

銀コロイドおよび酸化銀コロイド表面への U(VI)イオン吸着のレーザーラマン分光学的研究[†]津島悟^{††} 長崎晋也^{††} 田中知^{††} 鈴木篤之^{††}

銀コロイドおよび酸化銀コロイドに吸着させた U(VI)イオンのラマンスペクトルを、幅広い pH 範囲にわたり測定をおこなった。その結果、 UO_2^{2+} の対称伸縮振動によるラマンバンドは、銀コロイドへの吸着にともなって大きく短波数側にシフトすること、また pH の変化によってそのシフト量に変化することが観測された。このことから U(VI)イオンの銀コロイドへの吸着は、部分的な配位子の解放を含みつつも、すべての配位子を解放するものではないことが明らかにされた。

さらに、銀コロイドへ吸着した U(VI)イオンと酸化銀コロイドへ吸着した U(VI)イオンのラマンスペクトルを比較することにより、U(VI)イオンの両コロイドへの吸着の違いを明らかにした。

Keywords: レーザーラマン分光法、U(VI)イオン、吸着、銀コロイド、酸化銀コロイド

Measurements of Raman spectra of U(VI) ions loaded silver and silver oxide colloidal particles have been carried out for wide range of pH of the aqueous suspension. It was observed that Raman active symmetric stretching frequency of UO_2^{2+} ion shifts to smaller wavenumber when adsorbed onto silver colloidal particle, and that the shift depends on pH of the suspension. This observation discounts the case that all U(VI) ligands are liberated following the adsorption onto silver colloidal particle.

The spectra of U(VI) ions loaded silver and silver oxide colloidal particles have been compared, and the difference between the two spectra was explained as the difference of the forms of their adsorption.

Keywords: laser Raman spectroscopy, U(VI) ions, adsorption, silver colloid, silver oxide colloid

1. 背景

放射性廃棄物の地層処分安全評価においては、ウランの挙動は重要なファクターとなる。その理由は、放射性廃棄物の直接処分を検討している国々においては、放射性核種のほとんどはウランが占めることとなる一方、直接処分を検討していない国や地域においても、生物圏に対する放射線の毒性に比較して強く寄与するからである。したがってその地球化学的挙動を正確に把握することが、現在肝要となっている。一方で、廃鉱となったウラン鉱山の環境修復といった観点から、特にウランのみの地球化学的挙動の把握が急務とされている側面もある。

ウランの地球化学的挙動を知るには、U(VI)イオンの吸着挙動を定性的かつ定量的に把握することが、必要不可欠となる。ウランの吸着状態に関する研究は、いくつもおこなわれており、例えば最近のものでは文献[1-2]がある。定量的な評価を加えるには、現象を説明するモデルを作ることが必要であり、それには表面錯体モデルなどが有効であると考えられている。表面錯体モデルとは、金属などに対する元素の吸着に当たって、金属イオンと表面の帯電した吸着サイトとの結合を表面錯体の生成で表現し、吸着の pH 依存性を平衡反応論的に説明するものである。ウランは通常の酸化性溶液では 6 価の状態が存在する。表面錯体モデルに対するフィッティングでは、ウランは 6 価のままの形で吸着するものだと考えられている。しかし、Wersin らは、方鉛鉱 (galena) に吸着した U(VI)が、U(IV)に還元される現象を報告している[3]。

固液界面において実際に元素の酸化数が変化したか否かを決定するのは困難である。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置かねばならず、*in-situ* な観測が成立し得ない。このような分析手法では、測定の前処理の段階で試料の酸化数が変化してしまうおそれがある。近年、注目を浴びている *in-situ* なマイクロ観測を可能にさせる手法として、広域 X 線吸収微細構造解析法 (EXAFS)、X 線吸収端微細構造解析法 (XANES)、赤外線吸収分光法、ラマン分光法、光音響分光法 (PAS) などが挙げられる。

分子の振動スペクトルをえる手段として見た場合、赤外線吸収とラマン散乱は互いに相補的な情報を与えることが知られている。その理由は、赤外線吸収バンドの強度が、原子が平衡位置を動く双極子モーメントの変化に比例するのに対して、ラマンバンドの強度は、原子が平衡位置を動く時の分極率の変化に支配されるからである。このことから、 UO_2^{2+} のような対称中心を持つ分子に関しては、いわゆる赤外・ラマンスペクトルの交互禁制律が成立する。すなわち、対称伸縮振動では電子雲の形は分子が伸びたり縮んだりして変わるのでラマン線を与えるが、双極子モーメントの変化がないため赤外不活性である。一方、非対称伸縮振動や変角振動では振動により双極子モーメントに変化が生じ赤外活性となるが、電子雲の形が平衡位置を通る振動の前後で不変であるのでラマン不活性となる。つまり、ラマンスペクトルに現れる振動は赤外線吸収スペクトルには現れず、またその逆も成立する。

