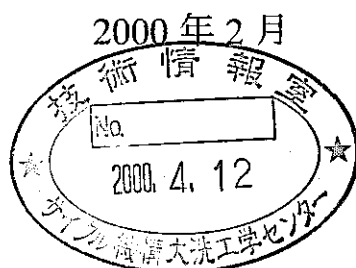


ニアフィールドにおけるアクチニドコロイドの
移行に関する研究 (V)
(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)



東京大学大学院新領域創成科学研究科
環境学専攻
長崎 晋也

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4-49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2000

ニアフィールドにおけるアクチニドコロイドの
移行に関する研究 (V)
(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

2000年2月

東京大学大学院新領域創成科学研究科
環境学専攻
長崎 晋也

ニアフィールドにおけるアクチニドコロイドの移行に関する研究 (V)

長崎 晋也*

要旨

NpO_2^+ のイライトへの吸着平衡ならびに吸着速度を $\text{pH} = 6$ において測定した。測定した吸着データは Langmuir 型ではなく、Langmuir-Freundlich 型の吸着等温線でフィッティングできることがわかった。フィッティングパラメータである不均質係数は 0.89 ± 0.05 であり、affinity spectra の半値幅 (HWHM) は log 単位で 0.19 であった。このことは、本研究で使用したイライトの表面は NpO_2^+ の吸着に対して比較的不均質性が弱いことを示している。また kinetic spectra から、 NpO_2^+ はイライトの外表面に吸着するが、層間には吸着しないことがわかった。kinetic spectra の HWHM は 0.18 log であった。HWHM が affinity spectra と同程度であったことは、同じ吸着サイトの影響を受けている可能性を示唆するものである。平均の吸着速度の温度依存性から、吸着の見かけのエンタルピーとエントロピーはそれぞれ、 $37 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ と $-69 \pm 7 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ と評価された。このエンタルピーの値は、吸着プロセスがイライト表面の境膜における拡散律速であることを示している。

また、Na 型モンモリロナイトへの NpO_2^+ と Np(V) 炭酸錯体 (主に $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$) の吸着平衡と吸着速度についても、同様に affinity spectra と kinetic spectra を適用して評価を行った。

本報告書は、東京大学大学院新領域創成科学研究科が核燃料サイクル開発機構の受託により実施した研究成果に関するものである。

機構担当部課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター

処分研究部 処分バリア性能研究グループ

※：東京大学大学院新領域創成科学研究科環境学専攻

Migration Behavior of Actinide Colloids in Near-Field

Shinya NAGASAKI*

Abstract

Equilibrium and kinetics of sorption of NpO_2^+ on illite were investigated at $\text{pH} = 6$ by using the differential pulse anodic stripping voltammetry method and the spectroscopic method, respectively. It was found that the sorption isotherm obtained was fitted better by the Langmuir-Freundlich type equation than by the Langmuir equation. The heterogeneity coefficient was 0.89 ± 0.05 and the half width at half maximum (HWHM) of affinity spectrum was 0.19 log unit, indicating that the surface of illite used has a low degree of heterogeneity. The kinetic spectra indicated that the sorption of NpO_2^+ occurs only at the outer surface. The mean HWHM of the kinetic spectra was 0.18 log unit. This also proves that the sorption kinetics of NpO_2^+ on the illite used is controlled by the same heterogeneity of the sorption sites. From the dependence of mean rate constants on temperature, a mean apparent activation enthalpy and a mean apparent activation entropy were evaluated at 37 ± 3 kJ/mol and -69 ± 7 J/K·mol, respectively. This value of enthalpy suggests that the sorption is not controlled by diffusion through the hydrodynamic film around the illite.

Equilibrium and kinetics of sorption of NpO_2^+ and Np(V) carbonate complexes (mainly $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$) on Na-montmorillonite were also examined by using same technique.

This work was performed by Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: Barrier Performance Group, Waste Isolation Research Division,
Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

※: Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo

目 次

第1章 NpO_2^+ のイライトへの吸着平衡と吸着速度	1
1. 序	1
2. 実験方法	3
2. 1 試薬	3
2. 2 吸着平衡実験	4
2. 3 吸着速度実験	4
3. 結果と考察	5
3. 1 吸着平衡	5
3. 2 吸着速度	7
4. 結論	10
参考文献	11
図表	13
第2章 NpO_2^+ ならびに Np(V) 炭酸錯体の Na 型モンモリ ロナイトへの吸着平衡と吸着速度	17
1. 序	17
2. 実験方法	18
2. 1 試薬	18
2. 2 吸着平衡実験	18
2. 3 吸着速度実験	19
3. 結果と考察	21
3. 1 吸着平衡	21
3. 2 吸着速度	23
4. 結論	26
参考文献	27
図表	28

第1章 NpO_2^+ のイライトへの吸着平衡と吸着速度

1. 序

地下処分場の人工バリア領域における温度が上昇し、また人工バリア領域に浸入する地下水中のカリウムイオン濃度が高くなるような条件下では、高レベル放射性廃棄物処分システムの緩衝材として有望な材料であるスメクタイトは、イライトに変質する可能性がある。緩衝材領域でイライト成分が増加すると、緩衝材中の透水係数が上昇したり、放射性核種の吸着性能が減少することが懸念されている。イライト成分が増加することで緩衝材中での吸着分配係数が徐々に減少すると、人工バリア出口での放射性核種の放出率は増加することになる。以前の報告書および研究報告[1]において、スメクタイトのイライト化が、とくに Np の移行挙動に重要な影響を及ぼす可能性があることを報告している。

Np(V) の吸着平衡や吸着速度に関しては、金属酸化物やモンモリロナイトについて数多くの研究が行われてきている[例 2-5]。しかし、イライトに関しては、必ずしも十分な研究が行われてきているわけではない。

吸着に関する多くの研究では、吸着サイトは均一・均質であると考えて取り扱ったものが多いが、参考文献[6]のように Am やランタニドのモンモリロナイトへの吸着では2種類の吸着サイトを考慮する必要があるとする研究も多い。表面で吸着錯体が形成されることで隣接する吸着サイトの静電的ポテンシャル場が変化することも考えられ、また天然鉱物表面での吸着サイト密度は均一ではなく、表面上すべての領域で不均質であると考えの方が妥当であろう。また、吸着サイトの化学的特性や幾何学的構造、電気的環境などはサイトごとに異なっていると考えられる。したがって、放射性核種の吸着挙動を議論する場合には、このような吸着サイトの不均質性を考慮する必要があるだろう。近年、Pohlmeier[7-9]

が、表面の不均質性の考慮方法として新しい方法を提唱している。Pohlmeier によれば、系は有限で離散 (discrete な) した親和性 (affinity) で表現されるべきであり、その表記方法としてスペクトルが有効であるとしている。この考えにしたがうと、吸着サイトは数多くあり、その1つ1つがある吸着イオンに対して独自の affinity を有していることになり、全吸着被覆率に対する各サイトの寄与率が、そのサイトの affinity に対してプロットされたものが affinity spectrum であり、各サイトが示す吸着速度定数に対してプロットしたものが kinetic spectrum である。

本章では、イライトに対する NpO_2^+ の吸着平衡と吸着速度を、Pohlmeier による手法で評価するとともに、 NpO_2^+ の吸着におよぼすイライト表面の不均質性について議論することを目的とする。

2. 実験方法

2. 1 試薬

^{237}Np 溶液以外の試薬は、すべて特級試薬（和光純薬工業製）を購入したままの状態、とくに精製を行うことなく使用した。水は Milli-Q により精製した蒸留水をさらに 2 度蒸留し、使用直前にさらにポア径 2 nm の限外フィルター（UFP1）で濾過して使用した。

^{237}Np の 1 M 硝酸溶液は LMRI（フランス）から購入し、CMPO を用いて繰り返し抽出・精製を行うことで Np(V) 溶液を作成した。CMPO による抽出操作で、Np(IV)、Np(VI)、娘核種は分離される。その後、NaOH 溶液を用いて Np(V) 溶液の pH を pH = 6 に調整した。このときの Np 濃度は、 1×10^{-3} M であった。Np(V) 溶液中における Np の酸化状態は、5 価 (NpO_2^+) であることを分光分析により確認した。

高純度イライト試料（アメリカ、ニューヨーク州 Rochester）は日本地科学社より購入した。本試料の組成などは別途報告している[10]。イライトの外表面を Na 型吸着サイトに変換するために、1 M NaNO_3 溶液で 3 度浸漬するとともに、2 ヶ月間透析をおこなって残った Na イオンの除去を行った。この操作によって外表面の吸着サイトは Na 型の変換されるが、層間の陽イオンである K はイオン交換はされない。本試料の陽イオン交換容量と BET 法による比表面積は、 2.7×10^{-1} mEq/g と $41 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。本実験手順に関しては、参考文献[11]に詳しく記述されている。

