

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05001

研究課題名(和文) 元素分離に用いられる抽出剤分子の直接放射線分解過程の解明

研究課題名(英文) Direct radiolysis of extractants for separation of elements in radioactive liquid waste

研究代表者

熊谷 友多 (Kumagai, Yuta)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・研究副主幹

研究者番号：70455294

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では放射性核種の分離に用いられる抽出剤の放射線分解を研究した。抽出剤の分子は放射線によって分解し、抽出溶媒の劣化の要因となる。本研究ではアクチノイド核種の抽出剤を対象に、放射線分解反応を調べた。その結果、抽出剤が放射線により直接分解した場合にも、溶媒分子の分解に起因したラジカル反応で分解した場合にも、ナノ秒程度の速い反応により類似の中間状態が形成されることが観測された。さらに、反応生成物の分析から、抽出剤分子内の特定の結合が開裂する傾向が認められた。これらの結果から、抽出剤の放射線分解には規則性があり、その規則性は放射線分解直後の速い反応過程によって与えられることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

放射性核種の分離は原子力のエネルギー利用で生じる放射性廃棄物の処理・処分に不可欠なプロセスである。多量の放射能を扱うため、この分離プロセスを進める上では、安全に関する潜在的なリスクを事前に十分に検証しておくことが求められる。放射線分解による溶媒劣化もプロセスの安全に影響する要因であり、この影響を評価するためには分解反応のメカニズムに関する理解が必要である。本研究で得られた知見は、抽出溶媒の放射線分解過程を把握し、その影響を予測するための基礎であり、放射性核種分離の安全性を高めていくことに貢献する。

研究成果の概要(英文)：We have studied radiolysis of extracting agents used for separation of actinide elements, N,N,N',N'-tetractyl-diglycolamide (TODGA) and N,N,N',N',N'',N''-hexaactyl-nitrilotriacetamide (HONTA). In order to understand the radiation-induced degradation, we performed irradiation experiments of these extractants. The results exhibited that irradiation of pure TODGA and of TODGA solution in n-dodecane formed a similar intermediate state on a timescale of nano-seconds. This was similarly observed in the radiolysis of HONTA. These results indicate that direct ionization/excitation of the extractant molecule and the reaction of dodecane radicals generated identical radicals or excited states. Consistently, product analysis of irradiated extractants detected radiolytic products that suggest selective bond cleavages in DGA or NTA structures. The mechanism of the selective bond cleavages is expected to be the reactions at the early stage of radiolysis proceeding in a few nanoseconds.

研究分野：放射線化学、原子力工学、放射性廃棄物の処理・処分

キーワード：放射線分解 抽出剤 直接過程 分解生成物

## 1. 研究開始当初の背景

原子力発電で使用した後の核燃料に含まれる放射性核種を安全かつ合理的に保管し、最終的に処分するためには、放射能を持つ核種を特性に応じて分離することが重要である。放射性核種の分離のために、溶媒抽出法や抽出クロマト法などのプロセスが開発されてきたが、強い放射線環境という条件がプロセスの成立性や安全性を確立する上での課題の一つとなっている。

放射性核種の分離では、分離の対象とする元素の組み合わせに応じて様々な抽出剤が用いられるが、その多くは分離対象の元素と錯形成能を持つ有機分子である。有機分子は、放射線に晒されると分解反応を起こすため、水素や揮発成分が発生するリスクや、元の抽出剤とは異なる反応性を持ち、プロセスに影響を及ぼす生成物が生じる可能性が考えられる。特に、様々な放射性核種が混在した使用済核燃料の再処理や分離では、いくつかの工程を組み合わせた核種の分離プロセスが知られているが、上流側で用いられる抽出剤は強い放射線環境で用いられることになる。そのため、換気や分解物の除去といった対策を立てるためには、放射線分解反応の影響を把握しておく必要がある。

