

分置

JNC TJ8400 2000-044

アクチノイドの地中移行に及ぼす環境中の 不均質錯生成の影響（Ⅲ）

（核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書）

2000年2月



東北大学大学院工学研究科 栄山 修

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4-49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2000

アクチノイドの地中移行に及ぼす環境中の不均質錯生成物質の影響（Ⅲ）

朽山 修*

要旨

フミン酸における高分子電解質と組成不均一性による効果を評価するために、Ca(II)とEu(III)のポリアクリル酸錯体やフミン酸錯体の生成定数をEu(III)は $10^{-8}M \sim 10^{-5}M$ の濃度範囲で、TTAとTBPのキシレン溶液を用いる溶媒抽出法により、 $10^{-10}M$ Ca(II)は TTAとTOPOのシクロヘキサン溶液を用いる溶媒抽出法により、 $10^{-4}M$ Ca(II)はCaイオン電極を用いて求めた。検討においては見かけの錯生成定数を $\beta_\alpha = [MR_m]/([M][R])$ と定義し、イオン強度0.1~1.0MのNaClO₄またはNaCl溶液中でpH4.8~5.5においてlog β_α を求めた。ここで[R]は解離官能基の濃度、[M]と[MR_m]はそれぞれ遊離及び結合している金属イオン濃度を表わす。Eu(III)-フミン酸錯体についてはlog $\beta_\alpha = 5.0 \sim 9.3$ 、Ca(II)-フミン酸錯体についてはlog $\beta_\alpha = 2.0 \sim 3.4$ という値を得た。フミン酸およびポリアクリル酸のいずれにおいてもlog β_α はpHまたは解離度αと共に増加する傾向を示し、イオン強度の影響については、イオン強度が0.1Mから1.0Mに増加するとEu(III)のポリアクリル酸錯体のlog β_α は約1.6減少するのに対しフミン酸錯体のlog β_α は約0.7程度の減少となった。Ca(II)についてはポリアクリル酸1.9に対してフミン酸1.2の減少となった。金属イオン濃度の影響については、ポリアクリル酸では金属イオン濃度の影響を受けないが、フミン酸では金属イオン濃度が増加するとlog β_α が減少する。また、Eu(III)-ポリアクリル酸錯体のlog β_α はCa(II)の共存により変化しなかったが、フミン酸錯体のlog β_α はCa(II)が共存しないときに比べEu(III)濃度に依存して0~0.8程度減少する。フミン酸と金属イオンの錯生成が金属イオン濃度の影響を受けるのは、フミン酸中に錯生成力の違うサイトが共存しているためと考えられる。

本報告書は、東北大学朽山修が核燃料サイクル開発機構の委託により実施した研究成果に関するものである。

機構担当部課室：東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部

*：東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻

JNC TJ8400 2000-044
FEBRUARY, 2000

Influence of Naturally-Occurring Heterogeneous Complex-Forming Materials on the Migration Behavior of Actinides in the Geosphere (III)

Osamu Tochiyama*

Abstract

To estimate the polyelectrolyte effect and the effect of the heterogeneous composition of humic acids, the complex formation constants of Eu(III) and Ca(II) with Aldrich humic acid and polyacrylic acid were obtained, for Eu (10^{-8} to 10^{-5} M) by solvent extraction with TTA and TBP in xylene, for Ca (10^{-10} M) with TTA and TOPO in cyclohexane and for Ca(10^{-4} M) by using ion-selective electrode. By defining the apparent formation as $\beta_\alpha = [MR_m]/([M][R])$, where [R] denotes the concentration of dissociated functional group, [M] and [MR_m] denote the concentration of free and bound metal ion and pH is defined as $-\log [H]$, the values of $\log \beta_\alpha$ have been obtained at pH 4.8 – 5.5 in 0.1 – 1.0M NaClO₄ and NaCl. Log β_α of Eu-humate varied from 5.0 to 9.3 and that of Ca-humate from 2.0 to 3.4. For both humate and polyacrylate, log β_α increased with pH or with the degree of dissociation. The increase in the ionic strength 0.1 to 1.0 M decreased the log β_α , the decrease in log β_α of Eu(III)-humate is 1.6, that of Eu(III)-polyacrylate 0.7, that of Ca(II)-humate 1.9 and that of Ca(II)-polyacrylate 1.2. While the increase in the metal ion produced no effect on log β_α of polyacrylate, log β_α of humate decreased. Depending on the concentration of Eu(III), the coexistence of Ca(II) reduced log β_α of humate by 0 to 0.8. The dependence of log β_α of humate on the metal ion concentration suggests the coexistence of strong and weak binding sites in the humic acid.

Work performed by Osamu Tochiyama under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: Waste Isolation Research Division

Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

*: Graduate School of Engineering, Tohoku University

目 次

1. 序論	1
1.1 概要	1
1.2 金属イオンとフミン物質の相互作用の取り扱い	2
2. 実験方法	5
2.1 試薬	5
2.2 フミン酸の精製	5
2.3 pH 電極	6
2.4 ポリアクリル酸とフミン酸の滴定	6
2.5 Eu の溶媒抽出	6
2.6 Ca の溶媒抽出	7
2.7 Ca イオン電極による錯生成の検討	7
3. 結果と考察	8
3.1 ポリアクリル酸とフミン酸の滴定	8
3.2 錯生成定数 $\log \beta_a$ の求め方	10
3.2.1 溶媒抽出法	10
3.2.2 イオン選択性電極を用いた錯生成定数の導出法	11
3.3 錯生成配位子の共存しない系での分配比の変化	12
3.3.1 Eu の溶媒抽出	12
3.3.2 Ca の溶媒抽出	15
3.4 錯生成配位子の共存する系での分配比の変化	16
3.4.1 ポリアクリル酸と Eu の錯生成	16
3.4.2 ポリアクリル酸と Ca の錯生成	22
3.4.3 ポリアクリル酸と Eu の錯生成に与える共存 Ca の影響	25
3.4.4 フミン酸と Eu の錯生成	26
3.4.5 フミン酸と Ca の錯生成	32
3.4.6 フミン酸と Eu の錯生成に与える共存 Ca の影響	34
3.5 錯生成定数の比較	38

4 おわりに.....	41
5 参考文献.....	42

図表目次

図 1 pH-pcH 校正直線	9
図 2 ポリアクリル酸とフミン酸の滴定曲線.....	9
図 3 錯生成配位子の共存しない系での Eu の分配比.	13
図 4 分配比に与える抽出剤の影響	14
図 5 Ca 共存下における Eu の分配比	14
図 6 錯生成配位子の共存しない系での Ca の分配比.	15
図 7 10^{-3} M TTA, 0.5M TBP(キシレン溶液)への Ca の抽出.	16
図 8 ポリアクリル酸と Eu の相互作用 $I = 1.0\text{M}$ NaClO_4 $\text{Eu}=10^{-8}\text{M}$	17
図 9 錯生成定数に与える解離度の影響	17
図 10 ポリアクリル酸と Eu の相互作用.	20
図 11 ポリアクリル酸と Eu の相互作用(2) 錯生成サイトの飽和の効果.	21
図 12 ポリアクリル酸と Eu の相互作用に与える解離度の影響	22
図 13 ポリアクリル酸とトレーサー濃度の Ca の相互作用.	23
図 14 ポリアクリル酸とマクロ濃度の Ca の相互作用	24
図 15 ポリアクリル酸と Ca の相互作用に与える解離度の影響	24
図 16 Ca 共存下におけるポリアクリル酸と Eu の相互作用.	26
図 17 フミン酸とユウロピウムの相互作用.	28
図 18 フミン酸の錯体生成に与えるフリーの金属イオン濃度の影響	30
図 19 ポリアクリル酸の錯体生成に与えるフリーの金属イオン濃度の影響.	31
図 20 フミン酸とトレーサ濃度の Ca の相互作用.	32
図 21 フミン酸とマクロ濃度の Ca の相互作用.	33
図 22 フミン酸と Ca の相互作用に与える解離度の影響	33
図 23 Ca 共存下におけるフミン酸と Eu の相互作用.	35
図 24 Ca 共存下におけるフミン酸の錯体生成に与えるフリーの Eu 濃度の影響	36
図 25 フミン酸と Eu の相互作用に与える共存 Ca の影響	37
図 26 Ca 共存下におけるフミン酸と Eu の相互作用.	38
図 27 Hummel らとの比較. フミン酸と Eu の相互作用.	40
図 28 Hummel らとの比較. フミン酸と Ca の相互作用.	40

表 1 The compositions of some typical 'freshwater' bodies.....	1
表 2 ポリアクリル酸とユウロピウムの相互作用.....	19
表 3 ポリアクリル酸とカルシウムの相互作用.....	25
表 4 Eu(III)のポリアクリル酸, フミン酸の錯体生成定数.....	31
表 5 フミン酸とカルシウムの相互作用.....	34

1. 序論

1.1 概要

地層中に処分された高レベル放射性廃棄物や TRU を含む廃棄物から、遠い将来、長半減期の放射性核種であるアクチノイドが溶出して生態圈へ移行するプロセスとしては、地下水を媒体とする移行が最も可能性が高いと考えられる。このような移行プロセスにおいて、アクチノイドの挙動を評価する際の基礎となるのは、アクチノイドと岩石の構成成分や地下水中の溶存成分との種々の相互作用（分配や錯生成）である。なかでも自然界における有機物は、土壌や強風化帯のみならず、地下数百メートルにおいても、かなりの量が、地下水中の溶存物、コロイドや分散微粒子、固体表面への吸着物等様々な形態で存在し、種々の金属イオンと強く相互作用し、その移行挙動に大きな影響を与えることが近年明らかになりつつある[1-4]。

自然界の有機物は主としてフミン物質と総称される高分子によって構成されている。これは、生物活動に由来する有機物が、バクテリアや温度圧力の影響により、分解や縮合を繰り返して生成した難分解性の高分子化合物の混合物で、生体中の有機物が含んでいたカルボキシル基、水酸基、アミノ基等の配位可能な官能基を多様な形で含む類縁化合物の集合体（混合物）である。このため、金属イオンとフミン物質の相互作用は、

- (a) 錯生成官能基が高分子骨格に固定されることによる影響（高分子電解質効果）
- (b) 組成（骨格構造、分子量、官能基の種類、分子組成）の不均一性

の両方に影響を受け、pH、金属イオン濃度、イオン強度（共存イオン濃度）等に対して通常の単純配位子による錯生成とは違った依存性を示す[5,6]。この共存イオンとして地下水中には表 1 に示すように種々の金属イオンが、様々な濃度で溶解しており地下水の起源によりその値は変化する[7]。Ca²⁺などの2価の金属イオンは電荷およびその存在量よりフミン酸とアクチノイドなどの相互作用に影響を与える。しかしこれらの影響の定量的評価は非常に難しいので、現在のところでは一般に、フミン物質と金属イオンとの相互作用は、通常の錯生成と同じように取り扱い、得られる見かけの錯生成定数は条件により変化すると考えるアプローチが採られている[8-15]。

表 1 The compositions of some typical 'freshwater' bodies

	Streams	Groundwater	Lake	Soda lake
pH	6.6 - 8.0	7.0 - 8.0	7.7	9.6
pNa	4.0 - 4.6	2.6 - 3.5	3.4	0
pK	4.7 - 5.1	3.7 - 4.5	4.3	1.7
pCa	3.1 - 4.3	2.5 - 3.5	3.0	4.5
pMg	4.0 - 5.1	2.5 - 3.8	3.4	4.6

したがって、自然界におけるフミン物質の影響を予測に利用するためには、得られる見かけの錯生成定数の値そのものとともに、その値が種々の条件 (pH, イオン強度, 金属イオン濃度, 共存イオンの種類と濃度) のもとでどのように変化するかを十分に把握しておく必要がある。これまで、フミン酸と共に組成の均一な高分子弱酸であるポリアクリル酸を対照物質として選び、それらと Np(V)との相互作用を調べた結果、(a)の効果により相互作用はイオン強度の影響を大きく受けること、(b)の効果により、フミン酸と金属イオン濃度の比によって、その相互作用の程度が大きく変わることが明らかになった。これはフミン酸と金属イオンの相互作用を単純な錯生成として取り扱う通常のアプローチでは不十分であることを意味している。そこで、本年度はネプツニウムとともに安全評価上重要なアクチノイドであるアメリシウムについて、そのフミン酸との相互作用を検討する。研究手法はこれまで同様、溶媒抽出法を手段として、比較のためにポリアクリル酸との相互作用も検討する。この結果をこれまでの知見と合わせて、地層処分システムの安全評価においてアクチノイドなどの金属イオンとフミン酸の相互作用をどの様に記述すればよいかを考察する。

1.2 金属イオンとフミン物質の相互作用の取り扱い

金属イオンの単純な低分子配位子による錯体の熱力学的定数は次のように表される。

$$^*\beta = \frac{\{ML\}}{\{M\}\{L\}} = \frac{\gamma_{ML}[ML]}{\gamma_M[M]\gamma_L[L]} \quad (1)$$

$\{M\}$, $\{L\}$, $\{ML\}$ はそれぞれ平衡において溶液中にある遊離の金属イオン, 配位子, 金属錯体の活量であり, $[M]$, $[L]$, $[ML]$ は平衡濃度である。濃度商

$$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{\gamma_M\gamma_L}{\gamma_{ML}} \cdot ^*\beta \quad (2)$$

は、それぞれの活量係数が一定のときには一定になる。実験的に β を求める際には、配位子の存在下での $[M]$ または $[ML]$ が測定され、残りの変量は次のような物質収支式から計算される。

$$C_M = [M] + [ML] \quad (3)$$

$$C_L = [L] + [ML] \quad (4)$$

C_M , C_L は金属イオンおよび配位子の総濃度であり、溶液の調製時に加えられた量から求めることができる。すなわち、低分子配位子の場合には配位子 L の化学種ははっきりわかっており、それぞれの配位子が金属イオンにどのように配位するのかという化学量論的関係も知ることができるので、 C_M , C_L および $[M]$ または $[ML]$ がわかれば残りの化学種の平衡濃度を(3)(4)式の関係から計算できる。一方、フミン物質については、どのような官能基がいくつ金属イオンと相互作用するのか (L がいくつの官能基から成るのか) について知ることが難しく、 C_L や ML の形成により消費される配位子濃度が計算できない。

このため、本検討では相互作用を記述するいわゆる「見かけの錯生成定数」を次のように定義した。

$$\beta_a = \frac{[MR_m]}{[M][R]} \quad (5)$$

$[R]$, $[MR_m]$ はそれぞれ解離官能基および錯体濃度, m は一つの金属イオンに配位している官能基の数である。解離基濃度の物質収支式をとると

$$C_R = [R] + [HR] + m[MR_m] \quad (6)$$

となる。 C_R , $[HR]$ はそれぞれ総官能基濃度および非解離の官能基濃度である。解離度 α は次のように表され、pH 等により変化する。

$$\alpha = \frac{[R]}{[HR] + [R]} \quad (7)$$

従って(6)(7)式より(5)式を次のように書き表すことができる[8,16-19]。

$$\beta_a = \frac{[MR_m]}{[M](C_R - m[MR_m])\alpha} \quad (8)$$

m 座配位の錯生成が起こっている場合配位子の総濃度は

$$C_L = C_R / m \quad (9)$$

となり、フミン酸が大過剰にあるとき ($C_R \gg m[MR_m]$) は、

$$[L] = [R_m] = \frac{[R]}{m} = \frac{(C_R - m[MR_m])\alpha}{m} \approx \frac{C_R \alpha}{m} \quad (10)$$

という比例関係が成立し、

$$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{[MR_m]}{[M](R/m)} \approx \frac{[MR_m]}{[M](C_R \alpha / m)} = m\beta_a \quad (11)$$

より、 β_a は一定となるが、 $[MR_m]$ が C_R に対して無視できない場合には一定とならない。また、解離度が変化すると解離官能基の距離も変化し、フミン物質における多座配位度 m もこれに応じて変わると予想される。またこの定義における C_R や α はフミン物質に含まれているすべての官能基が等価であることを暗黙理に仮定しているが、フミン物質の組成は不均一であり、含まれる官能基の酸解離特性および錯生成特性は一様ではない。このため配位子濃度は α に比例して変化するとは限らず、(8)式の β_a は解離度 α によって変化する見かけの定数となる。したがって、(8)式の β_a は α をある特定の値に固定したときのみ一定となる見かけの定数であるので、右辺に含まれている α は変数ではない。すなわち、 C_R (フミン物質の濃度)の変化と α (フミン物質中の解離官能基の割合)の変化は共に解離官能基濃度の総濃度 $[R]$ を増加させるが、両者の変化は等価ではない。ただし、解離度 α はフミン物質中の解離性官能基の状態を一義的に決めるもので、 β_a は α のみの関数となる。これらのことより、 β_a の定義は、 $C_R \gg m[MR_m]$ の条件の

下で有効であり、これらの見かけの生成定数が解離度 α に対してどのように変化するかを調べることにより、フミン物質の組成の不均一性や多座配位性等に関する知見を得ることができると考えられる。

配位子濃度の別の定義の仕方として、注目している金属イオンをフミン物質で滴定するか、あるいはフミン物質を金属イオンで滴定して終点を求め、単位質量のフミン物質と結合する金属イオンの最大量 SCC(Site Complexation Capacity 単位は mol/g)を求めてこれを用いて定義する方法がある。このようにして得られるフミン物質の金属イオンに対する有効配位子濃度は、負荷容量[20–22]、錯生成容量[11,23,24]、金属結合容量[25]などと呼ばれている。

$$C_R = [R]_T = (HuA)_T \cdot PEC \quad (12)$$

$$[L]_T = (HuA)_T \cdot SCC \quad (13)$$

PEC はフミン物質が与えられれば一義的に決まる値であるのに対して、 SCC および $[L]_T$ は pH、イオン強度その他の条件により変化する量である。負荷容量(Loading Capacity, LC)は、プロトン交換総容量に対する錯生成容量の比として定義されている。

$$LC = \frac{SCC}{PEC} = \frac{[L]_T}{C_R} \quad (14)$$

この場合の相互作用定数 β_{LC} は次のように定義される。

$$\beta_{LC} = \frac{[MR_m]}{[M]([L]_T - [MR_m])} = \frac{[MR_m]}{[M](C_R LC - [MR_m])} \quad (15)$$

(6)~(8)式に基づくモデルでは、 C_R や $[R]$ を酸塩基滴定により独立に求めることができるが、金属イオンとの結合に 2 個以上の官能基が関与している場合には、金属錯体の生成ごとに費やされる官能基の濃度は $[MR]$ では表されず生成する金属錯体の濃度が C_R に対して無視できない条件では $[R] = (C_R - m[MR_m])\alpha$ と遊離配位子濃度との食い違いが無視できなくなる。(13)~(15)式に基づくモデルではこのような不都合は生じない。このモデルは吸着容量 $C_R LC$ であるような媒体に対する Langmuir の吸着の考え方と等価であると解釈できるが、 SCC あるいは LC は pH やイオン強度により複雑に変化する値であり、金属イオンの種類ごとに各条件でその値を求めなければならない。また、フミン物質に最大量の金属イオンが結合しているような条件では、コロイドの電荷が失われ凝集が起こるため、そのような条件で得られる SCC や LC を、大過剰のフミン物質が存在するときの低濃度金属イオンの錯生成についても適用できるかどうか不明であるという問題もある。いずれのモデルも配位子は溶液中にはばらばらに分散する単分子イオンと等価であると考えているが実際には金属イオンと結合するサイトは高分子骨格に固定されており、この効果(電荷や配位子が密集する効果=高分子電解質効果)についての評価がなされていない。これらのモデルのいずれがより有効であるかあるいはこれらのモデルをどのように修正すればよいかは、先に述べたように、フミン物質における高分子電解質効果と組成不均一性の効果を正しく評価して

初めて判断可能になると考えられる。しかし、これらの効果が共存するフミン物質では両者を分離して評価することは非常に難しい。そこで本検討では、長半減期で毒性が問題となるアメリシウムについて、フミン酸との錯生成を、pH や金属イオン濃度、Ca 濃度、イオン強度を変えて検討し、組成が均一な高分子のポリアクリル酸($[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})-]_n$)との錯生成と比較することにより、高分子電解質性と組成不均一性が錯生成相互作用に及ぼす影響を評価した。ただし本研究では、金属イオン濃度の違いによる影響を見るために、アメリシウムの代替として、イオンとしての化学的性質が酷似しており、安定同位体を用いることにより濃度を自由に設定できるユウロピウムを用いた。

