

有機物と核種の錯形成定数取得とモデルの開発

研究概要

(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 97-002	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		

平成9年3月

株式会社 日立製作所

1. 緒 言

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、地下水中物質との錯体形成に依存する。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確認することを目的とした。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 Sm の溶解度と、天然有機物の代替である市販フミン酸の溶液における Sm の溶解度を比較して、地下水中に含まれる天然有機物がベントナイトに移行した場合の溶解度への影響を把握した。また、ベントナイト浸漬液における Sm 溶解度を測定し、ベントナイト自体に含まれる有機物等による溶解度の増加を把握した。溶解度の増加を天然有機物と Sm の錯形成で説明できるかどうか検討するため、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、要因となる因子を抽出し、溶解度測定に用いる市販フミン酸につき、この因子の測定を行った。

2. 有機酸-核種の錯形成モデルに関する研究の現状把握

錯形成定数と相互作用定数の考え方、測定例、測定法について調査した。

調査結果を列挙する。

- a. 土壌中の天然有機酸は、以下のフルボ酸、フミン酸、土壌フミン酸に分類される[1]。
 - ・フルボ酸 : 全ての pH で可溶性
 - ・フミン酸 : アルカリに溶解し、pH3 以下の酸性溶液では沈殿
 - ・土壌フミン酸 : 土壌に強く結合し、アルカリ溶液でも浸出されない。
- b. フルボ酸、フミン酸のような天然有機酸と金属イオンの錯形成反応の平衡定数を求める際、有機酸の当量濃度の代わりに、金属イオンと結合できる官能基の濃度を用いる方法が提案されている[2]。金属イオン交換容量 LC は、金属イオンと結合できる官能基の濃度と当量濃度の比と定義される。(脚注 * 参照)

金属イオンと結合できる官能基の濃度を用いた平衡定数(相互作用定数) β_{LC} は、酸性溶液では pH、イオン強度にはあまり影響を受けない(表 1、2)。また、フミン酸の由来にも影響を受け難いと主張されている(表 3)。ただし、アルカリ溶液での β_{LC} の pH、イオン強度、フミン酸起源への依存性は確認されていない。
- c. 錯形成定数の pH、イオン強度依存性を整理する方法として、錯形成定数を解離度 α の関数とする方法がある[4]。Sm の測定例は見当たらないが、同じ 3 価の金属イオンである

Am³⁺ では、

$$\log \beta(\text{Am}) = 3.5 + 10.9 \alpha$$

である。

- d. 錯形成定数の測定には、LPAS、蛍光法、紫外吸光法、沈殿法による測定が妥当であり、測定値の違いは少ない[3] (表 3)。
- e. 有機酸溶液における Sm の溶解度の測定に先立って、求め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
- ・使用する溶液の天然有機酸の金属イオン交換容量
- ・各 pH、イオン強度における解離度

である。

* 金属イオン交換容量の定義は、

$$LC = 3 [M^{3+}] / \text{有機酸の当量濃度} \dots\dots\dots (1)$$

[M³⁺] : 単位量のフミン酸と錯形成できる金属イオンの濃度

である。

有機酸の当量濃度の代わりに、金属イオンと結合できる官能基の濃度を用いた平衡の記述は、



平衡定数 (相互作用定数) は、

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

と定義される。

ただし、HA(III)*は金属イオンと結合し得るフミン酸、[HA(III)]_t はフミン酸の全濃度である。

LC は、有機酸溶液に金属イオンを過剰に加え、有機酸と結合している金属イオン濃度の飽和値から求める。

表1. 規格化した錯形成定数に及ぼすpH、イオン強度の影響(フミン酸) [3]

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

表2. 規格化した錯形成定数に及ぼすpH、イオン強度の影響(フルボ酸) [3]

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

表3. 測定法による Am-フミン酸錯体の錯形成定数評価値の違い [3]

フミン酸種	$\log \beta_{LC}$ (L/mol)			
	UVスペクトル法	蛍光法	LPAS 法	沈殿法 (Ultrafiltration)
Gohy573-HA(H+)	6.44 ± 0.15	6.22 ± 0.07	-	-
Aldrich-HA(H+)	6.39 ± 0.14	-	6.11 ± 0.05	-
Bradford-HA(H+)	6.16 ± 0.38	-	-	6.53 ± 0.30

測定条件: pH 6.0, イオン強度

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 有機酸のプレパレーション

天然有機物の入手が困難なため、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は、成分は不明であるが、pH3 以下の溶液に可溶性成分を含んでいる[2]。すなわち、フミン酸とフルボ酸からなると考えられ、地下水中天然有機酸に代替できると考えられる。

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 原液とした。第 1 原液を分画分子量 10000 の限外ろ過フィルタ（ミリポア社製モルカット L フィルタ）によりろ過し、第 2 原液を得た。Sm の溶解度に及ぼす有機酸の影響評価試験には、第 2 原液を希釈して用いた。プレパレーションは、室温においてグローブボックス内で実施した。

3.2 有機酸溶液の当量濃度評価

有機酸第 2 原液につき滴定を行った。滴定は室温で行った。滴定手順を図 1 に示す。有機酸第 2 原液にイオン強度調整用の NaClO_4 を加えて、50mL にメスアップし、自動滴定装置を用いて 0.1M-HCl で滴定した。pH3.0 から pH10.0 までの、有機酸の主要な錯形成基はカルボキシル基であり、pH3.0 から 10.7 の間で解離する[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。当量濃度の測定結果を表 4 に示す。6 回の測定の当量濃度の平均から、当量濃度を 0.104eq/L と決定した。

有機酸第 2 原液に含まれるフミン酸成分の割合を求めるため、有機酸第 2 原液に塩酸を加えて pH 1 に調整し、フミン酸成分を沈殿分離した[2, 5]。分離手順を図 2 に示す。沈殿した試料を再度 0.1M-NaOH に溶解した試料につき、有機酸第 2 原液と同じ手順で当量濃度を求めた。当量濃度の測定結果を表 5 に示す。

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 0.048eq/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、酸に不溶性有機酸成分（フミン酸成分）が約 50%、可溶性成分（フルボ酸成分）が約 50%含まれていたといえる。

