

表層土壤圏における核種動態等 に関する研究 (I)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

技術資料		
開示区分	レポート No.	受領日
P	J1600 94-003	1995.3.28
<p>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</p>		

1994年3月

北海道大学工学部原子工学科

この資料は、動燃事業団社内における検討を目的とする社内資料です。ついで、複製、転載、引用等を行わないよう、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注意して下さい。

本資料についての問い合わ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 技術協力室

目 次

要 旨

第 1 章	序 論	1
第 2 章	実 験	
2. 1	フミン酸溶液およびトレーサー溶液の調製	4
2. 1. 1	フミン酸溶液の調製	4
2. 1. 2	Sr-85 トレーサー溶液の調製	5
2. 1. 3	非放射性Sr(II)溶液の調製	5
2. 1. 4	イオン強度調整用溶液の調製	6
2. 2	フミン酸の水素イオン交換容量の測定	6
2. 3	E_4/E_6 比の測定	9
2. 4	Sr(II)フミン錯体の安定度定数の測定	9
第 3 章	結果及び考察	
3. 1	水素イオン交換容量	14
3. 2	E_4/E_6 比	14
3. 3	Sr(II)フミン錯体の安定度定数	19
第 4 章	フミン酸の解離挙動および炭酸イオン共存下でのフミン酸錯体の形成に対する既存の研究の紹介	
4. 1	フミン酸の pK_a^0 の決定	23
4. 2	炭酸イオンを含む溶液中でのEu(III)フミン酸錯体の錯形成定数の決定	25
	まとめ	29

表層土壌圏における核種動態等に関する研究 (I)

大橋弘士* 佐藤正知*

要 旨

放射性廃棄物処分の安全評価に関しては、シナリオ解析に基づきモデル化が行われ、気孔を有する均一媒体や、亀裂を含む地層について、核種収着過程を含む移流分散の式により安全解析が行われてきた。

表層土壌圏では、10%に達するフミン物質が存在する場合があります。安全解析上無視できない可能性がある。フミン物質存在下では、核種は錯体を形成したり、擬似コロイドとして地下水とともに移動したり、そのサイズによっては、濾過効果により土壌に取り込まれる可能性もある。また、フミン酸のイオン交換容量は、土壌の主要な構成鉱物の一つであるカオリナイトに比べ、約100倍も大きいとの報告もある。

本研究では、天然有機物の主要成分の一つであるフミン酸の核種移行に与える影響を明らかにするため、表層土壌の主成分鉱物に対するSrの収着挙動に与えるフミン酸の影響を検討している。その一環として、今年度はAldrich社製のフミン酸を用いて、フミン酸のプロトン交換容量、Srのフミン酸錯体の安定度定数に関する研究を行った。フミン酸の水素イオン交換容量として、 4.72 ± 0.17 meq/g、Sr(II)フミン酸錯体の安定度定数として、 $\log \beta_m = 3.6$ を得た。さらに、収着挙動に関するフミン酸の影響について、従来の研究2件を紹介した。

本報告書は、北海道大学が動力炉・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：050D0151

事業団担当部課室および担当者：東海事業所安全管理部長 桜井直行

*北海道大学工学部原子工学科

Migration Behavior of a Nuclide in Surface Soil(I)

Hiroshi OHASHI*and Seichi SATO*

Abstract

The safety assessment of radioactive waste disposal has been carried out in several countries by advection diffusion equation, including sorption process of radionuclide ions.

In surface soil, there are the cases in which humic substance is included up to about 10%. The humic substance forms complex and/or colloides with the radionuclides. Proton exchange capacity of humic acid, which is a typical humic substance, is reported to be a hundred times greater than that of kaolinite, which is one of typical minerals of the surface soil. Therefore, the nuclides may migrate not only in the form of aqueous ion in the soil and geological strata but also in the form of humate complex and colloids.

In the present study, the chemical interaction of Sr(II) ion with humic acid was studied, using Sr-85 as a tracer, as a part of the investigation of migration of radionuclides under the existance of humic acid. Proton exchange capacity of humic acid and complex formation constant of Sr(II) with humic acid were determined, using the humic acid from Aldrich Chem. Co. The proton exchange capacity was 4.72 ± 0.17 meq/g meq/gHA, and the complex formation constant of Sr(II) β_n was 10^{3-6} . In addition, the effects of humic acid on sorption behavior of a nuclide were summarized, based on two literatures.

Work performed by Hokkaido University under contact with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

*Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering Hokkaido University, Sapporo 060, JAPAN

第 1 章 序 論

低レベル放射性廃棄物の陸地処分、高レベル廃棄物やTRU 廃棄物の処分の安全評価等、放射性核種の環境への影響を評価する一環として、表層土壌圏における核種の移動挙動を把握することが不可欠である。このため、核種移行媒体となる地下水の流動挙動と核種収着挙動に関するデータが必要となる。後者のデータとしての収着係数は核種の化学形に依存する。化学形を支配する主要な因子として、1)核種の原子価を決める酸化還元電位、2)核種の加水解離の支配的因子である地下水のpH、3)イオン交換過程による核種の収着に関し競合的な挙動をする地下水の陽イオンの濃度や炭酸イオンをはじめとする錯形成に関わる陰イオンの濃度、4)イオンの活量係数を支配する地下水のイオン強度などを挙げるができる。また、土壌や岩石層を構成する石英や長石等の一次鉱物や、カオリナイトをはじめとする二次鉱物の組成と、鉱物の表面電荷特性としての零電荷点や等電点をはじめとする化学的性質により収着係数は影響を受ける。

従来、実験が比較的単純であるため、さまざまなパラメータ依存性について検討する上で適しているバッチ法により収着係数の測定が行われている。その結果、ある程度の幅に収まる実験データが得られ、保守的な収着係数の値を採用することにより移流・拡散の式により安全評価が行われ、処分施設の設計が行われている。

その一方で、欧米各国では、許認可にかかわる処分後の長期の安全確保と経済性の両面をにらんだ安全評価の最適化に向けた研究開発が進められている。最適化に向けた研究開発の中では、収着係数の測定結果のばらつきを小さくするため、また、収着モデルを高度化するため、これまで十分に検討されているとは言えない課題についても取り組む必要が出てきている。1)収着係数は核種が固・液界面での吸着脱着平衡のもとで決まるものか、それとも、非平衡の過程が関与しているか、2)実験中に土壌の化学的緩衝特性の範囲を越えてpHや酸化還元条件が変化したため核種の化学形が変化してはいないか、3)鉱物に存在する微細組織内部への拡散収着過程が関与しているか、4)コロイドの形成による溶液中の核種濃度の測定上の問題はないか、5)実験室での固・液比依存のデータを安全評価で必要な固液比の大きな処分条件で用いる上で問題はないか、6)地表に多く存在する天然有機物であるフミン物質の影響はないか、などの検討課題がある。収着係数の信頼できるデータを得るためには、収着係数を左右する

可能性のある過程について検討しながら、収着係数を測定することが必要である。本研究はこれらの検討課題の中から、フミン物質の影響に着目して検討を加えたものである。

土壌や堆積物中には、有機物が存在し、このうち最も注目されているのは、天然有機高分子化学種であるフミン物質である。フミン物質は、土壌フミン、フミン酸、フルボ酸に大別される。その存在量は、乾燥した草原の地表で5~6%、砂を含む土壌中には1%程度、水はけの悪いところには10%程度存在する⁽¹⁾。浅地層地下水にも炭素量にして0.1~1.3mg/l、河川水で3~20mg/lと報告されている。

フミン物質は分子量が大きく、フルボ酸で300~2000、フミン酸で1000~5000、土壌フミンで5000~10000と言われており、ベンゼン環や縮合多環式炭化水素を含む複雑な構造をしている。フミン酸の化学的な性質として、アルカリ性溶液には可溶で、酸性溶液では沈殿することが知られている。また、フミン酸は、-COOH基やフェノール性-OH基を有することから⁽²⁾、いろいろな金属イオンと錯体を形成する。フミン酸との錯形成により放射性核種の収着係数は大きな影響を受けるため、フミン酸の存在は放射性核種の移行挙動を考える上で重要となる。フミン酸は天然地下水中に存在する Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、その他多価の陽イオンと結合して錯体を形成する。このような特性を有するフミン酸は核種と錯形成し、フミンコロイドとして地下水とともに移行し、核種の鉱物表面への収着を促すことにより、地下水での核種移行に影響を与える可能性がある。そこで、核種と土壌や岩石・鉱物、そしてフミン物質との化学的相互作用に関する研究が望まれる。

フミン酸のイオン交換容量は、土壌の主要な構成鉱物の一つであるカオリナイトに比べ、約100倍大きいとの報告もあり⁽³⁾、また、フミン酸が鉱物表面に収着することも知られており⁽⁴⁾、鉱物の表面特性が影響を受けているとの考え方も必要となり得る。このようなことから、核種移行に与えるフミン酸の影響を無視できない可能性がある。従って、従来の移行モデルに加え、フミン物質の関与する移行過程も加味したモデルについても検討する必要がある。

本研究では、鉱物に対する核分裂生成物のイオンの収着に与えるフミン酸の影響について明らかにする一環として、Aldrich社製のフミン酸を精製し、フミン酸の最も重要な特性の一つである水素イオン交換容量と、フミン酸のサイズに関する特性である465nmと665nmにおける吸光度の比 E_4/E_6 、および、 Sr^{2+} フミン酸錯体の錯形成定数

の決定を行った。さらに、核種移行に関するフミン酸の影響について従来の研究の一部を整理し紹介した。

参考文献

- (1) F.J. Stevenson, "Humus Chemistry" , John Wiley & Sons, New York(1982).
- (2) G.R.Choppin and L.Kullberg, "Protonation Thermodynamics of Humic Acid" ,
J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 651(1978).
- (3) A.K. Ganguly and S.K. Mukherjee, "The Cation-Exchange Behavior of
Heteroionic and Homoionic Clays of Silicate Minerals" , 1429(1950).
- (4) L. Carlson, "The Role of Organics on the Migration of Radionuclides in
the Geosphere" ,Nucl. Sci. Technol., 16p. EUR 12024 EN, CEC(1989).

