

CMP含浸抽出剤によるPu, Amの抽出試験

1994年7月

動力炉・核燃料開発事業団
東 海 事 業 所

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。については複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問合せは下記に願います。

〒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

CMP含浸抽出剤によるPu、Amの抽出試験

実施責任者 上村 勝一郎*

報告者 影山 十三男*、早乙女 晴朗**、檜山 敏明*

要旨

1.目的

核燃料施設から排出される低濃度のMinor Actinide(MA)核種を含む廃液等から、MA核種を効率良く分離することを目的とし、CMP含浸抽出剤（ジエチル-N,N-カーバモイルメチレンホスホナート（CMP）をスチレンジビニルベンゼン（SDB）に含浸させたもの）によるPuおよびAmの抽出試験を行う。

2.方法

Pu又はAmを含む硝酸溶液にCMP含浸抽出剤を添加し、溶液中の硝酸濃度、抽出温度、及びPu、Am濃度を変化させたときの各元素の分配比を求めた。

3.結果

(1) Pu(IV)溶液を対象として、分配比に及ぼす抽出時間の影響を検討したところ、30分以上で分配比は一定となった。

(2) Pu(III)イオンは硝酸と1:3の錯体を形成し、CMPと三元錯体を形成する。さらに、室温、硝酸濃度約6MにおけるPu(III)の分配比は 1.68×10^4 であり、抽出温度の上昇に伴い分配比は増加した。この時のエンタルピー変化は、約16.9kcal/mol·Kであった。

(3) Pu(IV)イオンは硝酸と1:4の錯体を形成し、CMPと三元錯体を形成する。さらに、室温、硝酸濃度約6MにおけるPu(IV)の分配比は 1.17×10^4 であり、抽出温度の上昇に伴い分配比は減少した。この時のエンタルピー変化は、約-2.40kcal/mol·Kであった。

(4) Am(III)イオンは硝酸と1:3の錯体を形成し、CMPと三元錯体を形成する。さらに、室温、硝酸濃度約6MにおけるAm(III)の分配比は 1.05×10^4 であり、抽出温度の上昇に伴い分配比は減少した。この時のエンタルピー変化は、約-8.18kcal/mol·Kであった。

* 核燃料技術開発部プルトニウム燃料開発室

** 檢査開発株式会社

目 次

1. はじめに	(1)
2. 試薬及び実験装置	(2)
2.1 試薬	(2)
2.2 装置及び器具	(3)
3. 実験	(4)
3.1 実験試料の調整方法	(4)
3.1.1 イオン交換によるPu、Am保存溶液の分離操作	(4)
3.1.2 Pu、Am保存溶液の調整	(5)
3.1.3 Pu(III)試験溶液の調整	(5)
3.1.4 Pu(IV)試験溶液の調整	(6)
3.1.5 Am(III)試験溶液の調整	(6)
3.2 抽出及び定量方法	(7)
3.2.1 抽出実験の方法	(7)
3.2.2 定量	(7)
3.3 計算方法	(10)
4. 結果及び考察	(12)
4.1 抽出時間の設定	(12)
4.2 Pu(III)のCMP抽出試験	(12)
4.2.1 Pu(III)の分配比に及ぼす硝酸濃度の影響	(12)
4.2.2 Pu(III)の分配比に及ぼす抽出温度の影響	(12)
4.2.3 Pu(III)の分配比に及ぼすPu(III)濃度の影響	(13)
4.3 Pu(IV)のCMP抽出試験	(13)
4.3.1 Pu(IV)の分配比に及ぼす硝酸濃度の影響	(13)
4.3.2 Pu(IV)の分配比に及ぼす抽出温度の影響	(14)
4.3.3 Pu(IV)の分配比に及ぼすPu(IV)濃度の影響	(15)
4.4 Am(III)のCMP抽出試験	(15)
4.4.1 Am(III)の分配比に及ぼす硝酸濃度の影響	(15)
4.4.2 Am(III)の分配比に及ぼす抽出温度の影響	(15)
4.4.3 Am(III)の分配比に及ぼすAm(III)濃度の影響	(16)
5. まとめ	(17)
6. 謝辞	(18)
7. 参考文献	(19)

目次 (図表)

表1 試験条件	(26)
表2 Pu(III)における抽出平衡試験結果	(29)
表3 Pu(IV)における抽出平衡試験結果	(33)
表4 Am(III)における抽出平衡試験結果	(37)
図1 CMPの構造式	(20)
図2 Pu保存溶液の吸収スペクトル	(21)
図3 Am保存溶液の吸収スペクトル	(22)
図4 Pu(III)試験溶液の吸収スペクトル	(23)
図5 Pu(IV)試験溶液の吸収スペクトル	(24)
図6 Am(III)試験溶液の吸収スペクトル	(25)
図7 装置概要	(27)
図8 CMP抽出におけるPu(IV)の抽出時間の影響	(28)
図9 Pu(III)の分配係数に与える硝酸濃度の影響	(30)
図10 Pu(III)の分配係数に与える抽出温度の影響	(31)
図11 Pu(III)の分配係数に与えるPu(III)初期濃度の影響	(32)
図12 Pu(IV)の分配係数に与える硝酸濃度の影響	(34)
図13 Pu(IV)の分配係数に与える抽出温度の影響	(35)
図14 Pu(IV)の分配係数に与えるPu(IV)初期濃度の影響	(36)
図15 Am(III)の分配係数に与える硝酸濃度の影響	(38)
図16 Am(III)の分配係数に与える抽出温度の影響	(39)
図17 Am(III)の分配係数に与えるAm(III)初期濃度の影響	(40)

1. はじめに

現在、核燃料施設（再処理施設、プルトニウム燃料施設等）から排出される、低濃度のMinor Actinide（MA）核種を含む廃液は凝集沈殿法、蒸留法、イオン交換法等の処理が施されている。しかし、廃液の処理に伴い、スラッジ、イオン交換樹脂等の二次廃棄物が発生する。したがって、MA含有廃棄物発生量低減のためには、これらの廃液からMA核種を効率良く分離することが望まれる。

Dihexyl-N,N-diethylcarbamoylmethylphosphonate（以下「CMP」という。）は2座配位有機リン酸化合物誘導体の1種であり、硝酸溶液からのMA核種に高選択性を有する抽出剤である。ロスアラモス等の研究所において1970年代後半から研究が進められ¹⁾、プルトニウムを用いた抽出試験においても分配係数（Kd）として 10^2 オーダーの値を得ている。また、日本原子力研究所においてもアンバーライトXAD等の吸着剤にCMPを含浸させ、プルトニウムの抽出クロマトグラフ法により $K_d \geq 10^3$ と前者に比べて1桁高い値を得ている^{2),3),4)}。

一方、Octylphenyl-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide（以下「CMPO」という。）は、動燃において、TRUEX法の抽出剤として選定され、第3相形成についても研究がなされているが⁵⁾、希硝酸溶液からの選択性、逆抽出の容易さという観点からは、CMPの方が優れている¹⁾。

埼玉大学では、MAを含む廃液処理への適性を向上させるため、多孔質のスチレン-ジビニルベンゼン共重合体（SDB）の担体を合成し、最も望ましい特性のCMP含浸吸着剤を開発する努力を続けており、セリウムを用いたコールド試験では、有望なデータを得ている⁶⁾。

本報は、埼玉大学で調製したSDB-CMP含浸吸着剤の提供を頂きPu³⁺、Pu⁴⁺、Am³⁺を含む硝酸溶液に適用し、抽出特性の基礎データを取得するため、実験の一部について埼玉大学からの研修生を受け入れ、実施したものである。

2. 試薬及び実験装置

2.1 試 薬

(1) CMP含浸吸着剤

SDB担体1gにCMPを1.6及び2.1g含浸させた、粒径125～250 μm の粒子。埼玉大学にて調製したものを用いた。CMPの構造式を図-1に示す。

(2) Pu(III)、(IV)試験溶液

PuO_2 粉末を硝酸で加熱溶解後、陰イオン交換法によりAmを分離し、さらに電位差滴定法によりPu濃度を確認したものを保存溶液とする。これより既知量を分取し、Pu原子価及び硝酸アルミニウム濃度をそれぞれ調整したものを試験溶液とした。

(3) Am(III)試験溶液

PuO_2 粉末を硝酸で溶解後、陰イオン交換法によりPuと分離し、 γ スペクトロメーターによりAm濃度を確認したものを保存溶液とする。これより既知量を分取し、硝酸アルミニウム濃度を調整したものを試験溶液とした。

(4) イオン交換樹脂 : Bio-Rad AG 1-X8 (100～200mesh)

(5) 硝酸 (0.25、1、3及び8M)

(6) 硝酸アルミニウム水溶液 (0.3、1及び2M)

(7) 塩酸ヒドロキシルアミン水溶液 (20wt%)

(8) 亜硝酸ナトリウム水溶液 (7wt%)

(9) 硝酸銀水溶液 (5wt%)

(10) 過酸化水素水 (30vol%)

(11) 過硫酸アンモニウム水溶液 (20wt%)

(12) スルファミン酸水溶液 (1wt%)

(13) ふつ化水素酸

上記の試薬はすべて特級を使用した。溶液の調製には、ヤマト科学製オートスチル (WG25型)により製造した蒸留水を使用した。

2.2 装置及び器具

(1)抽出装置

アルミブロック恒温槽付き攪拌器： PIERCE製 Reacti-Therm

抽出用バイアル瓶： 5ml スクリュー栓付及び攪拌子付き

温度計： 芝浦電子製 TD-300型 デジタル式温度計

(2)全 α 分析装置

スケラー： Aloka製 TDC-103型

タイマー： Aloka製 T-101B型

検出器： Aloka製 Zns(Ag)シンチレータ ZDS-451F型

試料皿焼き付け装置： 富士電波工業製 高周波誘導加熱装置 FRT-1H型

α 線標準線源： Amarsam製 AMR.22 500Bq (241Am)

(3) γ スペクトル分析装置

マルチチャンネル波高分析装置： NAIG製 Eシリーズ

検出器： NaI(Tl)ウェル型シンチレーション検出器

γ 線標準線源： 日本アイソトープ協会製 (0.042×10^4 , 0.165×10^4 , 0.388×10^4 , 0.783×10^4 及び 1.520×10^4 Bq ^{241}Am 密封線源)

(4)電位差滴定装置： 平沼産業製 COMTITE-7型 自動滴定装置

電極： メトラー社製 銀-塩化銀複合電極

分光光度計： 日立120-50型 ダブルビーム分光光度計 (1cm石英セル)

(5)マイクロピペット： エッペンドルフ社製 1~0.1ml可変

(6)イオン交換用カラム： 容積20ml

(7)注射器： テルモ社製 テルモシリソ 10ml

(8)フィルター： 日本ミリポア工業製 カラムガード GV 13mm

(9)ホットプレート： 100V 300W (外部の可変抵抗により出力を調節)

抽出試験装置はR-135室のグローブボックス18Bに設置した。また分析機器はR-131及びR-135室のフード、グローブボックス等に既存の設備を用いた。

3. 実験

3.1 実験試料の調製方法

3.1.1 イオン交換法によるPu、Am保存溶液の分離操作

本実験に用いたPuO₂粉末(BNFL製)は、1900ppm程度の²⁴¹Amを含有する。そのため、陰イオン交換法によりPu、Amを分離した。その方法・操作を以下に示す。

1) PuO₂粉末の溶解及び原子価調整

PuO₂粉末 (BNFL) 約0.6 g を数個の50mlビーカに採り、8M硝酸と少量のふっ化水素酸で加熱溶解し乾固した後、さらに8M硝酸2~3mlを加え再溶解し蒸発乾固した。再溶解、蒸発乾固の操作は、イオン交換においてPu(IV)の樹脂への吸着の際、妨害となるふっ化水素酸を除去するために行う。次に8M硝酸10mlで溶解後、30%過酸化水素水1mlを加え、PuをIV価に原子価調整した。過剰な過酸化水素は加熱分解し、さらにシロップ状になるまで加熱濃縮後、8M硝酸10mlを加え酸濃度の調節を行った。

2) イオン交換樹脂の調整

本実験に用いた陰イオン交換樹脂Bio-Rad AG 1-X8はCl⁻型であるため、調整は、あらかじめビーカ中で蒸留水により十分洗浄したものをカラムに充填し、続いて8M硝酸を3カラム容積以上流し、NO₃⁻型に調整し使用した。流出液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化銀が生成しないことを確認した。

3) Pu及びAmの分離操作

1)で調製した8M硝酸のPu(IV)溶液をカラムに流し樹脂に吸着させ、さらに8M硝酸500mlで洗浄（洗浄開始後200ml分はAm(III)回収用として保存）した。続いて3M硝酸を流し、Puの吸着しているグリーンベルトをカラム底まで下げ、最後に0.25M硝酸によりPuを溶離した。

3.1.2 Pu、Am保存溶液の調製

1) Pu保存溶液の調製

イオン交換法により分離した硝酸Pu溶液を乾固直前まで加熱濃縮し、1M硝酸溶液10mlで溶解後、50mlメスフラスコに移し1M硝酸溶液で標線まで希釈した。この溶液は、ニクロム酸カリウムを1次標準とした、過酸化銀酸化Pu(VI)－Pu(IV)電位差滴定法により分析し、Pu保存溶液とした。Pu濃度は10.04 g/lであった。図-2に本溶液の可視領域（400～900nm）における吸収スペクトルを示す。この図より、本溶液中のPuの原子価はPu(IV)であり、不均化反応は認められなかった。しかし本吸収スペクトルは、溶液を調製した直後に測定したものであり、硝酸濃度が1Mであることから、本溶液は徐々にPu(III)に不均化するものと考えられる。

