

超ウラン元素の加水分解及び錯生成 に関する研究

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2002年2月

京都大学

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 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184

Japan

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

2002

超ウラン元素の加水分解及び錯生成に関する研究
(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

森山裕丈*

要 旨

高レベル放射性廃棄物地層処分の安全性評価に資するため、超ウラン元素の加水分解及び錯生成について研究した。加水分解については、Pu(IV)に関するデータとの比較のため、還元性条件下で $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度のイオン強度依存性を測定し、溶解度積 K_{sp}^0 などを求めた。得られた K_{sp}^0 の値は、Pu(IV)の場合と同じく R_{ai} によって示されたイオン半径への依存性から推定される値に比べてきわめて小さいことを確認した。また、酸化性条件下で $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ の溶解度を測定し、溶解度積 K_{sp}^0 を求めた。さらに、アクチノイドイオンの錯生成定数については、改良された剛体球モデルを用いて報告値の不足している錯生成定数の予測を試みた。

本報告書は、京都大学が核燃料サイクル開発機構の契約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 放射化学研究グループ

* 京都大学

February, 2002

Study on Hydrolysis and Complexation Reactions of Transuranium Elements

Hirotake Moriyama*

Abstract

In support of the safety assessment of geologic disposal of high level radioactive wastes, hydrolysis and complexation reactions of transuranium elements were studied. For comparison with the case of Pu(IV), the solubility of $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was measured under a reducing condition, and the solubility product K_{sp}^0 and some hydrolysis constants were obtained. Similarly to the value of Pu(IV), the obtained K_{sp}^0 value was found to be considerably smaller than that predicted by Rai et al. from its dependence on ionic radius. Also, the solubility of $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ under an oxidizing condition was measured, and the solubility product K_{sp}^0 was obtained. For complexation, furthermore, it was examined by using an improved hard sphere model to predict some complexation constants of actinide ions which were lacked in literatures.

This work was performed by Kyoto University under contract with Japan Nuclear Fuel Cycle Development Agency.

JNC Liaison : Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Waste isolation Research Division, Radiochemistry Group.

*Kyoto University.

目 次

1 緒言 1
2 ウラン(IV)の溶解度測定 3
2.1 目的	
2.2 実験	
2.3 結果と考察	
2.4 まとめ	
3 プルトニウム(VI)の溶解度測定 8
3.1 目的	
3.2 実験	
3.3 結果と考察	
3.4 まとめ	
4 アクチノイドイオンの錯生成定数の予測 11
4.1 目的	
4.2 改良剛体球モデル	
4.3 錯生成定数の予測	
4.4 まとめ	
5 結言 14
5.1 本研究のまとめ	
5.2 今後の課題	
参考文献 15
図表 18
(付録1) 溶媒抽出法によるウラン(IV)の加水分解定数の測定 付-1(31)

表 目 次

Table 2-1	Solubility product of $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
18		
Table 3-1	Solubility product of $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ 18
Table 4-1	Stability constants of ternary complexes U(VI)-F-CO_3 19
Table 4-2	Stability constants of ternary complexes An(IV)-OH-CO_3 19

图 目 次

Fig. 2-1	Typical absorption spectrum of U(IV) solution species at pH 2.94 20
Fig. 2-2	X-ray powder diffraction spectrum of the solid compound compared with the data of UO_2 21
Fig. 2-3	Concentrations of U(IV) at different aging terms in the oversaturation as a function of pH 22
Fig. 2-4	Solubility of U(IV) 23
Fig. 2-5	Ionic strength dependence of solubility product of $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 24
Fig. 2-6	Variation of solubility product values of tetravalent actinide hydrous oxides 25
Fig. 2-7	Comparison of solubility curves of $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Curve is calculated with the solubility product and hydrolysis constants determined in this work and marks are of experimental. 26
Fig. 3-1	Typical absorption spectrum of Pu(VI) solution species at pH 4.60 27
Fig. 3-2	Solubility of Pu(VI) 28
Fig. 3-3	Ionic strength dependence of solubility product of $\text{PuO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 29
Fig. 3-4	Variation of solubility product values of $\text{AnO}_2(\text{OH})_2$ 30

1 緒言

使用済燃料の再処理から発生する高レベル放射性廃棄物には、ネプツニウム(Np)をはじめとするいわゆる超ウラン元素が少なからず含まれている。このため、これらの廃棄物を隔離する方法として有力視されている地層処分の安全性を評価するにあたっては、長寿命で放射線学的毒性の高い超ウラン元素の地球環境中での挙動を理解し、そして予測することが不可欠となっている。しかしながら、これらの元素は中性付近の水溶液中ではきわめて複雑な化学挙動を示し、その説明は今なお不十分である。この傾向は、実験の困難ないわゆる還元雰囲気の場合に著しい。地層処分が行われるような地中は還元性といわれており、還元種の化学挙動および移行特性に関する知見が現在求められている。

溶解度積の値は、溶解度の大小を論ずる上で基本的な指標であり、加水分解定数や錯生成定数を定める場合にも用いられることがあるので、きわめて重要な値である。しかしながら、例えば水和した4価のアクチニド酸化物($AnO_2 \cdot xH_2O$)の溶解度積 K_{sp}^0 についてはその信頼性に問題があると言われている。則ち、Raiらの文献[1]によれば、この場合の溶解度積はイオン半径と溶解度積との間に直線的な関係があるとされているが、最近の研究では必ずしもこの関係を満たさない実験値が報告されている[2-5]。このため、昨年度までの研究においては、特に $PuO_2 \cdot xH_2O$ の溶解度積 K_{sp}^* を実験的に求めてきたが、その結果、イオン強度 $I=0$ における溶解度積の値として $\log K_{sp}^0 = -58.06 \pm 0.30$ が得られ[6]、この値がイオン半径への依存性の根拠となった Rai[7]の値 (-56.85 ± 0.36) に比べてかなり小さいことを確認した。溶解度積の値は加水分解定数や錯生成定数を定める場合にも用いられることがあるのできわめて重要な値であることから、他の元素についても同様の測定を進めることが望まれている。

一方、加水分解定数や錯生成定数についても、これまでの研究では実験データが十分でないものや、実験データがあってもその信頼性が十分に検討されていない場合がある。このような場合には、化学的に類似した元素の熱力学データを用いて当該元素の化学的挙動を予測することがしばしば行われるので、実験データの不足しがちなアクチニドイオンについては、化学的相似則の適用条件を検討しておくことがきわめて重要である。この認識から、昨年度までの研究において、その検討に有用なモデルとしての改良剛体球モデルを用いてアクチニドイオンの加水分解定数および錯生成定数の解析を行った[6,8-10]。その結果、加水分解定数や錯生成定数の系統性は改良剛体球モデルによってかなり良く再現されることが明らかとなり、この結果を用いれば錯生成定数の予測を行うことも可能であるとされている。

以上のような状況に鑑み、本研究においては、まず第1の目的として、昨年度[6]に引き続き、Pu(IV)に類似のものとして U(IV)の溶解度積を測定することとした。その際、精度よく測定を実施するためには、U(IV)の加水分解定数を別に求める必要があることから、溶媒抽出法によってそれを求めた。また、第2の目的として、比較のため、Pu(VI)の溶解度積を測定した。さらに、第3の目的として、アクチニドイオンの加水分解定数や錯生成定数における系統性を良く表すこと

のできる改良剛体球モデルを用いて、錯生成定数の予測を試み、その妥当性を検討することとした。

2 ウラン(IV)の溶解度測定

2.1 目的

これまでに報告されているウランの溶解度積 K_{sp}^0 ($I=0$ における K_{sp}) を Table 2-1 に示す [2,3,11]。各報告によって値の異なることが明らかであるが、実験条件が異なる点にも原因があると考えられる。実験条件が異なると、実験系で生成するウランの溶存状態や生成する固相の状態などが異なり、溶解度が大きく異なる可能性があるからである。本研究では還元性条件下での $UO_2 \cdot xH_2O$ の溶解度を測定し、固相の溶解度積を求めて、これまでの報告値と比較検討する。

2.2 実験

2.2.1 試料調製

過飽和法による溶解度測定を行った。ウランの原液としては、メルク社製 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を用いて調製した 0.1M $UO_2(ClO_4)_2$ を含む 1.0M $HClO_4$ 水溶液を用いた。溶液を還元性条件にするために $Na_2S_2O_4$ を、イオン強度の調整に $NaClO_4$ を、水素イオン濃度(pH_c)の調整に $NaOH$ 、 $HClO_4$ を用いた。これらの試薬は和光純薬工業(株)製の特級試薬であり、特にその精製は行わなかった。純水はオルガノ(株)製カートリッジ純水器 G-20 型で精製した後、日本ミリポア・リミテッド社製 MILLI-QII システムによってさらに精製したものをを用いた。実験はグローブボックス内で行い、酸素及び二酸化炭素の影響を排除するために Ar ガス雰囲気下で行った。グローブボックスは美和製作所製のバキュームグローブボックス MDB-1.5B を用いた。

試料水溶液の調製にあたっては、10ml ポリプロピレン製チューブに 1M $NaClO_4$ 水溶液を約 4ml を入れ、還元剤 $Na_2S_2O_4$ を加えた。その溶液に 0.1M $UO_2(ClO_4)_2$ の原液を 1ml を加え、 $NaOH$ 、 $HClO_4$ を用いて pH_c を調整した。

なお、還元剤として用いた $Na_2S_2O_4$ については、特に酸性領域において分解が進み、硫酸イオンを生成する可能性があることから、追加の実験においては、亜鉛アマルガム法を用いることにより、 $U(IV)$ の試料水溶液を調製した。この場合の試料水溶液は塩酸酸性とし、 pH_c とイオン強度は $NaOH$ と HCl で調整した。

2.2.2 濃度測定

試料水溶液を 25 ± 1 で一定期間振とうさせた後、試料水溶液の pH_c (pH_c は水素イオン濃度の逆数の対数であり $pH_c = -\log [H^+]$) および酸化還元電位を測定して液相を分取し、分画分子量 10^5 のメンブランフィルター(日本ミリポア・リミテッド社)で遠心ろ過(6000rpm)し、ろ液のウラン濃度を ICP 質量分析装置(横河、ICP-MS4500)で測定した。水素イオン濃度の測定には参照電極を

1.0 M 水溶液 | 0.9M NaClO₄, 0.1M NaCl | AgCl, Ag

としたガラス複合電極を用いて行った。測定される起電力 E は (2-1) 式に示すように水素イオン濃度と直線関係にある。

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + E_j = E^{0*} - \frac{RT}{F} \ln [H^+] + E_j \quad (2-1)$$

ここで、E⁰、E^{0*}は定数、a_{H⁺}は水素イオンの活量、E_jは液間電位差である。グランプロット[12]の方法によって 1.0M の NaClO₄ 水溶液中における電極の校正を行い、E^{0*} + E_jを決定した。

また、溶解しているウランのイオンの価数および濃度を吸光スペクトル法により測定した。一連の作業は、酸素及び二酸化炭素の影響を排除するために Ar ガス雰囲気下で行った。