ラマン効果は 1928 年に Raman と Krishnan によって発見された[4]。 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[5]、この最初の報告以降、 UO_2^{2+} イオンのラマンス

[†] Laser Raman Spectroscopic Study of Uranyl Adsorption onto Colloidal Silver and Silver Oxide Surfaces, by Satoru Tsushima (tsu@qs.t.u-tokyo.ac.jp), Shinya Nagasaki, Satoru Tanaka and Atsuyuki Suzuki

^{††} 東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻
Department of Quantum Engineering and Systems Science,
The University of Tokyo 〒113 東京都文京区弥生 2-11-16

ベ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[6-8]が、残念ながらこれらの結論の中には、今日知られている UO_2^{2+} イオンの構造と矛盾するものもあり、当時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、トリブチルリン酸(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。

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) イオンのチタン、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[40]、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[41]、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[40]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[41]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で、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。

本研究では、銀コロイドならびに酸化銀コロイド表面に吸着した U(VI) イオンを、レーザーラマン分光法により幅広い pH 範囲で観測し、その観測結果より U(VI) イオン吸着固液界面についての知見を与えることを目的とした。

銀コロイドや酸化銀コロイドを選定した理由は、1) 親水コロイドが熱力学的に安定な分散系であるのに対して、粒子が相として定義できる熱力学的に不安定な系である疎水コロイドはナチュラルアナログ上重要であると考えられるため、吸着対象は疎水コロイドであることが必要であり、2) 銀コロイドは極めて安定で、実験コロイドとしてしばしば用いられ、幅広い pH の変化に対しても凝集を起こしにくいこと[42]、3) 銀コロイドへの吸着ではいわゆる表面増強ラマン散乱がしばしば観測され、表面に吸着した分子種の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 から 10^6 倍もの増大を示す場合があること[43]、4) 地下水中のコロイドは 50 nm 以下が支配的であると報告されていること[44]から、粒径が単分散かつ小さいコロイドであることが必要であり、5) 銀が金属コロイド、酸化物コロイド双方を有することにより、双方の比較を行うことができること、による。

2. 実験

2.1 試料の準備

U(VI) 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 の変化に対しても安定性の高い銀コロイドとその比較対象としての酸化銀コロイドを、吸着対象として選定した。

試験に用いた銀コロイドは Lee と Meisel の手法[45]にしたがい、沸騰させている 1.0×10^{-3} M の硝酸銀水溶液 500 ml に 1% w/w のクエン酸ナトリウム水溶液 10 ml を加え、銀イオンを銀コロイドへと成長させることにより作製した。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た。このようにして作製された銀コロイドは、室温(5~10 °C)での保存に対して、比較的長期にわたる安定性を示すことが確認された。一方、酸化銀コロイドは Li の手法[46]にしたがい、10 ml の 1.0×10^{-3} M 硝酸銀水溶液を 10 ml の 1.5×10^{-3} M 水酸化ナトリウム水溶液に滴下することにより作製した。両液は混合の前に

0.0 °C に冷却した他、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。酸化銀コロイドは特に酸性領域においては極めて不安定であり、U(VI)イオンを添加することによりただちに凝集を起こすことが確認されたことから、酸化銀コロイドへの吸着実験は pH 9.8 以上の領域でのみおこなった。これらの手法で作製された銀コロイドおよび酸化銀コロイドは、そのラマンスペクトルを測定した結果、明確なバンドを持たないことが確認された。

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: 17.6~18.2 M Ω ·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 U(VI)イオン (UO_2^{2+}) は、硝酸ウラニル六水和物を純水に溶解して作製した硝酸ウラニル溶液を用いた。

2.2 バッチ実験

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 15 ml 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 5 ml 入れ、その上に硝酸ウラニル溶液 (U: 0.1 M) 30 μl 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 25.0 ± 0.1 °C に保ちながら 15~48 時間振盪した。振盪後、沈殿を分離するため 3000 rev·min⁻¹ で 10 分間遠心分離をおこなった後、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) を使い、電極の較正は ORION 社の標準緩衝液を用いて毎日行った。pH 測定後、分散溶液約 4 ml を 4 面透明石英セルに採取し、その振動ラマンスペクトルの測定を行った。

2.3 レーザーラマン分光装置

レーザーラマン分光装置は、「光源」「分光器」「検出器」の3つに大きく分けられる。これに、試料の光学配置を加えた4つの因子が、ラマンスペクトルの感度や精度を決定づける。本研究において使用したレーザーラマン分光装置の全体の配置を図1に、試料部の光学配置を図2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, INNOVA70) を使用した。U(VI)イオンは 488.0 nm の波長の光を吸収することにより、極めて強い蛍光を発生し、このことによりラマン散乱線の質が著しく損なわれることが確認された。このことから、本研究では 514.5 nm の発振線を励起波長として使

