

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

利用含 HNO_3 -TBP 錯合物之冷媒 HFC-134a 於固相基
質中萃取鈾金屬

Extraction of Uranium from a Solid Matrix by Using
Refrigerant HFC-134a Containing HNO_3 -TBP Complex

研究生：傅月杏

指導教授：余艇 博士

中華民國九十四年六月

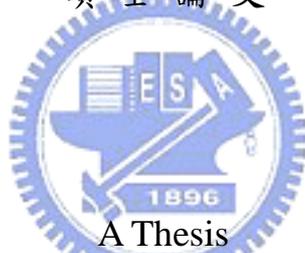
利用含 HNO_3 -TBP 錯合物之冷媒 HFC-134a 於固相基質中萃
取鈾金屬

Extraction of Uranium from a Solid Matrix by Using Refrigerant
HFC-134a Containing HNO_3 -TBP Complex

研究生：傅月杏
指導教授：余 艇 教授

Student: Yueh-Hsing Fu
Advisor: Dr. Tiing Yu

國立交通大學
應用化學研究所
碩 士 論 文



Submitted to Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Science
in
Applied Chemistry
June 2005
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年六月

利用含 HNO₃-TBP 錯合物之冷媒 HFC-134a 於固相基質中萃取鈾金屬

學生：傅月杏

指導教授：余 艇

國立交通大學應用化學研究所

摘要

於核能發電工業中，廢燃料棒中鈾及鈾金屬之回收再利用，是核能工業上最主要研究項目之一。處理核燃料棒一般需要大量之有機溶劑以及硝酸，因而會產生大量之廢液。目前，已有研究利用超臨界二氧化碳（SF-CO₂）來取代傳統有機溶劑來進行萃取，萃取完成後，二氧化碳洩壓即可氣化而與萃取出物分離，達到濃縮效果而且無需處理有機廢溶劑；文獻指出為了減少大量濃硝酸使用以及避免硝酸直接接觸到燃料棒樣品，於前處理時先將螯合劑 TBP（Tributylphosphate）與硝酸結合形成錯合物，並溶解於 SF-CO₂ 直接進行固相基質鈾金屬萃取。

本實驗嘗試利用液態冷媒 HFC-134a（1,1,1,2-tetrafluoroethane）來取代 SF-CO₂，其所需壓力比使用 SF-CO₂ 降低約 100 個大氣壓以上，且其有類似 SF-CO₂ 經壓縮之後具有溶解度之性質，於操作安全考量上優於 SF-CO₂。前處理時亦先將螯合劑 TBP 與硝酸結合形成錯合物，並溶解於 HFC-134a 直接進行固相基質鈾金屬萃取，藉由此法亦可避免直接使用濃硝酸進行鈾金屬萃取，安全性也可以被大幅提升，能夠達到經濟且高效率的回收。

Extraction of Uranium from a Solid Matrix by Using Refrigerant HFC-134a Containing HNO₃-TBP Complex

Student: Yueh-Hsing Fu

Advisor: Tiing Yu

Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

In nuclear power industry, the recycling of uranium and plutonium metal in the form of used nuclear fuel rod is often an important subject. The nuclear fuel rod is usually dissolved in concentrated nitric acid and extracted using chelate - containing organic solvent. Uranium and plutonium can be recovered efficiently in this process. However, a large amount of waste organic solvent must be reprocessed. Supercritical fluid carbon dioxide(SF-CO₂) has been introduced recently to replace the organic solvent. SF-CO₂ evaporates after the extraction process and then separates from the extracts. Thus, it can be used to save the endeavor to reprocess the extraction solvent. Researchers also tried to synthesize a complex using TBP with nitric acid first. The complex-containing SF-CO₂ was found to be able to extraction uranium metal from solid waste samples. This technique can prevent the overuse of nitric acid and avoid direct contact between nitric acid and the fuel samples.

In this Study, we attempted to replace SF-CO₂ with liquid HFC-134a (1,1,1,2-tetrafluoroethane) as the extraction solvent due to its much operational pressure, and the similar solvation power compared with SF-CO₂. We followed the same way to synthesize the complex of TBP and nitric acid. This complex-containing HFC-134a showed great capability in extracting uranium. In addition, we did extractions for a number of metals that would be produced during the nuclear fission process. Except for La(III) 、Gd(III) and Lu(III), recoveries of other metals were negligible. Therefore, using of HFC-134a may provide a more economical and safer way to recover uranium from used nuclear fuel rods.

謝 誌

沒想到，我居然研究所畢業了，曾經的猶豫轉眼間變為今日欣喜的心情，兩年的研究所生活過得真快，轉眼間就這樣結束了，回想這一路走來有喜有悲，也讓我成長了許多，在我的生命裡留下了一個難以忘記的回憶。

在此我要感謝我的恩師余艇教授，我覺得自己是個超幸運的人，能夠跟隨老師學習，不僅在學業上給了我許多指導，總是非常有耐心與我討論實驗，也教導我為人處事的態度，對人生新的想法以及觀念。另外，也要感謝口試委員陳月枝老師以及談駿嵩老師，百忙之中來幫我口試以及在論文上給我的指導與建議。在研究過程當中，感謝清大貴儀中心 ICP-MS 的張文峰先生，在研究上給我許多的幫助及方便。

實驗室裡有一群陪我成長的伙伴，你們真的好棒，淑慧學姐，我一直都很佩服妳，謝謝妳在實驗上給我的幫助及生活上的陪伴；俊竹你真是一個好人，謝謝你的幫助與陪伴；經緯你真的很神，讓我十分佩服你的聰明才智，真有你的；俊宏你的細心是大家都看得見的；秀琴妳廁所的救命之恩，我深深牢記在心，妳的成熟，讓我覺得自己要學的東西還很多；可愛的學弟妹，凱傑及淑嫩，謝謝你們在生活及實驗上的幫助，把實驗室整理得這麼乾淨，實驗要好好加油喔！想跟你們說，跟你們同間實驗室，讓我真的覺得我很幸福。謝謝靜玟學姐在百忙之中給我的指導與幫助。謝謝小哈、周小棟、大秉、立民、阿魯咪、川哥、吳大、智祥帶給我許多的歡笑與回憶，綠島之遊，將會是我一直念念不忘的回憶。感謝我的好朋友們，MOMO、小煜、阿華、山豬、小玫、小布、達達、國寧、小安、痞子彥、QQ...等朋友們，謝謝你們總是給我加油打氣，有你們這一群朋友真好，以及我的室友薇芬、怡君、派，妳們真是一群好室友。

另外，我要感謝德輝伯伯、阿光叔叔及扶輪社的推薦，讓我能夠領取扶輪獎學金完成我的學業，讓我不必為學費擔憂，也讓我在社裡認識了一群很棒的朋友以及學習到、吸收到許多的知識及經驗，我真的覺得自己很幸福與幸運。

最後，我要感謝我的家人，謝謝你們的支持，因為有你們，才会有今天的我，謝謝你們總是默默的支持我、鼓勵我，我真的好愛你們喔！謝謝與我一同成長、一直在我身旁的朋友們，認識你們真好。將此論文獻給你們。

目 錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
謝 誌.....	iii
目 錄.....	iv
表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
附錄目錄.....	ix
第一章 緒論.....	1
第二章 研究背景與簡介.....	6
2.1 冷媒 HFC-134a.....	6
2.1.1 冷媒簡介.....	6
2.1.2 冷媒 HFC-134a 簡介.....	8
2.1.3 HFC-134a 之物裡性質.....	9
2.2 螯合劑.....	11
2.2.1 螯合劑簡介.....	11
2.2.2 螯合劑於超臨界流體萃取金屬之選擇.....	14
2.2.2.1 二硫代胺基甲酸鹽類.....	15
2.2.2.2 β -二酮類.....	16
2.2.2.3 有機磷試劑類.....	19
2.2.2.4 大環試劑類.....	21
2.3 核能發電簡介.....	22

2.3.1 核能發電原理.....	22
2.3.2 核燃料簡介.....	26
2.3.3 鈾金屬簡介.....	26
2.3.4 核廢料之處理.....	27
2.3.5 Purex process 簡介.....	29
2.4 回顧文獻.....	31
第三章 實驗部分.....	38
3.1 實驗藥品.....	38
3.1.1 金屬.....	38
3.1.2 螯合劑.....	38
3.1.3 溶劑.....	40
3.1.4 固態基質.....	40
3.2 實驗裝置設備.....	40
3.3 儀器.....	40
3.4 實驗裝置圖.....	41
3.5 實驗步驟.....	41
3.5.1 硝酸與有機磷試劑形成之錯合物對鈾金屬萃取探討.....	41
3.5.1.1 利用 HNO ₃ -有機磷試劑於固相基質中萃取鈾金屬.....	41
3.5.1.2 分別進行兩種鈾氧化物 UO ₂ 及 UO ₃ 萃取.....	42
3.5.1.3 利用不同濃度的硝酸與 TBP 合成後進行萃取.....	42
3.5.1.4 硝酸、TBP 及硝酸鋰錯成後進行萃取.....	42
3.5.1.5 硝酸與 TBP 依不同體積比例錯合後進行萃取.....	43

3.5.2 以不同螯合劑相結合對鈾金屬萃取之探討.....	43
3.5.3 其他金屬於固相基質之萃取.....	43
第四章 結果與討論.....	45
4.1 固相基質萃取.....	45
4.2 硝酸與有機磷試劑形成的錯合物對鈾金屬萃取之探討.....	45
4.2.1 硝酸與螯合劑錯合.....	45
4.2.2 利用 HNO ₃ -Ligand 錯合物進行固相基質萃取.....	47
4.2.3 不同溫度對固相基質萃取之影響.....	48
4.2.4 不同壓力對固相基質萃取之影響.....	50
4.2.5 二氧化鈾及三氧化鈾之固相基質萃取.....	52
4.2.6 利用不同硝酸濃度結合 TBP 進行固相基質萃取.....	53
4.2.7 硝酸、TBP 及硝酸鋰相錯合對固相基質萃取之影響.....	55
4.2.8 不同 HNO ₃ 與 TBP 體積比例之固相基質萃取.....	56
4.3 β-二酮類 1-Benzoylacetone 與有機磷試劑 TBP 結合之固相基質萃取...57	57
4.4 其他金屬於固相基質之萃取.....	59
第五章 結論.....	62
參考文獻.....	63
附錄.....	70

表目錄

表2-1	HFC-134a物理性質資料表.....	10
表2-2	二硫代胺基甲酸鹽類之結構式.....	15
表2-3	β -二酮類螯合劑之結構式.....	18
表2-4	金屬螯合物於超臨界二氧化碳中之溶解度.....	19
表2-5	有機磷試劑類之結構式.....	20
表2-6	有機磷試劑於超臨界二氧化碳之溶解度.....	21
表2-7	SF-CO ₂ 含FOD乾式、濕式之萃取鈾結果.....	32
表2-8	SF-CO ₂ 含TBP及不同之 β -二酮類於固相基質萃取鈾之結果.....	34
表3-1	螯合劑之結構式.....	39
表4-1	HNO ₃ -Ligand固相基質萃取.....	48
表4-2	不同溫度之固相基質萃取.....	50
表4-3	不同壓力之固相基質萃取.....	50
表4-4	不同硝酸濃度結合TBP之固相基質萃取.....	54
表4-5	加入3 M LiNO ₃ 之固相基質萃取結果.....	56
表4-6	不同HNO ₃ 與TBP結合比例之固相基質萃取鈾金屬.....	57
表4-7	1-Benzoylacetone-TBP於HFC-134a之萃取結果.....	58
表4-8	SF-CO ₂ 動相萃取3 M HNO ₃ +3 M LiNO ₃ 溶液中各金屬離子.....	60
表4-9	含HNO ₃ -TBP之HFC-134a於不同金屬之萃取結果.....	61

圖目錄

圖1-1	核能發電佔全國之發電量百分比.....	2
圖2-1	二氨基乙酸合銅(II)結構式.....	12
圖2-2	不同之螯合環.....	13
圖2-3	Cu螯合物.....	14
圖2-4	二硫代氨基甲酸鹽類試劑形成金屬螯合物於SF-CO ₂ 超臨界二氧化碳下之溶解度.....	16
圖2-5	大環試劑類之結構圖.....	21
圖2-6	中子誘發 ²³⁵ U核分裂之過程.....	22
圖2-7	鏈鎖反應.....	23
圖2-8	沸水式反應器.....	24
圖2-9	燃料丸及核反應器之核心示意圖.....	25
圖2-10	用TBP從U之100 g/L 溶液中萃取U、Pu及裂變產物之分配比.....	28
圖2-11	Purex法典型之流程.....	30
圖2-12	SF-CO ₂ 與TBP於硝酸溶液中萃取鈾金屬之示意圖.....	33
圖2-13	SF-CO ₂ 與TBP於硝酸溶液中萃取鈾金屬之結果.....	33
圖2-14	超臨界二氧化碳直接萃取鈾金屬之示意圖.....	35
圖2-15	萃取物Uranium-TBP錯合物.....	35
圖2-16	HNO ₃ -TPB錯合物與SF-CO ₂ 進入萃取UO ₂ 及UO ₃	36
圖4-1	何靜玟論文中之萃取概念圖.....	47
圖4-2	利用SF-CO ₂ 於不同壓力下進行固相基質萃取鈾金屬之萃取.....	51
圖4-3	利用HFC-134a於不同壓力下進行固相基質萃取鈾金屬之萃取率.....	52

圖4-4	UO ₃ 與UO ₂ 於固相基質之萃取結果.....	53
圖4-5	不同硝酸濃度結合TBP之固相萃取.....	54



附錄目錄

附錄一	HFC-134a狀態方程式.....	70
附錄二	HFC-134a密度變化圖.....	71
附錄三	不鏽鋼攪拌槽.....	72
附錄四	(a) TBP NMR圖譜.....	73
	(b) HNO ₃ -TBP NMR圖譜.....	73
	(c) TBPO NMR圖譜.....	74
	(d) HNO ₃ -TBPO NMR圖譜.....	74
	(e) TOPO NMR圖譜.....	75
	(f) HNO ₃ -TOPO NMR圖譜.....	75
	(g) HDEPH NMR圖譜.....	76
	(h) HNO ₃ -HDEPH NMR圖譜.....	76
	(i) 1-Benzoylacetone NMR圖譜.....	77
	(j) 1-Benzoylacetone-TBP NMR圖譜.....	77
附錄五	(a) TBP EI-MS圖譜.....	78
	(b) HNO ₃ -TBP EI-MS圖譜.....	78
	(c) TBPO EI-MS圖譜.....	79
	(d) HNO ₃ -TBPO EI-MS圖譜.....	79
	(e) TOPO EI-MS圖譜.....	80
	(f) HNO ₃ -TOPO EI-MS圖譜.....	80
	(g) HDEPH EI-MS圖譜.....	81
	(h) HNO ₃ -HDEPH EI-MS圖譜.....	81

(i) 1-Benzoylacetone EI-MS圖譜.....	82
(j) 1-Benzoylacetone-TBP EI-MS圖譜.....	82



第一章 緒論

愛因斯坦曾說：「人類悲慘的命運，就是製造出最具有威力的毀滅方法。原子能的釋放改變了一切，卻改變不了我們的思考模式，因此才會走向前所未見的大災難」，這句話明顯是指核能用於戰爭用途的不幸，而非核能之和平用途，其實核能發電技術已造福全世界數億之人類[1]。核能本無善惡之分，其對人類是福是禍，實繫於人類本身之抉擇。

隨著時代進步，人類生活水準日益提升，而對於能源之需求亦更為殷切。現在世界各國所使用之能源，仍以煤、石油及天然氣等傳統能源為主，約佔全部之 88%，其餘部分皆為核能。二次大戰後，各工業強國致力於核能和平用途之發展，各國經斟酌本身之工業條件後，各自發展不同形式之核能發電反應器。我國台灣地區由於地狹人稠，加上能源蘊藏貧乏，所需能源大部分（約 97%）需仰賴進口，因此，具有運輸及儲存方便性之準自產能源—核能，即成為一項不可缺少之能源[2]。根據國際原子能總署（International Atomic Energy Agency, IAEA）於 1994 年統計資料，全世界正運轉中之核能反應器共 433 座，在施工中的有 37 座，包括在台灣的 6 座，擁有最多數量的美國有 104 座，第二多數法國的 59 座，以及第三多數的日本有 53 座。其中台灣 6 座發電量佔全國發電量 25%，發電比重超過台灣共有 16 個國家，如圖 1-1 所示。由於，美國全國發電量非常巨大，其 104 座反應器僅佔全美國比重之 20%，此外俄羅斯之 29 座反應器佔了 14% 之比重。由此資料中，可知目前有許多先進國家因其經濟、國防及民生需要，對核能發電之重視與依賴[3]。

愛因斯坦曾說：「我一生犯了一個最大的錯誤，就是簽署那一封支持製造原子彈的信給羅斯福總統」，這句話充滿了愛氏對二次大戰死於原子彈之人類由衷

之悼念。不過當時受原子彈創傷的日本，現在則有五十一座核電廠，不但不必要再為能源而發動戰爭，還創造了戰後經濟奇蹟。核能提供了資源缺乏的國家一個可靠的供電選擇，原子能之和平用途，造福了全世界人類，因此，應正視它的價值，並充分地利用它，才能保障人類未來的永續發展[1]。

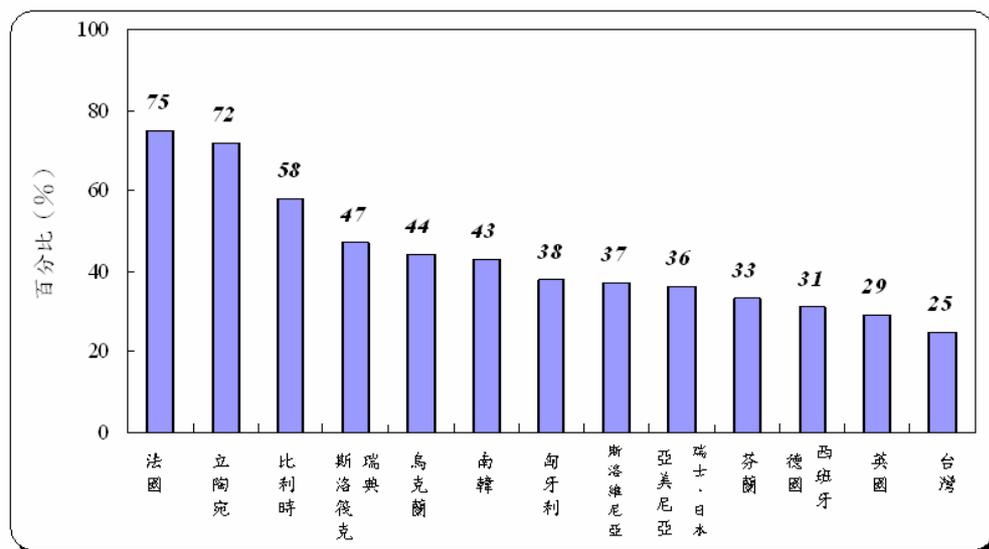


圖 1-1 核能發電佔全國之發電量百分比

核能電廠核廢料之處理方式，為現今許多先進國家正積極研究之課題。一般在處理放射性固態廢料，通常會發生以下的缺點：(A) 除污效率不夠好；(B) 在處理過程當中，通常會產生大量第二級廢料；(C) 處理後，溶劑與反應物會殘留於固相廢料之中[4]。

一般處理核廢料之方式為希望減少第二級廢料產生，以及將放射性物質之體積壓縮至最小，以適合最終且長時間儲存。放射性核廢料目前有「再處理」及「最終處理」兩種選擇；不過，過去南韓要將核廢料送往法國或瑞典等國處理，卻因國際核子保防限制及政治條件限制，短期內美國很難同意。我國和南韓情況亦相同，目前尚未被允許進行核廢料再處理，以核四廠運轉一年為例，核廢料大約為 81 公噸，其中約含鈾 77.76 公噸，鈾 810 公斤，以及 2.43 噸之核

分裂生成物。若可再回收佔 97% 之鈾及鈾，則當作放射性廢料來處理僅約佔總重的 3%，亦即每年 2.43 公噸，數量相當有限[5]。因此於核能工業中，萃取及純化核廢料之鈾金屬，作為再回收可再利用之能源，一直以來為核能工業上主要研究項目。若能將核廢料再回收利用且安全性儲藏，相信能夠提高核能發電之效率以及安全性。

處理核廢料之標準流程為 Purex 程序 [6]，其 Purex 一詞為 Plutonium-Uranium-Recovery by EXtraction (另一個說法為 Plutonium Uranium Reduction EXtraction) 之縮寫。其為利用磷酸三丁酯 (TBP) 於核廢料中萃取回收鈾及鈾之一種化工過程。20 世紀 50 年代中期，該流程首先被用來提取核廢料中核武器所需要之鈾，後來被用來處理輻照核燃料，將使用過的核燃料棒溶解於濃硝酸，再利用有機溶劑含 TBP 螯合劑，將其中之鈾及鈾從硝酸溶液中萃取出來，得到鈾及鈾之 TBP 錯合物，再進行化學分離來回收及純化鈾和鈾[6,7]。此 Purex 程序雖然有高效率之回收，但以大量濃硝酸來處理高放射性物質，並不是一個相當安全的方式，還會有大量有機廢溶劑處理之問題[8,9]。故發展一項新技術，能達到高回收效率及解決 Purex 程序中溶劑造成之問題，為一個重要課題。

目前，有相關文獻[10]提出利用超臨界流體 (Supercritical Fluid, 簡稱 SF)，來取代核廢料回收 Purex 程序中之有機溶劑。近十餘年來，超臨界流體萃取法 (Supercritical Fluid Extraction, SFE) 廣泛地發展及應用[11-13]，且有相當多文獻提出利用螯合劑結合超臨界流體之技術[14]，可成功地萃取金屬，包括鹼金屬、鹼土族、過渡金屬、重金屬、鑰系金屬以及鈳系金屬[15,16]。超臨界流體萃取之特點在於萃取完成之後，超臨界流體一經洩壓即氣化與萃取物分離

[17]，並將大體積中之特定物質濃縮至小型容器中，免去處理有機溶劑問題，此為SFE相對於傳統有機溶劑萃取最大優勢所在。目前，最普遍的超臨界流體為二氧化碳[18]，由於二氧化碳之臨界條件 ($T_c = 31.1\text{ }^\circ\text{C}$ ， $P_c = 73.76\text{ bar}$) 相較於其他超臨界流體而言較不嚴苛，且具有環保、無毒、製備成本低、化學惰性高等特點，容易被使用者所接受。因此，一系列有關超臨界二氧化碳取代Purex程序中有機溶劑使用之文獻陸續被發表，但其中有一點值得關注：SF-CO₂要具備高萃取能力，其壓力通常必須超過100 bar，有時甚至達到250 bar或更高，表示必須使用能承受高壓之儀器裝置，於能源消耗與維護成本方面都會大幅增加。

另外，於螯合劑選用上，傳統Purex程序所使用的螯合劑為有機磷試劑類 (Organophosphorus Reagents) TBP，於SF-CO₂之文獻[12,13,16]中亦都利用此螯合劑。另有文獻[10,12,13]使用其他類螯合劑，其中β-二酮類(β-diketones)為另一種可用於萃取鈾金屬之螯合劑。若選用β-diketones螯合劑，其本身必須含氟離子[19]，或是於SF-CO₂中添加修飾劑 (Modifier) [20,21]才能提升回收效率。物質氟化必須透過特殊合成步驟，價格上必然會高出許多，然而，修飾劑通常為有機醇類或烷類，此會造成萃取後溶劑分離上的問題。綜合以上所述，本實驗之研究目標為使用液態冷媒HFC-134a以取代SF-CO₂萃取。

本研究除了使用有機磷試劑TBP、TBPO、TOPO及HDEPH螯合劑，亦將TBP結合不含氟之β-diketones類螯合劑1-Benzoylacetone，進行固相基質鈾金屬萃取，以測試使用液態冷媒HFC-134a之實際應用價值。

HFC-134a之偶極矩 (Dipole Moment) 高於CO₂，能使用的螯合劑種類較多，此提供了使用此項技術時有更多選擇性。近幾年文獻[4,22]中指出，於

SF-CO₂萃取過程中，若先將SF-CO₂ 與TBP-HNO₃之試劑混合，再一同進入萃取槽中進行萃取，可避免使用大量濃硝酸，及避免硝酸直接與核廢料接觸，降低操作的危險性，因此，本研究亦同樣先將螯合劑與HNO₃先結合，再與液態冷媒HFC-134a一同進行固相基質萃取實驗，期望於低壓操作可得較SF-CO₂更好之萃取結果，將可大幅提升經濟環保效應與其萃取操作之安全性。



第二章 研究背景與簡介

2.1 冷媒 HFC-134a

2.1.1 冷媒簡介

冷媒[23] (Refrigerant) 又稱為製冷劑，為一種極易從液體蒸發成氣體，再從氣體凝結成液體之物質。簡而言之，冷媒為冷熱搬運之媒介物，它於冷凍循環過程中利用蒸發凝結之相變化特性，不斷地藉由循環來產生熱能傳遞功能，以達到冷凍效果之工作流體。冷媒可應用於空調設備、冷凍裝置、泡沫絕緣體、噴霧劑、發泡劑、食品包裝、清洗劑、醫藥以及其他低溫媒介。

一般所使用之冷媒大致上可分為三類[24]：

- (1) CFCs 冷媒：氟氯碳化物中含有氯，因此對臭氧層之破壞係數(Ozone Depletion Potential；ODP) 較高，此種冷媒於 1996 年元月開始便已經全面禁止使用。
- (2) HCFC 冷媒：氫氟氯碳化物中也含有氯，但其具有氫原子，故 ODP 值較低，以 R-22 而言，其 ODP 值約為 CFCs 的二十分之一，對臭氧層之破壞係數較低。
- (3) HFC 冷媒：氫氟碳化物不含有氯，因此，進入大氣後不會破壞臭氧層，可長期成為替代冷媒來使用，對環保而言為較佳之選擇。

西元 1931 年，杜邦 (Du Pont) 公司開始生產氟氯碳化物 (ChloroFluoroCarbon，簡稱 CFCs)，俗稱氟利昂 (Freon) [25]，為一群脂肪族有機化合物，含元素碳、氟、氯及氫，包括：二氯二氟甲烷 (CFC-12 或 F-12)、三氯一氟甲烷 (CFC-11 或 F-11)、一氯二氟甲烷 (CFC-22 或 F-22)、二氯四氟乙烷 (CFC-114 或 F-114) 及三氯三氟乙烷 (CFC-113 或 F-113)。之後，

陸續有冷媒 R-11 (Trichlorofluoromethane)、R-12 (Dichlorodifluoromethane)、R-22 (Chlorodifluoromethane)、R-114 (1,2-dichloro-1,1,2,2-tetrafluoroethane) 等產品問世。科學研究報告於 1974 年指出[23]，人為活動可能會造成臭氧層破壞，已發現主要人為破壞臭氧層物質為氟氯碳化物，早期氟氯碳化物被認為具安全、穩定性高、不自燃、不助燃、低毒性、低腐蝕也不易引起化學變化，且對人體之傷害也小等優異特性，其洩壓後易氣化，長久以來普遍被使用於各種工業及日常生活用品當中。由於 CFCs 具有高穩定性，當 CFCs 被排放至大氣時[26,27]，CFCs 不易分解消失，因此，於大氣中會不斷地累積，而當其上升至平流層 (Stratosphere) 時，會受到紫外線照射，進而分解成活性很高的氯自由基 (Chlorine Radical)，並與平流層之臭氧分子發生反應，造成臭氧大量消耗及嚴重破壞，進而形成臭氧洞。若臭氧層遭受破壞，將增加地面紫外線照射，有害的紫外線 (UV-B) 提高，不僅對人類皮膚癌患率增加、免疫系統受抑制及白內障患率增加；亦會帶來農作物減產及水域生態系統平衡受破壞等問題；以及加速室外塑膠老化、增加地面臭氧產生、氣候改變及溫室效應間接造成海平面上升等問題。

於 1987 年 9 月 16 日各國進一步於加拿大簽立「蒙特婁破壞臭氧層物質議定書」(Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer，簡稱蒙特婁議定書)[29-32]，於 1989 年 1 月 1 日生效，以確實保護地球臭氧層。1990 年聯合國環境規劃署 (United Nations Environment Programme, 簡稱 UNEP) 修正該議定書，決定公元 1996 年全面停產 CFCs，全球各國必須開始減少使用 CFCs。另外，目前冷凍空調設備廣泛使用 HCFC 冷媒，雖具物性穩定、容易使用以及高效率等優點，其 ODP 係數較低，但為了保護地球臭氧層，於蒙特婁