本研究では、実験はすべて pH = 6 でおこなった。pH はオリオン社製のガラス電極で測定した。

2. 2 吸着平衡実験

1 g のイライト試料を 1 L の蒸留水中に分散させ、pH を HNO_3 を用いて $\text{pH} = 6$ に調整した。支持電解質として、 $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ の NaNO_3 を添加した。1 日静置後、ポア径 $0.45 \mu\text{m}$ のフィルターを用いて沈降しているイライト試料と分散しているイライト試料を分離した。フィルター上にトラップされたイライト試料を乾燥後、秤量した結果、 $1 \times 10^{-1} \text{ g}$ のイライトが分散溶液中に分散粒子として存在していることがわかった。このイライト分散溶液中に Np(V) 溶液を添加した。そのときの Np 濃度は、 $1 \times 10^{-8} \text{ M}$ から $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ の範囲とした。 Np のコロイド成分（もし形成されていればの話）を除去するために、添加する直前に UFP1 を用いて Np(V) 溶液を限外ろ過した。

吸着平衡にさせた後、ポリプロピレン製の吸着実験容器を遠心分離し、さらに UFP1 で限外ろ過することで吸着量を求めた。吸着量は、ろ液を 2π ガスフローカウンターで ^{237}Np の α 線のアクティビティを測定することで求めた。吸着量評価においては、固相を含まないブランク試験から、ポリプロピレン容器壁面への吸着量を別途求め、その量が少ないことは確認した。実験はすべて $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ で行った。

2. 3 吸着速度実験

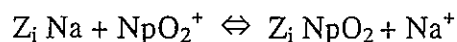
NpO_2^+ は、 981 nm の可視光の吸収ピークを有する。 Np がイライトの吸着すると、 981 nm の吸収ピークは減少する。イライトの分散溶液に Np(V) 溶液を添加し、その直後から 981 nm の吸光度の減少の時間変化を測定した。 Np の初期濃度は、 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ とし、 NaNO_3 濃度は $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ とした。本研究では、吸着速度を $12 \sim 28^\circ\text{C}$ で測定した。

3. 結果と考察

3. 1 吸着平衡

Np の吸着等温線を図 1 に示す。Langmuir 型吸着等温線を、この実験結果にフィッティングさせた。フィッティング結果を、図 1 中の破線で示す。とくに液相中の Np 濃度が 1×10^{-5} M 以上の領域と 1×10^{-7} M 以下の領域で、実験結果とフィッティング結果の間の誤差が大きくなることがわかった。したがって、実験結果は Langmuir 型吸着等温線では説明できないと考えられた。このことは、表面の吸着サイトが不均質の場合には、通常の Langmuir 型吸着の概念は適用できない可能性があることを示唆している。

イライトの不均質な表面には、様々な種類の吸着サイト Z_i が存在すると考えられる。本研究では、Np は下記のような反応でイライトの外表面に吸着すると仮定した。



ここで affinity coefficient K_i は、

$$K_i = \frac{K_i^0}{m_{\text{NpO}_2^+}} \frac{f_{\text{Na}^+}}{f_{\text{NpO}_2^+}}$$

ここで K_i^0 は上式の平衡定数、 $m_{\text{NpO}_2^+}$ は液相中の Np のモル濃度、 f は液相中での活量をそれぞれ表す。不均質な表面への吸着に対して、 NpO_2^+ によって吸着される吸着サイトの吸着確率で、そのときの親和性（平衡定数の幅）が K から $K + dK$ の範囲で表されるものを表記する確率分布関数 $P(K)$ を定義する。この確率分布関数 $P(K)$ を $\log K$ に対してプロットしたものが affinity spectrum [8,9] である。この spectrum の半値幅が小さいときには、表面は均質に

近いと考えることができる。一方、半値幅が大きいと、表面は不均質ということになる。本研究では、使用したイライトの表面が不均質であると考え、実験結果に対して Langmuir-Freundlich 型吸着等温線[8]でフィッティングを行った。

$$\theta = \frac{(K_m m_{\text{NpO}_2^+})^\beta}{1 + (K_m m_{\text{NpO}_2^+})^\beta}$$

表面の不均質性は、パラメータ β で表される。また、 K_m は平均の affinity coefficient である。

θ は、 NpO_2^+ によって吸着された吸着サイトの被覆率である。Langmuir-Freundlich 型吸着等温線を実験結果にフィッティングした結果は、図 1 の実線で表されている。フィッティング結果は、実験結果と良く一致することがわかった。平均 affinity coefficient は、 $K_m = 4.6 \pm 0.1$ と評価された。また、不均質パラメータ β は、 $\beta = 0.89 \pm 0.05$ と評価された。これらの値を使用し、本系に対応する affinity spectrum は

$$P(K) = \frac{\sin(\pi\beta)}{\pi[2 \cos(\pi\beta) + (K/K_m)^\beta + (K_m/K)^\beta]}$$

と表される。記述したようにフィッティングによって評価した β と K_m を用いて、上式で計算した NpO_2^+ のイライト外表面への吸着の affinity spectrum は、図 2 で示される。spectrum の半値幅 (HWHM) は、log 単位で 0.19 であった。図 2 より、確率分布関数は比較的シャープであり、対称な形状をしていると考えられた。文献[9]には、Pohlmeier らが、Na 型モンモリロナイトへの Cd^{2+} のイオン交換反応を調べた結果が示されている。それによれば、affinity spectrum はブロードであり、非対称形である。HWHM も log 単位で 0.5 と評価され、親和性の高い吸着サイトよりも低い吸着サイトの方が多いことも示されている。Na 型モンモリロナイトは、あまり凝集せず、また層間も吸着サイトとなりえることから、 Cd^{2+} が外表面だけではなく層間にも吸着する様子が affinity spectrum から観察されている。Na 型

モンモリロナイトの吸着サイトは様々な特性のものがあ、表面は非常に不均質性が強いことから、affinity spectrum はブロードになったものと考えられている。一方、イライトはすでに凝集した形状をしており膨潤もしない。このため、N_p はイライトの外表面にのみ吸着することができる。このことが、本実験での affinity spectrum が比較的シャープで対称な形状をしていることにつながったものと考えられた。実際、ハンガリー産のイライトに対する Cd²⁺の吸着の affinity spectrum も報告されており[8,9]、そこでは対象形は崩れているが、Na 型モンモリロナイトへの吸着の affinity spectrum に比べてややシャープな形状になっている。本研究の結果、ここで使用したイライトの表面はやや不均質な表面サイトを有していることを示していると考えられた。

3. 2 吸着速度

NpO₂⁺のイライトへの吸着反応を、擬一次反応と仮定すると、各吸着サイト Z_i への吸着の吸着速度は

$$n_i(t) = n_i^0 [1 - \exp(-k_i t)]$$

と表記される。ここで、n_i(t)は時間 t において N_p により吸着された吸着サイト Z_i の濃度、n_i⁰は吸着平衡時に N_p によって吸着されている吸着サイト Z_i の全濃度、k_iは吸着サイト Z_i での見かけの吸着速度定数を表す。ここで、 $\Delta n_i(t) = n_i^0 - n_i(t)$ という関係を用いて上式を変形すると、

$$\Delta n_i(t) = n_i^0 \exp(-k_i t)$$

となる。

各吸着サイト Z_i における吸着反応を個別に実験的に観測することはできない。しかし、全 N_p 濃度の時間変化 $\Delta n(t)$ は測定することはできる。

$$\Delta n(t) = \sum_i^n \Delta n_i(t) = \sum_i^n n_i^0 \exp(-k_i t)$$

ここで n が非常に大きいとすると、上式の総和は積分形に書き直すことができ

$$\Delta n(t) = F \int_0^\infty A(k) \exp(-k_i t) dk$$

となる。ここで F は比例定数、 $A(k)$ は N_p により吸着されている吸着サイトの分布を、吸着速度定数 k の関数として表したものである。この $A(k)$ を $\log k$ に対してプロットしたものが kinetic spectrum である。 $A(k)$ は、981 nm の吸光度の時間変化を実験的に測定することで求める $n(t)$ を、逆ラプラス変換することで計算することができる。ここでは、Talbot 法による逆変換を行った。

図 3 に、イライトの外表面に対する NpO_2^+ 吸着の kinetic spectra の、温度依存性を示す。この kinetic spectra からは、温度に強く依存した速い 1 つのプロセスの存在が明らかになった。図 3 に示す spectra が比較的対称形であることから、各 spectrum のピーク位置に対応した反応速度定数を平均反応速度定数 k_{mean} とした。図 3 より、 k_{mean} の値は 2.5 s^{-1} から 17 s^{-1} の範囲にあることがわかった。イライトの層間に配位する K イオンは容易にはイオン交換しないことと、 Np が層間に浸入することは困難であることから、 Np はイライトの外表面に吸着すると考えられる。kinetic spectra に観測された唯一のプロセスは、 Np がイライトの外表面に吸着するプロセスを示していると考えられた。このプロセスは、イライトを取り囲むバルク溶液からの拡散によって支配されるため、早い反応となる。Pohlmeier は、 Cd^{2+} の Mg 型モンモリロナイトへの吸着を、ストップフロー法により観測し、kinetic spectra