2.2.3 溶解度制限固相の分析

過飽和法による溶解度実験で生成した溶解度制限固相の分析を粉末 X 線カメラ法 (Debye-Scherrer method)によって行った。測定試料は、試料の固相を石英製の試料管に分取し、デシケーター内で乾燥させた後溶封した。

2.3 結果と考察

2.3.1 ウランの溶解度

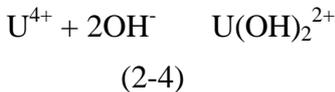
Fig.2-1 に示すように溶液中のウランについては吸光スペクトル法によって U(IV)であることを確認し、また Fig.2-2 に示すように固相については粉末 X 線カメラ法によって amorphous(UO₂•xH₂O) であることを確認した。さらにウランの濃度が平衡に到達しているかどうかを確認するためにウラン濃度の経時変化を調べた。Fig.2-3 の結果から、ウランの濃度は pH の低い領域では約 1 週間ではほぼ平衡に到達していることが確認された。溶解度の結果については Fig.2-4 に示すように、還元剤として Na₂S₂O₄ を用いた場合とそうでない場合について、大きな差異が認められた。則ち、Na₂S₂O₄ を用いた場合の溶解度は、そうでない場合に比べてかなり低い。酸性領域において Na₂S₂O₄ の分解が起こる可能性があるので、前者の場合においては生成した硫酸イオンによって溶解度の低い硫酸塩が生成したものと考えられる。

2.3.2 溶解度積の決定

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を用いた場合の測定値については上記の問題があるので、(2-2)式の平衡定数である溶解度積 K_{sp} の算出に当たっては、亜鉛アマルガム法によって U(IV) を生成した場合のデータを用いた。



ただし、今回の測定領域においては、 U^{4+} の加水分解により、高次の加水分解種 (U(OH)^{3+} 、 U(OH)_2^{2+} 、 \dots) が生成している可能性があるため、精度よく解析を行うため、以下の反応についての加水分解定数 β_1 、 β_2 、 β_3 、 β_4 を別に求めた(付録参照)。



溶液中の U(IV) の濃度を $[\text{U}]$ とすると

$$\begin{aligned} K_{sp} &= \frac{[\text{U}][\text{OH}^-]^4}{1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4} \\ &= \frac{[\text{U}](10^{\text{pHc}} K_w)^4}{1 + \beta_1(10^{\text{pHc}} K_w) + \beta_2(10^{\text{pHc}} K_w)^2 + \beta_3(10^{\text{pHc}} K_w)^3 + \beta_4(10^{\text{pHc}} K_w)^4} \end{aligned} \quad (2-7)$$

ここに K_w は水のイオン積であり、イオン強度 $I=0.1$ 、 0.5 、 1.0 、 2.0M においてそれぞれ $\text{p}K_w=13.78$ 、 13.71 、 13.72 、 13.84 と知られている[13]、各イオン強度における K'_{sp} の値を(2-7)式により求めた。その際、 U^{4+} と Cl^- の錯体の安定度定数については $\beta_1^0 = 0.72$ とし、イオン強度の補正については以下の式で示される SIT 法 (specific ion interaction theory) [14] を用いた。

$$\log \gamma_j = -z_j^2 D + \sum_k \varepsilon_{(j,k)} I_m \quad (2-8)$$

$$D = \frac{0.5091 \sqrt{I_m}}{1 + 1.5 \sqrt{I_m}} \quad (2-9)$$

ここに j, k はそれぞれ注目イオン、溶媒イオンを表し、 γ_j, z_j はそれぞれ注目イオンの活量係数、電荷、 I_m はイオン強度、 (j,k) は Ion interaction coefficient と呼ばれる、近接したイオン間の相互作用に関係する定数である。よって、(2-2)式の $\log K_{sp}^0$ と $\log K_{sp}$ の間には次式のような関係が成立する。

$$\log K_{sp} - 20D = \log K_{sp}^0 - \Delta e I_m \quad (2-10)$$

本実験で得られた結果を文献値と比較するため、Fig.2-5 に溶解度積のイオン強度依存性を示す。この図においては、(2-10)式の左辺 $\log K_{sp} - 20D$ を縦軸に、 I_m を横軸にしているの、直線の傾きから Δe 、切片から $\log K_{sp}^0$ が求められる。得られた結果を Table 2-1 に示す。この結果から以下のことが言える。則ち

- Raiら[3,11]の値は今回の値より高いが、彼らの場合は加水分解種について $U(OH)^{3+}$ の存在を考慮しているものの $U(OH)_2^{2+}$ の存在については考慮しておらず、このことが差の原因と考えられる。
- Yajima ら[2]の値は今回の値に近いが、彼らの場合は加水分解種の存在が考慮されておらず、この点からは高めの値となるはずである。低めの値になったのは $Na_2S_2O_4$ を用いることにより溶解度の低い硫酸塩が生成したためと考えられる。

以上のように、今回の測定においては加水分解種の存在を考慮に入れることにより $UO_2 \cdot xH_2O$ の溶解度積について信頼性の高い値を得たが、Fig.2-6 に示すように、この値は $PuO_2 \cdot xH_2O$ の場合と同様に Rai ら[1]によるイオン半径への依存性から推定される値(-52.61) に比べてきわめて小さいことを確認した。

2.3.3 加水分解定数

加水分解定数については、付録1に示すように、 $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ の値を求めているので、今回得られた溶解度積の値を用いることによって、溶解度曲線を予測することが可能である。予測の結果を Fig.2-7 に示す。この結果から分かるように、pH が高くなるにつれて実測値との差異が大きいが、これは付録1で求めた加水分解定数のうち、特に β_4 の値が問題であることを示している。則ち、実測された溶解度は予測されたものよりもかなり低く、実際の β_4 の値としては、予測に用いたものよりもかなり小さい可能性がある。この場合、今回の実測値を用いることによって、 β_4 の値を求めることも可能であるが、この領域においてはコロイドやポリマーが生成する可能性があることに注意が必要である。実際、今回の測定においては分画分子量 10^5 の比較的孔径の大きいフィルターが用いられており、コロイド等の分離が不完全である可能性が大きい。実際の β_4 の値

を求めるには、今後さらに孔径の小さいフィルターを用いることが必要であり、また孔径を変化させてコロイド等の粒径分布を測定する必要がある。

2.4 まとめ

還元性条件において、 $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度を測定し、溶解度積を求めた。得られた値は $\log K_{\text{sp}}^0 = -55.78 \pm 1.00$ となり、 $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の場合と同じく Rai ら[1]によって示されたイオン半径への依存性から推定される値 ($\log K_{\text{sp}}^0 = -52.61$) に比べてきわめて小さいことを確認した。従って、イオン半径への依存性を確認するためには、他の元素についても測定を行うことが必要と考えられる。一方、加水分解定数については、特に β_4 の値が問題であることが明らかとなった。今後、コロイド等の影響についてさらに詳しく調べる必要がある。

3 プルトニウム(VI)の溶解度測定

3.1 目的

既に、還元性条件において $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ および $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度を測定し、溶解度積を求めた。その結果、得られた値はそれぞれ Rai ら[1]によって示されたイオン半径への依存性から推定される値に比べてきわめて小さいものであり、再評価が必要であることを確認した。

ここでは、比較のため、酸化性条件における $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ の溶解度を評価することとする。 $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ の溶解度を測定して、溶解度積を求め、これまでの報告値[20-23]と比較検討する。

3.2 実験

3.2.1 試料調製

過飽和法による溶解度測定を行った。イオン強度の調整には NaClO_4 を、水素イオン濃度 (pH_c) の調整には NaOH 、 HClO_4 を用いた。これらの試薬は和光純薬工業(株)製の特級試薬を用いて、特に精製は行わなかった。純水はオルガノ(株)製カートリッジ純水器 G-20 型で精製した後、日本ミリポア・リミテッド社製 MILLI-QII システムによってさらに精製したものをを用いた。実験はグローブボックス内で行い、二酸化炭素の影響を排除するために Ar ガス雰囲気下の塩化ビニル製グローブボックスで行った。

試料水溶液の調製にあたっては、10ml ポリプロピレン製チューブに 0.1M の NaClO_4 を約 3ml 入れ、酸化剤として 0.1 M の NaClO を 200 μl 加えた。その溶液を数時間おいた後に 10^{-4}M $\text{PuO}_2(\text{ClO}_4)_2$ を 1ml 加え、 NaOH 、 HClO_4 を用い pH を調整し、密栓した。溶液中を酸化性にするために 0.1 M の NaClO を 200 μl 加えた。また、酸化性条件を保持するためにオゾンガス(O_3)を用いた。

3.2.2 濃度測定

サンプルを 25 ± 1 で一定期間振とうさせた後、サンプルの pH_c および酸化還元電位を測定して液相を分取し、分画分子量 3000 のメンブランフィルター(日本ミリポア・リミテッド社)で遠心ろ過(6000rpm)し、そのろ液をシャーレに 10 μl とり蒸発乾固した。試料中のプルトニウムの放射能を線半導体検出器で測定した。

3.3 結果と考察

3.3.1 プルトニウムの溶解度

Fig. 3-1 に示すように、溶液中のプルトニウムについては吸光スペクトル法によって Pu(VI) であることを確認した。また、溶解度制限固相としては、目視により黄色い固相が確認され、6 価の固相 ($\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ もしくは $\text{PuO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) と確認された。Fig. 3-2 に溶解度の結果を示す。この結果からイオン強度 $I = 0.1\text{M}$ の実験では 3 日で平衡に到達していることが確認できた。イオン強

度 $I = 1.0M$ についてもほぼ同様と考えられる。

3.3.2 溶解度積の算出

得られた溶解度の結果を用いて、この実験系における溶解度積 K_{sp} を求めた。6 価の場合の溶解度積は(3-1)式で表される。



この式を用いて溶解度積を求めた結果、 $I=0.1M$ において $\log K_{sp} = -22.45 \pm 0.04$ 、 $I=1.0M$ において $\log K_{sp} = -22.08 \pm 0.14$ となった。

3.3.3 溶解度積についての文献値との比較

本実験で得られた結果を文献値と比較するために Fig.3-3 に溶解度積のイオン強度依存性を示す。今回の測定ではイオン強度の依存性がまだ明確に確認されていないので、それぞれのイオン強度において得られた溶解度積を $I=0$ の溶解度積 K_{sp}^0 に補正した。その際、 $\Delta\epsilon$ の値としては文献値[14]を用いた。

Table3-1 に、今回得られた $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ の値を文献値[20-23]と比較して示す。今回の値は Kraus ら[23]や Moskvina ら[22]の文献値に比べて小さく、Lierse ら[20]や Musante[21]らの文献値に比べて大きい。実験条件が異なる場合もあり、例えば Kraus らの場合は溶媒に硝酸を用いているので、このために硝酸イオンによる錯体の影響があると考えられる。従って、今回の値はほぼ妥当なものと考えられる。また、Fig. 3-4 に、今回得られた溶解度積の値を Pu(VI) 、 Np(VI) 、 U(VI) についての文献値[14,20-32]と比較した結果を示す。この図に示すように、まだ明確ではないが、 Pu(VI) 、 Np(VI) 、 U(VI) についての溶解度積の値は 4 価の場合と同様に系統的な傾向を示すものと期待される。 $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ についての今回の値は、 $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ についての多くの値より小さく、このことから、4 価の場合と同様にイオン半径が小さくなるとともに溶解度積の値が小さくなるものと考えられる。ただし、 $\text{NpO}_2(\text{OH})_2$ についての報告値が少なくその傾向を確認するまでには至っていないので、今後の確認が必要である。