議定書中，仍決定其管制時程，並預計至 2030 年完全禁用。因此，開發新冷媒做替代品便成為國際上之重要課題。

2.1.2 冷媒 HFC-134a 簡介

亦簡稱為 R134a，於 1983 年文獻[33]，提出新的環保冷媒，如 HFC-134a、HFC-152a、HFC-125 等，因此，新冷媒之性能評估逐漸受到重視。HFCs 與 HCFCs 因結構、物性與 CFCs 相似，而成為主要替代之物質[34]，由於 HFCs 因不含氯原子，對臭氧破壞力較 HCFCs 更小[35]。目前 HFCs 替代冷媒有許多種類，其中有 HFC-134a、HCFC-22 及混合冷媒等。由於 HFC-134a 與 CFC-12 性質相似，因此，HFC-134a 可說是目前 CFC-12 冷媒最佳替代品，已用於冷氣、壓縮機與飲水機，屬於 HFCs 一種，優點如下：

- 
- (1) 臭氧破壞係數為零[36]，亦即不會破壞臭氧層。
 - (2) 無毒、不會燃燒爆炸。
 - (3) 穩定係數佳、無腐蝕性。
 - (4) 飽和蒸汽壓與 CFC-12 相近[37]。
 - (5) 蒸發潛熱較高，比熱較大。
 - (6) 導熱係數較高，熱傳效果佳。
 - (7) 黏度較低，流動性佳。

另外，雖然 HFC-134a 被稱為環保冷媒，但於 1997 年於日本京都召開「氣候變化綱要公約」會議中[38]，針對 HFC-134a 產生溫室效應之危害，已引起世界各國專家代表廣泛討論，並打算對此類氟化物進行管制，且現在正著手開發新的自然冷媒替代品氫碳化合物 (HC)。無論以往車輛使用之冷媒 CFC-12，或

是所謂環保冷媒 HFC-134a，冷媒對環境之衝擊卻是不容置疑的。CFC-12 之溫室效應係數 (Global Warming Potential, 簡稱 GWP) 值為 8500 (相當於等重 CO₂ 之 8500 倍), HFC-134a 之 GWP 值為 1300 [36], 亦超過 CO₂ 千倍, 都為環保方面所必須考慮之因素, 現今空調設備已成為生活中不可缺少的角色, 而空調能源之消耗成本, 以及發電所帶來對環境之影響, 又遠遠大於冷媒排放效應。

與超臨界二氧化碳或液態二氧化碳來比較, 將 HFC-134a 壓縮成液態所需之壓力較低, 因此, 對於實驗設備可不需要使用承受高壓之儀器裝置, 於能源消耗與維護成本方面可減少開支。另外, HFC-134a 於減壓過程中, 亦可將萃取物直接濃縮, 具備了超臨界二氧化碳之優點。由於液態 HFC-134a 黏度較高、穿透力與壓縮性較低等物理性質, 此為使用 SF-CO₂ 優於 HFC-134a 之處。

2.1.3 HFC-134a 之物裡性質

根據 1995 年, Sorner [27] 等人所發表之 HFC-134a 方程式 (Equation of State), 如附錄一所示, 可計算出其不同溫度與壓力下之密度變化圖, 如附錄二所示。常溫之下, 超過 7 bar 之壓力便能將 HFC-134a 由氣態壓縮為液態[32], 其密度約為 1.2 g/cm³, 其溫度與壓力變化對密度影響並不大, 不如超臨界二氧化碳可藉由改變壓力與溫度可調整其溶解能力 (Solvation Power)。Abbott 及 Eardley [12] 指出, HFC-134a 於常溫及壓力為 10 bar 之下, 其極化因子 (Polarizability Parameter, π^*), 近似丁胺 (Butylamine)、乙酸乙酯 (Ethyl Acetate) 或對位二甲苯 (P-xylene), 且於較小溫度及壓力變化範圍之內, HFC-134a 較丁胺、乙酸乙酯或對位二甲苯, 其極化因子有較大之改變。因此, HFC-134a

可成為有用之萃取溶劑，其他物理性質如表 2-1 所示。

表 2-1 HFC-134a 物理性質資料表

物質名稱	HFC-134a (R134a)
化學名	1,1,1,2-tetrafluoroethane
化學式	CH ₂ FCF ₃
分子量	102.03
沸點 (°C)	-26.18
冰點 (°C)	-101
臨界溫度 (°C)	-101.5
臨界壓力 (atm)	40.65
臨界密度 (g/cm ³)	0.511±0.006
飽和液體密度 (g/cm ³) (25°C)	1.206
飽和蒸汽密度 (g/cm ³) (25°C)	0.032
飽和蒸汽壓 (atm)	6.66
冷媒對水溶解度 (25°C, 1atm) (ppm)	1500
水對冷媒溶解度 (25°C, 1atm) (ppm)	2800
可燃性	No
臭氧層破壞力 (O.D.P)	0
溫室效應能力 (G.W.P)	1300

2.2 螯合劑

2.2.1 螯合劑簡介[39-41]

雙齒或多齒配位體 (Polydentate Ligands) 為兩個或兩個以上原子與中心金屬連接之配位體，螯合劑 (Chelating Agents) 主要以多齒配位體與金屬離子形成配位鍵結之螯合物；僅一個配位原子與中心金屬連接，則稱為單齒配位體 (Monodentate Ligands)。螯合物 (Chelate) 又稱為內錯合物，為螯合物形成體 (中心離子) 與某些合乎一定條件之螯合劑 (配位體) 配合而成，其具有環狀結構之螯合物。螯合劑與金屬離子之鍵結力取決於牙基數之多寡，牙基數越多對於金屬離子之螯合力越強，所形成之配位化合物則越穩定。”螯合”即成環之意思，猶如螃蟹之兩個螯把形成體鉗住似的，故稱為螯合物。

形成螯合物需有兩個條件：(一) 螯合劑必須有兩個或兩個以上皆能提供電子對之配位體原子，例如：N、O、S 等原子。(二) 每兩個能提供電子對之配位體原子，必須隔著兩個或三個其他原子，可形成穩定之五圓環或是六圓環結構。例如：在氨基乙酸根離子 ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$) 中，提供電子之羥基氧與氨基氮之間，可形成穩定的五圓環化合物。中心離子有一定的電荷數，同時也要有一定的配位數。如圖 2-1 所示為二氨基乙酸合銅 (II) 之結構式，其中 Cu (II) 帶有兩個正電荷，其配位數為 4，而氨基乙酸根離子含有氨基氮皆能提供電子對，可滿足螯合物形成體之配位數，羥基氧則能使配位數與電荷數同時得到滿足，因此， Cu^{2+} 與兩個 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ 螯合之後，即為中性分子二氨基乙酸合銅 (II) (簡稱為氨基乙酸銅) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO})_2]$ 。具有兩個或兩個以上配位原子之多齒配位體與中心金屬離子形成螯合環之化學反應，稱為螯合反應 (Chelation)。

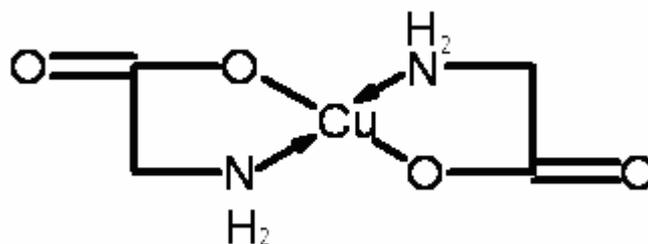


圖 2-1 二氨基乙酸合銅 (II) 結構式

由生成螯合物而使配合物穩定性大大增加之作用，稱為螯合效應(Chelating Effect)。金屬離子與多齒配位體所生成之螯合物，較金屬離子與單齒配位體所生成類似配合物有較高的穩定性，且形成的環越多越穩定。金屬螯合物最顯著之特性為其熱力學穩定性與熱穩定性。螯合物的穩定性與螯合環中的原子數有關，一般來說五圓環或六圓環之螯合物較四圓環、七圓環或八圓環螯合物穩定，由於，五圓環、六圓環其空間張力較小[39,40]。金屬螯合環之穩定性與芳香環相似。例如： β -diketone 失去一個 H^+ 之後，配位於金屬離子 M^{2+} ，其所得的六圓環螯合物有較高熱穩定性。由於螯合物之特殊穩定性，因此，於臨床與環境化學分析中也具有廣泛用途。

影響螯合物穩定性之因素[40,41]：

一、螯合環：當形成螯合環為三圓環時極不穩定，如圖 2-2 (a) 所示的金屬-雙氧配合物之中間體。四圓環及五圓環為最普通亦最穩定之結構，如圖 2-2 (b-d) 所示。通常飽和的有機螯合劑優先形成五圓環，若螯合劑中有兩個不飽和之雙鍵，則會形成六圓環，如圖 2-2 (e) β -diketone 之金屬螯合物。若僅一雙鍵，則皆可生成五圓環或六圓環，而七圓環及八圓環之螯合物較不常見。

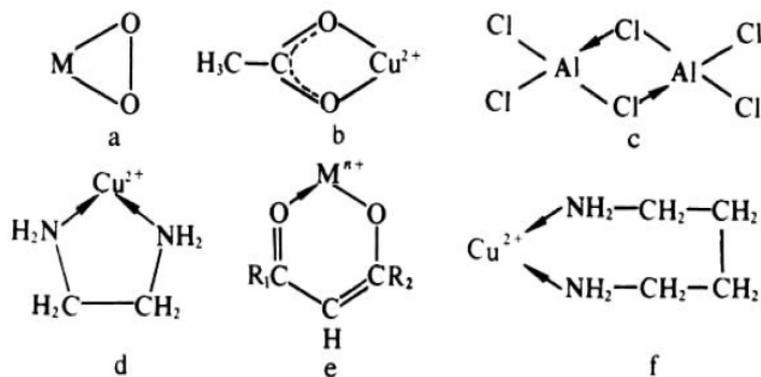


圖 2-2 不同之螯合環

多齒配位體中，配位原子越多，配位體可動用的配位原子就越多，形成螯環就越多，同一種配位體與中心原子所形成之配位鍵就越多，配位體脫離中心原子機會就越小，螯合物就越穩定。

二、金屬離子：於螯合劑之中，常見配位原子為 N、O 及 S。U⁶⁺、Be²⁺、Fe²⁺ 及 Al³⁺ 等基本上只接受 O 配位，於特殊條件之下才會與 N、S 或 P 配位。其 Cu²⁺、Zn²⁺、Ag⁺、Au⁺、Cd²⁺、V²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Hg²⁺ 明顯地接受 N 及 S 為配位原子。而於 Li⁺、K⁺、Rb⁺、Cs²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Be²⁺、Al³⁺、Ga³⁺、In³⁺、Tl³⁺、Ti⁴⁺、Zr⁴⁺、Th⁴⁺、Si⁴⁺、Ge⁴⁺ 及 Sn⁴⁺ 之大量螯合物中，至少有一個配位原子為 O，很少接受兩個 N 或一個 S 之配位。

通常使用的金屬離子為第一列過渡金屬離子 Cu²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Co²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺，因其具有較多空價軌域，所形成配位化合物的穩定度也較佳。金屬離子與螯合劑間之穩定度一般為：Cu²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺ ≥ Co²⁺ > Fe²⁺ > Ca²⁺ or Mg²⁺。另外，鹼金屬、鹼土金屬及稀土金屬螯合物的穩定性，常隨其陽離子電荷減少，以及半徑增加而減少，此與一般配位化合物性質相同。

三、配位體：於配位元個體中，金屬離子或原子位於其幾何中心，稱中心離子或原子；於中心離子或原子周圍之陰離子或中性分子，稱為配位體，簡稱

為配體。配位體上取代基的改變，對整個螯合物之穩定性有影響。如圖 2-3 所示，圖中 A 為電子吸引基。隨 A 基電子吸引力減弱，電荷從 N 上被拉走之趨勢減小，使配位體鹼強度與螯合能力增加，下列 A 基的電子吸引力從左到右減弱： $-\text{NO}_2 > -\text{SO}_3\text{Na} > -\text{C}_6\text{H}_6 > -\text{H} > -\text{CH}_3 > -\text{OH} > -\text{OCH}_3$ ，會使圖 2-3 所示之螯合物穩定性逐漸增強。

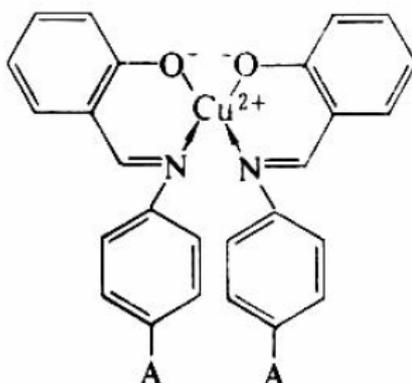


圖 2-3 Cu 螯合物

因為螯合劑對金屬有特殊親和力，因此，通常都將螯合劑與金屬之間的特性來共同探討，亦利用螯合劑來分離或萃取不同基質中之金屬。

2.2.2 螯合劑於超臨界流體萃取金屬之選擇

金屬離子無法直接利用超臨界二氧化碳來進行萃取，由於，超臨界二氧化碳僅對中性之物質能有效地進行溶解萃取，因此，對於帶有電荷之金屬離子不具有溶解能力；若是加入有機螯合劑，帶有電荷之金屬離子將會使反應形成中性金屬螯合物，便能溶解於超臨界二氧化碳中來進行金屬離子之萃取[42]。

螯合劑之選擇對於超臨界二氧化碳萃取金屬離子之效率有顯著的影響，因此，在選擇適合的螯合劑時需注意以下幾點：(A) 螯合劑之穩定性 (B) 螯合劑於超臨界二氧化碳中之溶解度 (C) 所形成金屬螯合物之穩定性 (D) 成本低、

工業上是否容易取得。目前在文獻當中，用於超臨界二氧化碳來進行金屬離子萃取之螯合劑主要可以分為四大類，包括二硫代胺基甲酸鹽類 (Dithiocarbamates)、 β -二酮類、有機磷試劑類以及大環試劑類 (Macrocyclic ligands)，分別介紹如下[13]：

2.2.2.1 二硫代胺基甲酸鹽類

此類試劑於超臨界二氧化碳來萃取金屬離子時，較常被使用之螯合劑，例如：FDDC (Bis(trifluoroethyl)dithiocarbamate)、DDC (Diethyldithiocarbamate) 等。其化學式為 R_2NCS_2X ，其中 R 為烷基 (Alkyl Group)，X 為陽離子 (Cation)，通常為鹼金屬離子 (Alkali Metal Ion) 或胺根離子 (Ammonium Ion or Alkyl Ammonium Ion) [20,43,44]。此類螯合劑之結構式如表 2-2 所示。

表 2-2 二硫代胺基甲酸鹽類之結構式

R\ N-CS ₂ R/	R= -CH ₂ CF ₃	FDDC	Bis-trifluoroethyldithiocarbamate
	R= -C ₂ H ₅	DDC	Dirthyldithiocarbamate
	R= -C ₃ H ₇	P3DC	Dipropyldithiocartamate
	R= -C ₄ H ₉	BDC	Dibutyldithiocarbamate
	R= -C ₅ H ₁₁	P5DC	Dipentyldithiocarbamate
	R= -C ₆ H ₁₃	HDC	Dihexyldithiocarbamate
	R+R= -CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ -	PDC	Pyrrolidinedirhiocarbamate

早期NaDDC (Sodium Dithiocarbamate) 被廣泛利用在有機溶劑萃取水溶液中金屬離子，由於，NaDDC可萃取超過40種以上不同的金屬，不過無法萃取鹼金屬(Alkali Metals)、鹼土族(Alkaline Earth Metals)及鐳系元素(Lanthanides) 等。Wang 與Marshall [45]亦發現，當二硫代胺基甲酸鹽類之烷基增加，其所形成金屬螯合物於超臨界二氧化碳中之溶解度亦會明顯增加，但是，長鏈烷基之合成相當困難。此類螯合試劑所形成金屬螯合物於超臨界二氧化碳下之溶解度

為： $M(\text{FDDC})_2 > M(\text{HDC})_2 > M(\text{P5DC})_2 > M(\text{BDC})_2 > M(\text{P3DC})_2 > M(\text{DDC})_2 > M(\text{PDC})_2$ ，如圖2-4所示[46]。另一個問題，當二硫代胺基甲酸鹽類試劑於水中進行萃取會產生不穩定情況，於酸性溶液中不穩定之情況更加地明顯。

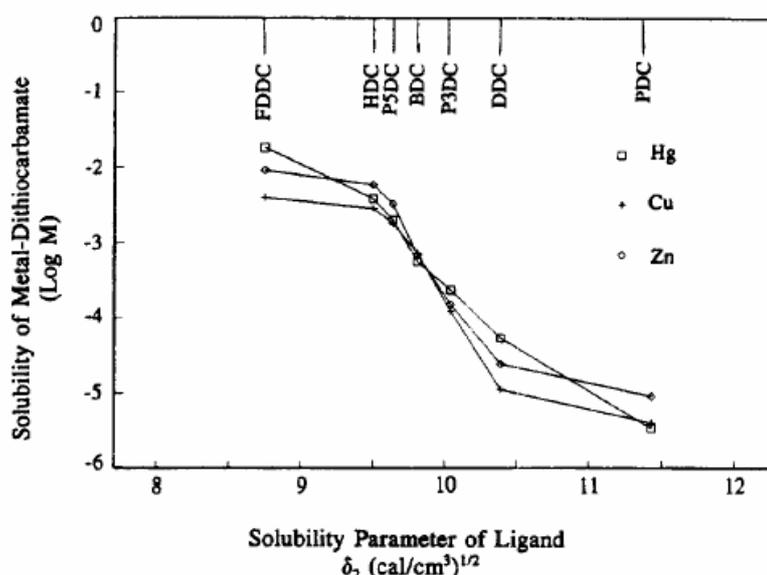
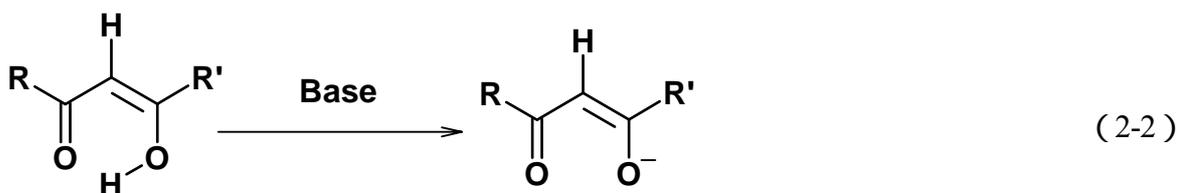
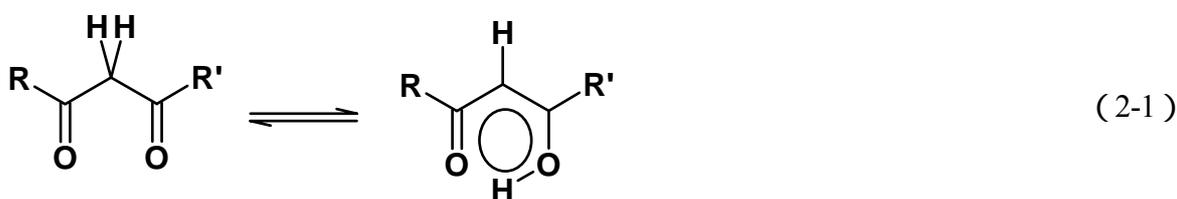
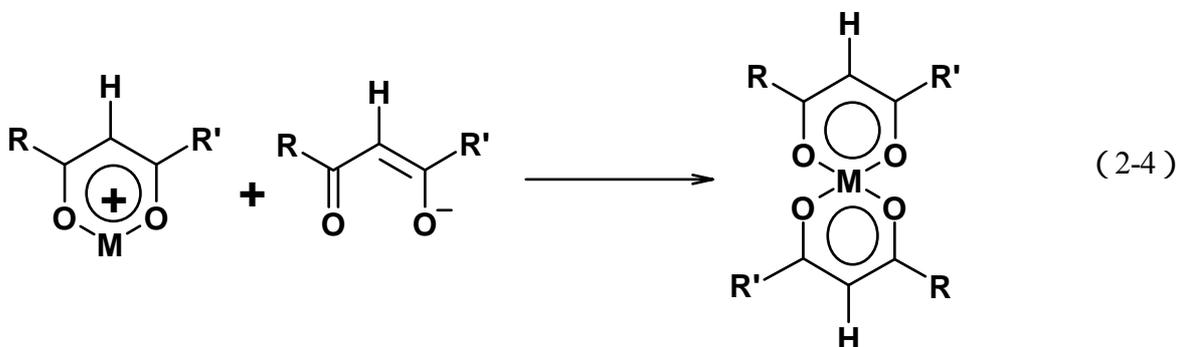
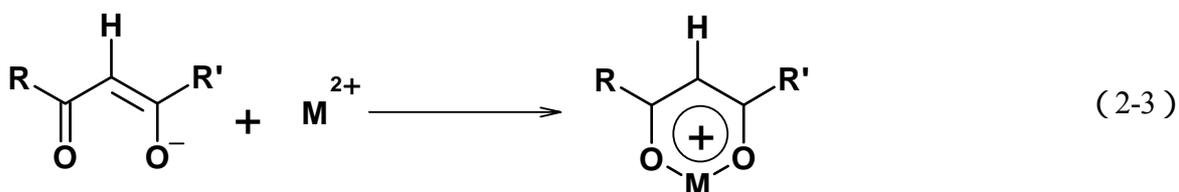


圖2-4 二硫代胺基甲酸鹽類試劑形成金屬螯合物於SF-CO₂下之溶解度[46]

2.2.2.2 β -二酮類

此類之螯合劑藉由陰離子烯醇化 (Enolate) 後，其與金屬離子反應成金屬螯合錯合物，其螯合反應機制為以下所示：





於常溫條件下， α 位置的質子與相近的氧原子之間發生酮基-烯醇 (Keto-Enol) 共振，其中一個質子離去後，形成帶負電荷結構，此時便容易與帶正電荷之金屬離子產生螯合作用。當金屬方位與尺寸恰好適合於螯合劑構形時[47]，即可生成穩定的六圓環結構，此時會有相當高的反應速率[48]。對於較大型之金屬離子，螯合劑分子會以多比一的型式與金屬離子錯合，或是產生配位鍵結，但其反應速率較慢。

表2-3為 β -二酮類螯合劑之結構式，包括AA、TFA、HFA、TTA及FOD。文獻[13]指出含氟離子的 β -二酮類與不含氟離子的 β -二酮類相比較，在超臨界二氧化碳下，含氟離子的 β -二酮類溶解度較高，另外，亦指出大部分液態 β -二酮類與超臨界二氧化碳之互溶性也較非液態 β -二酮類大。 β -二酮類較常應用於鑷系元素、錒系元素 (Actinide Elements) 與一些過渡元素 (Transition Elements) 之超臨界萃取，其所形成的金屬螯合物於超臨界二氧化碳中的溶解度大小，目前亦有相當多文獻在探討。文獻[13,19]亦提出超臨界二氧化碳在60 °C、130 atm時，AA之溶解度為 4×10^{-4} mol/L，TTA之溶解度為 2.3×10^{-2} mol/L，明顯得知含氟離子之 β -二酮類擁有較優的萃取率。表2-4所列為其他金屬螯合物於超臨界二

氧化碳中之溶解度[46,49-51]，由表得知利用超臨界二氧化碳，若螯合劑本身含有氟離子，則所形成金屬螯合物的溶解度較高。有關其於超臨界二氧化碳中萃取鈾金屬之文獻，請參照2.4文獻回顧。

表2-3 β -二酮類螯合劑之結構式

$$\text{R1}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R2}$$

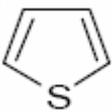
<u>β-diketones</u>	<u>Abbrev.</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Mol. Wt.</u>	<u>B.P.(°C)</u>
Acetylacetone	AA	CH ₃	CH ₃	100.12	139 (760Torr)
Trifluoroacetylacetone	TFA	CH ₃	CF ₃	154.09	107
Hexafluoroacetylacetone	HFA	CF ₃	CF ₃	208.06	70-71
Thenoyltrifluoroactone	TTA		CF ₃	221.18	103-104 (9Torr)
Heptafluorobutanoyl-pivaroylmethane	FOD	C(CH ₃) ₃	C ₃ H ₇	296.18	33 (2.7Torr)

表2-4 金屬螯合物於超臨界二氧化碳中之溶解度

	P(atm)	T(°C)	S(g/100mL)
In(AA) ₃	290	60	2.63×10 ⁻⁴
Mn(AA) ₃	290	60	1.26×10 ⁻⁴
Zn(AA) ₂	290	60	1.01×10 ⁻⁴
Co(AA) ₃	290	60	2.6×10 ⁻⁵
NaFDDC	100	50	1.31×10 ⁻²
NaDDC	100	50	2.57×10 ⁻³
Cu(FDDC) ₂	100	50	5.24×10 ⁻²
Cu(DDC) ₂	100	50	3.96×10 ⁻⁵
Ni(FDDC) ₂	100	50	4.11×10 ⁻²
Ni(DDC) ₂	100	50	3.02×10 ⁻⁵
Co(FDDC) ₂	100	50	5.03×10 ⁻²
Co(DDC) ₂	100	50	8.53×10 ⁻⁵
CO(FDDC) ₃	100	50	1.208×10 ⁻³
Co(DDC) ₃	100	50	5.75×10 ⁻²
Bi(FDDC) ₂	150	50	5.27×10 ⁻²
Bi(DDC) ₂	150	50	4.55×10 ⁻⁴
Hg(FDDC) ₂ *	150	50	8.56×10 ⁻¹
Hg(DDC) ₂ *	150	50	1.49×10 ⁻³
La(FOD) ₃	150	60	5.632
Eu(FOD) ₃	150	60	8.192

*：添加5%甲醇修飾劑

DDC=diethyldithiocarbamate

FDDC=Bis(trifluoroethyl)dithiocarbamate

2.2.2.3 有機磷試劑類

此類試劑如TBP、TBPO、TOPO、TPPO長久以來被使用於萃取鈾系元素[52]。近年來，有人使用超臨界二氧化碳於固態或液態基質中來萃取U與Th金屬[53]。於傳統有機溶液萃取金屬離子時，有機磷試劑常被廣泛使用，例如核能工業上；有機磷試劑之結構式如表2-5所示。文獻指出，TBP廣泛地被使用於“Purex”過程來進行U及Pu金屬之萃取與分離[54,55]，因此，近年來此類螯合劑開始被使用於超臨界流體萃取固態或液態基質中之U。此類試劑所形成之配位

鹽為透過P=O基與鋁系及銅系金屬螯合，對於超臨界二氧化碳中有相當高之溶解度，其結果如表2-6所示[13]，其有機磷試劑氧化物溶解度之順序為TBPO > TOPO > TBP > TPPO，作者指出此類螯合劑能與鈾金屬鹽配位結合之位置於P=O團，而TPPO其溶解度較低之原因，為TPPO結構中，苯環對於有機化合物於超臨界二氧化碳之溶解度會有負影響產生。有關有機磷試劑在SF-CO₂中的萃取，詳細介紹於2.4回顧文獻。

表2-5 有機磷試劑類之結構式

RO\ RO-P=O RO/	TBP (R=n-C ₄ H ₉) Tributylphosphate
R\ R-P=O R/	TBPO (R=n-C ₄ H ₉) Tributylphosphine oxide TPPO (R=n-C ₆ H ₅) Triphenylphosphine oxide TOPO (R=n-C ₈ H ₁₇) Trioctylphosphine oxide
R\ R - P=O OH/	Cyanex 272 (R=(CH ₃) ₃ CCH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -) Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid
R\ R - P=S HS/	Cyanex 301 (R=(CH ₃) ₃ CCH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -) Bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid
R\ R - P=S OH/	Cyanex 302 (R=(CH ₃) ₃ CCH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -) Bis(2,4,4-trimethylpentyl)monothiophosphinic acid
RO\ RO-P=O OH/	D2EHPA (R=CH ₃ (CH ₂) ₃ CH(CH ₂ CH ₃)-CH ₂ -) Bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid

表2-6 有機磷試劑於超臨界二氧化碳之溶解度

Chelate	MW	P(atm)	T(°C)	Solubility(g/L)
TBP	266	120	60	11.00
TBPO	218	200	60	184.9
TOPO	387	150	40	20.18
TPPO	278	200	60	2.127