を求めている[7]。そこでは、明確な2つのピークが示されている。1つは、平均反応速度定数が 20 s^{-1} 程度の速い反応であり、もう1つは、平均反応速度定数が 0.1 s^{-1} から 3 s^{-1} の範囲にある遅い反応である。Pohlmeier は、それぞれの反応について、速い反応は Cd^{2+} が容易に接近し吸着できる外表面での交換反応であり、遅い反応は層間における吸着サイトでの結合を表していると結論付けた。また Pohlmeier は、 Cd^{2+} のイライトへの吸着は早い反応を通して起こるとも主張している[8]。Pohlmeier の研究は、本研究の結果は、 NpO_2^+ がイライトの外表面に吸着するプロセスを観測していることを支持するものである。

kinetic spectra の HWHM は、log 単位で 0.16 から 0.20 の範囲にあり、温度に依存した。平均値は 0.18 であった。これらの値は、affinity spectrum の HWHM の値 0.19 とよく似た値である。このことは、観測している吸着平衡と吸着速度が、イライト外表面の同じ不均質性によって支配されていることを示唆するものかもしれない。

k_{mean} が、温度に強く依存することは図 3 よりわかる。図 4 は、 k_{mean} の温度の逆数に対する依存性 (Arrhenius plot) を示す。この温度依存性は直線性を有していることがわかった。この直線的依存性より、みかけの平均活性化エンタルピー ΔH とみかけの平均活性化エントロピー ΔS がそれぞれ、 $\Delta H = 37 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta S = -69 \pm 7 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ と評価された。Crooks らは[13]、モンモリロナイトへのアルカリイオンの吸着における活性化エンタルピーを $\Delta H = 7 \sim 30 \text{ kJ/mol}$ と評価している。さらに、拡散支配の反応の活性化エンタルピーは、約 14 kJ/mol である[8 とその中の引用文献]。これらのことは、イライトへの NpO_2^+ の吸着は外表面で起こり、イライトの周囲を取り囲む水理学的なフィルムを通しての拡散支配ではないことを示唆している。

4. 結論

pH = 6 において、 NpO_2^+ のイライトへの吸着平衡と吸着速度を測定し、Pohlmeier によって提唱されている affinity spectrum と kinetic spectrum という解析手法を適用した結果、以下のことが結論付けられた。

(1) NpO_2^+ の吸着は、イライトの外表面の吸着サイトにおいてのみ起こり、その反応速度は速く温度に強く依存する。

(2) 比較的不均質性が強くないイライト外表面への NpO_2^+ の吸着挙動は、Langmuir 型吸着より、Langmuir-Freundlich 型吸着で説明される。

(3) イライト外表面への NpO_2^+ の吸着におけるみかけの平均活性化エンタルピーは、 $\Delta H = 37 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ 、みかけの平均活性化エントロピーは $\Delta S = -69 \pm 7 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ である。

参考文献

- [1]Ahn, J., Nagasaki, S., Tanaka, S., Suzuki, A.: Effect of Smectite Illitization on Transport of Actinides through Engineered Barriers of HLW Repositories, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, **353**, 231 (1995).
- [2]Tanaka, S., Nagasaki, S., Itagaki, S., Yamawaki, M.: Speciation and Retardation Phenomena of Neptunium in Underground Environments, *Proc. Jnt. Inter. Waste Manage. Conf.*, **2**, 375 (1989).
- [3]Nagasaki, S., Tanaka, S., Suzuki, A.: Influence of Fe(III) Colloids on Np(V) Migration through Quartz-Packed Columns, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **31**, 143 (1994).
- [4]Nagasaki, S., Ahn, J., Tanaka, S., Suzuki, A.: Sorption Behavior of Np(IV), Np(V) and Am(III) in the Disturbed Zone between Engineered and Natural Barriers, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, **214**, 381 (1996).
- [5]Nagasaki, S., Tanaka, S., Suzuki, A.: Interfacial Behavior of Actinides with Colloids in Geosphere, *Journal of Nuclear Materials* (in press).
- [6]Nagasaki, S., Tanaka, S., Suzuki, A.: Affinity of Finely Dispersed Montmorillonite Colloidal Particles for Americium and Lanthanides, *J. Nucl. Mater.*, **244**, 29 (1997).
- [7]Pohlmeier, A.: The Kinetic Spectrum Method Applied to the Ion Exchange of Cd(II) at Mg-Montmorillonite, *Progr. Colloid and Polym. Sci.*, **95**, 113 (1994).
- [8]Pohlmeier, A., Rützen, H.: Kinetics and Equilibrium of Cadmium Complexation with Heterogeneous Complexants: A Stopped-Flow Study at Na-Illite, *J. Colloid Interface Sci.*, **181**, 297 (1996).
- [9]Pohlmeier, S. H., Pohlmeier, A.: Kinetics and Equilibrium of the Ion Exchange of Cd²⁺ at Na-Montmorillonite: Analysis of Heterogeneity of Means of the Regularization Technique CONTIN, *J. Colloid Interface Sci.*, **188**, 377 (1997).
- [10]Takabatake, H.: Experimental Study on Transport of Cs in Altered Bentonite, PNC TN1410 91-079, PNC (1991) (in Japanese).
- [11]Clay Society of Japan: *Clay Handbook*, 2nd ed. Gihodo, Tokyo 1987, p.671 (in Japanese).

[12]Müller, B., Sigg, L.: Adsorption of Lead(II) on the Goethite Surface: Voltammetric Evaluation of Surface Complexation Parameters, *J. Colloid Interface Sci.*, **148**, 517 (1992).

[13] Crooks, J. E., El-Daly, H., El-Sheik, M. Y., Habib, A.-F. M., Zaki, A.: Kinetics of Ion-Exchange on Montmorillonite Clays, *Int. J. Chem. Kin.*, **25**, 161 (1993).

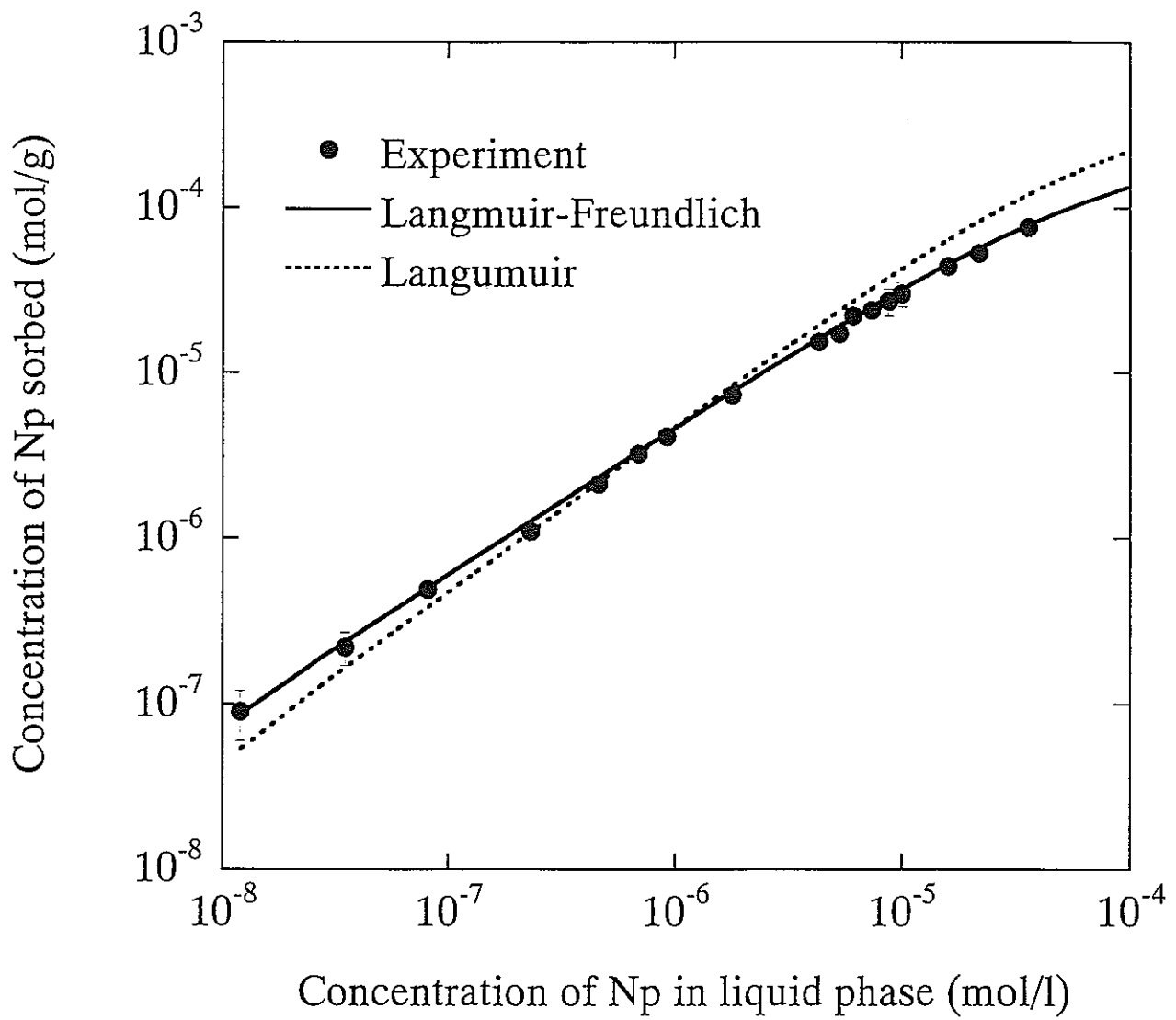


図1 イライトに対する NpO_2^+ の吸着等温線
 実線：Langmuir-Freundlich 型吸着等温線によるフィッティング結果
 破線：Langmuir 型吸着等温線によるフィッティング結果

