



EXAFS による錯体構造評価を利用した、 Am/Cm 分離用抽出剤構造の最適化

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)ケミクレア

キーワード：抽出クロマトグラフィー, 吸着材, 錯体構造, EXAFS, ランタン, セリウム, ネオジム, ADAAM

1. 測定実施日

2019年 8月 6日 BL5S1 (1 シフト)

2019年 11月 14日 BL5S1 (2 シフト)

2019年 11月 15日 BL5S1 (1 シフト)

2. 概要

Am/Cm 相互分離に有効である ADAAM 抽出剤の性能評価として、抽出クロマトグラフィー法で用いている吸着剤内部で形成される希土類錯体の構造について EXAFS 解析による評価を系統的に実施した。

3. 背景と研究目的

原子力発電により発生する三価のマイナーアクチニド (MA (III) : Am および Cm) は、半減期が長く、発熱性であり、放射性廃棄物の量と放射能毒性を低減するために回収する必要がある[1]。現在、高レベル放射性廃液 (HLLW) から MA (III) を回収するために、溶媒抽出法及び抽出クロマトグラフィー法に関するさまざまな研究開発が実施されている。三価ランタニド (Ln (III)) からの MA (III) の分離は、その化学的類似性のために主要な問題である。本実験では Fig. 1 に示されたような多孔質シリカ粒子にスチレンジビニルベンゼン共重合体を被覆し、抽出剤を含浸させたものを吸着材として用いた抽出クロマトグラフィー技術に焦点を当て、効率的で実用的な MA (III) 回収プロセスを確立するための抽出剤の構造を最適化する基礎研究を行っている。MA 回収プロセスに用いることのできる有望な抽出剤として、MA (III) + Ln (III) 群分離にジグリコールアミド (DGA) 抽出剤、MA (III) / Ln (III) 相互分離にニトリロトリアセトアミド (NTA アミド) 抽出剤、Am/Cm 相互分離にアルキルジアミドアミン (ADAAM) 抽出剤がそれぞれ検討されている。これらの抽出剤は炭素、水素、酸素、窒素のみで構成されている CHON 型抽出剤であり、リンを含まないため焼却が可能であり、二次廃棄物低減が可能となる。本研究では、ADAAM 抽出剤の構造の最適化のための情報を収集するために、吸着材中に形成される錯体の局所構造に対する抽出剤の構造の影響を調査した。以下 Fig. 2~5 に本実験に使用した ADAAM 抽出剤 4 種類の分子構造を示す。

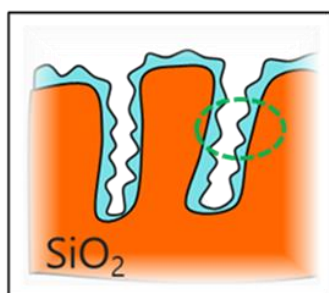
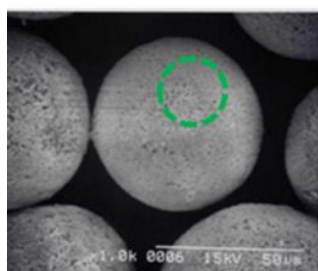