2. 実験方法

2.1 試薬

ポリアクリル酸は Polyscience 社(平均分子量 90000)より 25wt%水溶液として購入したものを特に精製せずに使用した。フミン酸は Aldrich 社製のものを後で示す方法で精製したものを用いた。 ^{152}Eu は Amersham 社より購入したものを 0.005M HClO₄で希釈して Eu 濃度が 10^{-7}M の保存溶液を調製した。また担体の Eu 濃度を調整するため(株)三津和化学薬品製の硝酸ユウロピウム六水和物を 0.005M HClO₄で希釈して $10^{-7}\text{M} \sim 10^{-4}\text{M}$ の Eu 溶液を調製した。 ^{45}Ca (CaCl₂ in H₂O, carrier free Radionuclidic Purity:99.0%)は NEN Life Science Products, Inc. より購入したものを H₂O で希釈して $2.4 \times 10^{-9}\text{M}$ の保存溶液を調製した。 ^{45}Ca の β 放射能測定のために液体シンチレーターは Amersham pharmacia biotech 社製の ACS II (Aqueous counting scintillant)を含水率 10%以下で用いた。TTA(the noyltrifluoroacetone), TOPO (Try-n-octylphosphine oxide)及び MES(2-(N-morpholino) ethanesulfonic acid)は同仁化学研究所製のものを、特に精製せずに使用した。その他の試薬については、すべて和光純薬工業製の特級試薬を特に精製せずに使用した。

2.2 フミン酸の精製

フミン酸の Na 塩 5g と NaF 1g を 0.1M NaOH 5L にて溶解し、HCl を用いて溶液の pH を 7 付近にまで中和する。この溶液に N₂ を通気しながら 10 時間攪拌する。この溶液を目の粗い濾紙で濾過し、孔径 0.45 μm のメンブランフィルタで濾過する。濾液に HCl を加えて pH 1 にし、約 9 時間静置後上澄みを捨てる。NaOH にて沈殿を溶解して 3L の溶液にし、HCl を加えて pH 1 にし、同様に静置する。合計 3 回のデカントーション後、遠心分離によりフミン酸を沈殿させ上澄みを廃棄する。次に約 0.1M の HCl にてフミン酸の洗浄を行う。Na イオンが十分洗浄できたことを炎色反応により確認の後、凍結させる。一度解凍し、遠心分離して上澄みを捨てる。H₂O にて数回洗浄し HCl を除去する。HCl 除去の確認は Cl イオン電極にて行った。洗浄後、凍結乾燥機により水分を除去する。精製したフミン酸はデシケータ中にて保管する。

2.3 pH 電極

pH 電極の比較内部溶液には、通常 KCl 溶液が用いられるが、試料溶液のイオン強度を NaClO_4 で調整した場合、液絡部に KClO_4 の沈殿が生じる可能性がある。そこで本研究では、これを避けるために、ガラス電極 GST-5421C には 4.0M NaCl 溶液を用いた、滴定用ガラス電極 GST-5311C には 4.0M NaCl 溶液を用いると pH 計の校正ができないので飽和 NaCl 溶液を用いた。Ca の相互作用の検討は NaCl でイオン強度を調整した系なので電極溶液は KCl 溶液のまま用いた。また、ガラス電極の測定値である pH は、溶液中の水素イオン濃度だけを基に決めているのではなく、活量係数を含めた水素イオン活量で定義している、そのため溶液中のイオン強度が低いときは、その活量係数を 1 に近似できるが、イオン強度が高くなると活量係数が 1 に近似できなくなり、測定値に統一性がなくなる。そのため電極の補正を行った。各電極、各イオン強度での 0.1M NaOH と 0.1M HClO_4 の滴定、0.1M CH_3COOH と 0.1M NH_3 の滴定を行い、各滴定点における pcH (活量係数を含まない水素イオン濃度の対数値に -1 を乗じた値)を、 $\text{pK}_w = 13.78 (I = 0.1\text{M}) 13.79(1.0)$; $\text{pKa}(\text{NH}_4^+) = 9.29(0.1), 9.40(1.0)$; $\text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4.56(0.1), 4.57(1.0)$ [26] を用いて計算し、これとその滴定における電極の測定値である pH から、pH を pcH に変換する一次の関係式を求めて補正を行った。

2.4 ポリアクリル酸とフミン酸の滴定

ポリアクリル酸 0.05 g, フミン酸 0.075g を、イオン強度調整のために NaClO_4 溶液を加えて 0.1M NaOH にて滴定を行った。フミン酸は水に溶けないため、あらかじめ 0.1M NaOH 8ml にて溶解し、0.1M HClO_4 8ml を加えた溶液を滴定した。滴定および pH 測定は東亜電波工業製オートタイトレータ AUT-3000(本体)、ABT-1000(ビュレット)およびガラス電極(GST-5311C)を使用した。滴定中は $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ に保ち、窒素ガスを通気してマグネチックスターラで攪拌した。

滴定の終点の検出には、最大微分値(dV/dml)とその前後の値およびそれに対応する滴下量より当量点を算出するオートタイトレータの自動終点検出機能を用いた。フミン酸の滴定では終点がはっきりしないため、自動終点検出機能は使わずに、表示される微分値の傾向から終点を求めた。

2.5 Eu(III) の溶媒抽出

有機相に 10^{-3}M TTA と 10^{-3}M TBP を溶解したキシレン溶液を用い、水相に NaClO_4 でイオン強度(0.1 M または 1.0 M)を整え、緩衝剤で pH を整えたポリアクリル酸またはフミン酸溶液を用いた。有機相は予備平衡のため 0.01M MES 溶液とともに 2 分間振とうさせた。Eu(III)は水相に加え、 25°C に保った恒温槽中で各相 4ml をネジ口瓶中でマグネチックスターラにより 3 時間攪拌した後遠心分離し各相 1ml の γ 放射能を Aloka 株式会社製の UNIVERSAL SCALER 付き PS-201 ウェル型 NaI(Tl)シンチレーション検出

器にて測定して分配比を求め、ガラス電極(GST-5421C)を用いて、残りの水相の pH を測定した。Eu(III) の濃度は担体を加えることによって 10^{-8} M から 10^{-5} M まで変化させた。緩衝剤には MES 及び THAM(tris(hydroxymethyl) aminomethane) 各々 0.025M の混合溶液を用いた。

2.6 Ca(II) の溶媒抽出

トレーサー量 Ca(II) とポリアクリル酸およびフミン酸の相互作用の検討には、有機相に 10^{-3} TTA と 10^{-3} または 10^{-1} M TOPO を溶解したシクロヘキサンを用い、水相に NaCl でイオン強度(0.1, 0.4 または 1.0M) を整え、緩衝剤で pH を整えたポリアクリル酸またはフミン酸溶液を用いた。錯生成定数を求めるのに適当な分配比を得るために実験条件により TOPO の濃度を変えた。緩衝剤の条件は Eu(III) の溶媒抽出における条件と同じである。有機相は予備平衡のため 0.01M MES 溶液とともに 2 分間振とうさせた。パイレックスガラス試験管に各相 4ml 加え、バイトン栓を用いて栓をした。25°C に保った恒温槽中で 3 時間振とうした後遠心分離し、各相 1ml を分取してそれぞれ液体シンチレーター 10ml に加えて β 放射能を液体シンチレーションカウンターシステム（アロカ株式会社製 LSC-5000）にて測定して分配比を求め、ガラス電極(GST-5311C)を用いて、残りの水相の pH を測定した。

2.7 Ca^{2+} イオン電極による錯生成の検討

マクロ量の Ca(II) とポリアクリル酸およびフミン酸の相互作用の検討には、カルシウムイオン選択性電極（東亜電波工業株式会社製：CA-135B）とイオンメータ（東亜電波工業株式会社製：IM-40S）を用いた。Ca 濃度は 10ppm(1.78×10^{-4} M), ポリアクリル酸($\log C_R = -1.5$ to -3.3) またはフミン酸溶液($\log C_R = -5.9$ to -1.7)。各配位子濃度における錯体濃度は Ca の総濃度から電極より求まるフリーの Ca^{2+} イオン濃度を引くことによって求めた。実験は、配位子濃度を変えた各バッチに一定量の CaCl_2 溶液を加え、25°C で 1 時間静置した後、各配位子濃度における Ca^{2+} 濃度および配位子なしの際の Ca^{2+} 濃度と、pH(ガラス電極 GST-5721C) を測定した。

3. 結果と考察

3.1 ポリアクリル酸とフミン酸の滴定

図1に電極の校正直線を示す。横軸はpH計の測定値であり、縦軸は滴定した酸および塩基より算出したpcHである。pcHは次に示す電荷中和式と物質収支式より求めることができる。

$$\begin{aligned} [H] + [B] &= [OH] + [A] \\ [B] &= \frac{V_B B_0}{V_A + V_B + V_s} \\ [A] &= \frac{V_A A_0}{V_A + V_B + V_s} \\ K_w &= [H][OH] \end{aligned} \quad (16)$$

BOH, HAはそれぞれ強塩基(NaOH)と強酸(HClO₄, HCl)をしめす。B₀, A₀, V_BおよびV_Aは塩基と酸の初期濃度、系に加えた塩基及び酸の体積であり、V_sはイオン強度を調整するために加えた溶液の体積である。K_wは水のイオン積である。加えた塩基の体積V_Bに対する[H]つまりpcHが計算でき、この値とpH計の測定値であるpHとの関係が得られる。また、弱酸弱塩基の場合は下記の酸解離定数と弱塩基および弱酸の収支式よりpcHを求めることができる。

$$\begin{aligned} C_B &= [BH] + [B], \quad pK_B = \frac{[B][H]}{[BH]} \\ C_A &= [HA] + [A], \quad pK_A = \frac{[H][A]}{[HA]} \end{aligned} \quad (17)$$

ここで、BHは弱塩基(NH₄⁺)、HAは弱酸(CH₃COOH)である。他のガラス電極やイオン強度についても図1と同様の直線関係が得られた。以後測定したpHはこの図よりpcHに変換し用いる。

ポリアクリル酸やフミン酸の解離官能基濃度[R]を用いて錯生成定数を求めるため滴定を行った。得られた滴定曲線を図2に示す。この図より、各pcHにおける解離官能基濃度[R]と解離度αを得た。ポリアクリル酸の当量値(酸解離容量)は12.88 meq/g、一方フミン酸は4.78 meq/gとなり、共にイオン強度の影響は現れなかった。ポリアクリル酸やフミン酸の滴定曲線は通常の低分子量の酸と異なり、当量点の前でpHが十分な緩衝作用を受けずに増加する傾向を示している。ポリアクリル酸は均一な組成の構造をもつ高分子であるが、官能基が高分子骨格に固定されているために、ある官能基の酸解離はその近傍の官能基の解離状態に影響を受ける。故に解離度が酸解離機構に影響を与える。フミン酸の滴定曲線もなだらかに変化しているので酸解離のしやすさの異なる官能基が連続的に分布していると考えることができる。

ポリアクリル酸の滴定曲線はイオン強度の影響を受けるが、それと比較してフミン酸はあまり影響を受けていない。このようなイオン強度の影響は、ポリアクリル酸の場合は、高分子骨格に直鎖状に配置している解離カルボキシル基が反対電荷のNa⁺やH⁺を引きつける効果を反映しているためと考えられる。

フミン酸の場合は構造が複雑で、カルボキシル基などの官能基がどのような配置で存在しているかが分からぬが、ポリアクリル酸に比べて酸解離容量がより小さいこととイオン強度の影響が小さいことを合わせて考えると、フミン酸の官能基分布はより離散的なものであろうと推測できる。

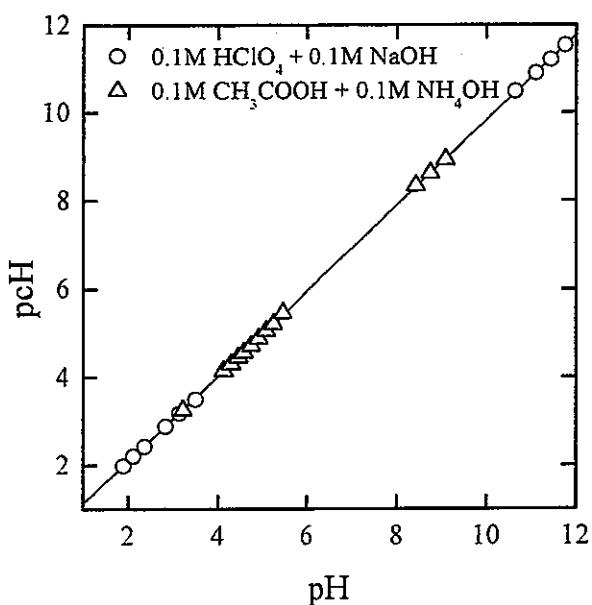


図 1 pH·pcH 校正直線

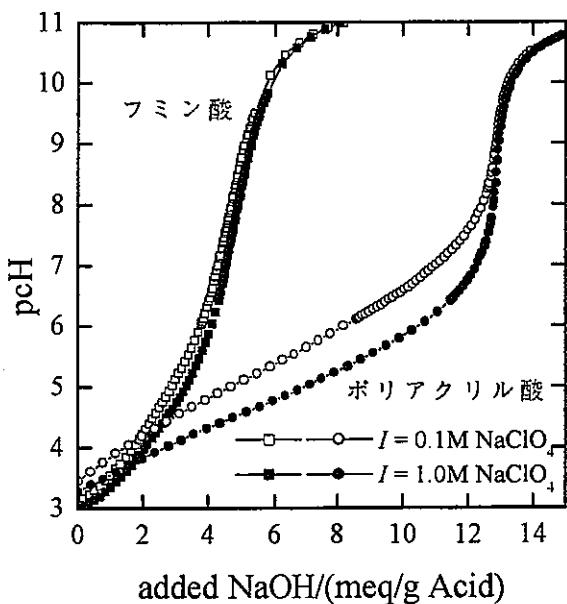


図 2 ポリアクリル酸とフミン酸の滴定曲線

3.2 錯生成定数 $\log \beta_\alpha$ の求め方

3.2.1 溶媒抽出法

TTA, TBP の協同効果抽出系において、配位子の共存しない系での分配比 D_0 、共存する系での分配比 D および錯生成定数 β_α は次のように表される。

$$D_0 = \frac{[\text{MT}_n\text{B}]_o}{[\text{M}]} , D = \frac{[\text{MT}_n\text{B}]_o}{[\text{M}] + [\text{MR}_m]} \quad (18)$$

$$\beta_\alpha = \frac{[\text{MR}_m]}{[\text{M}][\text{R}]} \quad (19)$$

ここで T は解離 TTA 陰イオン、B は TBP、 n は金属イオンの原子価を表している。錯生成定数は配位子濃度の変化に対する分配比の D_0 から D への減少の程度により求められる。

$$D = \frac{D_0}{1 + \beta_\alpha[\text{R}]} \quad (20)$$

$[\text{R}]$ は解離官能基の濃度であり、官能基の物質収支式は

$$C_R = [\text{HR}] + [\text{R}] + m[\text{MR}_m] \quad (21)$$

の様に表される。ここで、 C_R は総官能基濃度、 $[\text{HR}]$ は酸解離していない官能基濃度、 $[\text{MR}_m]$ は錯体を形成している金属イオンの濃度、 m は一つの金属イオンによって占有される解離官能基の数である。金属イオンの濃度が低く錯体濃度の寄与を無視できれば、 $[\text{HR}] + [\text{R}] \gg m[\text{MR}_m]$ であるので平衡時の解離官能基濃度 $[\text{R}]$ は酸塩基滴定より求められる解離度 α を用いて次のように表せる。

$$[\text{R}] = C_R \alpha \quad (22)$$

$$\alpha = \frac{[\text{R}]}{[\text{HR}] + [\text{R}]} \quad (23)$$

(20)式の分配比は、実験において有機相と水相の ^{152}Eu の放射能の比として求められるので、測定誤差は分配比の対数値について絶対誤差がほぼ同じ程度となっている。従って $\log \beta_\alpha$ を求めるには

$$S = \sum (\log D - \log D_{\text{calc}})^2 \quad (24)$$

で与えられる残差二乗和が最小になるように非線形最小二乗あてはめにより行い、パラメータ $\log D$ と $\log \beta_\alpha$ を決定した。ここで $\log D$ は実験により得られる分配比であり、 $\log D_{\text{calc}}$ は適当なパラメータ $\log D_0$ と $\log \beta_\alpha$ を用いて次式より計算される値である。

$$\log D_{\text{calc}} = \log D_0 - \log (1 + 10^{(\log \beta_\alpha + \log [\text{R}])}) \quad (25)$$

しかし、金属イオン濃度が高いときには錯体 MR_m の生成により消費される R の濃度が無視できなく

なる。[R]は $C_R\alpha$ よりも小さい値となるため見かけ上、分配比Dは[R]= $C_R\alpha$ の場合よりも高い値が得られる。つまり、錯生成サイトの飽和の効果を考慮しなければならない。

このとき[R]は C_R の収支式より

$$C_R = \frac{[R]}{\alpha} + m[MR_m] = \frac{[R]}{\alpha} + m\beta_a[M][R] = [R] \left(\frac{1}{\alpha} + m\beta_a[M] \right) \quad (26)$$

$$[R] = \frac{C_R\alpha}{1 + m\alpha\beta_a[M]} \quad (27)$$

となる。一方、金属イオンの収支式

$$C_M = [M] + [MR_m] + [MT_nB]_o \quad (28)$$

と(18)式より次の式が得られる。

$$[MT_nB]_o = \frac{D}{1+D} C_M \quad (29)$$

$$[M] = \frac{[MT_nB]_o}{D_0} = \frac{1}{D_0} \frac{D}{1+D} C_M \quad (30)$$

$$[MR_m] = \frac{C_M}{1+D} - [M] = \frac{C_M}{1+D} \left(1 - \frac{D}{D_0} \right) \quad (31)$$

これらの式より、[R]= $C_R\alpha$ の条件で得られた β_a を用いれば、サイトの飽和の影響のあるときのDを予測することができる。すなわち(20)(30)(27)式より、既知の D_0 、 C_M 、 m 、 β_a 、 α より種々の $C_R\alpha$ に対するDを計算することができ、得られた実験値と比較することができる。Eu³⁺は3価の金属イオンでありその電荷を中和する分の解離官能基と錯生成すると考えられるので $m=3$ とした。

3.2.2 イオン選択性電極を用いた錯生成定数の導出法

錯生成定数は(19)式の両辺の対数を取ることで次のように表される。

$$\log \beta_o = \log \frac{[MR_m]}{[M]} - \log [R] \quad (32)$$

金属イオンの収支式は、錯生成以外の反応が無いとすると

$$C_M = [MR_m] + [M] \quad (33)$$

[MR_m]はイオンメータから測定される[M]を総濃度 C_M より引くことで求めるので、

$$\log \frac{[MR_m]}{[M]} = \log \left(\frac{C_M - [M]}{[M]} \right) = \log \left(\frac{C_M}{[M]} - 1 \right) \quad (34)$$

と、表される。(21)(22)(23)式より[R]は、

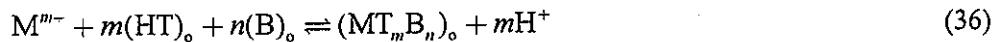
$$[R] = (C_R - m[MR_m])\alpha = C_R \alpha \left(1 - m \frac{(C_M - [M])}{C_R}\right) \quad (35)$$

C_R が大きく、錯生成の寄与が無視できれば $[R] = C_R \alpha$ となる。本検討では 2 倍の Ca^{2+} イオンを用いてるので、 $m = 2$ とした。 (32) 式の傾き 1 の関係より $\log \beta_\alpha$ を求める。

3.3 錯生成配位子の共存しない系での分配比の変化

3.3.1 Eu(III)の溶媒抽出

Eu(III)の溶媒抽出には TTA の解離種が金属イオンと錯生成し電荷が中和された錯体に TBP が溶媒和することで、Eu(III)を有機相に抽出する協同効果抽出系を用いた。この系の平衡定数 K_{ex} は次の式より、



$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{MT}_m B_n]_o [\text{H}^+]^m}{[\text{M}^{m+}] [\text{HT}]_o^n [\text{B}]_o^n} \quad (37)$$

と、表される。ここで、添え字の o は有機相中の化学種を示している。 M^{m+} 、HT、B および $\text{MT}_m B_n$ はそれぞれ金属イオンここでは Eu^{3+} 、TTA、TBP および錯体を表している。以下、簡単のために電荷を省略する。水相中に分配する TTA 錯体($[\text{MT}]$ や $[\text{MT}_2]$)が無視できるならば、金属イオンの分配比 D_0 は次のように表され、 (37) 式の両辺の対数をとると、

$$D_0 = \frac{[\text{MT}_m B_n]_o}{[\text{M}]} \quad (38)$$

$$\log D_0 = \log K_{\text{ex}} + m \log [\text{HT}]_o + n \log [\text{B}]_o + mpcH \quad (39)$$

HT、B についての収支式を表すと次のようになる。TBP には副反応が起きないと仮定する。

$$C_{\text{HT}} = [\text{HT}] + [\text{T}] + [\text{HT}]_o + m[\text{MT}_m B_n]_o \quad (40)$$

$$C_B = [\text{B}]_o \quad (41)$$

また、

$$Ka = \frac{[\text{H}][\text{T}]}{[\text{HT}]} \quad (42)$$

$$K_{\text{DR}} = \frac{[\text{HT}]_o}{[\text{HT}]} \quad (43)$$

より、 (40) 式は

$$C_{\text{HT}} = [\text{HT}]_o \left(\frac{1}{K_{\text{DR}}} + \frac{Ka}{K_{\text{DR}} [\text{H}]} + 1 \right) + m[\text{MT}_m B_n]_o \quad (44)$$