抽出剤の分解反応に関する既往研究では、溶媒抽出法における放射線効果を対象として、抽出剤を炭化水素系の溶媒で希釈した抽出溶媒の放射線分解が調べられてきた[1,2]。そのため、抽出剤の分解は、希釈剤として用いられる炭化水素溶媒の放射線分解に起因した間接的な反応として理解されてきた。具体的には、炭化水素分子がイオン化・励起され、それによって発生した励起状態やラジカル種の反応によって抽出剤が分解されるというスキームである。しかし、工学的な分離条件では抽出剤の濃度は非常に高く、例えば使用済核燃料の再処理で用いられるりん酸トリブチル(TBP)は30 wt%程度の高濃度で利用される。このような高濃度条件では、抽出剤の分解は間接的な反応過程によるものだけではなく、抽出剤分子が放射線によって直接に励起・イオン化される分解過程が無視できない。また、直接分解過程では分子内の電子が非選択的にエネルギーを付与されると考えられるため、間接過程とは異なる分解生成物を与える可能性がある。そのため、抽出剤の放射線分解の影響を把握するためには、これらの間接過程と直接過程とを整理して理解する必要がある。そこで、本課題では、放射性核種分離用に開発されてきた抽出剤を対象に、放射線による抽出剤分子の励起・イオン化から始まる直接分解過程の反応に関する研究を実施した。

## 2. 研究の目的

本研究では、放射性核種の分離に抽出剤として用いられるジグリコールアミド(DGA)化合物およびニトリロトリアセトアミド(NTA)化合物の放射線分解反応を明らかにすることを目的とする。どちらも高レベル放射性廃液から、長寿命かつ $\alpha$ 線核種であるアクチノイド元素と、それに類似の化学的性質を持つランタノイド元素を分離するために開発されてきた抽出剤である[3,4]。これらの抽出剤の放射線分解を理解するために、希釈剤を加えない条件での抽出剤の照射実験を行い、反応生成物の分析と、反応過程の時間分解での分光測定を行い、直接分解過程の反応スキームを推定する。さらに、*n*-ドデカン希釈剤として希薄溶液条件での照射実験を行い、無希釈条件での結果との比較し、直接分解過程と間接分解過程との違いを明らかにする。

## 3. 研究の方法

照射実験に用いた抽出剤は、放射性核種の分離プロセス開発が進められている *N,N,N',N'*-テトラオクチルジグリコールアミド(TODGA)および *N,N,N',N'',N''',N''''*-ヘキサオクチルニトリロトリアセトアミド(HONTA)を用いた。図1に示すようにTODGAとHONTAは類似した分子構造となっている。どちらの抽出剤も2本のオクチル鎖で修飾されたアミド構造を有しており、このジオクチルアミド構造をTODGAはエーテルを中心に2基、HONTAはアミンを中心に3基有する分子構造を持つ。これらの抽出剤の分解生成物を明らかにするため、無希釈の抽出剤および抽出剤の *n*-ドデカン溶液を試料として、Co-60ガンマ線による照射実験を行った。照射実験には量子科学技術研究開発機構高崎研究所のCo-60ガンマ線照射施設を利用した。照射後の試料に含まれる分解生成物の分析にはLC-MS/MS(Shimadzu, LCMS-8030)を用いた。照射済み試料を2-プロパノールで希釈した後、ギ酸を0.2%添加した2-ブ

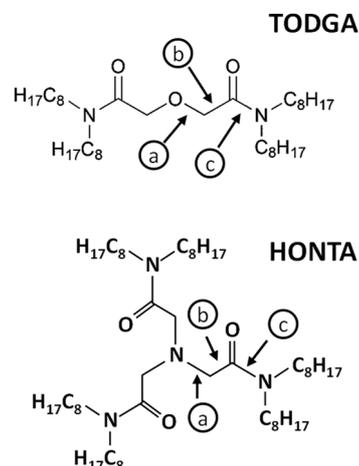


図1 TODGA および HONTA の分子構造

ロパノール-水混合溶媒を移動相として C-18 逆相カラムを用いて分離し、四重極タンデム質量分析器により分解生成物の MS/MS スペクトルとクロマトグラムを測定した。

反応過程の時間分解分光測定は東京大学の LINAC 施設を利用して、線形加速器からの短パルス電子線を用いたパルスラジオリシス実験を行った。抽出剤試料に短パルスの電子線を照射し、照射後の反応過程を吸光分光法により時間分解で測定した。励起やイオン化に続く速い反応過程は直接過程と間接過程との間で全く異なると予想されるため、励起状態の観測が可能なピコ秒時間分解能の測定システムを利用した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 抽出剤の放射線分解生成物