Fig. 1 抽出クロマトグラフィーに用いられる吸着材のイメージ

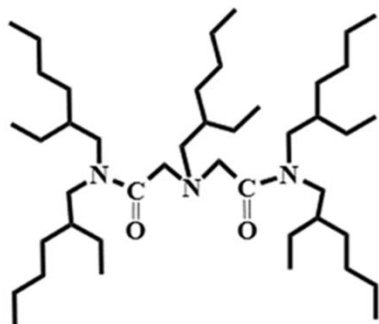


Fig.2 ① ADAAM(EH,N(EH))/SiO₂P

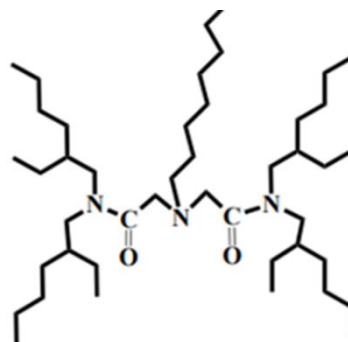


Fig.3 ② ADAAM(EH,N(Oct))/SiO₂P

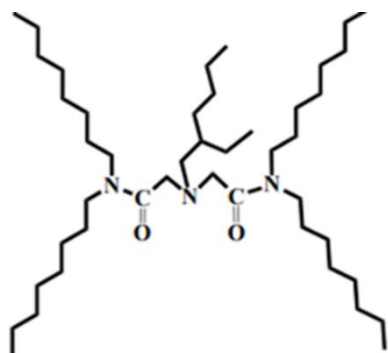


Fig.4 ③ ADAAM(Oct,N(EH))/SiO₂P

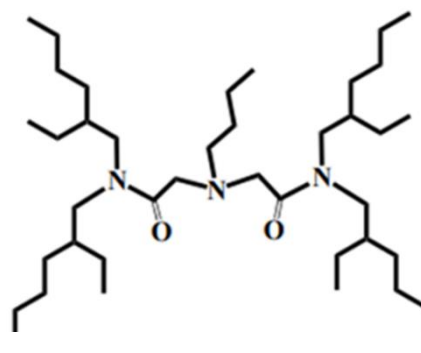


Fig.5 ④ ADAAM(EH,N(nBu))/SiO₂P

4. 実験内容

4.1 試料作製

吸着材は Fig.2~5 に示した 4 種類の ADAAM 抽出剤をそれぞれ 33.3 wt% となるように多孔質シリカ粒子にスチレンジビニルベンゼン共重合体を被覆した粒子(SiO₂-P)に含浸させて作製した。吸着試験には投込式恒温装置サーモメイト及びシェイキングバスを使用し実施した。吸着試験の条件は Table 1 のとおりである。吸着試験の後には遠心分離を行い、固液分離した。固液分離後の上澄み液を ICP-OES 分析用試料とし、固相部分である吸着材を乾燥させ、ワッシャーの丸孔に充填しカプトンテープで密閉したものを EXAFS 測定用試料とした。Am および Cm の模擬として、溶媒抽出挙動の硝酸濃度依存性が比較的類似しており、ある程度の吸着能をもつとされる La, Ce, Nd を用いて今回は評価を行った。

Table 1. 吸着試験条件

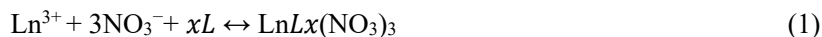
吸着溶液中の La(III), Ce(III), Nd(III)の濃度及び液性条件	[Metal] = 25 mmol/L
	[HNO ₃] = 0.1 M, 1 M, 3 M
吸着材 : 溶液比	0.5 g (吸着材) : 10 ml (吸着溶液)
振とう時間	3 時間

4.2 EXAFS 実験

吸着材に形成された錯体の局所構造を明らかにするため、La L₃ 吸収端、Ce L₃ 吸収端及び Nd L₃ 吸収端の EXAFS 測定をあいちシンクロトロン光センター-BL5S1 ビームラインにて透過法により実施した。X 線吸収スペクトルは、XAFS 解析プログラムである Athena、WinXAS 3.0 により cubic spline 法を用いて EXAFS 振動を抽出し、抽出した EXAFS 振動をフーリエ変換して EXAFS 構造関数を得た。得られた

構造関数に対して、フィッティング解析を行う際は第一近傍に相当するピークを切り取り、更に逆フーリエ変換をかけて EXAFS 振動を抽出したもので解析を行った[2]。解析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+} と ADAAM のような中性抽出剤 L による抽出反応は、下記の通り進行すると考えられている。



したがって、希土類元素の最近接原子は、硝酸イオン中の酸素及び ADAAM 抽出剤の酸素原子である。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酸素距離を求めることで錯体構造の評価を行った。

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

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

5. 結果および考察

実験によって得られた Nd の X 線吸収スペクトルの吸収端の立ち上がりの大きさの硝酸濃度依存性を Fig.6 に示す。この図から ADAAM4 種はどの吸着材も 1 M で最も吸着している。また、抽出剤の構造で比較すると、最も吸着するのは Fig.2 に示した A の吸着材であることが分かる。La、Ce に関しても同様の傾向を確認することが出来た。また、ICP-OES 分析による吸着率の結果も同様であった。

次に最も吸着していた硝酸濃度 1 M での Nd の X 線吸収スペクトルを解析して得られた構造関数を Fig.7 に示す。この図から ADAAM 吸着材 A、B、C、D で最近接酸素距離はほとんど不変であるが、最近接酸素原子数は異なっており、最も吸着していた A の配位数が最も大きいという結果であった。そのため、Fig.7 の矢印で示されたピークの第一配位元素を酸素としてフィッティングを行った。得られたデータを Table 2 に、求めた最近接 O 配位数の硝酸濃度依存性を Fig. 8 に示す。Table 2 から ADAAM の種類により最近接酸素距離に顕著な変化は見られなかったが、最近接酸素原子数には変化が見られ、最も吸着量の大きい A の 1 M の場合が最近接酸素配位数も大きいことが分かる。溶媒抽出法での先行研究より硝酸濃度が異なっても ADAAM は希土類や Am, Cm と 1:1 で錯形成することが分かっている[3]。よって、このような特異的な硝酸濃度依存性が現れた要因としては、吸着する際に硝酸イオンが最も寄与するのが 1 M の場合で、そのなかでも A の抽出剤の構造であったと考えられる。このことは、吸着力には抽出剤の構造による硝酸イオンの寄与のしやすさが影響していることを示唆するものである。また、硝酸濃度別で比較すると 0.1 ~ 1 M の範囲では最も硝酸イオンによる吸着力が大きいため、最近接酸素配位数は増加し、1~3M の範囲ではプロトン化により水素イオンが関与し、最近接酸素配位数が減少したことが示唆される。この最近接酸素原子数の変化により、吸着力に差が表れたと考えられ、最近接酸素原子数が抽出剤ごとに異なったことから、側鎖の違いによる影響も受けやすく、本実験では Fig. 2 に示す ADAAM(EH,N(EH))が最も有効であるといえる。

