

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

具醯胺官能基並可吸附鏷錒系元素之特用化學品製備研究
preparation of special chemicals containing amide functional groups
for adsorption of lanthanides and actinides

計畫編號：1002001INER012

受委託機關(構)：中興大學

計畫主持人：李豐穎

聯絡電話：(04)22840411ext611

E-mail address：feng64@nchu.edu.tw

核研所聯絡人員：林國明

報告日期：100 年 12 月 30 日

目錄	1
中文摘要	1
英文摘要	2
壹、計畫緣起與目的	3
一、研究動機與目的	4
貳、研究方法與過程	7
一、製備 TODGA 系列螯合劑	7
(一)螯合劑合成之實驗步驟	9
二、螯合劑與二氧化矽材料鍵結之合成實驗步驟	16
(一)二氧化矽材料之修飾	16
(二)矽酸鹽接螯合劑	17
(三)複合材料之金屬吸附測	18
參、主要發現與結論	20
一、TODGA 系列化合物的合成	20
二、複合材料中螯合劑之定量	21
三、複合材料的合成與優化	21
四、結論	23
肆、參考文獻	24

中文摘要

為降低核廢料中鐳錒系元素含量，以提升核廢料之安全性，並可回收此類放射性元素再利用，提升核能發電效能。本計劃以化學有機合成方法製備具醯胺官能基之螯合劑，將核廢料中的鐳系與錒系有效分離，同時修飾其他部份官能基以備與無機二氧化矽材料鍵結形成複合材料，成為分離管柱固定相之吸附材料。

關鍵詞：螯合劑、醯胺官能基、二氧化矽材料、放射性廢料。

Abstract

In order to reduce the concentration of lanthanides and actinide elements in the radiative nuclear waste, we proposed to employ organic synthesis approach to synthesize chelators containing amide functional groups for adsorption of lanthanides and actinides. These chelators will be used as adsorption materials in the stationary phase of a separation column. In order to achieve this purpose, authors modified certain functional groups as the linkers to be incorporated into inorganic silica materials to become a host-guest composite material.

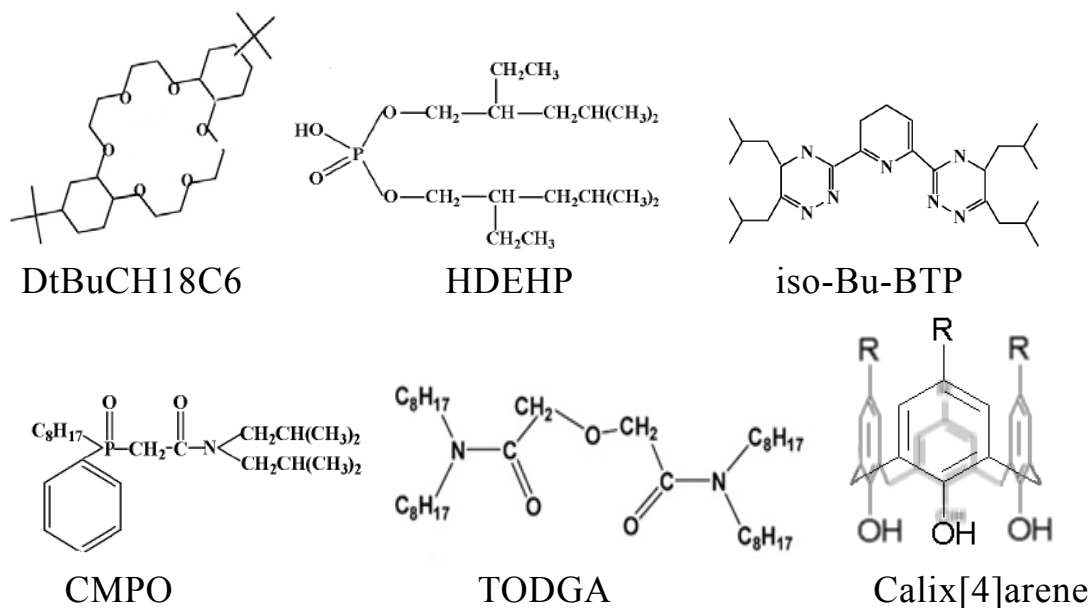
Key words: chelator, amide functional group, inorganic silica materials, radiative nuclear waste.

壹、計畫緣起與目的

核廢料中有許多銅系金屬原子裂變後的產物，大多是具有放射性的內過渡金屬，其中有一部分放射性元素的半衰期較長，可再進行核分裂，若可將這些放射性元素回收再利用，不僅可以降低核廢料的量與輻射的威脅，亦可再次進行核分裂降低燃料成本。

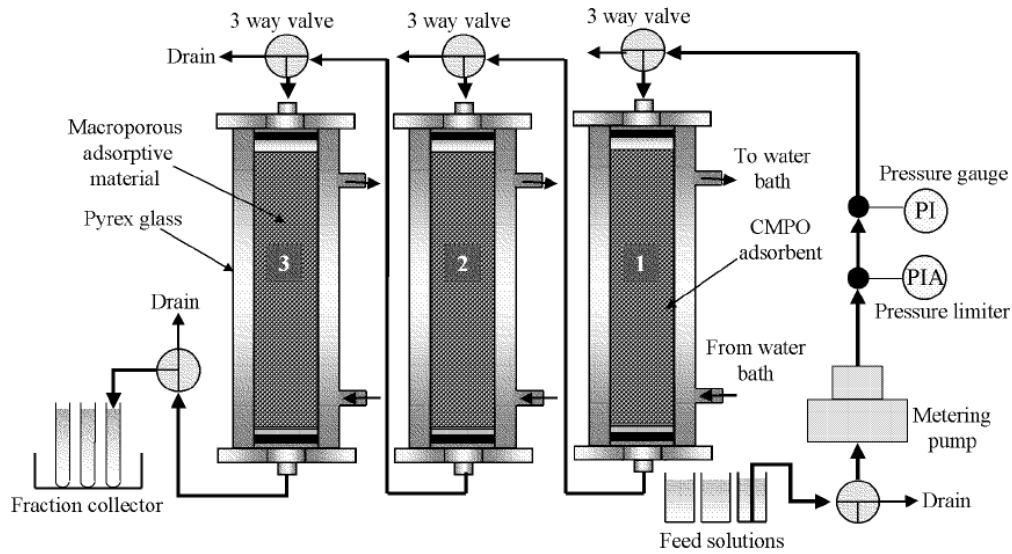
早期發展出的核廢料處理方法主要是利用液態-液態溶劑萃取法(liquid-liquid solvent extraction)將元素分離出來，如Purex萃取(Pu&U萃取)處理核廢料，在此製程中，核廢料溶於6M HNO₃中，U及Pu隨即利用有機溶劑萃取，與螯合劑形成之複合物，萃取後酸液中殘留之分裂產品經熔漿化，以高濃度廢棄物方式儲存。常用的液態-液態溶劑萃取法的溶劑有universal solvent extraction (UNEX)^[1, 2]、TRUEX (transuranic extraction)、CCCEX (Cesium separation by calix-crown extraction)^[3, 4]與上述的Purex萃取，其中主要部份是螯合劑的選取，比較常用的螯合劑有octyl(phenyl)-*N,N*-diisobutyl carbamoyl-methylphosphine oxide (CMPO)、*N,N,N',N'*-tetraoctyl-3-oxapentane-1,5-diamide (TODGA)、2,6-bis(5,6-diisobutyl-1,2,4-triazine-3-yl)pyridine (iso-Bu-BTP)、4,4', (5')-di-(*tert*-butylcyclohexano)- 18-crown-6 (DtBuCH18C6)、

