

# NMRによるTRUEXプロセスにおける 抽出錯体に関する解析評価

1998年3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。

〒319-1194 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

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :  
Technology Management Section Tokai Works Power Reactor and  
Nuclear Fuel Development Corporation Tokai 4-33, Muramatsu,  
Tokai - mura, Naka - gun, Ibaraki - ken 319 - 1194, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development  
Corporation) 1998

## NMRによるTRUEXプロセスにおける抽出錯体に関する解析評価

佐野雄一\*、狩野純一\*\*、小山智造\*、田中康正\*

### 要旨

TRUEXプロセスにおける硝酸及びランタニド(Ln)イオンの抽出に関して、種々の基礎データを得るために、抽出操作後のTRUEX溶媒を対象とした核磁気共鳴(NMR)測定を実施した。得られた結果をまとめると以下のようになる。

- (1) TRUEX溶媒による硝酸の抽出反応において、水相中の硝酸濃度により、硝酸に対するCMPOの配位形態が変化することを確認した。
- (2) 硝酸抽出後のTRUEX溶媒より、温度の低下に伴い生成する、硝酸、CMPO及びTBP濃度の高い相(第三相)と低い相(軽有機相)について、錯形成反応に寄与する配位子(CMPO, TBP)のfreeの配位子に対する割合は、軽有機相中に比べ第三相中のほうが大きいことを確認した。
- (3) TRUEX溶媒によるLnイオンの抽出反応において、Lnイオンへの直接的な配位はCMPOのみであり、TBPは第一配位圏外におけるLnイオンとの間接的な相互作用のみしか持たないものと考えられる。
- (4) 硝酸(水)の抽出に伴い、Lnイオンへの配位に対するCMPOのcarbonyl基の寄与割合が増加することが示唆された。
- (5) Lnイオンの変化(軽希土(Ce)ー重希土(Dy))及び相分離(第三相生成)に伴う、CMPOのLnイオンに対する配位様式に変化は見られなかった(すべての系において2座配位と考えられる)。
- (6) 抽出錯体中のCMPO交換反応に関する検討より、以下のことが確認された。
  - ・抽出されるLnイオンの原子番号の増加に伴い、各種パラメータの変化(交換反応速度定数、活性化エンタルピー及び活性化エントロピーの減少)が、観測された。この変化は第一配位圏外におけるTBPの影響の増大によるものと考えられる
  - ・相分離(第三相生成)に伴う各種パラメータの変化(第三相中における交換反応速度定数の減少等)が観測された。

\* 再処理技術開発部 アクチニドプロセス・分析開発室

\*\* 検査開発(株)

**Study of Extracted Complexes in TRUEX Process  
by Nuclear Magnetic Resonance**

Yuichi Sano\*, Jun-ichi Karino\*\*,  
Tomozo Koyama\* and Yasumasa Tanaka\*

**ABSTRACT**

The coordination properties of extracted  $\text{HNO}_3$  and lanthanide (Ln) complexes in TRUEX process were studied by NMR (nuclear magnetic resonance) measurements. The main results are shown as follows;

- (1) In the  $\text{HNO}_3$  extraction with TRUEX solvent, coordination manner of CMPO to  $\text{HNO}_3$  changes with the  $\text{HNO}_3$  concentration in the aqueous phase.
- (2) The mole ratio of coordinated ligands (TBP and CMPO) to free ligands in the heavy organic phase (third phase), which was generated from the TRUEX solvents after extracting  $\text{HNO}_3$ , is larger than that in the light organic phase.
- (3) In the Ln extraction with TRUEX solvents, only CMPO coordinates to the lanthanide ion, and TBP doesn't exist within the first coordination sphere.
- (4) The contribution of CMPO carbonyl to the Ln extraction will become larger with the extraction of  $\text{HNO}_3$ .
- (5) The CMPO coordinates to Ln in the bidentate manner, which is independent of Ln elements and the phase separation.
- (6) About the CMPO exchange reaction in the extracted Ln complexes, the following results were obtained;
  - The activation parameters (exchange rate constants, activation enthalpy and activation entropy) decrease with the increase of atomic number of extracted Ln, which may be caused by the interaction with TBP in the outer sphere.
  - The exchange rate constants in the heavy organic phase are larger than that in the light organic phase.

---

\* Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Tokai, Ibaraki,  
319-11, Japan

\*\* Inspection Development Company Ltd., Tokai, Ibaraki, 319-11, Japan

## 目 次

1.はじめに	1
2.硝酸の抽出機構に関する検討	3
2.1 目的	3
2.2 試験	3
2.2.1 試薬	3
2.2.2 試料調製	3
2.2.3 NMR 測定	4
2.3 結果及び考察	4
2.3.1 水相中の硝酸濃度による影響	4
2.3.2 温度による影響	7
3. Ln 金属の抽出機構に関する検討	10
3.1 目的	10
3.2 試験	10
3.2.1 試薬	10
3.2.2 試料調製	11
3.2.3 NMR 測定	11
3.3 結果及び考察	11
3.3.1 抽出錯体の構造及びLn元素の違い(軽希土-重希土間)による錯体構造の変化	11
3.3.2 第三相の生成に伴う錯体構造の変化	15
3.3.3 TRUEXプロセスにおける抽出Ln錯体の配位子(CMPO)交換反応について	15
3.3.3.1 Ln元素の違いによる配位子交換反応における熱力学的パラメータの変化	15
3.3.3.2 第三相の生成に伴う配位子交換反応における熱力学的パラメータの変化	18
4.まとめ	20
参考文献	22

表リスト

表 2.1 硝酸抽出後の各相における HNO <sub>3</sub> , CMPO 及び TBP 濃度と Ln に対するモル濃度	23
表 3.1 TRUEX 溶媒中における抽出 Ln 錯体中の観測核の緩和時間及び Ln <sup>3+</sup> イオンとの距離	23
表 3.2 TRUEX 溶媒中における CMPO 交換反応の 各種パラメータ	23
表 3.3 Ln 抽出後の各相における Ln, CMPO 及び TBP 濃度と Ln に対するモル濃度比	24

## 図リスト

図 2.1 TBP 及び CMPO の分子構造	25
図 2.2 硝酸抽出後の TRUEX 溶媒中における $^1\text{H}$ -NMR スペクトルの水相硝酸濃度依存性	26
図 2.3 TRUEX 溶媒 (0.2M CMPO - 1.0M TBP - n-dodecane) より観測された $^{13}\text{C}$ -, $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトル (測定温度 15°C)	27
図 2.4 硝酸抽出後の TRUEX 溶媒中における TBP の phosphoryl 基に帰属される $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトルの水相硝酸濃度依存性 (測定温度 15°C)	28
図 2.5 硝酸抽出後の TRUEX 溶媒中における CMPO の phosphoryl 基に帰属される $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトルの水相硝酸濃度依存性 (測定温度 15°C)	29
図 2.6 硝酸抽出後の TRUEX 溶媒中における CMPO の carbonyl 基に帰属される $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの水相硝酸濃度依存性 (測定温度 15°C)	30
図 2.7 水相中硝酸濃度の変化に対する $^{13}\text{C}$ -, $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトル (phosphoryl 基及び carbonyl 基に帰属されるピーク) のケミカルシフトの依存性	31
図 2.8 予想される $\text{HNO}_3$ -CMPO 抽出錯体の構造	32
図 2.9 4N 硝酸抽出後の TRUEX 溶媒中における TBP 及び CMPO の phosphoryl 基に帰属される $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトルの温度依存性	33
図 2.10 4N 硝酸抽出後の TRUEX 溶媒中における CMPO の carbonyl 基に帰属される $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの温度依存性	34
図 2.11 6N 硝酸と攪拌後、冷却により生成した軽有機相及び第三相より観測された $^1\text{H}$ -NMR スペクトル	35
図 2.12 6N 硝酸と攪拌後、冷却により生成した軽有機相及び第三相より観測された $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトル	36
図 2.13 6N 硝酸と攪拌後、冷却により生成した軽有機相及び第三相より観測された $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル	37
図 2.14 (1)~(3) 軽有機相及び第三相中における錯形成反応の平衡定数が各相での錯形成反応に寄与する TBP の割合に及ぼす影響 (水相硝酸濃度約 6N)	38~40
(4), (5) 軽有機相及び第三相中における錯形成反応の平衡定数が各相での錯形成反応に寄与する CMPO の割合に及ぼす影響 (水相硝酸濃度約 6N)	41, 42
(6) 軽有機相及び第三相中における錯形成反応の平衡定数が	

各相での錯形成反応に寄与する TBP の割合に及ぼす影響 (水相硝酸濃度約 6N)	43
(7) 軽有機相及び第三相中における錯形成反応の平衡定数が 各相での錯形成反応に寄与する CMPO の割合に及ぼす影響 (水相硝酸濃度約 6N)	44
図 3.1 試料 0.04M Ce / 1.4M TBP (有機相) より観測された $^{13}\text{C}$ -及び $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトル	45
図 3.2 (1) Ce 濃度の変化に対する $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトル (TBP の phosphory 基に帰属されるピーク) のケミカルシフトの依存性	46
図 3.2 (2) Ce 濃度の変化に対する $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトル (CMPO の phosphory 基に帰属されるピーク) のケミカルシフトの依存性	47
図 3.2 (3) Ce 濃度の変化に対する $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル (CMPO の carbonyl 基に帰属されるピーク) のケミカルシフトの依存性	48
図 3.3 (1) CMPO の phosphoryl 基中の P 核の $T_2$ (観測された先幅の逆数) (測定試料 : 0.03M Ce / 2.0M TBP (有機相) )	49
図 3.3 (2) CMPO の phosphoryl 基中の P 核の $T_2$ (観測された先幅の逆数) (測定試料 : 0.03M Nd / 2.0M TBP (有機相) )	50
図 3.3 (3) CMPO の phosphoryl 基中の P 核の $T_2$ (観測された先幅の逆数) (測定試料 : 0.03M Dy / 2.0M TBP (有機相) )	51
図 3.3 (4) CMPO の phosphoryl 基中の P 核の $T_2$ (観測された先幅の逆数) (測定試料 : 0.03M Tm / 2.0M TBP (有機相) )	52
図 3.4 (1) CMPO の phosphoryl 基中の P 核の $T_{2p}$ 及び非線形最小自乗法による fitting の結果 (測定試料 : 0.03M Ce / 2.0M TBP (有機相) )	53
図 3.4 (2) CMPO の phosphoryl 基中の P 核の $T_{2p}$ 及び非線形最小自乗法による fitting の結果 (測定試料 : 0.03M Nd / 2.0M TBP (有機相) )	54
図 3.4 (3) CMPO の phosphoryl 基中の P 核の $T_{2p}$ 及び非線形最小自乗法による fitting の結果 (測定試料 : 0.03M Dy / 2.0M TBP (有機相) )	55
図 3.4 (4) CMPO の phosphoryl 基中の P 核の $T_{2p}$ 及び非線形最小自乗法による fitting の結果 (測定試料 : 0.03M Tm / 2.0M TBP (有機相) )	56
図 3.5 (1) CMPO の phosphoryl 基中の P 核の $T_{2p}$ 及び非線形最小自乗法による fitting の結果	

(測定試料 : 0.03M Ce / 1.0M TBP (軽有機相) 及び (第三相)

57

図 3.5 (2) CMPO の phosphoryl 基中の P 核の  $T_{2p}$  及び非線形最小自乗法による fitting の結果

(測定試料 : 0.03M Dy / 1.0M TBP (軽有機相) 及び (第三相)

58

## 1. はじめに

TRUEX プロセスでは、硝酸溶液中の 3 値のアクチニド（以下、An とする）元素に対して比較的良い抽出挙動を示す CMPO (octyl (phenyl)-N, N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide) を抽出剤に用い、これを相改質剤である TBP 及び希釈剤である n-dodecane と混合して使用する（以下、TRUEX 溶媒とする）。このプロセスにおける各種金属元素の抽出挙動を把握するため、これまでに 3 値 An 元素を始めとした種々の An 元素、FP 元素について、平衡論的観点からの抽出データの整理が進んでいる。しかしながら、今後、プロセスの効率化、さらには An 元素／FP 元素の分離等を含むプロセスの発展化・応用化を進める際には、抽出機構及び抽出錯体の安定性に密接に関連する抽出金属錯体構造等の基礎的情報の収集、及び抽出機構（特に抽出速度）に影響を及ぼす配位子交換反応等の速度論的検討が、平衡論的観点に立った抽出データの取得とともに重要となる。

高レベル廃液中（硝酸溶液中）において主に 3 値の陽イオンとして存在しているランタニド（以下、Ln とする）元素は、その化学的性質が 3 値の An 元素に類似しており、TRUEX プロセスにおいても、これらの元素は類似の抽出挙動を示す。したがって、TRUEX プロセスにおける Ln 元素の抽出錯体構造等の抽出に関する各種情報を収集・検討することは、それ自身の抽出挙動を把握するために有効であることはもとより、3 値 An 元素の抽出挙動に関する推測、あるいは実際にこれらの元素の抽出に関する情報を収集・検討していく上での基礎及び比較データとしても有用となる。さらに、An/Ln(FP) 分離へと分離技術・プロセス開発を進めていく上で、重要な基礎データともなる。

PUREX プロセス等と同様、TRUEX プロセスにおいても、水相中の金属元素の抽出反応と並行して硝酸の抽出反応が進行する。したがって、これらプロセスにおける金属元素の抽出挙動を評価していく際には、各種条件下における硝酸の抽出機構、及び硝酸の抽出が金属の抽出機構に及ぼす影響等について検討を進めることが必要となる。

また、TRUEX 溶媒は、PUREX プロセスにおいて用いられる TBP/n-dodecane 系と比較して、低濃度の金属の装荷で重有機相（以下、第三相という）を生成するという性質を有している。TRUEX プロセス条件下における第三相の生成挙動に関しては、これまでに金属濃度、TBP 濃度、硝酸濃度、温度等の影響について研究が行われている<sup>1)</sup>が、その生成機構については未だ明らかとなっていない。今後、第三相生成を回避する方法、さらには分離プロセスにおける第三相の積極的な利用の可能性等、プロセスの効率化を検討していく際に、必要不可欠となる第三相生成機構の解明のためには、第三相の構造等、基礎的なデータのより一層の充実が必要となる。

以上の観点から、これまでに実施した Ln-CMPO-TBP 系における Ln 錯体構造に関する検討結果<sup>2),3)</sup>をもとに、本研究では、TRUEX プロセスにおける硝酸及び Ln 元素の抽出挙動に注目し、これらの抽出機構及び抽出錯体構造、さらには配位子（抽出剤）である CMPO の交換反応等について、NMR（核磁気共鳴）測定を用いて検討を行った。

## 2. 硝酸の抽出機構に関する検討

### 2.1 目的

本研究では、TRUEX プロセスにおける硝酸の抽出機構について、以下に示す項目について明らかとするため試験を実施し、検討・考察を行った。

- ・水相中の硝酸濃度変化に伴う抽出錯体の構造変化
- ・系の温度変化に伴う抽出錯体の構造変化

### 2.2 試験

#### 2.2.1 試薬

本試験で使用した試薬を以下に示す。

- ・ $\text{HNO}_3$

和光純薬工業株式会社製（特級）のものを使用した。

- ・CMPO

Atochem North America 製のものを使用した。構造式を図 2.1 に示す。

- ・TBP

和光純薬工業株式会社製（特級）のものを使用した。構造式を図 2.1 に示す。

- ・n-dodecane

和光純薬工業株式会社製（特級）のものを使用した。

#### 2.2.2 試料調製

本試験で使用した測定試料は以下に示す手順にしたがって調製した。

- ・水相-1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5, 6N  $\text{HNO}_3$

- ・有機相-0.2M CMPO／1.0~1.4M TBP／n-dodecane

以上の 2 相を 10 分間攪拌した後、室温もしくは冷蔵庫中（第三相を生成させるため）において静置する。相分離の後、冷蔵庫中に静置したものは有機相及び第三相を、室温において静置したものは有機相を、それぞれ試料として NMR 測定を実施した。

### 2.2.3 NMR 測定

NMR 測定は、日本電子（株）製 JNM-LA400 型 NMR 分光装置により、-5 ~60°Cにおいて <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P 核について実施した。<sup>11</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR 測定時には内部基準として TMS (tetramethylsilane)を、<sup>31</sup>P-NMR 測定時には外部基準として 80% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を用いた。

## 2.3 結果及び考察

### 2.3.1 水相中の硝酸濃度による影響

図 2.2 に、攪拌前の TRUEX 溶媒、及び各種濃度の硝酸水溶液と攪拌した後の TRUEX 溶媒それぞれにおいて観測された <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを示す。硝酸濃度がゼロ、すなわち水相が純水の場合、有機相への水の抽出に伴い 3.6ppm 付近に水の <sup>1</sup>H に帰属されるピークが新たに観測され、さらに水相中の硝酸濃度の増加とともにこのピークが低磁場側にシフトしていく様子が確認できる。硝酸の抽出に伴い有機相中に抽出された硝酸と水との間に <sup>1</sup>H 交換反応が生ずるが、このようなヒドロキシルプロトン間の交換反応は、アルコール-水間における <sup>1</sup>H 交換反応等に見られるように、一般的に <sup>1</sup>H-NMR のタイムスケールと比較して十分速いことが知られている。今回の測定においても、硝酸及び水それぞれに帰属されるシグナルが平均化されて、それぞれの存在比に応じた位置（ケミカルシフト）に一本のピークが観測されている。本系では水相中の硝酸濃度の増加に伴い有機相中における水に対する硝酸の割合が増加するため、図に見られるようなピークの低磁場側へのシフトが観測されたものと考えられる。

有機相中における抽出錯体の構造について解析を進めるため、配位子である TBP, CMPO を対象として <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P-NMR 測定を実施した。図 2.3 に 0.2M CMPO-1.0M TBP-n-dodecane 混合溶媒（以下、TRUEX 溶媒とする）において観測された <sup>13</sup>C-及び <sup>31</sup>P-NMR スペクトルを示す（測定温度 15°C）。本検討では、<sup>13</sup>C-NMR 測定において 166.3ppm に観測されている CMPO の carbonyl 基、及び <sup>31</sup>P-NMR 測定においてそれぞれ 1.39, 35.33ppm に観測され

ている TBP 及び CMPO の phosphoryl 基のケミカルシフトの硝酸抽出に伴う変化に注目して解析を進めた。

図 2.4 に、1~6N HNO<sub>3</sub>と攪拌した TRUEX 溶媒において観測された TBP の phosphoryl 基に帰属される <sup>31</sup>P-NMR スペクトルを示す（測定温度 15°C）。本測定条件下では、抽出錯体中の TBP と free の TBP との間の交換反応が、<sup>31</sup>P-NMR のタイムスケールと比較して速いため、それぞれに帰属されるシグナルが平均化されて、その存在比に応じた位置（ケミカルシフト）に一本のピークが観測されている。水相中の硝酸濃度の増加に伴い、このピークは高磁場側へとシフトしていくが、これは水相中の硝酸濃度の増加に伴い、硝酸に配位する TBP が増加する、すなわち有機相中における free の TBP に対する抽出錯体中の TBP の割合が増加するためであると考えられる。

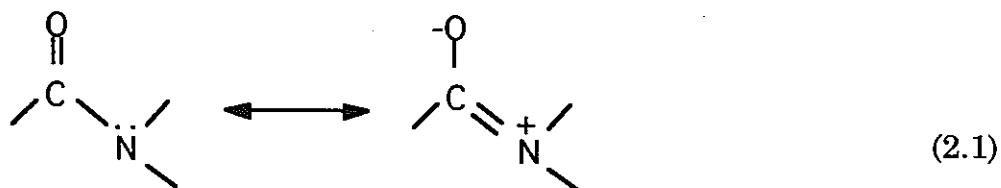
図 2.5 に、1~6N HNO<sub>3</sub>と攪拌した TRUEX 溶媒において観測された CMPO の phosphoryl 基に帰属される <sup>31</sup>P-NMR スペクトルを示す（測定温度 15°C）。TBP の phosphoryl 基に対する測定結果と同様、錯体中の CMPO 及び free の CMPO それぞれに帰属されるシグナルが交換反応により平均化された一本のピークのみが各硝酸濃度において観測されている。また、水相中の硝酸濃度の増加に伴い、有機相中における free の CMPO に対する抽出錯体中の CMPO の割合が増加するため、水相中の硝酸濃度とともに free の CMPO の phosphoryl 基に帰属されるシグナルからのはずれが大きくなっていく（低磁場側にシフトしていく）様子が確認できる。

図 2.6 に、1~6N HNO<sub>3</sub>と攪拌した TRUEX 溶媒において観測された CMPO の carbonyl 基に帰属される <sup>13</sup>C-NMR スペクトルを示す（測定温度 15°C）。phosphoryl 基に対する測定結果と同様、錯体中及び free の CMPO それぞれに帰属されるシグナルが平均化された一本のピークのみが各硝酸濃度において観測されているが、そのシフトの硝酸濃度依存性は phosphoryl 基に対する測定結果とは異なっている。すなわち、水相中の硝酸濃度が 3N 以下の領域においては硝酸濃度の増加に伴って free の CMPO の carbonyl 基に帰属されるシグナルか

ら高磁場側にシフトしていくのに対し、水相中の硝酸濃度が 3N 以上になると硝酸濃度の増加に伴って低磁場側にシフトしていく様子が確認できる。このような水相中の硝酸濃度の変化に伴うピークのシフト傾向の変化は、硝酸濃度とともに CMPO の carbonyl 基による硝酸への配位様式が変化していくことを示唆している。

CMPO, TBP の硝酸に対する寄与形態についてより詳細な検討を行うため、水相中の酸濃度変化 (1~6N) に対する  $^{13}\text{C}$ -、 $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトル (carbonyl 基及び phosphoryl 基に帰属されるピーク) のケミカルシフトの依存性について考察を行った。図 2.7 に各結果を記す。図において、横軸は水相中の硝酸濃度を、縦軸は TBP 及び CMPO の phosphoryl 基及び carbonyl 基に帰属されるピークの硝酸抽出前後におけるケミカルシフトの差を表している。この図より、TBP の phosphoryl 基に帰属されるピークの抽出前後におけるケミカルシフトの差は、水相酸濃度 1~6N において酸濃度とともに単調に増加しており、硝酸に配位する TBP が酸濃度の上昇とともに一定の割合で増加していく様子が確認できる。一方、CMPO の phosphoryl 基に帰属されるピークの抽出前後におけるケミカルシフトの差は水相酸濃度約 3N 以上でほぼ一定となり、それと同時に水相中の酸濃度の上昇とともに高磁場側にシフトしていた carbonyl 基に帰属されるピークが、高磁場側に単調にシフトし始めることがわかる。このことは、系内に存在する CMPO の phosphoryl 基の硝酸抽出反応への寄与割合とともに、carbonyl 基の抽出反応への寄与形態が変化することを示唆している。

amide 基は、式(2.1)に示すような両性イオンの生成を伴う共鳴構造を有する<sup>4)</sup>ことを考慮すると、今回用いた TRUEX 溶媒系において硝酸の抽出機構は、水相中の硝酸濃度により以下のように変化するものと推測される。



- ・水相中の硝酸濃度が 3N 以下の系 (CMPO と硝酸が 1:1 の錯体を形成する領域)においては、TBP の phosphoryl 基及び CMPO の phosphoryl 基による硝酸の抽出反応が進行する。この領域において、CMPO の carbonyl 基に帰属されるピークが酸濃度とともに高磁場側に単調にシフトする理由としては、酸濃度とともに CMPO の amide N による硝酸との配位への寄与割合が上昇し、これに伴って carbonyl C の電子密度が上昇するためであると考えられる (図 2.8 参照)。なお、Gatrone 等はこの領域における amide N と水との相互作用 (水の抽出) による影響の可能性も報告している<sup>5)</sup>。
- ・水相中の硝酸濃度が 3N 以上の系 (CMPO に対する硝酸の比が 2 以上の錯体を形成する領域) では、上記の抽出反応に加え、CMPO の carbonyl 基による抽出反応が進行するようになる。

