

[H27-3]

MA(III)回収用吸着材内に形成される錯体構造の IBIL 分光分析 IBIL analysis on complexes formed in an adsorbent for MA(III) recovery

渡部 創^{#,A)}, 加田 渉^{B)}, 江夏 昌志^{C)}, 佐藤 隆博^{D)}

Sou Watanabe^{#,A)}, Wataru Kada^{B)}, Masashi Koka^{C)}, Takahiro Satoh^{D)}

^{A)} Nuclear Fuel Engineering Laboratories, Japan Atomic Energy Agency

^{B)} Gunma University

^{C)} Beam Operation Co., Ltd

^{D)} Takasaki Advanced Radiation Research Institute, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology

Abstract

IBIL and XAFS analyses were carried out on an adsorbent impregnating CMPO and HDEHP extractants for the extraction chromatography technology in order to evaluate chemical structure of complex formed in the adsorbent. EXAFS analysis suggested that contributions of CMPO and HDEHP for Eu(III) extraction must be not only individual ones but also cooperative. IBIL spectra obtained for the adsorbent were attributed to complexes of Eu(III) with organic compounds, and the profile was sensitive to coordination structure of the organic compounds.

Keyword: IBIL, EXAFS, adsorbent, complex

1. はじめに

原子力機構では放射性廃棄物の減容化、有害度低減を目的として、使用済核燃料からのマイナーアクチノイド(MA; Am, Cm)の回収のため、抽出クロマトグラフィ法に関する研究を進めている。本技術は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(SiO₂-P と呼ぶ)、ここに MA と選択的に相互作用し得る抽出剤を含浸させたものを吸着材として利用するものである。吸着材を充填させたカラムへの MA の吸着・溶離によって MA の回収を実現させる。今までの MA 回収フローに関する研究により、多様な金属を含む高レベル放射性廃液(HLLW)から化学的性質の類似した MA と希土類元素(RE)とを共回収した後に、MA/RE を分離する工程が有望とされてきた^[1]。既往研究では 1 段目の MA+RE の共回収に

octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbonoylmethylphosphine oxide (CMPO) を、2 段目の MA/RE 分離に Bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate (HDEHP)抽出剤を用いたフローについて実HLLWを対象とした実験により MA 回収性能を実証済みである。一方、2 段階のカラム分離をシンプル化させることを目的として、CMPO および HDEHP の両方を共に含浸させた吸着材を用いたプロセスの検討を実施している。当該プロセスでは高レベル放射性廃液中の MA と RE を吸着材に保持させ、DTPA 溶液によって MA を溶離した後に、RE を洗浄する。プロセスの構築において、RE を溶離するための洗浄液の選定が課題となっており^[2]、クエン酸水溶液等の適用性を現在調査している。今までに、吸着材内部形成される錯体形成メカニズムを解明し、洗浄液の選定に資することを目的として、X 線吸収微細構造(XAFS)を用いた希土類元素の錯体構造解析を実施してきた。本研究では錯体構造の変化をより詳細に調査することを目的と

して、イオンビーム誘起発光分光(IBIL)を実施し、XAFS 結果と組み合わせた評価を試みた。

2. 実験

CMPO と HDEHP を 1:1 のモル比で含浸させた吸着材を調製し、Eu(III)を吸着させた。これに pH をパラメータとして調製した 50 mM DTPA 溶液または 50 mM クエン酸溶液を接触させ、Eu(III)を脱着させたものを試料とした。IBIL 実験は、量研機構高崎研の TIARA にあるシングルエンド加速器の大気マイクロビーム装置を用いて実施した^[3]。吸着材数粒を厚み 7 μm のカプトンフィルムで挟み込んだものを測定サンプルとした。3 MeV に加速した H⁺を 1 μm 径に集光させて吸着材粒子に照射し、発光スペクトルを UV-Vis 分光器によって測定した。比較のため、CMPO、HDEHP 単体を含浸させた系、これら抽出剤をノルマルドデカン(nDD)に希釈させた系についても実験を行った。

