



分析廃液処理のための触媒反応 XAFS 評価

^{1,2} 粟飯原はるか、¹ 渡部創、² 神谷裕一

¹ 日本原子力研究開発機構、² 北海道大学

キーワード：均一系触媒、Co、NH₄⁺分解

1. 背景と研究目的

ウランやプルトニウムといったアクチノイド元素の分析には、妨害元素のマスキングやイオン価数の調整のためにアンモニウム塩をはじめとした窒素化合物が添加される。分析廃液に含まれるこれらの窒素化合物は硝酸アンモニウム等の不安定な化合物を生成する可能性があるため、安定化処理が必要である。分析廃液は多種多様な化学物質を含み、急激な反応を抑制する観点から、高温・高圧での処理は避けるべきである。我々グループでは、比較的温和な条件で進行する Co₃O₄ を用いた NH₄⁺ 分解反応¹ に着目し、より反応効率を向上させることを目的として、Co²⁺ イオンを均一系触媒とした反応系の構築を目指している。これまでに Co²⁺ が触媒として作用し、NH₄⁺ 分解を促進させること、水溶液の初期 pH によって反応が異なることを明らかにしてきた²。本研究では、オゾン酸化による NH₄⁺ 分解過程における均一系触媒の寄与を評価し、反応メカニズムの解明に資することを目的として、分解操作中における Co の XANES その場観察を試みた。

2. 実験内容

アンモニウムイオン及びコバルトイオン濃度がそれぞれ 50 mM となるよう、塩化アンモニウム及び硝酸コバルトを純水に溶解させ、硝酸又は水酸化ナトリウムで pH を調整(pH = 1, 4, 8)した液を対象とした。これをポリ瓶に 100 mL 入れ、100 mL/min の流量で O₂/O₃ 混合ガス(O₃ 濃度約 5%)を吹込みながら、Co-K 吸収端 XANES スペクトルを蛍光法にて取得した。装置外観を Fig. 1 に示す。

3. 結果および考察

オゾン吹込み時における Co-K 吸収端 XANES の経時変化を Fig. 2 に示す (初期 pH = 1)。E = 7710 eV 付近の小さいピークは 1s → 3d 遷移に帰属され³、このピークの強度を合わせることで規格化を行った。オゾン吹込みを行うことで、ホワイトラインの強度が増加し、異なる局所構造を有する Co 種が混在していることが示唆された。今後分子軌道計算等を用いたピークの帰属を解析、より詳細なメカニズムの解明を目指す。

4. 参考文献

1. L. Mahardiani and Y. Kamiya, Journal of the Japan Petroleum Institute, 59 (1), 31-34 (2016).
2. H. Aihara et al., Proc. DEM2018, 22-24, Oct, Avignon France (2018).
3. M. Sano, Inorganic Chemistry, 27, 23, 4249-4253 (1988).

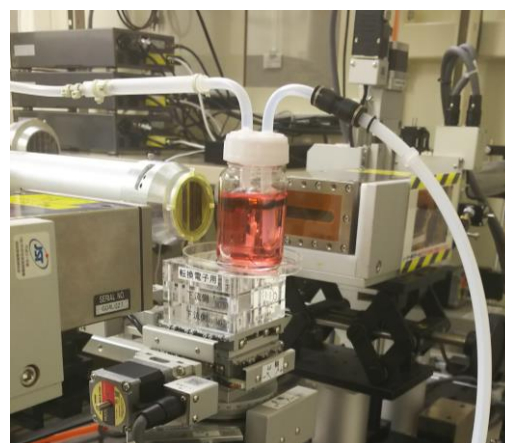


Fig. 1 その場観察試験用装置の外観

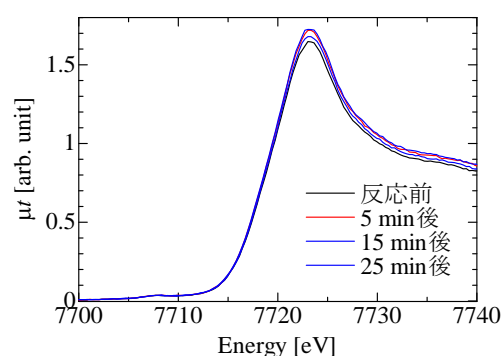


Fig. 2 オゾン吹込み時における Co-K 吸収端 XANES の経時変化