

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870225

研究課題名(和文)放射性セシウム及びストロンチウム除去のためのゲル液抽出分離プロセスの開発

研究課題名(英文)Development of Gel-liquid Extraction Separation Process for Removal of Radioactive Cesium and Strontium

研究代表者

稲葉 優介 (Inaba, Yusuke)

東京工業大学・原子炉工学研究所・産学官連携研究員

研究者番号：80379586

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：放射性CsとSrは、ガラス固化体の初期の高い発熱の主たる原因となっていることから、CsとSrを高レベル廃液から分離する技術が求められている。本研究ではSrに高い選択性を持つ18-クラウン-6-エーテルに重合性官能基を導入した誘導体を合成し、合成したクラウンエーテル誘導体を架橋剤としてN-isopropylacrylamide(NIPA)と共重合させ、クラウンエーテル-NIPAゲルを合成した。ゲル液抽出法によるSr分離試験を行い、合成したゲルがSr抽出能を有することが明らかとなった。このゲルを多孔質シリカの細孔表面に薄く塗布することによりカラムクロマトグラフィー法への応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Separating radioactive Cs and Sr from the high level liquid waste is required, since Cs and Sr are the main cause of the initial high heating of the vitrified object. In this study, we synthesized a derivative of crown ether obtained by introducing polymerizable functional groups to 18-crown-6-ether. N-isopropylacrylamide (NIPA) and the synthesized crown ether derivative as a crosslinking agent were copolymerized, and then we obtained the synthesized crown ether-NIPA gel. By gel-liquid extraction methods, the synthesized gel was found to have Sr extraction ability. Application to column chromatography can be expected by thinning applying the gel to the pore surfaces of the porous silica.

研究分野：原子力学

キーワード：クラウンエーテル 高分子ゲル ストロンチウム セシウム 抽出分離

### 1. 研究開始当初の背景

本研究における放射性セシウム・ストロンチウム抽出分離プロセスの構築に対する意義は、大きく分けて二つある。一つ目は、(1) 福島第一原発事故により環境中に放出された放射性物質の除染である。環境放出量の多い Cs の除染技術の確立が急務であるが、動物体内において骨に沈着しやすく体内被曝の危険性が高い Sr の除染も重要な課題となっている。二つ目は、(2) HLW 中の発熱性核種である Cs 及び Sr の分離である。現在計画されている HLW の処分法では発熱量が大きい短半減期核種である  $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$  等も一括して処分しており、そのことが最終処理形態であるガラス固化体の発生本数の増加及び冷却貯蔵期間の長期化につながっている。HLW からの発熱は  $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$  によるものが約 3 分の 2 を占めるため、これらの元素を分離除去できればガラス固化体の発生本数の削減及び冷却貯蔵期間の短縮化が可能となる。

(1) の原発事故の除染に関しては、様々な除染方法が開発・実用化されており、汚染水溶液からのフェロシアン化金属やゼオライト等の固体吸着剤を用いた除染方法が主である。また、日本原子力研究開発機構ではクラウンエーテルを用いたセシウムの捕集材の開発研究が行われている<sup>1)</sup>。(2) の HLW からの分離では、Cs と Sr を同時に分離する CCD/PEG 抽出系や FPEX 抽出系<sup>2)</sup>が検討されている。このどちらも有機溶媒を用いた液液抽出系であり、特に FPEX 抽出系では、Sr の抽出剤としてクラウンエーテルが用いられている。このように、様々な Cs、Sr 除去方法が開発研究されているが、クラウンエーテルは Cs と Sr の両方を捕集する事が出来る<sup>3)</sup>。

一方、研究提案者の研究室では、MA 抽出剤である TPEN に重合性官能基を導入し、これを架橋剤として N-イソプロピルアクリルアミド (NIPA) と多孔質シリカゲル上で共重合させることにより、ゲル/液抽出分離能を有する TPEN-NIPA ゲル・カラムクロマトグラフィー充填剤を開発し、HLW からの MA 選択分離に成功した<sup>4)</sup>。

本研究では、TPEN-NIPA ゲルと同様の手法を用い、Cs 及び Sr 選択分離を目的としたクラウンエーテル-NIPA ゲル充填剤によるゲル液抽出分離プロセスの開発を目指す。

### 2. 研究の目的

本研究では、高レベル廃液を想定した高濃度硝酸溶液からの Cs、Sr 分離をプロセスの開発を目的とし、クラウンエーテル誘導体、およびこれを架橋とするクラウンエーテル-NIPA (N-isopropylacrylamide)ゲルを合成し、主にゲル液抽出法による Sr 抽出試験を行いゲルの性能評価を行い、Sr 分離プロセスへの適用を検討することを目的とした。

