

模擬放射化金属廃棄物溶解液中の Mo 錯体構造の研究 Study on Mo structure in simulated dissolved solutions of activated metal waste

島田亜佐子^{1,*}, 岡本芳浩²

¹日本原子力研究開発機構, 安全研究センター 〒319-1195 東海村白方 2-4

²日本原子力研究開発機構, 物質科学研究センター 〒679-5148 佐用町光都 1-1-1

Asako SHIMADA^{1,*} and Yoshihiro OKAMOTO²

¹Nuclear Safety Research Center, Japan Atomic Energy Agency,
2-4 Shirakata, Tokai, 319-1195, Japan

²Materials Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, 1-1-1, Kouto, Sayo, 679-5148,
Japan

1 はじめに

加速器などの運転や廃止措置によって発生する放射性廃棄物の大部分は放射化金属である。放射化生成物の一つである Mo-93 は、主に防腐剤や不純物として含まれる Mo の放射化により生成する。半減期が 4000 年と長く、重要度も比較的高いため、放射性廃棄物の処分に際してインベントリ評価が必要である。Mo-93 は EC 壊変核種であり、壊変後の Nb-93m 核から放出される 16.6 keV の X 線により定量されるが、Zr-93 の β 線壊変によっても Nb-93m が生成するため、Zr や Nb などからの Mo の化学分離が必須である。著者らは TEVA レジンをを用いた化学分離法を考案し、福島第一原子力発電所の汚染水[1] や日本動力試験炉の金属廃棄物[2] の分析を行ってきたが、金属廃棄物の分析では、Fe の溶離フラクションに Mo が随伴して溶出するなど、他の材質の試料の分析では見られなかった挙動が観測された。ごく微量の Mo-93 を定量するためには高い回収率が要求されるため、このような損失を抑え、分離を制御するためにはこの原因を解明する必要がある。そこで、この原因として Fe が Mo の価数や錯体構造に影響を及ぼしているためであると考え、XAFS スペクトルからこれらの情報を得ることとした。

2 実験

0.6 M アスコルビン酸と 1 mM MoCl₅ を含む 4 M HCl 溶液に FeCl₃・6H₂O を 0.5~100 mM となるよう加えた試料溶液を調製し(0.6 M アスコルビン酸-1 mM Mo-x mM Fe-4 M HCl 溶液)、これをビニール袋に二重に封入して XAFS 測定用試料とした。次に、1 mM MoCl₅ を含む 4 M HCl 溶液に FeCl₃・6H₂O を 0.5~100 mM となるよう加えた試料溶液を調製し(1 mM Mo-x mM Fe-4 M HCl 溶液)、これをビニール袋に二重に封入して XAFS 測定用試料とした。また、液固比 10 で前述の試料溶液と TEVA レジンを振とうした後、固液分離した TEVA レジンについても、ビニール袋に二重に封入して XAFS 測定用試料とした。固体の試薬である MoCl₅ と MoO₂Cl₂ についても

ビニール袋に二重に封入し、XAFS 測定用試料とした。

Mo の K 吸収端付近の XAFS を KEK-PF のビームライン 27B において蛍光法により取得した。

3 結果および考察

図 1 に a 0.6 M アスコルビン酸-1 mM MoCl₅-4 M HCl 溶液の FeCl₃・6H₂O 濃度を 0.5-100 mM まで変化させたときの XAFS スペクトルと b これらの溶液と振とうした後の TEVA レジンの XAFS スペクトルを示す。

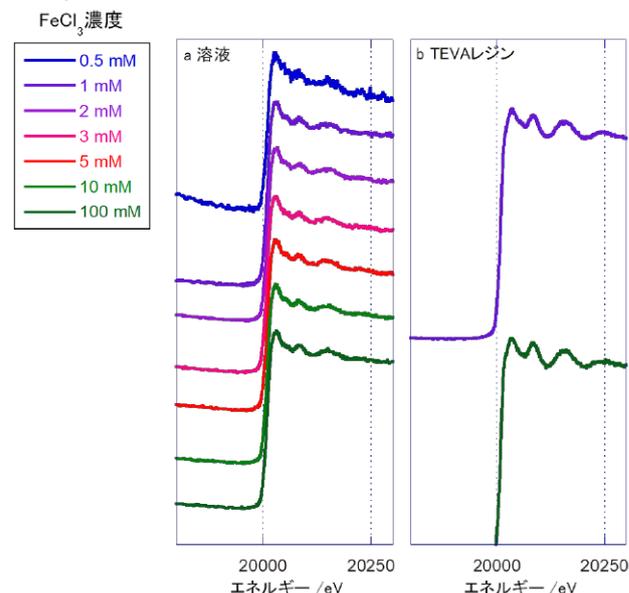


図 1 : a 0.6 M アスコルビン酸-1 mM Mo-x mM Fe-4 M HCl 溶液と b それらの溶液と振とうした TEVA レジンの XAFS スペクトル

