

光（レーザ）の量子化学的効果と 応用に関する基礎研究

（平成 8 年度東工大－動燃共同研究報告書）

1997年5月

東京工業大学 原子炉工学研究所
動力炉・核燃料開発事業団

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒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

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel
Development Corporation 4-33, Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki,
319-11, Japan)

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation)1997

光（レーザ）の量子化学的効果と応用に関する基礎研究

（平成8年度東工大一動燃共同研究報告書）¹⁾

和田幸男²⁾、佐々木聰²⁾、佛坂裕泰³⁾、富安博³⁾

要旨

本報告書は、平成4年から東京工業大学 原子炉工学研究所の富安研究室と動燃事業団先端技術開発室とで継続的に進めている、光化学研究に関する平成8年度共同研究成果報告書である。

本年度は昨年度に引き続き、アクチノイドおよびランタノイド元素の光化学分離および光励起量子効果利用に関する基礎研究を分担して行った。その結果、3M硝酸溶液中のPuおよびNpを光化学的に原子価調整し、TBP溶媒中に共抽出した後、選択的にNpだけを再び同じ3M硝酸溶液中に戻す、光化学逆抽出技術の原理実証に成功した。

また、アクチノイドおよびランタノイド元素の光化学的分離手段として可能性のある、これらの元素の大環状配位子錯体を用いた光励起一反応挙動実験を行った。その結果、多種類のLn³⁺を含む水溶液中の特定のLn³⁺錯体に固有な光吸収波長の光を照射することにより、そのLn³⁺を選択的に分離することが可能であると結論された。

また、Cm³⁺の模擬物質として用いたEu³⁺に関する知見では、Eu³⁺と同程度の励起寿命と遙かに大きなモル吸光係数を持つCm³⁺に対しても適用可能であると推定された。

-
- 1) 本報告書は、東京工業大学と動力炉・核燃料開発事業団の契約により実施した業務の成果である。 契約番号：084F043
 - 2) 事業団担当部課：核燃料技術開発部 先端技術開発室
事業団担当者：和田幸男
 - 3) 東京工業大学 原子炉工学研究所

目次

1。共同研究実施担当	1
2。実施研究項目の目的および成果概要	3
2-1。アクチニド元素の光溶液化学研究 (PuとNpの光化学的逆抽出)	4
2-2。ランタノイド元素の光溶液化学研究 (大環状配位子を用いたランタノイド分離に関する研究)	5
3。外部発表および工業所有権	6
4。研究論文または発表概要	8
(1) Yukio Wada, Satoru Sasaki, Hirosi Tomiyasu: "Basic Study of Photochemistry for Application to Nuclear Fuel Cycle Technology" , 4Th NEA Partitioning and Transmutation International Information Exchange Meeting, Sep. Mito, 1996.	9
(2) Satoru Sasaki, Yukio Wada, Hirosi Tomiyasu: "Basic Study of Photochemistry for Application to Advanced Nuclear Fuel Cycle Technology" , GENES-2, Oct. Turuga, 1996.	37
(3) 佐々木聰、和田幸男、富安博：“アクチニド元素の光化学 分離についての基礎研究 (XIII) —Pu-Np混合／n-dodecane溶媒からのNpの光化学的逆抽出試験—”、日本原子力学会 ・春の年会、東京大学、1997。	46
(4) 大環状配位子を用いたランタノイド分離に関する研究	67
平成8年度東京理科大学理工学部工業化学科卒業研究論文 (東京工業大学原子炉工学研究所での外部卒業研究論文)	

1。共同研究実施担当

共同研究実施担当

研究項目	主担当および担当者
(1) アクチニド元素の光溶液化学研究	動燃 先端技術開発室 佐々木聰、鹿野祥晴、和田幸男
(2) ランタノイド元素の光溶液化学研究	東工大 原子炉工学研究所 佛坂裕泰、富安博

2。実施研究項目の目的および成果概要

2. 実施研究項目の目的および成果概要

2-1. アクチニド元素の光溶液化学研究 (PuとNpの光化学的逆抽出)

(目的)

将来の高度化再処理技術では、使用済燃料中のアクチノイド元素を工程の処理目的に応じて原子価調整し、共抽出あるいは相互分離する必要がある。従来技術ではこれらの元素の原子価を化学試薬を用いて調整している。しかし、従来技術による目的に応じた柔軟な調整は困難で、分離または共抽出の効率が悪く、また化学試薬の大量な使用により、工程廃液の増大の大きな要因となる。そのため、この効率の向上と廃液発生の低減化のため、光化学的な原子価調整一分離、共抽出技術の可能性を実験的に確かめると共に、基本的な反応メカニズムを解析評価する。

(研究成果概要)

平成7年度までの共同研究成果として、硝酸溶液中のPuとNpの原子価を光化学的に分離および共抽出に最適な条件に調整できることを確認した。更に、光化学的原子価調整後および調整操作と同時のTBP溶媒抽出操作を用いた溶媒抽出実験により、両元素を分離も共抽出も任意にできることを実証した。

今年度は更に、上記の成果を踏まえ、共抽出されたPuとNpを含むTBP溶媒から光化学的に、Npのみを選択的に逆抽出する実験を試みた。

その結果、従来の化学的方法では、Npの選択的逆抽出が困難であったが、光照射と溶媒抽出操作を同時に行うことにより、通常の硝酸濃度である3M硝酸溶液中でも95%程度の分配効率で逆抽出できることが確認された。

2-2。ランタノイド元素の光溶液化学研究 (大環状配位子を用いたランタノイド分離に関する研究)

(目的)

使用済核燃料の再処理から発生する高レベル放射性廃液中にはマイナーアクチノイドのアメリシウム、キュリウムおよびネプツニウムの一部と共にFP元素であるランタノイド元素が共存する。これらの元素の硝酸溶液中の原子価は、主にランタノイド元素とアメリシウム、キュリウムが3価をとりネプツニウムが5価をとり、化学的性質が酷似しているため、溶媒抽出による分離ではつねに同じ液相中に存在する。ランタノイド元素の多くは大きな中性子吸収断面積を有するため、マイナーアクチノイド元素の消滅処理効率を妨害することになる。

そのため、両族元素を分離する選択性の高い方法として、大環状配位子を用いた光化学的な分離技術を研究する。

(研究成果概要)

大環状配位子、crytand [2.2.2] (cryp222) を用いたランタノイド錯体(Ln(III) -cryp222)の光化学的反応挙動を調べた。その結果、

- Ln(III) -cry222錯体への光照射により、 Ln(III) -cry222錯体の解離が起こることが確認された。
- 光照射によって解離された Ln^{3+} は高次加水分解種になることが明らかになった。
- Ln(III) -cry222錯体の解離反応は、その Ln^{3+} に固有な吸収体への光照射によって起こることが確認された。

これらのことから、多種類の Ln^{3+} を含む水溶液中の特定の Ln^{3+} 錯体に、固有な光吸収波長の光を照射することにより、その Ln^{3+} を選択的に分離することが可能であると結論される。

また、 Cm^{3+} の模擬物質として用いた Eu^{3+} に関する知見では、 Eu^{3+} と同程度の励起寿命と遙かに大きなモル吸光係数を持つ Cm^{3+} に対しても適用可能であると推定される。

3。外部発表および工業所有権

3. 外部発表および工業所有権

3. 1 外部発表

- ① Yukio Wada, Satoru Sasaki, Hirosi Tomiyasu: "Basic Study of Photochemistry for Application to Nuclear Fuel Cycle Technology" , 4Th NEA Partitioning and Transmutation International Information Exchange Meeting, Sep. Mito, 1996.
- ② Satoru Sasaki, Yukio Wada, Hirosi Tomiyasu: "Basic Study of Photochemistry for Application to Advanced Nuclear Fuel Cycle Technology" , GENES-2, Oct. Turuga, 1996.
- ③ 佐々木聰、和田幸男、富安博：“アクチニド元素の光化学分離についての基礎研究(ⅩⅢ)
—Pu-Np混合／n-dodecane溶媒からのNpの光化学的逆抽出試験ー”、日本原子力学会
’97春の年会、東京大学、1997。

3. 2 工業所有権

- ① 和田幸男、森本恭一、五位淵孝幸、富安博：“核燃料溶解方法”、特願平6-166712、1994。
- ② 和田幸男、森本恭一、五位淵孝幸、富安博：“パラジウムの溶解方法”、特願平6-166714、1994。
- ③ 和田幸男、森本恭一：“光化学分離抽出装置”、特願平8-178867、1996。
- ④ 富安博、和田幸男、森本恭一：“プルトニウムとネプツニウムの光化学分離方法”、特願平8-179966、1996。

4。研究論文または発表概要

(1) Yukio Wada, Satoru Sasaki, Hirosi Tomiyasu: "Basic Study of Photochemistry for Application to Nuclear Fuel Cycle Technology" , 4Th NEA Partitioning and Transmutation International Information Exchange Meeting, Sep. Mito, 1996.

BASIC STUDY OF PHOTOCHEMISTRY FOR APPLICATION TO NUCLEAR FUEL CYCLE TECHNOLOGY

Yukio Wada, Satoru Sasaki

Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Tokai Works, Mura-matsu, Tokai-Mura, Naka-Gun, Ibaraki-Pref., Japan 319-11

Hiroshi Tomiyasu

Research Laboratory for Nuclear Reactor, Tokyo Institute of Technology, O-Okayama, Meguro-Ku, Tokyo, Japan 152

Abstract

In this study, we have accomplished for the first time the photochemical valence adjustment of Pu and Np for the separation and coextraction of these elements in a nitric acid solution using UV light irradiation. Also, the separation and coextraction of Pu and Np were substantiated in principle by the photochemical and solvent extraction operations. The separation and coextraction of Pu and Np by solvent extraction using 30% TBP/n-dodecane were carried out during and after the photochemical valence adjustment. By only one photochemical separation operation, about 86% of Pu and about 99% of Np were distributed into the organic phase and the aqueous phase, respectively, and then by only one photochemical coextraction operation, about 86% of Pu was distributed together with about 99% of Np into the same organic phase. Based on these experimental data, we determined that the photochemical oxidation reaction was due to the photoexcited nitric acid species, $*\text{NO}_3^-$. Using the strong oxidative ability of this species, the photochemical dissolution of UO_2 powder in a nitric acid solution by UV light irradiation was also accomplished for the first time at room temperature(20 °C). Photochemical dissolution tests of UO_2 powder ranging 1 mg to 100mg suspended in 2 ml of 1-6M HNO_3 solutions were carried out at room temperature using a Hg lamp. From the results of the tests, 10mg of UO_2 powder was completely dissolved in 2ml of a 3M HNO_3 solution at 20°C under an irradiation rate of 1.3W/cm² for 40min.

1. Introduction

Most nuclear fuel reprocessing plants have been adopting the PUREX process technologies. Uranium(U) and plutonium(Pu) in spent nuclear fuel are recovered and refined using these technologies with a high recovery efficiency.

Neptunium(Np), however, is distributed on both sides of the nuclear fuel production and also in highly radioactive aqueous waste. This phenomenon is caused because of the difficulty in valence adjustment of Np using various chemical reagents in nitric acid solution⁽¹⁾⁻⁽³⁾.

It is generally supposed that photochemical techniques offer a potential for selectivity in systems where chemical methods offer little selectivity. From that point of view, photochemical studies of U, Pu and neptunium(Np) have been carried out for separation and reprocessing techniques mainly in the USA. These studies can be divided into several categories which are the studies for the photochemical behavior of nuclear fuel⁽⁴⁾⁻⁽⁸⁾, Np⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾ and photochemical reprocessing technologies⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾. These studies, however, only describe the fundamental photochemical behavior of these elements' valences and did not carry out quantitative valence adjustment for the separation and coextraction of Np with experimental data. They did not then discuss the mechanism of the photochemical redox reaction such as our suggestion involving a photoexcited nitric acid species⁽¹⁶⁾. We report the results of the quantitative photochemical separation and coextraction experiments of Pu and Np and then we have considered that the photoexcited nitric acid species, *NO₃⁻, contributed most effectively to the oxidation reactions of Pu and Np. These reactions are caused by a higher redox electrode potential of the photoexcited species than that of the ground state species, NO₃⁻⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾. Based on the results, we have also attempted to use the strong oxidative ability of *NO₃⁻ for the dissolution reaction of UO₂ powder at room temperature⁽²⁰⁾.

2. Experimental

2.1 Apparatus and analysis

As the light source, a super high-pressure Hg lamp (WACOM Co., Ltd. BMO-250DI) was used in the wavelength range of 250 nm to 600 nm. The maximum output intensity was 1.5 W/cm². The homogeneity and temperature of the test solution were kept constant using an electric temperature stabilizer and a magnetic stirrer during the tests.

The valences of Pu and Np in nitric acid solutions were analyzed using a spectrophotometer (Shimazu UV-1200).

2.2 Preparation of test solution and UO₂

The Pu stock solution was previously refined using an anion exchange column. Americium(Am) was removed from the solution. The concentration of Pu in the solution was calculated using its specific α -radioactivity obtained by mass spectrometric analysis and the data obtained by the α -ray counting method. The analyzed isotopic composition is shown in Table 1.

The α -radioactive purity of Np-237 in the Np stock solution was 100.0% and the concentration of Np in the solution was also determined by the α -counting method.

The test solutions of Pu and Np mixed solution containing additional reagents such as hydroxylamine nitrate(HAN) and hydrazine(HDZ) or urea, which were all reagent grade, were prepared by mixing their stock solution and additional reagents for about 10 mins. before the start of the irradiation test.

The specific properties of the UO₂ powder used for the tests are shown in Table 2.

Table 1 Isotopic composition of Pu used in test

Nuclide	Pu-238	Pu-239	Pu-240	Pu-241	Pu-242
Abundance (Wt%)*	0.148	75.79	21.51	1.855	0.697

* : Analyzed on Feb. 10, 1993

Table 2 Specific properties of UO_2 Powder used in tests

U content (%)	O / U	Ave. par. size(μm)	Density (g/cm 3)	Spec. surf. area(m 2 /g)
87.73	2.06	0.68	1.96	4.28*

* : BET method

2.3 Experimental procedure

The photochemical valence adjustment and solvent extraction test experiments were carried out as follows.

(1) Photochemical valence adjustment

For Pu and Np in a nitric acid solution, the extractable valences are Pu(IV and VI) and Np(IV and VI), while the inextractable valences are Pu(III) and Np(V) with 30 % TBP/n-dodecane (21). It is the purpose of this study to determine whether the photochemical technique can adjust the valences of Pu and Np to suitable valences for their separation or coextraction.

For the separation experiments, the initial valences in the test solutions of Pu and Np were previously adjusted to Pu(III) and Np(V) using HAN and HDZ before the light irradiation. It was then evaluated whether Pu(III) could be photooxidized to Pu(IV) and Pu(VI)(extractable valences) by the irradiation, and Np(V)(inextractable valence) remained at the same valence during the light irradiation. On the other hand, during the coextraction experiments, the initial valences in the test solutions containing urea were Pu(IV, VI) and Np(V). It was then evaluated whether the light irradiation could completely adjust them to Pu(IV, VI) and Np(VI)(all of these valences being extractable). Furthermore, their valence behavior was also examined under no light irradiation(dark reaction) for the comparison to that under the light irradiation.

Two ml of the test solution was placed in a 1cm square quartz cell generally used for photospectrometry. The cell was then irradiated using the Hg lamp for an appropriate time. The changes in the Pu and Np valences were measured by the photospectrometer at specified intervals using the quartz cell containing the test solution. In these tests, the experimental variables included the irradiation rate (0, 0.05, 0.15 and 1.45 W/cm²) and the concentration of HNO₃ (0.4, 1, 2 and 3 M).

(2) Solvent extraction

First, for the separation of Np from the Pu and Np mixed solution, 1 ml of the 2M HNO₃ solution containing Pu (1.0×10^{-3} M), Np (1.0×10^{-3} M) and HAN+HDZ (8.0×10^{-2} M each), and 1 ml of 30 % TBP/n-dodecane were placed in the quartz cell. The cell was set into the cell holder which contained the temperature stabilizer and stirrer, and the light irradiation and the solvent extraction were then started simultaneously.

In the case of the coextraction operation, 1 ml of the 3 M HNO₃ solution containing Pu (1.0×10^{-3} M), Np (1×10^{-3} M) and urea (8.0×10^{-2} M), and 1 ml of 30 % TBP/n-dodecane were used. In one case, the light irradiation and the solvent extraction were simultaneously carried out. In the other case, the solvent extraction operation was done after the photochemical valence adjustment.

After specified intervals of the solvent extraction operation, aliquots of both phases were taken out of the other cell and analyzed using the spectrophotometer.

(3) Photochemical dissolution

1-100mg of UO₂ powder are weighed precisely and are placed in a quartz cell, normally used in photospectrometry, containing 2ml of a nitric acid solution. The solution is then irradiated using the Hg lamp, and the absorption spectrum of the solution is measured at the appropriate irradiation time.

The photochemical dissolution fraction of the UO₂ powder is calculated by the ratio between the absorbances A_i and A_t of UO₂²⁺ at 425nm and an arbitrary time i and t, which is the complete dissolution time at t, as follows.

$$\text{Dissolution fraction}(\%) = \frac{\text{Ai}}{\text{At}} \times 100 \quad (1)$$

Ai : Absorbance at time i.

At : Absorbance at time t of the complete dissolution time.

The concentration of nitrous acid, HNO_2 , a by-product of the UO_2 dissolution reaction, is also determined by the absorbance of the test solution at 370nm and a calibration curve which is obtained by analysis of standard concentrations of HNO_2 from 1.0×10^{-3} to 5.0×10^{-2} M.

The temperature and the homogeneity of the solution are kept constant with a temperature stabilizer and a magnetic stirrer during an irradiation test.

The experimental variables are the irradiation rate whose levels are 0, 0.7 and 1.3W/cm^2 , the concentration of HNO_3 whose levels are 1, 3 and 6M and the weight of the UO_2 powder whose levels are 1, 10 and 100mg.

3. Results and discussion

3.1 Photochemical valence adjustment

For the photoreaction tests, three kinds of experimental conditions for the Pu and Np mixed solution were adopted

- ① the examination of the photochemical behavior of Pu and Np valences in the nitric acid solution without the addition reagent,
- ② the valence adjustment for the separation of Np from Pu, and
- ③ the valence adjustment for the coextraction of Np with Pu.

(1) Photochemical reaction of Pu and Np without addition reagent

Figure 1 shows the results of the photochemical reaction of Pu and Np in 3 M HNO_3 solution containing no addition reagent under the conditions of 1.40 W/cm^2 irradiation rate and 20°C .

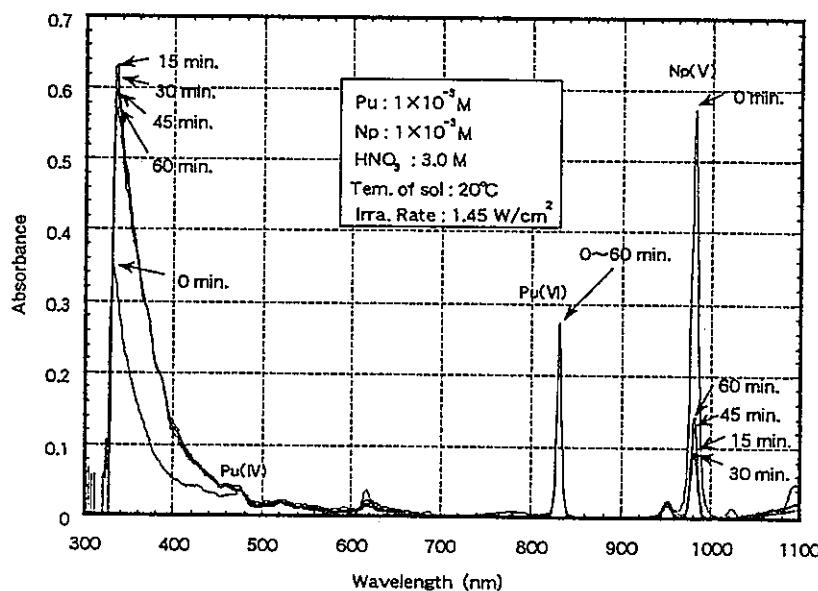
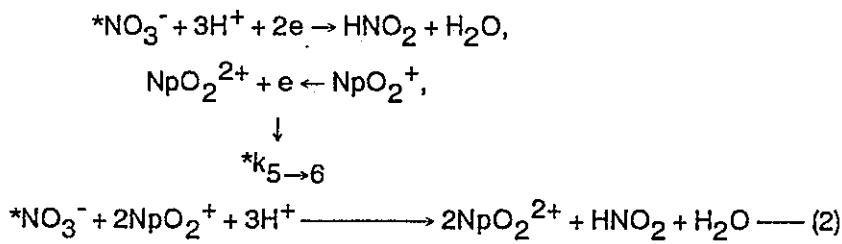


Fig.1 Change in absorption spectra by photochemical reaction in Pu, Np mixed 3M HNO_3 solution containing no additional reagent vs. irradiation time

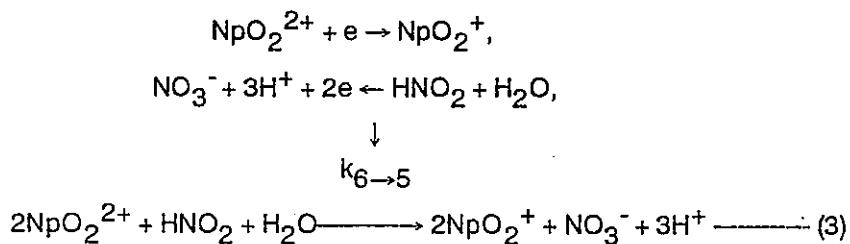
As seen in this figure, around 85 % of Np(V) decreased and was photooxidized to Np(VI) within 15 mins. After that, the reverse reaction of $\text{Np(VI)} \rightarrow \text{Np(V)}$ progressed predominantly, and then Np(V) gradually increased. This phenomenon is caused by the relationship between the oxidation reaction of the photoexcited nitric acid species⁽¹⁶⁾, $^*\text{NO}_3^-$, and the redox reaction by nitrous acid^{(22), (23)} of the photolysis product as follows.

- The oxidation reaction of $\text{Np(V)} \rightarrow \text{Np(VI)}$ by $^*\text{NO}_3^-$



where $^*k_{5 \rightarrow 6}$: photochemical reaction rate constant.

- The reduction reaction of $\text{Np(VI)} \rightarrow \text{Np(V)}$ by HNO_2



where $k_{6 \rightarrow 5}$: reaction rate constant.

Pu(IV) is also photooxidized to Pu(VI) by the photoexcited nitric acid species and a part of the Pu(VI) is reduced to Pu(IV) by nitrous acid⁽²²⁾.

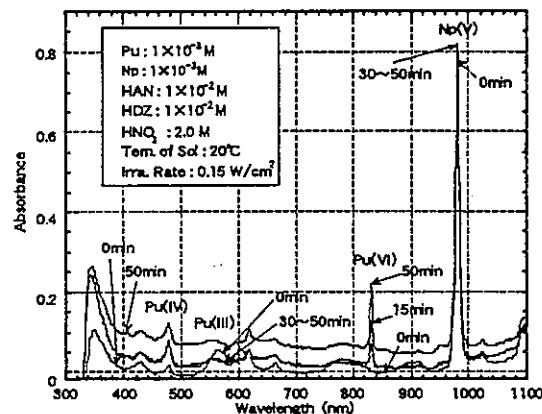
As seen in Figure 1, if the decomposition reagents such as HDZ⁽²⁴⁾ or urea⁽²⁵⁾ were not contained in the Pu and Np mixed solution, the complete valence adjustment for their separation or coextraction would not be attained using the Hg lamp irradiation.

(2) Photochemical valence adjustment for separation

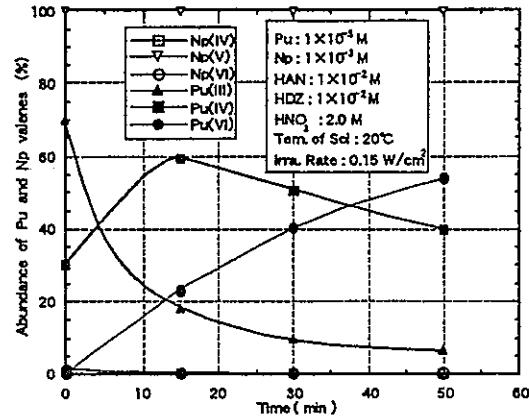
1. Effect of concentration of HNO_3

Mixed solutions of 1×10^{-3} M Pu and Np containing reductants, 1×10^{-2} M of HAN and HDZ, were prepared by changing the HNO_3 concentration to 0.4 M, 1 M, 2 M and 3 M. These solutions were then examined at the irradiation rate of 0.15 W/cm^2 . Figures 2 and 3 show the results of the irradiation tests at concentrations of 2 M and 3 M HNO_3 , respectively. All of the results under the condition of each acidity are shown in Table 3. These data are calculated as the average reaction rate as follows.

$$\text{Average photochemical reaction rate(M/min)} = \frac{\text{Variation value(mol)}}{\text{Reaction time(min)}} \quad (4)$$

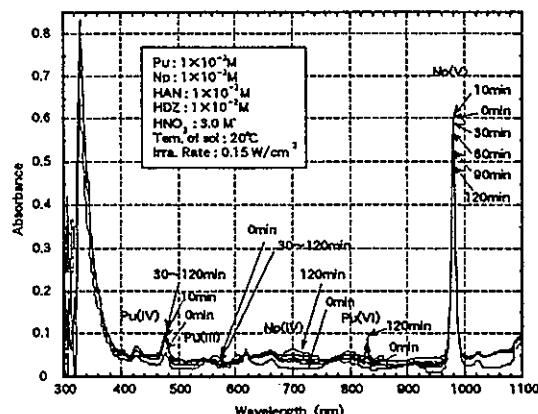


(a) Change in absorption spectra

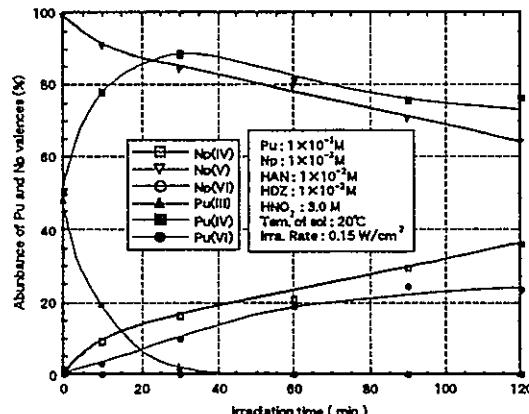


(b) Change in abundance of valences

Fig.2 Change in Pu and Np valences by photochemical reaction in 2M HNO₃ containing HAN and HDZ vs. irradiation time



(a) Change in absorption spectra



(b) Change in abundance of valences

Fig.3 Change in Pu and Np valences by photochemical reaction in 3M HNO₃ solution containing HAN and HDZ vs. irradiation time

Table 3 Change in photochemical reaction rate according to increase in acidity

Acidity(HNO_3) (M)	Average photochemical reaction rate (mol / min)*			
	$\text{Pu(III)} \rightarrow \text{Pu(IV)}$	$\text{Pu(IV)} \rightarrow \text{Pu(VI)}$	$\text{Np(V)} \rightarrow \text{Np(IV)}$	$\text{Np(V)} \rightarrow \text{Np(VI)}$
0.4	1.07×10^{-6}	6.76×10^{-7}	-	-
1	5.78×10^{-6}	6.10×10^{-6}	-	-
2	1.27×10^{-5}	1.07×10^{-6}	-	-
3	1.29×10^{-5}	1.87×10^{-6}	2.06×10^{-6}	-

* : Average photochemical reaction rate was calculated as ratio of change value in concentration of Pu or Np per reaction time.

[Pu] and [Np] = 1×10^{-3} mol/dm³, [HAN] and [HDZ] = 1×10^{-2} M, Irra. rate = 0.15 W/cm².

- : Can not be observed.

As shown in this table, the higher the acidity, the faster the photochemical reaction rate except only for the data of $\text{Pu(IV)} \rightarrow \text{Pu(VI)}$ at 3 M HNO_3 .

In the case of Np, all of the results at lower than 2 M HNO_3 did not change at all in both cases of the oxidation and reduction reaction of Np(V). This is because an exception occurred due to the strong reducing ability of HAN and HDZ only at the highest acidity of 3 M HNO_3 even though the test solution was irradiated at the rate of 0.15 W/cm². On the other hand, Np(V) was continuously reduced to Np(IV) even after Pu(III) had completely disappeared after 40 mins. irradiation as shown Fig. 3-(b). This phenomenon indicates that Np(V) was not reduced by Pu(III) only, which is different from the results reported by Koltunov et al. (26). After about 40 mins. irradiation, the reductants are only HAN and HDZ. Therefore, it can be considered that these reductants reduced Np(V) to Np(IV). However, we do not understand why Np(V) was not reduced to Np(IV) under the same condition of only Np(V) 3 M nitric acid solution as previously mentioned. This reason has to be clarified by future experiments.

2. Effect of light irradiation rate

The results of the irradiation tests using the Pu and Np mixed 3 M HNO_3 solution containing 1×10^{-2} M of HAN and HDZ and changing the irradiation rates to 0.05, 0.15, and 1.45 W/cm² are shown in Table 4. These results are shown as the values of the average photochemical reaction rate. As seen in this table, the increase in the irradiation rate hastened the reaction rate of the photochemical oxidation of Pu and Np.

The reducing reaction of $\text{Np(V)} \rightarrow \text{Np(IV)}$ and the oxidation reaction of $\text{Np(V)} \rightarrow \text{Np(VI)}$ are shown in Eqs.(5), (6) and (7), respectively.

Table 4 Change in photochemical reaction rate according to increase in irradiation rate

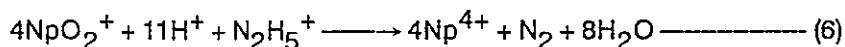
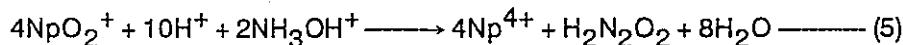
Irradiation rate (W/cm ²)	Average photochemical reaction rate (mol / min)*			
	Pu(III)→Pu(VI)	Pu(IV)→Pu(VI)	Np(V)→Np(IV)	Np(V)→Np(VI)
0.05	7.33×10 ⁻⁶	9.99×10 ⁻⁷	9.13×10 ⁻⁷	-
0.15	1.29×10 ⁻⁵	1.87×10 ⁻⁶	2.06×10 ⁻⁶	-
1.45	5.52×10 ⁻⁵	7.55×10 ⁻⁶	-	3.80×10 ⁻⁶

* : Average photochemical reaction rate was calculated as ratio of change value in concentration of Pu or Np per reaction time.

[Pu] and [Np] = 1×10⁻³ mol/dm³, [HAN] and [HDZ] = 1×10⁻² M, Irra. rate = 0.15 W/cm².

- : Can not be observed.

- Reducing reaction of Np(V) by reductants



- Oxidation reaction of Np(V) by the photoexcited nitric acid species, *NO₃⁻.



From the comparison among each variable level in Table 4, it was found that the photooxidation rates of Pu(III)→Pu(IV) and Pu(IV)→Pu(VI) became faster, and then the reducing reaction of Np(V)→Np(IV) based on Eqs. (5) and (6) became inferior compared to the photooxidation reaction of Np(V)→Np(VI) based on Eq. (7) according to the increase in the irradiation rate.

As shown in these results, the most suitable irradiation rate condition was 0.15 W/cm² for the separation of Np from Pu in the 2 M HNO₃ solution, which contains 1×10⁻³ M Pu and Np and also contains 1×10⁻² M HAN and HDZ.

(3) Photochemical valence adjustment for coextraction

The experiments on the photochemical valence adjustment for the coextraction of Pu and Np were carried out using the Pu, Np mixed solution containing the additional reagent of 8×10⁻² M urea and 1×10⁻³ M of Pu and Np in 3 M HNO₃. The irradiation rate was 1.45 W/cm². The results are shown in Figs. 4-(a) and (b). As seen in Fig. 4-(a), the absorption spectrum of Np(V) at 980 nm disappeared up to 10 mins. irradiation, and only the minor absorption spectrum of Pu(VI) at 980 nm remained. Np(V) was completely photochemically oxidized to Np(VI). Pu(IV) was also photochemically oxidized to Pu(VI) and decreased according to the irradiation time. These results indicate that all valences of Pu and Np were photochemically adjusted to the coextractable valences for 30 % TBP/n-dodecane under the experimental conditions shown in this study.

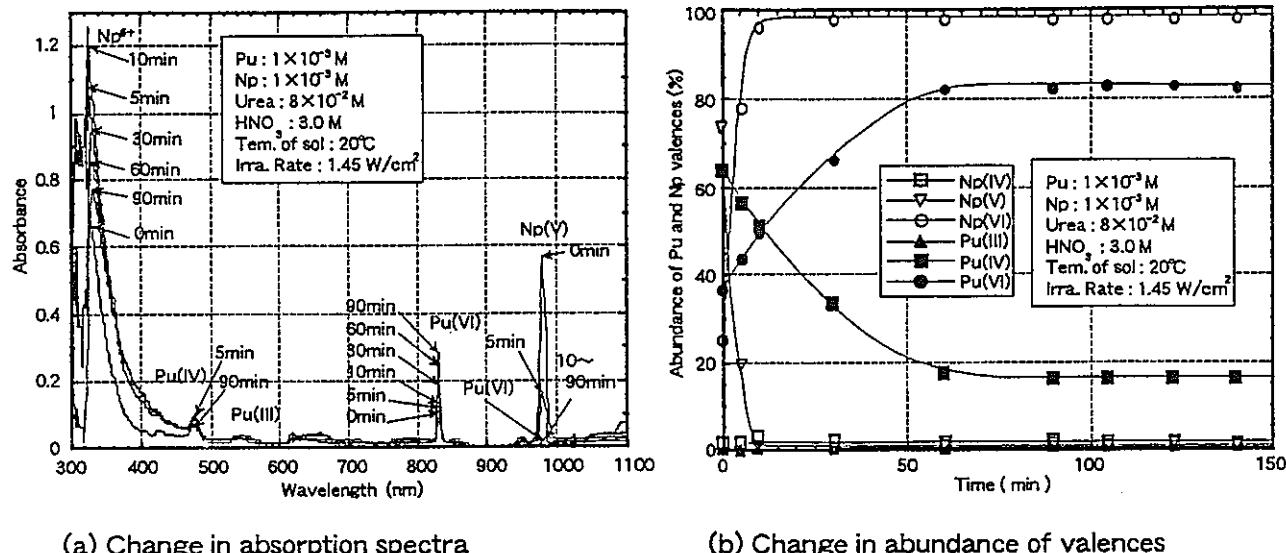


Fig.4 Change in absorption spectra by photochemical reaction in Pu, Np mixed 3M HNO₃ solution containing urea vs. irradiation time

(4) Dark reaction after valence adjustment

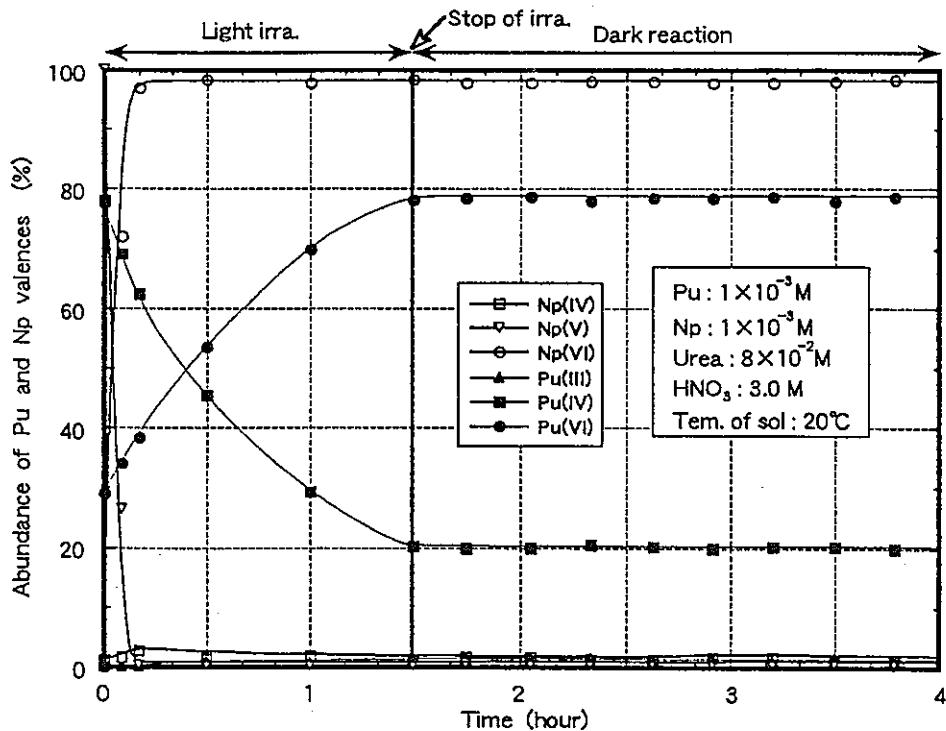
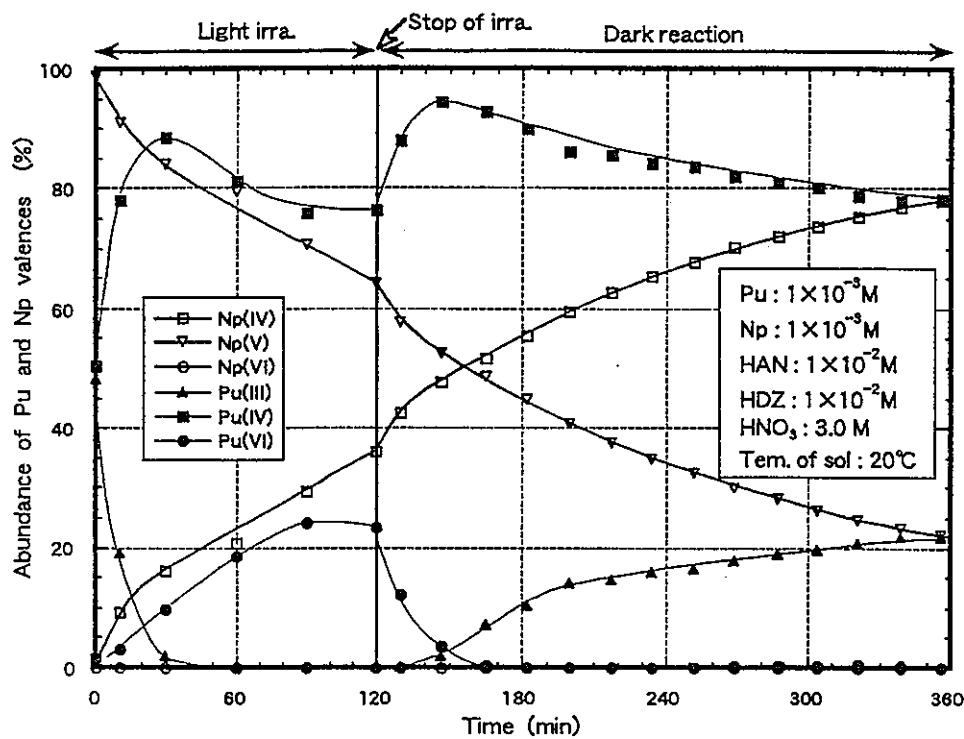
In general, there is at least an interval of several hours between the valence adjustment and the solvent extraction operation during an actual process. If the adjusted valences change during this interval, the efficiency of the separation or coextraction becomes low. Therefore, it is important to determine the stabilities of the adjusted valences in a nitric acid solution.

Figure 5 shows the results of the dark reaction, the stabilities of the adjusted valences after stopping the light irradiation of the Pu and Np mixed solution containing HAN and HDZ in 3 M HNO₃. As seen in this figure, Pu(VI) was rapidly reduced to Pu(IV), and then part of the Pu(IV) was further reduced to Pu(III) after stopping the light irradiation. Np(V) was also rapidly reduced to Np(IV). As shown by these results, the adjusted valences of Pu and Np in the 3 M HNO₃ solution containing HAN and HDZ were not stable. Therefore, in the case of the separation, the solvent extraction has to be immediately carried out after the operation of the photochemical valence adjustment or be simultaneously carried out during the light irradiation.

Figure 6 shows the results of the dark reaction after stopping the light irradiation of the Pu and Np mixed solution containing urea in the 3 M HNO₃. As seen in this figure, all of the photochemically adjusted valences were entirely stable after stopping the light irradiation for more than 4 hours. Based on these results, there is no problem for the solvent extraction operation even several hours after the valence adjustment in the case of coextraction.

3.2 Solvent extraction for separation and coextraction of Np from/with Pu

During or after the light irradiation, the solvent extraction operation was examined using 30 % TBP/n-dodecane to confirm whether Pu and Np can be separated or coextracted.



(1) Separation

The results of the separation by the simultaneous operations of irradiation and solvent extraction are shown in Table 5. As seen in this Table, Pu(III) in the aqueous phase completely disappeared after 15 mins. operation. Pu(III) was photochemically oxidized to Pu(IV) and Pu(VI) like the results when only the operation of the valence adjustment was carried out, and Pu having these valences was then simultaneously extracted into the organic phase. In the case of Np, most of the initial Np(V) in the aqueous phase did not change and remained in the aqueous phase depending upon its specific distribution coefficient in the solvent. About 98 % of the initial Pu(III) was photooxidized to Pu(IV) or Pu(VI) and 86.2 % of Pu was extracted into the organic phase during 30 mins. During the irradiation and extraction, Pu(IV) in the organic phase gradually decreased, and Pu(VI) inversely increased. This oxidation reaction of Pu(IV) to Pu(VI) in the organic phase may be due to the photoexcited nitric acid species in the aqueous phase being in contact with both phases. The clear reason for this phenomenon must be defined by detailed data obtained in the future.

Consequently, 87.1% of Pu was extracted into the organic phase and 99.8% of Np remained in the aqueous phase only using one operation of the simultaneous irradiation and extraction.

Table 5 Results of simultaneous operation of irradiation and solvent extraction for separation of Np from Pu

(a) Abundances of Pu valences in both phases vs. operation time

Valence	Just before operation	Abundance (%)			Pu : 1.0×10^{-3} M Np : 1.0×10^{-3} M HAN : 1.0×10^{-2} M HDZ : 1.0×10^{-2} M HNO ₃ : 2.0M Temp. : 20°C Irra. rate : 0.15 W/cm^2
		15min	30min	50min	
Aq.	Pu(III)	70.4	3.4	1.5	0.4
	Pu(IV)	29.6	8.1	4.7	3.0
	Pu(VI)	<0.1	4.7	7.7	9.6
Org.	Pu(III)		<0.1	<0.1	<0.1
	Pu(IV)	-	71.5	45.8	26.9
	Pu(VI)		12.2	40.4	60.2
Gross Pu in Org. in Aq.	<0.1	83.7	86.2	87.1	
	100.0	16.3	13.9	13.0	
Org. / Aq.	-	5.13	6.10	6.70	

(b) Abundances of Np valences in both phases vs. operation time

Valence	Just before operation	Abundance (%)			
		15min	30min	50min	
Aq.	Np(IV)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Np(V)	100.0	99.1	98.5	99.8
	Np(VI)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Org.	Np(IV)		<0.1	<0.1	<0.1
	Np(V)	-	0.9	1.52	0.2
	Np(VI)		<0.1	<0.1	<0.1
Gross Np in Org. in Aq.	<0.1	0.9	1.52	0.2	
	100.0	99.1	98.5	99.8	
Org. / Aq.	-	0.009	0.015	0.002	

(2) Coextraction

1. Solvent extraction operation after photochemical valence adjustment

As shown in chapter 3.3, Np(VI), Pu(IV) and Pu(VI), which were photochemically adjusted in 3 M HNO₃ solution containing urea, were very stable for more than 4 hours even though the light irradiation stopped. The solvent extraction test was then carried out after the valence adjustment with the irradiation rate at 1.45 W/cm², using the 1x10⁻³ M of Pu and Np mixed solution containing 8x10⁻² M of urea in 3 M HNO₃ and 30 % TBP/n-dodecane. The results are shown in Table 6. This table shows the changes in the abundance(%) of each valence in both the aqueous and organic phases at the appropriate operation time of the light irradiation and of the solvent extraction without light irradiation.

Table 6 Results of extraction operation after photochemical valence adjustment for coextraction of Pu and Np

(a). Abundances of Pu valences in both phases vs. operation time

Valence	Abundance(%)					
	Photochemical val. adj. time			Solv. ext. time		
	0 min	10 min	15 min	20 min	10 min	20 min
Aq.	Pu(III)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Pu(IV)	82.3	65.3	58.9	53.2	3.5
	Pu(VI)	17.7	34.7	41.1	46.8	8.1
Org.	Pu(III)				<0.1	<0.1
	Pu(IV)		—		36.1	36.8
	Pu(VI)				52.5	51.5
Gross Pu in Org. in Aq.		—			88.6	88.3
					11.4	11.7
Org. / Aq.		—			7.77	7.55

(b) Abundances of Np valences in both phases vs. operation time

Valence	Abundance(%)					
	Photochemical val. adj. time			Solv. ext. time		
	0 mn	10 min	15 min	20 min	10 min	20 min
Aq.	Np(IV)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Np(V)	100.0	7.0	0.3	<0.1	7.7
	Np(VI)	<0.1	93.0	99.7	100.0	<0.1
Org.	Np(IV)				<0.1	<0.1
	Np(V)		—		<0.1	<0.1
	Np(VI)				92.3	92.3
Gross Np in Org. in Aq.		—			92.3	92.3
					7.7	7.7
Org. / Aq.		—			12.0	12.0

Pu : 1.0×10⁻³ M

HNO₃ : 3.0M

Np : 1.0×10⁻³ M

Temp. : 20°C

Urea : 1.0×10⁻² M

Irra. rate : 1.45 W/cm²

As seen in this table, Pu(IV) was gradually photooxidized to Pu(VI) and nearly 100 % of the Np(V) was photooxidized to Np(VI) after 20 mins. On the other hand, during the extraction operation, 92.3 % of Np was extracted in the organic phase, and 7.7 % of Np remained in the aqueous phase after 10 mins. The Np valence remaining in the aqueous phase was Np(V), in spite of the complete adjustment to 100 % of Np(VI) being achieved. This indicates that part(about 8 %) of Np photooxidized to about 100 % of Np(VI) was reduced to Np(V) during the mixing operation with 30 % TBP/n-dodecane. The remaining Np(V) in the aqueous phase would be completely extracted into the organic phase by the recycling operation of the photochemical oxidation and the extraction.

Based on these data, it was shown that Pu and Np in a nitric acid solution were efficiently coextracted in 30 % TBP/n-dodecane using this photochemical technique.

2. Simultaneous operation for coextraction

A simultaneous operation test of light irradiation and solvent extraction for the coextraction of Pu and Np was carried out using a Pu and Np mixed solution containing urea. The results of this test are shown in Table 7.

