

有機物と核種の錯形成定数取得とモデルの開発

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究内容報告書)

技術資料		
開示区分	レポート No.	受領日
Σ	J1124 97-001	97.7.18.
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

1997年3月

株式会社 日立製作所

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては供覧、複製、転載、引用等を絶対に行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう厳重に管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問合せは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

限定資料

PNC ZJ1124 97-001

1997年3月

有機物と核種の錯形成定数取得とモデルの開発

笹平 朗* 深澤 哲生*

鴨志田 守* 堀川 豊彦**

要 旨

天然、人工バリア中の放射性核種移行では、地下水中の天然有機酸と核種との錯体形成による溶解度増加が考えられる。アルカリ溶液での溶解反応の熱力学データが整備されているSmにつき、有機酸を含む溶液とベントナイト浸漬液での溶解度を測定し、溶解度の増加から評価した錯形成定数が既存の錯形成反応モデルで説明できるか検討した。

有機酸 6.2×10^{-4} eq/L (TOC換算約 50ppm) を含む pH8.5~9.1 の溶液では、Sm濃度は 7.7×10^{-6} mol/L ($\sigma = 1.2 \times 10^{-6}$ mol/L) であり、熱力学データから計算した溶解度、 1.0×10^{-8} mol/L、の約 800 倍であった。酸性溶液同様に Sm^{3+} イオンが錯生成を行うとして求めた錯形成定数 β は

$$\log \beta (\text{eq/L}) = 3.00\text{pH} - 19.50 \pm 0.20 \quad (8.5 < \text{pH} < 9.1)$$

であった。金属イオンと結合できる官能基濃度を用いて平衡定数を計算する Kimらモデルでは、この pH 依存性を説明できず、 β を解離度の関数とする Choppin のモデルでは、 $\log \beta (\text{eq/L})$ の解離度依存性が通常より 1桁大きくなった。pH9~12 で支配的であるサマリウム種が $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq})$ であることから、 Sm^{3+} だけでなく $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq})$ が錯形成を行っている可能性もある。

ベントナイト浸漬液 (ベントナイト:脱気水比 0.1) での Sm濃度は 7.2×10^{-7} mol/L ($\sigma = 1.2 \times 10^{-7}$ mol/L) であり、熱力学データから計算した溶解度、 6.4×10^{-9} mol/L、の約 100 倍であった。

本報告書は、株式会社日立製作所が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：080D0245

事業団担当部課室および担当者：環境技術開発部 地層処分開発室 石川 博久

*株式会社 日立製作所 電力・電機開発本部 **株式会社 日立製作所 日立工場

Measurement of the Stability Constant of a Radionuclide with Organic Substances and Modeling for Complexation Mechanism

Akira Sasahira* , Tetsuo Fukasawa*
Mamoru Kamoshida* , Toyohiko Horikawa**

Abstract

In order to predict the migration behavior of radionuclides in the natural and engineered barrier, there is a possibility of the increase of solubility of radionuclides caused by the complexation phenomena. In this work, we measured solubility of Sm in the alkaline solutions containing humic substances and solutions in which the bentonite had been immersed. And we examined that the stability constant based on solubility data could be explained by existing complexation models.

Solubility of Sm was $(7.7 \pm 1.2) \times 10^{-6}$ mol/L when the 6.2×10^{-4} eq/L (TOC \approx 50ppm) of humic substances was present in the solutions while the thermodynamically calculated solubility was 1.0×10^{-8} mol/L. The stability constant was derived as

$$\log \beta \text{ (eq/L)} = 3.1\text{pH} - 19.5 \pm 0.2 \quad (8.5 < \text{pH} < 9.1) ,$$

assuming that the main complexation species would be Sm^{3+} which is dominant in the acidic solutions. The Kim's model, in which the equilibrium constant was calculated from concentration of organic group that could form the complex, could not explain the strong effect of pH on the stability constant. In the Choppin's model, dependency of $\log \beta$ (eq/L) on the dissociation constant was 10 times larger than usual value. There is a possibility that the dominant complexation species would be $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq})$ instead of Sm^{3+} , because the dominant soluble species of Sm is $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq})$ in the range of pH 9 to 12.

In the bentonite immersed solutions (bentonite/water = 0.1), solubility of Sm was $(7.2 \pm 1.2) \times 10^{-7}$ mol/L while the thermodynamically calculated one was 6.4×10^{-9} mol/L.

Work performed by Hitachi, Ltd. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

PNC Liaison : Geological Isolation Technology Section, Waste Technology Development Division, Tokai Works Hirohisa Ishikawa

*Power & Industrial Systems R&D Div., Hitachi Ltd., **Hitachi Works, Hitachi Ltd.

目 次

1. 緒 言	1
1.1 背景、目的	1
1.2 研究の進め方	1
1.3 課 題	2
2. 有機酸-核種の錯形成モデルに関する研究の現状把握	3
2.1 調査の目的	3
2.2 土壌中の天然有機酸種	3
2.3 金属イオン交換容量による錯形成反応の規格化	4
2.4 測定法による錯形成定数評価結果の違い	7
2.5 解離定数による錯形成反応の規格化	11
2.6 錯形成反応のモデル化	12
2.7 錯形成を支配する有機酸の特性値	17
2.8 まとめ	18
3. 溶解度測定試験に用いる天然有機酸の特性値評価	19
3.1 概 要	19
3.2 試薬およびプレパレーション	19
3.2.1 有機酸のプレパレーション、原液のスペクトル測定	19
3.2.2 水酸化サマリウムのプレパレーション	21
3.3 有機酸溶液の当量濃度評価	24
3.3.1 試験方法	24
3.3.2 試験結果	24
3.3.3 有機酸溶液の当量濃度と解離度の評価	33
3.3.4 有機酸の解離度の評価	35
3.4 有機酸の金属イオン交換容量の評価	37
3.4.1 試験方法	37
3.4.2 試験結果	37
3.4.3 サマリウム、有機酸混合溶液における吸光スペクトルの変化	37
3.4.4 沈殿中のサマリウム/有機酸比	41
3.4.5 沈殿生成時に溶存している有機酸とサマリウムの濃度の関係	47
3.4.6 サマリウムに対する有機酸の金属イオン交換容量	47
3.5 溶解度測定試験に供した天然有機酸の特性値	47
4. サマリウムの溶解度に及ぼす有機酸の影響把握	51
4.1 概 要	51
4.2 試験方法	51
4.3 有機酸溶液におけるサマリウムの溶解度測定	51
4.3.1 試験手順	51

4.3.2 試験結果	51
4.3.3 相互作用定数の評価	56
4.3.4 金属イオン溶解度に及ぼす有機酸等の影響	63
4.4 ベントナイト浸漬液におけるサマリウムの溶解度測定	64
4.4.1 試験方法	64
4.4.2 試験結果	64
4.5 ベントナイト中および地下水中の有機酸が溶解度に及ぼす影響	69
5. 本研究の信頼性の検討	70
5.1 概要	70
5.2 精製手順	70
5.3 不純物金属イオンの影響	70
5.4 酸に溶解可能な有機酸の影響	72
6. 結 言	79
6.1 本研究結果の総括	79
6.2 結 論	80
6.3 今後の課題	80
7. 記号表	82
8. 参考文献	83
9. 付録ーフミン物質の地下水中含有量および フミン錯体の安定度定数(相互作用定数)の文献値	付-1 (84)

表 目 次

表 1. 規格化した Am の錯形成定数に及ぼす p H、イオン強度の影響	6
表 2. 規格化した Eu の錯形成定数に及ぼす p H、イオン強度の影響	6
表 3. 測定法による Am-フミン酸錯体の形成定数評価値の違い	8
表 4. 規格化した錯形成定数に及ぼすフミン酸種の影響	9
表 5. 吸光度から求めた有機酸溶液の有機酸当量濃度	21
表 6. 有機酸第 2 原液の当量濃度評価結果	35
表 7. 金属イオン交換容量試験に用いたサマリウムと有機酸溶液の組成	39
表 8. 溶液中のサマリウム/有機酸濃度比が有機酸吸光度に及ぼす影響	41
表 9. 沈殿中のサマリウム/有機酸比	44
表 10. 有機酸溶液中溶解度評価試験の実験結果	54
表 11. 錯形成定数評価結果	59
表 12. ベントナイト浸漬液におけるサマリウム濃度	66
表 13. 有機酸第 2 原液に含まれる不純物陽イオン量と有機酸に対する当量比	71
表 14. 精製した有機酸第 2 原液の当量濃度評価結果(第 2 原液換算)	75

1. 緒言

1.1 背景、目的

天然、人工バリア中の放射性核種移行は、核種の原子価状態、溶解度、地中物質への分配、地下水中物質との相互作用に依存すると考えられる。特に、核種の地下水中溶解度は、フミン酸等の地下水中の天然有機酸との錯形成反応により増加する可能性があることも、考慮すべき現象の一つである。しかし、核種と天然有機酸との錯形成反応機構には未解明な部分があり、現状得られているデータは十分な規格化がなされていない。また、現状の錯形成反応の研究の多くは、溶液中の核種の化学形態が M^{n+} に限られる pH6 以下の酸性溶液において実施されているが、人工バリア中の水は pH6 以上であり、溶液中の核種の化学形態が明らかではない場合も多い。信頼性の高い溶解度を求めるには、錯形成反応を支配する有機酸の特性値（プロトン交換容量、重量当たりの官能基数等）を求めるとともに、アルカリ溶液における錯形成反応機構の確認を行う必要がある。

本研究では、放射性核種移行挙動把握の一環として、まず、人工バリア材の一つであるベントナイトが地下水で浸潤した場合に、このベントナイト中の地下水における放射性核種の溶解度が純水中に比較して増加するか否か、増加する場合は、核種と天然有機酸との錯形成反応によって溶解度増加を説明できるかどうかを確認することを目的とした。

1.2 研究の進め方

本研究では、ベントナイトに浸潤した地下水における放射性核種の溶解度が純水中に比較して増加するか否かを、まず把握する必要がある。このため、ベントナイト浸漬液のようなアルカリ溶液における溶解度について熱力学データが完備されている、サマリウム (Sm) を対象元素として選定した。熱力学データに基づいて計算したサマリウム溶解度と、天然有機酸の代替である市販フミン酸を溶解した有機酸溶液におけるサマリウムの溶解度を比較して、天然有機酸がサマリウムの溶解度へ及ぼす影響を把握した。また、ベントナイト浸漬液におけるサマリウムの溶解度を測定し、ベントナイト自体に含まれる有機酸等による溶解度の増加を把握した。

ベントナイトに浸潤した地下水における核種の溶解度の増加は、核種と天然有機酸との錯形成反応により説明できる可能性がある。このため、天然有機酸の特性値のうち、当量濃度、解離度、金属イオン交換容量等の、錯形成反応の支配パラメータとなる特性値を抽出し、溶解度の増加をこの因子で記述できるか否かを検討する必要がある。したがって、本研究では溶解度測定に先立って、有機酸-核種の錯形成モデルに関する研究を調査して、支配パラメータとなる特性値を抽出し、溶解度測定に用いる市販フミン酸

につき、これらの特性値の測定を行った。

1.3 課題

本研究の課題を以下に列挙する。

a. 有機酸-核種の錯形成モデルに関する研究の現状把握

地下水中に一般的に存在する有機酸は、様々な核種と錯形成を行うことがわかっており、数多くの実験が行われ、錯形成モデルも提案されている。各モデルと実験結果から、モデルが成立する条件、モデルで使用される有機酸の特性値（プロトン交換容量、重量当たりの官能基数等）を明らかにする。

b. 溶解度測定試験に用いる天然有機酸の特性値評価

溶解度測定試験に用いる有機酸につき、錯形成反応を支配すると考えられている特性値を明らかにする。

c. サマリウムの溶解度に及ぼす有機酸の影響把握

天然有機酸の代替として、市販フミン酸を無精製で溶解した有機酸溶液におけるサマリウムの溶解度を測定し、溶解度の増加の有無を確認する。溶解度の増加から有機酸とサマリウムの相互作用定数を評価し、錯形成モデルと天然有機酸の特性値による溶解度変化の説明が可能であるか検討する。また、ベントナイト浸漬液におけるサマリウムの溶解度を測定し、ベントナイト自体に含まれる有機酸等が溶解度に及ぼす影響を検討する。

d. 今後の課題

以上の結果に基づき、天然、人工バリア中の放射性核種の溶解挙動を明らかにするために必要な研究課題を抽出する。

2. 有機酸-核種の錯形成モデルに関する研究の現状把握

2.1 調査の目的

有機酸を含む溶液およびベントナイト浸漬液におけるサマリウム(III)の溶解度が、純水系の熱力学データから予想される溶解度より大きい場合、サマリウム(III)と天然有機酸との錯形成反応により溶解度の増加を説明できる可能性がある。このためには、錯形成反応の支配パラメータとなる天然有機酸の特性値を抽出しておく必要がある。天然有機酸は異なる分子量の有機酸の混合物であるとともに、一つの分子に多数の官能基(配位子)が存在するため、錯形成平衡予測の決め手となる錯形成定数の定義が曖昧である[1]。そこで、反応にあずかる官能基濃度の代わりに、プロトン交換容量、金属イオン交換容量を用いて錯形成平衡を記述する相互作用定数の考え方が提案されている[1, 2, 3, 4]。

本章では、相互作用定数の考え方、測定法による評価結果の違いについて調査し、錯形成反応の支配パラメータと考えられる特性値を抽出することを目的とした。調査は天然有機酸と核種の錯形成に関する総説[1, 3]の検討を主体とした。

2.2 土壌中の天然有機酸種

土壌中の腐植物質起源の天然有機酸は、その原料物質である動植物の種類、その分解を支配するバクテリア等の微生物の種類、気温のような気候条件など種々の条件によって分解過程が異なるため、生成する有機酸の構造や官能基は一様ではない。このような原因から、土壌中の腐植物質起源の天然有機酸は単一の物質ではなく、ある範囲の分子量分布(500-100000)を持つ有機高分子の集合体であるとされる[1]。そのため、採取場所や、合成条件の違いにより錯形成挙動にも若干の違いがある。土壌中の天然有機酸はフルボ酸、フミン酸、土壌フミンに分類される。フルボ酸は全てのpHで可溶性であるもの、フミン酸はアルカリに溶解し、pH3以下の酸性溶液では沈殿するもの、土壌フミンは土壌に強く結合しアルカリ溶液でも浸出されないものと定義されている[1]。

一方、ベントナイトのフィルタ効果のため、直径15nm以上の粒子はベントナイトを通過できないと報告されている[5]。このフィルタ効果は分画分子量10000の限外ろ過フィルタに近いので、溶解度の増加において考慮すべき腐植物質起源の天然有機酸は、分画分子量10000の限外ろ過フィルタを通過できるフミン酸とフルボ酸と考えることができる。Kimらが、各種のフミン酸、フルボ酸を分画して調べた結果では、フミン酸のうち15~40%が分画分子量10000のフィルタを通過し、フルボ酸では25~80%が通過する[2]。

2.3 金属イオン交換容量による錯形成反応の規格化

従来より、錯形成定数は天然有機酸の由来、溶液の pH、溶液のイオン強度に依存すると考えられている[1]。しかし、近年の研究によれば、天然有機酸のうちフミン酸については、金属イオン交換容量(LC)とプロトン交換容量によって規格化すると、酸性溶液での錯形成定数は溶液の pH、溶液のイオン強度に依存しないとする主張もある[2]。今回着目したサマリウムは酸性水溶液中で 3 価の金属イオンになるが、同じ 3 価の金属イオンである Am^{3+} 、 Eu^{3+} の錯形成反応について、金属イオン交換容量(LC)とプロトン交換容量による規格化の効果が検討されている[2]。

Sm^{3+} のような 3 価の金属イオンとフミン酸との錯形成反応は



平衡定数 β は

$$\beta = [\text{MHA(III)}] / \{[\text{M}^{3+}] \cdot [\text{HA(III)}]\} \dots\dots\dots (2)$$

と定義される[2]。 $[\text{MHA(III)}]$ は金属イオンと結合しているフミン酸の濃度、 $[\text{HA(III)}]$ は金属イオンと結合していないフミン酸の濃度である。

Kim らの考えは、金属イオン濃度が十分高くてもフミン酸の酸性官能基全ては金属イオンによって置換されず、一部は H^+ と結合した状態で残るので、フミン酸の濃度の代わりに金属イオンによって置換され得る官能基の濃度を用いて平衡を記述することである。フミン酸の酸基の濃度 $C(\text{H})(\text{eq/L})$ はプロトン交換容量(eq/g)とフミン酸の重量濃度 $W(\text{g/L})$ から

$$C(\text{H})(\text{eq/L}) = \text{プロトン交換容量}(\text{eq/g}) / \text{フミン酸の重量濃度}(\text{g/L}) \dots\dots (3)$$

で与えられる。

3 価の金属イオンによって置換され得る官能基の割合、金属イオン交換容量 LC は

$$\text{LC} = 3[\text{M}^{3+*}] / \text{プロトン交換容量} \dots\dots\dots (4)$$

で与えられる。 $[\text{M}^{3+*}]$ は単位量のフミン酸と錯形成できる金属イオンの最大量である。

LC を用いた平衡は以下のように記述される。



$$\beta LC = [MHA(III)] / \{ [M^{3+}] \cdot HA(III)^* \} \dots\dots\dots(6)$$

ただし、HA(III)*は金属イオンと結合し得るフミン酸である。金属イオンとの錯形成を生じる前のHA(III)*の濃度は

$$HA(III)^* = [HA(III)]_t \cdot LC \dots\dots\dots(7)$$

ただし、[HA(III)]_tはフミン酸の全濃度で、

$$[HA(III)]_t = [MHA(III)] + [HA(III)]$$

である。金属イオンとの錯形成が生じると、錯形成した分だけHA(III)*は減少し

$$HA(III)^* = [HA(III)]_t \cdot LC - [MHA(III)] \dots\dots\dots(7')$$

となる。したがって、(6)式は

$$\beta LC = [MHA(III)] / \{ [M^{3+}] \cdot ([HA(III)]_t \cdot LC - [MHA(III)]) \} \dots\dots(6')$$

と書き表せる[2]。

LCの最大値は1であり、LC=1の場合はβLCはβに等しい。KimらはβLCはイオン強度、pH、フミン酸の由来の影響を受け難いと考えているが、βLCを算出するのに必要なLCの値はイオン強度、pH、フミン酸の由来によって異なる。

KimらがBradfordで採取したフミン酸について錯形成平衡を測定し、金属イオン交換容量とプロトン交換容量によって錯形成定数を整理した結果を表1に示す[1]。この例ではlog βLCが6.3±0.15の範囲にあり、測定上の誤差を考慮するとpH、溶液のイオン強度の影響はみられない。

Bidoglio, et al.がフルボ酸の錯形成定数を測定した結果と、Kimらが金属イオン交換容量(LC)およびプロトン交換容量で整理した結果を表2に示す[3]。pHとともにlog βLCが大きくなる傾向は、イオン強度が大きいほど顕著であるが、log βLCは6.2から6.7の間にあり、pH、溶液のイオン強度の影響はあまり大きくない。相互作用定数βLCが、pHと溶液のイオン強度の影響あまり大きく受けないという仮説は、pH2.71

表 1. 規格化したAmの錯形成定数に及ぼすpH、イオン強度の影響[3]

フミン酸種	中心イオン	pH	イオン強度	log β LC (L/mol)	測定法
Bradford-HA	Am(III)	6.0	0.1	6.16±0.38	UV吸光度
Bradford-HA	Am(III)	5.5	0.1	6.42±0.38	UV吸光度
Bradford-HA	Am(III)	5.0	0.1	6.41±0.70	UV吸光度
Bradford-HA	Am(III)	6.0	1.0	6.28±0.34	UV吸光度

log β LCの平均値=6.3

Bradford-HA : Bradfordで採取したフミン酸を精製

表 2. 規格化したEuの錯形成定数に及ぼすpH、イオン強度の影響[3]

フミン酸種	中心イオン	pH	イオン強度	log β LC (L/mol)	測定法
Bresbo-FA	Eu(III)	2.71	0.1	6.2 ±0.1	蛍光
Bresbo-FA	Eu(III)	5.56	0.1	6.3 ±0.1	蛍光
Bresbo-FA	Eu(III)	6.51	0.1	6.5 ±0.1	蛍光
Bresbo-FA	Eu(III)	2.71	1.0	6.0 ±0.05	蛍光
Bresbo-FA	Eu(III)	5.56	1.0	6.2 ±0.1	蛍光
Bresbo-FA	Eu(III)	6.51	1.0	6.7 ±0.1	蛍光

log β LCの平均値=6.3

Bresbo-FA : Bresboで採取したフルボ酸を精製

から pH6.51、イオン強度 0.1 から 1.0 の範囲ではフルボ酸に対しても成立する。

これらの β LC による規格化の試みは pH6 以下の酸性溶液で実施されており、ベントナイト中の水のようなアルカリ性溶液での検討は行われていない。しかし、LC の値は pH が高くなると増加し、ある pH 以上では 1 に収束する[2]。したがって、アルカリ溶液では LC が 1 になり、 β LC と β が一致することが予想され、 β が、pH と溶液のイオン強度の影響をあまり大きく受けないことが期待される。

2.4 測定法による錯形成定数評価結果の違い

異なった測定法で得られた結果を比較した結果を表 3 に示す[3]。LPAS、蛍光法、紫外吸収法は、錯形成による金属イオンの f-f 遷移準位の変化を検出する方法であり、それぞれ、レーザー光を吸収したときの音響信号、光吸収後の励起準位緩和時の蛍光、紫外光の吸収を測定する。沈殿法は、固相と平衡にある溶液中の金属イオン濃度を測定する方法で、限外ろ過により固相と溶液を分離する。表 3 では、測定された錯形成定数が、LPAS～蛍光法<紫外吸収法～沈殿法の順で大きくなっている傾向がある。Gohy573 フミン酸に対する紫外吸収法あるいは蛍光法の測定結果の差は 0.22 であるが、それぞれの測定法の誤差範囲から考えて、有意ではない。Aldrich フミン酸に対する紫外吸収法と LPAS 法の測定結果の差は 0.28 で、各測定における誤差範囲に対してわずかに有意である。また、Bradford フミン酸に対する紫外吸収法と沈殿法の差 0.37 は、各測定における誤差範囲に対して有意ではない。各測定法の $\log \beta$ LC 評価結果は 6.3 ± 0.25 の範囲にある。紫外吸収法、蛍光法、沈殿法による $\log \beta$ LC の測定は各測定法の誤差範囲で一致し、 $\log \beta$ LC の評価誤差として ± 0.25 を許容すれば、LPAS 法による測定もこの許容範囲に入る。また、紫外吸収法で求めた 3 種類のフミン酸の $\log \beta$ LC の平均も 6.3 であり、フミン酸の由来による違いは ± 0.15 の範囲内にある。

さらに、異なった研究機関、フミン酸種における錯形成定数を比較して表 4 に示す[3]。研究機関は、Commissariat à l'Energie Atomique Fontenay aux Roses(CEA)、Technische Universität München(TUM)、Joint Research Centre Ispra(Ispra)、RISO National Laboratory (RISO)、Katholieke Universiteit Leuven(KUL)である。CEA および TUM における紫外吸収法での測定結果は一致しているとみなしえるが、CEA におけるクロマトグラフ法の結果はやや大きい。クロマトグラフ法は、吸着剤を充填したカラムにフミン酸と金属イオンを含む溶液を装荷したのち、脱着液を流通させ、通過した溶液のフミン酸濃度を時間を追って測定する。金属イオンと錯形成したフミン酸は吸着剤に吸着せず、錯形成していないフミン酸は吸着すると仮定すると、金属イオンと錯形成したフミン酸が最初に流出し、時間をおいて錯形成していないフミン酸がカラムから流出するはずなので、両者の濃度から金属イオンと錯形成したフミン酸の割合を求める。

表 3. 測定法によるAm-フミン酸錯体の形成定数評価値の違い[3]

フミン酸種	log β (LC/mol)			
	紫外吸収法	蛍光法	LPAS法	沈殿法 (Ultrafiltration)
Gohy573-HA	6.44±0.15	6.22±0.07	-	-
Aldrich-HA	6.39±0.14	-	6.11±0.05	-
Bradford-HA	6.16±0.38	-	-	6.53±0.30

測定条件： pH 6.0, イオン強度 0.1M

Gohy573-HA： Gorlebenで採取したフミン酸を精製

Aldrich-HA： アルドリッチ社製フミン酸を精製

Bradford-HA： Bradford湖畔で採取したフミン酸を精製

表4. 規格化した錯形成定数に及ぼすフミン酸種の影響[3]

フミン酸種	中心イオン	log β LC (L/mol)				log β (L/eq)	
		CEA(UV)	CEA(クロマト)	TUM(UV)	Ispra(蛍光)	RISO(IE)	KUL(IE)
Aldrich-HA	Am(III)	6.2*	7.0**	6.39	-	-	-
Gohy-HA	Am(III)	-	7.2**	6.44	-	12.34***	-
Bradford-HA	Am(III)	-	-	6.42	-	-	-
Fanay-HA(精製)	Am(III)	6.0*	7.1**	-	-	-	-
Aldrich(未精製)	Eu(III)	-	-	-	-	9.87	7.7
Aldrich-HA	Eu(III)	-	-	-	-	9.66	8.08
Gohy-HA	Eu(III)	-	-	-	-	9.86	7.59
Boom cray-HA	Eu(III)	-	-	-	-	12.5	-
Fanay-HA(未精製)	Eu(III)	-	-	-	-	5.64	-
Fanay-HA(ろ過)	Eu(III)	-	-	-	-	4.98	-
Fanay-HA(精製)	Eu(III)	-	-	-	-	5.27	-
Bresbo-FA	Eu(III)	-	-	-	6.0-6.7****	-	-

* : pH4.7, ** : pH5.0, *** : pH9, **** : pH 2.71-6.51, 無印はpH6.0

イオン強度は0.1

UV : 紫外吸収法, クロマト : クロマトグラフ法, IE : イオン交換法

Aldrich-HA : アルドリッチ社製フミン酸を精製

Gohy-HA : Gorlebenで採取したフミン酸を精製

Bradford-HA : Bradford湖畔で採取したフミン酸を精製

Fanay-HA(未精製) : Fanay Augeresで採取したフミン酸

Fanay-HA(ろ過) : Fanay Augeresで採取したフミン酸をろ過して浮遊物を除去

Fanay-HA(精製) : Fanay Augeresで採取したフミン酸を精製

Aldrich(未精製) : アルドリッチ社製フミン酸

Boom cray-HA : Molで採取したフミン酸を精製

Bresbo-FA : Bresboで採取したフルボ酸を精製

しかし、金属イオン-フミン酸錯体もある程度の吸着があり、クロマトカラムからの流出が遅延すると考えると、錯形成定数は大きめに見積もられるはずである。したがって、クロマトグラフ法における $\log \beta$ 測定結果は7.0から7.2の間にあるが、真の錯形成定数より大きく、紫外吸収法の6.0~6.5が妥当な値と考えられる。なお、使用した吸着剤と脱着液は文献[3]には記載されていない。

RISOにおけるイオン交換法(IE)の結果のうち、AmとGohyフミン酸の錯形成定数 $\log \beta$ は12.34と著しく大きい。この測定はpH9で行われている。アルカリ性溶液中では $M(OH)_x^{n-}$ 錯体の形成があるために、錯形成定数が見かけ上変化すると考えられる。アルカリ側の錯形成挙動には、フミン酸側ではなく金属イオン側の形態変化を考える必要がある。

RISOおよびKULではともにイオン交換法での測定を行っているが、同一の由来のフミン酸に対して異なった β の値を示している。どちらの測定もイオン強度は0.1、pH6であり、イオン交換法は再現性が悪いことを示唆すると考える。イオン交換法では、フミン酸と金属イオンを含む溶液にイオン交換体を加えて、上澄みの金属イオン濃度を測定する。金属イオンはイオン交換されて溶液からイオン交換体に移動し、金属イオン-フミン酸錯体はイオン交換しないと仮定すれば、上澄みの金属イオン濃度から金属イオン-フミン酸錯体の濃度が求められる。しかし、錯形成定数にばらつきがあり、Ispraの蛍光法による測定より大きめであることから、実際には金属イオン-フミン酸錯体もイオン交換体に吸着していると考えられる。蛍光法は、金属イオン-フミン酸錯体の形成に伴う金属イオンの蛍光スペクトル変化を測定する方法で、溶液の状態を変えずに測定する手段なので、イオン交換法のような平衡移動や金属イオン-フミン酸錯体の吸着特性に支配されない。なお、使用したイオン交換体は文献[3]には記載されていない。

RISOではEu(III)の β 測定にイオン交換法を用いているが、フミン酸毎に異なった測定結果を示している。これは、 β LCと異なり、 β はフミン酸の由来に依存するためである。

Amの $\log \beta$ LCの値は、測定法によって異なっているが、同じ測定法ではフミン酸の由来が異なっているにも関わらず、Amの $\log \beta$ LCの値は ± 0.1 の範囲にある。すなわち、各測定法の評価誤差(表3)と比較すると、Amに関するフミン酸の種類による β LCの違いは有意ではない。CEAの紫外吸収法による測定では、アルドリッチ製フミン酸とFanay Augeres採取(精製)フミン酸でほぼ β LCが一致しており、クロマトグラフ法では、全体に大き目の値を与えるものの、フミン酸の由来による β LCの違いはほとんど無い。TUMにおける紫外吸収法の結果もフミン酸間の違いは見られない。したがって、LCによる規格化を行うと、pH5.0から6.0の溶液では、フミン酸の由来の違いによる錯形成定数の違いは、測定の誤差に比べて有意ではないと考えられる。

RISOにおける試験では、精製されたフミン酸の他、アルドリッチ製フミン酸ナトリウムの未精製試料および Fanay Augeres で採取した未精製フミン酸、同フミン酸のろ過物（ろ液）、精製物の錯形成定数を測定している。RISOにおける試験の文献は未出版で、結果のみ文献[3]に引用されており、ろ過の方法および精製の方法は不明である。未精製の場合、 $\log \beta$ LC の対数が0.2ないし0.4大きくなっているが、測定誤差の大きさが不明で、精製したフミン酸と未精製のフミン酸での β LCの違いが有意か否か判定できない。

以上より、酸性溶液での3価金属イオン-フミン酸錯体の錯形成定数に関し、以下のことが判明した。

- LPAS、蛍光法、紫外吸収法、沈殿法による測定が妥当であり、イオン交換法とクロマトグラフ法は $\log \beta$ LC、 $\log \beta$ の値が1から4程度大きくなる。
- LCを用いて規格化すれば、酸性溶液での $\log \beta$ LCの値に及ぼすpH、イオン強度、フミン酸の影響は、測定誤差($\log \beta$ LCの範囲で ± 0.25)に比べて有意ではない。
- Sm^{3+} の錯形成定数および相互作用定数の測定例は見当たらないが、同じ3価の金属イオンの測定例では Am^{3+} で $\log \beta$ LC = 6.0~6.5、 Eu^{3+} で $\log \beta$ LC = 6.0~6.7であった。

2.5 解離定数による錯形成反応の規格化

フミン酸等と金属イオンの錯形成反応を規格化する別の試みは、解離度 α による錯形成定数の定式である[4]。Choppinらは、錯形成定数を解離度の関数として以下のように近似した[4]。

$$\text{Am(III)} : \log \beta 1 = 3.5 + 10.9 \alpha, \quad \log \beta 2 = 10.4 + 5.3 \alpha$$

$$\text{Th(IV)} : \log \beta 1 = 9.2 + 17.1 \alpha, \quad \log \beta 2 = 14.2 + 7.6 \alpha$$

$$\text{U(VI)} : \log \beta 1 = 5.0 + 4.8 \alpha, \quad \log \beta 2 = 8.5 + 4.5 \alpha$$

$$\text{Pu(IV)} : \log \beta 1 = 9.8 + 9 \alpha, \quad \log \beta 2 = 16.0 + 9 \alpha$$

これらの式は、フミン酸の由来が異なった場合でも ± 1.5 の範囲で適用できるとされている[1,4]。しかし、Choppinの原論文[4]では β の定義と単位が記載されていない。また、使用したフミン酸の解離度とpHの関係も示されていないため、前節の金属イオン交換容量を用いた規格化の結果とは比較できない。

2.6 錯形成反応のモデル化

本節では、解離定数による錯形成定数の規格化[4]と、金属イオン交換容量による錯形成定数の規格化[2]の関係について検討する。

フミン酸は複数の官能基をもつ有機酸の混合物であるので、弱酸性から弱アルカリ性領域である pH4 から pH10 までの間では、解離している官能基と未解離の官能基が混在し、その割合は pH に依存する。検討のため以下の表記を用いる。単純化のため、1 分子には 3 個の官能基が存在し、3 個の官能基がまとめて 3 価のイオンと結合すると考え、3 個の官能基を B とあらわす。

B : 官能基

B⁻ : 解離している官能基

HB : 未解離の官能基

HB* : 未解離の官能基のうち、金属イオンと交換し得る官能基

MB : 金属イオンと結合している官能基

B_f : 金属イオンと結合していない官能基

官能基の濃度[B]は、フミン酸の重量濃度とプロトン交換容量から、

$$[B] = (\text{プロトン交換容量}/\text{フミン酸の重量濃度})/3 \dots\dots\dots (8)$$

である。

濃度の間に

$$[B] = [MB] + [HB] + [B^-] \dots\dots\dots (9)$$

$$[B_f] = [HB] + [B^-] \dots\dots\dots (10)$$

のマスバランス関係が成り立つ。

従来のフミン酸と金属イオンの錯形成反応の式(1)と、平衡定数の定義式(2)を官能基濃度で書き表すと、



$$\beta = [\text{MB}]/\{[\text{M}] \cdot ([\text{B}^-] + [\text{HB}])\} \dots\dots\dots (13)$$

である。

(11)、(12)式の平衡定数は

$$\beta_{\text{B}^-} = [\text{MB}]/([\text{M}^{3+}][\text{B}^-]) \dots\dots\dots (14)$$

$$\beta_{\text{HB}} = [\text{MB} \cdot \text{H}^3]/([\text{M}^{3+}][\text{HB}]) \dots\dots\dots (15)$$

である。

(13)式の右辺は

$$[\text{MB}]/\{[\text{M}] \cdot ([\text{B}^-] + [\text{HB}])\} = \{[\text{MB}]/([\text{M}] \cdot [\text{B}^-])\} \cdot \{[\text{B}^-]/([\text{B}^-] + [\text{HB}])\} \dots (16)$$

と展開できるので、(14)式より、

$$\beta = \beta_{\text{B}^-} \cdot \{[\text{B}^-]/([\text{B}^-] + [\text{HB}])\} \dots\dots\dots (17)$$

である。

フミン酸に対する金属イオンのイオン交換能力は

$$\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ \dots\dots\dots (18)$$

とされている[1]。すなわち、2価の陽イオンでは(12)式の反応は左により、3価の陽イオンでは右による。もし、3価のイオンで、イオン交換能力が2価に近いイオンでは、十分薄い濃度では(12)の反応による錯形成は無視できるほど小さいので、(17)における $\{[\text{B}^-]/([\text{B}^-] + [\text{HB}])\}$ という項は金属イオンが無いときのフミン酸の解離度に等しい。故に、

$$\log \beta = \log \beta_{\text{B}^-} + \log \alpha \dots\dots\dots (19)$$

である。

ところが、錯形成反応の研究が多く行われている pH5 から 6 の溶液での各種フミン酸の解離度は、0.3 から 0.8 の間にあり[2]、 $0.3 < \alpha < 0.8$ の範囲では、

$$\log \alpha = 0.8223 \alpha - 0.7265 \pm 0.02 \dots\dots\dots (20)$$

と近似できるから、

$$\log \beta \doteq -0.7265 + \log \beta B^- + 0.8223 \alpha \pm 0.02 \quad (0.3 < \alpha < 0.8) \dots\dots\dots (21)$$

と近似できる。

実際の 3 価陽イオンでは(12)の反応が右によるので、HB 濃度が減少し

$$\{[B^-]/([B^-] + [HB])\} > \alpha \dots\dots\dots (22)$$

である。{[B^-]/([B^-] + [HB])}の値は、(12)式の反応の平衡定数 β_{HB} が大きいイオンほど大きくなるので、

$$\{[B^-]/([B^-] + [HB])\} = f(\beta_{HB}) \cdot \alpha \dots\dots\dots (23)$$

$$\log \beta \doteq \log \beta B^- - 0.8223 \cdot f(\beta_{HB}) \cdot \alpha - 0.7265 f(\beta_{HB}) \dots\dots (24)$$

