

溶解度法による熱力学データ整備
(翻訳資料)

Thermodynamic Data Development Using the Solubility Method
(Translated Document)

(訳)土井 玲祐 岩田 孟 北村 暁

(Translated by) Reisuke DOI, Hajime IWATA 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

May 2014

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

溶解度法による熱力学データ整備
(翻訳資料)

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
(訳) 土井 玲祐, 岩田 孟, 北村 暁

(2014年2月18日受理)

溶解度法は熱力学データを信頼性高く求めるのに最も有力な方法の一つである。熱力学データの具体的な内容は、1)個々の固相や複塩の溶解度積および 2)種々の配位子の錯形成定数であり、このような熱力学データは、3)広範な pH 域にわたる溶解度の評価、4)極めて難溶性な固相（例えば、4価のアクチニド）を生成する金属イオンの溶解度の評価、5)様々な廃棄物中での溶解度制限固相の決定、6)酸化還元に鋭敏な系における高温環境の評価に用いられる。本書は、溶解度法によってこのような熱力学データを取得する際の様々な特徴を記述することに焦点をあてたものである。本書は、研究テーマの選定、重要な変数を定義するためのモデル化、変数や実験パラメータの範囲の選定、結果の予測、一般的な設備の要件、実験の実施および実験データの解釈、といった溶解度研究の実施における様々な特徴を記述している。

本報告書は、熱化学データ及び熱化学データ解釈技術の整備に関する原子力機構とライ環境化学有限責任会社との共同研究計画（平成 23 年度国際共同研究）の中でダンパット・ライ博士が執筆した(Thermodynamic Data Development Using the Solubility Method)の翻訳である。この翻訳は、ダンパット・ライ博士の許可を得ている。なお、原文は JAEA-Technology 2013-002 として公開されている。

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

Thermodynamic Data Development Using the Solubility Method
(Translated Document)

(Translated by) Reisuke DOI, Hajime IWATA and Akira KITAMURA

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

(Received February 18, 2014)

The solubility method is one of the most powerful tools to obtain reliable thermodynamic data for 1) solubility products of discrete solids and double salts, 2) complexation constants for various ligands, 3) development of data in a wide range of pH values, 4) evaluation of data for metals that form very insoluble solids (e.g. tetravalent actinides), 5) determining solubility-controlling solids in different types of wastes and 6) elevated temperatures for redox sensitive systems. This document is focused on describing various aspects of obtaining thermodynamic data using the solubility method. This manuscript deals with various aspects of conducting solubility studies, including selecting the study topic, modeling to define important variables, selecting the range of variables and experimental parameters, anticipating results, general equipment requirements, conducting experiments, and interpreting experimental data.

Keywords: Solubility Method, Thermodynamic Data, Study Topic, Modeling, Variables, Experimental Parameter, Anticipating Results, Equipment Requirements, Interpreting Experimental Data

This document is a Japanese translation of “Thermodynamic Data Development Using the Solubility Method” written by Dr. Dhanpat Rai under the collaborative program between JAEA and Rai Enviro-Chem, LLC in FY2011.

Translated with the permission of Dr. Dhanpat Rai.

The original document has been already published as JAEA-Technology 2013-002.

目 次

1	緒言.....	1
2	研究テーマの選定.....	1
3	重要な変数を決めるための予備的なモデル化.....	2
4	変数および実験パラメータの範囲の選定.....	2
4.1	配位子濃度の範囲の選定.....	2
4.2	固相の選定と特性評価.....	3
4.3	酸化状態をコントロールするための酸化還元剤の選定.....	4
4.4	水素イオンの定量.....	6
4.4.1	イオン選択性電極による H^+ 濃度の決定（液界なし）.....	7
4.4.2	イオン選択性電極による H^+ 濃度の決定（液界あり）.....	7
4.4.3	H^+ の活量が既知で比較的高濃度の電解質を用いる実験を計画するための熱力学モデルの使用.....	9
4.5	配位子として炭酸イオンを含む実験.....	9
5	結果の予想.....	10
6	一般的に要求される設備.....	10
7	実験の実施.....	11
7.1	品質管理.....	12
8	実験データの解釈.....	13
	参考文献.....	15
	付録1 複合ガラス電極による高濃度電解質中の H^+ 濃度の決定：手順.....	26

Contents

1	Introduction.....	1
2.	Selection of study topic.....	1
3	Preliminary modeling to define important variables.....	2
4	Selection of range of variables and experimental parameters.....	2
4.1	Selecting a range in ligand concentrations.....	2
4.2	Selecting and characterizing solid phase.....	3
4.3	Selection of redox agents for controlling oxidation states.....	4
4.4	Quantification of hydrogen ion.....	6
4.4.1	Determining H ⁺ concentration using ISEs without liquid junctions.....	7
4.4.2	Determining H ⁺ concentration using ISEs with liquid junctions.....	7
4.4.3	Use of thermodynamic models to set up experiments for relatively concentrated electrolytes containing known H ⁺ activities.....	9
4.5	Experiments involving carbonate as a ligand.....	9
5	Expected results.....	10
6	General equipment requirements.....	10
7	Conducting experiments.....	11
7.1	Quality control.....	12
8	Interpreting experimental data.....	13
	References.....	15
	Appendix 1 Determining H ⁺ concentrations in concentrated electrolytes using combination glass electrode: Procedure.....	26

表リスト

表 1	NaH ₂ PO ₄ の重量モル濃度が様々な溶液(pH計によるそれぞれのpH測定値も表記)に対して、pHを2.5に固定するためのHClの重量モル濃度の計算値[13].....	19
表 2	酸化還元剤およびアクチニドを含む選択された反応の酸化還元電位.....	19
表 3	アクチニドを様々な酸化状態に制御するのに使用された酸化還元剤.....	20
表 4	20℃におけるHCl(0.0104 M)によるNaCl(5.5 mol/kg, 25 mL)の滴定([24]に倣った).....	21
表 5	様々な重量モル濃度のNaH ₂ PO ₄ 溶液のpHを2.5に固定するのに求められるHClの重量モル濃度を算出するために用いられるPitzwerモデルのイオン相互作用パラメータ.....	22
表 6	様々な重量モル濃度のNaH ₂ PO ₄ 溶液のpHを2.5に固定するのに求められるHClの重量モル濃度を算出するために用いられる無次元の標準モル生成自由エネルギー($\Delta_r G_m^0/RT$) (全ての値を [49]から引用).....	23

図リスト

図 1	様々な試験期間におけるpHを関数とするSnの全濃度(実線)およびSn-OH種(pH ≤ ~11.7ではスズ石(SnO ₂)と平衡、pH > ~11.7ではNa ₂ Sn(OH) ₆ (s)と平衡) [15]....	24
図 2	27日で平衡に到達したEDTA(0.0001 mol/kg)中のpHを関数とするFe(OH) ₃ (am)の溶解度(実線: Feの全濃度、他の線: 図中に記載されている様々な化学種の濃度) ([17]に倣った).....	24
図 3	EDTA(0.0001 mol/kg)中のpHを関数とするPuO ₂ (am)の溶解度(実線: 予想されるPuの全濃度、他の線: 図中に記載されている様々な化学種の濃度) ([17]に倣った)..	25
図 4	Orion-Ross 結合ガラス電極を用いた20℃におけるNaCl溶液(5.5 mol/kg)の0.0104 M HClによる滴定(生データは表4に記載) ([24]に倣った).....	25

This is a blank page.

1. 緒言

実験によって熱力学データを求めるには、多種多様な方法がある（例えば、溶解度法、分光法、イオン交換法、電位差測定法、等圧法、熱量測定法）。これらの方法のほとんどには、以下のように、それぞれ固有の制限がかかる。1)分光法は全ての化学種に対して有効なわけではなく、一般的に反応化学種がかなり高濃度で存在することが求められる。2)溶媒抽出法は全ての化学種に有効なわけではない。これは、抽出剤が多種多様な化学種に対応しきれていないからである。強い酸性条件や極めて狭い pH 範囲であれば一般的に抽出法が有効である。これは、求められている全 pH 域にわたる反応を調査することができないのと同様である（例えば、溶媒抽出法で得られた Th-ISA の文献値に関する議論について[1]を参照）。3)溶解度法は、沈殿/溶解速度が遅くない固相（例えば、室温下の 4 価結晶性のアクチニド二酸化物）に対しては有効ではない。また、極めて溶解度が高い固相であれば、様々な配位子に対する錯形成定数を求められないので溶解度法は適さない。したがって、信頼性のあるデータを求めるには、必要とされるできるだけ多くの方法を組み合わせることが常に最善の方法である。

溶解度法は、上述した制限を別にすると、熱力学データを信頼性高く求めるのに最も有力な方法の一つである。具体的には、1)個々の固相や複塩の溶解度積の導出、2)種々の配位子の錯形成定数の導出、3)広範囲な pH 域にわたるデータ取得、4)極めて難溶性な固相（例えば、4 価のアクチニド）を生成する金属イオンのデータ評価（比較的高濃度な金属濃度を必要とする手段の使用が困難になる。また、配位子が極めて強く錯形成する場合は、錯形成定数を求めるのに必要となる裸の金属イオンの信頼性の高い活量を求めにくくなる。）、5)様々な廃棄物中での溶解度制限固相の決定（例えば、放射性物質を含んだ廃棄体ガラス、汚染土壌。これらの問題に対してこの方法を巧く適用できた例として[2, 3]を参照）、6)酸化還元に鋭敏な系に対する温度上昇（例えば、[4, 5]を参照）。本書は、溶解度法によって熱力学データを取得する際の様々な特徴を記述することに焦点をあてたものである。本書中で議論の対象になっている例、支持となる引用および手順の詳細は、全て Rai およびその同僚の出版物から引用されているが、これらが唯一の例であるということではない。溶解度法の特徴に関して似たような見解を述べている著者が他にもいる。しかしながら、便宜上、我々の出版物から例を出して、本書の記述を支持することにした。本書は、研究テーマの選定、重要な変数を定義するためのモデル、変数や実験パラメータの範囲の選定、予測される結果、一般的な設備要求、実験の実施および実験データの解釈、といった溶解度試験の実施における様々な特徴を記述している。

2. 研究テーマの選定

研究対象元素は、廃棄物処分、環境設定あるいは産業工程における濃度に基づいて選定すべきである。また、その元素の重要性が、このような過程において認識されているかどうかに基づいても選定すべきである。元素を選定したのであれば、既存の熱力学データの批判的レビューを実施することが重要である。ある配位子が、以下に示すような状況において、有意な濃度で存在すること、あるいは与えられた元素と強く錯形成することが予想されるのであれば、その配位子について更なる研究を行うべきである。1) 与えられた配位子に関するデータがない場合、2) 存在するデータが限られている（例えば、唯一のデータの確認を必要とする場合、あるいは、利用できるデータが推定値にすぎない場合）、3) 配位子の錯形成定数の報告値に大きなバラツキがあり、その報告値が批判的レビューやうまく考えられた実験研究のモデル化と整合しない場合、4) データの取得方法に問題が多く、方法を改善することで信頼性の高い値を確実に求められる場合、5) 高温あるいは高濃度塩溶液（例えば、塩水）という条件が重要となる系において、このような系に適用するためのデータがない場合。

3. 重要な変数を決めるための予備的なモデル化

様々な変数値の範囲を決めたり、様々な変数値（例えば、pH）を望ましい値に固定できるような初期溶液組成を決めたりするのに、予備的なモデル化が役に立つことがある。特に、比較的高濃度の溶液の場合は、そうしなければ正確に決めることが困難になる。既存の熱力学データ、あるいは熱力学データの推定値（信頼性が疑わしく、検証が必要とされるものでも）は、対象配位子のある濃度範囲における対象固相の溶解度を計算するのに役立つ。これらの計算によれば、対象核種濃度がかなり増加すると計算される pH 域における配位子濃度範囲は、実験計画に反映される。例を挙げると、Rai et al.[6]は、1985年に利用できた Np(IV)-CO₃²⁻のデータを用いて、0.01 mol/kg の炭酸共存系において、pH ≥ 12 では Np(IV)濃度が > 0.01 mol/kg であると計算した。これらの計算値が正確かどうかを検証するために、Rai et al.[6]はこの pH ≥ 12 のアルカリ領域、0.01 mol/kg の炭酸共存系において NpO₂(am)の溶解度を調査した。その結果、実際に測定された Np(IV)濃度は、どの pH においても極めて低く Np の検出限界(～10⁻⁸ mol/kg)かその付近だったので、既存の Np(IV)-炭酸錯体のデータは信頼できないということが確認された。この初期調査が、An(IV)-炭酸錯体を求める更なる研究の根拠になった[7-12]。

配位子が pH 変化に敏感になるような広い配位子濃度範囲において、pH を固定して溶解度試験を行うことが求められることもある。このような場合、準備モデルを使わずに、pH を固定できるような酸濃度および配位子濃度を設定するのは先験的に不可能である。例えば、Rai et al.[13]はリン酸溶液 (0.0128～1.00 mol/kg) の pH を 2.5 に固定して研究を実施したかった。リン酸は多様な化学種 (H₃PO₄(aq), H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻および PO₄³⁻) に成りうるが、これらの化学種は溶液の pH およびイオン強度の変化に応じて変化するので、熱力学モデルの適用を行わないで pH を信頼できる値に固定することは困難である。この場合、我々は Pitzer モデルを用いて pH が 2.5 になるような HCl 濃度および NaH₂PO₄ 濃度のペアを計算した[13] (表 1)。このように調整された平衡溶液の pH を測定してみると、計算値とよく一致しており (表 1)、この計算方法は有益であることが示された。

