

課題目標・目的及び研究成果

1. 当初の目的・目標	<p>【想定システム】</p> <p>核燃料再処理システム中では、様々な元素の多段階に及ぶ分離過程を経る。もし分離の各過程を高精度、迅速に分析し、その過程をモニターするシステムが出来れば、より安全性の高い核燃料再処理が可能となる。迅速分析の前段分離装置として、高効率、迅速な分離が期待できるキャピラリー電気泳動法を用いれば、極微量のサンプルで成分分析できるシステムとなると予想される。また、分離されたサンプルをオンラインで測定できると操作が単純でより安全性の高いシステムとなると考えられる。</p> <p>【到達目標】</p> <p>核分裂生成物の中でも分離が困難なランタノイドおよびアクチノイドのうち、+3価アクチノイド同士の分離に対しては、キャピラリー泳動分離の実績がない。そこで、+3価アクチノイドを迅速に分離できる溶液条件を研究するとともに、性質がよく似たランタノイド同士の挙動を比較することによって、+3価アクチノイドの分離のメカニズムおよび化学的な基礎情報を得る。次に電気泳動された溶液試料を分析するために、放射線測定を溶液でできる液体シンチレーション装置と電気泳動装置のオンライン化を図る。また、将来的に価数調整の後に分離・分析することを念頭において、電解装置の開発と電解後の試料の電気泳動分離を行う。最後に、+3価アクチノイドの他に、使用済み核燃料に大量に含まれるウラン、セシウム、ストロンチウム、テクネチウムを含む試料をキャピラリー電気泳動で分離し、キャピラリー電気泳動が想定するシステムに使える分離能力、どの程度の迅速性があるか調べる。また構築したオンライン電気泳動—液体シンチレーション装置に用いることができる系を調べ、この手法の想定システム適用のための基礎データとする。</p> <p>【全体計画】</p> <p>以下3点の開発項目に沿って、各内容事業を進めた。</p> <p>(1)分離条件の探索</p> <ol style="list-style-type: none">1. アメリシウム、キュリウムの相互分離条件探索<ul style="list-style-type: none">・キャピラリー内径依存性・キャピラリーの温度制御による分離挙動2. ランタノイドおよびアクチノイドの分離挙動試験<ul style="list-style-type: none">・+3価ランタノイド、アクチノイドを含む試料の分離・+3価アクチノイドの分離のメカニズムおよび化学的な基礎情報の
-------------	--

	<p>取得</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ウラン、ネプツニウムと+3価ランタノイド、アクチノイド分離条件探索 <p>(2) オンラインシステム開発</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. アクチノイド試料の液体シンチレーションカウンタによる放射線測定 2. 放射線検出装置とキャピラリー電気泳動装置のオンライン化 3. 電解酸化還元装置の開発とキャピラリー電気泳動装置とのオンライン化の基礎開発 <p>(3) キャピラリー電気泳動によるアクチノイド、模擬核分裂生成物の電気泳動挙動の調査</p>
<p>2. 研究成果</p>	<p>(事実関係)</p> <p>【分離条件の探策】</p> <p>アメリカシウム、キュリウムの相互分離条件探索</p> <p>2-ヒドロキシイソ酪酸イオン (HIB) は、ランタノイドとの錯安定度定数が、ランタノイドのイオン半径の逆数と直線的な相関を持ち、ランタノイドの相互分離に適していることが分かっている。そこで、HIBをアクチノイドのキャピラリー電気泳動による分離に適用した。+3価アクチノイドの分離では、太さ（内径）が細くなるにつれ移動速度が小さくなり分離効率が向上することが明らかになった。また、内径0.1 mm以下では、分離効率にほとんど差が無かった。キャピラリーの内壁処理の有無について試験したところ、内壁のシラノール基を不活性化処理したキャピラリーは、内壁未処理のキャピラリーに比べて分離効率が高かった。次にキャピラリーの温度を10、20、30、50、70 °Cと変化させ、アメリカシウム、キュリウムおよびカリホルニウムの分離挙動に及ぼす影響を試験した。温度が低温になるにつれ、移動速度は小さくなり分離効率が向上することが明らかになった。この結果、キャピラリーの温度が10 °Cの条件で一番高効率にアメリカシウム、キュリウム、カリホルニウムを分離できることが明らかになった。分離は10分程度の電圧印加で達成され、アメリカシウムとキュリウムの最も高い分離度は0.97であった。アメリカシウムとキュリウムを完全に分離するまでは至らなかったが、それぞれのフラクションをα線スペクトルで測定した結果、アメリカシウムの同位体比の分析は十分に可能であった。</p> <p>2. ランタノイドおよびアクチノイドの分離挙動試験</p> <p>ランタノイド、イットリウムを含むアメリカシウム、キュリウム、カリホルニウムのHIBによる分離挙動を、キャピラリー電気泳動により試験</p>

