レーザー解説

水溶液系の光化学

— プルトニウムとネプツニウムの光溶液化学反応及び二酸化ウランの光化学溶解 —

和田 幸男*・富安 博**

(1995年8月3日 受理)

Photochemistry in Aqueous Solution System
—Photochemical Reaction of Plutonium and Neptunium
and Photochemical Dissolution of Uranium Dioxide—

Yukio WADA* and Hiroshi TOMIYASU**

(Received August 3, 1995)

The photochemical reaction mechanisms of Pu and Np dissolved in a nitric acid solution and features of their reactions are described based on our experimental data obtained by the irradiation of UV light using a Hg lamp. The suitable valences of Pu and Np for the separation and coextraction were adjusted to the conditions of Pu (IV, VI)-Np (V) and Pu (IV, VI)-Np (VI), respectively, using the photochemical reactions. The separation and coextraction of Np from/with Pu were carried out by the solvent extraction using 30 % TBP/n-dodecane after/during the photochemical valence adjustment. As for the other application technique of the photochemical reaction, the photochemical dissolution technique using the strong oxidative ability of the nitric acid species photochemically excited was also described.

Key Words: Photochemical reaction, Separation, Coextraction, Neptunium, Plutonium, Photochemical dissolution

1. はじめに

レーザー及び水銀ランプ等の光の量子効果を利用し、目的物質の選択的な化学反応を起こさせる研究は、多くの分野でこれまでなされてきた。これらのうち、その目的物質の主な化学形態は、ウランのレーザー同位体分離に代表され

る気体状物質と有機光化学反応に代表される液体状物質がある。有機溶液系の光化学では主として、光照射による分子内や分子間での反応性の良い結合組み替えや結合形成が中心になっている。一方、無機水溶液系の光化学では、光子エネルギーの大きい可視あるいは紫外光の吸収に起因する電荷授受(酸化還元)反応の利用が、

*動力炉・核燃料開発事業団先端技術開発室(〒319-11 茨城県那珂郡東海村村松4-33)

**東京工業大学原子炉工学研究所(〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)

*Innovation Technology Development Section, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation (4-33 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-11)

**Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology (2-12-1 O-okayama, Meguro-Ku, Tokyo 152)

一般的には特徴になっているといえる。

我々の研究分野である原子力においては、無機水溶液系の光化学反応研究の範疇にあたる、硝酸等の溶媒中のウラン (U) 及びプルトニウム (Pu) の核燃料物質の光化学反応研究¹⁻⁵⁾が1960年代から主に米国を中心になされてきた。核燃料物質以外では、アクチニド元素の光化学として、ネプツニウム (Np) の研究⁶⁻⁹⁾がある。更に、核燃料物質の光化学反応の応用研究として、使用済核燃料再処理工程への適用に関する技術の研究がこれまで報告されている¹⁰⁻¹²⁾。

これらの研究では、アクチニド元素の硝酸溶液中における光化学反応の現象を、実験的に確認し、その現象を再処理工程技术へ適用するための評価を行ったものが多い。無機溶媒中の光吸収励起と、これらの元素の様々な原子価状態におけるイオン種との光化学反応メカニズムを、実験データを基に考察した例は少ない。

そこで本報告では、我々の実験から得られた、硝酸溶液中の Pu と Np の各原子価状態の光化学反応データと硝酸溶媒の光励起効果の考察を基に、水溶液系の光化学反応メカニズムとその効果の応用について報告する。

2. 実験

実験はまず、Pu と Np の混合硝酸溶液中における各種原子価状態が、水銀ランプ照射により、

- 相互分離に必要な原子価状態、Pu (IV, VI) (抽出性原子価) …Np (V) (非抽出性原子価) と
- 共抽出に必要な原子価状態 Pu (IV, VI) …Np (V) (抽出性原子価)

の各々に、光原子価調整可能かどうかを調べた。また、光原子価調整後あるいは光照射しながらの溶媒抽出操作による分離、共抽出の原理実証試験も行った。

更に、光励起硝酸イオン種、 $^*\text{NO}_3^-$ が強い酸化力を有すると考察されたため、その酸化力を利用した UO_2 粉末の室温 (20℃) 状態での光照射溶解実験を行った。

