

氏名・(本籍)	須 郷 由 美
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2292号
学位授与年月日	平成18年9月15日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	Radiolysis Studies of an Efficient Extractant, <i>N,N,N',N'</i> -Tetraoctyldiglycolamide, for the Separation of Actinide Ions (アクチノイドイオンの分離に有用な抽出剤 <i>N,N,N',N'</i> -テトラオクチルジグリコールアミドの放射線分解に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 関 根 勉 教授 寺 前 紀 夫, 飛 田 博 実, 木 村 貴 海 助教授 木 野 康 志

論 文 目 次

Chapter 1	Introduction
Chapter 2	Experimental
Chapter 3	Sensitization Effect of <i>n</i> -Dodecane on γ -Radiolysis of Amides
Chapter 4	Mechanism of Radiolysis of Amides in <i>n</i> -Dodecane Observed in Pulse Radiolysis
Chapter 5	Radiation Effect on Solvent Extraction of Actinide and Fission Product Ions
Chapter 6	Attempts to Improve Radiolytic Stability of Amidic Extractants
Chapter 7	Conclusion

論 文 内 容 要 旨

第1章 序論

溶媒抽出法を利用する使用済み核燃料からの長寿命核種の分離法の開発研究は、核燃料物質の有効利用や放射性廃棄物の減容化において重要な役割を果たしている。これまでに、焼却処分後に二次廃棄物を生じない炭素、水素、酸素、窒素のみから構成され、かつアクチノイドイオンと強力で錯形成する抽出剤として、新たに*N,N,N',N'*-テトラオクチルジグリコールアミド(TODGA)を開発してきた。TODGAは、2つのカルバモイル基とその中心にエーテル酸素をもつ3座配位型のジアミド化合物で、ジグリコール酸と*N,N*-ジオクチルアミン(DOA)の脱水縮合反応によって容易に合成できる。TODGAのドデカン溶液を用いると高濃度の硝酸水溶液から3価、4価のアクチノイドイオンを高収率で選択的に抽出するという特異な利点を有することから、TODGAは使用済み核燃料の再処理によって生じる高レベル廃液からこれらのアクチノイドイオンを分離回収するプロセスの開発においてきわめて有力な抽出剤である。

以上の背景のもとTODGAを用いる分離プロセスを開発するにあたり、本研究では、強い放射線場における抽出剤の安定性や放射線分解機構を解明するとともに、高レベル廃液中に含まれるアクチノイドイオンや核分裂生成物イオンの溶媒抽出におよぼす放射線の影響を明らかにした。さらに、抽出剤の耐放射線性をより向上させるための試みについて検討を加えた。

第2章 実験

本研究で用いた試薬、ならびにその精製法や調製法に関して記述するとともに、各種機器分析、有機合成実験、 γ 線照射実験、および溶媒抽出実験の手法について詳述した。

第3章 γ 線によるアミドの放射線分解におよぼすドデカンの増感作用

TODGAおよびそのドデカン溶液に ^{60}Co - γ 線を室温のもと断続的に照射した。照射後の試料の分析結果から、放射線に対してアミド結合とエーテル酸素近傍の結合が比較的弱く、特に硝酸が共存する系ではアミド結合の開裂が優先し、DOAと*N,N*-ジオクチルジグリコールアミド酸(DODGAA)が主に生成することを明らかにした。TODGAの濃度は、吸収線量に対して指数関数的に減少しており、その減衰曲線の傾きから放射線分解収量、つまり分解のG値を求めた。

アミド化合物の構造と耐放射線性との関連性を見出すため、骨格構造の異なる*N,N'*-ジメチル-*N,N'*-ジオクチル-2-(3'-オキサペンタデシル)マロンアミド(MA)および*N,N*-ジオクチルヘキサアミド(DOHA)について、同様に照射実験を行った。MAは、TODGAと同じく2つのアミド結合をもつが、中心にエーテル酸素をもたない2座配位型のジアミドである。DOHAは、ただ1つのアミド結合をもつ単座配位型のモノアミドである。得られたG値の大きさは、TODGA>MA>DOHAの順になり、アミド化合物の耐放射線性はアミド結合の数とエーテル酸素の有無に依存する結果であった。