抽出硝酸錯体の構造としては、低酸濃度領域においては CMPO-HNO<sub>3</sub> (phosphoryl 基と水素との結合)、(TBP)<sub>2</sub>-HNO<sub>3</sub> 及び TBP-HNO<sub>3</sub> (phosphoryl 基と水素との結合) 等が、また高酸濃度領域においては CMPO-(HNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (phosphoryl 基及び carbonyl 基と水素との結合)、TBP-(HNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (phosphoryl 基と水素との結合) 等が考えられる<sup>6)</sup>。

### 2.3.2 溫度による影響

図 2.9 に、4N HNO<sub>3</sub> と攪拌した TRUEX 溶媒において観測された 10, 5, 0, -5°C における <sup>31</sup>P-NMR スペクトルを示す。これらの図から、温度の低下に伴い、CMPO の phosphoryl 基に帰属されるピーク、さらに TBP の phosphoryl 基に帰属されるピークが 2 つに分裂する様子が確認できる。一方、CMPO の carbonyl 基に帰属されるピークについても同様に温度の低下に伴い、ピークの分裂する様子が測定された (図 2.10 参照)。本系においては、温度の低下に伴い、CMPO 及び TBP 濃度の高い相 (第三相) と低い相 (軽有機相) に有機相が分離する現象が生ずる<sup>1)</sup>が、今回の NMR 測定より得られた各ピークの変化は、この相分離

に対応しているものと推測される。すなわち、硝酸と抽出剤（CMPO、TBP）との濃度比が、第三相中と軽有機相中とでは異なるため、各相において生成する硝酸－抽出剤間の錯体構造及びその生成割合が異なったものとなり、NMR スペクトルの変化が生じたものと考えられる。

それぞれの相における抽出錯体についてより詳細な検討を進めるため、各相を測定試料とした  $^1\text{H}$ -、 $^{13}\text{C}$ -、 $^{31}\text{P}$ -NMR 測定を実施した。

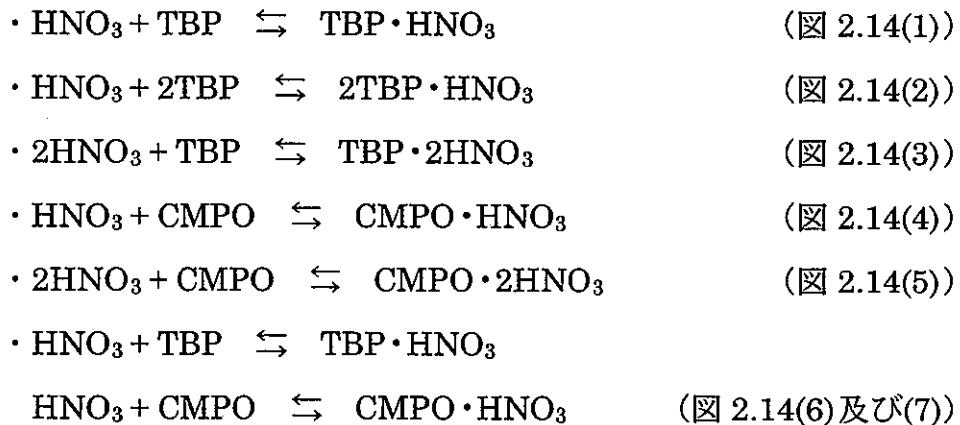
図 2.11 に、6N  $\text{HNO}_3$  と攪拌した TRUEX 溶媒を冷蔵庫において静置した後、生成した第三相及び軽有機相をそれぞれ試料として実施した  $^1\text{H}$ -NMR 測定の結果を示す。硝酸及び水それぞれに帰属されるシグナルが平均化されたピークが各相において観測されているが、軽有機相中のピークの方がより低磁場側に観測されている。すなわち、水に対する硝酸の割合が、第三相中に比べ軽有機相中のほうが大きいことを確認できる。

図 2.12 に、6N  $\text{HNO}_3$  と攪拌した TRUEX 溶媒を冷蔵庫において静置した後、生成した第三相及び軽有機相をそれぞれ試料として実施した  $^{31}\text{P}$ -NMR 測定の結果を示す。CMPO、TBP の phosphoryl 基に帰属されるピーク（錯体中及び free の配位子それに帰属されるシグナルが平均化されたピーク）は、第三相及び軽有機相を試料とした測定とともに、free CMPO 及び TBP より得られるピークからシフトしているが、シフトの大きさは第三相を試料とした測定のほうが大きくなっている。このような結果は、CMPO の carbonyl 基に注目した各相の  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定からも得られている（図 2.13 参照）。

これらの結果から、free の配位子に対する錯体中の配位子の割合は、軽有機相中に比べ第三相中のほうが大きいことを確認できる。

このような各相において配位子の錯形成への寄与割合に違いが生ずる理由の一つとして、相分離に伴う各相間の組成（硝酸、TBP 及び CMPO 等の濃度）の変化が考えられる。前述のように本測定系においては温度変化に伴う相分離により、硝酸、TBP 及び CMPO 濃度が高い相（第三相）及び低い相（軽有機相）が生成する。表 2.1 に、過去に行われた両相中における各成分の濃度分析の

結果を記す<sup>1)</sup>。本検討ではこの分析結果に基づいて、第三相及び軽有機相中において硝酸と配位子との間に想定されるいくつかの錯形成反応に対して、free の配位子に対する錯形成後の配位子の割合を各相ごとに算出した。計算結果を図 2.14(1)~(7)に示す。各計算において想定した錯形成反応は以下の通りである。



各相におけるこれらの錯形成反応の平衡定数 K の値がわからないため、本検討ではこの値をパラメータとして、想定される錯形成反応がある平衡定数 K を持つ場合の free の配位子に対する錯形成後の配位子の割合を計算した。これらの結果から、想定した錯形成反応の平衡定数が軽有機相中と第三相中との間でほぼ同じであると仮定した場合、任意の錯形成反応及び平衡定数において、free の配位子に対する錯形成後の配位子の割合は、軽有機相中に比べ第三相中のほうが大きくなっていることを確認できる。これらの計算結果は NMR による測定結果と一致しており、相分離に伴う各相間の組成の変化が、各相における配位子の錯形成への寄与割合に違いを生じさせる一つの要因となりうる可能性が示唆される。しかしながら、実際には各相における錯形成反応の平衡定数は同一の値ではなく（各成分の活量が両相で異なるため）、また今回想定した反応を含む種々の錯形成反応が同時に進行するものと考えられるため、今後これらを考慮したより詳細な評価が必要であると思われる。

### 3. Ln 金属の抽出機構に関する検討

#### 3.1 目的

本研究では、TRUEX プロセスにおける Ln 金属の抽出機構について、以下に示す項目について明らかとするため試験を実施し、検討・考察を行った。

##### (1) TRUEX プロセスにおける抽出 Ln 錯体の錯体構造に関する検討

- Ln 元素の違い（軽希土－重希土間）による錯体構造の変化
- 第三相の生成に伴う錯体構造の変化

##### (2) TRUEX プロセスにおける抽出 Ln 錯体の配位子（CMPO）交換反応に関する検討

- Ln 元素の違いによる配位子交換反応における熱力学的パラメータの変化
- 重有機相（以下、第三相とする）の生成に伴う配位子交換反応における熱力学的パラメータの変化

#### 3.2 試験

##### 3.2.1 試薬

本試験で使用した試薬を以下に示す。

- 硝酸ランタニド n 水和物 ( $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (Ln : La, Ce, Nd (以上、n=6), Dy (n=5), Tm (n=4))

添川理化学株式会社製のものを使用した。

- CMPO

Atochem North America 製のものを使用した。構造式を図 2.1 に示す。

- TBP

和光純薬工業株式会社製（特級）のものを使用した。構造式を図 2.1 に示す。

- $\text{HNO}_3$

和光純薬工業株式会社製（特級）のものを使用した。

- n-dodecane

和光純薬工業株式会社製（特級）のものを使用した。

### 3.2.2 試料調製

本試験では、ランタニド硝酸塩を直接溶媒へ溶解したもの、及び溶媒により水相からランタニド元素を抽出したものを、それぞれ測定試料とした。

溶媒への溶解は、PUREX 溶媒 (30%TBP / n-dodecane)、あるいは TRUEX 溶媒に、硝酸セリウム六水和物を目的濃度 (0.001~0.02M) になるよう溶解した。

溶媒による水相からのランタニド元素の抽出は以下の操作により行った。

水相 - 3N 硝酸に、硝酸ランタニド  $n$  水和物 ( $n=4, 5, 6$ ) を目的濃度 (0.001 ~0.04M) になるよう溶解した。Ln 元素は各試験毎に適当なものを用いた。

有機相 - 0.2M CMPO / 1.0~2.0M TBP / n-dodecane

以上の 2 相を 10 分間攪拌した後、室温もしくは冷蔵庫中（第三相を生成させるため）において静置し、有機相及び第三相をそれぞれ分取した。

各有機相は、高純度 Ar ガス (99.999%) を 10 分間吹き込んだ後（常磁性物質である溶存酸素の影響を避けるため）、NMR 測定用試料とした。なお、以下、抽出操作により得られた試料を文章中において表現する場合は、“水相中金属濃度 金属種類／有機相中 TBP 濃度 (相の種類)”（例えば“0.03M Ce / 1.0M TBP (有機相)”）のように、記述する。

### 3.2.3 NMR 測定

NMR 測定は、日本電子（株）製 JNM-LA400 型 NMR 分光装置により、-5 ~60°Cにおいて<sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P 核について実施した。<sup>13</sup>C-NMR 測定時には内部基準として TMS (tetramethylsilane)を、<sup>31</sup>P-NMR 測定時には外部基準として 80% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を用いた。また、T<sub>1</sub>（縦緩和時間）の測定は反転回復法 (180°-τ-90° パルス法) を用いて行った。

### 3.3 結果及び考察

#### 3.3.1 抽出錯体の構造及び Ln 元素の違い（軽希土－重希土間）による錯体構造の変化

図 3.1 に、試料 0.04M Ce／1.4M TBP の室温における NMR 測定より得られた  $^{31}\text{P}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。CMPO の phosphoryl 基及び carbonyl 基に帰属されるスペクトル等を始めとして、構成核それぞれから与えられるスペクトルはすべて単一のスペクトルであり、本測定系における Ce 錯体中の配位子と free の配位子との間の交換反応が、NMR 測定のタイムスケールに比較して十分に速く、それぞれに帰属されるシグナルが平均化されているものと考えられる。

図 3.2 (1)～(3)は、水相中 Ce 濃度が、TBP, CMPO の phosphoryl 基に帰属される  $^{31}\text{P}$ -NMR ピーク及び CMPO の carbonyl 基に帰属される  $^{13}\text{C}$ -NMR ピークのケミカルシフトに与える影響を調べたものである。図中には 30%TBP／n-dodecane 溶媒 及び TRUEX 溶媒 (0.2M CMPO／1.0M TBP／n-dodecane) に直接硝酸 Ce を溶解した試料中の TBP の phosphoryl 基に帰属されるピーク、さらに CMPO の carbonyl 基に帰属されるピークのケミカルシフト値も併せてプロットしている。

TBP の phosphoryl 基に帰属されるピークのケミカルシフトにおいて（図 3.2 (1)）、硝酸セリウムを直接 30%TBP／n-dodecane 溶媒に溶解した試料と TRUEX 溶媒に溶解した試料との間にケミカルシフトの差が見られており、他の分析手法等からも確認されているように<sup>7)</sup>、TRUEX 溶媒中における TBP と Ce との相互作用が小さい（間接的な相互作用しかもたない）ことが示唆される。また、TRUEX 溶媒による Ce 抽出後の試料については、TBP による硝酸の抽出反応が競合するためケミカルシフト値がいったん高磁場側にシフトした後、徐々に低磁場側にシフトしていく様子が確認できる。しかしながら、Ce 濃度の変化に対するケミカルシフト値の依存性は、TRUEX 溶媒に直接硝酸 Ce を溶解した試料及び TRUEX 溶媒により Ce を抽出した試料との間に殆ど違いが見ら

れないことから、TBP の Ce に対する配位への寄与割合は、Ce 濃度の上昇とともに、両者の間で同様の変化をしていくものと考えられる。

一方、CMPO の phosphoryl 基に帰属されるピークのケミカルシフト値については（図 3.2 (2)）、TRUEX 溶媒に直接硝酸 Ce を溶解した試料及び TRUEX 溶媒により Ce を抽出した試料との間で Ce 濃度変化に対する依存性に違いが見られ、TRUEX 溶媒による Ce 抽出後の試料においてその依存性が小さくなっている。これは、TRUEX 溶媒による Ce 抽出後の試料においては、CMPO の phosphoryl 基による硝酸の抽出（硝酸への配位）が競合しているため、Ce への配位に対する寄与割合が減少するためであると考えられる。これに対し、CMPO の carbonyl 基に帰属されるピークのケミカルシフト値については（図 3.2 (3)）、TRUEX 溶媒による Ce 抽出後の試料の方が Ce 濃度変化に対する依存性が大きくなっている。この原因については現段階では不明であるが、CMPO の amide 基の共鳴構造（(2.1) 式参照）により陽イオン性を帯びた窒素原子が抽出された水及び硝酸により安定化される<sup>5)</sup>ため（carbonyl 酸素の陰イオン性が強くなるため）、Ce への配位に対する carbonyl 基の寄与割合が増加すること等が一つの要因として考えられる。

TRUEX 溶媒による抽出 Ln 錯体の構造、特に CMPO の配位様式についてより詳細な情報を得るために、縦緩和時間（スピン-格子緩和時間）を用いた Ln 元素-観測核間の距離解析を行った<sup>8)</sup>。抽出 Ln 錯体の縦緩和時間  $T_{1,comp}$  と Ln 元素-観測核間距離  $r$  との関係は、以下の式により近似的に与えられる<sup>9)</sup>。

$$\frac{1}{T_{1,comp}} = \frac{4}{3} \left( \frac{\gamma_I^2 \mu_{eff}^2 \beta^2}{r^6} \right) \cdot T_e \quad (3.1)$$

ここで、 $\gamma_I$  は核 I の磁気回転比を、 $T_e$  は電子スピンの緩和時間を、 $\beta$  はボーア磁子をそれぞれ表している。

また、今回のように Ln-CMPO 錯体及び free CMPO 間の交換反応が速く、それぞれに帰属されるピークが平均化されて観測される場合の観測核の縦緩和時

間  $T_{1,\text{exp}}$  は、Leigh, McLaughlin により以下の近似式で与えられる<sup>10), 11)</sup>。

$$\frac{1}{T_{1,\text{exp}}} = \frac{n\rho}{T'_{1,\text{comp}}} + \frac{(1-n\rho)}{T_{1,\text{free}}} \quad (3.2)$$

さらに、

$$\frac{1}{T_{1,\text{comp}}} = \frac{1}{T'_{1,\text{comp}}} - \frac{1}{T_{1,\text{La}}} \quad (3.3)$$

ここで、 $T'_{1,\text{comp}}$ 、 $T_{1,\text{free}}$ 、 $T_{1,\text{La}}$  はそれぞれ錯体中、free の配位子中及び La 錯体中に含まれる観測核の緩和時間を、n は Ln に配位している配位子の数を、 $\rho$  は系内に存在する配位子に対する Ln のモル濃度比をそれぞれ表している。表 3.1 に反転回復法より求めた各種試料中における観測核の緩和時間及び (3.1) ~ (3.3) 式を用いて計算した抽出 Ln 錯体中の Ln 元素と観測核間の距離を記す。なお、計算にあたり、n は EXAFS, MALDI-MAS 等の分析結果を参考<sup>9)</sup>に 3 と、 $T_e$  は文献値を参考に、Ce<sup>3+</sup>については  $T_e = 1.0 \times 10^{-13}$  sec、Dy<sup>3+</sup>については  $T_e = 7.83 \times 10^{-13}$  sec とそれぞれ設定した<sup>12), 13)</sup>。また、 $\rho$  の値は水相中の Ln 元素がすべて有機相に抽出されていると仮定して計算した。

この表より、TRUEX 溶媒により抽出された Ln 錯体中における CMPO の phosphoryl 基の P 元素及び carbonyl 基の C 元素は、ともに錯体中の Ln 元素からほぼ同距離に位置しており、また軽希土－重希土間で大きな結合距離の変化は見られない（ただし、Dy 錯体中の CMPO の carbonyl 基については、帰属されるピークを観測することができなかつたため（Ce<sup>3+</sup>イオンと比較して Dy<sup>3+</sup>の有効ボア磁子数が大きい、すなわち常磁性の寄与が大きいことによると考えられる）、今回の測定からは Dy<sup>3+</sup>イオンからの距離を求めることができなかつた）。

この様な傾向は EXAFS による同試料の原子間距離測定からも得られており<sup>7)</sup>、抽出 Ln 錯体中における CMPO は Ln 元素に対して phosphoryl 基及び

carbonyl 基により 2 座配位しているものと考えられる。Kalina は、CMP, CMPO 等の P=O, C=O 基を有する中性有機リン系抽出剤が、Ln<sup>3+</sup>イオンに対して完全な 2 座配位ではなく、P=O による配位が主である”semi-bidentate”を形成することを報告している<sup>14)</sup>が、今回の測定系においては CMPO の phosphoryl 基及び carbonyl 基による配位能力 (Ln 元素との結合距離) の間に明確な差は観測されなかった。この理由としては、硝酸濃度の影響（硝酸の抽出反応との競合が問題となるような高硝酸濃度領域においては”semi-bidentate”が形成される等）が考えられるが、今後より詳細な検討が必要である。

### 3.3.2 第三相の生成に伴う錯体構造の変化

第三相の生成に伴う抽出 Ln 錯体の構造変化を調べるため、第三相を試料とした緩緩和時間の時間の測定を行い、前項で記した解析により Ln 元素－観測核間の距離変化を求めた。なお、第三相中における Ln 元素濃度及び CMPO 濃度はそれぞれ ICP-AES 及びガスクロマトグラフィーを用いて定量を行い、これらを用いて  $\rho$  の値を決定した。また、 $n$  の値は EXAFS 等の結果から 3 とした<sup>7)</sup>。解析結果を表 3.1 に示す。これより Ln 錯体中の CMPO の P 核 (phosphoryl 基) 及び C 核 (carbonyl 基) と Ln 元素との距離は、有機相中に比べ第三相中の方が大きくなっているもののそれぞれの相対的な割合は有機相中において観測された抽出 Ln 錯体のそれとほぼ変わりがないことが確認できる。このことは EXAFS による測定からも示されており<sup>7)</sup>、第三相中においても有機相中と同様に、CMPO は Ln 元素に対して phosphoryl 基及び carbonyl 基により 2 座配位しているものと考えられる。

### 3.3.3 TRUEX プロセスにおける抽出 Ln 錯体の配位子 (CMPO) 交換反応について

#### 3.3.3.1 Ln 元素の違いによる配位子交換反応における熱力学的パラメータの変化

前項で述べたように、本測定に用いた試料中における Ln 錯体中の配位子 (CMPO) と free の配位子との間の交換反応は NMR 測定のタイムスケールに比較して十分に速いため、それぞれの配位子中における観測核より得られるピークは平均化されて、測定上 1 本のピークのみが観測される。本検討では、このピーク線幅を用い、常磁性イオンの緩和現象を考慮した Swift-Connick 式 (3.4) に基づいた解析を行った<sup>15)</sup>。

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2f}} + \frac{pq}{\tau_M} \cdot \frac{T_{2M}^{-2} + (\tau_M T_{2M})^{-1} + \Delta\omega_M^2}{(\tau_M^{-1} + T_{2M}^{-1})^2 + \Delta\omega_M^2} \quad (3.4)$$

ここで、 $T_2$  は測定核種より得られる見かけの横緩和時間 ( $1/T_2$  は観測される線幅) を、 $T_{2f}$  は常磁性イオンが存在しない系における配位子中の測定核種の横緩和時間を、 $T_{2M}$  は常磁性イオンに配位している配位子中の測定核種の横緩和時間を、 $\tau_M$  は常磁性イオンに配位している配位子の平均寿命を、 $\Delta\omega_M$  は常磁性イオンが存在しない系における配位子中及び常磁性イオンに配位している配位子中に含まれる測定核種の共鳴周波数の差を、 $p$  は系内の配位子に対する常磁性イオンのモル濃度比を、 $q$  は常磁性イオンに配位している配位子の数をそれぞれ表している。

図 3.3 に、各種常磁性 Ln イオンを含む試料に対する  $^{31}\text{P}$ -NMR 測定より観測された、CMPO の phosphoryl 基中に含まれる P 核の横緩和時間の温度依存性を示す。今回の測定温度領域においては、(3.4) 式は (3.5) 式のように簡略化することができる<sup>15)</sup>。

$$T_{2p} = \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_{2f}} \right)^{-1} = \frac{\tau_M}{pq} + \frac{1}{pq\tau_M \Delta\omega_M^2} \quad (3.5)$$

$1/\tau_M$  ( $=k_{\text{ex}}$ ) の温度依存性は以下のように書ける ( $k_{\text{ex}} =$  交換反応速度定数)。

$$\frac{1}{\tau_M} = k_{ex} = \left( \frac{k_B T}{h} \right) \exp \left( \frac{-\Delta H^\#}{RT} \right) \exp \left( \frac{\Delta S^\#}{R} \right) \quad (3.6)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数 ( $= 1.38 \times 10^{-23}$  J/K)、 $h$  はプランク定数 ( $= 6.63 \times 10^{-34}$  J・s)、 $R$  は気体定数、 $\Delta H^\#$ ,  $\Delta S^\#$  はそれぞれ活性化エンタルピー、活性化エントロピーを表している。

(3.5) 式及び (3.6) 式より、測定核種の横緩和時間における常磁性 Ln イオンの寄与分  $T_{2p}$  の温度依存性は、以下のように書くことができる。

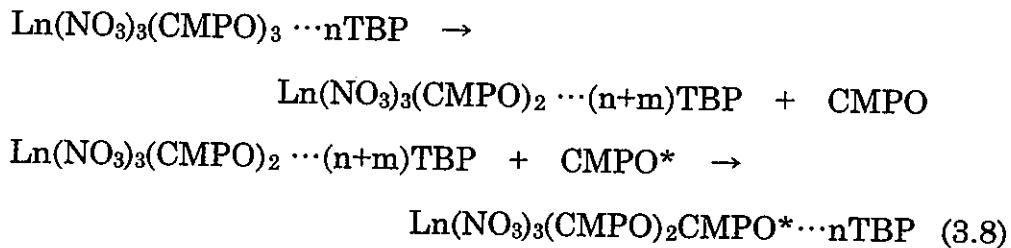
$$T_{2p} = \frac{1}{pq} \cdot \frac{h}{k_B} \cdot \exp \left( -\frac{\Delta S^\#}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \cdot \exp \left( \frac{\Delta H^\#}{RT} \right) + \frac{1}{pq} \cdot \frac{1}{\Delta \omega^2} \cdot \frac{k_B}{h} \cdot \exp \left( \frac{\Delta S^\#}{R} \right) \cdot T \cdot \exp \left( -\frac{\Delta H^\#}{RT} \right) \quad (3.7)$$

各試料より観測された  $T_{2p}$  の温度依存性について、(3.7) 式を用い、非線形最小二乗法により解析を行った。計算にあたり、 $q$  は EXAFS, MALDI-MAS 等の分析結果を参考<sup>7)</sup>に 3 と設定した。また、 $p$  の値は水相中の Ln 元素がすべて有機相に抽出されていると仮定して計算した。結果を図 3.4 (1)~(4) 及び表 3.2 に示す。これより、抽出錯体中における Ln 元素の原子番号の増加に伴って、交換反応速度定数の値が減少していく、すなわち交換速度が遅くなる様子が確認できる。また、交換反応における活性化エンタルピー及び活性化エントロピーの値も、ともに減少していることから、(3.6) 式より、抽出 Ln 錯体中における、Ln 元素の原子番号の増加に伴う CMPO 交換反応の遅延化には活性化エントロピーの影響がより大きく効いていることがわかる。

