

■ アクチノイドイオンの水相/有機相界面での イオン移動電極反応 —基礎と応用—

機能性場アクチノイド化学研究グループ ■北辻 章浩, 吉田 善行■

Ion Transfer Electrode Reaction of Actinide Ions at Aqueous/Organic Solutions Interface

Yoshihiro KITATSUJI and Zenko YOSHIDA

Research Group for Actinides Chemistry in Functional Reaction Fields

The new electrochemical method, which is called "radio-voltammetry (RVITIES)", for a study of ion-transfer of actinide ions at the aqueous/organic solutions interface has been developed. The ion-transfer free energy, ΔG_{tr} , of UO_2^{2+} between aqueous and nitrobenzene solutions was determined successfully by RVITIES. The transfer of UO_2^{2+} or Pu^{3+} from aqueous to organic phase was found to be facilitated by the presence of bis(diphenylphosphoryl)methane BDPPM as an "ionophore" in the organic phase. The novel electrolytic UO_2^{2+} separation method or the electrochemical Pu^{3+} ion-sensor was developed on the basis of the facilitated ion transfer reaction of UO_2^{2+} or Pu^{3+} by BDPPM, across the aqueous and organic solutions interface.

1 はじめに

電極反応とは、従来、固/液界面での電子移動反応を意味し、同反応の解析を通して金属の腐食や、溶液中のイオンの酸化還元データを取得してきた。基本的な電極反応データは“ボルタンメトリー”で測定する電流-電位曲線 ($i-E$ 曲線) である。電位は電子移動に必要なエネルギーを表し、電流は電子移動量を表す。

ところで1980年代に入りボルタンメトリーはその概念を一新し、適用範囲を飛躍的に拡大した。それは、液液界面での電極反応に対応する $i-E$ 曲線の測定が可能となったからである¹⁾。固体 (電子伝導体) を電極として用いる電子移動反応とは異なり、混じり合わない二つの溶液相 (イオン伝導体) の界面での電極反応は、両相間でのイオン移動反応である。液液界面で記録した $i-E$ 曲線は、イオン移動エネルギー (電位) とイオン移動量 (電流) との関係を示す。目的イオン

(M^n) のイオン移動エネルギー (ΔG_{tr}) は、両相中での M^n イオンの化学ポテンシャルの差であるので、 ΔG_{tr} から化学ポテンシャル差を特定できる。また、溶液中での M^n の化学ポテンシャルは、 M^n の溶媒和 (水相中ではとくに水和と呼ぶ) や他の物質、イオンとの錯形成やイオン対生成により決まるので、 ΔG_{tr} を測定することにより、 M^n に固有なこれらの物性を知ることができる。多くの場合、二つの溶液相の一方が水相 (w と略す)、他方がニトロベンゼン (NB) や1,2-ジクロロエタンなどの誘電率の高い有機溶媒相 (org) である。

さて、アクチノイドイオンは5f電子の特異性により、ユニークで、興味深く、時には複雑な溶液化学的挙動を示す。U, Np, Pu が3~6価の各種酸化状態をとり得ることが更にその複雑さを増進させる。核燃料サイクルの高度化にとってアクチノイドの新規分離法の創造が囑望され、また、安全な放射性廃棄物処分のために環境中のアクチノイドの動態を完全予測する

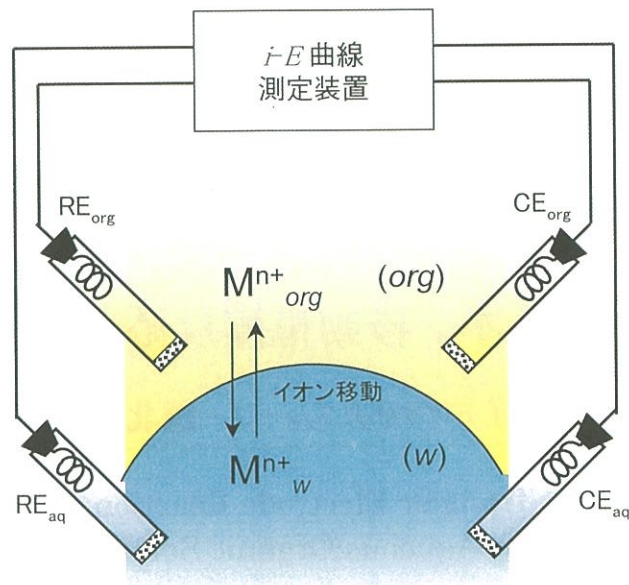


図1 w/org 界面におけるイオン移動電極反応 (原理図)

