

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05340

研究課題名(和文) C3対称性配位子の多点三次元的相互作用を利用したTcの特異的認識と高効率抽出分離

研究課題名(英文) Specific recognition and high-efficient extraction separation of Tc using multipoint three-dimensional interaction of C3 symmetric ligand

研究代表者

下条 晃司郎 (Shimojo, Kojiro)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究主幹

研究者番号：50414587

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では長寿命放射性核種(半減期21.1万年)である $^{99}\text{TcO}_4^-$ の高効率な抽出分離システムの開発に挑戦した。3級アミンに3つのジオクチルアミドを修飾した三脚型配位子HONTAを用いて、 $^{99}\text{TcO}_4^-$ と $\text{ReO}_4^-$ の抽出実験を行った。その結果、HONTAは $^{99}\text{TcO}_4^-$ と $\text{ReO}_4^-$ を定量的に抽出可能であり、高い抽出能力を示した。また、HONTAによって抽出された $^{99}\text{TcO}_4^-$ と $\text{ReO}_4^-$ は中性水溶液を用いることで容易に逆抽出が可能であり、正抽出と逆抽出を5回繰り返してもHONTAの抽出能は衰えず、繰り返し利用が可能であることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

長寿命放射性核種 $^{99}\text{Tc}$ は、使用済み核燃料1トンに0.84 kg (5,200億Bq)含まれると推定されている。本研究では大量に蓄積された $^{99}\text{Tc}$ の処分問題を解決するため、 $^{99}\text{Tc}$ の高効率な抽出分離システムを開発した。一方、 $^{99}\text{Tc}$ は水溶液中で $^{99}\text{TcO}_4^-$ として存在する。 $^{99}\text{TcO}_4^-$ はサイズが大きいため電荷密度が小さく、強い水合や多様な化学種・配向性をとるなどの理由から、 $^{99}\text{TcO}_4^-$ を精密に認識する配位子を設計することが難しい。本研究では $^{99}\text{TcO}_4^-$ を多点における三次元的な相互作用によって特異的に認識可能な抽出試薬の合成に成功し、学術的価値も高い。

研究成果の概要(英文)：In this study, we challenged the development of efficient extraction and separation systems for  $^{99}\text{TcO}_4^-$ , which is a long-lived radionuclide (half-life 211,000 years). Solvent extraction for the removal of pertechnetate ( $^{99}\text{TcO}_4^-$ ) and perrhenate ( $\text{ReO}_4^-$ ) was investigated based on using the tripodal extractant (HONTA) composed of three dioctylamide groups and a tertiary amine. HONTA quantitatively extracted  $^{99}\text{TcO}_4^-$  and  $\text{ReO}_4^-$  and the extractant showed the high extraction performance.  $^{99}\text{TcO}_4^-$  and  $\text{ReO}_4^-$  in the extracting phase were successfully stripped using neutral aqueous solutions as the receiving phase, and the extraction ability of HONTA was maintained after five repeated uses.

研究分野：分離化学

キーワード：溶媒抽出 テクネチウム レニウム 新規抽出剤 金属分離

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

テクネチウム(Tc)は、天然にはほぼ存在せず、全ての同位体が放射性である。中でもテクネチウム-99(<sup>99</sup>Tc)は長寿命放射性核種(半減期 21.1 万年)であり、<sup>235</sup>U や <sup>239</sup>Pu から核分裂によって生成する。その収率は約 6%と高く、<sup>137</sup>Cs と同程度であり、使用済み核燃料 1 トンに 0.84 kg (5,200 億ベクレル)が含まれると推定されている。そのため、大量に蓄積された <sup>99</sup>Tc の処分および処分後の環境への影響が問題視されており、その解決法が望まれている。