TBP を含まない Ln/CMPO 系における Ln-CMPO 錯体の CMPO 交換反応においては、Ln 元素の原子番号の増加に伴い、そのイオン半径の減少に起因するものと思われる活性化エンタルピーの増大が要因となった交換反応の遅延化が観測されていることから<sup>2), 3)</sup>、本系 (TRUEX 溶媒系) においては、TBP の存在

が CMPO の交換反応に何らかの影響を与え、その反応機構が変化しているものと考えられる。

これまでの試験、解析から Ln/CMPO/TBP 系における Ln 錯体中の CMPO の交換反応は以下のように推測している<sup>2), 3)</sup>。



今回の測定より Ln イオンの原子番号の増加に伴う CMPO 交換反応の活性化エンタルピー及び活性化エントロピーの減少が観測されていることから、本系においては、Ln イオンの原子番号の増加とともに (3.8) 式の n, m の値が大きくなるものと推測される。

### 3.3.3.2 第三相の生成に伴う配位子交換反応における熱力学的パラメータの変化

第三相の生成に伴う Ln 錯体中の CMPO 交換反応機構の変化を調べるため、第三相及び軽有機相を試料とした <sup>31</sup>P-NMR 測定を実施し、得られたピーク幅の温度依存性から、前項で示した解析により CMPO 交換反応における各種パラメータの値を決定した。なお、計算にあたり、第三相中における Ln 元素濃度及び CMPO 濃度をそれぞれ ICP-AES 及びガスクロマトグラフィーを用いて定量を行い、これらを用いて第三相中及び軽有機相中の p の値を決定した。また、各相における n の値は EXAFS 等の結果から 3 とした<sup>7)</sup>。得られた結果を図 3.5 (1) ~ (2) 及び表 3.2 に示す。これより、Ln 錯体中の CMPO 交換反応速度が、第三相中と軽有機相中で異なっており、第三相中における交換反応速度が軽有機相中におけるそれよりも速くなっていることが確認できる。また、抽出金属が軽希土 (Ce) の場合は、活性化エンタルピー及び活性化エントロピーの変化（活

活性エンタルピーの減少及び活性化エントロピーの増大) がともに交換速度の上昇をもたらしているのに対し、抽出金属が重希土 (Dy) の場合は活性化エンタルピーの変化 (減少) により交換速度が上昇していることが分かる (抽出金属が Ce の場合、計算上、活性化エントロピーの増大による寄与が大きく影響し、第三相中と軽有機相中との間で交換反応速度に 5 枠程度の差が生じているが、このような活性化エントロピーの増大が生ずる理由、及び Ce-Dy 間で活性化エントロピーの変化に大きな違いが生ずる理由については現段階では不明である)。

表 3.3 に Ln イオン抽出後の軽有機相及び第三相における Ln/CMPO/TBP モル濃度比を記す (Ln イオンのモル濃度を 1 とした時の値)。これより、第三相中では、軽有機相中と比較して、Ln イオンに対する TBP のモル濃度比が小さくなっていることが確認でき、したがって、第三相中においては (3.8) 式における外圏での TBP の影響が小さい、すなわち軽有機相中に比べ、活性化エンタルピー及び活性化エントロピーの値が増加するものと推測される。

しかしながら、上述のようにこれらのパラメータの変化は、以上の推測・検討では十分に説明できず、さらに、各相における CMPO、硝酸、n-dodecane 濃度の変化、さらには水分の影響に注目した検討を行う必要があるものと考えられる。

#### 4. まとめ

TRUEX プロセスにおける硝酸の抽出に関して、水相中の硝酸濃度及び系の温度変化に伴う抽出硝酸錯体の構造変化を明らかにするため、これらの値をパラメータとした NMR 測定を実施した。さらに、TRUEX プロセスにおける Ln イオンの抽出に関して、Ln イオンの変化及び第三相生成に伴う抽出錯体の構造変化及び配位子交換反応に関する各種パラメータの変化を明らかにするため、Ln イオン抽出後の TRUEX 溶媒を対象とした NMR 測定を実施した。得られた結果をまとめると以下のようになる。

- (1) TRUEX 溶媒系における硝酸の抽出機構は、水相中の硝酸濃度により、以下のように変化するものと推定される。
  - ・水相中の硝酸濃度が 3N 以下の系 (CMPO と硝酸が 1:1 の錯体を形成しうる領域)においては、TBP の phosphoryl 基及び CMPO の phosphoryl 基による硝酸の抽出反応が進行する。また、この領域において、CMPO の amide N による硝酸への配位が考えられる。
  - ・水相中の硝酸濃度が 3N 以上の系 (CMPO に対する硝酸の比が 2 以上の錯体を形成する領域) では、上記の抽出反応に加え、CMPO の carbonyl 基による抽出反応が進行するようになる。
- (2) 硝酸抽出後の TRUEX 溶媒より、温度の低下に伴い生成する、硝酸、CMPO 及び TBP 濃度の高い相 (第三相) と低い相 (軽有機相) について、錯形成反応に寄与する配位子 (CMPO, TBP) の free の配位子に対する割合は、軽有機相中に比べ第三相中のはうが大きい。この一因として、相分離に伴う各相間の組成 (硝酸、TBP 及び CMPO 等の濃度) の変化による影響が考えられる。
- (3) Ln イオンへの直接的な配位は CMPO のみであり、TBP は第一配位圈外における Ln イオンとの間接的な相互作用のみしか持たないものと考えられる。
- (4) 硝酸 (水) の抽出に伴い、Ln イオンへの配位に対する CMPO の carbonyl 基の寄与割合が増加することが示唆される。

- (5) Ln イオンの変化（軽希土（Ce）－重希土（Dy））及び相分離（第三相生成）に伴う CMPO の配位様式の変化は見られなかった（すべての系において 2 座配位と考えられる）。
- (6) 抽出錯体中の CMPO 交換反応に関する検討より、以下のことが確認された。
- ・抽出される Ln イオンの原子番号の増加に伴い、第一配位圏外における TBP の影響の増大によるものと考えられる各種パラメータの変化（交換反応速度定数、活性化エンタルピー及び活性化エントロピーの減少）が、観測された。
  - ・相分離（第三相生成）に伴う各種パラメータの変化（第三相中における交換反応速度定数の減少等）が観測された。要因としては、相分離に伴う Ln イオンに対する TBP, CMPO, 硝酸及び n-dodecane の濃度比の変化による影響等が推測される。

本検討により、TRUEX プロセスの合理化、及び高度化（An/Ln 分離）を進める上で重要となる各種物質の抽出機構、抽出錯体構造等の基礎データについて、硝酸及び Ln 元素に対するこれらの情報を取得することができた。今後、EXAFS 等他の分析手法を適宜利用しながら、抽出条件等を考慮したより詳細な検討を行うとともに、Zr, Ru 等を始めとする他の FP 元素、及びアクチニド元素に関しても同様なデータの収集を進めていく。

## 参考文献

- 1) 駒義和他、 “CMPO を用いた溶媒抽出における第三相の生成挙動(I) ”、 PNC ZN8410 92-086.
- 2) 佐野雄一他、 “NMR による CMPO/TBP 系におけるランタニド錯体の構造解析”、 PNC ZN8410 95-313
- 3) 佐野雄一他、 “NMR による CMPO/TBP 系におけるランタニド錯体の構造解析(II)”、 PNC ZN8410 96-362
- 4) A. J. Gordon, et al., *The Chemist's companion*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1972), p.285
- 5) R. C. Gatrone and E. P. Horwitz, *Solvent. Extr. Ion Exch.*, **5**(3), 493 (1987)
- 6) D. J. Chaiko, et al., *Sep. Sci. Technol.*, **23**, 1435 (1988).
- 7) 村木直樹他、 “TRUEX プロセスにおける第三相の構造解析”、 PNC ZJ8190 97-001
- 8) Maarten S. Nieuwenhuizen, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 12 (1985)
- 9) J. Reuben, et al., *J. Chem. Phys.*, **51**, 4918 (1969)
- 10) J. S. Leigh, Jr, *J. Magn. Reson.*, **4**, 308 (1971)
- 11) A. C. McLaughlin, *J. Magn. Reson.*, **9**, 296 (1973)
- 12) Phillip D. Burms, et al., *J. Magn. Reson.*, **46**, 61 (1982)
- 13) Basim M. Alsaadi, et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2147 (1980)
- 14) D. G. Kalina, *Solv. Extr. Ion. Exch.*, **2**(3), 381 (1984)
- 15) T. J. Swift, et al., *J. Chem. Phys.*, **37**(2), 307 (1969)

表 2.1 硝酸抽出後の各相における  $\text{HNO}_3$ , CMPO 及び TBP 濃度と Ln に対するモル濃度比<sup>1)</sup>

$[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}$	軽有機相			重有機相（第三相）		
	$\text{HNO}_3$ (M) (Ln に対するモル比)	CMPO (M) (Ln に対するモル比)	TBP (M) (Ln に対するモル比)	$\text{HNO}_3$ (M) (Ln に対するモル比)	CMPO (M) (Ln に対するモル比)	TBP (M) (Ln に対するモル比)
4.1N	0.87 (1)	0.044 (0.051)	0.45 (0.52)	2.4 (1)	0.4 (0.17)	1.52 (0.63)
6.3N	0.84 (1)	0.04 (0.048)	0.37 (0.644)	2.1 (1)	0.38 (0.18)	1.62 (0.77)

表 3.1 TRUEX 溶媒中における抽出 Ln 錯体中の観測核の緩和時間及び Ln<sup>3+</sup>イオンとの距離

試料	観測核 (CMPO 中)	$T_{1,\text{comp}}$ (s)	距離 (Å)
0.03M Ce / 1.4M TBP (有機相)	P (phosphoryl)	0.28	3.73
	C (carbonyl)	0.65	3.65
0.03M Dy / 1.4M TBP (有機相)	P (phosphoryl)	0.0011	3.34
	C (carbonyl)	— <sup>1)</sup>	—
0.03M Ce / 1.0M TBP (軽有機相)	P (phosphoryl)	0.35	3.86
	C (carbonyl)	0.29	3.20
0.03M Ce / 1.0M TBP (第三相)	P (phosphoryl)	0.81	4.44
	C (carbonyl)	0.84	3.82

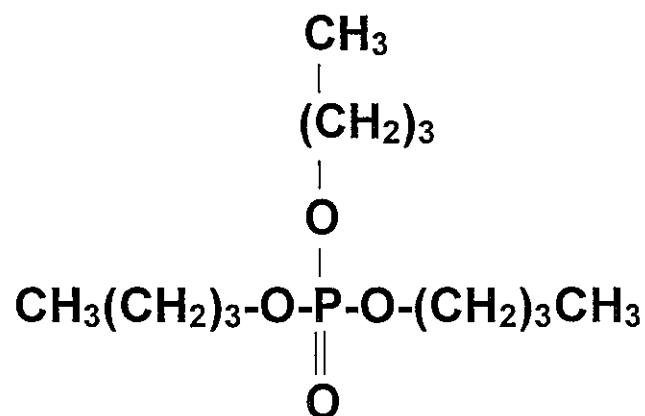
<sup>1)</sup> ピークが観測されず

表 3.2 TRUEX 溶媒中における CMPO 交換反応の各種パラメータ

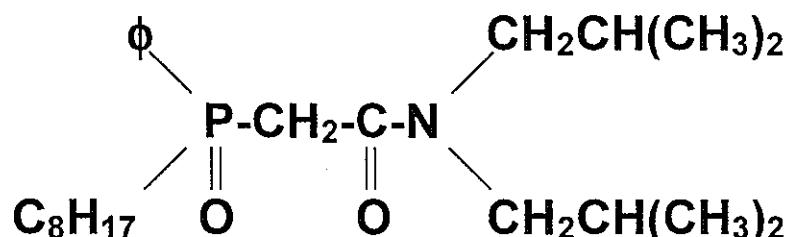
試料	交換反応速度定数 $k_{\text{ex}}$ (300K) (s <sup>-1</sup> )	活性化エンタルピー $\Delta H^\#$ (kJ/mol)	活性化エントロピー $\Delta S^\#$ (kJ/mol · K)
0.03M Ce / 2.0M TBP (有機相)	$1.40 \times 10^4$	$4.96 (\pm 0.13) \times 10^4$	$-0.31 \pm 10.01$
0.03M Nd / 2.0M TBP (有機相)	$6.77 \times 10^3$	$4.94 (\pm 0.07) \times 10^4$	$-6.83 \pm 3.35$
0.03M Dy / 2.0M TBP (有機相)	$4.16 \times 10^3$	$4.64 (\pm 0.06) \times 10^4$	$-20.75 \pm 9.81$
0.03M Tm / 2.0M TBP (有機相)	$5.78 \times 10^3$	$4.40 (\pm 0.07) \times 10^4$	$-26.26 \pm 16.07$
0.03M Ce / 1.0M TBP (軽有機相)	$4.58 \times 10^4$	$5.53 (\pm 0.23) \times 10^4$	$9.53 \pm 10.1$
0.03M Ce / 1.0M TBP (第三相)	$1.19 \times 10^9$	$4.77 (\pm 0.09) \times 10^4$	$87.72 \pm 4.33$
0.03M Dy / 1.0M TBP (軽有機相)	$1.12 \times 10^3$	$5.71 (\pm 0.33) \times 10^4$	$3.97 \pm 1.07$
0.03M Dy / 1.0M TBP (第三相)	$4.09 \times 10^3$	$4.58 (\pm 0.07) \times 10^4$	$-23.94 \pm 14.25$

表 3.3 Ln 抽出後の各相における Ln, CMPO 及び TBP 濃度と Ln に対するモル濃度比

	軽有機相			重有機相（第三相）		
	Ln (M) (Lnに対するモル比)	CMPO (M) (Lnに対するモル比)	TBP (M) (Lnに対するモル比)	Ln (M) (Lnに対するモル比)	CMPO (M) (Lnに対するモル比)	TBP (M) (Lnに対するモル比)
Ln = Ce	0.013 (1)	0.17 (13.18)	0.81 (63.35)	0.064 (1)	0.26 (4.08)	1.38 (21.42)
Ln = Dy	0.023 (1)	0.19 (8.22)	0.92 (39.15)	0.048 (1)	0.22 (4.57)	1.22 (25.48)



TBP (tributyl phosphate)



CMPO  
(octyl(phenyl)-N, N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide)

図 2.1 TBP 及び CMPO の分子構造

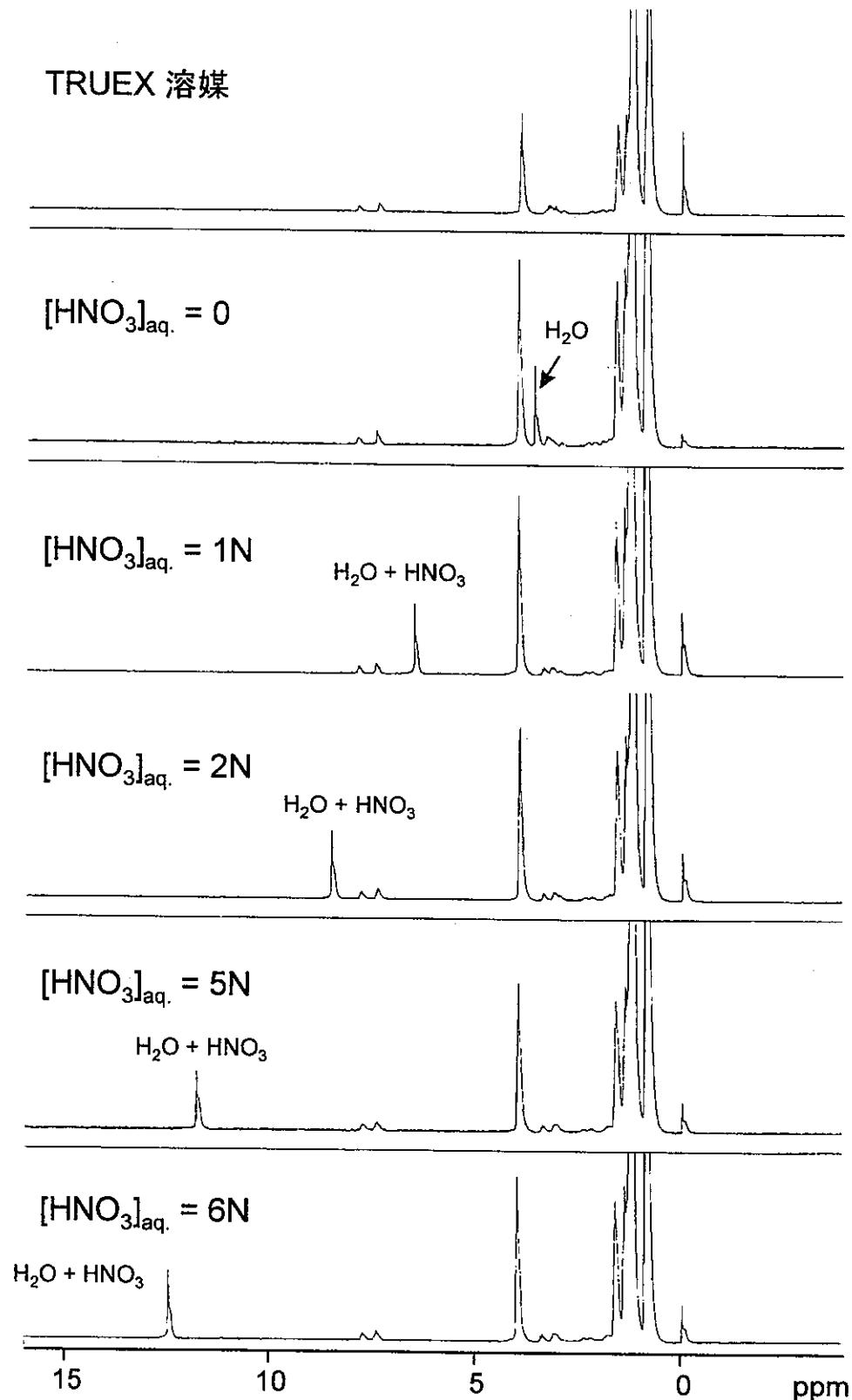
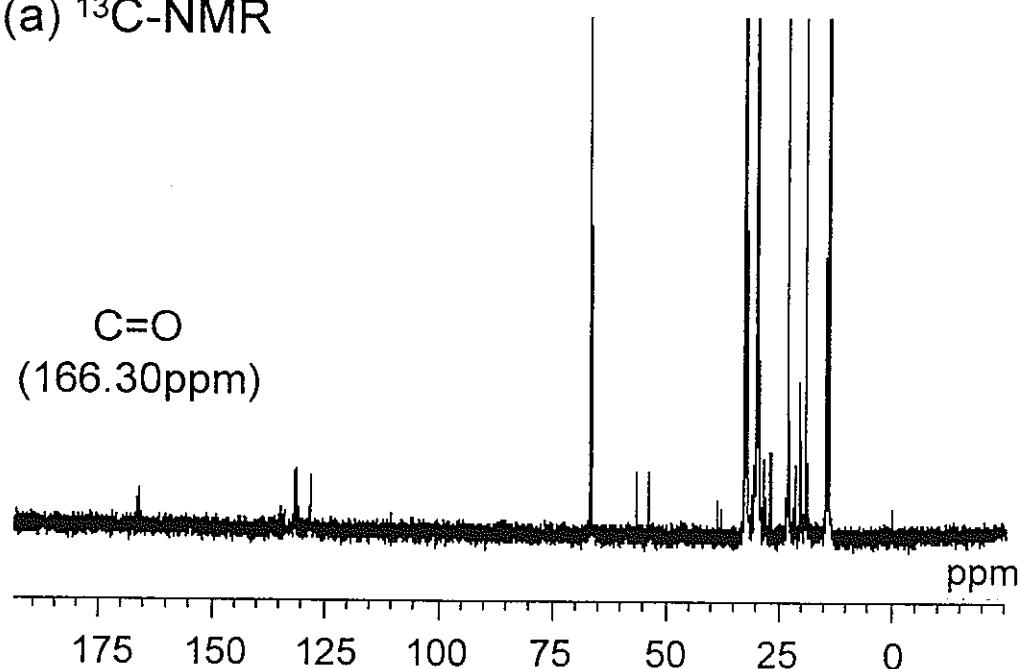


図2.2 硝酸抽出後のTRUEX溶媒中における<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの水相硝酸濃度依存性

(a)  $^{13}\text{C}$ -NMR



(b)  $^{31}\text{P}$ -NMR

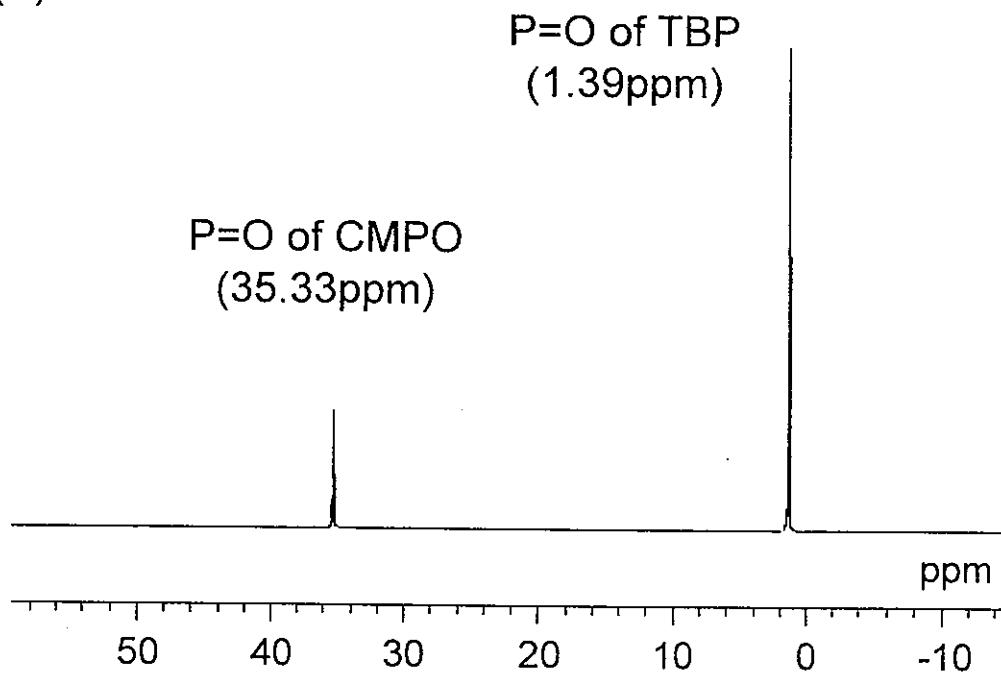


図2.3 TRUEX溶媒(0.2M CMPO—1.0M TBP—n-dodecane)  
より観測された $^{13}\text{C}$ -及び $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトル  
(測定温度15°C)

