

PNC ̄J1600 95-003

分置

社内資料

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 01.10.-4 [技術情報室]

表層土壌圏における核種動態等 に関する研究（Ⅱ）

（動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書）

1995年3月

北海道大学工学部原子工学科

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

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。ついては、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	試料と溶液の調製	5
2. 1. 1	フミン酸溶液	5
2. 1. 2	Sr-85 トレーサー溶液	6
2. 1. 3	イオン強度調整用溶液	6
2. 1. 4	イオン交換樹脂	6
2. 2	フミン酸の水素イオン交換容量の測定	7
2. 3	Sr(II)-フミン酸錯体の安定度定数の決定	7

第 3 章	結果と考察	
-------	-------	--

3. 1	フミン酸の水素イオン交換容量	12
3. 2	Sr(II)-フミン酸錯体の安定度定数	14
3. 3	Sr(II)の移動に与えるフミン酸の影響	19

第 4 章	まとめ	39
-------	-----	----

1
2001.10.04
変更

社内資料
PNC Ⅱ J1600 95-003
1995年3月

表層土壌圏における核種動態等に関する研究(Ⅱ)

大橋弘士*佐藤正知*

要 旨

フミン酸の水素イオン交換容量およびSr(Ⅱ)-フミン酸錯体の安定度定数の測定を行った。水素イオン交換容量は精製度の異なるフミン酸について酸塩基滴定法によって決定した。水素イオン交換容量は、凍結乾燥前に水洗を行った標準的な精製の場合、 $4.89\text{meq}/(\text{gHA})^{-1}$ 、水洗を行わなかった場合、 $5.23\text{meq}/(\text{gHA})^{-1}$ となった。また、標準精製フミン酸について pK_0 と pK_a を求めたところ、カルボキシル基については3.4と4.7、フェノール基については9.7と10.2が得られた。

Sr-フミン酸錯体の安定度定数は、Schubertのイオン交換法によって求めた。283K、293K、298K、および313KにおいてSrの分配係数 λ を $[\text{HA}]$ の関数として測定し、各温度に対する安定度定数の対数值 $\log \beta$ として、 3.57 ± 0.25 、 3.18 ± 0.20 、 2.88 ± 0.15 および 2.64 ± 0.15 を得た。金属イオンに対する配位子の比 i は1.42、1.29、1.18 および1.09 (いずれも ± 0.10) となった。金属イオン対配位子の比が1:1および1:2の1:1錯体と1:2錯体が生成するものとして、結果を再計算したところ、上述の各温度に対して1:1錯体に対する $\log \beta_1$ は2.39、2.36、2.36および2.36となり、1:2錯体に対する $\log \beta_2$ は4.29、4.12、4.12および4.04となった。これらの結果から298Kにおいて、SrHAとSr(HA)₂に対する ΔG は -13.46 と $-23.49\text{kJ} \cdot \text{eq}^{-1}$ 、 ΔH は -1.50 と $13.33\text{kJ} \cdot \text{eq}^{-1}$ 、 ΔS は 40.12 と $34.08\text{J} \cdot \text{eq}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ となった。したがって、SrHA錯体およびSr(HA)₂錯体の安定度定数には、金属イオンの脱水和過程が大きく寄与していると結論できる。

本研究で得た298Kにおけるストロンチウムのフミン酸錯体の安定度定数 $\log \beta = 2.88$ を用い、ストロンチウム濃度を $1 \times 10^{-8}\text{M}$ 、フミン酸の濃度を地下水中ではやや高めめの $1 \times 10^{-5}\text{eq dm}^{-3}$ (2ppm)とした場合、Sr²⁺の全量の約2%がフミン酸錯体を形成することになる。従って、溶液中の化学形に関する限り、大半のストロンチウムはSr²⁺として溶存すると考えてよい。

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:060D0133

事業団担当部課室および担当者：東海事業所安全管理部部长 桜井直行

*北海道大学工学部原子工学科



NOT FOR PUBLICATION
PNC \bar{J} 1600 95-003

Migration behavior of Nuclides in surface Soil(II)

Hiroshi OHASHI* and Seichi SATO*

Abstract

Proton exchange capacity of humic acid(HA) and stability constant of Sr(II)-humate complex were determined. Two types of purified HA were prepared; one was purified and finally washed a few times with a small amount of distilled water, and the other was purified and washed with dilute hydrochloric acid solution. The proton exchange capacity of the former was $4.89\text{meq (gHA)}^{-1}$, and the latter was $5.23\text{meq (gHA)}^{-1}$. The values pK_0 and pK_a of the former HA were 3.4 and 4.7 for carboxylic group and 9.7 and 10.2 for phenolic group, respectively.

The stability constant of the Sr(II)-humate complex was determined by the Schubert ion exchange method. The obtained values of $\log \beta$ were 3.57 ± 0.25 , 3.18 ± 0.20 , 2.88 ± 0.15 and 2.64 ± 0.15 at the temperatures 283, 293, 298 and 313K, respectively. The ratios of strontium ion to a humate group, i , were 1.42 ± 0.10 , 1.29 ± 0.10 , 1.18 ± 0.10 and 1.09 ± 0.10 at the same temperatures. Based on the assumption that the humate complexes consist of 1 to 1 complex and 1 to 2 complex, the values of $\log \beta_1$ for the SrHA complex and $\log \beta_2$ for the Sr(HA)_2 complex were determined. The values of $\log \beta_1$ were 2.39, 2.36, 2.36 and 2.36, and those of $\log \beta_2$ were 4.29, 4.12, 4.12 and 4.04 at the temperatures. From the data, the Gibbs free energy changes for the complex formation were -13.46 and $-23.49 \text{ kJ eq}^{-1}$ for 1 to 1 and 1 to 2 complexes, respectively. From the temperature dependence of the stability constants, the entropy changes of the formation were 40.12 and $34.08 \text{ kJ K}^{-1}\text{eq}^{-1}$, and the enthalpy changes were -1.50 and 13.33 kJ eq^{-1} for 1 to 1 and 1 to 2 complexes. The entropy data indicates that the dehydration process remarkably contributes the Sr(II)-humate complexation.

It is found that only 2% of total Sr^{2+} exist as humate complex, when a total Sr^{2+} concentration is $1 \times 10^{-8}\text{M}$, and a concentration of humic acid is $1 \times 10^{-5}\text{eq dm}^{-3}$ (2ppm).

Work performed by Hokkaido University under contract 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

核燃料サイクル諸施設から平常運転時に環境へ放出される放射性廃棄物による環境および公衆への影響評価を考える場合、放出される放射性核種の環境中における動態（移行挙動・化学形態）を研究することが重要である。

これまでの研究では、平常運転時に放出される放射性核種の大気及び海洋環境での動態研究が中心であり、表層土壌圏での研究は、人工的な土壌環境圏における放射性核種の移行研究が主で、放射性物質の存在形態等の動態研究としては、必ずしも充分なものではなかった。

また、表層土壌圏における放射性物質の動態研究は、将来的には、表層土壌中の放射性核種の移行研究及び事故時に環境中に放出される放射性核種移行に関する動的評価を行うためのモデルの開発研究等にその研究成果を反映させることができる。以上の観点から、表層土壌圏における核種動態等に関する研究を実施する。

表層土壌中には、石英や長石等の一次鉱物や続成作用を経て生成した二次鉱物をはじめ、様々な粘土鉱物とともに、有機物が含まれている。放射性核種の環境中における動態の観点からも土壌の構成や組織、鉱物組成、間隙率等の特性、透水係数や動水勾配等の水理学的特性、地下水の地球化学的特性、および、土壌や構成鉱物に対する核種の収着特性について研究が行われている。核種の移行速度は収着特性の指標である収着係数に依存して大きく変化する。このため、収着係数は放射性廃棄物に関わる安全評価の上で、また、処分場の設計の面でも最も重要なデータセットの一つである。

収着係数は、核種の化学形と鉱物表面の酸塩基的特性、静電的特性や化学吸着特性に依存する。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、4) 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、5) 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ことができる。一方、鉱物の表面の酸塩基的特性および静電的特

性として、水素イオン交換容量、陽イオン交換容量や零電荷点を挙げるができる。また、一般に、一次鉱物に比べ二次鉱物の収着係数が著しく大きいため、土壌や岩石を構成する一次鉱物や二次鉱物の組成も収着係数の値に影響する重要な因子である。

従来、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、一連の水理学的、地質学的データに基づく評価では、核種移行シナリオの抽出が行われ、シナリオ解析を行い、重要と考えられるシナリオについて、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てきた。また安全評価上の結果を受けて、処分施設の設計に反映されてきた。

その一方で、これまで十分検討されているとは言えない問題も残っている。たとえば、1) 収着係数は鉱物と地下水の固・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、亀裂内部への拡散による収着、いわゆるマトリックス拡散や、非可逆性の化学吸着などの非平衡の過程が支配的か、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) コロイドの形成による溶液中の核種濃度の測定に関し超遠心分離法や、限外濾過法が適用されているが、問題はないか、4) 実験室での固・液比依存性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、5) 錯形成に関与するため核種の化学形に影響を与え、また、岩石表面に吸着するため岩石の表面特性にも影響を与え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、以上の過程を考慮した上で、事実上一つのパラメータ以外をすべて一定にした条件でパラメータ依存性の実験を行う必要がある。

本研究はこれらの検討課題の中から、土壌や堆積物中に存在し、天然有機高分子であるフミン物質の影響に着目して検討を加えたものである。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⁻¹、河川水で3~20mg l⁻¹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⁾、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。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。また、有機物を含む地層中で、U(VI)がU(IV)に還元されローラ型鉱床が形成されることはよく知られている。このように、フミン酸は還元環境をつくり、金属イオンを還元することでも知られている。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可能性がある。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。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、酸塩基滴定法に基づき、フミン酸の最も基本的な特性の一つである水素イオン交換容量を決定した。また、地下水中の Sr^{2+} がどの程度の割合で、フミン酸錯体を形成するかについて明らかにするため、Schubert法により Sr^{2+} フミン酸錯体の安定度定数の決定を行った。さらに、安定度定数の温度依存性を測定し、錯形成に与えるエントロピーとエンタルピーの寄与について検討し、錯体の化学結合性の特徴について、アクチニド核種の結果と比較した。

参考文献

- (1) Stevenson, F. J.: "Humus Chemistry", 2nd ed. John Wiley & Sons, New York (1994).
- (2) Choppin, G. R. and Kullberg, L.: "Protonation Thermodynamics of Humic Acid", J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 651 (1978).
- (3) Ganguly, A. K. and Mukherjee, S. K.: "The Cation-Exchange Behavior of

- Heteroionic and Homoionic Clays of Silicate Minerals” , 1429 (1950).
- (4) Carlson, L. : “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 試料と溶液の調製