TODGA および HONTA のガンマ線照射を行い、生成物の LC-MS/MS 分析を行った。無希釈の抽出剤および 10 mM の抽出剤を含む *n*-ドデカン溶液を試料として、空气中で約 160 kGy の照射を行った。TODGA および HONTA の分解について、質量分析により有意に確認された主な生成物を表 1 および表 2 に示す。

表 1 TODGA の放射線分解で生じる主な生成物

TODGA and products	detected in	Fragment ions
TODGA: [(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> -N-CO-CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -O		<b>340.3, 312.3</b> , 254.3, 240.3, <b>200.1</b> , 156.1, <b>142.2</b>
DOA: (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> -NH	common	<b>130.3, 71.3</b> , 57.3, 43.3, 41.3, 29.3
DOAA: (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> -N-CO-CH <sub>3</sub>	common	<b>242.4, 172.3, 130.3, 71.3</b> , 60.3, 54.3, 43.3, 41.3
Product m/z = 330.5	common	270.3, <b>200.1, 172.3</b> , 158.1, 74.2, <b>71.3</b> , 57.3, 46.1, 43.3
Product m/z = 452.5	dodecane solution	<b>340.3, 242.4</b> , 228.3, <b>130.3, 71.3</b> , 60.3, 57.3, 43.3
Product m/z = 749.5	dodecane solution	508.4, 480.4, 469.4, 450.4, <b>340.3, 312.3</b> , 300.3, <b>242.4, 200.1, 142.2</b>
Product m/z = 426.5	pure TODGA	408.4, 380.4, <b>242.4, 186.2, 142.2, 130.3</b> , 121.1, 81.0, <b>71.3</b>
Product m/z = 469.5	pure TODGA	<b>340.3, 312.3, 254.3, 242.4, 200.1, 142.2</b>

Bold: Fragment ions observed commonly within TODGA and its products

表 2 HONTA の放射線分解で生じる主な生成物

HONTA and products	detected in	Fragment ions
HONTA: [(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> -N-CO-CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -N		<b>592.5, 351.3, 325.3, 254.3, 156.2</b> , 58.1
DOA: (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> -NH	common	<b>130.3, 71.3</b> , 57.3, 43.3, 41.3, 29.3
DOFA: (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> -N-CHO	common	<b>158.1</b> , 74.2, <b>71.3</b> , 57.1, 46.1, 43.2
DOAA: (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> -N-CO-CH <sub>3</sub>	common	<b>242.4, 172.3, 130.3</b> , 71.3, 60.3, 54.3, 43.3, 41.3
Product m/z = 594.6	common	<b>325.4</b> , 268.3, <b>242.4, 71.3</b> , 57.3
Product m/z = 608.6	common	311.4, <b>254.4, 242.4</b> , 240.4, <b>156.2</b> , 142.3, 44.3
Product m/z = 438.5	dodecane solution	<b>242.4</b> , 214.3, <b>130.3</b> , 85.3, <b>71.3</b> , 57.3, 43.3
Product m/z = 468.5	dodecane solution	450.5, <b>242.4, 71.3</b> , 57.3, 43.3
Product m/z = 523.6	pure HONTA	<b>254.4, 156.2</b> , 58.3
Product m/z = 596.6	pure HONTA	327.4, 268.3, <b>242.4, 156.2, 71.3</b> , 57.3

Bold: Fragment ions observed commonly within HONTA and its products

TODGA の 10 mM *n*-ドデカン溶液では、主な生成物としてジオクチルアミン (DOA) やジオクチルアセトアミド (DOAA) が観測された。これらの生成物は既往研究でも報告されており[2]、*n*-ドデカン溶液中では、図 1 に示した a および c の C-O 結合や C-N 結合位置から分解が進むことが分かる。これら以外の生成物に関しても、MS/MS スペクトルは TODGA もしくは DOA、DOAA と共通するフラグメントを示すことから、同様の構造を有する生成物と考えられる。希薄溶液中での抽出剤の分解は、希釈剤 *n*-ドデカンの放射線分解に続くラジカル反応によるため、TODGA 分子内の各結合の反応性を反映して分解パターンに規則性が観測されたと解釈できる。一方で無希釈の TODGA の分解においても、主な生成物として DOA、DOAA が観測され、その他の分解生成物も MS/MS スペクトルに TODGA 等と共通のフラグメントを示した。この結果から、TODGA 分子が放射線によって直接励起・イオン化される分解過程においても、結合開裂箇所と同種の規則性があることが分かった。

