特 集

放射性溶液のレーザー化学

榎 田 洋 一*

(1990年3月22日 受理)

Laser-Induced Chemistry for Radioactive Solution

Youichi ENOKIDA*

(Received March 22, 1990)

The paper reviews a potential role of laser-induced chemistry in the treatment of radioactive solutions. The first part describes the application of laser-induced chemistry to nuclear fuel reprocessing. A major advantage of laser-induced chemical methods is substitution of light energy for quantities of chemical reagents. The laser-induced redox reactions of U, Np, and Pu are of interest for advanced reprocessing. The second part deals with analytical methods of actinide characterization in natural environments. Speciation capabilities of different laser spectroscopies are reported with some examples. The methods under discussion are laser-induced photoacoustic spectroscopy, laser-induced thermal lensing spectroscopy, and Doppler electrophoretic light scattering analysis.

Key Words: Laser-induced chemistry, Photochemistry, Actinide, Nuclear fuel reprocessing, Radioactive waste.

1. 序 言

核燃料サイクルには、原子炉で使用済の核燃料の内未燃焼の核燃料をリサイクルするための分離・生成プロセスが不可欠であり、再処理といわれる¹⁾。現在の再処理は湿式のピュレックス法と呼ばれる溶媒抽出を主工程とするものであるため、多くの液相プロセスがそこに含まれている²⁻⁴⁾。更に、再処理で発生する放射性廃棄物も初期の形態としては溶液状態で発生するものが増える。これらの主プロセスや放射性廃棄物の処理に関する技術は既に確立されたものとなっているが、高放射性物質を扱うという特性を

考慮すれば、現在以上に環境への影響、信頼性、安全性に考慮しつつ、同時に経済性の向上を図る上で新技術を導入することが必要である。ここに放射性溶液の処理に対してレーザー化学利用が期待されん背景がある。

再処理で発生した放射能レベルの高い廃液は最終的にガラス固化された後、地層処分されるが^{2,3)}、その安全評価のためには地層環境中での放射性化学種の挙動の解明が重要である。しかし、地層環境中で想定し得る濃度は吸光度法の検出限界以下であるため、高感度分析法の開発が基礎研究の前提となっている。このために、レーザーを利用した化学分析法が開発・適用さ

* 東京大学工学部原子力工学科 (〒113 東京都文京区本郷7-3-1)

* Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, The University of Tokyo (Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113)

れ着実な進展を見せている。

本稿は、核燃料サイクルにみられる事例を中心として、放射性溶液に対するレーザー化学利用の一端を紹介するものである。

2. 再処理プロセスでの利用^{5~13)}

放射性物質を扱う化学プロセスの第一の特徴は、ある化学反応のために添加した試薬が最終的には放射能に汚染されて、二次放射性廃棄物になってしまうことにある。従って、廃棄物処理のために添加した試薬によって、逆に廃棄物量が増大してしまうという本末転倒の事態も起こり得るわけである。光量子を化学試薬の代替として利用すれば、廃棄物量を増大すること無く目的の反応を生起することができる。ここに、レーザー化学を再処理に利用する最大の意義があろう。例え補助的に化学試薬が必要な場合であっても、光を利用しない場合に比較して、後の処理に対する影響の少ない試薬を選択できることになる。次に、従来の光源ではなくレーザーを利用することの意義であるが、その直進性と単色性が放射性溶液の処理プロセスに好都合だからである。仮に従来光源による光化学反応装置の設計を考えれば、ランプの冷却管、波長選択用フィルタを備えた複雑な構造が必要となろう¹⁴⁾。

放射線による装置の直接の劣化、溶液の放射線化学反応による装置の腐食等を考慮すると、新たな耐放射線機器が必要であり、また、光源等の保守も容易ではないことが予想される。レーザーを用いれば、この種の問題点が解決される可能性があることになる。

再処理プロセスで注目すべき元素の第一はウラン、ネプツニウム、プルトニウム等のアクチニドである。ランタニドとともにこれらの化学的性質は相互に類似しており、化学的相互分離が比較的難しい。現在のピュレックス法では、他の核分裂生成物 (FP) も含めた混合硝酸溶液からウランとプルトニウムをほぼ完全に選択的に回収することに成功しているが、ネプツニウムなど一部の元素からの分離は必ずしも十分で

Fig. 1 Principle of the Purex process.