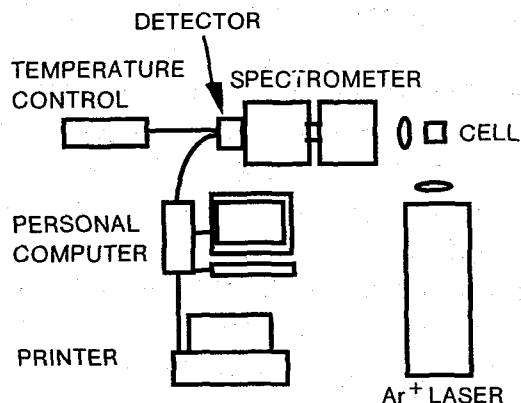


図1 レーザーラマン分光装置

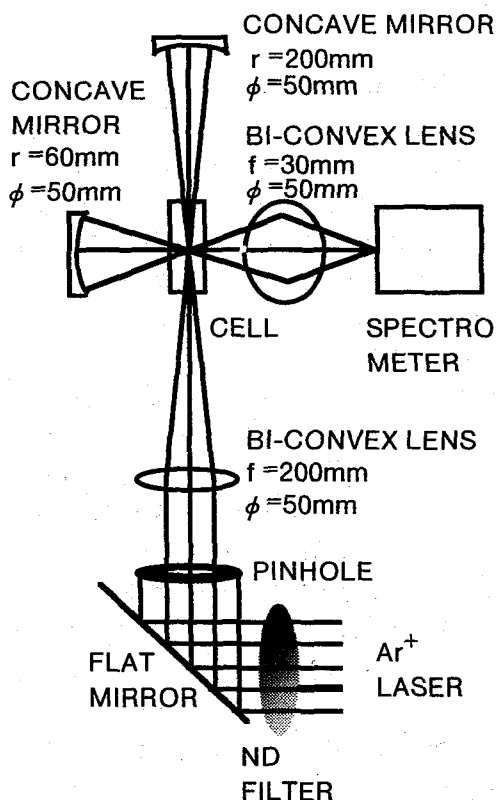


図2 セル集光光学配置

用することとした。U(VI)イオンのラマンスペクトルは、514.5 nm の励起波長によっても蛍光の妨害を受け、特に高 pH 域でその影響は大きい。しかし U(VI)の発光が、共存するイオンや物質により抑制される消光はよく知られており、Ag⁺, Fe²⁺, Al³⁺, Hg²⁺, Sn²⁺や有機物が消光物質として知られている。これらの消光のメカニズムとしては化学消光、物理消光などが提案されている[47]。本研究では吸着剤として銀コロイドや酸化銀コロイドを選定することで、銀イオンが U(VI)イオン発光に対する消光剤として働き、蛍光がほぼ完全に消失することが確認された。

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（リッター応用工学, MC-20LW 型）を、主分光器には回折格子刻線数 1800 L/mm を内蔵した大型分光器（リッター応用工学, 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。

スペクトル測定は 200~1700 cm^{-1} の範囲でおこなった。銀コロイドは明確なバンドを持たないことから、観測されたバンドの中から水や硝酸イオンのバンドを特定した後、残るものを U(VI)イオンによるものとした。

3. 結果

3.1 銀コロイドに吸着した U(VI)イオンのラマンスペクトル

まず、pH 4.32 において U(VI)イオンを吸着させた銀コロイド分散溶液のラマンスペクトルを、波数範囲 200~1700 cm^{-1} について図 3 に示す。前節において記述したように、ここにおける pH は吸着後に測定したものを示す。自由なイオンの状態において通常 871 cm^{-1} に観測される UO_2^{2+} の対称伸縮振動のバンドが、吸着後には 798 cm^{-1} にシフトするのが観測された。本研究では、ラマンスペクトルの測定は、すべて 200~1700 cm^{-1} の範囲でおこなったが、500~1200 cm^{-1} 外において有為なバンドを観測した例はなかった（図 3 において 1650 cm^{-1} に観測されているのは水のバンド）。このため、以降ラマンスペクトルは 500~1200 cm^{-1} の範囲のみ示す。また、1050 cm^{-1} 付近に見られるのは硝酸イオンのバンドである。

次に、溶液の pH を変化させた場合のラマンバンドの変化の有無を調べるため、様々な pH の溶液に対して吸着試験をおこなった。そのスペクトルを図 4 に、また $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 対称伸縮振動によるバンドの位置を整理したものを図 5 に示す。この結果は、pH 2.23 から pH 4.79 ではラマンバンドは 798 cm^{-1} に、pH 6.90 および pH 7.43 では 785 cm^{-1} に、pH 10.03 から pH 12.71 では 751 cm^{-1} に移り変わることを示している。