図3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]。

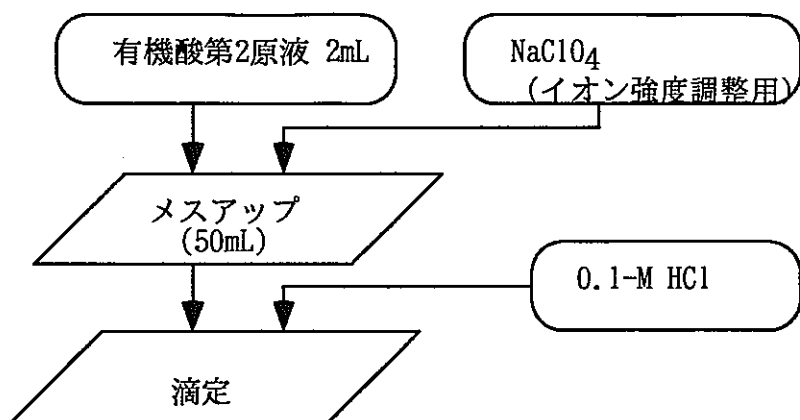


図 1 有機酸溶液の滴定手順

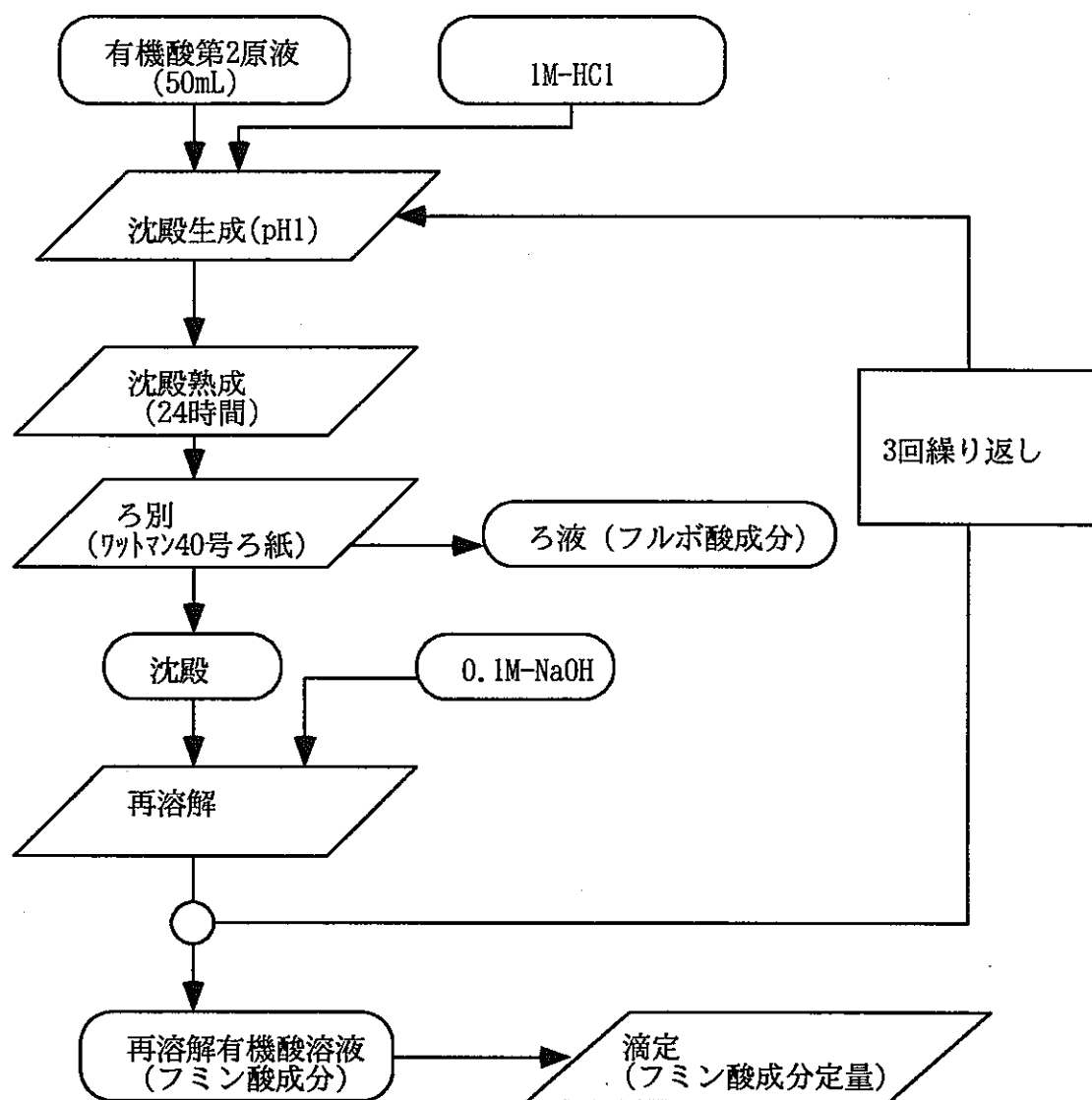


図 2 有機酸溶液の成分分離手順

表4. 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* (mL)	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 : 0.100eq/L、試料に加えた有機酸第2原液量 : 2mL
試料容量 : 50mL

* 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

表5. 塩酸で沈殿させた後再溶解した有機酸溶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 (-)	V1 - V2* (mL)	当量濃度** eq/L
1	0.1	11.53	0.97	0.049
2	0.3	11.60	0.94	0.047
3	0.5	10.80	1.81	(0.91)

滴定に用いた HCl 濃度 : 0.100eq/L、試料に加えた有機酸第2原液量 : 2mL
試料容量 : 50mL

* V1 : pH10.7 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

** 当量濃度 = (V1-V2) · HCl 濃度 / 有機酸第2原液量

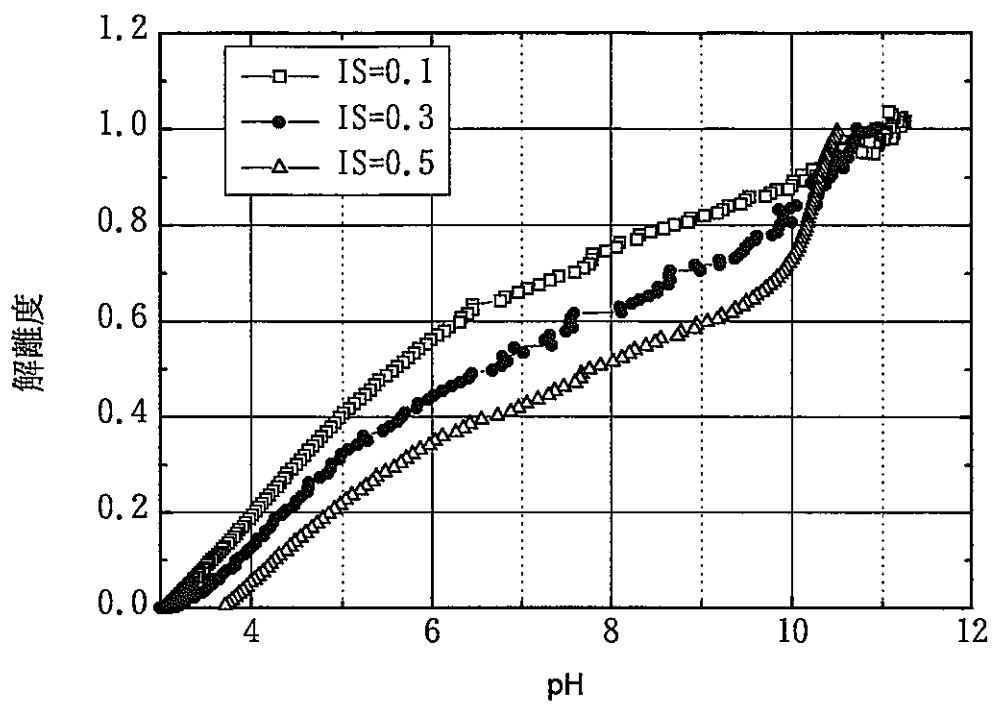


図 3 各イオン強度における解離度の pH 依存性

3.3 有機酸の金属イオン交換容量の評価

図4に実験手順を示す。有機酸第2原液を希釈し、Smの水溶液を加えて、Sm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。別途調製したpH5.0、5.5、6.0のSmの水溶液(Sm濃度0.0024eq/L)と、上記溶液を混合し、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。試料の調製と静置は25℃のグローブボックスで実施した。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Sm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Sm濃度を求め、沈殿中のSm/有機酸比を計算した(表6)。

有機酸類の吸収に比べてSmの吸収帯が弱く、金属イオン交換容量をSm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。一方、有機酸-金属イオン錯体は濃度が高いと沈殿しやすい[2]。そこで、沈殿中のSm/有機酸比を錯体におけるSm/有機酸比に等しいと考え、Sm/有機酸比は、有機酸のpH3.0から10.7までの間で解離する官能基のうち、Smと結合しているものの割合であり、金属イオン交換容量の代替値と考えられる。

図5に示すように、沈殿を生じた溶液における沈殿中のSm/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。Sm/有機酸比を金属イオン交換容量の代替値と考え、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。

