

『超ウラン元素の化学』の魅力

アクチノイド溶液化学研究グループ

■吉田善行■

Being Attracted by “Chemistry of Transuranium Elements”

Zenko YOSHIDA

Research Group for Actinides Solution Chemistry

There are given accounts of an importance and an attractiveness involved in the solution chemistry of transuranium elements from both viewpoints of science and nuclear technology. The facilities and equipments controlled under strict regulations and way to perform the experiments are also described in order to promote many scientists in the other fields to participate in the transuranium-chemistry.

“We are writing to report some results obtained in the bombardment of uranium with neutrons in the 60-inch cyclotron” ではじまる歴史的な論文¹⁾が Physical Review 誌に掲載されたのは、今から半世紀ほど前のことである。原子番号 94 の新元素（1 年半後にプルトニウム, Pu と命名される）の発見に至る実験事実を淡々と述べる半ページ程の短い文面は、実に迫力があって読者の心を打つ。実はこの論文は “Letter to the Editor” として掲載より 5 年程前の 1941 年 1 月 28 日付けの受理となっているのだが、第二次世界大戦が終結するのを待ってようやく掲載に至ったものである。まさに宿命的な登場を感じさせる。主な著者は、後に一連の超ウラン元素を発見したことに対してノーベル化学賞を授賞されたカリフォルニア大学バークレーのグレン・シーボルク博士である。博士は、まぎれもなくこの世で一番はじめにしかも最も強く超ウラン元素に魅せられた一人であろう。

このようにして人類は、ネプツニウム、プルトニウムをはじめとする多くの人工元素を手に入れ、超ウラン元素の科学という新しい学問体系を築きあげてきた。人類に与えた影響の良し悪しはともかくとして、今世紀を特徴づけるといっても過言でない「核エネ

ルギー」や「核兵器」を通して、我々は今日、これらの元素と密接にかかわり続けている。

超ウラン元素の研究は、原子力分野ではとりわけ重要である²⁾。周知のように超ウラン元素はウランの燃焼によって生じる核種として使用済燃料中に多量に含まれる。使用済燃料から回収したプルトニウムは、核燃料として再利用できる。一方、超ウラン元素は長い半減期の α 線放出核種を多く含むので、人体に取込むと有害であり、原子力発電によって発生する放射性廃棄物の処分、保管において安全確保のために厳格に管理されるべき重要な核種である。

超ウラン元素の研究分野の中で、「化学」の研究はとりわけ興味深い。歴史的にみても、新元素の発見過程において化学反応を利用する分離法や酸化還元法が大きな役割を果たしたのは事実である。また、例えば現行の使用済み燃料の再処理法は湿式の溶媒抽出工程を主体として成立している。原子力工学の進展に対応して、今後、より高度な分離法も要求される。さらには廃棄物処理処分における安全性を評価、確保するためには、環境水圏におけるこれらイオンの振舞いを的確に把握しなければならない。このようにウラン及び超

ウラン元素の化学、溶液化学は、原子力の特に原子炉で燃焼させた使用済み燃料を取扱う工程以降のいわゆるバックエンド工学の確立にとって欠かすことのできない命題である。新しい機能を発現する物質（元素を含む）を創製することが「化学（工学）」の大きな役割りであるとすれば、物質や元素の特異的な機能を探り出してそれを利用するのも「化学」のもう一方の使命である。元素の特異性に基づく性能の高い分離法や選択的な認識方法を創造する溶液化学の重要な研究分野がそこにある。