Table 7 Results of simultaneous operation of irradiation and solvent extraction for coextraction of Pu and Np

(a) Abundances of Pu valences in both phases vs. operation time

Valence	Just before operation	Abundance (%)			Pu : 1.0×10^{-3} M Np : 1.0×10^{-3} M Urea : 1.0×10^{-2} M
		15min	30min	50min	
Aq.	Pu(III)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Pu(IV)	83.0	1.7	0.9	0.2
	Pu(VI)	17.0	9.1	9.7	10.0
Org.	Pu(III)		<0.1	<0.1	<0.1
	Pu(IV)	—	33.0	17.1	10.7
	Pu(VI)		56.2	72.3	79.1
Gross Pu in Org. in Aq.	<0.1	89.2	89.4	89.8	
	100.0	10.8	10.6	10.2	
Org./Aq.	—	8.26	8.43	8.86	

(a) Abundances of Np valences in both phases vs. operation time

valence	Just before operation	Abundance (%)			
		15min	30min	50min	
Aq.	Np(IV)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Np(V)	100	97.2	99.3	100.0
	Np(VI)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Org.	Np(IV)		<0.1	<0.1	<0.1
	Np(V)	—	0.9	0.7	<0.1
	Np(VI)		1.9	<0.1	<0.1
Gross Np in Org. in Aq.	<0.1	2.8	0.7	<0.1	
	100.0	97.2	99.3	100.0	
Org./Aq.	—	0.03	0.007	<0.001	

As seen in this table, the initial valences, Pu(IV) and Pu(VI), were extracted into the organic phase depending upon their specific distribution coefficients, and Pu(IV) in the organic phase decreased as Pu(VI) increased according to the irradiation time similar to the data shown in Tables 5-(a) and 7-(a). On the other hand, regarding Np, part of the Np(V) was photooxidized and was extracted into the organic phase. However, the extracted Np(VI) was gradually reduced to Np(V) and was then reversely extracted into the aqueous phase despite light irradiation. Therefore, Np(V) in the aqueous phase gradually increased. This result indicates that Np(V) was not photochemically oxidized to Np(VI) at all in the case of the simultaneous operation. It is quite different from the result shown in Table 6-(b) despite the same light irradiation.

This phenomenon also indicates that Pu and Np can be mutually separated using the Pu and Np mixed nitric acid solution containing not only HAN and HDZ but also urea in 3 M HNO_3 by the simultaneous operation of light irradiation and solvent extraction. This simultaneous operation is, however, not suitable for the purpose of the coextraction of Pu and Np with 30 % TBP/n-dodecane.

3.3 Photochemical dissolution

(1) Dissolution curve

Ten mg of UO_2 powder was placed in a quartz cell containing 2ml of a 3M HNO_3 solution. The solution was then irradiated using the Hg lamp at an irradiation rate of 1.3W/cm^2 while maintaining both the temperature of the solution (at $20 \pm 1^\circ\text{C}$) and the homogeneity. Figure 7-(a) shows the results of the changes in the absorption spectrum of the solution according to the irradiation time. As shown in this figure, the absorption bands of UO_2^{2+} from 410 to 430nm and those of HNO_2 as a by-product of the UO_2 dissolution reaction from 360 to 390nm appeared after only 10 minutes of irradiation. These increases in the absorbances at these absorption bands show the increase in the dissolution fraction of UO_2 powder. Figure 7-(b) shows the changes in the UO_2 dissolution fractions which are calculated by Eq. (1) based on the data of Fig. 7-(a). The changes in the concentrations of HNO_2 according to the irradiation times are also shown in Fig. 7-(b).

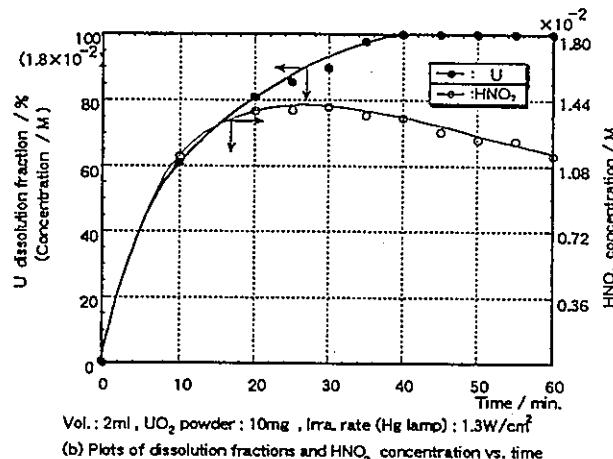
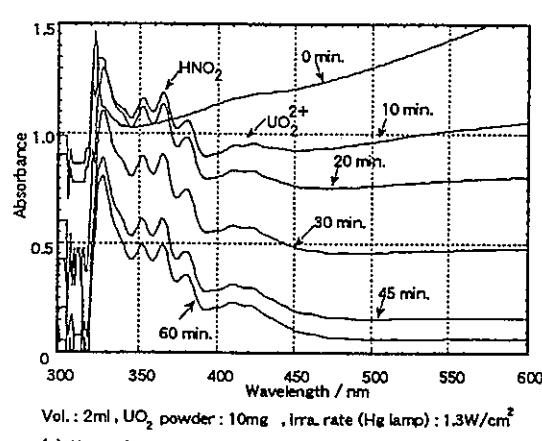


Fig.7 Photochemical dissolution of UO_2 powder in 3M HNO_3 solution at 20°C

As shown in this figure, the UO_2 powders were completely dissolved after 40 mins. of irradiation even at 20°C, with the same amount of HNO_3 as compared to that of the dissolved UO_2 powder which was produced after 15 mins. of irradiation. Then, after 30 mins. of irradiation, the amount gradually decreased.

Figure 8 shows the difference in the dissolution curves, the relationship between the UO_2 dissolution fraction and the irradiation time, for the different irradiation rates 0(dark reaction), 0.7 and 1.3W/cm^2 . As shown in this figure, the photochemical dissolution reaction of 10 mg UO_2 powder at 20°C was completed at about 40 mins. and 80 mins. under the irradiation rates of 1.3 and 0.7W/cm^2 , respectively. Under the dark condition, the dissolution fraction was 45% after 90 mins. of irradiation.

Judging from these data, the irradiation rate significantly affects the photochemical dissolution reaction.

Figure 9 shows the results of the dissolution reaction of 10 mg UO_2 which were obtained with a 0.7W/cm^2 irradiation rate at 20°C while varying the concentration of HNO_3 to 1, 3 and 6M.

The photochemical dissolution reaction in the 6M HNO_3 solution was completed after only 14 mins. at a 0.7W/cm^2 irradiation rate. The complete dissolution time is about 1/5 of that in 3M HNO_3 solution. As for the 1M solution, the photochemical dissolution reaction hardly progressed, and the fraction being only 2-3% even after 90 mins. of irradiation.

The concentration of HNO_3 significantly affects the photochemical dissolution rate of UO_2 powder as seen above.

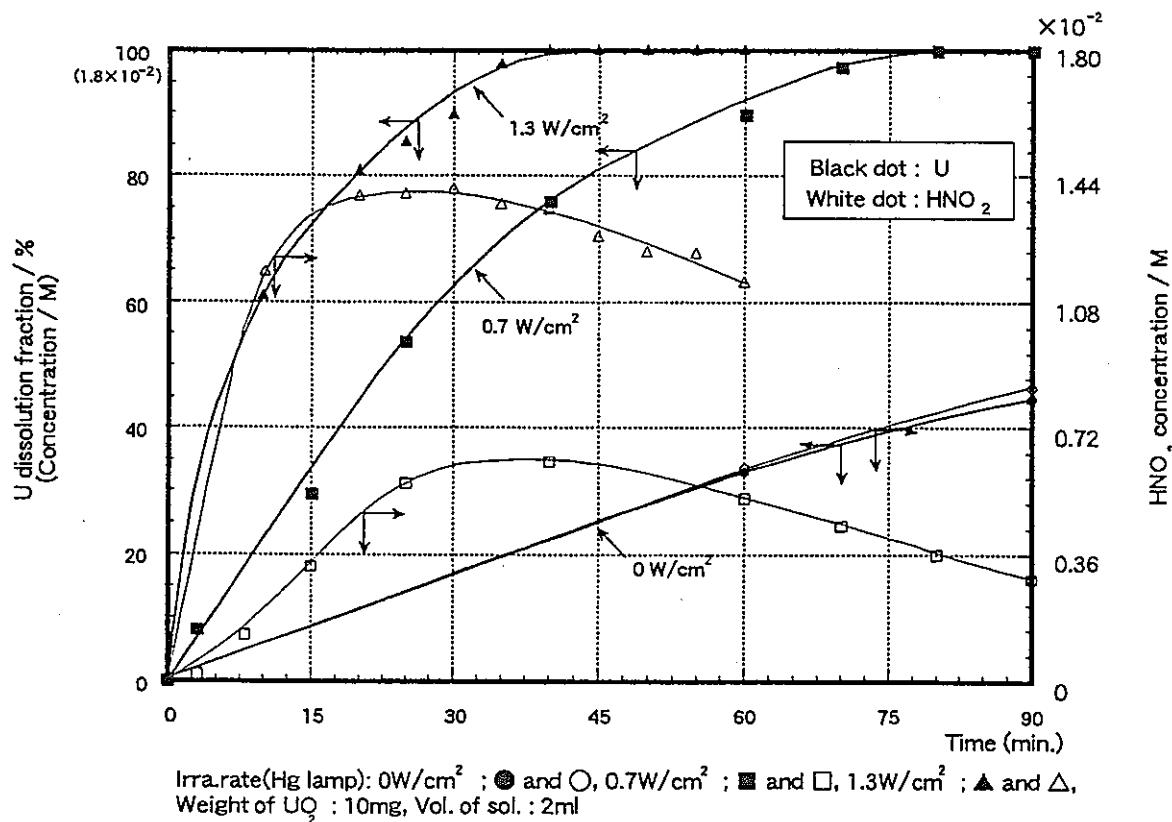


Fig.8 Photochemical dissolution of UO_2 powder in 3M HNO_3 solution at 20°C under various irradiation rates

Figure 10 shows the results of the photochemical dissolution reaction obtained by changing the weight of the dissolved UO_2 powder from 1, 10 and 100mg. As shown in this figure, the dissolution rate become faster in the order of 100, 10 and 1 mg, and the complete dissolution time become shorter in the same order

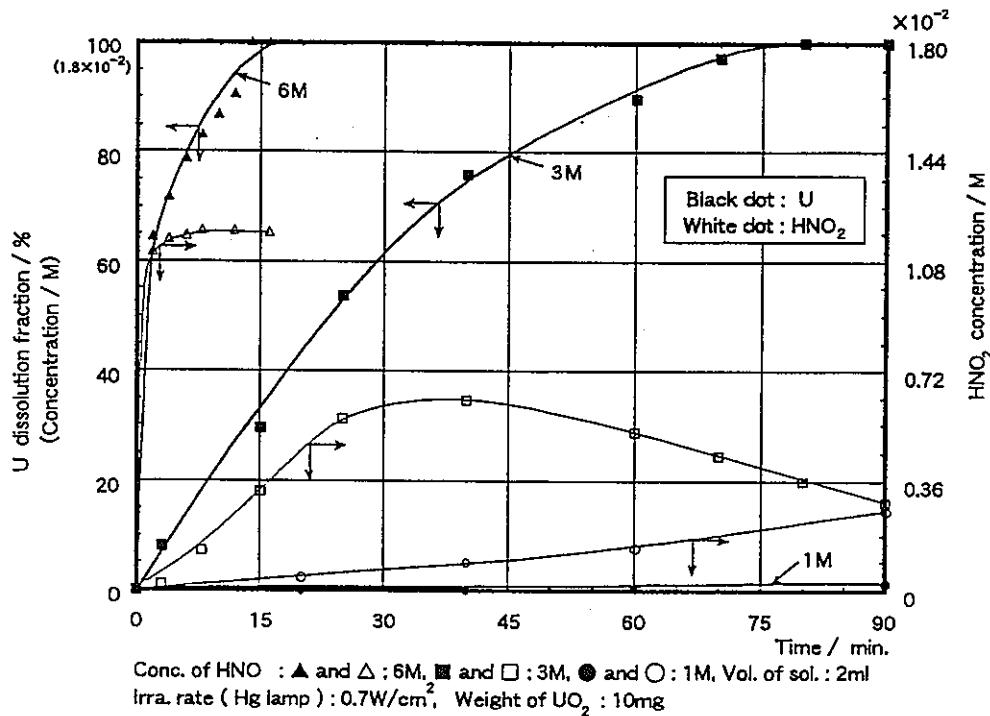


Fig.9 Photochemical dissolution of UO_2 powder in various concentration of HNO_3 at 20°C

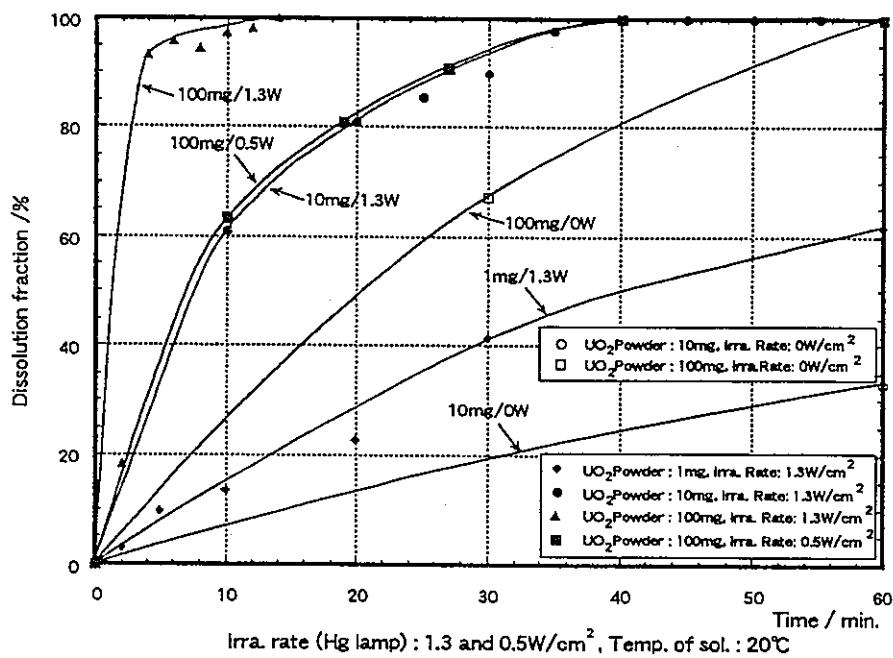


Fig.10 Photochemical dissolution of UO_2 powder 1mg, 10mg and 100mg in 2ml of 3M HNO_3 solution

(2) Photochemical dissolution reaction of UO_2 powder

The dissolution reaction mechanism of UO_2 powder in nitric acid solution has been studied by Y. IKEDA and H. TOMIYASU et al.⁽²⁷⁾ using a UO_2 powder enriched with ^{17}O . Additionally, X. MACHURON-MANDARD and C. MADIC⁽²⁸⁾ studied the dissolution reaction mechanism of PuO_2 powder using ^{18}O -enriched water. In these studies, they concluded that the UO_2 and PuO_2 powders were dissolved through a one or two electron transfer reaction based on the data from NMR analysis. These experiments indicate that the dissolution mechanism is by the redox reaction of electron transfer between a solvent such as nitric acid and UO_2 or PuO_2 powder.

Therefore, the standard electrode potentials are important in evaluating the dissolution reaction. The standard redox electrode potentials of nitric acid, nitrous acid, UO_2 , PuO_2 and related ion species based on several references^{(29), (30), (31)} are shown in Fig.11.

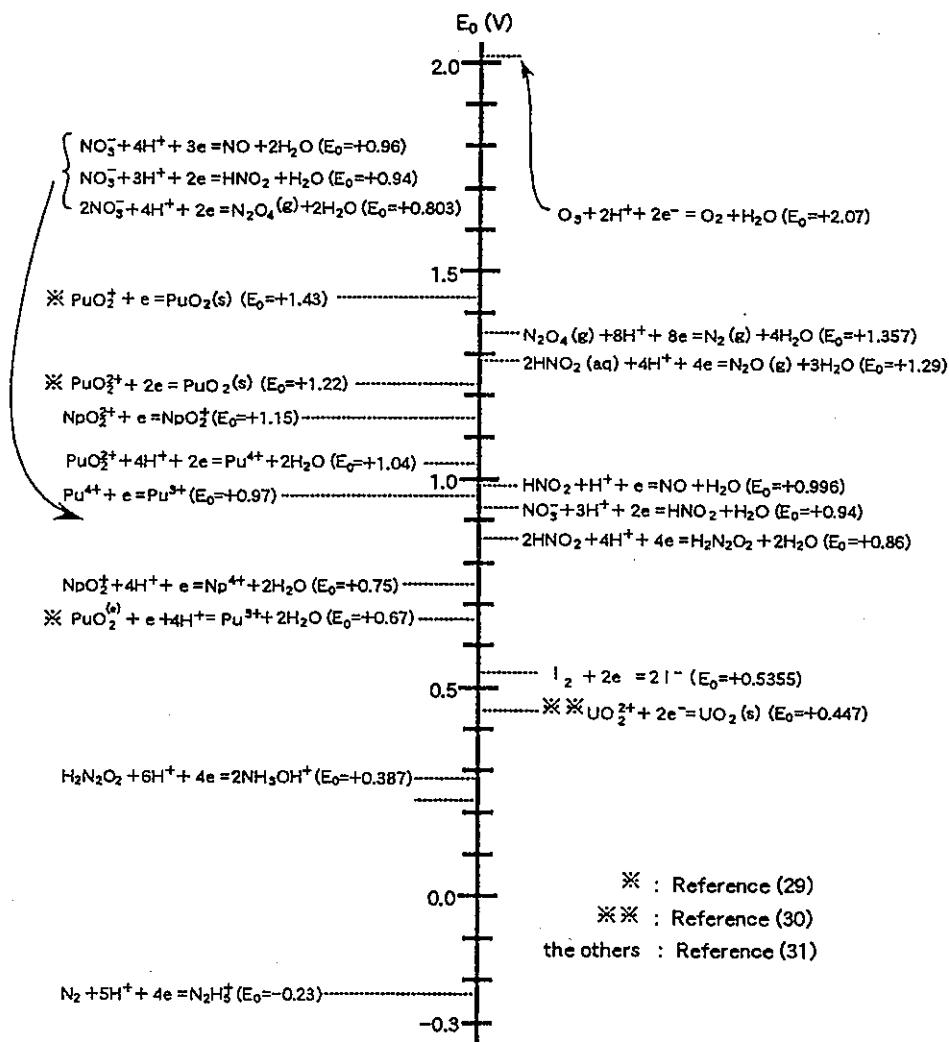
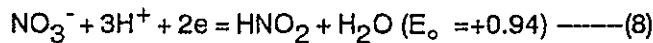
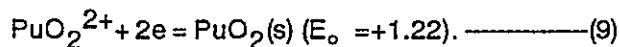


Fig.11 Standard redox electrode potentials of various reactions related to this study

In general, if the difference between two electrode potentials of a pair of half reactions, ΔE_{\circ} , is larger than 0.4V, the redox reaction between the pair might easily progress. For example, in the case of the dissolution reaction of UO_2 in a nitric acid solution, the difference, ΔE_{\circ} , between the two half redox reactions of NO_3^- and UO_2 is about 0.5V. Therefore, the reaction will easily progress. However, in the case of the dissolution reaction of PuO_2 in a nitric acid solution, the difference in the electrode potentials, ΔE_{\circ} , is a negative value between these half reactions, Eqs.(8) and (9).

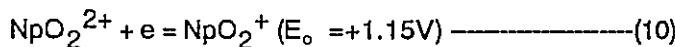


and

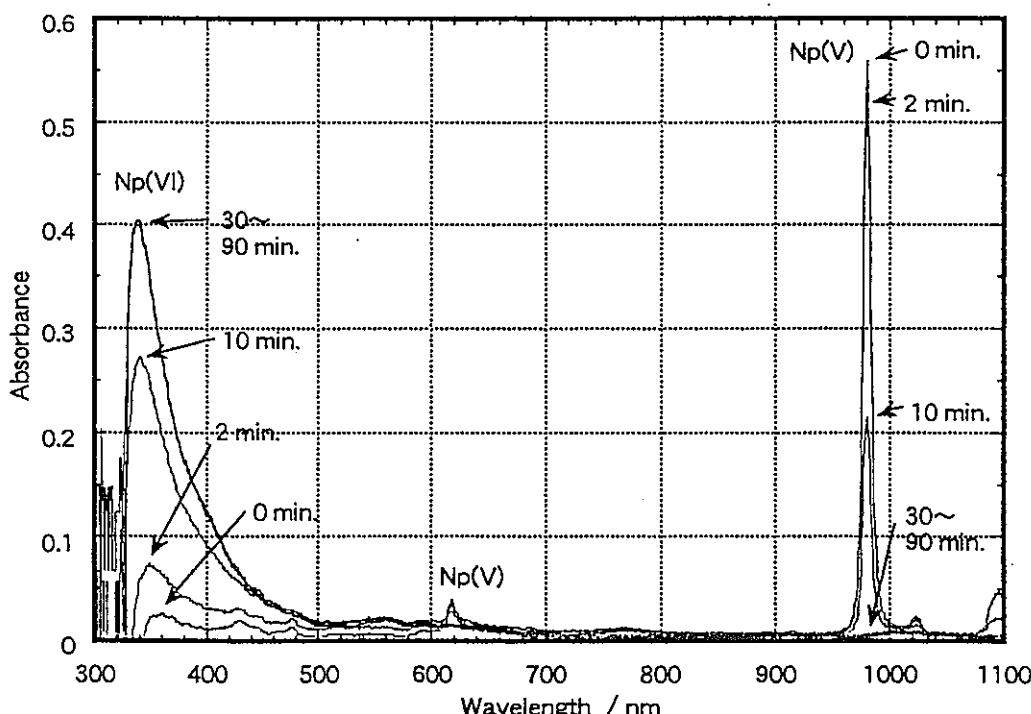


Therefore, in general, we have to heat the nitric acid solution to activate the potential of Eq. (8).

On the other hand, in the case of the oxidation reaction of Np(V) to Np(VI) by nitric acid ion, the difference between two of the half reactions, Eqs. (8) and (10) is also a negative value.



Therefore, the oxidation reaction of Np(V) to Np(VI) hardly progresses at room temperature in nitric acid solution. However, Figure 12 obtained in our previous study indicates that the oxidation reaction of Np(V) using the photochemical technique easily progresses. This oxidation reaction is thought to be caused by the photoexcited nitric acid ion, $*\text{NO}_3^-$ (16), shown in Eq.(11) below.



Np : 1×10^{-3} M , Urea : 8×10^{-2} M , Acidity : 3.0M , Tem. of sol. : 20°C , Irra. rate : 1.45W/cm^2 ,
Irra. light wavelength : 250~600nm

Fig.12 Oxidation reaction of Np(V) to Np(VI) by photoexcited nitric acid

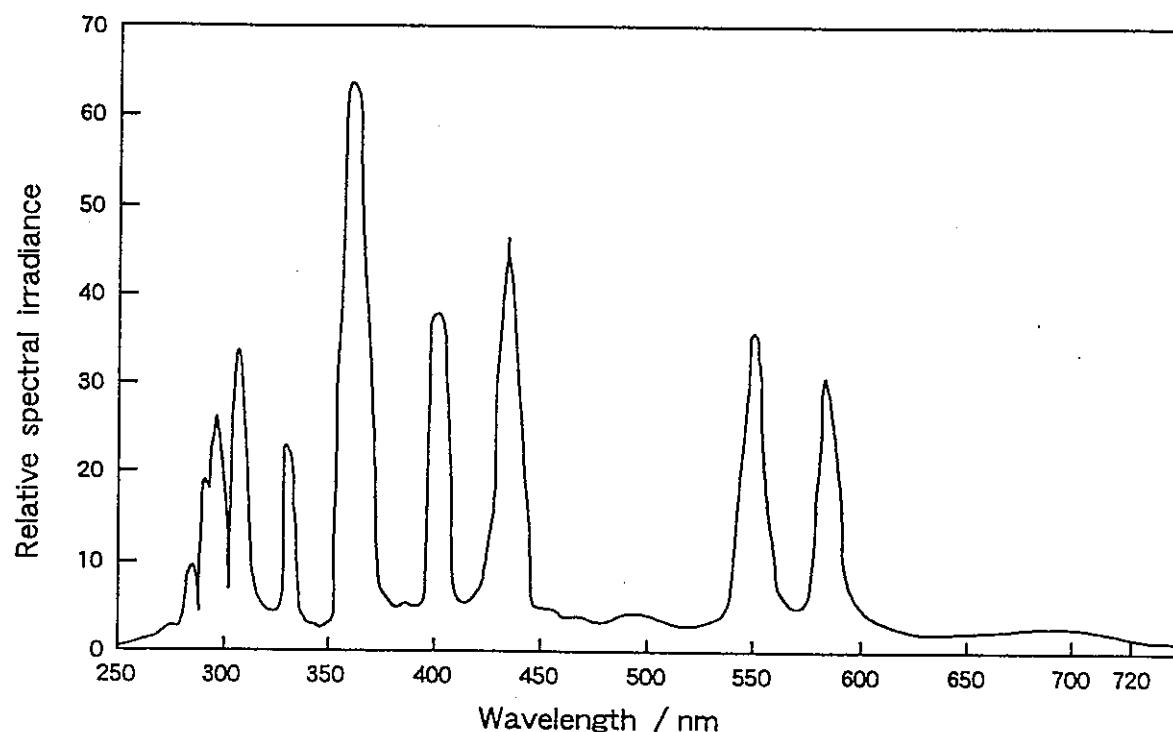


Fig.13 Relative spectral energy distribution curve of mercury lamp

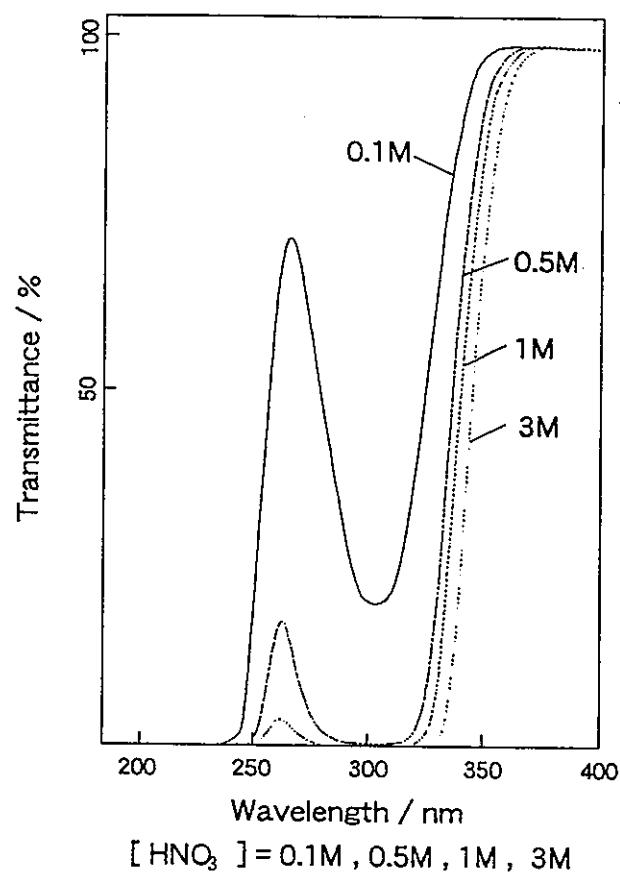
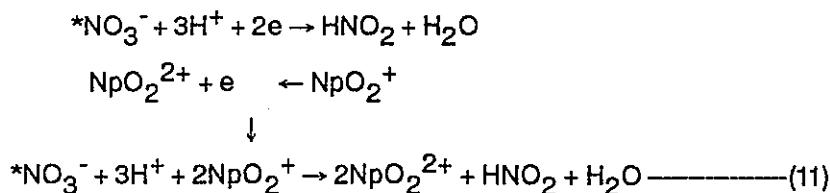


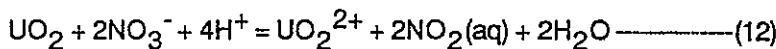
Fig.14 Absorption spectrum of HNO₃



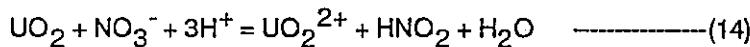
In general, a photoexcited species formed by the absorption of photon energy is more active and has a short-lived redox potential in proportion to the photon energy absorbed by the species⁽³²⁾.

Figure 13 shows the relative spectral energy distribution curve of the Hg lamp used in our study. Figure 14 shows the absorption spectrum of a HNO₃ solution from 0.1 to 3M HNO₃. Judging from both figures, it is ascertained that the Hg lamp light below 350nm photoexcites a nitric acid ion species, NO₃⁻. Based on the above-mentioned photoexcited nitric acid, *NO₃⁻, the results of the photochemical dissolution reaction of the UO₂ powder in nitric acid solution can be explained as follows.

Ikeda, Y. et al⁽²⁷⁾ explained the UO₂ dissolution reaction with nitric acid as follows:

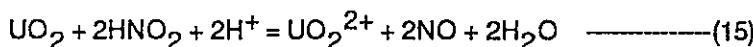


From Equations.(12) and (13), Eq.(14) is derived.

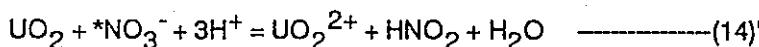


Equation (14) proves the production of UO₂²⁺ and HNO₂ as shown in Fig.1-(a).

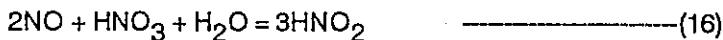
This nitrous acid then dissolves UO₂⁽³³⁾.



Under the Hg lamp irradiation, the irradiation rate and the concentration of nitric acid significantly affected for the dissolution rate. This is brought about by the increase in the concentration of the photoexcited nitric acid, [*NO₃⁻]. The dissolution reaction of the photoexcited nitric acid is shown in Eq.(14)' as related to Eq.(14).

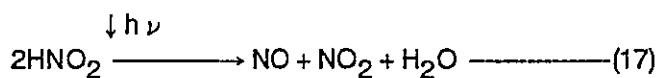


Nitrous acid is regenerated by the catalyzing reaction^{(33),(34)} after the dissolution reaction according to Eqs.(9) and (10).



As shown in Figure 7-(b), the concentration of the dissolved UO₂ and the generated HNO₂ were equal up to 20 mins. of irradiation time. This is due to the relationship among Eqs.(14)',(15) and (16).

Results similar to those of Fig.7-(b) were reported by T. Fukasawa et al. (35). After 20 mins. of irradiation time, the concentration of HNO_2 gradually decreases mainly due to the decomposition reaction of HNO_2 by the light as follows.



(3) Effect of irradiation rate on photochemical dissolution rate

Based on the results of Figures 8 and 10 obtained by the tests changing the variable level of the irradiation rate, the coefficient of the dissolution rates $V(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$ for 10mg UO_2 and 100mg UO_2 were calculated by the following Eq. (18) and are shown in Tables 8-(a) and -(b), respectively.

**Table 8 Change in photochemical Dissolution rate
depending on irradiation rate**

(a) Weight of UO_2 : 10mg

Irra. rate (W/cm ²)	Disso. rate coef. (mol · cm ⁻² · min ⁻¹)	Ratio to dark rate coef.	Time for complete disso. (min)
1.3	3.50×10^{-6}	14.4	40
0.7	1.05×10^{-6}	4.3	78
0.0	2.43×10^{-7}	-	350

Acidity : 3M HNO_3 , Temp. of sol. : 20°C

(a) Weight of UO_2 : 100mg

Irra. rate (W/cm ²)	Disso. rate coef. (mol · cm ⁻² · min ⁻¹)	Ratio to dark rate coef.	Time for complete disso. (min)
1.3	9.35×10^{-6}	8.9	14
0.5	3.00×10^{-6}	2.9	40
0.0	1.05×10^{-6}	-	60

Acidity : 3M HNO_3 , Temp of sol. : 20°C

$$V = \frac{\Delta D_0}{S_0 \times 10^4 \times w/1000} \quad (18)$$

where V : Coefficient of dissolution rate($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$)

ΔD_0 : Slope of dissolution curve obtained in tests at the beginning of

dissolution reaction($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$)

S_0 : Specific surface area(m^2/g) of UO_2 powder used in test shown in table 2

w : Weight of UO_2 powder used(mg).

In the case of 10mg UO_2 , the ratio of the coefficients of the dissolution rate, $V_{1.3}$ and V_0 , and the complete dissolution times between the irradiation rates of 1.3W/cm^2 and 0W/cm^2 (dark) was 14.4 and 8.75, respectively. The ratio of the rate coefficients between $V_{1.3}$ and $V_{0.7}$ under 1.3W/cm^2 and 0.7W/cm^2 was 3.3, though the ratio of the irradiation rate was 1.9. In the case of 100mg of UO_2 , the ratio of the coefficients of the dissolution rate between $V_{1.3}$ and V_0 was 8.9. The ratio of the rate coefficients between $V_{1.3}$ and $V_{0.5}$ was 3.1 though the ratio of the irradiation rates was 2.6.

Thus, the increase in the irradiation rate of the Hg lamp significantly accelerated the photochemical dissolution rate of UO_2 powder in 2ml of a 3M HNO_3 solution at 20°C , although the effect of the difference in the irradiation rate for 100mg of UO_2 dissolution was smaller than that for 10mg.

(4) Effect of concentration of HNO_3 on photochemical dissolution rate.

Based on the results of Figure 9, obtained by the tests changing the level of the HNO_3 concentration from 6M, 3M to 1M under an irradiation rate of 0.7W/cm^2 , the coefficients of the photochemical dissolution rate were calculated and are shown in Table 9.

Table 9 Change in photochemical Dissolution rate
depending on concentration of HNO_3

Conc. of HNO_3 (M)	Disso. rate coef. ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$)	Ratio to dark rate coef.	Time for complete disso. (min)
6	4.20×10^{-5}	3.0	14
3	1.05×10^{-6}	4.3	75
1	1.17×10^{-8}	-	-

Weight of UO_2 : 10mg, Irra. rate : 0.7W/cm^2 , Temp. of sol. : 20, - : No mea.

As shown in this table, the ratio of the rate efficiencies between 6M and 3M HNO₃ is 40.0 though the ratio of the acidity is only 2.0. The ratio of the rate coefficients between the photochemical dissolution reaction at 0.7W/cm² and the dark reaction under 6M HNO₃ is 3.0. The ratio of the coefficients of the photochemical dissolution rate at 6M and 1M HNO₃ is 3590. Thus, the effect of the concentration of HNO₃ on the photochemical dissolution reaction is clearly more significant than the effect of a change in the irradiation rate.

(5) Change in photochemical dissolution rate depending on weight of UO₂ dissolved

How much UO₂ powder can be photochemically dissolved in a definite volume of nitric acid solution is an important point for evaluating the applicability of this technology. Especially, as the penetration ability of the light is weak, and the transmittance of the Hg lamp light into the 1cm square spectrophotometric quartz cell containing 100mg UO₂ powder in 3M HNO₃ solution is only 1%.

At the beginning of this study, we doubted whether a weight of as much as 100mg of UO₂ powders can be photochemically dissolved in an amount as small as 2ml of 3M HNO₃ was in fact possible.

We, therefore, examined the photochemical dissolving ability by changing the weight of the UO₂ powder. Figure 10 shows the results when 1, 10 and 100mg of the UO₂ powder were photochemically dissolved in 2ml of 3M HNO₃ solution under the conditions of an irradiation rate of 1.3W/cm² and a solution temperature of 20°C.

Based on the results of Figure 10, each coefficient of the dissolution rate, the time for complete dissolution and the ratio of the rate coefficient to the dark reaction are shown in Table 10. As shown in this table, the dissolution rate for 100mg UO₂ in 2ml of 3M HNO₃ solution, which is a suspension rather like a concentrated mud solution, is the fastest of the three variable levels. The ratio of the coefficient of the dissolution rate between 100mg and 10mg UO₂ is 2.7.

Furthermore, the ratio of the time for the complete dissolution of 100 and 10 mg of UO₂ is 0.35.

Table 10 Change in photochemical Dissolution rate
depending on weight of UO₂ powder dissolved

Weight of UO ₂ (mg)	Disso. rate coef. (mol · cm ⁻² · min ⁻¹)	Ratio to dark rate coef.	Time for complete disso. (min)
100	9.35 × 10 ⁻⁶	8.9	14
10	3.50 × 10 ⁻⁶	14.4	40
1	6.78 × 10 ⁻⁷	—	105

Irra. rate : 1.3W/cm², Acidity : 3M HNO₃, Temp. of sol. : 20, - : No mea.

Thus, in the range of 1 to 100 mg, it is concluded that the larger the amount of UO_2 powder, the faster the UO_2 powder dissolves. Although more detailed experiments and evaluations are required hereafter for more precise and quantitative estimations, the reasons for this phenomenon are considered nevertheless to be as follows:

- The larger the amount of UO_2 powder suspended in the nitric acid solution, the greater the probability of a collision between the photoexcited nitric acid species and the UO_2 powder is during the photoexciting state, the faster the UO_2 powder dissolves.
- The larger the amount of UO_2 powder suspended in the solution, the higher the concentration of nitrous acid generated due to the dissolution reaction is and also the faster the UO_2 is dissolved by the generated nitrous acid.
- The catalytic effect of UO_2^{2+} promotes the dissolution reaction of UO_2 powder^{(33), (36)}.

4. Conclusion

As advanced Purex technologies, separation and coextraction of Np from/with Pu in a mixed nitric acid solution and effective dissolution are needed in a new nuclear fuel cycle technology in the future.

The results of this study indicate that photochemical techniques for the separation and coextraction of Np from/with Pu, which involve the valence adjustment followed by solvent extraction, and the dissolution at room temperature have much potential for the above-mentioned purpose in principle.

References

1. Drake, V.A.: AERE-R-12761(1988)
2. Uchiyama, G., Fujii, S., Hotoku, S., Maeda, M.: RECOD'91 Proceedings Vol II , 723(1991).
3. Morita, T., Kubota, M.: JAERI-M-84-043(1984).
4. Palei, P. N., Nemodruk, A. A., Bezrogova, E. V. : Radiokhimiya,11, 300(1969).
5. Bell, J. T., Friedman, H. A. , : J. inorg. nucl. Chem., 38, 831-835(1976).
6. Friedman, H. A., Toth, L. M., Bell, J. T. : J. inorg. Nucl. Chem., 39, 123-126(1977).
7. Toth, L. M., Felker, L. K. : ORNL/TM-9958, (1986).
8. Park, Y.-Yu, Ikeda, Y., Harada, M., Tomiyasu, H. : Chem. Lett., 1329-1332(1991).
9. Nemodruk, A. A., Bezrogova, E. V., Ivanova, S. A., Novikov, Yu. P. : Zhu. Anal. Khim., 27 [12] , 2414-2420(1972).
10. Friedman, H. A., Toth, L. M., Osborne, M. M. : J. inorg. nucl. Chem., 41, 1339-1345(1979).
11. Enokida, Y., Suzuki, A., : J. Nucl. Sci. tech., 26 [8] , 770-776(1989).
12. Uchiyama, G., Fujine, S., Hotoku, S., Maeda, M. : RECOD'91 Proceeding Vol. II , (1991).
13. De Poorter, G. L., Rofer-DePoorter, C. K. : LA-5630-MS Vol. II , (1976).
14. Gangwer, T. : BNL 50715, (1977).
15. Bell, J. T., Toth, L. M. : Radiochim. Acta, 25, (1978).
16. Wada, Y., Wada, K., Goibuchi, T., Tomiyasu, H., : J. Nucl. Sci. Tech., 31 [7] , 700(1994).
17. Wada, Y., Morimoto, K., Goibuchi, T., Tomiyasu, H.: Radiochim. Acta, 68, 233(1995).
18. Wada, Y., Morimoto, K., Goibuchi, T., Tomiyasu, H.: J. Nucl. Sci. Tech., 32 [10] , 1018 (1995).
19. Wada, Y., Morimoto, K., Tomiyasu, H. : Radiochim. Acta, 72, 195(1996).
20. Wada, Y., Morimoto, K., Tomiyasu, H. : Radiochim. Acta, 72, 83(1996).
21. Schulg, W. W., Burger, L. L., Nauratil, J. D. : "CRC Science and Technology of Tributyl Phosphate", Vol. III, CRC Press, Inc., Florida, 126(1990).
22. Tachimori, S.: J. Nucl. Sci. Tech., 28 [3] , 218(1991).
23. Vladimirova, M. V.: Radiochemistry, 36 [1] ,70-79(1994).
24. Biddle, P., Miles, J. H.: J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1292(1968).
25. Pogorelko, O. N., Ustinov, O. A.: Radiokhimiya, 35 [2] ,75(1993).
26. Koltunov, V. S., Frolov, K. M., Marchenko, V. L., Tikhonov, M. F., Zhuravleva, G. I., Kulikov, I. A., Ryabova, A. A.: Radiokhimiya, 24, 607(1982).
27. Ikeda, Y., Yasuike, Y., Takashima, Y., Park, Y-Yu., Asano, Y., Tomiyasu, H.: J. Nucl. Sci. Tech., 30 [9] , 962(1993).
28. Machuron-Mandard X., Madic, C.:J. Alloys Comp., 213/214,100(1994).
29. Madic, C., Lecomte, M., Bourges, J., Koehly, G., Moulin, J. P.: RECOD'91 Proceeding Vol. II , 715(1991).
30. Bailar, J. C., Emeleus, H. J., Sir Ronald Nyholm, Trotman-Dickenson, A. F.: Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol.5, 519(1973).
31. DeBethune, A. J., Lound, N. A. S.: Hampel Stokei, C. A., I 11, (1964).
32. Bock, C. K., Whitten, D. G., Meyer, T. J.: J. Am. Chem. Soc., 97, 2909(1975).

33. Taylor, R. F., Sharratt, E. W., de Chazal, L. E. M., Logsdail, D. H.: J. appl. Chem., 13, 32(1963).
34. Shabbir, M., Robins, R. G.: J. appl. Chem., 18, 129(1968).
35. Fukasawa, T., Ozawa, Y., Kawamura, F.: Nucl. Tech., 94, 108(1991).
36. Koga, J., Honma, S., Kanehira, O., Matumoto, S., Goto, M., Yasu, T., Kawata, T.: RECOD'91 Proceeding Vol. II , 687(1991).

(2) Satoru Sasaki, Yukio Wada, Hirosi Tomiyasu: "Basic Study of Photochemistry for Application to Advanced Nuclear Fuel Cycle Technology", GENES-2, Oct. Turuga, 1996.

BASIC STUDY OF PHOTOCHEMISTRY FOR APPLICATION TO ADVANCED NUCLEAR FUEL CYCLE TECHNOLOGY

SATORU SASAKI, YUKIO WADA, *) HIROSHI TOMIYASU

Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Tokai Works,
Muramatsu, Tokai-Mura, Naka-Gun, Ibaraki-Pref., Japan 319-11

*) Research Laboratory for Nuclear Reactor, Tokyo Institute of Technology,
Ookayama, Meguro-Ku, Tokyo, Japan 152

ABSTRACT

In this study, we have accomplished for the first time the photochemical valence adjustment of Pu and Np for the separation and coextraction of these elements in a nitric acid solution using UV light irradiation. Also, the separation and coextraction of Pu and Np were substantiated in principle by the solvent extraction using 30% TBP/n-dodecane after or during the photochemical valence adjustment. By only one photochemical separation operation, about 86% of Pu and about 99% of Np were distributed into the organic phase and the aqueous phase, respectively, and then by only one photochemical coextraction operation, about 86% of Pu was distributed together with about 99% of Np into the same organic phase. Based on these experimental data, we determined that the photochemical oxidation reaction was due to the photoexcited nitric acid species, $\cdot\text{NO}_3^-$.

To confirm the strong oxidative ability of this species, the photochemical dissolution tests of UO_2 powder in a nitric acid solution by UV light irradiation were carried out. The irradiation rate and the concentration of nitric acid solution significantly affects the photochemical dissolution reaction, we have also accomplished for the first time the photochemical dissolution of UO_2 at room temperature.

1. INTRODUCTION

Recent studies of actinide elements are mainly concerned with the recovery and incineration of long-lived nuclides in order to reduce the environmental impact of the disposal by reutilizing useful nuclides in the high-level radioactive waste. Advanced nuclear fuel cycle recycling minor actinides in aqueous process is considered to be future technology, which demands an effective and selective separation or coextraction technique. On the other hands, most nuclear fuel reprocessing plants have been adopting the PUREX process technologies. Uranium(U) and plutonium(Pu) are recovered and refined with a high recovery efficiency. Neptunium(Np), however, is distributed on both sides of the nuclear fuel production and highly radioactive aqueous waste. This phenomenon is caused because of the difficulty in valence adjustment of Np using various chemical reagents in nitric acid solution⁽¹⁾⁻⁽³⁾.

It is generally supposed that photochemical techniques offer a potential for selectivity in systems where chemical methods offer little selectivity. Further application of photochemical techniques will reduce the large volume of chemical reagents, process solution waste, organic solvent degradation and damage of the process equipment because of the without using strong oxidative reagents such as NO_x gas, or high temperature. From that point of view, photochemical studies of U, Pu and Np have been carried out for separation and reprocessing techniques mainly in the USA. These studies can be divided into several categories which are the studies for the photochemical behavior of nuclear fuel⁽⁴⁾⁻⁽⁸⁾, Np⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾ and photochemical reprocessing technologies⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾. These studies, however, only describe the fundamental photochemical behavior of these elements' valences.

We report the results of the quantitative photochemical separation and coextraction experiments of Pu and Np, and discuss the mechanism of the photochemical redox reaction. Based on the results, we have also attempted to use the strong oxidative ability of photoexcited nitric acid species, $*\text{NO}_3^-$ ⁽¹⁶⁾ for the dissolution reaction of UO_2 powder at room temperature.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Apparatus and analysis

As the light source, a super high-pressure Hg lamp (WACOM Co., Ltd. BMO-250DI) was used in the wavelength range of 250 nm to 600 nm. The maximum output intensity was 1.5 W/cm^2 . Two ml of the test solution was placed in a 1cm square quartz cell generally used for irradiation tests and photospectrometry. The homogeneity and temperature of the test solution were kept at 20°C using an electric temperature stabilizer and a magnetic stirrer during the tests. The valences of Pu and Np in nitric acid solutions were analyzed using a spectrophotometer (Shimazu UV-1200).

2.2 Experimental procedure

(1) Photochemical valence adjustment and solvent extraction

The Pu stock solution was previously refined using an anion exchange column, americium(Am) was removed from the solution. The concentration of Pu and Np in the stock solution was calculated using its specific α -radioactivity obtained by mass spectrometric analysis and the data obtained by α -ray counting method. The test solutions of Pu and Np mixed nitric acid solution containing additional reagents such as hydroxylamine nitrate(HAN) and hydrazine(HDZ) or urea were prepared about 10 minutes before the start of the light irradiation tests. The concentration of Pu and Np were $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, additional reagents were $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$. For the separation experiments, the initial valences of Pu and Np, which simulated the partition process condition of the reprocessing, were previously adjusted to Pu(III) and Np(V) using HAN and HDZ. For the coextraction experiments, the initial valences in the test solutions containing urea were Pu(IV, VI) and Np(V). Furthermore, their valence behavior was also examined under no light irradiation (dark reaction) for the comparison to that under the light irradiation. In these tests, the experimental variables included the irradiation rate (0, 0.05, 0.15 and 1.45 W/cm^2) and the concentration of HNO_3 (0.4, 1, 2 and 3 M).

