

分置01

限定資料

PNC ZJ1602 98-002

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 (III)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

技術資料		
開示区分	レポートNo.	受領日
☒	ZJ1602 98-002	98.03.24

この資料は技術管理室保存資料です
閲覧には技術資料閲覧票が必要です
動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室

1998年3月

東京大学大学院工学系研究科
システム量子工学専攻
鈴木研究室

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。については、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないように特に注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。(注)

〒107-8445 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

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（III）
(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1998年3月

東京大学大学院工学系研究科
システム量子工学専攻
鈴木研究室

限定資料
PNC ZJ1602 98-002
1998年3月

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（III）

鈴木篤之^{*}、長崎晋也^{*}

要 旨

前半部では、ウランとコロイド粒子との固液界面における結合状態を解明するための方法論確立のため、レーザラマン分光を用い、銀コロイド表面に吸着した U(VI)イオンの SERS スペクトルの測定を行った。吸着に際して配位子を部分的に開放するか全く開放しない形で吸着することを明らかにするとともに、各ラマンシフトの同定を試みた。また、同位体効果や偏光ラマンの適用可能性を検討した。

後半部では、Np(IV)のベントナイトへの吸着挙動をバッチ法により測定し、表面錯体モデルの有効性を明らかにした。さらに圧密ベントナイト中における Np(IV)の拡散を調べ、拡散と表面錯体を同時に考慮してフィッティングを行った。最後に、ベントナイトコロイドと結合した Np(IV)のカラム内移行実験を行い、コロイドを形成することで移行が促進される可能性を示した。また、移行モデルとの比較を行った。

本報告書は、東京大学工学部が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究内容結果である。

契約番号：090 D 0173

事業団担当部課室および担当者：環境技術開発推進本部 処分研究グループ 梅木 博之

※：東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻

COMMERCIAL PROPRIETARY
PNC ZJ1602 98-002
March 1998

MIGRATION BEHAVIOR OF ACTINIDE COLLOIDS IN NEAR-FIELD

Atsuyuki Suzuki*
Shinya Nagasaki*

Abstract

In the first part, we tried to develop the methodology for elucidating the bond structure of U(VI) with colloidal particles at solid-liquid interface. We used Raman spectroscopic method to measure SERS spectra of U(VI) which sorbed on Ag colloidal particles. From the experimental results, it was found that U(VI) hydrolized products and carbonato-complexes are sorbed on Ag colloidal particles with ligands releasing partially or without release. We also assigned the each Raman shift to the vibrational mode. Furthermore, we studied the isotopic effect on Raman shift and tried to use polarizational Raman spectroscopy.

In the second part, sorption behavior of Np(IV) onto bentonite was investigated and surface complexation model was applied. Diffusion of Np(IV) in loosely compacted bentonite was also examined and simulated by diffusion-surface complexation model. Finally, we performed the column experiment to study the influence of bentonite colloid on Np(IV) transport. It was found that formation of Np(IV)-bearing bentonite colloids facilitated the migration of Np(IV) in the column. We also apply the transport model to the experimental results.

Work performed by The Faculty of Engineering, The University of Tokyo under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison: Isolation System Research Program, Radioactive Waste Management Project, Hiroyuki Umeki

* : The Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

目 次

第1章 緒言	
1. 1 序	1
1. 2 研究の目的	2
1. 3 研究内容	3
1. 4 研究スケジュール	3
第2章 レーザーラマン分光法による銀コロイド表面へのウランの吸着挙動の解明	5
2. 1 序	5
2. 2 ウラニルイオンのラマン分光学的研究の歴史	6
2. 3 実験手法	9
2. 4 結果と考察	11
2. 5 結論	16
参考文献	17
図表	23
第3章 ラマンバンドの同位体効果と偏光特性を利用したピークの同定	
3. 1 序	34
3. 2 ラマン効果の同位体効果	34
3. 3 偏光ラマンスペクトル	40
3. 4 結論	45
参考文献	46
図表	47
第4章 圧密ペントナイト中における Np(IV)の拡散と Np(IV)-ペントナイト擬似コロイドの移行挙動	
4. 1 序	56
4. 2 実験方法	56
4. 3 結果と考察	59
4. 4 結論	61
参考文献	63
図表	64

第1章 緒言

1. 1 序

高レベル放射性廃棄物の地層処分の性能評価を実施するためには、人工バリアならびに天然バリアにおけるアクチニド元素の地球化学的挙動を解明する必要がある。最近の地層処分システムの性能評価研究の結果では、ホウケイ酸ガラスによる固化体、炭素鋼オーバーパック、ベントナイトで満たされた緩衝材などから構成される多重の人工バリアシステムの外側境界において、放射線的毒性は年摂取限度を下回り、人工バリアを取り囲む母岩（天然バリア）へのほとんどすべての放射性核種の放出が抑制されることや、少なくとも 100 メートル程度の厚みの母岩があれば、放射性核種の減衰が期待でき、生物圏への放射線的影響は十分に低く抑えることができるとされている。

このような性能評価研究において、現時点ではまだコロイドの影響に関する評価は組み込まれていない。地下水でコロイドが形成された場合、核種の移行距離がイオン種として評価したときに比べて大きくなる場合があることや、溶解度が熱力学的な予測よりも高くなることなどが報告されるようになり、コロイド形成とその移行挙動の解明の重要性が認識されるようになってきた。

昨年度の委託研究では、モンモリロナイトコロイドへの Am^{3+} イオンやランタニドイオンの吸着挙動に及ぼす共存ナトリウムイオンとカルシウムイオンの影響を定量化とともに、カオリナイトコロイドに吸着した Am(III) と Np(V) のカラム内移行挙動を明

らかにした。さらに、別件委託研究では金コロイドならびに銀コロイドへの U(VI)イオンの吸着構造をレーザーラマン分光法により測定し、コロイド表面への吸着研究へのレーザーラマン分光適用の有効性が確認された。

これらのことから、粘土系コロイドとアクチニドイオンの相互作用や擬似コロイドの移行特性をさらに詳細に検討するとともに、レーザーラマン分光法により吸着挙動の解明をさらに進めることが重要であると考えられた。

1. 2 研究の目的

ベントナイト中におけるアクチニド元素、本研究では Np(IV)の吸着挙動を In Diffusion 法によって測定するとともに、表面錯体モデルと拡散モデルを適用することで、吸着反応の定量化を行う。さらに、Np(IV)を吸着させたベントナイトコロイドのカラム移行実験を行い、イオン-コロイド-固相系での核種移行挙動を検討する。

また、銀コロイドへの U(VI)イオンの吸着構造について、レーザーラマン分光を用いて検討し、吸着に伴う配位子放出などの知見を得るとともに、水素と炭素の同位体を用いてラマンバンドの同定も試みる。

1. 3 研究内容

本研究の研究内容は以下の通りである。

- (1) 銀コロイドなど単分散コロイドへの U(VI)イオンの吸着構造、吸着反応をレーザーラマン分光法により測定する。
- (2) 水素や炭素の同位体を用いた吸着系へレーザーラマン分光法を適用し、得られるラマンバンドの同定とそれを通しての吸着構造の検討を行う。
- (3) 圧密ペントナイト中の Np(IV)の拡散挙動を測定し、表面錯体モデルによって定量化する。また、Np(IV)が吸着したモンモリロナイトコロイドの移行挙動を検討し、コロイドの影響を考察する。

1. 4 研究スケジュール

本研究は以下のスケジュールにより実施した。

- (1) 平成 9 年 12 月～平成 10 年 1 月
レーザーラマン分光法による銀コロイドへの吸着実験
- (2) 平成 10 年 1 月～平成 10 年 2 月
同位体ならびに偏光を用いたレーザーラマン分光実験
- (3) 平成 9 年 12 月～平成 10 年 2 月
ペントナイト中の Np(IV)の拡散実験とコロイド移行実験

(4) 平成 10 年 3 月

報告書作成

第2章 レーザーラマン分光法による銀コロイド表面への ウランの吸着挙動の解明

2.1 序

赤外分光法の表面研究への応用は歴史も古く、体系的にまとめあげられている。一方、ラマン分光法を表面研究に用いた例は少なくはないが、ごく限られた分野にとどまっている。これは分光法としてラマンが赤外ほど一般的でないことが理由だと考えられる。しかし振動分光法としてみた場合、赤外線吸収スペクトルの測定はセルの窓、試料の成型などの問題をかかえるのに対し、ラマン散乱スペクトルは非破壊で *in situ* な測定が可能であり表面研究にも適している。さらに、赤外線吸収分光法を表面の問題に応用すると、赤外線の光路内には必要数の吸着分子の他に吸着剤が必然的に含まれるが、ラマン散乱の場合レーザー光はスポットとして照射し、その散乱光を観測するために小さな試料の望む場所(界面の占める割合が大きな部分など)のスペクトルが測定可能である。

Maya[1]のチタニウム、ジルコニウム、ケイ素の各酸化物へのウラニル炭酸錯体の吸着挙動の報告は、アクチニド元素のような高酸化状態を有する元素の吸着挙動の解明に、ラマン分光法が極めて有効であることを実証した。にもかかわらず、ラマン分光法がこのような目的で使われた研究は数えるほどしか存在しない。これは、ラマン散乱線が入射光に比して極めて弱い散乱強度しかえられず、いわんや固液界面のような実効散乱断面積が極めて小さい系においては散乱強度が微弱であり、観測対象とする振動のラマン散乱線が充分に強く得られないことに大きく原因がある。

固液界面の吸着現象をラマン分光学的に観測した報告の中には、検出効率をかせぐた

めに固液試料から熱処理によって液体を蒸発させ、固体試料と変えて観測しているものが多い。前出のMayaの研究もその例に漏れないが、このような前処理は試料の変質を誘発するおそれがあるほか、固液界面を *in situ* に観測しているとはいがたい。

したがって、表面増強ラマン散乱(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)の発見がブレークスルー(打開策)となって、SERSを利用した固液界面の研究がこの分野の進展に大きな役割を果たしたことは疑うまでもない。SERSとは、金、銀、銅などの金属表面に吸着した分子種から散乱されるラマン散乱強度が、自由分子の散乱断面積から予測される値の $10^2\sim10^6$ 倍もの増大を示す効果である[2]。金属表面に吸着した分子種がなぜこのような大きな散乱強度を与えるのか、そのメカニズムはいまだに明らかにされていない。分子の散乱断面積自身がなんらかの共鳴効果により増大する可能性、金属表面での電磁気的効果による入射光電場の局所的増大が寄与する可能性、また両者を包括しうるような機構の可能性が種々の観点から検討されている。

昨年度の委託研究報告において、ウラニルイオンの銀コロイド表面への吸着でpHが中性付近以上の場合はSERSが観測されることを報告した。本年度の委託研究においてはSERS効果を利用して、ウラニルイオンの吸着挙動を明らかにすることを試みる。

2.2 ウラニルイオンのラマン分光学的研究の歴史

本研究では、ラマン分光法を用いたウランの研究についての文献調査をおこなった（材料関係のものは除く）ので、その結果を報告する。

ラマン効果は1928年にRamanとKrishnanによって発見された[3]。 UO_2^{2+} イオンのラマンスペクトルの最初の報告は、その10年後にあたる1938年にConnらによってなされ[4]、この最初の報告以降、 UO_2^{2+} イオンのラマンスペクトルを扱った研究がいくつか

の研究グループによってなされた[5-7]が、これらの研究ではウラニルイオンのラマン分光観測により、対称伸縮振動(870cm^{-1} 付近)のみならず非対称伸縮振動や(920cm^{-1} 付近)変角振動(210cm^{-1} 付近)も観測されたとし、したがって、ウラニルイオンはlinear型の構造ではなくbent型の構造をしていると結論づけている。これは、今日知られている UO_2^{2+} イオンがlinear型の構造であるとする通説に反するものである。The Chemistry of the Actinide Elements[8]では、 UO_2^{2+} イオンは完全なlinear型ではなく、 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 角度実測値は176度であり、したがって上記の文献のラマンデータの解釈は正しいとしている。しかし、Conn[4]やSatyanarayana[5]の検出した非対称伸縮振動によるとされるラマンバンド (920cm^{-1} 付近) は、176度という化学的構造にすれば余りに強い散乱強度を与えており (UO_2^{2+} イオンにこの付近にラマンバンドがあるとする報告は近年の研究ではない) 、さらにConnやSatyanarayanaの導き出した $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 角度はそれぞれ148度、140度と今日求められている実測値とも大きく異なっている。したがって、上記の研究の実験データは何らかの理由で本来のバンド以外のものを観測していたと見るのが正しく、この時代のラマン分光測定の精度の限界がうかがわれる。

U(VI) イオンのラマン分光学的研究が本格的に行われるようになるのは、1960年代のレーザー発振の成功とそれに続く連続発振(cw)レーザーの登場以降である。それらは、 UO_2^{2+} 自身を扱ったもの[9]、その炭酸化合物や炭酸錯体を扱ったもの[10-14]、硝酸を配位した U(VI) イオン、硝酸ウラニル水和物やウラニル硝酸化合物を扱ったもの[15-19]、硫酸化合物を扱ったもの[20]、リン酸化合物をあつかったもの[21]、加水分解生成物を扱ったもの[22]、化合物や錯体全般を体系的に扱ったもの[23-28]、そして架橋ダイマーを扱ったもの[29-30]、など多岐にわたる。また、最近の研究では、 U(VI) イオンに対して共鳴ラマン散乱[31]や表面増強ラマン散乱[32]が起きることが報告されている。

以上はラマン分光を U(VI) イオンとその錯体、化合物の構造解析に用いた研究である

が、ラマン分光をウランのスペシエーションの手段として用いることを検討した研究としては、ウラン、ジルコニウム、トリプチル磷酸（TBP）やその分解生成物など核燃料サイクルにおける固相、液相の同定にラマン分光を用いることを検討したドイツ・カールスルーエ研究所における研究[33-35]、米国ローレンスリバモア研究所における研究[36]、天然鉱物中に含まれるウラニル化合物のスペシエーションへのラマン分光法の利用を検討した米国オークリッジ研究所における研究[37]、および米国ロスアラモス研究所における研究[38-39]がある。

上記以外に、ウラニル酢酸錯形成反応がステップワイズに進行することによる O=U=O結合の対称伸縮振動のシフトを測定し、換算分配関数比を求め、これと同位体濃縮方向、同位体効果の大きさを検討した研究[40]がある。

ウランの吸着挙動を調べる目的でラマン分光法を利用した研究は、U(VI)イオンのチタニウム、ジルコニウム、ケイ素の各酸化物への吸着を調べたオークリッジ研究所における研究[1, 41-42]、モンモリロナイトへのU(VI)イオン吸着を調べたロスアラモス研究所における研究[43]、および銀コロイド表面へのU(VI)イオン吸着により表面増強ラマン散乱が起きることを観測したオークリッジ研究所における研究[32]がある。文献[1]は、U(VI)イオンの吸着をラマン分光法で観測し、平衡反応まで議論した唯一の文献である。しかし、この研究は海水ウランの回収を主眼としたものであるため、実験をおこなったpHの範囲は海水のそれに近い比較的狭い範囲にとどまり、また炭酸錯体を形成したU(VI)イオンのみを吸着対象としている。そのため、それに続く平衡反応の議論は、吸着前後のpHの変化などのラマンスペクトルの観測ではない実験データを元に進められており、ラマンスペクトル自体から結論づけられたことは多くない。文献[43]は、モンモリロナイトへの吸着により UO_2^{2+} のラマンバンドがシフトすることを観測したものの、吸着に伴う配位子の変化がこのようなバンドのシフトを引き起こすことを示唆し、EXAFSによる観測結果と一致したとしている。一方、文献[32]は吸着を平衡論的に論

じたものではなく、U(VI)イオンの表面増強ラマン散乱の報告という色彩が強い。

これら以外に、最近の研究として、銀コロイド表面にN-(2-メルカプトプロピオン酸)-グリシンを吸着させ、その上にさらにウラニルイオンを吸着させることで、表面増強ラマン散乱(SERS)を利用したU(VI)の低濃度分析ができるとする研究[44]がある。この手法による UO_2^{2+} の検出限界は1.35ppb($5 \times 10^{-9}\text{M}$)とかなり低い。ただし、この研究ではウラニルイオンを直接銀コロイド表面へ吸着させた場合はSERSは起きないとしており、本研究における結果と相反する結果が得られている(ただしこの研究ではCreightonの手法で作られた銀コロイドが用いられている)。

また、ラマン分光法を用いた研究ではないが、最近シリカ表面への UO_2^{2+} イオン吸着について、その吸着構造にまで踏み込んだ興味深い検討を加えている論文がある[45,46]。これは、発光スペクトルの測定から吸着エネルギーを評価し、それを基にシリカ表面とそれに吸着している UO_2^{2+} イオンとの間には1個ないし2個の水分子があるとしている。このような水分子を実際に観測したとする報告は現在までのところないが、 UO_2^{2+} イオン吸着の構造に対してモデルのようなものが立てられた例がそもそも少なく、活発な議論が起きることが期待される。

2.3 実験手法

実験手法は昨年度の委託研究報告の内容に準ずるのでここでは大略のみを記す。

2.3.1 試料の準備

ウラニルイオンの吸着挙動を評価するにあたって、試験に供するコロイドが、pHの変化やレーザー光の照射に対しても十分安定である必要がある。本研究では、コロイド

表面への吸着ラマンスペクトルの測定が数多く行われ、また幅広いpHの変化に対しても比較的安定性の高く、さらにSERSを期待できる吸着種として、銀コロイドを吸着対象として選定した。銀コロイドはLeeとMeiselの手法[47]にしたがって作製した。沸騰させている 10^{-3} Mの硝酸銀水溶液500mlに1%w/wのクエン酸ナトリウム水溶液10mlを加え、銀イオンを還元させて銀コロイドへと成長させた。両者を混ぜ合わせる際には、磁気攪拌器を用いて溶液を激しくかき混ぜながら混合した。コロイド作製の際に使用する実験器具はすべて 1.0×10^{-4} Nの硝酸溶液によって3回洗浄した後、 1.0×10^{-4} Nの硝酸溶液に16~20時間浸漬し、さらにその後超純水（Millipore社、Milli-Q Plusにより精製、比抵抗：17.6~18.2MΩ・cm）によって3回洗浄をおこなったものを使用した。

本研究に使用したウラニルイオンは硝酸溶液中に溶解しているものを用い、硝酸ウラニル六水和物を純水に溶解して硝酸ウラニル溶液を作製して使用した。

2.3.2 バッチ実験

バッチ実験は図2.1に示すようにおこなった。

実験はすべて、雰囲気制御はおこなわず、大気開放系でおこなった。容積15mlのパイレックスチューブに、前項において説明したコロイド分散溶液を5ml入れ、その上に硝酸ウラニル溶液（U: 0.1M, HNO₃: 0.2M） $30\text{ }\mu\text{l}$ を加え、次にpH調整のための硝酸溶液または水酸化ナトリウム水溶液を5~100 μl さらに加えた。このパイレックスチューブを恒温振盪器に入れ、温度を25°Cに保ちながら165±5rpmで15~48時間振盪した。振盪後、チューブ中の（分散）溶液のpHを測定した。測定にはORION社のpHメーター（Model 720A）を用い、電極の較正はORION社の標準バッファー液を用いて毎日行った。pH測定後、約4mlを4面透明石英セルに採取して、その振動ラマンスペクトルの測定を行った。

