

地層中の有機物とアクチノイドの
相互作用に関する研究 (V)

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

技 術 資 料		
開示区分	レポ ー ト No.	受 領 日
乙	J1601 97-001	9.4.28
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

東北大学工学部 朽山 修

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、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特に注意して下さい。

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 技術管理室

地層中の有機物とアクチノイドの相互作用に関する研究 (V)

栢山 修*

要 旨

自然界における有機分解縮合生成物(フミン物質)とアクチノイドとの相互作用を定量的に評価するには、その高分子電解質性と、組成および構造の不均一性の相互作用に及ぼす影響を明らかにする必要がある。そこでこれらの性質のうち、高分子電解質性のみを独立して評価するために、構造が既知で組成が均一である高分子弱酸としてポリアクリル酸を選び、その酸解離およびNp(V)との相互作用を調べた。酸塩基滴定の結果によれば、高分子弱酸の解離においては、見かけのプロトン会合定数(酸解離定数の逆数)は、解離度が大きくなる程大きくなり、またイオン強度が高くなるほど小さくなる。この結果に基づき、解離度とpH、イオン強度との関係を記述するモデルを確立した。次に、ポリアクリル酸とNp(V)との相互作用を、TTAと1,10-フェナントロリンを用いる溶媒抽出法により検討した。この結果、見かけの錯生成定数は、フミン酸とNp(V)の相互作用について報告されている値に近いものであり、ポリアクリル酸の平均分子量の違いにはほとんど依存せず、pHまたは解離度の増加と共に増大し、イオン強度の増加と共に減少することを確認した。

本報告書は、栢山修が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究内容成果である。

契約番号：080 D 0128

事業団担当部課および担当者：環境技術開発推進本部 処分研究グループ 原啓二

*：東北大学工学部量子エネルギー工学科

Interaction of Actinides with Natural Organic Substances in the Geosphere (V)

Osamu Tochiyama*

Abstract

For the quantitative description of the interaction of actinides with naturally-occurring organic degradation- condensation products (humic substances), it is necessary to clarify the effect of both polyelectrolyte nature and heterogeneous composition and structure of humic substances. To estimate the polyelectrolyte effect independently, polyacrylic acid has been selected as a representative of well-defined, homogeneous polymeric weak acid, and its acid dissociation and interaction with Np(V) have been investigated. The result of the acid-base titration indicated that the apparent proton association constant (a reciprocal of the acid dissociation constant) increased with the increase in the degree of ionization, and decreased with the increase in ionic strength. Based on this observation, the equation to describe the relationship between the degree of ionization, pH and ionic strength has been derived. Then, the interaction of polyacrylic acid with Np(V) has been investigated by a solvent extraction with the use of TTA and 1,10-phenanthroline. The result indicated that the obtained apparent complex formation constants were close to those reported for the interaction of Np(V) with humic acids, and that the constant did not change with the average molecular weight, increased with the degree of ionization, decreased with ionic strength.

Work performed by Osamu Tochiyama under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

PNC Liaison: Isolation System Research Program, Radioactive Waste Management Project, Keiji Hara,

*: Department of Quantum Engineering, Faculty of Engineering, Tohoku University

目次

1. 目的および概要	1
1.1 概要	1
1.2 地層中のアクチノイド	2
1.3 フミン酸とアクチノイドの相互作用	10
2. 有機高分子弱酸の解離モデル	15
2.1 概要	15
2.2 実験	16
2.2.1 試薬	16
2.2.2 酸塩基滴定	16
2.3 実験結果	16
2.4 高分子弱酸の酸解離モデル	20
2.4.1 高分子上の密集電荷による静電効果	20
2.4.2 多塩基酸としての高分子の解離定数の分布	23
2.5 モデルの検証	29
3. ポリアクリル酸と Np(V)の相互作用	33
3.1 概要	33
3.2 実験	35
3.2.1 試薬	35
3.2.2 実験方法	35
3.3 結果と考察	37
文献	44

1. 目的および概要

1.1 概要

深地層に処分された高レベル廃棄物から、遠い将来、長半減期を持つ放射性核種であるアクチノイドが溶出して生態圏へ移行するプロセスとしては、地下水を媒体とする移行が最も可能性が高いと考えられる。このような移行プロセスにおいて、アクチノイドの挙動を評価する際の基礎となるのは、その固相と地下水間の分配であるが、分配は岩石の構成成分、地下水中の溶存成分の違いにより大きく変化する可能性がある。なかでも自然界における有機分解縮合生成物（フミン物質と総称される）は、カルボキシル基、水酸基、アミノ基等の配位可能な官能基を多様な形で含む類縁化合物の集合体（混合物）であるが、土壌や強風化帯のみならず、高レベル廃棄物の処分を考えているような地下数百メートルにおいてもかなりの量が存在することが知られており、その錯生成能力により溶解度や分配に大きな影響を与える可能性があると考えられている。

われわれはこれまで、自然界におけるアクチノイドの挙動の予測のための最も基本的な情報として、種々の無機配位子（炭酸塩、リン酸塩、フッ化物、硫酸塩）[1,2]および有機配位子（オキシ酸、アミノ酸、ポリカルボン酸等）[3,4]とネプツニウムの錯生成定数を求めてきた。一方、フミン物質は種々の有機物の分解縮合により生成した難分解性の高分子化合物の混合物であるため、その金属イオンとの相互作用は、フミン物質ごとに組成、構造、分子量が異なること（組成不均一性）と、配位官能基が高分子骨格上にあること（高分子電解質性）の両方の影響により、pH、金属イオン濃度、イオン強度（共存イオン濃度）等に対して通常の錯生成とは違った依存性を示す。これらの影響の定量的評価は非常に難しいので、一般に、フミン物質と金属イオンとの相互作用は、通常の錯生成や分配と同じように取り扱い、得られる見かけの相互作用定数（錯生成定数や分配定数にあたる）は条件により変化すると考えるアプローチがとられている。自然界におけるフミン物質の影響を定量化して予測に利用できるようにするには、このようにして得られる相互作用定数の値そのものとともに、その値が種々の条件の下でどのように変化するかをも十分に把握しておく必要がある。しかしながら、フミン物質においては、高分子電解質効果と官能基組成の不均一性が常に混在し、両者は分離して評価することができないので、得られる相互作用定数が条件によりどのように変化するかについては、多くの議論や混乱がある。

