

超ウラン元素の加水分解及び錯生成 に関する研究 II

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2003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)

2003

超ウラン元素の加水分解及び錯生成に関する研究 II
(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、U(IV)の加水分解について研究した。U(IV)の加水分解定数は、トリフルオルテノイルアセトン (TTA) と ^{233}U を用いた溶媒抽出法によって測定した。U(IV)の分配係数を、イオン強度 $I = 0.1$ 、 0.5 および 1.0 において、水相の pH_c 値の関数として測定し、標準状態の加水分解定数 β_1 、 β_2 および β_3 を求めた。また、高次の加水分解定数 β_5 および β_6 を、高 pH 条件における溶解度測定の結果から求めた。これらの加水分解定数の系統性を改良された剛体球モデルを用いて解析した。

本報告書は、京都大学が核燃料サイクル開発機構の委託研究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

Study on Hydrolysis and Complexation Reactions of Transuranium Elements II

(Document Prepared by Other Institute, Based on the Trust Contract)

Hirotake Moriyama*

Abstract

In support of the safety assessment of geologic disposal of high level radioactive wastes, hydrolysis reactions of U(IV) were studied. The hydrolysis constants of tetravalent uranium were determined by solvent extraction method using thenoyltrifluoroacetone(TTA) and ^{233}U . The distribution ratio of U(IV) was measured as a function of the pH_c value in the aqueous phase at $I=0.1, 0.5$ and 1.0 , and was analyzed to obtain the hydrolysis constants of β_1, β_2 , and β_3 at the standard state ($I=0$). The higher order hydrolysis constants of β_5 and β_6 were also obtained from the results of the solubility measurement at a high pH condition. The systematic behavior of the hydrolysis constants was by using an improved hard sphere model.

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

JNC Liaison : Radiochemistry Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works.

*Kyoto University.

目 次

1. 緒言	1
2. 溶媒抽出法によるウラン(IV)の加水分解定数の測定	2
2.1 目的	
2.2 実験	
2.3 溶媒抽出の結果	
2.4 加水分解定数の文献値との比較	
2.5 ウラン(IV)水和酸化物の溶解度積の算出	
2.6 まとめ	
3. 高 pH 領域におけるウラン(IV)の溶解度測定	7
3.1 目的	
3.2 実験	
3.3 ウラン(IV)の溶解度	
3.4 加水分解定数の決定	
3.5 まとめ	
4. アクチニドイオンの加水分解定数の予測	10
4.1 目的	
4.2 改良剛体球モデル	
4.3 U(IV)の加水分解定数の実験値と計算値の比較	
4.4 まとめ	
5. 結言	12
5.1 本研究のまとめ	
5.2 今後の課題	
参考文献	13

表 目 次

Table 2-1	Hydrolysis Constants of An(IV)	• • • • •	16
Table 2-2	Solubility products of U(IV) hydrous oxide ($\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)	• • • • •	16

図 目 次

Fig.2-1	Typical absorption spectra of U solution species. Dashed curve represents the absorption spectrum in the aqueous phase when 10^{-3} M [U] reduced by using zinc amalgam in 1.0 M HClO_4 was extracted with 0.1 M TTA in xylene. Solid curve represents the absorption spectrum in the aqueous phase when U(IV) in the organic phase was stripped into 2.0 M HClO_4 .	• • • • •	17
Fig.2-2	Time dependence of the oxidation of U(IV) to U(VI) after purification of U(IV).	• • • • •	18
Fig.2-3	Dependence of the distribution ratio of U(IV) on (a) shaking time and (b) standing time.	• • • • •	19
Fig.2-4	pH_c dependence of the distribution ratio of U(IV) at (a) $I=0.1$, (b) $I=0.5$, and (c) $I=1.0$. Marks are the experimental and curves are the results of the least squares fitting analysis of the data to Eq. (10).	• • • • •	20
Fig.2-5	[TTA] dependence of $\log D$.	• • • • •	21
Fig.2-6	Fractional abundance of U(IV) species at $I = 1.0$ M.	• • • • •	22
Fig.2-7	Solubility of U(IV) hydrous oxide at 25°C . The solid curve is calculated for $I = 0.1$ M with the thermodynamic data given in Tables 1 and 2.	• • • • •	23
Fig.2-8	Ionic strength dependence of solubility product values.	• • • • •	24
Fig.2-9	Variation of solubility product values of tetravalent actinide hydrous oxides.	• • • • •	25
Fig.3-1	Solubility of U(IV) hydrous oxide at 25°C .	• • • • •	26
Fig.4-1	Application of the improved hard sphere model to hydrolysis constants of U(IV). Full marks are experimental, and curve denotes the least-squares fit of the β_1 , β_2 and β_3 data to the model. See text for details.	• • • • •	27
Fig.4-2	Application of the electrostatic ligand repulsion model to actinide hydroxide complexes[35].	• • • • •	28

1. 緒言

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}° 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 $K_{sp}^{\circ} = -58.06 \pm 0.30$ 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。

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 [11]に引き続き、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、高 pH 領域におけるウラン(IV)の溶解度を測定し、高次の安定度定数を求めた。さらに、第 3 の目的として、得られた加水分解定数の系統性を、改良剛体球モデル[11]を用いて評価し、その妥当性を検討することとした。

2. 溶媒抽出法によるウラン(IV)の加水分解定数の測定

2.1 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が、その多くは第1加水分解定数の測定にとどまっている。このため、前回の報告[11]では、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測定した結果として、 β_1 、 β_2 の値を報告した。しかしながら、前回の報告においては、実験の不足から、 β_3 などの高次の加水分解定数を求めるに至らず、またイオン強度依存性も求められなかった。このため、今回は、同様の手法で実験を重ね、高次の加水分解定数とイオン強度依存性を明らかにすることとした。

2.2 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。溶媒抽出は振とう時間1分、静置時間1分で行った。分配比は ^{233}U の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。線測定の試料は、水相の一部(10 μl)を分取し、蒸発乾固させて作成した。

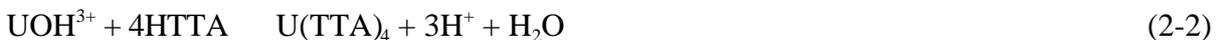
2.3 溶媒抽出の結果

まず、0.1MのTTA溶液を用いた溶媒抽出法によって6価のウランと4価のウランが分離可能かどうかを吸光スペクトル法で確認した。その結果をFig.2-1に示す。この結果から、有機相中に4価のウランのみが分離されることを確認した。次に、その抽出された4価のウランの価数の状態変化を確認した。その結果をFig. 2-2に示す。この結果から、10分程度で分配比が変化することが確認された。このことから、溶媒抽出したトレーサー量の4価ウランの6価への酸化は10分程度で始まり、静置している時間の経過とともに分配比が低下すると考えられる。これらの結果から、溶媒抽出法によって

4 価のウランを 6 価から分離する場合は、引き続いて行う溶媒抽出実験を 10 分以内に行わなければならないことが確認された。

次に 4 価ウラン分離後の溶媒抽出において、分配比の振とう時間依存性と静置時間依存性の結果を示す (Fig.2-3)。Fig.2-3(a)は振とう時間の依存性であり、この結果から、振とう時間の経過に伴い、分配比は減少すること、1 分ほどで両相の分配比が平衡になり、その後 2 分程度まで安定していることが確認された。Fig.2-3(b)は静置時間依存性である。この結果から、10 秒ほどで平衡になっていることが確認され、その後 2 分程度まで安定していることが確認された。これらのことから、今回の実験条件 (pH_c 、ウランの濃度、TTA の濃度やイオン強度) においては、いずれの場合も分配比は平衡に到達することが確認された。