光照射光源は、超高压水銀ランプ (WACOM CO., LTD BMO-250DI) を用いた。この光源の硝酸を光励起するのに有効な 350 nm 以下の波長の出力エネルギー割合は、全体の 21 % である。

光照射溶液試験試料は二種類の Pu-Np 混合硝酸溶液を用いた。一つは、再処理の Pu-U 分配工程後の Pu 逆抽出液中の原子価状態を模擬するため、還元剤の硝酸ヒドロキシルアミン (HAN) と亜硝酸分解剤のヒドラジン (HDZ) を含む Pu-Np 混合溶液である。初期のこの溶液の主要な原子価状態は、Pu (III) と Np (V) である。もう一つは、酸化還元性はないが、亜硝酸分解剤の尿素を含む、Pu と Np の混合硝酸溶液である。

Pu と Np の濃度は、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) で、HAN、HDZ 及び尿素の濃度は、 $\times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ である。

一定時間光照射後の溶液中の各元素の原子価存在率は、抽出クロマトグラフ- α 放射能分析と吸光光度分析装置により分析した。実験のパラメータは、硝酸濃度と光照射強度である。

3. 実験結果

3.1 硝酸の光化学

硝酸の各濃度における光透過スペクトルを Fig. 1 に示す。この図から、硝酸の光励起は、300 nm 以下の紫外光が有効であることがわかる。Fig. 2 は、エネルギー比で紫外光を約 20 % 含む水銀ランプ光を用いて、全体の光の照射強度が 2.8 W/cm^2 の照射率による、硝酸の光分解を調べた結果である。この結果が示すように、光分解の程度の指標となる亜硝酸¹³⁾の生成濃度は、硝酸濃度の増加に比例せず、0.1M HNO_3 のとき最大となった。

3.2 Pu, Np 原子価の光化学的反應挙動

Fig. 3 と 4 は、還元剤の HAN と HDZ が含まれる Pu と Np の混合硝酸溶液の、硝酸濃度が 0.17 M と 3 M のときの光照射による、Pu 原子価の酸化還元反応挙動結果を示している。0.17M

Fig. 1 Absorption spectra of HNO_3 . Fig. 2 Concentration of inducing rate of HNO_2 as photolysis product in HNO_3 solution according to concentration of HNO_3 by light irradiation.

のときは、 $\text{Pu (III)} \rightarrow \text{Pu (IV)}$ の光酸化はゆるやかに進み、約光照射90分後には、 Pu (III) 濃度が約20%に減少し平衡に達している。一方 Fig. 4の3M HNO_3 のときには、 $\text{Pu (III)} \rightarrow \text{Pu (IV)}$ の光酸化は急激に進み、わずか5分の光照射後には、 Pu (III) の存在度が約5%にまで減

Fig. 3 Variation in abundance ratio of Pu valence in Pu-Np mixed solution containing reductant as a function of irradiation time, acidity; 0.17M, irra. rate; 0.015 W/cm^2 .

Fig. 4 Variation in abundance ratio of Pu valence in Pu-Np mixed solution containing reductant as a function of irradiation time and dark reaction.

少した。

このように、 Pu (III) 光酸化は硝酸濃度の増加と共に急激に増加した。 Pu の光酸化速度の増加は、光照射強度の増加によっても顕著に現われる。 Pu (III) の光酸化反応の硝酸濃度変化と光照射強度変化に対する反応速度の計算結果を Table I に示す。

Fig. 5はFig. 4のときの試験試料溶液に、照射強度を約33倍 ($0.015 \rightarrow 0.5 \text{ W/cm}^2$) に増加させ照射したときの結果である。Fig. 4では Pu (IV) 以上には酸化されなかったが、Fig. 5の光照射強度では、更に $\text{Pu (IV)} \rightarrow \text{Pu (VI)}$ の光酸化が進んでいることを示している。Fig. 4の条件では、 Np の原子価は初期の原子価状態 Np (V)

Table I Comparison of reaction rates of Pu (III) → Pu (IV) depending on (a) acidity; (b) irradiation rate.

