

# 機能性反応場を利用する アクチノイド分離法の探索



機能性場アクチノイド化学研究グループ ■吉田善行■

## 1. はじめに

“機能性反応場”ってなんですか？よくこの種の質問を受ける。解りづらいテーマ名を選んだことに少なからず悔いを感じながら、次のように答えている。化学反応がある場で進行するとき、場の影響を強く受けてその反応が特殊に加速されたり、反応経路が偏ったりする。このようなときに、その反応場は“機能性を有する”という。もちろん、どのような反応場も反応進行にとって大きな役割を果たしているが、ここでいう機能性反応場とは、予測もつかないような反応の効率や選択性が場の機能の結果として生じるような場を指す。当研究グループは、機能性反応場での特異反応を探索し、その機能性を利用する新しい原理の金属分離法や化合物合成法の創造を目指す。対象とする金属はウラン、プルトニウム等のアクチノイドである。高効率で高選択的なアクチノイドの新規分離法や化合物合成法の開発は、原子力分野の溶液化学研究における最も重要な課題の一つであると認識している。機能性反応場として数多くの対象があるが、本テーマで取り組むのは超臨界流体という反応媒体と、液体/液体、固体/液体（液体には超臨界流体も含む）等の凝縮相界面という反応場である。

## 2. 機能性反応場としての超臨界流体

この研究課題の発生源は、当研究グループ（旧アクチノイド溶液化学研究グループ）での第I期の研究にさかのぼる。我々は、第I期の5年間にわたってアク

チノイドの分離、検出法の開発研究を進めるなかで、超臨界二酸化炭素を抽出媒体として水溶液中からウランやプルトニウムなどの金属イオンを効率よく分離する手法の開発に世界に先駆けて成功した。従来の溶媒抽出における有機溶媒のかわりに超臨界二酸化炭素を分離媒体として用いる本手法は、有機廃液の発生量を低減できる、抽出物や抽出剤の回収、精製操作が簡略化できる、反応速度の向上が期待できる、圧力を制御して抽出効率、選択性の向上が達成できる、等の多くの利点を有している。そのために、超臨界二酸化炭素抽出法は使用済核燃料の再処理や放射性廃棄物の処理等、原子力分野における金属分離のための将来技術として大きな可能性を内包している。同時にこのような研究を進めていく過程で、我々は機能性反応場としての超臨界流体に関するいくつかの興味深い課題に遭遇した。以下はその一例である。

超臨界流体は“高密度の気体”としての性質を有する。通常、気体には物質は溶解しない。ところが超臨界流体は予測とは裏腹に充分量の物質を溶解する力を持つ。これが分離媒体、反応媒体として超臨界流体を適用できる理由である。ところで、二酸化炭素分子には極性が殆どなくて、溶質との相互作用が小さいにも拘わらず、どうして超臨界状態の二酸化炭素中に物質を大量に溶解することができるのだろうか。さらに溶質の溶解度は圧力を上げると急激に増加する。圧力を上げると媒体中の二酸化炭素分子密度が増す。その密度が増すと、溶質を取り囲む二酸化炭素分子の数が増すため、二酸化炭素分子と溶質との間の相互作用が増し、結果として溶質の溶解度が増すのであろう。一

体，超臨界状態の流体中で二酸化炭素分子と溶質とはどのような相互作用をしているであろうか。これを説明するための最近の実験結果を図1に示す。溶質の（この場合フェノールブルー(PB)分子の)溶解度が圧力とともに増加する現象を，溶媒和で表される溶媒-溶質間の相互作用を考慮することによって説明できた。

ところでこのようにして超臨界流体中に溶けた溶質は，流体中でどのような化学的性質を持つかが次の命題である。溶質は水溶液中や有機溶液中に溶けた時と

は違った状態にあり，予測もつかないような性質を持っているかもしれない。しかもその状態，性質も圧力に依存するはずである。また媒体中にわずかな量の第3成分を加えると，もっと事情は複雑であろうが，溶質の状態や性質を任意に変えることができよう。溶液化学反応を研究するには，当然媒体中に物を溶かすことが基本的な条件であるので，二酸化炭素中に溶質が可溶性系をまず見つけださなければならない。そのために圧力の制御や適切な第3成分の添加が必要になってくる。いずれにしても，このようにして超臨界二酸