した。ランタノイドは、原子番号の順で溶離されることがわかった。また、アメリシウム、キュリウムはプロメチウムとサマリウムの間で溶離され、カリホルニウムはイットリウムとほぼ同時に溶離されることがわかった。アメリシウム、キュリウムおよびランタノイドの電気泳動移動度は、八配位のイオン半径の大きさの順で変化することがわかった。ランタノイドの分離溶液中の化学種の割合から電気泳動移動度をシュミレーションする方法を用いて、アメリシウム、キュリウムの電気泳動移動度、分離溶液中の化学種の割合を導出し、HIBが配位した化学種の錯安定度定数、アメリシウム $\log\beta_1 = 3.36$ 、 $\log\beta_2 = 5.87$ 、 $\log\beta_3 = 7.46$ を導出した。ランタノイドについて、HIBが配位した錯体を合成し、フーリエ変換赤外分光光度計で同定した。当初は計画していなかったが、単結晶X線結晶構造解析できる結晶をランタニドで得ることができたため、その結晶構造を決定し、八配位構造をもつことを明らかにした。さらにキャピラリー電気泳動の移動度とX線結晶構造解析におけるランタニド-酸素原子間の結合距離の相関を用いて、アメリシウム-酸素原子間の結合距離 ($2.41 \pm 0.03 \text{ \AA}$) を導出した。

アメリシウム、キュリウム、カリホルニウム、ランタノイドにさらに、ウランまたはネプツニウムを加えた溶液のキャピラリー電気泳動分離試験をした。+3価のアクチノイドは、アメリシウム、キュリウム、カリホルニウムの順で泳動され、特に大きな分離挙動の変化はなかった。ウラン、ネプツニウムの電気泳動移動度は、+3価アクチニドやランタニドに比べてかなり小さく容易に分離されることがわかった。ウランについて、HIBが配位した錯体を合成し、赤外吸収分光および単結晶X線結晶構造解析で構造を同定した。ウランの電気泳動移動度が+3価アクチノイド、ランタノイドに比べて遅いのは、HIBまたはバッファの酢酸イオンがウラニル (VI) に結合し、溶存錯体が中性もしくは負の電荷をもったためと考えられる。

【オンラインシステム開発】

1. アクチノイド試料の液体シンチレーションカウンタによる放射線測定

液体シンチレーションカウンタを用いたアクチノイド試料の放射線検出の計測精度を高めるためにアメリシウム試料溶液をアルゴンでバブリングした。すると、酸素クエンチングによる影響が抑制され、スペクトル極大が高チャネル側にシフトした。シンチレーションカクテルへの添加物の影響を試験するために、市販の乳化シンチレータを用いて含水率がスペクトルに及ぼす影響を試験し、安定に測定できる溶液条件を