(a) Acidity

Acidity	Rea. Rate (mol·min ⁻²)
0.17 M	1.67×10^{-1}
1 M	3.11×10^{-9}
3 M	1.61×10^{-8}
Irra.	8.56×10^{-10}
Dark	8.56×10^{-10}

Irra. rate: 0.015 W
 Conc. of Pu: 1×10^{-4} mol·dm⁻³
 Conc. of Np: 1×10^{-3} mol·dm⁻³

(b) Irradiation rate

Irra. rate	Rea. Rate (mol·min ⁻²)
0.05 W	1.07×10^{-8}
0.15 W	2.67×10^{-8}
1.45 W	1.09×10^{-7}
Dark	1.15×10^{-9}

Acidity: 3 M
 Conc. of Pu and Np: 1×10^{-3} mol·dm⁻³

Fig. 5 Variation in abundance ratio of Pu valency in Pu-Np mixed solution containing reductant as a function of irradiation time, acidity; 3M, irra. rate; 0.5 W/cm².

Fig. 6 Change in absorption spectra of Pu-Np mixed 3M HNO₃ solution containing urea as a function of irradiation time, (a) change in absorption spectrum, (b) change in abundance of valence.

のままで、光照射によっても酸化も還元もされなかった。これは、Pu と Np の相互分離に必要な原子価条件に、光原子価調整されたことを示している。

試験試料条件のもう一つの、尿素を含む Pu と Np の混合硝酸溶液の、光照射結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 (a) に示すように、Np (V) の吸収帯 (980 nm) の光照射時間につれての減少から判断されるように、光照射10分後には、Np (V) → Np (VI) の光酸化が完全に進んだ。Pu については、Pu (IV) → Pu (VI) への光酸化が進んだことが、480 nm の Pu (IV) の吸収スペクトルの減少及び830 nm の Pu (VI) の吸収スペクトル

Table II Quantum yield and average rate of photooxidation reaction of Pu (III) $\rightarrow$ Pu (IV).

No.	Condition of Irra.	Quantum yield* (%)	Average photoreaction rate
1	Pu, Np: 1×10^{-4} mol/l HAN, HDZ: 1×10^{-3} mol/l HNO ₃ : 3 M Irra. Rate: 0.015 W/cm ²	3.40 %	1.61×10^{-8}
2	Pu, Np: 1×10^{-3} mol/l HAN, HDZ: 1×10^{-2} mol/l HNO ₃ : 3 M Irra. Rate: 0.15 W/cm ²	0.56 %	2.67×10^{-8}

$$\text{* Quantum yield (\%)} = \frac{(\text{molar concentration of photooxidized Pu}^{3+})}{\left(\frac{\text{molar concentration of photon used to excite NO}_3^-; \text{ under 350nm and average wavelength being 300nm}}{\times 100} \right)}$$

ルの増加から判断される。Fig. 6 (b) は各原子価存在度の、照射時間に伴う変化を示している。この試料の条件においては、 1.45 W/cm^2 の照射の条件下において、Pu と Np が共抽出される原子価条件の Pu (IV, VI) -Np (V V) に光原子調整されたことを示している。

Table II は、Pu (III) $\rightarrow$ Pu (IV) の光酸化の Pu 濃度が $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ と $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ で、照射強度が各々 0.015 W/cm^2 及び 0.15 W/cm^2 の条件下における、量子収率の計算結果を示す。この表における量子収率の計算において、硝酸を光励起するために消費された光子のモル濃度は以下のように求めた。水銀ランプ光の硝酸を光励起する 350 nm 以下の平均波長は 300 nm で、その割合は 21% である。 300 nm の 1 W (W) エネルギーに対する光子数および光子濃度は各々 9.07×10^{19} 光子数/分 および $1.51 \times 10^{-4} \text{ mol/分}$ である¹⁴⁾。これらの数値と実験における照射強度 (ワット) および照射時間 (分) から、実験条件下での硝酸を光励起するのに消費される光子濃度を求めた。

