EXAFS 及び SAXS を活用した放射性金属元素抽出材の抽出機構解明

吾郷　友宏[1]，荒井　陽一[2]，渡部　創[2]，白井智大[3]
1 兵庫県立大学大学院理学研究科，2 日本原子力研究開発機構，3 東ソー・ファインケム株式会社

1. 概要

現在、環境中の放射性元素分析や核燃料の再処理工程などで生じる放射性廃棄物の安全かつ低コストな処理方法の開発が急務となっており、申請者らは設備投資、ランニングコスト、廃棄物発生の抑制といった点に優れる抽出クロマト法による放射性廃棄物処理法を開発してきた。最近では、抽出クロマト法における吸着分離効率の向上と、抽出溶媒や廃液への抽出剤・放射性金属イオンの漏出抑制の同時達成を目的として、水相・油相いずれとも混和しづらいポリフルオロ化合物の特徴（“フルオラス性”）に着目し、ポリフルオロ構造を持つフッ素系配位子の開発と固体吸着材への応用を検討した。フッ素系配位子は既存の吸着材に比して吸着効率・吸着速度いずれも優れた値を示したが、フッ素系配位子と放射性金属イオンがどのような錯体を形成しているのかは未解明であった。本研究では、フッ素系配位子と放射性金属イオン（またはその模擬元素）の錯体構造を EXAFS および SAXS により明らかにすることで、フッ素系配位子の分子設計最適化に必須となる錯体構造情報を得ることを目的とした。

市販原料からイミノ二酢酸型のフッ素系配位子 RFIDA-1 および RFIDA-2 を数ステップで合成し、これらをスチレン―ジビニルベンゼン共重合体で被覆したシリカ粒子（SiO_2-P）に含浸することで、固体吸着材 RFIDA/SiO_2-P を作成した。作成した固体吸着材を用いて硝酸溶液からの Eu^{3+}の抽出分離を行い、ICP-AES によって Eu の吸着性能を評価した。RFIDA-1、RFIDA-2 を含浸した固体吸着材の分配係数はそれぞれ 6×10^{-3}, 3×10^{-3} であった。また、抽出時には Eu^{3+}：RFIDA＝1：3 の比率の錯体が形成されていることが示唆された。Eu 抽出時に溶媒中で生成した第 3 相、および Eu を吸着させた RFIDA/SiO_2-P を対象として、Eu-L_3 吸収端 EXAFS 実験及び SAXS 実験を行い、フッ素系配位子と Eu から形成された錯体の構造解析を行った。いずれの試料も同様の EXAFS 振動および動径分布関数を示したことから、Eu イオン周りの局所構造には殆ど差異が無いと考えられ、先述の抽出実験の実施条件から、電離していないイミノ二酢酸基が $Eu(NO_3)_3$ に 1：3 のモル比で配位した錯体が形成されたものと考えられる。第 3 相の SAXS 測定では周期的な構造の形成が示唆されたが、Eu を吸着した RFIDA/SiO_2-P では周期的構造は見られなかった。また、Eu 吸着後の RFIDA/SiO_2-P を硝酸洗浄することで、ほぼ定量的に Eu を溶離することができたことから、本固体吸着材は繰り返し利用が可能と考えられる。

2. 背景と研究目的

福島原子力発電所の事故以降、液体シンチレータを用いた環境中の放射性元素分析のニーズが増している。その一方で、分析で生じる放射性物質、有機溶媒と水溶液が混合した廃液の処理が新たな問題となっており、水相・油相が混和した廃液から放射性金属元素のみを効率的に分離回収するための新しい分離回収技術の確立が求められる。また、核燃料の再処理工程で発生する高レベル放射性廃棄物(HAW)の有害度低減、減容化は、放射性廃棄物処理の負荷軽減に不可欠な技術であり、HAW に含まれる放射性金属元素の安全な大規模分離プロセスの実用化が急がれている。放射性金属元素の分離回収技術として溶媒抽出法が国内外で研究開発されているが、抽出剤の安定性やコストに加え、抽出用溶媒等の分離回収プロセスで生じる廃棄物の問題が実用化に向けての課題となっている。一方、溶媒抽出の原理を用いた固液抽出法である抽出クロマト法は、溶媒抽出法と比較して設備投資やランニングコスト、廃棄物の発生を大幅に低減できる。