2. 1. 1 フミン酸溶液

フミン酸溶液の調製には、Aldrich 社から購入したフミン酸をプロトン化して用いた。

市販のフミン酸には、金属イオン、Si、粘土鉱物等が含まれているので、実験に先立ち、精製を行った。精製の方法として標準的なものがあるわけではないが、HAの採取場所、不純物の種類、研究の目的、用いる器具等により、研究室毎に異なる操作方法がとられてきた。本研究においては平成5年度の報告と同様、以下の方法により精製を行った⁽¹⁾。

- 1) Aldrich 社製のフミン酸 (HA) は、元来Na型であるが、この4gを50mlの 0.1M-NaOH 溶液に溶解し、さらに必要があれば少量のNaOHを加えて、残りのHAを溶かした。
- 2) フミン酸と粘土などの不溶性不純物は 3000rpmで20分間遠心分離することによって分離した。
- 3) 約4.0gのNaFをHA溶液に加え、N₂ 吹き込み条件下で無機質の不純物を除去するため、一昼夜攪拌した。
- 4) 溶液のpHは1.0M-HClを用いて1.0に調製した。このpHにおいてHAは沈殿した。
- 5) 懸濁液は3000rpmで30分間遠心分離し、沈殿したHAは上澄から傾斜法によって分離した。
- 6) 沈殿したHAは0.1M-NaOHに再溶解し、4) から6) のステップを繰り返した。
- 7) HA沈殿物は0.1M-HClで2回洗浄し、Na⁺ イオンを除去した。この洗浄過程はHA-HCl懸濁液を振とうし、3000rpm で20分間遠心分離し、上澄みを傾瀉により捨てる操作からなる。
- 8) HClで洗浄したHAは、濾紙 (東洋濾紙 No. 7) で濾別し、Cl⁻ イオンが濾液に検出

されなくなるまで、脱イオン水で洗浄した。通常、洗浄は3回で十分であった。
9) 精製したフミン酸試料は凍結乾燥し、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。

脱イオン水を用いた洗浄では、フミン酸の一部が溶解により失われる。このため、実験によっては、上述の精製方法の8)のステップを省略し、ステップ7)からの試料を直接凍結乾燥した。この場合、 Cl^- イオンは除去されていないので、HAのプロトン交換容量測定の際に残留している Cl^- イオンの影響が現れる。

2. 1. 2 Sr-85トレーサ溶液

E. I. Du Pont de Nemours & Co. Inc. 製の無担体Sr-85溶液(0.5M-HClに溶解した $0.1\text{ml}^{90}\text{SrCl}_2$ 溶液で、購入時に 12.85mCi ml^{-1} の比放射能を有する)を2.0mlの脱イオン水で希釈し、この溶液を適宜希釈し実験に使用した。和光純薬製 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を溶解した溶液をSr-85の担体として用いた。この他に、HCl、NaOH、NaF、 NaClO_4 、 HClO_4 、NaOAcの各試薬を用いたが、いずれも和光純薬(株)または関東化学(株)の製品である。

2. 1. 3 イオン強度調整用溶液

イオン強度が増加すると、溶液中の水は束縛され、溶存イオンの活量係数が低下する。また、イオン強度が高い場合、共存イオンが多量に存在することから、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- NaClO_4 溶液を用いた。

2. 1. 4 イオン交換樹脂

Schubert法による錯体の安定度定数の測定に用いるイオン交換樹脂として、Dowex 50w-X4の H^+ 型陽イオン交換樹脂(20-50メッシュ)を用いた。この樹脂を蒸留水で洗浄し、錯体の安定度定数測定のとおり同じイオン強度を有する0.09M- NaClO_4 + 0.01M- NaOAc 溶液(pH5)と繰り返し接触させた。その後、樹脂を蒸留水で洗浄し、378Kで恒量になるまで乾燥させて使用した。

2. 2 フミン酸の水素イオン交換容量の測定

フミン酸の水素イオン交換容量の測定には 500mlのトールビーカーを用いた。このビーカーは、Fig. 2-1 に示すように、pH電極、 N_2 ガスの送入口と流出部、温度計、滴定用のビュレットからなる 5箇のすり合わせ栓を有するガラス製の蓋と対になっている。

酸塩基滴定では、精製フミン酸 0.100gを250mlの 0.1M-NaOH溶液に溶解させ、これと当量の $HClO_4$ を加えたものを用意した。この溶液のイオン強度は、 $NaClO_4$ を加えることによって、0.1Mとした。この溶液に N_2 ガスを通じ、スターラーで混合しながら、ビュレット(Gilson dispenser)から、0.1M-NaOH 溶液を 0.2mlずつ加えることによって滴定した。ビュレットの較正は重量法により行った。平衡に達するまでのpH変化の一例を Fig. 2-2に示す。NaOH溶液を滴下した後、pHが平衡値に達するまでの時間は30～60分であった。更に長時間にわたりpH変化を観察すると、pHは徐々に低下し、特に高いpHでは低下の程度が著しかった。酸塩基滴定では、フミン酸は高分子電解質であるので、溶液のイオン強度の影響が重要な因子である。支持電解質を含まないフミン酸溶液に滴定溶液を加えていくと、少しずつイオン強度が増加し、これが酸塩基平衡に影響を与える可能性がある。しかし、あらかじめ支持電解質を加えてフミン酸溶液のイオン強度を 0.1とし、滴定には0.1M-NaOHを用いたので、滴定の進行に伴うイオン強度の変化はなかった。なお、滴定は $298 \pm 0.2K$ で行った。

2. 3 Sr(II)-フミン酸錯体の安定度定数の決定

陽イオン交換樹脂を用いたSchubert法^(2, 3)によるストロンチウムイオンの収着係数の測定の実験手順をFig. 2-3に示す。フミン酸溶液は以下の順序で調製した。1) プロトン化したフミン酸の粉末 0.22gを 0.1M-NaOH溶液50mlに溶解し、2) これにNaOH溶液と当量の $HClO_4$ 溶液を加えた。 $NaClO_4$ とpH緩衝剤NaOAcを溶液中での濃度がそれぞれ0.09Mと0.01M になるように加え、イオン強度を0.1M とした。この場合、溶液の体積は 100mlとした。3) 50mlのメスフラスコに30mlまでの上述の調製フミン酸溶液を加え、0.09M $NaClO_4$ と0.01M $NaOAc$ 溶液になるように希釈した。最後に、少量の1.0M-NaOH と 1.0M- $NaClO_4$ を加えてpHとイオン強度を調整した。このときの溶液の体積の変化は小さいので無視した。

Sr-85の担体として $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ をpH5、0.09M- $NaClO_4$ + 0.01M- $NaOAc$ の溶液に加え

て調製したストロンチウム溶液を用いた。この溶液のSr濃度は $5.5 \times 10^{-6} \text{M}$ であった。各々の溶液は実験に先立ち、所定の実験温度に24時間以上保持した。その後 0~1.2g/lの間の所定の濃度のフミン酸溶液20mlとSr-85を含むスパイク溶液とともに0.100gのDowex樹脂をポリプロピレン容器に入れた。Sr(II)イオンの初期濃度はいずれの溶液についても $5 \times 10^{-6} \text{M}$ とした。再現性を確認するため、それぞれの濃度について2回ずつ実験を行った。実験温度は283、293、298と $313 \pm 0.2 \text{K}$ であった。平衡到達後、イオン交換樹脂を濾別し、2.0mlの濾液の γ 線強度をNaI(Tl)井戸型シンチレーションカウンターで測定し、Sr-85の比放射能を決定した。計数時間を適宜選び、ほぼ30,000カウントを測定し、測定誤差を $\pm 1\%$ 以内とした。

0.10g l⁻¹のフミン酸濃度で、同一の条件の樹脂と溶液の系について、同様に実験を行い、Sr²⁺の収着係数を測定した。なお、この系の収着係数の時間依存性を明らかにし、あらかじめ平衡到達時間を決定した。

参考文献

- (1) 大橋弘士, 佐藤正知, “表層土壤圏における核種動態等に関する研究(I)”, 1994年3月.
- (2) Schubert, J.: “The Use of Ion Exchangers for the Determination of Physical-Chemical Properties of Substances, Particularly Radiotracers in Solution:1.Theoretical”, J. Phys. Coll. Chem., 52, 340-350(1948).
- (3) Bertha, E.L. and Choppin, G.R.: “Interaction of Humic and Fulvic Acids with Eu(III) and Am(II)”, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 655-658(1978).

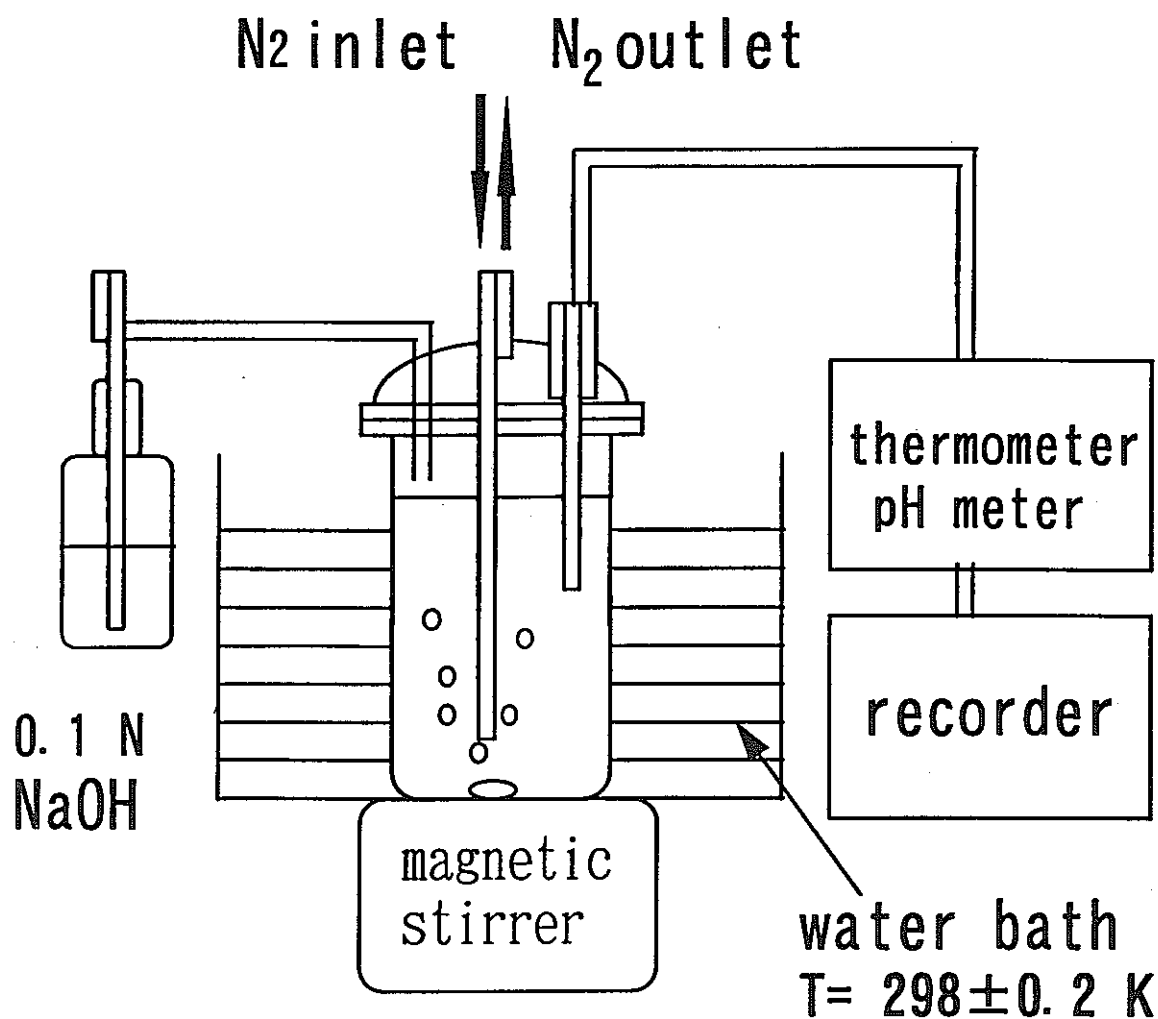


Fig. 2-1 Schematic view of apparatus for measuring proton exchange capacity of humic acid.