試料溶液中の FeCl₃・6H₂O 濃度が 0.5 mM から 100 mM まで変化しても Mo の K 吸収端付近の XAFS スペクトルには大きな変化はなかった。一方、TEVA レジンに抽出された Mo の XAFS スペクトルは溶液中のものとは異なるスペクトルを示しており、抽出により錯体構造が変化したことがうかがえる。

図2に $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 濃度が 1 mM と 100 mM の時の MoCl_5 -4 M HCl 溶液とそれと振とうした後の TEVA レジンの XAFS スペクトルを示す。アスコルビン酸を含まない場合は溶液と TEVA レジンの XAFS スペクトルに変化はなく、溶液中での錯体構造が維持されたまま TEVA レジンに抽出されていることがうかがえる。また、Fe 濃度が 1 mM においても 100 mM においてもあまりスペクトルに大きな変化は見られなかった。

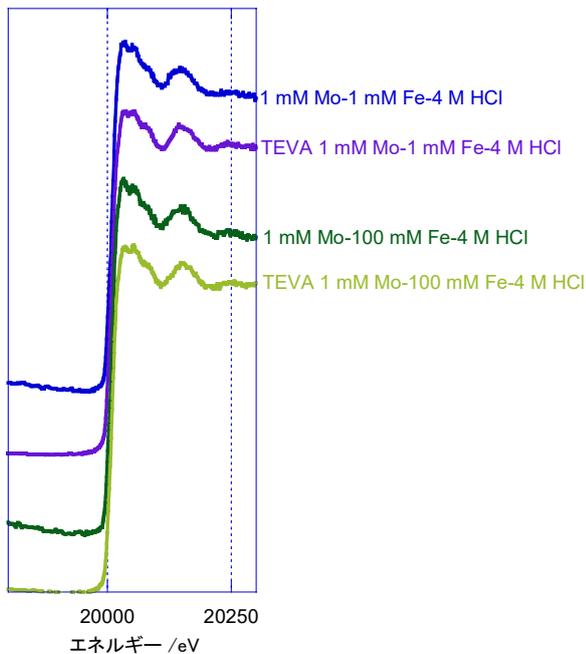


図2：1 mM Mo-x mM Fe-4 M HCl 溶液とそれらの溶液と振とうした TEVA レジンの XAFS スペクトル

図3に 1 mM Mo-4 M HCl 溶液と 0.6 M アスコルビン酸-1 mM Mo-1mM Fe-4 M HCl 溶液、1 mM Mo-1mM Fe-4 M HCl 溶液、 MoO_2Cl_2 、 MoCl_5 の XAFS スペクトルを示す。

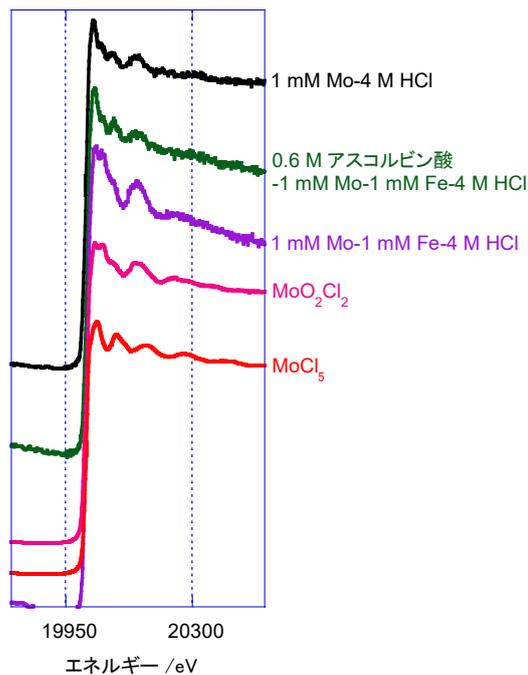


図3：各種溶液と試薬の XAFS スペクトル

1 mM Mo-4 M HCl 溶液と 0.6 M アスコルビン酸-1 mM Mo-1mM Fe-4 M HCl 溶液のスペクトルはよく似ており、アスコルビン酸が存在する場合は Fe の影響が小さいことがうかがえる。一方、1 mM Mo-4 M HCl 溶液と 1 mM Mo-1mM Fe-4 M HCl 溶液ではスペクトルの形状が大きく異なり、1 mM Mo-1mM Fe-4 M HCl 溶液のスペクトルは MoO_2Cl_2 と類似したスペクトルとなったことから Fe^{3+} により Mo^{5+} が Mo^{6+} に酸化されたことが分かった。

4 まとめ

Fe^{3+} により Mo^{5+} は HCl 溶液中で MoO_2Cl_2 となり、そのまま TEVA レジンに抽出されることが推定できた。一方、アスコルビン酸により Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元されている場合は、 Mo^{5+} が維持されると考えられるが、TEVA レジンに抽出された場合には錯体構造が変化することが分かった。今後、より詳しい錯体構造の解析を行っていきたい。

参考文献

- [1] A. Shimada and Y. Kameo, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **310**, 1317 (2016).
- [2] A. Shimada, H. Ohmori, Y. Kameo, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **314**, 1361 (2017).

* shimada.asako@jaea.go.jp