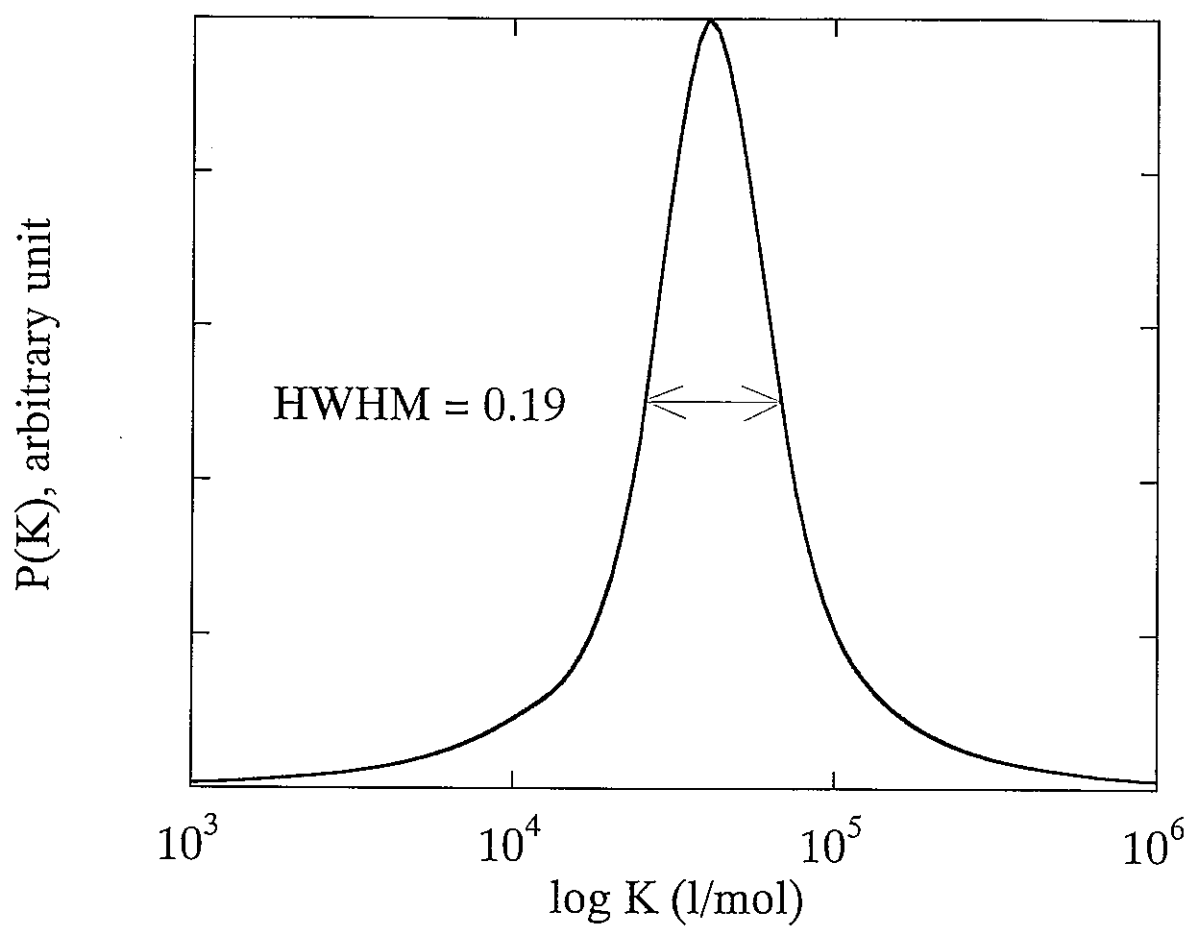


図2 イライトに対する NpO_2^+ の affinity spectrum

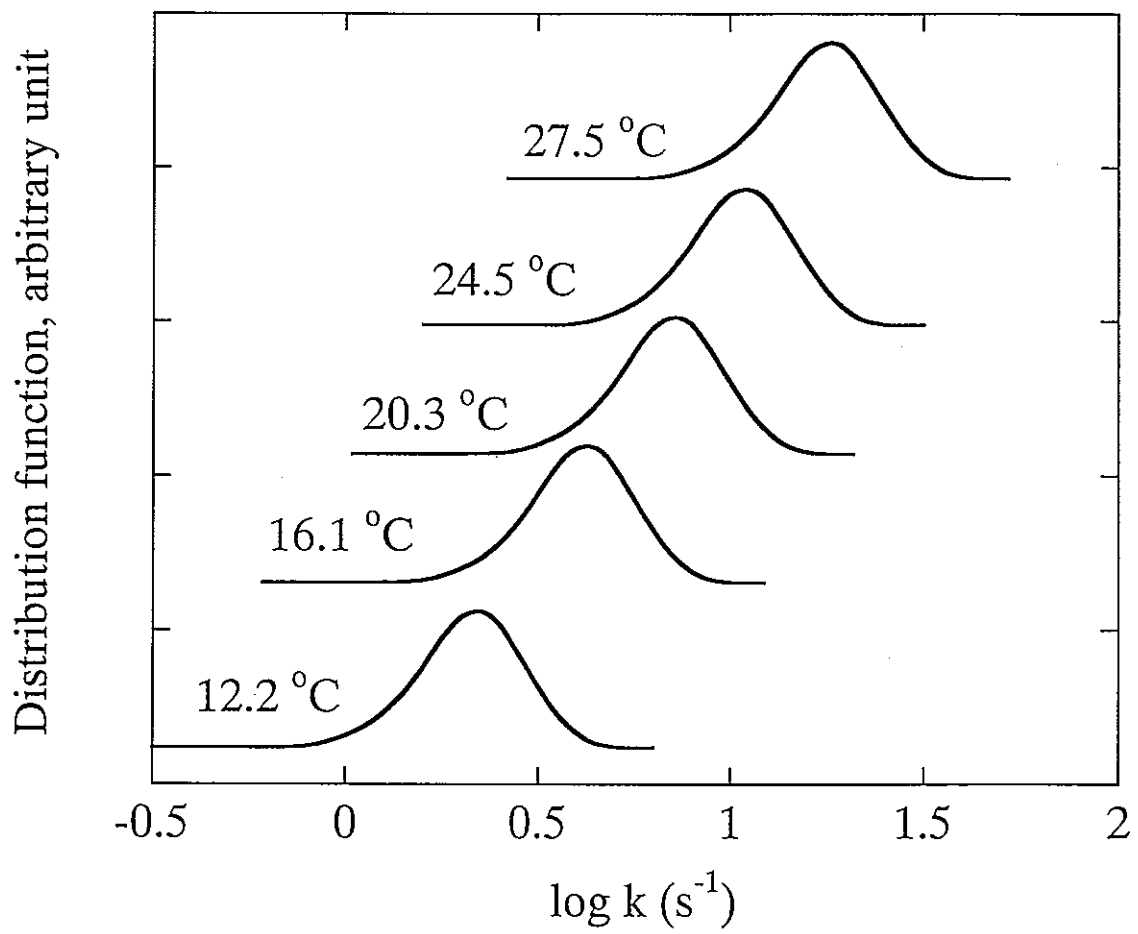


図3 イライトに対する NpO_2^+ の kinetic spectra の温度依存性

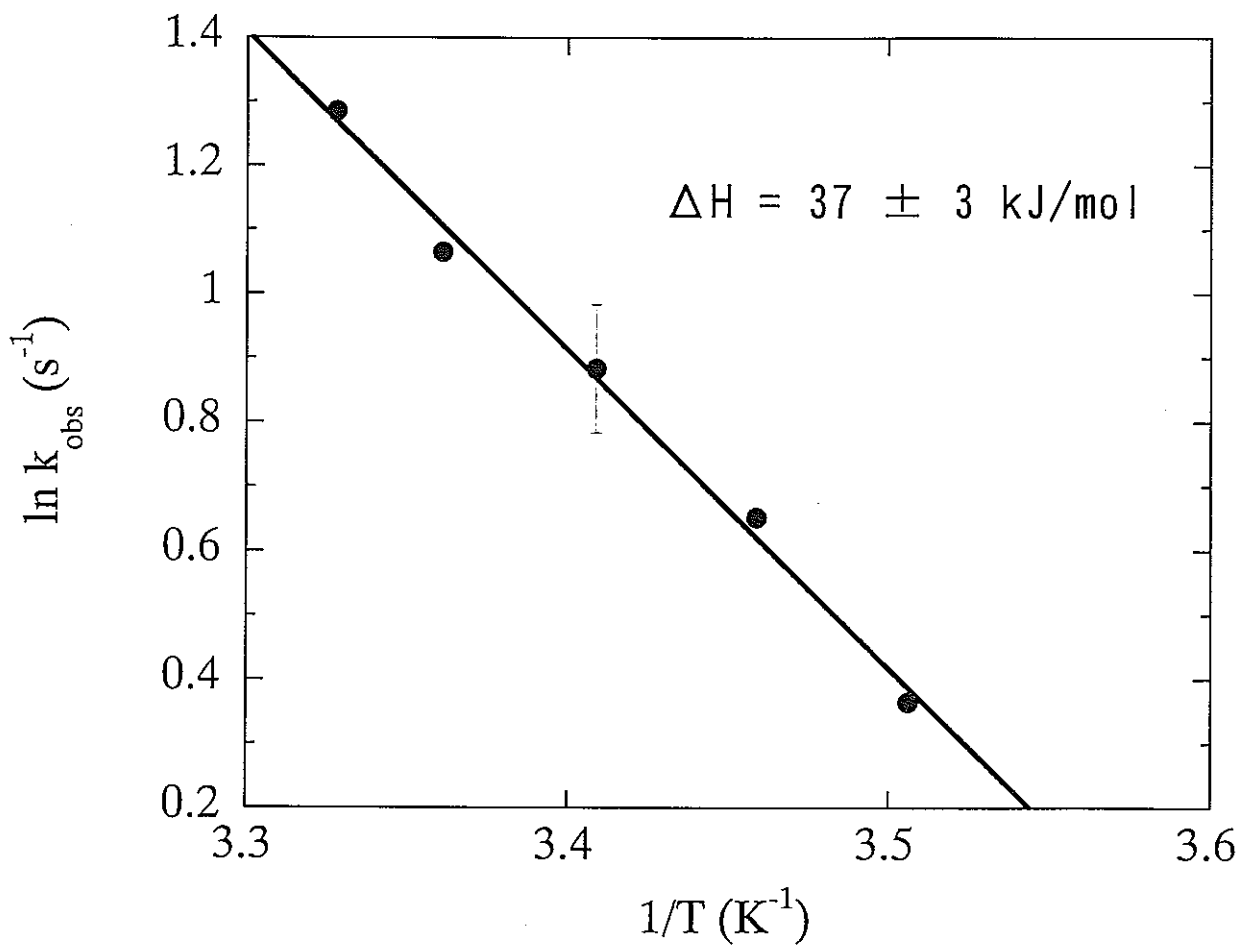


図4 平均吸着反応速度に対する Arrhenius plot

第2章 NpO_2^+ ならびに Np(V) 炭酸錯体の Na 型モンモリロナイトへの吸着平衡と吸着速度

1. 序

第1章において、イライト外表面の不均質性が NpO_2^+ の吸着平衡や吸着速度にどのような影響を及ぼすかについて、Pohlmeier が提唱している affinity spectrum、kinetic spectrum を用いて検討した。本章においては、Na 型モンモリロナイトへの Np(V) の吸着平衡と吸着速度に及ぼす Na 型モンモリロナイトの吸着サイトの不均質性について同じ手法を利用して検討した。

なお、本章の研究では、 NpO_2^+ とともに Np(V) の炭酸錯体（主に $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ ）も対象とした。

2. 実験方法

2. 1 試薬

^{237}Np 溶液以外の試薬は全て特級試薬であり、和光純薬工業より購入し、購入したままの状態に精製することなく使用した。水は、Milli-Q システムで作成した蒸留水をさらに 2 度蒸留し、使用する直前にポアサイズ 2 nm の限外フィルター (UFP1) で限外ろ過したものを使用した。 ^{237}Np は、1 M 硝酸溶液のものをフランスの LMRI より購入し使用した。購入した Np 溶液に対し、CMPO による抽出・精製を行うことで Np(IV)、Np(VI)、娘核種などの不純物を分離し、Np(V) 溶液とした。その後、Np(V) 溶液に NaOH 溶液を添加することで、溶液の pH を pH = 6 と pH = 9.2 に調整した。pH は、緩衝溶液で補正したオリオン社製のガラス電極で測定した。pH = 9.2 の Np 溶液には、Np(V) を炭酸錯体にするために 1×10^{-3} M の Na_2CO_3 を添加した。化学条件を調整した Np(V) 溶液中における最終の Np 濃度は、pH = 6 の溶液で 1×10^{-3} M、pH = 9.2 の溶液で 1×10^{-5} M とした。可視光の分光分析より、どちらの Np 溶液とも、Np の酸化状態は 5 価であることを確認した。

Na 型モンモリロナイトとしては、月布産の高純度試料を日本地科学社より購入して使用した。購入したモンモリロナイト試料を Na 型に置換するために、1 M NaNO_3 溶液に 3 度浸漬しイオン交換を行わせ、さらに 2 ヶ月間透析を行い、未反応のイオンならびにイオン交換により溶出したイオンを取り除いた。この操作により、モンモリロナイトの外表面と層間中の吸着サイトは Na 型に変換されたものと考えた。

2. 2 吸着平衡実験

事前に HNO_3 と NaOH を用いて pH を pH = 6 と pH = 9.2 に調整した蒸留水 1 L に、1 g の Na 型モンモリロナイトを分散させた。支持電解質として、両方のモンモリロナイト分散溶液に 1×10^{-2} M の NaNO_3 を添加するとともに、pH = 9.2 の分散溶液にはさらに 1×10^{-3} M の

