

JNC TJ8400 2004-029

# 多価金属イオンの溶存状態及び熱力学データ に関する研究

(核燃料サイクル開発機構 業務依託報告書)

2005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 番地 49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

電話: 029-282-1122 (代表)

ファックス: 029-282-7980

電子メール: [jserv@inc.go.jp](mailto:jserv@inc.go.jp)

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)  
2005

多価金属イオンの溶存状態及び熱力学データに関する研究

(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、Zr(IV)の溶解度測定を行うとともに、アクチノイドイオンの加水分解定数を検討した。Zr(IV)の溶解度測定においては、イオン強度 0.1M、0.5M、1.0M の各水溶液中で pH を 1 から 14 まで変化させて Zr(IV)の溶解度を測定し、溶解度積と加水分解定数を求めた。また、アクチノイドイオンの加水分解定数については、特に 6 価のアクチノイドイオンについて報告されている多核の加水分解定数を検討し、剛体球モデルによる予測を試みた。

---

本報告書は、京都大学が核燃料サイクル開発機構と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

JNC TJ8400 2004-029

February, 2005

Study on Solution Species and Thermodynamic Data of Multivalent Metal Ions  
(Document Prepared by Other Organization, Based on the Trust Contract)

Hirotake Moriyama\*

Abstract

In support of the safety assessment of geologic disposal of high level radioactive wastes, solubility measurement of Zr(IV) was performed in a pH range from 1 to 14 at ionic strength of 0.1, 0.5 and 1.0M. The values of solubility product and hydrolysis constant were obtained from the solubility data. Also, the polynuclear hydrolysis constants reported for hexavalent actinide ions were examined by using a hard sphere model, and some predictions were made.

---

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. Zr(IV)の溶解度測定	2
2.1 目的	
2.2 実験	
2.3 結果と考察	
2.4 結論	
3. 剛体球モデルによる An(VI)多核種の錯生成定数の評価	24
3.1 目的	
3.2 解析の原理	
3.3 結果と考察	
3.4 結論	
4. 結言	36
4.1 本研究のまとめ	
4.2 今後の課題	
参考文献	37

## 表 目 次

表 2-1	Zr <sup>4+</sup> 溶液試料の溶解度測定結果 (I=0.5)	15
表 2-2	Zr <sup>4+</sup> の溶解度測定の結果 (I=0.1, 0.5, 1.0)	15
表 2-3	溶解度実験から得られた溶解度積及び加水分解定数	16
表 2-4	Zr <sup>4+</sup> の溶解度積及び加水分解定数	16
表 3-1	An(VI)イオンの加水分解定数	31
表 3-2	加水分解定数の解析で得られたパラメータ値	32

## 図 目 次

図 2-1	Zr <sup>4+</sup> 溶液試料の溶解度 (I=0.5)	17
図 2-2	Zr <sup>4+</sup> 溶解度の遠心ろ過フィルター孔径依存性	18
図 2-3	ICP-MS の Zr 検量線図 : 共存イオンの影響	19
図 2-4	Zr <sup>4+</sup> の溶解度 (I=0.1, 0.5, 1.0)	20
図 2-5	本実験と文献値の溶解度比較 (I=1.0)	21
図 2-6	ZrO <sup>2+</sup> の溶解度 (I=0.1, 0.5, 1.0)	22
図 2-7	Zr <sup>4+</sup> と ZrO <sup>2+</sup> の溶解度比較	23
図 3-1	多核加水分解種の生成モデル	33
図 3-2	モデルにより予測した An(VI)加水分解種の $\beta_{p,q}^{\circ}$	34
図 3-3	U(VI)の溶解度及び加水分解種の濃度予測	35

## 1. 緒言

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムにおける核種移行評価では、想定される環境下でのアクチノイド元素の溶解度や溶存種等の推定のために、熱力学データに基づいた計算を行っている[1]。しかし、地層処分環境において重要となる4価のアクチノイド元素(Th, U, Np, Pu)の熱力学データには、報告値にばらつきが大きいものや報告例が極端に少ないものが多く、信頼性の高い熱力学データが体系的に整備されているとは言い難い。この要因として、4価のアクチノイドについては、トリウム以外では酸化還元制御が容易ではないこと、弱酸性からアルカリ性水溶液における溶解度が低いこと、酸性領域においても容易に加水分解するため溶解度積の決定が困難であること、多価金属イオンの特性上、中性付近でコロイドなどを生成することなどが挙げられる。このため、4価のアクチノイドに関する信頼性の高い熱力学データを取得するための一つの方法として、多価金属イオンの溶解度や錯生成挙動と、コロイドまたはポリマーの生成メカニズムを同時に明らかにするというアプローチが重要となる。また、核種移行評価に用いる熱力学データの信頼性を確認するにあたっては、溶解度測定および溶存種の同定を行うばかりでなく、多様な溶存種の生成メカニズムをモデル化することによってこれらの熱力学データを推定し、実験値との比較検討を行うことも重要といえる。

このことから、本委託研究では、多価金属イオンの熱力学データについて、コロイドやポリマーの影響を考慮した測定手法を開発するとともに、モデル化による推定を行い、核種移行評価のための熱力学データの整備に資することを目的としている。従来からの研究[2, 3]に引き続いて、本年度は、Zr(IV)の溶解度測定を行うとともに、アクチノイドイオンの加水分解定数を検討した。Zr(IV)の溶解度測定においては、イオン強度0.1M、0.5M、1.0Mの各水溶液中でpHを1から14まで変化させてZr(IV)の溶解度を測定し、溶解度積と加水分解定数を求めた。また、アクチノイドイオンの加水分解定数については、特に6価のアクチノイドイオンについて報告されている多核の加水分解定数を検討し、剛体球モデルによる予測を試みた。

## 2. Zr(IV)の溶解度測定

### 2.1 目的

多価金属イオンの水溶液内実験は容易ではない。例えば、これまで多くの研究者が溶解度測定を行なってきたが、同じイオンにおいてでさえ、そのデータにばらつきが見られることがしばしばである。これは、水溶液中において単核の加水分解種のみならず、多核錯体やコロイドを生成する傾向が強く、実験環境の微妙な差異が結果に大きく影響するためと考えられる。そのため近年、固液平衡に達しているか、温度、イオン強度は一定か、pHc（水素イオン濃度）は正確に測定されているか、など、データの信頼性を評価するために、実験的パラメータの詳細な検討も併せて行われており、これらの作業によって得られる信頼性の高い熱力学データベースが構築されつつある。

高レベル放射性廃棄物中に含まれる4価Zrは長半減期核種であり、その移行挙動を把握するためには、精度の高いデータの取得が不可欠である。これまで、多核錯体種として、 $Zr_3(OH)_4^{8+}$ 、 $Zr_4(OH)_8^{8+}$ 、 $Zr_3(OH)_5^{7+}$ 、 $Zr_2(OH)_7^{+}$ など溶存種の存在可能性が指摘され [4-12]、また、Fe(III)やPu(IV)と同様に、より大きな分子サイズを有するコロイドの生成が指摘されており [13, 14]、溶解度の測定結果に及ぼす影響が懸念されるが、既報文献においてこれらを定量的に検討した例は極めて少ない。

そこで本研究では、より信頼性の高い溶液調製法および定量分析法を採用するのに加え、分子サイズの大きなコロイドや多核錯体を液相から排除するためのフィルター限外ろ過法を採用し、より信頼性・再現性の高い溶解度データの取得を試みた。

なお、特に pH の高い領域では、大気からの二酸化炭素の混入により水酸化物イオンのみならず、炭酸イオンと錯形成する可能性がある [15]。このため今回の実験は、酸素を排除した Ar 雰囲気下ですべて行うこととした。



## 2.2 実験

### 2.2.1 試料溶液調製

Zr(IV)及びZrO(II)の1次調製溶液(以下、Stock Solution)を作成する。Stock Solutionは過塩素酸溶液とした。これは無機配位子の中で $\text{ClO}_4^-$ が最もZrとの錯生成能が低く、Zrの加水分解種の生成と競合する可能性が小さいためである。

試薬は $\text{ZrCl}_4$  (Zirconium(IV) chloride ; Aldrich)及び $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Zirconium dichloride oxide ; Wako Pure Chem. Ind.)を用いた。また、すべての実験を通して、水は、東洋化学産業社製蒸留器(GS-20N)を用いて蒸留し、さらにミリポア社製のイオン交換装置(MilliQ. 5NQ4133)に通した後、同じくミリポア社製の超純水装置(Simpli Lab)で超純水を作製し、これを用いた。

まず、 $\text{ZrCl}_4$  (2.33 g)を $0.1\text{M}(\text{mol dm}^{-3})$ の過塩素酸溶液に溶解した(注意： $\text{ZrCl}_4$ は溶解熱が大きいので、少量ずつ溶かすこと)。これを化学フード内において加熱し、溶液中に存在する塩化水素を揮発させる。溶液量が少なくなったところで、少量の $0.1\text{M}$ 過塩素酸溶液を加え、蒸発を3回繰り返す、塩化物イオンを完全に除去する。最後にZr(IV)を過塩素酸塩として蒸発乾固させ、これを $0.1\text{M}$ の過塩素酸溶液50mlに溶解してZr(IV)のStock Solutionとした。

また、他の研究者において[7-12]、Zr(IV)の溶解度測定で、 $\text{ZrOCl}_2$ の溶解に基づく実験を行った例があることから、試薬として $\text{ZrCl}_4$ だけでなく同時に $\text{ZrOCl}_2$ を用いてZr溶液を調製し、溶解度を測定することとした。このため、同様の操作を $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (3.22 g)についても行い、50mlのZrO(II)のStock Solutionを調製した。

以下で取り上げる一連の作業は、宇治放射実験室北管理区域内の放化第1実験室にある、酸素濃度10ppm以下、温度 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ のAr雰囲気中に制御されたグローブボックス内で行った。

Zr(IV)及びZrO(II)のStock Solutionから、pHc 1~14の溶液試料を調製する。まず、Stock Solutionからマイクロピペットを用いて12.5ml取り出し、ポリエチレン製容器に入れ、さらに水を加えて全量を225mlとする。このときの溶液中のZr(IV)濃度は $1 \times 10^{-2}\text{M}$ である。また、この際、過塩素酸ナトリウムを加えて溶液のイオン強度を0.1、0.5、1.0 mol/lとした。

この溶液をスターラーで攪拌しながら、マイクロピペットで2Mまたは0.3M NaOH水溶液を少量ずつ加えていき、所定のpHcになったところで順次10mlずつポリプロピレン製0リングチューブに採取し、2~3週間、静置する。

なお、pHcは水素イオン濃度のことであり、pH4とpH7標準液で仮校正したpH計を、既知の水素イオン濃度の塩酸及び水酸化ナトリウム水溶液を用いて校正し、その指示値

を補正することにより求めた。

### 2.2.2 実験装置

pH計は堀場製作所社製のD-50を、pH電極は同じく堀場製作所社製の温度補償型pH複合電極(9611-10D)を使用した。pH電極の測定原理はガラス電極法である。同法はガラス電極と比較電極の2本の電極を用い、この2つの電極の間に生じた電圧(液間電位差)を知ること、ある溶液のpHを測定する方法である。ガラスの電極膜という薄膜の内・外側に $H^+$ 濃度の異なる溶液があると、薄膜部分に、pHの差に比例した起電力が生じる。電極膜に生じた起電力を比較電極により測定し、ネルンストの式からpHを算出する。堀場製作所から購入した時点での電極内部液は3.33 M KClである。今回の実験では過塩素酸を使用するので、水に難溶性の $KClO_4$ がガラス液絡部に析出する可能性がある。また内部液を実験条件とほぼ等しいイオン強度である0.1Mにするため、0.09M  $NaClO_4$ と0.01M NaClの溶液を調製し、純水及びこの溶液で電極内部を数回洗浄した後、電極内部をこの溶液で満たして使用した。NaClは $AgCl/Ag$ 電極反応に $Cl^-$ が必要であるため加えた。

