

Studies on recovery of uranyl carbonate and concentration of the isotopes using high efficient amino acid resins

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Ueda, Kazumasa メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00034849

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



高性能アミノ酸樹脂を用いる炭酸ウラニルの捕集と同位体分離濃縮に関する研究

(研究課題番号 08458121)

平成9年度科学研究費補助金(基盤研究(B)(2))
研究成果報告書

平成10年3月

研究代表者 上 田 一 正
(金沢大学 工学部 教授)

は し が き

ウランは、多種多様な酸化状態と化学種を形成するが、海水中では安定なトリス炭酸ウラニル種として溶存する。¹⁾ また、ウラン製錬や放射性廃棄物の処理にはアルカリ浸出法が用いられ、炭酸種への化学種変換が行われている。²⁾ これまで、海水ウランを採取するため、アミドオキシム型樹脂を始め各種吸着剤や効率の良い採取システムが開発され、その性能評価が詳細に行われてきた。^{3) 4)} この中、樹脂法によるウラン捕捉性能や選択機能を増すには、樹脂基体の改良と共に、担持する配位子の選択が極めて重要であった。

一方、原子力発電（軽水炉）は現在、総発電量の1/3をまかなっているが、使用されるウランは、天然ウランに約0.7%含まれる質量数235のウランを3%程度まで同位体濃縮したものを燃料に用いる。ウラン濃縮技術は現在、アメリカのガス拡散法に独占されていると言っても過言ではないが、各国共遠心分離法を中心にレーザー法等精力的な技術開発を行っている。わが国では、化学交換法による独自のウラン濃縮法も開発されてはいるが、⁵⁾ 未だ規模と実績に於いて、アメリカのガス拡散法には遥かに及ばない状況にあると言えよう。資源小国のわが国にあっては、好むと好まざるに拘わらず、天然ウランと濃縮ウランを確保するため、経済的に見合う純国産化の技術を開発することが、安定供給を指向するエネルギー対策上極めて大きな意義を有するものと考えられる。

この様な背景から、わが国の原子力利用状況を概観すると、原子力発電所立地の紛糾、発電及び再処理プラントの事故、施設管理の不整備、核廃棄物の輸送と受入れ問題など、多岐に渡る事項が連日マスメディアを賑わせている。原子力発電は安全であるべきであるが、恩恵に預かる国民から、発電に伴う負の遺産を強く指摘されている。このことは、発電技術が未だ未熟で、原子力利用の基礎研究が不十分であることを示している。

憂うべくは、原子力研究に携わる研究者や技術者が減り続けている反面、発電の必要性が増加し続けていることである。原子力開発は現状で既に飽和レベルに達しているが、将来も依然として脆弱な基盤に立った、安全性の見込めない、負の遺産を増殖し続けるものであり続けるように思える。

筆者らは、ウラン及びその同位体の分離と濃縮を目的として、核燃料の安全な取り扱いや、ウラン化学への寄与を念頭に置き、基礎的な検討を行ってきた。

これまで、生体機能の維持に重要な関わりを持つペプチドと微量金属イオンとの反応に着目して、各種アミノ酸を担持したポリスチレン樹脂を開発し、炭酸ウラニル種に対し高吸着能を示すことを見出した。⁶⁾ アミノ酸は海水マトリックス元素との錯生成能に劣るが、親水性で、しかも、両性電解質である。樹脂基体に保持することにより、その独特の機能を発揮したものと考えられる。これと併行して、樹脂接触による天然ウランの同位体分離挙動を追跡し、水溶液中の酸化還元反応による同位体平衡を上まわる同位体分離係数を得た。

本研究では、これらの成果を発展させ、高性能ウラン採取用樹脂の開発と、固液法によるウラン同位体濃縮挙動を検討することを目的とした。

◇ 研究組織

研究代表者： 上 田 一 正 (金沢大学工学部教授)

研究分担者： 道 上 義 正 (金沢大学工学部助手)

研究分担者： 中 西 孝 (金沢大学理学部助教授)

◇ 研究経費

平成8年度 4,500千円

平成9年度 1,600千円

計 6,100千円

◇ 研究発表

(1) 学会誌等

1. 上田一正, 他6名, 高性能アミノ酸樹脂を用いる炭酸ウラニルの捕集と分離,
日本化学会誌, 発表予定.
2. 上田一正, 他4名, アミノ酸樹脂を用いるウラン同位体の分離濃縮挙動,
Bull. Chem. Soc. Jpn, 発表予定.

(2) 口頭発表及び出版物

なし

◇ 研究成果概要

目 次

第1章 高性能アミノ酸樹脂の開発と炭酸ウラニルの捕集と分離

1. 緒言	5
2. 実験	8
3. 結果と考察	11

第2章 高性能アミノ酸を用いるウラン同位体の分離挙動

1. 緒言	36
2. 実験	38
3. 結果と考察	40
4. 結言	66

第1章 高性能アミノ酸樹脂の開発と炭酸ウラニルの捕集と分離

1. 緒言

ウランは地殻の岩石や海水中に広く分布するが、酸化物は組成が複雑で UO_2 と UO_3 との間に U_4O_9 や U_3O_8 などの定比化合物が知られている。水溶液中では3～6価の4種の酸化状態をとり得るが6価のウラニル(UO_2^{2+} , 黄色)が最も安定で、4価のウラナス [$\text{U}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$, 緑色] がこれに次ぐ。3価(赤色)は空气中で容易に酸化され、5価は不均化反応 $\{2\text{U}(\text{V})\text{O}_2 \rightarrow \text{U}(\text{VI})\text{O}_2 + \text{U}(\text{IV})\}$ により不安定である。^{7) 8)} ウラニルイオンはpH 2～3で加水分解をはじめますが、pH 4以上では二ウラン酸塩として沈殿し、炭酸イオンが存在すると可溶性錯体を生成する。トリス炭酸種 [$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$] は極めて安定で、安定度定数は $10^{22} \sim 10^{18}$ と見積もられているが、⁹⁾ 実際の海水中では溶存ウランの97.9%がこの形で存在する。⁸⁾

海水中に溶存するウランは1トン中に3.3mgと濃度は希薄であるが、総量は約46億トンにもものぼる。これは陸上の採算可能な採掘量の約1000倍に相当し、黒潮が1年間に運んでくる量だけで全世界のウラン鉱石埋蔵量に匹敵する。⁴⁾ そこで、海水から直接ウランを吸着できる材料を開発すれば、資源としてエネルギー問題の解消につながる重要性を有している。石油の備蓄は進められ、天然ウランの備蓄は性質上、不可能であるが、海水ウランを吸着した吸着剤はウランの備蓄資源とみなすことができる。このためにはMg, Caなど多量に含まれる海水マトリックスから、ウラニルのみを選択的に認識できる優れた吸着剤の開発が必須となる。

ウラン採取用吸着剤の開発は、この様に海水ウランの採取を目的とした研究に負うところが大きいですが、吸着剤としての条件は、

- (1) ウラニルは強固な炭酸イオンに包まれているため、これを追い出せる強力かつ選択的な配位子が必要、

(2) 海水との接触にエネルギーを使わず、海流の中に置くだけで吸着できる形態である、

(3) 安定に繰り返し使用でき、安価に供給され、鉱石ウランと経済的に競合できること、

などがあげられる。¹⁰⁾ このため種々の吸着剤が研究されてきたが、ウランの溶存状態から吸着型式は、1) イオン交換吸着型 2) 物理吸着型 3) 錯体吸着型に大別される。海水ウラン採取用吸着剤はさらに無機系と有機系に分けられ、吸着容量の大きな有機系吸着剤は次の4つに分類できる。

(1) アミドキシム基などのキレート形成基でウランを捕捉する吸着剤、¹¹⁾

(2) 大環状化合物あるいはカリックスアレーンなどの捕捉基でウランを取り込む吸着剤、^{12) 13)}

(3) タンニンなど自然界に存在する特異的配位子を固定した吸着剤、¹⁴⁾

(4) アミノ酸及びペプチドを配位子として固定した吸着剤、¹⁵⁾

これらの吸着剤の中、ポリアクリロニトリルにヒドロキシルアミンを作用させてアミドキシム基に変換したキレート樹脂吸着剤は、合成が容易であることから最も研究され、データの蓄積の多い吸着剤である。

アミドキシム樹脂は、その基体から二つに分類できる。

(1) 主鎖アクリロニトリル (AN) を含むポリマー、

例) AN-共重合体あるいは市販のアクリル繊維をアミドキシム化。

(2) 側鎖にアクリル繊維をもつグラフトポリマー、

例) ポリエチレンを主鎖とするANグラフト重合体をアミドキシム化。

また、形状によって、ビーズ状、繊維状、及び繊維成形体に分けられる。

アミドキシム樹脂は、海水との接触の前処理に、樹脂のアルカリ処理が有効であった。しかし、こうした処理により吸着剤が著しく膨潤したり、吸・脱着繰り返し使用に際し耐久性がなくなることがあり、これら樹脂の改良が進められた。⁴⁾

江川は、¹⁶⁾ 架橋剤及び重合開始剤の量を変えて、AN-DVB系多孔性球状共重合体からアミドキシム樹脂を合成し、ウラン吸着速度を最大にする細孔構造を決定した。

小夫家¹⁷⁾ は、海水ウランの捕捉に関与する配位子として、図1に示した a) アミドキシム基 b) イミドジオキシム基 c) イミノモノオキシム基 をとりあげ、各々のモデル化合物を合成した。pH滴定曲線からウラニルとの平衡定数を測定した結果、イミドジオキシム ($\log \beta_2 = 25.0$) がアミドキシム ($\log \beta_2 = 20.6$) より大きな平衡定数を有し、イミノモノオキシム基はウラニルの捕捉に無力であることを明らかにした。海水中の安定な炭酸ウラニル ($\log \beta_3 = 21.5$)¹⁸⁾ に作用するには、特にイミドジオキシム基が優れていると述べている。また、¹³C NMRを用い競争錯形成平衡下で両官能基の直接比較を試み、DMSO中では条件平衡定数比はイミドジオキシムがアミドキシムの5.0倍有利であると結論した。さらに、繊維状のイミドジオキシム吸着剤を用い、1日浸漬により650 μ g/g-吸着剤を得ており、この吸着量はギネス記録と報告している。¹⁰⁾

これらの錯形成吸着剤は、極めて安定な炭酸ウラニル種を全て脱炭酸してウランを吸着するが、吸着エネルギーを考慮するとウラン吸着速度、吸着容量、分離捕集性能などに限界が認められる。また、錯形成官能基のアミドキシムやイミドジオキシム基はアルカリに強いが、共に酸に脆い欠点を有し、吸・脱着による再使用性に問題がある。従って、実用化するには既成概念と異なる、新しいタイプの高性能吸着剤の開発が必要である。

筆者らはこれまで、ペプチド固相合成法に準じ、クロロメチル化ポリスチレン樹脂を基体として各種アミノ酸及び低次のペプチドをエステル結合により導入したアミノ酸樹脂を合成し、炭酸ウラニル種に対し高吸着能を示すことを認めた。⁶⁾ 高塩基性樹脂にウラン高吸着性を見出したが、ウランの捕捉に関与するのは、通常、導入ペプチドの10%程度であることが分かった。また、ウラン吸着型式はイオン交換が主体となるが、錯体吸着及び物理吸着もとり得る特異な樹脂であることも明ら

かにした。

本研究では、耐久性と親水性を付与すると同時に、品質の画一化を図るため、アミド結合型の高性能樹脂を開発し、ウラン捕集性能に関する基礎的な検討を行った。

2. 実験

2.1 試薬

高性能アミノ酸樹脂合成試薬

アミノメチル化ポリスチレン樹脂 (4.69mmol-NH₂/g-樹脂, 架橋度 2 %, 渡辺化学社製), 各種保護アミノ酸 (K.K.ペプチド研究所), Boc-ON, Water Soluble DCC, HOBt, NMM, TEA, TFA, 無水フッ化水素酸, 25%臭化水素酸/酢酸, ジクロロメタン, DMF, メタノール.

標準試薬

酢酸ウラニル二水和物 (劣化ウラン, 和光純薬製), 硝酸ウラニル六水和物 (天然ウラン, 金沢大学放射化学研究室), 硝酸トリウム四水和物 (和光純薬製), アルセナゾIII.

2.2 装置

Beckman アミノ酸アナライザー System 7300 (北陸大学生物薬品化学研究室), JASCO-41赤外分光光度計, 日立Z-8100偏光ゼーマン原子吸光光度計, ヤマトHF-41酸分解用ヒーター, ヤマトSA-31振盪器, Fine FS-003振盪器, ヤマトGVD-100A真空ポンプ, 古江サイエンスRP-VTローラーポンプ, イワキG2クロマトカラム (7 × 150 mm), 堀場M-7II pHメーター, グラスフィルター (ハリオ3G4).

2.3 高性能アミノ酸樹脂の合成

アミノメチル化ポリスチレン樹脂を約 5 g グラスフィルター付き反応容器に採り,

DMF中で膨潤させた。次に、ジクロロメタンで洗浄後、10%トリエチルアミン/ジクロロメタン溶液を加え基体中のアミノ基を中性化し、ジクロロメタン、(1+1) DMF/ジクロロメタン、DMFで順次洗浄した。続いて、各種保護アミノ酸(27 mmol)とHOBt(27 mmol)をDMFに溶解氷冷したものとWS-DCC(30 mmol)を加え3時間反応後、DMF、ジクロロメタン、メタノール、ジクロロメタンで順次洗浄した。反応が不十分な場合は、この操作を数回繰り返した。

カップリング反応の完結度はニンヒドリンテスト(カイザーテスト)により確認した。¹⁹⁾ また、保護基の除去はカップリング後の樹脂をジクロロメタンで洗浄後、Boc基の除去には(1+2) TFA/ジクロロメタン、Z基とOBu^t基は25%臭化水素酸/酢酸、ニトロ基の除去には無水フッ化水素酸を各々に作用させた。反応後、各種溶媒で洗浄し、更に10%トリエチルアミン/ジクロロメタンを加えアミノ基を中性化し、十分に洗浄後、減圧乾燥した。

2. 4 アミノ酸導入量の定量

アミノ酸導入量は、²⁰⁾ 精秤したアミノ酸樹脂を約200 μ g試験管に採り、(1+1)塩酸/プロピオン酸を加え減圧下で封管後、135°Cで6~72時間加熱し、酸加水分解した。開管後、減圧下加熱しながら酸を除去し、樹脂3 μ g当たり50 μ l相当量のクエン酸緩衝液(pH2.2)を加え、0.45 μ mメンブランフィルターで濾過した。濾液中のアミノ酸をアミノ酸分析装置を用いて定量し、樹脂への導入量を算出した。また、精製樹脂のIRスペクトルをKBr法により測定した。

2. 5 バッチ法によるウランの吸・脱着実験

ウラン平衡吸着量の測定はバッチ法に依ったが、ウランを含む各種溶液にアミノ酸樹脂を添加し、恒温槽中(25°C)で48時間浸漬した。グラスフィルターで浸漬樹脂を濾別後、濾液中のウラン残存量をアルセナゾIII吸光光度法⁷⁾により定量して樹

脂 1 g 当たりの平衡吸着量を算出した。ウランの吸着に及ぼす炭酸濃度や各種アニオンの影響は、試料を遠沈管に採りアミノ酸樹脂を加えて120 rpmで2時間振盪した。平衡後のpHを測定し、樹脂を濾別、濾液中のウラン残存量からウラン吸着量及び回収率を算出した。また、炭酸溶液中 (pH 5) でウランを樹脂に吸着後、1 M塩酸で脱着する操作を繰り返し、各回数時でウラン平衡吸着量を求め再使用性を検討した。1 M水酸化ナトリウム溶液中に72時間まで樹脂を浸漬し、各時間での樹脂のアミノ酸含量を求め、樹脂の耐アルカリ性も検討した。更に、アミノ酸樹脂によるウラン吸着特性を明らかにするため、バッチ実験により吸着等温線を作成した。

2. 6 移動相によるウランの吸・脱着実験

アミノ酸樹脂をカラムに0.2g充填し、洗浄後、ウラン溶液を2 ml/minで通液し、濾出液中のウラン濃度を測定した。また、既知量のウランを吸着した樹脂をカラムに充填し、各種濃度の塩酸を用いてウランを溶離し、各フラクション中のウラン濃度を分析して溶離曲線を作成した。

2. 7 ウランとトリウムの相互分離

Arg-AMR樹脂0.2を活性付きカラムに充填し、十分水洗後、1M塩酸を流速1ml/minで約200ml通液してカラム洗浄を行った。酢酸10 mM、炭酸2 mMで調整したpH4.6の溶液を通液し、流出液が同pHとなるまで (約400ml) コンディショニングした。次に、炭酸2mMと酢酸1mMでウランとトリウムの混合比を変え調整したpH4.4の試料溶液を、コンディショニングが完了したカラムに通液した。1M塩酸を用い溶離を行い、流出液と溶離液中ウランとトリウムを定量し、両元素の回収率を求めた。

2. 8 重金属混合液からのウラン回収

炭酸2mMと酢酸10mM、pH4.4の条件で、ウランとトリウムその他、マンガン、コバ

ルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、鉛などの重金属を含む試料溶液を調製した。この溶液をコンディショニングが完了したカラムに通液し、続いて1M硝酸で溶離して、流出液と溶離液中の各金属の定量を行った。ウランとトリウムはアルセナゾⅢ吸光光度法、他の重金属はフレイム原子吸光法に依った。

3. 結果と考察

3. 1 高性能アミノ酸樹脂の合成と樹脂物性の評価

本研究で開発した高性能アミノ酸樹脂の合成経路を図2に示す。

これまで、ペプチド固相合成法に準じアミノ酸樹脂を合成したが、アミノ酸はポリスチレン鎖にエステル結合で導入したため、酸、アルカリによる加水分解を受け易く、耐久性に不安があった。これを改善するため、樹脂基体にアミノメチル化ポリスチレン樹脂 (AMR) を使用し、アミド結合によりアミノ酸を固定した耐酸、耐アルカリ性に優れたアミノ酸樹脂の開発を行った。樹脂基体とアミノ酸とのカップリングは活性エステル化法に依ったが、ここで使用したカルボジイミドは、より樹脂基体に残存しにくい水溶性カルボジイミド (WS-DCC) を採用し、入念な洗浄を行い純粋なアミノ酸樹脂を得た。担持したアミノ酸はGly, Ala, Val, Ile, Asn, Glu, Arg, Lys, His, Pheの10種と ϵ -Acp, β -Ala, Sar, DiMe-Gly, GAAの5種の擬アミノ酸である。

開発したアミノ酸樹脂の合成結果と樹脂物性を表1に示す。

樹脂比重は、湿潤時に多少膨潤性を認めたが、含水率は高塩基性のArg-AMR樹脂 (13.30%) が最も高く、樹脂の疎水性が増すほど低値を示した。アミノ酸導入量は2~3.7mmol/g-樹脂であり、疎水性のアミノ酸ほど高導入量であった。樹脂基体が疎水性のポリスチレンであるため、疎水性のアミノ酸ほど樹脂内に入り込み多くのアミノ基と反応したためと考えられる。また、アミノ酸導入量を定量する際、樹脂を酸

分解して遊離アミノ酸を定量したが、これに要した酸分解時間は疎水性アミノ酸ほど長時間 (Val-AMR:72時間) が必要であった。従って、アミノ酸樹脂の合成には疎水性アミノ酸ほど有利となり、樹脂基体に強固に固定できることが分かった。

合成樹脂のIR測定を行ったが、各樹脂とも 3400cm^{-1} 付近にアミノ基の振縮振動がみられた。また、Arg-AMR樹脂では 1660cm^{-1} と 1510cm^{-1} にグアニジン基による C=N 伸縮振動も観測された。ウランを吸着した Arg-AMR樹脂には 900cm^{-1} 付近に UO_2 の逆対照伸縮振動、 1560cm^{-1} には炭酸による吸収が認められた。

3. 2 ウラン平衡吸着量

アミノ酸樹脂 (エステル結合型) は炭酸ウラニル種に対し吸着活性を示したが、⁶⁾ 本研究で得た高性能アミノ酸樹脂 (アミド結合型) について、酢酸系緩衝液 (pH 5)、炭酸溶液 (pH 5) 並びに人工海水 (pH 8) 中における樹脂 1 g 当たりのウラン平衡吸着量を表 2 にまとめた。

酢酸系緩衝液中では各樹脂とも 20~50mg 程度の低吸着性であるのに対し、炭酸溶液中では吸着量が飛躍的に増大し、Arg (863.2mg)、Lys (646.0mg) などとなった。また、人工海水中では 100mg を越える高吸着性を示す樹脂もみられた。このような高吸着性が得られた原因として、樹脂の酸洗浄による効果があげられる。各樹脂のウラン平衡吸着量は、1 M 塩酸/メタノール溶液中に 24 時間浸漬した樹脂を使用して得たものであるが、表中の () 内に示した 1 M 塩酸処理を行わなかった値と比較すると吸着性は格段に向上しており、特に Asn 樹脂では約 10 倍量増加した。