高レベル放射性廃棄物に含まれる放射性核種を半減期や性質などに応じて分離するためには高度な分離技術が必要とされるが、有望な手法の 1 つに溶媒抽出法がある。溶媒抽出法は他の分離法に比べて、高濃度の金属を回収でき、また大量の水溶液を迅速かつ連続的に処理可能である。その抽出分離効率は使用する抽出剤によって決定されるため、既存の抽出剤を凌駕する新規抽出剤の開発が望まれている。

<sup>99</sup>Tc は水溶液中でオキソアニオン(<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>)として存在し、他の放射性核種と化学的性質が大きく異なる。例えば、<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>は①イオンサイズが大きい、②電荷密度が小さい、③強い水合を受け、④水溶液の条件によって化学種が変化する、⑤様々な配向性をとるといった性質を有するため、<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>を精密に認識する配位子を設計することは難しく、抽出剤の開発に関する研究例は極めて少ない。これまでの研究では、3 級アミンや 4 級アンモニウムのような市販のアミン系抽出剤と <sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>との単純な静電的相互作用を利用して、<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>を水相から有機相に抽出する例がほとんどであり、高効率な抽出分離は達成されていない。

### 2. 研究の目的

本研究では放射性オキソアニオンである <sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>を多点における三次元的な相互作用によって特異的に認識可能な抽出試薬を合成し、高効率な抽出分離システムを開発することに挑戦する。従来の研究では、<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>はサイズが大きいため電荷密度が小さく、強い水合や条件によって多様な化学種・配向性をとるなどの理由から、<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>を精密に認識する配位子を設計することが難しく、アミン系抽出剤との単純な静電的相互作用を利用した報告例などに限られてきた。本研究では <sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>を四面体構造の大きなアニオンとしてとらえ、静電的相互作用に加えて多点の相互作用が作用するような C<sub>3</sub> 対称性の配位子を合成し、<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>の高効率な抽出分離、抽出メカニズム、抽出錯体の構造を明らかにする。さらに、逆抽出ができる条件を見出し、抽出剤の繰り返し利用に関する検討を行う。

### 3. 研究の方法

#### (1) 抽出剤

*N,N,N',N'',N''-hexa-*n*-octylnitriilotriacetamide* (HONTA)、*alkyldiamideamines* (ADAAM(Oct) and ADAAM(EH))はケミクレアより購入したものを使用した。*trioctylamine* (TOA)は和光純薬から購入したものを使用した。各抽出剤の分子構造を図 1 に示す。

