

氏名・(本籍)	あ かつ えい こ 吾 勝 永 子
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 1 0 4 号
学位授与年月日	昭和41年1月19日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和33年3月 お茶の水女子大学理学部卒業
学位論文題目	Radiochemical Study of Trace Amount Neptunium in Aqueous Solution.(水溶液のト レーサ量ネプツニウムについての放射化学的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 塩 川 孝 信 教授 岡 好 良 教授 斎 藤 一 夫

論 文 目 次

- Chapter 1 Introduction
- Chapter 2 Solvent Extraction of Neptunium with Phosphorylated Reagents
(“Phosphorylated Reagents”によるネプツニウムの溶媒抽出)
- Chapter 3 Solvent Extraction of Neptunium with Dodecylbenzenesulfonic Acid
(ドデシルベンゼンスルホン酸によるネプツニウムの溶媒抽出)
- Chapter 4 Solvent Extraction of Neptunium with Highmolecular-weight
Alkylamines and Miscellaneous Extractant
(高分子量アルキルアミンおよびその他の抽出剤によるネプツニウムの溶媒抽出)
- Chapter 5 Some Complex Compounds of Neptunium (IV) and Related Ions
(四価ネプツニウムおよび関連元素の錯化合物)
- Chapter 6 Coprecipitation of Neptunium with Lanthanum Trifluoride
(フッ化ランタンによるネプツニウムの共沈)
- Chapter 7 Summary
- (参考論文)

論文内容要旨

緒言

トランスウランとして最初のネプツニウムは、McMillanとAbelsonにより、1940年に発見された。これは半減期2, 3日の放射性同位体 ^{239}Np である。これを使つて、ネプツニウムのトレーサ化学的研究が、主に共沈現象について、いくつか行われた。その結果、ネプツニウムの原子価状態が、ひとつでないことがあきらかになつた。その後、SeaborgとWahlらは、長寿命の同位体 ^{237}Np を発見し、マクロ量ネプツニウム調製の端をひらくと共に、イオン交換法、溶媒抽出法などによる多くの研究を行つた。しかし、隣接した原子番号をもつ元素、ウランとプルトニウムが、原子炉燃料としての重要性から、詳細に研究されているのにくらべて、ネプツニウムは、それほど研究されていない。

著者は、1959年以来、ネプツニウムの溶媒抽出を中心に、トレーサ量ネプツニウムを ^{239}Np を用いて、放射化学的に研究してきた。本論文は既刊の(1)~(5)と、発表予定の(6)からなるものである。

- 1) *Distribution of Neptunium between TBP and Some Mineral Acids*, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 713 - 720 (1959).
- 2) *Distribution of Neptunium between Di-(2-ethyl hexyl) phosphoric Acid and Mineral Acids*, *ibid.*, 34, 402-406 (1961).
- 3) *Radiochemical Studies on the Solvent Extraction of Inorganic Ions with Dodecylbenzenesulfonic Acid, (III), Extraction of Np(IV), (V) and (VI)*, J. Atomic Energy Soc. Japan, 3, 684 - 687 (1961).
- 4) *Some Complex Compounds of Neptunium (IV) and Related Ions*, *Radiochimica Acta*, 1, 6 - 11 (1962).
- 5) *Coprecipitation of Neptunium with Lanthanum Trifluoride*, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 702 - 704 (1960).
- 6) *Radiochemical Study of Neptunium*, JAERI-1099, to be published.

第一章 序論

第二章 Phosphorylated Reagents によるネプツニウムの溶媒抽出

トレーサ量ネプツニウムの "Phosphorylated Reagents" による鉍酸溶液からの溶媒抽出を検討した。抽出剤として、リン酸トリブチル (TBP), トリブチルホスフィンオキド (TBPO), ジ (2エチルヘキシル) リン酸 (HDEHP), テトラブチルメチレンまたはエチレンジホスホネート (TBMDP, TBEDP) を用いた。 ^{239}Np を用いて、放射能測定により、これら有機抽出剤または、その溶液と、1~12N HCl, 1~14N HNO₃; H₂SO₄ あるいは HClO₄ との間のネプツニウムの分配比を測定した。一般に、4価と6価のネプツニウムは抽出されやすく、5価ネプツニウムは、抽出されにくい傾向を示す。