Fig. 2-4 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。また、Fig.2-5 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 に関係なく TTA の濃度に対して傾きが 4 に近い値を示すことが確認される。これらのことから、本実験において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。



反応(2-2)、(2-3)、(2-4)の加水分解種は次の加水分解反応によるものである。



従って、分配比 D は(2-8)式で表される。

$$\log D = \log K + 4\log[HTTA] + 4pH_c - \log(1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3) \quad (2-8)$$

ここで D は U(IV) の分配比、 K は反応(2-1)の平衡定数、 β_1 、 β_2 、 β_3 はそれぞれ反応(2-5)、(2-6)、(2-7)の加水分解定数を示す。また、SIT 法[12]によると β_n° は(2-9)式で求められる。

$$\log \beta_n^\circ = \log \beta_n + [16 + n - (4-n)^2] D' + [\varepsilon(\text{U}(\text{OH})_n^{(4-n)+}, \text{ClO}_4^-) - \varepsilon(\text{U}^{4+}, \text{ClO}_4^-) - n\varepsilon(\text{OH}^-, \text{Na}^+)] I_m, \quad (2-9)$$

ここで D' は 25°C における Debye-Hückel 項、 I_m は重量モル濃度を表す。

得られた平衡定数の値を Table 2-1 に示す。今回の実験においては、 β_3° の値までしか得られなかったが、反応(2-10)の加水分解定数 β_4° については、4 に示すように、今回得られた加水分解定数の値と剛体球モデル[8]を用いることにより、計算で求めた。



イオン相互作用係数(ion interaction coefficient, ε) の値については、 $\varepsilon(\text{UOH}^{3+}, \text{ClO}_4^-) = 0.54 \pm 0.34$ 、 $\varepsilon(\text{U}(\text{OH})_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) = 0.52 \pm 0.31$ 、 $\varepsilon(\text{U}(\text{OH})_3^+, \text{ClO}_4^-) = 0.23 \pm 0.39$ となる結果が得られた。これらの値については報告例がなく、重要な結果と考えられる。

Fig. 2.6 に、今回得られた安定度定数を用いて加水分解種の存在割合を計算した結果を示す。この結果から、 pH_c が中性付近より高くなると $\text{U}(\text{OH})_4$ が主に存在すること、 $\text{pH}_c=0$ 付近においても加水分解が起こり始めることなどが分かる。

2.4 加水分解定数の文献値との比較

Table 2.1 は、比較のため、同様の溶媒抽出法によって測定された Np[13]と Pu[14]についての加水分解定数の値を示している。ここで $I=0$ での加水分解定数の値は SIT 法によるものである。この場合のイオン相互作用係数の値としては文献値を用いた[12,15]。即ち、 $\varepsilon(\text{U}^{4+}, \text{ClO}_4^-) = 0.76 \pm 0.06$ 、 $\varepsilon(\text{UOH}^{3+}, \text{ClO}_4^-) = 0.48 \pm 0.08$ 、 $\varepsilon(\text{U}(\text{OH})_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) = 0.3 \pm 0.1$ 、 $\varepsilon(\text{U}(\text{OH})_3^+, \text{ClO}_4^-) = 0.15 \pm 0.1$ 、 $\varepsilon(\text{Np}^{4+}, \text{ClO}_4^-) = 0.82 \pm 0.05$ 、 $\varepsilon(\text{NpOH}^{3+}, \text{ClO}_4^-) = 0.5 \pm 0.1$ 、 $\varepsilon(\text{Np}(\text{OH})_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) = 0.3 \pm 0.1$ 、 $\varepsilon(\text{Pu}^{4+}, \text{ClO}_4^-) = 0.83 \pm 0.05$ 、 $\varepsilon(\text{PuOH}^{3+}, \text{ClO}_4^-) = 0.5 \pm 0.1$ 、 $\varepsilon(\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}, \text{ClO}_4^-) = 0.3 \pm 0.1$ 、 $\varepsilon(\text{Pu}(\text{OH})_3^+, \text{ClO}_4^-) = 0.15 \pm 0.1$ である。Np(IV)と Pu(IV)についての値と比較すると、U(IV)の値は小さく、アクチニド収縮に伴い加水分解定数が大きくなっている傾向がみられる。ただし、Np(IV)と Pu(IV)については、イオン強度の依存性が明確でないこと、溶媒抽出の際の原子価変化についての確認が不足していることを考えると、さらなる確認が必要と思われる。

今回得られた第一加水分解定数(β_1)の値は OECD-NEA の値に近く、推奨値を裏付ける値となった。高次の加水分解定数については報告例が 2 件しかなく[6, 7]、Nikolaev ら[16]の場合は第四加水分解定数まで求めている(β_1 - β_4)。しかしながら、彼らの実験では UF_4 を用いているので、フッ化物イオンによる錯生成が起こり、そのため本実験の値と異なっている可能性があると考えられる。Davydov ら[17]の報告では吸光スペクトル法によって β_1 と β_2 を求めている。彼らの値は本実験で得られた値に比較的近い値となっている

が、コロイドやポリマーの影響を考慮しているかどうかは明らかでない。実際、 β_2 の値については高次の加水分解の影響も考えられ、そのために今回得られた値より大きくなっている可能性があると考えられる。

2.5 ウラン(IV)水和酸化物の溶解度積の算出

Fig. 2-6 にも示すように、 pH_c が 3 付近では $\text{U}(\text{OH})_2^{2+}$ や $\text{U}(\text{OH})_3^+$ が主に存在するので、この領域における溶解度測定の結果から溶解度積の値を求めるに当っては、適切な帆誠意を行う必要がある。このため、新しく得られた加水分解定数の値を用いて、既に報告した U(IV) の溶解度結果 (Fig. 2.7) を再解析し、溶解度積を算出した。溶解度の測定においては NaCl 水溶液を用いてイオン強度の調整を行ったことから、再解析に当っては塩化物イオンによる錯生成定数 ($\beta_1^\circ = 0.72$) [12] や水のイオン積 ($I = 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 \text{ M}$ においてそれぞれ $\text{p}K_w = 13.77, 13.72, 13.76, 13.78$) の値を用いた。 $\log K_{sp}^\circ$ の値は実験で得られた $\log K_{sp}(I)$ の値と SIT 法 [12] を用いて求めた。SIT 法によると $\log K_{sp}^\circ$ の値は (2-12) 式で表される。

$$\log K_{sp}^\circ = \log K_{sp} - 20D' + [\varepsilon(\text{U}^{4+}, \text{ClO}_4^-) + 4\varepsilon(\text{OH}^-, \text{Na}^+)] I_m, \quad (2-12)$$

ここで D' は 25°C における Debye-Hückel 項、 I_m は重量モル濃度を表す。Fig. 2-8 に示すように、実験データ ($\log K_{sp}(I) - 20D'$) と I_m との間には (2-12) 式の直線関係がある。最小自乗法を適用して $\log K_{sp}^\circ$ の値を得た ($\log K_{sp}^\circ = -53.93 \pm 0.20$)。また、その直線の傾きから $\varepsilon(\text{U}^{4+}, \text{ClO}_4^-) = 0.29 \pm 0.17$ を得た。この値は、報告されている値 $\varepsilon(\text{U}^{4+}, \text{ClO}_4^-) = 0.36 \pm 0.1$ [12] に近い。

Table 2-2 に示すように、得られた溶解度積の値を文献値と比較すると、Rai ら [18, 20] の値は今回の値より高いことが分かる。Rai らの報告では加水分解定数を β_1 のみしか考慮しておらず (高次の加水分解定数を考慮しなかったため) 溶解度積を高く見積もったものと考えられる。一方、Yajima ら [19] の報告では、本実験値と比較して低い値が得られている。この場合は還元剤にヒドロサルファイトを用いているので、その影響がある。即ち、その試薬が酸性領域で分解すると硫酸イオンを生成し、その塩が生成する可能性がある。この塩が生成したため溶解度が小さくなり、溶解度積を小さく見積もったのではないかと考えられる。