Na_2CO_3 を添加した。1 日静置した後、ポア径 $0.45 \mu\text{m}$ のフィルターを用いて Na 型モンモリロナイトの分散成分と沈降成分を分離した。ろ紙上にトラップされたモンモリロナイトを乾燥後に秤量することで、 $\text{pH} = 6$ の分散溶液中には $8 \times 10^{-2} \text{g}$ のモンモリロナイト、 $\text{pH} = 9.2$ の分散溶液中には $6 \times 10^{-2} \text{g}$ のモンモリロナイトがそれぞれ含まれていることがわかった。モンモリロナイト分散溶液中に、 Np 溶液を添加した。このときの添加後の Np 濃度は、 $\text{pH} = 6$ の溶液では、 $1 \times 10^{-8} \text{M} \sim 1 \times 10^{-4} \text{M}$ の範囲で、また $\text{pH} = 9.2$ の溶液では、 $1 \times 10^{-8} \text{M} \sim 1 \times 10^{-6} \text{M}$ の範囲とした。なお、 Np 溶液を添加する直前には、コロイド成分の除去（もし存在すれば）を目的として、UFP1 による限外ろ過も行った。吸着平衡に到達後、上澄み液を採取し、UFP1 で限外ろ過を行い、初期の添加量とろ液中の Np 濃度から Np の吸着量を評価した。吸着実験に使用したポリプロピレン容器壁面への吸着は無視し得る程度に小さかった。なお、実験はすべて $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の条件で行った。

2. 3 吸着速度実験

本実験で調整した各 pH の Np 溶液中において、 NpO_2^+ は 981 nm に可視光領域の吸収ピークを有する ($\text{pH} = 6$ における実験系)。また $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ は、 993 nm に吸収ピークを有する ($\text{pH} = 9.2$ における実験系)。これらのピークがそれぞれの species に対応することは、文献[1] に示されている。 Np イオンが Na 型モンモリロナイトに吸着することで、 981 nm ならびに 993 nm の吸光度強度が減少することになる。本研究では、UV-VIS-NIR 分光光度計を用いて、 Np 溶液をそれぞれの Na 型モンモリロナイト分散溶液に添加した直後からの吸光度の時間変化を連続的に測定することによって、 $\text{pH} = 6$ および $\text{pH} = 9.2$ における Np の吸着速度の検討を行った。本研究では、分光セル内における Np 添加後の Np 濃度が $\text{pH} = 6$ では $1 \times 10^{-5} \text{M}$ に、また $\text{pH} = 9.2$ では $1 \times 10^{-6} \text{M}$ になるように Np 溶液を添加した。またどちらの実験においても、支持電解質として $1 \times 10^{-2} \text{M}$ の NaNO_3 を Np 添加前に添加しておいた。

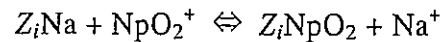
本実験では、吸着速度の温度依存性も検討するために、実験温度を 12 ～ 28℃の範囲でコントロールして測定を行った。

