

## XAFS 及び多重散乱計算を用いた希土類と NTA アミドの錯体形成時における局所構造・化学状態の解明

Investigation of local structure and chemical state of lanthanide - NTA amide complex using XAFS and multiple scattering calculations

\*箕輪 一希<sup>1</sup>、渡部 創<sup>2</sup>、伴 康俊<sup>2</sup>、中瀬 正彦<sup>3</sup>、渡邊 真太<sup>3</sup>、松浦 治明<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京都市大学, <sup>2</sup> 日本原子力研究開発機構, <sup>3</sup> 東京工業大学

抄録 MA 回収プロセスの最終工程である MA 相互分離プロセスで有効なアルキルジアミドアミン吸着材の吸着原理解明のために XAFS 測定、FEFF、FDMNES を用いて解析を行った。FEFF を用いたフィッティング解析より、酸濃度による錯体構造の違いはみられなかった。また、FDMNES による窒素の XANES スペクトルの解析を行った結果、スペクトル中に RE(ADAAM)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 錯体情報が観測されることが分かった。

キーワード: マイナーアクチノイド、ADAAM、高レベル放射性廃液、La、Nd、XAFS、FDMNES

**1. 背景** 高レベル放射性廃液には、核分裂生成物、希土類元素、マイナーアクチノイドが含まれる。これらをガラス固化体で地層処分することによる環境負荷の低減のため、溶媒または吸着材を用いてマイナーアクチノイドを他の核分裂生成物から分離することで地層処分の際の減容、弱毒化を行う試みがなされている[1][2]。本研究では特にマイナーアクチノイドである Am、Cm の相互分離に焦点を当てて研究を行った。

**2. 目的** Am、Cm の模擬として、La、Nd を共存させた溶液を用い、アルキルジアミドアミン(ADAAM(EH,N(EH))) 抽出剤を含浸した吸着材に吸着させ、それらの系における吸着率の硝酸濃度依存性とその吸着形態を、金属元素視点の FEFF による EXAFS 解析、窒素視点の FDMNES による XANES 解析を用いて相補的に解明し、吸着原理の解明を行う。

**3. 実験方法** 試液を 0.25 M ごとに 0.25 M~1.5 M の濃度範囲の硝酸で、La、Ce、Nd 共存下 15 mM(元素各 5 mM) になるように調製し、固液比 1:20 になるように遠沈管に入れ振とうし、遠心分離した後、固相と液相を分けた。固相に対しては SPring-8 BL22XU にて、Nd-K 吸収端の EXAFS 測定し、WinXAS3.0、FEFF800 を用いてフィッティング解析し、最近傍の原子間距離を得た。あいちシンクロトロン光センターBL1N2 にて N-K 吸収端の XANES 測定をし、FDMNES を用いて XANES スペクトルを計算した。液相に対しては誘導結合プラズマ発光分光装置(ICP-OES)を用いて吸着率を算出した。

**4. 結果・考察** ICP 測定にて得られた希土類共存系における試料の吸着率の硝酸濃度依存性より、全ての希土類元素にて 0.75 M で吸着率が最大になる傾向があることが分かった。XAFS 構造関数のフィッティング解析結果より、ADAAM に対して、La のほうが Nd よりも遠くに配位することが分かった。Fig.1 に FDMNES による計算結果と XANES スペクトルを比較した図を示す。ADAAM 分子のカルボニルに挟まれた N を N1、挟まれていない N を N2、硝酸イオン中 N を N3 とする。これにより、XANES スペクトル中の 401 eV と 405 eV のプレエッジに RE(ADAAM)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 錯体情報が観測されることが分かった。また ADAAM に配位した希土類によるスペクトルの変化は 401 eV のプレエッジのみに表れることが分かった。以上のことから、La は Nd と比べて ADAAM から遠い位置に配位するが amide-N1 との相互作用は強いことが分かった。

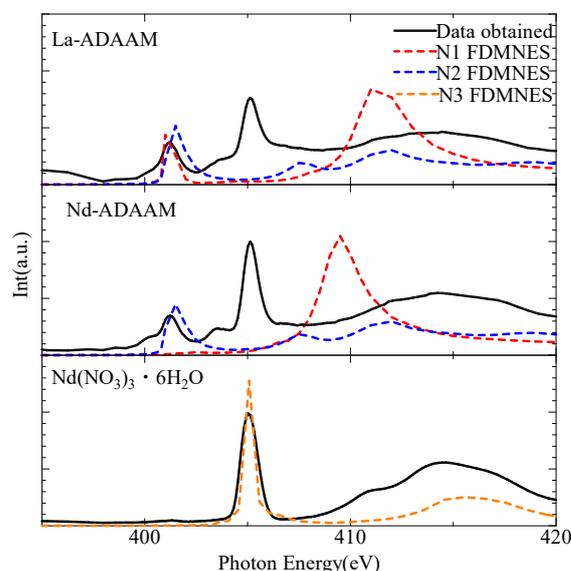


Fig.1 : N-K 端 XANES 測定結果ならびにスペクトル計算結果

謝辞

本研究は令和4年度日本原子力研究開発機構、東京工業大学、東京都市大学の共同研究による成果である。SPring-8 のデータは課題番号 2021A3713 放射性廃棄物処理に用いる材料の EXAFS による局所構造解析によって実施された。

参考文献

- [1] 岡田諒, 令和2年度修士論文  
[2] S. Watanabe, et al., *Procedia Chemistry* **21**, 101-108 (2016)

\*Kazuki Minowa<sup>1</sup>, Sou Watanabe<sup>2</sup>, Yasutoshi Ban<sup>2</sup>, Masahiko Nakase<sup>3</sup>, Shinta Watanabe<sup>3</sup> and Haruaki Matsuura<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Tokyo City Univ, <sup>2</sup> Japan Atomic Energy Agency, <sup>3</sup> Tokyo Institute of Technology.