Sr 分離法として、Horwitz らが開発したク

ラウンエーテル抽出系を用いた溶媒抽出法が挙げられる。クラウンエーテルは大環状のポリエーテルであり、カチオンを取り込み錯体を形成することが知られている。特に 6 個の酸素原子を含む 18 個の原子から構成される環を持つ 18-クラウン-6 は、Sr に対する錯体形成能が高いことで知られている。溶媒抽出法では、危険性や環境負荷の大きい有機溶媒を使用する、抽出剤が水相に溶出するといった欠点がある。一方、固液抽出法は固体と目的物質を含む固体と目的物質を含む液相とを接触させることで目的物質を固体表面に選択的に吸着分離する仕組みであり、上記の欠点を克服できる分離プロセスである (Fig. 1 (a))。特に、固相として架橋構造を有する高分子ゲルを用いて抽出を行うゲル液抽出法は、固相が親水性であることから溶媒抽出法と固液抽出法の両方法の特徴を併せ持つ (Fig. 1 (b))。またゲルを多孔質シリカゲルの表面に薄く担持することで、クロマト分離剤としての適用も可能である。

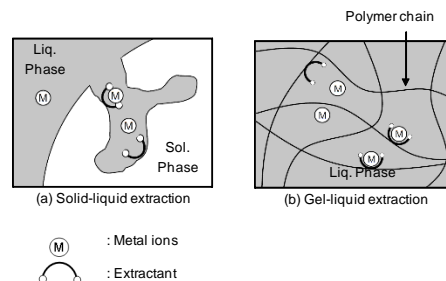


Fig. 1 固液およびゲル液抽出法

### 3. 研究の方法

高分子ゲルの架橋とするために Sr 抽出能を有するクラウンエーテル DB18C6 を出発物質として、重合性官能基を有する DB18C6 誘導体の合成を行った。

次に、合成した DB18C6 誘導体を用いて、NIPA と共重合を行い、クラウンエーテル-NIPA ゲルの合成を行った。

得られたクラウンエーテル-NIPA ゲルを用いて、ゲル液抽出試験を行い、Sr 抽出性能を評価した。

### 4. 研究成果

(1) DB18C6DAA (*cis*-dibenzo-18-crown-6-diacrylamide)の合成<sup>5)</sup> (Fig. 2)

DB18C6 (1)をクロロホルムに溶かした溶液に、10 分かけて酢酸を滴下した。続いて酢酸と 60%濃硝酸の混合液を 20 分以上かけて滴下し、室温で 1 時間攪拌した。沈殿が形成するまで 3 時間加熱還流を行い、室温まで放冷した後、*trans*-dinitrobenzo-18-crown-6 (DNB18C6) (3)が主成分である沈殿を吸引る過で除いた。ろ液を 48 時間静置して結晶を析出させ、これを吸引る過で分離した。酸を除くために、この結晶を熱したジメチルホルムアミドに溶かした後、蒸留水を加えて析出させ、これを真空乾燥することで 2 を得た。

収率: 34.3% (2)、42.2% (3)。シス体である 2 のみを続く反応に用いた。

2 をエタノール中に分散させ、窒素ガスでバブリングした。続いてパラジウム/炭素触媒、ヒドラジン-水和物に加え、窒素雰囲気下で 2 時間加熱還流を行った。吸引ろ過で触媒を除き、ろ液を一晚静置して *cis*-diaminobenzo-18-crown-6 (DAB18C6) (4) を析出させた。吸引ろ過後、これをエタノールで洗浄後真空乾燥させた。収率: 74.0%。

4 にジメチルホルムアミド、トリエチルアミンを加え溶液とした。氷浴で 3 以下に保ちながら、窒素雰囲気下で塩化アクリロイルをジメチルホルムアミドに加えた溶液をゆっくりと滴下した。これを 3 時間室温で攪拌した。溶液に過剰量の水を添加し、析出物を吸引ろ過、クロロホルムで攪拌洗浄した後、真空乾燥することで、*cis*-dibenzo-18-crown-6-diacrylamide (DB18C6DAA) を得た。収率: 68.8% (1 からの総収率: 17.5%)。DB18C6DAA の同定は  $^1\text{H NMR}$  スペクトルおよび赤外吸光スペクトル等によって行った。

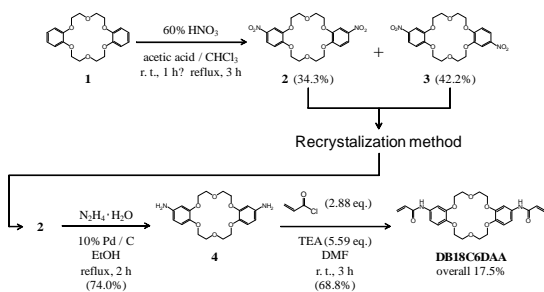


Fig. 2 DB18C6 誘導体合成経路

#### (2) DB18C6 誘導体架橋高分子ゲルの合成<sup>5)</sup>

(1) で合成した DB18C6 誘導体 (DB18C6DAA) を架橋として、金属吸着能及び分離能を有することが期待される高分子ゲルの合成を行った。アゾビスブチロニトリル (AIBN) を重合開始剤として DB18C6 誘導体と NIPA のラジカル共重合を行い、クラウンエーテル-NIPA ゲルを合成した (Fig. 3)。

