報 文

N,N' -ジメチル- N,N' -ジヘキシル-3-オクサペンタンジアミドと テノイルトリフルオロアセトン協同抽出におけるユウロピウム(III) 及びアメリシウム(III) 抽出錯体種の pH 依存性

佐々木 祐二*

The pH-dependence of the extrated species of Eu and Am by N,N' -dimethyl- N,N' -dihexyl-3-oxapentanediamide and thenoyltrifluoroacetone

Yuji SASAKI*

* Analytical Chemistry Laboratory, Department of Chemistry and Fuel Research, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai, Ibaraki 319-11

(Received 16 October 1996, Accepted 27 November 1996)

Based on the solvent extraction of Eu and Am by N,N' -dimethyl- N,N' -dihexyl-3-oxapentanediamide (DMDHOPDA) in the presence of thenoyltrifluoroacetone {TTA (=Htta)} the extraction species of $M(a)_3(x)_3$, $M(a)_3(tta)(x)_2$, $M(a)_2(tta)_2(x)$ and $M(a)(tta)_3$ were observed ($M=Eu$ and Am , $a=DMDHOPDA$, and $x^-=ClO_4^-$ or $ClCH_2COO^-$). The fraction diagrams of these species could be illustrated; it was obvious that the kind of extracted species depends on the pH condition of the aqueous phase, as well as the ratio of the extractants, $[Htta]_{org}/[DMDHOPDA]_{org}$. A higher synergistic effect was observed when a higher degree of tta^- and a lower degree of x^- was participated in the extraction process. The separation factors of Eu and Am decreased in a higher pH region, because both of the extractants caused chelation to the metal ion.

Keywords : synergistic extraction; Eu/Am separation; extraction species; diamide; thenoyltrifluoroacetone.

1 緒 言

三価のランタノイド、アクチノイドの優れた分離法の確立は原子力産業における核燃料再処理の分野のみならず、これら元素の分離科学においても重要なテーマである。液-液抽出法はしばしば Eu と Am の分離において高い分離係数を与えている。Moore¹⁾, Gerontopulos²⁾ はチオシアン酸イオンを用いる溶媒抽出において Eu, Am の効率良い分離法を見だし、Ensor³⁾ や

Smith⁴⁾ は協同抽出法により、又 Zhu⁵⁾ はジチオホスフィン酸誘導体を用いることにより高い Eu/Am の分離係数を報告している。

中性配位子であるジアミド系抽出剤はランタノイド、アクチノイドと強く錯形成し、強酸性溶液からでも金属を有機相に分離することができる。このことから、核燃料再処理工程での新抽出剤として、ジアミドが期待されている。これまでランタノイド、アクチノイドの溶媒抽出の研究の中で、 N,N' -ジメチル- N,N' -ジヘキシル-3-オクサペンタンジアミド {DMDHOPDA, $C_6H_{13}(CH_3)N-CO-CH_2O-CH_2CO-NCH_3$ (C_6H_{13})} を合成し、溶媒抽

* 日本原子力研究所燃料研究部分析センター: 319-11
茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

出を試みたが、その有機相への抽出錯体種は $M(a)_3(x)_3$, ($M=Eu^{3+}$, Am^{3+} , $a=DMDHOPDA$, $x^-=ClO_4^-$ 又は $ClCH_2COO^-$) であり, Eu/Am の分離係数は 8.64 であると報告した⁶⁾.

本研究では, Eu, Am に関して抽出率の高い, テノイルトリフルオロアセトン ($TTA=Htta$) と $DMDHOPDA$ 両方の抽出剤を用いて協同抽出し, 異なる抽出錯体種の存在を把握し, pH に対する依存性を調べることを目的とした. 更に, Eu, Am の分離係数, 協同効果の pH 依存性についても明らかにした.

2 実 験

2・1 試 薬

$DMDHOPDA$ はジシクロヘキシカルジイミド (縮合剤) の存在下, ジグリコール酸と N -メチル- N -ヘキシルアミンから既報^{6,7)}に従い合成した. 合成した $DMDHOPDA$ はシリカゲルカラム分離法と蒸留分離法によって精製, 単離した.

