

氏名	きり しま あきら 桐 島 陽
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成16年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)量子エネルギー工学専攻
学位論文題目	New Experimental Approaches to Predicting Actinoid Speciation in Aquatic Media (水溶液中のアクチノイドのスペシエーションのための実験的手法の開発)
指導教官	東北大学教授 朽山 修
論文審査委員	主査 東北大学教授 朽山 修 東北大学教授 塩川 佳伸 東北大学教授 三村 均 東北大学助教授 新堀 雄一

## 論文内容要旨

### 1. 研究背景

核分裂エネルギーを取り出す原子力利用システムでは、使用済核燃料中に核燃料物質であるウラン(U)やプルトニウム(Pu)の他、ネプツニウム(Np)、アメリシウム(Am)、キュリウム(Cm)などのアクチノイド元素が生成する。このため、アクチノイドの化学は、核燃料の製造、使用済み燃料の再処理およびそこから発生する放射性廃棄物の処分といった核燃料サイクル中の重要なステージを支える基礎学問の一つであり、近年、現在の PUREX 工程に代わる先進的な再処理システムの開発や放射性廃棄物地層処分の安全評価を目的として、アクチノイドの分離化学や溶液化学の研究が国内外で精力的に進められている。軽アクチノイド元素に分類される U、Np、Pu および Am は溶液中でイオンとして3価から6価までの幅広い原子価を取りうる。原子価が変わるとそのイオンの化学的挙動は劇的に変化するため、これら元素の溶液化学の実験検討は

1. 着目アクチノイド元素の全濃度(ex.  $[Np]_{tot}$ )
2. 原子価検定によりそれぞれの原子価の全濃度(ex.  $[Np(VI)]_{tot}$ )を決定
3. 各原子価にあるイオンの化学形の決定 (ex.  $[Np(VI)O_2(OH)^+]$ )の順に従って進める必要がある。

原子価および化学種同定は溶媒抽出やイオン交換といった従来から分析化学の分野で用いられてきた二相分配に基づく手法や、溶液中のアクチノイドイオンの分光測定によって成される。特にアクチノイドの分光分析は近年目覚しく発展し、従来から用いられてきた吸収スペクトル測定に加え、時間分解レーザー誘起蛍光分光分析(TRLFS)やレーザー誘起光音響分光分析(LIPAS)、X線吸収分光分析(XAS)さらに核磁気共鳴分光分析(NMR)などは、現在この分野の強力なツールとなっている。しかしながら、どのスペシエーション方法にも長所

と短所が存在し、一つの方法だけで様々な条件に幅広く対応でき、必要な情報が全て得られるというものは存在しない。一般的に分光手法による分析では対象イオンの化学状態（配位状態、近接イオンの種類・距離等）に関する情報が直接的に得られる強みがあるが、検出のためにはある程度の濃度が必要である。これに対して化学分離に基づく二相分配は、各原子価状態の化学種の化学的性質の違いを利用する間接法であるが、広い濃度範囲に適用でき、存在する複数の化学種が既知な場合に、その濃度分布などの情報を定量的に得られることが長所である。ゆえに実験検討において十分な化学情報を得るためには、対象に対していくつかの異なる角度からスペシエーションを行い、それらの情報を相補的に組み合わせて定性・定量の両面を満たす結果を得るべきである。これまで、多数の分析手法・手段が開発されてきたにも関わらず、アクチノイドの溶液化学では適当なスペシエーション手段がないために、実験研究が進んでいない重要な問題がいくつか存在する。本論文ではこれらの問題に対して有効な提案となりうる、新たな3つのスペシエーション法を開発した。