ウランの捕捉には、プロトン付加したアミノ酸残基アミノ基と炭酸ウラニル種とのイオン会合が考えられ、高塩基性樹脂ほど高吸着性を示すと推定される。そこで、擬アミノ酸を固定し、アミノ基のメチル化による影響を考察した。Gly (620.5mg)、Sar (=mono-Me-Gly, 481.3mg)、DiMe-Gly (397.2mg) とメチル基の導入により吸着量は漸次減少した。グリシンのアミノ基は樹脂基体に近接し、疎水的環境に置か

れ、アミノ基がプロトン付加して正電荷をもつには不利な状況と言える。このような状況下にあるアミノ基のメチル化は、+I効果による塩基性の増大よりも、更に疎水性の増加による正電荷の不安定化の方が大きく寄与し、逆にアミノ基の塩基性が弱められると考えられ、平衡吸着量は減少したものと推定される。

この他、balky な炭酸ウラニル種の捕捉には、アミノ基のメチル化は大きな立体障害を生じる。そこで、平衡吸着量に及ぼす残基アミノ基と樹脂基体との距離を考察したが、Gly (620.5mg) , β -Ala (591.8mg) , ϵ -Acp (827.4mg) となり、 β 位程度の長さでは大きな違いは見られなかったが、 ϵ 位まで延長すると吸着量はかなり増加した。これは、 ϵ 位までアミノ基の位置を延長すると、樹脂基体による疎水的支配が緩和され、アミノ基の正電荷の安定化に伴う塩基性の増加と、スペーサーによるアミノ基の自由度の増加等の効果が生じたためと考えられる。Arg樹脂が本研究で最高吸着量を示したのは、二官能性であることに加え、長く突き出た高塩基性グアニジン基を側鎖にもつためと考えられる。

ウラン平衡吸着量に及ぼすpH依存性については、Lys-AMRと β -Ala-AMR樹脂を用い、従来のエステル結合型Lys樹脂と比較検討した結果を図3に示す。

各樹脂とも、酢酸系緩衝液中では低吸着性を示すのに対し、炭酸溶液中ではpH 5付近で吸着量が飛躍的に増大した。この傾向はアミド結合型樹脂に大きく現れ、従来のエステル結合型樹脂よりも吸着容量に大きな改善が見られた。なお、中性からアルカリ性域におけるウラン吸着量の低下は、ウラニル種が炭酸種から水酸化物種に徐々に変換するためと考えられる。

3. 3 炭酸濃度の影響

アミノ酸樹脂は炭酸溶液中のウランに対し極めて大きな吸着活性を示したが、炭酸濃度の影響をpH 6でLys-AMR樹脂について検討した結果を図4に示す。

200及び400ppmのいずれのウラン溶液においても、ウランモル比に換算して約20倍

量以上の炭酸イオンの存在ではほぼ100%ウランを回収できた。他の樹脂を用いても同様の結果を得たが、吸着種の炭酸ウラニルの形成にはウランモル比で20倍量必要であり、この過剰量で炭酸種の安定化も起こることが判明した。

3. 4 海水マトリックスの影響

ウランの回収に及ぼす海水マトリックスの影響を検討した結果を表3に示す。ウラン20ppm、人工海水（pH 8）及び海水濃度レベルの各マトリックス成分溶液からLys-AMR及び β -Ala-AMR樹脂を用いウランの回収を行った。

人工海水からのウラン回収率に多少低下が見られたが、個別成分では塩化物と硫酸イオンに吸着阻害要因が僅かにみられた。従って、人工海水における回収率の低下は、これらアニオンの影響が相乗して作用したためと思われる。しかし、従来のエステル結合型樹脂^{1,5)}と比較すると海水マトリックスの影響は少なく、選択吸着性に格段の向上がみられた。

3. 5 再使用性と耐酸、耐アルカリ性の評価

本研究では、従来のエステル結合型樹脂をアミド結合型樹脂に変換し、樹脂の耐久性の向上を図ったが、図5に再使用性と耐アルカリ性の検討結果を示す。

アミノ酸樹脂に吸着したウランは、1 M塩酸及び硝酸を用い容易に溶離可能であったが、炭酸ナトリウムでpH調整したウラン溶液（pH 5, 500ppm）と1 M塩酸を用い、バッチ実験によるウランの吸・脱着を繰り返した。これまでのエステル結合型Ser樹脂及びPhe樹脂では、4回以降の再使用でウラン回収率が急激に低下したが、アミド結合型のArg-AMR及びLys-AMR樹脂では10回の吸・脱着を繰り返しても95%以上の高回収率が得られ、樹脂の劣化は認められなかった。また、1 M水酸化ナトリウム溶液中にGly-AMR樹脂を72時間まで浸漬したが、樹脂のアミノ酸含量に殆ど変化がみられなかった。このような傾向は、合成樹脂全般に渡って認められた。従って、

本研究で開発したアミノ酸樹脂は優れた耐酸，耐アルカリ性，再使用性を有する耐久性樹脂であることが判明した。

3. 6 移動相を用いるウランの吸着挙動

エステル結合型Lys樹脂及びアミド結合型Lys-AMRを各々0.2 g 活栓付きカラムに充填し，ウラン溶液（pH8.5ppm）を2 ml/minで2 lまで通過し，ウランの吸着挙動を比較検討した結果を図6に示す。

Lys-AMR樹脂では2 lの通液で308mg/g-resinの吸着量が得られ，更に通液に従い吸着量が増す傾向がみられる。これに対し，従来のエステル結合型Lys樹脂では1 l付近の通液で吸着量が頭打ちとなり，176mg/g-resinでほぼ飽和吸着量に達した。更に，漏出曲線を作成し，比較検討した結果を図7に示す。

Lys-AMR及び β -Ala-AMR樹脂では，通液量が増してもウランの漏出量は少ないが，エステル結合型Lys樹脂では200 ml以上の通液で漏出量は急激に増加し，900 ml以上では吸着量に頭打ちがみられる。

従って，アミド結合型樹脂はこのような移動相を用いてもウランの保持力が強く，捕集容量も極めて大きいことが明らかとなった。

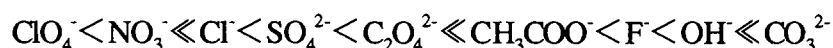
3. 7 溶離曲線

ウランを吸着したLys-AMR及び β -Ala-AMR樹脂を用い，1 M塩酸と0.01M塩酸によるウランの溶離曲線を作成した結果を図8及び図9に示す。

両樹脂とも，1 M塩酸10 mlの通液で100%のウラン回収が可能であった。また，塩酸濃度を0.01Mまで低下させても，100 mlの通液でほぼ100%回収可能であった。樹脂に吸着したウランはジ炭酸種であると推定され，⁶⁾ 塩酸による脱着も容易である。従って，本樹脂はウランの分離濃縮と脱着も容易な高性能樹脂であることが証明された。

3. 8 各種対アニオンからのウラン回収ウラニル

ウラニルカチオンは、各種対アニオンと塩を生成するが、ウラニル塩の安定度傾向は次の序列にみられる。⁴⁾



そこで、Lys-AMR及び β -Ala-AMR樹脂を用い、炭酸、塩化物、臭化物、硝酸、硫酸、酢酸の各ナトリウム塩濃度0.05Mの溶液にウランを浸漬し、その回収を行った。結果を表4に示す。

炭酸溶液中からは200ppmのウランをほぼ定量的に回収できたが、硫酸溶液では50%以上、他の対アニオン溶液中では20%程度の低回収率となった。回収率の序列は、両樹脂とも $\text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Cl}^- \ll \text{SO}_4^{2-} \ll \text{CO}_3^{2-}$ となり、酢酸と塩化物、硫酸を除き、ウラニル塩の安定度と正の相関を示した。

アミノ酸樹脂は主としてアニオン交換性を示すが、炭酸溶液中では安定な炭酸ウラニルのアニオン種を生成するため、ほぼ定量的に回収し得たと思われる。他の対イオン溶液中では、ウラニル塩の安定度が低く、ヒドロキシイオンの影響を受け、大部分がウラニルカチオンまたは、多核ヒドロキシウラニルカチオン種として存在する。⁹⁾ 一部はヒドロキシウラニルアニオン、または各対アニオンと混合ヒドロキシアニオン種を生成するが、これらのウラニルアニオン種が樹脂に捕捉され、回収率は実験条件下でのアニオン種生成の総和を反映しているものと推定される。

3. 9 ウランとトリウムとの相互分離

(1) マスキング剤の検討

アミノ酸樹脂は炭酸ウラニル種に選択吸着性を示すが、この識別吸着能を利用して、同じアクチノイド系のトリウムとのマクロ分離を試みた。

ウランは、20倍モル以上の炭酸イオンが存在するpH 5の溶液中で、アミノ酸樹脂に最も良く吸着する。一方、トリウムはこの様な炭酸溶液中ではpH3付近から加水分

解生成物を生ずるため、トリウムのマスクング剤が必要であった。ウランとトリウムの吸着性に及ぼす各種マスクング剤の影響を、Arg-AMR樹脂を用いバッチ法により検討した結果を表5に示す。

トリウムのマスクングには、酢酸、NTA、CyDTA、SAA（スルホサリチル酸）が有効であったが、酢酸はトリウムの25倍モル量の添加でpH6まで、NTAとCyDTAは等モルの添加でpH8まで、SSAは5倍モル量でpH8まで沈澱生成を抑制できた。そこで、各マスクング剤を所定量添加し、炭酸濃度40mM、pH5に調整した400ppmのウランとトリウム溶液を調製し、Arg-AMR樹脂を浸漬した。

ウランの吸着については、SSAの添加では回収率の低下がみられたが、他のマスクング剤では90%以上の回収率となった。トリウムについては、酢酸を除き、マスクング剤とのトリウム錯体が30%以上の回収率で樹脂に吸着したため、ウランとの分離は困難と判断した。従って、トリウムのマスクングには、最も効果の大きい酢酸を採用した。

(2) 平衡吸着量のpH依存性

マスクング剤として酢酸とNTAを用い、ウランとトリウムの吸着に及ぼすpHの影響をバッチ法により検討した。Arg-AMR及びLys-AHR樹脂を用いた結果を図10及び図11に示す。

酢酸をマスクング剤に用いると、ウランはpH5付近で酢酸ウラニルから炭酸ウラニル種に化学種変換し、急激に樹脂に吸着活性を示し始めた。一方、トリウムはこのpH域で徐々に吸着量を増すが、酢酸濃度とpHを厳密に規定すれば、両元素の相互分離は可能である。

また、NTAをマスクング剤に用いた場合は、ウランは酢酸条件よりも低いpH2付近から徐々に吸着し始める。これは、低いpH域でNTAがウランと錯アニオンを生成するためと推定される。トリウムも同様の吸着挙動を示したので、両元素の分離pH域を見出すことができなかった。CyDTAとSSAについても、NTAと同様の吸着挙動を示

すので、両元素の分離には酢酸が適当であることを吸着pH域からも確認した。

(3) カラム法によるトリウムの流出に及ぼす酢酸濃度依存性

酢酸濃度を変え、炭酸濃度2mM, pH4.6, トリウム20ppmの溶液を調製し、カラム法によるトリウムの吸着性を検討した。結果を図12に示す。

まず、カラムに樹脂を0.2g充填し、1M塩酸で十分洗浄後、トリウムと同条件の溶液を通液して、流出液が通液pHと同じになるまでコンディショニングを行った。コンディショニングを行わないと、樹脂に酸分が残るため、ウランの通液に際し、通液初期にウランの漏出が認められた。トリウム溶液は、上述の試料液の10倍モル溶液を調製し、希釈した。直接トリウム溶液を調製すると、炭酸濃度調製用の0.2M炭酸水素アンモニウムやpH調整用アンモニア水(1M, 0.1M)の滴加時に局所的にpHが高くなり、トリウム水酸化物種が生成して、樹脂に吸着した。一旦生成したトリウム水酸化物は、pH3以下で溶解するが、pH調整には注意を要した。通液条件より10倍濃度が高いと、酢酸濃度もかなり高く、その緩衝能により局所的pH上昇を避け得た。

この様に調製した20ppmのトリウムを、コンディショニングしたカラムに流速1ml/minで通液して、種々の酢酸濃度でトリウムの流出性を検討した。その結果、トリウムの沈澱生成の抑制には、炭酸と等濃度(2mM)の酢酸で十分であったが、樹脂への吸着を5%以下とするには、6mM以上の酢酸が必要であった。

(4) ウランとトリウムのカラム分離に及ぼすpH依存性

カラム法による両元素の相互分離に及ぼすpHの影響を検討した結果を図13に示す。上述と同様の操作で、炭酸2mM, 酢酸10mM, 所定pHに調整した20ppmのウランとトリウム混合溶液を調製し、コンディショニングしたカラムに通液した。次に、1M塩酸100mlを通液して樹脂に吸着したウランを溶離し、溶離液と流出液中のウランとトリウム回収率を求めた。

ウランの回収率はpH4.4以下では低下するが、これは、炭酸ウラニル種が酢酸ウラ

ニル域はウラニルなどの化学種変換を起すためと考えられる。また、トリウムはpH4.8以上で徐々に加水分解し、酢酸ヒドロキソアニオン種を生成するため、樹脂に吸着した。試料溶液のpHが4.4~4.8の領域では、ウランとトリウムは各々溶離液と流出液中で約95%回収できた。従って、この様に溶液条件を制御すれば、マクロ量のウランとトリウムのカラム分離が可能であった。

(5) ウランとトリウムのカラム相互分離

これまでの検討により、両元素のカラム分離には、酢酸濃度が6mM以上で、pHが4.4から4.8の間に設定すればよいことが分かった。表6にこの条件でウランとトリウムのカラム分離を行った結果を示す。

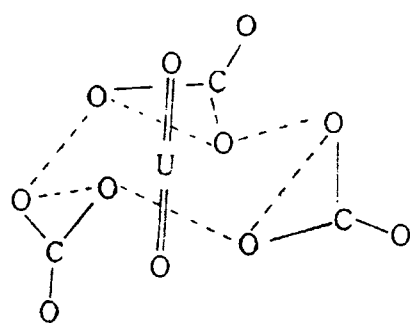
ウランとトリウムの初期量を10~100 μ gの範囲で変え、その混合比を1/100~100倍変化させた。試料溶液は炭酸2mM、酢酸10mM、pH4.4である。各試料溶液から流出液（トリウム）と溶離液（ウラン）では、両元素とほぼ95%の回収率を示し、ミクロ量からマクロ量の良好なカラム分離が達成できた。

3. 10 重金属混合液からウラン回収

上記と同条件で、ウランとトリウムに、マンガンとコバルト、ニッケルと鉛、亜鉛とカドミウム、ニッケルと銅を各々1000 μ gを含む4種の金属混合液を調製し、カラムに通液して流出液と溶離液の金属の定量を行った。結果を表7に示す。

溶離液中のウラン回収率は多少低下したが、銅を除き、他元素からmg量のウランの回収が可能であった。また、No.3試料の亜鉛とカドミウム共存系では、カラムコンディショニングの不整備により、ウランの回収率は低下した。No.4に見られる樹脂への銅の吸着は、銅が溶液中でアニオン種で存在するとは考えにくいいため、イオン会合性吸着ではなく、側鎖官能基或はアミド結合などが関与したキレート化吸着と推定され、アミノ酸樹脂の吸着特異性を表している。

アミノ酸樹脂を用い，更に溶液条件の整備を行えば，ウランのマイクロからマクロ量分離とトリウムからの分離精製や，マンガンなど金属混合系からのウランと銅の回収など，多方面への応用が期待され，今後の活用が望まれる。



Uranyl triscarbonate

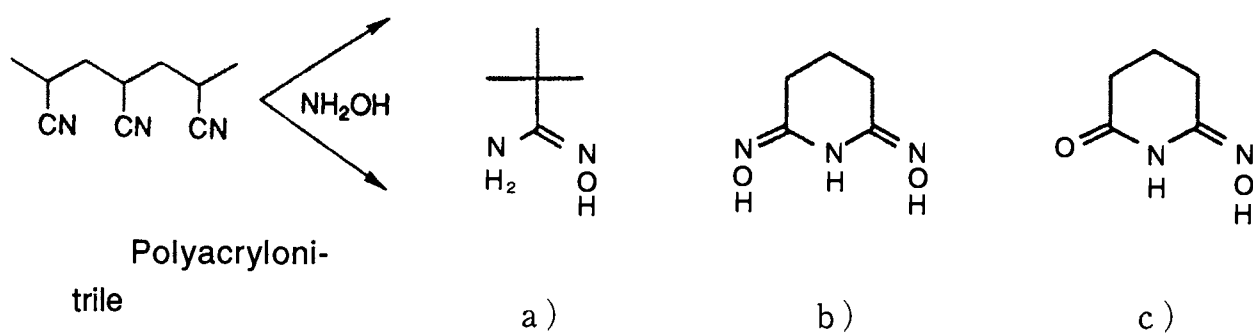


Fig. 1 Polymer ligands for an recovery of Uranium from seawater

- a) Amidoxime
- b) Imidedioxime
- c) Imidemonxime

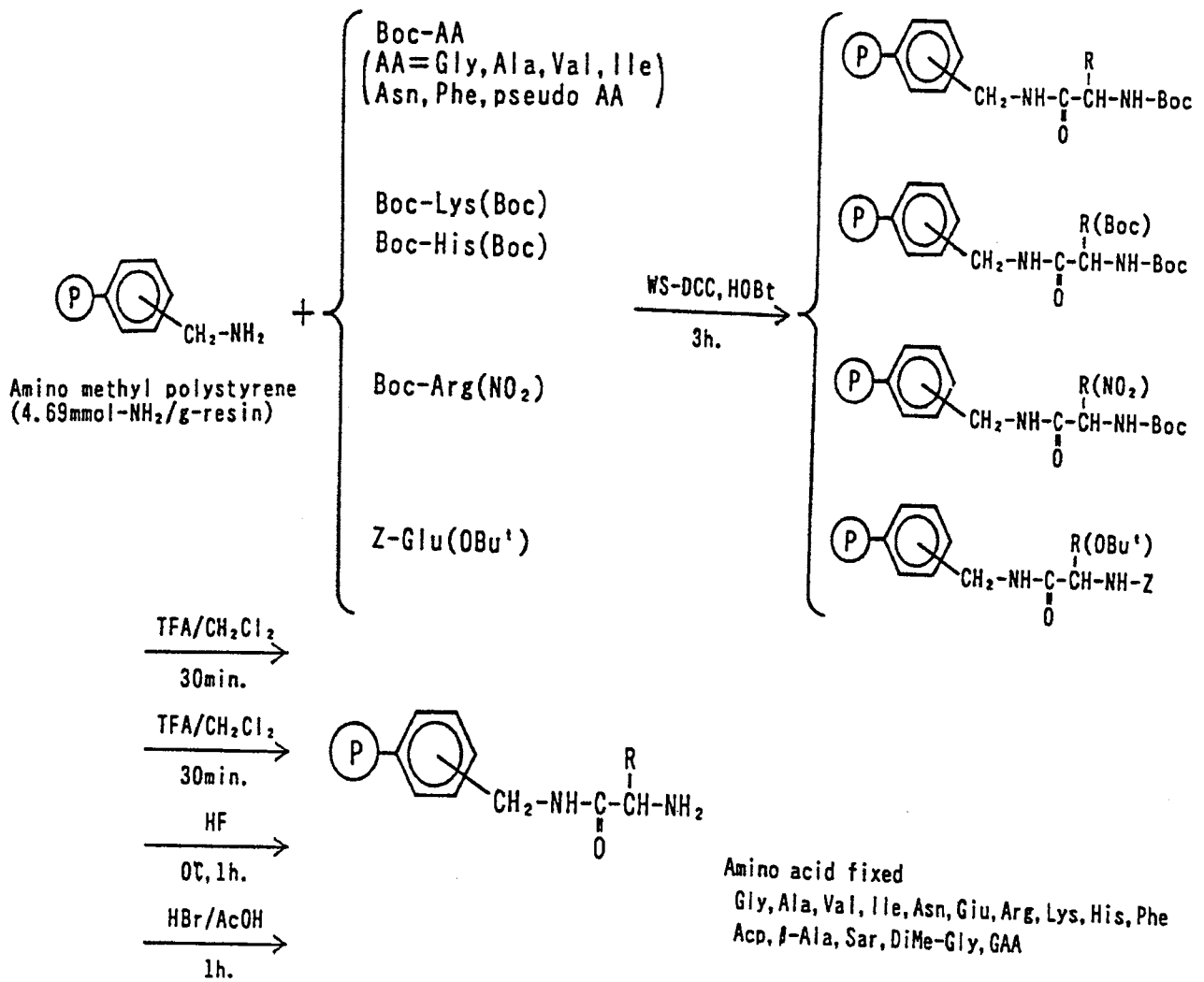


Fig. 2 Synthesis of amino acid-AMR resins

Table. 1 Physical and chemical properties of AA-AMR resins

Resin	Specific weight (g/ml)		Water content (%)	AA content (mmol/g)	AA introduced (%)	Acid decomposition time (h)
	dry	wet				
Gly-AMR	0.60	0.47	5.00	3.69	100.0	6
Ala-AMR	0.62	0.18	5.00	3.21	91.4	48
Val-AMR	0.57	0.23	3.35	2.84	88.9	72
Ile-AMR	0.50	0.25	3.25	2.49	81.4	48
Asn-AMR	0.57	0.41	9.75	2.68	86.2	48
Glu-AMR	0.59	0.49	8.15	2.40	82.4	12
Arg-AMR	0.61	0.17	13.30	2.04	76.5	24
Lys-AMR	0.67	0.18	5.52	2.32	79.5	—
His-AMR	0.69	0.19	3.35	2.10	73.8	—
Phe-AMR	0.63	0.37	2.65	2.63	94.9	6
ϵ -Acp-AMR	0.63	0.19	2.75	2.22	72.2	12
β -Ala-AMR	0.62	0.23	3.54	3.07	87.6	12
Sar-AMR	0.57	0.40	3.89	3.12	89.0	12
DiMe-Gly-AMR	0.55	0.30	3.22	—	—	—
GAA-AMR	0.69	0.24	3.10	—	—	—

degree of cross linking: 2%, particle size: 200-400mesh,
amino-methylation: 4.69mmol/g-resin