calix[4]arene、di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (HDEHP) [圖一]。雖然這些萃取法對核廢料具高效率，但於液體-液體分離系統受限，因為每一個螯合劑只與特定金屬錯合，無法將核廢料中的鏷系與鈾系有效分離，有必要發展其他方法克服分離的問題。



圖一、常用的螯合劑的分子結構

根據 SETFICS 和 ARTTIST 方法^[5-9]發展出 MAREC (Minor Actinides Recovery from HLW by Extraction Chromatography)^[5, 10-13]方法，可以將次鈾系元素 (minor actinides, MAs)、裂解產物 (fission products, FPs)、稀土 (rare earth, RE) 元素各自的分離出來等。MAREC 是先利用 3 N 的濃硝酸將核廢料溶解，形成高放射廢液 (High Level Liquid Waste, HLW)，再用螯合劑鍵結在 Silicate 上做為固定相 (solid phase)，如 CMPO/SiO₂-P，在不同的固定相和沖提液的作用下，逐一的將元素分離出來，若分離出來的是混合液，仍可再串聯一隻不同固定相的管柱繼續分離[圖二]。

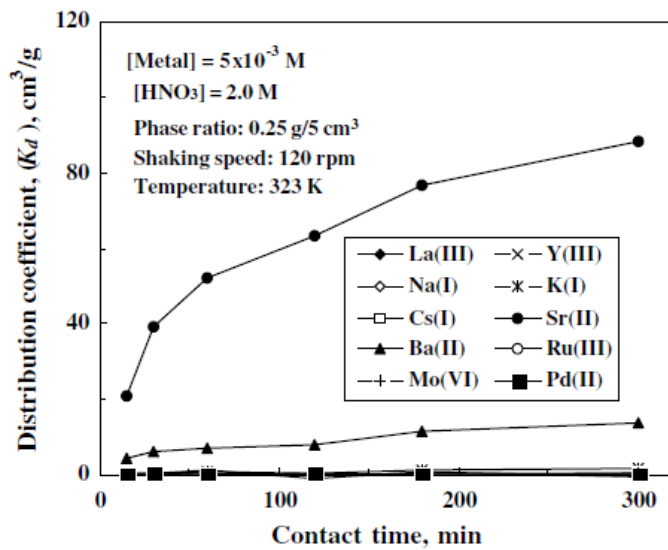


圖二、MAREC 方法的示意圖¹⁴

金屬離子與螯合劑的螯合程度對有效分離銅系與銻系元素實為關鍵，而一般檢驗方法即求其分布係數 (Distribution Coefficient, K_d)^[14]，如下列方程式：

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times \frac{V}{W} \quad (cm^3 / g), \quad (1)$$

其中 C_0 為金屬離子起始濃度， C_e 為金屬離子平衡時濃度， W 與 V 為固定相接上螯合劑的重量與液體的體積，故可由 K_d 值越大，判別出螯合劑與金屬的選擇性越好，其值與接觸時間與硝酸濃度的大小有關。



圖三、不同時間下 K_d 的大小^[14]

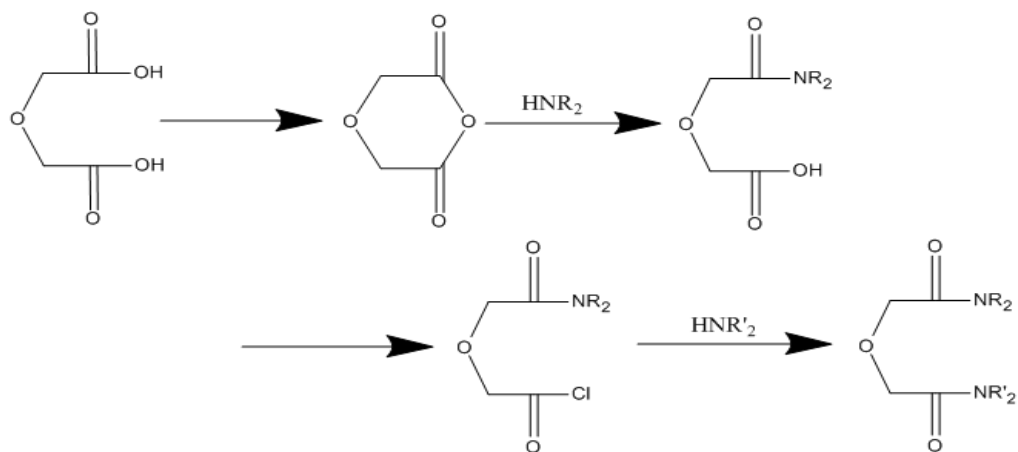
本研究選擇 TODGA 系列做為螯合劑是由於：(a)分子合成較易著手，(b)其他螯合劑有部分缺點，如：N,N,N',N'-dimethyl dibutyl tetradecyl malonamide (DMDBDTMA) 在濃 HLW 條件下會產生鈾系金屬沉澱；diisodecylphosphoric acid (DIDPA) 不耐酸性；trialkyl phosphine oxide (TRPO) 在降低酸度時對於 Am(III)、Cm(III) 萃取效果變差。而 TODGA 被認為是最有效的鈾系、鈾系三價金屬離子萃取物之一^[15]。本研究將從 TODGA 的類似物 N,N,N',N'-tetrahexyl diglycolamide (THDGA) 開始合成，藉由更換氮原子上的烷基，修飾此螯合劑的能力。以下我們將分有機合成部分進行討論。

貳、研究方法與過程

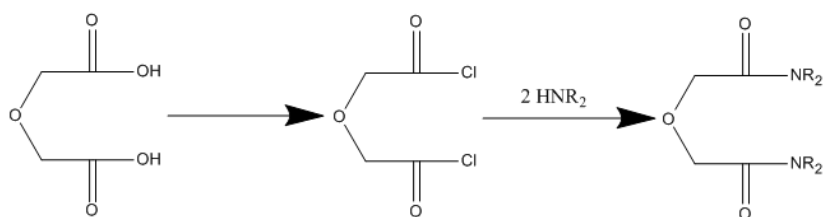
本研究以有機合成方法製備 TODGA 系列螯合劑並將此類螯合劑與無機二氧化矽材料鍵結形成分離管柱的固定相。