金属イオン濃度が十分に小さく錯体濃度が無視でき、 pcH が低く酸解離の影響が無視できるとき、 (44) 式

より、

$$\log[\text{HT}]_o = \log C_{\text{HT}} - \log \left(\frac{1}{K_{\text{DR}}} + 1 \right) \quad (45)$$

$\log[\text{HT}]_o$ は定数となり、(39)式より Eu^{3+} の $\log D_0$ は pcH に対して傾き 3 となる。また、 $\log C_{\text{HT}}$ に対して傾き 3、 $\log C_B$ に対して傾き n の直線が得られる。 pcH に対する分配比の変化を図 3 に表した。図中の直線は傾き 3 の直線である。 $\text{pcH} < 5.6$ の範囲で分配比は傾き 3 の直線部分を持つことからこの範囲では Eu の主な化学種は Eu^{3+} であることがわかる。 $I = 0.1\text{M}$ のときの分配比は $I = 1.0\text{M}$ のときに比べてわずかに大きいが、イオン強度の影響はほとんどないといえる。また、金属イオン濃度によって分配比は影響を受けないので、この系を用いて錯生成反応を検討するのは妥当である。

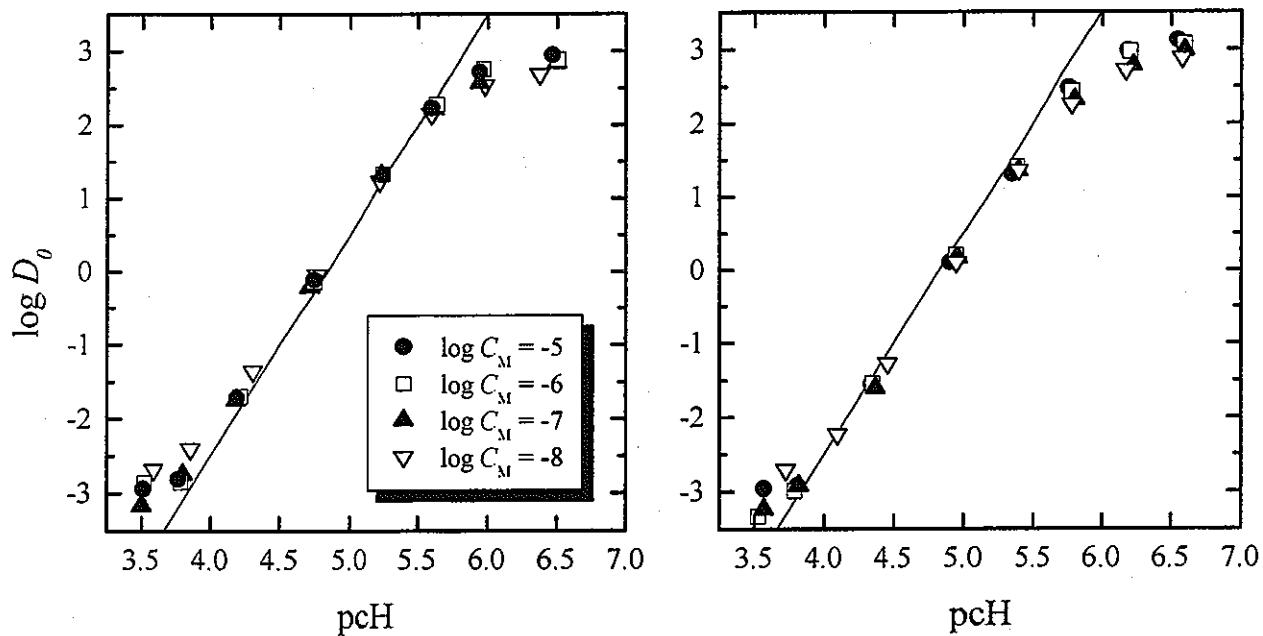


図 3 錯生成配位子の共存しない系での $\text{Eu}(\text{III})$ の分配比。

10^{-3}M TTA, 10^{-3}M TBP (左) $I = 0.1\text{M}$ NaClO_4 (右) $I = 1.0\text{M}$

また、 $2 \times 10^{-3}\text{M}$ TTA と $2 \times 10^{-3}\text{M}$ TBP の分配曲線を図 4 に示す。図 4 中の直線は傾き 3 の直線である。 $\log D_0$ は $1 \times 10^{-3}\text{M}$ TTA, TBP のとき 1.3 ほど高くなった。(39)式より抽出剤の濃度と $\log D_0$ の関係から、TBP の溶媒和数が求まる。

$$m \log \left(\frac{2 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-3}} \right) + n \log \left(\frac{2 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-3}} \right) = 3 \log 2 + n \log 2 = 1.3 \quad (46)$$

$$n = 1.3$$

つまり TTA 錯体に配位する TBP の配位数は見かけ上 1.3 となる。主として TBP1 分子が Eu^{3+} の TTA 錯

体に配位している。図5には 10^{-3} M TTA, TBPを溶解したキシレン抽出系に対して、 10^{-3} MのCa²⁺の非共存および共存下での 10^{-8} Mまたは 10^{-5} MのEu(III)の分配比の変化を示す。図5より 10^{-3} MのCa²⁺の共存は、Eu(III)の分配挙動にほとんど影響を与えないことが分かる。

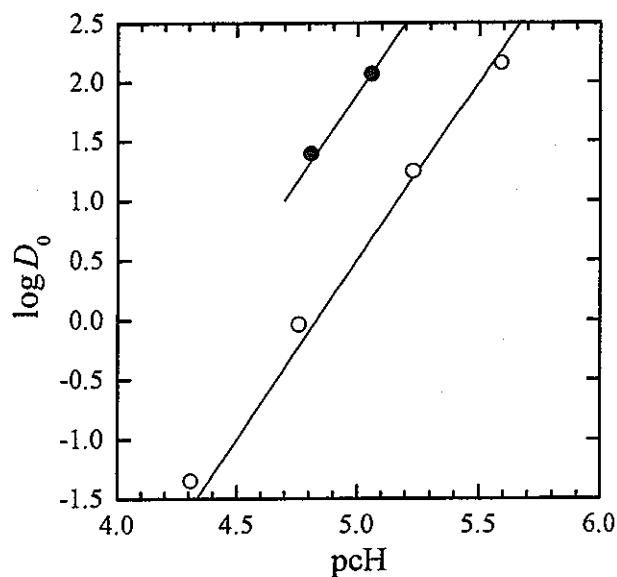


図4 分配比に与える抽出剤の影響

○: 10^{-3} M TTA, TBP ●: 2×10^{-3} M TTA, TBP

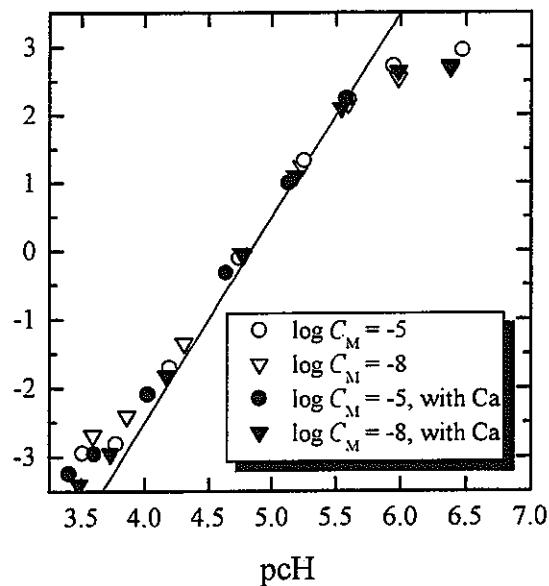
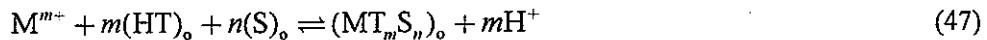


図5 10^{-3} M Ca(II)の非共存、共存下でのEu(III)の分配比

3.3.2 Ca(II)の溶媒抽出

トレーサー濃度の Ca(II) についても協同効果抽出系にて検討するが、錯生成剤には TTA と TOPO を用いる。この系の平衡定数 K_{ex} は次のようになる。



$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{MT}_m S_n]_o [\text{H}^+]^m}{[M^{m+}] [\text{HT}]_o^m [S]_o^n} \quad (48)$$

ここで、S は TOPO を表している。Eu のときと同様に $\log D_0$ は pcH に対して傾き 2 の直線部分を持つことになる。図 6 に 10^{-3} M TTA, 10^{-3} または 10^{-1} M TOPO における $\log D_0$ の pcH に対する変化を示す。pcH < 6.5 において分配比は図中の傾き 2 の直線上に乗る。この系において Ca の化学種は Ca^{2+} で存在する。TOPO 濃度を 10^{-3} M から 10^{-1} M に変化させると $\log D_0$ は 2.7 上昇した。見かけ上 TOPO の配位数は 1.3 となる。また、図 7 に 10^{-3} M TTA, 0.5M TBP を溶解したキシレン溶液に Ca²⁺を抽出した結果を示す。pcH < 5.6 で $\log D_0 < -1$ となるので、Eu(III)の抽出条件である 10^{-3} M TTA, TBP 溶液では Ca(II) は有機相に抽出されない。

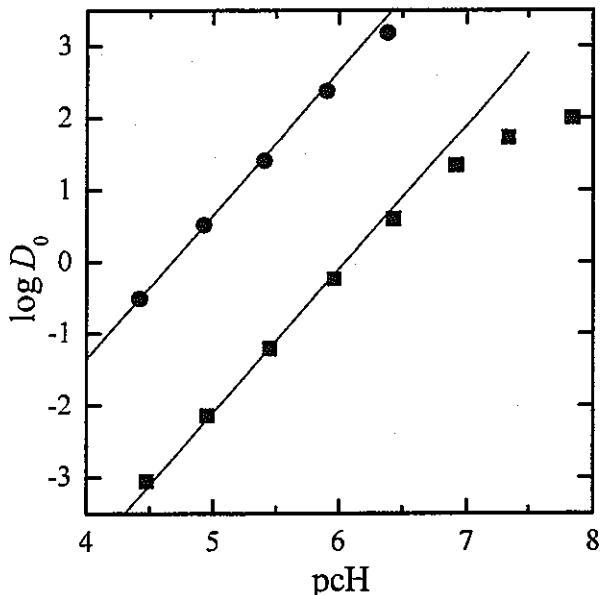


図 6 錯生成配位子の共存しない系での Ca(II)の分配比。

$I = 0.4\text{M NaCl}$ ● : $10^{-3}\text{M TTA } 10^{-1}\text{M TOPO}$ ■ : $10^{-3}\text{M TTA } 10^{-3}\text{M TOPO}$

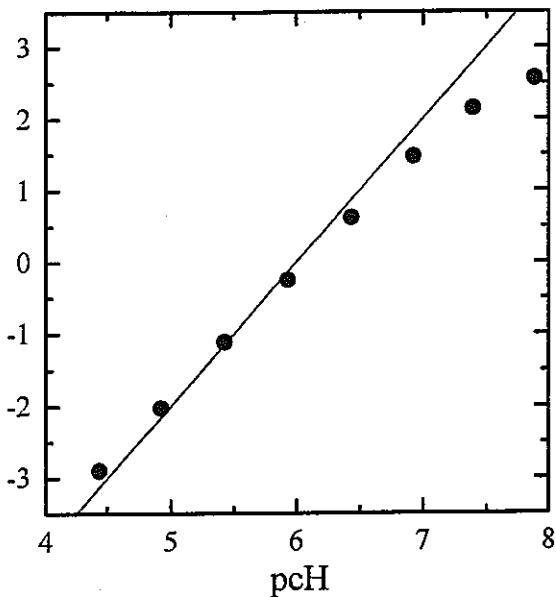


図 7 10^{-3} M TTA, 0.5M TBP(キシレン溶液)への Ca(II)の抽出.

3.4 錯生成配位子の共存する系での分配比の変化

3.4.1 ポリアクリル酸と Eu(III)の錯生成

ポリアクリル酸の解離基濃度に対する分配比の変化により錯生成定数を求める。図 8 に Eu 濃度が 10^{-8} M のときの分配比を表す。表 2 に得られた見かけの錯生成定数を示す。横軸は総官能基濃度に解離度を乗じた値である。金属イオン濃度が十分小さければ $[R] = C_R \alpha$ となる。分配比の変化は配位子濃度が十分に高くなると、傾き-1 の直線に漸近している。これは Np(V) とポリアクリル酸の錯生成と同じ傾向を示しており、一つの金属イオンには一つのポリアクリル酸分子が錯生成することを示している[27]。ただし、これは一つの金属イオンに関与しているポリアクリル酸高分子の数であって、一つの金属イオンに一つの解離基が錯生成していることを意味しているのではない。図 8 において pcH が下がるにつれ解離官能基濃度がより高くなないと分配曲線の下がりはじめない。つまり、pcH が低くなり解離度が減少すると錯生成定数が小さくなることを示している。錯生成定数の解離度依存性を図 9 に示す。 $\log \alpha$ の増加に対して $\log \beta_\alpha$ は直線的に増加し、イオン強度の増加によって $\log \beta_\alpha$ が減少する結果が得られた。ポリアクリル酸の官能基は高分子骨格上に固定されているために解離度が上昇すると負電荷が密集することになる。そのため解離度が高くなると金属イオンがポリアクリル酸に引き寄せられやすくなり $\log \beta_\alpha$ が上昇する。また、負の密集電荷に引き寄せられるカチオン同士の競争となるためイオン強度が高くなり、 Eu^{3+} イオンと競争する Na^+ イオンが増加すると $\log \beta_\alpha$ が減少する。イオン強度が 0.1 から 1.0 に増加すると $\log \beta_\alpha$ は 1.7 ほど小さくなる。低分子量の錯生成反応では見られないこれらの結果はポリアクリル酸の高分子電解質効果に起因するものといえる。

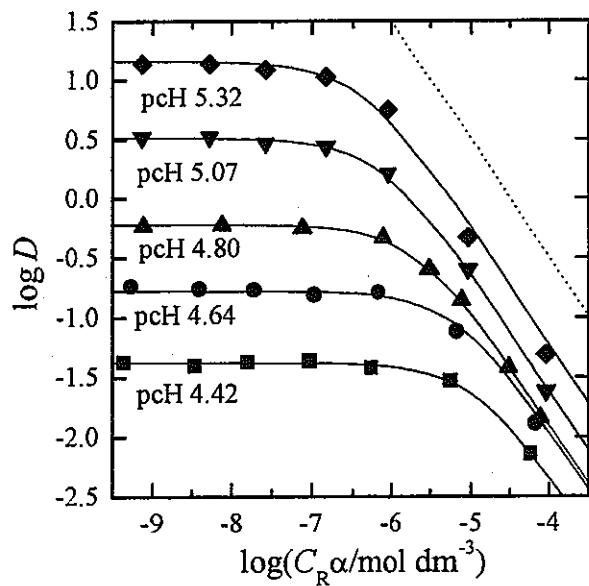


図 8 ポリアクリル酸と Eu(III)の相互作用 $I = 1.0\text{M} \text{NaClO}_4$, $C_{\text{Eu}} = 10^{-8}\text{M}$

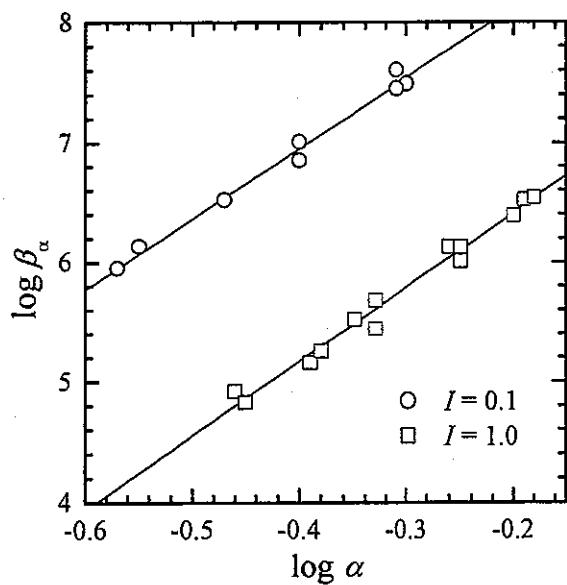


図 9 錯生成定数に与える解離度の影響

次にポリアクリル酸錯体の生成に与える Eu イオン濃度の影響を見てみる。図 10 に金属イオン濃度を 10^{-8} M から 10^{-5} M まで変化させたときの分配比の変化を表す。金属イオン濃度が 10^{-6} M, 10^{-7} M, 10^{-8} M は同様の分配比の変化が得られたが、 10^{-5} M のときは高い分配比が得られた。 10^{-8} M のときのデータを基に錯生成定数を求め、それより得られた分配曲線を図 10 に示した。金属イオン濃度が 10^{-8} M~ 10^{-6} M の時の錯生成定数を表 2 に示す。金属イオン濃度が 10^{-5} M の分配比は 10^{-8} M~ 10^{-6} M の場合と比べて高い分配比が得られたが、これは錯生成サイトが飽和したため、平衡時の解離官能基濃度[R]が全解離官能基濃度 $C_{R\alpha}$ より小さくなっているためと考えられる。そこで、(26)式と 10^{-8} M のときの錯生成定数を用いて錯生成サイトの飽和の効果を考慮した分配曲線を計算し図 11 中の実線で示した。図 11 中の点線はサイトの飽和を考慮していないときの結果である。飽和を考慮した実線は実験結果によく合っているので 10^{-5} M のときの高い分配比はサイトの飽和効果で説明できる。つまり、 10^{-5} M のときは見かけ上錯生成が 10^{-8} M のときに比べて弱くなっているが、飽和の効果を考慮すれば、ポリアクリル酸の錯生成定数は金属イオン濃度の影響を受けない。図 12 にポリアクリル酸の解離度による $\log \beta_\alpha$ の変化をまとめた。解離度が上昇すると $\log \beta_\alpha$ は上昇し、イオン強度が上昇すると $\log \beta_\alpha$ が減少し、金属イオンや TTA や TBP の抽出剤の影響を受けないことがわかる。

表 2 ポリアクリル酸とユウロピウムの相互作用

	pcH	α	$\log \beta_\alpha$	$\log D_0$	number of data
$C_{\text{TTA}} C_{\text{TBP}} = 10^{-3} \text{M}$	4.68	0.27	5.98(6)	-0.33(3)	7
$C_{\text{Eu}} = 10^{-8} \text{M}$	4.74	0.28	6.13(6)	-0.13(3)	6
0.1M NaClO ₄	4.97	0.34	6.52(5)	0.56(3)	6
	5.20	0.40	7.01(5)	1.20(4)	8
	5.21	0.40	6.85(5)	1.13(3)	8
	5.52	0.49	4.75(2)	1.90(1)	8
	5.53	0.49	7.60(3)	2.10(3)	8
	5.54	0.50	7.49(9)	2.09(8)	6
1.0M NaClO ₄	4.42	0.35	4.92(3)	-1.38(7)	7
	4.46	0.36	4.83(6)	-1.25(6)	6
	4.63	0.41	5.16(9)	-0.78(6)	6
	4.64	0.41	5.26(3)	-0.76(7)	7
	4.73	0.44	5.52(4)	-0.43(8)	8
	4.75	0.45	5.62(1)	-0.29(1)	8
	4.80	0.47	5.68(2)	-0.22(8)	8
	4.81	0.47	5.44(2)	-0.22(7)	7
	5.07	0.55	6.13(4)	0.58(8)	8
	5.07	0.56	6.01(3)	0.48(6)	6
	5.07	0.56	6.13(3)	0.51(7)	7
	5.32	0.64	6.39(6)	1.16(8)	8
	5.36	0.65	6.52(6)	1.44(6)	6
	5.39	0.66	6.54(7)	1.50(6)	6
	5.54	0.70	6.67(8)	1.91(6)	8
$C_{\text{Eu}} = 10^{-7} \text{M}$	5.53	0.49	7.46(7)	1.93(6)	7
0.1M NaClO ₄	5.20	0.40	7.07(5)	1.17(4)	7
$C_{\text{Eu}} = 10^{-6} \text{M}$	5.20	0.40	7.15(9)	1.24(7)	7
0.1M NaClO ₄	5.53	0.49	7.56(3)	2.05(2)	7
1.0M NaClO ₄	5.54	0.70	6.67(8)	1.98(6)	8
	4.75	0.45	5.49(6)	-0.25(3)	8
$C_{\text{TTA}}, C_{\text{TBP}} = 2 \times 10^{-3} \text{M}$	4.78	0.29	6.15(6)	1.40(3)	8
$C_{\text{Eu}} = 10^{-8} \text{M}, 0.1 \text{M NaClO}_4$	5.04	0.36	6.61(4)	2.09(2)	8