$f(\beta_{HB})$ は β_{HB} の単調増加関数

と記述できる。

この記述式は、Choppin の近似式

$$\log \beta = C_1 + C_2 \alpha$$

C_1, C_2 は金属イオンに固有の定数

と同形式である。ただし、低 pH で解離する官能基グループと高 pH でなければ解離しない官能基グループでは、 β_{B^-} の値は異なる应考虑すべきなので、(24)式の $\log \beta_{B^-}$ は解離度に依存するであろう。

一方、金属イオン交換容量による規格化は以下のように考えられる。LC は金属イオンと結合し得るフミン酸の割合であるから、

$$LC = (\text{金属イオンと結合できる官能基の濃度} / \text{全官能基の濃度})$$
$$= ([B^-] + [HB^*]) / ([B^-] + [HB]) \dots\dots\dots (25)$$

である。

金属イオン濃度がフミン酸濃度より十分小さければ、錯形成によっても[B-]、[HB*]の濃度はほとんど変わらないので、(6)式における HA(III)*は([B-] + [HB*])に置き換えられ、(6)式は、

$$\beta LC = [MB]/\{ [M^{3+}] \cdot ([B-] + [HB*]) \} \dots\dots\dots (26)$$

と変形される。HB*は金属イオンによって置換されうる未解離のフミン酸官能基であるから、pHが少し高くなれば解離する。言い換えれば、ある pH における LC はより高い pH における解離度に相当すると考えられる(図 1)。

解離度を pH の関数 α (pH) とすると、

$$LC(pH) = \alpha (pH+\Delta) \dots\dots\dots (27)$$

$$([B-] + [HB*]) = \alpha (pH+\Delta) \cdot ([B-] + [HB]) \dots\dots\dots (28)$$

の関係がある。故に、

$$\beta LC = ([MB]/\{ [M^{3+}] \cdot ([B-] + [HB]) \cdot \alpha (pH+\Delta) \}) \dots\dots\dots (29)$$

∴

$$\beta = \beta LC \cdot \alpha (pH+\Delta)$$

である。(20)式の近似を用いれば、

$$\log \beta = \log \beta LC + 0.8223 \alpha (pH+\Delta) - 0.7265 \pm 0.02 \dots\dots\dots (30)$$

である。

一方、([B-]+[HB*]) は pH が pH+Δ であるときの B-の濃度であるから、pH が pH+Δ であるときの(11)式の平衡定数を $\beta B-(pH+\Delta)$ と書くと、

$$\beta B-(pH+\Delta) = \beta LC(pH) \dots\dots\dots (31)$$

∴

$$\log \beta = \log \beta B-(pH+\Delta) + 0.8223 \alpha (pH+\Delta) - 0.7265 \pm 0.02 \dots (32)$$

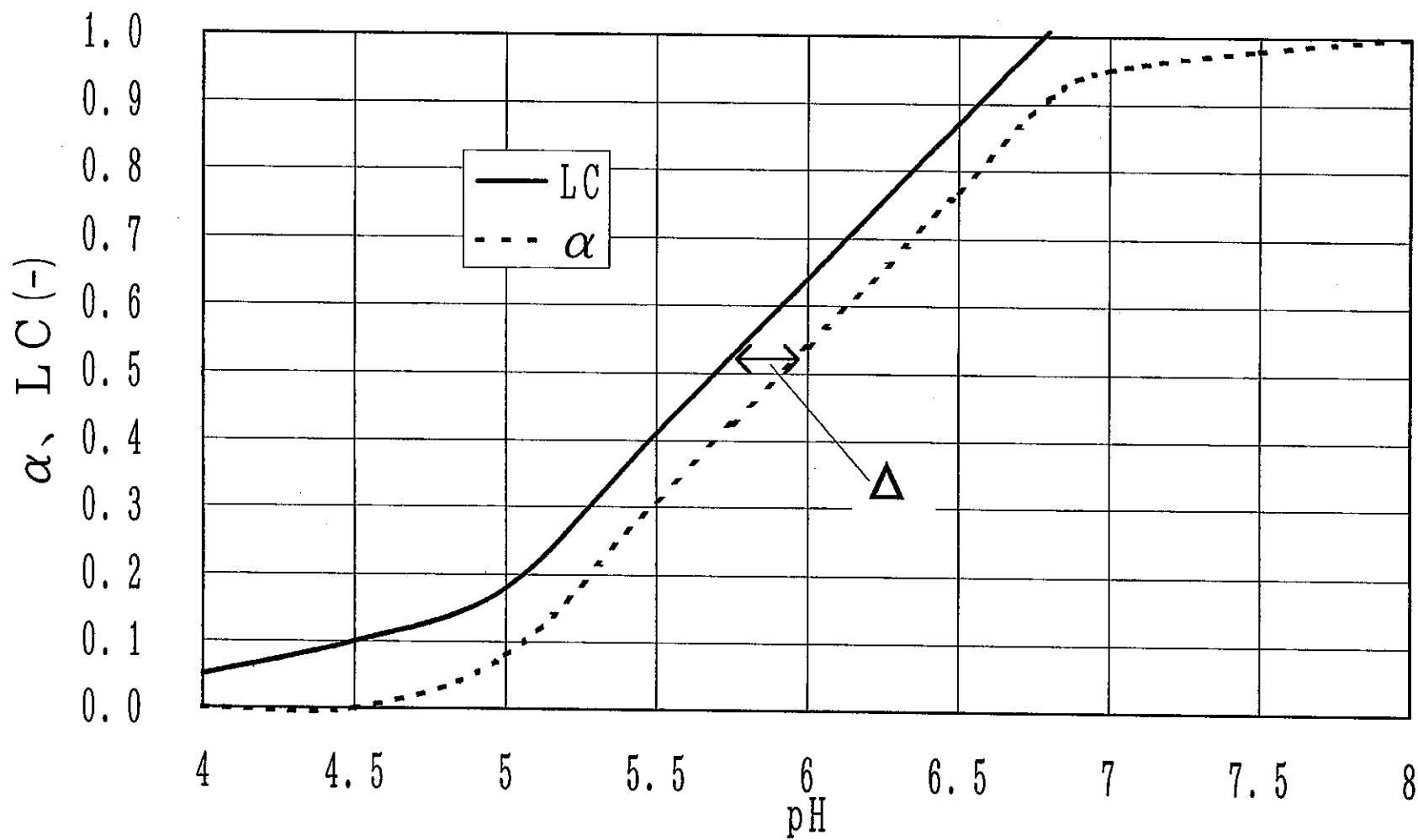


図 1 LCと α の関係の概念図

の関係が成り立つ。 β LC の pH 依存性が小さいという Kim の考え[2, 3]を受け入れれば、

$$\beta B^-(pH+\Delta) \cong \beta LC(pH) = \text{Constant} \dots\dots\dots (33)$$

であり、(32)式は

$$\log \beta \cong \log \beta B^- + 0.8223 \alpha(pH+\Delta) - 0.7265 \pm 0.02 \dots\dots\dots (34)$$

である。

式(24)と(34)を比較し、以下の結論を得た。

- a. 錯形成反応は(11)、(12)式であらわされる。
- b. (12)式の平衡が左に偏っている場合は、錯形成は(11)式の反応のみで生じる。このとき $\Delta \cong 0$ 、 $f(\beta HB) \cong 1$ であり、(24)式と(34)式は同一になる。
- c. (12)式の平衡は、金属イオンがプロトンと交換しやすいほど右に移動する。二つの式ではその効果を解離度の効果を補正することであらわしているが、(24)式では係数 $f(\beta HB)$ の変化であらわし、(34)式ではより高い pH での解離度を使用することであらわしている。
- d. 結局、どちらの式も、金属イオンがプロトンと交換しやすいほど、平衡関係に及ぼす解離度の影響が大きくなることを意味している。
- e. (24)式の $f(\beta HB)$ は、実際に錯形成定数を測定しないと見積もることができない。 Δ の値は、LC 対 pH の曲線と解離度対 pH の曲線の違いから見積もることができる。また、 Δ が大きいほど βB^- も大きいと考えてよいので、金属イオンの錯形成定数の類推に使用できると考える。

2.7 錯形成を支配する有機酸の特性値

2.6 節の考察により、従来研究では 3 価金属イオンと天然有機酸の錯形成反応は(11)、(12)式と考えられていることが分かった。これらの反応を定量的に把握するためには、 B^- と HB の濃度の和である天然有機酸の当量濃度が必要となる。また、 B^- の濃度は当量濃度と解離度の積である。

一方、Kim らの提唱する金属イオン交換容量 LC によって、(6)式で定義される相互作用定数を用いる場合は、LC の値を求めておく必要がある。ただし、LC は高アルカリ溶液では 1 に収束することが期待されるので、弱酸性から中性の領域において LC を求め、1 に収束する pH を求めておけばよい。

2.8 まとめ

金属イオンと核種の錯形成に関する調査の結果、以下のことが判明した。

- ① ベントナイト中での溶解度の増加において考慮すべき腐植物質起源の天然有機酸は、分子量が10000以下のフミン酸とフルボ酸である。
- ② 有機酸のうち、金属イオンと結合し得る有機酸のみに注目して平衡定数（相互作用定数）を求めると、酸性溶液中での平衡定数はpH、イオン強度、有機酸の起源の影響を受けにくい。このとき、金属イオン交換容量LCは金属イオンと結合し得る有機酸の割合と定義される。LCはpHとともに大きくなって、アルカリ性溶液では1に収束することが期待される。
- ③ 平衡定数を規格化する別な考え方は、平衡定数を解離度 α の関数とすることである。
- ④ ベントナイト中の溶液における溶解度に及ぼす錯形成反応の影響を把握するため、測定しておくべき天然有機酸の特性値は、
 - ・使用する溶液の天然有機酸当量濃度
 - ・各pH、イオン強度における解離度である。また、低pHでの金属イオン交換容量を測定し、ベントナイト浸漬液のようなアルカリ溶液において、金属イオン交換容量が1に収束していることを確認しておく必要がある。

3. 溶解度測定試験に用いる天然有機酸の特性値評価

3.1 概要

ベントナイト中の溶液における溶解度増加を、錯形成反応で説明する際に必要な天然有機酸の特性値は、

- ・使用する溶液の天然有機酸当量濃度
- ・各 pH、イオン強度における解離度

である。また、低 pH での金属イオン交換容量を測定し、ベントナイト浸漬液のようなアルカリ溶液において、金属イオン交換容量が 1 に収束していることを確認しておく必要がある。本章では、特定の溶解度測定試験に用いた有機酸につき、当量濃度、解離度、金属イオン交換容量を雰囲気制御下で測定した結果を示す。

3.2 試薬およびプレパレーション

3.2.1 有機酸のプレパレーション、原液のスペクトル測定

有機酸のプレパレーションは、朽山らのフミン酸プレパレーションの手順[6]を参考にした。朽山らは市販フミン酸(和光純薬製)を 0.1M-NaOH に溶解した後、濃塩酸により溶液を pH1, 2, 3 に調整し、得られた沈殿をろ別後凍結乾燥してフミン酸試料を得ている。この方法では、有機酸のうち、酸性溶液で沈殿しない有機酸成分が除かれる。朽山らは、得られた有機酸の成分は、沈殿を生成させた pH により異なると記述している。したがって、一般の市販フミン酸にはフミン酸以外にフルボ酸も含まれており、沈殿時の pH が低いほどフルボ酸成分が除かれていると考えられる。フルボ酸の分子量は 300~2000 であり[1]、ベントナイトおよび地下水中に含まれている可能性がある。天然有機酸のうち酸に可溶性成分と不溶性成分が、ベントナイト中での核種の溶解度に及ぼす影響の違いは、現時点では不明である。市販されているフミン酸に含まれるフルボ酸成分は、天然土壌中の存在割合とは異なる可能性が高い。しかし、本研究では、ベントナイトまたは地下水に存在する可能性のある成分をあえて除外することは好ましくないと考え、濃塩酸による沈殿処理を除外した。すなわち、市販のフミン酸を 0.1M-NaOH に溶解して有機酸第 1 原液を得た。また、ベントナイトのフィルタ効果は、分画分子量 10000 のフィルタと同程度と考えられる[5]。そこで、有機酸第 1 原液を分画分子量 10000 で限外ろ過して、ろ液を第 2 原液とし、特性値測定試験と溶解度測定試験に供した。

有機酸溶液のプレパレーション手順を図 2 に示す。市販フミン酸として、海外の研究で多く用いられているアルドリッチ社製のフミン酸ナトリウムを用いた。アルドリッチ社製のフミン酸ナトリウム 25g を 0.1M の NaOH 溶液 500mL に加え、スターラーを用いて 8 時間攪拌した。48 時間静置後、上澄み液をデカンテーションにより分離し、第 1 原液

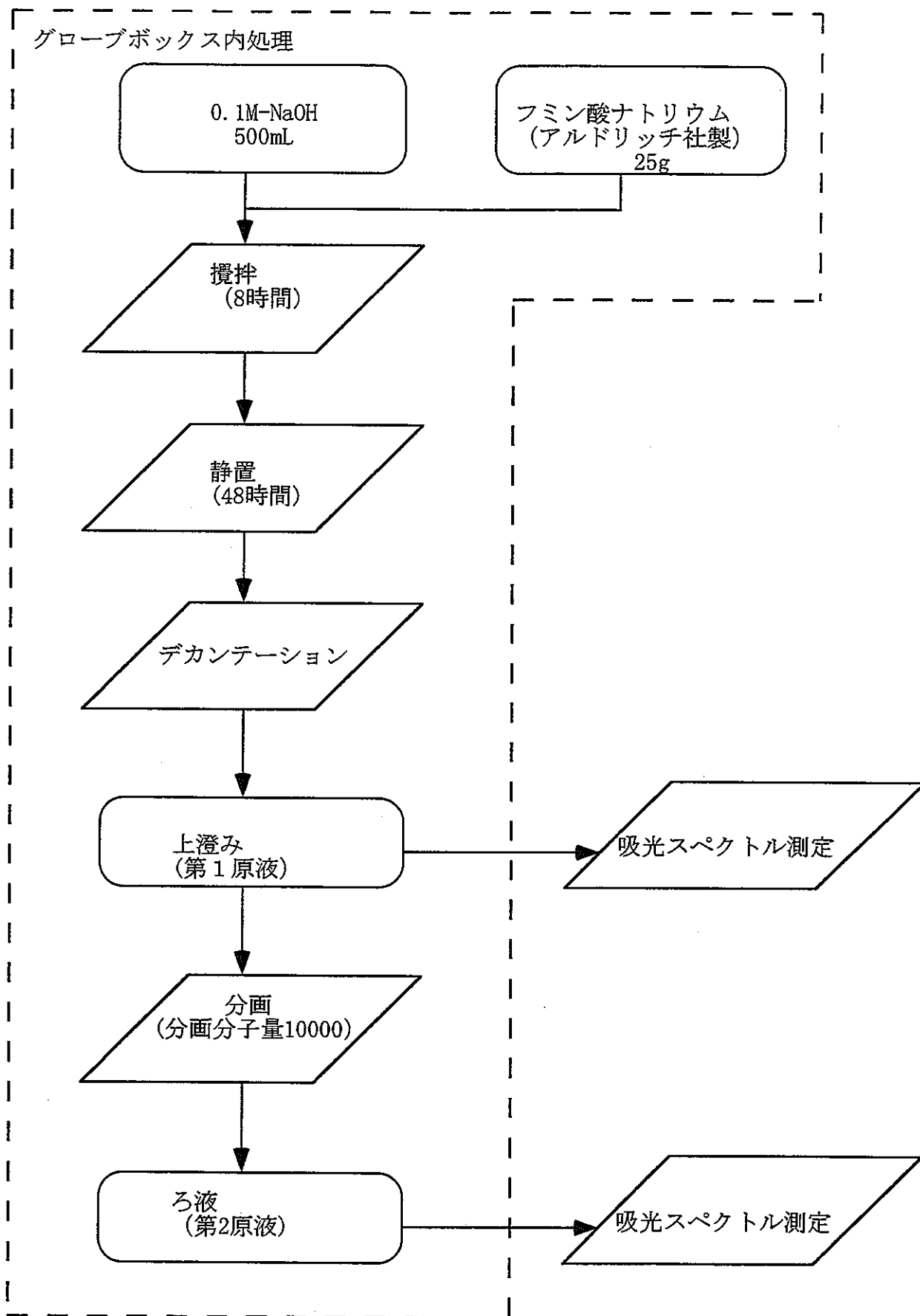


図 2 有機酸原液のプレパレーション手順

とした。第1原液を分画分子量10000の限外ろ過フィルタによりろ過し、第2原液を得た。

有機酸の濃度を求めるため、第1原液は1000倍、第2原液は200倍に希釈して400nmから1200nmまでの吸収スペクトルを測定した。吸収スペクトルの測定には日立製作所製U-3410型自記分光光度計を用いた。使用した吸光セルの材質はUV石英ガラス、光路長は10mmであった。

500nmにおける吸光度は、第1原液の1000倍希釈液では0.156、第2原液の200倍希釈液では0.178であった。スペクトルを図3に示す。Kimらによれば、有機酸溶液の500nmにおける吸光係数は600 (L/(eq/cm))である[2]。これらの溶液の有機酸の当量濃度を、吸光係数を600 (L/(eq/cm))として求めた結果を表5に示す。第2原液と第1原液の濃度の比は、第1原液の有機酸のうち分画分子量10000のフィルタを通過する有機酸の割合であり、その値は0.23であった。Kimは、未精製のアルドリッチ製フミン酸ナトリウムを分画分子量10000でろ過して得られる有機酸の割合は23.2±2.1 (%)と報告しており[2]、今回の結果とよく一致している。

表 5. 吸光度から求めた有機酸溶液の有機酸当量濃度

溶 液	吸光度 (500nm)	希釈液の当量濃度 (eq/L)	希釈倍数	原液濃度 (eq/L)
(-)	(-)	(eq/L)	(-)	(eq/L)
第1原液希釈液	0.156	2.6E-4	1000	0.26
第2原液希釈液	0.178	3.0E-4	200	0.060

3.2.2 水酸化サマリウムの前処理

水酸化サマリウムの前処理手順を図4に示す。炭酸化合物の混入を防ぐため、前処理はグローブボックス内で実施した。

和光純薬製の塩化サマリウム10gを純水50mLに溶解後、2M-NaOH溶液50mLを加え、水酸化サマリウムを沈殿させた。水酸化サマリウムの沈殿を含むこの溶液を70℃にて24時間静置して沈殿を熟成し、ワットマン40号ろ紙(Retension:Crystalline級、灰分:0.01wt%)にてろ別した。ろ別した沈殿は、ろ紙上にてpH9のNaOH溶液で洗浄した。沈殿を表面温度90℃に調整したホットプレート上におき、8時間乾燥させた。以上の操作では、NaOH溶液はあらかじめ水酸化バリウムにより炭酸イオンを除去したのち、ワットマン40号ろ紙でろ過して得たものを用いた。

乾燥沈殿を2.00g精秤し、1M-HClO₄溶液に溶解して酸性Sm³⁺原液とした(溶液量0.1L)。酸性Sm³⁺原液を5mL分採し、グローブボックスから取り出し、1000~1200nmの吸収ス

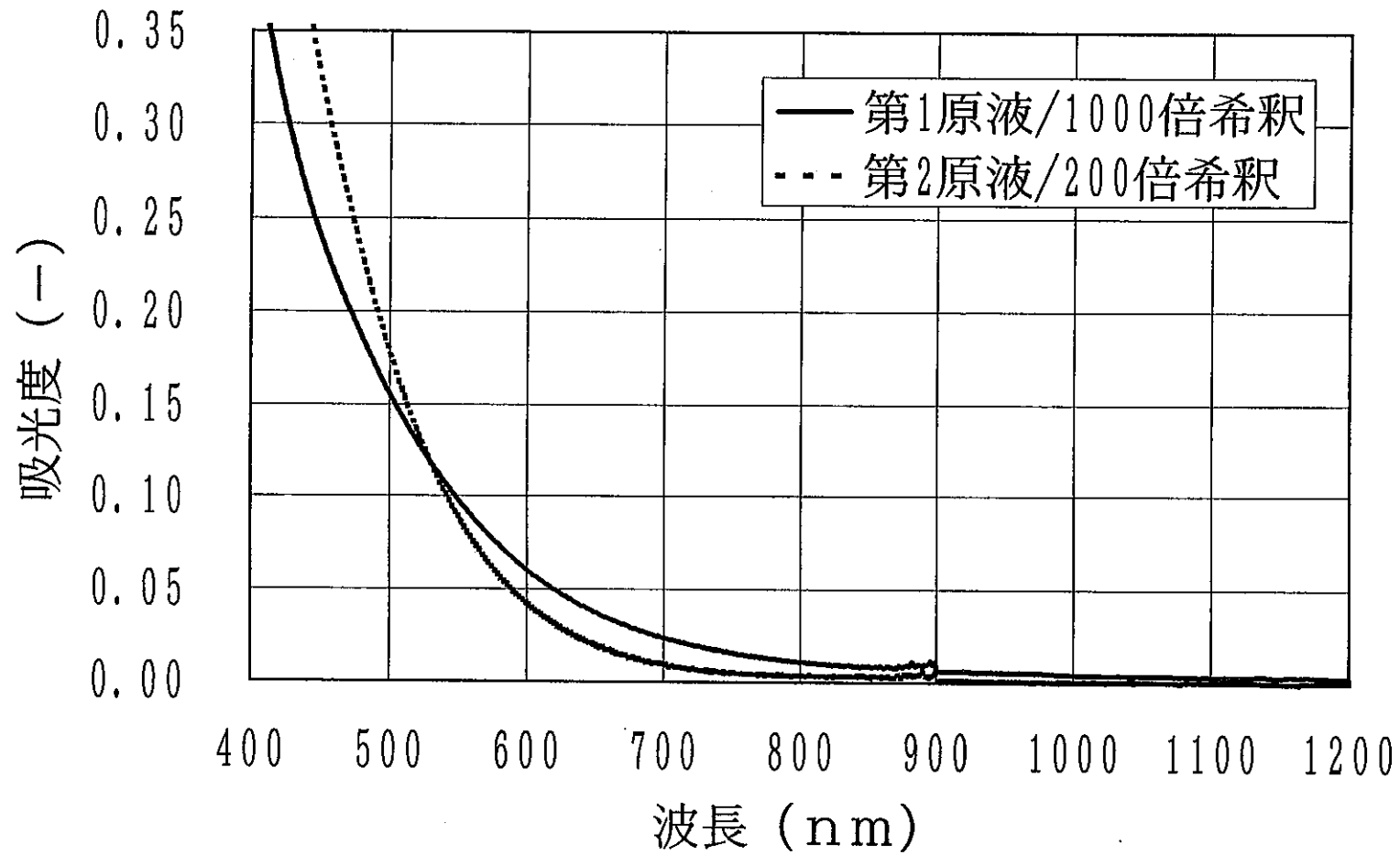


図 3 有機酸原液希釈液の吸収スペクトル

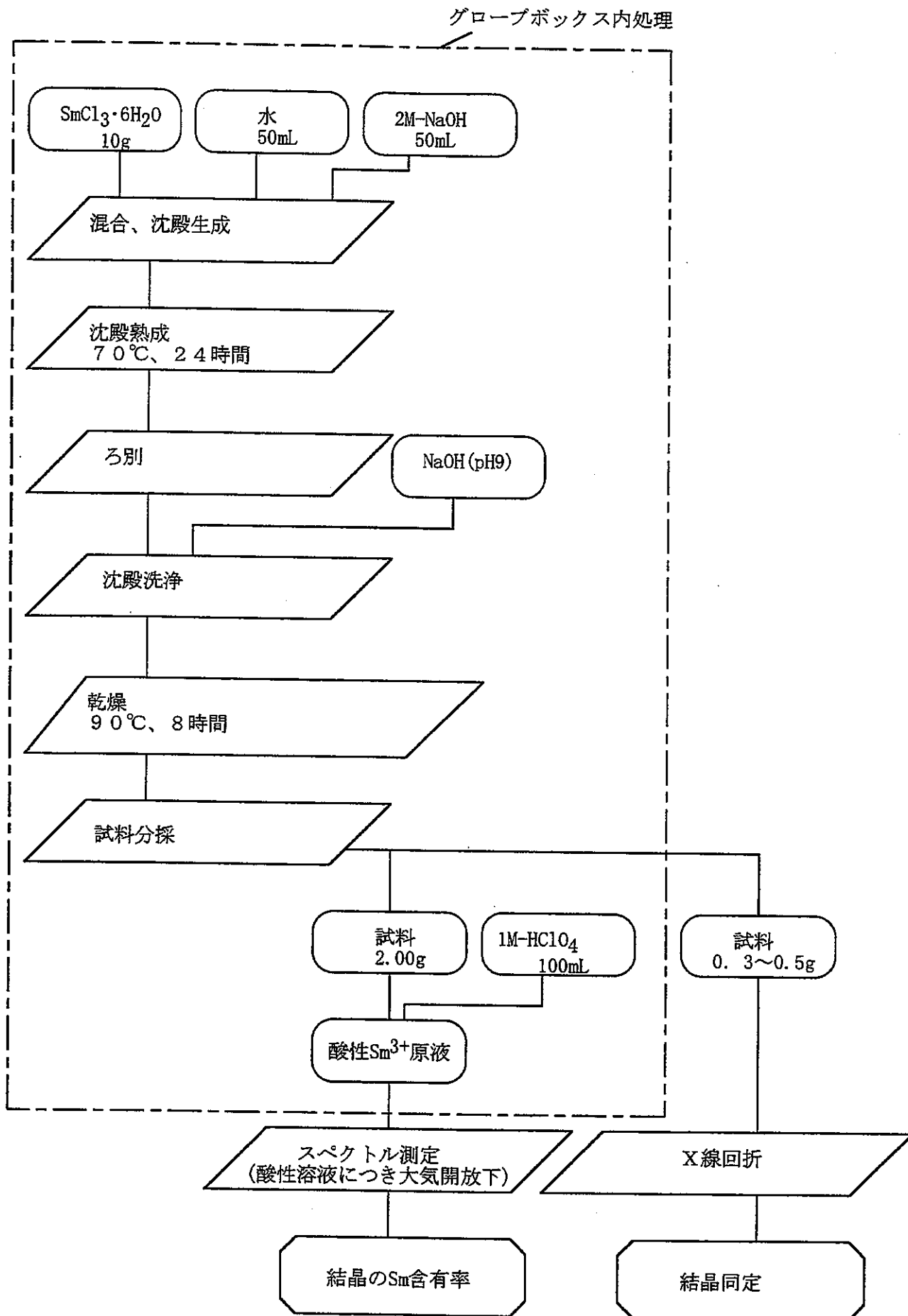


図 4 水酸化サマリウムのパレレーション手順

ペクトルを測定した。また、乾燥沈殿を約 0.4g グローブボックスから出し、X 線回折スペクトルを測定した。

図 5 に X 線回折スペクトルを示す。固相の X 線回折スペクトルは、文献[7]に示されている X 線回折スペクトルと一致し、沈殿は $\text{Sm}(\text{OH})_3$ と同定された。

図 6 に吸収スペクトルを示す。スペクトルは 1087nm にピークを持ち、ピーク値は 0.160 であった。分析化学便覧によれば、この吸収帯での Sm^{3+} のモル吸光係数は 2.00 (L/(mol/cm)) である。ピーク高さから求めた酸性 Sm^{3+} 原液の Sm^{3+} 濃度は 0.080 mol/L であった。沈殿中のサマリウム濃度は

$$0.08 \text{ (mol/L)} \times 0.1 \text{ (L)} / 2 \text{ (g)} = 0.004 \text{ mol/g}$$

と決定した。

3.3 有機酸溶液の当量濃度評価

3.3.1 試験方法

当量濃度は滴定により求めた。有機酸第 2 原液 2 mL にイオン強度調整用の 1M- NaClO_4 溶液を所定量加え、試料溶液とした。滴定液として、有機酸試料と同一イオン強度の塩酸を調製した。イオン強度 0.1、0.3、0.5 の各試料溶液につき、それぞれ 2 回ずつ滴定を行った。

3.3.2 試験結果

滴定結果を図 7 から 9 に示す。

天然有機酸の解離挙動の検討は本研究の範囲ではないので、以下、滴定曲線の所見のみを示す。図 7 はイオン強度 0.1 における滴定曲線である。2 回実施した滴定の結果はほぼ一致している。滴定曲線は明確な変曲点を示していないが、これは天然有機酸の種々の官能基はそれぞれ酸解離定数が異なるためである[1]。イオン強度 0.3(図 8)およびイオン強度 0.5(図 9)においても、滴定曲線は明確な変曲点を示していない。そこで、滴定曲線の微分値を図 10 から 12 に示す。図 10 はイオン強度 0.1 における有機酸滴定曲線の微分値である。2 回の滴定結果はわずかに異なっているが、pH9.0 前後、pH7.0 前後に明確な微分ピークが現れ、pH5.0 から 6.0 にかけてショルダーがあることは一致している。朽山らが、和光製フミン酸を酸性側から滴定した結果では、pH7.0 前後と pH9.0 前後に滴定値の微分ピークが現れている[6]。また、Kim らがアルドリッチ有機酸を滴定した結果では、pH5.2 と pH7.5 に微分ピークが現れている[2]。したがって、イオン強度 0.1 では、従来報告にある 3 種の官能基群が、今回使用の試料においても存在することが確認された。イオン強度 0.3(図 11)では、1 回目の滴定結果(□)に比べて 2 回目の滴定結果(●)の微分ピークがブロードになっているが、pH 8.0 と pH 9.0 に微分

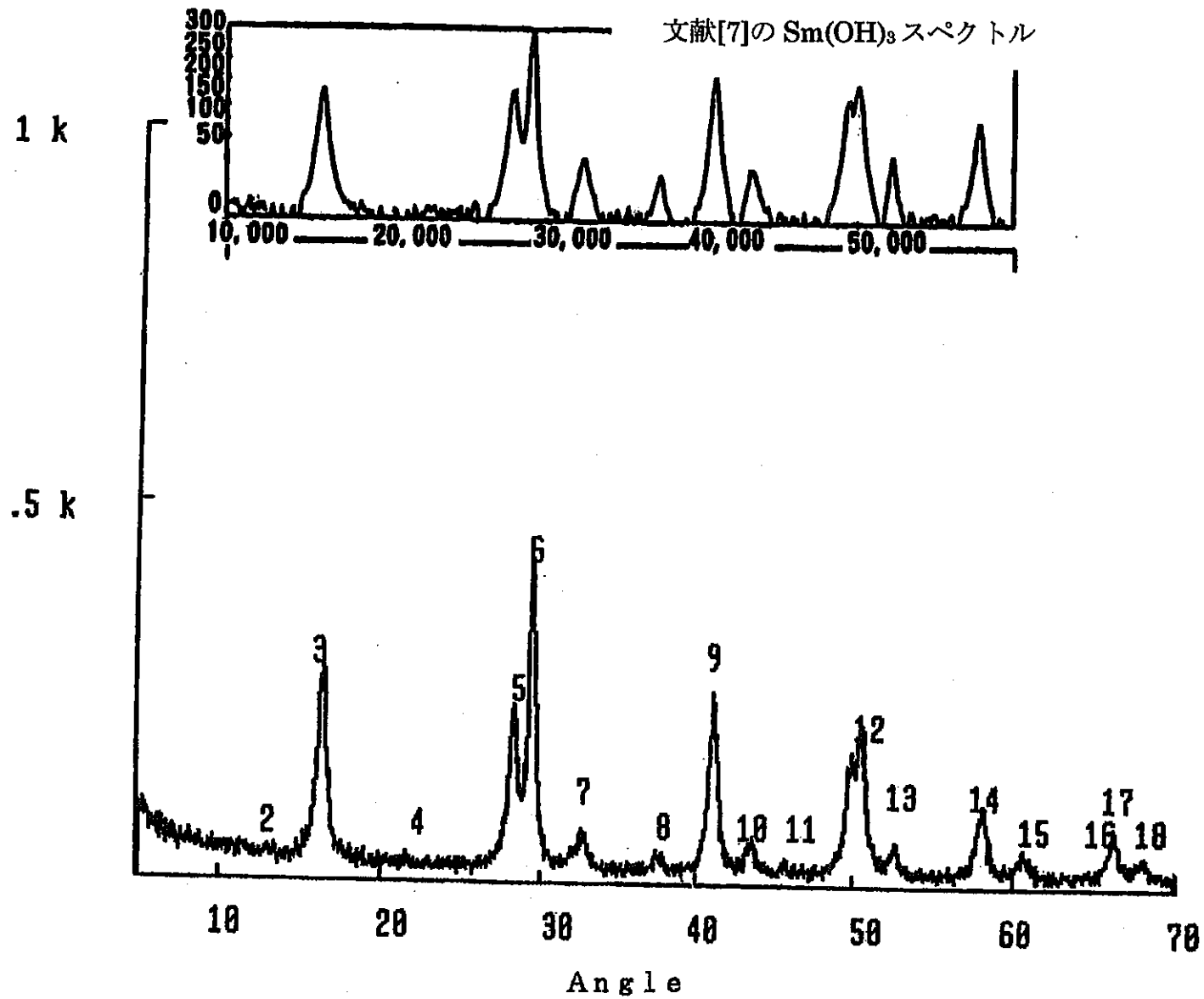


図 5 調製したサマリウム沈殿の XRD スペクトル

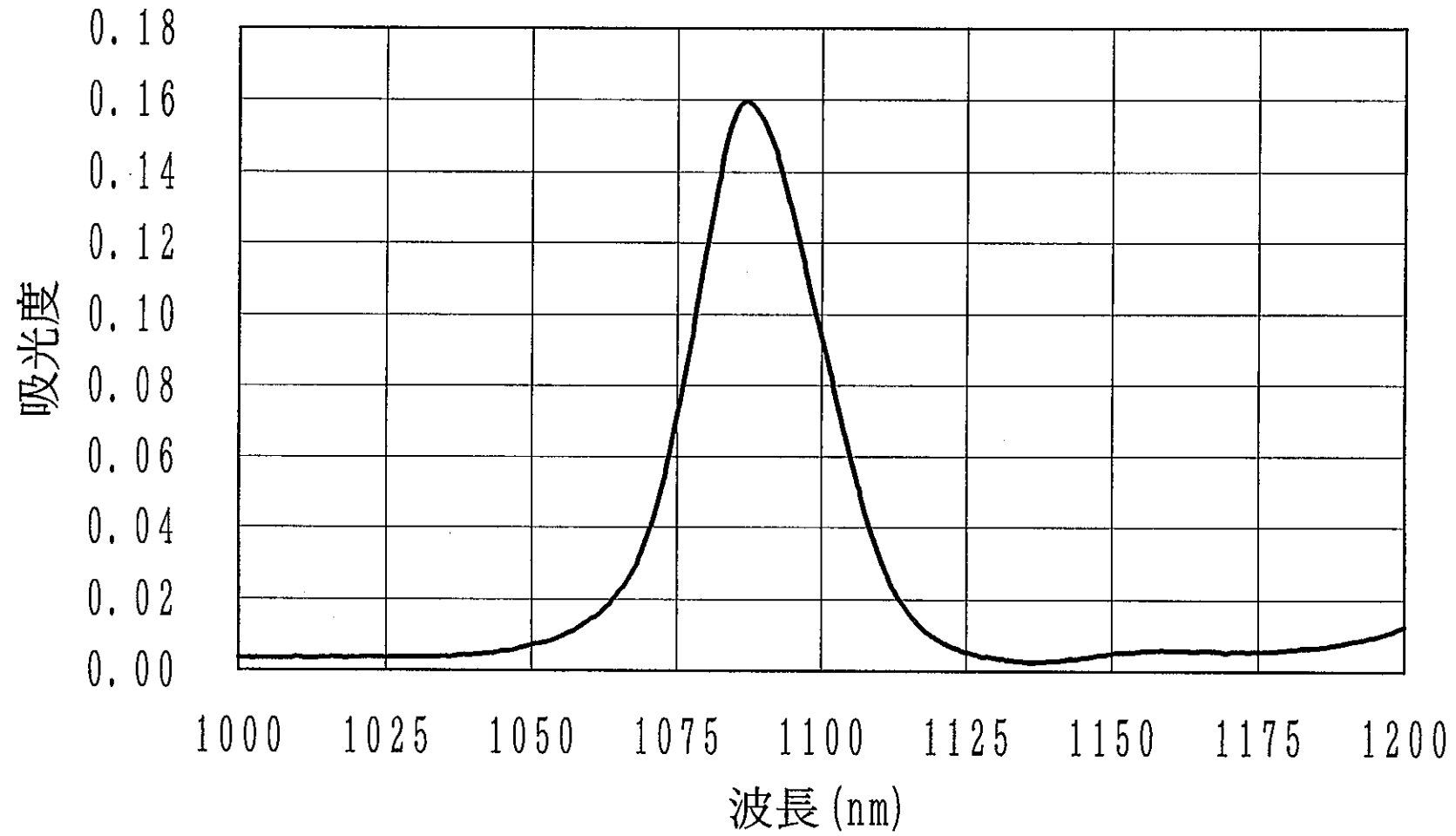


図 6 酸性サマリウム溶液の吸光スペクトル

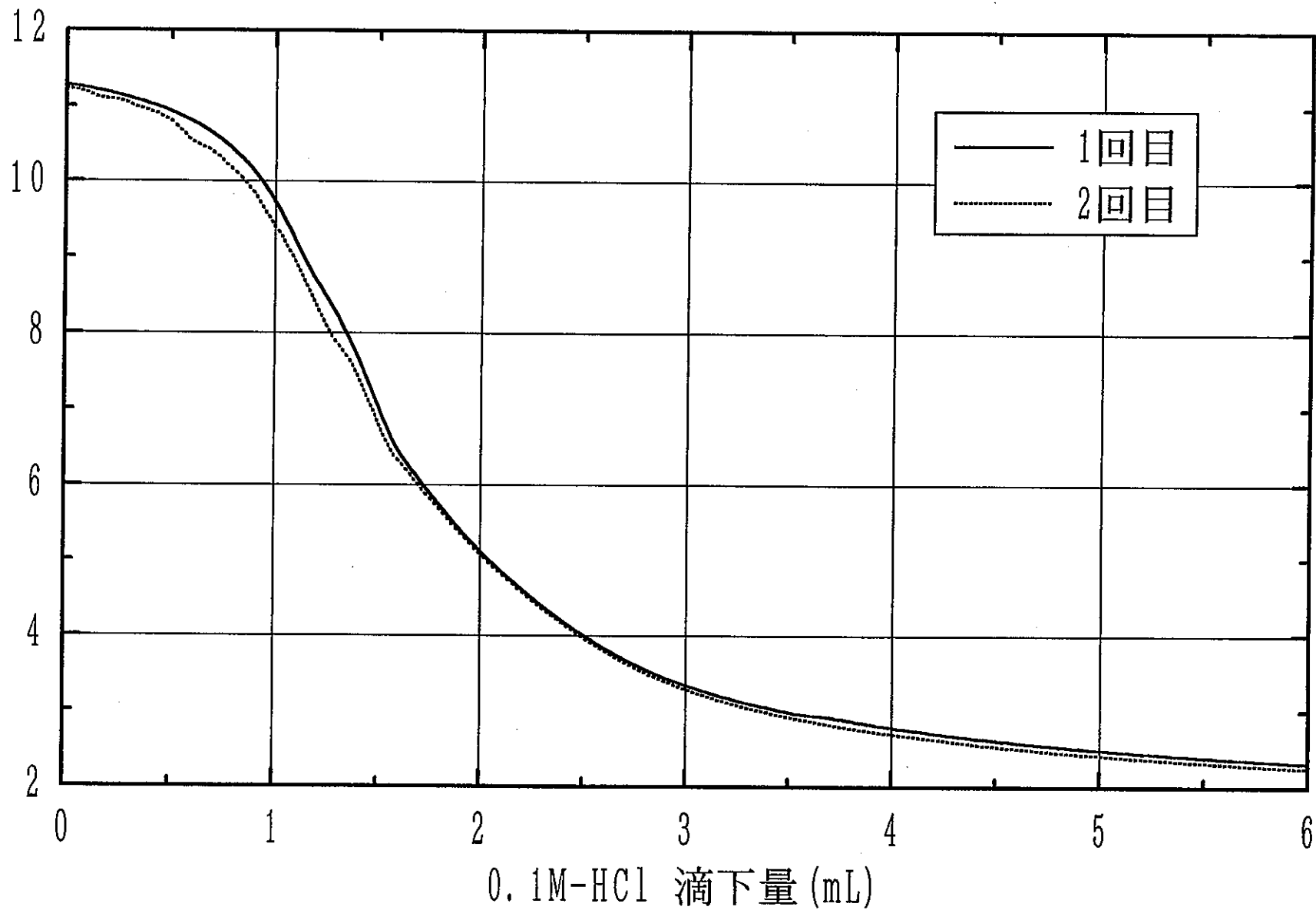


図 7 有機酸溶液の滴定曲線 (IS=0.1)

