

**Pb の水酸化物錯体および塩化物錯体の
熱力学データの検討**

Evaluation of Thermodynamic Data of Hydroxide and Chloride Species for Lead

吉田 泰 北村 暁

Yasushi YOSHIDA and Akira KITAMURA

地層処分研究開発部門

地層処分基盤研究開発ユニット

Geological Isolation Research Unit

Geological Isolation Research and Development Directorate

March 2010

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2010

Pb の水酸化物錯体および塩化物錯体の熱力学データの検討

日本原子力研究開発機構
地層処分研究開発部門 地層処分基盤研究開発ユニット

吉田 泰*, 北村 暁

(2009 年 12 月 18 日受理)

地層処分システムにおいて、 ^{210}Pb は $4n+2$ 系列の長半減期核種との放射平衡により常に供給される核種である。そのため、鉛は地層処分システムの性能評価における重要元素の 1 つとされている。核燃料サイクル開発機構では、1999 年に公開された熱力学データベース (JNC-TDB) において、鉛の溶液化学種および固相種の平衡定数を選定している。本報告では、JNC-TDB 公開後に報告された単核の加水分解種 $\text{Pb}(\text{OH})_n^{2-n}$ および PbCl_n^{2-n} ($n = 1 - 4$) についての文献情報を評価し、その信頼性を確認した。さらに、JNC-TDB のデータ選定に用いられた平衡定数値と併せて $\text{Pb}(\text{OH})_n^{2-n}$ および PbCl_n^{2-n} ($n = 1 - 3$) の熱力学データの再選定を行い、以下の値を得た。本報告により、鉛の熱力学データの信頼性の向上が図られた。

| | | | |
|--|--------------------|--------|------------|
| $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{PbOH}^+ + \text{H}^+$ | $\log K^{\ominus}$ | -6.91 | ± 0.36 |
| $\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$ | $\log K^{\ominus}$ | -16.11 | ± 0.71 |
| $\text{Pb}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$ | $\log K^{\ominus}$ | -26.27 | ± 1.18 |
| $\text{Pb}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{PbCl}^+$ | $\log K^{\ominus}$ | 1.48 | ± 0.10 |
| $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2(\text{aq})$ | $\log K^{\ominus}$ | 2.07 | ± 0.17 |
| $\text{Pb}^{2+} + 3\text{Cl}^- = \text{PbCl}_3^-$ | $\log K^{\ominus}$ | 1.80 | ± 0.32 |

核燃料サイクル工学研究所 (駐在) : 〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

* 検査開発株式会社

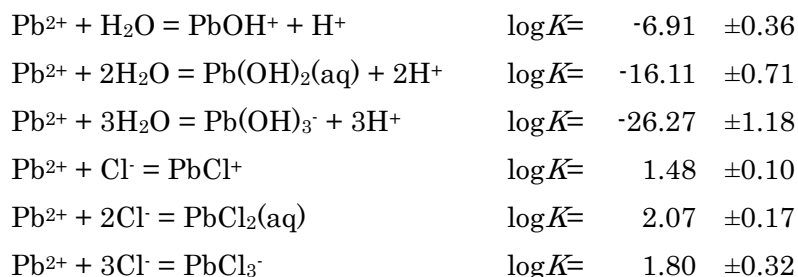
Evaluation of Thermodynamic Data of Hydroxide and Chloride Species for Lead

Yasushi YOSHIDA* and Akira KITAMURA

Geological Isolation Research Unit
 Geological Isolation Research and Development Directorate
 Japan Atomic Energy Agency
 Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received December 18, 2009)

Lead-210, which continuously releases from a decay chain of 4n+2 series of radionuclides with long half-lives, is one of the important elements for performance assessment of geological disposal of high-level radioactive waste. Equilibrium constants of lead species and compounds are required to estimate their migration behavior in the geological disposal system. The Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC) developed thermodynamic data for lead species and compounds in the JNC's thermodynamic database (JNC-TDB) published in 1999. In the present paper we reviewed latest literatures after publishing the JNC-TDB, and confirmed the reliability of their experimental values and obtained equilibrium constants for $\text{Pb}(\text{OH})_{n^{2-n}}$ and $\text{PbCl}_{n^{2-n}}$ ($n = 1 - 3$). Furthermore, we re-evaluated the equilibrium constants at zero ionic strength for $\text{Pb}(\text{OH})_{n^{2-n}}$ and $\text{PbCl}_{n^{2-n}}$ ($n = 1 - 3$) using the presently reviewed data and the previously confirmed literature data as shown below. We improved the reliability of thermodynamic data for these species.



Keywords : Thermodynamic Data, Lead, Geological Disposal

* Inspection Development Company Ltd.

目次

| | | |
|---------|---|----|
| 1. | はじめに | 1 |
| 1. 1 | 安全評価解析における熱力学データの必要性 | 1 |
| 1. 2 | 熱力学データベースの開発 | 1 |
| 1. 3 | Pb の熱力学データ | 2 |
| 1. 4 | Pb 熱力学データベースの更新 | 3 |
| 2. | 熱力学データの導出 | 4 |
| 2. 1 | 標準状態における平衡定数の導出方法 | 4 |
| 2. 2 | $\text{Pb}(\text{OH})_n^{2-n}$ および PbCl_n^{2-n} の熱力学データの導出 | 5 |
| 2. 2. 1 | $\text{Pb}(\text{OH})_n^{2-n}$ の平衡定数 | 5 |
| 2. 2. 2 | PbCl_n^{2-n} の平衡定数 | 12 |
| 3. | まとめ | 21 |
| | 参考文献 | 22 |
| 付録 A. | $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ および PbCl_4^{2-} の平衡定数 | 26 |
| A. 1 | $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ および PbCl_4^{2-} の平衡定数の導出 | 26 |
| A. 1. 1 | $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ の $\log K^0$ および Δ_ε の導出 | 26 |
| A. 1. 2 | PbCl_4^{2-} の $\log K^0$ および Δ_ε の導出 | 27 |
| | 参考文献 | 28 |
| 付録 B. | Pb 液中化学種のギブズの生成自由エネルギー導出 | 29 |
| B. 1 | 液中化学種のギブズの自由エネルギー | 29 |
| | 参考文献 | 30 |

Contents

| | |
|---|----|
| 1. Introduction | 1 |
| 1.1 Necessity of thermodynamic database for performance assessment | 1 |
| 1.2 Development of thermodynamic database | 1 |
| 1.3 Thermodynamic data of lead | 2 |
| 1.4 Revision of thermodynamic data of lead | 3 |
| 2. Selection of thermodynamic data | 4 |
| 2.1 Procedure of derivation of equilibrium constant in reference state | 4 |
| 2.2 Thermodynamic data of $\text{Pb(OH)}_{n^{2-n}}$ and $\text{PbCl}_{n^{2-n}}$ | 5 |
| 2.2.1 Equilibrium constant of $\text{Pb(OH)}_{n^{2-n}}$ | 5 |
| 2.2.2 Equilibrium constant of $\text{PbCl}_{n^{2-n}}$ | 12 |
| 3. Conclusions | 21 |
| References | 22 |
| Appendix A. Thermodynamic data of $\text{Pb(OH)}_{4^{2-}}$ and PbCl_4^{2-} | 26 |
| A.1 Derivation of thermodynamic data of $\text{Pb(OH)}_{4^{2-}}$ and PbCl_4^{2-} | 26 |
| A.1.1 $\log K^\circ$ and $\Delta \varepsilon$ of $\text{Pb(OH)}_{4^{2-}}$ | 26 |
| A.1.2 $\log K^\circ$ and $\Delta \varepsilon$ of PbCl_4^{2-} | 27 |
| References | 28 |
| Appendix B. Derivation of Gibbs free energy of aqueous species of lead | 29 |
| B.1 Gibbs free energy of aqueous species of lead | 29 |
| References | 30 |

表リスト

| | |
|---|----|
| Table 1. Lothenbach et al. (1999)で整備されている液/固相化学種 | 3 |
| Table 2-1. Perera et al. (2001)で測定されたイオン強度に対する平衡定数 | 7 |
| Table 2-2. Lothenbach et al. (1999)でPbOH ⁺ の平衡定数導出に用いられた、イオン強度に対する平衡定数 | 8 |
| Table 2-3. Lothenbach et al. (1999)でPb(OH) ₂ (aq)の平衡定数導出に用いられた、イオン強度に対する平衡定数 | 8 |
| Table 2-4. Lothenbach et al. (1999)でPb(OH) ₃ ⁻ の平衡定数導出に用いられた、イオン強度に対する平衡定数 | 8 |
| Table 2-5. PbOH ⁺ , Pb(OH) ₂ (aq), Pb(OH) ₃ ⁻ およびPb(OH) ₄ ²⁻ のΔεおよび平衡定数 | 9 |
| Table 2-6. 解析により導出されたε(PbOH ⁺ , ClO ₄ ⁻)およびε(Na ⁺ , Pb(OH) ₃ ⁻) | 9 |
| Table 2-7. Luo and Millero(2007)で測定されたイオン強度に対する平衡定数 | 13 |
| Table 2-8. Lothenbach et al. (2007)でPbCl ⁺ の平衡定数導出に用いられた、イオン強度に対する平衡定数 | 14 |
| Table 2-9. Lothenbach et al. (1999)でPbCl ₂ (aq)の平衡定数導出に用いられた、イオン強度に対する平衡定数 | 15 |
| Table 2-10. Lothenbach (2007)でPbCl ₃ ⁻ の平衡定数導出に用いられた、イオン強度に対する平衡定数 | 16 |
| Table 2-11. Lothenbach (2007)でPbCl ₄ ²⁻ の平衡定数導出に用いられた、イオン強度に対する平衡定数 | 17 |
| Table 2-12. PbCl ⁺ , PbCl ₂ (aq)およびPbCl ₃ ⁻ の平衡定数 | 17 |
| Table 2-13. 解析により導出されたε(PbOCl ⁺ , ClO ₄ ⁻), ε(Na ⁺ , PbCl ₃ ⁻)およびε(Li ⁺ , PbCl ₃ ⁻) | 17 |
| Table 3. 選定されたPb(OH) _n ²⁻ⁿ およびPbCl _n ²⁻ⁿ の平衡定数 | 21 |
| Table B-1. Δ _f G ^o 算出に用いたデータ | 29 |
| Table B-2. 評価を行った液中化学種のΔ _f G ^o | 30 |

図リスト

Figure 2-1. $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{PbOH}^+ + \text{H}^+$ の反応式に対する $\log K+2D$ と I_m の実験値
 に対するプロットと、最小二乗法による計算結果 10

Figure 2-2. $\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$ の反応式に対する $\log K+2D$ と I_m の
 実験値に対するプロットと、最小二乗法による計算結果 10

Figure 2-3. $\text{Pb}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$ の反応式に対する $\log K+0D$ と I_m の実験値
 に対するプロットと、最小二乗法による計算結果 11

Figure 2-4. NaClO_4 電解質溶液中での $\text{Pb}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{PbCl}^+$ の反応式に対する $\log K+4D$ と
 I_m の実験値に対するプロットと、最小二乗法による計算結果 18

Figure 2-5. LiClO_4 電解質溶液中での $\text{Pb}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{PbCl}^+$ の反応式に対する $\log K^*+4D$ と
 I_m の実験値に対するプロットと、最小二乗法による計算結果 18

Figure 2-6. NaClO_4 電解質溶液中での $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2(\text{aq})$ の反応式に対する
 $\log K^*+6D$ と I_m の実験値に対するプロットと、最小二乗法による計算結果 . 19

