



XAFS 及び SAXS による錯体構造評価を利用した、MA 回収用抽出剤構造の最適化

岡田 諒¹、松浦 治明¹、二田 郁子²、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 ㈱ケミクレア

キーワード：抽出クロマトグラフィ、吸着材、錯体、EXAFS, SAXS

1. 測定実施日

2018 年 8 月 21 日, 11 月 8 日 BL5S1 (3 シフト)

2018 年 11 月 15 日 BL8S3 (1 シフト)

2. 概要

使用済燃料から効率的にマイナーアクチノイドを回収可能な、抽出クロマトグラフィ技術に用いる吸着材内部に形成される希土類錯体の構造について、XAFS 及び SAXS による評価を実施した。

3. 背景と研究目的

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・処分の負荷軽減の観点より必要不可欠な技術であり、HAW に含まれるマイナーアクチノイド (MA; Am 及び Cm) は長寿命かつ発熱性であるため、これら MA の分離・核変換の実用化が急がれる。MA の分離技術として、溶媒抽出法を用いたプロセスが国内外で開発されているが、抽出剤の安定性、コスト、廃棄物量等の観点より実用化に向けての課題が多い。一方、溶媒抽出の原理を用い、固液抽出を利用す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、廃棄物量を大幅に低減することが期待できる。

我々はこれまでの研究開発において実高レベル放射性廃液を対象とした抽出クロマト分離により、¹⁵⁵Eu 等に対して 10^3 以上の除染係数を有する MA 回収に成功した。反面、実用化に向けた課題として、99%以上の MA 回収率を達成するため、廃液量を低減させる必要性が洗い出された [1-3]。

上記課題を解決させる糸口として、吸着材として多孔質シリカ担体に含浸させる抽出剤の性能の向上を検討している。申請者は溶媒抽出プロセスのために新規開発されている、DGA 抽出剤及びニトリロトリアセト (NTA) アミド抽出剤に着目した。これら抽出剤は、MA に対する選択性、安定性、安全性に優れており、且つ低コストで製造し得る。本抽出剤を抽出クロマト用含浸吸着材に適した構造に改良することで、抽出剤の有する耐久性や MA 分離性能を十分に活用しつつ、溶媒抽出法よりも設備容量が小さく、廃棄物発生量の大幅に少ない実用的な MA 回収プロセスを開発することが可能となる。

本研究では、側鎖構造の異なるテトラオクチルジグリコールアミド(TODGA)及びテトラ-2-エチルヘキシルジグリコールアミド(TEHDGA)を含浸させた吸着材を調製し、抽出性能と錯体構造の相関を評価して、効率的な分離を可能とする抽出剤構造の最適化に資する。錯体構造は代表的な希土類元素を吸着させた状態にて、EXAFS を用いた局所構造解析、SAXS を用いたクラスターサイズの評価を実施した。

4. 実験内容

4.1 吸着材の調製

平均粒子径 50 μ m、細孔径 50 nm の多孔質シリカにスチレンジビニルベンゼン共重合体を被覆した粒

子($\text{SiO}_2\text{-P}$ と呼称)に TODGA 抽出剤(Fig. 1(a))又は TEHDGA 抽出剤(Fig. 1(b))を含浸させたものを吸着材とした ($\text{TODGA/SiO}_2\text{-P}$ 、 $\text{TEHDGA/SiO}_2\text{-P}$ と呼称)。DGA 抽出剤を 33 wt%となるよう、 $\text{SiO}_2\text{-P}$ に担持した。吸着材に 10mM の希土類元素(Eu または Nd)を含む異なる濃度の HNO_3 溶液を、固液重量比 1:20 で接触させて3時間振とうすることで希土類元素を抽出させた。固液分離後に自然乾燥させて、厚み 1 mm となるよう金属製の容器に入れ、カプトン膜にてシールしたものを実験に供した。

