

# Np(IV)とフミン酸の錯生成挙動

(研究報告)

2004年4月

核燃料サイクル開発機構  
東 海 事 業 所

本資料の全部または一部を複写・複製・転写する場合は、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：029-393-7980  
電子メール：jserv@jnc.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)  
2004

# Np(IV)とフミン酸の錯生成挙動

(研究報告)

飯島 和毅, 飛塚 早智子, 小原 幸利\*

## 要 旨

地下水中に存在する有機物の代表であるフミン酸(HA)について、バッチ式錯生成試験及び TTA キシレンを用いた溶媒抽出試験を行い、IV 価ネプツニウム(Np(IV))との錯生成挙動に及ぼすフミン酸濃度及び分子量の影響を評価した。また、フミン酸の酸塩基滴定により酸解離挙動を調べ、Np(IV)とフミン酸の錯生成定数の導出を試みた。

フミン酸の酸塩基滴定結果を NICA-Donnan モデルに基づき解析し、酸解離挙動の評価に必要なパラメータを求めた。また、滴定結果から、本試験における錯生成定数の導出に必要な pH 8 における HA の電荷密度を求め、-4.35 meq/g の値を得た。

Np(IV)とフミン酸の錯生成試験は、Np 初期濃度を  $1 \times 10^{-5}$  mol/l、フミン酸濃度を 5~500 mg/l とし、pH 8 の 0.1 mol/l 過塩素酸ナトリウム(NaClO<sub>4</sub>)溶液中で行い、Np の原子価を IV 価に維持するため、還元剤として亜二チオン酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)を 0.05 mol/l となるよう添加した。その結果、フミン酸濃度が 5 mg/l の場合でも、フミン酸が存在しない場合に比べて溶液中の全 Np 濃度は 1 衍以上増加するのが認められた。また、フミン酸濃度が 50 mg/l 以上の場合は、添加した  $10^{-5}$  mol/l の Np 全てが溶存化学種として存在した。TTA キシレン溶液による溶媒抽出時のフラクションは、①抽出される Np、②抽出されない Np、③沈殿して回収されない Np、の 3 つに分けられた。このうち、①は錯生成していない Np(IV)あるいは解離しやすい Np(IV)-HA 錯体から解離した Np(IV)、③は解離しにくい強い結合の Np(IV)-HA 錯体と考えられ、②については Np(IV)-フルボ酸錯体の可能性が考えられた。

以上の結果から、Np(IV)とフミン酸の錯生成定数として、 $\log \beta_{\alpha} = 26.31$  が得られた。また、Am(III)や Np(V)に比べて、Np(IV)が錯生成できるサイトが極めて限られていることが推測された。

## Complexation Behavior of Np(IV) and Humic Acid

(Research Document)

Kazuki IIJIMA, Sachiko TOBITSUKA, Yukitoshi KOHARA\*

### Abstract

Complexation behavior between humic acid (HA), which is one of the natural organic matter in groundwater, and tetravalent neptunium (Np(IV)) was investigated by batch type copmlexation experiments and solvent extraction by TTA xylene, focused on the effect of concentration and molecular weight of HA. In addition, proton dissociation behavior from HA was evaluated by acid-base titration and its results was used for the calculation of stability constant of Np(IV) and HA complex.

The results of titration of HA was analysed based on NICA-Donnan model and parameters used for evaluation of proton dissociation behavior were calculated. The charge density of HA in pH 8, which is necessary for calculation of stability constant, was evaluated as 4.35 meq/g.

The complexation experiments were carried out under the conditions as follows:  $1 \times 10^{-5}$  mol/l of initial Np concentration, from 5 to 500 mg/l of HA concentration, pH 8, in the 0.1 mol/l NaClO<sub>4</sub>, and 0.05 mol/l Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as reductant to keep Np as tetravalent. As a result, in the presence of 5 mg/l of HA, total concentration of Np was increased at least one order of magnitude higher than in the case without HA. All added Np existed as soluble species in the presence of more than 50 mg/l of HA. Np in the solution was fractionated by solvent extraction using TTA-xylene as follows: i) extractable Np into the organic phase, ii) non-extractable Np remained in the inorganic phase, and iii) precipitated Np. These were considered as i) free Np(IV) or weakly binded Np(IV) and iii) strongly binded Np(IV), while ii) Np(IV)-fulvic acid complex could be suggested.

Consequently, stability constant,  $\log \beta_a = 26.31$ , was obtained. In addition, compared with Am(III) or Np(V), accessible site in the HA for Np(IV) seems to be quite limited.

---

Radiochemistry Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

\* Inspection and Development Company

## 目 次

1はじめに .....	1
1.1 研究の背景 .....	1
1.2 前報における課題 .....	2
1.3 本報告の目的 .....	3
2 実験 .....	3
2.1 試薬等 .....	3
2.2 フミン酸の特性評価試験 .....	3
2.3 フミン酸と Np(IV)との錯生成試験 .....	4
2.4 評価方法 .....	5
3 結果 .....	9
3.1 フミン酸の酸解離特性評価試験 .....	9
3.2 フミン酸と Np(IV)の錯生成試験 .....	10
4 考察 .....	12
4.1 酸解離挙動 .....	12
4.2 Np-HA 錯生成挙動に及ぼす HA 分子量の影響 .....	12
4.3 Np 及び Np-HA の抽出挙動 .....	12
4.4 Np-HA 錯生成挙動の kinetics .....	14
4.5 Np(IV)とフミン酸の錯生成定数 .....	14
4.6 錯生成に寄与するフミン酸サイトの割合 .....	15
5 おわりに .....	16
5.1 まとめ .....	16
5.2 今後の予定 .....	17
参考文献 .....	18

## 表 目 次

Table 2.2-1 Experimental conditions for acid-base titration of humic acid. ....	21
Table 2.3-1 Experimental conditions for complexation experiment. ....	21
Table 3.1-1 Concentration of solutions used for acid-base titlation. ....	22
Table 3.1-2 Comparison of NICA-Donnan parameters. ....	22
Table 4.6-1 Comparison of LC among Actinide ions. ....	23

## 図 目 次

Fig.2.1-1 Purification of Aldrich Humic acid. ....	24
Fig.2.1-2 Removal of $\text{Cl}^-$ by Ion-exchange. ....	25
Fig.2.1-3 Washing of the dialysis membrane tube. ....	26
Fig.2.3-1 Flow sheet for sample preparation for measurement of Np concentration in the experimental solution. ....	27
Fig.3.1-1 Evaluation of intrinsic viscosity of humic acid. ....	28
Fig.3.1-2 Calibration of electrode for $\text{pH}_c$ measurement. ....	29
Fig.3.1-3 Base titration curves of humic acid. ....	30
Fig.3.1-4 Calculated Donnan potential from base titration of humic acid. ....	31
Fig.3.1-5 Fitting by NICA-Donnan model to titration curve of humic acid. ....	32
Fig.3.2-1 Time dependency of Np concentration in filtrate of UF with different MWCO. ....	35
Fig.3.2-2 Evolution of ratio of Np extracted and solved in the solution during solvent extraction to total Np. ....	36
Fig.3.2-3 Size fraction of Np in the solution containing humic acid. ....	37
Fig.3.2-4 Effect of HA concentration on Np concentration. ....	38
Fig.3.2-5 Effect of HA concentration on the ratio of Np extracted and solved in the solution during solvent extraction to total Np. ....	39
Fig.4.1-1 Comparison of titration curves of PAHA with that of reference. ....	40

## 1. はじめに

### 1.1 研究の背景

高レベル放射性廃棄物の地層処分環境下では、緩衝材材料であるベントナイト中や地下深部の地質媒体中に存在する有機物および地下水中に存在する有機物が、放射性核種と相互作用を起こし、溶解度や収着挙動などに影響を与える可能性があることが指摘されている(核燃料サイクル開発機構, 1999)。著者らはこれまでに、フミン酸(HA)共存下でIV価ネプツニウム(Np(IV))の溶解度試験を実施してきた(飛塚ら, 2003)。過飽和法によりpH8, Eh~-300mV, イオン強度0.1, 0~1,000 mg/lのHA共存下でNp(IV)の溶液中濃度を測定したところ、HA濃度の上昇に伴い溶液中のNp濃度の上昇が認められた。

この試験において天然有機物の代表として取り上げた HA は、地下水や土中、ベントナイト内部等にも広く存在する高分子有機物であるが、存在環境によって分子量分布が数百から数十万の範囲で変化し、分子内の官能基の種類や存在比も不定であるような不均質物質である(Stevenson, 1994)。このような天然有機化合物と放射性核種との錯形成や収着等については多くの研究がなされてきたが、その中には天然有機物の分子量分布が核種の分配に影響を及ぼすとの報告がある。

例えば、Nagao らは、HA と Eu(III)との錯形成、及び砂質土壤に対する Eu の収着挙動への HA の影響について報告している(Nagao, et al., 1996)。HA は、Aldrich 社の市販品を精製したものに加え、榛名湖の堆積物、牛久黒ボク土、水戸黒ボク土から抽出した。HA 濃度 0.002 mg/l 相当、Eu(III) 0.099 mol/l と砂質土壤 0.5 g を混合し、バッチ法による収着試験を行った。限外ろ過(UF)膜の分画分子量(MWCO)を 5,000 未満、5,000 ~ 10,000 等に変えて分子量の領域ごとに Eu(III)濃度を定量したところ、MWCO 5,000 以上のろ液において特に Eu(III)濃度が高かったという。

さらに Nagao らは、別報において、pH8~9 における  $^{238}\text{Pu}$  や  $^{241}\text{Am}$  と茂原の海水性地下水から抽出したフルボ酸(FA)との錯形成を報告している(Nagao, et al., 1999)。I=0.01 及び 0.75 eq/l の条件下で、FA 10 mg/l に Pu( $6.7 \times 10^{-9}$  mol/l) または Am( $7.6 \times 10^{-9}$  mol/l) を共存させ、 $0.45 \mu\text{m}$  の精密ろ過膜並びに MWCO 100,000, 30,000, 10,000 及び 5,000 の UF でろ過し、ろ液中に含まれる核種濃度を比較したところ、イオン強度とは無関係に、Pu の分配傾向は FA の分子量分布と明らかな相関があったのに対し、Am の分配傾向にはほとんど見られなかった。限外ろ過膜の MWCO に注目すると、I=0.01 のとき特に 10,000~30,000 の FA と Am が選択的に錯形成したという。

また Sakamoto らは  $^{237}\text{Np}$  に対し、カナダ・AECL の Chalk River Laboratory(pH5.5) と URL (pH9.5, 深度 240m 地点) から採取された天然 FA、及び Aldrich 社の市販 HA (精製の有無は不明) の 3つについて、Np(V)と共存させ  $0.45 \mu\text{m}$  の精密ろ過膜並びに MWCO 100,000, 30,000, 10,000 及び 5,000 の UF でろ過し、分子量ごとの分配傾向を報告している(Sakamoto, et al., 1995)。Np(V)を添加する前の段階で、FA の分子量は主に 5,000 未満であり、HA は 5,000~100,000 であったとしている。イオン強

度 0.01, pH5.5 または 9.5において腐植物質 20 mg/l と Np(V)( $1 \times 10^{-5}$  mol/l)と共存させた場合, 二つの FA に対してはほぼ 100%の Np が分子量 5,000 未満に分配した。これに対し, HA は pH によって分配傾向が異なり, pH5.5 では 5,000 に約 50%の Np が含まれていたが, pH9.5 においては 5,000 未満に約 30%, 5,000~10,000 に約 50%分配した, と報告している。

このように, 核種と腐植物質との相互作用は, pH やイオン強度はもとより, 少なくとも腐植物質の分子量分布に相関関係があり, その傾向は核種によって異なると考えられる。しかしながらこのような観点でデータが取得された例は多くない。

## 1.2 前報における課題

前報(飛塚ら, 2003)では, Np の初期濃度  $10^{-3}$ ,  $10^{-5}$  及び  $10^{-7}$  mol/l の条件で, HA が 5 ~1,000mg/l 存在した場合に Np(IV)溶解度に及ぼす影響を調べ, みかけの錯生成定数  $\beta$  を求めた。それによると, HA の濃度が 50mg/l 以上になると Np 溶解度の上昇が認められ, 錯生成定数は 4.13 と Np(V) と同程度の値が得られた。したがって, 天然に存在する濃度の HA であれば, Np 溶解度に及ぼす影響は小さいと結論づけている。

しかし, 以下のような問題点も明らかになった。

- 精製 Aldrich HA の酸解離容量としては, 4.72~4.78 meq/g(Tochiyama, et al., 2000), 4.60 meq/g (Seibert, et al., 2001), 5.4 meq/g(Reiller, et al., 2003)といった値が報告されている。これに対し前報(飛塚ら, 2003)では, 23.4 meq/g と大きな値を報告しており, 精製時に使用した塩酸(HCl)の残留等が考えられるため, 再評価が必要である。
- pH8, Eh-300mV 程度と, Np の溶存化学種としては Np(IV)が支配的と考えられる領域であるにもかかわらず, 大部分は Np(V)としている。この設定が妥当であるか, 確認する必要がある。
- Np(IV)及び Np(V)の濃度は, TTA・キシレン溶媒抽出により決定している。この方法の場合, Np を 100%近く抽出するためには, pH を 4~0 程度に調整することが必要(Foti and Freiling, 1964)と考えられる。前報(飛塚ら, 2003)では, pH を下げることによって HA が沈殿し, それに伴い Np が損失されることを避けるため, pH 調整せずに pH8 程度のまま溶媒抽出を行った。この条件で, Np(IV)が全て抽出されているか, 疑問が残る。また, Np(IV)-HA 錯体が, 溶媒抽出の際に解離して, Np(IV)が全て抽出されているかについても, 確認する必要がある。
- 溶媒抽出に先立ち MWCO 10,000 の UF でろ過しているが, HA の一部がろ過され, 一部がろ液中に残っている可能性がある。したがって, Np(IV)と Np(IV)-HA 錯体を明確に区別するために, より MWCO の小さい UF でのろ過結果と比較する必要がある。

### 1.3 本報告の目的

以上の課題をふまえ、以下の3点を目的として試験を行ったので報告する。

- ①TTA抽出法によりNpの原子価を確認する際に、pHを下げてから抽出操作を行い、Npの抽出率を上げることにより、より正確なNp(IV)及び(V)の存在割合を求める。
- ②新たに取得したHAの酸解離挙動に基づき、Np(IV)とHAの錯生成定数の再評価を試みる。
- ③Np(IV)とHAの錯生成挙動に及ぼすHAの分子量の影響を調べる。

## 2. 実験

### 2.1 試薬等

#### 2.1.1 フミン酸

HAは、前報(飛塚ら、2003)と同様、精製したAldrich社製HA(PAHA)を用いた。精製方法をFig.2.1-1に、透析膜によるHA中の塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)除去手順の詳細をFig.2.1-2に、透析膜の洗浄方法をFig.2.1-3に示す。

精製したHA 80 mgをポリプロピレン容器に秤量し、グローブボックスへの搬入及びボックス内での溶液調製時に粉末が飛散・損失しないよう、蒸留水3 mlを添加してから、雰囲気制御グローブボックスに搬入した。ボックス内で、脱炭酸済みの0.01 mol/l水酸化ナトリウム(NaOH)溶液を37 ml添加して、2 g/lのHA溶液40 mlを調製した。

