

# クラウン化合物による金属イオンの溶媒抽出(2)

－ 湿式分離研究成果報告 －

1 9 9 6 年 7 月

動力炉・核燃料開発事業団  
東 海 事 業 所

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下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

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

クラウン化合物による金属イオンの溶媒抽出 (2)  
—湿式分離研究成果報告—

野村 和則<sup>\*1</sup>, 佐野 雄一<sup>\*1</sup>, 小山 智造<sup>\*1</sup>,  
根本 慎一<sup>\*1</sup>, 小沢 正基<sup>\*1</sup>, 岡本 文敏<sup>\*1</sup>,  
田中 康正<sup>\*1</sup>.

要 旨

本試験では、DC18C6による硝酸酸性系でのSrの抽出に関して、抽出及び逆抽出時間の測定ならびにSrの分配に対する温度依存性の評価を行った。また、DC18C6-Sr錯体構造についてNMRスペクトルの測定を行った。さらに、新たに入手した数種のクラウン化合物を用いた分配基礎試験を実施し、硝酸酸性系での抽出剤としての可能性を調べた。

以下に、本試験結果の主な概要を示す。

- ・ DC18C6-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-硝酸系におけるSrの抽出及び逆抽出とも、その反応は速やかに行われるものとみなせる。
- ・ DC18C6-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-硝酸系におけるSrの抽出反応は、反応全体としては発熱反応であり、温度が低い方が抽出に有利である。
- ・ DC18C6-Sr錯体のNMRスペクトルを測定し、1つのSrに対して一分子のDC18C6が配位していることが補完できた。
- ・ 新たに入手したクラウン化合物のうち、C15C5がAgに対して抽出能を示した。

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によるSrの抽出機構について、さらに詳細な評価を行うことができ、硝酸酸性系で使用する抽出剤として優れた性質を有することを明らかとした。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さらに進めたものであると評価できる。

また、今回新たに調査したクラウン化合物のうち、C15C5によりAgを硝酸溶液系から抽出できることがわかり、新抽出剤としての可能性がさらに広がった。

---

<sup>\*1</sup> 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 験 .....	3
3.2 試験方法 .....	3
3.3 分 析 .....	3
4. 結果及び考察 .....	6
4.1 DC18C6-硝酸系におけるSrの抽出/逆抽出時間の測定 .....	6
4.2 DC18C6-硝酸系におけるSrの分配に対する温度依存性 .....	10
4.3 DC18C6-Sr錯体の核磁気共鳴スペクトルの測定 (錯体構造) .....	14
4.4 クラウン化合物-硝酸系における分配基礎試験 (硝酸酸性系への適用性) .....	26
4.5 クラウン化合物の協同効果の確認 .....	28
5. ま と め .....	30
6. 謝 辞 .....	31
7. 参考文献 .....	32

## 1. はじめに

PUREXプロセスは、使用済燃料の処理プロセスとして長年にわたり内外の再処理プラントにおいて利用されてきており、この間、PUREXプロセスの効果を上げるためのさまざまな研究が行われている<sup>1)</sup>。

最近動燃では、次世代技術として簡素化PUREX再処理と遠隔燃料製造を一体化する先進的湿式MOXサイクルを提案している<sup>2)</sup>。また、PUREXプロセスでは高レベルラフィネート側へ流出する3価のアクチニド元素の回収方法について、主にTRUEXプロセスの改良研究を行ってきており、PUREXプロセスとTRUEXプロセスを組み合わせたアクチニド回収フローシートの研究も進めている<sup>3)</sup>。このように、PUREXプロセスで使用するリン酸トリブチル (TBP) やTRUEXプロセスで使用するカルバモイルメチルホフィンオキサイド (CMPO) は、溶媒抽出法による使用済燃料 (あるいは高レベルラフィネート) からのアクチニド元素分離・回収のための抽出剤として、その優れた性能を評価されてきている。

しかしながら一方で、3価アクチニド元素の抽出性に乏しいこと (TBP)、抽出キャパシティが低いこと (CMPO)、放射線や酸による分解が除染係数に影響をあたえること、廃溶媒処分の結果として腐食性の無機化合物 (リン酸) が残る可能性があること、などの開発課題を残している。

そこで動燃では、PUREXプロセスの高度化、TRUEXプロセスの改良を目指した研究を進めつつ、以上に挙げた課題を根本的に除去するようなPUREX法以外の再処理プロセスの研究に着手している。新しい再処理プロセスとして、湿式に代わるプロセス (乾式)、溶媒抽出法に代わるプロセス (イオン交換, 他)、PUREX, TRUEXに代わるプロセス (新抽出剤) などが挙げられるが、このうち新抽出剤開発として、主に大環状化合物に着目した研究開発を実施してきている<sup>4), 5), 6)</sup>。

クラウンエーテルに代表される大環状化合物は、その大環状部分の空孔サイズとイオン半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<sup>7), 8), 9)</sup>。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を有している。以上のようなクラウン化合物の特徴に着目し、クラウン化合物の金属イオン抽出に関する基本性能を確認することを目的として、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てきている<sup>4)</sup>。これまで、代表的なクラウン化合物である18-クラウン-6-エーテル (18C6) 及びその誘導体を用いた試験を行ってきているが、これらを用いたアクチニド元素の抽出に関する情報量が少ないこと、クラウン化合物の使用実績が乏しく経験的な知識がないこと、などの理由から、試験廃溶媒の発生に慎重となる必要があったため、第一段階として、比較的情報量の多いSrを抽出対象元素とした硝酸溶液系における基本性能の確認を行い、クラウン化合物の性質の把握を行っている。その結果、ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6-エーテル (DC18C6) が、硝酸濃度の高い条件 (>1 N) からSrを選択的に抽出できることを確認した。

本報では、DC18C6を用いた溶媒抽出についてより詳細に検討した結果及びさらに数種のクラウン化合物について調査した結果について報告する。

## 2. 目的

これまで、数種のクラウン化合物を用いたバッチ法による分配基礎試験を実施してきた結果、DC18C6により硝酸濃度の高い条件からSrを選択的に抽出できることを確認し、硝酸酸性系からの金属元素抽出剤として、クラウン化合物が適用の可能性を有していることを報告した<sup>4)</sup>。

本試験では、DC18C6による硝酸酸性系での抽出についてより詳細な検討を加えるため、Srの抽出及び逆抽出時間の測定ならびにSrの分配に対する温度依存性の評価を行った。また、前報<sup>4)</sup>で報告した錯体構造について補完するため、核磁気共鳴 (NMR) スペクトルの測定による評価を加えた。

さらに、これまで評価したクラウン化合物とはヘテロ原子の数 (すなわち空孔サイズ) や種類の異なる数種のクラウン化合物を入手し、硝酸酸性系での抽出剤としての可能性を調べた。

以下に、今回実施した試験の内容を示す。

- DC18C6-硝酸系におけるSrの抽出/逆抽出時間の測定
- DC18C6-硝酸系におけるSrの分配に対する温度依存性
- DC18C6-Sr錯体の核磁気共鳴スペクトルの測定 (錯体構造)
- クラウン化合物-硝酸系における分配基礎試験 (硝酸系への適用性)
- クラウン化合物の協同効果の確認

### 3. 試験

#### 3.1 試薬

DC18C6は、JANSSEN CHIMICA製のものを使用した。DC18C6は、cis-syn-cis型及びcis-anti-cis型の異性体を有しており<sup>10)</sup>、本試薬はその混合物である。本試験では異性体の分離は行わず、混合物のまま使用した。

その他のクラウン化合物としては、ペンゾ-15-クラウン-5-エーテル (B15C5; 東京化学工業製), シクロヘキサノ-15-クラウン-5-エーテル (C15C5; Fluka製), ジアザ-18-クラウン-6-エーテル (DA18C6; 東京化学工業製), N,N-ジベンジル-ジアザ-18-クラウン-6-エーテル (DBDA18C6; 東京化学工業製) を使用した。また希釈剤には、ジクロロメタン (関東化学製) を使用した。

抽出試験では、抽出剤濃度を0.1 Mとして調整を行った。また、協同効果を調べる試験では、各々の抽出剤ともその濃度が0.1 Mとなるよう調整した。金属イオンとしては、Na<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup>を使用した (いずれも硝酸塩)。単味系で使用する場合は0.02 Mとなるように調整し、4種混合系で使用する場合は合計で0.02 Mとなるよう、各々0.005 Mで調整した。

#### 3.2 試験方法

本試験の概略フローを図-1に示す。

抽出試験では、有機相10 mlと水相10 mlを遠沈管に入れ、振とう機 (JANKE & KUNKEL 製 IKA-VIBRX-VXR S1型) で30 min.間振とうした。なお、抽出及び逆抽出時間の測定では、この振とう時間をパラメーターとした。振とう後は、遠心分離器 (日立製作所製 CT4D型) にて2,000 r.p.m.で5 min.間の分離操作を行い、有機相、水相とも8 mlずつのサンプルを採取した。

逆抽出時間の測定では、硝酸濃度1 M、有機相/水相=1で30 min.間の抽出操作により装荷溶媒を調整し、この装荷溶媒を用いて上記抽出試験と同様の操作で逆抽出を行った。

本試験は、基本的には20℃に調整された室温で実施し、温度をパラメーターとした試験では恒温槽 (ヤマト製 IN-61型) を使用した。このとき、恒温槽内に純水を準備し、この純水が目的とする温度となった時点で試験を実施した。

#### 3.3 分析

Naはフレイム原子吸光 (日立製作所製180-80型) で、Srはフレイムレス原子吸光 (パーキンエルマー製

5100型)で、Ag及びNdは発光分光(島津製作所製ICPS-2000型)で、各々の濃度分析を行った。なお、有機相中の濃度分析は、有機相サンプルをサンドバスで蒸発乾固させたのち、8 mlの酸で再溶解して上記の分析を行った。

DC18C6-Sr錯体の構造を調べるため、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル(日本電子データム製JNM-LA400)の測定を行った。