## 2. 広い濃度範囲に適用可能なネプツニウムの原子価検定法

U, Np, Pu といった軽アクチノイドの原子価分布には溶液中の金属イオン濃度、pH、酸化還元電位、共存化学種等に依存し、その酸化還元反応は非常に遅いものもある。これらの化学的挙動を評価する際、特に溶液中で最も安定な U(VI), Np(V), Pu(III,VI) 以外の原子価を扱う場合は、溶液中の電極電位測定によって原子価分布を正確に知ることができない場合もあるため、何らかの原子価検定法を用いて実際に原子価を確認しながら実験を進めていく必要がある。本研究では Np に対してマクロ濃度からトレーサー濃度に適用可能、かつ操作の簡易な化学分離に基づく原子価検定法を、検定法の迅速性をも追求しながら検討した。実験は固相と水相の分離が容易かつ、小さい体積 (500  $\mu$ l) で実験可能なウルトラフリーMC 遠心式フィルターユニットを用いた。フィルターユニットに各原子価に調整した Np サンプルと沈殿剤または吸着剤を入れ、小型ミキサーシェイカーにて一定時間 (1~10min) 混合攪拌した後、遠心分離により固相と水相を分離し、水相中の放射能測定から Np の吸着率を求めた。いくつかの固体吸着系や共沈系の検討を行った結果、プロトンの一部を Al イオンに置換した Al-DEHPA(di(2-ethylhexyl)phosphate) を合成吸着剤 (多孔質スチレンジビニルベンゼン共重合樹脂) に含浸させた樹脂による吸着分離法では酸性度 1 M または 0.1 M において Np(IV) と Np(VI) が金属イオン濃度によらず定量的に吸着し Np(V) は全く吸着しなかった。またリン酸ビスマス沈殿を固相として用いた場合、Np(IV) のみが吸着し、ジオキソイオン構造をとる Np(V) と Np(VI) は吸着しなかった。よってこの2つの系を組み合わせることにより IV, V, VI 価の弁別を行うことができる。本手法はフィルターカップを

用いた体積 500  $\mu\text{l}$  程度の小さな実験系で適用可能であり、あらかじめ樹脂や沈殿を用意すれば、放射能を含む試料に対する操作は、試料を加えた後に振とう、遠心分離と簡便な操作であるため、グローブボックス内での原子価検定にも適している。

### 3. 高温高圧水中におけるウラン(VI)の加水分解および錯生成のスペシエーション

高レベル放射性廃棄物が処分される地層中では、地下水が高温・高圧状態となる場合も起こりうる。この状態では水の密度、誘電率、イオン積などが常温・常圧状態と異なるため化学反応挙動に大きな差異が生じる可能性があり、このような系でのアクチノイド化学の研究は地層処分の安全評価の観点からも重要である。しかし、実験的検討の難しさから高温高圧条件での溶液化学研究は少なく、基本的な錯生成、加水分解、酸化還元反応でも未だ不明な部分が多い。このような系のスペシエーションに対して、時間分解レーザー誘起蛍光分光法(TRLFS)による直接分析が有効であると考え、これを用いて U(VI)の加水分解やリン酸錯体およびフッ化物錯体の生成挙動を 20 ~ 150  $^{\circ}\text{C}$ , 0.1~ 40 MPa の条件で検討した。例としてリン酸錯体系の実験結果を Fig. 1 に示す。この図は各温度下でサンプル中に存在するウラン化学種の蛍光寿命の逆数 (= 蛍光減衰定数) をアレニウスプロットしたものである。測定結果がアレニウスプロットで 3 本の直線に

収束したことから配位子濃度に応じて 3 種類の化学種が観測されたことがわかる。それぞれの蛍光寿命は温度の上昇に応じて短くなった。熱力学モデルを用いて平衡計算を行い、その結果を実験結果と比較した結果、観察された化学種はそれぞれ、 $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$ ,  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  と同定された。また、蛍光スペクトルの観察からもこの同定は支持された。同様の検討を加水分解系、フッ化物錯体系で行った結果、 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ ,  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_3^+$  および  $\text{UO}_2\text{F}^+$ ,  $\text{UO}_2\text{F}_2$  の各化学種について蛍光寿命と温度および圧力の関係が明らかとなった。この関係を用いることにより、蛍

光寿命の測定から、高温高圧水中において存在している化学種を知ることができる。他のウラン(VI)の反応系においてもこの方法は有効であると思われ、TRLFS が高温高圧水中でも有効なスペシエーション方法となることが示された。