第 2 章 実 験

2. 1 フミン酸溶液及びトレーサー溶液の調製

2. 1. 1 フミン酸溶液の調製

川、海、土壌や深地層などの採取地の相違やフミン酸に含まれる不純物により、フミン酸の精製法は必ずしも確立しているとは言えない状況にあるが、本研究では、Aldrich. Chem. Co. のフミン酸ナトリウム塩 (H1, 675-2) を以下の手順により精製した。

まず、次に示す(1)から(6)の操作により、不溶解物質の除去とフルボ酸の除去を行った。

- (1) 上記の試薬の約4.0gを200mlの0.1N-NaOHに溶解させ、3000rpmで20分間遠心分離した後、不溶解物質を捨てた。フミン酸に含まれるシリカ成分を SiF_4 ガスとして取り除くため、約1.0gの NaFを加え、 N_2 ガスで一晩バブリングした。
- (2) 再び(1)の溶液を3000rpmで20分間遠心分離し、不溶解物質を除去した。
- (3) 1.0N-HClを用いて溶液のpHを1.0とし、フミン酸を沈殿させた。
- (4) 3000rpmで30分間遠心分離し、液相に含まれるフルボ酸を捨てた。
- (5) 再び0.1N-NaOHに溶解させた。
- (6) (3)~(5)の操作を更に1回繰り返した。

次に、(7)から(11)の操作、または、(7)から(8)-bと(9)-bを経て(11)に至る操作によりフミン酸の粉末を得た。

- (7) 操作(5)の後、0.1N-HClを加えpHを1とし攪拌した後、3000rpmで30分間遠心分離した。液相を捨てることにより、沈殿したフミン酸に含まれる Na^+ イオンを取り除いた。この過程を3回繰り返しフミン酸を洗浄した。
- (8) (7)の溶液をTOYO No. 7濾紙を用いて吸引濾過して除去した。
- (9) 濾紙上に残ったフミン酸の沈殿を硝酸銀溶液で、 Cl^- イオンが検出されなくなるまで2回蒸留水で洗浄した。この洗浄を3回行った。

(10)得られた沈殿を濾紙ごと真空デシケータに入れ、液体窒素トラップを介在させ油回転ポンプで真空乾燥させた。

(11)乾燥した濾紙の表面上のフミン酸の粉末を精製フミン酸として実験に用いた。

(8)-b デカンテーション後、遠心管ごと真空デシケータ内に入れ、液体窒素トラップを介在させて油回転ポンプで真空引きし、真空乾燥させた。

(9)-b 乾燥した濾紙上のフミン酸の粉末を精製フミン酸として実験に用いた。

後者の(8)-b、(9)-b を含む操作では、わずかではあるが、HClが残存しており、フミン酸溶解後のpHがわずかに酸性側にずれ、イオン交換容量の測定値にも影響を与えることになる。一方、(8)と(9)の操作では、蒸留水による洗浄の際にフミン酸が一部溶解消失する欠点がある。

このようにして精製したフミン酸は吸湿性を有する。このため、空気中での酸化や水分による変質を防ぐため暗室内の真空デシケータ中で保存した。

2. 1. 2 Sr-85トレーサー溶液の調製

代表的核分裂生成物である Sr-90の収着に関する特性を検討するため、トレーサーとして Sr-85を用いた。Sr-85 の特性を示す⁽¹⁾。質量数A=85、半減期 $T_{1/2}=64.84\text{d}$ 、崩壊形式は電子捕獲が100%、 γ 線のエネルギーは $E_{\gamma}=0.514\text{MeV}$ である。

本実験では、NEN 製品リスト、コードNo.NEZ 082-10の Sr-85を用いた。Sr-85は0.5N-HCl溶液に溶解した状態で市販されている。放射能は18.5MBq(500 μ Ci)、比放射能は111GBq/g \sim 1.11TBq/g(3 \sim 30Ci/g)、放射化学的純度は99%以上 (Sr-89は1%以下)である。

以上のような放射化学的特性を有する0.168MBq Sr-85 試料を蒸留水で希釈して2.0 mlとした。実験では、これを20倍に希釈して使用した。従って、トレーサー溶液のSr濃度は、0.147から4.17ppm、比放射能は4.19kBq/mlであった。

2. 1. 3 非放射性Sr(II)溶液の調製

和光純薬(株)製 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を0.3048g秤量し、メスフラスコに入れ、2回蒸留水を加えて1.0 lとした。 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分子量は266.6、Srの原子量は87.62なので、このSr(II)溶液の濃度は100ppmとなる。空気中の炭酸ガスの混入は SrCO_3 を形成させ、Sr(II)の濃度を低下させるので、溶液調製の過程で、極力、炭酸ガスの溶解を防いだ。

2. 1. 4 イオン強度調整用溶液の調製

イオン濃度が増加すると、溶液中の水はわずかではあるが束縛され、溶液の熱力学的特性が変化する。また、イオン強度が高い場合、共存イオンが多く存在することから、フミン酸のような高分子電解質では、高分子内での電荷の反発の影響が弱められる効果もある。従って、イオン強度を一定にして実験を行った。イオン強度の調整には0.1M-NaClO₄溶液を用いた。

2. 2 フミン酸の水素イオン交換容量の測定

フミン酸に含まれるカルボキシル基やフェノール性水酸基等は金属イオンとの錯形成やコロイドとしての挙動に密接に関わるため、フミン酸の化学的挙動を理解するには、酸塩基的特性を把握することが前提となる。水素イオン交換容量の決定や官能基の種類を明らかにするため、酸塩基電位差滴定法が広く用いられている。本研究では、Fig. 1 に示すpHメータ電極、温度計、N₂ガス流出入口、ビュレット、攪拌器およびトールビーカーからなる系を用いて、窒素ガス雰囲気のもとで水素イオン交換容量の測定を行なった。

実験手順を以下に示す。

- (1) 600CC のトールビーカーに0.10gまたは0.20gの精製したフミン酸を入れ、250CC の0.1N-NaOHに溶解させた。
- (2) これに、250ccの0.1N-HClO₄を加えた。
- (3) イオン強度をNaClO₄を用いて0.1に調整した。
- (4) 炭酸ガスによる滴定への影響や酸素によるフミン酸の変質を避けるため、N₂ガスをバブリングしながら滴定した。滴定には、Gilson distrivar 500を用い、0.1N-NaOH を0.20mlずつ加え滴定した。Gilson distrivar 500の容量の校正には電子天秤を用いた。
- (5) pHの測定にはTOA pHメータ HM-30Vを用いた。Fig. 2 に、0.1N-NaOH を0.2ml 滴下した後のpHの値の経時変化を示す。pHの経時変化から滴下した後約1分後にpHが一定となるので、その測定値をpHの値とした。