2.2.2.4 大環試劑類

大環聚醚(Macrocyclic Polyether or Crown Ethers)為其環內離子半徑孔洞相容性與金屬離子形成穩定之金屬螯合物，且因其環內離子半徑孔洞大小之不同，而對於金屬離子之錯合反應也具有選擇性。為了能夠使此類大環聚醚於有機溶劑相中有較高之溶解度而進行金屬離子萃取反應，必須將大環聚醚連接一些特殊官能基，其中一類含Triazole Group官能基大環聚醚已經被用於Hg之超臨界流體萃取技術中[56]。圖2-5為此類官能基之結構圖[57]。

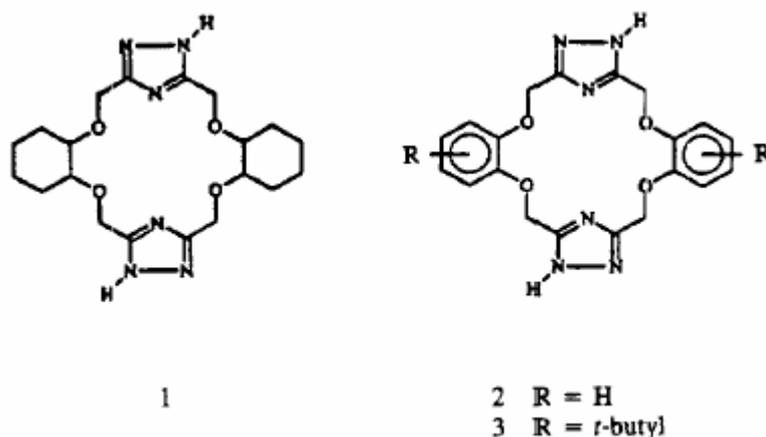


圖2-5 大環試劑類之結構圖

此類大環聚醚所形成之金屬螯合物於超臨界二氧化碳中溶解度資料，文獻中尚未提及，但利用此類大環聚醚作為超臨界萃取金屬離子時所用螯合試劑，此方法目前已經被深入研究當中。

2.3 核能發電簡介

2.3.1 核能發電原理[2,7,58-62]

自十八世紀發明發電原理之後，科學家們便積極尋找推動導線旋轉之動力，來發展持久且大量的發電方式造福人類。核能發電之原理與水力、火力發電廠相似，核能發電為利用鈾燃料進行核分裂連鎖反應所產生的熱，將水加熱成高溫高壓的蒸汽，以推動渦輪機來帶動發電機發電。核能發電所使用之 ^{235}U 純度僅約佔 3%—4%，其餘皆為無法產生核分裂之 ^{238}U 。核分裂可分為重原子核自動起分裂，為兩個分裂碎片 (Fission Fragment) 之自發核分裂 (Spontaneous Fission) 及原子核受中子或質子等衝擊而起分裂之誘發核分裂 (Induced Fission) 兩大類。

目前，所稱「原子能發電」或「核能發電」係指利用重原子核燃料 (即 ^{233}U 、 ^{235}U 及 ^{239}Pu)，於核反應器 (Nuclear Reactor) 內分裂連鎖反應時所產生之熱能，再藉此熱能或直接產生蒸氣或導至熱交換器 (Heat Exchanger) 產生蒸氣，用以推動汽輪發電機之一種過程，使熱能轉變為電能。

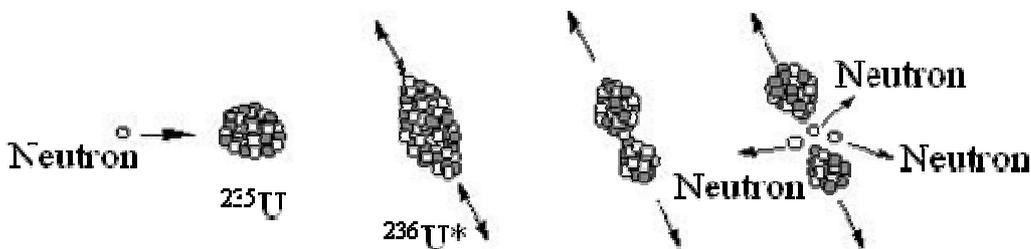


圖 2-6 中子誘發 ^{235}U 核分裂之過程

圖 2-6 為中子誘發 ^{235}U 核分裂之過程，熱中子 (Thermal Neutron) 與 ^{235}U 反應生成過渡態之 $^{236}\text{U}^*$ 中，有 $\frac{6}{7}$ 之機率會進行核分裂，另外， $\frac{1}{7}$ 之機率會放出 γ 射線回到基態。分裂成兩個中等體積之裂變產物，包含 $_{28}\text{Ni}$ 到 $_{65}\text{Tb}$ 之間之各種可能同位素，原子量分佈於 72 到 162 之間多種元素之同位素原子核，並放出 2~3 個新中子，此新生之中子經緩和劑 (Moderator) 減速後，又可引起其他 U 原子核之分裂，這樣連續不斷反應，稱為核分裂鏈反應 (Nuclear Fission Chain Reaction)，簡稱鏈反應 (Chain Reaction)，亦有人稱為鏈鎖反應，如圖 2-7 所示。當帶有過多中子之產物，則以 β 衰變再回到基態，因此，於整個核分裂過程之中，會釋放出許多輻射線。平均來說，一個 ^{235}U 與一個熱中子反應，將分裂為兩個核碎片、2.42 個中子與 200 MeV (MeV=百萬電子伏特) 之能量。相對於火力發電，核能發電極為經濟，一克碳燃燒約生成十仟卡 (kcal) 之熱能，一個鈾分裂後產生之能量為一克碳之兩百萬倍，因此，核能發電不會產生溫室廢氣，而發電效率上遠遠優於火力發電，為一個值得發展之電力來源。

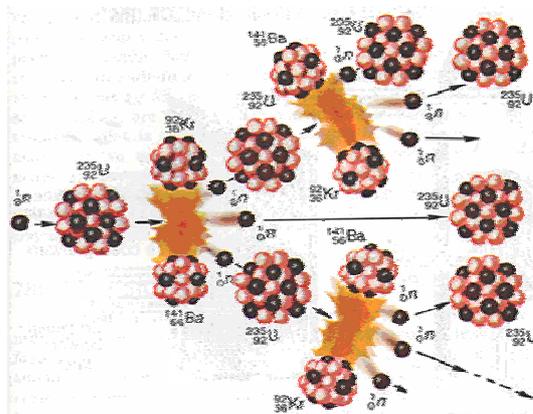


圖 2-7 鏈鎖反應

核能發電廠的原子爐為人工控制下的核反應器，核分裂之鏈反應於其中有限制地進行，構成核反應器不單要有核燃料，還需以下六個部分，其裝置如圖 2-8 所示[2,58,61,63]：

(1) 中子源 (Neutron Source)：錒 (Curium, $_{96}\text{Cm}$)能夠自發核分裂產生中子之外，以鈾 (Uranium, $_{92}\text{U}$)或鈾(Plutonium, $_{94}\text{Pu}$)為核燃料之核反應器，不能單獨引起核分裂之反應，需由中子源提供第一個中子與 ^{235}U 產生核反應，經核分裂後才能產生更多中子。而中子源通常由 α 或 γ 放射體與輕原子核組成。

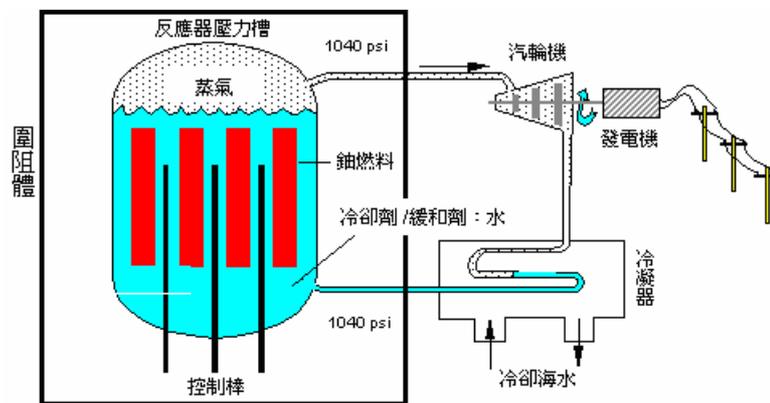


圖 2-8 沸水式反應器[2]

(2) 核燃料 (Nuclear Fuel)：天然鈾之 ^{235}U 含量僅有 0.7%，另外 99.3% 為不具分裂性的 ^{238}U ，因此，核反應器所使用之核燃料 ^{235}U ，需事先將濃度提高至 3% 或 20%，即為一般核反應器所使用核燃料之濃縮鈾 (Enriched Uranium)。濃縮鈾有固態、液態、熔鹽態或氧化態等形式存在，如圖 2-9 燃料丸及核反應器示意圖，亦有以濃縮鈾與鋁合金構成核心，周圍再以石墨所製成之反射體 (Reflector) 包圍，來防止中子散失。

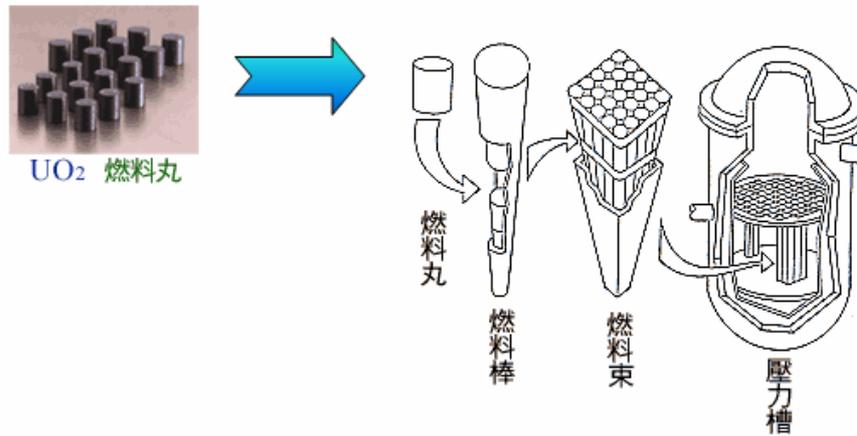


圖 2-9 燃料丸及核反應器之核心示意圖[2]

(3) 緩和劑：又稱為減速劑。核分裂所生成的中子能量為 200 MeV 快中子，與 ^{235}U 反應之截面積很小，不易與鈾核起核分裂反應。因此，於核反應器中添加中子緩和劑，使高能量的快中子能降低至能量僅有 0.025 eV 熱中子，來增加核分裂反應之機率。常用的中子緩和劑有水、重水、石墨、石蠟、氬氣、氦氣或二氧化碳，其中以重水為最佳緩和劑。

(4) 控制棒 (Control Rod)：或稱為控制板 (Control Plate)。硼 (B)、鎔 (Eu)、鈔 (Sm)、鈹 (Hf) 及鎘 (Cd) 等極佳之控制棒為原料，將其本身或與鋼製成合金，以棒狀或板狀插入核反應器核心來控制核燃料的核分裂反應。

(5) 冷卻劑 (Coolant)：降低核心部分之溫度，可將核反應所生成之熱能移至反應器外。常見材料包含水、重水、氬氣、鈉鉀合金與二氧化碳，其中最經濟的冷卻劑為水。

(6) 圍阻體 (Shielding Barrier)：亦有稱為屏蔽體。水為一種經濟又方便之圍阻體，另外，亦可使用石蠟、鉛塊或混凝土牆，來防止輻射外洩。

核分裂所生成之熱能，將水達 350°C 高壓水蒸汽而帶動蒸汽渦輪機來轉動發電機發電，經冷卻之後可循環使用。

2.3.2 核燃料簡介[59,60,64]

含有易變核素 (^{235}U 、 ^{239}Pu 及 ^{233}U)，於反應堆中可以發生自持之核反應，並連續釋放能量。核燃料釋放之能量稱為核能。核燃料提供之能量遠比化學燃料提供之能量大，一千克之 ^{235}U 完全裂變所釋放的能量約為 2×10^{10} 仟卡，相當於 2500 噸煤完全燃燒所釋放的能量。

裂變核燃料 ^{235}U 、 ^{239}Pu 及 ^{233}U 為三種具有工業價值之裂變核燃料。 ^{235}U 為天然存在之元素，故被稱為原始核燃料。天然鈾之豐度為 0.720%，在地殼中總含量約 7000 億噸，具有 α 放射性，半衰期為 7.038×10^8 年。由於，其易於操作加工又能從天然鈾中獲得，因此，工業上使用的核動力堆都採用此。

2.3.3 鈾金屬簡介[61.62,64]

於 1789 年被發現，鈾為一種天然放射性元素，原子序為 92，化學符號為 U，為天然元素與核燃料中最重要元素。自然界有三種同位素 ^{234}U 、 ^{235}U 以及 ^{238}U ，其原子百分比分別為 0.01 %、0.72 % 以及 99.27 %，其半衰期分別為 2.47×10^5 年、 7.1×10^8 年以及 4.51×10^9 年。鈾於不同狀態之下，可生成不同 U(III) 到 U(VI) 之氧化態鈾鹽。鈾之氧化物有 UO_2 、 U_2O_5 、 U_4O_9 、 U_3O_{13} 、 U_3O_8 、 UO_3 、 $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等，較重要的為 UO_2 、 U_3O_8 、 UO_3 以及 $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其中最穩定的為 U_3O_8 ，其次為 UO_2 。以下針對本實驗所使用之 UO_3 以及 UO_2 簡單介紹：

(一) 三氧化鈾 UO_3 ：其隨著生成條件之不同，具有無定形與六種晶體結構，各具有不同顏色與特性。其為橙紅色球狀顆粒，於 450-650 °C 時，存於空氣中很穩定，650 °C 以上開始分解成鈾之各種氧化物。

(二) UO_2 ：為一種暗紅色粉末，比重為 10.87，熔點範圍為 2,865 °C，能

與很多金屬如 Th、Zr、Bi 以及稀土氧化物生成固溶體。於氧氣中，粉末狀之 UO_2 易燃，於空氣隔絕條件下，其可被強酸溶解生成四價鈾鹽之綠色溶液，若溶解於硝酸中，則為亮黃色硝酸鈾醯溶液。

2.3.4 核廢料之處理[6,7,65]

國際上對核廢料之後續處理主要有兩種方式：再處理 (Reprocessing) 以及最終處置。再處理是為了要回收可再利用之燃料，而最終處理為將放射性之核廢料，以硼矽酸玻璃固化處理或深層掩埋。核燃料於核能反應所剩下之核燃料稱為核廢料，其仍含有相當可觀之可裂同位素 (Fissile Isotopes) 與可孕材料 (Fertile Material)，故需經一系列之物理及化學方法處理後，可回收有價值之材料，如鈾及鈾等。目前，民用核子反應器 (核電廠+研究用之反應器) 所產生的核廢料，採用再處理政策的國家，僅有英國、法國、德國、瑞士、比利時及日本，且僅有英、法提供代為再處理之商業服務。而我國以及一些國家因宣稱不發展核子武器，因此，目前並不採用再處理法來處理核電廠所產生之核廢料，因此，較多國家仍使用直接以最終處理之方式來存放核廢料。

進行再處理需注意：(A) 若有無法達到預定之效果，可再循環兩到三次後，以煅燒 (Calcination) 或氟化 (Fluorination)、淨化等過程可得到最終產物 UF_6 與 PuO_2 ，其回收率可達到 99% 以上，其利用此法來分離各核分裂元素之分佈比，如圖 2-10 所示[65]。於固態或液態，不能使可裂燃料達到臨界質量；(B) 核廢料及其萃取液之放射性均很強，需利用特殊之技術及設備來進行相關工作，來保障工作人員之安全。而一般所使用之傳統水溶液再處理法，為利用特殊有機溶劑將鈾及鈾從大量核分裂產物元素中萃取分離，而由選用之溶劑不同可分為

三種方法：(A) Butex 法：以二丁氧乙醚 (Dibutyl ether of diethylene glycol, $C_4H_9-O-C_2H_4-OC_2H_4-OC_4H_9$) 為萃取劑，(B) Redox 法：以甲基異丁基酮 (Methyl isobutylketone, $CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$, 簡稱 Hexone) 為萃取劑，(C) Purex 法：以磷酸三丁酯 (TBP) 為萃取劑。其中 Butex 法之除污因素及萃取效果較 Redox 法差，而 Redox 法所使用之 Hexone 較易揮發及易燃，於放射性廢料中需添加大量之有機溶劑，由於，Purex 法無上述兩種方法所述之缺點，因此核廢料處理步驟慢慢地被 Purex 法所取代。

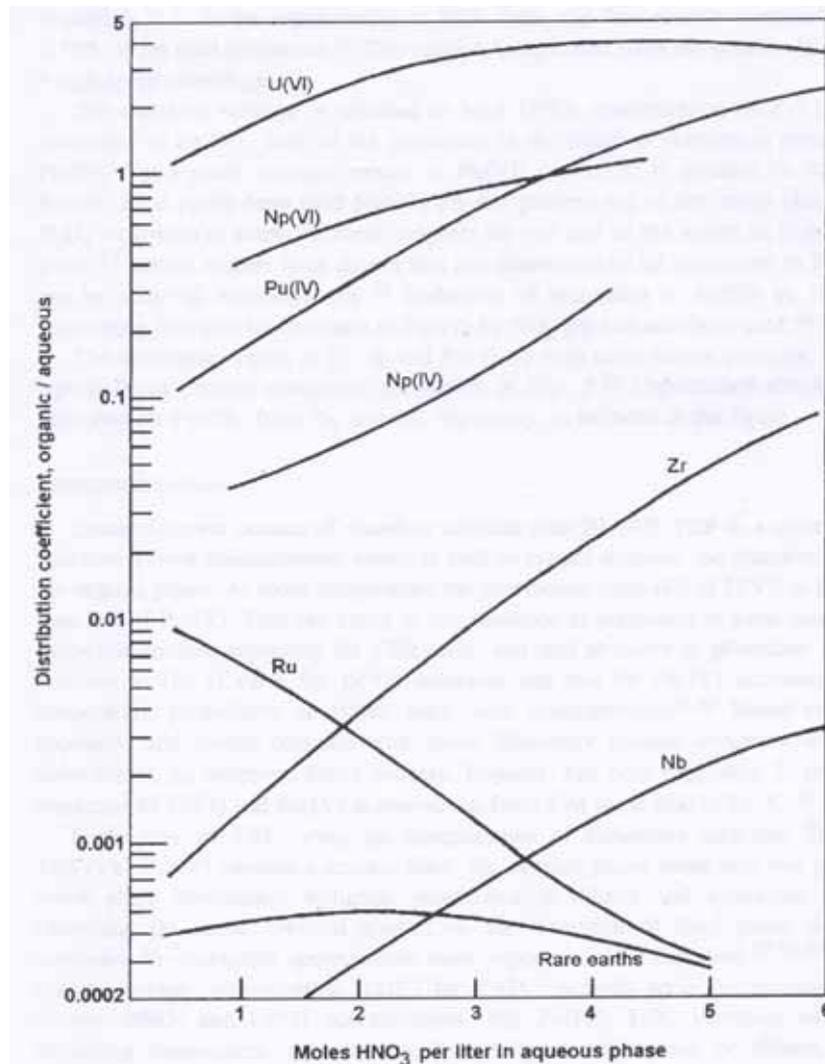


圖2-10 用TBP從U之100 g/L 溶液中萃取U、Pu及裂變產物之分配比[65]

2.3.5 Purex process 簡介[6,7,65]

如圖2-11所示[6]，此法為將核廢料置於濃度6 N硝酸中，以及特製之有機輕油溶液[(30 %TBP) + 稀釋劑(多採用癸烷或十二烷)]充分混合，則 U^{6+} 、 Pu^{4+} 等將被萃取出來，加入鹽化劑(Salting Agent)自上往下沖刷，其目的為防止鈾及鈾等被反萃取進入水相(Water Phase)，如此將未被萃取之分裂產物與鈾及鈾等分離。其他分離產物再經由沈澱、分餾等方式，另外分離為有利用價值之元素。將含有 $UO_2(NO_3)_2$ 及 $PuO_2(NO_3)_2$ 之有機溶液導入分離塔(Partition Tower)中，再加入稀硝酸及氨基磺酸亞鐵(Ferrous Sulamate)，將 Pu^{4+} 還原成 Pu^{3+} ， Pu^{3+} 則可被反萃取進入水相，而TBP可將任何進入水相中之 U^{6+} 萃取回到有機相，藉此可將 U^{6+} 及 Pu^{3+} 達到完全分離。其他回收之分裂產物有不同的利用價值，如 ^{137}Cs 可當輻射源， ^{90}Sr 、 ^{238}Pu 、 ^{147}Pm 以及 ^{244}Cm 可為熱源， ^{85}Kr 、 ^{147}Pm 可作為螢光劑， ^{241}Am 可為 α 粒子源，Tc可做為催化劑以及腐蝕抑制劑，Ru、Rh及Pd可為戰略用之白金族等。

採用此法之優點有[7]：

- (a) 廢棄物體積可大幅降低，且硝酸可經蒸餾後重複使用。
- (b) TBP遠比於Hexone來安定。
- (c) TBP不易與硝酸作用。
- (d) TBP溶劑之處理費用較Hexone溶劑便宜。

1956 年之後，Purex process已被視為分離處理鈾及鈾之標準方法。

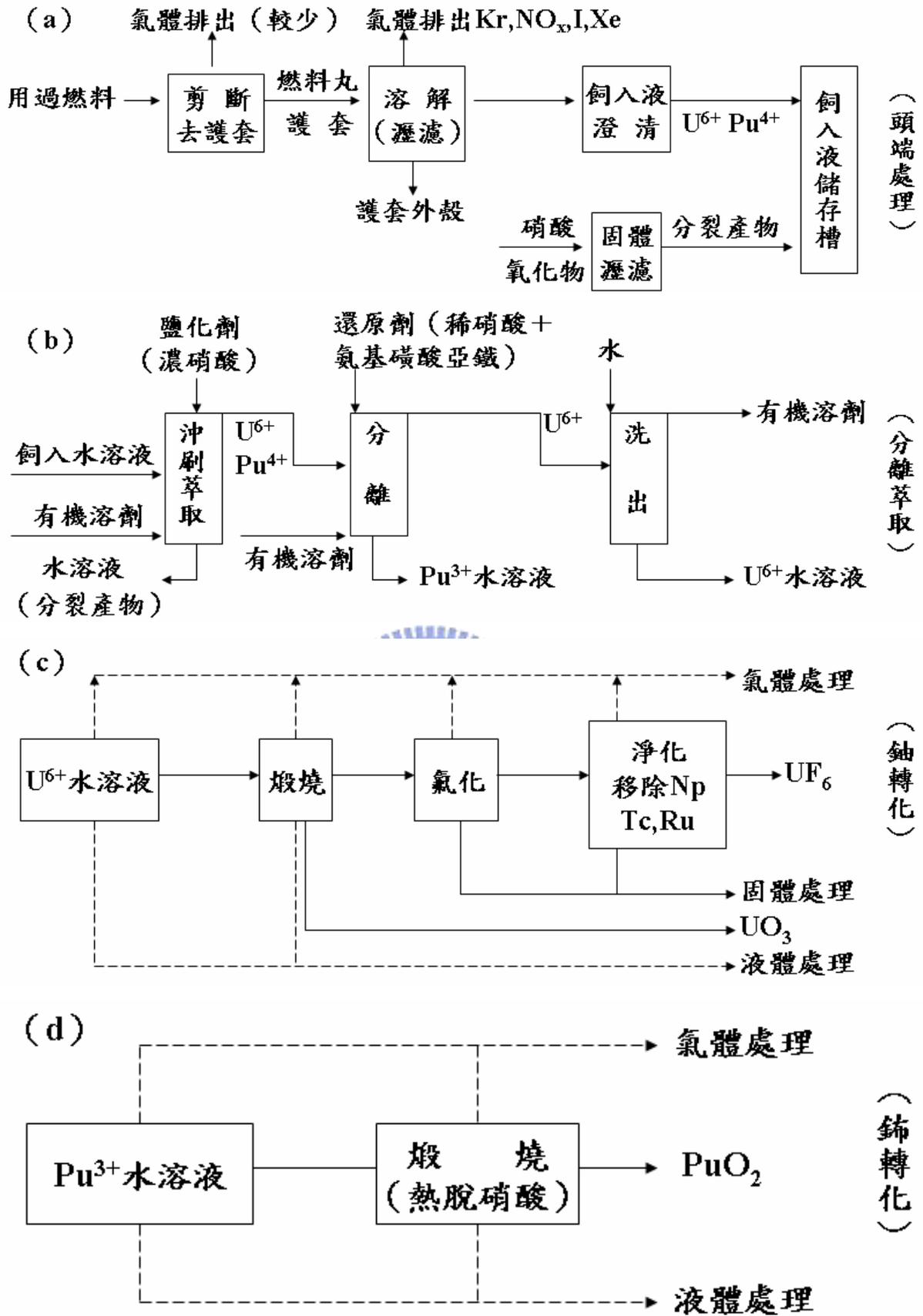


圖2-11 Purex法典型之流程[6]

2.4 回顧文獻

第一篇有關超臨界相之文獻於1822 年被提出，1879 年學者證明超臨界流體對固相具溶合能力，1950 年超臨界流體開始運用於工業界[66]。1991 年以前，超臨界二氧化碳流體僅應用於處理有機污染物，如去除農藥殺蟲劑等 [67]。近十多年來，使用超臨界流體當媒介將金屬分離移除之技術慢慢展開[42,68]。超臨界流體萃取為使用超臨界二氧化碳來替代傳統萃取之有機溶劑，於水溶液中來分離金屬離子陸陸續續被提出來[69-74]，亦有文獻提出使用超臨界流體將金屬於固相基質中移除分離。

當TBP與β-二酮類兩種螯合劑相混合時，易與核廢料中之U與Pu形成螯合物，由於SF-CO₂中可產生配位鹽UO₂(L)₂TBP₂，因此，較易溶解於SF-CO₂中，形成有機金屬螯合物，使鈾金屬被萃取出來。其反應式如下所示：



L= TTA (4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione)，為β-二酮類之螯合劑。

1993 年Y. Lin 及C. M. Wai [19]等人，使用含氟之β-二酮類FOD及加入修飾劑甲醇及一些水來比較乾式、濕式，於濾紙可有效移除La³⁺、Eu³⁺、Lu³⁺與U⁴⁺元素之效率，其中萃取鈾之實驗條件為SF-CO₂ 60 °C及150 atm，將10 μg醋酸鈾溶於硝酸滴入基質，乾式之固相基質為置於室溫23 °C放置乾燥，所使用之固相基質為Whatman NO. 42, 0.5 cm × 2 cm，而濕式於基質另外添加 10 μL水，其結果如表2-7所示。根據表2-7來看，濕式萃取效果較好其原因可能為水的加入促進了Eenolate Anion 之形成以及促進形成Uuranyl-β-二酮類錯合物，而加入修飾劑之效用為增加極性，提高在SF-CO₂的萃取效率。

表2-7 SF-CO₂含FOD乾式、濕式之萃取鈾結果[19]

Fluid phase	Matrix condition	Ligand (μmol)	Extraction (%)
(a) Spiked with 10 μg of Uranyl Acetate at PH 6.5			
CO ₂	Wet	0	<1
CO ₂	Dry	80	12
CO ₂	Wet	80	40
CO ₂ +MeOH ^a	Dry	80	95
CO ₂ +MeOH ^a	Wet	80	99
(b) Spiked with 10 μg of Uranyl Acetate at PH 1.0			
CO ₂ +MeOH ^a	Wet	80	99

^a5% Methanol in CO₂

由1996年Y. Meguro [70]等人提出，使用SF-CO₂與有機磷試劑TBP於硝酸溶液中萃取鈾金屬，其示意圖[75]與日本原子能研究所（Japan Atomic Energy Research Institute, JAERI）所提出之概念是相同的，如圖2-12所示。作者針對不同濃度之硝酸進行鈾金屬萃取，以及加入硝酸鋰來增進鈾金屬之萃取效率，結果如圖2-13所示，其實驗條件為SF-CO₂（60 °C, 15 MPa）中含有TBP相混合，水溶液5 mL中含有 2×10^{-4} M U(VI) + (1) 0.1-9.0 M HNO₃，(2) 3-6 M HNO₃ + 3 M LiNO₃。加入硝酸鋰之目的，可能為促進硝酸與TBP之結合，另一可能原因為增加溶液中鹽類之濃度，以利鈾金屬之萃取。