### 4. 水溶液中での 4 価ウランの発光特性研究

アクチノイドの光誘起による発光現象はこれまで Cm(III), Am(III), U(VI) などについて確認

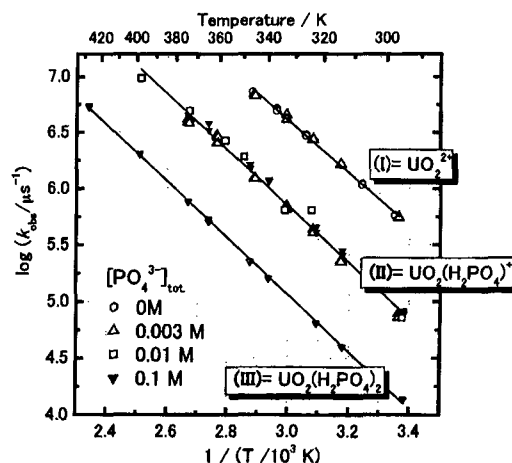


Fig.1 Arrhenius plots of the luminescence decay constants ( $k_{\text{obs}}$ ) of uranyl(VI) ion and its phosphate-complexes,

され、その特性が研究されてきた。これらの蛍光特性を利用して開発されたいくつかの状態分析法は、対象イオンの第一配位圏内の水和数や配位環境の直接評価を可能とし、各元素の溶液化学研究を飛躍的に発展させてきた。一方、4 価および 5 価アクチノイド溶存種については、ごく一部の錯体種を除けば蛍光は存在しないと考えられてきた。これに対し、本研究では溶液中の  $U^{4+}$  イオンの 5f 電子エネルギーレベルの解析を行い、このイオンが蛍光を発する可能性を見出した。

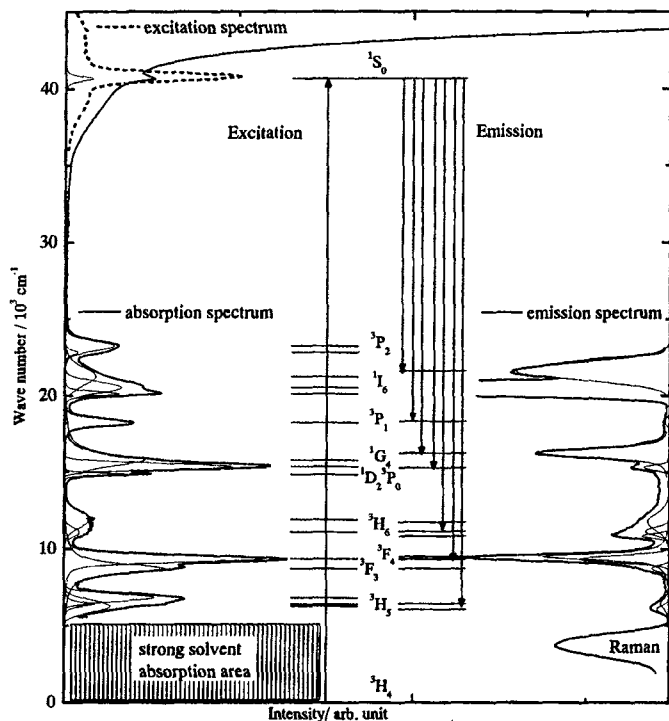


Fig. 2 Transition energies of the aqueous  $U^{4+}$  ion in perchlorate medium

as determined from the resolved absorption and emission spectra.

これに基づき、酸性溶液中で調製した  $U^{4+}$  イオンの 5f 電子を基底準位 ( $^3H_4$ ) から f-f 遷移の励起準位 ( $^1S_0$ ) に励起した結果、構造を持った蛍光発光スペクトルが初めて観測された。得られた発光スペクトルと吸収スペクトルおよび励起スペクトルを Fig. 2 のように比較した結果、観測された発光は 5f 電子  $^1S_0$  準位から他の f 電子準位に遷移する際に放出されていることが分かった。励起光として