3.4 まとめ

酸化性条件において、 $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ の溶解度を測定し、溶解度積を求めた。得られた溶解度積の値は、文献値と比べてほぼ妥当と考えられ、ウランからプルトニウムに至るアクチノイド元素についての系統的な傾向が示唆された。この傾向を確認するためには、今回得られた値の妥当性を検討するとともに、他の元素についても測定を行うことが必要である。

4 アクチノイドイオンの錯生成定数の予測

4.1 目的

アクチノイドイオンの溶解度を評価するにあたっては、溶解度積はもちろん、加水分解定数や錯生成定数などのデータを得ることが必要である。しかしながら、これまでの研究では実験データが十分でないものや、実験データがあってもその信頼性が十分に検討されていない場合もある。このような場合には、化学的に類似した元素の熱力学データを用いて当該元素の化学的挙動を予測することがしばしば行われる。従って、実験データの不足しがちなアクチノイドイオンについては、化学的相似則の適用条件を検討しておくことはきわめて重要である。この認識から、これまでに、その検討に有用なモデルとしての改良剛体球モデルを用いてアクチノイドイオンの加水分解定数および錯生成定数の解析を行い、化学的相似則の適用条件などを検討した[6,8-10]。本年度は、これに引き続き、同モデルを用いて実験データの不足しているヒドロキソ炭酸錯体などの錯生成定数の予測を試みる。

4.2 改良剛体球モデル

剛体球モデルにおいては、中心イオンとしてのアクチノイドイオンの周囲に水分子や水酸化物イオン等が配位し、6配位の正八面体構造を形成するものと仮定する[6,8-10]。この場合、それぞれのイオン種についての静電電位 E は(4-1)式から得られる。

$$E = \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (4-1)$$

ここに Z は各イオンの電荷、 ϵ は誘電率、 r は剛体球間の距離を表す。イオン強度 0 における第 n 加水分解定数 β_n^0 の値は、この電位と 6 配位すべてが水分子である場合の電位との差 E から、(4-2)式によって算出される。

$$\beta_n^0 = \exp(-E/RT) \quad (4-2)$$

ここに R は気体定数、 T は絶対温度である。

アクチノイドイオンの場合は、通常の静電相互作用に加えて、混成軌道の形成などの f 電子特有の相互作用が働く可能性があることから、その電荷については有効電荷の概念を導入することとし、これまでに、加水分解定数や錯生成定数の報告値を用いてそれぞれの場合の有効電荷を求めている[6,8,10]。従って、これらの結果を用いることにより、未知の値を推定することが可能である。ただし、推定に当たっては、他にもいくつかの仮定とパラメータ値が不可欠であり、これらについてはアクチノイドイオンの有効電荷を求める際に使用したものと同一ものを採用する

必要がある。則ち、付録 2[10]にも示すように、

- アクチノイドイオンのイオン半径として配位数 6 の場合の結晶半径 r_c の値[33]を採用し、配位する水分子および水酸化物イオンの半径については酸素イオンの値(1.4×10^{-10} m[34,35])を採用する。
- アクチノイドイオンおよび配位子の有効電荷については、f 電子特有の相互作用が働く可能性のない Th^{4+} の電荷を +4 とし、OH は -1 とする。 CO_3^{2-} 、F、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、Cl のそれぞれを配位子とする場合は、それぞれの解析で得られたアクチノイドイオンの有効電荷および配位子イオンの有効電荷 (F と Cl は -1) と有効半径を用いる。この場合、 AnO_2^+ や AnO_2^{2+} はそれぞれを剛体球とみなす。
- 水分子の有効電荷 (-0.57 ± 0.18) や比誘電率 (7.60 ± 5.17) は加水分解定数の解析で求めたものを用いる。

なお、ヒドロキソ炭酸錯体などにおいては、アクチノイドイオンに対して OH と CO_3^{2-} の 2 つの配位子イオンが存在するので、アクチノイドイオンの有効電荷はそれぞれに対して異なるものと仮定し、OH に対しては加水分解定数の解析で得られたもの、 CO_3^{2-} に対しては炭酸錯体の生成定数の解析で得られたものを用いるものとする。

4.3 錯生成定数の予測

上記の方法により、パラメータの値としては付録 2 に示すものを用いていくつかの錯生成定数を求めた。得られた結果を Table 4-1 および Table 4-2 に示す。比較のため、実験による報告値 [36-41] とともに Neck らの Ligand Repulsion Model [42-44] による予測の結果も示した。これらの値の比較から、次のことが言える。

- U(VI)-F- CO_3 の場合は、Table 4-1 に示すように、剛体球モデルによる予測値および Ligand Repulsion Model による予測値の双方とも、実験で得られた報告値をかなり良く再現している。従って、この場合の報告値は、双方のモデルによって良く支持されていると考えられる。
- 一方、An(IV)-OH- CO_3 の場合は、Table 4-2 に示すように、実験値との一致は必ずしも良くない。ただし、実験値の算出に当たっては固相の溶解度積の値が必要であり、互いに異なる値が用いられている場合もあるので、単純に比較することは困難である。

これまでにも示されているように、 An^{4+} の場合には剛体球モデルによる錯生成定数の再現性が必ずしも良くない。この点については、今回のモデルが不十分なものであった可能性もあるが、他の原子価のイオンに対しては再現性が高いことを考慮すると、測定値自身に問題があることも考えられる。実際、 An^{4+} の場合は、例えば溶解度積などの測定においても、信頼性の高いデ

一夕を得ることは容易ではない。従って、今回の解析の結果からだけでは、原因を特定することは困難であり、 An^{4+} に対しては、今後モデルのさらなる改良、そして測定値の信頼性向上の両面から検討を進める必要がある。

4.4 まとめ

今回の検討の結果、改良剛体球モデルを用いることにより、実験値の不足している錯生成定数について、ある程度の予測を行うことが可能であることが明らかとなった。ただし、 An^{4+} のヒドロキソ炭酸錯体などについては、予測値と報告値との一致が必ずしも良くないことが示されているので、予測に当っては留意が必要である。なお、今回の結果からだけでは、 An^{4+} に関する問題の原因を特定することは困難であり、今後モデルのさらなる改良、そして測定値の信頼性向上の両面から検討を進める必要がある。

5 結言

5.1 本研究のまとめ

還元性条件下において、 $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度を測定し、溶解度積を求めた。得られた値は $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の場合と同様にイオン半径への依存性の根拠となった $R_{\text{ai}}[11]$ の値 (-56.85 ± 0.36) に比べてきわめて小さいことを確認した。また、酸化性条件において、 $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の溶解度を測定し、溶解度積を求めた。得られた溶解度積の値からは、ウランからプルトニウムに至るアクチノイド元素についての系統的な挙動が示唆された。

一方、アクチノイドイオンの錯生成定数については、改良剛体球モデルによって実験値の不足している錯生成定数がある程度予測できることを確認した。ただし、 An^{4+} の場合については予測値と報告値との一致が必ずしも良くないことが明らかとなった。

5.2 今後の課題

今回の結果からも明らかなように、溶解度積におけるアクチノイド元素の系統的な挙動は $R_{\text{ai}}[11]$ のような単純なものではない可能性がある。溶解度積の値は加水分解定数や錯生成定数を定める場合にも用いられることがあるのできわめて重要な値であり、他の元素についても同様の測定を進めることが望まれる。

また、アクチノイドイオンの錯生成定数の予測において明らかになったように、特に An^{4+} の場合については予測の精度が問題であることが示されている。この点については、今後モデルのさらなる改良、そして測定値の信頼性向上の両面から検討を進める必要がある。またそれとともに、これまでのような単核の化学種ばかりではなく、多核の化学種についても検討を進めることが望まれる。

謝辞

本研究の遂行にあたっては、山名元助教授(京都大学原子炉実験所)、藤原健壮氏(京都大学大学院工学研究科)をはじめ、多くの方々の御協力を得た。記して感謝する。

参考文献

- [1] D. Rai et al.: "Solubility of $\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ in the Presence of Cu(I)/Cu(II) Redox Buffer", *Radiochim. Acta*, Vol. 42, p 35(1987).
- [2] T. Yajima et al.: "Uranium(IV) Solubility and Hydrolysis Constants under Reduced Conditions", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 353, p. 1137(1994).
- [3] D. Rai et al.: "The Solubility of Th(IV) and U(IV) Hydrous Oxides in Concentrated NaCl and MgCl_2 Solutions", *Radiochim. Acta*, Vol. 79, p. 239(1997).
- [4] H. Capdevila, P. Vitorge: "Solubility Product of $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ ", *Radiochim. Acta*, Vol. 82, p. 35(1998).
- [5] J. I. Kim, B. Kanellakopulos: "Solubility Products of Plutonium(IV) Oxide and Hydroxide", *Radiochim. Acta*, Vol. 48, p. 145(1989).
- [6] 森山裕丈: "超ウラン元素の溶解度に関する研究 III", *JNC TJ8400 2001-015* (2001).
- [7] D. Rai: "Solubility Product of Pu(IV) Hydrous Oxide and Equilibrium Constants of Pu(IV)/Pu(V), Pu(IV)/Pu(VI), Pu(V)/Pu(VI) Couples", *Radiochim. Acta*, Vol. 35, p. 97(1984).
- [8] H. Moriyama et al.: "Analysis of Mononuclear Hydrolysis Constants of Actinide Ions by Hard Sphere Model", *Radiochim. Acta*, Vol. 87, p. 97(1999).
- [9] H. Moriyama et al.: "Systematics of Hydrolysis and Carobonate Complexation Constants of Ions of Transuranium Elements", *Radiochim. Acta*, Vol. 42, p. 35(1987).
- [10] H. Moriyama et al.: "Systematics of Complexation Constants of Actinide Ions with Inorganic Ligands", *J. Nucl. Sci. Technol.*, in press.
- [11] D. Rai et al.: "Uranium(IV) Hydrolysis Constants and Solubility Product of $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ ", *Inorg. Chem.*, Vol. 29, p. 260(1990).
- [12] G. Gran: "Determination of the Equivalenca Point in Potentiometric Titrations. Part II", *Analyst*, Vol. 77, p. 661(1952).
- [13] C. F. Baes, Jr., R. E. Mesmer: "The Hydrolysis of Cations", John Wiley & Sons, New York(1976).
- [14] I. Grenthe et al.: "The Chemical Thermodynamics of Uranium", North-Holland, Amsterdam(1992).
- [15] V. Neck, J. I. Kim: "Solubility and Hydrolysis of Tetravalent Actinides", *Radiochim. Acta*, Vol. 89, p. 1(2001).
- [16] H. C. Moon: "Equilibrium Ultrafiltration of Hydrolized Thorium(IV)", *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 10, p. 270(1989).
- [17] E. Östhols et al.: "On the Influence of Carbonate on Mineral Dissolution. III. The Solubility of Microcrystalline ThO_2 in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ Media", *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 58, p.