2) Am保存溶液の調製

イオン交換法により分離した 硝酸溶液200mlを乾固直前まで加熱濃縮し、1M硝酸溶液10mlで溶解後、25mlメスフラスコに移し1M硝酸溶液で標線まで希釈した。

さらにこの溶液の一部を10mlスチロール製の棒状瓶にとり、²⁴¹Amを標準線源としてスペクトル法により分析し、Am保存溶液とした。Am濃度は0.34 mg/lであった。なお可視領域（400～900nm）における吸収スペクトル測定の結果、Am(III)の代表的な吸収ピークである503nm及び811nm付近の吸収⁷⁾の他にピークは認められないため、本溶液中のAmの原子価はAm(III)であることが分かった。図-3に本溶液の吸収スペクトルを示す。

3.1.3 Pu(III)試験溶液の調製

Pu保存溶液よりマイクロピペットでそれぞれ0.25ml、0.63ml及び1.25mlを各々3本の25mlメスフラスコに採取し、それぞれPuのモル数に対し10倍量の塩酸ヒドロキシリアルミニンを添加しPuをIII価に原子価調整し、予め用意した0.3、1及び2M硝酸アルミニウム水溶液で標線まで希釈した。この溶液のPu(III)濃度は、それぞれ100、250及び500ppmとなるように調製した。なお可視領域（400～900nm）における吸収スペクトル測定の結果、各酸濃度でそれぞれPu(IV)、Pu(VI)の代表的なピークである476nm及び831nmにおける吸

吸収スペクトル⁷⁾は認められないことから、試験溶液のPu原子価はPu(III)であることを確認した。一例として、図-4に1M硝酸アルミニウムにおけるPu(III)試験溶液の吸収スペクトルを示す。

3.1.4 Pu(IV)試験溶液の調製

Pu保存溶液よりマイクロピペットでそれぞれ0.25ml、0.63ml及び1.25mlを25ml各々3本のメスフラスコに採取し、8M硝酸3.13mlを加えたのち、それぞれPuのモル数濃度に対し20倍量の亜硝酸ナトリウムを添加し、Pu(IV)に原子価調整し、それぞれを予め用意した0.3、1及び2M硝酸アルミニウム水溶液で標線まで希釈した。この溶液のPu(III)濃度は、各酸濃度において共に100、250及び500ppmとなるように調製した。可視領域（400～900nm）における吸収スペクトル測定の結果、各酸濃度でそれぞれPu(III)、Pu(VI)の代表的なピークである603nm及び831nmにおける吸収⁷⁾は認められないことから、試験溶液のPu原子価がPu(IV)であることを確認した。一例として、図-5に1M硝酸アルミニウム濃度におけるPu(IV)試験溶液の吸収スペクトルを示した。

3.1.5 Am(III)試験溶液の調製

Am保存溶液よりマイクロピペットでそれぞれ0.41ml、0.85ml及び1.70mlを10mlメスフラスコに採取し、それぞれを予め用意した0.3、1及び2M硝酸アルミニウム水溶液で10mlにメスアップしたものをAm(III)試験溶液とした。この溶液のAm(III)濃度は、それぞれ10、25及び50ppmとなるように調製した。なお可視領域（400～900nm）における吸収スペクトルを測定したところ、Am(III)濃度が低いためピークが不明瞭であった。このため硝酸アルミニウム濃度を同様として、Am(III)濃度を70ppmとして吸収スペクトルを測定した。その結果、各酸濃度でそれぞれ504nm及び811nm付近でのAm(III)の吸収⁷⁾以外にピークは認められないので、本試験溶液のAm原子価はAm(III)であることを確認した。一例として、図-6に1M硝酸アルミニウム濃度1MにおけるAm(III)溶液（Am(III)=70ppm）の吸収スペクトルを示す。

3.2 抽出及び定量方法

3.2.1 抽出実験の方法

各実験の条件を表-1に、実験装置を図-7に示す。

抽出用バイアル瓶に試験溶液4ml、SDB-CMP含浸抽出剤0.2gを入れ、栓をした後、アルミブロック恒温槽付き攪拌器に装荷し、温度計により液温が抽出温度で平衡に達していることを確認したのち、回転子により6時間攪拌し抽出を行った。なお抽出温度は実験条件の範囲で±1°C以内の範囲でコントロールした。抽出終了後、直ちにフィルター(孔径0.22 μm)付きの注射器を用いて、約2mlの水相をペニシリソーフィルターボトルに採取し分析試料とした。

3.2.2 定量

1) Pu(III)及びPu(IV)水相濃度の定量（全α線計測法）⁸⁾

試料0.1mlをマイクロピペットで1inchのステンレス製試料皿に採取し、ホットプレート上で加熱乾固したのち、高周波誘導加熱装置により強熱し、揮発性塩類を除去し測定試料とする。この試料をZn-S(Ag)シンチレーション検出器により、α線放射能を1分間計測した（2回繰り返し）。試料測定に先立ち、あらかじめα線標準線源（AMR.22 500Bq）を5回繰り返し測定し計数効率を求めておく。さらにPuの同位体組成比から比放射能を求め、(1)式に従いPu水相濃度を求めた。

$$(I - B) \cdot D / F \cdot R \cdot S \times 100 = C \quad (1)$$

I : α線カウント数(cpm)

B : バックグラウンド(cpm)

F : 計数効率(%)

D : 希釈倍率

R : 比放射能 (dpm/μg)

S : 試料採取量 (ml)

C : Pu濃度 (μg/ml)

なお、Puの比放射能及び検出器の計数効率は、それぞれ 2.64×10^5 dpm/μg及び31.68

～31.97%であった。

2) Am(III)水相濃度の定量 (γ スペクトロメトリー)⁸⁾

希釀後の試料1mlを10mlスチロール製棒状びんに採り、NaI(Tl)ウェルタイプ・シンチレーション検出器により、²⁴¹Amから放出される γ 線を1分間計測する。さらにマルチチャンネル波高分析装置によりエネルギースペクトルを解析し、あらかじめ作成した検量線(3.47～124 Am ng)から²⁴¹Am量を求め、Am(III)水相濃度を定量した。検量線の1次回帰式は下記のとおりである。

$$X = 5.35 \times 10^5 Y + 2.62 \times 10^5 \quad (r = 0.998) \quad (2)$$

X : ²⁴¹Am量 (ng)

Y : ピークエリア (counts)

なお γ 線標準線源には 0.042×10^4 , 0.165×10^4 , 0.388×10^4 , 0.783×10^4 及び 1.520×10^4 Bqの²⁴¹Am密封線源を用い、繰り返し2回測定を行い検量線を作成した。

3) 経時変化試験におけるPu(III)水相濃度の定量

(過酸化銀酸化Pu(VI)直接吸光光度法)⁹⁾

Pu(III)抽出の経時変化試験においては、抽出開始直後のPu(III)分配係数のオーダーは不明である。したがって水相Pu(III)が有機相にほとんど移行しない場合、全 α 分析による定量では数万倍オーダーでの希釀操作が必要となる。そこで実験効率の向上及び希釀誤差を避けるため、Pu保存溶液を標準とした過酸化銀酸化Pu(VI)直接吸光光度法により分析を行い、水相のPu(III)濃度を求めた。

マイクロピペットにより試料1mlをペニシリソウ瓶に量り採り、過硫酸アンモニウム水溶液(20wt%)及び硝酸銀水溶液(5wt%)をそれぞれ1mlずつ添加し、生成した過酸化銀によりPu(III)をPu(VI)に酸化する。さらに過剰な試薬をスルファミン酸水溶液(1wt%)0.1mlを添加し分解した後、25mlメスフラスコに移し標線まで希釀し測定試料とする。次いでこの溶液の一部を1cm石英セルに移し、分光光度計によりPu(VI)のピーク波長831nm及びベース波長860nmの吸光度差を測定し、予め作成した検量線によりPu(VI)を定量し、水相のPu(III)濃度とした。検量線の1次回帰式は次に示すように、Pu濃度0～

4.29×10⁻³mol / Lの範囲で良好な直線性を示した。

$$X = -1.679 \times 10^{-4} + 5.036 \times 10^{-3} Y \quad (r=0.999) \quad (3)$$

X: Pu(VI)濃度 (mol / L)

Y: 吸光度 (Abs)

なお、検量線に用いたPuは、3.1.(2)のPu保存溶液(10.04 g / L)を適宜希釈したものである。

前述の各定量法は、それぞれ「東海事業所 標準分析作業法 プルトニウム燃料編⁸⁾ 及び工程分析編⁹⁾」を参考にした。

3.3 計算方法

本試験において分配比Dは以下のように定義した。

本抽出系は固-液抽出系であるので、イオン交換樹脂の分配比に用いられる定義式、つまり、固相にキレート吸着したMA元素のモル濃度を水相中に残存したTRU元素のモル濃度で割った値として定義した。定義式を(4)式に示す。

$$D = \frac{[\text{moles of TRU in } 1\text{g - SDB resin}]}{[\text{moles of TRU in } 1\text{ ml aqueous phase}]} \quad (4)$$

式の分母は抽出平衡後の水相中のTRU元素モル濃度、分子はCMP含浸抽出剤の担体であるSDB 1 g に吸着したTRUモル濃度である。

TRUとCMPの平衡反応が(5)式で示される場合、



抽出定数Kは(6)式となる。

$$K = \frac{[\text{TRU}(\text{CMP})_m(\text{NO}_3^-)_n]}{[\text{TRU}] \cdot [\text{CMP}]^m \cdot [\text{NO}_3^-]^n} \quad (6)$$

(4)式の分子は、

$$[\text{樹脂に吸着したTRUイオン濃度}] = [\text{TRU}(\text{CMP})_m(\text{NO}_3^-)_n]$$

分母は抽出平衡時における

$$[\text{水相中のTRUイオン濃度}] = [\text{TRU}]$$

であるから、これらを(6)式に代入すると分配比Dは(7)式のようになる。

$$K = \frac{D}{[\text{CMP}]^m \cdot [\text{NO}_3^-]^n}$$

$$D = [\text{CMP}]^m \cdot [\text{NO}_3^-]^n \cdot K \quad (7)$$

さらに、(7)式の両辺の対数をとると、

$$\ln D = m \cdot \ln [\text{CMP}] + n \cdot \ln [\text{NO}_3^-] + \ln K \quad (8)$$

となる。(8)式より分配比Dの対数値はCMP濃度および硝酸濃度の対数値と1次の相関があることが分かる。また、抽出定数Kは温度の関数であることから、分配比Dも温度の関数となることが分かる。

さらに、この抽出が理想系で行われていると仮定すると、 ΔH は温度によらないため、抽出定数と平衡定数が同等の扱いをすれば、反応温度Tと抽出定数Kの間には次式の関

係が得られる。

$$\ln K = -\Delta H/R(1/T) + \text{const} \quad (9)$$

さらに、(8)式に(9)式を代入すれば、

$$\ln D = -\Delta H/R(1/T) + \text{const} + m \cdot \ln [\text{CMP}] + n \cdot \ln [\text{NO}_3^-] \quad (10)$$

となる。ここで、 ΔH はエンタルピーの変化、Rは気体定数を示す。ここで、各温度における抽出過程においてSDBに含浸しているCMP濃度が変化せず、かつ硝酸濃度の変化が無視できれば、分配比は抽出定数と同じ扱いとなる。

本試験では、各硝酸濃度または温度を変化させたときの抽出前後の水相中のTRU元素濃度を測定することにより分配比Dを算出し、さらに、抽出反応におけるエンタルピー変化を計算した。

4. 結果及び考察

4.1 抽出時間の設定

液-液抽出及び液-固抽出において目的元素を抽出する際には、抽出効率を良くするために最適抽出時間を設定しなければならない。今回は、ガラス瓶中で樹脂を溶液とともに攪拌したため、攪拌した時間を抽出時間と定義して、実験を行った。

抽出時間を1~60分と変化させたときの、CMPに抽出されたPu(IV)濃度をプロットした図を図-8に示す。この結果より、抽出時間は30分以上で十分であることが分かった。

今回の試験は完全に平衡に達したときのTRUの分配を調べるため、抽出時間を過剰とし、6時間の抽出を行うこととした。

4.2 Pu(III)のCMP抽出試験

ガラス瓶に原子価を調整したPu(III)試験溶液を分取し、CMP含浸抽出剤0.2gを添加し、硝酸濃度、抽出温度及びPu(III)濃度を変化させたときのPu(III)の分配比を求めた。

4.2.1 Pu(III)の分配比に及ぼす硝酸濃度の影響

初期濃度250ppmのPu(III)溶液を用いて、抽出温度を24.5°Cと一定にし、硝酸濃度を1~6Mと変化させたときの分配比の測定を行った。結果を表-2及び図-9に示す。この図から硝酸対Pu(III)は3:1のモル比で抽出されていることが分かった。これは、III価のイオンとして存在しているPu(III)が、硝酸イオンと錯体を形成し、電荷を持たない $\text{Pu}^{3+}(\text{NO}_3^-)_3$ 錯体がCMPと三元錯体として抽出されたことを意味している。

4.2.2 Pu(III)の分配比に及ぼす抽出温度の影響

分配比Dは温度の関数であるため、CMP含浸抽出剤量、硝酸濃度を一定とし、温度を変化させれば分配比Dは変化する。

そこで、硝酸濃度を2.9Mと一定とし、抽出温度を室温~55°Cの範囲で変化させたときのPu(III)の分配比に及ぼす抽出温度の影響を調べた。結果を表-2及び図-10に示す。