2.3.3 レーザーラマン分光装置

本研究で使用したレーザーラマン分光装置の全体の光学配置を図2.2に、試料部のそれを図2.3に示す。

本研究では、光源として、気体レーザーの一種であるAr⁺レーザー（COHERENT社, INNOVA 70）の514.5nmの発振線を使用した。この波長を用いると、ウラニルイオンの蛍光の影響は殆どみられない。

分光器は、前置分光器として零分散型ダブルモノクロメーター（リツ一応用工学, MC-20LW型）を、主分光器には回折格子刻線数1800L/mmを内蔵した大型分光器（リツ一応用工学, MC-50N型）を採用し、迷光が少なく高分解能なトリプル分光装置を実現した。

検出器は、電荷結合素子(charge coupled device, CCD)を用いたいわゆるCCD検出器（日本分光、LN-CCD1100PB）を用いた。これを液体窒素程度の低温にし、熱雑音を減らし、長時間積算によって検出効率をかせいだ。測定はすべて2回積算する方式を探り、2回の測定のうち一方にのみ観測されたピークは宇宙線と判断されるために、除外した。

本装置の精度はおおむね±2cm⁻¹程度であると考えられる。

2.4 結果と考察

図2.4に種々のpH(pH4.75、6.17、7.18、10.46およびpH11.81)における実験で観

測されたラマンスペクトルを示す。pHが4~5付近においては、 780cm^{-1} 付近と 830cm^{-1} 付近にほぼ同じ高さのピークが2つ見られる。この2つのピークはpHの変化に伴い、若干シフトはするものの殆ど位置は変わらないが、pHが高くなるにつれて 780cm^{-1} 付近のピークの相対的な強度が高くなる。pHが10付近になると、 830cm^{-1} 付近のピークは殆ど見えなくなり代わって 870cm^{-1} 付近に新しいピークが現れるほか、 780cm^{-1} のピークが 765cm^{-1} 付近に大きくシフトする。さらにpHが高くなると 765cm^{-1} のピークが 750cm^{-1} 付近までシフトする。pHの変化全体を通して恒にスペクトル中に出現するこのピークがO=U=O対称伸縮振動に帰属するピークであると考えられる。その他のピークの帰属については後ほどふれたい。ここではまずO=U=O対称伸縮振動に帰属されたピークについて着目する。

pHを細かく変化させてピークの位置の変化を調べた結果を図2.5に示す。O=U=O対称伸縮振動のピークは恒に $750\sim 800\text{cm}^{-1}$ の間で観測されている。このピークがpHの変化によって離散的に値をえることはなく、全体がpHの変化に伴いなめらかにシフトしていると考えるにはやや無理があり、次のように分類できると考える。pH5付近~pH8付近(785cm^{-1})、pH8付近~pH10付近(765cm^{-1})、pH10付近~pH12付近($760\sim 750\text{cm}^{-1}$)。上記のような3つの領域に分けて考え、それぞれの領域中においてはpHの上昇に伴いラマンバンドが微妙に小さくなるpH依存性はあるものの、全体としてラマンバンドは3つの値を取るものだと考えられる。

上記のラマンバンドの変化は、pHの変化によるU(VI)イオンの溶存種の変化と対応づけて考えることができる。すなわち、U(VI)イオンの溶存種はpHの変化に伴い変化するが、溶存種の変化にともなって銀コロイド表面に吸着したU(VI)イオンの化学形が変化するため、ラマンバンドの位置も変化するものと考えられる。図2.6に大気開放系(炭酸ガス圧 $10^{-3.5}\text{atm}$)、U(VI)初期濃度 $6.0\times 10^{-4}\text{M}$ (実験初期濃度)におけるU(VI)イオン化学形を、OECD/NEAデータバンクのデータ[48]を利用して計算した結果を示す。計算に

採り入れた加水分解、炭酸錯体形成の平衡反応およびその平衡定数を図2.7に示す。

この図より、U(VI)イオンの化学形はpHによりpH5付近～pH8付近($\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$)、pH8付近～pH10付近($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$)、pH10以上($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$)と分類することができ、これは $750\sim800\text{cm}^{-1}$ に観測されるO=U=O対称伸縮振動のラマンバンドの位置により分類した前述のpHの分類ときれいに対応していることがわかる。図2.8に各pHにおけるラマンバンドとそのpHにおける溶存種の対応を記した。ここで、仮にU(VI)イオンがpHに関係なく常に同じ化学形で銀コロイド表面に吸着しているとすれば(たとえば常に配位子を解放して UO_2^{2+} の形で吸着するなど)、ラマンバンドがpHの変化によって離散的に値を変えることは考えられない。したがって、加水分解反応や炭酸錯体を形成したウラニルイオンは銀コロイド表面に吸着する際に、すべての配位子を解放することはないと考えられる。

ところで、U(VI)イオンにおける配位子の数とラマンバンドの位置には線形な関係が見いだされている[27]。すなわち、 UO_2^{2+} イオンに配位子がつくと、 UO_2^{2+} の状態においては 870cm^{-1} に観測されるO=U=O対称伸縮振動のラマンバンドは短波数側にシフトするが、そのシフト量は配位子の数と正比例の関係にある。吸着したU(VI)イオンの化学種とそのラマンバンドの対応の関係(図2.8)から、吸着したU(VI)イオンについてその配位子の数とラマンバンドの位置を見ると(図2.9)、やはり正比例の関係があるように見られる。ただしデータの絶対数が少ないため検討の余地は残される。

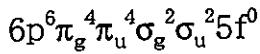
このように $750\sim800\text{cm}^{-1}$ に見られる大きなピークはO=U=O対称伸縮振動に帰属すると考え、こうした仮定に基づいた考察も論理上無理はないことから、逆にこの仮説を裏付けたと考えることができる。そこで、次にスペクトル中に見られる他のピークについて考えることにする。

図2.4において、pHが4~5付近においては、 780cm^{-1} 付近と 830cm^{-1} 付近にほぼ同じ高さのピークが2つ見られ、pHが高くなるにつれて 780cm^{-1} 付近のピークの相対的な強度が高くなり、 830cm^{-1} 付近のピークは次第に弱くなることは本節最初の記述の通りである。この 830cm^{-1} 付近のピークであるが、その帰属についてはいくつかの可能性が指摘され、① $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ の非対称伸縮振動や変角振動(いずれも本来ラマン禁制である) ②配位子内の振動、Uと配位子間の振動($\text{U}-\text{O}_{\text{equatorial}}$ 振動) ③溶解できていないUの沈殿による振動 ④Uと銀コロイドの間に配位する水による振動[45,46]、などが挙げられる。

しかし図2.10に示すように、このpH域での実験では同じ試料溶液のラマンスペクトルを続けて数回測ると、 780cm^{-1} 付近のピークは殆ど変化がないのに対し 830cm^{-1} 付近のピークは次第に強度が弱くなる。 830cm^{-1} のピークが仮に上記の①や②や④に因るものであるとすれば、このピークと 780cm^{-1} のピークの強度比は恒に一定の値を示すはずである。したがって、この 830cm^{-1} のピークは③の銀コロイド表面に吸着したU(VI)の沈殿を観ている可能性が高く、この沈殿は単に物理的な力で銀コロイド表面に吸着しているためレーザー光照射でもって乖離するが、化学吸着して銀コロイド表面に強く吸着しているU(VI)イオンはレーザー光を照射しても容易には乖離しないと考えられる。

次に、さらにpHが高いときに観られる 870cm^{-1} 付近のピークについても考える。こちらは、図2.11に示すように同じ試料溶液を数回続けて測っても大きな変化は見られず、レーザー光照射に対して比較的安定性が高いと考えられる。したがってこちらは③の可能性はむしろ低く、①や②や④のいずれかと考えられる。このピークがU(VI)イオンが炭酸錯体を形成し始めるpH域より現れ始めることから、このピークはU(VI)イオンの炭酸錯体形成が関係した振動である可能性が高く、①か②のいずれかと考えられる。

ところで、ウラニルイオンは



という電子構造を有している。 σ_u は最高被占軌道(HOMO)であり、空軌道である $5f\delta$ と ϕ レベルは最低空軌道(LUMO)である。gとuの分子軌道は主としてウランの6dと5fの原子軌道にそれぞれ結合する。したがって、結合分子軌道に6つの電子を有していることから、ウラニルイオンは事実上一種の3重結合の状態をしていると解釈する説が最近でいる[49]。



実際、量子化学計算によりウラニル化合物の結合距離計算をおこなうと、U-O_{axial}の距離が実測値よりかなり長くなる。このことからもウラニルイオンのUとaxialなOは2重結合よりもかなり強い力で結合しており、ほとんど3重結合に近い結合状態にあるといえる。したがってO=U=Oの linear型構造も配位子が配位する程度の力では形が変わる(bent型に変わる)ことはほとんどなく、これは経験的な角度の実測値からも明らかにされている。したがってlinear型では本来ラマン不活性な非対称伸縮振動や変角振動が、たとえ銀コロイド表面に吸着したウラニルイオンにおいてでも観測されうる可能性はほとんどなく、したがって①の可能性も否定されたといえる。

以上の理由から870cm⁻¹付近に見られるピークは炭酸配位子内の振動、もしくはUとequatorial面で配位結合している炭酸配位子のOとの間の振動を見ている可能性が高いと考えられる。吸着したウランの配位子を分光学的に観測したとの報告はいまだなく、そのような報告が待たれており、本手法の有効性が期待される。しかしながら一般に、吸着実験とその溶液のラマン観測からのみではピークの帰属についての結論をえるのは困難である。そこで、この論議についての結論は次章の同位体効果や偏光ラマンの実験による考察にゆずることにしたい。

2.5 結論

レーザーラマン分光法により、銀コロイド表面に吸着したウランのSERS(表面増強ラマン散乱)スペクトルの観測をおこなった。銀コロイド表面に吸着したウランのSERSスペクトルは、pHを変えることにより変化し、その変化はpHの変化によるウランの溶存種の変化に対応することが明らかにされた。このことから、加水分解物生成や炭酸錯体形成をおこなったウランは、銀コロイド表面への吸着に際し、配位子を全く解放しないあるいは部分的にしか解放しないことが明らかにされた。

炭酸錯体を形成して吸着しているウランのラマンバンドは、 UO_2^{2+} の化学形で吸着しているウランのラマンバンドより短波数側にシフトしているが、そのシフト量は配位している配位子の数と正比例の関係にあることが明らかにされた。

SERSスペクトル中に見られるO=U=O対称伸縮振動による大きなピークの横に現れる小さなピークについても、その帰属を試みた。pH5~10付近でみられる830cm⁻¹付近のピークは、ウラン溶解時の溶解度限界により析出する固相が銀コロイド表面に物理吸着しているものを観測している可能性が高いことが示唆された。pH9付近以上でみられる870cm⁻¹付近のピークは、銀コロイド表面に吸着している炭酸錯体を形成したウランの配位子内の振動あるいは配位結合しているウランとequatorial面のOの間の振動による可能性が高いことが示唆された。

参考文献

- [1]L.Maya: "Sorbed Uranium(VI) Species on Hydrous Titania, Zirconia and Silica Gel", *Radiochim. Acta*, 31, 147-151, (1982).
- [2]濱口宏夫、平川暁子: "ラマン分光法", 日本分光会測定シリーズ17, 学会出版センター
- [3]Raman, C.V., Krishnan, K.S.: A New Type of Secondary Radiation. *Nature* 121, 501-502 (1928).
- [4]Conn,G.K.T., Wu,C.K.: An Investigation of the Raman and Infrared Spectra of Certain Uranyl Salts, with Conclusions on the Structure of the Uranyl Group. *Trans.Faraday Soc.* 34, 1483-1492 (1938).
- [5]Satyanarayana, B.S.:THE FLUORESCENCE OF THE URANYL COMPOUNDS AND THE RAMAN SPECTRUM OF THE URANYL ION. *Proc.Ind.Acad.Sci.*,15A, 414-417 (1942).
- [6]Crandall,H.W.: The Formula of Uranyl Ion. *J.Chem.Phys.* 17, 602-606 (1949).
- [7]Sutton,J.: Configuration of the Uranyl Ion. *Nature* 169, 235-236 (1952).
- [8]Katz, J.J., Seaborg, G.T., Morss, L.R.: The Chemistry of the Actinide Elements, Chapman and Hall, London, pp.340-344(1986).
- [9]Basile, L.J., Sullivan, J.C., Ferraro, J.R., LaBonville, P.: The Raman Scattering of Uranyl and Transuranium V, VI, and VII Ions. *Appl.Spectrosc.* 28, 142-145 (1974).
- [10]Basile, L.J., Ferraro, J.R., Mitchell, M.L., Sullivan, J.C.: The Raman Scattering of Actinide(VI) Ions in Carbonate Media. *Appl.Spectrosc.* 32, 535-537 (1978).
- [11]Koglin, E., Schenk,H.J., Schwochau, K.: Vibrational and low temperature optical spectra of the uranyl tricarbonato complex $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. *Spectochim.Acta*

35A, 641–647 (1979).

[12]Anderson, A., Chieh, C., Irish, D.E., Tong, J.P.K: An X-ray crystallographic, Raman, and infrared spectral study of crystalline potassium uranyl carbonate, $K_4UO_2(CO_3)_3$. *Can.J.Chem.* 58, 1651–1658 (1980).

[13]Maya,L., Begun,G.M.: A RAMAN SPECTROSCOPY STUDY OF HYDROXO AND CARBONATO SPECIES OF THE URANYL(VI) ION. *J.Inorg.Nucl.Chem.* 43, 2827–2832 (1981).

[14]Madic, C., Hobart, D.E., Begun, G.M.: Raman Spectrometric Studies of Actinide(V) and -(VI) Complexes in Aqueous Sodium Carbonate Solution and Solid Sodium Actinide(V) Carbonate Compounds. *Inorg.Chem.* 22, 1491–1503 (1983).

[15]Ohwada,K.:RAMAN SPECTROSCOPIC STUDIES OF SOME URANYL NITRATE COMPLEXES. *J.Coord.Chem.* 8, 35–40 (1978).

[16]Brooker, M.H., Huang, C.H., Sylwestrowicz, J.: RAMAN SPECTROSCOPIC STUDIES OF AQUEOUS URANYL NITRATE AND PERCHLORATE SYSTEMS. *J.Inorg.Nucl.Chem.* 42, 1431–1440 (1980).

[17]Lyubchik, A.M., Timoshenko, T.N., Titkov, Ye.F.: Study of the Raman Spectrum Shape of Symmetric Stretching Vibration in Uranium Nitrates. *Zh.Prikl.Spektrosk.* 44, 268–271 (1986)(in Russian).

[18]Khulbe, P.K., Agarwal, A., Raghuvanshi, G.S., Bist, H.D., Hashimoto, H., Kitagawa, T., Little, T.S., Durig, J.R.: Raman Studies of the Vibrational Dynamics and Phase Transitions in Uranyl Nitrate Hexahydrate. *J.Raman Spectrosc.* 20, 283–290 (1989).

[19]Khulbe, P.K., Tripathi, R., Bist, H.D.: VIBRATIONAL DYNAMICS AND PHASE TRANSITION IN URANYL NITRATE DIHYDRATE (DIEUTERATE), $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O(2D_2O)$ THROUGH RAMAN SPECTROSCOPY.

J.Phys.Chem.Solids 53, 639–650 (1992).

[20]Faulques, E., Russo, R.E., Perry, D.L.: Raman spectral studies of uranyl sulphate and its urea complex structural isomers. *Spectrochim.Acta* 49A, 975–983 (1993).

[21]Nikanovich, M.V., Umreiko, D.S., Sevchenko, A.N.: VIBRATIONAL SPECTRA AND STRUCTURE OF DOUBLE PHOSPHATES OF URANYL. *Zh.Prikl.Spektrosk.* 32, 658–663 (1980) (in Russian).

[22]Toth, L.M., Begun, G.M.: Raman Spectra of Uranyl Ion and Its Hydrolysis Products in Aqueous HNO₃. *J.Phys.Chem.* 85, 547–549 (1981).

[23]Bullock, J.I.: Raman and Infrared Spectroscopic Studies of the Uranyl Ion: the Symmetric Stretching Frequency, Force Constants, and Bond Lengths.

J.Chem.Soc.(A) 781–784 (1969).

[24]Bullock, J.I., Parrett, F.W.: The low frequency infrared and Raman spectroscopic studies of some uranyl complexes: the deformation frequency of the uranyl ion. *Can.J.Chem.* 48, 3095–3097 (1970).

[25]Gal, M., Goggin, P.L., Mink, J.: MID- FAR-INFRARED AND RAMAN SPECTRA OF URANYL COMPLEXES IN AQUEOUS SOLUTIONS. *J.Mol.Struct.* 114, 459–462 (1984).

[26]Gal, M., Goggin, P.L., Mink, J.: Vibrational spectroscopic studies of uranyl complexes in aqueous and non-aqueous solutions. *Spectrochim.Acta* 48A, 121–132 (1992).

[27]Nguyen-Trung,C., Begun, G.M., Palmer, D.A.: Aqueous Uranium Complexes. 2. Raman Spectroscopic Study of the Complex Formation of the Dioxouranium(VI) Ion with a Variety of Inorganic and Organic Ligands. *Inorg.Chem.* 31, 5280–5287 (1992).

[28]Biwer, B.M., Ebert, W.L., Bates, J.K.: The Raman spectra of several

uranyl-containing minerals using a microprobe. *J.Nucl.Mater.* 175, 188-193 (1990).

[29]Guillaume, B., Begun, G.M., Hahn, R.L.: Raman Spectrometric Studies of "Cation-Cation" Complexes of Pentavalent Actinides in Aqueous Perchlorate Solutions. *Inorg.Chem.* 21, 1159-1166 (1982).

[30]Faulques, E., Russo, R.E., Perry, D.L.: Raman studies of uranyl nitrate and its hydroxy bridged dimer. *Spectrochim.Acta* 50A, 757-763 (1994).

[31]Ohwada, K., Takahashi, A., Fujisawa, G.: Excitation Profile of the resonance Raman Effect of Uranyl Nitrate in Dimethyl Sulfoxide. *Appl.Spectrosc.* 49, 216-219 (1995).

[32]Dai, S., Lee, Y.H., Young, J.P.: Observation of the Surface-Enhanced Raman Scattering Spectrum of Uranyl Ion. *Appl.Spectrosc.* 50, 536-537 (1996).

[33]Ganter,N., Steinert, D., Freudenberger, M., Ache, H.J.: Application of Spontaneous Laser Raman Spectroscopy in the Nuclear Fuel Cycle. KfK3852, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1984) (in German).

[34]Rao, B.S.M., Ache, H.J.: ANALYTICAL RAMAN SPECTROSCOPY IN NUCLEAR TECHNOLOGY. *Curr.Sci.* 54, 1203-1212 (1985).

[35]Freudenberger, M.: Analytical Studies of Plutonium Containing Solutions by Laser-Raman-Spectroscopy (LRS) with Special Regard to the Pu(VI)-Ru(III)-HNO₃ and Pu(VI)-H₂O₂ Reactions. KfK 4622, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1989) (in German).

[36]Kyle, K.R., Mayes, E.L.: Review of Sensors for the In Situ Chemical Characterization of the Hanford Underground Storage Tanks. UCRL-ID-118561, Lawrence Livermore National Laboratory (1994).

[37]Hobart, D.E., Begun, G.M.: RAMAN SPECTROSCOPIC STUDIES OF NATURAL MINERALS CONTAINING THE URANYL ION. DOE-ER-4447-137,

33–37, US Department of Energy (1982).