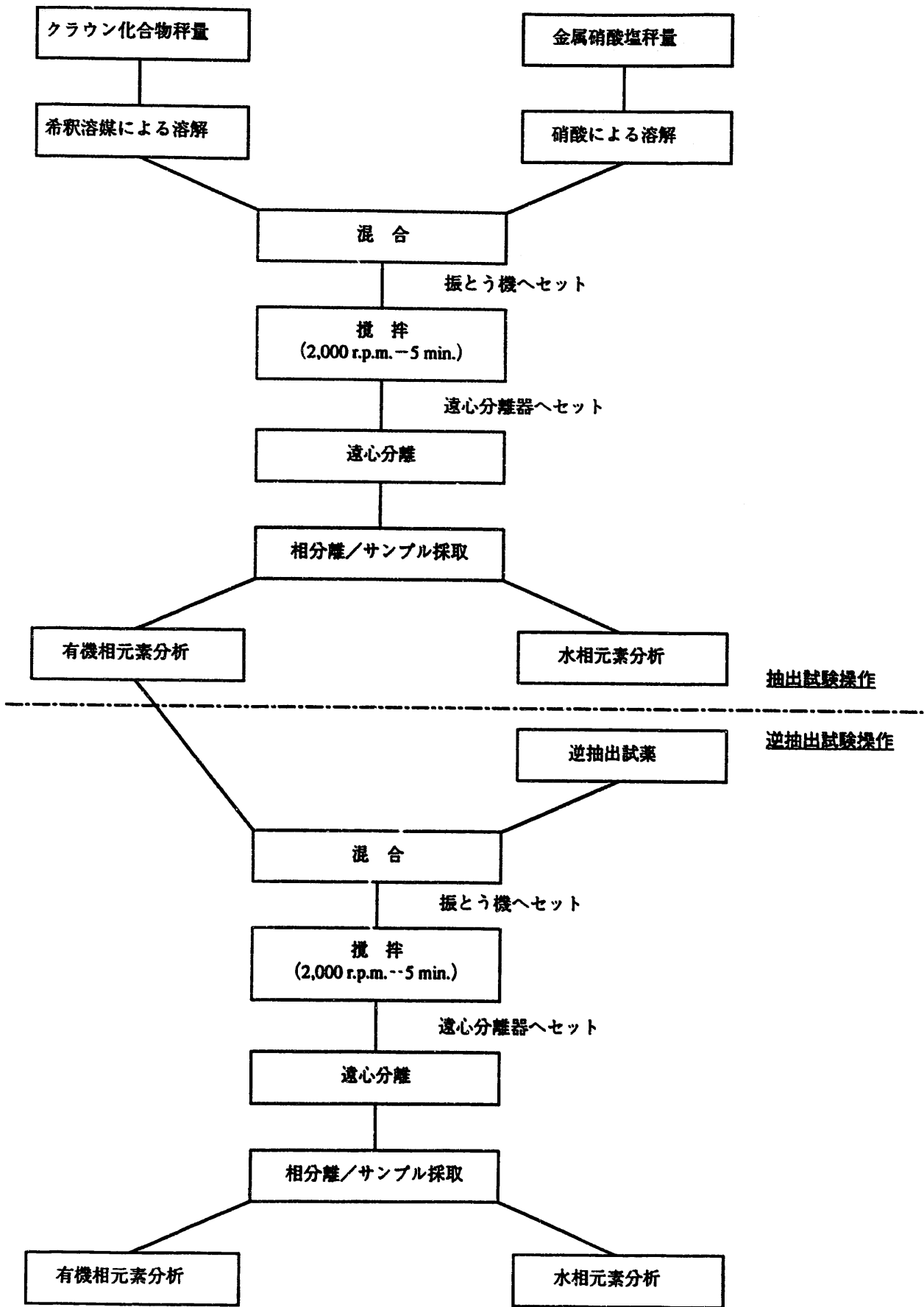


図-1 試験概略フロー

## 4. 結果及び考察

## 4. 1 DC18C6-硝酸系におけるSrの抽出/逆抽出時間の測定

1 Nを越える硝酸濃度条件からDC18C6によるSrの抽出が可能であることは、十分な抽出時間を設けた条件でのバッチ試験で確認している<sup>4)</sup>。実用的な使用へ適用するためには、反応が速やかに進行することが望まれるが、大環状化合物の構造、配位の強さに起因して錯体解離速度が小さくなる傾向にあるとの説<sup>11)</sup>もある。正確な反応速度を求めるためには、反応プロセスや試験方法、装置などについて十分検討する必要があるが、ここでは二相の攪拌時間（振とう時間）をパラメーターとした抽出/逆抽出試験を行い、抽出/逆抽出に必要な反応時間について簡単な評価を行うこととした。

ここで、抽出/逆抽出操作における硝酸濃度条件は、図-2に示すDC18C6 (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) -硝酸系におけるSrの分配比に対する硝酸濃度依存性を表わしたグラフから決定した。すなわち、図-2から明らかのように、Srの分配比は硝酸濃度によって影響を受け、硝酸濃度の増加とともにSrの分配比も増加し、硝酸濃度1~2 Nで最大の値を示す（さらに硝酸濃度を増加させるとSrの分配比が低下していくが、この関係についてE. A. Filippovら<sup>14)</sup>は、硝酸の共抽出によるフリーのDC18C6濃度の減少に因るものだろうとしている）。そこで本試験では、抽出操作における硝酸濃度条件を1 Nとすることとした。また図-2より、硝酸濃度0.1 N以下においてSrの分配比が1以下となり、0.01 Nで0.1程度となることから、逆抽出操作における逆抽出剤としての硝酸濃度条件を0.01 Nとすることとした。

以上の条件で実施した振とう時間パラメーターの抽出/逆抽出試験の結果を表-1にまとめた。また、振とう時間を横軸に、Srの分配比を縦軸にとり、プロットしたグラフを図-3に示す。

表-1 抽出/逆抽出時間測定試験の結果

時 間 [min.]	抽出系			逆抽出系		
	有機相 [mg/l]	水 相 [mg/l]	分配比	有機相 [mg/l]	水 相 [mg/l]	分配比
1	1620	77.5	20.9	537	1210	0.452
5	1530	77.5	19.7	493	1210	0.407
10	1490	77.0	19.4	495	1210	0.409
30	1660	81.0	20.5	512	1190	0.430
60	1640	80.6	20.3	533	1260	0.439

表-1をみると、いずれの振とう時間の場合においても、抽出系におけるSrの分配比はおおよそ20、逆抽出系の場合においてはおよそ0.4であることがわかる。したがって、図-3に示した振とう時間依存性の

グラフは、抽出系、逆抽出系ともほぼ一定で横ばいとなっている。このことは、抽出反応及び逆抽出反応とも速やかに進行し、短時間でほぼ平衡に達していることを示している。

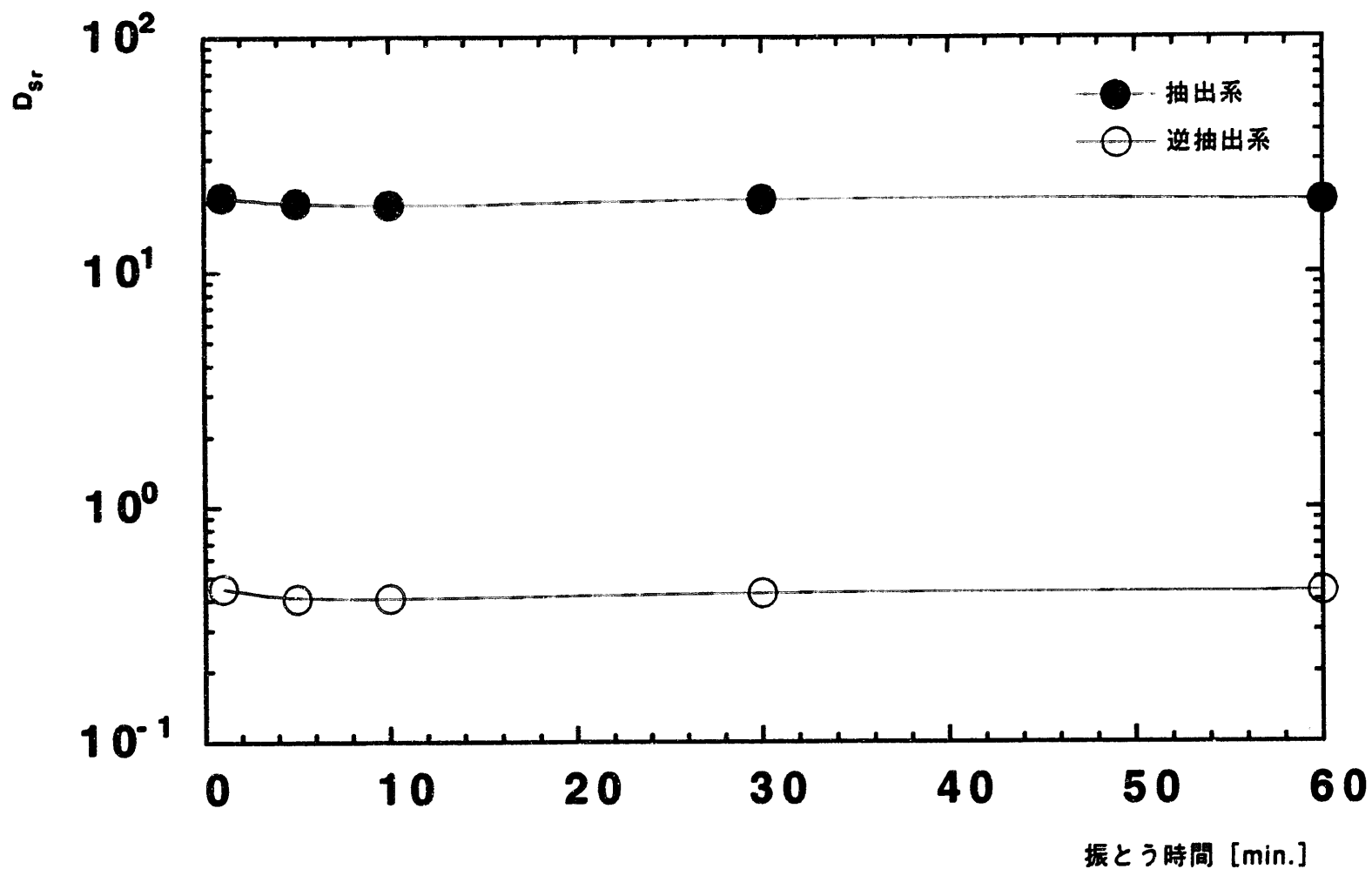
ところで、溶媒抽出の速度論は、取り扱う系内で起こるさまざまな化学反応の速度論及び抽出プロセスの化学を制御する種々の化学種の拡散速度の関数である<sup>13)</sup>。本項目のはじめで述べたように、厳密に抽出反応速度論の検討を行う場合は、反応プロセスや試験装置など、取り扱う系に存在するさまざまな要因について詳しく評価する必要がある。

たとえば、有機希釈剤に溶解した抽出剤による水相溶液からの金属カチオンの抽出では、いくつかの溶媒和した水分子が金属イオンから取り外され、新しい配位化合物（有機相に可溶な）が、抽出剤の配位官能基で形成される。その他、酸化還元反応、酸解離反応などさまざまな反応が起こり得る。加えてこれらの反応は、有機相及び水相のバルクの相で起きるものと、液-液界面とよばれる二次元的な領域、あるいはそれと非常に近い薄い容積の領域で起こるものがあり、複雑さを増している。これらの反応機構のうちの少なくともひとつの化学ステップが、拡散速度と比較して、十分に遅い場合は、抽出の速度論はその遅い化学反応の速度に依存すると考えられる。