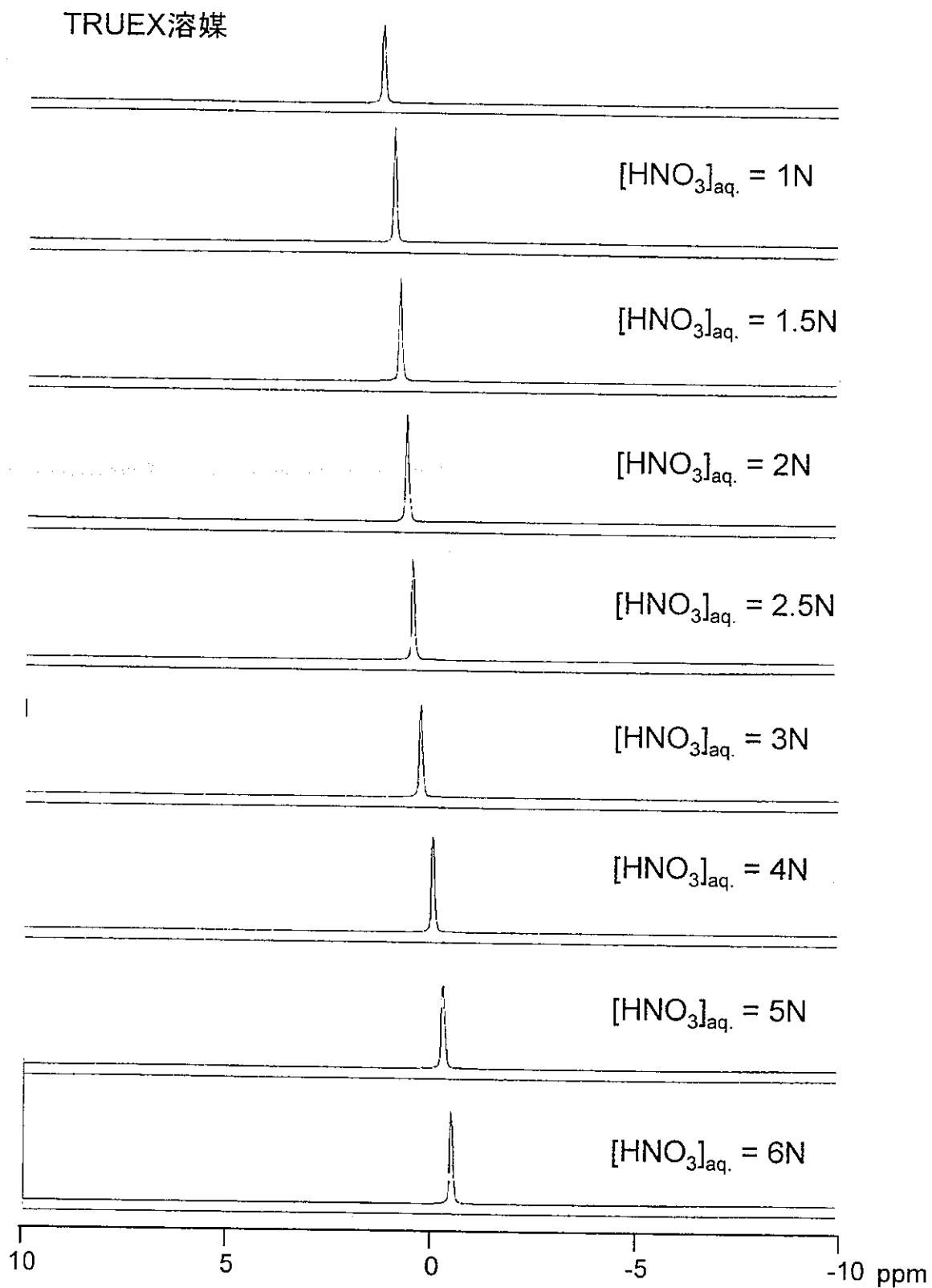


図2.4 硝酸抽出後のTRUEX溶媒中におけるTBPのphosphoryl基に帰属される<sup>31</sup>P-NMRスペクトルの水相硝酸濃度依存性(測定温度15°C)

TRUEX 溶媒

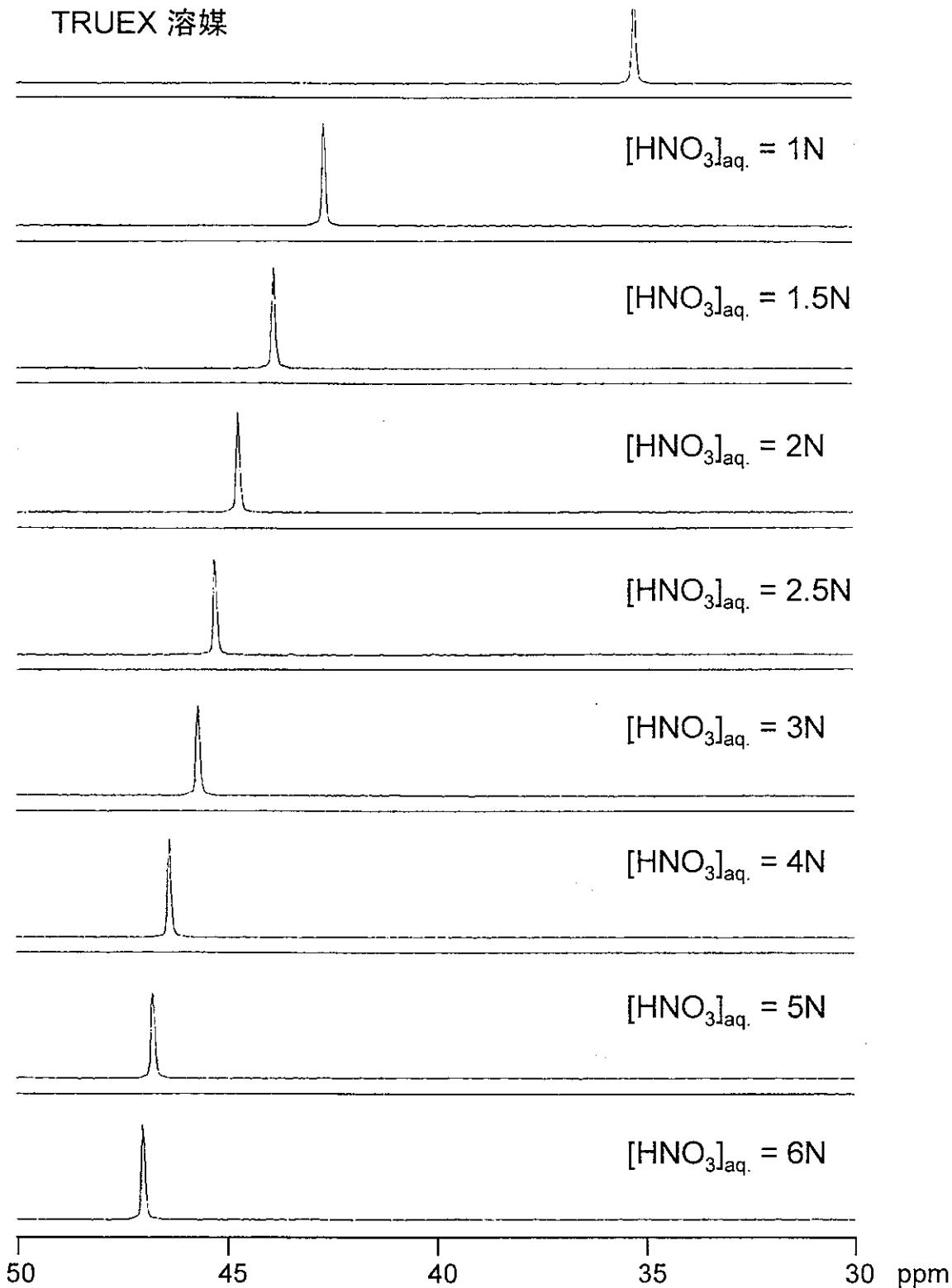


図2.5 硝酸抽出後のTRUEX溶媒中におけるCMPOのphosphoryl基に帰属される<sup>31</sup>P-NMRスペクトルの水相硝酸濃度依存性(測定温度15°C)

## TRUEX 溶媒

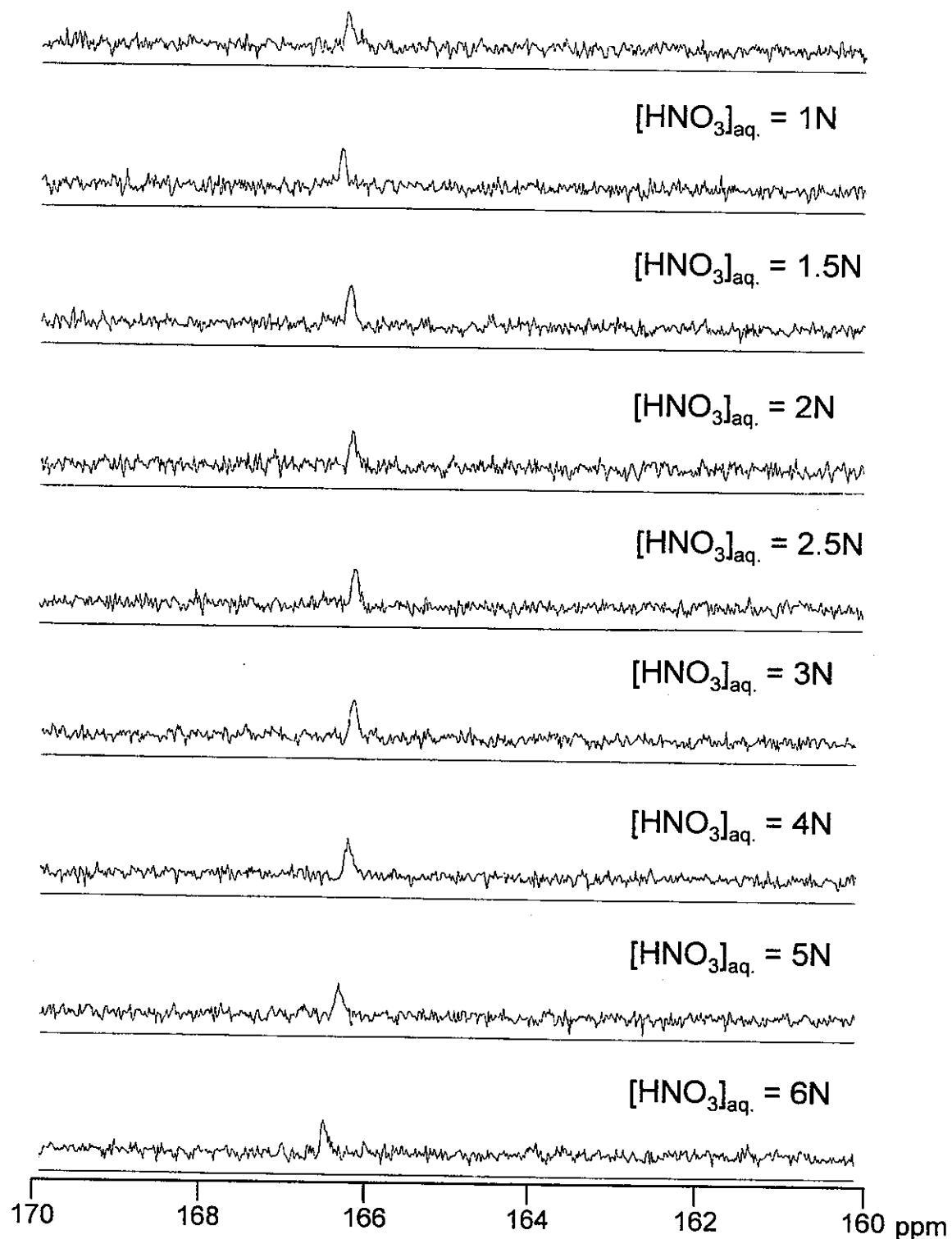


図2.6 硝酸抽出後のTRUEX溶媒中におけるCMPOのcarbonyl基に帰属される<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの水相硝酸濃度依存性  
(測定温度15°C)

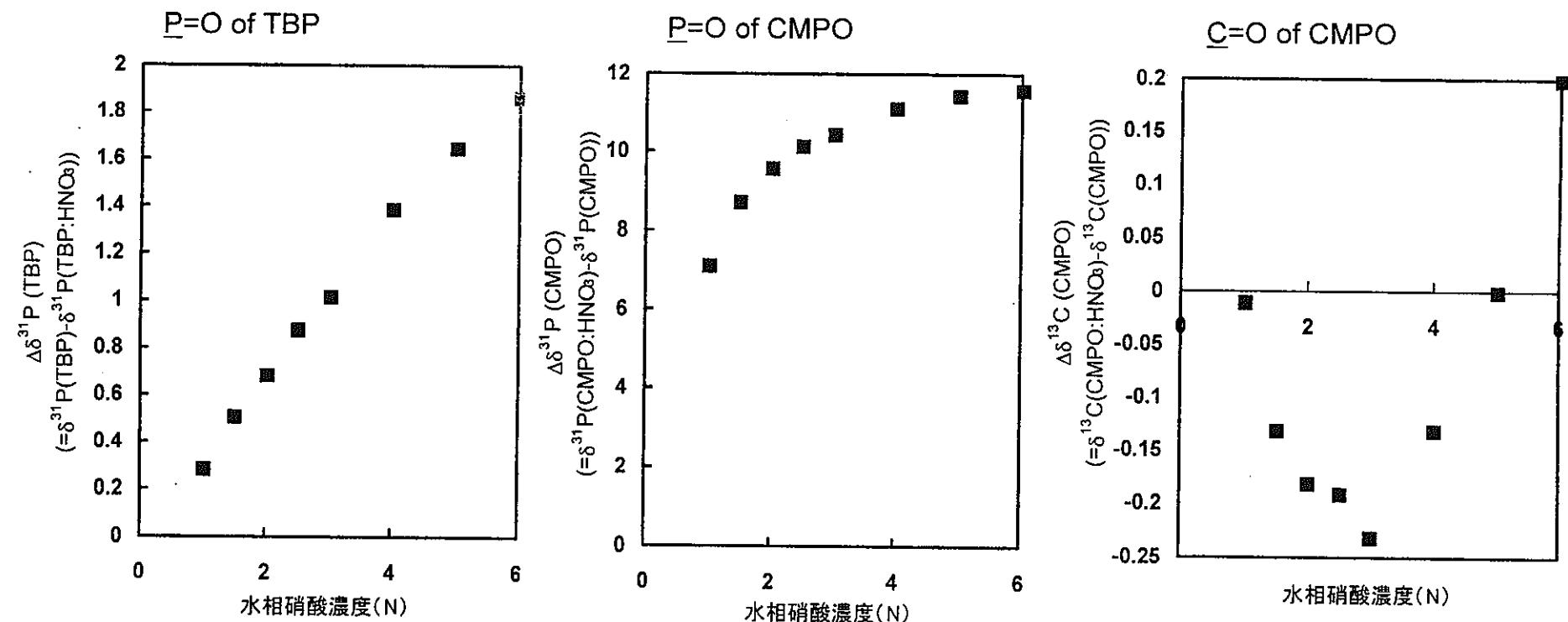
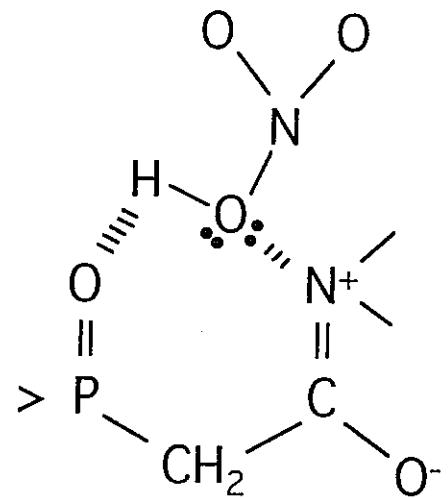


図2.7 水相中硝酸濃度の変化に対する<sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-NMRスペクトル( phosphoryl基及びcarbonyl基に帰属されるピーク)のケミカルシフトの依存性

$\text{HNO}_3 : \text{CMPO} = 1 : 1$   
 $([\text{HNO}_3]_{\text{aq.}} < 3\text{N})$



$\text{HNO}_3 : \text{CMPO} = 2 : 1$   
 $([\text{HNO}_3]_{\text{aq.}} > 3\text{N})$

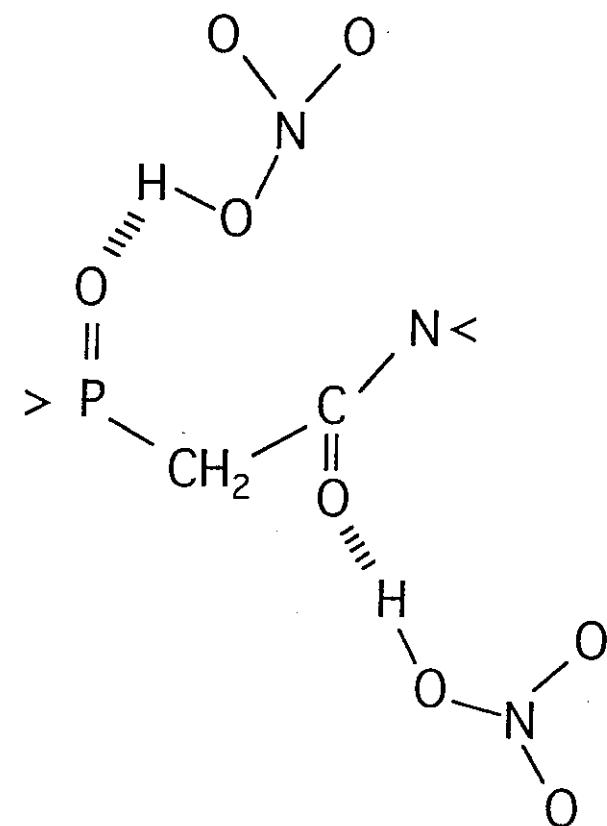


図2.8 予想される $\text{HNO}_3$ -CMPO抽出錯体の構造

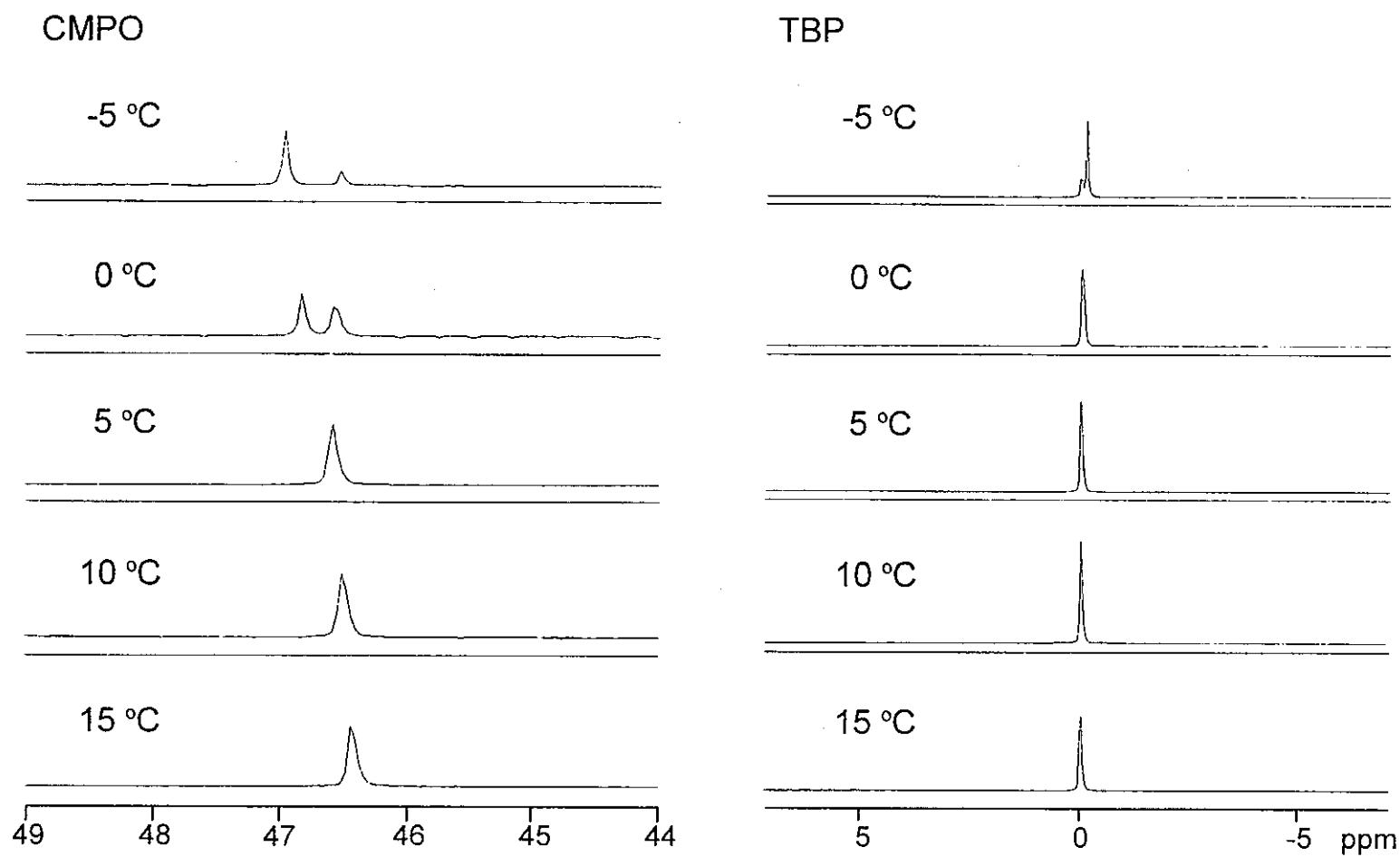


図2.9 4N硝酸抽出後のTRUEX溶媒中におけるTBP及びCMPOのphosphoryl基に帰属される $^{31}\text{P}$ -NMRスペクトルの温度依存性

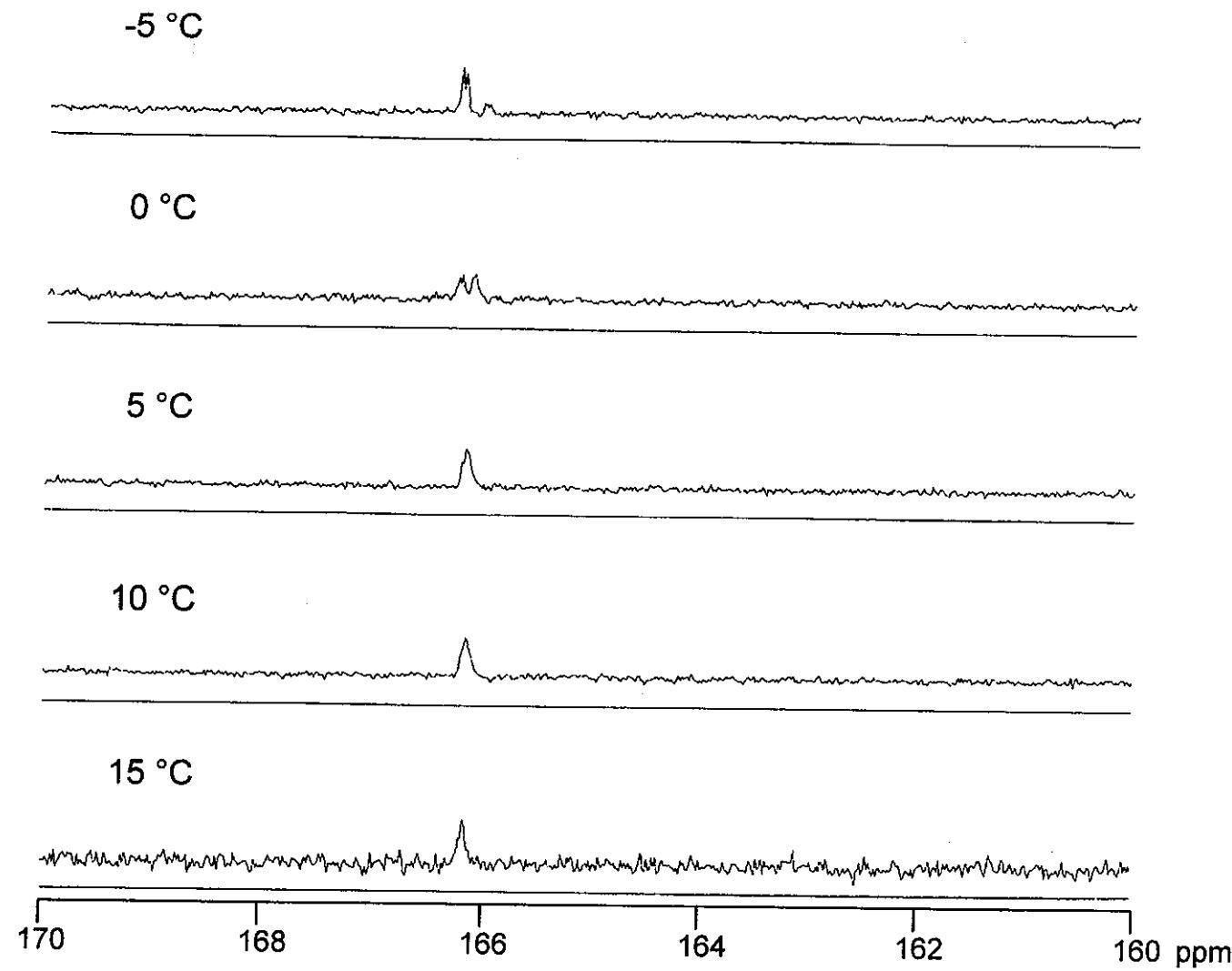


図2.10 4N硝酸抽出後のTRUEX溶媒中におけるCMPOのcarbonyl基に帰属される  
<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの温度依存性