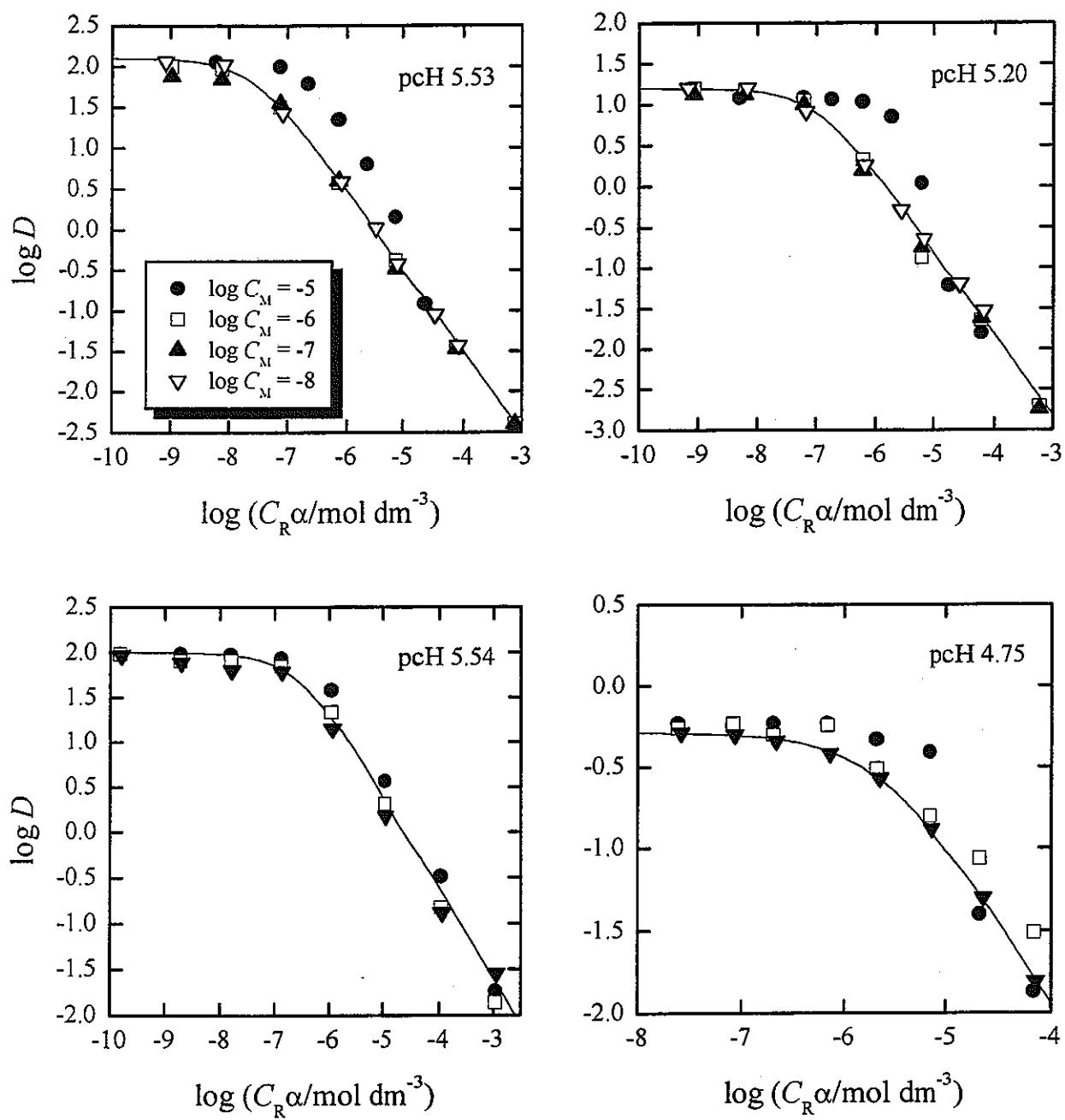


図 10 ポリアクリル酸と Eu(III)の相互作用.

(上) $I = 0.1\text{M NaClO}_4$ (下) $I = 1.0\text{M}$

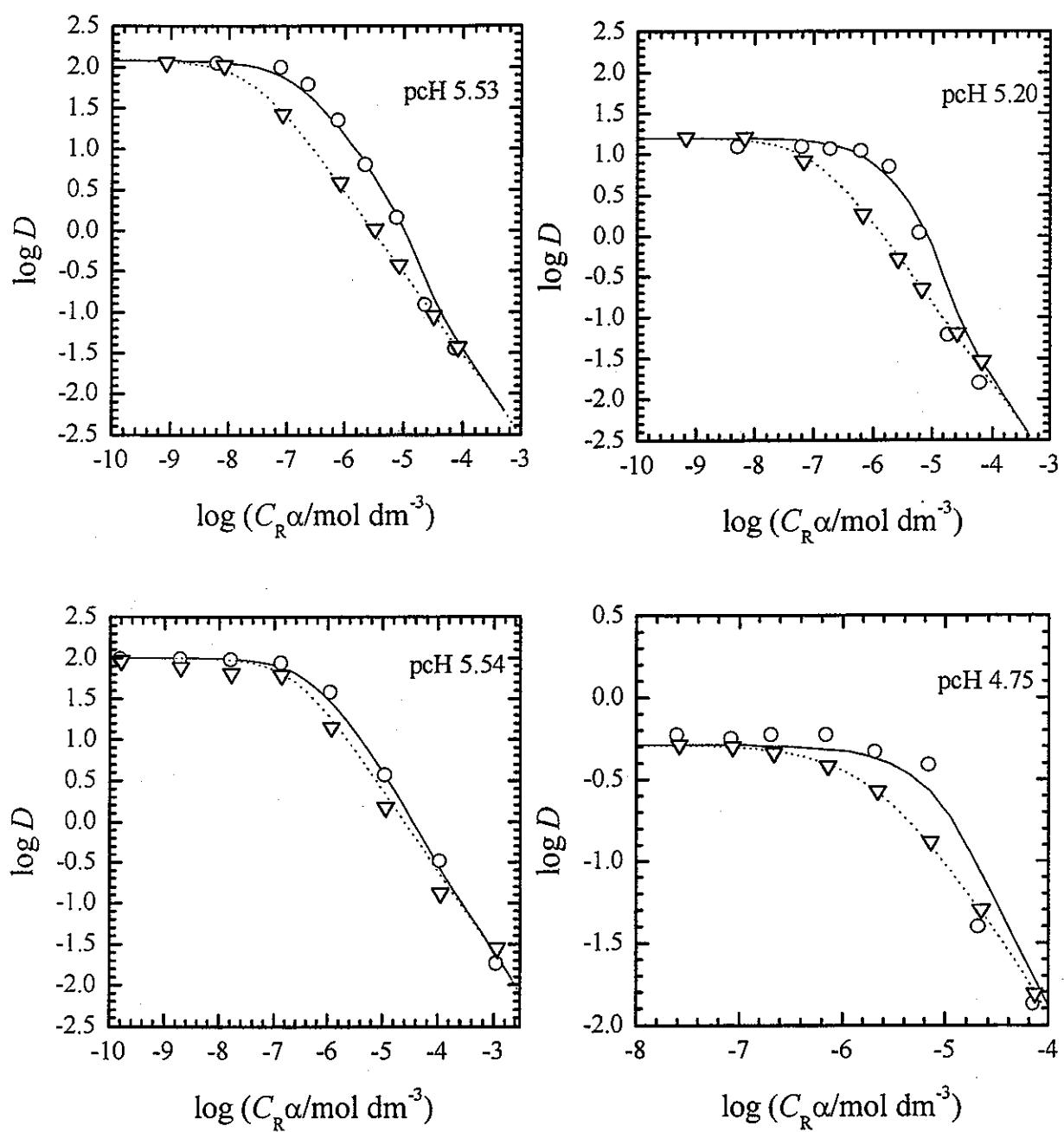


図 11 ポリアクリル酸と Eu(III)の相互作用(2) 錯生成サイトの飽和の効果.

○ : $C_{\text{Eu}} = 10^{-5} \text{ M}$ ▽ : $C_{\text{Eu}} = 10^{-8} \text{ M}$

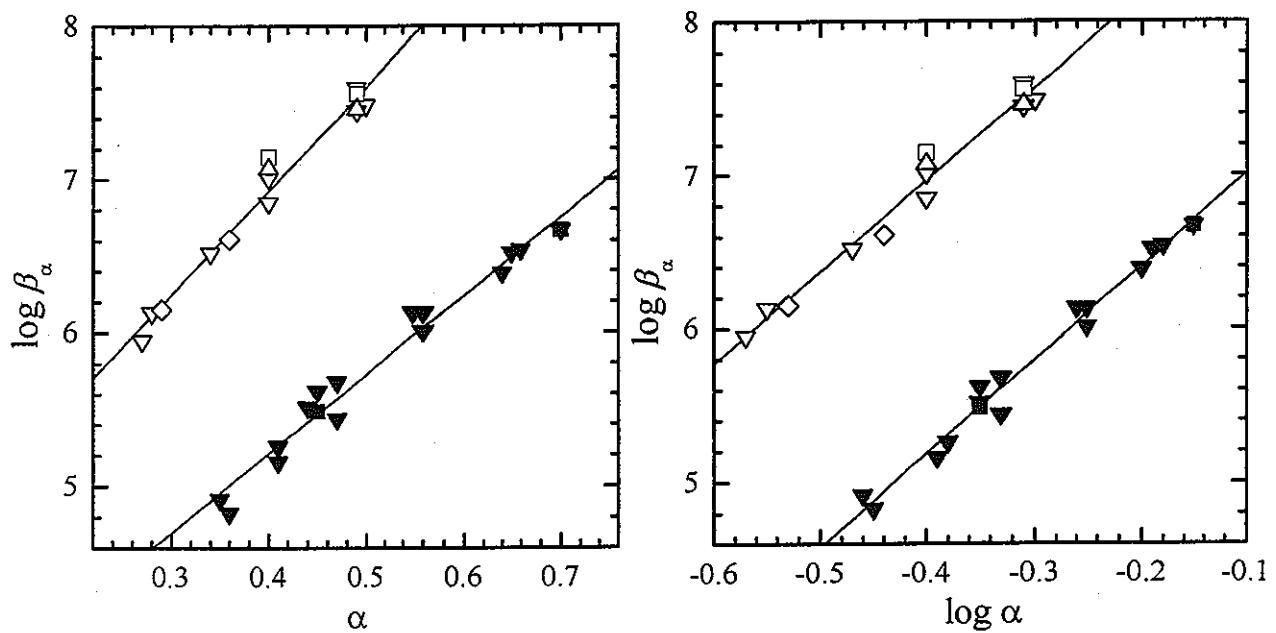


図 12 ポリアクリル酸と Eu(III)の相互作用に与える解離度の影響

$\nabla \blacktriangledown \diamond : C_{\text{Eu}} = 10^{-8} \text{ M}$, $\triangle \blacktriangle : 10^{-7} \text{ M}$, $\square \blacksquare : 10^{-6} \text{ M}$

$\nabla \triangle \square \diamond : I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$, $\blacktriangledown \blacktriangle \blacksquare : I = 1.0 \text{ M}$

$\nabla \triangle \square \blacktriangledown \blacktriangle \blacksquare : C_{\text{TTA}}, C_{\text{TBP}} = 10^{-3} \text{ M}$, $\diamond : 2 \times 10^{-2} \text{ M}$

3.4.2 ポリアクリル酸と Ca(II)の錯生成

トレーサー濃度のカルシウムとポリアクリル酸の相互作用の結果を図 13 にしめす。Eu(III)と同様に解離基濃度が上昇し、減少する分配比が傾き-1 の直線に漸近し、分配比が落ち始める配位子濃度が pCH によって違うことより $\log \beta_\alpha$ は pCH の影響を受けることがわかる。白抜きのプロットは抽出剤の TOPO が 10^{-1} M の時の結果であり、その他は 10^{-3} M の時の結果である。また、イオン強度の影響を受けることも分かった。図 14 に Ca(II)がマクロ濃度のときの結果を示す。トレーサー濃度のときと同様に $\log \beta_\alpha$ が pCH やイオン強度に影響を受けることが分かる。それらの結果を表 3 にまとめた。また、解離度の影響を図 15 に示す。Eu(III)と同じように解離度が上昇すると $\log \beta_\alpha$ は上昇する。イオン強度が上昇すると $\log \beta_\alpha$ は小さくなる。金属濃度が高くなると $\log \beta_\alpha$ は高くなっているが、その違いは解離度やイオン強度の変化による $\log \beta_\alpha$ の変化に比べて小さく、カルシウムとポリアクリル酸の錯生成は金属イオンの濃度の影響をほとんど受けないと考えることができる。

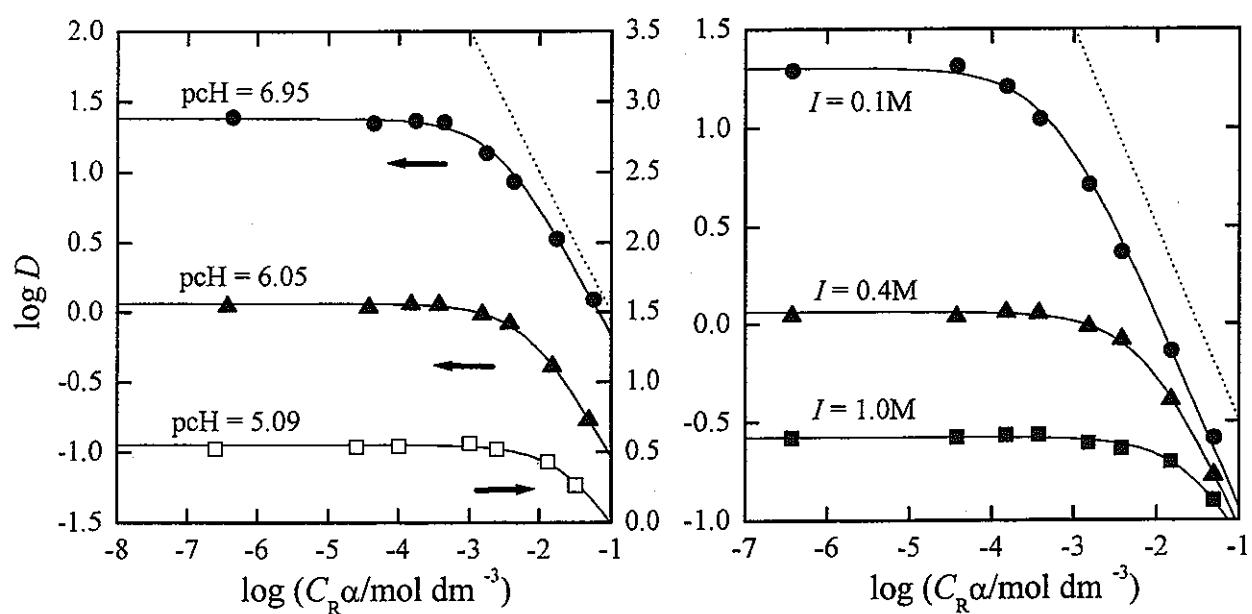


図 13 ポリアクリル酸とトレーサー濃度の Ca(II) の相互作用.

(左) $I = 0.4 \text{ M NaCl}$ (右) $\alpha = 0.77$

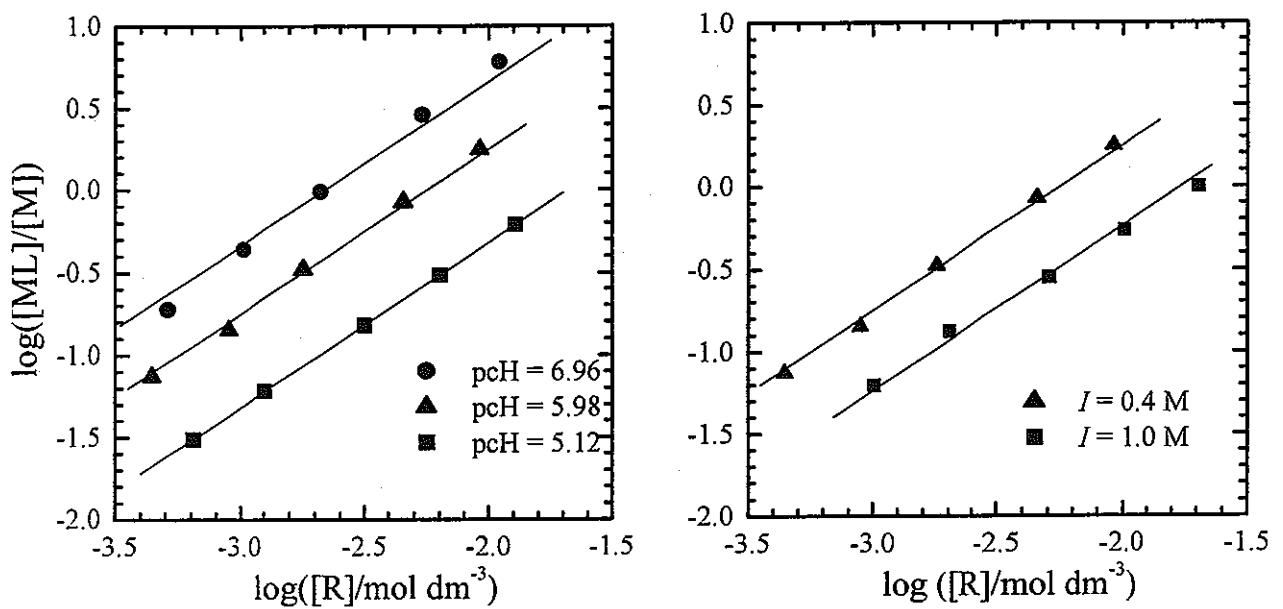


図 14 ポリアクリル酸とマクロ濃度の Ca(II)の相互作用

(左) $I = 0.4 \text{ M}$ NaCl (右) $\text{pH } 5.98 I = 0.4 \text{ M}$ NaCl ($\alpha = 0.77$), $I = 1.0 \text{ M}$ ($\alpha = 0.84$)

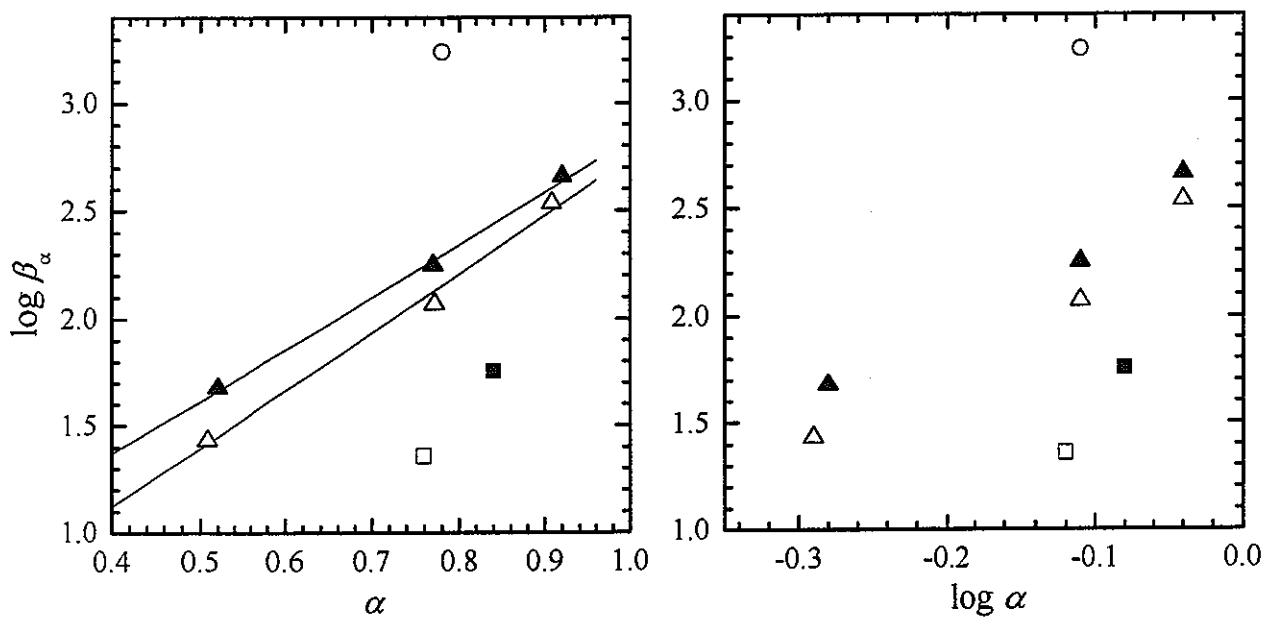


図 15 ポリアクリル酸と Ca(II)の相互作用に与える解離度の影響

○ : $I = 0.1 \text{ M}$ NaCl, △▲ : $I = 0.4 \text{ M}$, □■ : $I = 1.0 \text{ M}$

○△□ : $\text{Ca} = 10^{-10} \text{ M}$, ▲■ : 10^{-4} M

表 3 ポリアクリル酸とカルシウムの相互作用

Ca 濃度	<i>I</i> / M (NaCl)	pH	α	$\log \beta_a$	$\log D_0$	number of data
10^{-10} M	0.1	6.66	0.78	3.24(4)	1.30(2)	8
	0.4	5.09	0.51	1.43(4)	0.55(1)	7
		6.05	0.77	2.07(2)	0.06(1)	8
		6.95	0.91	2.54(3)	1.38(2)	8
	1.0	5.69	0.76	1.36(3)	-0.58(1)	8
10^{-4} M	0.4	5.12	0.52	1.68(2)		5
		5.98	0.77	2.25(2)		5
		6.96	0.92	2.66(3)		5
	1.0	5.98	0.84	1.76(2)		5