一、製備 TODGA 系列螯合劑

此 TODGA 系列化合物的合成步驟有二種方式，第一種是將二甘醇酸脫水成為二甘醇酸酐 (diglycolic anhydride)，先接上一個二級胺，再將另一個酸基活化後，與第二個二級胺反應[圖四]；第二種是由二甘醇酸 (diglycolic acid) 直接與過量的氯化亞砷 (SOCl_2) 反應，產生 diglycolyl chloride，再與二當量的二級胺 (diamine) 反應，得到我們所要的產物[圖五]。這兩種方式互有優缺點：第一種方式合成雖然需要四步驟，不過卻可以合成出不對稱的醯胺類化合物，做更深入的研究；而第二種方式只有二步反應，較易合成，不過只能合成對稱的醯胺類。



圖四



圖五

第一種方式[圖四]，其第一步驟是將二甘醇酸脫水成二甘醇酸酐，在這步驟中除了加入乙酸酐與二甘醇酸反應脫水之外，還要加入幾滴的initiating agent，實驗初期是使用乙醯氯 (acetyl chloride) 做為initiating agent，產率有達到73%，不過在結晶的過程中會有黃色的固體雜質沉澱，影響再結晶的純度，後來改用亞磷酸 (phosphorous acid)^[18]，就沒有其他雜質會沉澱析出，而產率可達到80%以上，如同參考資料中所提到的要加入“some drops of an inorganic initiating agent.”^[16]

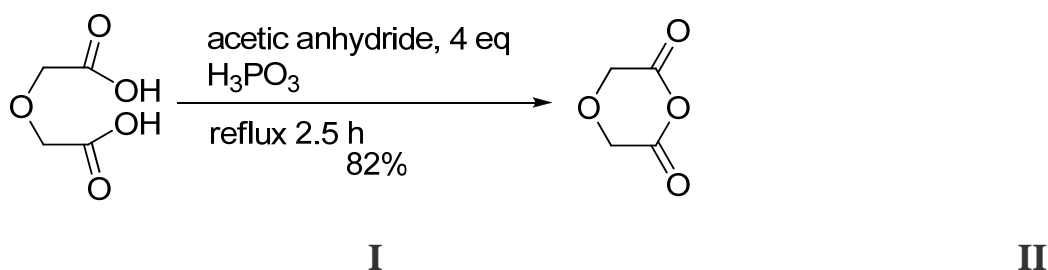
下一步反應是在二甘醇酸酐上接一個二級胺，反應需要加鹼來幫助氮原子上的氫脫去，最先是使用碳酸鉀 (K_2CO_3)，不過產率不高，而且在這反應中也不適合，因為碳酸根與氫離子結合後形成碳酸，有可能會解離出水與反應物發生反應，使二甘醇酸酐變回二甘醇酸，破壞反應物；後來改用三乙基胺 (triethylamine)，產率最高可達 98%。合成出的化合物均為淡黃色油狀。

而第二種方式[圖五]的第一步是將過量的氯化亞砷加入二甘醇酸進行活化，而這個反應也有可能脫水產生二甘醇酸酐，在操作過程中就曾經有二次得到此脫水後產物，其純度相當的高，而且製備容易，可以考慮以這個方法來製造二甘醇酸酐。而為了避免產生

此副產物，我們增加氯化亞砷的當量數以及提高反應溫度，並小心在操作的過程中盡量避免接觸水氣，成功的做出了 diglycolyl chloride。但是此化合物相當不穩定，無法存放，必須立即進行下一步的反應。而下一步的反應是加入二級胺於室溫下攪拌，分離純化後即可得到所要的產物，二步反應產率可達80%。

(一) 螯合劑合成之實驗步驟

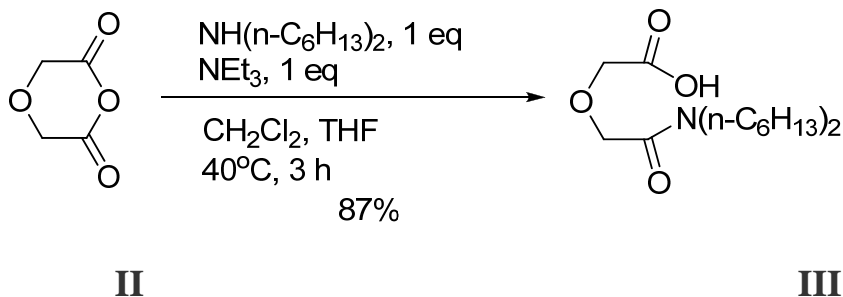
Diglycolic anhydride



在 100 mL 單頸圓底瓶內加入二甘醇酸 (diglycolic acid, 15.005 g, 111.9 mmol)、乙酸酐 (acetic anhydride, 42.0 mL, 4 equiv)、少許亞磷酸 (phosphorous acid, H_3PO_3)，此時可以看到二甘醇酸尚有大部分不溶於乙酸酐，攪拌並加熱迴流 2 小時 30 分鐘 ($142^\circ C$)，略微降溫後換上蒸餾裝置，以油鍋加熱到 $160^\circ C$ 將乙酸及多餘的乙酸酐蒸出，待無液體蒸出時移去油鍋降溫，再以高真空幫浦移除剩餘之溶劑後得褐色固體。以甲苯進行再結晶，得到白色略帶淡黃色之針狀結晶。重複一次再結晶，合併兩次再結晶產物共得 10.641 g，產率 82%。熔點 $90\sim 93^\circ C$ ， 1H -NMR (400

MHz, CDCl₃, δ) : 4.43 (s, 4H). ¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃, δ): 64.6 (s, O(CH₂C=O)₂O), 163.0 (s, O(CH₂C=O)₂O).