Table. 2 Equilibrium adsorption amount of uranium*

Resin	Acetate ^{a)} (pH5)	Carbonate ^{b)} (pH5)	Artificial ^{b)} seawater (pH8)
Gly-AMR	27.5	620.5(153.3)	105.2
Ala-AMR	25.2	676.6	144.4
Val-AMR	25.8	598.8	85.6
Ile-AMR	23.2	469.9	115.8
Asn-AMR	24.4	501.5(55.1)	43.7
Glu-AMR	21.6	507.0	78.9
Arg-AMR	26.7	863.2(584.2)	100.0
Lys-AMR	17.2	646.0	162.9
His-AMR	18.4	631.4	90.7
Phe-AMR	32.2	245.2	107.5
ϵ -Acp-AMR	20.0	827.4	108.3
β -Ala-AMR	41.9	591.8	91.9
Sar-AMR	54.8	481.3	53.9
DiMe-Gly-AMR	40.1	397.2	67.7
GAA-AMR	57.6	400.7	91.9
AMR	—	333.8	72.4

* mg/g-resin, (): not treated with 1M HCl,
 uranium added: a)20mg/25ml, b)50mg/40ml,
 resin: 50mg, temp.: 25°C, soaking time: 48h

Table. 3 Effect of coexisting species on adsorption rate of uranium

Coexisting species	Recovery (%)	
	Lys-AMR	β -Ala-AMR
None	100.0	100.0
Artificial seawater	75.0	49.5
NaCl	95.6	83.8
Na ₂ SO ₄	80.1	93.3
MgCl ₂		
CaCl ₂	82.7	91.7
SrCl ₂		
KCl		
NaHCO ₃		
KBr	92.2	97.7
H ₃ BO ₃		
NaF		

resin: 50mg, uranium added: 500 μ g/25ml,
 coexisting ions: seawater level, pH 8, temp.: 26°C,
 shaking time: 2h

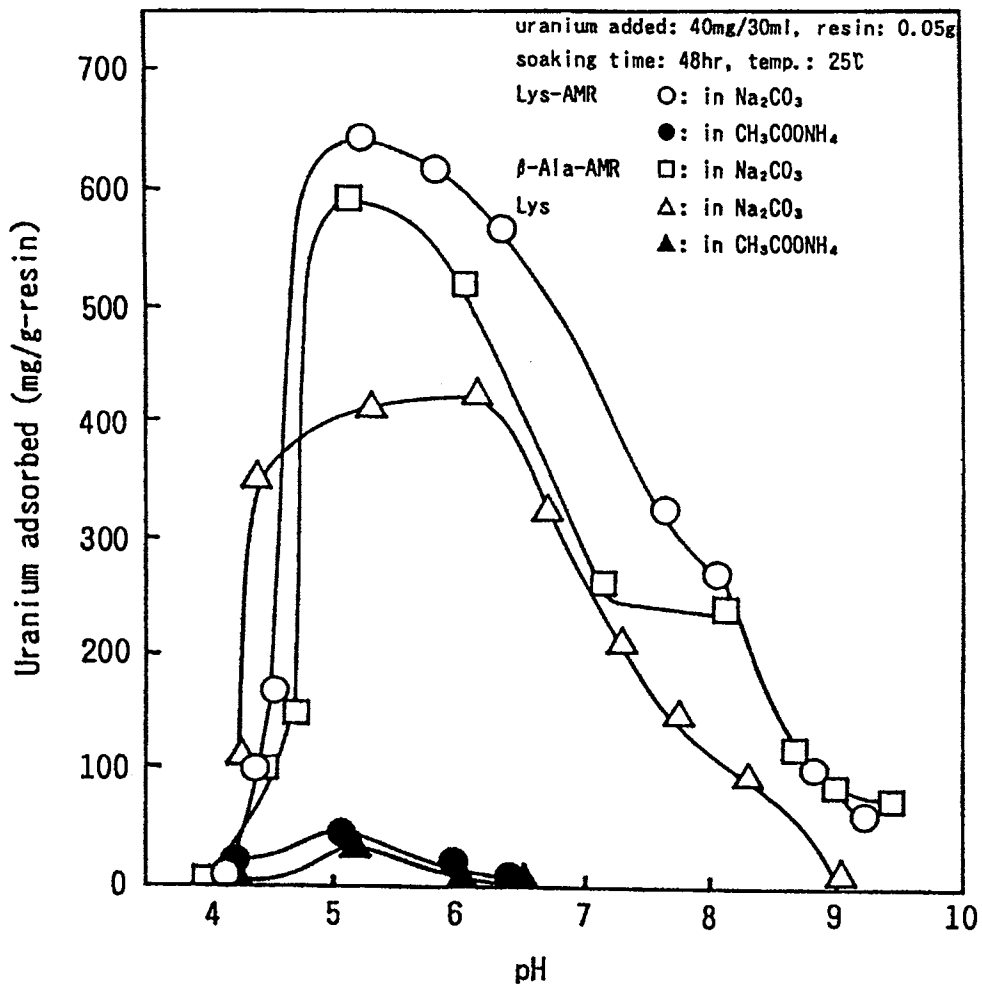


Fig. 3 Effect pH on uranium adsorption

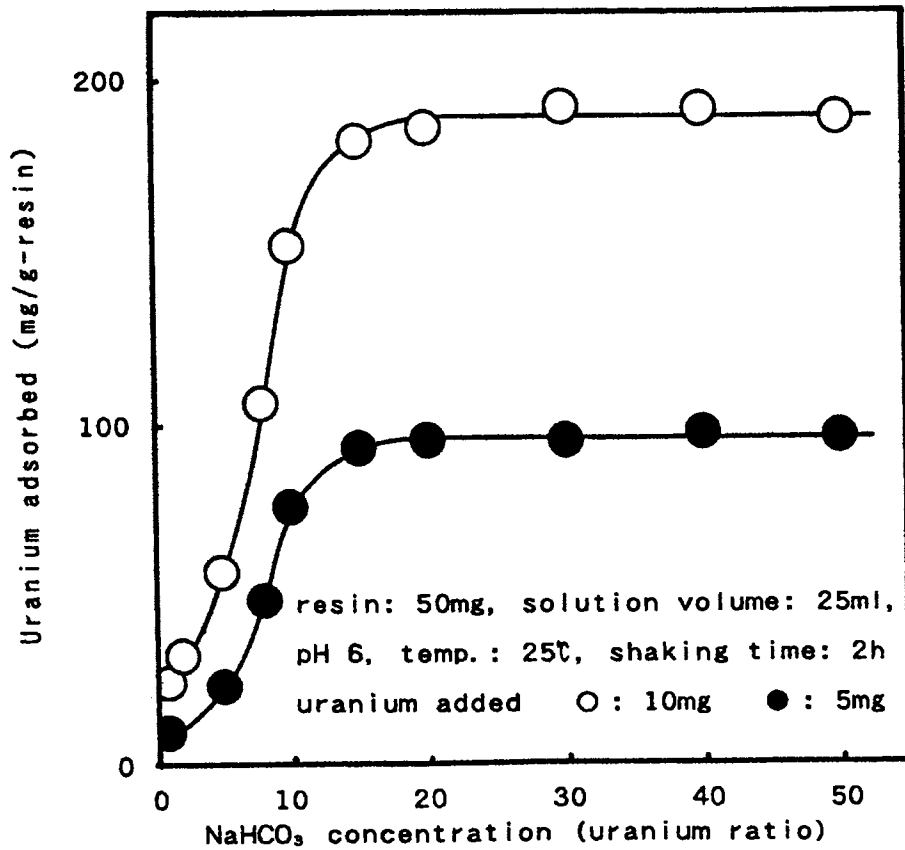


Fig. 4 Effect of NaHCO concentration on uranium adsorption

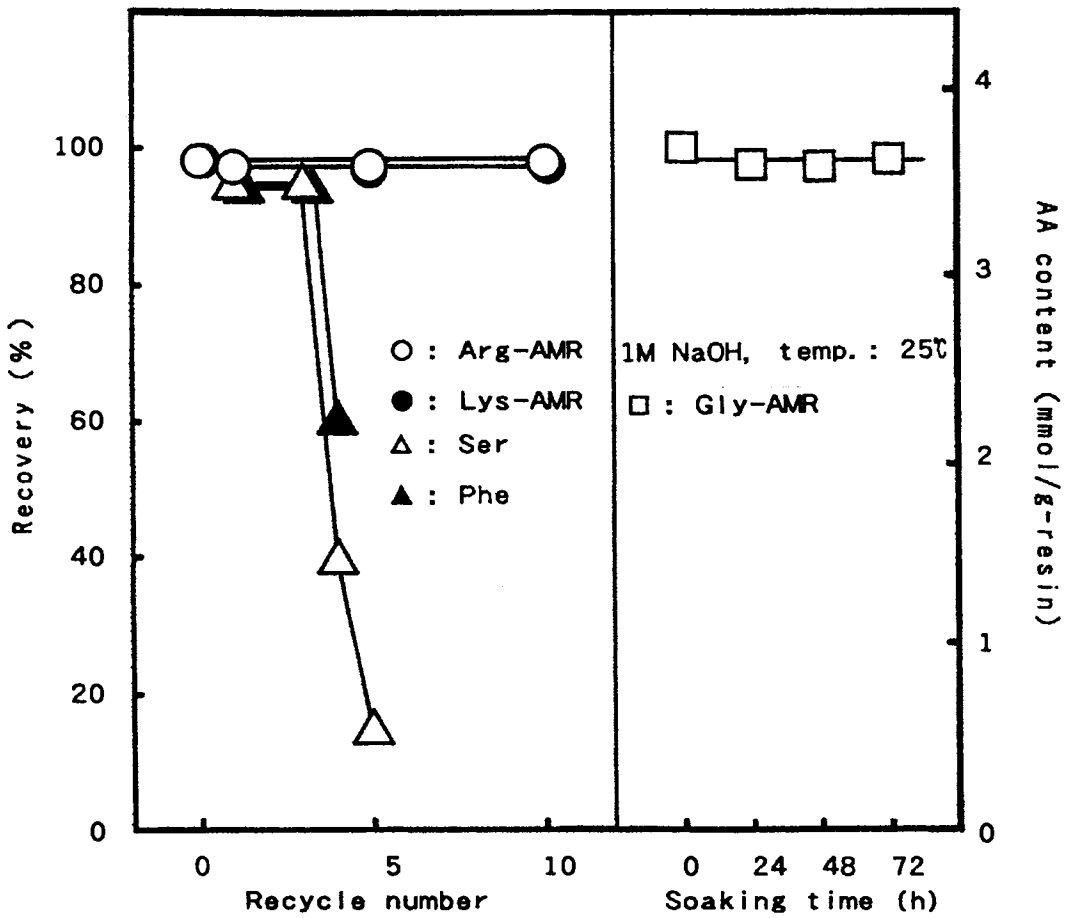


Fig. 5 Recycle using and alkali vesisting test

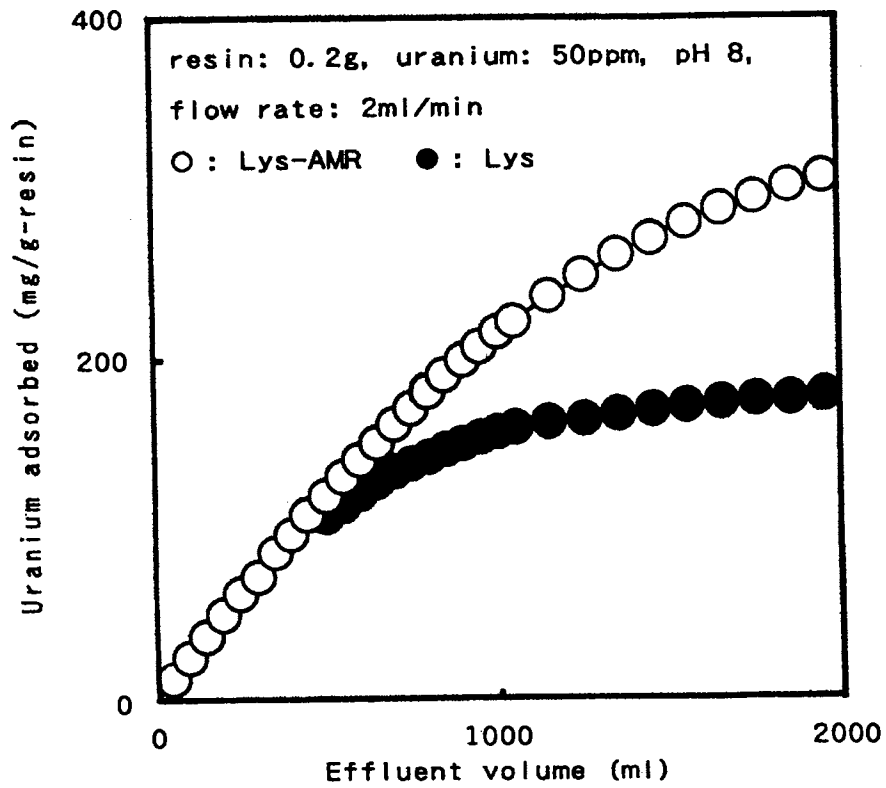


Fig. 6 Recovery of uranium by column method

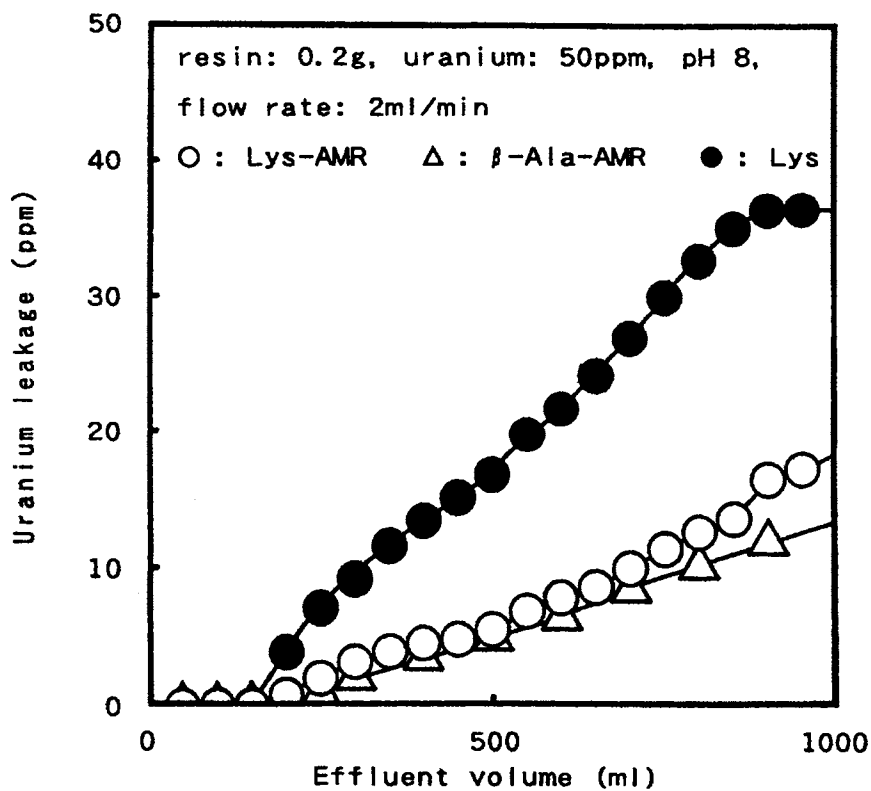


Fig. 7 Break-through curves of uranium from carbonate solution by column method

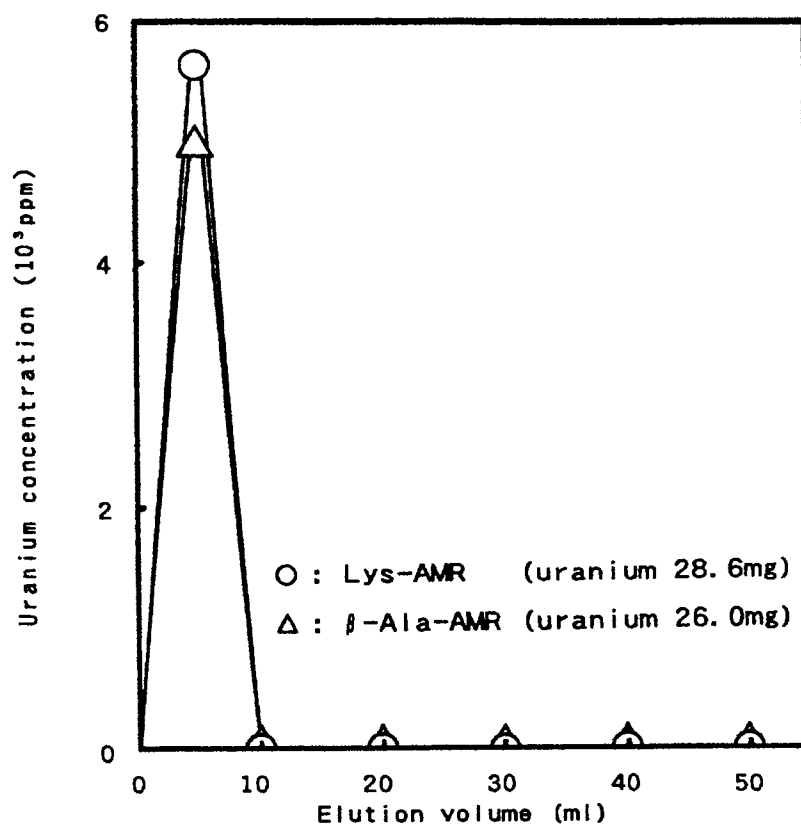


Fig. 8 Elution curve of uranium with 1M HCl

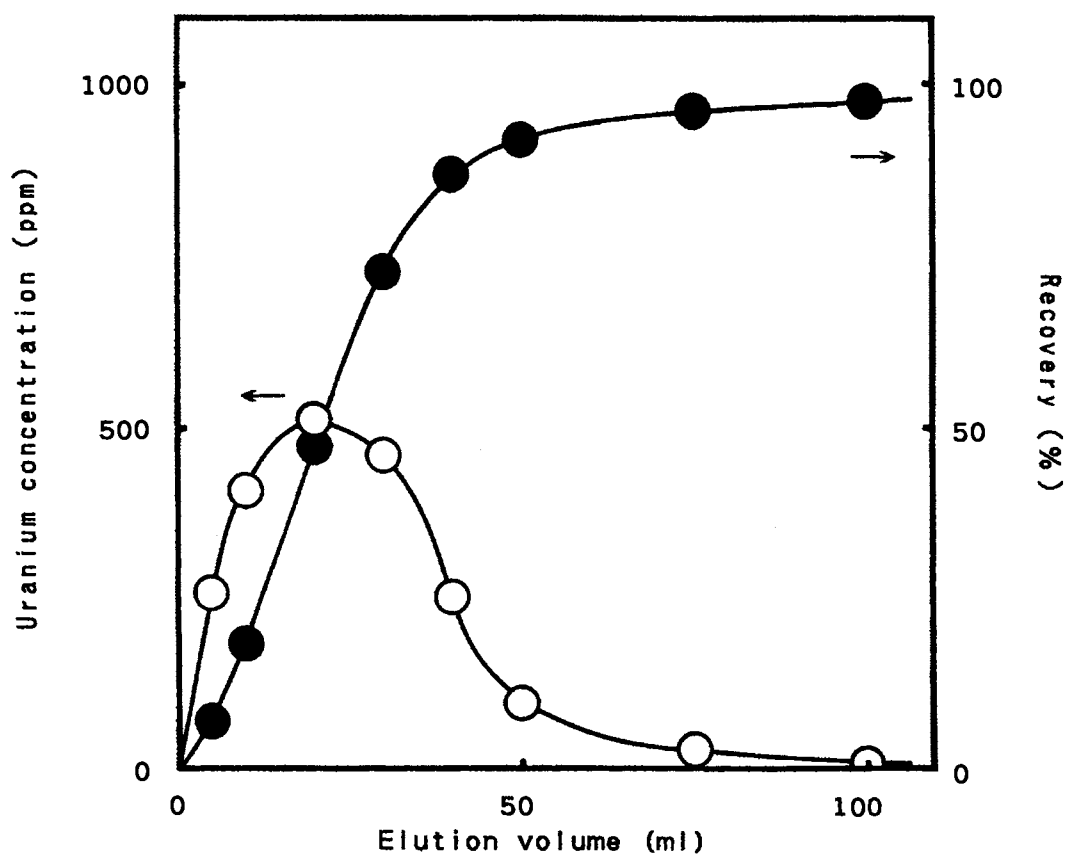


Fig. 9 Elution curves of uranium with 0.01M HCl Lys-AMR : 0.2 g, uranium adsorbed : 89.8 mg elution rate : 1 ml/min