4. 変数および実験パラメータの範囲の選定

4.1 配位子濃度の範囲の選定

多くの固相は水酸化物あるいは酸化物であり、多くの反応に H⁺/OH⁻が含まれる。したがって、多くの研究に関して pH や pOH が主たる変数となる。たいていの水の pH は、平常の環境中では 4～9 のかなり狭い範囲におさまるけれども[14]、様々な支配反応をより正確に究明するために、極めて強い酸性条件から高アルカリ条件下での研究が求められることが多い。さらに、多くの酸化物や水酸化物（例えば、Fe(OH)₃, Al(OH)₃, 4 価のアクチニドの水和酸化物, 3 価のアクチニドの水酸化物）は、環境中の中間的な pH 域において極めて難溶性（溶解度が検出下限値か検出下限値付近）であるため、溶解度を制限している反応を明確にするためには、この範囲を超える pH が研究計画に組み込まれていることが絶対不可欠である。

溶解度法は、固相と結びついている配位子（例えば、固相 MX における X）の濃度や金属（例えば、固相 MX における M）に対する錯形成定数を与えるための別の配位子の濃度を関数として実施しなければならない。金属イオンが加水分解する場合、固相が酸化物か水酸化物である場合、および配位子の化学形が pH を関数として変化する場合は、配位子濃度に加えて pH も関数として溶解度を調査しなければならない。金属や配位子が酸化還元で鋭敏なのであれば、Eh を関数とした研究や Eh を固定した研究が必要である。様々な要素がもとになって選定すべき変数範囲が決まる。これらの要素を解説するために、具体例をいくつか紹介する。

pH を関数とする研究においては、pH 範囲やある pH 範囲内で選ばれる pH データの数は、以下の 2 つの異なる基準に基づいて決められる。1) 熱力学モデルの適用 (データが利用できる場合)、2) 広範囲な pH 域における数ポイントの予備セットおよび金属濃度が様々な pH 依存性を示すような重要な pH 範囲における多くのデータポイントを備えたセットの設定。例えば、 $\text{SnO}_2(\text{c})$ の溶解度研究[15]において、 $\text{SnO}_2(\text{c})$ は極めて難溶性で、意味のあるデータを取得するには極めて強い酸性条件下 (正確な条件は不明) で多くのデータが必要になることが知られている。我々は $\text{pH} = 0 \sim 3.5$ の範囲では多くのデータを定め、 pH が約 $3.5 \sim 14.3$ の範囲で数ポイントを定めた (図 1)。その結果、 pH が $0 \sim 1.5$ の低 pH 域はよく把握できた ($\text{SnO}_2(\text{c})$ の溶解度が pH 上昇に伴って減少し $\text{pH} = 1.5$ 付近において検出下限値に到達)。 $\text{pH} > 8$ (SnO_6^{2-} が支配的になることで pH 上昇に伴って溶解度が増加したり、あるいは複塩 ($\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$) の生成により溶解度が一定になったりする) では、データ数は十分とはいえない。そこで、この $\text{pH} > 8$ で溶解度を制限する可能性のある反応の情報を取得することが、支配的な反応を十分に調査するための更なる溶解度研究の動機になった。

金属イオン (例えば、 $\text{Fe}(\text{III})$ および $\text{Pu}(\text{IV})$) および配位子 (例えば、エチレンジアミン四酢酸 (ethylenediaminetetraacetate, EDTA)) が共に pH 変化の影響を受ける場合の変数の選定手順を説明するのに、次のような例を挙げる。EDTA は H^+ と 6 つまで結合する [16]。その結果、7 つの化学種を生成し ($\text{H}_6\text{EDTA}^{2+}$, H_5EDTA^+ , $\text{H}_4\text{EDTA}(\text{aq})$, H_3EDTA^- , $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$, HEDTA^{3-} , EDTA^{4-})、pH 変化に伴って支配的に溶存する EDTA の化学種も変わる。 $\text{Fe}(\text{III})$ や $\text{Pu}(\text{IV})$ とこれらの様々な EDTA 種の錯形成定数を導出するのは、困難であると推測される (この系に関する知見はない)。これらの錯形成定数を求めるための実験的アプローチとして、 $\text{Fe}(\text{III})$ および $\text{Pu}(\text{IV})$ の固相の溶解度実験 (広範囲にわたる pH を関数とし、固定する EDTA 濃度は少なくとも 2 パターン) の予備セットを用いるべきである。そのような $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (2 ライン水酸化鉄(III)) の実験結果 (図 2) を解釈すると、 $\text{pH} > \sim 2$ では 2 つの $\text{Fe}(\text{III})$ -EDTA 錯体 (FeEDTA^- および $\text{Fe}(\text{OH})\text{EDTA}^{2-}$) だけが重要であることがわかった。EDTA⁴⁻ だけが Fe^{3+} との錯形成において重要で、他の EDTA 種 (H_3EDTA^- , $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$, HEDTA^{3-}) は顕著には錯形成しなかった。これらのデータをもとにして、pH を固定して ($\text{Fe}(\text{III})$ -EDTA 錯体が支配的になる pH に設定すべきである。この例だと、 FeEDTA^- が支配的になるおよそ $\text{pH} = 2 \sim 6$ および $\text{Fe}(\text{OH})\text{EDTA}^{2-}$ が支配的になるおよそ $\text{pH} = 6 \sim 12$)、EDTA 濃度を関数として、様々な化学種との錯形成定数を信頼性高く求めるための更なる溶解度試験を計画すべきである。同じように、pH を関数とした $\text{PuO}_2(\text{am})$ の溶解度試験 (EDTA 濃度 = 0.0001 mol/kg) では、pH によって支配的な $\text{Pu}(\text{IV})$ -EDTA 化学種が異なった [17] ($\text{Pu}(\text{OH})\text{EDTA}^-$ ($\text{pH} < \sim 5.5$), $\text{Pu}(\text{OH})_2\text{EDTA}^{2-}$ ($\sim 5.5 < \text{pH} < 9.5$), $\text{Pu}(\text{OH})_3\text{EDTA}^{3-}$ ($\text{pH} > 9.5$)) (図 3)。 $\text{Fe}(\text{III})$ -EDTA の場合と同じように、EDTA⁴⁻ だけが $\text{Pu}(\text{IV})$ との錯形成において重要であり、他の EDTA 種 (H_3EDTA^- , $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$, HEDTA^{3-}) が生成する場合でも、その錯形成は重要ではない。これらのデータをもとにして、pH を固定して ($\text{Pu}(\text{IV})$ -EDTA 錯体が支配的になる pH に設定すべき)、EDTA 濃度を関数として、様々な化学種との錯形成定数を信頼性高く求めるための更なる溶解度試験を計画すべきである。

4.2 固相の選定と特性評価

様々な基準に基づいて、研究に適切な固相は選定される。その基準とは、1) 溶解度積が不明あるいは不確実であり、溶解度積を確認する必要があるような固相、2) 溶解度積が既知である程度低溶解度である固相で、その固相の金属イオンと別の配位子との錯形成定数を求めるのに好ましい固相、3) 過飽和法でも不飽和法でも溶解度が求められる固相 (固相は、結晶質あるいは非結晶質で、純粋な相あるいは固溶体である)。溶解度が標準大気条件下では過飽和側、不飽和側の両方から求められないような場合は、両側から求められるように実験手順を変更 (例えば、高温下)

しなければならない¹。

多種多様な手法（例えば、X線回折、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)、分光法および化学分析)を単独で、あるいは組み合わせて用いることで固相の特性評価ができる。本書ではこれらの手法については記述しないが、平衡に到達した固相の本質を把握するために溶解度実験の前後に利用可能な最善の方法で徹底的に固相の特性評価をしなければならない、ということは強調しておく。溶解度がある変数を関数として変化するのであれば、溶解度が変化する条件を選んで固相の特性評価を実施しなければならない。

研究に用いる固相量は注意して決めなければならない。以下の条件を十分に満たす固相量にすべきである。1) 与えられた条件下で溶解しうる最大量を超過する量、2) 溶解した後、固相の特性評価が実施できる程の十分な量の固相が残る、3) 固相が研究対象の配位子に対して吸着剤となる場合がある（例えば、EDTA に対する $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{am})$ ）。そのような場合は、配位子濃度への影響を最小限にし、固相への吸着が配位子濃度にほとんど影響しないことが保証できるように、固相量を縮小する必要がある。

4.3 酸化状態をコントロールするための酸化還元剤の選定

種々のアクチニド (U, Np および Pu) や放射性廃棄物処分における他の重要元素（例えば、Tc および Se）は、環境中の pH および Eh 範囲において複数の酸化状態を示す。したがって、これらの様々な酸化状態を含めて実験を評価するには、実験期間中、特定の酸化状態に安定していることが求められる。酸化状態を安定させる最善の方法の一つは、実験期間中に酸素分圧をコントロールする能力を備えた適切な酸化還元剤を使用することである。この節では、様々な酸化還元剤とそれらに求められる特性について、酸素分圧のコントロール方法とともに簡潔に議論する。

伝統的に、酸素分圧は雰囲気制御グローブボックスを用いることで制御されてきた。予備精製した不活性ガス（例えば、 $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{Ar}(\text{g})$ ）を用いれば、確実に酸素は約 10 ppm（これは約 10^{-7} 気圧の酸素分圧に相当）にコントロールされる。これは空気中での酸素分圧($10^{-0.68}$ 気圧以下)からは大きく改善されているが、種々のアクチニドの還元状態の多くを維持するには十分低い酸素分圧ではない（例えば、U(IV)を維持するには約 10^{-65} 気圧、Np(IV)であれば約 10^{-42} 気圧が必要）。

我々は、グローブボックス中の空気を蒸留水および鉄粉の懸濁液に通し、グローブボックスの動作上の問題になる湿気を取り除くためにこれを乾燥させることにより、U(IV)を維持するのに求められる程度の極めて低い酸素分圧を維持することができた。単に酸素分圧をコントロールすれば、求められる酸化状態を十分維持できるわけではないということは、言及されるべきであり、適切な酸化還元剤が伴わなければならない。更に、試験管には常に蓋をしておき、微量の酸素が不注意で試験管に混入しないように、試験管がグローブボックス雰囲気にさらされるのは出来る

¹ 室温下で液相から直ちに沈殿しうる結晶質固相（例えば、 $\text{CaCO}_3(\text{c})$, $\text{CaSO}_4(\text{c})$, $\text{BaSO}_4(\text{c})$, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{c})$ ）、非結晶質の純粋な固相あるいは固溶体は、その溶解度を過飽和法でも不飽和法でも求められるので溶解度法が適するという事は言及されるべきである。例えば、結晶質の4価のアクチニドの二酸化物のような固相は、室温下では生成しない。また、アクチニドは放射性なので、その放射線分解によりこれらの固相は室温で非結晶質になることもある[18]。比較的高温（例えば、90 °C）にすることでこのような現象はなくなり、4価の水和酸化物は結晶質の酸化物に変化する[4,5]。したがって、結晶質の4価の二酸化物の溶解度積を溶解度法により調査する場合は、溶解度を過飽和法でも不飽和法でも求められるように比較的高温条件下で実験する必要があるであろう。

限り短い時間としなければならない。

多種多様な観点から酸化還元剤を理解しておく必要がある。この観点というのは、次のようなものである。1) 作用および望まれる特性、2) 酸化還元剤に関する利用可能なデータ、3) 選定基準および4) 酸化還元剤に鋭敏な放射性元素に対して実験的に評価された酸化還元剤。酸化還元剤の作用として、次のことが含まれる。1) サンプルに不注意で酸素が添加されても対象元素が酸化されないように、酸化還元剤が酸素と相互作用する、2) 対象元素にとって酸化剤あるいは還元剤として作用する、あるいは3) 定められた酸化状態にコントロールすべく Eh を特定の値に維持できるような酸化還元緩衝剤として働く。

酸化還元剤は、次のようなものが望ましい。1) 反応速度が速い、2) 対象元素と強く錯形成しない、あるいは錯形成する場合にはその相互作用に関する熱力学データが利用可能である、3) 系の pH を変化させない、4) 対象となる pH 範囲で効果的である、5) 室温で効果的である、および6) 可溶性である。利用可能な酸化還元剤に関する情報が、様々な出版物に記載されている(例えば、Handbook of Physics and Chemistry[19]および Newton が執筆したアクチニドに関する文献[20])。

ある酸化還元剤によって求められる電位になるかどうかを調べるために、まずは酸化還元電位[左辺に酸化体(Ox)、右辺に還元体(Red)、反応に関与する電子数を n で表した(1)式]あるいは酸化還元剤を含む反応およびコントロールされる化学種の平衡定数(K^0)を表にまとめる必要がある。