Figure 2-7. LiClO_4 電解質溶液中での $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2(\text{aq})$ の反応式に対する $\log K^*+6D$
 と I_m の実験値に対するプロットと、最小二乗法による計算結果 19

Figure 2-8. NaClO_4 電解質溶液中での $\text{Pb}^{2+} + 3\text{Cl}^- = \text{PbCl}_3^-$ の反応式に対する $\log K^*+6D$
 と I_m の実験値に対するプロットと、最小二乗法による計算結果 20

Figure 2-9. LiClO_4 電解質溶液中での $\text{Pb}^{2+} + 3\text{Cl}^- = \text{PbCl}_3^-$ の反応式に対する $\log K^*+6D$
 と I_m の実験値に対するプロットと、最小二乗法による計算結果 20

Figure A1. NaClO_4 電解質溶液中での $\text{Pb}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$ の反応式に対する
 $\log K-4D$ と I_m の実験値に対するプロットと、最小二乗法による計算結果 . 27

Figure A2. LiClO_4 , NaClO_4 , NaCl および HCl 溶液で取得された $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$
 $= \text{PbCl}_2(\text{aq})$ の反応式に対する $\log K^*+6D$ と I_m の実験値に対するプロット
 と、最小二乗法による計算結果 28

1. はじめに

1.1 安全評価解析における熱力学データの必要性

高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全性を評価するには、放射性廃棄物に含まれる放射性核種の挙動を把握する必要がある。ガラス固化され深地層中に埋設処分された放射性核種は、固化体表面におけるガラスとの調和溶解の反応により地下水中に溶出する。溶出した核種は、地下水における核種を含む固相の生成や鉱物表面における収着反応により、その移行が制限される。固相の生成は、核種を含む溶解度制限固相の溶解度積を用いた溶解度計算により評価され、鉱物表面における収着反応については、核種の錯体生成反応に対する平衡定数を用いた化学種分配計算により収着反応に寄与する支配化学種が推定され、収着反応の傾向性が評価される¹⁾。溶解度積や錯体形成反応に対する平衡定数は、液相、固相および気相の化学種の化学反応式に対する平衡定数、ギブズの自由エネルギー、エンタルピーやエントロピーなどにより構成される熱力学データベースに整備されている。地層処分環境の安全評価における放射性核種の移行評価の信頼性は、熱力学データベースの信頼性に依存していると考えられる。したがって、地層処分環境で生じると予想される化学反応を網羅し、また、高い精度で化学的な状態を評価することができる信頼性の高い熱力学データベースを構築する必要がある。

1.2 熱力学データベースの開発

当機構では、高レベル放射性廃棄物の地層処分において放射性化学種の移行に影響を与える化学的反応を解析するために熱力学データベース（以後「JAEA-TDB」と称する）の開発を行っている²⁾。

JAEA-TDBに格納されるデータは液/固相種の反応の平衡定数 (K^o)、標準生成自由エネルギー ($\Delta_f G^o$)、反応の自由エネルギー ($\Delta_r G^o$)、標準生成エンタルピー ($\Delta_f H^o$)、反応のエンタルピー ($\Delta_r H^o$)、標準エントロピー (S^o)、反応のエントロピー ($\Delta_r S^o$)、標準熱容量 (C_p) などのデータを格納している。

データベースに考慮する液/固相種は、主に地層処分環境中に存在していると考えられるものを選定している。選定にあたっては、OECD/NEAによる熱力学データベース選定のためのガイドライン (TDB-1)³⁾に従うこととする。ただし、OECD/NEAのガイドラインに示されている選定基準を満たさないものであっても、性能評価上重要であると認められる液/固相種の熱力学データにおいては、暫定値として採用する²⁾。

1.3 Pb の熱力学データ

^{210}Pb は半減期が 22.3 年と短く、処分後 1000 年におけるガラス固化体 1 本あたりの存在量は 10×10^{-9} mol となる¹⁾。そのため、ガラス固化体からの溶出量は顕著でない。しかし、 ^{210}Pb は $4n+2$ 系列の長半減期の親核種との放射平衡の影響により、長期間にわたり処分環境に供給されるため、地層処分の安全評価における評価対象の核種の 1 つとされている¹⁾。

第 2 次取りまとめ¹⁾において熱力学データをとりまとめたデータベース(JNC-TDB)²⁾では、Pb を含む化学種について、Lothenbach et al. (1999)⁴⁾より報告されている平衡定数の値を採用している。Lothenbach et al. (1999)⁴⁾では滴定実験、電位差測定実験および溶解度実験などにより求められたイオン強度に対する安定度定数の報告値を収集し、specific ion interaction theory による活量補正法⁵⁾ (以後「SIT 法」と称する)を用いて、標準状態における平衡定数を導出している。Lothenbach et al. (1999)⁴⁾で取り扱っている液/固相種を Table 1 に示す。Lothenbach et al. (1999)⁴⁾により選定された平衡定数は JAEA の熱力学データ選定の基準を満足しており²⁾、Lothenbach et al. (1999)⁴⁾の Pb の錯体および固相の平衡定数を JAEA-TDB に採用することとする。

Table 1. Lothenbach et al. (1999)⁴⁾で整備されている液/固相化学種

| | 錯体 | 固相 |
|-----------------------------|---|---|
| Pb(II)-OH | PbOH ⁺ , Pb(OH) ₂ (aq), Pb(OH) ₃ ⁻ , Pb ₂ OH ³⁺ , Pb ₄ (OH) ₄ ⁴⁺ , Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺ , Pb ₃ (OH) ₅ ⁺ , Pb ₆ (OH) ₈ ⁴⁺ | Pb(OH) ₂ (am) |
| Pb(II)-O | | PbO(red, litharge), PbO(yellow, massicot) |
| Pb(II)-Cl | PbCl ⁺ , PbCl ₂ (aq), PbCl ₃ ⁻ , PbCl ₄ ²⁻ | PbCl ₂ (s) |
| Pb(II)-Cl-OH | | PbOHCl(cr) |
| Pb(II)-F | PbF ⁺ , PbF ₂ (aq) | PbF ₂ (s) |
| Pb(II)-Cl-F | PbFCl(aq) | PbFCl(matlockite) |
| Pb(II)-CO ₃ | PbCO ₃ (aq), Pb(CO ₃) ₂ ²⁻ | PbCO ₃ (cerrusite) |
| Pb(II)-OH-CO ₃ | | Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ (hydrocerrusite) |
| Pb(II)-O-OH-NO ₃ | | Pb ₁₀ (CO ₃) ₆ (OH) ₆ O(plumbonacrite) |
| Pb(II)-NO ₃ | PbNO ₃ ⁺ , Pb(NO ₃) ₂ (aq), Pb(NO ₃) ₃ ⁻ | |
| Pb(II)-OH-NO ₃ | | PbOHNO ₃ (cr) |
| Pb(II)-PO ₄ | PbHPO ₄ (aq), PbH ₂ PO ₄ ⁺ | PbHPO ₄ (s), Pb ₃ (PO ₄) ₂ (s), Pb(H ₂ PO ₄) ₂ (s) |
| Pb(II)-O-PO ₄ | | Pb ₄ (PO ₄) ₂ O(s) |
| Pb(II)-OH-PO ₄ | | Pb ₅ (PO ₄) ₃ OH(hydroxy pyromorphite) |
| Pb(II)-Cl-PO ₄ | | Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl(chloro pyromorphite) |
| Pb(II)-F-PO ₄ | | Pb ₅ (PO ₄) ₃ F(fluoro pyromorphite) |
| Pb(II)-SO ₄ | PbSO ₄ (aq), Pb(SO ₄) ₂ ²⁻ | PbSO ₄ (anglesite) |
| Pb(II)-HS | Pb(HS) ₂ (aq), Pb(HS) ₃ ⁻ | |
| Pb(II)-S | | PbS(galena) |
| Pb 酸化還元反応 | Pb ²⁺ /Pb(cr), Pb ²⁺ /Pb ₃ O ₄ (s), Pb ²⁺ /PbO ₂ (s) | |

1.4 Pb 熱力学データベースの更新

Lothenbach et al. (1999)⁴⁾は 1995 年までに公開された報告値より Pb 化学種の平衡定数を導出している。2000 年以降においても、Perera et al. (2001)⁶⁾および Luo and Millero (2007)⁷⁾による紫外可視吸光分光法を用いた実験により、Pb(OH)_n²⁻ⁿおよび PbCl_n²⁻ⁿのイオン強度変化に対する平衡定数がそれぞれ報告されている。

本研究では、これらの 2 つの報告のイオン強度に対する平衡定数を Lothenbach et al. (1999)⁴⁾で収集されているデータと統合し、Pb(OH)_n²⁻ⁿおよび PbCl_n²⁻ⁿの標準状態におけるイオン強度 0 での平衡定数を導出することとする。

2. 熱力学データの導出

2.1 標準状態における平衡定数の導出方法

本研究においては、Perera et al. (2001)⁶⁾および Luo and Millero (2007)⁷⁾のデータと Lothenbach et al. (1999)⁴⁾のデータを用いて $\text{Pb}(\text{OH})_n^{2-n}$ および PbCl_n^{2-n} の標準状態における平衡定数値を導出することとする。標準状態とは、温度が 25°C (298.15 K) とし、大気圧が 0.1 MPa (1 bar) の条件とする⁵⁾。また、平衡定数はイオン強度が 0 の時の値を採用することとする。イオン強度 0 における平衡定数は、SIT 法⁵⁾を用いる。SIT 法における活量係数は、

$$\log_{10} \gamma_j = -z_j^2 \left(\frac{A\sqrt{I_m}}{1 + Ba_j\sqrt{I_m}} \right) + \sum_k \varepsilon(j,k)m_k \quad (1)$$

ここで、

$$D = \frac{A\sqrt{I_m}}{1 + Ba_j\sqrt{I_m}}$$

とすると、式(1)は

$$\log_{10} \gamma_j = -z_j^2 D + \sum_k \varepsilon(j,k)m_k \quad (1)'$$

であらわされる。ここで j は対象の化学種を、k は化学種 j と電荷の符号が逆であるイオン強度を支配している化学種をあらわす (イオン強度を NaCl で調整した溶液において Pb^{2+} に注目する場合であれば、j は Pb^{2+} , k は Cl^- となる)。 γ_i は活量係数、 z_j は化学種 j の電荷、 A および Ba_j は Debye-Hückel 式のパラメータ、 I_m はイオン強度、 ε はイオン相互作用係数である。活量と濃度の関係は、化学種 j の活量と濃度を a_j および m_j とすると

$$a_j = m_j \cdot \gamma_j \quad (2)$$

となる。 Pb^{2+} と Cl^- が反応して PbCl^+ が生成される反応を仮定すると、反応式は、



となる。イオン強度と平衡定数の関係は

$$\begin{aligned} \log K &= \log [\text{PbCl}^+] - \log [\text{Pb}^{2+}] - \log [\text{Cl}^-] \\ &= \log K^\circ + \log \gamma_{\text{PbCl}^+} - \log \gamma_{\text{Pb}^{2+}} - \log \gamma_{\text{Cl}^-} \end{aligned} \quad (4)$$

とあらわされる。ここで $\log K$ は濃度により算出される見かけの平衡定数であり、 $\log K^\circ$ はイオン強度 0 における平衡定数である。式(4)に式(1)' を代入すると

$$\log K + pD = \log K^\circ - \Delta \varepsilon I_m \quad (\text{反応式(3)の場合は } p=4) \quad (5)$$

となる。式(5)から、グラフの縦軸に $\log K + pD$ を、横軸に I_m をとると直線関係が得られ、その傾きが $\Delta \varepsilon$ 、切片が $\log K^\circ$ となることがわかる。よって、実験によって求められたイオン強度と平衡定数の値を式(5)に代入し、最小二乗法による計算を行うことにより、 $\Delta \varepsilon$ およ