#### 2.1.2 Np

Npのストック溶液は1 mol/l過塩素酸(HClO<sub>4</sub>)溶液で、Np-237濃度は100 kBq/mlである。これは、 $1.62 \times 10^{-2}$  mol/lに相当する。

#### 2.1.3 蒸留水及びその他の試薬

実験に用いた蒸留水は、二段蒸留水をAr雰囲気の雰囲気制御グローブボックス中で一昼夜バブリングしたもの用いた。また、その他の試薬は、すべて試薬特級グレードのものを用いた。

### 2.2 フミン酸の特性評価試験

#### 2.2.1 酸塩基滴定方法

まず、酸塩基滴定により、0.1 mol/l NaClO<sub>4</sub>溶液中のHAの酸解離挙動を調べた。

実験は、炭酸の影響を避けるため、窒素雰囲気グローブボックス中で行った。滴定装置は、TOA製自動スタート滴定装置(AUT-211)、ビュレット&電極切換器(BE-321)、自動ビュレット(ABT-101)を用いた。滴定する溶液には過塩素酸ナトリウム(NaClO<sub>4</sub>)が含まれており、pH電極の内部液に塩化カリウム(KCl)を用いることによって液絡部に過塩素酸カリウム(KClO<sub>4</sub>)の沈殿が生ずる可能性があるため、内部液を0.1 mol/l NaClO<sub>4</sub>溶液とし

た。電位読み値の  $pH_c$  への変換のため、溶液中の水素イオン濃度が既知の溶液を数種類調製し、その溶液の電位を測定して校正直線を作成した。校正溶液は、0.1 mol/l の NaOH 溶液、塩酸(HCl)溶液及び酢酸(CH<sub>3</sub>COOH)溶液を用いたが、各溶液の正確な規定度は、粉末試薬を 0.1 mg オーダーまで正確に秤量し調製した 0.1 mol/l スルファミン酸(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H)溶液、あるいは、スルファミン酸溶液で規定度評価後の 0.1 mol/l NaOH 溶液で滴定して求めた。

滴定する HA 溶液は、以下の手順で調製した。HA 25 mg を 0.1 mg オーダーまで正確に秤量し、蒸留水 1 ml で湿らせた状態でガラス容器に入れ、霧囲気制御グローブボックス中に搬入する。ボックス内で、これに 0.1 mol/l NaOH 溶液 2.5 ml あるいは 3 ml 及び 0.12 mol/l NaClO<sub>4</sub> 溶液 40 ml を添加する。この時、pH は 11~11.8 程度であった。これにまず HCl を添加し、pH を 3 に調整後、溶液を滴定に供した。

滴定条件を Table 2.2·1 に示す。滴定装置の各パラメータは、装置内にデフォルトで設定されている標準モードを基本とした。1 回に注入する溶液量は 0.05, 0.01 及び 0.005 ml とし、90 秒毎に電位の変化を測定して、90 秒間の電位変化が 3 mV( $pH_c$  で 0.05 に相当)以内であれば、次の溶液を添加することとした。滴定終点は  $pH_c$  11 とした。

### 2.2.2 粘性率測定方法

後述する NICA-Donnan モデルで酸解離挙動を解析する際には、HA 粒子の体積に関する情報が必要となる。そこで、AIN-シュタインの粘度式に基づいて HA 粒子の体積を求めるため、HA 溶液の粘性率を求めた。

測定にはオストワルド相対粘度計を用いた。溶液は 0.1 mol/l NaClO<sub>4</sub> 溶液とし、HA が溶解しやすいように、0.03 mol/l の濃度となるよう NaOH を添加した。HA の濃度は 1.6, 4.0 及び 10 g/l とし、一つの濃度について測定は 10 回行い、平均値及び標準偏差を求めた。

### 2.3 フミン酸と Np(IV)との錯生成試験

以下の実験は、 $\alpha$  放射能測定を除き、すべて酸素濃度 1 ppm 以下の Ar 霧囲気グローブボックス内で行った。

#### 2.3.1 実験方法

錯生成試験条件を Table 2.3·1 に示す。試験は過飽和法によるバッチ式試験とした。30 ml のポリプロピレン容器に、Table 2.3·1 に示す濃度となるよう、Np ストック溶液、HA 溶液、0.5 mol/l 亜二チオノ酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)溶液、4 mol/l 過塩素酸ナトリウム(NaClO<sub>4</sub>)溶液及び蒸留水を入れ、HA 濃度の異なる 30 ml の試験溶液 5 バッチを調整した。

調整後、pH 及び酸化還元電位を pH-イオンメータ（東亜ディーケー工業 IM-55G）及び pH 電極（東亜ディーケー工業 GST-5421C）を用いて測定した。電極内部液は、

2.2.1 と同様  $0.1\text{ mol/l}$   $\text{NaClO}_4$  溶液とし、あらかじめ水素イオン濃度既知の試料を用いて電位値と pH 値の校正直線を作成して、電位の読み値を pH 値に変換した。調整後の pH 値は、すべての試料について pH 6 程度だったため、 $\text{NaOH}$  溶液を用いて pH 8 に調整した。この時、酸化還元電位は、 $-300\text{ mV}$  程度であった。

pH 調整後、試験容器を  $60\text{ rpm}$  で振とうし、一定期間毎に次項に示す方法で試料を採取・分析した。

### 2.3.2 Np の濃度測定方法

溶液中の Np(IV) 及び Np(V) 濃度を測定するとともに、それらの分子量分布を調べるために、限外ろ過(UF)した後、TTA・キシレン抽出を行った。Np の放射能測定は、液体シンチレーション測定法で行った。

測定用試料の調製フローを Fig.2.3-1 に示す。試験溶液から  $600\mu\text{l}$  を分取し、MWCO 3,000, 10,000 あるいは 50,000 の UF でろ過する。ろ液のうち、 $100\mu\text{l}$  を分析試料①とする。遠沈管に、ろ液  $300\mu\text{l}$  を採取し、これに  $6\text{M HCl}$   $200\mu\text{l}$  及び  $0.5\text{ mol/l TTA\text{-}キシレン溶液}$   $500\mu\text{l}$  を添加する。これを 10 分間振とうした後、 $7,000\text{ rpm}$  で 1 分間遠心分離する。無機相のうち  $100\mu\text{l}$  を分取し、分析試料②とする。有機相  $500\mu\text{l}$  に  $10\text{N HNO}_3$   $500\mu\text{l}$  を添加し、これを 10 分間振とうした後、 $7,000\text{ rpm}$  で 1 分間遠心分離する。無機相のうち  $100\mu\text{l}$  を分取し、これを分析試料③とする。

それぞれの分析試料  $100\mu\text{l}$  に  $1\text{ mol/l HNO}_3$  を  $900\mu\text{l}$  ずつ添加する。ここから、 $900\mu\text{l}$  を分取し、液体シンチレータ(Packard 社製 Ultima Gold XR)3 ml の入ったバイアルに入れ、液体シンチレーションカウンタ(Packard 社製 TRI-CARB 2770TR/SL)で放射能量を測定する。測定時間は 2 時間とした。

## 2.4 評価方法

### 2.4.1 フミン酸の酸解離特性

#### 1) NICA-Donnan モデル

HA と金属イオンとの錯生成挙動を評価する際には、錯生成に寄与する HA 中の官能基群、特にプロトンを放出するグループが重要である。過去の分析から、HA には弱酸の性質を示すカルボキシル基やフェノール性水酸基が、合計  $4\sim6\text{ meq/g}$  程度含まれている(Tipping, 2002)。これらの官能基の酸解離挙動は、酸塩基滴定により調べることができるが、その滴定曲線は化学的な不均質性（官能基の酸解離定数が基により異なること）と静電相互作用により特徴づけられる。しかし、その複雑な挙動を厳密に評価することは合理的ではなく、いくつかの仮定に基づくシンプルなモデルにより解析することが合理的と考えられ、そのようなモデルが提案されてきた(Tipping, 2002)。特に、酸塩基滴定では、pH 3.5 以下あるいは 10.5 以上になると、誤差が指數関数的に大きくなることから、pH 3.5~10.5 の間で取得されたデータを用いるべきである(Milne, et al.,

2001)。しかし、pH 3.5 以下の領域すでに HA からの水素の解離は始まるため、pH3.5 ~10.5 の酸塩基滴定で全 pH 領域にわたる HA の酸解離挙動を評価できるよう、いくつかのフィッティングパラメータを持ったモデルが望ましい。

Kinninburgh らにより開発された NICA-Donnan モデルは、そのようなモデルの一つである(例えば、Kinninburgh, et al., 1998)。このモデルでは、HA 官能基の不均質性を NICA (Non-Ideal Competitive Adsorption) モデルで、静電相互作用を Donnan モデルで考慮している。

NICA モデルは、各収着サイトの収着特性を以下に示す Langmuir-Freundlich 型の収着等温式で表し、その線形和によって HA 内の複数サイトの寄与を考慮したものである。

$$\theta = \frac{(Kc)^m}{1 + (Kc)^m} \quad (2.4-1)$$

ここで、

$\theta$  : サイトの占有率

K : 収着の強さを表す定数

m : 収着サイトの不均質性を表す定数

c : 被収着物質濃度

である。

一方、Donnan モデルは、球形粒子の静電ポテンシャルを、内部で均一、表面外側で 0 (電荷が粒子内部で完全に中和されると仮定、このような粒子を Donnan ゲルという) とすることにより、収着サイト近傍での静電ポテンシャルを求めるものである(Avena, et al., 1999)。Avena らによると、Donnan モデルでは、粒子中のイオン濃度は粒子中の静電ポテンシャル  $\Psi_D$  を用いて、次式で表される(Avena, et al., 1999)。

$$c_D = c \exp\left(-\frac{zF\Psi_D}{RT}\right) \quad (2.4-2)$$

ここで、

$c_D$ , c : 粒子中及びバルク中のイオン濃度(mol/l)

z : イオンの電荷

$\Psi_D$  : 粒子中の静電ポテンシャル(V)

F : ファラデー定数( $=9.648456 \times 10^4$  C/mol)

R : 気体定数( $=8.31441$  J/mol · K)

T : 絶対温度(K)

である。また、この時、粒子の内外では次式で示される電気的中性条件が成り立つことが必要であるとしている。

$$\frac{Q}{V_D} + \sum_j z_j (c_{D,j} - c_j) = 0 \quad (2.4-3)$$

ここで、添字の j は溶液中のイオン種を表し、

$Q$ ：粒子の電荷(eq/kg)

$V_D$ ：粒子の Donnan 体積(l/kg)

である。(2.4-2)式及び(2.4-3)式から、粒子中の電荷密度について、次の式が導かれる。

$$\rho_D = -\frac{FQ}{V_D} = F \sum_j z_j c_j \left[ \exp\left(-\frac{z_j F \Psi_D}{RT}\right) - 1 \right] \quad (2.4-4)$$

ここで、

$\rho_D$ ：粒子中の電荷密度(C/l)

である。したがって、粒子の電荷と Donnan 体積が分かれれば、(2.4-4)式に基づき静電ポテンシャルを求めることができる。

粒子の電荷は、酸塩基滴定により求めることができる。粒子の体積は、例えば、粘性率測定により、以下の式から求めることができる(Avena, et al., 1999)。

$$[\eta] = 2.5 V_D \quad (2.4-5)$$

ここで、 $[\eta](l/kg)$ は HA 溶液の固有粘度（あるいは極限粘度数）で、以下の式から求めることができる(Stevensen, 1994)。

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_0}{c} \quad (2.4-6)$$

ここで、

$\eta_{sp}$ ：比粘性率

$\eta$ ：溶液の粘性率(Pa · s)

$\eta_0$ ：溶媒の粘性率(Pa · s)

である。

また、Donnan 体積とイオン強度の間には、次のような経験則が成り立つ(Milne, et al., 2001)。

$$\log V_D = b(1 - \log I) - 1 \quad (2.4-7)$$

ここで、I はイオン強度(eq/l)で、b は定数である。したがって、異なるイオン強度で酸塩基滴定を行うことにより、(2.4-4)及び(2.4-7)式に基づく解析で b もフィッティングパラメータとして決定することができる。

## 2)NICA-Donnan パラメータの導出

HA とプロトンの相互作用に関し、Milne らは、NICA-Donnan モデルに基づき、カルボキシル基に代表される解離しやすい収着基と、フェノール性水酸基に代表される解離しにくい収着基の 2 つを仮定し、HA 中のプロトン密度を以下の式で与えている(Milne, et al., 2001)。

$$Q_H = Q_{\max 1,H} \frac{(\tilde{K}_{H1}[H_S])^{m_1}}{1 + (\tilde{K}_{H1}[H_S])^{m_1}} + Q_{\max 2,H} \frac{(\tilde{K}_{H2}[H_S])^{m_2}}{1 + (\tilde{K}_{H2}[H_S])^{m_2}} \quad (2.4-8)$$

ここで、添字の 1 及び 2 は仮定した 2 つのサイトを示し、

$Q_H$ : HA 中の解離していないプロトン密度(meq/g)

$Q_{\max,H}$ : 各サイト密度(meq/g)

$K_H$ : プロトンに対する各サイトの親和性分布の中心値

$m$ : 固有親和定数 (親和性分布の幅を与える)

$[H_S]$ : 収着サイト近傍でのプロトン濃度(mol/l)

である。また、収着サイト近傍でのプロトン濃度は、(2.4-2)式及びバルク中のプロトン濃度から求めることができる。したがって、(2.4-8)式中のパラメータのうち、サイト 1 及び 2 に対する  $Q_{\max,H}$ ,  $K_H$  及び  $m$  の 6 個が、フィッティングパラメータとなる。

そこで、以下の手順でこれらの NICA-Donnan パラメータを求ることとする。

① HA の濃度を変えて HA 溶液の粘性率を測定し、(2.4-5)及び(2.4-6)式から  $V_D$  を求め る。

② イオン強度一定の条件下で HA 溶液の酸塩基滴定を行い、pH-Q<sub>H</sub> 曲線を取得する。

$Q_H$  は、各点での溶存化学種の電荷バランス（総和が 0）から求めた。

③  $V_D$  及び(2.4-4)式から、各 pH における静電ポテンシャル  $\Psi_D$  及び収着サイト近傍でのプロトン濃度  $[H_S]$  を求める。

④  $Q_H \cdot [H_S]$  データを(2.4-8)式に基づき最小二乗フィッティングし、6 個のパラメータを 求める。

#### 2.4.2 Np(IV) とフミン酸の錯生成定数

不均質な HA と金属イオンとの相互作用モデルとしては、Charge Neutralization Model(Kim and Czerwinski, 1996), 前述の NICA-Donnan モデル (Kinniburgh, et al., 1998), conservative roof モデル(Hummel, et al., 2000) 等いくつかのモデルが提案されているが、ここでは最もシンプルな見かけの錯生成定数の形で評価した。これは、次の式で定義される(例えば、Tochiyama, et al., 2000)。

$$\beta_\alpha = \frac{[MHA]}{[M][HA^-]} = \frac{[MHA]}{[M]C_R \alpha} \quad (2.4-9)$$

ここで、

$\beta_\alpha$ : 見かけの錯生成定数(l/mol)

$[MHA]$ : 錯生成している金属イオン濃度(mol/l)