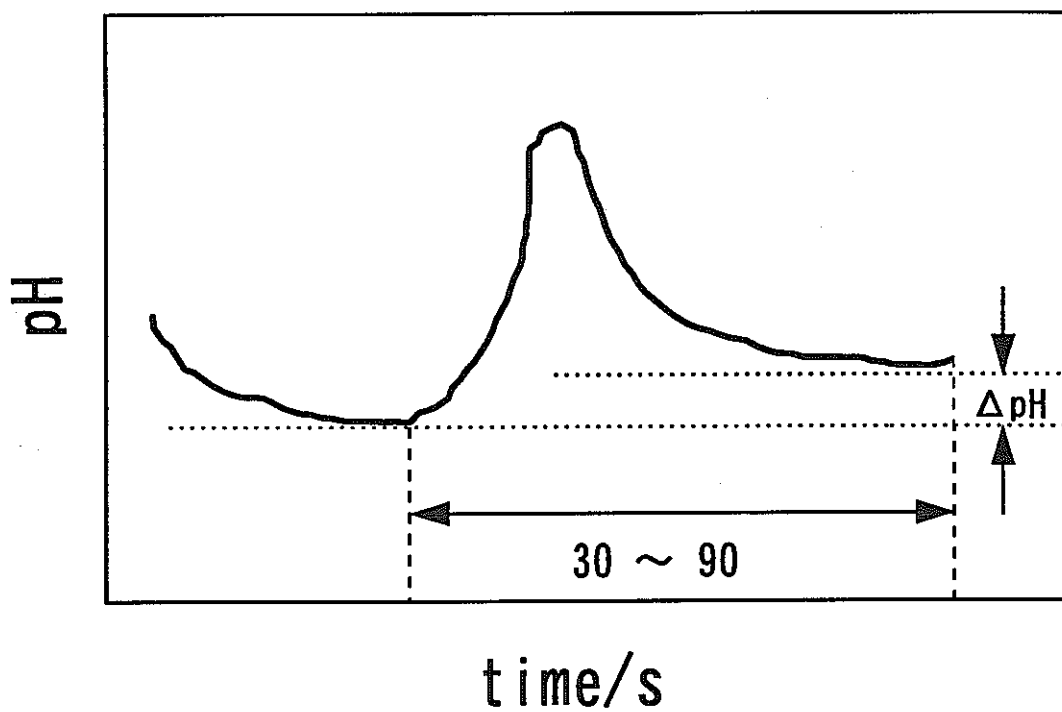


Fig. 2-2 Variation of pH of humic acid solution as a function of time after addition of 0.2 ml of 0.1 M NaOH solution.

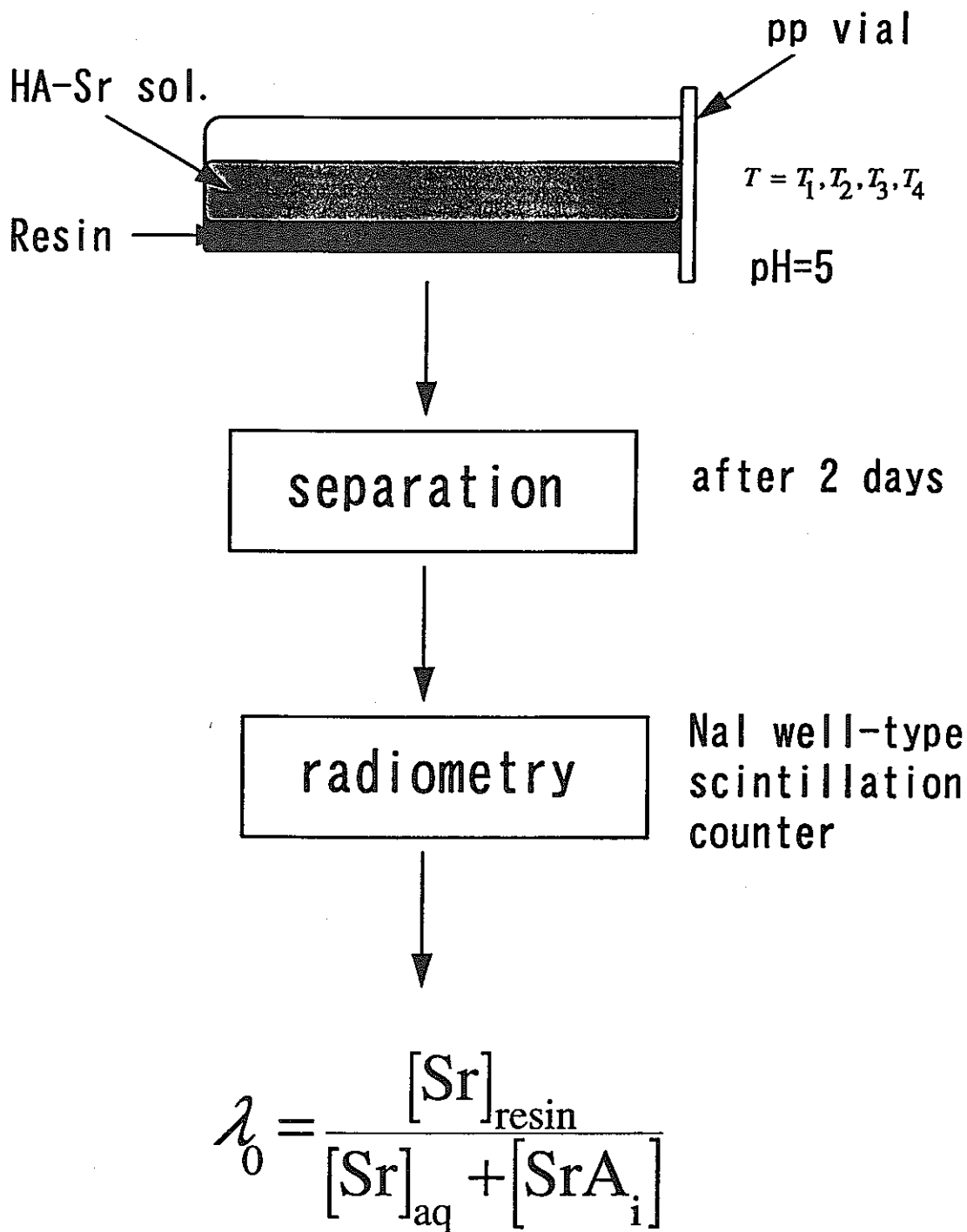


Fig. 2-3 Experimental procedure for measuring stability constants of Sr-HA complex.

第3章 結果と考察

3. 1 フミン酸の水素イオン交換容量

金属イオンのフミン酸錯体の安定度定数を求めるには、フミン酸の官能基の特性を明らかにすることが必要不可欠である。これには、酸塩基滴定法によりフミン酸の滴定を行い、水素イオン交換容量を測定する方法が最も有力であり、多くの研究者により採用されている^(1, 2, 3)。その方法として、バッチ式に一連の容器を用意し滴下量を変化させそれぞれの溶液のpHを測定する方法、自動滴定装置を用い連続的に滴定する方法、pHメーターを用い酸塩基滴定する方法が知られている。本研究では、最後の方法を採用した。

酸塩基滴定法においては、はじめに過剰の無機酸を加えることによりフミン酸をプロトン化する。これをアルカリで滴定するとき、無機酸を過剰に加えなければ酸性の官能基をすべて滴定することが困難であることが、この方法の問題点として指摘されている⁽⁴⁾。しかし、半透膜やイオン交換樹脂を用いる方法にも問題点がある。

298Kにおけるフミン酸の滴定曲線をFig. 3-1からFig. 3-3に示す。pHの増加とともに、広いpH領域で緩衝効果が見られ、滴定曲線には明白な終点が見出せない。そこで、滴定曲線の1次微分を求め、これから滴定曲線の最大の傾きを滴定の終点とするGranの方法⁽⁵⁾により終点を決定した。Fig. 3-1~Fig. 3-3には、滴定曲線の1次微分曲線を同時に示している。Table 3-1には、滴定の終点を与えるpHと、それに要したNaOHの当量数をmeqで示す。異なる調製段階から得た3種類のフミン酸溶液に対して、終点のpHはいずれも8.2となったが、水素イオン交換容量の測定値は、フミン酸の精製の程度に依存した。

プロトン化したフミン酸に残るHClを取り除くための脱イオン水による洗浄を省略して直接凍結乾燥した場合には、HClを完全には除去できず、滴定に要するNaOHは7%増加した。その一方で、水で洗浄すると、フミン酸が水に溶解し、かなりの量のフ

ミン酸が失われた。しかし、結果の正確を期するために、本研究では、少量の蒸留水で多数回洗浄する方法を採用した。

既往の研究において得られているカルボキシル基のプロトン交換容量は3.86meq (gHA)⁻¹から5.43meq (gHA)⁻¹の間でばらついている。本研究の結果から考えると、これらのばらつきの原因の一端はフミン酸の精製の相違にあるものと考えられる。

フミン酸にはいくつかの官能基があると言われている。従って、滴定曲線を官能基と対応させて厳密に説明することは難しい。現在までのところ、pKaの値に基づき、カルボキシル基とフェノール基の2つの官能基が主であると言われている。滴定の終点までの低いpH領域ではカルボキシル基が解離し、高いpH領域ではフェノール基が解離する。Table 3-1に示す滴定の終点までに加えたNaOHの量はフミン酸のカルボキシル基のプロトン交換容量に対応する。一方、第2の滴定の終点は明白には得られないので、フェノール基のプロトン交換容量はこの滴定曲線からは決まらない。フェノール基のプロトン交換容量とカルボキシル基の交換容量の比は、フミン酸によって異なり、0.5から1の範囲にあることが報告されている^{(1) (12)}。