TTA は 10^{-3} Torr, $50^\circ C$ の条件で, 昇華法により精製した. pH 緩衝液として用いられるモノクロロ酢酸も昇華法によって精製した. 有機溶媒, その他の試薬は試薬特級をそのまま用いた. 水溶液は $0.1 M NaClO_4$ を基礎溶液として, $0.1 M HClO_4$ 溶液と $0.1 M NaOH$ 溶液を用いて pH を調整した. なお pH 緩衝用, モノクロロ酢酸の濃度は, 実験に用いる溶液中 $0.005 M$ である.

Eu のトレーサーは $Eu(NO_3)_3$ $1 mg$ を日本原子力研究所, JRR-2 気送管 (熱中性子束密度, $6.5 \times 10^{13} n cm^{-2} s^{-1}$) で 10 分間照射し, 硝酸に溶解した. その後蒸発濃縮を繰り返し, 最終的に $10^{-3} M$ の $HClO_4$ 溶液として調整し, 保存した. Am のトレーサーは米国 Isotope Products Laboratories 製の ^{241}Am 標準溶液を蒸発濃縮し, $10^{-3} M HClO_4$ 溶液として保存した.

2・2 操 作

あらかじめ水相と振り混ぜ平衡に到達させた, $0.1 \sim 10 mM DMDHOPDA$ と $1 \sim 20 mM TTA$ を含むトルエン溶液 $5.00 ml$ を $20 ml$ 容積のポリエチレン製バイアル瓶に入れ, 予備平衡時と同じ組成の水相 $5.00 ml$ を加え, $10 \mu l$ の放射性トレーサーでスパイクした. $10 \mu l$ 中の Eu 含量はおよそ $0.5 \mu g$, Am 含量はおよそ $0.01 \mu g$ である. その混合溶液を $25^\circ C$ に保った恒温水槽中に 2 時間振り混ぜた. なお, 以前の実験において 2 時間の振り混ぜ時間が抽出平衡を得るのに十分であることが確認されている. 遠心分離により, 水相と有機相を分け,

それぞれ $1.00 ml$ 分取した. 放射性ユウロピウム ($^{152+154}Eu$) の γ 線放射能は $NaI(Tl)$ シンチレーション検出器で, 放射性アメリシウム (^{241}Am) のアルファ線放射能は液体シンチレーション検出器で測定した. 又, 抽出後の pH を測定し, これを平衡 pH とした. 抽出実験は同条件で少なくとも 2 回行った.

3 結果と考察

2 種の試薬濃度 ($0.748 mM DMDHOPDA + 1.5 mM TTA$), 及び ($0.748 mM DMDHOPDA + 5 mM TTA$) を用いて, Eu^{3+} と Am^{3+} の分配比の pH 依存性を調べた. 結果を Fig. 1, 2 にプロットした. 図から, $0.748 mM DMDHOPDA + 1.5 mM TTA$ の条件で得た, $\log D$ - pH 曲線は傾き 0 から 1 の範囲で, 一方 $0.748 mM DMDHOPDA + 5 mM TTA$ でのそれは傾き 0 から 3 まで変動しているのが分かる. TTA はより高い pH 領域で tta^- と H^+ に解離し, tta^- が金属イオンと錯形成する. これまでに, ジアミドのみを抽出剤とした場合の錯体種, $M(a)_3(x)_3$, TTA のみを抽出剤とした場合の錯体種, $M(tta)_3$, 二つの抽出剤を用いて協同抽出した場合の錯体種, $M(tta)_3(a)$ が同定され^{6,7)}, 更に異なる試薬濃度条件においては $M(a)_3(tta)(x)_2$, $M(a)_2(tta)_2(x)$ も確認されている⁸⁾.

上で示した錯体の抽出反応は次のように書き表すことができる.

Eu 又は Am は一般に配位数 8 か 9 を取り, TTA は 2 座配位, $DMDHOPDA$ は 2 又は 3 座配位であるので⁶⁾, $(m+n)$ は 3 又は 4 と推測できる. Fig. 1, 2 の直線の傾きは反応式 (1) 中の水素イオン数 n に相当する. 図中の曲線は実験に用いた pH 値に依存して異なる n を与えている. 反応式 (1) 中の $DMDHOPDA$ 分子数 m , そして TTA 分子数 n をそれぞれ決定し, 抽出反応を明らかにするために, pH 条件の領域を $pH < 2.3$, $2.3 < pH < 2.7$, $2.7 < pH < 3.3$, $3.3 < pH < 3.7$ に区分した.