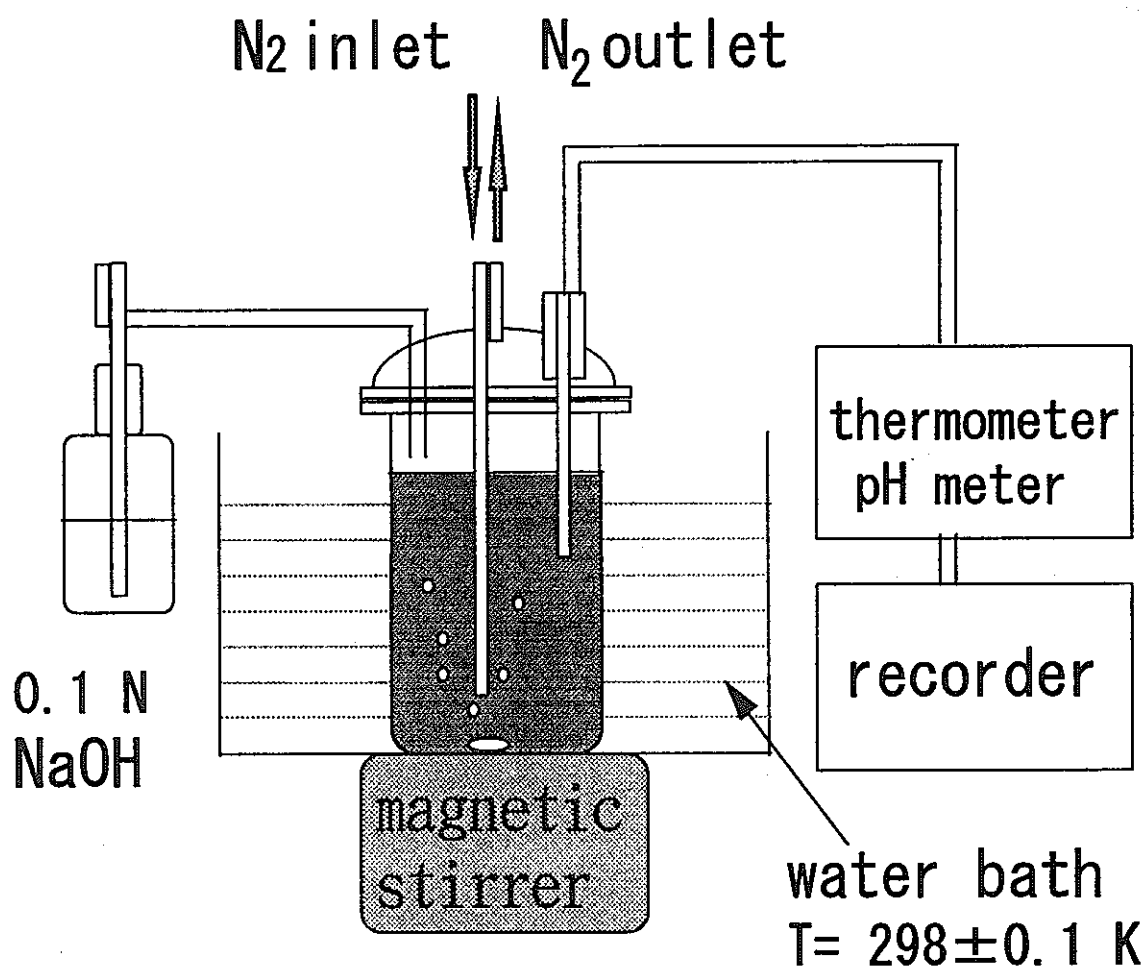


Fig. 1 Schematic view of apparatus for measuring proton exchange capacity of humic acid

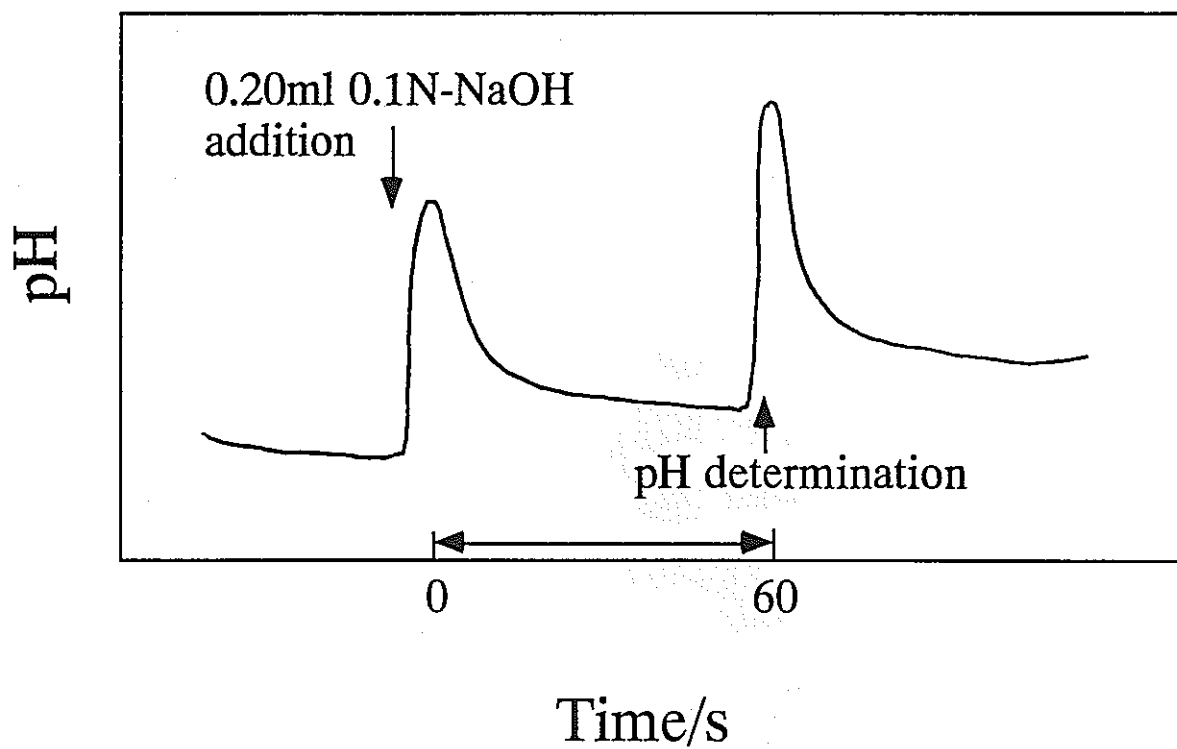


Fig.2 Change in pH after addition of 0.20ml of 0.1N-NaOH

2. 3 分光光度法によるE₄/E₆比の測定

Sr²⁺を加えていないいくつかの濃度のフミン酸溶液と、Sr²⁺を含むフミン酸溶液について、Shimadzu UV 160A 紫外可視分光光度計を用いて、E₄/E₆比を測定した。

2. 4 Sr(II)フミン酸錯体の安定度定数の測定

本研究では、Schubert 法^(2, 3)にもとづき、フミン酸を含む水溶液中でのSr(II)フミン酸錯体の錯形成定数(安定度定数)の測定を行った。この方法では、イオン交換樹脂を用いて分配係数(distribution coefficient)を測定する。ここで、分配係数を、

$$K_d = \frac{\text{1.0gのイオン交換樹脂に収着したSr(II)の放射能}}{\text{溶液1cm}^3\text{あたりのSr(II)の放射能}} \dots (2-1)$$

と定義する。

所定のSr(II)濃度の溶液に対し、10⁻⁴~10⁻²meq/cm³の範囲のフミン酸濃度の下で、分配係数を測定した。ここに、フミン酸の濃度はmeq/cm³(milli-equivalents per cm³ solution)の単位で示されているが、これはフミン酸の重量濃度ではなく、フミン酸に含まれる官能基が全体として単位体積中にどれだけあるかに相当することを示す濃度である。重量濃度とmeq/cm³濃度は2. 2節で示した水素イオン交換容量の測定結果にもとづき関係づけられる。

金属イオン Mとフミン酸官能基Xの錯形成反応



が平衡にある場合を考える。みかけの平衡定数をβ_mとすると、

$$\beta_m = [MX_m]/[M][X]^m \dots (2-3)$$

と記述できる。このとき、分配係数K_dは定義に従い、

$$K_d = \frac{[M]_{r.o.s.i.n.}}{[M]_{a.q.} + [MX_m]} \dots (2-4)$$

の関係で記述できる。(2-4)式は、樹脂に収着した[M]_{r.o.s.i.n.}、錯形成していない金属イオン濃度[M]_{a.q.}、および、m個の官能基と錯形成した金属イオン濃度[MX_m]とK_dを関係づけている。実験的には液相のSrからのγ線をNaI(Tl)シンチレーションカウン

ターで測定することにより、(2-4)式の分母と分子の比を求めKdを決定する。

次に実験結果の解析であるが、

$$Kd^0 = \frac{[M]_{r.o.s.t.n}}{[M]_{a.q}} \quad \dots (2-5)$$

と定義する。平衡定数であるKd⁰の値はSr(II)の濃度、即ち[M]_{a.q}が低いときには、濃度に依存せず、事実上一定の値を示す。本実験でも Kd⁰が一定の範囲で錯形成定数を測定した。(2-3)式と(2-4)式により、

$$\begin{aligned} Kd &= \frac{[M]_{r.o.s.t.n}}{[M]_{a.q} + \beta_m [M]_{a.q} [X]^m} \\ &= \frac{Kd^0}{1 + \beta_m [X]^m} \quad \dots (2-6) \end{aligned}$$

となる。従って、

$$\log (Kd^0/Kd - 1) = \log \beta_m + m \log [X] \quad \dots (2-7)$$

の関係が得られる。縦軸に(2-7)式のlog (Kd⁰/Kd - 1)を、横軸にlog[X]を図示することにより、傾きからm、切片から安定度定数β_mを決定した。Sr(II)の濃度が高くなると(2-7)式は成り立たなくなるが⁽⁴⁾、担体である非放射性Sr(II)の濃度を高くしない限り、放射性トレーサーを用いる程度の濃度では特に問題はない。一般に(2-2)式以外の平衡式が成立する場合については文献(3)を参照されたい。

実際の実験手順を Fig. 3に示す。Kd⁰が一定の範囲で実験を行っていることを示すため、左側の流れで示すように、Sr(II)濃度の関数として Kd⁰の測定を行った。測定には石英容器を用い、pH5、温度は恒温槽を用いて298Kで行った。イオン交換樹脂として20~50メッシュのDOWEX 50X4、を用いた。この樹脂の官能基はフェノール性の-SO₃Hである。フミン酸を含むSr(II)溶液を3日間接触させ、接触後の溶液を0.45μmのミリポアフィルターでろ過し、ろ液2.0mlをAloka ARC500 井戸型NaI(Tl)シンチレーションカウンターで測定した。その結果を Fig. 4に示す。Sr(II)濃度を1×10⁻⁶~2×10⁻⁴Mの間で変化させたが、Kd⁰の値はこの濃度範囲で一定となっていることを確認できた。

一方、Fig. 3の右側の流れに従って、フミン酸を含むSr(II)溶液を同様にイオン交換樹脂と接触させ、充分吸着平衡が成立する3日間接触後、ろ過し、ろ液のγ線強度

を測定した。接触前の溶液の γ 線強度の測定結果と合わせ、(2-4)式に示す K_d を決定した。 K_d のフミン酸濃度依存性を測定し、(2-7)式の関係から安定度定数 β_n と配位数 m を決定した。

参考文献

- (1) 村上ら, “放射線データブック”, 地人書館(1982).
- (2) J. Schubert, J. Phys. Coll. Chem. 52, 340 (1948).
- (3) E. L. Bertha and G. R. Choppin, “Interaction of Humic and Fulvic Acids with Eu(III) and Am(II)”, J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 655-658(1978).
- (4) M. S. Ardakam and F. J. Stevenson, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36, 884 (1972).

