

光化学反応によるウランの同位体挙動

—レーザー光化学の同位体分析及び同位体分離への適用検討—

1995年5月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

この資料は、動燃事業団社内における検討を目的とする社内資料です。ついで複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう注意して下さい。

本資料についての問合せは下記に願います。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

技術開発推進部・技術管理室



社 内 資 料
P N C P Y 8605 95-001
1 9 9 5 年 5 月

光化学反応によるウランの同位体挙動 —レーザー光化学の同位体分析及び同位体分離への適用検討—

佐藤 宗一*、渡辺 恒介**、黒沢 明*
久野 祐輔*、横山 友***

要 旨

含酸素置換基を有するカルボン酸のウラニル錯体及び無機のウラニル錯体（以下ウラニル錯体）の粉末に、これらのウラニル錯体により吸収される波長の可視レーザー光と、ウランの着目する同位体に選択的に吸収される赤外レーザー光とを同時に照射し、同位体に対して選択的な蛍光の発生、あるいは選択的な光化学反応を行わせる目的で試験を実施した。

このうち蛍光の測定（同位体分析への適用）については、ウラニルの無機錯体（硝酸塩）を調製し使用した。はじめに、予備試験として、低温状態での赤外吸収スペクトルを観察したが、対象としたピークが同位体シフトの波数と比較してプロードであったため、完全な同位体毎の吸収ピークの分離はできなかった。したがって、蛍光測定においては、100%の弁別が求められているため、原理的に不可能であることが分かった。

一方、有機化合物を用いた光還元試験（同位体分離への適用）では、3種類のウラニル錯体（ヒドロキシ酢酸ウラニル、エトキシ酢酸ウラニル及びフェノキシ酢酸ウラニル）を合成し、それぞれの赤外及び可視吸収波長の測定を行った。赤外光の吸収ピークは無機錯体の場合と同様にプロードではあったが、蛍光分析とは異なり100%の吸収ピークの分離は必要としないため継続して試験を実施した。次に、その内のエトキシ酢酸ウラニル錯体に注目して赤外レーザー光(CO_2 レーザー)と可視レーザー光(YAG励起-色素レーザー(OPO))により極低温下で同時照射を行いウラニル試料の光還元を行った。ウラニル錯体の光還元後、還元反応生成物および未反応成分を分離し、ウランの同位体比の測定を行った結果、未還元物と還元物のウランの同位体比には有意な差が生じることが分かった。

*：再処理工場分析課 **：現 日本原燃（株） ***：元 大阪大学理学部

目 次

| | |
|--------------------------------|----|
| 1. はじめに | 1 |
| 2. 原理 | 3 |
| 2-1 光の吸収について | 3 |
| 2-2 ウラニル錯体の光吸収について | 4 |
| 2-2-1 振動励起準位 | 4 |
| 2-2-2 電子励起準位 | 5 |
| 2-2-3 光還元反応について | 5 |
| 2-2-4 同位体分離 | 6 |
| 3. レーザー蛍光分析への適用について | 9 |
| 4. 実験装置及び試薬 | 11 |
| 4-1 実験装置 | 11 |
| 4-1-1 レーザー装置 | 11 |
| 4-1-2 測定装置 | 12 |
| 4-1-3 冷却装置 | 13 |
| 4-2 試薬 | 14 |
| 4-2-1 試薬 | 14 |
| 4-2-2 ウラン試料の調製 | 14 |
| 5. ウラニル錯体の選択 | 24 |
| 5-1 ウラニル錯体の赤外吸収スペクトル測定 | 24 |
| 5-1-1 KBrペレット法 | 24 |
| 5-1-2 ペレットの製作方法 | 24 |
| 5-1-3 測定結果 | 26 |
| 5-2 光還元性 | 26 |
| 5-3 分離 | 26 |
| 6. 紫外線照射によるエトキシ酢酸ウラニルの還元 | 31 |
| 6-1 概要 | 31 |
| 6-2 照射装置 | 31 |
| 6-3 測定 | 31 |
| 6-4 実験結果 | 32 |

| | | |
|--------|------------------------------------|----|
| 7. | 同時照射によるウラン赤外線吸収波長の決定 | 36 |
| 7-1 | 方法 | 36 |
| 7-1-1 | 赤外光波長の確定 | 36 |
| 7-1-2 | 可視光波長の確定 | 36 |
| 7-2 | 試料調製 | 38 |
| 7-3 | 実験装置 | 38 |
| 7-4 | 分析測定 | 39 |
| 7-5 | 実験結果 | 39 |
| 8. | 極低温におけるエトキシ酢酸ウラニルの選択還元 (I) | 46 |
| 8-1 | 実験方法 | 46 |
| 8-2 | 試料調製 | 46 |
| 8-3 | 実験装置 | 46 |
| 8-4 | 分離方法 | 47 |
| 8-5 | 実験結果 | 48 |
| 9. | 極低温におけるエトキシ酢酸ウラニルの選択還元 (II) | 50 |
| 9-1 | 実験方法 | 50 |
| 9-2 | 試料調製 | 50 |
| 9-3 | 実験装置 | 50 |
| 9-4 | 分離方法 | 50 |
| 9-5 | 実験結果 | 51 |
| 10. | 極低温におけるエトキシ酢酸ウラニルの選択還元 (III) | 52 |
| 10-1 | 実験方法 | 52 |
| 10-1-1 | 分離方法の変更 | 52 |
| 10-1-2 | 試料保持方法の変更 | 52 |
| 10-2 | 試料調製 | 53 |
| 10-3 | 実験装置 | 53 |
| 10-4 | 分離方法 | 53 |
| 10-5 | 実験結果 | 53 |

| | |
|-----------------------------------|----|
| 1 1. 考 察 | 58 |
| 1 1-1 紫外線照射試験 | 58 |
| 1 1-2 赤外線吸収波長の確定 | 60 |
| 1 1-3 極低温下での同時照射試験 | 60 |
| 1 1-4 ウラニル還元反応の光選択性 | 60 |
| 1 1-5 エトキシ酢酸ウラニルの結晶構造 | 62 |
| 1 1-6 赤外吸収ピークがブロードである理由 | 62 |
| 1 1-6-1 回転エネルギー | 63 |
| 1 1-6-2 ウラニルの結合する酸素との関係について | 63 |
| 1 1-6-3 結晶場における分裂 | 63 |
| 1 1-6-4 同位体効果 | 65 |
| 1 1-6-5 結晶状態について | 66 |
| 1 1-7 分離の効率化 | 66 |
| 1 1-7-1 照射波長の選択 | 66 |
| 1 1-7-2 初期濃縮度依存性 | 66 |
| 1 1-8 再処理工程への応用 | 67 |
| 1 1-8-1 ウラン | 68 |
| 1 1-8-2 ネプツニウム | 68 |
| 1 1-8-3 プルトニウム | 68 |
| 1 2. まとめ | 76 |
| 参考文献 | 77 |

1. はじめに

原子力発電所で使用された使用済核燃料再処理工程では、臨界管理上の基礎データとして使用済燃料中のウランやプルトニウムの同位体組成の測定が重要である。特に今後、高燃焼度燃料を処理する際には、その初期濃縮度が一般の軽水炉燃料よりも高いために、臨界管理上の観点から残留濃縮度の測定が必要となる。そのための管理手法として、抽出器へのフィード前にウランの同位体比を迅速に確認する方法が求められている¹⁾。

一般的に各元素の同位体組成分析に関しては質量分析法および、 α ・ γ スペクトル分析法が主なものであるが、前者は分析に時間を要し、また両者とも目的とする元素の測定に先立ち分離操作を行う必要がある等、処理方法が煩雑となる。さらに放射能の低い長半減期元素 (^{235}U 、 ^{238}U 、 ^{242}Pu など) の同位体に対して後者（放射能分析）の適用は困難である。

近年、レーザー技術の発達によって同位体シフトの微妙な波長の差に関して、一つの同位体の吸収波長にしほって照射することができるようになり、同位体分析の可能性について注目を集めるようになった²⁾。そのため、今回質量分析法や α ・ γ スペクトル分析法以外の新手法としてレーザー励起分析法の検討を実施した。本法は同位体の光化学的なシフト（吸収波長のずれ）を利用し、目的とするウランの同位体に2種類の波長のレーザーを同時に照射し、ウランより発生される蛍光を測定することによって同位体組成分析を行う方法である。

さらに、上記の同位体分析が可能であるのならばこれを応用して同位体分離が可能であることが予想される。すでに同位体の光化学的なシフトを利用して同位体の分離は様々な方法によって試みられている³⁾。現在、ウランに関しては同位体シフトを利用した濃縮方法の開発が行われている。

分子法については、ウランを含む気体にレーザーを照射することによって着目するウラン同位体の化合物の化学形態を変化させ、変化した化合物を物理的に捕集し分離を行う方法である。また原子法は、蒸気にした金属ウランにレーザーを照射して、レーザーのエネルギーによって着目するウラン同位体をイオン化する。イオン化したウランイオンを電場等により、物理的に分離することにより濃縮を行うものである。

本検討での方法は、基本的にウランの化学反応（還元反応）を用いて同位体分離をするというもので、上記の方法とは原理を異にするものである。本法はウランの光化学的な同位体シフトを用い、固体のウラン錯体中の着目する同位体に固有な波長のレーザー光を照射し対象とする同位体のみを励起する。励起されたウラン同位体と錯体の配位子との間で起こる化学反応によってウラン同位体を4価に還元し、還元物と未還元物を化学的（溶解・イオン交換・溶媒抽出）に分離するというものである。本方法では固体のまま試料の照射

が可能なこと、大出力のレーザー装置は不要なこと、したがって小規模な装置のみでの照射ができることが利点として上げられる。

本研究では、ウラン同位体分析については無機のウラニル塩を用いて同位体別の蛍光分析を行い、またウラン同位体分離については、含酸素置換基を有するカルボン酸とウラニルとの化合物（有機ウラニル錯体）を用いて同位体分離の方法を検討した。

本検討における同位体分析、同位体分離の方法については、これらのウラニル化合物に赤外レーザーと可視光レーザーを照射することで、着目するウラン同位体の分析あるいは分離を行う。つまり ^{235}U あるいは ^{238}U のどちらかのウラニルイオンの赤外吸収波長に一致した赤外線を照射することにより、その同位体のエネルギー準位を基底状態から分子振動準位まで上げる。更に可視光レーザーを照射することで振動励起状態にある同位体のみ電子励起状態に励起する。この電子励起準位のウラニル化合物は、この準位から再びある経路を通り基底準位までに達するが、その際に放出されるエネルギーの形はいくつかの決まったエネルギーを持つ光子の形をとる。そこでその光を検出することにより測定する方法が蛍光分析法である。またウランの周囲に適切な化合物があった場合（有機ウラニル錯体）では、励起状態のウランはその化合物と相互に反応し、エネルギーが基底準位になる。この反応を利用し、励起されたウラン同位体のみを反応還元させ分離することを利用したものが本検討の同位体分離である。

なお、本検討は平成3年度から3年間にわたり大阪大学理学部化学科横山友教授と東海事業所再処理工場工務部分析課とで共同研究として主に再処理工場分析所にて実験を実施してきた。今回、共同研究の終結にあたり本検討の結果について報告する。

2. 原 理

2-1 光の吸収について

通常、分子に光を照射した場合には、光を吸収して分子のもつ内部エネルギーが増加するという反応が主に起こる。分子は光を吸収する前にその分子としては最も安定な電子配置状態をとっており、エネルギー的に最も安定な状態にあり、この状態は基底状態（ground state）と呼ばれる。光を照射されることにより分子は光（光子）の持つエネルギーを吸収してエネルギーの高い励起状態（excited state）に移り、このことを励起（excitation）と呼ぶ。

ここで分子の持つ全エネルギーを E で表すと、原子核の回りを回る電子のエネルギーを E_e 、分子を構成する原子はお互いの結合線上で伸縮運動をしており、そのエネルギーを E_v 、また分子内で原子は分子の重心を回る回転運動をしており、このエネルギーを E_r とすると、全エネルギーはこれらの和、

$$E = E_e + E_v + E_r$$

で表される。これらのエネルギーのうち、最大のものは電子のエネルギーであり、光の波長（エネルギーの高さである）でいえば可視・紫外光のスペクトルの波長のエネルギーに相当する。原子の振動のエネルギーは赤外域の光に相当し、回転エネルギーが遠赤外からマイクロ波に相当する。このことから例えばある分子が遠赤外からマイクロ波に相当する光を照射され、この光（光子）を吸収すると、分子の回転エネルギーが吸収した光（光子）の分だけ増加する。また赤外領域の光を照射されると、分子の振動のエネルギー（及び回転エネルギー）が、可視光から紫外域のエネルギーを吸収すると電子エネルギー（及び振動、回転エネルギー）が増加し、それぞれの励起状態（電子励起状態、振動励起状態）になる。励起状態では蛍光の発生、無放射遷移、分子どうしの衝突や光化学反応（光還元反応など）を起こし、基底状態に戻る。

照射される光の波長が長い（特に振動励起準位までの赤外光以下の光）場合、つまり光子のエネルギーが低い場合には通常吸収が起こらない、すなわち励起準位までエネルギーを得ることができないが、レーザー光のように強度の強い光では同時に数個の光子を吸収することによってそれぞれの励起準位まで励起することが可能である。この反応は多光子過程と呼ばれ、例えば、ある分子が 300 nm の光を照射されることによって電子励起状態に励起されるとする。この分子に 600 nm の通常光を照射しても電子励起ポテンシャルの半分のエネルギーしか得ることができないが、同じ 600 nm の波長でも強度の高いレーザー光であった場合は、光子の密度が大きいため、光子が分子に同時に 2つ吸収される確率が大きくなる。このため、 600 nm のレーザー光でも同時に 2つの光子を吸収することによって 2倍のエネルギーを得ることができ、電子励起状態

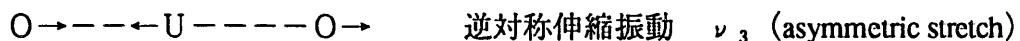
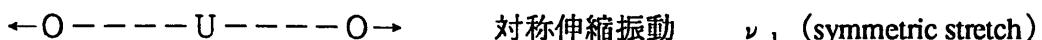
に励起することができる。

電子励起状態など励起状態にある分子は、過剰なエネルギーを持っているために非常に不安定で、無放射遷移・放射遷移・分子間でのエネルギーの移動などでエネルギーを放出する。放射遷移である蛍光発生では、蛍光を発生することで過剰なエネルギーを放出して基底状態に戻る。この際に放出されるエネルギーは、それぞれの励起状態に応じたものとなる。またこの蛍光の波長というのは、分子を構成する原子の種類や分子の構造等によってそれぞれ特異なスペクトルを持ち、そのため目的とする分子の特有な蛍光を予め知っておけば未知の物質の組成を分析することができる。

2-2 ウラニル錯体の光吸収について

2-2-1 振動励起準位

フリーのウラニルイオンは直線分子 ($D_{\infty h}$) であるため、次の3種類の振動が考えられる。（実際には溶液、固体においては陰イオンや溶媒の双極子に依存するが、これらの効果は非常に小さい。つまり、配位子の影響を強く受けると振動準位のエネルギーが分裂することが考えられるが、ここでは無視した。）



これらの振動数は次の式により求められる⁴⁾。

$$\nu_1 = 1 / 2 \pi c (k / m_O)^{1/2}$$

$$\begin{aligned} \nu_2 &= 1 / 2 \pi c (2 d (1 + 2 m_O / m_U) / m_O)^{1/2} \\ &= \nu_3 (2 d / k)^{1/2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nu_3 &= 1 / 2 \pi c (k (1 + 2 m_O / m_U) / m_O)^{1/2} \\ &= \nu_1 (1 + (2 m_O / m_U))^{1/2} \end{aligned}$$

ここで k は伸縮に関する定数、 d は変角に関する定数、 m_O は酸素の原子量、 m_U はウランの原子量となる。これらの式から、対称伸縮振動 ν_1 に関しては同位体効果が

期待できない。しかし、変角振動 ν_2 および、逆対称伸縮振動 ν_3 に関しては同位体効果が期待できることがわかる。ここで ν_3 の同位体（ウラン 235、ウラン 238）による振動数の差 ($\Delta \nu$) は以下のように計算される。

$$\begin{aligned}\Delta \nu &= \nu_1 \left\{ (1 + 32/235)^{1/2} - (1 + 32/238)^{1/2} \right\} \\ &= 0.69 \text{ cm}^{-1} \\ &\quad (\text{ただし } \nu_1 = 860 \text{ cm}^{-1} \text{とした。})\end{aligned}$$

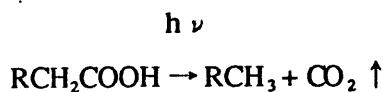
これらの振動はそれぞれ特徴をもっており、その測定方法も違ってくる。対称伸縮振動では双極子モーメントが常に 0 で赤外域のエネルギーには不活性であるため、F T-I R (フーリエ変換赤外分光計) での測定は困難である。ところがラマン分光には活性であるため、ラマン分光測定が可能になる。一方、逆対称伸縮振動、変角角振動では、それぞれ双極子モーメントが時間とともに変化するため赤外線に活性であり F T-I R による測定が可能だが、逆にラマン分光には不活性であるために測定は困難である。

2-2-2 電子励起準位

数々の理論的考察により、ウラニルイオン (UO_2^{2+}) には π 軌道が存在することが示唆されている。これは炭酸ガスの分子対称性と同じ $D_{\infty h}$ と仮定した場合、電子配置は $(\pi_g)^4 (\sigma_g)^2 (\pi_u)^4 (\sigma_u)^2$ であることが推定できる。ウラニルイオン (UO_2^{2+}) のエネルギー準位に関しては Bell and Biggers⁵⁾ により研究されており、過塩素酸の水溶液中のウラニルイオンの可視吸収波長 24107 cm^{-1} (414 nm) の位置での吸収は $^1\Sigma_g$ から $^3\Pi_u$ への遷移によるものとされている。したがって、 414 nm を中心としたバンドに相当する波長の光を吸収することにより、ウラニルに蛍光の発生あるいは化学反応を起こさせることが可能と考えられる。

2-2-3 光還元反応について

光還元によるウラナスの生成に関しては古くから研究されており、アルコール⁶⁾ やカルボン酸⁷⁾ を溶媒とした還元反応について様々な報告がされている。これらの反応はほとんど溶液系での反応である。これらのウラニルとカルボン酸との反応は、次に示すカルボン酸の脱炭酸反応により進行するものと考えられる⁸⁾。



この反応をさらに詳しく調べると、以下の様にウラニルが還元されてU(V)が存在する可能性がある⁹⁾。



ここで生成したU(V)は、不均化反応によりU(VI)とU(IV)になるものと考えられる。

本検討は、一個の酸素を含む置換基を有するカルボン酸（ヒドロキシ酢酸 HOCH₂COOH、エトキシ酢酸 CH₃CH₂OCH₂COOH、フェノキシ酢酸 ph-OCH₂COOH）とウラニルとの錯塩を用い、結晶化させた試料に光照射させて還元を行うものである。

2-2-4 同位体分離

本実験では、ウラニル錯体中のUO₂の逆対称伸縮振動における赤外線の吸収を利用し、この吸収での同位体シフトを利用して選択的な反応をおこさせるものである。同位体シフトにより²³⁵Uと²³⁸Uでは光を照射されても受け取るエネルギーの大きさに僅かに違いがでてくる。つまり振動励起準位の高さが違うということであり、その模式図を図2-1に示した。振動励起準位に相当する赤外域のレーザーを照射されたウラニル錯体中において、²³⁵Uと²³⁸Uでの吸収は同位体シフトにより吸収エネルギーの差△vが生まれる。ここで²³⁵Uの振動励起準位から電子励起準位までの高さのエネルギーに相当するエネルギーの光（可視光）を照射することで、選択的に²³⁵Uを励起することができる。一方、²³⁸Uが電子励起準位に達するまでにはv_a分のエネルギーが足りないため、²³⁸Uが励起することはない。

実験で選択還元に寄与する振動はウラン-酸素結合における熱振動である。常温で赤外線吸収スペクトルを測定すると温度の上昇により赤外線の吸収スペクトルの広がりが大きくなってくることが知られている。これは入射してきた光（波長は一定）に対して分子が運動することによって、分子からの見かけの波長が変化する（光のドッpler効果）ことによる。このため振動励起状態における同位体シフトのエネルギー差はこの波長の広がりにより明確でなくなってしまう。

極低温下においては分子の振動は限り無く0に近づくため、分子は照射された光のエネルギーのみで励起される形になる。このためウランの同位体シフトのような極小さいエネルギーの差でも理論的には選択性を得ることができると考えられる。

可視光線のレーザーは、選択的に振動励起準位まで励起された²³⁵Uの振動励起準位より電子励起準位まで励起するエネルギーを与えるために照射する。

図2-1に示したように、1段目の赤外線で振動励起準位まで励起させたウランに2

段目の可視光線で電子励起準位まで励起させる訳であるが、この際着目するウラン同位体の振動励起エネルギーと同じエネルギーを持った赤外光を照射する。この際 $\Delta\nu_{as}$ だけ同位体シフトしているために着目する同位体のみが励起することになる。そこでさらに、振動励起準位から電子励起準位までのエネルギーに相当する波長の光を照射することにより振動励起状態にあった同位体のみが電子励起状態にまで到達すると考えられる。

電子励起状態に達したウランはさらに1)蛍光を発する 2)無遷移放射により失活する 3)エネルギーを配位子に与えることにより化学変化を起こす のいずれかの経路により基底状態に戻る。したがって、着目した同位体のみがこの現象を起こすことが期待できる。

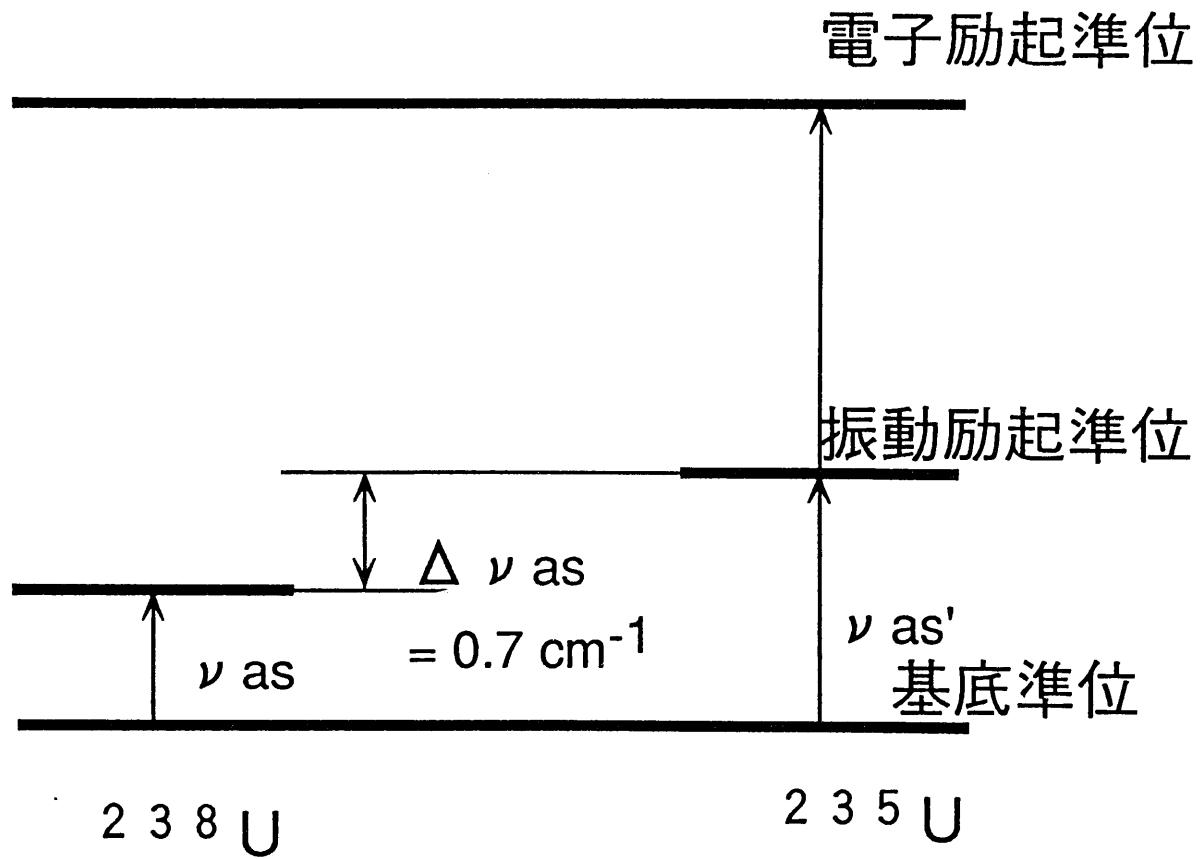


図 2-1 ウラニル錯体のエネルギー準位

3. レーザー蛍光分析への適用について

既述の理論に基づき本検討は、レーザーを使用した新しいウラン同位体分析法の開発を目的として開始された。同位体分析法としてはガンマ・アルファスペクトル法、質量分析法が主なものであるが、長半減期元素 (^{235}U 、 ^{238}U 、 ^{242}Pu など) の分析方法としては質量分析法以外に良好な手段がない。一方、質量分析法ではイオン交換分離、精製といった長時間を要する前処理操作が不可欠なため、迅速な分析は困難である。そのためレーザーのような潜在的にインライン分析の可能な簡易技術によってこれらが分析できれば、分析作業時間の短縮、作業量の軽減を期待する事ができると考えられた。さらに、光化学反応を利用したウラン同位体の選択的分析技術の開発によりこれらの達成が期待でき、また、この分析技術の拡張として同位体の選択的回収の可能性もあるため、あわせて検討することとした。