After or during the light irradiation, solvent extraction operation was examined with 1 ml of 30% TBP/n-dodecane from 1 ml of the Pu and Np mixed nitric acid solution in the quartz cell. For the separation experiments, light irradiation and the solvent extraction were then started simultaneously, because the adjusted valences of Pu and Np in the HNO_3 solution containing reductants are not stable after stopping light irradiation⁽¹⁷⁾. For the coextraction experiments, the solvent extraction operation was done after or during the photochemical valence adjustment using the 3M HNO_3 solution containing Pu, Np and urea.

(2) Photochemical dissolution

UO_2 powder and 2ml of a nitric acid solution are placed in a normal cell used in photospectrometry, the solution is then irradiated⁽¹⁸⁾. The photochemical dissolution fraction of the UO_2 powder is calculated by the ratio between the absorbances A_i (absorbance at time i) and A_t (absorbance at time t of the complete dissolution time) of UO_2^{2+} at 425nm and an arbitrary time i and t. The concentration of nitrous acid, HNO_2 , a by-product of the UO_2 dissolution reaction, is also determined by the absorbance of the test solution at 370nm and a calibration curve which is obtained by analysis of standard concentrations of HNO_2 from 1.0×10^{-3} to $5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$. The experimental variables are the irradiation rate whose levels are 0, 0.7 and 1.3 W/cm^2 , the concentration of HNO_3 whose levels are 1, 3 and 6M and the weight of the UO_2 powder whose levels are 1, 10 and 100mg.

3.RESULTS AND DISCUSSION

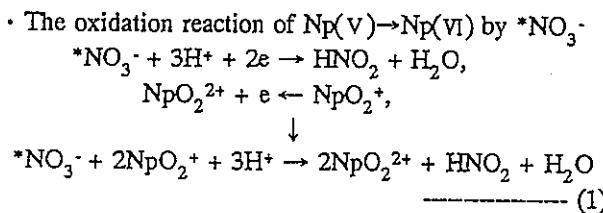
3.1 Photochemical valence adjustment

For Pu and Np in a nitric acid solution, the extractable valences are Pu(IV and VI) and Np(IV and VI), while the inextractable valences are Pu(III) and Np(V) with 30% TBP/n-dodecane⁽¹⁹⁾. It is the purpose of this study to determine whether the photochemical technique can adjust the valences of Pu and Np to suitable valences for their separation or coextraction. Therefore, three kinds of photochemical tests as follows were carried out.

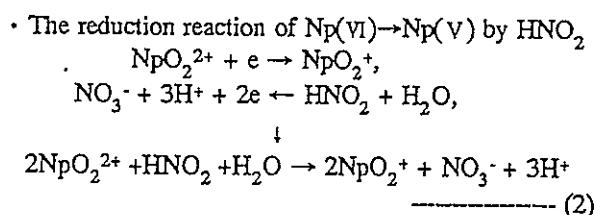
- (1) the examination of the photochemical behavior of Pu and Np valences in the nitric acid solution without addition reagent,
- (2) the valence adjustment for the separation of Np from Pu, and
- (3) the valence adjustment for the coextraction of Np with Pu.

(1) Photochemical reaction of Pu and Np without addition reagent

Figure 1 shows the results of the photochemical reaction of Pu and Np in 3M HNO₃ solution containing no addition reagent. About 85% of Np(V) decreased and was oxidized to Np(VI) within 15 mins. This oxidation reaction is thought to be caused by the photoexcited nitric acid ion, *NO₃⁻ (16),(20),(21), shown in Eq.(1) below.



After that, the reverse reaction of Np(VI)→Np(V) progressed predominantly, and then Np(V) gradually increased. This phenomenon is caused by the relationship between the oxidation reaction of the photoexcited nitric acid ion, and the redox reaction by nitrous acid⁽²²⁾, (24) of the photolysis product, shown in Eq.(2).



Pu(IV) is also photooxidized to Pu(VI) by the photoexcited nitric acid species and a part of the Pu(VI) is reduced to Pu(IV) by nitrous acid⁽²²⁾. Therefore, for the complete valence adjustment using the light irradiation, reagents which decompose nitrous acid such as HDZ⁽²⁴⁾ or urea⁽²⁵⁾ should be added to the solution.

(2) Photochemical valence adjustment for separation

Table 1 shows the results of values of the average photochemical reaction rate changing the irradiation rates at the concentrations of 3M HNO₃. From the comparison among each variable level, it was found that the photooxidation rates of Pu(III)→Pu(IV) and Pu(IV)→Pu(VI) became faster, and then the reducing reaction of Np(V)→Np(IV) became inferior compared to the photooxidation reaction of Np(V)→Np(VI) according to the increase in the irradiation rate. The reducing reaction of Np(V)→Np(IV) and the oxidation reaction of Np(V)→Np(VI) are shown in Eqs.(3), (4) and (5), respectively.

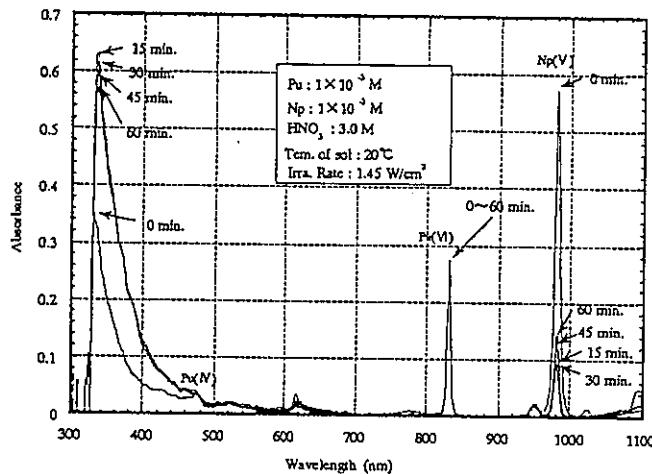


Fig.1 Change in absorption spectra by photochemical reaction in Pu, Np mixed 3M HNO₃ solution containing no additional reagent vs. irradiation time

Table 1 Change in photochemical reaction rate according to increase in irradiation rate

Irradiation rate (W/cm ²)	Average photochemical reaction rate (mol/min)*			
	Pu(III)→Pu(IV)	Pu(IV)→Pu(VI)	Np(V)→Np(IV)	Np(V)→Np(VI)
0.05	7.33×10 ⁻⁶	9.99×10 ⁻⁷	9.13×10 ⁻⁷	-
0.15	1.29×10 ⁻⁵	1.87×10 ⁻⁶	2.06×10 ⁻⁶	-
1.45	5.52×10 ⁻⁵	7.55×10 ⁻⁶	-	3.80×10 ⁻⁶

*: Average photochemical reaction rate was calculated as ratio of change value in concentration of Pu or Np per reaction time.

[Pu] and [Np] = 1×10⁻³ mol/dm³, [HAN] and [HDZ] = 1×10⁻² M, Irra. rate = 0.15 W/cm².

-: Can not be observed.

Table 2 Change in photochemical reaction rate according to increase in acidity

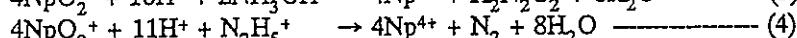
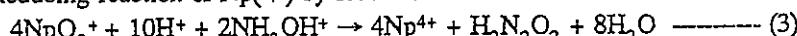
Acidity(HNO ₃) (M)	Average photochemical reaction rate (mol/min)*			
	Pu(III)→Pu(IV)	Pu(IV)→Pu(VI)	Np(V)→Np(IV)	Np(V)→Np(VI)
0.4	1.07×10 ⁻⁵	6.76×10 ⁻⁷	-	-
1	5.78×10 ⁻⁵	6.10×10 ⁻⁶	-	-
2	1.27×10 ⁻⁵	1.07×10 ⁻⁶	-	-
3	1.29×10 ⁻⁵	1.87×10 ⁻⁶	2.06×10 ⁻⁶	-

*: Average photochemical reaction rate was calculated as ratio of change value in concentration of Pu or Np per reaction time.

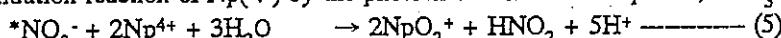
[Pu] and [Np] = 1×10⁻³ mol/dm³, [HAN] and [HDZ] = 1×10⁻² M, Irra. rate = 0.15 W/cm².

-: Can not be observed.

- Reducing reaction of Np(V) by reductants

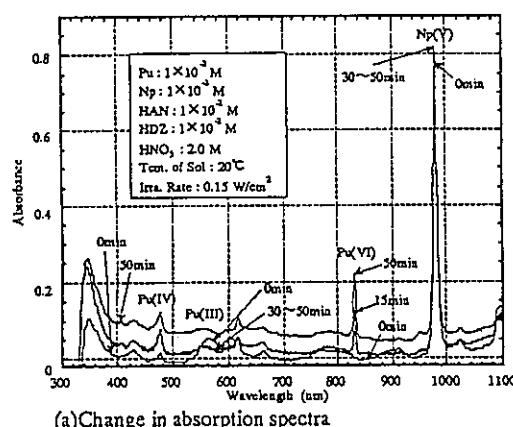


- Oxidation reaction of Np(V) by the photoexcited nitric acid species, *NO₃⁻.

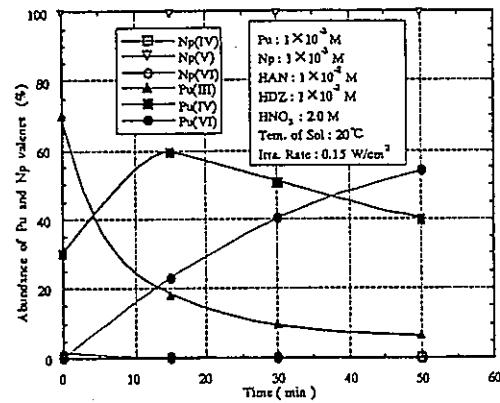


The results of the values of the average photochemical reaction rate changing acidity at the irradiation rate of 0.15 W/cm² are shown in Table 2. The increase of the acidity hastened the photochemical reaction rate of Pu(IV)→Pu(VI). In the case of Np(V), the reducing reaction occurred at the concentrations of 3M HNO₃, all of the results at lower than 2M HNO₃ did not change.

As shown in these results, the most suitable condition for the separation of Np from Pu was irradiation rate 0.15 W/cm² in the 2M HNO₃ solution, which contains 1×10⁻³ M Pu, Np and 1×10⁻² M HAN and HDZ (Fig. 2).



(a) Change in absorption spectra

Fig.2 Change in Pu and Np valences by photochemical reaction in 2M HNO₃ containing HAN and HDZ vs. irradiation time

(3) Photochemical valence adjustment for coextraction

The result of the photochemical valence adjustment for the coextraction of Pu and Np are shown in Figure 3. As seen in Figure 3-(a), the absorption spectrum of Np(V) at 980 nm disappeared up to 10 minutes irradiation, Np(V) was completely photochemically oxidized to Np(VI). Pu(IV) was also photochemically oxidized to Pu(VI) and decreased according to the irradiation time. These results indicate that all valences of Pu and Np were photochemically adjusted to the coextractable valences for 30% TBP/n-dodecane under the experimental conditions shown in this study.

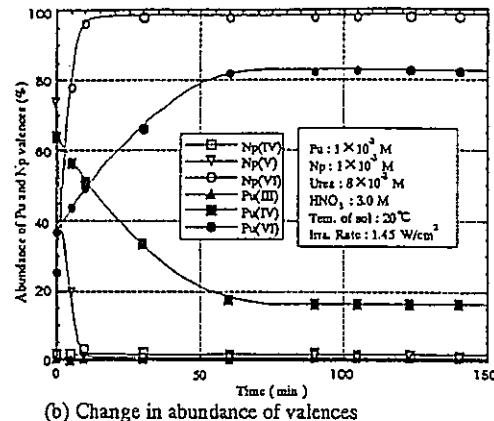
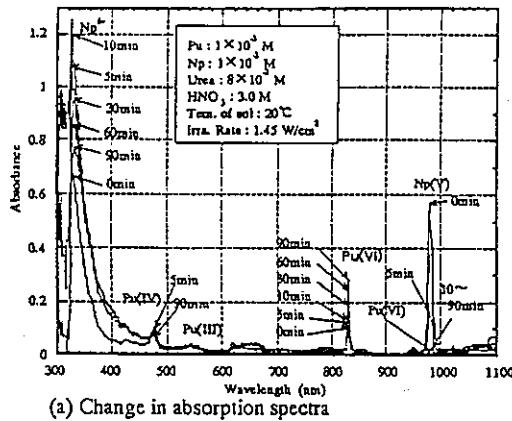


Fig.3 Change in absorption spectra by photochemical reaction in Pu, Np mixed 3M HNO₃ solution containing urea vs. irradiation time

3.2 Solvent extraction for separation and coextraction of Np from/with Pu

The solvent extraction operation was examined to confirm whether Pu and Np can be separated or coextracted.

(1) Separation

The results of the separation by the simultaneous operations of irradiation and solvent extraction are shown in Table 3. As seen in this Table, Pu(III) in the aqueous phase completely disappeared after 15 minutes operation. Pu(III) was photochemically oxidized to Pu(IV) and Pu(VI) like the results when only the operation of the valence adjustment was carried out, and Pu having these valences was then simultaneously extracted into the organic phase. In the case of Np, most of the initial Np(V) in the aqueous phase did not change and remained in the aqueous phase depending upon its specific distribution coefficient in the solvent. About 98% of the initial Pu(III) was photooxidized to Pu(IV) or Pu(VI) and 86.2% of Pu was extracted into the organic phase during 30 minutes. During the irradiation and extraction, Pu(IV) in the organic phase gradually decreased, and Pu(VI) inversely increased. This oxidation reaction of Pu(IV) to Pu(VI) in the organic phase may be due to the photoexcited nitric acid species in the aqueous phase being in contact with both phases. Consequently, 87.1% of Pu was extracted into the organic phase and 99.8% of Np remained in the aqueous phase only using one operation of the simultaneous irradiation and extraction.

(2) Coextraction

1. Solvent extraction operation after photochemical valence adjustment

The results of the solvent extraction for the coextraction are shown in Table 4. As seen in this table, Pu(IV) was gradually photooxidized to Pu(VI) and nearly 100% of the Np(V) was photooxidized to Np(VI) after 20 mins. On the other hand, during the extraction operation, 7.7% of Np remained in the aqueous phase after 10 minutes. The Np valence remaining in the aqueous phase was Np(V). This indicates that part (about 8%) of Np photooxidized to Np(VI) was reduced to Np(V) during the mixing operation with solvent. The remaining Np(V) in the aqueous phase would be completely

Table 3 Results of simultaneous operation of irradiation and solvent extraction for separation of Np from Pu

(a) Abundances of Py values in both phases vs. separation time

Valence	Just before operation	Abundance (%)		
		Time of simultaneous ope. of ins. and ext.		
		15min	30min	50min
Aq.	Pu(III)	70.4	3.4	1.5
	Pu(IV)	29.6	8.1	4.7
	Pu(VI)	<0.1	4.7	7.7
Org.	Pu(III)		<0.1	<0.1
	Pu(IV)	-	71.5	45.8
	Pu(VI)		12.2	40.4
Gross Pu in Org. in Aq.	<0.1	83.7	86.2	87.1
	100.0	16.3	13.9	13.0
Otr./Aq.	-	5.13	6.10	6.20

(b) Abundance of Na volatiles in both phases in erupting time.

		Abundance (%)		
Valence	Just before operation	Time of simultaneous ope. of irra. and ext.		
		15min	30min	50min
Aq.	Np(V)	<0.1	<0.1	<0.1
	Np(V')	100.0	99.1	98.5
	Np(VI)	<0.1	<0.1	<0.1
Org.	Np(IV)	-	<0.1	<0.1
	Np(V)	-	0.9	1.52
	Np(VI)	-	<0.1	<0.1
Gross Np in Org. in Aq.		<0.1	0.9	1.52
		100.0	99.1	98.5
Org. / Aq.		-	0.009	0.015
		-	-	0.002

Pu : 1.0×10^{-3} M HNO₃ : 2.0M
 Np : 1.0×10^{-3} M Temp. : 20°C
 HAN,HDZ : 1.0×10^{-2} M Irr. rate : 0.15 W/cm²

extracted into the organic phase by the recycling operation. Based on these data, it was shown that Pu and Np in a nitric acid solution were efficiently coextracted in 30 % TBP/n-dodecane using this photochemical technique.

2. Simultaneous operation for coextraction

A simultaneous operation test of light irradiation and solvent extraction for the coextraction of Pu and Np was carried out using a Pu and Np mixed solution containing urea. The results of this test are shown in Table 5. As seen in this table, the initial valences, Pu(IV) and Pu(VI), were extracted into the organic phase depending upon their specific distribution coefficients, and Pu(IV) in the organic phase decreased as Pu(VI) increased according to the irradiation time similar to the data shown in Tables 3-(a) and 5-(a). On the other hand, Np(V) was not photochemically oxidized to Np(VI). It is quite different from the result shown in Table 4-(b) despite the same light irradiation. This phenomenon indicates that the simultaneous operation is not suitable for the purpose of the coextraction of Pu and Np with 30 % TBP/n-dodecane.

Table 4 Results of extraction operation after photochemical valence adjustment for coextraction of Pu and Np

Valence	Abundance(%)					
	Photochemical val. adj. time			Solv. ext. time		
	0 min	10 min	15 min	20 min	10 min	20 min
Aq.	Pu(III)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Pu(IV)	82.3	65.3	58.9	53.2	3.5
	Pu(VI)	17.7	34.7	41.1	46.8	8.1
Org.	Pu(III)				<0.1	<0.1
	Pu(IV)	-			36.1	36.8
	Pu(VI)				52.5	51.5
Gross Pu in Org. in Aq.		-			88.6	88.3
Org. / Aq.		-			11.4	11.7
Org. / Aq.		-			7.77	7.55

(b) Abundances of Np valences in both phases vs. operation time

Valence	Abundance(%)					
	Photochemical val. adj. time			Solv. ext. time		
	0 min	10 min	15 min	20 min	10 min	20 min
Aq.	Np(IV)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Np(V)	100.0	7.0	0.3	<0.1	7.7
	Np(VI)	<0.1	93.0	99.7	100.0	<0.1
Org.	Np(IV)				<0.1	<0.1
	Np(V)	-			<0.1	<0.1
	Np(VI)				92.3	92.3
Gross Np in Org. in Aq.		-			92.3	92.3
Org. / Aq.		-			7.7	7.7
Org. / Aq.		-			12.0	12.0

Pu : 1.0×10^{-3} M

HNO₃ : 3.0M

Np : 1.0×10^{-3} M

Temp. of sol. : 20°C

Urea : 8.0×10^{-2} M

Irra. rate : 1.45 W/cm^2

Table 5 Results of simultaneous operation of irradiation and solvent extraction for coextraction of Pu and Np

Valence	Abundance (%)						
	Just before operation	Time of simultaneous ope. of irra. and ext.			15min	30min	50min
		15min	30min	50min			
Aq.	Pu(III)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Pu(IV)	83.0	1.7	0.9	0.2		
	Pu(VI)	17.0	9.1	9.7	10.0		
Org.	Pu(III)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Pu(IV)	-	33.0	17.1	10.7		
	Pu(VI)		56.2	72.3	79.1		
Gross Pu in Org. in Aq.		<0.1	89.2	69.4	59.8		
Org. / Aq.		100.0	10.8	10.6	10.2		
Org. / Aq.		-	8.26	8.43	8.86		

(b) Abundances of Np valences in both phases vs. operation time

Valence	Abundance (%)						
	Just before operation	Time of simultaneous ope. of irra. and ext.			15min	30min	50min
		15min	30min	50min			
Aq.	Np(IV)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Np(V)	100	97.2	99.3	100.0		
	Np(VI)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Org.	Np(IV)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Np(V)	-	0.9	0.7	0.1		
	Np(VI)		1.9	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Gross Np in Org. in Aq.		<0.1	2.8	0.7	<0.1		
Org. / Aq.		100.0	97.2	99.3	100.0		
Org. / Aq.		-	0.03	0.037	<0.001		

Pu : 1.0×10^{-3} M

HNO₃ : 2.0M

Np : 1.0×10^{-3} M

Temp. of sol. : 20°C

Urea : 8.0×10^{-2} M

Irra. rate : 1.45 W/cm^2

3.3 Photochemical dissolution

In general photochemical reactions are caused by a higher redox electrode potential of the photoexcited species than that of the ground state species, we have considered that the photoexcited nitric acid species, *NO₃[·], contributed most effectively to the oxidation reactions of this study. Based on the results, we have also attempted to use the strong oxidative ability of *NO₃[·] for the dissolution reaction of UO₂ powder at room temperature.

Figure 4 shows the results of the dissolution reaction of 10 mg UO₂ obtained with a 3M HNO₃ under various irradiation rates at 20°C. As shown in this figure, the irradiation rate significantly affects the photochemical dissolution reaction. Figure 5 shows the effect of the concentration of HNO₃ to 1, 3 and 6M on the dissolution reaction of 10 mg UO₂ which were obtained with a 0.7W/cm² irradiation rate at 20°C. The concentration of HNO₃ significantly affects the photochemical dissolution rate of UO₂ powder. The results of the dissolution reaction of the UO₂ in nitric acid solution can explained as follows.

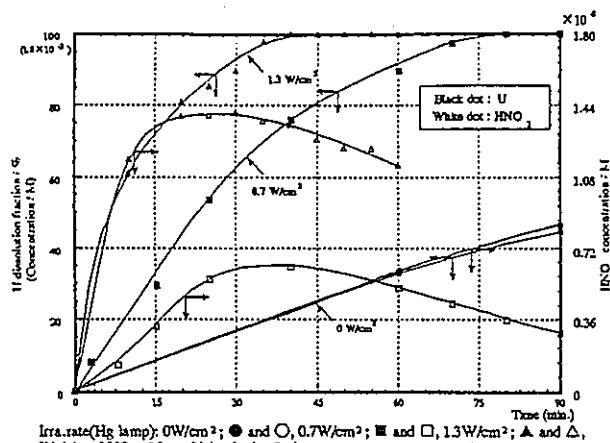


Fig.4 Photochemical dissolution of UO₂ powder in 3M HNO₃ solution at 20°C under various irradiation rates

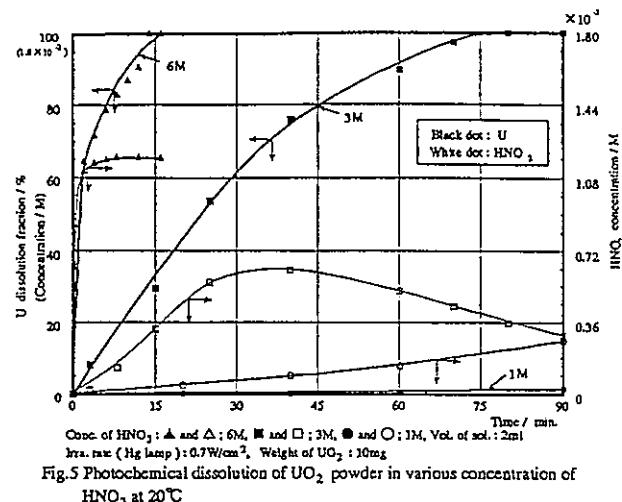
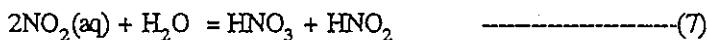
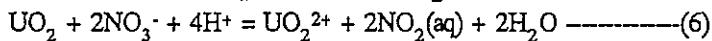
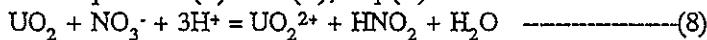


Fig.5 Photochemical dissolution of UO₂ powder in various concentration of HNO₃ at 20°C

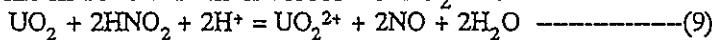
Ikeda, Y. et al⁽²⁶⁾ explained the UO₂ dissolution reaction with nitric acid as follows:



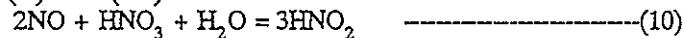
From Equations(6) and (7), Eq.(8) is derived.



This nitrous acid then dissolves UO₂⁽²⁷⁾.

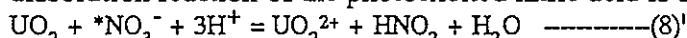


Nitrous acid is regenerated by the catalyzing reaction^{(27),(28)} after the dissolution reaction according to Eqs.(9) and (10).

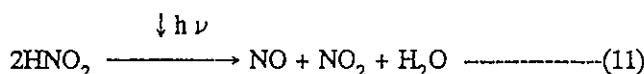


Eqs.(8),(9) and (10) proves that concentration of the dissolved UO₂ and the generated HNO₂ of dark reaction were equal in Figure 4. On the other hand, the irradiation rate and the concentration of nitric acid significantly affected for the dissolution rate. In our previous study, the concentration of photolysis product of nitric acid, HNO₂, is about 1/10² that of HNO₂ generated by UO₂ dissolution, and don't increase as the concentration of nitric acid. In this dissolution reaction of UO₂, therefore, the photoexcited nitric acid species, *NO₃⁻, contributed most effectively.

The dissolution reaction of the photoexcited nitric acid is shown in Eq.(8)' as related to Eq.(8).



Eqs.(8)',(9) and (10) also proves that concentration of the dissolved UO₂ and the generated HNO₂ were equal. The initial concentration of the test at 1.3W/cm² irradiation rate in Figure 4 and the test in the 6M HNO₃ in Figure 5 are shown. The concentration of HNO₂ gradually decreases mainly due to the decomposition reaction of HNO₂ by the light as follows.



4. CONCLUSION

We should think the total environmental cost and impact of the nuclear fuel cycle technology more important than each process efficiency, the PUREX reprocessing process should be developed more safe and economical technology. The results of this study indicate that photochemical techniques for the separation and coextraction of Np from/with Pu, and the dissolution at room temperature are effective for the reprocessing techniques in principle. Therefore the photochemical technique have much potential as an conventional and advanced technology for the purex process.

REFERENCES

1. Drake, V.A.: AERE-R-12761(1988)
2. Uchiyama, G., Fujii, S., Hotoku, S., Maeda, M.: RECOD '91 Proceedings Vol II , 723 (1991).
3. Morita, T., Kubota, M.: JAERI-M-84-043 (1984).
4. Palei, P. N., Nemodruk, A. A., Bezrogova, E. V. : Radiokhimiya,11, 300(1969).
5. Bell, J. T., Friedman, H. A., : J. inorg. nucl. Chem., 38, 831 (1976).
6. Friedman, H. A., Toth, L. M., Bell, J. T. : J. inorg. Nucl. Chem., 39, 123 (1977).
7. Toth, L. M., Felker, L. K. : ORNL/TM-9958, (1986).
8. Park, Y -Yu, Ikeda, Y, Harada, M., Tomiyasu, H. : Chem. Lett., 1329 (1991).
9. Nemodruk, A. A., Bezrogova, E. V., Ivanova, S. A., Novikov, Yu. P. :
Zhu. Anal. Khim., 27 [12] ,2414 (1972).
10. Friedman, H. A., Toth, L. M., Osborne, M. M. : J. inorg. nucl. Chem., 41, 1339 (1979).
11. Enokida, Y, Suzuki, A., : J. Nucl. Sci. tech., 26 [8] , 770 (1989).
12. Uchiyama, G., Fujine, S., Hotoku, S., Maeda, M. : RECOD '91 Proceeding Vol. II,723 (1991).
13. De Poorter, G. L., Rofer-DePoorter, C. K. : LA-5630-MS Vol. II, (1976).
14. Gangwer, T. : BNL 50715, (1977).
15. Bell, J. T., Toth, L. M. : Radiochi. Acta, 25, (1978).
16. Wada, Y., Wada, K., Goibuchi, T., Tomiyasu, H., : J. Nucl. Sci. Tech., 31 [7] , 700(1994).
17. Wada, Y., Morimoto, K., Tomiyasu, H. : Radiochi. Acta, 72, 195(1996).
18. Wada, Y., Morimoto, K., Tomiyasu, H. : Radiochi. Acta, 72, 83(1996).
19. Schulg, W. W., Burger, L. L., Nauratil, J. D. : "CRC Science and Technology of Tributyl Phosphate", Vol. III, CRC Press, Inc., Florida, 126(1990).
20. Wada, Y., Morimoto, K., Goibuchi, T., Tomiyasu, H.: Radiochi. Acta, 68, 233(1995).
21. Wada, Y., Morimoto,K., Goibuchi,T., Tomiyasu,H.: J.Nucl. Sci. Tech., 32[10], 1018 (1995).
22. Tachimori, S.: J. Nucl. Sci. Tech., 28 [3] , 218(1991).
23. Vladimirova, M. V.: Radiochemistry, 36 [1] ,70 (1994).
24. Biddle, P., Miles, J. H.: J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1292(1968).
25. Pogorelko, O. N., Ustinov, O. A.: Radiokhimiya, 35 [2] ,75(1993).
26. Ikeda,Y., Yasuike,Y., Takashima,Y., Park,Y-Yu., Asano,Y., Tomiyasu,H.:
J. Nucl. Sci. Tech., 30 [9] , 962(1993).
27. Taylor,R.F., Sharratt,E.W., de Chazal,L.E.M., Logsdail, D.H.: J. appl. Chem., 13, 32(1963).
28. Shabbir, M., Robins, R. G.: J. appl. Chem., 18, 129(1968).

(3) 佐々木聰、和田幸男、富安博：“アクチニド元素の光化学分離についての基礎研究(XIII) —Pu-Np混合／n-dodecane溶媒からのNpの光化学的逆抽出試験—”、日本原子力学会、97春の年会、東京大学、
1997。

アクチニド元素の光化学分離についての基礎試験（VIII）

- Pu-Np混合TBP/n-dodecane溶媒からのNpの光化学的逆抽出試験 -

Basic Study of Photochemical Separation of Actinide Elements (VIII)

- Photochemical Back-Extraction Test of Np from Pu-Np in Mixed TBP/n-dodecane Solvent -

動燃東海 ○佐々木 聰、 和田 幸男、 鹿野 祥晴、 富安 博*

* 東工大 SASAKI SATORU WADA YUKIO KANO YOSHIHARU TOMIYASU HIROSI

Pu(Pu⁴⁺, Pu⁶⁺)およびNp(Np⁵⁺, Np⁶⁺)を装荷したTBP/n-dodecane溶媒に、光照射による原子価調製と3M硝酸による同時逆抽出を行い、Np⁶⁺のみを速やかにNp⁵⁺に光還元し、逆抽出することでPuとNpを分離した。

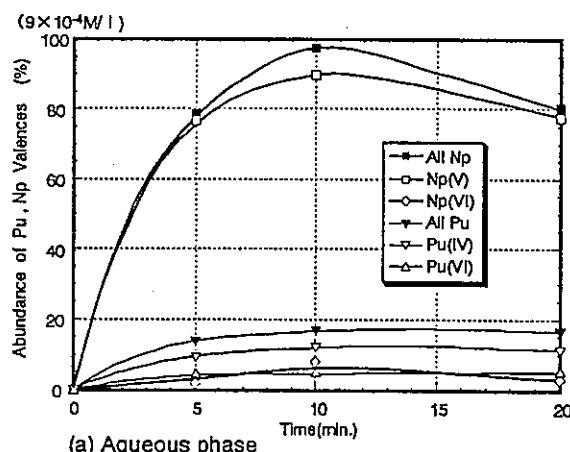
キーワード：逆抽出、光化学反応、原子価調製、プルトニウム、ネプツニウム、

1. 緒言 我々は、TBPを用いたPUREX法による湿式再処理を基本として、アクチニド元素に対し、紫外光等を用いて溶液中の特定元素を選択的に励起して化学反応を促進させ、光化学的に分離および共抽出する技術の検討を実施している。前報¹⁾までの結果より、硝酸溶液中でのPu, Npの光化学原子価調整の実証、分離抽出・共抽出に関する試験を実施し、本反応における光励起硝酸の寄与を明らかにするとともに、核燃料再処理におけるPu精製・原子価調整工程への適用の可能性を示し、その方法を提案している。本報では、さらに溶媒中に装荷されたPu, Npの分離を試み、光化学原子価調整によりNpを選択的に逆抽出する試験を実施したので、その結果について報告する。

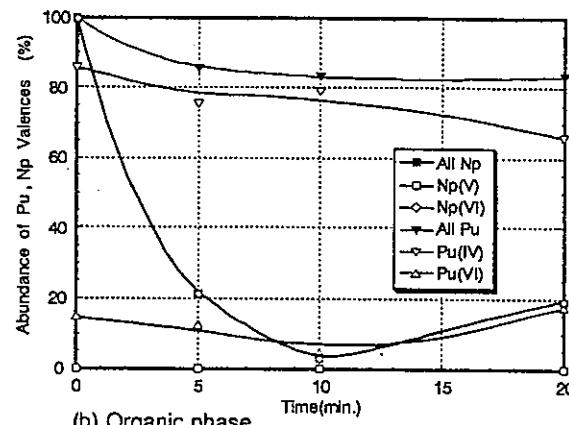
2. 実験 あらかじめ原子価存在比を確定したPuとNp、および光照射の際に発生する亜硝酸(HNO₂)の分解剤である尿素を、3M硝酸溶液中で、それぞれ 1×10^{-3} M/l, 1×10^{-2} M/lに調整する。その溶液3mlに、水銀ランプ(WACOM社製 BN-250DI)を用いて、照射強度1.3W/cm²で光照射し、PuをPu⁴⁺, Pu⁶⁺, NpをNp⁶⁺の溶媒抽出性の原子価に調整する。光照射停止後、この溶液に30%TBP/n-dodecane 3mlを添加して抽出を行い、水相中の吸光分析から溶媒中のPu及びNpの抽出量(初期濃度)と原子価割合を確定する。PuおよびNpを装荷した本溶媒1mlに新たな3M硝酸溶液1mlを加え、光照射しながら同時に逆抽出を行い、逆抽出されたPu及びNpの量と有機相に残存した量、及び原子価割合を確定する。

3. 結果及び検討 逆抽出操作時の水相・有機相の各相に分配されたPu(Pu⁴⁺, Pu⁶⁺)およびNp(Np⁵⁺, Np⁶⁺)の初期濃度に対する割合の変化を下図に示す。逆抽出と同時に行われた光照射により、Np⁶⁺は速やかにNp⁵⁺に還元し、還元されたNp⁵⁺は水相中に移行して約10分でほぼ100%のNpの逆抽出が達成された。この理由は、基底状態では弱い溶媒の還元力が光照射で高められたためにNp⁶⁺の還元剤として作用した¹⁾と推察される。この後、Np⁵⁺が減少し、Np⁶⁺が増加するのは、水相中のNp⁵⁺の量の増加とともに光励起硝酸による光酸化が起こるためである。一方、Puに関しては、溶媒中での光化学反応は確認されず、分配係数にしたがった水相、有機相間の再配分が速やかに起きている。時間の経過と共に、わずかにPu⁴⁺が減少しPu⁶⁺の量が増加するが、全体としては逆抽出量は変わらずに約15%で推移する。これは、分配係数の大きなPu⁴⁺から小さなPu⁶⁺への光酸化が水相中で起きるものPu⁶⁺の割合が小さく有意な差とならないためである。

以上より、有機相中に存在するPu, Npについても、光化学反応を利用してNpのみを選択的に非抽出性の原子価に調整して、短時間で逆抽出分離できることが判明した。



(a) Aqueous phase
Ratio of Pu and Np conc. to initial conc. as a function of photochemical back-extraction time



アクチニド元素の光化学分離 についての基礎試験 (VIII)

- Pu-Np混合TBP/n-dodecane溶液からの
Npの光化学的逆抽出試験 -

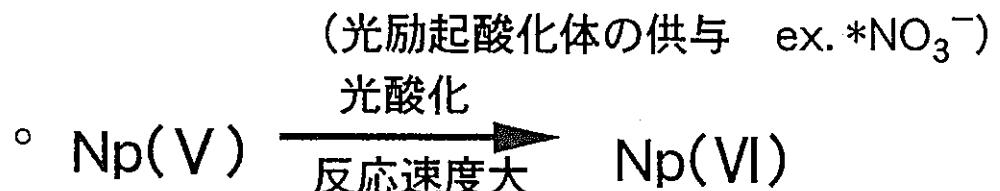
- 48 -

(動燃) 佐々木 聰, 和田 幸男, 鹿野 祥晴
(東工大) 富安 博

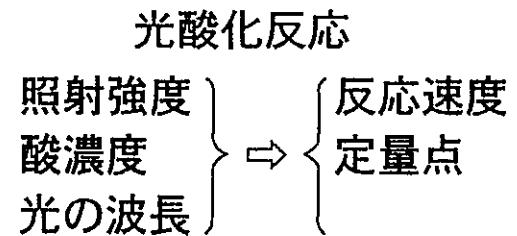
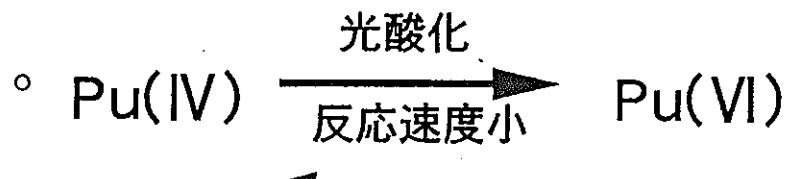
目的

- 光化学技術の再処理工程への適用性の検討
- アクチニド元素の光化学的分離技術の実証と解析
 - ①硝酸の光化学・Pu,Npの光化学・TBPの光化学
 - ②PuとNpの光化学的原子価調整と分離・共抽出
 - ③PuとNpの光化学的逆抽出

HNO₃中のPuとNpの光照射時の挙動(非還元雰囲気)



(還元体の供与 ex. HNO₂, H₂O₂)



° Pu-Np系で分離・共抽出の実証

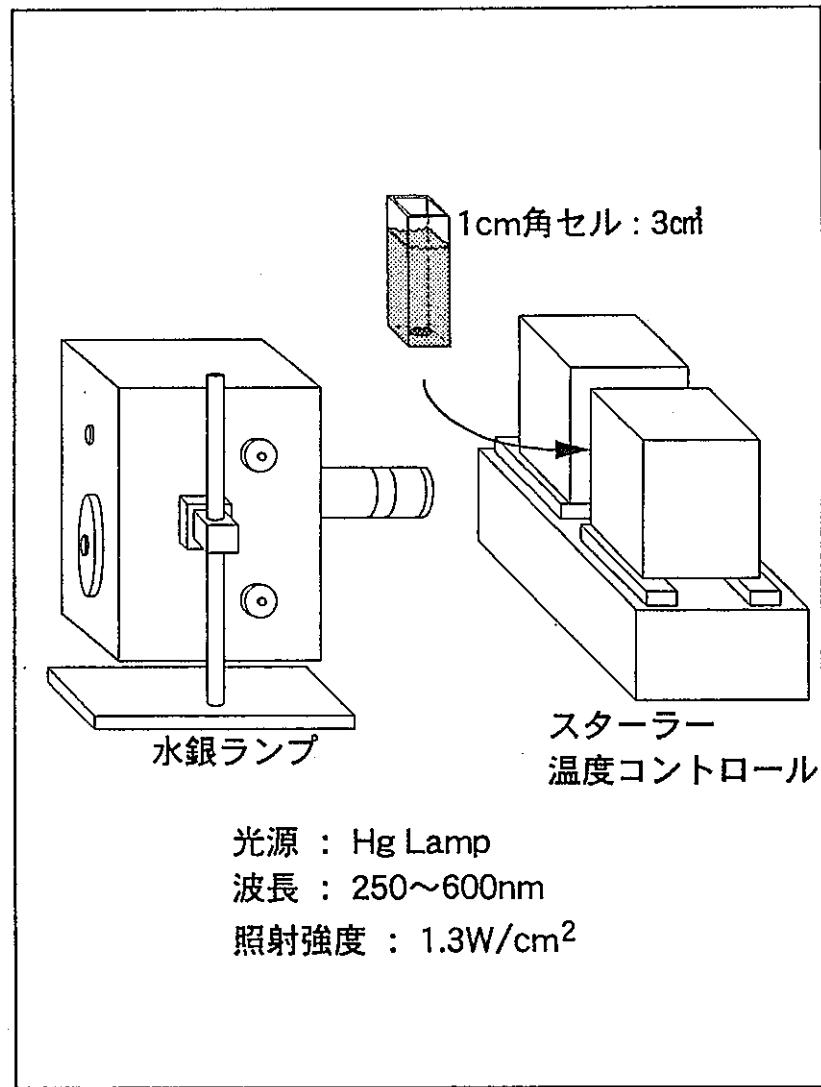
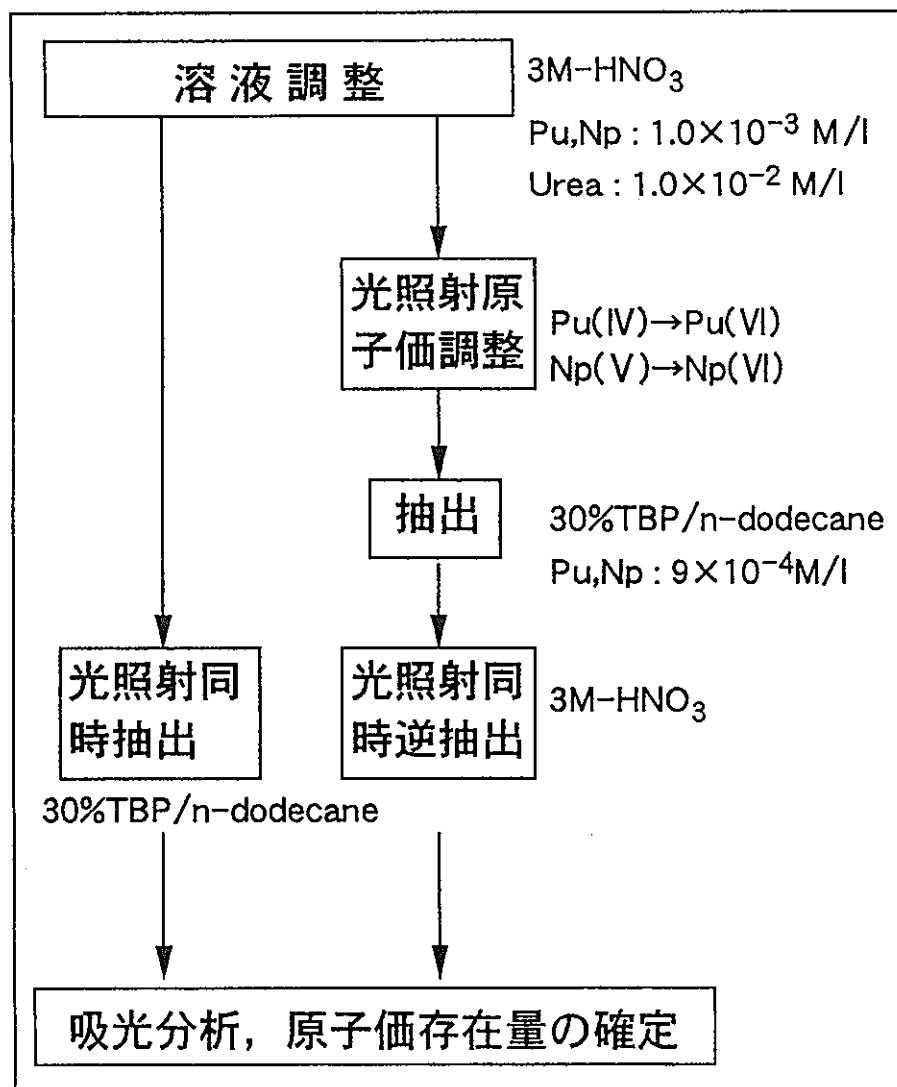
①還元雰囲気 (HAN+HDZ添加) 下で照射強度調整,
 Npは(V)を維持, Pu(III)はPu(IV)Pu(VI)に光酸化 \Rightarrow 分離

②HNO₂のスカベンジャー尿素添加でPu,Np共に光酸化 \Rightarrow 共抽出

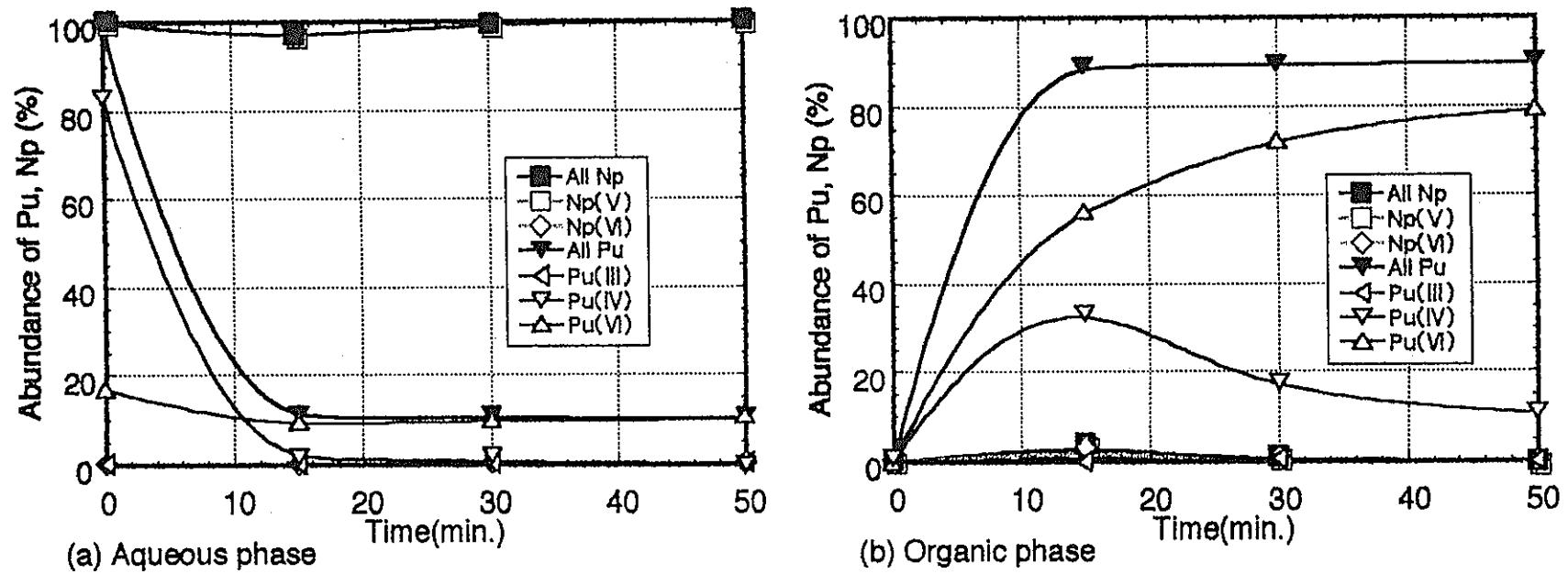
本報告の概要

- ① HNO_3 中のPu, NpのTBP/n-dodecaneによる光照射
同時抽出
- ② TBP/n-dodecane中のPu, Npの3M- HNO_3 による光
照射同時逆抽出
- ③ Npのredox反応 及び抽出・逆抽出挙動に関する考察