[38]Donohoe, R.J., Morris, D.E., Musgrave, J.A., Tait, C.D., Conradson, S.D.:

Uranium Speciation in Fernald Solils, LA-UR-93-2934, Los Alamos National Laboratory (1993).

[39]Allen, P.G., Berg, J.M., Crisholm-Brause, C.J., Conradson, S.D., Donohoe, R.J., Morris, D.E., Musgrave, J.A., Tait, C.D.: Determining Uranium Speciation in Fernald Solis by Molecular Spectroscopic Methods. LA-12799-PR, Los Alamos National Laboratory (1994).

[40]田中靖、岡本真実: 酢酸ウラニル水溶液のラマン散乱測定と同位体効果. 日本原子力学会1981年春の年会要旨集, F54, pp54 (1981).

[41]L.Maya and G.M.Begun: A Raman Spectroscopy Study of Hydroxo and Carbonato Species of the Uranyl(VI) Ion. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 43, 11, 2827–2832, (1981).

[42]L.Maya: Hydrolysis and Carbonate Complexation of Dioxouranium(VI) in the Neutral-pH Range at 25°C. *Inorganic Chemistry*, 21, 7, 2895–2898, (1982).

[43]Chisholm-Brause, C., Conradson, S.D., Eller, P.G., Morris, D.E.: CHANGES IN U(VI) SPECIATION UPON SORPTION ONTO MONTMORILLONITE FROM AQUEOUS AND ORGANIC SOLUTIONS. *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.(MRS)*, vol.257, Strasbourg, France, May 28–31, 1991, pp.315–322 (1992).

[44]Teiten, B., Burneau, A.: Detection and Sorption Study of Dioxouranium(VI) Ions on N-(2-Mercaptopropionyl)glycine-Modified Silver Colloid by Surface-Enhanced Raman Scattering. *J.Raman.Spectrosc.*, 28, 879–884 (1997).

[45]Glinka, Yu.D., Krak, B.T.: Luminescence spectra of uranyl ions adsorbed on disperse SiO_2 surfaces. *Phys.Rev.B* 52, 14985–14995 (1995).

[46]Glinka, Yu.D., Jaroniec, M., Rozenbaum, V.M.: Adsorption Energy Evaluation from Luminescence Spectra of Uranyl Ions (UO_2^{2+}) Adsorbed on Disperse Silica

Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 194, 455–469 (1997).

[47] Lee, P.C., Meisel, D.J.: Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. *J. Phys. Chem.* 86, 3391–3395 (1982).

[48] Grenthe, I., Fuger, J., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H.: NEA-TDB Chemical Thermodynamics of Uranium, Nuclear Energy Agency, Organisation for Economic Co-operation and Development, Elsevier Science, North-Holland (1992).

[49] Pykko, P., Li, J., Runeberg, N.: Quasirelativistic Pseudopotential Study of Species Isoelectric to Uranyl and the Equatorial Coordination to Uranyl. *J. Phys. Chem.* 98, 4809–4813 (1994).