3.4.3 ポリアクリル酸と Eu(III)の錯生成に与える共存 Ca(II)の影響

図 16 に水相中に Ca の共存する系における Eu(III)の分配比の変化を Ca(II)の共存しない系と併せて示す。図中の曲線は図 11 で表した分配曲線である。ポリアクリル酸と Eu(III)の錯生成に、Ca(II)の共存はほとんど影響しないことが分かった。ポリアクリル酸と金属イオンの相互作用には、イオンの持つ電荷やイオン半径など金属イオンの錯生成力の強弱が支配的に寄与しているといえる。

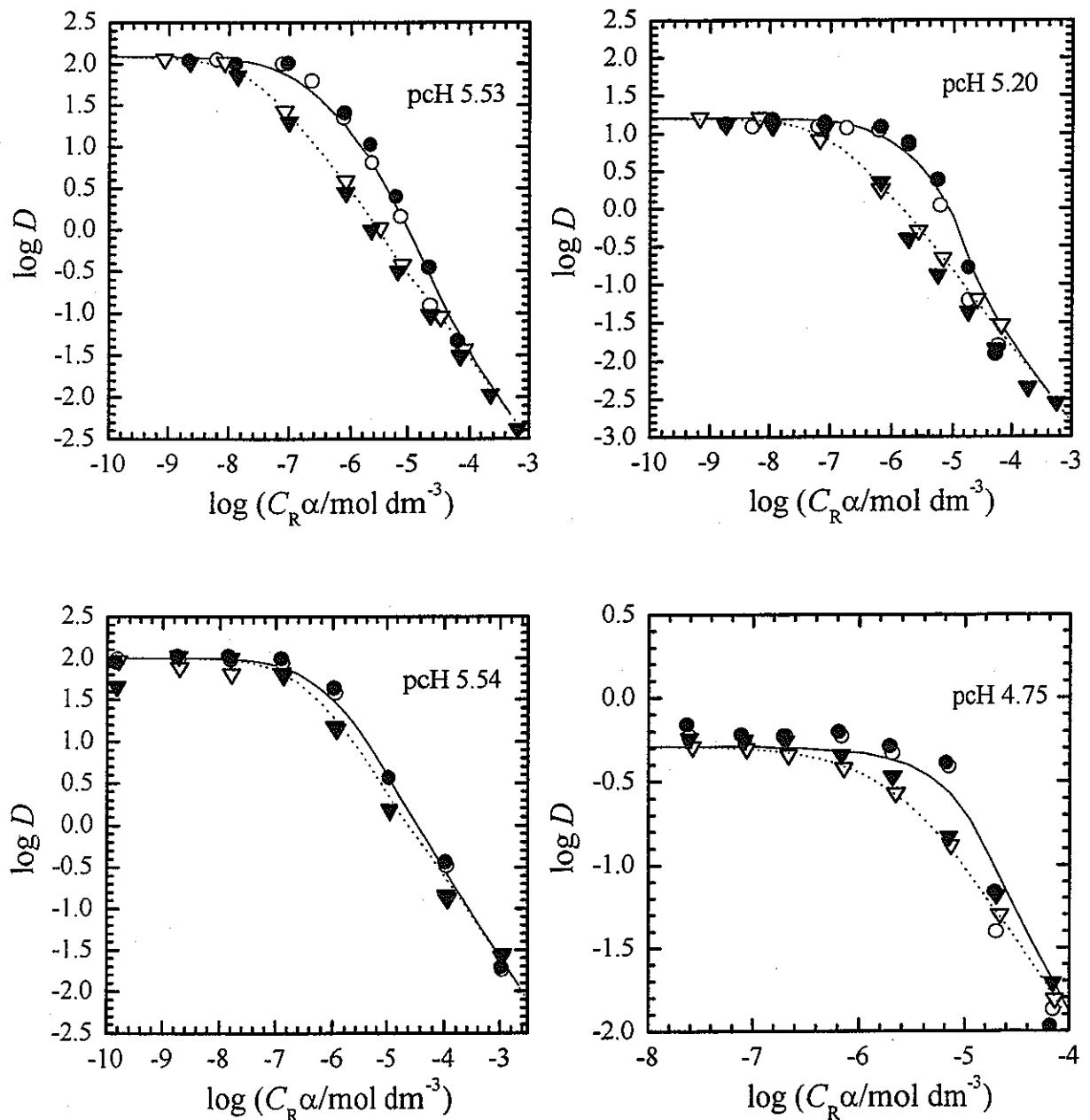


図 16 10^{-3} M Ca(II)共存下におけるポリアクリル酸と Eu(III)の相互作用.

(上) $I = 0.1\text{M NaClO}_4$ (下) $I = 1.0\text{M}$

$\bigcirc \bullet : C_{\text{Eu}} = 10^{-5}\text{M}; \nabla \blacktriangledown : C_{\text{Eu}} = 10^{-8}\text{M}; \bigcirc \nabla : C_{\text{Ca}} = 0\text{M}, \bullet \blacktriangledown : C_{\text{Ca}} = 10^{-3}\text{M}$

3.4.4 フミン酸と Eu(III)の錯生成

フミン酸と Eu(III)の相互作用を図 17 に示す。フミン酸の場合、傾き-1 の直線部を持つ分配曲線が得られない。ポリアクリル酸と同じ方法では錯生成定数が求まらないことを意味している。そこで、各点毎に錯生成定数を求める。(19)式を次のように変形する。

$$\log \frac{[\text{MR}_m]}{[\text{R}]} = \log \beta_a + \log [\text{M}] \quad (49)$$

この直線関係より $\log\beta_a$ を求めることができる。ただし、その際 2 つの条件を課した。 $\log\beta_a$ は $\log D_0$ と $\log D$ の差より求めるため、その差が測定に含まれる誤差以上に離れてはいけなければならない。2 つめは水相中のフリーの金属イオン濃度 $[M]$ についての条件である。分配比が D_0 , D のときの濃度をそれぞれ $[M]^{\#}$, $[M]$ とすると、(28)式はそれぞれ次のように表される。

$$C_M = [M]^{\#}(1 + D_0) \quad (50)$$

$$C_M = [M](1 + D_0) + [MR_m] \quad (51)$$

(50)(51)式より

$$\begin{aligned} [MR_m] &= (1 + D)([M]^{\#} - [M]) \\ &= (1 + D)[M] \left(\frac{[M]^{\#}}{[M]} - 1 \right) \end{aligned} \quad (52)$$

(30)式より

$$\begin{aligned} [M]^{\#} &= \frac{D_0}{1 + D_0} \frac{1}{D_0} C_M \\ [M] &= \frac{D}{1 + D} \frac{1}{D_0} C_M \end{aligned} \quad (53)$$

$$\frac{[M]^{\#}}{[M]} = \frac{\left(1 + \frac{1}{D}\right)}{\left(1 + \frac{1}{D_0}\right)} \quad (54)$$

(54)式により錯体濃度 $[MR_m]$ を求めるためには $[M]^{\#}$ と $[M]$ に十分な差がなければならない。そこで $\log[M]^{\#}$ と $\log[M]$ に 0.05 以上の差がある場合のデータを用いて錯生成定数をポリアクリル酸の場合と共に求めた。その結果を図 18, 図 19 および表 4 に示した。図中のプロットは 1 番目の条件を満たし、さらに 2 番目の条件を満たすものを白抜きにした。

これらの図において $\log\beta_a$ は(49)式の関係により読み取ることができる。 $[R]$ は、ポリアクリル酸の $C_R = 10^{-5} M$ の場合を除いて $C_{R\alpha}$ に近似できるので、これらのプロットは、解離官能基濃度で規格化した吸着等温線に対応している。すなわち縦軸はフミン酸と錯生成している、すなわちフミン酸コロイドに吸着している単位解離官能基濃度あたりの金属イオン濃度を表しており、横軸はフリーの金属イオンすなわちバルク中の金属イオン濃度を表している。

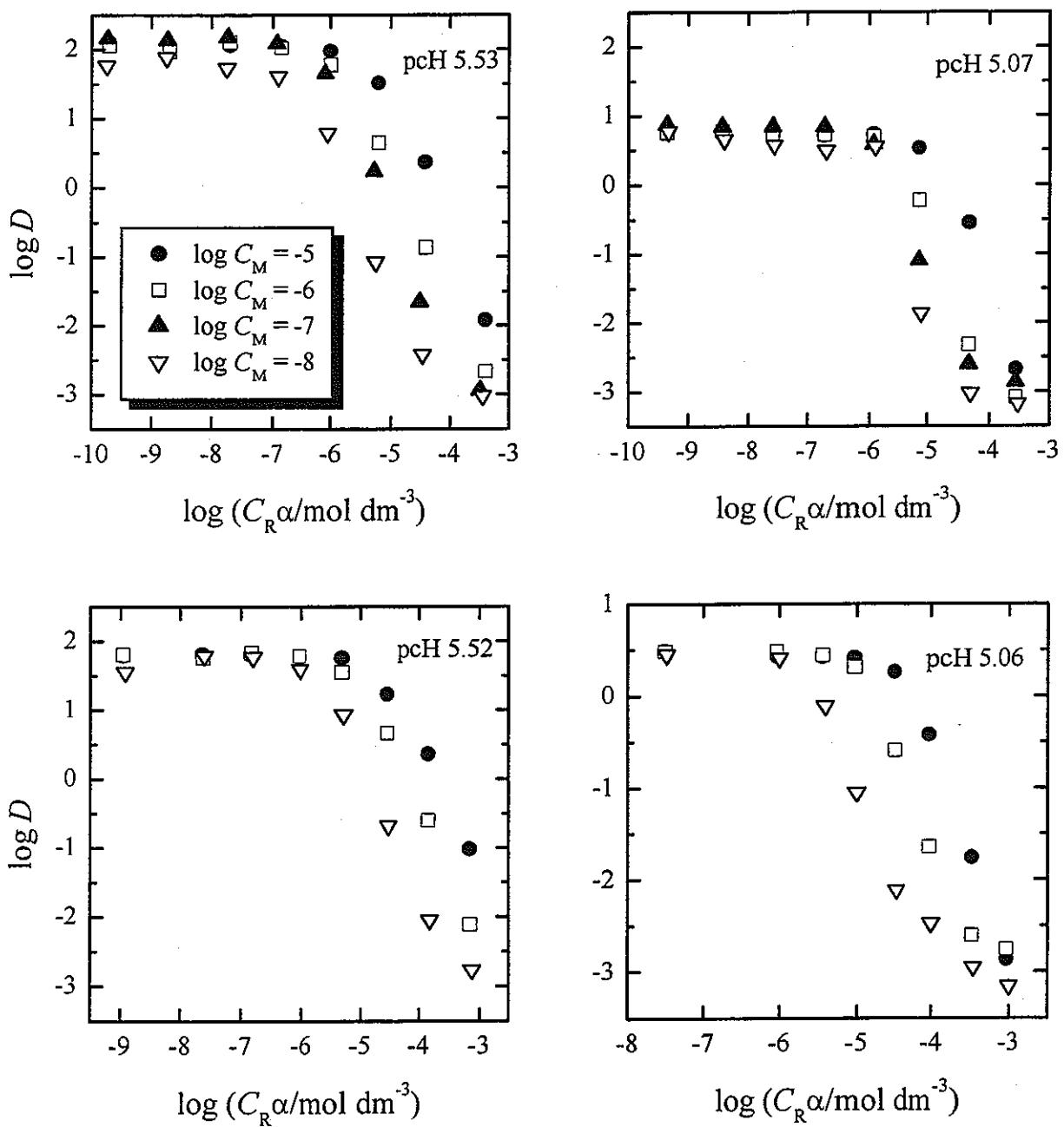


図 17 フミン酸と Eu(III)の相互作用.

(上) $I = 0.1 \text{M NaClO}_4$ (下) $I = 1.0 \text{M}$

ポリアクリル酸(図 19)においてプロットは一つの直線であらわされているので、一つの錯生成定数の存在を示しており、得られる定数は金属イオン濃度の違いについて影響を受けていないことが示された。一方フミン酸(図 18)のプロットは 2 本の直線部からなっているように見え、金属イオン濃度の増加で錯生成定数が見かけ上小さくなっている。これは、フミン酸の組成不均一性に起因するものと考えられる。フミン酸には錯生成力の違うサイトがあり、水相中のフリーの金属イオンつまりバルク中の金属イオン濃度が薄いときには錯生成力の強いサイトから錯生成していくが、バルク中の金属イオン濃度が上昇すると錯生成力の強いサイトは飽和し、錯生成力の弱いサイトとの錯生成が支配的になるため $\log\beta_\alpha$ が金属イオン濃度に影響受ける。ここで $\log\beta_\alpha$ について、 $\log[M]$ がある値 $\log[M]^*$ よりも小さいとき、 $\log\beta_\alpha$ は定数 $\log\beta_{\alpha,0}$ であるとし、 $\log[M]^*$ より大きいときは濃度に影響されて $A \log[M] (A: \text{定数})$ で $\log\beta_\alpha$ が減少する関係を仮定する。この 2 つの関係式をまとめて、パラメータ A 、 $\log[M]^*$ 、 $\log\beta_{\alpha,0}$ を次式による非線形最小二乗法によるあてはめによって求めた。図 18 中の曲線はこのあてはめ結果であり、その値は表 5 中に表す。また図 18 中の点線は $\log\beta_{\alpha,0}$ を示しており、濃度が高くなると $\log\beta_\alpha$ は $\log\beta_{\alpha,0}$ より値が小さくなっていくのが分かる。

$$\log\beta_\alpha = \log\beta_{\alpha,0} - \log \left\{ 1 + 10^{A(\log[M] - \log[M]^*)} \right\} \quad (55)$$

ポリアクリル酸とフミン酸については、ともにユウロピウムとの錯体生成定数は pH または解離度に依存して高くなるという結果が得られた。水相中の金属イオン濃度が上昇すると、単位解離官能基濃度あたりの錯体濃度（占有度にあたる）も上昇する。ポリアクリル酸では、金属イオン濃度に比例して単位解離官能基濃度あたりの錯体濃度も上昇している。フミン酸においても、金属濃度の増加に応じて単位解離官能基濃度あたりの錯体濃度も上昇しているが、金属濃度が高くなると金属濃度の増加ほどには単位解離官能基濃度あたりの錯体濃度は増加しなくなる。すなわち、フミン酸においては錯生成力の異なる官能基が不均一に分布しており、錯生成力の強い官能基から順に消費（占有）されていくため、解離官能基が錯生成により消費されるにつれて見かけの錯生成定数が小さくなるという効果が見られる。実際の地下水中では、これらの不均一に分布している官能基に対して、種々のイオンが競争して占有していくことになり、ユウロピウムに限らない 3 個の金属イオンの存在量によってフミン酸錯体の生成量が変化することになる。したがって、地下水中に溶存している金属イオンの把握が重要になってくる。また、イオン強度の増加に対しても錯生成定数は減少している。

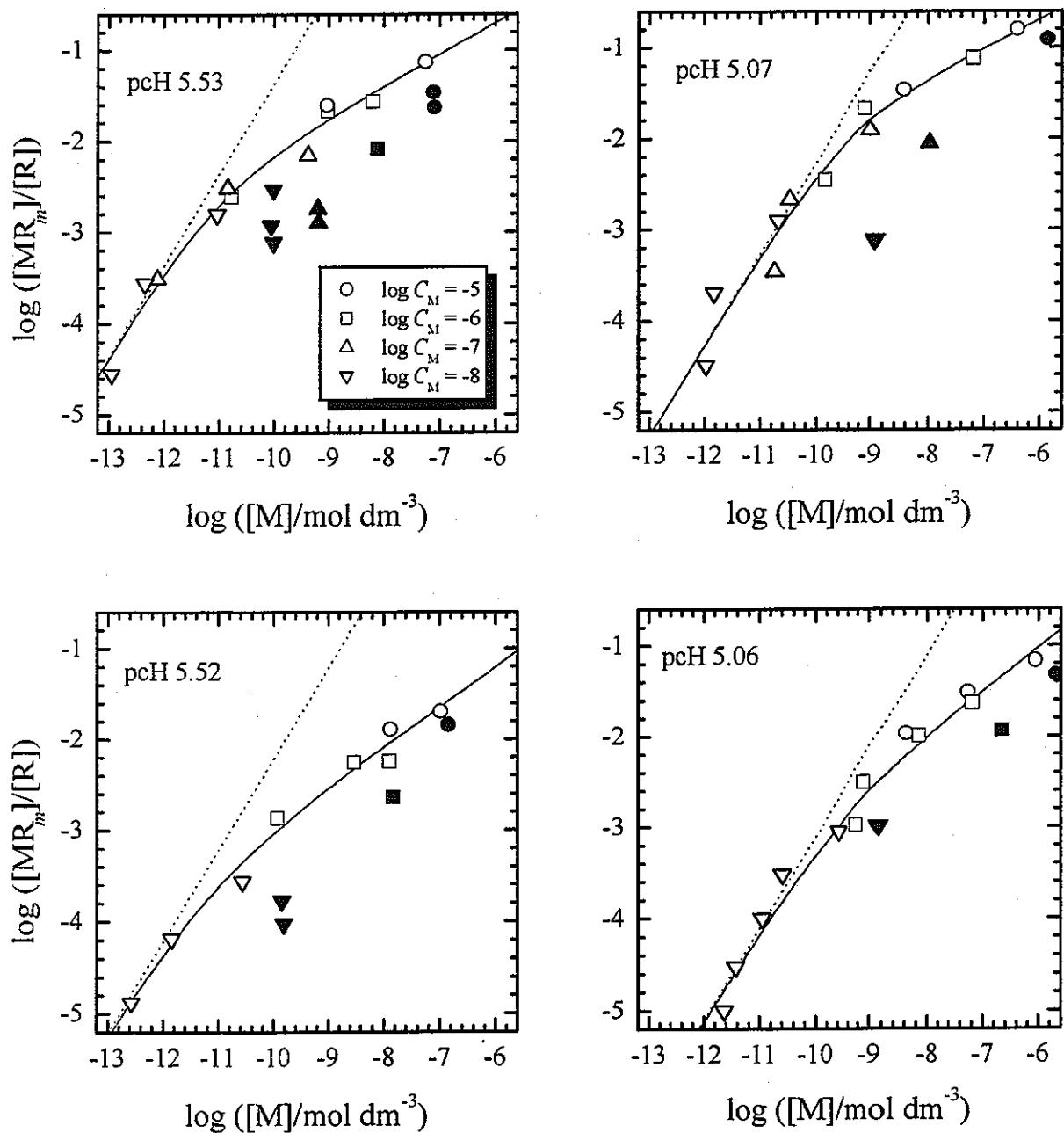


図 18 フミン酸の錯体生成に与えるフリーの金属イオン濃度の影響

(上) $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ (下) $I = 1.0 \text{ M}$

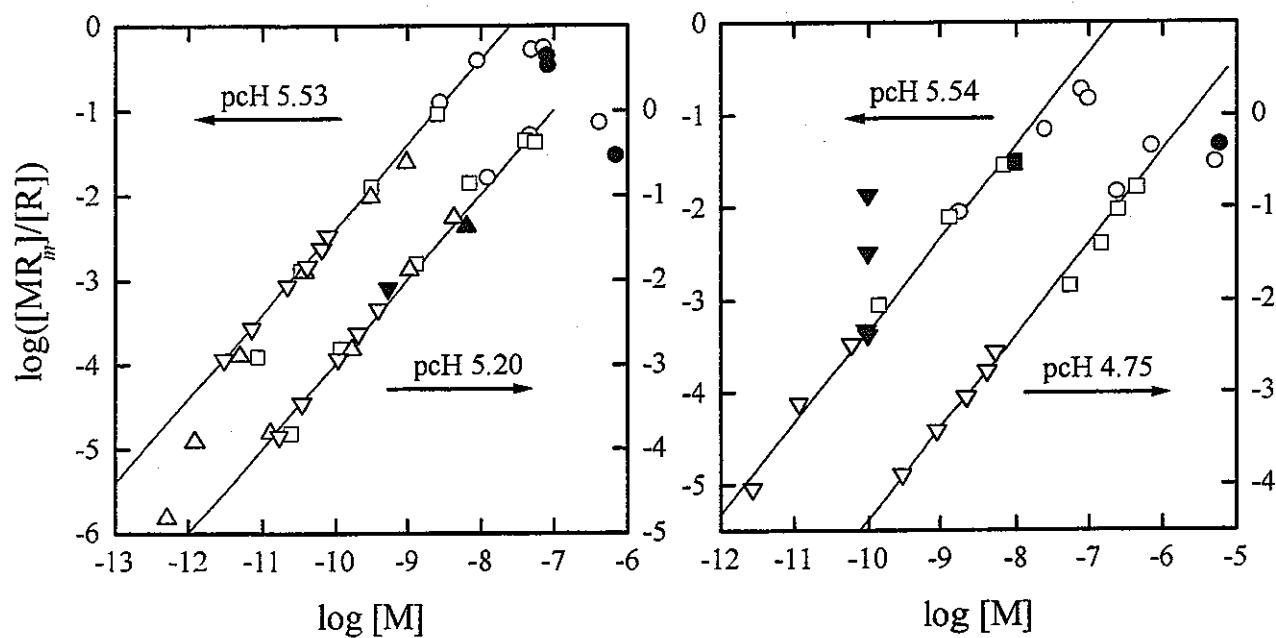


図 19 ポリアクリル酸の錯体生成に与えるフリーの金属イオン濃度の影響.