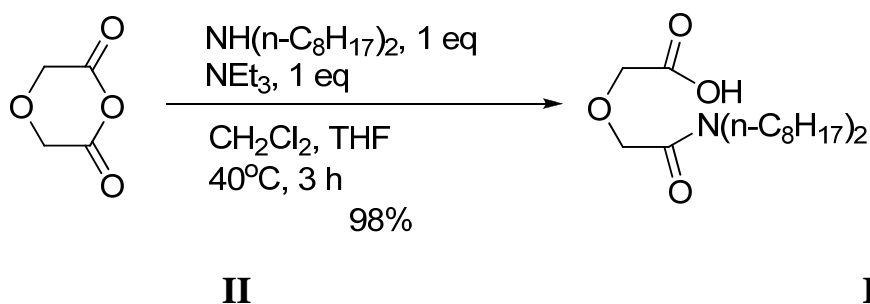
Dihexylcarbamoylmethoxyacetic acid



在 150 mL 單頸圓底瓶內依序加入二甘醇酸酐 (diglycolic anhydride, 3.00 g, 25.8 mmol)、二氯甲烷 (70.0 mL)、四氫呋喃 (15.0 mL)、二正己胺 (dihexylamine, 5.95 mL, 25.7 mmol, 1 equiv), 此時會略微放熱, 再加入三乙胺 (triethylamine, 3.00 mL, 4.16 mmol, 1 equiv), 裝上迴流管, 以油鍋 40°C 加熱 3 小時, 移去油鍋降溫, 以 10% 鹽酸水溶液洗滌 (15 mL) 一次, 有機相以無水硫酸鎂乾燥, 過濾除去硫酸鎂後濃縮濾液得粗產物淡黃色油狀物 7.765 g, 加入乙醚加熱, 其中有部分白色固體無法溶解, 過濾後, 濾液濃縮, 得淡黃色油狀產物 **III** 6.710 g, 產率 87%。**III**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ) : 0.83 (s, 6H, CH₃), 1.23 (s, 12H, NCH₂CH₂(CH₂)₃CH₃), 1.48 (s, 4H, NCH₂CH₂(CH₂)₃CH₃), 3.05 (t, J=7.6 Hz, 2H, NCH₂), 3.27 (t, J=7.6 Hz, 2H, NCH₂), 4.14 (s, 2H, COCH₂O), 4.34 (s, 2H, COCH₂O). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ) : 13.7 (s, -CH₃), 13.7 (s, -CH₃), 22.3 (s,

$N(CH_2)_4CH_2CH_3$, 22.3 (s, $N(CH_2)_4CH_2CH_3$), 26.2 (s,
 $N(CH_2)_3CH_2CH_2CH_3$), 26.4 (s, $N(CH_2)_3CH_2CH_2CH_3$), 27.1 (s,
 $N(CH_2)_2CH_2(CH_2)_2CH_3$), 28.3 (s, $N(CH_2)_2CH_2(CH_2)_2CH_3$), 31.2 (s,
 $NCH_2CH_2(CH_2)_3CH_3$), 31.2 (s, $NCH_2CH_2(CH_2)_3CH_3$), 46.5 (s,
 $NCH_2(CH_2)_4CH_3$), 46.7 (s, $NCH_2(CH_2)_4CH_3$), 70.7 (s, $OC(C=O)N$), 72.0
(s, $OC(C=O)OH$), 170.4 (s, $OC(C=O)N$), 172.1 (s, $OC(C=O)OH$).

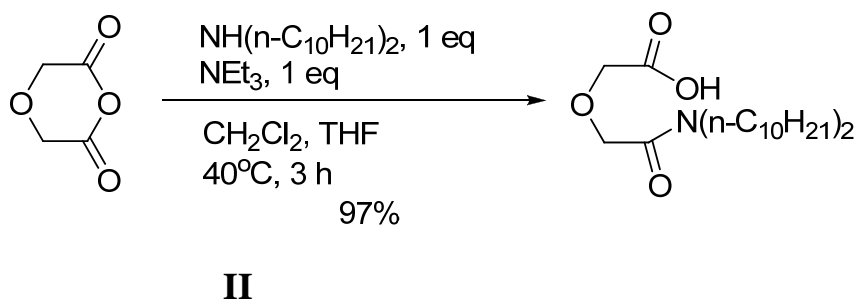
Diocylcarbamoylethoxyacetic acid



在 100 mL 單頸圓底瓶內依序加入二甘醇酸酐 (diglycolic anhydride, 1.999 g, 17.22 mmol, 1 equiv)、二氯甲烷 (45.0 mL)、四氫呋喃 (16.5 mL)、二正辛胺 (dioctylamine, 5.20 mL, 17.2 mmol, 1 equiv), 此時會略微放熱, 再加入三乙胺 (triethylamine, 2.40 mL, 17.2 mmol, 1 equiv), 裝上迴流管, 以油鍋 40°C 加熱 3 小時, 移去油鍋降溫, 以 10% 鹽酸水溶液洗滌 (15 mL) 2 次, 水層再以二氯甲烷 (10 mL) 洗滌 3 次, 有機層合併並以無水硫酸鎂乾燥, 過濾除去硫酸鎂後濃縮濾液得粗產物淡黃色油狀物 6.834 g, 加入乙醚加熱, 其中有

部分白色固體無法溶解，過濾後，濾液濃縮，得淡黃色油狀產物 **IV** 6.710 g，產率 98%。**IV**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 0.84~0.88 (6H, CH_3), 1.26 (s, 20H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.52 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.53 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 3.07 (t, $J=7.8$ Hz, 2H, NCH_2), 3.32 (t, $J=7.8$ Hz, 2H, NCH_2), 4.20 (s, 2H, COCH_2O), 4.38 (s, 2H, COCH_2O).

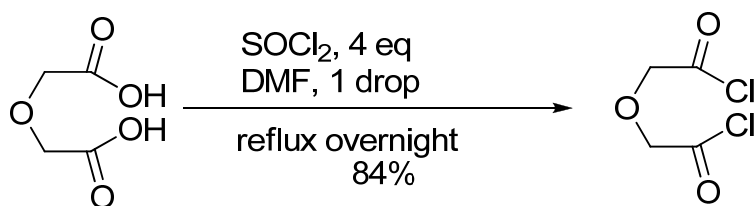
Didecylcarbamoylethoxyacetic acid



在 100 mL 單頸圓底瓶內依序加入二甘醇酸酐 (diglycolic anhydride, 1.912 g, 16.47 mmol, 1 equiv)、二氯甲烷 (40.0 mL)、四氫呋喃 (15.0 mL)、二正癸胺 (didecylamine, 4.986 g, 16.75 mmol, 1 equiv)，此時會略微放熱，再加入三乙胺 (triethylamine, 2.50 mL, 17.9 mmol, 1.1 equiv)，裝上迴流管，以油鍋 40°C 加熱 4 小時，移去油鍋降溫，以 10% 鹽酸水溶液洗滌 (15 mL) 2 次，水層再以二氯甲烷 (10 mL) 洗滌 3 次，有機層合併並以無水硫酸鎂乾燥，過濾除去硫酸鎂後濃縮濾液得粗產物淡黃色油狀物 7.133 g，加入乙醚加熱，其中有

部分白色固體無法溶解，過濾後，濾液濃縮，得淡黃色油狀產物 **V** 6.599 g，產率 97%。**V**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 0.85~0.89 (6H, CH_3), 1.25 (s, 28H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.53 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 3.07 (t, $J=7.8$ Hz, 2H, NCH_2), 3.34 (t, $J=7.8$ Hz, 2H, NCH_2), 4.20 (s, 2H, COCH_2O), 4.38 (s, 2H, COCH_2O).