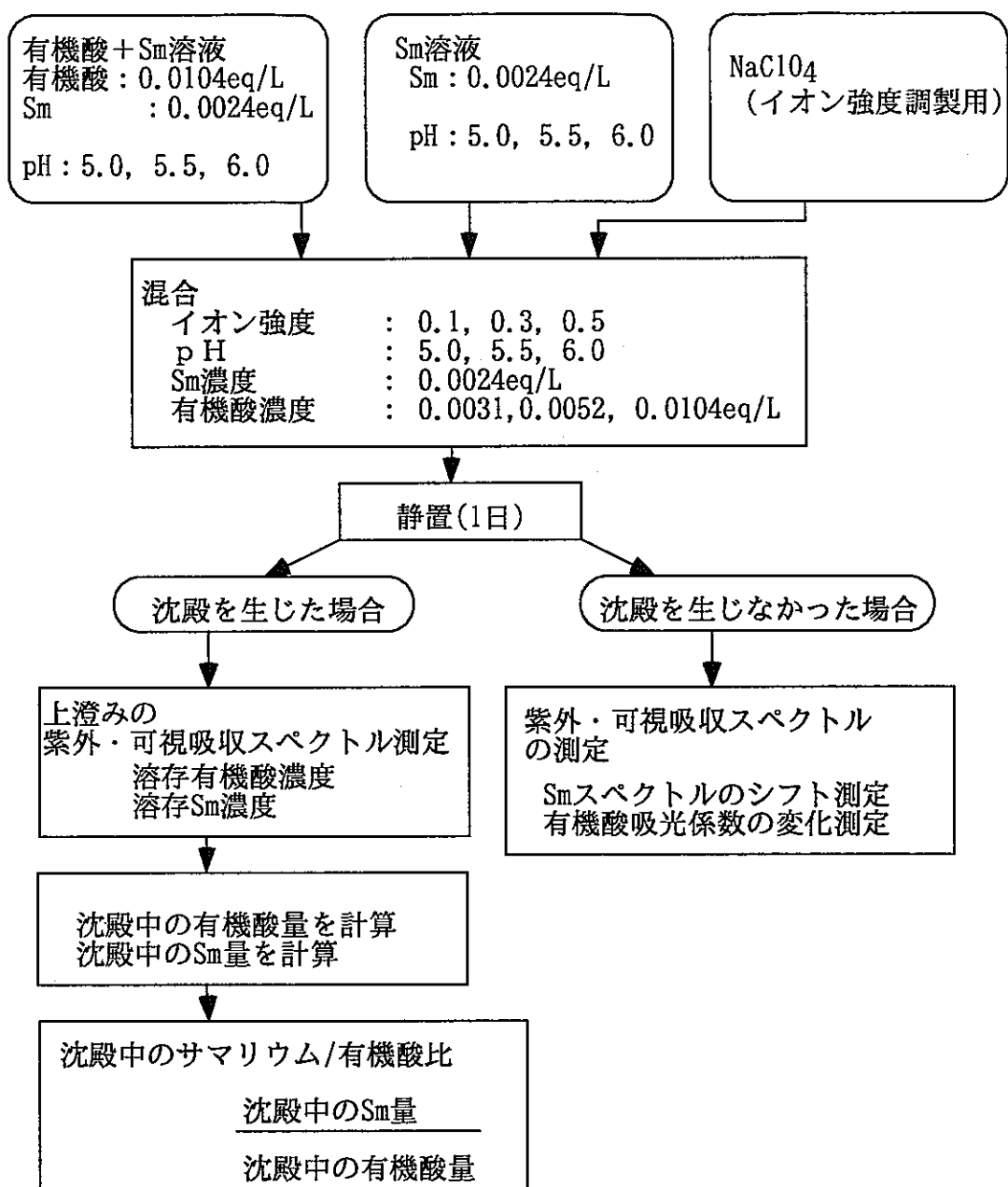


図 4 金属イオン交換容量評価の試験手順

表6. 沈殿中の Sm/有機酸比

IS*	pH (-)	Sm 沈殿量 (meq/L)	有機酸沈殿量 (meq/L)		Sm/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

** 有機酸の吸光度は、溶液中の Sm/有機酸比に依存する。有機酸のみの溶液の吸光度係数は約 230((L/(eq*cm))), 調製した試料の最大 Sm/有機酸比での吸光度係数は約 500((L/(eq*cm)))なので、両者の吸光係数での計算値を示す。

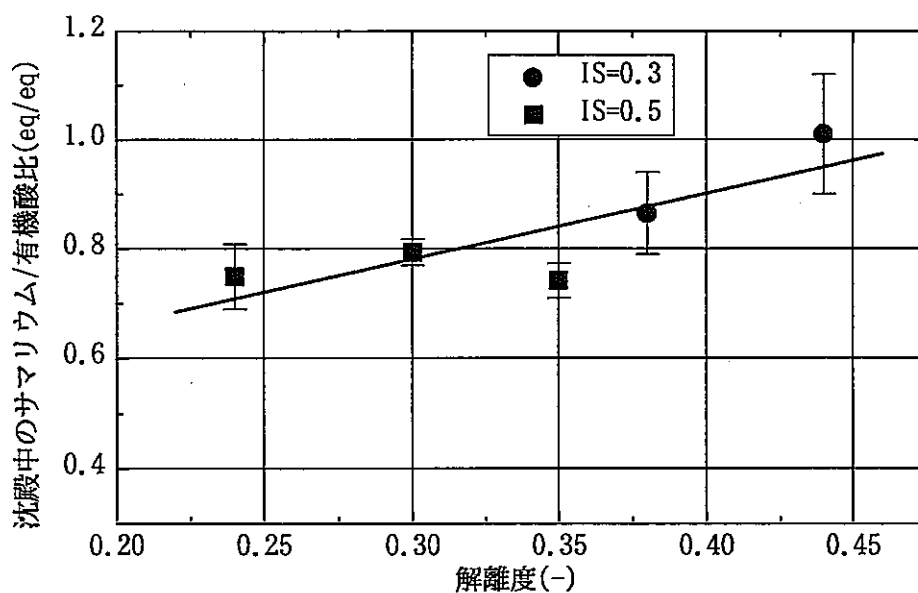


図 5 沈殿中の Sm/有機酸比の解離度依存性

4. Sm の溶解度に及ぼす有機酸の影響把握

4.1 有機酸溶液における Sm の溶解度測定と錯形成定数の取得

有機酸第2原液を純水で希釈し、 NaClO_4 によってイオン強度を0.1に調整した。有機酸濃度は $6 \times 10^{-4} \text{ eq/L}$ (TOC換算：約50ppm)とした。この溶液に $\text{Sm}(\text{OH})_3$ の結晶を加え、 NaOH でpHを7.0、8.0、9.0に調整した。これらの調製は、 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ に保たれたグローブボックスにおいて実施した。調製後の試料は、 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ に保たれたグローブボックスにおいて静置した。静置期間は40日および60日とした。

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Sm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。固相は $\text{Sm}(\text{OH})_3$ であった。

図6に静置後の各試料のpHとSm濃度の測定値を示す。実線は熱力学データ[6]から計算したSmの理論溶解度、破線は熱力学データ[6]から計算した Sm^{3+} の理論濃度である。有機酸を含む試料のSm濃度は、pH8.5から9.1の間で $7.7 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ($\sigma = 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$)で、pH依存性はほとんどなかった。熱力学データ[6]から計算したSm溶解度は $1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ で、測定されたSm濃度はこの800倍であった。

溶解度の増加が錯形成反応によるとすれば、溶解度の増加分は有機酸濃度に比例する。有機のプロトン交換容量を5 meq/g[3]とすれば、

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

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。

Sm濃度と純水中の熱力学データ[6]から計算したSmの理論溶解度の差をSm有機酸錯体の濃度 $[\text{SmHA(III)}]$ 、 Sm^{3+} イオンの濃度を理論濃度として、Kimらの定義による相互作用定数

$$\beta \text{ LC} = [\text{SmHA(III)}] / \{ [\text{Sm}^{3+}] \cdot ([\text{HA(III)}]_{\text{t}} \cdot \text{LC} - [\text{SmHA(III)}]) \} \quad \dots (4)$$

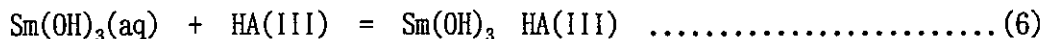
を求めた。pH8.5以上では有機酸の解離度は1に近く、LCは1と考えた。LCが1の場合、 $\beta \text{ LC}$ は β に等しい。

$\beta \text{ LC}$ の値をpHに対してプロットした結果を図7に示す。 $\beta \text{ LC}$ の値は、

$$\log \beta \text{ LC} = 3.00\text{pH} - 19.50 \pm 0.20 \quad (8.5 < \text{pH} < 9.1) \quad \dots (5)$$

であった。 β LC は pH 依存性が小さいという、Kim らのモデルは成立していなかった。

アルカリ溶液の主要な溶存形態が $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq})$ であることから、



という平衡反応を考え、平衡定数

$$\beta_{\text{Sm}(\text{OH})_3} = [\text{Sm}(\text{OH})_3 \cdot \text{HA}(\text{III})] / ([\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq})] \cdot [\text{HA}(\text{III})]) \dots\dots\dots (7)$$

において、 $[\text{Sm}(\text{OH})_3 \cdot \text{HA}(\text{III})]$ を Sm 濃度の増加分に等しいとすれば、

$$\log \beta_{\text{Sm}(\text{OH})_3} = 6.5 \pm 0.2 \quad (8.5 < \text{pH} < 9.1) \dots\dots\dots (8)$$

となり、pH 依存性はほとんどなかった。

Sm 濃度の増加現象が、(2)式の機構であるか(6)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、酸性溶液ではほとんど存在しない $\text{Sm}(\text{OH})_n^{(3-n)+} \cdot \text{HA}(\text{III})_x$ 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、ポーラログラフィ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。