$[M]$ : 錯生成していない金属イオン濃度(mol/l)

$[HA^-]$ : 錯生成していない HA 中のプロトン解離サイト濃度(mol/l)

$C_R$ : HA 中の全プロトン交換サイト濃度(mol/l)

$\alpha$  : HA 中のプロトン交換サイトの解離度

である。

(2.4-9)式から  $\beta_\alpha$  を求める際には、錯生成していない金属イオン濃度、本報の場合、 $[Np^{4+}]$  が必要となる。しかし、今回試験を行った pH-Eh 領域では、 $[Np^{4+}]$  は極めて低く、直接測定することは困難である。そこで、熱力学データベース(Yui, et al., 1999)に基づき、試験 pH-Eh 領域での  $[Np^{4+}]$  を推定した。試験領域での溶解度制限固相は  $NpO_2(am)$  と考えられるため、以下のデータから試験 pH での  $[Np^{4+}]$  を求めた。この時、例えば pH8 では  $\log[Np^{4+}] = -30.5$  となる。



### 2.4.3 活量補正

活量補正是、以下に示す Davies の式で行った。

$$\log \gamma = -0.51z^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (2.4-11)$$

ここで、

$\gamma$  : 活量係数

$z$  : イオン種の電荷

$I$  : イオン強度

である。

## 3. 結果

### 3.1 フミン酸の酸解離特性評価試験

#### 3.1.1 粘性率測定と Donnan 体積の算出

HA 溶液の固有粘度の測定結果を Fig.3.1-1 に示す。横軸は HA 濃度、縦軸は相対粘性率を HA 濃度で割った値を示している。これらの点の近似直線の y 切片が、(2.4-6) 式に示す極限値すなわち固有粘度になる。グラフから、この固有粘度は 4.0 l/kg と求められた。この値から、(2.4-5)式に基づき HA 粒子の Donnan 体積は 1.6 l/kg と求められ、(2.4-7)式からパラメータ  $b$  の値は 0.62 と求められた。

#### 3.1.2 酸解離挙動測定

##### (1) 電極校正

電極校正に用いた溶液濃度の評価結果を Table 3.1-1 に、これらの溶液を用いて行った電極の校正結果を Fig.3.1-2 に示す。図中の直線が最小二乗フィッティングにより求められた校正直線である。

## (2)滴定曲線

校正した電極を用いて行った HA の酸塩基滴定結果を Fig.3.1-3 に示す。横軸は電極読み値から変換した  $pH_c$ , 縦軸は HA の電荷密度である。滴下量が 0.05 ml の場合, 他の 2 つの場合に比べてやや電荷密度が低くなっている。プロトンの解離が十分平衡に達していなかった可能性がある。滴下量が 0.01 及び 0.005 ml の場合, ほぼ同様の滴定曲線が得られており, 解離は平衡に達していると考えられる。これらの滴定曲線に対し, (2.4-4)式から各  $pH_c$  における静電ポテンシャルを求めた。結果を Fig.3.1-4 に示す。いずれの滴下条件でも, 同様のポテンシャル曲線が得られている。

## (3)NICA-Donnan パラメータの導出

これらの滴定曲線に対し(2.4-8)式をフィッティングさせて, 実験値との残差二乗和が最小となるよう 6 個のパラメータの値を求めた。なお, フィッティングは, より  $pH_c$  測定の誤差が小さいと考えられる  $pH_c$  4.5 から 9.5 の間の値に対して行った。求められたフィッティングパラメータ値を Table 3.1-2 に, グラフを Fig.3.1-5 に示す。マークは実験結果, 実線は NICA-Donnan パラメータに基づく計算値である。表には比較のため, Milne らの報告値も載せた(Milne, et al., 2001)。表より, 0.01 及び 0.005 ml/drop の場合, ほぼ同程度の値が得られたが, Milne らの値と比較すると, 特に低 pH 領域で解離する官能基密度が高くなっていることが分かる。

## 3.2 フミン酸と Np(IV)の錯生成試験

### 3.2.1 Np 濃度の経時変化

Np 濃度の経時変化を Fig.3.2-1 に示す。HA 濃度  $[HA]=0$  の場合, 時間とともに全 Np 濃度は減少し, 56 日以降は検出限界以下になっている。 $[HA]=5 \text{ mg/l}$  の場合も, 全 Np, 抽出 Np, 非抽出 Np とも時間とともに減少し, 112 日でほぼ平衡に達している。 $[HA]=50$  及び  $100 \text{ mg/l}$  になると, 全 Np は 14 日でほぼ平衡に達しており, 抽出 Np についても 35 日後には平衡に達していると考えられるが, 非抽出 Np は 156 日でも依然減少傾向にある。特に  $100 \text{ mg/l}$  の場合, 試験初期には非抽出 Np が抽出 Np より多く, 14 日付近で逆転するという傾向が認められ, [HA]が  $5 \text{ mg/l}$  以下の時とは異なる kinetics の存在が示唆される。 $[HA]=500 \text{ mg/l}$  になると, 明確な濃度変化の傾向は認められないが, 抽出 Np より非抽出 Np の割合が高くなっているのが分かる。

また, TTA-キシレン溶媒抽出時における, 全 Np に対する抽出 Np と非抽出 Np の割合の経時変化を Fig.3.2-2 に示す。 $[HA]=0$  (35 日以降は検出限界以下のためデータなし) 及び  $5 \text{ mg/l}$  の場合は 0.8 程度の値を示すが,  $50$  及び  $100 \text{ mg/l}$  の場合, 初期には 0.8 だったのが時間とともに減少し, 156 日後には 0.5 程度の値を示した。 $500 \text{ mg/l}$  の場合は, 7 日から 0.5~0.6 と低い値を示し, それが時間とともに減少, 156 日後には 0.35 程度の値を示した。このように, [HA]が高くなると, この割合を減少させる何らかの kinetics が存在することが考えられる。

### 3.2.2 溶液中 Np の分子量分布

156 日後の試験溶液を MWCO 3,000, 10,000 及び 50,000 の UF でろ過したろ液中の Np 濃度を測定し、50,000 のろ液中の Np 濃度を 1 とした場合の、溶液中の Np 分子量分布を調べた結果を Fig.3.2-3 に示す。なお、 $[HA] > 50 \text{ mg/l}$  の場合、50,000 ろ液中の Np 濃度は添加した Np 濃度とほぼ同程度であった。また、HA が入っていない場合は、いずれのろ液中でも Np 濃度が検出限界以下だったため示していない。 $[HA] = 5 \text{ mg/l}$  の場合、MWCO 3,000 以下のフラクションは検出限界(9%)以下であるが、 $[HA] > 50 \text{ mg/l}$  の場合いずれも、3,000 以下のフラクションは 1% 以下である。MWCO が 3,000 以上 10,000 以下のフラクションは  $[HA]$  によらず 60% 程度であり、その他のフラクションは 40% 程度という結果となった。

### 3.2.3 HA 濃度の影響

溶液中の Np 濃度に及ぼす HA 濃度の影響を Fig.3.2-4 に示す。データは、156 日後の溶液を MWCO 50,000 の UF でろ過したろ液中の全 Np、TTA・キシレン溶液に抽出された Np 及び抽出されなかった Np の濃度を、それぞれ示している。

$[HA] = 0$  の場合は検出限界以下、すなわち、 $5.13 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$  以下であった。 $[HA] = 5 \text{ mg/l}$  の場合は、全 Np で  $6.77 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$  と、 $[HA] = 0$  の場合に比べ、少なくとも 1 衍以上高い濃度を示している。したがって、HA が 5 mg/l 存在した場合でも、Np 濃度に影響を与えると言える。

$[HA] > 50 \text{ mg/l}$  になると、全 Np 濃度は初期添加 Np 濃度とほぼ等しくなることから、ほとんど全ての Np が HA に収着されていると考えられる。

一方、TTA・キシレン溶液に抽出された Np の濃度は、全 Np と同様、HA 濃度とともに上昇し、 $[HA] = 50$  及び  $100 \text{ mg/l}$  で同程度の値を示したが、 $[HA] = 500 \text{ mg/l}$  では大きく減少した。これは、抽出に先立ち pH を下げるために酸を添加した際に、HA が沈殿、それに Np が付随し、無機／有機相の遠心分離時に、沈殿が遠沈管底に固着して損失されたため、と考えられる。

TTA・キシレン溶液に抽出されなかった Np の濃度は、HA 濃度とともに上昇し、 $[HA] = 500 \text{ mg/l}$  においても濃度の減少は認められなかった。

TTA・キシレン溶媒抽出時における、全 Np に対する抽出 Np と非抽出 Np の割合に及ぼす HA 濃度の影響を Fig.3.2-5 に示す。HA 濃度とともにこの割合は減少した。これは、前述のように溶媒抽出の際に生成した HA 沈殿に Np が付随して損失されたものと考えられる。

1.2 で述べたように、TTA・キシレン溶媒抽出法によって Np の原子価（特に IV 価と V 価の判別）の場合、抽出率を上げるために pH を 4~0 程度に調整することが必要(Foti and Freiling, 1964)である。しかし、pH が低くなると、特に HA 濃度が高い

場合に、Np の一部が HA とともに沈殿することにより損失される可能性が高く、定量的な評価が困難であることが明らかになった。Np の原子価を確認する方法としては、他に吸光光度法、レーザー光音響分光法等の分光学的な方法があるものの、溶媒抽出と放射能測定を組み合わせた方法に比べると検出限界が高く、本試験系にそのまま適用することは困難と考える。今後、これらの方法の改良も含め、Np 原子価の確認方法を検討していく。

#### 4. 考察

##### 4.1 酸解離挙動

Table 3.1-2 に示したように、酸塩基滴定から得られた NICA-Donnan パラメータ、特に、酸解離容量を文献値(Milne, et al., 2001)と比較すると、親和性の低いグループの容量が文献値より大きく、このため全酸解離容量が大きな値になっていることが分かる。この原因の一つとして、滴定開始点における電荷密度の差が考えられる。Milne らのパラメータに基づく計算値と 0.005 ml/drop の比較を Fig.4.1-1 に示す。グラフの形はほぼ同じであるが、本試験での各 pH における電荷密度が約 0.8 meq/g 高くなっている。したがって、電荷密度の算出に何らかの誤差が加わったために測定値が高くなつた可能性が考えられる。今後、誤差の原因を追及するとともに、さらに滴定の回数を増やしてより高い精度でパラメータを評価していく。

本試験では、錯生成定数を求めるための pH 8 における HA の電荷密度を、滴加速度 0.005 ml/drop の条件で取得した滴定曲線から、4.35 meq/g と設定した。

##### 4.2 Np-HA 錯生成挙動に及ぼす HA 分子量の影響

ほとんど全ての Np が HA と錯生成していると考えられる HA>50 mg/l の場合、Np の存在割合は、50~70%程度が 3,000~10,000 の分子量範囲に、残りのほとんどが 10,000~50,000 に分布している。Aldrich の HA 分子量は、4,000~20,000 程度との報告がある(Tipping, 2002)。したがって、MWCO<3,000 のフラクションは、HA とは錯生成していない Np の溶存化学種と考えられる。したがって、この濃度を測定することにより、HA との錯生成の安定度定数を取得することができると考えられる。今回の液体シンチレーション測定や、以前行った  $\alpha$  スペクトル測定では検出限界以下であったため、今後 ICP-MS により MWCO 3,000 での UF 液中の Np 濃度定量を実施していく。

##### 4.3 Np 及び Np-HA の抽出挙動

Np(IV)-HA 濃度を見積もる上で、TTA-キシレン溶媒抽出時の挙動評価が重要なポイントとなる。今回の TTA-キシレン溶媒抽出では、大きく 3 つのフラクションがあることが分かる。すなわち、

- ① TTA-キシレンに抽出されるフラクション (抽出 Np)

- ②TTA・キシレンに抽出されないが、水相中に回収されるフラクション（非抽出 Np）
  - ③TTA・キシレンに抽出されず、水相中にも回収されないフラクション
- の 3 つである。

①については、HA と錯生成していない Np(IV) 及び HA と錯生成していたものの、pH を下げた際に Np(IV) として解離したものが考えられる。[HA]=0 の場合を見ると、7 日目の試料すでに抽出 Np が Np の大部分を占めており、また、試験期間中 pH8, Eh-300 mV がほぼ維持されていることから、試験期間を通じ、Np のほとんどは Np(IV) として存在していたと考えられる。

②については、Np(V) あるいはその錯体の可能性がある。[HA]=0 あるいは 5 mg/l の場合は、この可能性は十分考えられるものの、[HA]>50 mg/l になると徐々に②のフラクションが増加し、[HA]=500 mg/l の場合では、①のフラクションより多くなっている。Zeh らは、HA を 80 mg/L 程度含む地下水中に Np(V) を  $5 \times 10^{-5}$  mol/l 添加すると、93 日で Np(V) の吸光ピークはほとんど消滅することから、溶液中の HA により Np(V) が Np(IV) に還元されたとしている(Zeh, et al., 1999)。したがって、[HA]=500 mg/l の場合には、少なくとも 93 日程度で Np(V) はほとんど存在しないと考えられる。しかし、Fig.3.2-1 を見ると、110 日目でも非抽出 Np 濃度は、7 日目とほとんど変わっていない。したがって、特に [HA]>50 mg/L の場合には、Np(IV) の錯体で、pH を 0 程度に下げても沈殿せず、TTA・キシレンにも抽出されないようなものが存在する可能性が推定される。このような錯体として、FA 錯体が考えられる。本試験で用いている HA は、FA や他の不純物を取り除くため、試薬として市販されているものを精製している。しかし、その精製が不十分で FA が残留している可能性もある。今後、使用している HA のキャラクタリゼーション、特に FA 含有の有無について調べる必要がある。

③については、HA と錯体を作っていて、pH を下げた際に HA とともに沈殿した Np(IV) あるいは Np(V) が考えられる。しかし、①あるいは②のところで述べたように、Np(V) の存在は考えにくいことから、沈殿したのは Np(IV) 錯体と推定される。また、Zeh らも、Np  $5 \times 10^{-5}$  mol/l と HA 80 mg/l を含む溶液（混合 93 日後）を pH1 に調整した後遠心分離すると、上澄み液中の Np 濃度は初期濃度の 19% に低下するが、これは HA 沈殿に Np が結合しているためで、このような強い結合を示すのは Np(IV) であり、同じ条件で Np(V) なら解離して  $\text{NpO}_2^+$  になるであろう、としている(Zeh, et al., 1999)。これも、HA-Np(IV) 錯体の沈殿を支持している。今後、この沈殿を回収、アルカリに再溶解させた後、吸光度を測定する等して、HA-Np(IV) 錯体の存在を確認していく。なお、彼らは、同じ Np と HA を含む溶液を孔径 1 nm のフィルターでろ過すると、遠心ろ過した場合に比べ Np 濃度が平均 15.6% 低下するが、このフラクションを Np(IV)-FA としている。これは、②での考察を支持するものである。

#### 4.4 Np-HA 錯生成挙動の kinetics

Fig.3.2-1 及び 3.2-2 に示したように、Np-HA の錯生成挙動に関しては、3 種類の kinetics が認められた。すなわち、

- ①HA<5 mg/l で認められた、試験初期に（112 日以前）全 Np、非抽出 Np 及び抽出 Np 濃度が時間とともに減少する kinetics
- ②HA=50 及び 100 mg/l で認められた、試験期間を通して非抽出 Np 濃度が時間とともに減少する kinetics
- ③HA>50 mg/l で認められた、試験期間を通して、全 Np に対する抽出 Np と非抽出 Np の割合が低下する kinetics