含水率20%とした。また、 α 線源としてアメリカシウム-241、 β 線源としてユーロピウム-152を含んだ試料を用い、2次元スペクトルとして放射線の時間及びエネルギー情報を同時に計測する手法を用いてアメリカシウムの α 線をユーロピウムの β 線や他のバックグラウンド成分と弁別して測定した。アクチノイド試料としてカリホルニウムを用いてキャピラリー電気泳動試験を行い、電気泳動後の試料でもアクチノイド試料の α 線をバックグラウンド成分と弁別して測定でき、アクチノイドが含まれている分画を決定した。

放射線検出装置とキャピラリー電気泳動装置のオンライン化

まず、市販の液体シンチレーションカウンタの測定セル容器に、新たに溶液を導入するためのチューブを挿入する蓋を取り付け、測定セル内に試料をポンプで導入できるようにした。また、実際にアクチノイド試料をポンプで出し入れし、放射線測定が可能であることを確認した。次に、新しく液体シンチレーション測定装置を構築し、アクチノイド試料のオフライン測定により、検出器の性能を評価した。その結果、今回構築した液体シンチレーション測定装置は、平成19年度購入した市販の液体シンチレーション検出器よりも若干高いエネルギー分解能を持っていることが分かった。次に、オンライン用の測定セルを作製して、アクチノイド含有溶液を測定することで、オンライン液体シンチレーション検出器としての性能を評価した。2台直列に繋げて測定したところそれぞれの検出器で順次放射線を検出できた。また、オンラインシステム制御機器を用いて逐次操作プログラムを作成した。

上記の試験結果をもとに、試料をキャピラリー電気泳動し、溶出した分離後の試料溶液を流しながら溶媒抽出できる装置で有機シンチレータに抽出し、フロー型の液体シンチレーションカウンタで放射線測定するシステムを構築した。ウラン、+3価アクチノイド、ランタノイド、セシウム、ストロンチウムが含まれた混合物試料をキャピラリー電気泳動し、溶出した分離後の試料溶液を流しながらトルエンに溶媒抽出できる装置で有機シンチレータに抽出し、さらに平成20年度開発したフロー型の液体シンチレーションカウンタで放射線測定した。+1価および+2価のセシウム、ストロンチウムを効果的に除去するため、ランタノイドおよびアクチノイドがシンチレータ中に抽出され、セシウム、ストロンチウムは抽出されない条件で行った。液体シンチレーション法による放射線検出とキャピラリー電気泳動を接続すると、シンチレータとの混合の際に生じる溶液の拡散が原因で、電気泳動で分離された試料が再混合される問題が生じた。このように測定の際の溶液調製法を改善する必要があるものの、アルファ線放出核種であるアクチノイドとベータ線放

出核種であるランタニドは液体シンチレーション検出器の発光寿命弁別法で区別して測定することが出来た。ウランと+3価アクチノイドはアルファ線のエネルギーとフロー検出の際のピーク時間で互いを弁別できた。

電解酸化還元装置の開発とキャピラリー電気泳動装置とのオンライン化の基礎開発

2種類の電解酸化セルを作製し、セリウムRI試料を用いて電解酸化セルの酸化効率を測定したところ、最大64%の効率で+3価のセリウムを1電子酸化できた。電解酸化還元装置とキャピラリー電気泳動装置を接続し、酸化還元前後のRIの+2価のコバルトイオンとエチレンジアミン四酢酸イオンを混合した試料の電解酸化し電気泳動を行ったところ、電解酸化前は、6分程度で泳動されたものが、電解酸化後は、10分以内に溶出されずキャピラリー内部に留まった。このことから、電解法と電気泳動を組み合わせることで価数調整して分析することも可能と分かった。