フミン酸のカルボキシル基は



のように解離平衡にあり、みかけの平衡定数は

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3-2)$$

と記述できる。Kの値は通常極めて小さいので、 $\text{pK} = -\log K$ と表す。すなわち

$$\begin{aligned} \text{pK} &= -\log \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \\ &= \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \\ &= \text{pH} - \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \end{aligned} \quad (3-3)$$

ここで、 α はカルボキシル基の解離度である。フミン酸のカルボキシル基の α の値は滴定曲線から求まる。Fig. 3-4とFig. 3-5に2つの異なる官能基すなわちカルボキシル基とフェノール基のpKのpH依存性を示す。カルボキシル基のpKは $\alpha > 0.3$ で α 、したがって、pHの増加とともにほぼ直線的に増加している。このpKのpH依存性は、解離による負電荷の間の静電的反撥が原因となりフミン酸分子が伸びるためと考えられる。この負電荷の増加のため、残ったプロトンはフミン酸から解離しにくくなり、pHとともにKの値は連続的に減少し、pKが増加したものと考えられる。解離度が0.1から0.3の領域で、pKの値は最小値を持つ。これはフミン酸が低pHで親水性から疎水性へ変化し、析出することと対応しているものと考えられる。

一方、 $\alpha = 0.3$ に至るまで解離度が増加するとともにフェノール基のpKは増加している。これも、解離度の増加によって負イオンの反撥力が大きくなるため、プロトンが解離しにくくなるものと考えられる。 $\alpha = 0.3$ を越えると、pKはゆるやかな最大値を持つが、これは、例えば大きな3次元構造から小さく分割された構造へと変化し、解離が進行するためと考えられる。

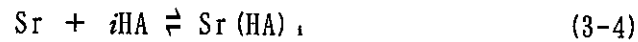
pKの値を $\alpha = 0$ に向けて外挿すると、解離し始める前の解離定数 pK_0 を求めることができる。 pK_0 と50%解離したときのpK値すなわち pK_{50} をTable 3-2に示す。pK値を知ることが、あるpHにおける官能基の解離度を知る上で有用である。例えば、pHが1単位増加したときと、減少したときで、前者で90%の解離、後者で10%解離した状態に対応している。フミン酸のカルボキシル基やフェノール基のpK値から考えると、海水や大半の天然水中では、カルボキシル基は80~100%解離した状態にあり、フェノール基はほとんど解離していない状態にある。

3. 2 Sr(II)-フミン酸錯体の安定度定数

Fig. 3-6に、298Kにおける $1 \times 10^{-3} \text{ meq l}^{-1}$ のフミン酸濃度でのDowex樹脂に対するSr(II)の分配係数の時間依存性を示す。この結果から、この系は24時間以内に平衡に達していることが分かる。Fig. 3-7に283、293、298および313KにおけるSrの分配係数のフミン酸濃度依存性を示す。ここで、フミン酸濃度としては使用したフミン酸のカルボキシル基の濃度で表し、前章に示した実験データの平均値の 4.89 meq g^{-1} を用いた。

錯体の安定度定数の決定には Schubertのイオン交換法⁽⁶⁾を用いた。いくつかの安

定度定数の測定方法の中では、この方法は金属イオンの陽イオン交換樹脂とフミン酸との間の競争反応を利用するもので、最も一般的に用いられている。この方法について簡単に説明する。まず、ストロンチウムとフミン酸の錯形成反応は、



または、



と記述できる。(3-4)式には、金属イオンに対するフミン酸の錯形成反応が示されており、一方、(3-5)式ではSr(II)イオンがフミン酸に比べて多量に依存する場合の反応が示されている。放射性廃棄物の陸地処分では、フミン酸の濃度 (meq/g) に比べ、金属イオンの濃度が充分低いと考えられる。従って、(3-4)式が適用できると考えて良い。その場合、(3-4)式より全安定度定数 (overall stability constant) は、

$$\beta = \frac{[\text{Sr}(\text{HA})_i]}{[\text{Sr}]_{\text{f}} [\text{HA}]_i} \quad (3-6)$$

と書ける。金属イオンはフミン酸に含まれる様々な種類の官能基と錯形成すると考えられるので、錯体の安定度定数や錯形成定数と呼ばれる他、相互作用定数 (interaction constant) と呼ばれることもある。(3-6)式において、 $[\text{Sr}(\text{HA})_i]$ はSr(II)のフミン酸錯体の濃度、 $[\text{Sr}]_{\text{f}}$ は水溶液中の錯体を形成していない遊離ストロンチウムイオンの濃度である。 $[\text{HA}]_i$ は錯形成に関与していないフミン酸の官能基の濃度 (eq/l) であり、フミン酸の初期濃度を $[\text{HA}]$ とすると、

$$[\text{HA}]_i = [\text{HA}] - i[\text{Sr}(\text{HA})_i] \quad (3-7)$$

と記述できる。もし、平衡状態で $[\text{HA}] > i[\text{Sr}(\text{HA})_i]$ であれば、實際上、 $[\text{HA}]_i = [\text{HA}]$ と考えてよい。

フミン酸が共存している場合と共存していない場合とで、金属イオンの分配係数は、それぞれ、

$$\lambda = \frac{[\text{Sr}]_{\text{total}}}{[\text{Sr}]_{\text{aq}} + [\text{Sr}(\text{HA})_i]} \quad (3-8)$$

$$\lambda_0 = \frac{[\text{Sr}]_{\text{total}}}{[\text{Sr}]_{\text{aq}}} \quad (3-9)$$

のように記述できる。(3-6)式、(3-8)式と(3-9)式から

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{1 + \beta [\text{HA}]^i} \quad (3-10)$$

を得る。ここで、 $[\text{HA}] = [\text{HA}]_i$ として整理し、対数をとると、

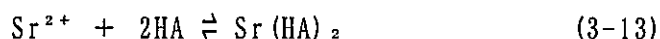
$$\log(\lambda_0/\lambda - 1) = \log\beta + i \cdot \log[\text{HA}] \quad (3-11)$$

が得られる。 $\log(\lambda_0/\lambda - 1)$ を $\log[\text{HA}]$ に対して図示すると直線関係が得られるので、 $\log[\text{HA}] = 0$ における切片と直線の傾きからそれぞれ $\log\beta$ と i を得る。上述の温度において得たデータを $\log(\lambda_0/\lambda - 1)$ 対 $\log[\text{HA}]$ の関係で示すとFig. 3-8のようになる。この結果から得られた $\log\beta$ と i の値をTable 3-3に示す。Table 3-4にはIbarraら⁽⁷⁾やCarlsen⁽¹¹⁾によって報告されているデータとともに、298Kにおける本研究のデータを示す。本研究の $\log\beta$ の値はCarlsenらの報告しているデータとほぼ一致しているが、Ibarraらの値よりやや小さい。一方、 i の値については、Carlsenのデータ(0.71と0.82)はIbarraや本研究の値と比べて小さい。この理由としては、Carlsenらが半透膜を用いて実験を行っているためと思われる。この点がイオン交換樹脂を用いたIbarraや本研究とは異なる。このことが異なったデータとなった理由である可能性もあるが、詳細は明らかでない。

ArdakaniとStevenson⁽⁹⁾は、金属イオンに配位する配位子の数は整数であるべきだとしている。そこで次に、本研究の結果の解析に当り、1:1錯体と1:2錯体が生成したものと考えてみた。また、フミン酸の官能基は、モノマーの配位子の場合と異なり、逐次錯形成反応を起こすことは構造的に困難なので、サイトに依存して一定の割合で1:1錯体と1:2錯体を生成すると仮定した。1:2錯体の場合、同一フミン酸の中の1:2錯体か、または、異なるフミン酸との間での1:2錯体であるかについては明らかにでき

ない。フミン酸の分子量が極めて大きいこと、一個のフミン酸当りの錯形成に関与するサイトが多いことを考えると、同一のフミン酸の中で 1:2錯体を形成すると考える方が理解しやすい。

錯体の生成反応と、これに対応する錯体の安定度定数 β_1 と β_2 は、



$$\beta_1 = \frac{[\text{SrHA}]}{[\text{Sr}^{2+}]_{\text{aq}} [\text{HA}]} \quad (3-14)$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Sr}(\text{HA})_2]}{[\text{Sr}^{2+}]_{\text{aq}} [\text{HA}]^2} \quad (3-15)$$

となる。溶液中で Sr(II) は $\text{Sr}^{2+}_{\text{aq}}$ 、 $\text{Sr}(\text{HA})$ および $\text{Sr}(\text{HA})_2$ として存在し、一方、樹脂には Sr^{2+} が吸着すると考えられる。従って、分配係数 λ は、

$$\lambda = \frac{[\text{Sr}^{2+}]_{\text{resin}}}{[\text{Sr}^{2+}]_{\text{aq}} + [\text{Sr}(\text{HA})] + [\text{Sr}(\text{HA})_2]} \quad (3-16)$$

と記述でき、これより、

$$(\lambda_0 / \lambda - 1) = \beta_1 [\text{HA}] + \beta_2 [\text{HA}]^2 \quad (3-17)$$

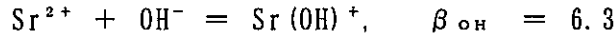
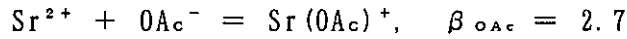
が得られる。縦軸に $\lambda_0 / \lambda - 1$ 、横軸にフミン酸濃度 $[\text{HA}]$ をとり実験結果を (3-17) 式で最適化し、 β_1 と β_2 を決定できる。Fig. 3-9 に実験によって得られた (3-17) 式の左辺の値を縦軸に、フミン酸の濃度を横軸にとり、最小自乗法による最適化曲線とともに示す。最適化曲線の係数として得られた Sr(II) フミン酸錯体の安定度定数の値を Table 3-5 に示す。Table 3-6 に数種の金属イオンのフミン酸錯体の安定度定数の値を、文献値とともにとりまとめて示す。これらのデータを比較してみると、ストロンチウムのフミン酸錯体の安定度定数は他の 2 価金属イオンのフミン酸錯体の安定度定数と同程度であるかそれらよりもやや小さいことがわかる。

本研究では、窒素を吹き込みながら実験を行っており、 CO_2 の溶解していない条件での結果であるが、溶液中には pH 緩衝剤として、 $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ が溶存しており、酢酸イオンが Sr(II) と錯形成する可能性がある。さらに Sr^{2+} が OH^- と錯形成すること

も考えられる。したがって、補正因子

$$b = \{1 + \beta_{\text{OAc}} [\text{OAc}^-] + \beta_{\text{OH}} [\text{OH}^-]\}$$