3.3 PuとNpの分離、共抽出の実証試験

光原子価調整—溶媒抽出による Pu と Np の分離と共抽出の実証試験結果を Table III と IV に示す。Table III は HAN と HDZ を含む Pu, Np 混合溶液を、照射と 30% TBP/ n-dodecane 溶媒抽出操作を同時に行った時の、水層及び有機層における各原子価の分配状況を示したものである。 15 分間の照射と溶媒抽出の同時操作により、Pu (III) $\rightarrow$ Pu (IV) の光酸化が進むと同時に Pu の多くは有機層へ抽出された。一方、Np は照射によっても Np (V) の非抽出性原子価状態のままであり、ほとんど有機層中へは抽出されていない。このことにより、一回の 30 分間の分離抽出操作により、 86% の Pu が有機層へ、 99% の Np が水層へと、Pu と Np が効率良く相互に分離されたことを示している。Table IV は、尿素を含む混合試料溶液の 20 分間の照射原子価調整後、照射を止め、溶媒抽出分離操作を行ったときの結果である。この結果では、光原子価調整により、Np (V) $\rightarrow$ Np (V) の光酸化が完全に進み、次の操作の

Table III Results of simultaneous operation of irradiation and solvent extraction for separation of Np from Pu; (a) Abundances of Pu valences in two phases as a function of operation time; (b) Abundances of Np valences in two phases as a function of operation time.

(a)

		Abundance (%)			
	Valence	Just before operation	Time of simultaneous ope. of irra. ext.		
			15 min	30 min	50 min
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.		—	83.7	86.2	87.1
in Aq.		—	16.3	13.9	13.0
Org./Aq.		—	5.13	6.10	6.70

(b)

		Abundance (%)			
	Valence	Just before operation	Time of simultaneous ope. of irra. ext.		
			15 min	30 min	50 min
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.		—	0.9	1.52	0.2
in Aq.		—	99.1	98.5	99.8
Org./Aq.		—	0.009	0.015	0.002

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

Table IV Results of extraction operation after photochemical valence adjustment for coextraction of Pu and Np;
 (a) Abundances of Pu valences in two phases as a function of operation time; (b) Abundances of Np valences in two phases as a function of operation time.

(a)

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	<0.1
	Pu (IV)	82.3	65.3	58.9	53.2	3.5	3.6
	Pu (VI)	17.7	34.7	41.1	46.8	7.9	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.				—		88.6	88.3
in Aq.						11.4	11.7
Org./Aq.				—		7.77	7.55

(b)

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	<0.1
	Np (V)	100.0	7.0	0.3	<0.1	7.7	7.7
	Np (VI)	<0.1	93.0	99.7	100.0	<0.1	<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.				—		92.3	92.3
in Aq.						7.7	7.7
Org./Aq.				—		12.0	12.0

Pu: 1.0×10^{-3} M
 Np: 1.0×10^{-3} M
 Urea: 8.0×10^{-2} M

HNO₃: 3.0 M
 Temp. of sol. : 20 °C
 Irra. rate: 1.45 W/cm²

Fig. 7 Photochemical dissolution of UO_2 powder in 3M HNO_3 solution at 20°C , (a) absorption spectrum, (b) plots of dissolution fractions and HNO_2 concentration as a function of time.

1回の溶媒抽出操作により、89%のPuと92%のNpが共に有機層中へ共抽出されたことを示している。

3.4 UO_2 粉末の光照射溶解

Fig. 7 (a) と (b) は、10 mg UO_2 粉末を2 mlの3M HNO_3 溶液に、1 cm角の石英製吸光度測定セルの中で懸濁させ、液温を 20°C に保ちながら水銀ランプ光を照射したときの結果である。(a)の図は溶解液の吸収スペクトルの時間変化を示し、(b)は溶解率と溶解による亜硝酸の発生量の時間変化を示している。(a)の吸収スペクトルから、0 min.では粉末の懸濁による吸収のみであったが、10 min.の吸収スペクトル

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

ルでは、 UO_2 溶解による UO_2^{2+} の吸収と亜硝酸による吸収スペクトルが現われてきた。光照射後40分で UO_2 粉末は完全に溶解した。

Fig. 8は、光照射強度の変化による溶解速度の変化を、亜硝酸の発生濃度と共に示した結果である。この結果が示すように、光照射強度が強く溶解速度に影響していることがわかる。Table Vに、溶解 UO_2 粉末10 mgと100 mgのときの、光照射強度を変化させた各々の溶解速度係数($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$)と暗反応速度との比較及び完全溶解までの時間を示す。

100 mg UO_2 粉末の3M HNO_3 , 20°C , 1.3 W/ cm^2 の光溶解条件における溶解速度係数、 9.35×10^{-6} は、R. F. Taylor等¹⁵⁾が報告している、3M HNO_3 , 95°C のときの係数の約2.2倍にもなる。