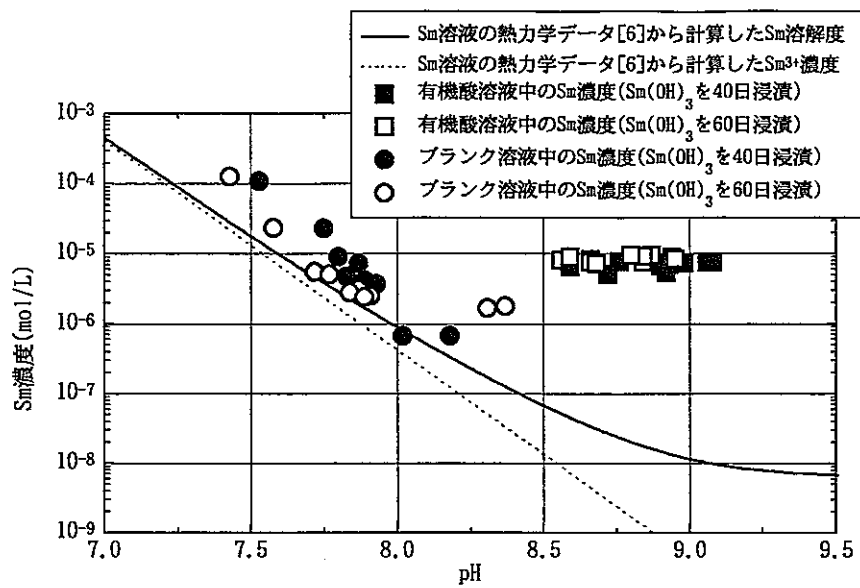


図 6 $\text{Sm}(\text{OH})_3$ から溶出した Sm 濃度と熱力学データからの計算値の比較

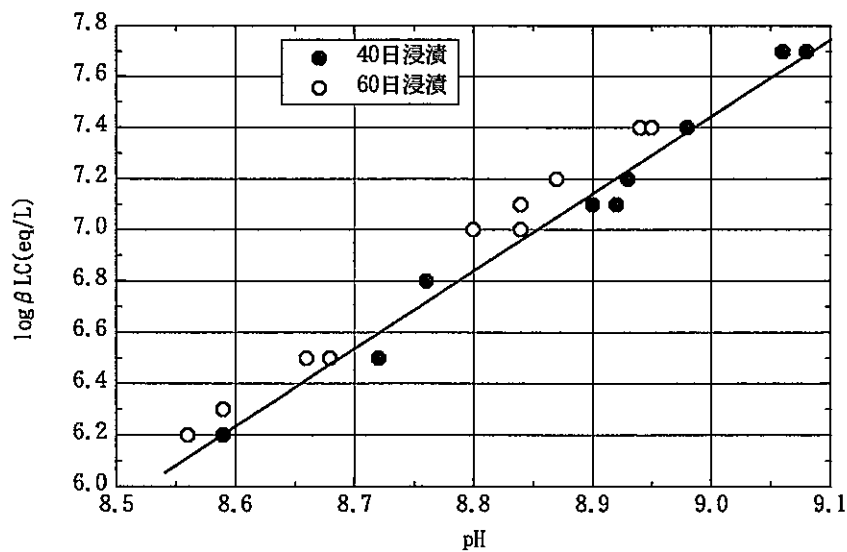


図 7 βLC 評価値と pH の関係

4.2 ベントナイト浸漬液における Sm の溶解度測定

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 日に 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 100mL づつに分割した後、2 個の溶液には NaOH(pH12)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 $\text{Sm}(\text{OH})_3$ を約 20mg 添加した。24 時間静置後、pH を再調整した。これらの処理は、 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ に保たれたグローブボックスにおいて実施した。各試料は、 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ に保たれたグローブボックスにおいて静置した。静置期間は 40 日および 60 日とした。

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 Sm 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。

図 8 に静置後の各試料の pH と Sm 濃度の測定値を示す。pH9.7 から 10.4 までの溶液において、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[6]から計算した Sm 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。ベントナイト浸漬液中の TOC は約 1200ppm であった。また、固相は $\text{Sm}(\text{OH})_3$ と同定された。

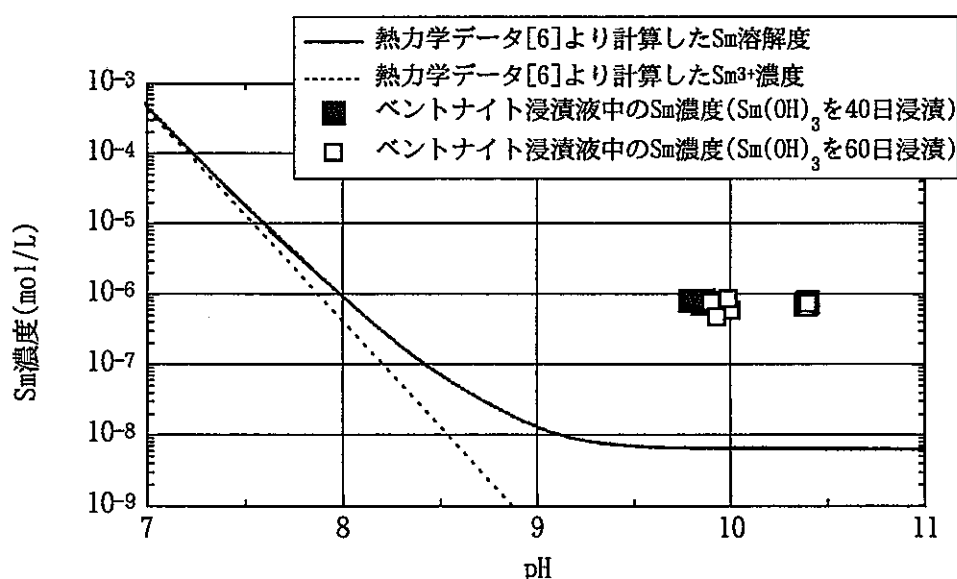


図 8 ベントナイト浸漬液におけるサマリウム濃度

4.3 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[8]。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[8]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。

4.1 節に示したように、pH8.5 から 9.1 の溶液中では、有機酸 1 ppm あたりおよそ $6 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ のサマリウムの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の溶解度の増加量は、 $1.2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ である。4.2 節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、 $7.2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ の濃度増加が有り、予想濃度と同程度である。

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. 結 言

核種の地下水中溶解度は、有機酸等の地下水中の天然有機酸との錯体形成により増加する可能性がある。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、有機酸官能基の特性値等)を求めるとともに、アルカリ溶液における溶解度の増加から取得した錯形成定数が、既存の錯形成モデルを用いて説明できるか検討した。また、ベントナイト浸漬液での Sm の溶解度増加の有無を検討し、以下の結果を得た。

- a. 錯形成定数と相互作用定数の考え方、測定例、測定法について調査し、金属イオン交換容量、LC を用いた錯形成定数の規格化が有効と認められた[1, 2]。
- b. 有機酸濃度 6.2×10^{-4} eq/L (TOC 換算：約 50ppm) の溶液における Sm 濃度の測定結果は、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 より、 7.7×10^{-6} mol/L だけ大きかった。酸性溶液同様に、 Sm^{3+} イオンが錯形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。既存モデルでは、このような強い pH 依存性を説明できない。

一方、高 pH 側で支配的な溶存化学種の $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq})$ が錯形成すると考えると、

$$\log \beta (\text{eq/L}) = 6.5 \pm 0.2 \quad (8.5 < \text{pH} < 9.1)$$

であり、pH 依存性が小さかった。

- c. ベントナイト浸漬液 (ベントナイト：脱気水比 0.1) での Sm の濃度は、 7.2×10^{-7} mol/L ($\sigma = 1.2 \times 10^{-7}$ mol/L) であり、熱力学データ[6]から計算した Sm の溶解度 6.4×10^{-9} mol/L (pH10) より、 7.1×10^{-7} mol/L だけ大きかった。
- d. ベントナイト浸漬液中の推定有機酸濃度 (約 20ppm [8]) 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の増加量の測定値 7.2×10^{-7} mol/L とほぼ一致した。

6. 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] 朽山 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).
- [6] 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).
- [7] 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).
- [8] 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).

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

(Summary)

MARCH 1997

Hitachi, Ltd.

1. Introduction

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, first, we measured characteristic properties of organic substances, solubilities of Sm, which thermodynamic data for dissolution equilibrium had been reported, in the alkaline solution containing organic substances. Then we examined whether the stability constant based on solubility data could be explained by existing complexation models.

2. Literature Survey for Complexation Model and Existing Stability Constants

Modeling of complexation behavior, methods to normalize the stability constant and method for determination of stability constant were surveyed. The results are as follows.

a. Humic substances were classified [1] as,

Fulvic acid : soluble in acidic and alkaline solutions,

Humic acid : soluble in alkaline solutions, precipitated in acidic solutions (pH < 3),

Humic : insoluble for alkaline solution.

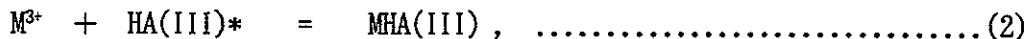
b. Normalization method using a loading capacity(LC) for complexation equilibrium could be reasonable [2,3].

Definition of LC is,

$$LC = 3[M^{3+}] / \text{proton exchange capacity}, \dots\dots\dots (1)$$

$[M^{3+}]$: maximum amount of metal ion being complexed
with unit amount of humic acid.