はない。ここではFig. 1に示したピュレックス法の工程に従って、レーザー化学処理の可能性について述べる。

2.1 プルトニウムの原子価調整

ピュレックス法では原子炉から取り出した燃料を硝酸に溶解し、トリブチルリン酸（実際には直鎖のドデカンで30%に希釈した溶媒）を用いてウランとプルトニウムを回収することを目的としている。硝酸溶液中ではウランは通常、溶媒に抽出されるVI価で存在するが、プルトニウムは抽出され易いIV価のほかにIII価やVI価にもなり得るので、 NO_x を吹き込むことによってIV価への原子価の調整を行っている。この代替法として、硝酸溶液に波長350 nm以下の紫外レーザーを照射することにより硝酸の光分解で亜硝酸を発生させ、プルトニウムの原子価調整を行うことが考えられる。但し、実際の工程では NO_x の吹き込みがプルトニウムの原子価調整だけでなくヨウ素の溶液系からの除去にも有効であることも考慮する必要がある。

2.2 ウランの抽出促進^{15~18)}

CO_2 レーザーを用いてウランのトリブチルリン酸に対する抽出性を向上させる試みが行われている。これはウランイオンの振動スペクトルに合わせて、 944 cm^{-1} で照射を行うもので、

照射により分配比（水相中のウラン濃度に対する有機相中のウラン濃度の比）の上昇が観測されている。ウランのトリブチルリン酸による抽出反応は $\Delta H = 1.0 \times 10^5 \text{ kJ/mol}$ 程度の発熱反応であり、照射した赤外光の熱緩和は分配比の低下を招くはずであるので単純な熱的效果ではない。また、ウラニルイオンの振動スペクトルをはずして照射すると、分配比の上昇は観測されないとされている。同様の照射を可視～紫外域のウラニルイオンの吸収スペクトルに対して行った結果では、このような分配比の上昇は観測されておらず、反応機構の解明を含めた今後の研究の進展が望まれる。

2.3 ウランの還元とプルトニウムの分配^{19)~22)}

ウランのVI価のイオン (UO_2^{2+} , ウラニルイオン) は硝酸水溶液中で安定であるが、エタノールのような還元剤の共存の下で波長 400~600 nmの光を照射することにより、IV価のウラン (U^{4+} , ウラナスイオン) への光還元反応が生起する。この量子収率は硝酸中でも溶存酸素を追い出し、硝酸濃度や添加するエタノール濃度を適当にすることにより量子収率 0.6以上が可能である²³⁾。硝酸系以外では古くから多くの研究者によって研究が行われており²¹⁾、例えば、マンハッタン計画でも検討が加えられている。その後、レーザーの発明や実験手法の高度化により研究が進展し、1974年にはESR (Electron Spin Resonance) を用いた研究によりエタノールの存在下でウラニルイオンに光を照射することによって、エタノールからラジカルが生成し、これがウラニルイオンに対し還元剤として作用することが報告されている²²⁾。その後、再処理への適用の研究が主として米国を中心として行われ、日本や中国でも研究が実施されてきた。

ピュレックス法ではプルトニウムの還元剤として、最終的に回収したウラニルイオンを工程外で電気分解または化学試薬により還元して製造した硝酸ウラナスを用いている。この工程外

の製造プロセスをレーザー化学処理によって代替することが考えられる他、工程外プロセスではウランのリサイクル量が増大して現実的でないプルトニウム含有量の多い燃料（例えば高速増殖炉燃料）の再処理に対処するため、in-situでのウランの光還元によるプルトニウムの還元を行うことが提案されている。このプロセスでは、レーザー化学処理によりウランを外部から添加することなく、プルトニウムをIV価からIII価に還元でき、プルトニウムIII価は溶媒に対する分配比が低下するので、水相にプルトニウムが分配される。

最近では硝酸濃度と温度を制御することにより還元剤を用いずにウランとプルトニウムを分配する方法も研究されており^{24,25)}、将来の再処理ではプルトニウムを還元する必要がなくなる可能性もある。

2.4 ネプツニウムの分離^{8, 10, 11, 26~32)}

ネプツニウムの濃度はTable Iに示すようにウランやプルトニウムに比較すれば低いものの、ネプツニウムの特異性 (Np-237は半減期が214万年と長い α 放射体) を考慮すれば、その管理は重要である。再処理工場でのネプツニウムの管理上の問題は例えばFig. 2³³⁾に示したように、現状では、一元的な濃度の制御が困難な点にある。この主たる理由は、Fig. 3³⁴⁾に示すようにネプツニウムの原子価によってトリブチルリン酸への抽出性が異なることによる。そこで、ネプツニウムの原子価を制御することによりネプツニウムを管理することが考えられる。光化学を用いたネプツニウムの原子価調整の提案が米国で実施され^{26~29)}、例えば、Table II¹⁹⁾に示されたような結果が得られている。筆者らは、

Table I Concentration (molarity) of major actinides in Purex solution.