4. 考察

4.1 光酸化還元反応

水溶液系での光化学の反応メカニズムについては、これまであまり議論がなされていない。そこで本報告では、我々の実験から得られたデータを基に、その反応メカニズムについて考察する。まず、Pu及びNp等のアクチニド元素が溶解している硝酸溶液の光化学反応を、以下の三種類に分類することができる。

Table V Change in photochemical dissolution rate depending on irradiation rate, (a) UO_2 : 10 mg, (b) UO_2 : 100 mg.

(a)			
Irra. rate (W/cm^2)	Disso. rate coef. ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$)	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			
(b)			
Irra. rate (W/cm^2)	Disso. rate coef. ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$)	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			

① 光分解生成物 (NO_2^- , HNO_2 , O, OH等) による反応。

② 溶質元素の光励起イオン種 ($^*\text{Pu}$ (III, IV, VI), $^*\text{Np}$ (IV, V, VI)) による反応。

③ 光励起溶媒イオン種 ($^*\text{NO}_3^-$) による反応。

以上三つの要因による反応が主に考えられるが、本実験結果のように、 Pu (III) 又は Pu (IV) の Pu (VI) への光酸化及び Np (V) の Np (VI) への光酸化の主要因は何であるかを、以下に考察する。

まず、A. A. Nemodruk等⁶⁾は、①の反応に関係する、

(1) 式によって生成する、亜硝酸やラジカルによる酸化反応を、その光化学反応の主要要因にあげている。我々のFig. 2に示す結果では、亜硝酸の生成率は、硝酸濃度が高くなるとかえって低くなった。しかし、 Pu (III) の光酸化の実

験で示すように、硝酸濃度が高くなるに従って、その光酸化速度は速くなった。よって、 Pu (III) の光酸化反応は、その主要因が①の反応ではないと考えられる。次に、②の反応が主要因であるとする、その光吸収励起イオン種の濃度は、光照射強度には依存するが、硝酸濃度には強く依存しないはずである。しかし、実際の結果は、硝酸濃度に強く依存していた。そのため、②の反応も本実験の光酸化の主要因ではないと考える。

③の反応では、光吸収励起した硝酸イオン種が、分解や熱等の放出による緩和の前に、他の分子種と反応するメカニズムと考える。この光励起硝酸イオン種、 $^*\text{NO}_3^-$ は光照射強度や硝酸濃度が増加すればするほど、その濃度、 $[^*\text{NO}_3^-]$ が増加すると、Fig. 1の測定結果からも考察される。光励起イオン種の化学反応への寄与は、その熱力学的見地から考察すると、そのイオン種の酸化還元電位の変化に現われる

Fig. 9 Standard redox electrode potentials of various reactions related to this study.

Fig. 10 Variation in standard electrode potentials by photoexcitation.

と考えられる。すなわち光吸収により、自由エネルギーが増加し、以下の式のように吸収した光エネルギーが酸化還元電位の変化に現われる^{16,17)}。

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (2)$$

ここで、 ΔG : ギブスの自由エネルギーの変化

n : 電荷移動数

ΔE : 酸化還元電極電位の変化

すなわち、酸化体あるいは還元体のイオン種が光吸収すれば、そのエネルギーが酸化力あるいは還元力の増加につながる。硝酸溶液中の Pu, Np 及び核燃料物質の標準酸化還元反応電極電位は、Fig. 9 に示すような電位を持っている。上記光励起の考え方に基ずき、硝酸溶液中の Pu と Np の各イオン種の光励起による酸化還元電位の増加概念を、我々の先の報告¹⁸⁾の中で Fig. 10 のように示した。このように、光吸収したイオン種は強い酸化体あるいは還元体として作用することになる。しかし、これらのイオン種の効果を発揮させるためには、それらの濃度が重要となる。それが、Fig. 3 と Fig. 4 で示した、Pu (III) の光酸化速度の違いとなって現われてくる。

光励起硝酸による Pu (III) の酸化反応を硝酸イオン種の代表的な反応式を用いると、以下のように表わせる。

Pu の種々のイオン種の光照射による酸化還元反応を、共存する種々の酸化体又は還元体との反応を考え、一連の酸化還元反応系列を示すと、概略 Fig. 11 のように表わすことができる。特に HAN と HDZ の還元剤が共存する系での、Pu の酸化還元速度式として、Fig. 12 のように表わすことができる¹⁹⁾。これらの式で示すように、光酸化還元反応は、光硝酸濃度、共

Fig. 11 Photoredox reaction chain of Pu valence by irradiation.