The complexation equilibrium was described as,



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

where, $HA(III)^*$ was humic acid being capable to form a complex, and $[HA(III)]_t$ was total concentration of humic acid. The value of βLC was equal to that of

stability constant β when LC was unity.

- c. β LC was almost independent of pH, ionic strength and origin of origin acid in the acidic solution (Table 1, 2).
- d. Reasonable methods for measurement of stability constant were use of LPAS, UV absorption spectrophotometry, time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS), and ultra-filtration method (Table 3).

Table 1. Effect of pH and Ionic Strength on β LC Value for Humic Acid [3]

Humic Acid	Ion	pH	Ionic Strength	$\log \beta$ LC (L/mol)	Method
Bradford-HA(H+)	Am(III)	6.0	0.1	6.16 ± 0.38	UV
Bradford-HA(H+)	Am(III)	5.5	0.1	6.42 ± 0.38	UV
Bradford-HA(H+)	Am(III)	5.0	0.1	6.41 ± 0.70	UV
Bradford-HA(H+)	Am(III)	6.0	1.0	6.28 ± 0.34	UV

Table 2. Effect of pH and Ionic Strength on β LC Value for Fulvic Acid [3]

Fulvic Acid	Ion	pH	Ionic Strength	$\log \beta$ LC (L/mol)	Method
Bresbo-FA(H+)	Eu(III)	2.71	0.1	6.2 ± 0.1	TRLFS
Bresbo-FA(H+)	Eu(III)	5.56	0.1	6.3 ± 0.1	TRLFS
Bresbo-FA(H+)	Eu(III)	6.51	0.1	6.5 ± 0.1	TRLFS
Bresbo-FA(H+)	Eu(III)	2.71	1.0	6.0 ± 0.05	TRLFS
Bresbo-FA(H+)	Eu(III)	5.56	1.0	6.2 ± 0.1	TRLFS
Bresbo-FA(H+)	Eu(III)	6.51	1.0	6.7 ± 0.1	TRLFS

Table 3. Evaluated β LC Values at Different Measurement Methods [3]

Humic Acid	$\log \beta$ LC(L/mol)			
	UV	TRLFS	LPAS	Ultrafiltration
Gohy573-HA(H+)	6.44 ± 0.15	6.22 ± 0.07	-	-
Aldrich-HA(H+)	6.39 ± 0.14	-	6.11 ± 0.05	-
Bradford-HA(H+)	6.16 ± 0.38	-	-	6.53 ± 0.30

Conditions : pH 6.0, Ionic Strength = 0.1

3. Proton Exchange Capacity and Loading Capacity of Organic Acid

3.1 Preparation of Organic Acid Mother Solutions

25 g of humic acid-Na form, obtained from Aldrich Co., was dissolved into 0.500 L of 0.1M-NaOH solution. The solution was stirred for 8 hours, settled for 48 hours, and decanted. The decanted solution (1st mother solution) was filtered using a 10000 molecular weight cut off filter. The filtered solution (2nd mother solution) was used in the following experiments. The preparation was carried out at room temperature. Notice that the humic acid-Na form, obtained from Aldrich Co., was not purified when the mother solutions were prepared.

3.2 Evaluation of Proton Exchange Capacity of 2nd Mother Solution

The 2nd mother solution was titrated to evaluate the proton exchange capacity (Fig. 1, Table 4). 2 mL of 2nd mother solution was diluted to 50 mL, and titrated by 0.1M-HCl. The titration was carried out at room temperature. The amount of 0.1M-HCl required to titrate the solution from pH 10.7 to pH 3.0 was measured. This value was denoted by V1. Next, theoretically required amount of 0.1M-HCl to titrate 50 mL of a solution, in which only the reaction $H^+ + OH^- = H_2O$ would consume the H^+ , from pH 10.7 to pH 3.0 was calculated. This value was denoted by V2. The proton exchange capacity of 2nd mother solution was calculated as

$$\text{Proton Exchange Capacity} = (V1-V2)(\text{mL}) * 0.1(\text{eq/L})/2(\text{mL}).$$

In order to evaluate the amount of humic acid component in the 2nd mother solution, the humic acid separation was carried out (Fig. 2). A portion of HCl was added into the 2nd mother solution, and precipitated was recovered. The precipitated would be the humic acid contained in the humic acid-Na form obtained from Aldrich Co.. The precipitate was dissolved into 0.1M-NaOH again, then titration was carried out again. The evaluated proton exchange capacity of the re-dissolved solution was shown in Table 5. The proton exchange capacity was about 50% of that of the original 2nd mother solution. Therefore, 50% of organic substance in the 2nd mother solution was humic acid and 50% of that was fulvic acid.

The degree of dissociation was evaluated from titration curves (Fig. 3). When the pH was lower than 10.0, the values of dissociation constant were as large as the ionic strength were lower. When the pH was higher than 10.0, increase of dissociation constant was large at high ionic strength. This finding suggested that the

dissociation of organic groups, which dissociate below pH 10.0, would become difficult, and that of organic groups, which dissociate over pH 10.0, would become easy. The organic groups that dissociate below pH 10.0 may be carboxylic groups, and ones that dissociate over pH 10.0 may be phenol groups [1].