である。

①については、4.3 の①で述べたように、Np のほとんどが Np(IV) として存在すると考えられること、添加した Np トレーサー溶液中では、Np は Np(V) として存在すると考えられることから、Np(V) から Np(IV) に還元され、溶解度制限固相である  $\text{NpO}_2(\text{am})$  として沈殿する kinetics と推定される。

②については、すなわち、時間とともに Np(IV)-FA 錯体が減少していることを意味する。また、後述するように、非抽出 Np の減少とともに、全 Np に対する抽出 Np と非抽出 Np の割合も低下している。このことから、Np(IV)-FA 錯体が減少し、Np(IV)-HA 錯体が増加していると推定される。この原因については、③で考察する。

③については、まず、解離しにくい HA 中のサイトと錯生成する Np(IV) が増えた可能性が考えられる。HA が金属イオンと錯生成する場合、HA 中の官能基が立体的に交差してサイトを構成するため、金属イオンにより錯生成容量が変わると言われている(Kim and Czerwinski, 1996)。したがって、Np(IV) のような多価イオンが安定に錯生成できる立体的なサイトは、HA の内部により多く存在するであろうことは、容易に推測できる。すなわち、この割合低下の減少、言い換えれば、pH を下げても解離しない強い HA-Np(IV) 結合の増加は、Np(IV) が HA 内部のより強い結合をするサイトに移動する kinetics と考えられる。このように、Np(IV) が内部のサイトへも移動することにより、結果的に HA-Np(IV) 錯体が増え、それが②のような Np(IV)-FA 錯体の減少につながった、と考えられる。

#### 4.5 Np(IV) とフミン酸の錯生成定数

(2.4-9)式に基づき、Np(IV) と HA の錯生成定数の導出を試みた。その際、錯生成試験のうち、HA 中の Np(IV) との結合可能サイトが、すべて Np(IV) と結合していると考えられる [HA]=5 mg/l のデータ(156 日目)を用いた。

(2.4-9)式中の変数のうち、

$$[\text{Np}\cdot\text{HA}] + [\text{HA}\cdot] = [\text{プロトン解離している HA 中のサイト濃度}] \quad (4.5\cdot1)$$

である。右辺の値は 4.1 での考察及び HA 濃度から、

$$(\text{pH } 8 \text{ での電荷密度}) \times [\text{HA}] = 4.35 \times 10^{-3} \times 5 \times 10^{-3} = 2.18 \times 10^{-5} \text{ eq/l} \quad (4.5\cdot2)$$

と求められる。[Np-HA]の値は、4.3での考察から、全Np濃度からNp(IV)-FA錯体と考えられる非抽出Np濃度を引いて、

$$[\text{Np-HA}] = 6.77 \times 10^{-7} - 8.41 \times 10^{-8} = 5.93 \times 10^{-7} \text{ mol/l} \quad (4.5-3)$$

と求められる。

次に、pH 8でのNp<sup>4+</sup>の濃度を(2.4-10)式に基づき求める。イオン強度は、Table 2.3-1に示すNaClO<sub>4</sub>及びNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>濃度から、0.25 mol/lと求められる。(2.4-11)式に基づき活量補正を行うと、pH 8における[Np<sup>4+</sup>]は(2.4-10)式から、log[Np<sup>4+</sup>]=-27.9と求められる。したがって、見かけの錯生成定数β<sub>a</sub>は、

$$\log \beta_a = \log[\text{Np-HA}] - \log[\text{Np}^{4+}] - \log[\text{HA}^-] = -6.23 + 27.87 + 4.67 = 26.31 \quad (4.5-4)$$

と求められる（数字の丸め方のため、小数点以下第2位はずれている）。

この数字の大きさは、ほとんど[Np<sup>4+</sup>]の濃度の設定で決まってしまうため、絶対値を他のアクチニドIV価、例えば、Th(IV)やPu(IV)と比べることは難しい。しかし、Np(V)について報告されている値（例えば、log β<sub>a</sub>=2.8～3.1（Tochiyama, et al., 2000））に比べると、非常に大きい値であり、Np(IV)との親和力の強さが推測できる。

#### 4.6 錯生成に寄与するフミン酸サイトの割合

4.5の場合、[Np-HA]とプロトン解離しているHA中のサイト濃度との比を求めるとき、

$$5.93 \times 10^{-7} / 2.18 \times 10^{-5} = 0.027 \quad (4.6-1)$$

となる。これは、プロトン解離しているサイトのうち、わずか3%のみがNp<sup>4+</sup>との錯生成に寄与しているにすぎないことを示している。このように、錯生成に寄与するHAサイトの割合が低い原因として、二つのことが推測される。

一つは、低いpHで解離するサイトとは親和性が低く、高いpHで解離するサイトとは親和性が高い、という可能性である。高いpHで解離するサイトは、すなわち、プロトンとの親和性が高いサイトであり、その傾向がNp(IV)との錯生成の場合にも当てはまるということは、考えられる。

もう一つの可能性は、Np(IV)がHAと多座配位するために、錯生成できるサイトが極めて限られる、ということである。4.4で述べたように、HAが金属イオンと錯生成する場合、HA中の官能基が立体的に交差してサイトを構成するため、金属イオンにより錯生成容量が変わると言われている（Kim and Czerwinski, 1996）。このような、金属イオンが錯生成しうるHA中のサイトの割合をLoading Capacity (LC)と定義し、この値を用いてHAと金属イオンの錯生成挙動を説明しようとするモデルが、Charge Neutralization Modelである。

そこで、今回の試験でのNp(IV)に対するLCを、以下のLCの定義式に基づき求めた。

$$LC = \frac{z[M^{z+}]^*}{(PEC)(HA)} \quad (4.6-2)$$

ここで、

LC : Loading Capacity

$z$  : イオンの電荷

$[M^{z+}]^*$  : HA と錯生成しうる最大金属イオン濃度(mol/l)

(PEC) : HA の酸解離容量(eq/g)

(HA) : HA 濃度(g/l)

である。今回の試験条件では、

$$LC = \frac{4 \times 5.93 \times 10^{-7}}{6 \times 10^{-3} \times 5 \times 10^{-3}} = 0.079 \quad (4.6-3)$$

と求められる。

LC の文献値を Table 4.6-1 に示す。Am(III)に比べて Np(V)の方が小さい値が報告されており、必ずしも電荷が大きい方が LC が大きいわけではないことが分かる。同じ Np で比較すると、今回 Np(IV)について得られた値は、Np(V)よりさらに小さい値で、錯生成できるサイトが限られていることが推測される。今後、Np(IV)と錯生成をした HA について酸塩基滴定を行い、収着サイトに関する知見を得ることを試みていく。

## 5. おわりに

### 5.1 まとめ

今回の試験で、以下のようないくつかの知見が得られた。

- 1) 酸塩基滴定を行い、NICA-Donnan モデルに基づくフィッティングにより、酸解離挙動の評価に必要なパラメータを求めた。また、滴定結果から、錯生成定数の導出に必要な pH 8 における HA の電荷密度を求め、4.35 meq/g の値を得た。
- 2) HA<5 mg/L の場合、全 Np 濃度は時間とともに減少し、100 日程度で平衡に達したが、これは Np が V 価から IV 価に還元され、溶解度制限固相である  $NpO_2(am)$  を生成する kinetics であると推測された。
- 3) HA=5 mg/l の場合でも、溶液中の全 Np 濃度は、HA=0 の場合に比べ 1 枠以上増加するのが認められた。また、HA>50 mg/l では、添加した  $10^{-5}$  mol/l の Np 全てが溶存化学種として存在した。
- 4) 溶媒抽出時のフラクションは、①抽出される Np、②抽出されない Np、③沈殿して回収されない Np、の 3 つに分けられた。このうち、①は Np(IV)あるいは解離しやすい結合の Np(IV)-HA 錯体から解離した Np(IV)、③は解離しにくい強い結合の Np(IV)-HA 錯体と考えられ、②については Np(IV)-FA 錯体の可能性が考えられた。このうち、②は HA>50 mg/l で時間とともに減少し、③は増加した。
- 5) Np(IV)と HA の錯生成定数として、 $\log \beta_a = 26.31$  が得られた。また、Am(III)や Np(V) に比べて小さい LC が得られ、Np(IV)が錯生成できるサイトが極めて限られていると推測された。

## 5.2 今後の予定

本研究に関し、今後以下の点を確認していく。

### 1) Np 溶解度に及ぼすフミン酸濃度の影響の詳細評価

IV 価のアクチニドのように、強酸性領域を除き、ほとんどの領域で加水分解種が存在すると、厳密に錯生成定数を求めるることは難しい。そこで、まず、HA 濃度と全 Np 濃度の関係を詳細に調べ、この実験系における Np 溶解度の増加傾向を調べていきたい。特に、初期添加 Np 濃度を今回同様  $10^{-5}$  mol/l とした場合、HA=50mg/l では、ほとんど全ての添加 Np が HA と錯生成して溶存化学種として存在している。これより濃度が低い領域について HA の影響を詳細に調べ、どれくらいの HA 濃度から Np 溶解度への影響が顕在化するか、確認していく。また、MWCO<3,000 のフラクションや、HA=0 の場合等、放射能測定では検出限界以下となった試料について、ICP-MS による Np 定量を試みる。

### 2) フミン酸のキャラクタリゼーション

非抽出 Np としては、Np(IV)-FA 錯体が疑われたが、今回試験に用いた HA のキャラクタリゼーション、特に、FA 含有の有無、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた分子量分布の評価を進めていく。

### 3) フミン酸収着サイト及び錯生成の可逆性の評価

本試験では、溶媒抽出の際に pH を下げても、一部の Np(IV) が解離せず、HA とともに沈殿したことが疑われた。このような、不可逆的な錯生成が存在した場合、特に天然バリア中での Np(IV) の移行挙動に大きな影響を及ぼすことが考えられる。今後、Np(IV) と錯生成をした HA について、酸塩基滴定を行い、収着サイトに関する知見を得ることを試みるとともに、炭酸イオンや岩石のような固相が共存する系での錯生成試験を行い、これらとの相互作用の強さを比較して、錯生成挙動の評価モデルの確立を進めていく。

## 参考文献

Avena, M. J., et al.: "Proton Binding to Humic Acids: Electrostatic and Intrinsic Interactions", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.217, pp.37-48(1999)

Czerwinski, K. R., et al.: "Complexation of Trivalent Actinide Ions ( $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Cm}^{3+}$ ) with Humic Acid: The Effect of Ionic Strength", *Radiochim. Acta*, Vol.72, pp.179-187(1996)

Foti, S. C. and Freiling, E. C.: "The determination of the oxidation states of tracer uranium, neptunium and plutonium in aqueous media", *Talanta*, Vol.11, pp.385-392(1964)

Hummel, W., et al.: "Trace metal-humate interactions. II. The "conservative roof" model and its application.", *Appl. Geochem.*, Vol.15, pp.975-1001(2000)

核燃料サイクル開発機構：“わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ一分冊 3 地層処分システムの安全評価”, JNC TN1400 99-023(1999)

Kim, J. I., et al.: "Complexation of Am(III) with Humic Acids of Different Origin", *Radiochim. Acta*, Vol.52/53, pp.49-55(1991)

Kim, J. I., and Sekine, T.: "Complexation of Neptunium(V) with Humic Acid", *Radiochim. Acta*, Vol.55, pp.187-192(1991)

Kim, J. I., et al.: "Complexation of Trivalent Actinide Ions ( $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Cm}^{3+}$ ) with Humic Acid: A Comparison of Different Experimental Methods", *Radiochim. Acta*, Vol.62, pp.35-43(1993)

Kim, J. I. and Czerwinski, K. R. : "Complexation of Metal Ions with Humic Acid: Metal Ion Charge Neutralization Model", *Radiochim. Acta*, Vol.73, pp.5-10(1996),

Kinniburgh, D.G., et al.: "Ion binding to Humic Substances", in E. A. Jenne, ed.: *Adsorption of metals by Geomedia*, Academic Press, San Diego, Chapter 23, pp.483-520(1998)

Milne, C. J., et al.: "Generic NICA-Donnan Model Parameters for Proton Binding by Humic Substances", Environ. Sci. Technol., Vol.35, pp.2049-2059(2001)

Nagao, S., et al.: "Sorption of Europium(III)-Humate Complexes onto a Sandy Soil", Radiochim. Acta, Vol.74, pp.245-249 (1996)

Nagao, S., et al.: "Complexation of Pu and Am with fulvic acid under saline condition", Proceedings of the 2nd NUCEF International Symposium NUCEF '98, JAERI-Conf 99-004 (Part II)pp.674-680(1999)

Reiller, P., et al.: "On the study of Th(IV)-humic acid interactions by competition sorption studies with silica and determination of global interaction constants", Radiochim. Acta, Vol.91, pp.513-524(2003)

Sakamoto, Y., et al.: "Influence of Humic acid on Sorption of Neptunium(V) onto Soil" , Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.353, pp. 997-1005 (1995)

Seibert, A., at al.: "Complexation behaviour of neptunium with humic acid", Radiochim. Acta, Vol.89, pp.505-510(2001)

Stevensen, F. J.: Humus chemistry : genesis, composition, reactions, John Wiley & Sons, Inc., New York(1994)

Tipping, E. : Cation binding by humic substances, Cambridge University Press, Cambridge(2002)

飛塚早智子, 他: "還元条件下における Np の溶解度に及ぼすフミン酸の影響", JNC TN8400 2003-018(2003)

Tochiyama, O., et al.: "Complex formation of Np(V) with humic acid and polyacrylic acid", Radiochim. Acta, Vol.88, pp.547-552(2000)

Yui, M., et al.: "JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of High-level Radioactive Waste Disposal System", JNC TN8400 99-070(1999)

Zeh, P., et al., The Reduction of Np(V) in Groundwater Rich in Humic Substances.,

Radiochim. Acta, Vol.87, pp.23-28(1999)

Table 2.2-1 Experimental conditions for acid-base titration of humic acid.

pH range	3-11
titrant	0.1 mol/l NaOH
weight of humic acid	25 mg
initial volume	46.5 ml
initial NaClO <sub>4</sub>	0.11 mol/l
drop volume	0.05, 0.01, 0.005 ml
requisite for next drop	potential change for 90s < 3mV

Parameters for auto titrator (AUT-211)

SET pH	11
CONT.P	No Set
DEL.C.1	0 (without DEL.C.1)
DEL.C.2	14 (without DEL.C.2)
INT T	90 sec
INT S	3 mV
PRED	No Set
MAX.I.	set same as MIN.I.
MIN.I.	0.05, 0.01, 0.005 mL

Table 2.3-1. Experimental conditions for complexation experiment.

Np concentration	1.08x10 <sup>-5</sup> mol/l
Humic Acid concentration	0, 5, 50, 100, 500 mg/l
NaClO <sub>4</sub>	0.1 mol/l
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.05 mol/l (Eh~300mV)
pH	8 (adjusted by NaOH, HClO <sub>4</sub> )
initial volume	30 mL
shaking duration	7~156 d

Table 3.1·1 Concentration of solutions used for acid-base titlation.

