

軟 X 線吸収分光法による MA 回収用抽出剤 HONTA の
n-ドデカン溶媒中構造変化に係る研究
 Study on the structural change of HONTA in the *n*-dodecane media
 by soft-X ray absorption spectroscopy

宮崎康典^{1,*}, 樋川智洋², 長坂将成³, 井垣翔⁴, 下條竜夫⁴, 熊木文俊⁵, 足立純一⁵

¹ 日本原子力研究開発機構 大洗研究所 戦略推進部 酸化物燃料サイクルグループ
 〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

² 日本原子力研究開発機構 原子力科学研究所 原子力基礎工学センター
 原子力化学研究グループ

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2-4

³ 自然科学研究機構 分子科学研究所 光分子科学研究領域 光分子科学第三研究部門
 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺字西郷中 38

⁴ 兵庫県立大学大学院理学研究科 物質科学専攻
 〒678-1297 兵庫県赤穂郡上都町光都 3-2-1

⁵ 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光実験施設 基盤技術部門
 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Yasunori MIYAZAKI^{1,*}, Tomohiro TOIGAWA², Masanari NAGASAKA³, Sho IGAKI⁴,
 Tatsuo GEJO⁴, Fumitoshi KUMAKI⁵ and Jun-ichi ADACHI⁵

¹ Japan Atomic Energy Agency, 4-33 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1194,
 Japan

² Japan Atomic Energy Agency, 2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1195,
 Japan

³ Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki, Aichi, 444-8585, Japan

⁴ Department of Material Science, Graduate School of Science, University of Hyogo,
 3-2-1 Kouto, Kamigori-cho, Akou-gun, Hyogo, 678-1297, Japan

⁵ Photon Factory, Institute of Materials Structure Science,
 High Energy Accelerator Research Organization,
 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki, 305-0801, Japan

1 はじめに

使用済 MOX 燃料の硝酸溶解液から U と Pu を共回収する商用湿式処理技術には TBP (tributyl phosphate) を用いた溶媒抽出法が採用されている。30 vol% TBP/*n*-dodecane に調整した有機相は、その物性だけではなく、硝酸濃度や各種金属イオンに対する分配比、錯体構造、放射線分解挙動等が多数報告されている。放射性廃棄物の減容化や有害度低減に向けたマイナーアクチノイド (MA³⁺: Am³⁺, Cm³⁺) の回収技術は、U と Pu を共回収した後の廃液を対象としており、これまでに様々な抽出剤が開発されてきた。よく知られているのは *N,N,N',N'*-tetra-octyldiglycolamide (TODGA) や *N,N,N',N',N'',N''*-hexaoctylnitrilotriacetamide (HONTA) である [1-3]。これらは実験室規模での MA 分離性能は調べられているものの、実用化研究とはいえ、断片

的な分離プロセスの検討に留まっている。将来再処理施設への導入を見据えたフローシートには、特定条件で生成・蓄積し、相分離性の悪化を促す凝集体の抑制が強く求められる。

凝集体の生成には、①抽出剤濃度、②硝酸濃度、③金属イオン濃度が影響すると知られている。その中でも硝酸濃度はクリティカルであり、有機相に抽出された硝酸と抽出剤が分子錯体 (e.g. 逆相ミセル) をつくり、巨視的な第 3 相にまで成長するとされる [4, 5]。しかし、その凝集初期構造は分光学的に解析されて

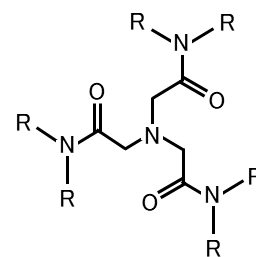


図 1. HONTA の分子構造 (R はオクチル基)

おらず、分子動力学シミュレーション等による推察が含まれている。本研究では、HONTA/*n*-dodecane に抽出された硝酸との分子錯体構造を明らかにするため、軟X線吸収分光 (XAS) 実験を行った。

2 実験

XAS 実験は、放射光実験施設 (Photon Factory) BL-7A と BL13A で行った。有機相 (0.2 M HONTA/*n*-dodecane) と水相 (0.1 M HNO₃ や 1 M HNO₃) を等容量で混合・攪拌し、遠心分離で得られた抽出有機相を XAS 測定用の液体セル[6]に供給した。O-K 端 525 ~ 537 eV と N-K 端 390 ~ 415 eV をそれぞれ任意の速度で掃引することで吸収スペクトルを得た。

量子化学計算では、オープンソースコード Psi4 (ver. 1.8.0) を用いて[7, 8]、PBE0/def2-TZVP により構造最適化した H(propyl)NTA の内殻電子励起エネルギーを計算し、実験 XAS スペクトルと比較した。