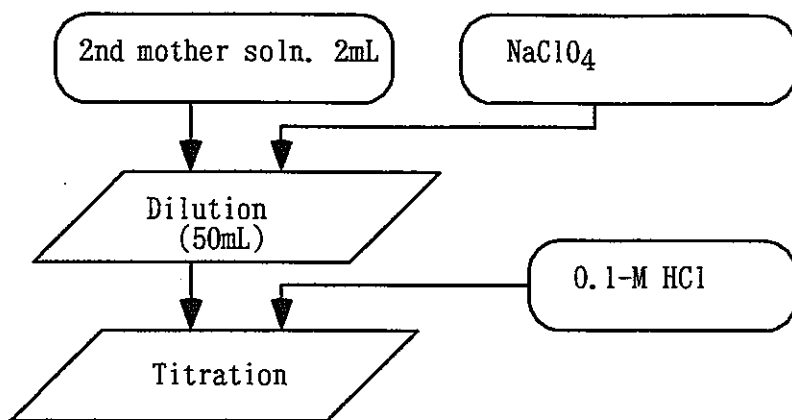


Fig.1 Titration Method

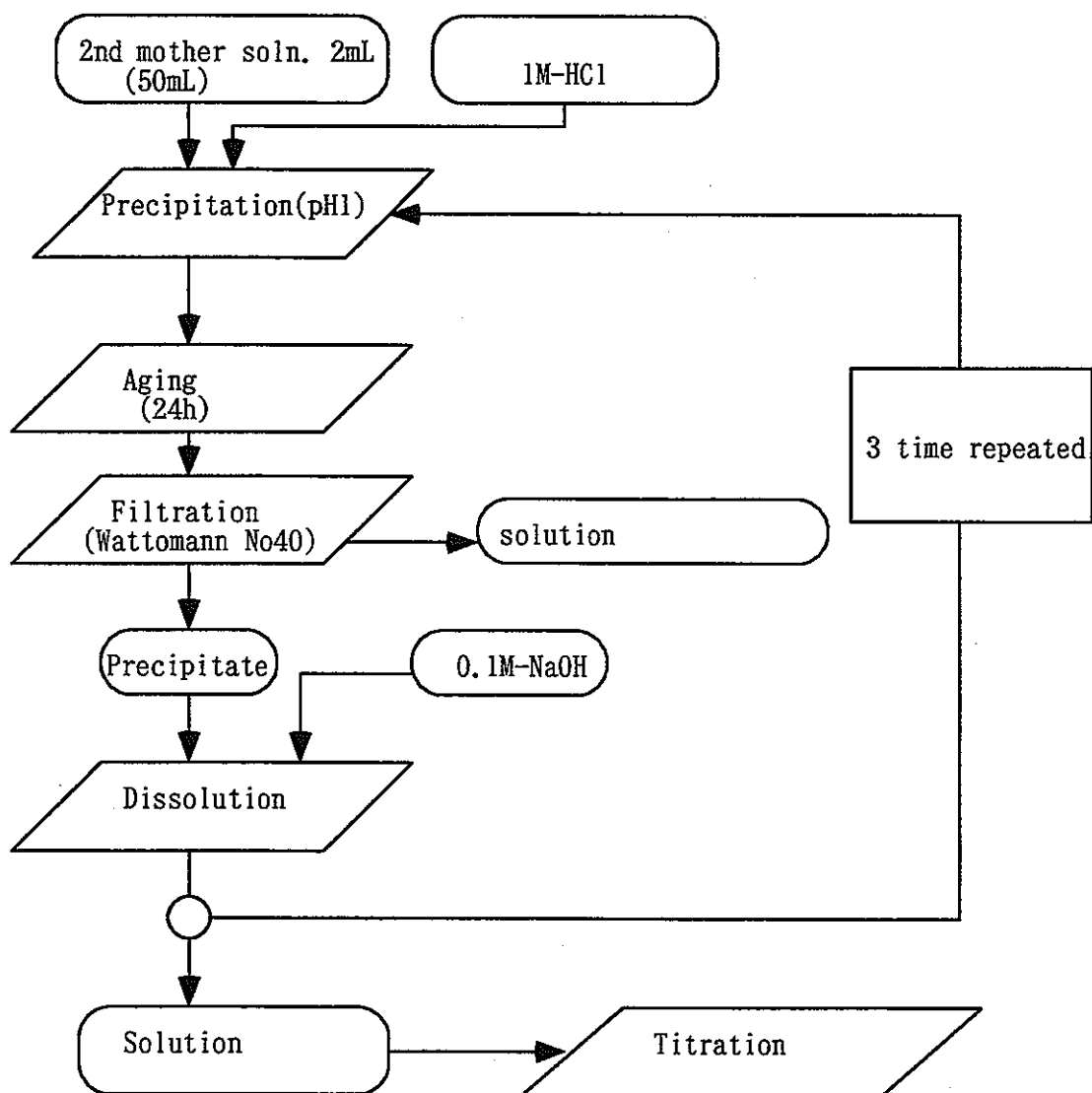


Fig. 2 Separation of Humic Acid from Mother Solution

Table 4. Evaluated Values of Proton Exchange Capacity of 2nd Mother Solution

No (—)	Ionic Strength (—)	Initial pH (—)	V1 - V2* (mL)	Proton Exchange Capacity (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

Concentration of HCl : 0.100 eq/L, Amount of 2nd Mother Solution : 2 mL,
Solution volume : 50 mL.

Proton Exchange Capacity = $(V1-V2)(\text{mL}) \times 0.1(\text{eq/L})/2(\text{mL})$.

* V1 : Amount of 0.1M-HCl required to titrate the solution from pH 10.7 to pH 3.0;

V2 : Calculated amount of 0.1-M HCl to titrate 50 mL of a solution, in which only
the reaction $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ would consume the H^+ , from pH 10.7 to pH 3.0.

Table 5. Evaluated Values of Proton Exchange Capacity of for Humic Acid Component in the 2nd Mother Solution

No (—)	Ionic Strength (—)	Initial pH (—)	V1 - V2 (mL)	Proton Exchange Capacity (eq/L)
1	0.1	11.53	1.55	0.078
2	0.3	11.60	1.54	0.077
3	0.5	10.80	2.35	(0.118)*

Concentration of Hcl : 0.100 eq/L, Amount of 2nd Mother Solution : 2 mL,
Solution volume : 50 mL.

Proton Exchange Capacity = $(V1-V2)(\text{mL}) \times 0.1(\text{eq/L})/2(\text{mL})$.

* V1 : Amount of 0.1M-HCl required to titrate the solution from pH 10.7 to pH 3.0;

V2 : Calculated amount of 0.1-M HCl to titrate 50 mL of a solution, in which only
the reaction $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ would consume the H^+ , from pH 10.7 to pH 3.0.

** The value may contain phenyl group dissociation capacity.

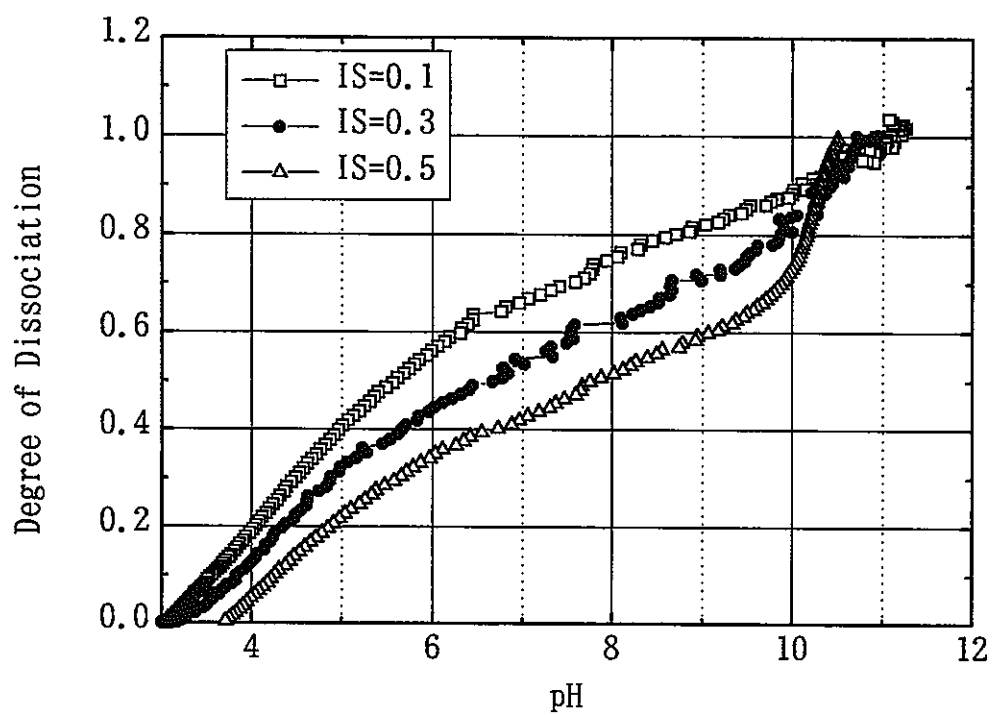


Fig. 3 Dependence of Degree of Dissociation on pH at Different Ionic Strength

3.3 Evaluation of Loading Capacity

The experimental procedure is shown in Fig. 4. A portion of Sm solution was mixed with organic acid solution containing Sm. The amount of Sm being complexed with organic acid was evaluated from the change of absorption spectrum. It was not available to evaluate the concentration of Sm-humic acid complex from Sm spectrum shift, because of the interference of humic acid background spectrum. The Sm/organic acid ratio in the precipitate was used as a stand-in for LC. The results were shown in Table 6.

The Sm/organic acid ratio had a good correlation with the degree of dissociation (Fig. 5). In alkaline solutions, in which the degree of dissociation is larger than 0.5, LC are expected to be unity.