Fig. 2-9 に示すように、再解析の結果得られた値は、 $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 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。

2.6 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。その結果を用いて U(IV)の水和酸化物の溶解度積を求めた。

3. 高 pH 領域におけるウラン(IV)の溶解度測定

3.1 目的

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、水酸化物イオンが多数配位している高次の加水分解定数($\text{U}(\text{OH})_n^{(4-n)+}$)については報告数が少なく、特に $\text{U}(\text{OH})_5^-$ については上限程度しか求められていない[29]。

このため、本研究では、炭酸を含まない高 pH 領域でのウラン(IV)の溶解度を測定することにより、ウランの溶解度曲線の傾向を確認するとともに、 $\text{U}(\text{OH})_5^-$ などの加水分解定数を求めた。

3.2 実験

(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 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いて調製した 0.1M $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を、イオン強度の調整と水素イオン濃度(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 1.0M、0.5M の NaOH 水溶液を約 4ml を入れ、還元剤 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を加えた。その溶液に 0.1M $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ の原液を 0.5ml を加え、 HClO_4 を用いて pH_c を調整した。

なお、サンプルは光によるウランの酸化を防ぐために、サンプル採取や pH 調整時以外は 25 ± 1 に制御された暗所において、振とうした。

(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、 $\text{pH}_c = -\log [\text{H}^+]$) および酸化還元電位を測定して液相を分取して、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、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

1M 水溶液 | (I-0.01)M NaClO₄, 0.01M 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、(3-1) 式に示すように水素イオン濃度と直線関係にある。

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + E_j = E^{\circ*} - \frac{RT}{F} \ln [H^+] + E_j \quad (3-1)$$

ここで、 E° 、 $E^{\circ*}$ 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[30]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、 $E^{\circ*} + E_j$ を決定した。

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。

3.3 ウラン(IV)の溶解度

Fig.3-1 にウランの溶解度の結果を示す。この図から、ウランの濃度は約 1 週間ではほぼ平衡に到達すること、今回得られた溶解度は pH_c が大きくなるにつれて高くなる傾向があることが確認された。ウランの濃度と pH_c の傾きからは、溶液中のウランの溶存種として $U(OH)_5^-$ と $U(OH)_6^{2-}$ が考えられる。

3.4 加水分解定数の決定

解析に当っては、 U^{4+} が加水分解して高次の加水分解種 ($U(OH)_5^-$ 、 $U(OH)_6^{2-}$) が生成していると仮定し、反応(3-2)および(3-3)の加水分解定数 β_5 、 β_6 を求めた。



イオン強度の補正については、以下の式で示される SIT 法 [12]を用いた。

$$\log \gamma_j = -z_j^2 D + \sum_k \epsilon_{(j,k)} I_m \quad (3-4)$$

$$D = \frac{0.5091 \sqrt{I_m}}{1 + 1.5 \sqrt{I_m}} \quad (3-5)$$

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、 $\epsilon(j,k)$ はイオン相互作用係数である。よって、配位数 n の加水分解定数 $\log\beta_n^0$ と $\log\beta_n$ の間には次式のような関係が成立する。

$$\log\beta_n + (16+n^2-(4-n)^2)D = \log\beta_n^0 - I_m \quad (3-6)$$

ここで D は 25°C における Debye-Hückel 項、 I_m は重量モル濃度を表す。本実験で得られた溶解度と 2 章で求めた U(IV)水和酸化物の溶解度積を用いて、加水分解定数を求めた結果、 $\log\beta_5^0 = 47.87 \pm 0.66$ 、 $\beta_6 = 49.59 \pm 0.44$ となった。また、イオン相互作用係数については、 $\epsilon(\text{Na}^+, \text{U}(\text{OH})_5^-) = -0.54 \pm 0.71$ 、 $\epsilon(\text{Na}^+, \text{U}(\text{OH})_6^{2-}) = 1.68 \pm 0.74$ の値を得た。

3.5 まとめ

高い pH_c 領域における U(IV)の溶解度を測定し、加水分解定数を求めた。得られた値は $\log\beta_5^0 = 47.87 \pm 0.66$ 、 $\beta_6 = 49.59 \pm 0.44$ となったが、溶存種として $\text{U}(\text{OH})_5^-$ 、 $\text{U}(\text{OH})_6^{2-}$ のみの存在を仮定したこと、イオン強度については 0.5 と 1.0 の測定しかないこと、固相の確認が行われていないことを考えると、これらの値の妥当性については、今後、さらなる確認が必要と考えられる。

4. アクチニドイオンの錯生成定数の予測

4.1 目的

アクチニ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い、化学的相似則の適用条件などを検討した[6,8-11]。本年度は、2章および3章で得られた加水分解定数について、剛体球モデルによる計算値との比較検討を行った。

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ニ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[6,8-11]。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。

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

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。

アクチニドイオンの場合は、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[6,8,11]。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ニドイオンの有効電荷を

求める際に使用したものと同じものを採用する必要がある。則ち、次の通りである[10]。

- アクチニ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[31]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[32, 33]) を採用する。
- アクチニ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。
- 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。

4.3 U(IV)の加水分解定数の実験値と計算値の比較

Fig. 4-1 は、上記の通り、パラメータの値としては既報[10]に示すものを用い、2章で求めた U(IV)の加水分解定数 β_1° 、 β_2° 、 β_3° を用いた場合のモデルによる適合の結果を示している。この場合、U(IV)の有効電荷を自由パラメータとして適合を行い、U(IV)の有効電荷としては 4.18 ± 0.06 となる結果が得られた。f 電子特有の相互作用を考慮すればこの値は妥当であり、図に示すように β_1° 、 β_2° 、 β_3° への適合は良好である。ただし、この場合の適合の結果を 3章で求めた β_5° 、 β_6° の値と比較すると、両者は大きく異なることが明らかである。この点については、3章で求めた β_5° 、 β_6° の値の妥当性をさらに確認する必要があるが、モデルの妥当性については、パラメータの値を変化させて検討した。その結果、 β_1° 、 β_2° 、 β_3° ばかりではなく、 β_5° 、 β_6° を含めた場合の系統性は、水分子の有効電荷を小さく (~ 0)、比誘電率を大きくする (~ 30) ことによって、かなり良く再現できることが明らかとなった。このことは、高次の場合と低次の場合で配位子間の反発力の効果が異なることを示しており、今後この点についてモデルを改良する必要があることを示している。

一方、Neck らの Ligand Repulsion Model [34, 35] の場合は、配位子の数によって比誘電率の値が変化することが考慮されているため、Fig. 4-2 に示すように、高次の加水分解定数の傾向が良く再現できるものと考えられる。ただし、この場合、剛体球モデルの場合とは逆に、高次の加水分解定数に対して配位子間の反発力の効果を過大評価する傾向がある。また、第 1 加水分解定数が自由パラメータとなっており、このため、異なるアクチニドイオンについての系統性は第 1 加水分解定数を用いて別途検討する必要がある。

4.4 まとめ

2章および3章で得られた加水分解定数について、剛体球モデルによる計算値との比較検討を行った結果、高次の場合と低次の場合で配位子間の反発力の効果が異なる可能性のあることが明らかとなった。今後この点についてモデルを改良する必要がある。