- 613(1994).
- [18] R. Knopp et al.: "Solubility, Hydrolysis and Colloid Formation of Plutonium(IV)", *Radiochim. Acta*, Vol. 86, p. 101(1999).
- [19] D. Rai et al.: "A Thermodynamic Model for the Solubility of PuO₂(am) in the Aqueous K⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH⁻-H₂O system", *Radiochim. Acta*, Vol. 86, p. 89(1999).
- [20] Ch. Lierse, J. I. Kim: "Chemisches Verhalten von Plutonium in natürlichen aquatischen Systemen: Hydrolyse, Carbonatkomplexierung und Redoxreaktionen", Report RCM 02286, Inst. Für Radiochemie, Technische Universität München (1986).
- [21] Y. Musante, M. Porthault: "Contribution a L'Etude des Formes Hydroxylees de L'Ion Plutonyle", *Radiochem. Radioanal. Lett.*, Vol. 15, p. 299(1973).
- [22] A. I. Moskvin, V. P. Zaitseva: "Hydrolytic Behavior of Plutonyl in Aqueous Solutions", *Radiokhimiya*, Vol. 4, p. 63(1962).
- [23] K. A. Kraus, F. Nelson: "Hydrolytic Behavior of the Heavy Elements", *Proc. Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy (Geneva)*, Vol. 7, p. 245(1956).
- [24] Y. Kato et al.: "Solid-Liquid Phase Equilibria of Np(VI) and of U(VI) under Controlled CO₂ Partial Pressures", *Radiochim. Acta*, Vol. 74, p. 21(1996).
- [25] G. Meinrath, T. Kimura: "Behavior of U(VI) Solids Under Conditions of Natural Aquatic Systems", *Inorg. Chim. Acta*, Vol. 204, p. 79(1993).
- [26] U. Kramer-Scabel et al.: "Solubility Products and Complex Formation Equilibria in Systems Uranyl Hydroxide and Uranyl Carbonate at 25°C and I=0.1M", *Radiochim. Acta*, Vol. 56, p. 183(1992).
- [27] J. Bruno, A. Sandino: "The Solubility of Amorphous and Crystalline Schoepite in Neutral to Alkaline Aqueous Solutions", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 127, p. 871(1989).
- [28] A. K. Babko, V. S. Kodenskaya: "Equilibria in Solutions of Uranyl Carbonate Complexes", *Russ. J. Inorg. Chem.*, Vol. 5, p. 1241(1960).
- [29] R. G. Milky: "Stability of Dilute Solutions of Uranium, Lead, and Thorium Ions", *Anal. Chem.*, Vol. 26, p. 1800(1954).
- [30] K. A. Kraus, F. Nelson: "The Hydrolytic Behavior of Uranium and the Transuranic Elements", Rep. AECD-1864, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA(1948).
- [31] 福飯明雄: "アクチニド元素の加水分解および錯生成に関する研究", 修士学位論文, 京都大学工学部(1998).
- [32] A. I. Moskvin: "Hydrolytic Behavior of Neptunium(IV, V, VI)", *Radiokhimiya*, Vol. 13, p. 681(1971).
- [33] J. J. Katz, et al.: "The Chemistry of the Actinide Elements", 2nd Ed., Chapman and Hall,

London(1986).

- [34] R. D. Shanon: "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Crystalligr.*, Vol. A32, p. 751(1976).
- [35] G. J. Janz : "Molten Salt Handbook", Academic Press, New York(1967).
- [36] W. Aas et al.: "Complex Formation in the Ternary U(VI)-F-L System (L=carbonate, oxalate and picolinate)", *Radiochim. Acta*, Vol. 82, p. 77(1998).
- [37] D. Rai et al.: "A Thermodynamic Model for the Solubility of UO₂(am) in the Aqueous K⁺-Na⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH-H₂O System", *Radiochim. Acta*, Vol. 83, p. 17(1998).
- [38] D. Rai et al.: "A Thermodynamic Model for the Solubility of NpO₂(am) in the Aqueous K⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH-H₂O System", *Radiochim. Acta*, Vol. 84, p. 159(1999).
- [39] A. Kitamura, Y. Kohara: "Solubility of Np(IV) in Carbonate Media", *J. Nucl. Sci. Technol.*, in press.
- [40] M. I. Pratopo et al.: "Carbonate Complexation of Neptunium(IV) and Analogous Complexation of Groundwater Uranium", *Radiochim. Acta*, Vol. 51, p. 27(1990).
- [41] T. Yamaguchi et al.: "Effect of the Complexation on Solubility of Pu(IV) in Aqueous Carbonate System", *Radiochim. Acta*, Vol. 66/67, p. 9(1994).
- [42] V. Neck, J. I. Kim: "An Electrostatic Approach for the Prediction of Actinide Complexation Constants with Inorganic Ligands - Application to Carbonate Complexes", *Radiochim. Acta*, Vol. 88, p. 815(2000).
- [43] V. Neck: private communication.
- [44] V. Neck, J. I. Kim: "Thermodynamics of Tetravalent Actinides, a Critical Assessment of Uncertainties", presented at Actinides 2001 International Conference, Hayama, Japan(2001).

Table 2-1. Solubility product of $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Refs.	Media	$\log K_{\text{sp}}^{\circ}$
Rai et al.[11]	NaCl	-52.0 ± 0.8
Yajima et al.[2]	NaClO ₄	-56.63 ± 0.61
Rai et al.[3]	NaCl, MgCl ₂	-53.45
This work	NaCl	-55.78 ± 1.00

Table 3-1. Solubility product of $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$.

Refs.	Media	$\log K_{\text{sp}}^{\circ}$
Lierse et al.[20]	NaClO ₄	-23.0
Musante et al.[21]	NaClO ₄	-24.05 ± 0.2
Moskvin et al.[22]	NH ₄ ClO ₄	-22.74
Kraus et al.[23]	NaNO ₃	-20.5
This work	NaClO ₄ (I = 0.1)	-23.10 ± 0.06
	NaClO ₄ (I = 1.0)	-22.74 ± 0.15

Table 4-1. Stability constants of ternary complexes U(VI)-F-CO₃.

Species	$\log \beta_{1pq}$ (in 1M NaClO ₄ [36])	$\log \beta_{1pq}^{\circ}$ (I=0, SIT[14])	Ligand repulsion model*[42,43]	Hard sphere model [10]
UO ₂ F(CO ₃) ⁻	12.56 ± 0.1	13.7 ± 0.3	13.2 ± 0.3	12.74
UO ₂ F ₂ (CO ₃) ²⁻	14.86	15.5	15.1 ± 0.5	14.62
UO ₂ F ₃ (CO ₃) ³⁻	16.77	16.3	14.3 ± 0.8	14.80
UO ₂ F ₄ (CO ₃) ⁴⁻	Not observed		(11.9 ± 1.1)**	-
UO ₂ F (CO ₃) ₂ ³⁻	17.65	17.9	18.2 ± 0.7	18.16
UO ₂ F ₂ (CO ₃) ₂ ⁴⁻	Not observed		(16.5 ± 1.3)**	17.57

* ${}^{\text{rep}}E_L$ calculated with $C_{F-M-CO_3}^{(n)} = 1/2(C_{F-M-F}^{(n)} + C_{CO_3-M-CO_3}^{(n)})$ [43].

** not relevant.

Table 4-2. Stability constants of ternary complexes An(IV)-OH-CO₃.

Species	$\log \beta_{1pq}$	$\log \beta_{1pq}^{\circ}$ (I=0, SIT*)	Ligand repulsion model[44]	Hard sphere model [10]
U(OH) ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	41.33 (I=0[37])	41.33	-	43.19
Np(OH) ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	43.17 (I=0[38])	43.17	-	42.60
	43.07 ± 0.36 (I=0[39])	43.07		
	45.69 ± 0.44 (I=0.3[40])	48.82		
Np(OH) ₄ (CO ₃) ₂ ⁴⁻	47.41±0.57 (I=0[39])	47.41	52.5±1.0 [44]	53.98
	53.07±0.44 (I=0.3[40])	54.70		
Pu(OH) ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	44.76 (I=0[19])	44.76	-	42.05
	44.2±0.6 (I=0.1[41])	46.53		
Pu(OH) ₄ (CO ₃) ₂ ⁴⁻	49.72±0.48 (I=0.1[41])	50.96	-	52.61

* Ion interaction coefficient for ternary complexes are estimated from those of similar species compiles in the literature[14].

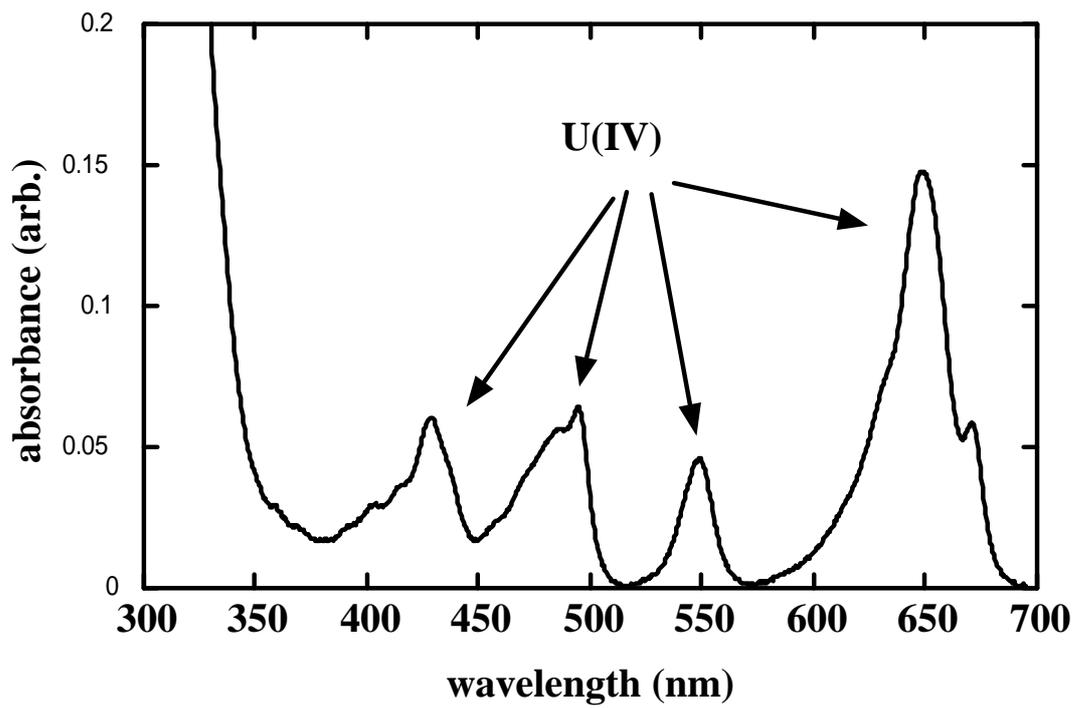


Fig. 2-1. Typical absorption spectrum of U(IV) solution species at pH 2.94.