まずこの検討では、レーザー光によるウラン同位体の光化学反応による挙動を把握することが重要である。そのため実験の進め方としては、光化学反応に活性な化合物の選定、次に光化学反応を用いたウラン同位体の挙動の調査、レーザー光による光化学反応でのウラン同位体の選択性の確認等を行うこととした。

本検討を進めるにあたり、ウラン同位体の簡易な分析を最終目的として始められたが、実験装置の特性を調査中に幾つかの問題点が有ることが判明した。今回行う予定であった同位体分析は、ウラン同位体の光吸収が 0.7 cm^{-1} シフトしていることを利用しようというものである。このため、ウラニル錯体を液体ヘリウムにより冷却し赤外線の吸収波長を調査したところ、理論的には現れると思われていたウランの同位体のそれぞれの吸収ピークを明確に分離しピークを同定することができなかった。（図 2-2 参照）これらの点によりウラン同位体の 100% の分離が必要であるウラン同位体分析は、現在のところ不可能であることが分かってきた。以上のことから本原理の同位体選択分離への適用は、この段階で断念することとした。

しかしこれらのことはウラン同位体分離を行う上では、効率は落ちるもののが可能というレベルではない。つまり分析においてはピークの完全な分離が不可欠であるが、同位体分離に関しては分解能は 100% ではなくとも繰り返し操作することによって分離率を上げることが出来るようになるためである。このことから以下、本報告ではウラン同位体分離を中心に述べることとする。

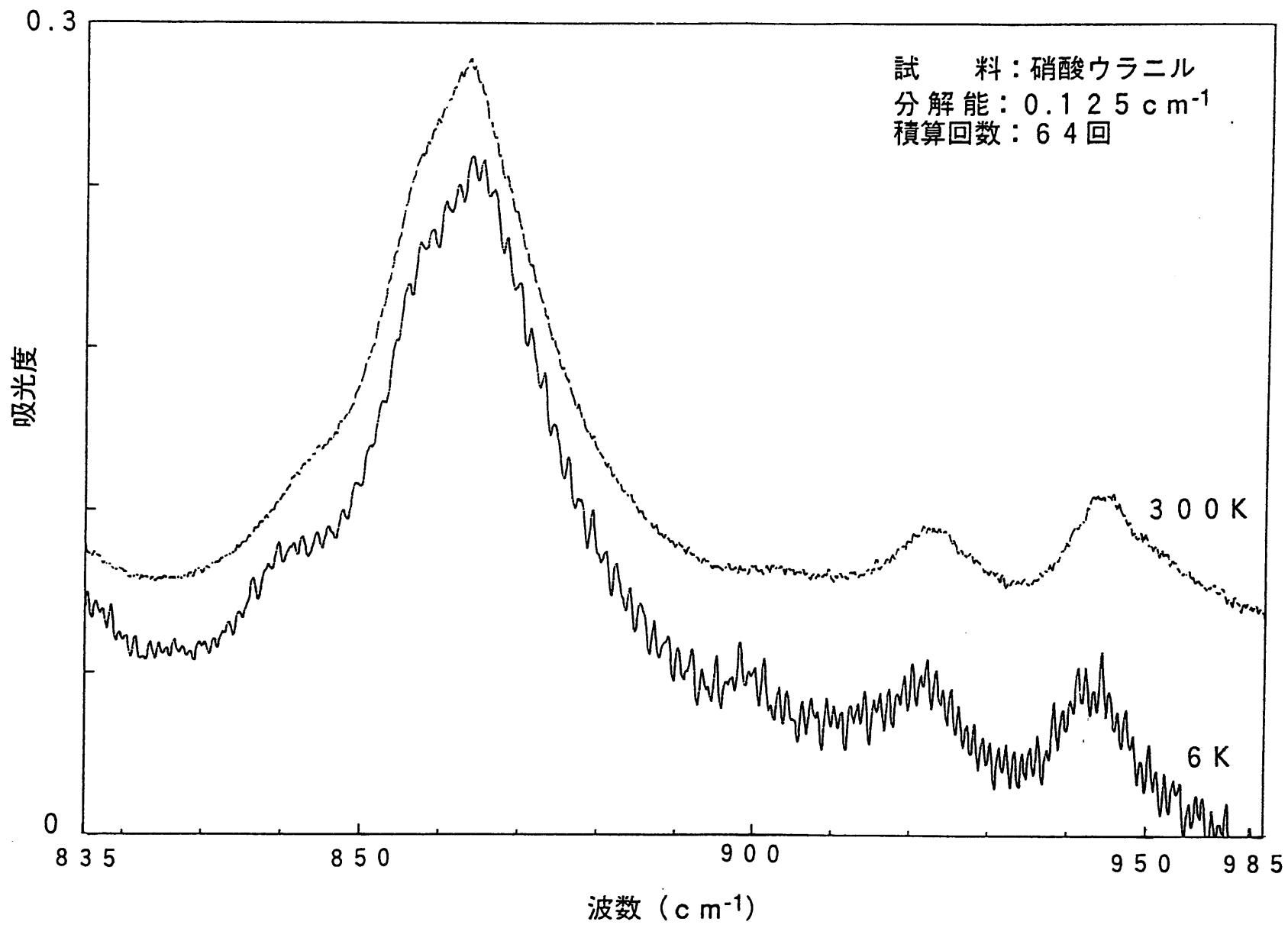


図 2-2 硝酸ウラニルの逆対象伸縮振動の赤外吸収スペクトル

4. 実験装置及び試薬

4-1 実験装置

4-1-1 レーザー装置

i) 可視光レーザー装置

- a) オプティクス社製 YG580A (YAG レーザー)
TDL50 (DYE レーザー)

可視光レーザー装置はオプティクス製YAG レーザー装置YG580A および DYE (色素) レーザー TDL50 を用いた。このレーザーシステムはYAG レーザーの第3高調波 (355 nm) を励起光源としてDYE レーザーの色素をレーザー発振させるものである。このシステムの特徴は実験の目的によって各種の色素を交換することにより、または同じ色素でも励起光源の波長を変更することで発振する波長を選択することができる。今回の実験では色素にCoumarin 500 (7-Ethylamino-4-trifluoromethylcoumarin) を用い、¹⁰⁾ 485 nm～530 nmまでの波長を発振させ使用した。

- b) MBL社製 Model 502-D.NS (YAG レーザー)
(OPO レーザー)

項目9の実験ではレーザー装置をOPO (Optical parametric oscillation) レーザーと呼ばれる結晶を用いた方式のレーザー装置に入れ換えて試験を行った。これはYAG レーザーにより発振する355 nmのレーザーを励起光源としてレーザー結晶を励起してレーザー発振を行うものである。このレーザー装置は波長の変換をこのレーザー結晶の角度あるいは温度をコントロールすることで変換することができるということである。更にこれでコントロールされる波長は約400 nmから約2600 nmまでと非常に幅広く取れ、また結晶の角度のコントロールはコンピュータによって行えることから非常に簡単に波長の変換が行える。

ii) 赤外光レーザー装置

- a) Ultra Lasertech製 CO₂ Laser head (CO₂ レーザー)

赤外光レーザー装置はUltra Lasertech製CO₂ レーザー装置CO₂ Laser headを用いた。このレーザーの発振用レーザーチューブは¹³C¹⁶O₂ の封入されたもので、実験後半では¹²C¹⁶O₂ を用いた。これらのレーザーの発振帯域はウランの吸収帯にあたる波長に多くの発振線があり、本実験で使用する波長域での最適な波長選択ができる。

4-1-2 測定装置

i) レーザー用パワーメーター

a) O P H I R 社製 Scientech Power and energy meter (可視光用)

b) O P H I R 社製 Scientech 372 Power and energy meter (赤外用)

レーザーの出力を測定するレーザー用パワーメーターとして可視光測定用にO P H I R 社製Scientech Power and energy meterを使用し、赤外線測定用として同社のScientech 372 Power and energy meterを使用した。これらは共に受光部に受けたレーザー光の出力をアナログ表示のメーターに出力する。

ii) スペクトラムアナライザー

a) レーザークラフト社製 スペクトルアナライザー 16-A型

赤外線の発振波長を調べるためにレーザークラフト社製スペクトルアナライザー 16-A型を使用した。この装置は赤外線の波長を目視により確認する装置である。レーザーを回折格子によって分光し目盛りの付いた蛍光板にあてると、レーザーにより蛍光板に黒いラインが生じるために、容易に波長が確認出来る。

iii) 分光光度計

a) 日立製作所製 日立自記分光光度計 U-3410型

ウランの還元状態の変化を見るために用いた分析装置に 日立製作所製 日立自記分光光度計 U-3410型を用いた。これは通常の分光光度計に 8 ビットのマイクロコンピューターとディスクドライブが組み込まれたものである。また得られた各スペクトルはフロッピーディスクに記憶しておき必要に応じて検索して使用できる。

| | | |
|------|-------|--------------|
| 条件測定 | 測定セル長 | : 10 mm |
| | 走査速度 | : 120 mm/min |
| | バンドパス | : 2.00 nm |

iv) FT-IR (フーリエ変換赤外吸光光度計)

a) 日本分光社製 FT-IR VM-7

FT-IR とはFourier Transform Infrared Spectroscopyの略で、フーリエ変換赤外分光法と呼ばれる。原理的にはマイケルソン干渉計を用いて測定された干渉縞をフーリエ変換によって試料の分光を行う一種の干渉分光計である。

測定条件 分解能 : 0.125 cm⁻¹
 アボタイゼーション: C S (変形コサイン関数)
 検出器 : M C T 検出器

4-1-3 冷却装置

i) クライオスタット装置

a) Oxford Instruments 製 C F 1 2 0 4 Continuous flow cryostat

本装置は本実験検討にて使用するエトキシ酢酸ウラニル錯体等の試料を液体ヘリウムを用いて4 K程度の極低温まで冷却し測定や照射試験等を行う冷却装置である。

クライオスタット装置の全体図を図4-1に示した。

クライオスタット内部は3重構造になっており、1番内側が試料室であり、熱電対、ヒーター、冷却用のヘリウムが流れるチューブが外側に付属している。この内部は独立した真空室になっている。次に2番目のケースは外部の輻射熱のシールドになっている、1番外側はケーシングで、この内部も真空室になっており、外部との断熱を図っている。

各部屋にはそれぞれ4枚の窓がついており、用途によって窓材を変更することができる。今回はBaF₂、石英、ZnSeを使用している。窓の配置はレーザーの入口からBaF₂、BaF₂、ZnSeとなっている。(図4-2)

上記の窓材の紫外域～赤外域での光透過特性及び物性を(表4-1(1)、(2))に示した。その他の赤外線(10 μm)の透過率は、ZnSe(75%)、BaF₂(90%)であり全透過率は61%である。可視光(500 nm)での透過率はそれぞれZnSe(30%)、BaF₂(93%)であり、全透過率は24%であった。ここで最内側の窓材にZnSeを用いざるを得なかったのはBaF₂では熱膨張率が大きいために、極低温に冷却した場合に破損の恐れがあったためである。

ii) 真空排気装置

a) 島津製作所製 高真空排気装置 D S - A 3 1 2 W型

クライオスタット等に使用した真空排気装置には島津製作所製 油回転ポンプOK3および油拡散ポンプDS-A312Wを用いた。この装置は油回転ポンプと油拡散ポンプの組み合わせからなり、短時間で高真空を得ることができる。油回転ポンプでは 1×10^{-1} torrまで引くことができ、試料ペレット作製ではこの領域までを使用した。油拡散ポンプでは 1×10^{-8} torr付近まで引くことができるが、クライオスタット中の真空は10の-6～7乗torr程度の真空中で実験を行った。

4-2 試薬

4-2-1 試薬

| | | |
|----------|--------------------------|------|
| エトキシ酢酸 | アルドリッヂ製 | 試薬特級 |
| 塩酸 | 和光純薬 | 試薬特級 |
| エチルエーテル | 和光純薬 | 試薬特級 |
| エタノール | 和光純薬 | 試薬特級 |
| ジエチルエーテル | 和光純薬 | 試薬特級 |
| 硝酸 | 関東化学 | 試薬特級 |
| その他の試薬 | その他の試薬については市販の特級試薬を使用した。 | |

4-2-2 ウラン試料の調製

本実験に使用したウラン試料には天然ウラン (^{235}U : 0.7 %)、及び濃縮ウラン (^{235}U : 20 %および50 %) を使用した。同位体の選択性に関係のない予備実験では天然ウランを用い、極低温下での同位体選択還元試験に用いる試料としては濃縮ウランを用いて濃縮率の変化が明確となるようにした。ウラン試料はそれぞれ水酸化ウラニルに調整後、各カルボン酸と反応させウラニル錯体を合成した。

i) 水酸化ウラニルの調製

ウラニル錯体の原料には水酸化ウラニル ($\text{UO}_2(\text{OH})_2$) を用いた。この化合物はウラニル塩 (硝酸ウラニル $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を出発物質とした。0.025 mol/dl⁻³に調製した原料のウラニル水溶液におよそ 0.1 mol/dl⁻³ の水酸化カリウム (KOH) を加え pH を 5.4 に調製した。ここで黄色の水酸化ウラニルの微結晶が生成した。数時間常温で放置した後、デカンテーション法にて 50 ml の水で 3 回、エタノールで 3 回、エチルエーテルで 3 回洗浄しデシケーター中で乾燥した。

ii) ヒドロキシ酢酸ウラニルの調製

蒸留水 5 ml にヒドロキシ酢酸(hydroxyacetic acid HOCH₂COOH) 0.24 g を溶解し、さらに水酸化ウラニルを 0.30 g 加え溶解させた。このときヒドロキシ酢酸は水酸化ウラニルに対して当量よりも若干多い量を加えて、徐々に水分を蒸発させ、結晶を析出させた。析出した結晶をアセトンにて洗浄しながら濾過し粘性が無くなるまでさらに洗浄し、デシケーター内で乾燥させた。

iii) エトキシ酢酸ウラニルの調製

恒温槽で60℃に加温したエトキシ酢酸 (ethoxyacetic acid $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$) (約3g) の中に、デシケーターにて1週間以上放置し水分を除去した水酸化ウラニル (0.1g) を少量ずつ加え、これが完全に溶解した事を確認した後、次の少量をまた加えるという作業を最適量まで繰り返し60℃で数日放置した。水酸化ウラニルは、ほぼ全て酸に溶け込み、溶液全体は濁りが無くなった。また、添加速度が速すぎたり激しく攪拌しすぎると、最適量を加えきらないうちに微結晶が多量に析出した。ここで析出した微結晶は、本来生成する結晶と結晶構造が異なり、赤外線吸収波長がシフトするなど、本実験では使用できないものであった。本来の結晶は六角形の大きな結晶であるために区別は容易であった。

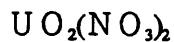
溶解後60℃の温度で数日間放置し結晶が適當な大きさまで成長したところで、デカンテーション法 (エチルエーテルあるいはクロロホルム) で洗浄し、乾燥させた。(後の検討の結果、クロロホルムで調製した試料は、光還元性を若干低下させることが考えられた。)

iv) フェノキシ酢酸ウラニルの調製

蒸留水50mlにフェノキシ酢酸 (phenoxyacetic acid $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COOH}$) を0.14g溶解させ、溶解後硝酸ウラニルを0.20g添加した。この水溶液に0.1Nの水酸化カリウム溶液を加え、pH4~5になるように調製した。すると沈殿が生成するので、これを濾過して、アセトンにて洗浄し、デシケーター内で乾燥させた。

水酸化ウラニルの調製フローシート

硝酸ウラニル (0.025mol/dm³)

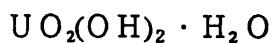


水酸化カリウム添加

(KOH 0.1mol/dm³)



水酸化ウラニル沈澱生成



洗浄 (水)



洗浄 (エタノール)



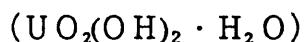
洗浄 (エチルエーテル)



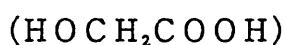
乾 燥

ヒドロキシ酢酸ウラニルの調製フローシート

水酸化ウラニル



ヒドロキシ酢酸水溶液に溶解



数日間静置 (60°C)



結晶生成



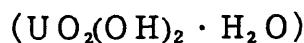
洗浄 (アセトン)



乾燥

エトキシ酢酸ウラニルの調製フローシート

水酸化ウラニル



↓

エトキシ酢酸に溶解

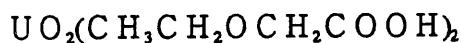


↓

数日間静置 (60°C)

↓

結晶生成



↓

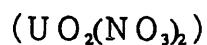
洗浄 (エチルエーテル)

↓

乾燥

フェノキシ酢酸ウラニルの調製フローシート

硝酸ウラニル



フェノキシ酢酸水溶液に溶解



KOH (0.1N) にて pH (4~5程度) 調製



結晶生成



洗浄 (アセトン)