Pu(III)の分配比は温度を上昇させることにより減少する傾向が見られた。この結果からPu(III)のCMP含浸抽出剤による抽出におけるエンタルピー変化は負であることが分かつ

た。なお、データが少なく信頼性は乏しいが、Van't Hoffの式から ΔH を計算すると、 ΔH は約16.9kcal/mol・Kであった。

4.2.3 Pu(III)の分配比に及ぼすPu(III)濃度の影響

抽出温度24.5°C、硝酸濃度2.9Mにおいて、Pu(III)初期濃度を100～500ppmの範囲で変化させたときの、Pu(III)の分配比を測定した。結果を表-2及び図-11に示す。この図から、Pu(III)500 ppmまでは分配比が約2600とほぼ一定の値を示すことが分かった。

A.V.Jadhavら¹⁰⁾は、CMPと分子構造が類似しているジブチル-N,N-ジエチルカーバモイルメチレンホスホナート（以下「DBDECMP」という。）とTRUまたは硝酸との錯形成条件についての検討を行っている。ここで報告されている検討の一部によると、キシリレン中のDBDECMPにより硝酸溶液中の硝酸を液-液抽出したとき、硝酸とDBDECMPは1：1の錯体を形成し、そのときの分配係数は0.28であった。

本研究の場合にも、抽出試薬は上記のDBDECMPと分子構造の似ているCMPであるため、硝酸はCMPと錯形成して固相へ抽出されることが考えられる。今回の試験では反応の解析までは行っていないが、硝酸がCMPにより抽出されることによって試験溶液中のFree 硝酸イオン濃度が減少するため、Pu(III)の分配比の減少を引き起こすことが考えられる。

4.3 Pu(IV)のCMP抽出試験

前節と同様に、ガラス瓶に原子価を調整したPu(IV)試験溶液を分取し、CMP含浸抽出剤0.2gを添加し、硝酸濃度、抽出温度およびPu(IV)濃度を変化させたときのPu(IV)の分配比を求めた。

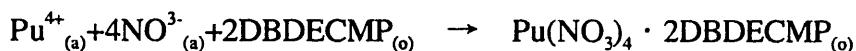
4.3.1 Pu(IV)の分配比に及ぼす硝酸濃度の影響

初期濃度250ppmのPu(IV)溶液を用いて、抽出温度24.5°Cと一定にし、硝酸濃度を1.5～6 Mと変化させたときの分配比の測定を行った。結果を表-3及び図-12に示す。この図から硝酸対Pu(IV)は4：1のモル比で抽出が行われていることが分かった。これは、IV価のイオンとして存在しているPu(IV)が、硝酸イオンと錯体を形成し、電荷を持たな

いPu⁴⁺(NO₃)₄錯体がCMPと三元錯体として抽出されたことを意味している。

A.C.MuscatelloとJ.D.Navratil¹¹⁾はトリプチルホスフィンオキシド（以下TOPOと略す）をXAD-4樹脂に含浸させて、Pu(IV)の固-液抽出を行っている。0.1M TOPOを含浸させたXAD-4樹脂において、硝酸濃度を0.1M～7.0Mの範囲で変化させたときのPu(IV)の抽出を行ったところ、硝酸の増加に伴いPu(IV)の分配比は増加し、そのときの分配比は約5×10²であった。

また、A.V.Jadhavら¹⁰⁾はDBDECMPによるPu(IV)の抽出は、以下の反応で行われることを実験により求めている。



ここで(a)は水相、(o)は有機相を意味している。

また、T.KimuraとJ.Akatsu⁴⁾はCMPをXAD-4に含浸させTRUを抽出した実験において、CMPとTRUの錯形成反応は分子中のC=O及びP=O結合の酸素分子が関与する、つまり、O-O配位であることを赤外吸収スペクトルにより確認している。これら報告から、本試験において抽出されたPu(IV)の化学種はPu(IV)(NO₃)₄・2CMPであると推定される。

本研究において、硝酸濃度6.00Mのときの分配比は11660であり、この値はCMP含浸抽出剤が硝酸溶液中のPu(IV)の抽出において有効であることを示している。

4.3.2 Pu(IV)の分配比に及ぼす抽出温度の影響

分配比Dは温度の関数であるため、CMP含浸抽出剤量、硝酸濃度を一定とし、温度を変化させれば分配比Dは変化する。

そこで、硝酸濃度を3.52Mと一定とし、抽出温度を室温～55℃の範囲で変化させたときのPu(IV)の分配比に及ぼす抽出温度の影響を調べた。結果を表-3及び図-13に示す。

Pu(IV)の分配比は温度を上昇させることにより減少する傾向が見られた。この結果からPu(IV)のCMP含浸抽出剤による抽出におけるエンタルピー変化は負であることが分かった。また、Van't Hoffの式から△Hを計算したところ、△Hは約-2.40kcal/mol・Kであった。

4.3.3 Pu(IV)の分配比に及ぼすPu(IV)濃度の影響

抽出温度24.5°C、硝酸濃度3.52Mにおいて、Pu(IV)初期濃度を100～500ppmまで変化させたときの、Pu(IV)の分配比を調べた結果を表-3及び図-14に示す。この図より、Pu(IV)250ppmまではほぼ一定の分配比を示すことが分かった。Pu(IV)濃度が500ppmのとき分配比が減少しているのは、溶液中の硝酸が樹脂に含浸しているCMPと錯形成し溶液中のFree硝酸濃度が減少したためと考えられる。

4.4 Am(III)のCMP抽出試験

ガラス瓶に原子価を調整したAm(III)試験溶液を分取し、CMP含浸抽出剤0.2gを添加し、硝酸濃度、抽出温度およびAm(III)濃度を変化させたときのAm(III)の分配比を求めた。

4.4.1 Am(III)の分配比に及ぼす硝酸濃度の影響

初期濃度29.1ppmのAm(III)溶液を用いて、抽出温度を20.0°Cと一定にし、硝酸濃度を1～6Mと変化させたときの分配比の測定を行った。結果を表-4及び図-15に示す。この図から硝酸に対してAm(III)は3：1のモル比で抽出が行われていることが分かった。

なお、固-液抽出による硝酸溶液中のAm(III)の抽出に関する報告は現在までにいくつか行われている。例えば、R.E.LouisとG.Duyckaerts¹²⁾はトリプチルりん酸（以下TBPと略す）を含浸させたXAD-4樹脂による抽出を行い、Am(III)(NO₃)₃・3TBPの形で抽出され分配比は含浸させたTBP濃度に比例することを見いだした。さらに、A.C.MuscatelloとJ.D.Navratil¹¹⁾はCMPをDowex50w×8に含浸させてAm(III)を抽出分離し、抽出率は82%であった。また、T.KimuraとJ.Akatsu^{3),4)}はCMPをXAD-4に含浸させてAm(III)を含むIII価のアクチニドの抽出挙動について調べたところ、硝酸濃度4MにおけるAm(III)の分配比として約5×10²を得ている。

4.4.2 Am(III)の分配比に及ぼす抽出温度の影響

分配比Dは温度の関数であるため、CMP含浸抽出剤量、硝酸濃度を一定とし、温度を変化させれば分配比Dは変化する。

そこで、硝酸濃度を2.85M（温度20°Cのときは2.83M）とし、抽出温度を室温～55°C

の範囲で変化させたときのAm(III)の分配比に及ぼす抽出温度の影響を調べた。結果を表-4及び図-16に示す。

Am(III)の分配比は温度を上昇させることにより減少する傾向が見られた。この結果からAm(III)のCMP含浸抽出剤による抽出におけるエンタルピー変化は負であることが分かった。また、Van't Hoffの式から ΔH を計算したところ、 ΔH は約-8.18kcal/mol/・Kであった。

4.4.3 Am(III)の分配比に及ぼすAm(III)濃度の影響

抽出温度20.0℃、硝酸濃度2～3Mにおいて、Pu(IV)初期濃度を10～60ppmまで変化させたときの、Am(III)の分配比を調べた結果を表-4及び図-17に示す。この図より、Am(III)58.1ppmまではほぼ一定の分配比を示すことが分かった。Am(III)においてもPu(III)、Pu(IV)のときと同様に、Am(III)濃度が増加すれば溶液中のFree硝酸濃度が減少することによる分配係数の減少がおこると予想できる。

5. まとめ

CMP-SDB樹脂を用いた場合の、TRU核種の抽出挙動について試験を行った結果については前章で述べた。

本試験における結論を以下にまとめた。

1) Pu(IV)溶液を対象として、分配比に及ぼす抽出時間の影響を検討したところ、30分以上で分配比は一定となった。

2) Pu(III)イオンは硝酸と1:3の錯体を形成し、CMPと三元錯体を形成する。さらに、室温、硝酸濃度約6MにおけるPu(III)の分配比は 1.68×10^4 であり、抽出温度の上昇に伴い分配比は増加した。この時のエンタルピー変化は、約16.9kcal/mol·Kであった。

3) Pu(IV)イオンは硝酸と1:4の錯体を形成し、CMPと三元錯体を形成する。さらに、室温、硝酸濃度約6MにおけるPu(IV)の分配比は 1.17×10^4 であり、抽出温度の上昇に伴い分配比は減少した。この時のエンタルピー変化は、約-2.40kcal/mol·Kであった。

4) Am(III)イオンは硝酸と1:3の錯体を形成し、CMPと三元錯体を形成する。さらに、室温、硝酸濃度約6MにおけるAm(III)の分配比は 1.05×10^4 であり、抽出温度の上昇に伴い分配比は減少した。この時のエンタルピー変化は、約-8.18kcal/mol·Kであった。

CMP含浸抽出剤を用いた場合、液-液抽出の場合と大きく異なり、Pu(III)、(IV)及びAm(III)の分配比は、約6Mの硝酸溶液中において、数万オーダーの値を有することが分かった。この結果より、低濃度溶液中のこれらのTRU核種の除染に関しては、非常に高い除染効率を示すと予想される。したがって、燃料製造施設から排出される低濃度排出廃液からのTRU元素の回収に本系を用いることは有効であると考える。

また、この高い分配比を考慮すれば、数百倍程度の濃縮であれば簡便・迅速に行うことができる。さらに本系は、液-固抽出（ミクロ的には液-液抽出と考えられるが）であるため、溶液中に含まれる様々な試薬類が、抽出相に溶解する心配はほとんど無く、抽出・溶離条件さえ適切に設定すれば目的元素のみを溶離することができ、繰返しの使用も可能と考えられる。

6. 謝 辞

本試験を進めるに当たり、SDB-CMP含浸抽出剤を提供、並びに多大なる御指導を頂いた埼玉大学工学部 松本史朗教授にこの場を借りて感謝の意を表します。

また、研修生として我々と共に本試験を実施し、協力頂いた同大学大学院生（現：三菱マテリアル株式会社）の兼平修氏にこの場を借りて感謝の意を表します。

7. 参考文献

- 1) S.Fredric, S.L.Yarbro, "Comparative Evaluation of DHDECMP and CMPO as Extactions for Recoverring Actinides from Nitric Acid" LA-11191(1988).
- 2) 吾勝 常勲、木村 貴海、日本原子力学会「1989秋の大会」要旨集、p.156(1989).
- 3) J.Akatu, T.Kimura, J.Radioanal.Nucl.Chem.,140,229(1990).
- 4) T.Kimura, J.Akatu, J.Radioanal.Nucl.Chem.,149,13(1991).
- 5) 例えば：駒 義和ら、動燃技術資料 TN8450 92-016(1992).
- 6) 竹下 健二、松本 史郎ら、日本原子力学会「1989秋の大会」要旨集、p.157(1989).
- 7) Joseph J.Katz, Glenn T.Seaborg, Lester R.Morss, "The Chemistry of the Actinide Elements Second Edition vol.1" Chapman and Hall Ltd (1986).
- 8) "標準分析作業法（プルトニウム燃料編）, SN852-81-64 (1981).
- 9) "標準分析作業法（工程分析燃料編）, SN8520-86-15 (1986).
- 10) A.V.Jadhav, V.K.Goyal, S.K.Patil, J.Radioanal.Nucl.Chem.,82/2,229(1984).
- 11) A.C.Muscatello, J.D.Navratil, "Actinide Removal from Nitric Acid Waste Water" OPFP-3965(1986).
- 12) R.E.Louis, G.Duyckaerts, J.Radioanal.Nucl.Chem.,90/1,105(1985).