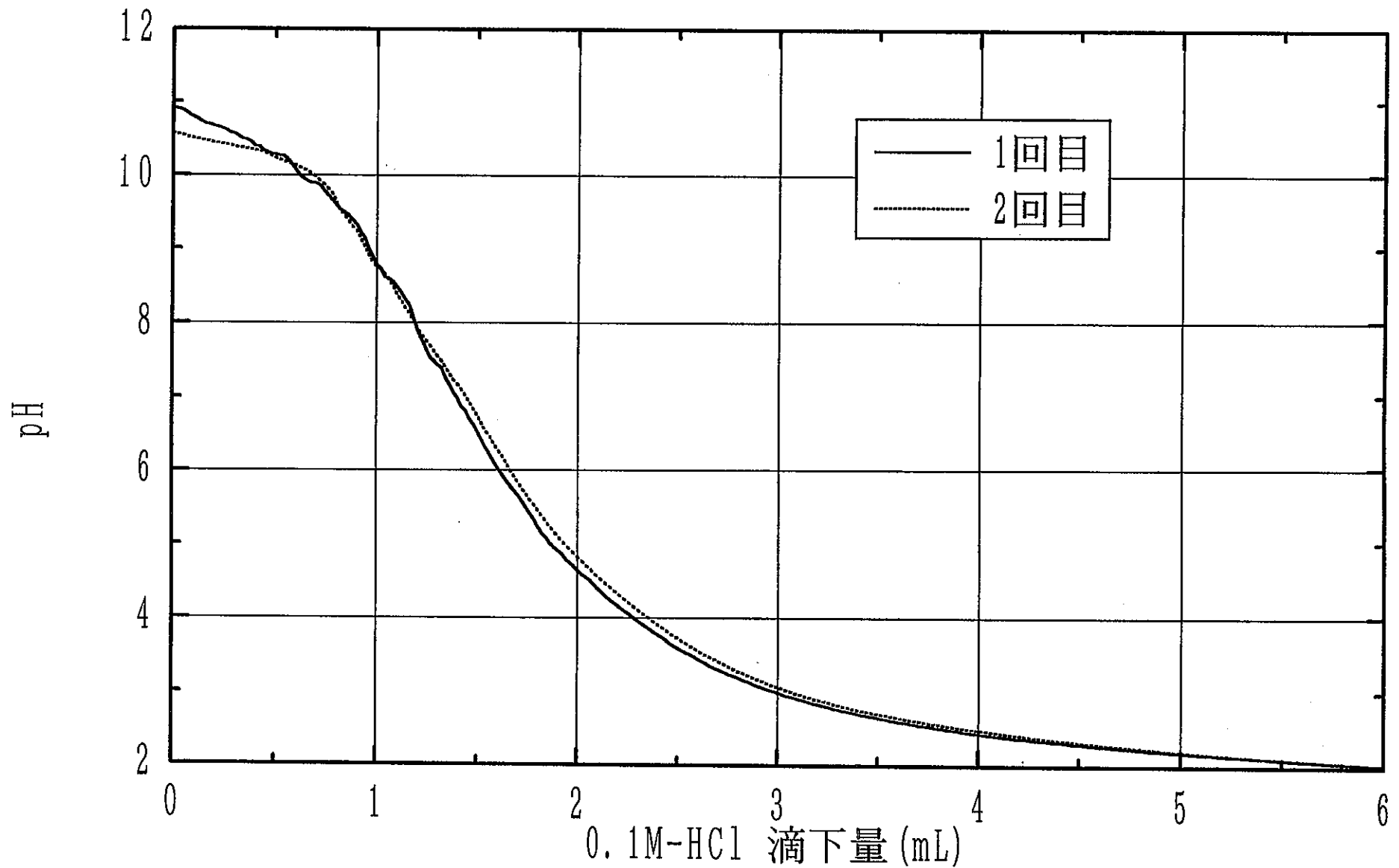


図 8 有機酸溶液の滴定曲線 (IS=0.3)

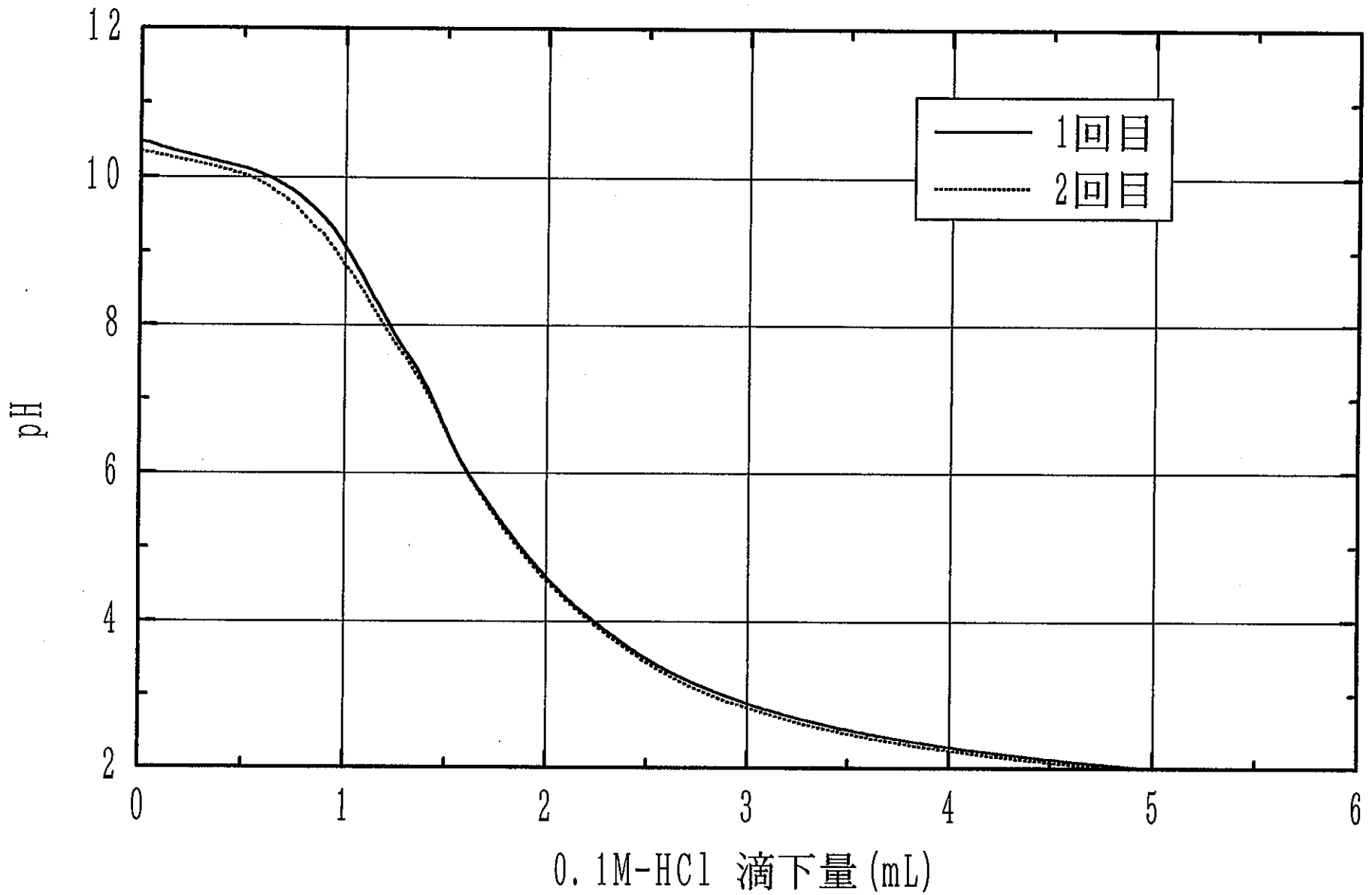


図 9 有機酸溶液の滴定曲線 (IS=0.5)

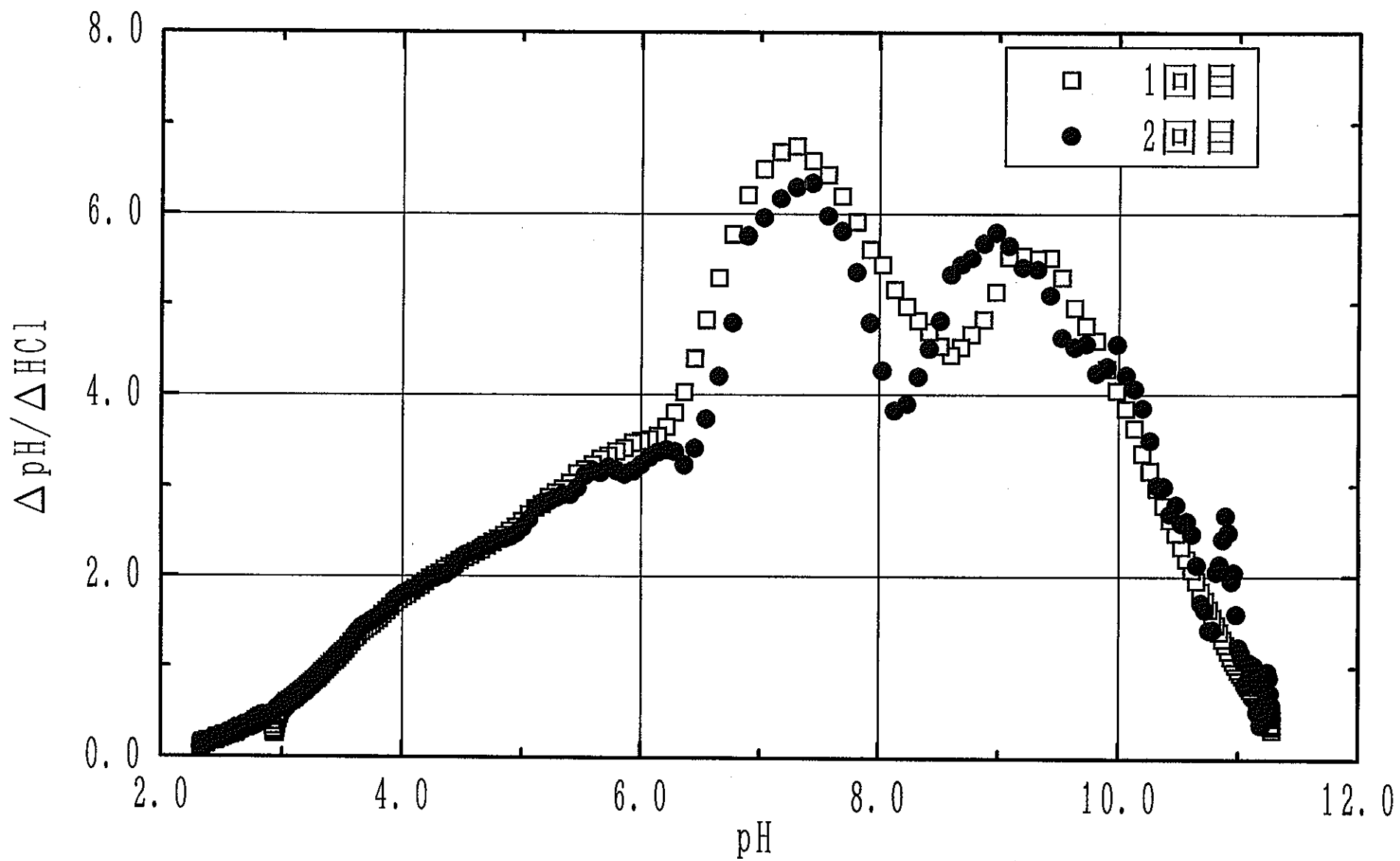


図 10 有機酸滴定曲線の微分値 (IS=0.1)

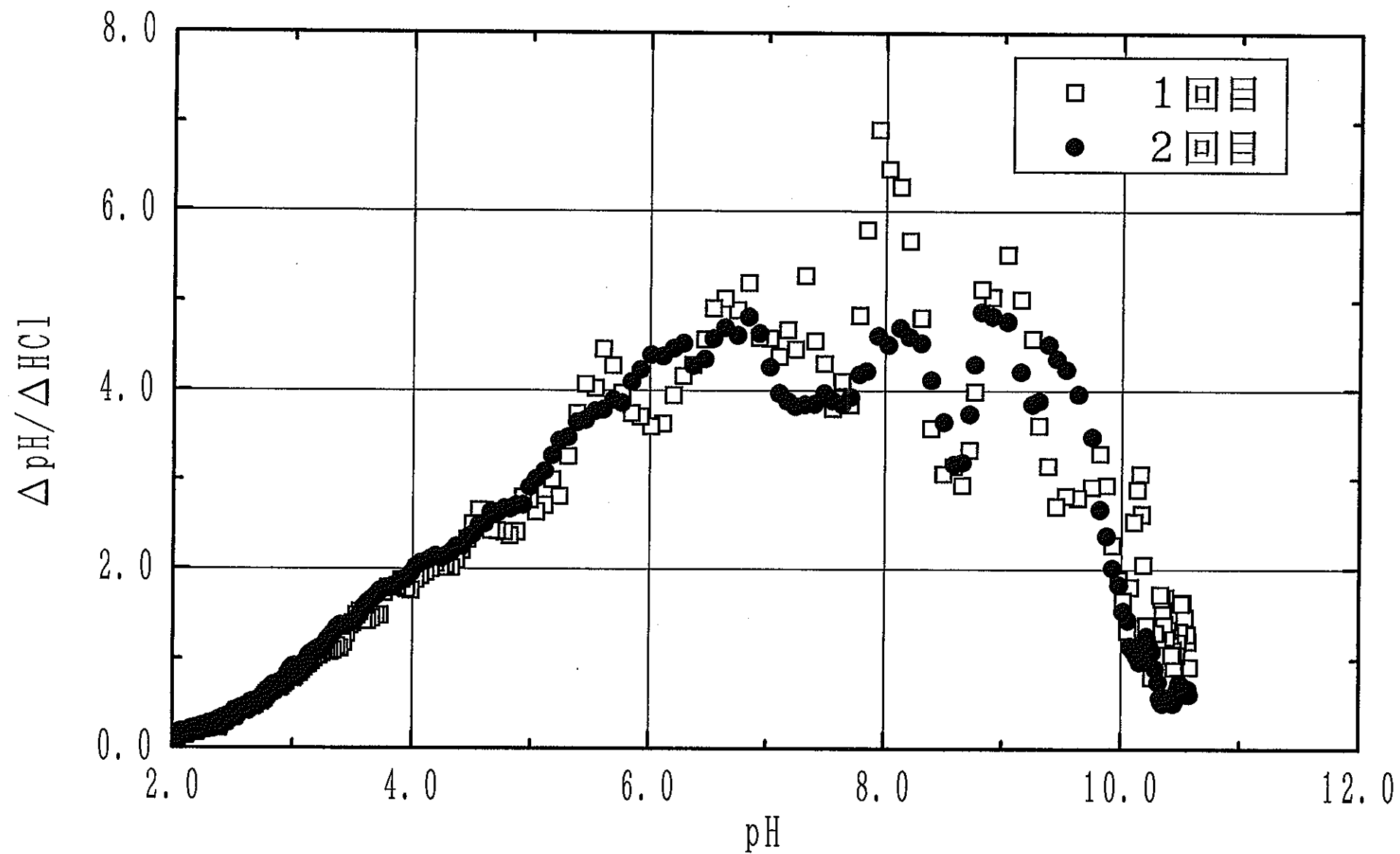


図 11 有機酸滴定曲線の微分値 (IS=0.3)

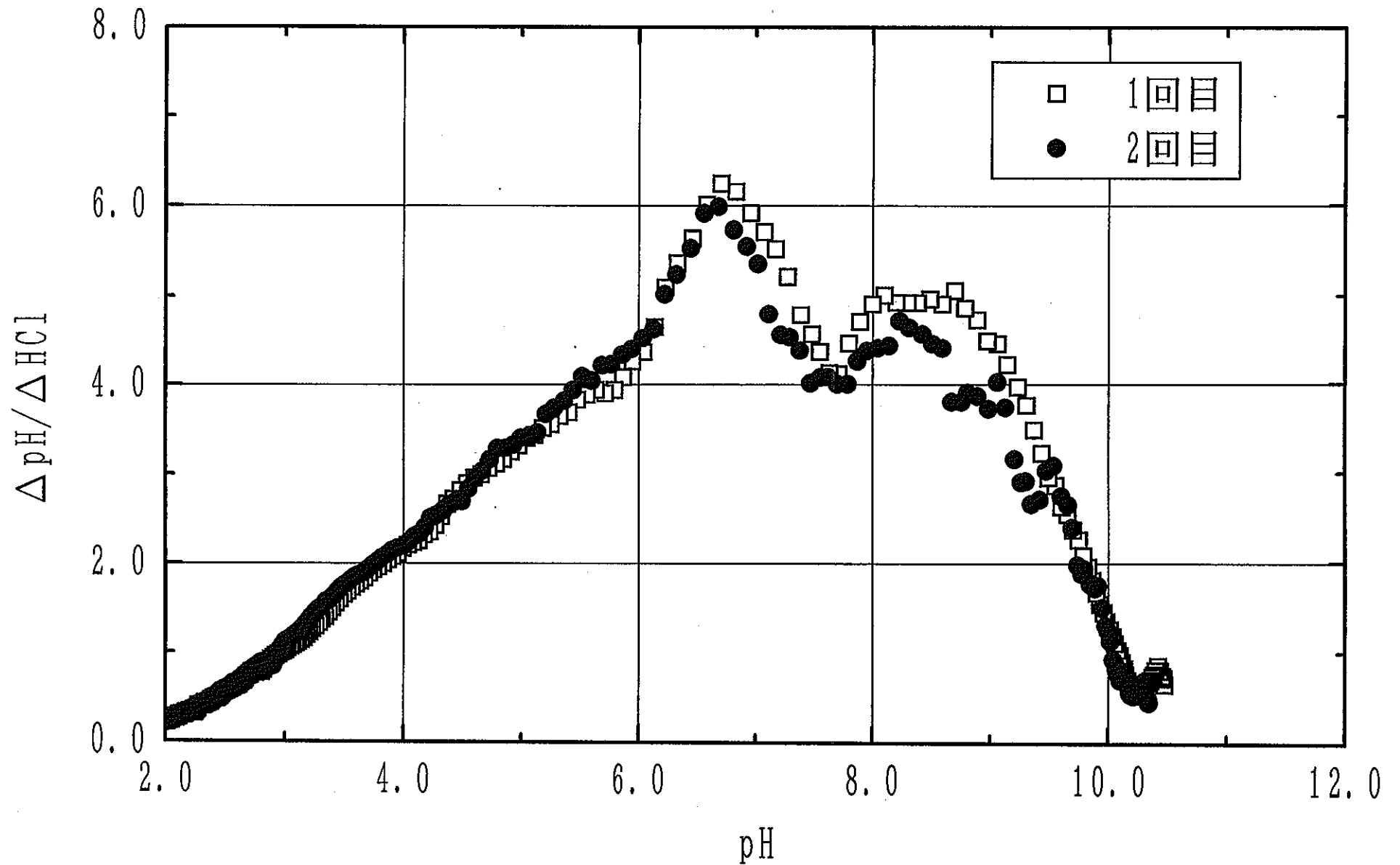


図 12 有機酸滴定曲線の微分値 (IS=0.5)

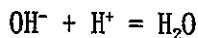
ピークがあること、pH5.0 から pH7.0 にかけてピークがある点で一致している。pH8.0 のピークは、イオン強度 0.1 における pH9.0 前後のピークが分離したものか、pH7.0 前後のピークがシフトしたものかははっきりしない。イオン強度 0.5 (図 12) では、pH6.5 における微分ピークと pH8.0 から 9.0 にかけてのブロードなピークが観測され、pH5.0 から 6.0 にかけてのショルダーは不明瞭になった。また、イオン強度 0.5 では、pH10.5 以上の領域にあるピークの裾野と考えられる右上がりの部分が観測された。

以上のように、今回使用した有機酸では、それぞれ pH5~6、pH7 前後、pH9 前後で解離する、既報の官能基群が存在することが確認された。その他に、イオン強度 0.5 の場合に、pH10.5 以上で解離するグループの存在が示唆された。

3.3.3 有機酸溶液の当量濃度と解離度の評価

pH5~6、pH7 前後、pH9 前後で解離する官能基の当量濃度を、滴定曲線から求めた。pH10.5 以上で解離するグループはフェノール性水酸基の解離と考えられるが、pH11 以下では十分に解離せず、滴定曲線から評価するのは困難なので、今回は評価対象から除いた。

当量濃度を求めるため、有機酸溶液の滴定量から、



の反応で消費される H^+ の量を差し引く必要がある。図 13 にイオン強度 0.1 における有機酸溶液の滴定曲線、 $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ の反応のみが生じる場合の理論曲線およびこれらの差を示す。pH3 以下の領域は、pH5 から 6 で解離するグループの裾野であり、pH3 以下での滴定量を無視しても当量濃度評価への影響は小さいと考える。ちなみに、Kim らは、pH3.5 から pH10.7 の間で滴定を行って酸解離容量を求めている[2]。イオン強度 0.1 と 0.3 の 1 回目における当量濃度は、pH10.7 から pH3.0 までの試料の滴定量 V_1 から、 $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ の反応のみが生じる場合に、pH10.7 の溶液を pH3.0 まで滴定するのに必要な理論滴定量 V_2 を差し引いて求めた。イオン強度 0.5 およびイオン強度 0.3 の 2 回目の滴定では、滴定開始前の溶液の pH が 10.4~10.6 であった。そこで、初期 pH から pH3.0 までの試料の滴定量を V_1 とし、 $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ の反応のみが生じる場合に初期 pH から pH3.0 まで滴定するのに必要な理論滴定量を V_2 として、当量濃度を求めた。

表 6 に V_1 - V_2 の値と、この差分から求めた有機酸第 2 原液の当量濃度を示す。6 個の試料の当量濃度評価値を平均して、当量濃度を 0.104eq/L ($\sigma=0.002\text{eq/L}$) と決定した。滴定から求めた当量濃度は、吸光度から求めた当量濃度 0.060 eq/L より 70%大きい。今回使用した有機酸試料は分画分子量 10000 でろ過して得ており、モル吸光係数が異な

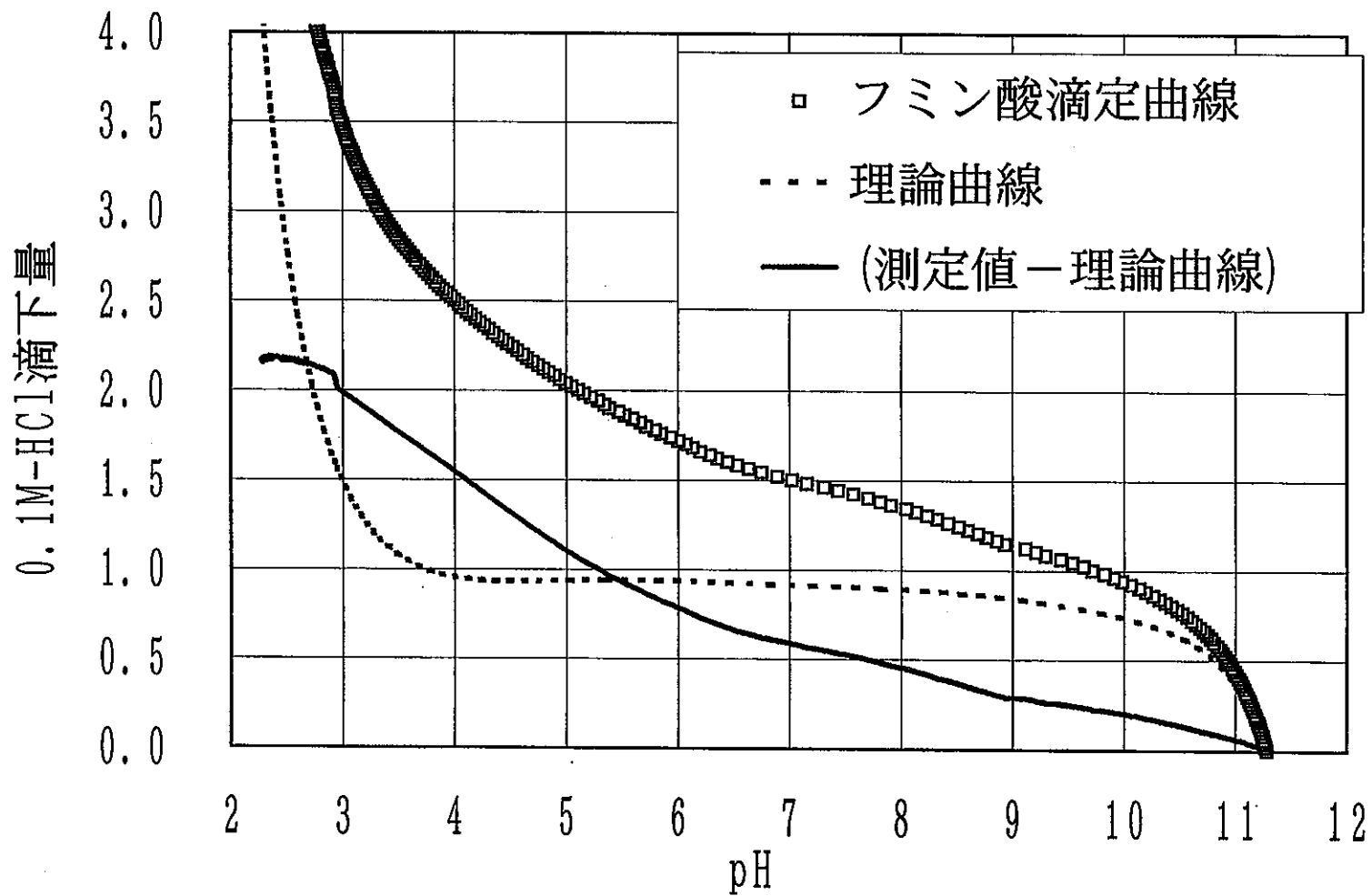


図13 有機酸溶液滴定曲線とNaOH理論滴定曲線の差
(IS=0.1)

っている可能性があり、滴定による酸解離容量の方が正しいと考える。

表 6. 有機酸第 2 原液の当量濃度評価結果

試料 No (-)	イオン強度 (-)	初期 pH (-)	V1-V2* (-)	当量濃度** eq/L
1	0.1	11.29	1.98	0.099
2	0.1	11.26	2.10	0.105
3	0.3	10.94	2.08	0.104
4	0.3	10.60	2.28	0.114
5	0.5	10.50	2.16	0.108
6	0.5	10.36	2.10	0.105

滴定に用いた HCl 濃度： 0.100 eq/L

試料に加えた有機酸第 2 原液量： 2 mL

試料容量： 50 mL

* V1: pH10.7 から pH3.0 まで滴定するのに要した滴定量 (初期 pH が 10.7 以下
の場合は、初期 pH から pH3.0 まで滴定するのに要した滴定量)

V2: $H^+ + OH^- = H_2O$ の酸塩基反応のみが生じる pH10.7 の溶液 50mL を、pH3.0 ま
で滴定するのに必要な理論滴定量 (初期 pH が 10.7 以下の場合は、初期 pH
から pH3.0 まで滴定するのに必要な理論滴定量)

**当量濃度 = (V1-V2) · HCl 濃度 / 有機酸第 2 原液量

3.3.4 有機酸の解離度の評価

解離度は、pH3.0 における解離度を 0、当量濃度を 0.104eq/L として、各イオン強度
の 2 回の滴定曲線の平均から求めた。図 14 に各イオン強度における解離度の評価結果
を示す。pH10 以下ではイオン強度の増加とともに解離度は減少するが、イオン強度が
大きいほど pH10 以上での解離度の増加が大きい。これは、pH10 以下で解離する官能基
は、イオン強度が増加すると解離しにくくなり、pH10 以上で解離する官能基は逆に解
離しやすくなることを意味する。pH10 以下で解離する官能基はカルボキシル基、pH10
以上で解離する官能基はフェノール基と考えられる[1]。

解離度

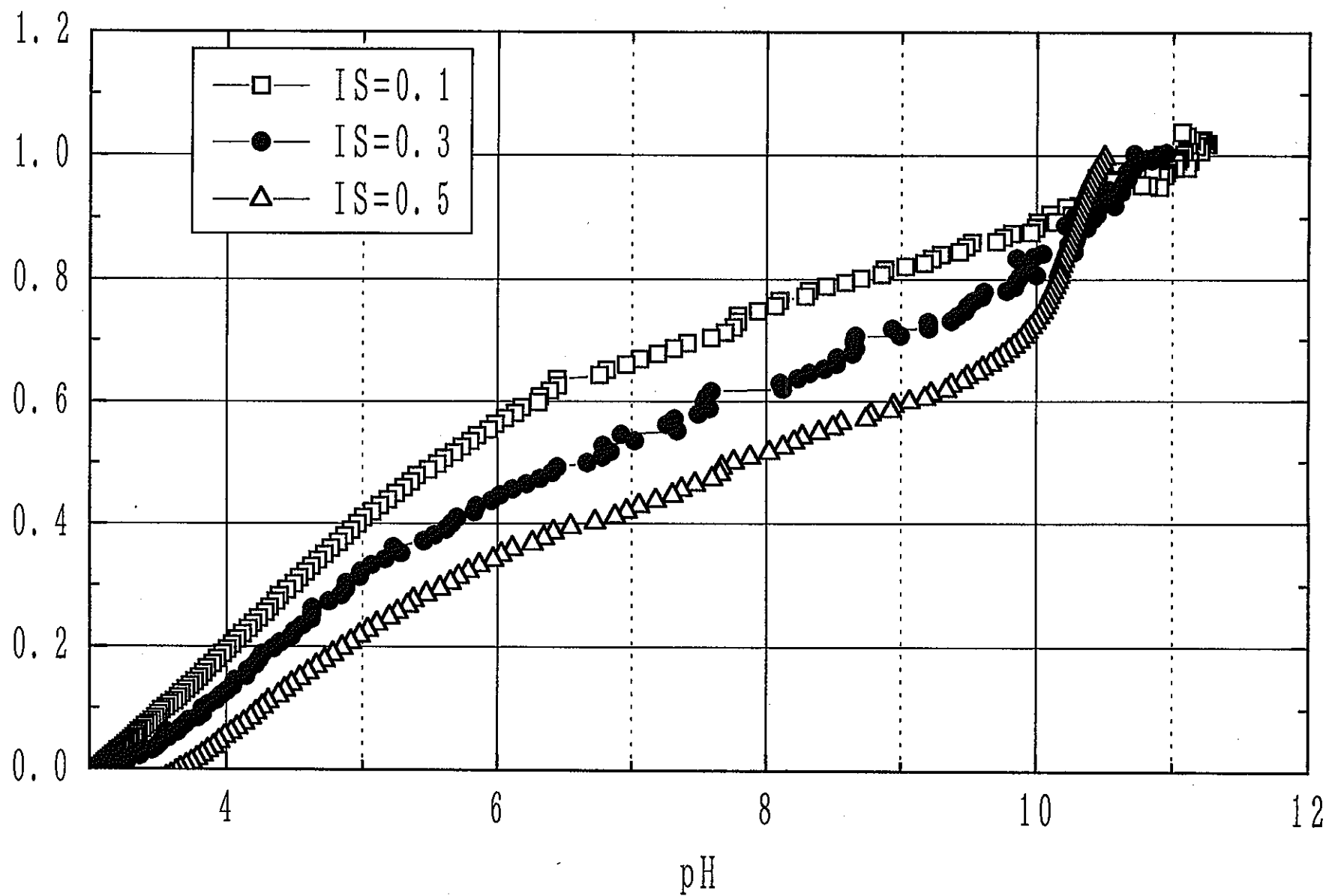


図 14 各イオン強度における有機酸の解離度

3.4 有機酸の金属イオン交換容量の評価

3.4.1 試験方法

図 15 に実験手順を示す。有機酸第 2 原液を用いて、サマリウムを 0.0024eq/L、有機酸を 0.0104eq/L 含む pH5.0、5.5、6.0 の溶液を調製した。この溶液を、別途調製した pH5.0、5.5、6.0 のサマリウム溶液(サマリウム濃度 0.0024eq/L)と混合し、イオン強度調整用に NaClO_4 を加えた。この溶液を 1 日静置したところ、イオン強度 0.3 以上の溶液の一部は沈殿を生じた。沈殿を生じなかった溶液では、吸光スペクトルから有機酸と結合しているサマリウム量の評価を試みた。沈殿を生じた溶液については、上澄み液の吸収スペクトルから溶存有機酸濃度と溶存サマリウム濃度を求め、沈殿中のサマリウム/有機酸比を計算した。