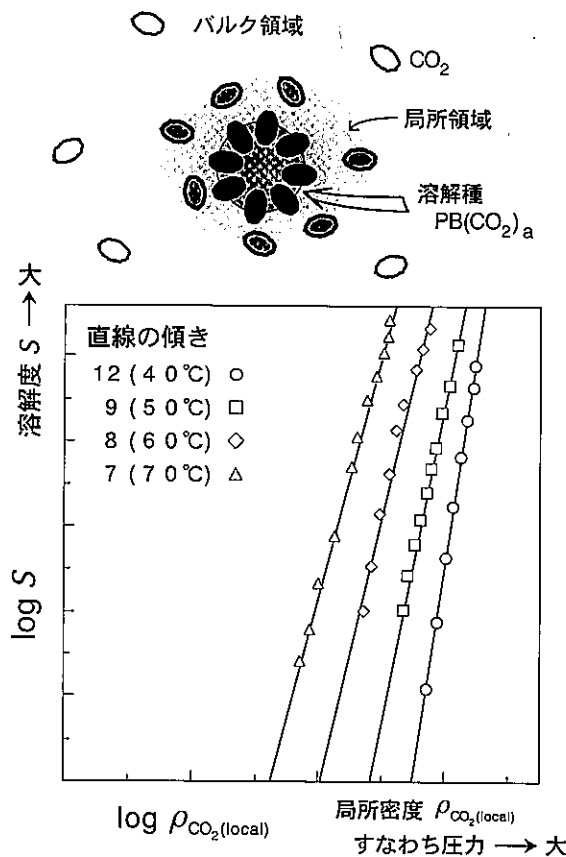
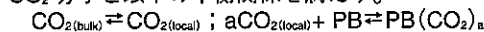


図1 フェノールブルー(PB)分子の超臨界二酸化炭素中への溶解度と圧力との関係  
PBの溶解化学種  $PB(CO_2)_a$ 。(ここで  $a$  は溶媒和数は，PB 周辺の  $CO_2$  分子(通常 PB 周辺の局所  $CO_2$  密度はバルク領域の  $CO_2$  密度より高い)及びバルク領域にある  $CO_2$  分子と以下の平衡関係を満たす。



圧力を増すと  $CO_2$  のバルク密度が増し，平衡が右方向にずれて全体の溶解反応が進む。この時，一定温度におけるPBの溶解度の対数と  $CO_2$  の局所密度の対数との間には明瞭な直線関係が成立する。その直線の傾きは  $PB(CO_2)_a$  の  $a$ ，すなわち溶媒和数を表している。(T. Sasaki et al., J. Supercritical Fluids, (1998)印刷中)

化炭素中に溶けた物質の化学的挙動が通常のそれからは予測もできないようなものであるとすると、新しい分離反応や化合物合成反応が実現できるはずである。またここで言う“分離”には、固体からの金属の直接抽出や、同位体分離も含まれる。超臨界流体も二酸化炭素のそれだけではない。実験の可否、難易は別として、全ての物質が超臨界状態をとりうるので、原理的には全ての物質の超臨界流体が研究の対象となる。このように、本テーマには広範な領域のテーマと夢が含まれている。

なお話は前後するが、第I期に開発した「硝酸溶液中からのウラン、プルトニウム等の超臨界二酸化炭素（トリブチルリン酸、TBP、等の抽出剤を少量含む）を媒体とする抽出法」について、基礎データを拡張することも本テーマの大きな部分を占めている。さらに、原理的な研究に留まらず、現状よりも規模を大きくした系での分離挙動を調べて、同法を完成させることにも重点を置いている。これに関連するテーマの詳細については、別の機会に述べたい。

### 3. 機能性反応場としての凝縮相界面

もう一つの機能性場として凝縮相の界面に焦点をあてる。前記のように、超臨界二酸化炭素抽出法では、試料水溶液と超臨界二酸化炭素流体の界面が分離反応の場であった。界面での錯形成や物質の分配によって全抽出反応が決まる。同様にあらゆる液体/液体界面、固体/液体界面（まとめて凝縮相界面）も機能性反応場となりうる。例えば水溶液/有機溶液界面で、イオンが水溶液側から有機溶液側に移動する反応が起こる。このとき、イオンは水溶液中での水和した状態から、界面において部分的に脱水和しそのかわりに溶媒和が進む。引き続いて有機溶液中に移動したイオン

はそこで溶媒和して安定化する。このとき界面にあるイオンは、過渡的に部分的な水和-溶媒和の状態をとると考えられる。ここでもイオンはバルクの状態とは異なって特異的な化学的性質を持つはずである。その性質をうまく利用できれば、新しい分離反応や化合物合成反応の発見につながる。

### 4. 機能性を検知するためのレーザー誘起分光法

上記のような研究を進めるにあたって、各種手法を用いて反応場の機能性を確かめていく。とくにレーザー誘起分光法が有力な武器である。第I期の研究活動の成果として、レーザー誘起光音響法、蛍光法（時間分解スペクトル法も含む）を開発してきた。これまでに溶液中、固体中のアクチノイド、ランタノイドイオンの状態解析に開発した手法を適用し、イオンの水和状態、配位状態、吸着状態等に関する新しい溶液化学的基礎データを取得してきた。とくに時間分解蛍光寿命測定法で得られる金属イオンあるいは金属錯体に直接配位している水分子数の情報は、金属イオンの溶液中の特性を知る上で大変に有力な手段である。機能性反応場において物質が普段とは違った状態の性質であろうことは上で述べた通りであるが、アクチノイドイオンの状態、性質を精緻に解明していくための手段として、レーザー誘起分光法は唯一、欠かすことのできない方法であると考えている。

### 参考文献

- 1) 基礎科学ノート, vol.1, No.1(1994)13 ; vol.2, No.2(1995)22 ; vol.3, No.1(1996)8 ; vol.5, No.2(1998)42.