試験方法及び装置



① HNO₃中のPu-Npの 光照射同時抽出



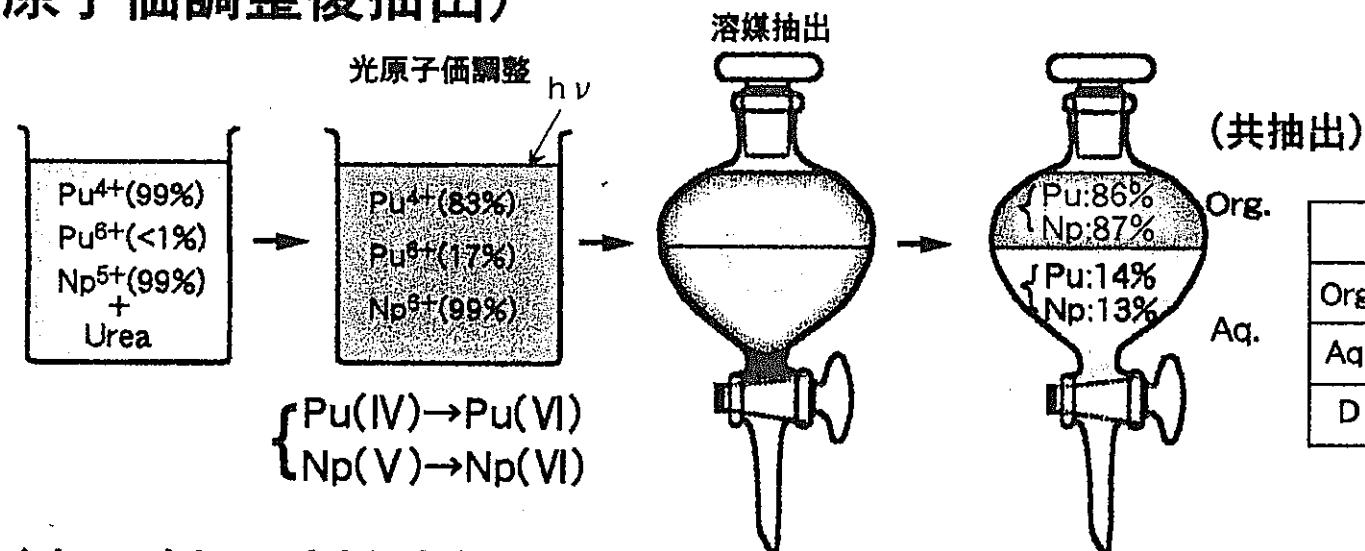
Ratio of Pu and Np conc. to initial conc. as a function of photochemical extraction time

(Pu, Np : 1×10^{-3} mol/l, Urea. : 8.0×10^{-2} mol/l, HNO_3 : 3.0 M,

Temp. of sol. : 20°C, Irra. rate : 1.45 W/cm²)

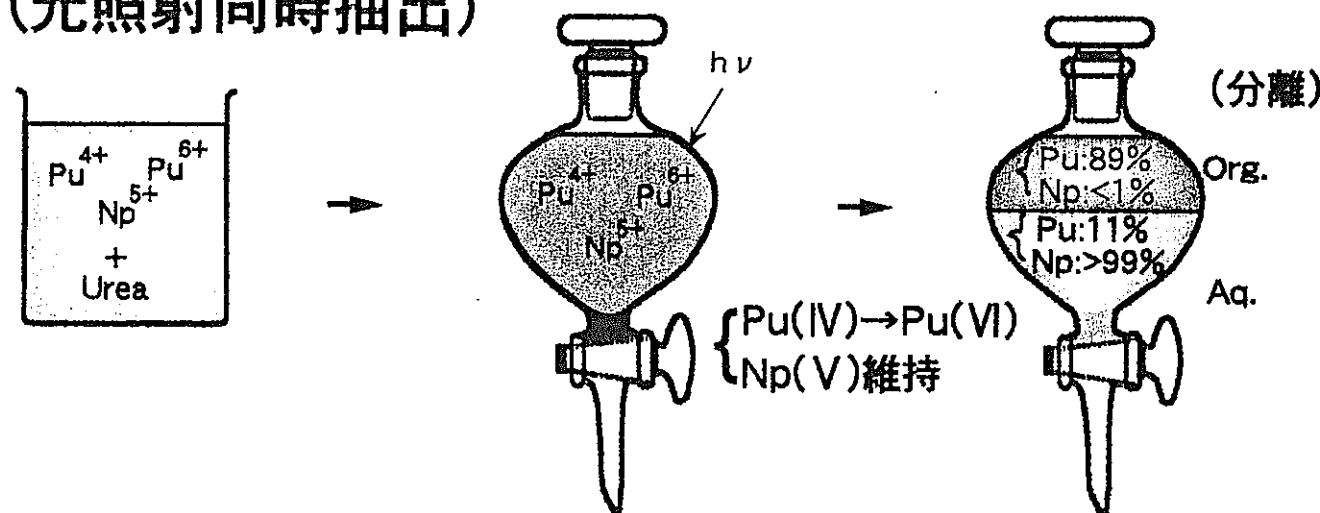
抽出操作時の光照射の有無

(原子価調整後抽出)

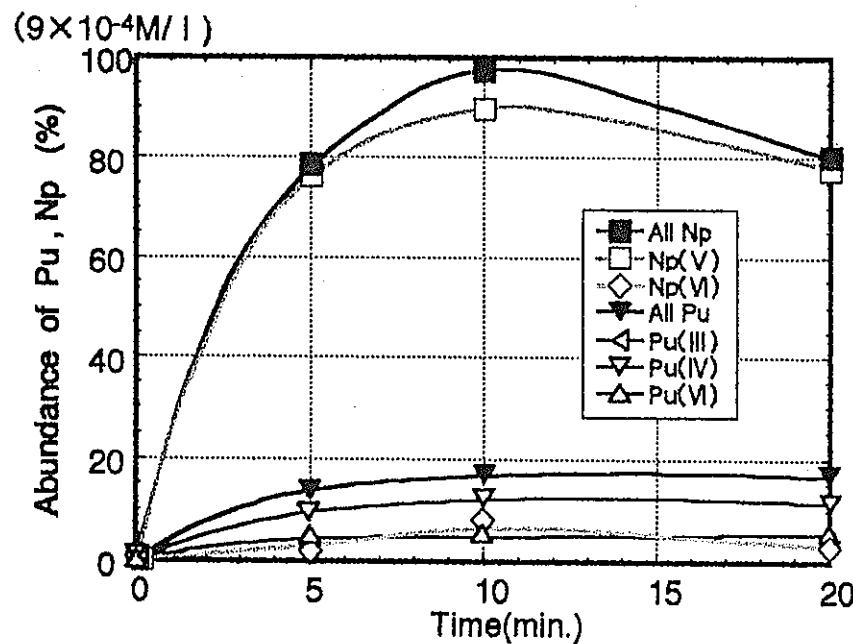


- 55 -

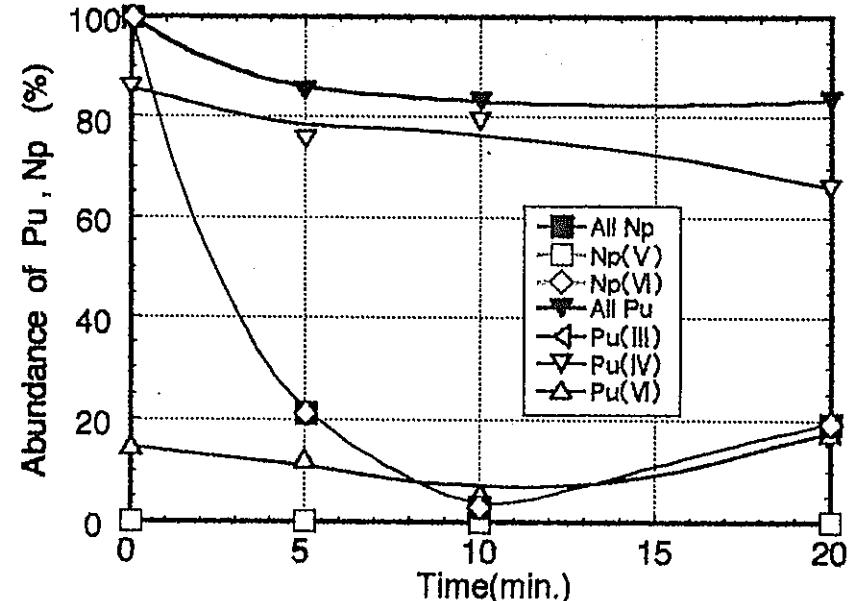
(光照射同時抽出)



②TBP/n-dodecane中の Pu-Npの光照射同時逆抽出



(a) Aqueous phase



(b) Organic phase

Ratio of Pu and Np conc. to initial conc. as a function of photochemical back-extraction time

(Pu : $8.9 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, Np : $8.8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, HNO₃ : 3.0 M, Temp. of sol. : 20°C,
Irra. rate : 1.3 W/cm²)

結 果

Pu : • PuはHNO₃-TBP系でもIV→VIの光酸化し、分配係数に従い、水相-有機相に分離する。

Np : • 光照射がなくても抽出操作で約3%のNp⁶⁺→Np⁵⁺の還元反応が起こる。

• 光照射同時抽出では、Np⁵⁺の光酸化は起こらず、Np⁵⁺として水相に維持される。

• 光照射逆抽出では、約10分でほぼ100%のNp⁶⁺→Np⁵⁺の還元反応が起こり、逆抽出される。

金属錯体の光化学

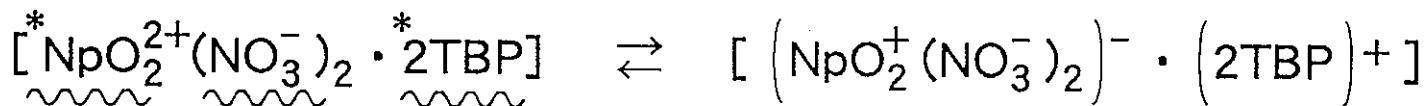
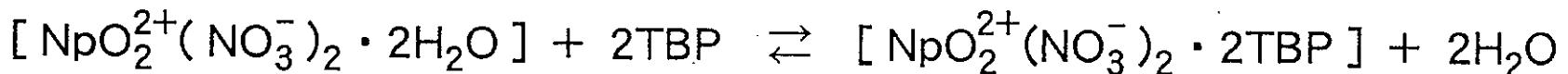
- ① 光置換：配位子場が励起。
→溶液中の種と配位子が置換
- ② 光還元：金属の軌道準位への励起。
→金属は還元，配位子 or 溶媒の酸化
- ②' 光酸化：溶媒関連の軌道準位への励起。
→溶媒が還元 or 溶媒和電子の生成
金属 or 錯体が一単位として酸化
- ③ 消光

Npの光酸化とTBPを介した還元

Np(V)→Np(VI) : HNO₃系での光酸化



Np(VI)→Np(V) : TBPによる(光)還元



Np(V),Np(VI)の挙動の考察 (HNO₃-TBP系)

- ① 電子供与体であるTBPがH₂O配位子と置換
- ② 配位子場の光励起 (TBP, NO₃⁻)
- ③ NpO₂²⁺の光励起
- ④ 錯体の極性による安定性

結論

①HNO₃中のPu,Npの30%TBP/n-dodecaneによる光照射
同時抽出

PuはIV→VIに光酸化し、NpはVを維持し、水相に残在
し分離する。

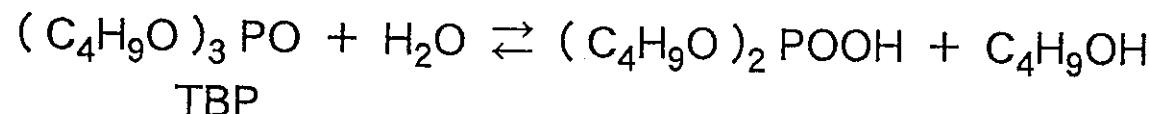
⇒操作手順の選択で共抽出と分離が可能である。

②TBP/n-dodecane中のPu,Npの3M-HNO₃による光照射
同時逆抽出

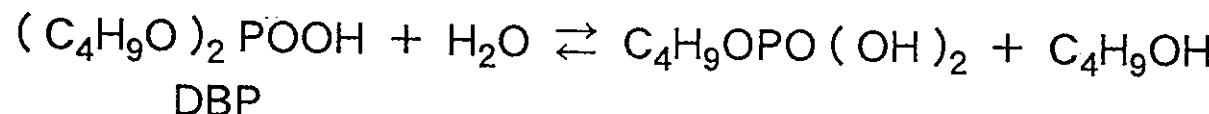
Puはゆっくりと光酸化するが、分配係数に従い有機相
に残在する。Npは速やかにVI→Vに還元し、水相に逆
抽出分離する。

⇒逆抽出での酸濃度の調整が不用である。

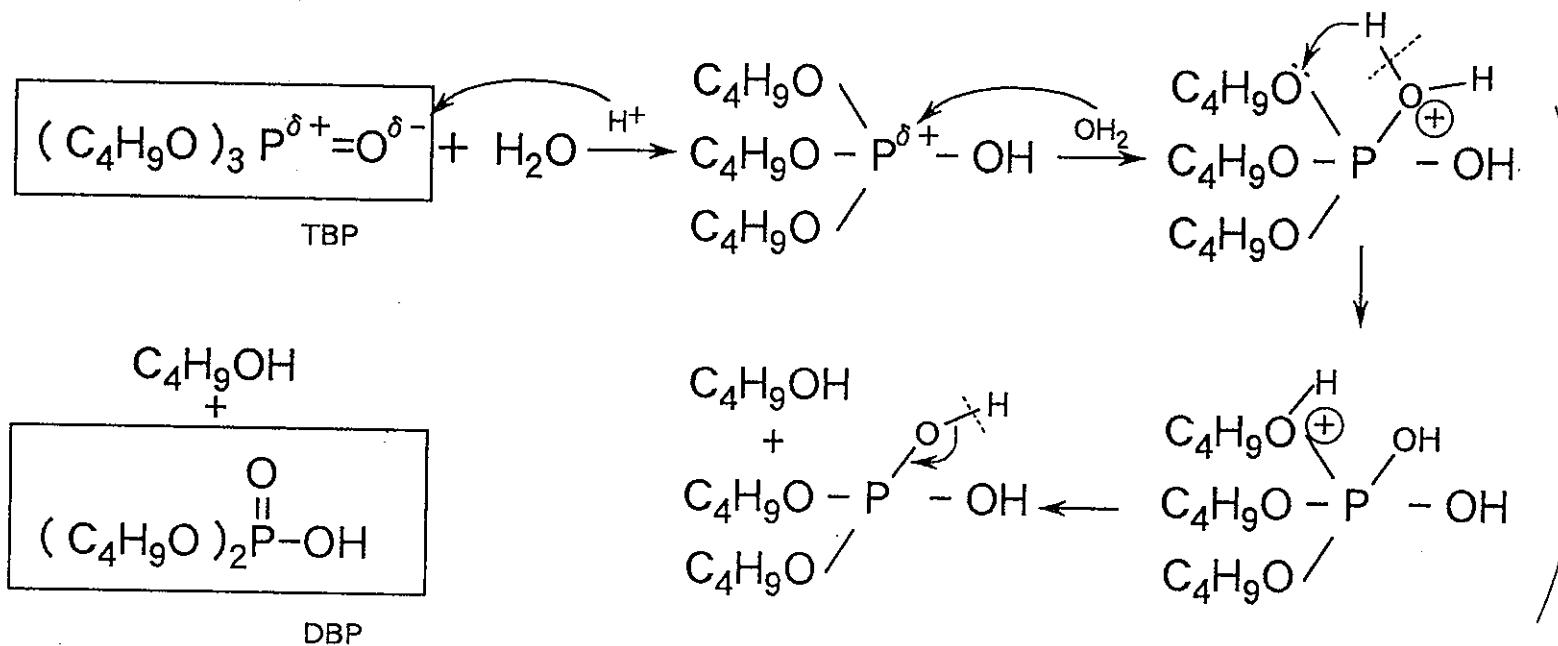
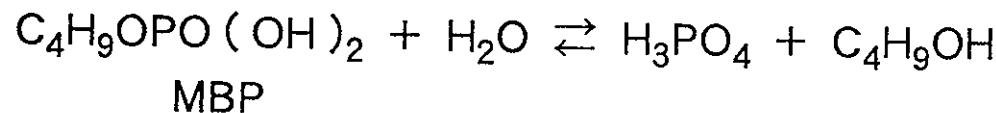
TBPの加水分解

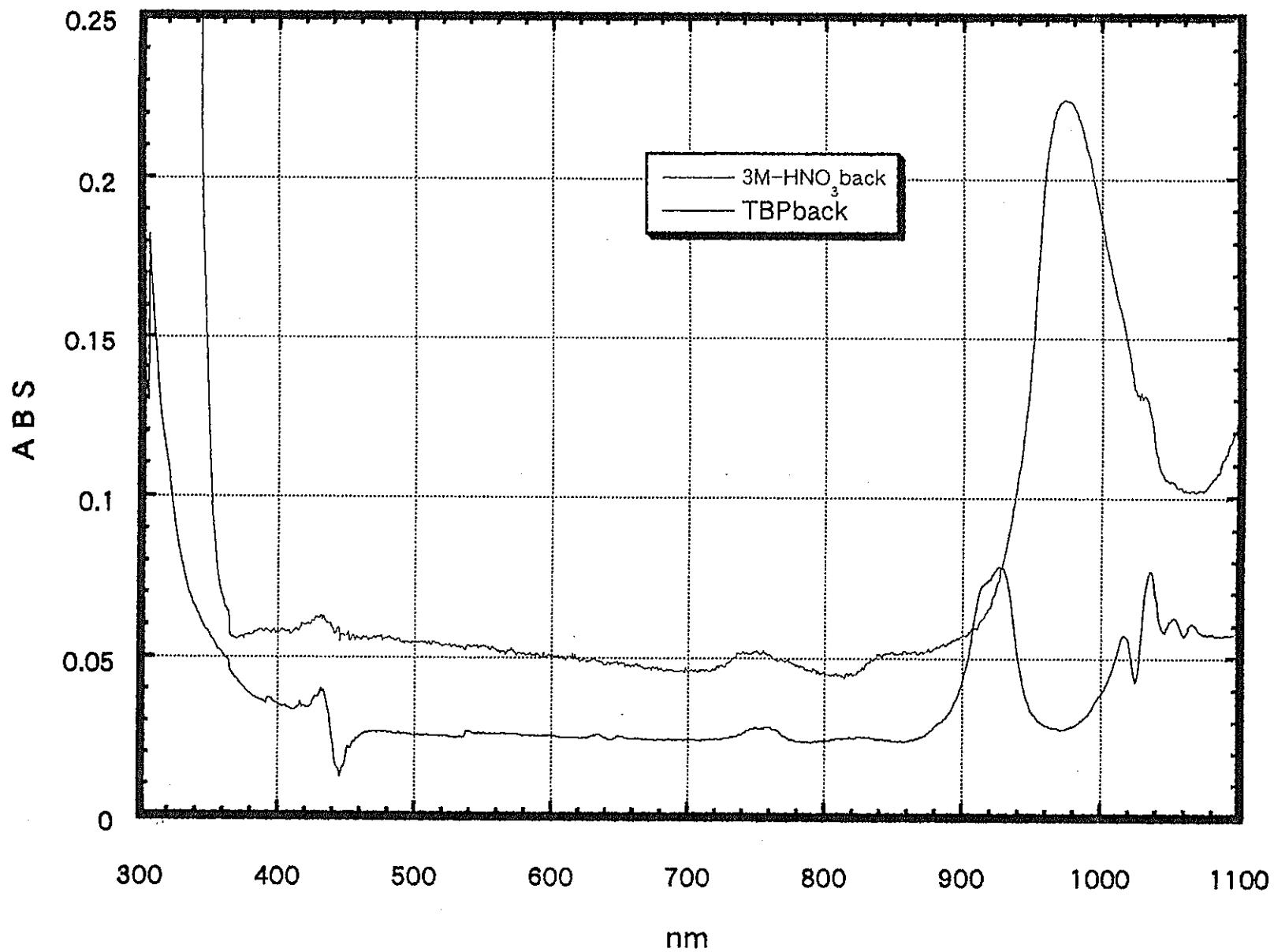


H 2.1
O 3.5
N 3.0
C 2.5
P 2.1

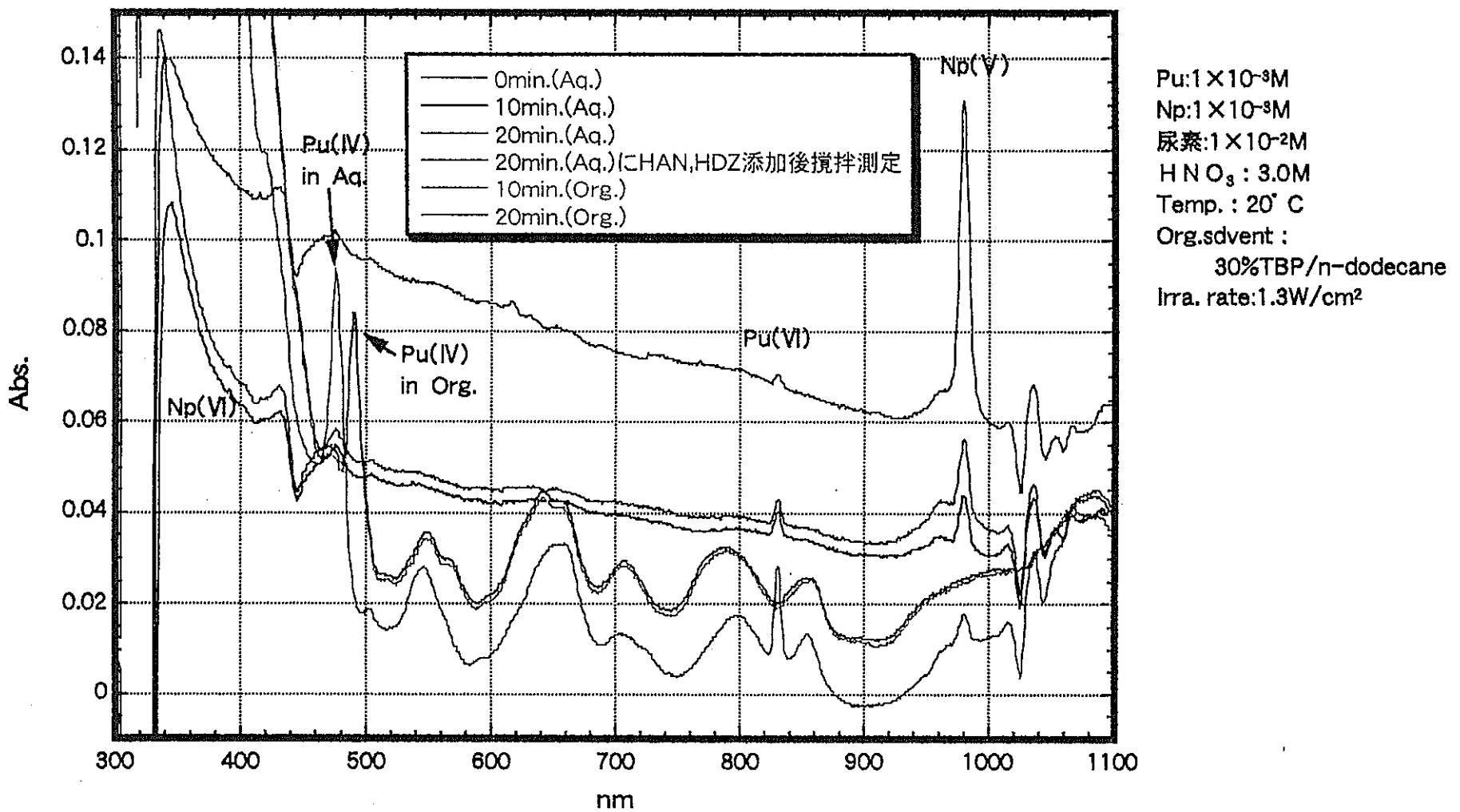


$\delta-\delta^+$, $\delta^--\delta^-$ な?

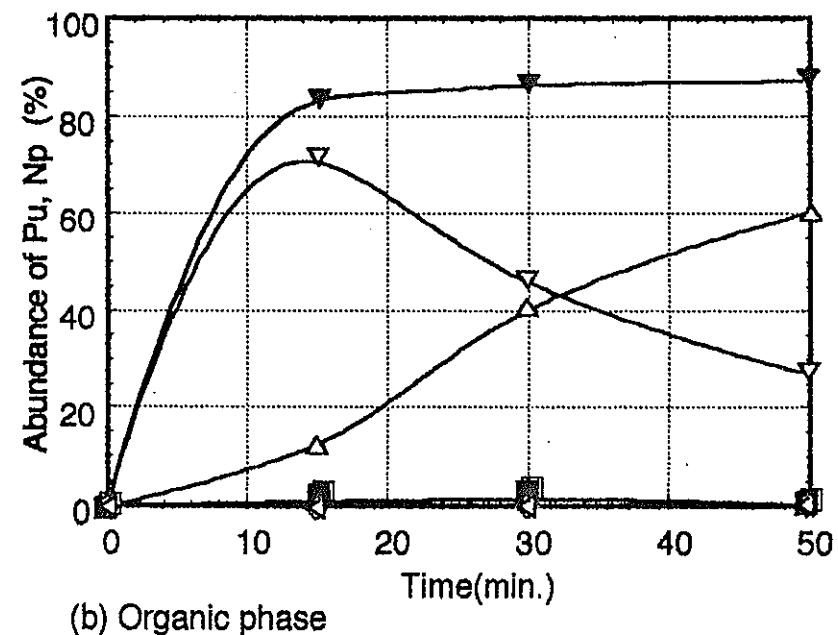
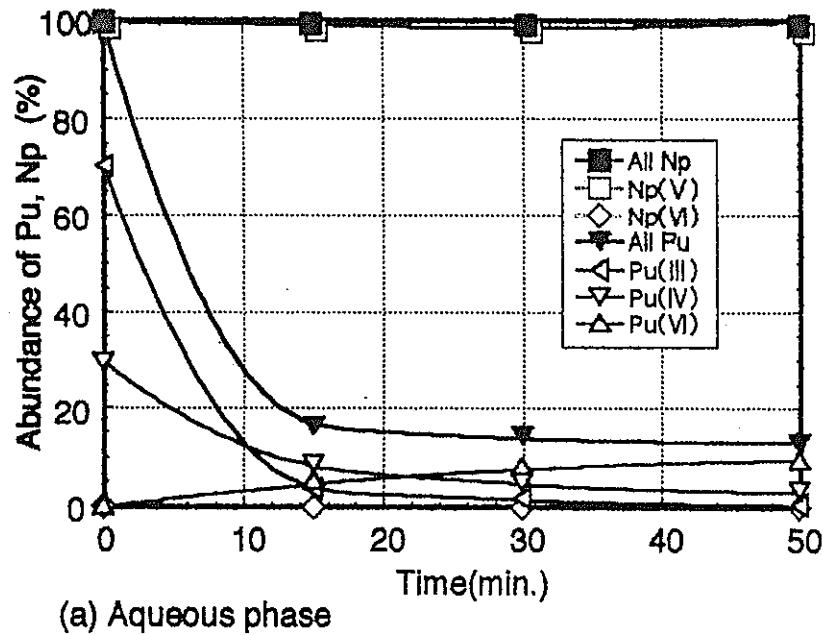




3M-HNO₃ 及び30%TBP/n-dodecane吸収スペクトル



抽出時のPu-Npの吸収スペクトルの変化



Ratio of Pu and Np conc. to initial conc. as a function of photochemical extraction time

(Pu, Np : 1×10^{-3} mol/l, HAN, HDZ : 1.0×10^{-2} mol/l, HNO_3 : 2.0 M,

Temp. of sol. : 20°C, Irra. rate : 0.15 W/cm²)

(4) 大環状配位子を用いたランタノイド分離に関する研究

平成8年度東京理科大学理工学部工業化学科卒業研究論文
(東京工業大学原子炉工学研究所での外部卒業研究論文)

大環状配位子を用いたランタノイド分離に関する研究

1.1 本研究の背景

1.1.1 核燃料サイクルと TRU¹⁾

天然ウランを濃縮などの様々な工程を経て核燃料として使用し、その後使用済核燃料として再処理プロセスを経て回収または廃棄物として処分するというこの一連のサイクルは核燃料サイクルと呼ばれている。このサイクル中の使用済核燃料中にはウラン、プルトニウムなどの核燃料物質の他に白金族元素、ランタノイドなどの希少な有用金属や超ウラン元素(TRU:Transuranium Element)をはじめとする種々の放射性元素が含まれている。表1.1に使用済核燃料中に含まれる元素とその含有量²⁾を示す。現行の再処理プロセスではウランとプルトニウムは回収・再利用されているが、その他の元素は廃棄物中に残り、高レベル廃液として処分されている。

近年、高レベル廃液中に含まれている元素をその放射特性や利用目的に併せて分離する研究が行われており、この分離回収および管理は群分離と呼ばれている。この群分離においてTRUの分離は特に注目すべきものである。何故ならば、TRUは長寿命の放射能毒性を有し、その処分に際して環境や人体への影響を考え、細心の注意が必要だからである。表1.2に軽水炉から出た使用済核燃料中に含まれるTRU核種とその半減期および崩壊数³⁾を示す。これらTRU核種はそれ自身が長寿命であるだけでなく、崩壊して生成する核種がまた放射性核種であるため(例えば²⁴¹Puの娘核種は²⁴¹Amである)、その放射能の影響は超長期にわたることになる。

従って、使用済核燃料から TRU を分離できれば環境や人体からの遮蔽が容易になり、効果的な廃棄物処分がなされると考えられる。それ故、核燃料サイクルにおける TRU の分離回収プロセスの確立は極めて重要な研究対象となっている。

1.1.2 使用済核燃料の再処理

再処理過程では、使用済核燃料をウラン、プルトニウムなどの核燃料物質と核分裂生成物(FP:Fission Product)に分離することを基本としており、その操作は基本的には一般化学工業で用いられている方法と変わらない。一般化学工業に見られない特徴は、

- 高放射能の物質を対象とし、高放射線下での操作となること。
- 使用済核燃料に含まれる核分裂性物質が臨界量に達する可能性があり、その安全管理を必要とすること。
- 極低濃度の核分裂性物質を除去するため厳しい分離条件が求められること。

の 3 点である³⁾。

再処理方法は大別すると湿式法と乾式法の 2 つに分けられる。前者は水溶液を用いるもの、後者は水溶液を用いないものである。本研究では湿式法による再処理を想定しているため、ここでは湿式法についてのみ述べる。湿式法としては、溶媒抽出法、イオン交換法、抽出クロマトグラフ法などが研究されている⁴⁾⁻⁷⁾。イオン交換法や抽出クロマトグラフ法は少量のアクテノイド溶液の分離には適しているが、大量の廃棄物溶液の処理についてはまだ十分に研究がなされていない。このため、湿式法では様々な抽出剤

2.1 ランタノイドの化学

2.1.1 ランタノイドの性質¹¹⁾

ランタノイド(Ln)は La から Lu までの 15 元素で構成される。

表 2.1 に Ln の電子配置と一般的な性質を示す。これよりわかつることは 4f 電子の存在と、原子番号が進むに連れて規則正しくその数が増加することである。Ln のほぼ全ての物性はこの 4f 電子に基づくもので、特に磁気的性質および光学的性質には関係が深い。

Ln では、原子番号が進むに連れて Ln^{3+} のイオン半径が小さくなる。この現象をランタニド収縮という。ランタニド収縮は 4f 電子による核電荷の遮蔽が十分でなく、核電荷の増大に伴って $5s^25p^6$ 電子雲の引き締めが行われるためと考えられている。また、4f 電子の外側に $5s^25p^6$ 電子雲が取り巻いて 4f 電子と外部の相互作用を妨げる現象を $5s^25p^6$ 電子による遮蔽効果と呼んでいるが、実際には遮蔽の影響は小さく、4f 電子の空間的な広がりが小さいことによる。この結果、化合物の種類が変わっても物性がほとんど変化しない。

2.1.2 ランタノイド(Ⅲ)イオンの光化学¹²⁾

Ln^{3+} は 4f 軌道に電子が不完全に充填されており、紫外、可視、および近赤外領域、すなわち 300~900 nm で電磁波を吸収する。一般にこの吸収に伴って生じる遷移には、

- 4f 内遷移

- $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ 還移

- 電荷移動遷移

の 3 種類がある。

$4f$ 内遷移は最も特徴的な吸収である。この遷移は、 $4f$ 軌道よりも外側にある $5s$ 、 $6s$ 電子により有効に遮蔽されているために配位子場による影響はきわめて弱く、これによる分裂は小さい。しかし、スピン-軌道カップリングにより鋭く分裂を起こし、きわめて幅の狭い線状の吸収帯を構成する¹³⁾。また、 $4f$ 内遷移は Laporte 禁制であり、モル吸光係数は $\epsilon = 10^{-1} \sim 10^1$ と小さい。

$4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ 還移は、紫外領域において、Ce(Ⅲ)、Pr(Ⅲ)、Tb(Ⅲ) 錯体に観測される。ここで、 $5d$ 軌道はイオンを取り囲む配位子場の影響を強く受けるため、この遷移はブロードである。

電荷移動遷移は、酸化されやすい配位子が Ln^{3+} に配位したものに起こりやすく、Eu(Ⅲ)、Tm(Ⅲ)、Tb(Ⅲ) 錯体に観測される。

Ln^{3+} の発光の研究は 1930 年代から特に固体中で行われた。発光も吸収と同様に $4f$ 内遷移である。 $4f$ 軌道は外側にある $5s$ 、 $6s$ 電子によって遮蔽されているため、発光スペクトルも線状になる。発光は全ての Ln^{3+} に存在するわけではなく、特に Sm³⁺、Eu³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺ において強い発光が観測される¹⁴⁾。また、 Ln^{3+} の発光は、配位子の配位に対して鋭敏に変化し、特に、 $\Delta J = \pm 2$ の遷移ピークは超高感度(hypersensitive)であると言われている¹⁵⁾。

Jorgensen と Judd の報告¹⁶⁾によれば、この超高感度性は溶媒の不均一性に依存するとされている。溶媒分子の分極率もまた超高感度遷移の一部を占めているため、彼らは、超高感度遷移は本質的には擬四極子(pseudoquadrupole)遷移であると結論している。

この超高感度遷移は特に Eu^{3+} に顕著に現われ、近年では Eu^{3+} と様々な配位子との錯形成や、その反応機構の研究に用いられている¹⁷⁾⁻²³⁾。

通常、光を吸収して励起された蛍光分子は励起状態の中で最も安定な第1励起状態の最低振動準位を経て基底状態に遷移することによって失活する。この遷移では、発光過程と無輻射過程の2つの確率過程が競合する。このとき、時刻 t で励起状態にある分子の数 $N(t)$ は次式であらわされる。

$$N(t) = N_0 \exp\{-(k_r + k_{nr})t\} \quad (2.1)$$

ここで、 N_0 は単位体積中の蛍光分子数、 k_r, k_{nr} は各々発光遷移、無輻射遷移の速度定数である。(2.1)式に $k_r + k_{nr} \equiv 1/\tau$ を導入すると、

$$N(t) = N_0 \exp(-t/\tau) \quad (2.2)$$

となる。この定数 τ を励起状態寿命あるいは蛍光寿命といいう²⁴⁾。 Ln^{3+} は長い蛍光寿命を持ち、個体選択性が高いので、蛍光寿命測定は溶液中での Ln^{3+} の消光過程や、失活過程の研究で用いられている²⁵⁾⁻³⁰⁾。

表 2.1 ランタノイドの電子配置と一般的な性質⁽¹⁾

原子番号	元素記号	原子量	電子配置		原子価	原子半径 (Å)	イオン半径 (Å)
			Ln	Ln ³⁺			
57	La	138.91	5d ¹ 6s ²	[Xe]	3	1.872	1.04
58	Ce	140.12	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹	3,4	1.817	1.02
59	Pr	140.91	4f ³ 6s ²	4f ²	3,4	1.821	1.00
60	Nd	144.24	4f ⁴ 6s ²	4f ³	3	1.818	0.99
61	Pm	(145)	4f ⁵ 6s ²	4f ⁴	3	-	0.98
62	Sm	150.35	4f ⁶ 6s ²	4f ⁵	2,3	1.804	0.97
63	Eu	151.90	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	2,3	2.042	0.96
64	Gd	157.25	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷	3	1.794	0.94
65	Tb	158.92	4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	3,4	1.773	0.92
66	Dy	162.50	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	3	1.769	0.91
67	Ho	164.93	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰	3	1.759	0.89
68	Er	167.26	4f ¹² 6s ²	4f ¹¹	3	1.748	0.87
69	Tm	168.93	4f ¹³ 6s ²	4f ¹²	3	1.742	0.86
70	Yb	173.04	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³	2,3	1.933	0.85
71	Lu	174.97	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴	3	1.737	0.84

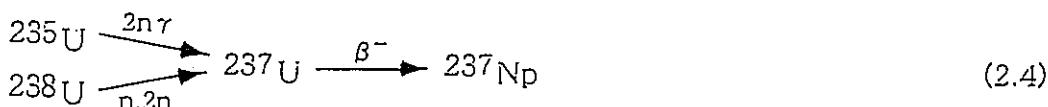
※ 電子配置は[Xe]配置の外側のみ示す

2.2 アクチノイドの化学

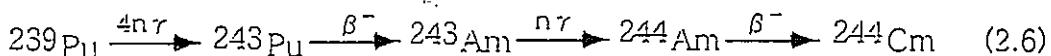
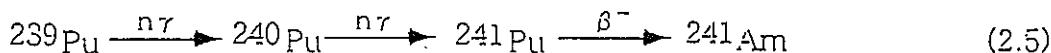
2.2.1 アクチノイドの性質³¹⁾

アクチノイド(An)は Ac から Lr までの 15 元素で構成され、このうち Np 以降を TRU と呼んでいる。An の電子配置と一般的な性質³¹⁾を表 2.2 に示す。An は、Ln ほど全体を通して規則的ではなく、5、6、7 値の原子価をとり得る元素が存在する。これらの重元素の原子スペクトルは複雑であり、量子数と電子配置によって準位を同定するのはきわめて困難である。また、An では Ln におけるランタニド収縮に類似したアクチニド収縮により、原子番号の増加に伴ってイオン半径が減少することが知られている。

An は全て放射性の元素である。このうち ^{238}U , ^{232}Th の同位体は放射性崩壊系列中で形成される。Np および Pu は原子炉中で ^{235}U の核分裂生成物中で作られる中性子の捕獲によって ^{235}U , ^{238}U から作られる。



Pu に続く Am, Cm の同位体は原子炉中で ^{239}Pu に順次中性子捕獲をさせることによって作られる。



Fm から Lr までの元素は、Pu, Am, Cm などに B, C, N などの加速し

たイオンを衝撃させることによって作られる。

2.2.2 アクチノイド(Ⅲ)イオンの光化学

An^{3+} は Ln^{3+} と同様に 300~900nm の領域で電磁波を吸収する。この吸収に伴って生じる遷移の内 An^{3+} に最も特徴的な遷移は 5f 内遷移である。この遷移は Ln^{3+} における 4f 内遷移と同様の理由からきわめて幅の狭い線状の吸収帯を構成する。一般に An^{3+} の吸収は Ln^{3+} のそれに比べて 10 倍程度の強度を持つ³²⁾。代表的な An^{3+} の吸収スペクトルを図 2.1-2.4 に示す。

An^{3+} の発光は、特に Am^{3+} について研究されている³³⁾。これは、最外殻の電子配置が 5f⁶の Am に対応する 4f⁶の電子配置を持つ Eu について良く理解されるようになったからである。両者の類似点として興味のあることは、どちらも同程度の波長の発光を持つことである¹²⁾。

An の光化学反応については、核燃料再処理分野において TRU と Ln の分離に関して研究されている。これは、 An が水溶液中で様々な原子価を取り得るという特性を利用して、光照射によって酸化還元反応を起こさせ、 An の原子価調整を行うものである。近年では特に、 U, Pu, Am について研究がなされている³⁴⁾⁻³⁶⁾。

表 2.2 アクチノイドの電子配置と一般的な性質³¹⁾

原子番号	元素記号	原子量	電子配置	原子価	イオン半径(Å)	
					(An ³⁺)	(An ⁴⁺)
89	Ac	(227)	6d ⁷ s ²	3	1.11	-
90	Th	232.0	6d ² 7s ²	3,4	-	0.90
91	Pa	231.0	5f ² 6d ⁷ s ²	3,4,5	-	0.96
92	U	238.0	5f ³ 6d ⁷ s ²	3,4,5,6	1.03	0.93
93	Np	(237)	5f ⁵ 7s ²	3,4,5,6,7	1.01	0.92
94	Pu	(239)	5f ⁶ 7s ²	3,4,5,6,7	1.00	0.90
95	Am	(243)	5f ⁷ 7s ²	2,3,4,5,6	0.99	0.89
96	Cm	(247)	5f ⁷ 6d ⁷ s ²	3,4	0.985	0.88
97	Bk	(247)	5f ⁸ 6d ⁷ s ²	3,4	0.98	
98	Cf	(252)	5f ¹⁰ 7s ²	2,3	0.977	
99	Es	(252)	5f ¹¹ 7s ²	2,3		
100	Fm	(257)	5f ¹² 7s ²	2,3		
101	Md	(258)	5f ¹³ 7s ²	2,3		
102	No	(259)	5f ¹⁴ 7s ²	2,3		
103	Lr	(262)	5f ¹⁴ 6d ⁷ s ²	3		

※ 電子配置は [Rn]配置の外側のみ示す

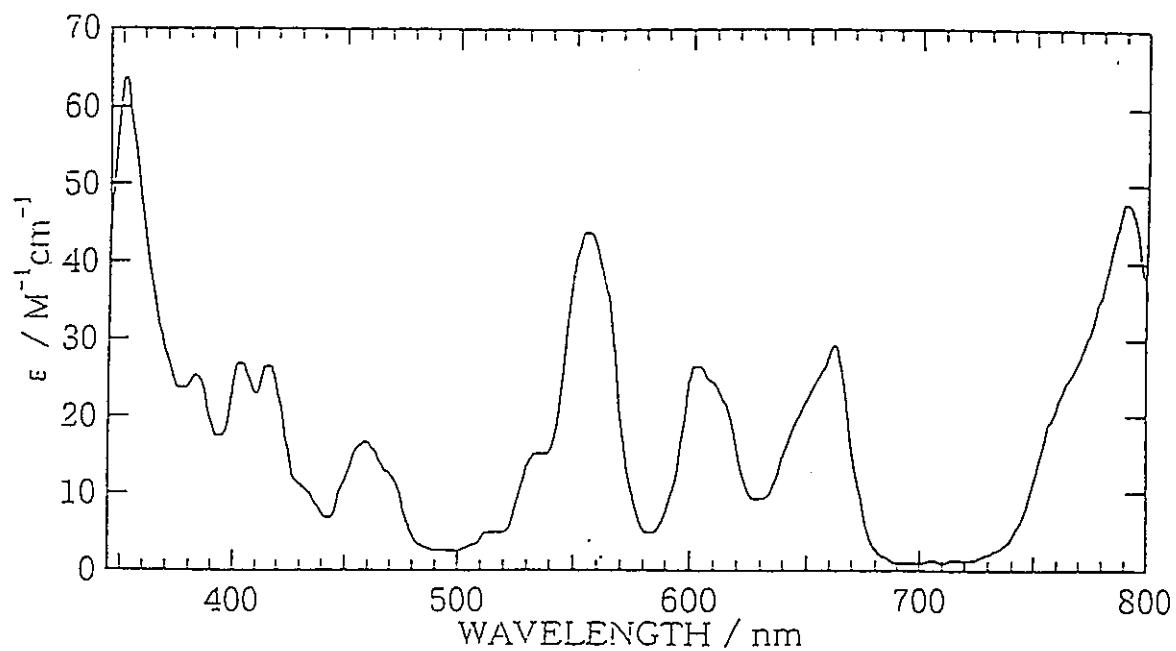


図 2.1 過塩素酸水溶液中における Np(III) の可視紫外吸収スペクトル³⁷⁾

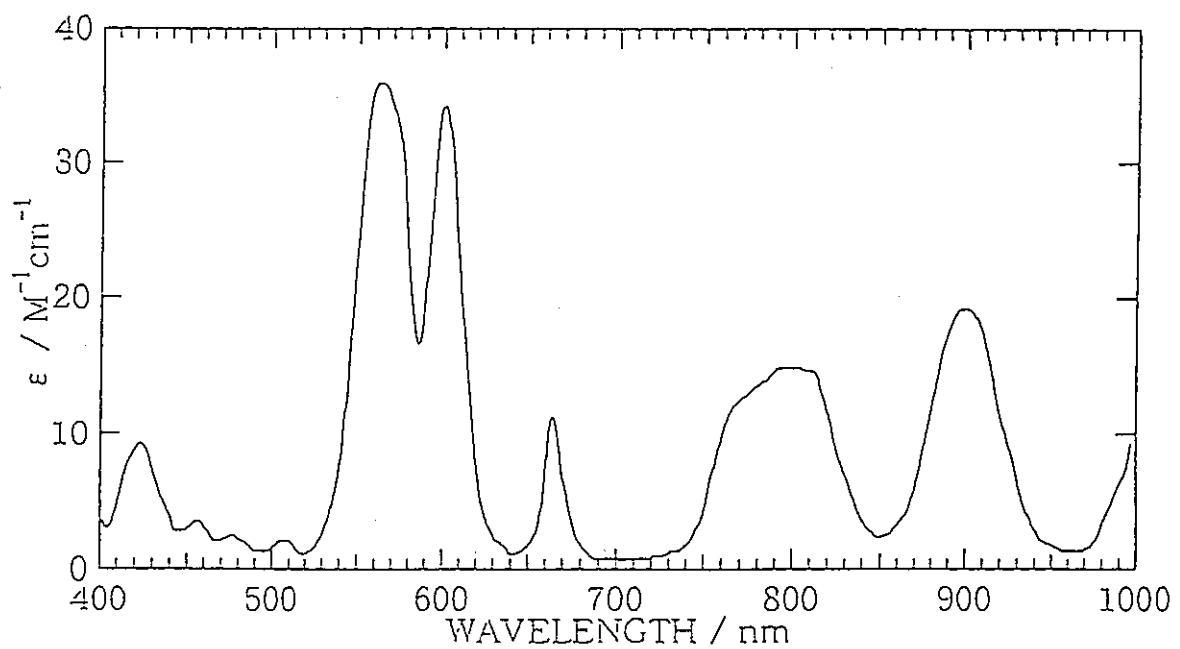


図 2.2 過塩素酸水溶液中における Pu(III) の可視紫外吸収スペクトル¹¹⁾

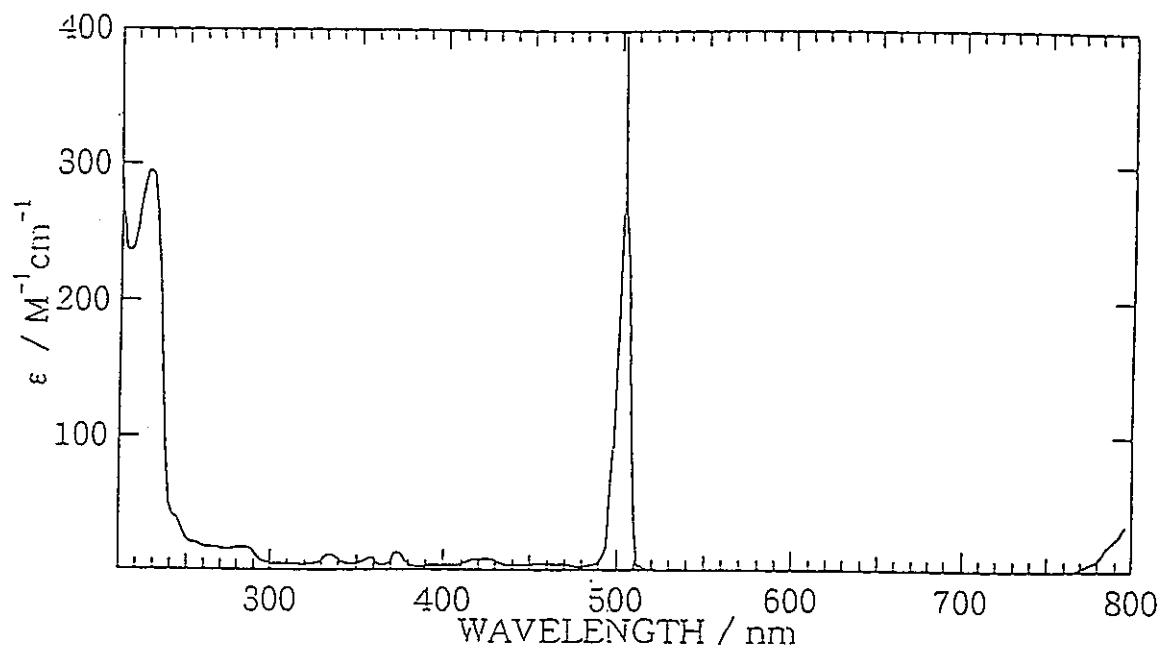


図 2.3 過塩素酸水溶液中における Am(III) の可視紫外吸収スペクトル³⁸⁾

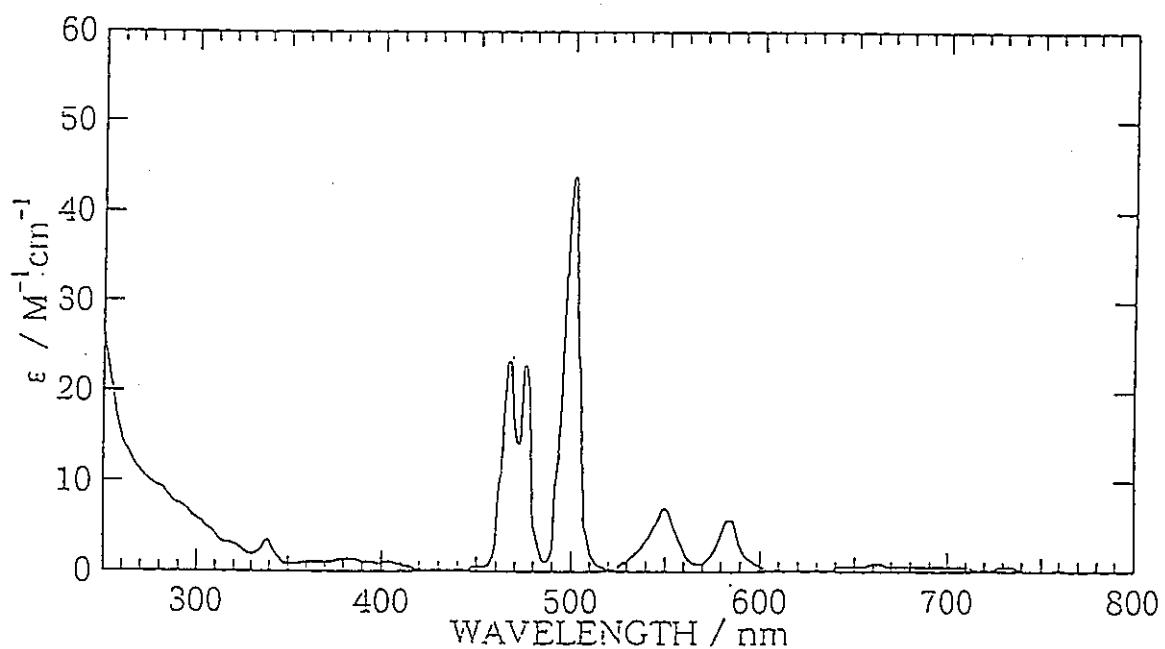


図 2.4 過塩素酸水溶液中における Cm(III) の可視紫外吸収スペクトル³⁸⁾

2.3 cryptand の化学

2.3.1 cryptand の性質³⁹⁾

一般に広く知られている 18-crown-6 や 15-crown-5 の様な單環式クラウン化合物の他に、2ないし3個のクラウン環を分子内に持つ複環式クラウン化合物も多数合成されている。複環式クラウン化合物としては、C,Nなどを橋頭とする立体的なかご型構造を持つ双環式(bicyclic)または三環式(tricyclic)クラウン化合物と、相互に分離した複数個のクラウン環とを持つものとがある。特に前者は Lehn らによって "cryptand" と命名された。cryptand は、