Element	PWR	LMFBR
U	0.84	0.84
Pu	0.0076	0.097
Np	0.00069	0.00024

These data are calculated for a typical Purex process. Uranium concentration in the feed of co-extraction cycle is adjusted to 200 g/l.

Fig.2 An example of neptunium behavior in the Purex process. (Unit: $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

実際に重要と考えられる $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 以下の濃度域でのネプツニウム硝酸水溶液にエキシマレーザー (249 nm) を照射してネプツニウム原子価調整の可能性を調べるとともに、このようなレーザー誘起反応の溶媒抽出工程への適応性についても検討した^{30~32)}。例えば、試料を過剰量の過マンガン酸カリウムにより VI 価に原子価調整した後、石英のキュベットに封入し、水冷ジャケットにより恒温に保ちつつ、249 nm のレーザーを 100 pps でパルス照射した。Fig. 4 が Table III に示された条件下での実験結果である³¹⁾。レーザー照射により、VI 価から V 価への還元が生起していることがわかる。また、その程度は溶液の化学条件に依存し、レーザー照射量に対して還元率は飽和性を示すようである。この飽和還元率は、硝酸濃度が低く、ネプツニ

Table II Effect of light on the reductive extraction of a Np-Pu solution.

		Dark sample	Light sample
1	Separation of Np from Np-U mixture		
	Aqueous layer	Np 14% U 12.4%	Np 93.8% U 12.3%
	Organic layer	Np 86% U 87.6%	Np 6.2% U 87.7%
2	Separation of Np from Np-U-Pu mixture		
	Aqueous layer	Np 22% U 18.1% Pu 16%	Np 82.3% U 13% Pu 20%
	Organic layer	Np 78% U 81.4% Pu 84%	Np 17.7% U 86% Pu 80%

Solutions (approximately 10 ml) typically contained about 0.005 M of each actinide in question. Wavelength, exposure time, absorbed intensity, starting acidity, and final adjusted acidity were as follows:

1. 254 nm, 20 min, 1W, 0.5 N, 2.0 N;

2. 254 nm, 10 min, 1W, 0.5 N, 2.0 N.

Acidification was followed by extraction into an equivalent volume of 30 % TBP in dodecane.

Fig.3 Neptunium distribution factor for 30 % TBP in a hydrogen diluent.

ウム濃度が高く、温度が高いほど高くなっている。これらの実験結果は限られたものではあるが、実際にネプツニウムの原子価調整を光によって行える可能性と、好ましい化学条件に対

Table III Experimental results of the photo-reduction of Np (VI) to Np (V).

Run No.	Temperature * (K)	Np Initial Concentration ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	HNO ₃ Initial Concentration ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	KMnO ₄ Initial Concentration ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	Reduction ratio at photochemically steady state (R_{ss}) (—)
1	286	1.0	3.0	0.0002	0.19
2	286	1.0	1.5	0.0002	0.40
3	286	0.5	1.5	0.0002	0.33
4	286	0.5	0.75	0.0002	0.88
5	286	1.0	1.3	0.001	0.63
6	298	1.0	1.3	0.001	0.90
7	313	1.0	1.3	0.001	0.94

Run numbers are assigned to the experimental results shown in Fig. 4.

Fig. 4 Photochemical reduction of Np (VI) with Kr-F excimer laser radiation under various conditions shown in Table III.

Fig. 5 Effect of nitric acid concentration on the valence ratio at the photochemically induced steady-state.

Fig. 6 Laser exposure effect on neptunium distribution between nitric acid and 30 % TBP. Note : for further information, see Ref. (32).

