

EXAFSによる錯体構造評価を利用したAm/Cm分離用抽出剤構造最適化

岡田諒¹ 松浦治明¹ ○渡部創² 国井茂³
¹東京都市大学 ²日本原子力研究開発機構 ³株式会社ケムクレア

背景

MA回収プロセス

再処理プラントでの抽出クロマトグラフィ法の利用を想定したとき、詳細な反応メカニズムの把握が必要

抽出クロマトグラフィ法と溶媒抽出法による吸着挙動の違いの要因を構造解析により調査

抽出クロマトグラフィ法の利点
 ・高い分離度 ・装置がコンパクト ・二次廃棄物低減

図 処理プロセスの流れ

図 HONTA (ヘキサオクチルニトリロトリアセトアミド)
 図 ADAAM[®] (アルキルジアミドアミン) (EH,N(EH))
 図 ADAAM[®] (EH,N(nOct))
 図 ADAAM[®] (Oct,N(EH))
 図 ADAAM[®] (EH,N(nBu))

結果・考察

広域X線吸収微細構造 [EXAFS]

HONTA

・低硝酸濃度で吸着量 **大**
 ・硝酸濃度 **高** → 吸収端の立ち上がり **小**
 ・Nd ≥ Eu > Sm 元素による違いを確認

硝酸濃度による構造の変化と溶媒抽出法と抽出クロマトグラフィ法での錯体構造の違いとしてEXAFS振動、動径構造関数、フィッティング解析による最近接酸素配位数、原子-酸素間距離を調査

図 吸収端の立ち上がりの硝酸濃度依存性

表 フィッティング解析結果

Eu	Nitric acid	Coord No	distance	Debye-Waller factor	E0shift	Residual
Adsorbent	0.01	7.6	2.44	0.011	4.44	2.89
	0.05	7.4	2.45	0.010	4.59	2.67
	0.1	7.3	2.44	0.010	4.60	2.10
Solvent	1	7.5	2.43	0.012	4.35	2.60
	0.01	7.2	2.44	0.011	4.50	6.12
	0.05	7.4	2.44	0.011	4.57	2.18
Nd	0.1	7.9	2.42	0.013	2.99	9.85
	1	7.9	2.44	0.011	3.73	3.54
	0.05	9.5	2.51	0.013	2.94	8.18
Adsorbent	1	8.6	2.54	0.012	3.89	4.57
	0.05	9.3	2.49	0.012	2.79	7.78
	1	10.1	2.53	0.013	2.90	11.03
Sm	0.1	7.5	2.47	0.013	3.13	2.90
	1	7.2	2.48	0.014	3.33	7.99
	0.1	7.2	2.44	0.010	1.27	5.35
Solvent	1	7.8	2.48	0.010	3.41	4.57

図 EXAFS振動の硝酸濃度依存性 (Eu) 図 動径構造関数の硝酸濃度依存性 (Eu)

図 最近接酸素配位数の硝酸濃度依存性 (左 溶媒抽出法、右 抽出クロマトグラフィ法)

図 SiO₂-Pの有無の違い

ポリマーの内部に閉じ込められており、分子の自由度における制限の違いによる影響

実験方法

吸着試験

表 吸着試験条件

吸着材	HONTA	ADAAM
吸着溶液	[Metal]=25mM [HNO ₃]=0.001~1M	[Metal]=25mM [HNO ₃]=0.1~3M
吸着材: 吸着溶液	0.5g:10ml	0.4g:8ml
振とう時間	3hr	3hr
含浸率	20%	33.3%

図 振とう機 図 遠心分離機

図 吸着試験の流れ

局所構造 (配位数、結合距離)

ICP-OES
EXAFS

X線吸収微細構造解析 [XAFS]

図 EXAFS測定装置 BL27B (KEK) 図 EXAFS測定装置 (L)BL5S1, (R)BL1N2 (あいちSR)

図 解析ソフト (Athena, winXAS)

測定条件
 ・KEK-PF-BL27B and Aichi SR-BL5S1 and BL1N2
 ・透過法、蛍光法
 La-L_{III}, CeL_{III}, Nd-L_{III}
 Sm-L_{III}, Eu-L_{III}
 N-K

図 透過法と蛍光法の原理

図 測定試料 (A:透過法、B:蛍光法、C:電子収量法)

ADAAM

・溶媒抽出法 硝酸濃度 **高** → 最近接酸素配位数 **増**
 ・抽出クロマトグラフィ法 硝酸濃度 **高** → 最近接酸素配位数 **減**

図 吸収端の立ち上がりの硝酸濃度依存性 (Nd)

・Aの吸着材の1Mの場合に最も吸着 → Aの抽出剤の構造が吸着させるのに最も有効
 ・抽出剤の側鎖の構造の違いや硝酸濃度により最近接酸素配位数が異なり、吸着力に影響を与えている

X線吸収端近傍構造 [XANES]

図 蛍光収量法による窒素ピークXANES測定結果 (HONTA)

図 蛍光収量法による窒素ピークXANES測定結果 (ADAAM)

結論

・硝酸濃度によりMetal-HONTA錯体種は、Metal(HONTA)₂(NO₃)₃、Metal(HONTA)(NO₃)₄といった状態をとることが示唆される。最近接酸素配位数が変化したのはこのためである。
 ・吸着材の場合、HONTA分子は吸着材のポリマーの内部に閉じ込められており、分子および/または分子の一部は溶媒系のように自由に動くことができないため、分子の自由度における制限が異なる吸着挙動を引き起こすと考えられる。
 ・ADAAM吸着材に関して、Aが最も吸着したのは抽出剤の側鎖の違いが要因していると示唆される。XANESから吸着前後で窒素のピークが異なっていることから、硝酸イオンが寄与していることを確認できた。

図 X線吸収スペクトル 図 EXAFS振動 図 動径構造関数 図 フィッティング曲線

図 Cubic spline フーリエ変換 フィッティング解析

謝辞：本研究は東京都市大学、日本原子力研究開発機構、東京工業大学、群馬大学による共同研究の成果である