一方、拡散プロセスについては、バルクの相での拡散と界面に隣接する薄い層を通る拡散に区別される。理想的に激しく攪拌されている場合は、バルクの相での拡散は無視できることになり、またバルクの相から界面に隣接する薄い相への輸送は速やかであると見なすことができる。しかしながら、この界面に隣接する薄い相の厚さは決してゼロになることはなく、ある限界値を持っている。この限界値（つまり最小の拡散距離）は分子の次元を数オーダーの大きさで超越しているので、巨視的で見なさなければならない。この拡散に要する時間は、抽出における実際の化学変化に要する時間に匹敵するか、あるいはそれより長い場合があり、この場合は、拡散の速度が抽出に関するオーバーオール速度論の律速となる。

本試験では有機相及び水相の振とう時間をパラメーターとしており、二相の混合から振とう開始までの時間及び振とう終了から5 min.の遠心分離を経て有機相/水相分離（サンプル採取）までの時間は考慮されていない。しかしながらこれら試験工程では二相の攪拌をほとんど行っていないので、界面の面積は小さく、したがって異相間の物質移動量は攪拌時に比べ極めて少ないものと見なすことができる。以上のことから本試験結果は、上述したような化学反応速度論及び拡散速度論の評価、さらには抽出反応全体の速度論の評価はできないが、定性的には、実際上の抽出/逆抽出反応は速やかに行われるものと期待できることを示している。





## 試験条件

水相：抽出,  $[H^+]_{aq.} = 1 N$ 逆抽出,  $[H^+]_{aq.} = 0.01 N$ 有機相： $[DC18C6]_{org.} = 0.1 M$  in  $CH_2Cl_2$ 

図-3 Srの分配比に対する振とう時間依存性

## 4. 2 DC18C6-硝酸系におけるSrの分配に対する温度依存性

ここでは抽出温度の変化によるSrの抽出挙動の変化を調べた結果について述べる。試験の結果を表-2にまとめた。

表-2 温度をパラメーターとした試験の結果

温 度 [°C]	0.01 N			0.1 N			1 N		
	有機相 [mg/l]	水 相 [mg/l]	分配比	有機相 [mg/l]	水 相 [mg/l]	分配比	有機相 [mg/l]	水 相 [mg/l]	分配比
5	674	826	0.820	1170	328	3.57	1570	30.1	52.2
10	—	—	—	—	—	—	1510	44.5	33.9
15	498	993	0.500	921	562	1.64	1630	61.7	26.4
20	—	—	—	—	—	—	1660	81.0	20.5
25	294	1260	0.180	690	826	0.840	1520	114	13.3

表-2より、抽出条件の温度の上昇とともに、Srの分配比は減少していくことがわかる。たとえば硝酸濃度1 Nの場合、抽出時の温度5°CにおけるSrの分配比は52.2であるが、25°CではSrの分配比は約1/4の13.3に低下している。

ところで、平衡定数の温度変化を示すと同時に、反応の平衡定数と反応熱を結び付ける関係式として、次のvan't Hoffの式<sup>16)</sup>が知られている。

$$\frac{d \ln K_{ex}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4-1)$$

ここで、 $K_{ex}$ は抽出平衡定数、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度、 $\Delta H$ はエンタルピー変化(定圧反応熱)である。(4-1)式より次式を得る。

$$\log K_{ex} = -\frac{\Delta H}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4-2)$$

$K_{ex}$ に関して、DC18C6によるSrの抽出反応式は、



と表わされる<sup>4), 12)</sup>。したがって $K_{ex}$ は(4-4)式となる。

$$K_{ex} = \frac{[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DC18C6}]}{[\text{Sr}^{2+}][\text{NO}_3^-]^2[\text{DC18C6}]_{free}} \quad (4-4)$$

また、Srの分配比 $D_{Sr}$ は、全安定度定数 $\beta_n$ を用いて、次のように表わされる。

$$D_{Sr} = \frac{[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DC18C6}]}{[\text{Sr}^{2+}] \left( 1 + \sum_1^n \beta_n [\text{NO}_3^-]^n \right)} \quad (4-5)$$

(4-4)、(4-5)式より、抽出平衡定数は次式のように書き直すことができる。

$$K_{ex} = \frac{D_{Sr} \left( 1 + \sum_1^n \beta_n [\text{NO}_3^-]^n \right)}{[\text{NO}_3^-]^2 [\text{DC18C6}]_{free}} \quad (4-6)$$

いま、本試験の条件下で、抽出反応にかかわる化学種の活量係数が変化せず、 $\left( 1 + \sum_1^n \beta_n [\text{NO}_3^-]^n \right)$ の値が一定であると仮定すると、(4-6)式を用いて(4-2)式は近似的に(4-7)式で表わすことができる。

$$\log D_{Sr} = -\frac{\Delta H}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.} \quad (4-7)$$

(4-7)式を用いることにより、絶対温度の逆数を横軸に、Srの分配比を縦軸にとり、いわゆるアレニウスプロットすることで得る直線の傾きから、抽出反応の $\Delta H$ を求めることができる。図-4に、表-2の結果をアレニウスプロットしたグラフを示す。また、図-4に示した直線の傾きから求めた抽出反応の $\Delta H$ を表-3に示す。

表-3 DC18C6によるSrの抽出反応の $\Delta H$

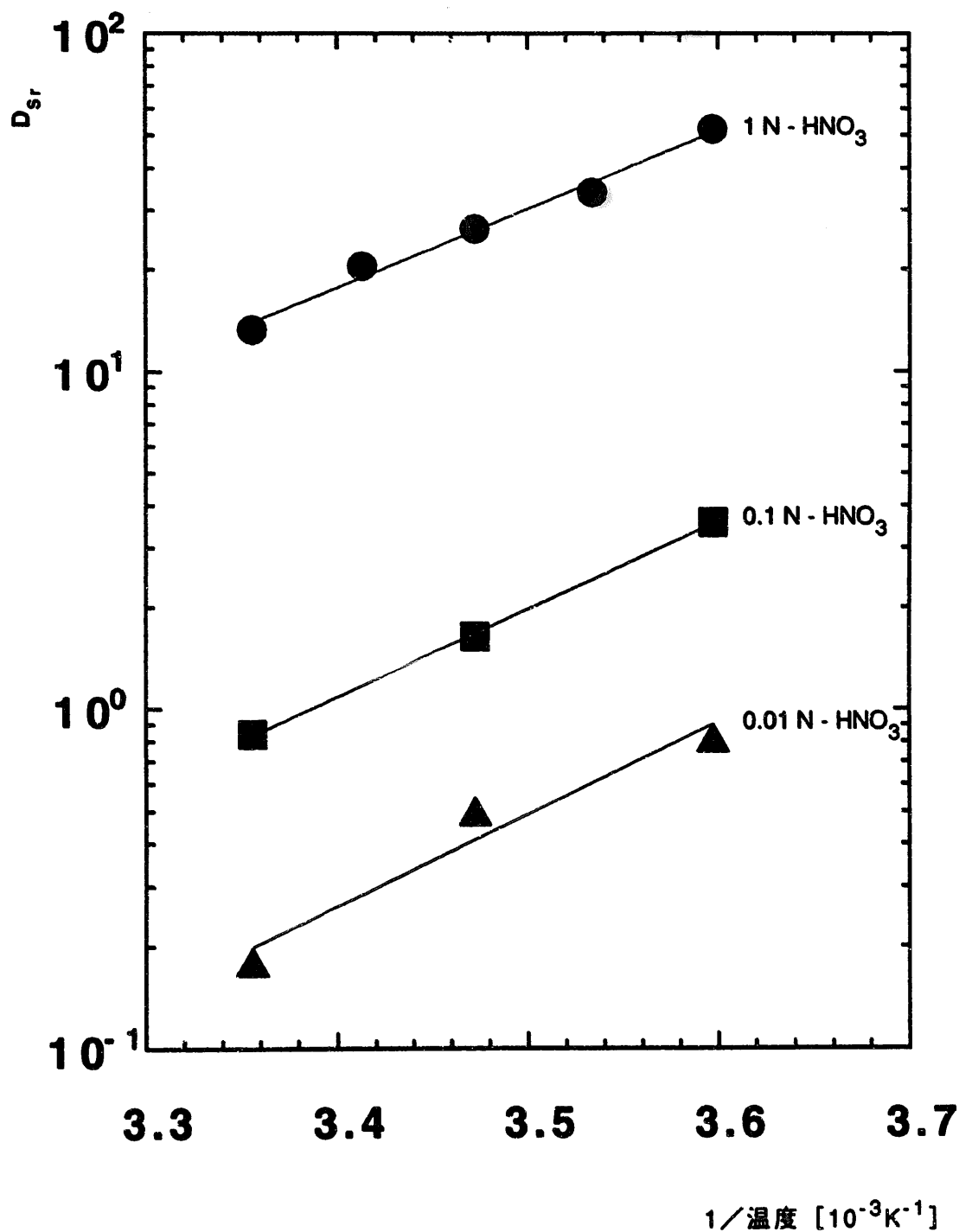
硝酸濃度 [N]	傾き	$\Delta H$ [kJ/mol]
1	5.36	-103
0.1	6.00	-115
0.01	6.25	-120

表-3より、本試験条件では、Srの抽出反応の $\Delta H$ は負の値をとることがわかる。したがってこの $\Delta H$ の符号から、本試験条件における抽出反応が発熱反応であることが認められた。このことは、反応温度は

低い方がより効果的に抽出できることを示している。また、 $\Delta H$ の絶対値が比較的大きいことから、この抽出錯体は比較的安定なものであると考えられる。

抽出におけるオーバーオールのエンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) は、(a)金属イオンの脱水和 ( $\Delta H_1$ )、(b)金属イオンの中性抽出性錯体の形成 ( $\Delta H_2$ ) 及び(c)中性錯体の有機相への溶解 ( $\Delta H_3$ ) を合わせたエンタルピー変化からなっている<sup>15), 16), 17)</sup>。一般に水和物を形成する際にはエネルギーを放出し安定化するので、水和反応と逆反応である  $\Delta H_1$  は吸熱反応である。また、中性錯体の有機相への溶解と関連する熱量変化は、DC18C6の双極子の配列を分裂させるために仕事が必要であるので、 $\Delta H_3$  は正 (吸熱) となる。したがって、本試験で得られたDC18C6によるSrの抽出におけるオーバーオールのエンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) は、主に  $\Delta H_2$  によるものであると見なすことができる。





試験条件

水相： $[Sr^{2+}]_{aq.} = 0.02 M$

有機相： $[DC18C6]_{org.} = 0.1M$  in  $CH_2Cl_2$

図-4 Srの分配比に対する温度依存性

## 4. 3 DC18C6-Sr錯体の核磁気共鳴スペクトルの測定 (錯体構造)

DC18C6は中性分子であり、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抽出される系と類似の機能を持っており<sup>8)</sup>、抽出反応式は次式のように表わされる。



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<sup>13)</sup>ので、 $Sr^{2+}$ 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。また、 $b$ については、スロープスタディにより $b=1$ となることは前報で述べた。したがってDC18C6によるSrの抽出反応式は、(4-3)式のようになるものと考えられる。この抽出反応式についてE. A. FILIPPOVらも、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、(4-3)式で表せると報告している<sup>12)</sup>。