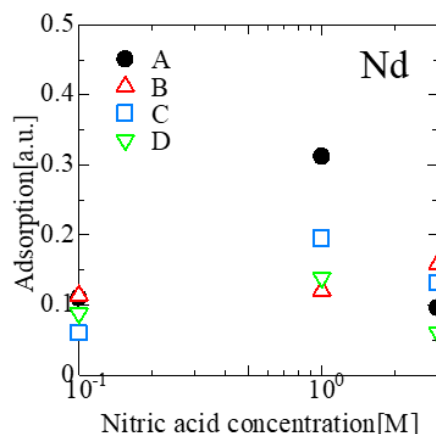


Fig.6 吸収端の立ち上がりの硝酸濃度依存性

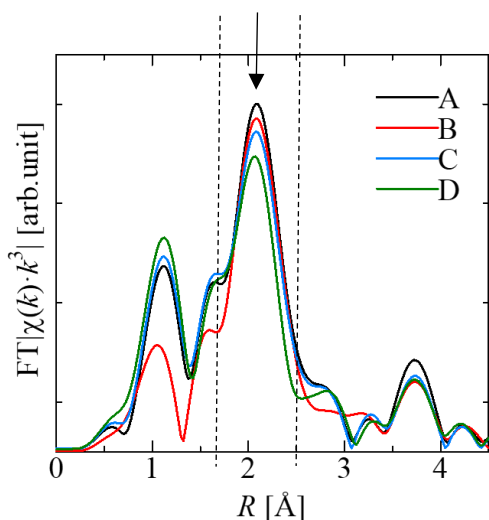


Fig.7 1 M HNO₃ ADAAM 4 種の構造関数の比較

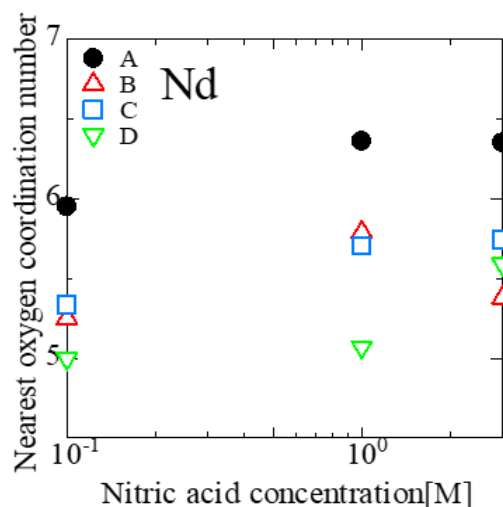


Fig.8 最近接酸素原子数の硝酸濃度依存性

Table 2. フィッティング解析結果

Nd	Nitric acid	Coord No	distance	Debye-Waller factor	E0-shift	Residual
A	0.1M	5.95	2.57	0.008	3.98	0.775
	1M	6.36	2.57	0.008	4.56	1.102
	3M	6.35	2.57	0.008	4.44	0.534
B	0.1M	5.25	2.56	0.008	4.70	1.071
	1M	5.79	2.56	0.008	4.89	0.527
	3M	5.38	2.57	0.008	4.59	1.080
C	0.1M	5.33	2.56	0.008	4.17	0.859
	1M	5.70	2.57	0.008	4.23	0.801
	3M	5.74	2.57	0.008	4.16	0.813
D	0.1M	4.99	2.56	0.008	4.81	0.704
	1M	5.07	2.54	0.008	4.51	1.615
	3M	5.59	2.56	0.008	4.58	0.594
La	Nitric acid	Coord No	distance	Debye-Waller factor	E0-shift	Residual
A	0.1M	5.47	2.56	0.011	6.21	0.711
	1M	6.71	2.57	0.011	6.54	0.409
	3M	6.36	2.57	0.011	6.79	0.874

6. 今後の課題

今回の EXAFS 実験により、側鎖の構造の異なる ADAAM 抽出剤 4 種で最も有効なものが分かり、その要因として抽出剤の側鎖や硝酸濃度により最近接酸素原子数が異なることが原因であることを明らかに出来た。今後は他の元素やより細かな硝酸濃度依存性の検討を行っていくことに加えて、吸着材中の窒素に焦点を当てて XANES 解析なども行っていき、本系に対するより詳細な解析を進めて行く予定である。

7. 参考文献

- [1] International Atomic Energy Agency, “Technical Reports Series No. 435; Implications of Partitioning and Transmutation in Radioactive Waste Management”, IAEA, Vienna (2004).
- [2] 日本 XAFS 研究会 「XAFS の基礎と応用」 講談社 (2017).
- [3] H. Suzuki *et al.*, Analytical Sciences, 32, 477 (2016).