



oxide(CMPO))<sup>4)</sup>, TRPO法(抽出剤: trialkylphosphine oxide)<sup>5)</sup>, DIAMEX(抽出剤: diamide)法<sup>6)</sup>等がある。

これらの方法において用いられている抽出剤は、MA(III)及びLn(III)と錯形成する配位子としてのハード性及びソフト性の違いを利用している。このHSAB(hard and soft acids and bases)の概念に基づいた研究により、MA(III)分離にはハードなOをドナーとする配位子よりNやSをドナーとする配位子のほうがより選択性が高いとの知見から、NやSをドナーとする種々の抽出剤が合成され、その分離能・選択性が検討されている。例えば、Nドナー性抽出剤には、2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine(TPTZ)<sup>7)</sup>, terpyridine(Tpy), tritertiary-butyl-terpyridine(T<sup>t</sup>BuTpy)<sup>8)</sup>, bis-triazinyl-(triazolyl)-pyridine(BTP)<sup>9)</sup>, N,N,N',N'-tetrakis(pyridyl-methyl)ethylenediamine(TPEN)<sup>10)</sup>等があり、大きな分離係数を示すものがある。また、Sドナー性抽出剤には、di(2-ethylhexyl)-dithiophosphoric acid(HDEHDTP)<sup>11)</sup>, di(2,4,4-trimethylpentyl)-dithiophosphinic acid(Cyanex301)<sup>12)</sup>, aromatic dithiophosphine acids<sup>13)</sup>等があり、特にCyanex301を用いた場合、Am(III)とEu(III)の分離係数が6000との報告がある。

これら抽出法以外に、抽出クロマト法が研究・開発されている。この方法は、上記したようなMA(III)に対する選択的抽出能を有する化合物を有機樹脂に含浸したもの、あるいは多孔質シリカの細孔表面に抽出剤(吸着剤)を担持させたものを吸着材(固体抽出材)としてカラムに装填し、このカラムにMAを含む溶液を通液することで分離する方法である<sup>14), 15)</sup>。この方法は、「高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究」において、今後の研究・開発課題として取り上げられている<sup>16)</sup>。

以上のように、各種分離技術が研究・開発されているが、抽出法においては、バルクな水相と有機相とを混合し、重力場を利用して相分離を行っているため、抽出剤によっては希釈剤が必要となること、抽出・分離に時間がかかること、放射線劣化が起ること、第3相が生じること等、抽出操作そのものにおける課題と、特定の核種に対する高選択性を有する抽出剤が開発されていないことが、核種分離技術としての適用上の課題となっている。また、固体抽出材を用いた抽出クロマト法においては、吸着材の内部の構造やそこでの吸着機構が明確になっていないこともあり、選択性・効率性が十分でないこと、担持した抽出剤が溶出すること等が課題となっている。

いずれの課題もマイクロ・ナノレベルの現象を制御・利用できていないことに起因していると考えられる。

### 3. 目標とメリット

目標:

HLW から MA(III)のみを 99.9%以上回収しうる迅速かつ簡便な核種分離システムの開発  
目標を可能にするための技術:

- ・ MA(III)に対する選択的抽出能を有する化合物の開発とそれを担持した高性能固体抽出材を用いた抽出クロマト核種分離技術

- ・ 高性能固体抽出材作製のための樹脂あるいは多孔質シリカ内の細孔（マイクロ空間）への抽出剤を均一にかつ高密度で化学的に担持しうる技術
- ・ マイクロ化学チップ（図-3）を利用した核種分離技術<sup>17)</sup>
- ・ 液供給，抽出・分離，液回収等の一連の分離操作を集積し、かつ隔離された場での簡便な遠隔操作が可能な集積型マイクロ化学チップ核種分離技術

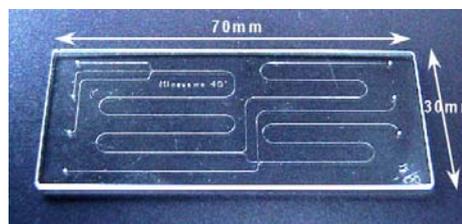


図-3 マイクロ化学チップ

これらの技術をさらに発展させ、HLW 中の核種をそれらの特徴に応じて分離する（いわゆる群分離）技術及び他の再処理廃棄物の効率的な処理技術の確立へと導き、核変換技術と合わせて将来の地球環境に影響を及ぼさない放射性廃棄物処理・処分技術を構築する。