Table.4 Effect of several solution on uranium adsorption

Solution nature	Recovery (%)	
	Lys-AMR	β -Ala-AMR
CO ₃ ²⁻	99.5	95.3
Cl ⁻	30.1	21.3
Br ⁻	26.4	19.9
NO ₃ ⁻	22.8	19.4
SO ₄ ²⁻	51.2	61.0
CH ₃ COO ⁻	29.6	20.2

resin: 50mg, uranium added: 5mg/25ml,
 Na salt solutions: 0.05M, pH 5, temp.: 30°C,
 shaking time: 2h

Table.5 Effect of masking agents on uranium and thorium adsorption with Arg-AMR resin by batch method

Th masking agent	U adsorbed (mg-U/g-resin) (%)		Th adsorbed (mg-Th/g-resin) (%)	
Acetate	177.9	92.1	5.7	3.1
NTA	180.7	93.6	153.8	76.6
CyDTA	205.4	96.2	71.0	35.6
SSA	161.2	75.5	61.1	30.7

resin: 50mg, metal added: 10mg/25ml, HCO_3^- : 40mM, pH 5,
temp.: 25°C, soaking time: 24h,
masking agent: Acetate(40mM), NTA, CyDTA(equivalent mol to Th),
SSA(5-fold mol to Th)

NTA=nitrilotriacetic acid

CyDTA=cyclohexanediaminetetraacetic acid

SSA=sulfosalicylic acid

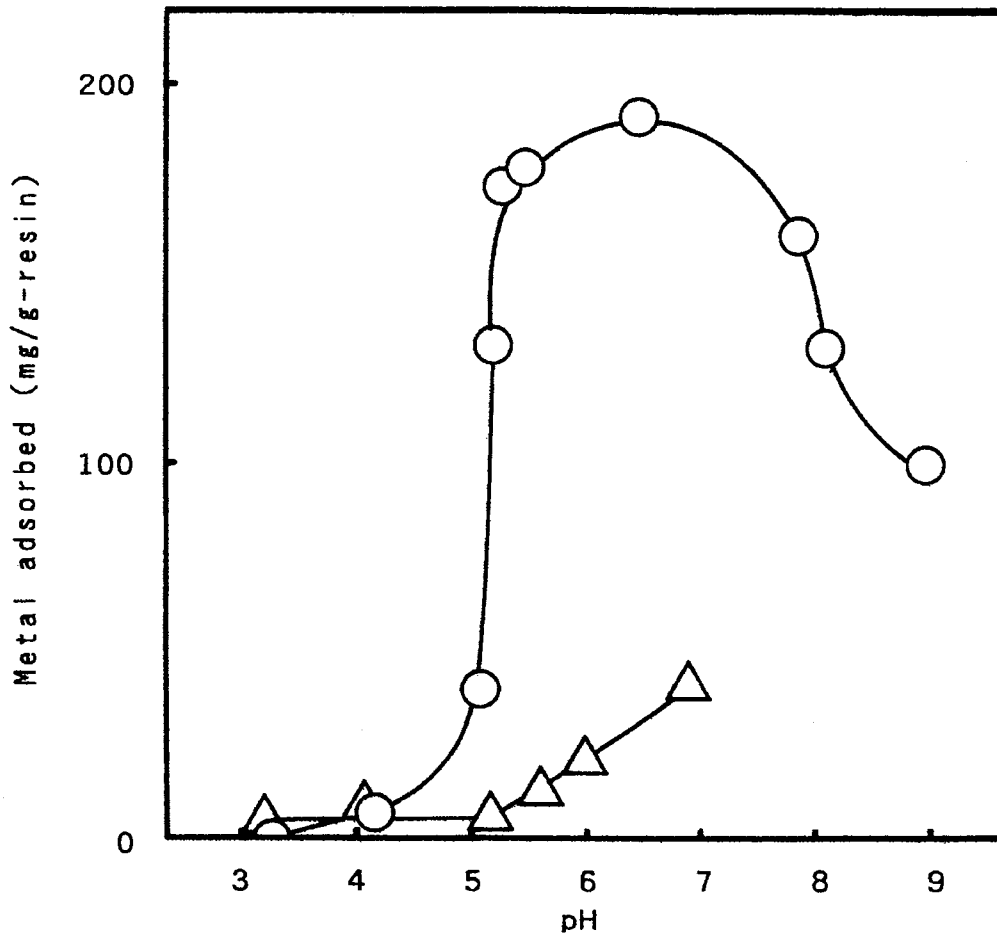


Fig.10 Effect of pH on uranium and thorium adsorption with Arg-AMR resin by batch method

metal added: 10mg/25ml, resin: 50mg,
 HCO_3^- : 40mM, CH_3COO^- : 40mM, temp.: 30°C,
 soaking time: 24h
 O : uranium Δ : thorium

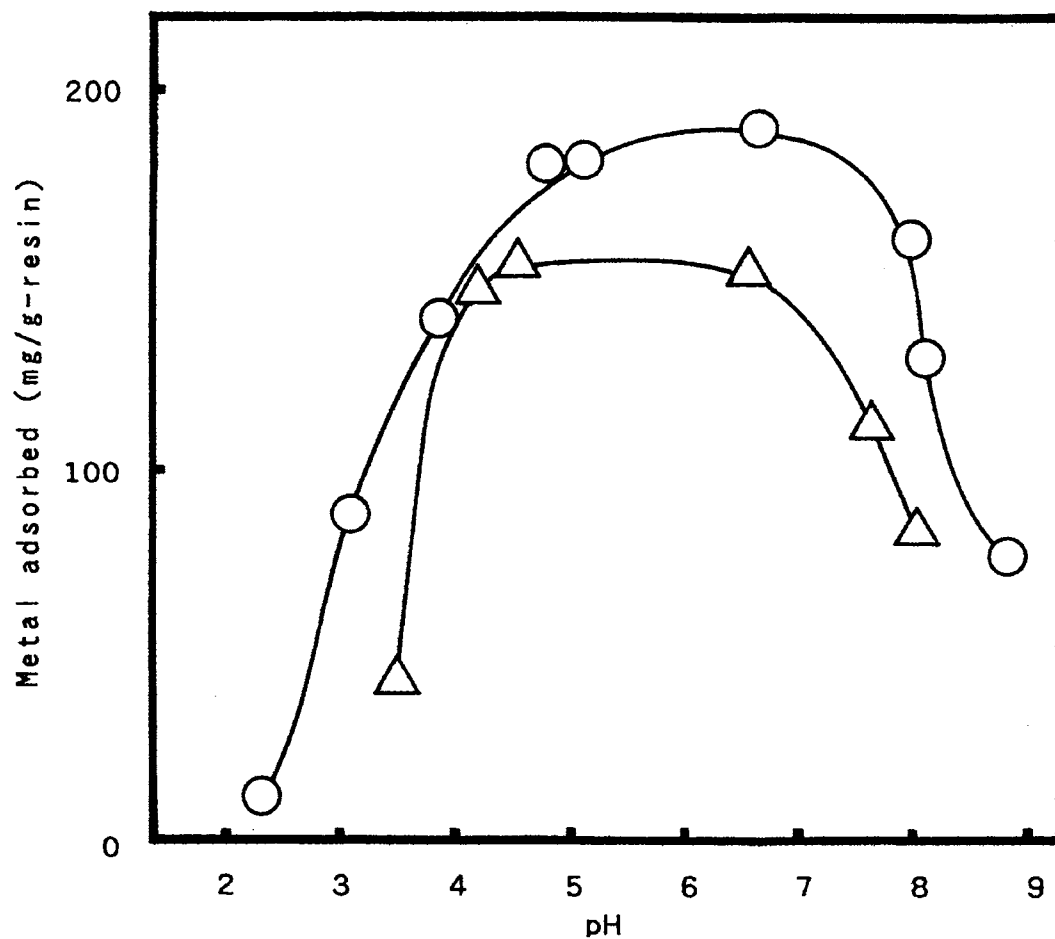


Fig.11 Effect of pH on uranium and thorium adsorption with Lys-AMR resin by batch method

metal added: 10mg/25ml, resin: 50mg,

HCO_3^- : 40mM, NTA: 4mM, temp.: 25 $^{\circ}$ C,

soaking time: 24h

○ : uranium △ : thorium

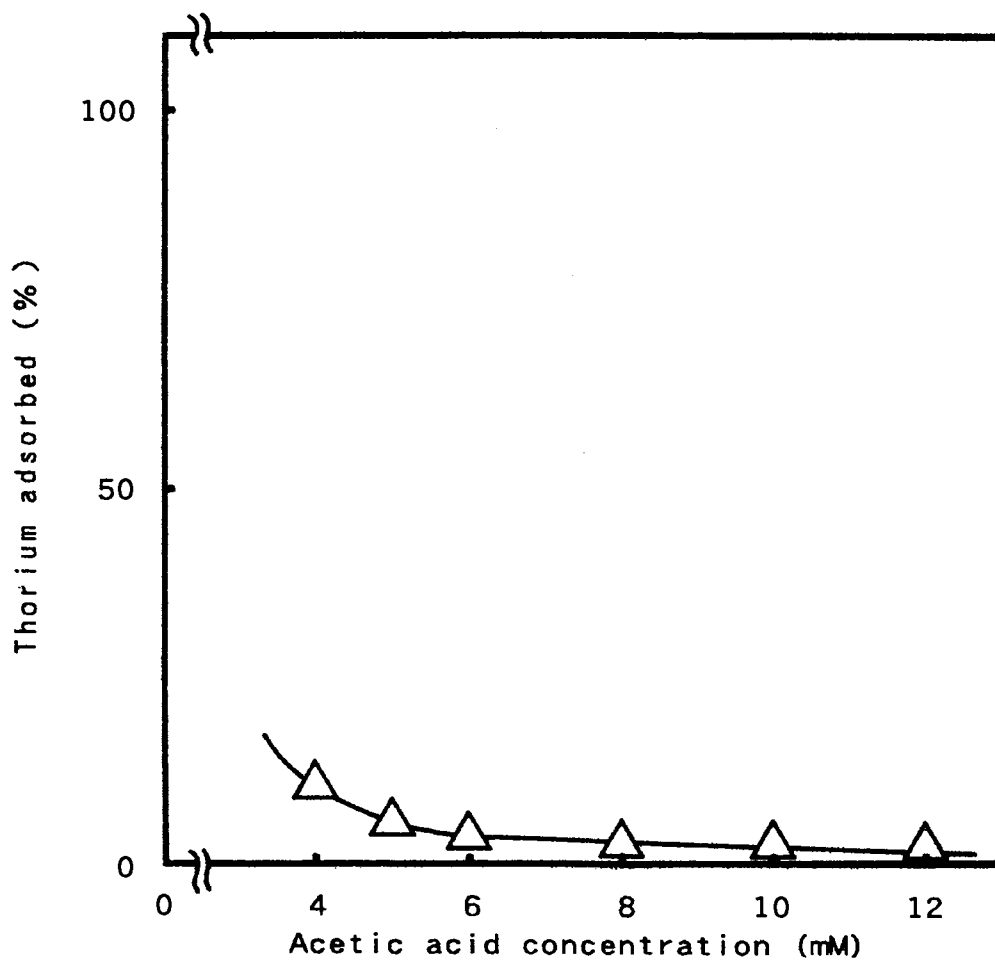


Fig.12 Effect of acetic acid concentration on thorium adsorption with Arg-AMR resin by column method

resin: 0.2g, thorium: 1000 μ g, HCO_3^- : 2mM,
 CH_3COO^- : 10mM, effluent volume: 50ml,
 eluent: 1M HCl 100ml, flow rate: 1ml/min
 O : uranium Δ : thorium

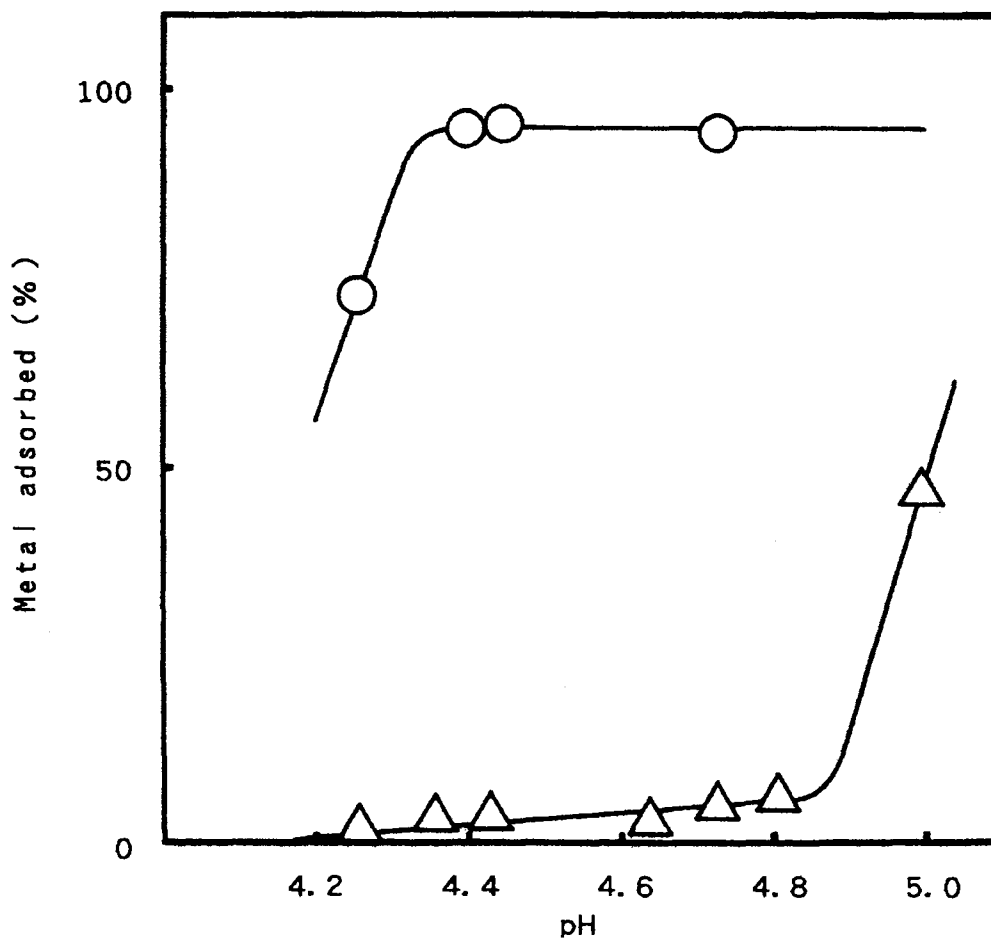


Fig. 13 Effect of pH on uranium and thorium separation with Arg-AMR resin by column method

resin: 0.2g, U: 1000 μ g, Th: 1000 μ g, HCO₃⁻: 2mM
 CH₃COO⁻: 10mM, effluent volume: 50ml,
 eluent: 1M HCl 100ml, flow rate: 1ml/min
 O : uranium Δ : thorium

Table.6 Separation of uranium and thorium with Arg-AMR resin by column method

U			Th		
Initial amount (μg)	Found (μg)	Recovery (%)	Initial amount (μg)	Found (μg)	Recovery (%)
1000	955.0	95.5	10	9.4	94.0
1000	946.0	94.6	100	91.4	91.4
1000	941.0	94.1	1000	947.0	94.7
100	98.3	98.3	1000	967.0	96.7
10	—	—	1000	964.0	96.4

resin: 0.2g, HCO_3^- : 2mM, CH_3COO^- : 10mM, pH 4.40,
 effluent vol.: 50ml, eluent: 1M HCl 100ml, flow rate: 1ml/min

Table.7 Separation of uranium from the heavy metal mixed solution with Arg-AMR resin by column method

No.	Element	Initial			No.	Element	Initial		
		amount (μg)	Effluent (μg)	Eluent (μg)			amount (μg)	Effluent (μg)	Eluent (μg)
1	U	1000	325	672	3	U	1000	951	49
	Th	1000	918	82		Th	1000	1000	0
	Mn	1000	999	1		Zn	1000	1000	0
	Co	1000	1000	0		Cd	1000	1000	0
2	U	1000	654	346	4	U	1000	252	748
	Th	1000	930	70		Th	1000	979	21
	Ni	1000	981	19		Ni	1000	979	21
	Pb	1000	999	1		Cu	1000	505	459

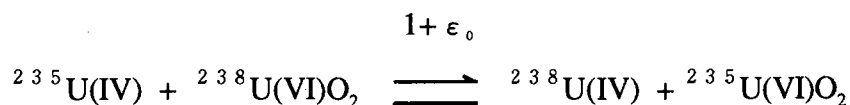
resin: 0.2g, HCO_3^- : 2mM, CH_3COO^- : 10mM, pH 4.40, effluent vol.: 50ml,
 eluent: 1M HNO_3 100ml, flow rate: 1ml/min

第2章 高性能アミノ酸樹脂を用いるウラン同位体の分離挙動

1. 緒言

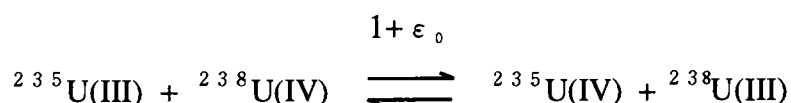
天然ウランは3種の同位体 ^{238}U (99.28%) , ^{235}U (0.71%) および ^{234}U (0.006%) の混合物である。現在では、16の天然と人工のウラン同位体が知られている (^{226}U から ^{240}U までと ^{242}U)。この中、 ^{235}U は熱中性子と核反応断面積が大きく、核分裂による質量欠損分のエネルギーを取り出すことができるので、現在使用されている原子炉の大部分を占める熱中性子炉 (軽水炉, 重水炉等) の燃料となる。⁹⁾

燃料ウランの濃縮法として、ガス拡散法、遠心分離法、レーザー法の他に化学交換法がある。化学交換法は、溶液内に共存する種々のウランイオン種或いはウラン化合物間の平衡的交換反応に基づくウラン濃縮法である。化学交換法による ^{235}U の分離濃縮の研究は、1940年代にアメリカで開始され、Woodardの平衡定数の測 (1948年) とTwitchellの分離研究 (1949年) が先駆的な研究である。Woodardは酸性溶液中におけるウラニルとウラナスとの間の同位体平衡定数を次式に基づき測定し、分離係数 $\epsilon_0=0.0012$ を得ている。²¹⁾



この分離係数は、その後Hutchison, Brown, Florence, 旭化成でも測定され、0.0012~0.0014と同様の結果を与えている。⁸⁾

フランス原子力庁では、 $\text{U}(\text{III})-\text{U}(\text{IV})$ の同位体交換反応を利用し、 $\epsilon_0=0.002\sim 0.003$ と前者より2~3倍の値を得ている。すなわち、詳細は不明であるが、



と、ここでも ^{235}U の生成は酸化物種に多少平衡が片寄っている。

一方、同一酸化状態の間でも同位体平衡反応を次式に従い組むことができる。²²⁾



すなわち、配位数の異なる錯体間での同位体平衡を利用した分離法で、錯体法と呼ばれる。配位子Lの種類にもよるが $\epsilon_0 = 0.00005$ 程度であり、酸化還元法はこの20倍以上の値である。

旭化成は、化学交換法に関する基礎的データを集積し、ACEP法を確立するに至った。²³⁾ ACEP法では、 U(IV)^{4+} と $\text{U(VI)}\text{O}_2^{2+}$ の間の同位体交換平衡を利用しているが($\epsilon_0 = 0.0013$)、その原理を図1に示す。平衡反応を多段に行わせる化学工学的手段として液液抽出法や固液吸着法があるが、ACEP法では両イオンの相互変換を酸化還元により連続的に行う酸化還元クロマトグラフィー法を開発したのがそのポイントである。しかし、ウラン濃縮に長時間(1ヶ月以上)を要し、実用プラントの稼働から撤退している状況にある。

化学交換法によるウラン濃縮は、平和利用に徹する他の濃縮法にみられぬ特徴を持っているが、できるだけ大きな ϵ_0 を持つ平衡系の発見と、効率のよい多段分離システムの開発がもっとも重要であると考えられる。

筆者はこれまで、エステル結合型のアミノ酸樹脂を開発し、樹脂接触による天然ウランの同位体分離挙動を追跡し、水溶液中の酸化還元による同位体平衡を大幅に上まわる分離係数を得た。アミノ酸の種類、pH、ウラン化学種、液温などにより違いが見られ、高温条件の炭酸種に同位体の分離が加速される傾向を認めた。

本研究では、これら樹脂との接触条件を整備し、ウラン同位体の濃縮に係わる基盤樹脂と濃縮方法を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

2. 1 試薬

強塩基性アニオン交換樹脂Dowex1-X8 (100 - 200mesh, Cl - form, 放射能測定処理利用), 金属標準溶液 (Li, Ni, Co, Cu, Ba, Pb, 各1000ppm, 関東化学社製), 0.45 μ mメンブランフィルター. この他の使用試薬は第1章に準じ, 省略する.