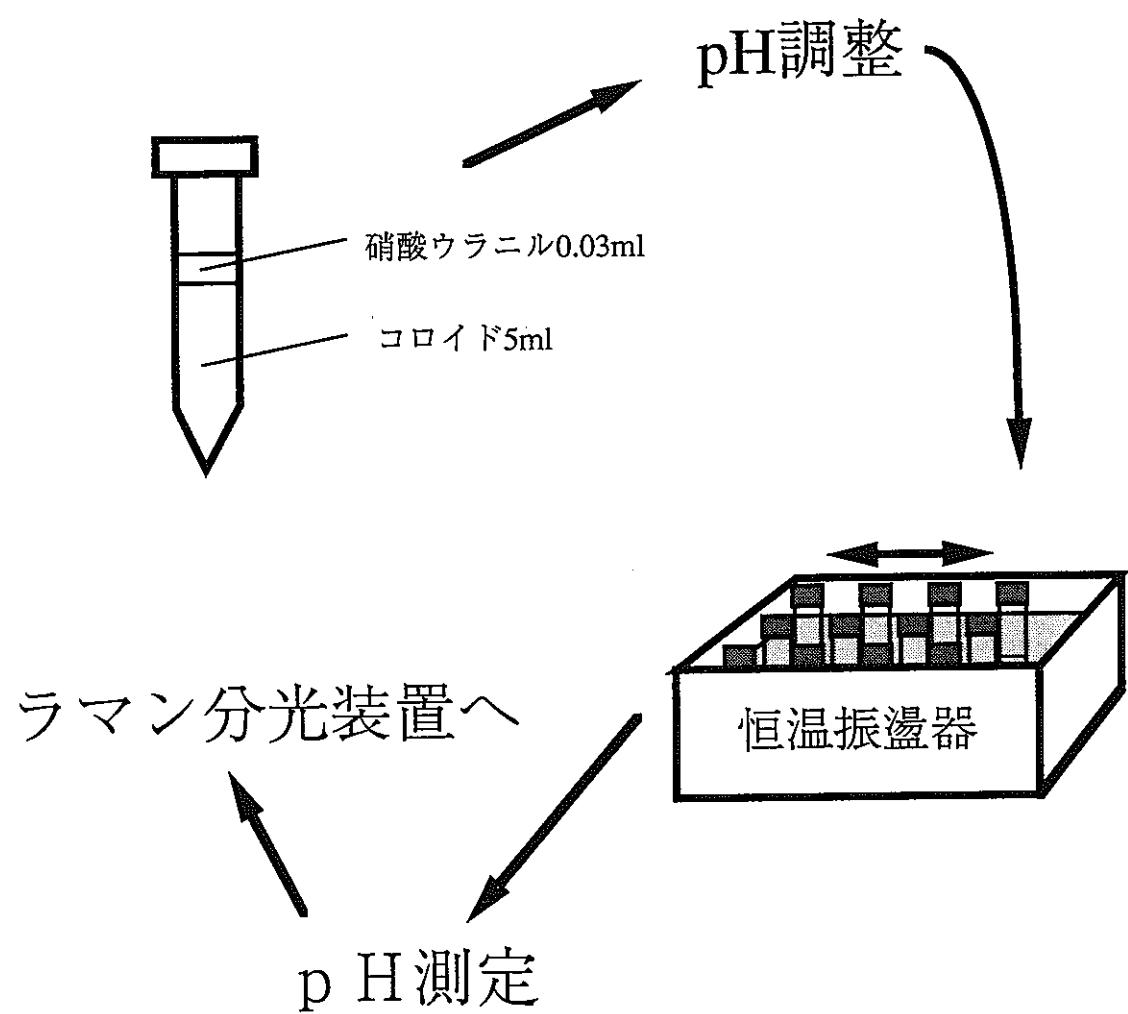


図2.1 バッチ実験図

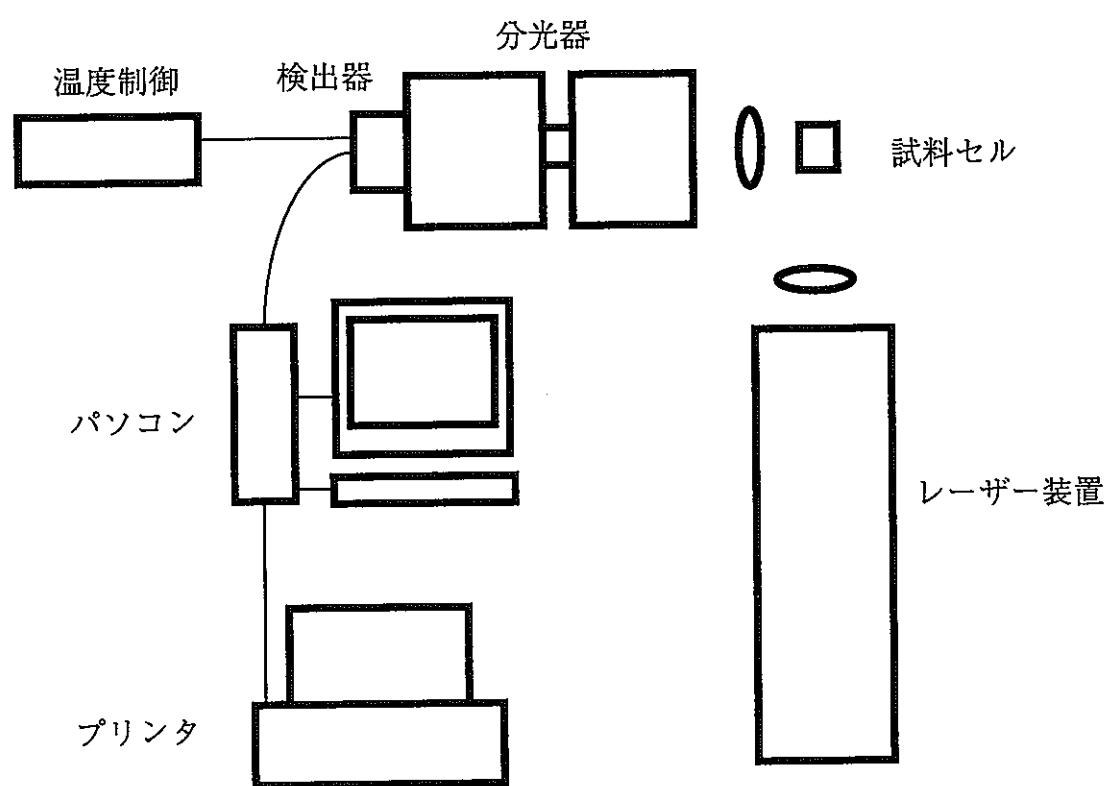


図2.2 レーザーラマン分光装置全体図

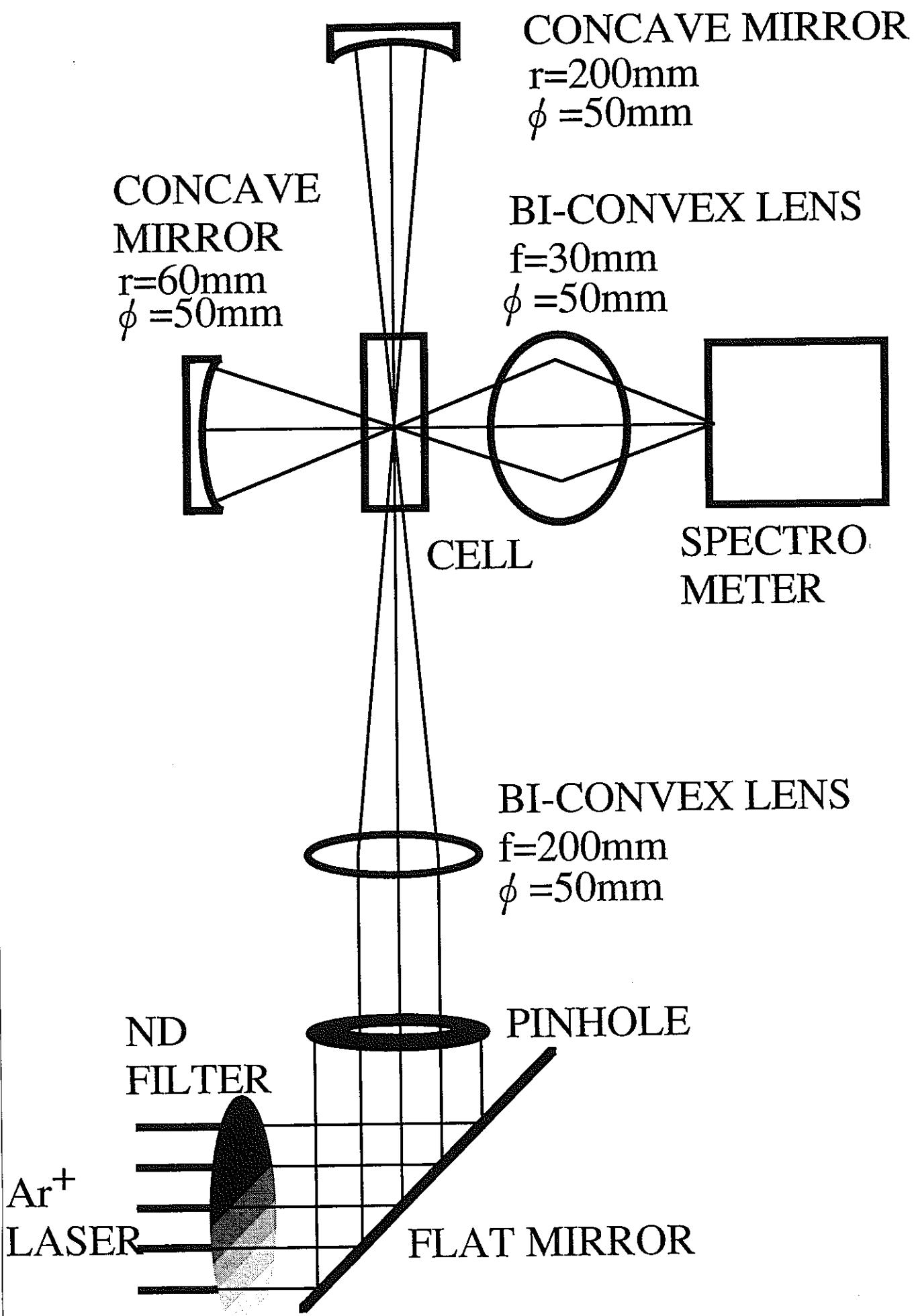


図2.3 セル付近の集光光学系

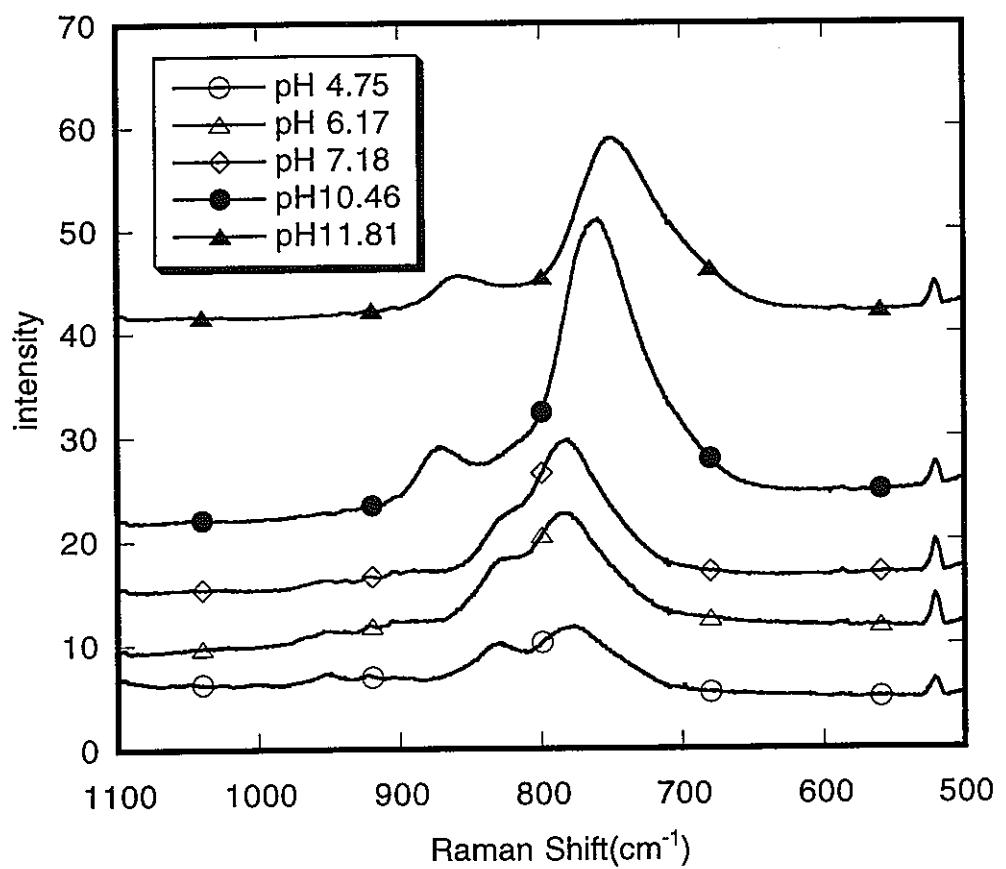


図2.4 銀コロイド表面に吸着した
ウラニルイオンのラマンスペクトル

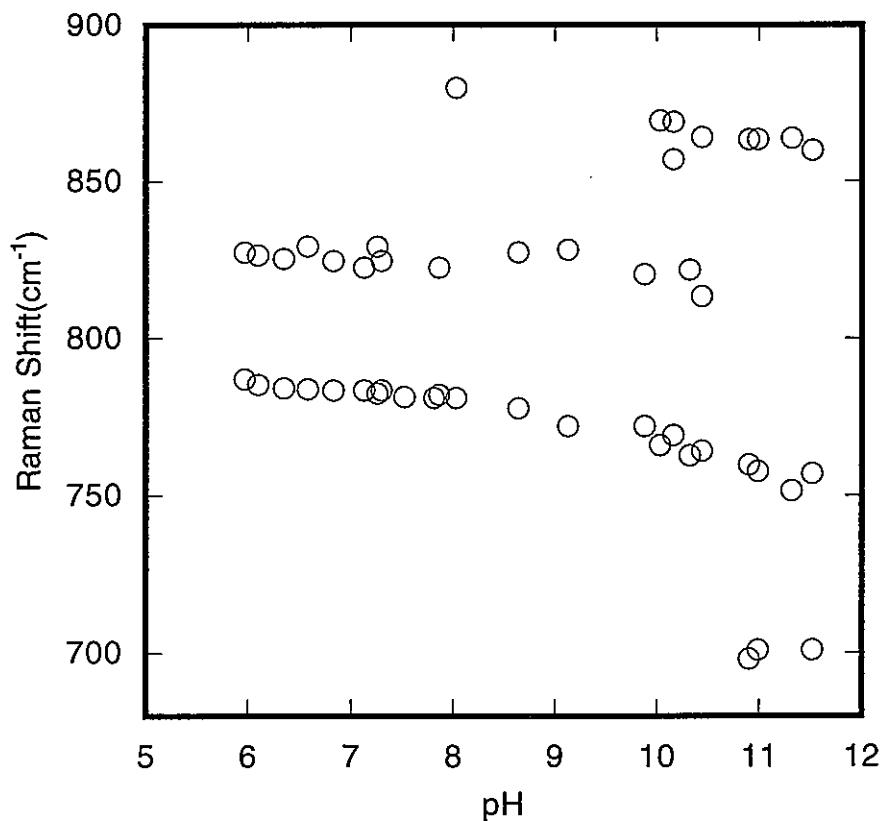


図2.5 銀コロイド表面に吸着したウラニルイオンのラマンバンドのpH依存性

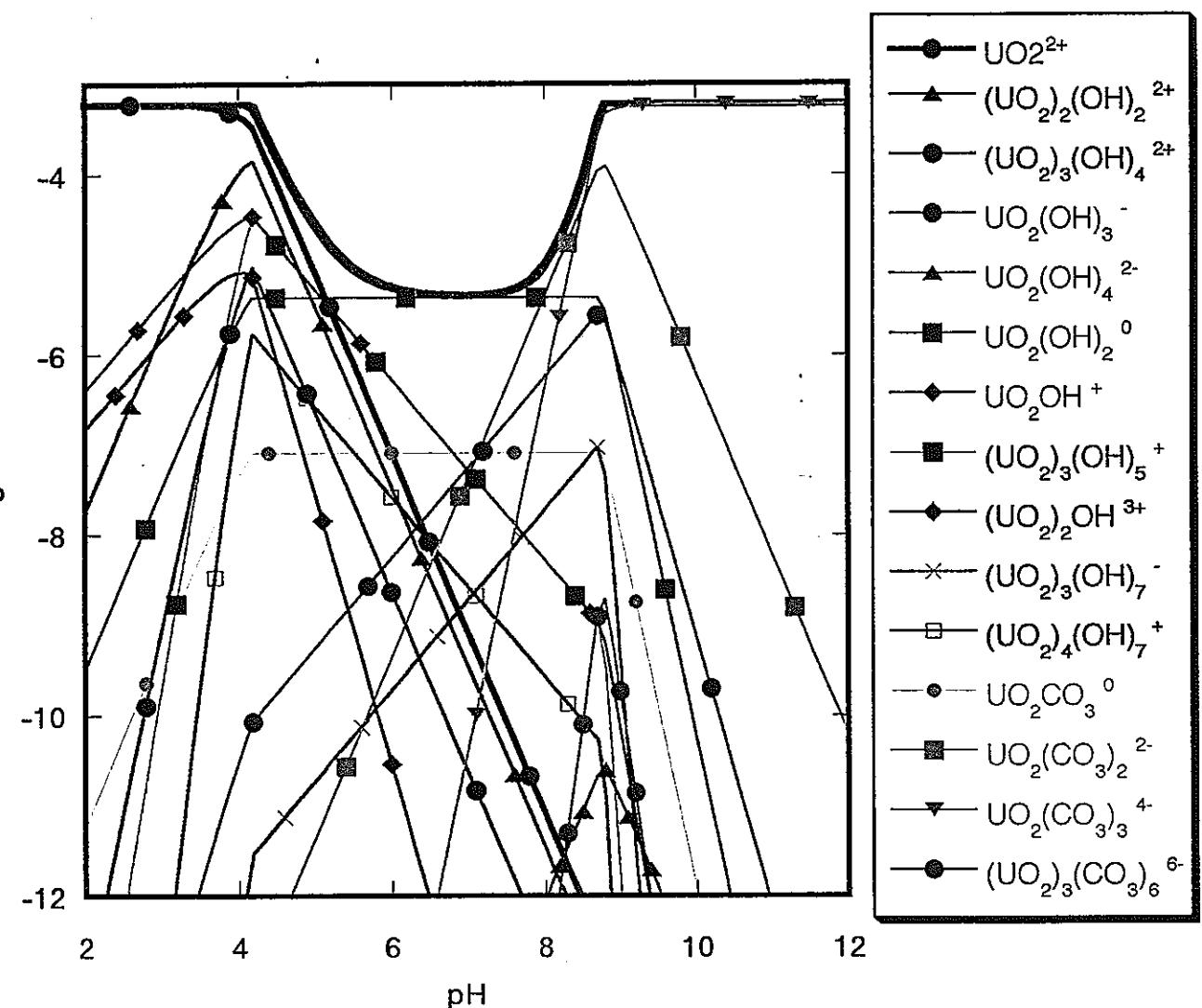


図2.6 実験条件におけるU(VI)化学形のpH依存性

(炭酸ガス圧 $10^{-3.5}$ atm, U(VI)初期濃度 6.0×10^{-4} M)

Reaction	logK
Hydrolysis	
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+$	-5.2
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	-10.3
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-19.2
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-33.0
$2\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+} + \text{H}^+$	-2.7
$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	-5.62
$3\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+} + 4\text{H}^+$	-11.9
$3\text{UO}_2^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+ + 5\text{H}^+$	-15.55
$3\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^- + 7\text{H}^+$	-31.0
$4\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+ + 7\text{H}^+$	-21.9
Carbonate Complexation	
$\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2\text{CO}_3^0$	9.63
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	17.0
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	21.63
$3\text{UO}_2^{2+} + 6\text{CO}_3^{2-} = (\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$	54.0
Solubility Product	
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}^+$	-4.93

図2.7 図2.6の計算に採り入れた加水分解・炭酸錯体形成の平衡反応およびその平衡定数

pH	銀コロイド表面に吸着した U(VI)イオンのラマンバンド	支配的な 溶存種	左記溶存種の ラマンバンド
2.2 ~4.7	798	UO_2^{2+}	870
4.7 ~8.6	785	$\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$	837
9.0 ~10.3	765	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	834
10.5 ~12.7	751	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	812

図2.8 各pHにおけるラマンバンドと
そのpHにおける溶存種の対応

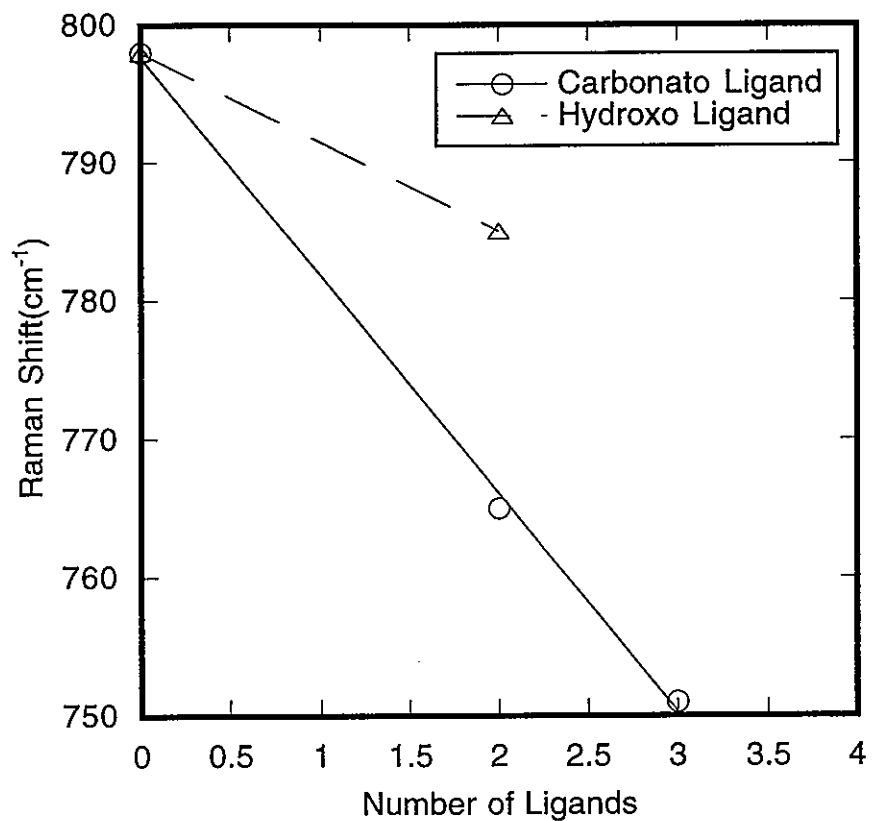


図2.9 ラマンバンドと配位子の数の関係

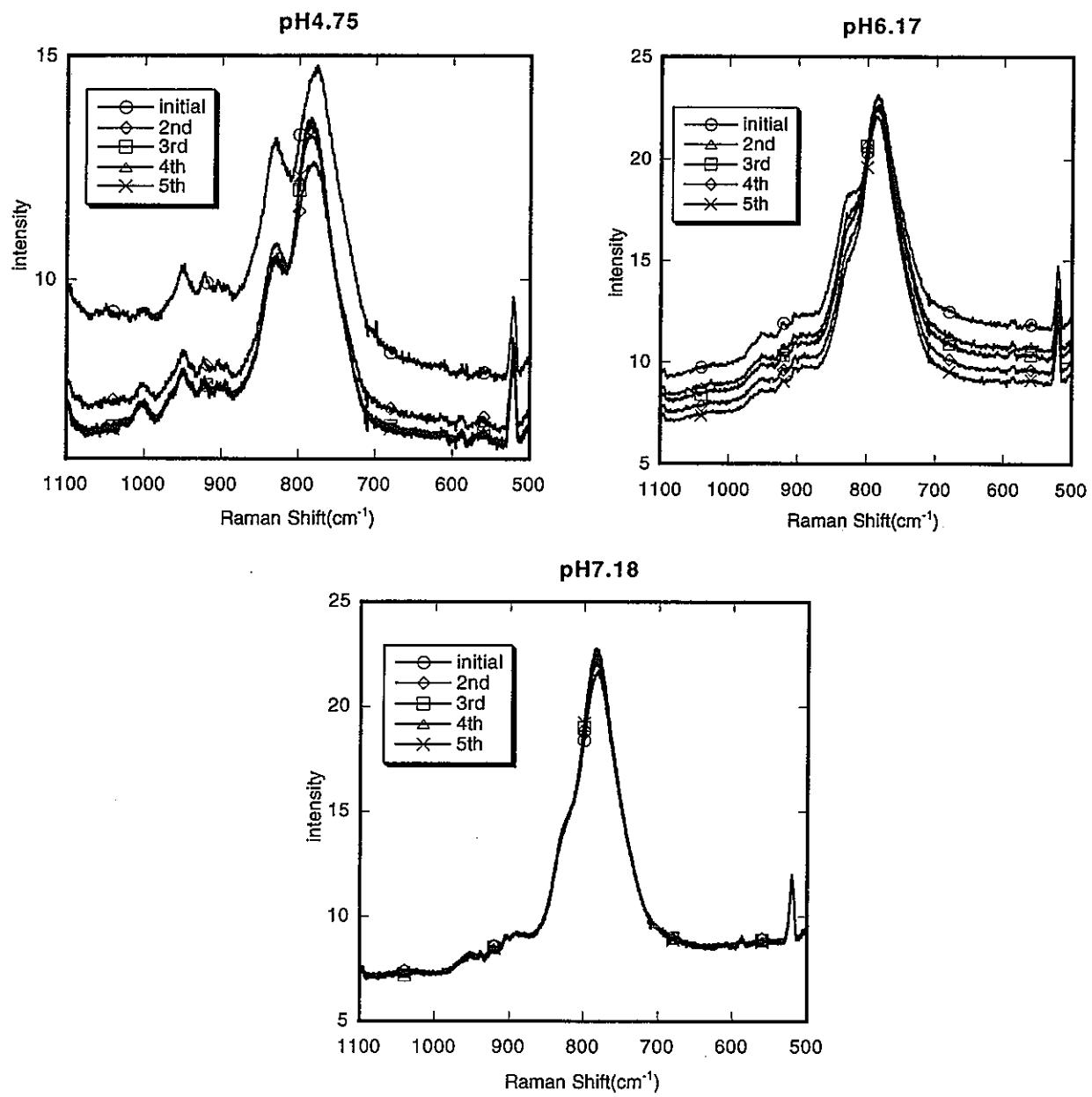


図2.10 ラマンスペクトルの時間変化
(pH4.75, pH6.17, pH7.18)

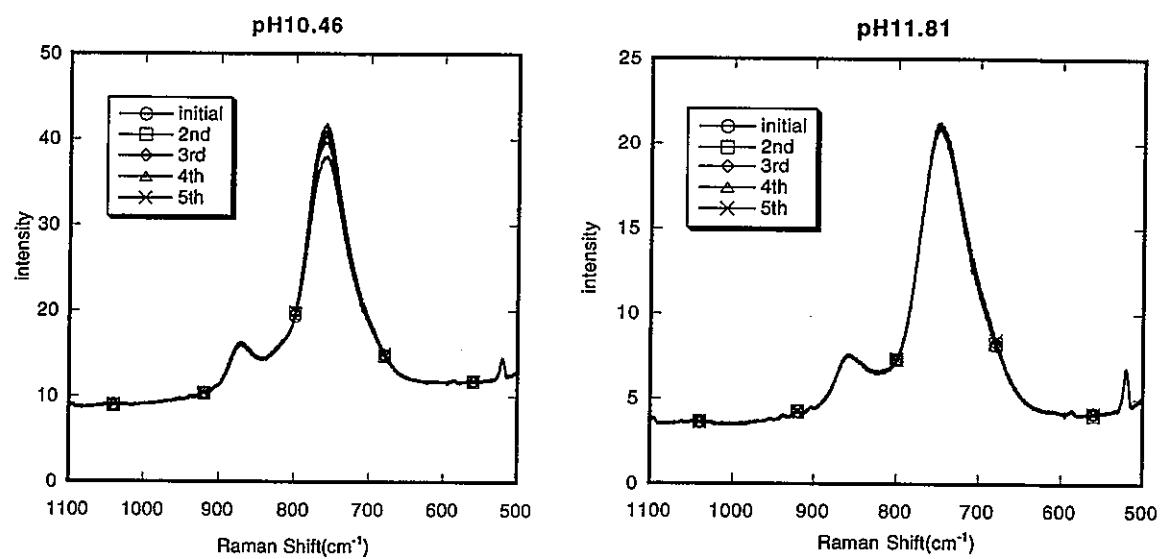


図2.11 ラマンスペクトルの時間変化
(pH10.46, pH11.81)

第3章 ラマンバンドの同位体効果と偏光特性を利用したピークの同定

3.1 序

振動スペクトル（ラマン散乱、赤外線吸収とともに）の帰属における万能薬はなく、一般的には構造の類似した物質の測定をおこない、双方の比較からピークの帰属をおこなう場合が多い。同位体置換による振動数シフトを利用したピークの帰属法は効果的だが、必ずしもすべての系に適用可能なわけではない。いくつもの元素から構成される複雑な構造の化合物の中で、目的とする1つの元素のみの同位体置換をおこなうのは困難な場合が多い。

ラマン散乱の偏光則も、スペクトルの帰属に用いられる。偏光則はラマン散乱が励起光と散乱光の異なる2つの光子を含む2光子過程であり、したがって e_i と e_s を独立に選べるという事実に基づいている。偏光測定からは物質の対称性や配向に関する情報が得られるが、これは他の分光手法からはえがたいものであり、ラマン散乱のユニークな応用を可能にしている。しかしながらラマン散乱の偏光測定からは、逆にあくまで対称性や配向に関する情報しかえられず、一般的には「状況証拠」としかなりえないわけで、他の手段によりえられる情報と併せて考察しなければ、全く解釈できない場合が多い。

ここでは、前章において進めたO=U=O対称伸縮振動以外によると見られるピークの帰属を進めるために、ラマン効果の同位体効果や偏光則を用いることを試みる。

3.2 ラマン効果の同位体効果

3.2.1 理論

振動スペクトルの帰属において同位体置換による振動数シフトが用いられる。水素から重水素への置換によって振動数はほぼ0.7倍($\sim 1/\sqrt{2}$)になり、大きなシフトとなる。OH、NH、CH伸縮振動の場合には有用であるが、H原子変角振動の場合、伸縮振動の程度には振動形が局在しておらず、他の振動とカップリングを起こしており、重水素への置換による振動数シフトは複雑で、きわどって水素原子の寄与が大きい振動を判別することは難しい。さらに、水素から重水素への置換では、同位体効果があまりに大きく、分子の構造そのものを変えてしまうおそれがある。

それに対して、例えば $^{14}\text{N} \rightarrow ^{15}\text{N}$ 、 $^{12}\text{C} \rightarrow ^{13}\text{C}$ のような同位体置換では、これらの原子の関係した振動のみがあまり大きくはないが振動シフトを生じるので、振動の帰属決定を明確におこなうことができる。

同位体置換による振動の波数のシフトは、古典論的に説明されている[1]。n番目の原子を $m_n \rightarrow m_n + \Delta m_n$ のように同位体置換した場合、a番目の振動の波数(ν_a)がどれだけ変化するかを与える式が知られている。

$$\Delta \nu_a / \nu_a = [(L_{na}^x)^2 + (L_{na}^y)^2 + (L_{na}^z)^2] m_n^{-2} \Delta (1/m_n) / 2$$

(L_{na}^x などは $\Delta x_n = L_{na}^x Q_a$ のような直交座標に対する固有ベクトル要素)

この関係式による振動数のシフトの計算は、固有ベクトル要素についての情報が必要など、極めて煩雑な計算過程が必要とされる。

同位体置換による振動数のシフトの関係式は、量子論によりはるかに簡単に与えられる。ここでは簡単にその導出過程を記す。

原子a、bの振動について考える。この場合、これらの原子の動きを別々に考える必要はなく、換算質量を持った質点1個の動きを考えればよい。したがって、結合をバネで近似して考える際には、換算質量をもった質点を壁にバネで結びつけたと考えれば十分である。換算質量 μ をもった粒子に許されるエネルギー、波動関数は次のようになる(導出は文献[2]を参照)。

$$E_n = (n+1/2)h\nu_0 \quad (n\text{は整数})$$

$$\psi_n = N_n \exp(-\xi^2/2) \cdot H_n(\xi)$$

ここで、 $\nu_0 = [1/(2\pi)](k/\mu)^{1/2}$ 、 $\xi = (4\pi^2\mu\nu_0/h)^{1/2}x$ 、 $H_n(\xi)$ はHermit多項式、 N_n は規格化定数である。

ところで、同位体変換した場合、核の質量のみが変化し核荷電は同じなので、全電子エネルギーの部分は変化しない。つまり、結合振動の位置エネルギーとなるポテンシャルエネルギー関数の形は同位体変換しても変化しない。また、結合定数 k は同位体間で同じと考えてもよい。変化するのは換算質量のみである。結合振動によるラマン散乱は $n=0$ と $n=1$ の準位間のみでおこり、そのエネルギー差は上式より $h\nu_0 = [h/(2\pi)](k/\mu)^{1/2}$ となる。結合定数が同じままで換算質量のみが変化することになるので、結局ラマンバンドの位置は、同位体置換によって換算質量の平方根に比例して遷移することになる。

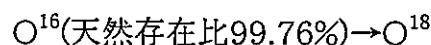
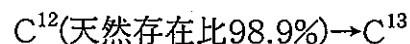
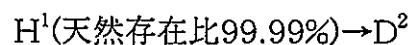
結合振動が振動する2つの原子の換算質量に依存することが明らかにされたが、実際にこのことがどのように影響するかを簡単な例で説明する。O-H結合の水素を重水素に置換した場合のO-D結合を例として考える。上記の式よりラマン散乱のエネルギー値の比は

$$(h\nu_0)_{O-D}/(h\nu_0)_{O-H} = (\mu_{(O-H)}/\mu_{(O-D)})^{1/2}$$

となる。O-Hの換算質量は、 $16 \times 1.0 / (16+1.0) = 0.94$ 、O-Dの換算質量は $16 \times 2.0 / (16+2.0) = 1.8$ 、O-H結合のラマン散乱波数は 1650cm^{-1} などの値から、重水素化したO-D結合のラマン散乱波数は $1650 \times (0.94/1.8)^{1/2} = 1180\text{cm}^{-1}$ と求めることができる。

3.2.2 実験

以上の理論に基づき、同位体効果を利用したラマンバンドの遷移をピークの帰属に利用することにする。同位体置換は以下の元素に対しておこなった。



上記の同位体は、置換前後のいずれもすべて安定同位体である。置換の方法は、① $\text{H}^1 \rightarrow \text{D}^2$ の置換の場合は試験に供する水をすべて重水(Aldreich D_2O , D濃縮度99%)にした他、② $\text{C}^{12} \rightarrow \text{C}^{13}$ の置換の場合はpH調整に際して炭酸水素ナトリウム(日本酸素 NaHCO_3 , C¹³ 濃縮度98%)または炭酸ナトリウム(日本酸素 Na_2CO_3 , C¹³ 濃縮度99%)を使用し、③ $\text{O}^{16} \rightarrow \text{O}^{18}$ の場合は試験に供する水にすべてO¹⁸の水(日本酸素 H_2O^{18} , O¹⁸ 濃縮度10%)を使用した。③において、O¹⁸濃縮率が10%と濃縮率が低い水を利用した理由は、濃縮度が高いものがきわめて高価であるから(濃縮率99%の場合、日本酸素 H_2O^{18} 1cc 約73,500円)であり、他の理由はない。