直接分解過程での結合開裂箇所が、間接過程と類似の規則性を有することは、HONTA の放射線分解生成物の分析においても観測された。HONTA の場合には図 1 に示した a および c に加えて b の C-C 結合の開裂も生じていると考えられ、DOA、DOAA に加えてジオクチルホルムアミド (DOFA) が生成した。また DOA や DOAA、DOFA が HONTA から欠損した構造と推定される生成物が 10 mM *n*-ドデカン溶液と無希釈 HONTA とに共通して観測された。他の生成物に関しても TODGA の場合と同様に、HONTA や DOA、DOAA、DOFA と共通のフラグメントが MS/MS スペクトルに検出された。

これらの生成物分析の結果から、TODGA、HONTA に共通して、直接分解過程でも分子中心のエーテルやアミン、アミド構造の結合が開裂することを明らかにすることができた。放射線による励起やイオン化は抽出剤分子内で非選択的に生じると考えられるため、直接分解過程においても選択的に中心骨格が開裂する反応機構が存在することが示唆される。

## (2) 反応過程の時間分解追跡

直接分解過程において分解パターンに規則性を与えるメカニズムを理解するために、パルスラジオリシス法を用いて、抽出剤分解反応の初期過程を時間分解で測定した。図2にTODGAの100 mM *n*-ドデカン溶液および無希釈のTODGAで観測された吸光度の時間変化を示す。*n*-ドデカン中では放射線分解により *n*-ドデカンのラジカルカチオンが生成し、波長850nmを中心に可視から近赤外領域にブロードな光吸収を示す。TODGAの100 mM *n*-ドデカン溶液においても電子線パルス照射後直後には *n*-ドデカンのラジカルカチオンの光吸収が観測されたが、照射後2 nsで減衰した。一方で、紫外領域には有意な光吸収が反応後も残存した。この反応挙動はTODGAのラジカル種や励起状態が生成する過程と考えられる。

無希釈TODGAにおいても類似の反応挙動が観測された。無希釈TODGAでは電子線パルス照射後にまず紫外から可視領域に広がるブロードなスペクトルが観測された。可視領域の光吸収は照射後約500 psで減衰するが、一方で紫外領域ではほとんど減衰が認められず、照射後2 ns後には100 mM *n*-ドデカン溶液中と類似の光吸収スペクトルが観測された。この反応挙動は、電子線パルスによって生じたTODGAのラジカルカチオンや励起状態が、反応によって *n*-ドデカン溶液中と同種の間状態に至る過程と考えられる。

HONTAについても、TODGAと同様の現象が観測された。無希釈のHONTAの場合も、照射直後に紫外から可視領域にブロードなスペクトルが観測され、そのスペクトルが照射後2 nsの時間領域で変化し、HONTAの100 mM *n*-ドデカン溶液と類似のスペクトル形状となった。この結果から、HONTAの直接分解過程も2 ns後には、*n*-ドデカン溶液中と類似の間状態を取ることが示唆された。

これらのパルスラジオリシス実験の結果から、無希釈抽出剤中で観測された初期反応過程が、直接分解においても結合開裂箇所に規則性が生じるメカニズムであると推定される。*n*-ドデカンのラジカルカチオンと同様に、放射線によって直接励起・イオン化された抽出剤が周囲の抽出剤分子の安定性の低い結合と反応するならば、直接分解過程においても抽出剤の中心骨格の結合が選択的に開裂することが理解できる。ただし、直接過程と間接過程との間で同種の間状態を経るとしても、*n*-ドデカン溶液中では後続の反応過程に *n*-ドデカンの分解で生じるラジカルが含まれるため、最終生成物は無希釈抽出剤の放射線分解とは異なるはずである。そのため、ガンマ線照射後の生成物分析で見られた無希釈抽出剤と *n*-ドデカン溶液との違いは、それぞれの試料中での後続過程を反映したものと考えられる。