3.2 酸化銀コロイドに吸着した U(VI)イオンのラマンスペクトル

酸化銀コロイドに対する吸着についても、銀コロイドに対する場合と同様に、ラマンバンドの pH 依存性を調べた。そのスペクトルを図 6 に、またバンドの位置をまとめたものを図 5 に示す。pH 9.87 のものについては、バンドの位置が不明確であるが、pH 10.32 および pH 11.29 のものについては、同じ 710 cm^{-1} の位置にバンドの存在を確認した。

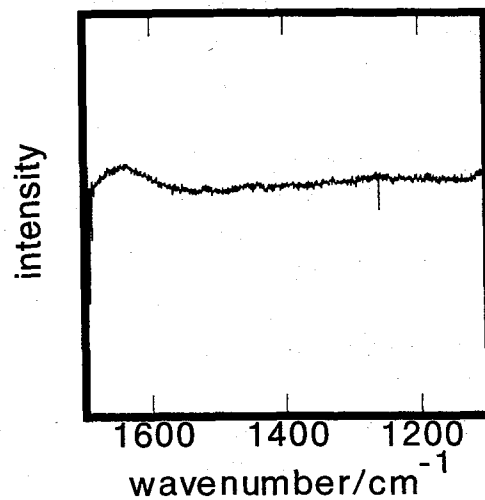
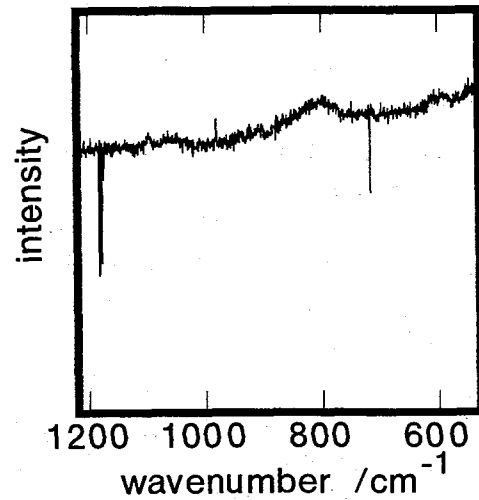
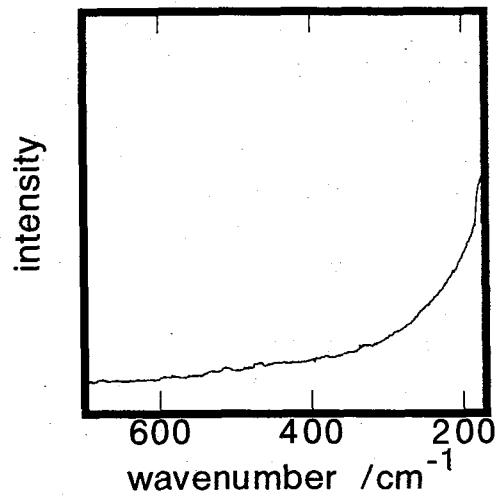


図 3 銀コロイドに吸着した U(VI)イオンのラマンスペクトル (pH 4.32)