3.4.2 試験結果

表 7 に試験に用いた溶液の組成と、混合後の沈殿の有無を示す。

3.4.3 サマリウム、有機酸混合溶液における吸光スペクトルの変化

(1) サマリウムのスペクトルシフト

Kim らは、金属イオンが有機酸と錯体を形成すると 400nm~520nm での金属イオンの吸光スペクトルがシフトすることを利用して、有機酸と錯体を作っている金属イオンの濃度を評価している[2]。本研究では、サマリウムに対して同様の試験法が適用できるか検討した。

波長 350nm から 1300nm での、サマリウム溶液の紫外・可視吸収スペクトルを図 16 に示す。破線は、サマリウムだけの溶液でのスペクトルであり、400~500nm、1080nm および 1180nm に顕著な吸収帯がある。しかし、このサマリウム溶液の 1/4 濃度の有機酸を含む溶液(図 16 の実線)では、錯形成の検出に用いる $f \rightarrow f$ 遷移に由来する吸収帯($\lambda_{\text{max}} = 497\text{nm}$)は、共存する有機酸の強い吸収帯に重なっている。サマリウムの吸収強度が有機酸の吸収に対して著しく小さいため、吸収帯のシフトを検出することはできなかった。Kim らが Am と有機酸の錯形成反応解析に成功したのは、Am には 505nm のピークがあり有機酸のバックグラウンドが小さく、かつ Am の吸光度がサマリウムの 100 倍であるためである。

以上より、金属イオンのスペクトルのシフトから、有機酸と錯体を作っている金属イオンの濃度を評価する試験方法は、サマリウムに適用できない。

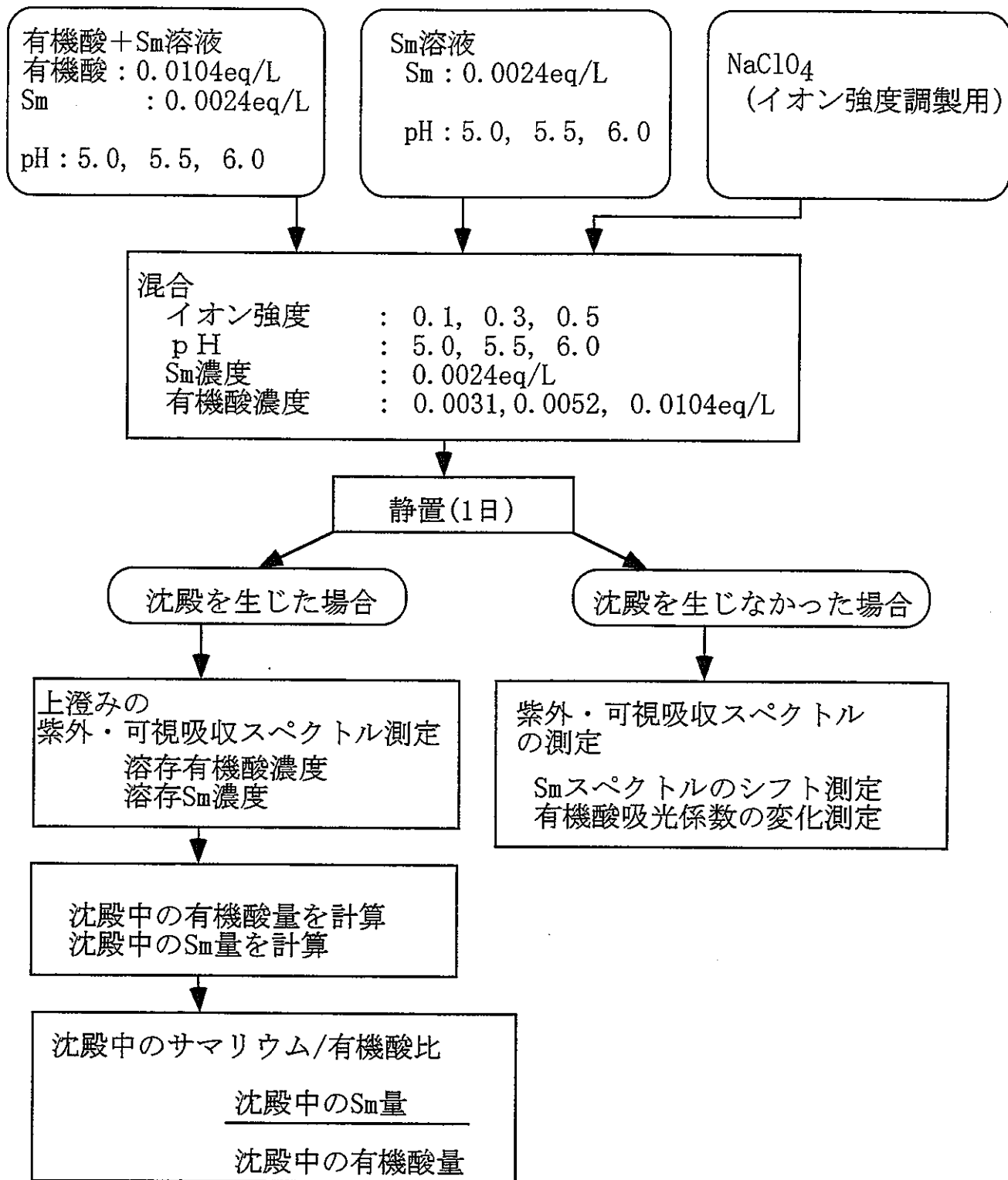


図15 金属イオン交換容量評価の試験手順

表 7. 金属イオン交換容量試験に用いたサマリウムと有機酸溶液の組成

混合試薬量						混合後の濃度(計り込み値*)				混合後の 沈殿の生成	
Sm:0.0008mol/L 有機酸:0.0104eq/L IS=0.1			Sm:0.0008mol/L (I, S=0.1)			NaClO ₄	pH	イオン 強度	Sm (eq/L)		有機酸 (eq/L)
pH			pH								
5.0	5.5	6.0	5.0	5.5	6.0						
5ml			5ml			0g	5.0	0.1	2.4E-03	1.0E-02	
5ml			5ml			0g	5.0	0.1	2.4E-03	5.2E-03	
3ml			7ml			0g	5.0	0.1	2.4E-03	3.1E-03	
	5ml			5ml		0g	5.5	0.1	2.4E-03	1.0E-02	
	5ml			5ml		0g	5.5	0.1	2.4E-03	5.2E-03	
	3ml			7ml		0g	5.5	0.1	2.4E-03	3.1E-03	
		5ml			5ml	0g	6.0	0.1	2.4E-03	1.0E-02	
		5ml			5ml	0g	6.0	0.1	2.4E-03	5.2E-03	
		3ml			7ml	0g	6.0	0.1	2.4E-03	3.1E-03	
5ml			5ml			0.14g	5.0	0.3	2.4E-03	1.0E-02	沈殿生成
5ml			5ml			0.28g	5.0	0.3	2.4E-03	5.2E-03	沈殿生成
3ml			7ml			0.28g	5.0	0.3	2.4E-03	3.1E-03	沈殿生成
	5ml			5ml		0.14g	5.5	0.3	2.4E-03	1.0E-02	
	5ml			5ml		0.28g	5.5	0.3	2.4E-03	5.2E-03	沈殿生成
	3ml			7ml		0.28g	5.5	0.3	2.4E-03	3.1E-03	沈殿生成
		5ml			5ml	0.14g	6.0	0.3	2.4E-03	1.0E-02	
		5ml			5ml	0.28g	6.0	0.3	2.4E-03	5.2E-03	沈殿生成
		3ml			7ml	0.28g	6.0	0.3	2.4E-03	3.1E-03	沈殿生成
5ml			5ml			0.28g	5.0	0.5	2.4E-03	1.0E-02	沈殿生成
5ml			5ml			0.56g	5.0	0.5	2.4E-03	5.2E-03	沈殿生成
3ml			7ml			0.56g	5.0	0.5	2.4E-03	3.1E-03	沈殿生成
	5ml			5ml		0.28g	5.5	0.5	2.4E-03	1.0E-02	沈殿生成
	5ml			5ml		0.56g	5.5	0.5	2.4E-03	5.2E-03	沈殿生成
	3ml			7ml		0.56g	5.5	0.5	2.4E-03	3.1E-03	沈殿生成
		5ml			5ml	0.28g	6.0	0.5	2.4E-03	1.0E-02	
		5ml			5ml	0.56g	6.0	0.5	2.4E-03	5.2E-03	沈殿生成
		3ml			7ml	0.56g	6.0	0.5	2.4E-03	3.1E-03	沈殿生成

*計り込み値：使用した原液の濃度と量から計算した濃度の値

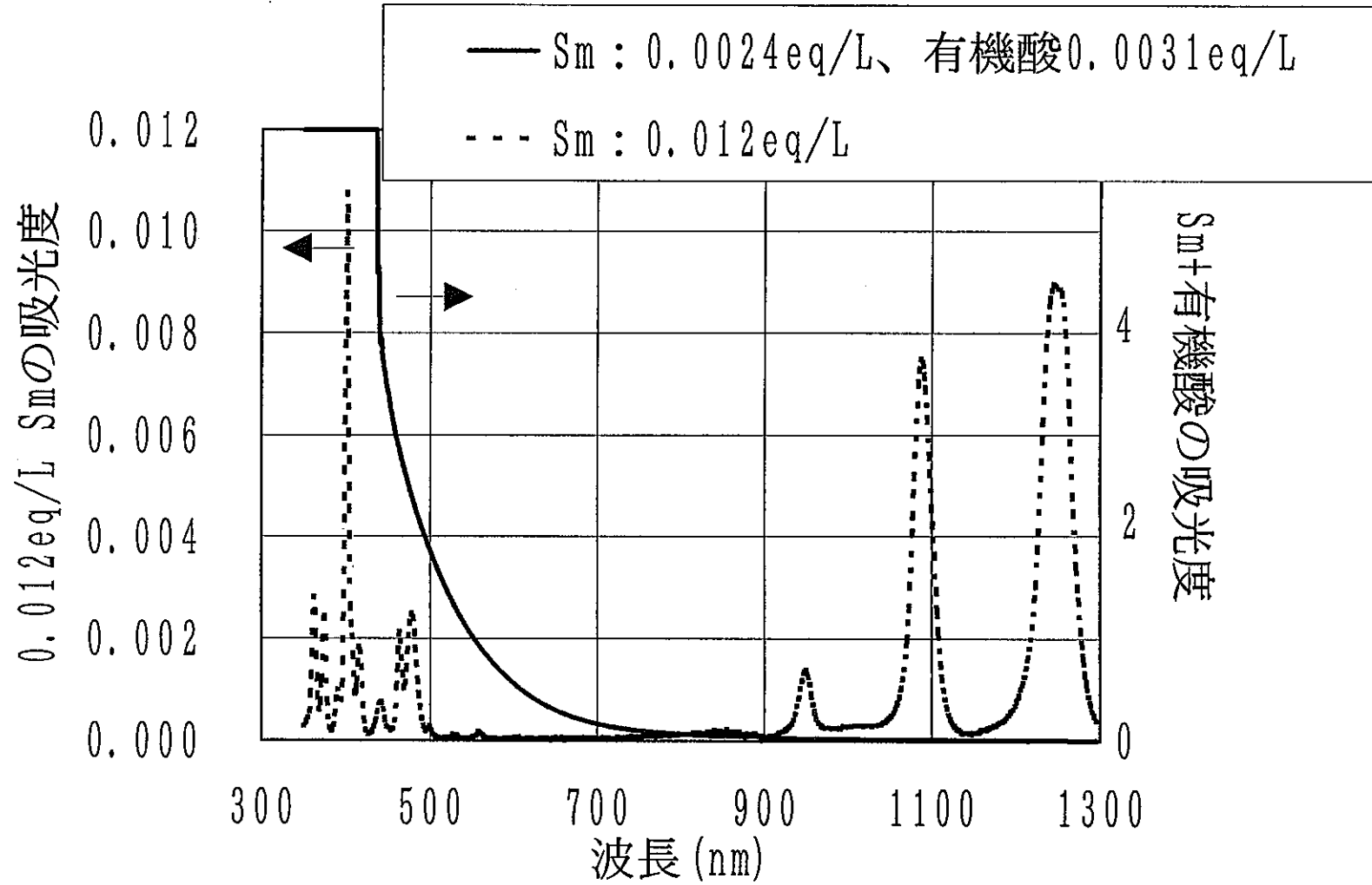


図 16 有機酸のバックグラウンドとSmピークの関係

(2) サマリウム共存時の有機酸吸光度の変化

サマリウムと有機酸が錯体を形成すると、サマリウムの f→f 遷移に由来する吸収帯がシフトするほか、有機酸側の吸収帯もシフトし、吸光係数が変化する[2]。そこで、有機酸の 550nm における吸光度がサマリウム濃度によってどの程度変化するか調べた。

まず、有機酸のみの吸収スペクトルを、pH を 5.0、5.5、6.0 と変化させて測定したところ、pH が高いほど吸光度は大きくなった。サマリウムを含む有機酸の吸光度も、pH が増加すると大きくなった。

サマリウム濃度を一定にし、有機酸濃度を 3.1meq/L から 10.4meq/L まで変化させ、550nm での見かけの吸光係数 (= 吸光度 / 総有機酸濃度) を求めた結果を表 8 に示す。

表 8. 溶液中のサマリウム/有機酸濃度比が有機酸吸光度に及ぼす影響

サマリウム濃度 (eq/L)	有機酸濃度 (eq/L)	サマリウム/有機酸濃度比 (-)	見かけの 吸光係数 *(L/(eq*cm))		
			pH 5.0	pH 5.5	pH6.0
0.00E+00	9.30E-02	0.00	212	234	240
2.40E-03	1.04E-02	0.23	234	250	272
2.40E-03	5.20E-03	0.46	248	244	280
2.40E-03	3.12E-03	0.77	497	479	330

* 見かけの吸光係数 = 吸光度 / 総有機酸濃度

溶液中のサマリウム/有機酸濃度比とともに、見かけの吸光係数は増加するが、pH5.0 と 5.5 では、サマリウム/有機酸=0.77 で急に吸光係数が大きくなることが分かった。

3.4.4 沈殿中のサマリウム/有機酸比

沈殿が生じた条件での溶存サマリウム濃度を、1085nm 近傍の吸収帯の高さから求めた。

1085nm 近傍のサマリウムの吸収帯に及ぼす有機酸の影響を調べるため、有機酸を含まない溶液と、有機酸を 10.4meq/L 含む溶液のスペクトルを測定した。スペクトルを図 17 に示す。有機酸のバックグラウンドの影響で、有機酸を含む溶液の方が大きな吸光度を与えている。有機酸を含む溶液のスペクトルから、有機酸を含まない溶液のスペクトルを引いた結果を図 18 に示す。サマリウムの 1085nm の吸収帯近傍はほとんどフラツ

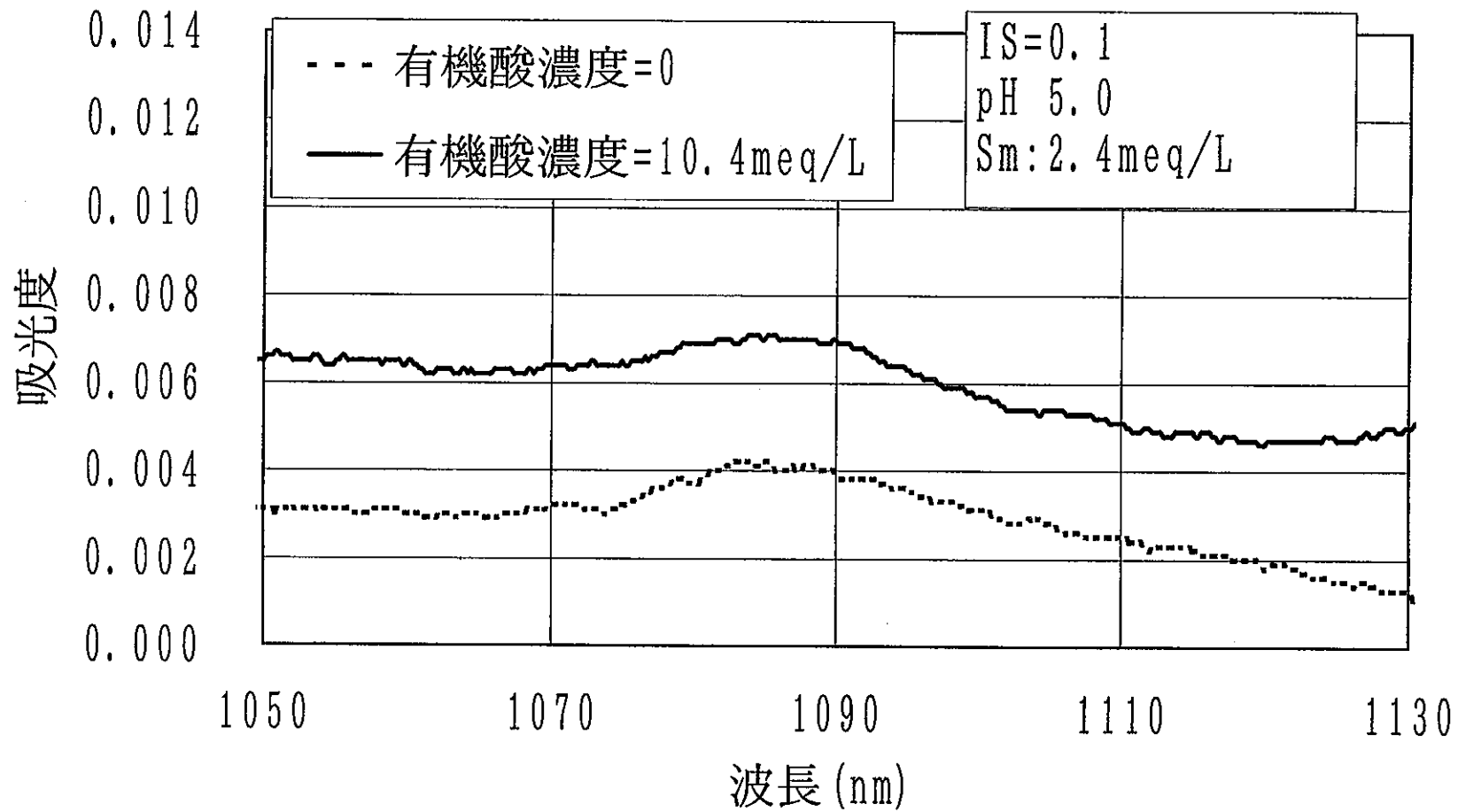


図 17 有機酸の有無によるサマリウムピークの変化

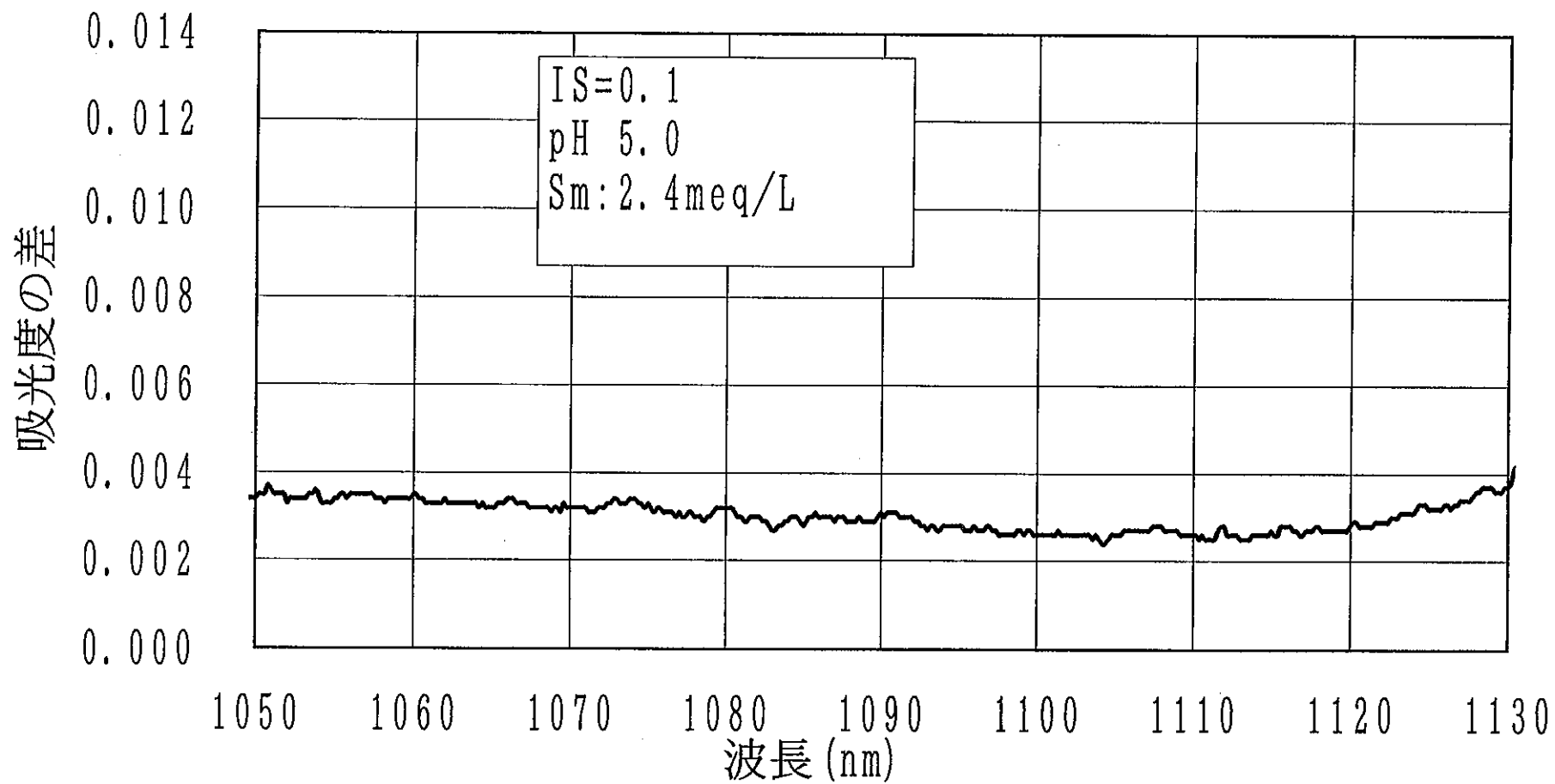


図 18 有機酸含有Sm溶液とSm溶液のスペクトルの差

トで、有機酸によってサマリウムの1085nmの吸収帯は変化していないことが確認された。

サマリウム濃度を評価するため、吸収帯スペクトルの1040-1060nmと1150-1250nmの部分を4次関数で近似して吸収帯のベースラインとし、ピーク高さを求めた(図19)。ついで、既知濃度のサマリウム溶液においてピーク高さを求め、検量線を作成した(図20)。沈殿が生じた条件での溶存サマリウムの濃度は、上記のピーク評価法と検量線を用いて評価した。

溶存有機酸の濃度は550nmの吸光度から求めた。前項で示したように、溶液中のサマリウム/有機酸濃度比が変わると、有機酸の吸光度が変化する。表8に示したように、pH5.5では、サマリウム/有機酸比が0の場合で吸光係数はもっとも小さく、234 (L/(eq*cm))であり、サマリウム/有機酸比が0.77の場合で最も大きく、479 (L/(eq*cm))であった。また、pH6.0での吸光度は240から330の間にあった。そこで、有機酸の吸光係数として230 (L/(eq*cm))と500 (L/(eq*cm))の二つを仮定して、有機酸濃度を計算した。混合溶液のサマリウムと有機酸の計り込み濃度(使用した原液の濃度と量から計算した濃度)から溶存濃度を引いて、沈殿したサマリウムと有機酸の量を求めた。計り込んだ有機酸の濃度が高いほど、溶存している有機酸とサマリウムの濃度が高い。このため、沈殿した有機酸量の評価は、計り込んだ有機酸の量が多いほど正確ではない。そこで、有機酸の計り込み量をもっとも少ない(3.12x10⁻³ eq/L)のケースで、沈殿したサマリウムと有機酸の量を計算した結果を表9に示す。

表 9. 沈殿中のサマリウム/有機酸比

IS*	pH	サマリウム沈殿量 (meq/L)	有機酸沈殿量 (meq/L)		サマリウム/有機酸 (eq/eq)	
			$\epsilon = 230^{**}$	$\epsilon = 500^{**}$	$\epsilon = 230^{**}$	$\epsilon = 500^{**}$
0.3	5.5	2.1	2.2	2.7	0.94	0.79
	6.0	2.3	2.0	2.6	1.12	0.90
0.5	5.0	2.0	2.8	3.0	0.73	0.69
	5.5	2.3	2.7	3.0	0.82	0.77
	6.0	2.1	2.6	2.9	0.77	0.71

* IS: イオン強度

** 有機酸の吸光度 ϵ を 230 (L/(eq*cm)) とした場合と、500 (L/(eq*cm)) とした場合の、両者の濃度計算値を示す。

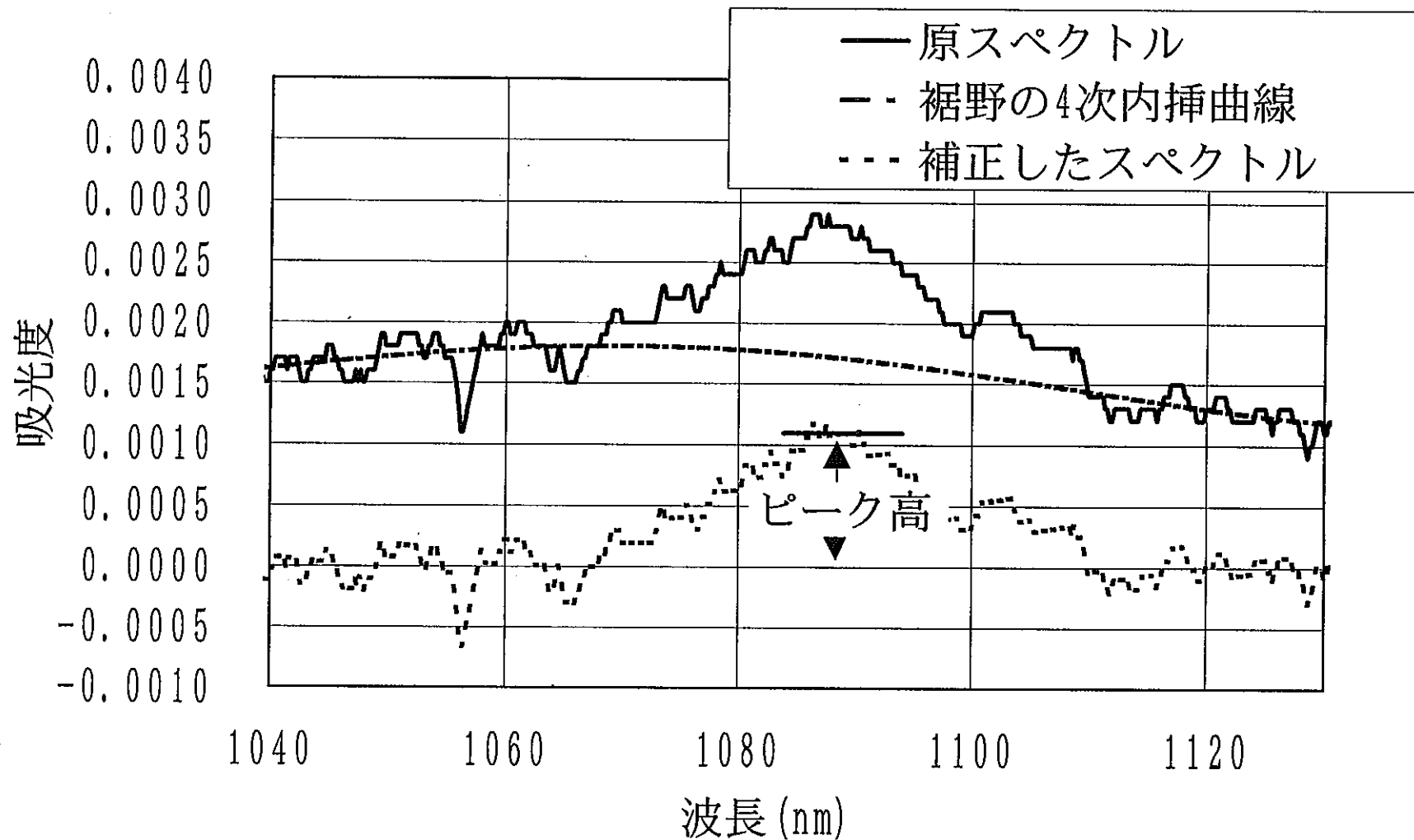


図 19 Smピーク高の測定法

サマウウ溶液の1019mmのピーク高さ

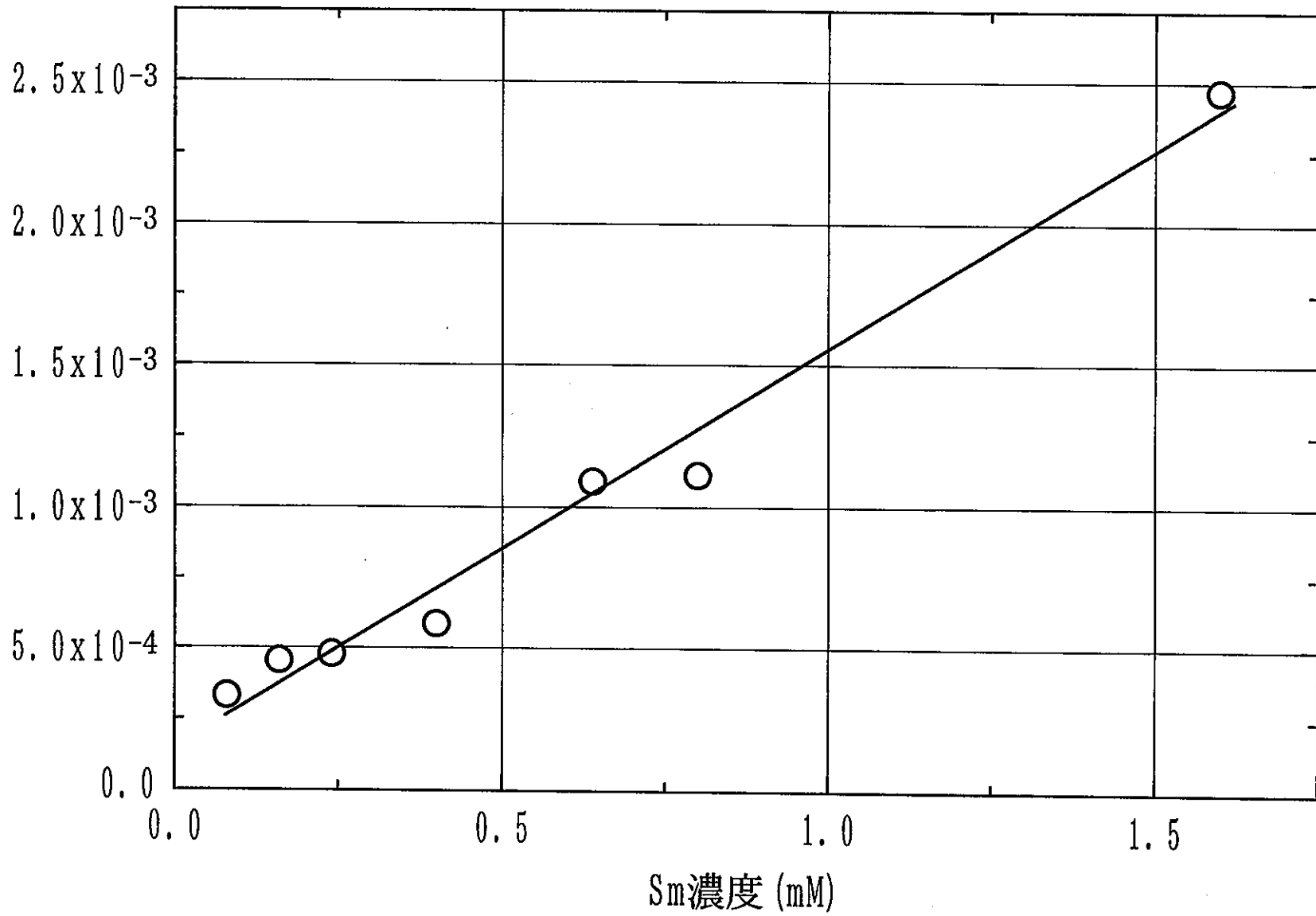


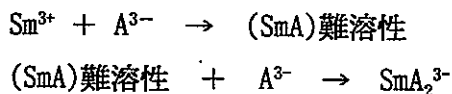
図 20 Sm濃度の検量線

サマリウムと結合した有機酸が沈殿したと考えると、サマリウム/有機酸比を金属イオン交換容量の代替値と考えることができる。サマリウム/有機酸比を解離度に対してプロットした結果を図 21 に示す。解離度とともにサマリウム/有機酸比が増加し、解離度 0.45 で約 1 になっている。サマリウム/有機酸比を金属イオン交換容量の代替値と考えると、有機酸の解離度が 0.5 以上の溶液では、金属イオン交換容量は 1 で、pH10 以下で解離する有機酸官能基はサマリウムと錯形成可能と考えられる。

3.4.5 沈殿生成時に溶存している有機酸とサマリウムの濃度の関係

沈殿が生成したときには、計り込み有機酸濃度（使用した原液の濃度と量から計算した濃度）が高いほど、沈殿せずに溶液に残っているサマリウムの濃度が高い現象がみられた。また、計り込み有機酸濃度が高いほど、沈殿せずに溶液に残っていた有機酸濃度も高かった。図 22 に、沈殿が生成した溶液において、溶液に残っているサマリウムの濃度と有機酸の濃度の関係を示す。

沈殿せずに溶液に残っている有機酸の濃度が高いほどサマリウム濃度が高くなるのは、



のように、二次錯体が形成されると考えれば説明がつく。

3.4.6 サマリウムに対する有機酸の金属イオン交換容量

スペクトルシフトの測定では、溶液中でサマリウムと結合している有機酸の割合を求めることはできなかった。サマリウムと有機酸の沈殿におけるサマリウム/有機酸比が金属イオン交換容量に代替できると考えると、有機酸の解離度が 0.5 以上の溶液では、金属イオン交換容量は 1 で、pH10 以下で解離する有機酸官能基はサマリウムと錯形成可能と考えられる。

3.5 溶解度測定試験に供した天然有機酸の特性値

以上の試験結果より得られた天然有機酸の特性値をまとめる。

- ① 試験に供した天然有機酸には、それぞれ pH5~6、pH7 前後、pH9 前後で解離する既報の官能基群が存在することが確認された。
- ② 滴定曲線から求めた有機酸第 2 原液の有機酸当量濃度は 0.104eq/L であった。
- ③ 滴定曲線から求めた解離度は、イオン強度 0.1 では pH8 において約 0.8、pH10 にお