3.2.3 結果と考察

まず、軽水と重水、およびC¹²の炭酸ナトリウムを溶解した軽水とC¹³の炭酸ナトリウ

ムを溶解した軽水のラマンスペクトルの測定をおこなった。

軽水と重水ではラマンスペクトルが大きくちがっており、前者は 1635cm^{-1} にピークがあるが後者は 1205cm^{-1} と大きく異なるところにピークが見られる。量子論による理論的予測では 1635cm^{-1} の H_2O のピークは $\text{H}^1 \rightarrow \text{D}^2$ の置換によって 1182cm^{-1} にシフトするはずであるので、予測値と実測値は大きくはずれていない。しかし、 C^{12} の炭酸ナトリウムを溶解した軽水と C^{13} の炭酸ナトリウムを溶解した軽水のラマンスペクトルでは CO_3^{2-} の対称伸縮振動によるピークは 1066cm^{-1} と 1064cm^{-1} とほとんど差がなく、本研究に使用したラマン装置ではほとんど測定誤差の範囲内である。

このように同位体置換によるラマンバンドのシフトは、理論的に予測されるほど大きくはないのが一般的であり、 0.1cm^{-1} などしかずれが見られない場合も珍しくない。そもそも分子の振動を2原子間のみの振動と考えるのが荒い近似であり、変角振動はもちろん多くの対称伸縮振動や非対称伸縮振動においても3原子以上が関わっている場合がほとんどである。

次に、まず① $\text{H}^1 \rightarrow \text{D}^2$ の同位体置換したウランの実験結果で観測されたラマンバンドを置換しない場合のバンドとともに図3.1に示す。 $\text{H}^1 \rightarrow \text{D}^2$ の同位体置換の効果は大きいため、これらのバンドの中に水素原子が関連した振動があれば、かなり大きな同位体効果が期待されるはずである。しかし、図3.1中においてそのような大きなシフトは見られず、これらのラマンバンドはいずれも水素の関与しない振動であると結論づけられる。

次に、② $\text{C}^{12} \rightarrow \text{C}^{13}$ の同位体置換の場合に観測されたラマンバンドを置換しなかった場合のバンドとともに図3.2に示す。 $\text{C}^{12} \rightarrow \text{C}^{13}$ の同位体置換は、いずれにせよ大きな同位体効果を期待できないため、慎重に評価する必要がある。図3.2に示されているバンドは、幾日かにわたって実験をおこない、スペクトルを測定した結果からバンドを求めて

いる。ところが、ラマン装置は日を改めて使用するたびに校正をおこなうため、ある日に測定したデータの真値からの誤差は別の日に測定したデータの真値からの誤差とは異なってくる。このため、幾日かにわたって測定したデータを全体処理すると、全体がばらつきがきわめて大きくなってしまい、同位体効果によるシフトも測定誤差の中にうまれてしまう可能性がより高くなる。そこで、次にC¹²→C¹³の同位体置換した場合、同位体置換しなかった場合のデータと同じ日に、同じ光学配置、同じ測定条件で測定し、データ処理をおこなった。その結果を図3.3に示す。この図を見ると、C¹³を用いた実験とC¹²を用いた実験とでは得られるバンドに差があるように見られる。しかし、870cm⁻¹に見られるピークだけでなく、今までO=U=O対称伸縮振動によるものとしてきた750~800cm⁻¹付近のピークについても数cm⁻¹差がでているように見られ、更なる検討が必要と思われる。

最後に、③O¹⁶→O¹⁸の置換の場合の試験結果を図3.4に示す。O¹⁶とO¹⁸ではスペクトルに差はほとんど見られなかった。そもそも、③O¹⁶→O¹⁸の置換は、同位体置換ではあるもののO¹⁸の濃縮度が10%であるため、たとえ同位体効果が見られてもO¹⁶によるピークとその1/9の高さを持つO¹⁸によるピークが観測されるにすぎない。そのため、870cm⁻¹付近のピークや830cm⁻¹付近のピークは、元々のピークの高さが低いため、この1/9の高さのピークがたとえスペクトル中に現れても、ピークとして検出することは困難である。そのためこの2つのピークに対するO元素の関与についてはこの結果からは否定も肯定もできない。一方750~800cm⁻¹付近の強いピークは、それへのO元素の関与が否定されたことになる。ただし、それによってこのピークがO=U=O対称伸縮振動によるピークであることが否定されたことにはならない。なぜなら、Uとaxialに結合しているO(酸素)は、前章で説明したようにとても強い力でUに結合している。したがって、このO(酸素)は水溶液中にあっても、水のO(酸素)とはほとんど入れ替わらないことが知られているからである。

同位体置換によるラマンバンドのシフトは、あるピークへの任意の元素の関与を知る上で、きわめて有効な手法であることは間違いない、しかしその同位体効果を検知するにはラマン装置に対する高い分解能が要求されるため、本研究に使用した装置ではピークの完全な同定をするにはいたらなかった。

3.3 偏光ラマンスペクトル

3.3.1 理論

ラマン散乱強度は量子論的に記述すると、ラマン散乱テンソルによって決められる[3]。ラマン散乱テンソルは古典論での分極率テンソルに対応する。デカルト座標表示ではラマン散乱テンソルは物質固定座標系x、y、zを用いて $a_{\rho\sigma}(\rho, \sigma=x, y, z)$ のように表される。一方、入射光および散乱光の偏光ベクトル e_i および e_s は空間固定座標系X,Y,Zで定義される。物質固定座標系が空間固定座標系と一定の関係を保っている場合（単結晶、液晶、配向膜など、以下配向系とよぶ）には、 e_i と e_s の種々の組み合わせによって観測されるラマン散乱強度からラマン散乱テンソル $a_{\rho\sigma}$ の各成分の相対値を決めることができる。一方、ラマン散乱テンソルの各成分の大きさは始状態と終状態の対称性と関係づけられている[3]。したがって、ラマン散乱の偏光測定から物質の持つ対称性に関する情報が得られる。逆に、ラマン散乱テンソルの各成分の相対値が既知であれば、偏光ラマン測定から物質の配向状態に関する知見をえることができる。

分子や原子団の配向が無秩序である物質系の場合（気体、液体など、以下ランダム配向系とよぶ）、偏光ラマン測定によってえられる情報は配向系に比べると、希釈されたものにならざるをえない。偏光ベクトル e_i と e_s のすべての組み合わせの測定は無意味で、 e_i と e_s が平行な時と垂直な時の強度比（偏光消度とよばれる）から、ラマン散乱テンソルの回転不変部分の相対的な大きさについての情報がえられる。特に分子の振動ラマ

ンスペクトルでは、偏光解消度の値は振動モードの対称性を決める上で重要な手がかりとなる。

ランダム配向系では、物質固定座標系が空間固定座標系に対してあらゆる配向角を等しい確率でとる。したがって、物質固定座標系で定義されたラマン散乱テンソルの性質を特徴づける量のうち、配向角に依存しないもののみが観測にかかる。具体的にいと、ランダム配向系のラマン散乱強度は以下に述べるラマン散乱テンソルの3つの回転不变量 G^0, G^s, G^a によって完全に決まる。

一般に任意の形のラマン散乱テンソル a をトレース部分 $a^{(0)}$ 、対称部分 $a^{(s)}$ 、および反対称部分 $a^{(a)}$ に分割することができる。

$$\begin{aligned} a &= a^{(0)} + a^{(s)} + a^{(a)} \\ a_{\rho\sigma}^{(0)} &= 1/3 \delta_{\rho\sigma} \sum a_{kk} \\ a_{\rho\sigma}^{(s)} &= 1/2(a_{\rho\sigma} + a_{\sigma\rho}) - 1/3 \delta_{\rho\sigma} \sum a_{kk} \\ a_{\rho\sigma}^{(a)} &= 1/2(a_{\rho\sigma} - a_{\sigma\rho}) \end{aligned}$$

回転不变量 G^0, G^s, G^a は上式の各部分の要素の絶対値の2乗の和である。

$$\begin{aligned} G^0 &= \sum |a_{\rho\sigma}^{(0)}|^2 \\ G^s &= \sum |a_{\rho\sigma}^{(s)}|^2 \\ G^a &= \sum |a_{\rho\sigma}^{(a)}|^2 \end{aligned}$$

群論的に言うと、最初の式はテンソル a を回転群の既約表現基底である既約テンソルの和として表していることに相当する。 $a^{(0)}, a^{(s)}, a^{(a)}$ はそれぞれ回転群の既約表現 $D^{(0)}, D^{(1)}, D^{(2)}$ の基底になっている。ここでは詳細は省略するが、 $|a_{\rho\sigma}|^2$ を分割して配向角に

関する平均操作を行うと、既約表現の直交性により異なる既約表現に対応する部分間の交差項が消え平均値は G^0 、 G^s 、 G^a のみの函数として表されることがわかる。

図3.5に示すような配置でラマン散乱を観測したとする。すなわち $k_i//Z$ 、 $k_s//Y$ 、 $e_i//X$ である。この配置では $Z(XX)Y$ および $Z(XZ)Y$ の2種の偏光ラマン測定が可能である。前者でえられる強度を平行強度 $I_{//}$ 、後者でえられるものを垂直強度 I_{\perp} とすると、これらの強度は G^0 、 G^s 、 G^a によって次のように表される。

$$I_{//} \propto 10G^0 + 4G^s$$

$$I_{\perp} \propto 5G^a + 3G^s$$

偏光解消度 ρ は垂直強度の平行強度に対する比であるから

$$\rho = (5G^a + 3G^s) / (10G^0 + 4G^s)$$

対称なテンソルでは $5G^a=0$ なので ρ は0から0.75の間の値を取ることになる。さらに「全対称振動」では $G^0=0$ となり、 $\rho=0.75$ となる。正四面体構造のように等方的な対称性を持つ分子の場合は、その全対称振動のラマンテンソルは G^0 のみが値を持つ。したがってその偏光解消度は $\rho=0$ となる。

ここで、「全対称振動」とは、ある基準座標にある対称操作を施したとき、その符号がすべて不变な場合を指し、その対称操作とは「恒等変換」「2回対称軸」「対称面（分子面を含む面、それに垂直な面）」である。詳しいことは省略するが文献[4]に詳しい。ここでは例として水分子(H_2O, C_{2v})を考える。この対称性には恒等変換(E)、2回対称軸(C_2)、対称面(分子面を含む σ_v 、それに垂直な σ_h)の対称操作がある。またこの分子の基準振動は対称伸縮(Q_1)、変角(Q_2)、逆対称伸縮(Q_3)の3種類があるが、それぞれ対

称操作を施したときに、符号がどうなるか調べると、下表のようになる。

	E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$
Q_1	+1	+1	+1	+1
Q_2	+1	+1	+1	+1
Q_3	+1	-1	+1	-1

この内で Q_1 と Q_2 は対称操作に関しては同じ符号の変化をする。すなわちどの対称操作に関しても符号が不变である。したがって、両振動の対称操作に関する性質は同じであることになる。このように、対称操作に際しての符号の変化の仕方によって基準振動をグループに分けることができ、このグループは対称種と呼ばれる。指標がいずれも+1である対称種を全対称種、そうでないものを非全対称種という。そして、その際の振動をそれぞれ「全対称振動」「非全対称振動」と称する。

ラマン散乱の偏光消度より、このような振動の対称性に関する情報をえられるため、そのピークがどのような振動に因るものかを決定づける有力な情報となる場合がある。

3.3.2 実験

偏光ラマンの実験の装置図を図3.6に示した。通常のラマン測定の光学配置で、入射光がセルに入射する前の部分、およびセルから出た光が分光器に入光する前の部分にそれぞれ偏光フィルターを配置した。偏光フィルターを90度回転させることで、セル入射前後で光が平行になる光学配置と垂直になる光学配置を実現した。

偏光フィルターは、シグマ光機（株）社製で、光透過率は波長550nm時で、1枚時36%、2枚平行時26%、2枚垂直時0.0026%のものを使用した。

3.3.3 結果と考察

図3.7～3.9に、偏光フィルターが平行および垂直の際のラマンスペクトルをpHを変化させたものについて示す。それぞれのスペクトル中の偏光解消度は①pH4.75では 830cm^{-1} 付近のピークが42%、 780cm^{-1} 付近のピークが54%、②pH6.17では 830cm^{-1} 付近のピークは測定不能、 780cm^{-1} 付近のピークが52%、③pH11.81では 870cm^{-1} 付近のピークが48%、 750cm^{-1} 付近のピークが52%となる。

$\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 対称伸縮振動と見られる $750\sim800\text{cm}^{-1}$ にみられるピークは52～54%と常にほぼ一定の偏光解消度を示し、同じ振動に帰属するものであることが確認され、また偏光解消度が75%ではないことからこのピークは「全対称振動」によるものだとわかり、 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 対称伸縮振動であることが確認された。

一方、 830cm^{-1} 付近のピークは前章に記述したように、レーザー光照射によって高さが変化するため、偏光解消度の値の信頼性は低いと考えられる。レーザー光照射開始から十分に時間が経ち、ほとんど時間変化しなくなった後のスペクトル中の 830cm^{-1} 付近のピークはきわめて小さく、偏光解消度を計算することは困難である。

870cm^{-1} 付近のピークのピークは明瞭であり、偏光解消度は求められるが、その値は $750\sim800\text{cm}^{-1}$ 付近のピークのそれよりもやや小さい。このことはこのピークがウランの固体の $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 対称伸縮振動に因るものではないことを示している。その理由はもし同じ $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 対称伸縮振動に因るものであれば、同じ偏光解消度を与えるはずだからである。しかしながら、このピークが何に因るものであるかは偏光解消度が75%でないと

いう事実からのみではわからず、したがってピークの帰属をおこなうことは困難である。

偏光解消度からえられる情報はこのように、すでに立てられた仮説に対し、それを否定するかあるいは肯定するかの検証の手段となるにすぎない。本研究における偏光解消度の実験からは、前章における考察が肯定された(否定されなかった)というにすぎない。

3.4 結論

ラマン効果の同位体効果ならびに偏光則を用いた実験により、銀コロイドの表面に吸着したウラニルイオンのSERSスペクトル中のピークの同定を試みた。

750~800cm⁻¹に見られるピークはH、CおよびOの同位体置換による同位体効果を与えず、O=U=O対称伸縮振動に帰属することがほぼ確認された。830cm⁻¹のピークはHおよびCの関与はほぼ否定されたが、偏光解消度は値がえられなかった。870cm⁻¹のピークはHの関与は否定されたが、Cの関与は検討の余地は残されるが、U-O_{equatorial}の振動を見ている可能性も高く示唆された。

参考文献

- [1]Miyazawa, T.: Vibrational Displacements of Atoms and the Isotope Effects on Vibrational Frequencies. *J.Mol.Spectrosc.* 13,321-325 (1964).
- [2]井上晴夫:"量子化学1", 丸善株式会社
- [3]濱口宏夫、平川暁子: "ラマン分光法", 日本分光会測定シリーズ17, 学会出版センター
- [4]中村一朗:"振動分光学", 日本分光会測定シリーズ16, 学会出版センター

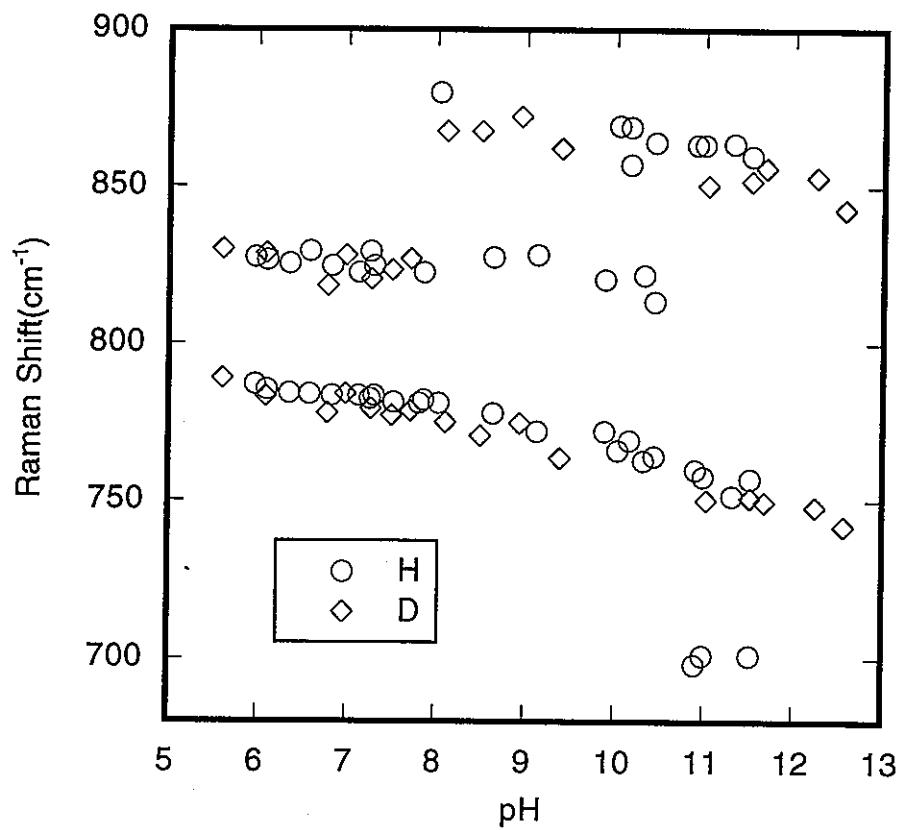


図3.1 $\text{H}^1 \rightarrow \text{D}^2$ 置換した場合の銀コロイド
表面に吸着したウラニルイオンのラマンバンドの変化

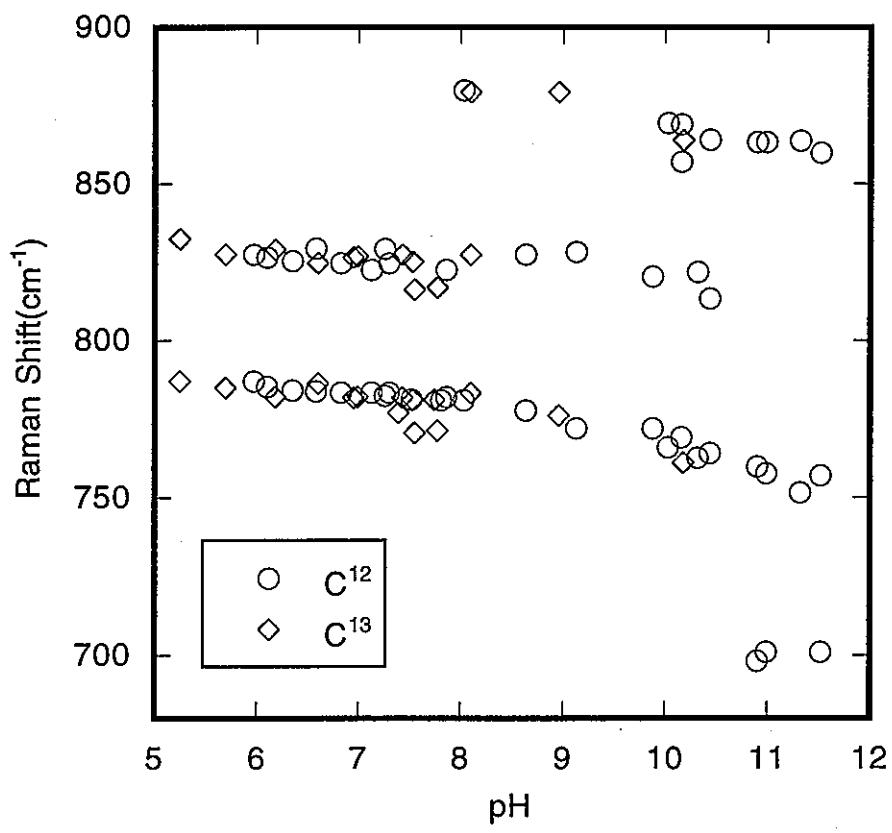


図3.2 $\text{C}^{12} \rightarrow \text{C}^{13}$ 置換した場合の銀コロイド表面に吸着したウラニルイオンのラマンバンドの変化