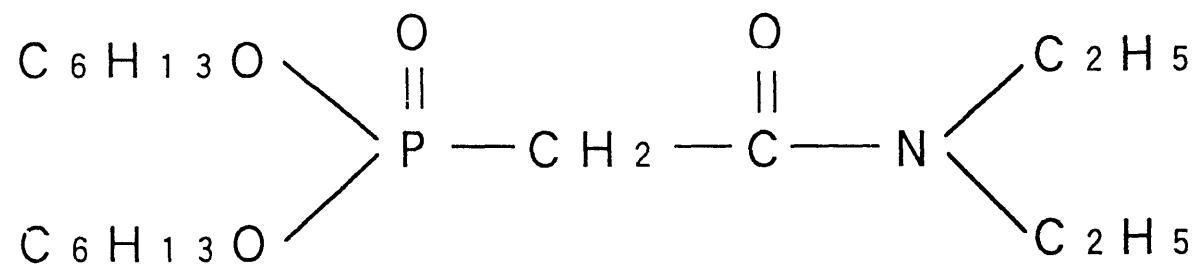


図-1 CMPの構造式

(Dihexyl-N,N-diethylcarbamoylmethylphosphonate)

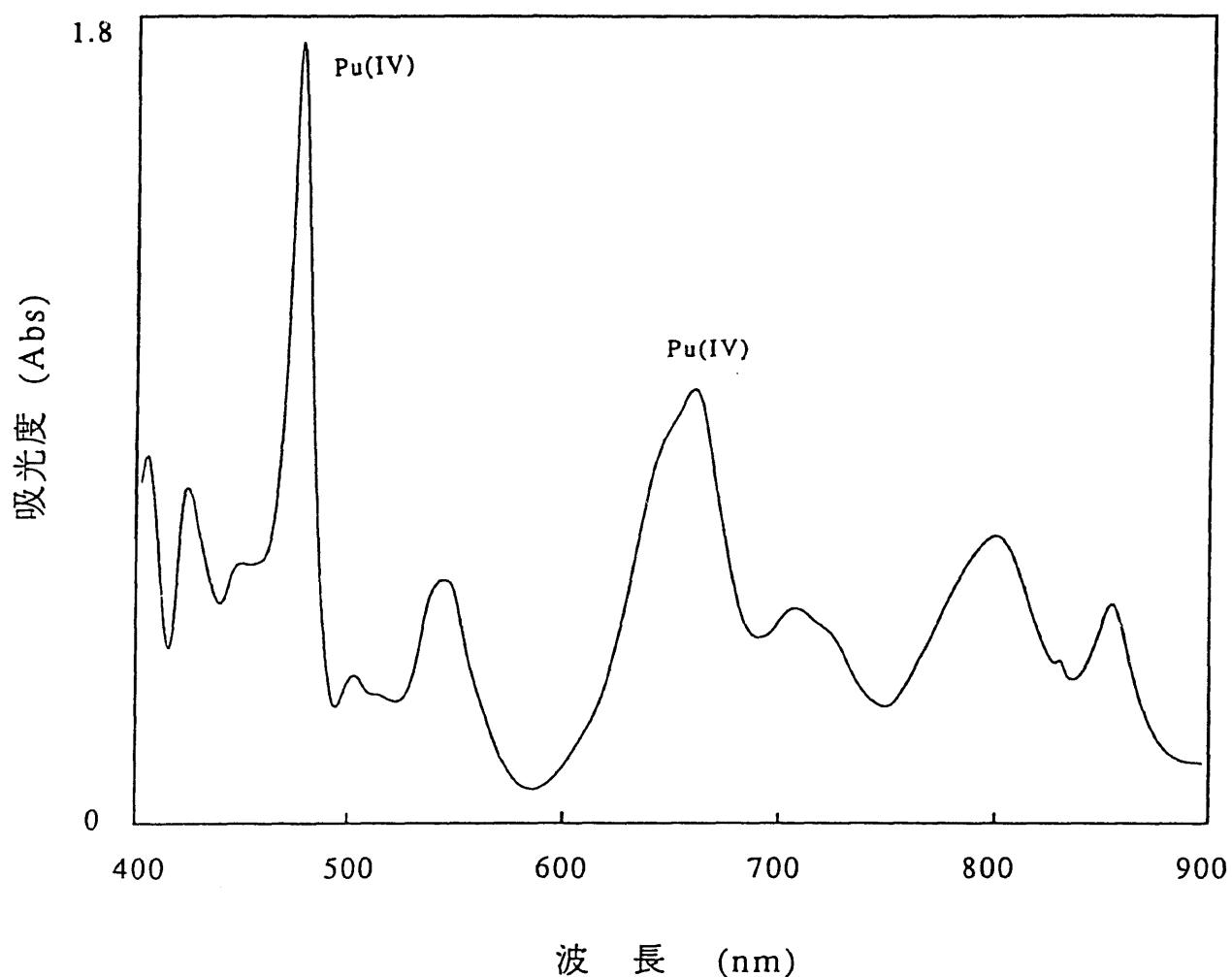


図-2 Pu保存溶液の吸収スペクトル
[Pu]=10.04g/L 1M硝酸溶液
対照液：1M硝酸溶液
1cm 石英セル

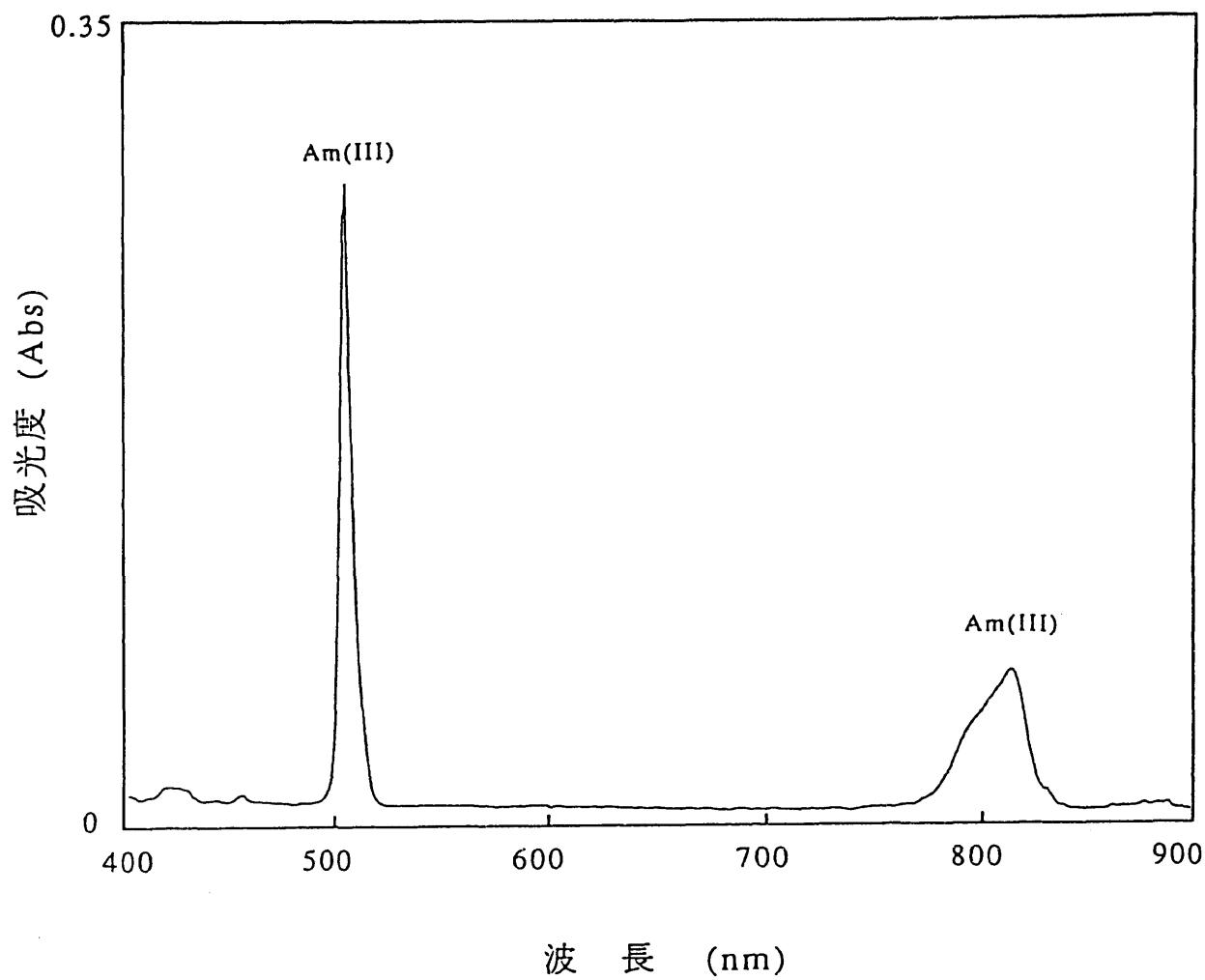


図-3 Am保存溶液の吸収スペクトル
[Am]=0.34g/L 1M硝酸溶液
対照液：1M硝酸溶液
1cm 石英セル

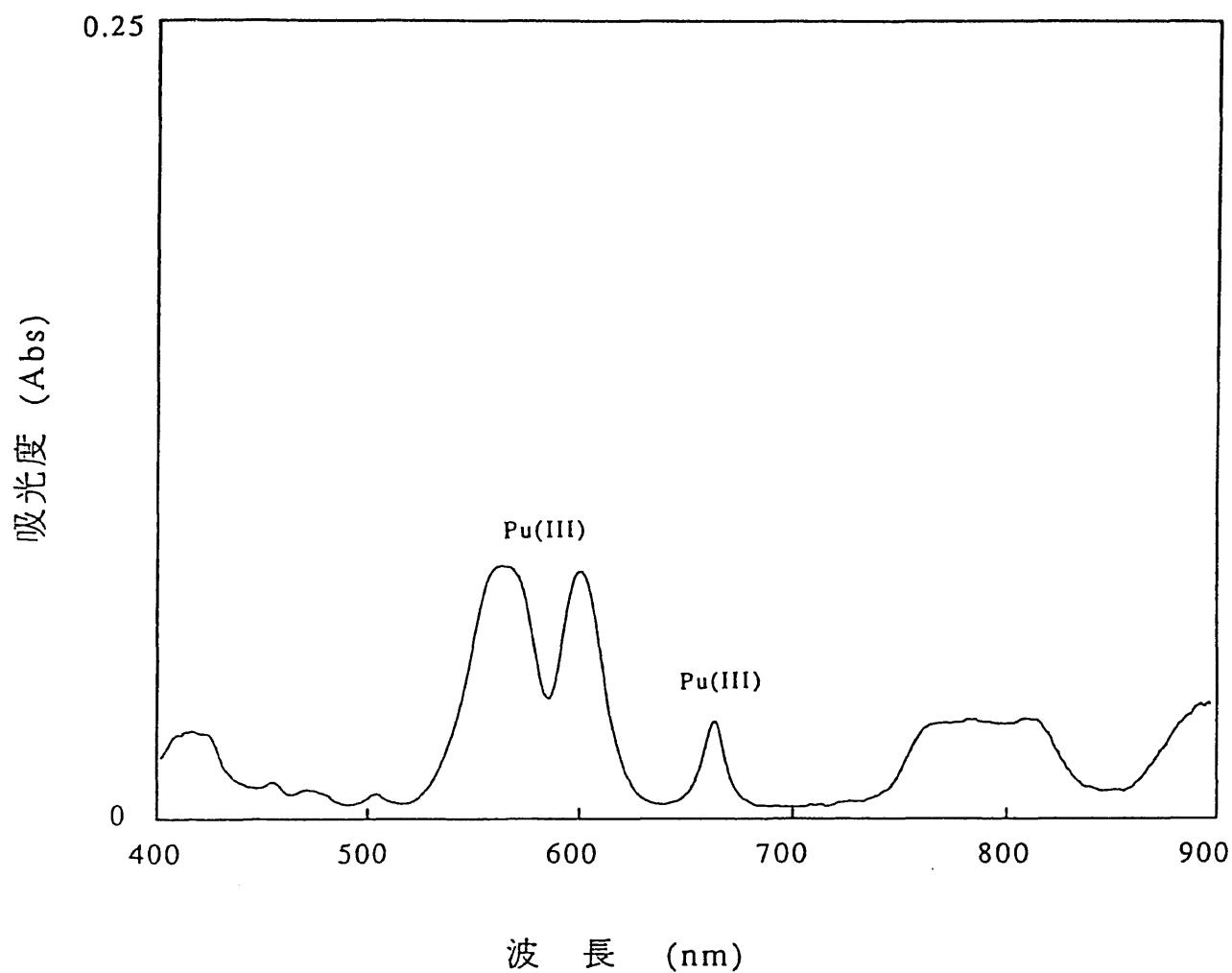


図-4 Pu(III)試験溶液の吸収スペクトル
[Pu(III)] = 0.50 mg/L 1M 硝酸アルミニウム水溶液
対照液：1M 硝酸アルミニウム水溶液
1cm 石英セル