5. 結言

5.1 本研究のまとめ

溶媒抽出法によって U(IV)の加水分解定数 β_1° 、 β_2° 、 β_3° を求め、その結果を用いて U(IV)の水和酸化物の溶解度積を求めた。得られた結果を Pu(IV)の値や他の 4 価のアクチニドの値と比較検討し、4 価のアクチニドについては溶解度積の値に一定の系統性がみられることを確認した。溶解度積の値はアクチニドイオンのイオン半径の減少に伴い系統的に減少するので、この系統性に基づいて溶解度積の値を推定することが可能である。

また、高い pH 領域における溶解度測定の結果から、 β_5° 、 β_6° を求め、U(IV)の加水分解定数にみられる系統性を改良剛体球モデルによって検討した。その結果、高次の場合と低次の場合で配位子間の反発力の効果が異なる可能性のあることが明らかとなった。

5.2 今後の課題

β_5° 、 β_6° の算出に当っては、いくつかの仮定が行われているため、その妥当性についての確認が必要である。固相の確認を行うとともに、溶存種として $U(OH)_5^-$ 、 $U(OH)_6^{2-}$ の単核の溶存種のみ存在を仮定したことについて、確認する必要がある。また、イオン強度については 0.5 と 1.0 の測定しかないので、他のイオン強度においても測定を行う必要がある。

また、U(IV)の加水分解定数にみられる系統性を改良剛体球モデルによって検討した結果からも明らかのように、このモデルについてはさらなる改良が必要である。改良に当っては、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。

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] 森山裕丈: "超ウラン元素の加水分解及び錯生成に関する研究", JNC TJ8400 2001-048 (2002).
- [12] I. Grenthe et al.: "The Chemical Thermodynamics of Uranium", North-Holland, Amsterdam(1992)
- [13] J. Duplessis, R. Guillaumont: "Hydrolyse du Neptunium Tetravalent", *Radiochem. Radioanal. Lett.*, Vol. 31, p. 293(1977).
- [14] H. Metivier, R. Guillaumont: "Hydrolyse du Plutonium Tetravalent", *Radiochem. Radioanal. Lett.*, Vol. 10, p. 27(1972).
- [15] V. Neck, J. I. Kim: "Solubility and Hydrolysis of Tetravalent Actinides", *Radiochim. Acta*, Vol. 89, p. 1(2001)
- [16] N. S. Nikolaev, Yu. A. Luk'yanyadhev: "The Hydrolysis of Uranium Tetrafluoride", *Sov. At. Energy*, Vol. 11, p. 704(1961).
- [17] Yu. P. Davydov, V. M. Efremenkov: "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).
- [18] D. Rai et al.: "Solubility of $\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O(am)}$ in the Presence of Cu(I)/Cu(II) Redox Buffer", *Radiochim. Acta*, Vol. 42, p 35(1987).
- [19] T. Yajima et al.: "Uranium(IV) Solubility and Hydrolysis Constants under Reduced Conditions", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 353, p. 1137(1994).
- [20] 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).
- [21] K. Fujiwara, H. Yamana, T. Fujii, H. Moriyama: "Solubility Product of Uranium(IV) Hydrous Oxide", *J. Nucl. Sci. Technol. Supplement Vol. 3*, p. 290(2002).
- [22] H. C. Moon: "Equilibrium Ultrafiltration of Hydrolized Thorium(IV)", *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 10, p. 270(1989).
- [23] 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).
- [24] J. I. Kim, B. Kanellakopulos: "Solubility Products of Plutonium(IV) Oxide and Hydroxide", *Radiochim. Acta*, Vol. 48, p. 145(1989).
- [25] H. Capdevila, P. Vitorge: "Solubility Product of $\text{Pu(OH)}_{4(\text{am})}$ ", *Radiochim. Acta*, Vol. 82, p. 35(1998).
- [26] R. Knopp et al.: "Solubility, Hydrolysis and Colloid Formation of Plutonium(IV)", *Radiochim. Acta*, Vol. 86, p. 101(1999).
- [27] K. Fujiwara, H. Yamana, T. Fujii, H. Moriyama: "Solubility Product of Plutonium Hydrous Oxide", *J. Nucl. Fuel Cycle Environ.*, Vol. 7, p. 17(2001).
- [28] K. Fujiwara, H. Yamana, T. Fujii, H. Moriyama: "Solubility Product of Plutonium Hydrous Oxide and Its Ionic Strength Dependence", *Radiochim. Acta* Vol. 90, p.857(2002).
- [29] J. L. Ryan, D. Rai: "The solubility of Uranium(IV) Hydrous Oxide in Sodium Hydroxide Solutions under Reducing Conditions", *Polyhedron*, Vol. 2, p. 947(1983).
- [30] G. Gran: "Determination of the Equivalenca Point in Potentiometric Titrations. Part II", *Analyst*, Vol. 77, p. 661(1952).
- [31] J. J. Katz, et al.: *The Chemistry of the Actinide Elements*, 2nd Ed., Chapman and Hall, London(1986).
- [32] R. D. Shanon: "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Crystalligr.*, Vol. A32, p. 751(1976).
- [33] G. J. Janz : *Molten Salt Handbook*, Academic Press, New York(1967).
- [34] 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).

[35] V. Neck, J. I. Kim: "Solubility and Hydrolysis of Tetravalent actinides", *Radiochim. Acta*,
Vol. 89, p. 1(2001).

Table 2-1 Hydrolysis Constants of An(IV).

	$\log \beta_1^\circ$	$\log \beta_2^\circ$	$\log \beta_3^\circ$	$\log \beta_4^\circ$
This work	13.71 ± 0.31	26.12 ± 0.21	36.85 ± 0.36	$45.44 \pm 0.40^{\text{a}}$
Previous work[21]	14.71 ± 0.53	28.28 ± 0.42	$39.18 \pm 0.45^{\text{a}}$	$48.88 \pm 0.59^{\text{a}}$
U(IV) OECD-NEA[12]	13.46 ± 0.06			
Nikolaev[16]	11.64^{b}	22.00^{b}	31.90^{b}	39.94^{b}
Davydov[17]	13.74^{b}	27.48^{b}		
Np(IV)Duplessis[13]	14.51^{b}	28.27^{b}		
Pu(IV)Metivier[14]	14.57^{b}	29.01^{b}	40.79^{b}	51.89^{b}

a) Estimated by a semi-empirical model with the use of the present data of β [8].

b) Recalculated from the experimental data by using the SIT correction [12, 15].

Table 2-2 Solubility products of U(IV) hydrous oxide ($\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Media	$\log K_{\text{sp}}(I)$	$\log K_{\text{sp}}^\circ(I=0)$	Refs.
Nitric acid		-52.0 ± 0.8	Rai[18]
1.0 M HClO_4		-55.66 ± 0.4	Yajima[19]
0.1 to 3.0 M NaClO_4		-53.45	Rai[20]
0.1 M NaClO_4	-51.63 ± 0.10		This work
0.5 M NaClO_4	-50.94 ± 0.06		This work
1.0 M NaClO_4	-50.16 ± 0.16		This work
2.0 M NaClO_4	-50.21 ± 0.17		This work
0.1 to 2.0 M NaClO_4		$-53.93 \pm 0.20^*$	This work

*Recalculated from the experimental data by using the SIT corrections [12].