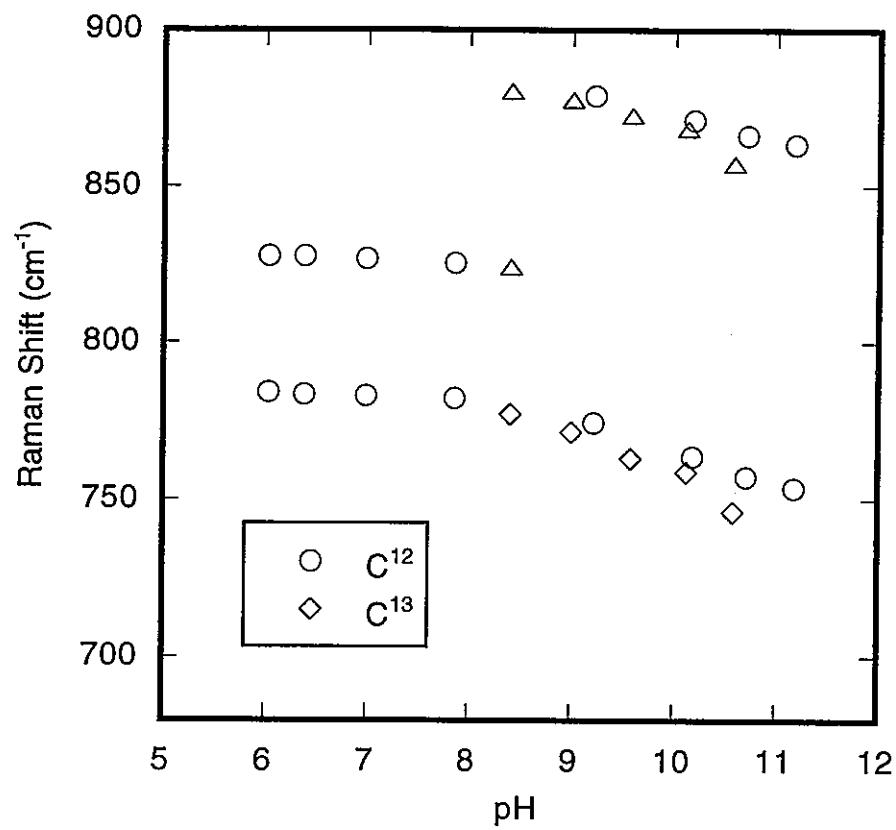


図3.3 C¹²→C¹³置換した場合の銀コロイド
表面に吸着したウラニルイオンのラマン
バンドの変化を1日で観測した結果

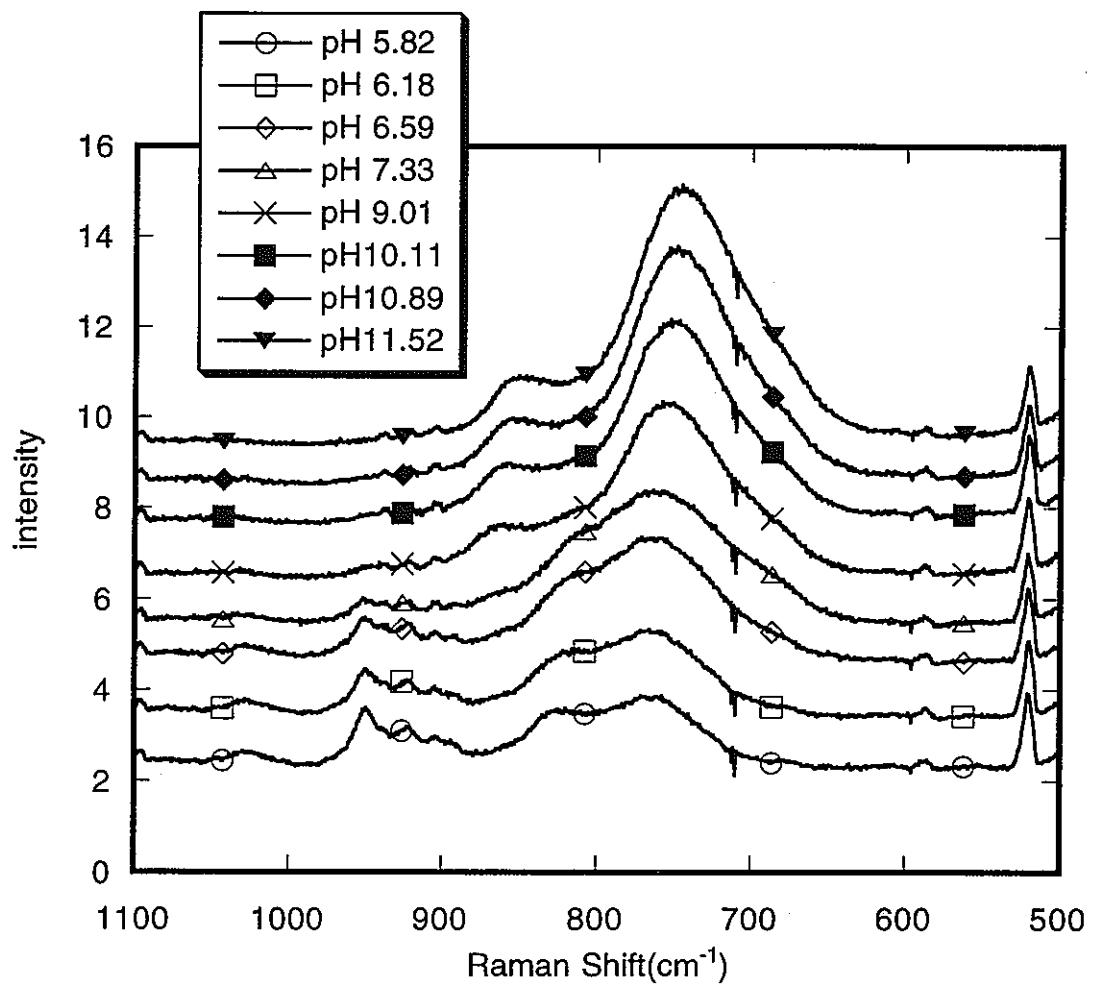


図3.4 $\text{O}^{16} \rightarrow \text{O}^{18}$ (O^{18} 濃縮率10%)置換した場合の銀コロイド表面に吸着したウラニルイオンのラマンスペクトルのpH変化

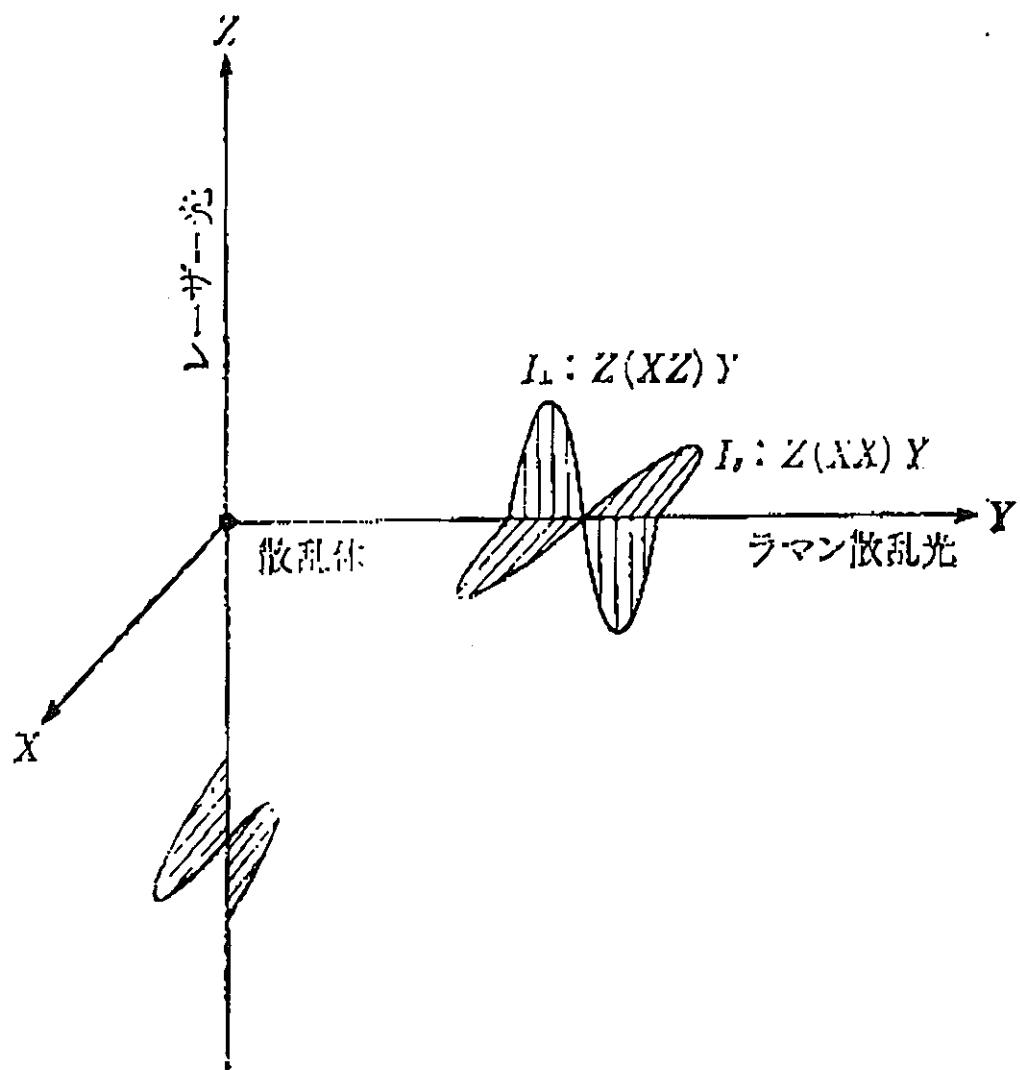


図3.5 偏光解消度観測の光学配置(文献[3]より)

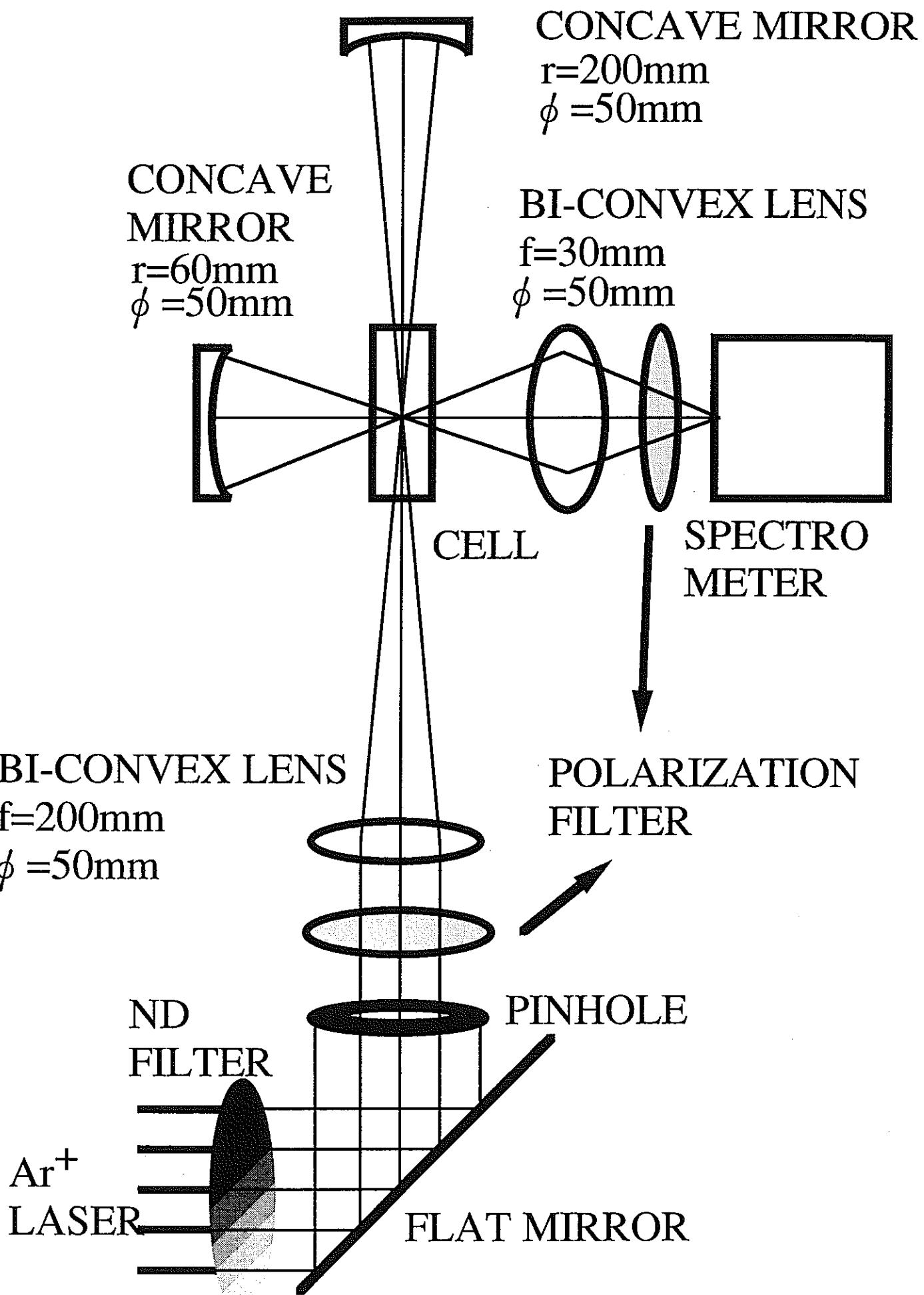


図3.6 偏光ラマン実験のための光学配置

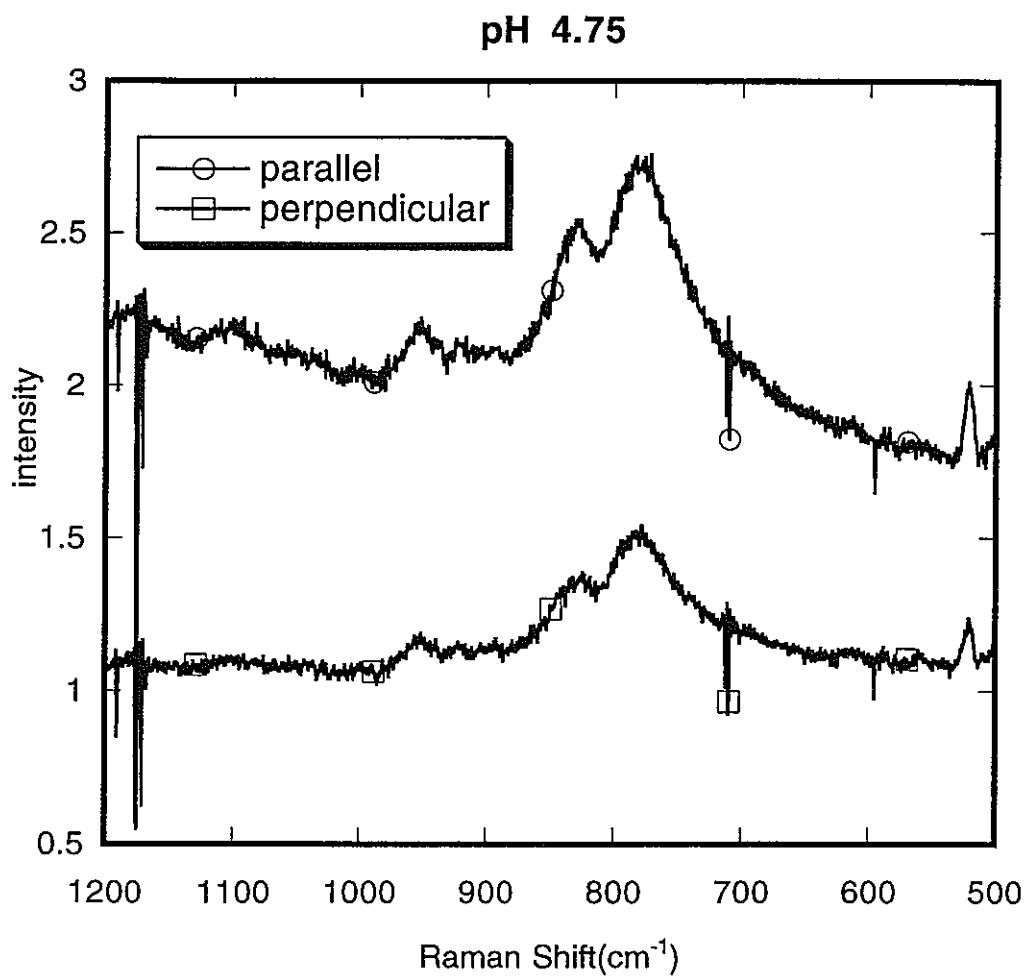


図3.7 銀コロイド表面に吸着したウラニル
イオンの偏光ラマンスペクトル(pH4.75)

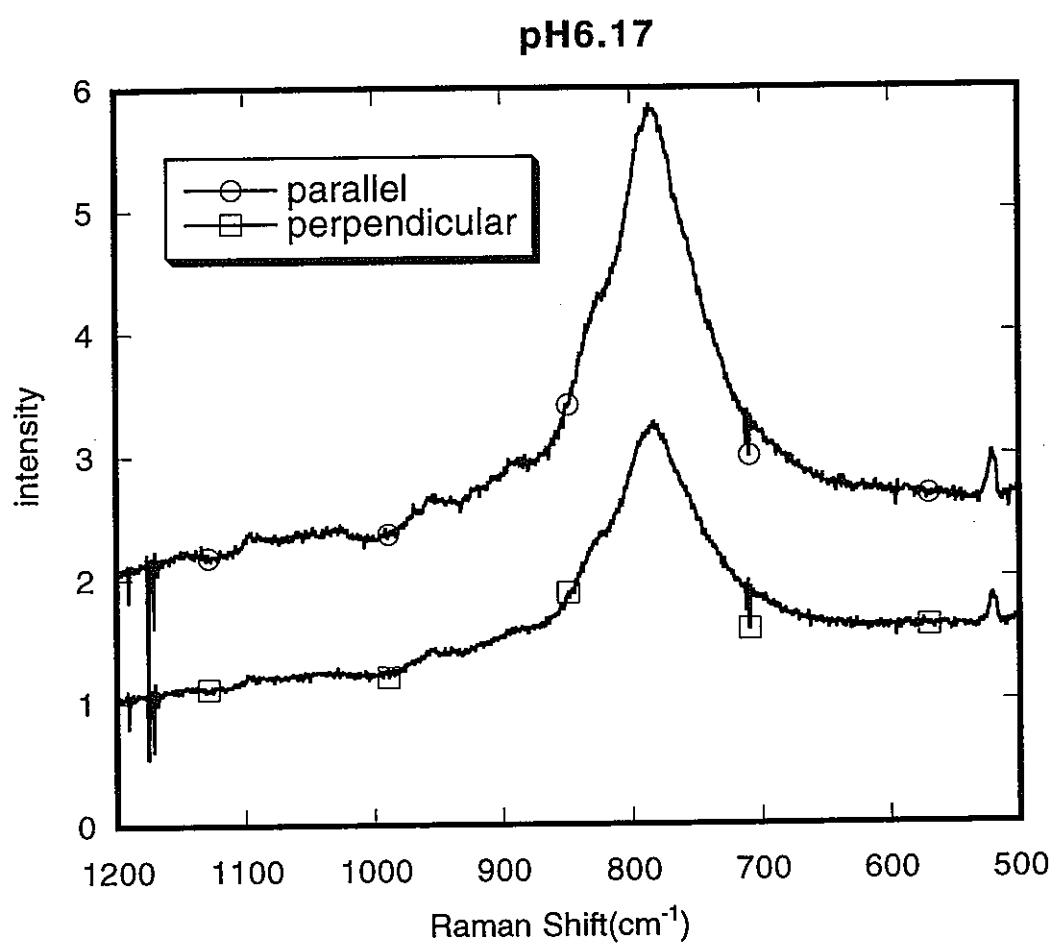


図3.8 銀コロイド表面に吸着したウラニルイオンの偏光ラマンスペクトル(pH6.17)