NaOH	$0.10002 \pm 0.00001$ mol/l
HCl	$0.10055 \pm 0.00002$ mol/l
CH <sub>3</sub> COOH	$0.10162 \pm 0.00007$ mol/l

Table 3.1·2 Comparison of NICA-Donnan parameters.

	This work			Milne, et al., 2001	
	Drop volume(mL/drop)			PAHA	among 24 HAs
	0.05	0.01	0.005		min.
b	0.62			0.69	0.21
Q <sub>max,1</sub> (meq/g)	3.2	3.9	4.0	2.94	1.93
log K <sub>H,1</sub>	3.0	3.0	3.0	3.76	1.99
m <sub>1</sub>	0.45	0.50	0.46	0.55	0.38
Q <sub>max,2</sub> (meq/g)	2.4	2.2	2.0	2.40	0.76
log K <sub>H,2</sub>	7.0	8.0	8.0	8.07	6.06
m <sub>2</sub>	0.20	0.36	0.39	0.24	0.14
Q <sub>0</sub> (meq/g)	5.6	6.1	6.0	5.34	3.45
					9.15

Table 4.6-1 Comparison of LC among Actinide ions.

Ion	LC	pH	Ionic strength (mol/l)	Origin of HA	reference
Np <sup>4+</sup>	0.079	8	0.25	PAHA	This work
NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.068	6	0.1	Gorleben (Gohy-573-HA)	(Kim and Sekine, 1991)
	0.099	7			
	0.149	8			
	0.305	9			
Am <sup>3+</sup>	0.252	4	0.1	Goreleben (Gohy-573-HA)	(Kim, et al., 1993)
	0.439	5			
	0.634	6	0.1	Goreleben (Gohy-573-HA)	(Czerwinski, et al., 1996)
	0.574	6	1.0		
	0.622	6	0.1	Goreleben (Gohy-573-HA)	(Kim, et al., 1991)
	0.815	6	0.1	PAHA	

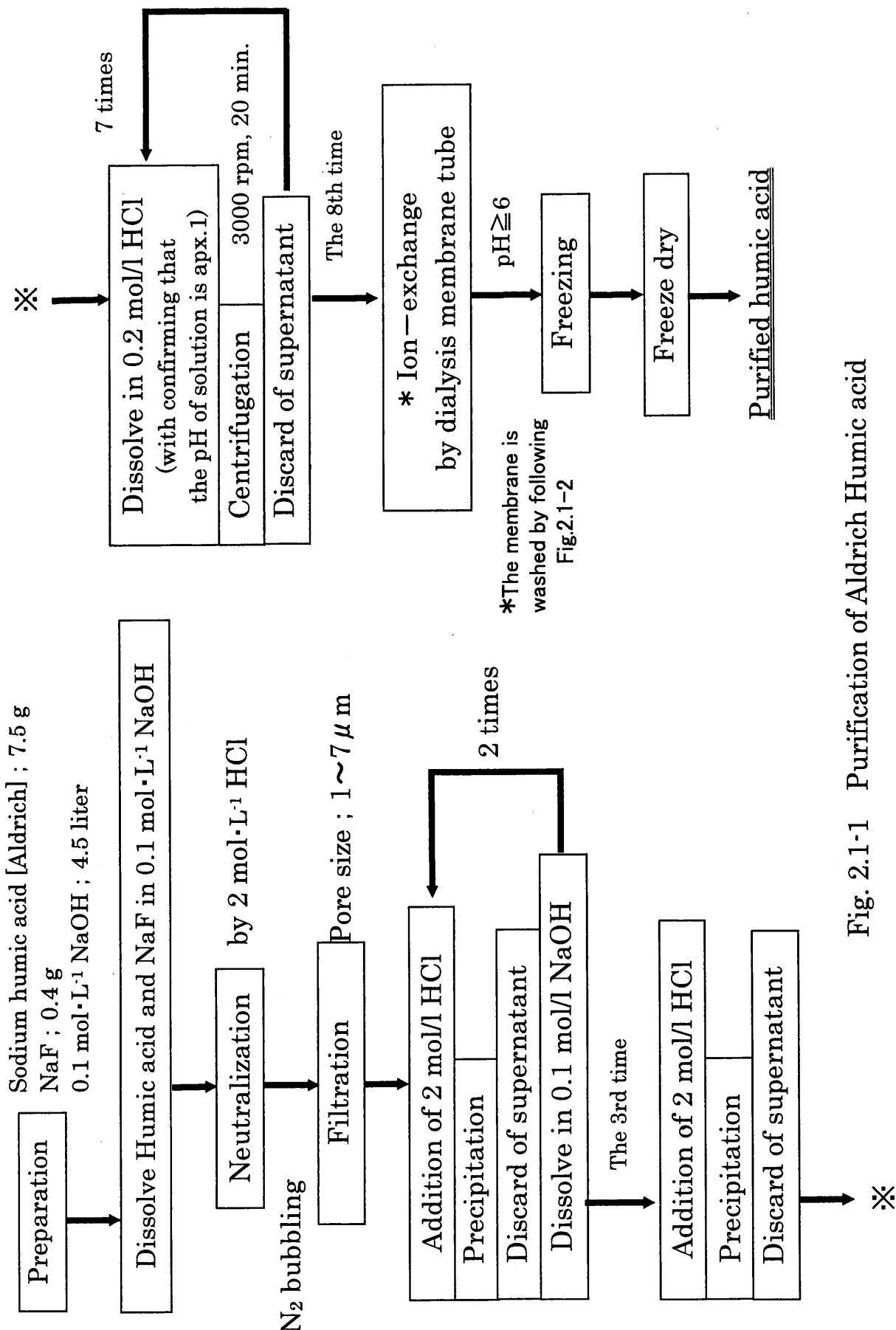


Fig. 2.1-1 Purification of Aldrich Humic acid

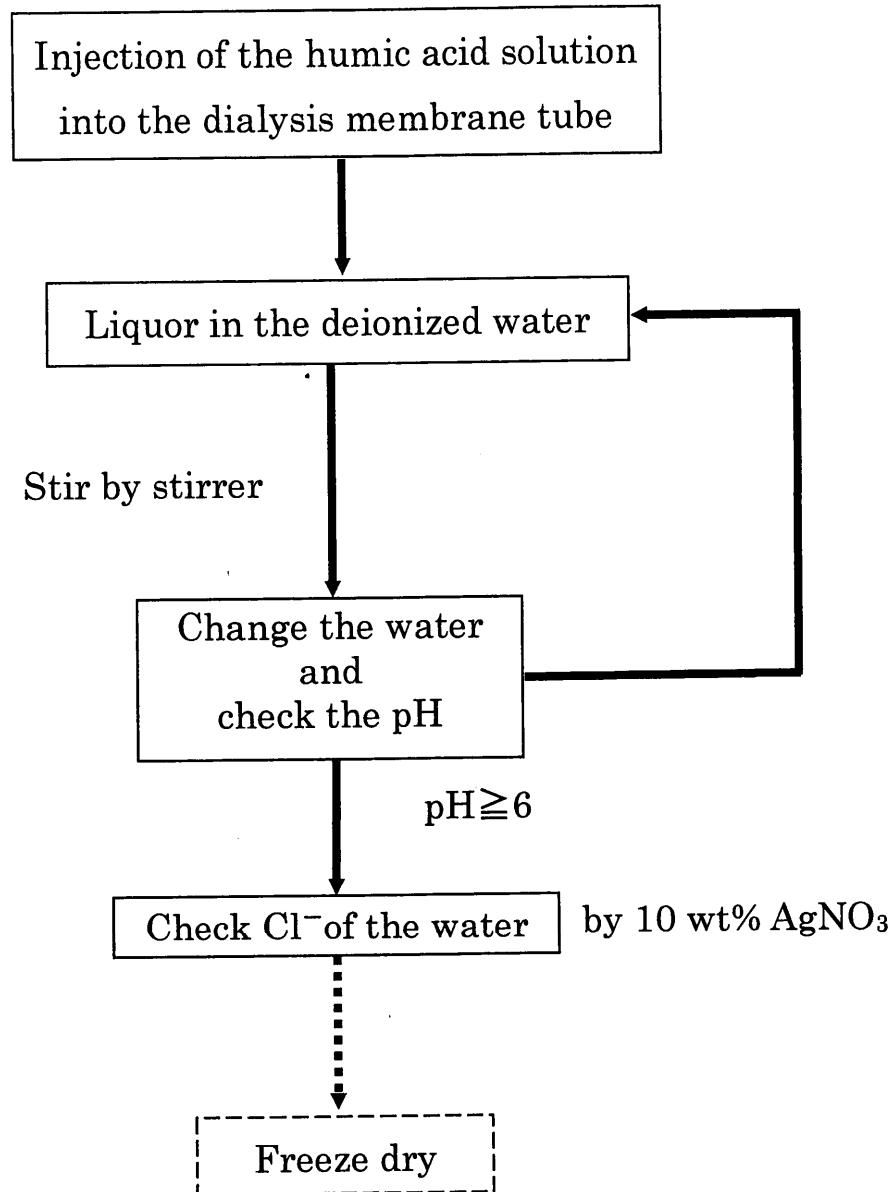


Fig. 2.1-2 Removal of  $\text{Cl}^-$  by Ion-exchange

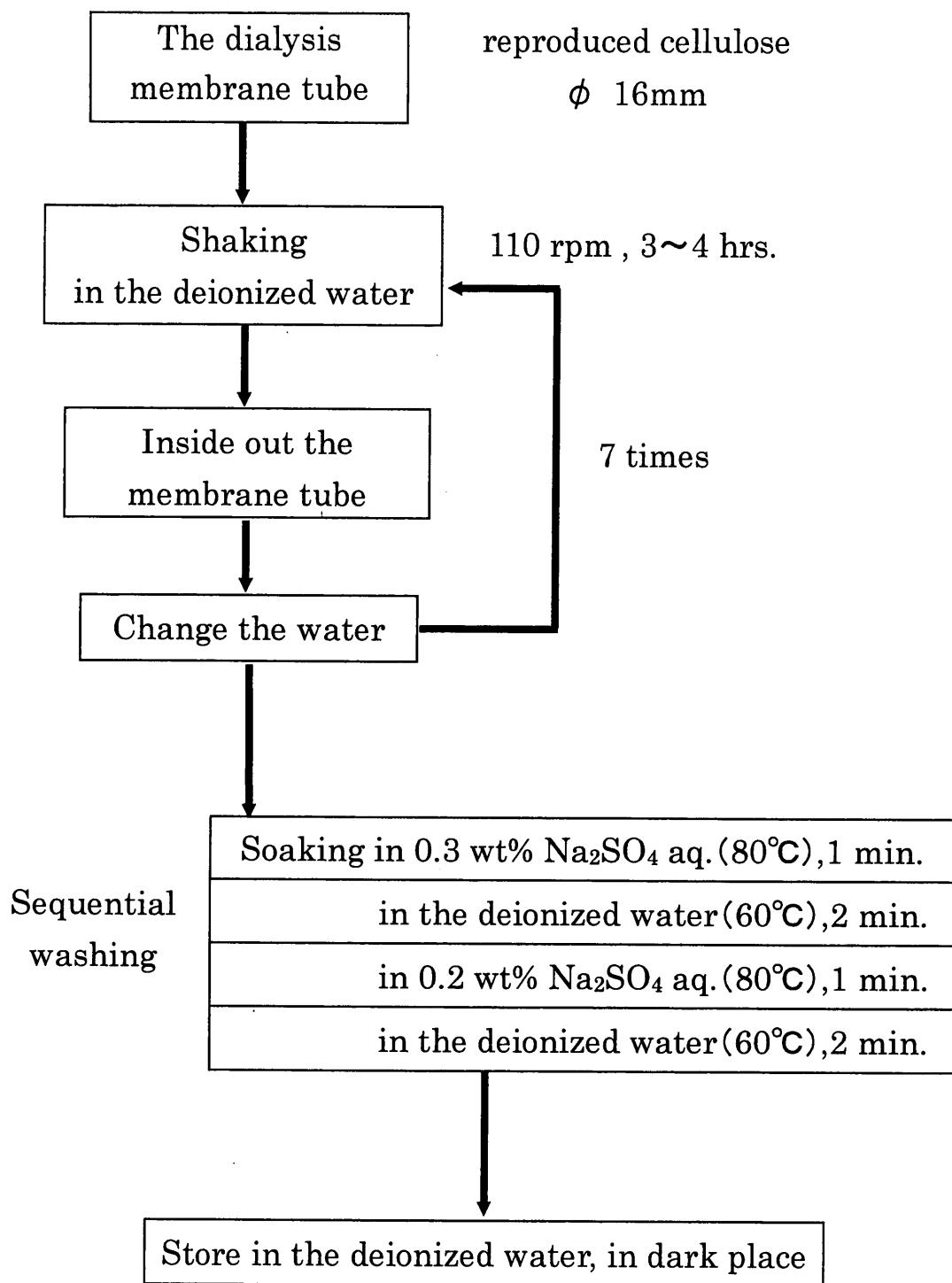


Fig. 2.1·3 Washing of the dialysis membrane tube

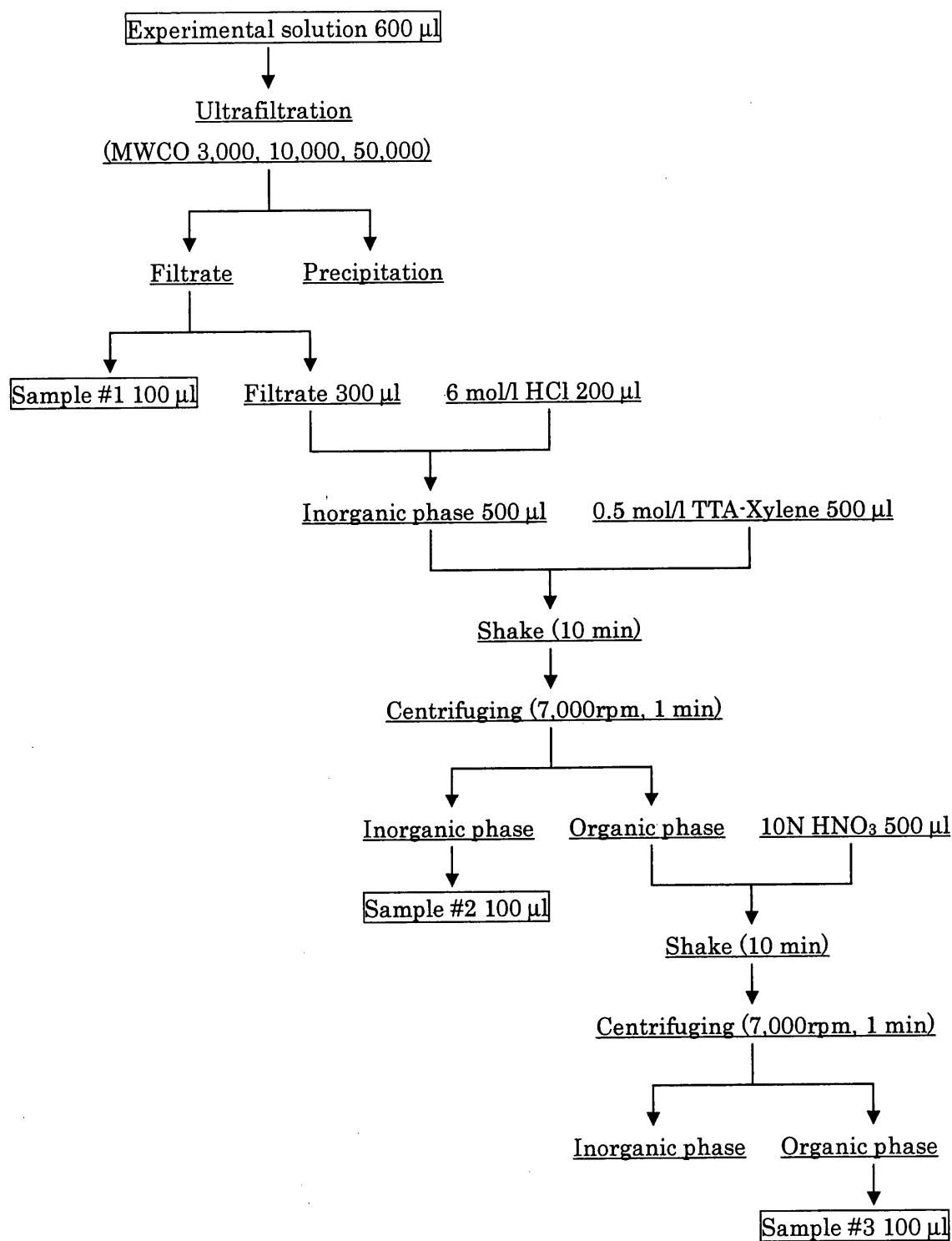


Fig.2.3-1 Flow sheet for sample preparation for measurement of Np concentration in the experimental solution.