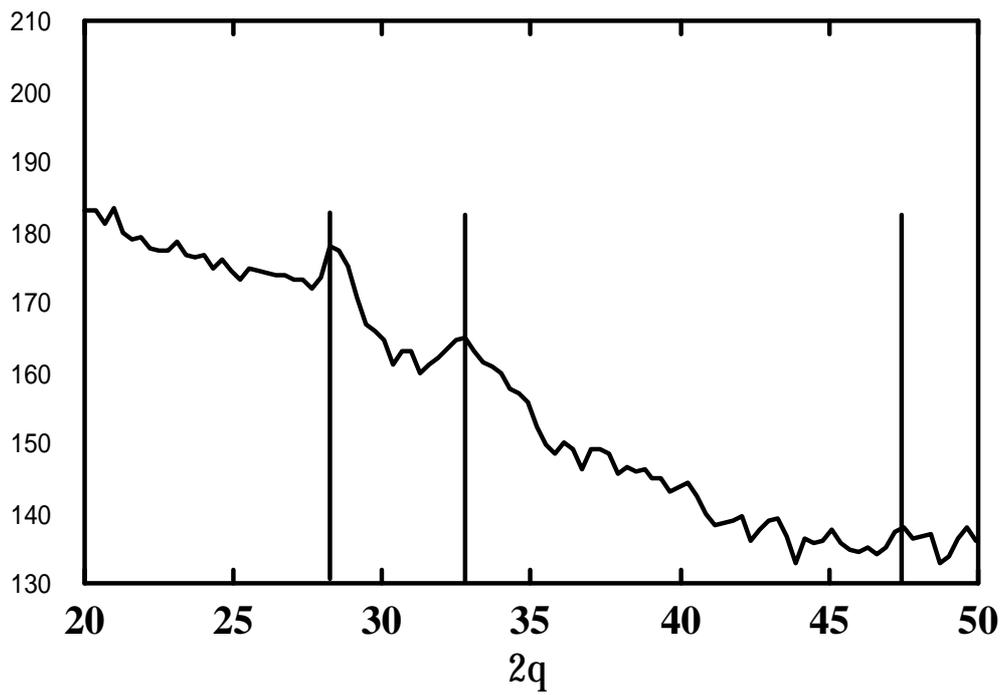


Fig. 2-2. X-ray powder diffraction spectrum of the solid compound compared with the data of UO_2

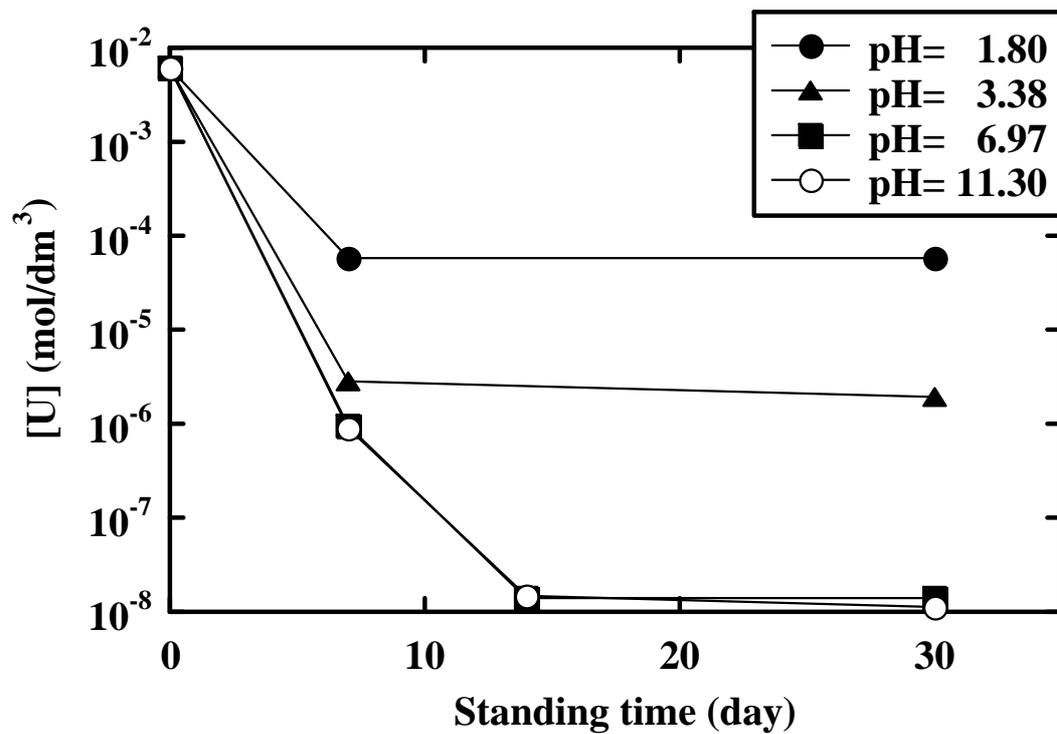


Fig. 2-3. Concentrations of U(IV) at different aging terms in the oversaturation as a function of pH.

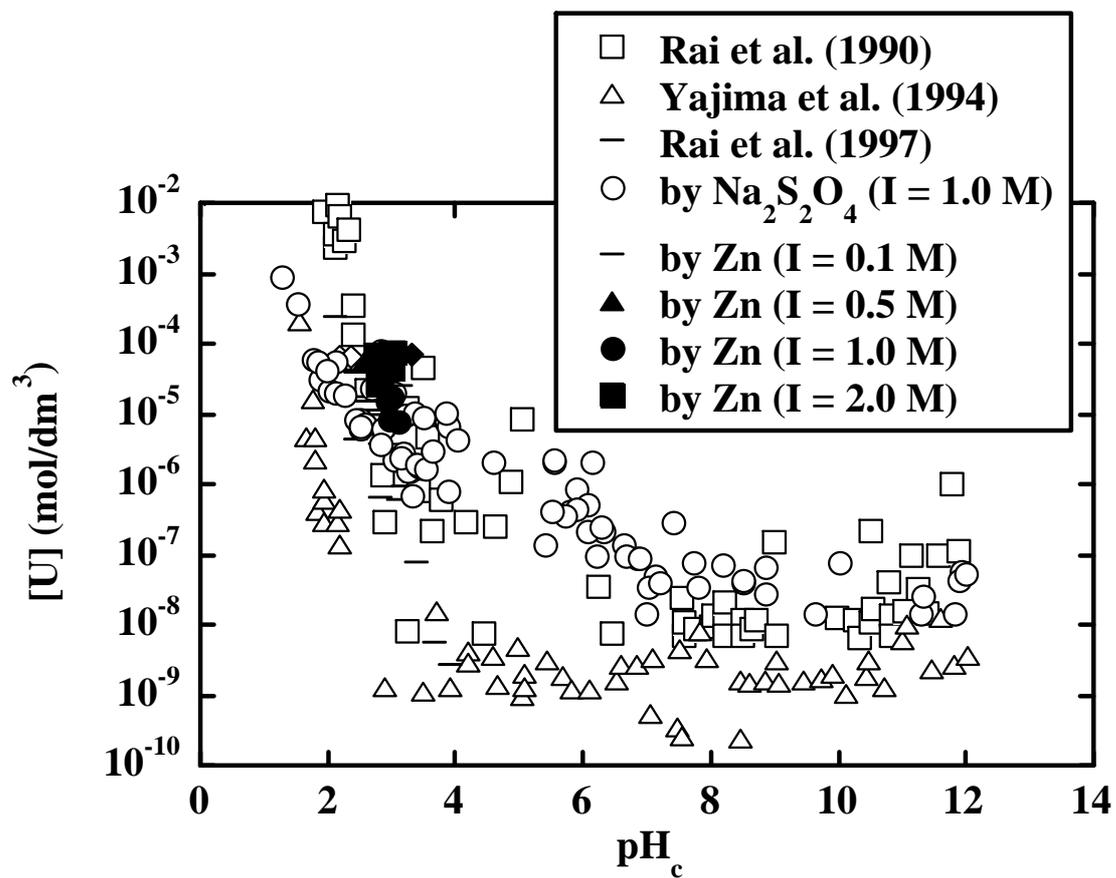


Fig. 2-4. Solubility of U(IV).

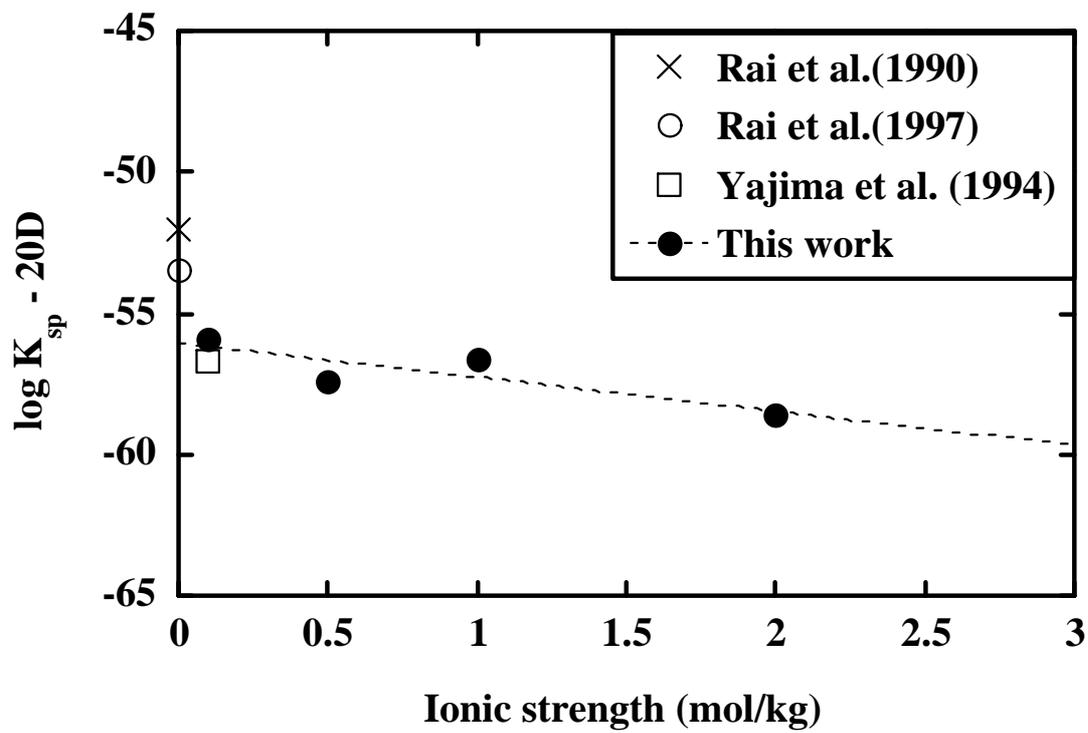


Fig. 2-5. Ionic strength dependence of solubility product of $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