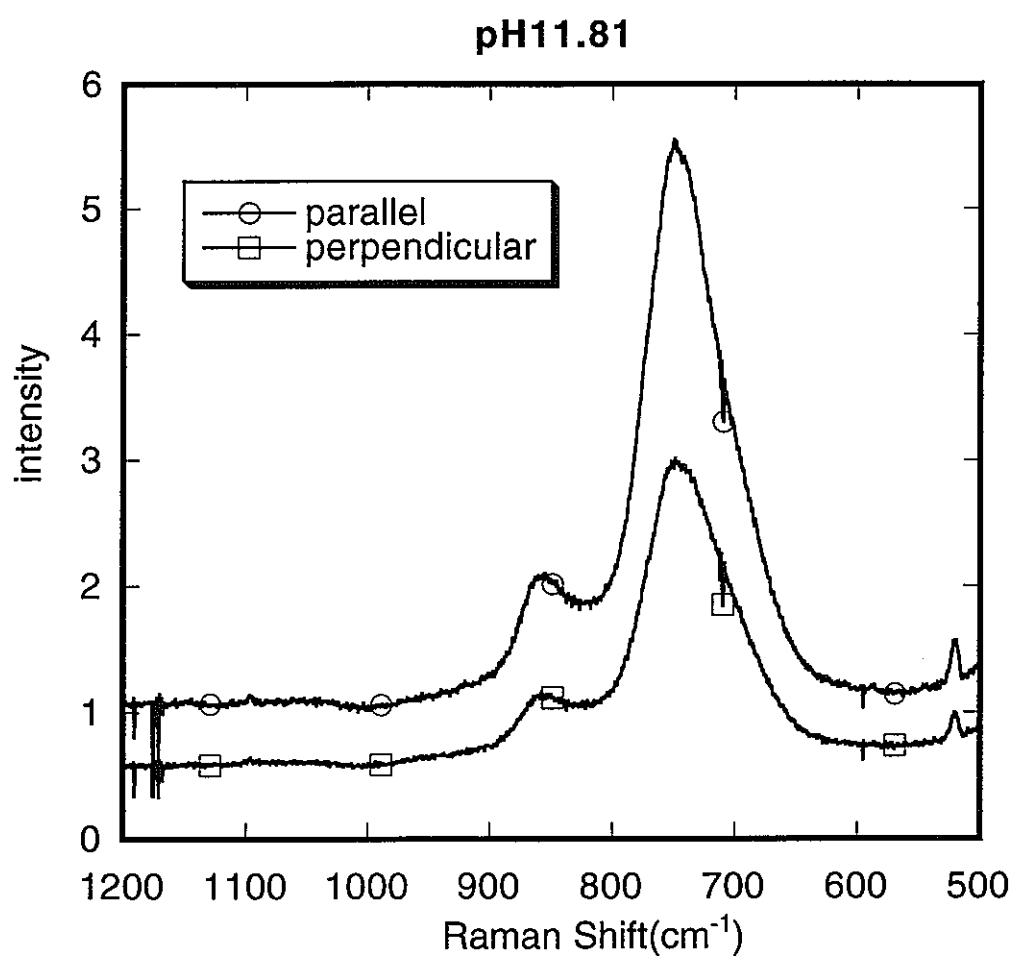


図3.9 銀コロイド表面に吸着したウラニル
イオンの偏光ラマンスペクトル(pH11.81)

第4章 圧密ベントナイト中における Np(IV)の拡散と Np(IV)-ベントナイト 擬似コロイドの移行挙動

4. 1 序

高レベル放射性廃棄物地層処分システムにおける多重バリアシステムの定量的評価によれば、人工バリア内でベントナイトで充填された緩衝材領域における TRU 核種の遅延が、多重バリアシステムにおいて根本的に重要な役割を果たすこと、ならびに Np が天然バリアの外側出口、すなわち生物圏の入口における放射線的毒性に強く影響を及ぼすことが予測されると報告されている[1]。TRU 核種の中でも、Np には長半減期の同位体 ^{237}Np (半減期 214 万年) が存在し、地圏において長期的な毒性を与えるものとして注目されている。浅地下水のような酸化性雰囲気では Np は Np(V)として存在しているが、Np(V)の吸着や拡散挙動に関してはいくつもの研究報告がなされている[2,3]。しかし、深地下水のような還元性雰囲気で支配的な Np(IV)の吸着や拡散挙動に関しては、必ずしも十分な研究報告例があるわけではない。

さらには、擬似コロイドの形成により、地層中における TRU 核種の移行が促進される可能性があることも報告されている[4-6]。しかし、高レベル放射性廃棄物処分の安全評価に擬似コロイド形成の影響を考慮した研究は必ずしも多くない[7]。モンモリロナイトは、廃棄物処分の多重バリアシステムにおいて使用されるベントナイトの主要構成成分であるばかりではなく、我が国においては典型的な無機系地下水コロイドの 1 種でもある。

本章では、Np(IV)のベントナイトへの吸着、ベントナイト中における拡散、ならびに Np(IV)を吸着したベントナイトコロイドの Np(IV)移行に及ぼす影響について検討した。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 試薬

Np-237 を除くすべての試薬は特級クラスのものであり、購入後とくには精製操作は加えなかった。使用した水は、Milli-Q システムによって供給される超純水を使用した。この水は、グローブボックス中で保管し、使用する直前にポアサイズ 2 nm の限外フィルター UFP1 で限外濾過して使用した。

Np-237 は、フランスの LMRI より 1 M 硝酸溶液のものを購入して使用した。この購入した Np 溶液を CMPO を用いて繰り返し精製し、Np(V)溶液を作成した。この抽出操作によって、Np-237 の娘核種などは取り除かれる。Np(IV)溶液を作成するために、Np(V)溶液を蒸発させた後、1M HCl 溶液で再溶解させるという操作を 3 回繰り返し、完全に硝酸を取り除いた。このようにして作成した Np(V)の 1M HCl 溶液を加熱し、 $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ を添加することで Np(IV)溶液を作成した。Np の酸化状態を確認するために、分光測定を行った結果、IV 価であることが確認された。このときの Np 濃度は 1×10^{-5} M であった。本研究では、Np(IV)溶液を使用する場合、使用の直前に UFP1 で限外濾過を行った。

ベントナイトとしては、日本産の Na 型ベントナイト KUNIGEL-V1 を使用した。KUNIGEL-V1 の化学的、物理的特性は別途報告されている[9]。

全ての実験は、25°C、還元性雰囲気で行った。還元性雰囲気は、高純度の窒素ガスで充填されたグローブボックス内で実験を行うことで達成した。溶液の pH は、緩衝溶液で校正されたガラス電極により測定した。日本における典型的な深部地下水の pH と KUNIGEL-V1 の空隙水中における pH はそれぞれ 6~10 ならびに 8.5 である[10,11]。地下水と空隙水のイオン強度は 0.1 M 以下である。地下水の全炭酸濃度は、地下水の起源に依存するが、 10^{-3} M~ 10^{-2} M と考えた。ベントナイト空隙水中の全炭酸濃度は、人工バリア内に浸入してきた地下水の化学的条件に依存するが、 10^{-3} M~ 10^{-1} M と評価される。本研究では、イオン強度と炭酸濃度をそれぞれ 0.01 M、 1×10^{-3} M とした。また、拡散実験ならびに移行実験では、pH を 8.5 と調整した。

4. 2. 2 ベントナイトへの吸着

Np(IV)のベントナイトへの吸着実験はすべてバッチ法により、それぞれの条件で 3 回実施した。

ポリプロピレンチューブに蒸留水を 20ml 入れた後、ベントナイト試料を 10g 加え、水—ベントナイト平衡に達するように 1 ヶ月間振盪した。その後、遠心分離し、上澄み液を廃棄した。このベントナイトに 20ml の蒸留水を加え、Np 濃度が 1×10^{-7} M になるように Np を添加した。pH、イオン強度 (I)、炭酸濃度はそれぞれ NaOH で pH = 6 ~ 10、NaClO₄ で I = 0.01 M、Na₂CO₃ で 1×10^{-3} M に調整した。

チューブを密封し、吸着平衡になるように 2 週間振盪した。吸着平衡は 7 日から 10 日で十分に達成されることは別途確認した。

2 週間後、チューブを遠心分離し、上澄み液からサンプルを採取して UFP1 で限外濾過した。採取試料と限外濾過した濾液中の ²³⁷Np の放射線をウェル型 Ge 半導体検出器で測定した。また同時に、チューブ壁面への Np の吸着の有無を調べ、無視できることを確認するとともに[12]、分離プロセス中のマスバランスもとれていることを確認した。

4. 2. 3 圧密ベントナイト中の拡散

塚本ら[13]は緩く圧密したベントナイト中での Np(V)の拡散を研究している。ここでも、塚本らの実験を参考にして拡散実験を行った。実験体系を図 4.1 に示す。拡散セル内に充填したベントナイトの圧密密度は 1.0 g/cm³とした。実験に先立ち、下部水注入口より蒸留水を注入し、1 ヶ月間その状態を維持することでベントナイトを蒸留水で飽和させた。飽和後、Np(IV)溶液を流速 0.3 ml/h で拡散セルに供給した。Np(IV)溶液の pH は pH = 8.5 (NaOH)、I = 0.01 M (NaClO₄)、炭酸濃度 1×10^{-3} M、Np 濃度 1×10^{-7} M とした。拡散実験は 350 日間継続して行い、その後 ベントナイト試料を取り出し、Np 入口側の 10 mm を 0.5 mm ずつスライスして、各スライス試料の中心部分を HF-HNO₃ に浸漬した。浸漬液中の Np の γ 線放射線を Ge 半導体検出器で測定した。

4. 2. 4 ベントナイトコロイド共存下での Np(IV)の移行

直径 5 mm、長さ 300 mm のカラムに直径 8 μm の石英粉末を充填した。カラム内の空隙率は、非吸着性トレーサの HTO の破過特性より 40 %と評価された。カラムの温度は 25 ± 1 °C に制御された。購入した石英粉末は、pH = 8.5 の 0.01 M NaClO₄ 溶液中に 1 年以上浸漬させたものを使用した。使用した石英粉末の詳細に関しては、引用文献[14]に記載されている。

引用文献[15]にしたがって作成したベントナイトコロイド溶液に Np(IV) 溶液を添加し 1 ヶ月間平衡にさせることで、Np(IV)-ベントナイトコロイド試料溶液を作成した。試料溶液の pH、I、全炭酸濃度はそれぞれ pH = 8.5 (NaOH)、I = 0.01 M (NaClO₄)、 1×10^{-3} M (Na₂CO₃) に調整した。Np(IV) 濃度は 1×10^{-7} M とした。本実験条件でベントナイトコロイドを添加しない場合には Np の沈殿形成は観測されなかったが、ベントナイトコロイドを含む系では、全ての Np が孔径 2 nm の限外フィルターによって濾過されることが確認された。これは、全ての Np がベントナイトコロイドと結合していることを意味している。

pH、I、炭酸濃度を試料溶液と同じ条件にした電解液を、Np 試料溶液を添加する前に流速 3×10^{-2} ml/h で連続してカラム内に注入した。この操作によりカラム内の前平衡を達成した後に、Np(IV)-ベントナイトコロイド溶液 2 ml をカラムに注入した。溶離液中に含まれる Np 濃度は、Ge 半導体検出器によって測定した。また、ベントナイトコロイドの共存しない条件での Np(IV) の移行についても同様な実験方法によって検討した。

4. 3 結果と考察

4. 3. 1 ベントナイトへの吸着

ベントナイトへの吸着実験の結果を図 4.2 に示す。本研究では、Constant Capacitance Model を仮定した表面錯体モデルを用いて、実験結果の解釈を試みた。表面特性を表わすパラメータは引用文献[13]から、また Np(IV) の加水分解定数は PHREEQE のデータベースから引用した。Np(IV) の炭酸錯体に関する平衡定数は、Np(IV) の化学的挙動が Pu(IV)

の化学的挙動と類似しているため Pu(IV)のデータ[17]を流用した。計算に使用した熱力学的データと表面錯体反応、ならびにその平衡定数を表 4.1 に示す。この平衡定数によると、中性領域ならびにアルカリ領域ではそれぞれ $\text{Np}(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ が主要な核種であることがわかる。固相表面のサイト密度と Capacitance Density はそれぞれ $7.8 \times 10^5 \text{ mol/g}$ と 1.06 F/m^2 である[13]。

活量係数を 1 と仮定し、表面錯体モデルのフィッティングを行った。この計算では、 $\text{SOH}_2\text{Np}(\text{CO}_3)_3^{2-}$ と $\text{SOH}_2\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ に関する表面錯体形成の平衡定数である K_1 、 K_2 がフィッティングパラメータとなっている。ここで SOH は表面サイトを示す。フィッティング結果を図 4.2 に示す。この図より、表面錯体モデルは実験結果に良く一致していることがわかる。評価された $\log K_1$ と $\log K_2$ の値はそれぞれ 15.9 と 21.4 であった。このことから、Pu(IV)のベントナイトへの吸着挙動は表面錯体モデルによって、よく表現できることが示唆される。

4. 3. 2 圧密ベントナイト中における拡散

Np(IV)の拡散プロファイルを図 4.3 に示す。Miller と Benson は飽和多孔質媒体注の溶質の 1 次元輸送モデルを提唱している[19]。彼らのモデルには、拡散、移流、イオン交換、液相中における錯体形成反応が考慮されている。圧密ベントナイト中では、物質輸送は拡散支配であり、移流の効果は無視できる。本研究では、イオン交換の代わりに表面錯体モデルを取り入れた。フィッティングの結果、Np(IV)の実効拡散係数として $D = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ を得た。

拡散プロファイルは輸送モデルによってよく再現されている。このことは、前項で評価した表面錯体反応の平衡定数を拡散挙動理解のために使用することの妥当性を示していると考えられる。また計算の結果、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ が表面錯体形成を支配していることも示された。拡散プロファイルの先端部分のテイリングは、ほかの研究でも観測されている[13、20、21]。これは、ベントナイト試料中の pH が減少することによってシミュレートされる。この pH の減少は、閉じた系における電荷バランスとマスバランスに起因する[11]。

4. 3. 4 ベントナイトコロイド共存下における Np(IV)の移行

図 4.4 に、 $I = 0.01 \text{ M}$ での Np(IV) の破過曲線を示す。図中の縦軸は、破過した Np の量の注入量に対する比を示す。また横軸は溶離溶液量 $V(i)$ とカラム内実効空隙容積 V_{eff} の比を示す。遅延係数は $V(i)/V_{\text{eff}}$ で与えられる。実験の結果、75% の Np がカラムから破過することがわかった。Np(IV) と結合したベントナイトコロイドは、 $I = 0.01 \text{ M}$ の条件では HTO と同じ流速でカラム内を移行している。カラムから溶出した溶離液を限外濾過した結果、全ての Np が濾過されたことから、イオン性の Np は存在しないことがわかった。一方、ベントナイトコロイドを含まない実験では、Np の破過は観測されなかった。このことはベントナイトコロイドが存在しない場合、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_3^{2-}$ や $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4+}$ などの炭酸錯体はカラム内の石英粉末に強く吸着し移行しないが、ベントナイトコロイドと結合した場合、石英粉末との相互作用は抑制されることを意味する。つまり、ベントナイトコロイドと結合することで、地層中の移行が促進されることになる。

擬似コロイド形成の影響評価とそのモデル適応可能性を検討するために、線形吸着を仮定し、拡散、移流、Filtration 効果などを考慮した核種移行モデル[7]を適用した。モデルの中で、Np(IV) のベントナイトへの吸着比として図 4.2 に示されるように $\text{pH} = 8.5$ での値 $2.7 \times 10^4 \text{ ml/g}$ を用いた。Filtration 係数としては、引用文献[15]で評価した、石英粉末充填カラム内のベントナイトコロイドの移行での値 $1 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ を用いた。また、Np(IV) イオンの石英粉末への吸着比は別途 $5 \times 10^3 \text{ ml/g}$ と求めた。本実験では、イオン性の Np は存在しないため、Matrix 拡散の効果は無視できる。ベントナイトコロイドの拡散係数は $5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ [15] である。これらのパラメータ値を用いてカラムからの破過曲線のシミュレーションを行った結果が、図 4.4 に実線として示されている。フィッティングパラメータを用いていないにも関わらず、比較的実験結果と計算結果は一致している。

4. 4 結論

Np(IV) の KUNIGEL V1 への吸着の pH 依存性をバッチ法により測定した。実験結果への表面錯体モデルの適用を試み、比較的良好く一致することがわかった。

圧密ペントナイト中の Np(IV)の拡散実験を行い、拡散プロファイルを求めた。拡散と表面錯体形成を同時に考慮することで、実験で得られた拡散挙動が説明できることがわかった。

ペントナイトコロイドが共存することによる Np(IV)の移行挙動への影響をカラム実験によって検討した結果、擬似コロイドが形成されることで Np(IV)の移行が促進されることが示された。核種移行モデルによる計算結果は、実験結果を良く説明できることが示された。

