

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ~ 2012

課題番号：23656587

研究課題名（和文）

置換クロマトグラフィを用いたアクチニド元素の分離に関する研究

研究課題名（英文）

Studies on separation of actinide elements by displacement chromatography

研究代表者

澤田 佳代 (SAWADA KAYO)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号：90372531

研究成果の概要（和文）：ジ(2-エチルヘキシル)リン酸を含浸担持したシリカビーズ担体をステンレス鋼製カラムに充填し、セリウム、ユーロピウム、ネオジムの3元素混合溶液をカラムに導入し、カラム内に形成した吸着帯を希硝酸溶液で押し出した。カラム流出液をフラクションコレクタで分画し、分画溶液中の元素濃度の分析を行った結果、分離度としては僅かではあるが、各元素を分離できることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：Mixed solution of cerium, europium and neodymium was fed to a column packing silica beads which supported bis(2-ethylhexyl) phosphate. The absorption band formed in the column was pushed out with nitric acid solution, and fractionated using a fraction collector. The concentration data analyzing the fraction shows that, although the separation factor was not so high, the elements were separated each other.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

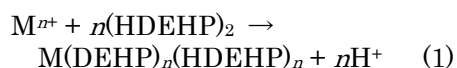
研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：クロマトグラフィ、分離、HDEHP、キレート剤

1. 研究開始当初の背景

ジ(2-エチルヘキシル)リン酸(HDEHP)によるランタニドやアクチニド元素の抽出は



であることが知られている¹⁾。すなわち、抽出された金属に対応するように、H⁺が放出されるため、水相のpHが減少する。一般にpHが減少すると分配比が下がるため、HDEHPを担持した充填材を詰めたカラムに分配比の異なる元素を含む溶液を流した際に形成する吸着体の前端には分配比の小さい元素、後端には分配比の大きな元素が順に並ぶことが予想される。本研究では、この原理を用

いて、高レベル放射性廃液中に含まれるアメリカシウム、ネプチニウムなどの有用アクチニド元素の分離回収を行うことを目標とし、その原理実証を行うこと目的とした。

1) M. Nilsson, K. Nash, "A review of the development and operational characteristics of the TALSPEAK process," Solvent Extraction and Ion Exchange, 25, 665-701, 2007.

2. 研究の目的

本研究は、置換クロマトグラフィ法を用いて、使用済燃料の再処理から発生する高レベル放射性廃液中に含まれるアメリカシウム、ネプチニウムなどのアクチニド元素の分離回

収の原理実証を行うことを目的とする。酸性抽出剤である HDEHP を含浸担持した担持体を充填材として用い、カラム内に形成した吸着体を分画することで元素の分離を行う。本研究では、アクチノイド元素の代わりに分配比がほぼ近い値を示すセリウム、ユーロピウム、ネオジムの3種のランタニド元素を用いた実験系で行うこととした。

3. 研究の方法

(1) 分配比データの取得

抽出剤となる HDEHP と各元素の分配比データを種々の pH 毎にビーカー規模のバッチ試験によって取得する。カラム内では局所的に抽出剤に対する金属元素の濃度が高くなっていることが予想された。このため、金属濃度の高い場合の分配比を実際に取得した。

具体的には、0.0015, 0.015, 0.15 mol dm⁻³ セリウム、ユーロピウム、ネオジムの硝酸溶液を調整し、これらとドデカンで希釈した 1 mol dm⁻³ HDEHP 溶液を体積比 1:1 で混合した後、遠心分離によって水相と有機相を分離した。有機相に抽出された元素は 1 mol dm⁻³ 硝酸を用いて逆抽出し、水相試料と共に ICP 発光分光分析装置を用いて濃度分析を行った。有機相と水相中の元素の濃度比を求め分配比とした。また、pH による分配比の変化を調べるため、あらかじめ硝酸で酸濃度を調整した水相試料についても同様の手法で分配比を求めた。