3. 結果及び考察

3.1 溶媒系での発光

CMPO 粉末及び CMPO/nDD 系について得られた発光スペクトルを Figure 1 に、HDEHP 液体及び HDEHP/nDD 系について得られた発光スペクトルを Figure 2 に示す。抽出剤単体や、nDD で希釈された抽出剤に発光はなく、Eu(III)を抽出させることで発光が現れることを確認した。この発光強度は、H⁺の照射に伴って減衰することから、CMPO や HDEHP といった有機物が Eu(III)に配位することに起因したものであると推察される。CMPO 系と HDEHP 系においてスペクトルのプロファイルが異なることから、配位子の種類や配位構造によってその形状が異なるものと考えられる。本件では、減衰による影響を無

[H27-3]

視するため、ピーク強度をスペクトルの最大強度で除して、規格化したものを示した。

スペクトルのピークの位置から判断すると、 $\lambda = 590, 620, 700 \text{ nm}$ に現れた特徴的な発光は、Eu(III)の $4f^6$ 電子の遷移である $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ に帰属されると考えられる^[4]。特に抽出剤間で変化が顕著である $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 遷移は、Eu(III)周りの局所的な対称性や配位子の種類に依存することが示唆されており、今後錯体構造解析に寄与することが期待される。今後ピーク強度の減衰も含め、定量性のある評価が必要であると考えられる。

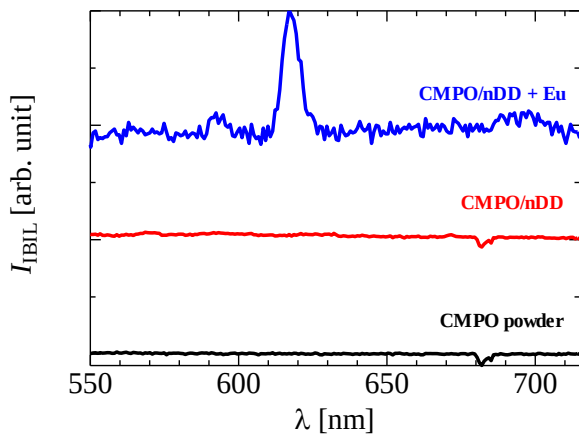


Figure 1. IBIL spectra of CMPO, CMPO/nDD and Eu(III) loaded CMPO/nDD

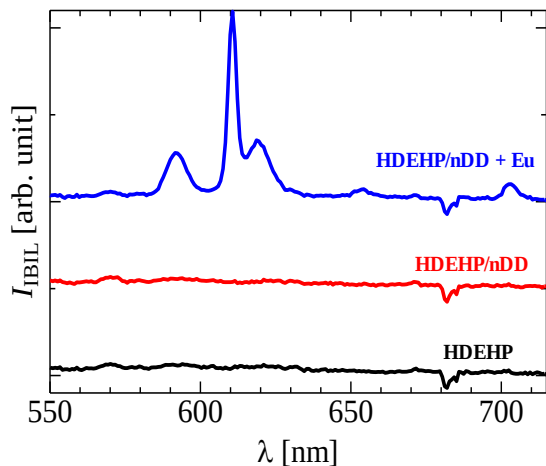


Figure 2. IBIL spectra of HDEHP, HDEHP/nDD and Eu(III) loaded HDEHP/nDD

3.2 吸着材系と溶媒系との比較

CMPO 及び HDEHP について、吸着材系と抽出剤とで比較した結果を Figure 3 及び Figure 4 にそれぞれ示す。CMPO に関しては、発光スペクトル形状に

顕著な差異は見られなかった。一方、HDEHP 系では、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 遷移に起因するピークの形状に変化が見られ、吸着材系と抽出剤系とで Eu(III)周りの局所構造に違いが見られることが示唆された。Eu-L_{III} 吸収端 XAFS による構造解析の結果によると、Eu 周りの O 配位数及び最近接 Eu-O 距離は、吸着材系、抽出剤系で等しい。このことから、Eu(III)周りの配位子の立体的配置が発光プロファイルに影響しているものと推察される。これらの推論を裏付けるためには、今後より詳細なピークプロファイルの解釈が必要である。