本試験では、抽出錯体の構造についてNMRを用いた溶液系での分析を行い、DC18C6の配位数 $b$ についての補完データを採取することとした。

測定では、以下に示す条件で抽出を行ったのちの有機相を試料として用いた。測定はすべて室温で行った。

- ①0.25 M  $Sr(NO_3)_2$ -1 N  $HNO_3$ /0.5 M DC18C6- $CH_2Cl_2$
- ②0.10 M  $Sr(NO_3)_2$ -1 N  $HNO_3$ /0.5 M DC18C6- $CH_2Cl_2$
- ③0.05 M  $Sr(NO_3)_2$ -1 N  $HNO_3$ /0.5 M DC18C6- $CH_2Cl_2$
- ④0.5 M DC18C6- $CH_2Cl_2$  (抽出操作無し)
- ⑤1 N  $HNO_3$ /0.5 M DC18C6- $CH_2Cl_2$
- ⑥0.25 M  $Sr(NO_3)_2$ となるよう秤量したSr硝酸水和物固体/0.5 M DC18C6- $CH_2Cl_2$

これらの試料のうち、④はブランクデータとして、⑤はNMRスペクトルに与える水及び硝酸の影響確認として使用した。また⑥は、硝酸を含む系からの液-液抽出系で得た抽出錯体(すなわち①の試料)と硝酸を含まない固-液抽出系で得た抽出錯体の比較を行うためのものである。

図-5から図-10に、各NMRスペクトルの測定結果を示す。装荷溶媒の①(図-5)から③(図-7)とブランク溶媒の④(図-8)のスペクトルを比較すると、装荷溶媒のスペクトルに分裂が観測されている(たとえば、シクロ環炭素による $\delta=22.5$ 及び $27.5$ のピークが分裂している)。これは、DC18C6の炭素原子の電子密度が、 $Sr^{2+}$ の配位により変化が起こり、そのためフリーのDC18C6の炭素原子と $Sr^{2+}$ に配位したDC18C6の炭素原子との間で異なった状態となったために化学シフトを起こしたことに起因している。図-5から図-7のシクロ環炭素によるピークの拡大図を、図-11から図-13に示す。このよ

うな分裂が観測されるピークの面積比及び試料中のSrとDC18C6のモル濃度比から、 $\text{Sr}^{2+}$ に配位したDC18C6の配位数 $b$ を、以下の関係式より求めることができる。

$$b = \frac{[\text{DC18C6}]}{[\text{Sr}]} \cdot \frac{S_2}{(S_1 + S_2)} \quad (4-9)$$

ここで、 $S_1$ 及び $S_2$ はフリーのDC18C6の炭素原子及び $\text{Sr}^{2+}$ に配位したDC18C6の炭素原子より観測されたピーク的面積を表わしている。

(4-9)式を用いて求めた $b$ の値についてシクロ環炭素によるピークを基にまとめたものを表-4に示す。なお、試料①から③については、水相中の $\text{Sr}^{2+}$ のうち、95%が有機相に抽出されたものとしてモル比を計算した。また参考として、硝酸を含まない固-液抽出系で得た試料⑥(図-14;拡大図)から得たデータも併せて表-4に示した。

表-4  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの面積比から求めたDC18C6の配位数

試料	$\frac{[\text{DC18C6}]}{[\text{Sr}]}$	$\frac{S_2}{(S_1 + S_2)}$		$b = \frac{[\text{DC18C6}]}{[\text{Sr}]} \cdot \frac{S_2}{(S_1 + S_2)}$		b (平均値)
		$S_1 : \delta = 22.5$	$S_1 : \delta = 27.5$	$S_1 : \delta = 22.5$	$S_1 : \delta = 27.5$	
		①	2.1	0.34	0.43	
②	5.3	0.16	0.20	0.85	1.06	0.96
③	10.5	0.07	0.09	0.74	0.95	0.86
⑥	2.0	0.53	0.56	1.06	1.12	1.09
①~③の平均値				0.77	0.97	0.87

表-4より、Srに対して1分子のDC18C6が配位していることが確認できた。これは、前報でスローブ法により求めた $b$ を補完するものである。また、試料⑥で得た $b$ に比べ、試料①から③で得た $b$ はいずれも若干小さめの値であったことから、少ないながらも水あるいは硝酸による影響のある可能性が示唆された。

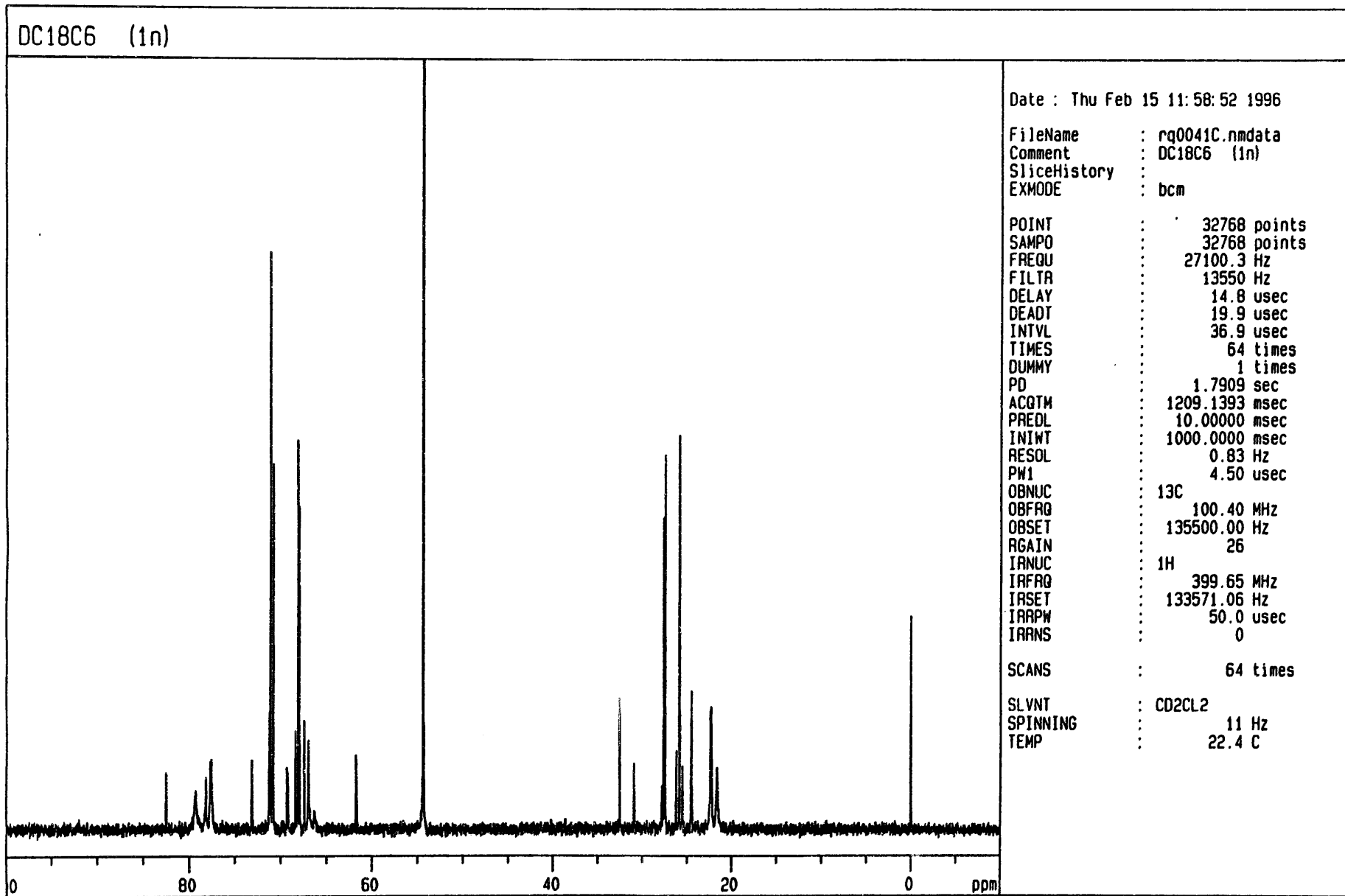
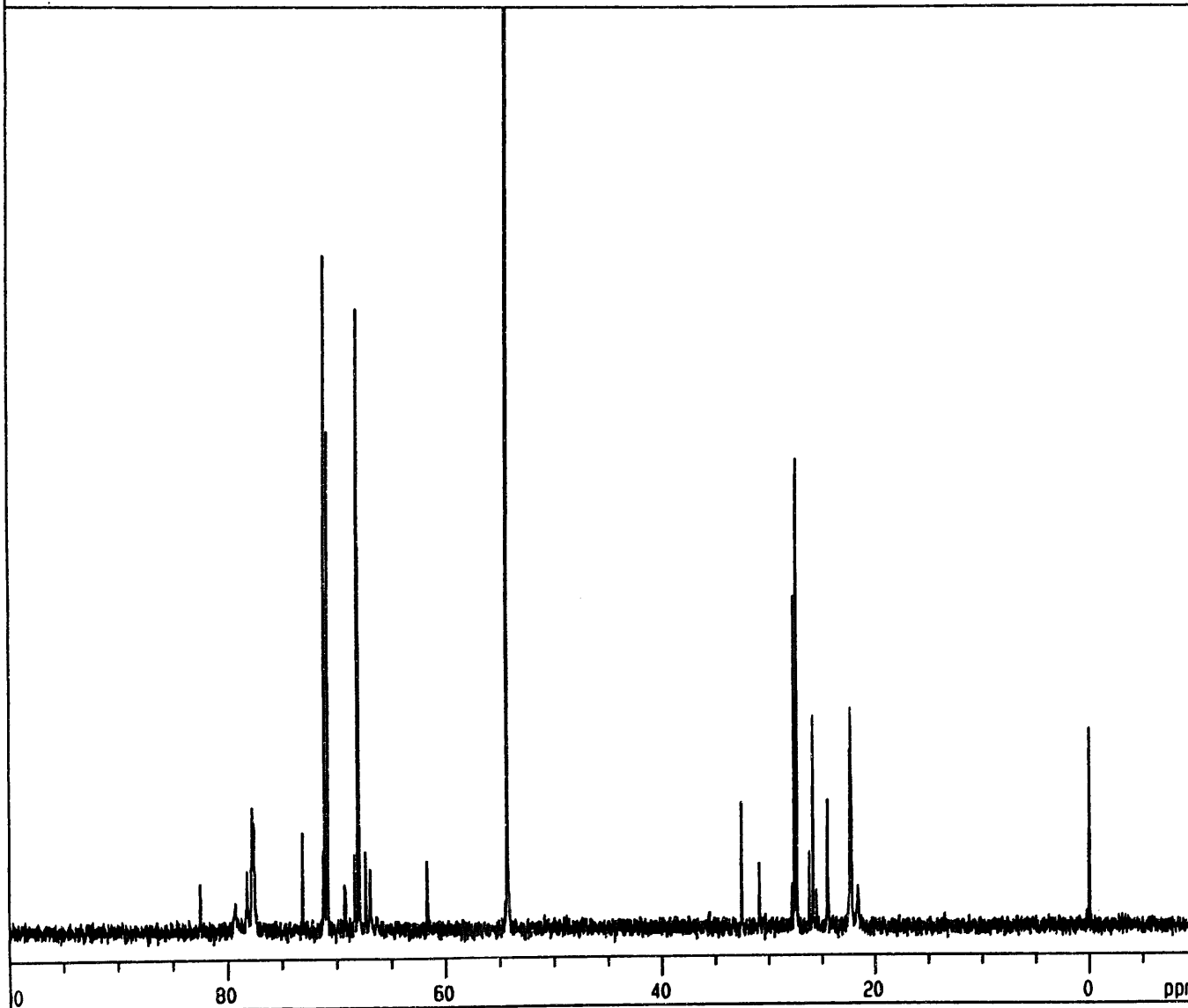