2. 2 装置

放射能測定装置: α 線スペクトロメーターP-2504, アナログデジタル変換器E-552, マルチプレクサーE-555, プロセスメモリーE-562A, ディスプレイコントローラーE-563A, プリンターPRT-5A (以上NAJG社製), 真空ポンプULVAC PD-100 (Yamato社製), ICP質量分析計SPQ-8000 (セイコー電子工業社製), ダブルビーム分光光度計U-200 (日立社製), 定温灰化装置 (柳本LTA-154, 石川県衛生公害研究所), 恒温振盪器 (SIBATA SI-600), 循環式恒温乾燥器 (SANYO社製CONVECTION OVEN), 真空ポンプ (Yamato社製GVD-100A).

2. 3 放射能測定の前処理

天然ウラン試料 (3 ~ 5 μ g) をビーカーに採り, ^{232}U トレーサー (45.983 \pm 0.375mBq/ml) 1mlをスパイクして蒸発乾固した. これに濃硝酸, 過塩素酸を加え蒸発乾固し, この操作を繰り返し試料中の有機物を完全に分解した. 次に, 8M塩酸でコンディショニングしたアニオン交換樹脂カラム (直径10mm, 高さ35mm) にウラン溶液 (8M塩酸) を通液してウランを吸着し, トリウム等他の元素を分離除去した. 更に, 0.5M塩酸でウランを脱着し, 蒸発乾固後, 濃硝酸と過塩素酸を加え蒸発乾固し, (1 + 9) 硫酸を加え加熱溶解した. 放冷後, 濃アンモニア水を滴下し,

(1 + 9) 硫酸でpH 2に調整した。この溶液を陰極ステンレス板（直径2.5cm）に25V, 0.5A, 3時間掛けウランを水酸化物種として電着した。^{24) 25)}

電着板を α 線測定し、 ^{232}U を標準物質として ^{234}U と ^{238}U の分析を行った。

2. 4 ICP-MS測定条件の最適化

ICP-MS測定条件は、ICPトーチのArガス流量、イオンのサンプリング位置、ICPの電力について、 ^{235}U と ^{238}U のイオンカウント数が最大となるように調整した。

2. 5 ウラン同位体分離挙動の測定

天然ウラン溶液をpH5（酢酸アンモニウム）とpH8（炭酸ナトリウム）に調整し、遠沈管（30ml用）に分取後、アミノ酸樹脂を添加して、恒温振盪器（25℃, 50℃）を用い120rpmで3時間振盪した。高温条件（90℃）の場合は、pH調整した天然ウラン溶液をテフロン容器（10ml用）に分取し、樹脂を添加して恒温槽中で3時間浸漬した。浸漬樹脂を濾別後、1M塩酸でウランを溶離し、濾液と溶離液の α 線測定を行い、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比を求めた。また、同様の操作により浸漬樹脂を濾別後、1M硝酸を用いてウランを溶離し、濾液及び溶離液中の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比をICP-MSにより測定した。

2. 6 海水条件のウラン同位体分離挙動

炭酸濃度を0.04M, pH6に調整した実海水に天然ウランをスパイクして、ウラン濃度1ppmの溶液を調製した。この溶液をテフロン容器に分取し、アミノ酸樹脂を添加して90℃, 3時間浸漬後、前期と同様の操作により、溶離液中の $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比を測定した。また、海水浸漬樹脂を濾別し、1M硝酸で溶離して溶離液のICP-MSスペクトルを50~240 amuの間で測定した。

3. 結果と考察

3. 1 ウラン同位体の測定

本研究で開発したアミノ酸樹脂を用い、樹脂接触による天然ウランの同位体分離挙動を検討した。ウラン核種の測定は ^{234}U は α 線スペクトル、 ^{235}U はICP-MS法に依ったが、図2に放射能測定のための前処理操作のフローチャートを示す。

α 線測定による ^{234}U と ^{238}U の定量には、トレーサーとして加えた ^{232}U を標準物質とするため、混入する不純物で特にトリウムとの分離が重要であった。従って、ウランの精製には強塩基性アニオン交換樹脂を使用し、精製後のウランをステンレス板に電着して α 線測定を行った。しかし、ステンレス板への電着量が増すと、ウラン自身による自己吸収を受けるため、測定試料のウラン量は3～5 μg 程度とした。図3に、測定した天然ウラン核種のカウントピークを示す。

ウランは ^{232}U (5.320MeV)、 ^{234}U (4.775MeV)及び ^{238}U (4.197MeV)にそれぞれカウントピークを示したが、各核種のカウント数が一万カウント以上になるよう、一週間以上渡り放射能測定を行った。

^{235}U は放射線強度が弱く、 α 線測定による定量は困難であった。そこで、ICP-MSスペクトルに依ったが、測定は ^{235}U 及び ^{238}U の最適条件で行った。ICPトーチのArガス流量は、ウランのピークが最大になるよう調整し、チェンバーガス(C-GAS)は今回の測定では流さなかった。また、サンプリング位置は、感度が良く最も短い12mmを採用した。ウランの定量は相対標準偏差を1%以下にするため、積算回数50回、遅延時間100ms、繰り返し回数5回で測定した。

3. 2 バッチ実験による ^{234}U と ^{238}U の分離挙動

バッチ法により ^{234}U と ^{238}U の分離挙動を追跡したが、図4, 5, 6にはArg-AMRとGlu-AMR樹脂及びHis-AMR樹脂について検討した結果を示す。また、表1には放射能比と分離係数をエステル結合型アミノ酸樹脂を含め、各樹脂についてまとめた。

酢酸アンモニウムと炭酸ナトリウムで各々pH5とpH8に調整した天然ウラン溶液を25°, 50°及び90°Cに温度調整し、樹脂を3時間浸漬して濾別後、濾液と樹脂からのウラン溶離液についてそれぞれ α 線測定を行った。また、これら放射能測定データを基に、各条件での樹脂接触過程における分離係数を算出した。

ここで、天然ウランを樹脂接触させた後、樹脂からのウラン溶離液と濾液中の ^{234}U の存在比をそれぞれ R_1 及び R_2 とすると、分離係数 α は次式により求まる。

$$\alpha = \frac{R_1}{R_2} = \frac{\frac{T_{1/2(234)}}{T_{1/2(238)}} \cdot \left[\frac{\text{Count}_{(234)}}{\text{Count}_{(238)}} \right]_1}{\frac{T_{1/2(234)}}{T_{1/2(238)}} \cdot \left[\frac{\text{Count}_{(234)}}{\text{Count}_{(238)}} \right]_2} = \frac{\left[\frac{\text{Count}_{(234)}}{\text{Count}_{(238)}} \right]_1}{\left[\frac{\text{Count}_{(234)}}{\text{Count}_{(238)}} \right]_2}$$

但し、 $T_{1/2}$ [s]は核種固有の半減期、Countは α 線測定により求めた各核種のカウン
ト数で、内標準に ^{232}U トレーサーを用い測定した。²⁶⁾ 従って、各溶液の ^{234}U と
 ^{238}U のカウント比の比が分離係数となり、樹脂接触による ^{234}U の分離係数は上式
を用い計算した。

Arg-AMR樹脂では、25°C及び50°C条件で ^{234}U の分離係数は1より小さく、90°C条
件で ^{234}U が濾液より溶離液中で増加し、高温条件で樹脂に捕捉され易いことを示す。
また、pH5の酢酸溶液中よりも、pH8の炭酸溶液中の方が、温度に依存せず放射能比
が相対的に低下している。これは、炭酸溶液条件で吸着した ^{234}U は溶離されにくく、
樹脂内に強く捕捉されていることを示唆している。

Glu-AMR樹脂では、pH5、50℃条件を除き、溶離液中の ^{234}U が増し、分離係数も1より大きい。この様なウラン同位体の分離吸着効果は他の樹脂についても見られたが、担持するアミノ酸の種類により違いが認められた。

^{234}U の同位体分離挙動を表1にまとめた。Lys-AMR及びGlu-AMR樹脂では各溶液条件で分離係数が1より大きく、 ^{234}U を吸着し易い傾向を示すのに対し、His-AMR樹脂では逆の傾向がみられた。これは、担持したアミノ酸が樹脂基体とペプチド結合を形成すると同時に、Lysでは突出した ϵ -アミノ基、Gluでは γ -カルボキシル基がウラニル種とイオン会合し、その後錯形成してウラニルを樹脂内にとり込むためと考えられる。一方、Hisでは β -位にあるイミダゾール環のpKa値は前者より多少低く、ウラニル種と相互作用はあるが、錯形成にまで至らないためと思われる。従って、担持したアミノ酸官能基とウラニル種のイオン会合と錯形成力並びにfreedom性が、ウラン同位体の分離を支配する主要因子になると考えられる。このため、溶液条件と温度はこれら条件の加速因子ともなると推定される。

これら分離係数をエステル結合型アミノ酸樹脂でみると、Lys樹脂では1よりかなり大きく、His樹脂では逆の極端な傾向がみられた。溶液内の酸化還元によるウラン同位体の分離係数 ($\epsilon_0=0.0012$) と比較すると、Lys樹脂 (pH8, 25℃) では360倍、His樹脂 (pH8.50℃) では124倍となった。また、錯体間の同位体平衡を利用した分離係数 ($\epsilon=0.00005$) と比較すると、それぞれ8642倍、2984倍となり、この様な単純なバッチ浸漬で極めて大きな分離係数を示した。ここでもアミノ酸の特徴が明確に現れており、アミド結合型よりもエステル結合型に大きな分離傾向を認めた。ウラン濃縮には、樹脂上濃縮でも、濾液中に同位体が濃縮されてもいずれでもよく、ここでは極端な例を示した。

これらの同位体分離傾向は、偶発的に見出したものであるが、エステル結合型樹脂はBoc-アミノ酸のCs塩をクロロメチル化ポリスチレン樹脂に作用させて合成したものであり、Csが樹脂内に残存し、ウラニル種に何らかの作用を及ぼしている可能

性がある。また、ウラニル種が担持したアミノ酸を酸化し、エステル結合を開裂しつつ、樹脂内で酸化還元を繰り返し、同位体の分離を加速させた可能性もある。アミド結合型樹脂は精製純化をほぼ完全に行ったものであるが、樹脂内の不純物は少なく、アミド結合が強固であるため、樹脂内のウラニルによる酸化還元作用も低下したと思われる。

いずれにせよ、極めて大きな同位体分離現象を見出したので、今後更に多数のアミノ酸樹脂について検討し、酸化還元作用を増す方法を見出すことが必要である。

3. 3 ^{235}U と ^{238}U の分離挙動

バッチ法による ^{235}U と ^{238}U の同位体分離挙動を検討した。分離挙動の大きな90℃、pH5とpH8の条件で追跡したが、結果を図7から図14までに、また、そのまとめを表2に行った。

8種のアミド結合型アミノ酸樹脂について検討したが、Lys-AMR樹脂ではpH5のウラニル種の方が、溶離液中の ^{235}U が増加している。また、Arg-AMR樹脂では、pH5で濾液より溶離液の方が ^{235}U が増加し、pH8の炭酸種ではこの逆となった。

他の樹脂を用いてもほぼ同様の結果を得たが、Phe-AMR、DiMe-AMR、GAA-AMR樹脂では溶離液中の方が濾液中より ^{235}U 含量が高くなった。また、Gly-AMR樹脂では濾液中の ^{235}U と ^{238}U 同位体比が同じとなり、分離係数の算出は不能となった。

表2に同位体比をまとめたが、Arg-AMR樹脂のpH5、90℃条件で得られた分離係数(1.0428±0.0384)を除き全て測定誤差の範囲内であり、有意な評価は行えなかった。しかし、Arg-AMR樹脂を用いて得られた結果は、溶液中のウラン4価と6価の酸化還元による分離係数の35.7倍、3価と4価系の21.4倍となり、ここでもかなり大きな分離係数が得られた。

この他、Lys-AMR、His-AMR、Phe-AMR、DiMe-Gly-AMR、GAA-AMR樹脂を用い条件により分離係数1以上が得られたので、これらの樹脂を用い ^{235}U を分離濃縮す

ることが可能である。 ^{235}U は放射能強度が弱く、ICP-MS法により定量したが、測定誤差も大きい。これは、設置されている装置のMS部が四重極によるもので、二重極MSが設置されれば更に測定精度が増すものと思われる。従って、今後測定精度の向上と、樹脂を用いた多数接触システムを開発し、 ^{235}U の分離濃縮して濃度を高めてから定量を行うなどの改善が必要である。

3. 4 海水からの採取ウランの $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比

アミノ酸樹脂は炭酸ウラニル種に高吸着能を示したが、生海水に天然ウランをスパイクし、その同位体分離挙動をみた。18種のアミノ酸樹脂と基体であるアミノメチル化樹脂、アミノメチルスチレン系繊維の東レTIN-500（交換容量2.5meq/g）及び強塩基性アニオン交換樹脂のDowex1-X8を用いた。pH6、90℃条件で各樹脂と接触させ、その硝酸溶離液について $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体の測定を行ったが、結果を図15と表3にまとめた。

従来のエステル結合型アミノ酸樹脂では、生海水からの回収ウランに極めて大きな ^{234}U 同位体の分離傾向を認めた。ここでは、Ile-AMRとDiMe-Gly樹脂に ^{235}U 同位体の分離傾向が多少みられたが、樹脂表面並びに樹脂内で、多量の海水マトリックスとの接触による同位体分離の助長効果は明確には認められなかった。ウランの物質収支を合わせるため、溶離後の樹脂を灰化し、強固に捕捉されたウランの同位体比を測定する必要がある。更に、従来のエステル結合型樹脂と併せて検討すれば、天然海水利用のウラン同位体分離濃縮への展望が開けるものと考えられる。

3. 5 海水からの採取重金属類のICP-MSスペクトル

本学能登臨海実験所（小木）に於て採取した海水（5l）を炭酸濃度0.04M、pH6に調整し、これに β -Ala-AMR樹脂を48時間浸漬した。捕集重金属を硝酸で溶離し、ICP-MSスペクトルを測定した結果を図16に示す。

アミノ酸樹脂は、ウランの他に、オキソ酸金属など種々の重金属イオンに吸着能を示すが、ヒ素、ジルコニウム、モリブデン、タングステンや、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、スズ、ニオブ、タリウム、鉛などの元素のMSスペクトルが観測された。

低MSのカルシウムのシグナルは不明であったが、アルカリ土類のバリウム、臭素、ヨウ素などのハロゲン化物シグナルは明確に認められた。この中、銅とスズのピークが大きいので、スズについては実際に定量を行ったところ、海水5lから1.126 μ gが回収された。は外洋存在量（海水5lに約 $2.5 \times 10^3 \mu\text{g} = 0.5\text{ppt}$ ）に較べ約500倍量に相当し、船体に塗装するため防腐剤からのスズ汚染が内湾で拡散していることが判明した。有機スズは、いわゆる環境ホルモンの一種であり、使用が禁止されているにも拘わらず存在することは、今後の生物への影響が憂慮される。

ウランとトリウムのシグナルは明確に認められたが、同位体の分裂ピークを検出するまでには至らなかった。アミノ酸樹脂を生海水に浸漬すると、この様に多くの元素が検出されたが、筆者は、天然海水から、ウラン同位体を直接濃縮することを目標に置いている。樹脂内に包含した種々のマトリックスイオンにより、ウラン同位体の酸化還元作用が促進され、既にエステル結合型樹脂では大きなウラン同位体の分離効果を見出している。本研究で主として使用したアミド結合型樹脂では、その効果を明確に見出したとは言えないが、天然マトリックスを考慮に入れたウラン濃縮を継続する予定でいる。

