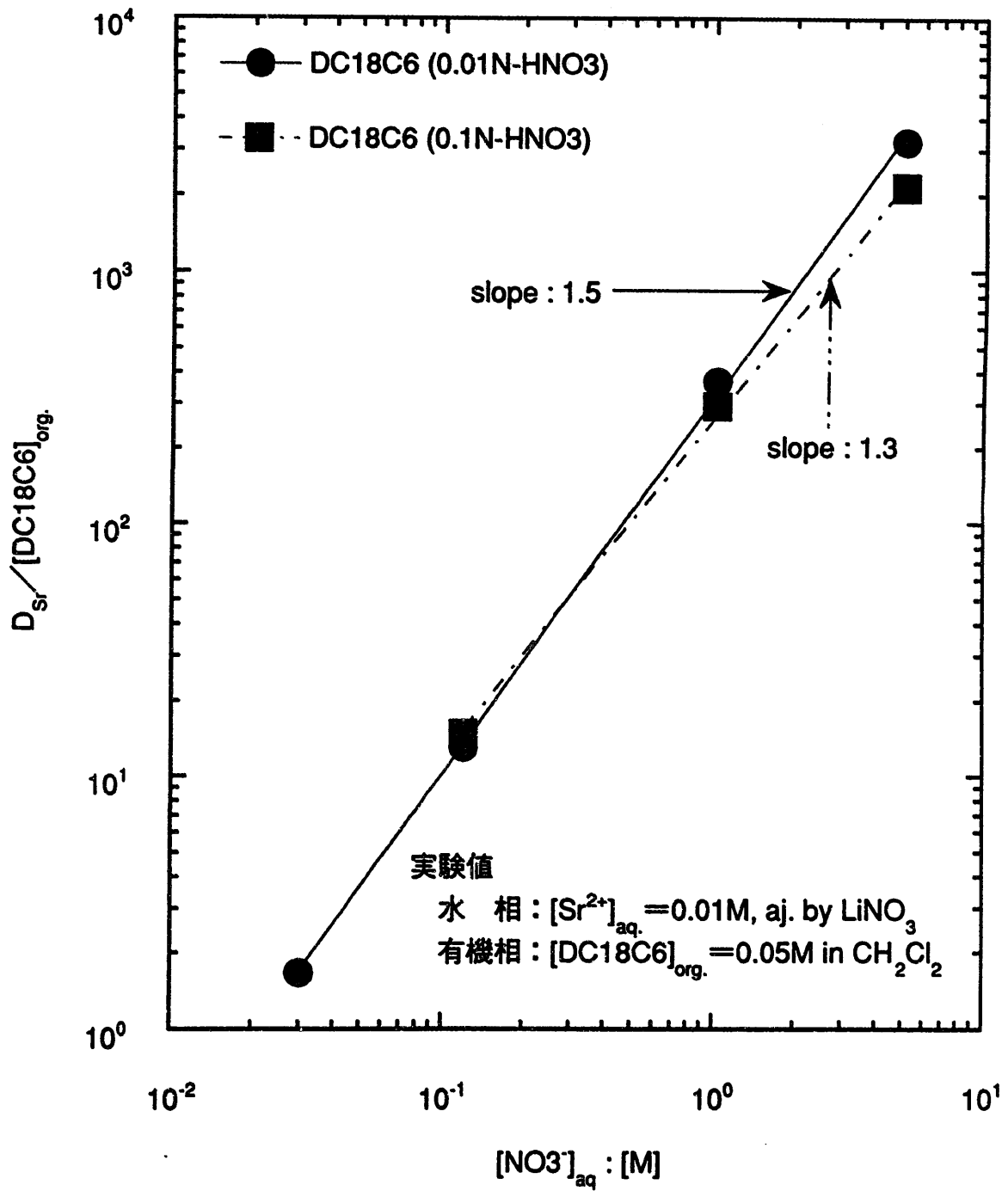


図-5 DC18C6によるSrの分配比に対する硝酸根濃度依存性