図-5 試料①のNMRスペクトル

DC18C6 (2n)



Date : Thu Feb 15 13:10:52 1996

FileName : rq0042C.nmdata  
 Comment : DC18C6 (2n)  
 SliceHistory :  
 EXMODE : bcm

POINT : 32768 points  
 SAMPO : 32768 points  
 FREQU : 27100.3 Hz  
 FILTR : 13550 Hz  
 DELAY : 14.8 usec  
 DEADT : 19.9 usec  
 INTVL : 36.9 usec  
 TIMES : 64 times  
 DUMMY : 1 times  
 PD : 1.7909 sec  
 ACQTM : 1209.1393 msec  
 PREOL : 10.0000 msec  
 ININT : 1000.0000 msec  
 RESOL : 0.83 Hz  
 PW1 : 4.50 usec  
 OBNUC : 13C  
 OBFREQ : 100.40 MHz  
 OBSET : 135500.00 Hz  
 RGAIN : 26  
 IRNUC : 1H  
 IRFREQ : 399.65 MHz  
 IRSET : 133571.06 Hz  
 IRRPW : 50.0 usec  
 IRRNS : 0  
 SCANS : 64 times  
 SLVNT : CD2CL2  
 SPINNING : 12 Hz  
 TEMP : 22.8 C