このような困難を避けるために、われわれは、まず、構造が既知である均一な高分子弱酸としてポリアクリル酸を選び、その酸解離およびNp(V)との錯生成を検討することにより、相互作用における高分子電解質効果を、官能基組成の不均一性とは分離して評価し、より定量的に記述する道を探ることとした。

本報告書は、動力炉・核燃料開発事業団から委託を受け、これまでの年度に引き続き、地層中有機物（フミン酸、フルボ酸）とアクチノイドの相互作用を解明することを目的として行った実験研究の成果をまとめたものである。これまでの年度においては、フミン物質及び均一な高分子弱酸であるポリアクリル酸について酸塩基滴定を行い、その解析により高分子弱酸の酸解離特性を記述するモデルを提案し、これを用いて Np(V) との相互作用を溶媒抽出法により検討した結果を報告した。これらの結果は主として平均分子量 450,000 のポリアクリル酸を用いて得られたものであるが、本年度はさらに、異なる平均分子量（2,000、50,000、90,000）のポリアクリル酸を用い、種々のイオン強度で酸塩基滴定を行い、その結果に基づき酸解離モデルの改良および検証を行った。また Np(V) との相互作用についても、ポリアクリル酸の平均分子量、pH、イオン強度を変えて検討を行い、相互作用に及ぼすこれらの因子の影響を高分子電解質性との関連において考察した。

1.2 地層中のアクチノイド

アクチノイドのうち地層中での挙動が問題となる元素は、各元素同位体の原子炉での生成量や半減期、毒性を考慮すると、主に、U、Np、Pu、Am であると考えられる。これらの元素は溶液中で種々の物質により酸化還元や錯生成（加水分解を含む）等の反応を受ける他に、岩石、土壌、堆積物等の固体表面とも相互作用すると考えられる。この様な複雑な環境における元素の挙動を推定するためには、まず、注目する溶液の酸化還元および酸塩基雰囲気に対してどのような化学種が生成するかを予測しておく必要がある。

図 1.1 は 総濃度が 10^{-5} M の時の U、Np、Pu、Am の Pourvaix 図（電位-pH 図）である。この図は、周囲の反応環境すなわち電位 E で表される酸化還元雰囲気と pH で表される酸塩基雰囲気において最も優勢となる化学種を示しており、各化学種間の線は隣り合う化学種の濃度が等しくなる条件を示している。但し図 1.1 の作成においては、表 1.1 および 1.2 に示す値を用い、縦の直線は隣り合う化学種の濃度が等しくなる pH を示し、横向きの曲線は、隣り合う酸化状態の濃度（すなわちある酸化状態の種々化学種の濃度の総和とこれに隣り合う酸化状態の種々化学種の濃度の総和）が互いに等しくなる電位を示すように描いた。これらの元素の加水分解定数は元素ごとにわずかに異なると考えられるが、その値を正確に求めるには困難が多く、今のところそれぞれについて信頼できる値は得られていない。この図の作成では、報告値[5,6]を参考にしてこれら 4 つの元素に共通する代表値として表に示す値を選び、これを用いた。

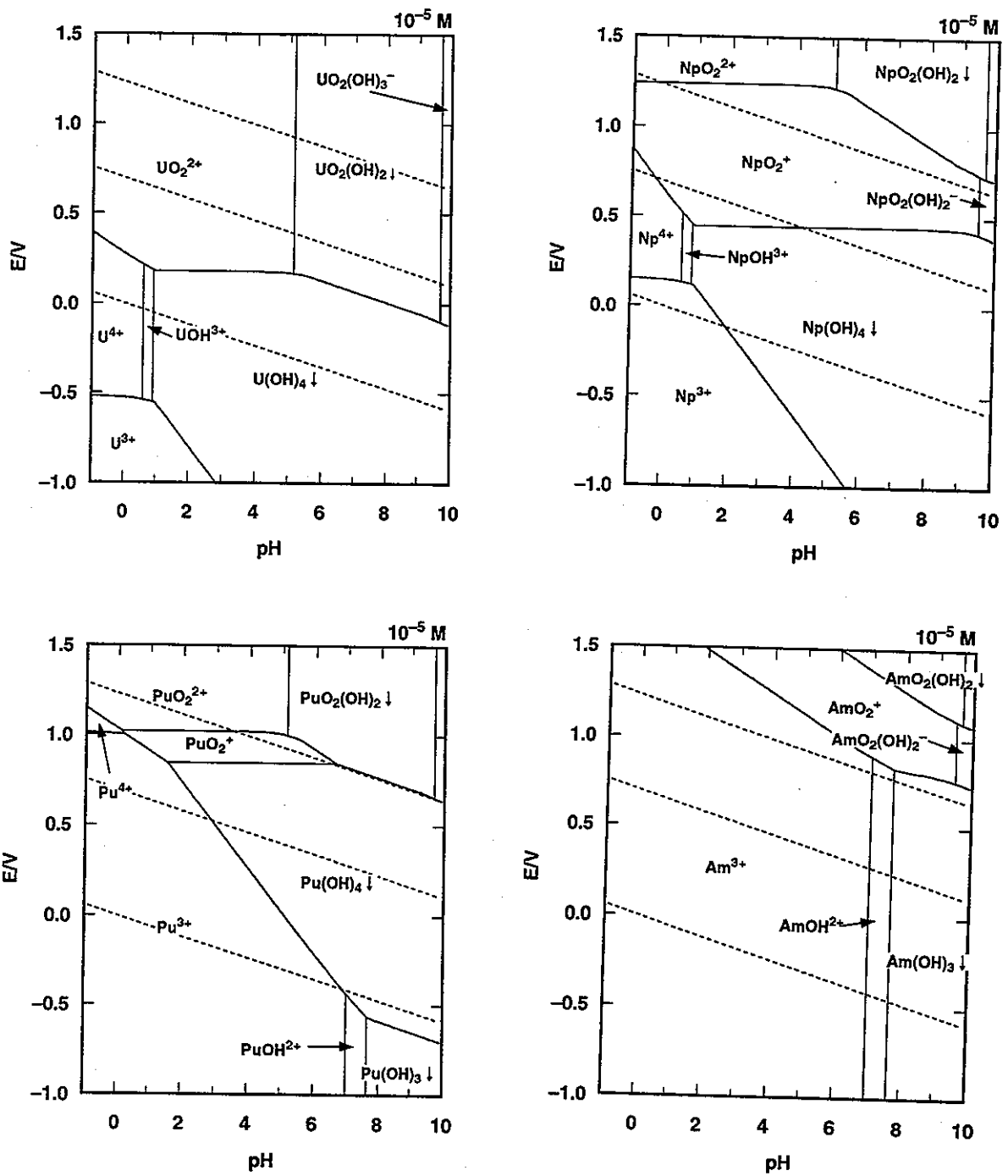


図 1.1 軽アクチノイドの $E - \text{pH}$ 図 ($C_M = 10^{-5} \text{ M}$)
 加水分解定数、標準電位は表 1.1、表 1.2 に示す値を用いた。
 破線は上から順に、 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E^0 = 1.229 \text{ V}$)、 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ($E^0 = 0.695 \text{ V}$)、
 H^+/H_2 ($E^0 = 0 \text{ V}$) の電位を表している。