び $I_m=0$ における $\log K^o$ を導出することができる。

2.2 Pb(OH)_n²⁻ⁿ および PbCl_n²⁻ⁿ の熱力学データの導出

2.2.1 Pb(OH)_n²⁻ⁿ の平衡定数

JNC-TDB²⁾では、PbOH⁺、Pb(OH)₂(aq) および Pb(OH)₃⁻ について、Lothenbach et al. (1999)⁴⁾ により整備された値を採用している。Lothenbach et al. (1999)⁴⁾ のレビュー対象とならなかったが文献について調査を行った結果、唯一見つかった Perera et al. (2001) についてレビューを行った。

Perera et al. (2001)⁶⁾ は、NaClO₄ によりイオン強度を 1 および 5 mol kg⁻¹ に調整し、pH を変化させ、紫外可視吸光分光法により化学種の分配を測定し、Pb(OH)_n²⁻ⁿ (n=1~4) の平衡定数を導出している。この測定において、それぞれの化学種のスペクトルが明確に分かれており、また、実験を行ったイオン強度の調整も正確に行っている。同一のイオン強度で取得された平衡定数の値にばらつきは見られるものの、データに不確実性を与える要因について指摘すべき点がない。したがって Perera et al. (2001) によるイオン強度に対する平衡定数は信頼できる報告値であると考えた。

本研究では、Perera et al. (2001)⁶⁾ の報告値と Lothenbach et al. (1999)⁴⁾ で示されているイオン強度に対する平衡定数の値を用いて、Pb(OH)_n²⁻ⁿ の標準状態におけるイオン強度 0 での平衡定数を導出した。

Perera et al. (2001)⁶⁾ のイオン強度が 1 および 5 mol kg⁻¹ の条件における平衡定数を Table 2-1 に示す。Lothenbach et al. (1999)⁴⁾ で $\log K^o$ 導出に用いられたイオン強度に対する平衡定数を Table 2-2, 2-3 および 2-4 に示す。

PbOH⁺、Pb(OH)₂(aq)、Pb(OH)₃⁻ および Pb(OH)₄²⁻ の反応式に対して式(5)の p を計算すると、

$$\text{PbOH}^+ : \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{PbOH}^+ + \text{H}^+$$

$$\log K_{11} + 2D = \log K^o_{11} - \Delta \epsilon_1 I_m \quad (6)$$

Pb(OH)₂(aq) : $\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb(OH)}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$

$$\log K_{12} + 2D = \log K^o_{12} - \Delta \epsilon_2 I_m \quad (7)$$

Pb(OH)₃⁻ : $\text{Pb}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Pb(OH)}_3^- + 3\text{H}^+$

$$\log K_{13} + 0D = \log K^o_{13} - \Delta \epsilon_3 I_m \quad (8)$$

Pb(OH)₄²⁻ : $\text{Pb}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Pb(OH)}_4^{2-} + 4\text{H}^+$

$$\log K_{14} - 4D = \log K^o_{14} - \Delta \epsilon_4 I_m \quad (9)$$

となる。式(6)から式(9)の I_m と $\log K$ に Perera et al. (2001)⁶⁾ の報告値 (Table 2-1) および Lothenbach et al. (1999)⁴⁾ のイオン強度を NaClO₄ にて調整した報告値 (Table 2-2, 2-3, 2-4 および 2-5) を代入し、 $\log K^o$ および $\Delta \epsilon$ を最小二乗法により導出した。導出に用いる値は SIT 法の適用可能範囲に基づき、イオン強度が 3.5 mol kg⁻¹ 以下の条件で取得されたものとした。PbOH⁺、Pb(OH)₂(aq) および Pb(OH)₃⁻ に関する $\log K^o$ および $\Delta \epsilon$ を Table 2-5 および Figure 2-1, 2-2 および 2-3 に示す。Pb(OH)₄²⁻ については、Perera et al. (2001)⁶⁾ にお

いてイオン強度が 1 mol kg^{-1} と 5 mol kg^{-1} の条件における平衡定数を報告しているものの (Table 2-1)、本解析で採用している SIT 活量係数補正法ではイオン強度が 3.5 mol kg^{-1} 以下で適用可能であるため、イオン強度が 1 mol kg^{-1} のデータのみが平衡定数導出に適用できる。しかし、式(5)を用いた解析でイオン強度の変化に対する $\log K+pD$ の変化により $\Delta \varepsilon$ や $\log K^o$ を求めるためには1ケースのイオン強度に対する平衡定数のデータのみでは解析を行うことができないため、 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ については $\log K^o$ および $\Delta \varepsilon$ の選定を行わなかった。

得られた $\Delta \varepsilon$ と Grenthe et al. (1992)⁵⁾ に示されている $\varepsilon (\text{Pb}^{2+}, \text{ClO}_4^-) = 0.15 \pm 0.02$ および $\varepsilon (\text{H}^+, \text{ClO}_4^-) = 0.14 \pm 0.02$ の値を用いて、 $\varepsilon (\text{PbOH}^+, \text{ClO}_4^-)$ および $\varepsilon (\text{Na}^+, \text{Pb}(\text{OH})_3^-)$ 値を導出した。結果を Table 2-6 に示す。

Lothenbach et al. (1999)⁴⁾ の報告値と本解析により得られた値を比較すると、 PbOH^+ および $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{aq})$ の $\log K^o$ の中心値は Lothenbach et al. (1999) に比べて若干大きい値になっているものの、誤差の範囲内となっていることがわかる。 $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ については、本解析の値が Lothenbach et al. (1999)⁴⁾ より大きな値となった。本報告では Lothenbach et al. (1999) が選定に用いた $\log K$ に信頼性の高い Perera et al. (2001) の $\log K$ を追加したうえで SIT 法を適用したものであることから、本報告で導出した $\log K^o$ の信頼性がより高いものであるといえる。

Table 2-1. Perera et al. (2001)⁶⁾で測定されたイオン強度に対する平衡定数

| Ionic strength mol kg ⁻¹ | logK ₁₁ [*] | logK ₁₂ [*] | logK ₁₃ [*] | logK ₁₄ [*] |
|--|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| <i>I_m</i> = 1 | -6.69 ± 0.03 | -15.14 ± 0.06 | -25.58 ± 0.15 | |
| | -7.11 ± 0.05 | -15.74 ± 0.01 | -25.96 ± 0.10 | |
| | -6.65 ± 0.03 | -15.62 ± 0.06 | -26.17 ± 0.27 | |
| | -7.56 ± 0.02 | -16.51 ± 0.06 | -27.02 ± 0.39 | |
| | -7.49 ± 0.01 | -16.47 ± 0.03 | -26.75 ± 0.05 | |
| | -7.24 ± 0.01 | -16.44 ± 0.07 | -26.81 ± 0.20 | |
| | -7.25 ± 0.04 | -16.17 ± 0.09 | -26.76 ± 0.25 | |
| | -7.27 ± 0.05 | -16.01 ± 0.06 | -25.85 ± 0.11 | |
| | | | | -38.54 ± 0.10 |
| | | | | -38.00 ± 0.14 |
| | | | | -37.84 ± 0.02 |
| | | | | -38.24 ± 0.06 |
| <i>I_m</i> = 5 | -6.96 ± 0.03 | -16.31 ± 0.08 | -27.50 ± 0.27 | |
| | -7.52 ± 0.02 | -16.08 ± 0.50 | -26.16 ± 0.08 | |
| | | | -27.11 ± 0.23 | -39.22 ± 0.27 |
| | | | -26.17 ± 0.03 | -38.13 ± 0.06 |
| | -7.14 ± 0.10 | | | |

* logK₁₁, logK₁₂, logK₁₃ および logK₁₄ は、それぞれ PbOH⁺, Pb(OH)₂(aq), Pb(OH)₃⁻ および Pb(OH)₄²⁻ の生成反応の平衡定数を表す

Table 2-2. Lothenbach et al. (1999)⁴⁾で PbOH^+ の平衡定数導出に用いられた、イオン強度に対する平衡定数

| Ionic strength, mol kg ⁻¹ | Medium | log <i>K</i> | Reference |
|--------------------------------------|--------------------|--------------|---|
| 3 | NaClO ₄ | -7.90 | Olin (1960) ⁸⁾ |
| 0.3 | NaClO ₄ | -7.80 | Olin (1960) ⁸⁾ |
| 2 | NaClO ₄ | -7.93 | Hugel (1964) ⁹⁾ |
| 3 | NaClO ₄ | -8.0 | Lee (1976) ¹⁰⁾ |
| 0.01 | NaClO ₄ | -7.32 | Lind(1978) ¹¹⁾ |
| 0.01 | NaClO ₄ | -7.36 | Lind(1978) ¹¹⁾ |
| 1 | NaClO ₄ | -7.80 | Cruywagen and Water (1993) ¹²⁾ |

Table 2-3. Lothenbach et al. (1999)⁴⁾で $\text{Pb(OH)}_2(\text{aq})$ の平衡定数導出に用いられた、イオン強度に対する平衡定数

| Ionic strength, mol kg ⁻¹ | Medium | log <i>K</i> | Reference |
|--------------------------------------|--------------------|--------------|---------------------------------------|
| 0 | NaOH | -17.08 | Garrett et al. (1939) ¹³⁾ |
| 3 | NaClO ₄ | -17.46 | Carell and Olin (1960) ¹⁴⁾ |
| 0.3 | NaClO ₄ | -17.18 | Carell and Olin (1960) ¹⁴⁾ |
| 0.01 | NaClO ₄ | -17.02 | Lind (1978) ¹¹⁾ |
| 0.01 | NaClO ₄ | -17.01 | Lind (1978) ¹¹⁾ |

Table 2-4. Lothenbach et al. (1999)⁴⁾で Pb(OH)_3^- の平衡定数導出に用いられた、イオン強度に対する平衡定数

| Ionic strength, mol kg ⁻¹ | Medium | log <i>K</i> | Reference |
|--------------------------------------|--------------------|--------------|--|
| 0 | NaOH | -28.04 | Garrett and Vellenga (1939) ¹³⁾ |
| 3 | NaClO ₄ | -28.88 | Carell and Olin (1960) ¹⁴⁾ |
| 0.3 | NaClO ₄ | -27.99 | Carell and Olin (1960) ¹⁴⁾ |
| 0.01 | NaClO ₄ | -28.10 | Lind (1978) ¹¹⁾ |
| 3 | NaClO ₄ | -29.24 | Ferri et al. (1987) ¹⁵⁾ |

Table 2-5. PbOH^+ , $\text{Pb(OH)}_2(\text{aq})$, Pb(OH)_3^- および Pb(OH)_4^{2-} の $\Delta \epsilon$ および平衡定数

| Reaction | $\Delta \epsilon$ | | $\log K^p$ | |
|---|-------------------|------------|---|-------------------|
| | This study | | Lothenbach et al. (1999) ⁴⁾ | This study |
| $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{PbOH}^+ + \text{H}^+$ | 0.12 | ± 0.25 | -7.51 | -6.91 ± 0.36 |
| $\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb(OH)}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$ | -0.07 | ± 0.60 | -16.95 | -16.11 ± 0.71 |
| $\text{Pb}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Pb(OH)}_3^- + 3\text{H}^+$ | 0.69 | ± 0.80 | -28.02 | -26.27 ± 1.18 |
| $\text{Pb}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Pb(OH)}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ | 0.19 | ± 0.25 | No data | -38.78 ± 0.74 |