Fig. 12 Photoredox reaction rate formula of Pu valences in nitric acid solution containing reductant.

存する酸化又は還元剤濃度及び水素イオン濃度に強く影響され、平衡に達するものと考えられる。

4. UO₂の照射溶解

UO₂粉末の光照射による硝酸中での溶解は、以下に示すように三つの溶解形式があると考えられる。

(1) 光励起硝酸による溶解

光励起硝酸イオン種による溶解反応式は以下のように示される。

ここで、 *k : 光励起硝酸による溶解速度定数
 k : 励起状態にない NO_3^- による溶解速度定数 (暗反応)

この反応の特徴として、亜硝酸が生成する。

(2) 副生成物の亜硝酸による溶解

亜硝酸は、酸化も還元作用もある特異なイオン種であるが、亜硝酸による UO_2 溶解の寄与が大きいとの報告がある¹⁵⁾。そこで亜硝酸による溶解反応式の一例として、次式のように表わすことができる。

(3) ラジカルによる溶解

A. A. Nemodruk等⁶⁾の報告では、(1)式で示したように、光照射により硝酸が亜硝酸イオンと酸素ラジカルが生成するが、酸素ラジカルは再結合のため濃度的には低く、 NO_2^- と HNO_2 は比較的高いと報告している。しかし、酸素ラジカルは酸化力が強いので、それによる溶解反応式を考えると、次式ようになる。

以上の三つの溶解反応により、 UO_2 の光照射溶解の要因が考えられるが、(5)と(6)式では、副生成物の亜硝酸が生成しない。そのため、Fig. 7の実験結果が示すような、亜硝酸の生成と蓄積を考えると、(4)式の光励起硝酸による溶解が主であると考えられる。

以上考察したように、PuとNpの光酸化及び UO_2 粉末の光照射溶解の主要因は、光励起硝酸イオン種、 $^*\text{NO}_3^-$ によるものと考えることができる。

この光励起硝酸イオン種の励起状態における正確な酸化還元電位及びその励起寿命を直接測定し、上記反応の主要因を確認することが、今後の研究で必要と思われる。

5. 結論

水溶液系の光化学の研究の一つとして、硝酸溶液中におけるPuとNpの光酸化還元反応挙動及び UO_2 の光溶解実験から、次のような結論を述べることができる。

(1) Pu及びNpの光酸化反応は、光吸収励起した硝酸イオン種、 $^*\text{NO}_3^-$ の強い酸化力による。

(2) その基底状態における反応(暗反応)に比べ、高い平衡定数及び速い反応速度は、光励起による酸化還元電位の上昇(酸化体の場合)によるものと考察される。

(3) 光励起硝酸によりPuとNpの分離及び共抽出に必要な原子価調整ができ、溶媒抽出により、分離と共抽出ができる。

(4) 光励起硝酸イオン種により、核燃料物質を室温状態で、100℃加熱溶解速度と同程度に溶解することができる。

以上のような実験結果からの結論の他、次のような考察が期待できる。

(1) 光吸収溶媒が還元体であるならば、その光励起溶媒を用いて、より効率の良い還元反応を起こさせる可能性がある。

(2) 基底状態ではあまり酸化還元電位が貴でない分子種でも、光吸収励起により、強い酸化体又は還元体として作用させることができると考えられる。

以上のように、水溶液系の光化学反応の特徴は、気体状試料の光化学の主要な反応である、電離や解離作用を目的としたものでなく、光吸収励起による酸化還元電位の増大に起因する、より効率的な酸化還元反応である。この酸化還元反応により、基底状態では反応が起こらない、または非常に小さい平衡定数の反応が促進されることになる。