表 1.1 U、Np、Pu、Am の加水分解定数

反応 (L = OH ⁻)	log K			
	M ³⁺	M ⁴⁺	MO ₂ ⁺	MO ₂ ²⁺
ML / M·L	7	13.4	4.5	8.7
ML ₂ / M·L ²	11	25.5	9	17.5
ML ₃ / M·L ³	15	36.5		22
ML ₄ / M·L ⁴	18	46.5		
ML ₅ / M·L ⁵		54		
M·L ^Z / ML _Z (s)	-25	-58	-9	-23

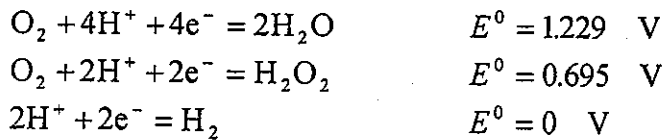
表 1.2 U、Np、Pu、Am の標準還元電位 (I=0) [7]

元素	E/V		
	M ⁴⁺ / M ³⁺	MO ₂ ⁺ / M ⁴⁺	MO ₂ ²⁺ / MO ₂ ⁺
U	-0.52	+0.38	+0.17
Np	+0.15	+0.64	+1.24
Pu	+1.01	+1.04	+1.02
Am	+2.62	+0.82	+1.60

表 1.3 地下水モデルと実測データ [8]

地下水	pH	E / mV	濃度 / mol·dm ⁻³		
			HCO ₃ ⁻	Na ⁺	Cl ⁻
雨水起源高 pH 型	8.74	-281	6.9 × 10 ⁻³	7.2 × 10 ⁻³	-
東濃鉾山 (堆積岩) 地下水	8.6	-300	1.5 × 10 ⁻³	1.5 × 10 ⁻³	2.9 × 10 ⁻⁵
雨水起源低 pH 型	5.74	-161	1.3 × 10 ⁻¹	2.5 × 10 ⁻³	-
海水起源高 pH 型	7.98	-306	4.8 × 10 ⁻²	6.0 × 10 ⁻¹	5.5 × 10 ⁻¹
海水起源低 pH 型	6.30	-183	4.1 × 10 ⁻²	4.8 × 10 ⁻¹	5.5 × 10 ⁻¹

また図中の破線は、それぞれ

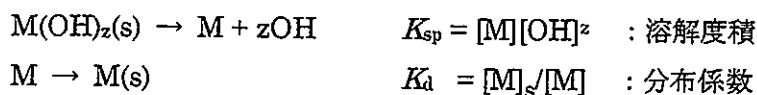


の電位を示している。すなわち上下の破線は水の熱力学的安定領域を示しており、中間の破線は、多くの水の中で典型的に示される電位の一例を示している。

この図より、錯生成等の影響がないときの天然水中のアクチノイドの化学種を予想できる。天然水の pH は種々の鉱物の溶解や炭酸ガス等の気体の溶解によって影響を受け、酸化還元電位も気相や固相からの溶解成分によって影響を受ける。表 1.3[5]は地下水水質を幾つかに分類し、その酸化還元電位、pH と溶存成分をモデル計算により求めたものと東濃鉱山における地下水水質の実測値を示したものである。地下水中の溶存イオンの濃度は雨水起源か海水起源かで大きく異なるが、pH は 6~9、酸化還元電位はマイナス数百 mV になると予想される。図 1 を見ると分かるように、この条件においては、アクチノイドは一般に 4 価または 3 価の水酸化物または酸化物沈殿となる。水酸化物や酸化物が、種々の物質を含み時間的に徐々に変化する不均質な環境中で、どのような溶解挙動を示すかについては未解明な点も多いが、それ自身が不溶性沈殿となるような化学種は、固相にも収着（吸着）しやすいと考えられるので、4 価、3 価のアクチノイドは固相に取り込まれ、移行しにくくなると予想できる。

天然水が極端な還元雰囲気でない場合には、原子価状態が変わる可能性がある。U および Np は条件が少し酸化性的になれば 6 価および 5 価となり、非常に酸化性の雰囲気になれば Pu も 6 価となる可能性がある。また 3、4 価と 5、6 価の間の酸化還元反応は速度が遅いので、このこともアクチノイドの原子価分布に影響を与える。自然界の酸化還元雰囲気は局所的に変動しており、アクチノイドの原子価状態も不均一になるであろうことも十分考えられる。雰囲気が強い還元性でない場合に特に問題となるのは Np(V) の生成である。U や Pu も 6 価となる可能性があるが、6 価状態となっても中性付近で水酸化物錯体が形成されその移行は制限される可能性が高い。

共存物質による錯生成により可溶性の化学種が生成される場合には、沈殿や収着により固相に固定されているアクチノイドが、水溶液側に溶出して移行しやすくなる可能性がある。すなわち加水分解や収着により水中の溶存種の濃度が制御されている場合には、与えられた条件において水中の勤続イオン濃度 $[M]$ は次のような形で決定される（電荷省略）。



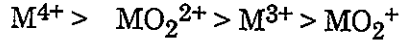
ここに錯生成配位子が共存すると



の形で錯生成が起こり、水中の M の総濃度は

$$[M]_T = [M] + [ML_n] = [M](1 + \beta[L]^n)$$

のように増加し、溶存種の濃度は影響のない時の濃度の約 $\beta[L]^n$ 倍になる。すなわち加水分解や収着と、錯生成による可溶化が競争反応として起こり、その程度によってアクチノイドの移行が制御される。図 1.2 に示すように、錯生成の起こり易さはそれぞれの酸化状態に対して