図-6 試料②のNMRスペクトル

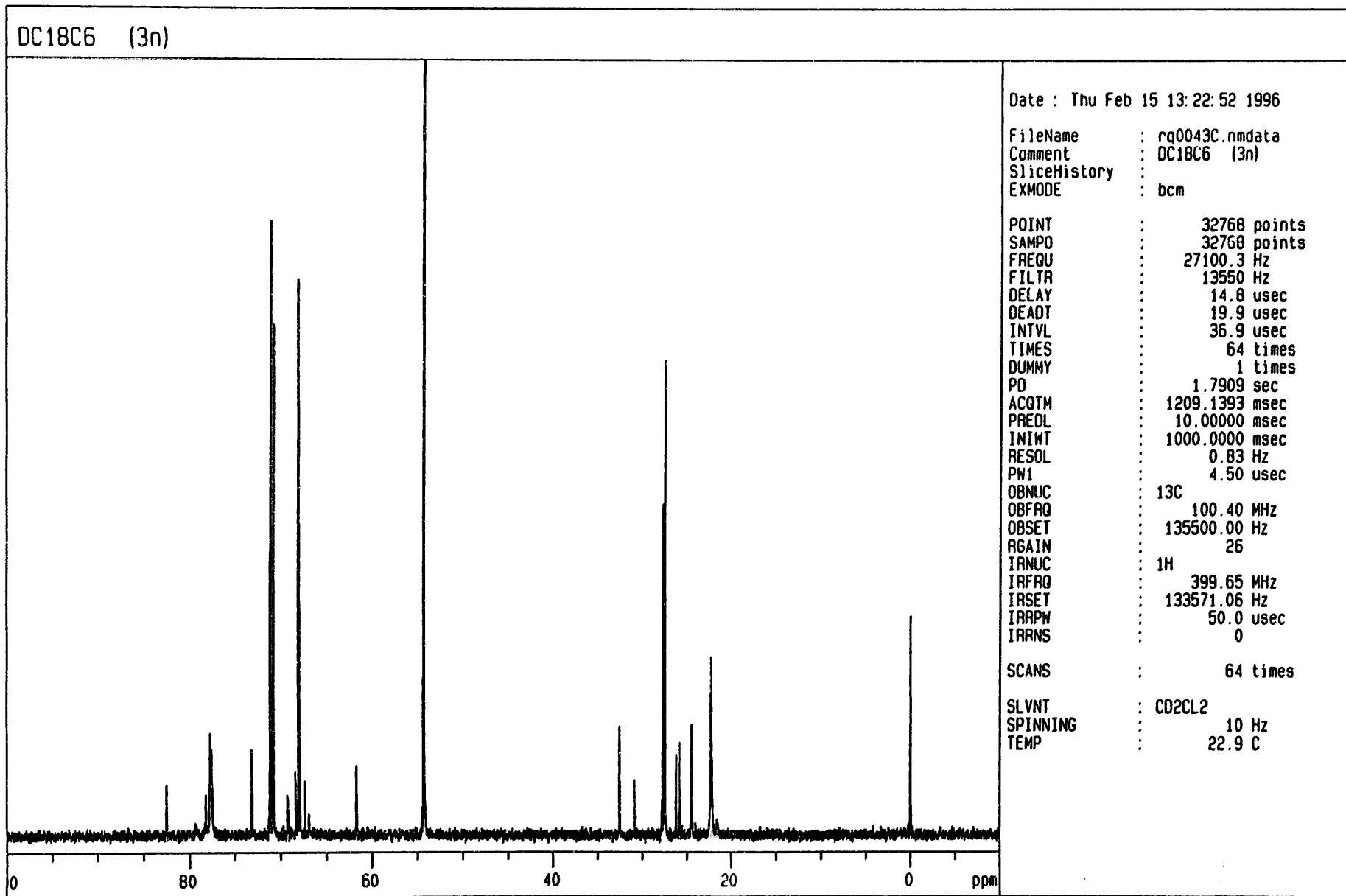


図-7 試料③のNMRスペクトル

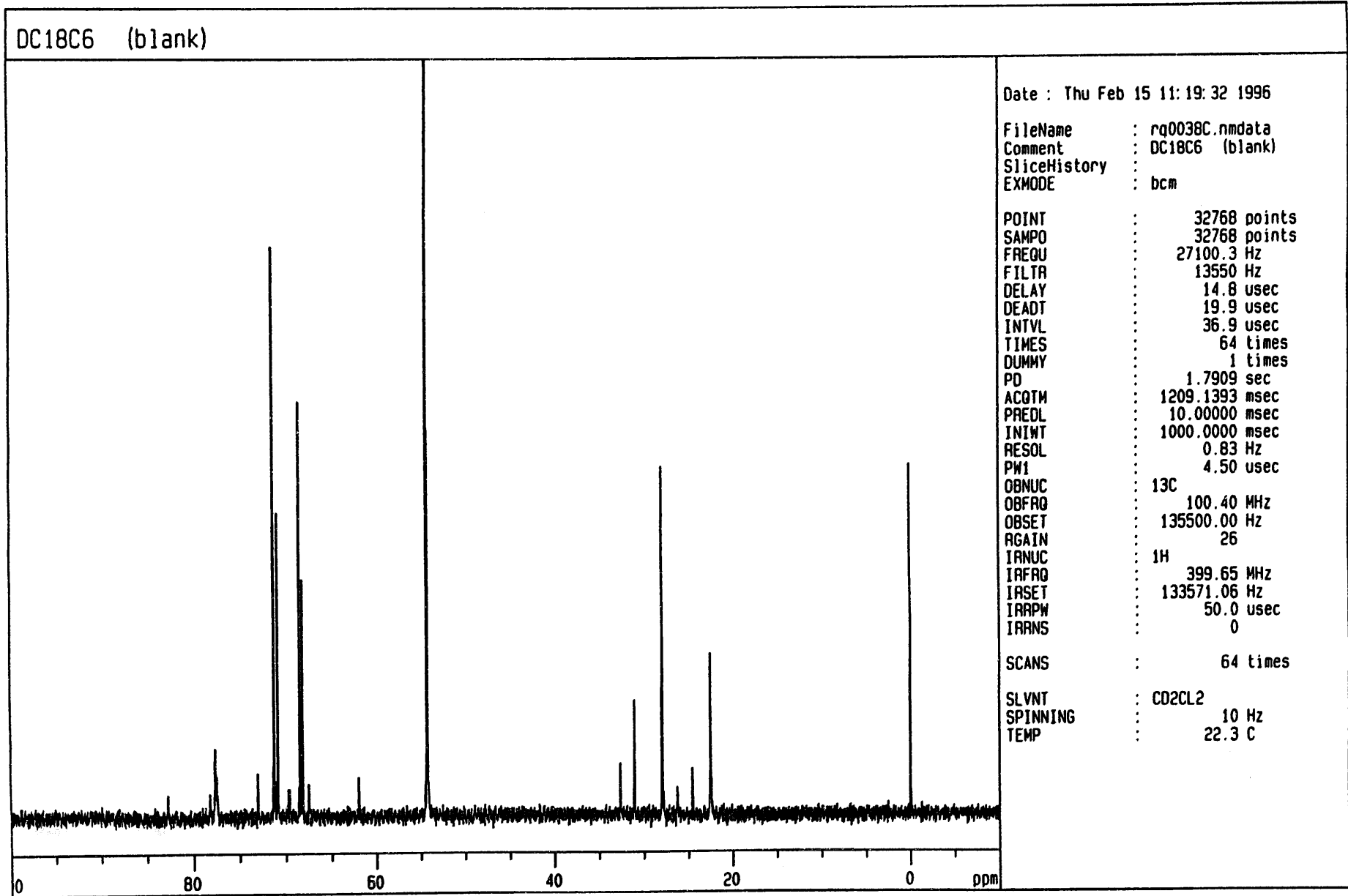


図-8 試料④のNMRスペクトル

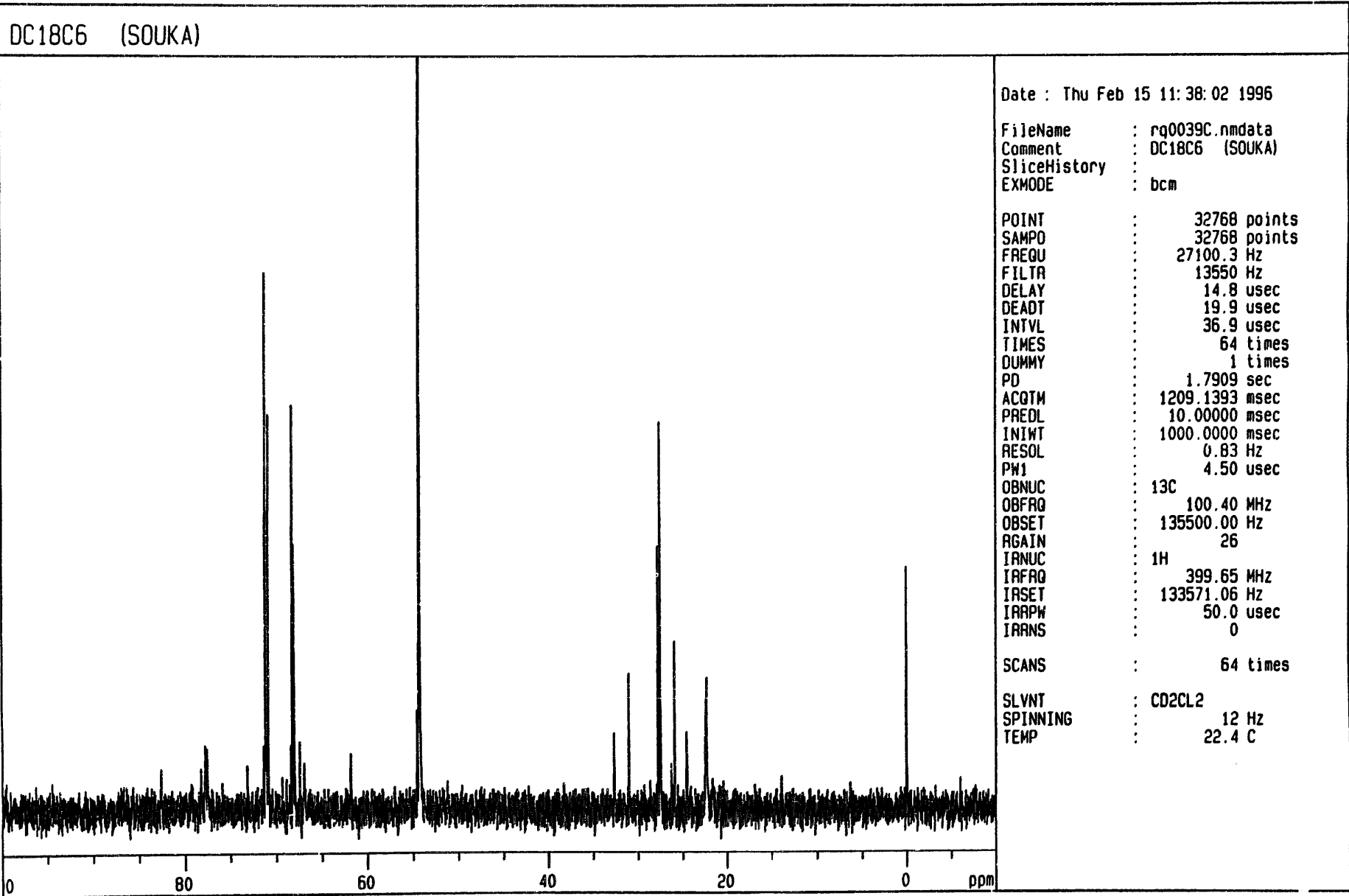


図-9 試料⑤のNMRスペクトル



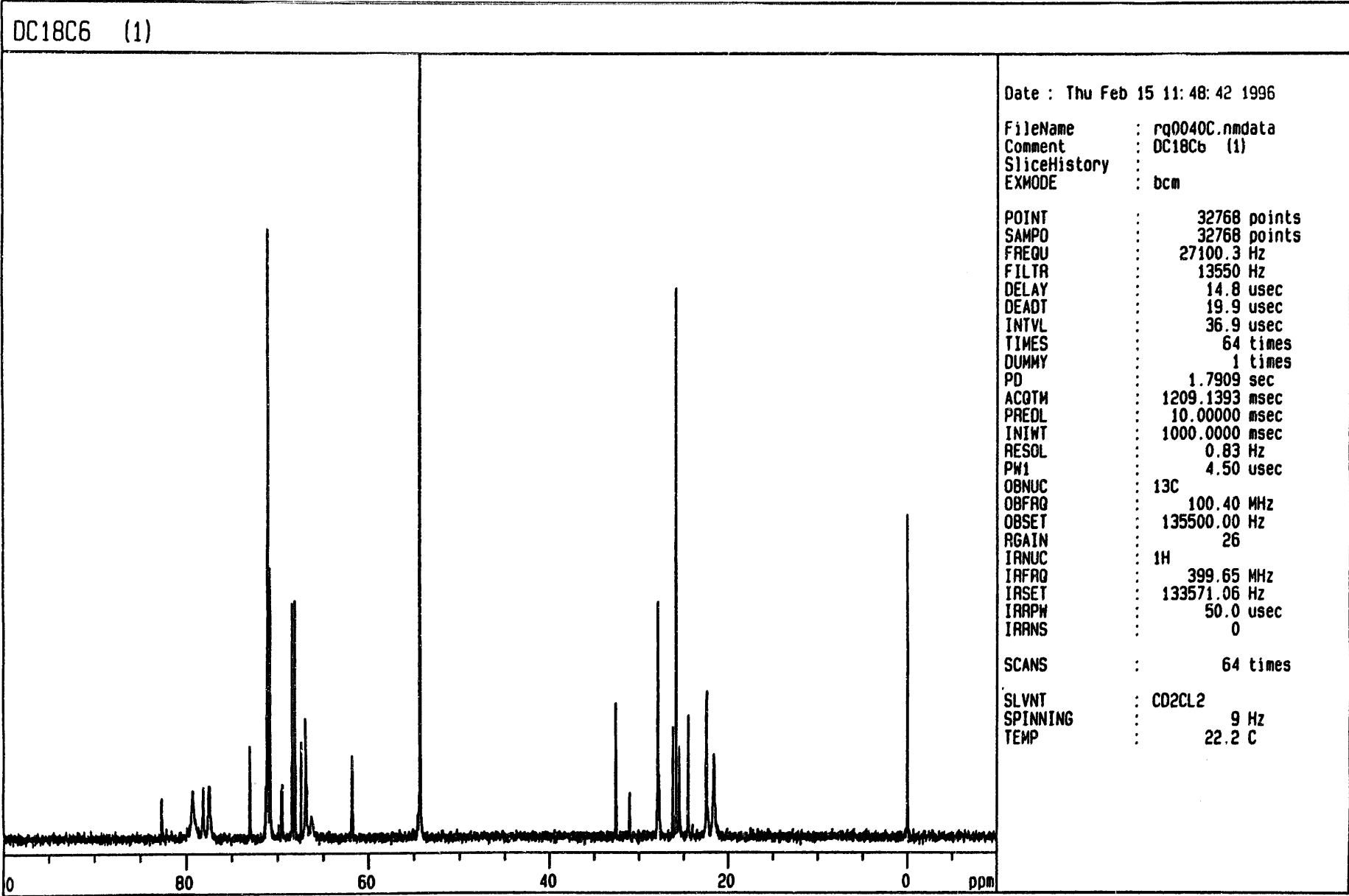


図-10 試料⑥のNMRスペクトル

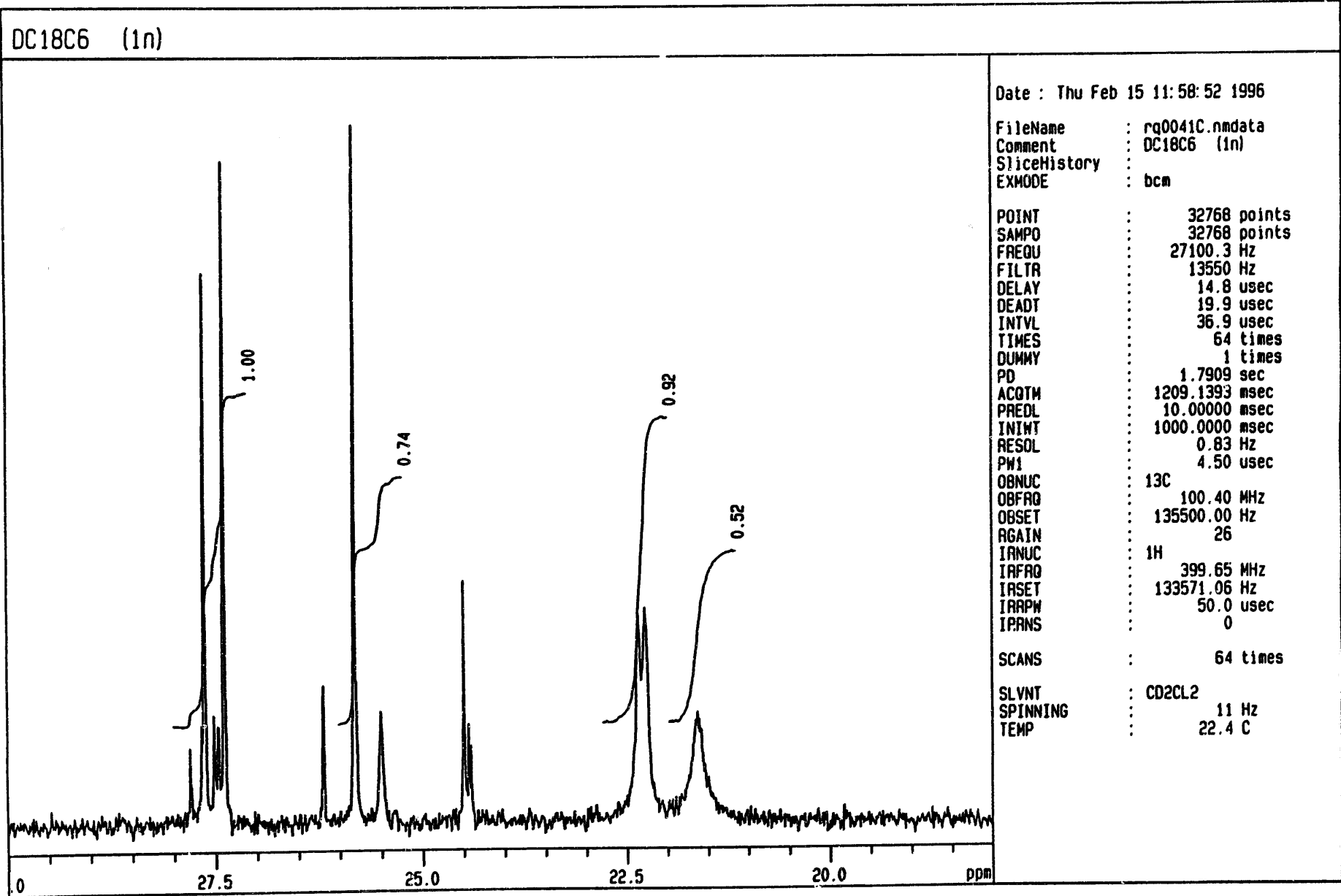


図-11 試料①のNMRスペクトル (拡大図)