溶液試料のろ過に用いるフィルターはミリポア社製のMICROCON Centrifugal Filter Devicesを用い、使用したフィルターはYM-3, YM-10, YM-30(それぞれNMWL 3000, 10000, 30000)である。ここで、NMWLとはnominal molecular weight limitの略で、規定された分子量以上の分子を膜保持する能力のことである。NMWLは規格分子量を持つ標準物質(主にたんぱく質)の保持率によって保証されており、例えば、NMWL3000のフィルターはProtamine sulfate(規格分子量:5000-10000)を90%以上保持するとしている。

高速遠心器は日立工機製の日立微量高速遠心機CF15R形を使用し、14000Gで40分間フィルターろ過を行った。

誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS: Induced coupled plasma-mass spectrometer)はHewlett Packard社製のHP-4500を使用した。ICP-MSは代表的な無機元素分析装置の一つであり、多くの元素に対してpptレベルの超高感度分析ができる。ICPにより原子をイオン化させ、これを質量分析部に導入する。質量分析部は様々であるが、今回使用したICP-MSは四重極型質量分析計(QP)である。これは、相対する電極を対とする四本の電極に正負の直流電圧Uと交流電圧Vを重畳させ、U/Vを変化させることで特定のm/zのイオンだけを通過させ、質量分析する。

### 2.2.3 溶解度測定

2~3週間静置した後、pHc 1~14に調整したZr(IV)及びZrO(II)溶液試料をのpHcを再度、測定する。その後、各試料を1.7mlずつポリプロピレン製スピッチに分取し、さ

らにこのスピッチをポリプロピレン製 0 リングチューブに入れて空気に触れないようにして Ar 雰囲気下のグローブボックスから取り出した。スピッチから各試料を 500  $\mu$ l ずつ取り出し、NMWL 3000 のフィルターで 14000G で 40 分間、高速遠心による限外ろ過を行った。なお、試料溶液と大気が接触するのをできるだけ避けるため、ろ過中は遠心器内に Ar ガスを通気した。フィルターろ過の後、ろ液を回収し、ただちに 0.5M の硝酸で希釈し、ICP-MS 測定用の試料溶液とした。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 ろ過遠心法の再現性について

実験では pHc 調整した溶液試料を高速遠心器でフィルターろ過した。NMWL 3000 のフィルターの個体差およびろ過時の pHc による Zr 濃度のばらつきを調べるために同じ溶液を 3 個のフィルターでろ過し、それぞれの溶解度を測定した。なお、イオン強度は 0.5 のみで検討した。得られた結果を表 2-1 及び図 2-1 に示す。

図 2-1 に見られるように Zr 濃度のばらつきは非常に小さく、NMWL 3000 ではフィルター個体差は殆どないことが分かった。このことから以降の測定では、1 つの試料に対して 1 個のフィルターで測定を行うこととした。

### 2.3.2 遠心ろ過フィルターの孔径の影響について

遠心ろ過に用いるフィルターの孔径が、ろ液中の Zr 濃度（溶解度）に与える影響について調べた。同じ  $I=1.0$ 、 $pHc=14$  の Zr 溶液を NMWL 3000、10000 及び 30000 のフィルターで遠心ろ過し、溶解度を測定した。得られた結果を図 2-2 に示す。今回用いた 3 種類のフィルターでは、溶解度の測定結果に孔径依存性は顕著に見られなかった。このことから以後の溶解度測定においては、NMWL 3000 のフィルターのみを用いることとした。

### 2.3.3 ICP-MS 定量における共存イオンの影響について

試料溶液に存在する共存イオンが ICP 質量分析に与える影響について検討する。ICP-MS では、試料溶液中の共存元素が目的元素の測定に干渉することが報告されている [16]。共存元素の原子量が大きく、目的元素の原子量が小さいほどその影響は大きいとされており、ここでは Zr を目的元素、 $Na^+$  および  $ClO_4^-$  を共存イオンとしてその影響を調べた。

実験では、原子吸光用の Zr 標準液 (Wako Pure Chem. Ind.) を 0.5 M 硝酸で希釈して Zr 濃度を 100ppt~1ppm に調整した溶液と、比較のために、さらに過塩素酸ナトリウムを添加して 1.0 M とした標準溶液を用意した。これらの Zr 濃度を ICP-MS で測定した結果を図 2-3 に示す。共存イオン濃度が高い場合、Zr 濃度測定に対して減感作用が見られた。この結果をもとに、溶液中の過塩素酸ナトリウム濃度に応じて試料溶液の Zr 濃度を補正した。

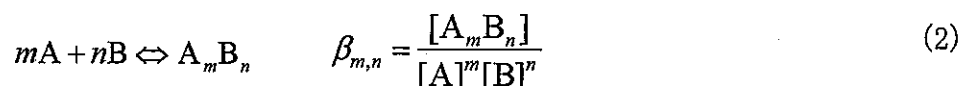
### 2.3.4 溶解度測定による溶解度積及び加水分解定数の決定方法

溶解度測定結果から、溶解度積  $K_{sp}$  と加水分解定数  $\beta_{m,n}$  の決定を試みるための考え方を

示す。A と B の 2 種類のイオンからなる系があり、溶液内ではこれによって生ずる化学種がいくつか存在し、これと平衡にある固相が AB である場合を考える。このとき、溶解度積  $K_{sp}$  は、



加水分解定数  $\beta_{m,n}$  は、



と表される。溶解度測定を、溶液中の種々の化学種に含まれる A の全濃度  $C_A$  の定量によって行うとすると、

$$\begin{aligned} C_A = & [A] + [AB] + [AB_2] + [AB_3] + \dots \\ & + 2[A_2B] + 2[A_2B_2] + 2[A_2B_3] + \dots \\ & + 3[A_3B] + 3[A_3B_2] + 3[A_3B_3] + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

これに、(1)、(2)式を代入し、整理すると

$$\begin{aligned} C_A = & [A] + \beta_{1,1}[A][B] + \beta_{1,2}[A][B]^2 + \beta_{1,3}[A][B]^3 + \dots \\ & + 2\beta_{2,1}[A]^2[B] + 2\beta_{2,2}[A]^2[B]^2 + 2\beta_{2,3}[A]^2[B]^3 + \dots \\ & + 3\beta_{3,1}[A]^3[B] + 3\beta_{3,2}[A]^3[B]^2 + 3\beta_{3,3}[A]^3[B]^3 + \dots \\ = & \frac{K_{sp}}{[B]} + \beta_{1,1}K_{sp} + \beta_{1,2}K_{sp}[B] + \beta_{1,3}K_{sp}[B]^2 + \dots \\ & + 2\beta_{2,1}K_{sp}^2 \frac{1}{[B]} + 2\beta_{2,2}K_{sp}^2 + 2\beta_{2,3}K_{sp}^2[B] + \dots \\ & + 3\beta_{3,1}K_{sp}^3 \frac{1}{[B]^2} + 3\beta_{3,2}K_{sp}^3 \frac{1}{[B]} + 3\beta_{3,3}K_{sp}^3 + \dots \\ = & \frac{1}{[B]} (K_{sp} + 2\beta_{2,1}K_{sp}^2 + 3\beta_{3,2}K_{sp}^3 + \dots) \\ & + (\beta_{1,1}K_{sp} + 2\beta_{2,2}K_{sp}^2 + 3\beta_{3,3}K_{sp}^3 + \dots) \\ & + [B](\beta_{1,2}K_{sp} + 2\beta_{2,3}K_{sp}^2 + 3\beta_{3,4}K_{sp}^3 + \dots) + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

括弧の中の項はすべて定数であるので、[B]を変化させたときの  $C_A$  の変化から、括弧内の各項の総和を求めることができる。単核錯体のみが存在するような系では、括弧の中の第 1 項しか残らないので、溶解度積  $K_{sp}$  及び加水分解定数  $\beta_{1,1}$ 、 $\beta_{1,2}$ 、 $\dots$   $\beta_{1,n}$  を一義的に

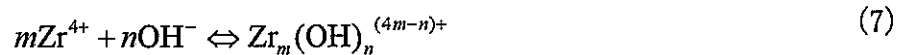
求めることができる [17]。

Zr(IV)の加水分解反応では、溶解度積  $K_{sp}$  は(1)式に対応させ、以下の式で表される。



$$K_{sp} = [\text{Zr}^{4+}][\text{OH}^-]^4 \quad (6)$$

また、加水分解種の生成反応及び加水分解定数  $\beta_{m,n}$  は(2)式に対応させ、以下の式で表される。



$$\beta_{m,n} = \frac{[\text{Zr}_m(\text{OH})_n^{(4m-n)+}]}{[\text{Zr}^{4+}]^m[\text{OH}^-]^n} \quad (8)$$

### 2.3.5 Zr(IV)の溶解度

Zr(IV)の溶解度実験において得られた結果を図2-4に示し、各値を表2-2にまとめた。pHc 2~4の酸性領域では、pHc増加に伴い、Zrの溶解度は低下した。この領域ではZr(IV)の単核加水分解種の生成が起こっているとの報告があり[4, 6]、以下の反応式のような $\text{Zr(OH)}_4(\text{s})$ の固相との平衡が成立していると考えられる。

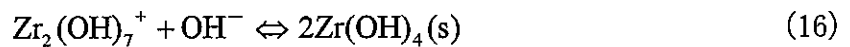
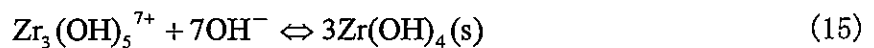
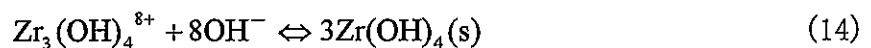
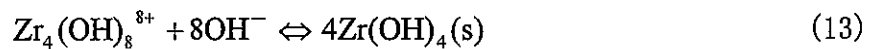


また、図2-5において、本研究の結果をEkbergら[6]によるZr(IV)の溶解度測定と比較した。今回の測定結果においては、pHc 2~4の酸性領域で、特に溶液中のZr濃度が $1 \times 10^{-4}\text{M}$ 以下と低い場合、pHcの増加に対するZr溶解度の傾きはおよそ-2.4となった。一方、Ekbergらのそれは、pHc 1~3の領域でpHc増加に伴いZr溶解度が同様に低下し、その傾きはほぼ同じであるが、本実験の溶解度より3~4桁低い値が得られている。これは、本実験では溶存しているZrを沈殿させる過飽和法を用いているのに対し、彼らの実験は、各試料ごとに固体の $\text{Zr(OH)}_4$ を溶解する不飽和法を用いていることから、試料の調製方法に起因するものと考えられる。過飽和法では、(9)~(12)式の左辺から右辺に反応が進み、沈殿が生成する。このため、反応が進行することによって、溶解度は試料の調