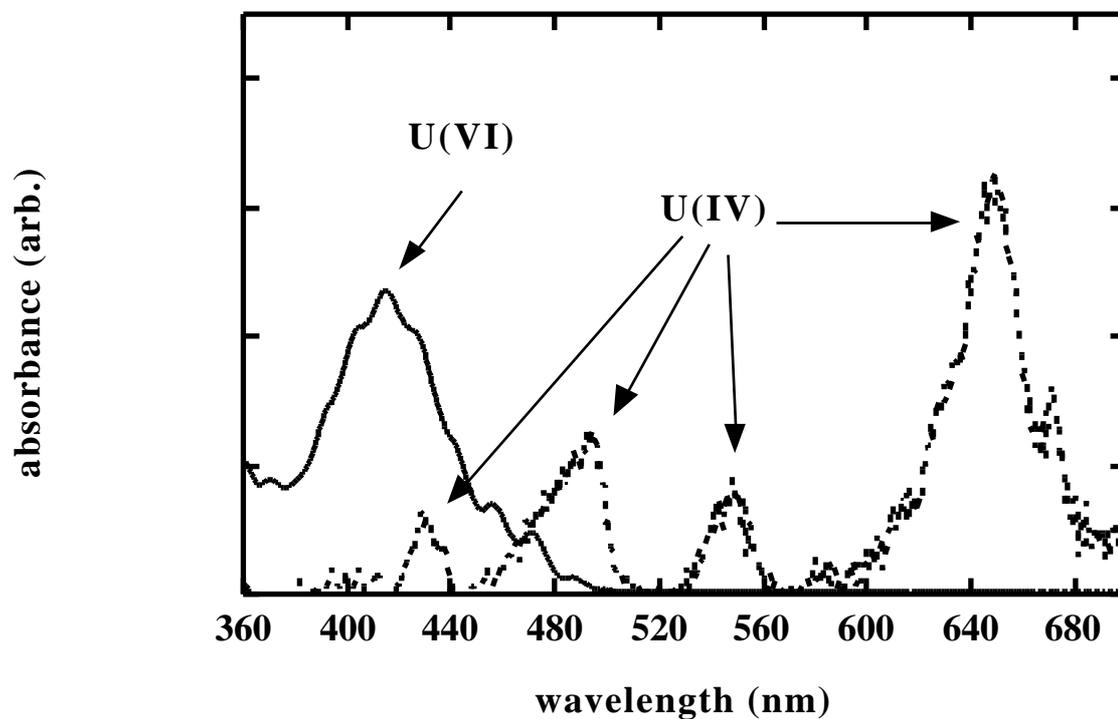


Fig.2-1 Typical absorption spectra of U solution species. Dashed curve represents the absorption spectrum in the aqueous phase when 10^{-3} M [U] reduced by using zinc amalgam in 1.0 M HClO_4 was extracted with 0.1 M TTA in xylene. Solid curve represents the absorption spectrum in the aqueous phase when U(IV) in the organic phase was stripped into 2.0 M HClO_4 .

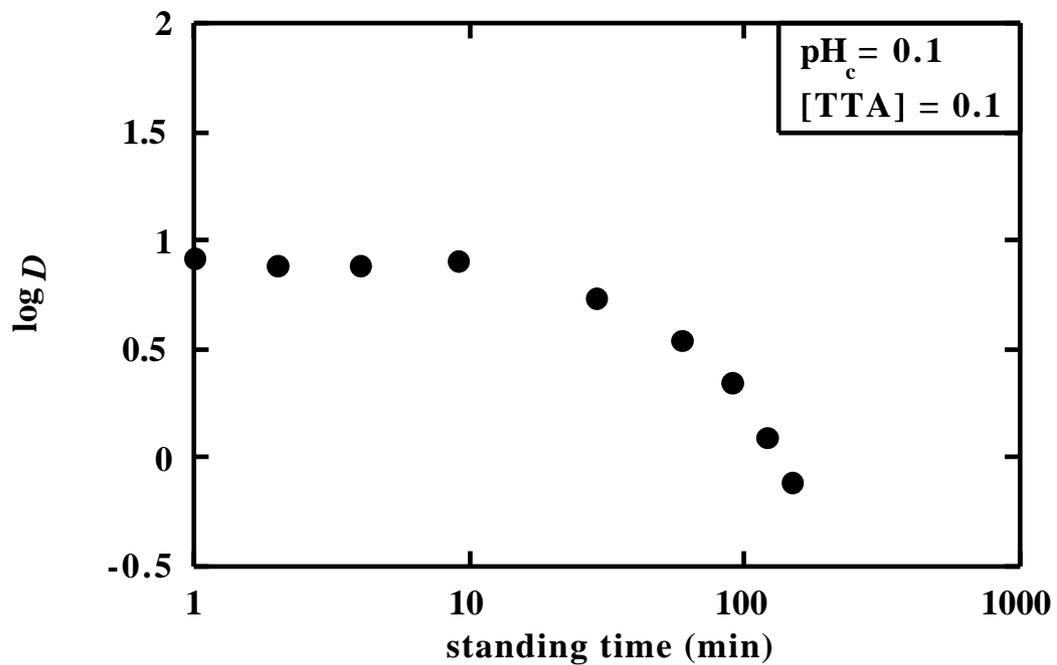


Fig.2-2 Time dependence of the oxidation of U(IV) to U(VI) after purification of U(IV).

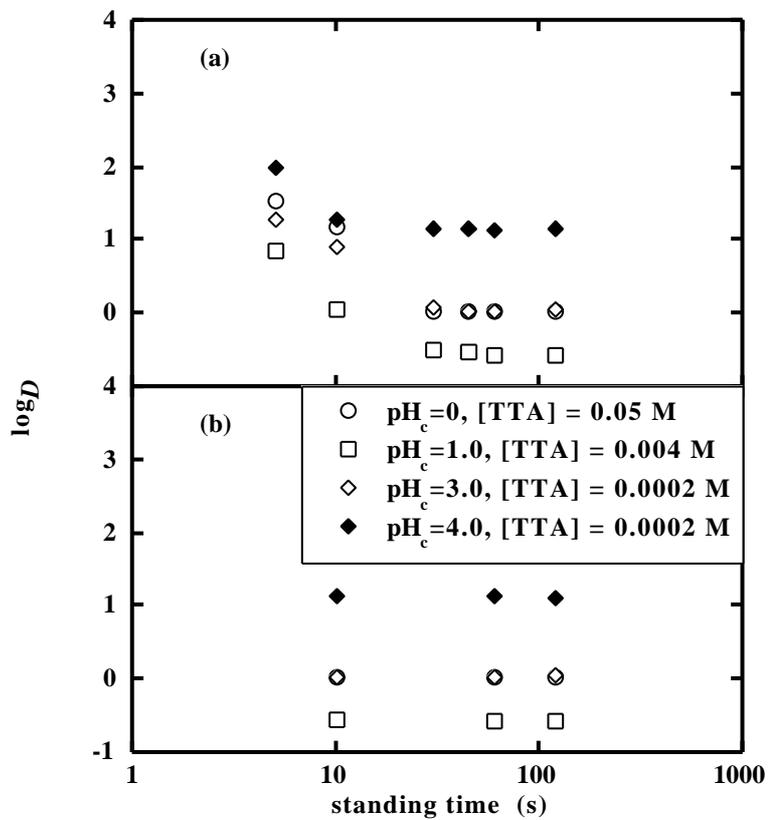


Fig.2-3 Dependence of the distribution ratio of U(IV) on (a) shaking time and (b) standing time.