3. 結果と考察

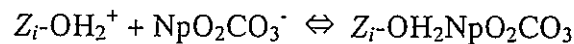
3. 1 吸着平衡

NpO_2^+ と Np(V) 炭酸錯体の Na 型モンモリロナイトへの吸着等温線を図 5 に示す。図 5 中に図示はしていないが、Langmuir 型吸着等温線では実験結果のフィッティングはできなかった。このことは、第 1 章で示した NpO_2^+ のイライトへの吸着挙動と同じであり、本実験に使用した Na 型モンモリロナイトの吸着サイトもイライト同様に均質ではないことを示している。第 1 章と同様に、Na 型モンモリロナイトの不均質な表面には、数多くの異なった種類の吸着サイト Z_i が存在すると考えられる。

本研究では、仮に Na 型モンモリロナイトへの吸着反応を下記のように考えた。つまり、まず NpO_2^+ に関しては



であり、また炭酸錯体（ここでは $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ で代表させる）に関しては



と仮定した。ここで、affinity coefficient K_i は

$$K_i = \frac{K_i^0}{m_{\text{NpO}_2^+}} \frac{f_{\text{Na}^+}}{f_{\text{NpO}_2^+}}$$

$$K_i = \frac{K_i^0}{m_{\text{NpO}_2\text{CO}_3^-} f_{\text{NpO}_2\text{CO}_3^-}} \frac{1}{f_{\text{NpO}_2\text{CO}_3^-}}$$

と定義される。ここで、 K_i^0 は上で仮定した吸着反応のみかけの平衡定数であり、 m は液相中の Np 濃度、 f は液相中の活量係数である。このように定義した K に対して、第 1 章と同様に確率分布関数 $P(K)$ を導入する。

また、Langmuir-Freundlich 型吸着等温線として

$$\theta = \frac{(K_m m_{\text{NpO}_2^+})^\beta}{1 + (K_m m_{\text{NpO}_2^+})^\beta} \quad \text{or} \quad \theta = \frac{(K_m m_{\text{NpO}_2\text{CO}_3^-})^\beta}{1 + (K_m m_{\text{NpO}_2\text{CO}_3^-})^\beta}$$

を導入する。Langmuir-Freundlich 型吸着等温線で実験結果をフィッティングした結果は、図 5 中に実線で示されている。実験結果とフィッティング結果は良く一致していることがわかる。フィッティングパラメータである平均 affinity coefficient K_m と不均質係数 β は、下記のように評価された。

NpO_2^+ :	$\log K_m = 4.5 \pm 0.1$	$\beta = 0.83 \pm 0.03$
Np(V) 炭酸錯体 :	$\log K_m = 4.2 \pm 0.1$	$\beta = 0.91 \pm 0.05$

affinity spectrum は、第 1 章同様に

$$P(K) = \frac{\sin(\pi\beta)}{\pi[2\cos(\pi\beta) + (K/K_m)^\beta + (K_m/K)^\beta]}$$

と書くことができる。フィッティングの結果得られた K_m と β を用いて計算された affinity spectrum を、 NpO_2^+ に対しては図 6 に、 Np(V) 炭酸錯体に関しては図 7 にそれぞれ示す。それぞれの affinity spectrum の半値幅 (HWHM) は、 NpO_2^+ の affinity spectrum に関しては \log

単位で 0.60、Np(V)炭酸錯体の affinity spectrum に関しては log 単位で 0.25 であった。NpO₂⁺ の吸着に関しては、第 1 章で示したイライトへの吸着挙動と比較して、イライトの場合 HWHM が log 単位で 0.19 であったのに対し、Na 型モンモリロナイトではよりブロードになり、また対称形も崩れていることがわかった。Na 型モンモリロナイトは凝集した形状で水中に分散せず、また層間に陽イオンが浸入することが可能である。したがって、NpO₂⁺ はモンモリロナイトの外表面のみならず層間にも吸着することができると考えられる。すなわち、NpO₂⁺ の吸着にあたっては、外表面の吸着サイトの不均質性ばかりではなく層間にある吸着サイトの不均質性も影響を及ぼす。このため、affinity spectrum はよりブロードになったものと考えられた。一方、イライトは凝集した形状で存在し、膨潤しないため、NpO₂⁺ はイライトの外表面にのみ吸着することができる。このため層間の吸着サイトの不均質性の分だけ不均質性の影響が弱く、モンモリロナイトの場合ほどはブロードではないものと考えられた。

一方、負に帯電した Np(V)炭酸錯体（本実験条件では、主に NpO₂CO₃⁻）は、Na 型モンモリロナイトの外表面に吸着するものと考えられた。このことは、NpO₂⁺ のイライトへの吸着と同様な状況であると考えられる。HWHM の値はあまり大きくなく、affinity spectrum の形状は比較的シャープで対称な形状をしていることから、使用した Na 型モンモリロナイトの Np(V)炭酸錯体吸着に適した吸着サイトは、比較的不均質性が弱いと考えられた。

3. 2 吸着速度

第 1 章と同様に、吸光度強度の時間変化に対し、

$$\Delta n(t) = F \int_0^{\infty} A(k) \exp(-k_i t) dk$$

という関係を適用し、 $A(k)$ を $\log k$ に対してプロットすることで、kinetic spectra を計算した。

図 8 が、 NpO_2^+ の Na 型モンモリロナイトへの吸着速度から評価した kinetic spectra の温度依存性であり、図 9 が、 Np(V) 炭酸錯体の Na 型モンモリロナイトへの吸着速度から評価した kinetic spectra の温度依存性である。 NpO_2^+ の kinetic spectra から、2 つの反応プロセスが存在することがわかった。1 つは、平均速度定数が $3 \text{ s}^{-1} \sim 20 \text{ s}^{-1}$ の速い反応であり、もう一方は、平均速度定数が $0.1 \text{ s}^{-1} \sim 3 \text{ s}^{-1}$ の遅い反応である。速い反応の平均反応速度定数は、 NpO_2^+ のイライトへの吸着速度定数に近い値であることも考慮すると、この速い反応プロセスは、 NpO_2^+ が容易に接近し吸着し得る Na 型モンモリロナイトの外表面への吸着を示しているものと考えられた。遅い反応プロセスに関しては、現在のところ NpO_2^+ が Na 型モンモリロナイトの層間に吸着するプロセスを示しているものと考えている。これは、層間に存在する吸着サイトまでの拡散移行距離が長く、また層間中での NpO_2^+ の拡散速度は抑制されると考えられるからである。また、低温では kinetic spectra のうち遅い反応プロセスを表すピークには 2 つのピークが観測されているが、高温になるにしたがい徐々に 1 つのピークへ統合されていく様子が観測された。現時点では、この理由は不明である。

一方、 Np(V) 炭酸錯体の kinetic spectra には、 NpO_2^+ の吸着のときの速い反応プロセスと同程度の速いプロセスが 1 つだけ観測された。このことは、負に帯電している Np(V) 炭酸錯体は、Na 型モンモリロナイトの外表面にだけ吸着していることを示唆しているものと考えられた。外表面に対する吸着に関しては、 NpO_2^+ の場合も Np(V) の場合もともに kinetic spectra は同じような形状をしていることがわかった。このことは、吸着サイト自体は NpO_2^+ に対するサイトと Np(V) 炭酸錯体に対するサイトでは異なるが、吸着に及ぼす不均質性の影響の程度という観点からは同程度であることを示している。HWHM の値から推定すると、

本研究に使用した Na 型モンモリロナイトの場合、外表面の吸着サイトの不均質性よりも層間における吸着サイトの不均質性の方が、程度が大きいと考えられた。

4. 結論

Na 型モンモリロナイトへの NpO_2^+ ならびに Np(V) 炭酸錯体の吸着平衡、吸着速度に及ぼす吸着サイトの不均質性を検討した結果、以下の結論を得た。

(1) NpO_2^+ は、Na 型モンモリロナイトの外表面だけではなく層間にも吸着するが、 Np(V) 炭酸錯体は外表面にのみ吸着する。

(2) Na 型モンモリロナイトの外表面は、 Np(V) 炭酸錯体の吸着に対しては強い不均質性を示さないが、外表面と層間は NpO_2^+ の吸着に対して強い不均質性の影響を与える。

参考文献

- [1] Neck, V., Runde, W., Kim, J. I., Kanellakopoulos, B.: Solid-Liquid Equilibrium Reactions of Neptunium(V) in Carbonate Solution at Different Ionic Strength. *Radiochim Acta*, 65, 29(1994).