製直後に比べて徐々に低下する。一方、不飽和法では右辺から左辺に溶解反応が進行するので、溶解度は調製直後に比べて上昇する。

両者の違いが溶解度測定にどのような影響を及ぼすかについては、固液平衡の時間依存性の観点から、すでにPu(IV)で検討されている[14]。これによると、平衡までには静置期間が少なくとも数週間から1ヶ月要するとされており、試料調製直後と平衡到達後では、溶解度に3~4桁近い差が見られている。Ekbergらは、静置期間を3日、1週間及び6週間として溶解度を測定し、その値にほとんど変化が無かったことから、3日で平衡に達したとしている。しかし、各試料のpH測定には疑問の余地があり、また、本実験においても溶解度の経時変化を測定していないため、平衡に達したことを確認した上での再測定を行う必要がある。

これに対してZr濃度が高い場合、多核錯体種( $Zr_n(OH)_n^{(4m-n)+}$ )である $Zr_3(OH)_4^{8+}$ 、 $Zr_4(OH)_8^{8+}$ 、および $Zr_3(OH)_5^{7+}$ の存在が指摘されている[4-12]。Veylandらの滴定実験による考察から $Zr_2(OH)_7^+$ が[11]、Ekbergらの強酸性領域での溶解度測定による考察から $Zr_3(OH)_4^{8+}$ および $Zr_4(OH)_8^{8+}$ の存在可能性が示唆されている[6]。分光学的な研究としては、MuhaとVaughan[8]によるX線散乱研究が代表的であり、 $Zr_4(OH)_8^{8+}$ 構造の可能性を示唆している。また、Hagfeldtら[12]によるEXAFS(広域X線吸収微細構造の解析)、LAXS(X線広角散乱法)研究から、 $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ の構造が提案されている。これらの多核錯体種が生成されている場合は、(7)~(10)式に加えて以下のような反応を考慮しなければならない。



中性からアルカリ性領域では、Zrの溶解度はおよそ $1 \times 10^{-8} M$ で一定である。これは、溶液中で $Zr(OH)_4^0$ が支配的となり、



のような固液平衡のみを考慮すればよく、溶解度はpHcに依存しない。

強アルカリ性下において、Zr (IV) の溶解度は  $1 \times 10^{-8} \text{M}$  で一定であり、図 2-5 の Ekberg らの測定に見られるような pHc の増加に伴う Zr (IV) 溶解度の上昇はなかった。彼らの実験では試料の固液相分離を遠心沈降のみによって行っているのに対し、本実験ではフィルターろ過を用いてより定量的な評価を行っており、この手法の差異が溶解度に及ぼす影響については今後の詳細に検討すべきである。

### 2.3.6 Zr (IV) の溶解度積 $K_{sp}$ と加水分解の加水分解定数 $\beta_{m,n}$

得られた Zr (IV) の溶解度データをもとに、溶解度積  $K_{sp}$  と加水分解の加水分解定数  $\beta_{m,n}$  を決定する。Zr の溶解度、即ち、溶液中に存在する全 Zr 濃度を  $[\text{Zr}_{\text{sol}}]$  とすれば、 $[\text{Zr}_{\text{sol}}]$  は溶液中に存在する Zr の全ての加水分解種の濃度の和と考えられ、以下の式で与えられる。ここでは単核種に加え、存在が指摘されている多核錯体種の  $\text{Zr}_3(\text{OH})_4^{8+}$ 、 $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}$ 、および  $\text{Zr}_3(\text{OH})_5^{7+}$  などを含めることとする。

$$\begin{aligned} [\text{Zr}_{\text{sol}}] &= [\text{Zr}^{4+}] + [\text{ZrOH}^{3+}] + [\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}] + [\text{Zr}(\text{OH})_3^+] + [\text{Zr}(\text{OH})_4^0] \\ &\quad + [\text{Zr}_3(\text{OH})_4^{8+}] + [\text{Zr}_3(\text{OH})_5^{7+}] + [\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}] + \dots \\ &= [\text{Zr}^{4+}] + \beta_{1,1}[\text{Zr}^{4+}][\text{OH}^-] + \beta_{1,2}[\text{Zr}^{4+}][\text{OH}^-]^2 + \beta_{1,3}[\text{Zr}^{4+}][\text{OH}^-]^3 + \beta_{1,4}[\text{Zr}^{4+}][\text{OH}^-]^4 \\ &\quad + \beta_{3,4}[\text{Zr}^{4+}]^3[\text{OH}^-]^4 + \beta_{3,5}[\text{Zr}^{4+}]^3[\text{OH}^-]^5 + \beta_{4,8}[\text{Zr}^{4+}]^4[\text{OH}^-]^8 + \dots \end{aligned} \quad (18)$$

(18) 式に Zr (IV) の溶解度積を表す (6) 式を代入することにより、Zr (IV) の溶解度を  $[\text{OH}^-]$  の関数として表すことができる。

$$\begin{aligned} [\text{Zr}_{\text{sol}}] &= K_{sp} \frac{1}{[\text{OH}^-]^4} + \beta_{1,1} K_{sp} \frac{1}{[\text{OH}^-]^3} + \beta_{1,2} K_{sp} \frac{1}{[\text{OH}^-]^2} + \beta_{1,3} K_{sp} \frac{1}{[\text{OH}^-]} + \beta_{1,4} K_{sp} + \dots \\ &\quad + \beta_{3,4} K_{sp}^3 \frac{1}{[\text{OH}^-]^8} + \beta_{3,5} K_{sp}^3 \frac{1}{[\text{OH}^-]^7} + \beta_{4,8} K_{sp}^4 \frac{1}{[\text{OH}^-]^8} + \dots \\ &= \frac{1}{[\text{OH}^-]^8} (\beta_{3,4} K_{sp}^3 + \beta_{4,8} K_{sp}^4) + \frac{1}{[\text{OH}^-]^7} (\beta_{3,5} K_{sp}^3) + \\ &\quad + \frac{1}{[\text{OH}^-]^4} K_{sp} + \frac{1}{[\text{OH}^-]^3} \beta_{1,1} K_{sp} + \frac{1}{[\text{OH}^-]^2} \beta_{1,2} K_{sp} + \frac{1}{[\text{OH}^-]} \beta_{1,3} K_{sp} + \beta_{1,4} K_{sp} + \dots \end{aligned} \quad (19)$$

SIT (specific ion interaction theory) 法により、 $I=0$  での溶解度積  $K_{sp}^\circ$  及び加水分解定数  $\beta_{m,n}^\circ$  を求めるに先立ち、以下では、SIT 法によるイオン強度補正について説明する。

実在溶液を考える場合、一般にイオン同士の相互作用は非常に強いので、活量をモル濃度で置き換えるという近似は非常に希薄な溶液 (全イオン濃度が  $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  以下) に限



って有効であって、それ以上の濃度の溶液を取り扱うには活量そのものを用いる必要がある。この活量を取り扱う基本的なものとして、Debye-Hückel 理論が挙げられる。Debye-Hückel 理論による活量係数は、 $0.1 \text{ mol l}^{-1}$  以下では実験値とよく一致するが、 $1.0 \text{ mol l}^{-1}$  付近では実験値との差が大きくなり、取り扱うことができない。

そこで本研究では、Debye-Hückel 理論に非静電的な相互作用の項を加え、より濃度の高い溶液の活量係数を取り扱うことのできる SIT 法を用いる。SIT 法は 2 つの基本的な前提のもとに成り立っている。

(Assumption1)

イオン強度  $I_m$  の溶液中にある、電荷  $Z_j$  を持つイオン  $j$  の活量係数  $\gamma_j$  は次式で与えられる。

$$\log \gamma_j = -Z_j^2 D + \sum_k \varepsilon_{(j,k,I_m)} I_m \quad (20)$$

ここで、 $\varepsilon$  はイオン相互作用係数 (ion interaction coefficient) を表しており、 $D$  は Debye-Hückel 項で、

$$D = \frac{A\sqrt{I_m}}{1 + Ba_j\sqrt{I_m}} \quad (21)$$

イオン強度とは、

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (22)$$

である。また、 $A$  および  $B$  は温度と圧力に依存する定数、 $a_j$  はイオンの大きさのパラメータで、1 気圧、 $25^\circ\text{C}$  では  $A = 0.509 \pm 0.001 \text{ l}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ 、 $Ba_j = 1.5 \text{ l}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$  となっている。

(Assumption2)

イオン相互作用係数  $\varepsilon$  は同符号のイオン及び電荷を電荷を持たないもの同士の間では 0 である。これは、非静電的な相互作用は非常に短い距離にある 2 体間に働く力としているためである。電気的な引力により、距離が近い異符号のイオン間でのみ  $\varepsilon$  を考える。

SIT 法を用いれば、標準状態  $I = 0$  での溶解度積  $K_{sp}^\circ$  は以下の式で与えられる。

$$\begin{aligned}\log K_{sp}^{\circ} &= \log K_{sp} - \log \gamma_{Zr^{4+}} - 4 \log \gamma_{OH^{-}} \\ &= \log K_{sp} - 20D + [\varepsilon(Zr^{4+}, ClO_4^{-}) + 4\varepsilon(OH^{-}, Na^{+})]I_m\end{aligned}\quad (23)$$

同様に、加水分解定数  $\beta_{m,n}$  についてもイオン強度補正を行い、 $I = 0$  での  $\beta_{m,n}^{\circ}$  を求める。

$$\begin{aligned}\log \beta_{m,n}^{\circ} &= \log \beta_{m,n} - \log \gamma_{Zr_m(OH)_n^{(4m-n)+}} + m \log \gamma_{Zr^{4+}} + n \log \gamma_{OH^{-}} \\ &= \log \beta_{m,n} + \left\{ -(4m-n)^2 + 16m + n \right\} D \\ &\quad + [\varepsilon(Zr_m(OH)_n^{(4m-n)+}, ClO_4^{-}) - m\varepsilon(Zr^{4+}, ClO_4^{-}) - n\varepsilon(OH^{-}, Na^{+})]I_m\end{aligned}\quad (24)$$

Zr(IV)の溶解度を表す(19)式に以上の(23)、(24)式を代入し、 $K_{sp}^{\circ}$ 、 $\log \beta_{m,n}^{\circ}$ 、 $\varepsilon(Zr_m(OH)_n^{(4m-n)+}, ClO_4^{-})$ および $\varepsilon(OH^{-}, Na^{+})$ をパラメータとする解析式とした。本実験の溶解度測定結果を最小2乗法によって解析し、 $I = 0$ での溶解度積 $K_{sp}^{\circ}$ および加水分解定数 $\log \beta_{m,n}^{\circ}$ を求めた。

まず、多核錯体種である $Zr_3(OH)_4^{8+}$ 、 $Zr_4(OH)_8^{8+}$ 、 $Zr_3(OH)_5^{7+}$ の加水分解定数を可変パラメータに含めて最小2乗法による解析を試みたが、収束しなかった。このため、これらをパラメータから除き解析を試みたが、この場合も同様に収束しなかった。そこでさらに、 $Zr(OH)_2^{2+}$ 、 $Zr(OH)_3^{+}$ のパラメータも除き、 $Zr^{4+}$ 、 $Zr(OH)^{3+}$ 、 $Zr(OH)_4^0$ のみの存在を仮定して再度解析を試みた。イオン相互作用係数もこれらの種に対応する $\varepsilon(Zr^{4+}, ClO_4^{-})$ 、 $\varepsilon(ZrOH^{3+}, ClO_4^{-})$ 、 $\varepsilon(Zr(OH)_4^0, ClO_4^{-})$ のみを仮定し、 $K_{sp}$ 、 $\beta_{1,4}$ 及び $\varepsilon(ZrOH^{3+}, ClO_4^{-})$ を可変パラメータとした。 $Zr(OH)^{3+}$ の加水分解定数 $\log \beta_{1,1}^{\circ}$ は表4のように一致した値が報告されており、Ekbergらによる値14.29を用いることにした[6]。また、 $\varepsilon(Zr^{4+}, ClO_4^{-})$ 、 $\varepsilon(OH^{-}, Na^{+})$ についても文献値を用いることとした。 $\varepsilon(Zr(OH)_4^0, ClO_4^{-})$ は、 $Zr(OH)_4^0$ が無電荷であることから0である。