平衡定数値だけが利用可能である場合は、(2)式 (F はファラデー定数: $96485.309 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$, R は気体定数: $8.31451 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ および T は絶対温度(25 °C で 298.15 K) [21]) を 25 °C の場合に変換した(3)式を用いて、平衡定数値をボルト(V)単位の酸化還元電位(E^0)に変換することができる。特定の酸化状態にコントロールするために、ある酸化還元剤が電位的に適切かどうかを決めるのに、対象化学種を含む反応の酸化還元電位を酸化還元剤の酸化還元電位と比較する。

$$-nFE^0 = -RT(\ln K^0) \quad (2)$$

$$E^0 = (\log_{10} K^0)/(16.9 n) \quad (3)$$

例えば、1) 亜二チオン酸イオン($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$), Fe, Zn, Pb, Fe^{2+} を含む反応の標準電極電位は、全て Pu^{4+} が Pu^{3+} に還元する反応の標準電極電位より低いので(表 2)、これらの酸化還元剤は全て電位的に Pu(IV)を Pu(III)に還元できる。2) Fe(III)/Fe(II)の標準電極電位は、U(VI)/U(IV)のものより貴なので(表 2)、Fe(III)/Fe(II)は潜在的に U(VI)を U(IV)に還元するよりもむしろ U(IV)を U(VI)に酸化するであろう。ある酸化還元対もしくは酸化還元反応が酸化剤として働くか、あるいは還元剤として働くかは、問題の 2 つの酸化還元対の標準電極電位の比較に基づいているということは、述べておく必要がある。ある酸化還元対の標準電極電位がもう一方の酸化還元対のものより低い場合は、その酸化還元対は還元剤として働く(上述の Pu(IV)/Pu(III)に対する Fe(III)/Fe(II))。しかし、一方で、ある酸化還元対の標準電極電位がもう一方の酸化還元対のものより高い場合は、その酸化還元対は酸化剤として働く(上述の U(VI)/U(IV)に対する Fe(III)/Fe(II))。

酸化還元剤の効果は、その相対的な電位だけでなく反応速度にも依存する。言い換えれば、酸化還元剤が望ましい電位を持つというだけでは、あらゆる条件下で効果的ということにはならない。例えば、 $\text{H}_2(\text{g})$ 、金属 Pb および金属 Zn は全て U(VI)を U(IV)に還元するに足る低い標準電極電位を有するが(表 2)、 $\text{H}_2(\text{g})$ は高温条件を必要とするし、室温では強酸性条件のみで効果的である[22]。また、金属 Zn は試行された他の酸化還元剤(例えば、金属 Fe, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ および EuCl_2 [4, 22,23])

ほど効果的ではなかった。

アクチニドは放射性廃棄物における重要な成分である。したがって、特定の酸化状態を制御あるいは維持するために必要となる様々な酸化状態に関する熱力学データを得るために、酸化還元鋭敏なアクチニドに関して多くの研究がなされてきた。一般的に、我々が興味を持つ酸化状態が、最も卑（例えば、Pu の場合の Pu(III)）であったり、最も貴（例えば、Pu の場合の Pu(VI)）なのであれば、多量の還元剤あるいは酸化剤を用いて比較的容易にこれらの酸化状態をコントロールできる。一般的に、中間の酸化状態（例えば、Pu(IV)あるいはPu(V)）に正確にコントロールするのはより困難である。酸化還元剤の選定の手助けとするために、酸化還元鋭敏なアクチニドの酸化状態に関する見解をいくつか以下に議論する。U の場合、U(VI)は大気中で安定、U(V)はコントロールし難い、U(IV)は強い還元剤を用いれば制御できる。Np の場合、Np(V)は大気中で安定な酸化状態で、Np(VI)は強い酸化剤を必要とし、Np(IV)は強い還元剤を必要とする。この際、Np を 3 価にまで還元しないような還元剤を選ぶよう注意しなければならない。Pu の場合、Pu(VI)は強い酸化剤を必要とし、Pu(III)は還元剤を必要とし、還元剤を用いて Pu(V)および Pu(IV)にコントロールすることは一般的に難しい。

前述したように、ある酸化状態をコントロールするために、酸化還元剤が適切かどうかは、様々な要素がもとになって決まる。異なる条件下において酸化還元剤が速度論的に不活発になる可能性があるため、ある酸化状態にコントロールするのに酸化還元剤が効果的かどうかは実験により検証されなければならない。我々が自身の実験で使用し、特定の元素との使用が検証された酸化還元剤とその元素の酸化状態を表 3 にまとめた。

4.4 水素イオンの定量

地質学的に重要な鉱物および放射性元素の固相の多くは、酸化物あるいは水酸化物である。更に、多くの塩（EDTA やイソサッカリン酸のような有機酸の塩およびリン酸塩や炭酸塩のような無機の弱酸の最も顕著な塩）は水素と反応し、電位差滴定法は水溶液中で平衡定数を決定するのに広く用いられる。Rand et al.[21]が指摘しているように、水素イオンの活量あるいは濃度の測定には、多くの研究者が考慮してこなかった多くの問題が満ちている。したがって、多くの系に対して信頼性のある熱力学データを取得するためには、 H^+ あるいは OH^- の濃度あるいは活量を正確に定量して研究する必要がある。濃度定数を求めた系以外の系に適用するためのイオン強度ゼロにおける熱力学データを求めるには、最終的に H^+ の活量の値が必要となる。したがって、 H^+ の活量を直接測る方法、あるいは、 H^+ 濃度を活量に変換するのに用いられる Pitzer および SIT のような熱力学モデルを使用することを前提として H^+ 濃度を測る方法が必要である。この節ではこれらの方法について簡単に説明する。この節での多くの議論は、Rai et al.[24]に基づいている。

水素イオンの活量は、一般的にガラス電極と pH メーターを組み合わせる pH（水素イオンの活量の負の常用対数値 $(-\log_{10} a_{H^+})$ 、 a は下付き文字の化学種の活量に対応)によって定量される。妨害するアルカリイオンの濃度が低い時は、ガラス電極は水素イオンにとってイオン選択性電極として働く。この場合、測定される電気化学電位は、pH に対して線形依存を示す。比較的薄い溶液（イオン強度が約 0.1 M 未満）で pH 域が約 1~12 であれば、ほとんどのガラス電極で信頼性良く pH を測れる。強酸性あるいは強アルカリ性条件の実験の場合は、 H^+ あるいは OH^- の濃度を調整するために酸あるいはアルカリの標準試料を用いるのが最善であり、地球化学計算コードを使って pH を計算できる。

研究対象に pH が含まれるのであれば、広範囲な pH 域にわたってデータをとるだけでなく pH を等間隔にふってデータをとることが大抵必要になる。そのような pH 範囲を求めるのに、最終的な実験 pH のズレが最小になるまで、連日懸濁液の pH を調整する必要がある。この pH 調整が

終わったら、追加で pH 調整をしてはならない。また、平衡に達するまでの期間は、最後の pH 調整操作の時点から数える。以下に議論する方法に加えて、高濃度電解質を含む懸濁液の H^+ 濃度を調整する際にも同様のアプローチがとられるべきである。

活量係数を一定に保つためにイオン強度を $1, 2, 3 \text{ mol/dm}^3$ に固定した系、あるいは 3 mol/dm^3 以上の塩水中で熱力学データを得るための研究が行われる場合、ガラス電極で測定された電位はもはや直線関係を示さず、このような電極は pH を定量するのに使えなくなる。このような場合、水素イオンの濃度あるいは活量を定量するのに代替の方法が必要になる。イオン選択性電極 (ISE) を使って高濃度塩溶液の H^+ 濃度を定量する信頼性の高い方法が 2 つある。これらの方法について以下に記述するが、これらの方法は液界を伴って、あるいは伴わないで、イオン選択性電極を用いるものである。

4.4.1 イオン選択性電極による H^+ 濃度の決定 (液界なし)

Knauss et al.[25]は、液界のないセルの使用について詳細に議論している([26, 27])。彼らはこれらのセルを様々なイオン選択性電極と組み合わせて使用し、 a_{HCl} や a_{H^+}/a_{Na^+} のような活量比といった熱力学量を直接測定した。この a_{H^+}/a_{Na^+} というのは、イオン選択性電極が反応するイオンの濃度および SIT や Pitzer モデルを併用して、 H^+ の重量モル濃度 (m) を計算するのに用いられる。例えば、高イオン強度の塩化物溶液における a_{HCl} ((4)式 [21]) は、液界のない H^+ および Cl^- のイオン選択性電極から成るセルを使って測定できる。

$$\log_{10} a_{HCl} = \frac{1}{2} (\log_{10} m_{H^+} + \log_{10} m_{Cl^-} + \log_{10} \gamma_{H^+} + \log_{10} \gamma_{Cl^-}) \quad (4)$$

$\log_{10} m_{H^+}$ を除く(4)式中の全ての量は、測定できるか、SIT あるいは Pitzer モデルにより算出され、その結果、(4)式から $\log_{10} m_{H^+}$ を評価できる。熱力学モデルは、 $\log_{10} m_{H^+}$ を $\log_{10} a_{H^+}$ に変換するのに使える。本手法の短所は、対象のカウンターイオンに対するイオン選択性電極、様々な化学種の活量係数を計算するための熱力学モデル、およびイオン選択性電極による測定において妨害がないという保証の 3 つを必要とすることである。

4.4.2 イオン選択性電極による H^+ 濃度の決定 (液界あり)

Rai et al.[24]は、市販の液界のあるガラス複合電極を用いて $Na^+-Cl^-SO_4^{2-}-H_2O$ 系の水素イオン濃度 ($pC_{H^+} = -\log_{10} [H^+]$) の評価に比較的単純な手順を提案し、うまく使用できた。NaCl 溶液、 Na_2SO_4 溶液およびこれらの混合溶液を用いて、電解質濃度を $0.15 \sim 6 \text{ mol/kg}$ および pC_{H^+} を $2 \sim 12$ というような広範囲に設定し、この手順を試行した。段階的な手順は、pH メーターの測定値あるいは観測値を読んで水素イオン濃度を決定するといった HCl あるいは NaOH を用いた塩水の Gran タイプ滴定として表現される。この方法は Rai et al.[24]では具体的に調査されなかった複塩も含めた他の電解質 (後述) にも適用でき、すでに試行されている。この方法は、使い易く、用途が広く、信頼性がかなり高い (誤差は $\pm 0.05 pC_{H^+}$) ため、この方法を推薦する。

基礎的な式、簡潔な説明、NaCl 溶液 (5.5 mol/kg) 中の水素イオン濃度測定の詳細な例および NaCl 以外の電解質にこの方法を適用する際の一般的なコメントについてこれから議論する。詳細については、Rai et al.[24]を参照のこと。

液界のあるガラス電極の起電力は、ある対象の溶液を(x), 標準液を(s)として、(5)式 ($E_{(x \text{ or } s)}$ は測定された電位, $E_j^{(x \text{ or } s)}$ は液界電位, E^* は例えば白金ワイヤーとの間の静電電位差の総和を表す定数, R は気体定数, T は温度, F はファラデー定数および $a_{H^+(x \text{ or } s)}$ は H^+ の活量) で表される。運用上、pH は(6)式により定義される。(5)式および(6)式によれば、ある高濃度電解質の pC_{H^+} は、標

準液を用いて校正されたガラス電極により測定された pH の観測値(pH_{ob})と(7)式[24] (γ_{H^+} は H⁺の従来の重量モル基準の活量係数、 ΔE_j は標準液と対象の電解質溶液との間の液界電位差) のように関係づけられる。

$$E_{(x \text{ or } s)} = E^* - (RT/F) \ln a_{H^+(x \text{ or } s)} + E_j^{(x \text{ or } s)} \quad (5)$$

$$pH_{(x)} = pH_{(s)} + (E_{(x)} - E_{(s)})/(F/2.303RT) \quad (6)$$

$$pC_{H^+} = pH_{ob} + \log_{10} \gamma_{H^+} + (\Delta E_j)/(F/2.303RT) \quad (7)$$

$\log_{10} \gamma_{H^+}$ および $(\Delta E_j)/(F/2.303RT)$ の値を、それぞれ単独に測定することはできないけれども、それらの和である“A” ($A = \log_{10} \gamma_{H^+} + (\Delta E_j)/(F/2.303RT)$)は、H⁺濃度が変化してもある電解質溶液中で一定なので Gran タイプ滴定によって測定することができる。(7)式の $(\log_{10} \gamma_{H^+} + (\Delta E_j)/(F/2.303RT))$ に A を代入すると(8)式に、(8)式を log で書き改めると(9)式に、(9)式の両辺を真数で表すと(10)式になる。

$$pC_{H^+} = pH_{ob} + A \quad (8)$$

$$-\log_{10} C_{H^+} = -\log_{10} H_{ob}^+ + A \quad (9)$$

$$H_{ob}^+ = 10^A C_{H^+} \quad (10)$$

改良した Gran 滴定によって、定数 A の値を得るための実験手順[24]を付録 1 に記載した。これは、ガラス複合電極による NaCl 溶液(5.5 mol/kg)の pH 測定値から H⁺濃度を求めるのに必要になる補正係数 A を決定する手順の一例である。この目的を達成するために、NaCl 溶液(5.5 mol/kg)25 mL を 20 °C で 0.0104 M HCl で滴定した。生の実験データを表 4 に示し、図 4 にプロットした。ここでは H_{ob}^+ (すなわち、 $10^{pH_{ob}}$)に対して、酸の 1 リットル当たりの添加モル数をプロットしている。この曲線の傾きの常用対数値が、読み値 pH_{ob} を(8)式を用いて pC_{H⁺}に変換するのに必要な補正係数 A になる。 $[H_{ob}^+]10^3$ (mol/dm³)に対して $[H_{free, add}^+] 10^3$ (mol/dm³)をプロットした場合の傾きは、8.357 であった。この傾きから補正係数 A は、 $(A = \log_{10} (8.357) = 0.922)$ と算出された。この A 値を(8)式に代入し、表 4 の滴定データを出すのに使用された電極を用いて未知の NaCl 溶液(5.5 mol/kg)の pH 測定値から H⁺濃度を算出した。