の順となっており、加水分解しやすい酸化状態の化学種ほど錯生成の影響も受けやすい。このため、共存物質がないときには水酸化物を形成して移行しにくいと考えられる物質でも、共存物質の影響を受けて異なる化学種になる可能性があるという点では慎重な評価が必要となる。すなわち、環境中でのアクチノイドの挙動を予測するには、3~6 価の原子価のイオン M^{3+} 、 M^{4+} 、 MO_2^+ 、 MO_2^{2+} それぞれについて、加水分解およびその他の錯生成の相対的な寄与の程度を十分把握しておく必要がある。

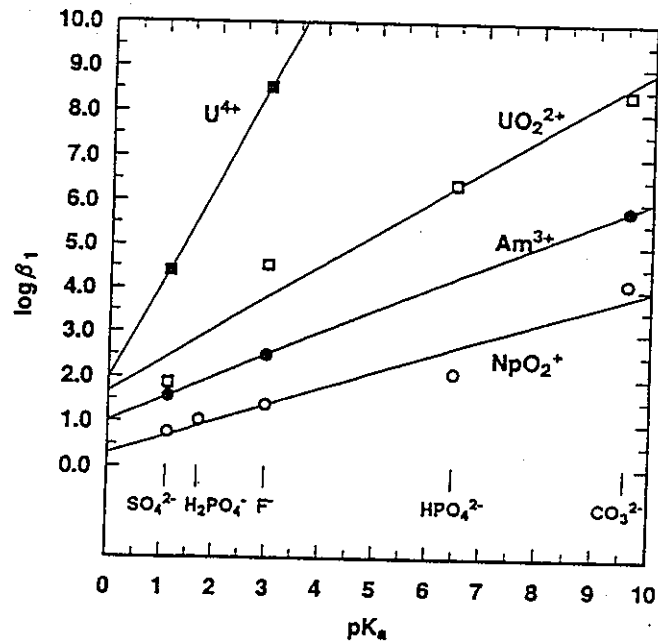


図 1.2 アクチノイド無機錯体の安定度定数と酸解離定数の関係[1,8]

環境条件下で問題となる配位子は、 $\beta[L]^n$ の大きいもの、すなわち天然水中の溶存量が大きく（ $[L]$ が高い）錯生成力が強い（ β が大きい）物質である。考えられる重要な無機配位子としては、炭酸塩イオン、リン酸塩イオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、硫酸塩イオン等があり、有機配位子としては人工錯形成剤を除けば、解離カルボキシル基、解離フェノール性水酸基、アミノ基等を含む有機分解縮合生成物（フミン物質）があげられる。

なかでも炭酸塩イオンおよびフミン物質の影響が特に重要である。図 1.3 は、大気中の炭酸ガス ($p_{CO_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$) が溶液の pH と平衡になるまで溶け込むとしたときの E -pH 図である。但しこの図の作成においては、それぞれの酸化状態に対する炭酸塩錯体の生成定数として、表 1.4 に示すように Am^{3+} 、 U^{4+} 、 NpO_2^+ 、 UO_2^{2+} の $I = 0$ における値[6,7]を代表として用いた。図 1.3 においては、水酸化物形成の傾向が非常に強い 4 価を除いては高い pH における優勢な化学種が水酸化物から炭酸塩錯体になっている。このような条件では錯生成の影響が支配的であり、溶解や収着の平衡も大きく影響を受ける。図 1.4 は同じ条件における Am の溶解度を試算したもので、溶解度に対する炭酸塩の顕著な影響を示している。表 1.3 の試算によれば、地下水はこれよりもはるかに高い濃度の炭酸を溶存している可能性がある（東濃鉱山地下水はほぼ $p_{CO_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$ に対応する HCO_3^- を溶存しているが、雨水起源高 pH 型、低 pH 型、海水起源高 pH 型、低 pH 型の試算値はそれぞれ $p_{CO_2} = 10^{-3.1}$ 、 $10^{1.2}$ 、 $10^{-1.5}$ 、 $10^{0.1} \text{ atm}$ の $CO_2(g)$ と平衡にある HCO_3^- を溶存していることにあたる）ので、その影響の評価は非常に重要である。

この例からも分かるように、多くの場合、錯生成配位子 L は弱酸 H_mL の解離によりもたらされ、pH が高くなるほど $[L]$ も大きくなるので、その影響の程度も pH と共に変化する。すなわちその pH で最も優勢にある弱酸 H_mL の酸解離により与えられる配位子 L の濃度は、

$$[L] = K[H_mL]/[H]^m$$

で与えられるので、この配位子による 1:n 錯体 ML_n の生成は

$$[ML_n] = \beta[M][L]^n = \beta[M](K[H_mL]/[H]^m)^n$$

の形で pH に依存する。このように加水分解、錯生成とも、その反応の程度は pH により変化し、変化の仕方はそれぞれについて異なっている。従って問題となる配位子が加水分解に対してどの程度競争するか（問題となるか）を定量的に評価するためには、生成する錯体の組成、錯生成定数と共に、 L の総濃度 ($\equiv [H_mL]$) に対して配位子濃度 $[L]$ が pH と共にどのように変化するかも知る必要がある。一般には $[H_mL]$ と $[L]$ の関係は上記のように単純な解離平衡の式によって与えられるが、フミン物質は種々の有機物の分解縮合した高分子の混合物であるため、このような関係が成立しない。このため本委託研究では、フミン物質代替物質であるポリアクリル酸と $Np(V)$ との相互作用を検討するに先立って、その酸塩基特性を定量的に記述するための検討も行った。