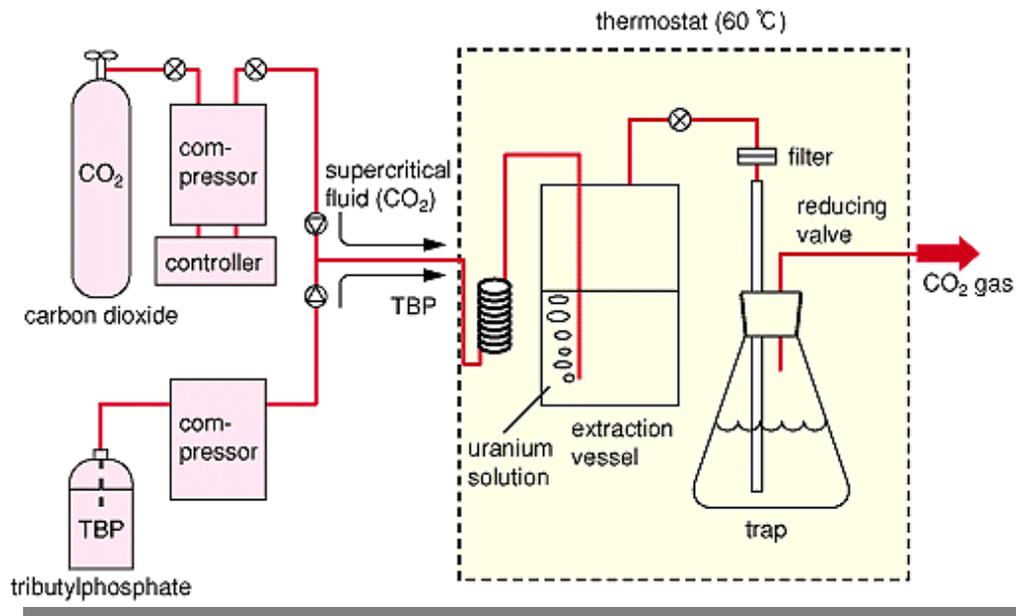


圖2-12 SF-CO₂與TBP於硝酸溶液中萃取鈾金屬之示意圖[75]

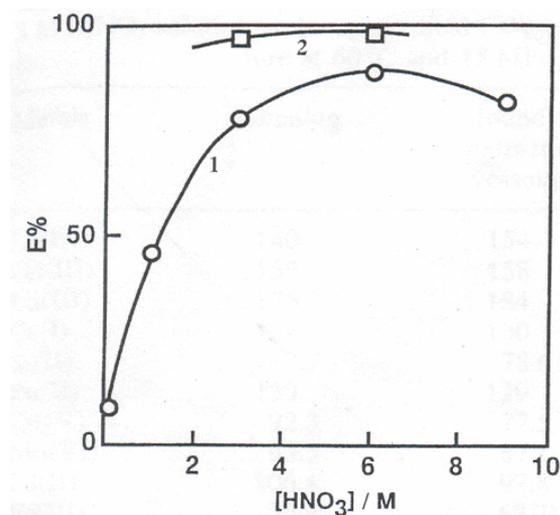


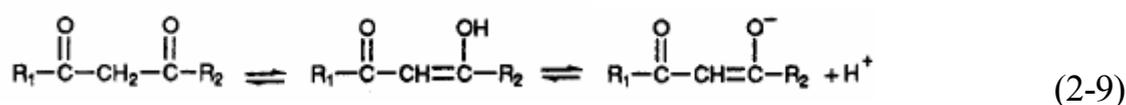
圖2-13 SF-CO₂與TBP於硝酸溶液中萃取鈾金屬之結果[70]

C. M. Wai 等人於1998 年提出[76]，當鈾形成 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2L_2$ 錯合物之形式時，於超臨界二氧化碳中有很高之溶解度，當螯合劑使用TBP時，可形成 $UO_2(NO_3)_2(TBP)_2$ 高溶解度之配位鹽。

於酸性溶液條件之下，萃取鏷系或放射性元素之文獻相當多[71,77-79]，亦有學者積極尋找有關動力學與時間效應對萃取之因素[80]。雖然HFC-134a之擴散速率不如SF-CO₂來得快，但對於處理液態核廢料來說，擴散因素並非重要，

反而是能於較低之操作壓力下，設備要求較不嚴苛下，來處理危害物質時將有更多安全保障。

由於，核廢料產生之形式不僅僅只有液相廢料，亦有其固相核廢料之形式。因此，1994 年Y. Lin 及C. M. Wai [16,81]發表利用固相基質進行萃取，使用各種含氟及不含氟之β-二酮類與中性有機磷試劑TBP相混合後，利用SF-CO₂於濾紙及泥土中，可有效移除La³⁺、Eu³⁺、Lu³⁺、Th⁺⁴與U⁺⁶元素，β-二酮類與金屬離子由中性螯合劑轉化為Eenolate Anions之形式如下所示：



其中萃取鈾之實驗條件為SF-CO₂ 60 °C及150 atm，將10 μg醋酸鈾溶於硝酸滴入固相基質，所使用之固相基質為Whatman NO. 42, 0.5 cm × 2 cm，置於室溫23 °C放置乾燥，其實驗結果如表2-8所示，其中單一TBP於萃取過程中由表2-8得知萃取效率較差，可能因為鈾不易形成Uranyl-TBP之形式被萃取出來，而當TBP與β-二酮類之螯合劑先結合形成錯合物後，其萃取效率相對地增加；一般於傳統溶劑萃取通常使用協同萃取（Synergistic Extraction）來改善Ligand對鈾之萃取率，亦可避免由文獻[19]所提到修飾劑之使用。

表2-8 SF-CO₂含TBP及不同之β-二酮類於固相基質萃取鈾[81]

Ligand	Ligand amt (μmol)	U(VI)%
TBP	80	18
TBP + FOD	40 + 40	98
TBP + TTA	40 + 40	94
TBP + HFA	40 + 40	98
TBP + TFA	40 + 40	80
TBP + AA	40 + 40	57

在近期有關超臨界二氧化碳萃取鈾金屬之相關文獻中，各國有許多研究團體都希望能改進處理核廢料之Purex程序，故目前C. M. Wai 等人以及日本原子能研究所之學者，皆有相同理念提出[4,22,82-84]，如圖2-14所示，先將有機磷試劑TBP與硝酸先做結合，再與SF-CO₂一同注入固相萃取槽當中，即可減少硝酸之使用量，以及可避免硝酸直接接觸到核燃料而達到較高安全性。萃取物會以Uranium-TBP錯合物之疏水性形式被萃取出來，其錯合物如圖2-15所示。

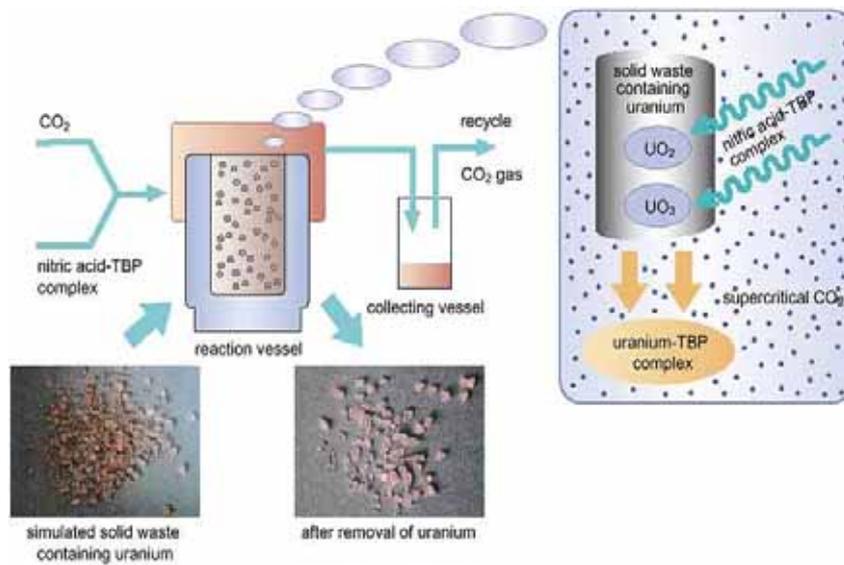


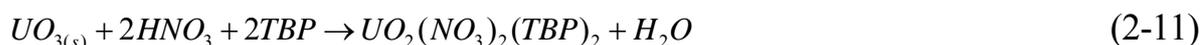
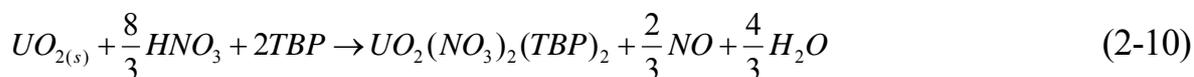
圖2-14 超臨界二氧化碳直接萃取鈾金屬之示意圖[82]



圖2-15 萃取物Uranium-TBP錯合物[85]

其中作者[22,84]亦提出HNO₃-TBP錯合物所扮演之角色分別為：(1) H⁺：為破壞鈾氧化物之U-O鍵，(2) NO₃⁻：當作一個氧化劑，使帶四價之鈾金屬轉化為帶六價之鈾金屬，以及使鈾離子電性電荷中和化，(3) TBP：能夠使錯合物形成UO₂(NO₃)₂(TBP)₂之疏水性配位鹽溶解於超臨界二氧化碳當中。

C. M. Wai [22,83]等人於2001 年亦提出，先將硝酸與有機磷試劑TBP先做結合，再與SF-CO₂ 一起注入固相萃取槽，來直接抓取核廢料當中之鈾金屬，當硝酸與TBP先結合時，能與鈾金屬氧化之反應方程式如下所示：



由式（2-10）、（2-11）可以得知，不管鈾氧化物為UO₂或UO₃皆可以UO₂(NO₃)₂(TBP)₂疏水性之形式溶解於SF-CO₂中，與傳統溶劑萃取系統相同[70,83]。有關UO₂及U₃O₈於硝酸溶液之溶解動力學以及機制已經被發表出來，其溶解反應之速率決定步驟亦正被研究當中[83]。文獻[4,85]亦提到當HNO₃-TBP錯合物之硝酸比例較高時，可以提高萃取效率以及其反應速率，以及當壓力增加時，其錯合速率會微微減小。

由圖2-16 [22]所示，UO₂及UO₃皆可直接被萃取出來，然而四價鈾之萃取時間較長，是由於當硝酸與TBP先結合時，硝酸之含量與濃度本身就比較低，所以四價鈾要氧化成六價形式時，相對所需花費之時間較長，但由圖2-16得知，以HNO₃-TBP先結合再與SF-CO₂一起進入固萃槽之萃取方式，仍然保有硝酸之氧化能力。

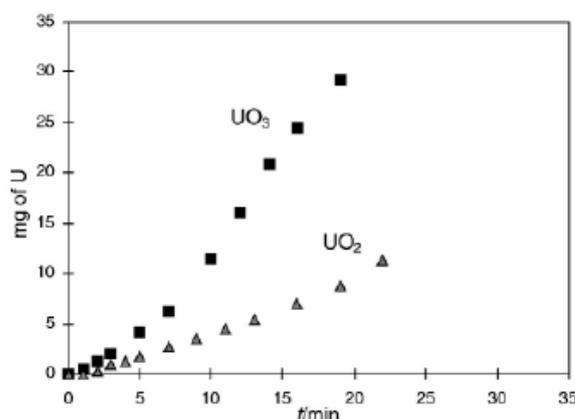


圖 2-16 HNO₃-TPB 錯合物與 SF-CO₂ 進入萃取 UO₂ 及 UO₃[22]

根據文獻指出，HFC-134a（又名 Phytosol）可用來萃取草本植物中具有中藥藥理作用之成分（Tanshinone IIA）[86]，亦可萃取深海鯊魚油與甘油醇之類的脂肪 [87,88]。本實驗室亦開發出利用 HFC-134a 結合逆向流層析儀（Counter-Current Chromatography），來分離當歸中標準成分（P-cymene、Bergapten、Safrole 及 Isopimpine）[89]，以及利用冷媒 HFC-134a 萃取乙醇、重金屬螯合物與於硝酸溶液中萃取鈾金屬螯合物。

文獻[90]提出，將 CO₂ 與 HFC-134a 充分混合後，於萃取過程中，使用氫氟碳之溶劑可以增加媒介之極性以及增加溶質之溶解度，且 HFC-134a 於大氣壓時，HFC-134a 為氣體狀態而不會有殘留問題，這表明了可減少 SF-CO₂ 之使用。



第三章 實驗部分

3.1 實驗藥品

3.1.1 金屬

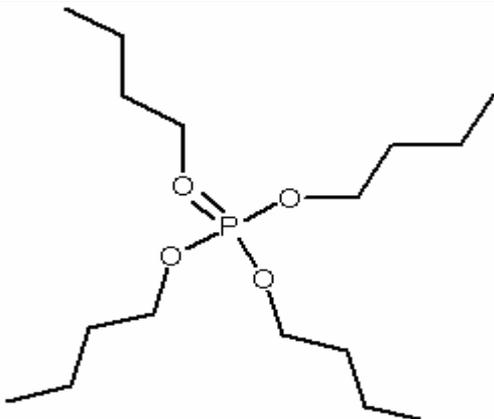
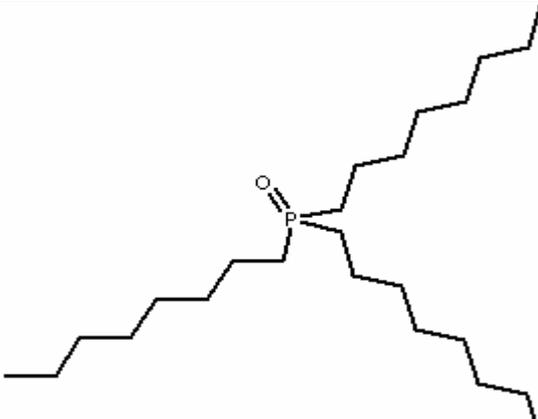
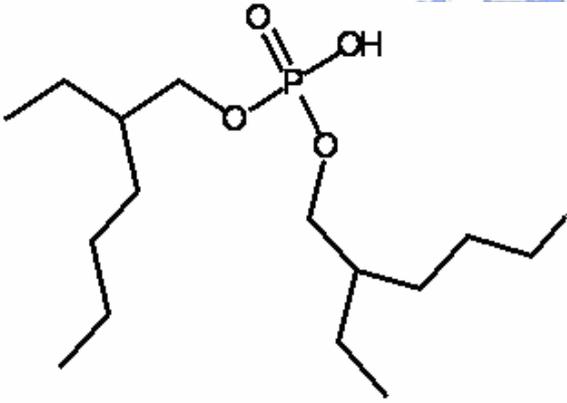
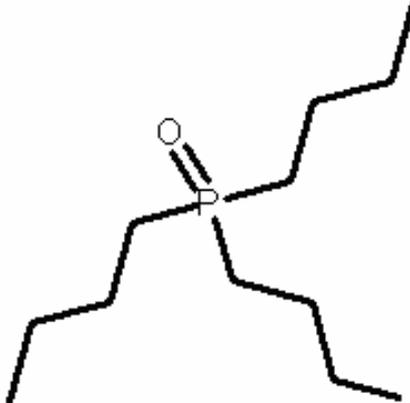
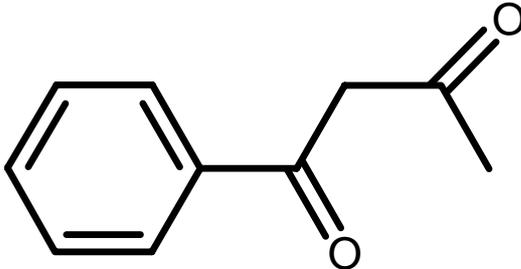
UO₃：三氧化鈾 (Uranium(VI) Oxide)，分子量：286.03，購於 Strem Chemicals，純度 ≥ 99.8 %；UO₂：二氧化鈾 (Uranium (IV)oxide)，分子量：270.03，購於 Strem Chemicals，純度 ≥ 99.8 %；La(NO₃)₃·6H₂O：硝酸鏷 (Lanthanum nitrate)，分子量：432.99，購於 Aldrich，純度 ≥ 99.9 %。；Lu(NO₃)₃·H₂O：硝酸鐳 (Lutetium(III) nitrate hydrate)，分子量：360.99，購於 Aldrich，純度 ≥ 99.999 %；Ba(NO₃)₂·5H₂O：硝酸鋇 (Barium nitrite pentahydrate)，分子量：351.35，購於 Aldrich，純度 ≥ 99.9 %；MoO₃：三氧化鉬 (Molybdenum(VI) oxide)，分子量：143.94，購於 Aldrich，純度 ≥ 99.5 %；Sr(NO₃)₂：硝酸銦 (Strontium nitrate)，分子量：211.63，購於 Aldrich，純度 ≥ 99 %；ZrO₂：硝酸鋯 (Zirconium(IV) oxide)，分子量：123.22，購於 Aldrich，純度 ≥ 99.8 %；Cr(NO₃)₃·9H₂O：硝酸鉻 (Chromium(III) nitrate ninahrdrate)，分子量：400.15，購於 Aldrich，純度 99.99 %；NiO：氧化鎳 (Nickel oxide)，分子量：74.693，購於 Cerac，純度 99.995 %；Gd₂O₃：氧化釷 (Gadolinium oxide)，分子量：365.52，購於 Aldrich，純度 99.9 %。

3.1.2 螯合劑

TBP：Tributylphosphate，分子量：266.32，購於 ACROS，純度 ≥ 99 %；TOPO：Trioctylphosphine oxide，分子量：386.65，購於 Aldrich，純度 ≥ 90 %；HDEPH：Bis(2-ethylhexyl)hydrogen phosphate，分子量：322.40，購於 Aldrich，

純度 $\geq 97\%$; TBPO : Tributylphosphine oxide , 分子量 : 218.32 , 購於 Aldrich , 純度 $\geq 98\%$; 1-Benzoylacetone , 分子量 : 162.19 , 購於 Aldrich , 純度 $\geq 99\%$ 。
螯合劑各結構式如表 3-1 所示。

表 3-1 螯合劑之結構式

 <p>Tributylphosphate</p>	 <p>Trioctylphosphine oxide</p>
 <p>Bis(2-ethylhexyl)hydrogen phosphate</p>	 <p>Tributylphosphine oxide</p>
 <p>1-Benzoylacetone</p>	

3.1.3 溶劑

HFC-134a 為 Ausimont Meforex 134a，30 lb (13.6Kg) 裝 (Milano, Italy)，工業級，純度 99.9 %，購於新竹冷豐公司。乙醇純度為 99.8 % (Anhydrous) HPLC 級。硝酸為分析級，濃度為 65 %，購於 Riedel-de Haën。實驗用水為經過 Millipore (Bedford, MA, USA) Milli-Q 處理之 18.2 MΩ 去離子水。

3.1.4 固態基質

矽藻土：Diatomaceous earth，含有 95 % SiO₂，購於 Sigma，純度 ≥ 95 %。

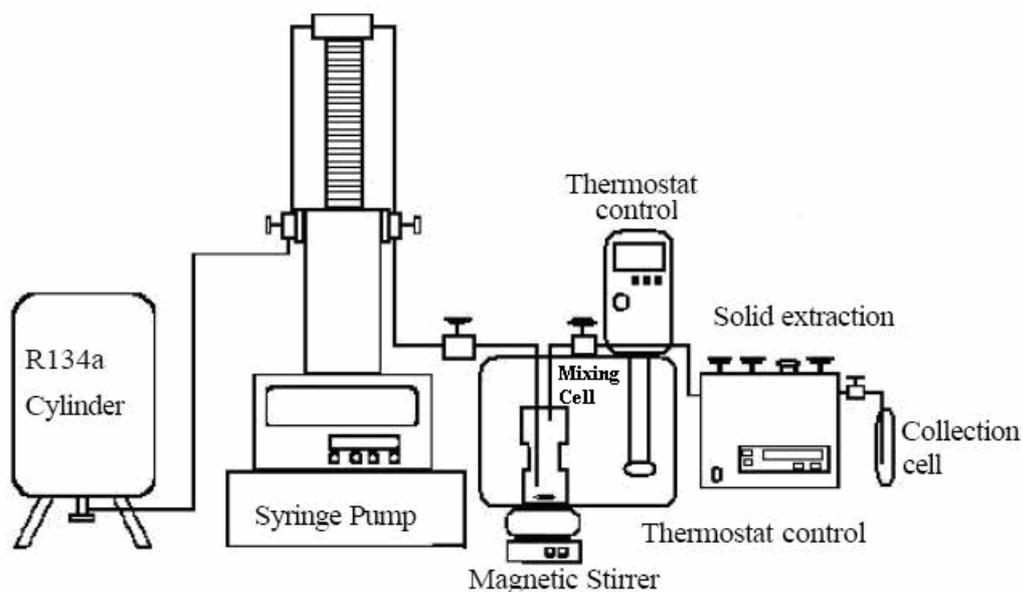
3.2 實驗裝置設備

實驗所用之 pump 為 ISCO Model 260DX syringe pump (Lincoln, NE, USA)。固相萃取槽為 ISCO Model SFX 2-10 Supercritical Fluid Extractor，內含兩個不鏽鋼萃取槽，可放置不同體積之樣品槽。不鏽鋼攪拌槽由清華大學科學儀器中心加工製造，體積為 20 mL，如附錄三所示。六向閥 (Rheodyne 7010, Houston, USA) 為不鏽鋼材質，連接管件使用內徑 1/32 英吋、外徑 1/16 英吋之不鏽鋼管，不鏽鋼接頭為 1/16 英吋之 Swagelok 與 Valco 以及閥門為 1/16 英吋不鏽鋼雙向閥。控溫器為 Firsttek Scientific model B206-T2 heater。

3.3 儀器

核磁共振光譜儀 (NMR)：使用 Varian Unity-300 MHz。質譜儀 (Mass Spectrometry)：使用 T-200 GC-MS，以 EI 為游離方法 (電子撞擊游離質譜儀) 以及清大貴儀中心之 Elan 5000 ICP-MS (感應耦合電漿質譜儀)。

3.4 實驗裝置圖



3.5 實驗步驟

3.5.1 硝酸與有機磷試劑形成之錯合物對鈾金屬萃取探討

3.5.1.1 利用 HNO₃-有機磷試劑於固相基質中萃取鈾金屬

1. HNO₃ (65.0 %)與 2 倍體積比 (或重量比) 之螯合劑 TBP 混合，震盪 1 hr 後，以 6000 rpm 轉速離心 20 min。靜置隔天，取上層相，此層即為 HNO₃-TBP 結合之液態。以相同之實驗步驟合成其他 HNO₃-Ligand (Ligand = 有機磷試劑) 之錯合物。
2. 裝置如 3.4 所示。
3. 取液態 HNO₃-Ligand 合成物 5 mL 置入 20 mL 不鏽鋼攪拌槽，加入磁石。
4. 取三氧化鈾 10 mg 與矽藻土 0.1 g 混合置入固相萃取槽中。
5. 將控溫水槽與固相萃取槽設定好溫度 (Temperature, T °C)。
6. 將定壓 (Pressure, P bar) 之 HFC-134a 注滿 20 mL 不鏽鋼攪拌槽，關閉進出口閥門，靜態攪拌 90 min。

7. 靜態攪拌完之後，將連接於固相萃取槽之閥門打開，注滿固相萃取槽，進行靜態萃取 60 min。
8. 接續進行動態萃取流速 (Flow rate, f) 以 0.3~0.4 mL/min，定量收集 20 mL (Volume, V) HFC-134a，以乙醇體積 7 mL 為收集液，收集完之後，再以乙醇沖洗管路，一同置入收集液當中，將總體積加至 10 mL。
9. 以 ICP-MS，進行萃取之定量。
10. 改變溫度、壓力條件及 HNO_3 -有機磷試劑合成物，重複上述之實驗。
11. 各條件實驗均操作四次，取平均值。

3.5.1.2 分別進行兩種鈾氧化物 UO_2 及 UO_3 萃取

操作步驟如同 3.5.1.1。以液態 HNO_3 -TBP 合成物 5 mL，於壓力 60 bar、溫度 60 °C 下進行萃取，以 UO_2 及 UO_3 (各 10 mg) 分別進行動態萃取流速以 0.3~0.4 mL/min，以每 5 min、10 min、15 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min 共八管，以乙醇體積 7 mL 為收集液來進行收集。

3.5.1.3 利用不同濃度的硝酸與 TBP 合成後進行萃取

操作步驟如同 3.5.1.1。液態 HNO_3 -TBP 合成物 5 mL，於此操作條件為壓力 60 bar、溫度 60 °C，分別為 1 N、3 N、6 N、9 N 及 14.4 N 之 HNO_3 與 TBP 來進行預先錯合。

3.5.1.4 硝酸、TBP 及硝酸鋰錯成後進行萃取

操作步驟如同 3.5.1.1。液態 HNO_3 -TBP 合成物 5 mL，於此操作條件為 60 bar 60 °C 以及 15 bar 30 °C，改變其螯合物，分別為 3 M LiNO_3 + 3 M HNO_3 + TBP 及

3 M LiNO₃+ 6 M HNO₃+ TBP 進行預先錯合。

3.5.1.5 硝酸與 TBP 依不同體積比例錯合後進行萃取

操作步驟如同 3.5.1.1。以液態 HNO₃-TBP 合成物 5 mL，於此為壓力 60 bar、溫度 60 °C 之下，改變 HNO₃ 與 TBP 體積比例（1:2、1:1 及 2:1）進行錯合。

3.5.2 以不同螯合劑相結合對鈾金屬萃取之探討

不含氟之β-乙酮類 1-Benzoylacetone 1.25 g 與有機磷試劑 TBP 3.75 mL 混合，震盪 1 hr 後，以 6000rpm 轉速離心 20min，即為 1-Benzoylacetone-TBP 合成物。

操作步驟如同 3.5.1.1。液態 1-Benzoylacetone-TBP 合成物 5 mL 於此操作條件為 60 bar 60 °C 及 15bar 30°C。

3.5.3 其他金屬於固相基質之萃取

1. 裝置如 3.4 所示。
2. 取液態 HNO₃-TBP 合成物 5 mL 置入 20 mL 不鏽鋼攪拌槽，加入磁石。
3. 取三氧化鈾 1 mg 與矽藻土 0.2 g 混合置入固相萃取槽中。
4. 將控溫水槽與固相萃取槽設定好溫度 60 °C。
5. 將壓力 60 bar 之 HFC-134a 注滿 20mL 不鏽鋼攪拌槽，關閉進出口閥門，靜態攪拌 90 min。
6. 靜態攪拌完之後，將連接於固相萃取槽之閥門打開，注滿固相萃取槽，進行靜態萃取 30 min。
7. 接續進行動態萃取流速以 0.3~0.4 mL/min，定量收集 20 mL HFC-134a，以

乙醇體積 7 mL 為收集液，收集完之後，再以乙醇沖洗管路，一同置入收集液當中，將總體積加至 10 mL。

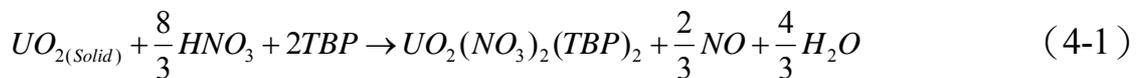
8. 以 ICP-MS，進行萃取之定量。
9. 更換其他金屬之氧化物或硝酸物，重複上述之實驗。
10. 各條件實驗均操作三次，取平均值。



第四章 結果與討論

4.1 固相基質萃取

多數的 SF-CO₂ 萃取文獻中提到，若針對萃取核廢料之鈾為對象而言，其中含有四價及六價形式之鈾，除了以鹽類形式存在，大部分為氧化物形式穩定存在於核廢料中，故加入濃硝酸之目的是為了不論鈾以何種形式存在，都能將其氧化至最高氧化態，最後形成 UO₂(NO₃)₂(L)₂ 之配位錯合物存在，其反應式如下：



處理核廢料之方法中，除了使用濕式反應亦有使用乾式反應，而於液相中萃取鈾金屬之文獻相當多，本研究僅針對乾式反應過程，於固相基質中萃取鈾金屬作探討。於真實樣品中，不會僅出現成分單純之固體或是液體化合物，且亦不會僅以溶液狀態存在，例如：核燃料之燃料棒於進行核分裂反應後，取出之核廢料即屬於固態基質狀態。

4.2 硝酸與有機磷試劑形成的錯合物對鈾金屬萃取之探討

4.2.1 硝酸與螯合劑錯合

文獻[22]中提到，先將 HNO₃ 與 TBP 螯合劑結合形成錯合物溶於 SF-CO₂ 中，再注入萃取槽進行鈾金屬萃取，此目的為希望 HNO₃ 在萃取過程中，能不直接與核燃料接觸，以減低處理時之危險性，且同時使用 SF-CO₂，可直接達到快速且安全之優勢，其示意圖如 2-14 所示。故本研究亦希望利用此概念發展 HFC-134a 萃取系統，將 HNO₃ 溶液先分別與本實驗所選用之有機磷試劑 TBP、