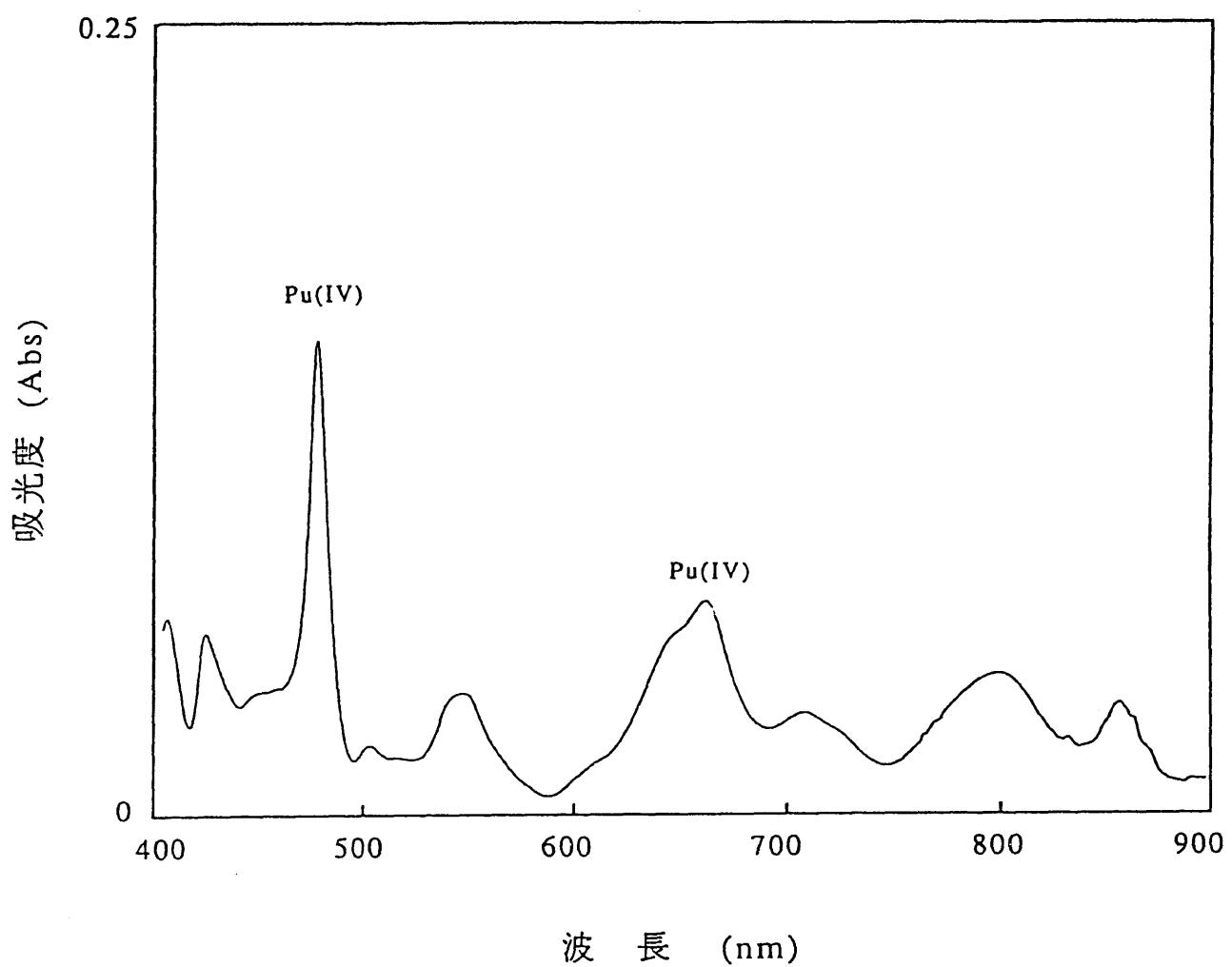


図-5 Pu(IV)試験溶液の吸収スペクトル
[Pu(IV)] = 0.50mg/L 1M 硝酸アルミニウム水溶液
対照液：1M 硝酸アルミニウム水溶液
1cm 石英セル

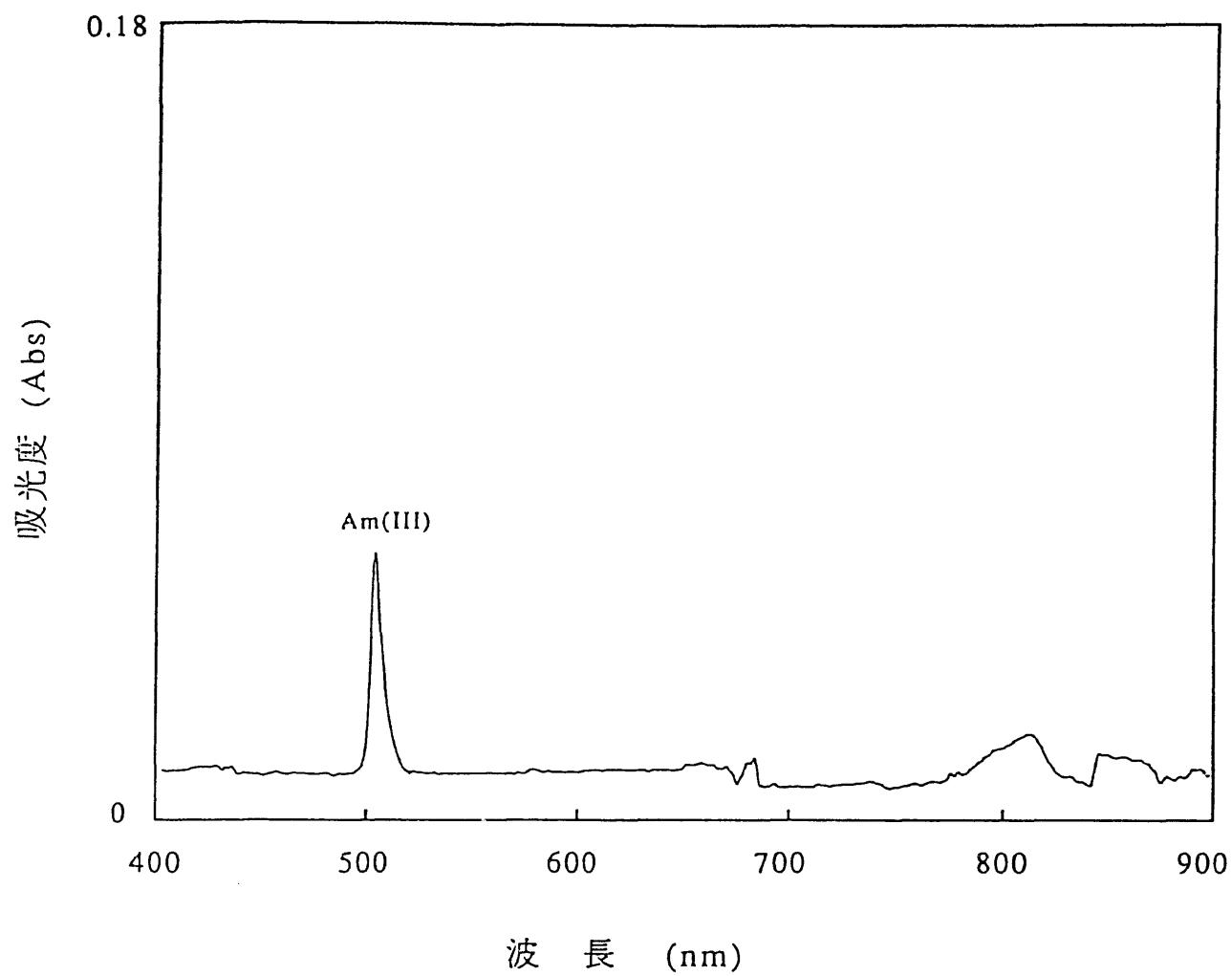


図-6 Am(III)試験溶液の吸収スペクトル
[Am(III)] = 70mg/L 1M 硝酸アルミニウム水溶液
対照液：1M 硝酸アルミニウム水溶液
1cm 石英セル

表-1 試験条件

実験No.	温度[°C]	Al(NO ₃) ₃ 濃度[mol/l]	CMP含浸量[g-CMP/g-resin]	TRU元素	TRU濃度[ppm]
1	室温	0.3	1.6	Am(III)	25
2	室温	1.0	1.6	Am(III)	25
3	室温	2.0	1.6	Am(III)	25
4	室温	1.0	2.1	Am(III)	25
5	室温	1.0	1.6	Am(III)	10
6	室温	1.0	1.6	Am(III)	50
7	室温	0.3	1.6	Pu(III)	250
8	室温	1.0	1.6	Pu(III)	250
9	室温	2.0	1.6	Pu(III)	250
10	室温	1.0	2.1	Pu(III)	250
11	室温	1.0	1.6	Pu(III)	100
12	室温	1.0	1.6	Pu(III)	500
13	室温	0.3	1.6	Pu(IV)	250
14	室温	1.0	1.6	Pu(IV)	250
15	室温	2.0	1.6	Pu(IV)	250
16	室温	1.0	2.1	Pu(IV)	250
17	室温	1.0	1.6	Pu(IV)	100
18	室温	1.0	1.6	Pu(IV)	500
19	30	1.0	1.6	Am(III)	25
20	30	1.0	1.6	Pu(III)	250
21	30	1.0	1.6	Pu(IV)	250
22	50	1.0	1.6	Am(III)	25
23	50	1.0	1.6	Pu(III)	250
24	50	1.0	1.6	Pu(IV)	250

