

機関番号：14301

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20760594

研究課題名 (和文) 水和物溶融体中でのネプツニウムの溶存状態の分光分析研究

研究課題名 (英文) Spectroscopic study of neptunium complexation in hydrate melts

研究代表者

藤井 俊行 (TOSHIYUKI FUJII)

京都大学・原子炉実験所・准教授

研究者番号：10314296

研究成果の概要 (和文)：硝酸カルシウム水和物溶融体に溶存するネプツニウム化学種をラマン分光法と紫外可視近赤外吸光分光法を用いて分析した。主な化学種は6価Npの NpO_2^{2+} であり、少量の5価Npの NpO_2^+ が溶存していることが分かった。異なる硝酸塩系において、 NpO_2^{2+} の ν_1 対称振動のラマンスペクトルにピークシフトが観測され、 NpO_2^{2+} の配位環境に変化が生じたことが明らかになった。

研究成果の概要 (英文)：Neptunium species in calcium nitrate hydrate melts were analyzed by Raman spectrometry and UV/Vis/NIR spectrometry. Major fraction was assigned to be NpO_2^{2+} of Np(VI) and small fraction to be NpO_2^+ of Np(V). A shift of the ν_1 symmetric vibrational frequency of NpO_2^{2+} in nitrate media was found in Raman spectra. This suggests a coordination circumstance change of NpO_2^{2+} .

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：燃料サイクル

1. 研究開始当初の背景

日本国内外において原子力エネルギーの必要性は高く、このため核燃料サイクルにおける問題点の解決は急務である。特に核燃料サイクルにおける高レベル放射性廃棄物の処理処分対策は重要な課題の一つである。核燃料再処理施設で用いられる PUREX 工程にてウランとプルトニウムは回収されるが、この過程においてランタニド元素などの核分裂生成物や、ネプツニウムからキュリウムに至る超ウラン元素を含有する廃棄物が発生する。超ウラン元素のほとんどはアルファ放

射性核種であり、放射線学的毒性が極めて高く、また発熱源ともなっている。このため、高レベル放射性廃棄物から超ウラン元素を含む長半減期核種を分離することにより、地層処分への負担を軽減化するという試案が検討されている。

現行の PUREX 工程では水相に硝酸が用いられ、核種ごとの分離・回収は、硝酸濃度の調整と酸化剤・還元剤の添加、錯生成剤の添加により制御される。酸溶液の使用は、再処理工程における腐食の問題と密接に関係しており、腐食の低減化は重要な課題の一つで

ある。水和物溶融体は結晶水を含んだ塩が融解したものであり、このため酸を一切含まない。水和物溶融体中の水の含有率は著しく低く、水の活量は濃硝酸中のそれに相当する。この点に着目し、PUREX系の水相として水和物溶融体を用いた際の様々な元素の抽出挙動が研究されている。藤井らは硝酸カルシウム水和物溶融体、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot R\text{H}_2\text{O}$ (R は水和数)を用いて、ウランとランタニド元素に関して、様々な分光分析手法(ラマン分光法、蛍光分光法、蛍光寿命分析法、X線吸収端微細構造分析法)を用いて多角的に研究を行ってきた。周期表でウランの次に位置する元素であるネプツニウムが、水和物溶融体中でどのような挙動をするかということは非常に興味深い。本課題において、超ウラン元素であるネプツニウムについて、水和物溶融体中での錯生成に関する情報を分光分析法を用いて詳細に調べた。

2. 研究の目的

ネプツニウムイオンは $\text{Np}(\text{III})$ 、 $\text{Np}(\text{IV})$ 、 $\text{Np}(\text{V})$ 、 $\text{Np}(\text{VI})$ の原子価を有する。ネプツニウムイオンの吸光スペクトルは原子価ごとに特徴的な吸光スペクトルを示すため、その特徴に着目することにより、水和物溶融体中のネプツニウムイオンの原子価を決定できる。水和物溶融体の含水量は著しく少なく、このことは酸化還元反応に寄与する H^+ イオン OH^- イオンが著しく少ない事を意味する。すなわち、水和物溶融体中では酸化還元反応が抑制される事が予想される。吸光分光法を用いてスペクトルの時間変化を調査することにより、酸化還元反応の有無及びその反応速度に関する情報を明らかにする。

$\text{Np}(\text{IV})$ を含有する塩の中には蛍光を発するものがある。ネプツニウムを含有する水和物溶融体系の固体結晶も蛍光を発する可能性を調査する。

5 価及び 6 価の原子価を有するネプツニウムイオンはオキソイオンであるネプツニルイオン (NpO_2^+ 、 NpO_2^{2+}) を形成する。この $\text{O}=\text{Np}=\text{O}$ の対称振動はラマン活性であり、ネプツニルイオンの赤道面の配位状況が変化すると $\text{O}=\text{Np}=\text{O}$ のラマン振動強度は変化する。その変化を精密に測定することにより、水和物溶融体中のネプツニルイオンの錯生成反応を明らかにする。