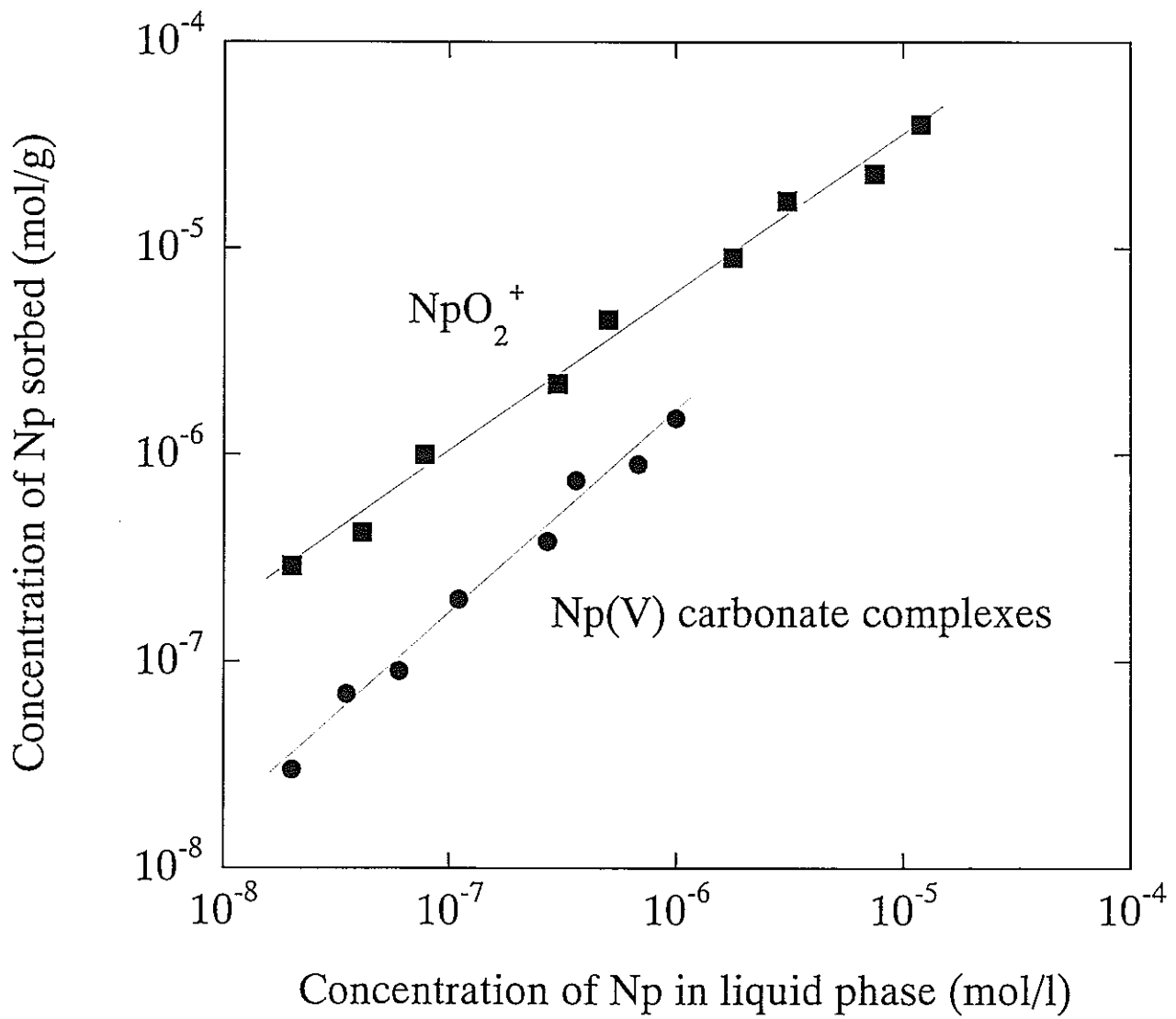


図5 Na型モンモリロナイトに対する NpO_2^+ と Np(V) 炭酸錯体の吸着等温線
 実線：Langmuir-Freundlich型吸着等温線によるフィッティング結果