ネプツニウムの酸化状態は、次のようにしてたしかめた。まず、他の研究者によつて報告されたデータのある、4価と6価のネプツニウムの、リン酸トリブチル-硝酸間の分配比を測定し、よく一致することをみたのち、5価ネプツニウムの分配比を測定した。これらの分配比測定で用いた酸化還元法を、他の抽出系についても用いることとし、また、これらのデータにもとづいて、各酸化

状態のネプツニウムを調製し、あるいは、使用したネプツニウムについて、リン酸トリブチル-硝酸間の分配比を測定することによつて、酸化状態をたしかめた。この方法は、第3, 4, 5, 6章においても、同様に行つている。

このようにしてえられた、分配比の酸濃度による変化、および試薬濃度による変化は、4価ネプツニウムとトリウム、および6価ネプツニウムとウランの組合せについて、類似性を示した。

第三章 ドデシルベンゼンスルホン酸によるネプツニウムの溶媒抽出

ドデシルベンゼンスルホン酸による溶媒抽出においては、抽出される元素の酸化状態によつて特徴づけられる分配比は、酸濃度により変化する。4価ネプツニウムとトリウム、5価ネプツニウムとニオブ、および6価ネプツニウムとウラン、2価コバルトの各組合せについて、類似性がみられる。

第四章 高分子量アルキルアミン、その他の抽出剤によるネプツニウムの溶媒抽出

トレーサ量ネプツニウムの高分子量アルキルアミンによる 1~12 N HCl, 1~14 N HNO₃ または、0.01~10 N H₂SO₄からの抽出を検討した。高分子量アルキルアミンとして、Primene JM-T (1級アミン), アンバーライト LA-1 (2級アミン) およびトリイソオクチルアミン (3級アミン) を使用し、そしてそれらアミンの希釈剤としては、キシレンを使用した。一般に、4価と6価のネプツニウムは、5価ネプツニウムにくらべて、よく抽出される。また6価ネプツニウムと6価ウランとは、その分配比の酸濃度による変化において類似性がみとめられる。

ヘキソン-HCl, HNO₃, ジイソプロピルケトン-HCl およびジエチルセロソルブ-NH₄NO₃系における、5価ネプツニウムの分配比を測定したが、一般に抽出されにくいことがわかつた。

第五章 4価ネプツニウムおよび関連元素の錯化合物

ジ(2エチルヘキシル)リン酸による、4価ネプツニウムの抽出において、有機相に抽出されないような錯形成剤を水相に加えることにより、4価ネプツニウムの分配比は下る。この分配比の下り方から、4価ネプツニウムの錯化合物について、二、三の知見を得た。

ネプツニウム(IV) - EDTA 錯塩において、そのNpとEDTAのモル比は1:1である。

ネプツニウム(IV) - シュウ酸錯塩において、そのNpとシュウ酸のモル比は1:4である。

ネプツニウム(IV) - フェニルヒ酸錯塩において、そのNpとフェニルヒ酸のモル比は1:2である。

ネプツニウム(IV) - マンデル酸錯塩は、0.2~2.0 N HCl 溶液中では、形成されない。

第六章 フツ化ランタンによるネプツニウムの共沈

ネプツニウムの共沈現象は、ネプツニウム研究の主として初期に研究された。そのためとくにフツ化ランタン共沈については、どういふ酸化状態のネプツニウムが共沈するか否かなどについて、諸文献の間で一致に欠けている。そこで、この点を明確にするための実験を行つた結果、4価と5価のネプツニウムは、フツ化ランタンに共沈すること、6価ネプツニウムは、共沈しないことが明らかになつた。この場合、特に5価ネプツニウムの共沈については、HF 1N以上では、4価まで還元されて共沈し、0.05 M以下のフツ素イオン濃度では、5価のまま、フツ化ランタンに吸着されいづれも結果として、5価ネプツニウムは、フツ化ランタンに共沈することが明らかにされた。

HF 1N以上では、マクロ量ネプツニウムが、5価から4価に還元され、沈澱するものと理解される。F⁻ 0.05 M以下、例えば 0.01 M NH₄HF₂ 溶液中で、5価ネプツニウムのフツ化ランタンへの吸

着は、検討の結果、 5×10^{-5} g/l より低い濃度におけるネプツニウムが、最も簡単な吸着等温式にしたがつて、中性の LaF_3 に吸着されることがわかつた。