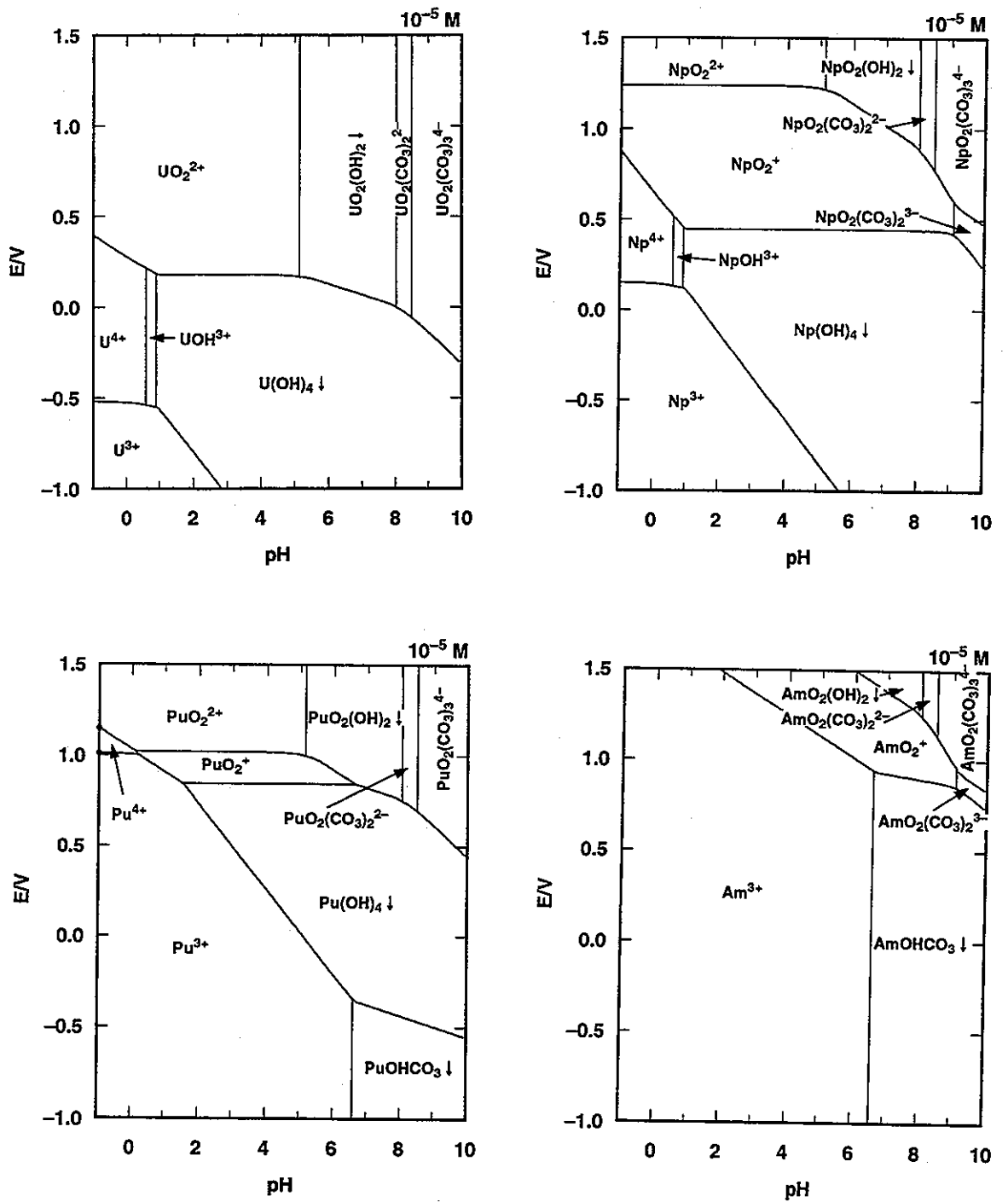


図 1.3 $PCO_2=10^{-3.5}$ atm における軽アクチノイドの $E - pH$ 図
 $(C_M = 10^{-5} M)$ 加水分解定数、標準電位は表 1.1、表 1.2、錯生成定数は表 1.4 に示す値を用いた。

表 1.4 U、Np、Pu、Am の炭酸塩錯体の生成定数[6,7]
と炭酸の溶解（ヘンリー）定数、解離定数

反応 (L = CO ₃ ²⁻)	log K			
	Am ³⁺	U ⁴⁺	NpO ₂ ⁺	UO ₂ ²⁺
ML / M·L	7.80		4.6	9.68
ML ₂ / M·L ²	12.30		7.0	16.94
ML ₃ / M·L ³	15.20			21.60
ML ₄ / M·L ⁴				
ML ₅ / M·L ⁵		34		
M·L ^{Z/2} / ML _{Z/2} (s)	-16.70			-14.47
M·L·OH/ML(OH)(s)	-21.20			
H ₂ CO ₃ (aq)/pCO ₂	-1.47			
H·HCO ₃ ⁻ /H ₂ CO ₃	-6.35			
H·CO ₃ ²⁻ /HCO ₃ ⁻	-10.33			

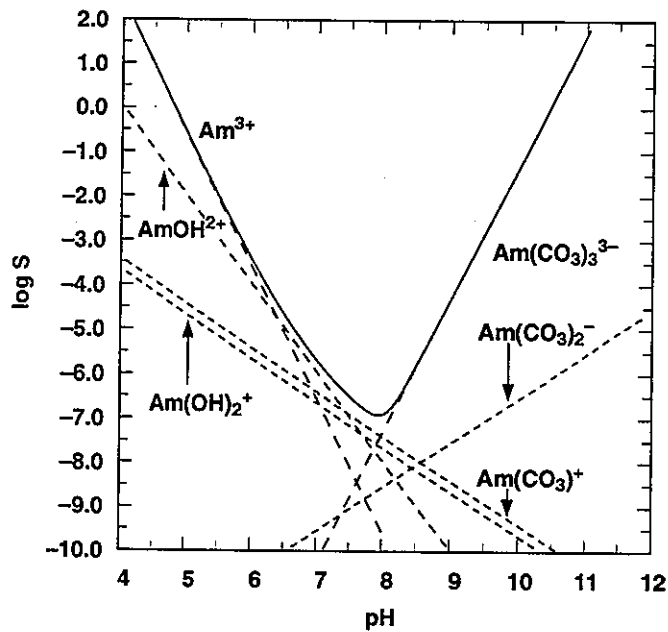


図 1.4 アメリシウムの予測溶解度の pH 依存性
(仮定：固体は AmOHCO₃、pCO₂=10^{-3.5} atm)

1.3 フミン酸とアクチノイドの相互作用

地下水中でアクチノイドと錯生成して顕著に影響を及ぼす物質として可能性の高いのは、炭酸塩イオンと地下水中の溶存有機物である。図 1.5 は、種々の天然水中の溶存有機物濃度の分布[10-13]を示したものであるが、かなり深い地下水にも数 mg/L 以上の有機物が存在していることがあることが分かる。これらの有機物は、動物や植物の生物活動の結果生じる遺体や排泄物などが、微生物その他の影響により分解や縮合を受けてもたらされるものである[14]。これらの反応では、有機物は最終的には、グラファイトや炭化水素（石炭、石油など）および炭酸ガスなどに変化すると考えられるが、その過程で、元々含まれていたり分解縮合により生成する種々の官能基を含む難分解性有機化合物（Refractory Organic Matter）が生成し、その官能基の親水性にしたがって一部が懸濁有機物（Particulate Organic Carbon, POC）および溶存有機物（Dissolved Organic Carbon, DOC）あるいはコロイドとなって天然水中に分布する。図 1.6 に天然水中の主な溶存成分のサイズとフィルター径の比較を示す[14]。そのサイズは分子の大きさ（ $\cong 5 \times 10^{-9}$ m）から 100 μm （ 10^{-4} m）まで広い範囲に分布しており、10 μm より小さい粒子の重力による沈降速度は約 10^{-2} cm sec $^{-1}$ 以下である。天然水中の物質を厳密に溶存成分と非溶存成分に分割する明確な基準は存在しないので、多くの場合には、操作基準として 0.45 μm の孔径（ほぼバクテリアのサイズの下限）を境にして溶存物と懸濁物の区別を行っている。

