ラマン分光法によるウランの吸着挙動に関する研究 —銀コロイドおよび金コロイドへの吸着—

津 島 悟・長 崎 晋 也・田 中 知・鈴 木 篤 之

東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻 文京区本郷 (〒113)

(1997年3月12日 受理)

キーワード：ラマン分光法，ウラン，吸着，銀コロイド，金コロイド

Raman Spectroscopic Study of Uranium Adsorption
—Adsorption onto Ag and Au Colloidal Particles—

Satoru TSUSHIMA, Shinya NAGASAKI, Satoru TANAKA, and Atsuyuki SUZUKI

Department of Quantum Engineering and Systems Science, School
of Engineering, University of Tokyo, Hongo, Bunkyo, Tokyo 113

(Received March 12, 1997)

Keyword: Raman spectroscopy, uranium, adsorption, Ag colloid, Au colloid

Raman spectra of uranium loaded Ag and Au colloidal particles have been measured. It was observed that Raman active symmetric stretching frequency of uranyl ion at 870 cm^{-1} shifts to smaller wavenumber when adsorbed onto Ag and Au particles. The shift depends on pH of the solution for Ag particles, but not for Au particles. The notion that uranium adsorption involves ligand liberation was thus confirmed for Ag particles, while it was discounted for Au particles.

1. 緒 言

わが国では、高レベル放射性廃棄物の最終処分方法として、地質学的に安定な深地層中に埋設処分する地層処分が最も有力視されている。高レベル放射性廃棄物地層処分において最も懸念されることは、放射性核種が崩壊し、その毒性が天然レベルにまで減衰する以前に、人間の生活圏に達することである。そのため、地層処分の安全評価にあたっては、放射性元素の地球化学的挙動を正確に把握する必要がある。本報においては、ウランの金属コロイドへの吸着についてえられた知見を報告する。

ウランは通常の酸化性溶液では6価として存在し、pHが4より低い酸性溶液では UO_2^{2+} として存在する。しかし、pHが4付近より高くなると、加水分解生成物を形成しはじめる。また、中性付近以上のpH領域においては、溶存している炭酸イオンにより炭酸錯体を形成しはじめる。このことから、ウランが吸着の際に、加水分解生成物や炭酸錯体を形成したまま吸着しているのか、あるいは配

位子の解放を伴いながら吸着しているのかに、大きな関心を持たれてきた。しかし、現在表面分析に用いられている手法の多くは試料を高真空状態におかねばならず、吸着界面のin-situな観測が成立しえない。一方、近年注目を集めている広域X線吸収微細構造解析法、X線吸収端微細構造解析法、赤外分光法、ラマン分光法、光音響分光法などを用いれば、固液界面をin-situに観測することが可能となる。しかし、ウランのラマンスペクトルの測定の報告は少なく、体系的にまとめられたものは事実上Mayaらの研究のみである¹⁻³⁾。本研究では、ウランの銀コロイドおよび金コロイドへの吸着実験を幅広いpH域でおこない、そのラマンスペクトルの観測を行った。

2. 実 験

実験は大気開放系でおこなった。Lee-Meiselの手法⁴⁾で作製した銀コロイド、およびChowらの手法⁵⁾で作製した金コロイド5 mlをパイレックスチューブに入れ、0.1 M硝酸ウラニル溶液30 μl を加え、硝酸溶液および水酸化ナ

Fig. 1 Raman spectra of uranium loaded Ag colloidal particles.

Fig. 2 Raman spectra of uranium loaded Au colloidal particles.

トリウム溶液により pH 調整を行った。これを恒温振盪器に入れ、温度 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で 15~48 時間恒温振盪した。振盪後、pH 測定を行い、約 4 ml を 4 面透明石英セルに採取して、そのラマンスペクトルの測定を行った。測定には励起光として Ar^+ レーザーの 514.5 nm の発振光を用いた。

3. 結果及び考察

Fig. 1 にウランを銀コロイドに吸着させた後に測定したラマンスペクトルを、pH 2.23, 4.79, 7.43 および 11.42 のものについて示す。Fig. 2 にはウランを金コロイドに吸着させた後に測定したラマンスペクトルを、pH 2.29 および 10.36 のものについて示す。