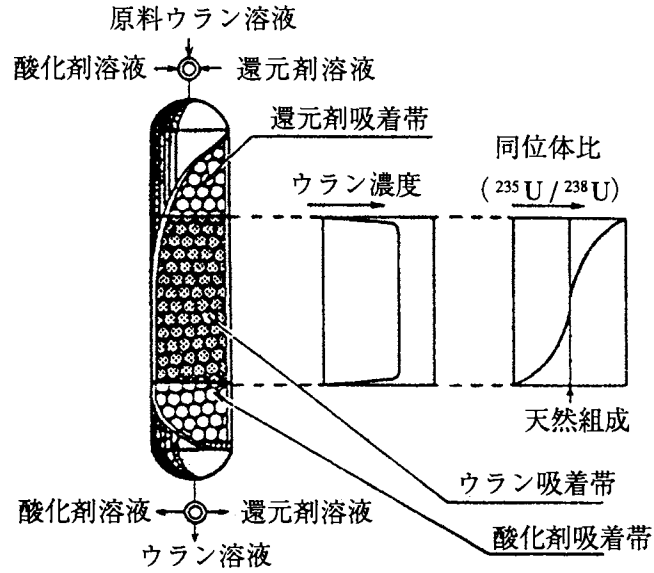


Fig. 1 ACEP method

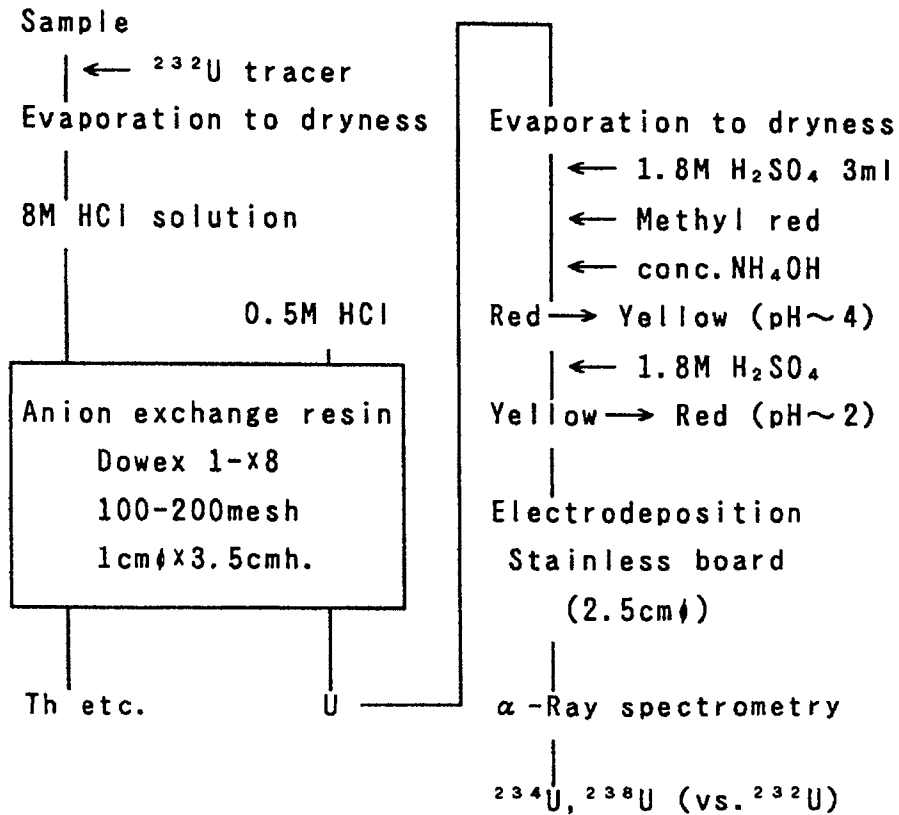


Fig. 2 Pretreatment operation for radiometric analysis

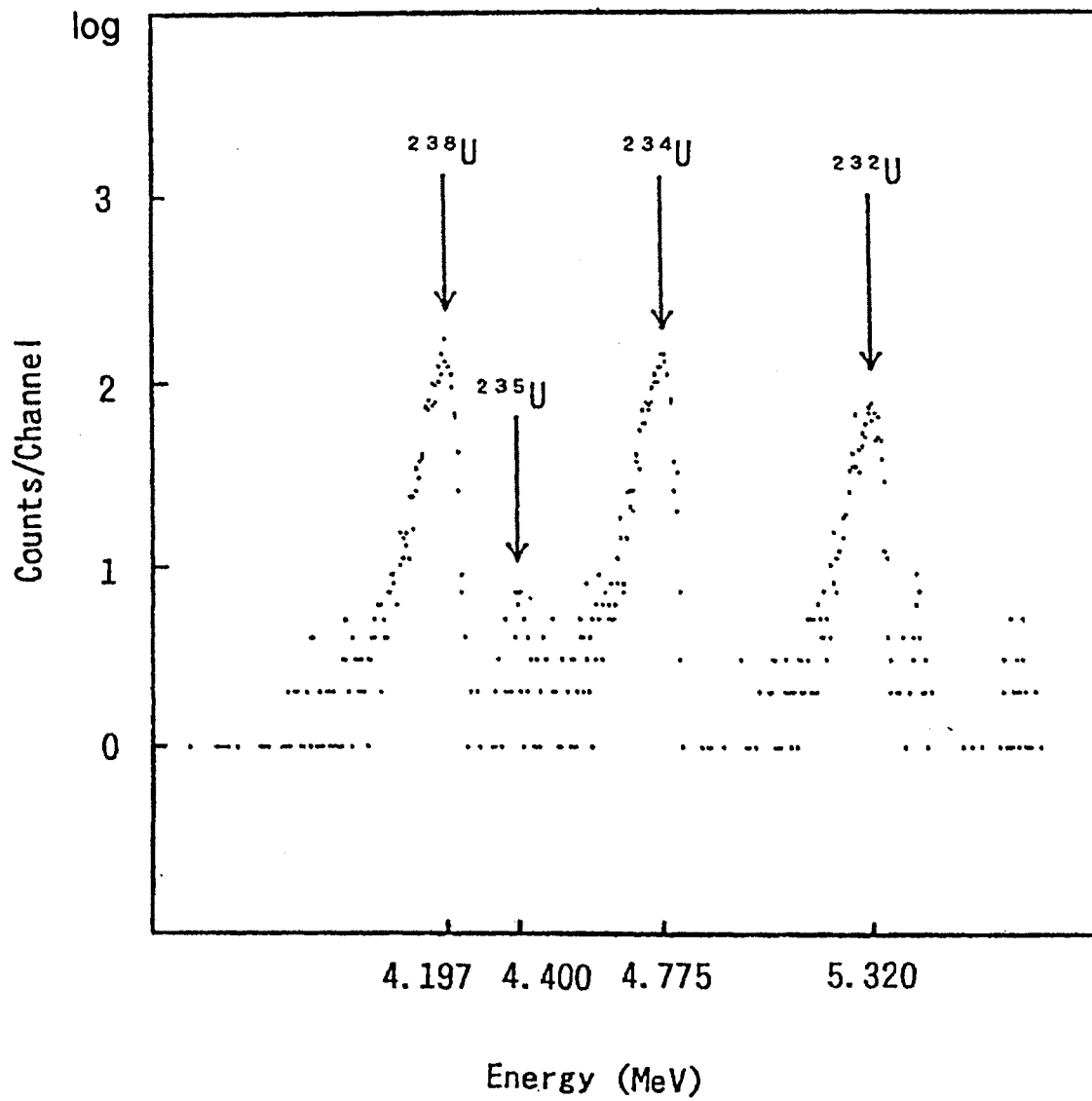


Fig. 3 The α -spectra of natural uranium

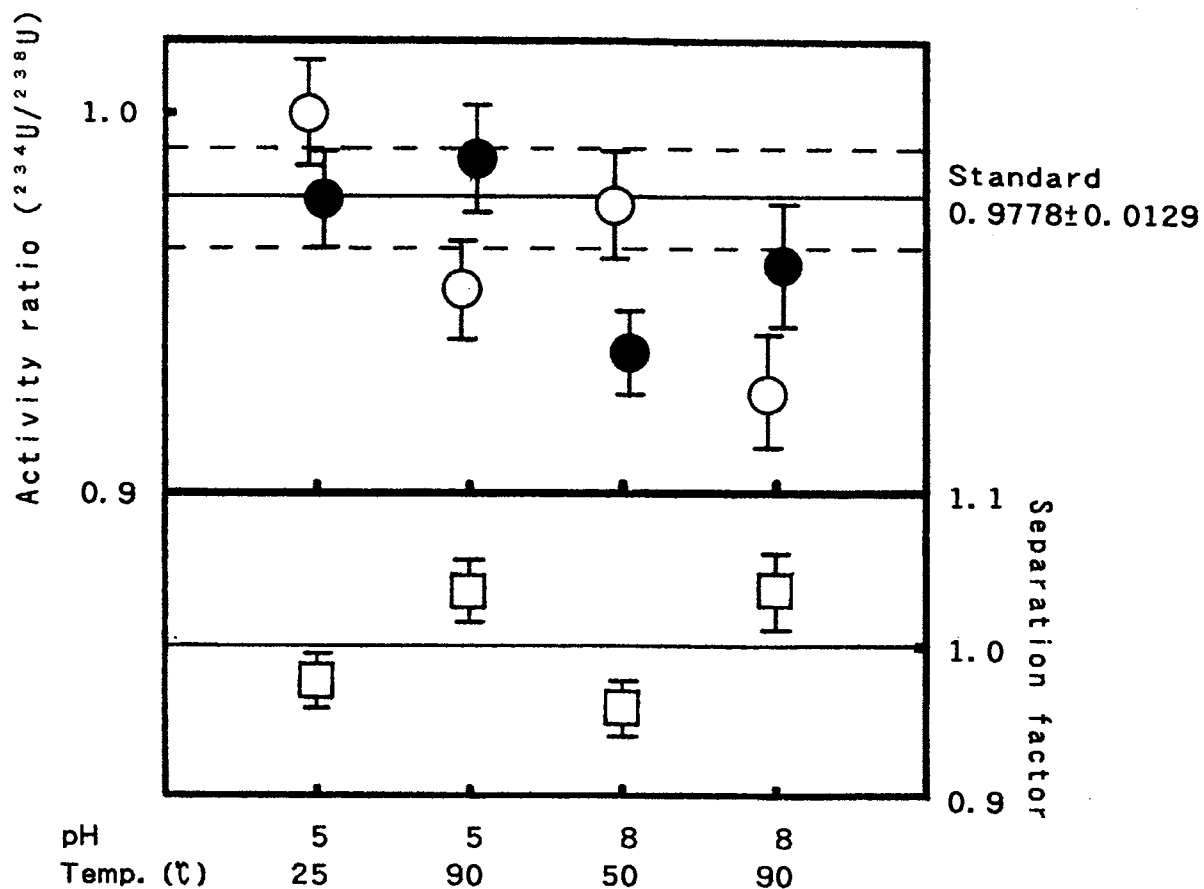


Fig. 4 Activity ratio ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) and separation factor with Arg-AMR resin by batch method

uranium added: 5mg/25ml (25°C, 50°C)

2mg/5ml (90°C)

resin: 50mg, soaking time: 3h,

pH 5 (in $\text{CH}_3\text{COONH}_4$), pH 8 (in Na_2CO_3)

○ : filtrate ● : eluate

□ : separation factor

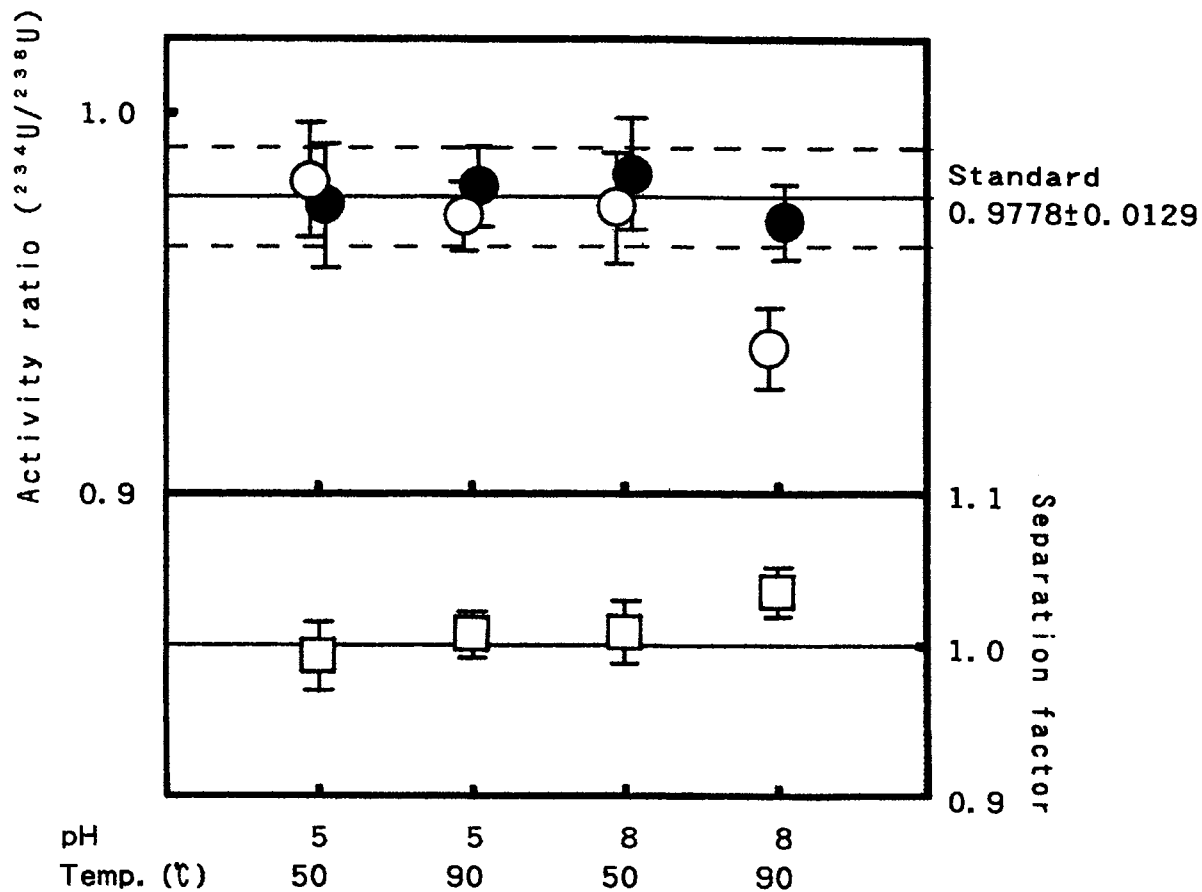


Fig. 5 Activity ratio ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) and separation factor with Glu-AMR resin by batch method

uranium added: 5mg/25ml (50°C)

2mg/5ml (90°C)

resin: 50mg, soaking time: 3h,

pH 5 (in $\text{CH}_3\text{COONH}_4$), pH 8 (in Na_2CO_3)

○ : filtrate ● : eluate

□ : separation factor

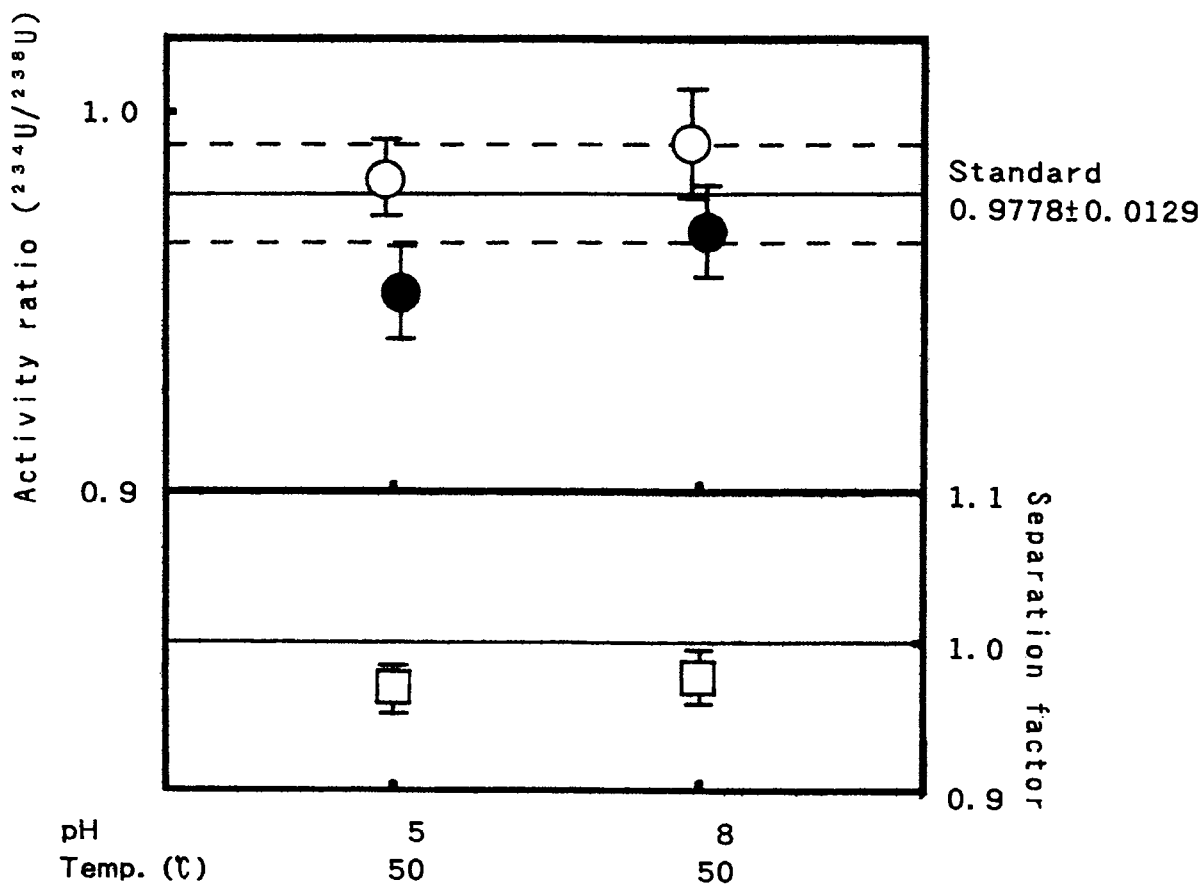


Fig. 6 Activity ratio ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) and separation factor with His-AMR resin by batch method

uranium added: 5mg/25ml, resin: 50mg,
soaking time: 3h, pH 5(in $\text{CH}_3\text{COONH}_4$),
pH 8(in Na_2CO_3)

○ : filtrate ● : eluate
□ : separation factor

Table. 1 Activity ratio ($^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$) by batch method

Resin	pH	Temp. (°C)	Filtrate	Eluate	Separation factor
Lys-AMR	5	30	0.9325	1.0077	1.0806
	8	30	0.9696	1.0617	1.0950
Arg-AMR	5	25	1.0001±0.0138	0.9774±0.0123	0.9773±0.0183
	5	90	0.9536±0.0129	0.9880±0.0142	1.0361±0.0204
	8	50	0.9762±0.0140	0.9369±0.0111	0.9597±0.0179
	8	90	0.9263±0.0159	0.9602±0.0156	1.0366±0.0245
Glu-AMR	5	50	0.9826±0.0152	0.9757±0.0163	0.9930±0.0226
	5	90	0.9731±0.0093	0.9807±0.0108	1.0078±0.0147
	8	50	0.9751±0.0144	0.9841±0.0147	1.0092±0.0212
	8	90	0.9383±0.0109	0.9715±0.0101	1.0354±0.0161
His-AMR	5	50	0.9823±0.0102	0.9522±0.0124	0.9694±0.0161
	8	50	0.9913±0.0141	0.9682±0.0117	0.9767±0.0182
Lys	5	25	0.9649	0.9219	0.9554
	5	50	0.9032	1.0839	1.2000
	8	25	0.7199	1.0310	1.4321
	8	50	0.8805	1.0736	1.2193
His	5	25	1.0065	0.9440	0.9379
	5	50	0.9899	0.9638	0.9736
	8	25	1.0090	1.0055	0.9965
	8	50	1.1180	0.9512	0.8508

Standard solution 0.9845±0.0092

solution: pH 5(in $\text{CH}_3\text{COONH}_4$), pH 8(in Na_2CO_3)

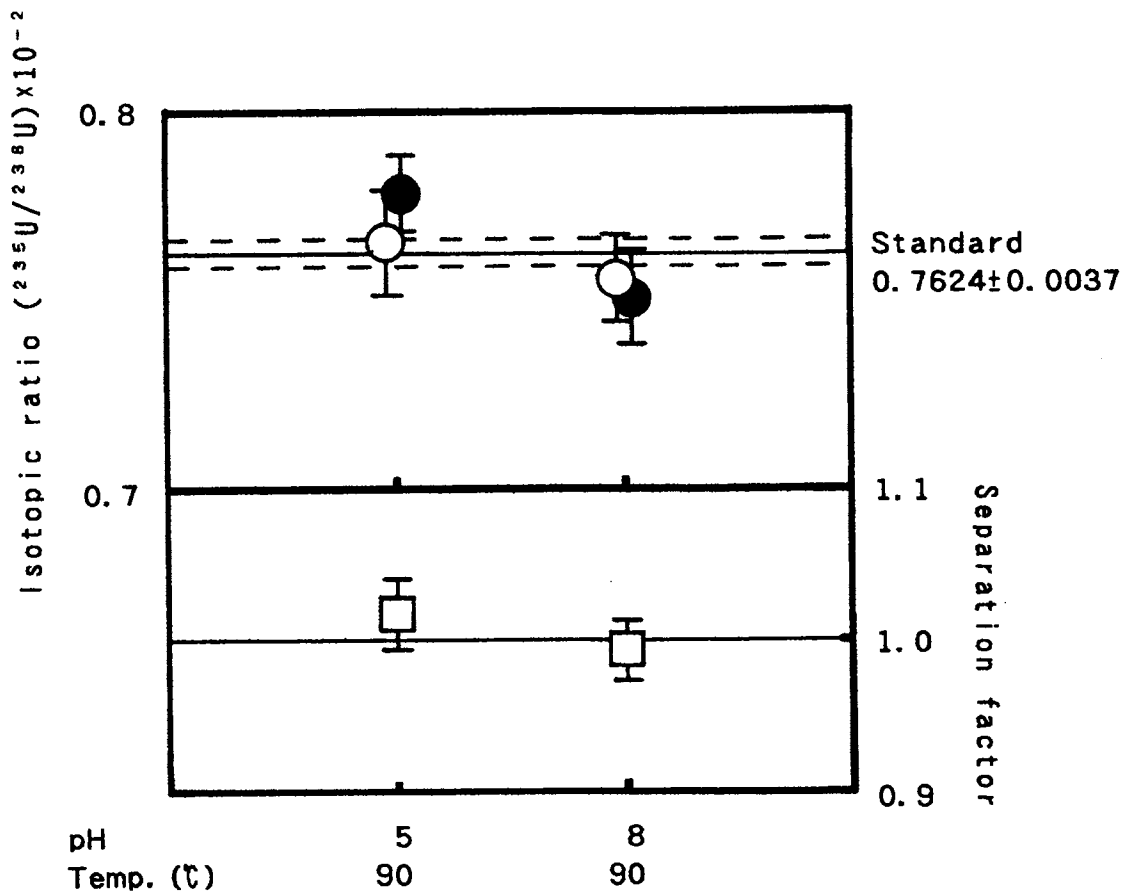


Fig. 7 Isotopic ratio ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) and separation factor with Lys-AMR resin by batch method

uranium added: $5\mu\text{g}/5\text{ml}$, resin 50mg,
 soaking time: 3h, pH 5 (in $\text{CH}_3\text{COONH}_4$),
 pH 8 (in Na_2CO_3)

○ : filtrate ● : eluate

□ : separation factor

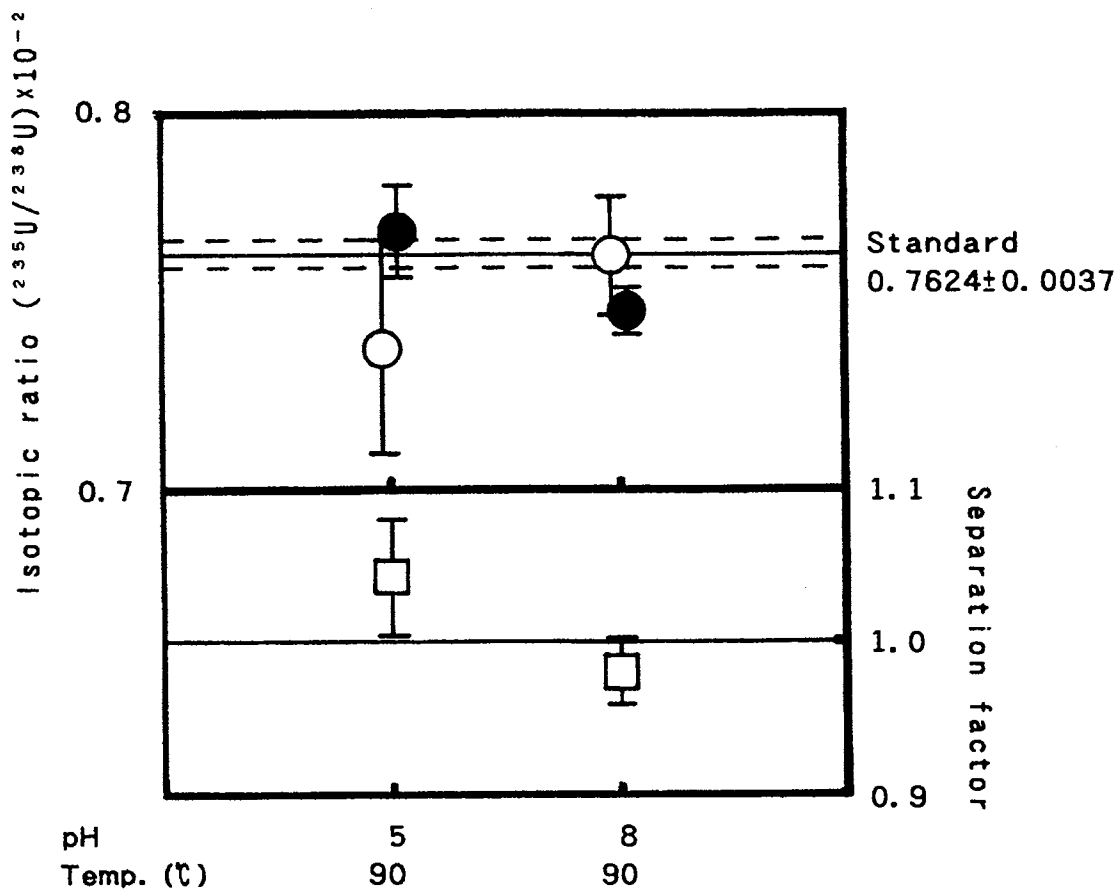


Fig. 8 Isotopic ratio ($^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$) and separation factor with Arg-AMR resin by batch method

uranium added: $5\mu\text{g}/5\text{ml}$, resin 50mg,
 soaking time: 3h, pH 5 (in $\text{CH}_3\text{COONH}_4$),
 pH 8 (in Na_2CO_3)