(上) $I = 0.1 \text{ M} \text{NaClO}_4$ (下) $I = 1.0 \text{ M}$

表 4 Eu(III)のポリアクリル酸、フミン酸の錯体生成定数

I / M	ポリアクリル酸				フミン酸					
	pcH	α	$\log \beta_{\alpha}$	$\log^c K$	pcH	α	$\log \beta_{\alpha,0}$	A	$\log [M]^*$	
Ca 無し	0.1	5.53	0.49	7.44(5)	5.24	5.53	0.72	8.6(1)	0.65(7)	-11.1(4)
		5.20	0.40	7.02(6)	4.73	5.07	0.62	7.7(1)	0.7(1)	-9.6(5)
	1.0	5.54	0.70	6.60(7)	4.56	5.52	0.79	7.8(2)	0.56(7)	-11.3(7)
		4.75	0.45	5.58(8)	3.31	5.06	0.69	6.9(2)	0.5(1)	-9.6(7)
Ca 有り	0.1					5.53	0.72	8.0(4)	0.42(9)	-12(2)
						5.03	0.61	7.5(2)	0.5(1)	-10.4(9)
	1.0					5.52	0.79	7.0(2)	0.6(1)	-10.1(6)
						5.05	0.69	6.6(2)	0.6(1)	-9.1(7)

3.4.5 フミン酸と Ca(II)の錯生成

フミン酸とトレーサ濃度の Ca(II)の相互作用を図 20 に示す。白抜きのプロットは抽出剤の TOPO が 10^{-1} M の時の結果であり、その他は 10^{-3} M の時の結果である。Eu(III)と違い分配が傾き-1 の直線に漸近しているので、(25)式を用いて錯生成定数を求め表 5 に示す。また、図 21 にマクロ濃度の Ca(II)との相互作用の結果をしめす。pcH やイオン強度により $\log\beta_\alpha$ が影響を受けることが分かった。解離度に対する $\log\beta_\alpha$ の依存性を図 22 に示す。解離度が上昇すると $\log\beta_\alpha$ が上昇し、イオン強度が上昇すると $\log\beta_\alpha$ は減少する結果が得られた。また、Ca(II)濃度が高くなると $\log\beta_\alpha$ は小さい値が得られ、解離度の依存性も小さくなる結果が得られた。

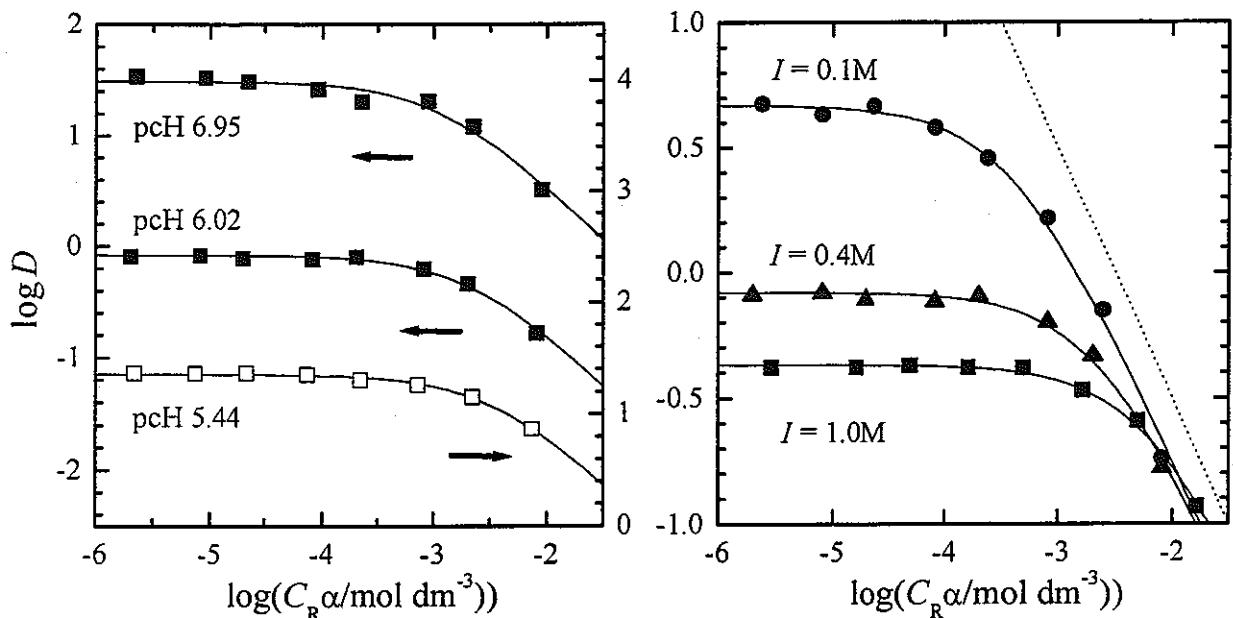


図 20 フミン酸とトレーサ濃度の Ca(II)の相互作用。

(左) $I = 0.4\text{M NaCl}$ (右) $\alpha = 0.83$

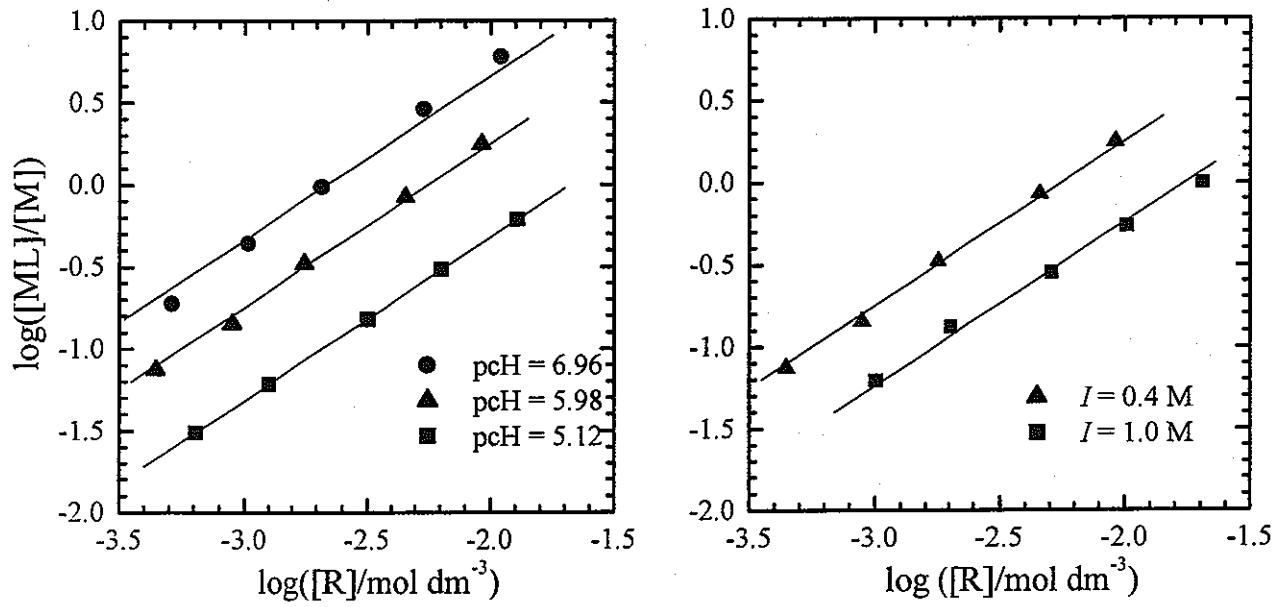


図 21 フミン酸とマクロ濃度の Ca(II)の相互作用.
 (左) $I = 0.4 \text{ M NaCl}$ (右) $I = 0.4 \text{ M}$ ($\alpha = 0.71$), $I = 1.0 \text{ M}$ ($\alpha = 0.87$)

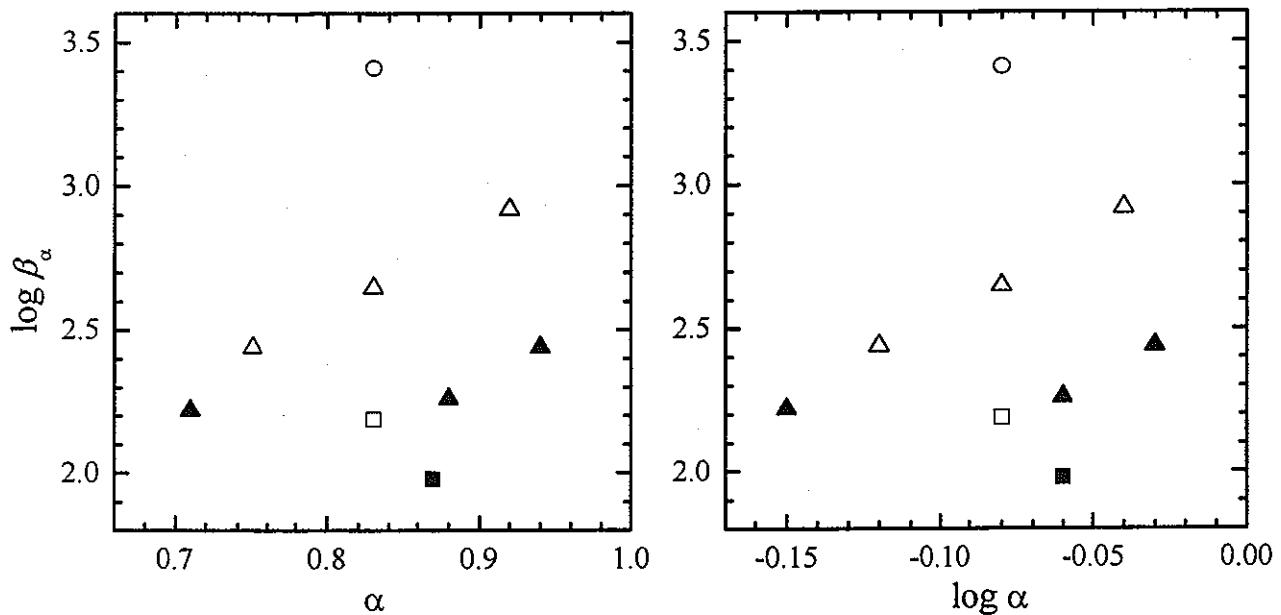


図 22 フミン酸と Ca(II)の相互作用に与える解離度の影響
 ○ : $I = 0.1 \text{ M NaCl}$, △▲ : 0.4 M , □■ : 1.0 M
 ○△□ : $C_{\text{Ca}} = 10^{-10} \text{ M}$, ▲■ : 10^{-4} M

表 5 フミン酸とカルシウムの相互作用

Ca(II)濃度	<i>I</i> / M NaCl)	pCH	α	$\log\beta_\alpha$	$\log D_0$	number of data
10^{-10} M	0.1	6.02	0.83	3.41(4)	0.67(2)	8
	0.4	5.44	0.75	2.44(2)	1.35(1)	8
		6.02	0.83	2.65(3)	-0.08(1)	8
		6.95	0.92	2.92(7)	1.49(3)	8
	1.0	5.68	0.83	2.19(2)	-0.37(1)	8
10^{-4} M	0.4	5.12	0.71	2.22(2)		5
		6.05	0.88	2.26(3)		5
		6.97	0.94	2.44(3)		5
	1.0	6.05	0.87	1.98(1)		5

3.4.6 フミン酸と Eu(III)の錯生成に与える共存 Ca(II)の影響

Ca(II)共存下におけるフミン酸と Eu(III)の相互作用について図 23 に示す。ポリアクリル酸との錯生成とは異なり、Ca(II)が共存しないときにくらべて Ca(II)が共存すると Eu(III)の分配比が高くなる。このことは Ca(II)が共存すると Eu(III)の錯生成が小さくなることを示している。錯体生成に与えるフリーの金属イオンの影響を図 24 に示す。あてはめ曲線のパラメータを表 4 に示す。Ca(II)が共存することにより、 $\log\beta_{\alpha,0}$ の値は小さくなる。また金属イオンの飽和効果により $\log[M]$ が上昇すると、 $\log\beta_\alpha$ は下がるが Ca(II)が共存しない系に比べて下がり方が小さい。 $\log\beta_\alpha$ に与える Ca(II)の共存の影響を図 25 に示し、図 26 にイオン強度と Ca(II)の共存による影響についてまとめた。Eu(III)の濃度が 6 衡変わる間に $\log\beta_\alpha$ は 3 ないし 3.5 の変化を示す。図 26 中において、(1)と(3)および(2)と(4)を比較することで、 Na^+ イオンが 0.1M から 1.0M に増加すると、 $\log[M]$ の値に関わらず $\log\beta_\alpha$ は約 0.7 度減少し、 $\log\beta_\alpha$ に与える Ca(II)の影響は Eu(III)の濃度に依存していることがわかる。 $\log[M] < -10$ のときは、 10^{-3} M の Ca(II)を加えることによる $\log\beta_\alpha$ の減少は同じ程度であるが、 $\log[M] > -10$ を越えるあたりから、徐々に減少の程度が小さくなっている。つまり、Ca(II)の影響が小さくなっている。 Na^+ イオンは 0.1M または 1.0M と Eu(III)に比べて大過剰にあり Eu(II)濃度の変化による影響がみえてこない。また、 Na^+ イオンは Eu^{3+} イオンの他に Ca^{2+} イオンとも競争するため、イオン強度が高いときは Ca(II)の共存による $\log\beta_\alpha$ の減少も小さくなる。

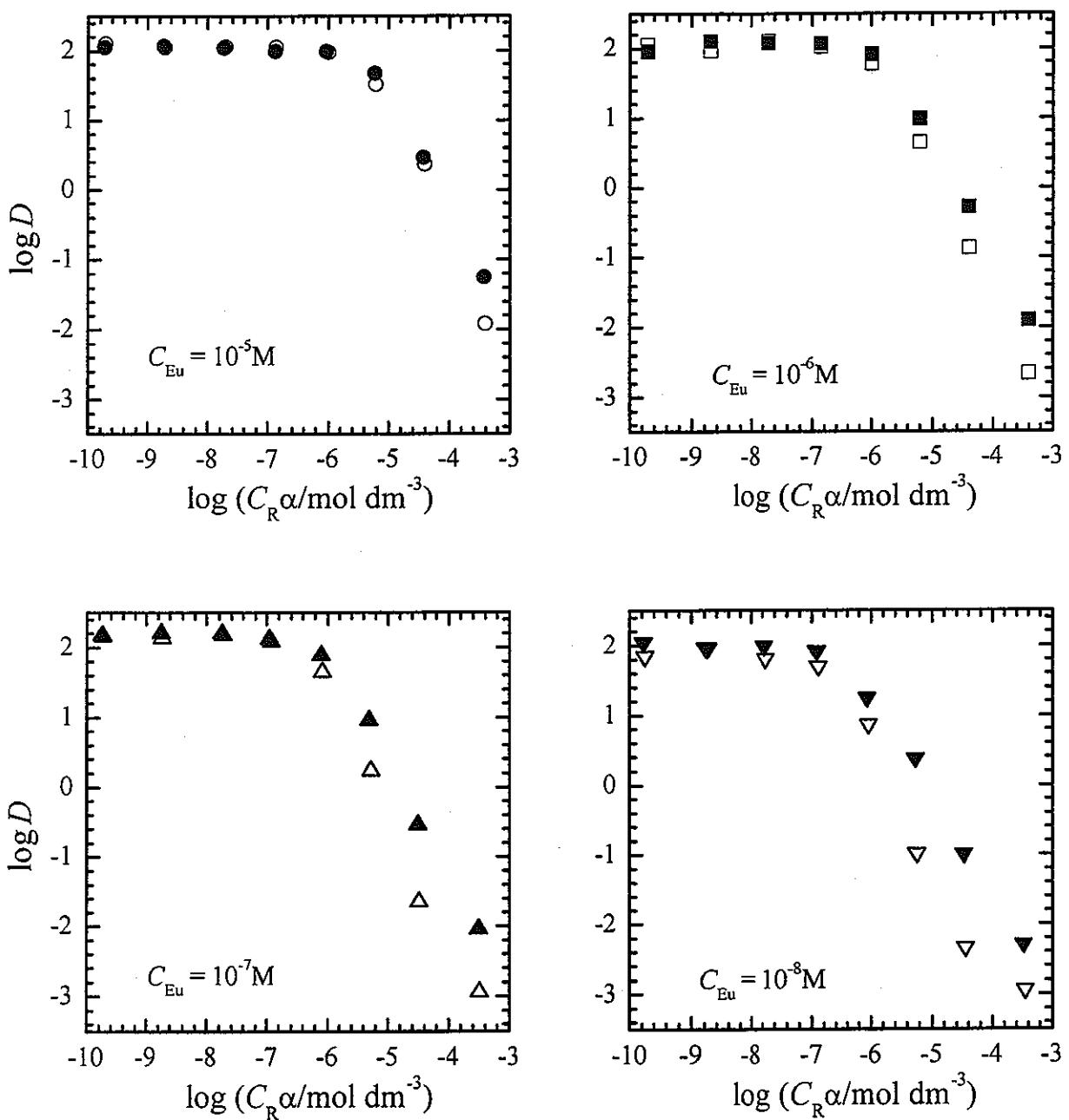


図 23 Ca(II)共存下におけるフミン酸と Eu(III)の相互作用.

