

電解質溶液中でのウランイオンの局所構造分析

上原章寛、藤井俊行*、岡本芳浩**

京都大学原子炉実験所、*大阪大学大学院工学研究科、

**日本原子力研究開発機構原子力科学研究部門

【緒言】

ウランイオンは水溶液中で III 価から VI 価まで様々な原子価を有し、これらの化学状態を予測することは核燃料サイクルや環境化学的視点において重要である。これらの酸化状態は水素イオンや酸素濃度に依存して変化しやすい。ウランイオンの状態分析には吸光分光法、蛍光分光法、時間分解発光法、X-線吸収分析法 (XAS) である。着目する元素の周りの元素の局所構造の情報は拡張 X 吸収微細構造分析 (XAFS) によって明らかになり、ウラン化合物の配位構造についての様々な研究報告がある。X-線近傍端微細構造 (XANES) に基づけば、ウランの原子価を判断することができる。広域 X-線吸収微細構造 (EXAFS) によってウラン-酸素間 U-O (H_2O 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 OH^-) やウラン-ハロゲン化物 U-X のようなウランと無機配位子との結合間距離及び配位数を予測することができる。様々な pH や電解質溶液中でウラン(VI)イオン UO_2^{2+} の EXAFS は多数調査されてきたが、ウラン(IV)イオン U^{4+} は、大気雰囲気中で酸化されるため U^{4+} の測定例は少ない[1-4]。ところでX-線電解分光その場測定は、酸化還元電位の決定のみならず、印加電位によって生じる化学種の濃度定量に用いることができる[5-7]。同法は紫外可視吸光分光法で直接濃度定量できない場合に適用可能である。EXAFS スペクトルは動径構造関数としてフーリエ変化するとき、 UO_2^{2+} の垂直方向の U=O 結合の存在によって、 U^{4+} を UO_2^{2+} から区別することが可能である。従って、溶液内電位によって生成する UO_2^{2+} 及び U^{4+} の濃度をその場測定によって個別に測定することができる。

本研究では UO_2^{2+} の電解還元によって生じる異なる原子価のウラン化合物を測定するための電解セルを開発し、塩酸、硝酸及び炭酸溶液内でのウランイオンの酸化還元反応について研究した。

【結果と考察】

電解 XAFS セルは窒素置換されたグローブボックス内で作成した。作用電極として白金電極を参照電極として銀塩化銀電極を用いた。対極として隔膜で隔てられた塩化リチウムを含む銀線を用いて電解によってガスが生じないようにした。電解セルはアクリルで作成した。電解セルと電極は接着剤にて溶着し溶液が外部に染み出さないようにした。セルはカプトン窓のあるアクリル容器に入れ、京都大学原子炉実験所から高エネルギー加速器研究機構へ輸送した。ビームラインでは容器を開封することなく、電極からリード線にて測定装置に接続しハッチの外から遠隔で操作した。

1 M HCl 中の 0.05 M UO_2^{2+} の電解 XAFS 測定は次のように行った。電解前の XANES スペクトルを Figure 1 curve 1 に示す。17.171 keV にピークを有する典型的な UO_2^{2+} のスペクトルを得た。-0.1 mA で定電流電解を行いながら XAFS 測定を繰り返したところ、電解前では -0.139 V であったが、16300 秒後には -0.196 V、32000 秒後には -0.319 V へ電位が変化するとともに、XANES のトップピークがシフトし、curve 9 では 17.168 keV に

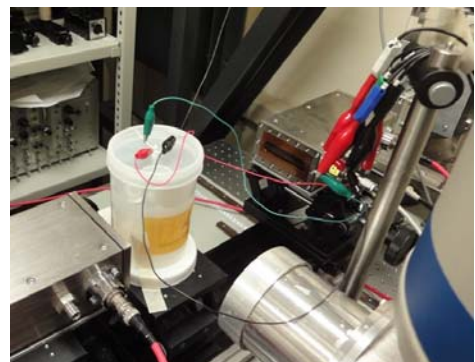
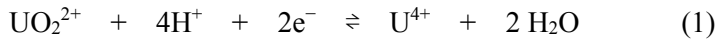