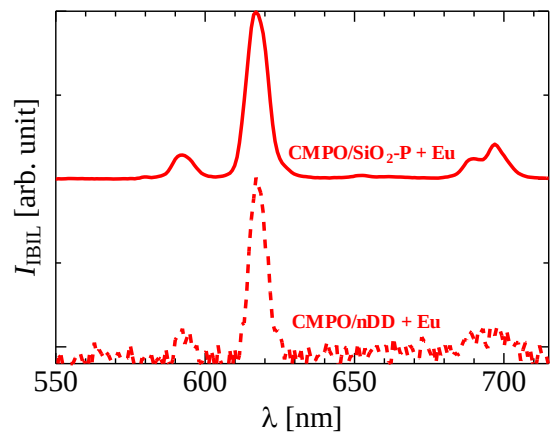


Figure 3. IBIL spectra of Eu(III) loaded CMPO/nDD and CMPO/SiO₂-P

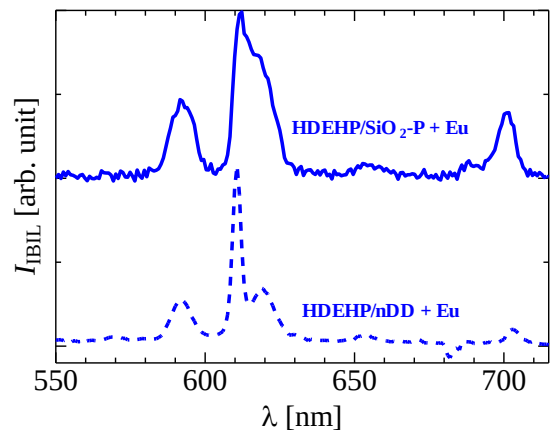


Figure 4. IBIL spectra of HDEHP, HDEHP/nDD and Eu(III) loaded HDEHP/nDD

3.3 単元系と混合系との比較

CMPO と HDEHP を両方含浸させた吸着材について得られた IBIL スペクトルを Figure 5 に示す。ここで比較のため各単体を含浸させた吸着材について得られたスペクトルも併せて示した。

混合系においても、単体系と同様に $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 、 5D_0

[H27-3]

→ 7F_4 に帰属される特徴的な発光があり、単体における発光の重ね合わせとなっているように見られた。混合系の吸着材では、CMPO と HDEHP の両方が錯体形成に寄与する協同抽出が確認されており、その寄与のスペクトル形状への影響の評価が必要である。今後スペクトルを規格し、各抽出剤成分の寄与に分離することで、それぞれの抽出剤の寄与や協同抽出による寄与などに帰属していくことが出来ると期待される。

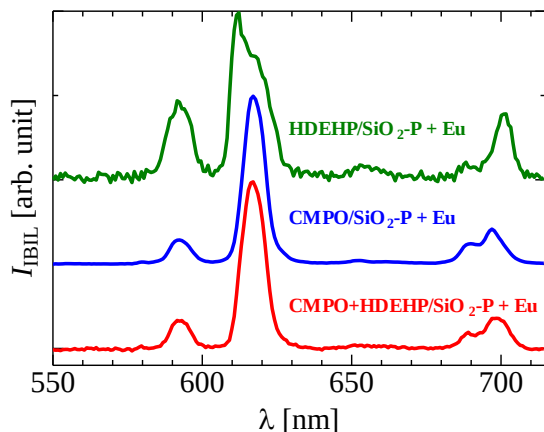


Figure 5. IBIL spectra of Eu(III) loaded CMPO+HDEHP/SiO₂-P, CMPO/SiO₂-P and HDEHP/SiO₂-P