TBPO、TOPO 及 HDEPH 四種螯合劑結合形成錯合物，再以 HFC-134a 進行固相基質萃取鈾金屬。

本實驗以文獻[22,91]方法為依據，首先合成 HNO_3 -TBP、 HNO_3 -TBPO、 HNO_3 -TOPO 以及 HNO_3 -HDEPH 四種螯合物，各錯合物之 NMR 圖譜如附錄四 (a) ~ (h) 所示，各錯合物之 EI-MS 圖譜如附錄五 (a) ~ (h) 所示。附錄四 (a) 為 TBP 之 NMR 圖譜，(b) 為 HNO_3 -TBP 之 NMR 圖譜，由 (b) 可看到 δ 6~7 ppm 較 (a) 有不明顯峰生成，(c) 為 TBPO 之 NMR 圖譜，(d) 為 HNO_3 -TBPO 之 NMR 圖譜，由 (d) 得知，於 δ 2 ppm 峰消失，而 5 及 8 ppm 較 (c) 有微小峰生成，(e) 為 TOPO 之 NMR 圖譜，(f) 為 HNO_3 -TOPO 之 NMR 圖譜，由 (f) 得知，TOPO 在 δ 2 ppm 的峰消失，而 δ 5~7 ppm 有不明顯峰生成，(g) 為 HDEPH 之 NMR 圖譜，(h) 為 HNO_3 -HDEPH 之 NMR 圖譜，由 (h) 可看到 δ 8~9 ppm 較 (g) 有不明顯峰生成；附錄五 (a) 為 TBP 之 EI-MS 圖譜，(b) 為 HNO_3 -TBP 之 EI-MS 圖譜，其 GC-MS (m/e) 為 267 (M^+)，(c) 為 TBPO 之 EI-MS 圖譜，(d) 為 HNO_3 -TBPO 之 EI-MS 圖譜，其 GC-MS (m/e) 為 219 (M^+)，(e) 為 TOPO 之 EI-MS 圖譜，(f) 為 HNO_3 -TOPO 之 EI-MS 圖譜，其 GC-MS (m/e) 為 387 (M^+)，(g) 為 HDEPH 之 EI-MS 圖譜，(h) 為 HNO_3 -HDEPH 之 EI-MS 圖譜，其 GC-MS (m/e) 為 323 (M^+)，而各螯合劑與硝酸錯合後，因為錯合之化合物本身比較不穩定，經過 GC-MS 游離化之後，容易造成斷鍵的發生，而使得螯合劑在接有硝酸後，與未接 HNO_3 所測得結果相同。

4.2.2 利用 HNO_3 -Ligand 錯合物進行固相基質萃取

本實驗先將 HNO_3 分別與有機磷試劑 TBP、TBPO、TOPO 及 HDEPH 四種螯合劑先行錯合反應，再將其錯合物放置於不鏽鋼攪拌槽中，注入 HFC-134a 使混合均勻後，將含有 HNO_3 -Ligand 之 HFC-134a 一同注入 ISCO 固相萃取槽中，進行矽藻土中的氧化鈾萃取，而與本實驗室何靜玟論文[92]所提到，實驗圖如 4-1 所示，與在液相中萃取鈾金屬來比較，於相同實驗條件之下，由於固相基質之萃取槽攪拌情況較液相差，因此，固相基質萃取之效率較液相萃取結果差。

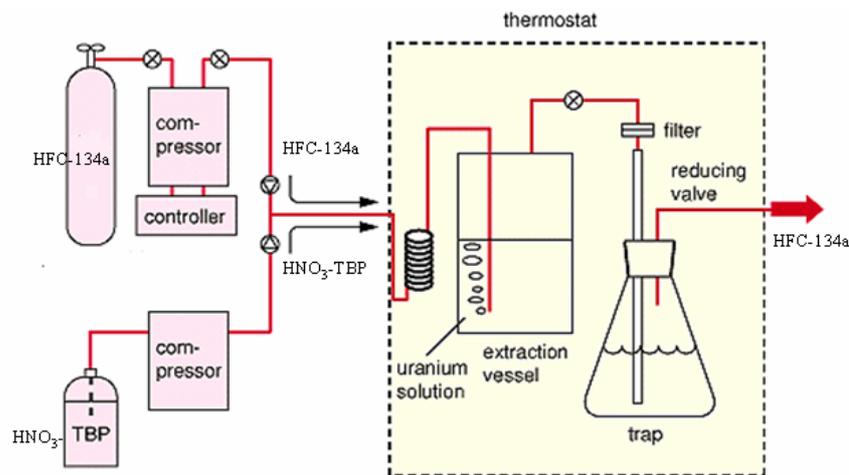


圖 4-1 何靜玟論文中之萃取實驗圖[92]

實驗結果如表 4-1 得知，利用 HNO_3 -Ligand 於動態萃取過程中，溫度條件為 $60\text{ }^\circ\text{C}$ ，壓力條件為 60 bar，使用初始量 10 mg 之三氧化鈾，於 HNO_3 -TBP 錯合物，以 HFC-134a 收集 20 mL 之萃取回收率為 70.4%，而 HNO_3 -TBPO 之萃取回收率為 32.5%， HNO_3 -HDEPH 萃取回收率為 13.0%， HNO_3 -TOPO 萃取回收率為 0.0243%，顯示出 HNO_3 -TBP 之萃取能力較好，而 HNO_3 -TOPO 幾乎無萃取之能力。一般於 Purex 過程中，TBP 對於核燃料中的鈾金屬，擁有相當

好的萃取能力，由本實驗得知，使用有機磷試劑 TBP，對鈾金屬亦可得到較好的萃取效率，因此，接下來之實驗將會針對 HNO_3 -TBP 錯合物，作更進一步之探討。本實驗亦證明錯合物於固相基質中，仍可保有其螯合鈾金屬之能力，以及證明利用 HFC-134a 擁有滲透能力進入固相基質之潛力，可將在固相基質之鈾金屬萃取出來。

表 4-1 HNO_3 -Ligand 固相基質萃取

Complex	Pressure(bar)	Temperature($^{\circ}\text{C}$)	Extraction efficiency(E%)	RSD(%)
HNO_3 -TBP	15	30	60.0	11.9
	60	60	70.4	2.74
HNO_3 -TBPO	15	30	46.7	5.63
	60	60	32.5	15.8
HNO_3 -TOPO	15	30	0.0665	6.35
	60	60	0.0243	9.90
HNO_3 -HDEPH	15	30	6.09	5.68
	60	60	13.0	12.0

Sample: UO_3 10.0 mg, 矽藻土 0.1 g; Complex 5 mL; $f_{\text{HFC-134a}} = 0.3 \sim 0.4$ ml/min; $V_{\text{HFC-134a}} = 20$ mL; RSD 值為重複實驗四次所得

4.2.3 不同溫度對固相基質萃取之影響

文獻[13]提到，於固相基質或是液體溶液中，利用超臨界流體萃取金屬的影響因素有 (A) 螯合劑之穩定性及溶解度：不同的螯合劑，其在 SF-CO_2 中之溶解度及穩定性皆不同，詳細描述請參照 2.2.2 螯合劑於超臨界流體萃取金屬

之選擇。(B) 金屬螯合物之溶解度：在 SF-CO₂ 中，金屬螯合物的溶解度是一個決定金屬萃取效率之重要因素。(C) 水及 pH 值：(i) 加入少許的水於濾紙、泥土或是沙等之固相基質中，水的存在可減少金屬與基質之作用力，而幫助金屬與螯合劑之螯合，使得金屬螯合物較易溶解於流體相；(ii) 金屬螯合物之結構會依賴 pH 的不同而不同，例如：β-二酮類可以從中性到微酸之溶液中萃取金屬離子。(D) 溫度及壓力：(i) 溫度之改變對於萃取有很大的影響，如分析物之揮發性、萃取動態平衡以及超臨界流體之密度。增高溫度可改變其分析物之揮發性以及萃取動態平衡，且增高溫度會使得 SF-CO₂ 之密度降低，而使得萃取過程中可改變之因素增加；(ii) 於超臨界流體萃取系統中，改變壓力在萃取效率上為一決定性之因素。(E) 金屬種類的化學形式：一般自然環境中，包含有機金屬、離子金屬以及非有機金屬。在 SFE 系統中，有些金屬需要選擇適當之螯合劑，才能萃取金屬，另外，有機金屬化合物在超臨界流體中是很穩定的，因此在進行萃取時，不需要使用螯合劑。(F) 基質：在 SF-CO₂ 中基質的選擇，可決定萃取金屬之效率。當金屬離子吸附在濾紙或泥土上，通常可得到高萃取效率，而當使用真實泥土時，萃取效率則較使用濾紙或泥土來得差，因為真實樣品中，含有許多複雜之化合物。

本實驗探討溫度之改變，對於 HNO₃-TBP 於固相基質中，萃取鈾金屬之效率。實驗結果由表 4-2 得知，增高溫度 (30°C – 50°C) 對萃取鈾金屬無顯著之影響，但當 HFC-134a 於定壓 60 bar 之下，當溫度升高至 60 °C 時，於固相基質當中，以 HFC-134a 收集 20 mL 的萃取回收率明顯地提高約 10%，文獻中，在超臨界二氧化碳中，所使用之萃取溫度亦為此溫度，因此，接下來的實驗條件

溫度以 60°C 為操作條件作為比較。

表 4-2 不同溫度之固相基質萃取

Complex	Pressure(bar)	Temperature(°C)	Extraction efficiency(E%)	RSD(%)
HNO ₃ -TBP	60	30	56.2	16.3
		40	59.7	7.06
		50	59.6	8.02
		60	70.8	6.97

Sample: UO₃ 10.0 mg, 矽藻土 0.1 g ; Complex 5 mL ; $f_{\text{HFC-134a}} = 0.3 \sim 0.4$ ml/min ; $V_{\text{HFC-134a}} = 20$ mL ; RSD 值為重複實驗三次所得

4.2.4 不同壓力對固相基質萃取之影響

利用超臨界流體萃取金屬的影響因素 4.2.3 已提到，現本實驗探討壓力之改變，對於 HNO₃-TBP 於固相基質中，萃取鈾金屬之效率。實驗結果由表 4-3 得知，於不同壓力所得鈾金屬之萃取回收率相差不大，因此，改變壓力條件，利用 HFC-134a 於固相基質中，萃取鈾金屬無顯著變化。

表 4-3 不同壓力之固相基質萃取

Complex	Temperature(°C)	Pressure(bar)	Extraction efficiency(E%)	RSD(%)
HNO ₃ -TBP	60	15	67.2	5.67
		30	68.1	2.35
		45	67.0	2.71
		60	70.8	6.97

Sample: UO₃ 10.0 mg, 矽藻土 0.1 g ; Complex 5 mL ; $f_{\text{HFC-134a}} = 0.3 \sim 0.4$ ml/min ; $V_{\text{HFC-134a}} = 20$ mL ; RSD 值為重複實驗三次所得

由文獻[4]所得，利用 SF-CO₂ 於固相基質中，萃取鈾金屬之萃取率，如圖 4-2 所示，二氧化鈾於 125 bar 所得萃取效率僅有 52.5%，二氧化鈾與三氧化鈾之混合物，於 125 bar 所得萃取率僅有 61.9%左右，而本實驗結果，由圖 4-3 所示，於 15 bar 時，鈾之萃取效率可達 67.2%，當壓力提高為 60 bar 時，則鈾之萃取率可達 70.8%，雖然兩者實驗條件不完全一致，但利用此法可於較 SF-CO₂ 低壓之下，達到對鈾金屬有七成左右之萃取效率。

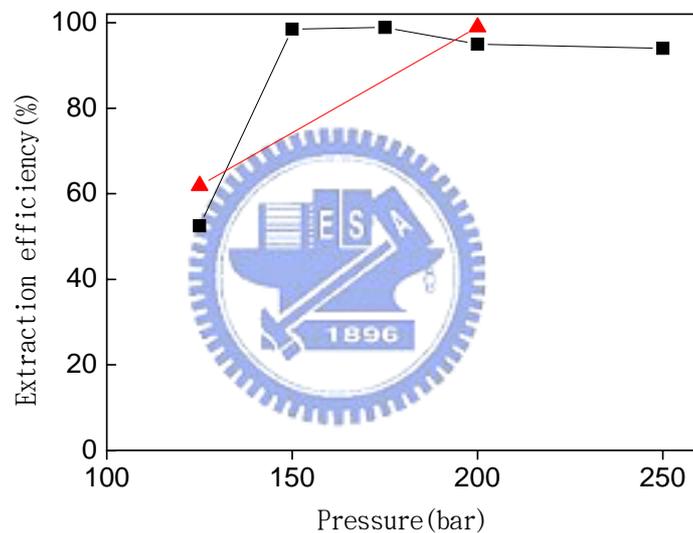


圖 4-2 利用 SF-CO₂ 於不同壓力下進行固相基質萃取鈾金屬之萃取率
(■) UO₂ (▲) U₃O₈ ; f_{CO₂} = 8 mL/min ; V_{CO₂} = 600 mL ; T = 60°C

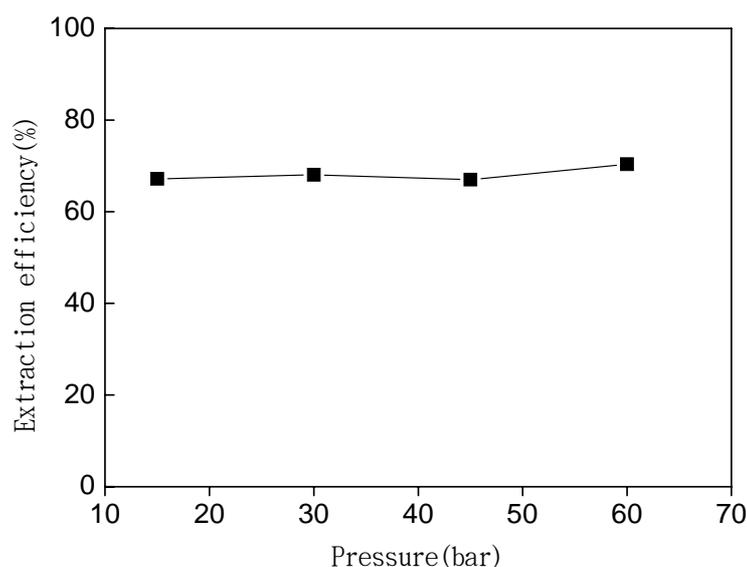


圖 4-3 利用 HFC-134a 於不同壓力下進行固相基質萃取鈾金屬之萃取率
 Sample: UO_3 10 mg, 矽藻土 0.1 g; $f_{\text{HFC-134a}} = 0.3\sim 0.4$ mL/min; $V_{\text{HFC-134a}} = 20$ mL; $T = 60^\circ\text{C}$

4.2.5 二氧化鈾及三氧化鈾之固相基質萃取

於文獻[22]提到，利用含有 HNO_3 -TBP 錯合物之超臨界二氧化碳，於固相基質中萃取 UO_2 與 UO_3 。由圖 2-16（約 40~60 mg 之 UO_2 或 UO_3 ）得知， UO_2 與 UO_3 皆能直接被萃取出來，而 UO_2 之萃取效率較差，是由於將 HNO_3 與 TBP 先結合， HNO_3 本身之濃度含量較少，因此，當 U (IV) 要氧化成 U (VI) 所需時間較長，但不管為 UO_2 或 UO_3 於超臨界二氧化碳當中，其 HNO_3 仍保有其氧化能力， HNO_3 -TBP 亦具有螯合鈾金屬之能力。

因此，本實驗之目的為證明利用相同的情況，使用 HFC-134a 於固相基質中萃取鈾金屬，其 HNO_3 之氧化能力存在與否，以及萃取效率是否較優於使用超臨界二氧化碳。實驗結果如圖 4-4 所示，於 HFC-134a 中，不管鈾金屬是以正四價或正六價形式存在，鈾金屬皆能夠被萃取出來，且 U (IV) 所需時間亦

同樣需要較長之時間，U(IV)才能夠被萃取出來，由本實驗得知，含 HNO₃-TBP 之 HFC-134a 於固相基質中，萃取鈾金屬具有螯合鈾金屬之能力，且 HNO₃ 亦保有其氧化能力，使 U (IV) 氧化成 U (VI)。

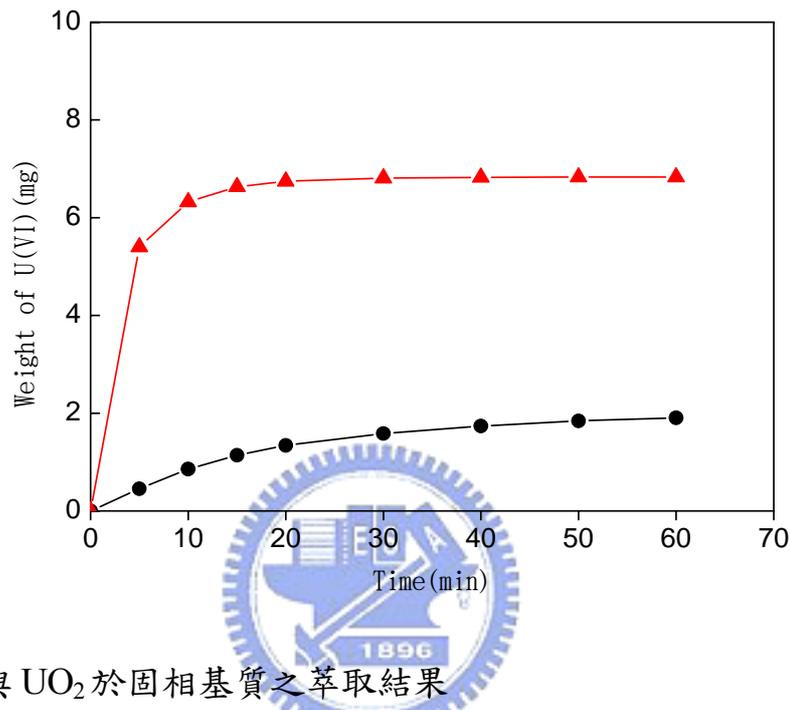


圖 4-4 UO₃ 與 UO₂ 於固相基質之萃取結果

(▲) UO₃ (●) UO₂; Sample: UO₃、UO₂ 各 10.0 mg, 矽藻土 0.1 g; Complex 5 mL; $f_{\text{HFC-134a}} = 0.3\sim 0.4$ mL/min; $V_{\text{HFC-134a}} = 20$ mL; $T = 60^\circ\text{C}$; $P = 60$ bar

4.2.6 利用不同硝酸濃度結合 TBP 進行固相基質萃取

根據文獻[71]，於濕式反應中，使用含 0.08 M TBP 之 SF-CO₂，於不同濃度硝酸溶液中，進行 U (VI) 之動態萃取 (5 mL 之 2×10^{-4} M 之 U (VI))，其結果如圖 2-13 所示，當硝酸濃度增高 (0.1 - 6 M) 時，萃取率亦隨之增加，但當硝酸濃度增為 9 M 時，其萃取率卻明顯下降許多。

本實驗針對不同濃度之硝酸與有機磷試劑 TBP 錯合後，再與 HFC-134a 混合進行固相基質萃取，主要目的為探討先將不同濃度之硝酸與 TBP 錯合後，於固相基質萃取鈾金屬之影響。所得結果為圖 4-5 所示，數據如表 4-4 所示，硝

酸濃度的增高，於固相基質之 U (VI) 萃取率無明顯的增加，因此，先將不同濃度之硝酸與 TBP 結合，再進行固相基質萃取。實驗結果顯示硝酸濃度之不同，對在固相基質萃取 U (VI) 並無太大之影響，反而於濕式反應中，硝酸溶液濃度的改變，對鈾之萃取率影響較大。

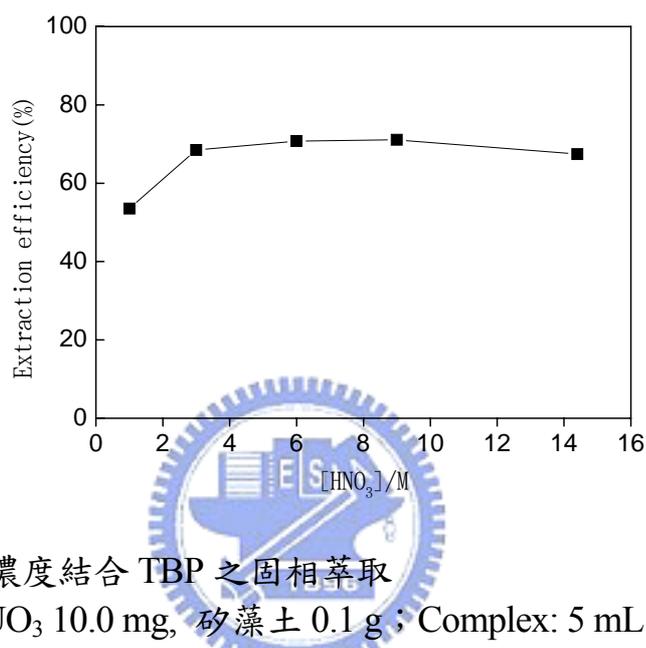


圖 4-5 不同硝酸濃度結合 TBP 之固相萃取

Sample: UO₃ 10.0 mg, 矽藻土 0.1 g ; Complex: 5 mL ; $f_{\text{HFC-134a}} = 0.3\sim 0.4$ mL/min ; $V_{\text{HFC-134a}} = 20$ mL ; T=60°C ; P= 60 bar

表 4-4 不同硝酸濃度結合 TBP 之固相基質萃取

HNO ₃ 濃度(N)	Pressure(bar)	Temperature(°C)	Extraction efficiency(E%)	RSD(%)
1	60	60	53.5	16.0
3			68.4	6.09
6			70.8	6.91
9			71.1	3.57
14.4			67.4	3.77

Sample: UO₃ 10.0 mg, 矽藻土 0.1 g ; Complex 5 mL ; $f_{\text{HFC-134a}} = 0.3\sim 0.4$ ml/min ; $V_{\text{HFC-134a}} = 20$ mL ; RSD 值為重複實驗三次所得

4.2.7 硝酸、TBP 及硝酸鋰相錯合對固相基質萃取之影響

文獻[70]提到，在濕式反應中，硝酸溶液中加入 3 M LiNO_3 ，與未加入 3 M LiNO_3 作比較，由圖 2-13 可明顯看出，於硝酸溶液中，加入 3 M LiNO_3 對於鈾金屬之萃取效率明顯提高，U (VI) 於 (3-6) M HNO_3 + 3 M LiNO_3 溶液中，鈾金屬之萃取率可達到 98 % 以上。於此濕式反應中，假設 LiNO_3 扮演兩種情況：(A) 於濕式反應中，扮演一個增加溶液中鹽類之濃度，(B) 於螯合劑中加入 LiNO_3 ，促進 HNO_3 與 TBP 錯合能力。

因此，本實驗試著先將 LiNO_3 : HNO_3 : TBP = 1 : 1 : 2 之體積比例錯合後，與 HFC-134a 混合後，再進行固相基質萃取，經由本實驗證明前述兩種假設何種較為可能。由實驗結果表 4-5 得知，當操作條件於同一溫度、壓力時，增高 HNO_3 濃度，使得鈾金屬於固相基質之萃取效率明顯降低，如圖 4-6 得知，先錯合 LiNO_3 + TBP + HNO_3 所得結果，為加入 LiNO_3 反而使萃取率明顯下降，因此，可推測為於 HNO_3 溶液中，加入 LiNO_3 之主要目的為在濕式反應中，鹽析效應的產生，使得 LiNO_3 扮演一個增加溶液中鹽類之濃度，一般所謂鹽析效應為於離子化合物之萃取中，若加入某些與被萃取物具有相同陰離子鹽類（或酸類），往往有助於提高萃取效率，因此，文獻[70]之濕式反應過程中，於硝酸溶液加入鹽析劑 LiNO_3 ，可顯著提高萃取效率，其主要作用力為產生同離子效應，降低水分子與被萃取之結合能力以及水之介電常數，有利於離子化合物之形成，因此，加入 LiNO_3 並不是為了要促進 HNO_3 與 TBP 之錯合能力。文獻[83]提到，當 HNO_3 -TBP 之硝酸比例較高時，會使得於固相基質中，鈾金屬萃取效率大幅提高，因此，先將 LiNO_3 + TBP + HNO_3 錯合後，於固相基質中萃取鈾金

屬，加入 LiNO_3 並不會增加於固相基質中，對於鈾金屬之萃取效率，反而降低了固相基質中對鈾金屬之萃取，可能原因為 LiNO_3 會抑制 HNO_3 與 TBP 錯合。

表 4-5 加入 3 M LiNO_3 之固相基質萃取結果

HNO_3 濃度(N)	Pressure(bat)	Temperature (°C)	Extraction efficiency(E%)	RSD(%)
3	15	30	55.2	2.41
	60	60	64.2	9.16
6	15	30	53.9	6.82
	60	60	58.7	5.39

Sample: UO_3 10.0 mg, 矽藻土 0.1 g; Complex 5 mL; $f_{\text{HFC-134a}} = 0.3 \sim 0.4$ ml/min; $V_{\text{HFC-134a}} = 20$ mL; RSD 值為重複實驗三次所得

4.2.8 不同 HNO_3 與 TBP 體積比例之固相基質萃取

文獻[4,83]提出，將 HNO_3 與 TBP 以不同體積比例結合後，再與 SF-CO_2 混合後，一起進入固相基質中萃取鈾金屬，其中 HNO_3 -TBP 錯合物之 HNO_3 比例越高，與鈾金屬螯合的速率將隨之提高，且由於 HNO_3 -TBP 錯合物含有水分子，水分子會增加 HNO_3 -TBP 錯合物與鈾氧化物之螯合能力，形成 $\text{UO}_2(\text{NO}_2)_3(\text{TBP})_2$ 金屬螯合物溶解於 SF-CO_2 。

因此，本實驗同樣先將 HNO_3 與 TBP 以不同體積比例（1：2、1：1 及 2：1）結合後，再與 HFC-134a 混合後，一同進入固相基質中萃取鈾金屬，探討 HNO_3 與 TBP 混合比例不同，對於進行固相基質萃取鈾金屬之影響。實驗結果由表 4-6 所示，將 HNO_3 與 TBP 以不同體積比例結合後，進行固相基質萃取鈾金屬，所得結果並無顯著之差異，因此，先將 HNO_3 與 TBP 依不同比例結合，

利用冷媒 HFC-134a 進行固相基質萃取鈾金屬，並無顯著之萃取效率，除非使用分管收集，由不同時間所得到之萃取效果，可以得知利用不同 HNO₃ 與 TBP 結合比例，HNO₃-TBP 錯合物與鈾氧化物之螯合速率快慢，對於萃取鈾金屬效率之影響。

表 4-6 不同 HNO₃ 與 TBP 結合比例之固相基質萃取鈾金屬

HNO ₃ -TBP 體積比例	Pressure(bar)	Temperature (°C)	Extraction efficiency(E%)	RSD(%)
1:2	60	60	70.4	2.74
1:1			71.8	2.46
2:1			72.7	1.32

Sample: UO₃ 10.0 mg, 矽藻土 0.1 g; Complex 5 mL; $f_{\text{HFC-134a}} = 0.3 \sim 0.4$ ml/min; $V_{\text{HFC-134a}} = 20$ mL; RSD 值為重複實驗三次所得

4.3 β -二酮類 1-Benzoylacetone 與有機磷試劑 TBP 結合之固相基質萃取

亦有文獻提出，不使用硝酸來進行鈾金屬之萃取，根據文獻[13,16]提出，於 SF-CO₂ 中，將含氟之 β -二酮類與有機磷試劑 TBP 結合後，較與不含氟之 β -二酮類，可有效的萃取鈾金屬，是由於協同萃取來改善螯合劑對鈾之萃取效率。所謂的協同萃取為將兩種不同類之螯合劑混合後，從混合物將金屬萃取出來的一種獨特萃取行為[93]，所選用溶劑的不同，將可使協同效應提升或下降，而溶劑之影響基於有機溶劑的介電常數及在 SF-CO₂ 之溶解度兩種因素。使用此法亦可以避免於文獻[19]所提到需加入修飾劑來增加鈾金屬之萃取率，因為修飾劑通常為有機醇類或烷類，此會造成萃取後溶劑分離之問題。協同萃取通常都選用含氟之 β -二酮類螯合劑，但此物質氟化必須透過特殊之合成步驟，往往

價格較高。表 2-8 所示，為有機磷試劑 TBP 與含氟(FOD、TTA、HFA 及 TFA)、不含氟(AA)之 β -二酮類錯合後，與 SF-CO₂ 一同於固相基質萃取鈾金屬，單一 TBP 萃取效率為 18%，TBP+FOD 萃取效率為 98%，TBP+TTA 萃取效率為 94%，TBP+HFA 萃取效率為 98%，TBP+TFA 萃取效率為 80%，TBP+AA 萃取效率為 57%，由此得知不含氟之 β -二酮類 AA 與 TBP 錯合後所得的萃取效率最差。