申請者らはこれまでに高レベル放射性廃液を対象とした抽出クロマト分離を検討しており、^{155}Eu 等に対して 10^3 以上の除染係数を有する回収プロセスを開発しているが、分離時に生じる廃液量の低減化が課題として残っていた。また、固体吸着材中に含侵させた抽出剤分子が抽出分離中に溶媒に漏出するこ

とも懸念されるため、固体吸着材を用いた放射性廃液処理システムの実現には、高い吸着分離効率に加え、抽出溶媒や廃液中へ漏出しない新しい吸着剤分子の設計開発が必須である。

上記課題の解決に向けて、申請者らは水相・油相いずれとも混和しづらいポリフルオロ化合物に着目し、金属元素の優れた吸着剤であるイミノ二酢酸（Iminodiacetic acid, IDA）を基本構造とした新規フッ素系配位子（RFIDA と総称）を開発した（特願 2022-171691）。スチレン—ジビニルベンゼン共重合体で被覆したシリカ微粒子（SiO_2-P）に RFIDA を含侵させた吸着材（RFIDA/SiO_2-P）は、既存の IDA 系吸着材に比して優れた吸着効率と大きな吸着速度を示し、フッ素系配位子が固体吸着材の性能向上に有効であることを見出した。しかし、RFIDA が放射性金属元素をどのように吸着保持しているかは明らかになっていないため、吸着剤—金属イオンからなる錯体構造を明確化することで、吸着材の構造最適化が可能と考えられる。

本実験では、RFIDA 配位子と金属元素からなる錯体構造と抽出性能との相関を評価することで、効率的な放射性金属元素の分離回収を可能とするフッ素系配位子の分子構造の最適化を目指す。本研究で主な対象となる放射性金属元素は、放射性廃液中の代表的な金属元素である Ni や Sr、U であるため、それらの模擬元素である Zr（U の模擬）、あるいは非放射性同位体（Ni、Sr）と RFIDA からなる錯体の構造を明らかにする。錯体構造解析は、EXAFS を用いた局所構造解析と SAXS を用いた吸着剤—金属イオンからなるクラスターサイズの評価を行い、これらの情報を基に RFIDA 配位子の構造最適化を行う。以下、フッ素系配位子 RFIDA-1, RFIDA-2 の合成、吸着材 RFIDA-1 または RFIDA-2 を含浸した吸着材 RFIDA/SiO_2-P の調製（図 1）、金属イオンの抽出実験、および抽出実験後の吸着材中に存在する金属イオンと RFIDA 配位子からなる錯体の構造解析結果について順に説明する。

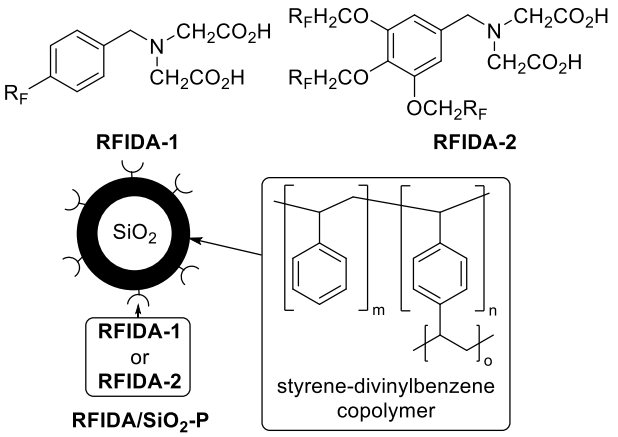

図 1　RFIDA 配位子および吸着材 RFIDA/SiO_2-P

3. 実験内容

3.1. 配位子及び吸着材の作成 [1)]