Rai et al.[24]のデータによれば、酸 (HCl)の代わりに NaOH のような塩基を用いても補正係数の値は求めることができ、その値は HCl を用いて求めた値に近い。NaOH を滴定剤として用いる場合は、対象の電解質中における水のイオン積を計算するための熱力学モデルおよび補正係数 A の評価に必要な $H_{free, add}^+$ の値 ($H_{free, add}^+ = K_w/(\text{加えられた NaOH 量}(\text{mol/dm}^3))$)から算出可能) が必要になる。液界電位を最小限に、あるいはなくするための実験に用いた電解質と同じ高濃度の電解質でできた塩橋を使用した研究者が過去にいた。しかしながら、これによって H⁺濃度を正確に求めるための補正係数 A の値を決定する必要がなくなるわけではない。これは、補正係数が液界電位だけでなく H⁺の活量係数にも依存するからであり、H⁺の活量係数は緩衝液中のものとはかなり異なる。例えば、6 mol/kg の NaCl でできた塩橋から成る電極を使って 6 mol/kg の NaCl の滴定を行うと、補正係数の値は 1.27 になった[24]。NaCl, CaCl₂, NaClO₄, MgCl₂ のような H⁺と化学的に反応しない電解質に対しては、修正を一つ加えて、付録 1 に記載した手順 (酸で滴定) を適用する。過塩素酸塩を含む電解質を滴定する際には、塩橋を NaClO₄ で満たすべきである。これは、塩橋に KCl が含まれる標準電極を使用した時に KClO₄ が沈殿するのを防ぐためである。H⁺と反応する (例えば、H⁺と反応して HSO₄⁻を生成する硫酸塩)、あるいは OH⁻と反応する (例えば、OH⁻と反応して Mg(OH)₂(s)を生成する Mg を含む電解質) 電解質の補正係数を求める際には、更に用心する必

要がある。このような場合、これらの副反応によって消費される H^+ あるいは OH^- の量を正確に求めて補正係数を計算する必要がある。例えば、硫酸塩の電解質を H^+ で滴定する場合、加えた H^+ の総量 (H^+_{add}) を(11)式により $H^+_{free, add}$ に変換できる。これは、 HSO_4^- の生成反応 ($H^+ + SO_4^{2-} = HSO_4^-$) に対する見かけの平衡定数値(対象の電解質に対する熱力学的平衡モデルを用いて算出される K_{app}) および H^+_{add} は、 $H^+_{free, add}$ と滴定により生成された HSO_4^- の総和であるという知見に基づいている。

$$H^+_{free, add} = (H^+_{add}) / [1 + K_{app} (SO_4^{2-})] \quad (11)$$

付録 1 に記載した手順は、多くの単純な電解質 (比較的低濃度なものから 9 mol/kg 程の高濃度のものまで)、電解質の混合物および合成塩水に対してうまく適用できた。例えば、NaCl [24, 28-30], NaClO₄ [30], CaCl₂ [31, 32], MgCl₂ [29], NaCl と Na₂SO₄ の混合物[24]、および Na, K, Ca, Mg, Cl, SO₄ および Br を含む合成塩水[33, 34]に対してこの手順は適用された。

4.4.3 H^+ の活量が既知で比較的高濃度の電解質を用いる実験を計画するための熱力学モデルの使用

熱力学モデル (例えば、Pitzer および SIT) は、対象の電解質あるいは電解質の混合物がある pH となるように特定の酸の重量モル濃度を決定するのに用いられる。酸および電解質のこのような組み合わせによって、熱力学データを得るための実験計画を立てることができる。この方法は、電解質あるいは電解質の混合物が H^+ あるいは OH^- と反応してもしなくても、全ての電解質あるいは電解質の混合物に用いられる。この方法は、比較的低酸性あるいは塩基性条件の場合、最も正確である。Rai et al. [1, 13, 35] は、PuPO₄ および NdPO₄ の溶解度研究では pH を 2.5 に、BiPO₄ の溶解度研究では pH を 1.4 に調整するのに、NaH₂PO₄ の重量モル濃度が様々 (1.0 mol/kg まで) な条件下で、HCl の重量モル濃度を計算するのにこの方法を用いた。PuPO₄ の溶解度研究において、pH を 2.5 に固定するためにこの方法を用いたことを例に挙げて以下で議論する。Rai et al. [13] は、適切なイオン相互作用パラメータを盛り込んだ Pitzer モデル (GMIN コード[36]) および必要な熱力学データ (表 5 および表 6) を用いた。種々の NaH₂PO₄ 重量モル濃度条件下で pH を 2.5 に制御するための HCl 重量モル濃度が、これらの計算により決定された (表 1)。これらの溶液に対する Rai et al. のデータ[13] によれば、pH の測定値 (NaH₂PO₄ 濃度が比較的高い場合は信頼性が低い) は、計算値 2.5 にとても近いので、この方法は信頼性が高いと言える。

4.5 配位子として炭酸イオンを含む実験

炭酸イオンは安定な固相を生成するとともに、多くの元素と強く錯形成する。したがって、炭酸イオンを実験系から独立させ、その濃度を制御する必要があることに気づくことが重要である。実験における炭酸塩の不純物の原因として、次の 2 つが考えられる。1) 比較的低酸性から塩基性条件の大気中での実験(不活性ガスによる雰囲気制御により回避可能)。2) 無視できない程の可溶性炭酸塩の不純物を標準的に含んでいる塩基を比較的大量に用いた実験 (炭酸を含まない塩基を購入あるいはその場で準備²して使用すれば回避可能)。

炭酸イオン濃度は次の 2 通りの方法によって制御される。1) 比較的低酸性条件の研究において、

²塩基中の炭酸イオン濃度の分析値に基づいて、塩基中の炭酸濃度より 10% 多く BaCl₂ を含む溶液と塩基を反応させ、沈殿した BaCO₃ を取り除き、CO₂(g) を含まないガス雰囲気に塩基を保存することで塩基中の炭酸を取り除く ([37]参照)。しかしながら、炭酸イオンを沈殿させる物質 (この場合、Ba) を過剰に加えて、研究対象の反応が著しく妨害されることがないようにすべきである。炭酸イオンを沈殿させる物質が妨害してしまう場合は、塩基中の炭酸イオンと同量だけこの物質を添加する。

最初に $\text{CO}_2(\text{g})$ 分圧を制御する、2) 炭酸の標準溶液を添加する。 $\text{CO}_2(\text{g})$ を関数として研究する場合、規定の $\text{CO}_2(\text{g})$ 分圧で溶液が平衡に到達するように、試験溶液中に溶解している全炭酸濃度を分析し、熱力学データ、pH および $\text{CO}_2(\text{g})$ 分圧に基づいて計算される炭酸濃度と比較することが重要である。時に、速度論的効果や実験的制約によって、溶液が実際は規定の $\text{CO}_2(\text{g})$ 分圧で平衡に到達しないかもしれない (例えば、[38])。また、固液の懸濁液が規定の $\text{CO}_2(\text{g})$ 分圧で実際に平衡になるために、上述したように計算した既知量の炭酸標準溶液を懸濁液に混ぜる。炭酸標準溶液の添加により炭酸濃度を制御することに関して、いくつか言及しなければならない。第1に、pH が約 10.3 より大きい場合は CO_3^{2-} が支配化学種となる。第2に、pH が 10.3 未満であれば種々の炭酸種 ($\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$, HCO_3^- , CO_3^{2-}) が混在し、支配化学種は pH に依存する。これらの実験は、 $\text{CO}_2(\text{g})$ が入ったり抜けたりしないように密封容器 (ガラス製が望ましい) 内で実施すべきである。炭酸化学種は pH に依存するので (特に pH が 10.3 未満の場合)、pH を正確に把握したり、地球科学計算コードにより計算することが重要である。pH が約 10.3 より大きい炭酸溶液の実験は比較的容易で、実験に使用される塩基および炭酸溶液の重量モル濃度から pH を正確に計算できる。

5. 結果の予想

実施される実験の結果について、可能性のある種々の結果を予想することは重要である。この際、利用可能な熱力学データに基づいて予備的なモデル化を実施することができる。予想される結果を知っておくことが重要なのは、試験期間中に直面するかもしれない問題を前もって予想し、その問題に対処するための対策を講じるためである。以下に、問題の対処方法の例を挙げる。1) 酸化あるいは還元条件をある一定範囲内で維持するために、その厳しい条件を維持するのに役立つ酸化還元剤あるいは装置を前もって試行・取得しておくことが重要である。2) 極低溶解度が予想される固相を伴う場合、高精度分析法が利用可能かどうかを確かめておくことが重要である。3) 配位子によっては (例えば、Si)、高 pH 条件でのみ極めて可溶性であるが低 pH 条件ではそうではない。ICP-MS のような分析法を用いる場合、平衡溶液は通常酸性化されるので、このタイプの問題に前もって対処しておく必要がある。さもないと、分析結果は信頼できないであろう。4) 例えば、pH が変化したり、配位子濃度の増加により複塩が生成したりして、初期固相が異なる固相に変遷してしまうかもしれない条件では、そのような変遷を予測しておいて、適切な分析方法やモデリング法を開発・使用したり、変数範囲を適切に設定する。実際の計画および分析法の使用に関して、予想結果の実用性を議論することに全ての研究者は常に注意を払わなければならないという事実を私は強調したい。我々はそのように考えているので大抵結果を予想するようにしている。偏見を一切取り払って結果を見ることが極めて重要である。

6. 一般的に要求される設備

研究対象の金属配位子に応じて、その研究に必要とされる設備に関する広範なリストがある。そのリストとは、例えば、1) 全金属濃度 (一般的に、元素分析のための誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS)、放射性元素に対しては放射線検出器)、配位子濃度および pH を測定するための分析装置、2) 酸化状態や化学種を同定するための手法・装置 (溶媒抽出法、種々の分光法、広域エックス線吸収微細構造解析法 (EXAFS))、3) 固相の特性評価のための装置 (X 線回折、EXAFS、エネルギー分散型エックス線分光法 (EDX) 付の SEM、全ての化学分析のための湿式の実験施設)、4) 酸化還元に鋭敏な実験のための雰囲気制御グローブボックス (種々の気体の分圧を制御する必要がある)、および 5) ろ過およびサンプル保存の方法および設備である。適切な設備が利用可能であるか、研究者がサンプルを分析する際にそのような設備にアクセスできることが前提である。

7. 実験の実施

水素イオンおよび水酸化物イオン[15, 37, 39]、炭酸塩[8, 9, 12, 38, 40, 41]、硫酸塩[40, 42]、リン酸塩および EDTA[13, 17, 35, 43, 44]、および塩水[33]といった種々の異なる系で実験を実施する際に用いることができる手法の例を挙げる。これらは、網羅的なリストというわけではなく、例にすぎない。さらに、これらの系における全ての研究は要点をまとめた手順に従って実施されるべき、ということでもない。むしろ、これらの研究で用いられた手順は他の類似した研究に対しても適用可能である、ということである。類似した条件下で他者が用いた手法が何であるかを調査したり、自分自身が以前用いた手法が正当なのか改良を必要とするのかを決めたりするのに、文献調査は一般的に最善の方法である。このような理由から、本書では、実験を実施するにあたってのとても一般的で簡潔な記述までに留めている。

選択された固相-配位子の系に関して、ある量³の固相を容器に添加する。容器には、大抵 50 mL の遠心沈殿管（固相と液相を分離する際、試料を遠心分離機にかけるのに便利なので）を用いて、攪拌子および配位子やイオンの標準溶液約 40 mL を含めておく⁴。

信頼性の高い熱力学定数を得るために妥当な数量の実験データを求めるのに、pH を固定あるいは変化させつつ配位子の標準溶液を添加してある 1 つのセットおよび種々のセットに含まれる多種多様なサンプルが必要になるかもしれない。H⁺濃度に鋭敏な系の場合、平衡期間を開始する前に定期的にサンプルの pH を調整する必要がある。これは、pH 軸に沿って広範囲にわたって等間隔に pH を変化させたり、pH を固定させたりするためである。このような場合、溶液中の Na および酸の陰イオン成分の全溶存濃度を正確に計算するために、使用した酸（大抵 HClO₄）や塩基（大抵 NaOH）の量を正確に記録しておく必要がある。試料は雰囲気制御グローブボックス内で平衡に到達させるべきだが、CO₂(g)や O₂(g)の空気中分圧が実験変数を妨害しないのであれば、サンプルを卓上試験で平衡に到達させることができる。

