

氏 名	し 塩	か 川	よ 佳	の 伸
授 与 学 位	工	学	博	士
学位授与年月日	昭和51年3月25日			
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項			
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 原子核工学専攻（博士課程）			
学位論文題目	光散乱法の低分子量物質への応用 — Zr(IV)とNb(V)の加水分解の研究 —			
指 導 教 官	東北大学教授 鈴木 進			
論文審査委員	東北大学教授 鈴木 進 東北大学教授 瀬戸 邦夫 東北大学教授 菅野 卓治 東北大学助教授 井上 泰			

論 文 内 容 要 旨

第1章 序 論

使用済み核燃料中に含まれているウランおよびプルトニウムを分離回収して再び使用することは、核燃料サイクル上不可欠な課題である。ジルコニウムやニオブは核分裂生成物に含まれている元素であり、また燃料の被覆材としても使用される元素である。使用済み燃料の再処理法として現在工業的に用いられているのは湿式法であるPurex法であるが、本法においてもジルコニウムとニオブの分離はなお問題点の1つとして残されている。また、ジルコニウムおよびニオブ金属の精製法としても湿式法が採用されており、両元素の水溶液化学の研究を広範囲に遂行することは原子炉化学工学上重要である。

錯形成剤の存在しない水溶液中における金属元素の挙動の研究はすべての水溶液化学の基礎となるものであるが、多価金属イオンはこの水溶液中で加水分解反応により様々なヒドロキソ錯体

を形成する。ジルコニウム(IV)やニオブ(V)の溶存状態は強い加水分解によって、今までによく研究されている2価や3価の金属イオンの場合ではあまり認められないような特徴がある。すなわちこれら両元素の溶存種はしばしば不可逆的な挙動を示し、その溶存状態は非平衡にあると考えざるを得ない場合がある。

このような性質を考慮しなければならないジルコニウム(IV)やニオブ(V)の加水分解挙動を検討する際に、従来頻繁に用いられてきた起電力測定法や溶媒抽出法のように化学的な平衡反応を観測する方法とは異質の観点をもつ方法である光散乱法を用いることは有意義と考えられる。さらに、本法による結果を平衡論的な解析方法による結果と比較、検討することにより溶液化学の一層の進展が期待される。本研究では従来有機高分子化学の領域で用いられてきた光散乱法を、無機低分子化合物に応用することを試みた。

溶液のレーリ比Rは、濃度のゆらぎに起因する濃度散乱R_cと密度のゆらぎに起因する密度散乱R_dとの和であると考えられてきた。しかしBulloughは2成分溶液による光の散乱を理論的に検討して、そのレーリ比は濃度散乱と密度散乱との和のみではなく、この2つの散乱と濃度のゆらぎと密度のゆらぎの相互作用にもとづく散乱R''の和であるとした。さらに、この散乱R''は低分子量物質の散乱に大きく寄与するとした。もしこのBulloughの指摘が正しいとすると、ジルコニウム(IV)やニオブ(V)のような金属イオンの溶存状態を検討する上で、この散乱R''を考慮する必要がある。しかしこの散乱R''についての各研究者の態度には混乱が認められるところから、相互作用にもとづく散乱R''について理論的ならびに実験的立場より検討した。ついでその結果にもとづき塩酸溶液中におけるジルコニウム(IV)とニオブ(V)の溶存状態について検討を行なった。

第2章 光散乱法における測定装置とその較正

本章では実験に用いた光散乱光度計と示差屈折計の構造およびその較正について述べた。また、光散乱法において必要なダストフリーな試料の調製法について述べた。

第3章 濃度のゆらぎと密度のゆらぎの相互作用にもとづく散乱についての検討

本章では濃度のゆらぎと密度のゆらぎの相互作用にもとづく散乱を2成分溶液について検討した。最初に、Bulloughが分子論的な立場から提案し、Sicotteが熱力学的な立場から確かめたとしている相互作用にもとづく散乱R''の表現式のもっている非対称性についてのŠegudovićらの批判を紹介し、ついで2成分溶液による光の散乱を熱力学的な立場から検討した。

入射光に垂直な方向でのレーリ比は

$$R = (\pi^2 / 2 \lambda^4) V \overline{(\Delta \epsilon)^2}$$

λ : 入射波長, $\overline{(\Delta \epsilon)^2}$: 体積Vにおける誘電率のゆらぎの自乗平均

著者は $\Delta \epsilon$ を次式のように、圧力、温度および溶質のモル数で展開した。

$$\Delta \epsilon = (\partial \epsilon / \partial P)_{T,N} \Delta P + (\partial \epsilon / \partial T)_{P,N} \Delta T + (\partial \epsilon / \partial N)_{T,P} \Delta N$$

