

■ アクチノイドの新規分離法・ 検出法の開発をめざして



アクチノイド溶液化学研究グループ ■ 吉田善行 ■

1. はじめに

溶液中のアクチノイドイオンの状態を知り、イオンの反応性とその状態の相関を明らかにし、イオン種ごとの特異反応を探り当ててそれを利用する高効率で選択的な分離法、検出法を開発することを目的として、本テーマを開始した。原子力における溶液化学分野に課せられた命題が、イオンの分離プロセスを開発すること、環境中でのイオンの挙動を解明することであり、いずれにとってもアクチノイド分離法、検出法に新たなブレークスルーが必要であるとの認識を起動力とするテーマ設定である。前身の旧化学部分析センターでの経験、蓄積を土台としたグループ発足であったため、比較的スムーズにスタートを切ることができた。しかし正直なところ、第1コーナーを曲がるあたりまでは、溶液化学研究の膨大な歴史の上に立って、一体何がブレークスルーなのかははっきりと掴めず、手探りの状態であったように思う。テーマ開始2年目にそのような不安を一挙に解消してくれたのが、超臨界二酸化炭素抽出法によってウランの分離に成功した成果であった。これを平成7年3月1日にプレス発表した頃から、研究に取り組む意識が固まってきた。基礎研究を進めるにあたって重要なことは、予測もしなかった新事象にうまく遭遇すること、そしてその遭遇の重要度を的確に判定して発展させていくことである。勿論、堅固な目標とマイルストーンが重要であることは、原研のような目的研究所においては十分に認識されているのだが、上記のような偶発性をバランスよく取り入れることによって、より効果的な目標達成

が可能となろう。本稿では得られた成果のうち、超臨界流体抽出法の開発¹⁻³⁾と、レーザー誘起分光法によるアクチノイドの状態検出⁴⁻⁶⁾の2つのトピックスを紹介する。

2. 超臨界二酸化炭素を 抽出媒体とする金属分離

二酸化炭素をその臨界温度(31℃)、臨界圧力(73気圧)以上に保って得られる超臨界二酸化炭素(SF-CO₂)を媒体とする抽出法の原理から紹介を始める。図1に示したように、まずステンレス製の耐圧抽出容

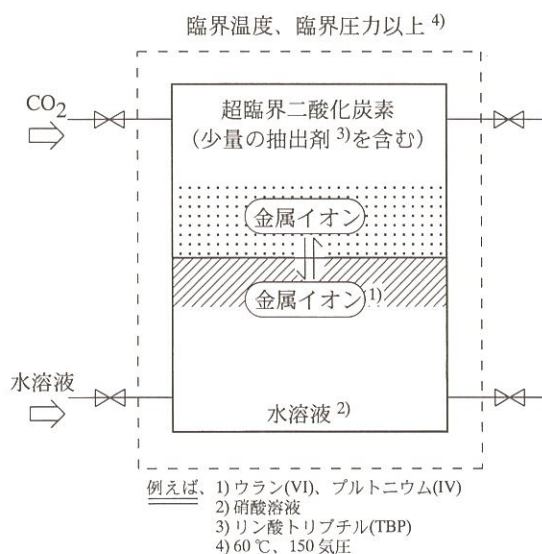


図1 超臨界二酸化炭素抽出反応系(抽出平衡時)

器に、硝酸試料溶液（金属イオンを含む）とSF-CO₂相（TBP等の抽出剤を含む）を採取し、液相を混合する。系が抽出平衡に達した後、両液相中の金属濃度を定量して、金属イオンの分配比Dを決定する。Dが大きいほどその金属の抽出性は高い。U(VI), Pu(IV)などの分配比Dは、水溶液中の硝酸濃度やSF-CO₂中のTBP濃度の増加とともに増す。Dは金属の抽出、あるいは逆抽出のための硝酸濃度や抽出剤濃度の条件設定の基礎になる。また、Dの硝酸濃度及びTBP濃度への依存性から、抽出反応及びその機構を知ることができる。

さて、SF-CO₂を媒体とする抽出反応の特徴の一つは、その媒体の物性、例えば密度を、圧力や温度を変えることによって容易かつ自在に制御できることである。各種圧力、温度で測定したU(VI)及びPu(IV)の分配比DをSF-CO₂の密度 ρ に対してプロットした(図2)。log D 対 log ρ プロットは良好な直線関係を示す。いずれの抽出においても、密度が増すとともにDが減少する。またU(VI)の抽出では、SF-CO₂