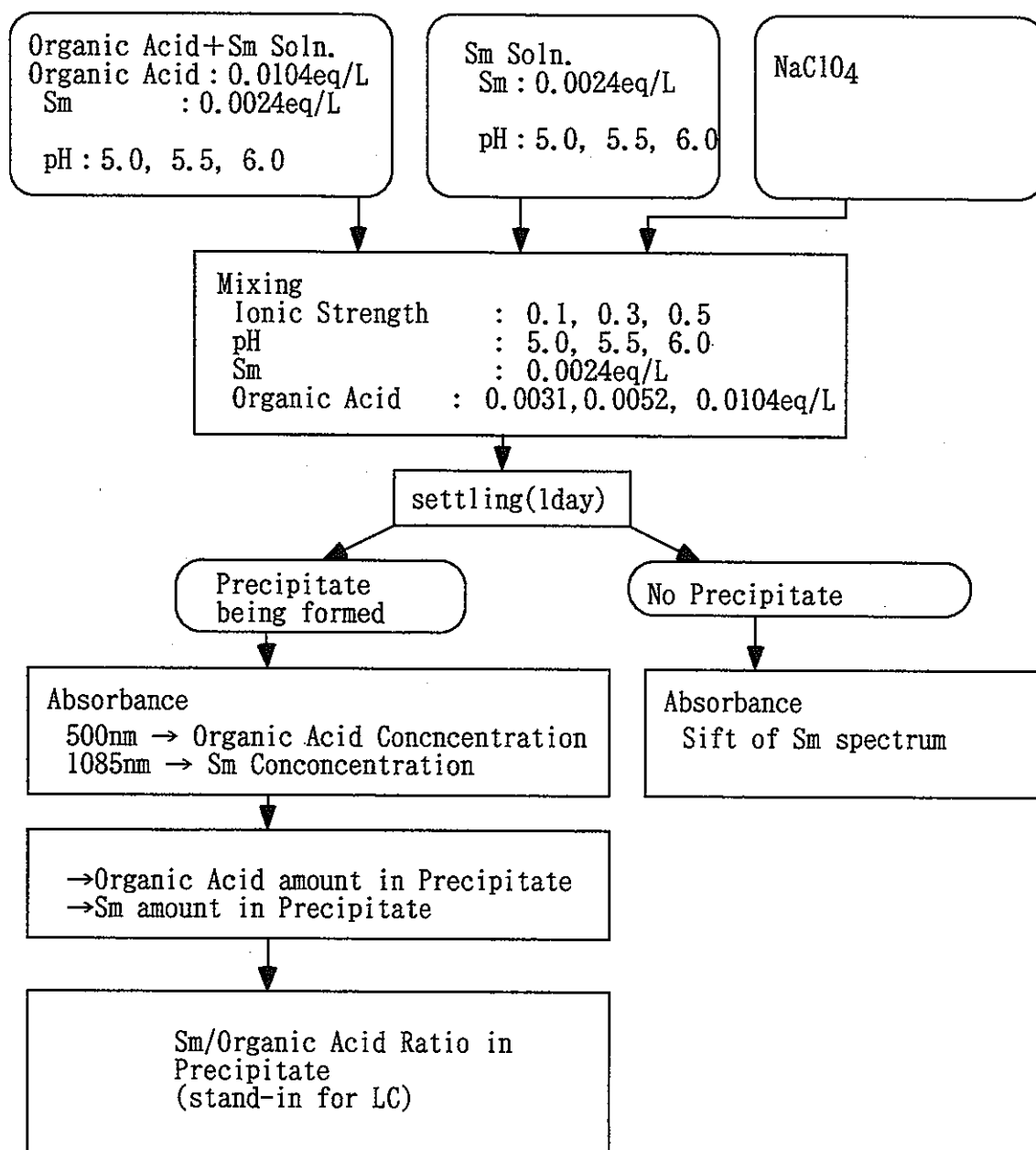


Fig. 4 Procedure to Evaluate the LC Value

Table 6. Sm/Organic Acid Ratio in Precipitate

IS*	pH	precipitated		Sm/Organic Acid	
		Sm	Organic Acid		
		(meq/L)	(meq/L)	(eq/eq)	
(-)	(-)		$\epsilon=230^{**}$ $\epsilon=500$	$\epsilon=230$	$\epsilon=500$
0.3	5.5	2.1	2.3	0.94	0.79
	6.0	2.3	2.0	1.1	0.89
0.5	5.0	2.0	2.8	0.73	0.70
	5.5	2.3	2.8	0.81	0.77
	6.0	2.1	2.7	0.77	0.71

* IS : Ionic Strength

** Calculated values assuming that the absorption coefficient of humic acid to be either 230 or 500 (L/(eq*cm)) at 500 nm, because the value of ϵ depended on the Sm/Organic Acid ratio in the solution.

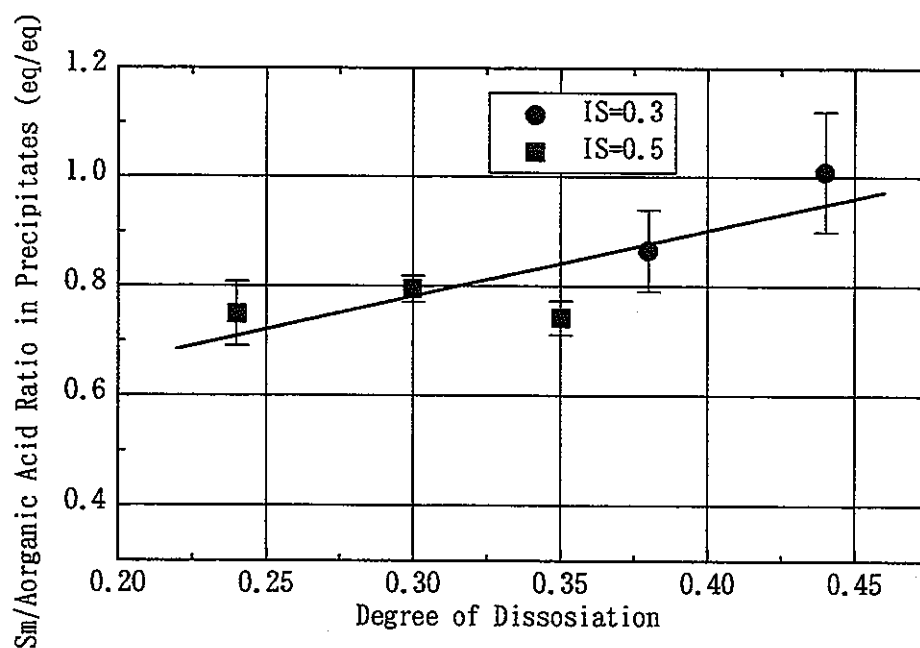


Fig.5 Relation between Degree of Dissociation and the Sm/Organic Acid Ratio in Precipitates

4. Effect of the Organic Substances on Sm Solubility

4.1 Solubility measurements for Sm and Evaluation of β LC in Organic Acid Solution

The 10 portions of 2nd mother solution were diluted by pure water, and were added NaClO_4 to control ionic strength. The solutions contained 6×10^{-4} eq/L of organic acid and each volume was 50 mL. About 20 mg of solid $\text{Sm}(\text{OH})_3$ was added into each solution. The solutions were settled in a glove box. After the settling, sampling was taken from the solution, filtered using a 10000 molecular weight cut off filter and measured for Sm concentration using ICP-AES.

The settling period was 40 or 60 days. The settling temperature was 25 ± 1 °C.

Measured values of Sm concentration were plotted against pH in Fig. 6. The solid line denoted the theoretical solubility of Sm and broken line denoted the theoretical concentration of Sm^{3+} . Sm concentration in alkaline solutions containing 6.2×10^{-4} eq/L (TOC : about 50 ppm) of organic acid was $(7.7 \pm 1.2) \times 10^{-6}$ mol/L higher than theoretical solubility (1.0×10^{-8} mol/L) at pH 9. The increase of solubility would be proportional to organic acid concentration. Therefore, increase of Sm solubility would be predicted as about 6×10^{-8} mol/L per 1 ppm organic acid, when the proton exchange capacity of organic acid is 5 meq/g [2].

According to Kim et al. [2], the β LC is defined as,

$$\beta \text{ LC} = [\text{SmHA(III)}] / \{[\text{Sm}^{3+}] \cdot ([\text{HA(III)}]_{\text{t}} \cdot \text{LC} - [\text{SmHA(III)}])\} \quad \dots (4)$$

β LC value was calculated assuming that the concentration of Sm^{3+} complex with organic acid would be difference between measured Sm concentration and theoretical solubility, and Sm^{3+} concentration would be equal to theoretical concentration. The value of LC was unity because the pH of solutions were above 8.5. The evaluated value was plotted against pH on Fig. 7. The value of β LC is described as,

$$\log \beta \text{ LC} = 3.00\text{pH} - 19.50 \pm 0.20 \quad (8.5 < \text{pH} < 9.1) \quad \dots (5)$$

It was not established that the β LC was not affected by pH in Kim's model.

The dominant species of Sm in alkaline solution is predicted to be $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq})$. We assumed that the complexation equilibrium would be



The solubility constant for $\text{Sm}(\text{OH})_3 \cdot \text{HA}(\text{III})$ was defined as,

$$\beta_{\text{Sm}(\text{OH})_3} = [\text{Sm}(\text{OH})_3 \cdot \text{HA}(\text{III})] / ([\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq})] \cdot [\text{HA}(\text{III})]). \quad \text{..... (7)}$$

Assuming that the concentration of $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq}) \cdot \text{HA}(\text{III})$ complex would be discrepancy between measured Sm concentration and theoretical solubility, the $\beta_{\text{Sm}(\text{OH})_3}$ was calculated as

$$\log \beta_{\text{Sm}(\text{OH})_3} = 6.5 \pm 0.2 \quad (8.5 < \text{pH} < 9.1). \quad \text{..... (8)}$$

The $\beta_{\text{Sm}(\text{OH})_3}$ value was almost all independent on pH.

It is not clear which mechanism, equation (2) or equation (6), controls the solubility increase of Sm in the alkaline solution containing humic acid. The possibility of the reaction (6) suggested that the stability constant data and complexation model based on the data for acidic solution can not be simply extrapolated to alkaline solution.