Table 2-6. 解析により導出された ϵ (PbOH^+ , ClO_4^-)および ϵ (Na^+ , Pb(OH)_3^-)

| Ion pair | ϵ |
|-------------------------------------|-----------------|
| PbOH^+ , ClO_4^- | 0.13 ± 0.25 |
| Na^+ , Pb(OH)_3^- | 0.42 ± 0.80 |

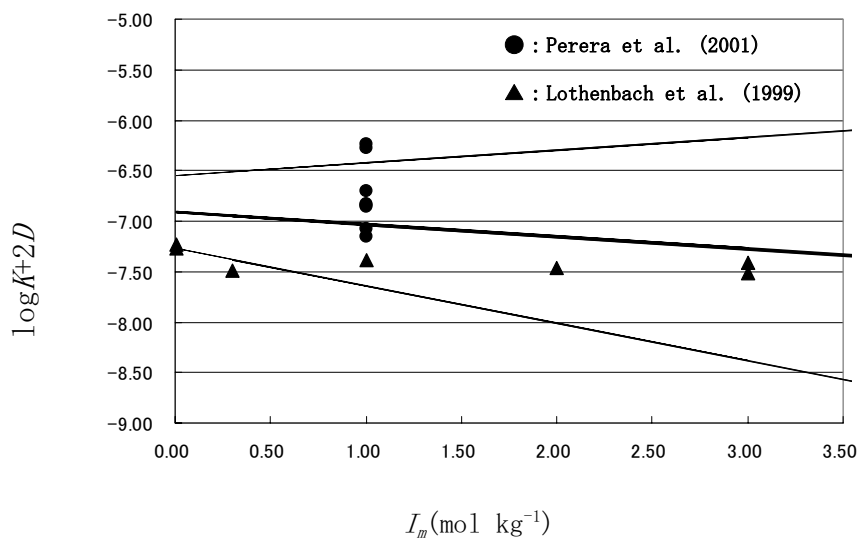


Figure 2-1. $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{PbOH}^+ + \text{H}^+$ の反応式に対する $\log K+2D$ と I_m の実験値に対するプロットと、最小二乗法による計算結果
 上下の細い線は 95%信頼区間を示す

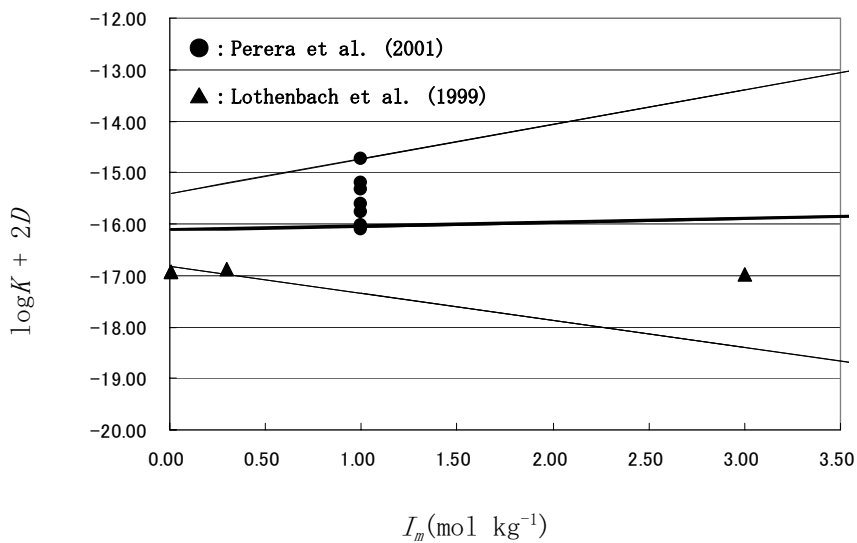


Figure 2-2. $\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$ の反応式に対する $\log K+2D$ と I_m の実験値に対するプロットと、最小二乗法による計算結果
 上下の細い線は 95%信頼区間を示す

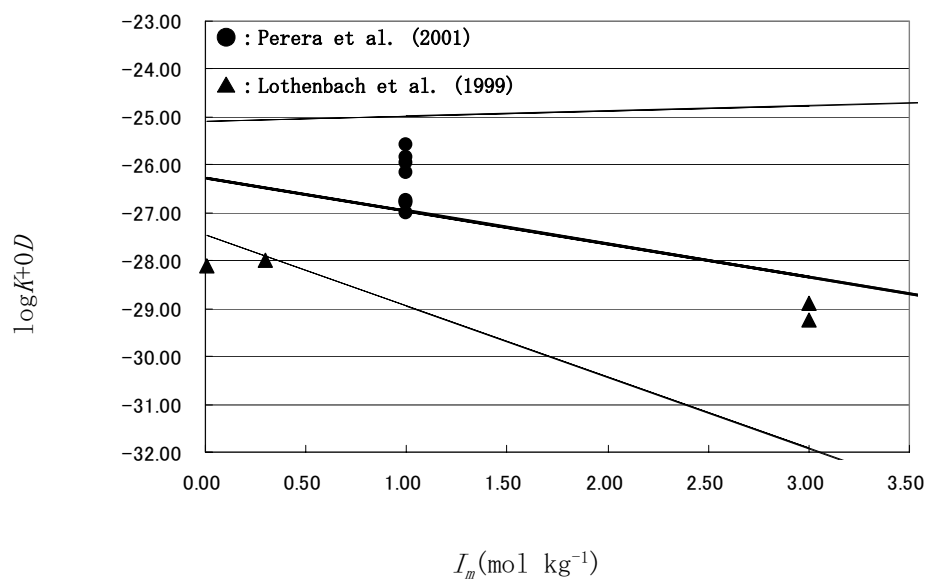


Figure 2-3. $\text{Pb}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$ の反応式に対する $\log K+0D$ と I_m の実験値に対するプロットと、最小二乗法による計算結果
上下の細い線は 95%信頼区間を示す

2.2.2 PbCl_n^{2-n} の平衡定数

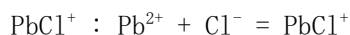
JNC-TDB²⁾では、 PbCl^+ 、 $\text{PbCl}_2(\text{aq})$ 、 PbCl_3^- および PbCl_4^{2-} について、Lothenbach et al. (1999)⁴⁾により整備された値を採用している。Lothenbach et al. (1999)⁴⁾のレビュー対象とならなかった文献について調査を行った結果、唯一見つかったLuo and Millero (2007)⁷⁾についてレビューを行った。

Luo and Millero (2007)⁷⁾では NaClO_4 によりイオン強度を0.13から5.89 mol kg⁻¹とした条件において、Cl濃度を変化させ、紫外可視吸光分光法により化学種の分配を測定し、Cl濃度変化に伴うスペクトル変化より PbCl_n^{2-n} (n=1~4)の平衡定数を導出している。この測定において、それぞれの化学種のスペクトルが明確に分かれており、また、実験を行ったイオン強度の調整も正確に行っており、イオン強度に対する平衡定数の値を精度よく測定していると考えられる。よってLuo and Millero (2007)の平衡定数は信頼できる報告値であると考えた。

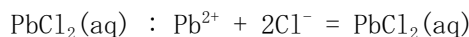
本研究では、Luo and Millero (2007)⁷⁾の報告値とLothenbach et al. (1999)⁴⁾で示されているイオン強度に対する平衡定数の値を用いて、 PbCl_n^{2-n} の標準状態におけるイオン強度0での平衡定数を導出した。

Luo and Millero(2007)⁷⁾におけるイオン強度を0.13から5.89 mol kg⁻¹に変化させた条件での平衡定数の報告値をTable 2-7に示す。Lothenbach et al. (1999)⁴⁾で選定されているイオン強度に対する平衡定数をTable 2-8, 2-9, 2-10および2-11に示す。

PbCl^+ 、 $\text{PbCl}_2(\text{aq})$ 、 PbCl_3^- および PbCl_4^{2-} の反応式に対して式(5)の p を計算すると、



$$\log K_{11} + 4D = \log K_{11}^0 - \Delta \varepsilon_1 I_m \quad (10)$$



$$\log K_{12} + 6D = \log K_{12}^0 - \Delta \varepsilon_2 I_m \quad (11)$$



$$\log K_{13} + 6D = \log K_{13}^0 - \Delta \varepsilon_3 I_m \quad (12)$$



$$\log K_{14} + 4D = \log K_{14}^0 - \Delta \varepsilon_4 I_m \quad (13)$$

となる。式(10)から式(13)の I_m と $\log K$ にLuo and Millero (2007)⁷⁾の報告値 (Table 2-7) およびLothenbach et al. (1999)⁴⁾の報告値 (Table 2-8, 2-9, 2-10 および 2-11) を代入し、 $\log K^0$ および $\Delta \varepsilon$ を最小二乗法により導出する。

Luo and Millero (2007)⁷⁾ではイオン強度を NaClO_4 で調整した条件での平衡定数が示されているが、Lothenbach et al. (1999)では NaClO_4 以外に LiClO_4 を電解質とした条件における平衡定数のデータも多く示されているため、本解析では、 NaClO_4 を電解質としているLuo and Millero (2007)とLothenbach et al. (1999)のデータにより $\log K^0$ と $\Delta \varepsilon$ を求めるとともに、電解質を LiClO_4 としているLothenbach et al. (1999)の値からも $\log K^0$ と $\Delta \varepsilon$ 導出することとした。解析に用いた平衡定数はSIT活量係数補正法の適用可能範囲に基づき、

イオン強度が 3.5 mol kg^{-1} 以下の条件で取得されたものとした。PbCl⁺, PbCl₂(aq) および PbCl₃⁻に関する logK^{*} および Δε の結果を Table 2-12 および Figure 2-4, 2-5, 2-6, 2-7, 2-8 および 2-9 に示す。PbCl₄²⁻については、Luo and Millero (2007) にデータがなく、Lothenbach et al. (1999) では、電解質が LiClO₄ の条件で 4 点のデータがあるものの、同程度のイオン強度であるためイオン強度 0 mol kg^{-1} における logK^{*} を導出できない。したがって、PbCl₄²⁻ についてはデータの選定を行わなかった。

得られた Δε と Grenthe et al. (1992)⁵⁾ に示されている ε (Pb²⁺, ClO₄⁻) = 0.15 ± 0.02 , ε (Na⁺, Cl⁻) = 0.03 ± 0.01 および ε (Li⁺, Cl⁻) = 0.10 ± 0.01 の値を用いて、ε (PbOH⁺, ClO₄⁻), ε (Na⁺, Pb(OH)₃⁻) および ε (Li⁺, Pb(OH)₃⁻) 値を導出した。結果を Table 2-13 に示す。

Lothenbach et al. (1999)⁴⁾ の報告値と本実験により得られた値を比較すると、PbCl⁺, Pb(OH)₂(aq) および PbCl₃⁻ で誤差の範囲において同程度の値となる。

Table 2-7. Luo and Millero(2007)⁷⁾ で測定されたイオン強度に対する平衡定数

| Ionic strength mol kg ⁻¹ | logK [*] ₁₁ | logK [*] ₁₂ | logK [*] ₁₃ |
|--|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 0.13 | 0.88 | 1.31 | 1.18 |
| 0.18 | 0.83 | 1.24 | 1.18 |
| 0.24 | 0.79 | 1.19 | 0.99 |
| 0.32 | 0.74 | 1.12 | 0.97 |
| 0.38 | 0.75 | 1.13 | 0.97 |
| 0.44 | 0.74 | 1.12 | 0.98 |
| 0.50 | 0.77 | 1.16 | 0.95 |
| 0.74 | 0.70 | 1.11 | 0.92 |
| 1.12 | 0.72 | 1.10 | 0.95 |
| 1.79 | 0.78 | 1.22 | 1.07 |
| 2.51 | 0.83 | 1.32 | 1.30 |
| 3.28 | 0.94 | 1.51 | 1.54 |
| 4.11 | 0.98 | 1.65 | 1.78 |
| 4.52 | 1.10 | 1.80 | 1.93 |
| 4.98 | 1.24 | 1.95 | 2.16 |
| 5.89 | 1.48 | 2.41 | 2.57 |