乾 燥

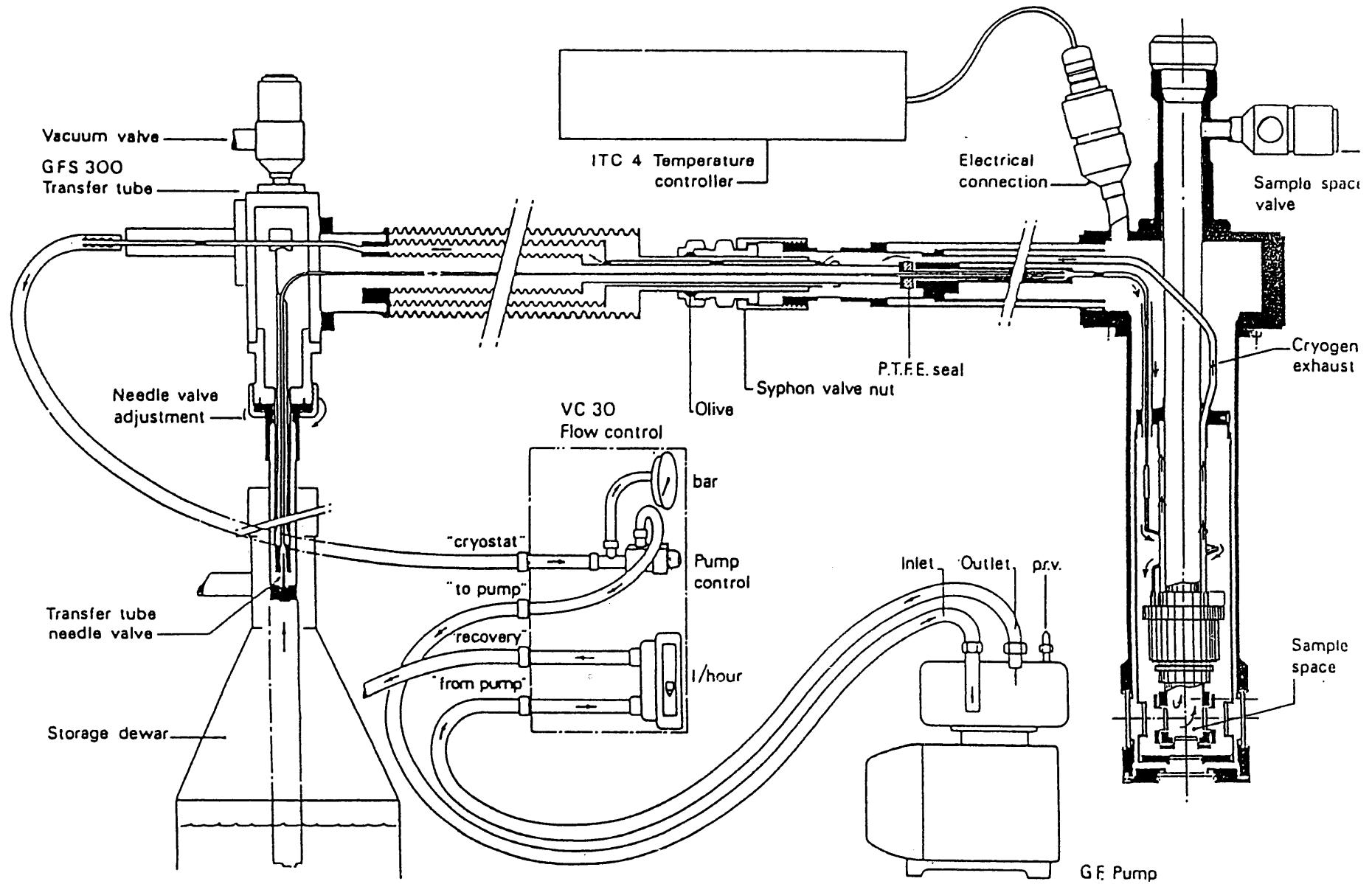


図 4-1 クライオスタットの概略

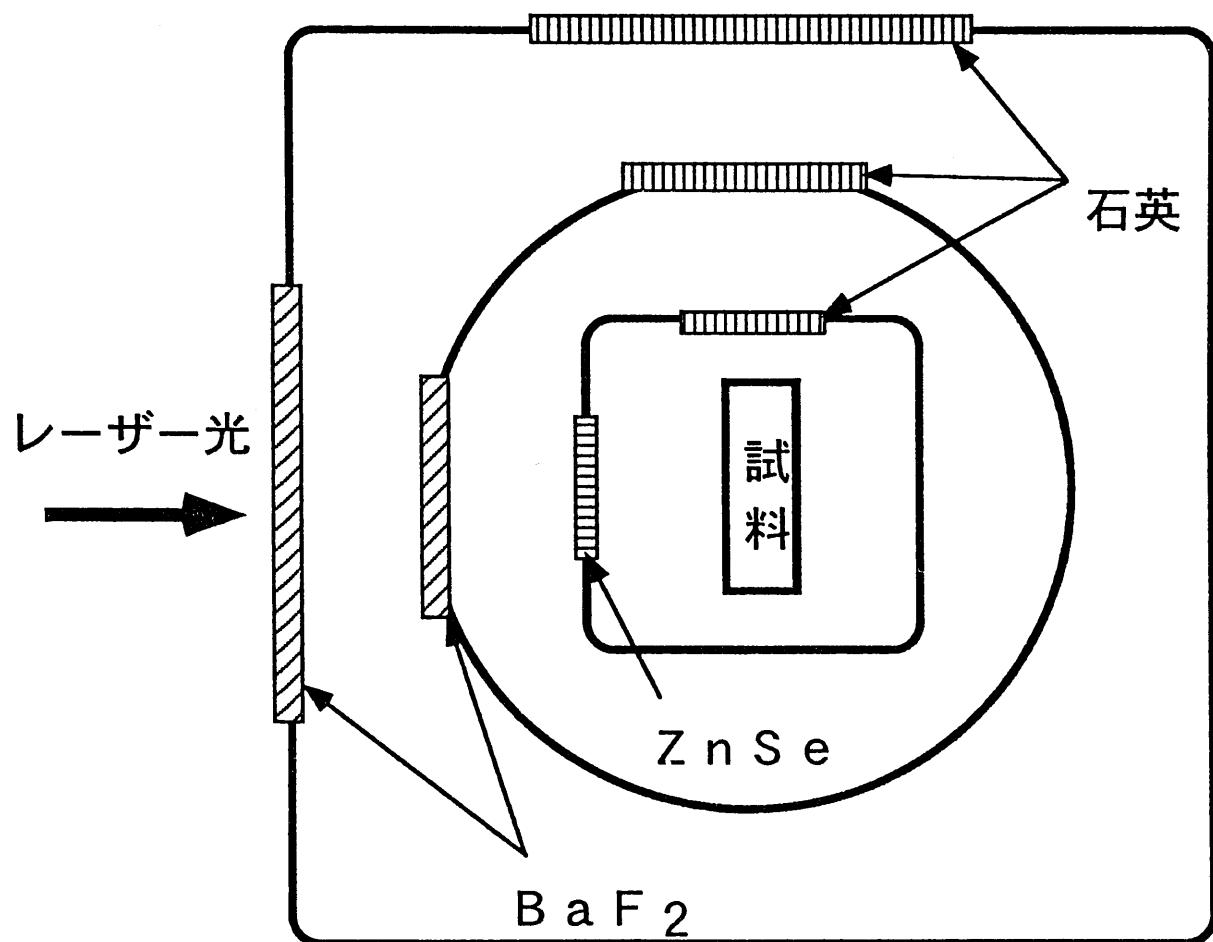


図 4-2 クライオスタット中の透過窓配置

表4-1 実験で使用する光学結晶特性一覧（1）

| 材質 | I R Fused Silica | Germanium (Ge) | Potassium Bromide(KBr) |
|--|--|--|------------------------|
| 透過波長域 (μm) | 0.23 - 3.5 | 2.0 - 18 | 0.23 - 25 |
| 屈折率 n | 1.44@2.0 μm 4.00@10. μm | 4.01@5.0 μm 4.00@10. μm | 1.54@5.0 μm |
| 内部反射損失 % | 6.4 @0.6 μm | 59.2@5.0 μm 59.0@10. μm | 8.8 @5.0 μm |
| 吸収係数 @ 10.6 μm (cm^{-1}) | 6.0 @0.6 μm | 0.016 | 0.0001 |
| 温度係数 $d\text{n}/dt (\times 10^{-6})$ | +9.8 | +400 | -40 |
| 熱伝導率 (watt/m° K) | 1.38 | 58.6 | 5.0 |
| 融点 (°C) | 1700 | 937 | 730 |
| 熱膨張率 ($\times 10^{-6}/\text{°C}$) | 0.5 | 6.1 | 43 |
| 限界弾性率 (MPa) | 27.6 | 93.1 | 1.1 |
| 硬度 KNOOP 値 | 600(100mg load) | 190(50mg load) | 5.9(200mg load) |
| 密度 (gm/cm^3) | 2.2 | 5.59 | 2.75 |
| 水溶度 | 不溶性 | 不溶性 | 65.6 @20°C |
| 用途 | 可視・紫外 レーザー | CO_2 レーザー ATR プリズム | 赤外一般 |

表 4-1 実験で使用する光学結晶特性一覧 (2)

| 材質 | Barium Fluoride (BaF ₂) | Zinc Selenide (ZnSe) | Thallium Bromo- iodide (KRS-5) |
|-------------------------------------|--|----------------------------------|-----------------------------------|
| 透過波長域 (μm) | 0.15- 13 | 0.58- 21 | 0.6-40 |
| 屈折率 n | 1.45@5.0 μm | 2.43@5.0 μm 2.40@10 μm | 2.38@5.0 μm |
| 内部反射損失 % | 6.6 @5.0 μm | 31.7@5.0 μm 31.0@10 μm | 30.7@5.0 μm |
| 吸収係数 @10.6 μm(cm ⁻¹) | 0.19 | 0.0005 | 0.005 |
| 温度係数 dn/dt(×10 ⁻⁶) | -15.2 | +52 | -235 |
| 熱伝導率 (watt/m° K) | 12.1 | 16.7 | 0.42 |
| 融点 (°C) | 1355 | 1525 | 415 |
| 熱膨張率 (×10 ⁻⁶ /°C) | 18.4 | 8.5 | 58 |
| 限界弾性率 (MPa) | 26.9 | 58.6 | 26.2 |
| 硬度 KNOOP値 | 82(500mg load) | 105(50mg load) | 40(50mg load) |
| 密度 (gm/cm ³) | 4.83 | 5.27 | 7.37 |
| 水溶度 | 0.17@10 °C | 不溶性 | 0.05@20 °C |
| 用途 | 真空紫外- 赤外 | CO ₂ レーザー ATR プリズム | ATR プリズム |

5. ウラニル錯体の選択

5-1 ウラニル錯体の赤外吸収スペクトル測定

本実験を実施するためには、ウランの逆対称伸縮振動の吸収ピークと、赤外線レーザーの発振ピークが一致する必要がある。ここで光還元性の良いヒドロキシ酢酸ウラニル、エトキシ酢酸ウラニル、フェノキシ酢酸ウラニルの3種類のウラニル錯体をFT-IRにて測定した。これらの錯体は後述するKB rペレット法を用いて測定を実施した。

5-1-1 KB rペレット法

FT-IRによる測定では、カルボン酸ウラニル錯体粉末を2本のレーザーの光軸上に何らかの方法で固定しなければならない。今回そのためのウラン試料の保持方法として、KB r粉末とウラン粉末を混合してペレット化して固定するKB rペレット法を用いることとした。このKB rペレット法の利点は以下の通りである。

- i) KB rペレットはウラン試料をペレット化するためのバインダーの役目を果たす。
ウラン試料はKB rペレットに取り込まれてしまうため、照射中に外部に飛散することが無い。
- ii) KB rペレットは紫外線、赤外線などの透過特性が良好であるため、同時照射を行う際にKB rの吸収を考える必要がなく減光等の影響が少ない。
- iii) 紫外線、赤外線などを照射しても分解・変質しない。
- iv) 水に可溶であるため照射後の試料はそのまま水、塩酸等で溶解でき、特別の分離操作なしに分光光度測定等に適用できる。

以上のことにより使用した。

5-1-2 ペレットの製作方法

カルボン酸ウラニル錯体の結晶をKB r粉末と1:50程度の割合で均一に混合し、ペレット化して試料とした。

ペレットの作製方法は以下の通りである。

- i) 良く乾燥したKB r結晶をメノウ乳鉢で粉末にする。
- ii) KB r粉末とエトキシ酢酸ウラニルを適量、メノウ乳鉢にて良く混合する。
- iii) ペレット成形器に混合粉末0.1g投入し平坦にならす。
- iv) ペレット成形器内部を真空ポンプによって0.1 torr以下に真空引きする。
- v) 油圧ジャッキによって50kgf/cm²の圧力をかけペレット化する。

ペレット調製フローシート

KBr結晶 0.5 g



メノウ乳鉢にて粉碎



エトキシ酢酸ウラニル 0.01 g



メノウ乳鉢にて混合



錠剤成形器に 0.1 g 投入



油圧プレス (50 kgf/cm²)



錠剤成形

5-1-3 測定結果

5-1-1、5-1-2で調製した試料と4-1-2で示したFT-IR装置を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。

そのスペクトルを図5-1～5-2に示した。このスペクトルから、それぞれの錯体における逆対称伸縮振動のピークはヒドロキシ酢酸ウラニルでは 942cm^{-1} (10.62 μm)、エトキシ酢酸ウラニルでは 937cm^{-1} (10.67 μm)、フェノキシ酢酸ウラニルでは 948cm^{-1} (10.55 μm)付近であることが確認できた。また、炭酸ガスレーザーの発振波長は10.67 μm 付近を中心とした波長であることから、エトキシ酢酸ウラニルを用いて試験を実施することが望ましいことが分かった。

5-2 光還元性

本検討実験に使用するウラニル錯体は光還元性を強く持つことが重要である。横山ら¹¹⁾は使用するウラニル錯体(ヒドロキシ酢酸ウラニル、エトキシ酢酸ウラニル、フェノキシ酢酸ウラニル)の光還元性についての定量的な比較を行った。これらの錯体を同量、紫外線による光照射を行いそれぞれの光還元性を調べた結果、光還元性の最も良いのは、エトキシ酢酸ウラニルであることがわかった。

5-3 分離

本検討においては、光照射を行った後に還元生成物と未還元物の分離を容易に行えることが重要である。本実験での分離は、ウラニルと還元されたウランとの分離となる。還元されたウランは、すでに理論の項で記述したように5価の状態で存在している考えられる。したがって5価のウランは溶解した時点で不均化され6価と4価とに分かれる。そこで、塩酸のような酸に溶解後、イオン交換あるいは溶媒抽出法により4価と6価を分離することが考えられる。一方、このような処理を行う際、選択的に還元されたウラン同位体が他のウラン原子と同位体交換してしまう事も考えられる。したがって、理想的には結晶状態のまま分離できることが望ましい。

結晶状態での分離方法としては溶媒への溶解による分離が考えられる。つまり、還元物か未還元物のどちらかが溶解して、他は溶解しないという溶媒があれば非常に都合が良い。大阪大学にて前述の3つの錯体を光照射し光照射試料、未照射試料のそれぞれを水、メタノール、エタノール、1-ブロバノール、2-ブロバノール、1-ブタノール、クロロフォルム、アセトン、エチレングリコール、ホルムアミド、アセトニトリルの溶媒に溶解し、その溶解の様子を観察した。アセトンを用いた場合には、光照射前後において溶解に差がみられ、光還元した試料は溶解せず、未還元物は溶解するという結果を得た。したがって、照射試料の分離の際にはアセトンを用いることとした。

以上（5-1～5-3）の検討の結果、本試験で使用するウラニル錯体としてはエトキシ酢酸ウラニルが適切であると考えられた。

-28-

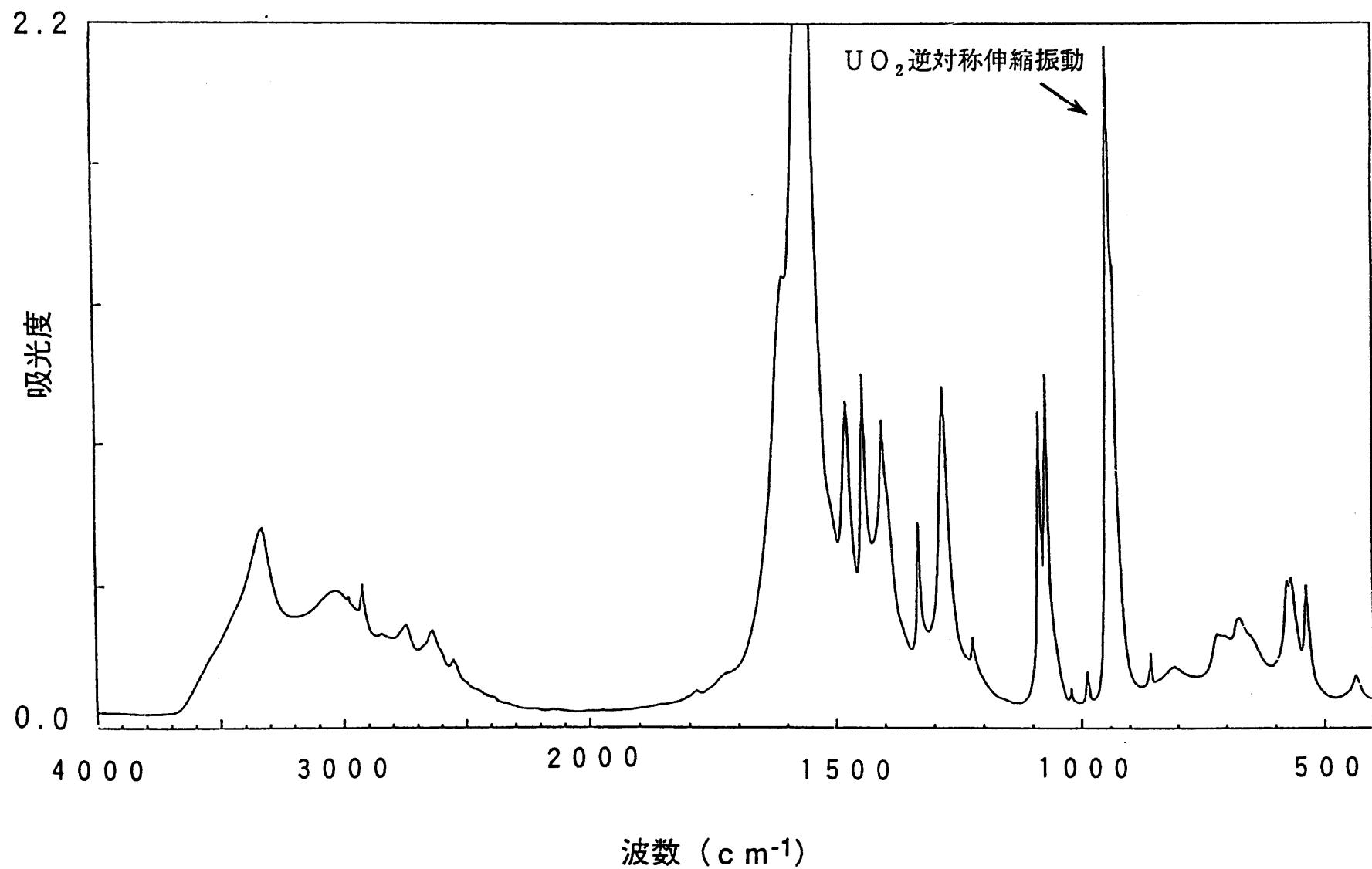
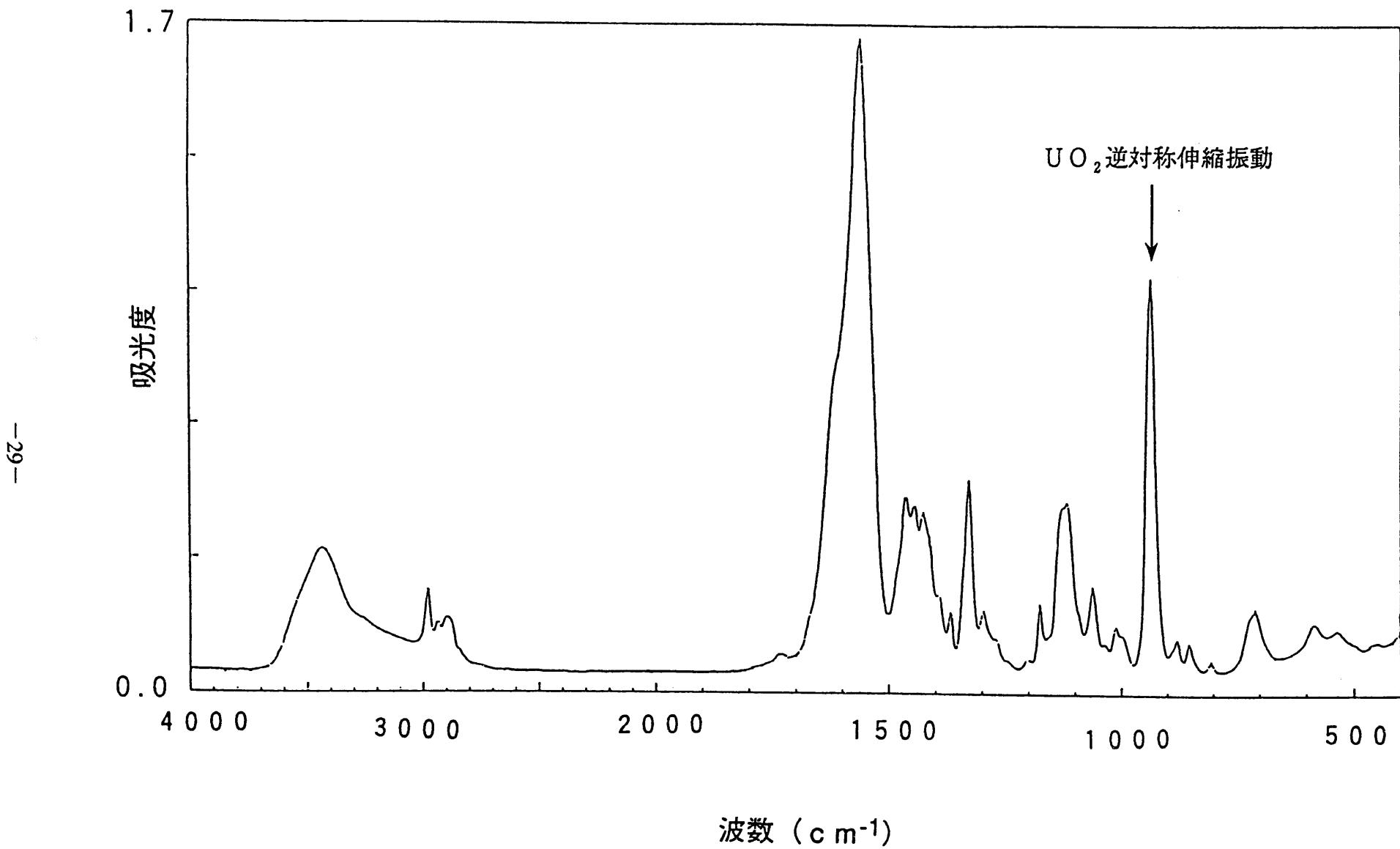


図 5-1 ヒドロキシ酢酸ウラニルの赤外吸収スペクトル



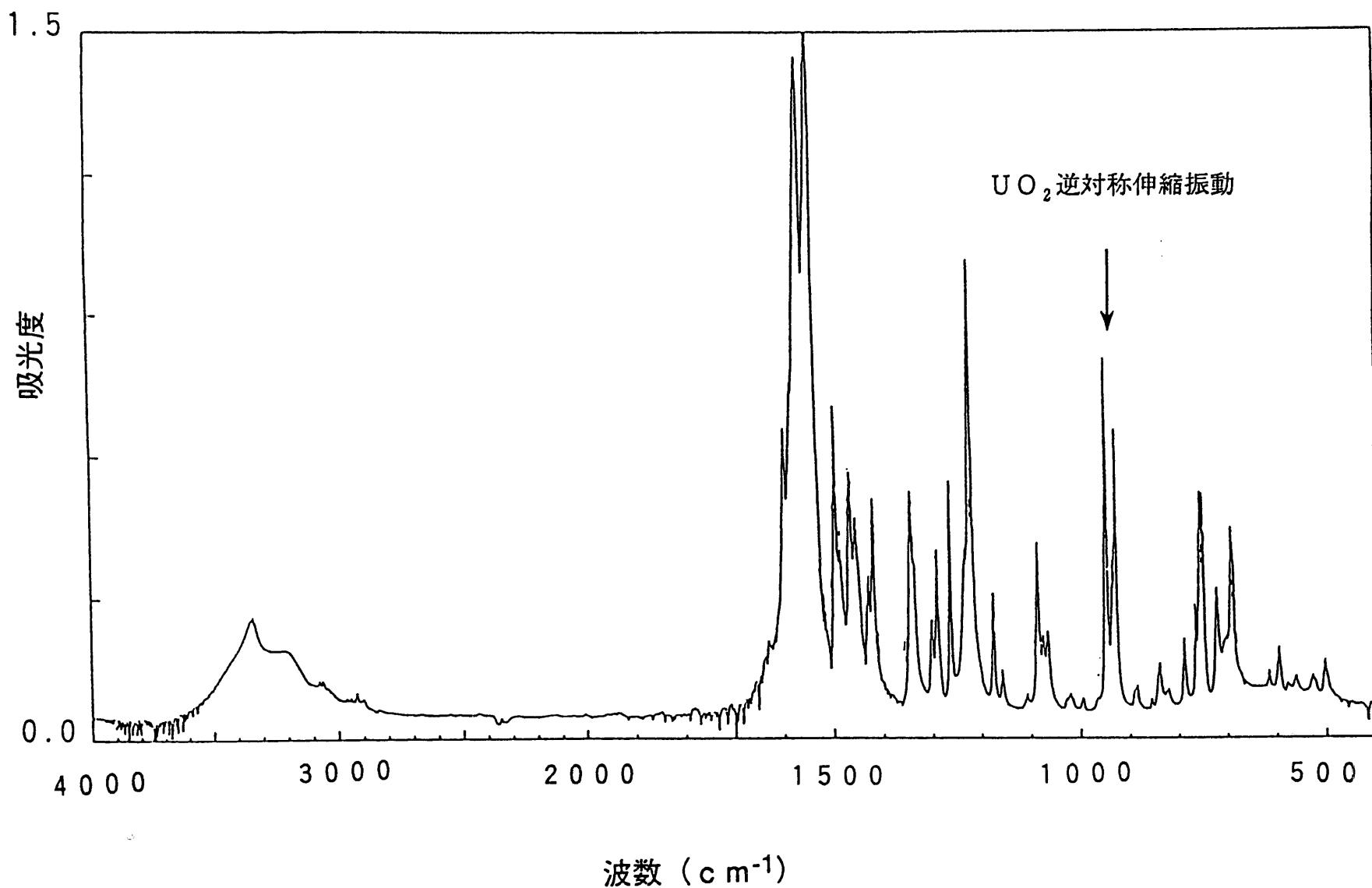


図 5-3 フェノキシ酢酸ウラニルの赤外吸収スペクトル

6. 紫外線照射によるエトキシ酢酸ウラニルの還元

6-1 概 要

本章ではエトキシ酢酸ウラニル結晶の粉末に紫外線を照射し、光還元反応の有無の確認を行った。

エトキシ酢酸ウラニル錯体に紫外域の光を照射すると、ウラニル錯体は紫外光を吸収して励起状態になる。紫外光はウラニル錯体の電子励起準位より大きなエネルギーを持つために、ウラニル錯体は確実に電子励起準位まで励起を起こすと考えられ、そのためウラニル錯体の光還元性を確認する実験方法としては確実なものである。

照射後の試料は、分光光度計によって測定して照射前の状態との変化を比較し、還元生成物の有無、照射時間と還元生成物の生成量について検討を行った。

本実験では照射時間と還元量の関係を調べるために、照射時間を10分／1時間／2時間と変化させて照射前後の還元反応の推移を分光光度計のスペクトルにより測定し、照射時間と還元の関係を調べることとした。

6-2 照射装置

図6-1に照射装置を示した。高圧水銀ランプを用いて、レンズで集光し、赤外カットフィルター、色ガラスフィルターを用い350～500nmの光を照射した。なお、試料表面は0.1W/cm²になるようにした。

実験条件

| | |
|------|--------------------------|
| 試 料 | エトキシ酢酸ウラニル錯体結晶 (KBr中に固定) |
| 照射波長 | 350 nm - 500 nm |
| 照射時間 | 10分／1時間／2時間 |

6-3 測 定

照射済試料は塩酸を使用して溶解し、分光光度計により可視光吸收スペクトルを測定した。試料を塩酸に溶解後分光光度計用の石英10mmセル中に投入した。溶解に際して塩酸を使用する理由として、硝酸を使用すると硝酸中に含まれる亜硝酸により、溶液中のウランが酸化されてしまう可能性があり、溶解時に還元生成物である4価のウランが6価に酸化されることをさけるためである。