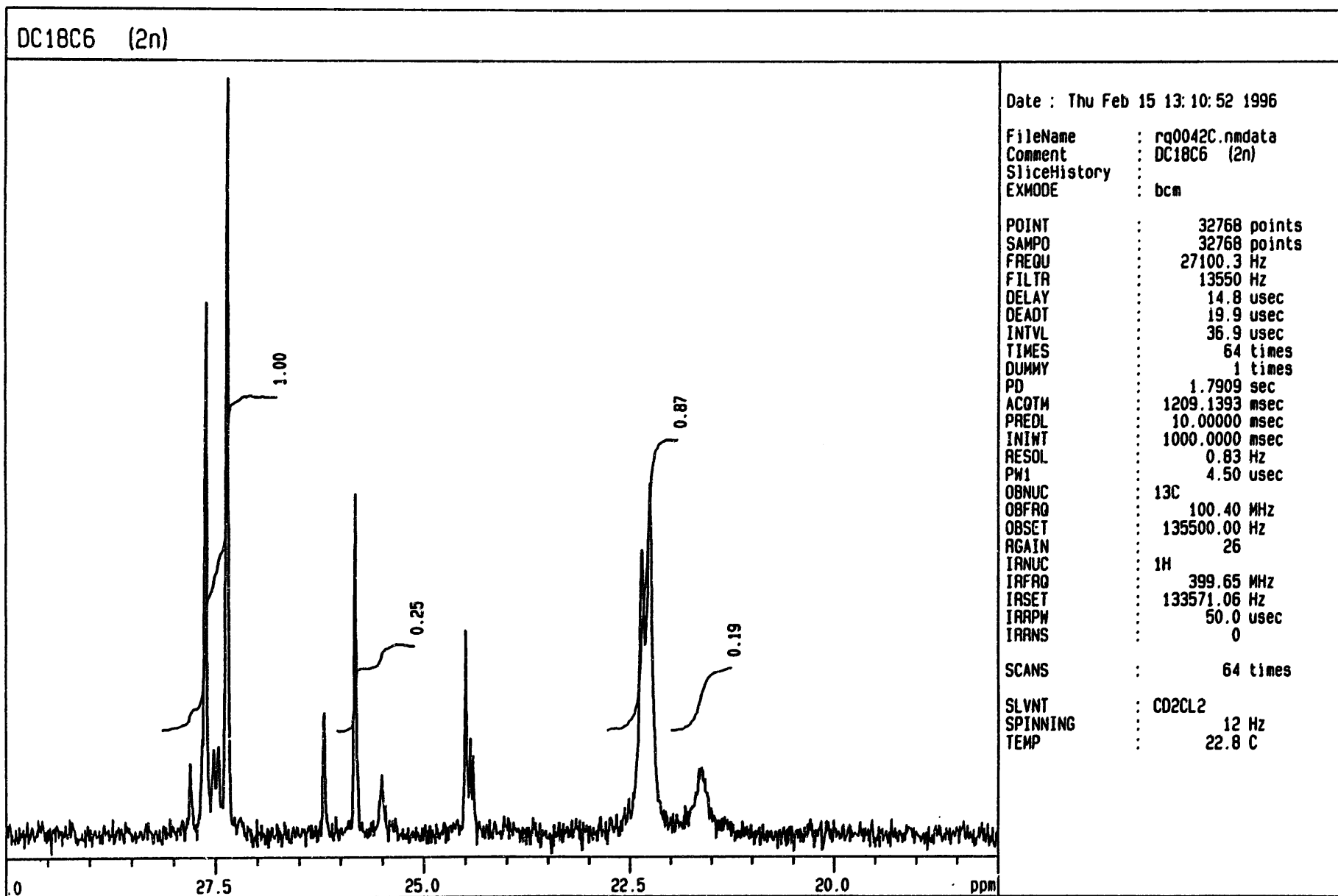
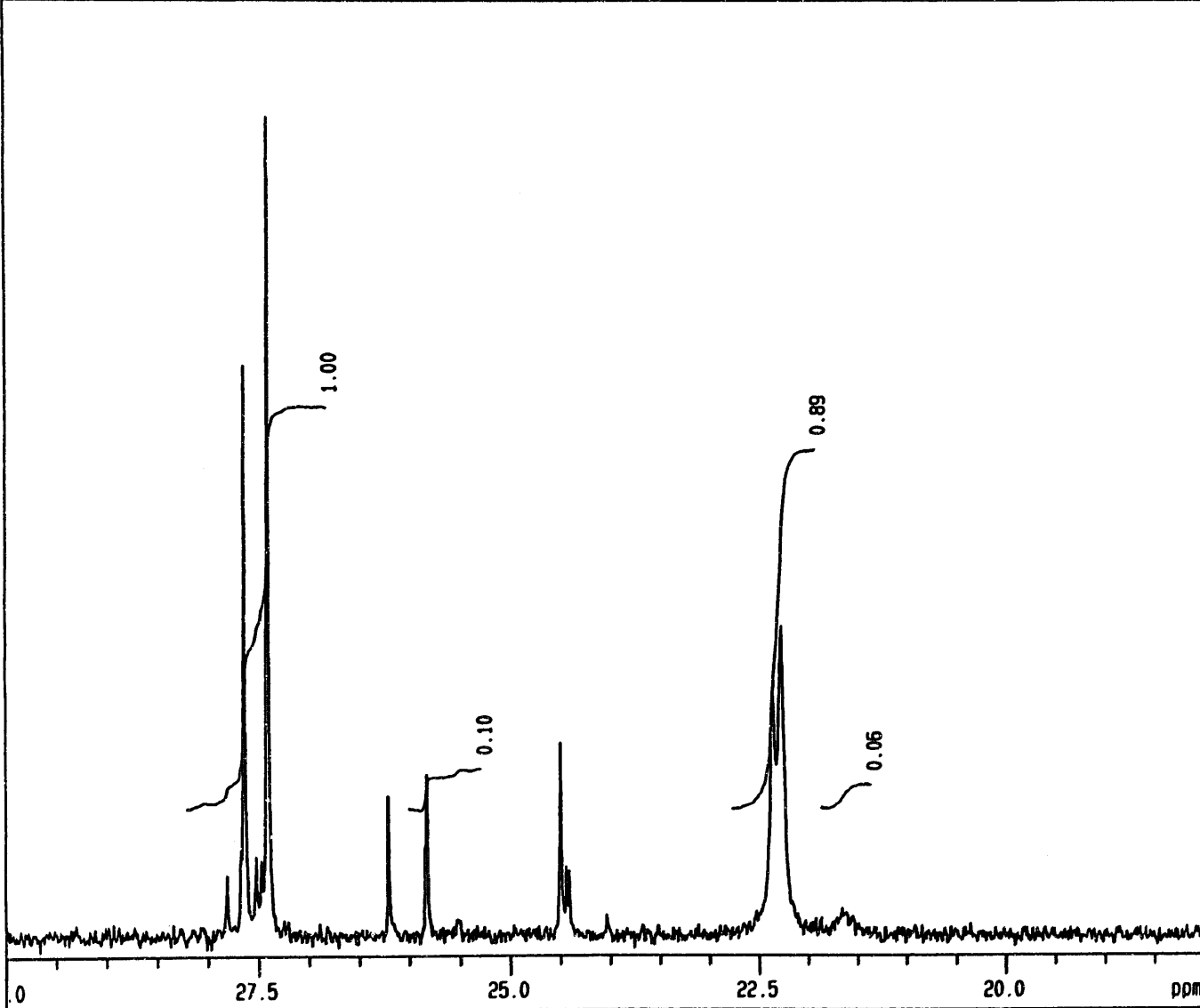


図-12 試料②のNMRスペクトル (拡大図)

DC18C6 (3n)



Date : Thu Feb 15 13:22:52 1996

FileName : rq0043C.nmdata  
 Comment : DC18C6 (3n)  
 SliceHistory :  
 EXMODE : bcm

POINT : 32768 points  
 SAMPO : 32768 points  
 FREQU : 27100.3 Hz  
 FILTR : 13550 Hz  
 DELAY : 14.8 usec  
 DEADT : 19.9 usec  
 INTVL : 36.9 usec  
 TIMES : 64 times  
 DUMMY : 1 times  
 PD : 1.7909 sec  
 ACQTM : 1209.1393 msec  
 PREDL : 10.0000 msec  
 INTWT : 1000.0000 msec  
 RESOL : 0.83 Hz  
 PW1 : 4.50 usec  
 OBNUC : 13C  
 OBFRO : 100.40 MHz  
 OBSET : 135500.00 Hz  
 RGAIN : 26  
 IRNUC : 1H  
 IRFRO : 399.65 MHz  
 IRSET : 133571.06 Hz  
 IRRPW : 50.0 usec  
 IRRNS : 0  
 SCANS : 64 times  
 SLVNT : CD2CL2  
 SPINNING : 10 Hz  
 TEMP : 22.9 C

図-13 試料③のNMRスペクトル (拡大図)

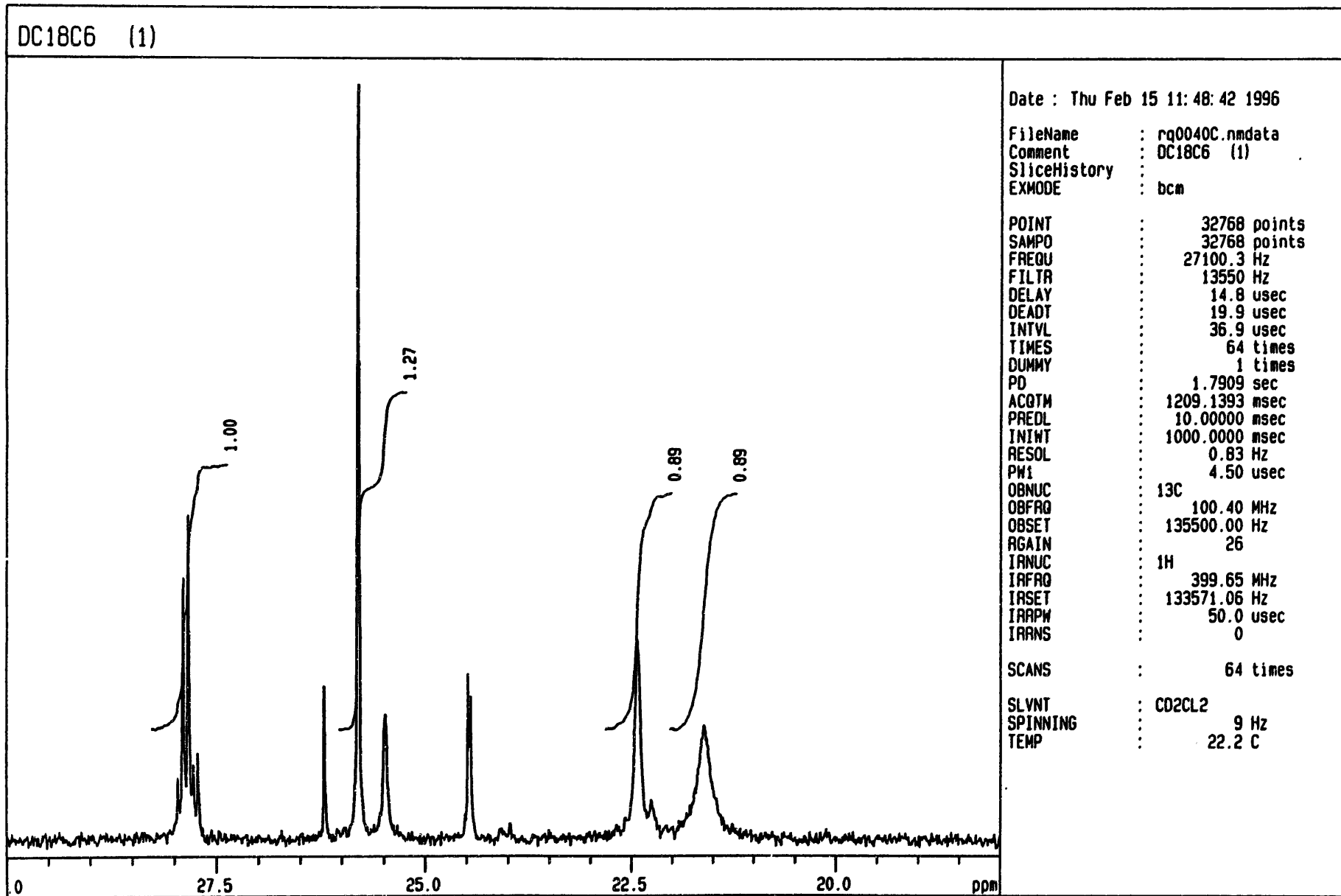


図-14 試料⑥のNMRスペクトル (拡大図)