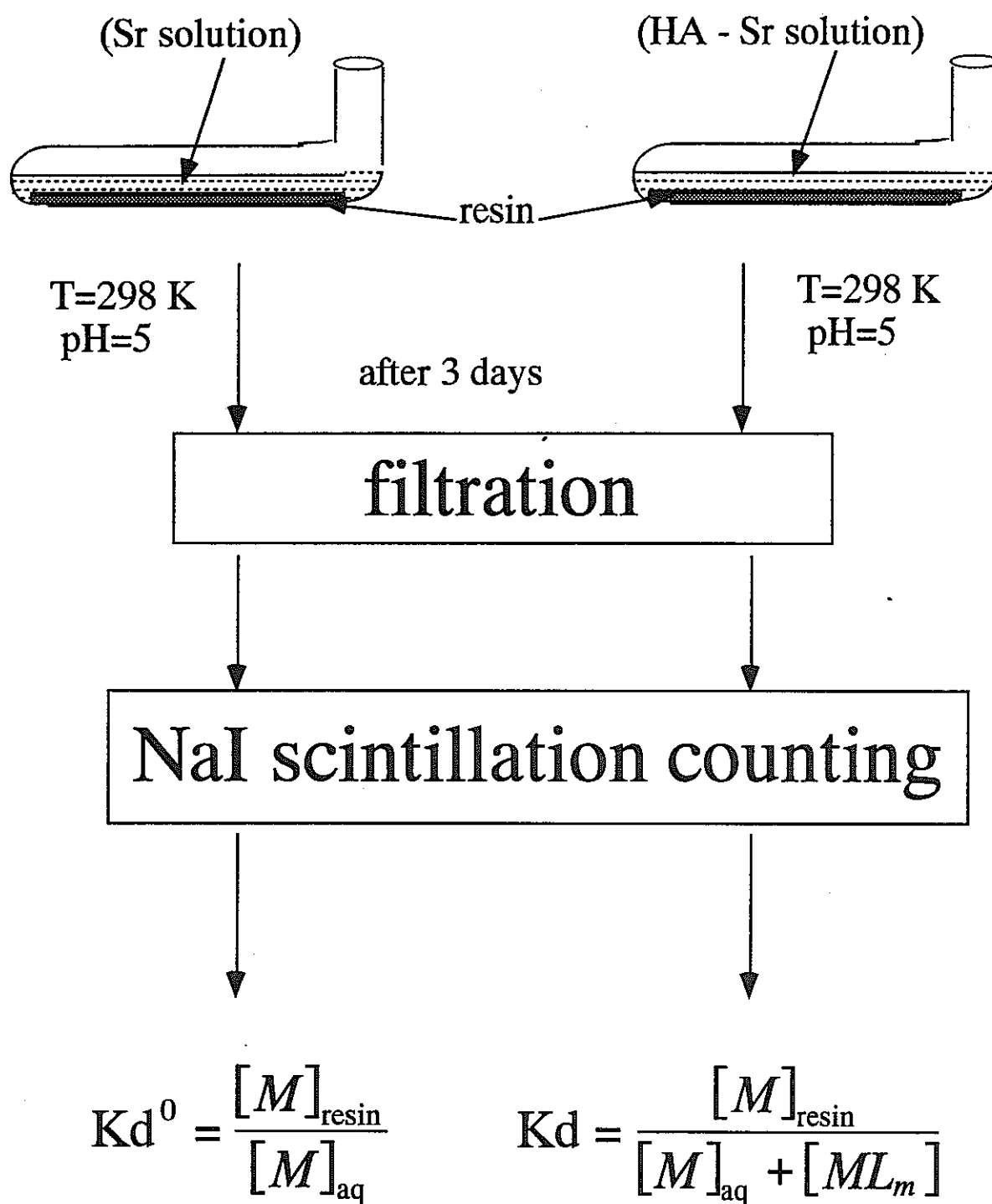


Fig.3 Experimental procedure for determining Sr²⁺-humate stability constant

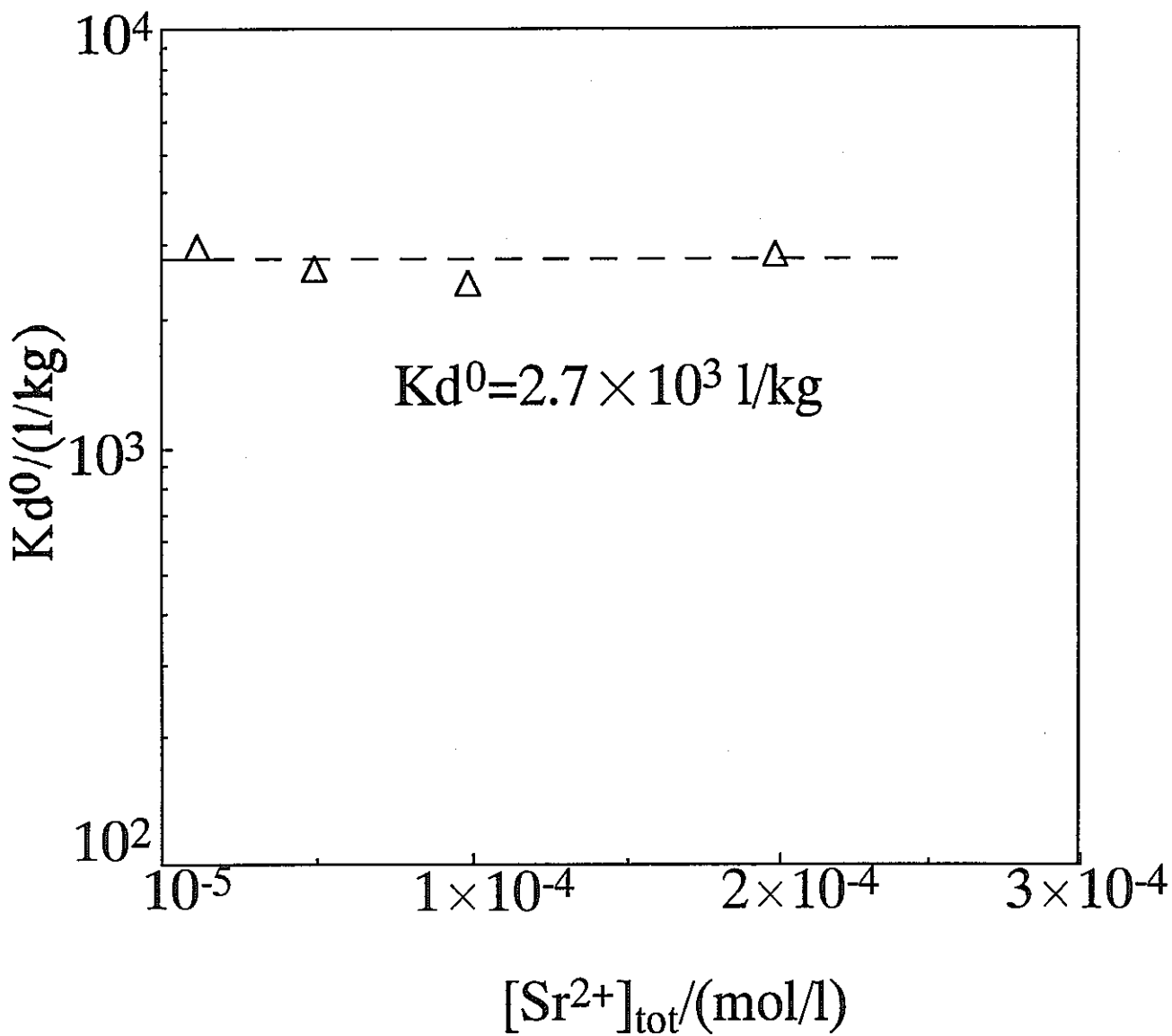


Fig.4 Kd^0 of Sr^{2+} on DOWEX 50×4 (mesh number 20~50) as a function of total Sr^{2+} loading

第3章 結果及び考察

3.1 水素イオン交換容量

典型的な滴定曲線とその一次微分曲線を Fig.5と Fig.6に示す。Fig.5の滴定曲線は、フミン酸に残存する Cl^- イオンを蒸留水で洗浄して得たフミン酸溶液に対する結果である。一方、Fig.6の曲線は、このような操作をしないで測定したものである。後者の方が、残存する HCl のため、測定されたイオン交換容量の値は大きくなっている。滴定曲線の傾きが最大となるpHの値が $-\text{COOH}$ の滴定の終点となり、微分曲線より終点の値を知ることができる。それぞれのフミン酸について2回ずつ実験を行ったが、良い再現性を示していることが分かる。微分曲線がピークを与えるまでに加えた 0.1N-NaOH のモル数より水素イオン交換容量を決定した。前者の試料については4.55と4.89meq/g、後者の試料については5.23と5.12meq/gを得た。これらのデータをもとに、調製したフミン酸溶液の有する官能基の数を知ることができるので、水素イオン交換容量は錯形成や収着の結果を解釈する上で、最も基本的なデータといえることができる。従来、Aldric社製のフミン酸のイオン交換容量については、いくつかの結果が知られている。これらをTable 1 にまとめて示す。