第七章 結 言

第2～4章において、各種溶媒抽出系における、ネプツニウムの分配比測定を行つた結果、通常用いられる、多くの抽出系でのネプツニウムの分配比をほぼ明確にすることができた。これらの分配比のデータを通じてみると、同じアクチニド元素に属する他の元素と、抽出行動の上で、かなりの類似性がみられる。すなわち、4価ネプツニウムは、4価トリウムおよびプルトニウムと、6価ネプツニウムは、6価ウランおよびプルトニウムと、抽出されやすさ、酸濃度による分配比の変化の特徴などにおいて、著しい類似がみとめられ、ネプツニウムを、アクチニド元素とよぶ一連の元素グループに属せしめる考え方を支持している。が、しかし、5価ネプツニウムは、5価プロトアクチニウムと、あまり類似性がみられない。

第5章においては、錯塩形成の場合、4価ネプツニウムは、ジルコニウムよりは、トリウムに似た行動を示した。以上を通じて、ネプツニウムは、溶媒抽出行動の上で、アクチニド元素間の類似を一般的に示すことがみとめられた。

また第6章においては、5価ネプツニウムのフツ化ランタン共沈の様子が明らかとなつた。

参 考 論 文

1. Inorganic Extraction Studies on the System between $\text{HCl} - \text{TBP}$, T. Ishimori, K. Watanabe and E. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 713 - 720 (1959).
2. Radiochemical Studies on the Solvent Extraction of Inorganic Ions with Dodecylbenzenesulfonic Acid (I), Dodecylbenzenesulfonic acid as an extractant for inorganic ions, T. Ishimori, E. Nakamura, and H. Murakami, J. Atomic Energy Soc. Japan, 3, 193 - 199 (1961).
3. Radiochemical Studies on the Solvent Extraction of Inorganic Ions with Dodecylbenzenesulfonic Acid (II), Inorganic extraction studies on the system dodecylbenzene sulfonic acid - HCl , T. Ishimori, E. Nakamura and H. Murakami, *ibid.*, 3, 590 - 597 (1961).
4. Data of Inorganic Extraction, T. Ishimori, K. Kimura, E. Nakamura, K. Watanabe, T. Fujino, H. Murakami, T. Izumi, K. Tsukuechi, T. Kobune, K. Ueno, H. M. Sammour and Ying-mao Chen, Proceedings Japan Conf. Radioisotopes, 4th, p 574 (1962).
5. Inorganic Extraction Studies on the System Alkylamine - Nitric Acid, T. Ishimori, K. Kimura, E. Nakamura, K. Tsukuechi, and T. Osakabe, J. Atomic Energy Soc. Japan, 5, 89 - 96 (1962).
6. Mutual Separation of Nickel and Cobalt by Gradient Multistage Solvent Extraction, T. Ishimori, E. Nakamura and T. Kobune, Japan Analyst, 12, 261 - 266 (1963).
7. Inorganic Extraction Studies on the System of Some Diphosphate - Nitric Acid, T. Ishimori, K. Kimura, E. Nakamura, J. Akatsu and T. Kobune, J. Atomic Energy Soc. Japan, 5, 633 - 639 (1963).

8. Solvent Extraction Behavior of Inorganic Ions in the Alkylamine - Hydrochloric Acid (Primene JM-T), T. Ishimori, K. Kimura, E. Nakamura, Wen-pin Cheng and R. Ono, *ibid.*, 5, 566 - 571 (1963).
9. Data of Inorganic Solvent Extraction (I), T. Ishimori and E. Nakamura, JAERI-1047 (1963).
10. Inorganic Solvent Extraction of Chemical Elements in Macroamounts in the System of 100 % TBP-HNO₃, HCl, T. Ishimori, E. Akatsu, A. Kataoka and T. Osakabe, *J. Nucl. Sci. Tech.*, 1, 18 - 21 (1964).
11. Data of Inorganic Solvent Extraction (2) - Alkylamines - Sulfuric Acid Systems -, T. Ishimori, E. Akatsu, K. Tsukuechi and T. Osakabe, JAERI-1062 (1964).
12. Isotope Production of ³⁵S, T. Ishimori, H. Nakamura and E. Nakamura, *Proceedings Japan Conf. Radioisotopes*, 3rd, p.407 - 410 (1960).
13. Preparation of ¹⁸F by JRR-1, T. Ishimori, K. Kimura, E. Nakamura and I. Suzuki, *Radioisotopes*, 9, 289 - 290 (1960).
14. ²³⁷Np in JRR Fuel Solution, *J. Atomic Energy Soc. Japan*, 3, 502-506 (1961).
15. Technetium Dithizonate, T. Ishimori, E. Nakamura and J. Akatsu, *ibid.*, 3, 767 - 769 (1961).
16. Neutron Irradiation of ²³⁷Np, *ibid.*, 4, 585 - 587 (1962).
17. Preparation of Radioactive Tracers of Actinide Elements, T. Ishimori, K. Kimura, E. Nakamura, K. Watanabe, T. Fujino, H. Murakami, T. Izumi, K. Tsukuechi, T. Kobune, H. M. Sammour and Ying-mao Chen, *Proceedings Japan Conf. Radioisotopes*, 4th, p. 581 (1962).
18. Thorium Irradiation with Bremsstrahlung, E. Nakamura, *Radiochimica Acta*, 1, 66 - 67 (1963).
19. Photoproduction of Uranium-237, E. Akatsu, T. Kuroyanagi and T. Ishimori, *ibid.*, 2, 1 - 3 (1963).
20. Radiochemical Study of Adsorption Behavior of Inorganic Ions on Zirconium Phosphate, Silica Gel and Charcoal, E. Akatsu, R. Ono, K. Tsukuechi and H. Uchiyama, *J. Nucl. Sci. Tech.*, 2, 141 - 148 (1965).

