

CMPO-HDEHP 吸着材を用いた単サイクル MA 回収プロセスの開発 (2)錯体構造解析

Single step MA recovery process using CMPO-HDEHP/SiO₂-P adsorbent

(2)Structural analysis of complex

*片井 雄也¹, 松浦 治明¹, 安倍 諒治², 櫻井 智明², 新井 剛²,
渡部 創³, 佐野 雄一³, 竹内 正行³

¹東京都市大学,²芝浦工業大学,³日本原子力研究開発機構

CMPO-HDEHP 吸着材中に捕捉されたユーロピウムが溶離条件の相違によりどのように構造変化するか広域 X 線吸収微細構造により評価した。

キーワード：抽出クロマトグラフィ法, ユーロピウム, 広域 X 線吸収微細構造, マイナーアクチノイド

1. 緒言

使用済燃料に含まれるマイナーアクチノイド(MA)をリサイクルする、すなわち Am や Cm 等の MA を分離・回収する一つの方法として、多孔質シリカ粒子を担体とし、抽出剤を担持させた場を用いる抽出クロマトグラフィ法の開発が JAEA を中心として進められてきた[1]。単サイクルで MA を分離可能な抽出剤として octyl-(phenyl)-N,N-diisobutyl carbamoyl methyl phosphine oxide (CMPO), Bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate (HDEHP)の協同効果に着目し含浸吸着剤の開発に着手した。本研究では、軽希土類である Eu に着目し、EXAFS (広域 X 線吸収微細構造)を用いて、溶離過程における pH 及び硝酸濃度の違いにより、CMPO-HDEHP 吸着材中の Eu の構造や化学状態がどう変化するか評価することを目的として実験を行った。

2. 実験

多孔質 SiO₂ 粒子にスチレン-ジビニルベンゼン共重合体の架橋度が15%で被覆した吸着材の担体(SiO₂-P)を作製した。そこに抽出剤である CMPO と HDEHP をモル比 1 : 1、含浸率 20wt%で含浸させ CMPO-HDEHP 吸着材を作製した。さらにその吸着材に 10mM Eu(III)の硝酸溶液を通液し、pH3 硝酸にて洗浄するカラム試験を行った。Eu(III)の溶離挙動を評価するため、MA 分離用溶離液の役割として 50mM DTPA を pH1~pH3 の間から 10 種類を選定した。また Ln(III)分離用洗浄液の役割として 0.5M クエン酸を pH1~7 の 7 種類選定した。各溶離液と吸着材を 3 時間振とうさせ、固液分離した後、固体を乾燥して EXAFS 測定試料とした。EXAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構の放射光科学研究施設 BL27B にて Eu-LIII 吸収端を用い透過法により実施した。測定で得られた X 線吸収スペクトルを EXAFS 解析プログラム WinWAS version3.02 を用いて解析した。構造パラメータは FEFF8.00 による理論データを基にフィッティング解析により導出した。

3. 結果と考察

溶離液の DTPA を pH1~pH3 まで変化させバッチ試験を行った場合の Eu-O (最近接原子) の配位数の変化を図 1 に示す。pH の違いにより Eu まわりの局所構造が明確に変化していることが確認できた。フィッティング解析によると、pH1 付近においては配位数が大きく (9 付近)、pH が 2 に近づくにつれて徐々に配位数が下がり、それ以上では配位数が 6 になる傾向が見られた。これは pH1 付近では CMPO が主に配位に預かり、pH が大きくなるにつれ HDEHP と入れ替わり、pH2 以上では HDEHP に Eu が配位していることを示唆しているものである。溶離液がクエン酸の場合、局所構造の変化はより低い pH において変化がみられた。

参考文献

[1] 大野真平 他, 2015 年日本原子力学会秋の大会 E19

本研究は、共同研究「MA 回収用吸着材の最適化に関する研究」による成果の一部であり、EXAFS 実験は KEK 物構研・放射光共同利用実験、課題番号 2016G557 により実施した。

*Yuya Katai¹, Haruaki Matsuura¹, Ryoji Abe², Tomoaki Sakurai², Tsuyoshi Arai²

Sou Watanabe³, Yuichi Sano³, Masayuki Takeuchi³

¹Tokyo City University, ²Shibaura Institute of Technology, ³Japan Atomic Energy Agency

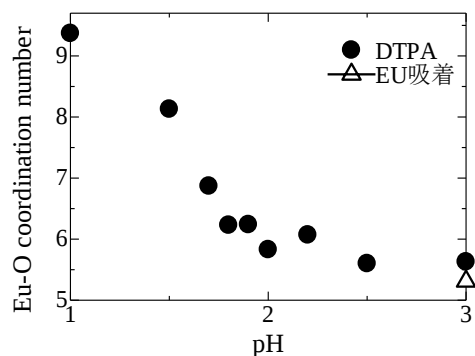


Fig.1 Coordination number variation of O around an Eu of adsorbent after elution treatment by DTPA at various pH 1 – 3.