本實驗選用一不含氟之 β -二酮類 1-Benzoylacetone 與有機磷試劑 TBP 相結合後，於固相基質中萃取鈾金屬。實驗結果由表 4-7 所得之結果看來，使用不含氟之 β -二酮類 1-Benzoylacetone 與有機磷試劑 TBP 相結合，再與 HFC-134a 混合後，於固相基質中萃取鈾金屬之效率相當差，其中有很多因素是需要被考慮，在此提出幾個可能的原因，可能鈾不易形成 Uranyl-TBP 之形式被萃取出來，且在本系統當中不會產生協同效應來改善螯合劑對鈾的萃取效率，因此，1-Benzoylacetone-TBP 錯合物在固相基質中，對鈾的萃取效率幾乎是無的。

表 4-7 1-Benzoylacetone-TBP 於 HFC-134a 之萃取結果

Complex	Pressure (bar)	Temperature (°C)	Extraction efficiency(E%)	RSD (%)
Benz.-TBP	15	30	0.0415	15.8
	60	60	0.155	11.3

Benz. = 1-Benzoylacetone

Sample: UO₃ 10.0 mg, 矽藻土 0.1 g; Complex 5 mL; $f_{\text{HFC-134a}} = 0.3 \sim 0.4$ ml/min; $V_{\text{HFC-134a}} = 20$ mL; RSD 值為重複實驗三次所得

本實驗所使用之錯合物其 NMR 圖譜如附錄四 (i)、(j) 所示，EI-MS 圖譜如附錄五 (i)、(j) 所示。附錄四 (i) 為 1-Benzoylacetone 之 NMR 圖譜及 (j) 為 1-Benzoylacetone -TBP 之 NMR 圖譜，兩者相比較得知，可各別得到 1-Benzoylacetone 與 TBP 螯合劑之 NMR 圖譜，可得知兩個螯合劑並未錯合；另外，附錄五 (i) 為 1-Benzoylacetone 之 EI-MS 圖譜及 (j) 為 1-Benzoylacetone -TBP 之 EI-MS 圖譜，由 (j) 之 EI-MS 圖譜來看，可得知 1-Benzoylacetone 之 GC-MS (m/e) 為 162 (M^+) 及 TBP 之 GC-MS (m/e) 為 267 (M^+)，很明顯看來兩者螯合劑僅有相混合並未錯合。

4.4 其他金屬於固相基質之萃取

根據文獻[70]指出，在濕式反應中，利用含有 0.08 M TBP 之超臨界二氧化碳，操作條件為壓力 150 bar、溫度 60 °C，於 3 M HNO₃ + 3 M LiNO₃ 溶液中，萃取鈾系 (III)、Cs (I)、Sr (II)、Ba (II)、Zr (IV)、Mo (VI) 及 Pd (II) 一些主要分裂產物之元素，以及其他元素 Fe (III)、Cr (III) 及 Ni (II)，於不鏽鋼槽中進行動相萃取，結果發現這些主要分裂產物元素以及其他元素，皆很難被萃取出來，文獻亦提到利用此法僅對鈾金屬有專一性萃取，且 Sr (II) 及 Ba (II) 於傳統之 TBP-溶劑萃取便很難被萃取，如表 4-8 所示。文獻[93]與[70]所使用之裝置以及過程皆相同，其中提到當 TBP 之濃度為 0.5-1 M 時，能夠成功地萃取鈾系元素。

本實驗主要目的為證明含有 HNO₃-TBP 之 HFC-134a，於固相基質進行萃取，此法是否僅對鈾金屬有萃取專一性。由表 4-9 可得知，利用含有 HNO₃-TBP 之 HFC-134a，於固相基質中去萃取各類金屬，除了鈾系與鈾系金屬之外，其

他金屬幾乎無法被萃取。於一般螯合劑中，U (VI) 之金屬離子基本上只接受 O 之配位，於特殊條件下才會與 N、S 或 P 配位，於此所用的螯合劑 TBP 含有 O 之原子，而其他金屬例如：Ni (II) 之離子僅接受 N 及 S 之配位，其他詳細之配位情形，可參考 2.2.1 螯合劑簡介，因此，Ni(II)很難被含有 HNO₃-TBP 之錯合物，於固相基質中被萃取出來。另外，於文獻[94]提及，於使用 SF-CO₂ 之濕式反應系統中，當所含的有機磷試劑 TBP 濃度為 0.5-1 M 時，能夠於硝酸溶液中，成功地萃取鈾系金屬，因此，本研究所使用之 TBP 濃度可能介於或大於文獻所敘述之濃度，才會將鈾系金屬萃取出來。

表 4-8 SF-CO₂ 動相萃取 3 M HNO₃+3 M LiNO₃ 溶液中各金屬離子[70]

Metals	U(VI)	La(III)	Gd(III)	Lu(III)	Cs (I)	Sr (II)	Ba (II)
Extraction efficiency(E%)	89	<2	<2	<2	3	10	7
Metals	Zr(IV)	Mo(II)	Pd(III)	Fe(III)	Ni (II)	Cr(III)	
Extraction efficiency(E%)	16	9	8	-	<2	<4	

Sample : 5 mL of 2×10^{-4} M Metal, $f_{CO_2} = 1.1$ mL/min, $f_{TBP} = 0.033$ mL/min ;
T=60°C ; P=150 bar

表 4-9 含 HNO₃-TBP 之 HFC-134a 於不同金屬之萃取結果

Metal	U(VI)	U(IV)	La (III)	Gd (III)	Lu (III)	Sr (II)
Extraction efficiency(E%)	79.5	19.6	27.2	47.6	23.0	-
RSD(%)	15.9	13.2	10.4	11.5	24.6	-
Metal	Ba (II)	Zr (IV)	Mo (VI)	Ni (II)	Cr (III)	
Extraction efficiency(E%)	<0.1	-	-	<0.02	-	
RSD(%)	-	-	-	-	-	

Sample: Metal 1.0 mg, 矽藻土 0.2 g ; Complex 5 mL ; $f_{\text{HFC-134a}} = 0.3 \sim 0.4 \text{ ml/min}$; $V_{\text{HFC-134a}} = 20 \text{ mL}$; $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $P = 60 \text{ bar}$; RSD 值為重複實驗三次所得 ; (-)表示 ICP-MS 測不到此金屬之含量



第五章 結論

在這提倡綠色化學的時代，從廢燃料之處理、材料製造、半導體加工廢液處理等，都在節省有機溶劑之使用以及降低設備之空間，此已成為必然趨勢。超臨界二氧化碳的應用亦越來越受到重視，亦有許多工業化及商業化之實際應用。核廢料中仍含有放射性物質，對於環境或生物體皆具有威脅性，而後續廢液儲存堆置耗佔空間，每年都須耗費高額之處理成本。目前，已有研究為利用超臨界二氧化碳流體，取代傳統之有機溶劑來進行鈾金屬萃取，於收集過程當中，CO₂ 洩壓即可氣化而與萃取物進行分離，達到濃縮效果而無需處理有機廢溶劑。

本實驗以環保冷媒 HFC-134a 取代 SF-CO₂，其具有超臨界二氧化碳於操作上之些許優點，包括濃縮、可回收重複使用之特性，同時 HFC-134a 比 SF-CO₂ 大幅降低操作時的壓力，以提高安全性。本研究證實先將螯合劑結合硝酸，溶解於冷媒 HFC-134a 後，於固相基質中可直接萃取鈾金屬，其中，以有機磷試劑 TBP 所得之萃取效果最好，而螯合劑 TBP 與硝酸結合後亦擁有螯合金屬之能力，且使用冷媒 HFC-134a 之情況下，硝酸亦保有其氧化之能力，可將 U(IV) 氧化成為 U(VI)。另外，亦可去除大量硝酸之使用，確實可達到安全性，經濟且有效率地回收。目前，可利用於 HFC-134a 的螯合劑，慢慢地被開發出來，只要將 HFC-134a 有效地回收再利用，相信其應用價值是相當可觀的。

參考文獻

- [1] 藍正朋，“核四興建的真相”，國政研究報告，(民國八十九年十一月八日)
- [2] 周源卿，“核能發電廠”，財團法人中興工程科技研究發展基金會，(民國九十一年十二月)
- [3] 孫國華，“推動「亞洲非核家園」切勿走火入魔 傷害台灣”，國政研究報告，(民國八十九年十二月十六)
- [4] Y. Meguro, S. Iso, Z. Yoshida, O. Tomioka, Y. Enokida, I. Yamamoto, “Decontamination of Uranium Oxides from Solid Wastes by Supercritical CO₂ Fluid Leaching Method Using HNO₃-TBP Complex as a Reactant”, *J. Supercrit. Fluids* 31(2004) 141-147
- [5] 藍正朋，郭博堯，“核廢料的妥善處理具可行性”，國政研究報告，(民國八十九年十月三十一日)
- [6] 劉東山，蔡昭明，“放射性廢料管理”，曉園出版社，(民國八十二年二月)
- [7] Y. S. Tang, J. H. Saling, “Radioactive Waste Management”, Hemisphere Publishing Corporation New York (1990) 95-106
- [8] O. Tomioka, Y. Enokida, L. Yamamoto, T. Takahashi, “Cleaning of Materials Contaminated with Metal Oxides through Supercritical Fluid Extraction with CO₂ Containing TBP”, *Prog. Nucl. Energy*. 37 (2000) 417-422
- [9] C. Kersch, M. van der Kraan, G. F. Woerlee, G. J. Witkamp, “Municipal Waste Incinerator Fly Ash: Supercritical Fluid Extraction of Metals”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2002) 256-259
- [10] Y. Lin, H. Wu, N. G. Smart, C. M. Wai, “Investigation of Adducts of Lanthanide and Uranium Beta-Diketonates with Organophosphorus Lewis Bases by Supercritical Fluid Chromatography”, *J. Chromatogr. A.* 793 (1998) 107-113
- [11] C. M. Wai, S. Wang, “Separation of Metal Chelates and Organometallic Compounds by SFC and SFE/GC”, *J. Biochem. Biophys. Methods* 43(2000) 273-293
- [12] S. Wang, C. M. Wai, “Separation of Metal Chelates and Organometallic Compounds by Supercritical Fluid Chromatography”, *Chinese J. Anal. Chem.* 29 (2001) 725-730
- [13] C. M. Wai, S. Wang, “Supercritical Fluid Extraction: Metals as Complexes”, *J. Chromatogr. A* 785(1997) 369-383
- [14] K. E. Laintz, J. Yu, C. M. Wai, “Separation of Metal Ions with Sodium Bis(trifluoroethyl)dithiocarbamate Chelation and Supercritical Fluid

- Chromatography”, Anal. Chem. 64 (1992) 311-315
- [15] H. Wu, Y. Lin, N. G. Smart, C. M. Wai, “Separation of Lanthanides β -Diketones via Organophosphorus Adduct Formation by Supercritical Fluid Chromatography”, Anal. Chem. 68 (1996) 4072-4075
- [16] Y. Lin, C. M. Wai, “Supercritical Fluid Extraction of Lanthanides with Fluorinated β -Diketones and Tributyl Phosphate”, Anal. Chem. 66(1994) 1971-1975
- [17] J. Chrastil, “Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Gases”, J. Phys. Chem. 86 (1982) 3016-3021
- [18] K. E. Laintz, C. D. Hale, P. Stark, C. L. Rouquette, J. Wikinson, “A Comparison of Liquid and Supercritical Carbon Dioxides as an Extraction Solvent for Plating Bath Treatment”, Anal. Chem. 70 (1998) 400-404
- [19] Y. Lin, R. D. Brauer, K. E. Laintz, C. M. Wai, “Supercritical Fluid Extraction of Lanthanides and Actinides from Solid Materials with a Fluorinated β -Diketones”, Anal. Chem. 65 (1993) 2549-2551
- [20] C. M. Wai, Y. Lin, R. D. Brauer, S. Wang, W. F. Beckert, “Supercritical Fluid Extraction of Organic and Inorganic Mercury from Solid Materials”, Talanta 40 (1993) 1325-1330
- [21] E. J. Roggeman, A. M. Scurto, J. F. Brennecke, “Spectroscopy, Solubility, and Modeling of Cosolvent Effects on Metal Chelate Complexes in Supercritical Carbon Dioxide Solutions”, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 980-989
- [22] M. D. Samsonov, C. M. Wai, Su-Chen Lee, Yuri Kulyakob, N. G. Smart, “Dissolution of Uranium Dioxide in Supercritical Fluid Carbon Dioxide”, Chem. Commun. (2001) 1868–1869
- [23] T. G. Statt, “Potential Ozone-safe Refrigerants for Centrifugal Chillers”, ASHRAE J. (SEP., 1990) 46-51
- [24] 李居芳, “冷凍空調概論”, 全華科技圖書股份有限公司, (民國八十八年六月)
- [25] 台灣杜邦公司, <http://www.dupont.com.tw/1-b.htm>
- [26] H. O. Spauschus, “Emerging HVAC & R Issues: Energy, Environment and Economics”, ASHRAE J. (Feb., 1991) 23-27
- [27] M. Somer, K. H. U. Storm, “Estimation of Equation of State Parameters for 1,1,1,2-Tetrafluoroethane in a Modified Benedict-Webb-Rubin Equation”, Can. J. Chem. Eng. 73(1995) 854-861
- [28] United Nations Environment Program, <http://www.unep.org/>
- [29] 氣候變化綱要公約資訊網, http://sd.erl.itri.org.tw/energy/ch/index_c.asp

- [30] United Nations Framework Convention on Climate Change, <http://unfccc.int/2860.php>
- [31] 台灣因應氣候變化綱要公約資訊網, <http://www.tri.org.tw/unfccc/>
- [32] J. A. Blackwell, R. W. Stringham, "Characterization of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane and Carbon Dioxide Binary Mobile Phase with Polymeric Columns Using Linear Solvation Energy Relationships", *Anal. Chem.* 69(1997) 4608-4614
- [33] ASHRAE, "ASHRAE Equipment Handbook", (1983) 12.1-12.23
- [34] A. A. Pádua, J. M. N. A. Fareleira, J. C. G. Calado, W. A. Wakeham, "Density and Viscosity Measurements of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a) from 199K to 298K and up to 100 MPa", *J. Chem. Eng. Data* 41(1996) 731-735
- [35] E. Preisegger, R. Henrici, "Refrigerant 134a of Refrigerants", *Int. J. Refrig.* 15(1992) 326-331
- [36] A. P. Abbott, C. A. Eardley, "Solvent Properties of Liquid and Supercritical 1,1,1,2-Tetrafluoroethane", *J. Phys. Chem. B* 102(1998) 8574-8578
- [37] 郭儒發、宋文發, "HFC-134a 汽車空調系統之研究", *中國冷凍空調雜誌*, (OCT., 1993), 75-89
- [38] M. Roth, "Thermodynamic Prospects of Alternative Refrigerants as Solvent for Supercritical Fluid Extraction", *Anal. Chem.* 68(1996) 447-448
- [39] 大英百科全書, <http://wordpedia.eb.com/>
- [40] 沈敦瑜, "無機化學", 新文京開發出版股份有限公司, (民國九十二年七月十五日)
- [41] A. E. Martell, M. Calvin, "Chemistry of the Metal Chelate Compounds", Prentice-Hall Inc. New York (1952) 514-558
- [42] Y. Lin, N. G. Smart, C. M. Wai, "Supercritical Fluid Extraction and Chromatography of Metal Chelates and Organometallic Compounds", *Trends in Anal. Chem.* 14(1995) 123-133
- [43] K. E. Laintz, C. M. Wai, C. R. Yonker, R. D. Smith, "Metal Extraction with Supercritical Fluids", *J. Supercrit. Fluids* 4(1991) 194-201
- [44] K. E. Laintz, C. M. Wai, C. R. Yonker, R. D. Smith, "Extraction of Metal Ions from Liquid and Solid Materials by Supercritical Carbon Dioxide", *Anal. Chem.* 64(1992) 2875-2878
- [45] J. Wang, W. D. Marshall, "Recovery of Metals from Aqueous Media by Extraction with Supercritical Carbon Dioxide", *Anal. Chem.* 66 (1994) 1658-1663
- [46] C. M. Wai, S. Wang, J. J. Yu, "Solubility Parameters and Solubilities of Metal Dithiocarbamates in Supercritical Carbon Dioxide", *Anal. Chem.* 68(1996)

3516-3519

- [47] J. A. Darr, M. Poliakoff, "New Directions in Inorganic and Metal-organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids", *Chem. Rev.* 99(1999) 495-541
- [48] N. G. Smart, T. Carleson, T. Kast, A. A. Clifford, M. D. Burford, C. M. Wai, "Solubility of Chelating Agents and Metal-Containing Compounds in Supercritical Fluid Carbon Dioxide", *Talanta* 44(1997) 137-150
- [49] J. M. Murphy, C. Erkey, "Thermodynamics of Extraction of Copper(II) from Aqueous Solutions by Chelation in Supercritical Carbon Dioxide", *Environ. Sci. Technol.* 31(1997) 1674-1679
- [50] Y. Lin, H. Wu, C. M. Wai, N. G. Smart, "Separation of Divalent Transition Metal β -diketones and Their Adducts by Supercritical Fluid Chromatography", *Talanta* 52(2000) 695-701
- [51] W. Cross, A. Akgerman, C. Erkey, "Determination of Metal-Chelate Complex Solubilities in Supercritical Carbon Dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.* 35(1996) 1765-1770
- [52] S. Ahrland, J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Moss, "the Chemistry of the Actinide Elements", 2nd ed., vol. 2, Chapman and Hall Ltd., 1986, pp. 1521
- [53] Y. Lin, N. G. Smart, C. M. Wai, "Supercritical Fluid Extraction of Uranium and Thorium from Nitric Acid Solutions with Organophosphorus Reagents", *Environ. Sci. Technol.* 29(1995) 2706-2708
- [54] A. Aln, M. Miloud, A. E. Hossadi, M. Khaliguzzaman, "Solvent Extraction of Thorium from Mixed Organic-Aqueous Nitric Acid Media by Tri-n-Octylphosphine Oxide", *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 116(1987) 271-284
- [55] K. Alcock, G. F. Best, E. Hesford, H. A. C. McKay, "Tri-n-Butyl Phosphate as an Extracting Solvent for Inorganic Nitrates-V", *J. Inorg. Nucl. Chem.* 6(1958) 328-333
- [56] S. Elshani, P. M. Apgan, S. F. Wang, C. M. Wai, "New Proton-Ionizable Macrocyclic Compounds Containing One and Two Triazole Subcyclic Units-Synthesis and Complexation Properties", *J. Heterocycl. Chem.* 31(1994) 1271-1274
- [57] S. F. Wang, S. Elshani, C. M. Wai, "Selective Extraction of Mercury with Ionizable Crown Ethers in Supercritical Carbon Dioxide", *Anal. Chem.* 67(1995) 919-923
- [58] 王繼敏, "認識核能", 科技圖書股份有限公司, (民國八十一年六月), 65
- [59] "環華百科全書", 彭園出版社, 9 (民國七十三年七月), 401-415
- [60] 楊昭義, 歐陽敏盛, "核能發電工程學", 水牛圖書公司, (民國八十一年一月)

- [61] 魏明通, “核化學”, 五南圖書出版有限公司, (民國八十九年四月)
- [62] 楊清田, “核子燃料”, 財團法人中興工程科技研究發展基金會, (民國九十一年十二月)
- [63] 陳隆銘, “原子核的奧秘與核能的應用”, 台灣書店, (民國八十六年九月)
- [64] 唐任寰、劉元方、張青蓮、張志堯, “無機化學叢書—第 10 卷—銅系、銅系後元素 (精)”, 科學出版社, (民國七十九年十一月)
- [65] D. D. SOOD, S. K. Patil, “Chemistry of Nuclear Fuel Reprocessing: Current Status”, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles* 203(1996) 547-573
- [66] 王少芬、魏建謨、瞿港華, “超臨界流體技術研究之發展”, 化學期刊, 第五十七卷第二期, 第131-142 頁, 1999。
- [67] 瞿港華, “超臨界流體在土壤整治上之應用”, 難分解廢棄物超臨界流體處理技術研討會講義, 經濟部技術處, 台北, 2001。
- [68] C. Erkey, “Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Metals from Aqueous Solutions: a Review”, *J. Supercrit. Fluids* 17(2000) 259-287
- [69] S. Iso, Y. Meguro, Z. Yoshida, “Extraction of Uranium(VI) from Nitric Acid Solution into Supercritical Carbon Dioxide Containing Tri-n-butylphosphate”, *Chem. Lett.* 1995 (1995) 365-366
- [70] Y. Meguro, S. Iso, H. Takeishi, Z. Yoshida, “Extraction of Uranium (VI) in Nitric Acid Solution with Supercritical Carbon Dioxide Fluid Containing Tributylphosphate”, *Radiochim. Acta* 75 (1996) 185-191
- [71] Y. Meguro, S. Iso, Z. Yoshida, “Correlation between Extraction Equilibrium of Uranium(VI) and Density of CO₂ Medium in a HNO₃/Supercritical CO₂-Tributylphosphate system”, *Anal. Chem.* 70 (1998) 1262-1267
- [72] S. Iso, S. Uno, Y. Meguro, T. Sasaki, Z. Yoshida, “Pressure Dependence of Extraction Behavior of Plutonium(IV) and Uranium(VI) from Nitric Acid Solution to Supercritical Carbon Dioxide Containing Tributylphosphate”, *Prog. Nucl. Energy* 37(2000) 423-428
- [73] C. M. Wai, Y. M. Kulyako, B. F. Myasoedov, “Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Cesium from Aqueous Solutions in the Presence of Macrocyclic and Fluorinated Compounds”, *Mendeleev Commun.* 1999 (1999) 180-183
- [74] J. Ougiyangi, S.Y. Choi, N. Ishikawa, H. Imura, T. Oriyama, K. Ohashi, “Extraction Behavior of Ga(III) and Pd(II) with 2-methyl-8-quinoliol Derivatives into Supercritical CO₂”, *Prog. Nucl. Energy* 37 (2000) 435-440
- [75] <http://inisjp.tokai.jaeri.go.jp/ACT96E/frameset.htm>

- [76] M. J. Carrott, B. E. Waller, N. G. Smart, C. M. Wai, "High Solubility of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ Complex in Supercritical CO_2 ", *J.C.S. Chem. Commun.* (1998) 373-374
- [77] R. S. Addleman, M. J. Carrott, C. M. Wai, "Determination of Solubilities of Uranium Complexes in Supercritical CO_2 by On-Line Laser-Induced Fluorescence", *Anal. Chem.* 72 (2000) 4015-4021
- [78] M. Wisniewski, A. Jakubiak, J. Szymanowski, "Interfacial Phenomena in Solvent Extraction of Metals: Extraction of Palladium(II)", *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 228 (1998) 109-111
- [79] J. A. Gawenis, J. F. Kauffman, S. S. Jurisson, "Ion Pairing as a Strategy for Extraction by Modified Supercritical Carbon Dioxide: Extraction of Radioactive Metal Ions", *Anal. Chem.* 73 (2001) 2022-2026
- [80] M. Baaden, R. Schurhammer, G. Wipff, "Molecular Dynamics Study of the Uranyl Extraction by tri-n-Butylphosphate (TBP): Demixing of Water/"Oil"/TBP Solutions with a Comparison of Supercritical CO_2 and Chloroform", *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 434-441
- [81] Y. Lin, C. M. Wai, F. M. Jean, R. D. Brauer, "Supercritical Fluid Extraction of Thorium and Uranium Ions from Solid and Liquid Materials with Fluorinated β -Diketones and Tributyl Phosphate", *Environ. Sci. Technol.* 28(1994) 1190-1193
- [82] <http://inisjp.tokai.jaeri.go.jp/ACT01E/Frame01.htm>
- [83] O. Tomioka, Y. Meguro, Y. Enokida, I. Yamamoto, Z. Yoshida, "Dissolution Behavior of Uranium Oxides with Supercritical CO_2 Using HNO_3 -TBP Complex as a Reactant", *J. Nucl. Sci. Technol.* 38 (2001) 1097-1102
- [84] O. Tomioka, Y. Meguro, S. Iso, Z. Yoshida, Y. Enokida, I. Yamamoto, "New Method for the Removal of Uranium from Solid Wastes with Supercritical CO_2 Medium Containing HNO_3 -TBP Complex", *J. Nucl. Sci. Technol.* 38 (2001) 461-462
- [85] <http://www.jaeri.go.jp/english/press/2001/010614/supp.html>
- [86] J. R. Dean, B. Liu, R. Price, "Extraction of Tanshinone IIA from *Salvia Miltiorrhiza* Bunge Using Supercritical Fluid Extraction and a new Extraction Technique, Phytosol Solvent Extraction", *J. Chromatogr. A* 799(1998) 343-348
- [87] P. C. Simoes, O. J. Catchpole, "Fractionation of Liquid Mixtures by Subcritical R134a in a Packed Column", *Ind. Eng. Chem. Res.* 41(2002) 267-276
- [88] O. J. Catchpole, K. Proells, "Solubility of Squalene, Oleic Acid, Soya oil, and Deep Sea Shark Liver Oil in Subcritical R134a from 303 to 353K", *Ind. Eng. Chem. Res.* 40(2001) 965-972
- [89] Y. L. Tasi, T. Yu, "Feasibility Study of Using Refrigerant

1,1,1,2-Tetrafluoroethane as the Mobile Phase in High-Speed Counter-Current Chromatography”, *J. Chromatogr. A* 835(1999) 237-242

- [90] A. P. Abbott, C. A. Eardley, J. E. Scheirer, “CO₂/HFC 134a Mixtures: Alternatives for Supercritical Fluid Extraction”, *Green Chem.* (2000) 63-65
- [91] A. E. Comyns, B. M. Gatehouse, E. Wait, “The Chemistry of Uranyl Acetylacetonate Complex”, *J. Chem. Soc.* (1958) 4655-4665
- [92] 何靜玟, “以冷媒R134a萃取鈾金屬螯合物”, 國立交通大學, 碩士論文, (民國九十二年六月)
- [93] I. Matsubayashi, Y. Hasegawa, “Thermodynamic Consideration for Solvent Effects in the Synergistic Extraction of Europium(III) with Pivaloyltrifluoroacetone and 1,10-Phenanthroline”, *Anal. Sci.* 17(2001) 221-223
- [94] K. E. Lalatz, E. Tachikawa, “Extraction of Lanthanides from Acidic Solution Using Tributyl Phosphate Modified Supercritical Carbon Dioxide”, *Anal. Chem.* 66(1994) 2190-2193
- [95] 譚誠明, “以冷媒R134a萃取金屬螯合物”, 國立交通大學, 碩士論文, (民國九十一年六月)



附錄一

HFC-134a 狀態方程式

$$Z = \frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^3} + \frac{c_4}{T_r^3 V_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V_r^2}\right)$$

其中，

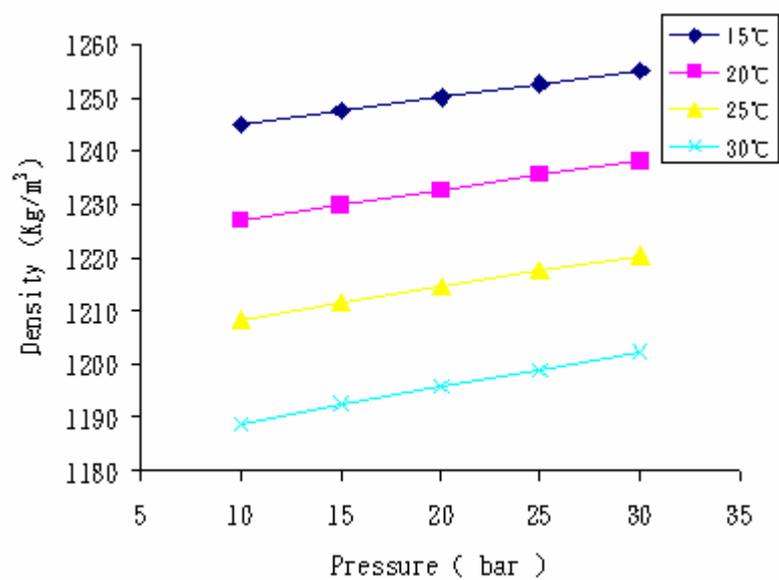
$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3} \quad ; \quad C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^3} \quad ; \quad D = d_1 + \frac{d_2}{T_r} \quad ; \quad V_r = \frac{P_c V}{RT_c}$$