Figure 1. BL27B ハッチ内での電解セルの様子。リード線によってそれぞれの電極を接続。手前右が半導体検出器。

シフトしていることが分かった。この結果は電解前後で高原子価から低原子価へ変化したこと示す。また、EXAFS の信号を抽出しフーリエ変換後のカーブフィッティングによる解析の結果、水の配位数が 4 から 10 に増加したことが分かった。Curve 9 のスペクトルとあらかじめ作成された U^{4+} のスペクトル (curve 10)[8] との比較を行った結果、両者はほぼ一致し、電解により明らかに U^{4+} を生じていることを確認した。従って電解により以下の反応が生じたことを示した。



また、フーリエ変換後の動径構造関数において、 UO_2^{2+} に特有な $U=O$ の結合に起因するピークから、 UO_2^{2+} 及び U^{4+} 濃度 ($[UO_2^{2+}]$ 及び $[U^{4+}]$) を算出した。濃度と溶液内電位の関係からネルンスト式によってウランの酸化還元電位を算出した。

$$E = E^{\circ}_{U(VI)/U(IV)} + (2.30RT / 2F) \log ([UO_2^{2+}] / [U^{4+}]) \quad (4)$$

ここで E 、 $E^{\circ}_{U(VI)/U(IV)}$ 、 F 、 R 、 T 、はそれぞれ溶液内電位、 $[UO_2^{2+}]/[U^{4+}]$ 酸化還元電位、ファラデー定数、気体定数、絶対温度である。ここでウラン(V) UO_2^+ は酸性溶液中では極めて不安定であるため無視できるので、 $E^{\circ}_{U(VI)/U(IV)}$ は $E^{\circ}_{U(VI)/U(V)}$ に一致し、算出された値 (-0.175 V) は文献値にほぼ一致した。

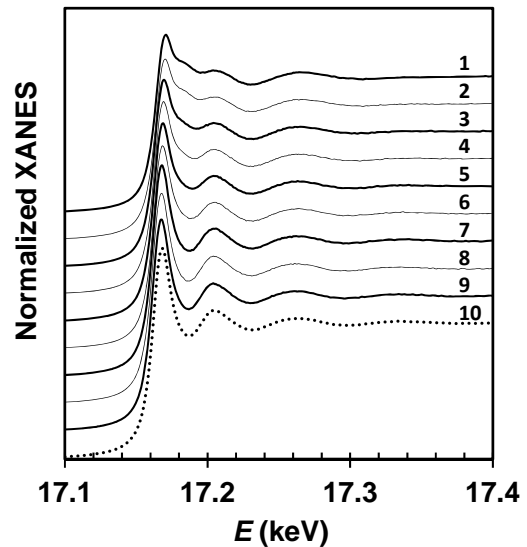


Figure 2. -0.1mA の定電流電解反応場における 0.05 M ウランの XANES スペクトルの変化 (1 M HCl)。Curve 1 は電解前、curve 2 – 9 は電解中、curve 10 (点線) は 1.5 M HClO_4 中における U^{4+} のスペクトル

【謝辞】

科学研究補助金 (25420905)、KEK 共同利用 (2009G548, 2011G034, 2013G083)、物質デバイス領域共同研究拠点、京都大学原子炉実験所共同利用研究

【文献】

- [1] C. Hennig, *et al.*, *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 6655.
- [2] C. Hennig, *et al.*, *Inorg. Chem.*, 46 (2007) 5882.
- [3] A. Ikeda-Ohno, *et al.*, *Inorg. Chem.*, 48 (2009) 7201.
- [4] B. Brendebach, *et al.*, *Radiochim. Acta*, 97 (2009) 701.
- [5] T.I. Docrat, *et al.*, *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 1879.
- [6] M.R. Antonio, *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, 27 (1997) 784.
- [7] L. Soderholm, *et al.*, *Anal. Chem.*, 71 (1999) 4622.
- [8] A. Uehara, *et al.*, *Proc. Radiochem.*, 1 (2011) 161.