* logK₁₁, logK₁₂, および logK₁₃ は、それぞれ PbCl⁺, PbCl₂(aq) および PbCl₃⁻ の生成反応の平衡定数を表す

Table 2-8. Lothenbach et al. (2007)⁴⁾で PbCl^+ の平衡定数導出に用いられた、イオン強度に対する平衡定数

| Ionic strength mol kg ⁻¹ | Medium | logK* | Reference |
|--|-------------------------|-------|--|
| 0.001-0.02 | NaCl | 1.52 | Righllato and Davies (1930) ¹⁶⁾ |
| 0.001 | NaClO ₄ | 1.59 | Nancollas (1955) ¹⁷⁾ |
| 3 | LiClO ₄ | 1.23 | Mironov et al. (1964) ¹⁸⁾ |
| 0.1 | LiClO ₄ | 1.11 | Fedorov et al. (1972) ¹⁹⁾ |
| 0.5 | LiClO ₄ | 0.90 | Fedorov et al. (1972) ¹⁹⁾ |
| 1 | LiClO ₄ | 0.85 | Fedorov et al. (1972) ¹⁹⁾ |
| 2 | LiClO ₄ | 1.04 | Fedorov et al. (1972) ¹⁹⁾ |
| 3 | LiClO ₄ | 1.15 | Fedorov et al. (1972) ¹⁹⁾ |
| 4 | LiClO ₄ | 1.34 | Fedorov et al. (1972) ¹⁹⁾ |
| 4 | NaClO ₄ | 1.28 | Vierling (1972) ²⁰⁾ |
| 1 | NaClO ₄ | 0.94 | Bond and Hefter (1973) ²¹⁾ |
| 0.1 | NaClO ₄ | 1.23 | Hutchinson and Higginson (1973) ²²⁾ |
| 1 | NaClO ₄ | 1.08 | Hutchinson and Higginson (1973) ²²⁾ |
| 0.7 | NaCl | 0.93 | Sipos et al. (1977) ²³⁾ |
| 0.7 | NaClO ₄ | 0.83 | Lovric and Branica (1980) ²⁴⁾ |
| 0.7 | NaClO ₄ | 0.69 | Lovric and Branica (1980) ²⁴⁾ |
| 0.7 | NaClO ₄ | 0.90 | Lovric and Branica (1980) ²⁴⁾ |
| 3 | NaClO ₄ | 0.61 | Lovric and Branica (1980) ²⁴⁾ |
| 3 | NaClO ₄ | 0.70 | Lovric and Branica (1980) ²⁴⁾ |
| 0.01-0.03 | HCl | 1.59 | Prasad and Prasad (1980) ²⁵⁾ |
| 1 | HCl/HClO ₄ | 0.91 | Byrne et al. (1981) ²⁶⁾ |
| 1 | HCl | 0.92 | Byrne et al. (1981) ²⁶⁾ |
| 0.5 | NaClO ₄ | 0.89 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 1 | NaClO ₄ | 0.98 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 2 | NaClO ₄ | 0.82 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 0.5 | NaClO ₄ | 0.83 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 1 | NaClO ₄ | 0.85 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 2 | NaClO ₄ | 0.92 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 3 | NaClO ₄ | 1.05 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 4 | NaClO ₄ | 1.15 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 0.7 | NaClO ₄ | 1.00 | Röhl (1982) ²⁸⁾ |
| 0 | HCl/HClO ₄ | 1.33 | Byrne and Miller (1984) ²⁹⁾ |
| 0 | NaCl/NaClO ₄ | 1.54 | Byrne and Miller (1984) ²⁹⁾ |
| 1 | HClO ₄ | 1.14 | Lozar et al. (1984) ³⁰⁾ |
| 0.5 | HClO ₄ | 1.11 | Lozar et al. (1984) ³⁰⁾ |
| 0.2 | HClO ₄ | 1.15 | Lozar et al. (1984) ³⁰⁾ |
| 0 | NaCl/HCl | 1.41 | Seward (1984) ³¹⁾ |
| 0 | NaCl | 1.60 | Mgaidi et al. (1991) ³²⁾ |

Table 2-9. Lothenbach et al. (1999)⁴⁾で $\text{PbCl}_2(\text{aq})$ の平衡定数導出に用いられた、イオン強度に対する平衡定数

| Ionic strength mol kg ⁻¹ | Medium | logK* | Reference |
|--|-------------------------|-------|---|
| 3 | LiClO ₄ | 1.87 | Mironov et al. (1964) ¹⁸⁾ |
| 0.1 | LiClO ₄ | 1.56 | Fedorov et al. (1972) ¹⁹⁾ |
| 0.5 | LiClO ₄ | 1.30 | Fedorov et al. (1972) ¹⁹⁾ |
| 1 | LiClO ₄ | 1.26 | Fedorov et al. (1972) ¹⁹⁾ |
| 2 | LiClO ₄ | 1.40 | Fedorov et al. (1972) ¹⁹⁾ |
| 3 | LiClO ₄ | 1.70 | Fedorov et al. (1972) ¹⁹⁾ |
| 4 | LiClO ₄ | 2.06 | Fedorov et al. (1972) ¹⁹⁾ |
| 4 | NaClO ₄ | 1.57 | Vierling (1972) ²⁰⁾ |
| 1 | NaClO ₄ | 1.08 | Bond and Hefter(1973) ²¹⁾ |
| 0.7 | NaCl | 1.35 | Sipos et al. (1977) ²³⁾ |
| 0.7 | NaClO ₄ | 1.19 | Lovric and Branica(1980) ²⁴⁾ |
| 0.7 | NaClO ₄ | 1.10 | Lovric and Branica(1980) ²⁴⁾ |
| 0.7 | NaClO ₄ | 1.26 | Lovric and Branica(1980) ²⁴⁾ |
| 3 | NaClO ₄ | 1.25 | Lovric and Branica(1980) ²⁴⁾ |
| 3 | NaClO ₄ | 1.38 | Lovric and Branica(1980) ²⁴⁾ |
| 1 | HCl/HClO ₄ | 1.21 | Byrne et al. (1981) ²⁶⁾ |
| 1 | HCl | 1.23 | Byrne et al. (1981) ²⁶⁾ |
| 0.5 | NaClO ₄ | 1.13 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 1 | NaClO ₄ | 1.30 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 2 | NaClO ₄ | 1.33 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 0.5 | NaClO ₄ | 1.34 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 1 | NaClO ₄ | 1.24 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 2 | NaClO ₄ | 1.27 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 3 | NaClO ₄ | 1.53 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 4 | NaClO ₄ | 1.94 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 0.7 | NaClO ₄ | 1.04 | Röhl (1982) ²⁸⁾ |
| 0 | HCl/HClO ₄ | 1.76 | Byrne and Miller (1984) ²⁹⁾ |
| 0 | NaCl/NaClO ₄ | 2.08 | Byrne and Miller (1984) ²⁹⁾ |
| 1 | HClO ₄ | 1.01 | Lozar et al. (1984) ³⁰⁾ |
| 0.5 | HClO ₄ | 0.92 | Lozar et al. (1984) ³⁰⁾ |
| 0.2 | HClO ₄ | 0.97 | Lozar et al. (1984) ³⁰⁾ |
| 0 | NaCl/HCl | 1.97 | Seward (1984) ³¹⁾ |
| 0 | NaCl | 1.66 | Mgaidi et al. (1991) ³²⁾ |

Table 2-10. Lothenbach (2007)⁴⁾で PbCl_3^- の平衡定数導出に用いられた、イオン強度に対する平衡定数

| Ionic strength mol kg ⁻¹ | Medium | log <i>K</i> * | Reference |
|--|-------------------------|----------------|---|
| 3 | LiClO ₄ | 1.98 | Mironov et al. (1964) ¹⁸⁾ |
| 1 | LiClO ₄ | 1.20 | Fedorov et al. (1972) ¹⁹⁾ |
| 2 | LiClO ₄ | 1.40 | Fedorov et al. (1972) ¹⁹⁾ |
| 3 | LiClO ₄ | 1.95 | Fedorov et al. (1972) ¹⁹⁾ |
| 4 | LiClO ₄ | 2.40 | Fedorov et al. (1972) ¹⁹⁾ |
| 4 | NaClO ₄ | 2.28 | Vierling (1972) ²⁰⁾ |
| 1 | NaClO ₄ | 1.72 | Bond and Hefter (1973) ²¹⁾ |
| 0.7 | NaClO ₄ | 0.86 | Lovric and Branica(1980) ²⁴⁾ |
| 0.7 | NaClO ₄ | 0.75 | Lovric and Branica(1980) ²⁴⁾ |
| 0.7 | NaClO ₄ | 0.74 | Lovric and Branica(1980) ²⁴⁾ |
| 3 | NaClO ₄ | 1.71 | Lovric and Branica(1980) ²⁴⁾ |
| 3 | NaClO ₄ | 1.79 | Lovric and Branica(1980) ²⁴⁾ |
| 1 | HCl/HClO ₄ | 1.16 | Byrne et al. (1981) ²⁶⁾ |
| 1 | HCl | 1.18 | Byrne et al. (1981) ²⁶⁾ |
| 1 | NaClO ₄ | 1.17 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 2 | NaClO ₄ | 1.23 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 1 | NaClO ₄ | 1.09 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 2 | NaClO ₄ | 1.43 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 3 | NaClO ₄ | 1.83 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 4 | NaClO ₄ | 1.97 | Bendiab et al. (1982) ²⁷⁾ |
| 0.7 | NaClO ₄ | 1.25 | Röhl (1982) ²⁸⁾ |
| 0 | HCl/HClO ₄ | 1.72 | Byrne and Miller (1984) ²⁹⁾ |
| 0 | NaCl/NaClO ₄ | 2.58 | Byrne and Miller (1984) ²⁹⁾ |
| 1 | HClO ₄ | 1.52 | Lozar et al. (1984) ³⁰⁾ |
| 0.5 | HClO ₄ | 1.57 | Lozar et al. (1984) ³⁰⁾ |
| 0.2 | HClO ₄ | 1.79 | Lozar et al. (1984) ³⁰⁾ |
| 0 | NaCl/HCl | 1.66 | Seward (1986) ³¹⁾ |
| 0 | NaCl | 2.27 | Mgaidi et al. (1991) ³²⁾ |

Table 2-11. Lothenbach (2007)⁴⁾で PbCl_4^{2-} の平衡定数導出に用いられた、イオン強度に対する平衡定数

| Ionic strength mol kg ⁻¹ | Medium | logK* | Reference |
|--|--------------------|-------|--------------------------------------|
| 3 | LiClO ₄ | 1.72 | Mironov (1964) ¹⁸⁾ |
| 2 | LiClO ₄ | 0.85 | Fedorov et al. (1972) ¹⁹⁾ |
| 3 | LiClO ₄ | 1.18 | Fedorov et al. (1972) ¹⁹⁾ |
| 4 | LiClO ₄ | 1.90 | Fedorov et al. (1972) ¹⁹⁾ |
| 4 | NaClO ₄ | 1.43 | Vierling (1972) ²⁰⁾ |
| 0 | NaCl, HCl | 1.46 | Seward (1986) ³¹⁾ |
| 0 | NaCl | 1.27 | Mgaidi et al. (1991) ³²⁾ |

