2024. 3. 4
第12回あいちシンクロトロン光センター成果発表会

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

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]吾郷　友宏，[2]荒井　陽一，[2]渡部　創，[3]白井智大

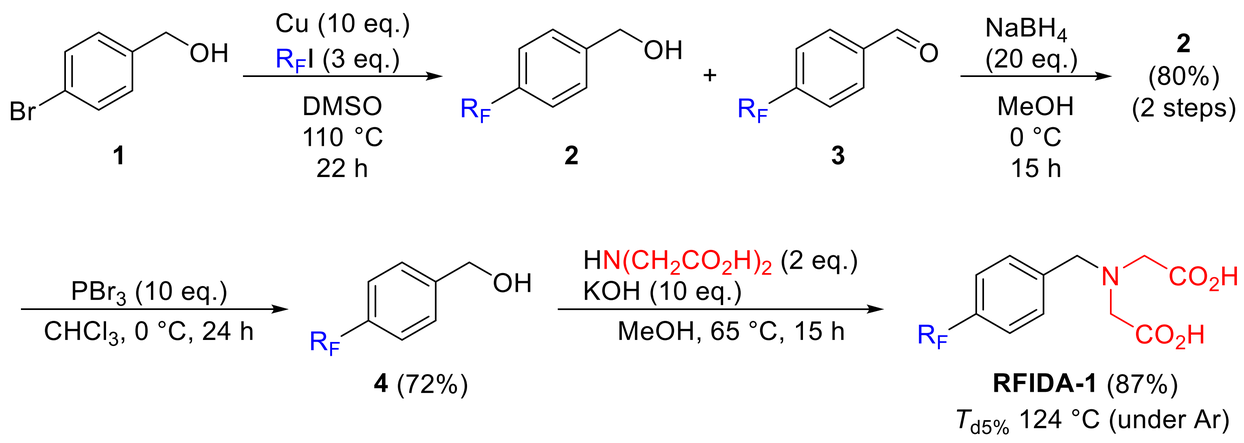
緒言

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いる。我々は，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RFIDAの開発と固体吸着材への応用を検討している。開発したRFIDA吸着材は，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，RFIDA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，RFIDAと放射性金属イオンから形成される錯体の構造をEXAFSおよびSAXSにより明らかにすることで，RFIDAによる放射性金属元素の抽出分離機構を明確化し、放射性金属元素抽出材の構造最適化を目指す。

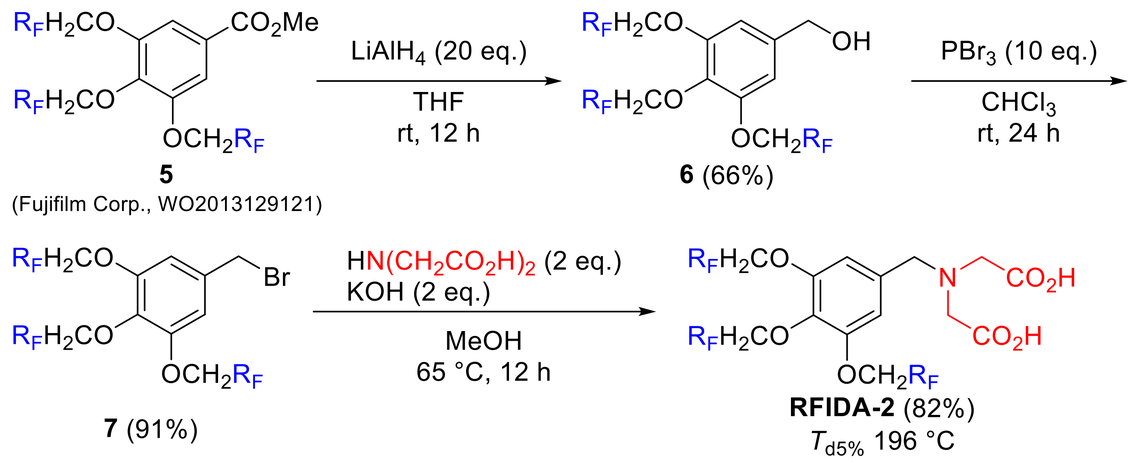
まず，市販原料から数工程で2種類のフッ素系配位子（RFIDA-1，RFIDA-2）を合成し，これらをスチレン－ジビニルベンゼン共重合体で被覆したシリカ粒子（SiO_2-P）に含浸することで固体吸着材RFIDA/SiO_2-Pを作成した。作成したRFIDA及び固体吸着材を用いて硝酸溶液からのEu^{3+}イオンの抽出・吸着分離を行い，Euの吸着性能を評価した。さらにEu抽出分離後のRFIDA溶液及び固体吸着材のEu-L_3吸収端EXAFS実験とSAXS実験を実施し，RFIDAとEuから形成された錯体の構造評価を行った。