期待される効果：

抽出クロマト法では、課題であった選択性の大幅な向上と抽出剤の溶出がなくなることから、コンパクトでかつ効率的な核種分離が可能となると期待される。

また、マイクロ化学チップを液-液抽出に利用した場合、マイクロチャネルの空間が狭い、比界面積が大きい、熱容量が小さい等の特徴を活かすことにより、核種分離を非常にコンパクトな装置で高速・高効率で行うことが可能になると期待される。

さらには、抽出分離とその他の処理単位操作を半導体チップのように基板上に集積化したマイクロ化学チップシステムを構築することにより、隔離された施設内でも簡便な遠隔操作により核種分離が行うことが可能になると期待される。

#### 4. 課題

上記の技術を開発するための課題を以下に示す。

- ・ 高選択性抽出剤の設計と合成
  - 従来の HSAB 概念に基づく抽出剤の選定ではなく、計算化学に基づいた分子設計による抽出剤（吸着剤）の合成
- ・ MA(III)の化学的基礎データの取得
  - MA(III)の溶液中での化学的性質に関する系統的な研究とそれに基づく抽出剤（吸着剤）とで形成される錯体の構造と反応性に関する基礎データの蓄積
- ・ 量子化学計算手法の構築
  - 上記 MA(III)の溶液中での錯体の構造と反応性に関する研究を補完する量子化学計算手法の構築
- ・ 高性能固体抽出材の設計と作製
  - 樹脂あるいは多孔質シリカ内の細孔（マイクロ空間）への高選択性抽出剤（吸着剤）

- を化学的に担持するための反応系及びキャラクタリゼーション法の確立
- －固体抽出材中での MA(III)を主とした金属イオンの構造及び錯形成状態を把握するための手法の開発
- －以上に基づく高性能固体抽出材の調製法の確立
- ・ 高性能抽出クロマト法核種分離システムの構築
  - 上記したデータ及び技術を総合することによる小型で高性能な抽出クロマト核種分離システムの構築
- ・ マイクロ化学チップによる分離法の構築
  - －マイクロ化学チップを利用した高選択性抽出剤による液 - 液抽出分離法の確立
  - －電極付きマイクロ化学チップを用いた原子価調整を伴った液 - 液抽出分離法の確立
- ・ 集積型マイクロ化学チップ核種分離システムの構築
  - 各種のマイクロデバイス技術、計測法のマイクロ化技術、遠隔操作技術を取入れた集積型マイクロ化学チップ核種分離システムの構築

## 5. ロードマップ

	2010	2015	2020	2025
高選択性抽出剤の設計と合成	←→			
MA(III)の化学的基礎データの取得	←→			
量子化学計算手法の構築	←→			
高性能固体抽出材の設計と作製				
・ 担持法とキャラクタリゼーション法の確立	←→			
・ 錯形成状態の把握	←→			
・ 高性能固体抽出材の調製法の確立				
高性能抽出クロマト法核種分離システムの構築		←→		
マイクロ化学チップによる分離法の構築				
・ 液 - 液抽出分離法の確立	←→			
・ 原子価調整を伴った液 - 液抽出分離法の確立		←→		
集積型マイクロ化学チップ核種分離システムの構築			←→	

## 6. サマリー

放射性廃棄物、特に高レベル廃液に起因する環境負荷の大幅な低減化を可能にするためには、従来のバルク的な発想から脱却し、マイクロ・ナノレベルの現象を制御することによる核種分離技術を構築する必要がある。その観点から、固体抽出材のマイクロレベルで制御した固体抽出材を用いた抽出クロマト法からマイクロ化学チップを用いた分離、さらには種々のマイクロデバイス・計測技術を取り入れ、それらを集積化した小型で高性能な核種