論 文 審 査 要 旨

本論文は著者が昭和33年以来、日本原子力研究所の東海研究所において行つてきた93番元素ネプツニウムに関する放射化学的研究の主要な部分をなすもので、トレーサ量ネプツニウムの化学的を諸性質を明らかにしている。

本論文の要点は次の5点にあると考えられる。

- (1) 種々の酸溶液におけるネプツニウムの各種溶媒抽出剤に対する挙動を明らかにした。
- (2) 各種の条件の下における溶液中のネプツニウムの酸化状態を明らかにした。
- (3) ネプツニウムの2,3の錯化合物についてその組成を検討した。
- (4) フッ化ランタンにより共沈するトレーサ量ネプツニウムの酸化状態および共沈の機構を推定した。
- (5) これら種々の場合におけるネプツニウムの挙動をトリウム(90番)、プロトアクチニウム(91番)、ウラン(92番)およびプルトニウム(94番)などと比較してアクチノイド元素としての相互の類似性を論じた。

以上の要点の主なものについて評価するに、

まず(1)の各種有機溶液に対するトレーサ量ネプツニウムの挙動としては、種々の濃度の塩酸、硝酸、硫酸あるいは過塩素酸溶液においてPhosphorylated Reagents, 高分子量アミン類, その他の有機溶媒8種への分配比を測定した。その結果、一般に4価および6価は抽出され易く5価は抽出され難いことを示している。明かにされたこれらの多くのデータは従来この種知見が総合性に欠けまた乏しくために応用され難かつた問題に光を投げかけるもので価値あるものである。

(2)の酸化状態については、ネプツニウムの溶液中での酸化状態を既知のデータとの比較で溶媒抽出法によつて確かめ、種々の条件の下における酸化状態を明らかにしている。一般にネプツニウムの溶存状態は不均一化反応のため多様性を示すと共にトレーサ量溶液としての特性から一層複雑なものであると考えられる。それ故、溶媒抽出法のみによつて、または類似の試料溶液組成によつてこれを論ずることには問題なしとしない。しかしながら他に秀れた実験法の確立されていない現在、この問題解決への一つの端緒を示すものとして意義あるものと考えられる。

(4)のフッ化ランタンへの共沈については従来しばしば研究されながら多くの異説があり問題の点であつたが、この研究によつて4価と5価のネプツニウムは共沈し、6価は共沈しないことが明かになり、更にフッ酸の濃度と共沈機構を異にすることが示された。この共沈法が実用的にも極めて重要である点を考えると、得られた結果の貢献するところは大である。

また(5)のアクチノイド元素として近隣元素との化学的類似性については、用いた元素、試料および実験法の範囲においては、一群の元素としての類似性の結論は妥当なものと云うことができる。しかしながら、他の元素および実験法による結果との比較において更に深く論ぜられるべきであると希望される。

以上、本論文はネプツニウムに関し、我が国ではじめてなされた本格的な放射化学的研究の成果で諸文献に基礎をおき、また多くの実用に富む知見を得ていることは、関係する分野に貢献するところ大である。

尚、昭和41年1月14日午後1時より化学教室において審査員およびその他多数の化学専攻担当教官列席の下に本人に本論文の内容に関し約30分説明を行わせ、そのあとその内容について出席教官から約30分間にわたつて質問に答えさせた。

以上の結果を総合して審査員一同は吾勝永子提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認められた。