測定条件

| | |
|------|--------------|
| 測定機器 | 分光光度計 U-3410 |
| 試 料 | 4 規定塩酸に溶解 |
| 測定セル | 10 mm石英セル |
| 測定温度 | 常温 |

6-4 実験結果

照射された試料を分光光度計での測定のために希塩酸で溶解する際、ペレットより気泡を生じるのが観察された。ペレットは真空中で成形しており気体の混入は極めて少ないと想される。ここで発生した気泡は紫外線照射により結晶構造中でウラニルイオンに配位しているカルボン酸が脱炭酸反応を起こして発生したCO₂がペレット中に捕らえられており、溶解の際に気泡となって発生したものと思われる。

また、溶解液中にはエトキシ酢酸が分解して生成したと思われる褐色から黒色の微粒子が若干量分散しており、この影響を避けるために数時間から一晩静置した後に分光光度計で測定した。そのスペクトルを図6-2に示した。このスペクトルは照射時間をそれぞれ10分、1時間、2時間と変化させて還元と時間の関係を見たものである。両方のスペクトルにある415 nm、427 nmのピークが6価のウランの吸収波長であり、照射後の試料にある650 nm、550 nmのピークが4価のウランの吸収波長である。

表6-1、図6-3は4価の生成量の時間の効果をグラフと表にしたものであり、4価の生成は照射時間と共に上昇してゆくことが分かった。また、ある程度還元が進むとそれ以上還元は起こらなくなることが分かる。

表6-1 紫外線照射結果

照射時間 4価／6価の濃度比

| | |
|-----|------|
| 10分 | 0.20 |
| 1時間 | 0.52 |
| 2時間 | 0.63 |

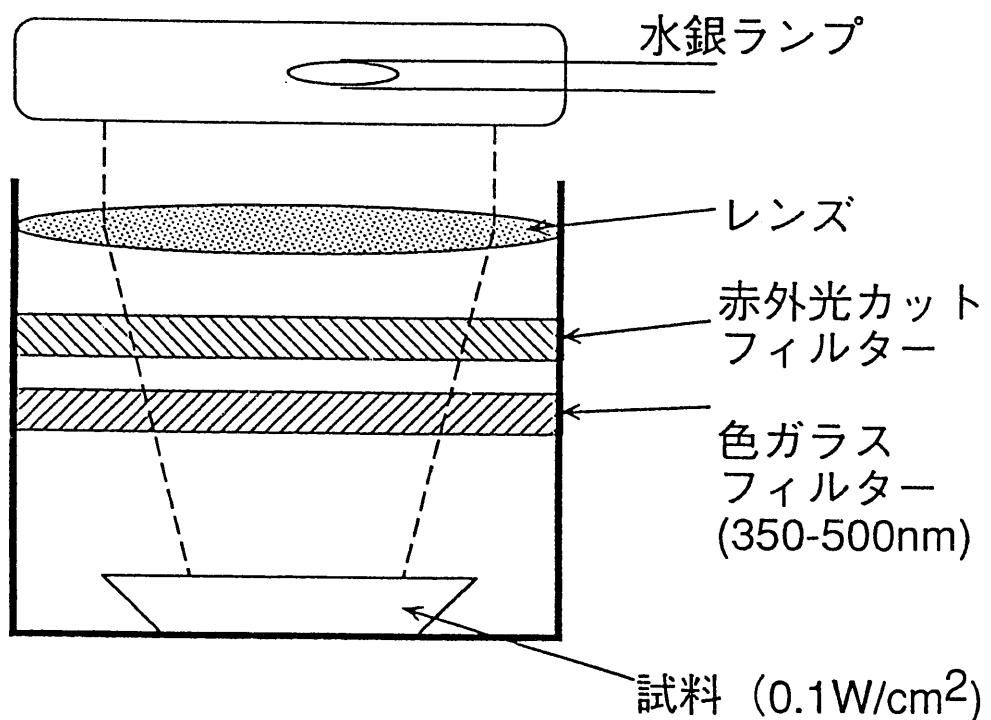


図 6-1 紫外光照射装置

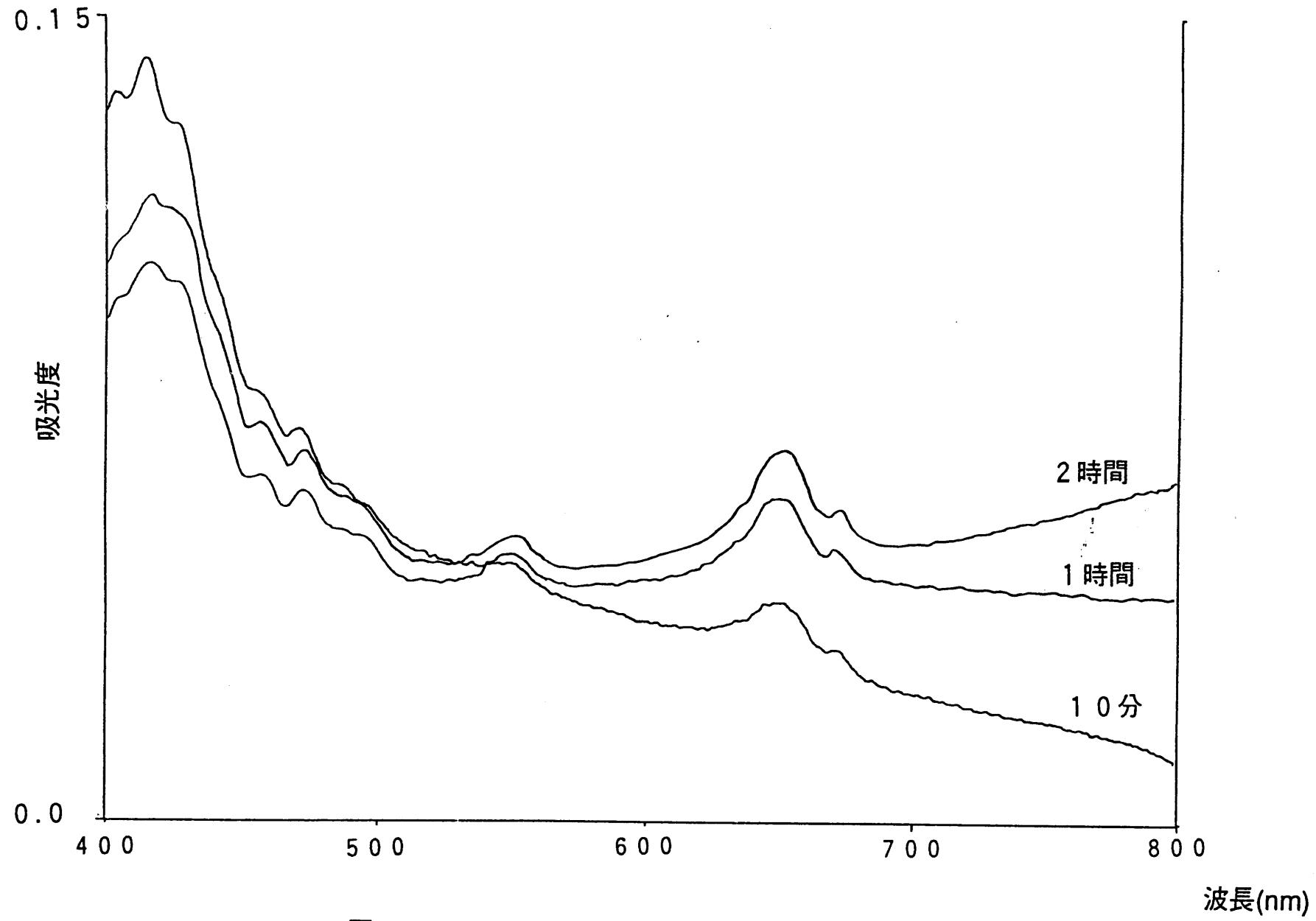


図 6-2 紫外光照射時の $\text{U}(\text{VI}) \cdot \text{U}(\text{IV})$ の吸光スペクトル

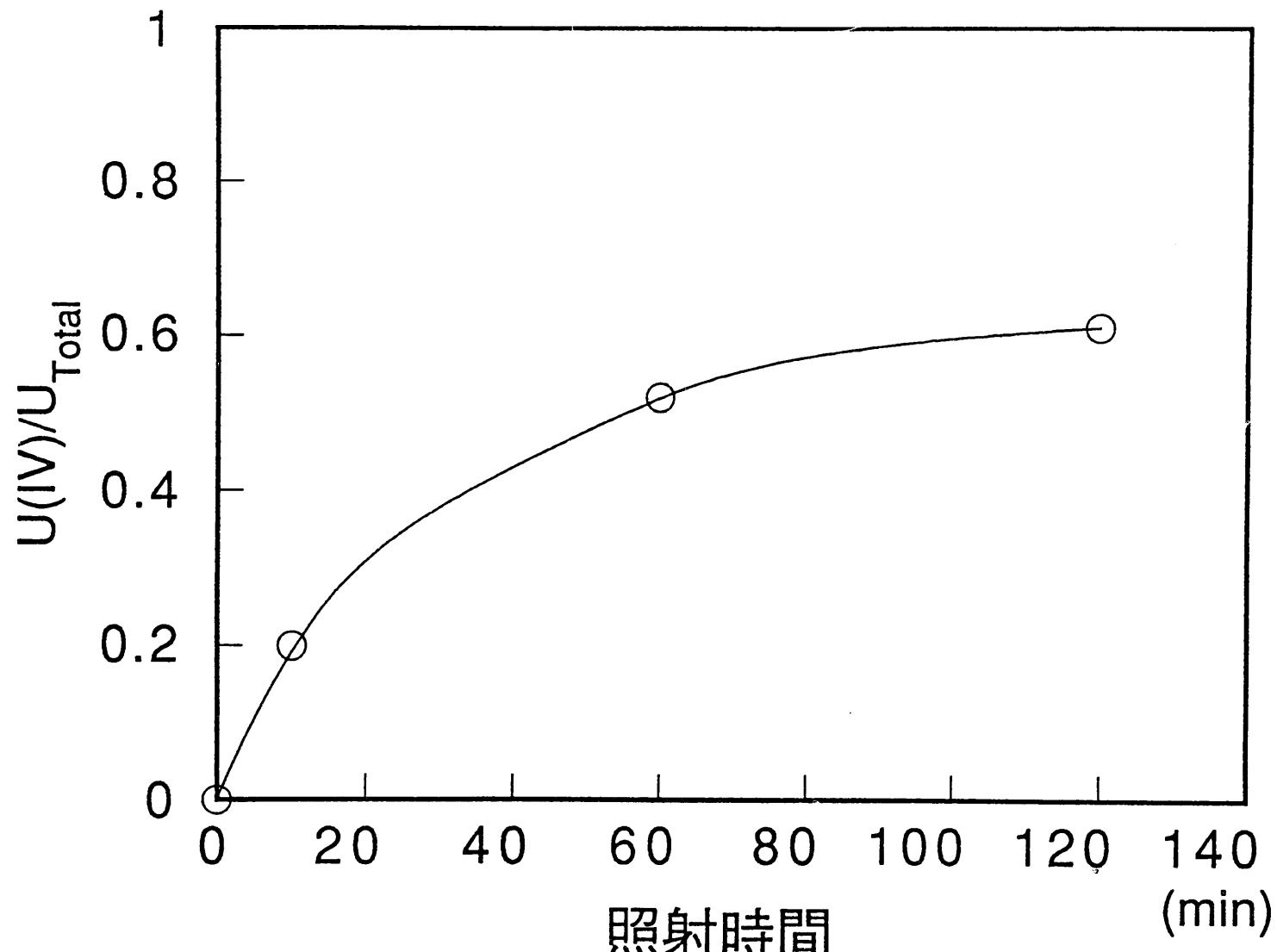


図 6-3 紫外線照射によるウラナスの生成

7. 同時照射によるウランの吸収波長の決定

7-1 方 法

同時照射を行う赤外線及び可視光線の波長を決定するためにエトキシ酢酸ウラニルの赤外域及び可視光域での吸収スペクトルをそれぞれ測定した。

7-1-1 赤外光波長の確定

赤外域の吸収波長を決定するため、エトキシ酢酸ウラニル錯体の赤外吸収スペクトルをFT-IRにより測定した結果を図7-1に示した。測定された赤外吸収スペクトルを調べると 934 cm^{-1} ($10.70\text{ }\mu\text{m}$) 及び 940 cm^{-1} ($10.64\text{ }\mu\text{m}$) のどちらかの吸収ピークがエトキシ酢酸ウラニル錯体中のウラニルイオンU-O結合の逆対称伸縮振動の吸収ピークであり、またもう一方は同様にエトキシ酢酸ウラニル中の炭素-炭素(C-C)結合の吸収ピークであることがわかっている。しかし、FT-IRの測定からではこの2本のピークの帰属を確認することはできなかった。そこで、実際この2つの波長の赤外光を各自用いて可視光と同時照射を行い(可視光の波長は2つのケースとも同じ)、それぞれの波長でのエトキシウラニルの還元性について測定し、その比率の大きい方をU-Oの逆対称伸縮振動の吸収ピークとすることとした。

7-1-2 可視光波長の確定

エトキシ酢酸ウラニルは固体状態のまま照射する必要があるため、固体状態での吸収スペクトルを測定する必要があった。しかし通常の吸光光度法では固体試料の吸収スペクトルの測定は不可能である。したがって、ウラニル錯体の吸収波長については、光音響スペクトルによる測定により決定した。光音響スペクトルは光吸收を応用した分析方法の一つである。試料に光を照射するとその試料の分子は光を吸収し、エネルギーの上昇した分子は基底状態に戻る際に吸収したエネルギーを熱として外部へ放出する。したがってこの熱により試料周辺の気体は膨張する。この際、光を断続的に照射するとそれにより発生する熱も断続的になり、気体は膨張と収縮を繰り返すため、圧力波(音波)として測定が可能となる。

図7-2にエトキシ酢酸ウラニル粉末の光音響スペクトルを示した。ここで得られた光音響スペクトルにおいて、 500 nm 以上の波長において非常に弱い吸収ピークが確認された。BdIは 507.7 nm と 531.0 nm に弱いピークを観測し、これらは、基底状態の第一振動準位および第2振動準位から励起状態への励起に基づくもの(ホットバンド)と帰属している¹²⁾。したがって光音響スペクトルで観察されたこれらのピー

クはウラニルイオンのホットバンドであると考えた。この可視光吸収波長のデータより本実験では、515.5 nmのピークを使用することとした。

ホットバンドに電子の存在する確率はボルツマン分布で規定できる。したがってボルツマン式から、その基底状態と振動励起状態にある分子の割合は、

$$(振動励起準位電子数 / 基底状態電子数) = e \times p \quad (-\Delta \epsilon / k T)$$

で表すことができる。

$$\Delta \epsilon = 940 \text{ cm}^{-1} \text{ とし } T = 27^\circ\text{C} (300\text{K}) \text{ とすると}$$

$$\begin{aligned} \Delta \epsilon &= (6.63 \times 10^{-34} (\text{J} \cdot \text{sec}) \times 3.00 \times 10^8 (\text{m/sec})) / 10.6 \times 10^{-6} (\text{m}) \\ &= 1.88 \times 10^{-20} (\text{J}) \end{aligned}$$

したがって

$$\begin{aligned} &(振動励起準位電子数 / 基底状態電子数) \\ &= e \times p \quad (-1.88 \times 10^{-20} (\text{J}) / 1.38 \times 10^{-23} (\text{J/K}) \times 300\text{K}) = 0.011 \end{aligned}$$

以上のことから比較的多量の（約 1 %）の電子が熱励起により振動励起状態に励起されていることとなる。この 515.5 nm の波長の光のエネルギーは、基底状態のウランを電子励起状態まで励起させるために必要な最低のエネルギーには満たないが、振動励起状態のウランを電子励起状態まで励起させるには十分なエネルギーを持つ。そのため同位体に注目した赤外光と 515.5 nm の光とを同時に照射した場合、選択的な還元反応を起こすと考えられる。しかし、この波長ではスペクトルから明らかなように赤外光を照射しない状態では、吸光度があまり大きくないために、還元反応が予想より小さくなってしまう可能性があった。そこで本検討項目の目的である U-O 結合と C-C 結合の判別を考えた場合、同位体の選択性を考慮する必要はなく、確実に還元が起こることが重要となってくる。また C-C 結合での吸収ピークに赤外線が照射された場合は還元は起こらないと考えられる。そこで 515.5 nm の可視光を使用する前に、予備実験的に 515 nm よりも短い波長での照射を行い、還元反応の割合を測定することとした。今回の実験で使用する赤外光の波長 (λ_3) は $10.70 \mu\text{m}$ および $10.64 \mu\text{m}$ の波長である。また、同時照射で使用する波長 (λ_2) は 515.5 nm である。ここで 2 光子吸収を考えたときのエネルギーと同等な波長 (λ_1) は以下の式から求められる。

$$\lambda_1 = \left(\left(\frac{1}{\lambda_2} + \left(\frac{1}{\lambda_3} \right) \right)^{-1} \right.$$

$$\left. [\because 490 \text{ nm} = \left(\left(\frac{1}{515.5 \text{ nm}} + \left(\frac{1}{10.64 \times 10^3 \text{ nm}} \right) \right)^{-1}] \right)$$

したがって、同等な波長は約490 nmとなる。しかしながら、光音響スペクトルからこれよりも短波長の496.5 nmの波長で、大きな吸収があることがわかっているため、この波長よりも短くなると赤外光の波長に関係なく、すべてのウランが還元されてしまう可能性があった。さらに、色素レーザーの発振幅を考慮して最終的に515.5 nmおよび500 nmの波長で照射することとした。

7-2 試料調製

同時照射に使用するペレットは、紫外線照射試験と同様にエトキシ酢酸ウラニル錯体結晶（天然ウラン）をKBrによりペレット化したもの用いた。同時照射時のレーザーの照射範囲は凹レンズを使用することにより拡大されているが、拡大されていることにより広範囲での光照射が行える一方、あまり大きく拡大すると単位面積あたりの出力が小さくなりすぎる可能性があった。そこで試料ペレットを作製する際にウラニル結晶をKBrと等量混合した粉末をペレットの中心に集めること（8 mmφ程度）により作成したペレットの中心に多くのウラニル錯体を集めることとした。これにより、細いレーザー光を効率良く確実に照射できた。

7-3 実験装置

ウラン-酸素（U-O）結合吸収波長を決定するための赤外光、可視光同時照射実験の装置を図7-3に示した。YAG/DYEレーザーにより発振する可視光線（本実験で使用した500 nm及び515.5 nm）及びCO₂レーザーによる赤外線（同じく本実験で使用した934 cm⁻¹又は940 cm⁻¹）をそれぞれ照射室に導いた。可視光レーザーは通常の光学ミラーにより、また赤外線レーザーは単位面積当たりの出力が大きくレーザー径が細いことから、そのまま照射を行うと一部分にのみレーザーが集中して試料が熱分解する可能性があるため、凹レンズを用いてレーザー径を広げて照射した。この2つのレーザーは、赤外線は透過し可視光線は反射する性質をもつGee板を用いてレーザーを1本にまとめ、試料に照射した。

実験条件

| | |
|------|--|
| 試 料 | エトキシ酢酸ウラニル錯体結晶 (KB r 中に固定) |
| 照射波長 | 可視光波長 500 nm 515.5 nm |
| | 赤外線波長 10.60 μm (943.3 cm ⁻¹) 10.62 μm (941.6 cm ⁻¹) 10.64 μm (939.8 cm ⁻¹) 10.70 μm (934.6 cm ⁻¹) |
| 照射時間 | 1 h |
| 照射温度 | 室 温 |

7-4 分析測定

照射済のペレットは紫外線照射試験と同様に照射済試料は塩酸を使用して溶解し、分光光度計により可視光吸収スペクトルを測定した。溶解した試料は分光光度計用の石英10 mmセルに投入し、分光光度計 U-3410型によって測定を行い還元生成物の確認、還元率の比較等を行った。

測定条件

| | |
|------|--------------|
| 測定機器 | 分光光度計 U-3410 |
| 試 料 | 4規定塩酸に溶解 |
| 測定セル | 10 mm石英セル |
| 測定温度 | 室 温 |

U (IV) 、 U (VI) の判定に使用した可視光吸収ピーク波長

U (IV) : 650 nm付近

550 nm付近

U (VI) : 415 nm

427 nm

7-5 実験結果

照射後の試料を観察すると、レーザーの最も強く照射された中心部分は強く褐色に変色した。また、直接はレーザー光が照射されていないと思われる周辺の部分についても、薄く褐色に変色しているのが見られた。赤外線照射を行った場合、試料の温度は上昇するものと考えられたが、赤外線のみあるいは可視光のみの照射ではこのように変色する

ことは無かった。したがってこの変色部分は試料が光還元反応を起こしたために生成したものと考えられる。

この照射後の試料を紫外線照射実験と同様に4N塩酸により溶解した。溶解する時の様子は、ウランの存在すると思われる試料の中心部分より、紫外線照射試料の場合と同様に気泡を生じながら溶解した。中心の強く褐色に変色したところは、完全には溶解しなかった。測定セルに溶解液を移した後、黒いすすのような不溶解物を沈殿させるためにしばらく静置することが必要であった。この不溶物は、エトキシ酢酸が脱炭酸反応よりも反応がすすんだ状態までになり、黒化したものではないかと考えられる。（図7-4参照）

表7-1、表7-2はそれぞれの波長の組み合わせによる還元反応の結果を表にまとめたものである。4価のピークの高さと6価のピーク高さの比をとったところ 934 cm^{-1} ($10.70\mu\text{m}$) で0.17、 940 cm^{-1} ($10.64\mu\text{m}$) では0.03であった。したがって、U-O結合の赤外線吸収波長は 934 cm^{-1} ($10.70\mu\text{m}$) であると結論づける事ができた。

表 7-1 500 nmでの同時照射によるウラン還元

| 波長 (μm) (cm^{-1}) | | 1 0 . 6 0 9 4 3 . 3 | 1 0 . 6 2 9 4 1 . 6 | 1 0 . 6 4 9 3 9 . 8 | 1 0 . 7 0 9 3 4 . 6 |
|--|---|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| (還元物) | 1 | < 0. 0 2 | < 0. 0 2 | 0. 0 4 | 0. 1 4 |
| (未還元物) | 2 | < 0. 0 2 | < 0. 0 2 | 0. 0 2 | 0. 1 9 |
| 平 均 | | < 0. 0 2 | < 0. 0 2 | 0. 0 3 | 0. 1 7 |

表 7-2 515.5 nmでの同時照射によるウラン還元

| 波長 (μm) (cm^{-1}) | | 1 0 . 6 0 9 4 3 . 3 | 1 0 . 6 2 9 4 1 . 6 | 1 0 . 6 4 9 3 9 . 8 | 1 0 . 7 0 9 3 4 . 6 |
|--|---|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| (還元物) | 1 | < 0. 0 2 | < 0. 0 2 | < 0. 0 2 | 0. 1 8 |
| (未還元物) | 2 | < 0. 0 2 | < 0. 0 2 | < 0. 0 2 | 0. 1 9 |
| 平 均 | | < 0. 0 2 | < 0. 0 2 | < 0. 0 2 | 0. 1 9 |