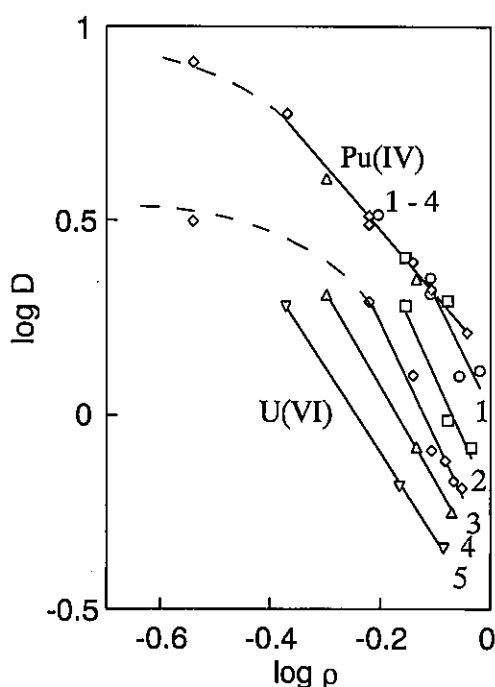


図2 U(VI), Pu(IV)の分配比Dと超臨界二酸化炭素の密度 ρ 温度(°C); 1:40, 2:50, 3:60, 4:70, 5:80
圧力(気圧); 100-450

の密度が一定の時に、温度の増加とともにDが減少する。Pu(IV)の抽出では温度によらず、Dと密度の間に一定の直線関係が成り立つ。抽出反応が複数の素過程を含み複雑であるにも拘わらず、両者間の相関は驚くほど見事なものである。図2の結果は実用面からも意義深い。すなわち高い抽出効率を得るには、SF-CO₂媒体の密度が低くなるよう、より低圧での抽出が有利であり、またU(VI)についてはより低温での抽出操作が望ましい。また、log D 対 log ρ 直線の傾きは、金属の種類によって異なる。両イオンを相互分離しようとする際に、抽出効率のみならず、その選択性を媒体密度を制御することによって最適化できる。このこともSF-CO₂抽出法が有する大きな特色、機能の一つである。

このような分配比Dと密度 ρ の間の相関を定式化した。詳細については原著[3]を参照されたい。一つだけ、図2に示したlog D 対 log ρ 直線の傾きが負であるという実験事実は注目に値する。通常、物質のSF-CO₂中への溶解度は、媒体の密度が増すとともに増加する。従って抽出物の溶解度が密度とともに増すとすると、分配比は密度の上昇とともに増すはずであるが、実験結果はこの予測とは全く逆である。ここで見出された負の相関は、次のように解釈できる。

(i) 分配比Dの密度依存性は、抽出物の溶解度を増す正の効果と、抽出剤TBPの水相中への分配を減らす負の効果で決まる。(ii) log D 対 log ρ プロットの傾きが負であることは、抽出剤の分配への負の密度効果がより大きく寄与しているためである。(iii) 傾きは、抽出剤及び抽出物に溶媒和したCO₂分子の数を表す指標になる。

SF-CO₂抽出法による金属分離法は実用面でいくつかの大きな特色を有している。なかでも、抽出剤以外の有機溶媒を用いないという特色は、使用済核燃料の再処理や高レベル放射性廃液の群分離等の原子力分野への適用に際して、放射性有機廃液の発生量を低減できるという得難い利点をもたらす。また今後の発展次第では、固体廃棄物や環境試料などの固体中からでも金属成分を直接SF-CO₂抽出分離する方法が可能であり、これが実現すれば、酸溶液、有機溶媒いずれをも用いない、まさに画期的な分離法になりうる。なお、SF-CO₂抽出法の使用済核燃料再処理への適用性評価に当たっては、平成8年6月から2年間にわたっ

て、英国核燃料公社BNFL, 英国リーズ大学, 米国アイダホ大学との四機関による情報交換国際協力を実施して、効率よく目標を達成できた。

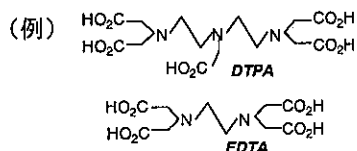
3. 時間分解レーザー誘起蛍光分光法による内部水和数決定

二つめのトピックスはレーザー誘起分光法によるアクチノイドイオンの状態検知に関するものである。例えば上述のSF-CO₂抽出において、水溶液中やSF-CO₂中の金属イオンや抽出錯体はどのような状態にあるか、それらの状態は金属の分配挙動をどう左右するのか、いずれも反応を解明する上で欠かせない基礎化学的課題である。しかし状態を精密に把握し、上の命題に明解な答を与える手法は限られる。当グループが注目したのは、時間分解レーザー誘起蛍光分光法によって、金属イオンや錯体に配位している水分子の数(水和数 N_{H_2O})を決定し、それによってイオンや錯体の状態を探ろうとするものである。本法はAm(III)あるいはCm(III)等のアクチノイドイオンに適用するに十分な高感度を有する唯一の方法である。原理は次の通りである。光を吸収して励起された金属は、主に無放射遷移及び発光過程を通して基底状態に緩和される。Am(III)やCm(III)あるいはランタノイド(III)

の場合、励起エネルギーは配位した水分子のO-H伸縮振動へのエネルギー移動によって失われる。すなわち励起状態の寿命は配位した水分子の数 N_{H_2O} が多いほど短いことになる。実験的には、H₂O-D₂O混合溶液中でのイオンの励起寿命を測定し、その寿命の逆数 k_{obs} がH₂Oのモル比に比例することから、イオンが主としてO-H振動へのエネルギー移動により緩和されることを確認する。この比例関係と、例えば外圏型の臭素酸塩等を用いて決定したH₂O中の N_{H_2O} とから、 k_{obs} と N_{H_2O} 間の検量線を作成する。これを用いて、未知試料について測定した k_{obs} から N_{H_2O} を決定する。本法がAm(III), Cm(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III)に適用可能なことを実証した。Eu(III)及びTb(III)以外のイオンへの適用は世界初である。