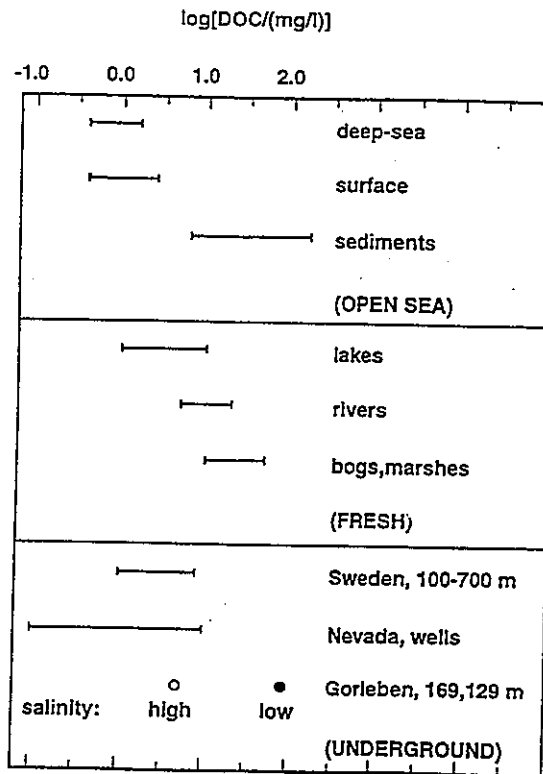


図 1.5 天然水中の溶存有機物（ $< 0.45 \mu\text{m}$ ）濃度

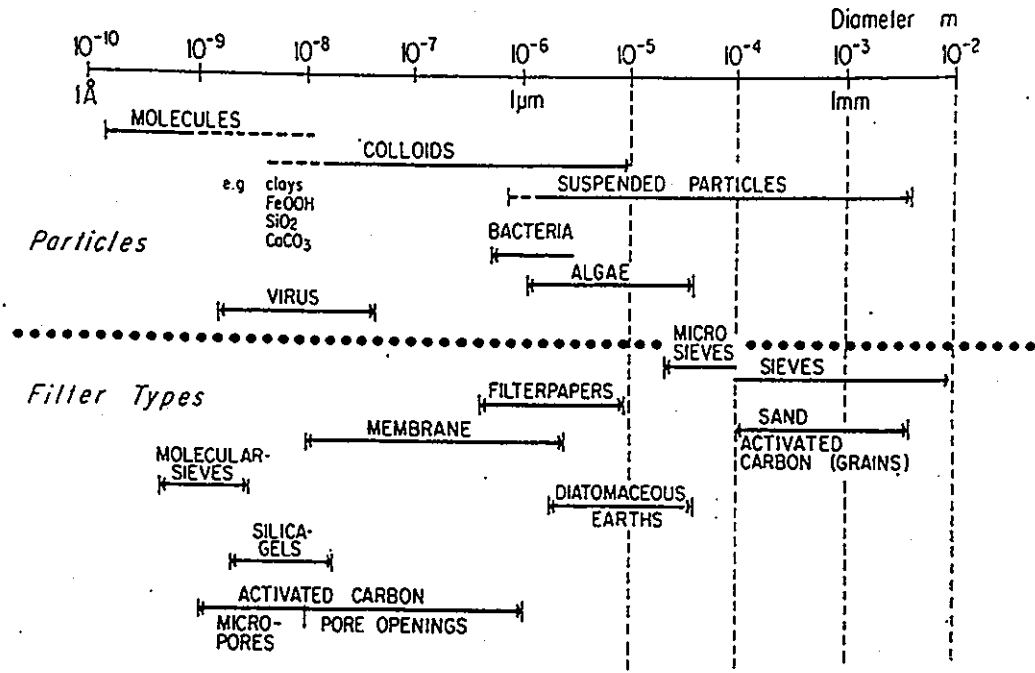
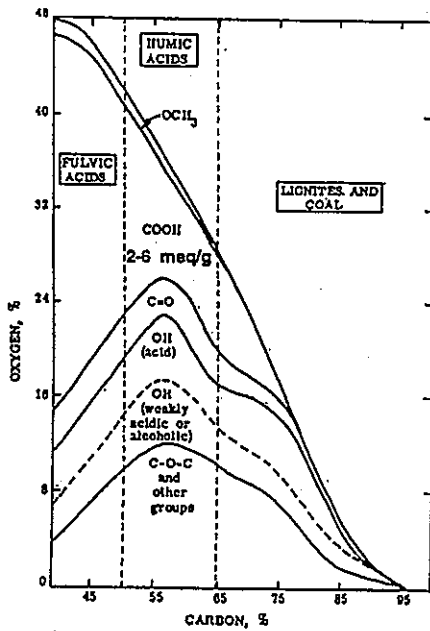


図 1.6 天然水中の主な溶存成分のサイズ



	fulvic acid	humic acid	humic
alkali acid	soluble	soluble	insoluble
MW	500 - 2000	$10^3 - 10^4$ (water) $5 \times 10^3 - 2 \times 10^5$ (soil)	$>10^5$