軽有機相

$\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

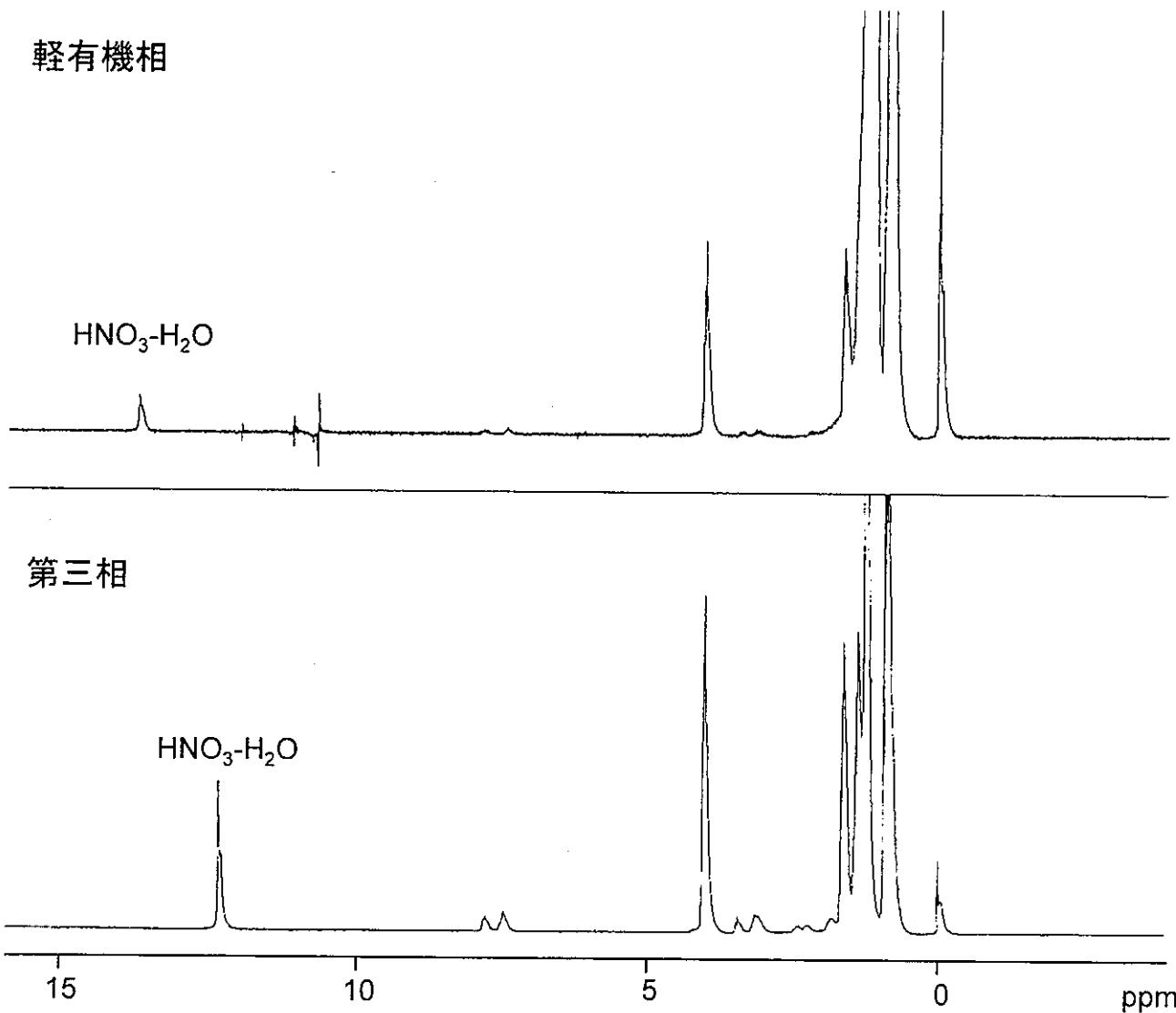


図 2.11 6N硝酸と攪拌後、冷却により生成した軽有機相及び第三相より観測された $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

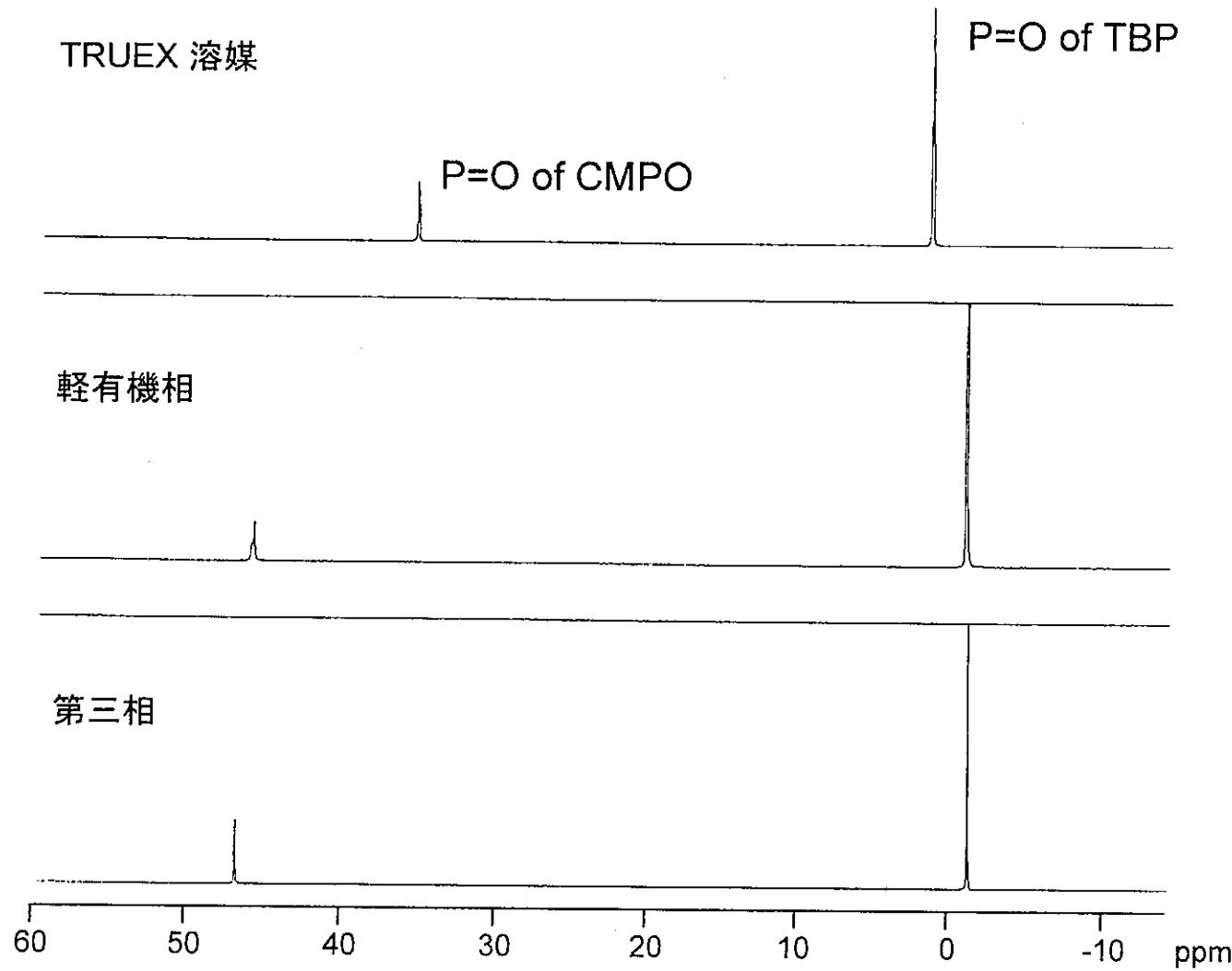


図 2.12 6N硝酸と攪拌後、冷却により生成した軽有機相及び第三相より観測された $^{31}\text{P}$ -NMRスペクトル

TRUEX 溶媒

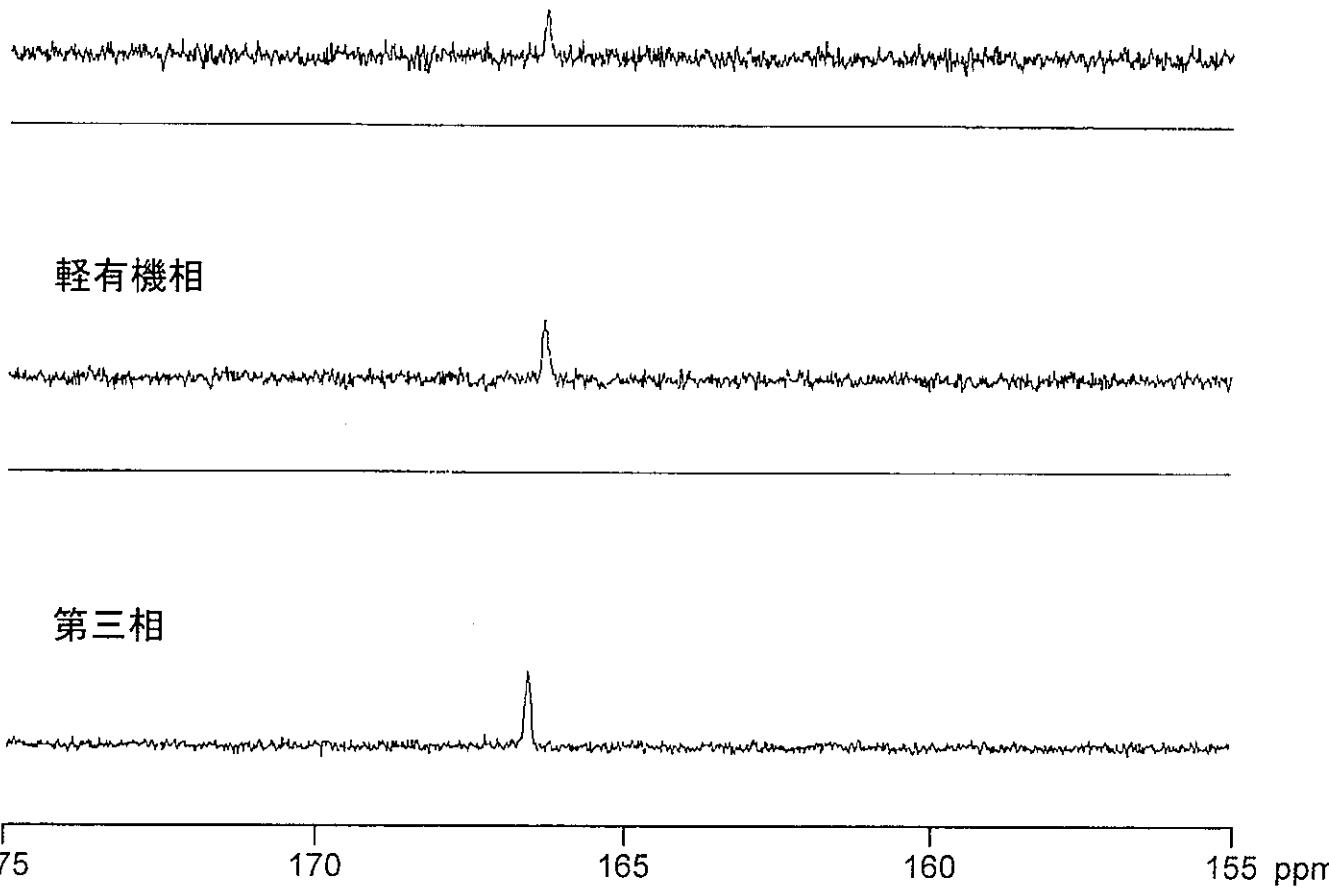


図 2.13 6N硝酸と攪拌後、冷却により生成した軽有機相及び第三相より観測された  
 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル

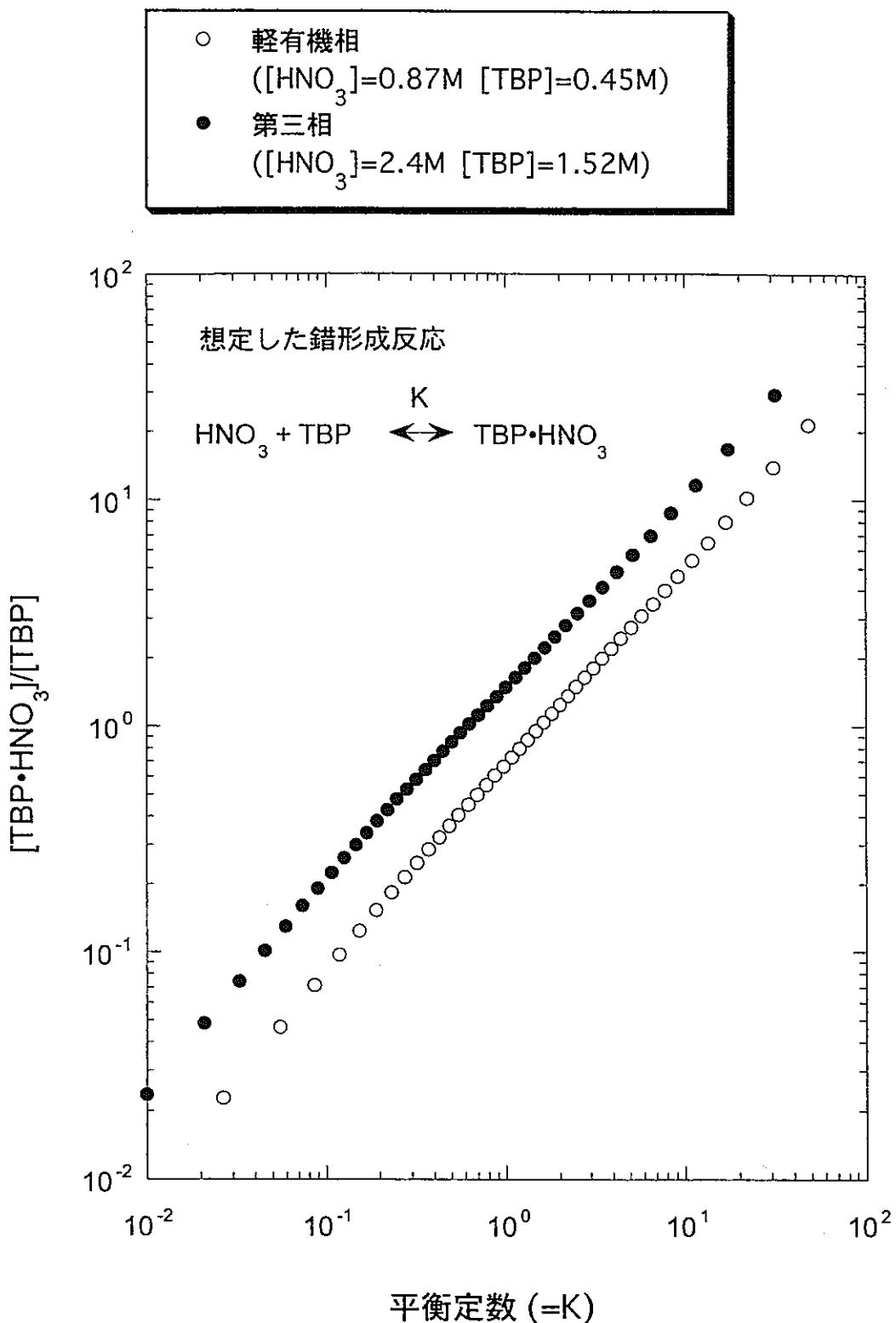


図2.14 (1) 軽有機相及び第三相中における錯形成反応の平衡定数が、各相での錯形成反応に寄与するTBPの割合に及ぼす影響  
(水相硝酸濃度約6N)

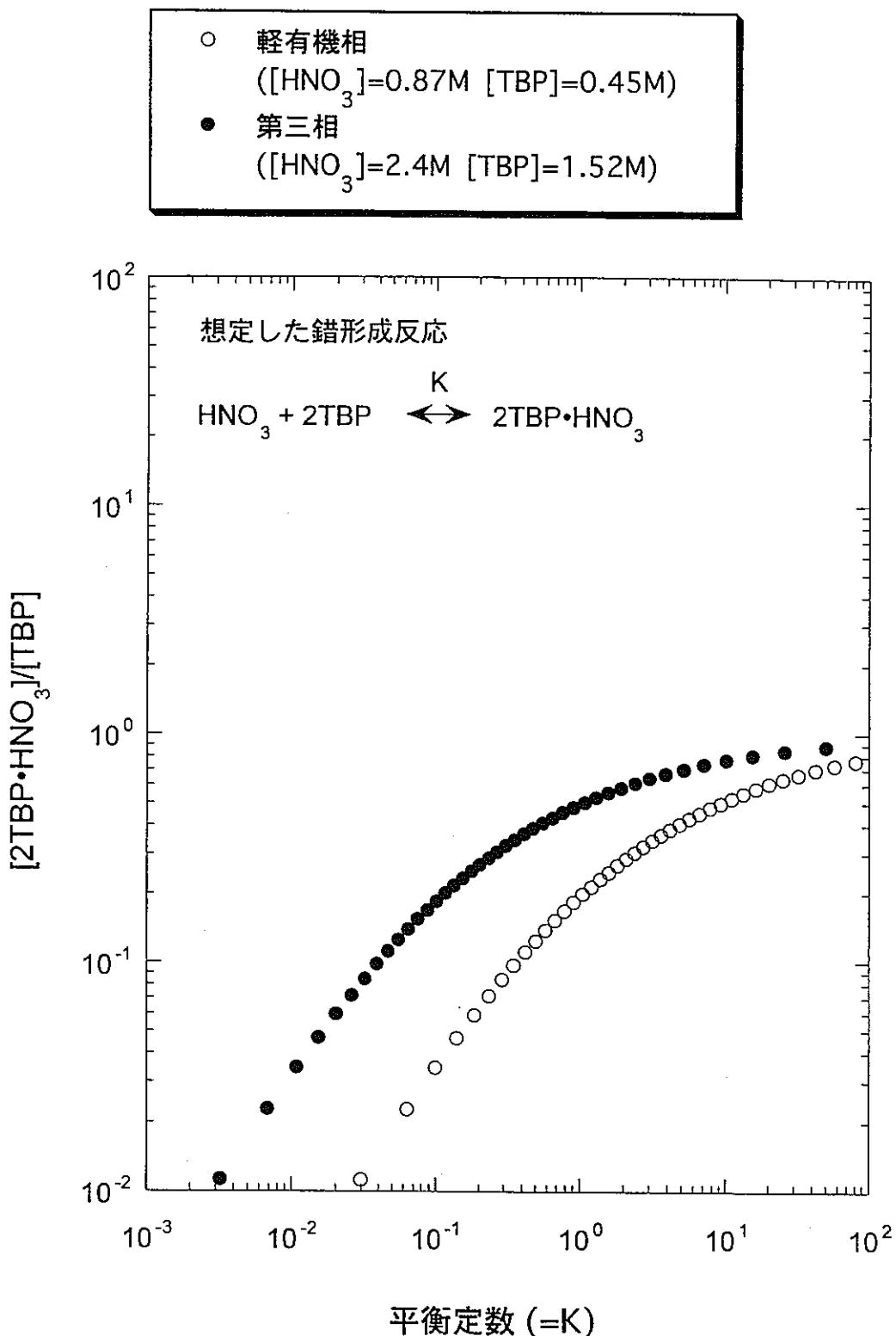


図2.14 (2) 軽有機相及び第三相中における錯形成反応の平衡定数が、各相での錯形成反応に寄与するTBPの割合に及ぼす影響  
(水相硝酸濃度約6N)

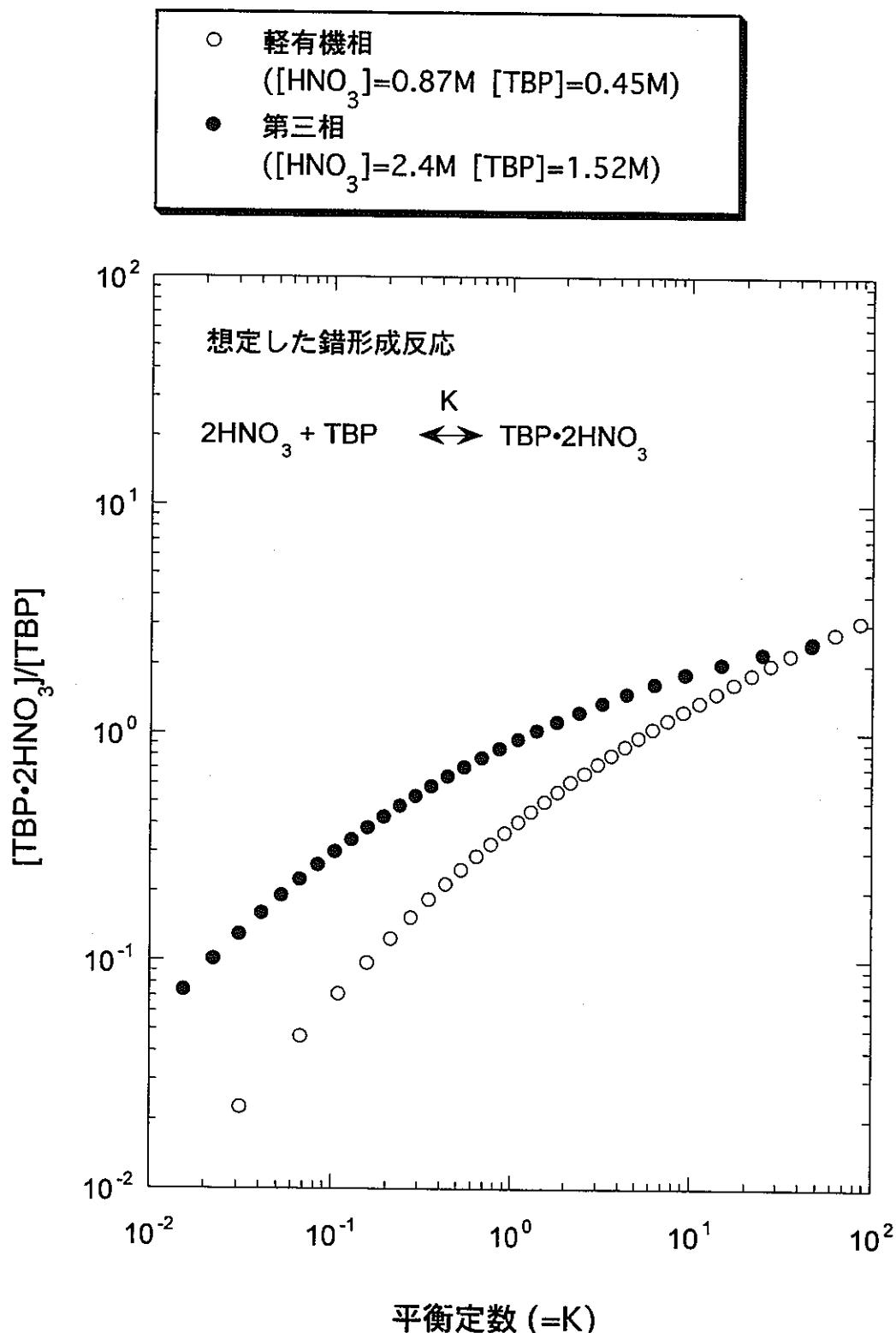


図2.14 (3) 軽有機相及び第三相中における錯形成反応の平衡定数が、各相での錯形成反応に寄与するTBPの割合に及ぼす影響  
(水相硝酸濃度約6N)

