

(様式第5号)

## XAFSによるマイナーアクチノイド回収用抽出剤の希土類錯体構造 解析

XAFS analysis on lanthanide complexes with extractant for MA reovery

<sup>1</sup>筒井 菜緒、<sup>2</sup>中瀬 正彦、<sup>1</sup>中原 将海、<sup>1</sup>渡部 創  
Nao TSUTSUI, Masahiko NAKASE, Masaumi NAKAHARA,  
and Sou WATANABE

<sup>1</sup>日本原子力研究開発機構、<sup>2</sup>東京工業大学  
Japan Atomic Energy Agency, Tokyo Institute of Technology

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

MA/RE 分離用の抽出剤として開発している 1,10-フェナントロリン-2,9-ジアミド (PTDA) の溶液中における配位子-ランタノイド錯体構造を EXAFS 法により調査した。試料の量論比を Nd:PTDA=1:1~1:4 と変化させた際の PTDA-Nd 錯体の動径構造関数を比較したところ、溶液中でおそらく 1:1 錯体を主とした状態で存在することが示唆された。

#### (English)

Complex structures of 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxamide (PTDA) with some lanthanide(Ln) were surveyed by EXAFS measurements. The radial structural function of PTDA-Nd complexes were surveyed with varying the ratio of stoichiometric ratio of Ln : PTDA from 1:1 to 1:4. The result indicated that the main complex specie is 1 : 1 complex (possibly a small portion of 1 : 2 complex is coexisted). Further theoretical fitting will be done.

### 2. 背景と目的

再処理工程で発生する高レベル放射性廃棄物(HAW)の有害度低減、減容化は、放射性廃棄物処理・処分の負荷軽減の観点より必要不可欠な技術である。HAWに含まれるマイナーアクチノイド (MA; Am及びCm) は長寿命かつ発熱性であるため、MAの分離・核変換の実用化が急がれる。日本原子力研究開発機構では、MAの分離技術として溶媒抽出法や抽出クロマトグラフィを用いたプロセスの開発を実施してきたが[1, 2]、経済性等に優れた実用的なプロセスを構築するためには、両技術で使用する抽出剤開発にブレークスルーが必要である。近年、比較的安価で、MA回収プロセスの構築に適用可能と期待される抽出剤の開発に成功し、上記技術への適用性を検討している。MA回収プロセスのうちMA/RE分離用の抽出剤として1,10-フェナントロリン-2,9-ジアミド(PTDA)の性能評価が行われている。本研究では、EXAFS測定による溶液中の配位子-ランタノイド錯体構造解明を目的としている。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O並びにPTDA：ランタノイド量論比が1:0~1:4となるようにメタノール中で調製した。また、ランタノイドとPTDAの等量比を1:4で固定して硝酸濃度を0.01mMから5Mまで変化させたメタノール溶液を用意した。これらの溶液を1 ml分取し、70×50

×0.08 mmのチャック付きポリ袋にいれ、光軸上に設置した。Nd-L3、Eu-L3及びLu-L3吸収端でBL11にて透過法及び蛍光法を用いてEXAFS計測を行った。一例として、Nd試料について量論比を変化させたときの試料の組成をTable1に示す。

量論比	PTDA濃度[mM]	Nd濃度[mM]	硝酸濃度[mM]
0:1	0	50	0
1:1	25	25	25
1:2	50	25	25
1:3	75	25	25
1:4	100	25	25

#### 4. 実験結果と考察

結果の一例として、Nd-PTDA 量論比を変化させたときの動径構造関数をFigure.1に示す。Nd試料の動径構造関数が1:0の時、即ち硝酸Ndの時から1:1にすることで動径構造関数が変化し、Nd:PTDA 錯体(おそらく1:1錯体と硝酸ユウロピウムの混合物)が形成されたことが分かる。そこから更に量論比が1:2までは変化がみられ、それ以上量論比を増やしても動径構造関数は変化しなかった。即ち、1:2以上では存在する錯体種が定まったことを意味する。単結晶X線構造解析の結果から、おそらく1:1錯体が主であると考えられる(少量の1:2錯体が共存する可能性はある)。今後単結晶構造をモデルとした理論フィッティング(1:1錯体ならびに1:2錯体)によって、更なる錯体構造の解析を進める。

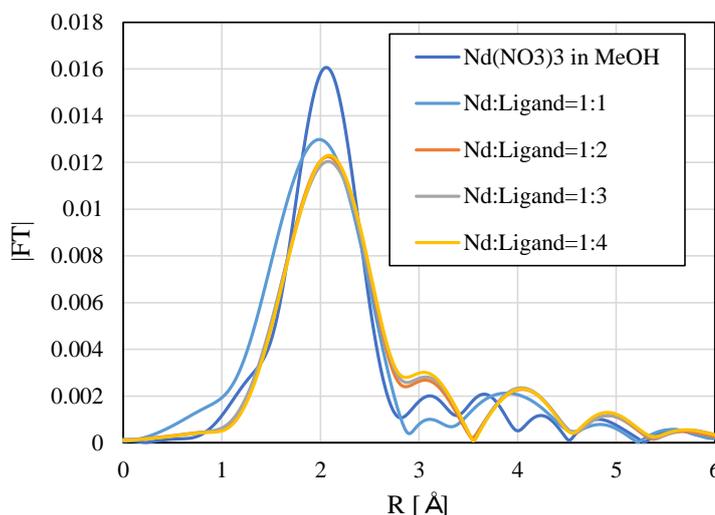


Figure.1 各量論比における動径構造関数

#### 5. 今後の課題

他のランタノイド元素錯体についても各量論比での動径構造関数を求め、詳細な錯体構造の解明及び元素による構造の違いの有無の考察を進める予定である。さらに、ランタノイドとPTDAの等量比を1:4で固定し硝酸濃度を0.01mMから5Mまで変化させた系においても同様の考察を行う予定である。

#### 6. 参考文献

1. S. Watanabe, et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. (2018) 1113-1117.
2. S. Watanabe, et al., Procedia Chemistry 21 (2016) 101-108.

#### 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

3. M. Nakase et al., Solvent Ext Ion Exch, (2019), published online. DOI: 10.1080/07366299.2018.1532137

#### 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

フェナントロリンジアミド、ネオジウム、メタノール溶液

#### 9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2019年度実施課題は2021年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2020年3月)