Fig. 1, 2 から, pH が 2.3 より低い領域では傾きはほとんど 0 である. なお, TTA を加えていない系 ($0.748 mM DMDHOPDA$ の条件) において, Eu の $\log D$ 値は -1.19 , Am のそれは -2.06 となる⁶⁾. 本実験で, これらの値は Fig. 1, 2 中の pH が 2.3 より低い領域での値にほぼ一致する. 従って, この条件での抽出錯体種は tta^- が関与しない $M(a)_3(x)_3$ であると推定される. $2.3 < pH < 2.7$, $2.7 < pH < 3.3$, $3.3 < pH < 3.7$ の領域では異

Fig. 1 The dependence of Eu extraction on pH

Fig. 2 The dependence of Am extraction on pH

なる pH 依存性が見られたので、これらの pH 領域で分配比のジアミド濃度依存性、TTA 濃度依存性を調べた。pH 値 2.55, 3.05 及び 3.60 で得た Eu, Am の $\log D$ 値を $\log [\text{DMDHOPDA}]$, $\log [\text{tta}]$ に対してプロットし、Fig. 3 及び 4 の結果を得た。これら図中の直線の傾きを Table 1 にまとめた。

pH 値 2.55 で、 $\log D - \log [\text{DMDHOPDA}]$ 関係図中の Eu, Am の直線の傾きはそれぞれ 3.23 と 2.82 であり、この抽出反応に DMDHOPDA 3 分子がかかわっていることを示している。同じ pH での TTA 濃度依存性を調べた結果、Fig. 4 に示されるような曲線であることが分かった。曲線の中で直線部分のみ、すなわち $\log [\text{Htta}] > -2.5$ の領域でのデータを用い、直線回帰計算した。なお、TTA を加えない条件で、同じ濃度の DMDHOPDA を用いたときの Eu, Am の $\log D$ 値は既報よりそれぞれ 0.58 と -0.26 と計算される⁶⁾。Fig. 4 中の $\log D$ の値はその初期値から増加傾向にある。 $\log [\text{Htta}] > -2.5$ における $\log D$ vs. $\log [\text{Htta}]$ の傾きは Eu で 0.37, Am で 0.89 であった。これらの結果から、pH 値 2.55 では二つの主要な抽出反応が促進されている。すなわち、

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

Fig. 3, 4 中、pH 値 3.05 での実験結果を解析し、その直線の傾きは Table 1 からおおむね 2 であることが分かった。このことから以下の反応が起こることを示している。

なお、Fig. 4 の中で、Eu の直線の傾きは $[\text{Htta}] < 0.01 \text{ M}$ の条件で 1.2 になっている。これは TTA 濃度が低く、 $\text{Eu}(\text{a})_2(\text{tta})_2(\text{x})$ の代わりに $\text{Eu}(\text{a})_3(\text{tta})(\text{x})_2$ 錯体を生成するためと考えられる。

pH 値 3.60 での試薬濃度条件は pH 値 3.05 でのそれと同じであるが、 $\log D$ の異なる試薬濃度依存性を示している。Table 1 から、 $\log D$ の $\log [\text{DMDHOPDA}]$ 依存を見た場合の直線の傾きは Eu, Am 共に 1 に近く、DMDHOPDA は 1 分子、又 $\log [\text{Htta}]$ 依存のそれは 3

Fig. 3 The dependence of the extraction on log [DMDHOPDA] at a fixed concentration of [TTA]: (5 mM)

Fig. 4 The dependence of the extraction on log [TTA]
[DMDHOPDA]: 2.99 mM (pH=2.55), 0.898 mM (pH=3.05, 3.6)

Table 1 The results of slope analysis in the synergistic extraction of DMDHOPDA and Htta