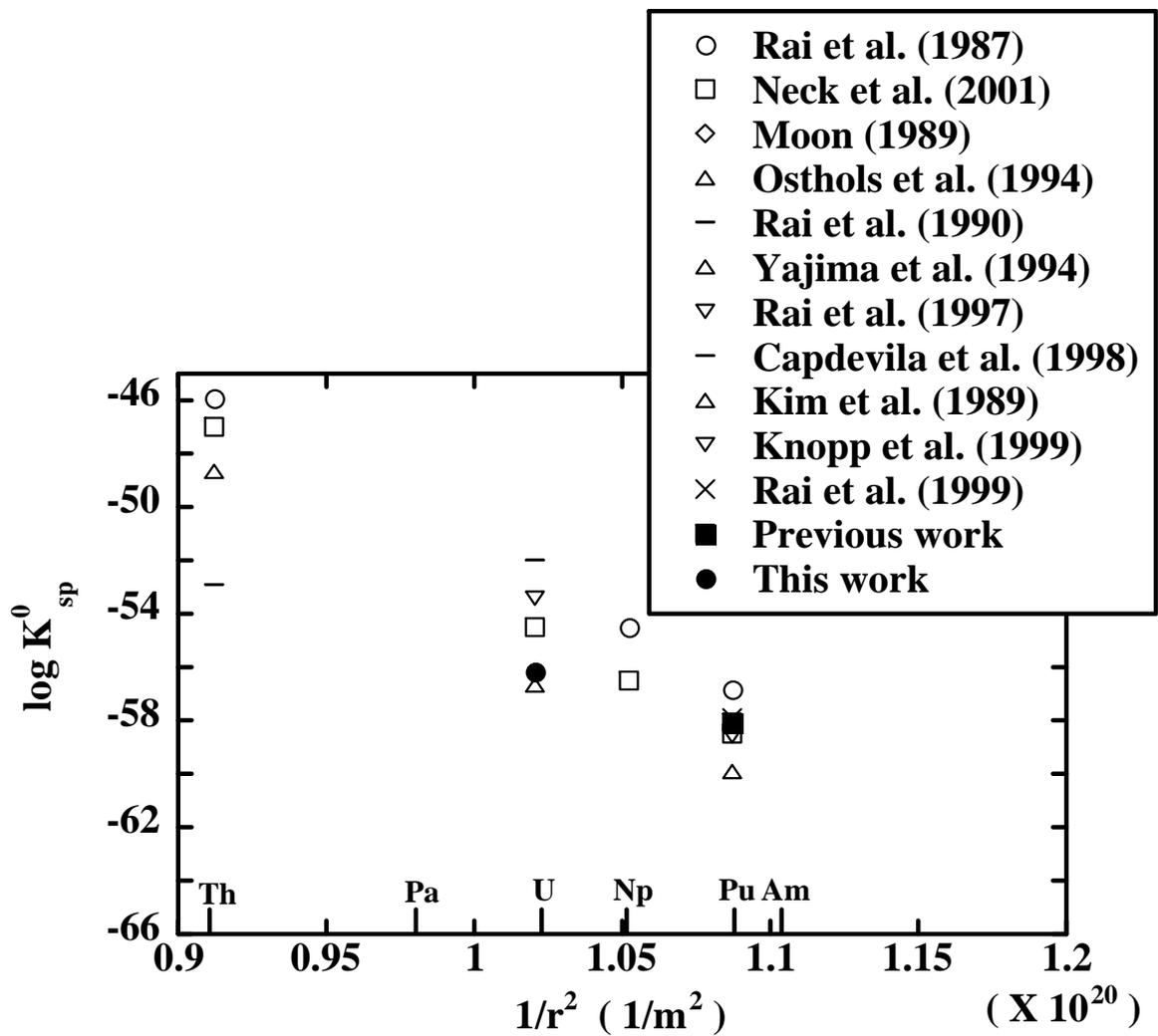


Fig. 2-6. Variation of solubility product values of tetravalent actinide hydroxous oxides.

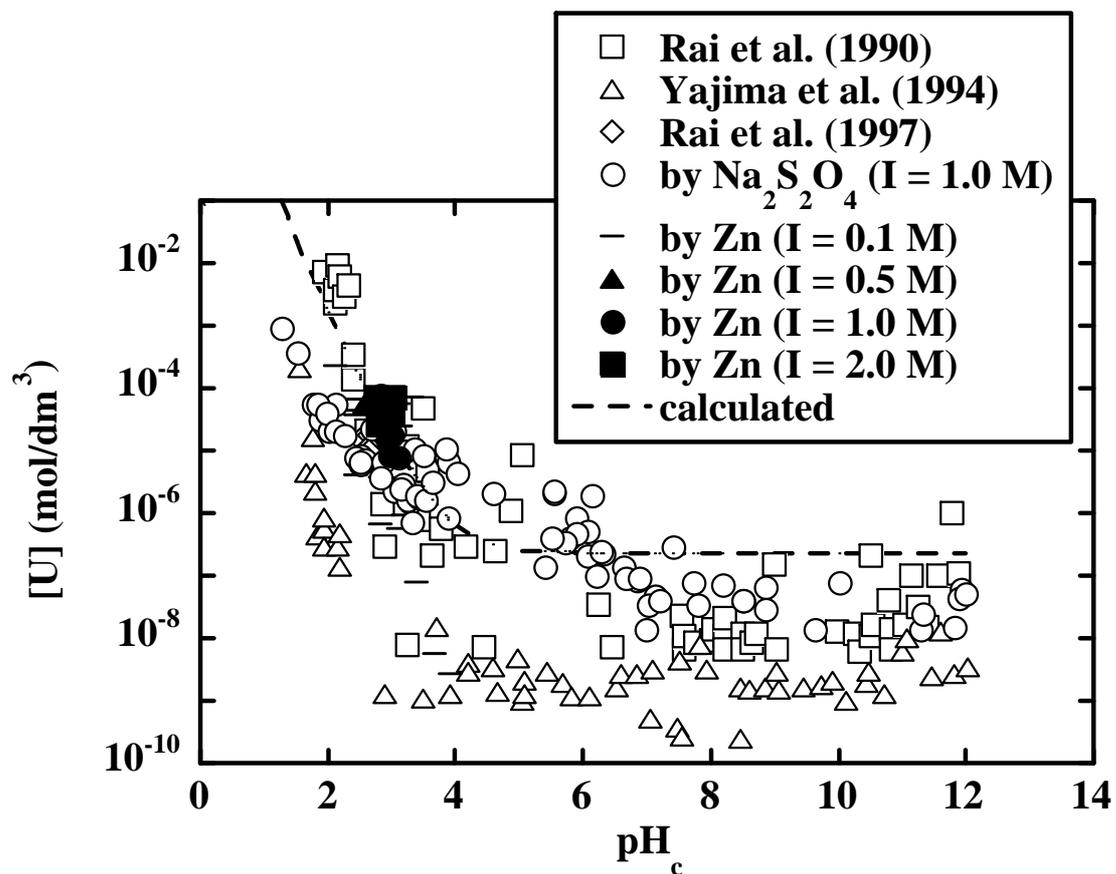


Fig. 2-7. Comparison of solubility curves of $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Curve is calculated with the solubility product and hydrolysis constants determined in this work and marks are of experimental.

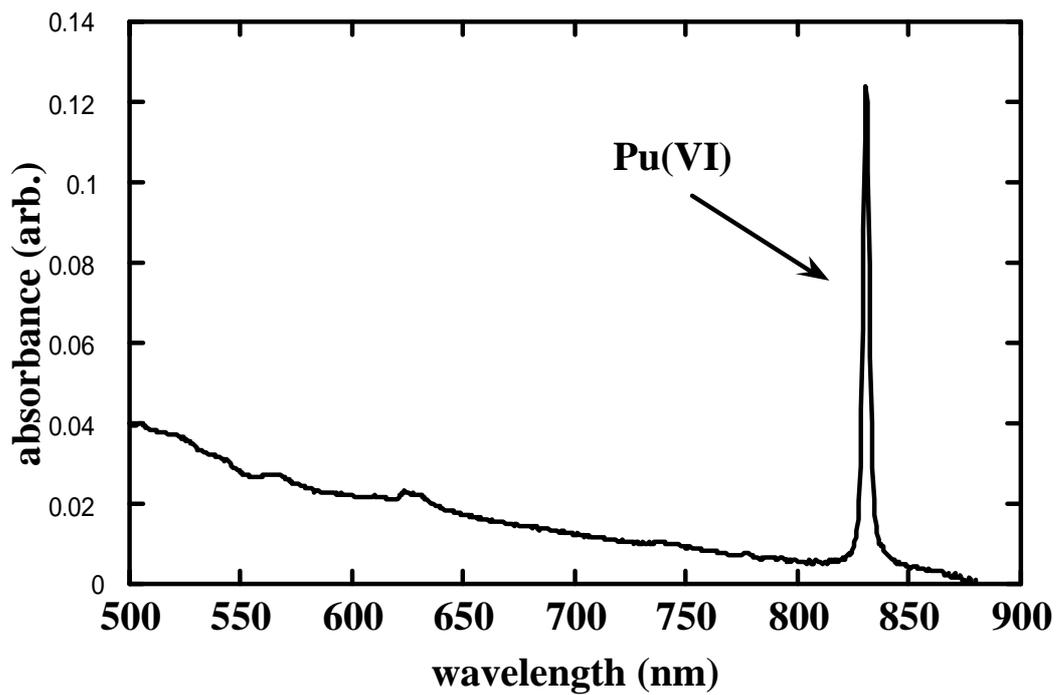


Fig. 3-1. Typical absorption spectrum of Pu(IV) solution species at pH 4.60.