RFIDA及び抽出材の作成

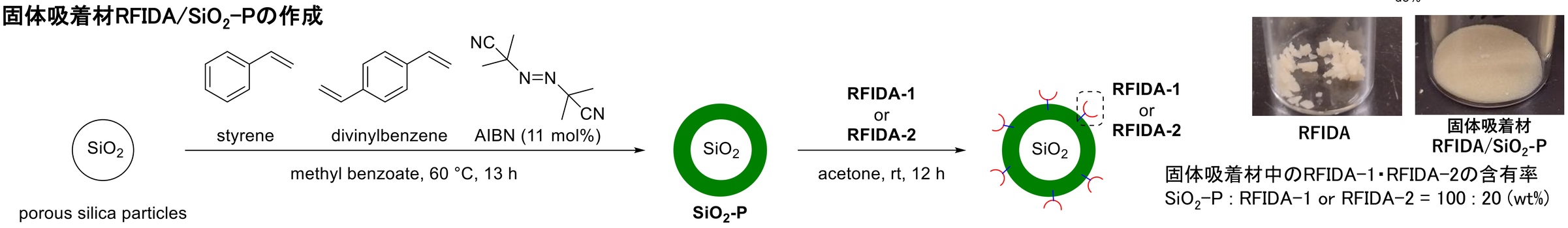
フッ素系配位子RFIDA−1の合成



フッ素系配位子RFIDA−2の合成



固体吸着材RFIDA/SiO_2−Pの作成



固体吸着材中のRFIDA−1・RFIDA−2の含有率
SiO_2−P : RFIDA−1 or RFIDA−2 = 100 : 20 (wt%)

RFIDAおよびRFIDA/SiO_2−Pの作成
吾郷　友宏，福元　博基，藤川　寿治，武田　啓佑，荒井　陽一，渡部　創，新井　剛，含フッ素単環芳香族化合物及びその製造方法、金属イオン用吸着剤，特願2022−171691 (2022).