参考文献

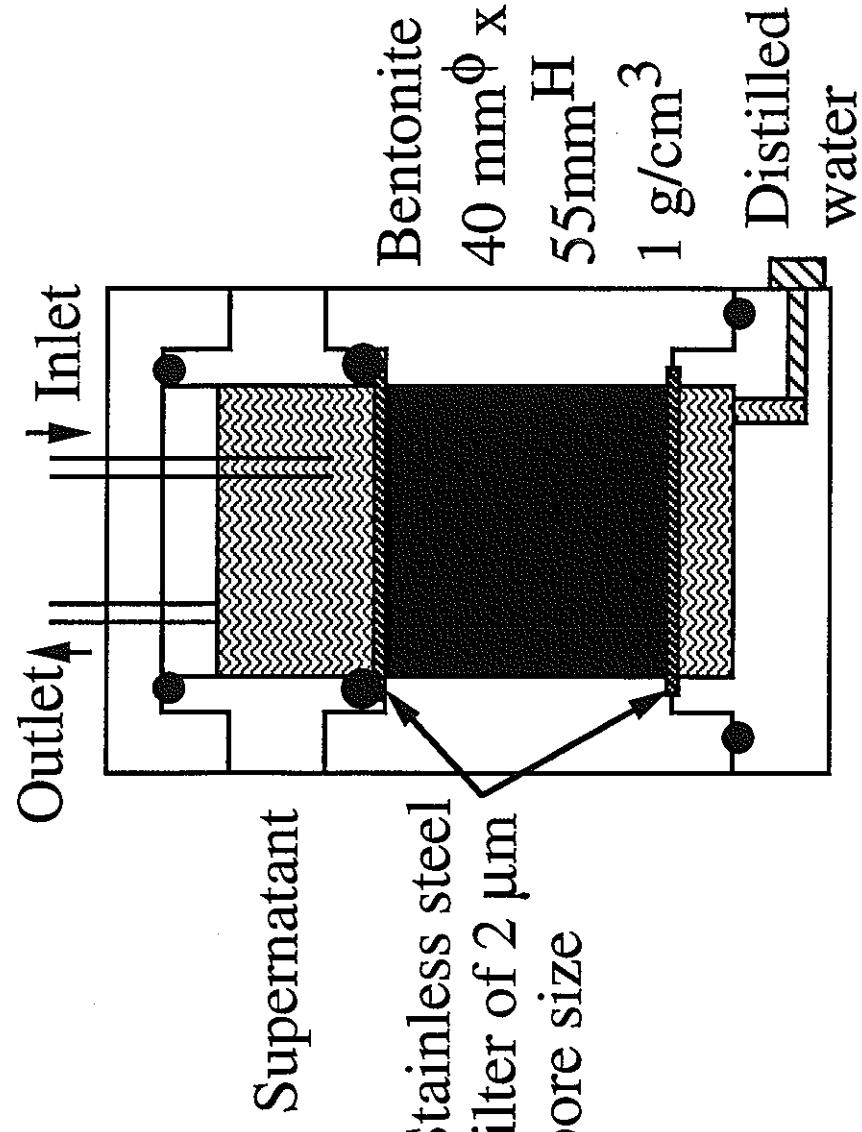
- [1] J. Ahn, T. Ikeda, T. Ohe, T. Kanno, Y. Sakamoto, T. Chiba, M. Tsukamoto, S. Nakayama, S. Nagasaki, K. Banno, T. Fujita, J. At. Energy. Soc. Japan, 37, 59 (1995) (in Japanese).
- [2] H. Sato, T. Ashida, Y. Kohara, M. Yui, N. Sasaki, J. Nucl. Sci. Technol., 29, 873 (1992).
- [3] S. Nagasaki, J. Ahn, S. Tanaka, A. Suzuki, J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters, 214, 381 (1996).
- [4] J.F. McCarthy, J.M. Zachara, Environ. Sci. Technol., 23, 496 (1989).
- [5] J.I. Kim, Radiochim. Acta, 52/53, 71 (1991).
- [6] R.J. Silva, H. Nitsche, Radiochim. Acta, 70/71, 377 (1995).
- [7] S. Nagasaki, T. Nakatsuka, S. Tanaka, A. Suzuki, J. Nucl. Sci. Technol., 31, 623 (1994).
- [8] H. Shirozu, in Introduction to Clay Mineralogy-Fundamentals for Clay Surface-, Asakura Shoten, Tokyo, pp.102 (1988) (in Japanese).
- [9] T. Ohe, M. Tsukamoto, T. Fujita, R. Hesböl, H.-P. Hermansson, 1993 Proc. ICEM, 197 (1993).
- [10] PNC TN 1410 92-081 (1992).
- [11] T. Ohe, J. Ahn, T. Ikeda, T. Kanno, T. Chiba, M. Tsukamoto, S. Nakayama, S. Nagasaki, J. At. Energy. Soc. Japan, 35, 420 (1993) (in Japanese).
- [12] H. Nitsche, Radiochim. Acta, 52/53, 3 (1991).
- [13] M. Tsukamoto, T. Ohe, T. Fujita, R. Hesböl, H.-P. Hermansson, Radiochim. Acta, 66/67, 397 (1994).
- [14] S. Nagasaki, S. Tanaka, A. Suzuki, J. Nucl. Sci. Technol., 30, 1136 (1993).
- [15] S. Nagasaki, S. Tanaka, A. Suzuki, Nucl. Mater., 248, 323 (1997).
- [16] D.L. Parkhurst, D.C. Thorstensen, L.N. Plummer, PB81-167801, U.S.Geological Survey, Richmond (1980).
- [17] J.E. Cross, F.T. Ewart, C.J. Tweed, AERE R12324, Harwell Laboratory, Oxfordshire (1987).
- [18] M. Benedict, T.H. Pigford, H.W. Levi, Nuclear Chemical Engineering, 2nd ed., McGraw-Hill (1981).
- [19] C.W. Miller, L.V. Benson, Water Resour. Res., 19, 381 (1983).
- [20] B. Torstenfelt, Radiochim. Acta, 39, 105 (1986).
- [21] A. Saltelli, A. Avogadro, G. Bidoglio, Nucl. Technol., 67, 245 (1984).

表4.1 使用した熱力データと表面反応データ

Thermodynamic data	
$\text{Np}^{4+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Np(OH)}_2^{2+}$	$\log K = -3.0$
$\text{Np}^{4+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Np(OH)}_3^+$	$\log K = -6.0$
$\text{Np}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Np(OH)}_4$	$\log K = -9.0$
$\text{Np}^{4+} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Np(CO}_3)_3^{2-}$	$\log K = 42.3^*$
$\text{Np}^{4+} + 4\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Np(CO}_3)_4^{4-}$	$\log K = 45.0^*$
$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$	$\log K = 10.3$
$2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$	$\log K = 16.7$
Surface complexation reactions	
$\overline{\text{SOH}} + \text{H}^+ + \text{Np(CO}_3)_3^{2-} \rightleftharpoons \overline{\text{SOH}_2\text{Np(CO}_3)_3^-}$	$\log K_1 = 15.9$
$\overline{\text{SOH}} + \text{H}^+ + \text{Np(CO}_3)_4^{4-} \rightleftharpoons \overline{\text{SOH}_2\text{Np(CO}_3)_4^{3-}}$	$\log K_2 = 21.4$
$\overline{\text{SOH}} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \overline{\text{SOH}_2^+}$	$\log K = 9.3$
$\overline{\text{SOH}} \rightleftharpoons \overline{\text{SO}^-} + \text{H}^+$	$\log K = -10.3$
$\overline{\text{SOH}} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \overline{\text{SOH}_2\text{CO}_3^-}$	$\log K = 18.8$
$\overline{\text{SOH}} + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \overline{\text{SOH}_2\text{HCO}_3^-}$	$\log K = 15.2$

*: Assumed to be the same value as that of Pu(IV)

Solution containing Np(IV)



Diffusion cell

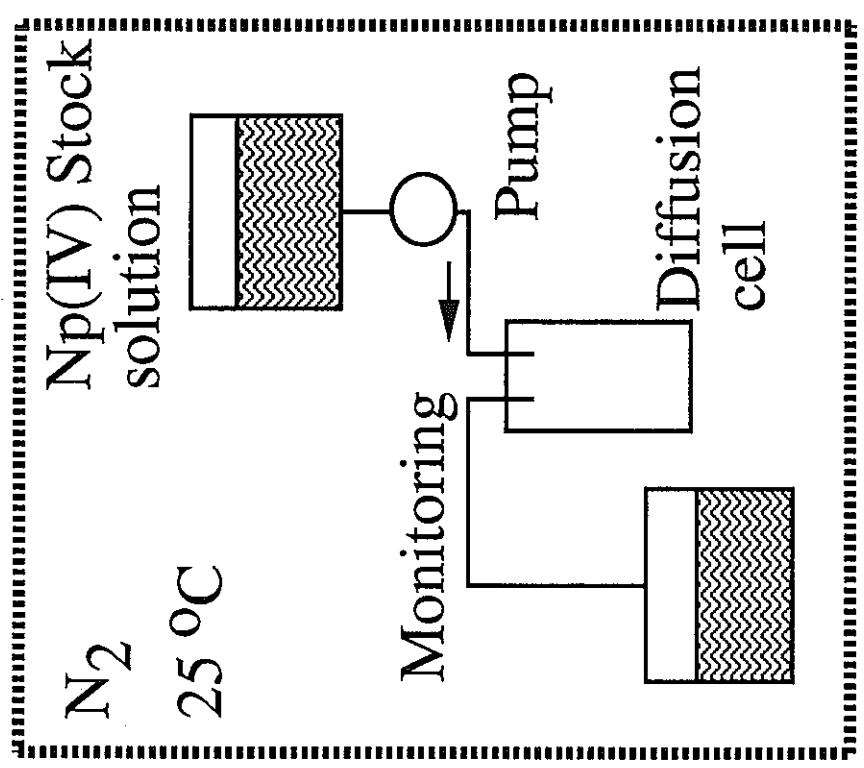


図4.1 実験体系

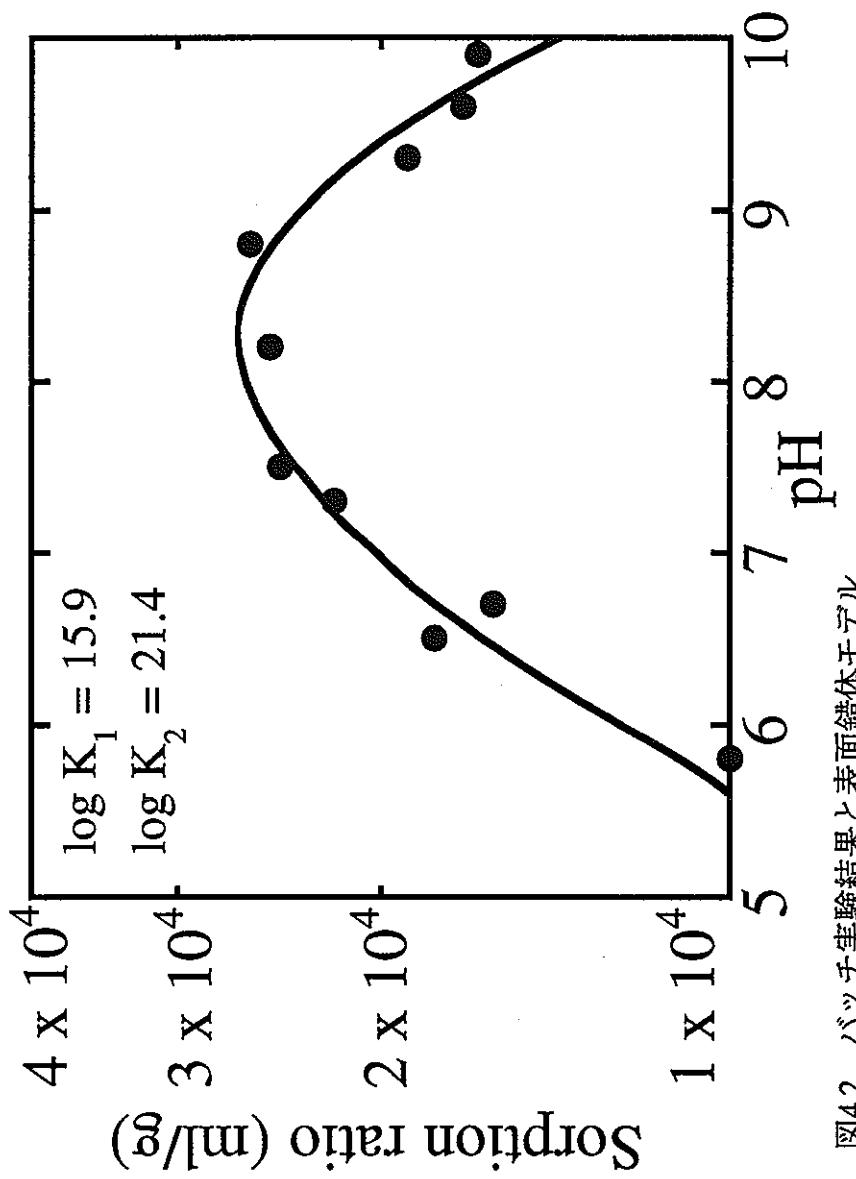


図4.2 バッヂ実験結果と表面錯体モデル

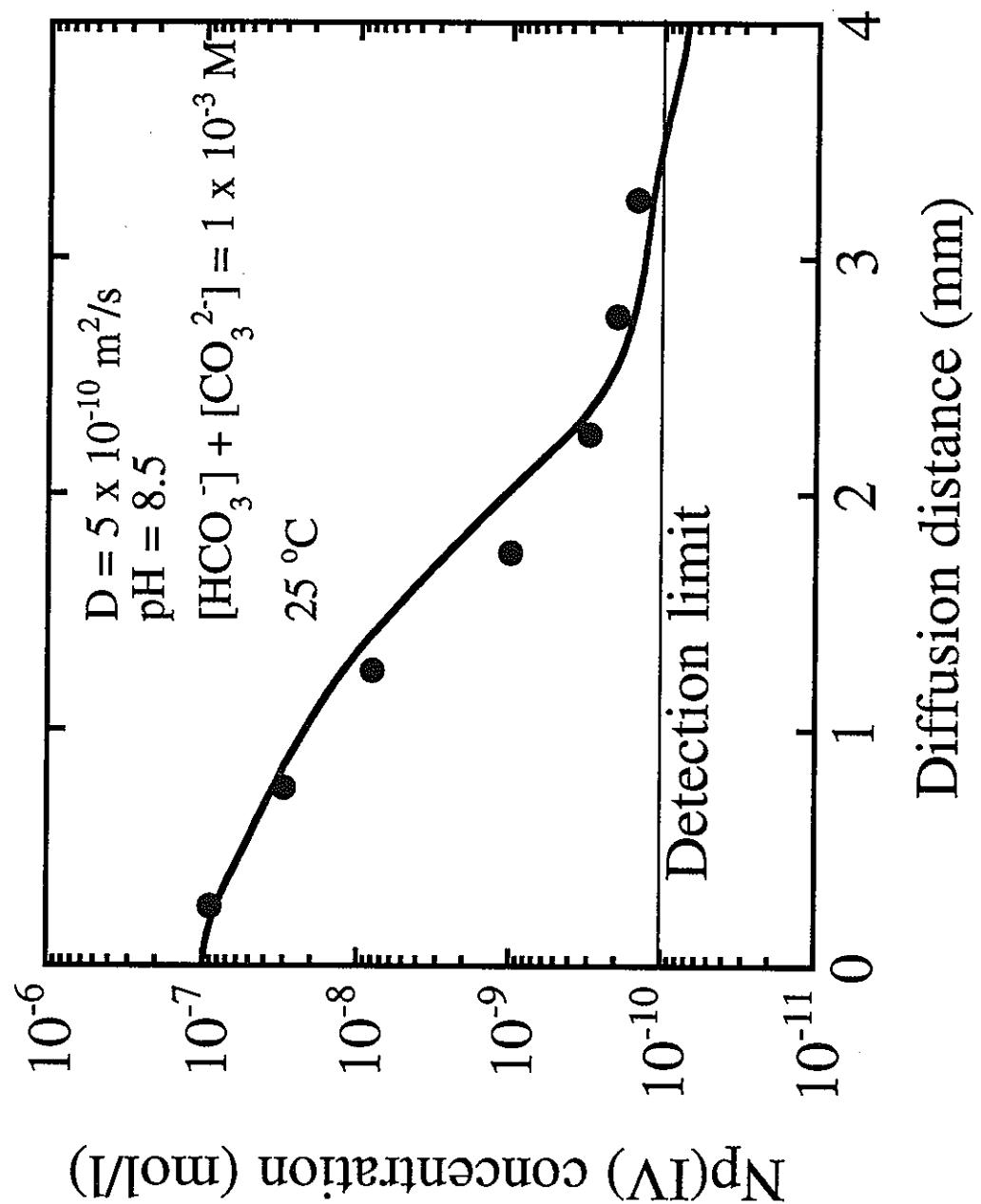


図4.3 拡散プロファイルとモデル結果

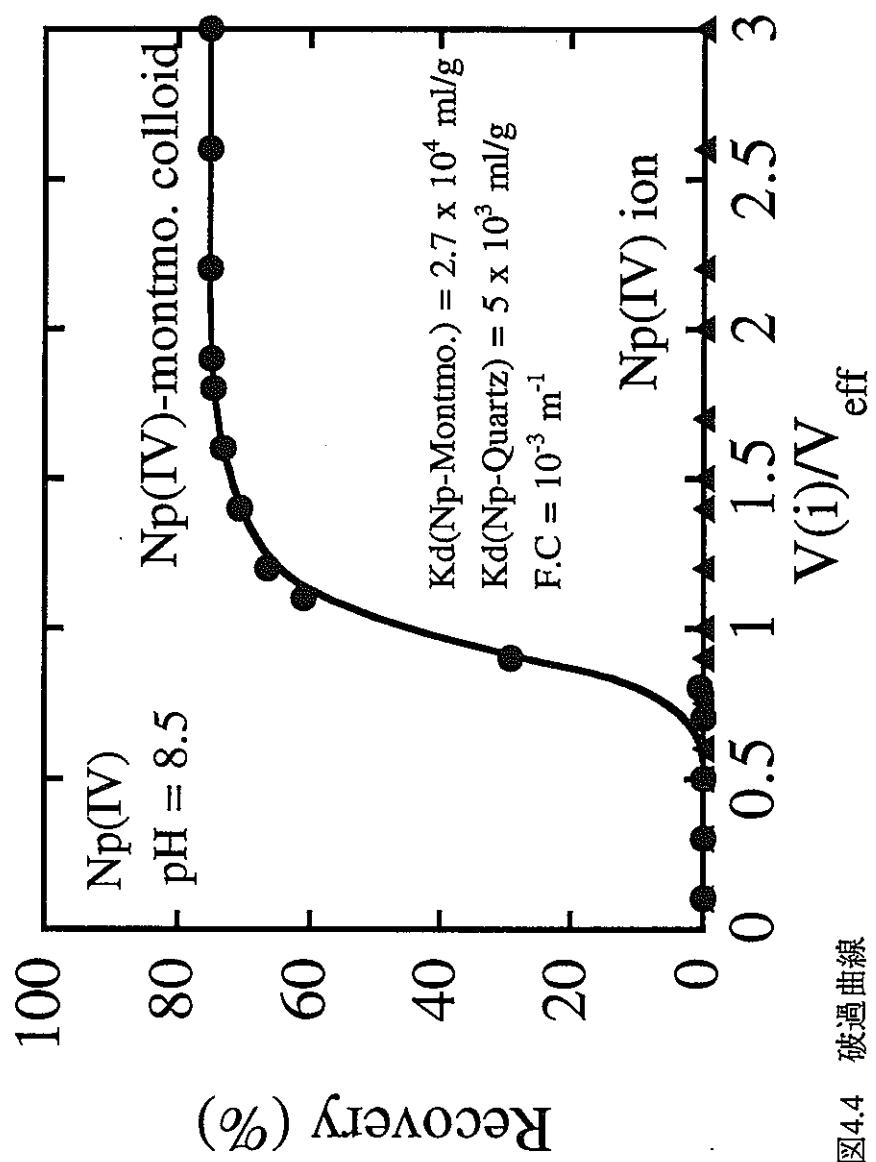


図4.4 破過曲線