○ : filtrate ● : eluate

□ : separation factor

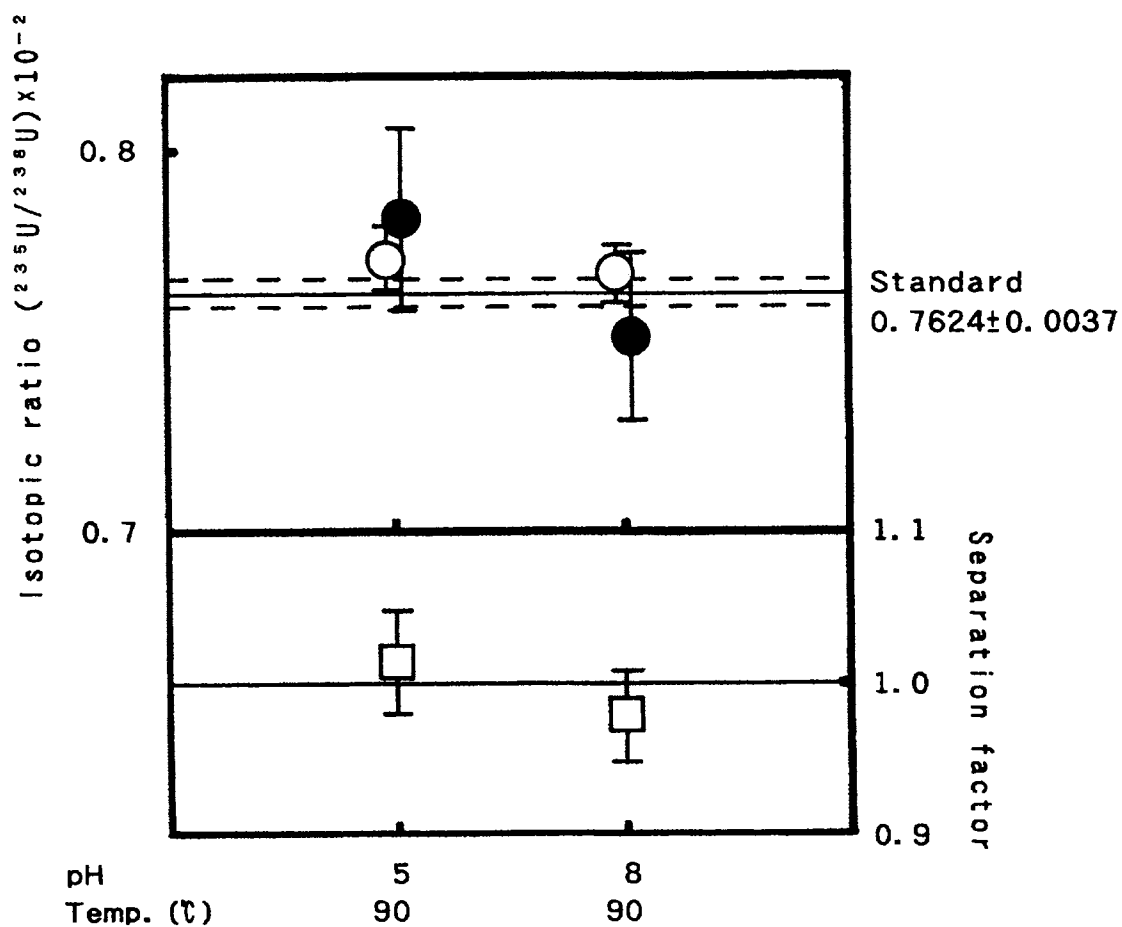


Fig. 9 Isotopic ratio ($^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$) and separation factor with His-AMR resin by batch method

uranium added: $5\mu\text{g}/5\text{ml}$, resin 50mg,
 soaking time: 3h, pH 5 (in $\text{CH}_3\text{COONH}_4$),
 pH 8 (in Na_2CO_3)

○ : filtrate ● : eluate
 □ : separation factor

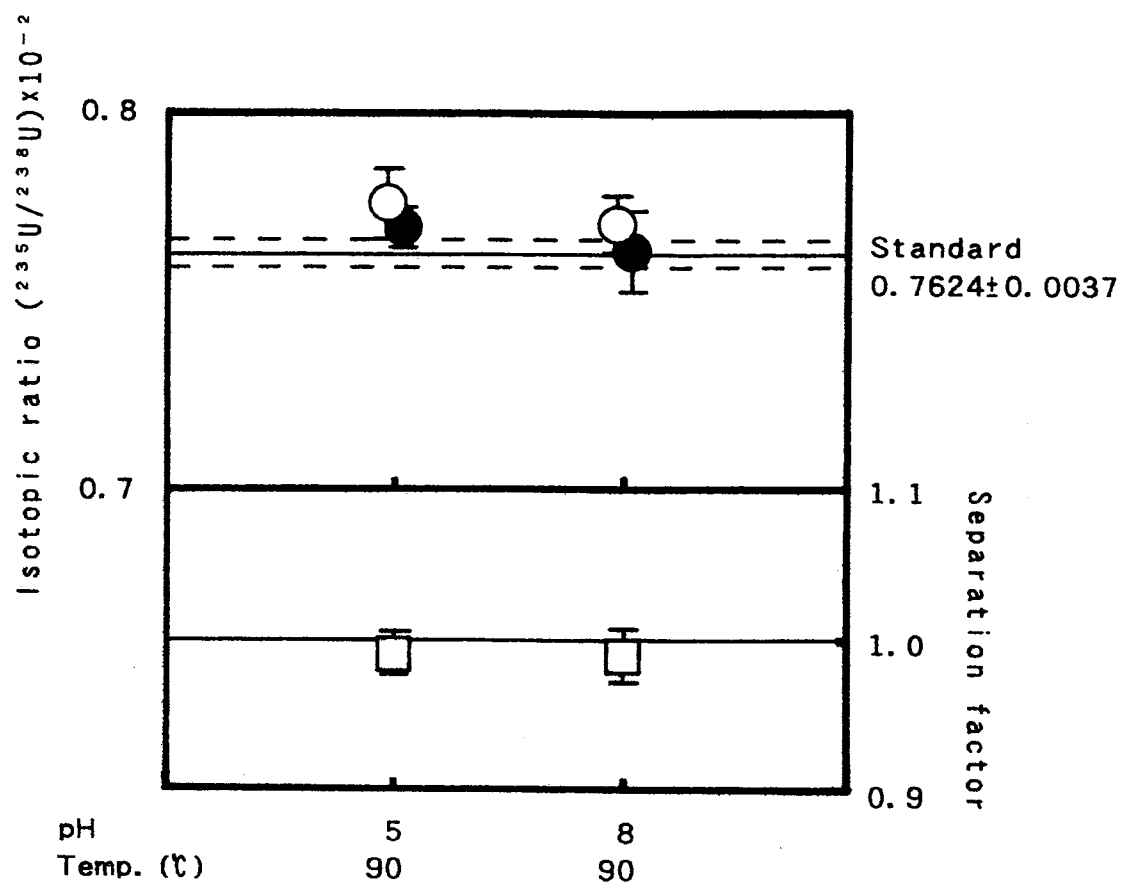


Fig.10 Isotopic ratio ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) and separation factor with Glu-AMR resin by batch method

uranium added: $5\mu\text{g}/5\text{ml}$, resin 50mg,
 soaking time: 3h, pH 5(in $\text{CH}_3\text{COONH}_4$),
 pH 8(in Na_2CO_3)

○ : filtrate ● : eluate

□ : separation factor

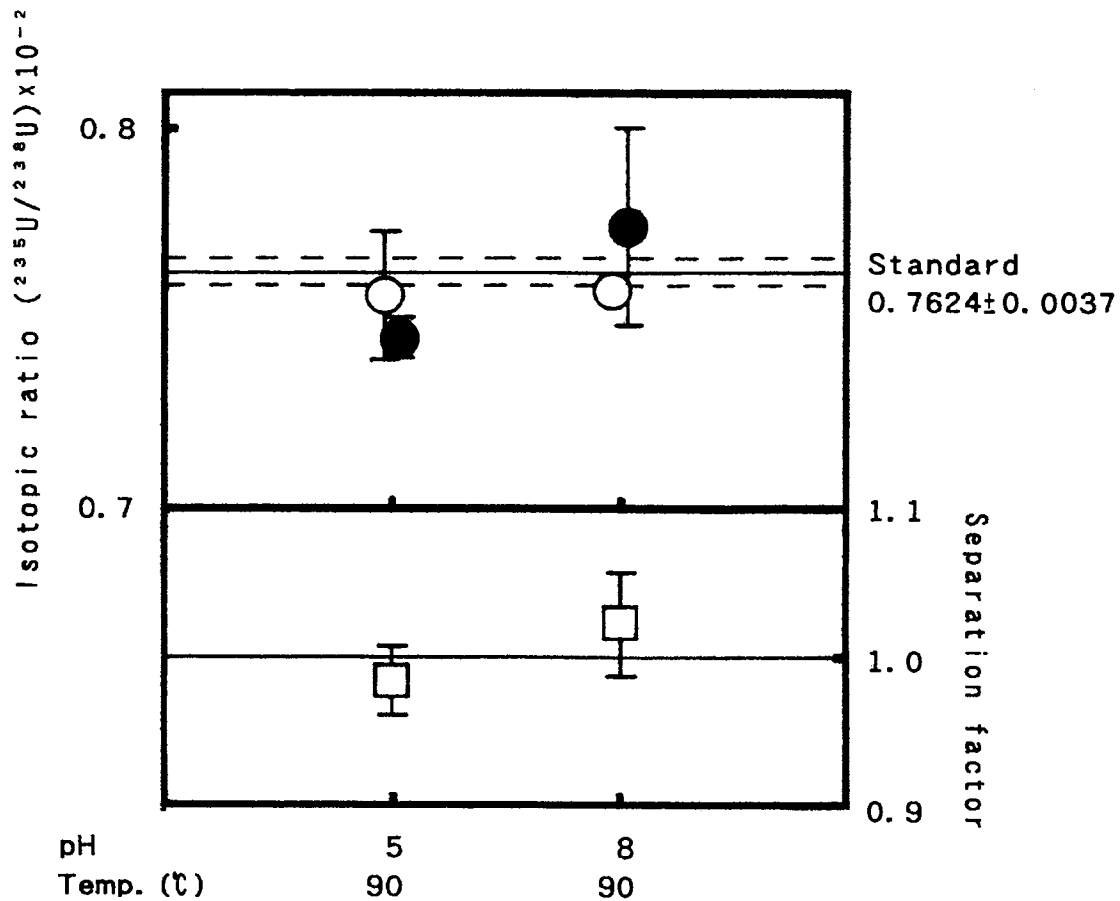


Fig.11 Isotopic ratio ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) and separation factor with Phe-AMR resin by batch method

uranium added: $5\mu\text{g}/5\text{ml}$, resin 50mg,
 soaking time: 3h, pH 5(in $\text{CH}_3\text{COONH}_4$),
 pH 8(in Na_2CO_3)

○ : filtrate ● : eluate
 □ : separation factor

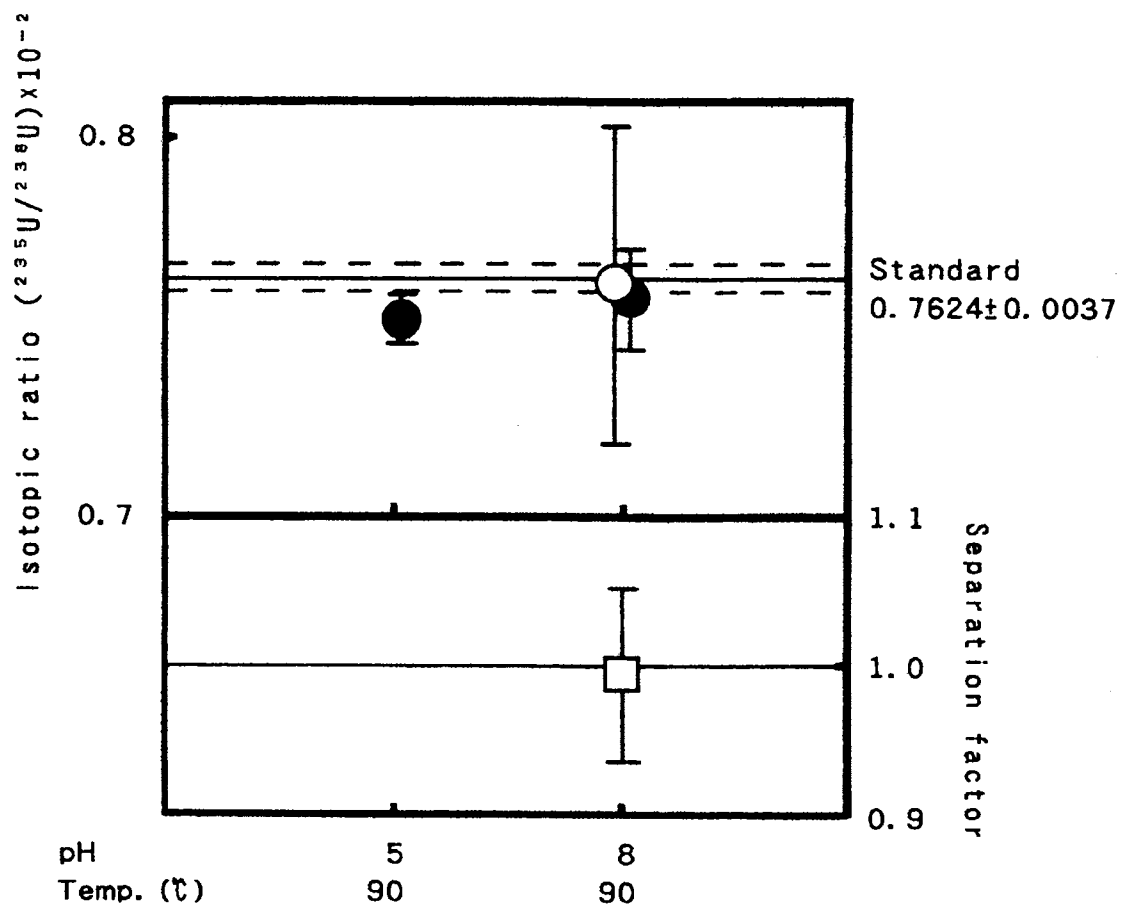


Fig.12 Isotopic ratio ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) and separation factor with Gly-AMR resin by batch method

uranium added: $5\mu\text{g}/5\text{ml}$, resin 50mg,
 soaking time: 3h, pH 5 (in $\text{CH}_3\text{COONH}_4$),
 pH 8 (in Na_2CO_3)

○ : filtrate ● : eluate

□ : separation factor

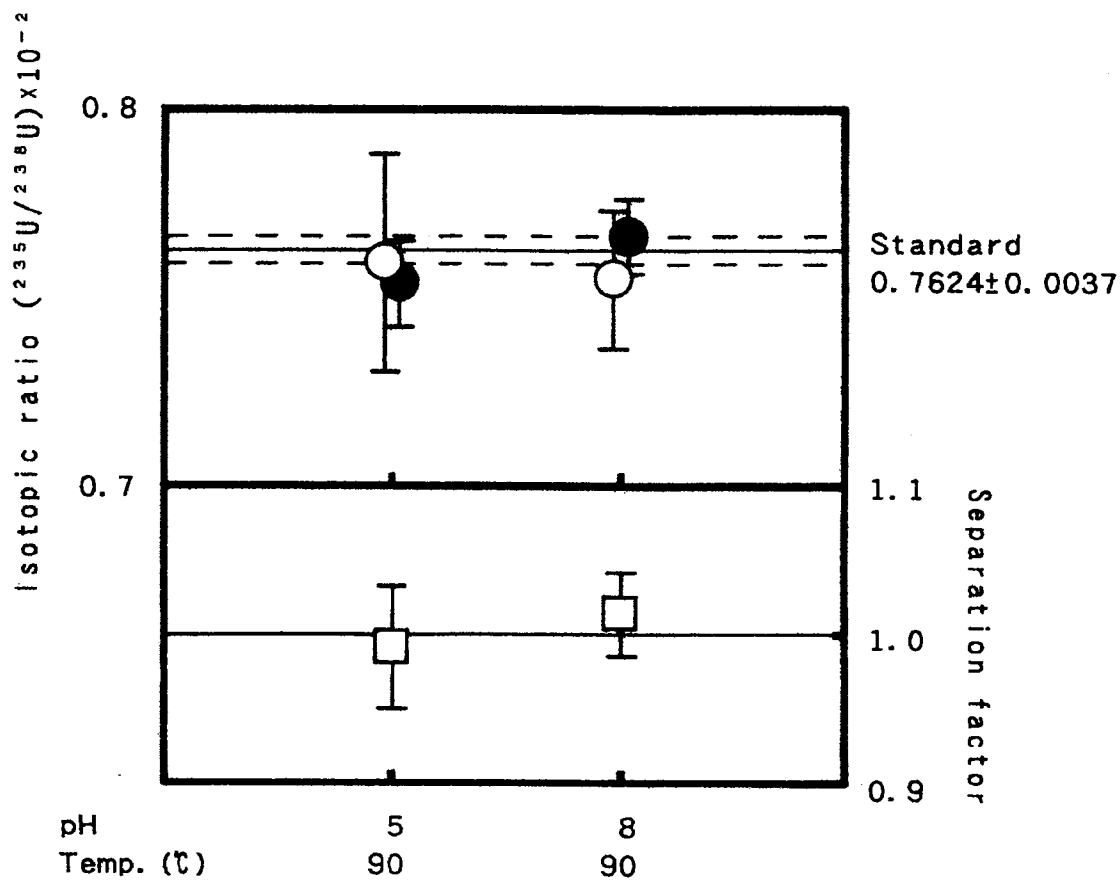


Fig.13 Isotopic ratio ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) and separation factor with DiMe-Gly-AMR resin by batch method

uranium added: $5\mu\text{g}/5\text{ml}$, resin 50mg,
soaking time: 3h, pH 5(in $\text{CH}_3\text{COONH}_4$),
pH 8(in Na_2CO_3)

○ : filtrate ● : eluate

□ : separation factor

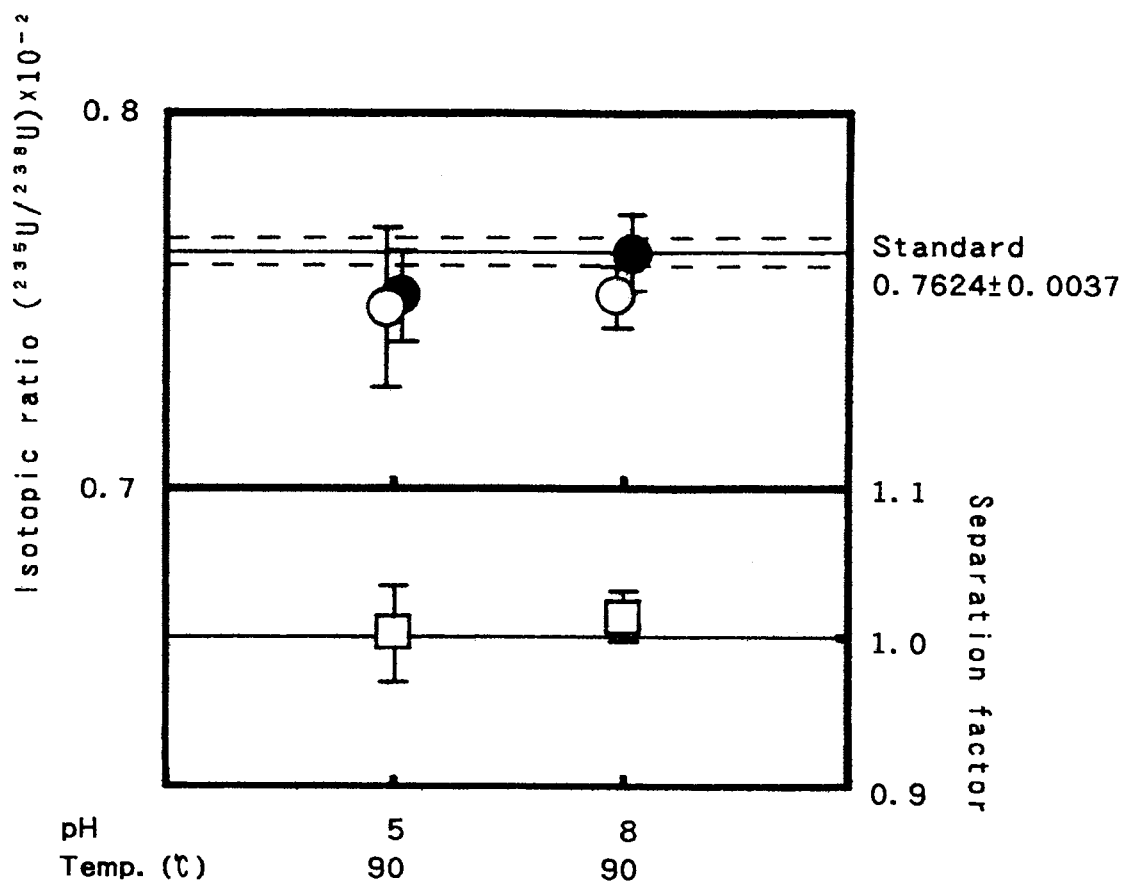


Fig.14 Isotopic ratio ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) and separation factor with GAA-AMR resin by batch method

uranium added: $5\mu\text{g}/5\text{ml}$, resin 50mg,
soaking time: 3h, pH 5 (in $\text{CH}_3\text{COONH}_4$),
pH 8 (in Na_2CO_3)