Element	pH	log <i>D</i> vs. pH	log <i>D</i> vs. log [DMDHOPDA]	log <i>D</i> vs. log [tta]	Main species [†]
Eu	<2	0	—	—	Eu(a) ₃ (x) ₃
Am	<2	0	—	—	Am(a) ₃ (x) ₃
Eu	2.2~2.7	0.63	3.23	0.37	Eu(a) ₃ (tta)(x) ₂
Am	2.2~2.7	1.5	2.82	0.886	Am(a) ₃ (tta)(x) ₂
Eu	2.7~3.3	1.39	2.0	2.22	Eu(a) ₂ (tta) ₂ (x)
Am	2.7~3.3	1.5	1.9	2.05	Am(a) ₂ (tta) ₂ (x)
Eu	>3.3	2.51	1.29	2.55	Eu(a)(tta) ₃
Am	>3.3	2.74	1.37	2.7	Am(a)(tta) ₃

[†] a, DMDHOPDA; x, ClO₄⁻ or ClCH₂COO⁻

に近い、tta⁻は3分子が抽出反応に関与すると考えられる。このpH値3.60の条件では次の反応が進行していると推定できる。

最終的に DMDHOPDA+TTA の系において、四つ

の抽出反応が確認され、反応(2)、(3)、(4)、(5)の平衡定数をそれぞれ $K_{3,0}$ 、 $K_{3,1}$ 、 $K_{2,2}$ 、 $K_{1,3}$ とした。すべての錯体が抽出反応に関与するとき、これら金属の分配比、 D 、は次式で与えられる。

Fig. 5 Mole fraction of Eu species extracted with TTA and DMDHOPDA system

DMDHOPDA: 0.075~8.99 mM; TTA: 1.2~20 mM

Fig. 6 Mole fraction of Am species extracted with TTA and DMDHOPDA

DMDHOPDA: 0.075~8.99 mM; TTA: 1.2~20 mM

$$\begin{aligned}
 D &= ([M(a)_3(x)_3]_{org} + [M(a)_3(tta)(x)_2]_{org} \\
 &\quad + [M(a)_2(tta)_2(x)]_{org} \\
 &\quad + [M(a)(tta)_3]_{org}) / [M^{3+}] \\
 &= K_{3,0} [a]^3_{org} [x]^3 + K_{3,1} [a]^3_{org} [Htta]_{org} [x]^2 / [H^+] \\
 &\quad + K_{2,2} [a]^2_{org} [Htta]^2_{org} [x] / [H^+]^2 \\
 &\quad + K_{1,3} [a]_{org} [Htta]^3_{org} / [H^+]^3 \quad (6)
 \end{aligned}$$

それぞれの抽出定数の対数値, $\log K_{n,m}$ の値は今まで図中にプロットしてきたデータを基にして計算で求めることが可能である。これらの値は Eu の $\log K_{3,1}$ が 8.34 ± 0.11 , $\log K_{2,2}$ が 4.32 ± 0.03 , $\log K_{1,3}$ が 0.03 ± 0.17 であり, Am の $\log K_{3,1}$ が 7.81 ± 0.02 , $\log K_{2,2}$ が 4.48 ± 0.05 , $\log K_{1,3}$ が 0.18 ± 0.06 であった。なお, Eu, Am の $\log K_{3,0}$ の値は既に報告されており, それらは 8.03 (Eu), 7.29 (Am) である⁶⁾。これらの定数を式(6)に代入し, 4種の抽出錯体の存在割合を計算にて求め, Fig. 5, 6に示した。これらの図を比較すると, 同じ pH 条件でも, 特に $M(a)_3(x)_3$, $M(a)_3(tta)(x)_2$, $M(a)_2(tta)_2(x)$ の錯体において, Eu と Am 錯体の存在割合が異なっていることが分かる。このことは Eu と Am の相互分離に有

用な情報になると考えられる。

協同効果を評価するために, pH と $\log \{D_{SE}/(D_A + D_{TTA})\}$ の関係を Fig. 7 に示した。ここで, D_{SE} は TTA と DMDHOPDA を用い, 協同抽出したときの分配比, D_A は同条件で DMDHOPDA のみ, D_{TTA} は TTA のみを抽出剤としたときの分配比を示している。Fig. 7 から, pH が 3 以上の領域において, より顕著な協同効果が現れていることが分かるが, これはより多くの tta^- が錯形成に関与するためであると考えられる。すなわち低い pH 領域から, $M(a)_3(x)_3$, $M(a)_3(tta)(x)_2$, $M(a)_2(tta)_2(x)$, 最後に $M(a)(tta)_3$ の錯体が生成している。 tta^- が増加するにつれて, x^- の抽出に関与する数が減少する。有機相であるトルエンにより抽出されやすい錯体は対陰イオンを伴わない錯体種であることが容易に想像される。