を考慮しなければならない。酢酸Sr(II)の安定度定数とSr(II)の加水解離定数として、



が報告されている⁽¹⁰⁾。pH5では、溶液中のOH⁻イオンの濃度は $1 \times 10^{-7} \text{M}$ である。解離定数から計算により求められる酢酸イオンの濃度は OAc^- ($\text{pK}=4.8$) = 0.0064Mであり、補正因子bは1.02より小さい。従って、Table 3-5に示す錯体の安定度定数はいわゆる正確な値より2%小さいはずである。しかし、実験誤差が2%よりも大きいので、ここではこの補正を行っていない。

本研究で求めた錯体の安定度定数は濃度で表現した見かけの安定度定数である。正確に扱う場合には、例えば、Sr(II)の濃度に活量係数 γ を乗じたSr(II)の活量

$$a_{\text{Sr}} = \gamma [\text{Sr}^{2+}]$$

を用いなければならない。溶液のイオン強度 μ を低下させると、見かけの安定度定数 β は

$$\beta_{\text{obs}} = \beta \frac{\gamma_{\text{Sr}} \gamma_{\text{HA}}}{\gamma_{\text{Sr}} \gamma_{\text{HA}}} \quad (3-18)$$

に従って、活量係数 γ が1に近づくため、熱力学的安定度定数 β_{obs} に近づく。 β_{obs} を決定するためには、関与する化学種の活量係数の値を求める必要があるが、これは必ずしも容易ではない。しかし、SrとHAの濃度が低ければ、測定された β の値は實際上、 β_{obs} からあまりずれていないと考えて良い。

錯体の安定度定数に影響を与える重要な因子としてイオン強度とpHを挙げる事が出来る。イオン強度の影響は多くの研究者により検討されている。その結果、イオン強度が増大すると、錯体の安定度定数が低下することが明らかになっている。しかし、この影響も1桁を越える場合はほとんどないとされている。

一方、pHの影響はイオン強度より更に大きいとされている。まれには、-COOH基のような酸性の官能基の解離により、錯体の安定度定数はpHの増加とともに増加する場

合もあり得る。Sr(II)フミン酸錯体の場合は、わずかにpH依存性があると報告されている⁽¹¹⁾。

錯体の安定度定数の測定に関し、実験上注意しなければならない課題が残っている。フミン酸は有機物質であれ無機物質であれ、容器の表面と親和性があることが知られている⁽¹²⁾。ガラス製の測定用試験管を用いた場合、溶液表面から試験管内壁に沿ってフミン酸がはい上がる場合がある。フミン酸は放射性核種と錯形成し、ともに移動するため井戸型シンチレーションカウンターで測定する場合の測定誤差の原因となるという報告がある。本研究では、プラスチックの測定用試験管を用いているため、このようなことは特に問題とならない。さらにイオン交換樹脂や容器表面へのフミン酸の収着は、分配係数を測定する上で測定誤差の原因となり得る。Maes等⁽¹³⁾はこの問題の検討を行っている。これらに起因する誤差を低減するためには、フミン酸との親和性の低い容器とイオン交換樹脂の選択および固液比やフミン酸濃度の選択が求められる。

錯形成反応に関する熱力学的諸量を得るため、次の関係

$$\Delta G = - RT \ln \beta \quad (3-19)$$

$$\frac{d \ln \beta}{d (1/T)} = - \frac{\Delta H}{R} \quad (3-20)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3-21)$$

を用いた。このようにして得られた $\log \beta_1$ と $\log \beta_2$ の温度依存性をFig. 3-10に示す。 ΔH を(3-20)式に従って決定し、 ΔS は(3-21)に従って決定した。Table 3-7にSr(II)フミン酸錯体生成の ΔG 、 ΔH および ΔS をウラニルおよびトリウムフミン酸錯体に対する報告値とともに示す。これらのデータを比較すると、錯体の安定度定数には金属イオンの脱水和過程が大きく寄与していることが分かる。Sr(II)フミン酸錯体について、脱水和にともなう比較的大きな正のエントロピーと、比較的小さい反応のエントロピー変化が特徴的であることが分かった。

3. 3 Sr(II)の移動に与えるフミン酸の影響

処分後に長期間を経た段階で、処分場から周囲の環境の地下水中にトレーサーレベルの放射性ストロンチウムが放出された場合、フミン酸を含む地下水中のストロンチ

ウムの化学形の存在割合がどのようになるかを考えてみる。仮に、本実験で得た298Kにおけるストロンチウムのフミン酸錯体の安定度定数 $\log \beta = 2.88$ を用いる。また、ストロンチウム濃度が、 $1 \times 10^{-8} \text{M}$ であるとし、フミン酸の濃度を地下水中ではやや高めの $1 \times 10^{-6} \text{eq dm}^{-3}$ (2ppm) とする。 HCO_3^- をはじめとする陰イオンや、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等の陽イオンが存在しない場合には、 Sr^{2+} の全量の約2%がフミン酸錯体を形成していることが容易に算出できる。他の陰イオンや陽イオンが存在するときには、 Sr^{2+} のフミン酸錯体の割合は、さらに低下する。従って、溶液中の化学形に関する限り、大半のストロンチウムは Sr^{2+} として溶存すると考えてよい。

参考文献

- (1) Choppin, G.R., Kullberg, L.: "Protonation Thermodynamics of Humic Acid", J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 651-654 (1978).
- (2) Marinsky, J.A., et al.: "A Unified Physicochemical Description of the Equilibria Encountered in Humic Acid Gels", J. Colloid and Interface Sci., 89, 412-426 (1982).
- (3) Kim, J.I., et al.: "Characterization of Humic and Fulvic Acids from Gorleben Groundwater", Fresenius' J. Anal. Chem., 338, 245-252 (1990).
- (4) Stevenson, F.J.: "Humus Chemistry", 2nd ed. John Wiley & Sons, New York (1994).
- (5) Gran, G.: "Determination of the Equivalent Point in Potentiometric Titrations", Acta Chemica Scand., 4, 559-577 (1950).
- (6) Schubert, J.: "The Use of Ion Exchangers for the Determination of Physical-Chemical Properties of Substances, Particularly Radiotracers, in Solution: 1. Theoretical", J. Phys. Colloid. Chem. 52, 340-350 (1948).
- (7) Ibarra, J.V., et al.: "Acidos Humicos de Lignitos: II. Complejos con los Estroncio, Plomo, Uranilo y Torio. Medida de sus Constantes de Estabilidad", Ann. Quim., 77, 224-229 (1977).
- (8) Carlsen, L. and Lassen, P.: "Flocculation Behaviour of Humic Substances in the Presence of Cations: Consequences on the Migration Behavior of Actinides in the Geosphere", Waste Management, 12,

1-6 (1992).

- (9) Ardakani, M. S. and Stevenson, F. J. : "A Modified Technique for the Determination of Stability Constants of Metal-Soil Organic Matter Complexes" , Soil Sci. Soc. Amer. Prec., 36, 884-890 (1972).
- (10) Nilsson, K., Jensen, B. S. and Carlsen, L. : "The Migration Chemistry of Strontium" , European Appl. Res. Rept. Nucl. Sci. Technol., Vol. 7, No. 1, (1985), pp. 149-200.
- (11) Carlsen, L. : "Radionuclide-Soil Organic Matter Interactions" , European Appl. Res. Rept. Nucl. Sci. Technol., Vol. 6 (1985), pp. 1419-1476.
- (12) Choppin, G. R. : "Humics and Radionuclide Migration" , Radiochim. Acta, 44/45, 23-28 (1988).
- (13) Maes, A. : "A Modified Schubert Method for the Measurement of the Stability of Europium Humic Acid Complexes in Alkaline Conditions" , Radiochimica Acta, 44/45, 51-57 (1988).
- (14) Carlsen, L. : "The Role of Organics on the Migration of Radionuclides in the Geosphere" , EUR 12024EN, Commission of the European Communities, Luxembourg, p. 35 (1985).
- (15) Shanbhag, P. M., Choppin, G. R. : "Binding of Uranyl by Humic Acid" , J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 3369-3372 (1981).
- (16) Torres, R. A., Choppin, G. R. : "Europium(III) and Americium(III) Stability Constants with Humic Acid" , Radiochimica Acta, 35, 143-148 (1984).
- (17) Nash, K. L. and Choppin, G. R. : "Interaction of Humic Acids with Th(IV)" , J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 1045-1050 (1980).

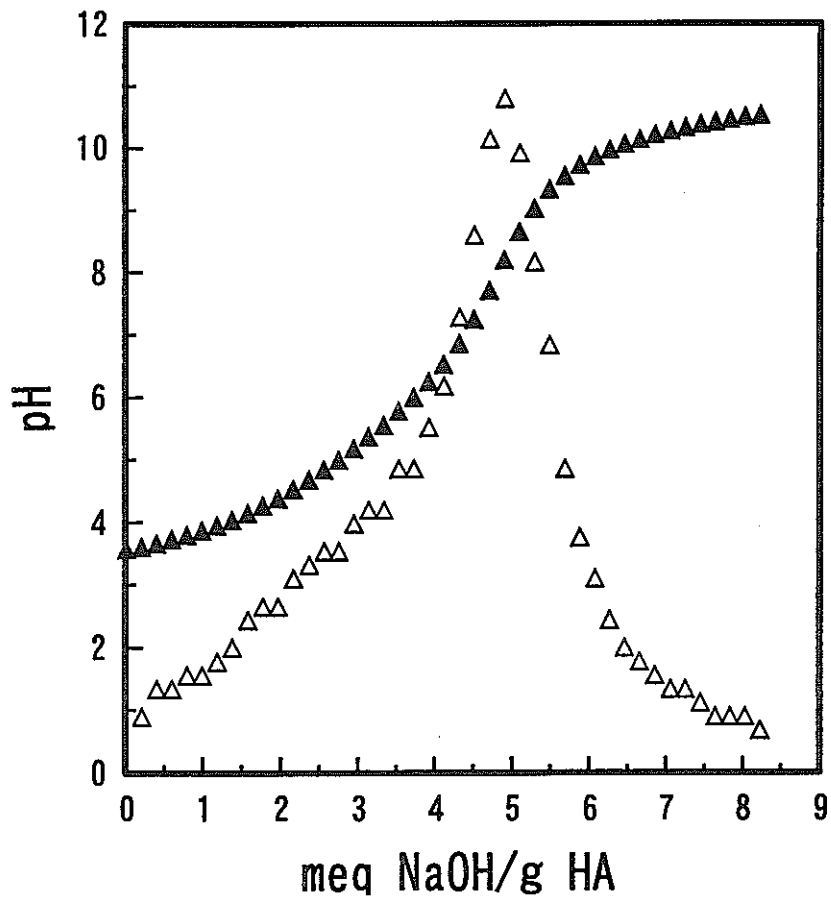


Fig. 3-1 Titration curve (▲) and its first derivative (△) for normally purified humic acid sample.