図 2, 3 に RFIDA-1 と RFIDA-2 の合成法を示す。市販原料 **1** と R_FI (R_F = *n*-C_6F_{13})を、銅を用いてカップリングすることで **2** と **3** の混合物を得た。この混合物を単離することなく、**3** を $NaBH_4$ 還元で **2** へ変換することで **2** に収束させた。このものに PBr_3 を作用させることで臭化物 **4** とし、イミノ二酢酸をカップリングすることで RFIDA-1 を合成した。RFIDA-2 に関しては、化合物 **5**[2)]を $LiAlH_4$ 還元して得た **6** に対し PBr_3 を作用させることで臭化物 **7** としたのち、イミノ二酢酸とカップリングすることで合成した。RFIDA-1 および RFIDA-2 は無色固体として得られ、構造は ^{1}H, ^{19}F NMR スペクトルおよび高分解能質量分析により確認した。RFIDA-1、RFIDA-2 のアルゴン雰囲気下での 5%重量減少温度は 124 °C、196 °C であり、放射性金属イオンの吸着分離への適用に十分な熱安定性を持つことが分かった。

次に、スチレン—ジビニルベンゼン共重合体で被覆したシリカ粒子 SiO_2-P に対し、RFIDA-1 または RFIDA-2 を含浸することで吸着材 RFIDA/SiO_2-P を作成した。吸着材の作成手順を図 4 に示す。市販の多孔質シリカ粒子に対し、モノマーであるスチレンとジビニルベンゼンを加え、重合開始剤として AIBN（11 mol%）を添加した後、安息香酸メチルを溶媒として 60 °C で 13 時間重合させることで、シリカ粒子表面をスチレン—ジビニルベンゼン共重合体で被覆した SiO_2-P を得た。このものを、RFIDA-1 または RFIDA-2 のアセトン溶液に浸漬し、室温で 12 時間かくはんした後、アセトン洗浄と真空乾燥を行うこ

とで吸着材 RFIDA/SiO_2-P を作成した。被覆シリカ粒子 SiO_2-P の重量に対し、20 wt%の RFIDA-1 または RFIDA-2 が含浸されていることを、重量測定および熱重量分析から確認した