Fig. 1, Fig. 2 双方とも、 1050 cm^{-1} 付近、および $750\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 付近にピークが観測された。前者は硝酸イオンに帰属することから、後者が $\text{U}=\text{O}$ の振動に帰属するものと考えられる。Fig. 3 に $\text{U}=\text{O}$ 振動のバンドの位置を銀コロイド、金コロイド双方についてまとめたものを示す。 UO_2^{2+} のラマン活性な $\text{U}=\text{O}$ 対称伸縮振動は 870 cm^{-1} にあることが知られており、銀コロイド、金コロイド双方とも吸着に伴いラマンバンドが大きく短波数側にシフトしている。このことから、両者の間で強い相互作用が起きていることが示唆される。このような相互作用は、吸着物質からウランルへの電子密度の移動に伴って起こると考えられる。

まず銀コロイドの結果について考察する。pH 依存性は、pH 2.23 から pH 4.79 までラマンバンドは 798 cm^{-1} と一定である。しかし実際には、pH 4 以上では UO_2^{2+} が加水分解を始め、 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ が生成し始める。したがって、この結果により UO_2^{2+} と $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ が吸着に際して同じ

Fig. 3 pH dependency of $\text{U}=\text{O}$ symmetric stretching frequency of adsorbed uranium.

化学形となっていることが示唆される。このことから、 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ が吸着の際に配位子を解放して吸着していることが考えられる。

pH 6.90 および pH 7.43 ではラマンバンドは 785 cm^{-1} に移るが、この範囲では加水分解生成物が減少し、代わって炭酸錯体である $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ が支配的となる。また、pH 9.85 以上ではバンドは 751 cm^{-1} に観測されるが、この領域では殆どのウランは $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ として存在する。したがって、 785 cm^{-1} のバンドは $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ に、 751 cm^{-1} のバンドは $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ に対応するものと考えられ、ウランは炭酸錯体を形成したまま銀コロイドに吸着していると考えられる。さらに pH 6.90 および pH 7.43 のス

ペクトルでは 885 cm^{-1} に、pH 9.85以上では 870 cm^{-1} にやや弱いピークが観測されるが、これはウラニルが錯体を形成することにより対称性を失った結果赤外活性な振動が現れているか、炭酸配位子自身の振動が現れているかのいずれかであると考えられるが、今後の検討を急ぎたい。

785 cm^{-1} および 751 cm^{-1} の2つのバンドは、他とバンドと比較して極めて強いシグナルを与えている (Fig. 1)。この観測結果から、このpH領域における吸着界面においては、表面増強ラマン散乱 (SERS) が起きている可能性が示唆される。pHが高い領域にのみ観測される理由が、溶液に溶存するイオンに因るものかあるいはウランの化学構造自身に因るものかは本研究結果からは明確ではないが、SERSの機構を考える上で極めて興味深い現象であると思われる。

次に金コロイドの結果について考える。金コロイドと銀コロイドとの大きな違いは、金コロイドに対する吸着では、pH 1.52から pH 12.62までと幅広い範囲のpHに対して同じ 798 cm^{-1} にラマンバンドを示していることであり、ウランは金コロイドに対して、溶液のpHに関係なく同じ結合をしていることがわかる。実際には前述の通り pH 4以上では加水分解や錯体を形成を行っていることから、金

コロイドに対する吸着では、吸着にともないすべての配位子が解放されていることが示唆される。

バンドの位置が銀コロイドおよび金コロイドにおいて異なる原因は、以上に述べた吸着構造の違いと見られるが、これについては今後さらに検討を重ねたい。一方、実際の地下水中のコロイド粒子の多くは酸化物であることから、今後は酸化物微粒子についての実験をおこなうことが求められるものと考えられる。このように、ラマン分光法を用いてウランのみならず種々の高酸化状態を持つ他の超ウラン元素に対しても、吸着状態に関する知見を与えることができれば、放射性元素の地層処分安全評価における分光学的手法の有用性が、さらに広まるものと期待される。

文 献

- 1) L. Maya and G. M. Begun: J. Inorg. Nucl. Chem. **43**, 2827 (1981).
- 2) L. Maya: Inorg. Chem. **21**, 2895 (1982).
- 3) L. Maya: Radiochim. Acta **31**, 147 (1982).
- 4) P. C. Lee and D. J. Meisel: J. Phys. Chem. **86**, 3391 (1982).
- 5) M. K. Chow and C. F. Zukoski: J. Colloid Interface Sci. **165**, 97 (1994).