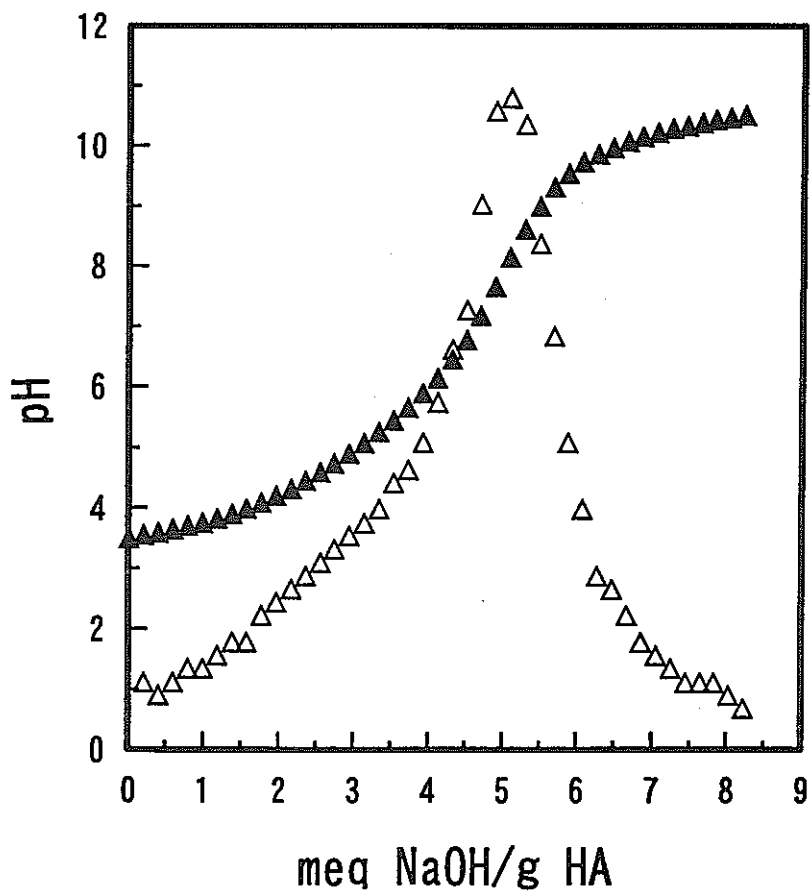


Fig. 3-2 Titration curve (▲) and its first derivative (△) for humic acid sample including Cl⁻ impurity.

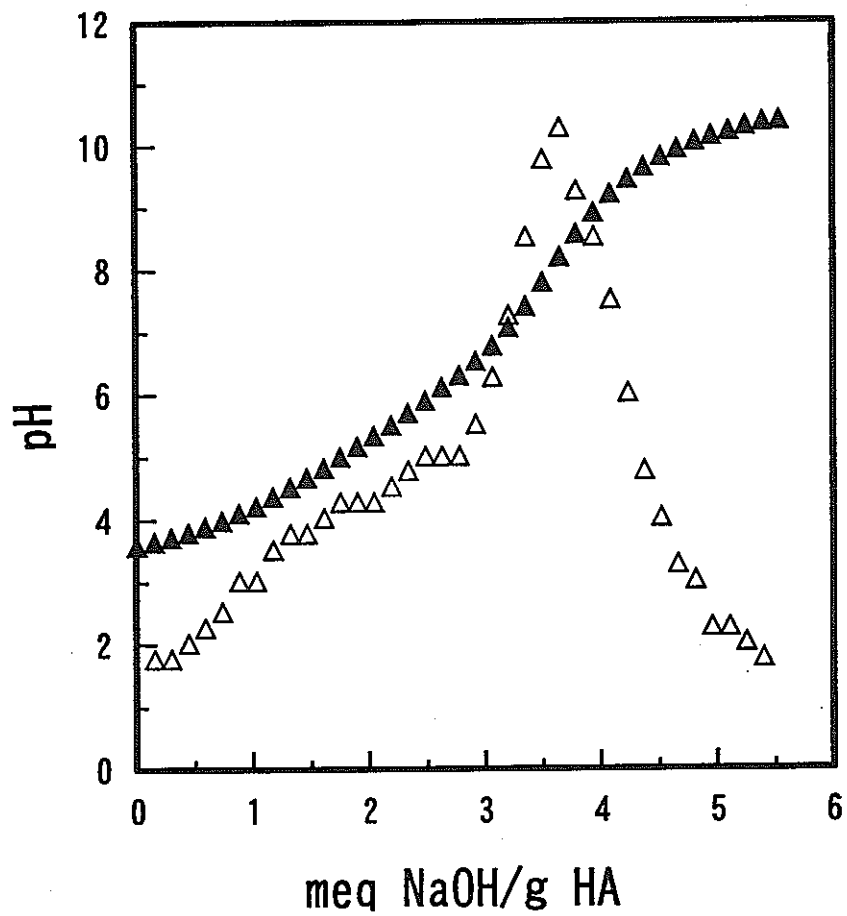


Fig. 3-3 Titration curve (▲) and its first derivative (△) for humic acid sample including humin impurity.

Table 3-1 The pH values and consumed meq of base per 1.0 gram HA, corresponding to the end points in titration curves of different humic acid samples.

HA sample	pH	meq of NaOH
normally purified	8.19	4.89
without washing with water to remove Cl ⁻	8.15	5.23
with humin impurities	8.19	3.64

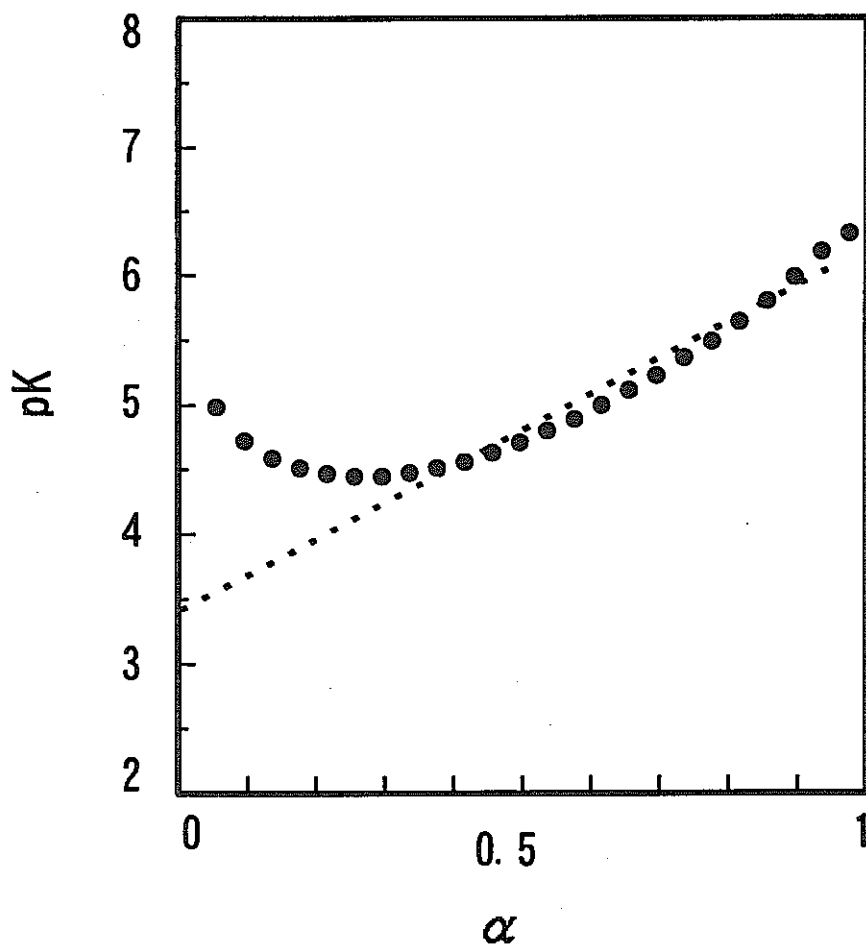


Fig. 3-4 Variation of pK with the degree of ionization of carboxylate group.

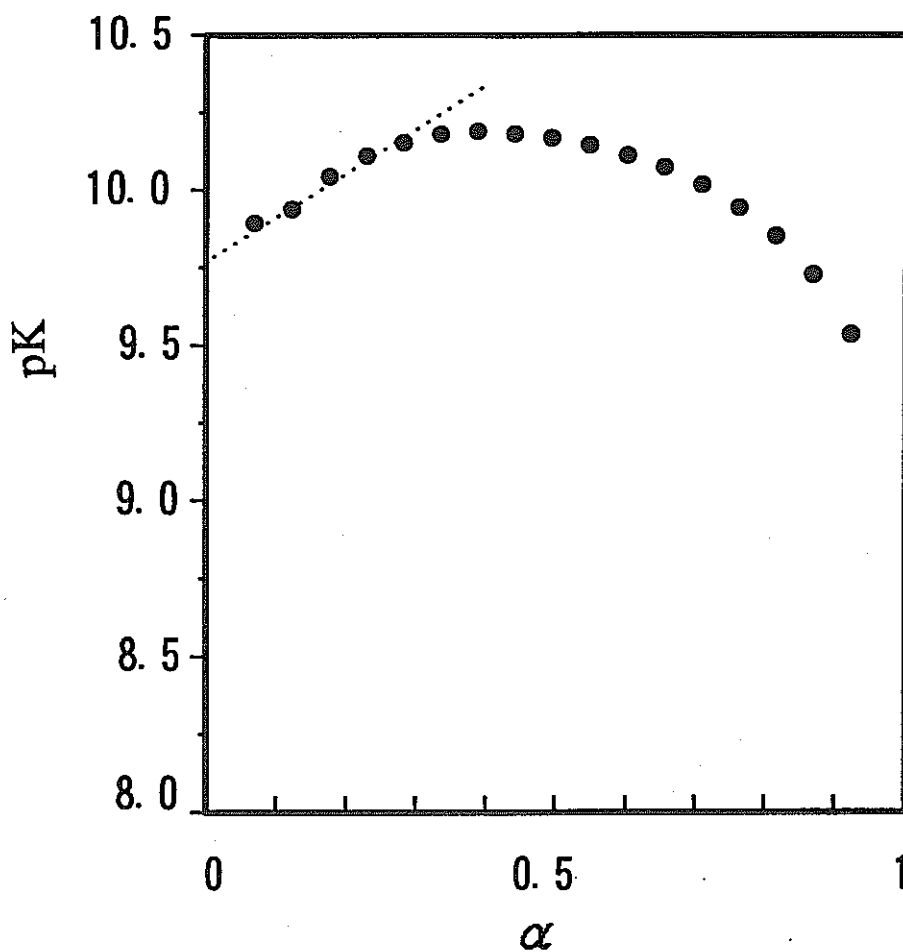


Fig. 3-5 Variation of pK with the degree of ionization of phenolic groups.