ネプツニウムの分光的特性の実験データは、オンライン分析やオフライン分析のための基礎データとして重要なデータとなる。例えば、吸光分光法によって濃厚塩中のネプツニウムのモル吸光係数を決定することにより、迅速な濃度分析法にデータを供することができる。

イオン性融体や溶融塩といった非水系でのアクチニド元素の化学的特徴を研究する

ための比較対照データとして、水和物溶融体中でのネプツニウムの錯イオンの構造(対称性、対称性のひずみ、配位子の電子供与性)についての情報は有用である。

3. 研究の方法

分光分析手法として、吸光分光法、蛍光分光法、ラマン分光法の 3 手法を用いる。水和物溶融体の組成や温度を変化させながら、それぞれの分光分析法を用いて分析を行う。

カルシウム硝酸塩の水和物溶融体については、ネプツニウム溶液を一旦乾固した後、硝酸に溶解してから再度乾固し、硝酸塩としたのちに硝酸カルシウム水和物溶融体に溶解した。

水和物溶融体は水の含水量が著しく低いため、近赤外領域の測定が可能である。このため、紫外可視近赤外吸光分光光度計(島津製作所製、UV-3100)を用いて吸光分光分析を行った。含水量を変化させながら吸光分光分析を行った。水和物溶融体中のネプツニウムイオンの原子価を決定し、各吸光ピークに対応する遷移の同定を行い、それぞれのピークのモル吸光係数を決定した。

低温(液体窒素温度)条件下における固体状態からの蛍光を分析するため、ユーロピウム及びテルビウムを硝酸カルシウム水和物溶融体に溶解し、液体窒素温度において、蛍光分光分析を行った。蛍光分光光度計は現有機器(日立製作所製、F-2500)を使用した。

水和物溶融体自身のラマンスペクトルを測定し、水和物溶融体を構成するカチオン-アニオン間の振動及び、アニオンが分子であればその分子内振動に関する情報を得た。ラマン分光光度計は現有機器(日本分光製、NR-1100)を使用した。次にネプツニウムを含有する試料を用いてラマン分光分析を行った。特に、ネプツニルイオンの $\text{O}=\text{Np}=\text{O}$ のラマン振動に着目し、その振動エネルギー及びスペクトル強度と水和物溶融体の種類や含水量との関係を調査した。比較対象として、ウランを含有する試料についてもラマン分光分析を行った。

4. 研究成果

濃厚電解質溶液として硝酸カルシウムの含水塩が溶解した硝酸カルシウム水和物溶融体を選定した。京都大学原子炉実験所、ホットラボラトリにてネプツニウムを用いた試料調製を行った。ネプツニウム 237 の塩酸溶液を乾固し、硝酸を加えて再乾固することにより実験試料の化学形を硝酸系に調整した。その後、選定した硝酸カルシウム水和物溶融体に溶解した。調製した試料を用いて吸光分光分析を行った。硝酸ネプツニウムを含有する、1 M 硝酸溶液、硝酸カルシウム 4 水和物溶融体、硝酸カルシウム 8 水和物溶融

体の吸光分光分析を行った (図1)。Np(V)およびNp(VI)の溶存を確認した。スペクトルの時間変化は観測されなかった。

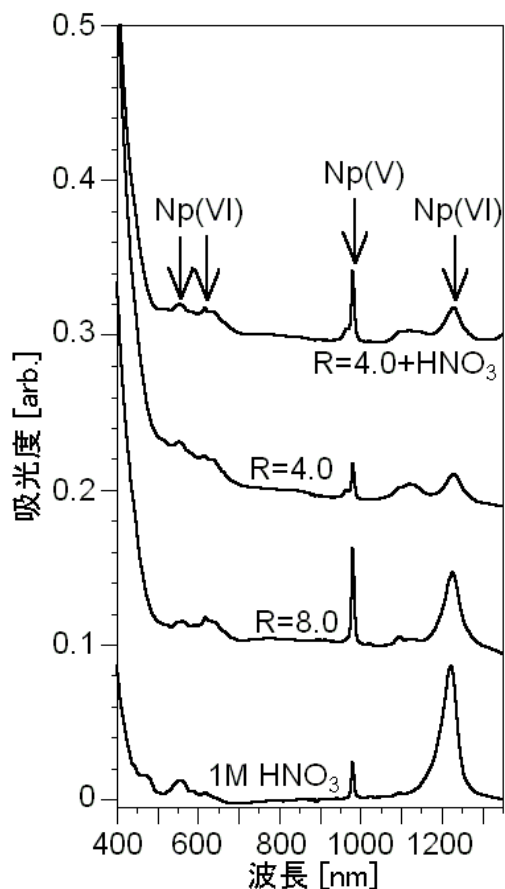


図1 Npが溶存した硝酸カルシウム水和物溶融体試料の吸光スペクトル (Rは含水量)