元素周期律表のなかで最も重い元素群であるアクチノイドの主要部を占めるウラン、ネプツニウム、プルトニウム等の興味ある化学的挙動を特徴づけるのは、5f電子である²⁾。アクチノイドは外殻に5f電子軌道をもち、原子番号の増加とともに5f電子の数はほぼ連続的に増す。ウラン、ネプツニウム、プルトニウムなどの比較的軽いアクチノイドでは、その5f電子のエネルギー単位が6d、7s軌道のそれらに近接しているため、5f電子は周りの環境に応じて容易に6d、7s軌道に昇位する。イオンは+3、+4、+5、+6、さらには条件によっては+7のような様々な酸化状態をとり得るため、それらの化学的挙動は極めて複雑であると同時に、尽きることのない興味を駆り立てる。例えば本誌表紙の写真のように、水溶液中のプルトニウムイオンはその酸化状態や液性の違いによって全く異なった色を示す。写真左側から、酸溶液中の3価プルトニウムイオン、薄い硝酸溶液中の4価、濃い硝酸溶液中の4価、酸溶液中の5価、6価イオンの順である（脚注参照）。溶液の色をみただけでイオンの濃度や状態をある程度知ることができるので、光学的測定法は簡便でかつ最も基本的な分析手段として活用される。ピーカーのなかで溶液の変色を確かめつつ、イオンの状態を刻々捉えながら実験を進めるのは、まるで相手のイオンと話を交わしているようでたしかにおもしろい。

注：表紙写真の被写体は本物のプルトニウムの溶液ではない。似通った色を呈する遷移金属の塩や錯体を溶かして調製した色模擬溶液である。後述するようにプルトニウムは全て密閉されたグローブボックスやセルの中にあるので、原物に近い色でかつ写りの良い作品の撮影が困難なためである。

このようなアクチノイドの特殊な化学的挙動を解明することは、それ自体意義深いですが、それにもましてアクチノイド化学を系統的に把握することは、周期律表の他の全ての元素の挙動解明の糸口になるのでより重要である。各種酸化状態のイオンの構造、溶媒和状態は？ 酸化還元、不均化反応法則は？ 錯形成、イオン対生成は？・・・まさに溶液化学の究極的課題が含有されている。

ところで、ネプツニウムやプルトニウムのような α 線放出核種、特にその半減期が長いものは、人体に取込まれると極めて有害であることは良く知られている。これらを取扱って化学実験を行うには、施設、設備が厳格に管理される必要がある。我々がプルトニウムの溶液化学の研究を進めている原研プルトニウム研究棟にも、グラムから数十グラムオーダーのプルトニウムを取扱って実験するための設備が整備されている。

プルトニウムを取扱う施設、設備は、周辺環境や人体への汚染を防ぐために「核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律」等に基づく技術上の基準を満たさなければならない。例えば実験室は施設内の特定の場所（管理区域）に限定され、室内の環境（気圧、風向、換気等）は常時厳密にコントロールされている。プルトニウムを直接、非密封で使用する“グローブボックス（GB）”には厳しい基準が適用される。GB内は外部の空気圧に対し常時水柱30～50mm（0.003～0.005気圧）の負圧に保持され、またGBからの雰囲気漏れ率は毎時0.1vol%以下であるよう設計、製作されている。GB内の雰囲気は浮遊するプルトニウム粒子をフィルターでろ過したのち排気されるが、この排気フィルターは、平均粒径が0.3 μ mのジオクチルフタレート微粒子を99.97%以上の効率で捕集するような高い性能を有することが必要である（DOP-捕集効率>99.97%以上）。さらに万一、グローブが本体から脱落する等の異常が発生しても、グローブポートの開閉口におけるGB内部に向っての風速が毎秒0.5m以上に保たれるような換気回数が要求される。GBの負圧、排気機能は、非常時専用の発電機によって、停電等の不測の事態が生じた際でも短時間内に通常の状態に復帰するよう設計されている。