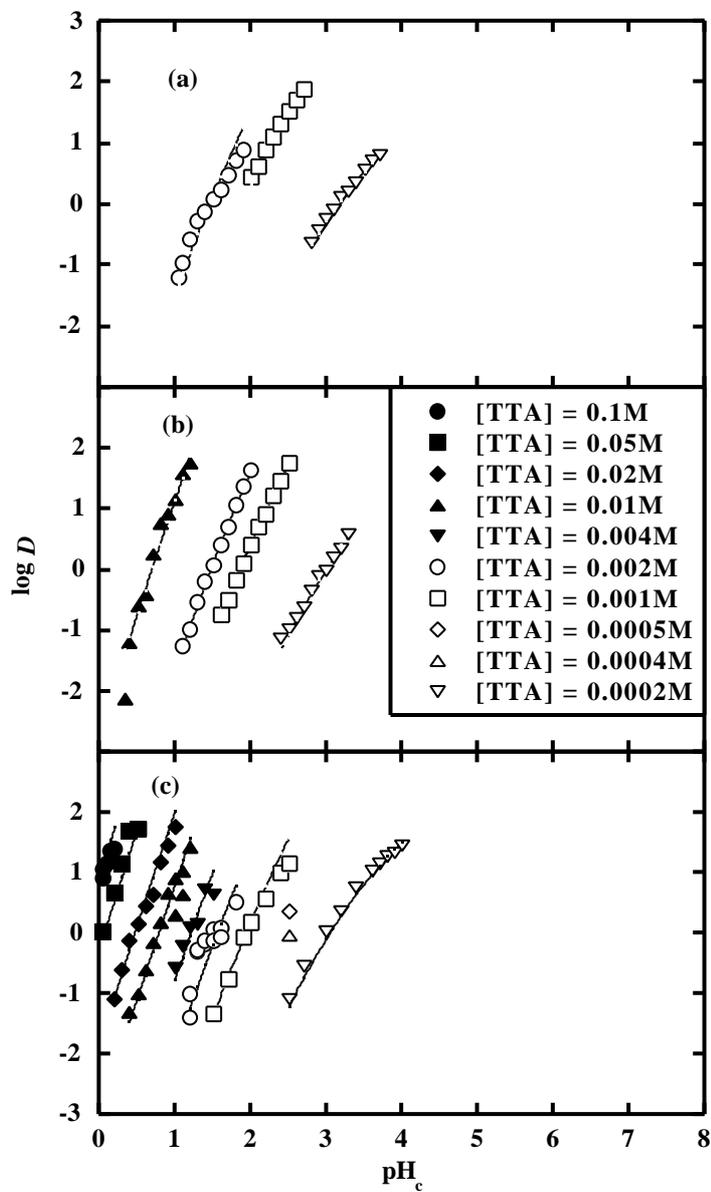


Fig.2-4 pH_c dependence of the distribution ratio of U(IV) at (a) $I=0.1$, (b) $I=0.5$, and (c) $I=1.0$. Marks are the experimental and curves are the results of the least squares fitting analysis of the data to Eq. (10).

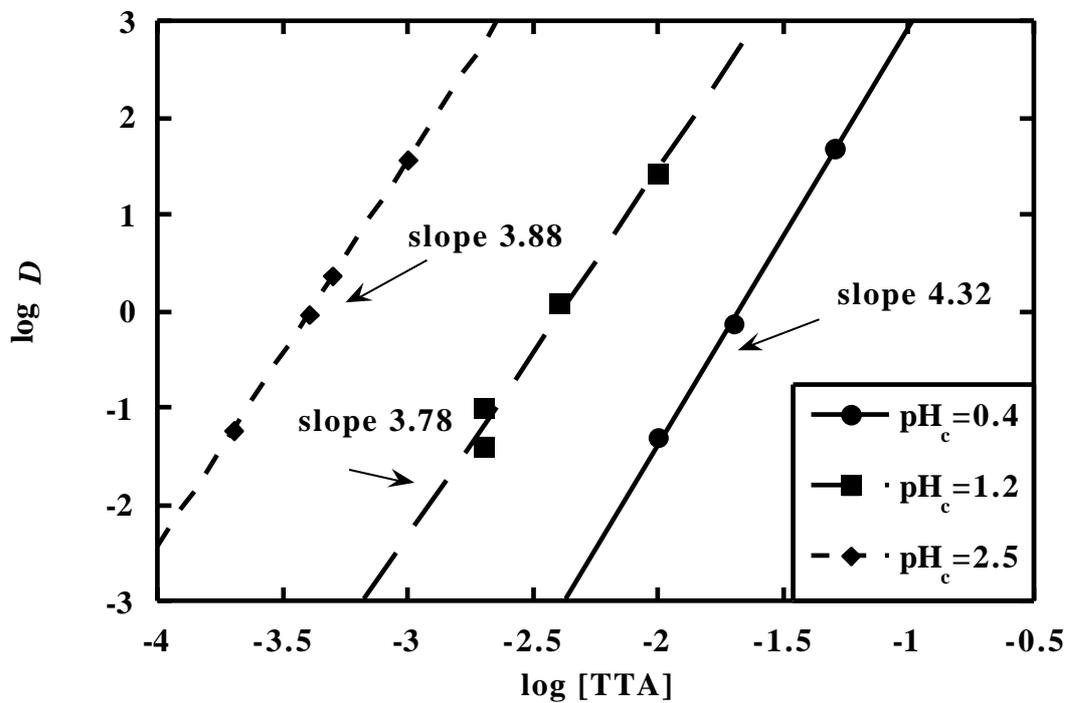


Fig.2-5 [TTA] dependence of $\log D$.

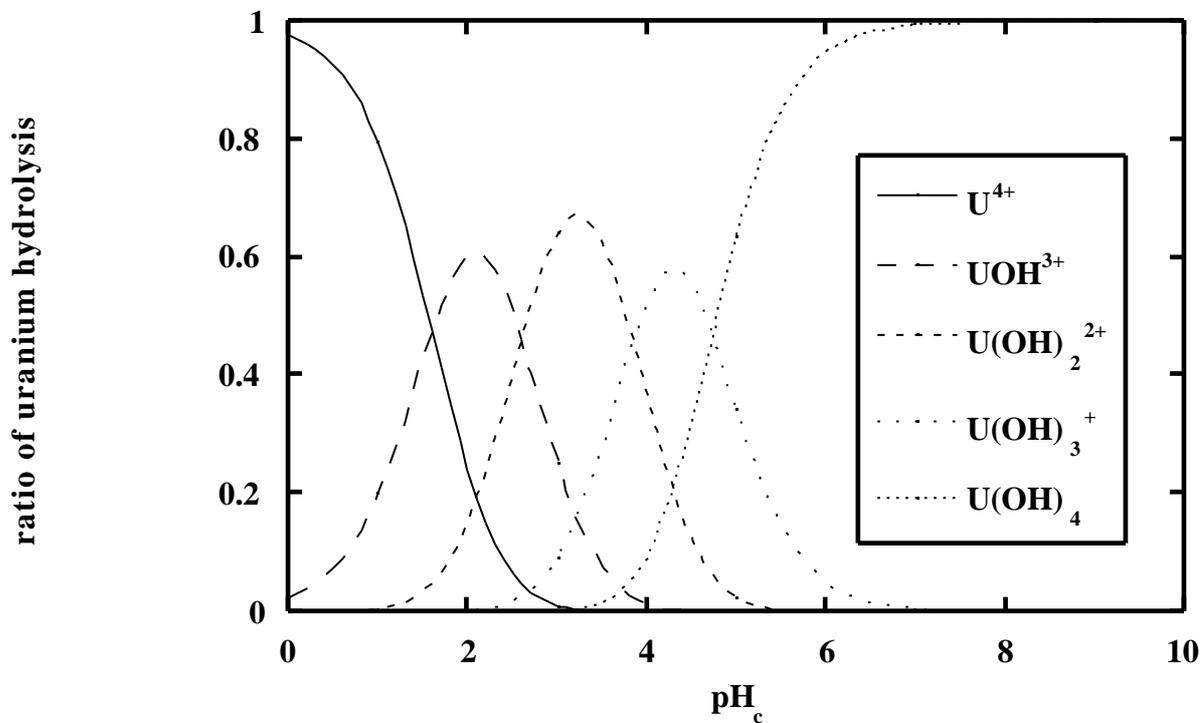


Fig.2-6 Fractional abundance of U(IV) species at $I = 1.0$ M.