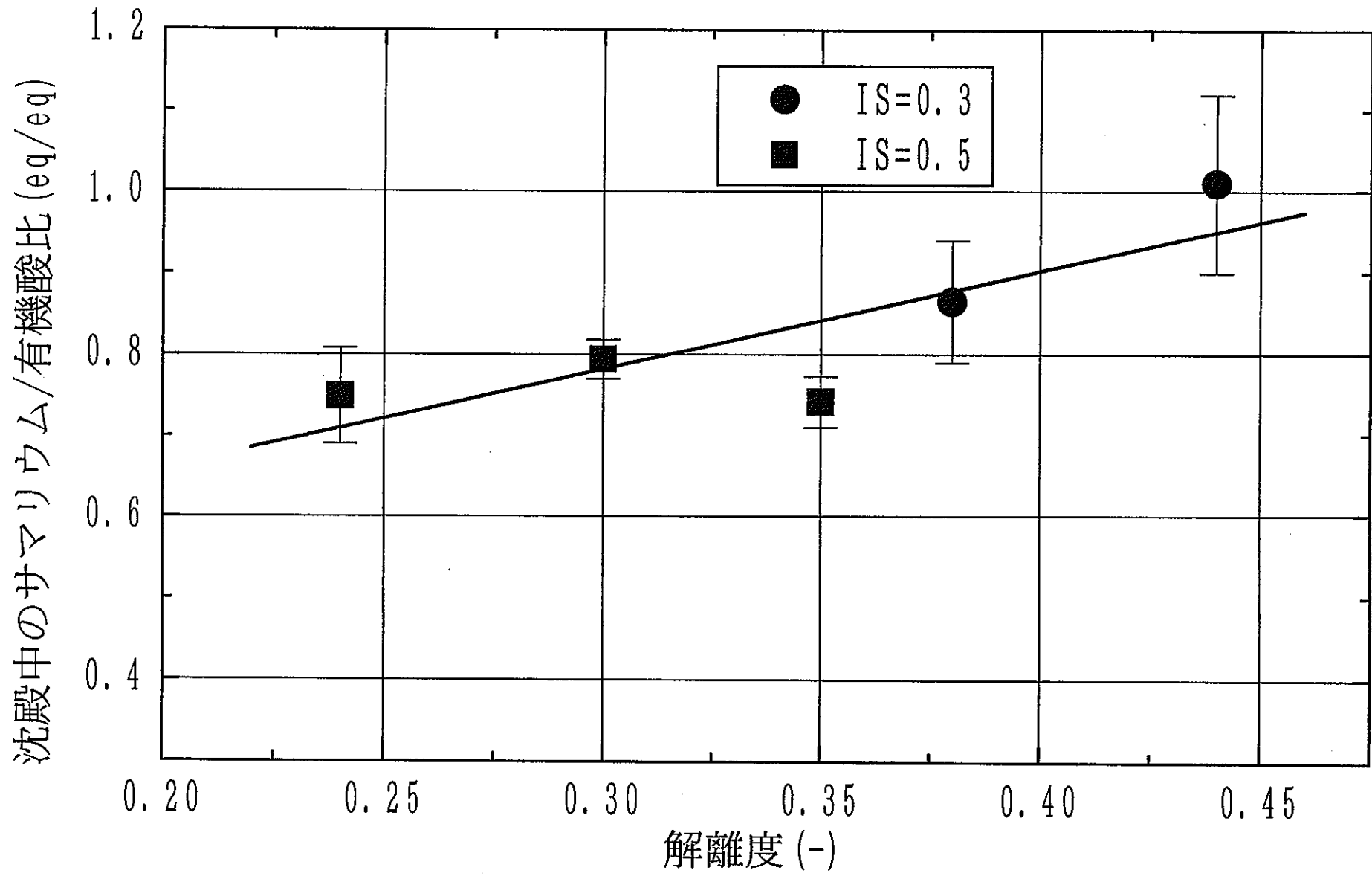


図 21 沈殿中のサマリウム/有機酸比と解離度の関係

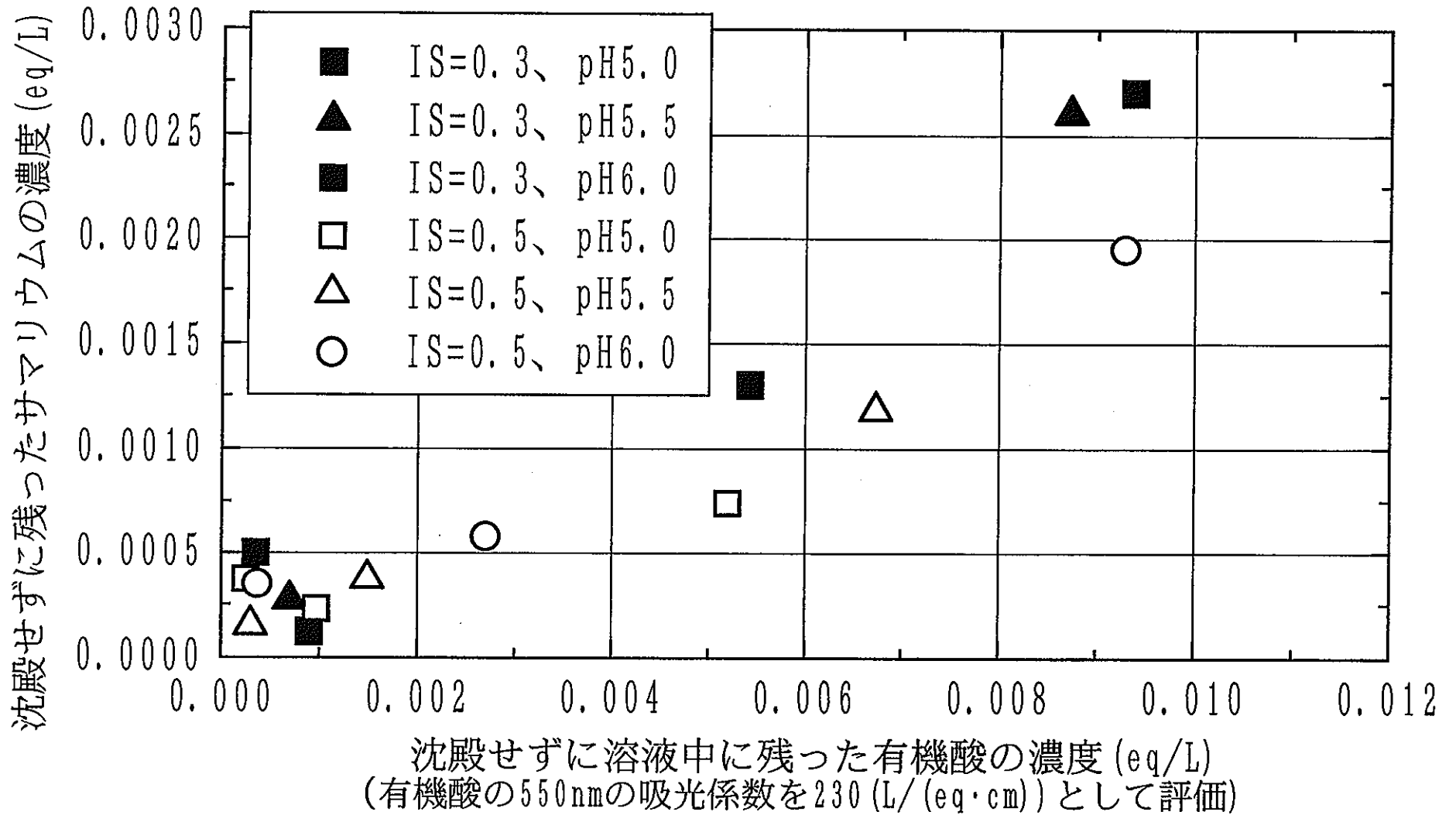


図 22 沈殿が生成した溶液において溶液に残っている Sm の濃度と有機酸の濃度の関係

いて約0.9であった。

④ 金属イオン交換容量を、サマリウムの $f \rightarrow f$ 遷移の吸収スペクトルから求めることはできなかった。沈殿を生じた溶液における沈殿中のサマリウム/有機酸比は解離度とともに増加し、解離度0.45で約1になった。サマリウム/有機酸比を金属イオン交換容量の代替値と考えると、有機酸の解離度が0.5以上の溶液では、金属イオン交換容量は1と考えられる。すなわち、ベントナイトに浸潤した水のようなアルカリ溶液では、天然有機酸の金属イオン交換容量は1に収束していると予想した。

4. サマリウムの溶解度に及ぼす有機酸の影響把握

4.1 概要

雰囲気制御下にて、有機酸を含む溶液におけるサマリウム濃度を測定し、熱力学データから計算した溶解度と比較した。有機酸の特性値を元に、溶解度の増加量から有機酸とサマリウムの錯形成定数の評価を試みた。また、ベントナイト浸漬液におけるサマリウム濃度を測定し、ベントナイト自体に含まれる有機酸等が溶解度に及ぼす影響を検討した。

4.2 試験方法

有機酸溶液およびベントナイト浸漬液にサマリウム水酸化物の固相を添加し、一定期間静置後、溶出したサマリウムの濃度を測定した。個々の試験の詳細手順は各試験の説明で述べる。

4.3 有機酸溶液におけるサマリウムの溶解度測定

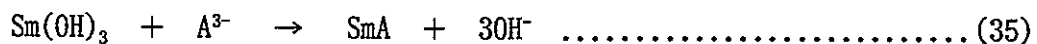
4.3.1 試験手順

試験手順を図 23 に示す。また、試料の調製手順を図 24 に示す。

イオン強度を 0.1 に調整した各試料は、25°C±1°C に保たれたグローブボックスにおいて静置された。所定期間静置後の試料溶液を採取して、分画分子量 10000 のフィルタにてろ過し、誘導結合プラズマ発光分析装置(日立製 P5200 型)でサマリウム濃度を測定した。また、静置終了後の固相は、X線回折装置(理学電機製 RAD-A 型)により同定した。静置期間は 40 日または 60 日とした。

4.3.2 試験結果

表 10 に各試料の初期 pH と有機酸濃度、静置後のサマリウム濃度測定値を示す。有機酸を含む試料では静置後の pH が増加している。これは、有機酸によるサマリウムの溶解反応



に伴って OH⁻ が放出されたためである。試験段階では(35)式の平衡定数は不明であるため、どの程度の pH 移動があるかをあらかじめ知ることはできない。

有機酸溶液中から取り出した固相の X 線回折スペクトルと、ブランク溶液から取り出した固相の X 線回折スペクトルを図 25 に示す。どちらの固相のスペクトルも文献[7]

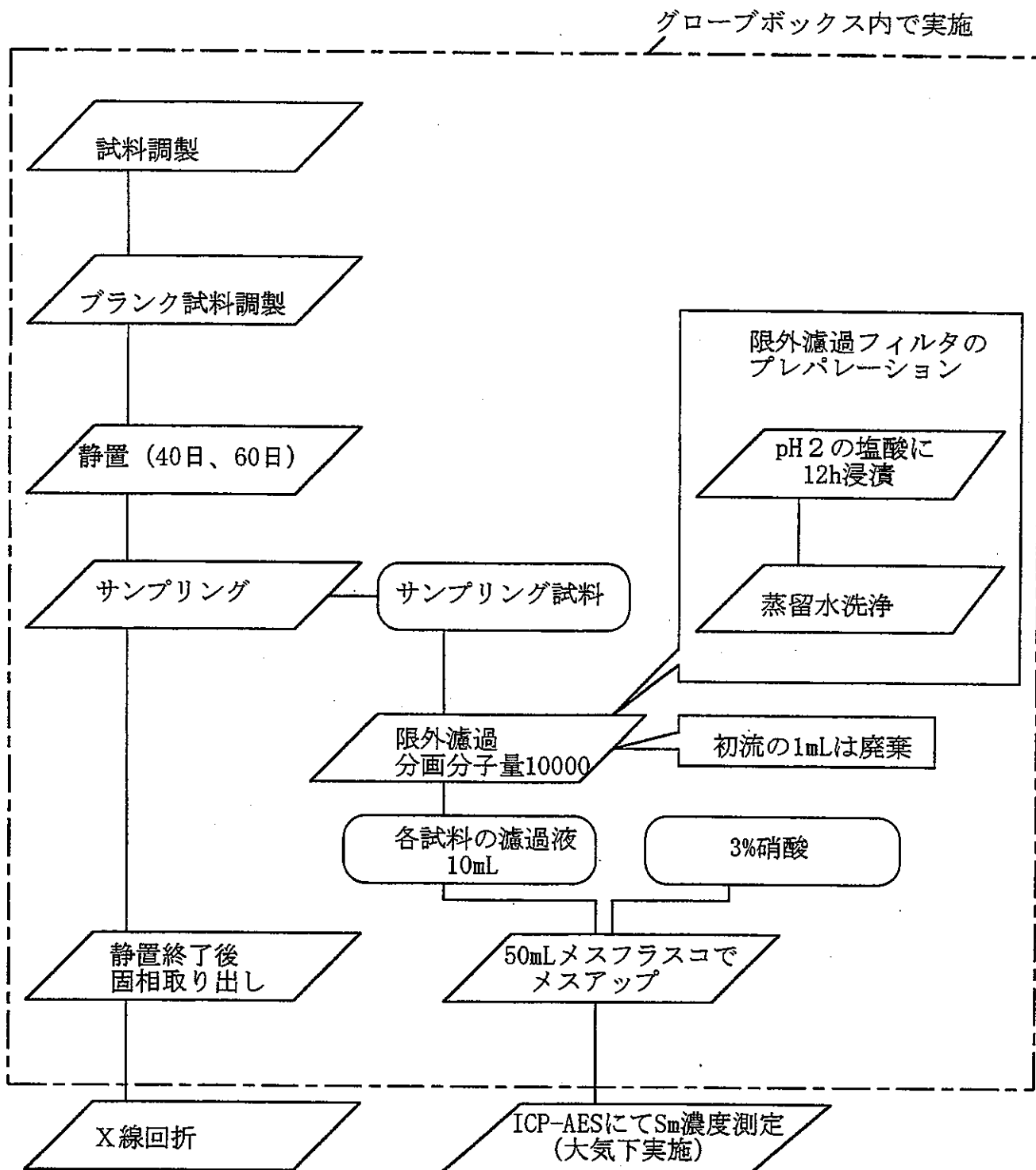


図 23 有機酸溶液におけるSm濃度測定試験の手順

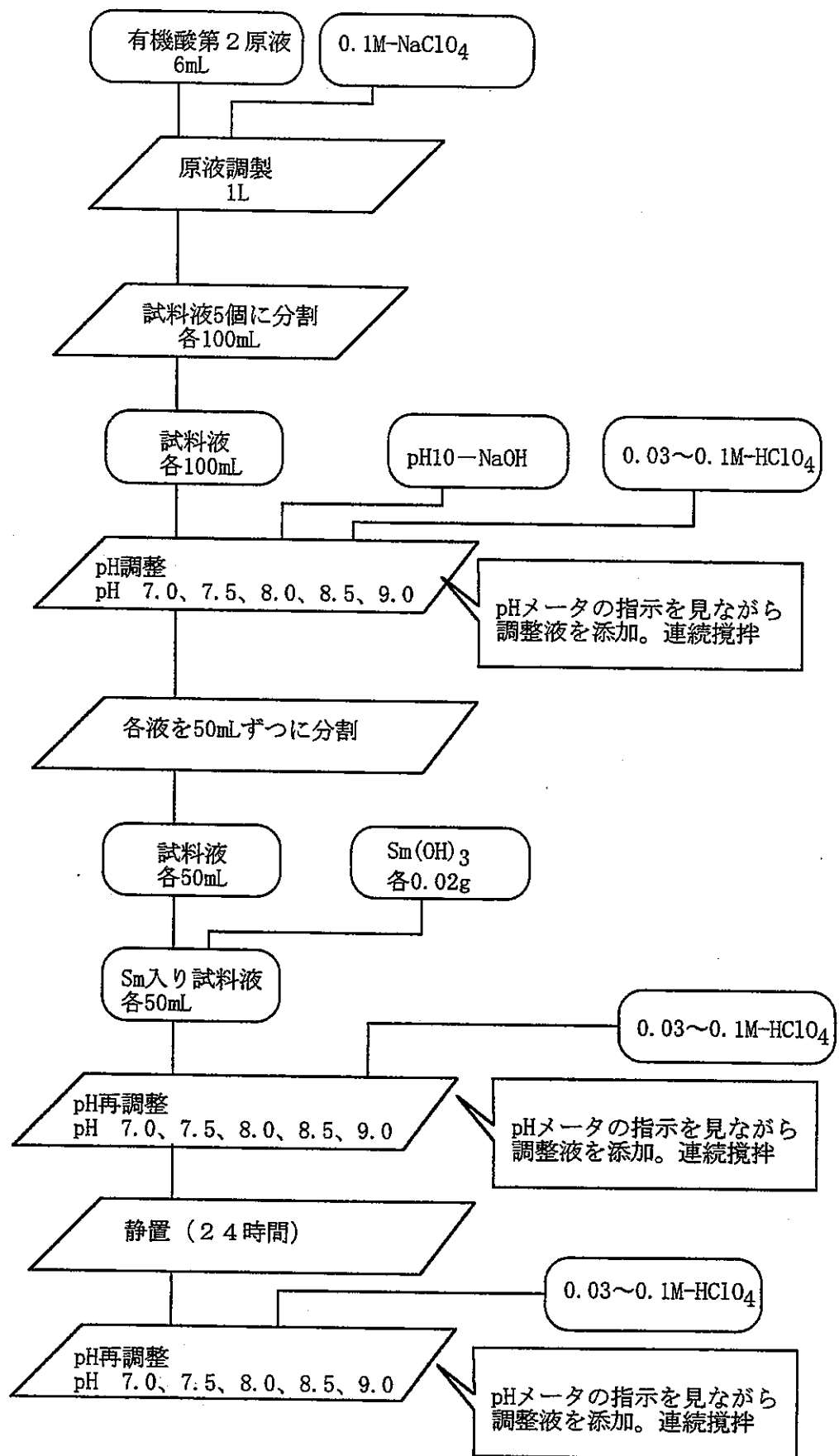


図 24 有機酸溶液におけるSm濃度測定試験、試料調製手順

表 10. 有機酸溶液中溶解度評価試験の実験結果

試料No	初期値			静置後測定値(40日)				静置後測定値(60日)			
	pH (-)	有機酸濃度 (meq/L)	Sm(OH) ₃ (mg)	pH (-)	TOC ppm	IC ppm	Sm濃度 mol/L	pH (-)	TOC ppm	IC ppm	Sm濃度 mol/L
A1	8.97	0.62	20.0	9.08	74.7	1.71	7.5E-06	8.94	57.4	1.12	8.8E-06
A2	8.98	0.62	20.3	9.06	43.7	1.30	7.5E-06	8.95	71.5	1.27	8.5E-06
B1	8.48	0.62	20.1	8.98	42.2	2.24	7.4E-06	8.87	66.6	1.02	9.6E-06
B2	8.47	0.62	20.2	8.93	44.3	0.96	7.0E-06	8.84	74.8	0.84	7.6E-06
C1	8.02	0.62	20.3	8.90	48.5	1.18	6.7E-06	8.84	70.7	1.38	9.2E-06
C2	8.02	0.62	20.1	8.92	41.0	0.96	5.4E-06	8.80	69.9	0.86	9.6E-06
D1	7.47	0.62	20.1	8.72	43.3	0.95	5.0E-06	8.66	67.8	0.64	7.5E-06
D2	7.47	0.62	20.2	8.76	93.7	0.74	7.7E-06	8.68	67.2	0.73	7.2E-06
E1	6.97	0.62	20.2	8.59	75.5	2.48	6.6E-06	8.56	68.3	0.58	8.1E-06
E2	6.97	0.62	20.2	8.66	42.0	2.07	8.2E-06	8.59	86.2	0.76	9.0E-06
bA1	8.97	0.00	20.0	8.18	51.7	0.27	6.7E-07	8.31	40.9	0.18	1.70E-06
bA2	8.97	0.00	20.2	8.02	15.4	0.64	6.7E-07	8.37	51.6	0.24	1.80E-06
bB1	8.50	0.00	20.3	7.88	14.1	0.22	3.0E-06	7.91	29.6	0.17	2.50E-06
bB2	8.52	0.00	20.3	7.93	18.9	0.18	3.7E-06	7.87	37.2	0.15	3.10E-06
bC1	7.98	0.00	20.3	7.83	12.3	1.26	4.8E-06	7.84	36.4	0.31	2.83E-06
bC2	7.98	0.00	20.3	7.89	54.4	0.22	4.2E-06	7.89	29.6	0.16	2.43E-06
bD1	7.50	0.00	20.1	7.80	33.7	1.80	9.0E-06	7.72	28.9	0.12	5.57E-06
bD2	7.49	0.00	20.0	7.87	52.3	1.10	7.3E-06	7.77	36.7	0.12	5.10E-06
bE1	6.99	0.00	20.0	7.53	28.4	0.29	1.1E-04	7.43	33.6	0.15	1.27E-04
bE2	7.00	0.00	20.0	7.75	11.8	0.24	2.3E-05	7.58	44.6	0.13	2.36E-05

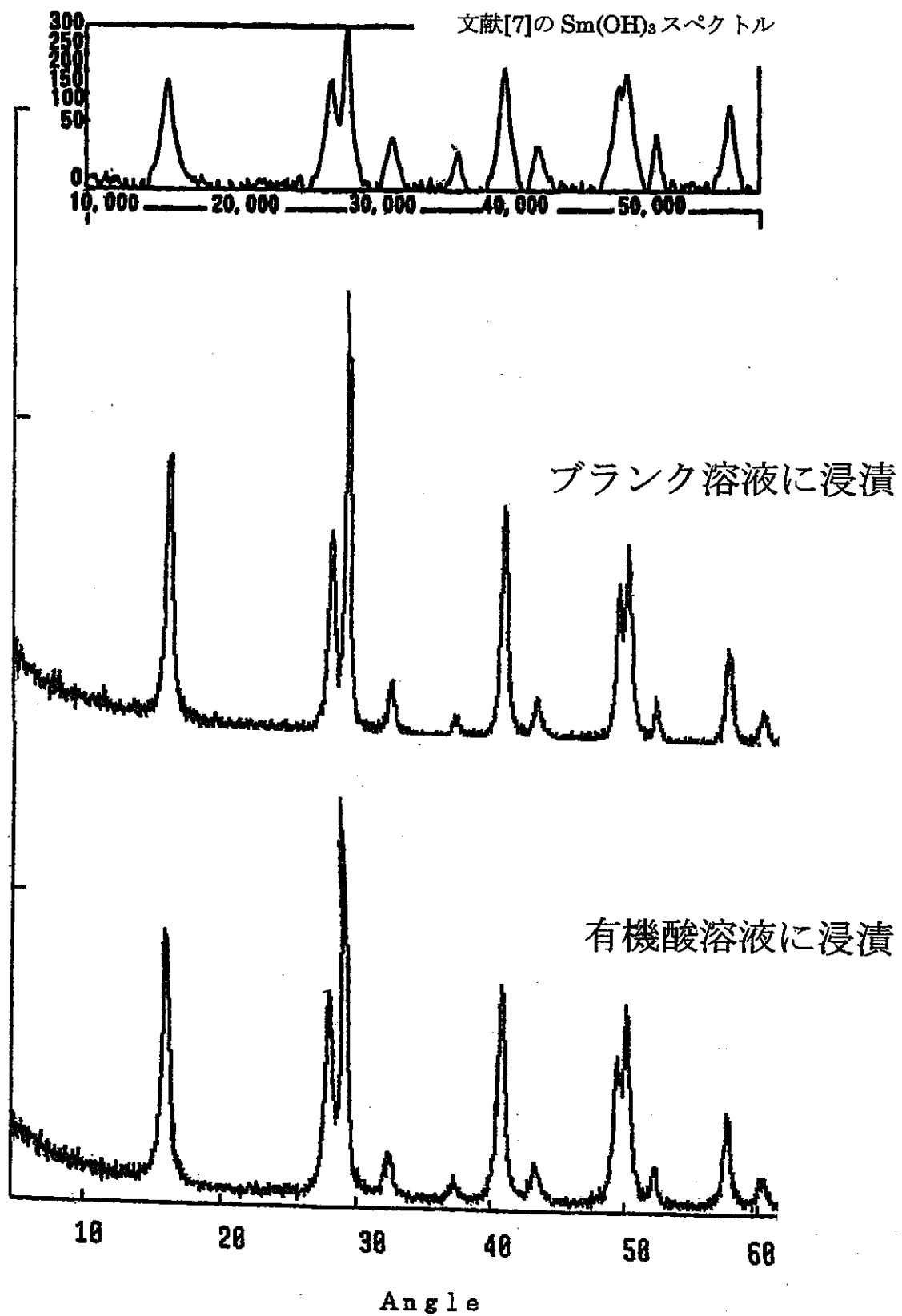


図 25 有機酸溶液およびblank溶液に浸漬した Sm 固相の XRD スペクトル

に示されている $\text{Sm}(\text{OH})_3$ の X 線回折スペクトルと一致し、固相は $\text{Sm}(\text{OH})_3$ と同定された。

4.3.3 相互作用定数の評価

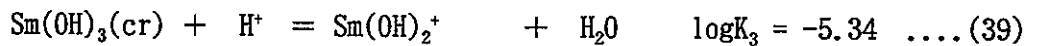
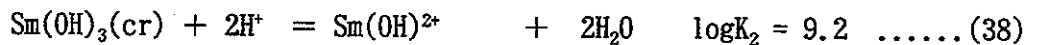
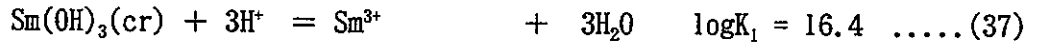
純水系でのサマリウム溶解度は

$$[\text{Sm}] = (\text{H}^+)^3 \cdot K_1 / \gamma_3 + (\text{H}^+)^2 \cdot K_2 / \gamma_2 + (\text{H}^+) \cdot K_3 / \gamma_1 + K_4 / \gamma_0 \dots\dots (36)$$

で与えられる[7]。(H⁺)は水素イオンの活量である。γ₀からγ₃は活量係数で、それぞれ

- γ₀ : $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq})$
- γ₁ : $\text{Sm}(\text{OH})_2^+$
- γ₂ : $\text{Sm}(\text{OH})^{2+}$
- γ₃ : Sm^{3+}

に対応する。K₁ から K₄ は以下の平衡反応の平衡定数である。



活量係数は Deby-Hückel の式から求められる。

$$-\log \gamma = A \cdot (Z_i)^2 (IS)^{0.5} / (1 + 1.5 (IS)^{0.5}) \dots\dots (41)$$

A : 定数、25°Cでは 0.5085、Z_i : イオンの電荷、IS : イオン強度

図 26 に測定したサマリウム濃度と(36)式から求めた溶解度を示す。また、破線は熱力学データから求めた Sm^{3+} イオンの濃度で、

$$[\text{Sm}^{3+}] = (\text{H}^+)^3 \cdot K_1 / \gamma_3 \dots\dots (42)$$

から計算した。

有機酸を含まない試料でのサマリウム濃度は、熱力学データから計算した溶解度より

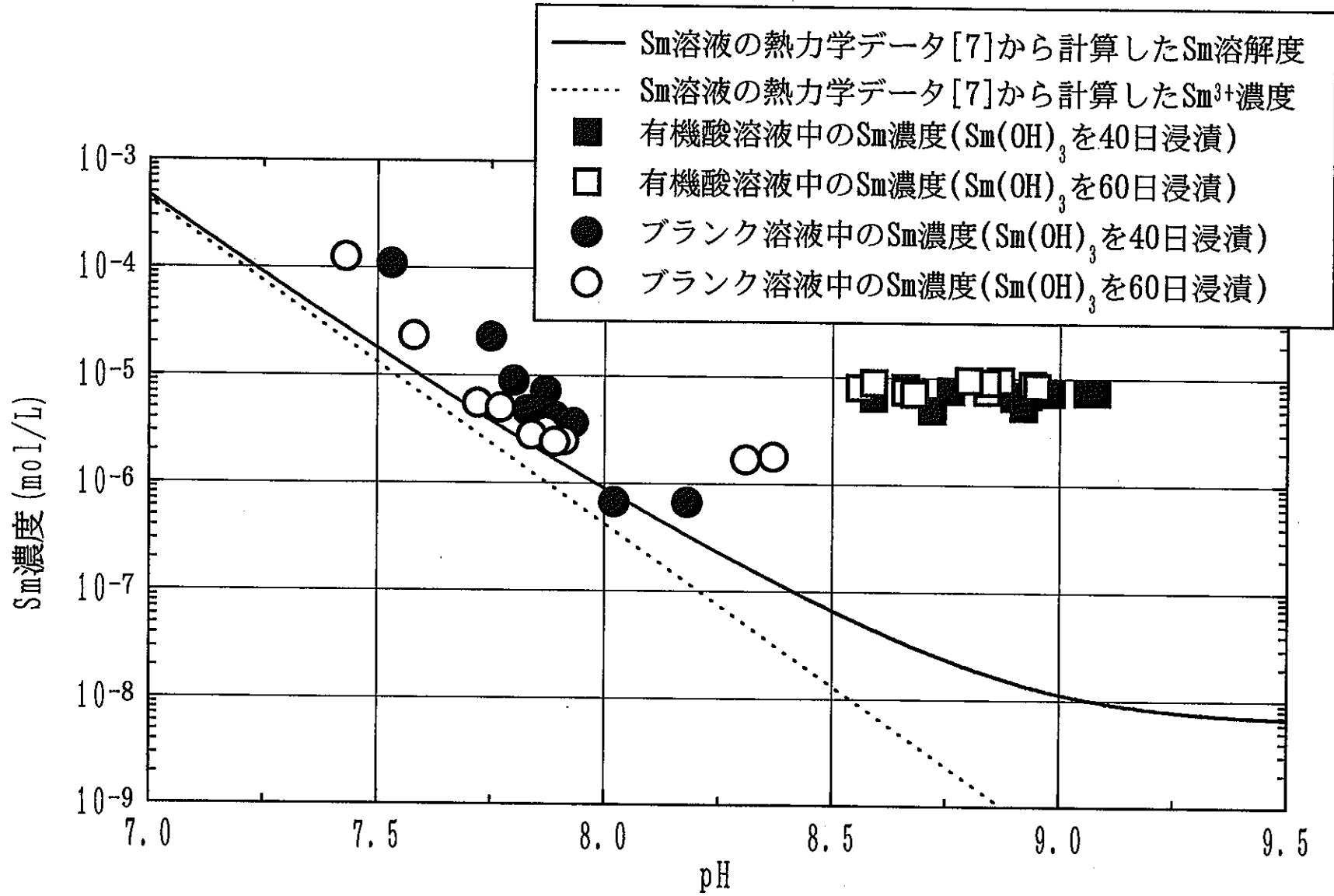


図 26 Sm(OH)₃から溶出したSm濃度と熱力学データからの計算値の比較

わずかに大きい、理論の範囲内(±1桁[7])と考えられる。一方、有機酸を含む試料の溶解度は熱力学データから計算した溶解度よりかなり大きく、錯形成によりサマリウムが溶解したと考えられる。有機酸を含む試料のサマリウム濃度は、pH8.5から9.1の間で 7.7×10^{-6} mol/L ($\sigma = 1.2 \times 10^{-6}$ mol/L)で、pH依存性はほとんどなかった。

第2章に示したように、有機酸と金属イオンの錯形成反応は(1)式であらわされ、平衡定数 β は(2)式で定義される。(35)式の反応で生成したサマリウム-有機酸錯体の濃度 $[\text{SmHA(III)}]$ を、測定された溶解度の理論溶解度の差から求めた。また、 Sm^{3+} 濃度 $[\text{Sm}^{3+}]$ は(42)式から計算した。サマリウムと錯体を作っていない有機酸の濃度 $[\text{HA(III)}]$ は、有機酸の初期濃度(0.10meq/L)とサマリウム-有機酸錯体の濃度差から求めた。

$[\text{SmHA(III)}]$ 、 $[\text{Sm}^{3+}]$ 、 $[\text{HA(III)}]$ 、 β の評価値を表11に示す。また、図27に $\log \beta$ をpHに対してプロットして示す。 $\log \beta$ のpH依存性は、

$$\log \beta (\text{eq/L}) = 3.00\text{pH} - 19.51 \pm 0.20 \quad (8.5 < \text{pH} < 9.1) \quad \dots\dots\dots (43)$$

であった。 $\log \beta$ がpHに対して3の傾きを持つのは、 $\log[\text{Sm}^{3+}]$ がpHの3倍に反比例するのに、サマリウム-有機酸錯体の濃度はほとんど一定であるためである。

Kimらが提案している相互作用定数 β_{LC} は、サマリウムと錯体を作っていない有機酸の濃度 $[\text{HA(III)}]$ を、金属イオン交換容量LCで補正して求める。その定義は(6')式で与えられる。しかし、第3章で求めたサマリウム-有機酸沈殿中のサマリウム/有機酸比が金属イオン交換容量に近いと考えると、pH9前後の溶液ではLCはほぼ1になっているはずである。したがって、pH9前後では

$$\beta_{LC} = \beta$$

である。 β_{LC} はイオン強度、pHの影響を受け難いというKimらのモデルは、今回の測定結果では成立していない。Kimらのモデルは、pH6以下のLCが十分小さい領域での実験結果に基づいており、地下水環境のようなアルカリ側では成立しないのかもしれない。

一方、Choppinらの近似式

$$\log \beta = C_1 + C_2 \alpha$$

C_1, C_2 は金属イオンに固有の定数

は、見かけ上成立する。図28に解離度と $\log \beta$ の関係を示す。しかし、解離度が0.02

表 11. 錯形成定数評価結果

浸漬時間 (日)	pH (-)	Sm濃度 (mol/L)	理論溶解度* (mol/L)	Sm ³⁺ 濃度計算値* (mol/L)	SmHA(III) mol/L	SmHA(III) eq/L	HA(III) (eq/L)	β (L/eq)	log β (eq/L) (-)	α (-)	$\beta \cdot [\text{Sm}^{3+}]$ (eq/eq)
40	9.08	7.5E-06	9.8E-09	2.4E-10	7.5E-06	2.2E-05	6.0E-04	5.2E+07	7.7	0.813	0.038
	9.06	7.5E-06	1.0E-08	2.8E-10	7.5E-06	2.2E-05	6.0E-04	4.5E+07	7.7	0.812	0.038
	8.98	7.4E-06	1.2E-08	4.8E-10	7.4E-06	2.2E-05	6.0E-04	2.6E+07	7.4	0.808	0.037
	8.93	7.0E-06	1.4E-08	6.8E-10	7.0E-06	2.1E-05	6.0E-04	1.7E+07	7.2	0.806	0.035
	8.90	6.7E-06	1.5E-08	8.4E-10	6.7E-06	2.0E-05	6.0E-04	1.3E+07	7.1	0.804	0.033
	8.92	5.4E-06	1.4E-08	7.3E-10	5.4E-06	1.6E-05	6.0E-04	1.2E+07	7.1	0.805	0.027
	8.72	5.0E-06	2.6E-08	2.9E-09	5.0E-06	1.5E-05	6.1E-04	2.8E+06	6.5	0.796	0.025
	8.76	7.7E-06	2.3E-08	2.2E-09	7.7E-06	2.3E-05	6.0E-04	5.9E+06	6.8	0.797	0.039
	8.59	6.6E-06	4.5E-08	7.1E-09	6.5E-06	2.0E-05	6.0E-04	1.5E+06	6.2	0.789	0.033
	8.66	8.2E-06	3.3E-08	4.4E-09	8.2E-06	2.4E-05	6.0E-04	3.1E+06	6.5	0.793	0.041
60	8.94	8.8E-06	1.3E-08	6.3E-10	8.8E-06	2.6E-05	5.9E-04	2.3E+07	7.4	0.806	0.044
	8.95	8.5E-06	1.3E-08	5.9E-10	8.5E-06	2.5E-05	5.9E-04	2.4E+07	7.4	0.806	0.043
	8.87	9.6E-06	1.6E-08	1.0E-09	9.6E-06	2.9E-05	5.9E-04	1.6E+07	7.2	0.803	0.049
	8.84	7.6E-06	1.7E-08	1.3E-09	7.6E-06	2.3E-05	6.0E-04	1.0E+07	7.0	0.801	0.038
	8.84	9.2E-06	1.7E-08	1.3E-09	9.2E-06	2.8E-05	5.9E-04	1.2E+07	7.1	0.801	0.047
	8.80	9.6E-06	2.0E-08	1.7E-09	9.6E-06	2.9E-05	5.9E-04	9.7E+06	7.0	0.799	0.048
	8.66	7.5E-06	3.3E-08	4.4E-09	7.5E-06	2.2E-05	6.0E-04	2.9E+06	6.5	0.793	0.038
	8.68	7.2E-06	3.1E-08	3.8E-09	7.2E-06	2.2E-05	6.0E-04	3.1E+06	6.5	0.794	0.036
	8.56	8.1E-06	5.1E-08	8.7E-09	8.1E-06	2.4E-05	6.0E-04	1.5E+06	6.2	0.788	0.041
	8.59	9.0E-06	4.5E-08	7.1E-09	9.0E-06	2.7E-05	5.9E-04	2.1E+06	6.3	0.789	0.045

*Sm溶液の熱力学データに基づく計算値 [6]

