

令和元年6月6日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H04239

研究課題名(和文)プロトアクチニウム溶液化学研究への再挑戦

研究課題名(英文)Retry for Pa Solution Chemistry Study

研究代表者

桐島 陽(Kirishima, Akira)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：00400424

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：ウラン廃棄物を地中処分するための安全評価上、プロトアクチニウム(Pa)は最重要核種となることから、この元素の溶液化学特性の把握が必須であるが、Paについては信頼できる熱力学データは存在しない。そこで本研究では、地球上に微量存在する元素ながら、物理・化学特性の解明が進んでいないPaの溶液化学研究への再挑戦を行った。はじめに、マクロ量のPa-231の精製法やPa-233トレーサーのミルクング法の確立や改良を行った。次に、吸光滴定法によりPa(V)とフッ化物イオンの錯生成定数を決定した。また、二相分配法によりPa(V)の加水分解定数の決定を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

天然に存在するPaの主要同位体であるPa-231はU-235の娘核種であり、32,760年の半減期を有する。このためウラン廃棄物を浅地中処分した場合、およそ1,000年後にはPa-231は周辺住民の被ばく要因の中心核種となり、安全評価上の最重要核種の一つとなる。適切な安全評価を行うためには対象元素の溶液化学特性の把握が必須であるが、Paについては1960年代以降、溶液化学研究がほとんど行われておらず、信頼できる熱力学データは存在しない。そこで本研究ではこのPaの溶液化学への再挑戦として、マクロ量のPa-231とトレーサー量のPa-233を用い、加水分解や基本的な錯生成定数の決定を行った。

研究成果の概要(英文)：Pa-231 is estimated to be the highest radiation exposure factor in a safety assessment of uranium waste disposal. However, the thermodynamic data set are not enough provided for Pa(V) so far. Therefore, in this study, we have retried the solution chemistry of Pa using macro amount of Pa-231 and trace amount of Pa-233. First, we have developed usable purification procedure of Pa-231 and milking procedure of Pa-233 from Np-237 by co-precipitation method and solvent extraction method. Then, we have determined stability constants of complex formation between Pa(V) and fluoride by UV-Vis-NIR photo absorption titration technique. Also, hydrolysis constant of Pa(V) was determined by solvent extraction technique.