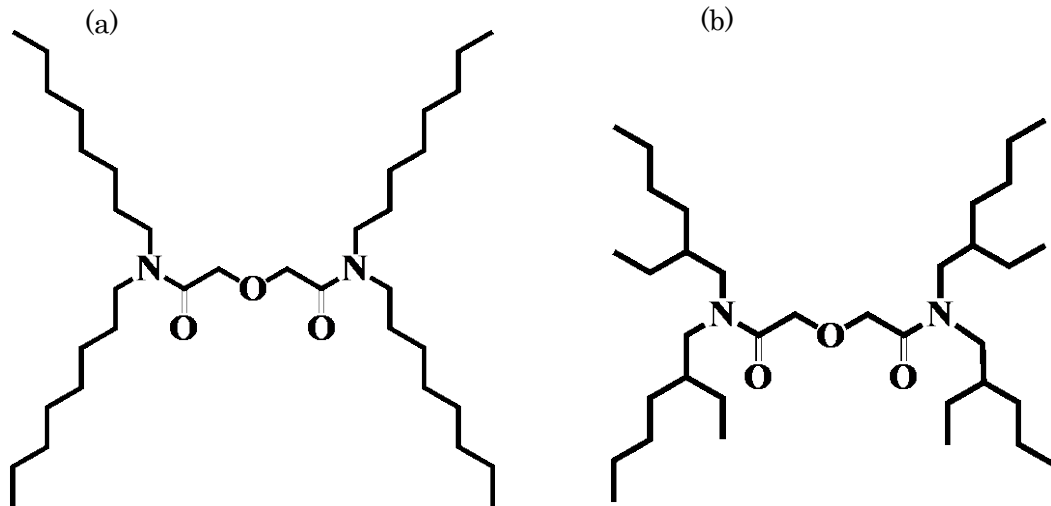
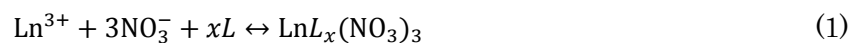


Fig. 1 DGA 抽出剤
(a) TODGA、(b) TEHDGA

4.1 EXAFS 実験

Eu L_3 吸収端及び Nd L_3 吸収端 EXAFS 測定は、AichiSR の BL5S1 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、フィッティングには非経験論的多重散乱計算コード FEFF8.0 で算出した後方散乱パラメータを用いた。ここで 3 価の希土類金属イオン Ln^{3+} の DGA のような中性抽出剤 L による抽出反応は、下記の通り進むと考えられる。



希土類元素の最近接原子は、硝酸イオン中の酸素及び DGA 抽出剤中の酸素原子である。本研究では、下記の式に従い、希土類元素の最近接酸素原子数及び最近接距離を求めることで錯体構造の評価を行った。

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i F_i(k_i)}{k_i d_i^2} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2} \sin(2k_i r_i + \phi_i(k_i)) \quad (2)$$

S_0 : 減衰因子、 Φ_i : 位相因子、 N_i : 原子 i の配位数
 d_i : 原子 i までの平均距離、 σ_i : Debye-Waller 因子

4.2 SAXS 実験

SAXS 実験は、Eu を吸着させた吸着材について、AichiSR の BL8S3 において、波長 0.92 Å、カメラ長 20cm 及び 100cm で実施した。Fit2D によって一元化された散乱強度データについて解析を実施した。

散乱強度のバックグラウンドとして試料の含まない空容器及び $\text{SiO}_2\text{-P}$ の 2 種類を選択し、それぞれ測定を行った。バックグラウンドを差し引く際の強度の補正は、測定時に試料の前後のイオンチャンバーで取得された入射光強度と透過光強度から吸収係数を求め、そこから補正係数を算出した。なお、カメラ長 20 cm の測定においては試料下流側のイオンチャンバーが設置できないため、カメラ長 100 cm の値を使用した。

5. 結果および考察

5.1 EXAFS

実験によって得られたスペクトルを解析し、第一配位元素を酸素としてフィッティングを行い、求めた最近接 O 配位数の硝酸濃度依存性を Fig. 2 に示す。THEDGA/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ について、硝酸濃度 0.05M での吸着量は Nd、Eu とともに非常に小さく、蛍光法で測定を実施したが Eu については解析に十分な強度のスペクトルは得られなかった。TODGA の場合、MA や希土類元素に非常に強い親和性を示し、逆抽出が困難な場合があるが、TEHDGA は低い濃度の硝酸で逆抽出が可能であることを示唆している。溶離性能の観点では TEHDGA/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ が適切であると言える。