する示唆を与えている。反応の機構は、関係する各化学種の吸光度から考えて、レーザーによる直接の、または、硝酸の光分解によって生成する亜硝酸による過マンガン酸カリウムの分解がまず進行し、これに引き続き、ネプツニウムの還元が主として亜硝酸による反応により生じたと考えられ、この反応は次式に従って記述できる。

飽和状態について原子価の比をとると、Fig. 5のようなプロット³¹⁾が得られ、硝酸濃度依存性が高いことが示される。

ピュレックス法でのネプツニウムの分離では、トリブチリン酸による抽出工程との整合性が最も重要である。予め過マンガン酸カリウムで調整したNp(VI)の光還元逆抽出を化学工学的観点より検討した結果がFig. 6であり^{32,35)}、分配係数の低下がみられる。分配係数の硝酸依存性を検討してみると、低濃度側還元率が大きく、硝酸濃度の自乗に反比例している。但し、反応メカニズムやウラン、プルトニウムの影響、光照射による分解副生成物の影響など残された研究課題も多く^{36~40)}、更に今後の基礎研究が必要である。

2.5 ウランの精製

ウランの光化学を利用した沈澱分離法の研究例が知られている^{18,41~43)}。これは硝酸ウランの水溶液に $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ およびアルコールを加えて光を照射するものであり、Al, Ce, La, Fe, V, Be, Zr等FPとしてよくみられる元素からの分離が可能であるとされている。一方、ピュレックス法を更に改良しようとする最近の試みの中には、晶析現象を利用しようとす

るものがある²⁵⁾。そこで、これらを組み合わせることにより、FPの除染性に優れかつ経済的なウラン精製工程が開発できる可能性がある。

2.6 放射性廃液からの元素の回収^{45~54)}

レーザーを用いて高レベル放射性廃液から有用元素を、または、逆に潜在的危険性の大きな元素を選択的に回収しようとする提案は多くあるものの、未だ実際に有効な方法は知られていない。この理由は、ウラン、プルトニウム、ネプツニウム等は比較的容易にレーザー誘起光化学反応で原子価調整ができるのに対し、これ以外の元素の原子価調整が難しいことによる。このため、まず基礎データの充実を図ることが重要であるとされ、可視・紫外の短パルス(ns~ps)レーザーによる励起状態の寿命および他の溶質との酸化還元反応の速度定数を高時間分解能で測定することが提案されている^{9,13)}。また、廃液に多く含まれ、有用性または、潜在的危険性の観点から重要なランタニドおよびアメリカシウム以上の重いアクチニドの多くは、'例えばFig. 7⁵⁵⁾に示したような、液相にしては周波数幅の狭い、元素に固有な吸収スペクトルを可視部にもっている。これは、ランタニドでは4f電子、アクチニドでは5f電子のf-f遷移にともな

Fig. 7 Absorption spectra of all rare earth in the visible region.

うものである。これらのf-f遷移は通常禁制されているが、ランタニドでは外側が他の電子6sまたは5d6s、アクチニドでは7sまたは6d7sで遮蔽されているため、比較的周波数幅の狭いスペクトルが観測される。可視域での波長可変レーザーを用いると、このf-f遷移による励起は容易に行えるものの、外殻電子により遮蔽されているために化学反応には結びつきにくい。逆に、アクチニドのうちプルトニウム以下の軽い元素では、5f電子の空間的広がりが大きく、外側に滲み出しているため、通常の遷移金属と同様、容易にIV価以上の原子価をとり、比較的簡単に酸化還元反応を誘起できるのである。従って、f-f励起に引き続く反応を生起するためには原子法レーザー同位体分離で行われているような可視光による多段階励起スキームを用いるのが有効であると考えられる。液相における4fまたは5f電子のレーザー化学は研究例が少なく⁴⁶⁾、今後の精力的な基礎研究が特に待たれる分野であり、中でも5f電子のレーザー化学については早急な研究の進展を期待したい。

2.7 レーザー化学処理を利用する再処理のフロー・シート

光化学反応を用いたピュレックス法としてはFig.8に示すものが1977年にT. Gangwerにより提案されている⁴⁹⁾。また、現在のピュレックス

Fig. 8 Flow sheet proposed by T. Gangwer.

Fig. 9 Flow sheet proposed in this study.