上式に表われる熱力学的諸量のゆらぎを求めると、最終的にレーリ比は

$$R = \left(\frac{2\pi^2 k T n^2}{\lambda^4} \right) \left[\frac{1}{\beta_T} \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_{T,N}^2 \left\{ 1 + \left(\frac{C_P}{C_V} - 1 \right) x^2 \right\} + V \left(\frac{\partial n}{\partial N} \right)_{P,T}^2 / \left(\frac{\partial u}{\partial N} \right)_{P,T} \right] \quad (1)$$

$$x = 1 + \beta_T (\partial \epsilon / \partial T)_{P,N} / \alpha_P (\partial \epsilon / \partial P)_{T,N}$$

n : 屈折率, β_T : 等温圧縮率, α_P : 等圧膨張率, C_P : 定圧熱容量, C_V : 定容熱容量
 で与えられる。(1)式の右辺の第1項は圧力および温度のゆらぎに起因する項であり、従来密度散乱と呼ばれていたものである。また第2項は溶質のモル数のゆらぎに起因する項であり、従来濃度散乱と呼ばれていたものである。すなわちレーリ比は従来考えられていたように密度散乱と濃度散乱の和であり、Bulloughの指摘した散乱 R'' は存在しないことを明らかにした。

さらに、サッカロースの分子量測定を行ない、Bulloughの指摘した散乱 R'' を考慮せずに解析した。その結果は 3.44 ± 6 であり、正しい値 $3.42.3$ と実験誤差の範囲内で一致することを示した。これは先に述べた考察を支持する1つの根拠となるものである。

つぎに本章では、前述したBullough, SicotteおよびŠegudovićとDeželićの議論、さらにこの散乱を実験的に確かめたといっているSicotteとRinfretの議論について検討して、以下に述べる点の指摘を行なった。

相互作用にもとづく散乱を提唱したBulloughの議論において厳密さを欠く部分があり、彼の提唱した散乱は従来から考えられていた散乱に含まれていることを明らかにした。また、熱力学的な議論から相互作用にもとづく散乱を肯定しているSicotteおよびŠegudovićとDeželićの議論においては、明らかに測定条件に対する考慮を欠いており、これが誤まった結論を導いた原因であることを指摘した。さらに、この散乱 R'' を実験的に確かめたとしているSicotteとRinfretの場合、実際にはこの散乱を測定したのではなく、屈折率と密度との関係式や種々の物理量から計算により求めたものである。

第4章 光散乱法によるジルコニウム(IV)の塩酸溶液中における加水分解反応の研究

ジルコニウム(IV)の水溶液中における溶存状態は不明な点が少くないが、様々な実験方法により研究されており、複雑な加水分解挙動を示す金属イオンの中では比較的良好にわかっているものの1つである。このため光散乱法により得られた結果を別の方法による結果と比較、検討すること

の意義は大きい。このような観点から本章では塩化物イオン濃度を 1.7 M に保った 1.5 M 塩酸溶液中におけるジルコニウム(IV)の溶存状態を光散乱法により検討した。

ジルコニウムの塩酸溶液のレーリ比および屈折率は、ジルコニウム濃度を 0.01 M から 0.1 M まで変化させたとき、その濃度に比例して増加した。電荷をパラメータにした重合度とジルコニウム濃度とのプロットから、ジルコニウム濃度が 0.01 M から 0.1 M、塩酸濃度が 1.5 M の場合、その溶存種の重量平均重合度は 3、ジルコニウム原子あたりの平均電荷は 1.5 であると推定された。

この光散乱法による結果と Zielen らの溶媒抽出法および分光光度法による結果とを詳しく比較、検討した。お互いの結果は、実験誤差や溶液条件等を考慮すれば、ほぼ一致していることがわかった。さらに、この比較検討の結果から対象としたジルコニウム溶液中における溶存種は 1 量体、3 量体および 4 量体であると考えられる。また、原理的に異なった実験方法による結果がお互いに一致することの意義についても考察した。

第 5 章 光散乱法によるニオブ(V)の塩酸溶液中における加水分解反応の研究

酸性溶液中におけるニオブ(V)は加水分解反応を起こしてコロイドになりやすく取扱いの困難な元素の一つとされており、その溶存状態はジルコニウム(IV)の場合とは異なりほとんどわかっていない現状である。このため溶存状態を明らかにすることは重要な課題である。本章では塩化物イオン濃度を 1.1 M に保った塩酸溶液中におけるニオブ(V)の溶存状態を光散乱法により検討した。