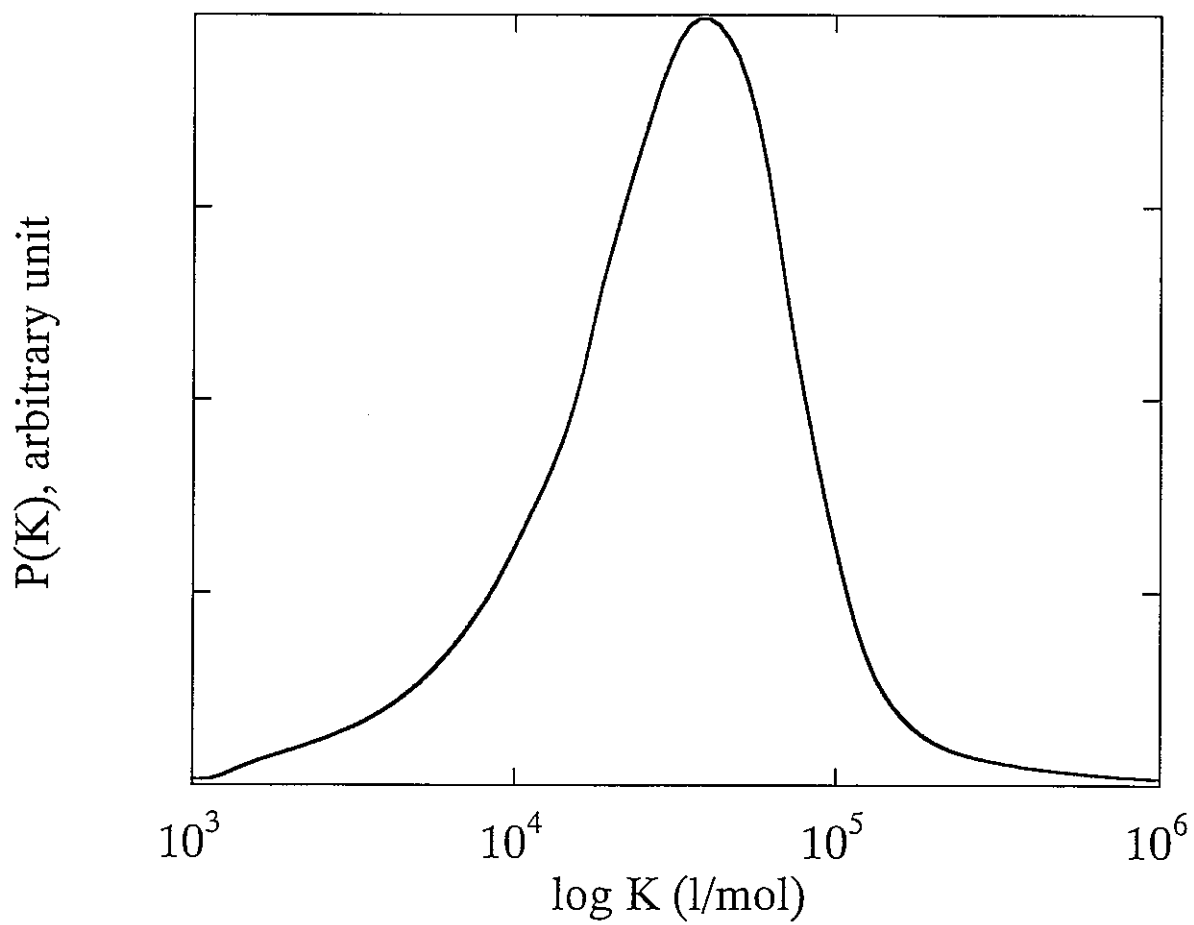


図6 Na型モンモリロナイトに対する NpO_2^+ の affinity spectrum

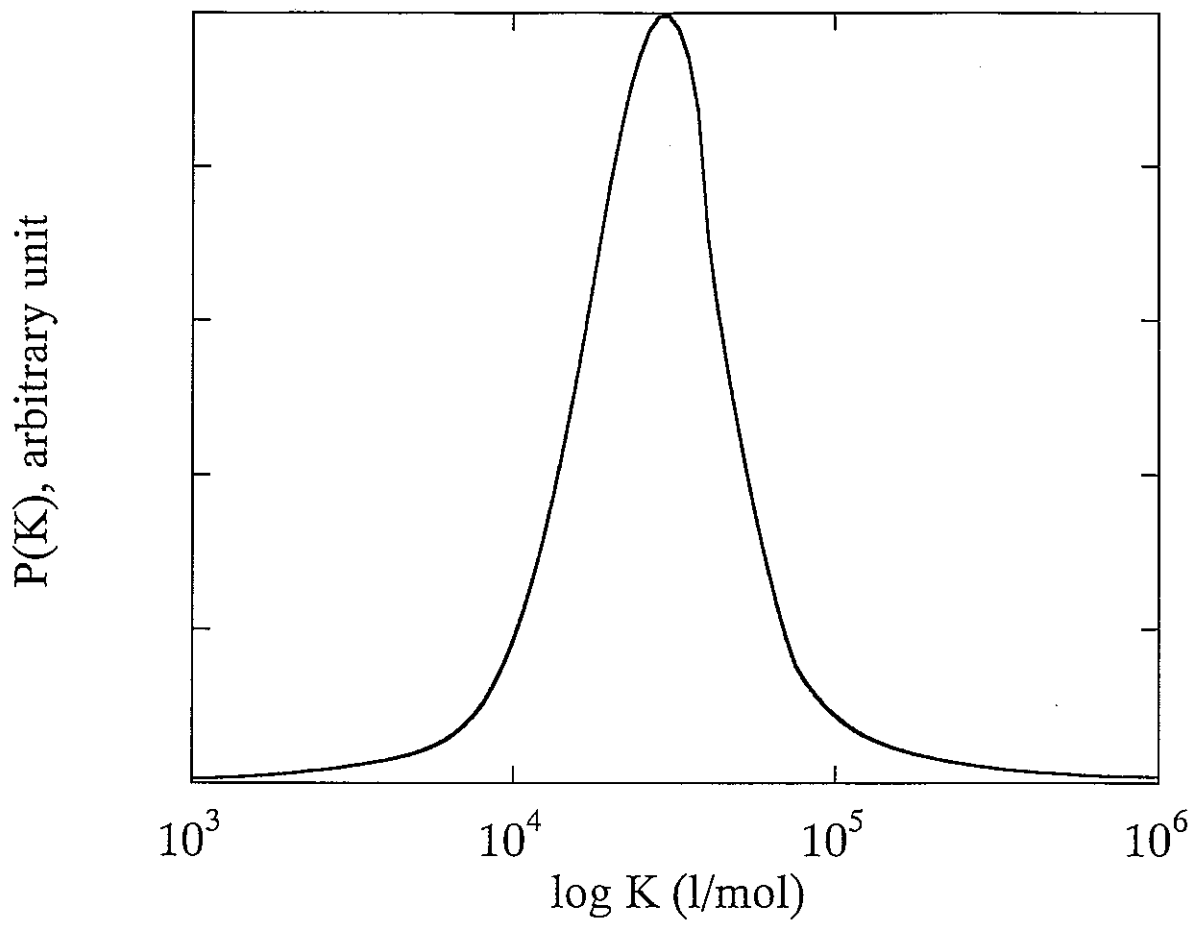


図7 Na型モンモリロナイトに対する Np(V)炭酸錯体の affinity spectrum

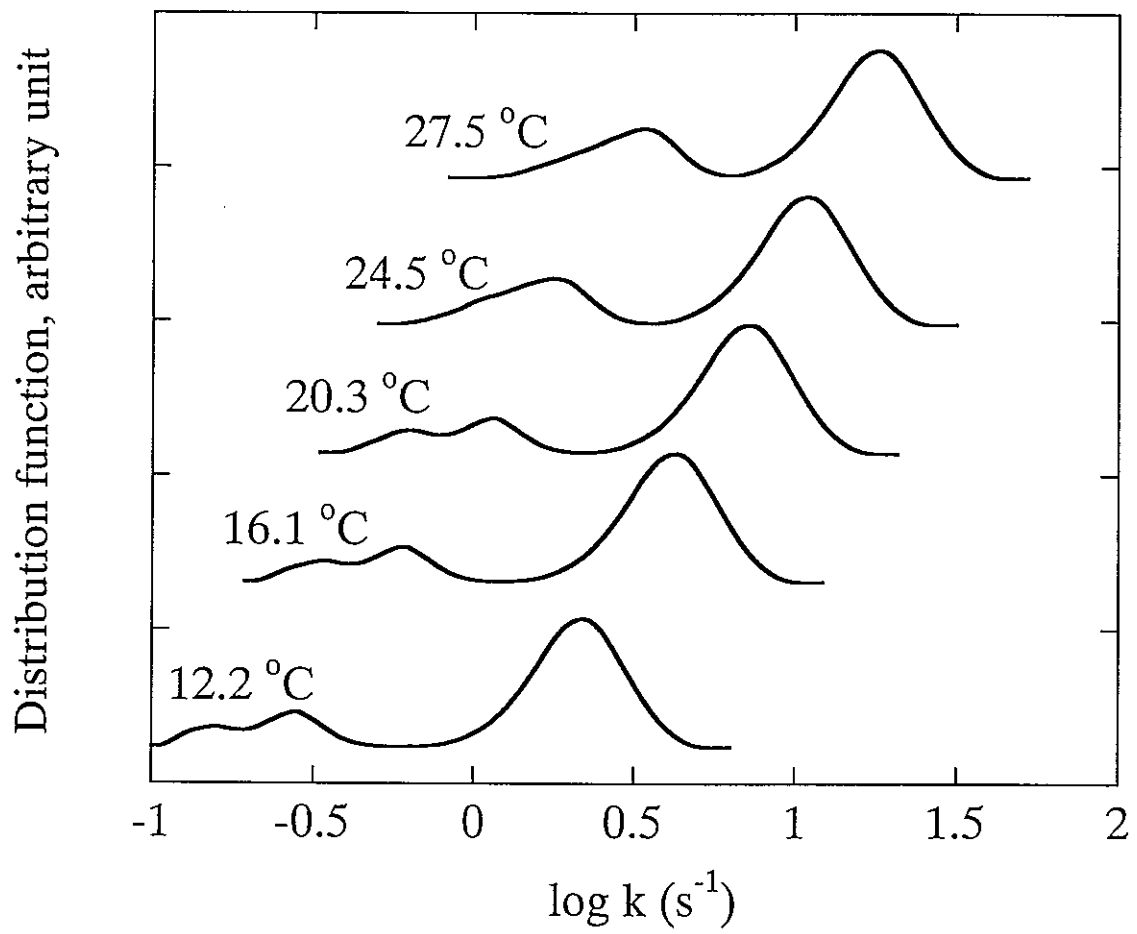


図8 Na型モンモリロナイトに対する NpO_2^+ の kinetic spectra の温度依存性

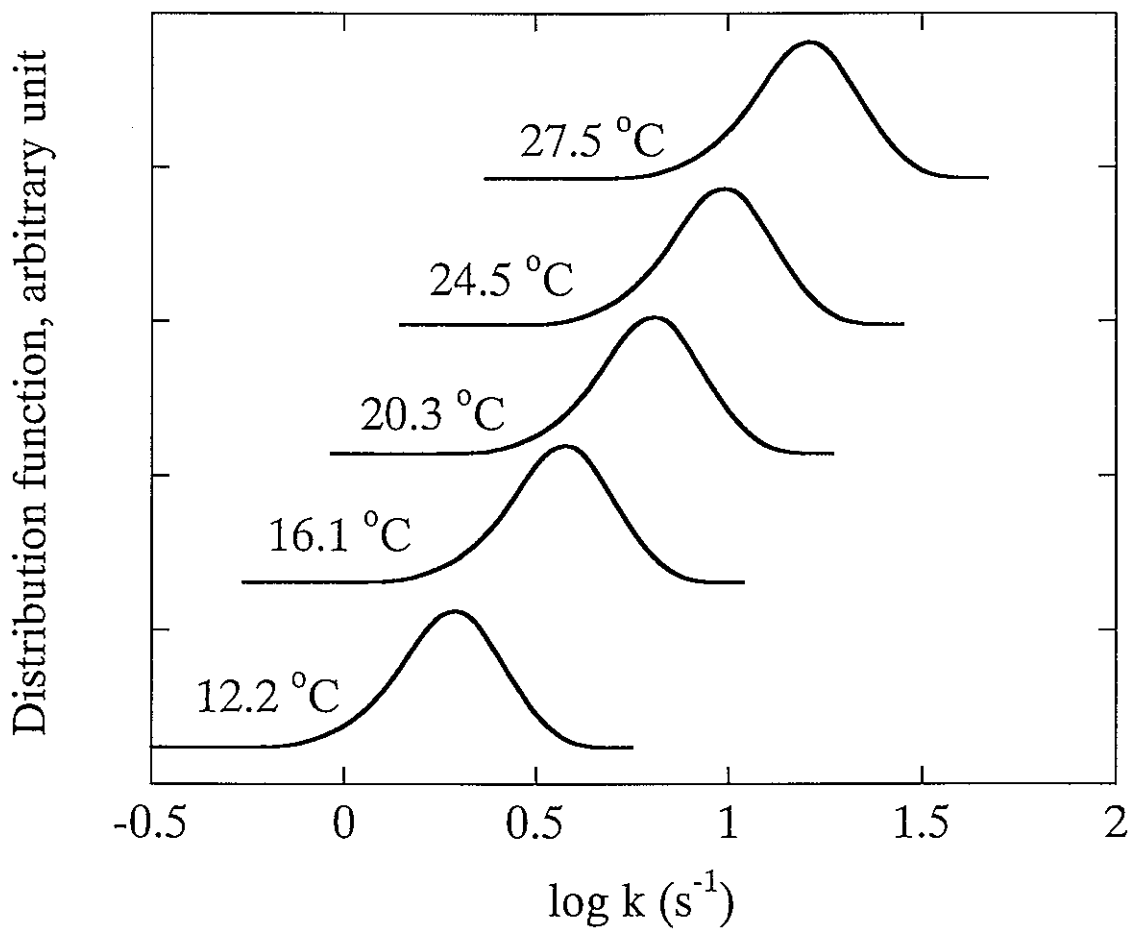


図9 Na型モンモリロナイトに対する Np(V)炭酸錯体の kinetic spectra の温度依存性