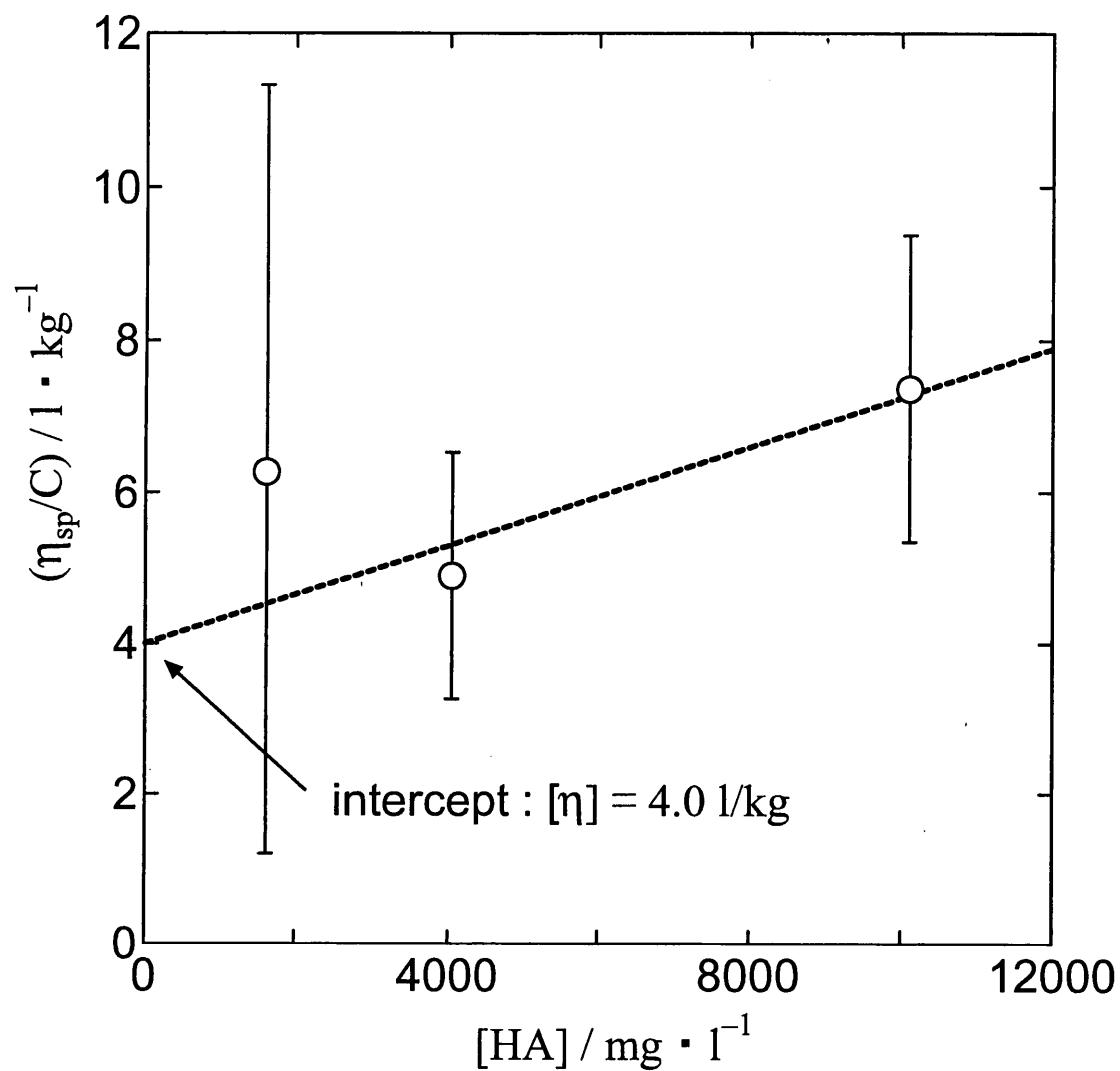


Fig.3.1-1 Evaluation of intrinsic viscosity of humic acid.

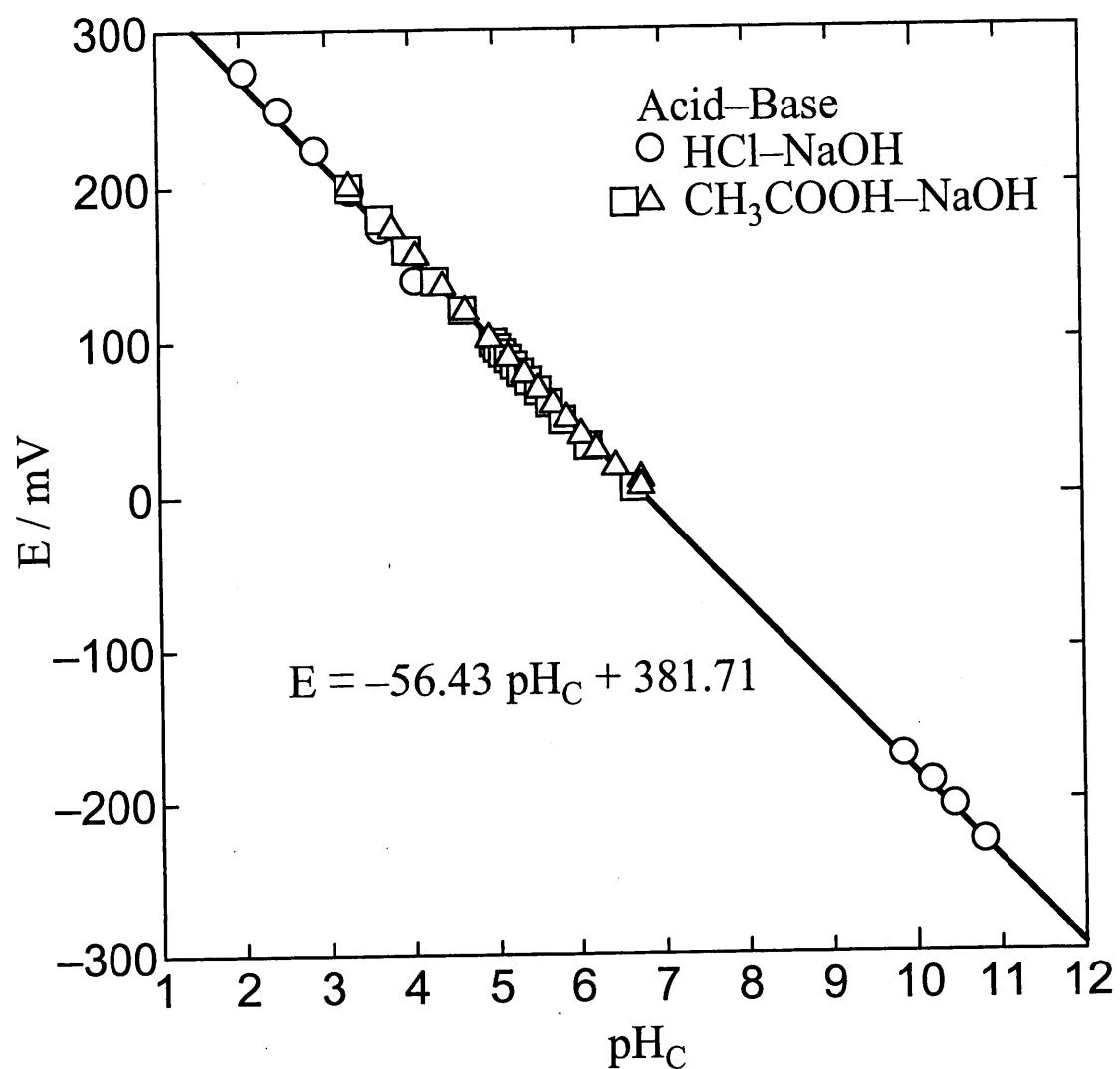


Fig.3.1-2 Calibration of electrode for pH<sub>c</sub> measurement.

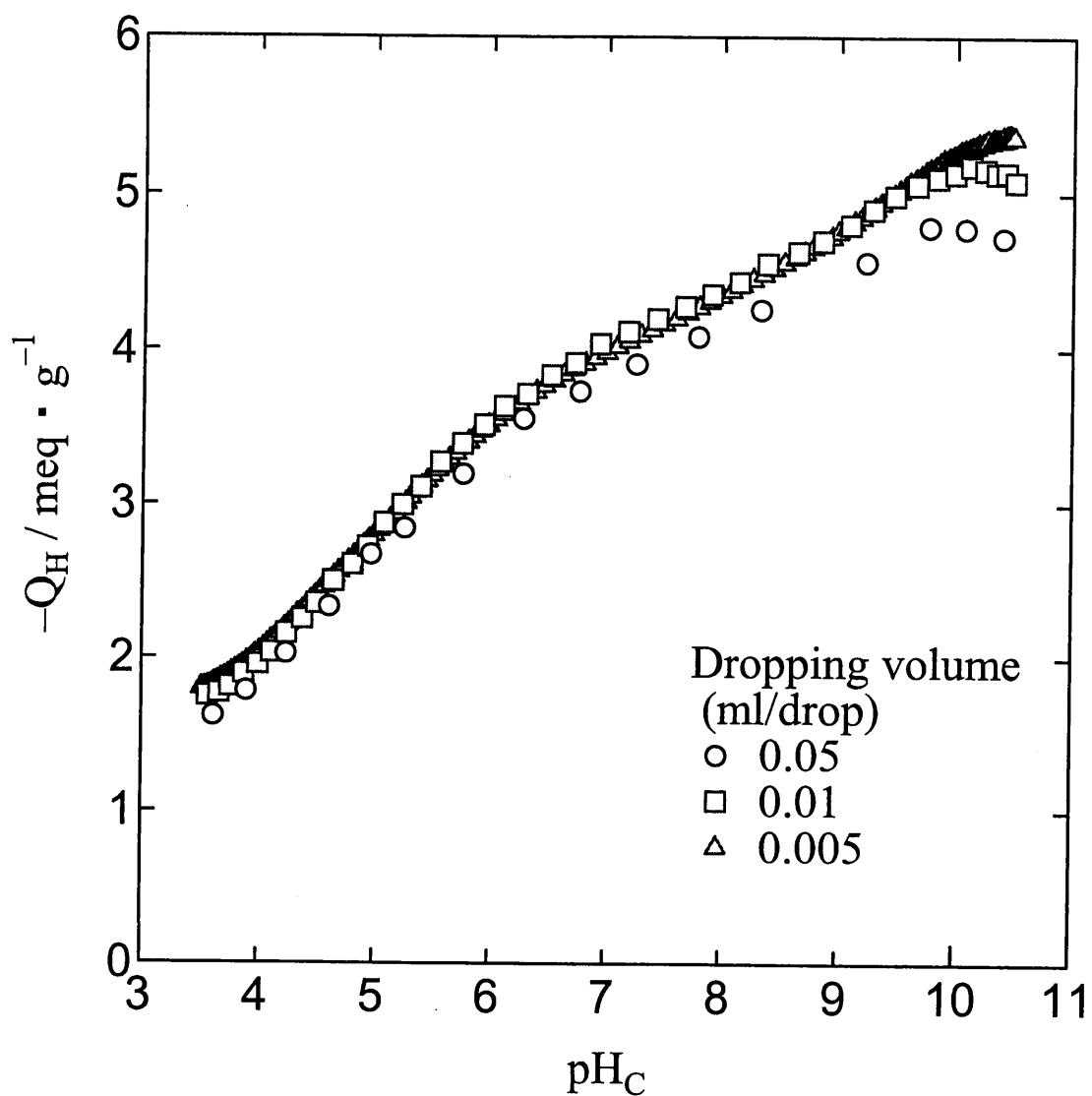


Fig.3.1-3 Base titration curves of humic acid.