得られた結果を、表2-3および表2-4にまとめた。溶解度積を $\log K_{sp}^{\circ} = -53.62 \pm 0.26$ 、 $Zr(OH)_4^0$ の加水分解定数を $\log \beta_{1,4}^{\circ} = 46.24 \pm 0.27$ と求めることができたが、先に述べたように、Zr(IV)においては多核錯体およびコロイドの生成が考えられるため、溶解度法により求められた溶解度積及び加水分解定数の値は、NMWL3,000のフィルターを通過した化学種が存在している可能性がある。例えば、(19)式において $Zr(OH)_4^0$ を表す( $\beta_{1,4}$ 、 $K_{sp}$ )の項は、無電荷の $Zr_2(OH)_8^0$ 、 $Zr_3(OH)_{12}^0$ …の加水分解定数を含んでいる可能性がある(2.3.4参照)。

今回得られた $\log K_{sp}^{\circ}$ と $\log \beta_{1,4}^{\circ}$ を文献値と比較し、その値に差異が生じた理由について考察を試みる。考え得る可能性を以下に列挙する。

#### ①測定方法

本研究では、溶解度測定により、溶解度積および加水分解定数を求めている。溶解度法

は溶解度を直接測定できる利点があるが、Zrのように様々な加水分解種を生成する系では、それぞれの加水分解定数を求めることは容易ではないと考えられる。このため今回の実験結果をもとに、溶存種を $Zr^{4+}$ 、 $Zr(OH)^{3+}$ および $Zr(OH)_4^0$ のみと仮定し、 $K_{sp}^{\circ}$ と $\beta_{1,4}^{\circ}$ を求めた。一方、BaesとMesmer及びVeylandらは滴定実験により、またEkbergらは溶媒抽出実験から多核錯体種の加水分解定数まで求めているが、実験プロットの最小2乗法による解析方法の違いが、 $K_{sp}^{\circ}$ と $\beta_{1,4}^{\circ}$ の値に差を生じさせたかもしれない。

## ②コロイド

今回の実験では、Zr溶液の固液分離をフィルターろ過によって行った。I = 1.0, pHc 14の試料では、NMWL 30,000までフィルターの孔径による影響が表れなかったが、Ekbergらの遠心沈降では除去できなかった比較的大きなコロイドを、本ろ過法によって除去できた可能性がある。この場合、見かけの溶解度は下がるため、 $K_{sp}^{\circ}$ と $\beta_{1,4}^{\circ}$ の値が文献値よりも小さくなったと推定される。

## ③平衡時間

本実験では、酸性側から順に試料溶液を調製しているため、 $Zr(OH)_4(s)$ の固相が序々に形成され、(15)式のような固液平衡に至ると思われる。2.3.5で述べたように、実験では試料調製後の静置期間を2~3週間としたが、溶解度の経時変化を測定していないため、仮に中性からアルカリ性領域で十分に平衡に達していないとすれば $Zr(OH)_4^0$ の濃度は低く、 $\beta_{1,4}^{\circ}$ の値も小さくなるものと推定される。

多核錯体種の存在が指摘されているZr溶解度の高いpHc領域では、複数の加水分解種が混在していると考えられ、溶解度実験によってこれらの加水分解定数を決定することは非常に困難であると思われる。例えば、溶液中にある程度の濃度で $Zr_3(OH)_4^{8+}$ と $Zr_4(OH)_8^{8+}$ が存在する場合、(19)式において $\beta_{3,4}K_{sp}^3 + \beta_{4,8}K_{sp}^4$ の値を求めることはできても、 $\beta_{3,4}$ と $\beta_{4,8}$ の値を一義的に決定することはできない。このため、多核錯体種の加水分解定数を解析的に求めることができる剛体球モデルの確立が必要である。

### 2.3.7 ZrO(II)の溶解度

ZrO(II)の溶解度測定結果を図2-6に、Zr(IV)の測定結果と比較したものを図2-7に示す。ZrO(II)についてもZr(IV)同様pH2~4にかけて溶解度の低下が見られており、また、弱酸性から中性、アルカリ性にかけては溶解度が $1 \times 10^{-3}M$ で一定している。このことから、試薬として溶解した $ZrOCl_2$ は、溶解度測定時は $Zr^{4+}$ として溶液中に存在したと考えられる。

## 2.4 結論

pHc を 1~14 に調整した溶液試料をフィルターろ過し、Zr(IV)の溶解度を ICP-MS で測定した。Zr(IV)の溶解度は、pHc 2~4 にかけて pHc の増加とともに急激に減少し、中性からアルカリ性領域ではおよそ  $1 \times 10^{-8} \text{M}$  で一定となった。フィルターろ過することによって溶液中の大きなコロイドを定量的に除去したこと、質量分析により Zr 濃度の測定精度を高めたことから、比較的信頼性・再現性の高い測定結果が得られたと考えられる。

測定結果を理論式に基づき、解析することで Zr(IV)の水酸化物の溶解度積  $K_{sp}^{\circ}$  及び  $\text{Zr}(\text{OH})_4^{\circ}$  の加水分解定数  $\beta_{1,4}^{\circ}$  を得た。また、文献値と比較することで、その差異について測定方法の違い、コロイドの影響、平衡時間などの点から考察した。多核錯体種の存在が指摘されている Zr 溶解度の高い pHc 領域では、複数の加水分解種が共存する可能性があるため、溶解度を測定する今回の方法だけではその存在を確認することは困難であり、別の方法を併用する必要があると考えられる。

表 2-1 Zr<sup>4+</sup>溶液試料の溶解度測定結果 (I=0.5)

Zr(IV) :I=0.5					
pHc	log[Zr]	pHc	log[Zr]	pHc	log[Zr]
1.92	-2.81	3.8	-7.62	10.04	-8.08
1.92	-3.04	3.8	-7.44	10.04	-8.53
1.92	-2.85	3.8	-7.51	10.04	-7.98
2.68	-4.95	5.32	-8.00	12.56	-7.92
2.68	-4.90	5.32	-7.93	12.56	-8.51
2.68	-5.11	5.32	-8.09	12.56	-8.25

表 2-2 Zr<sup>4+</sup>の溶解度測定の結果 (I=0.1, 0.5, 1.0)

I=0.1		I=0.5		I=1.0	
pHc	log[Zr]	pHc	log[Zr]	pHc	log[Zr]
1.60	-2.67	1.42	-2.57	1.30	-2.81
1.94	-3.10	2.69	-5.05	2.02	-3.49
2.93	-5.67	3.21	-5.74	2.48	-4.60
4.60	-7.09	3.17	-5.64	2.50	-4.85
4.68	-7.56	3.85	-7.38	2.97	-5.76
5.17	-7.94	4.59	-7.14	2.95	-5.25
5.42	-7.00	4.88	-7.51	3.60	-7.43
5.54	-7.41	5.12	-8.06	3.68	-7.42
7.30	-8.26	6.64	-7.46	4.45	-7.41
11.07	-7.08	11.41	-7.58	4.90	-6.75
12.24	-7.69	12.12	-7.46	4.94	-6.45
13.00	-7.64			4.47	-7.07
				5.45	-7.43
				8.58	-7.47
				11.19	-7.30
				11.90	-7.28
				12.57	-7.10

表 2-3 溶解度実験から得られた溶解度積及び加水分解定数

パラメータ	値
溶解度積 $\log K_{sp}^{\circ}$	$-53.62 \pm 0.26$
安定度定数 $\log \beta_{1,1}^{\circ}$	$(14.29)^{*[6]}$
// $\log \beta_{1,2}^{\circ}$	—
// $\log \beta_{1,3}^{\circ}$	—
// $\log \beta_{1,4}^{\circ}$	$46.24 \pm 0.27$
// $\log \beta_{3,4}^{\circ}$	—
// $\log \beta_{3,5}^{\circ}$	—
// $\log \beta_{4,8}^{\circ}$	—
$\varepsilon(\text{Zr}^{4+}, \text{ClO}_4)$	$(0.84)^{*[6]}$
$\varepsilon(\text{ZrOH}^{3+}, \text{ClO}_4)$	$1.22 \pm 0.33$
$\varepsilon(\text{Zr}(\text{OH})_4^0, \text{ClO}_4)$	0
$\varepsilon(\text{Na}^+, \text{OH})$	$(0.04)^{*[9]}$

表 2-4  $\text{Zr}^{4+}$ の溶解度積及び加水分解定数

	Baes and Mesmer [4]	Aja et al [5]	Veyland et al [11]	G.Ekberg et al. [6]	This Work
$\log K_{sp}^{\circ}$			$-55.26$		$-53.62 \pm 0.26$
$\log \beta_{1,1}^{\circ}$	$14.3 \pm 0.05$	$14.35 \pm 0.09$		$14.29 \pm 0.06$	$(14.29)[6]$
$\log \beta_{1,2}^{\circ}$	26.3	$28.26 \pm 0.56$		$27.7 \pm 0.2$	
$\log \beta_{1,3}^{\circ}$	36.9	$41.24 \pm 0.24$	41.48	$40.1 \pm 0.3$	
$\log \beta_{1,4}^{\circ}$	46.3	$54.38 \pm 0.57$	51.48	$52.1 \pm 0.3$	$46.24 \pm 0.27$

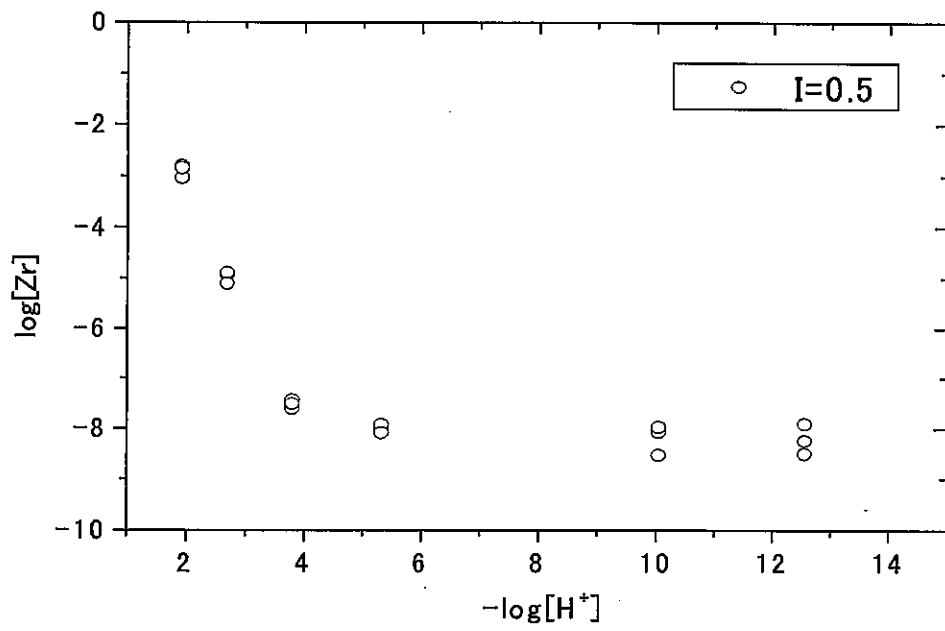


図 2-1  $Zr^{4+}$ 溶液試料の溶解度 ( $I=0.5$ )