法の良さを取り入れるとFig.9の様なプロセスも考えられる。

後者のプロセスでは、まず、溶解液調整工程で350 nm以下の波長をもつ紫外レーザーの照射により硝酸の光分解を生起し、発生した亜硝酸でプルトニウムの原子価をIV価に調整する。この際、ネプツニウムの原子価は亜硝酸的作用によりV価とVI価が混合した状態になると考えられる。

共除染工程ではウランとプルトニウムは容易にほぼ100%抽出される。ネプツニウムについてはVI価は容易に抽出され、V価が水相に残るように思われる。しかし、多段抽出であることから、VI価が有機相に抽出された後の水相中で放射線分解（水相にはほとんどすべてのFPが残存し、放射線レベルが極めて高い）により発生する亜硝酸的作用でV価からVI価への原子価調整が進み、結果として、溶解液調整時点での原子価から予想される以上に有機相に抽出されることが考えられ、実際に再処理プラントでの抽出割合は50～90%になることがわかっている。抽出されたウラン(VI価)、プルトニウム(V価)、

ネプツニウム (VI価)は希硝酸で逆抽出される。

ウラン/プルトニウム分配工程は、エタノールおよびヒドラジンを添加して400～500 nm 程度の可視レーザー光を照射することによるウランのVI価からIV価への光還元を利用して間接的にプルトニウムをVI価からIII価に調整してプルトニウムを水相に還元逆抽出する。このとき、ネプツニウムは、VI価からV価またはIV価まで還元されると考えられるが、最近のプラント設計ではプルトニウムの還元逆抽出には接触時間の短い抽出装置 (パルスカラムや遠心抽出器) を用いることからほとんどがV価までの還元で留まり、プルトニウムに同伴すると考えられる。

有機相に留まったウランは希硝酸で逆抽出された後、 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ およびエタノールを添加して400～500 nm程度の可視レーザー光を照射してウランを更に精製し沈澱として回収する。

水相に逆抽出されたIII価のプルトニウムおよびV価のネプツニウムは350 nm以下の波長をもつ紫外レーザー光の照射により、硝酸の分解によって発生する亜硝酸の作用を利用してプルトニウムの原子価だけをVI価に調整した後、硝酸濃度を高めて溶媒抽出によりプルトニウムを有機相に抽出して、ネプツニウムからの分離を行

う。硝酸の分解によって発生した亜硝酸はプルトニウムとともに抽出され、水相中での新たな亜硝酸の発生もないと考えられるので、接触時間の速い抽出器を用いることによりネプツニウムの大部分はV価のまま水相に留まるものと期待される。

2.8 必要とされるレーザーの仕様とコスト

前項で説明したプロセスに対応するためには例えば紫外レーザーとしてエキシマレーザーを、可視レーザーとしてアルゴンイオンレーザーまたはエキシマレーザー励起色素レーザーを用いることが考えられる。

米国で提案されている高速炉 (電気出力1300 MW) に併設するタイプの再処理プラント (併設の原子炉の燃料をすべて再処理する) の年間処理量は燃料20 t程度であり、年間100日程しか稼働しないと仮定しても1日あたりの処理量は燃料190 kgでよいことになる。高速炉の再処理条件ではプルトニウムの濃度はウランの1 %程度、ネプツニウム濃度は0.03程度としてよいので、Table IVに示した量子収率を用いて単純に計算すると、必要なレーザー出力の目安はTable Vに示すようになる。

Table IV Quantum efficiencies for the redox reactions of actinides.

Reaction	Wavelength(nm)	Redox agent	Media	Quantum efficiency
U(VI) $\rightarrow$ U(IV)	448	Ethanol	Nitric acid	0.6 *
Pu(IV) $\rightarrow$ Pu(III)	248	Ethanol, Hydrazine	Nitric acid	0.03 **
Np(VI) $\rightarrow$ Np(V)	248	No addition	Nitric acid	0.04 **

* Ref. 23

**Ref. 19

Table V Lasers required in nuclear fuel reprocessing.

Reaction	Daily throughput *	Required photon quantity	Required power	Operating cost ***
	(mol/day)	(mol/day)	(kW)	(yen/day)
U(VI) $\rightarrow$ U(IV)	330	550 **	1.7	830,000
Pu(IV) $\rightarrow$ Pu(III)	83	2800	15	4,100,000
Np(VI) $\rightarrow$ Np(V)	0.204	5.1	0.028	7700

* Daily throughput is calculated with the aqueous feed rate of 852 l/day.