Eu, Nd のどちらの元素に関しても 0.05M、0.1M では TEHDGA/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ に比べて TODGA/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ について得られた O 配位数は多く、1M ではほぼ同じ配位数であった。一方、最近接 Eu-O 距離はどちらの吸着材も $R = 2.44 \text{ \AA} \sim 2.46 \text{ \AA}$ 、最近接 Nd-O 距離も $2.49 \text{ \AA} \sim 2.52 \text{ \AA}$ と酸濃度依存性はほとんど確認されなかった。配位数の差は、錯体形成に寄与する抽出剤の個数の差であると考えられる。TODGA/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ または 1 M における TEHDGA/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ では DGA 分子が 1-2 個錯形成に寄与しているのに対し、低い酸濃度における TEHDGA/ $\text{SiO}_2\text{-P}$ では DGA 分子が 1 個しか寄与していないと言える。今後、より詳細な酸濃度依存性を評価し、さらに他の希土類元素の吸着状態を評価していく。

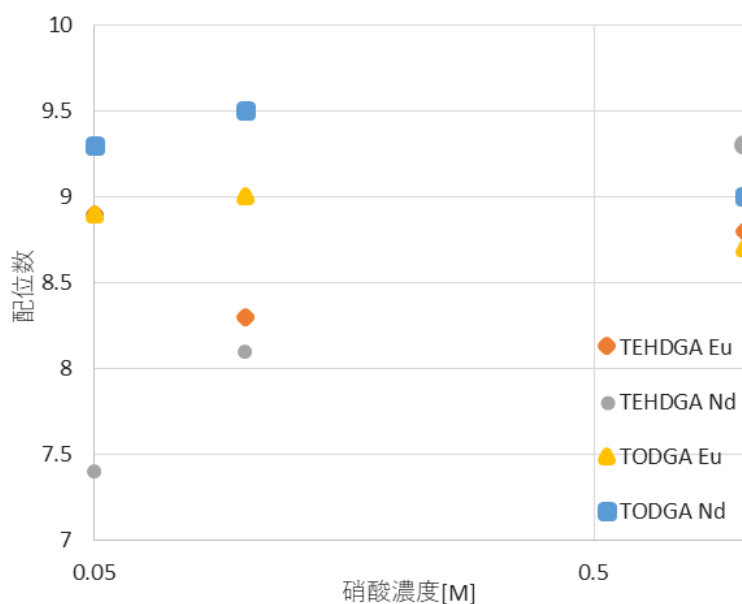


Fig. 2 最近接 O 配位数の硝酸濃度依存性

5.2 SAXS

TODGA/SiO₂-P 及び TEHDGA/SiO₂-P について得られた SAXS プロファイルを Fig. 3 及び 4 にそれぞれ示す。TODGA/SiO₂-P について、低角側では硝酸濃度 2～2.5M の領域で構造変化が生じており、広角側では硝酸濃度 1～1.5M の領域で局所的な構造変化が生じている。また、硝酸濃度 0.5 M において $Q=2.9\text{nm}^{-1}$ 付近にピークが見られた。同様のピークは TODGA-Nd 錯体でも観察されており、低酸濃度における錯体構造の変化に依存していると考えられる。今後より詳細な解析が必要である。TEHDGA/SiO₂-P の系では、硝酸濃度 2.0 M のスペクトルが異なる傾向を示しており、今後再現性の確認が必要であると考えられる。TODGA/SiO₂-P で見られた鋭いピークは TEHDGA/SiO₂-P では見られ