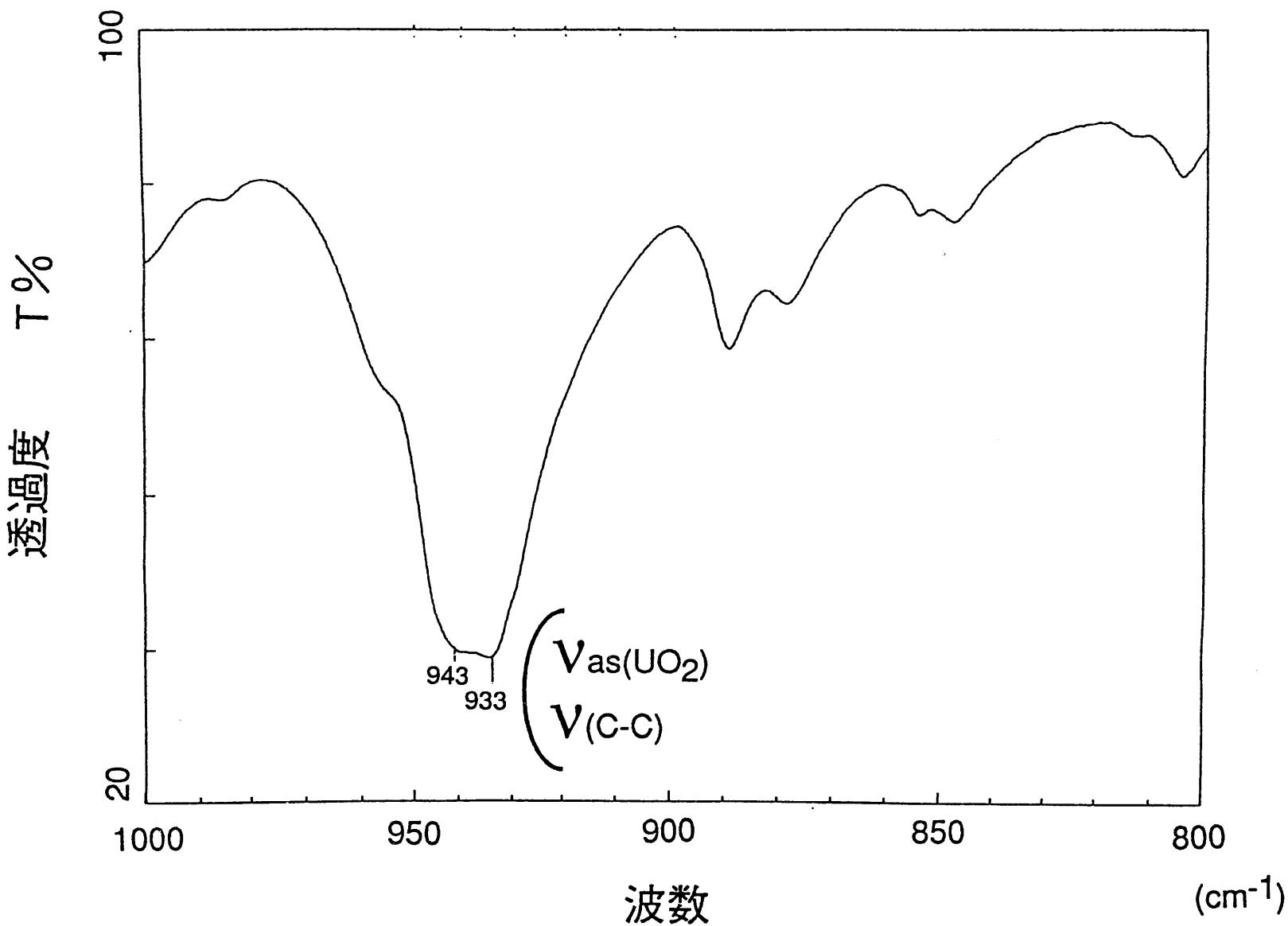


図 7-1 エトキシ酢酸ウラニルの赤外吸収スペクトル

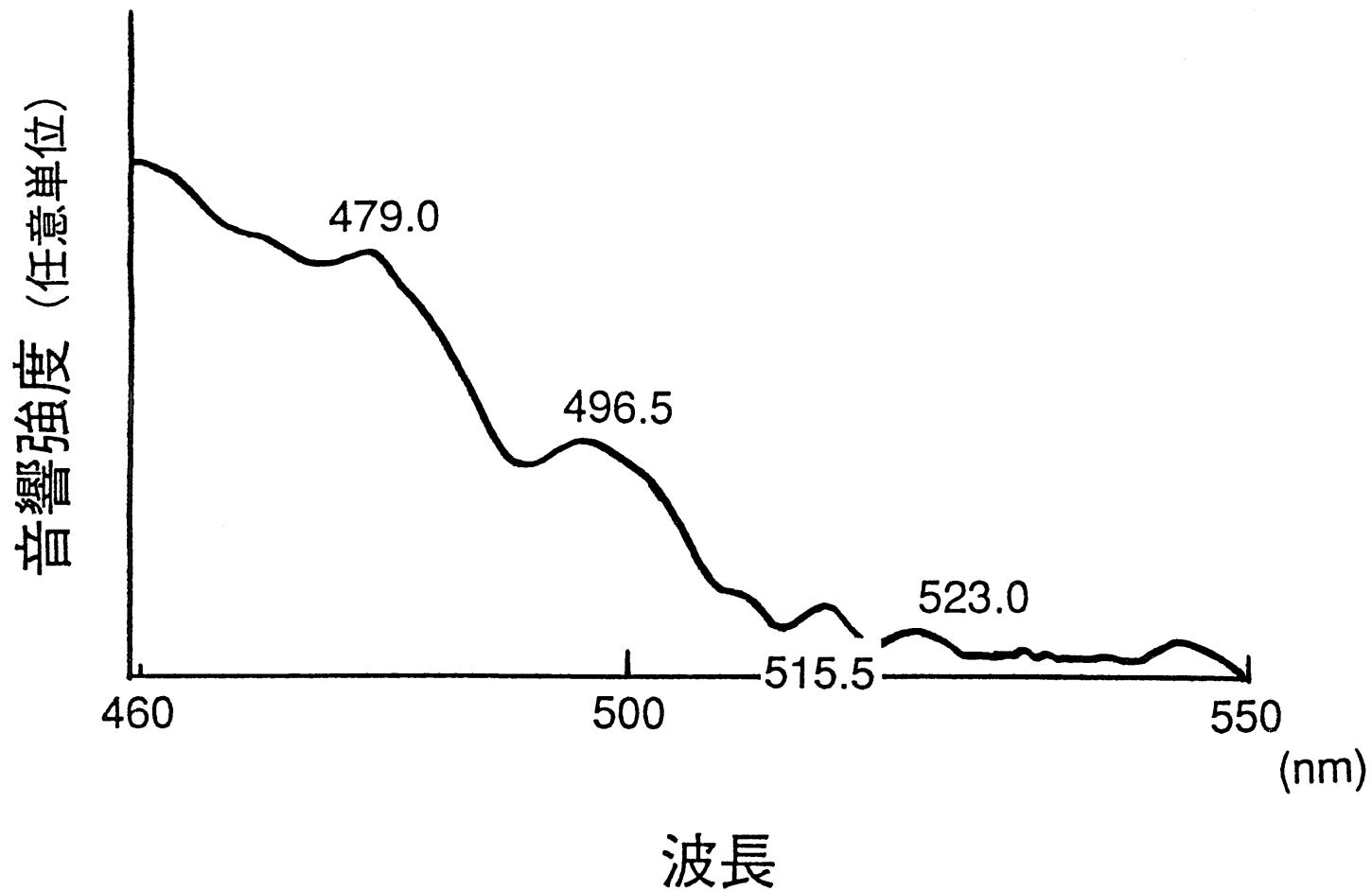


図7-2 エトキシ酢酸ウラニルの光音響スペクトル

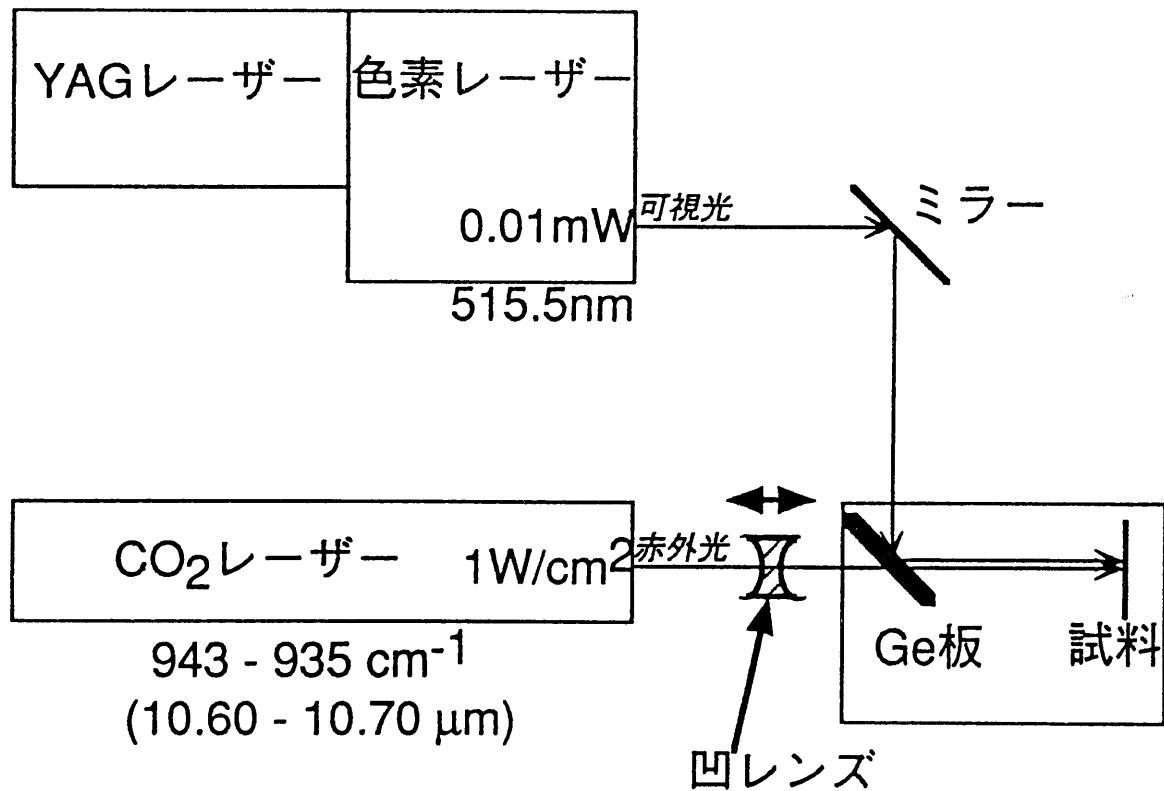


図 7-3 可視光・赤外光同時照射装置

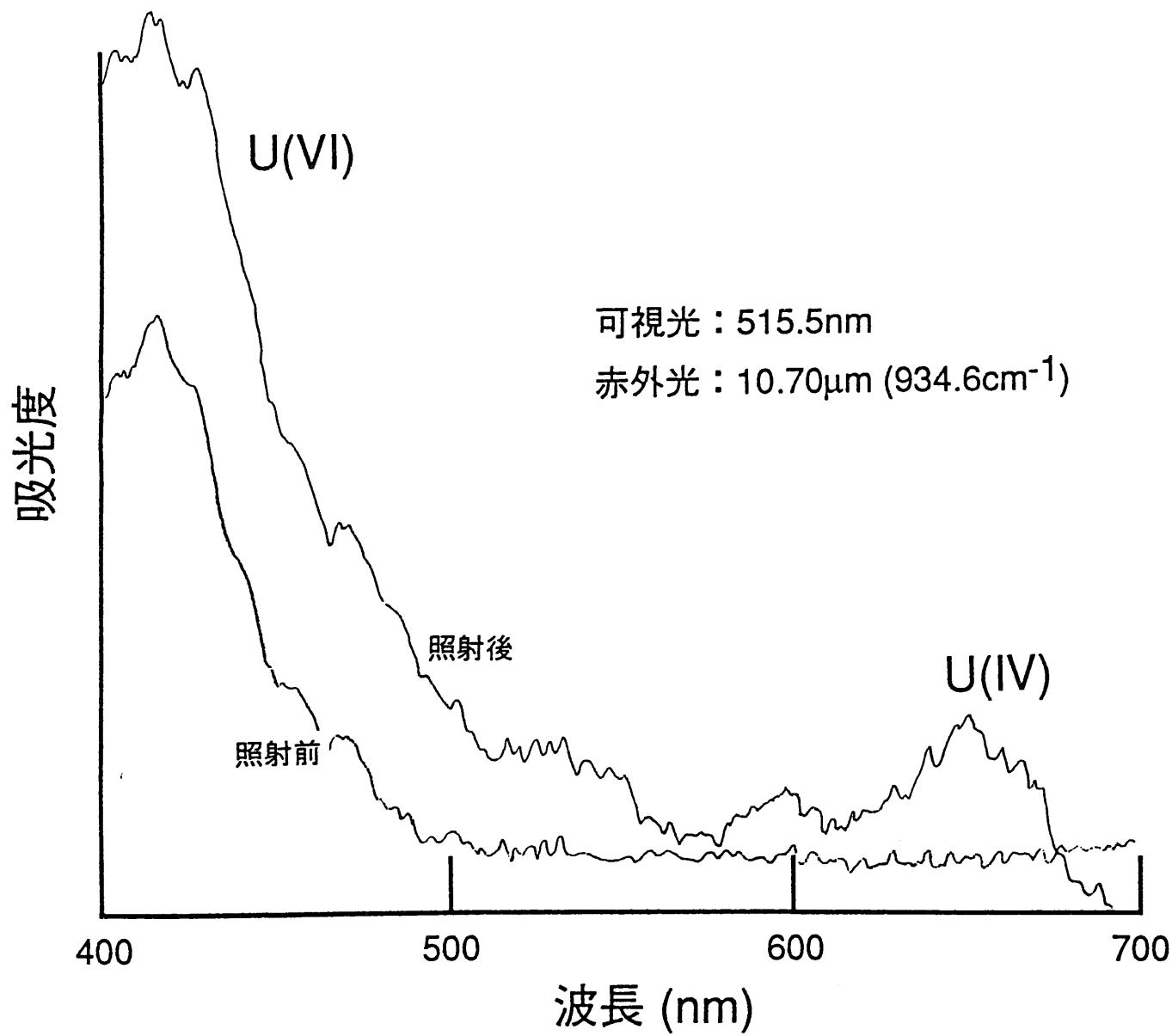


図 7-4 同時照射によるウラナスの生成

8. 極低温におけるエトキシ酢酸ウラニルの選択還元実験（I）

8-1 実験方法

極低温下（10 K以下）において、 ^{235}U と ^{238}U の赤外線吸収波長には 0.7 cm^{-1} の同位体シフトが確認できると考えられた。原理でも述べたが、-270°C付近まで冷却するとU-O結合の熱振動が抑えられ、赤外線吸収スペクトルのドップラー広がりが小さくなることが期待された。

同時照射実験により決定された赤外線の波長は ^{238}U の吸収波長であり、極低温下での同時照射を行うと同位体シフトにより ^{238}U の吸光度と ^{235}U の吸光度の差が明確になるため選択的に ^{238}U が還元される。還元成分である5価の ^{238}U と未還元成分である6価の ^{235}U を化学的に分離すると ^{235}U と ^{238}U を選択的に分離することができる。

本項目の実験（I）では濃縮度の変化を明確に測定できるように、 ^{235}U の濃縮度が50%の濃縮ウランを用いて照射実験を行った。

8-2 試料調製

50%濃縮の U_3O_8 を酸により溶解して硝酸ウランとした後、4-2-2項に示した方法を用いてエトキシ酢酸ウラニルの調整を行った。

光照射用の試料は、5-1-2項に示した試料調製法にしたがってKB rペレット化した物を用いた。

8-3 実験装置

試験は図8-1のようにクライオスタットを用い、冷却材に液体ヘリウムを用いて真空中で3.5~4 Kに試料を冷却・保持した。更に赤外線レーザー照射による温度上昇の影響をできる限り減少させるために、赤外線レーザーはチョッパー（100 Hz）によって断続的な光とし、更に5分照射後5分冷却というサイクルにより、試料を一定の温度を保つように注意して4時間照射を行った。この照射モードにおいて実際に試料に光が照射されている時間は1時間となる。

照射条件

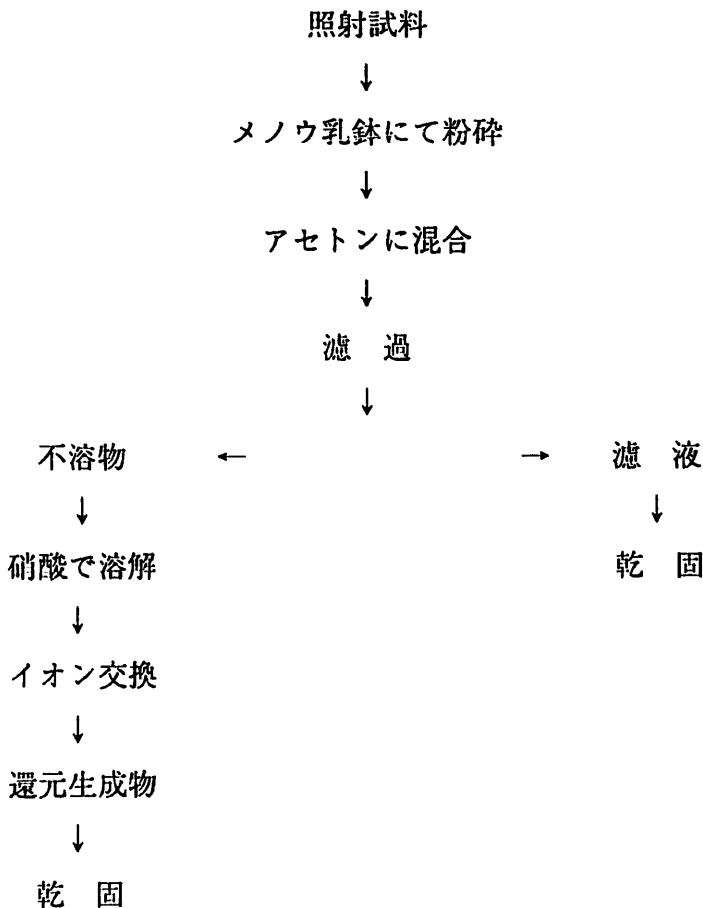
- ・試 料 50%濃縮ウラン（エトキシ酢酸ウラニル錯体）
- ・可視光波長 515.5 nm (Pulse-Dye 1 mJ, 10 Hz)
- ・赤外光波長 10.70 μm (CW 8 W, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$) *
- ・ チョッパ 100 Hz * レーザー出口出力
- ・ 照射温度 3.5~4 K

- ・照射サイクル 5分照射／5分冷却
- ・照射時間 4時間

8-4 分離方法

レーザー同時照射後の試料の分離方法は、アセトンを使用した選択的溶解法を用いた。照射試料を乳鉢により粉末にしてアセトンと混合／溶解し濾過した。未還元物が溶解したろ液は、そのまま乾固した。ろ紙上に残ったKB_r及び還元物は、一旦硝酸により溶解しKB_rを取り除くためにイオン交換を行った後に乾固した。これらはそれぞれ質量分析計にて同位体分析を行った。なおこの操作は照射後に還元したウランと還元していないウランの同位体交換反応により、正確な同位体比が測定できなくなる可能性を極力抑えるために、分離操作は出来る限り迅速に行った。

照射試料の分離操作フロー



8-5 実験結果

今回の実験では2試料照射を行った。以下、表8-1に照射後の同位体分析結果を示す。試料1では²³⁵Uが還元物側に0.229(wt%)濃縮されており、試料2では同じく0.091(wt%)濃縮されていることが分かった。なお濃縮率の算出には下記の式を用いた。

$$\text{濃縮率} (\%) = \frac{(\text{可溶物}) - (\text{不溶物})}{\{(\text{可溶物}) + (\text{不溶物})\} / 2} \times 100$$

表8-1 50%濃縮ウランでの同時照射

| 試 料 | ²³⁴ U | ²³⁵ U | ²³⁶ U | ²³⁸ U | |
|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|-----|
| 1 | 0.512 | 49.166 | 0.076 | 50.246 | 可溶物 |
| | 0.512 | 49.279 | 0.076 | 50.133 | 不溶物 |
| 濃縮率 | | (-0.229) | | (+0.229) | |
| 2 | 0.512 | 49.295 | 0.076 | 50.117 | 可溶物 |
| | 0.513 | 49.340 | 0.076 | 50.071 | 不溶物 |
| 濃縮率 | | (-0.091) | | (+0.092) | |

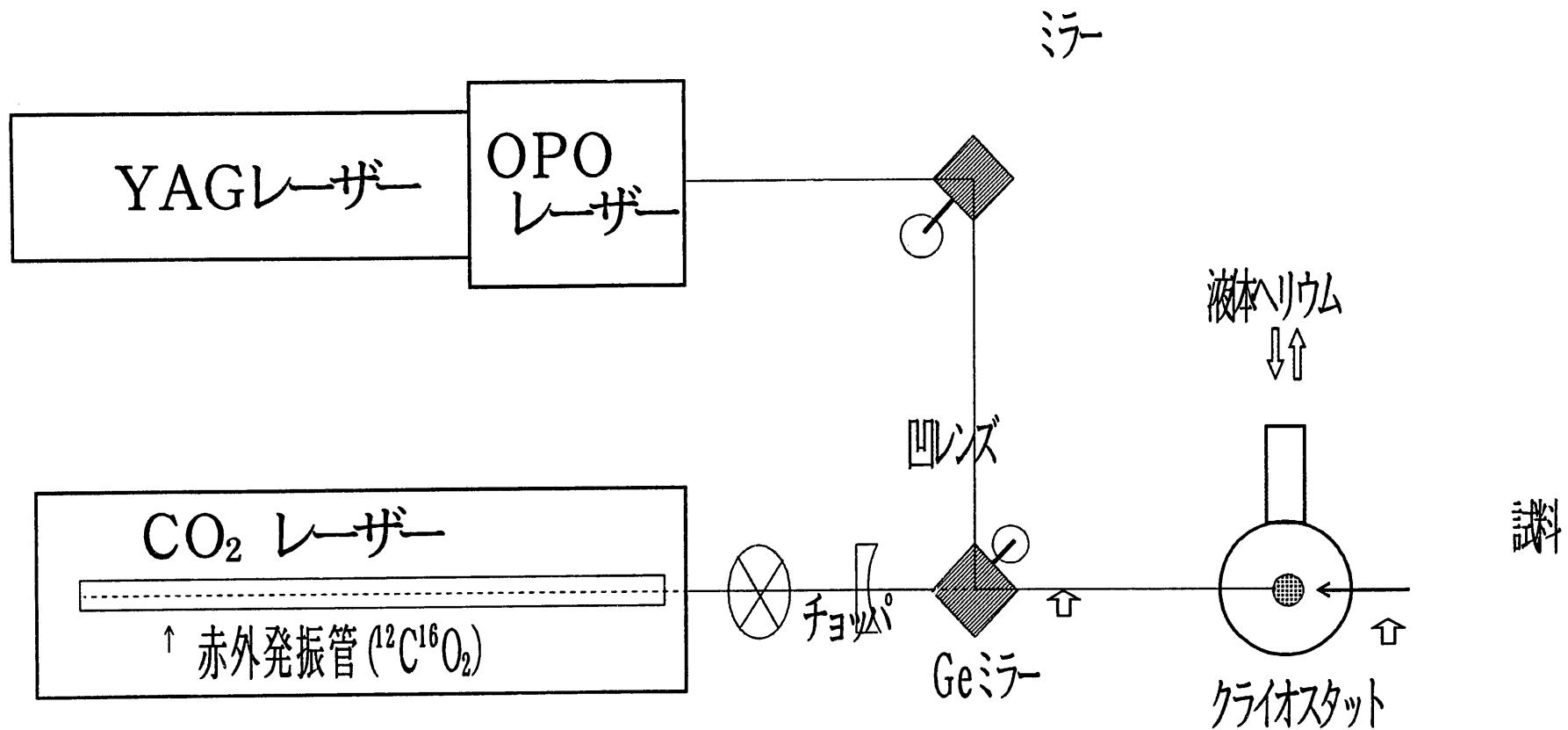


図 8-1 極低温下での照射試験装置概略図

9. 極低温におけるエトキシ酢酸ウラニルの選択還元実験 (II)