** Required quantity of uranus ion is assumed four times of that of Plutonium (VI).

*** Operating cost is equivalent to the typical KrF excimer laser (1,500 yen/mol photon).

3. 廃棄物管理への応用

廃棄物管理の分野で最も重要な研究の一つは、高レベル廃棄物に含まれるアクチニドの地層環境中での挙動を把握することである。高レベル廃棄物はガラス固化され、更に金属容器や自封性・水封性のある吸着剤等の人工的な格納システムに封入されて、地下500～1000mの地下水脈の無い安定な地質中に隔離される。しかし、アクチニドの中には半減期が100万年を越えるものがあるため、仮に放射性核種が処分場から地層中に漏洩した場合のアクチニドの移行の様子を調べるため、地層環境、例えばpH, Eh(酸化還元電位)、共存イオン、共存粒子状物質、イオン強度等、におけるアクチニドの化学反応性を予め調べておく必要が生じる。ここで、研究上の問題は、通常の分光光度計ではスペクトルが得られないような低濃度でのアクチニドの化学が対象であるということである。実験では、設定した地層環境のpH, Eh, 共存イオン、共存粒子状物質、イオン強度等に影響を与えずに、着目するアクチニドの化学形態、化学反応性、吸着性等を知ることが重要であり、そのためにも特殊な分光学的手法の応用が必要となる。

レーザー光音響法、レーザー熱レンズ法を用いるアクチニド化学種の定量を前提とした研究が最近加速度的に増加している。また、実際のアクチニドの地層中での移行は様々な原因で共存するコロイドにアクチニドが吸着した疑似コロイドによって生じるとされることから、コロイドに関する研究が重要視されてきており、ここでもレーザー分光法が威力を発揮し始めている。以下に、廃棄物管理の研究におけるレーザー分光法の利用の現状について紹介する。

3.1 低濃度イオンの分析^{58～60)}

レーザー光音響法やレーザー熱レンズ法によれば、溶液系にほとんど影響を与えずに、アクチニドイオンに対して $10^{-6} \sim 10^{-9}$ Mの濃度範囲で実態に近い化学情報を得ることができる。このような低濃度域に対して、従来は、共沈法、

溶媒抽出法、イオン交換クロマトグラフィー法等の手法が用いられてきたが、これらは何らかの変動を系に与えるため、得られた結果が必ずしも真の情報を与えるとは限らなかった。光音響、光熱レンズ両法とも波長可変のパルス発振色素レーザーを励起光源として用いるのが通例である。原理的には、溶液中の化学種がスペクトルに応じてレーザーを吸収すると、そのエネルギーは無輻射遷移の結果、熱としてレーザーの軌跡に沿って局所的に放出される。光音響法では局所的に放出された熱により媒質の断熱膨張などにともなう圧力波を圧電素子により電気信号に変換して測定するものである。これに対して光熱レンズ法は、局所的に放出された熱が熱伝導によって媒質中を拡散していく際の媒質の温度上昇を、媒質の屈折率変化として第2の検出用レーザー（通常はHe-Neレーザーを用いることが多い）によって検出するものである。通常の溶媒の屈折率の温度係数は負であるので、系の化学種の吸光係数が大きいほど検出光が広げられ、この広がりを光ダイオードなどによって電気信号に変換して測定する。

実際には、光音響法の方が容易に感度をあげることができるため、この方法を用いた研究報告が多くみられる。装置の概要をFig. 10に、また、これによって測定されたアクチニドイオンのスペクトルの例をFig. 11に示す。この方法によれば希薄溶液中のイオンの原子価ばかりではなく、地層環境中で重要な炭酸錯体生成によ

Fig. 10 Experimental setup for laser-induced photoacoustic spectroscopy.

Fig. 11 Photoacoustic spectrum of Pu (IV) and Pu (VI). Solution containing, 0.02mM Pu in 1 M perchloric acid.

Fig. 12 Experimental setup for laser-induced thermal lensing spectroscopy.

るスペクトルのシフトも観測されている。

光熱レンズ法が敬遠される一つの理由は、励起光と検出光の光軸を高い精度で一致するのが困難であることにある。このため、実際に高感度での測定が難しく、アクチニドについてはウラニイオンの測定が試みられただけである。

筆者らは微調整可能な可動鏡を複数用いることにより光軸の一致精度を上げるとともに、Fig. 12に示したような配置でのデュアルビーム化による溶媒の吸収補正、検出光空間強度分布の2次元測定、時間変化の統計処理等により光熱レンズ法でも光音響法と同様、アクチニドの希薄溶液が分析できることを検証中である。