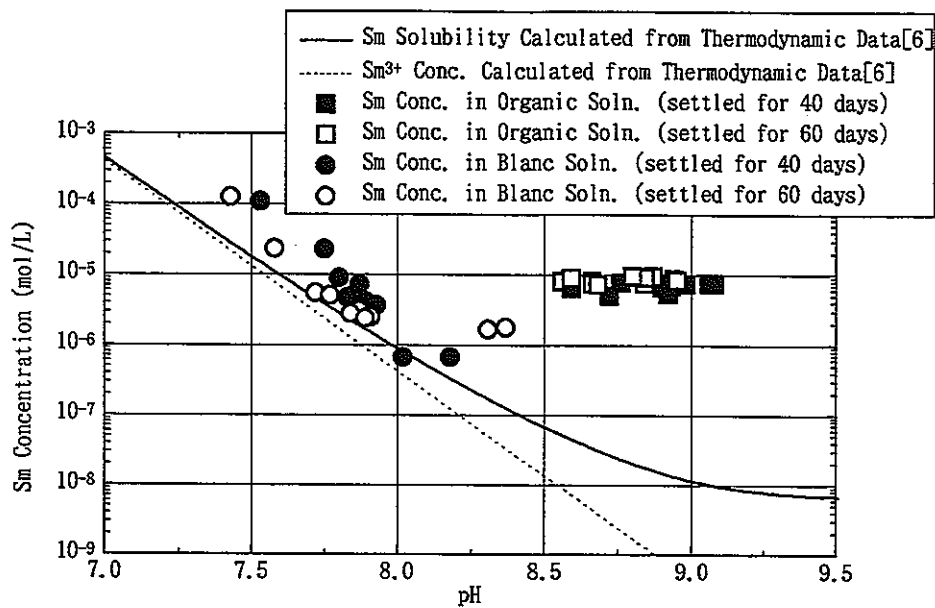


Fig. 6 Measured Sm Concentration and That calculated from Thermodynamic Data

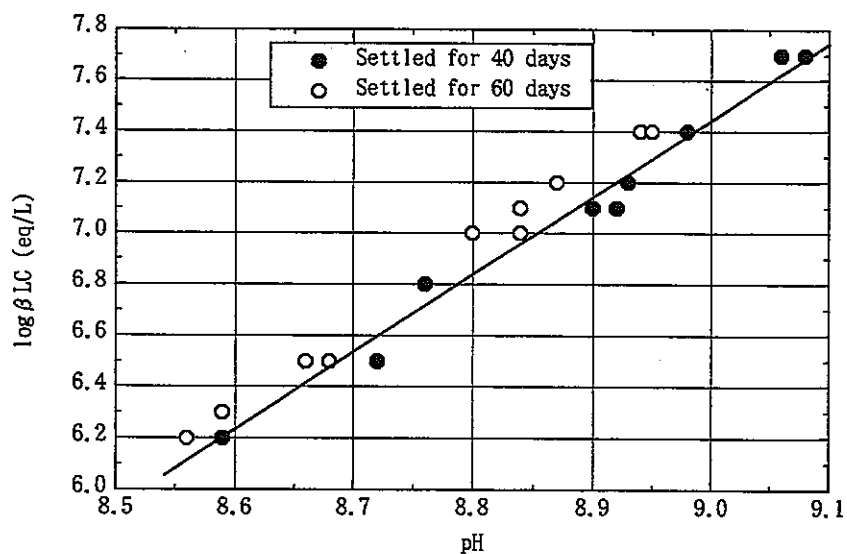


Fig. 7 Relation between β_{LC} and pH

4.2 Solubility of Sm in the Bentonite Immersed Solutions

Bentonite immersed solution (bentonite/water = 0.1 g/g) was filtered by a 10000 molecular weight cut of filter. The filtered solution was divided into 6 samples. The $\text{Sm}(\text{OH})_3$ solid was added into each sample. The volumes of solutions were 50 mL. The solutions were settled in a glove box. After the settling, sampling was taken from the solution, filtered using a 10000 molecular weight cut off filter and measured for Sm concentration using ICP-AES.

The settling period was 40 or 60 days. The settling temperature was 25 ± 1 °C.

The measured concentrations are shown in the Fig. 8. The concentration of Sm was about 7.2×10^{-7} mol/L ($\sigma = 1.2 \times 10^{-7}$ mol/L) which value was about two orders of magnitude higher than the theoretical solubility in the studied pH range (6.4×10^{-9} mol/L). TOC values of solutions were about 1200 ppm. The solid phase was $\text{Sm}(\text{OH})_3$.

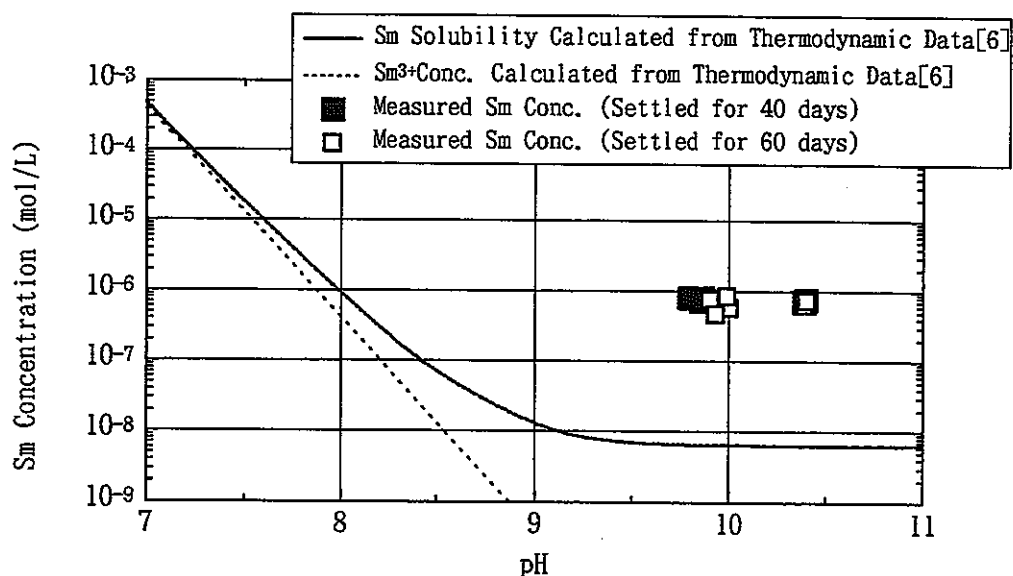


Fig. 8 Sm concentration in the Bentonite Immersed Solutions

4.3 Solubility Increase in the Bentonite Immersed in Groundwater

Sm concentration in alkaline solutions containing 6.2×10^{-4} eq/L (TOC : about 50 ppm) of organic acid was 7.7×10^{-6} mol/L higher than theoretical solubility (1.0×10^{-8} mol/L) at pH 9. If the proton exchange capacity of organic substances is about 5×10^{-3} eq/g [2,3], solubility increase would be 6×10^{-8} mol/L per 1 ppm organic acid. From the literature [8], concentration of organic acid in the bentonite immersed solution used in this experiment was estimated as about 20 ppm. Therefore, the increase of the Sm solubility was predicted as 1.2×10^{-6} mol/L. The predicted value was almost equal to the measured increase of the solubility.

5. Summary

There is a possibility of the increase of solubility of radionuclides caused by the complexation phenomena. In this work, we measured characteristic properties of organic substances, solubility of Sm in the alkaline solution containing organic substances. And we examined whether the stability constant based on the solubility data could be explained by existing complexation models. Following results were obtained.

- a. Literature survey for complexation model and existing stability constants were carried out. Normalization method using a loading capacity (LC) could be reasonable [1,2].
- b. Sm concentration in alkaline solutions containing 6.2×10^{-4} eq/L (TOC : about 50 ppm) of organic acid was $(7.7 \pm 1.2) \times 10^{-6}$ mol/L higher than theoretical solubility (1.0×10^{-8} mol/L) at pH 9. The evaluated β LC Value was,

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

Assuming that the $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq})$ would dominantly form the complex, the stability constant was calculated as,

$$\log \beta_{\text{Sm}(\text{OH})_3}(\text{eq/L}) = 6.5 \pm 0.2 \quad (8.5 < \text{pH} < 9.1).$$

- c. In the bentonite immersed solutions (bentonite/water=0.1 g/g), measured Sm concentration was about 7.2×10^{-7} mol/L higher than the theoretical solubility (6.4×10^{-9} mol/L).
- d. The increase of the Sm solubility in the bentonite immersed solution was predicted as 1.2×10^{-6} mol/L from the complexation constant. The predicted value was almost equal to the measured increase of the solubility (7.2×10^{-7} mol/L).

6. References

- [1] Kannno T. : The Properties of Humic Substances and its Effect on Radionuclide Migration : Radioactive Waste Research, vol.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] Tochiyama O., Sakakibara T., Inoue Y. : Acid Dissociation Characteristics of Humic Acids : Radioactive Waste Research, vol.1[2] p187-198(1995).
- [6] Sibutani S. : Solubility Measurement of Trivalent Lanthanide for Performance Assessment : PNC TN 8410 96-011(1996).
- [7] Nagao S. : Characteristics of Humic Substances and TRU-Humate Complexes in Groundwater : Radioactive Waste Research, vol.1[2] p231-242(1995).
- [8] Yoshikawa E. et al. : Radioactive Waste Research, vol.1[2] p213-230(1995).