GB内でプルトニウムを取扱う者は布製手袋、その上にゴム手袋、さらには α 放射体用として特別に開発

されたネオプレン製グローブを三重に装着して操作する。したがってGB内での実験操作は通常の操作に比べて格段に煩雑である。そのため遠隔自動制御が可能な、光ファイバーを用いる光学的測定法や電気化学的測定法がGB内での分析法、測定法として大いに威力を発揮する³⁾。忘れてならないのが実験で発生する廃棄物への対策である。GB内で生じた廃棄物は全てプルトニウムによって汚染されているものとして扱うので、物品搬出用のビニールバック中に封入したのち、切り離してステンレス製の廃棄物用容器に収納する。全ての実験、作業後には周囲の床面及び作業者の手、足、衣服等を放射線サーベイメーターで厳密に検査し、プルトニウムによる汚染がないことを確かめてやっと一日の実験が終了することになる。

プルトニウム取扱いについて述べたが、原研内の各施設で上と同様な厳重な管理体制のもとで、ウラン、超ウラン元素等の取扱いができる。例えば上述のプルトニウム研究1棟では、ネプツニウム (^{237}Np)、アメリシウム (^{241}Am , ^{243}Am)、キュリウム (^{242}Cm , ^{243}Cm , ^{244}Cm 等) 等を、1日に最大0.1ミリキュリーを用いて実験を行うことが可能である。

このように、超ウラン元素の研究には特殊な施設、設備が欠かせないが、同時に多くの人の参加が必要である。実際に実験を行う人達に加えて、施設や設備を毎日休みなく運転、管理する人達、放射線管理のため

に四六時中目を光らせる人達、厳重な管理区域への出入りを厳重に管理する人達等、数え上げたらきりがない。このような人々の参加なしに超ウラン元素の研究は成立たないのである。

通常、プルトニウムを取扱う密閉された施設の実験室には、外気と触れ合うための窓がない。放射能が周辺に漏れないように防護し、核物質防護に万全を期すためである。またグローブボックス内での実験に代表されるように、実験自体が非常に煩雑で手間がかかる。危険といわれるプルトニウムを実際に取扱っていると、息が詰まるほどの圧迫を感じることもさへある。成果を得るための効率も一般の化学実験に比べると圧倒的に低い。これらの悪条件を克服して研究に挑むのは、上で述べたように超ウラン元素の研究課題が重要であると同時に、これらに対する果てしない興味が、我々の心を惹きつけるからである。

いずれにしてもウランや超ウラン元素を対象とする研究を行なおうとすると、そのための施設、設備は大きく限定されてしまう。さいわいにして原研に整備されているそれらは数少ない研究の場の一つである。超ウラン元素の研究に興味を持たれている専門家の方々の積極的な参画を期待している。

昨年秋、国立パークレー研究所を訪ねた折、先述のシーボルク博士の研究室を訪問する機会を得た。写真はそのときのものである。欧米諸国で超ウラン元素



カリフォルニア大学パークレー校のグレン・シーボルク先生の研究室にて
(1992年11月)

の基礎研究予算が縮小されていく傾向の中で、原研における先端基礎研究センター設立の構想や、そこでのテーマとして取上げようとしているアクチノイドの溶液化学研究の内容を博士に説明することができた。熱っぽく語ったつもりではあるが、内容を十分に伝えることができたかどうか自信はない。ただし、話の途中で何度か博士が私に向けられた熱い視線が脳裏を離れない。

参考文献

- 1) Seaborg, G. T., McMillan, E. M., Kennedy, J. W., and Wahl, A. C., *Phys. Rev.*, **69**, 366 (1946).
- 2) 多くの成書、総説等があるが、例えば以下のもの。
Keller, C., "The chemistry of the transuranium elements", Verlag Chemie, Weinheim, (1971);
Katz, J. J., Seaborg, G. T., Morss, L. R., ed., "The chemistry of the actinide elements, 2nd ed.", vols 1 & 2, Chapman and Hall, London, (1986);
Seaborg, G. T., Loveland, W. D., "The elements beyond uranium", Wiley-Interscience, New York, (1990).
- 3) Aoyagi, H., Yoshida, Z., Kihara, S., *Anal. Chem.*, **59**, 400 (1987); Li, Y., Kato, Y., Yoshida, Z., *Radiochim. Acta*, **60**, 115 (1993).