- 単環式のクラウンエーテルよりも選択的錯体形成能、安定度がはるかに大きい。
- 金属アルカリも有機溶媒に可溶化させ、アルカリ金属アニオンを含む錯体の生成も認められる。

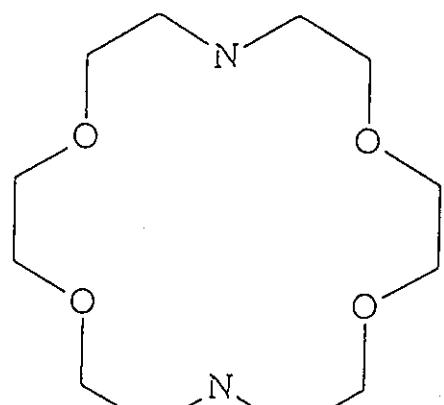
などの特性をもつ。このためクラウンエーテルと並んで、その化学と応用の研究が盛んである。図 2.5 に代表的な cryptand⁴⁰⁾を示す。

2.3.2 金属-cryptand 錯体

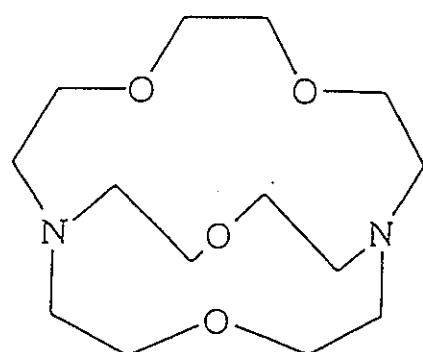
cryptand は金属イオンを空間格子の内部に強く取り込んで cryptate と呼ばれる錯体を形成し、カチオンの選択性、錯体の安定性は単環式のクラウンエーテルよりも大きい³⁹⁾。この錯体は、主にアルカリ金属⁴¹⁾、アルカリ土類金属⁴²⁾、Ag⁺、Pb²⁺イオンに

について研究されており、特に Ag^+ 、 Pb^{2+} と最も安定に錯形成することが報告されている⁴³⁾。また、 Ln^{3+} との錯形成は、 Pm^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 以外のすべての過塩素酸塩と、 La^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Er^{3+} の硝酸塩とについて報告されている^{22), 44)-47)}。これら Ln^{3+} との錯形成から、 An^{3+} との錯形成が予想され、実際に cryptand[2.2]と Am^{3+} との錯形成が報告されている⁴⁸⁾。

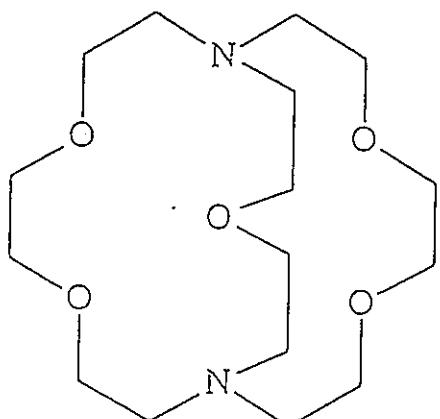
cryptand の立体配置としては、橋頭の N のコンフォメーションにより、exo-exo(out-out)、exo-endo(out-in)、endo-endo(in-in)の 3 種が存在する(図 2.6)。溶液中では平衡関係にあり N の反転により相互に変換すると考えられるが、カチオンを取り込んだ錯体では N の孤立電子対が内側にある endo-endo 型が最も有利と考えられる。実際に錯体結晶の X 線構造解析の結果では、カチオンは空間格子の中にあり配位子である cryptand は endo-endo 型のコンフォメーションをとっている³⁹⁾。



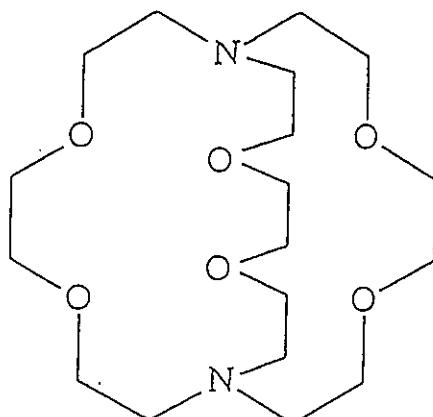
cryptand[2.2]



cryptand[2.1.1]

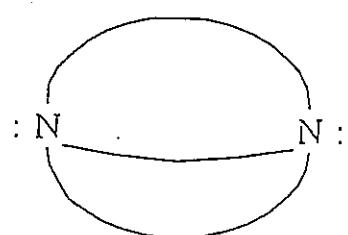


cryptand[2.2.1]

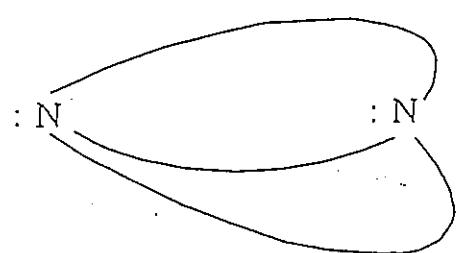


cryptand[2.2.2]

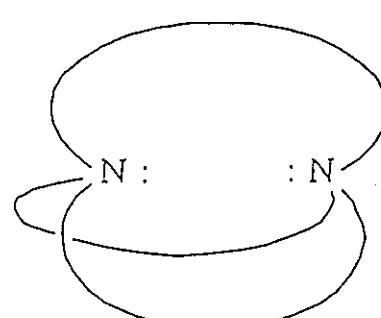
図 2.5 代表的な cryptand の構造式⁴⁰⁾



exo-exo型
(out-out)



exo-endo型
(out-in)



endo-endo型
(in-in)

図 2.6 cryptand のコンフォメーション³⁹⁾

2.4 電荷移動遷移³¹⁾

多くの遷移金属錯体には、その最も重要で特徴的な電子スペクトルであるd-d吸収帯を持つ。このd-d吸収帯が生じる時に起こる電子遷移、すなわちd-d遷移は結晶場モデルにおいて金属原子に局在化している軌道の間での電子の再分布を含むものである。しかしその他に、配位子に基づく軌道から金属に基づく軌道へ(あるいはその逆)¹⁾電子が移動する電子遷移も存在する。この時配位団の1つの部分から別の部分へ電荷が移動する。その結果生じる吸収帯と電子遷移を各々電荷移動(CT:charge-transfer)吸収および電荷移動遷移と呼ぶ。

CT遷移には大きく分けて次の2つがある。すなわち、

- 配位子に基づく軌道から金属に基づく軌道へ1電子が移動する電子遷移(LMCT遷移:ligand to metal charge-transfer transition)
- 金属に基づく軌道から配位子に基づく軌道へ1電子が移動する電子遷移(MLCT遷移:metal to ligand charge-transfer transition)

である。

一般にLMCT遷移は、電子密度の高い配位子から高い正電荷を持つ金属への電子密度の移動が起こりやすい錯体、すなわち孤立電子対を有する陰イオン性配位子と高酸化状態の金属電子の錯体において、可視および近紫外領域に見られる。このような錯体のLMCT遷移は、スピン多重度に変化が無く、遷移する電子にパーティ変化があるため許容遷移である。従って、一般にLMCT錯体

は強い発色を持つ。

一方、MLCT遷移は低酸化状態の金属原子と、空のπ軌道を持つ配位子を含む系でのみ期待され、可視領域のスペクトルとして見られることが多い。有機金属化合物がこの分類に属する。

第3章 実験

3.1 使用試薬

本実験で用いた試薬を表 3.1 に示す。尚、cryptand[2.2.2](以下 cryp222)、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} は以下に示す理由により各々大環状配位子、 Cm^{3+} の模擬物質、 Ln^{3+} の代表物質として用いた。また、金属には、実際の高レベル廃液中の硝酸痕を考慮して硝酸塩を用いた。

cryp222

- Ln^{3+} との錯形成が報告されており、 An^{3+} との錯形成が予想される。
- 比較的酸にも熱にも強い。

Eu^{3+}

- Cm^{3+} と化学的性質が類似していることが知られている。(実際には Cm の同族元素は Gd であるが、 Gd は電子配置が特殊で強い発光を持たない。また、 Ln^{3+} は錯形成による吸収のシフトがほとんど無いため分光学的手法での分析が困難である。このため一般に Gd に最も近い Eu が Cm の模擬物質として用いられている。)

Tb^{3+}

- Tb は Ln の中間に位置し、 Ln の性質をおおよそ網羅できる。
- Eu とともに強い発光を持つことが知られており、発光スペクトルによる分析が可能である。

表 3.1 本実験で用いた試薬

化合物	メーカー	Cat No.	Lot No.
Eu(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	KANTO	14605-33	706S1039
Tb(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	KANTO	41008-23	310N1201
cryp222	MERCK	810647	53317864
P ₂ O ₅	KANTO	32196-00	709S1806
(COOH) ₂ (無水)	WAKO	150-00455	ECR1819
CH ₃ CN (脱水)	KANTO	01837-05	808S1605
CH ₃ CN (螢光測定用)	KANTO	01031-3B	01031-3B
CH(OCH ₃) ₃	KANTO	25306-00	804S4105
CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	WAKO	055-01155	KCL2377
H ₂ O (螢光測定用)	KANTO	11307-3B	804R3509
D ₂ O	MERCK	13366	K906407
H ₂ SO ₄	WAKO	192-04696	KCR6762
HNO ₃	WAKO	143-01326	LEF4648
Nujol	MERCK	7161	K22214261
DSS	MERCK	MX-1061	D-2277
Eu 標準原液	KANTO	14576-1B	807S9173
Tb 標準原液	KANTO	40857-1B	802S9146

3.2 Ln(Ⅲ)-cryp222 錫体の合成

錫体の合成は、無水の条件で合成するためにモレキュラーシーブを充填したソックスレー抽出器を取り付けた合成装置を用いて、既報の方法^{22),44)-46)}を改良することにより行った。合成手順を以下に示す。

- 1) $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 約 3.0mmol を秤量する。
- 2) P_2O_5 を入れた真空デシケーター中で 3 日間乾燥させる。
- 3) 2)を 500ml 三つ又フラスコに入れる。
- 4) 3)に acetonitrile(脱水)約 400ml を加え、溶解する。
- 5) 4)にモレキュラーシーブ(WAKO:4A, 1/16)を充填したソックスレー抽出器を取り付け、窒素雰囲気下で 48 時間還流する。
- 6) cryp222 約 4.0mmol を秤量し、acetonitrile(脱水)約 50ml に溶解する。
- 7) 5)に 6)を加え、trimethyl orthoformate 約 2ml を加える。
- 8) 7)にモレキュラーシーブを充填したソックスレー抽出器を取り付け、窒素雰囲気下で 24 時間還流する。
- 9) 沈殿物をメンブランフィルター(MILLIPORE:GVHP 025-00)を用いて濾過する。
- 10) 9)の濾液をロータリーエバポレーターを用いて約 50ml まで減容する。
- 11) 10)に diethylether を少しずつ溶液が白濁するまで添加する。
- 12) 一週間静置し、結晶成長させる。
- 13) 結晶をメンブランフィルターで識別する。

- 14) 結晶を P_2O_5 を入れた真空デシケーター中で一週間乾燥させる。
- 15) 14)を acetonitrile(脱水)約 200mlに溶解する。
- 16) ロータリーエバボレーターを用いて約 50mlまで減容する。
- 17) 一週間静置し、再結晶させる。
- 18) 結晶をメンブランフィルターで濾別する。
- 19) 結晶を P_2O_5 を入れた真空デシケーター中で一週間乾燥させる。
- 20) 15)-19)を 3、4回繰り返す。

図 3.1 に合成手順のフローシートを、図 3.2 に合成装置図を各々示す。

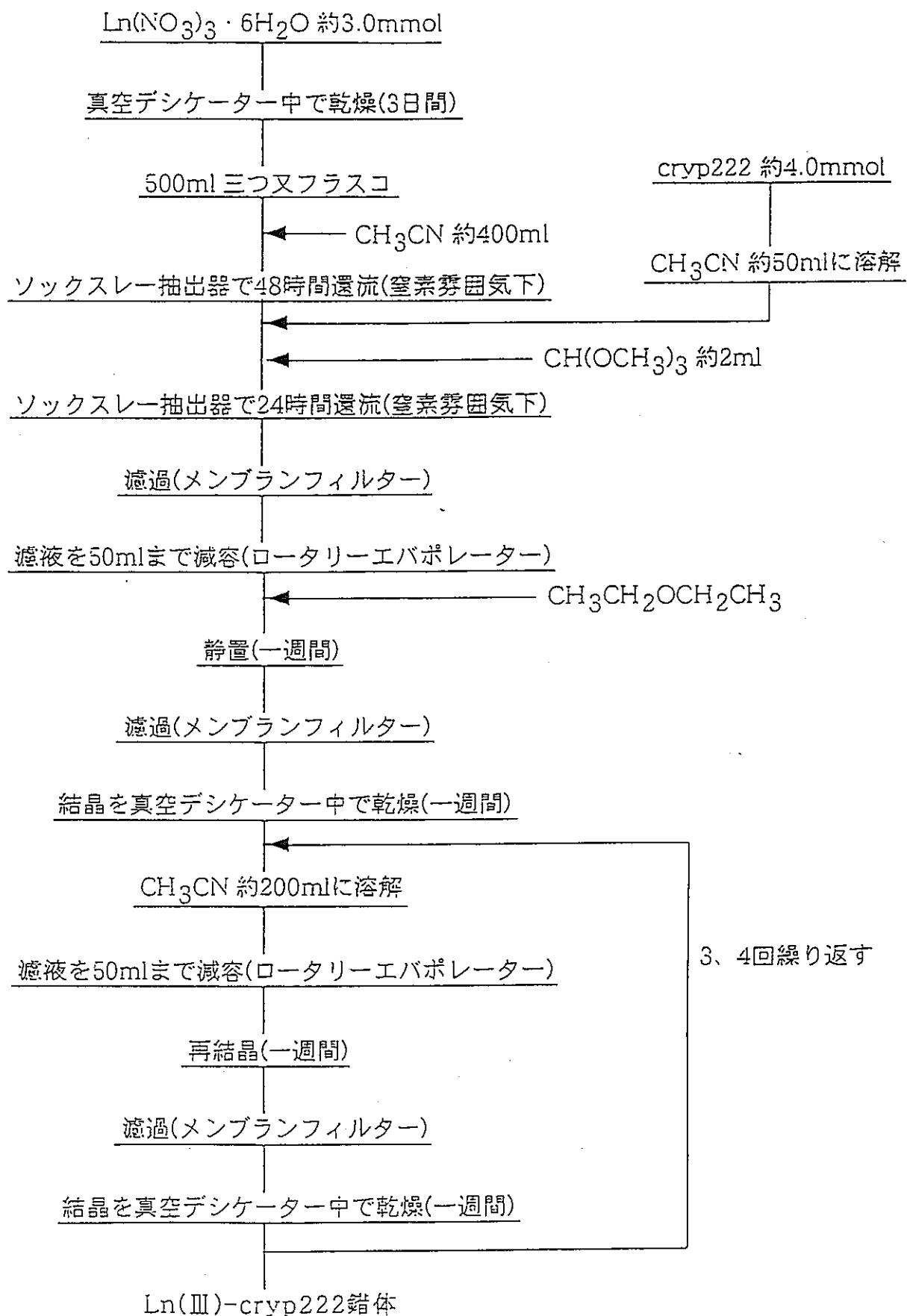


図 3.1 Ln(Ⅲ)-cryp222 錯体合成手順のフロー シート

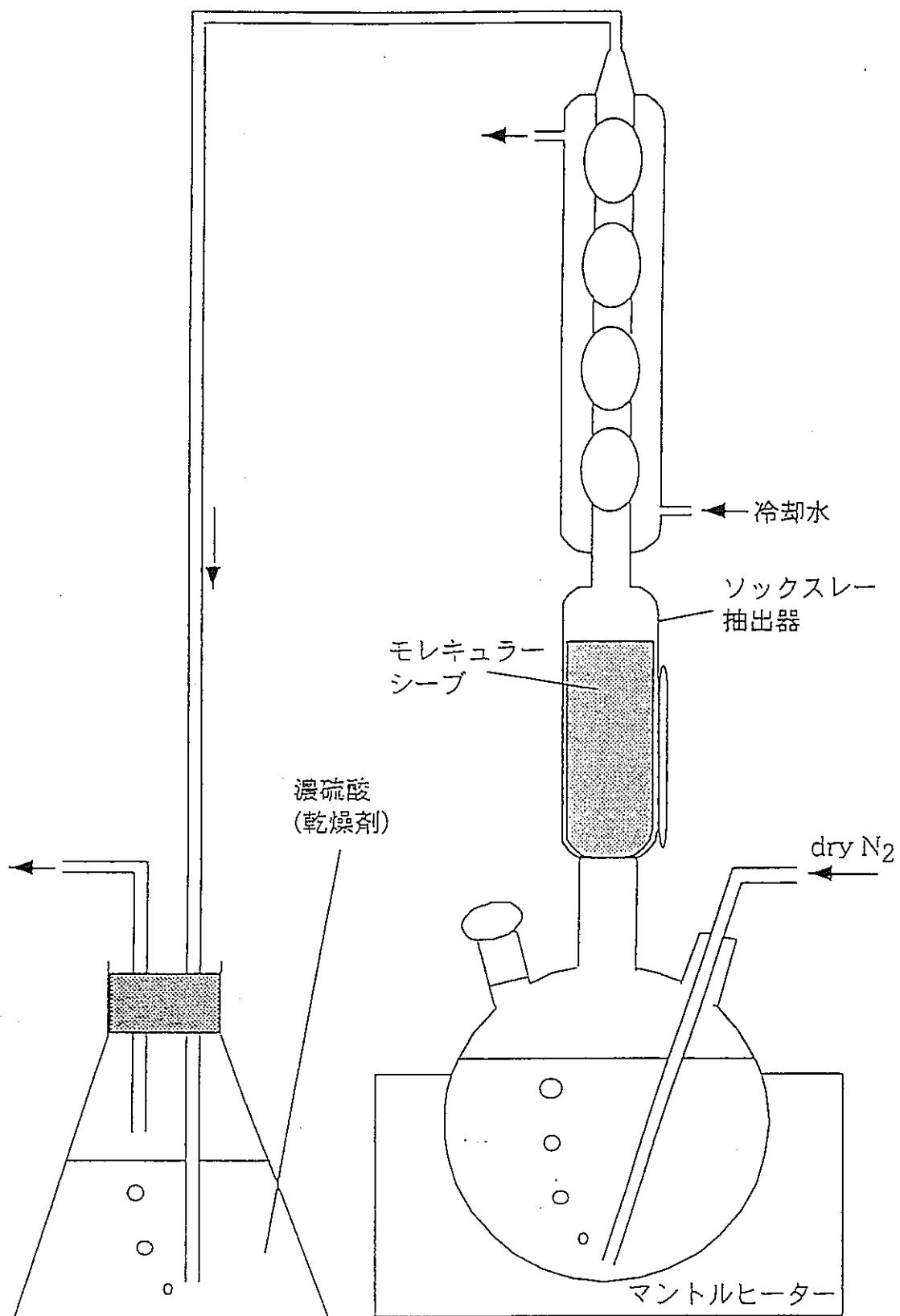


図 3.2 $\text{Ln}(\text{III})\text{-crys 222}$ 錯体合成装置図

3.3 Ln(Ⅲ)-cryp222 錯体の同定

3.3.1 CHN 元素分析

単位質量の錯体中に含まれる炭素、水素および窒素の含有率(wt.%)の分析を理化学研究所に依頼した。提出サンプル量は Eu-cryp222 錯体、Tb-cryp222 錯体とともに約 0.3g である。

3.3.2 重量分析^{49),50)}

錯体中の金属含有率(wt.%)をシュウ酸塩沈殿法による重量分析で測定した。分析手順を以下に示す。

- 1) Ln(Ⅲ)-cryp222 錯体約 0.3g を秤量する。
- 2) 1)を2次蒸留水約 50ml に溶解し、80℃まで加熱する。
- 3) 鮑和シュウ酸水溶液約 50ml を温度変化が 5℃以上にならないようにゆっくりと加える。
- 4) 一晩放冷し、沈殿を熟成させる。
- 5) 重量分析用濾紙(Whatman 540)を用いて濾過する。
- 6) 5)の沈殿を恒量化した蓋つき磁製のつぼに濾紙ごと入れる。
- 7) バーナーで加熱し灰化させる。
- 8) 電気炉(YAMATO:FP-21)中において 800℃で 30 分間強熱する。
- 9) デシケーター中で放冷し、秤量する。
- 10) 恒量となるまで 8), 9)を繰り返す。
- 11) 10)の恒量から 1)の恒量を引いたものを Ln(Ⅲ)酸化物(Eu

では Eu_2O_3 、Tb では Tb_4O_7) の重量として錯体中の金属含有率を計算する。

図 3.3 に分析手順のフローシートを示す。

3.3.3 ICP 発光分光分析による金属定量

あらかじめ秤量しておいた $\text{Ln}(\text{III})$ -crys222 錯体を約 100ml の 2 次蒸留水に溶解し、その水溶液中の $\text{Ln}(\text{III})$ 濃度を ICP 発光分光分析装置(PERKIN ELMER:OPTIMA 3000)で測定することにより錯体中の金属含有率(wt.%)を決定した。装置の設定条件を以下に示す。

plasma gas : 15 l/min

purge gas : 0.5 l/min

carrier gas : 0.7 l/min

radio frequency output: 1300 W

rotation times : 18.48 RPM

measurement time : maximum 2 sec, minimum 1 sec

measurement times : 3

sampling : 1.2 ml/min

delay : 60 sec

observation wavelength (Eu) : 393.048 nm

observation wavelength (Tb) : 350.917 nm

3.3.4 可視紫外吸収スペクトルの測定

acetonitrile 中における cryp222, Eu(NO₃)₃, Tb(NO₃)₃, Eu-cryp222 錨体, Tb-cryp222 錨体の可視紫外吸収スペクトルを可視紫外分光光度計(SHIMADZU:UV-2400PC)を用いて測定した。尚、錨体濃度は CHN 元素分析、重量分析、ICP 発光分光分析の結果より決定した分子量を用いて約 3.0 mmol/l とした。装置の設定条件を以下に示す。

wavelength range : 200-600 nm

scan speed : low

slit width : 1.0 nm

sampling pitch : auto

3.3.5 赤外吸収スペクトルの測定

cryp222, Eu-cryp222 錨体および Tb-cryp222 錨体の赤外吸収スペクトルを赤外分光光度計(HITACHI:270-30)を用いてヌジョール法で測定した。

3.3.6 発光および励起スペクトルの測定

acetonitrile 中における Eu(NO₃)₃, Tb(NO₃)₃, Eu-cryp222 錨体, Tb-cryp222 錨体の発光および励起スペクトルを蛍光光度計(HITACHI:850)を用いて測定した。錨体濃度は CHN 元素分析、

重量分析、ICP発光分光分析の結果より決定した分子量を用いて
約3.0mmol/lとした。装置の設定条件を以下に示す。

bandpass excitation : 5.0 nm

emission : 15 nm

scan speed : 15 nm/min

response : 2 sec

photomultiplier gain : low

emission filter : open

recording : sequence

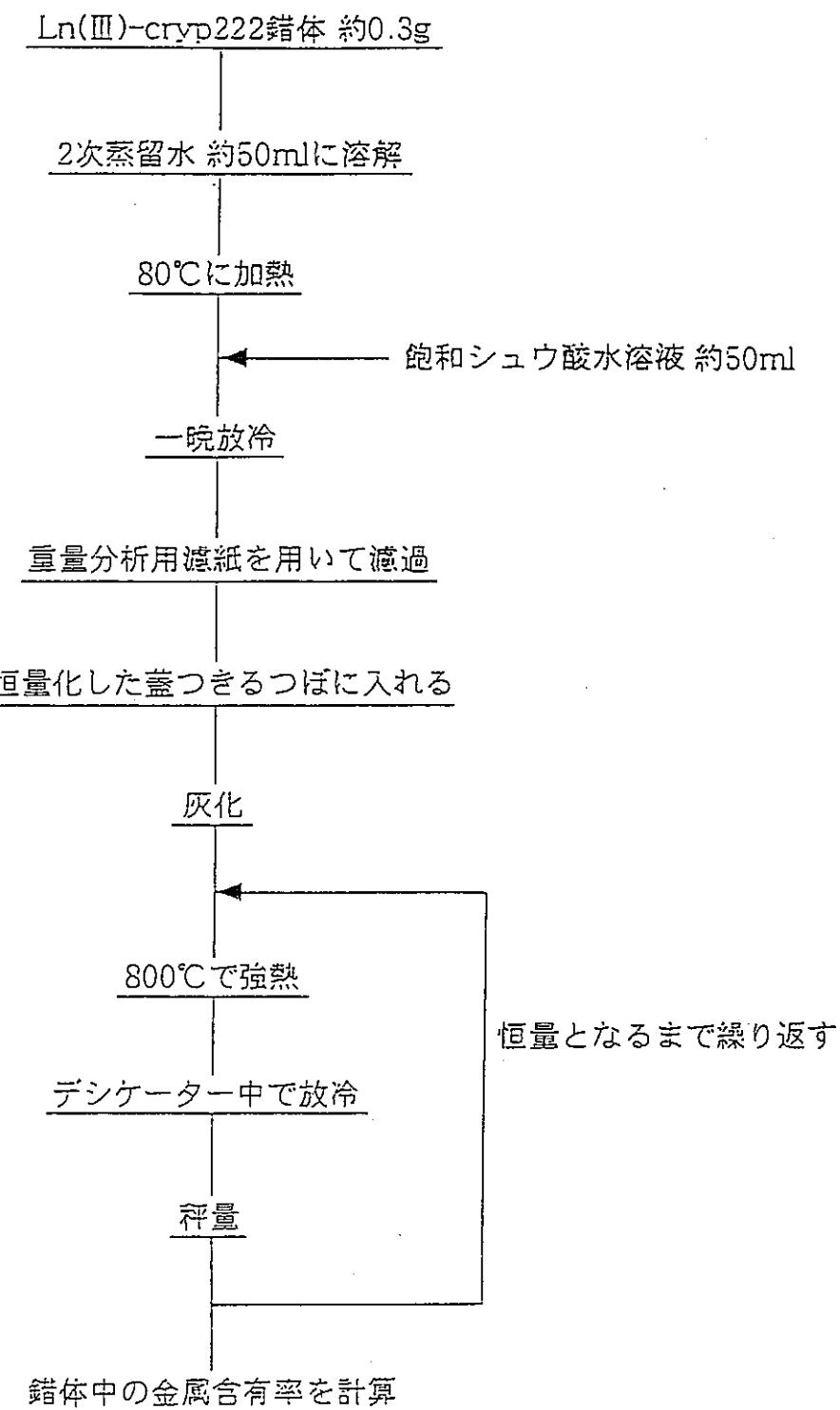


図 3.3 重量分析手順のフローシート

3.4 光照射実験

3.4.1 予備実験

3.4.1.1 水溶液中における Ln(Ⅲ)の発光スペクトル

水溶液中における $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}(\text{III})\text{-cryp222}$ 錯体, 1:1 $\text{Ln}\text{-cryp222}$ 水溶液の発光スペクトルを蛍光光度計で測定した。この時、 Ln^{3+} 濃度が約 0.5mmol/l になるように溶液調製を行った。1:1 $\text{Ln}\text{-cryp222}$ 水溶液の調製方法を以下に示す。

- 1) $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 約 $5.0 \times 10^{-2}\text{mmol}$ を秤量する。
- 2) 蛍光測定用蒸留水約 50ml に溶解する。
- 3) cryp222 約 $5.0 \times 10^{-2}\text{mmol}$ を秤量する。
- 4) 3)を 2)に加え、溶解する。
- 5) 4)を 100ml メスフラスコにいれて 100ml にメスアップし、約 0.5mmol/l 1:1 $\text{Ln}\text{-cryp222}$ 水溶液とする。

3.4.1.2 Eu^{3+} の発光スペクトルの cryp222/ Eu^{3+} 比依存性

Eu^{3+} と cryp222 の化学量論比が

$\text{Eu}^{3+}\text{:cryp222}=5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5$

の 9 種類の水溶液を調製し、それぞれについて蛍光光度計を用いて発光スペクトルを測定した。この時、 Eu^{3+} 濃度が約 0.1mmol/l となるように溶液を調製した。ここで Eu^{3+} 濃度を 0.5mmol/l にす

ると、cryp222/Eu³⁺比が高い溶液においては塩基性が強くなり、配位子の配位よりも先にEuの加水分解が生じるため0.1mmol/lとした。また、溶液調製は3.4.1.1項と同じ要領で行った。

3.4.1.3 溶解後の Eu-cryp222 錯体の発光スペクトル変化

約0.5mmol/l Eu-cryp222 錯体水溶液を調製し、その溶解直後からの発光スペクトルの経時変化を蛍光光度計を用いて測定した。

3.4.1.4 弱酸性水溶液中の Eu-cryp222 錯体への光照射実験

蛍光測定用蒸留水を硝酸を用いてpH=3.8の弱酸性水溶液とした。pHはガラス電極pHメーター(TOA:HM-60S)を用いて測定した。この水溶液を用いて約0.5mmol/l Eu-cryp222 錯体水溶液を調製し、この溶液にランプハウス(USHIO:SP-III)に設置した250W超高圧水銀ランプ(USHIO:USH-255BY)を光源として光照射を行った。この時、光学フィルター(HOYA:UV-34)を用いて340nm以下の波長の光を遮蔽し、循環式冷却装置(KOMATSU-YAMATO:COOLNICS CTR-18)を用いて試料温度を25℃に保った。この光反応および暗反応の経時変化を発光スペクトル測定により調べた。

図3.4に光照射実験装置図を示す。

3.4.1.5 cryp222 の ¹H-NMR 測定

約10mmol/kg, 1.0mmol/kg cryp222 重水溶液および1.0

mmol/kg cryp222 重水溶液に硝酸を加えたものを調整し、各々核磁気共鳴分光装置(JEOL:JNM-FX100 FT-NMR)を用いて¹H-NMRスペクトルを測定した。cryp222 重水溶液の調製手順を以下に示す。

- 1) cryp222 約 0.1mmol(1.0×10^{-2} mmol)を秤量する。
- 2) 1)に D₂O 約 10g を加え溶解し、約 10mmol/kg(1.0mmol/kg) cryp222 重水溶液とする。

核磁気共鳴分光装置の設定条件を以下に示す。

sampling point : 8192
accumulation times : 400
frequency width : 1000 Hz
observation set : 51.600 kHz
pulse delay : 2.50 sec
observation frequency : 99.55 MHz
temperature : 20.0 °C

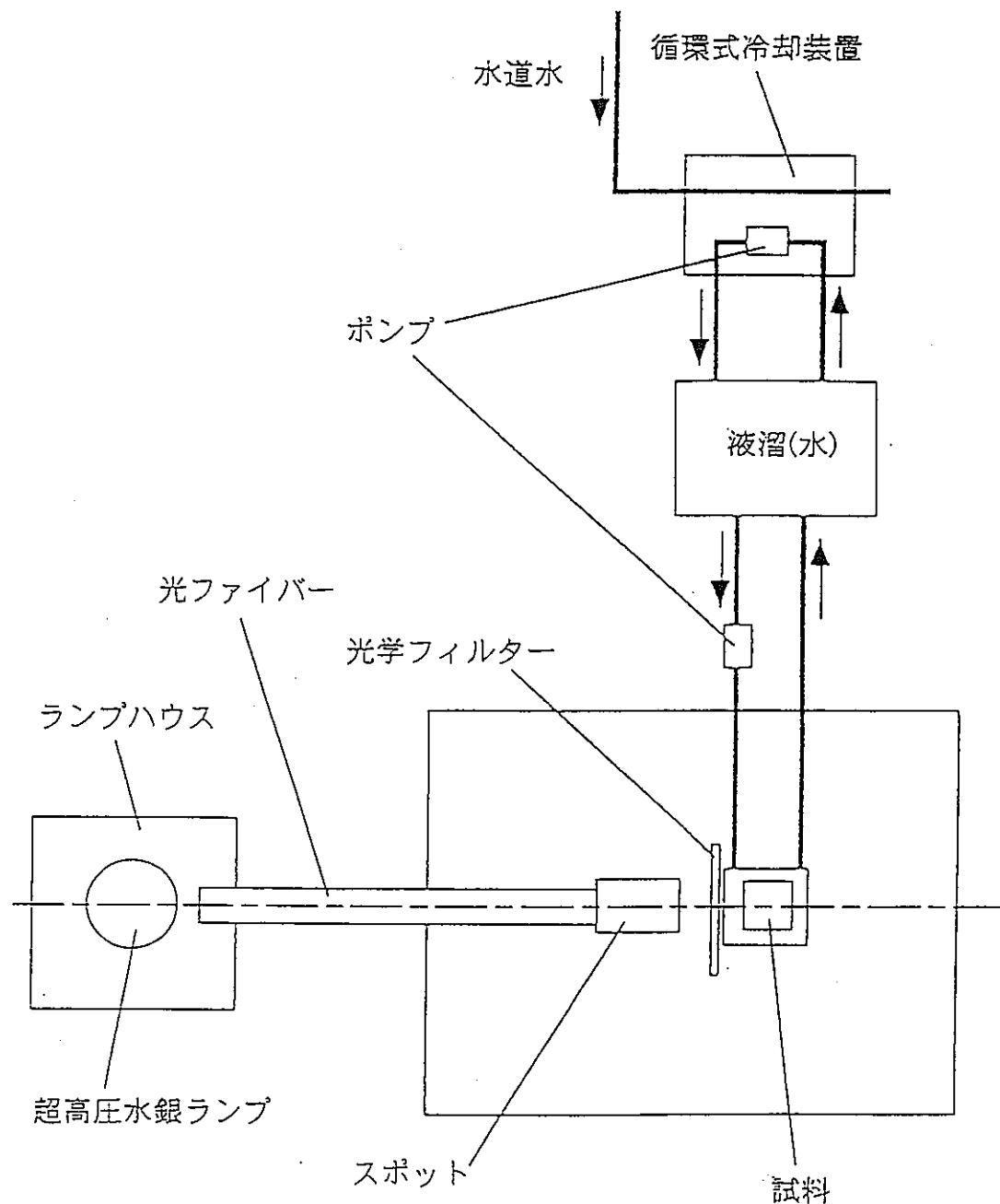


図 3.4 光照射実験装置図

3.4.2 1:1 Ln(Ⅲ)-cryp222 水溶液への光照射実験

約 0.5mmol/l 1:1 Ln(Ⅲ)-cryp222 水溶液を調製し、これに超高压水銀ランプを光源として光照射を行った。この時 Eu-cryp222 水溶液に対しては UV-34 フィルターを用いて 340nm 以下の波長の光を、また Tb-cryp222 水溶液に対しては UV-32 フィルターを用いて 320nm 以下の波長の光を遮蔽した。この光反応および暗反応の経時変化を蛍光光度計を用いた発光スペクトル測定により調べた。尚、溶液調製は 3.4.1.1 項と同じ要領で行った。また、約 1.0mmol/kg 1:1 Ln(Ⅲ)-cryp222 重水溶液を調製し、同様に光照射を行った。この光反応の経時変化を核磁気共鳴分光装置を用いた ¹H-NMR スペクトル測定により調べた。1:1 Ln(Ⅲ)-cryp222 重水溶液の調製手順を以下に示す。

- 1) $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 約 $1.0 \times 10^{-2}\text{mmol}$ を秤量する。
- 2) D_2O 約 10g を加え溶解する。
- 3) cryp222 約 $1.0 \times 10^{-2}\text{mmol}$ を秤量する。
- 4) 2)に 3)を加え溶解し、1.0mmol/kg 1:1 Ln(Ⅲ)-cryp222 重水溶液とする。

3.4.3 Eu-Tb-cryp222 水溶液への光照射実験

Eu-Tb-cryp222 水溶液を調製し、これに超高压水銀ランプを光源として光照射を行った。この時 UV-34 および U-350 フィルターを用いて Tb³⁺ の吸収帯のみに光が当たるように Eu³⁺ の吸収

帯を遮蔽した。この光反応および暗反応の経時変化を蛍光光度計を用いた発光スペクトル測定により調べた。また水溶液は、金属の化学量論比を Eu:Tb=1:1 とすると Tb³⁺ の発光が強く観測されなくなるため、Eu:Tb=1:3 とし、全金属濃度が約 1.0mmol/l となるように溶液調製を行った。溶液調製手順を以下に示す。

- 1) Eu(NO₃)₃ · 6H₂O 約 2.5×10^{-2} mmol を秤量する。
- 2) Tb(NO₃)₃ · 6H₂O 約 7.5×10^{-2} mmol を秤量する。
- 3) 1) および 2) を蛍光測定用蒸留水約 50ml に溶解する。
- 4) cryp222 約 0.1mmol を秤量する。
- 5) 4) を 3) に加えて溶解し、100ml にメスアップする。

第4章 結果および考察

4.1 Ln(Ⅲ)-cryp222 錯体の合成および同定

4.1.1 Eu-cryp222 錯体

単離された錯体は、淡黄色板状結晶であった。またこの錯体は、水, acetonitrile, methanol, acetone に可溶であったが、benzene, cyclohexane, n-dodecane に不溶であった。

4.1.1.1 CHN 元素分析、重量分析および ICP 発光分光分析

重量分析および ICP 発光分光分析の結果は、金属と配位子の化学量論比を 1:1 として計算した金属含有率との良い一致を示した。CHN 元素分析の結果は、1:1 錯体として計算した値に最も近かったが、炭素含有率に誤差範囲以上の差が見られた。そこで、2 分子の配位水を考えることによって理論値と近い値を得た。表 4.1 に Eu-cryp222 錯体の CHN 元素分析、重量分析および ICP 発光分光分析の結果を示す。

4.1.1.2 可視紫外吸収スペクトル

図 4.1 に acetonitrile 中における Eu-cryp222 錯体の可視紫外吸収スペクトルを示す。このスペクトルには 395 nm および 465 nm 付近に Eu^{3+} に特有な吸収ピークが観測された。これより、単離された錯体には Eu^{3+} が含まれていると判断した。

4.1.1.3 赤外吸収スペクトル

図 4.2 に Eu-cryp222 錯体および cryp222 の赤外吸収スペクトルを、表 4.2 に Eu-cryp222 錯体および cryp222 の IR 特性吸収を示す。Eu-cryp222 錯体では、C-N および C-O 伸縮振動の吸収が cryp222 のそれよりも低エネルギー側へシフトしていた。この結果は cryp222 が Eu^{3+} に配位し、窒素および酸素原子の非共有電子対から Eu^{3+} へ電子が供与されると C-N および C-O 伸縮振動がフリーの cryp222 よりも低エネルギーで起こるという予想を支持するものである。従って、草離された錯体では Eu^{3+} に cryp222 が配位していると判断した。

4.1.1.4 発光および励起スペクトル

Eu-cryp222 錯体と $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ の発光スペクトルでは、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 遷移に由来する発光ピークに大きな違いが見られた。また、 Eu-cryp222 錯体と $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ では励起スペクトルの様子に大きな違いが見られ、電荷移動吸収帯のピーク位置にシフトが見られた。この結果は Eu-cryp222 錯体と $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ では Eu^{3+} が異なった電子状態であることを示している。acetonitrile 中における Eu-cryp222 錯体と $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ の発光スペクトルを図 4.3 に、励起スペクトルを図 4.4 に示す。また、 Eu-cryp222 錯体と $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ の電荷移動吸収帯のピーク位置を表 4.3 に示す。

以上、CHN 元素分析、重量分析、ICP 発光分光分析、可視紫外

吸収スペクトル、赤外吸収スペクトル、発光スペクトルおよび励起スペクトルにより $\text{Eu}(\text{cryp222})(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 錯体と同定した。以下この錯体を $\text{Eu}(\text{cryp222})$ と表記する。

4.1.2 Tb-cryp222 錯体

単離された錯体は、白色微粒子であった。またこの錯体は、水, acetonitrile, methanol, acetone に可溶であったが、benzene, cyclohexane, n-dodecane に不溶であった。

4.1.2.1 CHN 元素分析、重量分析および ICP 発光分光分析

重量分析および ICP 発光分光分析の結果は、金属と配位子の化学量論比を 1:1 として計算した金属含有率との良い一致を示した。CHN 元素分析の結果は、1:1 錯体として計算した値に最も近かったが、炭素および水素含有率に誤差範囲以上の差が見られた。そこで、2 分子の配位水を考えることによって理論値と近い値を得た。表 4.1 に Tb-cryp222 錯体の CHN 元素分析、重量分析および ICP 発光分光分析の結果を示す。

4.1.2.2 可視紫外吸収スペクトル

図 4.5 に acetonitrile 中における Tb-cryp222 錯体の可視紫外吸収スペクトルを示す。このスペクトルには 340-380 nm 付近に Tb^{3+} に特有な吸収ピークが観測された。これより、単離された錯

体には Tb^{3+} が含まれていると判断した。

4.1.2.3 赤外吸収スペクトル

図 4.6 に $Tb\text{-}cryp222$ 錯体および $cryp222$ の赤外吸収スペクトルを、表 4.2 に $Tb\text{-}cryp222$ 錯体および $cryp222$ の IR 特性吸収を示す。 $Tb\text{-}cryp222$ 錯体では、C-N および C-O 伸縮振動の吸収が $cryp222$ のそれよりも低エネルギー側へシフトしていた。この結果は $Eu(cryp222)$ の場合と同様に $cryp222$ の配位を支持するものである。従って、単離された錯体では Tb^{3+} に $cryp222$ が配位していると判断した。