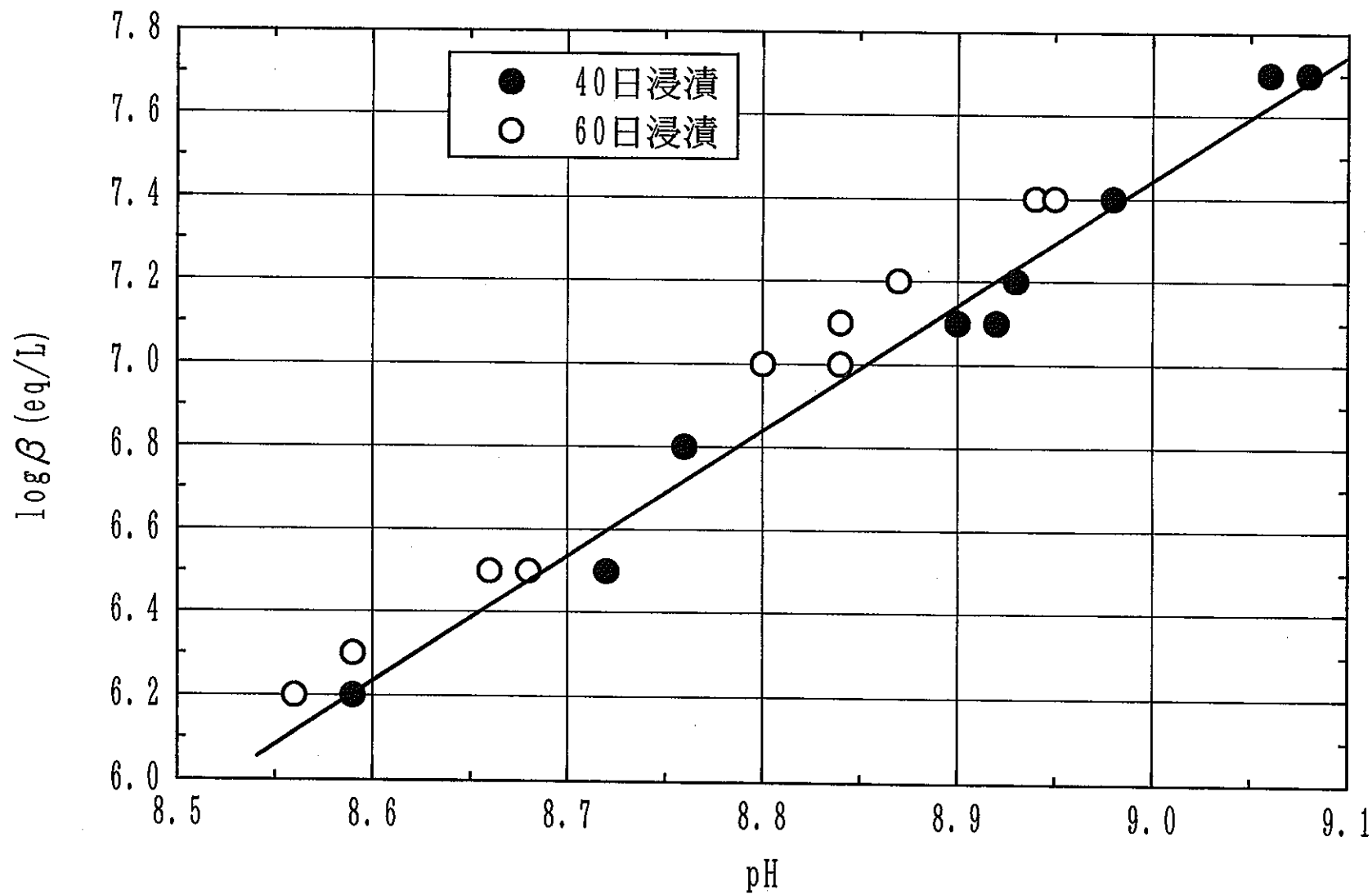


図 27 錯形成定数評価値とpHの関係

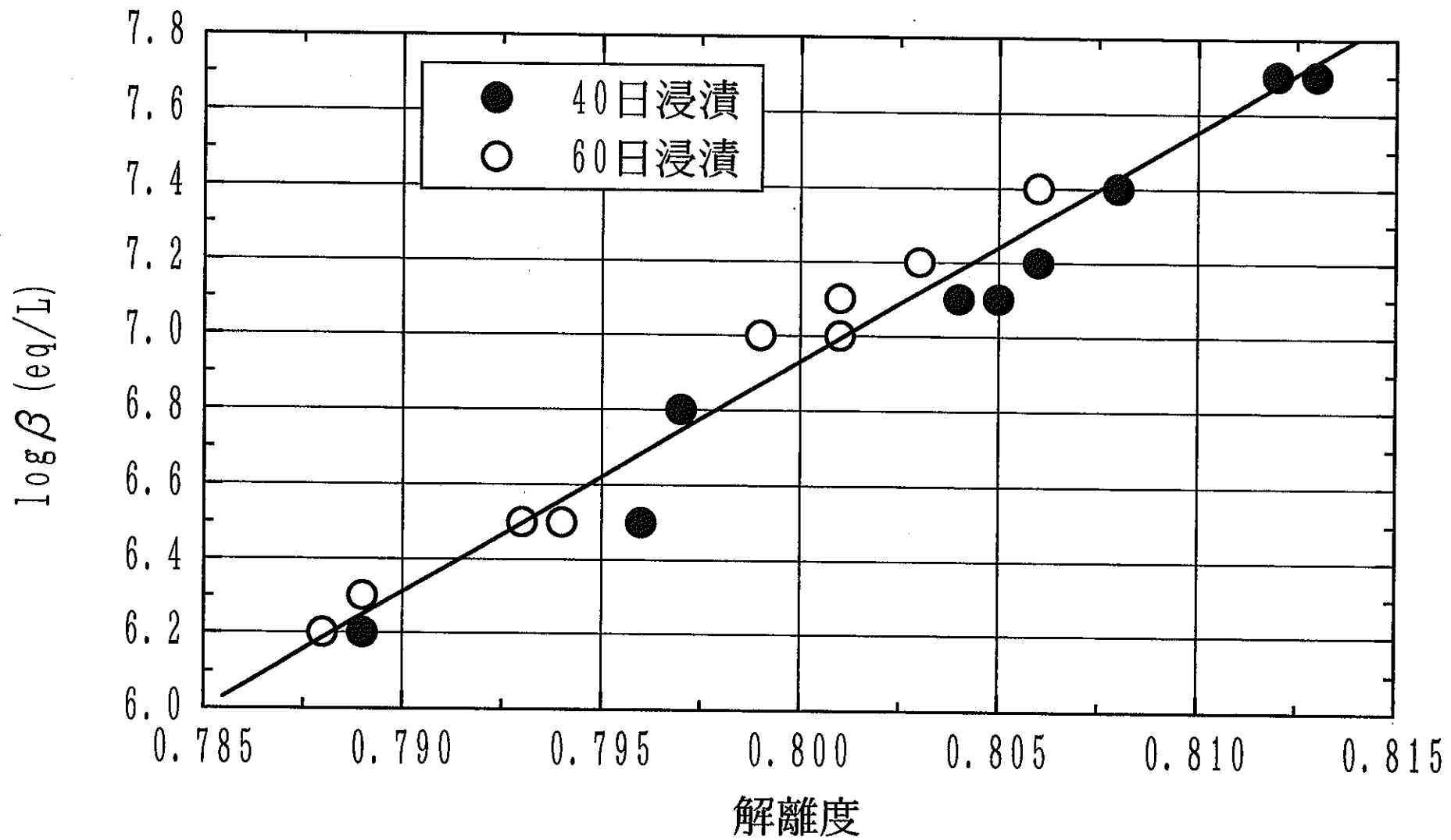
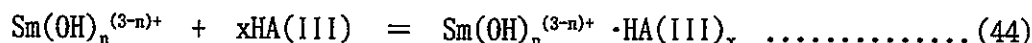


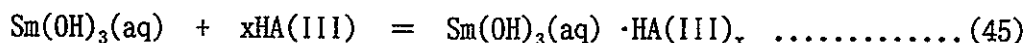
図 28 錯形成定数評価値と解離度の関係

程度しか変化しない領域で $\log \beta$ が 1.6 も変化するので、 α に対する依存性が強すぎる。

アルカリ側では、 $M(OH)_n^{(z-n)+}$ の錯形成を考慮する必要があることが指摘されている [3]。今回の測定でも、



のような錯形成が生じているとすれば、サマリウム-有機酸錯体の大部分が $Sm(OH)_n^{(3-n)+} \cdot HA(III)_x$ であり、その濃度は、反応式(1)で生じる $MHA(III)$ の濃度より高い可能性がある。この場合、錯形成定数は実際よりも大きく見積もっていることになる。サマリウムの溶解の大部分が、(43)式の反応によるとすれば、pH9~12 で支配的であるサマリウム種が $Sm(OH)_3(aq)$ であること、測定された溶解度がほとんど pH 依存性が無いことから、



という平衡反応が支配的である可能性がある。(45)式の平衡定数、

$$\beta_{Sm(OH)_3} = [Sm(OH)_3(aq) \cdot HA(III)_x] / ([Sm(OH)_3(aq)] \cdot [HA(III)]^x)$$

において、 $[Sm(OH)_3(aq) \cdot HA(III)_x]$ をサマリウム濃度増加分に等しく、 x を 1 とすれば、

$$\log \beta_{Sm(OH)_3} = 6.5 \pm 0.2 \quad (8.5 < \text{pH} < 9.1) \dots\dots\dots (46)$$

であり、pH の影響をほとんど受けない。

サマリウムの濃度増加現象が、(1)式の機構であるか、(44)式の機構であるかを即断することはできない。しかし、アルカリ溶液における溶解度の増加が、(45)式に代表されるような酸性溶液ではほとんど存在しない $Sm(OH)_n^{(3-n)+} \cdot HA(III)_x$ 等の水酸化物の錯形成による可能性があり、酸性溶液で取得された錯形成定数とモデルを、単純にアルカリ溶液に適用することはできない。錯形成反応が生じると、ポーログラフイーにおける金属イオンの還元電位がシフトする。シフト量は錯体から金属イオンを引き離すエネルギーに相当するので、 β の値が直接求められる可能性がある。このような β を直接求める方法を開発し、溶解度から求めた β と比較できれば、反応機構を特定できると考える。

4.3.4 金属イオン溶解度に及ぼす有機酸等の影響

長尾らが地下水中有機酸濃度についてまとめた報告[8]によれば、100m以上の深度における地下水中有機酸濃度は0.04から8.6mgC/Lである。有機酸のプロトン交換容量は約 5×10^{-3} eq/gであるから[3]、地下水中有機酸の当量濃度は 2×10^{-7} から 4.6×10^{-5} eq/Lである。今回の測定では有機酸濃度は 6.2×10^{-4} eq/Lであり、地下水中有機酸の当量濃度の10倍から3000倍である。今回使用した有機酸は、アルドリッチ製品をアルカリに溶解したものを使用しているため、精製されたフミン酸より天然有機酸の組成に近いと考えられる。したがって、今回測定されたサマリウム濃度は、地下水中のサマリウム溶解度の上限の10倍に近いと考える。

地下水中有機酸濃度は今回の試験結果より低い。低濃度の有機酸の影響は以下のように考えられる。

pH8から12までの溶液におけるサマリウム濃度は、純水中の反応



で決まる $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq})$ の濃度より大きいので、 3×10^{-9} mol/L、 1×10^{-8} eq/L以上である。したがって、有機酸濃度がこの値以下である場合は、(1)式の反応による溶解度の増加は考慮しなくてよい。有機酸のプロトン交換容量を5meq/gとすれば、重量濃度は $2 \mu\text{gC/L}$ である。したがって、ほとんどの地下水では有機酸による溶解度の増加がありえる。

溶解度の増加が(1)式の反応によるものとすれば、 $\text{SmHA}(\text{III})$ による濃度の増加分 $[\text{SmHA}(\text{III})]$ は、(2)式より

$$\begin{aligned} [\text{SmHA}(\text{III})] &= \beta \{ [\text{Sm}^{3+}] \cdot [\text{HA}(\text{III})] \} \quad \dots\dots\dots (47) \\ [\text{HA}(\text{III})] &= \text{全有機酸濃度} - [\text{SmHA}(\text{III})] \end{aligned}$$

$$\therefore [\text{SmHA}(\text{III})] = \beta \cdot [\text{Sm}^{3+}] \cdot \text{全有機酸濃度} / (1 + \beta \cdot [\text{Sm}^{3+}])$$

である。今回の試験では、 $\beta \cdot [\text{Sm}^{3+}]$ の値は 0.038 ± 0.010 であるから(表11)、 $\beta \cdot [\text{Sm}^{3+}] / (1 + \beta \cdot [\text{Sm}^{3+}])$ は 0.037 ± 0.010 である。したがって、

$$[\text{SmHA}(\text{III})](\text{eq/L}) \cong (0.037 \pm 0.010) \cdot \text{全有機酸濃度}(\text{eq/L}) \quad \dots\dots\dots (48)$$

である。有機酸のプロトン交換容量を5meq/g[3]とすれば、

$$[\text{SmHA(III)}](\text{mol/L}) \cong 6 \times 10^{-8} \cdot \text{全有機酸濃度}(\text{mgC/L}) \dots\dots\dots (49)$$

である。

すなわち、pH8.5 から 9.1 の間では、有機酸 1ppm あたり $6 \times 10^{-8} \text{mol/L}$ の Sm 濃度の増加があることが予想される。

4.4 ベントナイト浸漬液におけるサマリウム濃度の溶解度測定

4.4.1 試験方法

ベントナイト浸漬液に含まれる有機酸の溶解度への影響を検討した。試験手順を図 29 に示す。ベントナイト浸漬液は、ベントナイト 50g に脱気水 500g を加え、1 日 1 回程度の頻度で攪拌しながら 72 日間浸漬した試料を、動燃殿より支給いただいた。このベントナイトを含む浸漬液を遠心分離処理し(3000rpm、30 分)、上澄みを採取して分画分子量 10000 でろ過した。ろ液の一部をとり、総炭素濃度を測定した。ろ液を各 100mL づつに分割した後、2 個の溶液には pH12 の NaOH 溶液を加えて、それぞれ pH8.0 と 9.0 に調整した。残る 1 個の溶液は pH を調整しなかった。pH 無調整の溶液の pH は 10.40 であった。各溶液を 50mL づつに分割し、それぞれ $\text{Sm}(\text{OH})_3$ を 20mg 添加した。24 時間静置後 pH を再調整した。各試料は、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ に保たれたグローブボックスにおいて静置された。

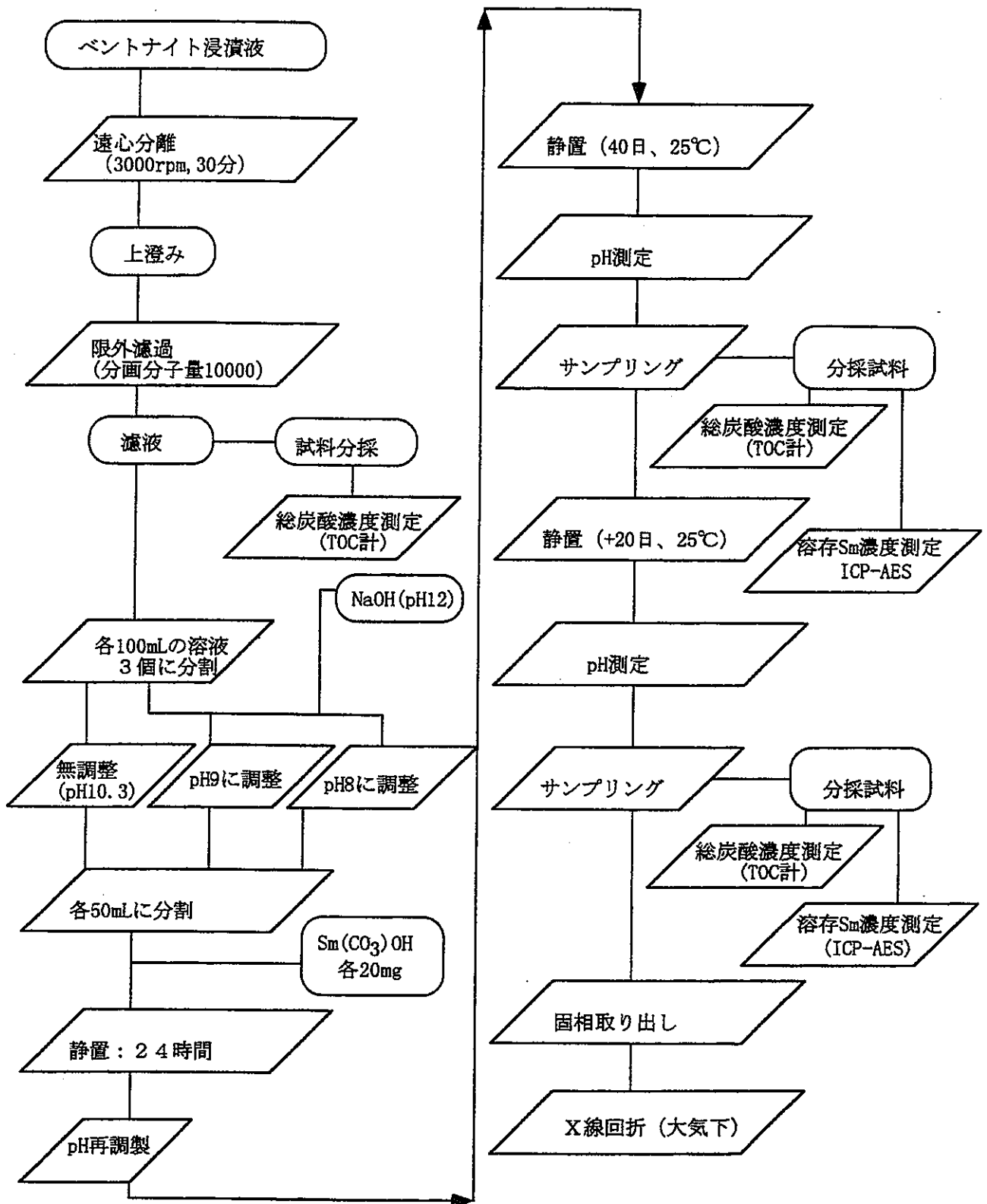
所定期間静置後の試料溶液を採取して、分画分子量 10000 のフィルタにてろ過し、誘導結合プラズマ発光装置でサマリウム濃度を測定した。また、静置終了後の固相は X 線回折装置 (XRD) により同定した。静置期間は 40 日および 60 日とした。

4.4.2 試験結果

表 12 に各試料の初期 pH と TOC、静置後のサマリウム濃度と TOC 測定値を示す。初期 pH を 8.0、9.0 に設定した溶液の pH は、40 日後にはそれぞれ 9.82 ± 0.02 、 9.88 ± 0.02 に増加し、60 日後には 9.95 ± 0.05 、 9.96 ± 0.03 に達した。pH を調整しなかった溶液は、初期の pH の 10.40 ± 0.02 を保っていた。pH の変動は、ベントナイト浸漬液に含まれる有機物質の pH 緩衝作用によると考えられる。

60 日静置後の試料から取り出した 6 個の固相をあわせて、X 線回折による同定を行った。X 線回折スペクトルを図 30 に示す。X 線回折スペクトルは、文献[7]の $\text{Sm}(\text{OH})_3$ の X 線回折スペクトルと一致し、固相を $\text{Sm}(\text{OH})_3$ と同定した。

ベントナイト浸漬液におけるサマリウム濃度の測定結果を図 31 に示す。静置後の試料溶液において、Sm 濃度は $7.2 \times 10^{-7} \text{mol/L}$ ($\sigma = 1.2 \times 10^{-7} \text{mol/L}$) であり、熱力学データ[7] から計算したサマリウム溶解度 $6.4 \times 10^{-9} \text{mol/L}$ (pH10) に比べて、100 倍程度大きかった。



サンプリング試料のTOC測定、ICP測定とX線回折以外はグローブボックス内で実施

図 29 ベントナイト浸漬液におけるサマリウム濃度測定試験手順

表 12. ベントナイト浸漬液におけるサマリウム濃度

試料No	初期値				静置後測定値(40日)				静置後測定値(60日)			
	pH (-)	TOC* ppm	IC* ppm	Sm(OH) ₃ (mg)	pH (-)	TOC ppm	IC ppm	Sm濃度 mol/L	pH (-)	TOC ppm	IC ppm	Sm濃度 mol/L
a1	7.99	1200	52.0	18.1	9.79	1110	28.6	8.07E-07	9.90	1130	32.4	7.60E-07
a2	7.99	1200	52.0	18.0	9.85	1160	27.8	7.23E-07	10.00	1150	31.3	5.80E-07
b1	9.04	1200	52.0	18.1	9.90	1150	35.0	7.37E-07	9.93	1170	34.6	4.73E-07
b2	9.02	1200	52.0	18.3	9.86	1150	36.0	8.10E-07	9.99	1170	35.6	8.47E-07
c1	10.38	1200	52.0	18.0	10.39	1200	49.5	7.07E-07	10.39	1220	50.6	6.40E-07
c2	10.41	1200	52.0	18.6	10.40	1180	49.3	7.60E-07	10.40	1220	51.0	7.40E-07

*ろ過したベントナイト浸漬液での値

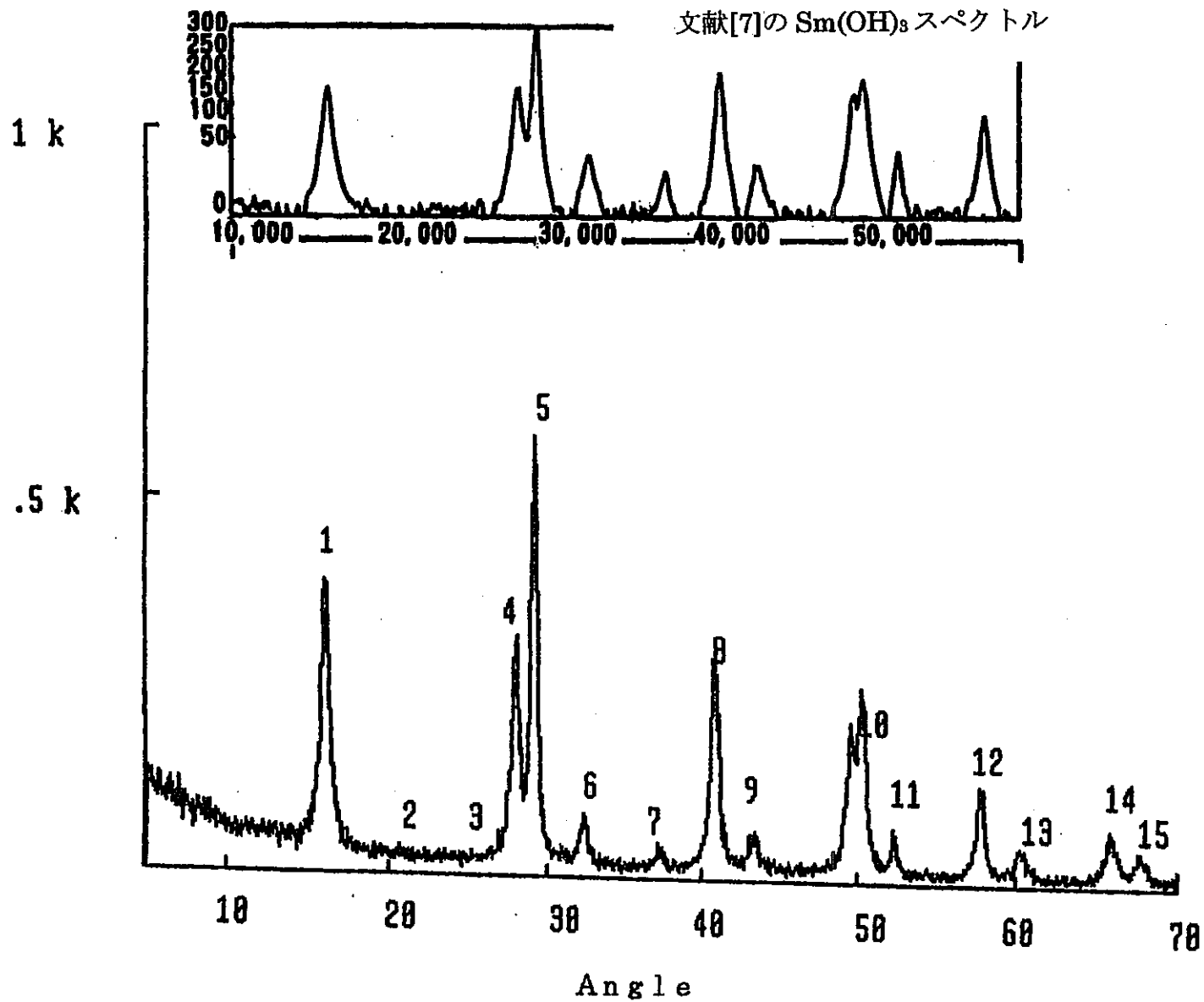


図 30 ベントナイト浸漬液に浸漬後の Sm 固相の XRD スペクトル

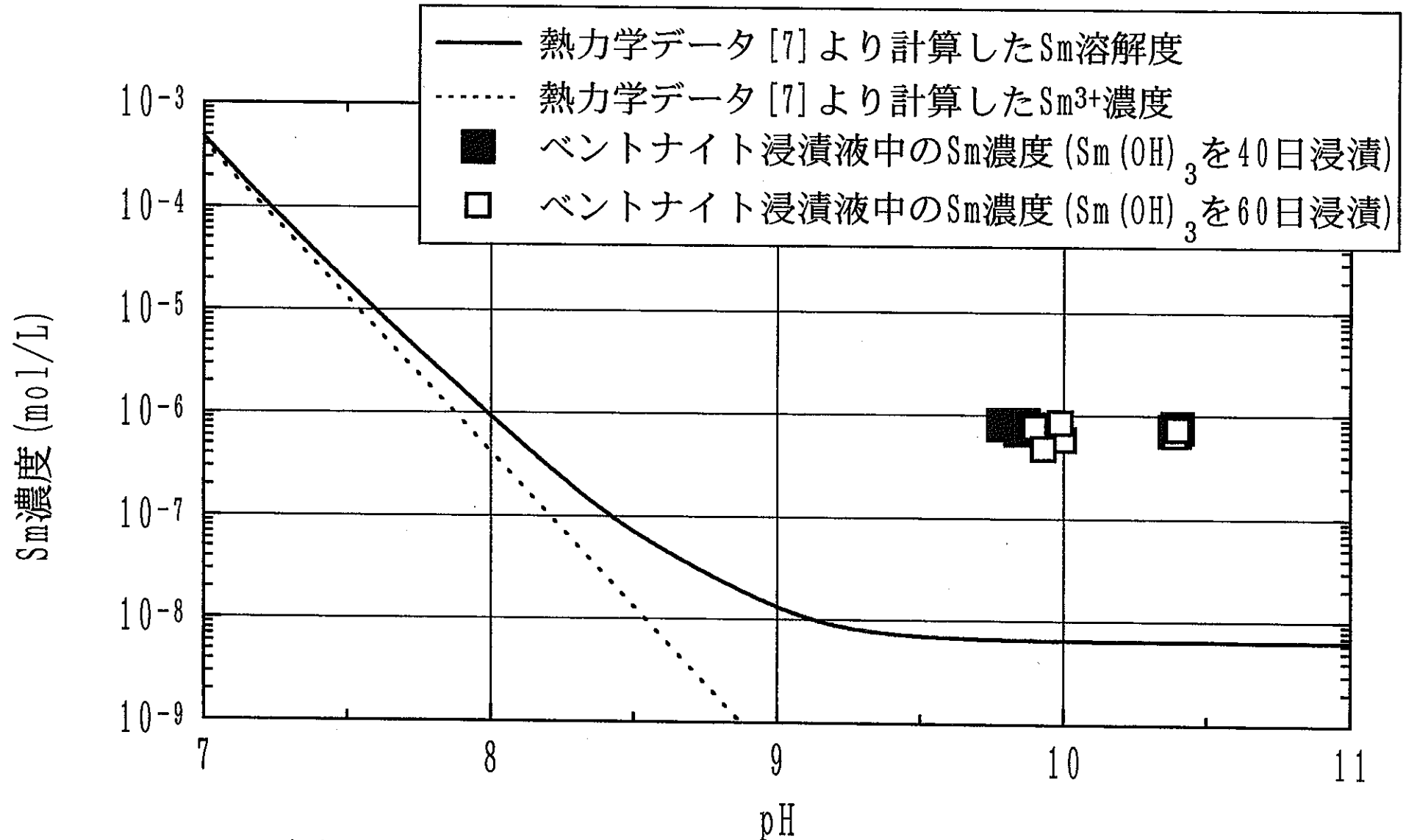


図 31 ベントナイト浸漬液におけるサマリウム濃度

4.5 ベントナイト中および地下水中の有機酸が溶解度に及ぼす影響

乾燥ベントナイト中の有機酸濃度を測定した例では、フミン酸が17.5ppm、フルボ酸が168ppmである[9]。一方、今回使用したベントナイト浸漬液はベントナイト/脱気水比0.1(g/g)である。今回使用したベントナイト中の有機酸濃度が、文献[9]で使用されたベントナイトと同程度と仮定すると、有機酸が全量溶解した場合の浸漬液中の有機酸濃度は、約20ppm(フミン酸約2ppm、フルボ酸約17ppm)である。

4.3.4項に示したように、pH8.5から9.1の溶液中では、有機酸1ppmあたりおよそ 6×10^{-8} mol/Lのサマリウム濃度の増加があることが予想される。ベントナイト浸漬液中の天然有機酸の予想濃度20ppmから予測される、ベントナイト浸漬液中のサマリウム溶解度増加量は 1.2×10^{-6} mol/Lである。4.4.2項のベントナイト浸漬液におけるサマリウム濃度の測定では、 7.2×10^{-7} mol/Lの濃度増加が有り、予想濃度と同程度であった。すなわち、ベントナイト浸漬液におけるサマリウム濃度の増加は、ベントナイトに含まれていたフミン酸等の天然有機酸の影響であると考えられる。

5. 本研究の信頼性の検討

5.1 概要

本研究では、天然有機酸を含む溶液における核種の溶解度の変化を把握することを第一義としたので、天然有機酸の代替物質として、アルドリッチ製フミン酸ナトリウムをアルカリに溶解して分画分子量 10000 でろ過した溶液を用いており、精製していない。従来研究では、アルドリッチ製フミン酸につき精製したものと未精製のものについて、Eu の錯形成定数を測定した例がある[3]。精製したものの方が、未精製のフミン酸より $\log \beta_{LC}$ にして 0.21 だけ小さい(表 4)。また、Fanay Augeres で採取した未精製フミン酸、同フミン酸のろ過物、精製物の錯形成定数を測定した例[3]もあり、 $\log \beta_{LC}$ の値で ± 0.2 の違いが生じている(表 4)。今回実施した有機酸の $\log \beta_{LC}$ の値は、精製したフミン酸の $\log \beta_{LC}$ に対し、 ± 0.2 程度の誤差を含んでいると考える。

本章では、サマリウム濃度測定試験に用いた有機酸第 2 原液を精製し、精製による錯形成定数の変化の原因を検討した。

5.2 精製手順

Kim らが実施している手順は以下の通りである[2, 3]。

- ① フミン酸試料を 0.1MNaOH-0.01MNaF に溶解する。
- ② HCl にて pH1 まで中和し、フミン物質を沈殿させ、沈殿を一晩熟成させる。
- ③ 沈殿を 0.1MNaOH-0.01MNaF に再溶解する。
- ④ HCl にて pH1 まで中和し、フミン物質を再沈殿させ、沈殿を一晩熟成させる。
- ⑤ 上記の ②、③を繰り返す。
- ⑥ 沈殿を凍結乾燥し、保存する。

これらの精製により除かれる不純物は、Fe、Ca 等の金属イオンと、pH1 では沈殿しない有機酸の成分である。これらの不純物の有無が、今回の試験結果にあたる影響を以下検討する。

5.3 不純物金属イオンの影響

Kim らによれば、アルドリッチ社製のフミン酸ナトリウムに含まれる主要な金属不純物は、Na、Fe、Ca、Si、Al、Mg である[2, 3]。これらの金属が、使用した有機酸溶液の有機酸官能基をマスクングして、サマリウムと有機酸の結合を妨害する可能性がある。

今回使用した有機酸第 2 原液について、ICP-AES によって不純物金属濃度を測定した結果は、

Na :	3680 mg/L	Fe :	42 mg/L
Ca :	< 5 mg/L	Si :	225 mg/L
Al :	588 mg/L	Mg :	< 1 mg/L

であった。

Si、Al はケイ酸、アルミン酸の形態である。陽イオンについて、有機酸に対する当量比（溶液に含まれる金属イオンの当量と有機酸の当量の比）を求めた結果を表 13 に示す。

表 13. 有機酸第 2 原液に含まれる不純物陽イオン量と有機酸に対する当量比

元素 (-)	濃度 (mg/L)	原子量 (-)	有機酸当量比 (mmol/eq 有機酸*)
Na**	3680	22.99	1540.0
Fe	42	55.85	7.2
Ca	< 5	40.08	< 1.2
Mg	< 1	24.31	< 0.4
Na を除く 陽イオン合計	< 48		< 8.8

* 第 2 原液の有機酸当量 = 0.104eq/L

** アルドリッチ社製フミン酸を 0.1M-NaOH に溶解したので、Na 量は有機酸当量より多い。

フミン酸とのイオン交換能力は、+3 価イオン > H⁺ > +2 価イオン > +1 価イオンの順なので[1]、Ca²⁺、Mg²⁺は Sm³⁺のフミン酸への結合を妨害するとは考えにくい。Fe が 3 価のイオンになっているとすれば、有機酸 1eq あたりの当量は、

$$7.2 \times 10^{-3} (\text{mmol/eq 有機酸}) \times 3 (\text{eq/mol}) = 22 (\text{meq/eq 有機酸})$$

である。Fe のマスクングの影響は、以下のように考えられる。

- ① 有機酸溶液の当量濃度測定時に、Fe が有機酸をマスクングしていたとすれば、有機酸溶液の当量濃度を 2.2% 低めに評価したことになる。有機酸溶液の当量濃度測定時に Fe が有機酸をマスクングし、かつ、サマリウムと有機酸が錯体を形成するときにも Fe が有機酸をマスクングする場合は、マスクングされていない有機酸溶液の当量濃度は当量濃度測定結果の値でよい。錯形成定数 β の評価には影響しない。

- ② 有機酸溶液の当量濃度測定時に Fe が有機酸をマスクングし、かつ、サマリウムと有機酸が錯体を形成するときには Fe が有機酸をマスクングしないと考えると、マスクングされていない有機酸溶液の当量濃度は、当量濃度測定結果の値の 102.2% である。錯形成定数 β を約 2% 小さく見積もったことになる。
- ③ 有機酸溶液の当量濃度測定時に、Fe が有機酸をマスクングしないとすれば、有機酸溶液の当量濃度は当量濃度測定結果の値でよい。有機酸溶液の当量濃度測定時に Fe が有機酸をマスクングせず、サマリウムと有機酸が錯体を形成するときには Fe が有機酸をマスクングする場合は、マスクングされていない有機酸溶液の当量濃度は、当量濃度測定結果の 97.8% である。錯形成定数 β を約 2% 大きく見積もったことになる。
- ④ 有機酸溶液の当量濃度測定時に、Fe が有機酸をマスクングせず、サマリウムと有機酸が錯体を形成するときにも Fe が有機酸をマスクングしない場合は、Fe のマスクングの影響はない。

以上より、不純物金属イオンが、使用した有機酸溶液の有機酸官能基をマスクングしたとしても、当量濃度と β の評価に約 2% の誤差を与えるだけである。

5.4 酸に溶解可能な有機酸の影響

腐植物質のうち、酸に溶解する成分はフルボ酸、不溶な成分はフミン酸に分類される [1]。アルドリッチ製フミン酸ナトリウムは、実態としてはフルボ酸成分を含んでいる。今回使用した、アルカリに溶解して分画分子量 10000 でろ過した溶液につき、4.2 節の ②③ の操作を 3 回繰り返して、金属イオンと酸に溶解する成分を除去した。精製した溶液について、滴定曲線をとった結果を図 32 に示す。精製前と同様、明確な変曲点は示さない。滴定曲線の微分値を図 33 に示す。イオン強度 0.1 での滴定微分値 (図 33、□印) は、pH9.0 と 7.7 にピークを持つほか、pH5.0 近傍にもピークを持っている。精製前に比べて pH5 のピークが顕著である。イオン強度 0.3 での滴定微分値 (図 33、●印) では、pH9.0 と 7.5 に微分ピークがあり、イオン強度 0.1 に比べて pH5.5~6.0 の領域が大きくなっている。イオン強度 0.5 (図 33、△印) では、pH8.5 と 7.0 に微分ピークがあり、イオン強度 0.1 に比べて pH6.0 以下の領域が大きくなっている。

精製した有機酸溶液のイオン強度 0.1 での滴定微分値を、精製前 (図 10) と精製後 (図 33、□印) で比較する。精製前の pH7.0 のピークは、精製後の pH7.7 のピークよりブロードであり、pH6.5 から 7.0 にかけて解離するグループが精製により除かれたことが示唆される。また、精製前の pH4.0 から 6.0 にかけてのショルダーは、精製後には pH5.0 前後のピークに変わっており、pH6.0 前後で解離するグループが精製により除かれたことが示唆される。イオン強度 0.3 および 0.5 での滴定微分値を精製前後で比較すると、

