BL-7A/2023G651

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

宮﨑康典^{1,*}, 樋川智洋², 長坂将成³, 倉信映志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 大洗原子力工学研究所 戦略推進部 酸化物燃料サイクル Gr. 〒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 Gr.

〒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, Eishi KURANOBU⁴, Tatsuo GEJO⁴, Fumitoshi KUMAKI⁵ and Jun-ichi ADACHI⁵

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

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

³Institute 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 <u>はじめに</u>

商用湿式再処理処理施設では、TBP(tributyl phosphate)を用いた溶媒抽出法により、硝酸溶解 した使用済燃料からUとPuを回収する。*n*-dodecane で30 vol% TBP(tributyl phosphate)に濃度調整 した有機相と溶解液を多段向流で供給し、効率良く、 高い分離係数を担保する。その有機相は、引火点/ 発火点等の物性だけではなく、硝酸濃度に対する各 種金属イオンの分配比や錯体構造、放射線分解等、 多くの知見が報告されている。

将来の湿式再処理施設では、UとPuを回収した後 の廃液からマイナーアクチノイド(MA³⁺: Am³⁺, Cm³⁺) を分離回収し、放射性廃棄物の減容化や有害度低減 に資することとしている。原子力機構は、溶媒抽出 法を基本として、TBP に代わる MA 回収用抽出剤の開 発やフローシート検討、分離機器の開発等を行って いる。特に、合成コストが安く、硝酸濃度の変更で 簡便かつ2次廃棄物発生がないMA 分離プロセスを実 現可能な抽出剤 N,N,N',N',N'',N'' hexaoctylnitriltriacetamide (HONTA) に注目しており、フ ローシートの構築を進めている[1-4]。図1に HONTA の分子構造を示す。

R5 年度は HONTA/*n*dodecane を軟 X 線吸収分 光 (XAS) 測定に供し、 N1s 励起により、HONTA の アミン窒素とアミド基窒 素を区別できることを見 出した[5]。また、硝酸付 加した HONTA は、アミン 窒素の N1s 吸収ピークが シフトすることを確認し た。そこで、R6 年度で



図 1. HONTA の分子構造 (R は直鎖オクチル基)

は、硝酸抽出とNd抽出の相互作用をそれぞれ数値化 し、HONTAの構造変化を明らかにすることを目的と して、振とう前後の有機相に対する XAS 測定を実施 した。

2 実験

XAS 測定は、放射光実験施設(Photon Factory) BL-7A で行った。標準有機相(0.168 M HONTA/ndodecane と水相(0.2 M HNO3や400 mM Nd³⁺/0.2 M HNO3)を等容量で混合・攪拌し、遠心分離で得られ た硝酸抽出有機相やNd 抽出有機相をXAS 測定用液体 セル[6]に供給した。0-K 端 525~545 eV と N-K 端 395~413 eV をそれぞれ任意の速度で掃引すること で軟 X 線吸収スペクトルを得た。

3 結果および考察

図2(a) (b)に標準有機相で得られたN-K端と0-K端 吸収スペクトルをそれぞれ示す。アミン N1s→ π^* の 吸収エネルギーは401.8 eV でシャープなピーク、ア ミド基 N1s→ π^* 吸収エネルギーは406.88 eV でブロ ードなピークが得られた。また、01s→ π^* の吸収エ ネルギーは531.74 eV で、比較的シャープなピーク が得られた。これらはR5年度測定結果をよく再現し た[5]。



図 2(a) (b)標準有機相、図 2(c) (d) 0.2 M HNO₃ との振 とうによる硝酸抽出有機相、図 2(e) (f) に 400 mM Nd³⁺/0.2 M HNO₃ との振とうによる Nd 抽出有機相の N-K 端と 0-K 端吸収スペクトル

図 2(c) (d) に 0.2 M HNO₃ との振とうによる硝酸抽 出有機相、図 2(e) (f) に 400 mM Nd³⁺/0.2 M HNO₃ との 振とうによる Nd 抽出有機相の N-K 端と O-K 端吸収ス ペクトルをそれぞれ示す。硝酸抽出では低エネルギ ー側にシフトしたアミド基窒素(-0.11 eV) とアミ ン窒素(-0.48 eV)が、Nd 抽出によりシフトの値が大 きくなった(-0.41 eV と-0.80 eV)。また、カルボ ニル基酸素は、硝酸抽出ではほぼシフトがなかった が(±0 eV)、Nd 抽出により高エネルギー側にシフ トした(+0.9 eV)。本結果から、硝酸はアミン窒 素と会合し、Nd はアミン窒素とカルボニル基酸素に 配位することを明らかにした。また、Nd はアミン窒 素と強く相互作用し、カルボニル基酸素の電荷移動 等はほぼ影響しないことを示唆した。

4 <u>ま</u>とめ

MA 回収する HONTA の溶媒中構造変化に着目した XAS 測定を行い、量子化学計算による解析から、ア ミン窒素とNdの配位やその相互作用の強さを明らか にした。本制度で確立した XAS 測定と計算手法の組 合せを拡張し、選択的なイオンの抽出性能を分子特 性としてまとめ、データベース化するとともに、分 子設計に資する予定である。

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] H. Suzuki, et al., J. Nucl. Sci. Technol., 62, 157-166, 2025.
- [5] Y. Miyazaki, et al., *Photon Factory Activity Report* 2023 #41 (2024).
- [6] M. Nagasaka, et al., J. Electron Spectros. Relat. Phenomena 224, 93-99 (2018).
- * miyazaki.yasunori@jaea.go.jp