(2) 置換クロマトグラフィ

a. 充填剤の作製とカラム充填

1 g の HDEHP を約 40 cm³ のアセトンに溶解し、これと多孔質シリカ担体 10 g をナス型フラスコ内で良く振とう混合した。ロータリーエバポレータを用いて減圧下 40°C で加熱し、溶媒であるアセトンを蒸発分離し、HDEHP 含浸率 10 wt% の充填剤を作製した。多孔質シリカ担体として、ジーエルサイエンス社製シリカビーズ (ユニビーズ 1S) と富士シリシア化学社製シリカゲル (MB1000-40/75) の2種類を試した。

1/4 ステンレス鋼製配管を長さ 20 cm に切断し、両端にジーエルサイエンス社製のステンレス鋼焼結フィルター付きカラムジョイントを取り付けたものをカラムとして用いた。あらかじめ、カラム上端にパッカーを設置し、充填剤約 1 g を純水と混合したものを流し込み、さらにポンプを用いて純水を 2 cm³ min⁻¹ で 20 分間流通した。この操作を 3 回繰り返す。カラム上端まで充填剤を充填した。

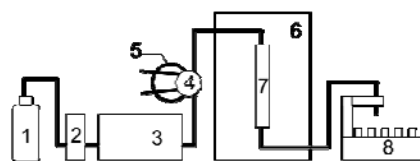
b. クロマトグラフィ実験

置換クロマトグラフィに先立って、溶離クロマトグラフィによって条件を選定した。

b-1. 溶離クロマトグラフィ実験

図 1 に示す実験装置を用いた。溶離液をカラムに 0.1 cm³ min⁻¹ で 30 分以上流通して安

定したところで、六方弁で切り替えることによりあらかじめ内容積 0.5 cm³ のサンプルループに導入したランタニド混合硝酸溶液をカラムに 0.1 cm³ min⁻¹ で導入した。ランタニド混合溶液は、セリウム、ユーロピウム、ネオジムの3種の硝酸塩を乳酸水溶液で溶解・混合し、それぞれのランタニド元素の濃度が 0.015 mol dm⁻³、乳酸濃度 1 mol dm⁻³ となるように調整した。溶離液として、純水、1 mol dm⁻³ 乳酸水溶液、0.01 mol dm⁻³ 硝酸溶液等を用いた。カラム出口の流出液をフラクションコレクタで分画し、分画溶液中の元素濃度の分析を ICP 発光分光分析装置を用いて行った。

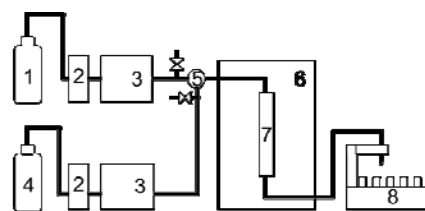


1) 溶離液容器, 2) 脱気装置, 3) ポンプ, 4) 六方弁, 5) サンプルループ, 6) 恒温槽, 7) カラム, 8) オートサンブラー

図 1 溶離クロマトグラフィ実験装置

b-2. 置換クロマトグラフィ実験

図 2 に示す実験装置を用いた。セリウム、ユーロピウム、ネオジムの3種の硝酸塩を純水で溶解・混合し、それぞれの元素の濃度が 0.015 mol dm⁻³ となるように調整した。1 mol dm⁻³ 乳酸溶液をカラムに 0.1 cm³ min⁻¹ で 30 分以上流通して安定したところで、弁で切り替えることによりランタニド混合硝酸塩溶液をカラムに 0.1 cm³ min⁻¹ で導入した。カラム内に形成した吸着帯を 0.01 mol dm⁻³ 硝酸溶液で押し出し、カラム出口の流出液をフラクションコレクタで分画し、分画溶液中の元素濃度の分析を ICP 発光分光分析装置を用いて行った。



1) 溶離液容器, 2) 脱気装置, 3) ポンプ, 4) 試料容器, 5) 三方弁, 6) 恒温槽, 7) カラム, 8) オートサンブラー

図 2 置換クロマトグラフィ実験装置

4. 研究成果

(1) 分配比データ

表 1 にランタニド濃度 0.15 mol dm⁻³ の水溶

液を用いた場合のHDEHP抽出におけるセリウム、ユーロピウム、ネオジムの分配比をまとめる。ランタニド元素の抽出に伴って、水相のpHは低下し、1未満の低い値を示した。また、分配比は1桁の値となった。