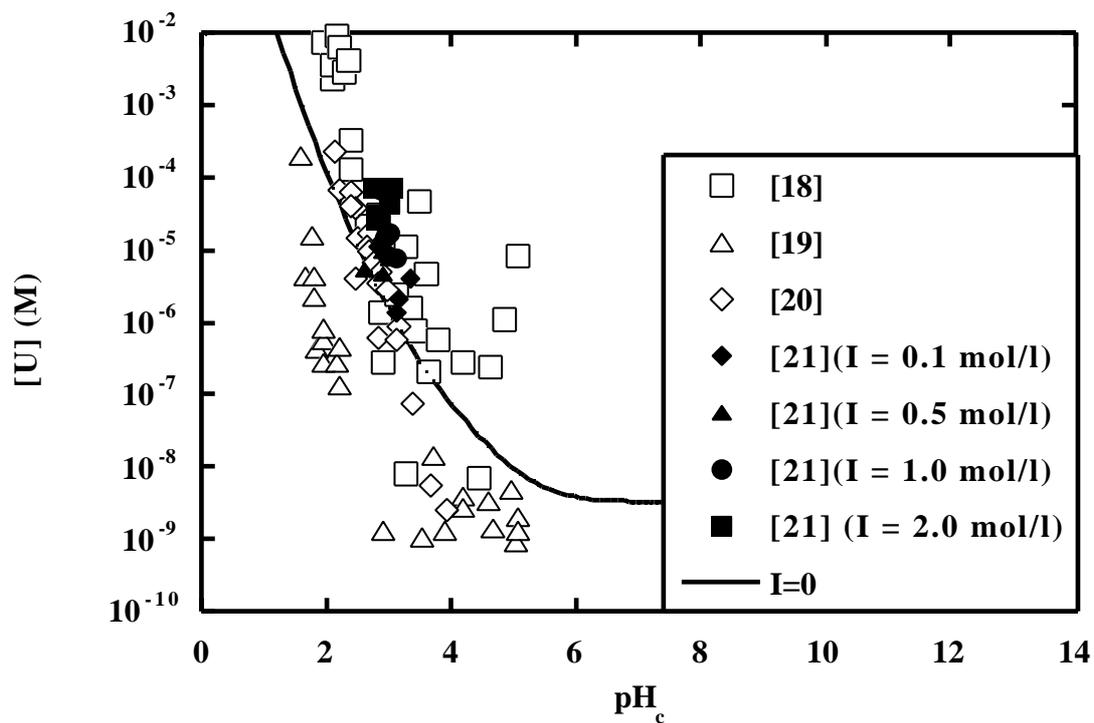


Fig.2-7 Solubility of U(IV) hydroxide at 25°C. The solid curve is calculated for $I = 0.1$ M with the thermodynamic data given in Tables 1 and 2.

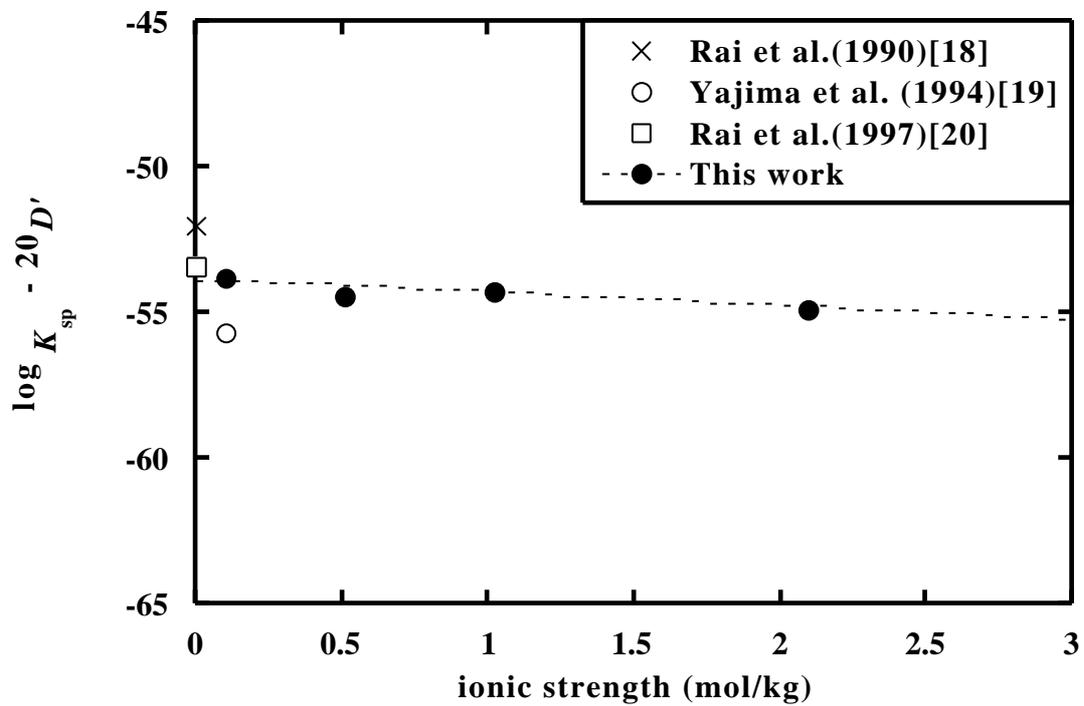


Fig.2-8 Ionic strength dependence of solubility product values.

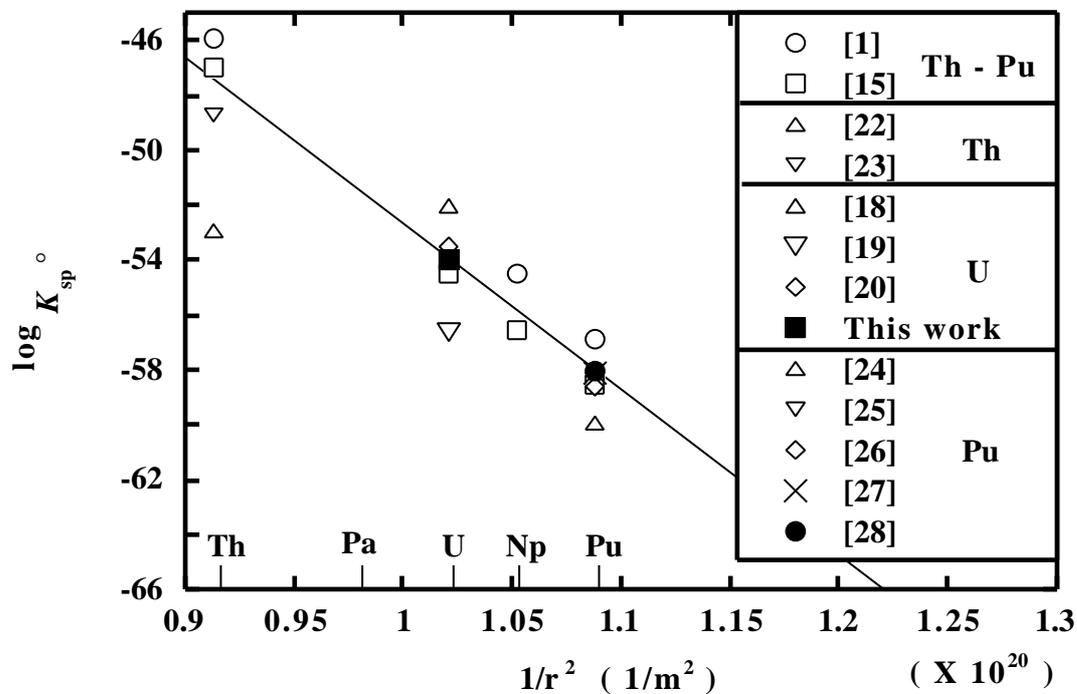


Fig.2-9 Variation of solubility product values of tetravalent actinide hydroxous oxides.