### < 引用文献 >

- [1] B. J. Mincher, G. Modolo, S. P. Mezyk, Review article: The effects of radiation chemistry on solvent extraction 3: A review of actinide and lanthanide extraction, *Solvent Extr. Ion Exch.* 27, 2009, 579-606.
- [2] Y. Sugo, Y. Sasaki, S. Tachimori, Studies on hydrolysis and radiolysis of *N,N,N',N'*-tetraoctyl-3-oxapentane-1,5-diamide, *Radiochim. Acta* (2002) 90, 161-165.
- [3] Y. Ban, H. Suzuki, S. Hotoku, T. Matsumura, Extraction of trivalent rare earths and minor actinides from nitric acid with *N,N,N',N'*-tetradodecyldiglycolamide (TDdDGA) by using mixer settler extractors in a hot cell, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 37, 2019, 27-37.
- [4] Y. Ban, H. Suzuki, S. Hotoku, N. Tsutsui, Y. Tsubata, T. Matsumura, Minor actinides separation by *N,N,N',N'',N'',N''*-hexaethyl hitriltriacetamide (HONTA) using mixer-settler extractors in a hot cell., *Solvent Extr. Ion Exch.*, 37, 2019, 489-499.

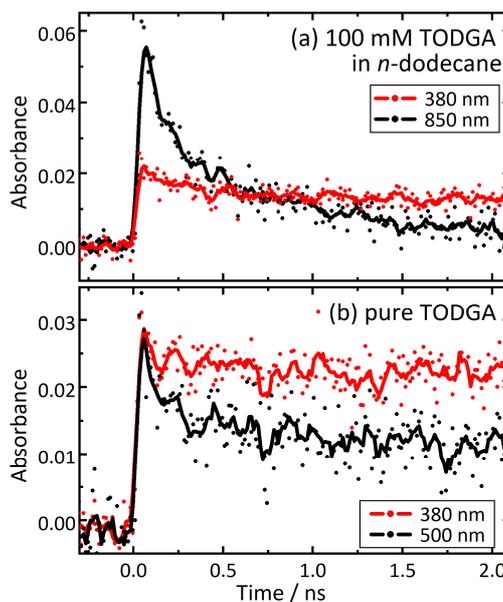


図2 パルスラジオリシス法により (a) TODGA 100 mM *n*-ドデカン溶液および (b) 無希釈 TODGA で観測された吸光度の時間変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Toigawa Tomohiro, Peterman Dean R., Meeker David S., Grimes Travis S., Zalupski Peter R., Mezyk Stephen P., Cook Andrew R., Yamashita Shinichi, Kumagai Yuta, Matsumura Tatsuro, Horne Gregory P.	4. 巻 23
2. 論文標題 Radiation-induced effects on the extraction properties of hexa-n-octyl-nitrilo-triacetamide (HONTA) complexes of americium and europium	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 1343 ~ 1351
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CP05720G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 2件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Y. Kumagai, T. Toigawa, S. Yamashita, T. Matsumura
2. 発表標題 Radiolytic degradation of an extractant for actinides; HONTA - a comparative study of direct and indirect radiolysis processes.
3. 学会等名 Miller Conference 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Toigawa, Y. Tsubata, T. Kai, T. Furuta, Y. Kumagai, T. Matsumura
2. 発表標題 Radiation energy transfer simulation toward extraction solvent in minor actinide separation process.
3. 学会等名 Miller Conference 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuta Kumagai, Atsushi Kimura, Mitsumasa Taguchi, Masayuki Watanabe
2. 発表標題 Degradation of 2-Chlorophenol by gamma-Radiolysis in Zeolite-Water Mixture Containing Bromide or Nitrate Ion
3. 学会等名 The 7th Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	樋川 智洋  (Toigawa Tomohiro)  (90783316)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター・研究員   (82110)	
連携研究者	木村 敦  (Atsushi Kimura)  (60465979)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・主幹研究員   (82502)	
連携研究者	山下 真一  (Yamashita Shinichi)  (20511489)	東京大学・大学院工学系研究科・准教授   (12601)	
連携研究者	室屋 裕佐  (Muroya Yusa)  (40334320)	大阪大学・産業科学研究所・准教授   (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
米国	Idaho National Laboratory	California State University Long Beach	Brookhaven National Laboratory