光音響法や光熱レンズ法は無輻射遷移に基づくことから、レーザー蛍光分光分析と同時に相補的に用いることが一般に行われている。

3.2 コロイドの分析

現在では、地下水に含まれるコロイドのうちフミン酸（土壌の成分の中で希アルカリには溶解するが酸性では沈澱する有機コロイド）等にアクチニドが吸着して出来る疑似コロイドの化学的挙動の把握に関心が集まっており、上述した光音響法によるコロイド生成にともなう希薄溶液の吸収スペクトル変化や、更にはコロイドの大きさに対する知見を得るための多くの分光学的手法が用いられている⁶¹⁾。

4. 結 言

放射性であるなしに拘らず、溶液に対するレーザー化学利用で問題となるのは溶媒分子による極めて速い緩和（ $\sim 10^{-13}$ s）である。しかし、対象とする反応によってはこのような速い緩和に拘らず目的とする反応を起こすことも可能であり、既に有用な反応として放射性溶液の処理に利用されようとしているものもある。また、f 電子の光化学のように今後の研究の進展が期待されるものもある。また、本稿で紹介したように、熱への速い緩和を逆に利用した高感度分析法も放射性物質の挙動を解明する極めて有効な手段として実用されている。

レーザーを用いた分離プロセスとしては、レーザーウラン濃縮法がガス拡散法、ガス遠心法に比較して経済的に有利であるとの可能性が示されて以来、精力的な基礎研究を経て、数年以内にプラント規模での実証が行われようとしている。再処理でのレーザー利用は原理的に魅力

ある側面を有する一方で、必要なレーザーの仕様や経済性については検討が行われたことがほとんど無かった。しかし、本稿で考えたように原子炉併設型プラント規模で考える限り、必要とされるレーザーおよびその運転コストは既に実現不可能なものではなく、今後は実用化のための精力的な基礎研究が求められているのではないのであろうか。