Table 3-2 Values of pK_0 and pK_a of carboxilate and phenolic functional groups of normally purified HA together with literature values (inside of parenthesis).

acidic group	pK_0	pK_a
carboxilate groups	3.4 (4.0*)	4.7 (4.6#, 4.8#)
phenolic groups	9.7 (9.0*)	10.2 (9.7#)

*, from reference [1]

#, from reference [4]

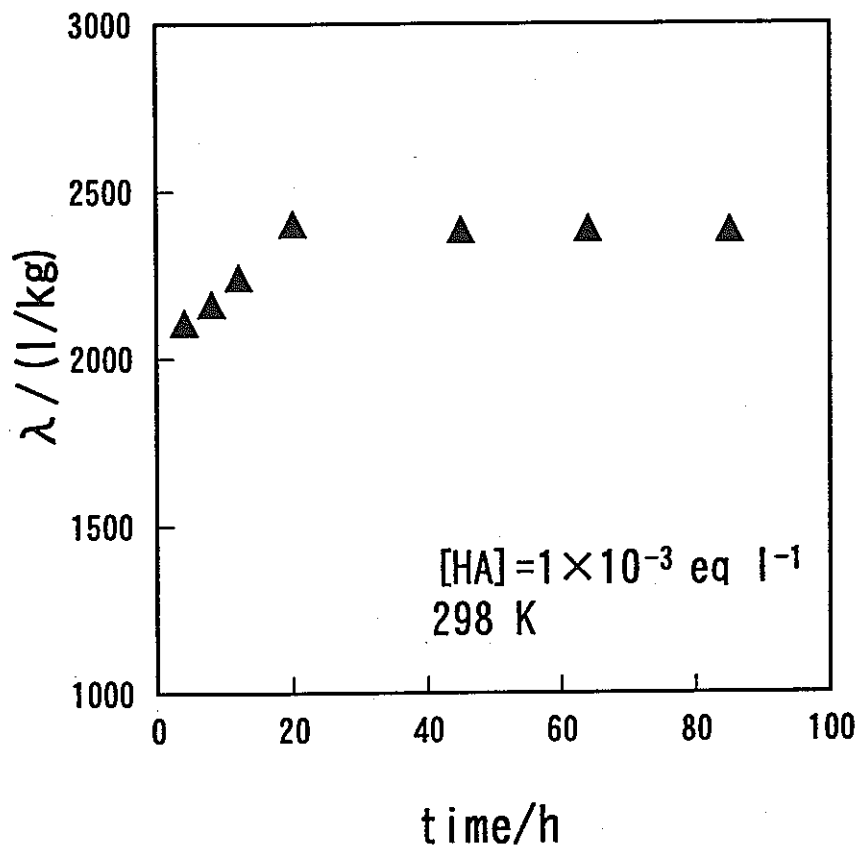


Fig. 3-6 Distribution coefficient of Sr, λ ,
 between ion exchange resin and solution,
 as a function of time.

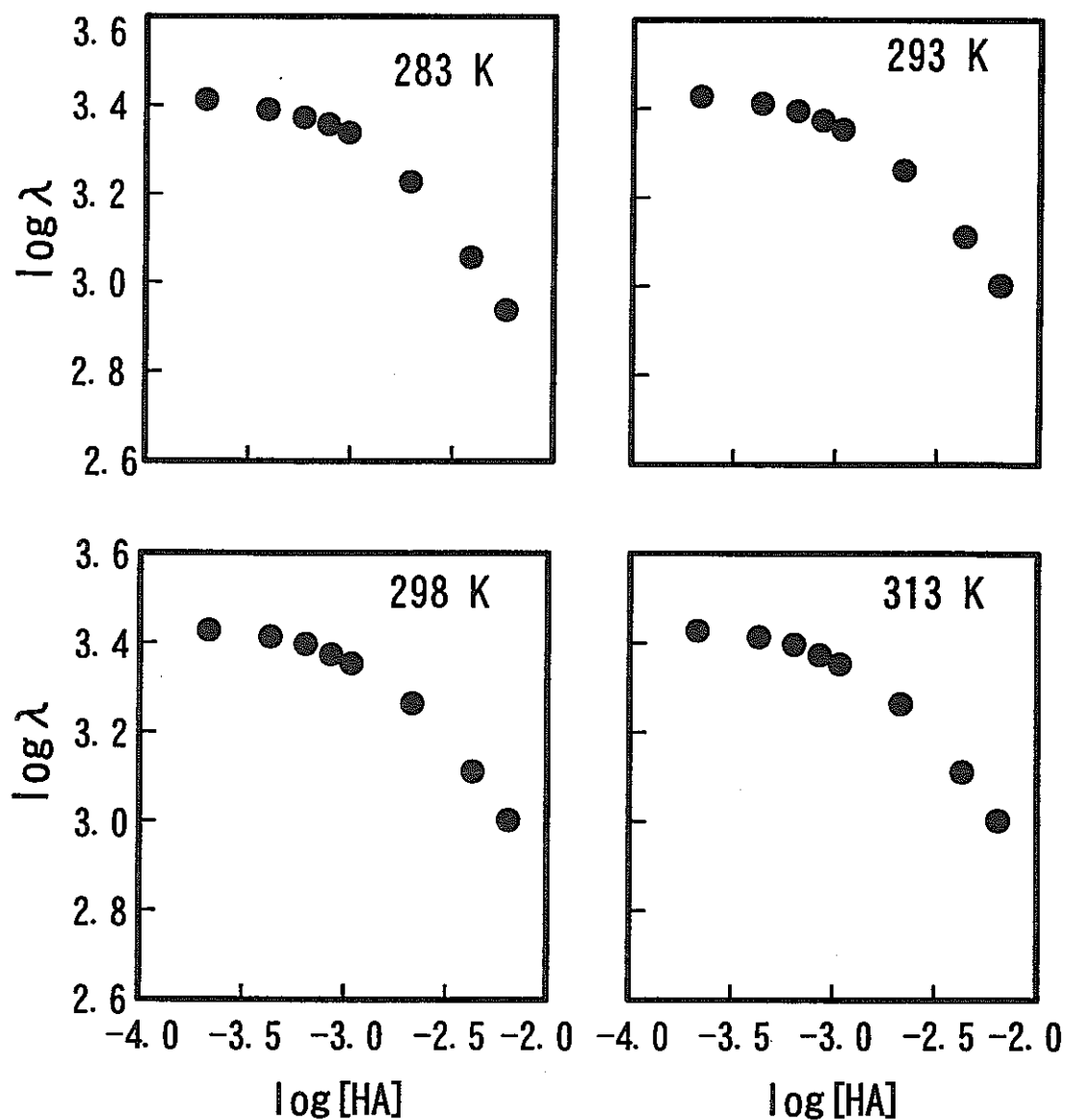


Fig. 3-7 Variation of logarithm of distribution coefficient of Sr, $\log \lambda$, vs. logarithm of humic acid concentration in eq 1⁻¹.

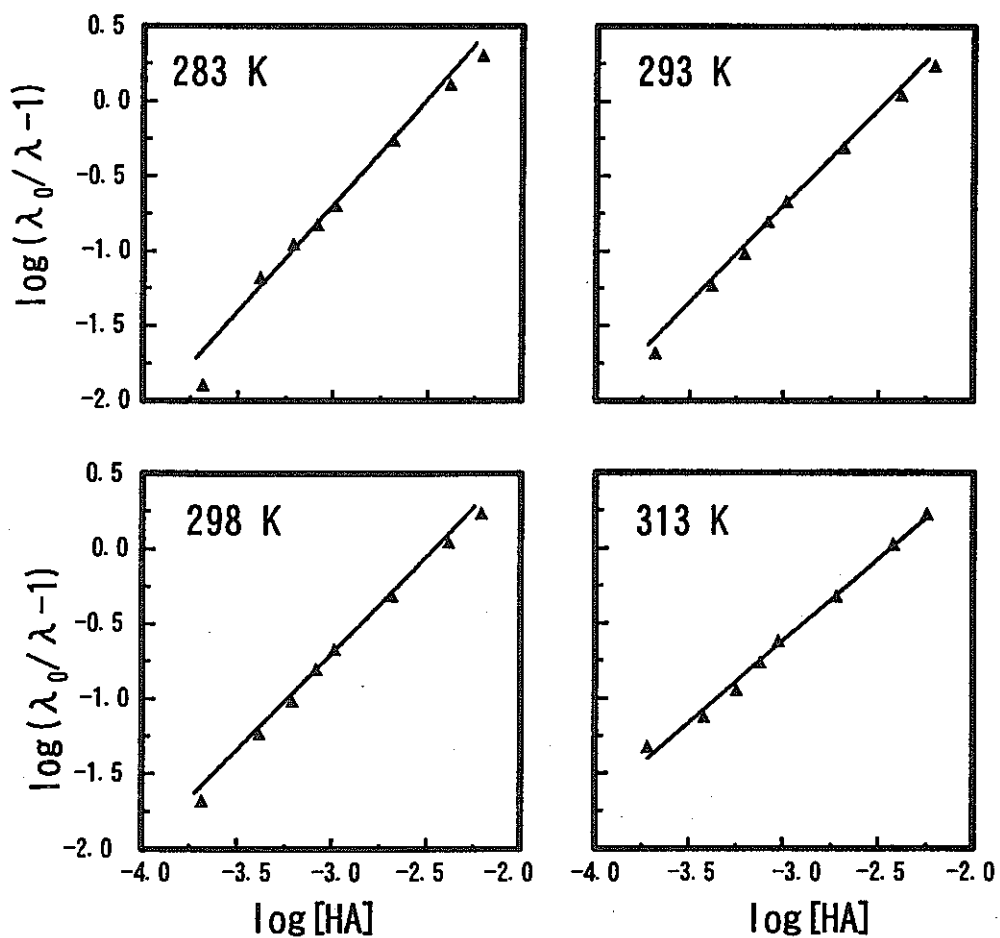


Fig. 3-8 $\log(\lambda_0/\lambda - 1)$ versus the logarithm of humic acid concentration in equivalents per liter.

Table 3-3 Logarithmic interaction constants, $\log \beta$, and metal to ligand ratio, i , for $\text{Sr}(\text{HA})_i$ complex.