抽出・溶離実験

吸着溶離試験

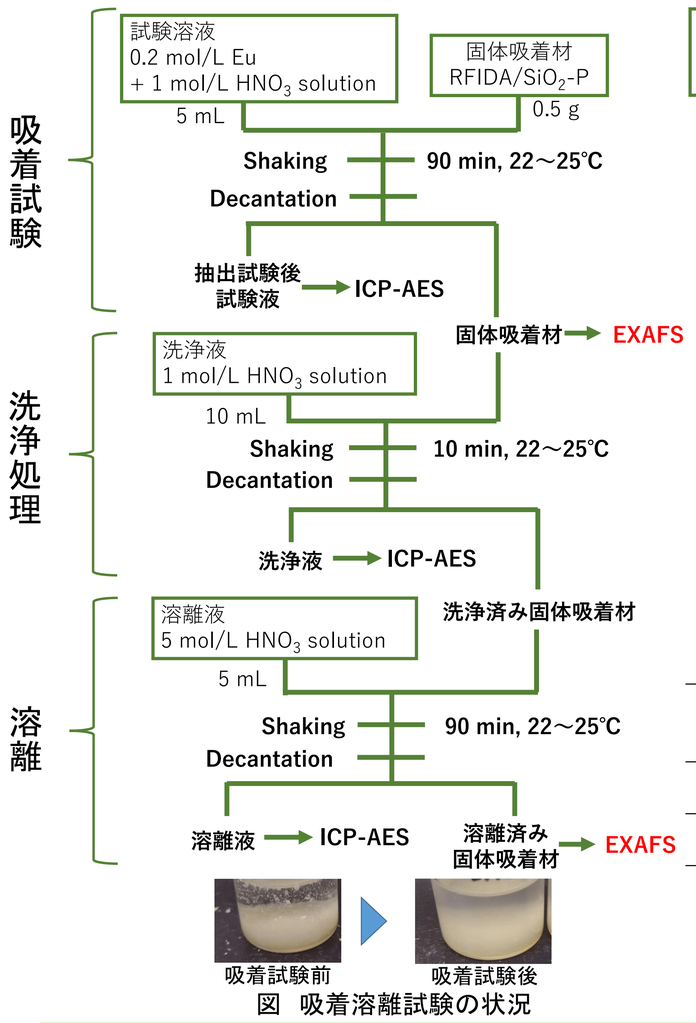


図　吸着溶離試験の状況

溶媒抽出試験

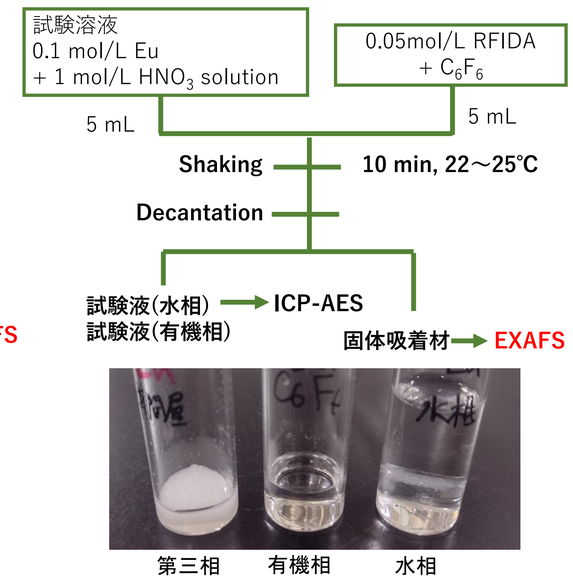


図　溶媒抽出試験の状況

表　Eu吸着・抽出量評価

試験条件		Kd [-]	Eu抽出量 [mmol]	RFIDA供給量 [mmol]
溶媒抽出	RFIDA-1	≠ 0	-	0.25
	RFIDA-2	≠ 0	-	0.25
吸着溶離	RFIDA-1/SiO_2-P	6×10^{-3}	0.06	0.20
	RFIDA-2/SiO_2-P	3×10^{-3}	0.03	0.09

- RFIDAとEuは約3:1のモル比で錯形成すると推察される結果を得た。
- 溶離液からは0.01 mmolのEuが溶離したことを確認した。

錯体構造解析

- Euを抽出した錯体のEXAFS振動は全て硝酸Eu水溶液のものと類似

抽出反応は下記と推定

$$Eu^{3+} + 3NO_3^- + (R(COOH)_2)_3 \leftrightarrow Eu(NO_3)_3(R(COOH)_2)_3$$

- 溶離済みの吸着材にEuは確認されず

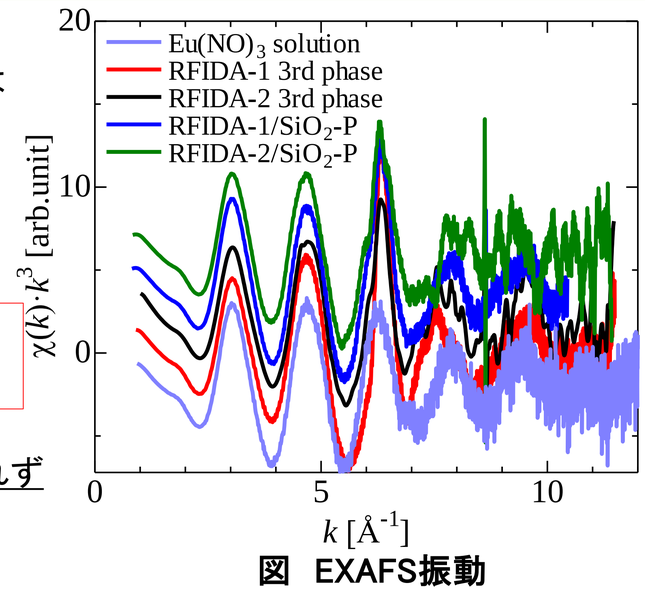


図　EXAFS振動

- 第3相のプロフィルには鋭いピークが存在

周期性を有する構造

- 吸着材系には鋭いピークなし

配位子の分散が良好な溶離性能に寄与

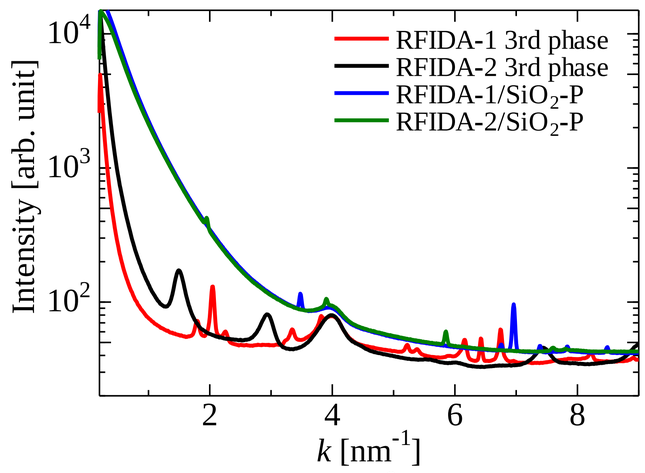


図　SAXSプロフィル

結論

1. RFIDA-1・RFIDA-2ともに，Euと3:1のモル比で錯体形成していることが抽出実験から示唆された。
2. EXAFS実験から，RFIDA-Eu錯体は溶液中・固体吸着材中で同様の構造であると考えられる。
3. SAXS測定から，RFIDA-Eu錯体は溶液中では周期性を持つクラスター構造を形成するのに対し，固体吸着材中では非周期性構造を持つことが示された。
4. 硝酸洗浄によって固体吸着材からEuがほぼ定量的に溶離されたことから，RFIDA/SiO_2-Pは繰り返し利用が可能であることが分かった。