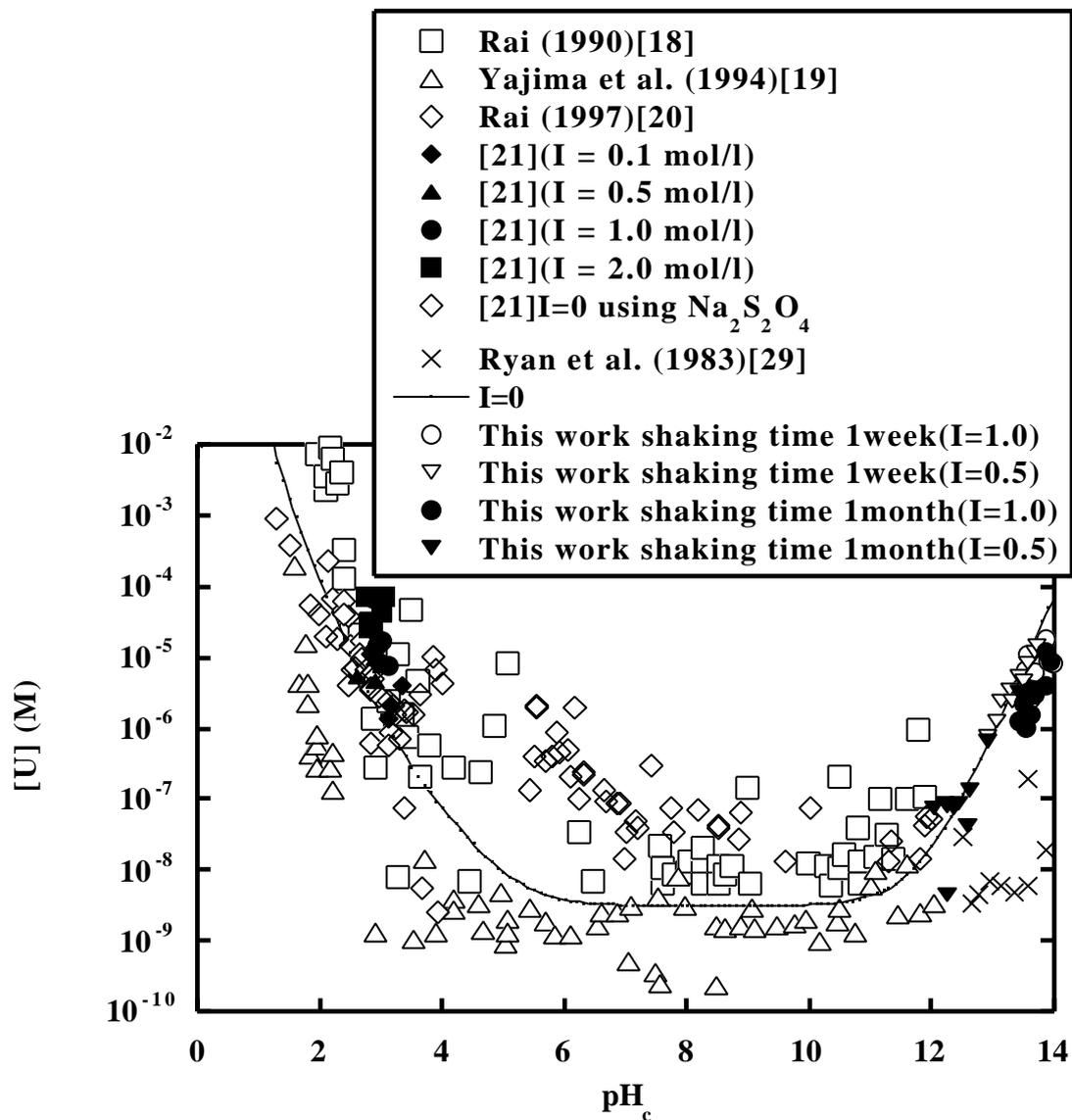


Fig.3-1 Solubility of U(IV) hydroxide at 25°C.

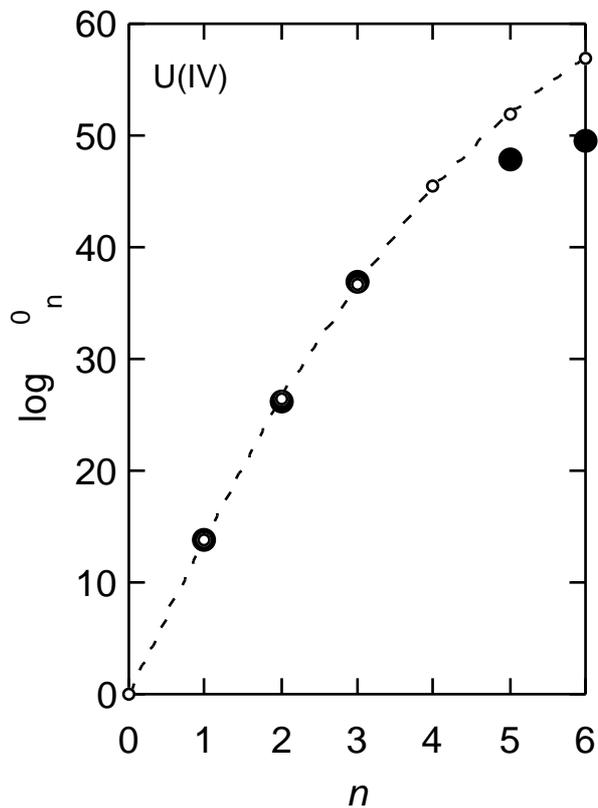


Fig.4-1 Application of the improved hard sphere model to hydrolysis constants of U(IV). Full marks are experimental, and curve denotes the least-squares fit of the K_1 , K_2 and K_3 data to the model. See text for details.

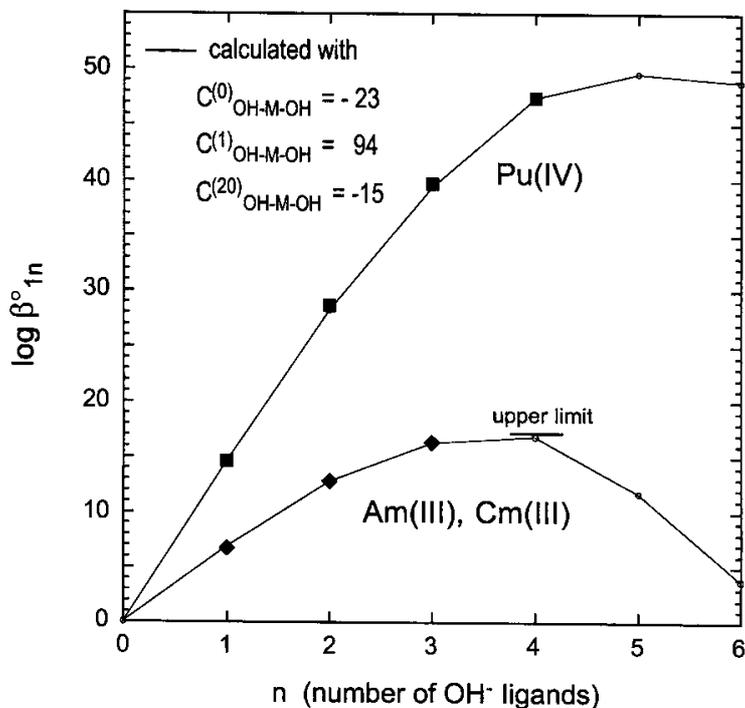


Fig.4-2 Application of the electrostatic ligand repulsion model to actinide hydroxide complexes[35].