

課題番号 : 2019B-E08
 利用課題名 (日本語) : 放射光 EXAFS による f 元素-錯化剤の錯体構造解析
 Program Title (English) : Structural study on 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
 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、廃棄物減容化が可能となる。しかしながら MA と Ln の化学的性質の類似性から MA/Ln 分離の実用化には至っておらず、さらなる研究開発が必要とされている。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方法がとられるが、本研究では更に水溶性錯化剤を水相に添加することで Ln を有機相に分配し MA を水相に残すことで分離する多元系抽出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 緩衝剤)を組み合わせることで MA を分離する。課題としては抽出カイネティクスが遅いこと、大量の pH 緩衝剤を必要とすること、プロトネーションによって高い酸濃度で働かせることが困難である点が挙げられる。そこで、典型的な錯化剤である EDTA や DTPA について、より高い酸濃度で錯化剤を働かせることができるようカルボキシル基の一部をアミド化させた錯化剤の検討を進めている。抽出実験に加えて化学形態や錯体構造に関する知見取得を目的とした。Fig1 のような構造を有するアミド酸型ポリアミノカルボン酸錯化剤について、種々の Ln について系統的に pH や配位子との両論比を変化させた際の EXAFS スペクトル、動径構造関数の変化の調査を行った。

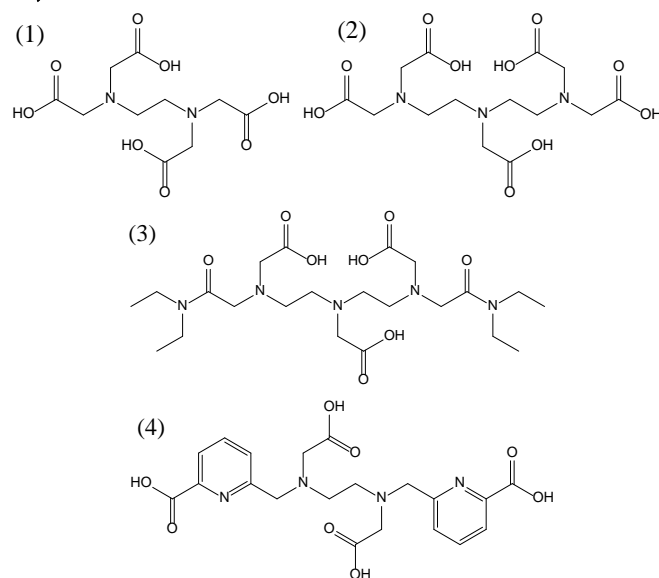


Fig 1. ポリアミノカルボン酸型錯化剤 ;

(1)EDTA, (2)DTPA, (3) DTPA-BA, (4) 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 Ln 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。これは 2019A での検討によって条件設定を行っている。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

DTPA-BA-Ln (Ln としては La, Ce, ... , Lu)錯体の動径構造関数を評価したところ、pH 4 から pH11 まで徐々に酸濃度を上昇させると、プロトネーションにより徐々に錯化剤との錯形成が弱まり、水和錯体構造に漸近していくことが確認された。また軽 Ln から重 Ln にかけて元素番号が大きくなるとともにイオン半径は減少するが、これに伴い動径構造関数は水と水の酸素、カルボニルの酸素、エチレンジアミンの窒素に由来する第 1 ピークが近距離シフトし、第一近接の炭素等に由来する第 2 ピークの強度はばらつきながらも弱まる系統的な

変化が見られた。同様に OCTAPA-Ln 錯体についても溶液の両論比や pH を変化させて EXAFS スペクトル、動径構造関数の取得を行ったところ、DTPA-BA と同様に基本的には第 1 ピークが近距離側にシフトしつつ、pH 依存性についてはよりも複雑な傾向が観察された。一例とし Eu-OCTAPA 錯体について、実験による動径構造関数と、水が 2 分子配位した錯体の DFT 計算結果との理論フィッティングの結果を Fig.2 並びに Table 1 に示した。理論フィッティングは feff を用い、既報文献を参考に配位数を固定化してその他のパラメータを最適化した。

Fig 2. OCTAPA-Eu 錯体の動径構造関数と理論フィッティングの結果

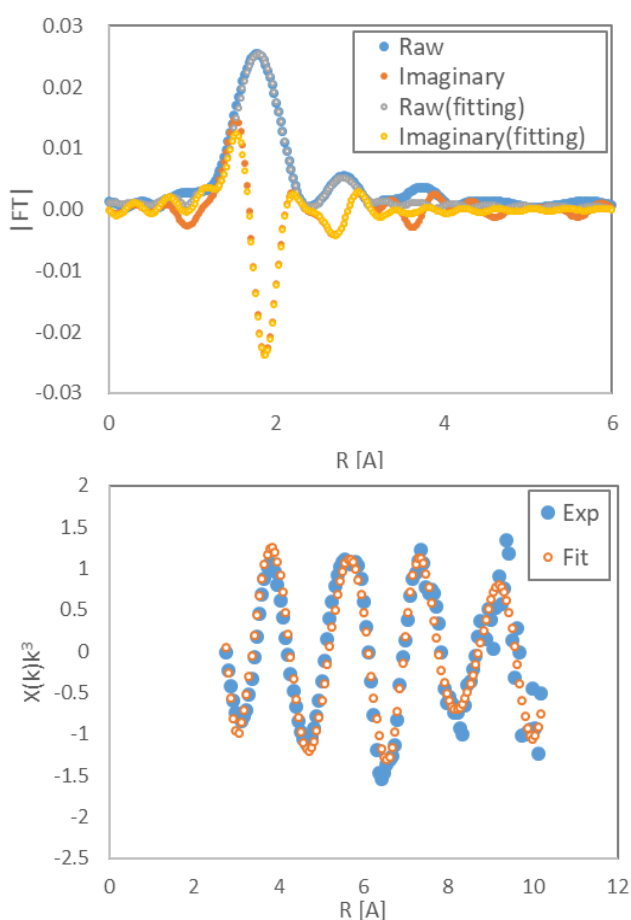


Table 1 理論フィッティング結果

以上により、基本的な DTPA と同様に Eu : OCTAPA = 1 : 1 の錯体を溶液中でも形成していることが確認された。同様の解析を pH が 1 程度まで酸濃度を高めた領域で行うと、別形態の錯体が形成される可能性も示唆された(例えば複核錯体)。更に詳細な錯体構造については現在合成中の単結晶を用いて理論フィッティングを行い、電位差滴定により導出される酸乖離定数や錯形成定数などと併せて考察を行う。

4. その他・特記事項 (Others)

科研費挑戦的研究(萌芽)(18K19043)で実施された。

	C.N.	Distance [Å]	σ^2	ΔE [eV]
Eu-O(H ₂ O, OCTAPA)	6	2.42	0.0042	8.4
Eu-N	4	2.64	0.0028	
Eu-C	14	3.37	0.0168	