Diglycolyl acid dichloride

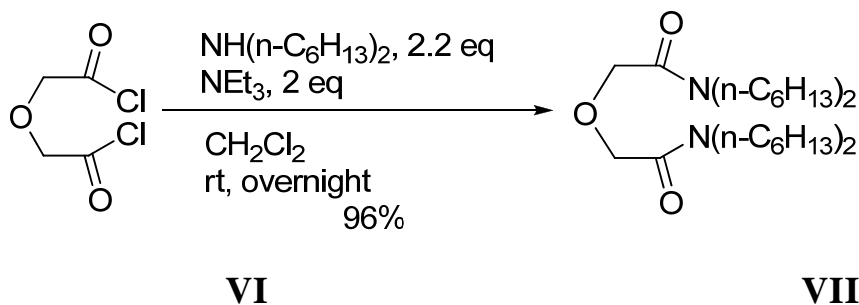


I

VI

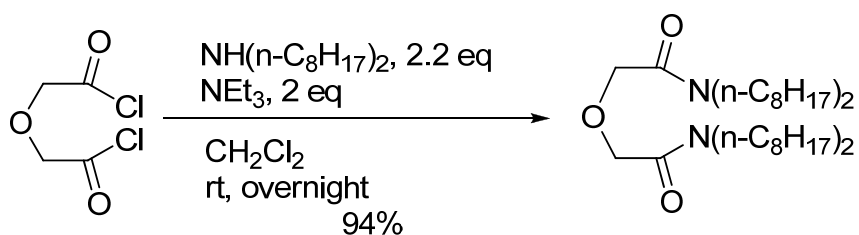
在 10 mL 單頸圓底瓶內依序加入二甘醇酸 (diglycolic acid, 2.047 g, 15.26 mmol, 1 equiv)、氯化亞砷 (SOCl_2 , 4.33 mL, 4 equiv)、二甲基甲醯胺 (DMF, 1 drop)，裝上迴流裝置，加熱迴流 12~14 小時後，降溫，除去多餘的氯化亞砷，減壓蒸餾得到產物 2.20 g，產率 84%。**VI**: b.p.=40~43° C at 0.4 torr.

N,N,N,N-tetrahexyl diglycolamide (THDGA)



在 50 mL 的圓底瓶內加入二正己胺 (dihexylamine, 5.70 mL, 24.6 mmol, 2.2 equiv)、三乙胺 (triethylamine, 3.15 mL, 22.6 mmol, 2.0 equiv)、二氯甲烷 (24.7 mL)，放入磁石攪拌並在冰浴下緩慢滴加化合物 VI (1.919 g, 11.22 mmol, 1 equiv)，待其自然回到室溫，攪拌 16~20 小時，停止攪拌，以飽和氯化銨水溶液 20 mL 洗滌 1 次，水層再以二氯甲烷 (10 mL) 洗滌 5 次，有機層合併以無水硫酸鈉除水，過濾濃縮後得 6.499 g 油狀粗產物，藉由管柱層析純化後得到淡黃色產物 5.072 g，產率 96%。VII: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 0.84~0.88 (12H, CH_3), 1.26 (s, 24H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_3\text{CH}_3$), 1.51 (s, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_3\text{CH}_3$), 3.17 (t, $J=7.6$ Hz, 4H, NCH_2), 3.28 (t, $J=7.6$ Hz, 4H, NCH_2), 4.25 (s, 4H, COCH_2O).

N,N,N,N-tetraoctyl diglycolamide (TODGA)

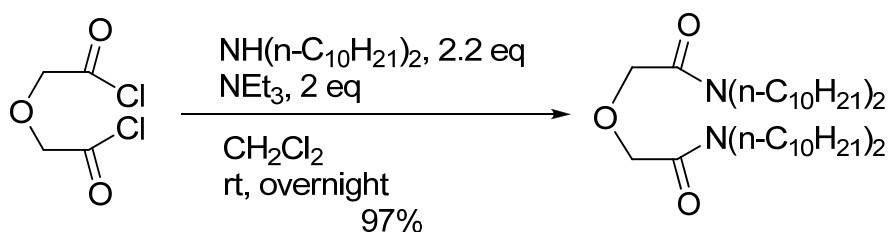


VI

VIII

在 50 mL 的圓底瓶內加入二正辛胺 (dioctylamine, 7.80 mL, 25.8 mmol, 2.0 equiv)、三乙胺 (triethylamine, 4.00 mL, 28.7 mmol, 2.2 equiv)、二氯甲烷 (28.0 mL)，放入磁石攪拌並在冰浴下緩慢滴加化合物 VI (2.200 g, 12.87 mmol, 1 equiv)，待其自然回到室溫，攪拌 16~20 小時，停止攪拌，以飽和氯化銨水溶液 20 mL 洗滌 1 次，水層再以二氯甲烷 (10 mL) 洗滌 5 次，有機層合併以無水硫酸鈉除水，過濾濃縮後得 8.481 g 油狀粗產物，藉由管柱層析純化後得到淡橘色產物 6.990 g，產率 94%。VIII: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 0.85~0.89 (12H, CH_3), 1.27 (s, 40H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.53 (s, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 3.19 (t, $J=8.0$ Hz, 4H, NCH_2), 3.30 (t, $J=8.0$ Hz, 4H, NCH_2), 4.25 (s, 4H, COCH_2O).

N,N,N,N-tetradecyl diglycolamide (TDDGA)



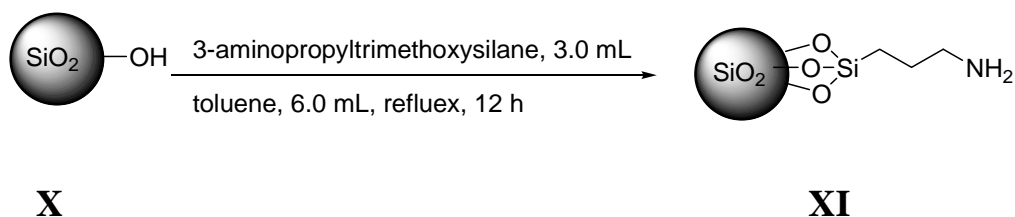
VI

IX

在 50 mL 的圓底瓶內加入二正癸胺 (didecylamine, 6.616 g, 22.23 mmol, 2 equiv)、三乙胺 (triethylamine, 3.41 mL, 24.5 mmol, 2.2 equiv)、二氯甲烷 (23.0 mL)，放入磁石攪拌並在冰浴下緩慢滴加化合物 VI (1.902 g, 11.12 mmol, 1 equiv)，待其自然回到室溫，攪拌 16~20 小時，停止攪拌，以飽和氯化銨水溶液 20 mL 洗滌 1 次，水層再以二氯甲烷 (10 mL) 洗滌 5 次，有機層合併以無水硫酸鈉除水，過濾濃縮後得 8.841 g 油狀粗產物，藉由管柱層析純化後得到淡黃色產物 7.460 g，產率 97%。**IX**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 0.84~0.87 (12H, CH_3), 1.24 (s, 56H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.49 (s, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 3.15 (t, $J=8.0$ Hz, 4H, NCH_2), 3.27 (t, $J=8.0$ Hz, 4H, NCH_2), 4.29 (s, 4H, COCH_2O).