Table 2-12. PbCl^+ , $\text{PbCl}_2(\text{aq})$ および PbCl_3^- の平衡定数

| Reaction | Medium | logK ^o | | Δ ε | | logK ^{o*} | | Lothenbach et al. (1999) ⁴⁾ |
|--|--------------------|--|--|-------------|--|--------------------|--|--|
| | | NaClO ₄ /LiClO ₄ 電解質の導出値 this study | | This study | | This study | | |
| $\text{Pb}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{PbCl}^+$ | NaClO ₄ | 1.48 ±0.10 | | -0.12 ±0.07 | | 1.48 ±0.10 | | 1.55 |
| | LiClO ₄ | 1.49 ±0.40 | | -0.23 ±0.20 | | | | |
| $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2(\text{aq})$ | NaClO ₄ | 2.06 ±0.18 | | -0.28 ±0.12 | | 2.07 ±0.17 | | 2.00 |
| | LiClO ₄ | 2.15 ±0.64 | | -0.36 ±0.32 | | | | |
| $\text{Pb}^{2+} + 3\text{Cl}^- = \text{PbCl}_3^-$ | NaClO ₄ | 1.80 ±0.32 | | -0.46 ±0.22 | | 1.80 ±0.32 | | 2.01 |
| | LiClO ₄ | 1.85 ±1.45 | | -0.52 ±0.61 | | | | |

* : 各電解質により求まる logK^o の値より重み付き平均を行い導出

Table 2-13. 解析により導出された ε ($\text{PbOCl}^+, \text{ClO}_4^-$), ε ($\text{Na}^+, \text{PbCl}_3^-$) および ε ($\text{Li}^+, \text{PbCl}_3^-$)

| Ion pair | ε |
|---------------------------------|-------------|
| $\text{PbCl}^+, \text{ClO}_4^-$ | 0.04 ±0.14* |
| $\text{Na}^+, \text{PbCl}_3^-$ | -0.22 ±0.22 |
| $\text{Li}^+, \text{PbCl}_3^-$ | -0.07 ±0.61 |

* : NaClO₄ と LiClO₄ の電解質溶液の値から導出される ε ($\text{PbCl}^+, \text{ClO}_4^-$) の値 (NaClO₄ : 0.06 ±0.19, LiClO₄ : 0.02 ±0.20) より重み付き平均で算出

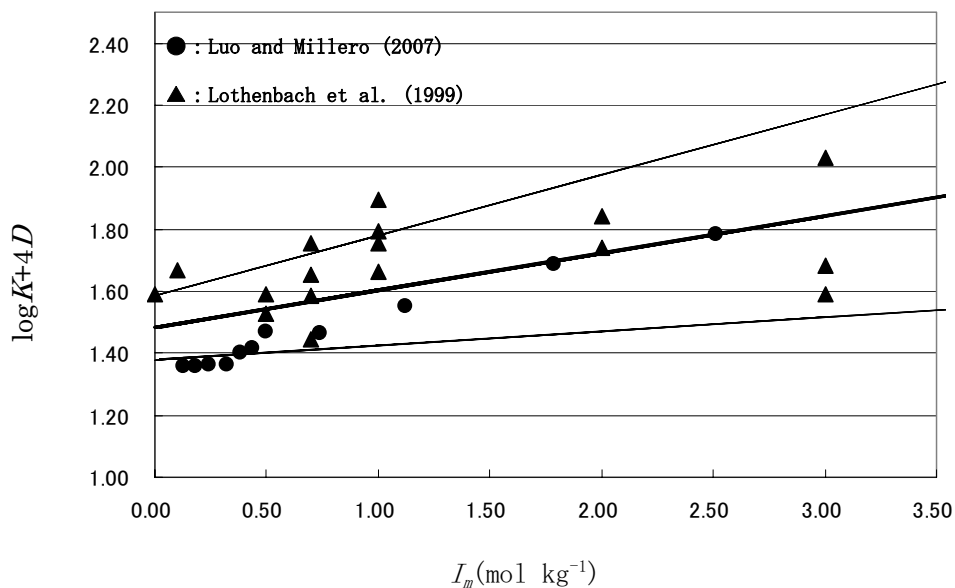


Figure 2-4. NaClO_4 電解質溶液での $\text{Pb}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{PbCl}^+$ の反応式に対する $\log k+4D$ と I_m の実験値に対するプロットと、最小二乗法による計算結果
 上下の細い線は 95%信頼区間を示す

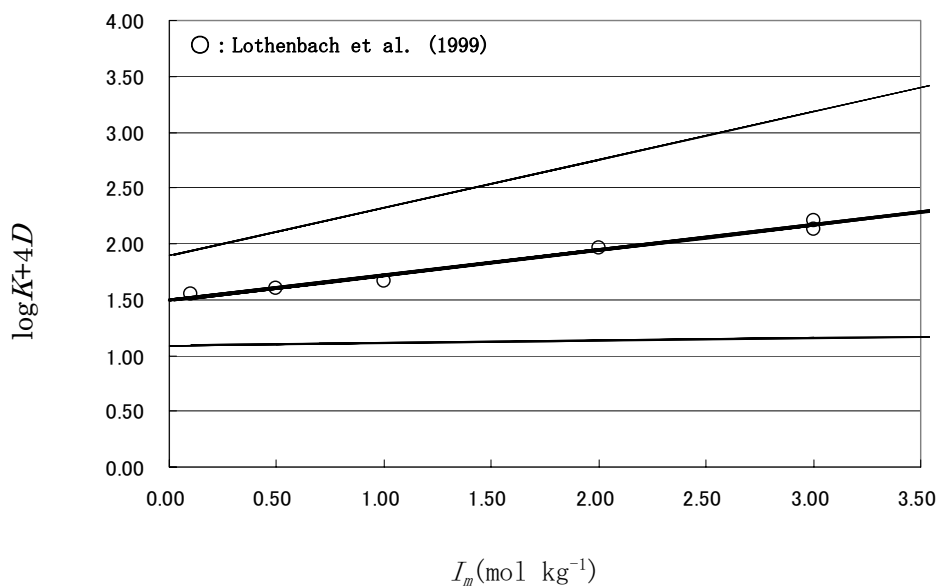


Figure 2-5. LiClO_4 電解質溶液での $\text{Pb}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{PbCl}^+$ の反応式に対する $\log k+4D$ と I_m の実験値に対するプロットと、最小二乗法による計算結果
 上下の細い線は 95%信頼区間を示す

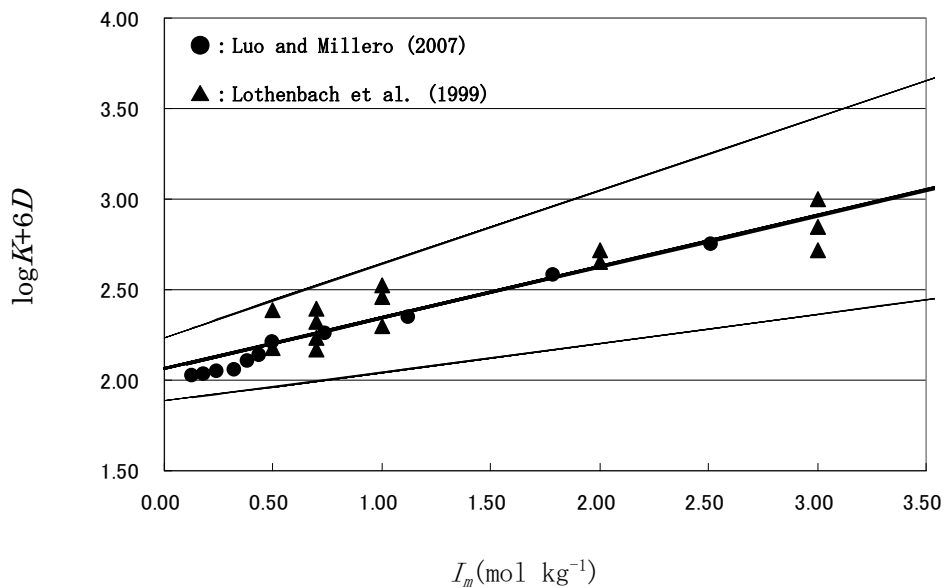


Figure 2-6. NaClO₄ 電解質溶液中での Pb²⁺ + 2Cl⁻ = PbCl₂(aq) の反応式に対する log*K*+6*D* と *I_m* の実験値に対するプロットと、最小二乗法による計算結果
 上下の細い線は 95%信頼区間を示す

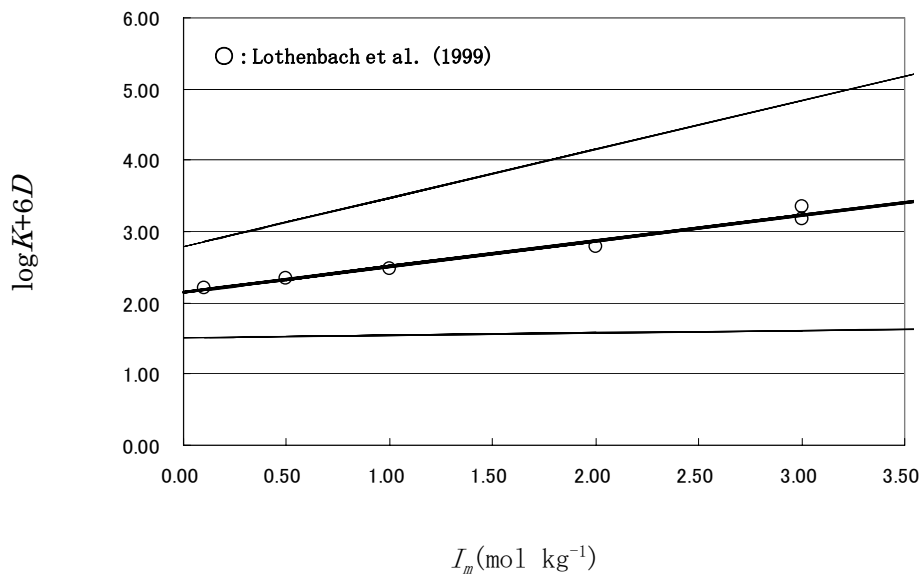


Figure 2-7. LiClO₄ 電解質溶液中での Pb²⁺ + 2Cl⁻ = PbCl₂(aq) の反応式に対する log*K*+6*D* と *I_m* の実験値に対するプロットと、最小二乗法による計算結果
 上下の細い線は 95%信頼区間を示す

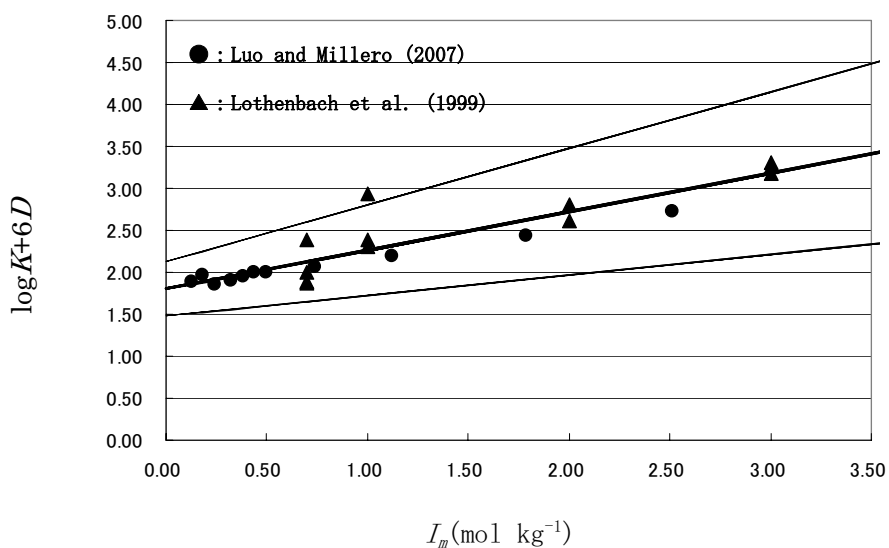


Figure 2-8. NaClO₄電解質溶液での $Pb^{2+} + 3Cl^- = PbCl_3^-$ の反応式に対する $\log K^*+6D$ と I_m の実験値に対するプロットと、最小二乗法による計算結果
上下の細い線は 95%信頼区間を示す