表1 ランタニド濃度 0.15 mol dm^{-3} の水溶液を用いた場合のHDEHP抽出におけるセリウム、ユーロピウム、ネオジムの分配比

元素	pH	D
Ce	0.95	1.08
Nd	0.95	1.54
Eu	0.85	2.68

図3にランタニド濃度 0.015 もしくは $0.0015 \text{ mol dm}^{-3}$ の水溶液を用いた場合のHDEHP抽出におけるセリウム、ユーロピウム、ネオジムの分配比をpHに対してプロットした結果を示す。いずれの元素においても、出発溶液の濃度は異なるものの、pHに対して分配比が同一線上に並ぶことが確認できた。

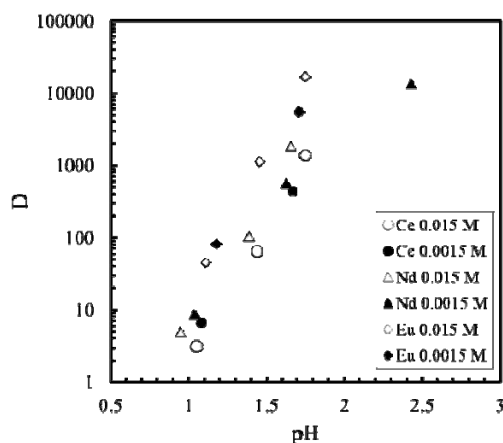


図3 ランタニド濃度 0.015 もしくは $0.0015 \text{ mol dm}^{-3}$ の水溶液を用いた場合のHDEHP抽出におけるセリウム、ユーロピウム、ネオジムの分配比

HDEHPによるランタニド元素の抽出反応の平衡定数 K は以下の式で表される。

$$K = \frac{([M(\text{DEHP})_n(\text{HDEHP})_n][\text{H}^+]^n)}{([M^{n+}][(\text{HDEHP})_2]^n)} \quad (2)$$

両辺の対数をとると

$$\log D = n\text{pH} + \log K + n\log[(\text{HDEHP})_2] \quad (3)$$

となる。本実験で用いたランタニド元素はいずれも3価であるため、式(3)の n は3となる。すなわち、分配比の対数をpHに対してプロットした場合の傾きは3となる。本実験で得られたいずれの分配比の傾きもほぼ3であり(図3)、金属濃度の高い場合の分配比も放射性元素を用いたトレーサーレベルの既存の研究(TALSPEAK法)で得られている分配比と同様の傾向であることが推察された。

これらの結果よりランタニド元素の分配比はpHの増加に伴って増加するが、その傾向については濃度や元素毎に大きな差は無いことが推察された。

(2) 溶離クロマトグラフィ

溶離クロマトグラフィで得られたクロマトグラムの一例を図4に示す。これはシリカビーズ担持充填剤カラムを用いて 0.01 mol dm^{-3} 硝酸溶液を溶離液とした場合のクロマトグラムである。セリウムとネオジムはほぼ同じクロマトグラムの形状を示した。一方、ユーロピウムは他2元素と同じ溶離液流出量で最大値、すなわち同じ平均滞留時間を示すものの、他2元素のクロマトグラムと比較して若干分散の小さい尖った形状のクロマトグラムとなった。通常の溶離クロマトグラフィでは、分配比の違いによって平均滞留時間が異なるはずであるが、HDEHPでの抽出のように抽出によってpHが変化し、それによって分配比が変化するような系での溶離クロマト分離は困難であることが確認できた。

また、溶離液に純水を用いた場合は、カラム内の圧損 10 MPa 以上と高くなり、クロマトグラフィには不適な条件であった。一方、溶離液に 1 mol dm^{-3} 乳酸水溶液を用いた場合は、混合溶液注入後40分間の溶出液の分画試料中にいずれの元素も検出下限値未満であった。乳酸水溶液の緩衝効果により分配比が高い状態にカラム内が維持されたものと推察された。また、多孔質シリカゲルを用いてランタニド濃度 0.15 mol dm^{-3} の混合水溶液を流通させた際には、カラム内圧が上昇し、カラム出口から白色の微細化した固体が流出した。このため、置換クロマトグラフィではシリカビーズ担持充填剤カラムを用いることとした。