ニオブ濃度が 0.05 M の塩酸溶液のレーリ比は塩酸濃度が 8 M から 1.1 M の範囲ではほとんど一定であり、8 M 以下では急激に増加した。この急激な増加は溶液中にニオブのコロイド粒子が生成するためと推定される。ニオブの 1.1 M 塩酸溶液のレーリ比はニオブ濃度を 0.02 M から 0.08 M まで変化させたとき徐々に増加するが、レーリ比とニオブ濃度とは比例関係が認められなかった。ニオブの 8 M 塩酸溶液のレーリ比もニオブ濃度 0.02 M から 0.08 M まで変化させて検討したが、ニオブ濃度が同じである 1.1 M 塩酸溶液のレーリ比の値と有意な差は認められなかった。塩酸溶液中におけるニオブの溶存種による屈折率の増分は、塩酸濃度を 8 M から 1.1 M まで変化させても、レーリ比の場合と同様に塩酸濃度依存性は認められなかった。この屈折率の増分とニオブ濃度とはほぼ比例関係にあることが認められた。電荷をパラメータにした重合度とニオブ濃度とのプロットから、溶存種のニオブ原子あたりの電荷を 0 と 3 の間であると仮定して、1.1 M および 8 M 塩酸溶液中における 0.02 M から 0.08 M のニオブ濃度の溶液中ではその重合度は約 1 であると推定した。この電荷に関する仮定について考察し、これが妥当なものであることを述べた。

以上の結果から、ニオブ濃度が 0.02 M から 0.08 M の塩酸溶液中におけるニオブの溶存種は、塩酸濃度が 8 M から 1.1 M の範囲では単量体であり、8 M 以下ではコロイド粒子であると考えら

れる。一般の金属イオンの場合には単量体の存在する領域とコロイド粒子のそれの間には、低い重合度をもつ溶存種が存在する比較的広い領域が存在するのが通例である。ニオブのように塩酸濃度の僅かな減少によって単量体である溶存種が重合を起こしてコロイド粒子になるという変化はきわめて特徴的と考えられる。

さらに、ニオブ濃度が0.04 Mの塩酸溶液の経時変化について検討した。8 M塩酸溶液中におけるニオブの重合度は溶液の調製直後より数日間に徐々に増加し、9.5 M塩酸溶液中における重合度はこの期間内では変化しないと推定された。また、8 M塩酸溶液を一週間程度放置した場合にはかなり不安定な状態になると推定された。

第6章 総 括

本研究によって得られた成果をとりまとめて要約した。

審査結果の要旨

ジルコニウムとニオブは核分裂生成物に含まれる元素であるだけでなく、核燃料の被覆材としても使用される。使用済み核燃料の再処理法としては、湿式法である Purex 法が用いられているが、その時にこれら両元素の分離はなお問題点の一つとされている。また、両金属の精製法としても湿式法が採用されており、ジルコニウムやニオブの溶液化学の研究は原子炉化学上重要な課題である。

ジルコニウムやニオブのように水溶液中において強い加水分解反応を示す金属イオンは、しばしば不可逆的な挙動を示す溶存種を生成するため、従来一般に行われている溶媒抽出法のような平衡論的研究手段は必ずしも適当ではない。著者は、この平衡論的方法とは異質の方法により水溶液中の金属イオンの加水分解反応を研究するという目的で、有機高分子化合物の分子量測定に用いられている光散乱法を無機低分子化合物に応用することを理論的および実験的立場から試み、これをジルコニウムおよびニオブの研究に応用した。本論文は、その成果をまとめたもので全編 6 章よりなっている。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、本研究に使用した光散乱光度計と示差屈折計の構造と校正、ならびに実験遂行上不可欠なダストフリーの試料調製法について述べている。

第 3 章では、Bullough が理論的立場から提案し、他の研究者が実験的に確かめたとされている濃度のゆらぎと密度のゆらぎの相互作用にもとづく散乱を 2 成分溶液について検討を行っている。著者は、この散乱は考慮する必要のないことを理論的に考察すると共に、このことをサッカロースの分子量測定実験によって確認している。これは光散乱法を金属元素の溶存状態の研究に応用する上で重要な知見である。

第 4 章では、1.5 M 塩酸溶液中における 0.01 ~ 0.1 M の濃度範囲のジルコニウムの溶存状態を検討し、このような溶液中のジルコニウムの溶存種は重量平均重合度が 3、ジルコニウム原子あたりの平均電荷が 1.5 であると推定し、この値が原理的に異なる他の方法による結果と一致することの意義について考察している。

第 5 章では、塩素イオン濃度を 1.1 M に保った塩酸溶液中における 0.02 ~ 0.08 M の濃度範囲のニオブの加水分解反応について検討し、塩酸濃度が 8 ~ 1.1 M の範囲ではニオブの溶存種は単量体であり、8 M 以下ではコロイド粒子であることを考察している。さらに、これらの溶液の経時変化についても検討し、ニオブ溶液の調製および保存上興味ある結果を得ている。

第 6 章は総括である。

以上要するに本論文は，光散乱法を無機低分子化合物の溶液化学の研究に適用するための基礎的検討を理論的および実験的に行い，その成果をジルコニウムおよびニオブの加水分解反応の研究に応用したもので，原子炉化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。