#### 4. 4 クラウン化合物-硝酸系における分配基礎試験 (硝酸酸性系への適用性)

これまで、18C6及びその誘導体について、硝酸酸性系での抽出剤としての適用性を検討し、DC18C6はSrの抽出剤として優れた性能を有することを確認し、新抽出剤としての可能性を示してきた。

しかしながら同じヘテロ原子 (この場合酸素) 数を有するその他の誘導体 (ジベンゾ-18-クラウン-6 エーテル: DC18C6) は、Srの抽出性能を示さず、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、前報で得た結果からわかっている。

そこで、新たにヘテロ原子の数 (すなわち空孔サイズ) や種類の異なる (一部の炭素を窒素に置き換えた) 4種のクラウン化合物 (B15C5, C15C5, DA18C6, DBDA18C6) を入手し、1N硝酸酸性系における抽出性能を調べることにした。

本試験の結果を表-5にまとめた。これより、下線で示したとおり、C15C5-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を用いたときのAgの分配比が2.01であり、抽出性を示すことがわかった。また、Naについても若干抽出性を示し、その分配比は0.25であった。

前述したように、18C6誘導体ではヘテロ原子の種類 (この場合酸素) 及び数とも同じクラウン化合物でも、官能基により抽出性能が異なった。本試験においても、C15C5がAgに対して抽出能を示したのに対し、B15C5の場合はAgの分配比が0.05と低く、抽出能を示さなかった。このことから本試験においても、ヘテロ原子が同じでも、官能基により抽出性能が異なることがわかった。また、18C6誘導体及び15C5誘導体とも、シクロ環を修飾したもののほうが、ベンゼン環を修飾したものに比べて抽出性に優れることがわかった。

Niについては、いずれの抽出剤も抽出性能を示さないことがわかった。

表-5 分配基礎試験結果

抽出剤	希釈剤	Na			Sr			Ag			Nd		
		有機相 [μg/l]	水相 [μg/l]	分配比	有機相 [μg/l]	水相 [μg/l]	分配比	有機相 [μg/l]	水相 [μg/l]	分配比	有機相 [μg/l]	水相 [μg/l]	分配比
B15C5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2	108	0.02	<0.06	425	—	22.1	475	0.05	<0.2	710	—
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23.3	92.0	0.25	0.67	417	0.00	160	79.6	<u>2.01</u>	<3	715	—
C15C5	n-ドテカ	1.6	113	0.01	<0.07	419	—	<3	493	—	<3	680	—
	30% TBP	4.3	119	0.04	2.18	408	0.01	5	490	0.01	18	655	0.03
DA18C6	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	—	—	—	<0.04	414	—	<2	515	—	<2	720	—
DBDA18C6	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2	104	0.02	<0.06	405	—	9.3	417	0.02	<0.2	674	—

硝酸濃度：1 N

#### 4. 5 クラウン化合物の協同効果の確認

2種類の試薬を混合して用いると、それぞれ単独で用いた時に比べてずっと高い効率を得られる現象（協同効果）を利用した溶媒抽出（協同抽出）として、TBP及びTTAの混合抽出剤によるウランの抽出が知られている<sup>14)</sup>。本試験では、DC18C6及びC15C5、D $\beta$ DA18C6を用いて、クラウン化合物の協同効果の有無を調査した。

本試験の結果を表-6に示す。試験結果をみると、単独で使用した場合と混合して使用した場合で顕著な変化は認められない。たとえば、C15C5-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>及びDC18C6-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の場合、Agの分配比は2.01及び1.38であり、これらを混合したC15C5-DC18C6-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の場合、Agの分配比は各単独での分配比の和(3.39)とほぼ等しい値(3.47)であった。

以上の結果から、本試験で用いた抽出剤の組み合わせでは、有意な協同効果は認められないことがわかった。また、希釈剤としてn-ドデカンや30% TBPを用いた場合では、いずれの抽出剤もNa, Sr, Ag, Ndに対して抽出性を示さなかった。



表-6 協同効果確認試験結果

抽出剤	希釈剤	Na			Sr			Ag			Nd		
		有機相 [μg/l]	水相 [μg/l]	分配比	有機相 [μg/l]	水相 [μg/l]	分配比	有機相 [μg/l]	水相 [μg/l]	分配比	有機相 [μg/l]	水相 [μg/l]	分配比
C15C5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23.3	92.0	0.25	0.67	417	0.00	160	79.6	2.01	<3	715	—
DC18C6	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3	108	0.03	373	17.0	21.9	263	190	1.38	<0.2	677	—
DBDA18C6	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2	104	0.02	<0.06	405	—	9.3	417	0.02	<0.2	674	—
C15C5+DC18C6	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24.3	95.2	0.26	423	13.1	23.6	213	61.4	3.47	<3	707	—
C15C5+DADC18C6	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5.7	104	0.05	416	17.3	24.1	204	137	1.49	<3	676	—
C15C5	n-ドテカン	1.6	113	0.01	<0.07	419	—	<3	493	—	<3	680	—
C15C5+DC18C6	n-ドテカン	1.9	110	0.02	<0.07	401	—	<3	475	—	<3	634	—
C15C5	30% TBP	4.3	119	0.04	2.18	408	0.01	5	490	0.01	18	655	0.03
C15C5+DC18C6	30% TBP	4.1	112	0.04	4.29	405	0.01	8	475	0.02	16	643	0.02

硝酸濃度：1 N

## 5. まとめ

本試験では、DC18C6による硝酸酸性系での抽出についてより詳細な検討を加えるため、Srの抽出及び逆抽出時間の測定ならびにSrの分配に対する温度依存性の評価を行った。また、DC18C6-Sr錯体構造について補完するため、NMRスペクトルの測定を行った。さらに、新たに入手した数種のクラウン化合物について、硝酸酸性系での抽出剤としての可能性を調べた。

以下に、本試験結果をまとめて示す。

- (1) DC18C6-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-硝酸系におけるSrの抽出及び逆抽出時間について、振とう時間をパラメーターとした試験を実施した結果、抽出、逆抽出とも速やかに行われることがわかった。
- (2) DC18C6-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-硝酸系におけるSrの抽出について、温度をパラメーターとした試験を実施した結果、この抽出反応は反応全体としては発熱反応であり、温度が低い方が抽出に有利であることがわかった。
- (3) DC18C6-Sr錯体のNMRスペクトルを測定し、1つのSrに対して一分子のDC18C6が配位していることを確認し、前報で求めたスローブ法による錯体構造に関する結果を補完することができた。
- (4) 新たに入手したクラウン化合物を用いた分配基礎試験を実施した結果、C15C6がAgに対して抽出能を示すことがわかった。
- (5) 種々のクラウン化合物を混合して分配基礎試験を行ったが、今回用いた抽出剤の組み合わせでは、有意な協同効果は認められなかった。

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DC18C6によるSrの抽出機構について、さらに詳細な評価を行うことができ、硝酸酸性系で使用する抽出剤として優れた性質を有することを明かした。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した前報の結果をさらに進めたものであると評価できる。

また、今回新たに調査したクラウン化合物のうち、C15C5によりAgを硝酸溶液系から抽出できることがわかり、新抽出剤としての可能性がさらに広がった。

今後の展開として、DC18C6についてはU、Puの抽出に関する報告もあることから、U(IV)、(VI)あるいはTh(IV)などのアクチニド元素を用いた試験を予定している。また、前回に引き続き今回の試験でも、主として有機希釈剤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、Horwitzら<sup>10)</sup>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試験に展開していく。抽出錯体の構造について、NMRを分析手法とした評価を展開していきたくので、抽出機構についても、同分析法を活用した新抽出剤開発法の検討を広めていきたい。

## 6. 謝 辞

本報告書の作成にあたり、事業団の非常勤嘱託を引受ていただいている三宅千枝先生から暖かい励ましをいただき、またとりわけ熱力学的な評価に関してご指導をいただきました。この場をかりて厚くお礼申し上げます。

7. 参考文献

- 1). 例えば, M. Benedict, et al. : 『Nuclear Chemical Engineering Second Edition』 (MaGraw-Hill International Book Company)
- 2). 山名元ら : 『エネルギーレビュー』 : 1996.4
- 3). 小沢正基 : “再処理分離技術の高度化—アクチニド分離の進展—” : PNC TN8410 95-320 : 1995. 11
- 4). 野村和則ら : “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書—” : PNC ZN8410 95-286 : 1995. 11
- 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 (Ⅲ)” : PNC ZJR634 94-001 : 1994. 3
- 7). 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)
- 8). 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)
- 9). 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
- 10). 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
- 11). “核種分離のための大環状化合物の開発” 研究成果報告会において : 1995.5
- 12). 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

- 13). J. Rydberg, et al. : "Principles and Practices of Solvent Extraction" (Marcel Dekker, Inc.)
  
- 14). 『化学大辞典』 (東京化学同人) : 1989
  
- 15). 三宅千枝 : "CMPOによる抽出プロセスにおける錯化挙動メカニズムに関する基礎化学的研究" :  
PNC ZJ1605 92-005 : 1992. 3
  
- 16). S. V. Bagawde, et al. : "The Effect of Temperature on the Extraction of Uranium(VI) from Nitric Acid by  
Tri-n-Butyl-Phosphate" : J. inorg. nucl. Chem. : vol. 40 : p. 1913-1918 : 1978
  
- 17). S. K. Patil, et al. : "Some Studies on the TBP Extraction of Actinides" : J. inorg. nucl. Chem. : vol. 35 :  
p. 2537-2545 : 1973
  
- 18). 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