二、螯合劑與二氧化矽材料鍵結之合成實驗步驟

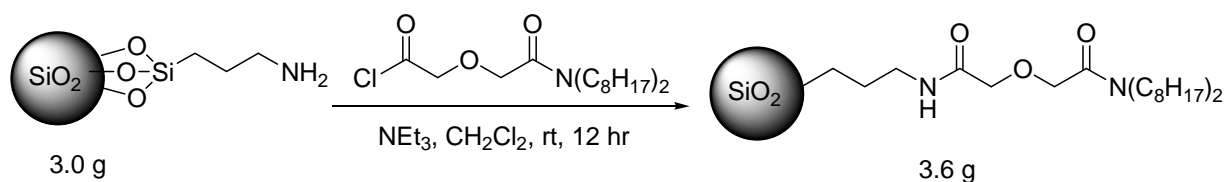
(一) 二氧化矽材料之修飾



使用 silica gel 60 (Merck) 先在王水中攪拌 2 小時，去除殘餘的金屬，將 silica 過濾後在真空下烘乾。取 3.0 克 silica 置於 50 mL 單頸瓶中，注入甲苯 (toluene, 25 mL) 再注入 3-胺丙三甲氫基矽烷 (3-aminopropyltrimethoxysilane, 3.0 mL)，加熱迴流 24 小時後回到室

溫，過濾後使用 99% 乙醇 (ethanol) 將過多的3-胺丙三甲氫基矽烷
 去除後在真空下75°C烘乾，得到產物XI 3.5 g，其紅外線振動光譜如
 圖六。

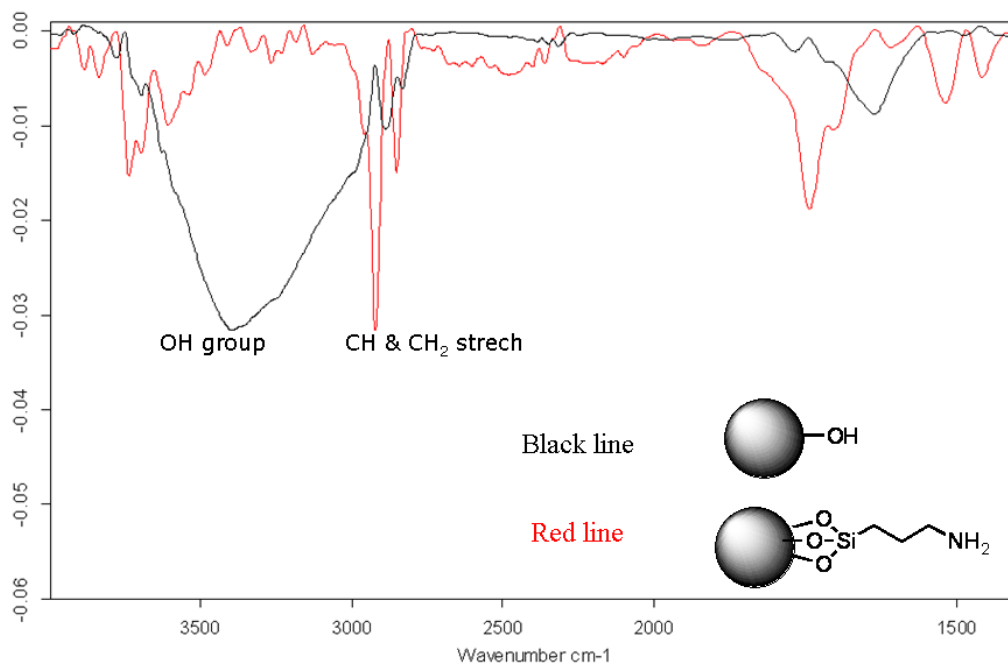
(二)矽酸鹽接螯合劑



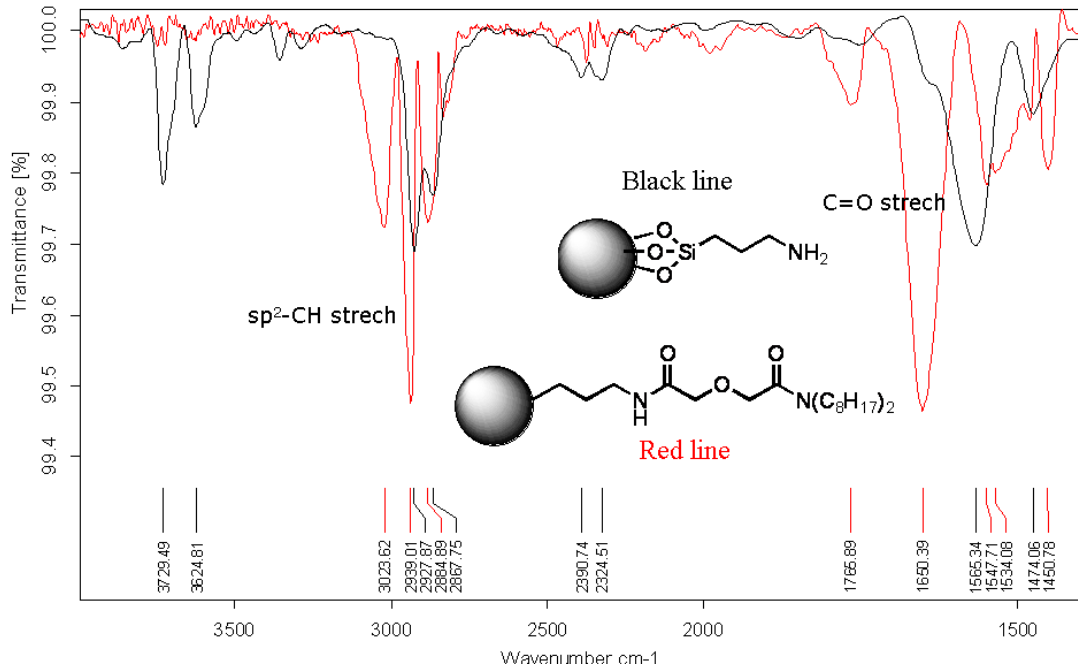
XI

XII

取一 50mL 單頸瓶置入 3.0 g Silica-propylamine matrix 加入二
 氯甲烷 10 mL，注入三乙胺再加入 Diethylcarbamoylmethoxyacetyl
 chloride 室溫下反應 12 小時，過濾後使用二氯甲烷將過多的
 Diethylcarbamoylmethoxyacetic acid 去除後在 75°C 下烘乾，得到產
 物 XII 3.6 g，其紅外線振動光譜如圖七。



圖六、二氧化矽材料修飾前後之紅外線振動光譜比較



圖七、二氧化矽材料與螯合劑鍵結前後之紅外線振動光譜比較

(三)複合材料之金屬吸附測試

配置三種金屬離子濃度實驗過程

取 $\text{Co}(\text{NO}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 24 g、 CsNO_3 7 g、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 12 g 溶於去離水 1000 ml 中，此時溶液濃度為 5000 ppm。取上述原液 20 ml 用去離子水稀釋至 100 ml 此時濃度為 1000 ppm。