(上) $I = 0.1\text{M NaClO}_4$ (下) $I = 1.0\text{M}$

$\nabla : C_{\text{Eu}} = 10^{-8}\text{M}$, $\triangle : 10^{-7}\text{M}$, $\square : 10^{-6}\text{M}$, $\circ : 10^{-5}\text{M}$

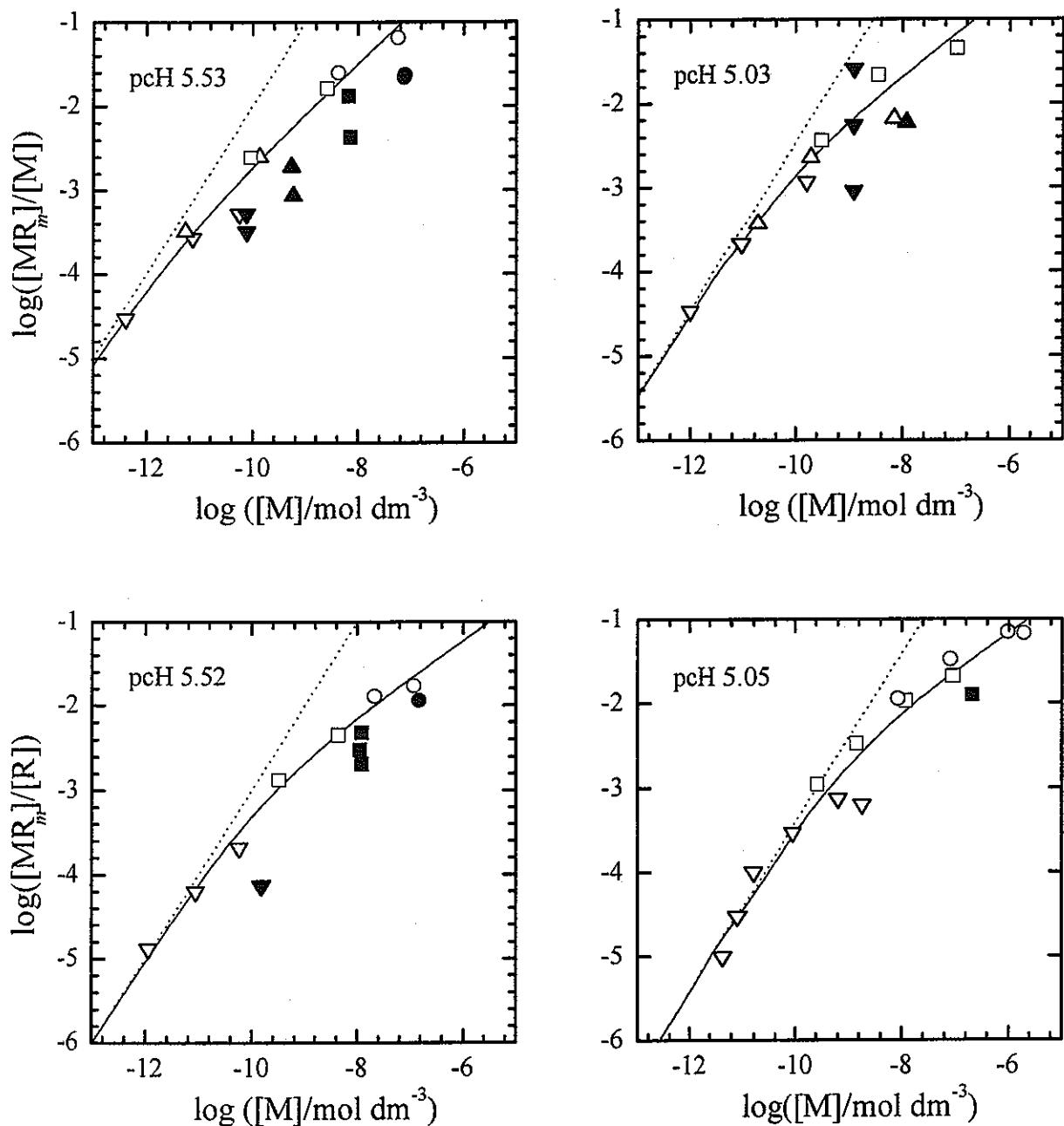


図 24 10^{-3}M の Ca(II) 共存下におけるフミン酸の錯体生成に与えるフリーの Eu 濃度の影響

(上) $I = 0.1\text{M NaClO}_4$ (下) $I = 1.0\text{M}$

$\nabla \blacktriangledown : C_{\text{Eu}} = 10^{-8}\text{M}$, $\triangle \blacktriangle : 10^{-7}\text{M}$, $\square \blacksquare : 10^{-6}\text{M}$, $\circ \bullet : 10^{-5}\text{M}$

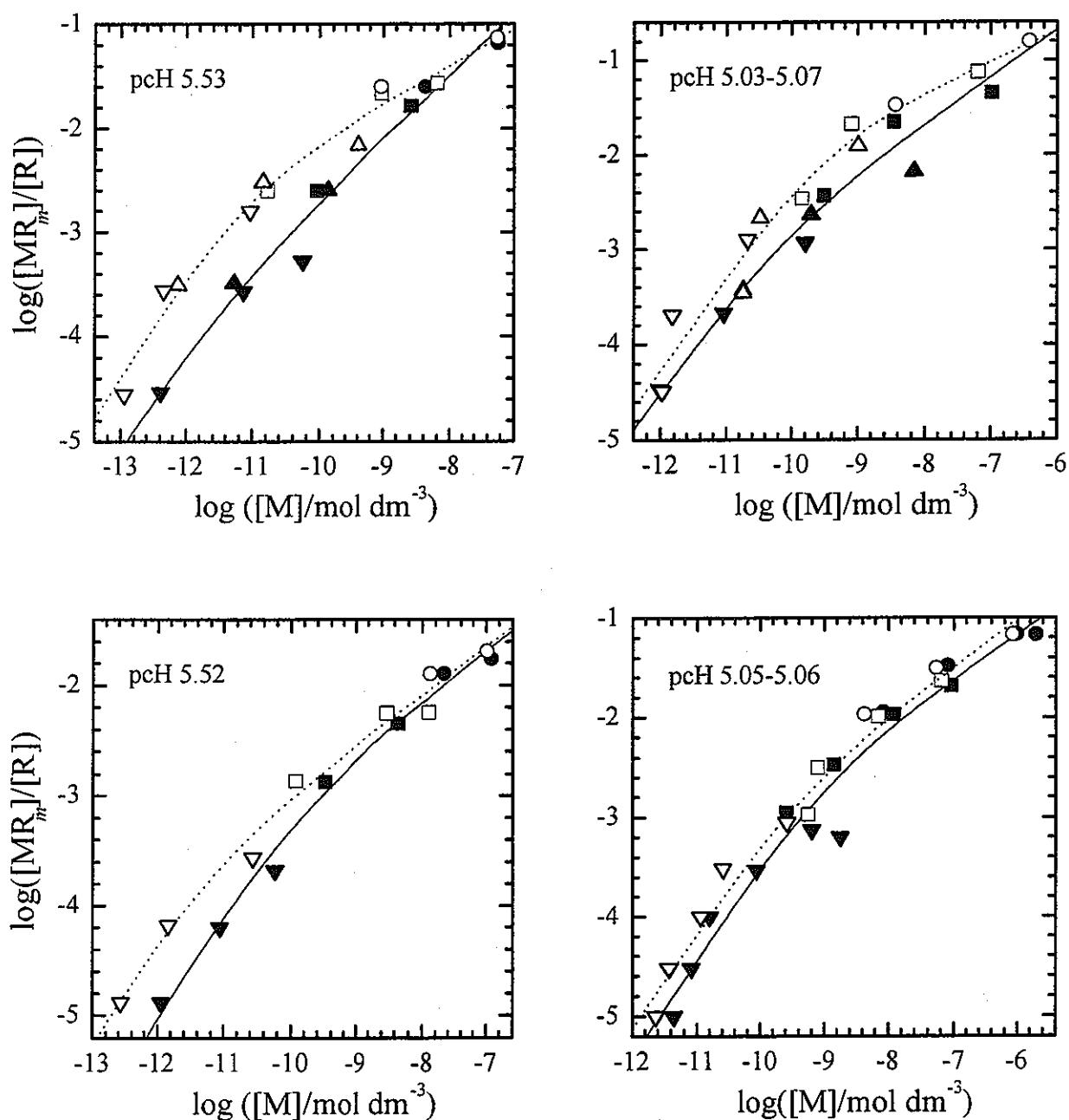


図 25 フミン酸と Eu(III)の相互作用に与える共存 Ca(II)の影響

$\nabla \Delta \square \circ$: Ca 無し, $\blacktriangle \blacktriangledown \bullet \blacksquare$: $C_{\text{Ca}} = 10^{-3}$ M

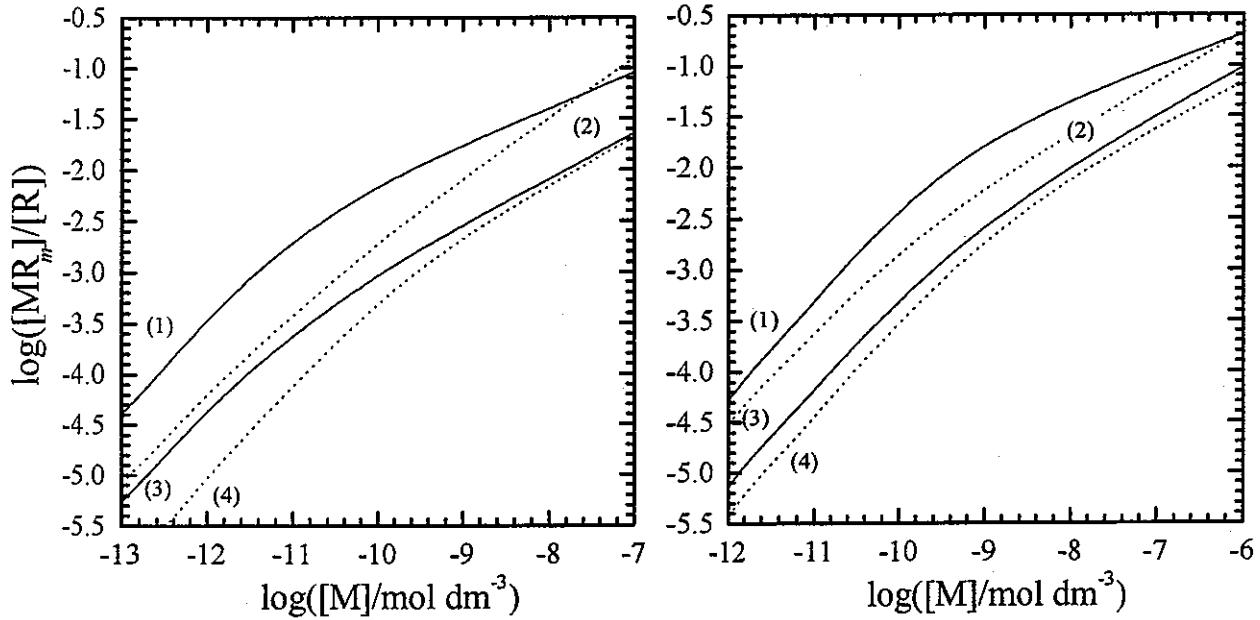


図 26 Ca(II)共存、非共存下におけるフミン酸と Eu(III)の相互作用。

(左) $\text{pH} = 5.52\text{--}5.53$ (右) $\text{pH} = 5.03\text{--}5.07$

(1)(2) : $I = 0.1\text{M NaClO}_4$, (3)(4) : $I = 1.0\text{M}$ (1)(3) : Ca 無し, (2)(4) : $C_{\text{Ca}} = 10^{-3}\text{ M}$

3.5 錯生成定数の比較

Hummel らは様々な実験室で行われた Eu(III), Am(III), Cm(III)および Ca(II)とフミン酸の相互作用の結果を、次のような定数 cK を定義してまとめている[28].

$${}^cK = \frac{[\text{MHS}]}{[\text{M}](\text{HS})_{\text{total}}} \quad (56)$$

ここで、[MHS], (HS)_{total} はそれぞれ、フミン酸と錯生成している金属イオン濃度およびフミン酸の単位体積あたりの総重量(g/L)である。本検討で用いた β_α は、

$$\beta_\alpha = \frac{[\text{MR}_m]}{[\text{M}][\text{R}]} \simeq \frac{[\text{MR}_m]}{[\text{M}]C_{\text{R}}\alpha} \quad (57)$$

$${}^cK = \beta_\alpha \frac{C_{\text{R}}\alpha}{(\text{HS})_{\text{total}}} \quad (58)$$

C_{R} は単位体積あたりの官能基濃度である。 $C_{\text{R}}/(\text{HS})_{\text{total}}$ は単位重量あたりの当量となる。フミン酸の当量 4.78 meq/g なので、(58)式は

$$\log {}^c K = \log \beta_\alpha + \log \alpha + \log(4.78 \times 10^{-3}) \quad (59)$$

となり、この式により β_α を ${}^c K$ に変換し、Eu(III)、Ca(II)についてそれぞれ図 27,28 に表した。また同様にしてポリアクリル酸（当量 12.88meq/g）について求めた $\log {}^c K$ の値を表 4 に示す。図 27 に示されるように、本研究で得られたフミン酸と Eu(III)の錯生成は、他の実験室で求められた値とよく合致している。但しこの図のようなまとめ方をすると、解離度の影響を見ることができなくなることに注意が必要である。表 2 のポリアクリル酸の $\log {}^c K$ の値を見ると、この値が解離度およびイオン強度の影響を強く受けていることがわかる。図 27 では、金属イオン濃度が低いところでかなりばらついているがこれは金属イオン濃度を求める際に含まれる誤差が表れてきているためと考えられる。Ca(II)の結果は主に $I=0.4M$ で実験しているため、Hummel らによってまとめられた $I=0.1M$ の結果とはあまりよくあっていない。溶媒抽出法で求めた結果($I=0.1M$)はよくあっている。 $I=0.1M$ の時に比べて $I=0.4M$ では、錯生成定数が小さくなるので、 $I=0.4M$ で得られた結果は妥当なものといえる。

Eu(III)については、広範に金属イオン濃度を変えた条件下で、錯生成定数を求めることができる溶媒抽出法は、吸光光度法などでは分からぬ金属イオン濃度依存性について検討することができ、吸光光度法など他の実験方法で得られた結果をも網羅しており、溶媒抽出法を用いることにより、フミン酸の不均一性の影響を示すことができた。一方 Ca(II)については、本研究で用いた抽出系では有機相の抽出種の溶解度が高くなく Ca(II)の溶媒抽出についてはさらに検討が必要である。

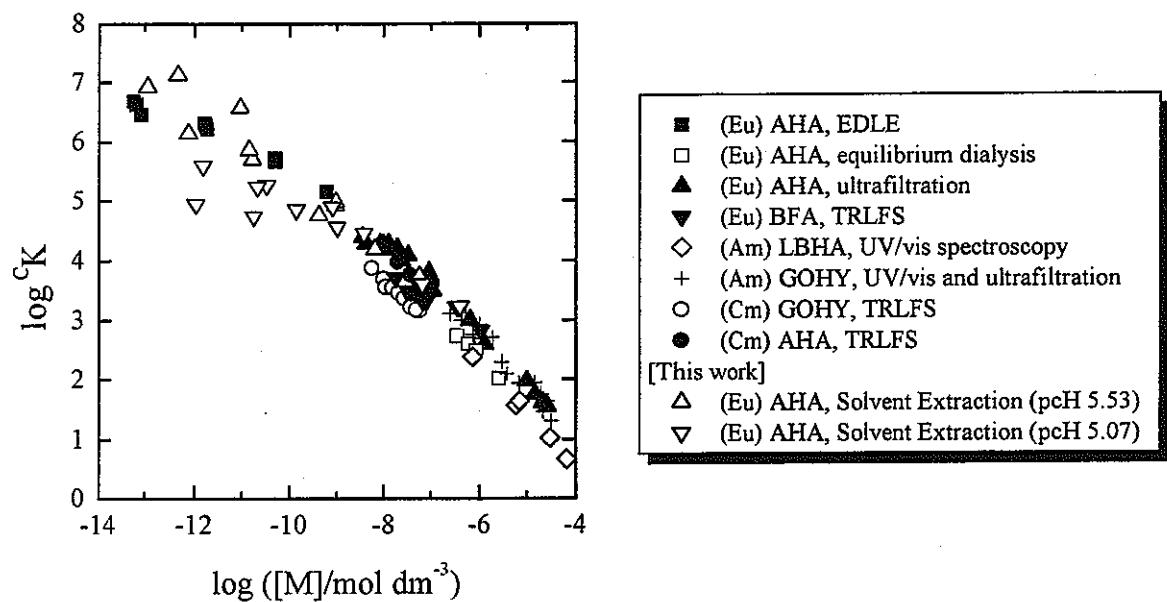


図 27 Hummel らとの比較. フミン酸と Eu(III)の相互作用.

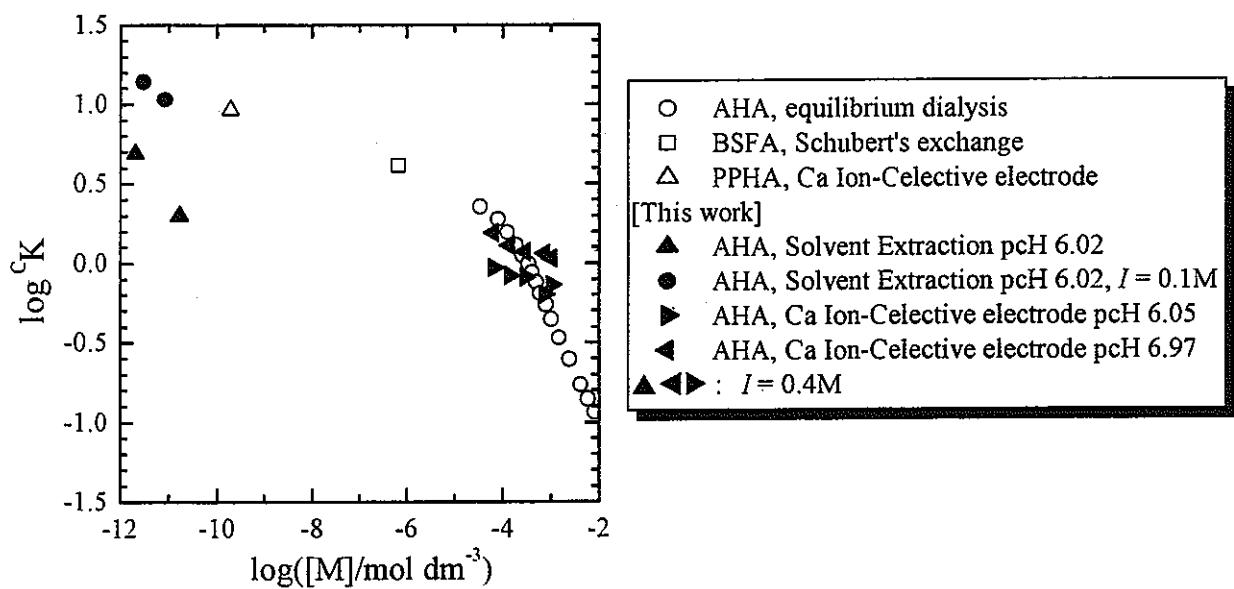


図 28 Hummel らとの比較. フミン酸と Ca(II)の相互作用.

4 おわりに

Ca(II)と Eu(III)のポリアクリル酸またはフミン酸に対する錯体生成について、溶媒抽出法とイオン電極による測定により検討した。組成が均一な高分子電解質であるポリアクリル酸の錯体生成定数はポリアクリル酸の解離度とともに上昇する。また、微量の金属イオン濃度に影響を受けないで、イオン強度を整えるような過剰に存在する金属イオンの影響を受ける。フミン酸の錯体生成定数もポリアクリル酸と同様にフミン酸の解離度とともに上昇し、大過剰に存在する Na^+ イオンのような金属イオンの影響を受ける。しかし、ポリアクリル酸では影響の表れなかった微量の金属イオンの濃度変化がフミン酸の錯体生成に影響を与える。また、別の金属イオンの存在に影響を受ける。これは、フミン酸のもつ組成不均一性によるものであり、地下水中に含まれる大量に存在する金属イオンによって、注目している金属イオンとフミン酸の錯生成は影響を受けるので、地下水の組成の知見が重要となってくる。

5 参考文献

1. Kim, J. I., Buckau, G., Zhuang, W.: Mat. Res. Symp. Proc., **84**, 747 (1987).
2. Stumm, W., Morgan, J. J.: Aquatic Chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters – Third Edition, John Wiley & Sons, INC., New York 1995.
3. Stevenson, F. J.: Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, 2nd ed, John Wiley & Sons, INC., New York 1994.
4. Kim, J. I.: Radiochim. Acta, **52/53**, 71 (1991).
5. Buffle, J.: Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach, Ellis Horwood, New York 1990.
6. Hummel, W.: Binding Models for Humic Substances. In: Modelling in Aquatic Chemistry (I. Grenthe., I. Puigdomenech eds.), p.153, OECD Publications, Paris 1997.
7. Alan, G, Howard : Aquatic Environmental Chemistry, Oxford Chemistry Primers, pp. 14 (1998)
8. Rao, L., Choppin, G. R.: Radiochim. Acta, **69**, 87 (1995).
9. Kim J. I., Czerwinski, K. R.: Radiochim. Acta, **73**, 5 (1996).
10. Marquardt, C., Kim, J. I.: Radiochim. Acta, **80**, 129 (1998).
11. Moulin, V., Robouch, P., Vitorge, P.: Inorg. Chim. Acta, **140**, 303 (1987).
12. Tipping, E., Hurley, M. A.: Geochim. Cosmochim. Acta, **56**, 3627 (1992).
13. Higgo, J. J. W., Kinniburgh, D., Smith, B., Tipping, E.: Radiochim. Acta, **61**, 91 (1993).
14. Warwick, P., Hall, A., Read, D.: Radiochim. Acta, **66/67**, 133 (1994).
15. Wawick, P., Hall, T., Read, D.: Radiochim. Acta, **73**, 11 (1996).
16. Minai, Y., Choppin, G. R., Sisson, D. H.: Radiochim. Acta, **56**, 195 (1992).
17. Torres, R. A., Choppin, G. R.: Radiochim. Acta, **35**, 143 (1995).
18. Nash, K. L., Choppin, G. R.: J. Inorg. Nucl. Chem., **42**, 1045 (1980).
19. Bertha, E. L., Choppin, G. R.: J. Inorg. Nucl. Chem., **40**, 655 (1978).
20. Kim, J. I. Sekine, T.: Radiochim. Acta, **55**, 187 (1991).
21. Czerwinski, K. R., Kim, J. I., Rhee, D. S. Radiochim. Acta, **72**, 179 (1996).
22. Czerwinski, K. R., Buckau, G., Scherbaum, F., Kim, J. I.: Radiochim. Acta, **65**, 111 (1994).
23. Moulin, V., Tits, J., Moulin, C., Decambox, P., de Ruty, O.: Radiochim. Acta, **58/59**, 121 (1992).
24. Moulin, V., Tits, J., Ouzonian, G.: Radiochim. Acta, **58/59**, 179 (1992).
25. Bidoglio, G., Grenthe, I., Qi, P., Robuch, P., Omenetto, N.: Talanta, **38**, 999 (1991).
26. Smith, R. M., Martell A. E.: Critical Stability Constants, Plenum Press, New York 1977.
27. Kubota, T., Tochiyama, O., Yoshino, H., Tanaka, K., Niibori, Y.: Radiochim. Acta, **83**, 15-50

(1998).