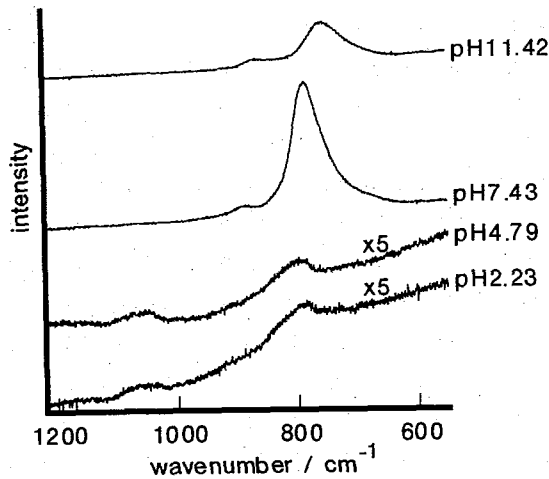


図4 銀コロイドに吸着したU(VI)イオンのラマンスペクトルのpH依存性

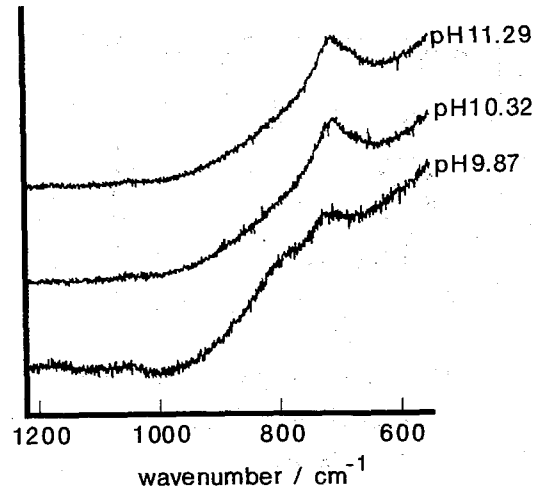


図6 酸化銀コロイドに吸着したU(VI)イオンのラマンスペクトルのpH依存性

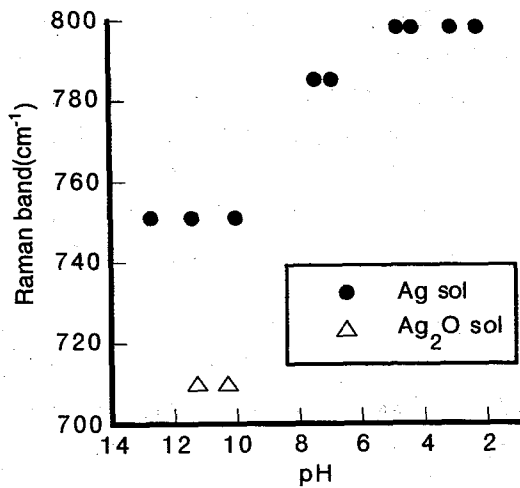


図5 銀コロイドおよび酸化銀コロイドに吸着したU(VI)イオンの対称伸縮振動によるラマンバンドのpH依存性

4. 考察

U(VI)イオンの吸着挙動に対する関心は、

- 1) 溶液中で6価のウランが、6価のままの状態では吸着しているか。4価で吸着しているか。
 - 2) 溶液中で錯体を形成している場合、錯体を形成したまま吸着するか。それとも配位子あるいは水和水の解放を伴いながら吸着するか。
- の2点に大きくある。

1) について考えると、本実験結果からは、銀コロイドおよび酸化銀コロイドに対するU(VI)イオンの吸着では、6価の価数のまま吸着していると考えられる。なぜなら、低pHにおいては4価のU^{IV}イオンは振動を持たないこと、ならびに実験系の中には還元を誘起する因子が

含まれていないためである。

次に2) について考える。

まず、銀コロイド、酸化銀コロイド双方とも、いずれのpH域においても吸着前後でのラマンバンドの大きなシフトが観測されたことから、両コロイドへの吸着は、イオン交換などではない強い相互作用を示唆しているものとみられる。このような相互作用は、吸着物質からU(VI)イオンへの電子密度の移動に伴って起こると考えられる。

Bullock はウラニル化合物の多くの実験結果を基に、U=O軸の軌道面(equatorial plane)上で起こる変化は軸自身の電子構造に変化を与えず、実際に観測される小さな変化は軸軌道面上の配位子の化学的組成とは無関係であると結論づけた[48]。これは、すでにそれ以前に両者の間に相関があるとした McGlynn らが示した見解[49]と、異なるものである。Maya らは1981年に、対称伸縮振動による振動バンドと配位子の数や種類の間にある一定の相関を見いだした[13]ことから、McGlynn らの見解を強く支持している。本研究の結果においては、銀コロイドを用いた実験では、pHの変化によって吸着U(VI)イオンのラマンバンドの大きな変化が観測されたことから、吸着や配位子の解放などの軸軌道面上の変化が、軸自身の電子構造に変化を与え、その結果としてラマンバンドにも変化をもたらしていると考えられる。すなわち、U=O軸の軌道面上で起きている変化は、軸自身の電子構造に変化を与えていると思われる。

pHの変化に対するU(VI)イオンのラマンバンドの変化を知るためには、まず各pH領域でのU(VI)イオンの化学形を、正確に把握しておく必要がある。図7に、大気解放系(炭酸ガス圧10^{-3.5} atm) U(VI)初期濃度6.0×10⁻⁴ MにおけるU(VI)イオンの化学形を、OECD/NEAのデータバンク[50]のデータを使用して計算したものを示す。計

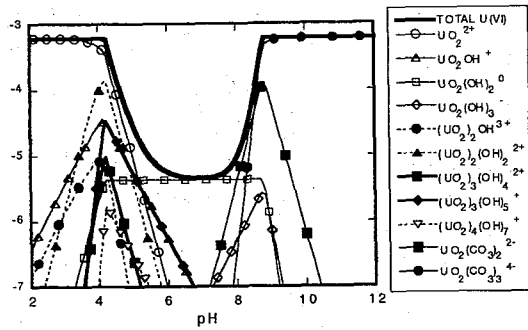


図7 U(VI)イオンの化学形の pH 依存性
(大気開放系、炭酸ガス圧 $10^{-3.5}$ atm、
U(VI)初期濃度 6.0×10^{-4} M)