模擬吸附劑吸附效果

分別取配置完成的 1000 ppm 離子溶液各 15 ml，放入玻璃瓶 A、B、C、D、E、F，並分別加入 0.2、0.4、0.8 g 的複合材料樣品及原始二氧化矽材料樣品吸附劑，以 100 rpm 攪拌，攪拌時間 16 小時，過濾後進行金屬溶液分析。

ICP 與 AA 分析流程

藉由離心機離心後，將上清液取出，並將以上所提及的 1000 ppm 金屬原液及上清液稀釋100倍後送入 ICP 與 AA 進行分析，原液之所以進行分析的原因是為了與吸附後上清液濃度進行比較。其金屬吸附結果如表一。修飾前的二氧化矽材料對金屬吸附效果明顯低於複合材料，顯示螯合劑在複合材料中亦具金屬吸附能力。然複合材料對鈷與鋇金屬離子有明顯的吸附效果，但對銫離子吸附效果較差。整體而言，複合材料對金屬離子的吸附效果有改進的空間。

表一、複合材料之金屬吸附測試

ICP 分析 (ppm)	Cs	Co	Sr
金屬原液	1010.0	985.5	783.5
僅二氧化矽材料			
0.2 g	956.9	869.0	752.0
0.4 g	945.6	865.0	751.0
0.8 g	940.3	852.0	738.0
複合材料			
0.2 g	985.7	559.5	786.0
0.4 g	971.5	467.7	749.0
0.8 g	917.4	369.6	398.5

參、主要發現與結論

我們成功地合成的 *N,N,N',N'*-tetraoctyl-3-oxapentane-1,5-diamide (TODGA) 前驅物 Diocetylcarbamoylethoxyacetic acid 並將其鍵結於矽酸鹽上，這產物可做為分離管柱的固定相。

一、TODGA 系列化合物的合成

在 TODGA 系列化合物的合成步驟，將二甘醇酸脫水成為二甘醇酸酐(diglycolic anhydride)，先接上一個二級胺，再將另一個酸基活化後，與第二個二級胺反應；我們利用此合成步驟中的所製備的酸，將此螯合劑鍵結在矽酸鹽上。

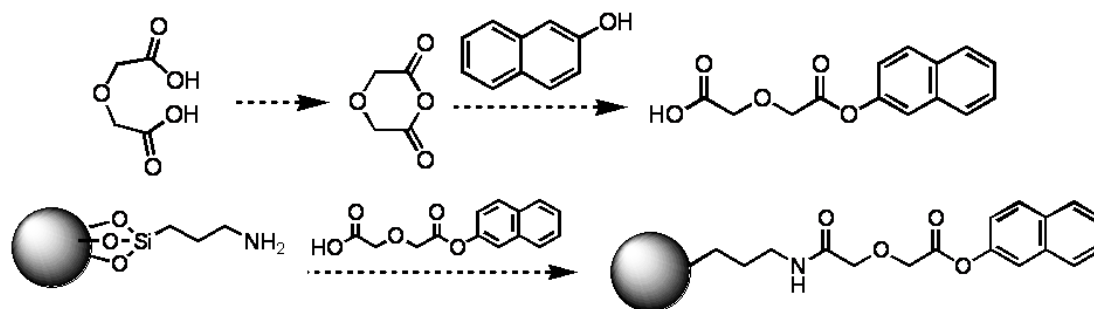
其第一部分是製備酸，將二甘醇酸脫水成二甘醇酸酐，在這步驟中除了加入乙酸酐與二甘醇酸反應脫水之外，還要加入幾滴的引發劑(initiating agent)，實驗初期是使用乙醯氯(acetyl chloride)做為引發劑，產率可達到73%，不過在結晶的過程中會有黃色的固體雜質沉澱，影響再結晶的純度，後來改用亞磷酸(phosphorous acid)¹⁰，就沒有其他雜質會沉澱析出，而產率可達到80%以上。

下一步反應是在二甘醇酸酐上接一個二級胺，反應需要加鹼來脫去氮原子的氫，最先是使用碳酸鉀 (K_2CO_3)，不過產率不高，而且這反應中因為碳酸根與氫離子結合後形成碳酸，有可能會解離出水與反應物發生反應，使二甘醇酸酐變回二甘醇酸，破

壞反應物；後來改用三乙基胺(triethylamine)，產率最高可達98%。合成出的化合物均為淡黃色油狀。

二、複合材料中螯合劑之定量

在優化複合材料的修飾金屬吸附效能中，螯合劑與二氧化矽材料的鍵結數量是關鍵之一，然此表面定量可用螢光強度標定，這需在螯合劑加上螢光官能基，如此便可定量複合材料中螯合劑數量，進而推測金屬吸附效能。其建議反應如圖八。



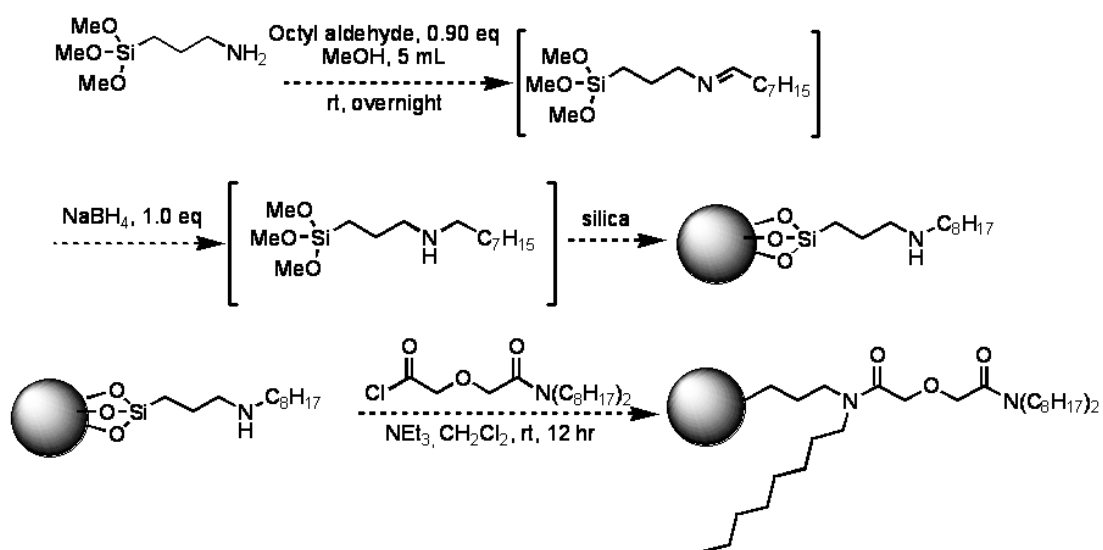
圖八、複合材料具螢光官能基之建議反應步驟

三、複合材料的合成與優化

本研究利用修飾矽酸鹽方式將螯合劑鍵結二氧化矽的氫氧基，而我們使用 Merck silica gel 60 做為 silicate 的來源，反應前我們將二氧化矽置入王水中攪拌，將可以殘餘的金屬去除，再用二次去離子水將二氧化矽清洗數次後，在真空下 350K 烘乾後，在甲苯下與 3-aminopropyltrimethoxysilane (APS) 反應將其修飾在二氧化矽上得