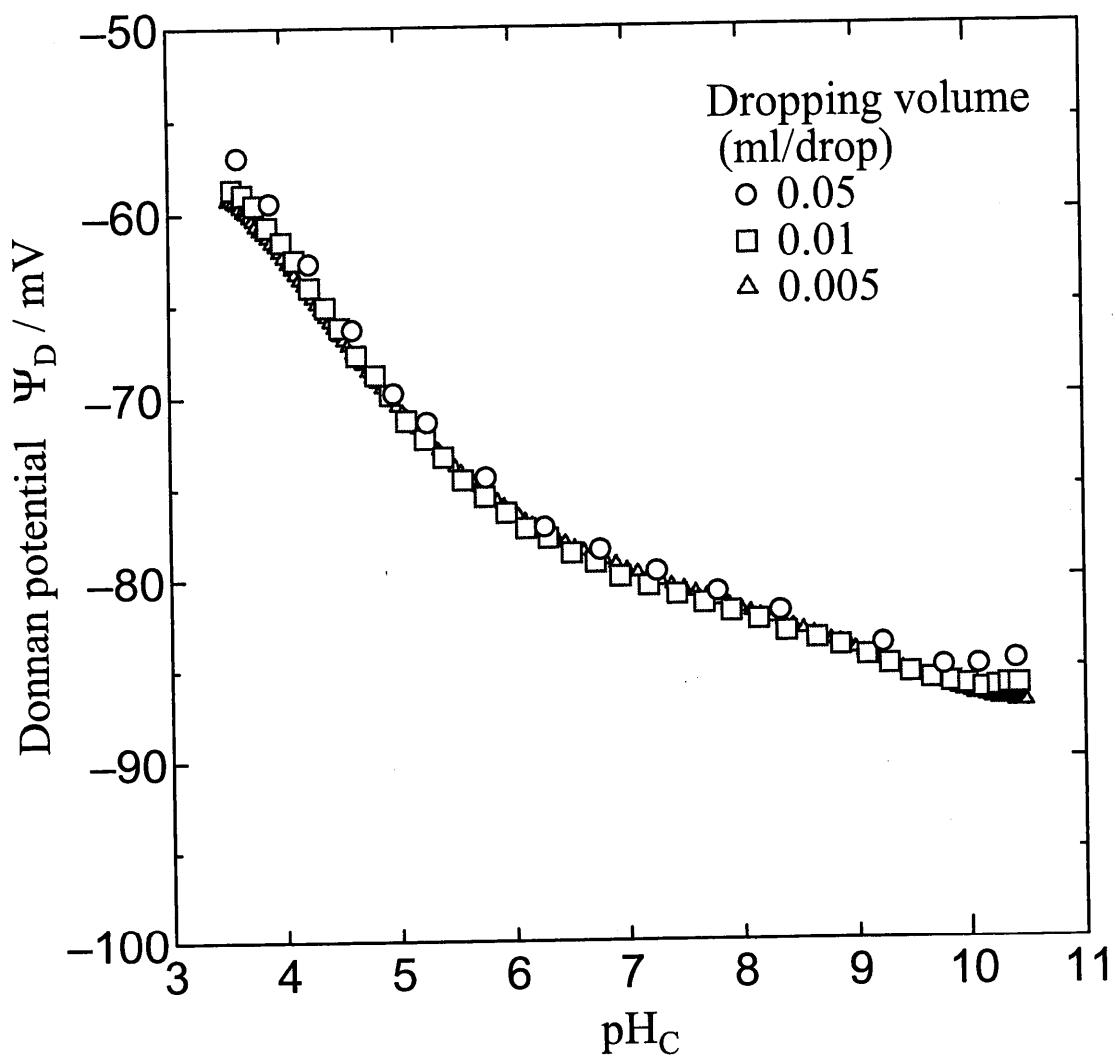


Fig.3.1-4 Calculated Donnan potential from base titration of humic acid.

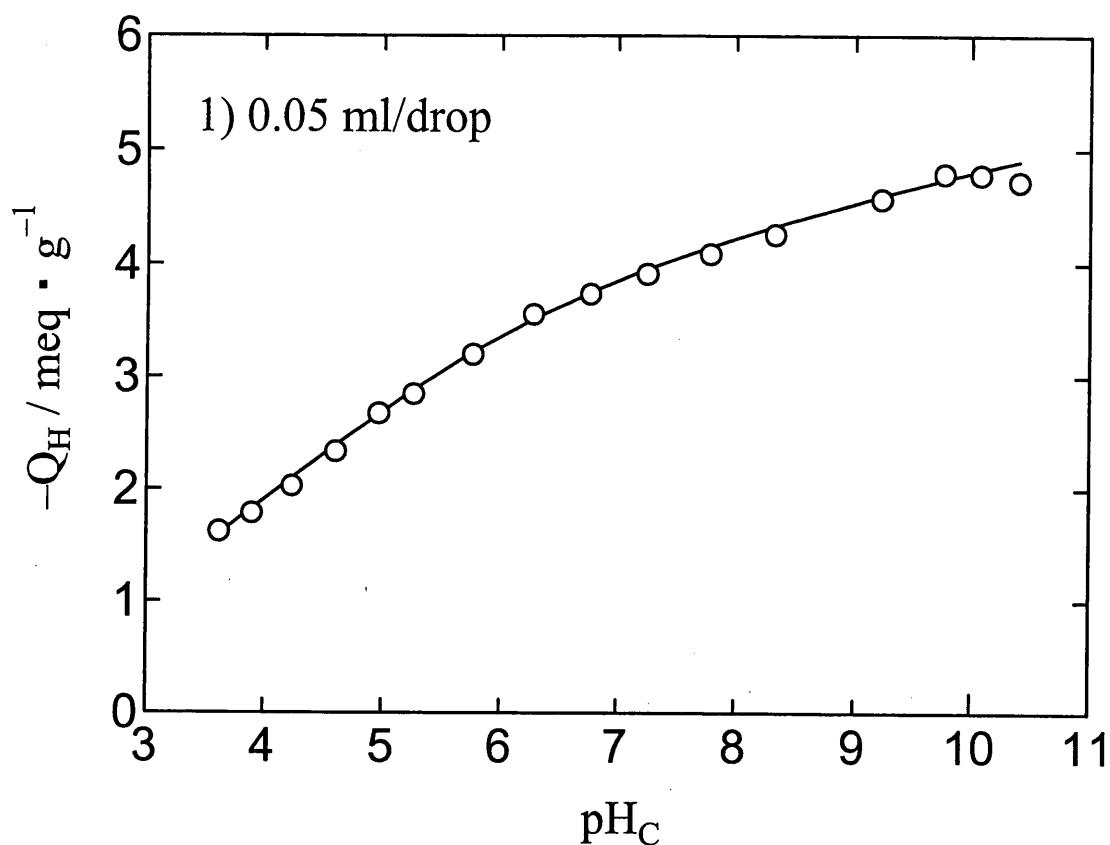


Fig.3.1-5 Fitting by NICA-Donnan model to titration curve of humic acid.

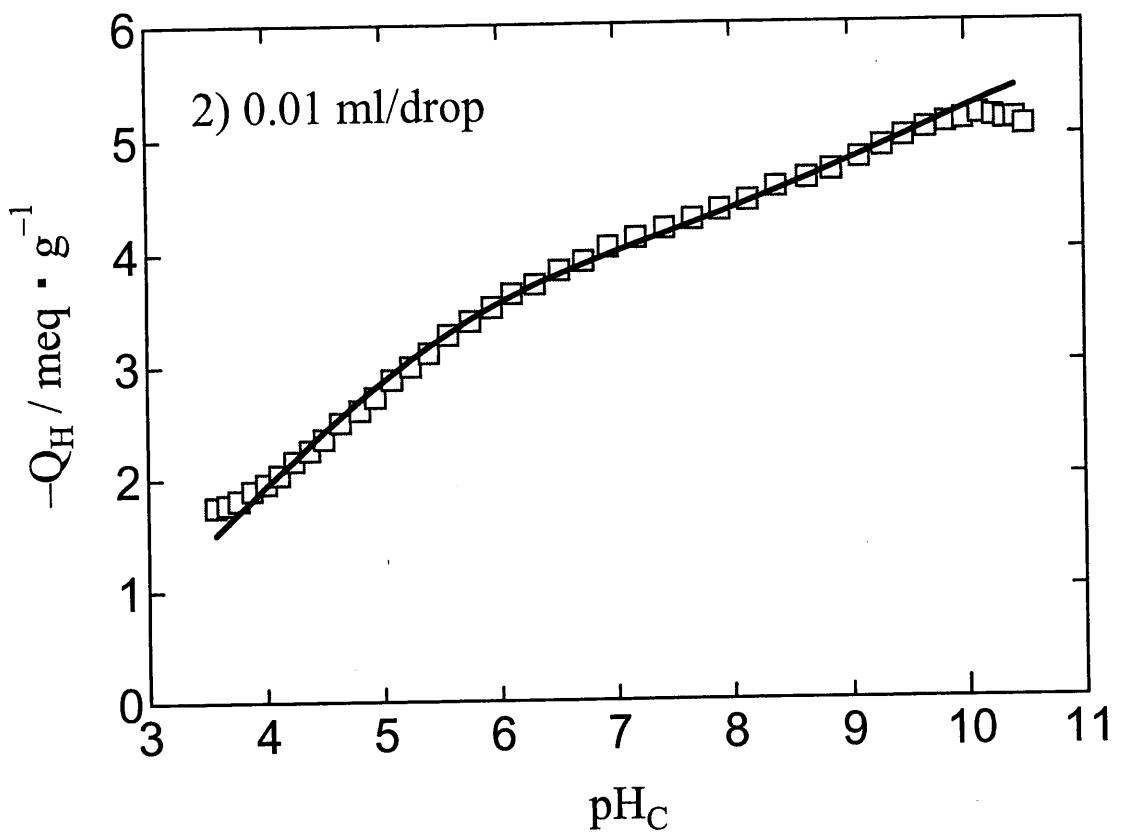


Fig.3.1-5 Fitting by NICA-Donnan model to titration curve of humic acid. (continued)

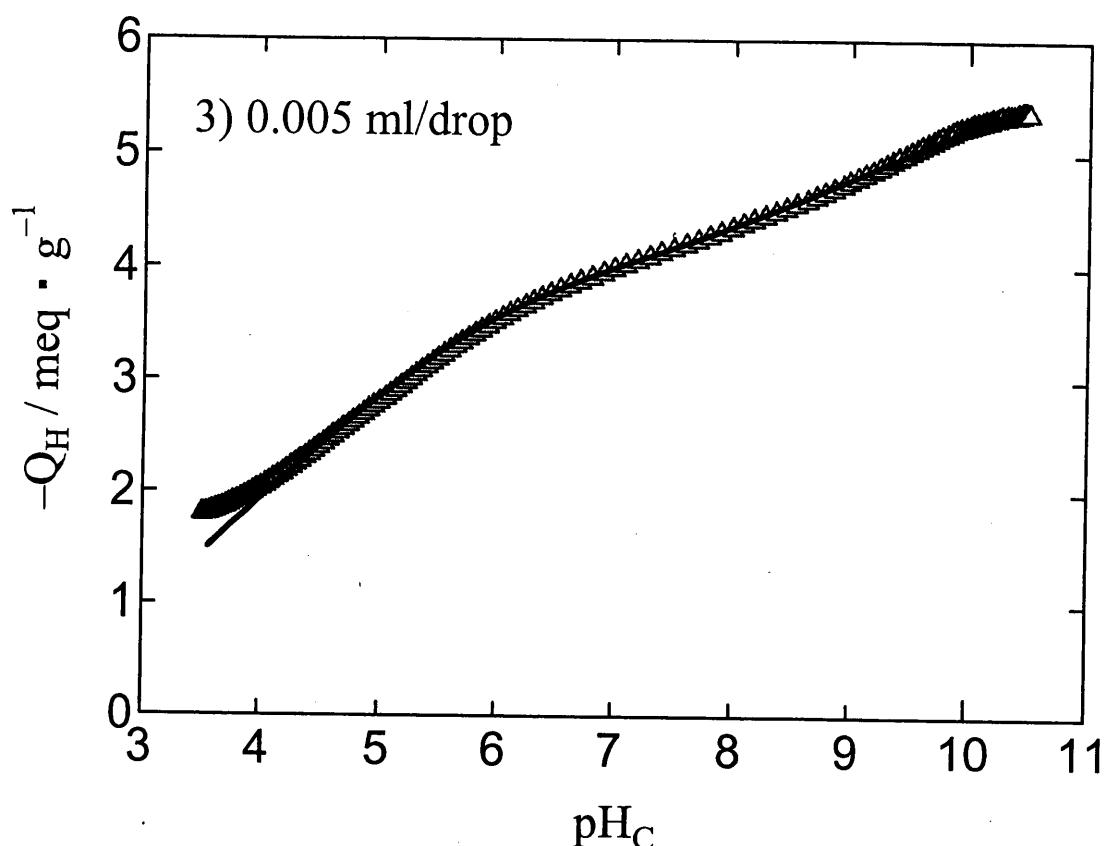


Fig.3.1-5 Fitting by NICA-Donnan model to titration curve of humic acid. (continued)

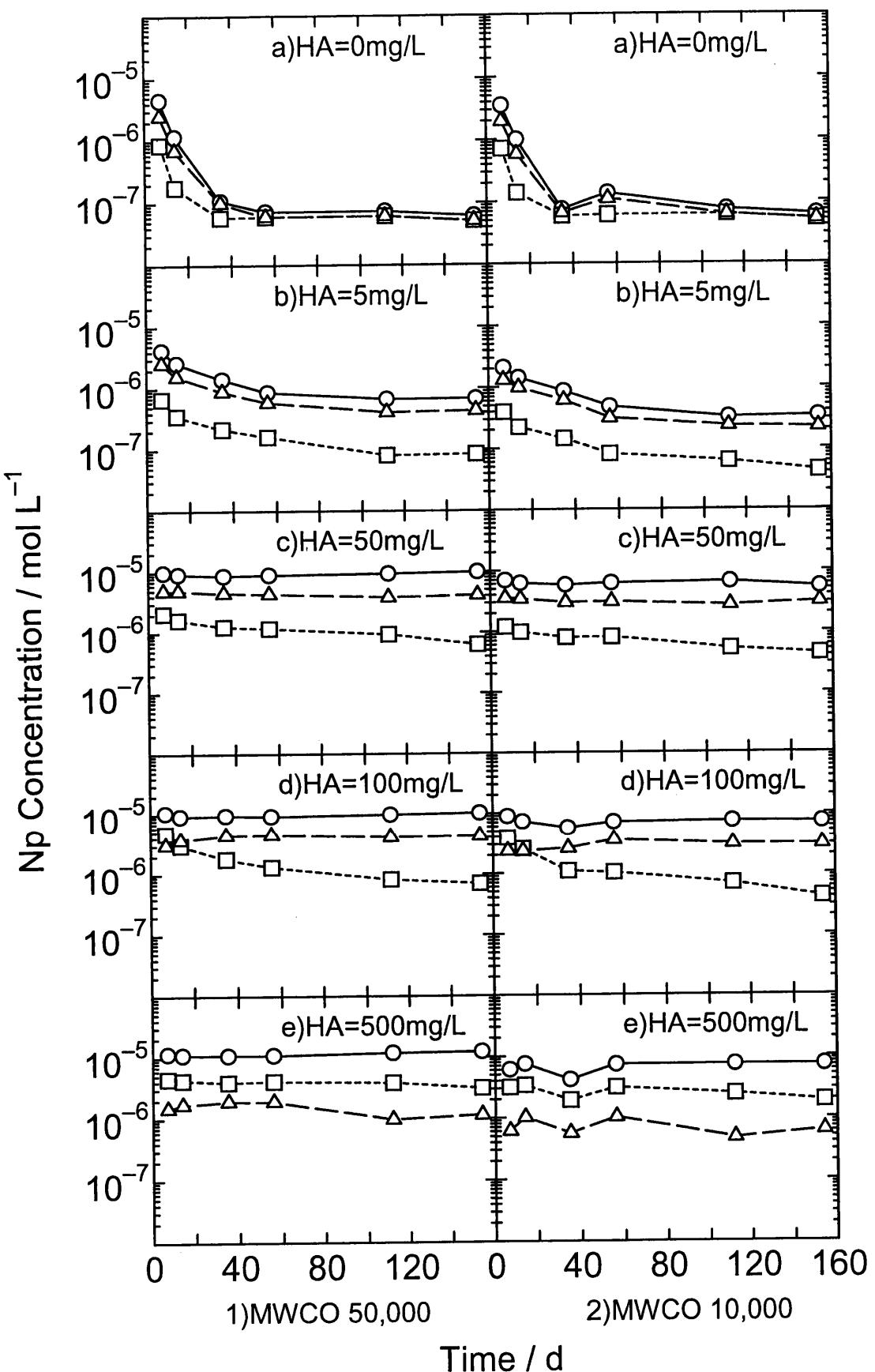


Fig.3.2-1 Time dependency of Np concentration in filtrate of UF with different MWCO.  
 ○:total Np, △:extracted Np, □:non-extracted Np