さらに、回数を重ねて水素イオン交換容量を測定した結果、フミン酸の精製方法、溶液状態での貯蔵か固体の状態での貯蔵かといった貯蔵状態と貯蔵時間、フミン酸の濃度、実験温度、加えた NaOH の量と滴下に要した時間により、水素イオン交換容量の値が変わりうるということが分かった。

3.2 E_4/E_6 比

濃度 $1 \times 10^{-3}\text{eq/l}$ のフミン酸溶液に対し、 $7.5 \times 10^{-4}\text{M}$ の Sr^{2+} イオンが存在するとき、存在しないときの双方について、溶液の吸光度の波長依存性を、測定した結果をFig. 7 に示す。465と665nmでの吸光度の比 E_4/E_6 は Sr^{2+} が存在するときに低下していることが分かる。このことは Sr^{2+} の存在により、フミン酸のサイズが増加していることを示している。このようにして得られた E_4/E_6 比をフミン酸の濃度の関数としてTable 2 に示す。 E_4/E_6 比はフミン酸濃度にほとんど依存していないことが分かる。しかし、良く見ると、フミン酸の濃度が低下するとともに E_4/E_6 比はわずかに増加している。

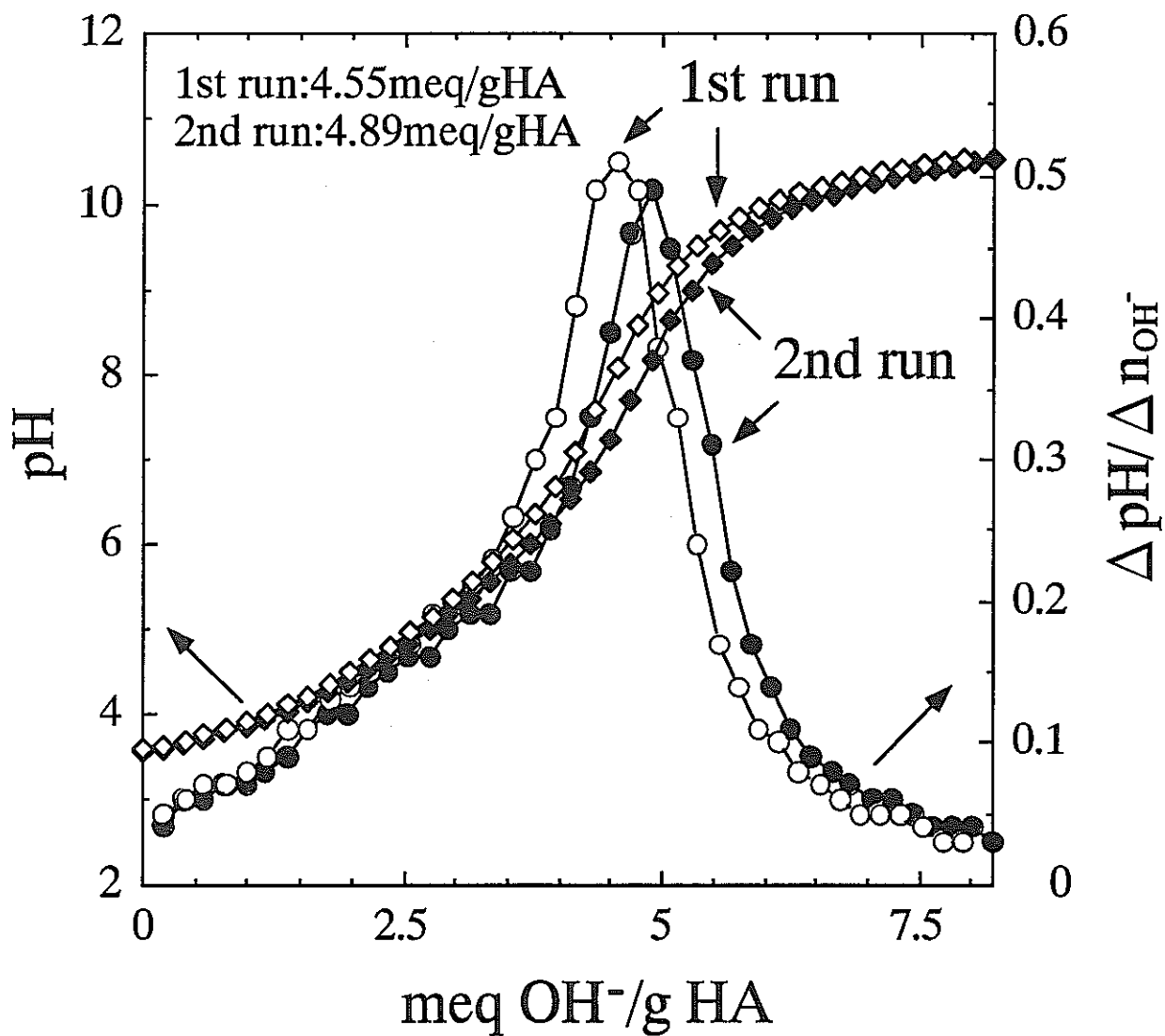


Fig.5 Titration curves \diamond and \blacklozenge , and the first derivative of the curves \circ and \bullet , as a function of amount of OH^- for humic acid solution at 298K. $[\text{HA}] = 0.20 \text{ g/l}$, $I = 0.1$; Cl^- ion is removed by distilled water.

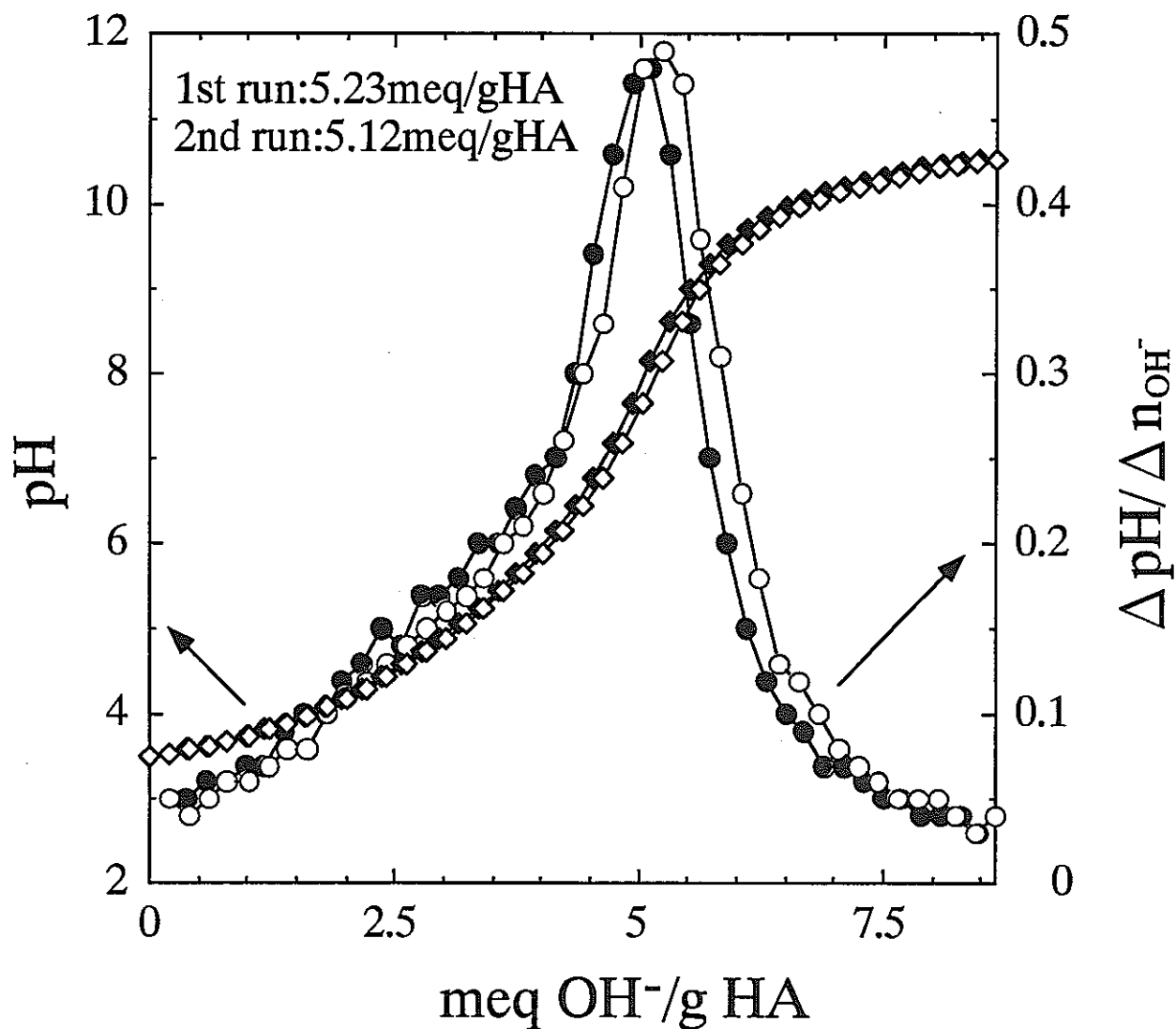


Fig.6 Titration curves \diamond and \blacklozenge , and the first derivative of the curves \circ and \bullet , as a function of amount of OH^- for humic acid solution at 298K. $[\text{HA}] = 0.20 \text{ g/l}$, $I = 0.1$; Cl^- ion is slightly included.