T /K	$\log \beta$	i
283 \pm 0.3	3.57 \pm 0.25	1.42 \pm 0.1
293 \pm 0.3	3.18 \pm 0.20	1.29 \pm 0.1
298 \pm 0.3	2.88 \pm 0.15	1.18 \pm 0.1
313 \pm 0.3	2.64 \pm 0.15	1.09 \pm 0.1

Table 3-4 Reported stability constant, $\log \beta$,
and ligand to metal ratio, i , for
strontium humate complex at 298 K.

pH	μ	$\log \beta$	i	ref
5.0	0.1	2.88	1.18	present work
4.49	0.05	3.12	0.71	Carlsen et al (1985) *
6.99	0.1	3.32	0.82	Carlsen et al (1985) *
5.0	0.1	4.53	1.43	Ibarra et al (1977) #

* ref [11]

ref [7]

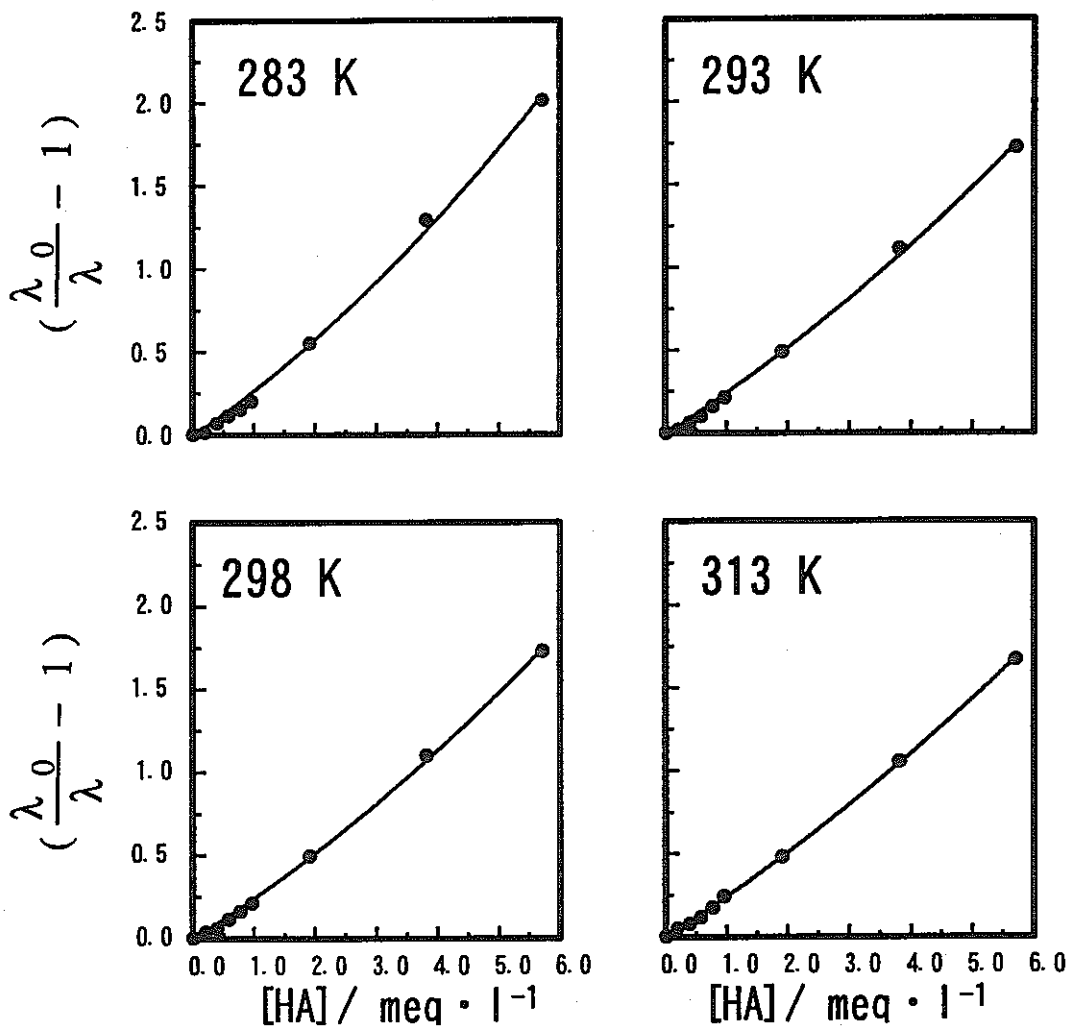


Fig. 3-9 Plots of $(\frac{\lambda_0}{\lambda} - 1)$ vs. $[HA]$ in milliequivalents per liter.

Table 3-5 Logarithmic stability constants, $\log \beta_1$ and $\log \beta_2$, for $[\text{Sr}(\text{HA})]$ and $[\text{Sr}(\text{HA})_2]$ complexes.

T / K	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
283 \pm 0.3	2.39	4.29
293 \pm 0.3	2.36	4.12
298 \pm 0.3	2.36	4.12
313 \pm 0.3	2.36	4.04

Table 3-6 Logarithmic stability constants, $\log \beta$, and ligand to metal ratio, i , of humic acid complexes with selected metal ions.

Metal ion	pH	μ	$\log \beta$	i	ref.
Sr ²⁺	5.0	0.1	2.4/4.1	1/2	present work
Ca ²⁺	6.8	0.1	4.24	0.8	[14]
Co ²⁺	4.7		5.65	1.4	[14]
Ni ²⁺	5.0		3.61	1.13	[14]
UO ₂ ²⁺	4.0	0.1	5.1/8.9	0.1	[15]
Eu ³⁺	4.5	0.1	7.8/10.7	1/2	[14]
Pu ⁴⁺	4.0		12.4/17.2	1/2	[14]
Am ³⁺	6.0	0.1	12.0/14.6	1/2	[16]
Th ⁴⁺	5.0	0.1	13.2/18.4	1/2	[17]

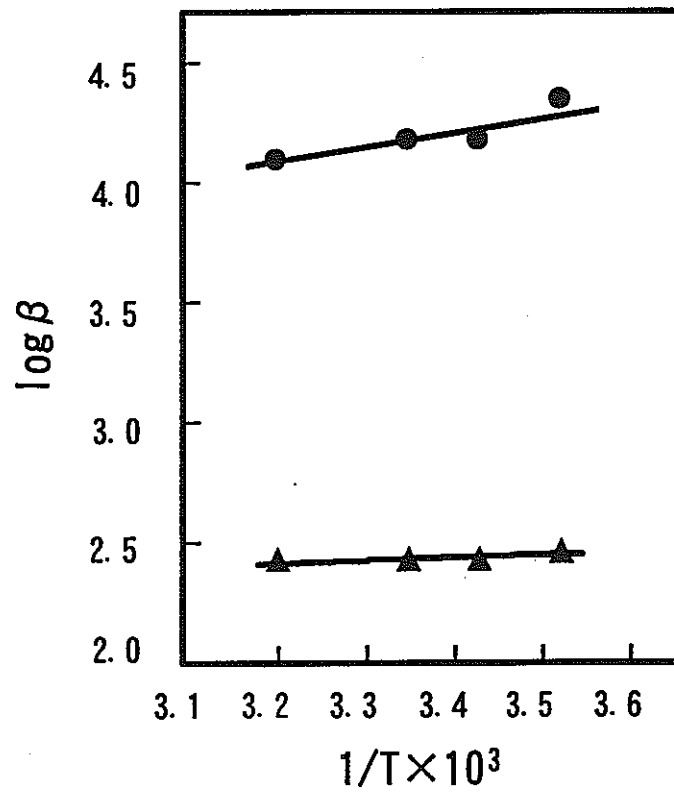


Fig. 3-10 Temperature dependence of $\log \beta_1$ (\blacktriangle) and $\log \beta_2$ (\bullet).

Table 3-7 Thermodynamic parameters of Sr-HA, Th-HA and uranyl-HA complexes at 298 K.

complex	ΔG (kJ · eq ⁻¹)	ΔH (kJ · eq ⁻¹)	ΔS (J · eq ⁻¹ · K ⁻¹)	ref.
Sr (HA)	-13.46	-1.50	40.12	present work *1
Sr (HA) ₂	-23.49	-13.33	34.08	
Th (HA)	-63.6	32.6	323	[17] *2
Th (HA) ₂	-92.2	42.7	453	[17]
UO ₂ (HA)	-29.2	-2.7	89	[15] *3
UO ₂ (HA) ₂	-51.0	+8.0	200	[15]

*1 pH=5 and $\mu=0.1$

*2 pH=4 and $\mu=0.1$

*3 pH=4 and $\mu=0.1$

第4章 まとめ

フミン酸の水素イオン交換容量およびSr(II)-フミン酸錯体の安定度定数の測定を行った。水素イオン交換容量は精製度の異なるフミン酸について酸塩基滴定法によって決定した。NaOH溶液の滴下量に対するpHの変化はゆるやかで、滴定曲線から水素イオン交換容量を直接決定することは難しいので、Granの方法を適用し、滴定曲線の1次微分曲線のピーク的位置からフミン酸の水素イオン交換容量を決定した。この方法によるといずれのフミン酸もpH8.2が滴定の終点となり、水素イオン交換容量は、凍結乾燥前に水洗を行った標準的な精製の場合 $4.89\text{meq (gHA)}^{-1}$ 、水洗を行わなかった場合 $5.15\text{meq (gHA)}^{-1}$ となった。また、標準精製フミンについてpK_oとpK_aを求めたところカルボキシル基については3.4と4.7、フェノール基については9.7と10.2が得られた。

Sr-フミン酸錯体の安定度定数は、Schubertのイオン交換法によって求めた。Srのイオン交換樹脂と溶液との間の分配係数 λ は、フミン酸濃度 $[\text{HA}] = 10^{-3}\text{eq l}^{-1}$ 、温度298Kにおいて、おおよそ24時間以内に平衡に到達した。283K、293K、298K、および313Kにおいて λ を $[\text{HA}]$ の関数として測定し、最小自乗法により最適化を行い、安定度定数を決定した。各温度において安定度定数の対数 $\log \beta$ は 3.57 ± 0.25 、 3.18 ± 0.20 、 2.88 ± 0.15 および 2.64 ± 0.15 となり、金属イオン対配位子の比 i は 1.42、1.29、1.18 および 1.09 (いずれも ± 0.10) となった。金属イオン対配位子の比が1:1および1:2の1:1錯体と1:2錯体が生成するものとして、結果を再計算すると、上述の各温度に対して1:1錯体に対する $\log \beta_1$ は 2.39、2.36、2.36 および 2.36 となり、1:2錯体に対する $\log \beta_2$ は、4.29、4.12、4.12 および 4.04 となった。これらの結果から298Kにおいて、Sr(HA)とSr(HA)₂に対する ΔG は -13.46 と $-23.49\text{kJ} \cdot \text{eq}^{-1}$ 、 ΔH は -1.50 と $13.33\text{kJ} \cdot \text{eq}^{-1}$ 、 ΔS は 40.12 と $34.08\text{J} \cdot \text{eq}^{-1}\text{K}^{-1}$ となった。したがって、SrHA錯体および Sr(HA)₂錯体の安定度定数には、金属イオンの脱水和過程が大きく寄与していると結論できる。

本実験で得た298Kにおけるストロンチウムのフミン酸錯体の安定度定数 $\log \beta = 2.88$ を用い、ストロンチウム濃度を $1 \times 10^{-8} \text{M}$ 、フミン酸の濃度を地下水中ではやや高めの $1 \times 10^{-5} \text{eq dm}^{-3}$ (2ppm)とした場合、 Sr^{2+} の全量の約2%がフミン酸錯体を形成することになる。従って、溶液中の化学形に関する限り、大半のストロンチウムは Sr^{2+} として溶存すると考えてよい。