次に、TODGAの放射線分解における希釈剤の効果を調べるため、ドデカン中のTODGA初期濃度の異なる試料についてそのG値を求め比較した。溶液中のTODGAの分解に放射線が直接的に作用するのに加え、希釈剤を介してTODGAの分解を促進させる間接的な作用が大きく寄与していることがわかった。つまり、ドデカンにはTODGAの放射線分解を促進させる作用、すなわち増感作用があることを明らかにした。他のアミド化合物の場合と比較して、このドデカンの増感作用はTODGAの場合で最も顕著に観測された。溶液中のドデカン分率を低下させるねらいから、放射線化学的に安定なベンゼンやモノアミドを添加剤として加えるとTODGAの分解を抑えることができ、MAよりも高い耐放射線性を得ることができた。

第4章 パルスラジオリシス法により観測したドデカン溶液中のアミドの放射線分解機構

TODGAの放射線分解における初期過程を観測するため、TODGAおよびそのドデカン溶液に電子線パルス(パルス幅, 8 ns)を室温で照射し、紫外領域の過渡吸収スペクトルを測定した。TODGAのドデカン溶液では、ドデカンの活性種である一重項励起状態の吸収(650 nm)とラジカルカチオンによる吸収(850 nm)がパルス照射直後に減衰したことから、TODGAはこれらのドデカン活性種と反応性に富んでいることがわかった。また、TODGAやそのドデカン溶液で、TODGA由来の未知な活性種による吸収(400 nm付近)が新たに観測されたが、時間分解発光を測定したところ有意な発光は認められなかった。さらに、TODGAのジクロロメタン溶液、テトラヒドロフラン溶液についてそれぞれ過渡吸収スペクトルを測定した結果、ジクロロメタン中では400 nm付近の吸収強度が増大したのに対して、テトラヒドロフラン中ではこの吸収が消光した。よって、この未知な吸収はTODGA由来のラジカルカチオンによるものと決定することができた。

このTODGAのラジカルカチオンは、溶媒であるドデカンから生じるラジカルカチオンから溶質分子のTODGAへと電荷が移動することによって生成したものと推測できる。半経験的分子軌道計算プログラムMOPACにより求めたTODGAのイオン化ポテンシャル (IP) の値はドデカンのそれよりも小さいことから、この溶媒-溶質間の電荷移動反応がエネルギー的に有利であることを計算からも導き出すことができた。

第5章 アクチノイドイオンおよび核分裂生成物イオンの溶媒抽出におよぼす放射線の影響

γ 線を照射したTODGAのドデカン溶液と、高レベル廃液中に多く存在する4種のアクチノイドイオン (Am(III), Pu(IV), Np(V), U(VI)), または15種の核分裂生成物イオン (Nd(III), Zr(IV), Mo(VI), Sr(II), Pd(II)等) を含む硝酸水溶液を、抽出平衡に達するまで振盪し (25°C), 有機相と水相の各金属イオン濃度の比から分配比を求めた。

吸収線量の増加にともないドデカン中のTODGA濃度が減少するにもかかわらず、1.0 M以上の高い硝酸濃度では400 kGyを越える大線量の γ 線を照射してもTODGAのアクチノイドイオンに対する抽出能の低下はほとんど認められなかった。一方、低い硝酸濃度では吸収線量の増加にともなって分配比も増加した。第3章で明らかにしたTODGAの分解生成物を用いて溶媒抽出実験を行った結果、主な分解生成物のひとつであるDODGAAがアクチノイドイオンの抽出に大きく影響していることが明らかになった。つまり、硝酸濃度が高い条件では、DODGAAはTODGAとの間でアクチノイドイオンに対する抽出能を互いに相乗させる効果、すなわち協同効果が発現する。一方、硝酸濃度が低い条件では、DODGAAのカルボキシル基の脱プロトン化により生成するカルボキシラトアニオンがアクチノイドイオンと強く錯形成する。Mo(VI)を除く14種の核分裂生成物イオンの抽出に関しては、TODGAに大線量の γ 線を照射してもその抽出能に大きな変化は認められなかった。Mo(VI)はもともとTODGAと錯形成しにくくほとんど有機相へは抽出されてこないが、TODGAのドデカン溶液にわずか15 kGy程度の γ 線を照射しただけで分配比が2桁以上増大する結果となった。

第6章 アミド抽出剤の耐放射線性を向上させるための試み

前章までに得られた結果に基づき、より耐放射線性の高い抽出剤の開発に資するため、本章では抽出剤を希釈するのに用いる溶媒の新たな選択基準の導出とともに、放射線化学的視点から抽出剤を分子設計するといった試みについて論じた。