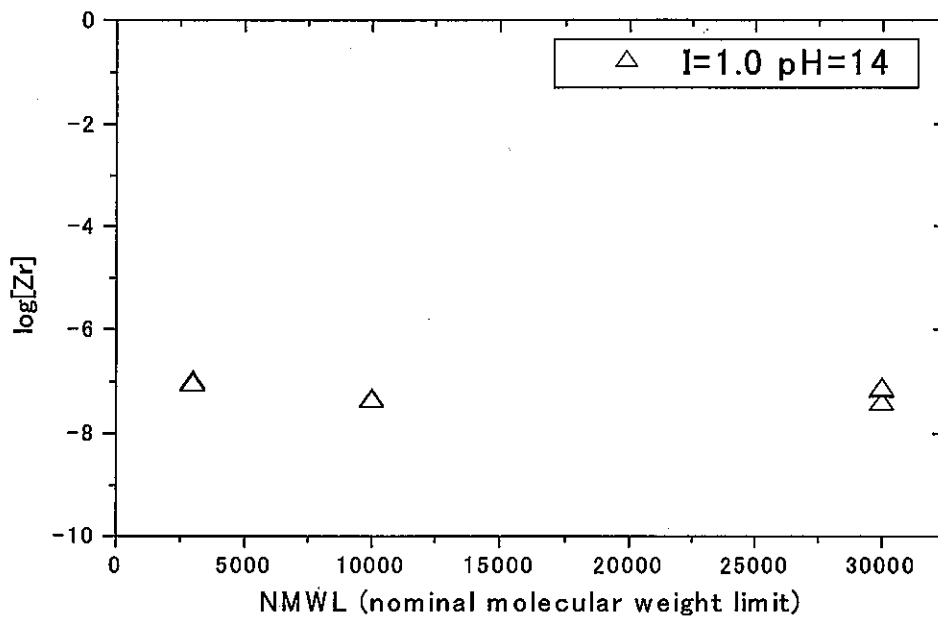


図 2-2  $Zr^{4+}$ 溶解度の遠心ろ過フィルター孔径依存性



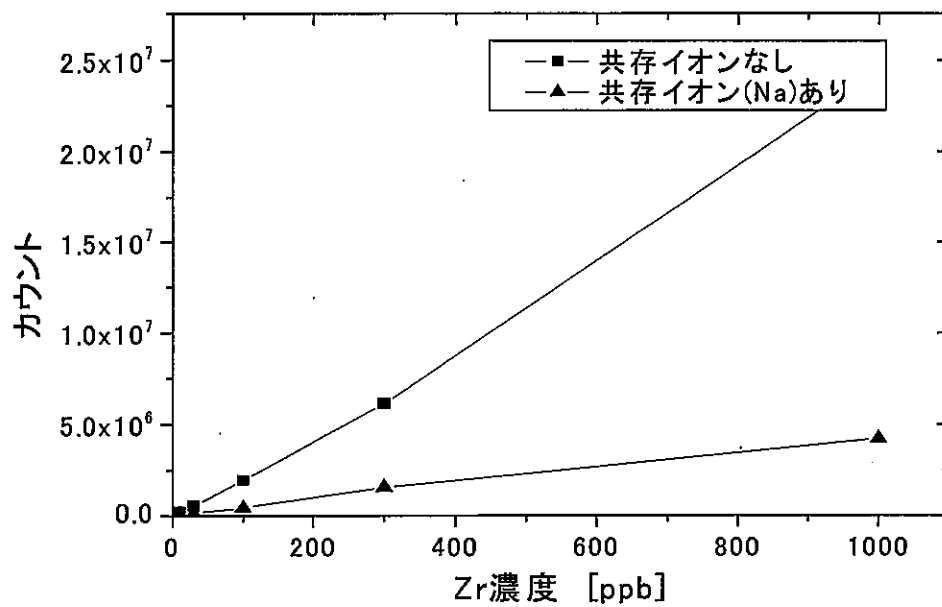


図 2-3 ICP-MS の Zr 検量線図 : 共存イオンの影響

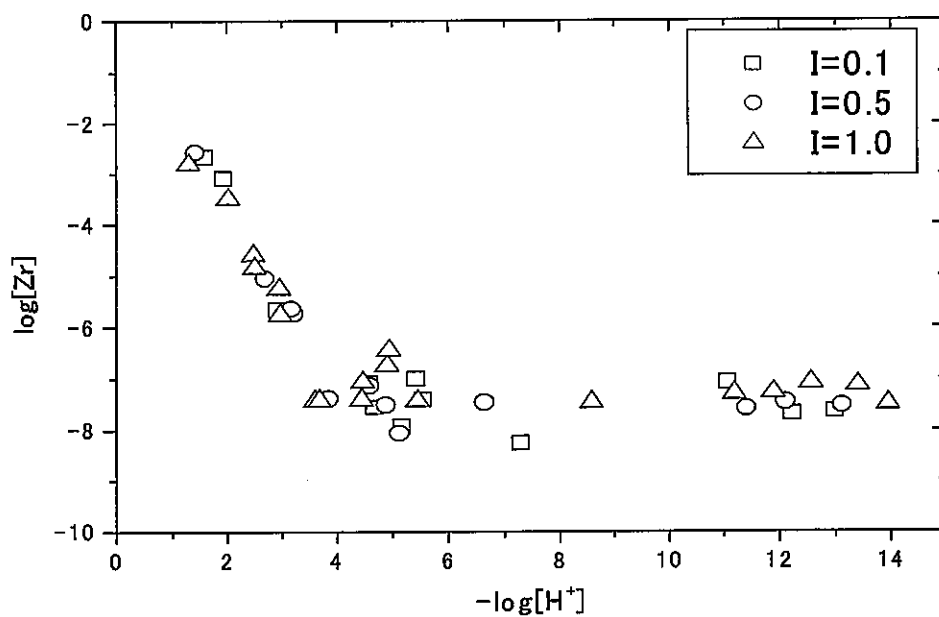


図 2-4  $Zr^{4+}$  の溶解度 ( $I=0.1, 0.5, 1.0$ )

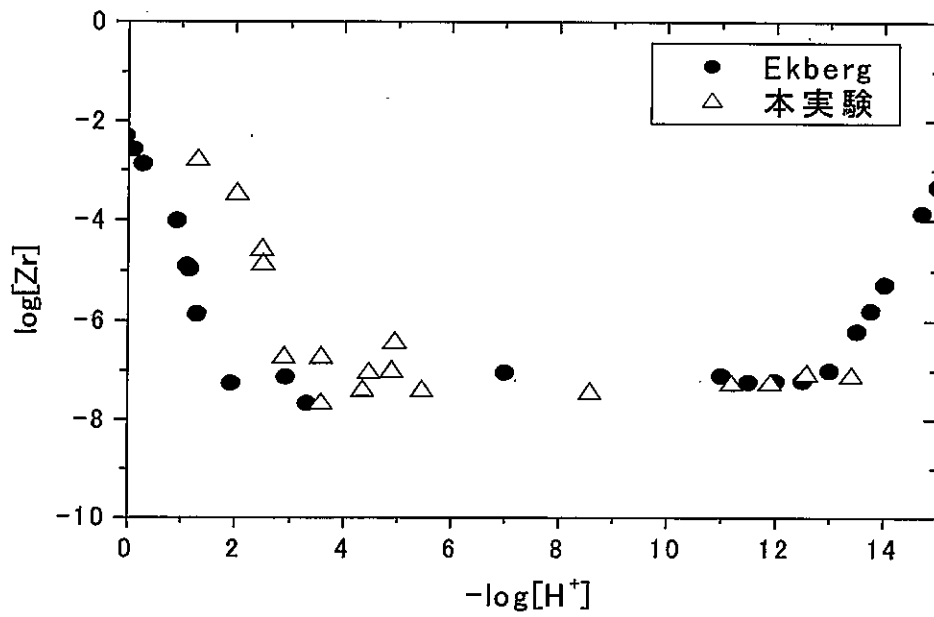


図 2-5 本実験と文献値の溶解度比較 (I=1.0)

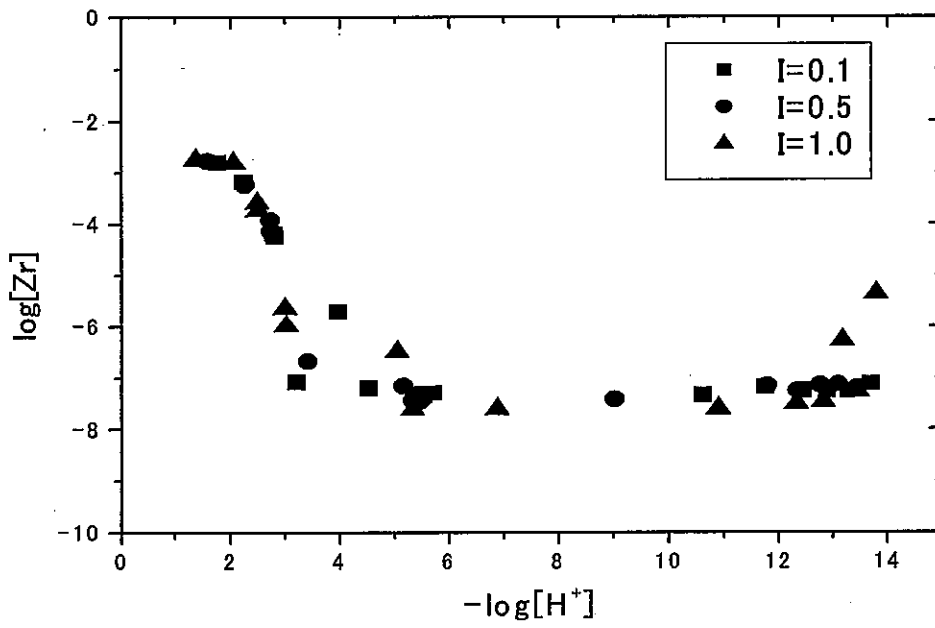


図 2-6  $ZrO_2$  の溶解度 ( $I=0.1, 0.5, 1.0$ )