Table 1. Proton exchange capacity of humic acid

humic acid	method	proton exchange capacity/(meq/g)	reference
Lake Bradford (LBHA)	Acid-base titration	4.16	Choppin et al. (1978) ⁽¹⁾
Aldrich	Acid-base titration	4.2	Choppin et al. (1981) ⁽²⁾
Lake Bradford (LBHA)	Acid-base titration	3.86 ± 0.03	Torres & Choppin (1984) ⁽³⁾
Aldrich (H1675-2)	Acid-base titration	5.43 ± 0.16	Kim et al. (1990) ⁽⁴⁾
Gorleben ground water	Acid-base titration	5.38 ± 0.20	Kim et al. (1990) ⁽⁴⁾
Aldrich (H1675-2)	Acid-base titration	4.72 ± 0.17 5.12 ± 0.01	present work

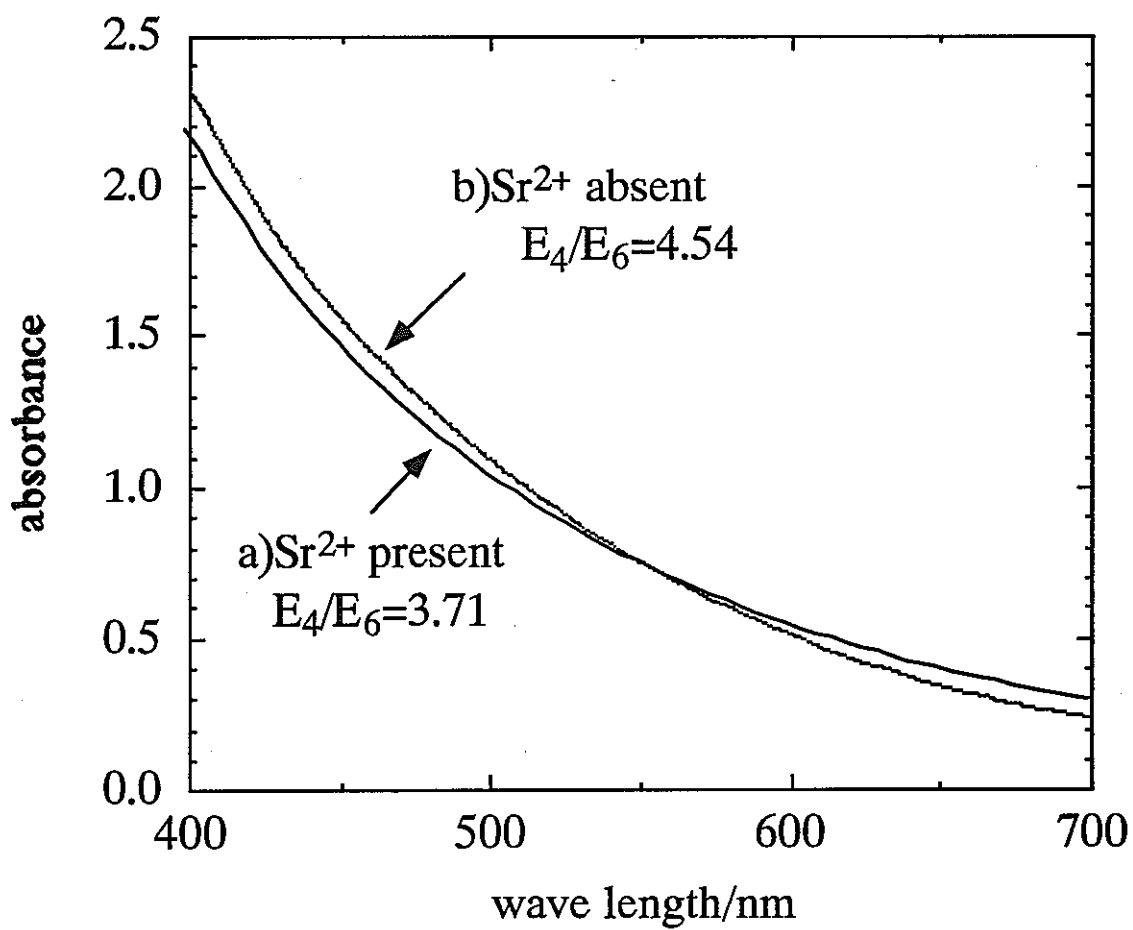


Fig.7 Absorption spectra of humic acid solution(1.0×10^{-3} eq/l), a)with Sr²⁺ and b)without Sr²⁺

従って、フミン酸濃度が減少するとともに、フミン酸のサイズがわずかに減少しているものと考えられる。48時間後、このフミン酸溶液の吸光度をもう一度測定した。この場合、 E_4/E_6 比はすべての試料についてわずかに増加した。このことは、フミン酸が時間とともに解膠し、サイズが減少したものと考えられる。

Table 2 E_4/E_6 ratio of purified humic acid from Aldrich Co.

Humic acid concentration /(g/l)	E_4 absorbance at 465nm	E_6 absorbance at 665nm	E_4/E_6	E_4/E_6 after 48 h
0.05	0.361	0.080	4.51	
0.1	0.724	0.162	4.47	
0.2	1.472	0.333	4.42	4.54

3. 3 Sr(II)フミン酸錯体の安定度定数

Sr(II)は表層土壤中で鉱物表面に吸着するとともに、一部は地下水中のフミン酸と錯体を形成する。すなわち、Sr(II)イオンが単独で溶解するだけではなく、Sr(II) humateとしても溶存し移行する可能性がある。従って、フミン酸錯体の形成について検討する必要がある。

Fig. 8 にSr(II)濃度が $5.0 \times 10^{-6} M$ のときの Sr(II) の陽イオン交換樹脂に対する分配係数Kdのフミン酸濃度依存性に関する測定結果を示す。分配係数はフミン酸濃度の増加とともに大きく減少していることが分かる。フミン酸濃度が増加すると、樹脂から Sr(II) が脱着し、Sr(II) humate が生成し、溶液側のSr(II)とSr(II) humateの濃度の合計が増加したものと考えられる。

2-4節で説明した手順に従って、 K_d^0 を求めた。この結果については既にFig. 4 に示した。フミン酸を含んだ系におけるイオン交換樹脂に対するSr(II)の分配係数 Kdのフミン酸濃度依存性の測定結果を $\log(K_d/K_d^0 - 1)$ 対 $\log [X]$ の関係として、Fig. 9 に示す。(2-7)式を用いて、切片から $\log \beta_m = 3.6$ 、傾きから $m = 1.2$ を得た。

Sr(II) の安定度定数 β_m については、Table 3 に示すように、Carlsenらによる結果⁽⁶⁾と Ibarraら⁽⁶⁾の結果が報告されている。本研究の結果は、ほぼこれらの文献値のほぼ中間の値となった。

本研究の結果である $\log \beta_m = 3.6$ はTh(IV)、 UO_2^{2+} 、Np(V)等のアクチノイドイオンの安定度定数⁽⁷⁾に比べると小さく、Sr(II)のフミン酸錯体はアクチノイドイオンのフミン酸錯体ほど安定ではない。また、Sr(II)が配位しているフミン酸錯体は、例えばカルボキシル基が1個で、ごく一部は2個配位していると考えられる。

Table 3 Stability constant for Sr(II)humate

pH	μ	m	$\log \beta_m$	reference
5	0.1	1.28	3.6	present work
5	0.1	1.43	4.53	Ibarra et al. (1977)
7.0	0.1	0.82	3.32	Carlsen(1985)

参考文献

- (1) G.R. Choppin and L. Kullberg, J. Inorg. Nucl. Chem., **40**, 651(1978).
- (2) P.M. Shanbhag and G.R. Choppin, J. Inorg. Nucl. Chem., **43**, 3369(1981).
- (3) R. Torres and G.R. Choppin, Radiochim. Acta, **35**, 143(1984).
- (4) J.I. Kim et al., Fresenius J. Anal. Chem., **338**, 245(1990).
- (5) L. Carlsen, "Radionuclide-soil organic matter interactions", Eur. Appl. Res. Rep.-Nucl. Sci. Technol., **6**, 1419(1985).
- (6) J.V. Ibarra, et al., Ann. Quim. **77**, 224(1977).
- (7) G.R. Choppin, Radiochim. Acta, **44/45**, 23(1988).