9-1 実験方法

前項で示した実験と同様の選択還元試験を実施した。本項目では使用する試料を 20 %濃縮ウランとした。50 %ウランは繰り返し試験を行うのに十分な試料量を使用することが困難になったため、選択的な効果は小さくなるものの、比較的多量に使用できる 20 %濃縮ウランを用いて選択還元実験を行うこととした。

9-2 試料調製

8 項と同様な試料調製方法により試料の調製を行い、照射試料を作製した。ただしウランの濃縮度は約 20 %のものを使用した。

9-3 実験装置

8 項と同様にクライオスタットを用いて真空中で 3.5 ~ 4 K に試料を冷却／保持し、更に赤外線レーザーによる温度上昇の影響を避けるため赤外線レーザーはチョッパー (100 Hz) により断続的な光とし、今回は照射時間を短くして更に熱の影響を小さくする為に 1 分照射／1 分冷却というサイクルで照射を行い一定の温度を保つようにした。レーザーの照射時間は 4 時間とし、したがって実際に試料にレーザー光が同時に照射されている時間は 1 時間とした。

照射条件

- ・試 料 20 %濃縮ウラン (エトキシ酢酸ウラニル錯体)
- ・可視光波長 515.5 nm (Pulse-dye 1 mJ, 10 Hz)
- ・赤外光波長 10.70 μm (CW 8W, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$) *
- ・ チョッパ 5 Hz * レーザー出口出力
- ・ 照射温度 3.5 ~ 4 K
- ・ 照射サイクル 1 分照射／1 分冷却
- ・ 照射時間 4 時間

9-4 分離方法

8 項と同様な分離方法 (アセトンによる分離) にて分離を行った。

9-5 実験結果

照射結果を(表9-1)に示した。実験結果は非常にばらつきのあるものとなった。照射による温度上昇に関しては改善されていると考えられるため、原因は別の要因であることが予想され、その原因を検討したところ、照射後試料のアセトンへの溶解率に問題があるのではないかと推定した。つまり、照射後に選択還元されたウラン同位体のみが溶解されず、他のウラン同位体が溶解することにより分離が行われるべきであるが、他の同位体のウランの溶解率が選択還元の効率が見かけ上、低下することとなる。そこで、溶解率についての追加実験を行ってみることにした。実験方法は未照射のエトキシ酢酸ウラニルをアセトンに溶解し、その溶解率から分離率を推察することとした。その結果、予想を下回る溶解率しか得ることができなかつたことから、分離試験において分離率を低下させる原因の1つはアセトンによる分離操作と考えられた。

さらに、KB_rによる影響についても検討した。つまり本実験で使用した試料は全てKB_rによるペレット化を行っているが、この場合考えられることとして、エトキシ酢酸ウラニルがKB_r中に取り込まれていた場合、溶解の際に、ウラニル錯体結晶がアセトンに溶解されない可能性があり、これが分離率をおとす原因ではないかと考えられた。

さらに、KB_rはイオン性の化合物であるため、エトキシ酢酸ウラニル錯体のような比較的弱い結合で構成されている化合物は、混合しペレット化した場合に錯体の結合を解離させられ、カリウムイオンや臭素イオンと結合してしまうために異なった化合物となることが考えられた。

以上のことからこれらの分離率低下の原因を取り除いた照射方法および分離方法を考案し、実験を行うこととした。

表9-1 20%濃縮ウランでの同時照射

| 試 料 | ²³⁴ U | ²³⁵ U | ²³⁶ U | ²³⁸ U | |
|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|-----|
| 1 | 0.073 | 19.094 | 0.153 | 80.679 | 可溶物 |
| | 0.073 | 19.084 | 0.153 | 80.691 | 不溶物 |
| 濃縮率 | | (+0.05) | | (-0.015) | |
| 2 | 0.073 | 19.018 | 0.152 | 80.756 | 可溶物 |
| | 0.073 | 19.081 | 0.153 | 80.693 | 不溶物 |
| 濃縮率 | | (-0.331) | | (+0.078) | |
| 3 | 0.073 | 19.063 | 0.153 | 80.711 | 可溶物 |
| | 0.073 | 19.054 | 0.153 | 80.720 | 不溶物 |
| 濃縮率 | | (+0.047) | | (-0.011) | |

10. 極低温におけるエトキシ酢酸ウラニルの選択還元実験 (III)

10-1 実験方法

前章の実験結果を見ると、ウランの同位体の選択性に非常なばらつきが見られた。この原因を検討した結果、還元物と未還元物の分離が効率良く行われていないのではないか、という考察のもとに実験方法について、以下のような変更を行った。

- (1) 照射後の試料の分離方法変更
- (2) 試料の保持方法の変更

10-1-1 分離方法の変更

アセトンによる分離方法での結果から、ばらつきが大きいことが分かった。その原因を検討したところ、アセトンによる溶解率が小さいことが原因であると思われた。その確認実験を行ったところ、未還元物のアセトンへの溶解率は当初の予想よりも小さいことが判明した。このため分離操作での還元生成物への未還元物の混入割合が大きくなる等の理由により、予想外の結果になったと考えられたため、このアセトンでの分離方法を見直すこととした。そこで、分離速度が早く、また確実な分離が行えることからイオン交換法を用いることとした。陰イオン交換樹脂でのウランの分配曲線を見ると、4 N 塩酸では U (VI) のみが樹脂に吸着し、また 0.1 N ではどちらも溶離することから、確実な分離ができると期待できる。

10-1-2 試料の保持方法の変更

前項までの実験で使用していた試料はクライオスタット内でレーザー光軸上に安定に固定するため KB r ペレット中にエトキシ酢酸ウラニル結晶を取り込んだ形で使用していた。このために、照射後に還元生成物と未還元物の分離操作を行う際、ペレット全体をメノウ乳鉢にて粉碎、微粉末状態でアセトンに溶解し、溶解物・不溶解物に分離を行っていた。KB r が完全に粉末になっていなかった場合は KB r 中にエトキシ酢酸ウラニル結晶が取り込まれたままとなる可能性が生ずる。そのためにアセトンには不溶解の KB r に取り込まれたままのウランはアセトンに溶出することが出来ない。そのために今まで還元生成物と思われていた不溶物の中に未還元物の混入している可能性が大きい事が検討の結果わかった。このためそれらの可能性を極力排除するための方法を考案し、使用することとした。

試料は粉末のまま使用し、クライオスタット中の固定及び飛散防止にアルミ板を加工した試料ホルダーを作製し、そのホルダー中に保持することとし、KB r 結晶はホルダーの窓材に使用した。アルミは熱伝導率が非常に良いためにレーザーによる温

度上昇を最小限に抑えることができる利点があると考えられるため使用した。

10-2 試料調製

試料はエトキシ酢酸ウラニル錯体（20%濃縮ウラン）を0.05gメノウ乳鉢にて微粉末にし、アルミ製試料ホルダーにセット、KB rにてカバーをし、クライオスタットの試料室にセットした。（図10-1参照）

10-3 実験装置

今回より可視光レーザー装置をこれまでよりも出力の大きいOPOレーザーに変更した。（1mJ→2mJ）その他の装置はこれまでと同じである。

照射条件

- ・試 料 20%濃縮ウラン（エトキシ酢酸ウラニル錯体）
- ・可視光波長 515.5 nm (Pulse-OPO 2 mJ, 10 Hz)
- ・赤外光波長 10.70 μm (CW 8 W, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$) *
- チヨッパ 5 Hz *レーザー出口出力
- ・照射温度 3.5~4 K
- ・照射サイクル 1分照射／1分冷却
- ・照射時間 4時間

10-4 分離方法

今回の実験は分離方法を大幅に変更することにより、分離率の向上を狙うものである。照射後試料をおよそ3~4N塩酸にて溶解し、イオン交換樹脂カラムに流下してU(VI)を吸着させると同時に、選択還元物であるU(IV)を回収した。さらに3mlの4N塩酸にて洗浄後、別の試料瓶を用意し、0.1Nの塩酸3mlで溶離し回収した。これら2つの試料をそれぞれ乾固して、質量分析計にて同位体比を分析した。

紫外線により還元した試料を4N塩酸にて溶解し、今回使用するイオン交換法による分離試験のテストを行った時の吸収スペクトルを示した。イオン交換後に分光光度計により測定を行ったところ、（図10-2、10-3参照）非常に良く分離が行われていることが分かった。このことからこの分離方法の有効性が確認できた。

10-5 実験結果

実験終了時のウラニル錯体粉末の様子は試料1では表面の極一部に褐色の変色が見られた程度であり、試料2についてはほとんど変色が認められなかった。

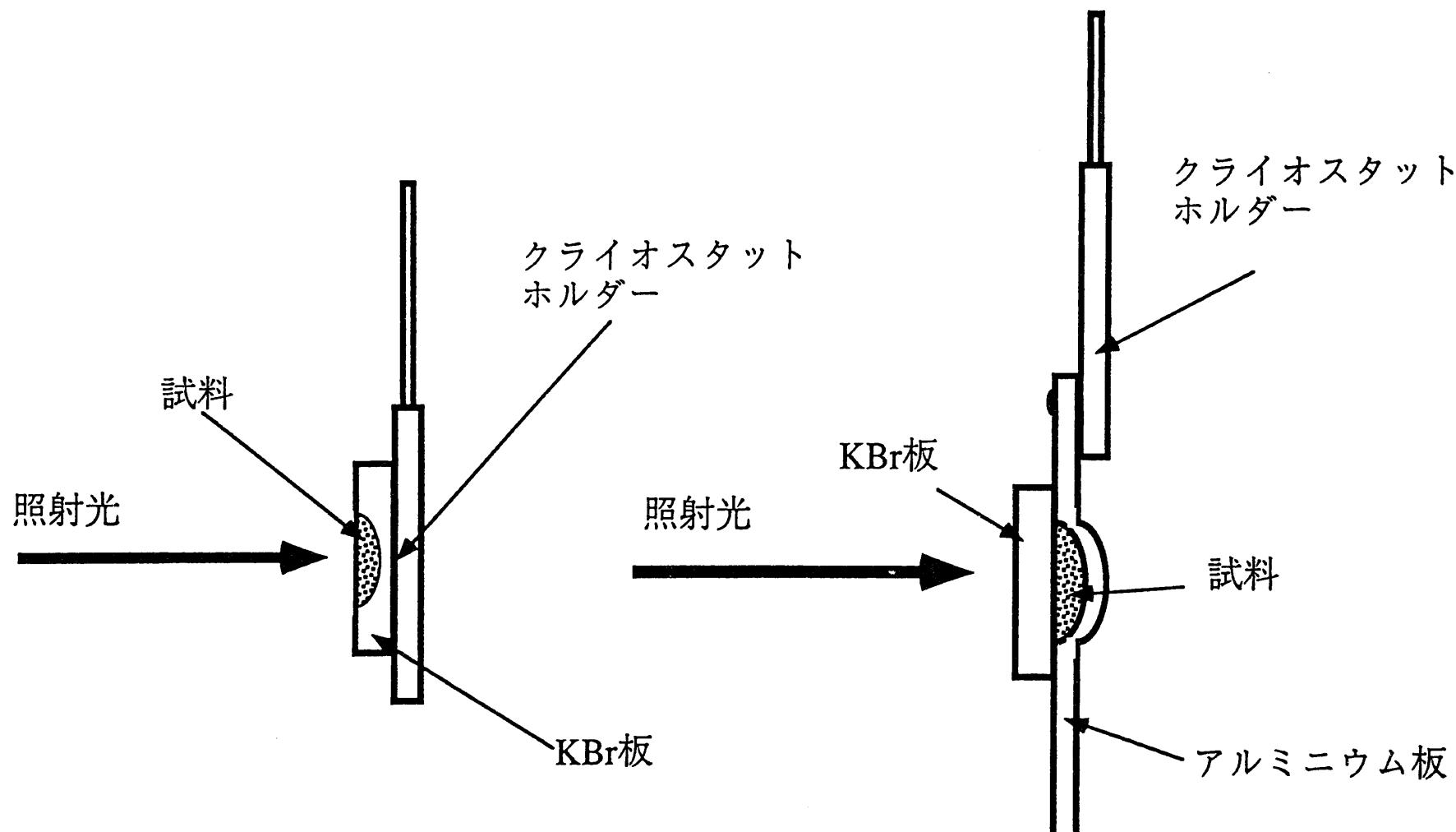
照射後の試料は4N塩酸に全て溶解した。その後イオン交換樹脂により4N塩酸に4

価、0.1 N 塩酸に 6 価を溶離し、それぞれ乾固して質量分析器により測定を行った。

実験結果を次の（表 10-1）に示した。この結果、イオン交換を行った場合においては、濃縮率の上昇が見られ（約 0.3 %）、大きなばらつきも無くなった。したがって、前回の結果においてウランの同位体の挙動の不安定さは試料保持方法の改良および、還元後の分離方法を変更することにより解決できた。

表 10-1 照射条件変更後の 20 % 濃縮ウランでの同時照射

| 試 料 | ^{234}U | ^{235}U | ^{236}U | ^{238}U | |
|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| 1 | 0.073 0.073 | 19.019 19.087 | 0.152 0.153 | 80.755 80.687 | U(IV) U(VI) |
| 濃縮率 | | (-0.331) | | (+0.078) | |
| 2 | 0.073 0.073 | 18.984 19.050 | 0.152 0.153 | 80.791 80.724 | U(IV) U(VI) |
| 濃縮率 | | (-0.347) | | (+0.082) | |
| 3 | 0.072 0.073 | 18.936 19.010 | 0.152 0.153 | 80.840 80.764 | U(IV) U(VI) |
| 濃縮率 | | (-0.390) | | (+0.094) | |
| 平均濃縮率 | | -0.36 ± 0.02 | | +0.085 ± 0.007 | |



【KBrペレット内に試料を
封入し照射する方式】

【試料をKBrとアルミ板で
保持し照射する方法】

図 10-1 試料のクライオスタットへの装着

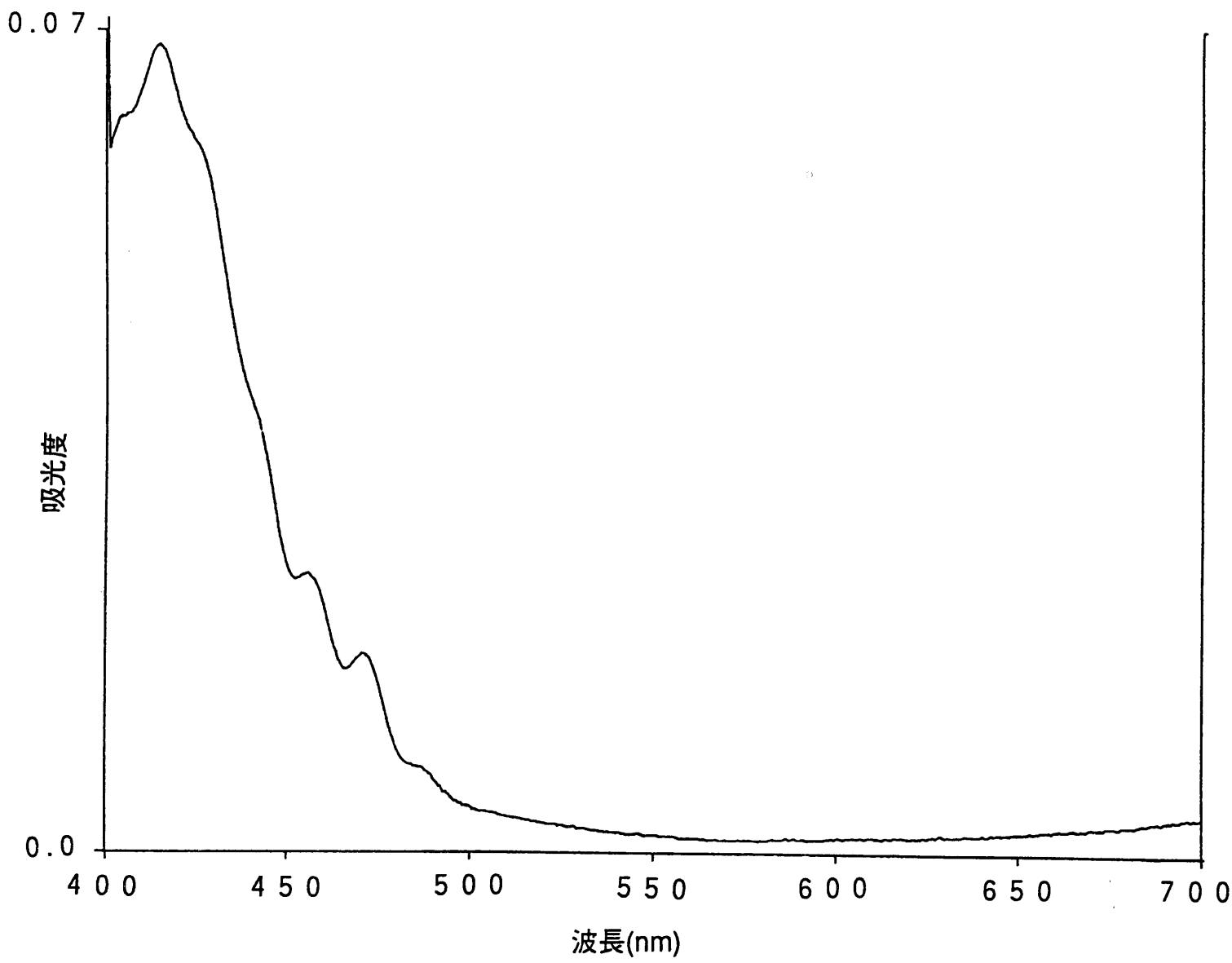


図10-2 イオン交換後の未還元物の吸光スペクトル

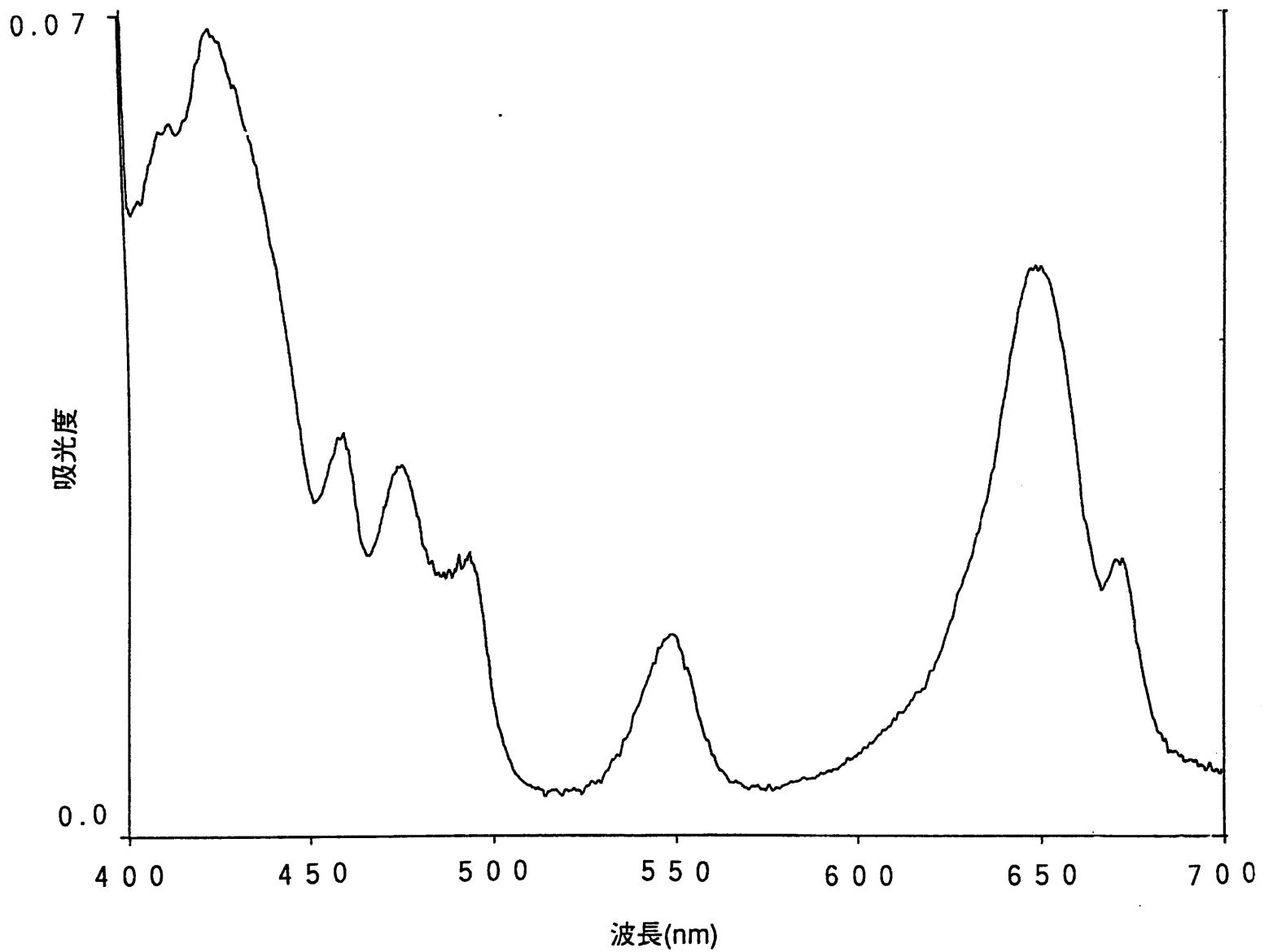


図10-3 イオン交換後の還元物の吸光スペクトル

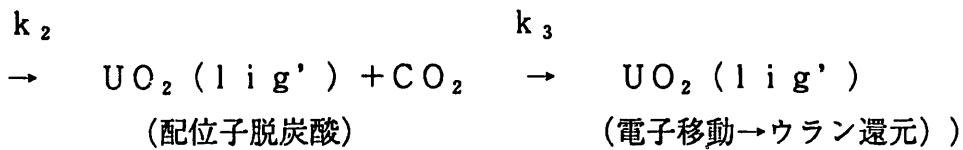
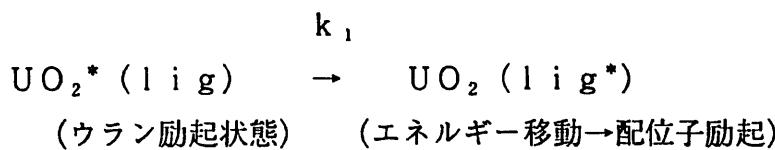
11. 考 察

11-1 紫外線照射試験

高圧水銀ランプを用いた紫外線照射装置を使用して実験を行い、エトキシ酢酸ウラニルの光還元反応についての知見を得ることができた。紫外線を照射することにより、ウラン試料は黄色から黒褐色へと変色を起こした。この変色は紫外線の照射によりウランが還元し、カルボン酸の酸化とそれに付随する脱炭酸反応によってエトキシ酢酸が分解した分解生成物によるものと思われる。このことは、おそらく反応によると思われるガスの発生によっても確認出来た。また塩酸での溶解時に、褐色の沈殿物がのこったことからも伺うことができる。これによりエトキシ酢酸ウラニルの光還元反応が、想定されたものであることが分かった。

この還元率の鈍化は、照射ペレットという試料の形態からくるものと推測された。初期の段階で表面に存在するウランの還元が起こり、その後はペレットの照射面に対して垂直方向に還元が進んだものと思われる。面に対し垂直方向の還元の進行は、すでに還元してしまったウランによる吸収等で進行が妨げられるため還元率が鈍化したと考えられる。

反応速度に関してさらに定量的に考える。ここで光還元の反応式は簡単に書くと次のようになる。



これらの反応から、 k_1 の反応は蛍光寿命の測定（蛍光寿命が短くなっていることから） μ 秒オーダーの反応であろうことが考えられる。また k_3 は配位子からの電子移動であることから、この反応も非常に早いことが考えられる。したがって、この一連の反応において律速段階と考えられるのは k_2 の反応であろう。したがってこの反応は、一次であることから、反応全体も一時反応で近似できる。したがってこの反応式速度式は

$$\ln (A/A_0) = -k t \quad \text{----- (11-1)}$$

で表すことができる。そこで表6-1を再計算し A/A_0 で表すと表11-1の様になる。

表11-1 還元速度

| 照射時間 (分) | 初期ウラン濃度に対する 未反応ウラン濃度の比 |
|-------------|---------------------------|
| 10 | 0.69 |
| 60 | 0.47 |
| 120 | 0.43 |