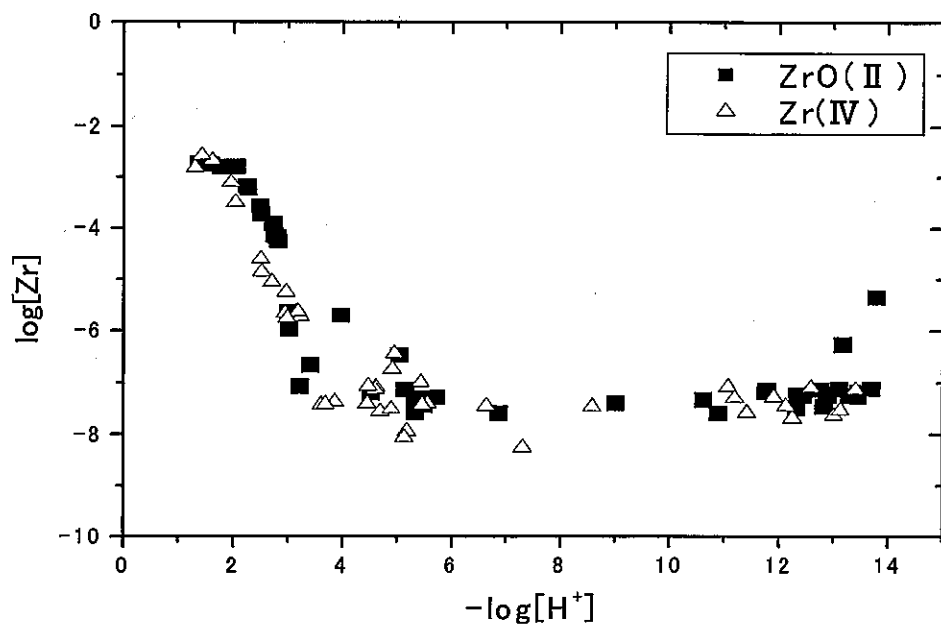


図 2-7  $Zr^{4+}$  と  $ZrO^{2+}$  の溶解度比較

### 3. 剛体球モデルによる An(VI) 多核種の錯生成定数の評価

#### 3.1 目的

第 2 章で述べたように、加水分解反応は非常に複雑である。特に、多核錯体種 ( $Zr_m(OH)_n^{(4m-n)+}$ ) については、 $Zr_3(OH)_4^{8+}$ 、 $Zr_4(OH)_8^{8+}$ 、 $Zr_3(OH)_5^{7+}$ 、 $Zr_2(OH)_7^{+}$  など様々な溶存種の存在可能性が指摘されているが[4-12]、各々の加水分解定数を実験的手法のみから決定することは容易ではないことが分かった。つまり、Zr(IV)の加水分解定数  $\beta_{m,n}$  を評価するためには、実験的手法だけでなく、ここで述べる剛体球モデルのような解析的手法を取り入れる必要があると考えられる。加水分解と錯体種の安定性については、中心金属イオンの電荷とイオン半径の観点から多くの文献で議論がなされており[18-22]、アクチノイドイオンの単核種の加水分解定数を求める解析的な方法として単純な剛体球モデル[23, 24]が提案されている。

アクチノイド元素は最外殻に 5f 電子軌道を有しているが、酸素、窒素原子に対し、共有結合性を帯びたより安定な結合を生成しうると考えられている。この効果を表現するため、クーロン力による静電的な相互作用に加えて非静電的な相互作用を考えなければならぬと思われる。提案する剛体球モデルではアクチノイドイオンの電荷を非静電的な相互作用による影響を内包した有効電荷として取り扱う。これによって単核種については、その加水分解定数が解析的に求められ、その系統性が見い出されている[24]。

このように、単核種の加水分解定数の系統性をモデル化した剛体球モデルは、多核錯体種のそれにおいても有効であると期待できる。

剛体球モデルは既存の（主に単核種に関する）加水分解定数からその系統性を見い出し、未知の加水分解定数の予測を行うものであるが、Zr(IV)については、報告されている加水分解定数にかなりのばらつきが見られている[4-12]。そのため、本研究では剛体球モデルが多核種の加水分解定数の予測に有効であるかどうかを検討するため、NEA-TDBにより加水分解定数の信頼性が評価されている 6 価アクチノイド元素 (An(VI)) にこれを適用する。なお、同モデルの妥当性を評価するためには、得られた加水分解定数から溶解度を求め、これを実験値と比較、検討することが必要である。

なお、Fe(III)や Pu(IV)においても、コロイド、多核錯体の生成が指摘されており[13, 14]、このような手法は、他の核種移行評価対象元素や、一般的な有害金属の移行挙動把握に対しても有効であると考えられる。

### 3.2 解析の原理

#### 3.2.1 加水分解定数

現在、重要で包括的な文献の整備が、いくつかのアクチニド元素に対して NEA 熱化学データベースプロジェクトの中で行われている[25, 26]。U(VI), Np(VI) 及び Pu(VI) の推奨されている多核種の加水分解定数の値はこの中に見られ、これが本研究において文献値と利用しているものである。この値を U(VI), Np(VI) 及び Pu(VI) の単核加水分解定数と比較する形で表 3-1 にまとめた。

しかし、例えば、Meinrath は U(VI) の溶液化学の研究の中で、 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$  と  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  に関して、 $\log \beta_{2,2}^\circ = 21.845 \pm 0.088$ 、 $\log \beta_{3,5}^\circ = 52.84 \pm 0.18$  としており、NEA-TDB の値  $\log \beta_{2,2}^\circ = 22.38 \pm 0.04$ 、 $\log \beta_{3,5}^\circ = 54.45 \pm 0.12$  より 1~2 桁近く小さくなっている[27]。両者の値に差異が生じた理由として、 $\log[\text{H}^+]$  を決定するときの統計誤差やイオン強度と電解液濃度の差による効果などが考えられている。

#### 3.2.2 剛体球モデル

過去の研究[24]と同様、剛体球モデルでは中心となる 6 価のアクチニドイオンの電荷を形式電荷ではなく、有効電荷として取り扱う。また、すべての加水分解生成物について八面体構造を仮定し、中心のアクチニドイオンや配位子である水分子や水酸化物イオン、ジオキソ錯体  $\text{AnO}_2^{2+}$  を単純な剛体球として扱うことにする。八面体構造の赤道面にある 4 つの頂点は水分子によって占められており、 $\text{AnO}_2^{2+}$  の加水分解種が生成するときにはこれらの水分子が水酸化物イオンに置き換わることになる。

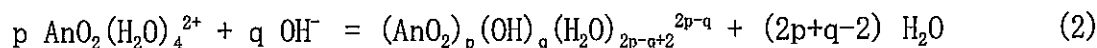
$\text{AnO}_2^{2+}$  の多核加水分解種の生成は、図 3-1 に示すような水酸化物イオンによる架橋によって起こると考えられる。このような多核化の過程は、金属イオンの加水分解反応の研究の中で述べられており、高温や高 pH などの条件下では酸化物イオンによる架橋を伴う不可逆な水分子の除去が起こるとされているが[28]、本研究ではモデルを簡潔にするため、酸化物イオンによる架橋反応は無視することとした。

剛体球間のクーロン相互作用を考えることで、それぞれの静電ポテンシャルエネルギー  $-E_{p,q}$  は以下の式で与えられる。

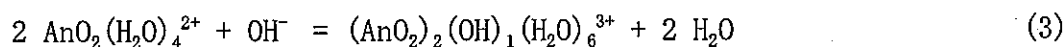
$$E_{p,q} = \sum_{i \neq j}^{N_{p,q}} \left( \frac{Z_i \cdot Z_j}{\epsilon \cdot d_{ij}} \right) \quad (1)$$

ここで、 $N_{p,q}$  は (p, q) 種での剛体球の総数、 $Z_i, Z_j$  は剛体球 i, j の静電荷、 $\epsilon$  は誘電率、 $d_{ij}$  は剛体球 i, j 間の距離を示す。また、双極子モーメントの代わりに水分子は有効電荷を持つと仮定している。

図 3-1 に示されるように配位した水分子を考慮に入れると (p, q) 種の多核化の過程は一般的に以下のように書ける。



例として (2, 1) 種について取り上げると以下のようになる。



(p, q) 種のポテンシャルエネルギーを  $E_{p,q}$  とすれば、(2)、(3) の反応でのポテンシャルエネルギー変化  $\Delta E$  は、

$$\Delta E_{p,q} = E_{p,q} - p E_{1,0} + [(2p+q-2) - q] E' = E_{p,q} - p E_{1,0} + (2p-2) E' \quad (4)$$

$$\Delta E_{2,1} = E_{2,1} - 2 E_{1,0} + E' \quad (5)$$

となる。ここで、 $E'$  はフリーの水分子および水酸化物イオンのポテンシャルエネルギーを示している。本研究では、(2)、(3) の反応におけるポテンシャルエネルギー変化でのフリーの水分子と水酸化物イオンの違いは考えていない。また、(4) と (5) の右辺の最終項の違いは主にエントロピー変化によるものである。それゆえ、各化学種の加水分解定数  $\beta_{p,q}^0$  は以下のように表される。

$$\beta_{p,q}^0 = \exp\left(\frac{-\Delta E_{p,q}}{RT}\right) \quad (6)$$

$R$ ,  $T$  は気体定数と絶対温度を表す。

### 3.2.3 最小 2 乗法による解析

(1) から (6) 式より、(p, q) 種の加水分解定数  $\beta_{p,q}^0$  は

$$\begin{aligned} \log \beta_{p,q}^0 &= -\frac{1}{RT} (E_{p,q} - pE_{1,0} + (2p-2)E') \\ &= -\frac{1}{RT} \left( \sum_{i \neq j}^{N_{p,q}} (Z_i \cdot Z_j / \varepsilon \cdot d_{ij}) - \sum_{i \neq j}^{N_{1,0}} (Z_i \cdot Z_j / \varepsilon \cdot d_{ij}) + (2p-2)E' \right) \end{aligned} \quad (7)$$

のようになる。(7) 式を用いて表 3-1 の文献値である  $\beta_{p,q}^0$  値の最小 2 乗法による解析を以下のように行う。



$\text{AnO}_2^{2+}$  のイオン半径を赤道面における有効半径の値[26]、 $\text{OH}^-$  と  $\text{H}_2\text{O}$  のイオン半径をほぼ同じと考えて  $1.38 \times 10^{-10}$  m[29, 30] とすることで剛体球  $i, j$  間の距離  $d_{ij}$  を求める。また、 $\text{OH}^-$  の電荷は  $-1$  と仮定した。これらを固定パラメータ値とし、 $\text{AnO}_2^{2+}$  および  $\text{H}_2\text{O}$  の有効電荷  $Z_{\text{An}}$ 、 $Z_{\text{H}_2\text{O}}$ 、誘電率  $\epsilon$ 、フリーの水分子、水酸化物イオンのポテンシャルエネルギー  $E'$  を最小 2 情報によるに解析から求める。さらに、得られた値をもとに、未知の加水分解定数を解析的に求めた。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 得られたパラメータ値の妥当性について

6 価アクチニドイオンの有効電荷として得られた値を表 3-2 にまとめ、解析によって得られた  $\beta^{\circ}_{p,q}$  と表 3-1 の NEA-TDB の文献値と比較した。表 3-2 のように、得られた  $UO_2^{2+}$ ,  $NpO_2^{2+}$  及び  $PuO_2^{2+}$  の有効電荷はそれぞれ、2.24, 2.18, 1.95 となり、静電的な相互作用のみを考えたときの形式電荷である +2 とは異なる値が得られた。アクチニドイオンには、静電的な相互作用だけでなく非静電的な相互作用も存在するためと解釈できる。原子番号が大きくなるにつれて有効電荷の値が小さくなっており、5f 軌道電子による非静電的な相互作用は原子番号の増加とともに小さくなると考えられる。

過去の研究においても  $UO_2^{2+}$ ,  $NpO_2^{2+}$  及び  $PuO_2^{2+}$  の有効電荷が求められており、それぞれ 2.428, 2.391, 2.374 であった[24]。今回得られた値はこれらの値と比べて若干大きい。これはそれぞれの研究において異なるイオン半径が採用されたためと考えられる。即ち、既報[24]においては結晶イオン半径が採用されたが、今回の値[26]は溶液中の化学種を直接測定した結果から求められたものであり、この差が現れたものと考えられる。

また、 $H_2O$  の有効電荷と誘電率の値も、過去の研究[24]による値と異なっている。 $H_2O$  の有効電荷は今回の研究では -0.19 となったが、これは -0.57[24] と比べて大きい。また、誘電率 15.6 も 5.7[24] に比して大きくなった。上で述べたように、これも用いたイオン半径の違いによるものと考えられる。