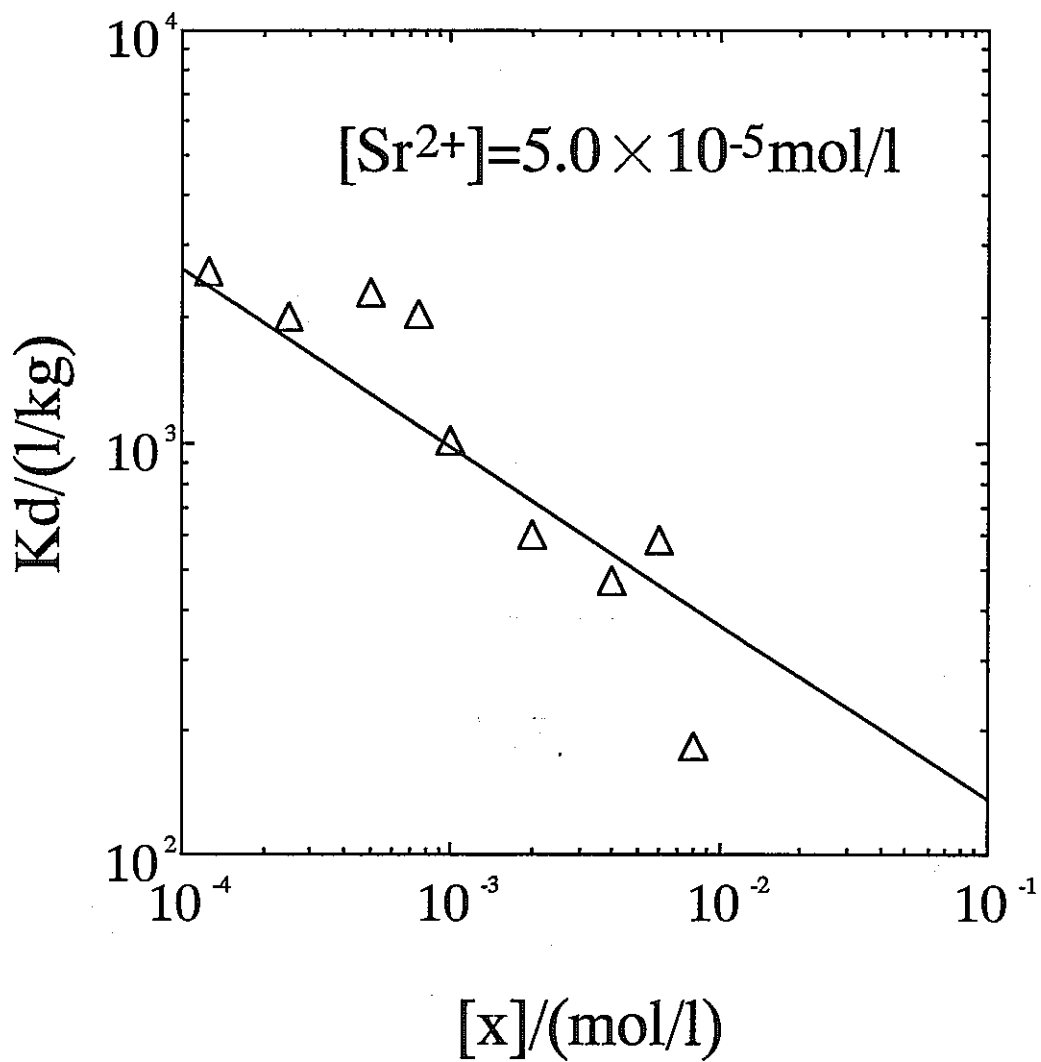


Fig.8 Distribution coefficient K_d of Sr(II) for DOWEX resin as a function of concentration of humic acid

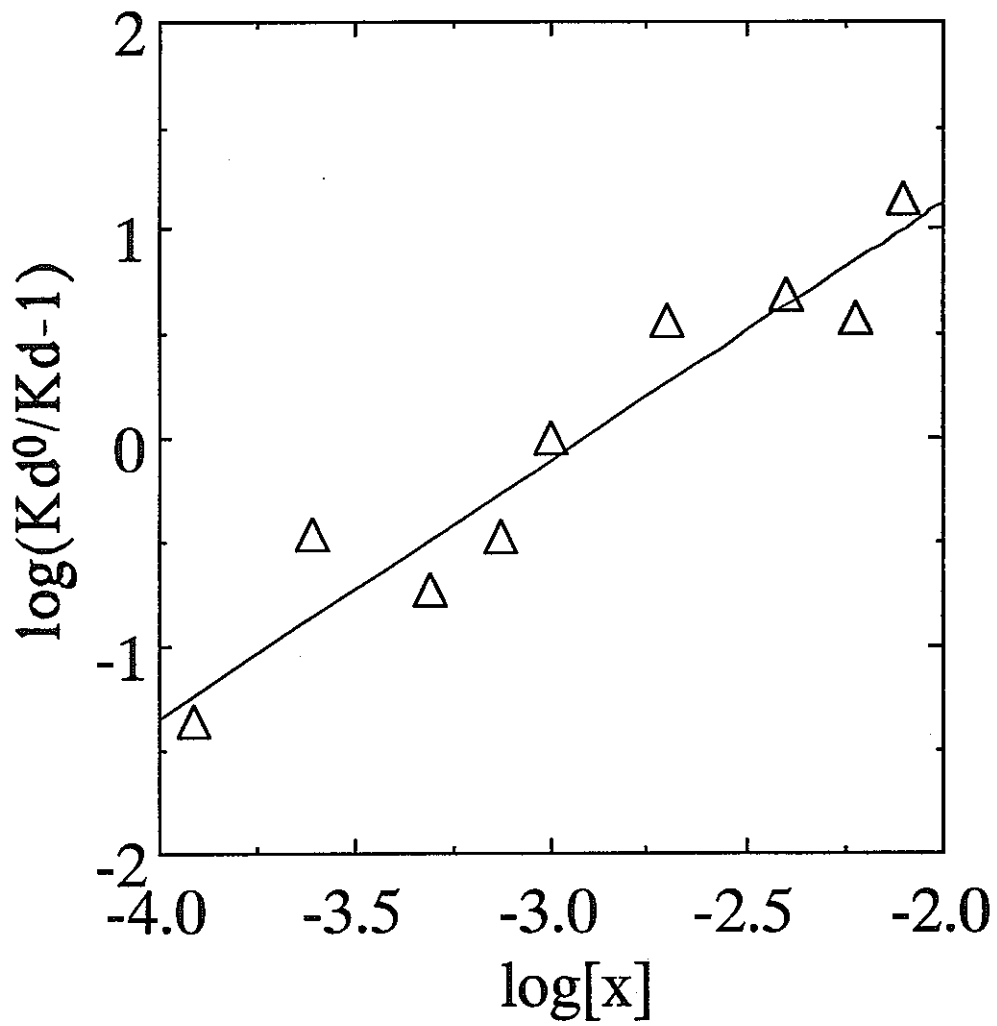


Fig.9 Plot of $\log(Kd^0/Kd-1)$ as a function of $\log[x]$

第 4 章 フミン酸の解離挙動および炭酸イオン共存下でのフミン酸錯体の形成に対する既存の研究の紹介

核種移行に与えるフミン酸の影響に関しては、核種の錯形成、フミン酸錯体の鉱物への収着挙動、フミン酸の鉱物への収着挙動、フミンコロイドの挙動、フミン酸の凝集挙動について総合的に検討する必要がある。

フミン酸はプロトン化した状態と、解離した状態でフミン酸錯体の形成挙動や、鉱物への収着挙動が変化することが考えられる。そこで、酸性側からアルカリ側への pH 変化の中で、フミン酸が解離しはじめる pH、すなわち pK° の値を求めることが重要となる。 pK° の求め方について、4.1 節で紹介する。4.2 節ではフミン酸錯体の錯形成挙動について CO_3^{2-} イオン等錯形成イオンが存在するやや複雑で処分環境に近い条件の場合について紹介する。

4.1 フミン酸の pK_a° の決定

フミン酸には、少なくとも H^+ イオンを放出する官能基として、 $-COOH$ 基とフェノール性 $-OH$ 基が知られている。これらの官能基との酸塩基対を HA 、 A^- とすると、酸の解離反応は、



と表される。このとき平衡定数 K は、

$$K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \dots \dots (4-2)$$

と記述できる。従って、

$$\log K = \log [H_3O^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \dots \dots (4-3)$$

となり、

$$pK = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \dots \dots (4-4)$$

が得られる。また、溶液中のフミン酸の解離した割合を示す解離度を α とすると、初期のフミン酸濃度 $[HA]_i$ は解離により、 $[1-\alpha][HA]_i$ となり、解離したフミン酸の濃

度[A]は α [HA]_iとなる。従って、(4-4)式は、

$$\begin{aligned} \text{pK} &= \text{pH} - \log \frac{\alpha [\text{HA}]_i}{[1-\alpha][\text{HA}]_i} \\ &= \text{pH} - \log \frac{\alpha}{[1-\alpha]} \quad \dots (5-5) \end{aligned}$$

となる。

Fig. 5およびFig. 6に示すように、フミン酸を水酸化ナトリウム溶液で滴定することによって、イオン交換容量を決定できる。この値を A_{meq/g-HA}とすると、1.0gの水素型フミン酸に対し、A_{meq/g}のNaOHを加えたところで、フミン酸のカルボキシル基はすべて -COO⁻型になる。この時点で-COOH の解離度 $\alpha = 1.0$ となる。次に、例えば、解離度 0.8になるまで、すなわち、1.0gのフミン酸に対し、A×0.8_{meq} のNaOH溶液を加えたときのpHを Fig. 5又は Fig. 6の滴定曲線から読みとることにより、横軸の解離度 α に対して縦軸に

$$\text{pK}(\alpha) = \text{pH} - \log \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

の値を図示することができる。この操作をいくつかの解離度で図示し、 $\alpha = 0$ に外挿することにより、解離がはじまる直前でのフミン酸の解離定数 pK^0 を得ることができる。すなわち pK^0 はフミン酸がすべて H型であるところから、まさにA⁻が生成しはじめるpHの値を示している。この特性は、フミン酸の錯形成や、鉱物に対する収着挙動に係わる基本的な特性である。