研究分野：放射化学

キーワード：プロトアクチニウム ウラン廃棄物 アクチノイド化学

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

91番元素であるPaは地殻中に平均0.1pptと極微量ながら存在する天然元素である。天然の同位体組成は半減期32,760年の放射性同位体である ^{231}Pa が100%であり、これは地球誕生時からの ^{235}U の壊変により継続的に生じているものである。このため核燃料の原料であるウラン(U)鉱石には必ず含まれるが、Uとは化学的性質が大きく異なるため、核燃料製造工程ではほぼ完全に除去されている。使用済燃料中には ^{237}Np の娘核種として ^{233}Pa が存在するが30日未満の短半減期核種であり重要ではない。高レベル放射性廃棄物では ^{235}U は分離されているため ^{231}Pa も将来に渡って存在しない。発電所廃棄物やTRU廃棄物では精製されたUは微量に含まれるが ^{231}Pa はほとんど存在せず、処分を行った場合も安全評価上の重要核種とならない。以上の理由から、これまではPaは元素として核燃料サイクルの中ではあまり重要視されてこなかった。しかしながら、ウラン製錬転換施設や燃料加工施設から排出されるウラン廃棄物には精製程度の低い天然Uからの ^{231}Pa が一定割合で含まれている。また、この廃棄物には $^{238+235}\text{U}$ 系列以外の放射能が存在しないため、相対的に ^{231}Pa の重要度が高くなる。ウラン廃棄物については、2000年12月に原子力委員会より処分方針が示されたものの、安全規制の考え方の整備や法整備は一部に留まっており、濃度上限値等も示されていないため、処分実施に向けての研究開発もあまり進んではいない。つまり最も制度化・事業化の遅れた放射性廃棄物であると言える。ウラン系列およびアクチニウム系列に含まれる核種の半減期から、ウラン廃棄物中の重要核種は ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{238}U 、 ^{230}Th および ^{231}Pa であることが分かる。この廃棄物が他の分類の廃棄物と決定的に異なる点は、安全評価上特に重要な α 放射エネルギーが経年増加する点である。日本原子力研究開発機構が平成22年に行った、ウラン廃棄物をトレンチ処分した際の被ばく線量系経時変化のケーススタディ例によると、ウラン廃棄物に起因する被ばくは処分後1000年から3000年頃にピークを迎え、その中で1000~2000年後は ^{231}Pa が被ばくの第一要因となる。このためウラン廃棄物処分の安全評価を適切に行うためには、Paの溶解度、錯生成定数および収着分配係数といった基本的な溶液化学パラメータが必要となるが、現状ではこれらの整備はほとんどなされておらず、U(VI)やNp(V)のデータが代用されている。環境中で主要な化学状態であるPa(V)はジオキソイオン構造を取るU(VI)やNp(V)とは全く異なり、 $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$ といったモノオキソイオン構造を取る事が知られている。ゆえに上記のような他元素での化学パラメータの代用は科学的には合理性が無い。Paの溶液化学研究については、1960年代にR. Guillaumont, T. Mitsuji さらにS. Suzukiといった研究者らの複数の研究グループによって、半減期27日の ^{233}Pa トレーサを用いた二相分配実験が行われ、30報あまりの平衡定数を報告する論文が出版されている。しかしながらこれらの実験は、いずれもPa濃度が 10^{-10}mol/L 以下といった極微量領域で行われていたため、いわゆるラジオコロイドの発生や容器等へのトレーサの付着が生じたことが知られており、同じ反応に対しても報告値が研究者間で大きく異なることから信頼性が低いとされてきた。その後この種の研究報告は減り、70年代初頭からはほとんど論文発表がされなくなった。1992年にIAEAのミッションとしてJ. Fugerらがアクチノイドの無機錯体の平衡定数の取りまとめを行ったが、Paについては「全ての既報データの信頼性が低く、推薦できるものが無い。」としてデータベース化がなされなかった。世界的に信頼されている米国標準局NIST発行のデータベース“Critically Selected Stability Constants”の最新版においてもPaについては「全ての既報データは基準(criteria)を満たしていない」として、熱力学量が一つも収録されていない。このような事情から、前述したJAEAによる試行的なウラン廃棄物の安全評価では、U(VI)やNp(V)の溶液化学パラメータがやむなくPa(V)に代用されたと見られる。

2. 研究の目的

上記の背景から、本研究では1960年代になされたような ^{233}Pa トレーサを用いた二相分配実験による間接手法のみならず、十分なマクロ量の ^{231}Pa を用い、そのPa自体を滴定法や分光法といった直説法を駆使して追いかけることにより、科学的に十分に信頼に足りる、Pa溶液化学パラメータの決定を目指す事にした。具体的には酸性領域でマクロ濃度の ^{231}Pa や ^{233}Pa 溶液を調製し、滴定を実施する事により、Pa(V)の第一、第二加水分解定数や錯生成定数を取得する。同様の条件でUV-Vis-NIR吸収スペクトルや蛍光スペクトル測定を行い、形成化学種についても調べる。

3. 研究の方法

本研究では、はじめに ^{231}Pa 酸化物を溶解し、含まれる子孫核種を溶媒抽出法により分離精製する精製フローを確立する。これにより、不純物を含まずPa濃度や他の塩類や酸などの溶液組成の定まったストック溶液を調製する。ストック溶液中のPaの化学状態を吸収スペクトル測定等で確認した後、適当な濃度に希釈し、これに無機配位子やアルカリ溶液を添加しながら滴定を実施し、Pa(V)の錯生成定数や加水分解定数を正確に決定する。さらに同様の試料溶液を用い、電気化学測定を実施し、Pa(IV)/Pa(V)酸化還元電位の測定を行う。さらに、半減期27日の ^{233}Pa トレーサを長半減期を持つ親核種である ^{237}Np からミルキングにより生成する方法を確立し、得られる ^{233}Pa トレーサを用いた二相分配実験による加水分解定数等の決定も行い、 ^{231}Pa を用いたマクロ領域の実験結果と比較し、トレーサ法の適用可能範囲についても調べる。