#### 3.3.2 予想される多核種の加水分解定数

これまでに議論した剛体球モデルを用いて、より高次の加水分解定数の値を系統的に予想し、表 3-1 に求めた。予測値は実験結果にほぼ一致することが分かった。

図 3-2 に 6 価アクチニドの (p, q) 多核加水分解定数  $\log \beta^{\circ}_{p,q}$  を q の関数としてプロットしたものを示す。 $\beta^{\circ}_{p,q}$  の値は配位数の増加とともに大きくなるが、その増加挙動は単核種の場合と同様に、配位数に対して単純に比例しない[23, 24]。これは配位子である水酸化物イオンが負に帯電しているため、配位数が大きくなれば静電的な反発力も大きくなるためである ((1)式参照) [21-24]。

さらに、U(VI)について、剛体球モデルによって得られた加水分解定数から溶解度を求め、報告されている実験結果[31-33]との比較を試みる。溶解度は、2.3.6 中の(19)式に SIT 法[25, 26]を適用したものに、剛体球モデルによる加水分解定数  $\beta_{p,q}$ 、及びイオン相互作用係数  $\epsilon$  を代入することによって求めた。溶存種として、 $p=1-10$  のすべての加水分解種の存在を仮定し、その電荷が +3, +2, +1, 0, -1, -2 の多核加水分解種のイオン相互作用係数  $\epsilon$  は、それぞれ 0.5, 0.46, -0.06, 0, -0.09 と NEA-TDB による値[25, 26]を用いた。また、溶解限度から固相は、溶解度積の値が  $\log K^{\circ}_{sp} = -22.38$  [32] 及び -29.45

[33]と報告されている  $UO_3 \cdot 2H_2O$  と  $Na_2U_2O_7 \cdot xH_2O$  とした。得られた結果を図 3-3 に示す。太線で表されているのがモデルによって予想される溶解度であり、実験により得られているプロットに概ね一致する結果を得ることができた[31-33]。

加水分解種の濃度は、2.3.4 中の(8)式のように加水分解定数  $\beta_{p,q}$  を求めれば、 $[OH^-]$  の関数として表すことができる。U(VI)の多核種を含む加水分解種の濃度を求め、図 3-3 に点線として示した。既に、実験から  $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$  と  $(UO_2)_3(OH)_5^+$  の存在が指摘され、NEA-TDB により加水分解定数の値が評価されているが、本モデルにおいて、これら以外に  $(UO_2)_4(OH)_6^{2+}$  及び  $(UO_2)_4(OH)_8^0$  などが高い濃度で存在するという結果が得られた。今後、これらの種が実在するかを実験によって確認することが重要になると考えられる。このため、溶液中に存在する多核種を含む加水分解種を検出できるような分析方法の開発が必要である。

### 3.4 結論

多核種の加水分解定数を予測するために、6価アクチニドイオンについて有効電荷の概念を導入した剛体球モデルを適用した。パラメータ値としての  $\text{AnO}_2^{2+}$  や  $\text{H}_2\text{O}$  の有効電荷および誘電率は、計算値が実験値を再現するように定めた。定められたアクチニドイオンの有効電荷は、本来の形式電荷よりも若干大きくなっており、静電的な相互作用だけでなく、5f電子軌道に特徴的な付加的な非静電的相互作用も、加水分解種の安定性に寄与しているという仮定を裏付ける結果となった。剛体球モデルによって予測された加水分解定数を用いて計算した溶解度の値は、報告されている実験値とほぼ一致した。このことから、高次の加水分解定数の系統的な予測に対し、同法は有効な手段であると考えられる。

今回の結果によれば、報告されている多核種以外にも高濃度で存在する種があることが示唆されている。今後これらの予想される加水分解種を実験的に確認することが重要である。また、6価アクチニドイオンに対して有効であった今回の方法を、Zr(IV)などの4価の金属イオンに拡張することも興味のある課題である。

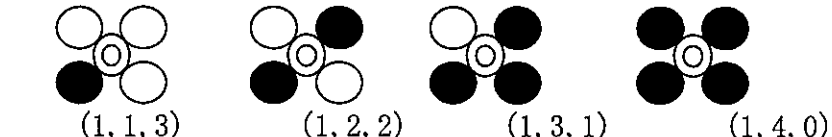
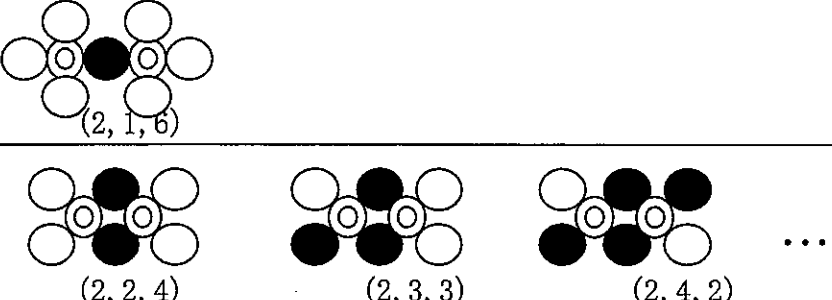
表 3-1 An(VI) イオンの加水分解定数

原子価	核種	$\log \beta_{p,q}^{\circ}$	
		NEA-TDB により評価された 値[25, 26]	本研究のモデルでの計 算値
U(VI)	$\text{UO}_2\text{OH}^+$	$8.75 \pm 0.24$	9.66
	$\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$	$15.85 \pm 0.07$	17.24
	$\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	$21.75 \pm 0.42$	21.01
	$\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$	$23.60 \pm 0.68$	22.69
	$(\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+}$	$11.30 \pm 1.00$	10.95
	$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	$22.38 \pm 0.04$	22.49
	$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3^+$		31.63
	$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_4^0$		39.45
	$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_5^-$		44.16
	$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_6^{2-}$		47.56
	$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$	$44.10 \pm 0.30$	44.44
	$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	$54.45 \pm 0.12$	53.53
	$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_6^0$		61.70
	$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$	$65.80 \pm 0.80$	66.87
	$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_8^{2-}$		71.10
	$(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_6^{2+}$		66.28
	$(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$	$76.10 \pm 1.00$	75.43
	$(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_8^0$		83.87
	$(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_9^-$		89.33
	$(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_{10}^{2-}$		94.09
$(\text{UO}_2)_5(\text{OH})_8^{2+}$		88.09	
$(\text{UO}_2)_5(\text{OH})_9^+$		97.31	
$(\text{UO}_2)_5(\text{OH})_{10}^0$		105.96	
$(\text{UO}_2)_5(\text{OH})_{11}^-$		111.65	
$(\text{UO}_2)_5(\text{OH})_{12}^{2-}$		116.76	
Np(VI)	$\text{NpO}_2\text{OH}^+$	$8.90 \pm 0.40$	9.35
	$(\text{NpO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	$21.73 \pm 0.21$	22.32
	$(\text{NpO}_2)_3(\text{OH})_7^-$	$52.88 \pm 0.22$	52.62
Pu(VI)	$\text{PuO}_2\text{OH}^+$	$8.50 \pm 0.50$	8.25
	$\text{PuO}_2(\text{OH})_2^0$	$14.80 \pm 1.50$	14.41
	$(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	$20.50 \pm 1.00$	21.53

表 3-2 加水分解定数の解析で得られたパラメータ値

An(VI)	U(VI)	Np(VI)	Pu(VI)
$Z_{An}$	$2.24 \pm 0.11^a$	$2.18 \pm 0.12^a$	$1.95 \pm 0.13^a$
$Z_{OH}$	-1	-1	-1
$Z_{H_2O}$	$-0.19 \pm 0.10^a$	$-0.19 \pm 0.10^a$	$-0.19 \pm 0.10^a$
$r_{An}$ (nm)	1.04 [21]	1.04 [21]	1.02 [21]
$r_{OH}$ (nm)	1.38 [29, 30]	1.38 [29, 30]	1.38 [29, 30]
$r_{H_2O}$ (nm)	1.38 [29, 30]	1.38 [29, 30]	1.38 [29, 30]
$\epsilon$	$15.6 \pm 4.2^a$	$15.6 \pm 4.2^a$	$15.6 \pm 4.2^a$
$E'$ (kJ/mol)	$-9.4 \pm 3.5^a$	$-9.4 \pm 3.5^a$	$-9.4 \pm 3.5^a$

<sup>a</sup> Standard errors.

Species <sup>a</sup>	Hydrolysis species <sup>b</sup>
(1, q) or (1, q, r)	
(2, q) or (2, q, r)	
(p, q) or (p, q, r)	<p style="text-align: center;">...</p>

<sup>a</sup> (p, q, r) denotes  $(\text{AnO}_2)_p(\text{OH})_q(\text{H}_2\text{O})_r^{(2p-q)}$ .

<sup>b</sup> ◎ :  $\text{AnO}_2^{2+}$ , ● :  $\text{OH}^-$ , ○ :  $\text{H}_2\text{O}$ .