28. Hummel, W., Glaus, M. A., Van Loon, L. R.: *Radiochim. Acta*, **84**, 111 (1999).

COMPLEX FORMATION OF Eu(III) WITH POLYACRYLIC ACID 付 錄

By T. Kubota, O. Tochiyama, K. Tanaka and Y. Niibori

Department of Quantum Science and Energy Engineering, Graduate School of Engineering,
Tohoku University, Aoba-yama 01, Sendai, 980-8579 Japan

Eu(III)/ Complex formation/ Polyacrylic acid/ Solvent Extraction/ Polyelectrolyte effect

Summary

For the quantitative description of the interaction of metal ions with humic substances, it is necessary to clarify the effects of both polyelectrolyte and heterogeneous nature of humic substances. To estimate the polyelectrolyte effect separately, polyacrylic acid ($MW = 90000$) has been selected as a representative of well-defined, homogeneous polymeric weak acids, and its interaction with Eu(III) has been investigated by a solvent extraction method using ^{152}Eu ($\sim 10^{-8}$ M) with TTA and TBP in xylene. By defining the apparent complex formation constant as $\beta_\alpha = [\text{ML}] / ([\text{M}][\text{R}])$, where $[\text{M}] = [\text{Eu}^{3+}]$, $[\text{ML}]$ is the concentration of Eu(III) associated with polyacrylic acid and $[\text{R}] = C_R \alpha$ (C_R is a proton exchange capacity and α is a degree of dissociation determined by potentiometric titration), the apparent constants have been obtained at several pH and ionic strength (0.1 M and 1.0 M NaClO₄). The constants increased with pH and decreased with an increase of ionic strength, that is, the values of $\log \beta_\alpha$ varied from 6.0 (at pH = 4.7) to 7.6 (pH = 5.5) at 0.1 M NaClO₄ and from 4.8 (pH = 4.4) to 6.5 (pH = 5.4) at 1.0 M. The plots of $\log \beta_\alpha$ versus $\log \alpha$ revealed almost linear relationship both at 0.1 and 1.0 M NaClO₄.

Introduction

Humic acid are recognized to play an important role in regulating the migration of radionuclides, and understanding their characteristics in the interaction with radionuclides is one of the important subjects for the safety assessment of underground disposal of radioactive waste[1-4]. However, since humic acids are heterogeneous mixtures of various ill-defined polyelectrolyte macromolecules, their complex-forming characteristics cannot be treated as those of simple molecules. As a result, in defining the binding constant, the effective concentration of the complexing ligand is expressed differently by different investigators[5-8]. Since the difference in the definition of the ligand concentration leads to different conditional constants which are difficult to compare with each other, the effects of pH, ionic strength and metal ion concentration on the interaction are still unclear. One of the main reasons for the difficulty in clarifying the interaction is that the interaction is affected by both the heterogeneous and polyelectrolyte nature of humic acids. In our previous study [9], to estimate the polyelectrolyte effect separately, the interaction of Np(V) with polyacrylic acid ($[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})-]_n$) has been investigated by a solvent extraction method. Polyacrylic acid has been selected as a representative of well-defined, homogenous polymeric weak acids, avoiding the effect derived from the heterogeneous composition of humic acids. The following definition of the apparent complex formation constant has been used under the condition that $C_R \gg [\text{ML}]$

$$\beta_\alpha = [\text{ML}] / ([\text{M}][\text{R}]) = [\text{ML}] / ([\text{M}]C_R\alpha) \quad (1)$$

where C_R is the total concentration of proton exchanging sites, α is the degree of dissociation, $[\text{R}]$ is the concentration of dissociated proton exchanging sites, $[\text{M}]$ and $[\text{ML}]$ respectively denote the concentrations of free and bound metal ion. The advantage of this definition is that C_R and α can be determined independently of the determination of β_α . The polyelectrolyte effect has been discussed by examining the change in $\log \beta_\alpha$ with pH and ionic strength. In the present paper, the interaction of Eu(III), selected as a chemical homologue of Am(III), with polyacrylic acid has been studied by a solvent extraction method to compare the effect of the charges of metal ions (NpO_2^+ and Eu^{3+}) in the interaction of the polyelectrolyte.

Experimental

Reagents

Polyacrylic acid ($MW = 90\ 000$ daltons, 25 wt% aqueous solution) from Polysciences Inc. was used as received. ^{152}Eu radioactive tracers (specific radioactivity 37 MBq/ml, carrier 0.06 mg Eu/ml) were obtained from Amersham Laboratories and diluted by 0.01 M HClO_4 ($\sim 10^{-7}$ M). Other chemicals were obtained from Dojindo Laboratories or Wako Pure Chemical Industries and were used without further purification.

Procedures

The reference electrode for the pH measurements was filled with 4.0 M NaCl (instead of KCl) to avoid precipitation of KClO_4 at the junction of electrode and solution. To convert pH (the observed readings) into pcH (the negative logarithms of hydrogen ion concentrations), the following linear calibration curve was obtained by the procedure as described previously [9].

$$\text{pcH} = a + b \text{ pH} \quad (2)$$

where $a = 0.151$, $b = 0.968$ for $I = 0.1$ M NaClO_4 and $a = 0.389$, $b = 0.970$ for $I = 1.0$ M.

The titration of polyacrylic acid was conducted as described previously [9]. From the end point, maximum proton exchange capacity was calculated to be 12.88 meq/g ($MW = 90\ 000$). The concentration of dissociated functional groups, $[R] = C_R \alpha$ in Eq.(1) at each pcH was calculated by using equation to titration result.

$$[\text{H}^+] + [\text{NaOH}]_{\text{added}} = [\text{OH}^-] + [R], \quad (3)$$

where $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pcH}}$, $[\text{OH}^-] = 10^{\text{p}K_w - \text{pcH}}$ and $\text{p}K_w = 13.78$ ($I = 0.1$ M) 13.79(1.0 M) [10].

For the determination of the apparent formation constant defined by Eq.(1), the following extraction procedure was adopted. Organic solution containing 10^{-3} M TTA and 10^{-3} M TBP in xylene was pre-equilibrated with 0.01 M MES aqueous solution. For each extraction experiment, each 4.0 ml of this xylene solution was contacted in a vial with 4 ml of the aqueous solution containing a variable concentration of polyacrylic acid, 0.1M or 1.0M NaClO_4 , and buffer

regents(a mixture of 0.025M MES and THAM) and $^{152}\text{Eu}(\text{III})$. Then the vial was closed tightly with a screw cap. The containing solution was stirred by PTFE magnetic stirrer for 3 hours at $25 \pm 1^\circ\text{C}$. After phase separation, γ -activities of both phases were measured with a well-type NaI(Tl) scintillation counter. The remaining part of the aqueous phase was used for the pH measurement with using the 4.0 M NaCl electrode calibrated as described above.

Result and Discussion

Figure 1 shows the extraction of Eu(III) with TTA and TBP as a function of pcH in the absence of polyacrylic acid. The synergistic of Eu(III) can be described by,



$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{MT}_3\text{B}]_o [\text{H}^+]^3}{[\text{M}][\text{HT}]_o^3 [\text{B}]_o} \quad (5)$$

where subscript o indicates the species or concentration in the organic phase, and without subscript in the aqueous phase, M is Eu^{3+} , HT is undissociated form of TTA, B is TBP. When the complex formation of Eu(III) by TTA is negligible in the aqueous phase, the distribution ratio of Eu(III) can be expressed by,

$$D_0 = [\text{M}]_o / [\text{M}], \quad (6)$$

where $[\text{M}]_o$ is $[\text{MT}_3\text{B}]_o$. As Fig. 1 shows, the slope of $\log D_0$ vs pcH is three at pcH lower than 5.6, indicating that Eu(III) exists predominantly as Eu^{3+} in the aqueous phase. The distribution ratio of Eu(III) in the presence of a complex-forming ligand is expressed by,

$$D = [\text{M}]_o / ([\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + \dots), \quad (7)$$

where $[\text{ML}]$ and $[\text{ML}_2]$ are the concentrations of metal complexes in the aqueous phase. In the case of the ordinary complex formation by a simple ligand such as acetate, oxalate and EDTA, the chemical speciation of complex-forming ligand and the denticity (the number of functional groups (atoms) binding a metal ion) can be specified definitely. In such a case, the formation constant of $1:n$ complex ML_n can be expressed by,

$$\beta_n = [ML_n]/([M][L]^n) \quad (8)$$

where n is the number of ligand molecules in the complex. In the case of polyacrylate, it is unlikely to occur that more than one large polyacrylate molecules coordinate together to one metal ion, and n is considered to be equal to one. For the denticity, however, we do not know *a priori* how many carboxyl groups are involved in the complex formation per metal ion. Therefore, we will use the apparent formation constant β_α defined by Eq.(1), which is expressed in terms of the concentration of dissociated carboxylate groups, in place of Eq.(8). Since the intramolecular distribution of dissociated carboxylate groups is related to the degree of dissociation α , the dependence of β_α on α will give us the information about the denticity. By using Eq.(1), Eq.(7) can be expressed by,

$$D = D_0/(1 + \beta_\alpha[R]) \quad (9)$$

Fig. 2 shows a typical example of determination of $\log \beta_{app}$ ($I = 1.0$ M NaClO₄). At each pcH, values of $\log D$ observed are plotted against $\log[R]$. The results indicates that Eu(III) forms the apparent one-to-one complex ($n = 1$ in Eq.(8)) and $\log \beta_\alpha$ is dependent on pcH (or α).

Since errors in $\log D$ (calculated from γ -activities of ¹⁵²Eu in the organic and aqueous phases) were nearly equal in these experiments, an optimum set of $\log D_0$ and $\log \beta_\alpha$ was obtained by a linear least-squares fitting, which minimized the sum of the squares of the residuals between $\log D$ (observed) and $\log D$ (calculated),

$$\sum(\log D - \log D_{\text{calc}})^2 \rightarrow \text{minimum}, \quad (10)$$

where

$$\log D_{\text{calc}} = \log D_0 - \log(1 + 10^{(\log \beta_\alpha + \log [R])}). \quad (11)$$

Similar experiments were conducted at various pcH's at $I = 0.1$ and 1.0 M NaClO₄. The results are summarized in Table 1, which clearly indicates that $\log \beta_\alpha$ increases with pcH (or α) and decreases with the ionic strength. When $\log \beta_\alpha$ is plotted against $\log \alpha$ as shown in Fig. 3, $\log \beta_\alpha$ increases almost linearly with $\log \alpha$. This suggests that the denticity (the number of carboxylate groups involved) in the Eu(III)-polyacrylate complex increases when the density of dissociated groups on the macromolecule increased with α . As compared with the case of Np(V) [9], where

the dependence of $\log \beta_\alpha$ on $\log \alpha$ was observed at $\log \alpha > -0.3$, that of Eu(III)-polyacrylate extends to much smaller $\log \alpha$. This is considered due to the higher charge of Eu^{3+} , which can exert greater influence on the ligand than NpO_2^+ , that is, more distant dissociated carboxylates on the macromolecule can be involved in the interaction. When compared with the values of $\log \beta_1$ of dicarboxylate complexes listed in Table 2 [10], the values of $\log \beta_\alpha$ are pretty larger even than $\log \beta_1$ of oxalate complex, suggesting the denticity higher than 2 in Eu(III)-polyacrylate. The effect of ionic strength on $\log \beta_\alpha$ is also obvious and considerably large as shown in Table 1 and Fig. 3. The differences in $\log \beta_1$ of Eu(III)-dicarboxylates between 0.1 and 1.0 M ionic strength are around 0.6 in Table 2. The differences in $\log \beta_\alpha$ of Eu(III)-polyacrylate are much larger and about 1.7. The activity coefficients of Eu^{3+} in the bulk solution can be evaluated by SIT approximation [11] to be $\log \gamma = -0.93$ and -1.32 at $I = 0.1$ and 1.0 M NaClO_4 , respectively, and their difference of 0.39 cannot fully explain the above difference. Thus, we can infer that there is a competition between Eu^{3+} and Na^+ in their electrostatic condensation to the zone immediately around the polyanion. Since the dependence of $\log \beta_\alpha$ on $\log [\text{Na}^+]$, $\partial \log \beta_\alpha / \partial \log [\text{Na}^+] \approx 1.7$, is smaller than 3 which is expected from the complete ion-exchange between Eu^{3+} and Na^+ ,



we must go into the detailed structure of electrical double layer around the polyelectrolyte to quantitatively describe the effect of ionic strength.

Acknowledgment

This work was partly supported by a grant from Japan Nuclear Cycle Development Institute.

References

1. Buffle, J.: *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach*, Ellis Horwood, New York 1990.
2. Choppin, G. R.: *Radiochim. Acta*, **44/45**, 23 (1988).

3. Choppin, G. R.: *Radiochim. Acta*, **58/59**, 113 (1992).
4. Kim, J. I.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 71 (1991).
5. Kim, J. I.: Czerwinski, K R.: *Radiochim. Acta*, **73**, 5 (1996).
6. Kim, J. I., Rhee, D. S., Buckau, G., Morgenstern, A.: *Radiochim. Acta*, **79**, 173 (1997)
7. Moulin, V., Tits, J., Ouzounian, G.: *Radiochim. Acta*, **58/59**, 179 (1992).
8. Rao, L., Choppin, G.R.: *Radiochim. Acta*, **69**, 87 (1995)
9. Kubota, T., Tochiyama, O., Yoshino, H., Tanaka, K., Niibori, Y.: *Radiochim. Acta*, **83**, 15 (1998).
10. Smith, R. M., Martell, A. E., Motekaitis, R. J.: *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database Version 5.0*, National Institute of Standards & Technology, U. S. Secretary of Commerce, Gaithersburg 1998.
11. Silva, R. J., Bidoglio, G., Rand, M. H., Robouch, P. B., Wanner, H., Puigdomenech, I.: *Chemical Thermodynamics of Americium*, OECD/NEA, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1995.

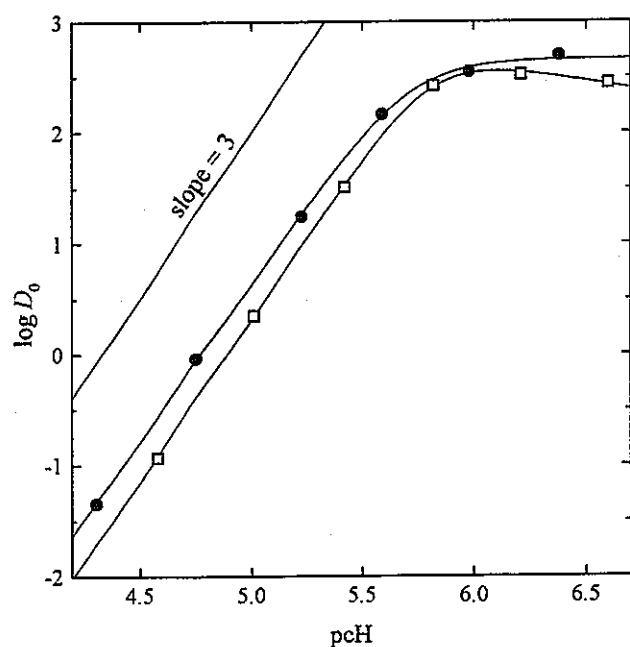


Fig.1

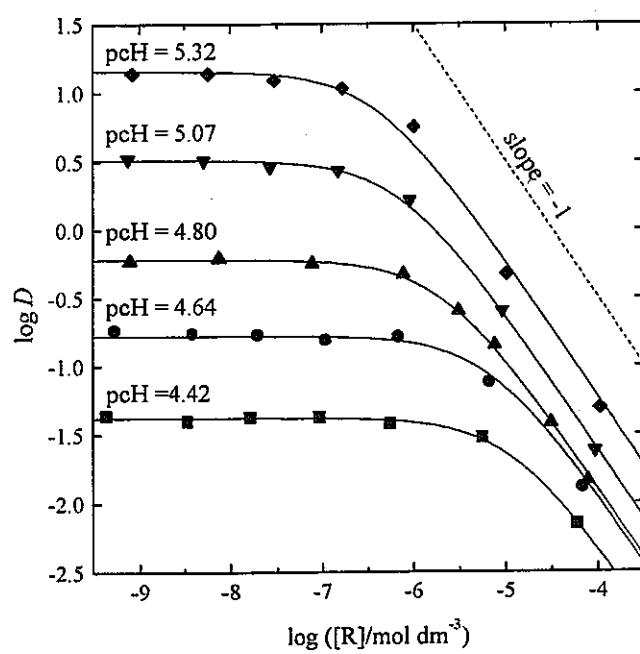


Fig.2.

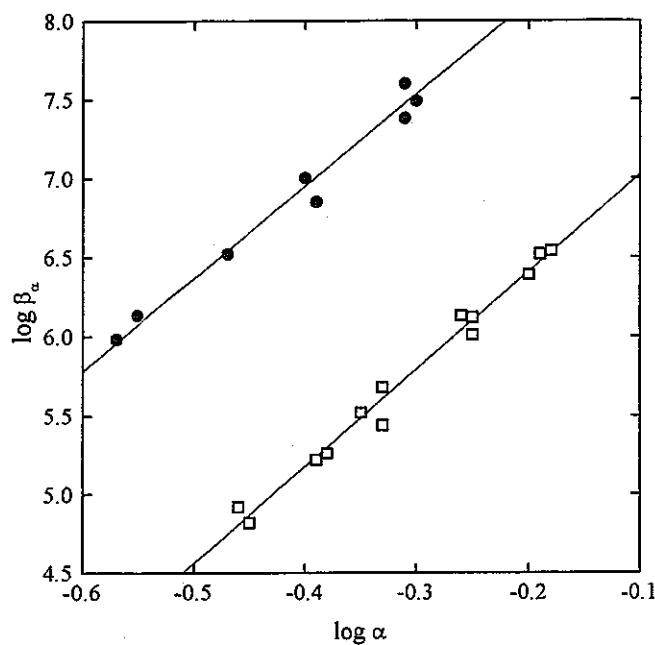


Fig.3.

Figure captions

Fig. 1. Distribution ratios of Eu(III) in the absence of polyacrylic acid. $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ (●), $I = 1.0 \text{ M}$ (□)

Fig. 2. Distribution ratios of Eu(III) in the presence of polyacrylic acid at $I = 1.0 \text{ M NaClO}_4$.

Fig. 3. Apparent complex formation constant as a function of $\log \alpha$. $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ (●), $I = 1.0 \text{ M}$ (□)

Table 1. Apparent formation constants of Eu(III)-polyacrylate complex ^a

	pH	α	$\log \beta_\alpha$	$\log D_0$	number of data
0.1 M NaClO ₄	4.68	0.27	5.98 (6)	-0.33 (3)	7
	4.74	0.28	6.13 (6)	-0.13 (3)	6
	4.97	0.34	6.52 (5)	0.56 (3)	6
	5.20	0.40	7.01 (5)	1.20 (4)	8
	5.21	0.40	6.85 (5)	1.13 (3)	8
	5.52	0.49	7.45 (2)	1.90 (1)	8
	5.53	0.49	7.60 (3)	2.10 (3)	8
	5.54	0.50	7.49 (9)	2.09 (8)	6
1.0 M NaClO ₄	4.42	0.35	4.92 (3)	-1.38 (7)	7
	4.46	0.36	4.83 (6)	-1.25 (6)	6
	4.63	0.41	5.16 (9)	-0.78 (6)	6
	4.64	0.41	5.26 (3)	-0.76 (7)	7
	4.73	0.44	5.52 (4)	-0.43 (8)	8
	4.80	0.47	5.68 (2)	-0.22 (8)	8
	4.81	0.47	5.44 (2)	-0.22 (7)	7
	5.07	0.55	6.13 (4)	0.58 (8)	8
	5.07	0.56	6.01 (3)	0.48 (6)	6
	5.07	0.56	6.13 (3)	0.51 (7)	7
	5.32	0.64	6.39 (6)	1.16 (8)	8
	5.36	0.65	6.52 (6)	1.44 (6)	6
	5.39	0.66	6.54 (7)	1.50 (6)	6

a) The digit in parentheses following a numerical value represents the estimated standard deviation of that value in terms of the final listed digit.

Table 2. Formation constants of lanthanide(III)-dicarboxylate complexes.

(I = 0.1, 1.0 M NaClO₄; T = 298 K) [10]

Ligand acid(H ₂ L)	metal	I/M	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$
Oxalic acid (COOH) ₂	Eu	0.1	5.36	9.04		
		1.0	4.77	8.72	11.4	13.1
Malonic acid HOOCCH ₂ COOH	Sm	0.1	4.19	6.84		
		1.0	3.67	6.1		
	Eu	0.1	4.29	6.99		
		1.0	3.72	6.24		
	Gd	0.1	4.32	6.97		
		1.0	3.73	6.24		
Succinic acid HOOC(CH ₂) ₂ COOH	Sm	0.1	3.50			
	Gd	0.1	3.42			
Glutaric acid HOOC(CH ₂) ₃ COOH	Gd	0.1	3.19			
Adipic acid HOOC(CH ₂) ₄ COOH	Gd	0.1	3.09			