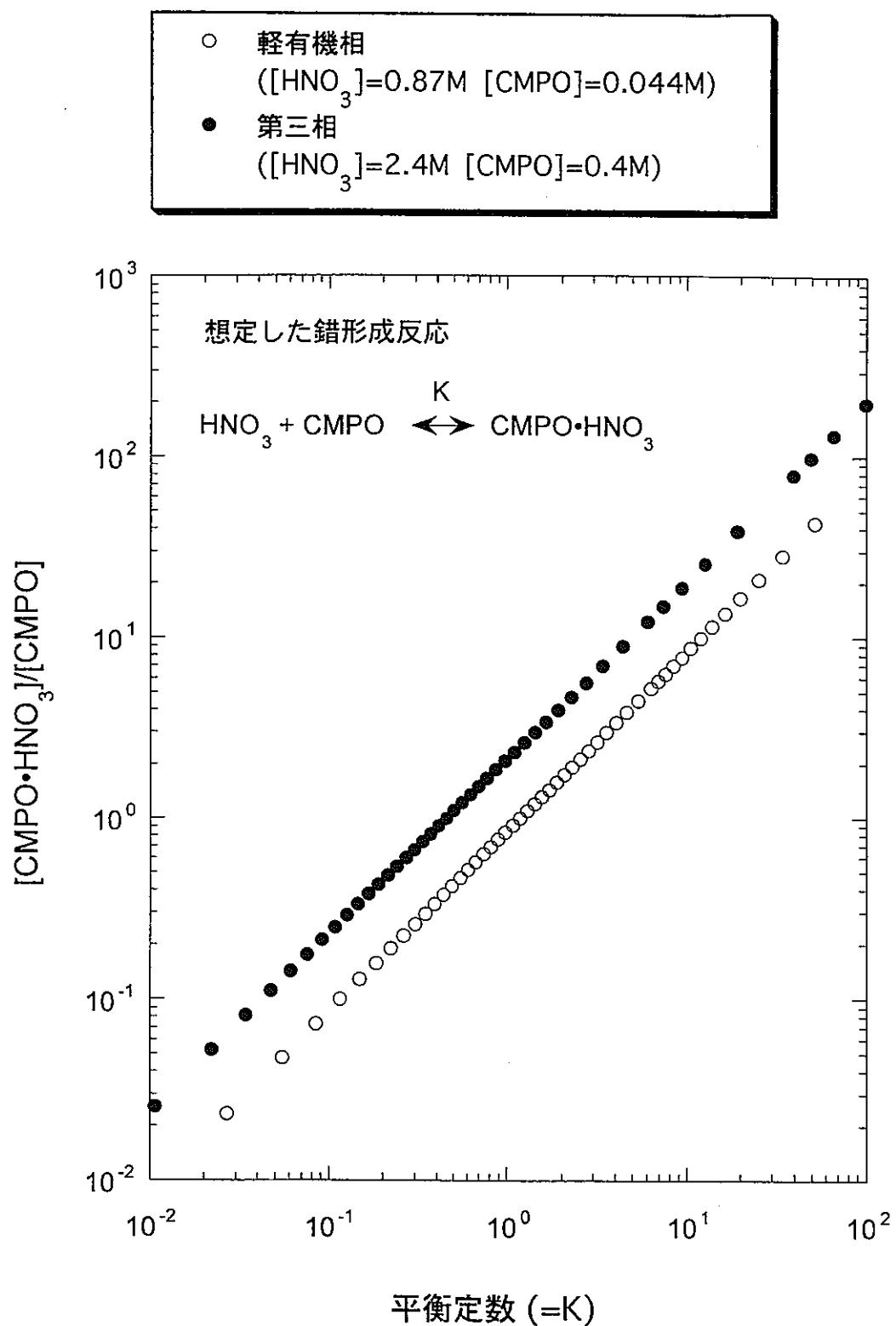


図2.14 (4) 軽有機相及び第三相中における錯形成反応の平衡定数が、各相での錯形成反応に寄与するCMPOの割合に及ぼす影響  
(水相硝酸濃度約6N)

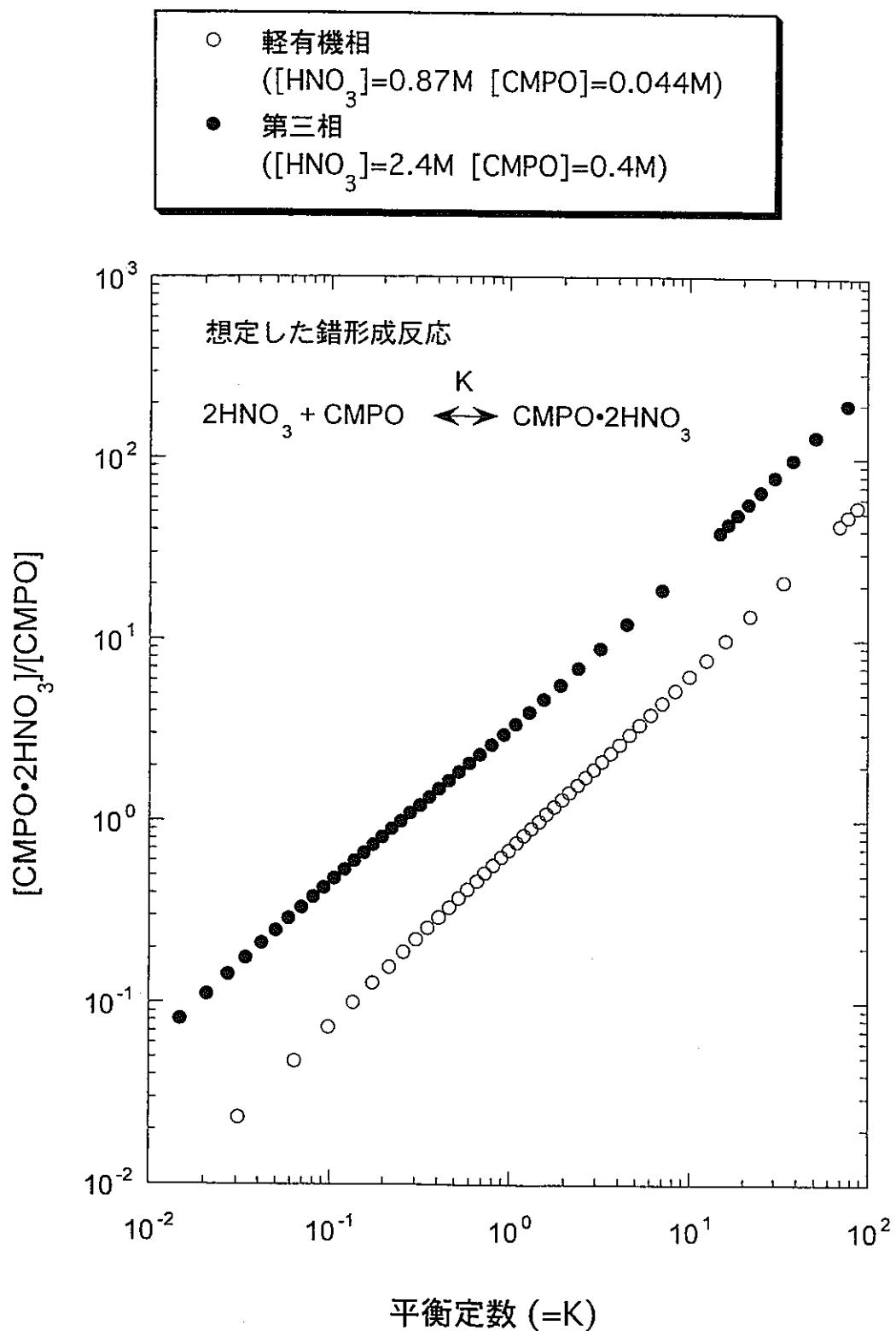


図2.14(5) 軽有機相及び第三相中における錯形成反応の平衡定数が、各相での錯形成反応に寄与するCMPOの割合に及ぼす影響  
(水相硝酸濃度約6N)

想定した錯形成反応

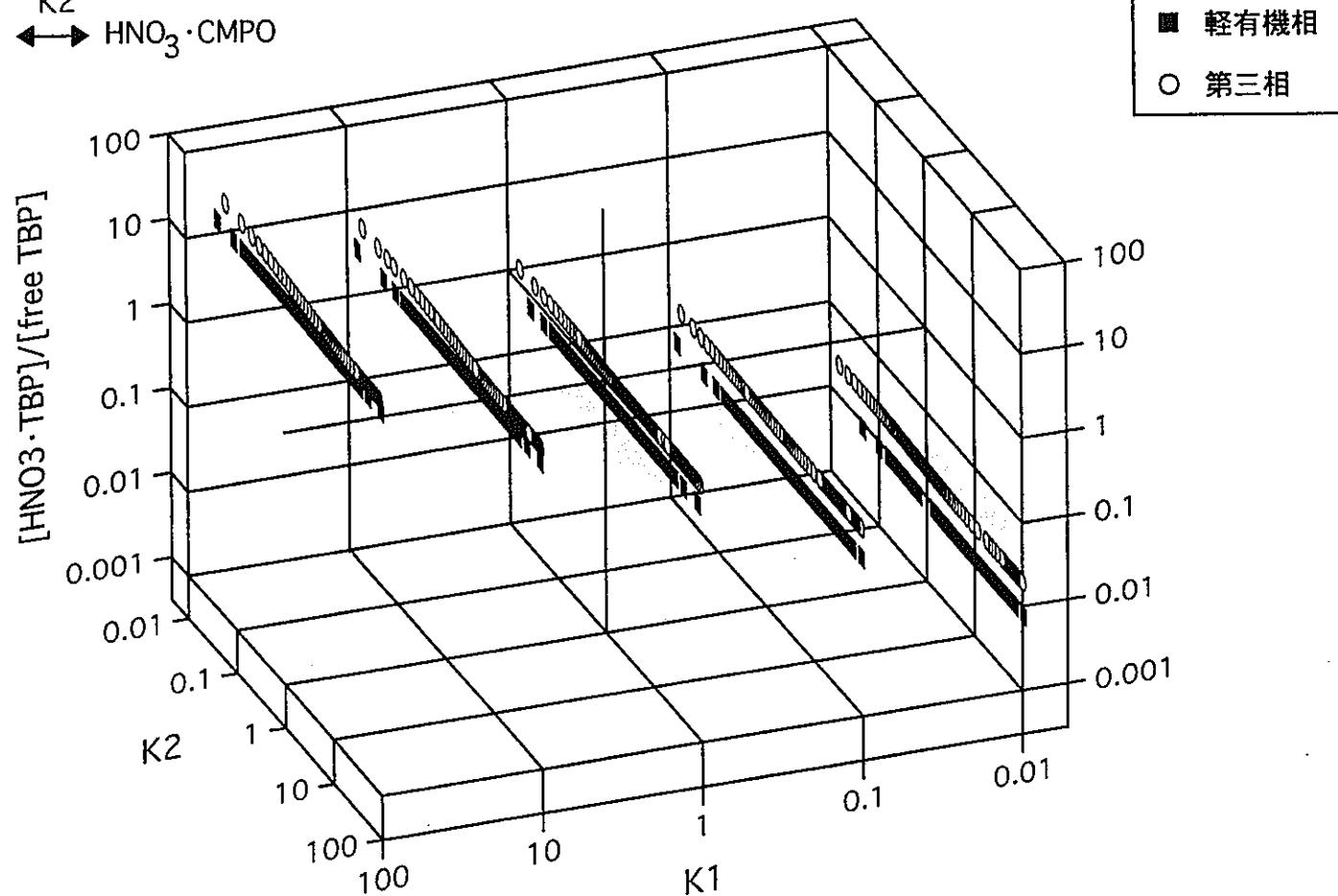
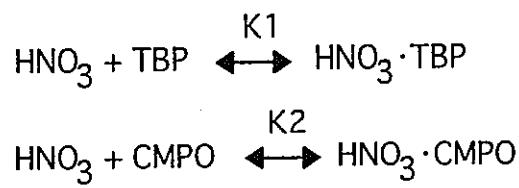


図2.14(6)

軽有機相及び第三相中における錯形成反応の平衡定数が各相での錯形成反応に寄与するTBPの割合に及ぼす影響（水相硝酸濃度約6N）

想定した錯形成反応

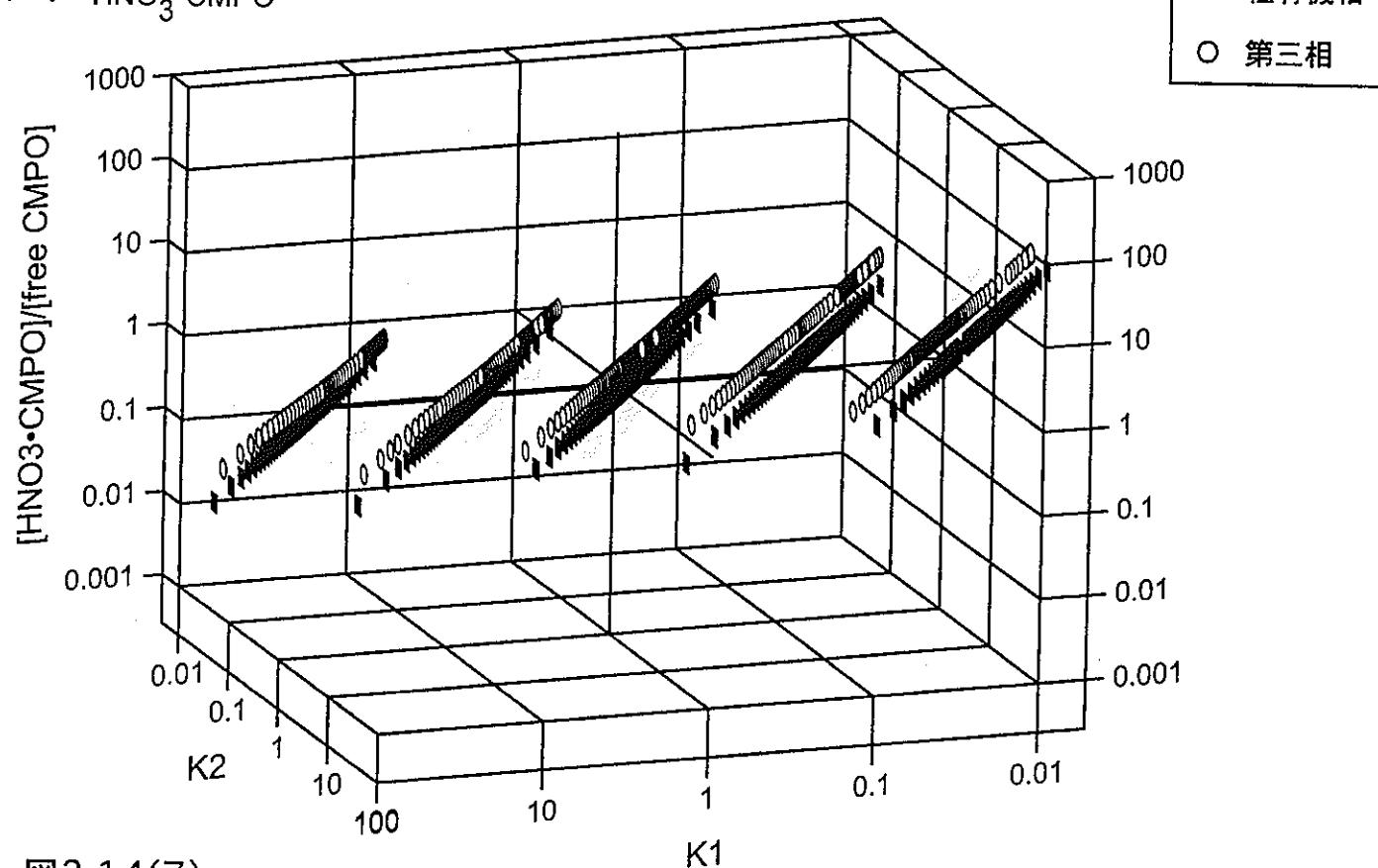
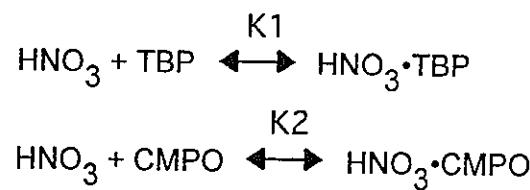


図2.14(7)

軽有機相及び第三相中における錯形成反応の平衡定数が各相での錯形成反応に寄与するCMPOの割合に及ぼす影響 (水相硝酸濃度約6N)

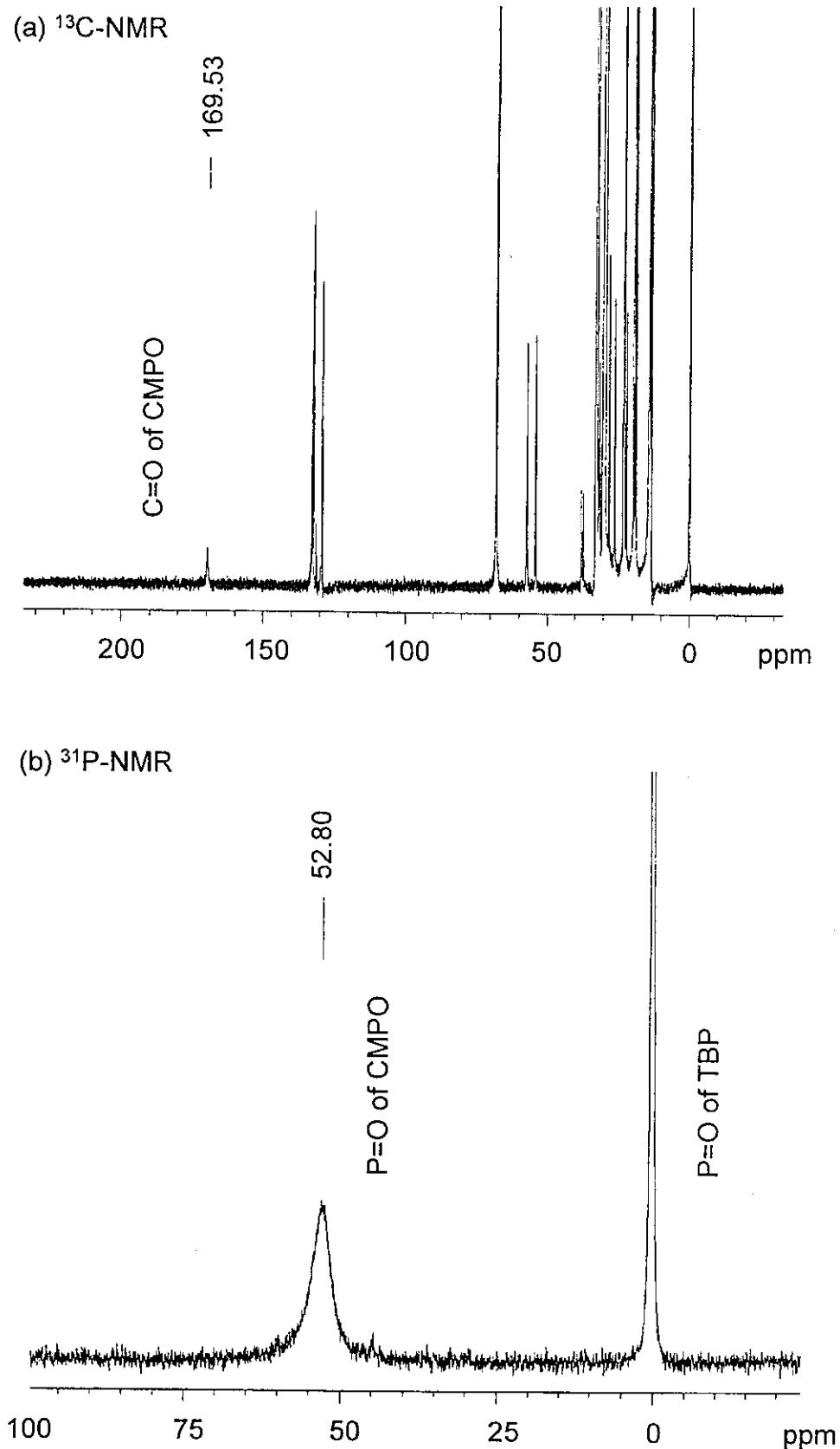
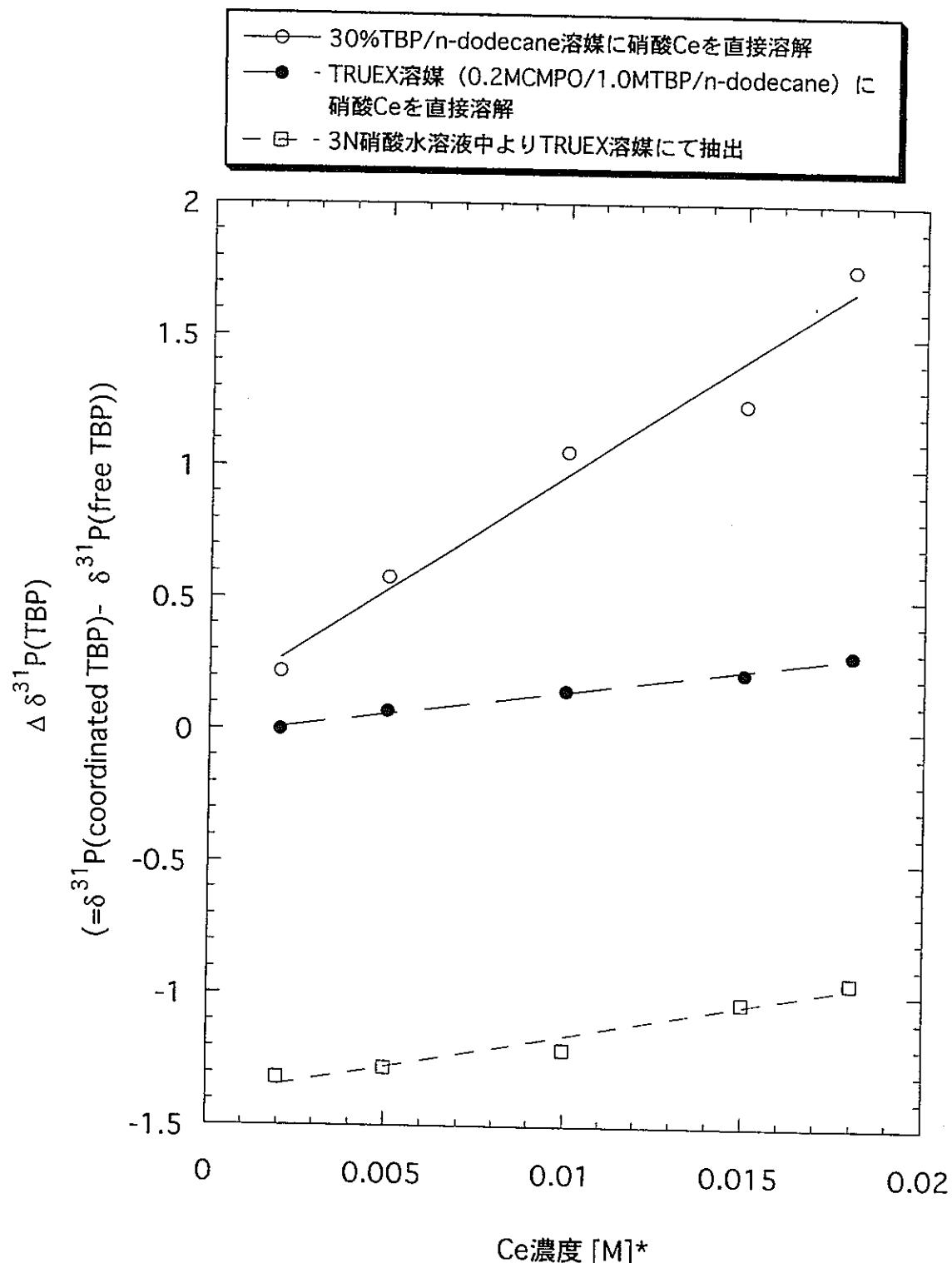
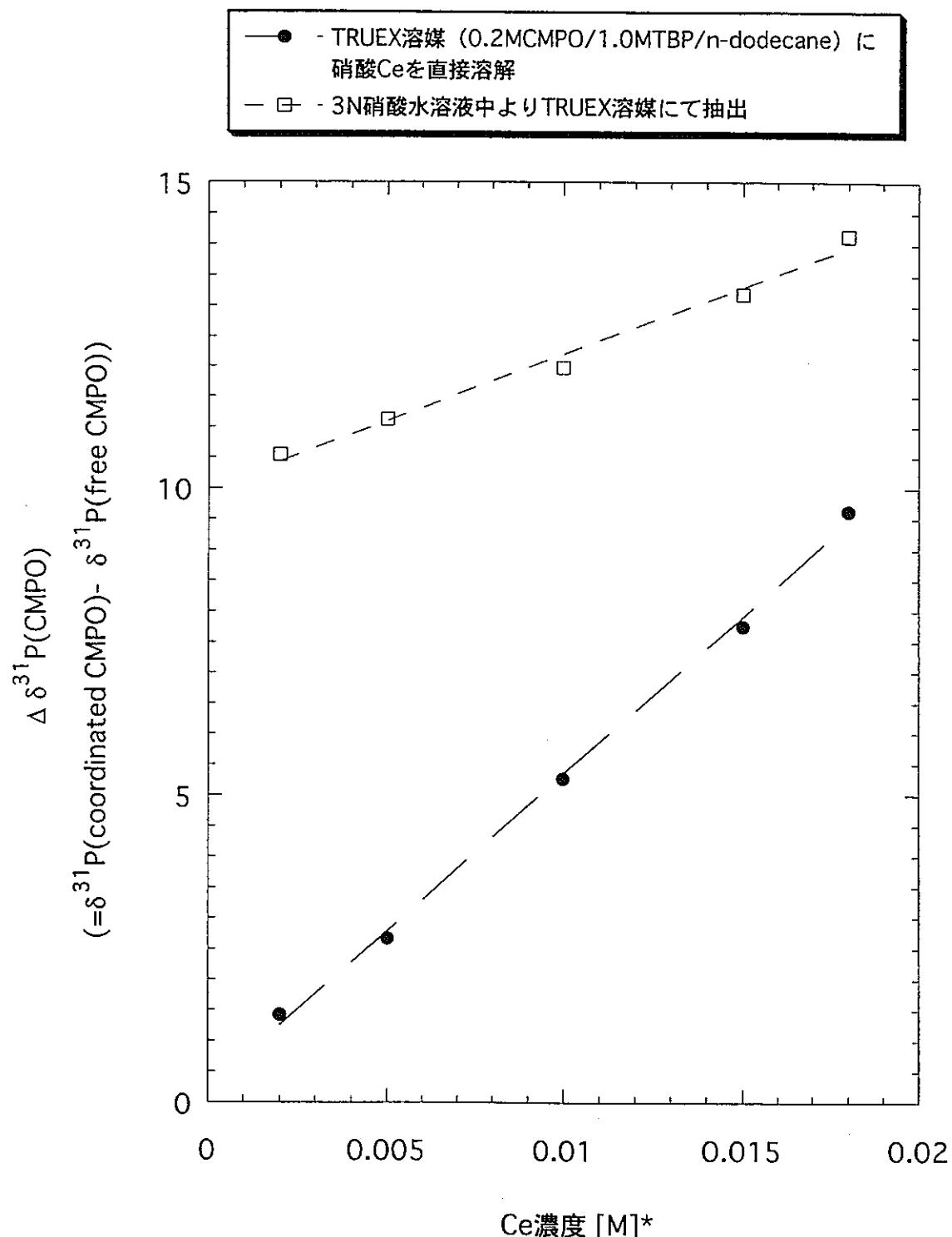