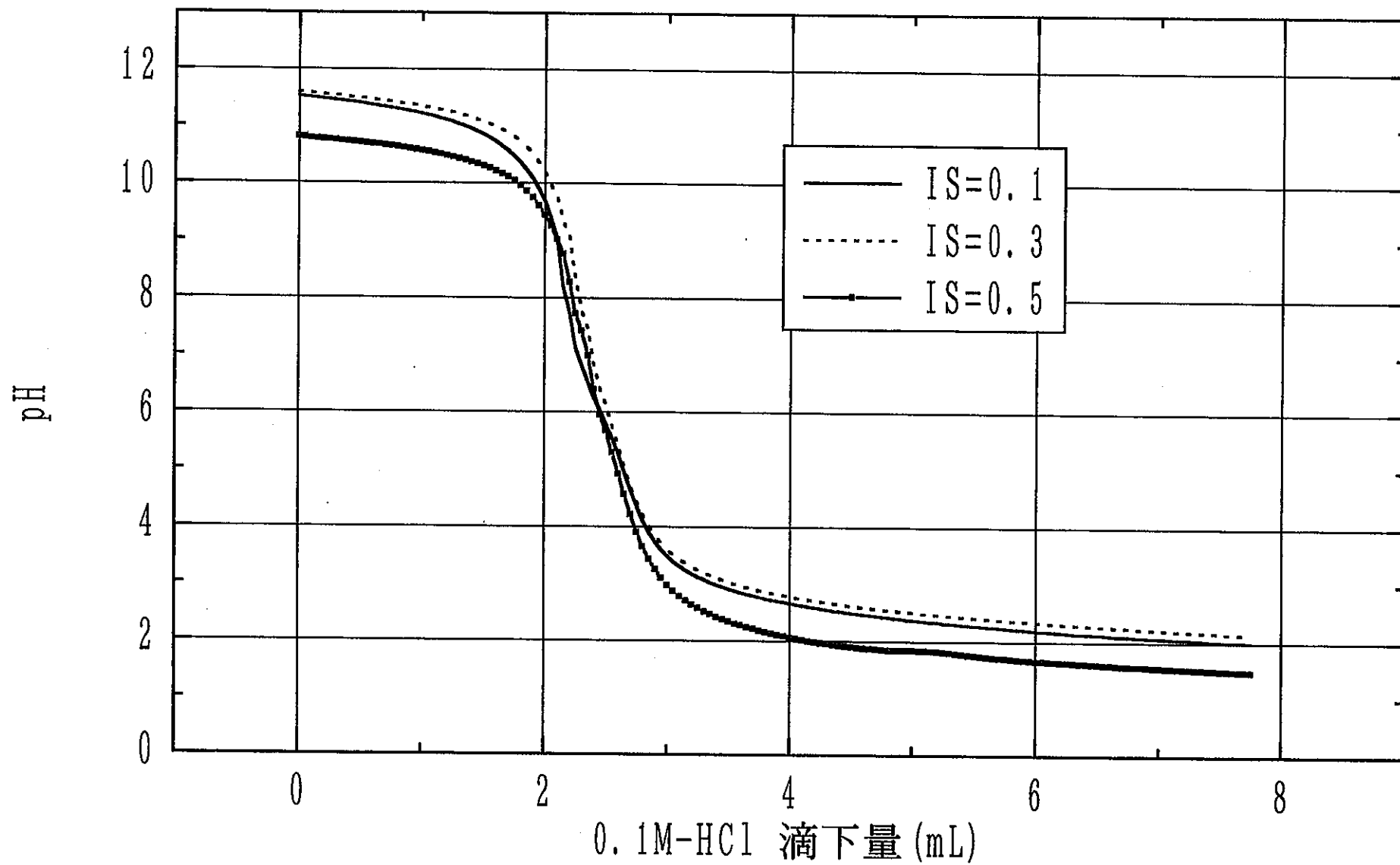


図 32 精製した有機酸溶液の滴定曲線

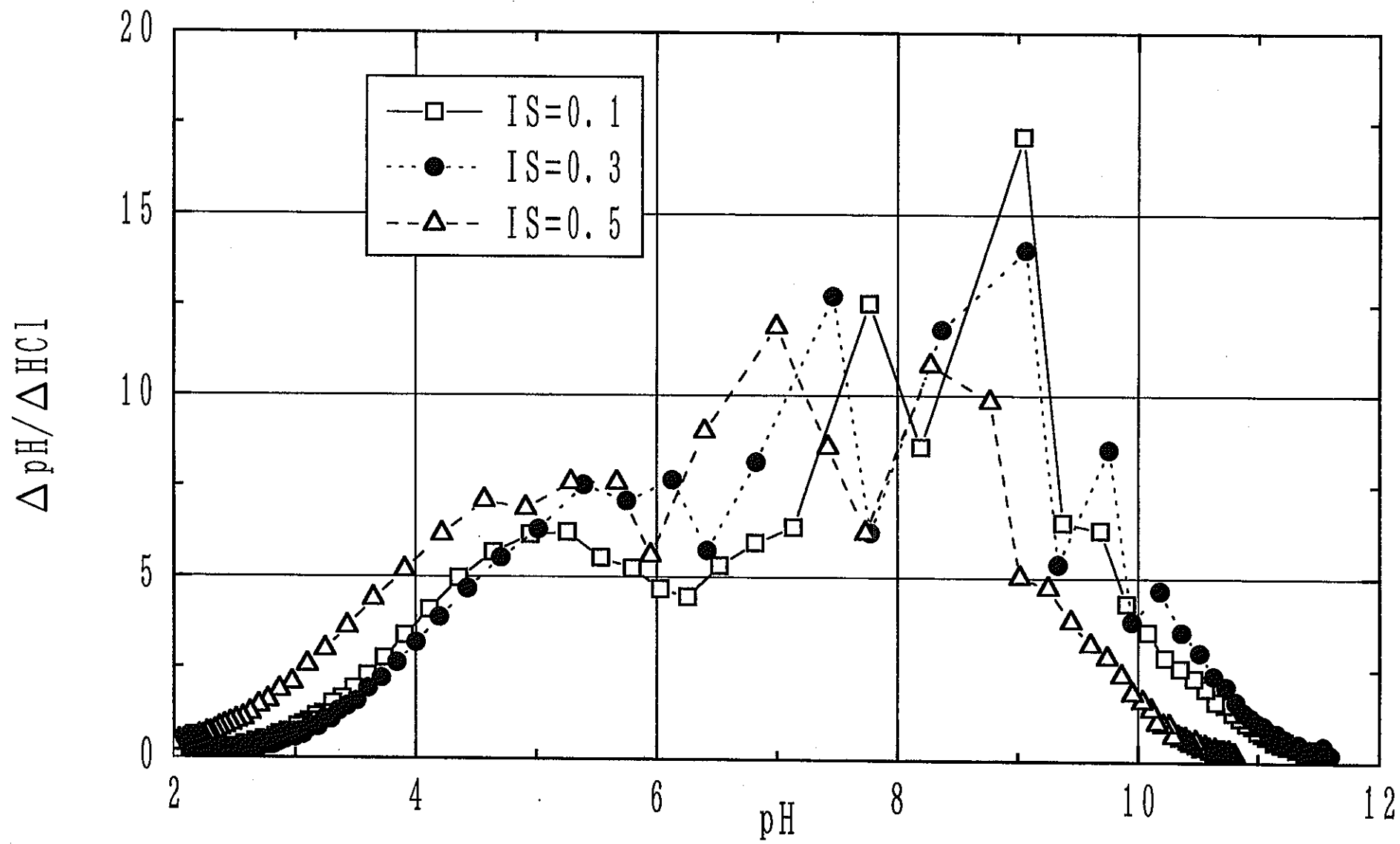


図 33 精製した有機酸溶液滴定曲線の微分値

精製後は pH6.5 から 7.5 にかけての微分ピークが明瞭になり、精製前に比べて pH6.0 前後の微分値に極小値が現れている。pH6.0 前後で解離するグループが精製により除かれたことが明らかである。

当量濃度は、pH10.7 から pH3.0 までの試料の滴定量から、 $OH^- + H^+ = H_2O$ の反応のみが生じる場合に pH10.7 の溶液を pH3.0 まで滴定するのに必要な理論滴定量を差し引いて求めた。滴定曲線から求めた当量濃度を表 14 に示す。イオン強度 0.5 での当量濃度の評価値が高い。精製前の滴定では、イオン強度 0.5 では pH10 以上で急速に解離度が増加しており、高イオン強度では、フェノール基の解離が低 pH にシフトすることが示唆された。フェノール基をもつグループが精製によって除かれにくければ、高 pH 領域でのフェノール基からの酸の解離が、低 pH でのカルボキシル基からの酸の解離に比べて、相対的に顕著になるはずである。イオン強度 0.5 での当量濃度の評価値が高いのは、イオン強度の増加により解離が低 pH にシフトしたフェノール基からのプロトン放出のためと考える。イオン強度 0.1 と 0.3 では、pH3 から pH10.7 までに解離する、カルボキシル基に相当する有機酸の当量濃度評価値は、 0.048 ± 0.001 eq/L であった。この値は第 2 原液の約 50% の当量濃度である。すなわち、溶解度試験に用いた有機酸試料溶液には、フミン酸成分に相当する酸に不溶な有機酸成分が 50%、フルボ酸成分に相当する可溶性成分が 50% 含まれていたと言える。

表 14. 精製した有機酸第 2 原液の当量濃度評価結果(第 2 原液換算)

試料 No (-)	イオン強度 (-)	初期 pH (-)	pH10.7 から pH3 までの滴定量差分 (mL)	当量濃度* eq/L
1	0.10	11.53	0.97	0.049
2	0.30	11.60	0.94	0.047
3	0.50	10.80	1.81	(0.91)

滴定に用いた HCl 濃度： 0.100 eq/L、

試料に加えた精製フミン酸第 2 原液量： 4mL

(フミン酸第 2 原液 2mL から精製フミン酸第 2 原液量 4mL が得られる)

* 当量濃度 = 滴定量差分・HCl 濃度 / 2mL

図 34 に精製した有機酸溶液の解離度を示す。解離度は、pH3.0 における解離度を 0、当量濃度を 0.048eq/L とし、各イオン強度の滴定曲線から求めた。錯形成容量評価に

解離度

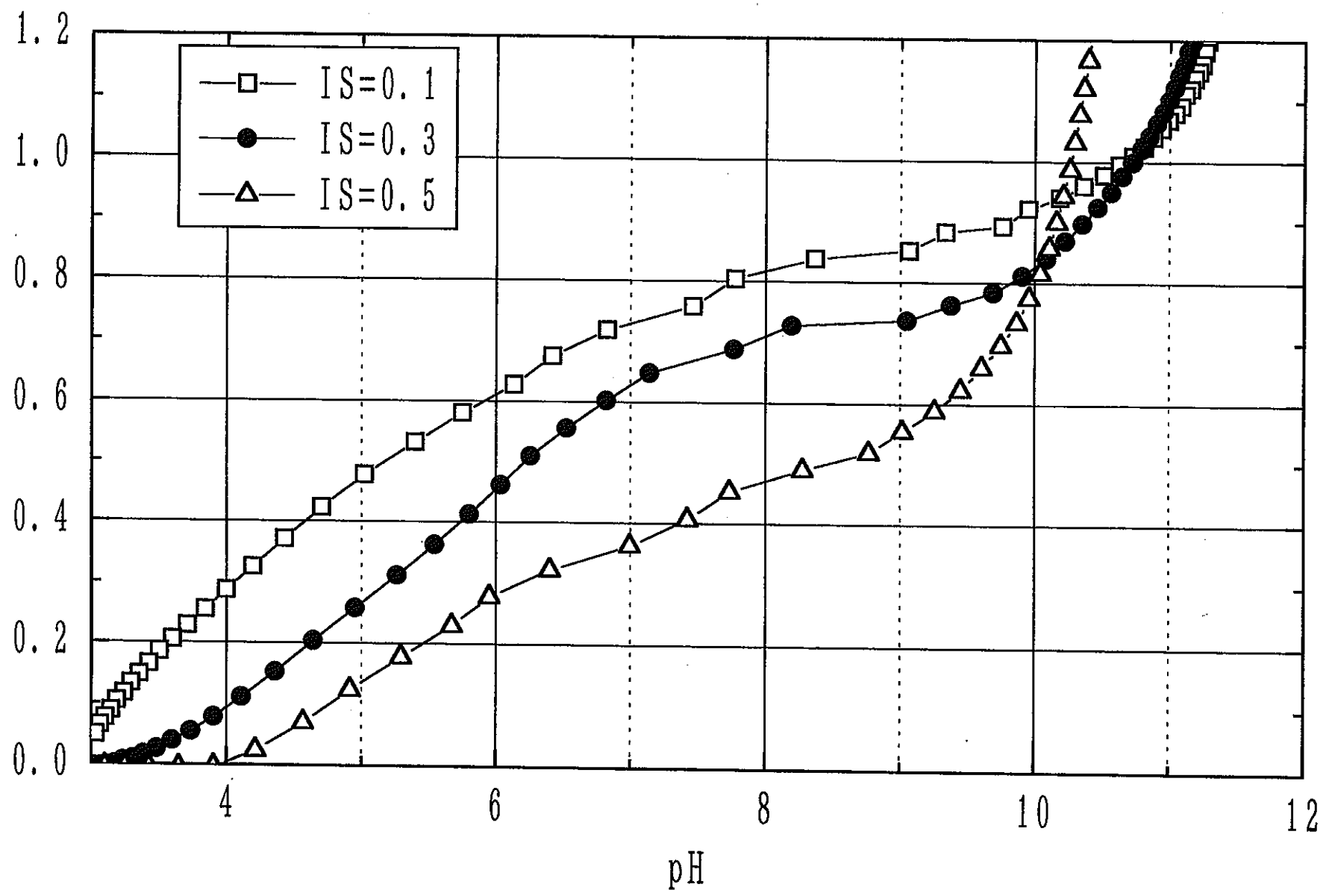


図 34 精製した有機酸溶液の解離度

用いた、イオン強度 0.1 での解離度を精製の前後で比較すると (図 14□、図 34□)、pH8.5 から 9.1 の領域では、解離度は精製の前で 0.78 から 0.81 であり、精製後で 0.81 から 0.82 である。金属イオン交換容量 LC は、解離度 0.45 以上では 1 に収束していると考えられ、解離度の違いによる金属イオン交換容量 LC の評価への影響はないと考えられる。イオン強度 0.1 での解離度は、pH6.0 までの挙動はほとんど一致しているが、pH6.0 から 8.0 までの解離度の変化は精製後の方がわずかに大きい。この違いは、pH6.0 前後で解離するグループが精製により除かれたために生じている。pH8.0 から pH10.0 までの間で解離度の変化が小さい点は、精製前後で一致している。イオン強度 0.3 における解離度を精製の前後で比較すると (図 14●、図 34●)、pH6.0 から 8.0 までの解離度の変化は、精製後の方が大きくなっている。pH8.0 から 10.0 までの変化は、精製後の方が小さい。また、イオン強度 0.5 では (図 14△、図 34△)、pH9.0 からの解離度の上昇が、精製後の方が大きくなっている。この pH9.0 以上での解離度の上昇は、フェノール基に起因すると考えられる。pH9.0 からの解離度の上昇が、精製後の方が大きくなっていることは、カルボキシル基を持つグループに比べて、フェノール基を持つグループが精製除去されにくいことを意味する。

以上の結果を総括すると、

- ① 溶解度試験に用いた有機酸試料溶液には、フミン酸成分が 50%、フルボ酸成分が 50%含まれていた。
- ② 滴定曲線の微分値を精製の前後で比較すると、精製によって除去されたフルボ酸成分は、フミン酸成分に比べ、pH6.0 前後で解離するグループを多く含む。
- ③ 精製によって、pH8.5 から 9.1 の領域での解離度は大きくなっており、0.81 から 0.82 である。金属イオン交換容量 LC は、解離度 0.45 以上では 1 に収束していると考えられ、解離度の違いによる金属イオン交換容量 LC の評価への影響はないと考えられる。

5.3 節で示したように、不純物金属イオンによる錯形成定数評価への影響は 2%程度である。したがって、精製によって錯形成定数が変化する原因は、精製によりフルボ酸成分が除去されるためと考えられる。アルドリッチ製フミン酸につき精製したものと未精製のものについて、Eu の錯形成定数を測定した例[3]では、精製したもののほうが、未精製のフミン酸より $\log \beta_{LC}$ にして 0.21 だけ小さい (表 4)。金属イオン交換容量 LC は、解離度 0.45 以上では 1 に収束していると考えられ、本研究で得た錯形成定数は相互作用定数 β_{LC} に等しいと考える。Eu の錯形成定数を測定した例でも、未精製フミン酸に 50%のフルボ酸が含まれていたとすると、精製したフミン酸での錯形成定数は、本研究で得た錯形成定数より $\log \beta$ の値で 0.21 だけ小さいと考えられる。

ベントナイトおよび地下水中の有機酸におけるフミン酸とフルボ酸の比率は、一定ではない。今後、アルドリッチフミン酸から、フミン酸成分とフルボ酸成分を相互分離し、それぞれについて溶解度への影響を測定していく必要がある。

6. 結 言

6.1 本研究結果の総括

本研究では、放射性核種移行挙動把握の一環として、まず、人工バリア材の一つであるベントナイトが地下水で浸潤した場合に、このベントナイト中の地下水における放射性核種の溶解度が純水中に比較して増加するか否か、増加する場合は、核種と天然有機酸との錯形成反応によって溶解度増加を説明できるか確認した。

結果を以下に列挙する。

- ① 熱力学データに基づいて計算したサマリウム溶解度と、天然有機酸の代替として、アルドリッチ社製フミン酸ナトリウムを未精製で溶解した有機酸溶液におけるサマリウムの溶解度を比較した。有機酸濃度 6.2×10^{-4} eq/L の溶液におけるサマリウム濃度の測定結果は、pH8.5 から 9.1 の溶液において 7.7×10^{-6} mol/L ($\sigma = 1.2 \times 10^{-6}$ mol/L) であり、pH9 における熱力学データから計算した溶解度、 1.0×10^{-8} mol/L の約 800 倍であった。
- ② ベントナイト浸漬液 (ベントナイト : 脱気水比 0.1) でのサマリウム濃度の測定値は 7.2×10^{-7} mol/L ($\sigma = 1.2 \times 10^{-7}$ mol/L) であり、熱力学データ[7]から計算したサマリウム溶解度、 6.4×10^{-9} mol/L (pH10) の約 100 倍であった。
- ③ 有機酸溶液におけるサマリウム濃度の増加分より得られた、有機酸とサマリウムの錯形成定数は、

$$\log \beta (\text{eq/L}) = 3.00\text{pH} - 19.51 \pm 0.20 \quad (8.5 < \text{pH} < 9.1)$$

であった。腐植物質起源の有機酸のプロトン交換容量を 5 meq/g[3]とすれば、有機酸 1ppm あたり 6×10^{-8} mol/L のサマリウム濃度増加があることが予想された。

- ④ ベントナイト浸漬液中の推定有機酸濃度 (約 20 ppm[9]) から計算した、サマリウム濃度の予想増加量は 1.2×10^{-6} mol/L であり、ベントナイト浸漬液におけるサマリウム濃度増加量測定値、 7.2×10^{-7} mol/L とほぼ一致した。
- ⑤ サマリウム濃度の測定に先立ち文献調査を行い、錯形成反応の支配パラメータとして、有機酸溶液の当量濃度、解離度、金属イオン交換容量を抽出した。当量濃度、解離度については、サマリウム濃度測定に用いた有機酸溶液につき測定を行った。使用した有機酸溶液の第 2 原液の当量濃度は 0.104 eq/L であった。また、測定した解離度は pH8.0 から 9.0 の間で、0.78 から 0.81 であった。錯形成定数を相互作用定数に換算するのに必要な金属イオン交換容量は、直接測定はできなかった。サマリウムと有機酸を含む溶液からの沈殿物につき、サマリウム/有機酸

比を求めた。サマリウム/有機酸比は、有機酸の解離度が0.45以上のアルカリ溶液では1に収束したので、サマリウム濃度の測定試験（有機酸の解離度は0.8以上）では、金属イオン交換容量を1と仮定した。

6.2 結論

有機酸溶液におけるサマリウム濃度の増加量と、ベントナイト浸漬液中の推定有機酸濃度（約20 ppm [9]）から、ベントナイト浸漬液中のサマリウムの増加量を予想したところ、ベントナイト浸漬液におけるサマリウム濃度の増加量の測定値とほぼ一致した。

したがって、ベントナイトが含水した場合の核種の溶解度の増加は、ベントナイトに含まれていたフミン酸等の有機酸による錯形成反応により、定量的に予測できると考えられる。

6.3 今後の課題

天然、人工バリア中の放射性核種の溶解挙動を明らかにするために必要な研究課題を、以下に列挙する。

- ① アルカリ側での核種溶解挙動の把握には、アルカリ側での錯形成反応をモデル化する必要がある。このためには、
 - ・アルカリ領域での金属イオンの主たる溶存形態の把握
 - ・アルカリ領域での金属イオン溶解度に及ぼす有機酸濃度の影響の把握
 - ・金属イオン溶解度を支配する有機酸の特性値（プロトン交換容量、解離曲線等）の確定が必要である。
- ② 精製したフミン酸または一般の市販フミン酸と天然有機酸の特性値の違いと、溶解度に及ぼす影響の違いを明らかにする必要がある。このためには、
 - ・市販のフミン酸を酸に可溶性成分と不溶性成分に分離し、それぞれが溶解度に及ぼす影響を測定すること
 - ・酸に可溶性成分と不溶性成分のそれぞれにつき、金属イオン溶解度を支配する有機酸の特性値（プロトン交換容量、解離曲線等）を確定すること
 - ・ポリアクリル酸等の分子構造が明確な有機酸との比較が必要である。
- ③ 本研究では、有機酸の濃度を変えた場合のサマリウム溶解度の変化を測定していない。溶解度に及ぼす天然有機酸濃度依存性を、実験的に確かめておく必要がある。
- ④ 金属イオンと有機酸が錯体を形成すると、金属イオンの f-f 遷移に相当する電

子準位が変化する。従来研究では、紫外吸収法、蛍光法、LPAS 法等により、この f-f 遷移シフトを検出して、錯体形成を検出している。本研究で用いたサマリウムでは f-f 遷移に由来する吸収強度が弱く、かつ、有機酸の紫外吸収部に隠れてシフトを検出できないため、紫外吸収法による錯体形成の検出はできなかった。

一方、金属イオンと錯体を形成した有機酸の紫外吸収が、増加ないしシフトすることが知られている[2]。本研究でも、Sm と有機酸の比率により、550nm の吸光度が変化することが観測されている(3.4.3 項、表 8)。有機酸側の紫外吸収の変化により錯体形成を検出する方法は、金属イオンによらず適用でき、かつ、アルカリ溶液のような金属イオンの飽和濃度が低い場合にも適用できる可能性があり、適用性を検討してゆく価値があると考ええる。

7. 記号表

B	: 官能基
B-	: 解離している官能基
Bf	: 金属イオンと結合していない官能基
C(H)	: フミン酸の酸基の濃度 $C(H) = \text{プロトン交換容量} / \text{フミン酸の重量濃度}$
FA(+)	: フルボ酸、精製した酸性試料
HA(+)	: フミン酸、精製した酸性試料
HA(III)	: フミン酸 (解離、未解離を区別しない)
HA(III)*	: 金属イオンと結合し得るフミン酸 (解離、未解離を区別しない)
[HA(III)] _t	: フミン酸の全濃度 (解離、未解離、金属イオン錯体を区別しない)
HB	: 未解離の官能基
HB*	: 未解離の官能基のうち、金属イオンと交換し得る官能基
IS	: イオン強度
K	: 平衡定数
LC	: 金属イオン交換容量 $LC = 3[M^{3+}] / \text{プロトン交換容量}$
M ³⁺	: 3価の金属イオン
MB	: 金属イオンと結合している官能基
MHA(III)	: フミン酸と金属イオンの錯体
NA	: フミン酸ナトリウム <p>(pHによるプロトンとNaの交換の有無を区別しない)</p>
α	: 解離度
β	: 錯形成定数 $\beta = [MHA(III)] / \{ [M^{3+}] \cdot [HA(III)] \}$
β LC	: 錯体の相互作用定数 $\beta LC = [MHA(III)] / \{ [M^{3+}] \cdot ([HA(III)]_t \cdot LC - [MHA(III)]) \}$
γ	: 活量係数
Δ	: 金属イオン交換容量変換変数 $LC(pH) = \alpha(pH + \Delta)$ <p>の関係を見たす変数</p>
()	: 活動度
[]	: 濃度

8. 参考文献

- [1] 菅野 卓治 : フミン物質の性質と核種移行への影響 : 放射性廃棄物研究 1[2] p131-162(1995).
- [2] Kim J. I. et. al : Characterization and Complexation of Humic Acid : RCM 01090(1990).
- [3] Kim J.I. : Geochemistry of Actinides and Fission Products in Natural Aquifer Systems : CEC report EUR 12858.
- [4] Choppin G. R., Allard B. : Complexes of Actinides with Naturally Occurring Organic Compounds : Handbook on the Physics and Chemistry of Actinides, Vol.3 (Freeman A. J., Keller, C. eds), p407-430, Elsevier Science Publishers B. V. (1985).
- [5] 黒沢 進、吉川 英樹、油井 三和 : 圧縮ベントナイト中のコロイド移行に関する研究 : 放射性廃棄物研究 1[2] p177-176(1995).
- [6] 柝山 修、榊原 哲郎、井上 泰 : フミン酸の酸解離特性 : 放射性廃棄物研究 1[2] p187-198(1995).
- [7] 渋谷 早苗 : 三価ランタニドの溶解度測定 : 動燃技報 No97, p67-75(1996).
- [8] 長尾 誠也 : 地下水に存在する腐植物質の特徴と TRU 元素との錯体形成能 : 放射性廃棄物研究 1[2] p231-242(1995).
- [9] 吉川 英樹 他 : 地層処分システムにおける微生物の影響について(2) : 放射性廃棄物研究 1[2] p213-230(1995).

9. 付録ーフミン物質の地下水中有量およびフミン錯体の安定度定数（相互作用定数）の文献値

フミン物質の地下水中有量およびフミン錯体の安定度定数（相互作用定数）に関するデータについては、文献[1]に総括されており、文献[2]、[3]のデータも引用されている。文献[1]のデータ表を付録として添付する。

付録 A: 地下水中の有機物含有量

A-1. ストリーバ地下水中の有機物含有量

原資料には金属元素及び陰イオンの分析値も載せられてあるが、ここでは DOC だけを取り上げた。

(1)

Drillhole	Y-2	N-1	Y-1	R-1	M-3	Y-1
Sample Code No.	81WA201	81WA202	81WA203	81WA204	81WA205	81WA206
Sampling Depth (m)	763.7 -877.7	355.5	764.7 -856.7	333.1	339.5 -340.5	364.7 -765.7
Date Collected	3-6-81	3-6-81	3-6-81	4-6-81	4-6-81	4-6-81
Temperature (°C)	8.0	10.1	10.6	12.0	12.0	10.3
Field (Lab) pH	9.53 (8.69)	8.85 (8.27)	9.31 (7.57)	8.96 (8.51)	8.84 (8.39)	9.73 (8.99)
Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	960 (1415)	190 (283)	1420 (2230)	215 (286)	210 (291)	510 (710)
Field Eh (emf: mV)	+20 to +79	+13	-56	+57	—	+22
Total Alkalinity (l)	11.5	77	9.25	95	86	18
Charge Balance	0.18	1.2	1.1	1.9	3.9	2.5
Species						
DOC (ppm)	4.0	—	4.2	4.0	—	1.1

(2)

Drillhole	Y-1	Y-1	N-1	Y-1	Y-1	Y-1
Sample Code No.	81WA207	81WA208	81WA209	81WA210	81WA211	81WA212
Sampling Depth (m)	766.4 -862.7	766.4 -862.7	358.5 -655.5	766.4 -862.7	360.7 -862.7	360.7 -862.7
Date Collected	13-7-81	19-8-81	19-8-81	8-9-81	11-9-81	21-9-81
Temperature (°C)	10.5	10.6	10.4	10.5	15.5	15.5
Field pH	9.54	9.27	8.91	9.28	9.17	9.10
Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1600	1340	190	1420	1580	—
Field Eh (emf: mV)	+55	+129	-39	+79	—	—
Total Alkalinity (l)	11	13	81	16	19	—
TDS (g/l)	1.12	1.43	0.18	1.28	1.15	1.03
Charge Balance	3.21	2.43	6.44	0.021	0.039	0.29
Species						
DOC (ppm)	1.6	4.3	1.2	1.0	—	—

(2) (続き)

Drillhole/Site	Y-1	N-1	Well#1	Well#2	Stream	E-1	Y-2
Sample Code No.	81WA213	81WA214	81WA215	81WA216	81WA217	81WA218	81WA219
Sampling Depth	360.7	158.5	0	0	0	358.7	763.7
(m)	-862.7	-655.5	-80	-80		-655.7	-878.7
Date Collected	6-10-81	6-10-81	8-10-81	8-10-81	8-10-81	11-11-81	19-11-81
Temperature (°C)	14.5	11.5	11.2	10.2	10.1	10.5	8.0
Field pH	9.11	8.93	5.11	6.13	6.96	—	9.17
Conductivity	1650	215	50	82	315	175	—
(μ S/cm)							
Eh (mV)	+135	-4	+463	+490	+468	-1	—
Total Alkalinity (l)	11	72	12	20	9	84	28
TDS (g/l)	1.07	0.18	0.03	0.07	0.03	0.18	0.90
Charge Balance	0.67	11.1	9.29	3.28	1.77	22.6	7.15
Species							
DOC (ppm)	—	—	—	—	—	1.3	—

A-2. NAGRA の地下水データ (DOC, TOC, pH, Eh)

1986.6.18 のデータ。地下水試料の採取地点は明確に示されていない。表中の地質記号は以下のとおり。

USM	: Untere Süsswassermolasse	下部淡水成モラッセ
joki	: Oberer Jura, Kimmerridge	上部ジュラキンメリジ階
km	: Mittlerer Keuper	中央部上疊統 (コイバー)
mo	: Oberer Muschelkalk	上部ムッシュェカルク
s	: Buntsandstein	ブントザントシュタイン
so	: Oberer Buntsandstein	上部ブントザントシュタイン
r	: Rotliegendes	赤底統
KRI	: Kristallin	

(1)

採水深度 (m)	123.2	305.6	393.9	618.5	609.0	782	1320.9
	-202.3	-327.5	-405.1	-624.1	-629.7	-802.7	-1331.3
DOC (mg/l)	3.30	11.10	21.00	.90	.82	.74	.53
TOC (mg/l)	4.40		1.10	1.10	.78	.74	
pH	6.88	8.40	8.26	8.27	8.13	8.06	8.25
Eh:Pt/AgCl (mV)	-47	-230	-40	-220	-220	-290	-350

(2)

採水深度 (m)	123.2	305.6	393.9	618.5	608.0	782.0	
	-202.5	-327.6	-405.1	-624.1	-628.8	-802.8	
地質	mo	s-KRI	KRI	KRI	KRI	KRI	
DOC (mg/ℓ)	3.50	11.10	21.00	.90	.82	.74, .15	
TOC (mg/ℓ)	4.40		1.10	1.10	.78	.53	
					.74		
pH	6.88	8.40	8.26	8.27	8.13, 8.00	8.06	8.25
Eh:Pt/AgCl (mV)	-47	-230	-40	-220	-220, -120	-290	-350

(3)

採水深度 (m)	242.9	822.0	981.0	2260.5	2211	1401.1	1109.2	1109.2		
	-267.0	-896.1	-985.3	-2273.5	-2224.6	-1415.7	-1123.8	-1123.8		
地質	joki	mo	s	KRI	KRI	r	r	r		
DOC (mg/ℓ)	18.0	6.50	34.00	3.90	5.90	7.80	28.00	21.50	74.00	.25
TOC (mg/ℓ)	24.00	12.00	34.00	9.50	6.10	8.80		22.10	75.00	
pH	7.22	7.35	6.81	7.50	8.16	7.66	7.93	7.21	7.20	7.84
Eh:Pt/AgCl (mV)	-125		-327	-505	-127	-50	-212	-270	-320	-250

(翌日採水)

(4)

採水深度 (m)	501.0	617.3	793.0	958.4	977.0	1354.0			
	-530.5	-696.0	-820.2	-972.5	-1010.0	-1369.0			
地質	km	mo	s-r	r	r	r			
DOC (mg/ℓ)	1.40	1.00	.68	22.00	9.20	144.00	132.00	177.00	170.00
TOC (mg/ℓ)	3.10	1.10	1.00		11.30	149.00			201.00
pH	8.40	6.78	6.59		7.02	6.64			11.02
Eh:Pt/AgCl (mV)	-394	-396	-200		-84	-539			-290

(8)

採水深度 (m)	834.5	1179.3	1642.2	1427.4			
	-859.5	-1227.2	-1688.9	-1439.4			
地質	KRI	KRI	KRI	KRI			
DOC (mg/ℓ)	2.20	1.20	1.60	.93	3.60	1.70	4.00
TOC (mg/ℓ)	2.20	1.20		1.00			
pH	8.85	8.65	8.67	8.79	9.16	8.25	8.50
Eh:Pt/AgCl (mV)	-270	-280	-130	-85	-250	-110	-40

(5)

採水深度 (m)	553.0	1227.8	1476.0	1564.5	1883.5	1240.7					
	-563.0	-1293.0	-1500.4	-1577.7	-1892.3	-1261.6					
地質	USM	mo	s-KRI	KRI	KRI	mo					
DOC (mg/l)	2.00	1.90	4.00	5.90	95.00	8.00	3.30	3.30	.30	.72	9.40
TOC (mg/l)	2.60		5.00		109.00	8.00	4.60		.41		9.90
pH	8.38		6.51		6.60	7.40	6.64	6.90	6.78	7.55	6.60
Eh:Pt/AgCl (mV)	-360		-442		-140	-300	-341	-30	-150	-190	-390

(6)

採水深度 (m)	97.0	276.0	299.3	475.5	816.0	1021.0	1140.8	1238.0								
	-129.9	-292.5	-321.5	-489.8	-822.9	-1040.9	-1165.8	-1305.8								
地質	s	r	r	KRI	KRI	KRI	KRI	KRI								
DOC (mg/l)	.34	.69	.56	.33	.63	.55	62.00	.58	.48	.20	.10	.26	1.80	1.30	.95	2.30
TOC (mg/l)	.34	.72		.45		.62	71.00	.59	.52		.23	.38	2.10			
pH	7.03	7.23	7.96	7.67	8.18		8.15	7.44			7.30		8.20	8.46	7.93	7.93
Eh:Pt/AgCl (mV)	-94	-164	-192	-250	-220		-210	-144			-254		-60	-200	-250	-140

(7)

採水深度 (m)	53.5	208.2	235.1	440.4	507.4	702.0	916.2	1176.2	1637.4						
	-96.4	-227.5	-267.5	-448.1	-568.6	-709.5	-929.7	-1208.8	-1649.3						
地質	mo	s	KRI	KRI	KRI	KRI	KRI	KRI	KRI						
DOC (mg/l)	.30	.91	.22	.70	1.80	.28	1.90	.30	.27	2.50	2.70	1.60	7.20	3.40	.34
TOC (mg/l)	.40	.91	.22	.72		.28		.35					4.40	.35	
pH	7.26	8.75	8.42	9.09	8.79	8.60	8.53	8.80	8.62	8.24	7.59	7.75	8.88	8.87	8.22
Eh:Pt/AgCl (mV)	-87	-290	-200	-385	-100	-280	-300	-366	-180				-125	-220	

A-3. 深層地下水中の DOC 及びフミン物質の濃度

表 A-3-1 Gorleben 地下水中の DOC とフミン酸及びフルボ酸の組成
(Kim, J. I. et al.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.* X, p747-756 (1987))

Groundwater	DOC (mg C/ℓ)	Humic acid (%)	Fulvic acid (%)
Gohy-73	97.4	81	14
Gohy-92	40.7	93	7
Gohy-333	10.6	81	17
Gohy-613	5.7	47	37
Gohy-202	3.4	29	59
Gohy-571	0.8	~0	~100
Gohy-532	30		
Gohy-1011	<0.5		
Gohy-1012	7.8		
Gohy-1061	2.0		
Gohy-1271	44		
Gohy-2211	110		
Gohy-2226	49		
Gohy-2227/1	80		
Gohy-2227/2	110		
Gohy-2227/3	82		

A-3-2 Finnsjön 地域 (スウェーデン) の 2 つの試錐孔からの地下水の有機物含有量

試錐孔	KFi09	KFi09	KFi09	KFi09	BFi01	BFi01	BFi01
level (m)	94-	114-	182-	360-	71-	169-	234-
	99	119	187	365	85	191	247
pH	7.3	7.5	7.4	7.6	6.9	7.7	7.7
Eh (mV)	-245	-300	-212	—	+40	-320	-270
Alkalinity (mg/ℓ hydrogen carbonate)	285	116	160	32	220	200	260
TOC (mg/ℓ)	18	—	7.5	1.0	16	12	6.9

表 A-3-3 スウェーデン Fjällveden 及び Kamlunge における試錐孔中のフミン物質の濃度の深さによる変化
(Paxéus, N. et al.: *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.* IX, p525-532 (1986))

Borehole	Depth m	TOC[10] mg/ℓ	Humic organic carbon, ^a mg/ℓ			Humic carbon % of TOC
			FL	SP	[10]	
Fj 4:349	349	6.7	2.20	2.36	2.16	35
Fj 8:402	402	1.6	0.40	0.42	0.55	25
Fj 2:409	409	3.3	1.74	1.74	2.15	53
Fj 4:420	420	7.9	3.20	2.91	3.40	37
Fj 8:562	562	15(?)	0.40	0.50	0.80	3(?)
Km 3:376	376	4.0(?)	0.12	0.14	0.20	3(?)