参 考 文 献

- 1) P. N. Palei, A. A. Nemodruk, E. V. Bezrogova: Radiokhimiya 11 (1969) 300.
- 2) J. T. Bell, H. A. Friedman: J. inorg. nucl. Chem. 38 (1976) 831.
- 3) H. A. Friedman, L. M. Toth, J. T. Bell: J. inorg. Nucl. Chem. 39 (1977) 123.
- 4) L. M. Toth, L. K. Felker: ORNL/TM-9958 (1986).
- 5) Y. -Yu. Park, Y. Ikeda, M. Harada, H. Tomiyasu: Chem. Lett. (1991) 1329.
- 6) A. A. Nemodruk, E. V. Bezrogova, S. A. Iva

- nova, Yu. P. Novikov: Zhu. Anali. Kih. 27 (1972) 2414.
- 7) H. A. Friedman, L. M. Toth, M. M. Osborne: J. inorg. nucl. Chem. 41 (1979) 1339.
 - 8) Y. Enokida, A. Suzuki: J. Nucl. Sci. Tech. 26 (1989) 770.
 - 9) G. Uchiyama, S. Fujine, S. Hotoku, M. Maeda: RECOD '91 Proceeding Vol. II (1991) 723.
 - 10) G. L. De Poorter, C. K. Rofer-DePoorter: LA-5630-MS Vol. II (1976).
 - 11) T. Gangwer: BNL 50715 (1977).
 - 12) J. T. Bell, L. M. Toth: Radio. Acta 25 (1978) 225.
 - 13) I. Wagner, H. Strehlow, G. Busse: Z. Phys. Chem. 123 (1980) 1.
 - 14) L. M. Toth, J. T. Bell, J. C. Mailen, K. E. Dodson: ORNL/TM-9755, (1986).
 - 15) R. F. Taylor, E. W. Sharratt, L. E. M. de Chazal, D. H. Logsdail: J. appl. Chem. 13 (1963) 32.
 - 16) C. R. Bock, D. G. Whitten, T. J. Meyer: J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 2909.
 - 17) 日本化学会編、化学総説 No. 39, “無機光化学”, 学会出版センター (1983).
 - 18) Y. Wada, K. Wada, T. Goibuchi, H. Tomiyasu: J. Nucl. Sci. Tech. 31 (1994) 700.
 - 19) Y. Wada, K. Morimoto, T. Goibuti, H. Tomiyasu: Radiochimica Acta 68 (1995) 233.
 - 20) C. Madic, M. Lecomte, J. Bourges, G. Koehly, J. P. Moulin: RECOD '91 Proceeding Vol. II (1991) 715.
 - 21) J. C. Bailar, H. J. Emeleus, SIR Ronald Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, in *Comprehensive Inorganic Chemistry* (Actinides Vol. 5, Pergamon Press, New York, (1973) p.519.
 - 22) A. J. DeBethune, N. A. S. Lound: C. A. Hampel Stokei I 11 (1964).

レーザーワード

光化学反応 (photochemical reaction)

広義の化学反応は、有機化学、無機化学及び生物化学の分野等広範囲に亘る。これらの反応は、基本的には光の電磁波と物質との相互作用によって生じる化学的変化を示すが、光の吸収とか放射などのような物理的過程も含め論じる場合が多い。光化学反応は物質が光子を吸収し、ある効率(量子収率)をもって反応するが、吸収されたエネルギーの大きさ及び光吸収物質とその周囲の化学的条件により、反応の種類、及び反応効率が大きく変動する。特に液体及び固体中での光化学反応は、特定条件下における特定の電子移動及び酸化還元等の反応が限定して論じられる。

(和田 幸男)

共抽出 (coextraction)

水溶液中に溶存する特定の元素を他の溶存元素から分離する化学的手法として、特定の有機溶媒をその水溶液と混合し、各元素の有機溶媒との親和性の差を利用して水相側と有機相側とに分離する溶媒抽出技術がある。分離目的元素が複数あり、共に有機相側に抽出させるような場合は、共抽出分離として区別している。このような元素の抽出特性は水溶液の酸濃度及び各元素の原子価状態に大きく依存する。そのため、溶媒抽出分離操作前の酸及び原子価調整が重要な前処理操作となり、その調整次第により分離、共抽出または逆抽出が可能となる。このような分離技術は現在、実験手段としても工業的な実用技術としても広く用いられている。

(和田 幸男)