4.1.2.4 発光および励起スペクトル

$Tb\text{-}cryp222$ 錯体と $Tb(NO_3)_3$ の発光スペクトルでは Eu の場合ほど顕著な違いは見られなかつたが、 $Tb\text{-}cryp222$ 錯体では $Tb(NO_3)_3$ よりも全体に発光強度が強く観測された。また、 $Tb\text{-}cryp222$ 錯体では $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 遷移に由来する発光ピークの右肩部にプロードなピークが観測された。 $Tb\text{-}cryp222$ 錯体と $Tb(NO_3)_3$ では励起スペクトルの様子に大きな違いが見られ、電荷移動吸収帯のピーク位置にシフトが見られた。この結果は $Tb\text{-}cryp222$ 錯体と $Tb(NO_3)_3$ では Tb^{3+} が異なった電子状態であることを示している。acetonitrile 中における $Tb\text{-}cryp222$ 錯体と $Tb(NO_3)_3$ の発光スペクトルを図 4.7 に、励起スペクトルを図 4.8 に示す。また、 $Tb\text{-}cryp222$ 錯体と $Tb(NO_3)_3$ の電荷移動吸収帯のピーク位置を表

4.3 に示す。

以上、CHN 元素分析、重量分析、ICP 発光分光分析、可視紫外吸収スペクトル、赤外吸収スペクトル、発光スペクトルおよび励起スペクトルにより $Tb(cryp222)(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$ 錯体と同定した。以下この錯体を $Tb(cryp222)$ と表記する。

表 4.1 $\text{Ln}(\text{III})\text{-cryp222}$ 錯体の元素分析結果

錯体	分子量	分析法	C(%)	H(%)	N(%)	Ln(%)
$\text{Eu}(\text{cryp222})(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	750.50	(calcd.)	28.78	5.33	9.33	20.25
		CHN 分析	27.19	4.61	10.19	-
		重量分析	-	-	-	22.04
		ICP 分析	-	-	-	20.17
$\text{Tb}(\text{cryp222})(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	757.47	(calcd.)	28.52	5.28	9.24	20.98
		CHN 分析	24.57	4.08	10.35	-
		重量分析	-	-	-	20.56
		ICP 分析	-	-	-	20.44

表 4.2 $\text{Ln}(\text{III})\text{-cryp222}$ 錯体と cryp222 の IR 特性吸収帯

化合物	ν (C-N)	ν (C-O)	ν (C-N)
cryp222	1215mw	1136s	1068ms
$\text{Eu}(\text{cryp222})$	1152mw	1132sh 1100s	1030s
$\text{Tb}(\text{cryp222})$	1150mw	1092sh 1068s	1030s

表 4.3 $\text{Ln}(\text{III})\text{-cryp222}$ 錯体と $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ の電荷移動吸収帯のピーク位置

化合物	ピーク位置 (nm)
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	252
$\text{Eu}(\text{cryp222})$	278
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$	249
$\text{Tb}(\text{cryp222})$	243

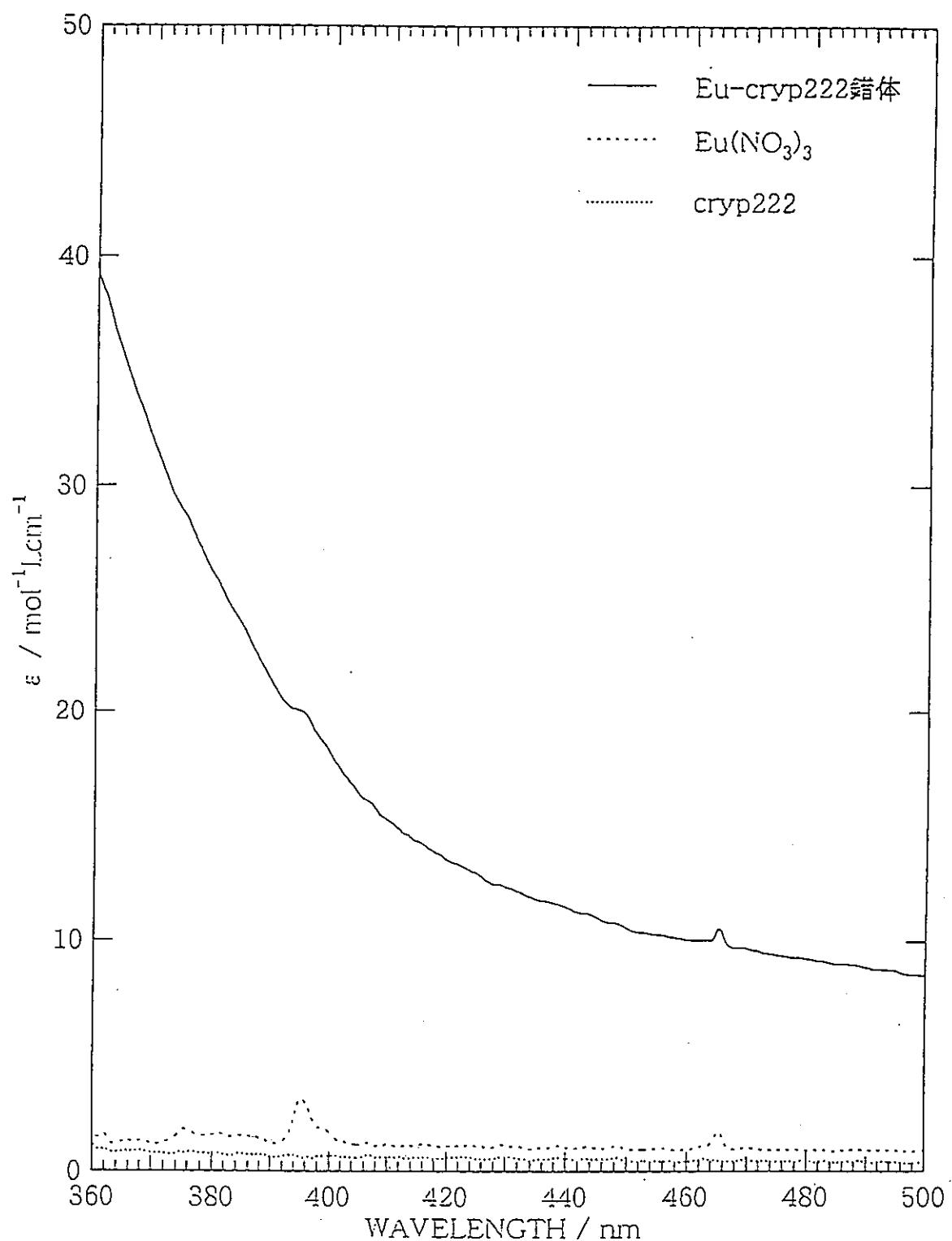


図4.1 Eu-cryp222錯体, Eu(NO₃)₃ および cryp222 の可視紫外吸収スペクトル
(濃度: 3.0mmol/l, 溶媒: acetonitrile)

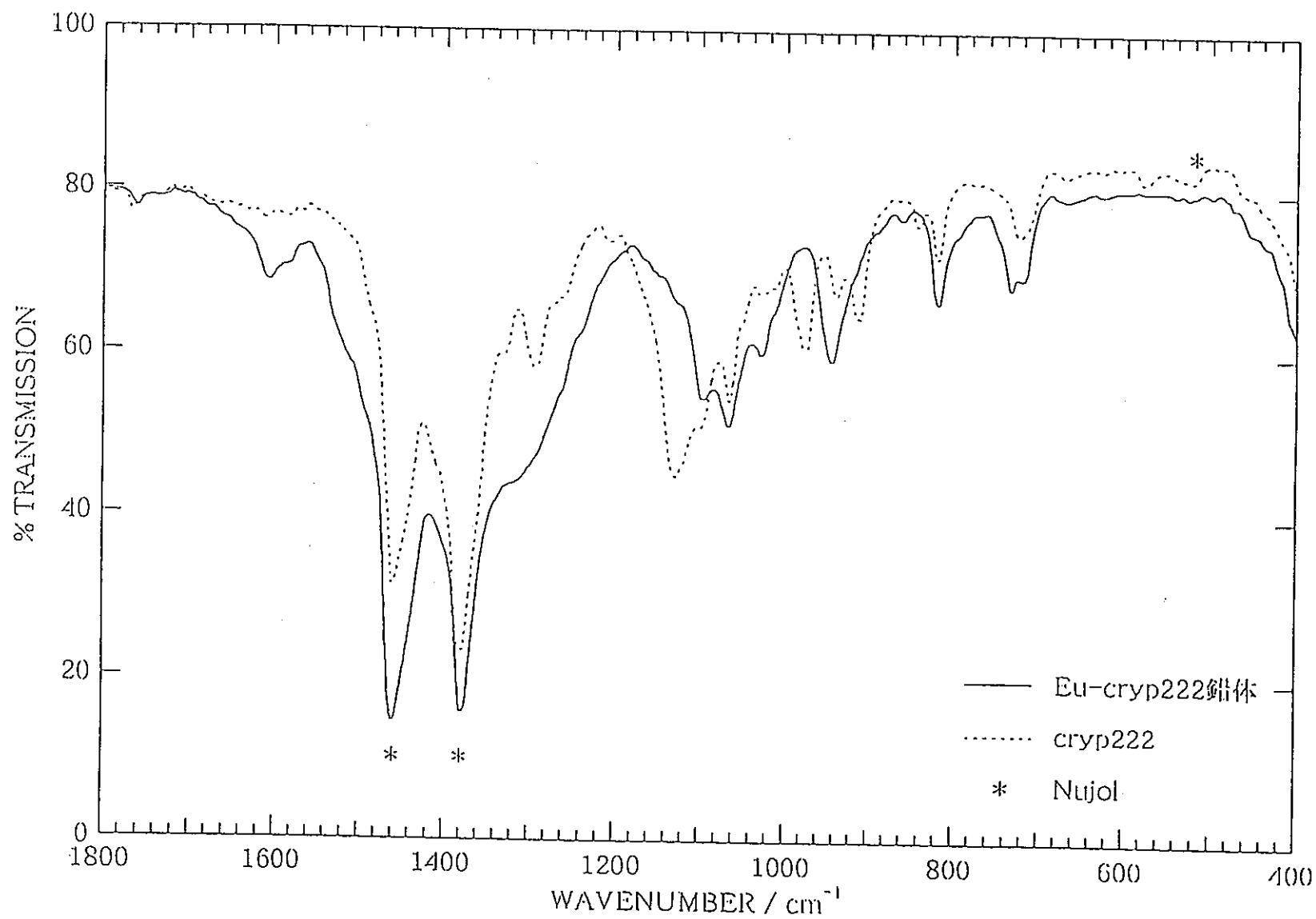


図4.2 Eu-cryp222錯体およびcryp222の赤外吸収スペクトル

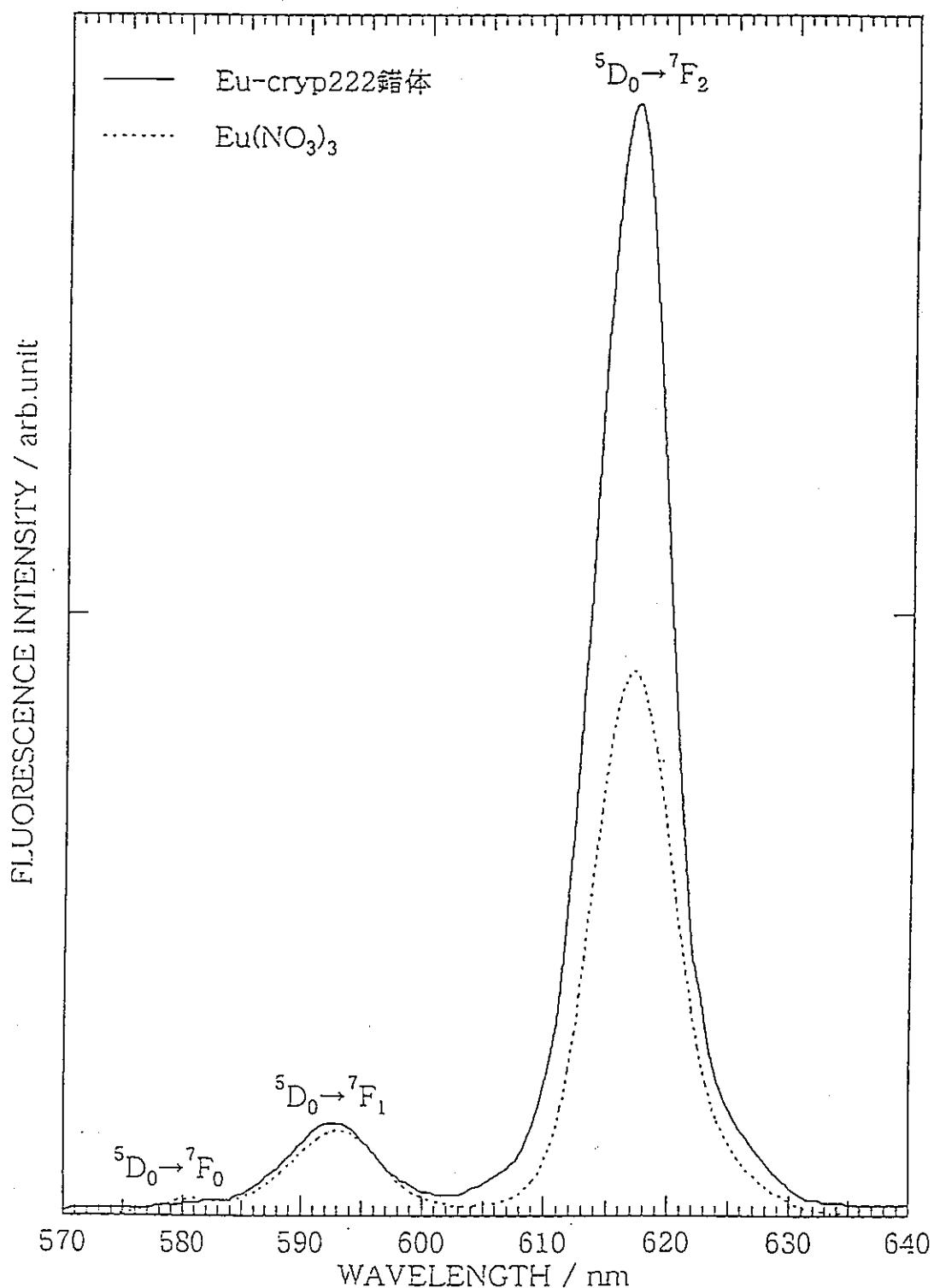


図4.3 Eu-cryp222錯体およびEu(No₃)の発光スペクトル
(励起波長:394.3nm, 濃度:3.0mmol/l, 溶媒:acetonitrile)

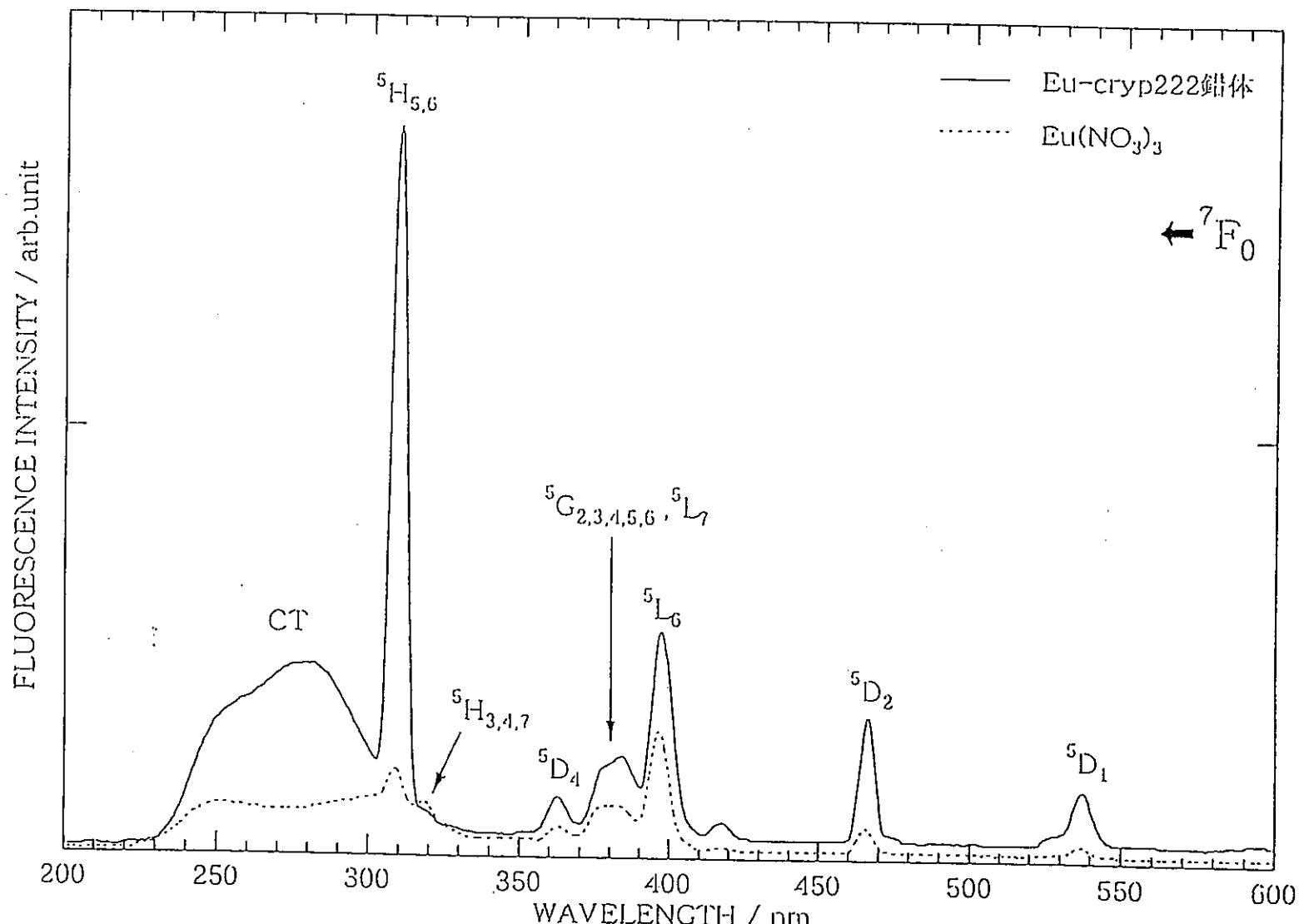


図4.4 Eu-cryp222錯体およびEu(No₃)₃の励起スペクトル
(観測波長:617.8nm, 濃度:3.0mmol/l, 溶媒:acetonitrile)

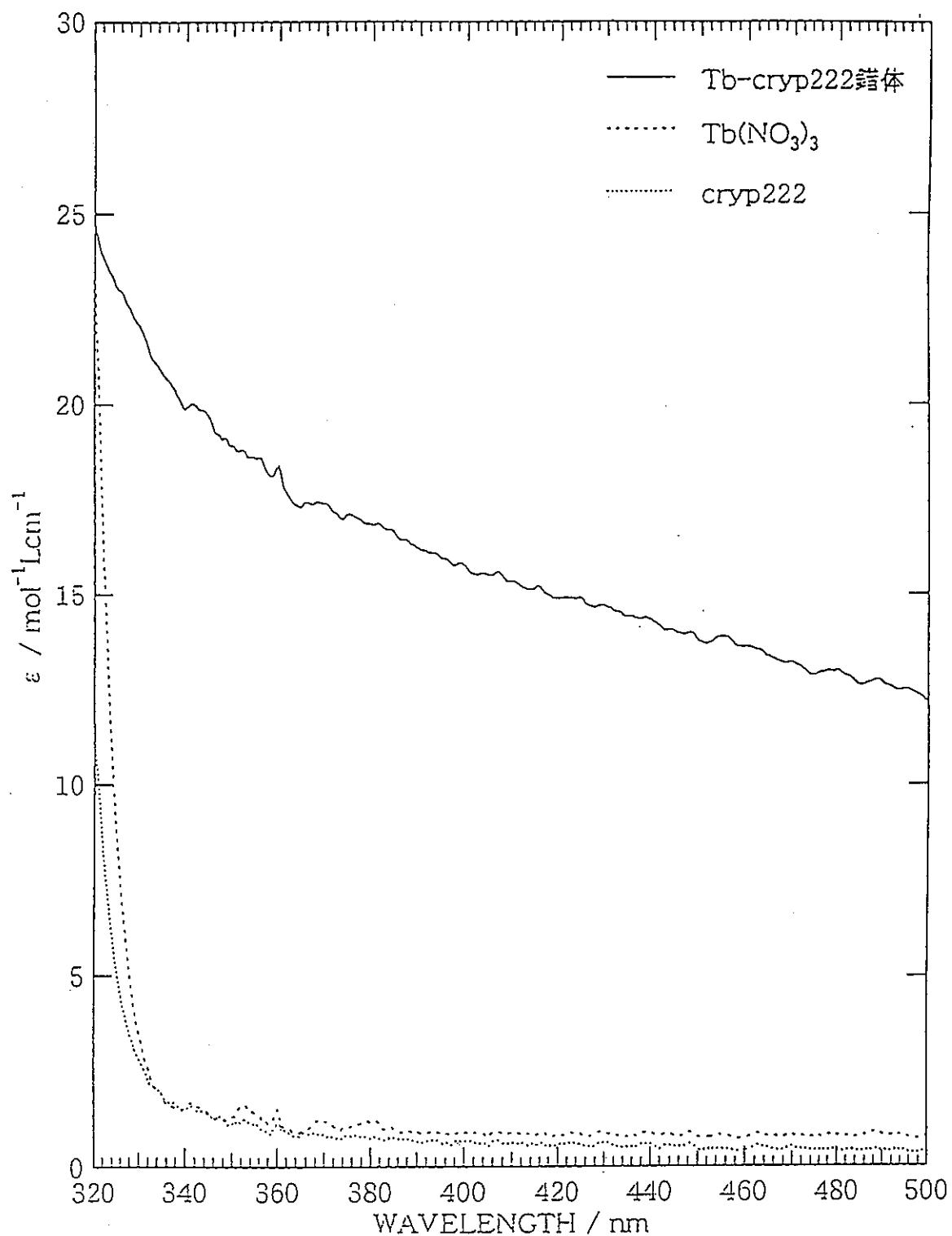


図4.5 Tb-cryp222錯体, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ および cryp222の可視紫外吸収スペクトル
(濃度: 3.0 mmol/l, 溶媒: acetonitrile)

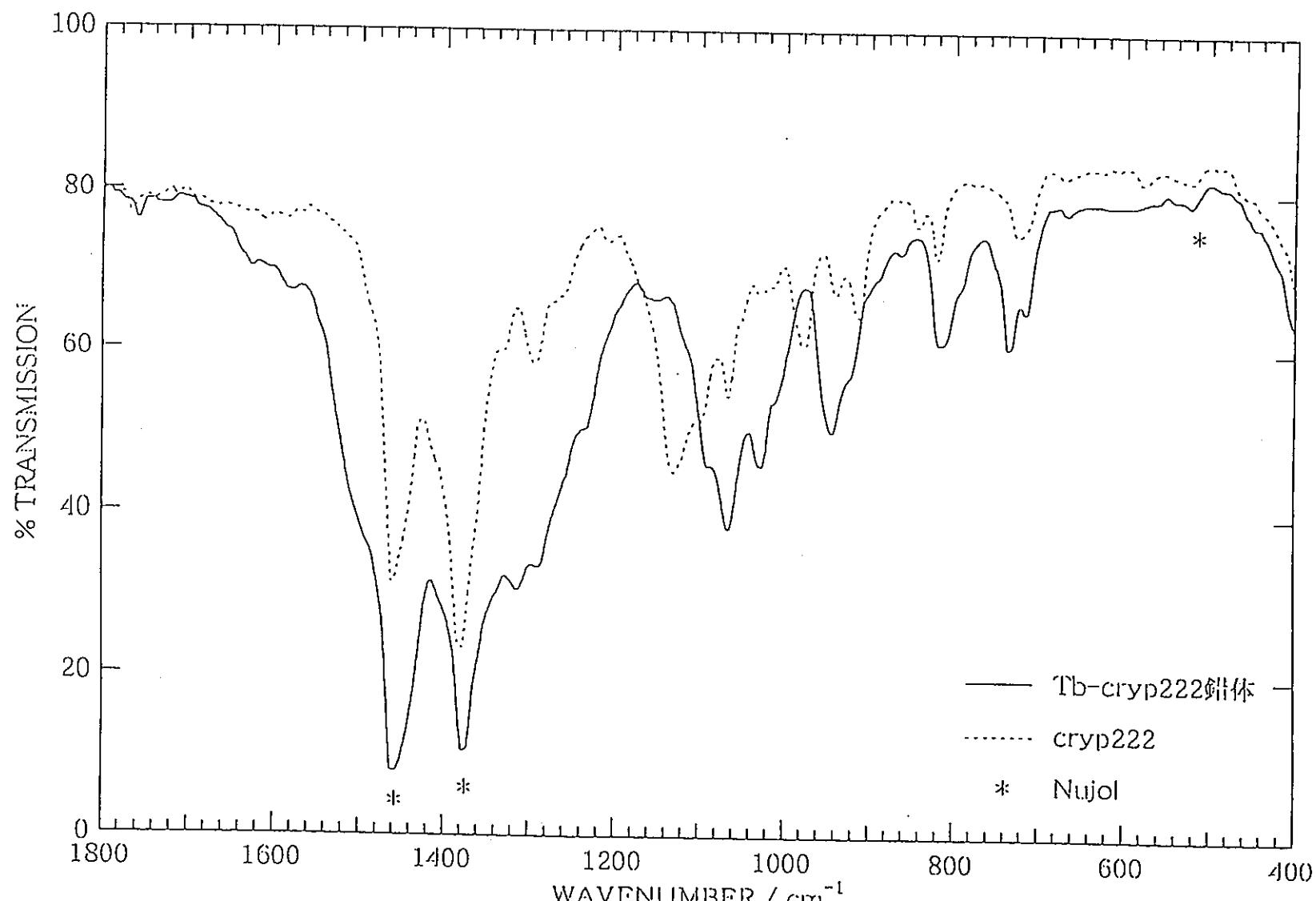


図4.6 Tb-cryp222錯体およびcryp222の赤外吸収スペクトル

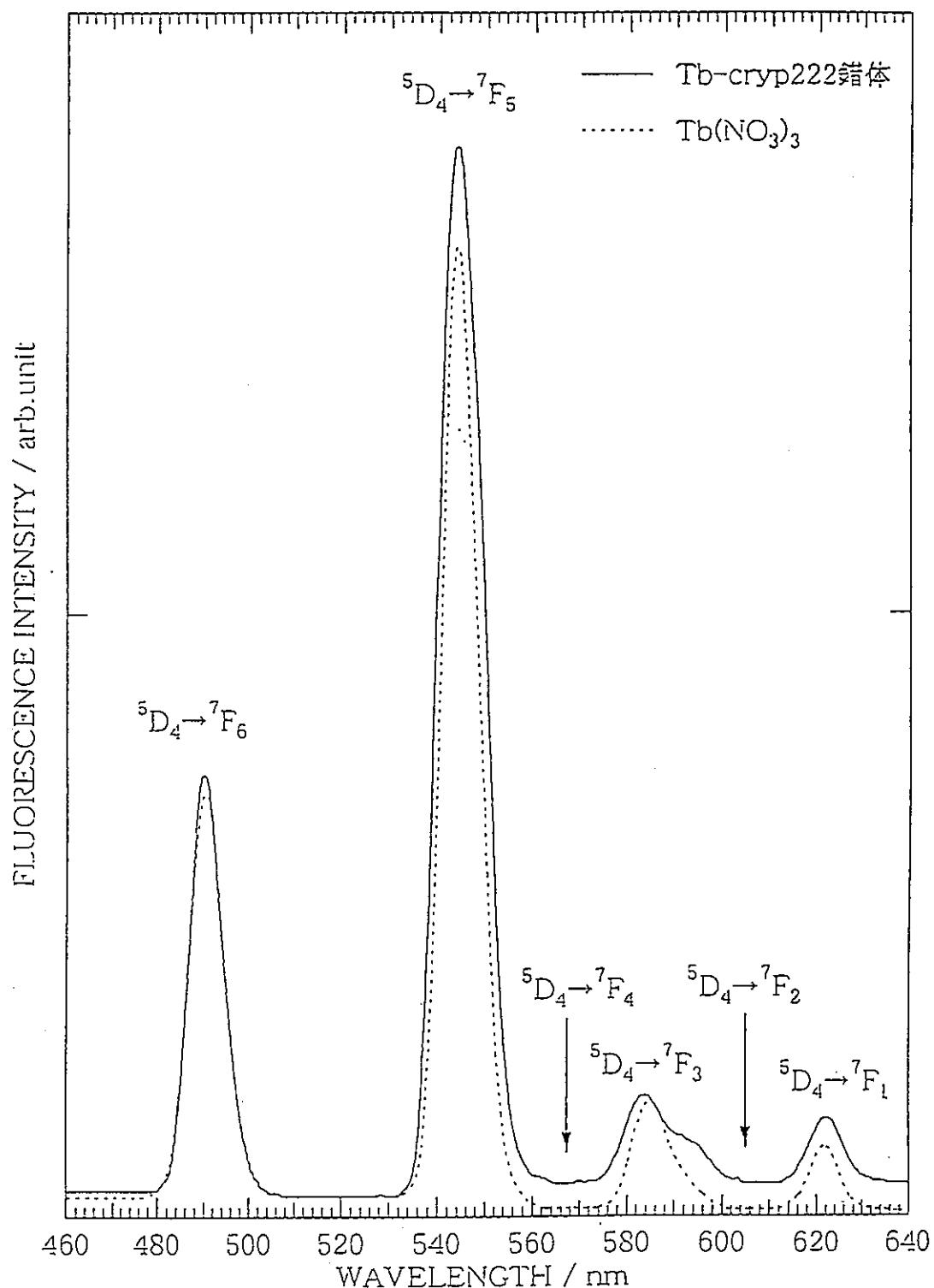


図4.7 Tb-cryp222錯体および $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ の発光スペクトル
(励起波長:353.9nm, 濃度:3.0mmol/l, 溶媒:acetonitrile)

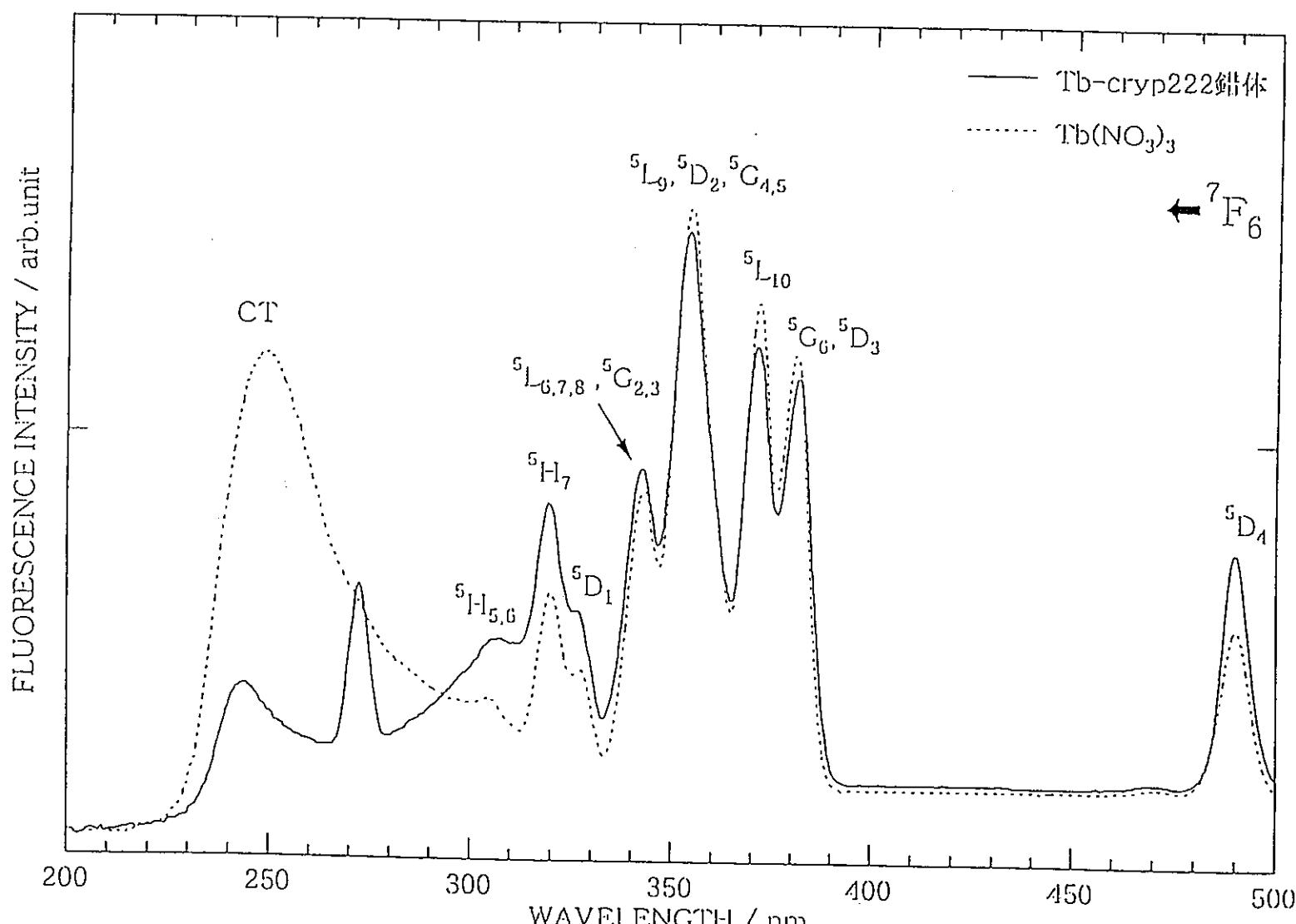


図4.8 Tb-cryp222錯体およびTb(No₃)₃の励起スペクトル
(観測波長:543.7nm, 濃度:3.0mmol/l, 溶媒:acetonitrile)

4.2 光照射実験

4.2.1 予備実験

4.2.1.1 水溶液中における Ln(Ⅲ)の発光スペクトル

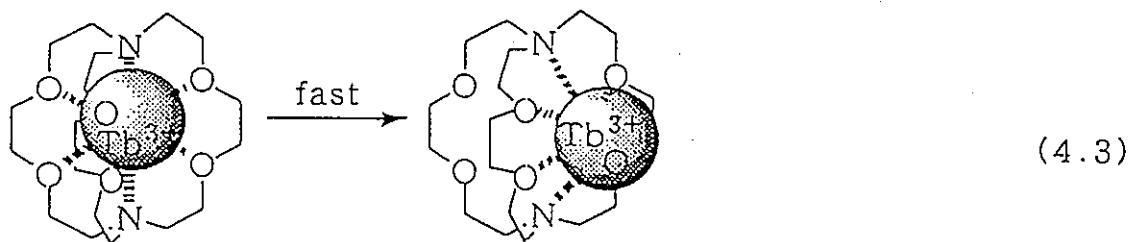
水溶液中における溶解直後の Eu(cryp222)の発光スペクトルは Eu(NO₃)₃のそれよりも強度が大きく、特に ⁵D₀→⁷F₂遷移に由来するピークに大きな違いが見られた。また、Eu-cryp222水溶液(以下 Eu-cryp222)の発光スペクトルは Eu(cryp222)のそれよりもさらに強度が大きく、特に ⁵D₀→⁷F₂遷移に由来するピークに大きな違いが見られた。この結果は Eu³⁺の ⁵D₀→⁷F₂遷移に由来するピークが配位子の配位に対して鋭敏に動くことを示しており、△J=±2 の遷移ピークが配位子の配位に関して非常に高感度であるという事実と一致している。従って、以後次式で示される R(Eu)値を水溶液中の錯体存在量に関する指標として、また H_L(Eu)値を水溶液中の Eu³⁺存在量に関する指標として用いることとした。

$$R(Eu) = \frac{(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)_{comp} / (^5D_0 \rightarrow ^7F_1)_{comp}}{(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)_{ion} / (^5D_0 \rightarrow ^7F_1)_{ion}} \quad (4.1)$$

$$H_L(Eu) = \frac{(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)_{comp}}{(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)_{ion}} \quad (4.2)$$

ここで、(A→B)は A→B遷移のピーク高さ、添字の comp, ion は各々錯体、イオンを表す。水溶液中における Eu(cryp222), Eu-cryp222, Eu(NO₃)₃の発光スペクトルを図 4.9 に示す。

水溶液中における溶解直後の Tb(cryp222)の発光スペクトルは Tb(NO₃)₃ のそれよりも発光強度が大きかったが、Euの場合ほど大きな違いはなかった。Tb-cryp222 水溶液(以下 Tb-cryp222)の発光スペクトルは Tb(cryp222)のそれと同等であった。この結果は、Tb(cryp222)を水に溶解しても水溶液中で Tb³⁺ と cryp222 を配位させても同じ状態になることを示す。しかしながら、結晶として単離された錯体と水溶液中で配位させた錯体が同じ構造であるとは考え難く、次式で示される過程が非常に速いものと考えられる。



従って、以後 Tb-cryp222 を錯体水溶液として取り扱うこととした。また、Euの場合と同様に次式で示される R(Tb) 値を水溶液中の錯体存在量に関する指標として、H_R(Tb) 値を水溶液中の Tb³⁺ 存在量に関する指標として用いる。

$$R(Tb) = \frac{(^5D_4 \rightarrow ^7F_6)_{comp} / (^5D_4 \rightarrow ^7F_5)_{comp}}{(^5D_4 \rightarrow ^7F_6)_{ion} / (^5D_4 \rightarrow ^7F_5)_{ion}} \quad (4.4)$$

$$H_R(Tb) = \frac{(^5D_4 \rightarrow ^7F_5)_{comp}}{(^5D_4 \rightarrow ^7F_5)_{ion}} \quad (4.5)$$

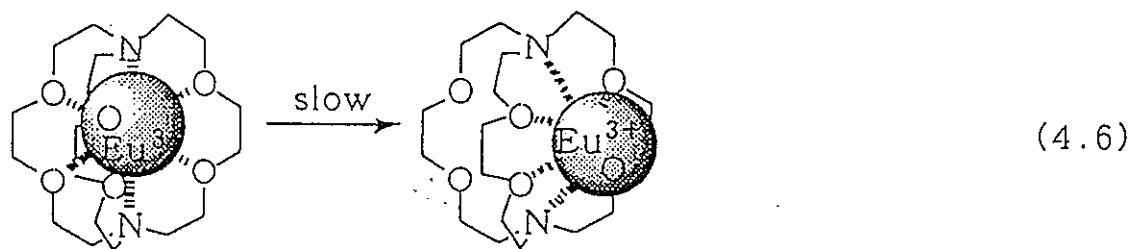
水溶液中における Tb(cryp222), Tb-cryp222, Tb(NO₃)₃ の発光スペクトルを図 4.10 に示す。

4.2.1.2 Eu³⁺の発光スペクトルの cryp222/Eu³⁺比依存性

Eu³⁺濃度を一定とし、cryp222/Eu³⁺比を変化させた9種のEu-cryp222の発光スペクトルを調べたところ cryp222/Eu³⁺ ≤ 2 の範囲では R(Eu) 値の上昇が見られたが、cryp222/Eu³⁺ ≥ 2 ではほぼ一定であった。これより水溶液中では Eu³⁺に対して cryp222 は2配位で飽和となりそれ以上は配位しないと考えられる。図4.11に cryp222/Eu³⁺比に対する R(Eu) 値の変化を示す。

4.2.1.3 溶解後の Eu-cryp222 錯体の発光スペクトル変化

溶解後の水溶液中における Eu(cryp222) の発光スペクトルの経時変化を調べたところ、時間の経過とともに発光強度が上昇し、約10時間後に一定となった。この時のスペクトルは等濃度の Eu-cryp222 のものと同等であった。これより、水に溶解した Eu(cryp222) は Eu-cryp222 と同じ状態になると考えられる。すなわち Tb(cryp222) の場合に比べて、Eu(cryp222) では次式で示される過程が遅いものと考えられる。



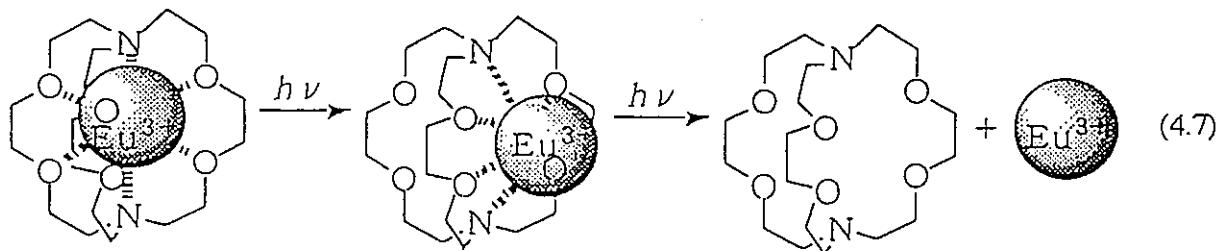
この事については次の4.2.1.4項で検証する。図4.12に溶解後の Eu(cryp222) の発光スペクトルの経時変化を示す。

4.2.1.4 弱酸性水溶液中での Eu-cryp222 錨体への光照射実験

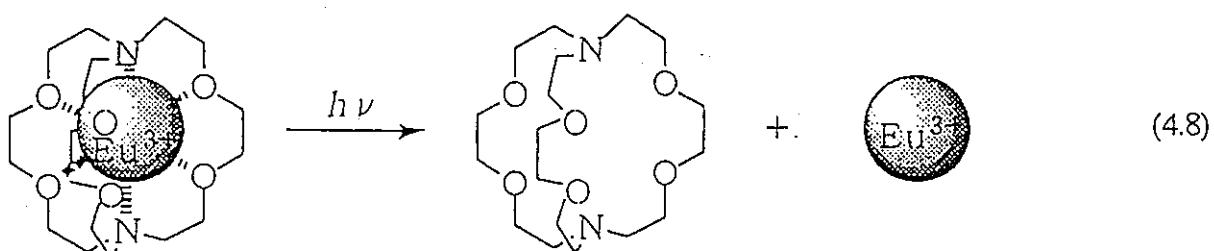
図 4.13 に希硝酸水溶液中における Eu(cryp222) の光反応および暗反応の $R(Eu)$ 値経時変化を示す。Eu は非常に加水分解し易い金属であり、中性条件では光照射によって解離した Eu^{3+} の加水分解によって水溶液中の全 Eu^{3+} 濃度が変化する恐れがある。従ってここでは、Eu(cryp222) がその解離過程でどのような経路を経るのかを確認するために溶液を硝酸弱酸性とした。光反応では時間経過とともに $R(Eu)$ 値が上昇し、約 7 時間後に一定となった。暗反応でも時間経過とともに $R(Eu)$ 値が上昇し、約 11 時間後に一定となった。この時、反応終点での $R(Eu)$ 値はともに約 1.52 であった。

ここで、光照射により Eu(cryp222) の解離反応が起こるならば図 4.9 より次の 2 つの機構が考えられる。すなわち、

反応機構 1



反応機構 2



である。前述の結果では、光反応で $R(Eu)$ 値が上昇するのである

から Eu-cryp222 の状態を経由する機構、すなわち反応機構 1 で解離が進むと考えられる。また、暗反応でも時間経過とともに R(Eu) 値が上昇し、反応終点での R(Eu) 値が光反応のそれとおおよそ同じであるという結果は 4.2.1.3 項での予測を支持するものである。さらに、暗反応のプロットを single exponential で、光反応のプロットを double exponential でフィッティングすると、
暗反応

$$R(Eu) = 1.534 - 0.24231 \exp(-0.3058t) \quad (4.9)$$

光反応

$$R(Eu) = 1.522 - 0.04255 \exp(-0.2305t) - 0.19432 \exp(-2.1057t) \quad (4.10)$$

となった。この 2 式の係数は良い一致を示しており、(4.6)式の過程に対して光の効果が $-0.19432 \exp(-2.1057t)$ の分だけあると考えられる。

以上より、Eu(cryp222) の解離過程では Eu-cryp222 の状態を経由するものと判断した。従って、以後 Eu-cryp222 を錯体水溶液として取り扱うことにした。

4.2.1.5 cryp222 の $^1\text{H-NMR}$ 測定

図 4.14 に 10mmol/kg, 1.0mmol/kg cryp222 重水溶液およびプロトン化された cryp222 (1.0mmol/kg cryp222 重水溶液 + 硝酸) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。ケミカルシフト値は DSS(Sodium-2,2-dimethyl-2-silapentane-5-sulfonate) のメチル基の位置を 0 とする外部標準法を用いて決定した。cryp222 は第 3 級アミン

基を二つ持つ化合物であるから、濃度が高くなるほど溶液の塩基性が増加する。従って、図 4.14 の上から下へ行くほどよりプロトン化された状態であるといえる。従ってこの結果は、cryp222 のプロトン化が起こるにつれて 2.87 ppm 付近の triplet が減少し、3.9 ppm 付近にシフトしていくことを示している。また、1.0 mmol/kg cryp222 重水溶液の triplet の分裂がつぶれているのは、O と N の間でのプロトンの交換によるものと考えられる。尚、各ピークの帰属は図 4.15 に示す。

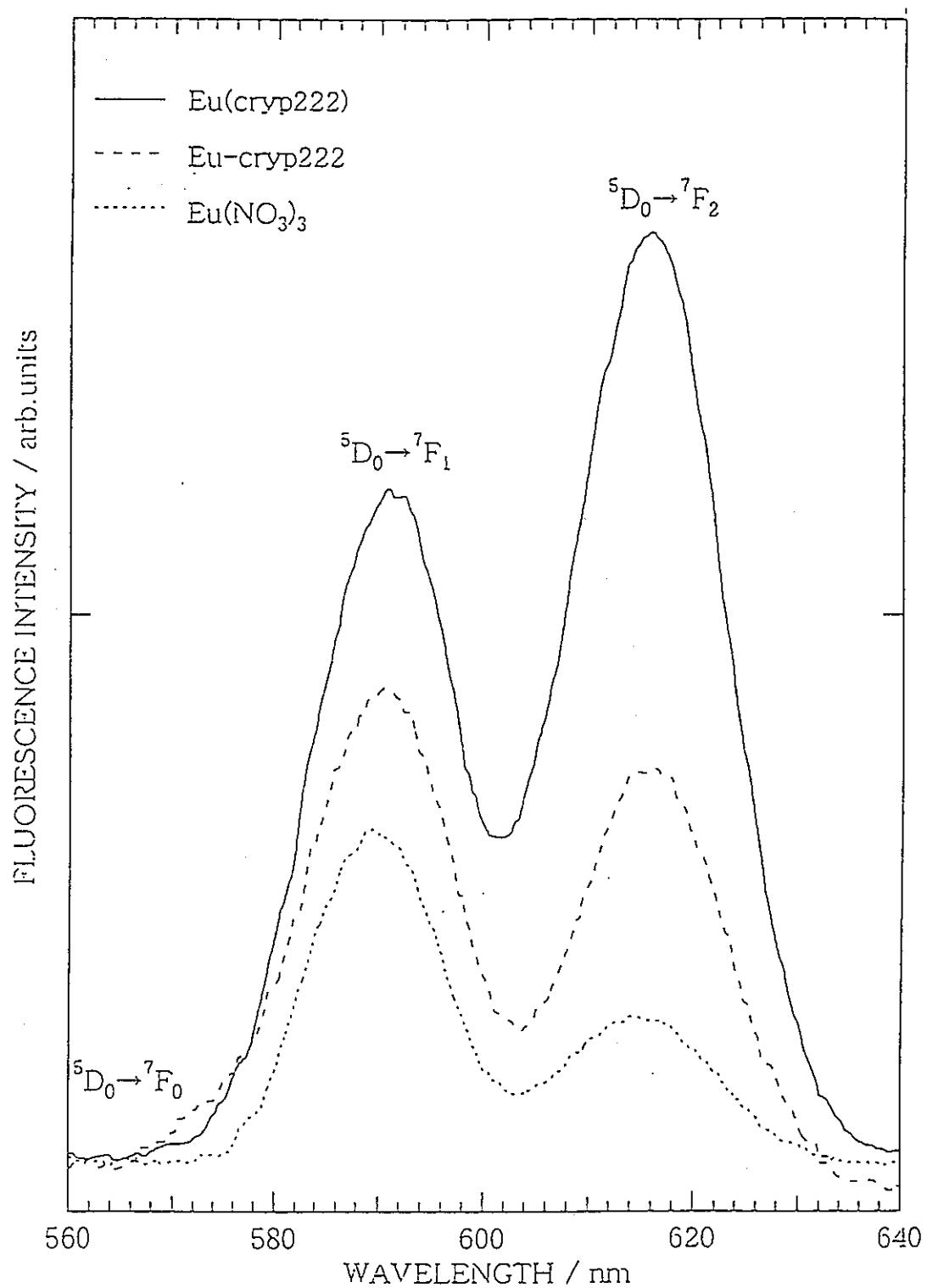


図4.9 溶解直後のEu(cryp222), Eu-cryp222およびEu(NO_3)₃の発光スペクトル
(励起波長:394.3nm, 濃度:0.5mmol/l, 滴媒:蛍光測定用蒸留水)