なお、Choppin らは以下の操作によって、 pK^0 を決定している⁽¹⁾。

- (1) 0.04gのフミン酸を10.0mlの0.02M NaOH溶液に溶解する。
- (2) 一昼夜から6日間平衡になるのを待つ。
- (3) 3.0mlのNaOH溶液を加え、フミン酸を完全に溶解する。
- (4) この状態から、0.02M HCl溶液で滴定を開始する。
- (5) pHは溶液を加えてから0.5~1時間待って測定する。このときのpH測定の精度は0.1である。

酸側からアルカリを加える逆方向の滴定では、はじめの結果と一致せず、同じNaOH

添加量に相当するときのpHは低い値となる。酸性側では平衡到達時間が短く、一方、アルカリ側では長時間を要する。滴定の終点はGran plot⁽²⁾により、Choppinらは、2.95meq/gのプロトン交換容量を得た。なお、さらに、アルカリを加えたところから、第2の滴定を行ったが、明確な滴定の終点は得られなかったと報告している。

4. 2 炭酸イオンを含む溶液中でのEu(III)のフミン酸錯体の錯形成定数の決定

Maes等は比較的高いpHで錯形成に関与する炭酸イオンを含む溶液中でEu(II)のフミン酸錯体の錯形成定数を決定している⁽³⁾。すなわち、彼らはフミン酸とともに炭酸イオンが錯形成に関与する処分環境を模擬した環境下で安定度定数を測定している。天然の有機酸が存在する環境下で、放射性核種の化学形を知ることは収着、溶解度への影響や、核種移行のモデル化を検討する上で重要である。そこで安定度定数の測定が意味を持ってくる。これまで、溶媒抽出法⁽⁴⁾やゲルクロマトグラフィー⁽⁵⁾にもとづくSchubert法により、フミン酸に対するEu(II)の安定度定数が決定されている。この実験手順について紹介する。

まず、次の反応に対する平衡定数と安定度定数を考える。



(4-6)式の平衡定数は

$$K_1 = \frac{[\text{Eu}(\text{OH})^{2+}]}{[\text{Eu}^{3+}][\text{OH}^-]} \quad (4-9)$$

同様に(4-7)式と(4-8)式の平衡定数は

$$K_2 = \frac{[\text{Eu}(\text{OH})_2^+]}{[\text{Eu}(\text{OH})^{2+}][\text{OH}^-]} \quad (4-10)$$

$$K_3 = \frac{[\text{Eu}(\text{OH})_3]}{[\text{Eu}(\text{OH})_2^+][\text{OH}^-]} \quad (4-11)$$

と表せる。(4-9)~(4-11)式は逐次安定度定数とも言われる。一方、全安定度定数を

$$\beta_1 = K_1 \quad (4-12)$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 \quad (4-13)$$

$$\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \quad (4-14)$$

のように定義する。従って、

$$\beta_2 = \frac{[\text{Eu}(\text{OH})_2^+]}{[\text{Eu}^{3+}][\text{OH}^-]^2} \quad (4-15)$$

$$\beta_3 = \frac{[\text{Eu}(\text{OH})_3]}{[\text{Eu}^{3+}][\text{OH}^-]^3} \quad (4-16)$$

となる。

一般に、分配係数 (distribution coefficient) は (2-1)にも示したように、

$$K_d = \frac{1.0\text{gのイオン交換樹脂に吸着したEu(III)の放射能}}{\text{溶液}1\text{cm}^3\text{あたりのEu(III)の放射能}} \quad (4-17)$$

と定義できる。従って、一定の NaHCO_3 濃度で、一定のpHで陰イオン交換樹脂と少量のEu(III)を含む水溶液系では、Eu(III)の分配係数は、

$$K_d^0 = \frac{[\text{Eu(III)}]_{\text{ads}}}{[\text{Eu}^{3+}] \{1 + \sum \beta_n^{\text{OH}} [\text{OH}^-]^n + \sum \beta_n^{\text{CO}_3} [\text{CO}_3^{2-}]^n\}} \quad (4-18)$$

と記述できる。このとき溶液中でユーロピウムは、 Eu^{3+} 、 $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Eu}(\text{OH})_2^+$ および炭酸イオン錯体として溶解している。pH、炭酸イオン濃度およびイオン強度を一定として実験を行うと、(4-18)式の { } の中は一定の値となり、

$$K_d^0 = \frac{[\text{Eu(III)}]_{\text{ads}}}{[\text{Eu}^{3+}] \cdot A} \quad (4-19)$$

と書ける。

次に以上の溶液にフミン酸Lが新たに加わった場合を考える。この場合には、次の錯形成反応が加わり、



(4-20)式に対応するユーロピウムのフミン酸錯体に対する全安定度定数は

$$\beta_m = \frac{[EuL^m]}{[Eu^{3+}][L]^m} \quad (4-21)$$

となる。

フミン酸が存在する場合の分配係数は、

$$K_d^0 = \frac{[Eu(III)]_{ads}}{[Eu^{3+}]\{A + \sum \beta_m [L]^m\}} \quad (4-22)$$

従って、

$$\frac{K_d^0}{K_d} = \frac{[Eu^{3+}]\{A + \sum \beta_m [L]^m\}}{[Eu^{3+}] \cdot A} \quad (4-23)$$

となるので、

$$\frac{K_d^0}{K_d} - 1 = \frac{\sum \beta_m [L]^m}{A} \quad (4-24)$$

と表すことができる。ここで、(4-12)~(4-14)式と同様に、 $\beta_m = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_m$ であるから、

$$\frac{K_d^0}{K_d} - 1 = (K_1[L] + K_1 \cdot K_2[L]^2 + \dots + K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_m[L]^m) / A \quad (4-25)$$

となる。ただし、陰イオン交換樹脂に収着するEu(III)の化学形はこの実験方法では明らかにならない。 K_1 、 K_2 、 K_m を決定するには、(4-24)式の左辺の値を[L]の関数として実験的に決定し、(4-24)式を用いて実験データを最適化することにより求めることができる。特に、1:1 錯体をつくる場合には、

$$\frac{K_d^0}{K_d} - 1 = K_1[L] / A$$

の関係が得られる。従って、

$$\log \left(\frac{K_d^0}{K_d} - 1 \right) = \log K_1 + \log[L] - \log A \quad (4-26)$$

となり、この直線の切片($\log[L]=0$)より K_1 を決定できる。

なお、Maes等の実験条件では、0.01Na₂CO₃/0.1NaHCO₃により炭酸イオンを導入するとともに、pHを9.1とし、¹⁵²Euを含む10⁻⁶eq/lのEuCl₃溶液を調製している。容器はポリプロピレン製である。樹脂としてAmberlite IRA-400 陰イオン交換樹脂を用いて、Cl⁻型のをあらかじめ0.01Na₂CO₃/0.1NaHCO₃溶液と平衡にした後、実験に供して

いる。フミン酸の濃度範囲は、 $3 \times 10^{-8} \sim 1.5 \times 10^{-4}$ eq/lである。Eu(III)は分光光度法により、

^{152}Eu は γ 線計測により定量している。その結果、Maes等は安定度定数として、pH9で $\log \beta_m = 14$ を得ている。

参考文献

- (1) G. R. Choppin and L. Kullberg, "Protonation Thermodynamics of Humic Acid" J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 651-654(1978).
- (2) G. Gran, Acta. Chem. Scand. 4, 559(1950).
- (3) A. Maes, J. De Brabandere et al., Radiochim. Acta, 44/45, 51-57(1988).
- (4) R. A. Torres, G. R. Choppin, Radiochim. Acta, 35, 143(1984).
- (5) V. Lesourd-Moulin, Rapport CEA-R-5354, CEN-Saclay(1986).

まとめ

表層土壌中や、比較的地表に近い水はけの悪いところでは10%にのぼる天然有機物であるフミン物質が存在する場合がある。このとき、核種は錯体を形成したり、擬似コロイドとして地下水とともに移動する場合や、サイズによっては、濾過効果により土壌に取り込まれる可能性もある。また、フミン酸のイオン交換容量は、土壌の主要な構成鉱物の一つであるカオリナイトに比べ、約100倍大きいとの報告もあり、核種移行に与える影響を無視できない可能性がある。従って、従来の移行モデルに加え、フミン物質の関与する移行過程も加味したモデルについても検討する必要がある。

本研究では、天然有機物の主要な成分の一つであるフミン酸の核種移行に与える影響について明らかにするため、表層土壌の主成分鉱物に対するSrの取着挙動に与えるフミン酸の影響を検討している。その一環として、今年度はAldrich社製のフミン酸を精製し、フミン酸の水素イオン交換容量とSr(II)フミン酸錯体の安定度定数に関する研究を行った。水素イオン交換容量は、4.5から4.9meq/gとなった。また、安定度定数は $\beta_{Sr} = 10^{9.8}$ となった。この値は、アクチニド元素の錯体に比べ、Sr(II)フミン酸錯体の錯形成は弱く、地下水中にはフミン酸錯体としてのSr(II)以上に、錯形成をしていないSr(II)イオンが溶存する可能性が高い。従って、共存炭酸イオンの効果も検討する必要がある。今後、共存炭酸イオンの効果を含めて、更に基礎的データを集めるとともに、温度依存性の実験から錯形成の熱力学的諸量を決定し、Sr(II)等の核種の錯形成について明らかにすることが必要である。さらに、これらのデータに基づいて核種の化学形を制御し、カラム実験を実施し核種の移動挙動を解明する必要がある。