分離システムを構築する。

## 引用文献

- 1) T. Mukaiyama, "Long-lived Nuclides and Nuclear Transmutation", *Radioactive Waste Research*, **2**, No. 1 &2, (1996).
- 2) G. Persson, I. Svantesson, S. Wingefors, and J.O. Liljenzin, "Hot Test of a TALSPEAK Procedure for Separation of Actinides and Lanthanides Using Recirculating DTPA-Lactic Acid Solution", *Sov. Extr. Ion. Exch.*, **2**, 89 (1984).
- 3) Y. Morita, T. Fujiwara, *et al.*, "Diisodecylphosphoric Acid, DIDPA, as an Extractant for Transuranium Elements", International Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems, *Global'95*, **2**, 1163, Versailles, France, September 1995.
- 4) W.W. Schulz and E.P. Horwitz, "The TRUEx Process and the Management of Liquid TRU Waste", *Sep. Sci. Technol.*, **23**, 1355 (1988).
- 5) Y. Zhu, C. Song, J. Xu, D. Yang, B. Liu, and J. Chen, "The Removal of Actinides from High Level Radioactive Waste by TRPO Extraction. The Extraction of Americium and some Lanthanides", *Chinese J. Nucl. Sci. Eng.*, **9**, 141 (1989).
- 6) C. Madic and M.J. Hudson, "High-level Liquid Waste Partitioning by Means of Completely Incinerable Extractants", Report EUR-18038 (1998).
- 7) P. Vitorge, "Lanthanides and Trivalent Actinides Complexation by Tripyridyl Triazine, Applications to Liquid-Liquid Extraction", CEA-R-5270 (1984).
- 8) I. Hagston, L. Spjuth, *et al.*, "Synergistic Solvent Extraction of Trivalent Americium and Europium by 2-Bromodecanoic acid and Neutral Nitrogen-containing Reagents", *Solv. Extr. Ion Exch.*, **17**, 221 (1999).
- 9) Z. Kolarik, U. Mullich, and F. Gassner, "Selective Extraction of Am(III) over Eu(III) by 2-6-Ditriazolyl- and 2,6-Ditriazinylpyridines", *Solv. Extr. Ion Exch.*, **17**, 23 (1999).
- 10) M.P. Jensen, L.R. Morss, J.V. Beitz, and D.D. Ensor, "Aqueous Complexation of Trivalent Lanthanide and Actinide Cations by N,N,N',N'-tetrakis(pyridylmethyl)ethylenediamine", *J. Alloys Comp.*, **303-304**, 137 (2000).
- 11) C. Masikas, *Min. Pro. Ext. Met. Rev.*, **17**, 109 (1997).
- 12) J. Chen, Y. Zhu, and R. Jiao, "The Separation of Am from Lanthanides by Purified Cyanex 301 Extraction", *Sep. Sci. Technol.*, **31**, 2723 (1996).
- 13) G. Modolo and R. Odoj, "Synergistic Selective Extraction of Americium(III) over Lanthanide from Nitric Acid Using New Aromatic Diorganoyldithiophosphinic Acids and Neutral Organophosphorous Compounds", *Sov. Extr. Ion Exch.*, **17**, 33 (1999).
- 14) Y-Z. Wei, M. Kumagai, Y. Takashima, G. Modolo, and R. Odoj, "Studies on the Separation of Minor Actinides from High-level Wastes by Extraction Chromatography Using Novel

- Silica-based Extraction Resins”, *Nucl. Technol.*, **132**, 413 (2000).
- 15) T. Suzuki, Y. Fujii, S. Koyama, and M. Ozawa, “Nuclide Separation from Irradiated Fuels by Using Pyridine Resin”, 2<sup>nd</sup> COE-INES International Symposium INES-2, Yokohama, Japan, November, 2006.
  - 16) (独)日本原子力研究開発機構, 日本原子力発電(株), “高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究 フェーズ II 最終報告書”, 2006 年 3 月
  - 17) 渡慶次学, 池田泰久, 北森武彦, “マイクロ化学チップテクノロジーと原子力再処理工程溶液分析への適用を目指して”, 日本原子力学会誌, **48**, 38 (2006).