このように調整されたサンプルを分析するまで温度制御条件下で連続して振とうさせる必要がある。少なくとも連続した 2 回の分析において、pH や配位子濃度を関数とする金属濃度が似たような値になるまで、定期的に試料を分析する（一般的に 1, 2 および 4 週間という試験期間であればサンプルが平衡に到達するのに十分であるが、平衡に到達するのにかなり短いあるいは長い期間を要する系もあるかもしれない）。各平衡期間において、懸濁液の pH や Eh（対象の系にとって適切なもの）をサンプルの予想値の範囲をカバーする緩衝液に対して規格化された電極を使用して測定する⁵。各平衡期間において、各サンプルは遠心分離し、決まった量の試料をできるだけ

³放射性的の固相を取り扱う際には、放射線分解による不要な副作用を避けるために必要最低限の固相量を使用することが望ましい。対象の実験条件下において溶解しうる固相の最大量を超過することを前提に、固相量をおおよそ 5~10 mg にするのが理想である。しかしながら、固相の特性評価が必要であれば、固相量は増やさなければならない。

⁴ 40 mL の量は、平衡到達の確認のためにサンプルを 3, 4 回分析するのに大抵は十分である。イオン強度が低い溶液、あるいは NaClO₄ や NaCl（地質環境条件を模擬する必要がある場合）のような錯形成しないイオン媒体でイオン強度を高く一定に調整した溶液を用いて実験は行われる。

⁵ 固液の懸濁液をこれらの試験中連続してゆっくり攪拌すべきである。一般的に、これらの測定値は連続的にゆっくり変化する。これらの測定値が不明確な時間で安定すると仮定するのではなく、我々は一貫して 2 分後および 5 分後の読み値をとってきて、ほとんどの場合、これらの値は似たような値であることがわかった。2 分後および 5 分後の読み値は、値が安定したかどうかを突き止めるための指針として使える。値が安定するまで 5 分以上かかることは滅多にないことに我々は気づいた。

微細なメンブレンフィルターを通してろ過する。このことは理想的だけれども、フィルターを対象サンプルの pH に調整された水と平衡させることでフィルターの pH を調整したり、分析用ろ液を集める前に少量のサンプルだけをろ過し、ろ液を捨てることが絶対に必要⁶になる場合もある [42, 45]。Rai et al.[46]で議論した例のように、フィルターがいかに効率よく固液分離するかを調べるために、フィルターを用いて単純な実験を数回実施するのも常に良い考えである。ろ液から全化学成分、酸化状態、化学種分配を分析する。固相の特性評価は、少なくとも実験の最後に、望ましくは他の平衡期間後にも同様に実施すべきである。

7.1 品質管理

その実験が実施する価値のあるものであれば、以下の 3 つのことを確実に行うことにも価値がある。1) 使用する実験系および試料がうまく説明されているかどうか、2) 使用する実験手順が利用できる最善のものかどうか、および 3) それらがきちんと文書化されているかどうか。必要な品質管理の問題をいくつか以下に議論する。

使用する試料の記号表示が、各サンプル固有のものであって、実験ノート中の試料番号を確認しなくても実験に関する情報を伝えるものである、ということは些細なことかもしれないが極めて重要である。試料の記号表示がお粗末であれば極めて悪い結果に通ずることを私は早くに経験から学んだ。例えば、かなり乾燥した土壌サンプルを集める際に、我々は試料番号をインクで紙切れに書き、土壌と一緒にプラスチック製の袋に入れた。数日後、我々が実験室でそのプラスチック製の袋を開けた時、全ての試料番号が判読できなかった。もし、各試料採取袋の外側にタグをつけていなかったら、また改めて試料採取のために旅行しなければならなかったであろう。別の場合では、我々は 1~20 の試料番号をつけ、その数ヶ月後に 1~20 の試料番号を備えた類似した別の試験セットを開始した。我々は、これらの実験を数年間にわたっても実施する予定ではなかったが、結局数年かかってしまった。結末として、我々は分析結果がどの試験セットのものを繋げるのにも、試験を開始した年を求めることさえもかなり苦労した。勿論、これはコンピュータ時代の前、手書きノートだけを使用していた時代の話である。それから、我々は試料番号および関連する分析結果のきちんとした保持に資する記号表示の非常に包括的なシステムを構築した。我々が使用したシステムについて簡潔に記述する。これが唯一のシステムだと提案するつもりはなくて、試料の記号表示においてこのシステムのいくつかの要素が取り込まれるべき、と提案する。どの実験セットが与えられた分析結果に対応するのかを研究者自身（および結果を見る他の者）が把握する手助けとなるように、試料記号表示のどの体系もとても長く利用されうる。

我々が巧く利用した試料記号表示は以下のようなものである。日/月/年-元素/サイト-研究対象の化学系-試料番号-平衡期間。例えば、我々はそれぞれ 15 試料から成る 2 種類の試験を開始するとする。1 つ目の試験セットは、2012 年 11 月 10 日開始、EDTA を関数とする PuO₂(am) 溶解度試験 (pH = 12 に固定) で、2 つ目の試験セットは、同日に開始する pH を関数とする PuO₂(am) 溶解度試験 (EDTA 濃度を 1mM に固定) である。我々は両方の試験セットの分析を 7 日後に行うものとする。これらの最初の試料の記号表示は、試験セット I のものが「101112-Pu-vEDTA-pH12-1」、試験セット II のものが「101112-Pu-vpH-1mMEDTA-100」である。これらのサンプルの 7 日後の分析試料の記号表示は、それぞれ「101112-Pu-vEDTA-pH12-1-7」、「101112-Pu-vpH-1mMEDTA-100-7」である (v は変数を表す)。記号表示が異なるだけでなく、各試験セットの試料番号の開始番号が、試験セット I と II で全く異なる (上記の例だと 1 と 100) ので、試験セット I の分析と試験セット

⁶ これらの段階を踏む必要がある。我々の経験上、ろ過によって試料の pH は変化し、それに伴って溶存金属濃度も変化した。

II の分析が混在してしまう可能性はない、ということに注目すべきである。試料のラベリングに関して、最も重要な 2 つの側面は、1) 番号に識別情報が含まれている（上記の試料の Pu-vEDTA-pH12 のように）および 2) 2 つの試料が同じ試料番号を持つことはない、ということである。

実験手順、実験に使用される標準溶液および緩衝液が十分に文書化されているべきである。標準溶液が適用期間内であるべきである。様々な機器の校正記録も研究者の責任で残さなければならない。様々な機器による解析的分析の検出限界が研究対象の系に対して検証されなければならない。うまく実行するために適切な標準手順に従うべきである。例えば、ICP-AES や ICP-MS により分析を行う時、結果が確実に信頼できて再現できるように、対象試料の様々な希釈液を準備して分析しなければならない。濃度が検出限界に近い値である時は、結果の信頼性を検証するために追加で既知の方法を使う必要があるかもしれない。

8. 実験データの解釈

金属濃度を Y 軸に、配位子濃度のような独立変数を X 軸として実験データをプロットする。大抵、金属濃度は実験における変数の 1 つ以上に依存する（例えば、pH および他の配位子）。配位子濃度を様々な値に固定し pH を関数とする系に対して、実験情報が利用可能である場合、pH に対して金属イオン濃度をプロットすると、各配位子濃度に対応して異なるプロットが得られる。pH が様々な値に固定されていて、配位子を関数とするデータが利用可能なのであれば、配位子に対して金属イオン濃度をプロットすると、各 pH に対応して異なるプロットが得られる[1]。金属濃度および配位子濃度を重量モル濃度の常用対数値でプロットするとデータを解釈するのに便利である。系がとても単純な（すなわち、低イオン強度でグラフ中のどの領域においても支配的な反応が 1 つだけである）場合、イオンの活量を計算するための単純な電解質モデル（例えば、Debye-Hückel や Davies 式）および線形回帰を用いて比較的容易にデータを解釈できる。しかしながら、このアプローチが適用できる程の単純な実験系は極まれである。大抵、実験系はとても複雑で、複数の反応が対象のどの領域においても重複して起こり、イオン強度は変化したり高くなったりするかもしれない。したがって、pH や配位子濃度を関数として変化しうる多くの種々の条件や化学種を考慮した複雑な電解質モデル（例えば、SIT および Pitzer）を用いる必要がある。このような場合、単純な計算ではデータを解釈できず、SIT および Pitzer の公式を使用したコンピュータ処理によるフィッティングコード（例えば、NONLIN-SIT[21]および INSIGHT[47]）が必要になる。これらのフィッティングコードはある化学モデルにおける濃度を予測するのに利用できる。または、対象の化学種の化学ポテンシャルだけでなく、多様なサンプルおよびデータセットからイオン相互パラメータも同時にフィッティングしたり、種々のイオンや化学種の活量を計算し熱力学定数の値を得たりするのにもこれらのフィッティングコードは利用できる。

実験データを正確に解釈するだけでなく、実験データと信頼性のある文献値に基づく矛盾のない包括的な熱力学モデルを構築することが絶対必要だということを強調しなければならない。著者が評価した反応の平衡定数の文献値だけを報告していることがとても多いが、これは十分ではない。文献値が信頼性ある場合、現在の実験データを解釈するためのモデルの中にこれらの文献値も含めなければならない。一方、文献中に報告されている実験データが良質のものであるにもかかわらず、元の著者がデータを誤って解釈⁷していたり、全く解釈していなかったりする場合、これらのデータを改めて解釈し全てのデータと整合する包括的な熱力学モデルを構築するのは著

⁷ 含むべきでなかった化学種を含めていたり、質が不明確な電解質モデルや、実験データを解釈したり文献値を説明するものとは全く異なるモデルを使用したことによる。

者の責任である(この観点および再解釈により信頼性ある値が得られた例として[1, 21, 48]を参照)。溶媒抽出や電位滴定のような種々の技術やイオン媒体を用いて実施される研究には複雑な事態が追加されるので、解釈ツール (NONLIN-SIT および INSIGHT など) がこれらの解釈に必要なことも上記の議論から明確である。

参考文献

1. Rai, D., Yui, M., Moore, D.A., and Rao, L., Thermodynamic model for ThO₂(am) solubility in isosaccharinate solutions, *J. Solution Chem.*, vol.38, 2009, pp.1573-1587.
2. Rai, D., Yui, M., Kitamura, A., and Grambow, B., Thermodynamic approach for predicting actinide and rare earth concentrations in leachates from radioactive waste glasses, *J. Solution Chem.* vol.40, 2011, pp.1473-1504.
3. Rai, D. and Szelmezcza, R.W., Aqueous Behavior of Chromium in Coal Fly Ash, *J. Environ. Qual.* vol.19, 1990, pp.378-382.
4. Rai, D., Yui, M., and Moore, D.A., Solubility and Solubility Product at 22°C of UO₂(c) Precipitated From Aqueous U(IV), Solutions. *J. Solution Chem.*, vol.32, 2003, pp.1-17.
5. Rai, D., Moore, D.A., Oakes, C.S., and Yui, M., Thermodynamic Model for the Solubility of Thorium Dioxide in the Na⁺ - Cl⁻ - OH⁻ -H₂O System at 23 and 90 degrees C, *Radiochimica Acta*, vol.88, 2000, pp.297-306.
6. Rai, D. and Ryan, J.L., Neptunium (IV) Hydrous Oxide Solubility Under Reducing and Carbonate Conditions, *Inorg. Chem.*, vol.24,1985, pp.247-251.
7. Rai, D., Hess, N.J., Yui, M., Felmy, A.R., and Moore, D.A., Thermodynamics and Solubility of (U_xNp_{1-x})O₂(am) Solid Solution in the Carbonate System, *Radiochimica Acta*, vol.92, 2004, pp.527-535.
8. Rai, D., Hess, N.J., Felmy, A.R., Moore, D.A., and Yui, M., A Thermodynamic Model for the Solubility of NpO₂(am) in the Aqueous K⁺-HCO₃⁻ -CO₃²⁻ -OH⁻ -H₂O System, *Radiochimica Acta*, vol.84, 1999, pp.159-169.
9. Rai, D., Felmy, A.R., Hess, N.J., Moore, D.A., and Yui, M., A Thermodynamic Model for the Solubility of PuO₂(am) in the Aqueous K⁺-HCO₃⁻ -CO₃²⁻ -OH⁻ -H₂O System, *Radiochimica Acta*, vol.86, 1999, pp. 89-99.
10. Rai, D., Felmy, A.R., Hess, N.J., Moore, D.A., and Yui, M., A Thermodynamic Model for the Solubility of UO₂(am) in the Aqueous K⁺ -Na⁺ -HCO₃⁻ CO₃²⁻-OH⁻ -H₂O System, *Radiochimica Acta*, vol.82, 1998, pp.17-25.
11. Felmy, A.R., Rai, D., Sterner, S.M., Mason, M.J., Hess, N.J., and Conradson, S.D., Thermodynamic Models for Highly Charged Aqueous Species: Solubility of Th(IV) Hydrous Oxide in Concentrated NaHCO₃ and Na₂CO₃ Solutions, *J. Solution Chem.*, vol.26,1997, pp.233-248.
12. Rai, D., Felmy, A.R., Moore, D.A., and Mason, M.J., The Solubility of Th(IV) and U(IV) Hydrous Oxides in Concentrated NaHCO₃ and Na₂CO₃ Solutions, *Proceedings of Materials Research Society Symposium*, 1995.
13. Rai, D., Moore, D.A., Felmy, A.R., Rosso, K.M., and Bolton, H., PuPO₄(cr, hyd) solubility product and Pu³⁺ complexes with phosphate and ethylenediaminetetraacetic acid, *J. Solution Chem.*, vol.39, 2010, pp.778-807.
14. Baas Beeking, L.G.M., Kaplan, I.R., and Moore, D., Limits of natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials, *J. Geol.* vol.68, 1960, pp.243-284.
15. Rai, D., Yui, M., Schaefer, H.T., and Kitamura, A., Thermodynamic model for SnO₂(cr) and SnO₂(am) solubility in the aqueous Na⁺ - H⁺ - OH⁻ - Cl⁻ - H₂O system, *J. Solution Chem.*, vol.40, 2011, pp.1155-1172.
16. Hummel, W., Anderegg, G., Puigdomenech, I., Rao, L., and Tochiyama, O., Chemical

- Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni, and Zr with Selected Organic Ligands, Elsevier Amsterdam, 2005.
17. Rai, D., Moore, D.A., Rosso, K.M., Felmy, A.R., and Bolton, H.J., Environmental Mobility of Pu(IV) in the Presence of Ethylenediaminetetraacetic Acid: Myth or Reality, *J. Solution Chem.*, vol.37, 2008, pp.957-986.
 18. Rai, D. and Ryan, J.L., Crystallinity and Solubility of Pu(IV) Oxide and Hydroxide in Aged Aqueous Suspensions, *Radiochimica Acta*, vol.30, 1982, 213-211-216.
 19. Weast, R.C.(Ed.), Handbook of chemistry and physics, 53rd edition The Chemical Rubber Co. Cleveland, OH, 1972.
 20. Newton, T.W., The kinetics of the oxidation-reduction reactions of uranium, neptunium, plutonium, and americium in aqueous solutions, Technical Information Center, Office of Public Affairs, U. S. Energy Research and Development Administration Oakridge, TN, 1975.
 21. Rand, M.H., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., and Rai, D., Chemical Thermodynamics of Thorium. Nuclear Energy Agency, Organization for Economic Co-Operation and Development, 2008.
 22. Rai, D., Felmy, A.R., and Ryan, J.L., Uranium(IV) Hydrolysis Constants and Solubility Product of $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$, *Inorg. Chem.* vol.29, 1990, pp.260-264.
 23. Ryan, J.L. and Rai, D., The Solubility of Uranium (IV) Hydrous Oxide in Sodium Hydroxide Solutions under Reducing Conditions, *Polyhedron* 2, 1983, pp.947-952.
 24. Rai, D., Felmy, A.R., Juracich, S.P., and Rao, L., Estimating the Hydrogen Ion Concentration in Concentrated NaCl and Na_2SO_4 Electrolytes. Sandia National Laboratory: Albuquerque, New Mexico, 1995.
 25. Knauss, K.G., Wolery, T.J., and Jackson, K.J., A New Approach to Measuring pH in Brines and Other Concentrated Electrolytes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.54, 1990, pp.1519-1523.
 26. Mesmer, R.E., Comments on 'A New Approach to Measuring pH in Brines and Other Concentrated Electrolytes' by K. G. Knauss, T. J. Wolery, and K. J. Jackson, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.55, 1991, pp.1175-1176.
 27. Knauss, K.G., Wolery, T.J., and Jackson, K.J., Reply to Comment by R. E. Mesmer on 'A New Approach to Measuring pH in Brines and Concentrated Electrolytes', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.55, 1991, pp.1177-1179.
 28. Hess, N.J., Xia, Y., Rai, D., and Conradson, S.D., Thermodynamic Model for the Solubility of $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ in the Aqueous $\text{Tc(IV)-Na}^+ \text{-H}^+ \text{-Cl}^- \text{-OH}^- \text{-H}_2\text{O}$ System, *J. Solution Chem.*, vol.33, 2004, pp.199-226.
 29. Rai, D., Felmy, A.R., Sterner, S.M., Moore, D.A., Mason, M.J., and Novak, C.F., The Solubility of Th(IV) and U(IV) Hydrous Oxides in Concentrated NaCl and MgCl_2 Solutions, *Radiochimica Acta*, vol.79, 1997, pp.239-247.
 30. Rai, D., Moore, D.A., Felmy, A.R., Choppin, G.R., and Moore, R.C., Thermodynamics of $\text{PuO}_2^+ \text{-Na}^+ \text{-Cl}^- \text{-ClO}_4^- \text{-OH}^- \text{-H}_2\text{O}$ System: Use of NpO_2^+ Pitzer Ion-Interaction Parameters for PuO_2^+ , *Radiochimica Acta*, vol.89, 2001, pp.491-498.
 31. Rai, D., Felmy, A.R., Hess, N.J., LeGore, V.L., and McCready, D.E., Thermodynamics of the $\text{U(VI)-Ca}^{2+} \text{-Cl}^- \text{-OH}^- \text{-H}_2\text{O}$ System: Solubility Product of Becquerelite, *Radiochimica Acta*, vol.90, 2002, pp.495-503.
 32. Serne, R.J., Rai, D., Martin, P.F., Felmy, A.R., Rao, L., and Ueta, S., Leachability of Nd, U, Th, and Sr From Cements in a CO_2 Free Atmosphere, *Proceedings of Mat. Res. Soc. Symp.*, 412, 1996,

- pp.459-467.
33. Felmy, A.R., Onishi, L.M., Foster, N., Rustad, J.R., Rai, D., and Mason, M.J., An Aqueous Thermodynamic Model for the Pb^{2+} - Na^+ - K^+ - Ca^{2+} - Mg^{2+} - H^+ - Cl^- - SO_4^{2-} - H_2O System to High Concentration: Application to WIPP Brines, *Geochemica et Cosmochima Acta*, vol.64, 2000, pp.3615-3628.
 34. Felmy, A.R., Rai, D., Schramke, J.A., and Ryan, J.L., The Solubility of $\text{Pu}(\text{OH})_3$ in Dilute Solution and in High-Ionic-Strength Chloride Brines, *Radiochimica Acta*, vol.48, 1989, pp.29-35.
 35. Rai, D., Felmy, A.R., and Yui, M., Thermodynamic Model for the Solubility of $\text{NdPO}_4(\text{c})$ in the Aqueous Na^+ - H^+ - H_2PO_4^- - HPO_4^{2-} - OH^- - Cl^- - H_2O System, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol.256, 2003, pp.37-43.
 36. Felmy, A.R., GMIN: A Computerized Chemical Equilibrium Model Using a Constrained Minimization of the Gibbs Free Energy, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, 1990.
 37. Rai, D., Felmy, A.R., and Szelmeczka, R.W., Hydrolysis Constants and Ion-Interaction Parameters for Cd(II) in Zero to High Concentrations of NaOH-KOH, and the Solubility Product of Crystalline $\text{Cd}(\text{OH})_2$, *J. Solution Chem.*, vol.20, 1991, pp.375-390.
 38. Rai, D., Felmy, A.R., Fulton, R.W., and Ryan, J.L., Aqueous Chemistry of Nd in Borosilicate-Glass/Water Systems, *Radiochimica Acta*, vol.58, no.59,1992, pp.9-16.
 39. Rai, D., Strickert, R.G., Moore, D.A., and Ryan, J.L., Am(III) Hydrolysis Constants and Solubility of Am(III) Hydroxide, *Radiochimica Acta*, vol.33, 1983, pp.201-206.
 40. Felmy, A.R. and Rai, D., An Aqueous Thermodynamic Model for a High-Valence 4:2 Electrolyte Th^{4+} - SO_4^{2-} in the System Na^+ - K^+ - Li^+ - NH_4^+ - Th^{4+} - SO_4^{2-} - HSO_4^- - H_2O to High Concentration, *J. Solution Chem.*, vol.21, no.5, 1992, pp.407-423.
 41. Rai, D., Felmy, A.R., and Moore, D.A., Thermodynamic Model for Aqueous Cd^{2+} - CO_3^{2-} Ionic Interactions in High-Ionic-Strength Carbonate Solutions, and the Solubility Product of Crystalline CdCO_3 , *J. Solution Chem.*, vol.20, 1991, pp.1169-1187.
 42. Rai, D., Felmy, A.R., and Fulton, R.W., The Nd^{3+} and Am^{3+} Ion Interactions With Sulfate Ion and Their Influence on $\text{NdPO}_4(\text{c})$ Solubility, *J. Solution Chem.*, vol.24, 1995, pp.879-895.
 43. Rai, D., Yui, M., Schaef, H.T., and Kitamura, A., Thermodynamic model for $\text{BiPO}_4(\text{c})$ and $\text{Bi}(\text{OH})_3(\text{am})$ solubility in the aqueous Na^+ - H^+ - H_2PO_4^- - HPO_4^{2-} - PO_4^{3-} - OH^- - Cl^- - H_2O system, *J. Solution Chem.*, vol.39, 2010, pp.999-1019.
 44. Rai, D., Felmy, A.R., and Fulton, R.W., Solubility and Ion Activity Product of $\text{AmPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$, *Radiochimica Acta*, vol.56, 1992, pp.7-14.
 45. Rai, D., Solubility Product of Pu(IV) Hydrous Oxide and Equilibrium Constants of Pu(IV)/Pu(V), Pu(IV)/Pu(VI), and Pu(V)/Pu(VI) Couples, *Radiochimica Acta*, vol.35, 1984, pp.97-108.
 46. Rai, D., Schramke, J.A., Moore, D.A., and McVay, G.L., Americium Concentrations in Solutions Contacting Am-Doped Glass, *Nucl. Technol.*, vol.75, 1986, pp.350-355.
 47. Sterner, S.M., Felmy, A.R., Rustad, J.R., and Pitzer, K.S., Thermodynamic Analysis of Aqueous Solutions Using INSIGHT, Pacific Northwest National Laboratory: Richland, WA, 1997.
 48. Rai, D., Thermodynamic model for amorphous $\text{Pd}(\text{OH})_2$ solubility in the aqueous Na^+ - K^+ - H^+ - OH^- - Cl^- - ClO_4^- - H_2O system at 25°C: A critical review, *J. Solution Chem.*, vol.41, 2012, pp.1965-1985.
 49. Guillaumont, R., Fanghanel, T., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., and Rand, M.H., Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium, and

- Technetium, Elsevier Amsterdam, 2003.
50. Xia, Y., Rao, L., Rai, D., and Felmy, A.R., Determining the Distribution of Pu, Np, and U Oxidation States in Dilute NaCl and Synthetic Brine Solutions, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 250, 2001, pp.27-37.
 51. Rai, D., Gorby, Y.A., Fredrickson, J.K., Moore, D.A., and Yui, M.: Reductive Dissolution of PuO₂(am): The Effect of Fe(II) and Hydroquinone, *J. Solution Chem.*, vol.31, 2002, pp.433 - 453.
 52. Rai, D., Rao, L., and Moore, D.A., The Influence of Issosachharinic Acid on the Solubility of Np(IV) Hydrous Oxide, *Radiochimica Acta*, 1998, no.83, 1998, pp.9-13.
 53. Rai, D., Swanson, J.L., and Ryan, J.L., Solubility of NpO₂*xH₂O(am) in the Presence of Cu(I)/Cu(II) Redox Buffer, *Radiochimica Acta*, vol.42, 1987, pp.35-41.
 54. Xia, Y., Rao, L., Rai, D., and Felmy, A.R., Solvent Extraction Study of Np(IV) Sulfate Complexation in Na⁺ - Np⁴⁺ - OH⁻ - SO₄²⁻ - HSO₄⁻ - ClO₄⁻ and Na⁺ - Np⁴⁺ - OH⁻ - SO₄²⁻ - HSO₄⁻ - Cl⁻ Systems, *Radiochimica Acta*, vol.86, 1999, pp.33-40.
 55. Rai, D., Xia, Y., Rao, L., Hess, N.J., Felmy, A.R., Moore, D.A., and McCready, D.E., Solubility of (UO₂)₃(PO₄)₂.4H₂O in H⁺-Na⁺-OH⁻-H₂PO₄⁻-HPO₄²⁻-PO₄³⁻-H₂O and its Comparison to the Analogous PuO₂²⁺ System, *J. Solution Chem.*, vol.34, 2005, pp.471-501.
 56. Pitzer, K.S. and Mayorga, G., Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent, *J. Phys. Chem.*, vol.77, 1973, pp.2300-2308.
 57. Harvie, C.E., Moller, N., and Weare, J.H., The Prediction of Mineral Solubilities in Natural Waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃⁻-CO₃²⁻-CO₂-H₂O System to High Ionic Strengths at 25° C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.48, 1984.
 58. Pitzer, K.S. and Silvester, L.F., Thermodynamics of Electrolytes. VII. Weak Electrolytes Including H₃PO₄. *J. Solution Chem.*, vol.5, 1976.
 59. Pitzer, K.S., Ion Interaction Approach: Theory and Data Correlation.:In Pitzer, K.S. (ed.) Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, pp. 75-153 CRC Press, Boca Raton, FL, 1991.