參數	參數值 $\times 10^2$	參數	參數值 $\times 10^2$
b_1	1.414580	c_3	2.105196
b_2	8.757201	c_4	4.228194
b_3	-2.834928	d_1	0.002709135
b_4	32.24176	d_2	0.003136518
c_1	7.034192	β	173.3474
c_2	11.07256	γ	2.455042

附錄二

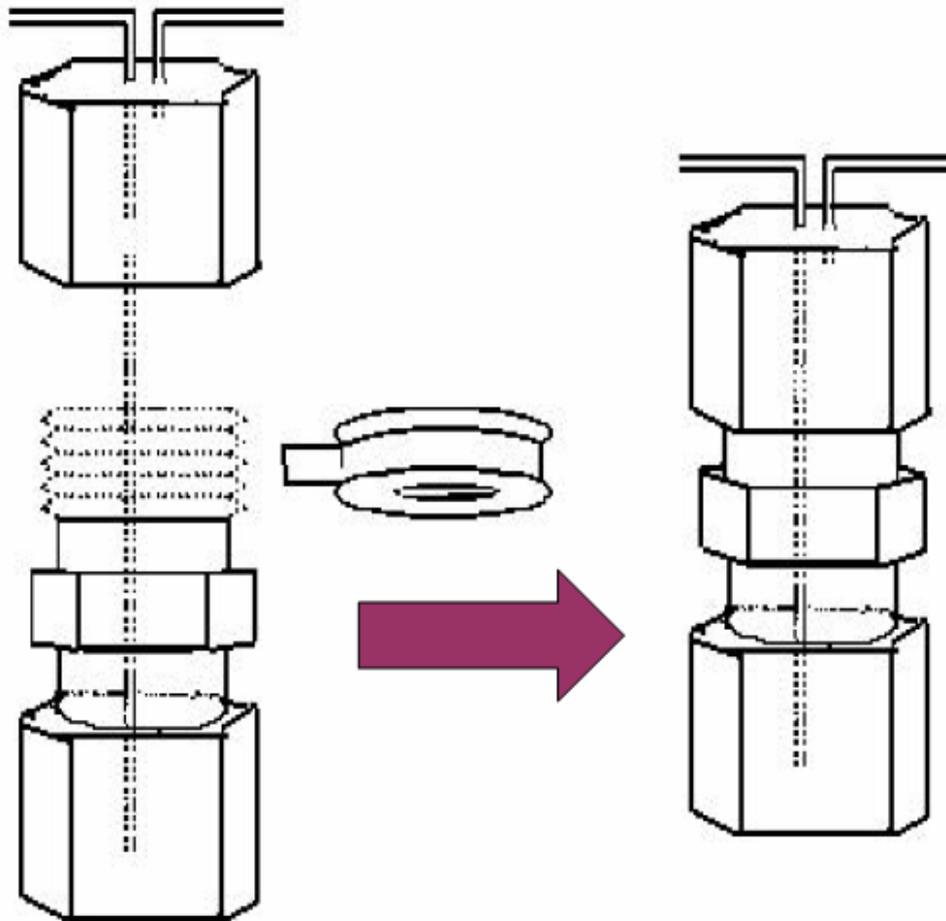
HFC-134a 密度變化圖



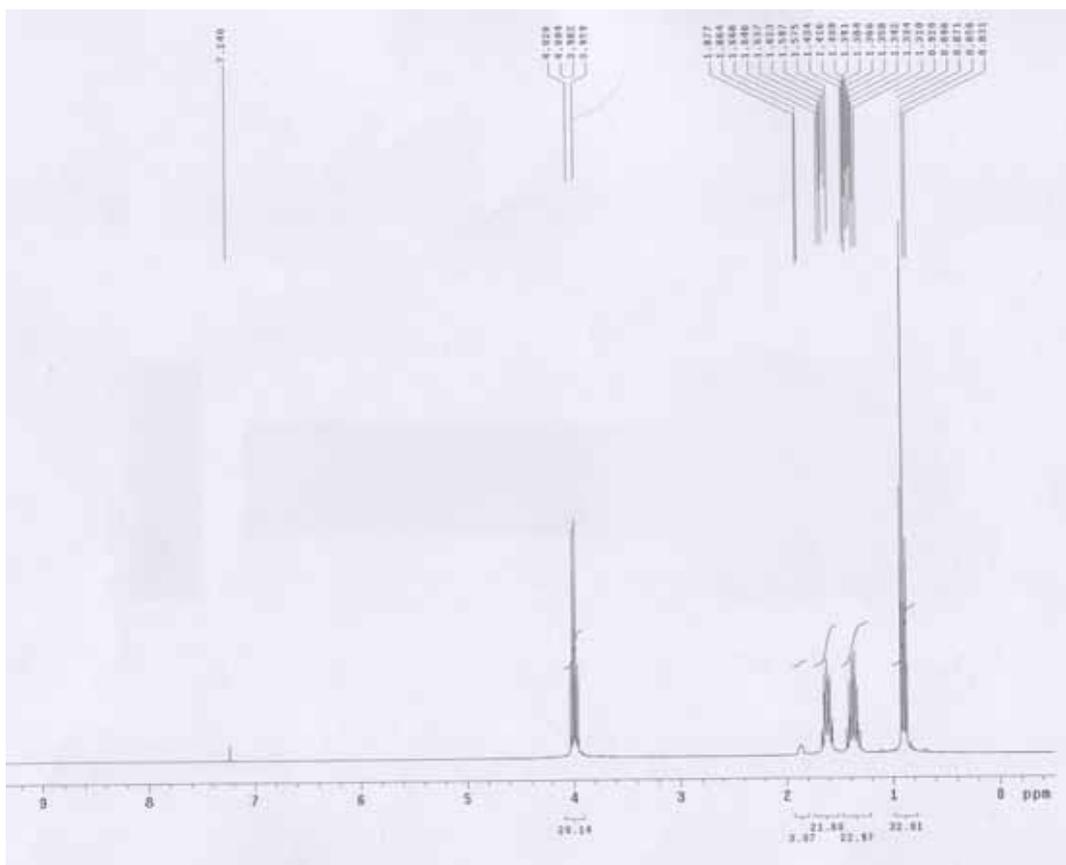
bar T	288.15K	293.15K	298.15K	303.15K
10	1245.1	1227.1	1208.4	1189.0
15	1247.8	1230.0	1211.6	1192.5
20	1250.3	1232.8	1214.7	1195.9
25	1252.8	1235.5	1217.6	1199.1
30	1255.3	1238.2	1220.5	1202.3