4. 研究成果

(1) ^{231}Pa の精製方法の確立

^{231}Pa 酸化物は難溶解性の酸化物として知られている。そこで、約 5MBq の ^{231}Pa 酸化物（化学形は Pa_2O_5 とみられる）を混酸（ HNO_3+HCl +微量 HF）を用いて加熱溶解した。酸溶解後の溶液を微量採取し α 線スペクトロメトリを行った。得られたスペクトルを図 1 に示す。このスペクトルから、溶解液には ^{233}Ra , ^{227}Th をはじめ ^{231}Pa 以降の ^{235}U 系列の子孫核種が全て含まれていることが確認され、子孫核種の除去が必須であることが分かった。そこで、この溶液に対して以下の 3 ステップから成る化学処理を行った。

① 「Pa 加水分解沈殿による脱塩疎分離処理」

Pa 塩酸溶液にアンモニア水を加え pH>11 に調整。次に、これを遠心分離し Pa 水酸化物のみ回収、脱塩する。このプロセスを 3 回繰り返す。

② 「TIOA 溶媒抽出」

有機相 [5 %TIOA in xylene] / 水相 [Pa in 8M HCl] で溶媒抽出し、Pa のみ有機相へ抽出。次にこの有機相 [5 %TIOA in xylene (Pa)] を水相 [3M HNO_3] を用いて Pa を水相に逆抽出。必要に応じてこのプロセスを繰り返す。

③ 「液性調整」

逆抽出後、直ちに蒸発乾固し、脱硝。直後に Pa 硝酸塩を 8 M HCl で再溶解し、ストック溶液とする。

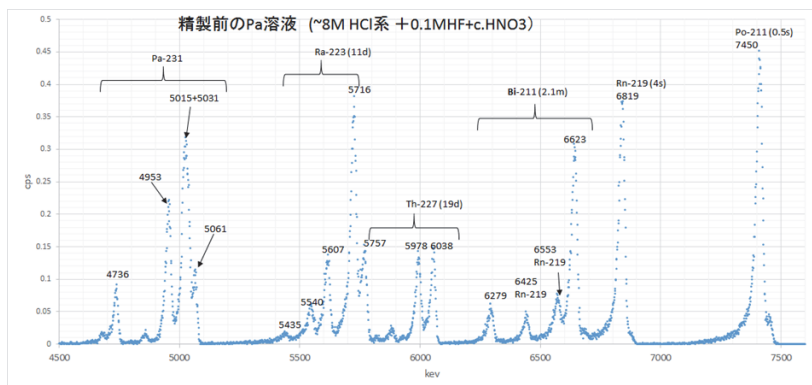


図 1 精製前の ^{231}Pa 溶液の α 線スペクトル

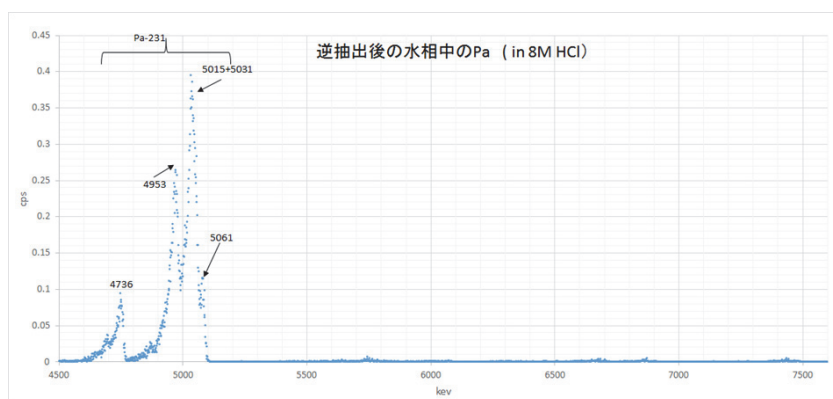


図 2 精製後の ^{231}Pa 溶液の α 線スペクトル

上記の処理終了後の α 線スペクトルを図 2 に示す。子孫核種 ^{223}Ra , ^{227}Th , ^{211}Bi , ^{219}Rn , ^{211}Po は完全に除去され、 ^{231}Pa が精製された事が確認できた。以上の結果より上記の 3 ステップを ^{231}Pa の精製方法とした。

