

ウラン廃棄物処分のためのプロトアクチニウム溶液化学研究

(1) Pa-231 の精製および UV-Vis-NIR スペクトルの測定

Pa Solution Chemistry Study for Uranium Waste Management

(1) Purification of Pa-231 and UV-Vis-NIR Spectroscopy

*桐島 陽¹, 渡邊 雅之², 北辻 章浩², 瀬川 優佳里², 青柳 登², 秋山 大輔¹, 佐藤 修彰¹¹東北大学 多元物質科学研究所, ²日本原子力研究開発機構

本研究ではマクロ量の ²³¹Pa を用い、未知部分の多く残された天然元素である Pa の溶液化学に再挑戦を始めた。本報告では ²³¹Pa の精製と光吸収スペクトルの測定について報告する。

キーワード: プロトアクチニウム, ウラン廃棄物, アクチノイド化学

1. 緒言

天然に存在する Pa の主要同位体である ²³¹Pa は ²³⁵U の娘核種であり、32,760 年の半減期を有する。このためウラン廃棄物を浅地中処分した場合、およそ 1,000 年後には ²³¹Pa は周辺住民の被ばく要因の中心核種となり、安全評価上の最重要核種の一つとなる。適切な安全評価を行うためには対象元素の溶液化学特性の把握が必須であるが、Pa については 1960 年代にトレーサ実験が行われて以降、溶液化学研究がほとんど行われておらず、信頼できる熱力学データは存在しない[1]。そこで本研究ではマクロ量の ²³¹Pa を用い、加水分解や基本的な錯生成定数の決定、分光パラメータの取得など、未知部分の多く残された Pa の溶液化学に再挑戦を始めた。本報では ²³¹Pa の溶媒抽出法による精製と、精製した Pa を用いて調製した溶液の光吸収スペクトル並びに、これを利用したフッ化物イオンとの錯生成の検討について報告する。

2. 実験

2-1. トリイソオクチルアミン(TIOA)を用いた溶媒抽出法による ²³¹Pa の精製

長期保管されていた ²³¹Pa にはその子孫核種 (主として ²²⁷Ac, ²²⁷Th, ²³³Ra, ²¹¹Bi, ²¹¹Po) が含まれているため、これを精製した。子孫核種を含む Pa(V) の 8M HCl 溶液を調製し、これを溶媒抽出の水相とした。この水相を同体積の 5 wt% TIOA-キシレン溶液からなる有機相と接触させ溶媒抽出し、²³¹Pa のみを有機相に抽出し、核種は水相に留めた。次に 3M HNO₃ にて ²³¹Pa を水相に逆抽出し、これを精製済み Pa 水溶液とした。

2-2. UV-Vis-NIR 吸収スペクトルの測定と錯生成反応の検討

精製した約 0.1 mM の Pa(V) 溶液を各酸濃度の塩酸溶液、硝酸溶液および過塩素酸溶液に調製し、200 – 1200 nm の波長範囲で吸収スペクトル測定を行った。また、同濃度の Pa(V) の 3 M 過塩素酸溶液を 25 mM の NaF 溶液で滴定し吸収スペクトルの変化を測定した。

3. 結果と考察

精製前後の ²³¹Pa 溶液の α 線スペクトルを比較したところ、精製前には ²³¹Pa の α 線ピークに加えて、²³³Ra, ²²⁷Th, ²¹¹Bi, ²¹⁹Rn, ²¹¹Po の α 線ピークが確認されたが、精製後の溶液からは子孫核種のピークがすべて無くなり、TIOA-キシレン溶液による溶媒抽出によって ²³¹Pa を適切に精製できたことが確認された。次に、約 0.1 mM の Pa(V) 溶液の UV-Vis-NIR 吸収スペクトルを測定したところ、いずれの酸を用いた溶液においても 200 - 400 nm の波長範囲で、Pa=O 間の電荷移動遷移とみられる、非常に強くブロードな吸収ピークが確認された。さらに塩酸濃度 5 M の Pa(V) 溶液では、NIR 領域の 990nm と 1200 nm にモル吸光係数 ϵ で 1000 L/(mol $\cdot$ cm) を超える非常に強い光吸収が見られた。同様の NIR 領域の吸収は Pa(V) 溶液に F⁻イオンを加えた際にも確認され、この吸収ピーク強度は F⁻イオン添加量と非常に高い相関がみられたため、この相関関係から [PaO(OH)]²⁺ と F⁻イオンとの間の錯生成定数についても評価を行った。

参考文献 [1] J. Fuger et al., The Chemical Thermodynamics of actinide elements and compounds, part 12, IAEA, VIENNA, 1992

*Akira kirishima¹, Masayuki Watanabe², Yoshihiro Kitatsuji², Yukari Segawa², Noboru Aoyagi², Daisuke Akiyama¹, Nobuaki Sato¹,

¹IMRAM, Tohoku Univ., ²Japan Atomic Energy Agency