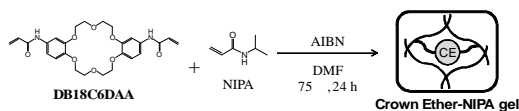


Fig. 3 DB18C6 誘導体架橋 NIPA ゲルの合成

架橋剤である DB18C6DAA, モノマーである *N*-isopropylacrylamide (NIPA) を 13.5 mL のスクリー管に投入し、脱水ジメチルホルムアミドを加えて溶解した。DB18C6DAA が NIPA に対して 5 mol% となるようにした。さらに重合開始剤として AIBN を加え、窒素ガスを用いて 3 分間脱気を行った。脱気後、75、24 時間静置した (Fig. 4)。得られた DB18C6DAA-NIPA ゲルは、10 および 42 の

蒸留水によって繰り返し洗浄した。洗浄後、真空下にて 50 で加熱しながら乾燥させ、乳鉢を用いて破碎した。

一般に NIPA ゲルは水中で約 33 に相転移温度を持ち、それ以上の温度で収縮し疎水性を示し、それ以下の温度で膨潤し親水性を示すことが知られている。DB18C6DAA-NIPA ゲルは、10 の膨潤状態においてやや弾力のある褐色透明であり、42 の収縮状態では硬く不透明な褐色であった。



Fig. 4 クラウンエーテル-NIPA ゲル

以上の合成により、クラウンエーテルへの二つの重合性官能基の導入に成功し、そのクラウンエーテル誘導体のみを架橋剤として用い、クラウンエーテル-NIPA ゲルの合成に成功した。

#### (3) DB18C6 誘導体架橋高分子ゲルによる Sr 吸着試験

(2) で合成したクラウンエーテル-NIPA ゲルの Sr 吸着能の経時変化を調べた。水相は Sr を 5.0 mM 含む 2.6 M 硝酸水溶液を 3 mL 用いた。ゲルは (2) で調製したものを、ゲル中に含まれるクラウンエーテルの物質質量が水相中の  $\text{Sr}^{2+}$  と等しくなる量を用いた。水相とゲルを混合し室温で振とうし、その後水相とゲルを分離し、水相の Sr 濃度を ICP 発光分析装置により測定した。

ゲルの Sr 吸着量を評価する指標として、Sr のゲル-水相間の分配係数を以下のように定義した。

$$K_d = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \cdot \frac{V}{M} [\text{cm}^3/\text{g}]$$

$C_0$ ,  $C_t$  はそれぞれ初期、任意の時間における水相の Sr 濃度、 $V$  は水相の体積 [ $\text{cm}^3$ ]、 $M$  はゲルの乾燥重量 [g] である。クラウンエーテル-NIPA ゲルの分配係数の経時変化を Fig. 5 に示す。クラウンエーテル-NIPA ゲルを抽出剤として用いると、水相中の Sr を抽出できることがわかった。また振とう後 3 時間で分配係数は最大の 3.23 [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ] となった。以上の結果より、合成したクラウンエーテル-NIPA ゲルが、Sr 吸着性能を有することが明らかとなった。

次に、クラウンエーテル-NIPA ゲルの  $\text{Sr}^{2+}$  吸着量の酸濃度依存性を測定した。6 mL スクリュー管にゲルを乾燥重量 6 mg 加え、これに調製した  $\text{Sr}^{2+}$  水溶液 (0.5 mM  $\text{Sr}^{2+}$ , 0.01, 0.43, 1, 2 M  $\text{HNO}_3$ ) を 3 mL 加え 10 に設定した恒

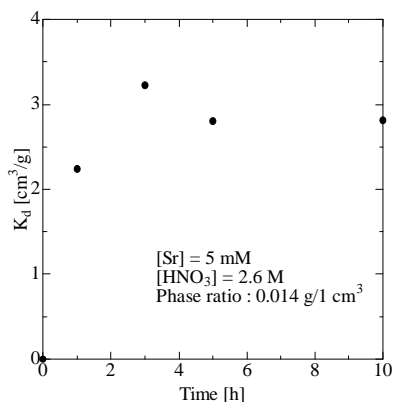


Fig. 5 Sr 分配係数の時間変化

温振とう水槽にて 12 時間振とうした。振とう後ただちに細孔径 0.20  $\mu\text{m}$  のシリンジフィルターでゲルと水溶液を分離し、水溶液の  $\text{Sr}^{2+}$  濃度を ICP 発光分析装置を用いて測定した。測定結果は、 $\text{Sr}^{2+}$  のゲル-水相間の分配係数を用いて評価した。ゲルの  $\text{Sr}^{2+}$  吸着量の酸濃度依存性を Fig. 6 に示す。