(2) UV-vis-NIR 吸光滴定法による Pa(V) の錯生成定数の決定

精製後の溶液の塩酸濃度を調整後、UV-vis-NIR 吸収スペクトルの測定を行った。得られた吸収スペクトルでは、200-400nm に非常に強い吸収がみられる。これは過去の文献報告と一致しており、Pa=0 のモノオキソボンドの電荷移動遷移とみられる。(0 \rightarrow Pa)。この吸収のモル吸光係数は塩酸濃度に依存しない。そこで、この紫外域の光吸収を利用して滴定法により F⁻イオンと Pa(V) の錯生成定数の導出を試みた。滴定は Pa(V) 濃度 2.2×10^{-4} M、塩酸濃度 2.0 M の溶液に、2.563 mM NaF + 2.0 M NaCl を滴下し、各滴下時点の吸光スペクトルを測定した。F⁻濃度が Pa(V) に対して過剰になるまで滴下と測定を続けた。得られた吸光スペクトルを図 3 に示した。溶液内の F⁻濃度増加に伴い、ピーク位置が長波長側にシフトしている事が分かる。このシフトは滴定開始前は $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$ と化学形が考えられる Pa(V) イオンに対して F⁻イオンが配位し、錯体を形成することにより生じているとみられる。そこでこのスペクトルを解析ソフト Hypspec

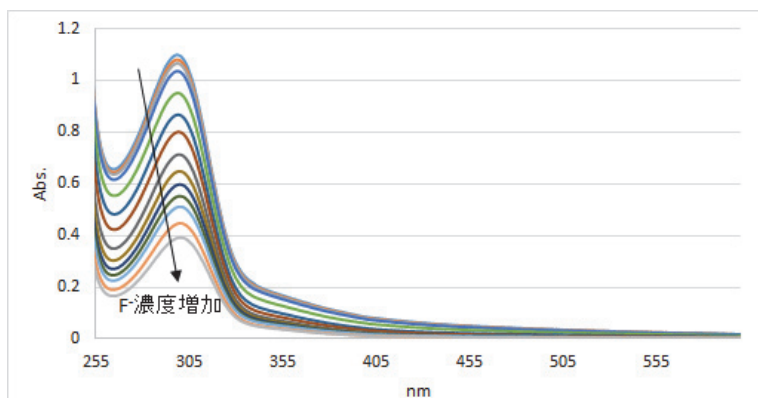


図 3 Pa(V)-F 吸光滴定時のスペクトル変化

を用いて解析した。解析の結果、次の反応に対して錯生成定数を導出することが出来た。



同様に調整した Pa(V) 溶液や酸濃度、酸の種類を変えた溶液を調整し、これらを試料として、時間分解蛍光スペクトル、ラマン分光スペクトル、サイクリックボルタンメトリー測定等を実施したが、いずれも定量的な解釈が可能なシグナルを得ることが出来なかった。

