

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05388

研究課題名(和文)放射性物質の固体表面における吸着状態と移動性の関係の解明

研究課題名(英文)Elucidation of relationship between adsorption state and mobility of radioactive substances on solid surfaces

研究代表者

日下 良二 (KUSAKA, Ryoji)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター・研究副主幹

研究者番号：30733125

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：水などに溶けた放射性物質が固体の表面と接触すると吸着や脱離などの反応を繰り返しながら移動し得る。従って、環境中などにおける放射性物質の移動のし易さやし難さ(移動性)を議論するためには、放射性物質が固体表面で吸着した状態の分子構造や安定性、時間変化などの理解が重要になると考えられる。本研究では、顕微蛍光分光法という微小固体表面領域が分析可能な方法を用いて、放射性物質の代表としてウラン(ウラニルイオン)を対象とした実験研究を行い、固体表面における吸着性や移動性に関して一定の成果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

放射性物質が固体と接触・相互作用して安定的に同じ場所に存在し続けるかどうかは極めて重要な問題である。移動のし易さは放射性物質の種類や放射性物質が置かれた環境や状況によって大きく変わることは明らかであるため、様々な放射性物質と固体に関する実験・試験を行うことは重要である。本研究では主にウランを対象にした研究を行い、ウランがその他の元素と共存する場合、その他の元素を移動し易くさせる可能性があることを示した。今後も引き続き様々な実験条件で移動性に対する元素の共存効果を研究する意義があることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Radioactive substances dissolved in water interact with the surface of solids, and can move while repeating reactions such as adsorption and desorption. Therefore, in order to discuss the ease and difficulty in moving (mobility) of radioactive substances in the environment, it is very important to understand the molecular structure, stability, and temporal changes of radioactive substances adsorbed on solid surfaces. In this study, uranium (uranyl ion) as a representative of radioactive materials was investigated by using microscopic fluorescence spectroscopy, and certain results regarding adsorption and mobility on solid surfaces were obtained.

研究分野：レーザー分光、振動分光、表面・界面、アクチノイド

キーワード：放射性物質 ウラン 固体表面 顕微分光 吸着 移動性 錯体 蛍光

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

放射性物質の環境中などにおける移動挙動を把握することは原子力の関連分野において重要である。例えば、福島第一原子力発電所(1F)の原子炉建屋では、建屋の割れ目から流入した地下水や燃料デブリの冷却水の注入により、多種多様な放射性物質を含む高濃度汚染水が絶えず発生する。汚染水が建屋の底側壁面や亀裂を介してコンクリートや地中の土壌などと接触すると、放射性物質はそれらの固体表面と吸着や脱離などの反応を繰り返しながら移動し得る。したがって、1Fの原子炉建屋内等で多種多様な放射性物質が高濃度で共存する条件下の放射性物質の移動挙動を把握することは重要になる。また、放射性廃棄物の地層処分の分野においても放射性物質の移動挙動の理解を深めることは重要である。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、放射性物質の固体表面への吸着状態と移動性の関係を明らかにすることによって、放射性物質の環境中への拡散リスクの分析法や拡散リスクの低減法の開発に貢献することである。この目的の達成を目指すために本研究では、放射性物質を含んだ水溶液が固体と接触する時、放射性物質がどのような化学状態で固体表面に吸着し、どのような吸着状態を形成した時に移動しやすく、どのような吸着状態を形成した時に移動しにくいのを明らかにすることを目指した。

### 3. 研究の方法

本研究では、顕微蛍光分光法を用いた固体表面の蛍光測定を主に行うことによって放射性物質の固体吸着や移動に関する実験研究を進めた。顕微蛍光分光法を用いることによって、微小な固体表面領域からの蛍光を測定できるため、微小な量の試料水溶液のみを用いて、固体表面における放射性物質の吸着や移動試験を小さなスケールで行うことができる。(従って本研究で用いた一連の実験手法は微小な量の試料で実験可能であるため、放射性物質試料の様にあまり試料量を増やしたくない実験に対して有効である。)本研究では、ウラン(ウラニルイオン)を含む0.5  $\mu\text{L}$  程度の水溶液試料を固体表面に滴下して、水溶液試料が直径1 mm程度のスポット状に広がった部分を、格子状に各点で蛍光測定し、固体表面上の各二次元座標点におけるウランの量や吸着状態を評価することによってウランの固体表面上における移動性について調べた。蛍光測定には、ナノ秒パルスレーザーを励起光として用いることによって、各固体表面座標上の蛍光発光スペクトルおよび蛍光寿命を測定した。水溶液試料にはユウロピウムイオンも水溶液に溶かすことによってウランの吸着や移動性と比較した。固体試料としてはシリカゲルやアルミナなどのTLC(薄層クロマトグラフィー)のプレート表面を主に用いた。