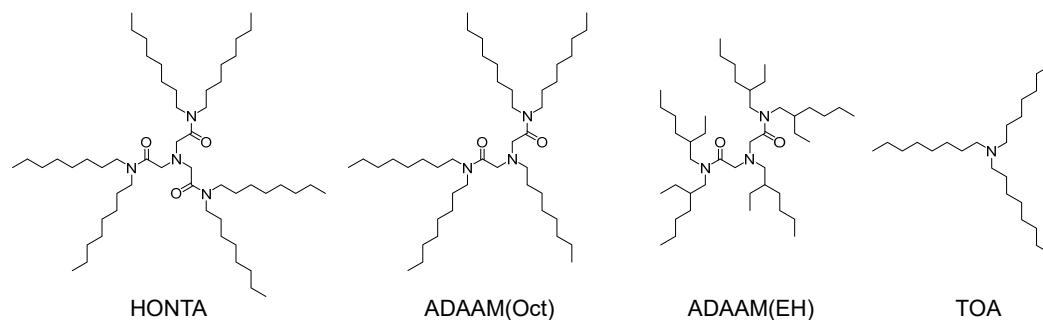


図 1 抽出剤の分子構造と略号

#### (2) 溶媒抽出実験

水相は HNO<sub>3</sub> あるいは NaOH で pH 0~7.0 に調整した MES 緩衝液に NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> が 0.01 mM となるように調製した。有機相はイソオクタンに 10 mM となるように各抽出剤を溶解させた。水相と有機相を等体積で混合し、25 °C で 30 分間振盪した。遠心分離後、両相を分取し、水相の pH を測定した。また抽出後の有機相と pH 7.0 MES 緩衝液を等体積で混合し、25 °C で 30 分間振盪することで逆抽出を行った。正抽出および逆抽出後の水相と振盪前の水相の Re(VII)濃度を ICP-MS (PerkinElmer NexION 300X)で測定し、抽出率( = [Re(VII)]<sub>org</sub> / [Re(VII)]<sub>ini</sub> × 100)、分配比(*D* = [Re(VII)]<sub>org</sub> / [Re(VII)]<sub>aq</sub>)、逆抽出率( = [Re(VII)]<sub>rec</sub> / [Re(VII)]<sub>org</sub> × 100)を算出した。

<sup>99</sup>Tc を用いた抽出実験は 500 Bq/mL K<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub>を用いて同様な方法で行った。正抽出および逆抽出後の水相と振盪前の水相の <sup>99</sup>Tc 濃度を液体シンチレーションカウンター(HIDEX 300SL)を用いて測定した。

#### 4. 研究成果 (引用文献[1])

##### (1) $\text{ReO}_4^-$ および $^{99}\text{TcO}_4^-$ の抽出挙動

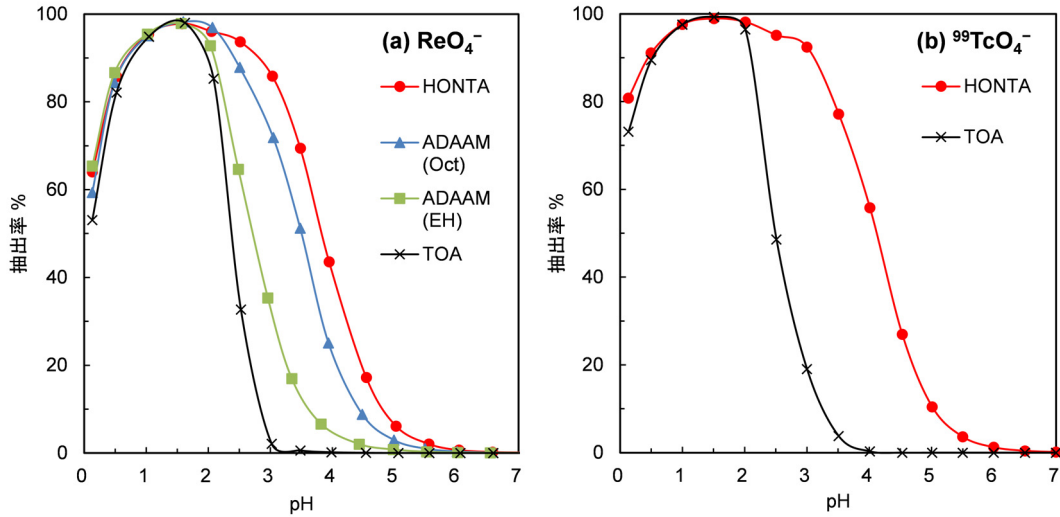


図2 (a)  $\text{ReO}_4^-$  および (b)  $^{99}\text{TcO}_4^-$  の抽出挙動 (pH 依存性)