この値を式(11-1)に基づいてプロットすると図11-1の様になる。この図から反応速度が明らかに遅くなっていることが分かる。これは、還元反応による表面の褐色化、すなわち試料の吸収係数の変化から次のように説明できる。

図11-2に示す様に、表面から徐々に還元されるとする。未還元物と還元物の吸光係数をそれぞれ a_6 および a_4 とすると、トータルの吸光係数 a_t は

$$a_t C = a_4 C_4 + a_6 C_6 \quad \text{----- (11-2)}$$

となる。ここで還元物質の密度は試料の深さ方向(x軸方向)に対して指數関数的に存在するとすると、ある深さ方向の点(Δx)での光の到達する割合は、

$$e^{-a_t \Delta x C} \quad \text{----- (11-3)}$$

と表すことができる。

一方、反応速度は(11-1)式で定義できるため(11-3)式と組み合わせてある点(Δx)での単位時間での還元量は

$$e^{-a_t \Delta x C} \cdot C \Delta x e^{-a_t x C} \quad \text{----- (11-4)}$$

で与えられる。したがって試料の厚さ0から1までxについて積分すると

$$C \int e^{-a_t x C} dx \cdot \int e^{-a_t x C} dx \quad \text{--- (11-5)}$$

これを解くと

$$C/C_0 = 1 - e^{-a_t t} \cdot ((1 - e^{-a_t t}) / a_t) \quad \text{----- (11-6)}$$

となる。したがって、反応速度は一定であっても、ここで a_t の値が増加することにより見かけ上、反応速度が小さくなったように見える。

1 1-2 赤外線吸収波長の確定

エトキシ酢酸ウラニルの赤外線吸収波長は同位体によって約 0.7 cm^{-1} のシフトのあることが理論上示唆されていたが、実際にFT-IRなどによって測定されたデータからは確認できなかった。そのために赤外線レーザーの波長を変化させて実際に同時照射を行い、還元の最も大きくなる波長をもって赤外線の吸収波長を決定した。同時照射は天然ウランを用いて実験を行ったために、ここで得られた結果、最も還元率の高かった波長はウラン238の吸収波長であると考えられる。

1 1-3 極低温下での同時照射試験

極低温下での同時照射試験全体を通して言えることは、同位体の分離率が小さい事が上げられる。この原因は恐らく一つは紫外線照射試験による結果から想定した照射時間が短かった事と、レーザー波長の幅が赤外線、可視光線共に大きな幅をもつ為に同位体の分離がはっきりと行われなかつた事が考えられる。

今回の実験の結果、一定の傾向を見ることができる。幾つかの試料を除き、差は概ね0.006付近にあり、濃縮率でいえば1.002~4付近である事がいえる。目視で確認できる変色の度合いで還元率を推定すると、還元反応の割合は極小さく、未還元物の割合が圧倒的に大きい。このため同位体分離が行われたことを示すデータの判断を行うためには、標準試料の値と還元生成物の値に着目することが必要である。標準試料におけるウラン235の割合は19.120、1番試料のウラン4価に含まれるウラン235は19.459であった。またウラン238についても標準80.654、1番試料80.311であることから、これは測定誤差範囲を越えており、ウラン235が選択的に還元、分離されたことを示すものと解釈しても間違いない結果であると考えられる。

1 1-4 ウラニル還元反応の光選択性

原理の項目でも示したが、通常の溶液系における還元反応においては、ウラニルの励起後、そのエネルギーの配位子への移動により還元反応が起こると考えられる。そのため、一般的な溶液系では錯体を形成しているとしてもウラン原子と配位子との結合は弱く配位子の脱離、配位、交換は比較的容易であろう。一方、本検討で使用した錯塩は固体結晶であるため、結晶内でウランと配位子の結合の交換は無いため、ウラニルの励起エネルギーは配位子に与えられ、配位子の分解（脱炭酸）反応が進行すると考えられる。したがって、ウラニルを選択的に励起させ得る波長の光により還元反応を効率的に起こさせることが可能となるものと考えられる。

ここで、ウラニルから配位子へのエネルギー移動について考察する。原理の項에서도述べたが、励起されたウラニルイオンは蛍光を発生させるか、配位子にエネルギー

を与える。ここで蛍光の立場からこのエネルギー移動を考えると、配位子はクエンチャーとして働き、蛍光強度の弱化及び蛍光寿命の短縮化の原因となっている。逆に言えばこの蛍光寿命(τ)を測定することにより、エネルギー移動に関しての目安が得られることがとなる。蛍光寿命に関して定量的に述べれば以下の通りになる。

電子励起状態に励起された状態から基底状態に達する経路は、光放出、失活、およびエネルギー移動による反応である。そのときの速度定数をそれぞれ k_f , k_q , k_r とすると、これらは競争過程であるため蛍光寿命は次の式で表すことができる。

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_q + k_r}$$

したがって、蛍光寿命を測定する事により失活および配位子へのエネルギー移動を表すことができる。

実際に窒素レーザー(337.1nm pulse width 1n sec. output energy 1.2mJ)を用いて蛍光寿命の測定を実施したところ、エトキシ酢酸ウラニルにおいては約 $0.2 \mu\text{sec}$ であることが分かった。ウラニルの単体の蛍光寿命は測定することが不可能であるため、ここでは硫酸溶液中に溶存するウラニルイオンの蛍光寿命と比較する。(硝酸はかなり強いクエンチャーとして働く。) 0.4Mの硫酸溶液中の蛍光寿命は $11.7 \mu\text{sec}$ であると報告されている¹³⁾。

したがって、この値と比較しても蛍光寿命がエトキシ酢酸ウラニルの方が短くなっている。このことは、電子励起準位にまで励起した電子がクエンチングを受けたためと考えられ、したがって、ウラニルの励起から配位子へのエネルギー移動が行われているものと考える。

以上のことから、ウラニルの光還元反応によりウラナスの生成の過程については次のように考えられる。(図11-3参照)

はじめにU(VI)は、エトキシ酢酸を配位子として錯体を作り、その錯体同士がさらに結合し結晶構造をとっている。そこへウラニルの電子励起準位と同じエネルギーを持つ光が照射されると、その光を吸収した励起状態 U*(VI) となる。励起したウランからは蛍光を発するか、無放射遷移により失活する。または、エネルギーを配位子に与え、還元されることになる。ここで生成されたウランは5価(U(V))である。溶液中ではU(V)は不均化し U(VI) + U(IV) となるが、結晶中においては結晶内でU(V)の形で固定されるものと考えられる。

1 1-5 エトキシ酢酸ウラニルの結晶構造

エトキシ酢酸ウラニルの結晶構造については横山らにより調べられている¹⁴⁾。横山らはエトキシ酢酸ウラニル結晶をX線結晶構造解析を用いて解析を行った。測定に用いた黄色い板状結晶であるエトキシ酢酸ウラニル錯体は $0.35 \times 0.2 \times 0.2$ mmの大きさであった。図1 1-4 上はC軸投影したエトキシ酢酸ウラニル錯体の単位格子の結晶構造を示す。結晶はmonoclinicでP 21/nであった。また、ウラニルイオンはほとんど直線であった。1個のウラニルイオンはその赤道上に5個の酸素が配位している。配位している酸素原子のうち4個はカルボキシル基の酸素であり、4個のエトキシ酢酸が1つずつ酸素をだしあっている形をとる。残りの1個はエトキシ基の酸素である。よって結晶中の2個のエトキシ酢酸イオンのうち1個はエトキシ基の結合にあずかっていない。また結合距離もカルボキシル基の酸素よりエトキシ基の酸素が長くなっている。結合の弱いことを示している。またこの錯体は、非常に興味深い分子間ネットワークを構成しているので次にこれを示す。図1 1-4 下はB軸投影したエトキシ酢酸ウラニル錯体の単位格子の結晶構造である。これから、ウラン原子は単位格子中で2次元のネットワークを構成している。1つの方向はb軸方向への2回螺旋軸に沿ったカラム状のネットワークである。これはウラン原子をカルボキシル基がb軸方向に結合されることによって形成されており、(U-O-C-O-U-O-C-O)-を1ピッチとする様な螺旋状になっている。もう1つの方向はn映進軸方向へのカラム間のネットワークであり、無限連鎖構造をとっている。このシート状のネットワークは他のネットワークは他のネットワークと結合を持たず、van der waals力によって結晶化している。このような複雑な構造をもつエトキシ酢酸ウラニルに光を照射する際に起こる反応は完全に分かっている訳ではないが、少なくともカルボキシル基の脱炭酸反応の起こること、それに関連してウラニルの還元が起こっていることなどが判明している。

1 1-6 赤外吸収ピークがブロードである理由

はじめに、ウラン試料は冷却することによりピークが鋭くなるものと考えてきたが、ここで照射試験で使用した実際の試料は、冷却時においても赤外吸収ピークはほとんど変化しなかった。一方、ウラニルの逆対称伸縮振動以外のピークではピークが鋭くなってしまっているのが観察された。したがって、吸収スペクトル自身は鋭くなってきているはずであることから、この吸収スペクトルはいくつかの振動スペクトルの合成されたもので、FT-IR装置の半値幅内に数本のピークが存在するものであると考えられる。このように吸収ピークが分裂する理由として以下の項目（1 1-6-1～1 1-6-5）を考え、それについてその可能性を吟味した。

1 1-6-1 回転エネルギー

原理の項で述べたが、分子は振動のほかにも回転する事に起因する回転準位が存在する。炭酸ガスは直線分子であるため振動のほかにも全体の回転運動を行っており、回転状態間でも同時に遷移が起こるために1つの吸収帯が多くの吸収線からなることになる。実際に一見すると構造的に非常に相似している炭酸ガス(CO_2 ; O-C-O, UO_2 ; O-U-O)はよく知られるように逆対称伸縮振動のピークは多数の吸収ピークから成り立っている。

図1 1-5に CO_2 と UO_2 の回転エネルギーに関する自由度の違いについて示した。この図から明らかなように、炭酸ガスでは逆対称伸縮振動を行いながら回転運動を行う。この回転運動も量子化されており連続したエネルギーはとらない。一方、ウラニルは結晶内に存在することにより他の原子から束縛されており、回転に対する自由度はないことがわかる。

したがって、今回使用した試料は結晶であるために、回転運動は起こらず、ピークがブロードであった理由とはならない。

1 1-6-2 ウラニルの結合する酸素との関係について

この結晶構造からわかるように、U-O間の結合状態には3種類の距離が存在することがわかる。すなわち、U-Oすなわち極方向に存在するU=Oの結合、赤道上に存在するカルボキシル基の酸素U-Oとの結合およびエトキシ基の酸素U-Oとの結合である。しかし、ここでウラニルの逆対称伸縮振動は極上に存在する酸素原子である。したがって、この結合が吸収して逆対称伸縮振動に関与することはないので、この吸収ピークにU-Oの吸収ピークが関与することはない。

1 1-6-3 結晶場における分裂

結晶状態での分子内振動の分裂としては、単位格子内の各分子間の位相関係が異なり、したがって、結晶の振動としては異なった対称性をもち、それ故、分子間の共鳴相互作用が異なったように影響して生じる分裂(factor group splitting)がある。

さらに、孤立した状態では縮重している分子内振動が、その分子より低い対称性の静的な結晶場から摂動をうけ、縮重している各成分で振動数のシフトが異なり、縮重が解けて現れる分裂(site splitting)がある。これら2種類の分裂に関して定性的にエトキシ酢酸ウラニルに当てはめると次のように考えられる。

i) Factor group splitting

エトキシ酢酸ウラニル結晶は単位結晶格子内に4つのウラン原子が存在し、赤外光を吸収した場合それが振動する。ここでもしも分子振動の位相がすべて同じであった場合は、どのウランに対しても振動のエネルギーはすべて等しくなる。しかし、この振動の位相がすべて揃うことはほとんど考えられない。したがって、各ウラン原子の振動に必要なエネルギーはすべての原子において異なる。（すなわち、結晶格子内にある隣のウランとの相互作用が異なってくる。）したがって、吸収エネルギーがこれにより分裂することとなり、したがって、ピークの分裂がおこる。

さらに述べれば、一つの単位結晶中に存在するウラニルイオンは4個ある。このウランの波動関数を Ψ_n とするとき、このウランの一つが励起され (Ψ_i^*)、他のウランは基底状態にある場合、この結晶における基底状態の波動関数は

$$\Psi_i' = \Psi_i^* \Pi_n \Psi_n$$

これらの結晶中でどれか一つが電子励起を起こすとすると、このうちのウラン原子が励起状態になれる確率は原理的には等しいので、単一の励起状態の波動関数 Ψ_k は

$$\Psi_k = (1/\sqrt{N}) \sum_{i=1}^N e^{ikd_i} \Psi_i'$$

となる。ここで d は分子間距離である。ここで Ψ_k は中性であるが電子的に励起された動的な結晶状態の波動関数である。 k は Ψ_k の波数ベクトルで運動量 p ($= h / 2\pi \cdot k$) を与える。 Ψ_k で表された状態の固有値は、

$$E(k) = E_0 + (W - W') + 2\beta \cos(kd)$$

ここで β は隣接分子間の相互作用エネルギーで E_0 は気相中の孤立分子の遷移エネルギーである。 k ベクトルは $0, \pm 2\pi/Nd, \pm 4\pi/Nd, \dots, \pm \pi/d$ の値を取るのでバンド幅が 4β に等しくなる。したがって、この結晶の場合、ウラン数は一単位結晶あたり4個 ($N=4$) であるため5通りのエネルギー状態に分裂することとなる。（図11-6参照）

ii) Site splitting

原理のところではウラニルの構造を直線分子であり分子の対称性に関しても $D_{\infty h}$ としてきた。しかし、実際の結晶場においてはエトキシ酢酸が配位しており、さらにそれが複雑なつながりをして、ひとつの結晶を作っている。したがって、はじめに考えていたウラニルの対称よりずれた系（低い対称性の場）となっており、し

たがって、ウラニルのみで考えた場合には、縮重していた電子のポテンシャルエネルギーが振動を受けることにより分裂する。(外部からなんら影響がない場合にはウラニルイオンは直線上に存在することからO—U—Oの結合角は180度となっていると考えられるが、エトキシ酢酸ウラニル結晶系ではこの結合角は179.4度となっている。したがって、UO₂単独で考えた場合でもその対称性は低くなっている。

また、このエトキシ酢酸ウラニル結晶には結晶の対称性が無いため電子のポテンシャルエネルギーが分裂することが予想される。

11-6-4 同位体効果

原理の項で示したようにウランの同位体により、逆対称伸縮振動は0.7 cm⁻¹だけシフトする。したがって、ウラン同位体シフトにより少なくともピークは2つに分裂するはずである。しかし2本程度に分裂しても、ピークがブロードであることの説明は不可能である。

ただし、すでに述べたようなピークの分裂の原因となるような現象が各同位体において発生する事から、さらにそれぞれのウランの同位体シフトしているとすれば、その分裂ピークが2倍になることからピークの形はさらに複雑なものとなる。

さらに、試料が結晶であることを考慮すると、3)の項目で述べた内容において、単位格子内にある4個のウラニルの同位体の組み合わせは5種類(235:238=(0,4)、(1,3)、(2,2)、(3,1)、(4,0))となるが、結晶格子の対称性がないことから、その相互作用は順列で表わされることになり16種類((0,1)x1、(1,3)x4、(2,2)x6、(3,1)x4、(4,0)x1)もの同位体を考慮した場合異なった単位結晶格子が存在することになる。(図11-7参照)したがって、この結晶構造がどの程度スペクトルに影響を及ぼすかは不明であるが、少なくともピークの分裂に寄与していくと考えられる。

ここでそれぞれの組み合わせについての結晶の存在確率を考えると、濃縮度1%のウラン試料を用いたとすると、図11-7において、1つの結晶格子中に存在するウランのすべてが²³⁸Uである確率は(0.99)⁴×1=0.96と計算される。さらに格子内に一つ²³⁵Uが存在する確率は(0.99)³×0.01×4=0.039である。同様に²³⁵Uが2個存在する確率は(0.99)²×(0.01)²×4=0.00039、3個存在する確率は(0.99)¹×(0.01)³×6=9.8×10⁻⁵、すべてが²³⁵Uである確率は(0.01)⁴×1=1.0×10⁻⁸となる。したがって、結晶の同位体による赤外吸収波長の分裂の影響としてはほとんどの結晶において²³⁸Uのみの結晶であるため、分裂したとしても²³⁵Uが1つ入った結晶の形であるため、ほとんど吸収ピークの分裂という面では影響は無視できると考えられる。

1 1-6-5 結晶状態について

H.Portらはアントラセンの製造方法の異なる結晶において低温に冷却した場合にその吸収ピークの線幅の相違について述べている¹⁵⁾。この論文の中で昇華成長結晶の方が溶融成長結晶よりも低温に冷却した場合、線幅が細いことを示した。これは結晶内の欠陥により分子の相対的な配向ができるため、完全結晶中よりもスペクトル線が広がってくると結論付けられている。

今回使用したエトキシ酢酸ウラニル結晶は溶液内で長時間かけて成長させたものであり、また、比較的大きな結晶で形の揃ったものを用いたため、昇華結晶ほどではないにしてもかなりよい結晶であろうと考える。これは冷却し測定した際にウラニルの逆対称伸縮振動のピークの幅は狭くならなかったが、その他のピーク幅は冷却することにより狭くなったことからも、推察できる。

1 1-7 分離の効率化

1 1-7-1 照射波長の選択

考察1 1-6で述べたようにピークがシャープにならない理由としては様々な原因が考えられるが、この事実は、100%の濃縮効率が期待できないこととなる。しかし、ピークがプロードであることから、かえって赤外レーザーの吸収波長の選択の幅が増えたと考え、濃縮の効率化を考察すると次に様になる。

F T-I R のエトキシ酢酸ウラニル（天然ウラン、²³⁵U 0.7%）のスペクトルを観察するとプロードではあるがピークの形をなしている。ここで、図1 1-8に示すようなシフトを考える。すると、²³⁵Uの吸収ピークのトップでの位置では注目元素に対する効率は高いが、また²³⁸Uに対してもその効率は高くなる。しかしピークトップではなく、ずれた位置における吸収を考えたとき、²³⁵U、²³⁸Uの吸収の効率の比は大きくなる。

より定量的に述べれば、ピークの形が正規分布でフィッティングできると仮定するとピーク位置（a点）での比²³⁵U、²³⁸Uの比は1.00となり、ピーク幅の半分の位置（b点）での比は0.92となる。

今回の試験では、ピーク位置での波長を使用したが、このことから、ピーク位置から約10～20 cm⁻¹離れた場所で照射することによりさらに濃縮効率としては上昇したものと考えられる。

1 1-7-2 初期濃縮度依存性

1 1-6-4で述べたように同位体の効果によるピークの分裂を考えたとき、なるべく分裂するピークの強度差が大きい方が選択的な分離を考えたときに都合がよい物と

考えられる。表1 1-1に初期濃縮度とそのときの単位結晶あたりに含まれる²³⁵Uの数をパラメータとした、結晶の存在確率を一覧表にして示した。

表1 1-1 単位結晶格子中の²³⁵Uの数とその結晶の存在確率

| ²³⁵ Uの数 濃縮度 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------|------|-------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1 % | 0.96 | 0.004 | 6×10^{-4} | 4×10^{-6} | 1×10^{-8} |
| 20 % | 0.41 | 0.41 | 0.15 | 0.03 | 0.002 |
| 50 % | 0.06 | 0.25 | 0.38 | 0.25 | 0.06 |

この表から明らかなようにウランの濃縮度があがれば、同位体を考慮した場合の結晶の種類の存在比は非常に似た値となり、したがってこれらの結晶においては赤外吸収のピークの分裂が顕著となる。しかし、もしも²³⁵Uが1つ入った4種類の結晶において、さらにその結晶を1種類に限定でき、その²³⁵Uの赤外吸収のピークが特定できたならば、20%濃縮ウランを用いることは非常に有益であると考えられる。

ちなみに、ここで最大の確率を与える濃縮度を計算すると25%であり、そのときのこの結晶の存在する確率は0.42である。したがって、本法を用いた場合、最良な初期濃縮度は25%であり、その前後では濃縮係数は低下することが予想される。

1 1-8 再処理工程への応用

本法は、ある配位子と錯体を作っている目的元素を光励起させることにより、配位子と化学的に反応させ化学的あるいは物理的に変化させ分離するものである。そのため、吸収ピークが鋭いほど、他の元素との光反応性に関して選択性が優れたものとなる。

アクチニド元素は5f軌道電子を持つため、可視領域において非常に鋭いピークを有することが知られている。このことから本法を応用することにより、それぞれの元素を選択的に化学反応を起こすことが可能であることが予想される。

ここで、注意すべき点は、ウラニルの硝酸溶液中での還元のように、硝酸の光により生成した亜硝酸との2次的な反応ではなく、対象元素自身の励起によるいわば1次的な反応が必要となる。

さらに、ここで必要となる条件としては、励起された元素から配位子へのエネルギー移動が行われることである。そのためには考察（光選択性について1 1-4）で述べたように、光放出、無放射遷移、エネルギー移動の競争過程であることから、蛍光を発する

物質については非常に有利である。（エネルギー・バンドに継続性がないため）すなわち、第1の条件として元素が蛍光を発する必要がある。しかし、必ずしも元素自身に蛍光性を有する必要はなく、適当な配位子と錯体を形成させることにより錯体として蛍光を発することを考慮すればよいと考えられる。

11-8-1 ウラン

ウランに関してはすでに述べてきたように還元作用を用いて分離することが可能であると考える。すでに、シュウ酸系においてはウラニルをシュウ酸により還元し4価のウランを再酸化し UO_3 として沈殿回収する方法についても考えられている¹⁶⁾。

ただし、硝酸系では、ウラニルの吸収のトップピークの波長では溶媒に対する吸収も起こるため、亜硝酸の生成の可能性がある。したがって、硝酸系においてはウラニルの波長に注目して選択的な還元を行うことは困難であると考えられる。

11-8-2 ネプツニウム

Np は安定な原子価数である5価の状態ではTBP相への移行はほとんどないことが知られている。そこで、従来より、 Np(V) を酸化あるいは還元することにより原子価数を調製し、TBP相へ回収することが考えられてきた。ネプツニウムはイオンの状態でウラニルのように、蛍光を発生することは今のところ知られていない。しかしながら、何らかの錯イオンの形態にする事により化学変化を起こさせることが可能であると考える。光を照射することにより Np(V) を酸化、あるいは還元することはあまり知られていない。A. A. Nemodruck¹⁷⁾らはエタノール、ギ酸、酢酸、酒石酸またはシュウ酸を含む硝酸溶液中では Np(V) の光還元は認められなかつたが、尿素の存在下では6価への酸化が認められたとしている。このことは先に述べたように、適当な錯化剤を用いることによりネプツニウムを光照射によってのみ価数を調製する事が可能となる。

11-8-3 プルトニウム

プルトニウム3価、6価はふっ化カルシウムと混合するにより蛍光を発生する事が確認されている¹⁸⁾。したがって、プルトニウムの光反応性についても期待できる。実際にプルトニウムと錯体を形成することにより光反応が起こったと考えられる系としてA. S. Ghosh らの報告がある¹⁹⁾。過塩素酸系において6価から4価への光還元はないが、一方でTTA(*thenoyl trifluoroacetone*)との錯体はこの光還元が起こることが報告されている。TTAはTOPOとともに希土類元素であるEuやSmと三元錯体を形成し、蛍光を発生することからも光反応の可能性があるものと考えられる。

