

H116

多座窒素ドナー配位子を導入した抽出クロマト分離剤による難分離元素の高選択回収

(東工大統合研)○(正)尾形剛志,(東工大資源研)(正)竹下健二*,
(東工大統合研)(正)緒明博, 稲葉優介,(東工大院総理工)(正)中野義夫,(神戸大院工)森敦紀

【はじめに】

核燃料再処理プロセスにおいて発生する高レベル廃液から、長半減期核種を分離することが求められている。特に分離の必要性の高いマイナーアクチニド(MA)は、化学的挙動の類似した3価のランタニド(Ln)と共抽出した後、両者を相互分離することが検討されている。共抽出プロセスについては分離法が確立されつつあるが、相互分離については抽出試薬の化学的安定性、耐放射線性、有機溶媒への溶解度等の問題が解決されず、分離プロセスの確立は困難な状態にある。また、溶媒抽出法は、金属イオン分離に優れた性能を示すが、抽出・逆抽出等の各工程で大量の化学物質が使用され、大量の放射性廃棄物を排出するため、代替プロセスとして抽出クロマトグラフィーが検討されている。

多座窒素ドナー配位子である*N,N,N',N'*-tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine (TPEN, Fig. 1a)はソフト金属に対して優れた選択性があり、MAとLnのわずかなソフト性の違いを認識し、分離できる可能性を有している^[1]。本研究では、これまでにTPENのピリジン環へ重合性官能基を導入した*N,N,N',N'*-tetrakis(4-propenyloxy-2-pyridylmethyl)ethylenediamine (TPPEN, Fig. 1b)を合成し、この化合物を架橋剤として、高分子ゲルを作製した^[2-4]。さらに、シリカ粒子にこのゲルを塗布することで抽出剤の溶出を抑えたクロマト分離剤を開発し、MA/Ln分離において優れた性能を有することを報告した^[5]。本報ではクロマト分離剤のさらなる性能向上のため、TPPEN濃度など重合条件の異なるゲルを作製し、LnであるEu(III)をモデル金属とし、吸着特性を評価する。

【実験】

高分子ゲル吸着剤の作製

TPPENは2-chloromethyl-4-propenyloxy-pyridineとエチレンジアミンに相間移動触媒を加え、室温で3日間攪拌することにより合成した。合成したTPPENと*N*-isopropylacrylamide (NIPA)をDMFに溶解させ、重合開始剤AIBNを加え、容積20 μ L、内径0.92 mmのガラスキャピラリー中にて窒素雰囲気下、323 Kでラジカル重合を行なった。18時間後、ガラスキャピラリーからゲルを取り出し、蒸留水で洗浄することで未反応のモノマーを除去し、溶媒をDMFから水に置換した。

高分子ゲル吸着剤による吸着試験

硝酸ユーロピウム水溶液(10ppm, 5 mL)にTPPEN濃度の異なるTPPEN-NIPAゲルを10 μ L(合成時の体積)それぞれ加え、298 Kで振とうした。任意の時間経過後、ICP発光分析装置により溶液中のEu濃度を測定し、マスバランスから吸着率*E*を算出した。

【結果】

Figure 2にTPPEN濃度の異なる高分子ゲルによるEuの吸着試験結果を示す。TPPENは高分子ゲルの架橋剤としても働いているため、TPPEN濃度が高いほど水中でより収縮している。各ゲルの吸着速度について、ゲルの状態が異なっているにもかかわらず、大きな違いは観察されなかった。

また、吸着試験開始から48時間後の各ゲル(TPPEN濃度: 1, 3, 5%)による吸着率はそれぞれ16.8, 35.6, 33.2%であった。この結果より、高分子ゲル中に導入するTPPENの量はモノマーをNIPAとした場合、3%程度が最適であると考えられる。

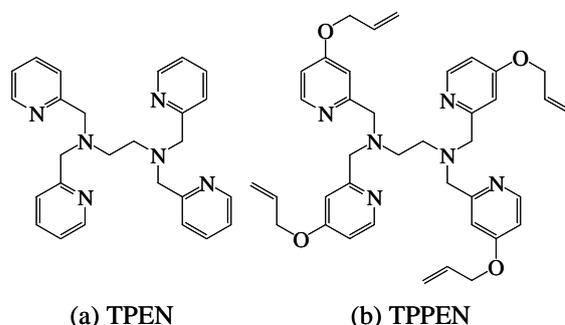


Fig. 1: Chemical structures of TPEN and TPPEN.

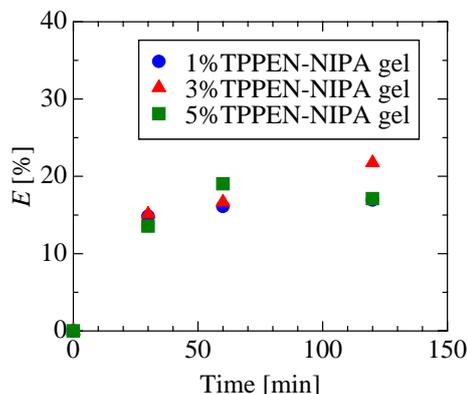


Fig. 2: Time history of adsorption ratio of Eu(III) ions onto TPPEN-NIPA gel at 298 K.

【参考文献】

- [1] Jensen *et al.*, *J. Alloy. Compd.*, **303-304**, 137-141 (2000).
- [2] Takeshita *et al.*, *Chem. Lett.*, **36**, 1032-1033 (2007).
- [3] Takeshita *et al.*, *Prog. Nucl. Energy*, **50**, 466-469 (2008).
- [4] Fukuoka *et al.*, *Tetrahedron*, accepted.
- [5] 尾形ら, 化学工学会・第41回秋季大会講演要旨 (2009).

*TEL: 045-924-5255; E-mail: takeshit@res.titech.ac.jp