| Reaction | logK |
|---|--------|
| Hydrolysis | |
| $UO_2^{2+} + H_2O = UO_2OH^+ + H^+$ | -5.2 |
| $UO_2^{2+} + 2H_2O = UO_2(OH)_2^0 + 2H^+$ | -10.3 |
| $UO_2^{2+} + 3H_2O = UO_2(OH)_3^- + 3H^+$ | -19.2 |
| $UO_2^{2+} + 4H_2O = UO_2(OH)_4^{2-} + 4H^+$ | -33.0 |
| $2UO_2^{2+} + H_2O = (UO_2)_2(OH)^{3+} + H^+$ | -2.7 |
| $2UO_2^{2+} + 2H_2O = (UO_2)_2(OH)_2^{2+} + 2H^+$ | -5.62 |
| $3UO_2^{2+} + 4H_2O = (UO_2)_3(OH)_4^{2+} + 4H^+$ | -11.9 |
| $3UO_2^{2+} + 5H_2O = (UO_2)_3(OH)_5^+ + 5H^+$ | -15.55 |
| $3UO_2^{2+} + 7H_2O = (UO_2)_3(OH)_7^- + 7H^+$ | -31.0 |
| $4UO_2^{2+} + 7H_2O = (UO_2)_4(OH)_7^+ + 7H^+$ | -21.9 |
| Carbonate Complexation | |
| $UO_2^{2+} + CO_3^{2-} = UO_2CO_3^0$ | 9.63 |
| $UO_2^{2+} + 2CO_3^{2-} = UO_2(CO_3)_2^{2-}$ | 17.0 |
| $UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} = UO_2(CO_3)_3^{4-}$ | 21.63 |
| $3UO_2^{2+} + 6CO_3^{2-} = (UO_2)_3(CO_3)_6^{6-}$ | 54.0 |
| Solubility Product | |
| $UO_2^{2+} + 2H_2O = UO_2(OH)_2(s) + 2H^+$ | -4.93 |

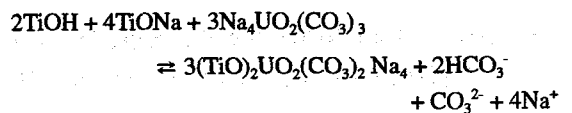
図8 図7の計算に検討した平衡反応と平衡定数
([50]のデータを使用)

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8に示す。計算の結果、溶存率の少ないことが明らかにされた U(VI)イオン種は、図から省略した。この図より、pH 4 以下では U(VI)イオンは殆ど錯体を形成していないこと、pH 4 以上になると U(VI)イオンは有為な加水分解を始め、pH 7 付近以上では殆ど炭酸錯体を形成しているのがわかる。この計算結果は、既往の実験結果よりえられている知見と、おおむね一致している。

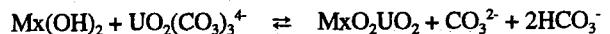
銀コロイドに対する吸着実験では、pH 2 から pH 7 までラマンバンドは 798 cm^{-1} と一定である。実際には溶液中では pH が 4 を超えはじめると、加水分解した U(VI)イオン種 $UO_2(OH)_2^0$ が増え始め、pH5 を超えるあたりより

支配的な U(VI)イオン種となる。さらに、フリーな $UO_2(OH)_2^0$ は 837 cm^{-1} にバンドを有することが知られている[27]。このことから、 UO_2^{2+} と $UO_2(OH)_2^0$ では吸着に際して同じ形となっていることがわかり、 $UO_2(OH)_2^0$ が吸着の際に配位子を解放して吸着していると考えられることができる。pH 7 付近の吸着実験では 785 cm^{-1} に、pH 10 以上では 751 cm^{-1} にバンドが観測されたが、これは pH7 付近では溶液中で $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ が形成され始め、pH 8 付近から $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ に代わって $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ が支配的な U(VI)イオン種となるのと、符号する。また、フリーな $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ および $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ はそれぞれ 834 cm^{-1} と 809 cm^{-1} にバンドを持つことが知られている[13]。このことから、U(VI)イオンが炭酸錯体を形成している pH 領域で銀コロイドに吸着させると、炭酸錯体を形成したまま吸着していることが示された。ただし、炭酸配位子すべてをつけたまま吸着しているのか、部分的に乖離させながら吸着しているのかは、現時点では明確ではない。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 U(VI)イオンが錯体を形成することにより対称性を失い、その結果赤外活性な非対称伸縮振動がラマンスペクトルに現れているか、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、今後の確認を急ぎたい。

Maya は文献[40]の中で、自身がおこなった U(VI)炭酸錯体の二酸化チタンへの吸着実験では、Jaffrezic-Renault らが提案した、吸着にともない配位子を部分的に解放しながら吸着するという以下の式に表される反応[51]:



ではなく、Davies らが提案した、吸着にともない配位子がすべて解放されるという以下の式で表される反応[52]:



がおきているとし、その理由として吸着に伴い pH が大きく変化していることを挙げている。Maya は $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 、 $(UO_2)_2(CO_3)_6^{6-}$ および $(UO_2)_3(OH)_3$ がそれぞれ支配的な 3 種の溶液を準備し、それらに対する二酸化チタンへの吸着実験すべてから 780 cm^{-1} にラマンバンドを観測している。3 種の錯体が吸着に際して、ラマンバンドが同じ位置に観測された結果は、以上の 3 種が同じ化学形で吸着していることを示唆している。しかし、このラマンスペクトルの観測結果のみから、吸着している U(VI)イオンの化学形を予測することはできないため、さらに