3 結果および考察

図 2(a) (b) (c) に、標準条件の有機相、0.1 M HNO₃ と 1.0 M HNO₃ との振とう後に得られた抽出有機相の O1s 励起スペクトルをそれぞれ示す。どの条件でも 1 本のピークが得られた。標準条件や 0.1 M HNO₃ との振とうでは 531.5 eV のピークが、1.0 M HNO₃ との振とうでは 531.8 eV にシフトした。硝酸がカルボニル基窒素と水素結合したと考えられる。

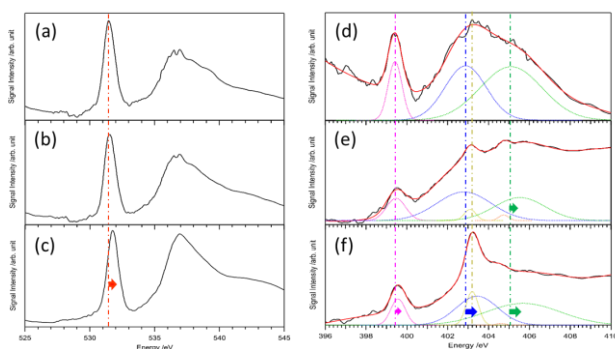


図 2. (a) (d) HNO₃ との振とうなし、(b) (e) 0.1 M HNO₃ との振とう、(c) (f) 1.0 M HNO₃ との振とうで得られた 0.2 M HONTA/*n*-dodecane の O1s 励起スペクトルと N1s 励起スペクトル

図 2(d) (e) (f) には、標準条件の有機相、0.1 M HNO₃ と 1.0 M HNO₃ との振とう後に得られた抽出有機相の N1s 励起スペクトルをそれぞれ示す。複数のピークを確認し、量子化学計算から、ピンクはアミド基窒素、緑はアミン窒素、青はそれらの混合成分、黄色は HNO₃ とそれぞれ帰属した。アミン窒素 (緑) のピークが 0.1 M HNO₃ や 1.0 M HNO₃ との振とうにより高エネルギー側にシフトしたため、(HONTA+HNO₃) の水素結合体を形成したと考えられる。また、1.0 M HNO₃ との振とうでは、アミン窒素 (緑) に加えて、アミド基窒素 (ピンク) のシフトも認められた。過剰量の HNO₃ が窒素のそれぞれと水素結合することで、(HONTA+HNO₃)_n 多量体を形成していると推察される。

図 3 にそれぞれの構造モデルを示す。ここで、赤丸は硝酸であることに留意する。複数の構造が想定でき、混在している可能性もあるため、現状では特定に至っていない。

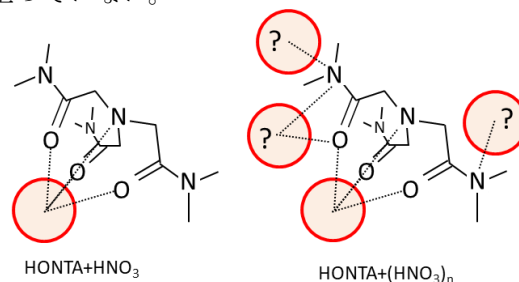


図 3. 0.1 M HNO₃ との振とう (左) と 1.0 M HNO₃ との振とう (右) による HONTA の構造変化

4 まとめ

MA 回収フローシートを構築する上で課題となる第 3 相の発生、特にその凝集初期構造を明らかにする目的で、HONTA/*n*-dodecane の XAS 実験を行った。HONTA が有機相中に HNO₃ を抽出し、アミン窒素との水素結合体をつくることを明らかにした。今後、HNO₃ との複合分子錯体の構造解析には分子動力学シミュレーションを取り入れ、有機相中で起きる構造変化についてさらに考察を進める。

参考文献

- [1] H. Suzuki *et al.*, *Radiochim. Acta* **92**, 463-466 (2004).
- [2] Y. Sasaki *et al.*, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **31**, 401-415 (2013).
- [3] Y. Ban *et al.*, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **37**, 489-499 (2019).
- [4] K. Bell *et al.*, *Procedia Chem.*, **7**, 152-159 (2012).
- [5] B. Sadhu *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **13**, 10981-10987 (2022).
- [6] M. Nagasaka *et al.*, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **224**, 93-99 (2018).
- [7] D. G. A. Smith *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **152**, 184108 (2020).
- [8] C. Ehlert *et al.*, *J. Comput. Chem.*, **19**, 1781-1289 (2020).

学会発表

1. 日本原子力学会 2024 年春の年会、近畿大学東大阪キャンパス (大阪)、2024-03-26/28、1C09

* miyazaki.yasunori@jaea.go.jp