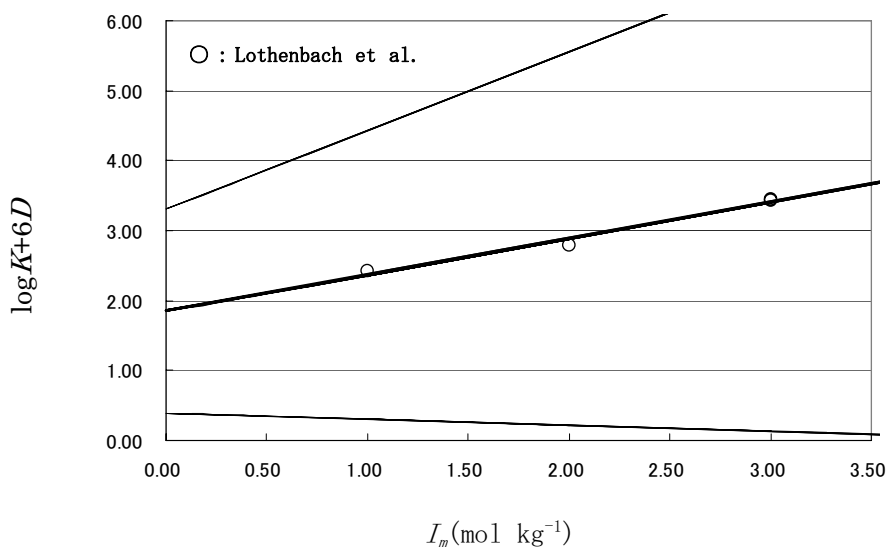


Figure 2-9. LiClO₄電解質溶液での $Pb^{2+} + 3Cl^- = PbCl_3^-$ の反応式に対する $\log K^*+6D$ と I_m の実験値に対するプロットと、最小二乗法による計算結果
上下の細い線は 95%信頼区間を示す

3. まとめ

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムにおける性能評価解析に用いる Pb の化学種の熱力学データの整備について検討を行った。

Pb の液/固相種についての熱力学データについては、Lothenbach et al. (1999)⁴⁾により詳細な検討がなされており、この報告値を JAEA-TDB に採用することとする。

1999 年以降に、Perera et al. (2001)⁶⁾および Luo and Millero (2007)⁷⁾により、 $\text{Pb}(\text{OH})_n^{2-n}$ および PbCl_n^{2-n} についてのイオン強度に対応した平衡定数が報告されている。本研究では、Perera et al. (2001)⁶⁾および Luo and Millero (2007)⁷⁾での報告値と、Lothenbach et al. (1999)⁴⁾で用いられた値により、 $\text{Pb}(\text{OH})_n^{2-n}$ および PbCl_n^{2-n} のイオン強度 0 における平衡定数の導出を行った。反応式に対する平衡定数を Table 3 に示す。

本研究では、 $\text{Pb}(\text{OH})_n^{2-n}$ ($n=1-3$) および PbCl_m^{2-m} ($m=1-3$) について、Lothenbach et al. (1999)⁴⁾ が選定値に用いた $\log K$ に、信頼性が高い Perera et al. (2001)⁶⁾ や Luo and Millero (2007)⁷⁾ の $\log K$ を追加した上で SIT 法を適用したものであることから、本報告で導出した $\log K^0$ は Lothenbach et al. (1999)⁴⁾ の設定値に比べて信頼性が向上したと考えられる。

Table 3. 選定された $\text{Pb}(\text{OH})_n^{2-n}$ および PbCl_n^{2-n} の平衡定数

| Reaction | $\log K$ | |
|--|----------|------------|
| $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{PbOH}^+ + \text{H}^+$ | -6.91 | ± 0.36 |
| $\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$ | -16.11 | ± 0.71 |
| $\text{Pb}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$ | -26.27 | ± 1.18 |
| $\text{Pb}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{PbCl}^+$ | 1.48 | ± 0.10 |
| $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2(\text{aq})$ | 2.07 | ± 0.17 |
| $\text{Pb}^{2+} + 3\text{Cl}^- = \text{PbCl}_3^-$ | 1.80 | ± 0.32 |

参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構：地層処分研究開発第2次取りまとめ分冊3 地層処分システムの安全評価, JNC TN1400 99-023 (1999).
- 2) A. Kitamura, K. Fujiwara, R. Doi, Y. Yoshida, M. Mihara, M. Terashima and M. Yui: JAEA Thermodynamic Database for Performance Assessment of Geological Disposal of High-level radioactive and TRU Wastes, JAEA-Data/Code 2009-024 (2010).
- 3) H. Wanner: TDB-1: Guidelines for the review procedure and data selection, Nuclear Energy Agency in Organization for Economic Co-operation and Development (OECD/NEA) (2000).
- 4) B. Lothenbach, M. Ochs, H. Wanner and M. Yui : Thermodynamic data for the speciation and solubility of Pd, Pb, Sn, Sb, Nb and Bi in aqueous solution, JNC TN8400 99-011 (1999).
- 5) I. Grenthe, J. Fuger, R.J.M. Konings, R.J. Lemire, A.B. Muller, C. Nguyen-Trung and H. Wanner : The Chemical Thermodynamic of Uranium , OECD Nuclear Energy Agency, North-Holland, Amsterdam (1992).
- 6) W.N. Perera, G. Hefter and P.M. Sipoş : “An investigation of the Lead(II)-hydroxide system” , Inorg. Chem., 40, pp. 3974-3978 (2001).
- 7) Y. Luo and F.J. Millero : “Stability constants for the formation of lead chloride complexes as a function of temperature and ionic strength” , Geochim. Cosmochim. Acta, 71, pp. 326-334 (2007).
- 8) A. Olin : “Studies on the hydrolysis of metal ions” , Acta Chem. Scand., 14, pp. 126-150 (1960).
- 9) R. Hugel: “No 253. -Etude de l' hydrolyse de l' ion Pb^{2+} dans les solutions de perchlorate de sodium” , Bull. e Soc. Chim. France, 7, pp. 1462-1469 (1964).
- 10) Y. Lee : “The pH equilibria of the 3-Bromo-5-sulfosalicylate ion in alkaline

- solution” , Acta. Chem. Scand, A30, pp. 586-592 (1976).
- 11) C.J. Lind : “Polarographic determination of lead hydroxide formation constants at low ionic strength” , Environ. Sci. Technol., 12, pp. 1406-1410 (1978).
- 12) J.J. Cruywagen and R.F. Van de Water : “The hydrolysis of lead (II). A potentiometric and enthalpometric study” , Talanta, 40, pp. 1091-1095 (1993).
- 13) A.B. Garrett, S. Vellenga and G.M. Fontana : “The solubility on red, yellow, and black lead oxides (2) and hydrated lead oxide in alkaline solutions. The character of the lead-bearing ion.” J. Am. Chem. Soc., 61, pp. 367-373 (1939).
- 14) B. Carell and A. Olin : “Studies on the hydrolysis of metal ions; 31. The complex formation between Pb^{2+} and OH^- in Na^+ (OH^- , ClO_4^-) medium” , Acta Chem. Scand., 14, pp. 1999-2008 (1960).
- 15) D. Ferri, I. Grenthe, S. Hietanen and F. Salvatore : “Studies on metal carbonate equilibria. 18. Lead(II) carbonate complexes in alkaline solutions” , Acta Chem. Scand., A41, pp. 349-354 (1987).
- 16) E. Righellato and C.W. Davies : “The extent of dissociation of salts in water. Part II. Uni-bivalent salts” , Trans. Faraday Soc., 26, pp. 592-600 (1930).
- 17) G.H. Nancollas : “Thermodynamics of ion association. Part I. Lead chloride, bromide, and nitrate” , J. Chem. Soc., 4, pp. 1458-1463 (1955).
- 18) V.E. Mironov, V.A. Kul' ba, F.Y., Fedorov and A.V. Fedorova : “Chloro-complexes of lead(II)” , Russ. J. Inorg. Chem., 9, pp. 1155-1157 (1964).
- 19) V.A. Fedorov, L.P. Shishin, S.G. Likhacheva, A.V. Federova and V.E. Mironov : “Influence of the ionic strength of the solution on the formation of the bromochloro-complex of lead (II)” , Russ. J. Inorg. Chem., 17, pp. 41-43 (1972).
- 20) F. Vierling : “No 644 - Interpretation plus elaboree des equilibres entre les ions Pb^{2+} et Cl^- -solubilite de $PbCl_2$ a 25 °C dans les solutions $Na^+(ClO_4^-, Cl^-)$ 4M” , Bull. Soc. Chim. France, 11, pp. 4096-4099 (1972).

- 21) A.M. Bond and G. Hefter : “Influence of anion-induced adsorption on half-wave potentials and other polarographic characteristics”, *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 42, pp. 1-23 (1973).
- 22) M.H. Hutchinson and W.C.E. Higginson : “Stability constants for association between bivalent cations and some univalent anions”, *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 1247-1253 (1973).
- 23) L. Sipos, P. Balenta, H.W. Nurnberg and M. Branica: “Voltammetric determination of the stability constants of the predominant labile lead complexes in sea water”, *Lead Maritime Environ.*, pp. 61-76 (1977).
- 24) M. Lovric and M. Branica : “Application of ASV for trace metal speciation IV: Determination of lead-chloride stability constants by rotating mercury coated glassy carbon electrode”, *Croatica Chem. Acta*, 53, pp. 503-508 (1980).
- 25) A.K. Prasad and B. Prasad : Dissociation of $PbCl^+$ in aqueous solutions and related thermodynamic quantities., *Indian Chem. Soc.*, L VII, pp. 155-159(1980).
- 26) R.H. Byrne, R.W. Young and W.L. Miller : “Lead chloride complexation using ultraviolet molar absorptivity characteristics”, *J. Solution Chem.*, 10, pp. 243-251 (1981).
- 27) H. Bendiab, J. Meullemeestre, M-J. Schwing and F. Vierling : “Thermodynamic constants and electronic spectra of lead (II) chloro-complexes in aqueous solutions”, *J. Chem. Res.*, pp. 280-281 (1982).
- 28) R. Röhl : “Trace metal speciation in sea water - a paper electrophoretic approach”, *Anal. Chim. Acta*, 135, pp. 99-110 (1982).
- 29) R.H. Byrne and W.L. Miller : “Medium composition dependence of lead (II) complexation by chloride ion”, *Am. J. Sci.*, 284, pp. 79-94 (1984).
- 30) J. Lozar, L. Schuffenecker, G. Cudey and J.B. Bourdet : “Determination a 25 °C des proprietes thermodynamiques des complexes chlores du plomb divalent a partir

de mesures de solubilité dans des solutions aqueuses de force ionique inférieure à 1 mol kg^{-1} , *Thermochim. Acta*, 79, pp. 171-186 (1984).