まず、安全性や取扱いやすさを考慮し、 $^{99}\text{TcO}_4^-$  と化学的性質が類似し、非放射性である  $\text{ReO}_4^-$  を用いて抽出実験を行った。図2(a)は3級アミンに3つのジオクチルアミドを修飾した三脚型配位子 HONTA、類似抽出剤であるアルキルジアミドアミン(ADAAM(Oct)、ADAAM(EH))および工業用アミン型抽出剤トリオクチルアミン(TOA)を用いた pH に関する  $\text{ReO}_4^-$  の抽出挙動を示す。HONTA を用いた系では、水相が中性から酸性になるにつれて  $\text{ReO}_4^-$  の抽出率は増大し、pH 1.0 ~ 2.5 で最大値を示した。これはプロトン化した HONTA と  $\text{ReO}_4^-$  との静電的相互作用によりイオン対を形成し、それがドライビングフォースとなって抽出が起こるためである。つまり、プロトン濃度が高くなるほど HONTA がプロトン化しやすくなり抽出に有利となる。しかし、pH 1.0 より酸性度が高くなると、 $\text{NO}_3^-$  が  $\text{ReO}_4^-$  の抽出を阻害するため、抽出率が低下する。同じようなベル型の抽出挙動が ADAAM(Oct)、ADAAM(EH)、TOA でも観測されたが、最大抽出領域は HONTA に比べて狭く、 $\text{ReO}_4^-$  に対する抽出能は  $\text{HONTA} > \text{ADAAM(Oct)} > \text{ADAAM(EH)} > \text{TOA}$  の順で大きかった。つまり、アミド基の数が多いほど  $\text{ReO}_4^-$  に対する抽出能が高い。この理由については、抽出剤のプロトン化の容易さが  $\text{ReO}_4^-$  抽出に関係しており、アミンの窒素原子とアミド基の酸素原子によってプロトンと五員環水素結合を形成し、抽出剤のプロトン化が安定化され、アミド基の導入数の増加に伴い、抽出剤の塩基性が向上するためと推察される。また、ADAAM(EH)が ADAAM(Oct)に比べて抽出能が低下するのは、2-エチルヘキシル基は直鎖オクチル基より立体障害が大きく、抽出を阻害するためと考えられる。一方、図2(b)は放射性核種である  $^{99}\text{TcO}_4^-$  を実際に用いた場合の抽出挙動を示すが、 $\text{ReO}_4^-$  と類似した抽出挙動であり、HONTA は  $^{99}\text{TcO}_4^-$  の抽出においても優位性を有することを確認した。

##### (2) $\text{ReO}_4^-$ 抽出のメカニズム

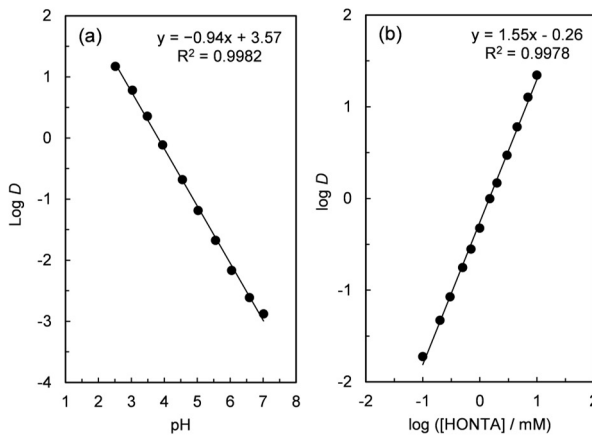


図3 HONTA を用いた  $\text{ReO}_4^-$  抽出のスロープ解析  
 (a) pH 依存性:  $[\text{HONTA}] = 10 \text{ mM}$ ,  $[\text{ReO}_4^-] = 0.01 \text{ mM}$   
 (b) HONTA 濃度依存性:  $[\text{HONTA}] = 0.1\text{--}10 \text{ mM}$ ,  
 $[\text{ReO}_4^-] = 0.01 \text{ mM}$ ,  $\text{pH}_{\text{ini}} 2.0$