(3) ^{233}Pa のミルキング法の確立

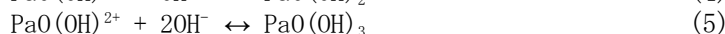
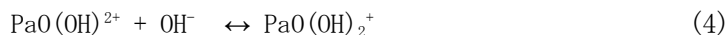
^{233}Pa は半減期が 27 日と短くこの核種のみを長期保存しておくことができないので、 ^{233}Pa の親核種で放射平衡状態にある ^{237}Np から溶媒抽出法によりミルキング（親核種から分離・精製）する手法を開発した。 ^{233}Pa のミルキング方法は過去に (Knight ら, 2014) により、2-octanol による正抽出、硫酸と硫酸ナトリウムの混合溶液による逆抽出が効果的であるという報告がある。しかし硫酸は不揮発性であり、以降の加水分解定数評価実験に使用する場合、脱硫酸過程が必要となる。そこで、本研究では放射平衡状態の ^{237}Np - ^{233}Pa 、6 M HCl 溶液を初期溶液と設定して、抽出剤に 2-octanol を、逆抽出剤に 0.1 M 過塩素酸を使用して溶媒抽出法により ^{233}Pa のミルキングを試みた。0.1 M 過塩素酸に酸濃度を増加した理由は、逆抽出時に Pa(V) の多量体の生成を抑制するためである。この溶媒抽出と逆抽出の結果、初期溶液では 2.7×10^{-3} M 存在していた ^{237}Np を 1/1000 程度の濃度である 2.8×10^{-6} M まで低減させることが出来た。一方、単離対象である ^{233}Pa のこの抽出による損失は 4% 程度であった。以上の結果から、この溶媒抽出および逆抽出により ^{233}Pa を ^{237}Np より簡便な方法でミルキングする事が可能となった。なお、ミルキング後の ^{237}Np 溶液は約半年後に再度、同じ方法でミルキングを行えば、ほぼ同量の ^{233}Pa を得ることが出来る。

(4) ^{233}Pa トレーサーを用いた Pa(V) の加水分解定数の決定

加水分解反応は水の存在下では常に起きる反応であり、その錯生成定数である加水分解定数は核種の地中での移行評価には重要な定数である。しかし、前述したとおり Pa の化学熱力学データの過去の報告は信頼性が低いとされている。そこで、 ^{233}Pa トレーサーを用いた溶媒抽出法により Pa の分配比の pH 依存性から Pa(V) の加水分解定数の導出を行った。ここでは、有機相は溶媒をキシレンとし、抽出剤に TTA (Thenoyl-Tri-fluoro-Acetone) を使用した。平衡定数はイオン強度の影響を大きく受けるので、イオン強度 $I=0.5$ と $I=1.0$ の二通りで加水分解定数の評価実験を行った。また pH を 0~2 の範囲で設定した。イオン強度及び pH の調整には過塩素酸、過塩素酸ナトリウム、水酸化ナトリウムを使用した。水相中の $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$ の抽出反応は



となるが、水相中で以下の (4)、(5) 式で示した加水分解反応が進行すると、有機相への抽出は阻害される。そこでこの有機相-水相間の分配比の低下度から以下の加水分解反応の平衡定数を評価した。



得られた結果の例を図 4 に示した。図中の点線は Pa(V) の加水分解反応 (4)、(5) が起こらない場合の分配比の計算値であり、明確な分配比の低下がみられることから、実験を行った範囲で加水分解反応が進行したことが認められる。図中の実線はこれを解析した結果であり、ここから、第二加水分解定数が $\log\beta_2 = 26.94 \pm 0.16$ と導出された。第一加水分解定数についても $\log\beta_1 = 12.3 \pm 1.3$ と導出されたが、第二加水分解が非常に強いことから、第一加水分解種 $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$ は実施した実験条件では有意な量存在しておらず、この結果、大きな誤差の付された値となった。以上の実験のより決定した加水分解定数を用いて、平衡計算により Pa(V) の化学種分布の pH 依存性を図 5 に示した。この図からも第一加水分解種 $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$ が殆ど存在しておらず、実験によりこの反応の平衡定数を決めることが困難であることが分かる。以上の実験の結果、第二加水分解反応に対して $I=0.5$ 、 $I=1.0$ の条件で誤差が小さく、再現性も確認された加水分解定数を決定することができた。得られた Pa(V) の加水分解定数を、ウラン廃棄物処

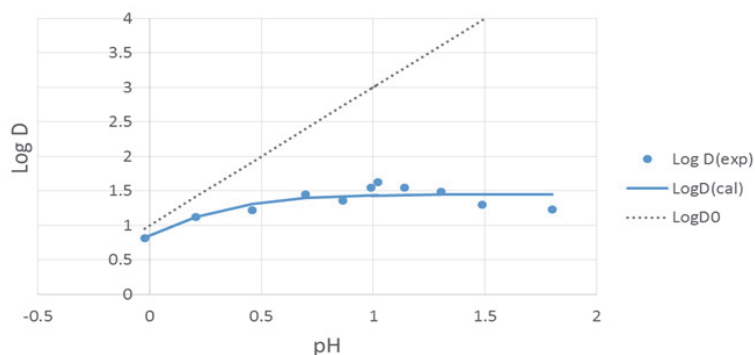


図 4 加水分解定数決定のための ^{233}Pa 溶媒抽出結果 ($I=1.0$)