図3.1 試料0.04M Ce／1.4M TBP(有機相)より観測された  
 $^{13}\text{C}$ -及び $^{31}\text{P}$ -NMRスペクトル



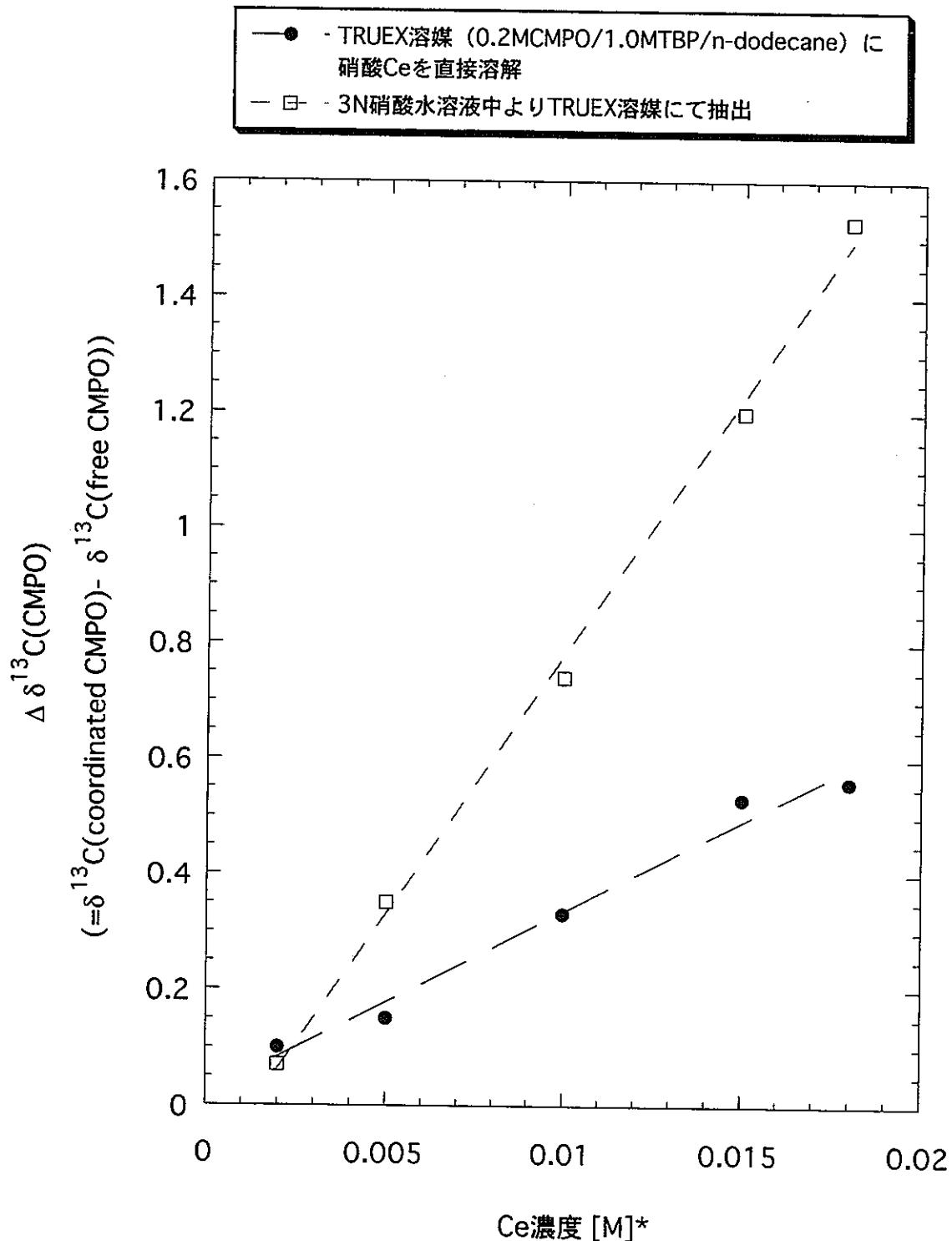
\*抽出系におけるCe濃度は水相中の濃度

図3.2(1) Ce濃度の変化に対する<sup>31</sup>P-NMRスペクトル (TBPのphosphoryl基に帰属されるピーク) のケミカルシフトの依存性



\*抽出系におけるCe濃度は水相中の濃度

図3.2(2) Ce濃度の変化に対する<sup>31</sup>P-NMRスペクトル (CMPOの phosphoryl基に帰属されるピーク) のケミカルシフトの依存性



\*抽出系におけるCe濃度は水相中の濃度

図3.2(3) Ce濃度の変化に対する<sup>13</sup>C-NMRスペクトル (CMPOの carbonyl基に帰属されるピーク) のケミカルシフトの依存性

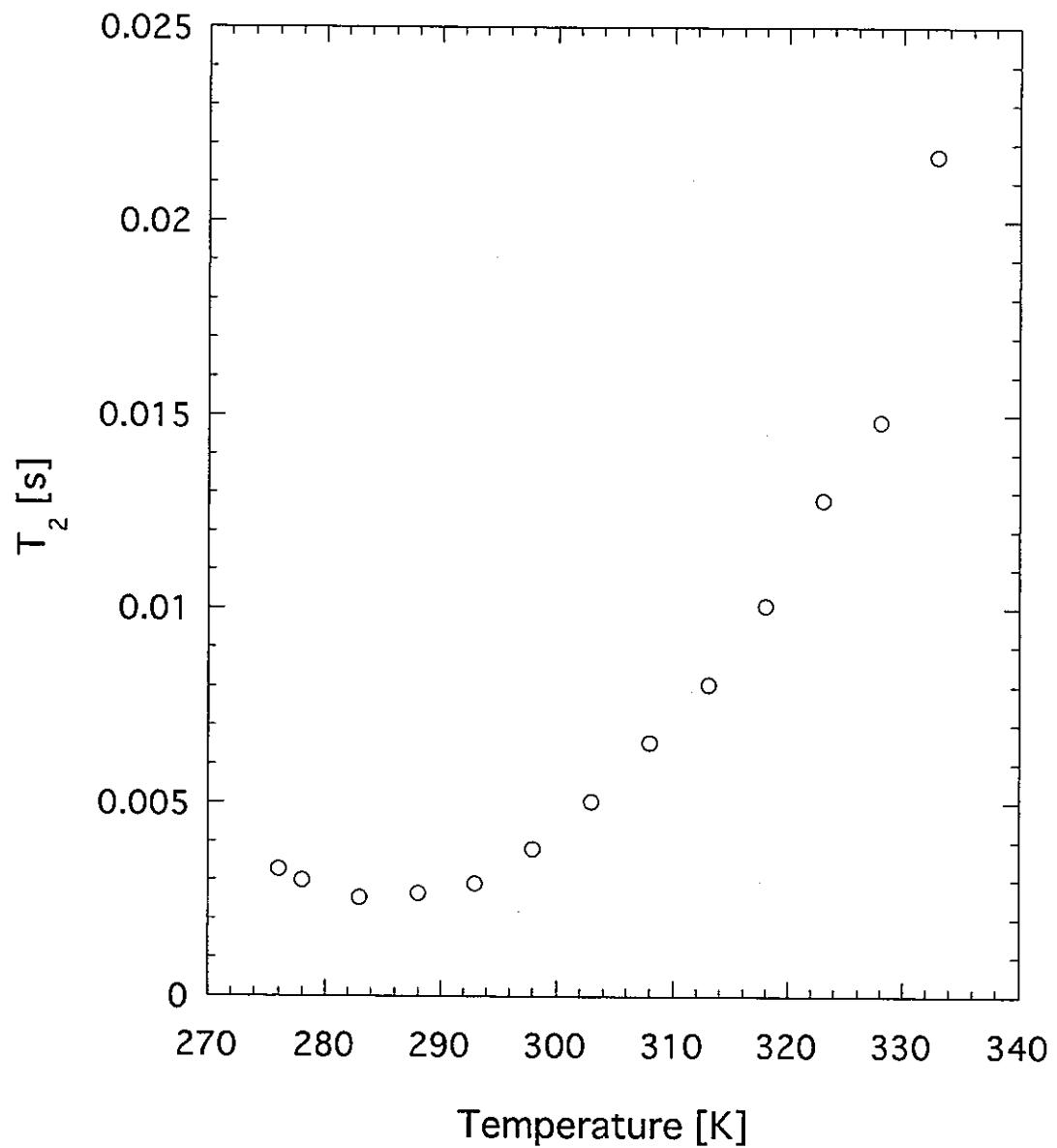


図3.3(1) CMPOのphosphoryl基中のP核の $T_2$ （観測された線幅の逆数）  
(測定試料 : 0.03M Ce / 2.0M TBP (有機相) )

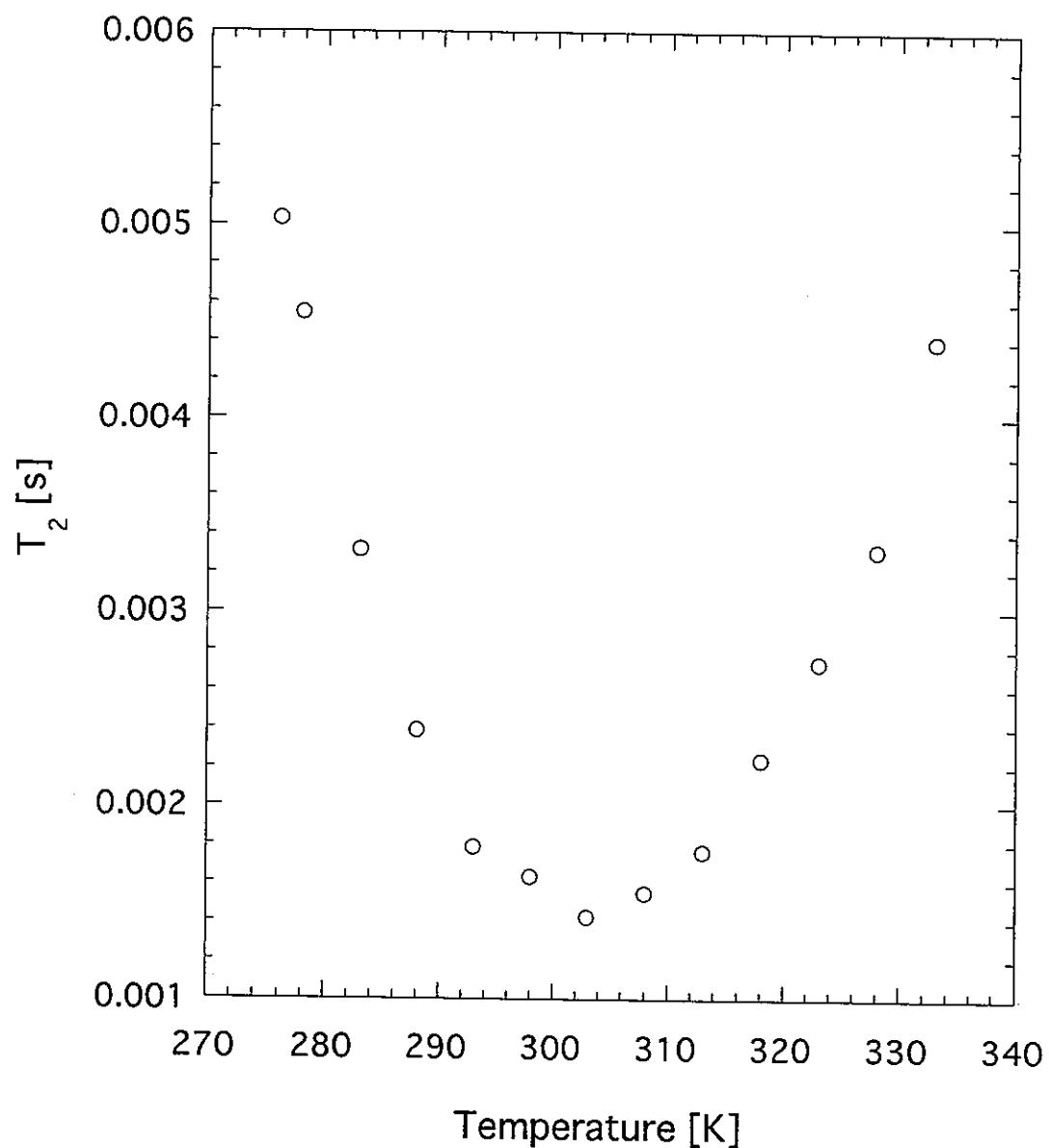


図3.3(2) CMPOのphosphoryl基中のP核の $T_2$ （観測された線幅の逆数）  
(測定試料 : 0.03M Nd／2.0M TBP (有機相) )

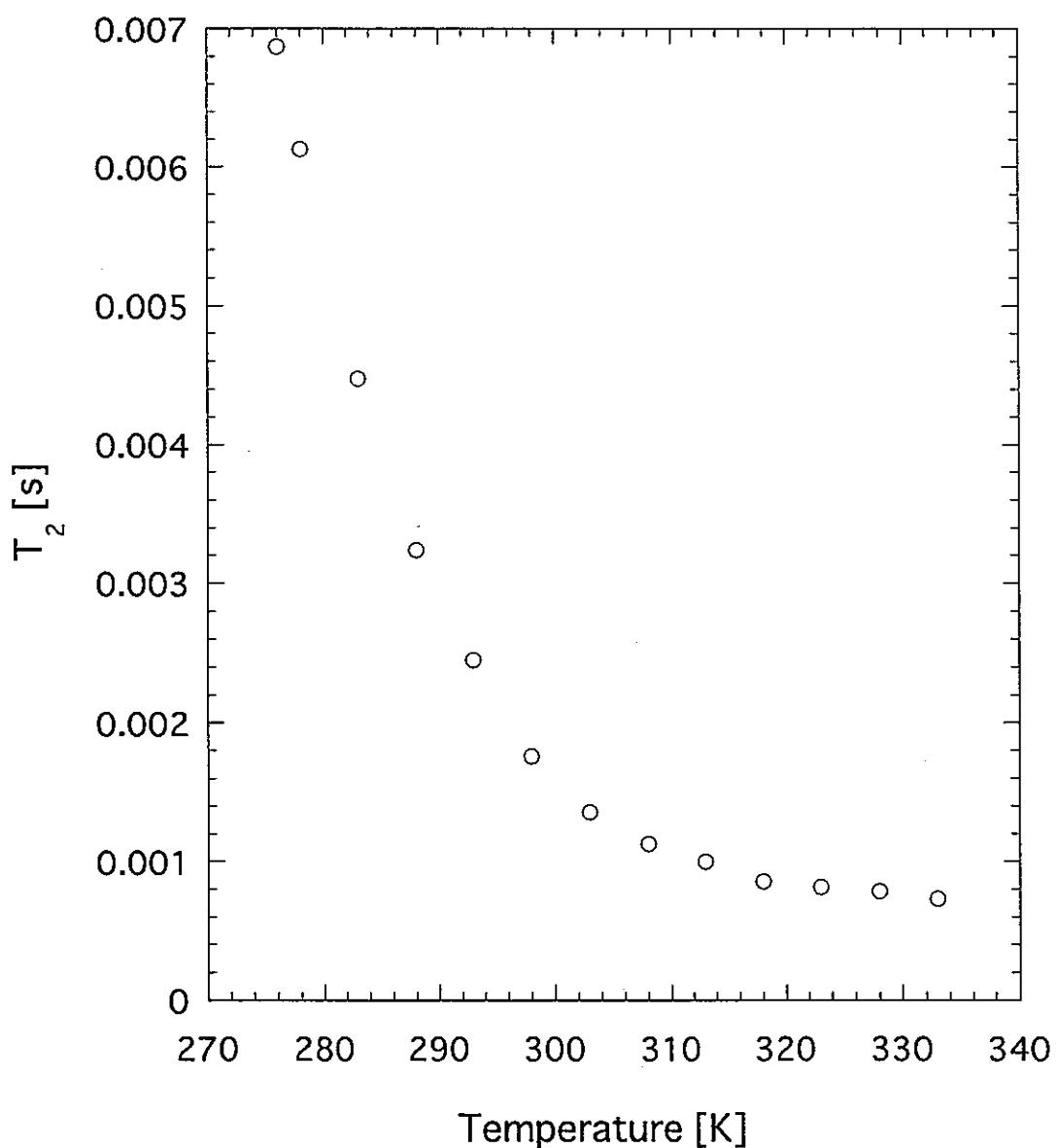


図3.3(3) CMPOのphosphoryl基中のP核の $T_2$ （観測された線幅の逆数）  
(測定試料 : 0.03M Dy／2.0M TBP (有機相) )

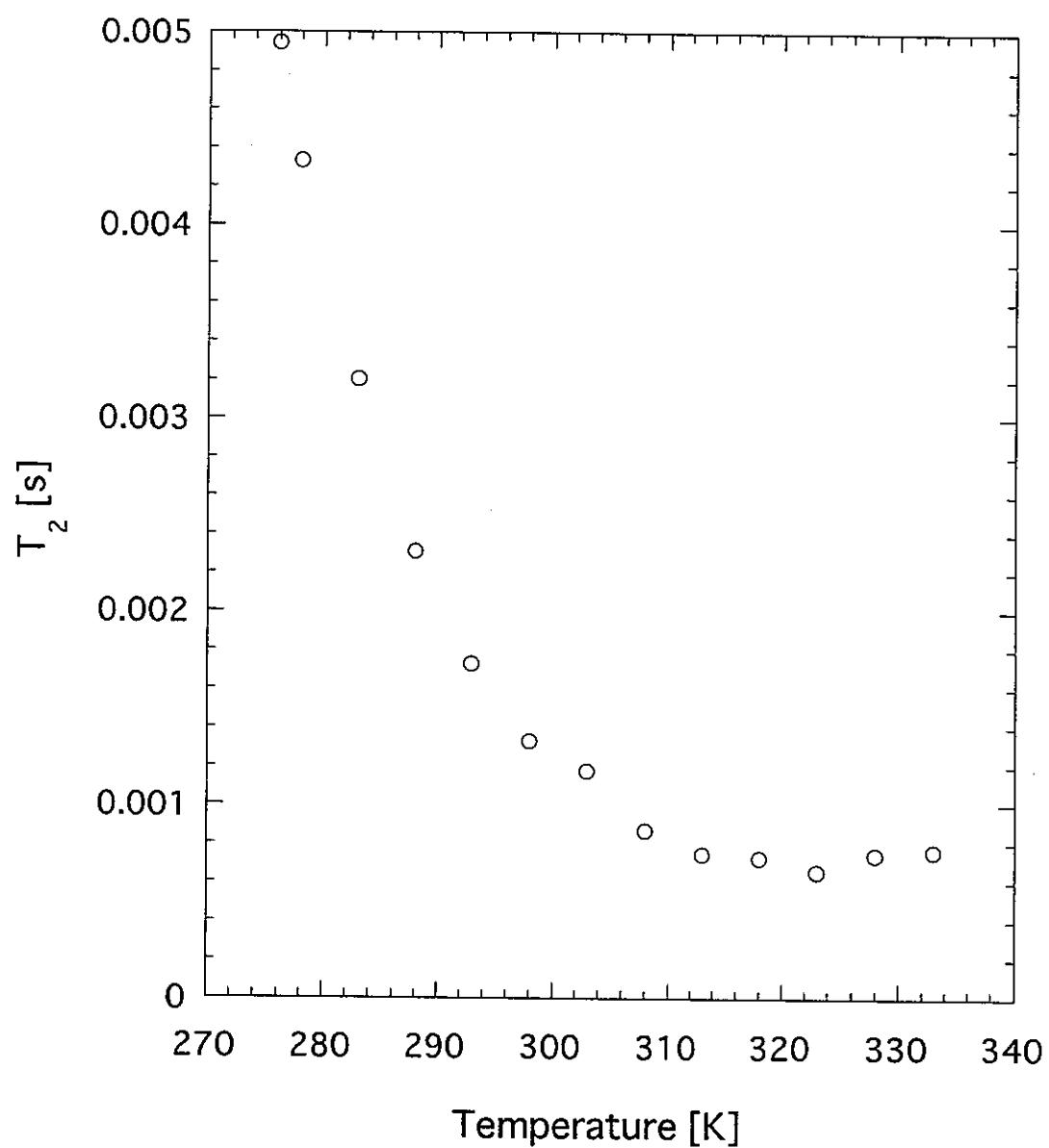


図3.3(4) CMPOのphosphoryl基中のP核の $T_2^{-1}$ （観測された線幅の逆数）  
(測定試料 : 0.03M Tm / 2.0M TBP (有機相) )