○ : filtrate ● : eluate

□ : separation factor

Table. 2 Isotopic ratio ($^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$) by batch method

Resin	pH	Temp. (°C)	Filtrate($\times 10^{-2}$)	Eluate($\times 10^{-2}$)	Separation factor
Lys-AMR	5	90	0.7652±0.0139	0.7781±0.0102	1.0169±0.0228
	8	90	0.7554±0.0115	0.7506±0.0122	0.9936±0.0197
Arg-AMR	5	90	0.7368±0.0281	0.7683±0.0121	1.0428±0.0384
	8	90	0.7614±0.0155	0.7470±0.0061	0.9811±0.0215
His-AMR	5	90	0.7712±0.0083	0.7821±0.0244	1.0141±0.0335
	8	90	0.7675±0.0075	0.751 ±0.022	0.9785±0.0302
Glu-AMR	5	90	0.7758±0.0094	0.7693±0.0059	0.9916±0.0142
	8	90	0.7703±0.0078	0.7628±0.0106	0.9903±0.0170
Phe-AMR	5	90	0.7560±0.0167	0.7445±0.0051	0.9848±0.0228
	8	90	0.7572±0.0039	0.774 ±0.026	1.0222±0.0347
Gly-AMR	5	90		0.7517±0.0064	
	8	90	0.761 ±0.042	0.7569±0.0131	0.9946±0.0575
DiMe-Gly-AMR	5	90	0.7591±0.0285	0.7535±0.0116	0.9926±0.0403
	8	90	0.7547±0.0181	0.7663±0.0100	1.0154±0.0277
GAA-AMR	5	90	0.7479±0.0208	0.7509±0.0119	1.0040±0.0321
	8	90	0.7508±0.0087	0.7622±0.0097	1.0152±0.0175

Standard solution 0.7624±0.0037

solution: pH 5(in $\text{CH}_3\text{COONH}_4$), pH 8(in Na_2CO_3)

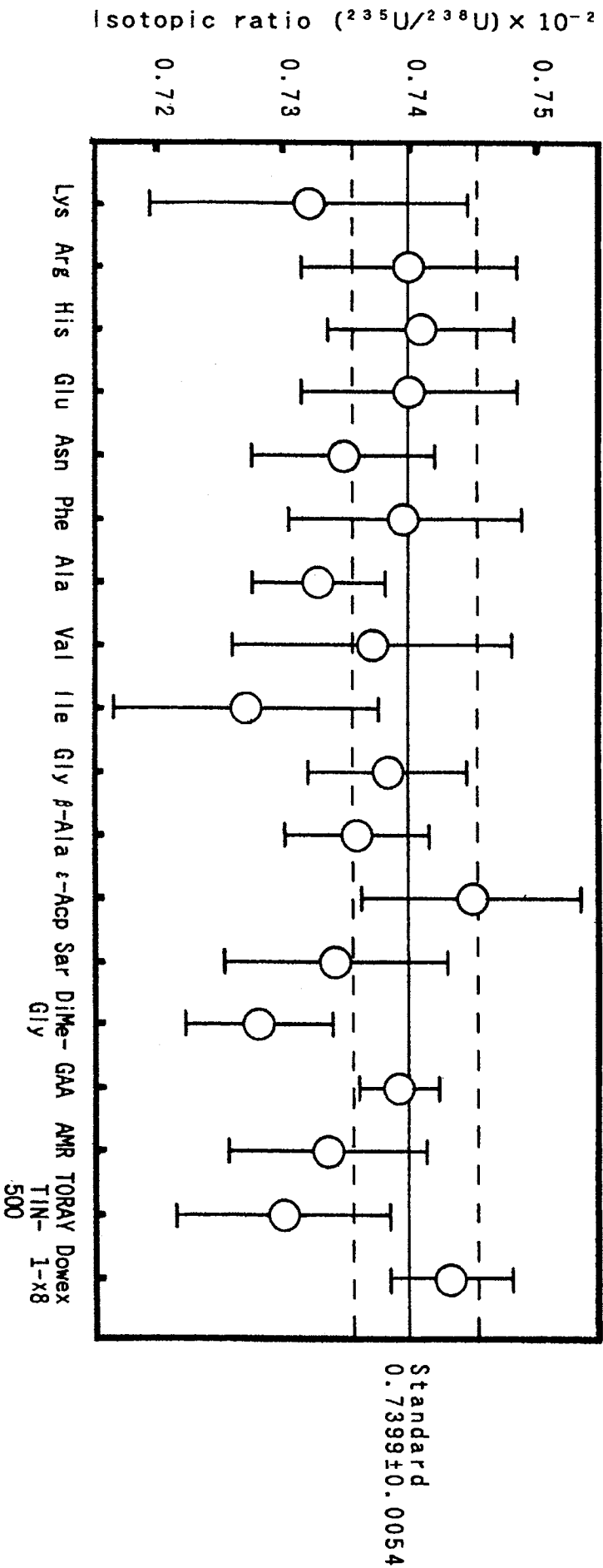


Fig. 15 isotopic ratio ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) of uranium recovered from seawater with various AA-AMR resins by batch method

uranium spiked: 5 μ g, resin: 50mg, pH 6, solution volume: 5ml,
soaking time: 3h, temp.: 90 $^{\circ}$ C, eluent: 1M HNO $_3$, 20ml

Table.3 Isotopic ratio ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) of uranium recovered from seawater with various AA-AMR resins by batch method

Resin	$(^{235}\text{U}/^{238}\text{U}) \times 10^{-2}$	Resin	$(^{235}\text{U}/^{238}\text{U}) \times 10^{-2}$
Lys-AMR	0.7321±0.0126	Gly-AMR	0.7383±0.0063
Arg-AMR	0.7400±0.0086	β -Ala-AMR	0.7358±0.0057
His-AMR	0.7409±0.0073	ϵ -Acp-AMR	0.7449±0.0087
Glu-AMR	0.7401±0.0085	Sar-AMR	0.7341±0.0088
Asn-AMR	0.7348±0.0073	DiMe-Gly-AMR	0.7281±0.0058
Phe-AMR	0.7396±0.0092	GAA-AMR	0.7392±0.0031
Ala-AMR	0.7328±0.0053	AMR	0.7335±0.0078
Val-AMR	0.7371±0.0110	TORAY TIN-500	0.7300±0.0084
Ile-AMR	0.7271±0.0103	Dowex 1-x8	0.7432±0.0048
standard	0.7399±0.0054		

uranium spiked: 5 μ g, resin: 50mg, pH 6, solution volume: 5ml,
soaking time: 3h, temp.: 90 $^{\circ}$ C, eluent: 1M HNO₃ 20ml

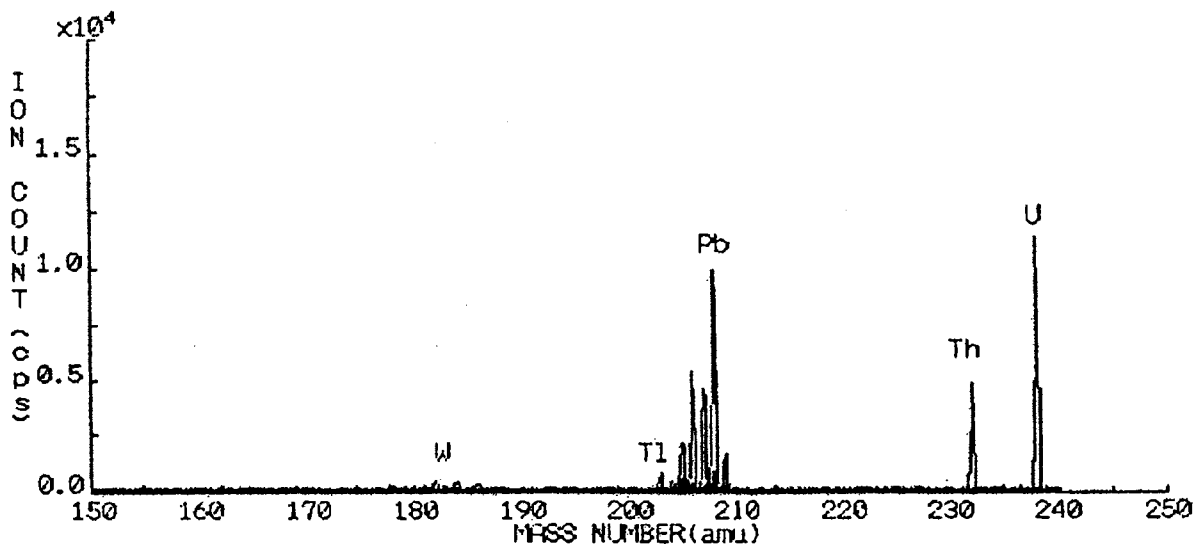
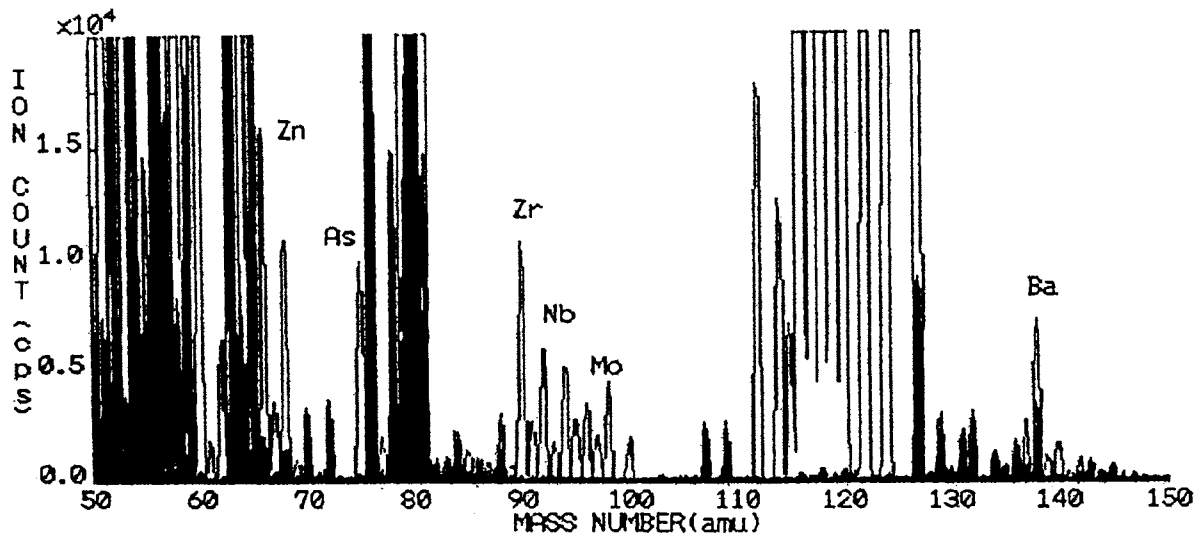
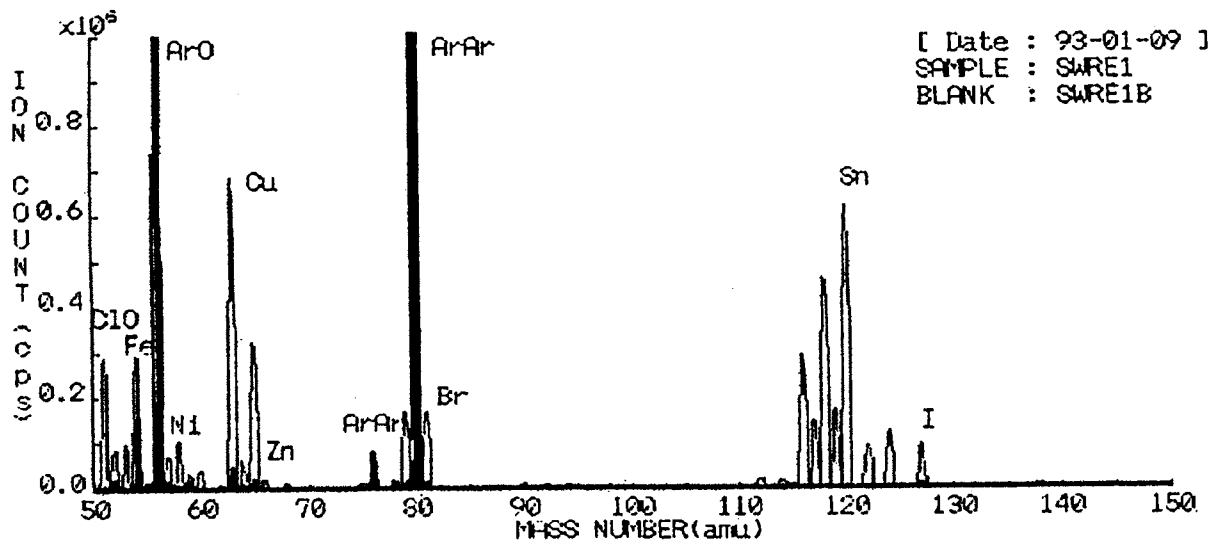


Fig.16 ICP-MS spectrum of 1M HNO₃ solution eluted from β -Ala-AMR resin soaked in seawater

参考文献

- 1) 尾方昇, 井上信子, 垣花秀武, 原子力誌, **13**, 560 (1978) .
- 2) D.G.Brookins著, 石原健彦, 大橋弘士訳, “放射性廃棄物処分の基礎”, 現代工学社, P. 174, 249 (1987) .
- 3) 江川博明, J. Macromole. Sci. Chem., **A25**, 1407 (1989) .
- 4) 古崎新太郎, ケミカル・エンジニアリング, **12**, 9 (1989) .
- 5) 世古真臣, 三宅哲也, 武田邦彦, 稲田孝次, 化学工学, **44**, 168 (1980) .
- 6) 荒木貞男, 橋本忠, 佐倉直樹, 上田一正, 日本分析化学会第38年会講演要旨集, P.308 (1976) .
- 7) 無機応用比色分析編集委員会編, “無機応用比色分析”, 共立出版, P.308 (1976) .
- 8) 三宅哲也, 武田邦彦, 池田章彦, 表面, **20**, 21 (1982) .
- 9) ユー・ベー・ダビドフ著, 阪上正信, 市川富士夫訳, “放射性核種の存在状態”, 現代工学社, P.131 (1985) .
- 10) 小夫家芳明, 化学, **45**, 744 (1990) .
- 11) 江川博明, 日本海水学会誌, **41**, 235 (1988) .
- 12) 小夫家芳明, 表面, **26**, 461 (1988) .
- 13) S. Shinkai, et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 233 (1986) .
- 14) A. Nakajima, T. Sakaguchi, J. Chem. Tech. Biotech., **40**, 223 (1987) .
- 15) 上田一正ら, 文部省科学研究費重点領域研究成果報告書, 257 (1990) .
- 16) H.Egawa, et al., J. Macromol. Sci. Chem., **A25**, 1407 (1989) .
- 17) Y. Kobuke, H. Tanaka, H. Ogoshi, Polymer J., **22**, 179 (1990) .
- 18) R. J. Lemire, P.R. Tremaine, J. Chem. Eng. Data, **25**, 361 (1980) .
- 19) E. Kaiser, R. L. Colescott, C. D. Bossinger, P. I. Cook, Anal. Biochem.,

- 34, 595 (1970) .
- 20) J. Scotchier, R. Lozier, A. B. Robinson, *J. Org. Chem.*, **35**, 3151 (1970) .
- 21) R. W. Woodard, Y-185, USAEC (1948) .
- 22) 世古真臣, 三宅哲也, 武田邦彦, 稲田孝次, *化学工学*, **44**, 42 (1980) .
- 23) M. Seko, T. Miyake, K. Inada, K. Takeda, *Nucl. Tech*, **50**, 178 (1980) .
- 24) K. Komura, M. Sakanoue, *Sci. Reo. Kanazawa Univ.*, **12**, 21 (1967) .
- 25) 科学技術庁放射能測定シリーズ, “ウラン分析法”, 14 (1979) .
- 26) 中野良平, *応用物理*, **49**, 754 (1980) .

4. 結 言

本研究では、アミド結合型の高性能アミノ酸樹脂を開発し、ウラン捕集性能とウラン同位体の分離濃縮に関する基礎的な検討を行った。

開発樹脂は、炭酸ウラニル種に対し、極めて大きな平衡吸着量と吸着速度を示すことがわかった。また、樹脂の酸洗浄により吸着容量を飛躍的に向上することができた。ウランの吸着性に及ぼす各種対アニオンの序列は、 $\text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$ となり、ウラニル塩の安定度傾向とほぼ正の相関を示した。

ウランの捕捉には、プロトン付加したアミノ酸残基と炭酸ウラニル種のイオン会合が駆動力となり、側鎖官能基がウランの取り込みに有効に働くものと推定した。残基アミノ基のメチル基置換により、アミノ基の機能を確認した。次に、海水マトリックス成分の影響を検討し、吸着阻害要因を僅かに認めたが、従来のエステル結合型樹脂と比較し、選択吸着性に格段の向上がみられた。また、開発樹脂は耐酸、耐アルカリ性並びに再使用性を有する耐久性樹脂であることを確認した。

更に、ウランとトリウムの相互分離をバッチ法及びカラム法により検討し、酢酸をマスキング剤に用い溶液条件を制御し、両元素のマイクロ量からマクロ量の精密分離を達成した。また、重金属混合液からウランの回収を行った。

本樹脂は多機能を有しており、アミドキシムやイミドジオキシム型樹脂を凌駕するウラン選択吸着剤である。今後、境膜拡散を有利にするため、粒状より遥かに表面積が大きくとれる繊維状吸着剤に発展できれば実用性が更に増すものと考えられる。

次に、樹脂接触による天然ウランの同位体分離挙動を検討した。樹脂からの溶離液と濾液中の核種の α 線スペクトル測定により、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の分離係数を決定したが、90℃の高温条件で同位体濃縮挙動の発現を明確に見出した。また、担持するアミノ酸の種類により分離傾向に差違を認めたが、溶液と温度条件の他に、アミノ酸

官能基のイオン会合，錯形成，freedom性が同位体分離の支配因子になると考えた。更に樹脂内における酸化還元作用が同位体分離の加速因子となることを，エステル結合型とアミド結合型樹脂を比較し類推した。本研究で得た分離係数は，溶液内のウランの酸化還元平衡による係数の360倍以上を示す樹脂もあり，更に効率の良い多段分離接触システムの開発が待たれる。

$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ の分離係数の測定はICP-MS法により行ったが，測定誤差が大きく，全体として有意な評価は行えなかった。しかし，溶液内平衡の35倍以上の分離係数を示す樹脂も見出したので， ^{235}U 濃度を高め測定する必要がある。また，海水に天然ウランをスパイクすると，エステル結合型樹脂に比べアミド結合型樹脂では， ^{235}U 同位体の分離傾向は顕著に見られなかった。生海水浸漬樹脂溶離液には鉛，トリウム，ウランの明確なMSシグナルが認められたが，スズも検出され，その定量値から，環境ホルモンの生物への影響が憂慮された。

アミノ酸樹脂は，ウラン吸着の他に抗菌性を有する，極めて多様な機能に富む耐久性樹脂である。樹脂接触により同位体分離現象が発現したが，ウランが吸・脱着する際の樹脂表面或いは樹脂内における酸化還元反応によるものか，未知の化学反応が存在するか不明である。更に，ウランと樹脂の接触段数を増し，溶液，温度条件を整備すれば，簡便なウラン濃縮への展望が開けるものと考えられる。