本法開発の大きな意義の一つは、実験的に得られる“水和数”という情報に基づいて、アクチノイド(III)とランタノイド(III)、即ち5f元素と4f元素のイオンの状態や配位数を直接比較することが可能となったことである。また本法は、溶液中のイオンの錯形成挙動の解明にも適用できる。金属イオンが共存する錯形成剤と結合すると、金属イオンに結合していた水分子が取り除かれ、その結果錯体中の金属イオンの N_{H_2O} は減少するはずである。Am(III)とポリアミノポ

ポリアミノポリカルボン酸



錯体の残存水和数のpH依存性

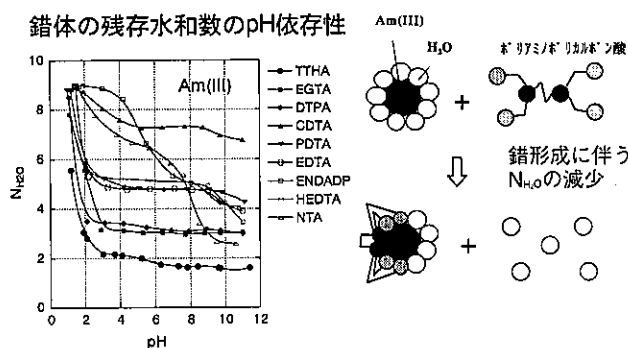


図3 Am(III)-ポリアミノポリカルボン酸錯体中のAm(III)の残存水和数 N_{H_2O}

リカルボン酸との錯形成の研究例を示す。図3は各種pHの水溶液中におけるAm(III)の N_{H_0} を実測した結果である。pHの上昇とともにポリアミノポリカルボン酸の酸解離が進行し、その結果錯形成が促進されるために N_{H_0} が減少する挙動が明確に観測できる。

ここで開発した水和数決定法は、上例のような金属の錯形成反応系に限らず、イオン交換体や鉱物などの固体表面に吸着したイオンの状態、あるいは高濃度の塩を含む溶液中でのイオンの水和状態など、溶液化学分野の重要課題にも新しい側面からの情報を提供する。当グループでの開発を突破口として、同法のアクチノイド、ランタノイドの溶液化学研究への適用が世界的に活発化している。

上記の蛍光法とは別に、発光しない4価、5価、6価のアクチノイドイオンを対象に、遠隔操作による完全非接触方式の高感度状態分析法として、ヘテロダイナミクス干渉計を検出手段に用いる新規な光熱変位分光法(LIPDS)の開発にも成功した⁷⁾。このようにレーザーの単色性、高輝度、可干渉性、高指向性などの特徴を利用するレーザー分光法は、アクチノイドの高感度、高選択的な状態検出を可能とする唯一の方法であり、今後ますます進展させる必要がある。

4. おわりに

紙面の制約もあり、本稿では2つのトピックスに限定して紹介した。他の成果について項目だけを付記する。(i) フォスフィンオキサイド誘導体によってU(VI)及びPu(III)の水相から有機相への移動が促進されることを発見、メカニズムを解明、同反応に基づく電解イオン移動分離法を開発、(ii) Pu(III)-イオン

センサーの開発に成功、(iii) ビスピラズロン類、クラウンエーテル類、 β -ジケトン類の各種誘導体を用いて、アクチノイド、ランタノイドの新しい溶媒抽出反応系を探索、高選択的“協同効果イオン対抽出反応”を発見、(iv) U, Np, Pu(III)~(VI)イオンの酸溶液中酸化還元過程において、新しい反応中間体を検出、(v) 世界初のNp(VI)の溶解度積、炭酸錯形成定数の高精度な実測。これらの研究を通して、いつか大きなブレイクスルーを生み出す新現象と遭遇できるはずであると確信している。

最後に、本研究を遂行するに当たり、大変に多くの方々のご協力と励ましを頂きました。紙上をかりて感謝の意を表します。

参考文献

- 1) S. Iso, Y. Meguro, Z. Yoshida, Chem. Lett., 1995, 365.
- 2) Y. Meguro, S. Iso, H. Takeishi, Z. Yoshida, Radiochim. Acta, 75(1996)185.
- 3) Y. Meguro, S. Iso, Z. Yoshida, Anal. Chem., 70(1998)1262.
- 4) T. Kimura, G. R. Choppin, J. Alloys Comp., 213/214(1994)313.
- 5) T. Kimura, G. R. Choppin, Y. Kato, Z. Yoshida, Radiochim. Acta, 72(1996)61.
- 6) T. Kimura, Y. Kato, J. Alloys Comp., 1998, in press.
- 7) T. Kimura, Y. Kato, Z. Yoshida, J. Nucl. Sci. Technol., 34(1997)717.