3.4 溶離操作に伴うスペクトル変化

CMPO-HDEHP/SiO₂-P 吸着材に保持された Eu(III) を 50 mM DTPA 水溶液または 50 mM クエン酸水溶液でバッチ操作にて洗浄し、Eu の溶離挙動を調査した。DTPA 水溶液は選択的な MA 溶離に用いる溶離液であり、Eu(III)の溶離は確認されなかった。一方、クエン酸水溶液では Eu(III)の溶離が確認され、pH の上昇と共に溶離率が大きくなる傾向にあった。これらの試料について得られた IBIL スペクトルを Figure 6 と Figure 7 にそれぞれ示す。

DTPA 水溶液との接触によって、Eu(III)の溶離は進行しなかったが、IBIL スペクトルの形状に変化が見られた。特に $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 遷移に相当する発光の形状が変化し、HDEHP 抽出剤の寄与が現れているように見られた。CMPO は酸濃度の高い水溶液から MA や RE を抽出し、低い酸濃度の水溶液を用いて逆抽出される。一方、HDEHP はその逆の酸濃度依存性を示す。したがってこのスペクトルの変化は、CMPO に保持された Eu(III)が高い pH の水溶液と接触することで HDEHP に移行していることを表すと考えられる。

クエン酸水溶液と接触した試料は、一部の Eu(III) が溶離するものの、残留しているものの錯形成に HDEHP の寄与が大きくなっている。また、pH > 3 の条件において、XAFS で評価した Eu(III)周りの最近接構造に差異が確認されなかった。XAFS のみでは捉えられない構造変化を IBIL 分光分析で観察出

来る可能性が示唆された。今後は、スペクトル形状のより詳細な解析や、スペクトル強度の規格化を進めていく。

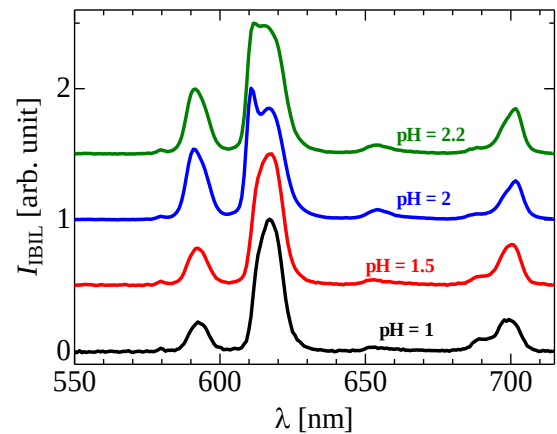


Figure 6. IBIL spectra of Eu(III) loaded CMPO+HDEHP/SiO₂-P after contacting with DTPA solution

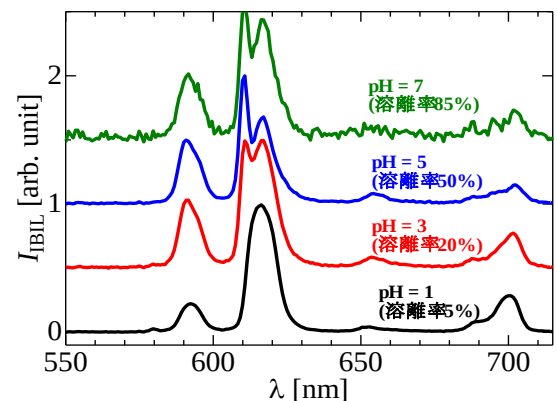


Figure 7. IBIL spectra of Eu(III) loaded CMPO+HDEHP/SiO₂-P after contacting with citric acid solution

参考文献

- [1] S. Watanabe et al., Prodia Chem., 21 101-108 (2016).
- [2] S. Watanabe et al., Nucl. Instrum. Meth. B, 404, 202-206 (2017).
- [3] W. Kada et al., Nucl. Instrum. Meth. B, 318, 42-46 (2014).
- [4] K. Binnemans, Coordination Chemistry Reviews 295 (2015) 1-45