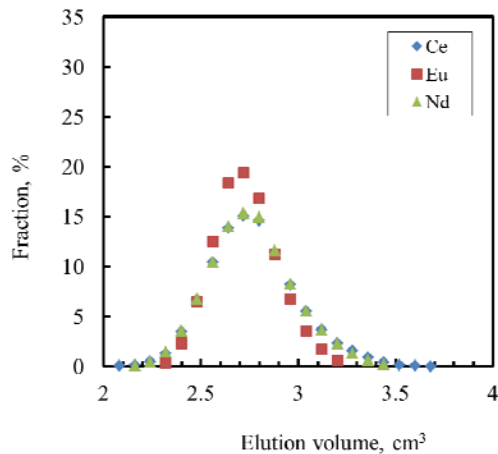


図4 シリカビーズ担持充填剤カラムを用いて 0.01 mol dm^{-3} 硝酸溶液を溶離液とした場合のクロマトグラム

(3) 置換クロマトグラフィ

図5に置換クロマトグラフィ実験で得られたクロマトグラムを示す。セリウムとネオジウムは類似の挙動を示した。分離係数を以下の式で定義し、ネオジウムを基準とした分離係数を溶離液流出量に対してプロットした結果を図6に示す。

$$(\text{分離係数}) = ([A]_o/[B]_o) / ([A]_i/[B]_i) \quad (4)$$

下付文字 i と o は、初期およびカラム流出後を示す。吸着帯前端においてユーロピウムの濃度比の低下、後端においてユーロピウムの増加が観察された。セリウムについては、若干ではあるが、ユーロピウムと逆の分離傾向がみられた。分離度としては僅かではあるが、本法によってセリウム、ユーロピウム、ネオジウムの混合溶液からそれぞれの元素を分離できることが明らかとなった。

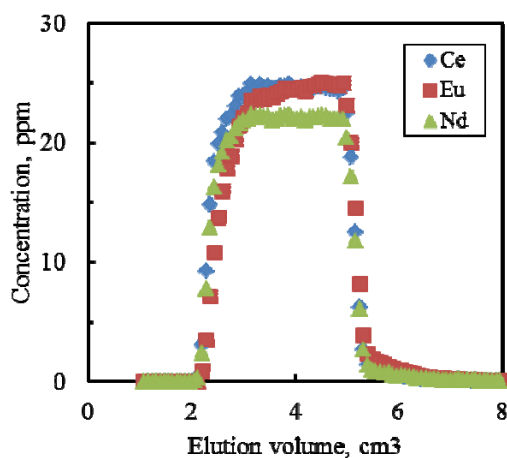


図5 置換クロマトグラフィ実験で得られたクロマトグラム

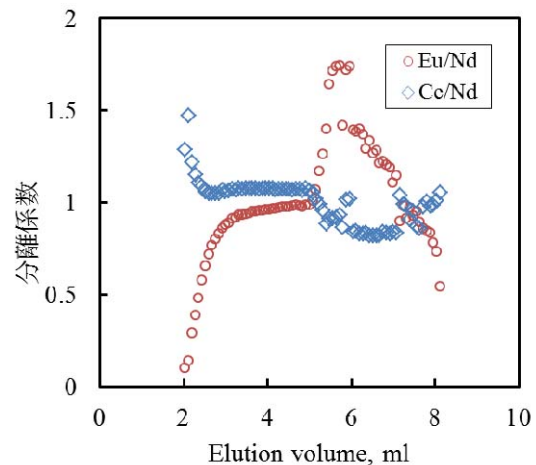


図6 分離係数

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計0件)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等 特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澤田佳代 (SAWADA KAYO)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号：90372531

(2) 研究分担者

研究分担者なし

(3) 連携研究者

連携研究者なし