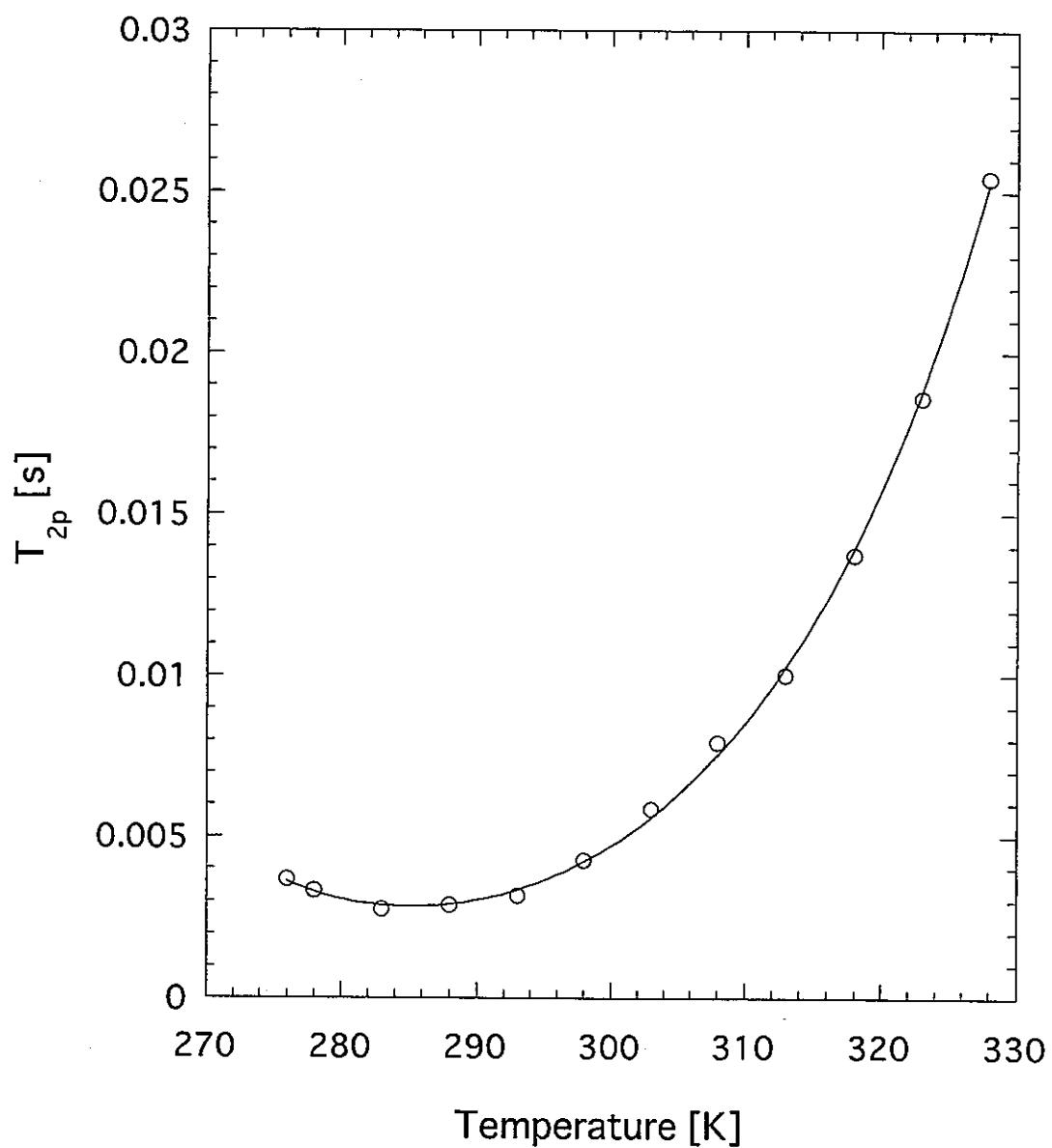


図3.4(1) CMPOのphosphoryl基中のP核のT<sub>2p</sub> 及び非線形最小自乗法による fittingの結果 (測定試料 : 0.03M Ce／2.0M TBP (有機相) )

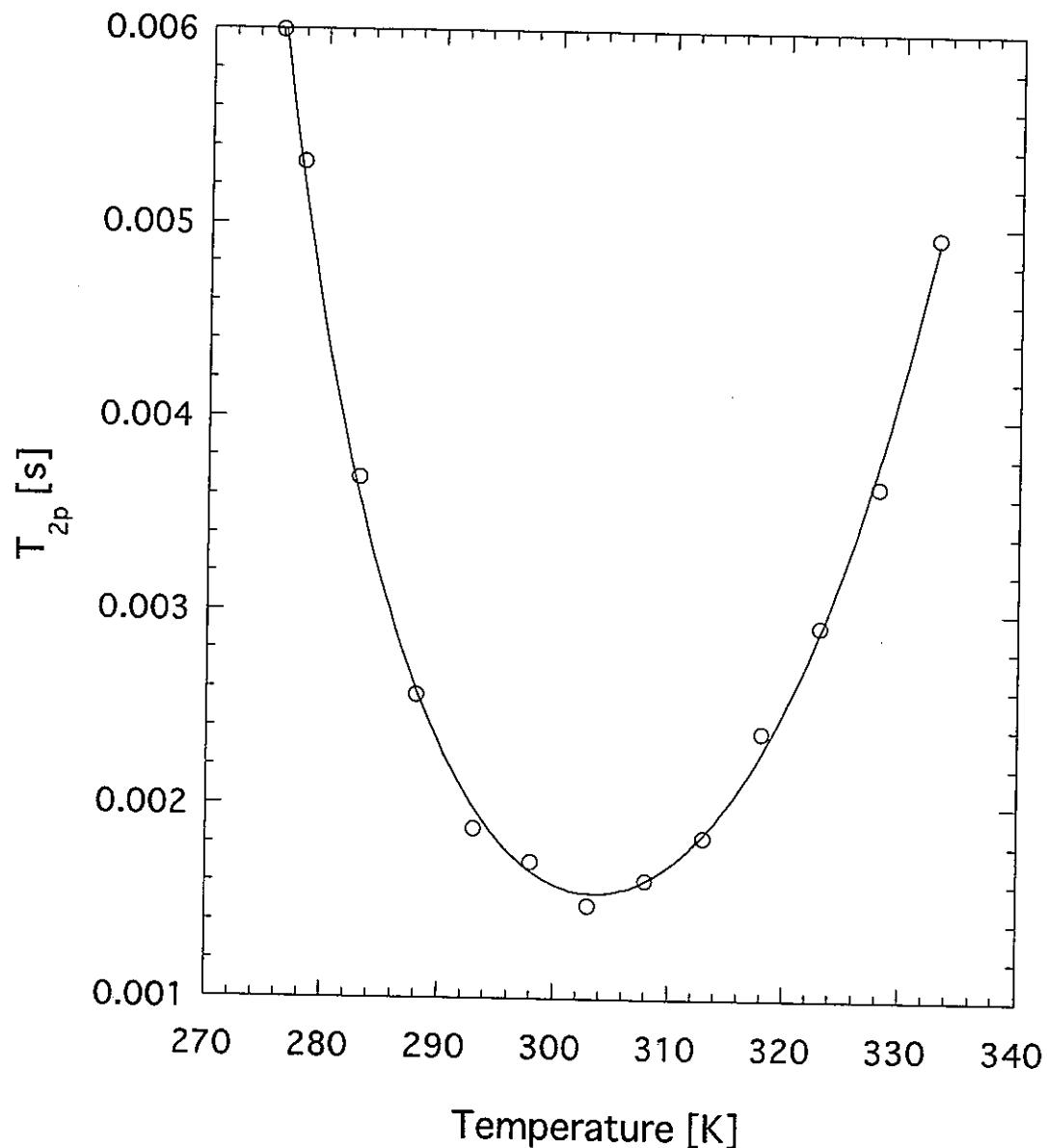


図3.4(2) CMPOのphosphoryl基中のP核の $T_{2p}$ 及び非線形最小自乗法による fittingの結果（測定試料：0.03M Nd／2.0M TBP（有機相））

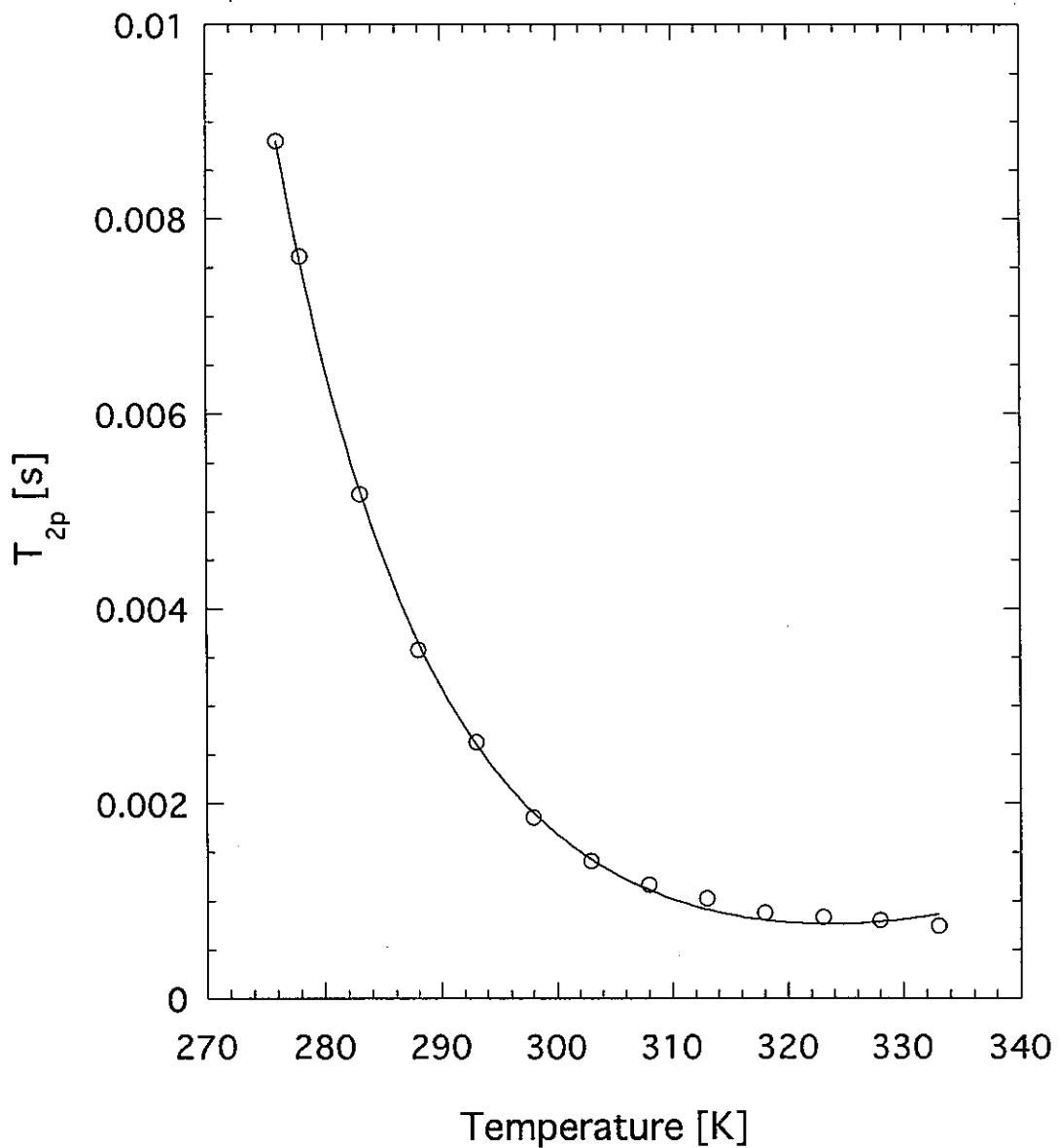


図3.4(3) CMPOのphosphoryl基中のP核の $T_{2p}$  及び非線形最小自乗法による fittingの結果 (測定試料 : 0.03M Dy／2.0M TBP (有機相) )

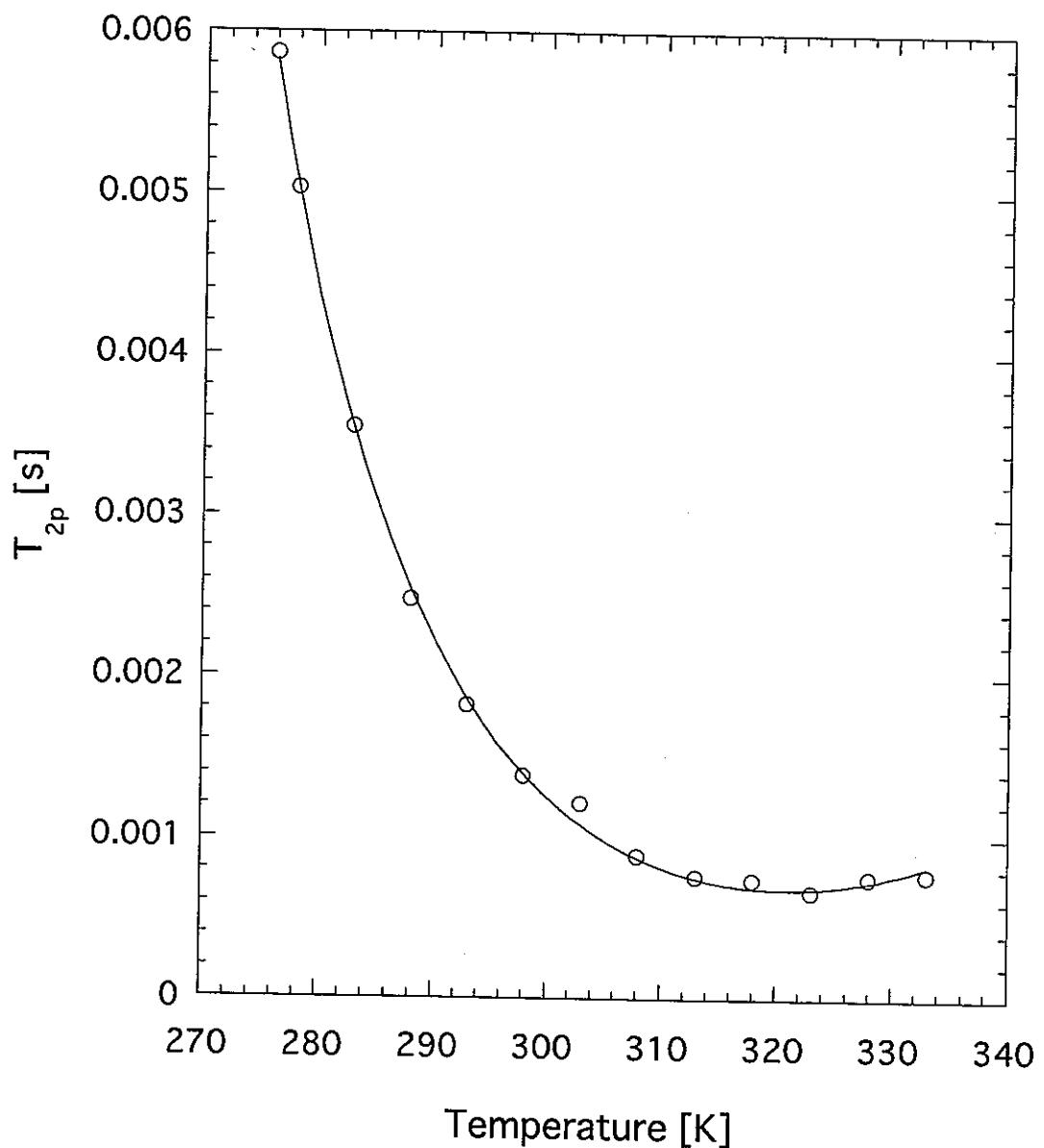


図3.4(4) CMPOのphosphoryl基中のP核のT<sub>2p</sub>及び非線形最小自乗法による fittingの結果（測定試料：0.03M Tm／2.0M TBP（有機相））

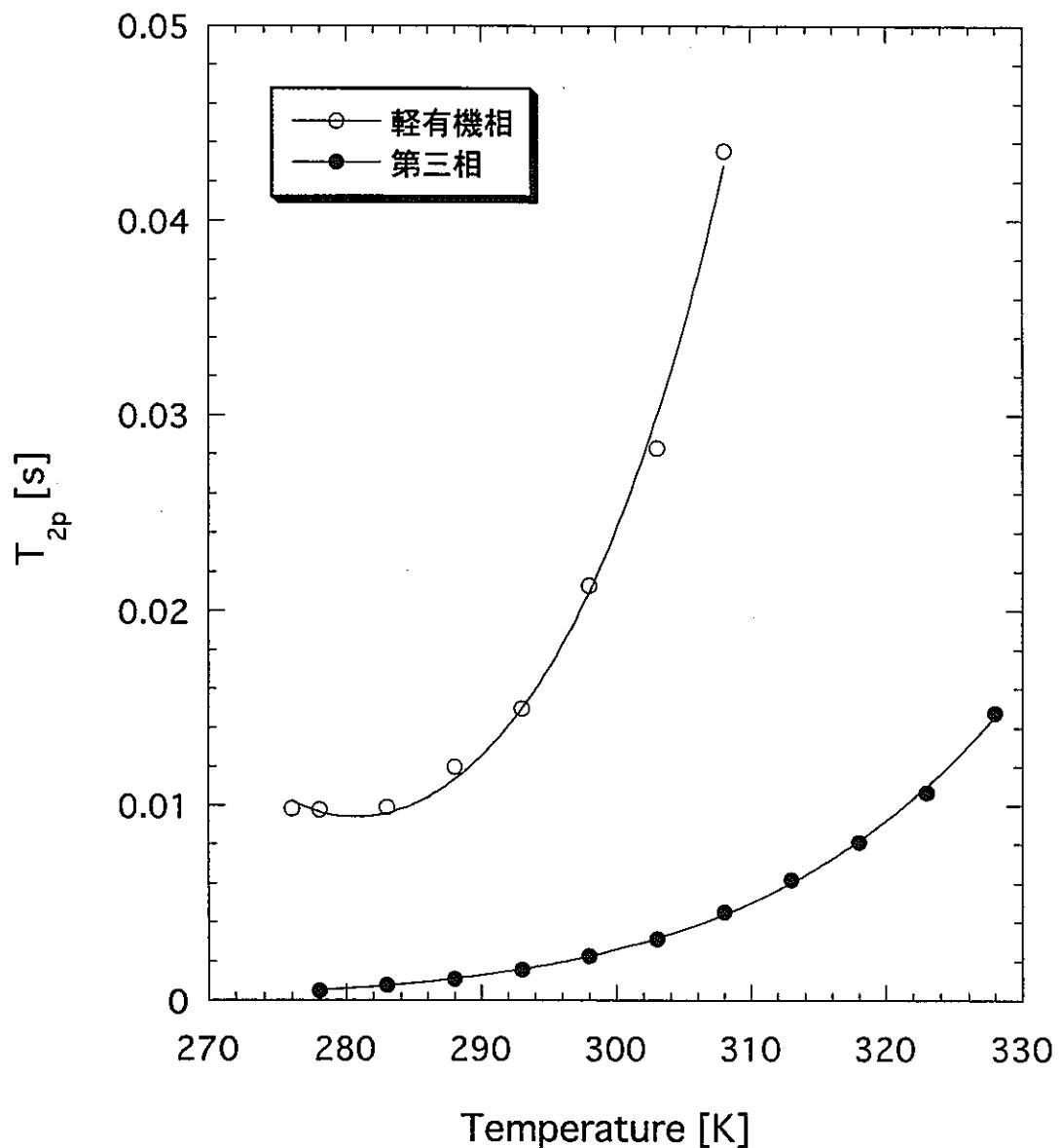


図3.5(1) CMPOのphosphoryl基中のP核の $T_{2p}$  及び非線形最小自乗法による fittingの結果  
(測定試料 : 0.03M Ce / 1.0M TBP (軽有機相) 及び (第三相) )

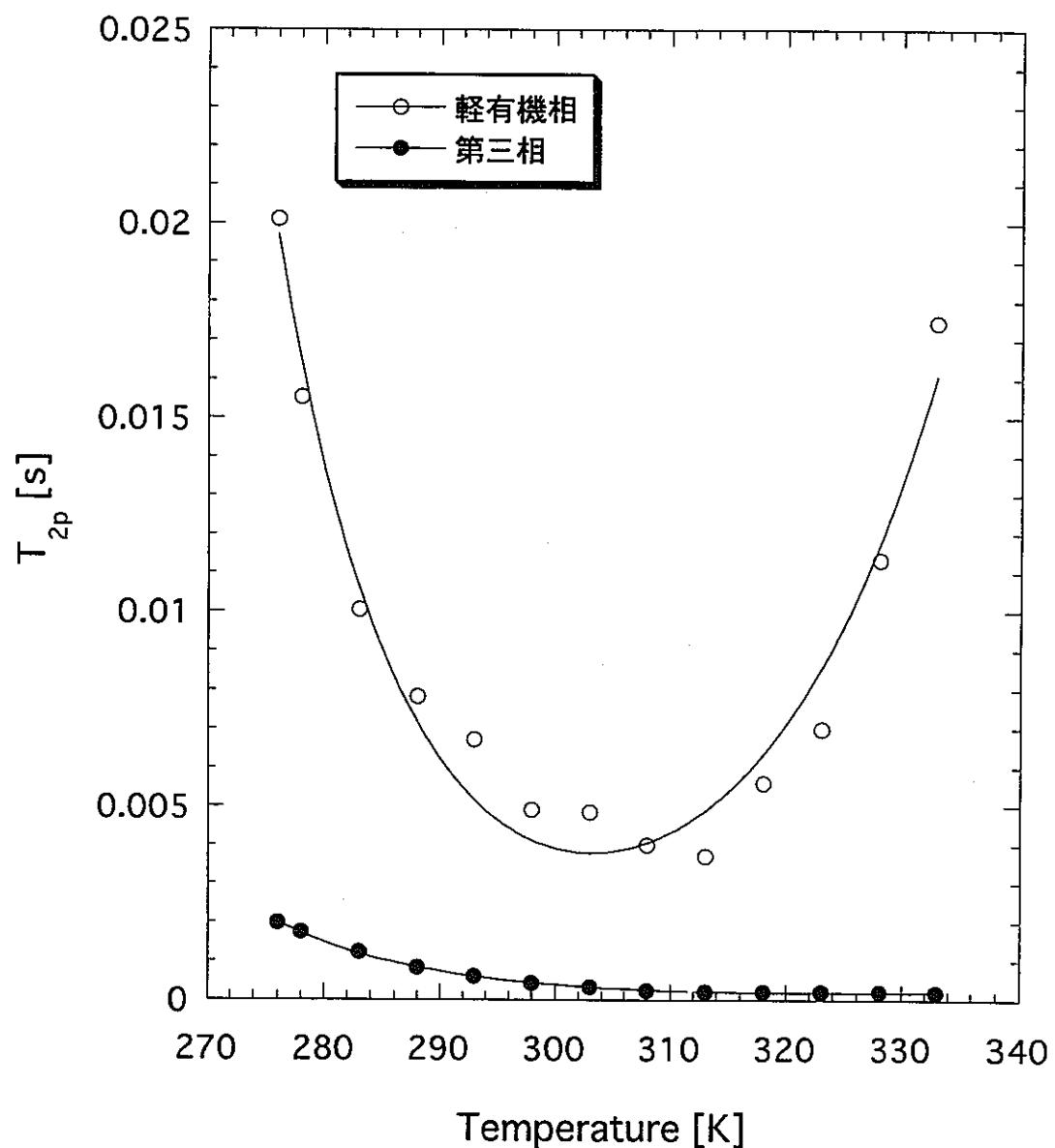


図3.5(2) CMPOのphosphoryl基中のP核の $T_{2p}$ 及び非線形最小自乗法によるfittingの結果  
(測定試料 : 0.03M Dy / 1.0M TBP (軽有機相) 及び (第三相))