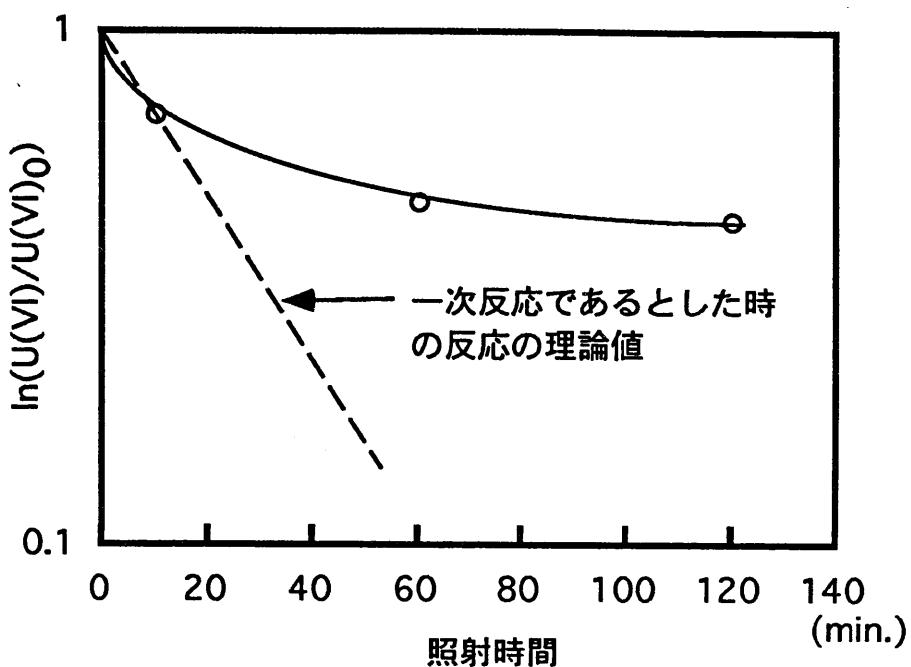


図11-1 ウランの還元反応に対する一次反応のプロット

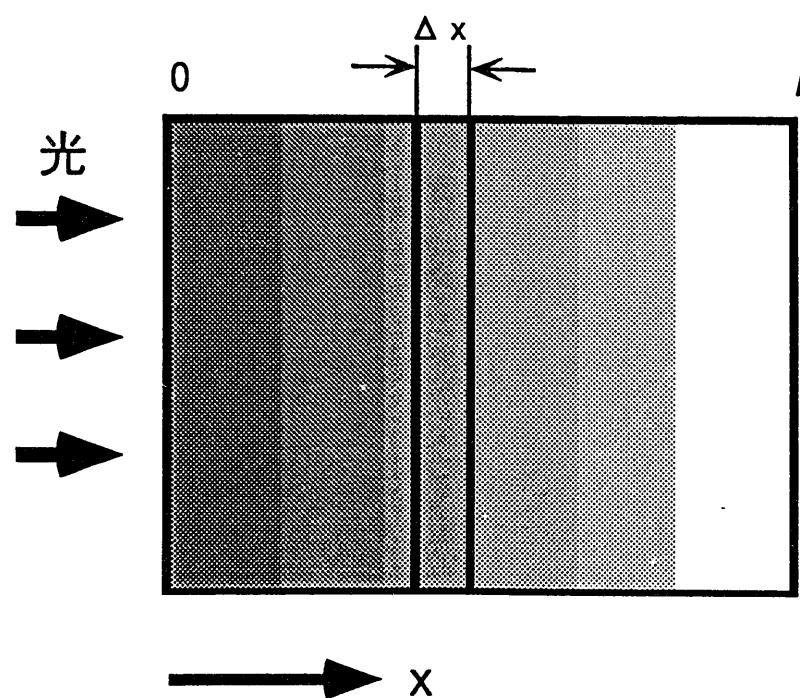


図11-2 還元率の深さ方向分布

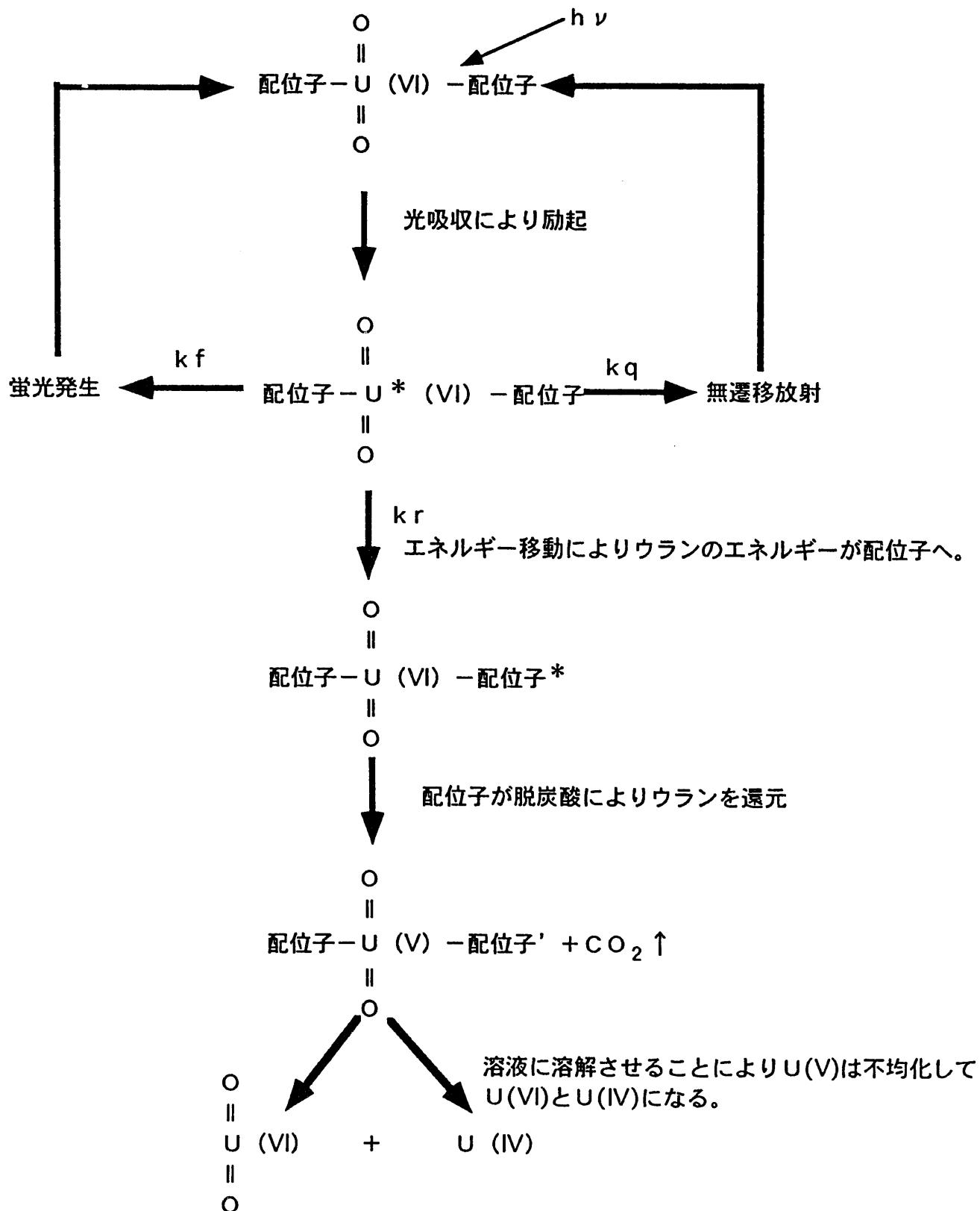


図 11-3 ウランへの光照射による還元反応の反応経路

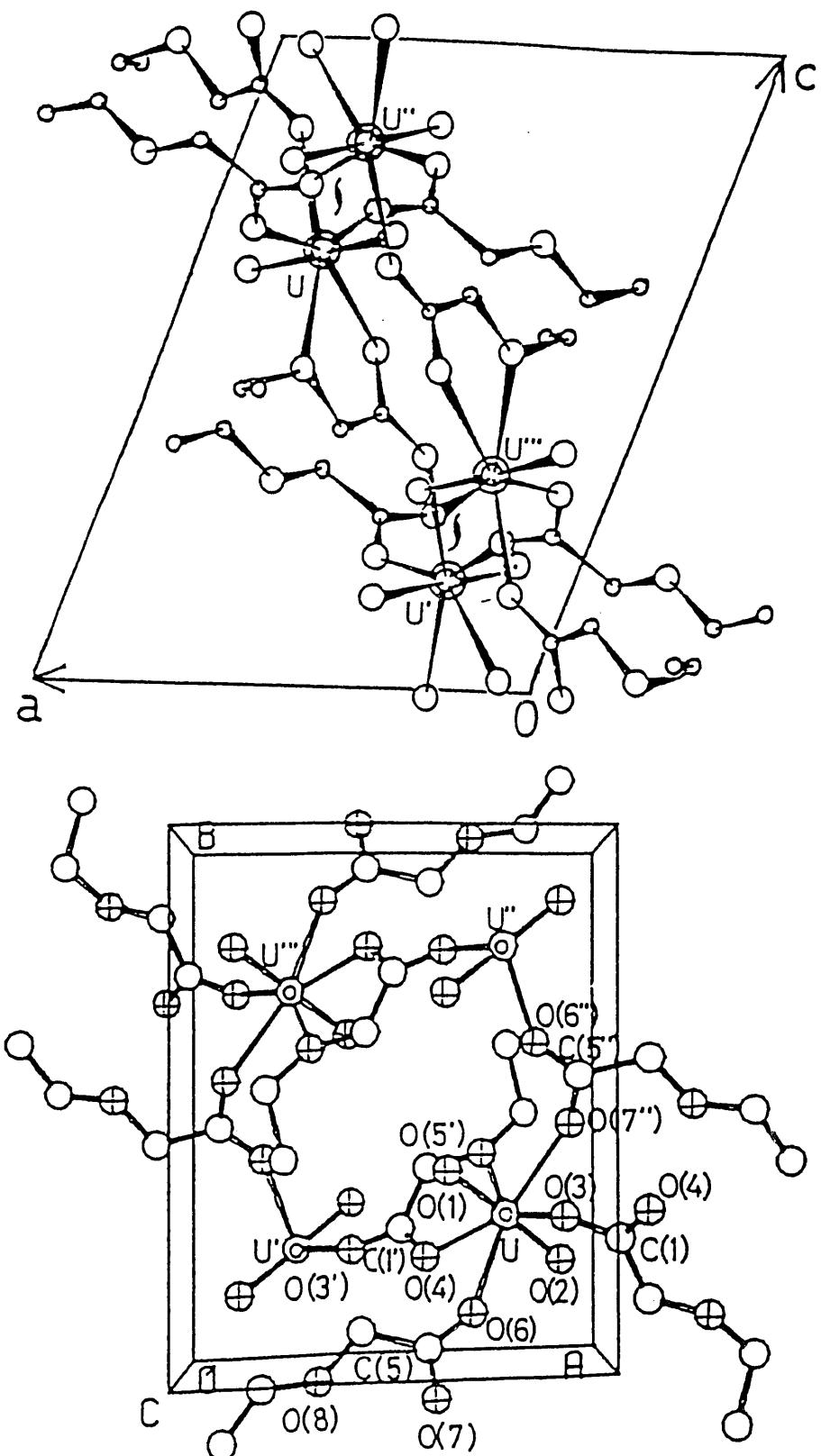
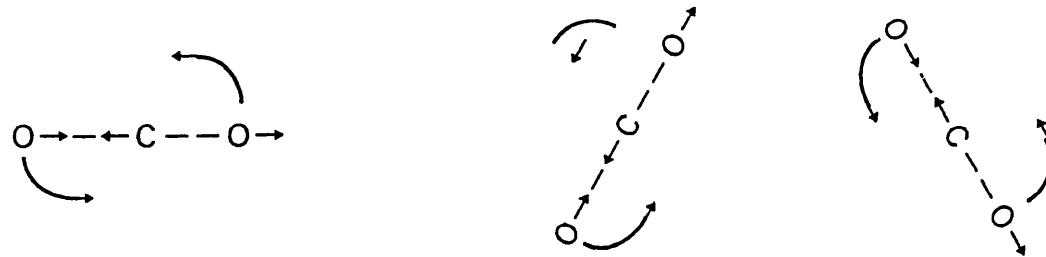
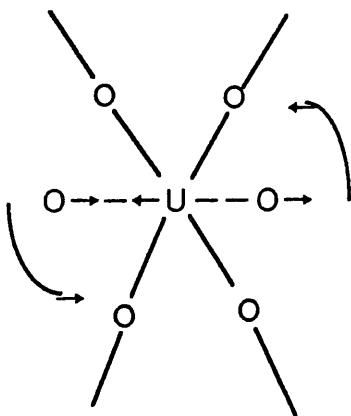


図11-4 エトキシ酢酸ウラニルの結晶構造



炭酸ガスの場合は逆対称伸縮振動をしながら回転運動するため、ピークが複数存在する。



ウラニル結晶については逆対称伸縮振動をしても回転運動は不可能である。

図11-5 CO₂とUO₂の回転エネルギーに関する自由度の違い

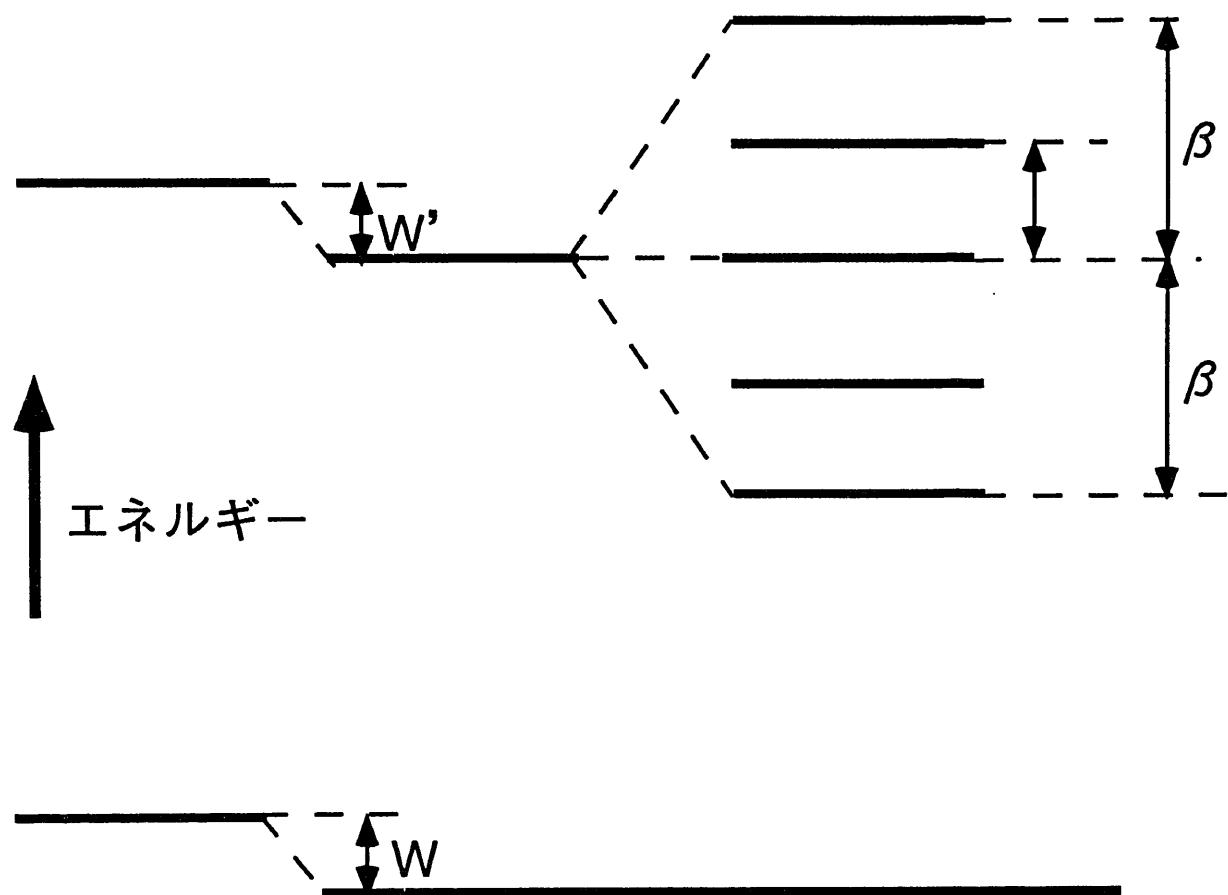


図 11-6 結晶場における分裂

235U : 238U

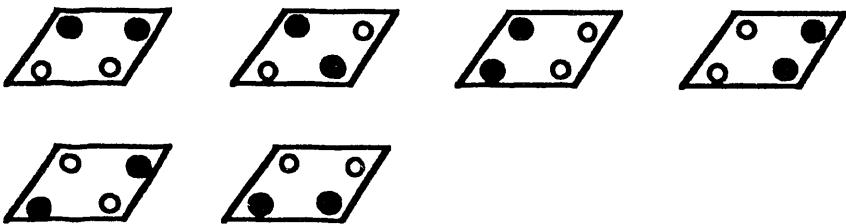
0 : 1



1 : 3



2 : 2



3 : 1



1 : 0



○ : ウラン235

● : ウラン238

図 11-7 同位体効果による結晶の組み合わせ

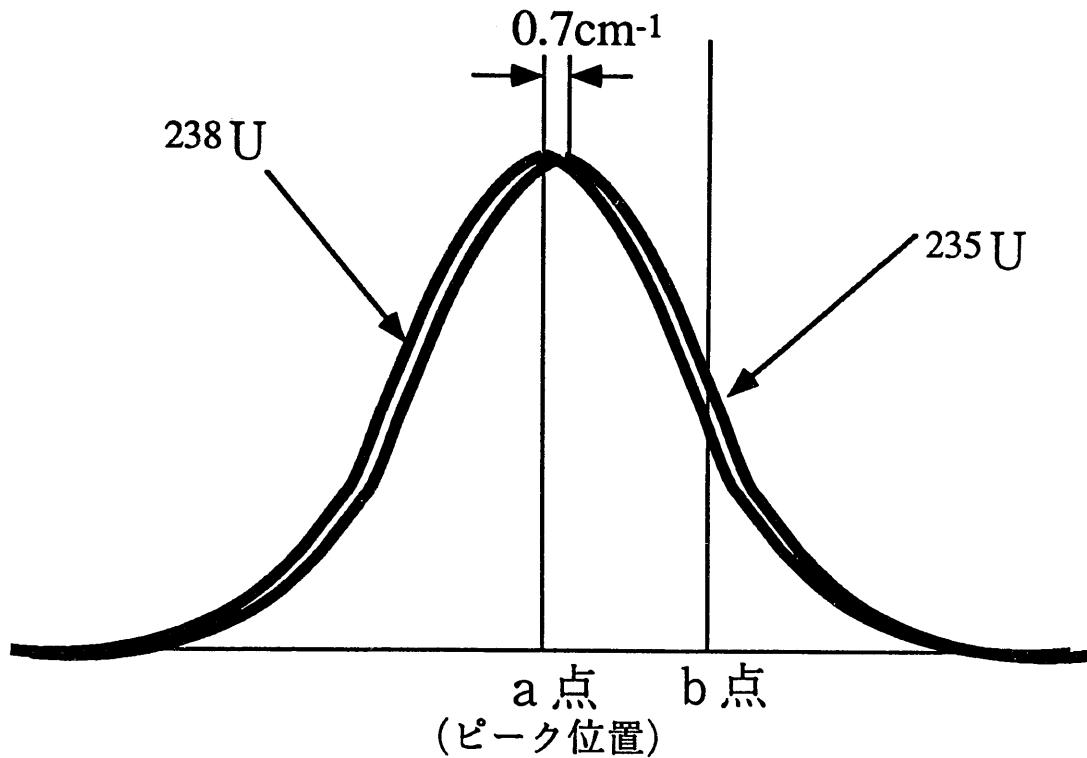


図 11-8 ピーク位置からの移動による同位体シフトによる吸収量の差

12. まとめ

ウラニルの錯体を調製し、これに赤外光及び可視光を照射することにより蛍光の測定、及び同位体の還元挙動に関する試験を実施した。

1) 蛍光測定について

無機のウラニル錯体の極低温下での赤外吸収スペクトルを測定したところ、赤外光照射に利用しようとしていた逆対称伸縮振動の吸収ピークは、同位体シフトに対して鋭くないため、同位体を十分に分離できないことが判明した。これは主に結晶場における振動の影響ではないかと考えられた。以上の理由により、蛍光測定に関しては 100% のピークの分離が必要なことから、蛍光による同位体測定は不可能であると判断した。

2) ウランの同位体挙動

数種類の含酸素置換基を有するカルボン酸のウラニル錯体において試料の光還元性、還元物質、未還元物質の分離方法を検討し、エトキシ酢酸ウラニル錯体を用いることを決定した。さらに、この試料に照射する可視光の波長 (515.5 nm) を光音響スペクトルから、また赤外光の波長 (10.70 μm) は赤外吸収スペクトルおよび、同時照射による還元試験の結果から決定した。

さらに、極低温に冷却したエトキシ酢酸ウラニルに、決定された赤外光、可視光を同時に照射することにより、ウラン錯体に光化学反応（還元反応）をおこさせた。さらに、イオン交換により還元物質及び未還元物質をそれぞれ分離し、ウランの同位体の挙動について検討を行った。その結果、一連の操作を一回行うことにより、²³⁵Uを濃縮率で 0.3 ~ 0.4 % の変化が認められた。

参考文献

- 1) 工務部技術課”平成6年度特殊燃料再処理技術開発報告書”PNC PN8410 95-109 (1995)
- 2) 島津“備考編”分光化学分析のためのレーザー”初版、学会出版センター(1986)
- 3) Katz, Seaborg and Morss; The chemistry of the Actinide elements, Volumne1, Second edition, p.173 ,chapman and Hall (1986)
- 4) S. R. Bierman and E. Duane Clayton; Uranium Gmelin handbook of inorganic chemistry; 8th edition, Section 5: spectra,p212 (1989)
- 5) J. T. Bell and R. E. Biggers; J. of Mol. Spectroscopy ; 25,312(1968)
- 6) H.D.Burrows and T.J.Kemp,Chem. Soc. Rev 3,139(1974)
- 7) D.M.Allen, H.D.Burrows, A.COx, R.J.Hill,T.J.Kemp and T.J.Stone;J.Chem. Soc. Chem. Commun., 59(1973)
- 8) G. E. Heckler, A. E Taylor, C. Jensen, D. Percival, R. Jensen and P. Fung, J. phys. chem. , 67, 1 (1963)
- 9) J.T.Bell and M.R.Billings; J. Inorg. Nucl. Chem.;38,831 (1976)
- 10) D. M. Guthals, J. W. Nibler; Opt Commun. 29(3), 322 (1979)
- 11) 原寛、文殊四郎秀昭、横山友；日本分析化学会第39年会講演要旨集 II13 p.393 (1990)
- 12) J.T.Bell,J.Mol. Spectroscopy, 41, 409 (1972)
- 13) M.Moriyasu, Y. Yokoyama and S. Ikeda, Bunseki kagaku, 24, 257(1975)
- 14) Y. Yokoyama A.Inaba, H. Hara, H. Tamura and K. Kushi; Chemistry letters 671-674 (1990)
- 15) H.Port, K. Mistelberger and D. Rund, MOl. Cryst. Liq. Cryst., 50, 11(1979)
- 16) Dodge C.J, Francis A.J. ;Environ. Sci. Technol., 28,1300(1994)
- 17) A. A. Nemodruck, E. V. Bezrogova, S. A. Ivanova and Yu. P. Novikov ;Zh. Anal. Khim. 27, 2414 (1972)
- 18) Steven M.Miller;Ultratrace analysis of actinides via coprecipitation / laser -induced fluorescence spectroscopy, UCRL-53373 (1982))
- 19) A. S. Ghosh Mazumdar and C. K. Sivaramakrishnan ;J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 2423 (1965)