図 3-1 多核加水分解種の生成モデル

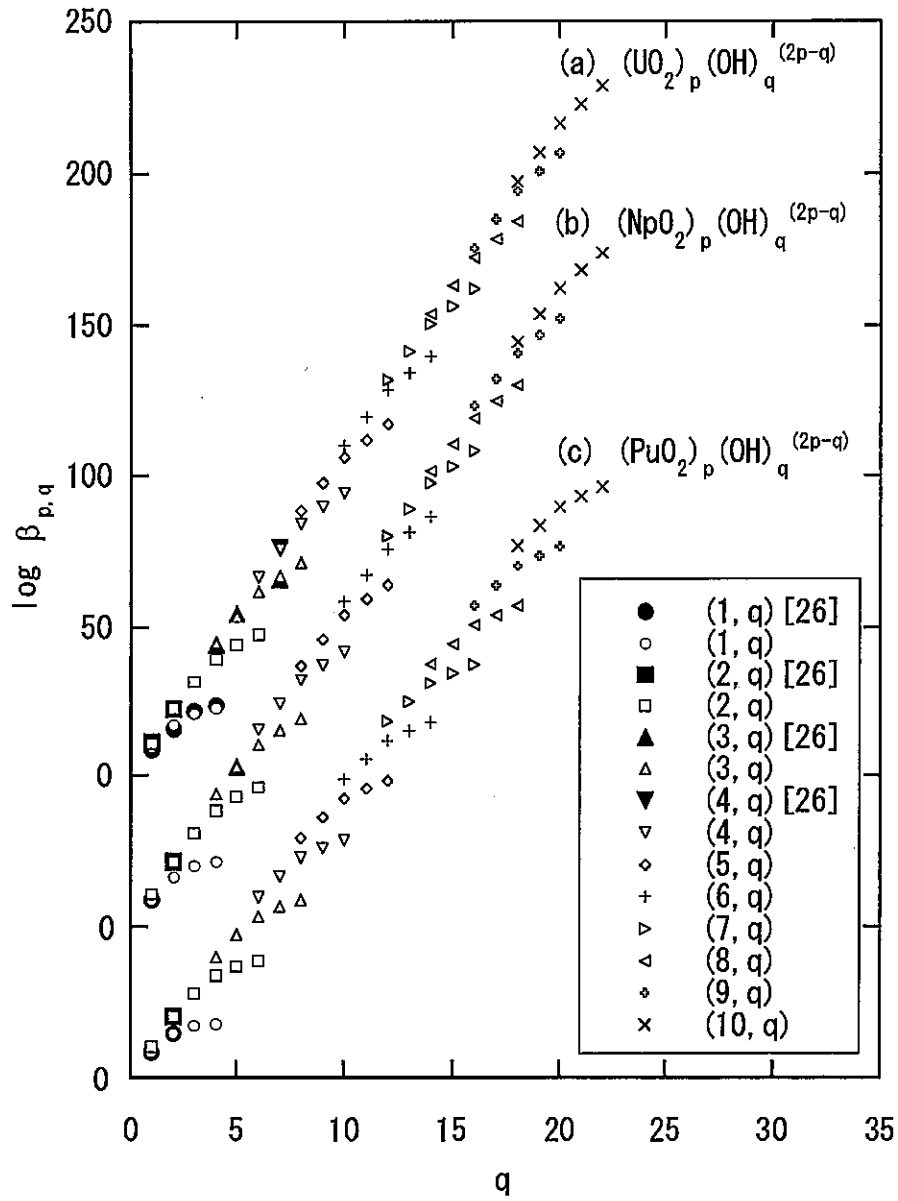


図 3-2 モデルにより予測した An(VI)加水分解種の  $\beta_{p,q}^\circ$



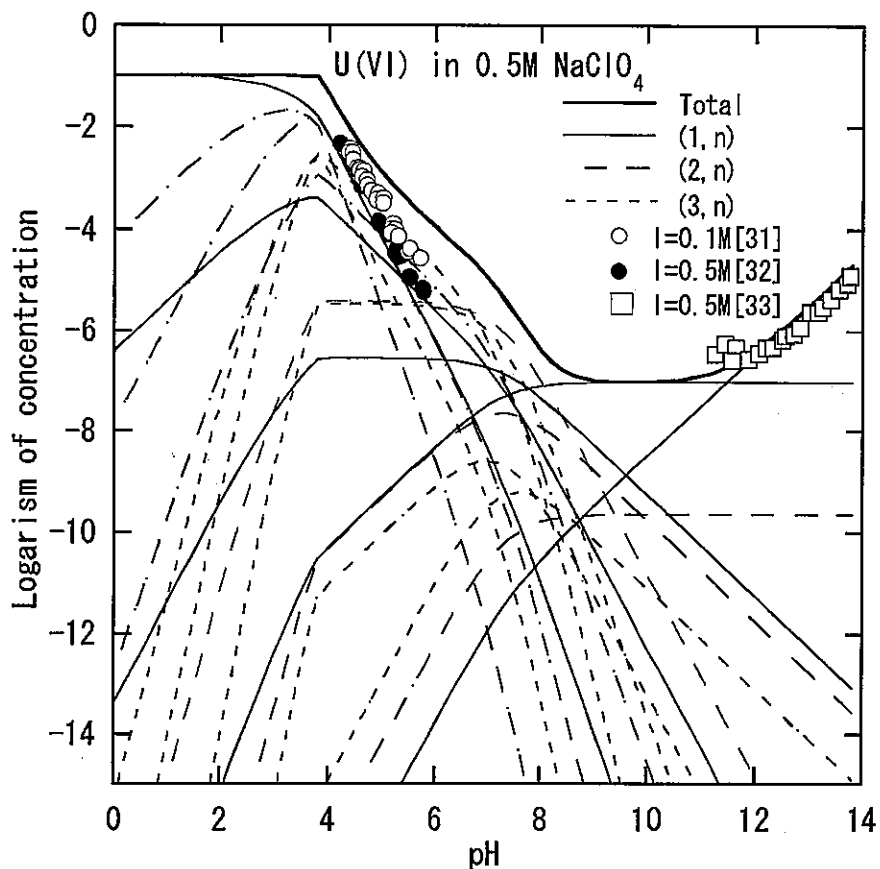


図 3-3 U(VI)の溶解度及び加水分解種の濃度予測

## 4. 結言

### 4.1 本研究のまとめ

本研究においては、多価金属イオンの加水分解種の水溶液中での安定性を明らかにすることを目的として、Zr(IV)の溶解度測定を行うとともに、アクチノイドイオンの加水分解定数を検討した。

Zr(IV)の溶解度測定においては、イオン強度 0.1M、0.5M、1.0M の各水溶液中で pH を 1 から 14 まで変化させて Zr(IV)の溶解度を測定した。固液の分離に当たっては、孔径の異なるフィルターを用いて、測定結果が同じであることを確認した。得られた溶解度測定の結果から、溶解度積  $K_{sp}$  及び加水分解定数  $\beta_{1,4}$  を求めて、文献値と比較検討した。その結果、溶解度の測定値は実験条件によってかなり異なる可能性があること、その原因としては測定方法の違い、コロイドの影響、平衡時間などが考えられることなどが明らかとなった。また、従来の研究で存在すると考えられている  $Zr_4(OH)_8^{8+}$  などの多核錯体については、溶解度を測定する今回の方法だけではその存在を確認することは困難であり、別の方法を併用する必要があることが明らかとなった。

一方、アクチノイドイオンの加水分解定数については、特に 6 価のアクチノイドイオンについて報告されている多核種の加水分解定数を検討し、剛体球モデルによる予測を試みた。即ち、単核錯体のモデルとして提案された剛体球モデルを、6 価のアクチノイドイオンの多核加水分解種に適用し、その加水分解定数を予測した。得られた加水分解定数を用いて U(VI) の溶解度を予測し、報告値と比較検討した結果、酸性領域では両者が良く一致するが、中性およびアルカリ性領域では予測された溶解度が報告値より低くなる傾向が見られること、その原因としてはコロイドの影響が考えられることなどが明らかとなった。

### 4.2 今後の課題

本研究の結果、多価金属イオンについては、コロイドやポリマーが生成しやすいこと、信頼性の高い熱力学データを取得するに当たっては溶解度を測定するばかりではなくコロイドやポリマーの生成メカニズムを同時に明らかにする必要があることを確認した。従って、今後は、特にその影響が大きいと考えられる 4 価のアクチノイドイオン、即ち U(IV)、Np(IV)、Pu(IV) について次の検討を進める必要がある。

- ・ 多価金属イオンの溶解度及び溶存状態の測定と評価
- ・ 多価金属イオンの溶存種のモデル化
- ・ 多価金属イオンの熱力学データの信頼性評価

## 参考文献

- [1] 核燃料サイクル機構：“地層処分研究開発第2次取りまとめ 第2ドラフト 分冊 3 地層処分システムの安全評価”, JNC TN1400 99-023 (1999).
- [2] 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).
- [3] 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 III”, JNC TJ8400 2001-058 (2003).
- [4] C.F.J.Baes, R.E.Mesmer: *The Hydrolysis of Cations*, Wiley & Sons, New York(1976).
- [5] S.U.Aja, S.A.Wood, A.E.William-Jones: *The aqueous geochemistry of Zr and the solubility of some Zr-bearing minerals*, *Applied Geochemistry*, Vol 10, 603 (1995).
- [6] C. Ekberg, G. Kallvenius, Y. Albinsson, P. Brown: *Studies on the Hydrolytic Behavior of Zirconium(IV)*, *Journal of Solution Chemistry*, Vol 33, 4 (2004).
- [7] A.J.Zielen, R.E.Connick: *The Hydrolytic Polymerization of Zirconium in Perchloric Acid Solutions*, *Journal of American Chemistry Society*, Vol 78, 5785 (1956).
- [8] G.M.Muha, P.A.Vaughan: *Structure of the Complex Ion in Aqueous Solutions of Zirconyl and Hafnium Oxyhalides*, *Journal of Chemical Physics*, Vol 33, 194 (1960).
- [9] H.Bilinski, M.Branica, L.G.Sillen: *Precipitation and Hydrolysis of Metallic Ions*, *Acta Chemica Scandinavica*, Vol 20, 853 (1966).
- [10] B.Norén : *The Hydrolysis of Zr<sup>4+</sup> and Hf<sup>4+</sup>*, *Acta Chemica Scandinavica*, Vol 27, 1369 (1973).
- [11] A. Veyland, L. Dupont, J.Pierrard, J.Rimbault, M.Aplincourt: *Thermodynamic Stability of Zirconium(IV) Complexes with Hydroxy Ions*, *Eur.J.Inorg.Chem.* 1765 (1998).
- [12] C.Hagfeldt, V.Kessler, I.Persson : *Structure of the hydrated,hydrolysed and solvated zirconium(IV) and hafnium(IV) ions in water and aprotic oxygen donor solvents.A crystallographic, EXAFS spectroscopic and large angle X-ray scattering study*, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry*, Vol 14, 2142 (2004).
- [13] S.Nakayama, H.Moriyama, H.Arimoto, K.Higashi : *Behaviors of Americium in Aqueous Solutions Containing Iron*, *Journal of Nuclear Science and Technology*,

Vol 23, 731 (1986).

- [14] 藤原健壯：「博士学位論文」 京都大学工学研究科原子核工学専攻(2003).
- [15] M.A.Pouchon, E.Curti, C.Degueldre, L.Tobler: The influence of carbonate complexes on the solubility of zirconia, *Progress in Nuclear Energy*, Vol 38, 443 (2001).
- [16] 河口広司・中原武利 編："日本分光学会 測定法シリーズ 28 プラズマイオン源質量分析", 学会出版センター (1994).
- [17] 日本分析化学会 編："錯形成反応", 丸善 (1974).
- [18] I. Grenthe, I. Puigdommenech: *Modelling in Aquatic Chemistry*, OECD-NEA, Paris (1997).
- [19] P. L. Brown, R. N. Sylva, *J. Chem. Res.*, (S)4-5, (M)0110 (1987).
- [20] P. L. Brown, H. Wanner: *Predicted Formation Constants Using the Unified Theory of Metal Ion Complexation*, OECD-NEA, Paris (1987).
- [21] V. Neck, J. I. Kim: An electrostatic approach for the prediction of actinide complexation constants with inorganic ligands-application to carbonate complexes, *Radiochimica Acta*, Vol 88, 815 (2000).
- [22] V. Neck, J. I. Kim: Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides, *Radiochimica Acta*, Vol 89, 1 (2001).
- [23] H. Moriyama, A. Kitamura, K. Fujiwara, H. Yamana: Analysis of Mononuclear Hydrolysis Constants of Actinide Ions by Hard Sphere Model, *Radiochimica Acta*, Vol 87, 9 (1999).
- [24] H. Moriyama, K. Fujiwara, H. Yamana: *J. Nucl. Sci. Technol.*, Supplement 3, 246 (2002).
- [25] I. Grenthe, J. Fuger, R. J. M. Konings, R. J. Lemire, A. B. Muller, C. Nguyen-Trung, H. Wanner, *The Chemical Thermodynamics of Uranium*, North-Holland, Amsterdam (1992).
- [26] R. Guillaumont, Th. Fanghaenel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer, M. H. Rand: *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*, North-Holland, Amsterdam (2003).
- [27] G. Meinrath, *Aquatic Chemistry of Uranium. A review focusing on aspects of environmental chemistry*, *Freiberg Online Geoscience*, 101, 1,(1998).
- [28] L. Pokras: On the species present in aqueous solutions of "salts" of polyvalent metals, *J. Chem. Education*, Vol 33, 152 (1956).
- [29] Y. Marcus: *Ion Solvation*, Wiley-Interscience, Chichester (1985).
- [30] Y. Marcus: *Ionic Radii in Aqueous Solutions*, *Chem Rev.*, Vol 88, 1475 (1988).

- [31] U. Kramer-Schnabel, H. Bischoff, R. H. Xi, G. Marx: *Radiochimica Acta*, Vol 56, 183 (1992).
- [32] K. Fujiwara, H. Yamana, T. Fujii, K. Kawamoto, T. Sasaki, H. Moriyama: submitted to *J. Nucl. Sci. Technol.*
- [33] T. Yamamura, A. Kitamura, A. Fukui, S. Nishikawa, T. Yamamoto, H. Moriyama: *Radiochimica Acta*, Vol 83, 139 (1998).