【キャピラリー電気泳動によるアクチノイド、模擬核分裂生成物の電気泳動挙動の調査】

テクネチウムのキャピラリー電気泳動挙動を試験した。テクネチウムのキャピラリー電気泳動では、陽電圧を印加した場合逆流し、陰電圧を印加した場合は、泳動された。このことから、テクネチウムはマイナスイオンとなっていることを確認した。ウラン、+3価アクチノイド、ランタノイド、セシウム、ストロンチウム、テクネチウムを含む溶液の陽電圧を印加したキャピラリー電気泳動では、セシウム、ストロンチウム、+3価アクチノイドとランタノイド、ウランの順で電気泳動され、テクネチウムはキャピラリーの逆側から溶出することがわかった。多数の元素が共存する系においても、キャピラリー電気泳動は15分程度の電圧印加でそれぞれの元素を分離できた。+3価のプルトニウムイオンのイオン半径をパラメータとして、+3価のプルトニウムの安定度定数、八配位構造における配位酸素原子との結合距離を算出した。

【得られた成果の外部発表】

投稿論文発表

1. Takashi Yoshimura, Hidetoshi Kikunaga, Atsushi Shinohara, Poly[(□2-2-hydroxy-2-methylpropionato-k3O1,O2:O1)(□2-2-hydroxy-2-methylpropionato-k2O1:k1)dioxido-uranium(VI)] Acta Crystallographica Section E, E65, m355-m356 (2009).

2. Hidetoshi Kikunaga, Takashi Yoshimura, Takahiro Kuribayashi, Yusuke Kitamoto, Naruto Takahashi, Hiromitsu Haba, Yutaka Ezaki, Shuichi Enomoto, Toshiaki Mitsugashira, Atsushi Shinohara, 「Separation of Am(III), Cm(III), and Cf(III) Using Capillary Electrophoresis」 Radiochimica Acta 改定原稿送付済み (最終の審査待ち)

口頭発表

1. 吉村崇、「キャピラリー電気泳動法を用いたアクチノイドおよび核分裂生成物の分離法」分離変換MAサイクル第3回委員会、2008年4月17日
2. 吉村崇、「キャピラリー電気泳動による重アクチノイドの移動度測定からの構造情報の推定」第47回核化学夏の学校、2008年8月26日
3. 菊永英寿、栗林隆宏、吉村崇、高橋成人、篠原厚、羽場宏光、江崎豊、榎本秀一、三頭聰明、「 α -HIBA-酢酸溶液中でのランタニドおよびアメリシウム、キュリウム、カリホルニウムの錯安定度定数の導出と加速器実験への適用」2008日本放射化学学会年会・第52回放射化学討論会、2008年9月25日
4. 吉村崇、菊永英寿、篠原厚、「2-ヒドロキシイソ酪酸イオンが配位したランタニドの化学的挙動と分子構造との相関」2008日本放射化学学会年会・第52回放射化学討論会、2008年9月25日
5. 吉村崇、「キャピラリー電気泳動による+3価ランタニド、アクチノイドの相互分離と移動度からの金属-配位子間距離の導出」2008アクチノイドセミナー、2008年11月27日

ポスター発表

1. 吉村崇、菊永英寿、篠原厚、「2-ヒドロキシイソ酪酸イオンをもつウラン(VI)錯体の合成と構造」2009日本放射化学学会年会・第53回放射化学討論会、2009年9月29日
2. 菊永英寿、吉村崇、篠原厚、「使用済み核燃料の分析に向けた液体シンチレーション検出器の基礎開発」2009日本放射化学学会年会・第53回放射化学討論会、2009年9月29日
3. T. Yoshimura, H. Kikunaga, T. Kuribayashi, N. Takahashi, K. Takahisa, H. Haba, Y. Ezaki, S. Enomoto, T. Mitsugashira, A. Shinohara, 「MEASUREMENTS OF MOBILITY FOR ACTINIDES AND LANTHANIDES USING CAPILLARY ELECTROPHORESIS, AND ITS APPLICATION TO

**SHORT-LIVED NUCLIDES」 Asia-Pacific Symposium on
Radiochemistry 09、2009年11月30日**

4. 菊永英寿、吉村崇、篠原厚、「使用済み核燃料の分析に向けた液体シンチレーション検出器のオンライン化の試み」2010日本放射化学会年会・第54回放射化学討論会、2010年9月28日