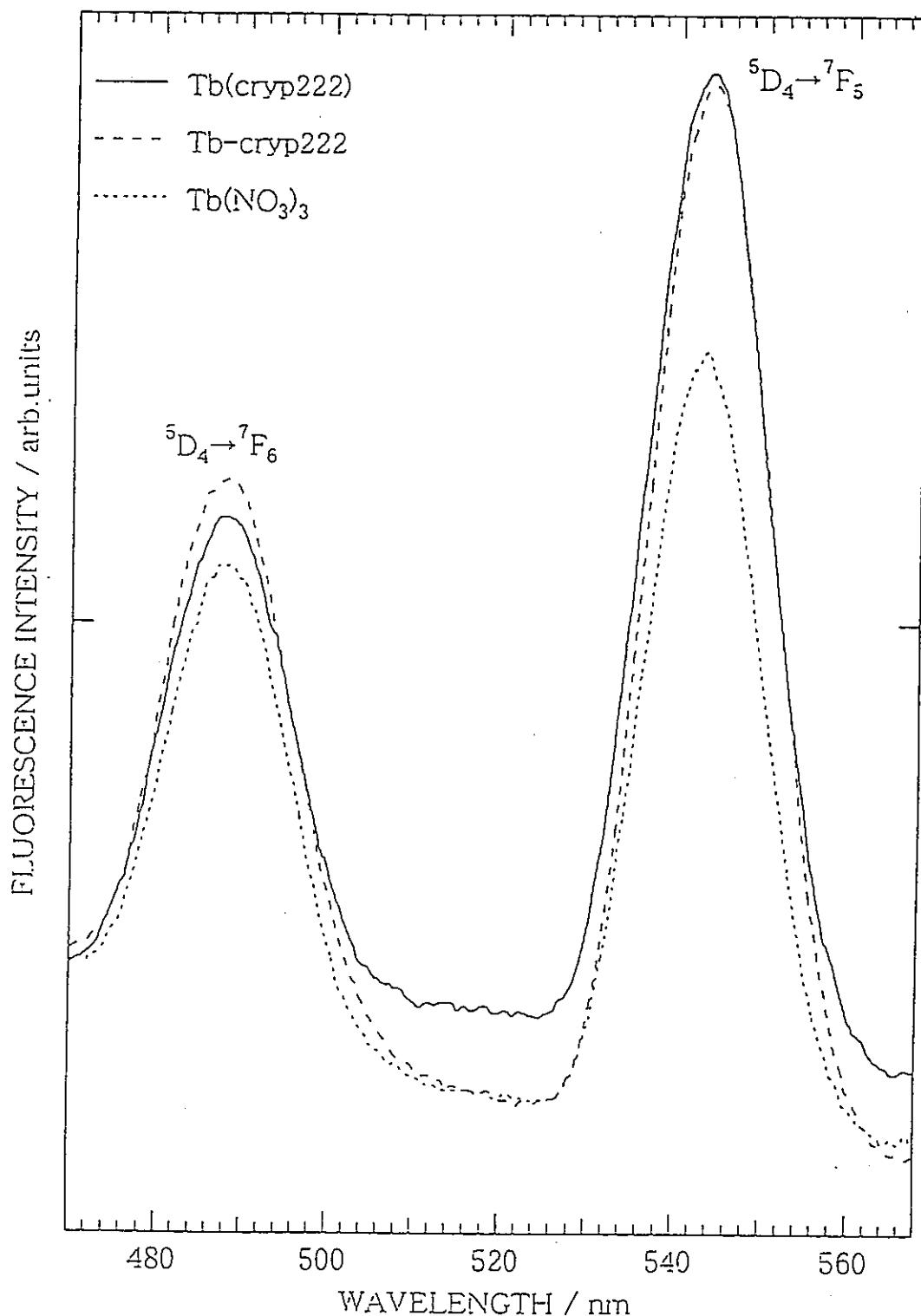


図4.10 溶解直後のTb(cryp222), Tb-cryp222およびTb(NO₃)₃の発光スペクトル
(励起波長:353.9nm, 濃度:0.5mmol/l, 溶媒:蛍光測定用蒸留水)

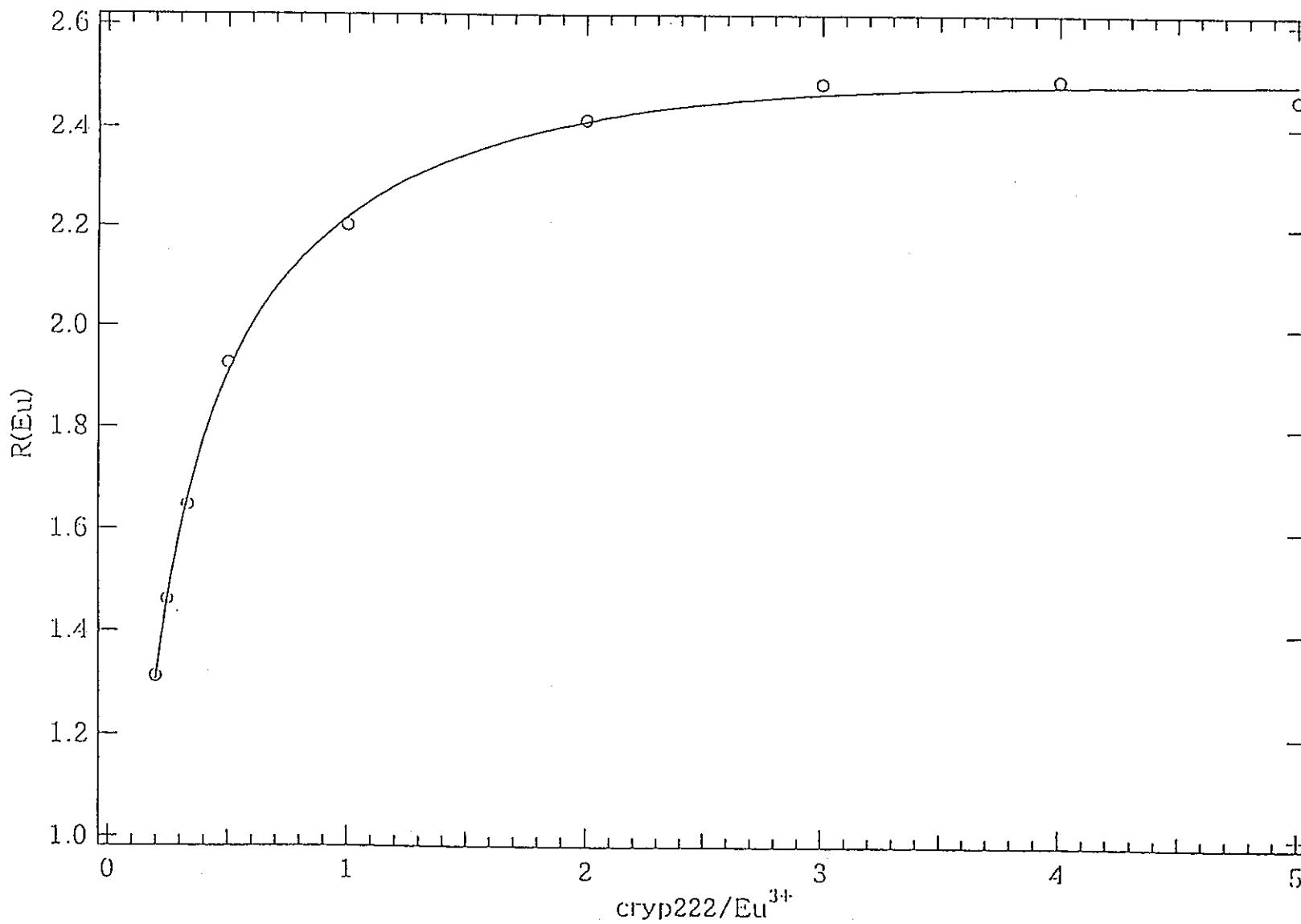


図4.11 $\text{cryp222}/\text{Eu}^{3+}$ に対する $R(\text{Eu})$ 値変化 (Eu^{3+} 濃度:0.1mmol/l, 溶媒:蛍光測定用蒸留水)

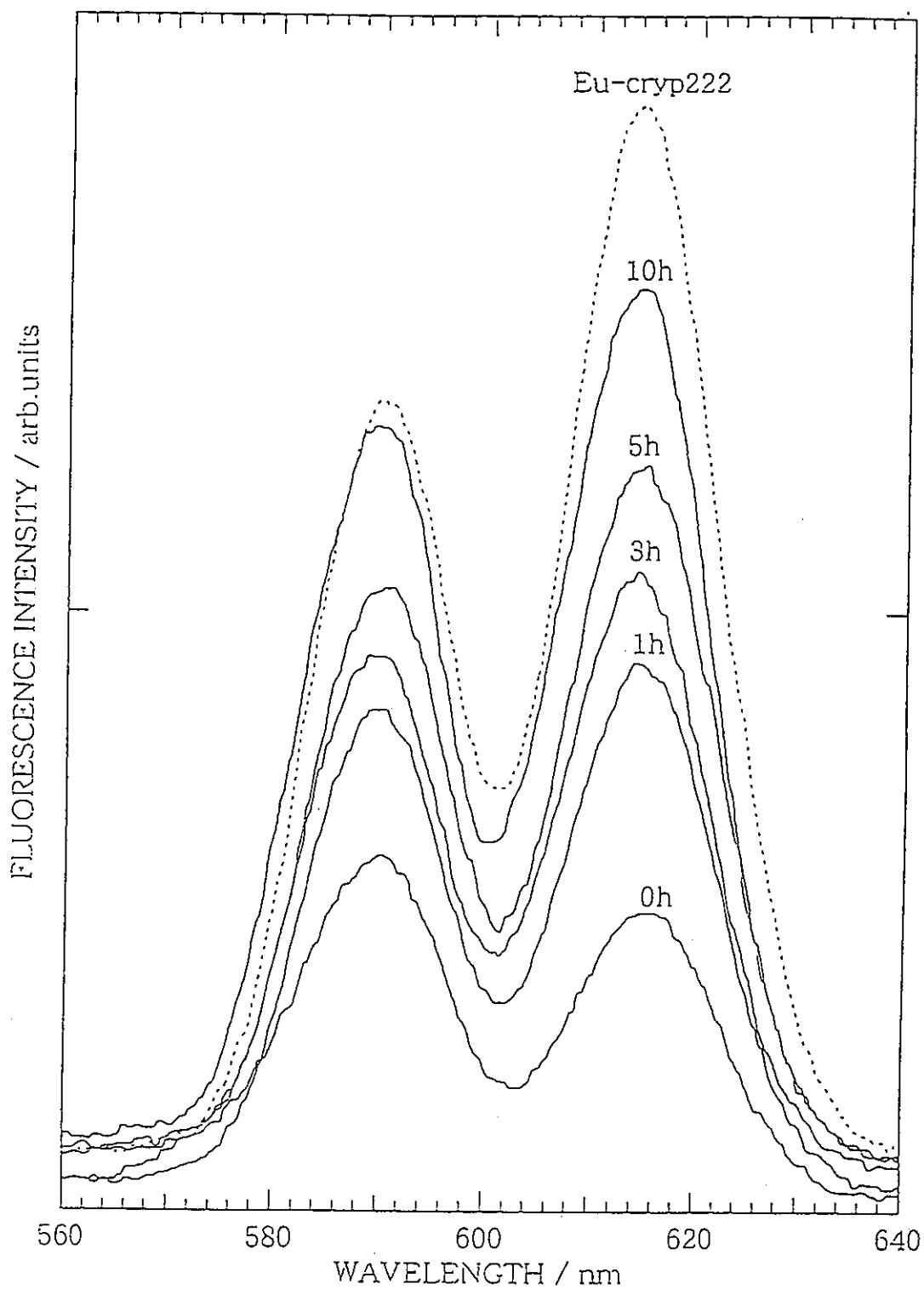


図4.12 溶解後のEu(cryp222)の発光スペクトルの経時変化
(励起波長:394.3nm, 濃度:0.5mmol/l, 溶媒:蛍光測定用蒸留水)

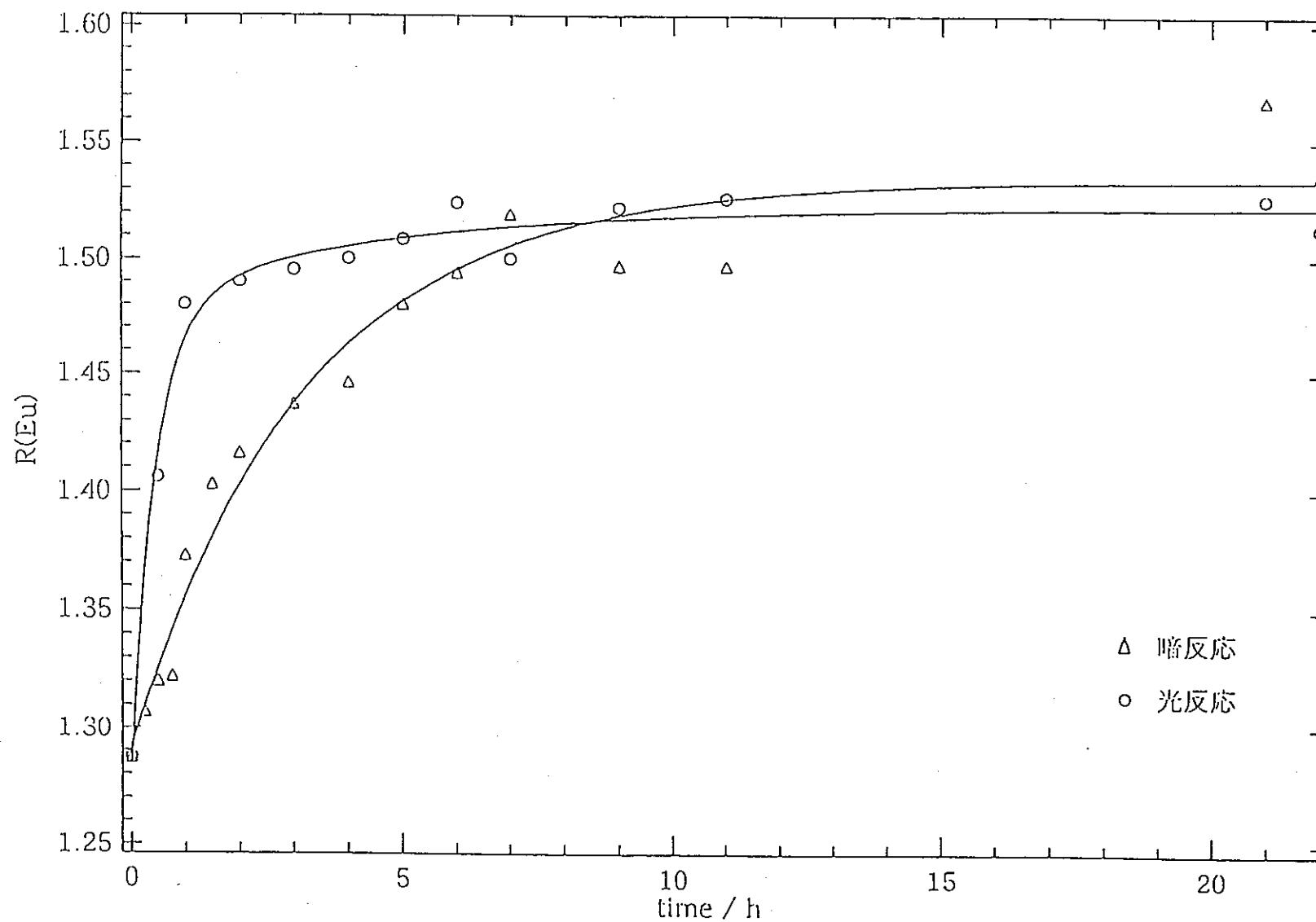


図4.13 希硝酸水溶液中における光照射によるEu(cryp222)のR値の経時変化
(濃度:0.5mmol/l, pH=3.8, 温度:25°C)

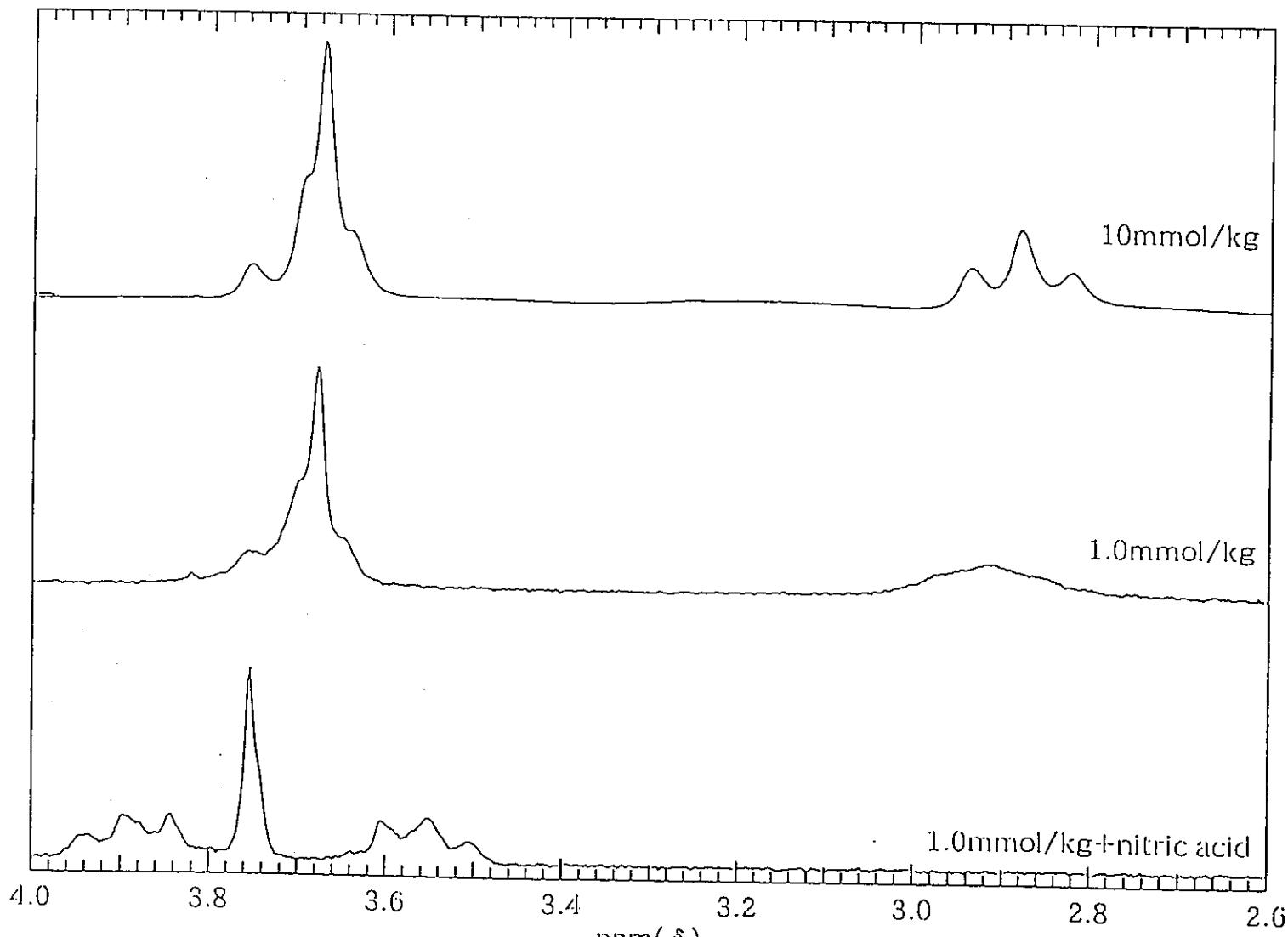


図4.14 cryp222の ^1H -NMRスペクトル(溶媒: D_2O)

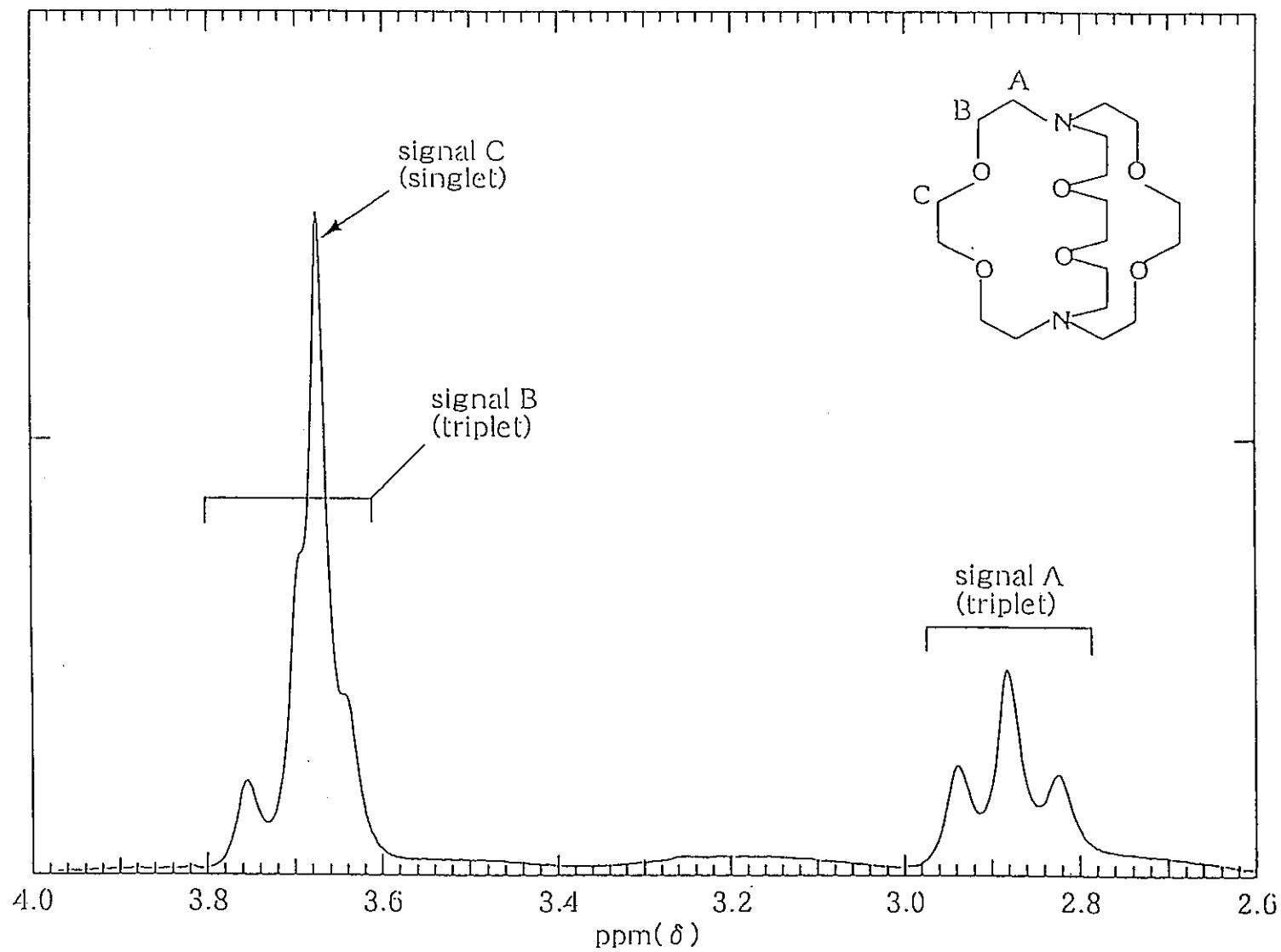


図4.15 cryp222の ^1H -NMRスペクトルおよび帰属(濃度:10mmol/kg, 溶媒: D_2O)

4.2.2 1:1 Ln(Ⅲ)-cryp222 水溶液への光照射実験

4.2.2.1 Eu-cryp222への光照射

(1) 発光スペクトル測定

光反応では時間の経過とともに $R(Eu)$ 値の減少が見られ、約 60 時間後に一定となった。 $H_L(Eu)$ 値も時間の経過とともに減少し、約 40 時間後に一定となった。この時、その値は 1.0 を下回っていた。暗反応では $H_L(Eu)$ 値に減少が見られたが、光反応に比べて大きな変化ではなかった。また、 $R(Eu)$ 値はほぼ一定であった。

Eu-cryp222 の $R(Eu)$ 値および $H_L(Eu)$ 値の経時変化を各々図 4.16、4.17 に、光照射時の Eu-cryp222 の発光スペクトルの経時変化を図 4.18 に示す。

光照射により $R(Eu)$ 値が 1.0 に向かって減少していくという結果から、水溶液中に存在する錯体の量が減少していると考えられる。 $R(Eu)$ 値が完全に 1.0 にならないのは、



の平衡が存在するためと考えられる。また、それと同時に Eu^{3+} の消光が観測され、 $H_L(Eu)$ 値が 1.0 を下回るという結果からは、 Eu^{3+} としての発光量が減少していると考えられる。これらより、光照射によって Eu-cryp222 の解離反応が起こり、解離した Eu^{3+} の一部が発光を伴わない形に変化したものと判断した。

(2) $^1\text{H-NMR}$ 測定

光照射下における Eu-cryp222 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの経時変化を図 4.19 に示す。Eu-cryp222 のスペクトルは光照射によって 3.05 ppm 付近の triplet が減少し、3.86 ppm 付近の triplet が増加していった。また、singlet が 3.74 ppm 付近から 3.76 ppm 付近にシフトし、線幅が細くなっていた。この結果は光照射によって、Eu-cryp222 のスペクトルがプロトン化された cryp222 のスペクトルに近づいていくことを示している。cryp222 がプロトン化されるには水溶液中のプロトン濃度が上昇しなければならないことから、ここではプロトン濃度上昇の原因を Eu^{3+} の加水分解によるものと考えた。

4.2.2.2 Tb-cryp222 への光照射

(1) 発光スペクトル測定

光反応では時間の経過とともに $R(\text{Tb})$ 値の上昇が見られ、その値は 1.0 に近づいていった。 $H_R(\text{Tb})$ 値は時間の経過とともに減少し、約 5 時間後に一定となった。この時、その値は 1.0 を大きく下回っていた。暗反応では $H_R(\text{Tb})$ 値に減少が見られたが、光反応に比べて大きな変化ではなかった。また、 $R(\text{Tb})$ 値はほぼ一定であった。Tb-cryp222 の $R(\text{Tb})$ 値および $H_R(\text{Tb})$ 値の経時変化を各々図 4.20、4.21 に、光照射時の Tb-cryp222 の発光スペクトルの経時変化を図 4.22 に示す。

光照射により $R(Tb)$ 値が 1.0 に向かって上昇していくという結果から、水溶液中に存在する錯体の量が減少していると考えられる。ここで、Tb の R 値の変化の傾向が Eu と逆になるのはそれ基準にとったピーク位置が逆転しているためである。また、それと同時に Tb^{3+} の消光が観測され、 $H_L(Tb)$ 値が 1.0 を大きく下回るという結果からは、 Tb^{3+} としての発光量が減少していると考えられる。これらより、光照射によって Tb-cryp222 の解離反応が起こり、解離した Tb^{3+} の一部が発光を伴わない形に変化したものと判断した。

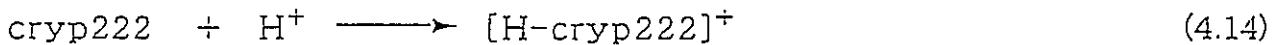
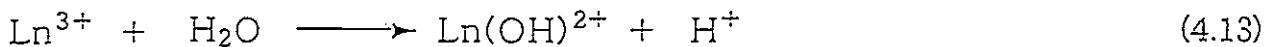
(2) 1H -NMR 測定

光照射下における Tb-cryp222 の 1H -NMR スペクトルの経時変化を図 4.23 に示す。Tb-cryp222 のスペクトルは光照射によって 3.05 ppm 付近の triplet が減少し、3.86 ppm 付近の triplet が増加していった。また、singlet の線幅が細くなっていた。この結果は光照射によって、Tb-cryp222 のスペクトルがプロトン化された cryp222 のスペクトルに近づいていくことを示している。cryp222 がプロトン化されるには水溶液中のプロトン濃度が上昇しなければならないことから、ここでは Eu の場合と同様にプロトン濃度上昇の原因を Tb^{3+} の加水分解によるものと考えた。

4.2.2.3 $Ln(III)$ -cryp222 に関する総括

光照射下における $Ln(III)$ -cryp222 の 1H -NMR 測定の結果では、

Eu-cryp222 と Tb-cryp222 の両方の場合で cryp222 のプロトン化が観測された。このプロトン化は以下のような機構で起こることが考えられる。



また、光照射下における Ln(Ⅲ)-cryp222 の発光スペクトル測定の結果では Eu-cryp222 と Tb-cryp222 の両方の場合で大幅な消光が観測され、等濃度の $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ の発光よりも強度が小さく観測された。(4.12)式の解離反応だけが起こっているならば等濃度の $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ の発光よりも強度が大幅に小さく観測されるることは無く、何らかの別の反応が起こっていると考えられる。

さらに、光反応終点における Eu-cryp222 と Tb-cryp222 の H 値を比較すると各々 $H_L(\text{Eu}) \approx 0.6$ 、 $H_R(\text{Tb}) \approx 0.12$ であった。これより Eu^{3+} よりも Tb^{3+} の方が加水分解し易いと考えられる。一般に、 Ln^{3+} の加水分解のし易さはその表面電荷 Z/r (Z :原子価、 r :イオン半径) に依存するといわれているが、これは実験結果と一致する。この符号は、光照射による Ln^{3+} の消光の原因が Ln^{3+} の加水分解種であるという予想を支持するものである。

2.1.2 項で述べたように光を吸収して励起された Ln^{3+} は、第 1 励起状態の最低振動準位から発光過程および無輻射過程の競合によって失活する。この無輻射過程には、 Ln^{3+} から溶媒分子へのエネルギー伝播による失活過程が含まれる。 Ln^{3+} が加水分解を起こすと Ln^{3+} と OH 基との間の共有結合性が高くなり、振動エネルギーとして失われるエネルギーの大きさがフリーの Ln^{3+} より

も大きくなる。このため加水分解種の生成により上記の消光が起こったという考えは妥当である。

しかしながら、Lnは1次加水分解定数が非常に大きく、報告されている1次加水分解定数⁵¹⁾を用いて計算すると、pH=7では99.99%加水分解していることになる。これより1次の加水分解種の発光は、Ln(NO₃)₃の発光として観測されたものとほぼ同じであると考えられ、1次の加水分解種の生成により消光されるとは考えにくい。

一方で、光照射後のLn(Ⅲ)-cryp222を2週間ほど放置したものの発光スペクトルを測定したところ反応終点のものと殆ど変化が無かった。また、これに酸を加えたところ、光照射前のスペクトルに戻っていた。これより、Ln³⁺が酸に可溶で水に難溶性の物質に変化していたものと考えられる。Lnの高次加水分解種であるLn(OH)₃は、水に難溶性であることが報告されており⁵²⁾、光照射によるLn³⁺の消光はLn³⁺の高次加水分解種によるものと考えられる。

以上より cryp222のプロトン化は、光照射によって解離したLn³⁺の加水分解によって起こり、Ln³⁺の消光はLn³⁺の高次加水分解種の生成によるものと判断した。

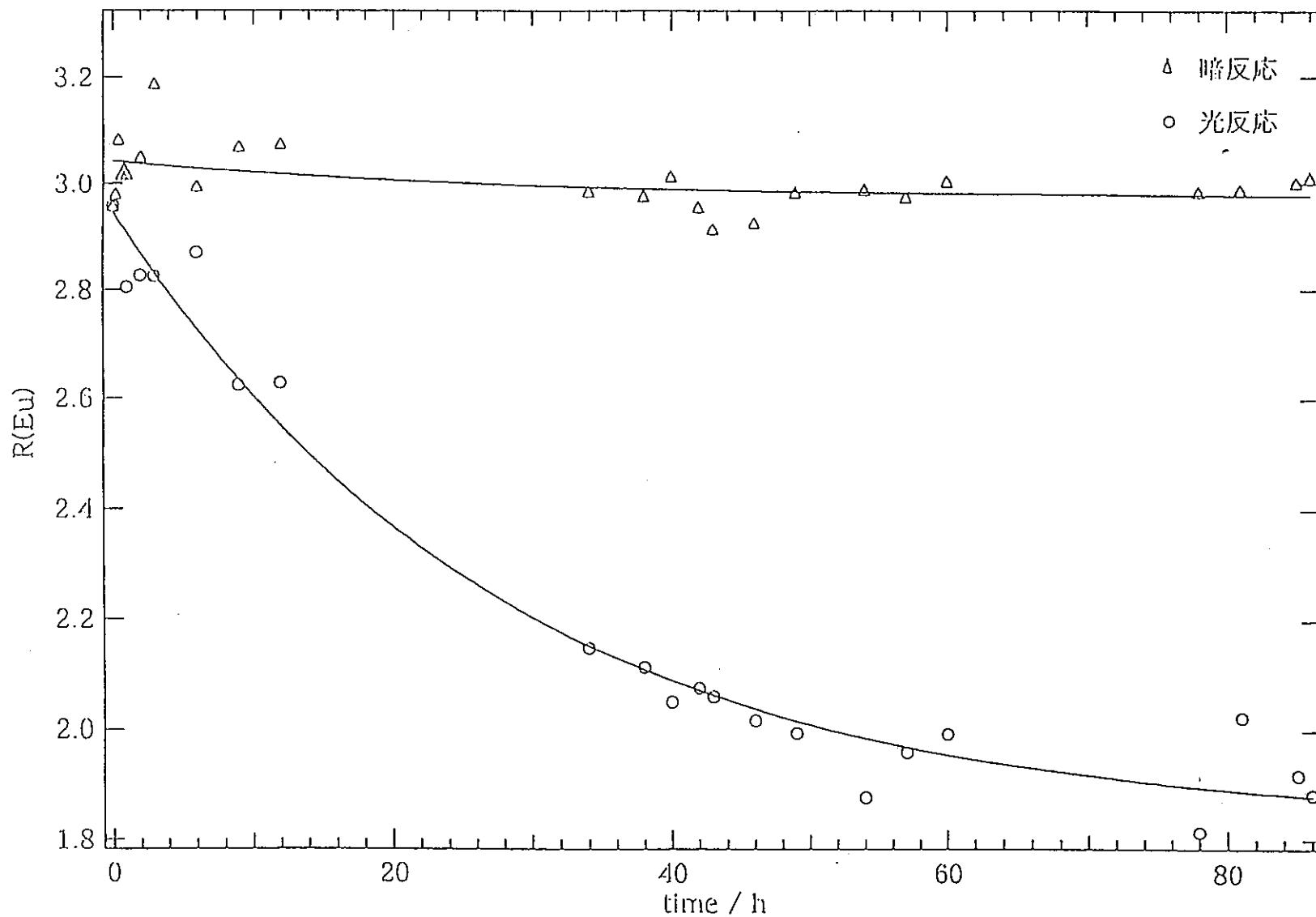


図4.16 光照射下におけるEu-cryp222の $R(\text{Eu})$ 値の経時変化
(Eu^{3+} 濃度:0.5mmol/l, 溶媒:蛍光測定用蒸留水, 温度:25°C)

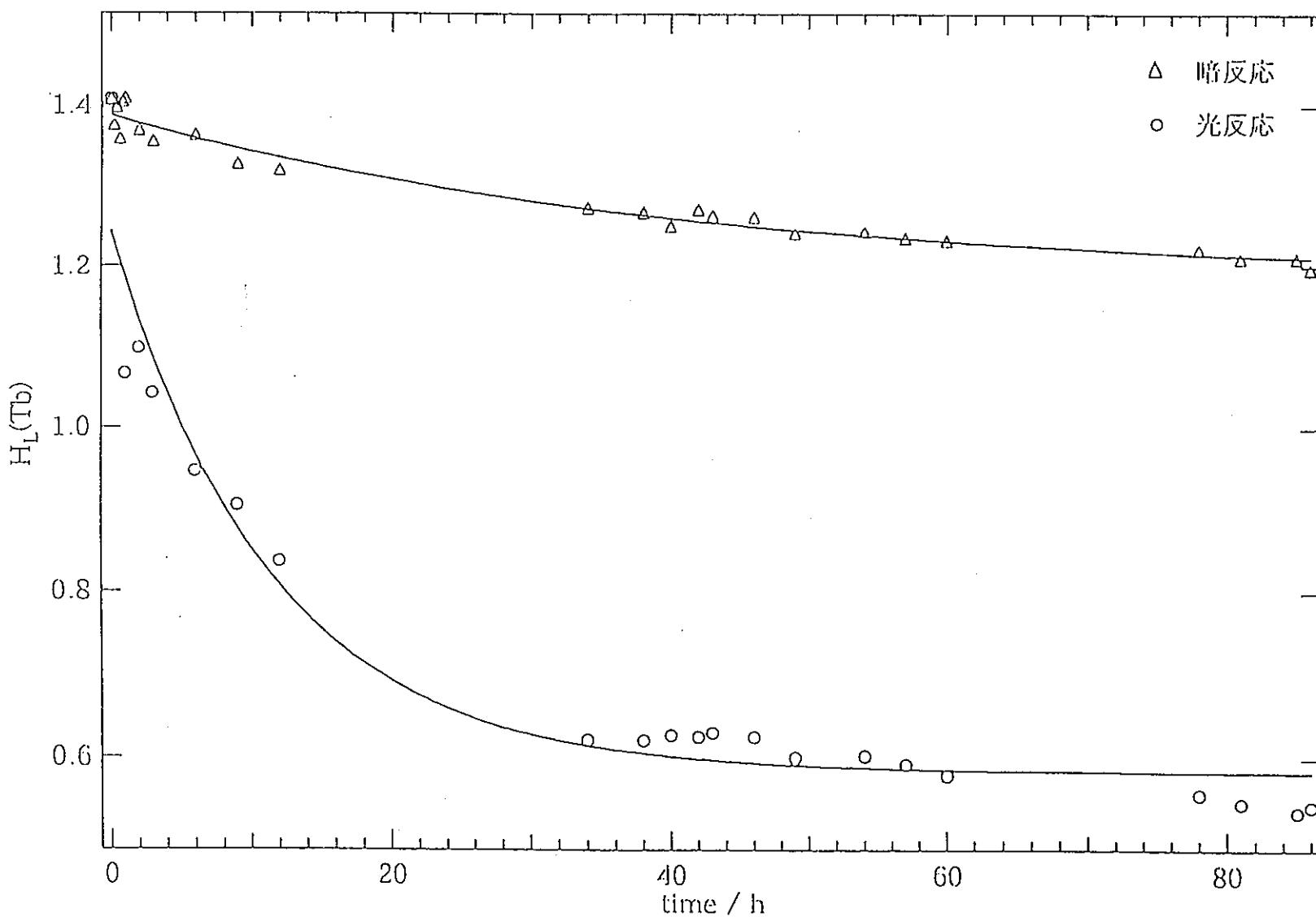


図4.17 光照射下におけるEu-cryp222の H_L 値の経時変化
(Eu³⁺濃度:0.5mmol/l, 溶媒:蛍光測定用蒸留水, 溫度:25°C)

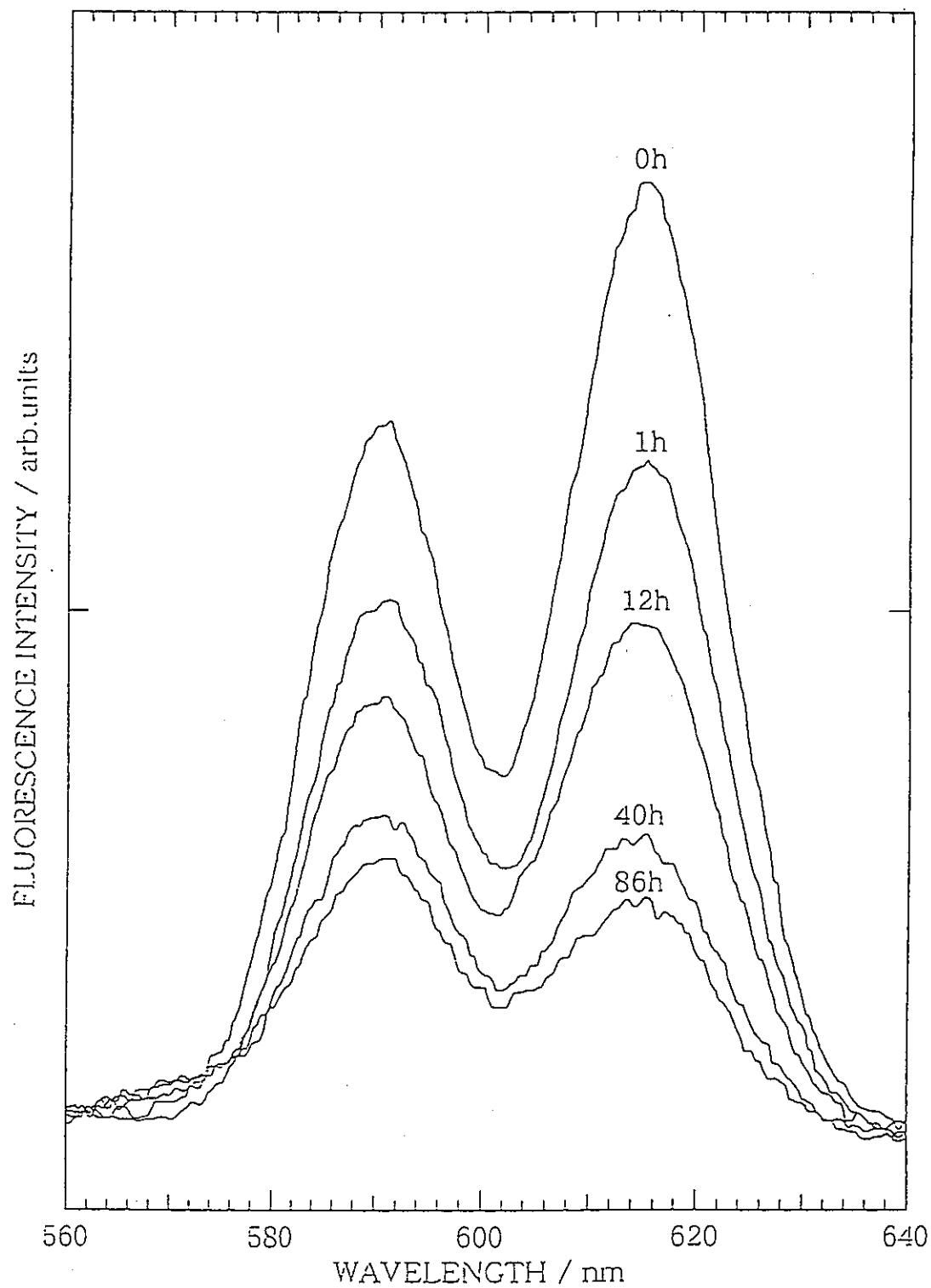


図4.18 光照射下におけるEu-cryp222の発光スペクトルの経時変化
(Eu³⁺濃度:1.0mmol/l, 溶媒:蛍光測定用蒸留水, 温度:25°C)

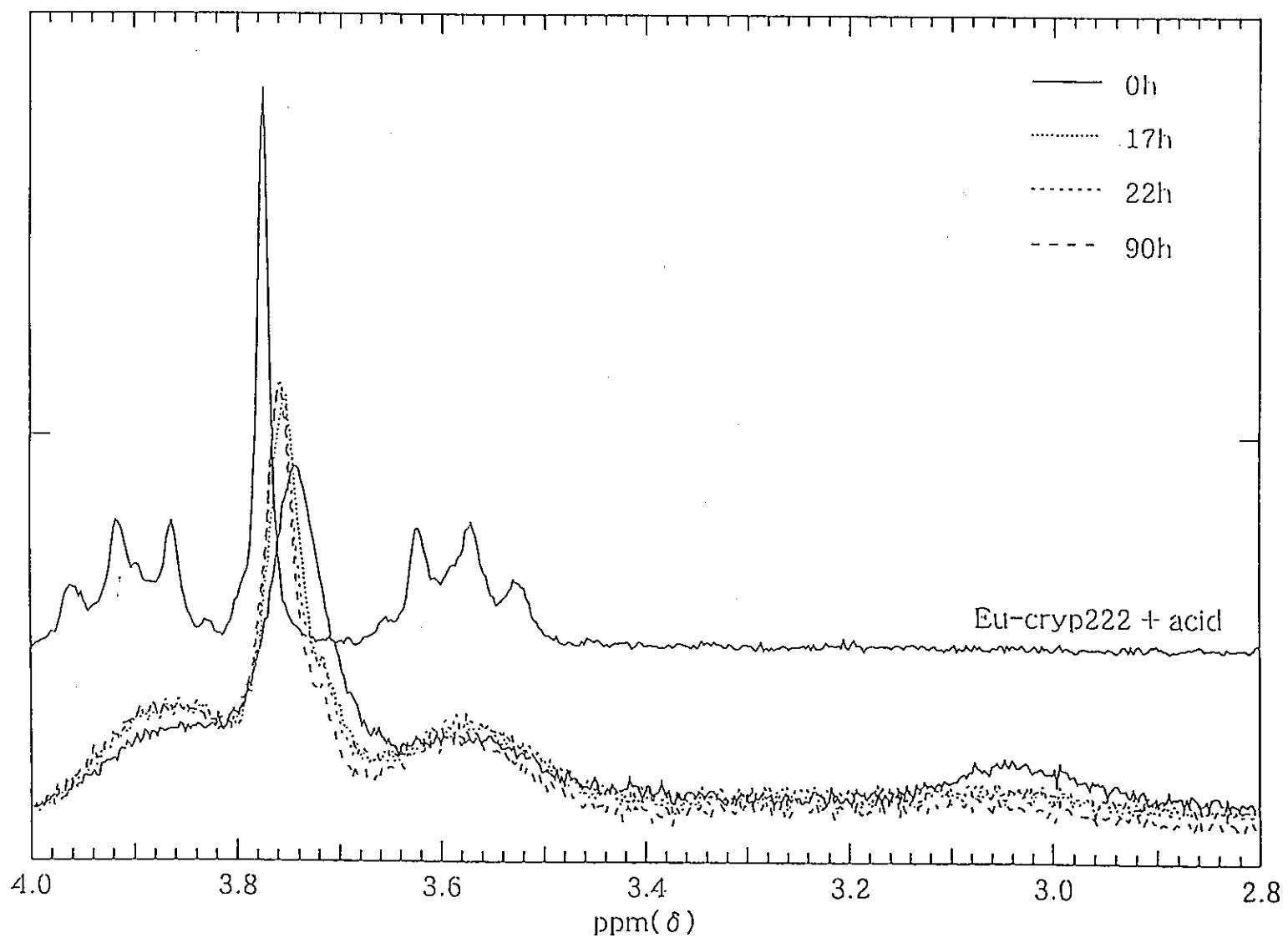


図4.19 光照射下におけるEu-cryp222の ^1H -NMRスペクトルの経時変化
(Eu^{3+} 濃度:1.0mmol/kg, 溶媒: D_2O ,)