ことが望まれる今、アクチノイドイオンのより精緻な溶液化学物性データが不可欠である。本稿では、アクチノイドイオンの液々界面イオン移動反応を通して同イオンの溶液化学物性を解明するための研究および同反応のアクチノイド分離分析法への応用に関する最近の成果を述べる。

2 水相 / 有機相界面イオン移動電極反応の原理

まず、アクチノイドイオンの w/org 界面でのイオン

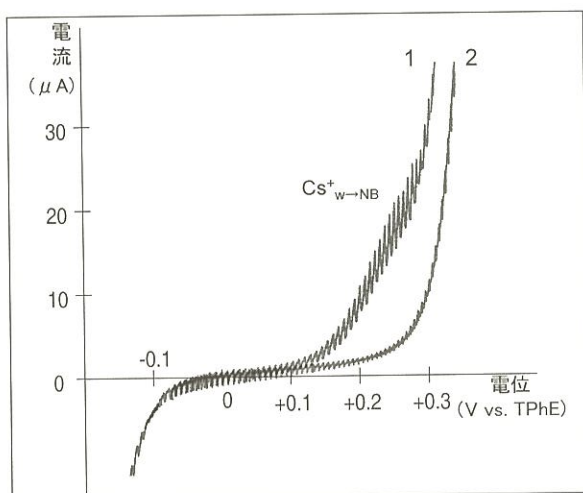
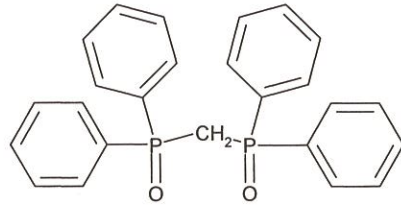


図2 Cs^+ 及び UO_2^{2+} の w から NB への移動に対応する $i-E$ 曲線。
w; 0.5M $\text{MgCl}_2 + 1 \times 10^{-3}\text{M}$ (1) Cs^+ , (2) UO_2^{2+} NB; 0.05M 支持電解質 (THePA TPhB)

移動ボルタンメトリーで対象となる反応の原理を図1に示す。それぞれ適当な種類、濃度の支持電解質を含む w と org を用いて界面を形成する。w 中に電位測定用電極 (RE_{aq}) と電流測定用電極 (CE_{aq})、及び org 中に同様に RE_{org} と CE_{org} 、計4本の電極を浸し、界面の電位差を一定速度で変化させながら電流を記録する。図2に測定した $i-E$ 曲線の例を示す(水溶液滴電極を用いて記録したもの)。曲線1は Cs^+ の w から NB への移動に対応する $i-E$ 曲線である。ここで電位基準としてテトラフェニル電極電位 (TPhE) を用いている。これは w/org 界面イオン移動エネルギーが零である電位を表す¹⁾。なお、+0.3Vより正、及び-0.1Vより負の電位領域で観測される大きな電流は、支持電解質のイオン移動による。支持電解質のイオン移動がおこらない電位領域(この例では-0.1~+0.3V)を“電位窓”と呼ぶ。もし M^n の移動電位が電位窓の外にあると、 M^n の移動電流を $i-E$ 曲線中に観測できない。曲線2は UO_2^{2+} を含む w を用いて記録しているが、 UO_2^{2+} の移動波は電位窓内には観測されない。 UO_2^{2+} のような親水性の高いイオンの w/org 移動反応の観測には、新しい手法の開発を要する。

3 イオン移動ラジオボルタンメトリー

著者らは最近、イオン移動ラジオボルタンメトリー (Radio-Voltammetry for Ion Transfer at Interface between Two Electrolyte Solutions, RVITIES) という新しい手法を開発した。同法は界面を直接攪拌しながら



Bis(diphenylphosphoryl)methane (BDPPM)

図4 UO_2^{2+} のwからorgへの移動を促進させるイオノフォア、BDPPM

ら定電位電解したのち、両相中のイオン濃度を測定することを原理とする。放射性核種を用いることによって高感度にイオンの濃度を測定できる。同法を用いて、これまで測定されたことのない UO_2^{2+} 、 Am^{3+} など、極めて親水的なアクチノイドイオンの ΔG_{tr} の決定に成功した。図3に、 UO_2^{2+} 及び Cs^+ のwからNBへの移動について求めた電位とイオン移動量（両相中のイオン濃度の比Dの対数で示してある）の関係を示す。 UO_2^{2+} 及び Cs^+ の移動について、Dの1桁あたりそれぞれ30及び60mVの傾きをもつ直線関係が観測された。（Nernst式（1）参照）

$$E = \Delta G_{tr} + \frac{RT}{nF} \log \frac{\gamma_{org} C_{org}}{\gamma_{aq} C_{aq}} = \Delta G_{tr}' + \frac{RT}{nF} \log D \quad (1)$$

