

課題番号 : 2019A-E10
 利用課題名 (日本語) : 放射光 EXAFS による f 元素-有機配位子の錯体構造解析に基づく新規錯化剤の開発
 Program Title (English) : Development of new-class complexant by structural analysis of f-element-complexant complexes by synchrotron EXAFS
 利用者名 (日本語) : 中瀬正彦¹⁾, Peter Zalpski²⁾, Travis S Grimes²⁾, Colt Heathman²⁾, 青山友花子¹⁾, 立岡壮太郎¹⁾, 増田歩¹⁾, 加藤知彰¹⁾, 矢板毅³⁾, 鈴木伸一³⁾, 塩飽秀啓³⁾, 小林徹³⁾
 Username (English) : M. Nakase¹⁾, P. Zalpski²⁾, T. Grimes²⁾, C. Heathman¹⁾, Y. Aoyama¹⁾, S. Tachioka¹⁾, A. Masuda¹⁾, T. Kato¹⁾, T. Yaita³⁾, S. Suzuki³⁾, H. Shiwaku³⁾, T. Kobayashi³⁾
 所属名 (日本語) : 1) 東京工業大学, 2) Idaho National Laboratory, 3) 日本原子力研究開発機構
 Affiliation (English) : 1) Tokyo Institute of Technology, 2) Idaho National Laboratory, 3) Japan Atomic Energy Agency

キーワード: ランタノイド、アクチノイド、再処理、錯体構造、EXAFS

1. 概要 (Summary)

使用済み核燃料再処理で発生する高レベル廃液処理では大量のランタノイド(Ln)から性質の類似した高発熱性のマイナーアクチノイド(MA)を分離することで廃棄物の減容化が可能となる。しかしながら化学的類似性から MA/Ln 分離の実用化には至っていない。通常溶媒抽出では配位子を有機相に溶かして水相から MA のみを有機相に回収するが、水溶性錯化剤を援用して MA のみを水相に残すことで分離する手法を開発している。例えば Trivalent Actinide Lanthanide Separation with Phosphorus-Reagent Extraction from Aqueous Komplexes (TALSPEAK)法では有機相に MA と Ln の両方と親和性の高いリン酸エステル系の配位子を、水相中に MA と強く錯形成するポリアミノカルボン酸型錯化剤(と pH 緩衝材)を組み合わせることで MA を分離する。今回構造を評価した錯化剤の一例を Fig.1 に示す。本申請ではポリアミノカルボン酸誘導体を中心とした新規錯化剤の溶液中での錯形成、構造理解のために一連の Ln について EXAFS 試験を行った。

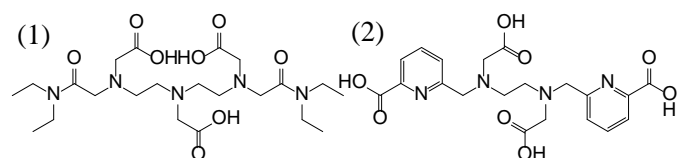


Figure. 1 Chemical structure of complexants;
 (1)DTPA-BA and (2) OCTAPA

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

タンデムに配置したイオンチャンバー間にランタノイドと錯化剤を溶かした溶液を封入したキュベットを設置し、各元素の K 吸収端を用いて透過法で計測した。光路長 10 mm のプラ製キュベットを 2~5 個連結し光路長を 20~50mm として計測を行った。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

OCTAPA-Ln 錯体の動径構造関数を評価したところ、pH 4 では 1:1 錯体、pH 0.8 では 1:2 錯体の形成が示唆された。低 pH では窒素はプロトン化により配位に寄与しなくなり配位数が減るため、全体として安定な総配位数となるために Ln と配位する OCTAPA 分子数が増えたと考えられる。また低 pH では Ln の水和錯体、硝酸根が配位した錯体も混入してくるため動径構造関数もその影響を受け得る。DTPA-BA については、軽 Ln から重 Ln へとイオン半径の減少と共に動径構造関数は水和水、カルボキシル基、窒素に由来する第 1 ピークが近距離シフトし、第 2 ピークの強度が弱まる系統的な変化を示した。単結晶や量子化学計算をモデルとした理論フィッティングにより詳細な構造の議論を今後行い、構造と配位強さの相関への理解を進める。

4. その他・特記事項 (Others)

科研費挑戦的研究(萌芽)(18K19043)により実施された。