図 1.7 フミン物質の炭素含有量と官能基含有量の相関

これらの溶存有機物は、その生成過程からも伺えるように、平均化はされているが各々が少しづつ違った、高分子および低分子化合物の混合物であり、それぞれの化合物はある程度の配位能力を持つ官能基 ($-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $>\text{CO}=\text{}$ 、 $\text{P}=\text{O}$ など) が様々な有機物骨格中に配置された物質である。溶存有機物に限らず一般に、種々の有機物質が微生物等の影響により分解縮合を繰り返して生成する高分子は、含まれる官能基の親水性や錯生成能により、水分を保持する能力や金属イオンを保持または緩衝する能力が高く、鉱物と強く結びついて農作等に適した土壌を形成する役割を担っている。このため、こうした有機物はフミン物質と総称され、古くからその研究が行われてきている。またフミン物質は、その官能基含有量や分子量により水に対する溶解性や金属イオンの保持能が異なるため、その、酸やアルカリに対する溶解性に基つき便宜的にフルボ酸 (fulvic acid)、フミン酸 (humic acid)、フミン (humins) と分類されている。図 1.7 はこの分類とフミン物質中の官能基含有量の関係を表したものである [15]。すなわち、フミン物質は、生物活動により有機物中に取り込まれていた官能基を残留して含んでおり、炭化が進むほどそれらの含有量は低下する。含まれる官能基の中でも金属イオンとの相互作用に最も重要な役割を果たすのは、中性付近で解離し得る官能基であるカルボキシル基とフェノール性水酸基であると考えられており、土壌起源フミン酸では、カルボキシル基が 5-10 meq/g、酸性水酸基 (フェノール性水酸基) が 1-5 meq/g 程度含まれている。一般に植物からもたらされる有機物が石炭を生成し、海洋プランクトンからもたらされる有機物が石油を生成するとの考えから、土壌起源フミン酸の骨格には芳香環が含まれており、海洋起源フミン酸の骨格は脂肪族性が高いと考えられているが、これについてはそれほど確かな証拠は示されていない。地下水中の溶存有機物は、この分類に従えばフルボ酸およびフミン酸に属すると考えられるが、実際にこれらを調べた例は少なく、その骨格や官能基の組成についてもほとんどわかっていない。

核種の地中移行の評価においては、これらの溶存有機物が顕著な影響を及ぼすかどうか (すなわち加水分解や炭酸塩による錯生成と競合するかどうか) が問題となる。例えば地下水中に 1mg/L の有機物が溶存しており、それらが 5 meq/g の官能基を持っているとすると、これは $(5 \times 10^{-3} \text{ eq/g}) \times (1 \times 10^{-3} \text{ g/L}) = 5 \times 10^{-6} \text{ eq/L} (= 5 \times 10^{-6} \text{ mol 官能基/L})$ の官能基濃度に相当するので、その錯生成が寄与を及ぼす (すなわち $\beta[\text{L}]$ が 1 より大きくなる) のは、この有機物と金属イオンの錯生成の $\log \beta$ が $\log\{1/(5 \times 10^{-6})\} = 5.3$ より大きい場合になると概算できる。図 1.8 および表 1.5 は Np(V) の有機錯体の生成定数を示したものである。Np(V) の化学種 NpO_2^+ は有効電荷が小さいので、一般に錯生成しにくいイオンであるが、カルボキシル基が 1 個配位するとき (1,2 など) には生成定数は小さく、幾つかのカルボキシル基 (および窒素など) が多座配位するときには生成定数は大きくなる。これらの傾向は、他の多価イオンについても同様であるので、低分子配位子についてはある程度その錯生成力を予測し、影響を評価することができる。実際にはこれと比べて地下水中フミン物質の錯生成力がどの程度であるかが問題となる。

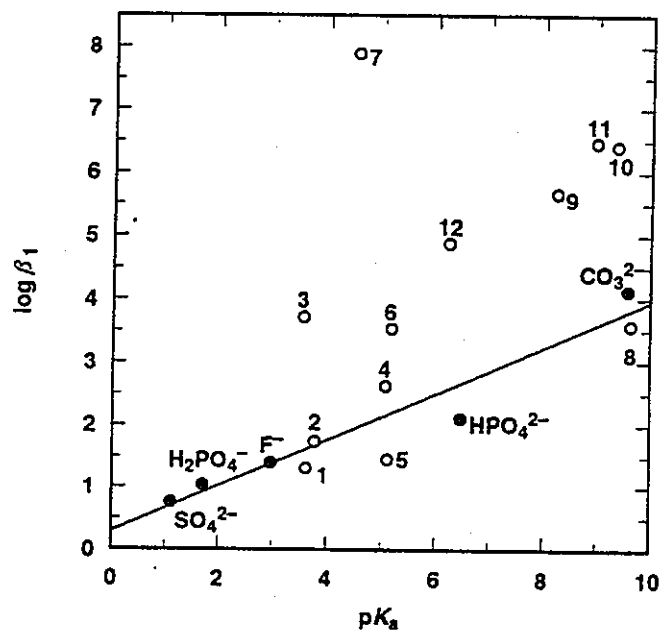


図 1.8 Np(V)錯体の安定度定数 ($I=1.0$) と酸解離定数の相関[3,4]

表 1.5 Np(V)の有機錯体の安定度定数 ($I=1.0$)

	配位子を与える酸	配位形	pK_a	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$
1	glycolic acid $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$	L^-	3.61	1.31	2.06
2	2-hydroxyisobutyric acid $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$	L^-	3.77	1.73	2.46
3	oxalic acid $(\text{COOH})_2$	L^{2-}	1.03, 3.55	3.71	6.15
4	malonic acid $\text{H}_2\text{C}(\text{COOH})_2$	L^{2-}	2.60, 5.07	2.62	4.22
5	succinic acid $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	L^{2-}	3.97, 5.11	1.45	2.43
6	α -picolinic acid $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}$	L^{2-}	0.86, 5.17	3.53	6.01
7	dipicolinic acid $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{COOH})_2$	L^{2-}	2.13, 4.51	7.89	
8	glycine $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	L^-	9.63	3.59	5.71
9	oxine-5-sulfonic acid $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})$	L^{2-}	3.86, 8.23	5.67	10.11
10	IDA $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	L^{2-}	2.56, 9.35	6.42	
11	NTA $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$	L^{3-}	1.85, 2.37, 8.96	6.48	
12	EDTA $[-(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]_2$	HL^{3-}	2.00, 2.38, 6.23, 8.78	4.89	

図 1.9 は、Gorleben の地下水中の元素濃度と溶存有機物濃度との相関を示したものである [16]。2 価の Fe^{2+} 、3 価の Ce^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、4 価の Th^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} などの溶存量は、1 mg/L より高い濃度の溶存有機物量と 1:1 の相関を示している。このことはこれらの金属が溶存有機物と 1:1 錯体を形成してこれによりその溶解度または固相との間の分配が支配されている可能性が高いことを示しており、1 mg/L 程度の溶存有機物でもその影響を無視できないことを意味している。