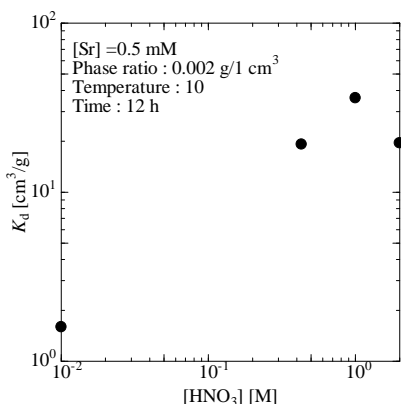


Fig. 6 硝酸濃度に対する Sr 分配係数の変化

$\text{Sr}^{2+}$  吸着量は硝酸濃度の増加と伴って大きくなり、硝酸濃度が 1 M で最大となり、2 M でまた減少した。この理由として以下のことが考えられる。CE-NIPA ゲルによる  $\text{Sr}^{2+}$  吸着ではクラウンエーテルにとって高硝酸濃度は好ましいが、NIPA にとっては好ましくない。クラウンエーテルによる  $\text{Sr}^{2+}$  の液液抽出では、 $\text{Sr}^{2+}$  がクラウンエーテルと錯体を形成し、この錯体が  $\text{NO}_3^-$  とイオン対を形成し、有機相に分配することが知られている。この際  $\text{NO}_3^-$  が多量に存在するほどイオン対の形成が起きやすくなり有機相への分配が進む。ゲル/液抽出でも同様の抽出機構が起きていると考えられるので、 $\text{NO}_3^-$  が多いほどゲルの  $\text{Sr}^{2+}$  吸着が進むと推測される。つまりクラウンエーテルにとって、硝酸濃度が高い方が  $\text{Sr}^{2+}$  吸着に好ましい条件である。一方、NIPA ゲルにとって硝酸濃度は低い方が望ましい。なぜなら、高硝酸濃度条件下では、NIPA ゲルが低温領域で

膨潤することができず親水性を有することができないためである。この条件では水および金属イオンがゲル内部まで入り込むことができず、吸着は促進されないと考えられる。以上から、 $\text{Sr}^{2+}$  吸着においてクラウンエーテルと NIPA の両方にとって最適な硝酸濃度が 1 M であり、それ以下ではクラウンエーテルにとって硝酸濃度が薄く、それ以上では NIPA にとって濃いため  $\text{Sr}^{2+}$  吸着が起こればと推測される。

以上から本研究において、重合性官能基としてアクリル基を導入したクラウンエーテル誘導体を架橋とする NIPA ゲルは、ゲル/液抽出法において 1 M 硝酸中での  $\text{Sr}^{2+}$  吸着能を有することが示された。また、クラウンエーテル-NIPA ゲルをシリカ単体に薄く担持し充填剤とすることで、簡便な装置で分離可能なクロマトグラフィー分離プロセスへの適用が期待される。

#### <引用文献>

- 1) 伊藤 久義ら, 放射化学, 93, 31-36 (2012).
- 2) P. V. Bonnesen, et al. *Solvent Extr. Ion Exch.* **21**, 141 (2003).
- 3) V. V. Yakshin, et al. *Russ. J. Coord. Chem.* **32**, 77-81 (2006).
- 4) 文科省 原子力システム研究開発事業、平成 21~23 年度、「多座包接型配位子による MA の無劣化・無廃棄物抽出クロマト分離の研究」、研究代表者(東工大・竹下健二)
- 5) Xiao-Jie Ju, et al. *Macromol. Rapid Commun.* **27**, 2072-2077 (2006).

#### 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 2 件)

稲葉優介、楊 宏瑞、山内亮彦、竹下健二、クラウンエーテル-NIPA ゲルを用いたカラム分離用 Sr 吸着剤の開発、化学工学会 第 46 回秋季大会、口頭発表、P118、2014 年 9 月 17 日、九州大学 伊都キャンパス (福岡県福岡市)。

山内亮彦、稲葉優介、竹下健二、クラウンエーテル-NIPA ゲルを用いた Sr 分離プロセスの開発、日本原子力学会 2014 年 春の年会、口頭発表、H04、2014 年 3 月 26 日、東京都市大学 世田谷キャンパス (東京都世田谷区)。

〔その他〕

ホームページ

<http://www.nr.titech.ac.jp/~takeshita/>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

稲葉 優介 (INABA, Yusuke)

東京工業大学・原子炉工学研究所・産学官連携研究員

研究者番号: 80379586