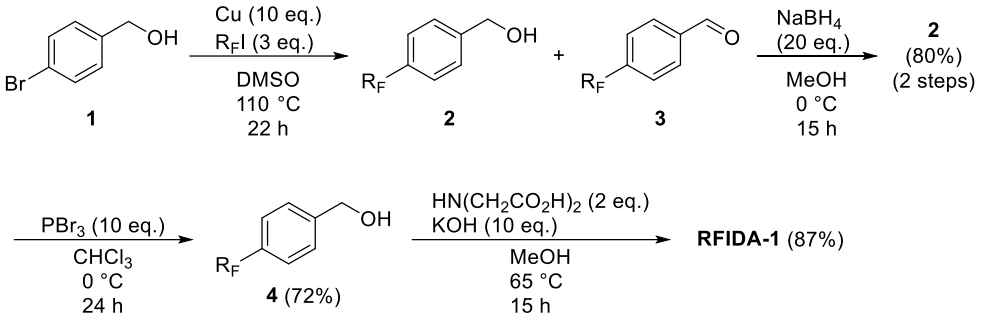

図 2　RFIDA-1 の合成（R_F = *n*-C_6F_{13}）

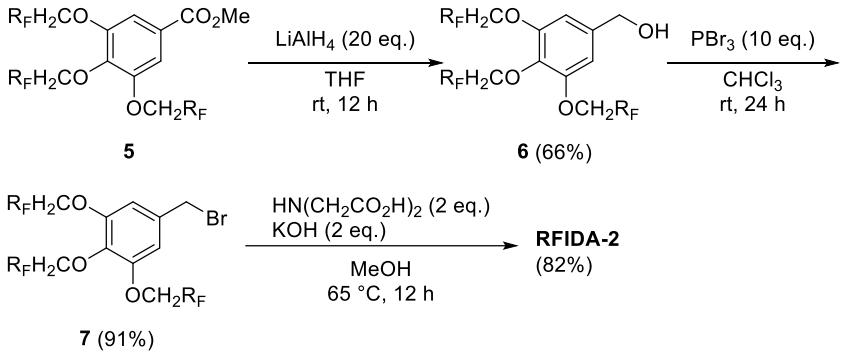

図 3　RFIDA-2 の合成（R_F = *n*-C_6F_{13}）

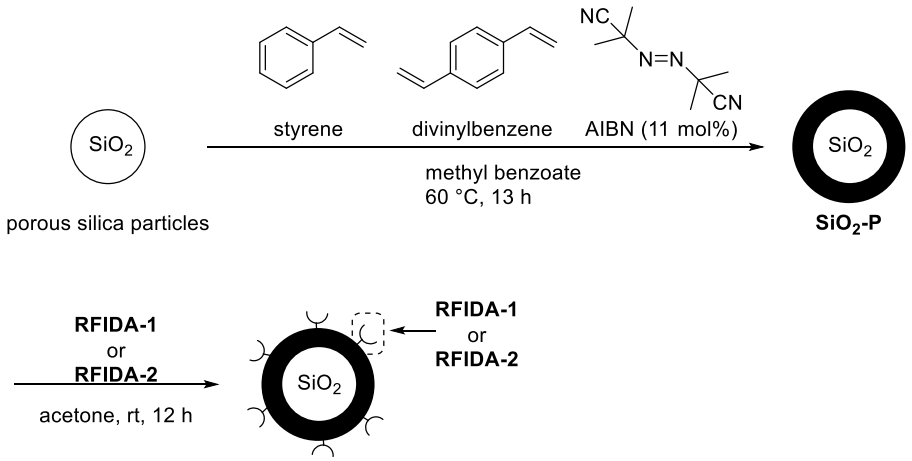

図 4　吸着材 RFIDA/SiO_2-P の作成

3.2. 抽出・溶離実験

3.1 で作成した吸着材を用いて、Eu の吸着実験を実施した。1 M 硝酸溶液に $Eu(NO_3)_3$ を溶解させ、Eu^{3+}を 0.2 M に調整した溶液(5 ml)と、RFIDA/SiO_2-P 吸着材(0.5 g)を一定時間(1.5 時間)混合し、Eu を抽出させた。抽出試験後に水溶液を分相し、ICP-AES で Eu 濃度を測定し、Eu 吸着量を評価した。また、Eu 吸着後の各吸着材は、1 M 硝酸溶液(10 ml)で洗浄後、溶離液(5 M 硝酸, 10 ml)を加え、一定時間(1.5 時間)振とうすることで溶離した。吸着材への Eu の吸着量に関しては、分配係数 Kd を計算することで評

価した。分配係数の計算式を以下に示す。

分配係数 $Kd = ((C_0 - C_1)/ V_0) / (C_1/ M_1)$　　(1)

C_0 : 試験液の Eu 初期濃度、C_1 : 溶離処理後の試験液の Eu 濃度
V_0 : 試験液の液量(ml)、M_1 : RFIDA/SiO_2-P 吸着材の重量(g)

RFIDA-1 と RFIDA-2 の Kd は、それぞれ 6×10^{-3}, 3×10^{-3} であった。吸着試験に供した RFIDA/SiO_2-P 吸着材 0.5 g 中には、RFIDA-1 は約 0.2 mmol、RFIDA-2 は約 0.1 mmol であり、それぞれの Eu の吸着量は 0.06 mmol, 0.03 mmol であった。RFIDA と Eu は約 3:1 のモル比で錯形成する傾向が推察される。

また、溶離液からは 0.01 mmol の Eu が溶離したことを確認した。吸着量に対して少ない Eu の溶出であったが、洗浄液中にも吸着した Eu の一部が移行した可能性が示唆された。

3.3. 構造解析

Eu を抽出させた際に溶媒中で生成した第 3 相、および Eu を吸着させた RFIDA-1/SiO_2-P, RFIDA-2/SiO_2-P を対象として、Eu-L_3 吸収端 EXAFS 実験及び SAXS 実験を行った。EXAFS 実験は、AichiSR の BL5S1 および B L11S2 ビームラインにて、透過法または蛍光法で実施した。得られたスペクトルは、XAFS 解析プログラム WinXAS3.1 により解析した。SAXS 実験は、AichiSR の BL8S3 において、波長 0.92 Å、カメラ長 112 cm で実施した。Fit2D によって一次元化された散乱強度データについて解析を実施した。