まず、第4章で明らかにしたTODGAの放射線分解初期過程における溶媒-溶質間の電荷移動反応を制御するために、IPの異なるいくつかの溶媒を希釈剤に用いて γ 線照射実験を行った。ドデカンや1-オクタノール等のTODGAよりも高いIPをもつ溶媒を希釈剤に用いた場合に比べ、ベンゼンやニトロベンゼン等のIPの低い溶媒を用いた場合には、TODGAの分解のG値を約1/4にまで抑えることができた。

次に、分子内に芳香環をもつ化合物は吸収した放射線のエネルギーを分子内で非局在化させるため放射線化学的に安定であるとの知見のもと、ふたつの新規なジアミド化合物を設計し合成した。*N,N,N',N'*-テトラ (*p*-オクチルフェニル) ジグリコールアミドはTODGAの4つのN-置換基に*p*-オクチルフェニル基を導入した化合物で、*N,N,N',N'*-テトラオクチルフラン-2,5-ジアミドはTODGAの中心に位置するエーテル酸素をフラン環に置き換えた化合物である。これらの耐放射線性をTODGAと比較すると、例えばニトロベンゼンを希釈剤に用いた場合の両者のG値はそれぞれTODGAの約1/100, 約1/2にまで抑えられ、特に前者の化合物は放射線化学的に非常に安定であることがわかった。

第7章 結論

γ ラジオリシスで観測されたドデカンによるTODGAの分解を促進する効果は、パルスラジオリシス法による放射線分解初期過程の観測結果から、溶媒-溶質間の電荷移動反応に起因することを明らかにした。また、高レベル廃液と同じ3.0 M程度の硝酸水溶液からアクチノイドイオンを抽出する場合にはTODGAの放射線分解による抽出能の劣化は認められず、実プロセスでの繰り返し利用が十分可能であるとの見通しを得た。さらに、IPの低い溶媒を用いるか、または分子内に芳香環を導入することにより、アミド抽出剤の耐放射線性をより向上させることができるとの知見を得た。

論文審査の結果の要旨

本論文は、原子炉で生成する使用済み核燃料の再処理過程に関連し、アクチノイドイオンを分離するためにその使用が期待されている抽出剤、 N,N,N',N' -テトラオクチルジグリコールアミド(TODGA)の放射線分解機構と放射線が抽出に与える影響を明らかにした内容を骨子としている。さらに、得られた知見に基づき耐放射線性の抽出剤の開発とその方向性を打ち出しており、学術的な価値に加え、応用的な価値も高い論文となっている。

第1章では、使用済み核燃料の再処理の国際的な考え方と溶媒抽出剤の変遷など、本論文の背景が記されている。第2章は実験関連の項目がまとめられている。第3章では、TODGAのドデカン溶液を γ 線照射した場合、TODGAの放射線分解がドデカンにより促進されることについて述べられている。TODGAは吸収線量の増加に伴って指数関数的にその濃度を減少させるが、その分解割合は溶液中にしめるドデカンの分率が高い方がより顕著になる。第4章では、TODGAの放射線分解におけるドデカンの増感効果機構を解明するためのパルスラジオリシス実験について記述されている。電子線照射によりドデカンの励起種やラジカルをナノ秒レベルで観察したところ、TODGAが存在する時にはドデカン由来のラジカル種が急激にその量を減らし、新たにTODGAのカチオンラジカル種が生成することを巧みな手法で明らかにした。第5章では、アクチノイドイオンの抽出に対する放射線の影響を明らかにするために、 γ 線照射したTODGAを使用して抽出実験を行った結果が記述されている。大線量照射(約400 kGy)においてもアメリカシウムやプルトニウムなどの抽出能力があまり落ちず、繰り返しの使用に堪えることがわかった。また硝酸濃度が低い場合にはTODGAの分解生成物によるアメリカシウムの抽出が起こることがわかった。第6章では、TODGAの耐放射線性を高めるための抽出材の開発と溶媒の選択について記述されており、抽出剤の分子中に芳香環基を導入することにより耐放射線性が高まること、溶媒と抽出剤のイオン化エネルギーの大小関係により分解の程度がシステマティックに分類できることを示している。

以上のように、著者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって須郷由美 提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。