到 silica-APS (SAPS)[17]。使用遠紅外線光譜儀得到吸收光譜範圍 3576 cm^{-1} 和 3485 cm^{-1} NH_2 stretch, 2923 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} C-H stretch。將 Dioctylcarbamoylethoxyacetic acid 利用氯甲酸甲酯 (methyl chloroformate) 活化羧酸與 SAPS 在二氯甲烷中進行偶和反應，使用遠紅外線光譜儀所測得圖譜中，沒有 C=O stretch 吸收峰；改採用 EDC、HOBT, 來進行偶和反應，與先前方法結果相同，沒有得到預期耦合的產物；最後我們使用亞硫酸氯 (SOCl_2) 活化羧酸形成反應性更強的醯氯與 SAPS 形成胜肽鍵，獲得預期耦合的產物，可由遠紅外線光譜吸收光譜範圍得知。

將前述製備螯合劑修飾之矽酸鹽置入模擬高放廢液中，以進行金屬選擇性吸附實驗。然金屬選擇性吸附結果未盡理想，推測原因為螯合劑植入矽酸鹽數量過少，且螯合劑與矽酸鹽鍵結間短碳鍊之影響，造成金屬螯合效果不佳，目前正進行改善螯合劑與矽酸鹽鍵結數量，並將螯合劑與矽酸鹽鍵結間碳鍊增長之合成，如圖九。



圖九、複合材料優化之建議反應步驟

四、結論

本研究成功地利用有機化學合成技術製備具醯胺官能基並可吸附鐳銅系元素之螯合劑，如 TODGA，並將此類螯合劑與無機二氧化矽鍵結形成複合材料。如此可降低此類吸附劑的價錢，同時亦避免對 TODGA 採購上的困難，且在自主層面、經濟層面與應用層面上，發展國內自行製備與量產此類化合物的技術，並研發高放射廢液管柱分離技術。本研究所製備的複合材料在置入模擬高放廢液中，對金屬離子具吸附效果，但離實際應用層面仍有一段距離，但具開發潛力，值得進一步研究。目前正進行優化，以修改螯合劑之官能基與增加複合材料中螯合劑分子鍵結數量之增加為主，在可見未來具有經濟效應。

肆、参考文献

1. Romanovskiy, V.N., et al., *THE UNIVERSAL SOLVENT EXTRACTION (UNEX) PROCESS. I. DEVELOPMENT OF THE UNEX PROCESS SOLVENT FOR THE SEPARATION OF CESIUM, STRONTIUM, AND THE ACTINIDES FROM ACIDIC RADIOACTIVE WASTE*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2001. 19(1): p. 1 - 21.
2. Law, J.D., et al., *THE UNIVERSAL SOLVENT EXTRACTION (UNEX) PROCESS. II. FLOWSHEET DEVELOPMENT AND DEMONSTRATION OF THE UNEX PROCESS FOR THE SEPARATION OF CESIUM, STRONTIUM, AND ACTINIDES FROM ACTUAL ACIDIC RADIOACTIVE WASTE*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2001. 19(1): p. 23 - 36.
3. Bonnesen, P.V., et al. *Next generation extractants for cesium separation from high-level waste: From fundamental concepts to site implementation*. 2003: Amer Chemical Soc.
4. Walker, D.D., et al. *Cesium removal from Savannah River site radioactive waste using the caustic-side solvent extraction (CSSX) process*. 2005: Marcel Dekker Inc.
5. Zhang, A., et al., *Synthesis and application of a macroporous silica-based polymeric octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide composite for the chromatographic separation of high level liquid waste*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2006. 269(1): p. 119-128.
6. KOMA, Y., et al., *Trivalent f-Element Intra-group Separation by Solvent Extraction with CMPO-complexant System*. J. Nucl. Sci. Technol, 1998. 35(2): p. 130-136.
7. Koma, Y., et al., *A COUNTER CURRENT EXPERIMENT FOR THE SEPARATION OF TRIVALENT ACTINIDES AND LANTHANIDES BY THE SETFICS PROCESS*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1998. 16(6): p. 1357 - 1367.
8. Tachimoari, S., *ARTIST process-A novel chemical process for treatment of*

- spent nuclear fuel*. Japan Atomic Energy Research Institute, 2001: p. 1-23.
9. Morita, Y., Y. Sasaki, and S. Tachimoari, *Actinide separation by TODGA extraction*. Japan Atomic Energy Research Institute, 2002: p. 255-260.
 10. Wei, Y., et al., *Development of the MAREC Process for HLLW Partitioning Using a Novel Silica-Based CMPO Extraction Resin*. Journal of Nuclear Science and Technology, 2004. 41(3): p. 315-322.
 11. Zhang, A., et al., *Synthesis of two novel macroporous silica-based impregnated polymeric composites and their application in highly active liquid waste partitioning by extraction chromatography*. Journal of Chromatography A, 2004. 1061(2): p. 175-182.
 12. Zhang, A., et al., *A new partitioning process for high-level liquid waste by extraction chromatography using silica-substrate chelating agent impregnated adsorbents*. Journal of Alloys and Compounds, 2005. 390(1-2): p. 275-281.
 13. Zhang, A.Y., Y.Z. Wei, and M. Kumagai, *Properties and mechanism of molybdenum and zirconium adsorption by a macroporous silica-based extraction resin in the MAREC process*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2003. 21(4): p. 591-611.
 14. Zhang, A., et al., *Modification of a novel macroporous silica-based crown ether impregnated polymeric composite with 1-dodecanol and its adsorption for some fission and non-fission products contained in high level liquid waste*. European Polymer Journal, 2008. 44(11): p. 3899-3907.
 15. Ansari, S., et al., *N, N, N', N'-tetraoctyl diglycolamide(TODGA): A promising extractant for actinide-partitioning from high-level waste(HLW)*. Solvent extraction and ion exchange, 2005. 23(4): p. 463-479.
 16. Sasaki, Y., et al., *Novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO sub 3-n-dodecane system*. Solvent Extraction and Ion Exchange(USA), 2001. **19**(1): p. 91-103.
 17. Espinola J. P., et al., *Chemisorption of Cu^{II} and Co^{II} chlorides and β -diketonates on silica gel functionalized with*

3-aminopropyltrimethoxysilane, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2000**, *166(1)*, 45-50.