### 4. 研究成果

図1にウラニルイオン( $\text{UO}_2^{2+}$ )とユウロピウムイオン( $\text{Eu}^{3+}$ )を溶かした水溶液をシリカゲル TLCに0.5  $\mu\text{L}$  程度滴下して固体表面で展開後、乾燥させてから測定した蛍光発光のイメージを示す。図1(a)から(e)は、計5つの水溶液試料に対する測定結果に対応しており、全てのユウロピウムイオンの濃度は一定(30 mM)であるが、ウラニルイオンの濃度を5段階に変えて調整した水溶液の測定結果である。ウラニルイオンとユウロピウムイオンは発光波長が異なるので(図2の蛍光発光スペクトルにおいて、516 nm付近がウラニルイオンの発光、616 nmがユウロピウムイオンの発光に対応)、それぞれの蛍光をモニターすることによってそれぞれの元素を区別して測定することが可能で、図1の上の行がウラニルイオンの発光、下の行がユウロピウムイオンの発光を観測して得た蛍光発光のイメージである。図1(a)の結果から、ウラニルイオンとユウロピウムイオンで固体表面上の分布状況が明らかに異なっており、ウランは中心付近、ユウロピウムイオンは外周付近に偏って分布している様子が観測された。また、図1(b)-(e)の結果から、ウラニルイオンの濃度が下がるにつれて、ユウロピウムイオンが中心付近に分布していく様子が分かる。これらのことからウラニルイオンが共存する条件では、ウラニルイオンはシリカゲルに吸着されやすく、そのウラニルイオンの吸着によって、ユウロピウムイオンは周辺に追いやられると解釈できる。このことはさらに、ウラニルイオンが存在することによって、ユウロピウムイオン

の移動性が上がることを示唆している。この結果は様々なイオンが共存する模擬海水溶液でも観測されたことから、ウラニルイオンはその他のイオンと比較して特に吸着されやすく、ウラニルイオンが共存する条件においては、ユウロピウムイオン以外のイオン種の移動性を高くする可能性があることを示唆している。

吸着種の状態の情報を得るために、様々な実験条件において蛍光寿命測定を行った。その結果、試料水溶液を滴下した中心付近と外側付近では異なるウラニルイオンやユウロピウムイオンの蛍光寿命が観測され、このことから中心付近と外周付近では同元素で吸着種の状態が異なっており、移動のし易さは同元素でも吸着種によって異なる可能性が示唆された。また、濃度に依存して吸着種が変化する結果を得た。この様に様々な実験条件における蛍光寿命測定を試みたが、これまでに吸着種の具体的な特定には至っておらず、今後ラマン分光法などにより吸着種を特定すれば今後の研究の発展になると考えられる。

また、アルミナ TLC の固体表面上でも、上述した様な同様の測定結果が得られた。さらに、コンクリート表面上でも同じような結果が得られたことから、今回の観測された現象はやや一般性の高い現象である可能性が示唆された。