ここで、R、T、F、n、 γ 、Cはそれぞれ気体定数、絶対温度、ファラデー定数、イオンの電荷、活量係数、液相中のイオンの濃度である。 $\log D = 0$ を与える電位から ΔG_{tr} をそれぞれ71.7kJ/mol及び17.3kJ/molと決定した。RVITIESは、(i) 電位窓外の電位領域での反応に適用できる、(ii) 他のイオンの移動が同時に進行する系でも M^{n+} の移動量を正確に決定できる、(iii) 遅い電極反応についても平衡状態での電位-移動量の関係を測定できる、等の得難い利点を有する。

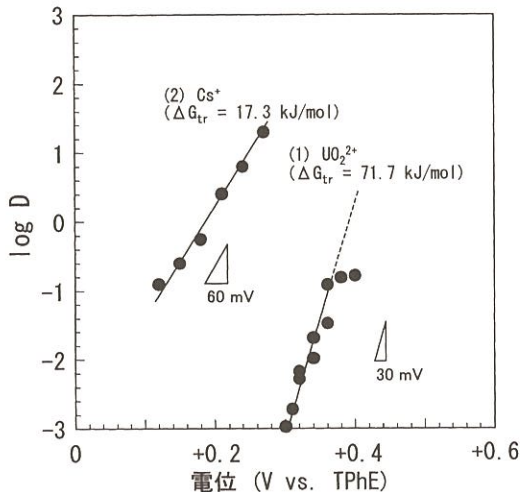


図3 RVITIESによる UO_2^{2+} および Cs^+ イオンの電位-移動量の関係線。
w; 0.05M $\text{MgCl}_2 + 1 \times 10^{-5}\text{M}$
(1) UO_2^{2+} , (2) Cs^+
NB; 0.05M 支持電解質 (THepA TPHE)
D = (org中の放射能) / (w中の放射能)

4 促進イオン移動反応

UO_2^{2+} 等のアクチノイドイオンは上述の様に極めて親水的なため、wからorgに移動し難い。ところで、もしorg中に M^{n+} と強く錯形成する物質（イオノフォアと呼ぶ）が共存すると、 M^{n+} のwからorgへの移動が促進される（促進イオン移動）。イオノフォアには、 M^{n+} とorg中で安定な錯体を形成することのほかに、イオン移動不活性であること、orgへの高い分配比を有することが要求される。著者らは、 UO_2^{2+} のwからorgへの促進移動にとって、フォスフィンオキサイド系有機化合物、とりわけBDPPM（図4）が効果的であることを明らかにした^{2,3)}。図5曲線1に、NB中のBDPPMによる UO_2^{2+} の促進移動に対応するi-E曲線を示す。曲線2は図3から求めたBDPPMが共存しないときの予測曲線である。曲線1は曲線2より約0.5V負電位に観測され、両曲線の電位差が UO_2^{2+} とBDPPMとの錯形成定数を与える。

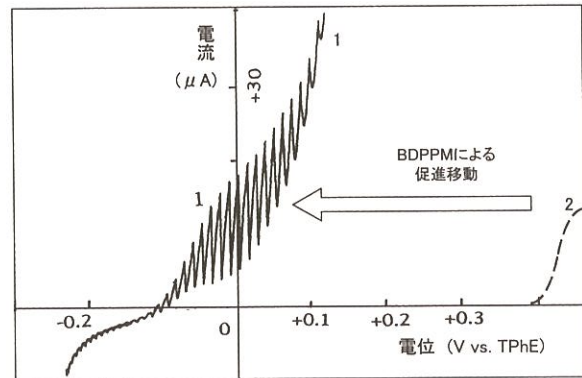


図5 UO_2^{2+} のwからNBへのBDPPMによる促進移動に対応するi-E曲線。
w; 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2 \times 10^{-4}\text{M}$ UO_2^{2+} + pH 3
NB; 0.05M 支持電解質 (CV TPHE)
+ $1 \times 10^{-2}\text{M}$ BDPPM