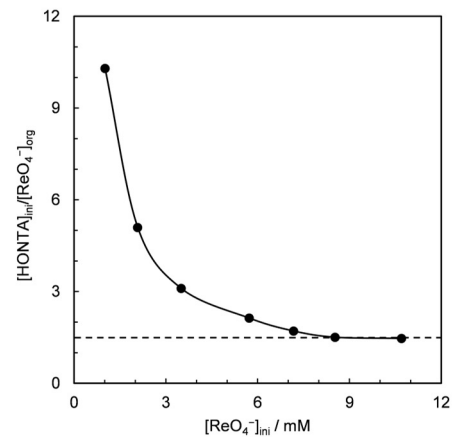


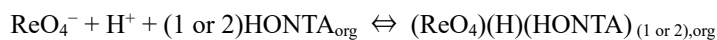
図4 HONTA を用いた  $\text{ReO}_4^-$  抽出の loading 実験  
 $[\text{HONTA}] = 10 \text{ mM}$ ,  $\text{pH}_{\text{ini}} 2.0$

上述の類似した抽出挙動から HONTA による  $^{99}\text{TcO}_4^-$  抽出のメカニズムは  $\text{ReO}_4^-$  抽出のメカニズムと同じであると仮定し、HONTA を用いた  $\text{ReO}_4^-$  抽出のスロープ解析を行った。図 3 (a) は水相の pH と  $\text{ReO}_4^-$  の分配比 D (常用対数) の関係性を示す。その結果、傾き -0.94 の直線が得られ、1 つのプロトン  $\text{H}^+$  が  $\text{ReO}_4^-$  とイオン対を形成し、共抽出されていることが明らかとなった。

図 3 (b) は HONTA 濃度依存性を示す。得られた直線の傾きは 1.55 であり、1 分子あるいは 2 分子の HONTA が  $\text{ReO}_4^-$  抽出に関与し、1:1 あるいは 1:2 の  $\text{ReO}_4^-$ -HONTA 錯体が混在していることが示唆された。

さらに抽出錯体の化学量論比を確認するため  $\text{ReO}_4^-$  濃度を变化させて loading 実験を行った。その結果、有機相に抽出された  $\text{ReO}_4^-$  濃度に対する HONTA 濃度の比が 1.5 で一定となった (図 4)。つまり、1:1 あるいは 1:2 の  $\text{ReO}_4^-$ -HONTA 錯体が混在しており、スロープ解析の結果と一致した。

以上より、HONTA による  $\text{ReO}_4^-$  の抽出平衡式は次式で表される。



### (3) $\text{ReO}_4^-$ の逆抽出

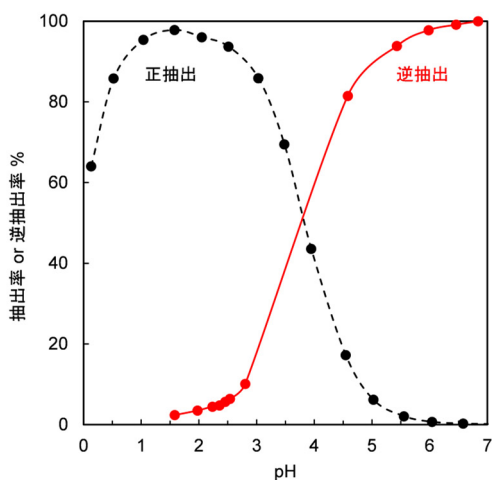


図 5 抽出された  $\text{ReO}_4^-$  の逆抽出  
[HONTA] = 10 mM, [ $\text{ReO}_4^-$ ] = 0.01 mM

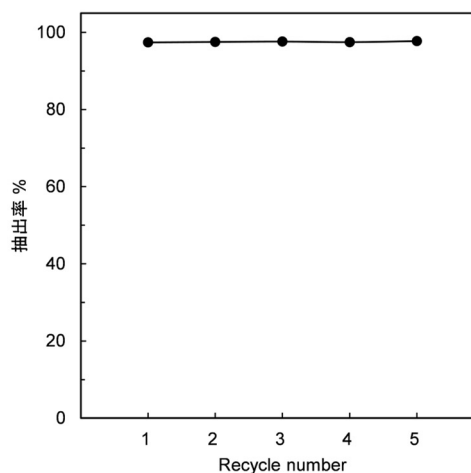


図 6 抽出相の繰り返し実験  
正抽出: [HONTA] = 10 mM,  
[ $\text{ReO}_4^-$ ] = 0.01 mM,  $\text{pH}_{\text{ini}}$  1.5  
逆抽出: pH 7.0 MES 水溶液.