^a determined fluorometrically (FL) and spectrophotometrically (SP)

付録 B: フミン錯体の安定度定数 (相互作用定数)

Notations

I ionic strength (mol/ℓ)

W complexing capacity (mmol/g)

M cation

HA humic acid

FA fulvic acid

A humic or fulvic ligand (a molecule or a site according to the authors)

α dissociation coefficient of humic substances

β_1 interaction constant related to the following equilibrium: $M + A = MA$ with $\beta_1 = [MA]/[M][A]$

β_2 interaction constant related to the following equilibrium: $M + 2A = MA_2$ with $\beta_2 = [MA_2]/[M][A]^2$

The unit of the constants β_1 and β_2 will be the opposite of the unit chosen by the author for the humic or fulvic concentration. Interaction constants have been recalculated in ℓ/g (values in brackets).

Abbreviation of techniques

D dialysis

SP spectrophotometry

IE ion exchange

Ti titration

SE solvent extraction

TRLIS time-resolved laser-induced spectrofluorometry

LPAS laser photoacoustic spectroscopy

TRLFS time-resolved laser fluorescence spectroscopy

SEC size-exclusion chromatography

UF ultrafiltration

B-1. 天然水条件でのフミン物質の存在におけるアクチノイド元素化学種
(Moulin, V. et al.: *Radiochim. Acta*, 58/59, 179-190 (1992))

表 B-1-1 Ca(II)-Humic Substances

Ligand	Tech.	pH	<i>I</i>	$\log \beta_1$	unit	Ref.
HA (Aldrich)	SE	5.01	0.1	3.32	$\ell/\text{eq H}^+$	28
		($\alpha=0.65$)		(0.94)		
		3.88		2.25		
HA (surface water)	Ti	8.2	0.1	6.0 ^a	ℓ/mol	6
				(1.7)		
				4.1 ^a		
				(0.4)		
				2.9 ^a		
(0.16)						
HA (sediment)	Ti	3-5	0.1-0.01	7.2 ^b	?	29

^a interaction constants associated to a discrete model (three types of sites)

^b intrinsic constant

表 B-1-2 Trivalent Lanthanide-Humic Substances

Ligand	Tech.	pH	<i>I</i>	<i>W</i>	$\log \beta_1$	Unit	Ref.
Eu(III)							
HA (Aldrich)	SEC	5	0.02	-	4.3	ℓ/g	8
HA (Aldrich)	UF	5	0.1	0.28	4.5	ℓ/g	9
HA (Aldrich)	D	4.5	0.05	0.22	6.2 (2.5)	ℓ/mol	10
HA (Aldrich)	IE	6.0	0.01	-	7.5	ℓ/mol	2
HA (Gorleben)	IE	6.0	0.01	-	8.1	ℓ/mol	2
HA (clay)	IE	6.0	0.01	-	7.5	ℓ/mol	2
HA (lake)	IE	4.5	0.1	-	$\beta_1: 7.4 (4.9)$ $\beta_2: 10.3$	$\ell/\text{eq H}^+$	4
HA (lake)	SE	4-5.5	0.1		$\log \beta_1 = 8.9\alpha + 4.4$		12
					$\log \beta_2 = 3.6\alpha + 11.1$		
		4.65 ($\alpha=0.54$)			$\beta_1: 8.6 (5.7)$ $\beta_2: 13$		
FA (sediment)	IE	4.5	0.1	-	6.5 (4.2)	$\ell/\text{eq H}^+$	13
FA (river)	IE	4-5	0.1	-	10.3 (7.4)	ℓ/mol	14
						(MW-800)	
HA (soil)	IE	9	0.1	-	13.7 (11.2)	$\ell/\text{eq H}^+$	15
HA (Gorleben)	IE	9.0	0.1	-	12.9	$\ell/\text{eq H}^+$	2
HA (clay)	IE	9.0	0.1	-	13.5	$\ell/\text{eq H}^+$	2
HA (Aldrich)	IE	9.0	0.1	-	13.1	$\ell/\text{eq H}^+$	2
Tb(III)							
HA (Gorleben)	LITRS	8.5	0.1	0.75	6.7 (3.6)	ℓ/mol	7

表 B-1-3 Trivalent Actinides-Humic Substances

Ligand	Tech.	pH	<i>I</i>	<i>W</i>	$\log \beta_1$	Unit	Ref.
Am(III)							
FA (ground water)	SP	4.65	0.1	0.88	6.4 (3.1)	ℓ/mol	16
FA (surface water)	SP	4.65	0.1	1.22	6.0 (3.1)	ℓ/mol	16
FA (granitic water)	SP	4.65	0.1	0.45	6.5 (3.2)	ℓ/mol	17
FA (granitic water)	SEC	5	0.1	-	4.2	ℓ/g	17
HA (granitic water)	SP	4.65	0.1	0.3	7.0 (3.5)	ℓ/mol	17
HA (granitic water)	SEC	5	0.1	-	4.6	ℓ/g	17
HA (surface water)	SP	4.65	0.1	1.20	7.0 (4.1)	ℓ/mol	16
HA (Aldrich)	SP	4.65	0.1	0.96	7.0 (4.0)	ℓ/mol	16
	SP	6.0	0.1	1.5	6.4 (4.1)	ℓ/mol	18
	LPAS	6.0	0.1	1.2	6.3	ℓ/mol	3
HA (Gorleben)	SP	6.0	0.1	1.1	6.4 (4.0)	ℓ/mol	18
HA (sediment)	SP	6.0	0.1	1.03	7.0(4.0)	ℓ/mol	16
HA (sediment)	IE	4.5	0.1	-	$\beta_1:6.8 (4.4)$ $\beta_2:10.6$	ℓ/eq H ⁺	11
HA (sediment)	SE	4-5.5	0.1	-	$\log \beta_1=10.6\alpha+3.8$ $\log \beta_2=5.3\alpha+10.4$		
		4.65 ($\alpha=0.54$)		$\beta_2:13.3$	$\beta_1:9.3 (6.6)$	ℓ/eq COOH	12
	SP, UF	5-6	0.1	0.4/1.2	6.4 (3.4/3.9)	ℓ/mol	3
		6	1.0	0.9	6.4 (3.8)	ℓ/mol	3
HA (soil)	IE	6.5	0.1	-	$\beta_1:6.4 (3.1)$ $\beta_2:10.6$	ℓ/mol (MW=1800)	19
Cm(III)							
HA (Aldrich)	LITRS	4	0.1	0.1	8.4 (4.4)	ℓ/mol	5
		5	0.1	1.2	8.5(5.5)	ℓ/mol	5
		5	0.001	1.6	8.0 (5.2)	ℓ/mol	5
FA (granitic water)		3	0.1	0.02	7.3 (2.6)	ℓ/mol	5
		5	0.1	0.07	7.8 (3.7)	ℓ/mol	5
HA (Gorleben)	TRLFS	6.0	0.1	1.1	6.2 (3.8)	ℓ/mol	20
Pu(III)							
HA	SE	2.9	0.5	-	2.8 (0.2)	ℓ/eq COOH	21
		5.0	0.5	-	3.1 (0.7)		21

表 B-1-4 Fe(III), Al(III)-Humic Substances

Ligand	Tech.	pH	<i>I</i>	<i>W</i>	$\log \beta_1$	unit	Ref.
Al(III)							
HA (sediment)	D	3-5	0.1-0.01	-	3.4-3.8 ^a (Al ³⁺) 4.4-5.6 ^a (AlOH ²⁺)	?	30
HA (Aldrich)	IE	3-5	-	0.1-0.4	6.8 ^b (2.8-3.4)	ℓ/mol	31
Natural water	IE	3-5	-	1-3 ^c			31
Fe(III)							
FA (soil)	SP	1.0-2.5	0.1	-	4.2-4.5 (1.2-1.6)	ℓ/mol (MW=900)	32

^a intrinsic constant; ^b constants associated with Scatchard and Langmuir model;

^c mmol/g DOC (dissolved organic carbon)

表 B-1-5 Tetravalent Actinides-Humic Substances

Ligand	Tech.	pH	<i>I</i>	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	unit	Ref.
U(IV)							
HA (soil)	D	6	0.01	7.0 ^a (strong sites: 0.5 mmol/g) 4.5 ^a (weak sites: 4.5 mmol/g)		ℓ/g	22
FA (soil)	D	6	0.01	6.6 ^a (strong sites: 0.3 mmol/g) 4.9 ^a (weak sites: 1.8 mmol/g)		ℓ/g	22
Th(IV)							
HA (sediment)	SE	5.00 ($\alpha=0.54$)	0.1	13.2 (10.4)	18.4 (12.8)	ℓ/eq H ⁺	23
FA (soil)	SE	5.00 ($\alpha=0.8$)	0.1	10.8 (8.2)	15.04(9.8)	ℓ/eq H ⁺	23
	SE	4.00 ($\alpha=0.7$)	0.1	9.8 (7.1)	13.5(8.2)	ℓ/eq H ⁺	23
HA (Aldrich)	SE	4.00 ($\alpha=0.40$)	0.1	11.0 (8.2)	16.4 (10.9)	ℓ/eq H ⁺	23
HA (sediment)	SE		0.1	9.2+7.1 α	14.2+7.6 α	ℓ/eq COOH	1
HA (Aldrich)	SEC	5.0	0.02	15.6	-	ℓ/g	8
Pu(IV)^b							
HA (sediment)	SE		0.1	9.8+9 α	16.0+9 α	ℓ/eqCOOH	1

^a constants associated with Scatchard model (two types of sites); ^b estimated constants [1]

表 B-1-6 Hexavalent Actinides-Humic Substances

Ligand	Tech.	pH	<i>I</i>	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	unit	Ref.
HA (sediment)	SE		0.1	$5.0+4.8\alpha$	$8.5+4.5\alpha$	ℓ/eq COOH	1
HA (Aldrich)	IE	4.0	0.1	5.1 (2.4)	8.9 (3.5)	ℓ/eq H ⁺	24
		($\alpha=0.47$)					
	IE	4.5	0.1	6.5-7.4	-	ℓ/mol	25
				($W=0.2\text{mmol/g}$)			
	SEC	5.0	0.02	4.4	-	ℓ/g	8
HA (soil)	D	6.0	0.1	6.7 ^a		ℓ/g	22
				(strong sites: 1.0 mmol/g)			
				4.7 ^a			
				(weak sites: 9.5 mmol/g)			
FA (soil)	D	6.0	0.1	7.4 ^a		ℓ/g	22
				(strong sites: 0.2 mmol/g)			
				5.6 ^a			
				(weak sites: 3.8 mmol/g)			
HA (peat)	Ti	3.5-7	0.1	7.8	-	?	26
HA (sea)	Ti	4.0	0.1	5.0	8.5	?	27
HA (sea)	Ti	4.0	0.1	4.5	9.3	?	27

^a constants associated with Scatchard model (two types of sites)

B-2. Moulin, V. et al.: Radiochim. Acta, 58/59, 179 (1992)

表 B-2-1 Complexing capacity (*W*) and conditional interaction constant (β) of curium with Aldrich humic acids as a function of pH for different concentrations of curium at 0.1 mol/ℓ NaClO₄

[Cm] = 3 × 10 ⁻⁸ mol/ℓ					
pH	4.2				
<i>W</i> (mmol/g)	0.040 ± 0.003				
$\log \beta$ (ℓ/mol)	9.5 ± 0.5				
[Cm] = 10 ⁻⁷ mol/ℓ					
pH	4.2	4.7	5.2	6.1	6.9
<i>W</i> (mmol/g)	0.10±0.02	0.20±0.05	0.30±0.05	0.5±0.1	0.60±0.05
$\log \beta$ (ℓ/mol)	9.0±0.3	7.6±0.6	8.5±0.3	8.4±0.3	8.7±0.5
[Cm] = 5 × 10 ⁻⁵ mol/ℓ					
pH	4.2	4.7 ^a	5.2	6.1	6.9
<i>W</i> (mmol/g)	0.5±0.1	0.5	0.50±0.05	2.0±0.3	1.5±0.1
$\log \beta$ (ℓ/mol)	7.6±0.3	6.6	7.2±0.3	7.4±0.3	7.3±0.4

^a Only one measurement performed for this concentration

B-3. Moulin, V. et al.: *Radiochim. Acta*, 58/59, 121 (1992)表 B-3-1 Complexing capacity (W) and conditional interaction constant (β) of dysprosium with Aldrich humic acids as a function of pH at 0.1 mol/l

[Dy] = 2×10^{-6} mol/l			
pH	4	5	6
W (mmol/g)	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	1.0 ± 0.1
$\log \beta$ (l/mol)	7.5 ± 0.2	7.7 ± 0.2	7.6 ± 0.2

表 B-3-2 Literature data on complexation of trivalent lanthanides and actinides with humic substances determined by different analytical techniques

Ligand	Tech. ^a	pH	I	W	$\log \beta$	unit	Ref.
Eu(III)							
Aldich	SEC	5	0.02	—	4.3	l/g	8
	UF	5	0.1	0.3	4.5	l/g	5
	D	4, 5	0.05	0.2	6.2	l/mol	9
	IE	6	0.01	—	7.5	l/eq	10
	IE	9	0.1	—	13.1	l/mol	7
Bersbo (FA)	TRLIS	2.7–6.5	0.1	0.6–1.4	6.3	l/mol	6
	TRLIS	—	1.0	0.6–0.9	6.5	l/mol	6
Tb(III)							
Gorleben (FA)	TRLIS	8.5	0.1	0.8	6.7	l/mol	3
Bersbo (FA)	TRLIS	5.6	0.1	1.0	6.3	l/mol	6
Dy(III)							
Aldich	TRLIS	4–6	0.1	0.7–1	7.6	l/mol	b
Am(III)							
Aldich	SP	4.65	0.1	0.96	7.0	l/mol	7
	SP	6.0	0.1	1.5	6.4	l/mol	4
	LPAS	6.0	0.1	1.2	6.3	l/mol	4
Cm(III)							
Aldich	TRLIS	4–5	0.1	0.1–1.2	9.4–8.5	l/mol	1
	TRLIS	5	0.001	1.6	8.0	l/mol	1
Aldich	TRLIS	4–7	0.1	0.1–2	7.2–9.5	l/mol	b
Gorleben (FA)	TRLIS	6.0	0.1	1.1	6.2	l/mol	2

a: See p.120; b: This work

4. Engkvist, I and Albinsson, Y: *Radiochim. Acta*, 58/59, 109 (1992)

表 B-4-1 Metal-humic stability constants

Humic acid	pH	$\log \beta$	Method ^a	Analysis ^b	Ref.
Eu(III)					
Aldrich	6.0	7.6±0.3	IE	1	2
Gohy-573	6.0	7.9±0.3	IE	1	2
Aldrich	6.0	7.4±0.2	IE	1	3
Gohy-573	6.0	7.7±0.4	IE	1	3
Am(III)					
Aldrich	6.0	6.27±0.04	LPAS	2	1
Gohy-573	6.0	6.68±0.47	UV Spec.	2	1
Bradford	6.0	6.16±0.38	UV Spec.	2	1
Bradford	6.0	6.53±0.30	Ultrafiltr.	2	1
Bradford	4.5	8.2±1.0	SE	1	4
Bradford	4.65	7.0±0.3	Spec.	1	5
Bradford ^d	4.65	4.0	Spec.	3	5

^a See p.120; ^b 1: based on free eq. carboxylate per 1 of solution;
 2: based on capacity for Am⁺³, assuming 3 carboxylates per Am;
 3: based on free eq. carboxylate per g humic.

5. Choppin, G. R. and B. Allard: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, Vol. 3, p.407-430, (A. J. Freeman and C. Keller, eds.), Elsevier Science Publishers, 1985

表 B-5-1 Stability constants for actinide humates and fulvates (25°C, ionic strength 0.10 mol/l and degree of dissociation 0.5 unless otherwise noted)

Element	Org.	pK_a	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	Reference
Am(III)	HA (lake sediment)	4.67	8.9±0.2	12.9±0.2	[1]
Th(IV)	HA (lake sediment)	4.85	12.9±0.1	18.0±0.2	[2]
Th(IV)	HA (soil)	4.45	11.8±0.1	16.8±0.2	[2]
Th(IV)	HA (Aldrich)	4.44	11.8±0.1	17.3±0.2	[2]
Th(IV)	FA (Aldrich)	4.02	8.3±0.2	11.5±0.4	[2]
U(IV) ^a	HA (Soil Res. Inst., Canada)		7.0	11.5	[3]
U(IV) ^a	FA (source not given)		6.6	11.6	[3]
Pu(IV) ^c	Organic Material from a lake		9.6	18.3	[4]
U(VI)	HA (Aldrich)	4.19	4.11±0.02 ^b	8.94±0.3 ^b	[5]
U(VI) ^a	HA (Soil Res. Inst., Canada)		6.7	11.5	[3]
U(VI) ^a	FA (source not given)		7.4	13.0	[3]
U(VI) ^c	Organic Material from a lake		8.9	16.1	[4]

^a Ionic strength 0.01 mol/l; ^b Dissociation on degree 0.47; ^c Low ionic strength.

6. CEC Project MIRAGE (Second Phase), J. I. Kim, Geochemistry of Actinides and Fission Products in Natural Aquifer Systems (1990)

表 B-6-1 Complexation constants and number of functional site (*i*) of humic/fulvic acid complexes^a

Metal ion/ligand	pH	<i>I</i> ^b	<i>i</i>	log β
Th ⁴⁺ /HA	3.5	0.1	1.92	6.74
Th ⁴⁺ /HA	3.95	0.1	1.00/2.00	11.1/16.2
Th ⁴⁺ /HA	5.03	0.1	1.00/2.00	13.2/18.4
Th ⁴⁺ /HA	8	0.1	1	17 ^c
Th ⁴⁺ /FA	4.01	0.1	1.00/2.00	9.8/13.5
Th ⁴⁺ /FA	5.00	0.1	1.00/2.00	10.8/15.1
UO ₂ ²⁺ /HA	5	0.1	1.26	5.68
UO ₂ ²⁺ /HA	3.5-7	0.1	1.0	7.8 ^g
UO ₂ ²⁺ /HA	4.04	0.1	1.00/2.00	5.11/8.94
UO ₂ ²⁺ /HA	8	-	1.00/2.00	7.6/11.5 ^c
Pu ⁴⁺ /HA	~4	-	1.00/2.00	12.4/17.2
Pu ⁴⁺ /HA	8	-	1.00/2.00	18.8/20.00 ^c
Am ³⁺ /HA	6.5	-	1.00/2.00	6.4/10.6
Am ³⁺ /HA	4.5	0.1	1.00/2.00	7.3/11.0
Am ³⁺ /HA	8	0.1	1.00/2.00	14.4/15.7 ^c
Eu ³⁺ /HA	4.50 ^c	0.10 ^d	1.00/2.00	7.8/10.7
Eu ³⁺ /HA	8	0.10	1.00/2.00	13.3/14.6 ^c
Eu ³⁺ /HA	4.47 ^c	0.05	0.99	6.15
Eu ³⁺ /HA	4.48 ^c	0.05	1.04	6.20
Eu ³⁺ /HA	4.48 ^c	0.10 ^f	0.93	5.88
Eu ³⁺ /HA	9	0.10	1.00	13.9
Eu ³⁺ /FA	4.50 ^c	0.1	1.00/23.00	6.9/11.0
Eu ³⁺ /FA	3.2	0.3	1.00	6.9

^a each line in the Table corresponds to a single fulvic acid type;^b adjusted by NaClO₄, otherwise noted; ^c acetate buffer;^d adjusted by KCl; ^e estimated by extrapolation from experimental data; ^f adjusted by NaCl; ^g no pH variation is given

表 B-6-2 Complexation of Eu(III) and Am(III) with different humic acids (1:1 complex; ℓ/Eq)

Humic acid	Eu(III)		Am(III)
	$\log \beta$ (pH=6)	$\log \beta$ (pH=9)	$\log \beta$ (pH=9)
HA(Na ⁺)-Aldrich	7.75±0.18	13.45±0.08	-
HA(H ⁺)-Aldrich	7.64±0.31	13.06±0.26	-
HA(H ⁺)-Gohy 573	8.08±0.21	13.08±0.24	12.34±0.19
HA(H ⁺)-Boom Clay	7.59±0.34	13.47±0.21	13.22±0.86

表 B-6-3 Complexation of Eu(III) with different humic acids at pH=6 in 0.1 mol/ ℓ NaCl

Humic acid	$\log \beta$ (ℓ/g)	n	$\log \beta$ (ℓ/Eq)
HA(Na ⁺)-Aldrich	5.14±0.15	2.09±0.11	9.87
HA(H ⁺)-Aldrich	5.38±0.08	1.89±0.08	9.66
HA(H ⁺)-Gohy 573 I	5.00±0.16	2.14±0.12	9.86
HA(H ⁺)-Gohy 573 II	5.21±0.30	1.80±0.08	9.30
HA(H ⁺)-Boom Clay ^a	5.50±0.61	2.93±0.25	12.46
HA(H ⁺)-Fanay Augères ^b	1.95±0.67	1.35±0.19	5.64
HA(H ⁺)-Fanay Augères ^c	1.86±0.40	1.14±0.28	4.98
HA(H ⁺)-Fanay Augères ^d	2.43±0.10	1.04±0.04	5.27

^a suspension supplied by KUL; ^b original supply of CEA;^c original supply filtered; ^d repurified by CEA表 B-6-4 Complexation of Eu(III) and Tb(III) with FA(H⁺)-Bersbo at different pH and ionic strength

Element/ conc. (mol/ ℓ)	I (mol/ ℓ)	Binding capacity (mmol/g)			$\log \beta$ (ℓ/mol)		
		pH=2.71	pH=5.56	pH=6.51	pH=2.71	pH=5.56	pH=6.51
Eu/ 2×10^{-5}	0.1	0.60±0.10	0.81±0.08	1.35±0.10	6.20±0.10	5.95±0.10	6.00±0.10
					(6.20±0.10)	(6.3±0.1)	(6.5±0.1)
Eu/ 2×10^{-5}	0.1	0.60±0.10	0.91±0.09	0.66±0.06	6.00±0.05	6.0±0.1	6.40±0.10
					(6.00±0.05)	(6.2±0.1)	(6.7±0.1)
Eu/ 2×10^{-7}	0.1	-	0.15±0.09	-	-	7.90±0.10	
						(8.3±0.1)	
Tb/ 2×10^{-5}	0.1	-	1.04±0.10	-	-	5.95±0.10	
						(6.3±0.1)	

(): values corrected for acetate complex formation (acetate buffer)

表 B-6-5 Complexation of Am(III) with different humic acids at pH=4.65 (spectrophotometry) and pH=5.0 (chromatography) in 0.1 mol/l NaClO₄

Humic acid	EC (meq/g)	Spectrophotometry			Chromatography	
		log β ^c (ℓ/eq)	log β (ℓ/g)	log β (ℓ/eqH ⁺)	log β (ℓ/g)	log β (ℓ/eqH ⁺ ^d)
HA(H ⁺)-Aldrich	0.96	7.0±0.2	4.0	6.2	4.8±0.3	7.0
HA(H ⁺)-Gohy 573	-	-	-	-	5.0±0.1	7.2
HA(H ⁺)-Fanay Augères	0.30	7.0±2	3.5	6.0	4.6±0.3	7.1
FA(H ⁺)-Fanay Augères	0.45	6.5±0.2	3.2	5.4	4.2±0.3	6.4
HA(H ⁺)-SW ^a	1.20	7.0±0.2	4.1	-	-	-
FA(H ⁺)-SW ^a	1.22	6.0±0.2	3.1	-	-	-
FA(H ⁺)-GW ^b	0.88	6.4±0.2	3.1	-	-	-

^a surface water; ^b groundwater; ^c value corrected by EC; ^d proton exchange capacity

表 B-6-6 Complexation of Am(III) with different humic acids at different pH and ionic strength

Humic acid	pH	I (mol/ℓ)	log β ^a (ℓ/mol)	Humic acid	pH	I (mol/ℓ)	log β ^a (ℓ/mol)
HA(H ⁺)-Aldrich	6.0	0.1	6.39±0.14	HA(H ⁺)-Gohy 573	6.0	0.1	6.44±0.15
HA(H ⁺)-Bradford	6.0	0.1	6.16±0.38	HA(H ⁺)-Bradford	5.5	0.1	6.42±0.34
HA(H ⁺)-Bradford	5.0	0.1	6.41±0.70	HA(H ⁺)-Bradford	6.0	1.0	6.28±0.34

^a tridentate complex of Am(III) (β is corrected by the loading capacity (L))

7. Kim, J. I. et al.: Characterization and Complexation of Humic Acid, RCM 01090, Final Report for the CEC Project MIRAGE II, Contract No.: FI1W 0067D, May 1990

表 B-7-1 Complexation constants of Am³⁺ and Cm³⁺ with humic acids under different experimental conditions

Humic Acid	pH	I (mol/ℓ)	L ^a	method	log β (ℓ/mol)
Gohy-573-HA(H ⁺)	6.0	0.1	0.622	UV-Spectroscopy	6.44±0.15
Gohy-573-HA(H ⁺)	6.0	0.1	(0.622)	TRLFS ^b	6.22±0.07
Aldrich-HA(H ⁺)	6.0	0.1	0.851	UV-Spectroscopy	6.39±0.14
Aldrich-HA(H ⁺)	6.0	0.1	(0.851)	LPAS	6.11±0.05
Bradford-HA(H ⁺)	6.0	0.1	(0.650)	Ultrafiltration	6.53±0.30
Bradford-HA(H ⁺)	6.0	0.1	0.650	UV-Spectroscopy	6.16±0.38
Bradford-HA(H ⁺)	5.5	0.1	0.400	UV-Spectroscopy	6.42±0.34
Bradford-HA(H ⁺)	5.0	0.1	0.190	UV-Spectroscopy	6.41±0.70
Bradford-HA(H ⁺)	6.0	1.0	0.518	UV-Spectroscopy	6.28±0.34

^a loading capacity (%); ^b Cm

表 B-7-2 Stability constants of actinide and Eu humate and fulvate complexes: HA = humic acid; FA = fulvic acid. Values with no marking refer to 1:1 complex (β_1) and 1:2 (β_2)

Ion	Ligand	pH	I (mol/l)	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	Ref.	
Th ⁴⁺	HA	3.95-5.03	0.1	10.74-13.18	15.79-18.43	1	
	HA	3.5	0.1		6.74	2	
	FA	4.01-5.00	0.1	9.80-10.82	13.45-15.07	1	
U ⁴⁺	HA	6.0	0.01	6.98	4.51 ^b	3	
	FA	6.0	0.01	6.64	4.94 ^b	3	
UO ₂ ²⁺	HA	4.04	0.1	5.11	8.94	4	
	HA	3.5-7	0.1	7.8		5	
	HA	5.0	0.1	5.68 ^c		2	
	HA	4.5	0.01	6.5		6	
	HA	6.0	0.01	6.73	4.72 ^b	3	
	FA	6.0	0.01	7.43	5.56 ^b	3	
	HA	4.5		5.16	9.31	7	
	FA	4.5		5.14	9.63	7	
	Am ³⁺	HA	4.5	0.1	6.83	10.58	8
		HA ²⁻	6.5	-	6.4	10.6	9
HA		3.75-5.7	0.1	6.8-11.6	11.9-14.3	10	
HA		4.65	0.1	7-7.5		11	
FA		4.65	0.1	6-6.2		11	
Eu ³⁺	HA	4.5	0.1	7.38	10.26	8	
	HA	4.48	0.05/0.1	6.17/5.88		12	
	HA	9.0	0.1	13.22-14.05 ^d		13	
	HA	5-6	0.1	7.9	6.0 ^b	14	
	HA	3.7-5.7	0.1	6.9-10.9	12.1-13.7	10	
	HA	6	0.1	7.21-8.21		15	
	HA	9	0.1	12.55-13.82		15	
	FA	4.5	0.1	6.49	10.52	8	
	FA	3.2	0.3	6.9		16	

^a Can also be U(VI) as no comments are made about reducing conditions.

^b β_1 and β_2 refer to 1:1 complexes of different strength.

^c 25% of 1:2 complex included.

^d After correction of input data included in [15].

参考文献

[B-1]

[1] Choppin, G. R. and Allard, B.: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, Vol.3 (Freeman, A. J. and Keller, C. eds.), p407-430, Elsevier Science Publishers (1986).

[2] Maes, A. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 41 (1991).

[3] Kim, J. I. et al.: *ibid.*, **48**, 135 (1989).

[4] Moulin, V. et al.: *ibid.*, **58/59**, 121 (1992).

[5] Moulin, C. et al.: *ibid.*, **52/53**, 119 (1991).

[6] Hering, J. G. and Morel, R. M. M.: *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1234 (1988).

[7] Bidoglio, G. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 57 (1990).

[8] Moulin, V.: *Votr age des 66 PTB-Seminars* (Kim, J. I. and Warnecke, E. eds.), PTB-SE-14 (1986).

[9] Caceci, M.: *Radiochim. Acta*, **39**, 51 (1985).

[10] Carlsen, L. et al.: *Geochemical Behaviour of Disposed Radioactive Waste* (Barney G. S. et al. eds.), p167-178, ACS Symp. Ser., **246**, Washington D. C., 1984.

[11] Bertha, E. L. and Choppin, G. R.: *Inorg. Chim. Acta*, **40**, 655 (1978).

[12] Torres, R. and Choppin, G. R.: *Radiochim. Acta*, **35**, 143 (1984).

[13] Marinsky, J. A.: SKBF Report AR 8421 (1982).

[14] Ephraïm, J. H. et al.: *Talanta*, **36**, 437 (1989).

[15] Maes, A. et al.: *Radiochim. Acta*, **44/45**, 51 (1988).

[16] Moulin, V. et al.: *Inorg. Chim. Acta*, **140**, 303 (1987).

[17] Moulin, V. et al.: *Lecture Notes in Earth Sciences* (Allard, B. and Boren, H. eds.), Vol.33, p305-313 (1990).

[18] Kim, J. I. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 49 (1991).

[19] Yamamoto, M. and Sakanoue, M.: *J. Radiat. Res.*, **23**, 261 (1982).

[20] Kim, J. I. et al.: *Radiochim. Acta*, **54**, 35 (1991).

[21] Mahajan, G. R. et al.: *J. Radioanal. Nucl.*

Chem. Lett., **137**, 219 (1989).

[22] Li, W. C. et al.: *Anal. Chem.*, **52**, 520 (1980).

[23] Nash, K. L. and Choppin, G. R.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1045 (1980).

[24] Shanbag, P. M. and Choppin, G. R.: *ibid.*, **43**, 3369 (1981).

[25] Giesy, J. P. et al.: *J. Environ. Radioactivity*, **4**, 39 (1986).

[26] Kribek, B. and Podlaha, J.: *Org. Geochem.*, **2**, 93 (1980).

[27] Munier-Lamy, C. et al.: *ibid.*, **9**, 285 (1986).

[28] Choppin, G. R. and Shanbag, P. M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 921 (1981).

[29] Tipping, E. et al.: *Wat. Res.*, **22**, 597 (1988).

[30] Tipping, E. et al.: *ibid.*, **22**, 597 (1988).

[31] Pott, D. B. et al.: *Chem. Geol.* (1985).

[32] Langford, C. H. and Khan, T. R.: *Can. J. Chem.*, **53**, 2979 (1975).

[B-3]

[1] Moulin, C. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 119 (1991).

[2] Kim, J. I. et al.: *ibid.*, **54**, 35 (1991).

[3] Bidoglio, G. et al.: *ibid.*, **52/53**, 57 (1991).

[4] Kim, J. I. et al.: *ibid.*, **52/53**, 49 (1991).

[5] Caceci, M.: *ibid.*, **39**, 51 (1985).

[6] Bidoglio, G. et al.: *Talanta*, **38**, 999 (1991).

[7] Ephraïm, J. M.: *Sci. Total Environ.*, **108**, 261 (1991).

[8] Maes, A. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 41 (1991).

[9] Moulin, V. et al.: *Lecture Notes in Earth Science* (Allard, B. and Boren, H. eds.), Vol.33, p305-314 (1990).

[10] Carlsen, L. et al.: *Geochemical Behaviour of Disposed Radioactive Waste*, (Barney, G. S. et al. eds.), p167-178, ACS Symp. Ser., **246**, Washington D. C., 1984.

[11] Yamamoto, M. and Sakanoue, M.: *J. Radiat. Res.*, **23**, 261 (1982).

[B-4]

[1] Kim, J. I. and Buckau, G.: RCM 01788, Prog. Rep. to CEC, TUM, München, Germany, 1989.

[2] Carlsen, L.: Prog. Rep. to CEC Contract No. FI1W/0066, Risø Natl. Lab., Roskilde, Denmark, 1989.

[3] Maes, A. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 41 (1991).

[4] Torres, R. A. and Choppin, G. R.: *Radiochim. Acta*, **35**, 143 (1984).

[5] Moulin, V. et al.: *Inorg. Chim. Acta*, **140**, 303 (1987).

[B-5]

[1] Torres, R. A. and Choppin, G. R.: *Radiochim. Acta*, **35**, 143 (1984).

[2] Nash, K. L. and Choppin, G. R.: *Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1045 (1980).

[3] Li, W. C. et al.: *Anal. Chem.*, **52**, 520 (1980).

[4] Alberts, J. J. et al.: *Ann. Rep. Ecol. Res.*, Savannah River Ecology Laboratory (1979).

[5] Shanbhag, P. M. and Choppin, G. R.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 3369 (1981).

[B-7]

[1] Nash, K. L. and Choppin, G. R.: *Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1045 (1980).

[2] Ibarra, V. et al.: *An. Quim.*, **77**, 224 (1981).

[3] Li, W. C. et al.: *Anal. Chem.*, **52**, 520 (1980).

[4] Shanbhag, P. M. and Choppin, G. R.: *Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 3369 (1981).

[5] Kribeck, B. and Podlaha, J.: *Org. Geochem.*, **2**, 93 (1980).

[6] Giesy, J. P. et al.: *J. Environ. Radioactivity*, **4**, 39 (1986).

[7] Munier-Lamy, C. et al.: *Org. Geochem.*, **9**, 285 (1986).

[8] Bertha, E. and Choppin, G. R.: *Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 655 (1978).

[9] Yamamoto, M. and Sakanoue, M.: *Radiat. Res.*, **23**, 261 (1982).

[10] Torres, R. A. and Choppin, G. R.: *Radiochim. Acta*, **35**, 143 (1984).

[11] Moulin, V. et al.: *Inorg. Chim. Acta*, **140**,

303 (1987).

[12] Carlsen, L.: *Nucl. Sci. Technol.*, EUR 9780/1, EN, CEC (1985).

[13] Maes, A. et al.: *Radiochim. Acta*, **44/45**, 51 (1988).

[14] Caceci, M.: *ibid.*, **39**, 51 (1985).

[15] De Brabandere, J.: *Humic Acid Complexation of Europium in Boom Clay*, PhD Dissertation, Katolieke Universiteit te Leuven, June 1989.

[16] Marinsky, J. A.: SKBF-KBS TR-83-14 (1983).