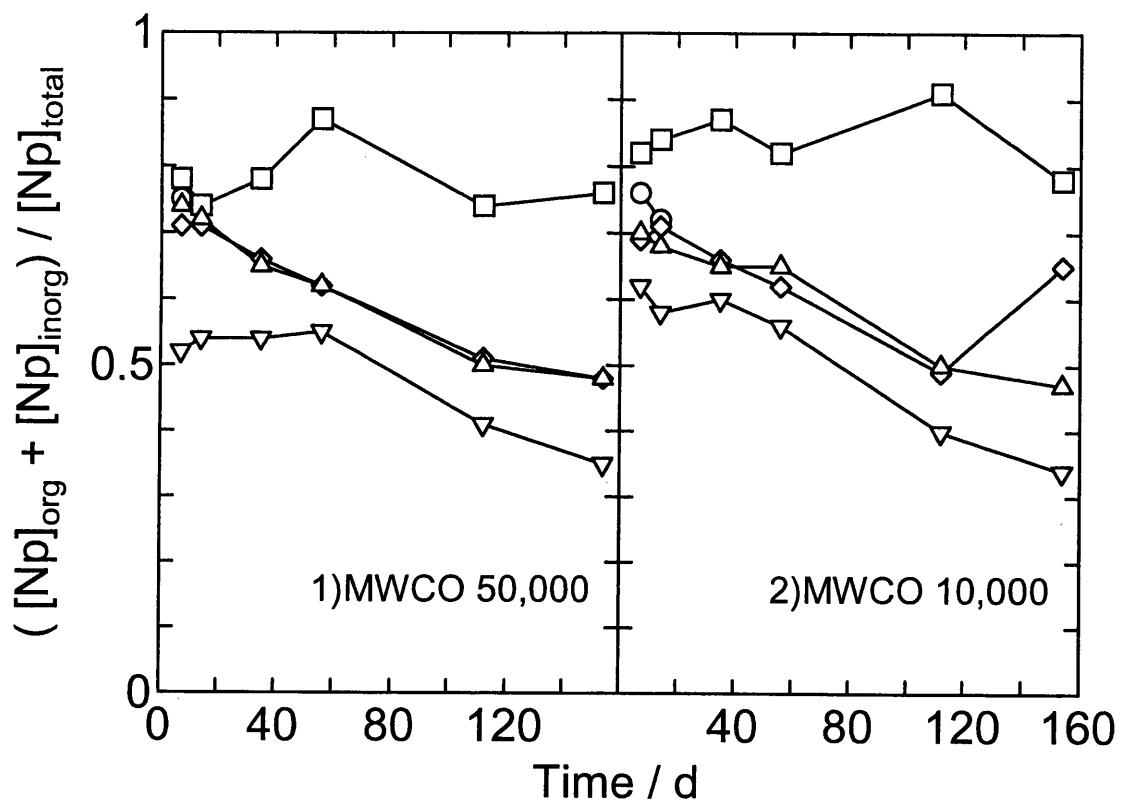


Fig.3.2-2 Evolution of ratio of Np extracted and solved in the solution during solvent extraction to total Np.

HA concentration : ○ 0 mg/l, □ 5 mg/l, △ 50 mg/l,  
 ◇ 100 mg/l, ▽ 500 mg/l

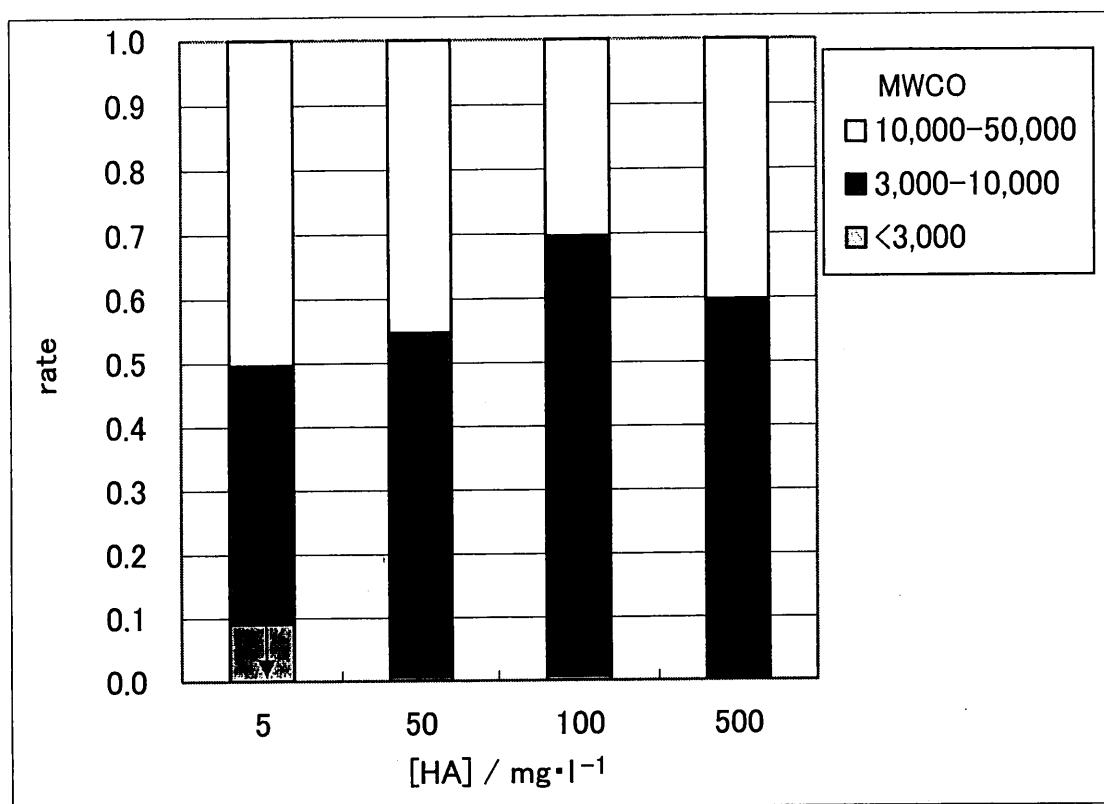


Fig.3.2-3 Size fraction of Np in the solution containing humic acid.

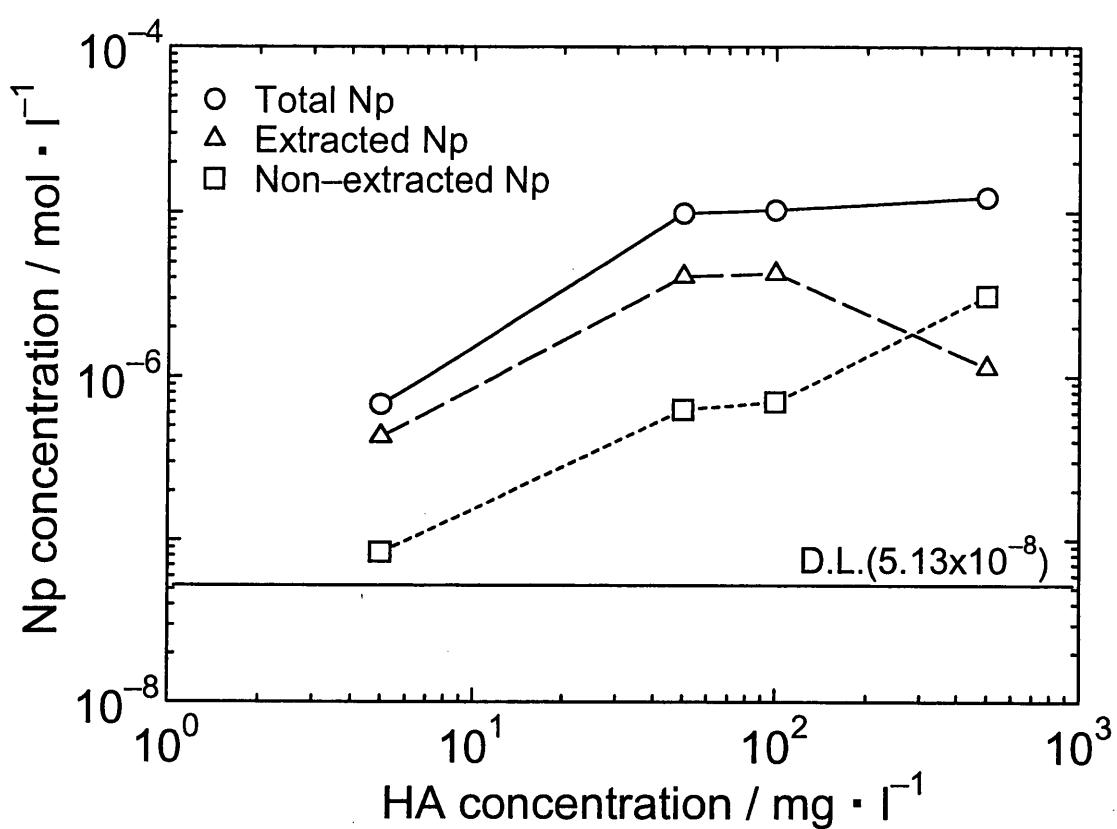


Fig.3.2-4 Effect of HA concentration on Np concentration.

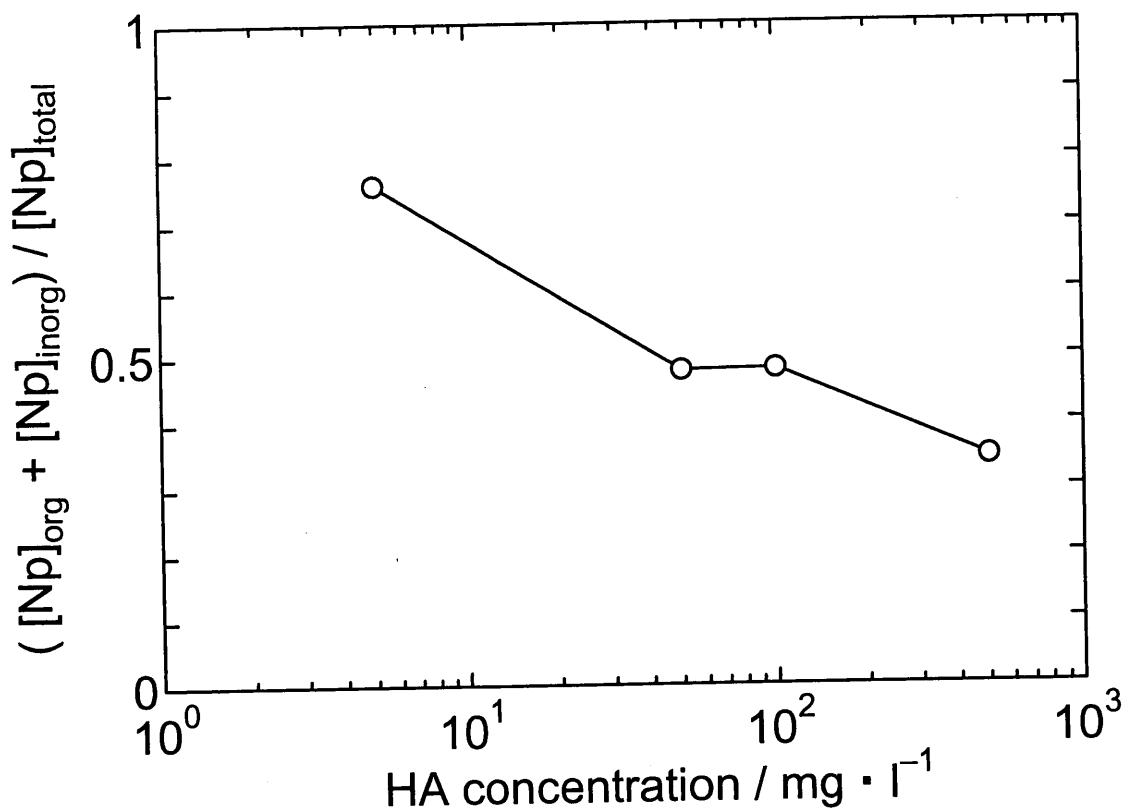


Fig.3.2-5 Effect of HA concentration on the ratio of Np extracted and solved in the solution during solvent extraction to total Np.

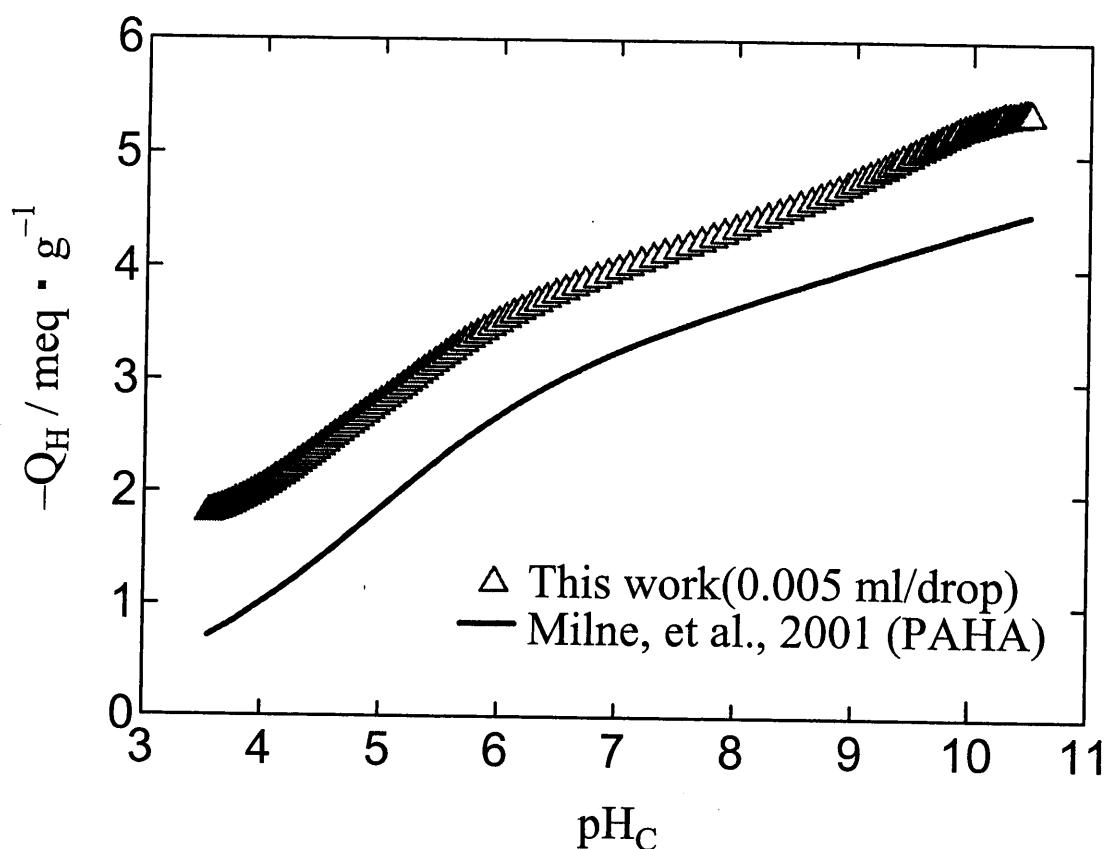


Fig.4.1·1 Comparison of titration curves of PAHA with that of reference.