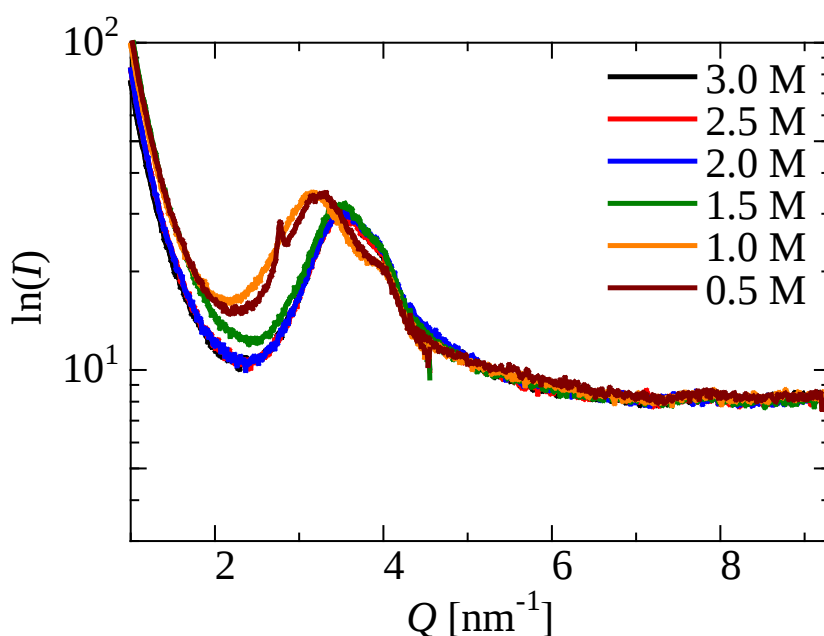


Fig. 3 TODGA/SiO₂-P の SAXS で得られたプロファイルの酸濃度依存性

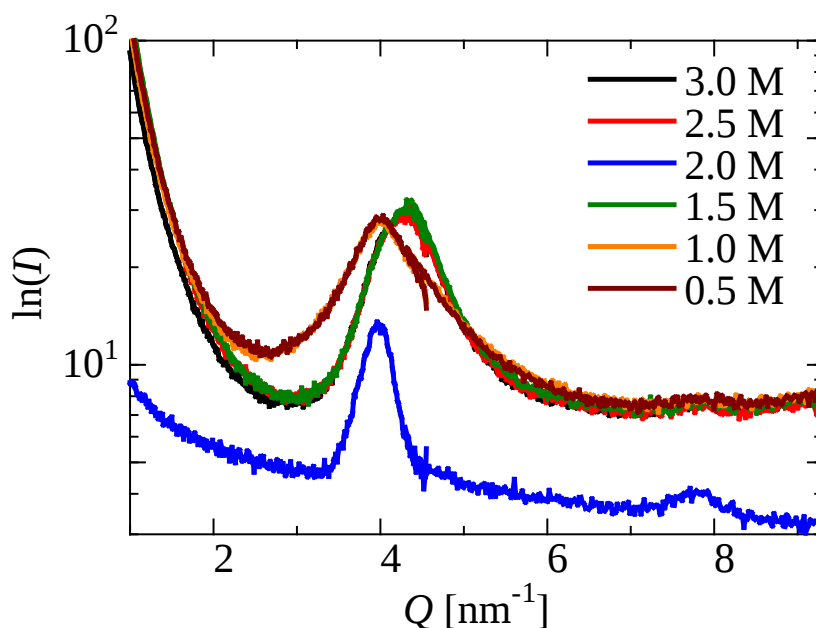


Fig. 4 TEHDGA/SiO₂-P の SAXS で得られたプロファイルの酸濃度依存性

ておらず、低酸濃度域において TODGA/SiO₂-P 中で形成される錯体が溶離率の低下を招いている可能性が考えられる。溶媒抽出系において、TODGA は有機中にて凝集体を形成しやすいのに対し、TEHDGA は形成しにくいとの報告がされており [4]、抽出剤の側鎖の構造が吸着材系においても錯体構造に大きく影響を与えていると言える。現在実空間上におけるより詳細な解析を実施しており、今後、XAFS の結果と合わせて錯体構造の精密化を図っていく。

6. 結言

TODGA 及び TEHDGA 抽出剤を含浸させた吸着材について、希土類を抽出させた錯体を対象として、XAFS 及び SAXS を用いた構造解析を実施した。XAFS では抽出剤の親和性の差が最近接原子数に反映され、抽出剤の錯形成への寄与を明らかにすることが出来た。また、SAXS では低い酸濃度域においてみられる鋭いピークが溶離性能と関連している可能性が示され、抽出剤の側鎖構造が吸着材性能に影響することが示唆された。今後より詳細な解析を進めていく。

7.参考文献

- [1] S. Watanabe et al., Proc. Global 2011, Paper 387433 (2011).
- [2] S. Watanabe et al., Procedia Chemistry, 21, 101-108 (2016).
- [3] S. Watanabe et al., Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 316, 1113-1117 (2018).
- [4] E. Campbell et al., Solvent Extraction and Ion Exchange, 36, 4, 331-346 (2018).