4. 結果および考察

実験によって得られた EXAFS 振動及び動径構造関数は、試料形態の違いによらずプロフィルがほぼ同じであり、Eu 周りの局所構造に差異はないと考えられる。イミノニ酢酸基による Eu の抽出反応として、イミノニ酢酸基の電離状況によって下記の 2 つの反応が考えられる。(1)の反応は解離したイミノニ酢酸基が直接希土類元素に配位する、イオン交換型の錯形成である。一方で(2)の反応はイミノニ酢酸基が解離せず、硝酸イオンが配位して電気的に中性になった希土類イオンに、イミノニ酢酸基が配位する。ここではイミノニ酢酸基のカルボニル酸素が配位に寄与していると考えられる。上記の吸着試験の酸濃度条件を踏まえると、イミノニ酢酸基は解離しておらず、(2)式の反応によって抽出されているものと考えられる。したがって 1 個の希土類イオンに 3 個のイミノニ酢酸基が配位しているものと推察される。(2)の反応には硝酸イオンが寄与しているため、より反応の進みやすい硝酸濃度条件があると考えられる。

$$2Ln^{3+} + (R(COO^-)_2)_3 \leftrightarrow Ln_2(R(COO^-)_2)_3 \quad (1)$$

$$Ln^{3+} + 3NO_3^- + (R(COOH)_2)_n \leftrightarrow Ln(NO_3)_3(R(COOH)_2)_n \quad (2)$$

溶離操作済みの吸着材については、Eu の残留は吸着材の蛍光発光でも確認できず、ほぼ全量の吸着した Eu が溶離していたと推察される。したがって、一部の Eu は、Eu の吸着操作時に洗浄液に移行したと考えられる。

図 5 に SAXS プロフィルを示す。溶媒抽出系の第 3 相について得られたプロフィルには鋭いピークが含まれており、周期性を有する構造を取っている可能性がある。一方、吸着材系においてはこれらのピークが見られず、ポリマー中に離散的に抽出剤が存在することで、周期的な構造を取らないものと考えられる。吸着した Eu が吸着材からほぼ完全に溶離されたことを踏まえると、含浸吸着材は溶離の観点で溶媒抽出系と比較して利点があり、吸着材は繰り返し利用が可能であると考えられる。

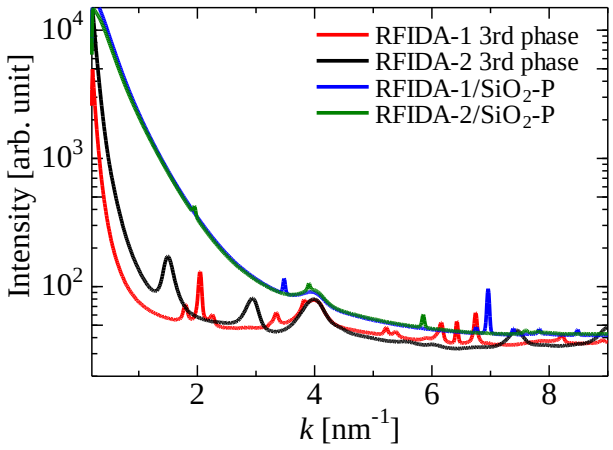

図 5　SAXS プロフィル

5. 今後の課題

本研究により、フッ素系配位子を含浸させた繰り返し利用が可能な吸着材の合成に成功し、その基本性能を明らかにした。今後も引き続き、吸着容量、吸着性能の温度や酸濃度依存性などの吸着材の性能を調査していく。また、本吸着材の実用化に向けて、吸着材の化学的、物理的耐久性の調査が必要である。

6. 参考文献

[1] T. Agou, H. Fukumoto, T. Fujikawa, K. Takeda, Y. Arai, S. Watanabe, T. Arai, “Fluorine-containing monocyclic aromatic compounds and the synthesis methods, adsorbents for metal ions”, Ibaraki University, JAEA, Japan Patent, Patent Application 2022-171691, 2022.

[2] S. Katoh, S. Yoshikawa, “Polymerizable liquid crystal compositions, compounds therein, polymer materials, and films”, Fujifilm Corporation, Japan. WO2013129121, September 6, 2013.