- 31) T.M. Seward : “The formation of lead (II) chloride complexes to 300°C: A spectrophotometric study”. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, pp. 121-134 (1984).
- 32) A. Mgaidi, W. Furst, and H. Renon : “Representation of the solubility of lead chloride in various chloride solutions with Pitzer’s model”, *Metallurgical Transactions*, 22B, pp. 491-498 (1991).

付録 A. $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ および PbCl_4^{2-} の平衡定数A. 1 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ および PbCl_4^{2-} の平衡定数の導出

本研究において Perera et al. (2001)¹⁾ および Luo and Millero (2007)²⁾ の実験値を用いて $\text{Pb}(\text{OH})_n^{2-n}$ および PbCl_n^{2-n} の平衡定数の導出を行った。解析の結果、 $\text{Pb}(\text{OH})_n^{2-n}$ では、 PbOH^+ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{aq})$ および $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ 、 PbCl_n^{2-n} については、 PbCl^+ 、 $\text{PbCl}_2(\text{aq})$ および PbCl_3^- について平衡定数を導出した。しかし、 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ および PbCl_4^{2-} については、化学種が存在することは予想されるが、実験データが不十分であったため、平衡定数の導出を行うことができなかった。

しかしながら、網羅性の観点より $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ および PbCl_4^{2-} についての平衡定数を設定する必要がある。ここでは、JAEA-TDB³⁾ のデータベース開発の基準は満足しないものの、ある程度の傾向性を妥当に予測できる値を暫定値として設定することとする。

A. 1. 1 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ の $\log K^0$ および $\Delta \epsilon$ の導出

$\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ は高アルカリ領域で生成されると予想される。しかし、 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ のイオン強度 0 における平衡定数を導出するためには、式(9)を用いた解析において、異なるイオン強度の条件で取得された平衡定数が必要である。Perera et al. (2001)¹⁾ ではイオン強度 1 mol kg^{-1} と 5 mol kg^{-1} における平衡定数を報告しているが (Table 2-1)、 5 mol kg^{-1} は SIT 活量係数補正法の適用限界を超えているため、 1 mol kg^{-1} の条件における平衡定数の測定値のみが適用できることとなる。しかし、イオン強度の値に変化がなければ、イオン強度 0 における値を導出できないため、2.2.1 節では、 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ の平衡定数の選定を行っていない。

ここでは、Perera et al. (2001) の 1 mol kg^{-1} と 5 mol kg^{-1} の平衡定数の報告値 (Table 2-1) を用いて、式(9)により、イオン強度 0 での $\log K^0$ および $\Delta \epsilon$ を最小二乗法により導出し、暫定値として設定する (Figure A1)。解析の結果、

$$\log K^0 = -38.78 \pm 0.74, \quad \Delta \epsilon = 0.19 \pm 0.25$$

となった。

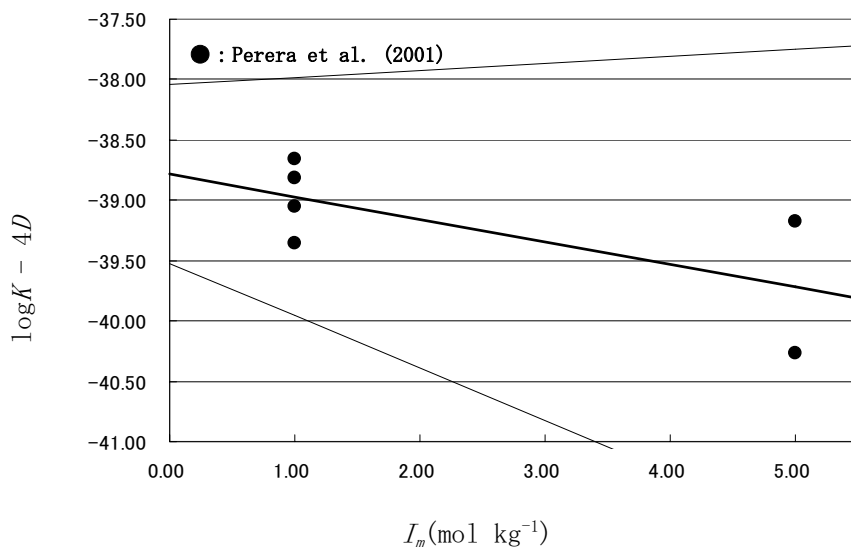


Figure A1. NaClO₄ 電解質溶液での Pb²⁺ + 4H₂O = Pb(OH)₄²⁻ + 4H⁺ の反応式に対する logK-4D と I_m の実験値に対するプロットと、最小二乗法による計算結果
 上下の細い線は 95%信頼区間を示す

A. 1. 2 PbCl₄²⁻ の logK^o および Δε の導出

PbCl_n²⁻ⁿ に対する平衡定数の検討を 2. 2. 2 節で行った。Luo and Millero (2007)²⁾ では PbCl⁺, PbCl₂(aq) および PbCl₃⁻ についてイオン強度に対する平衡定数の実験値が報告されており、これらのデータより平衡定数を導出した。PbCl₄²⁻ についてはイオン強度に対する平衡定数のデータが Lothenbah et al. (1999)⁴⁾ にまとめられている。しかし、データ数が少なく、同一電解質により得られた報告値を用いた解析では、イオン強度が 0 mol kg⁻¹ での平衡定数を導出することはできない。

ここでは、Lothenbach et al. (1999)⁴⁾ で取りまとめている NaCl, HCl, NaClO₄ および LiClO₄ について得られている平衡定数 (Table 2-11) を同一のグラフ上にプロットし、その分布より、logK^o と Δε を導出した (Figure A2)。導出の結果、

$$\log K^o = 1.33 \pm 0.83, \quad \Delta \epsilon = -0.34 \pm 0.30$$

となった。

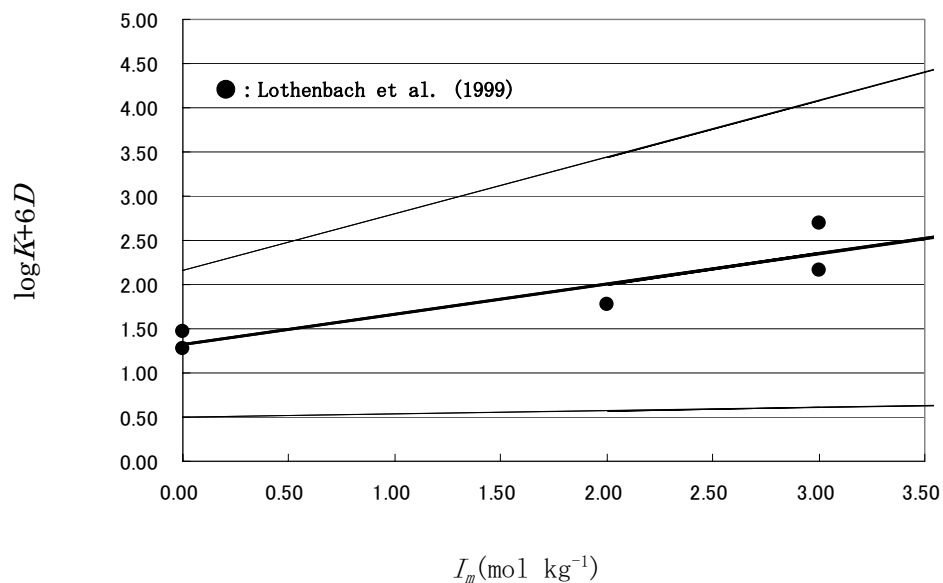


Figure A2. LiClO_4 , NaClO_4 , NaCl および HCl 溶液で取得された $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2(\text{aq})$ の反応式に対する $\log K+6D$ と I_m の実験値に対するプロットと、最小二乗法による計算結果
上下の細い線は 95%信頼区間を示す

参考文献

- 1) W.N. Perera, G. Hefter and P.M. Sipos : “An investigation of the Lead(II)-hydroxide system”, Inorg. Chem., 40, pp. 3974-3978 (2001).
- 2) Y. Luo and F.J. Millero : “Stability constants for the formation of lead chloride complexes as a function of temperature and ionic strength”, Geochim. Cosmochim. Acta, 71, pp. 326-334 (2007).
- 3) A. Kitamura, K. Fujiwara, R. Doi, Y. Yoshida, M. Mihara, M. Terashima and M. Yui : JAEA Thermodynamic Database for Performance Assessment of Geological Disposal of High-level radioactive and TRU Wastes, JAEA-Data/Code 2009-024 (2010).
- 4) B. Lothenbach, M. Ochs, H. Wanner and M. Yui : Thermodynamic data for the speciation and solubility of Pd, Pb, Sn, Sb, Nb and Bi in aqueous solution, JNC TN8400 99-011 (1999)

付録 B. Pb 液中化学種のギブズの生成自由エネルギー導出

B.1 液中化学種のギブズの自由エネルギー

本研究において選定された平衡定数を用いて液中化学種のギブズの生成自由エネルギーを計算する。

本研究で選定した平衡定数より液中化学種および固相種のギブズの生成自由エネルギーを導出するには、 H^+ 、 $H_2O(1)$ 、 Pb^{2+} および Cl^- のギブズの生成自由エネルギーが必要である。これらの化学種については Grenthe et al. (1992)¹⁾より熱力学データを引用した。計算に用いたギブズの生成自由エネルギーを Table. B-1 に示す。

Table 3 に示されている反応式に対する平衡定数は、

$$\log K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT \ln(10)} \quad (B1)$$

により計算される。R は気体定数 ($8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)¹⁾であり、T は温度 (25°Cであれば 298.15 K) である。式 B1 により反応のギブズの自由エネルギーを導出し、Table 3 および付録 A に示される反応式の関係により、 $Pb(OH)_n^{2-n}$ および $PbCl_n^{2-n}$ のギブズの生成自由エネルギーを計算した。結果を Table B-2 に示す。

Table B-1. $\Delta_f G^0$ 算出に用いたデータ*

| 化学種 | $\Delta_f G^0$, kJ mol ⁻¹ |
|-----------|---------------------------------------|
| H^+ | 0.000 ±0.000 |
| $H_2O(1)$ | -237.140 ±0.041 |
| Pb^{2+} | -24.238 ±0.399 |
| Cl^- | -131.217 ±0.117 |

* Grenthe et al. (1992)¹⁾の auxiliary data を引用

Table B-2. 評価を行った液中化学種の $\Delta_f G^\circ$

| 化学種 | $\Delta_f G^\circ$, kJ mol ⁻¹ |
|-----------------------------------|---|
| PbOH ⁺ | -221.935 ± 2.094 |
| Pb(OH) ₂ (aq) | -406.561 ± 4.073 |
| Pb(OH) ₃ ⁻ | -585.708 ± 6.748 |
| Pb(OH) ₄ ²⁻ | -751.440 ± 4.244 |
| PbCl ⁺ | -163.903 ± 0.706 |
| PbCl ₂ (aq) | -298.488 ± 1.062 |
| PbCl ₃ ⁻ | -428.163 ± 1.881 |
| PbCl ₄ ²⁻ | -556.698 ± 4.760 |

参考文献

- 1) I. Grenthe, J. Fuger, R. J. M. Konings, R. J. Lemire, A. B. Muller, C. Nguyen-Trung and H. Wanner : The Chemical Thermodynamic of Uranium, OECD Nuclear Energy Agency, North-Holland, Amsterdam (1992).
- 2) B. Lothenbach, M. Ochs, H. Wanner and M. Yui : Thermodynamic data for the speciation and solubility of Pd, Pb, Sn, Sb, Nb and Bi in aqueous solution, JNC TN8400 99-011 (1999)