抽出された  $\text{ReO}_4^-$  を回収するため逆抽出を検討した (図 5)。その結果、回収水相の pH が高くなるにつれて逆抽出率が増加し、pH 7.0 の水溶液を用いることで容易に逆抽出できることを明らかにした。また、逆抽出挙動は正抽出挙動と対称性を示し、理にかなっていることを証明した。同様に  $^{99}\text{TcO}_4^-$  も pH 7.0 の水溶液を用いることで完全に逆抽出が可能であることを確認した。

さらに逆抽出後の有機相の再利用性を検討するため、正抽出と逆抽出を 5 回繰り返して抽出実験を行った。図 6 に示すように、5 回繰り返しても HONTA の抽出能は維持されており、 $\text{ReO}_4^-$  を定量的に抽出可能であった。抽出剤を社会実装するためには繰り返し利用による劣化が大きな問題となるが、本研究で使用した抽出剤 HONTA は化学的に安定で劣化せず、水相への漏出が起こらないことから繰り返し利用が可能であることが実証された。

#### <引用文献>

[1] K. Shimojo, H. Suzuki, K. Yokoyama, T. Yaita, A. Ikeda-Ohno, Solvent extraction of technetium(VII) and rhenium(VII) using a hexaoctyltrinitroacetamide extractant, *Anal. Sci.*, **36**, 2020, 1435–1437.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shimojo Kojiro, Suzuki Hideya, Yokoyama Keiichi, Yaita Tsuyoshi, Ikeda-Ohno Atsushi	4. 巻 36
2. 論文標題 Solvent Extraction of Technetium(VII) and Rhenium(VII) Using a HexaoctylNitrilotriacetamide Extractant	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 1435 ~ 1437
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/analsci.20C014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Okamura Hiroyuki, Mizuno Masayoshi, Hirayama Naoki, Shimojo Kojiro, Naganawa Hirochika, Imura Hisanori	4. 巻 59
2. 論文標題 Synergistic Enhancement of the Extraction and Separation Efficiencies of Lanthanoid(III) Ions by the Formation of Charged Adducts in an Ionic Liquid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 329 ~ 340
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.9b04998	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Simonnet Marie, Kobayashi Tohru, Shimojo Kojiro, Yokoyama Keiichi, Yaita Tsuyoshi	4. 巻 60
2. 論文標題 Study on Phenanthroline Carboxamide for Lanthanide Separation: Influence of Amide Substituents	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 13409 ~ 13418
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c01729	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 4件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 下条晃司郎
2. 発表標題 新規分子認識試薬とイオン液体を用いた分離分析技術の開発と応用
3. 学会等名 日本分析化学会近畿支部 2020 年度 第 1 回支部講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kojiro Shimojo
2. 発表標題 Fundamental study on solvent extraction systems using ionic liquids
3. 学会等名 International Chemical Engineering Symposia 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 下条晃司郎、笹貫武丸、Sebastian Schone、杉田剛、岡村浩之、池田篤史
2. 発表標題 酸解離型ジアミド系配位子によるレアアースの抽出分離と抽出錯体構造解析
3. 学会等名 第79回分析化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下条晃司郎
2. 発表標題 新規抽出剤やイオン液体の特異性に基づいた革新的抽出分離システムに関する研究
3. 学会等名 第38回溶媒抽出討論会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下条晃司郎
2. 発表標題 様々な金属を選択的に分離可能な抽出剤
3. 学会等名 新技術説明会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下条晃司郎、小林徹、横山啓一、矢板毅
2. 発表標題 ニトリ口酢酸ジアミド型配位子によるレアアースの抽出平衡と構造化学的考察
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------