

曇点抽出法による放射性微粒子の捕集とその相構造および抽出機構の解明

高貝慶隆¹⁾, 楠裕翔¹⁾, 上田祐生²⁾, 元川竜平²⁾

Yoshitaka TAKAGAI, Yuto KUSUNOKI, Yuki UEDA, Ryuhei MOTOKAWA

¹⁾福島大学 ²⁾原子力機構

(概要)

福島第一原子力発電所原子炉内の滞留水には、様々な材料(燃料デブリ, 構造材等)を起源とする微粒子が存在し、汚染水中に含まれていることが考えられる。特に、ナノサイズの微粒子は、浄化装置等のフィルターの細孔よりも小さく、完全な捕集が難しい状況にある。これらの汚染水中の微粒子の定性的・定量的な調査は、炉内・デブリ状況の把握や構造材等の劣化度合いを理解するうえで重要な指標になる可能性がある。しかし、液体中の微粒子を観察するために通常は乾燥させて電子顕微鏡等で計測する必要があるが、乾燥によって微粒子は容易に凝集体を形成する性質がある。そのため、粒径・粒状・表面状態等が変化し全く異なる性質を示し、微粒子を正確に調べるのが困難である。また、炉内は注水されているため滞留水中の微粒子濃度は希薄である可能性が高いため、微粒子の濃縮・抽出が必要不可欠であるという側面もある。このような課題を解決するために、私たちは界面活性剤がもつ曇点(相分離を起こす温度)を利用した曇点抽出を用いて微粒子の抽出を行っている。界面活性剤は両親媒性分子であり、水溶液中に浮遊している非極性物質に対しては界面自由エネルギーを小さくする働きがあるため、非極性物質をミセル内に捕集する。そのため、汚染水中に浮遊している微粒子に対して曇点抽出が可能であると考えられる。また、微粒子表面に電位を持ち分散している微粒子に対しても両性イオン界面活性剤は、抽出能があることが実験的にわかっている。抽出前後の微粒子状態は透過型電子顕微鏡を用いて観察可能であるが、抽出剤である界面活性剤を観察することが出来ない。しかし、界面活性剤の微粒子への吸着状態、水溶液中でのミセル形状等の情報は界面活性剤による微粒子抽出メカニズムの考察に重要である。そこで、透過性が高い中性子小角散乱を用いてソフトマターである界面活性剤を可視化・観察することで抽出メカニズムを把握し滞留水中の微粒子を定性的な調査が可能になると考えている。

キーワード：界面活性剤, 曇点抽出法, 微粒子

1. 目的

本研究では、JRR-3 の SANS-J を用いて実験を行った。試料は、微粒子を取り込ませた均一溶液状態の界面活性剤を対象とした。微粒子のモデル物質として粒径が異なる 3 種類の金ナノ粒子を用いた。小角散乱の Guinier 領域から、ミセル・エマルジョンのサイズと、Porod 領域から微粒子/界面活性剤間の界面構造に関する情報がそれぞれ得られる。これらの情報から界面活性剤と微粒子の相互関係を解明することを目的とした。

2. 方法

両性イオン界面活性剤は 9 種類の 3-(alkylammonio) propyl sulfate(C_n -APSO₄)を自家合成して使用した。3 種類の粒径が異なる金ナノ粒子を調製し、モデル物質として使用した。粒径は、 16.2 ± 9.1 nm, 37.3 ± 8.3 nm ならびに 70.9 ± 13.1 nm であり、それらの粒子濃度はそれぞれ 1.5×10^{11} 個/mL, 1.7×10^{11} 個/mL および 2.0×10^9 個/mL に調製した。 C_n -APSO₄ の濃度は、それぞれの界面活性剤の種類によって異なり、金ナノ粒子を含む C_n -APSO₄ として 5wt% ジメチル-C₈-APSO₄, 5wt% ジエチル-C₈-APSO₄, 5wt% ジプロピル-C₈-APSO₄, 3wt% ジメチル-C₉-APSO₄, 3wt% ジエチル-C₉-APSO₄, 3wt% ジプロピル-C₉-APSO₄, 5wt% ジメチル-C₁₀-APSO₄, 1wt% ジエチル-C₁₀-APSO₄ ならびに 1wt% ジプロピル-C₁₀-APSO₄ にそれぞれ調製した。また、微粒子を含むミセルと性状を比較するため、 C_n -APSO₄ を重水(D₂O)に溶かした試料(金ナノ粒子を含んだ試料と同じ濃度)も調製して測定した。装置は、SANS-J 集光型偏極中性子小角散乱装置を使用した。また、試料は石英製試料セル(厚み 2 mm)に封入した。

3. 結果及び考察

相分離現象を起こさない(曇点をもたない) C_n -APSO₄(ジエチル-C₈-APSO₄, ジプロピル-C₈-APSO₄, ジエチル-C₉-APSO₄, ジプロピル-C₉-APSO₄)も調製したが、石英セル内で微粒子が凝集したため測定

できなかった。今回、本研究では、曇点を有する C_n -APSO₄, すなわち、ジメチル- C_8 -APSO₄(CP: 23°C), ジメチル- C_9 -APSO₄(CP: 69°C), ジメチル- C_{10} -APSO₄(CP: 90°C), ジエチル- C_{10} -APSO₄(CP: 40°C), ジプロピル- C_{10} -APSO₄(CP: 60°C)を測定した。SANS 測定においては、均一溶液状態で測定するため、曇点よりも高温(70°C)に調温して測定した。この条件で SANS 測定した結果、散乱ベクトルの大きさ q に対し散乱強度 $I(q)$ をプロットしたグラフを得た。得られた q および $I(q)$ を演算することで q^2 に対し $\ln\{I(q)\}$ をプロットしたグラフ(ギニエプロット)を作成した。ギニエプロットにカーブフィッティングをかけ、ミセルサイズを算出した。このとき、以前の実験(課題番号 :2022A-A24)でジメチル- C_9 APSO₄のミセルは球状であることが判明しているため、ミセル形状を球状と仮定することで、Guinier 則によりミセルサイズを算出した。ミセルサイズは、ジメチル- C_8 -APSO₄の場合、金ナノ粒子非存在下ではミセルサイズが 1.19 nm であったが、金ナノ粒子存在下では、いずれの粒径でもミセルサイズが 1.50 nm 程度に増加した。使用した金ナノ粒子の粒径は、16.2~70.9 nm の範囲であり、ミセルサイズと比較して非常に大きい。ミセルサイズの増加の程度は金ナノ粒子の粒径と比較するとわずかである。そのため、 C_n -APSO₄とナノ粒子との相互作用(親和性)はナノ粒子表面に C_n -APSO₄分子が単分子層のようなコーティングされることで生じている可能性があることがわかった。解析途中のデータもあるため、さらに解析を進めていき界面活性剤とナノ粒子の相互作用に関する示唆を得たいと考えている。

4. 引用(参照)文献等