表1 NaH₂PO₄ の重量モル濃度が様々な溶液 (pH 計によるそれぞれの pH 測定値も表記) に対して、pH を 2.5 に固定するための HCl の重量モル濃度の計算値[13]

log ₁₀ [HCl] (mol/kg)	log ₁₀ [NaH ₂ PO ₄] (mol/kg)	pH _(observed) ^a
-2.479	-4.000	2.480
-2.479	-3.699	2.493
-2.456	-3.398	2.494
-2.444	-3.097	2.502
-2.420	-2.796	2.480
-2.367	-2.495	2.517
-2.268	-2.194	2.485
-2.143	-1.893	2.484
-1.971	-1.592	2.484
-1.770	-1.291	2.481
-1.538	-1.000	2.485
-1.284	-0.699	2.484
-1.018	-0.398	2.491
-0.842	-0.222	2.491
-0.717	-0.097	2.510
-0.620	0.000	2.502

^a Rai et al. [13] (6 日間で平衡に到達した HCl および NaH₂PO₄ の溶液中の PuPO₄(cr, hyd.) の溶解度に関する報告) が報告している pH 値

表2 酸化還元剤およびアクチニドを含む選択された反応の酸化還元電位

反応	log ₁₀ K ⁰	E ⁰ (V)
選択された酸化還元剤[19]		
2SO ₃ ²⁻ + 2H ₂ O + 2e ⁻ = S ₂ O ₄ ²⁻ + 4OH ⁻	-37.86	-1.12
Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe	-13.82	-0.409
Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	-25.79	-0.763
Pb ²⁺ + 2e ⁻ = Pb	-4.25	-0.126
Fe ³⁺ + e ⁻ = Fe ²⁺	13.01	0.770
選択されたアクチニド反応[49]		
UO ₂ ²⁺ + 4H ⁺ + 2e ⁻ = U ⁴⁺ + 2H ₂ O	9.038	0.267
NpO ₂ ⁺ + 4H ⁺ + e ⁻ = Np ⁴⁺ + 2H ₂ O	10.212	0.604
Pu ⁴⁺ + e ⁻ = Pu ³⁺	17.694	1.047
PuO ₂ ⁺ + 4H ⁺ + e ⁻ = Pu ⁴⁺ + 2H ₂ O	17.453	1.033

表3 アクチニドを様々な酸化状態に制御するのに使用された酸化還元剤

酸化還元剤	制御しうる酸化状態	引用	備考
Fe powder	U(IV)	[10, 12, 22, 50]	アルカリ溶液中でのみ適切, 希釈溶液中で効果的, 塩水中では極めて不活性
	Np(IV)	[6, 50]	
	Pu(III)	[34, 50]	
Fe(II)	Pu(III)	[51]	
Na ₂ S ₂ O ₄	U(IV)	[7, 10, 23]	広い pH 範囲にわたって極めて効果的
	Np(IV)	[6, 7, 8, 52]	広い pH 範囲にわたって極めて効果的
	Tc(IV)	[28]	アルカリ条件
Zn - metal	U(IV)	[23]	それほど効果的ではない
	Np(IV)	[6]	
Pb - metal	Np(IV)	[6]	適切ではない
Ni - metal	Np(IV)	[6]	適切ではない
Cu(I)/Cu(II)	Np(IV)	[53]	低 pH の希釈溶液中で効果的
EuCl ₂	U(IV)	[4, 22, 29]	酸性溶液中ではより適切
	Tc(IV)	[28]	酸性条件
NH ₂ OH.HCl	Np(IV)	[8, 54]	アルカリ条件では不十分、酸性条件では十分
NH ₂ ·NH ₂	Np(IV)	[8]	アルカリ条件では不十分
	Tc(IV)	[28]	酸性条件では十分
Hydroquinone	Pu(III)	[51]	酸性条件で効果的
NaOCl	Pu(VI)	[55]	広い pH 範囲にわたって極めて効果的で, 高 pH であればさらに適切

表4 20 °C における HCl(0.0104 M)による NaCl(5.5 mol/kg, 25 mL)の滴定([24]に倣った)

pH _{ob} ^a	HCl added (mL)	HCl added (mol/dm ³) ^b
8.210	0	0.000E+00
7.840	0.025	1.039E-05
7.110	0.05	2.076E-05
6.801	0.053	2.200E-05
6.598	0.055	2.283E-05
6.432	0.057	2.366E-05
6.138	0.06	2.490E-05
5.924	0.062	2.573E-05
5.756	0.064	2.656E-05
5.606	0.066	2.738E-05
5.450	0.069	2.862E-05
5.309	0.071	2.945E-05
5.159	0.074	3.069E-05
4.998	0.077	3.193E-05
4.884	0.08	3.317E-05
4.761	0.083	3.441E-05
4.639	0.086	3.565E-05
4.548	0.09	3.731E-05
4.423	0.094	3.896E-05
4.323	0.098	4.061E-05
4.222	0.103	4.267E-05
4.138	0.108	4.473E-05
4.040	0.114	4.721E-05
3.963	0.12	4.968E-05
3.884	0.127	5.256E-05
3.804	0.135	5.586E-05
3.727	0.144	5.956E-05
3.656	0.154	6.367E-05
3.577	0.165	6.819E-05
3.515	0.177	7.311E-05
3.439	0.193	7.967E-05
3.383	0.209	8.622E-05
3.300	0.231	9.522E-05
3.246	0.249	1.026E-04
3.179	0.274	1.127E-04
3.118	0.301	1.237E-04
3.055	0.334	1.371E-04
2.998	0.37	1.517E-04
2.929	0.414	1.694E-04
2.874	0.458	1.871E-04
2.874	0.458	1.871E-04
2.816	0.511	2.083E-04
2.764	0.57	2.318E-04
2.702	0.642	2.604E-04
2.649	0.713	2.884E-04
2.599	0.795	3.205E-04
2.551	0.888	3.567E-04
2.499	0.995	3.981E-04

表4 20 °C における HCl(0.0104 M)による NaCl(5.5 mol/kg, 25 mL)の滴定([24]に倣った) (続き)

pH _{ob} ^a	HCl added (mL)	HCl added (mol/dm ³) ^b
2.457	1.105	4.402E-04
2.410	1.236	4.900E-04
2.368	1.37	5.403E-04
2.325	1.518	5.953E-04
2.287	1.673	6.523E-04
2.254	1.843	7.140E-04
2.217	2.034	7.825E-04

^a 図 4 では、 $10^{-\text{pH}_{\text{ob}}}$ は $[\text{H}^+]_{\text{ob}} 10^3$ (mol/dm³)として Y 軸にプロットしている。
^b 図 4 では、 $[(25 \times 0.0104) / (25 + \text{mL of HCl added})]$ から求められる HCl(mol/dm³)を $[\text{H}^+]_{\text{free, add}} 10^3$ (mol/dm³)として X 軸にプロットしている。

表5 様々な重量モル濃度の NaH₂PO₄ 溶液の pH を 2.5 に固定するのに求められる HCl の重量モル濃度を算出するために用いられる Pitzer モデルのイオン相互作用パラメータ

二次元パラメータ					
化学種	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^ϕ	引用
Na ⁺ -H ₂ PO ₄ ⁻	-0.0533	0.0396	0.00	0.00795	[56]
Na ⁺ -HPO ₄ ²⁻	-0.0583	1.4655	0.00	0.02938	[56]
Na ⁺ -PO ₄ ³⁻	0.17813	3.8513	0.00	-0.05154	[56]
Na ⁺ -OH ⁻	0.0864	0.253	0.00	0.0044	[57]
Na ⁺ -Cl ⁻	0.0765	0.2664	0.00	0.00127	[57]
H ⁺ -Cl ⁻	0.1775	0.2945	0.00	0.0008	[57]
三次元パラメータ					
H ₃ PO ₄ -H ₃ PO ₄	0.0503				[58]
H ₃ PO ₄ -H ₂ PO ₄ ⁻	-0.4				[58]
H ₃ PO ₄ -H ⁺	0.29				[58]
H ⁺ -Na ⁺	0.036				[57]
H ⁺ -Na ⁺ -Cl ⁻	-0.004				[57]
Cl ⁻ -OH ⁻	-0.05				[57]
Cl ⁻ -H ₂ PO ₄ ⁻	0.1				[58]
Cl ⁻ -OH ⁻ -Na ⁺	-0.006				[57]

表6 様々な重量モル濃度の NaH_2PO_4 溶液の pH を 2.5 に固定するのに求められる HCl の重量モル濃度を算出するために用いられる無次元の標準モル生成自由エネルギー ($\Delta_f G_m^0/RT$) (全ての値を [49]から引用)

化学種	$\Delta_f G_m^0/RT$
$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$	-463.647
H_2PO_4^-	-458.719
HPO_4^{2-}	-442.113
PO_4^{3-}	-413.676
Cl^-	-52.932
Na^+	-105.670
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-95.661
OH^-	-63.421

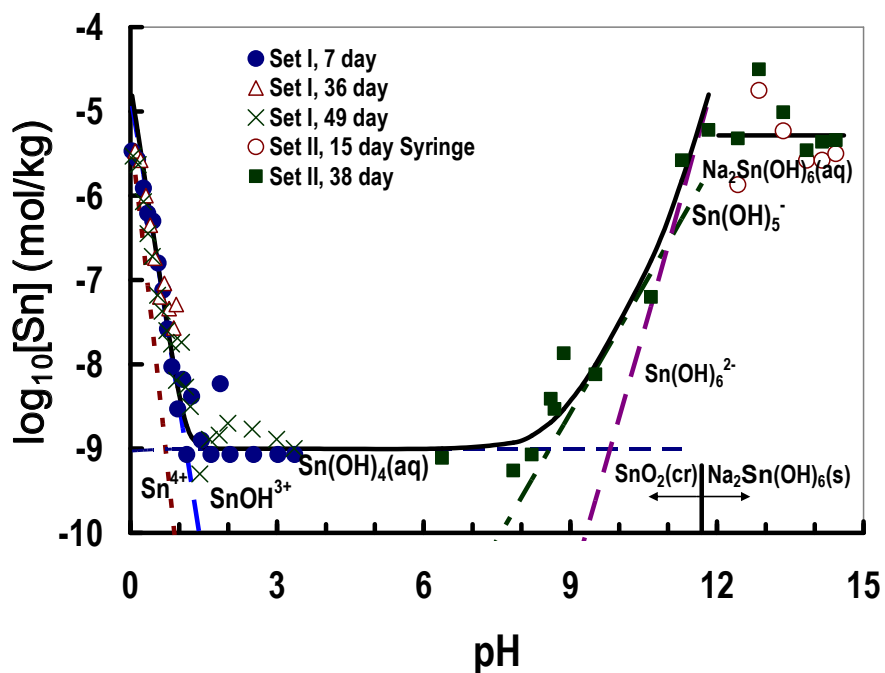


図 1 様々な試験期間における pH を関数とする Sn の全濃度 (実線) および Sn-OH 種 (pH ≤ ~11.7 ではスズ石(SnO₂)と平衡、pH > ~11.7 では Na₂Sn(OH)₆(s)と平衡) [15]

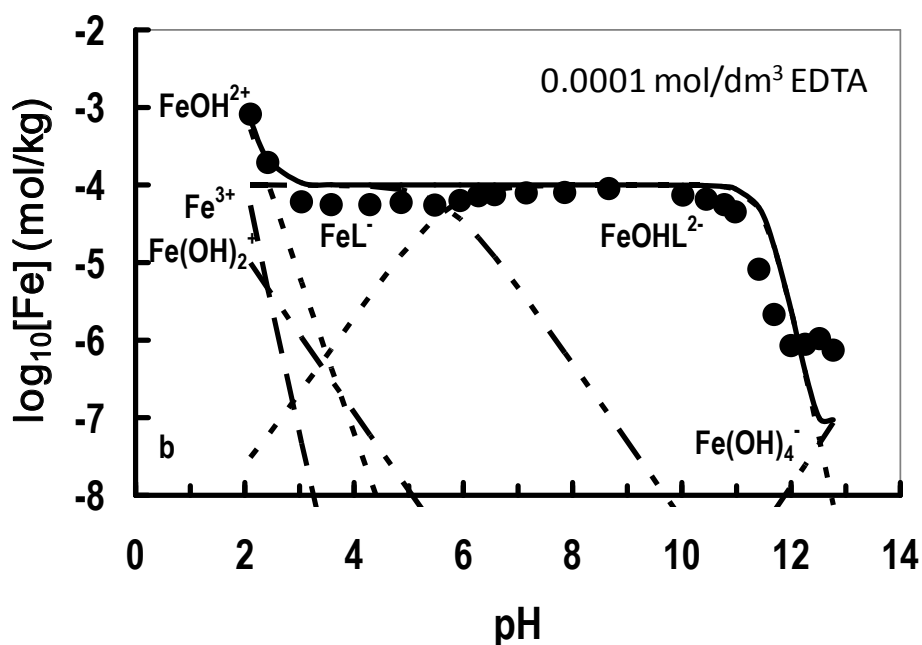


図 2 27 日で平衡に到達した EDTA(0.0001 mol/kg)中の pH を関数とする Fe(OH)₃(am)の溶解度 (実線 : Fe の全濃度、他の線 : 図中に記載されている様々な化学種の濃度) ([17]に倣った)