附錄三

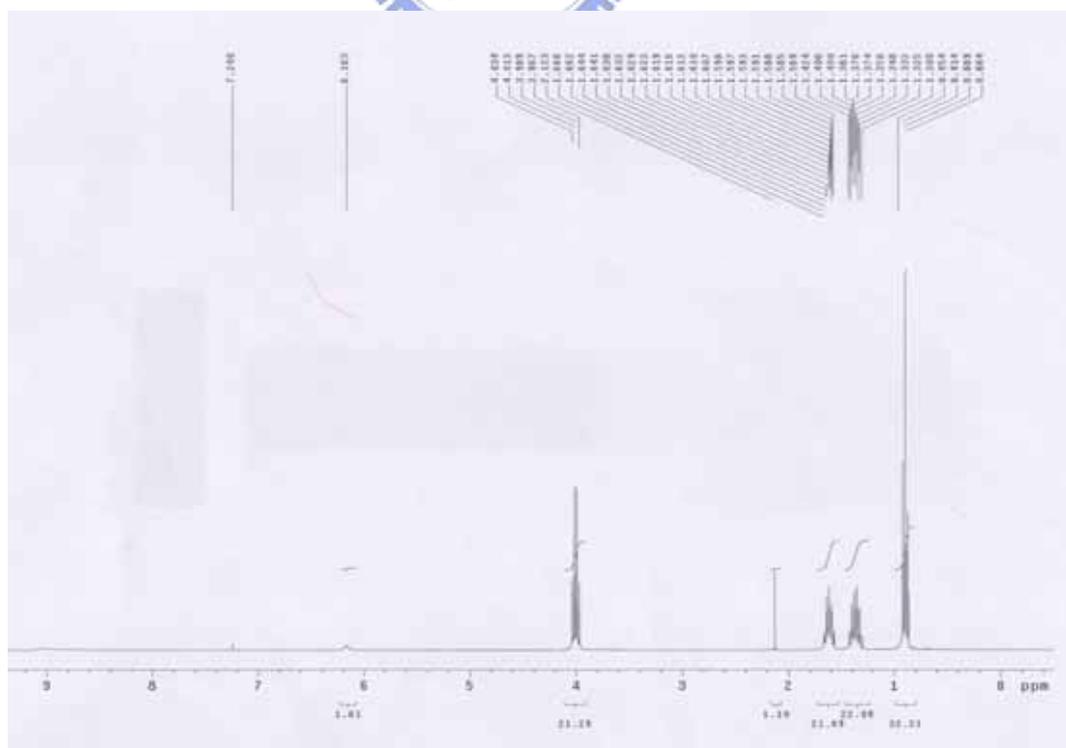
不鏽鋼攪拌槽



附錄四

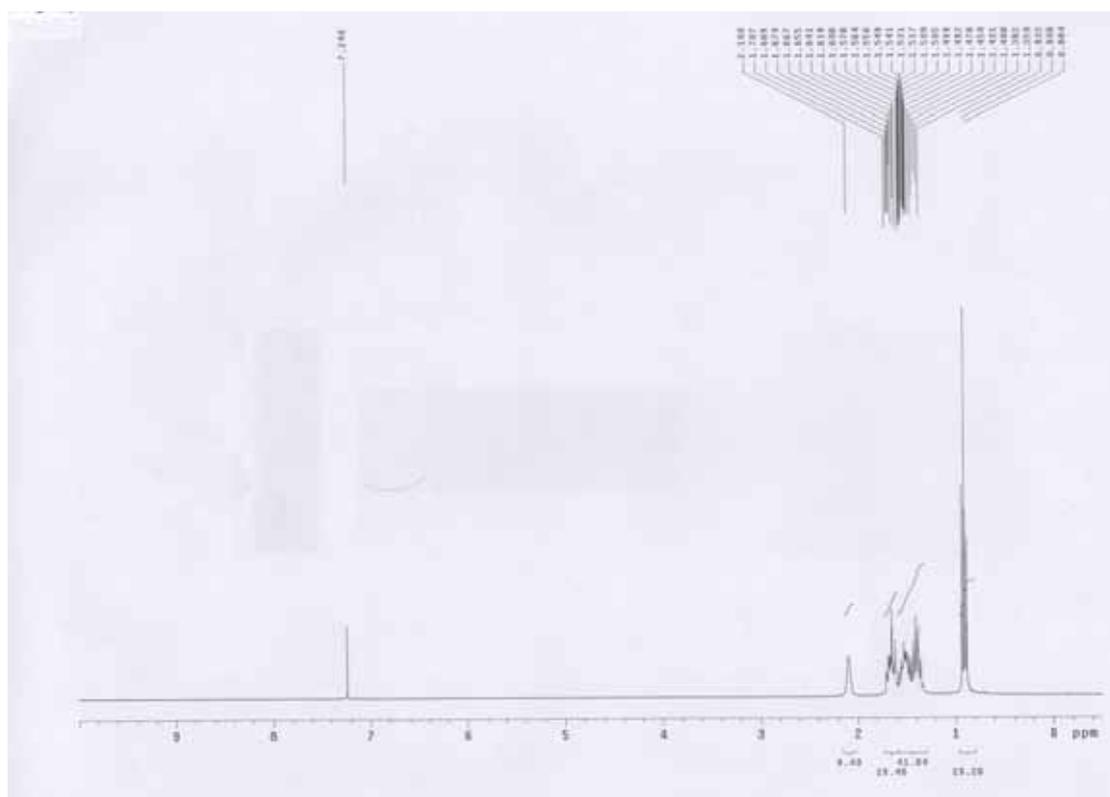


(a) TBP NMR 圖譜

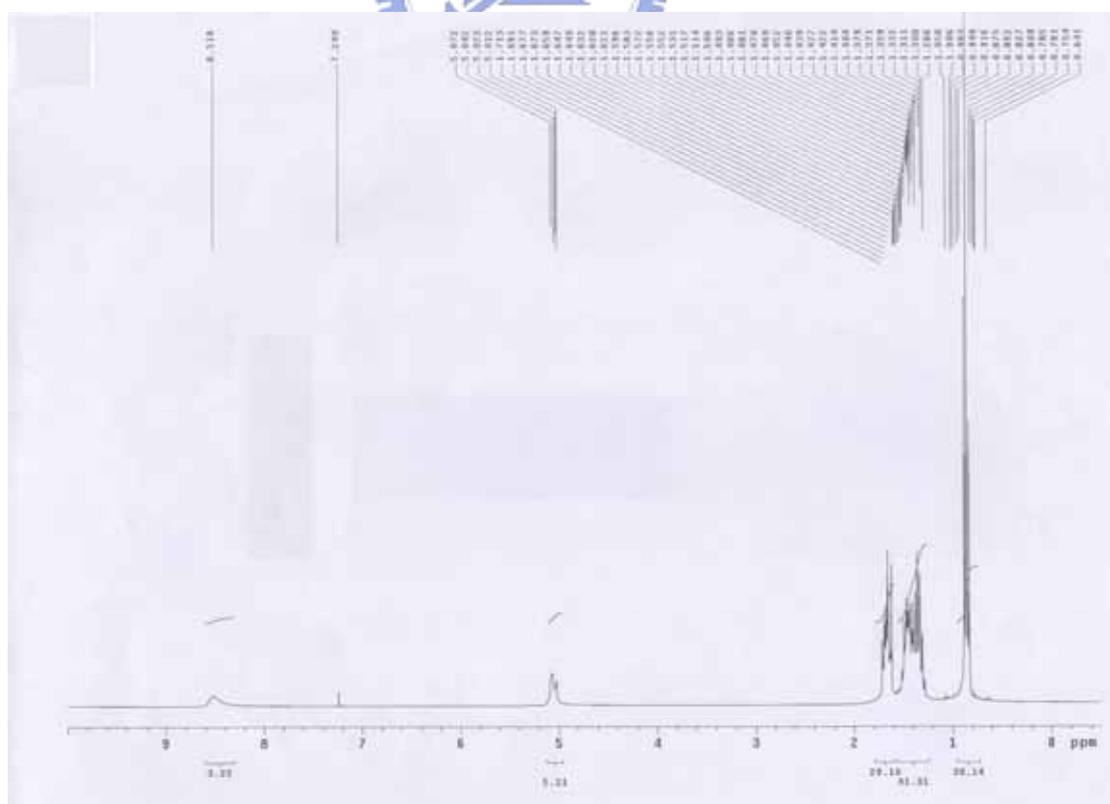


(b) HNO₃-TBP NMR 圖譜

附錄四

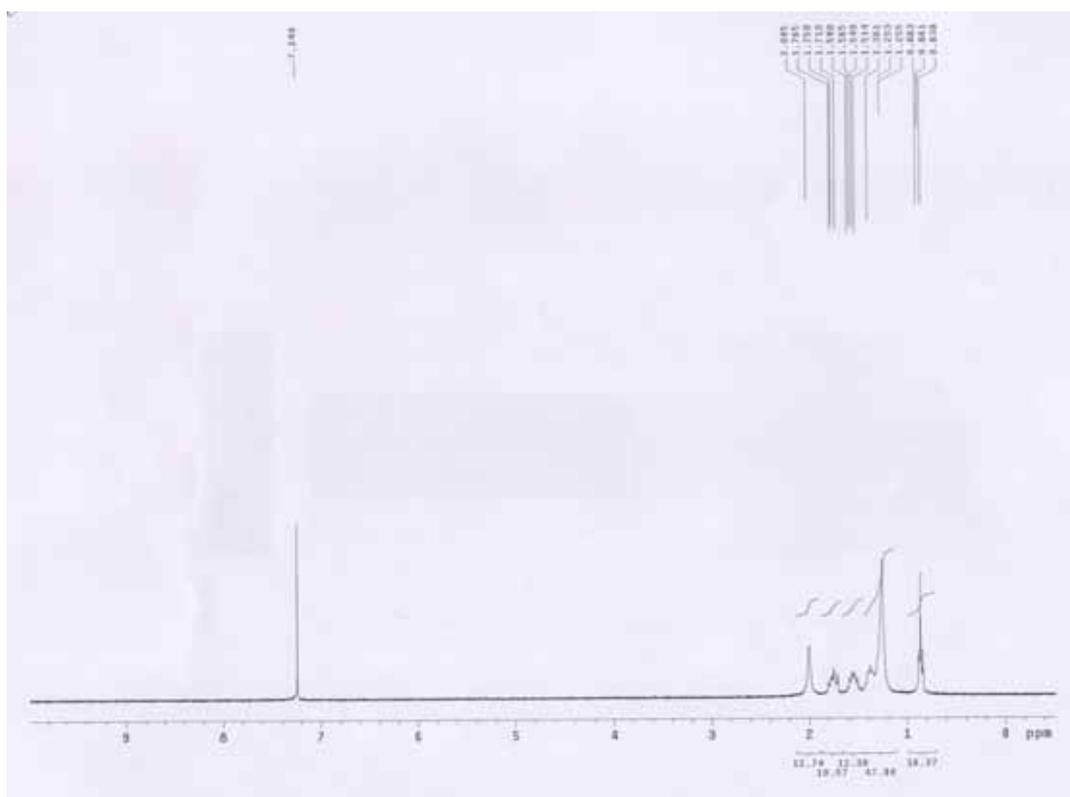


(c) TBPO NMR 圖譜

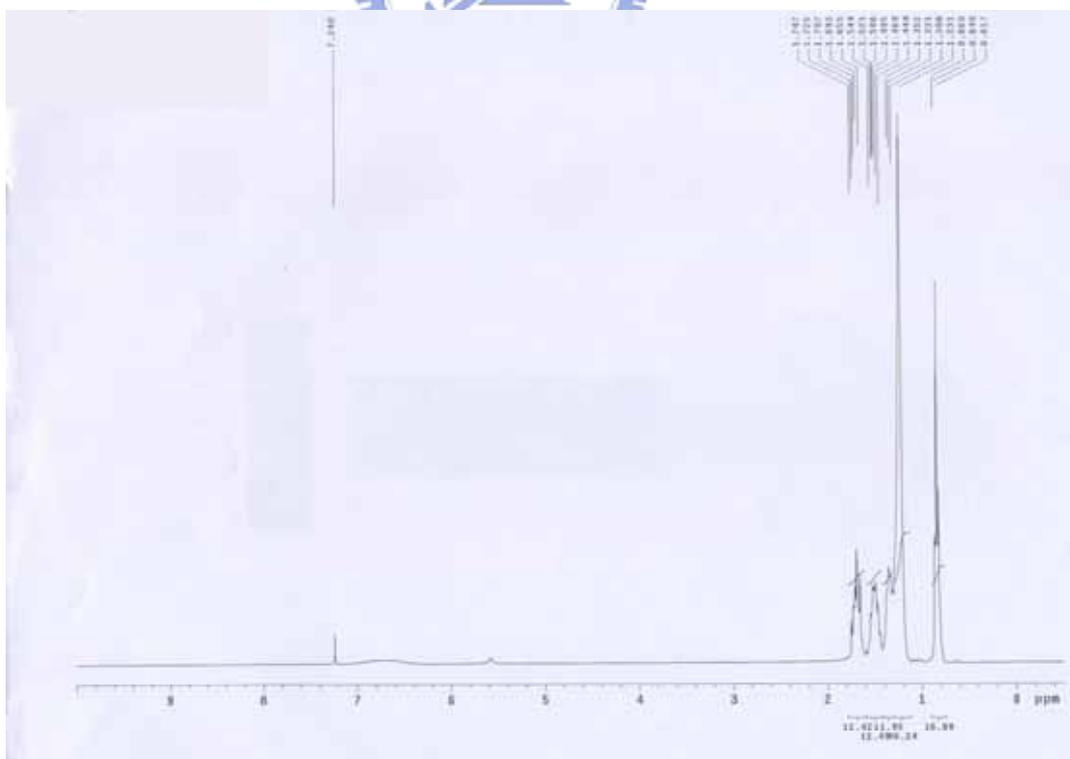


(d) HNO₃-TBPO NMR 圖譜

附錄四

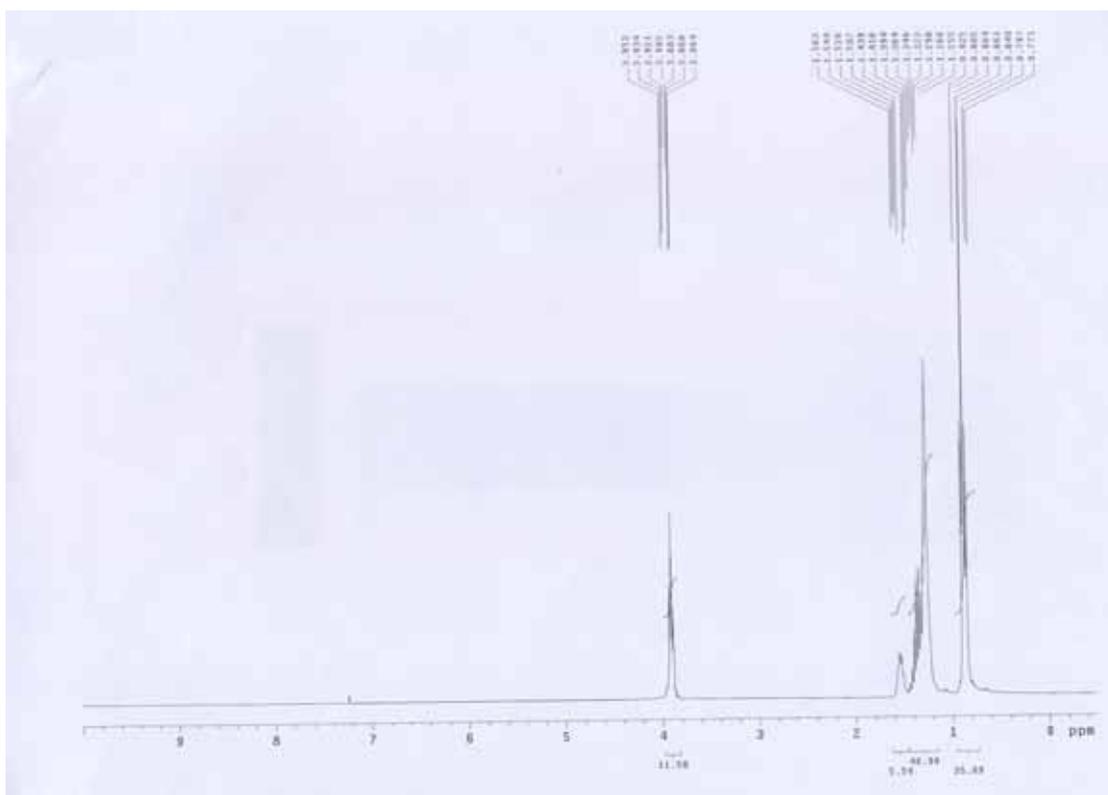


(e) TOPO NMR 圖譜

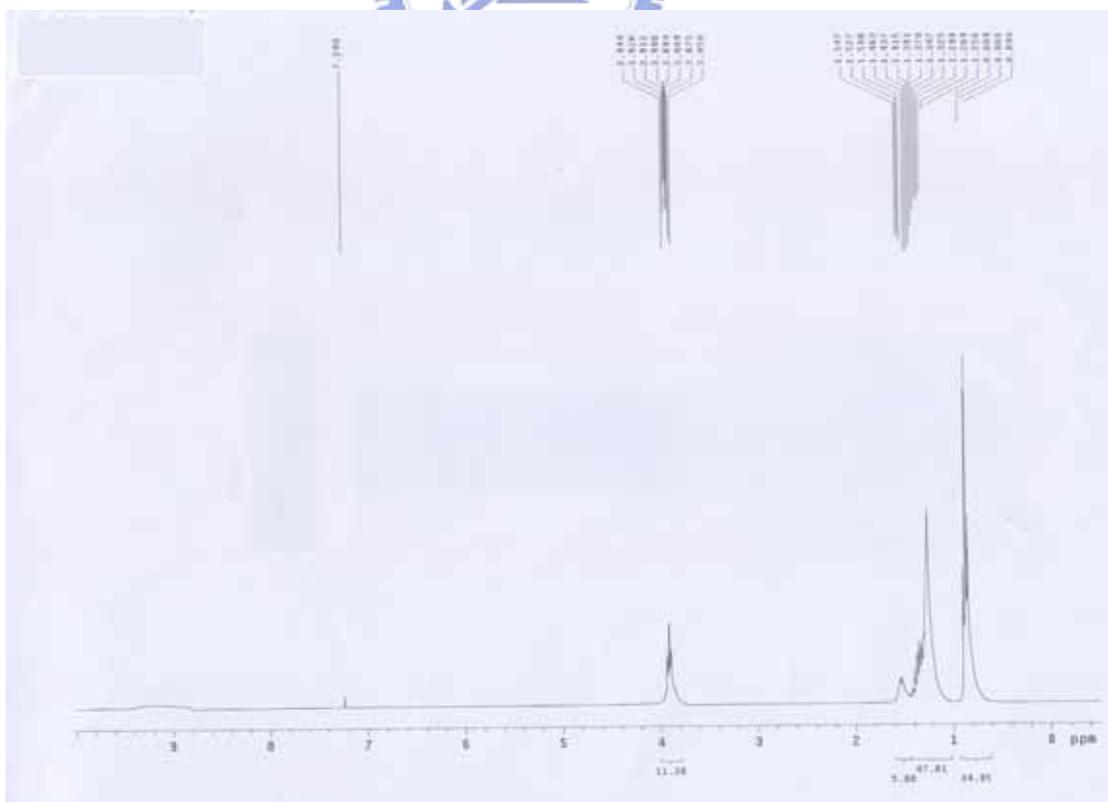


(f) HNO₃-TOPO NMR 圖譜

附錄四

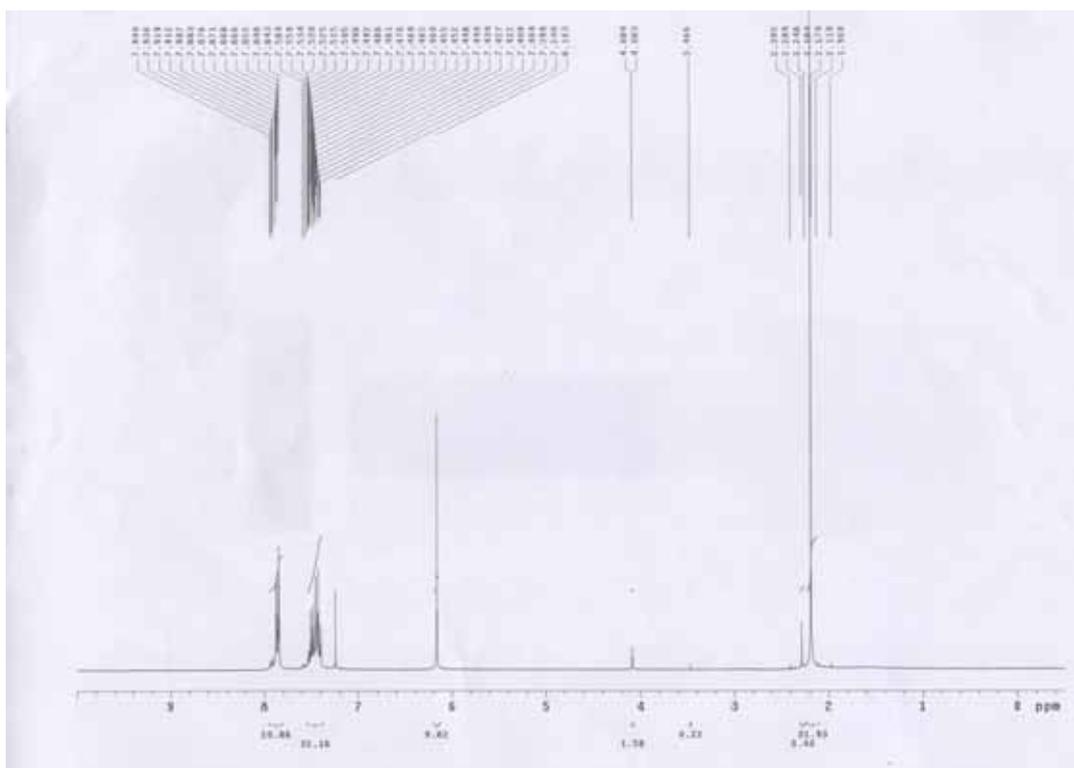


(g) HDEPH NMR 圖譜

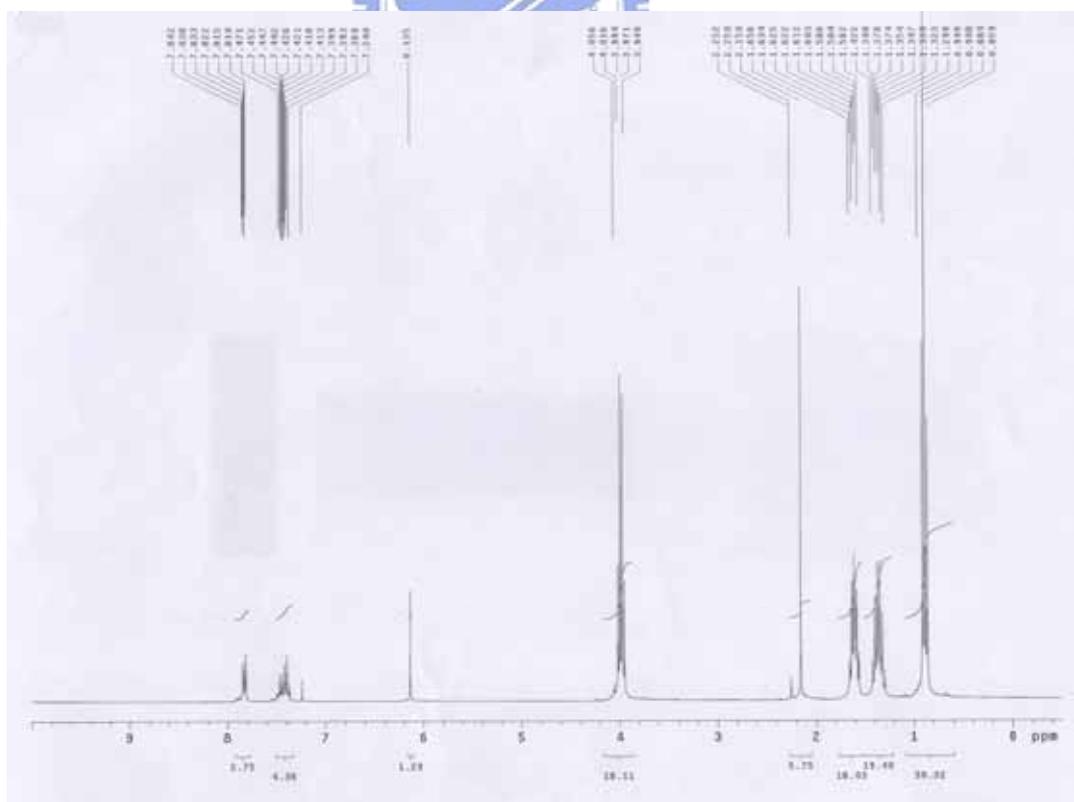


(h) HNO₃-HDEPH NMR 圖譜

附錄四

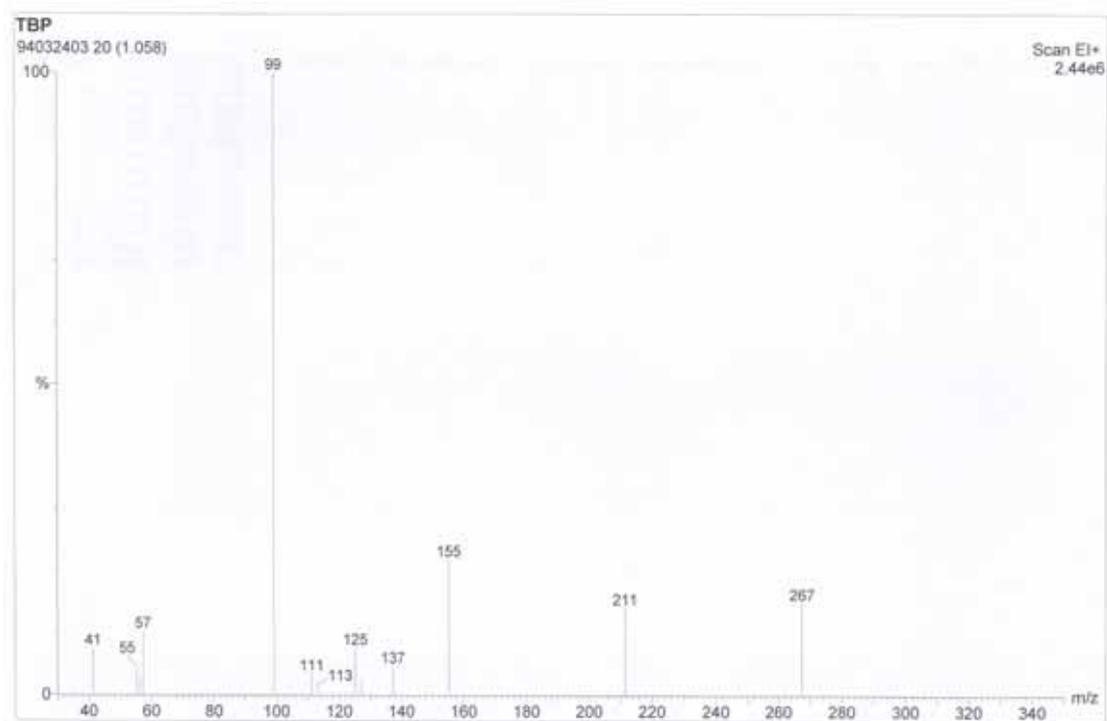


(i) 1-Benzoylacetone NMR 圖譜

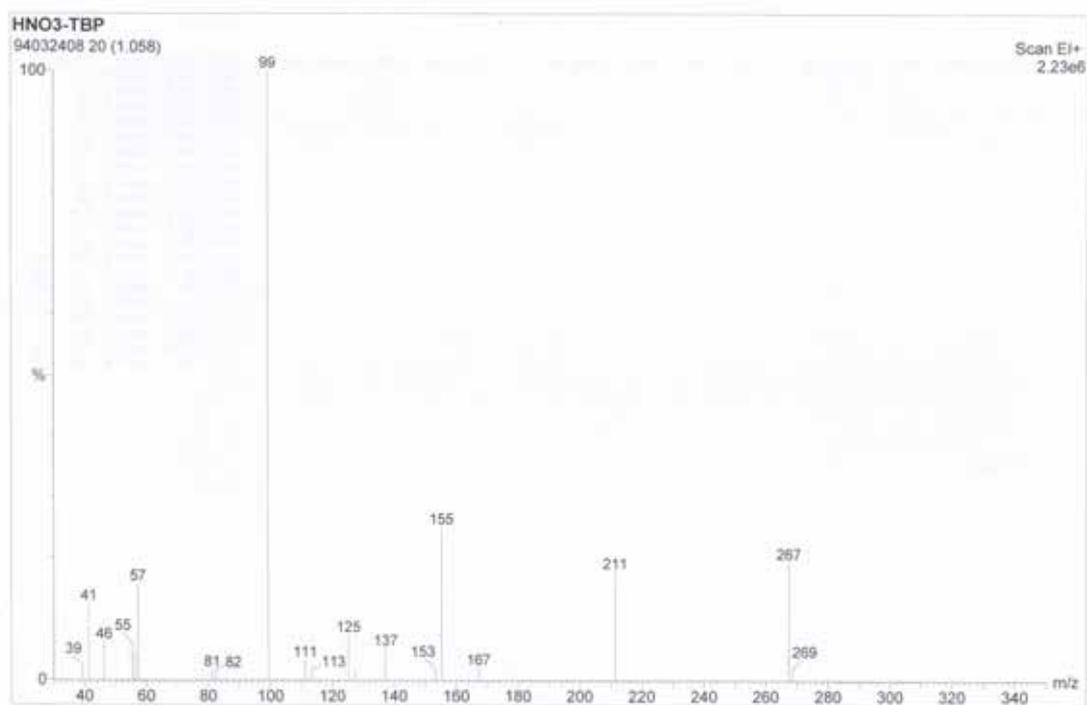


(j) 1-Benzoylacetone-TBP NMR 圖譜

附錄五

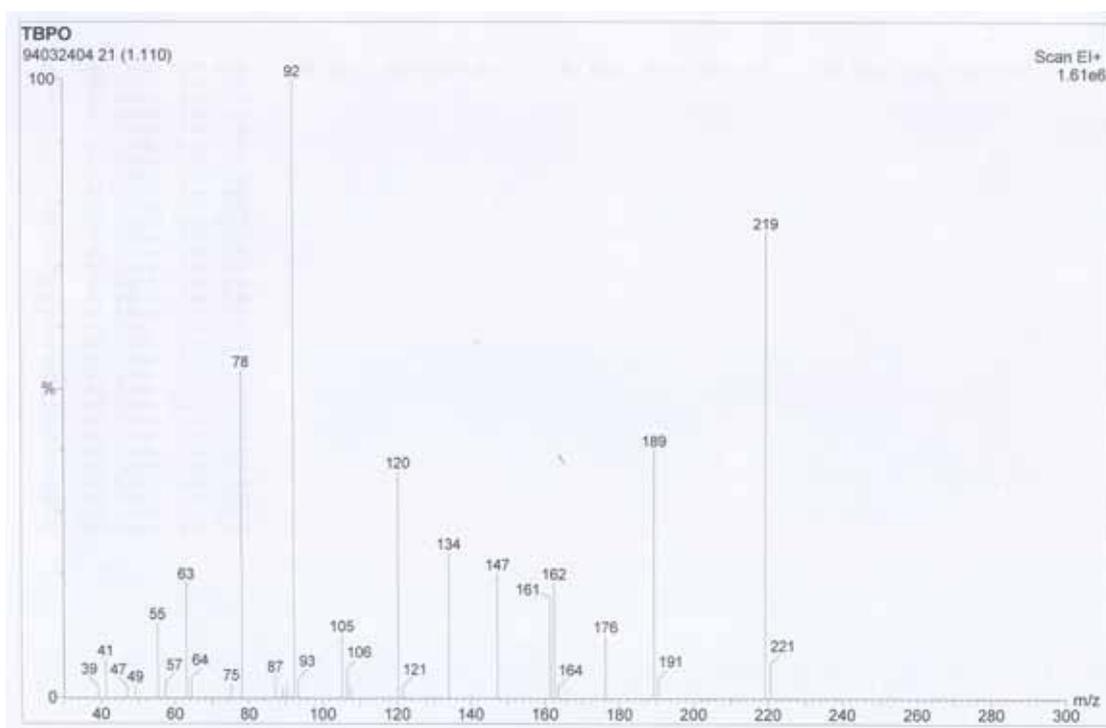


(a) TBP EI-MS 圖譜

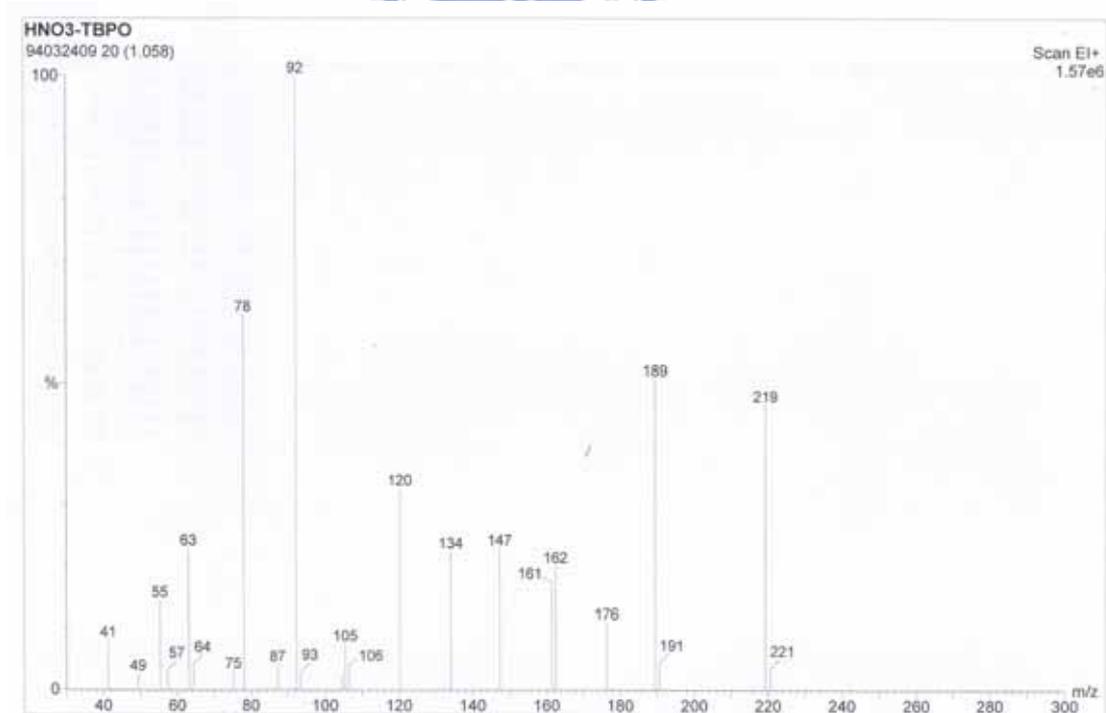


(b) HNO₃-TBP EI-MS 圖譜

附錄五

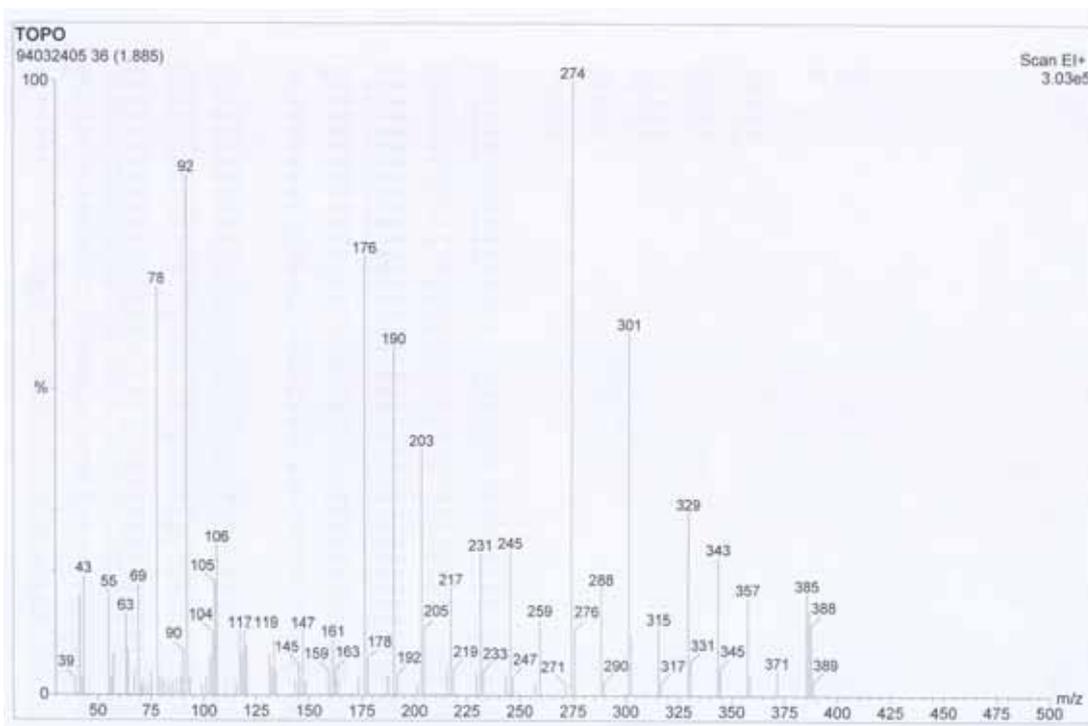


(c) TBPO EI-MS 圖譜

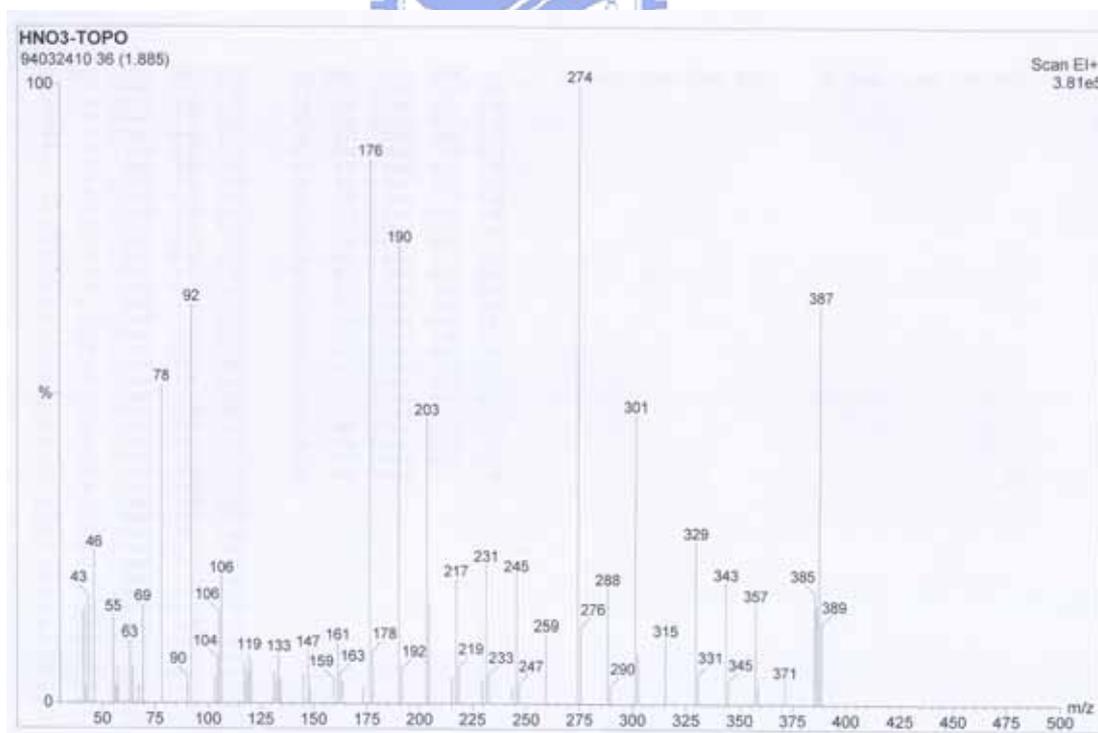


(d) HNO₃-TBPO EI-MS 圖譜

附錄五

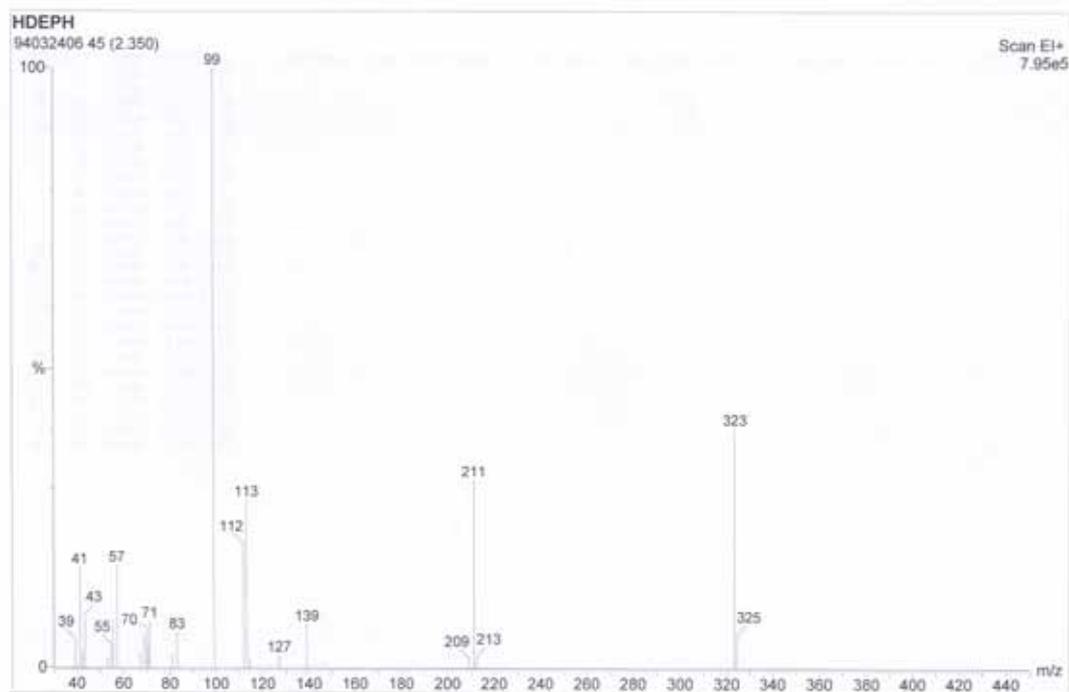


(e) TOPO EI-MS 圖譜

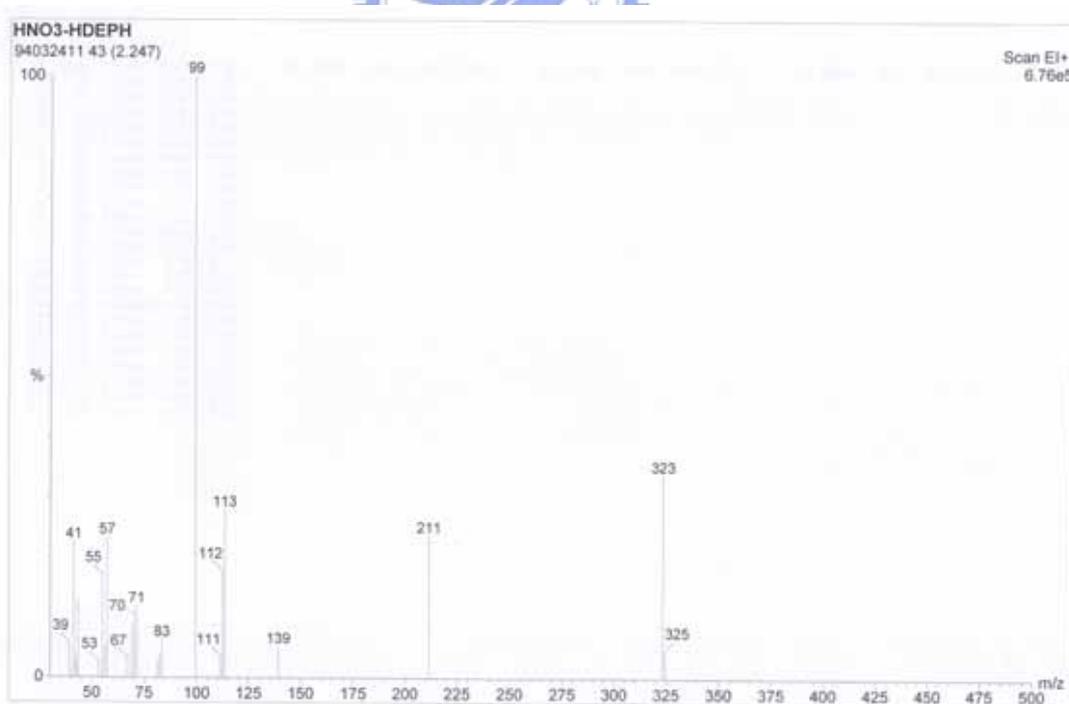


(f) HNO₃-TOPO EI-MS 圖譜

附錄五

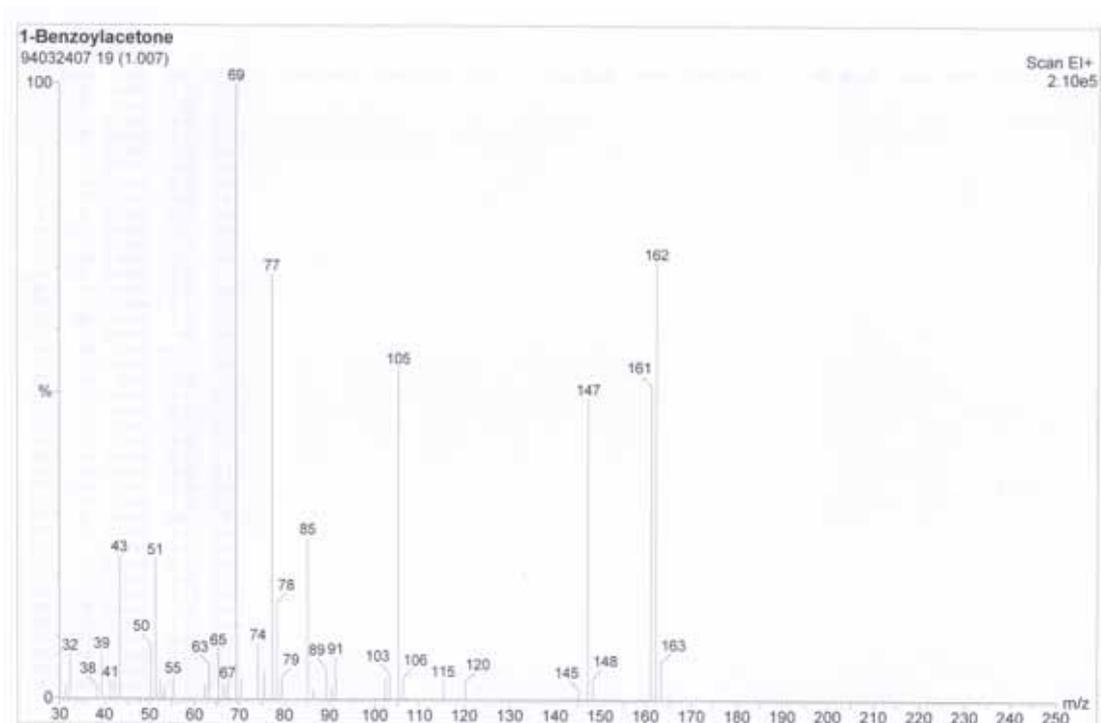


(g) HDEPH EI-MS 圖譜

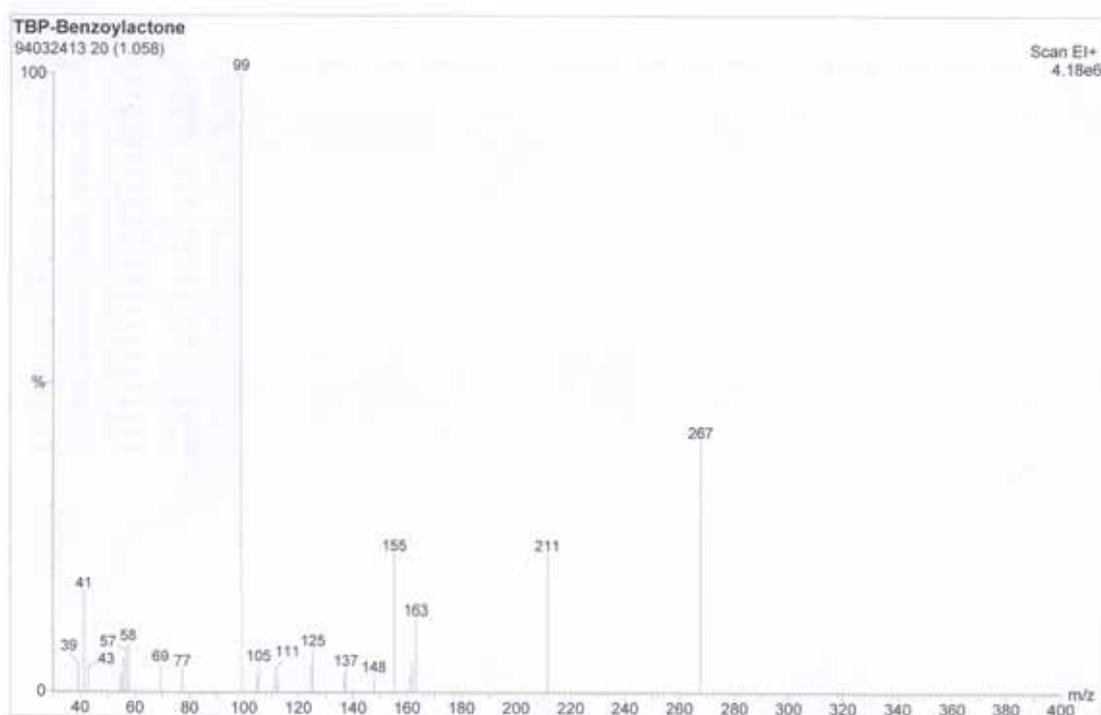


(h) HNO₃-HDEPH EI-MS 圖譜

附錄五



(i) 1-Benzoylacetone EI-MS 圖譜



(j) 1-Benzoylacetone-TBP EI-MS 圖譜