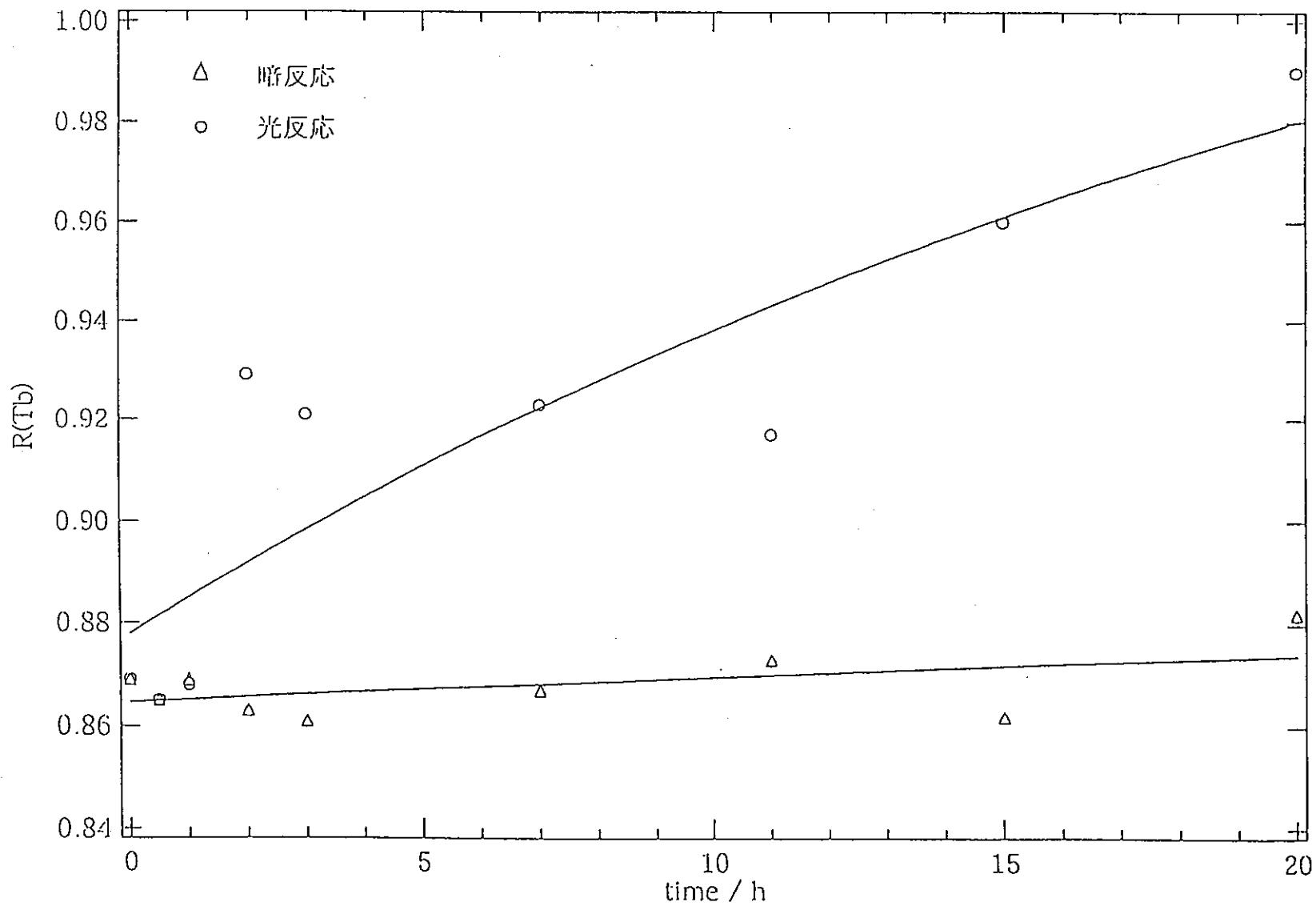


図4.20 光照射下におけるTb-cryp222のR(Tb)値の経時変化
(Tb³⁺濃度:0.5mmol/l, 溶媒:蛍光測定用蒸留水, 温度:25℃)

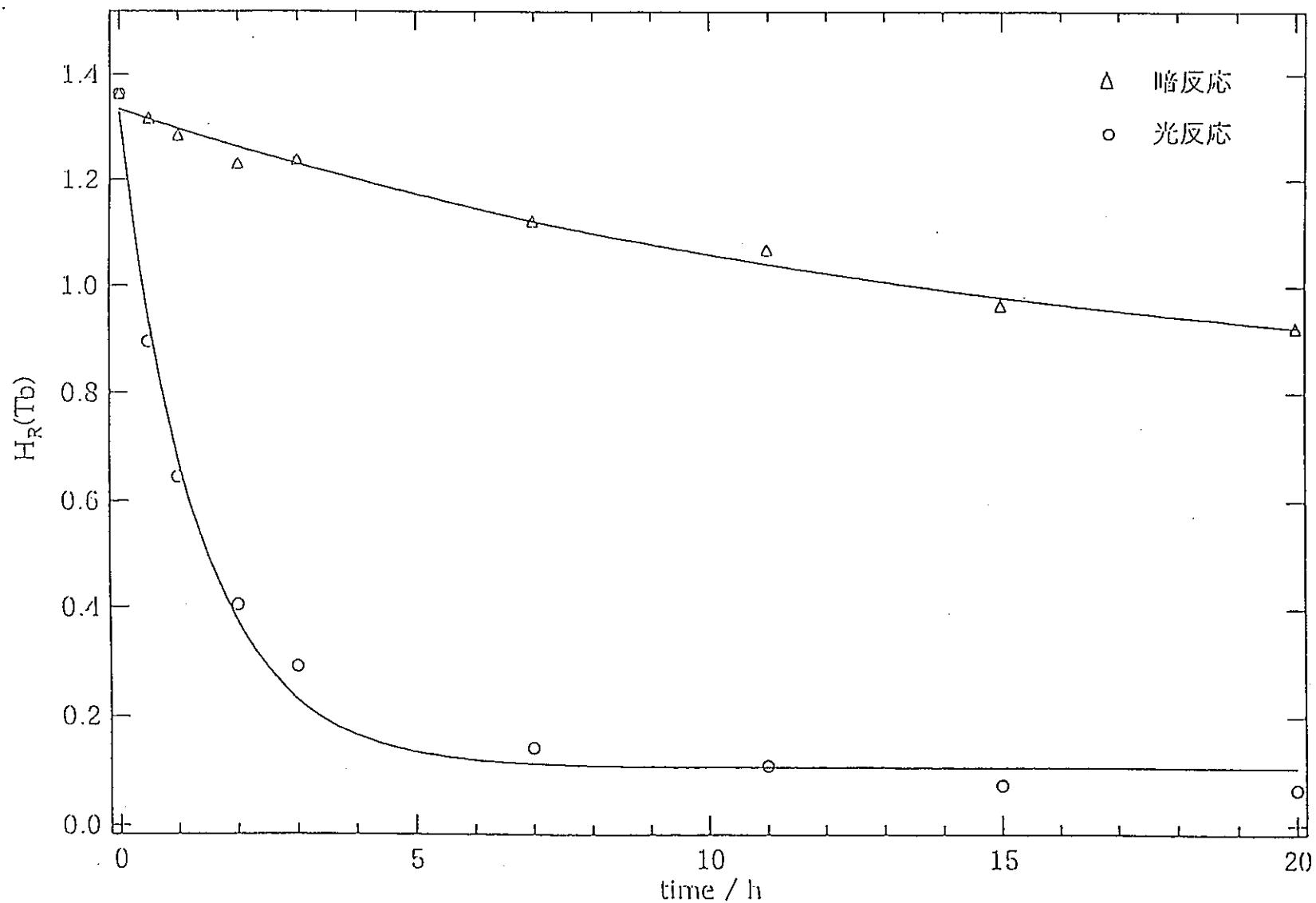


図4.21 光照射下におけるTb-cryp222の $H_R(Tb)$ 値の経時変化
(Tb^{3+} 濃度:0.5mmol/l, 溶媒:蛍光測定用蒸留水, 温度:25°C)

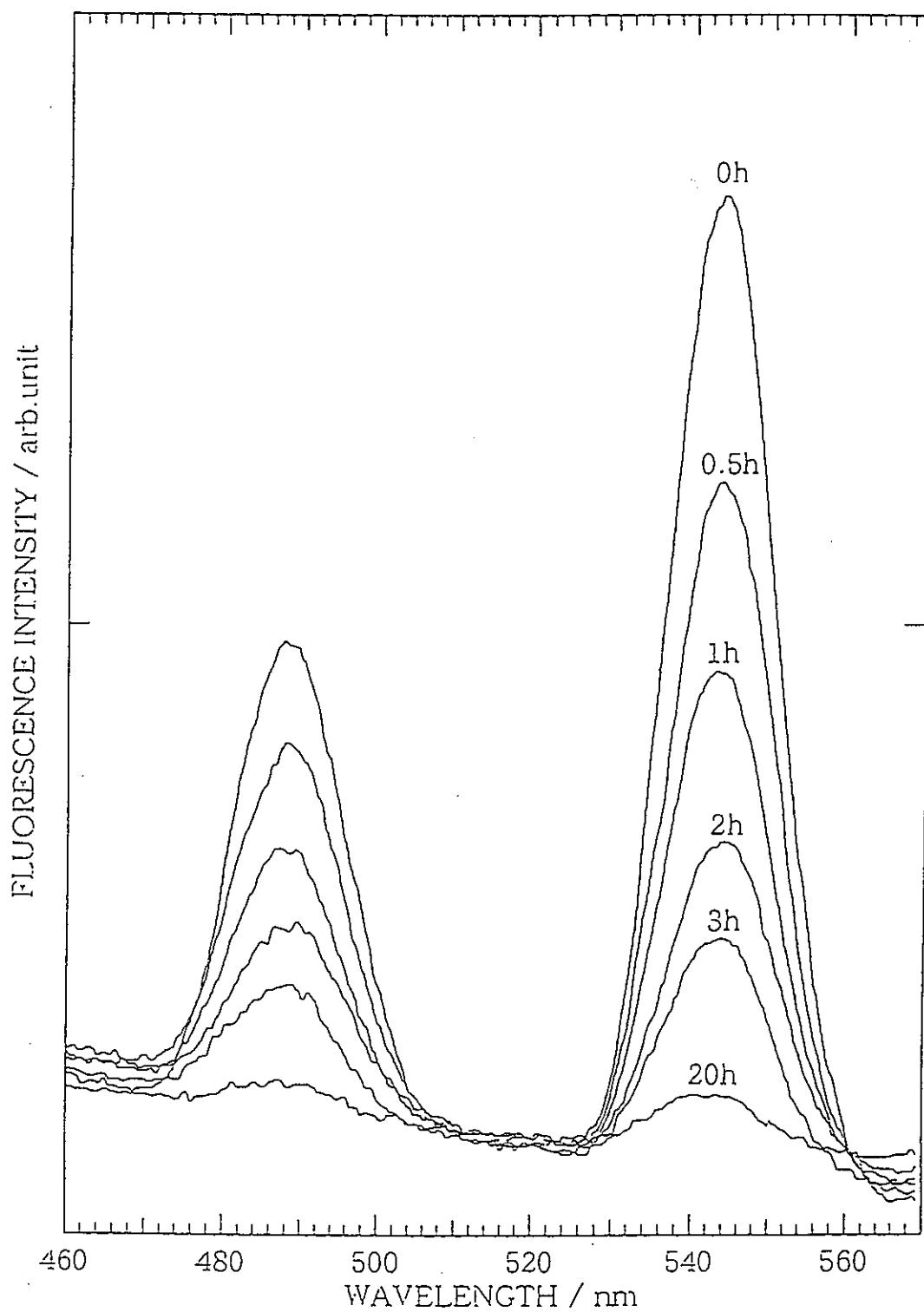


図4.22 光照射下におけるTb-cryp222の発光スペクトルの経時変化
(Tb^{3+} 濃度:0.5mmol/l, 溶媒:蛍光測定用蒸留水, 温度:25°C)

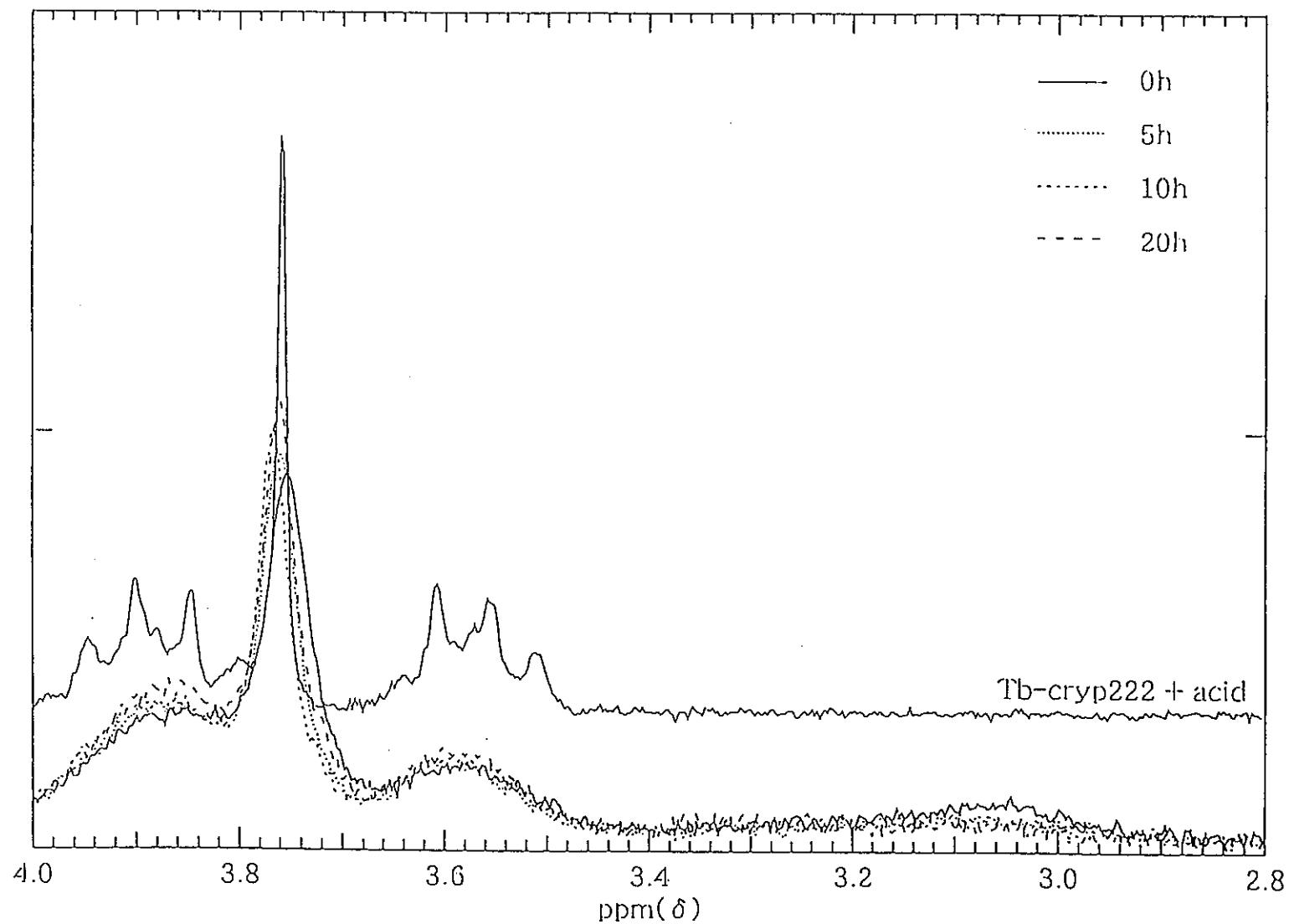


図4.23 光照射下におけるTb-cryp222の ^1H -NMRスペクトルの経時変化
(Tb^{3+} 濃度:1.0mmol/kg, 溶媒: D_2O)

4.2.3 Eu-Tb-cryp222 水溶液への光照射実験

4.2.3.1 Eu-Tb-cryp222 水溶液の Eu^{3+} の発光スペクトル変化

$R(\text{Eu})$ 値は光反応、暗反応とともに若干の上昇傾向はあったものの、大幅な減少傾向は見られず、両者に大きな差は見られなかつた。また、 $H_L(\text{Eu})$ 値は光反応、暗反応とともに若干の上昇傾向はあったものの、大幅な減少傾向は見られなかつた。しかしながら、光反応においては $H_L(\text{Eu})$ 値に上下動が見られた。Eu-Tb-cryp222 の $R(\text{Eu})$ 値および $H_L(\text{Eu})$ の経時変化を各々図 4.24 および 4.25 に示す。

光反応、暗反応ともに $R(\text{Eu})$ 値の減少が見られなかつたことから Eu-cryp222 の解離反応は殆ど起こっていないと考えられる。また、光反応、暗反応とともに $H_L(\text{Eu})$ 値の減少が見られなかつたことから、 Eu^{3+} の高次加水分解種の生成も殆ど起こっていないと考えられる。光反応における $H_L(\text{Eu})$ 値の変動については、 Eu^{3+} と Tb^{3+} が重なっている波長領域では Eu^{3+} の吸収帯が光学フィルターでは完全に遮蔽しきれなかつた為に起つたと考えられる。

4.2.3.2 Eu-Tb-cryp222 水溶液の Tb^{3+} の発光スペクトル変化

$R(\text{Tb})$ 値は光反応、暗反応とともに減少傾向が見られ、後者では上下動が見られた。 $H_R(\text{Tb})$ 値は光反応、暗反応とともに減少傾向が見られ、特に光反応では暗反応に比べて大幅な減少傾向が見られた。Eu-Tb-cryp222 の $R(\text{Tb})$ 値および $H_R(\text{Tb})$ の経時変化を各々図

4.2.6 および 4.2.7 に示す。

光反応、暗反応とともに $R(Tb)$ 値の減少が見られ、1.0 に近づかなかつたという結果と 4.2.2.2 項の結果を考え併せると、 Tb -cryp222 の解離反応は起こっていないと考えるのが妥当である。しかしながら、光反応では暗反応に比べて $H_R(Tb)$ 値の大幅な減少が見られたことから、 Tb^{3+} の高次加水分解種の生成が起こっていると考えられる。 Tb^{3+} の高次加水分解種は、 Tb -cryp222 の解離が起こらなければ生成しないことから、ここでは、光反応において Tb -cryp222 の解離が起こっているものと判断した。

光反応における $R(Tb)$ 値の変動は、 Eu -cryp222 と Tb -cryp222 の間の平衡によるものと考えられる。 Eu -cryp222 と Tb -cryp222 では熱力学的安定度が異なり、 Tb -cryp222 よりも Eu -cryp222 の方が安定であるといわれている¹⁴⁾。また 4.2.1.2 項の結果より、 Eu^{3+} に対して cryp222 は 2 配位で飽和すると考えられる。従って、反応初期段階では光照射によって解離した cryp222 が、 Eu^{3+} に対して飽和になるまで Eu -cryp222 に配位すると考えられる。 Tb^{3+} に関しても Eu^{3+} と同様に Tb^{3+} に対して cryp222 は 2 配位で飽和することが予想される。このため cryp222 が Eu^{3+} に対して飽和になった後に、過剰に存在する cryp222 が Tb -cryp222 に配位すると考えられる。ここではこのような考察により $R(Tb)$ 値の変動が起こると考えた。

以上 Eu - Tb -cryp222 の光反応に関する結果および考察より、吸収帯を光学フィルターによって遮蔽した Eu -cryp222 の解離は起こらず、吸収帯に光を当てた Tb -cryp222 は解離反応を起こして

いふと判断した。従つて、Ln-cryp222の解離反応はそのLnに固有な吸収帯への光照射によって起こるといえる。

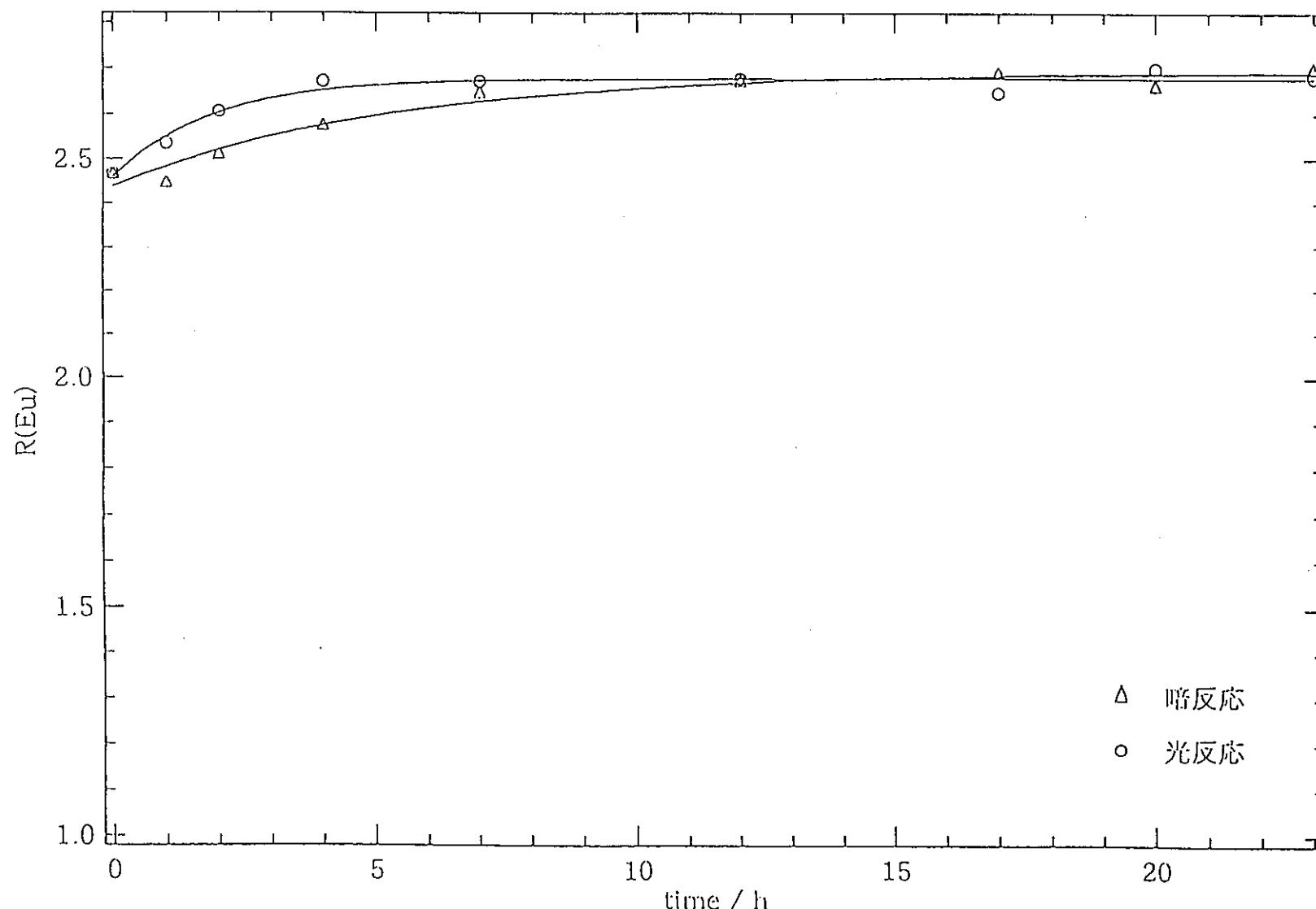


図4.24 光照射下におけるEu-Tb-cryp222のR(Eu)値の経時変化
(Eu³⁺濃度:0.25mmol/l, 溶媒:蛍光測定用蒸留水, 温度:25℃)

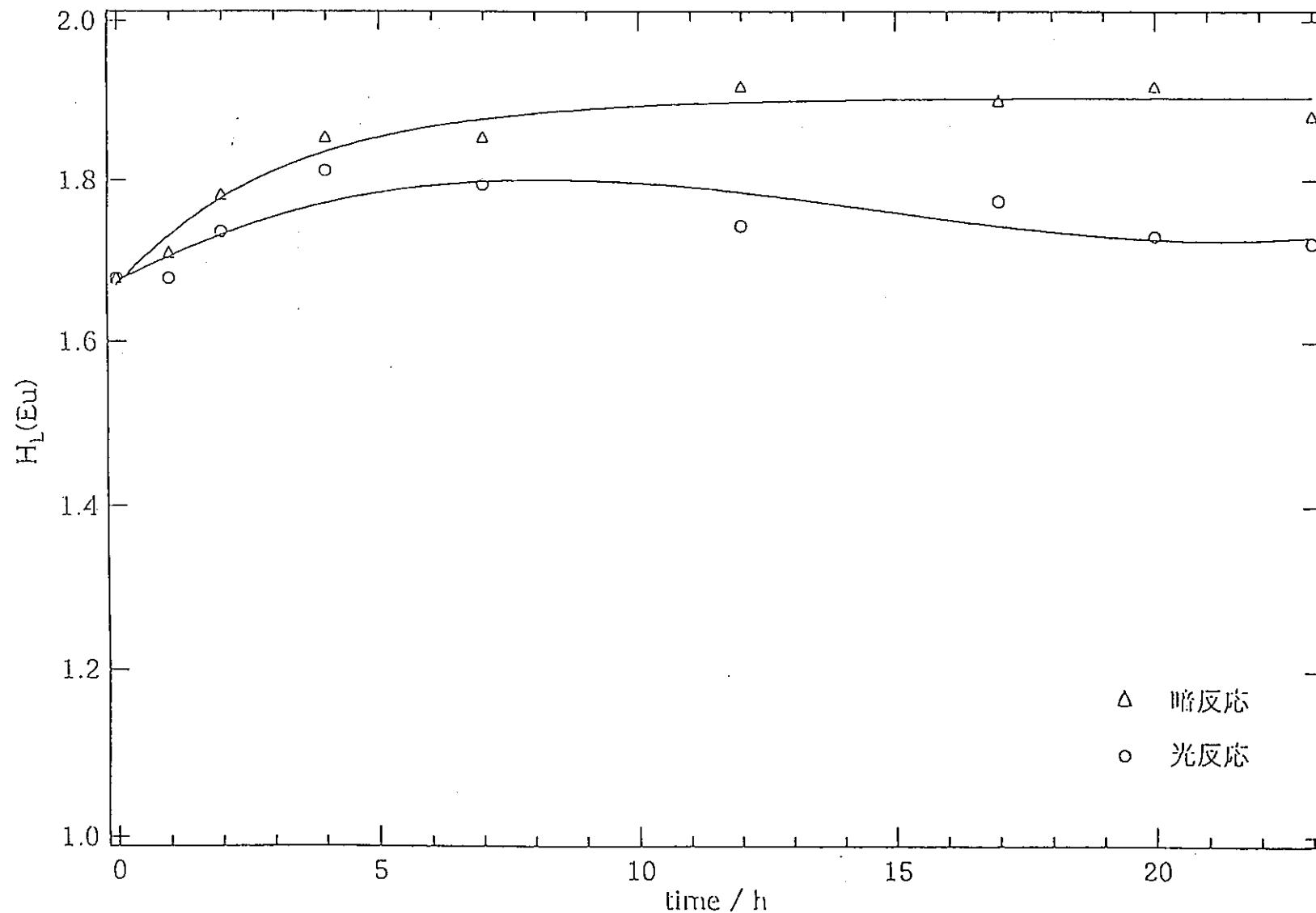


図4.25 光照射下におけるEu-Tb-cryp222の $H_L(\text{Eu})$ 値の経時変化
(Eu³⁺濃度:0.25mmol/l, 溶媒:蛍光測定用蒸留水, 温度:25°C)

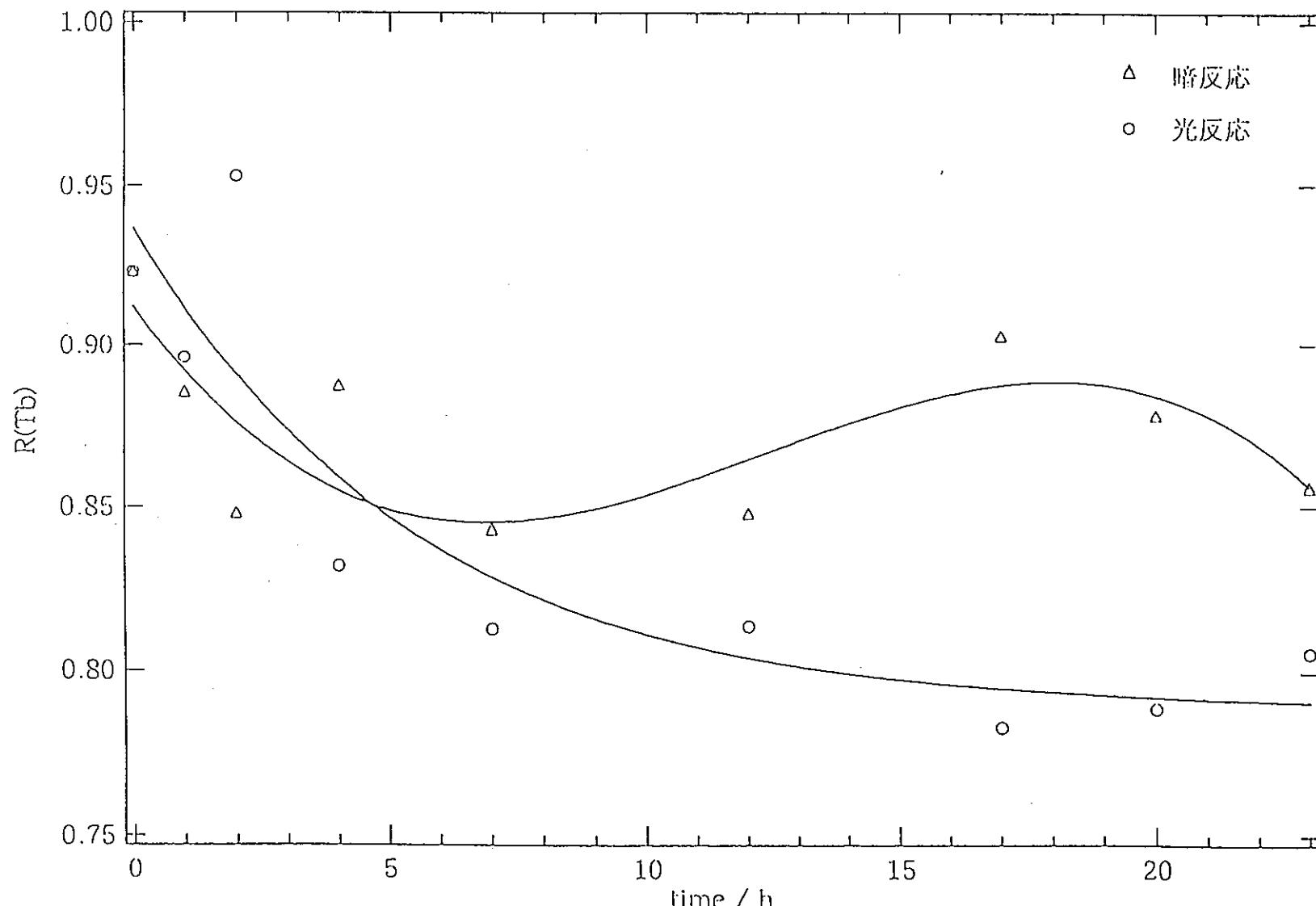


図4.26 光照射下におけるEu-Tb-cryp222の $R(\text{Tb})$ 値の経時変化
(Tb^{3+} 濃度:0.75mmol/l, 溶媒:蛍光測定用蒸留水, 溫度:25°C)

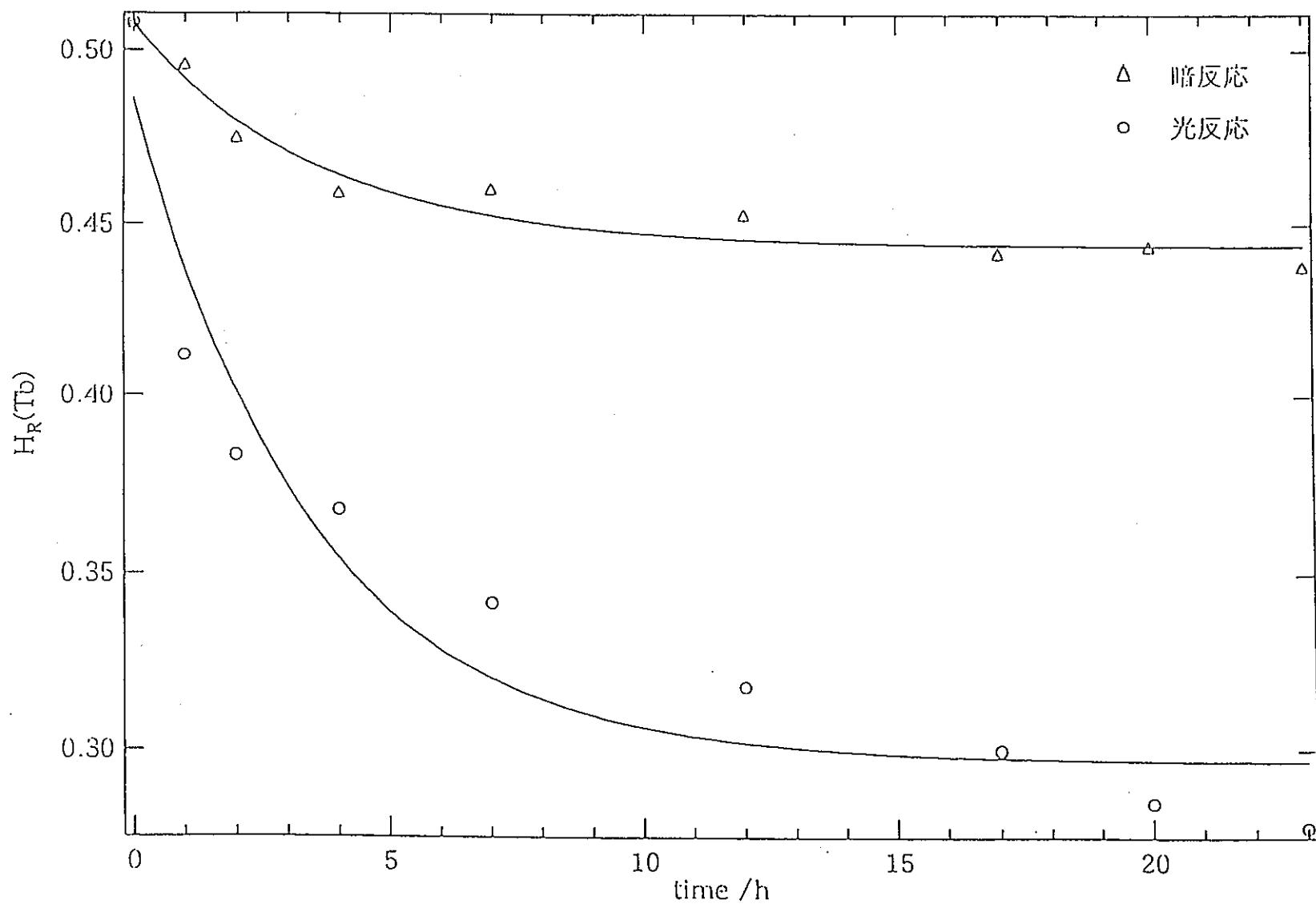


図4.27 光照射下におけるEu-Tb-cryp222の $H_R(Tb)$ 値の経時変化
(Tb³⁺濃度:0.75mmol/l, 溶媒:蛍光測定用蒸留水, 温度:25℃)

第 5 章 結 論

本研究における結論を以下に示す。

- (1) $\text{Ln}(\text{III})\text{-cryp222}$ 錫体への光照射により、 $\text{Ln}(\text{III})\text{-cryp222}$ 錫体の解離が起こることが確認された。
- (2) 光照射によって解離された Ln^{3+} は高次加水分解種になることが明らかになった。
- (3) $\text{Ln}(\text{III})\text{-cryp222}$ 錫体の解離反応は、その Ln^{3+} に固有な吸収体への光照射によって起こることが確認された。

以上 3 点より多種類の Ln^{3+} を含む水溶液に特定の Ln^{3+} に固有な吸収帯への光照射を行い、適当な抽出溶媒を用いることにより、その特定の Ln^{3+} を分離することが可能であると結論した。

また、 Cm^{3+} の模擬物質として用いた Eu^{3+} に関する知見は、 Eu^{3+} と同程度の励起寿命と、遙かに大きなモル吸光係数を持つ Cm^{3+} に対しても適用可能であることが期待される。

第 6 章 参考文献

- 1) 畠山 耕, 東京工業大学原子核工学専攻博士論文, 1996
- 2) (財)産業創造研究所「再処理技術高度化調査成果報告書 - I . 廃棄物発生量低減化技術の調査(1)-」(1996)
- 3) 鈴木 篤之, 清瀬量平編「核燃料サイクル工学」, 日刊工業新聞社(1981)
- 4) M.Kubota et al., "Method of Partitioning High-Level Fuel Reprocessing Waste(Separation Apparatus and cold test).", JAERI-M7206(1977)
- 5) D. Cvjeticanin and S.Ratkovic, "Separation of Neptunium, Plutonium, Americium and Thorium by Anion Exchange." J.Chromatog., 46 (1970)326-328
- 6) D. Cvjeticanin and M.M.Vucetic, "Separation of Various Oxidation States of Neptunium and Plutonium by Reversed-Phase Partition Chromatography.", J.Chromatog., 103(1975) 305-310
- 7) Y.Enokida and A.Suzuki, "Extraction-Chromatographic Measurement of Oxidation States of Neptunium-237 at Low Concentrations.", J.Nucl.Sci.Technol., 24, 10(1987)859-861
- 8) M.Kubota et al., "Fundamental Study on the Extraction of Transuranium Elements from High-Level Liquid Waste(Survey and Classification of Extractants).", JAERI-M88-002(1988)
- 9) 犀野 真也, 東京工業大学原子核工学専攻修士論文, 1997
- 10) (財)原子力環境整備センター「平成4年度 再処理技術高度化調査報告書(核種分離・利用技術)」(1993)
- 11) 柳田 博明, 加納 剛編「レア・アース-その物性と応用-」技報

堂出版(1991)

- 12) 杉山 亘, 東京工業大学原子核工学専攻修士論文, 1995
- 13) G. Stein and E. Wurzberg, "Energy Gap Law in the Solvent Isotope Effect on Radiationless Transitions of Rare Earth Ions.", J. Chem. Phys., 62, 1(1975) 208-213
- 14) 山村 朝雄, 東京工業大学原子核工学専攻博士論文, 1995
- 15) S.P. Sinha, Complexes of the Rare Earths, Pergamon Press, Oxford, 1966
- 16) C.K. Jorgensen and B.R. Judd, "Hypersensitive Pseudoquadrupole Transition in Lanthanides.", Mol. Phys., 8, (1964) 281-290
- 17) W. DeW. Horrocks, Jr., and D.R. Sudnick, "Lanthanide Ion Probes of Structure in Biology. Laser-Induced Luminescence Decay Constants Provide a Direct Measure of the Number of Metal-Coordinated Water Molecules.", J. Am. Chem. Soc., 101, 2 (1979) 334-340
- 18) W. DeW. Horrocks, Jr., V.K. Arkle, F. Liotta and D.R. Sudnick, "Kinetic Parameters for a System at Equilibrium from the Time Course of Luminescence Emission: A New Probe of Equilibrium Dynamics. Excited-State Europium(III) as a Species Label", J. Am. Chem. Soc., 105, 11(1983) 3455-3459
- 19) M. Albin and W. DeW. Horrocks, Jr., "Europium(III) Luminescence Excitation Spectroscopy. Quantitative Correlation between the Total Charge on the Ligands and the $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ Transition Frequency in Europium(III) Complexes.", Inorg.

Chem., 24, 6, (1985) 895-900

- 20) S.T.Fray et al., "Characterization of Lanthanide Complexes with a Series of Amide-Based Macrocycles, Potential MRI Contrast Agents, Using Eu³⁺ Luminescence Spectroscopy and Molecular Mechanics.", Inorg.Chem., 33, 13(1994)2882-2889
- 21) S.Ling and W.DeW.Horrocks,Jr., "Kinetics of Complex Formation by Macrocycle Polyaza Polycarboxylate Ligands: Detection and Characterization of an Intermediate in the Eu³⁺-dota System by Laser-Excited Luminescence.", Inorg.Chem., 34, 14(1995)3724-3732
- 22) A.Seminara and A.Musumeci, "Lanthanide Complexes with Mono- and Bicyclic Macromolecules. Synthesis and Spectroscopic Studies.", Inorg.Chim.Acta., 39(1980)9-17
- 23) N.Sabbatini et al., "Spectroscopic and Photophysical Properties of the Europium(III) Cryptate [Eu³⁺ C 2.2.1].", Chem. Phys.Lett., 107, 2(1984)212-216
- 24) 木下 一彦, 御橋 廣眞編「蛍光測定-生物科学への応用-」学会出版センター(1993)
- 25) B.M.Antipenko and V.L.Ermolaev, "On the Mechanism of Radiationless Energy Transfer between Rare-Earth Ions in Liquid Solutions.", Opt.Spectrosc., 26(1969)415-418
- 26) B.M.Antipenko and V.L.Ermolaev, "Effect of an Anion Change upon the Radiationless Energy Transfer between Rare-Earth Ions in Liquid Solutions.", Opt.Spectrosc., 29 (1970)47-49

- 27) B.M.Antipenko and V.L.Ermolaev,"Role of the Solvent in Radiationless Energy-Transfer Processes between Rare-Earth Ions.", Opt.Spectrosc.,30 (1971)39-42
- 28) B.M.Antipenko,I.M.Batyaev and T.A.Privalova," Role of the Solvent in the Processes of Nonradiative Energy Transfer between Rare Earth Ions.", Opt.Spectrosc.,33 (1972)610-611
- 29) T.Yamamura,Y.-Y.Park and H.Tomiyasu,"Energy Transfer from the Excited Uranyl Ion to Various Lanthanide Ions in aqueous solution.",J.Alloy.Comp.,193(1993)186-188
- 30) Y.Haas and G.Stein,"Pathways of Radiative and Radiationless Transitions in Europium(Ⅲ) Solutions:Role of Solvents and Anions.",J.Phys.Chem.,75,24(1971)3668-3677
- 31) F.A.コットン,G.ウィルキンソン,P.L.ガウス編「基礎無機化学」 培風館(1995)
- 32) G.T.シー ボーグ「人工超ウラン元素」 共立出版(1965)
- 33) J.V.Beitz,"f-State Luminescence of Trivalent Lanthanide and Actinide ions in Solution.",J.Alloy.Comp.,207(1994)41-50
- 34) S.Tsusima and A.Suzuki,"Separation of Uranium and Lanthanides by Photolysis and its Application to Nuclear Fuel Reprocessing.",J.Nucl.Sci.Technol.,33,10(1996)810-811
- 35) J.T.Bell,L.M.Toth and H.A.Friedman,"Photochemistry of Plutonium Solutions."ORNL/TN-37830(1983)
- 36) H.A.Friedman,"Feasibility Study for the Oxidation of Am(Ⅲ) by Photolysis."ORNL/TM-7359(1980)

- 37) R.Sjöblom and J.C.Hindman,"Spectrophotometry of Neptunium in Perchloric Acid Solutions.",J.Am.Chem.Soc.,73(1951)1744-1751
- 38) T.K.Keenan."Americium and Curium.",J.Chem.Ed.,36,1(1959)27-31
- 39) 平岡 道夫「クラウン化合物」講談社(1978)
- 40) 東京化学同人編「化学大辞典」(1989)643
- 41) R.M.Izatt,K.Pawlak and J.S.Bradshaw,"Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocycle Interaction with Cations,Anions, and Neutral Molecules.",Chem.Rev.,95(1995)2529-2586
- 42) V.M.Loyola,R.Pizer and R.G.Wilkins,"The Kinetics of C-complexing of the Alkaline-Earth Ions with Several Cryptands.",J.Am.Chem.Soc.,99,22(1977)7185-7188
- 43) R.M.Izatt,K.Pawlak,J.S.Bradshaw and R.L.Bruening,"Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocycle Interaction with Cations and Anions.",Chem.Rev.,91(1991)1721-2085
- 44) F.deM.Ramirez,M.Solache-Rios and A.Campero,"Synthesis and Characterization of Erbium(3+) and Neodimium(3+) Cryptates.",Inorg.Chem.,30,2(1991)321-325
- 45) O.A.Gansow et al.,"Synthesis and Chemical Properties of Lanthanide Cryptate.",J.Am.Chem.Soc.,99,21(1977)7087-7089
- 46) M.Ciampolini,P.Dapporto and N.Nardi,"Structure and Properties of Some Lanthanoid (III) Perchlorates with the

- Cryptand 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosane.", J.Chem.Soc.Dalton. (1978)974-977
- 47) M.Ciampolini,P.Dapporto and N.Nardi,"Synthesis of Some Lanthanoid Complexes with 4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosane.Crystal Structure of a Europium(III) Perchlorate Derivative.", J.Chem.Soc.Chem. Comm.(1978)788-789
- 48) P.K.Mohapatra and V.K.Manchanda,"Complexation of Americium(III) with a diaza-Crown Ether.", Polyhedron, 14 (1995)1993-1997
- 49) 日本分析化学会編「分析化学便覧」丸善(1981)61-64
- 50) 長島 弘三, 富田 功, 「分析化学」裳華房(1991)120-127
- 51) IUPAC, Stability Constants of Metal-Ion Complexes PartA: Inorganic Ligands, Pergamon Press, Oxford, 1982, 38
- 52) 日本化学会編「化学便覧-基礎編Ⅱ-」丸善(1975)776-803