蛍光分光分析の基礎実験として、蛍光を発生するユーロピウムとテルビウムの硝酸塩が硝酸カルシウム水和物溶融体に溶解した試料について、室温および液体窒素温度での吸光分光分析を行った。含水試料の液体窒素温度での測定は困難であったが、室温と液体窒素温度では、電気双極子遷移と磁気双極子遷移の蛍光強度の割合が変わることが確認できた。ネプツニウムを約0.01mol/L含む硝酸カルシウム水和物溶融体を蛍光分光分析用の石英セルに分取し、室温にて蛍光分光分析を行ったが、蛍光は検出限界未満であった。

ネプツニウムイオンのラマン分光分析のための基礎実験を行った。ラマン分光光度計は現有機器 (日本分光製、NR-1100) を使用した。まずはネプツニウムを含まない、水和物溶融体自身のラマンスペクトルを測定した。硝酸カルシウム水和物溶融体を石英セルに分取した。波長 514.5nmのアルゴンレーザーを試料に照射し、試料からのラマン光を測定した。測定により得られたラマンスペクトル

を解析し、ラマンシフトの度合い及びラマン光強度を評価した。水和物溶融体中の硝酸イオンの分子振動を評価した。波数 720cm^{-1} 付近に、水和している硝酸イオンの分子振動に対応するピークが観測され、波数 740cm^{-1} 付近にカチオン (カルシウムイオン) に配位している硝酸イオンの分子振動に対応するピークが観測された。水和物溶融体の含水量が減少するにつれ、波数 740cm^{-1} 付近のピーク強度が波数 720cm^{-1} 付近のピーク強度に比べて相対的に増加した。このことは、水和物溶融体を構成するカチオン-アニオン間の相互作用が増していることを示し、ラマン分光分析結果と水和物溶融体の含水量の関係が明らかになった。

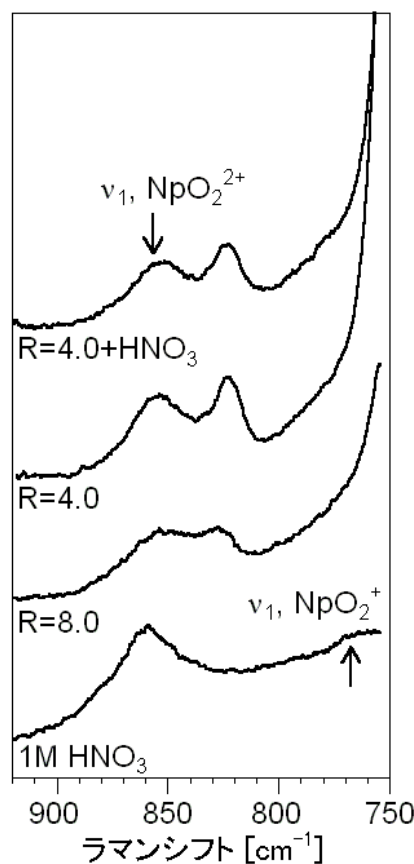


図2 Npが溶存した硝酸カルシウム水和物溶融体試料のラマンスペクトル (Rは含水量)

ウランとネプツニウム試料を含有する液体試料のラマン分光分析を試行し、 $0=U=0$ 、 $0=Np=0$ 、の分子振動を確認した (Npの結果を図2に示す)。Np(VI)のラマン振動について、ラマンピークのエネルギーは含水量に対して不感であった。しかしながら、1M硝酸溶液中におけるNp(VI)のラマンピークに対しては僅かながらエネルギーシフトが観測された。このことはネプツニウムイオンの赤道面において、水和水と硝酸イオンの交換反応が起こったことを示唆する。ネプツニウムの比較

対象として、ウラニルイオンの $O=U=O$ の全対称伸縮振動についてラマンシフトのエネルギーを評価したところ、硝酸カルシウム水和物熔融体系と 1M 硝酸系とでは、ラマンシフトのエネルギーは同一であった。このことから、ウランよりもネプツニウムの方が、赤道面の水和水-硝酸イオンの配位子置換反応に対してラマンシフトのエネルギー変化が敏感である可能性が示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

Toshiyuki FUJII, Genki OKUDE, Akihiro UEHARA, and Hajimu YAMANA,
Study on Coordination Characteristics of Neptunium and Uranium Ions in Calcium Nitrate Hydrate Melt by Raman Spectrometry and UV/Vis/NIR Spectrometry,
IOP Conf. Ser. Mater.: Sci. Eng., 9(1), 012061(7 pages) (2010).

[学会発表] (計 1 件)

Study on Coordination Characteristics of Neptunium Ions in Calcium Nitrate Hydrate Melt by Raman Spectrometry,
Toshiyuki FUJII, Genki OKUDE, Akihiro UEHARA, and Hajimu YAMANA,
Actinides 2009, San Francisco, USA, July 12-17, 2009.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 俊行 (TOSHIYUKI FUJII)
京都大学・原子炉実験所・准教授
研究者番号：10314296