5 イオン移動反応に立脚する新しい分離分析法

5.1 UO_2^{2+} の電解イオン移動分離法

つぎにイオン移動反応を利用するアクチノイドイオンの新しい分離分析法について二例紹介する。図5の*i-E*曲線を参照すると、例えば液々界面電位を+0.03Vに保って電解すると、w中の UO_2^{2+} がNB中に移動することがわかる。 UO_2^{2+} と共存する Pu^{4+} や NpO_2^+ は UO_2^{2+} より移動し難く+0.03VではNB中に移動しないので、 UO_2^{2+} を Pu^{4+} や NpO_2^+ から選択的に分離できる³⁾。本法によると電解電位を精密かつ自在に制御することによって、選択性、回収効率の最適化が可能である。今後、電解膜分離系への展開を計画している。

5.2 Pu^{3+} -イオンセンサー

さて、w/org界面でイオン移動が平衡に達した時、そのイオン移動平衡によって界面電位差が生じる。界面で発生する電位は両相中の M^{n+} の活量比の対数に比例する(Nernst式)。org中の M^{n+} の活量を一定に保つことができれば、水溶液中の M^{n+} の活量の対数に比例した界面電位を得ることができる。これがイオンセンサー、液膜型イオン選択性電極(ISE)の原理である。ここではorgがそのままISEの液膜部である。 Pu^{3+} のBDPPMによるw/org界面促進移動反応データを参照して、 Pu^{3+} 用のISEの開発を試みた。イオン移動反応の検討結果は、BDPPMをorg中に共存させたとき、 Pu^{3+} のw/org間の正逆両方向の移動反応によってw/org界面が完全復極することを示した。これらの基礎データを基に $\text{PuBDPPM}_3\text{TPhB}_3$ を溶かしたNB溶液を感応液膜とする Pu^{3+} -ISEを調製した。これを用いて測定した試料溶液中の Pu^{3+} 濃度と電位応答の相関を図6に示した。極めて広い範囲でISE応答は直線性を示し、その傾きは20mV/桁と良好なNernst応答を示した⁴⁾。

6 おわりに

開発したRVITIESを用いて極低濃度のアクチノイドイオンのw/org間移動反応が測定できる。今後可能なすべてのアクチノイドイオン種について ΔG_r を決

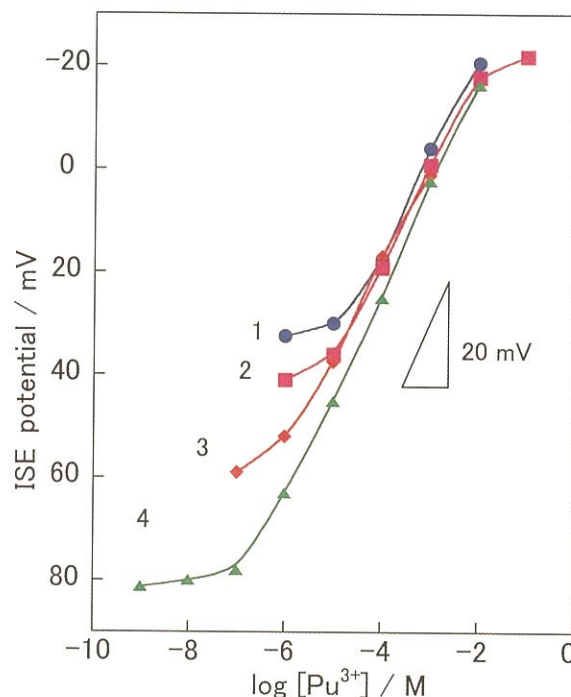


図6 Pu^{3+} -ISEの電位応答。
試料水溶液の電解質；
(1) 1 M HCl, (2) 0.1 M HCl,
(3) 10^{-2} M HCl, (4) 10^{-3} M HCl

定する。 ΔG_r を尺度にしてアクチノイドイオンの水和、溶媒和、錯形成など溶液化学的挙動の系統性を再評価する。更に電解分離法やイオンセンサーの基礎である促進イオン移動については、本稿で取り上げたBDPPMより優れたアクチノイドイオン用のイオノフォアの探索が必要であろう。それは直接電解分離法の高効率、高選択化、あるいはイオンセンサーの高選択、高感度化につながるからである。

参考文献

- 1) 吉田善行, 木原壮林: ぶんせき 7 (1987) 472.
- 2) Z. Yoshida, H. Aoyagi, Y. Meguro, Y. Kitatsuji, S. Kihara; J. Alloys Comp. 213/214(1994)324.
- 3) Y. Kitatsuji, H. Aoyagi, Z. Yoshida, S. Kihara; Anal. Sci 14(1998)67.
- 4) Y. Kitatsuji, H. Aoyagi, Z. Yoshida, S. Kihara; Anal. Chim. Acta 387(1999)181.