EXAFS などにより測定することが必要であると考えられる。したがって、この結果から前述のメカニズムに対する何らかの知見を与えることはできないと考えられる。

本研究の結果においては、銀コロイドは Jaffrezic-Renault らが提案した反応に近い反応を経て吸着しているとみられる。しかし、我々が最近行った別の研究[53]では、金コロイドに対する U(VI)イオンの吸着ではラマンバンドは pH 依存性を示さず、したがって金コロイドに対しては Davies らが提案した、吸着にともない配位子がすべて解放されるという反応が妥当だと考えられる。銀コロイドと金コロイドでなぜ吸着形態が異なってくるのかは、現段階では明確ではない。一般に、銀コロイドも金コロイドも、表面増強ラマンをおこなすだけでなく、それ自身が殆どバンドを持たず、さらに蛍光なども発しないことから、微量物質の吸着などをみる場合の吸着剤として非常に多く用いられている。銀コロイドに対する吸着と、金コロイドに対する吸着を比較した文献もいくつか存在するが[45][54-55]、両者に対して殆ど同じスペクトルをえられている(ただし、銀コロイドの方が表面増強が起きやすい、鋭いスペクトルがえられやすいなどの違いはみられる)。

次に、酸化銀コロイドの結果について考える。酸化銀コロイドの実験は、明確なバンドを確認できたのは pH 10.32 以上のもののみであり、この領域においてはウラニルはほとんど $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ として存在している。したがって、銀コロイドの場合のように、異なる化学形の U(VI)イオン種に対して同じ吸着種への吸着を比較することができない。

同じ pH 10 以上の $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ が支配的な領域においても、銀コロイドと酸化銀コロイドで大きく異なるバンドを示していることから、両者は異なる化学結合により吸着していることがわかり、銀コロイドへの吸着では U と Ag が直接結合し、酸化銀コロイドへの吸着では U と Ag が O を間に挟んで結合していると考えられる。このことは他にも、銀コロイドへの吸着では酸化銀コロイドへの吸着に比べてラマン散乱強度が極めて強く、前者に対してのみいわゆる表面増強ラマン散乱が起きていると見られることから裏付けられると考えられる。Li は、銀コロイドおよび酸化銀コロイドに吸着させた安息香酸から同じ位置にラマンバンドをえたことから、安息香酸の吸着は、銀コロイドおよび酸化銀コロイドいずれに対しても Ag に結合していると結論づけている[46]。Li の結果は U(VI)イオンの場合とは異なるものであり、したがって U(VI)イオンと安息香酸では吸着の仕方が異なるものと見られる。多くの研究によれば地下水コロイドの多くは酸化銀コロイドであることから[56-59]、地層処分安全評価を考える際には、酸化銀コロイドの方が実際の系に即しているものと思われる。本研究の結果によれば、金属

コロイドと酸化銀コロイドでは異なる吸着をしていると見られることから、今後は種々の酸化銀コロイドに対して、幅広い pH 領域でラマンバンドを観測することが求められるものと思われる。さらに、本研究では大気環境下で実験をおこなったが、ラマン分光法では比較的容易に *in-situ* 観測が可能であり、同様の実験を還元環境下でおこなうことも比較的容易であると考えられ、今後おこなわれることが求められていると考えられる。

本研究により、レーザーラマン分光法が吸着核種のスペシエーションの手段として有効であることが検証された。この結果により、本手法が種々のアクチニドや核分裂生成物の吸着挙動の解明へ応用されることが期待される。

5. 結論

幅広い pH おける U(VI)イオンの銀コロイドおよび酸化銀コロイドへの吸着状態を、振動ラマンスペクトルの測定により観測した。その結果、銀コロイドに対しては pH 7 以下では部分的に配位子を解放しながら吸着していることが示された。一方、銀コロイドと酸化銀コロイドへの吸着の比較から、U(VI)イオンの吸着は、銀コロイドには U と Ag が直接結合していること、酸化銀コロイドには酸素原子を間に介して吸着していることが示唆された。

参考文献

- [1] Lieser, K. H., Quandt-Klenk, S., Thybusch, B.: Sorption of uranyl ions on hydrous silicon dioxide. *Radiochim. Acta* 57, 45-50 (1992).
- [2] Prikryl, J. D., Pabalan, R. T., Turner, D. R., Leslie, B. W.: Uranium sorption on α -alumina: effects of pH and surface-area/solution-volume ratio. *Radiochim. Acta* 66/67, 291-296 (1994).
- [3] Wersin, P., Hochella Jr., M. F., Persson, P., Redden, G., Leckie, J. O., Harris, D. W.: Interaction between aqueous uranium(VI) and sulfide minerals: spectroscopic evidence for sorption and reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2829-2843 (1994).
- [4] Raman, C. V., Krishnan, K. S.: A new type of secondary radiation. *Nature* 121, 501-502 (1928).
- [5] 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).
- [6] 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).
- [7] Crandall, H. W.: The formula of uranyl ion. *J. Chem. Phys.* 17, 602-606 (1949).
- [8] Sutton, J.: Configuration of the uranyl ion. *Nature* 169,