Eu と Am の分離係数の pH 依存性を調べた結果を, Fig. 8 に示した。分離係数は Eu の分配比, D_{Eu} と Am の分配比, D_{Am} の比, D_{Eu}/D_{Am} と定義したが, D_{Am} が D_{Eu} より高い場合に評価しやすいよう, その逆数

Fig. 7 Relationship between $\log [D_{SE}/(D_A + D_{TTA})]$ and pH

D_{SE} : distribution ratio of a metal with DMDHOPDA and TTA; D_A : distribution ratio of a metal with DMDHOPDA alone; D_{TTA} : distribution ratio of a metal with TTA alone

(D_{Am}/D_{Eu}) を用いた。pH (1~2) の領域で、Eu と Am の分離係数は一定値を示すが、2 を超えると徐々に減少した。2 を超える領域で、抽出種は tta^- を伴う錯体になるため、DMDHOPDA と TTA の協同抽出になる。これが Eu と Am の分離比を減少させる要因と考えられる。抽出錯体と Eu/Am 分離比との関係は Nash らの

Fig. 8 Relationship between the separation factor of Eu and Am and pH

報告に記されている⁸⁾が、これとよく一致する結果である。

NMR 測定に関して日本原子力研究所の矢板 毅博士に協力していただきましたことに感謝します。又、日本原子力研究所、吉田善行博士、北辻章浩氏には有用な議論、戸祭 智氏の実験に関して有用な助言をいただきましたことに感謝いたします。

文 献

- 1) F. L. Moore: *Anal. Chem.*, **36**, 2158 (1964).
- 2) P. T. Gerontopulos, L. Rigali, P. G. Barbano: *Radiochim. Acta*, **4**, 75 (1965).
- 3) D. D. Ensor, G. D. Jarvinen, B. F. Smith: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **6**, 439 (1988).
- 4) B. F. Smith, G. D. Jarvinen, M. M. Jones, P. J. Hay: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **7**, 749 (1989).
- 5) Y. Zhu: *Radiochim. Acta*, **68**, 95 (1995).
- 6) Y. Sasaki, G. R. Choppin: *Anal. Sci.*, **12**, 225 (1996).
- 7) Y. Sasaki, G. R. Choppin: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, **207**, No. 2, 383 (1996).
- 8) K. L. Nash, G. R. Choppin: "Separations of Elements", pp. 31~42 (1995), (Plenum Press, New York).

要 旨

N,N -ジメチル- N,N' -ジヘキシル-3-オキサペンタンジアミド(DMDHOPDA)とテノイルトリフルオロアセトン(TTA)を用いる Eu^{3+} , Am^{3+} の協同抽出において、異なる4種の抽出錯体種が認められた。それらは、 $M(a)_3(x)_3$, $M(a)_3(tta)(x)_2$, $M(a)_2(tta)_2(x)$ と $M(a)(tta)_3$ (M : Eu^{3+} 又は Am^{3+} , a : DMDHOPDA, x^- : ClO_4^- 又は $ClCH_2COO^-$) である。これらの錯体種の存在割合は2種の試薬(DMDHOPDAとTTA)の割合と水相の水素イオン濃度に依存し、pHに対する上記4種の錯体の存在割合の関係を導くことができた。EuとAmの分離係数はpHが2より低い領域で最も高く、pHの上昇につれて減少した。これはより高いpH領域では、DMDHOPDA、TTA共にこれらの元素の抽出反応に関与し、協同効果が現れるためと解釈される。pHが3以上の高い領域では、顕著な協同効果が観測された。この領域では金属イオンに錯形成する tta^- がpH上昇とともに増加し、逆に対陰イオン、 x^- の数が減少する。トルエン中により抽出されやすい錯体は対陰イオンを抽出反応に伴わない、中性の種であることが確認される。