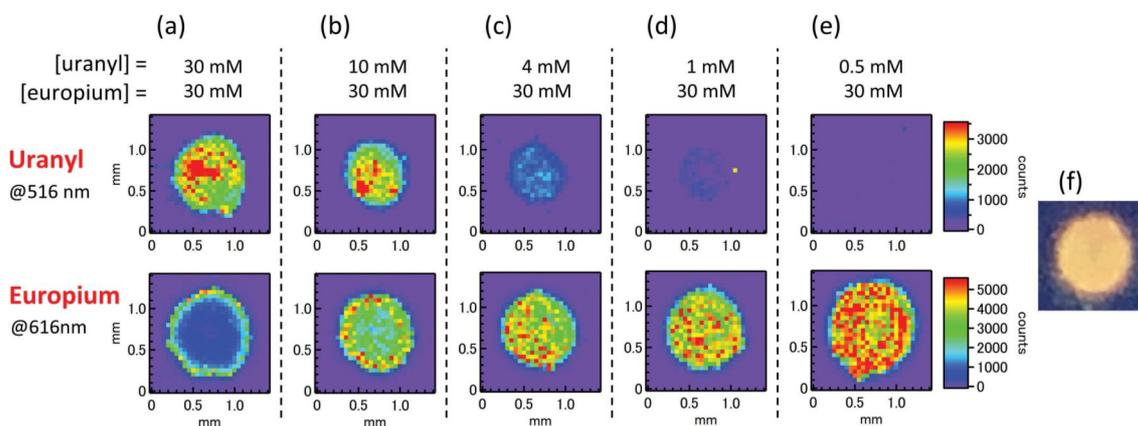


図 1 : 5 つ試料水溶液をシリカゲル TLC プレート上に滴下して用意したスポット (a)-(e) のウラニルイオンおよびユウロピウムイオンのフォトルミネッセンス (蛍光発光) 画像。直径約 1 mm 程度の各スポットは、約 0.5  $\mu$ L のウラニルイオンとユウロピウムイオンを含む水溶液をシリカゲル TLC プレート表面上に滴下して用意した。それぞれの水溶液のウラニルイオンの濃度は、(a) 30 mM、(b) 10 mM、(c) 4 mM、(d) 1 mM、および (e) 0.5 mM であり、ユウロピウムイオンは全ての溶液で 30 mM である。5 つの溶液の pH 値は未調整であり、(a) 2.8、(b) 4.0、(c) 4.5、(d) 4.7、および (e) 4.8 であった。ユウロピウムイオンは波長 516 nm、ウラニルイオンは波長 616 nm の蛍光をモニターすることで観測した。(f) は 30 mM ウラニルイオンおよび 30 mM ユウロピウムイオンの水溶液をシリカゲル TLC プレート上に滴下乾燥後、UV ランプ照射による発光を撮った写真であり、(a) の様にウラニルイオンとユウロピウムイオンの分布の違いを目視で区別することが難しいことを示している。[Journal of Nuclear Science and Technology, 57, 1046, (2020)]

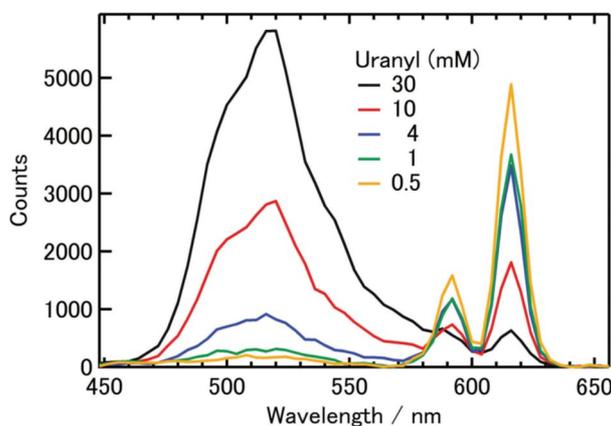


図 2 : 図 1 の各スポットの中心付近の位置で観測した蛍光発光スペクトル。ウラニルイオンは 516 nm を、ユウロピウムイオンは 616 nm の蛍光をモニターして観測した。[Journal of Nuclear Science and Technology, 57, 1046, (2020)]

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kusaka Ryoji, Watanabe Masayuki	4. 巻 57
2. 論文標題 Application of photoluminescence microspectroscopy: a study on transfer of uranyl and europium ions on dry silica gel plate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Science and Technology	6. 最初と最後の頁 1046 ~ 1050
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00223131.2020.1755734	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kusaka Ryoji, Watanabe Masayuki	4. 巻 13
2. 論文標題 Development of Heavy Element Chemistry at Interfaces: Observing Actinide Complexes at the Oil/Water Interface in Solvent Extraction by Nonlinear Vibrational Spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 7065 ~ 7071
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.2c01550	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 日下良二、渡邊雅之
2. 発表標題 放射性元素の環境移動性に関する基礎研究
3. 学会等名 日本原子力研究開発機構令和2年度福島研究開発部門成果報告会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

JOPSS

<https://jopss.jaea.go.jp/search/servlet/search?5068813>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------