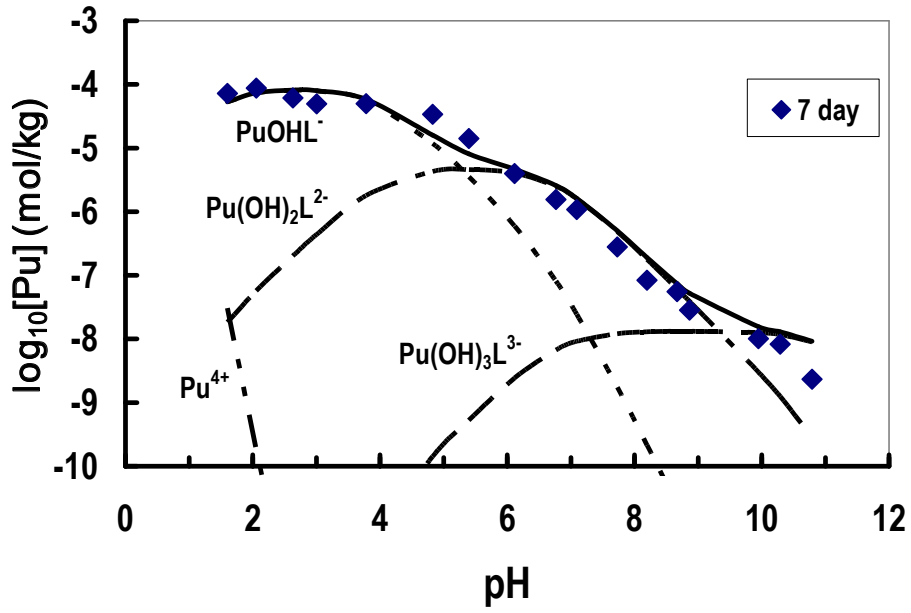


図 3 EDTA(0.0001 mol/kg)中の pH を関数とする $\text{PuO}_2(\text{am})$ の溶解度 (実線：予想される Pu の全濃度、他の線：図中に記載されている様々な化学種の濃度) ([17]に倣った)

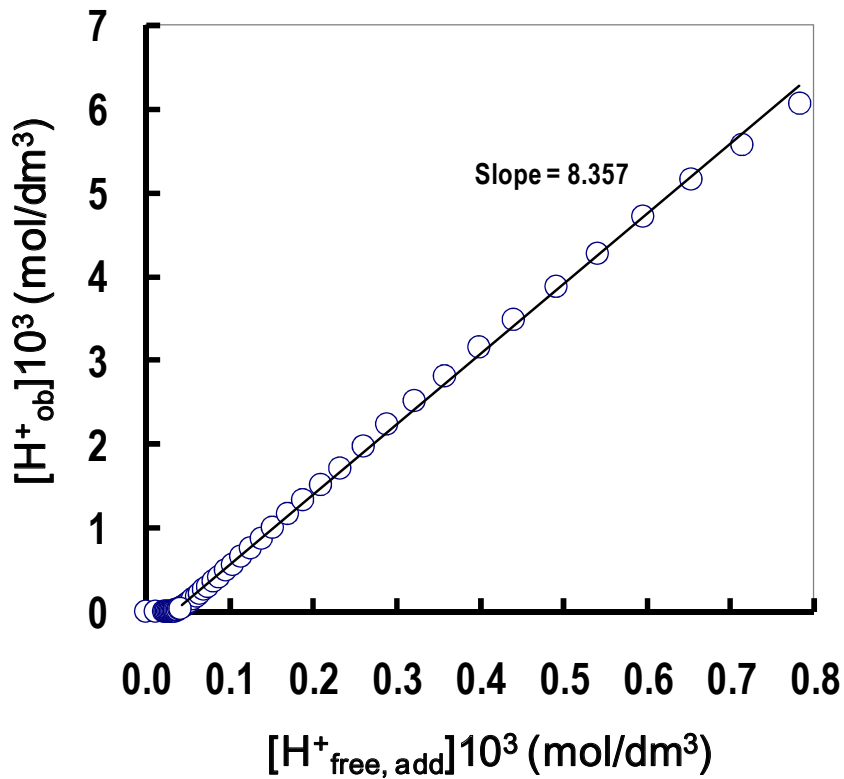


図 4 Orion-Ross 結合ガラス電極を用いた 20 °C における NaCl 溶液(5.5 mol/kg)の 0.0104 M HCl よる滴定 (生データは表 4 に記載) ([24]に倣った)

付録1 複合ガラス電極による高濃度電解質中の H^+ 濃度の決定：手順

この手順に必要なとされる器具は以下のものである。1) pH の値を少なくとも 0.01 の精度で読みとることができる pH メーター、2) 複合ガラス pH 電極（例えば、Orion-Ross）、3) pH 緩衝液（2, 4, 7, 10）、4) 正確に 0.001 mL まで滴定できるビュレット、5) 酸の標準溶液（0.01～0.1 N、酸の規定度を正確に選ぶために次の節も参照）、6) 注入器（ 25.0 ± 0.1 mL）、7) 蓋付の滴定容器、および 8) 散布用の精製された窒素ガス、である。この手順は以下に示すステップ(i～v)を踏むのであるが、これらのステップを踏んで得られたデータから補正係数 A（本書の(8)式参照）を計算することになる。

この手順におけるステップ

- i. pH メーターのマニュアルを参考にしつつ、pH4 および 7 の pH 緩衝溶液を使って pH 電極および pH メーターを校正する。pH2 および 10 の緩衝液に対する電極反応を測定および記録して測定値の信頼性に気を配る。ただし、pH メーターを調整してはならない。
- ii. 校正に必要な 25.0 ± 0.1 mL の電解質を滴定容器に移し、この溶液に精製された窒素ガスを滴定開始 5 分前から散布する。滴定中、継続して散布および攪拌を行う。
- iii. 溶液温度を ± 1 °C の精度で測定および記録する。
- iv. 適当な pH 変化が観察されるまで、標準酸溶液を ii の電解質溶液を含む滴定容器に加える。以下の条件を満たせるように、酸の規定度を選択する。1) 酸の滴下量が、pH4.5 以上では約 0.2～0.4 刻みの pH 変化、pH4.5 未満では 0.1 刻みの pH 変化の観察を正確にできるものである。2) 滴定の最後までに使用した酸の総量が、滴定される電解質の元々の体積の 10% 未満である。標準酸溶液の規定度(N)、pH の測定値(pH_{ob})および加えられた標準酸溶液の mL 単位の体積(V_i)を記録する。
- v. 最終的に pH が約 2 になるまで iv を繰り返す。電解質が異なれば、pH 測定値を下げる量も異なってくるので、データがとられる pH 域に調整する必要がある。

計算

- i. 加えられた、および測定された酸の計算
 - a. 測定される 1 L あたりの H^+ の当量、 $Y_i = 10^{-pH}$ で表される。
 - b. 滴定容器に加えられた 1 L あたりの $H^+_{free, add}$ の当量 X_i は、 $X_i = (V_i N)/(Z + V_i)$ で表される。1 L あたりの規定度が N の標準酸溶液を電解質溶液（NaCl のような加えられた H^+ と化学反応しないもの）Z mL を含む滴定容器に添加する。この場合、加えられた H^+ は、加えられた自由な $H^+(H^+_{free, add})$ と等しい。大抵、Z は約 25 mL とし（手順のステップ ii に記述）、滴定の最後までに加えられた酸の総体積が、滴定に使用された電解質の体積 Z の約 10% を超えないように酸の規定度を選択する。 Na_2SO_4 のような加えられた H^+ と化学反応する電解質の場合は、 X_i の値を出すのに様々な式を考慮することに注意が必要である（詳細は[24]を参照）。
- ii. 補正係数 A を計算するためのデータセットの選定

Y_i を Y 軸に、 X_i を X 軸としてプロットする。更なる計算のために、目視によれば直線関係と思われる(X_i, Y_i)のデータペアを選択する。
- iii. 選択された(X_i, Y_i)のデータペアに対して、直線の傾きを($slope = (X_i Y_i - (X_i Y_i / n)) / (X_i^2 - X_i^2 / n)$)から計算するために、線形の相関関係を用いる。

iv. 次の関係から pC_{H^+} を計算する。

$$pC_{H^+} = pH_{ob} + \log_{10}(\text{slope})$$

(8)

ここで、 $\log_{10}(\text{slope})$ が(5)式で表される補正係数 A に該当する。

This is a blank page.

国際単位系 (SI)

表1. SI基本単位

基本量	SI基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質	モル	mol
光	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立法メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹
密度, 質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比体積	立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 ^(a) , 濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率 ^(b)	(数字の)	1
比透磁率 ^(b)	(数字の)	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。
(b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
立体角	ステラジアン ^(b)	sr ^(c)	1 ^(b)	m ² /m ²
周波数	ヘルツ ^(d)	Hz		s ⁻¹
力	ニュートン	N		m kg s ⁻²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ kg s ⁻²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N m	m ² kg s ⁻²
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	m ² kg s ⁻³
電荷, 電気量	クーロン	C		s A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻¹
静電容量	ファラド	F	C/V	m ⁻² kg ⁻¹ s ⁴ A ²
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻²
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V	m ⁻² kg ⁻¹ s ³ A ²
磁束	ウェーバ	Wb	Vs	m ² kg s ⁻² A ⁻¹
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²	kg s ⁻² A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² kg s ⁻² A ⁻²
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C		K
光束度	ルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd
光度	ルクス	lx	lm/m ²	m ⁻² cd
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	m ² s ⁻²
酵素活性濃度	カタール	kat		s ⁻¹ mol

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。
(b) ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明示されない。
(c) 測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
(d) ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみに使用される。
(e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。
(f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
(g) 単位シーベルト (PV.2002.70.205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI組立単位		
	名称	記号	SI基本単位による表し方
粘力のモーメント	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
表面張力	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
角速度	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角加速	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ = s ⁻¹
角加速	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²	m m ⁻¹ s ⁻² = s ⁻²
熱流密度, 放射照度	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
熱容量, エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² kg s ⁻² K ⁻¹
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m ² s ⁻² K ⁻¹
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² s ⁻²
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電荷密度	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ s A
電表面電荷	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
電束密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
誘電率	ファラド毎メートル	F/m	m ⁻³ kg ⁻¹ s ⁴ A ²
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	m ² kg s ⁻² mol ⁻¹
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m ² kg s ⁻² K ⁻¹ mol ⁻¹
照射線量 (X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ s A
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	m ² s ⁻³
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ³ m ⁻² kg s ⁻³ = m ² kg s ⁻³
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² sr)	m ² m ⁻² kg s ⁻³ = kg s ⁻³
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m ³	m ⁻³ s ⁻¹ mol

表5. SI接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	ヨタ	Y	10 ¹	デシ	d
10 ²¹	ゼタ	Z	10 ⁻²	センチ	c
10 ¹⁸	エクサ	E	10 ⁻³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペタ	P	10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テラ	T	10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギガ	G	10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ⁻¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ⁻²¹	zepto	z
10 ¹	デカ	da	10 ⁻²⁴	yocto	y

表6. SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
リットル	L, l	1 L=1 dm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t=10 ³ kg

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI単位で表される数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg
統一原子質量単位	u	1 u=1 Da
天文単位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI単位で表される数値
バル	bar	1 bar=0.1 MPa=100 kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg=133.322 Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1 nm=100 pm=10 ⁻¹⁰ m
海里	M	1 M=1852 m
バ	b	1 b=100 fm ² =(10 ¹² cm) ² =10 ⁻²⁸ m ²
ノット	kn	1 kn=(1852/3600) m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的關係は、 対象量の定義に依存。
ベール	B	
デジベール	dB	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI単位で表される数値
エル	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1 Pa s
ストークス	St	1 St=1 cm ² s ⁻¹ =10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
スチル	sb	1 sb=1 cd cm ² =10 ⁻⁴ cd m ²
フット	ph	1 ph=1 cd sr cm ⁻² =10 ⁻⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1 cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²
マクスウェル	Mx	1 Mx=1 G cm ² =10 ⁻⁸ Wb
ガウス	G	1 G=1 Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T
エルステッド ^(c)	Oe	1 OeΔ (10 ³ /4π) A m ⁻¹

(c) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、符号「Δ」は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1 cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
フェルミ	f	1 フェルミ=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1メートル系カラット=200 mg=2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr=(101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm=101 325 Pa
カロリ	cal	1 cal=4.1858 J (「15°Cカロリ」), 4.1868 J (「IT」カロリ), 4.184 J (「熱化学」カロリ)
ミクロン	μ	1 μ=1 μm=10 ⁻⁶ m