- 235-236 (1952).
- [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 tricarbonate complex $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. *Spectrochim. 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, $\text{K}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$. *Can. J. Chem.* **58**, 1651-1658 (1980).
- [13] Maya, L., Begun, G. M.: A Raman spectroscopy study of hydroxo and carbonate species of the uranyl(VI) ion. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 2827-2832 (1981).
- [14] Madic, C., Hobart, D. E., Begun, G. M.: Raman spectroscopic 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 (deuterate), $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(2\text{D}_2\text{O})$ 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 HNO_3 . *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)- HNO_3 and Pu(VI)- H_2O_2 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 soils, 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] Maya, L.: Sorbed uranium(VI) species on hydrous titania, zirconia and silica gel. *Radiochim. Acta* **31**, 147-151 (1982).
- [41] Chisholm-Brause, C., Conradson, S. D., Eller, P. G., Morris, D. E.: Changes in U(VI) speciation upon sorption onto monmorillonite from aqueous and organic solutions. *Mat Res. Soc. Symp. Proc. (MRS)* **257**, Strasbourg, France, May 28-31, 1991, pp.315-322 (1992).
- [42] Levi, G., Pantigny, J., Marsault, J. P., Aubard, J.: SER spectra of acridine and acridinium ions in colloidal silver sols. Electrolytes and pH effects. *J. Raman Spectrosc.* **24**, 745-752 (1993).
- [43] 濱口宏夫・平川暁子編：日本分光学会 測定法シリーズ 17 ラマン分光法(3刷), 学会出版センター, 東京, pp. 64 (1994).
- [44] 菅野卓治：深地層中の放射性核種移行におけるコロイドの挙動. 日本原子力学会誌 **36**, 279-284 (1994).
- [45] 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).
- [46] Li, Y. S.: Surface-enhanced Raman scattering at colloidal silver oxide surfaces. *J. Raman Spectrosc.* **25**, 795-797 (1994).
- [47] 勝村庸介：ウラニルイオン光化学の核燃料サイクルへの応用. 昭和 62,63 年度科学研究費補助金一般研究(C)研究成果報告書. 62580174. 東京大学工学部原子力工学科 (1989).
- [48] 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).
- [49] McGlynn, S. P., Smith, J. K., Neely, W. C.: Electronic structure, spectra, and magnetic properties of oxycations. III. Ligation effects on the infraed spectrum on the uranyl ion. *J. Chem. Phys.* **35**, 105-116 (1961).
- [50] Wanner, H., Forest, I.: *Chemical Thermodynamics* Vol. 1, Chemical Thermodynamics of Uranium. OECD-NEA, North-Holland Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1992).
- [51] Jaffrezic-Renault, N., Andrade-Martius, H.: Study of the retention mechanism of uranium on titanium oxide. *J. Radioanal. Chem.* **55**, 307-316 (1980).
- [52] Davies, R. V., Kennedy, J., McIlroy, R. W., Spence, R., Hill, K. M.: Extraction of uranium from sea water. *Nature* **203**, 1110-1115 (1964).
- [53] 津島悟、長崎晋也、田中知、鈴木篤之：ラマン分光法によるウランの吸着挙動に関する研究. 分光研究, **46**, 118-120 (1997).
- [54] Creighton, J. A., Blatchford, C. G., Alberecht, M. G.: Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the Excitation Wavelength. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **75**, 790-798 (1979).
- [55] Hildebrandt, P., Keller, S., Hoffmann, A., Vanhecke, F., Schrader, B.: Enhancement factor of surface-enhanced Raman scattering on silver and gold surfaces upon near-infrared excitation. Indication of an unusual strong contribution of the chemical effect. *J. Raman. Spectrosc.* **24**, 791-796 (1993).
- [56] Ramsay, J. D. F.: The role of colloids in the release of radionuclides from nuclear waste. *Radiochim. Acta* **44/45**, 165-170 (1988).
- [57] McCarthy, J. F., Zachara, J. M.: Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 496-502 (1989).
- [58] Lieser, K. H., Ament, A., Hill, R., Singh, R. N., Stingl, U., Thybusch, B.: Colloids in groundwater and their influence on migration of trace elements and radionuclides. *Radiochim. Acta* **49**, 83-100 (1990).
- [59] Kim, J. I.: Actinide colloid generation in groundwater. *Radiochim. Acta* **52/53**, 71-81 (1991).