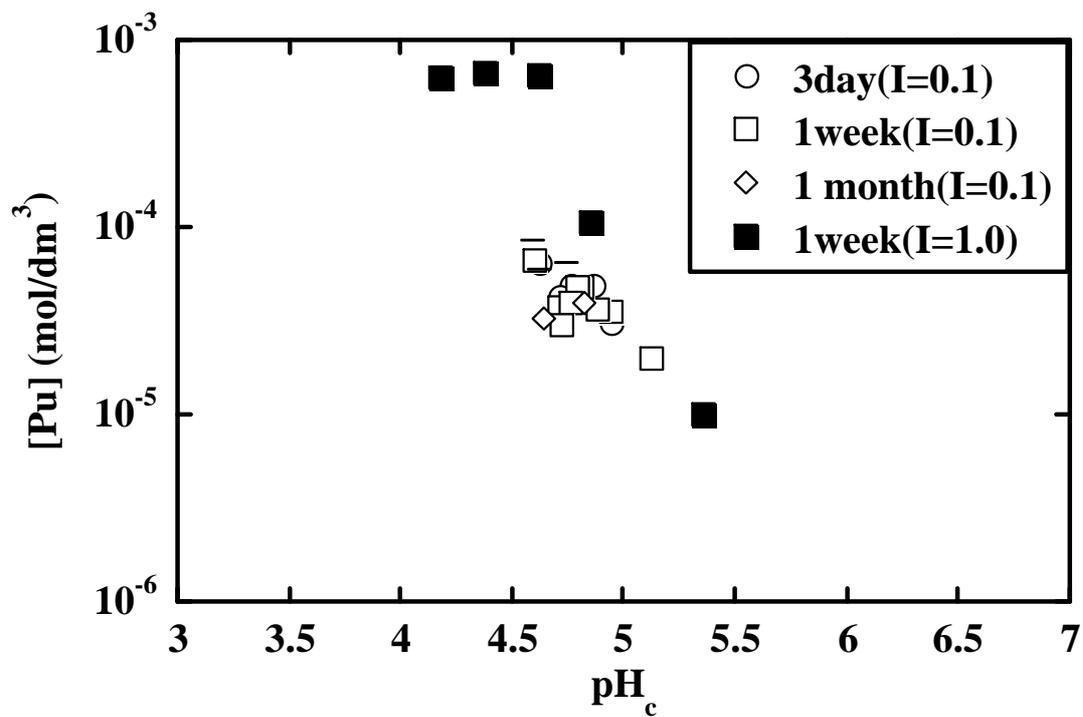


Fig. 3-2. Solubility of Pu(VI)

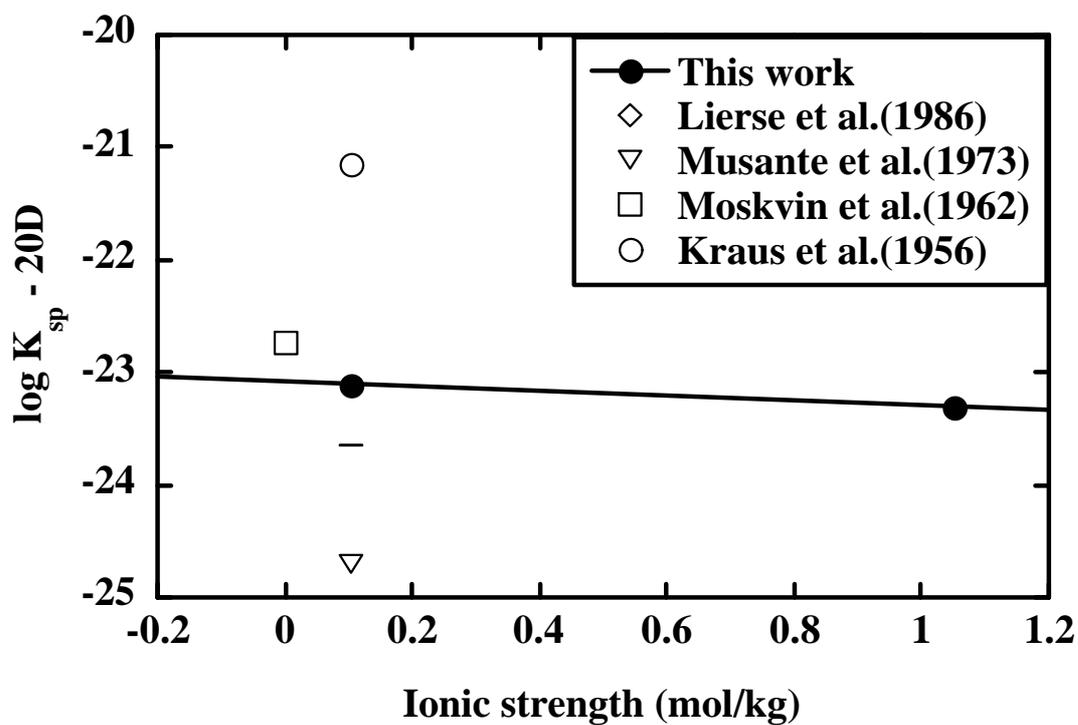


Fig. 3-3. Ionic strength dependence of solubility product of PuO₃·xH₂O.

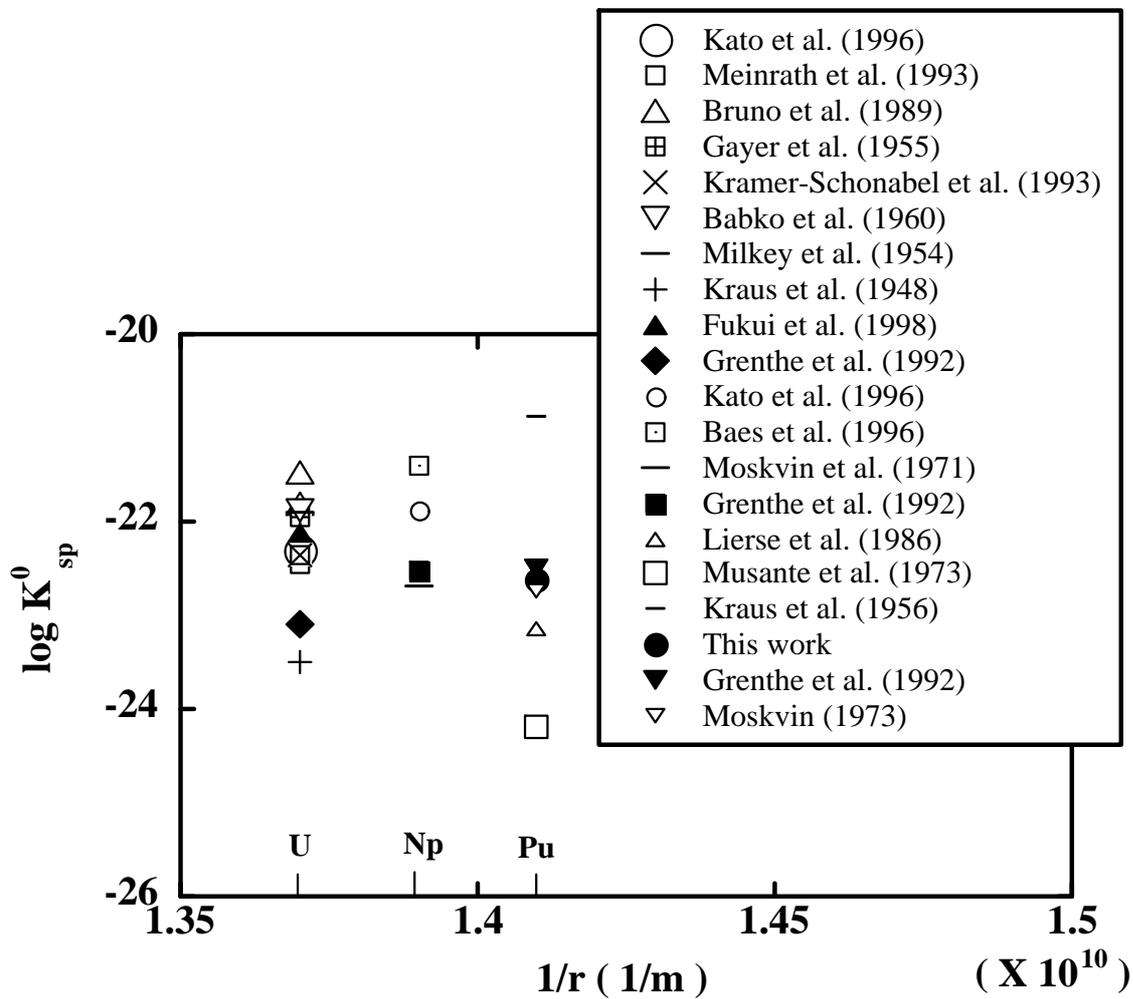


Fig. 3-4. Variation of solubility product values of $AnO_2(OH)_2$.

(付録1)

溶媒抽出法によるウラン(IV)の加水分解定数の測定

1. 緒言

ウランの加水分解定数については様々な方法で求められている。しかしながら、そのほとんどが第一加水分解定数(UOH^{3+})のみであり、第二加水分解定数($\text{U}(\text{OH})_2^{2+}$)などについては報告数が少なく、しかも得られた値は大きく異なっている[1-4]。このため、還元条件下におけるウラン(IV)の加水分解定数を溶媒抽出法を用いて求め、文献値と比較検討した。

2. 実験

ウラン原液は ^{233}U (同位体比が 99% 以上) の酸化物を 1.0M HClO_4 に溶解して調製した。溶媒抽出には TTA(thenoyltrifluoroacetone)を溶解したキシレン溶液を用いた。この有機溶媒に Ar ガスを吹き込み、溶存酸素を除去した。TTA およびキシレンは和光純薬工業の(株)の特級試薬であり、特に精製は行わなかった。

原液を亜鉛アマルガムを充填したカラムに通すことにより、ウランの大部分を 4 価に還元した。また 6 価のウランを除去するため、0.1M の TTA 溶液を用いた溶媒抽出を行い、有機相に 4 価のウランのみを分離した。この有機相を用いて加水分解定数を求めるための溶媒抽出を行った。

加水分解定数測定のための溶媒抽出の有機相は、4 価のウランを含む有機溶媒にキシレンを加えることによって TTA 濃度を調整したものをを用いた。水相はイオン強度と水素イオン濃度 ($[\text{H}^+]$)を HClO_4 及び NaClO_4 を用いて調整したものをを用いた。分配比は ^{233}U の α 線を測定することにより求めた。有機相中の ^{233}U については 2.0 M HClO_4 を用いて逆抽出することにより求めた。 α 線測定の試料は、水相の一部を分取し、蒸発乾固させて作成した。

3. 溶媒抽出の結果

Figure 1 に溶媒抽出の結果を示す。縦軸は分配比 D の対数 $\log D$ 、横軸は水素イオン濃度 (pH_c)を表している。分配比 $\log D$ の傾きについては、低い pH_c の領域では傾きが 4 に近いが pH_c が高くなるにつれその傾きが小さくなっていることが確認される。このことから、この実験条件では以下の抽出平衡反応が支配的に起こっていると考えられる。



また、水相中においては次の加水分解反応が起こっていると考えられる。



Figure 2にTTAの濃度に対する分配比の傾向を示した。この結果から、 pH_c の低いところではTTAの濃度に対して傾きが4に近い値を示しているが、 pH_c が高くなるにつれ傾きは小さくなっていることが確認される。このことからこの実験では、(6)式で示されるような反応があると考えられる。



(1)、(4)-(6)式に基づき、得られた実験データを解析した。最小自乗法により求めたそれぞれの平衡定数をTable 1に示す。イオン強度 $I=0$ における加水分解定数はSIT法[1]を用いることにより求めた。この実験からは安定度定数は b_2 の値までしか求まらなかったが、(7)、(8)式で表される加水分解定数 b_3 、 b_4 については、今回得られた加水分解定数 b_3 、 b_2 の値と剛体球モデル[5]を用いることにより計算で求めた。



今回得られた安定度定数を用いて pH_c に対する加水分解種の存在割合を計算した(Figure 3)。この結果から、 pH_c が中性付近より高くなると $U(OH)_4$ が主に存在していること、 $pH_c=0$ 付近でも4価のウランは加水分解し始めていることなどが分かる。