参考文献

- 1) 鈴木篤之：原子力の燃料サイクル（電力新報社，1985）。
- 2) M. Benedict, T. Pigford, H. Levi: *Nuclear Chemical Engineering* (MacGraw Hill, 1981)。
- 3) 鈴木篤之，清瀬量平：核燃料サイクル工学（日刊工業新聞社，1981）。
- 4) J.T. Long: *Engineering for Nuclear Fuel Reprocessing* (Gorden and Breach Science Publishers, 1967)。
- 5) M. Goldstein, J.J. Baker *et al.*: *Nuclear Engineering International*, 22 (1977) 69。
- 6) J.T. Bell and L. M. Toth: *Radiochimica Acta*, 26 (1978) 225。
- 7) 鈴木篤之，榎田洋一：Radioisotopes, 33 (1984) 94。
- 8) 榎田洋一，森田泰治，鈴木篤之，清瀬量平：NEUT Research Report 84-1 (1985)。
- 9) 大野新一，小林義威，木村貴海：日本原子力学会誌，28 (1986) 933。
- 10) 鈴木篤之，榎田洋一，加藤和之：原子力工業，33(1) (1987) 27。
- 11) 榎田洋一，鈴木篤之：NEUT Research Report 87-04 (1987)。
- 12) 鈴木篤之：化学工学，51 (1987) 892。
- 13) 大野新一，山田康洋：原子力工業，34(7) (1988) 43。
- 14) 鈴木克彦：化学工学，53 (1989) 806。
- 15) E.K. Karlova, N.K. Karlov *et al.*: *Pis'ma V Zhurnal Eksperimental'noi Iteoreticheskoi Fiziki*, 22 (1075) 459。
- 16) V.M. Vdovenko, D.N. Suglovov and V.A. Krasil'nikov, *Radiokhimiya*, 5 (1963) 311。
- 17) G.L. DePoorter and C.K. Rofer-DePoorter: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 19 (1977) 2061。
- 18) G.L. DePoorter and C.K. Rofer-DePoorter: in *Actinide Separations*, ACS Symposium Series 117, (1980) 267。
- 19) L.M. Toth, J.T. Bell and H.A. Friedman: in *Actinide Separations*, ACS Symposium Series 117 (1980) 253。
- 20) 勝村庸介：科学研究費補助金研究成果報告書，No. 62580174 (1989)。
- 21) E. Rabinowitch and R.L. Belford: *Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds* (Pergamon Press, Oxford, 1964) p. 370。
- 22) D. Greatorex, R.J. Hill *et al.*: *Journal of Chemical Society: Faraday Transactions 1*, 70 (1974) 216。
- 23) H. Jingxin, Z. Xianye, *et al.*: *Journal of Res-Common Metals*, 122 (1986) 287。
- 24) D.O. Campbell and A.E. Mills: *Transactions of American Nuclear Society*, 55 (1987) 163。
- 25) H. Schmieder and G. Petrich: *Radiochimica Acta*, 48 (1989)。
- 26) H.A. Friedman, L.T. Toth and M.M. Osborne: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 41 (1979) 1339。
- 27) H.A. Friedman and L.M. Toth: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 42 (1980) 1347。
- 28) L.M. Toth and H.A. Friedman: *Radio-Chimica Acta*, 27 (1980) 173。
- 29) H.A. Friedman and L.M. Toth: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 43 (1981) 1611。
- 30) Y. Enokida and A. Suzuki: *Proceedings of World Congress III of Chemical Engineering, I* (1986) 700。
- 31) Y. Enokida and A. Suzuki: *Journal of Nuclear Science and Technology*, 26 (1989) 770。
- 32) Y. Enokida and A. Suzuki: *Nuclear Technology*, 88 (1989) 47。
- 33) J.P. Charvillat, J.J. Fabre, M.L. Bouhellec and M. Henry: *Proceedings of Extraction '84*, Daunreay, 1984 (Pergamon Press, 1984) p. 1。
- 34) 森田泰治，久保田益充：JAERI-M 84-043 (1984) p. 8。
- 35) W. Bahr: *KFK-797* (1968)。
- 36) T.H. Siddall III, E.K. Dukes: *Journal of American Chemical Society*, 81 (1959) 790。
- 37) D. Gourisse: *CEA-R-4097* (1970)。
- 38) J.L. Swanson: *BNWL-1017* (1969)。
- 39) B. Guillaume, F. Wehrey, R. Ayache: *Proceedings of RECOD 87, I* (1987) 459。
- 40) J.P. Mouline: *CEA-R-4665* (1975)。
- 41) B. Sahoo and D. Patnaik: *Journal of Indian Chemical Society*, 36 (1959) 7。
- 42) D.D. Pant and D.P. Khandelwal: *Current Science*, 27 (1958) 242。
- 43) T.R. Bhat and B.S. Mathur: *Indian Journal of Technology*, 1 (1963) 14。
- 44) J.J. Katz, C.T. Seaborg and L.R. Morss: *Actinide Elements* (Chapman and Hall, 1986)。
- 45) 草場光博，中島信昭他：日本原子力学会1990年年会予稿集，東京（1990年4月）L23。
- 46) C.K. Rofer-Depooter and G.L. Depooter:

- LA-5630-MS (1974).
- 47) G.L. Depoorter and C.K. Rofer-DePoorter : LA-5-630-MS,II (1976).
- 48) T. Gangwer : BNL-50715 (1977).
- 49) T. Donohue : Chem. Phys. Lett, **61** (1979) 601.
- 50) Edelstein : Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy, ACS Symposium Series, **131** (1980) 360.
- 51) V.S. Letokhov, Physics Today, **32** (1980) 34.
- 52) H.A. Friedman : ORNL/TM-7539 (1980).
- 53) V.S. Letokhov : *Nonlinear Laser Chemistry, Multiple-Photon Excitation* (Springer-Verlag, 1983) p. 350.
- 54) D.C. Stewart and D. Kata.: Analytical Chemistry, **30** (1958) 158.
- 55) K.B. Woodall, L. Mannik and H.D. Morrison : *Proceedings of International Topical Meeting on Waste Management and Decontamination and Decommissioning* (Niagara Falls, 1986).
- 56) W.,Screpp, R. Stumpe, J.I. Kim and H. Walther : Appl. Phys, **B32** (1983) 207.
- 57) R. Stumpe, J.I. Kimm, W. Shrepp and H. Walther : Appl. Phys, **B34** (1984) 203.
- 58) J.I. Kim : in *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides* ed. A.J. Freeman and C. Keller (North-Holland,Amsterdam, 1986) **4**, p. 413.
- 59) T. Berthoud, P. Mauchien, N. Omenetto and G. Rossi. Analitica Chimica Acta, **153** (1983) 265.
- 60) J.V. Beitz and J.P. Hessler : Nuclear Technology, **51** (1980) 169.
- 61) Proceedings of Second International Conference on Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Gesphere, Monterey, Nov. 1989.