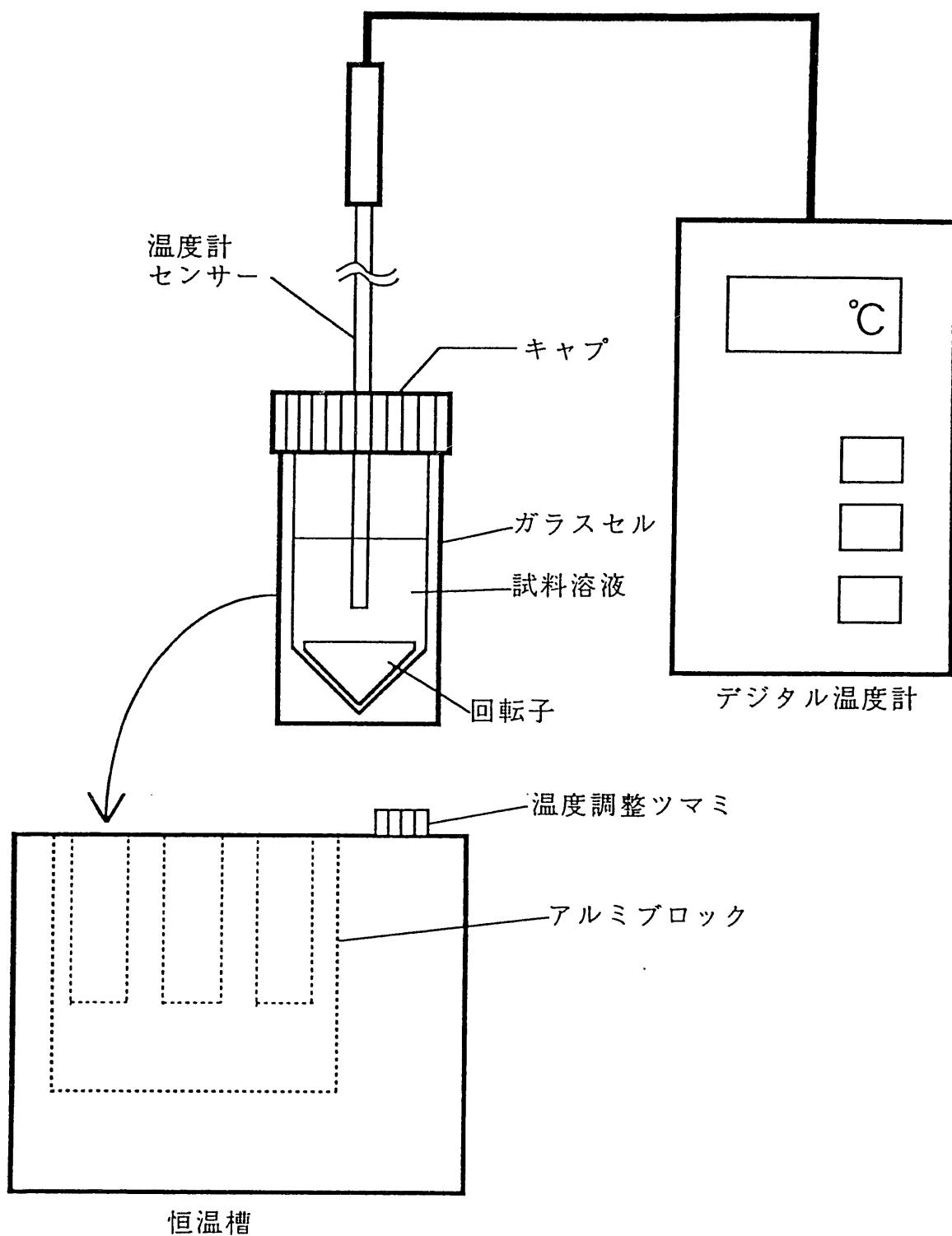


図-7 装置概要

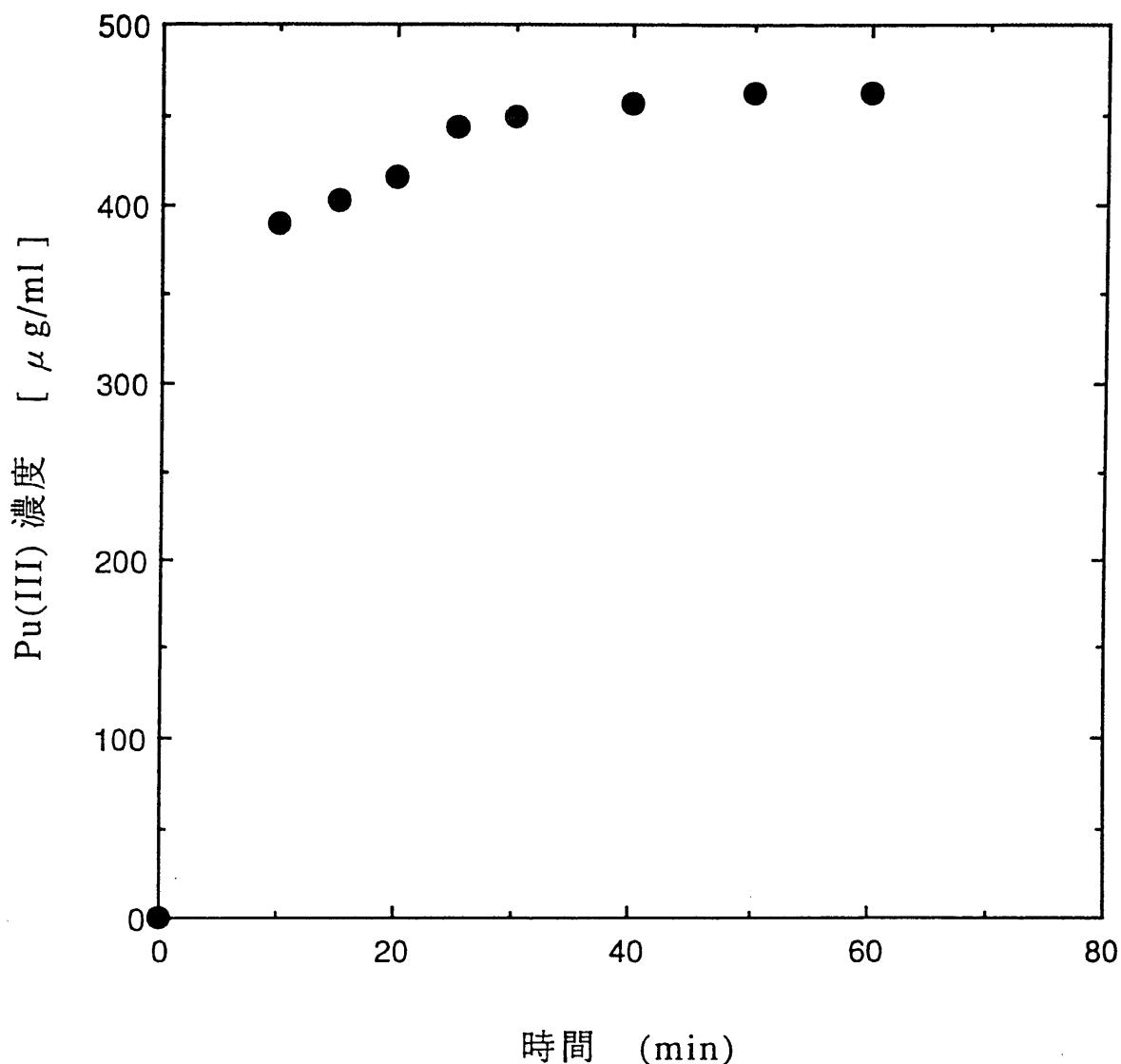


図-8 CMP抽出におけるPu(IV)の抽出時間の影響
— CMPに抽出されたPu(IV)濃度 —

表-2 Pu(III)における抽出平衡試験結果（固 - 液比は、No.10が620、その他は520である。）

実験No.	温度[°C]	NO ₃ 濃度[mol/l]	CMP含浸量[g-CMP/g-resin]	初期TRU濃度[ppm]	D [-]
7	24.5	0.89	1.6	250.0	78
8	24.5	2.92	1.6	250.0	3158
9	24.5	5.82	1.6	250.0	16831
10	24.5	2.92	2.1	250.0	3852
11	24.5	2.97	1.6	100.0	2699
12	24.5	2.84	1.6	500.0	2598
20	31.5	2.92	1.6	250.0	2548
	31.5	2.92	1.6	250.0	2472
23	53.5	2.92	1.6	250.0	27607
	53.5	2.92	1.6	250.0	33281