245 nm のパルスレーザーを用い

室温で蛍光寿命の測定を行ったところ、寿命は  $H_2O$  系、 $D_2O$  系ともに 20 ns 以下という非常に短いものであった。一方、液体窒素温度 (77K) で測定したところ、蛍光寿命は伸び、 $H_2O$  系で 148 ns、 $D_2O$  系で 198 ns となった。寿命の温度依存は同じ f-f 遷移に蛍光が起因する Ln(III) や Ac(III) の場合には見られない現象であり、U(IV) の発光特性がこれらと異なることを示している。また蛍光寿命が長くなることから、77 K にすることにより微量な U(IV) ( $[U^{4+}]_{tot} = 1 \times 10^{-6} M$ ) の蛍光スペクトルの測定が可能になった。この現象の発見は地層処分の安全評価などで重要になるアクチノイド 4 価の新たなスペシエーション法を生み出す可能性を持っている。

## 5. 結論

これまで数多くのスペシエーション法が開発されアクチノイドの溶液化学の研究を進展させてきたが、全ての方法・手法は相補的であり万能なものは存在しない。よって様々な角度から対象にせまる方法を充実させていく必要があり、本研究による 3 つの新たなスペシエーション方法も、原子力エネルギー利用技術の核であるアクチノイド化学の研究発展に寄与するものである。

# 論文審査結果の要旨

核分裂エネルギーを取り出す原子力利用システムでは、使用済核燃料中に核燃料物質であるウラン(U)やプルトニウム(Pu)の他、ネプツニウム(Np)、アメリシウム(Am)、キュリウム(Cm)などのアクチノイド元素が生成する。これらの元素の化学は、核燃料の製造、使用済み燃料の再処理およびそこから発生する放射性廃棄物の処分といった核燃料サイクル中の重要なステージを支える基礎学問の一つであり、分離化学や溶液化学の研究が国内外で精力的に進められている。U、Np、Pu および Am は溶液中でイオンとして3価から6価までの幅広い原子価を取るが、原子価が変わるとそのイオンの化学的挙動は劇的に変化するため、これら元素の溶液化学の実験検討ではその原子価と化学形の決定が必須となる。

原子価および化学種同定は溶媒抽出やイオン交換といった二相分配に基づく手法や、溶液中のアクチノイドイオンの分光測定等によって成されるが、いずれの方法にも長所と短所が存在し、これらを併用して初めて必要な情報が得られる。本論文ではこれらの問題に対して有効な提案となりうる、新たな3つのスペシエーション法を開発した。

第1章は序論であり、アクチノイドのスペシエーションの現状と問題点について概説している。

第2章では、広い濃度範囲に適用可能なネプツニウムの原子価検定法について述べており、分離用試薬(DEHP)を含浸した樹脂およびリン酸ビスマスへの収着を遠心式フィルターユニット中で行うことにより、少量の試料を用いて10分の操作で4, 5, 6価を弁別する方法を開発した。

第3章では、高温高圧水中におけるウラン(VI)の加水分解および錯生成のスペシエーションについて述べており、高温高圧用セル中の溶液に時間分解レーザー誘起蛍光分光法を適用し、U(VI)の加水分解やリン酸錯体およびフッ化物錯体の生成挙動を20 ~ 150℃, 0.1~ 40 MPa の条件で検討し、高温高圧溶液中の化学種の同定に成功している。

第4章は、水溶液中での4価ウランの発光特性研究について述べており、時間分解レーザー誘起蛍光分光法により、4価の蛍光発光スペクトルを観測した結果について述べている。4価のアクチノイドが蛍光を発することは本研究で初めて見出された現象であり、その理論的背景として、蛍光の準位、寿命の温度依存性などとイオンの溶液中の構造との関連を論じている。

第5章は総括である。

以上要するに、本論文は、アクチノイドに対して、化学分離法およびレーザー分光法を駆使して、諸条件の溶液中での原子価および化学種同定を可能とする手法を開発した結果を示したもので、本研究による3つの新たなスペシエーション方法は、これまでにない新規かつ独創的な方法であり、原子力エネルギー利用技術の核であるアクチノイド化学の研究発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。