分の Pa(V) の安全評価時に代用されている Np(V) の加水分解定数と比較したところ、本研究で得られた Pa(V) 加水分解定数は極めて大きく、Np(V) の熱力学データを Pa(V) の核種移行評価時に代用することは、化学的には適切ではないことが実験により示された。

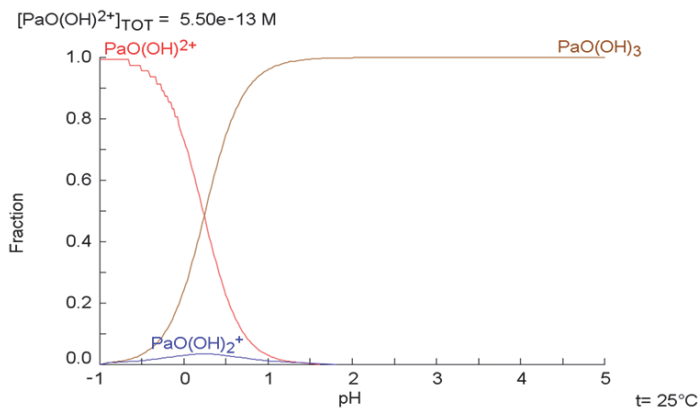


図5 決定した加水分解定数で求めた Pa(V) の化学種分布

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 5 件)

- ①小森真介, 桐島陽, 秋山大輔, 佐藤修彰
ウラン廃棄物処分のためのプロトアクチニウム溶液化学研究 (2) ^{233}Pa トレーサを用いた Pa の加水分解の研究
日本原子力学会 2017 年秋の大会, 日本, 札幌, (2017)
- ②桐島 陽, 秋山 大輔, 佐藤修彰
放射化学アプローチによるエネルギー資源のバックエンド工学研究 (招待講演)
資源・素材 & EARTH 2017, 日本, 札幌, (2017)
- ③桐島 陽, 秋山 大輔, 佐藤 修彰, 佐々木 隆之
素材プロセッシングを応用した放射性物質の処理への取り組み (招待講演)
資源・素材 & EARTH 2017, 日本, 札幌, (2017)
- ④桐島陽, 渡邊雅之, 北辻章浩, 瀬川優佳里, 青柳登, 秋山大輔, 佐藤修彰
ウラン廃棄物処分のためのプロトアクチニウム溶液化学研究 (1) Pa-231 の精製および UV-Vis-NIR スペクトルの測定
日本原子力学会 2016 年秋の大会, 日本, 久留米, (2016)
- ⑤新村 徹, 秋山大輔, 桐島 陽, 佐藤修彰
模擬デブリ含有セメント固化体からのウラン溶出挙動
日本原子力学会 2016 年秋の大会, 日本, 久留米, (2016)

[その他]

- ①受賞：小森 真介
多元物質科学研究所 所長賞
 ^{233}Pa トレーサを用いた Pa の加水分解の研究
第 17 回多元物質科学研究所研究発表会, (2017)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：北辻 章浩

ローマ字氏名：KITATSUJI, Yoshihiro

所属研究機関名：独立行政法人日本原子力研究開発機構

部局名：原子力科学研究部門

職名：研究主幹

研究者番号 (8 桁)：30354898

研究分担者氏名：秋山 大輔

ローマ字氏名：AKIYAMA, Daisuke

所属研究機関名：東北大学

部局名：多元物質科学研究所

職名：助教

研究者番号（8桁）：80746751

(2)研究協力者

研究協力者氏名：佐藤 修彰

ローマ字氏名：SATO, Nobuaki

研究協力者氏名：小森 真介

ローマ字氏名：KOMORI, Shinsuke

研究協力者氏名：渡邊 雅之

ローマ字氏名：WATANABE, Masayuki

研究協力者氏名：青柳 登

ローマ字氏名：AOYAGI, Noboru

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。