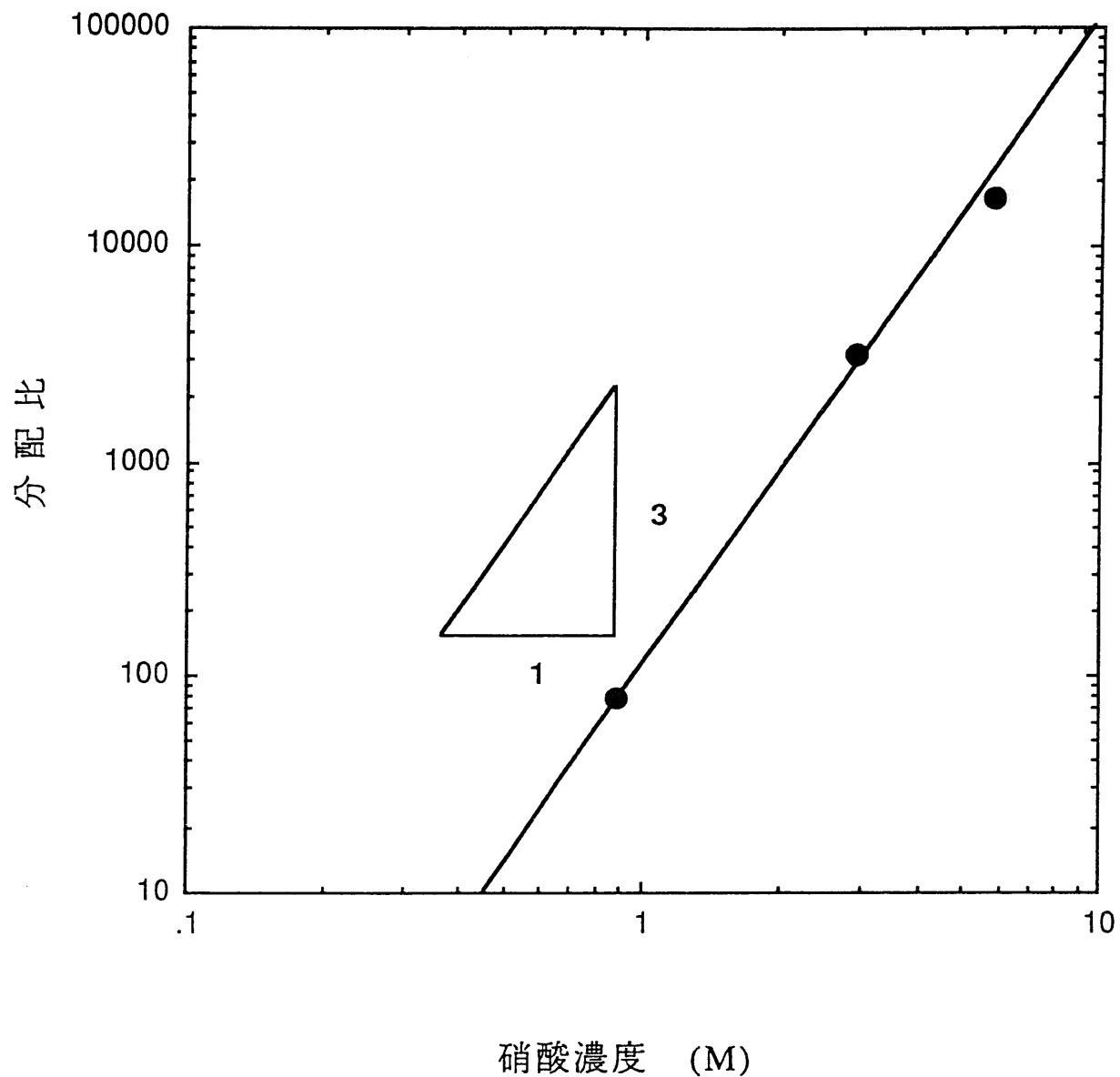


図-9 Pu(III)の分配係数に与える硝酸濃度の影響
[Pu(III)] = 250 ppm
t = 24.5 °C

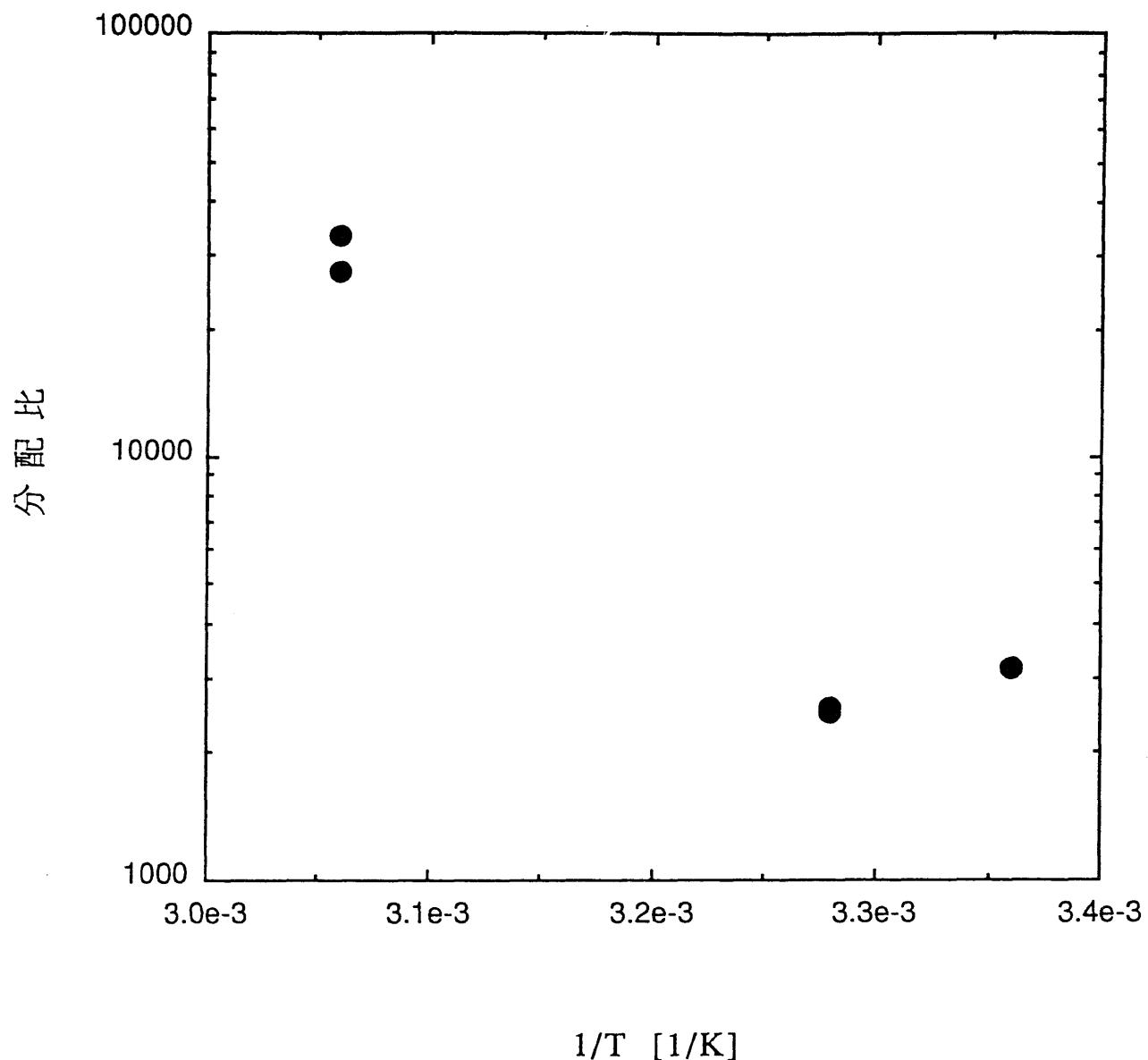


図-10 Pu(III)の分配係数に与える抽出温度の影響
[Pu(III)] = 250 ppm
[HNO₃] = 2.92M

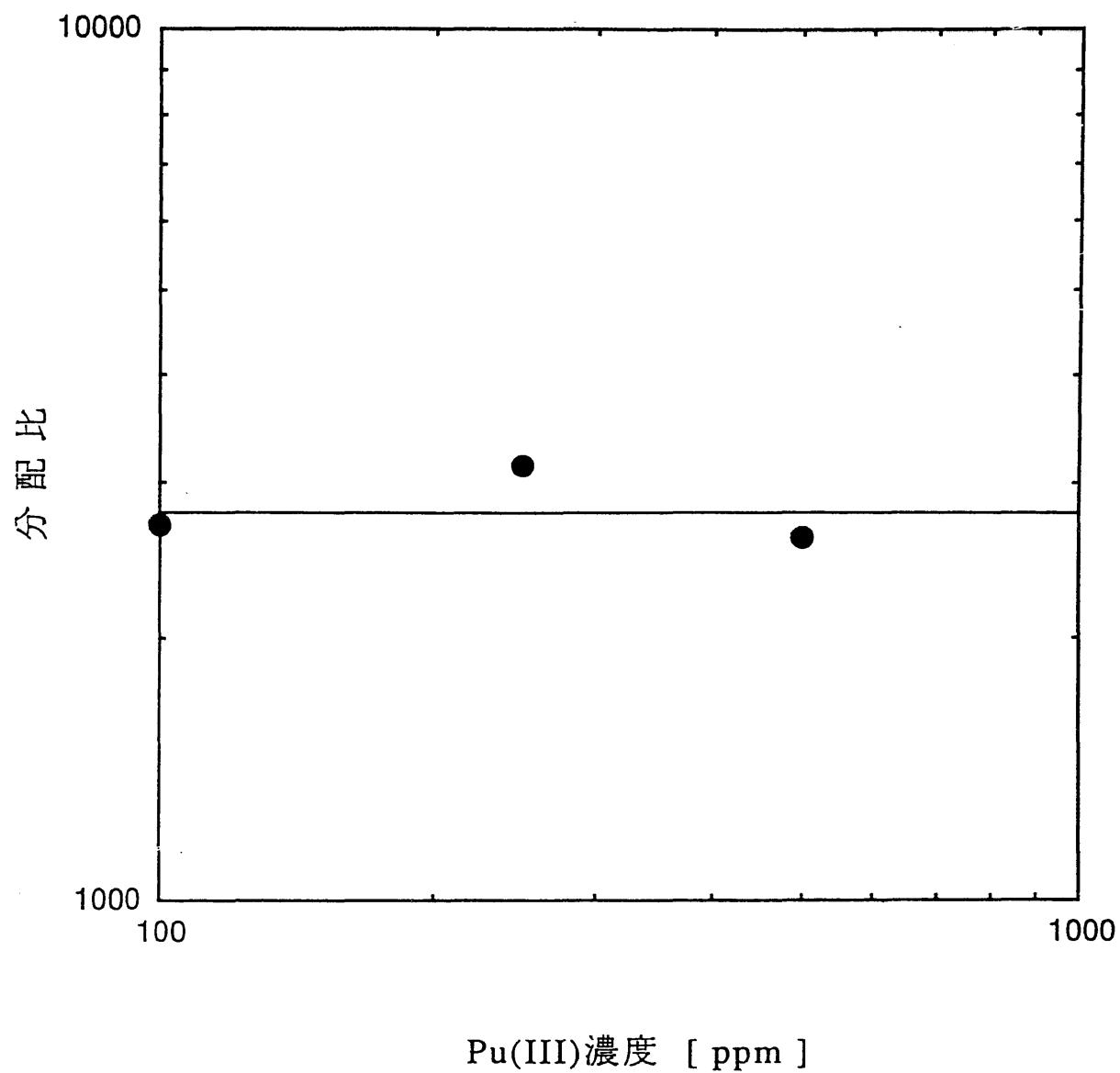


図-11 Pu(III)の分配係数に与える Pu(III)初期濃度の影響
[HNO_3^-]=2.9M
 $t=24.5^\circ\text{C}$

表-3 Pu(IV)における抽出平衡試験結果（固 - 液比は、No.16が620、その他は520である。）

実験No.	温度[°C]	NO ₃ 濃度[mol/l]	CMP含浸量[g-CMP/g-resin]	初期TRU濃度[ppm]	D [-]
13	24.5	1.77	1.6	250.0	268
14	24.5	3.52	1.6	250.0	3103
15	24.5	6.00	1.6	250.0	11660
16	24.5	3.52	2.1	250.0	3352
17	24.5	3.58	1.6	100.0	3099
18	24.5	3.41	1.6	500.0	2140
21	31.5	3.52	1.6	250.0	2957
	31.5	3.52	1.6	250.0	2645
24	53.5	3.52	1.6	250.0	2249
	53.5	3.52	1.6	250.0	2076

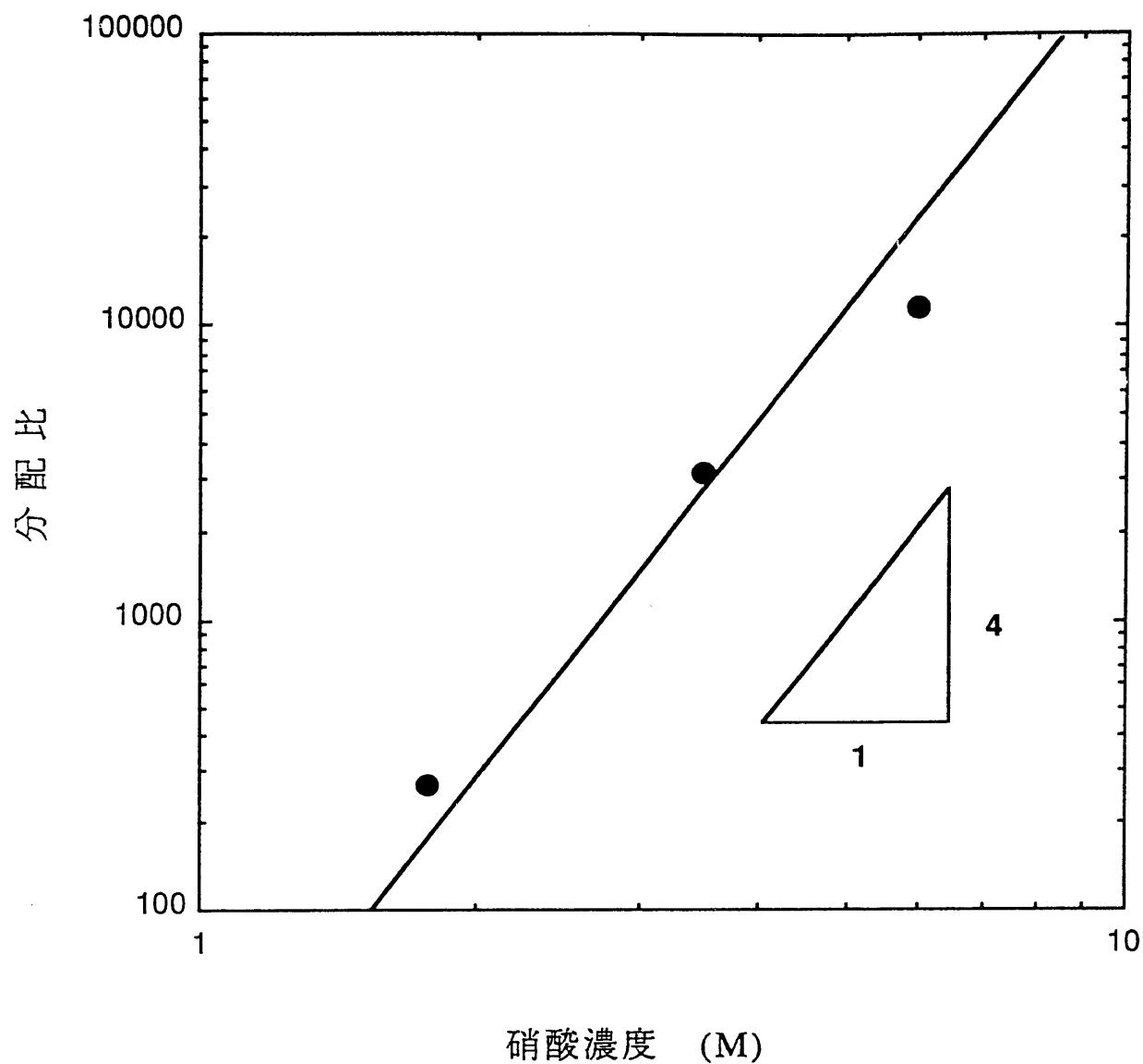


図-12 Pu(IV)の分配係数に与える硝酸濃度の影響
[Pu(IV)] = 250 ppm
 $t = 24.5^{\circ}\text{C}$

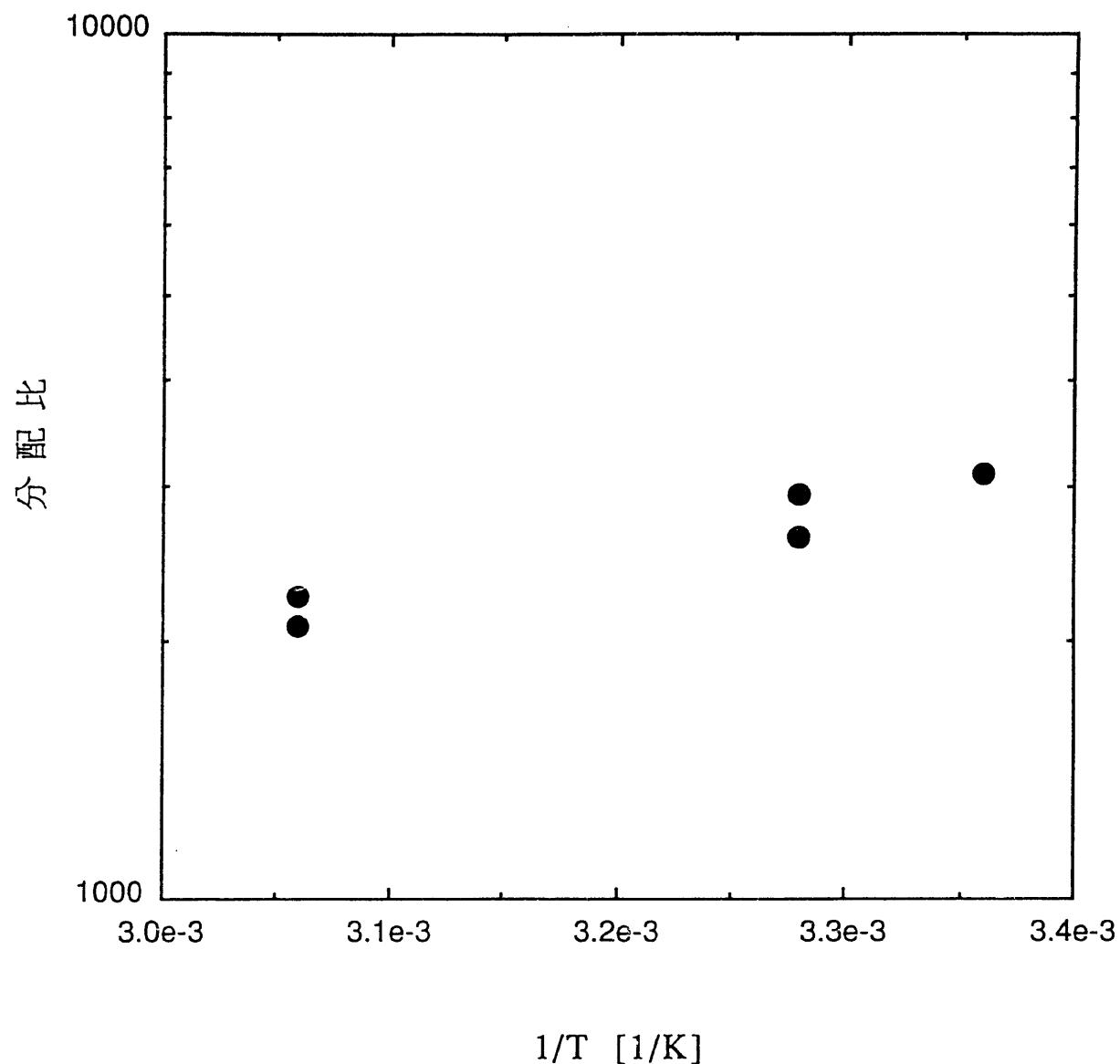


図-13 Pu(IV)の分配係数に与える抽出温度の影響
[Pu(IV)] = 250 ppm
[HNO₃] = 3.52M

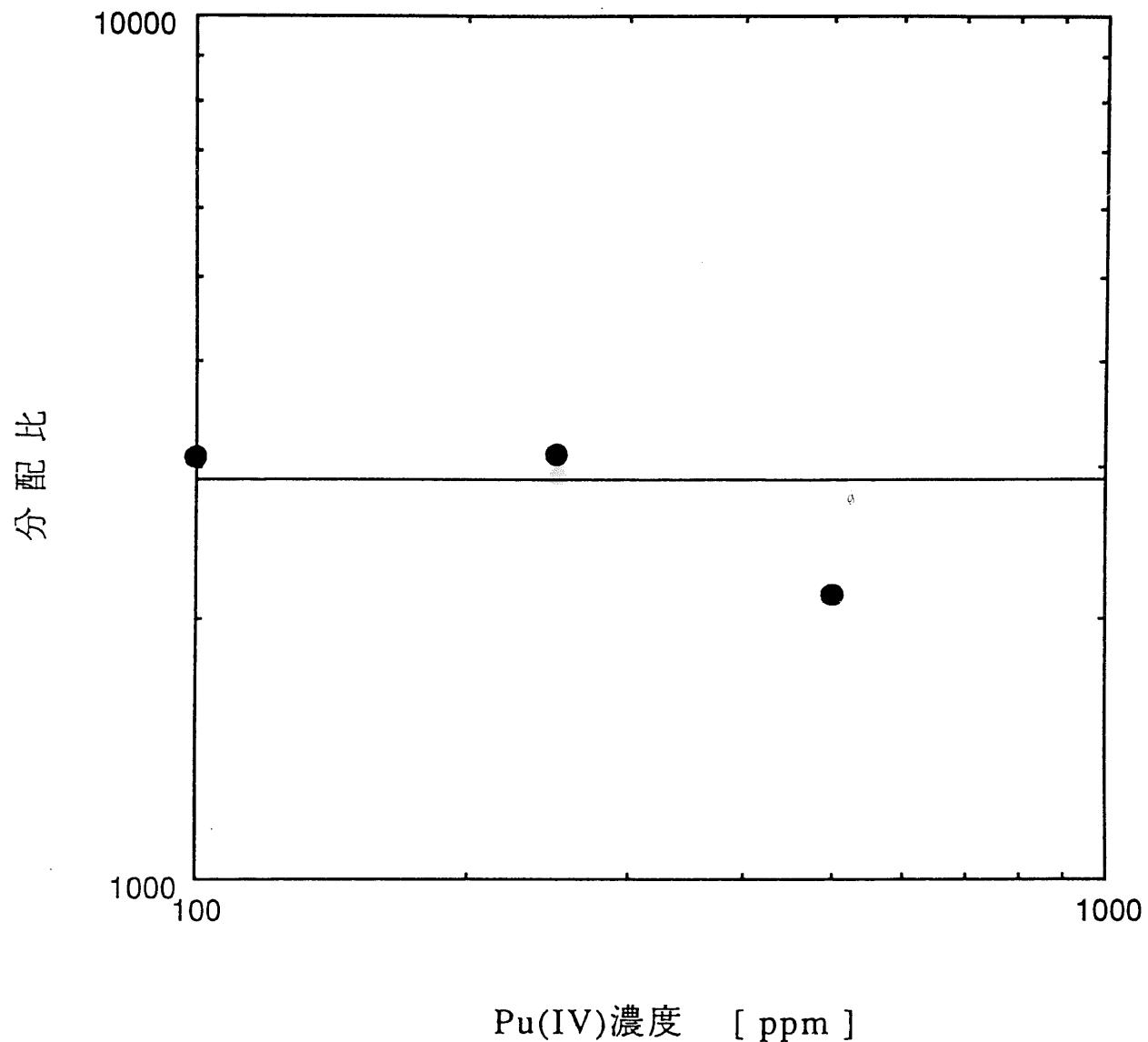


図-14 Pu(IV)の分配係数に与える Pu(IV)初期濃度の影響
[HNO₃]⁻ = 3.52M
t = 24.5 °C

表-4 Am(III)における抽出平衡試験結果（固・液比は、No.4が620、その他は520である。）

実験No.	温度[°C]	NO ₃ 濃度[mol/l]	CMP含浸量[g-CMP/g-resin]	初期TRU濃度[ppm]	D [-]
1	20.0	0.91	1.6	29.1	256
	20.0	0.91	1.6	29.1	268
2	20.0	2.83	1.6	29.1	4061
3	20.0	5.58	1.6	29.1	10498
4	20.0	2.83	2.1	29.1	4040
5	20.0	2.92	1.6	14.0	3487
	20.0	2.92	1.6	14.0	3487
6	20.0	2.66	1.6	58.1	3013
19	30.5	2.85	1.6	25.0	1636
	30.5	2.85	1.6	25.0	1346
22	51.0	2.85	1.6	25.0	964
	51.0	2.85	1.6	25.0	972