4. 加水分解定数の文献値との比較

Table 2に示すように、今回得られた値はこれまでの報告値に比べて若干高い値であるが、同様の溶媒抽出法によって測定されたNp[6]とPu[7]については、今回とほぼ同様の値が報告されている。溶媒抽出法においては、分光的手法などの他の方法に比べて、かなり低濃度のU、Np、Puが用いられているので、このことが差異の原因であることも考えられる。則ち、アクチニドイオンの濃度が高くなると、単核化学種に加えて多核化学種が生成される可能性があるため、そのことを考慮した解析が必要と考えられる。今後、さらなる検討が必要である。

5. まとめ

ウランの加水分解定数については様々な方法で求められているが、そのほとんどが第一加水分解定数(UOH^{3+})であり、第二加水分解定数($U(OH)_2^{2+}$)などについては報告数が少ない。また

報告されている値は大きく異なっている。このため、還元条件下におけるウラン(IV)の加水分解定数を溶媒抽出法を用いて求めた。その結果、これまでの報告値に比べて若干高い値を得た。報告値にみられる差異については、測定に用いたアクチノイドイオンの濃度が原因であることも考えられる。

参考文献

- [1] I. Grenthe et al.: "The Chemical Thermodynamics of Uranium", North-Holland, Amsterdam(1992)
- [2] N. S. Nikolaev, Yu. A. Luk'yanyadhev: "The Hydrolysis of Uranium Tetrafluoride", Sov. At. Energy, Vol. 11, p. 704(1961)
- [3] Yu. P. Davydov, V. M. Efremkov: "Investigation of the Hydrolytic Properties of Tetravalent Uranium II. Conditions of Formation of Mononuclear and Polynuclear Hydroxo Complexes of U(IV) in Solution", Sov. Radiochem., Vol. 17, p. 160(1975).
- [4] V. Neck, J. I. Kim: "Solubility and Hydrolysis of Tetravalent Actinides", Radiochim. Acta, Vol. 89, p. 1(2001)
- [5] H. Moriyama et al.: "Analysis of Mononuclear Hydrolysis Constants of Actinide Ions by Hard Sphere Model", Radiochim. Acta, Vol. 87, p. 97(1999)
- [6] J. Duplessis, R. Guillaumont: "Hydrolyse du Neptunium Tetravalent", Radiochem. Radioanal. Lett., Vol. 31, p. 293(1977)
- [7] H. Metivier, R. Guillaumont: "Hydrolyse du Plutonium Tetravalent", Radiochem. Radioanal. Lett., Vol. 10, p. 27(1972)

Table 1. Equilibrium constants obtained by TTA extraction of U(IV).

	$I = 1.0$	$I = 0$
$\log K$, reaction (1)	4.94 ± 0.14	
$\log b_1$, reaction (4)	13.40 ± 0.52	14.71 ± 0.53
$\log b_2$, reaction (5)	25.97 ± 0.40	28.28 ± 0.42
$\log b_3$, reaction (7)	$36.30 \pm 0.47^*$	$39.18 \pm 0.45^*$
$\log b_4$, reaction (8)	$46.22 \pm 0.59^*$	$48.88 \pm 0.59^*$
$\log K_1$, reaction (6)	-1.72 ± 0.38	

Table 2. Hydrolysis constants of An(IV).

An(IV)	$\log b_1$	$\log b_2$	Ref.
U(IV)	13.46 ± 0.06		[1]
	11.5	21.8	[2]
	12.5	23.9	[3]
	13.6 ± 0.2	26.9 ± 1.0	[4]
	14.71 ± 0.53	28.28 ± 0.42	This work
Np(IV)	14.55 ± 0.2	28.35 ± 0.3	[5]
Pu(IV)	14.6 ± 0.2	28.6 ± 0.3	[6]

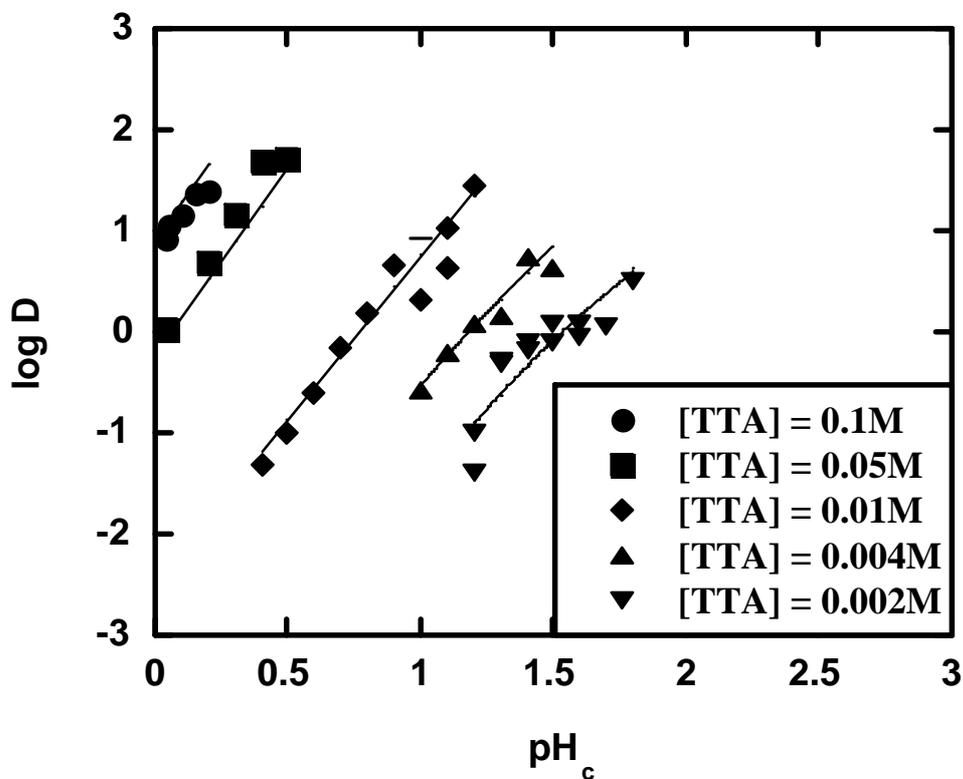


Fig.1. pH_c dependence of $\log D$. Marks are the experimental and curves the results of the least-squares fitting analysis of the data to Eqs. (1), (4)-(6).

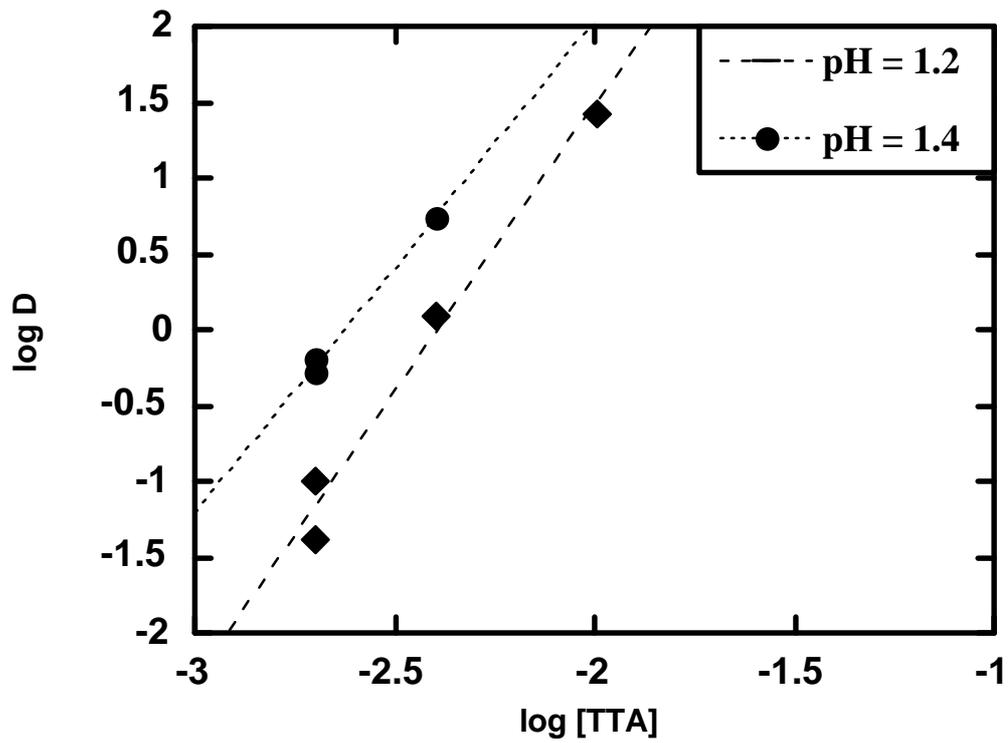


Fig. 2. [TTA] dependence of log D.

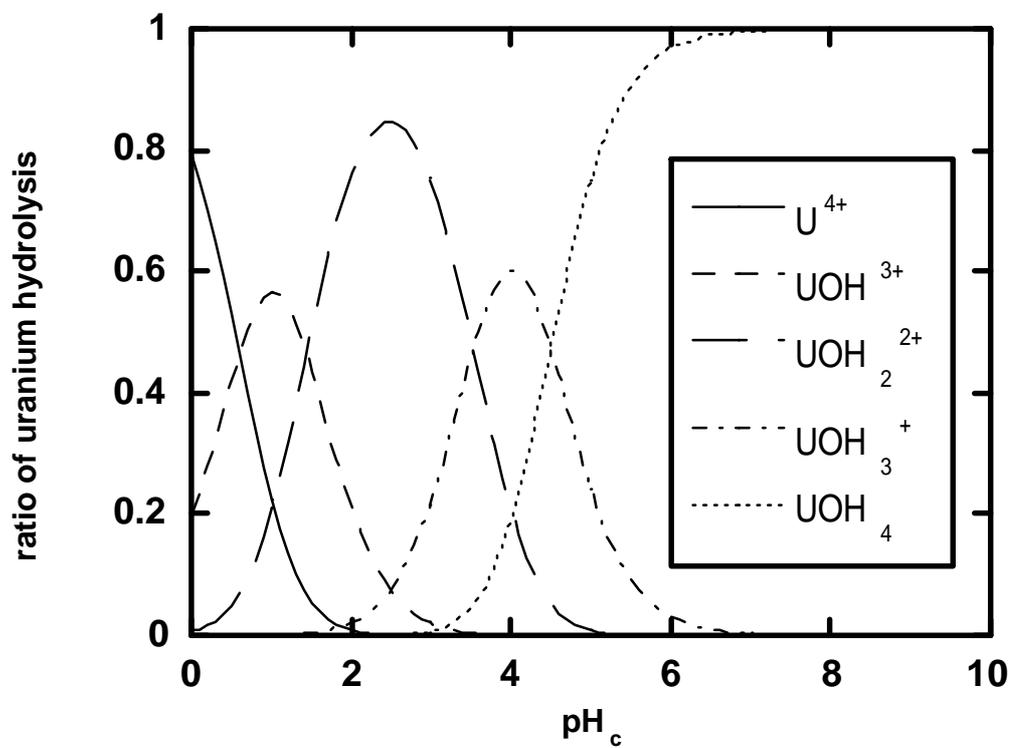


Fig. 3. Fractional abundance of U(IV) species at $I = 1.0$