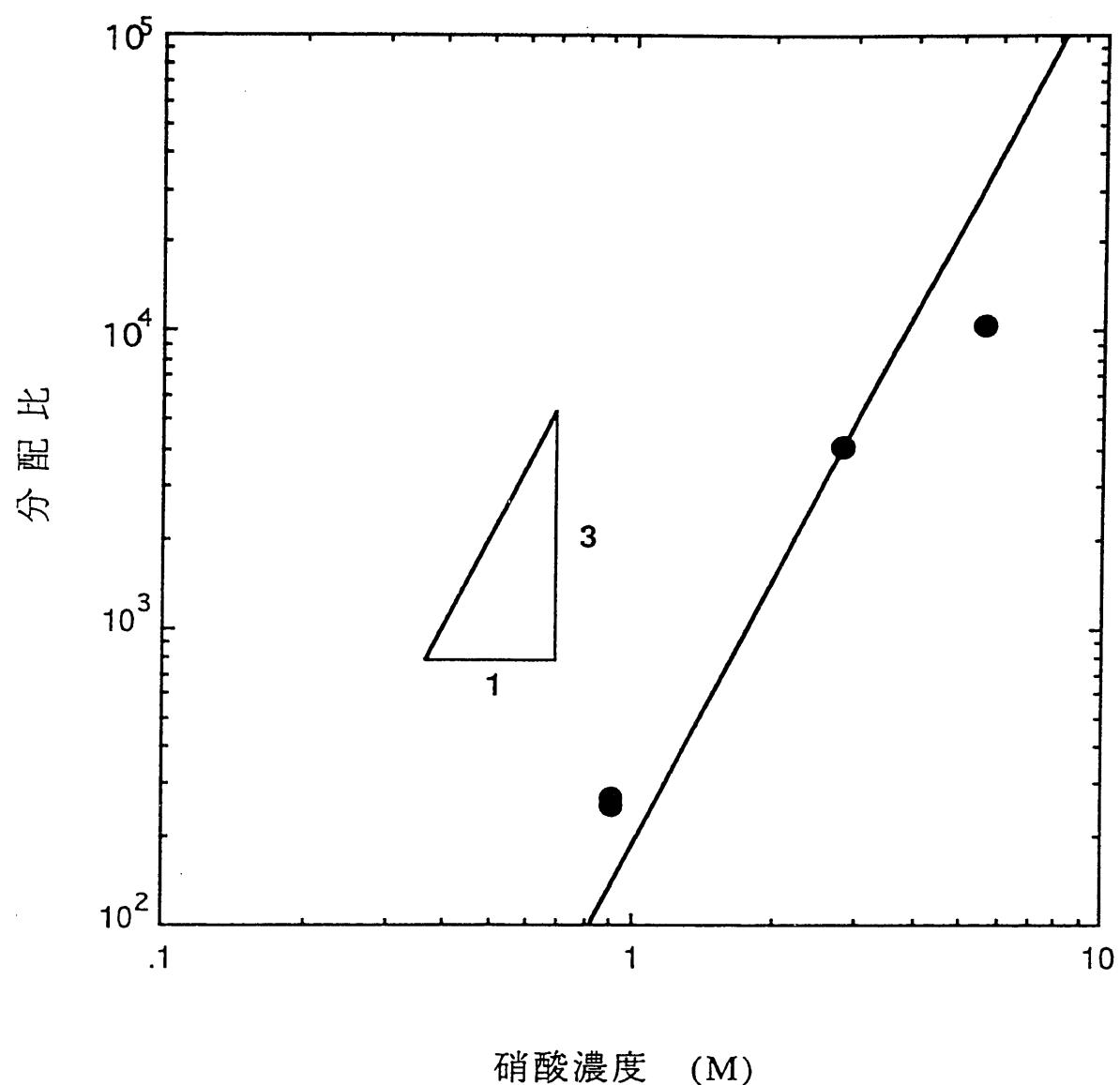


図-15 Am(III)の分配係数に与える硝酸濃度の影響
[Am(III)] = 29.1 ppm
t=20°C

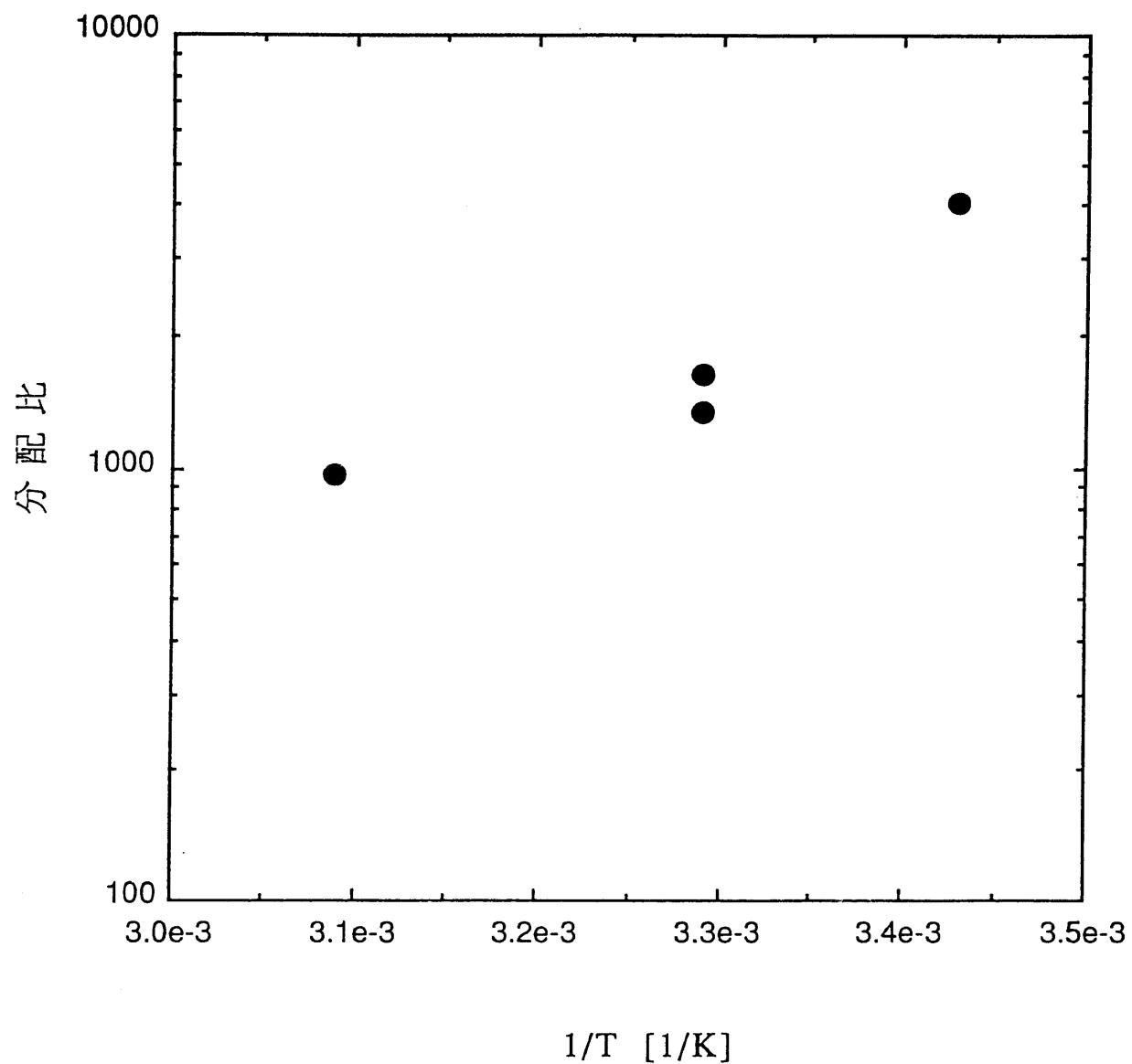


図-16 Am(III)の分配係数に与える抽出温度の影響
[Am(III)]=29.1ppm
[HNO₃]= 2.83M

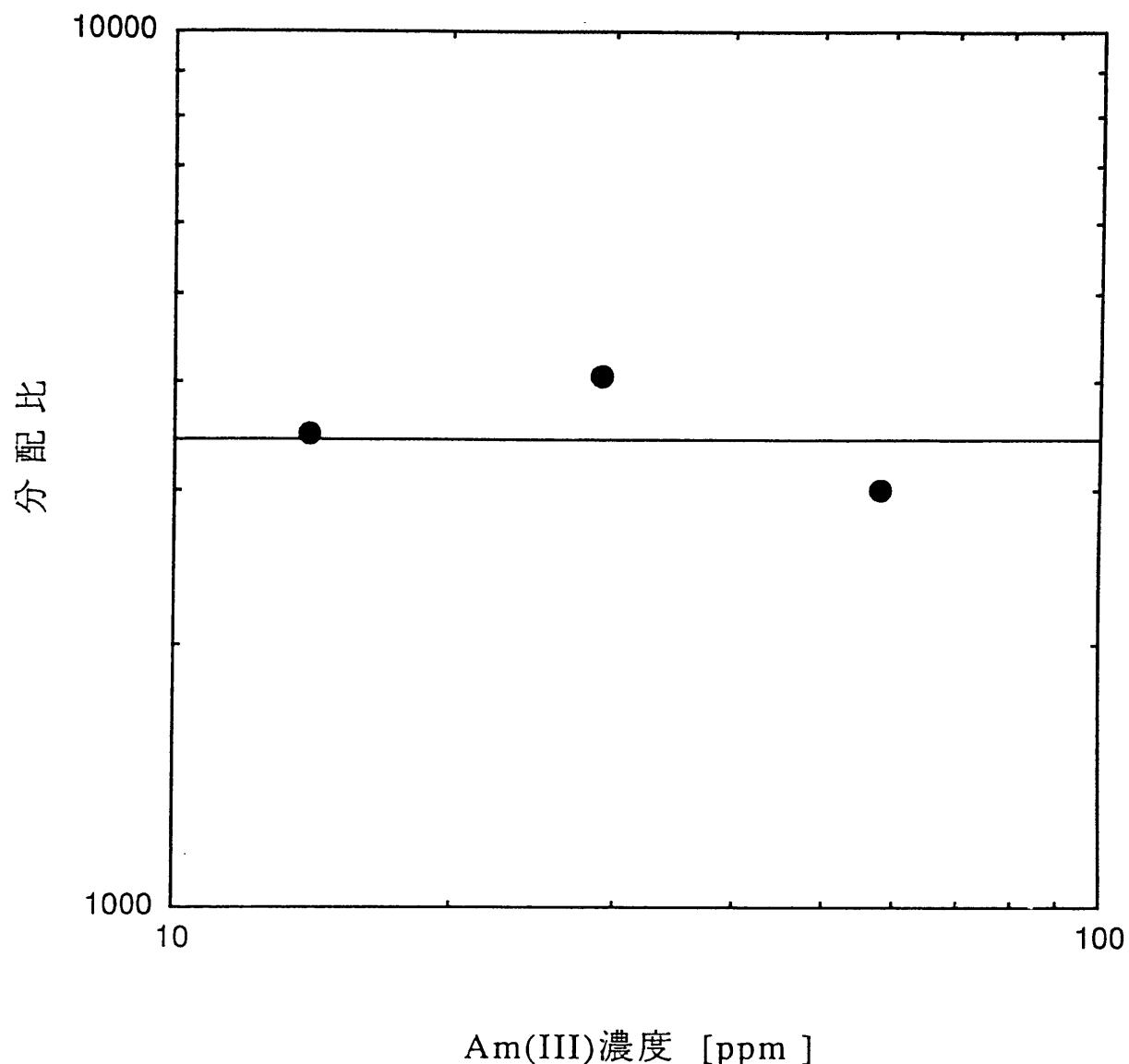


図-17 Am(III)の分配係数に与えるAm(III)初期濃度の影響
[HNO₃]⁻ = 2.83M
t = 20°C