地下水中溶存有機物の影響を評価する場合に、炭酸塩錯体と大きく異なるのは、炭酸塩イオンが地下水中の全金属イオン濃度（放射性核種を含む金属イオンおよび地下水中に共存し炭酸塩と錯生成するイオンの濃度）に比べて過剰に存在する可能性が高いのに対し、有機物の場合には全溶存量が比較的限られており、全金属イオン濃度よりも低くなる可能性がある点である。このような場合には、有機物中の配位子は、存在する金属イオンのうち、最も錯生成しやすいものに優先的に配位する（すなわち金属イオン間の競争反応が起こる）ことになる。従って、溶存有機物の影響を評価するためには、問題となるイオンとの錯生成を調べる他に、これと競合する可能性のある地下水中の溶存金属イオンについても同様の検討を行い、それらの競争の結果がどうなるかを調べる必要がある。

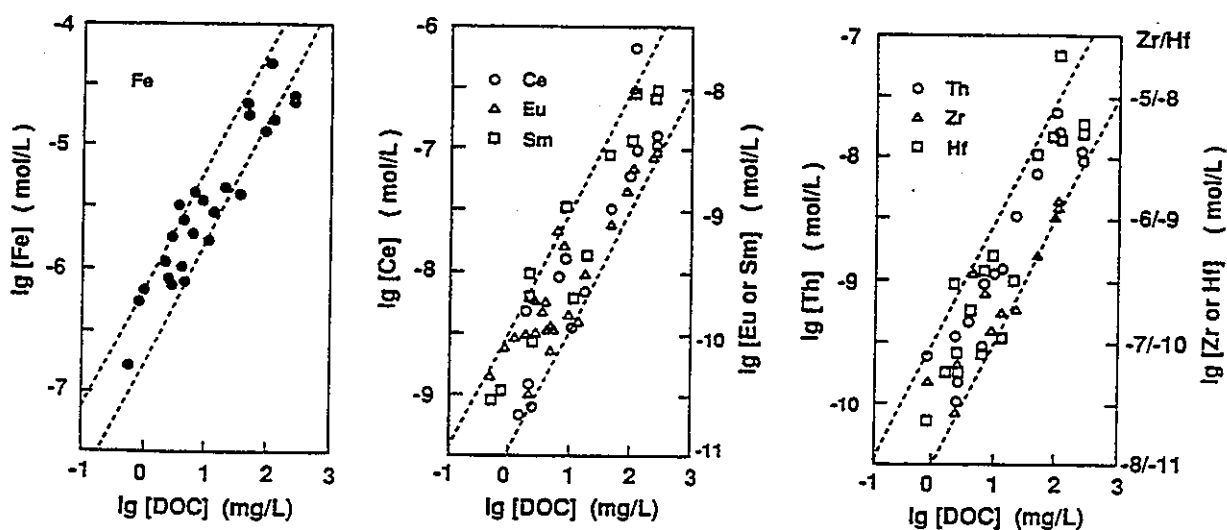


図 1.9 Gorleben 地下水中の元素濃度と溶存有機物濃度 (DOC) との相関

2. 有機高分子弱酸の解離モデル

2.1 概要

高分子電解質と金属イオンとの相互作用の解析については、現在、大きく分けて2通りの考え方があり[17]。一方は、通常の低分子配位子と同じように、高分子上の個々の解離官能基（カルボキシル基）が1個ずつの金属陽イオンと相互作用する（サイト結合：site binding）という考え方で、解離官能基の見かけの濃度（溶液中の全解離官能基量を溶液体積で割ったもの）を $[R]$ とすると、相互作用定数 β は次のように定義される[11,12,18]。

$$\beta = \frac{[MR]}{[M][R]} = \frac{[MR]}{[M](C_R - [MR])\alpha}$$

ここで α は官能基の解離度、 C_R は官能基のみかけの総濃度であり、酸塩基滴定により得ることができる。

$$\alpha = \frac{[R]}{[HR] + [R]}$$

$$C_R = [R] + [HR] + [MR]$$

もう一方の考え方は、相互作用は主として高分子上の密集電荷により起こるとするもので、金属イオンは、解離高分子の持っている電荷をほぼ中和するまで高分子付近に凝集すると考える。この場合、金属イオンは、高分子の近傍にありさえすればよく、この領域で自由に運動できる（領域結合：territorial binding）。高分子付近に凝集する金属イオンの最大量を LC （Loading Capacity、負荷容量）とすると、相互作用定数 β は次のように定義される。

$$\beta = \frac{[MR]}{[M](C_R LC - [MR])}$$

$$LC = f\alpha/z \quad : \text{Loading capacity } (f \leq 1)$$

負荷容量 LC は金属イオンをフミン物質で滴定するか[19]、フミン物質を金属イオンで滴定するか[20,21]ことにより求められる。

この結果サイト結合モデルでは、 MR の生成によって R の活量が減少し HR の解離を促すと考えているのに対し、領域結合モデルでは、 HR と MR では結合の種類が本質的に異なっており、 MR の生成は HR の解離平衡に何ら影響を及ぼさないと考えている。すなわち、サイト結合モデルは一般的に用いられている錯生成定数の考え方に基づいており、領域結合モデルは吸着容量 $C_R LC$ であるような媒体に対する Langmuir の吸着の考え方に基づいている。両式から分かるように、二つのモデルによる違いは、 $[MR]$ が C_R または $C_R LC$ に比べて無視できる場合（すなわちトレーサー量の金属イオンを用いる場合）には単に解離度 α と係数 $LC = f\alpha/z$ の違いが β に含まれてくるだけであるが、 $[MR]$ が C_R または $C_R LC$ に比べて無視

できない場合、すなわち、高分子電解質の官能基濃度と金属イオン濃度が同程度にある場合には、いずれが本来の定数となるべき値であるかが問題となる。

高分子弱酸の酸解離においては、解離官能基に対して、プロトンはサイト結合を形成するのに対し、ナトリウムイオンは領域結合により高分子近傍に凝集するのみである。すなわち高分子弱酸の酸塩基特性には、これらの典型的な2種類の結合が反映されるので、その解釈とモデル化は、高分子電解質の結合特性を理解する上での第一歩と考えられる。本研究では均一な弱酸性高分子としてポリアクリル酸を選び、種々の平均分子量のポリアクリル酸について種々の塩濃度において酸塩基滴定を行い、その結果に基づき、その酸解離を記述する式を導いた。

2.2 実験

2.2.1 試薬

ポリアクリル酸 $[-CH_2CH(COOH)-]_n$ はアルドリッチ社（平均分子量 2,000 および 450,000）またはポリサイエンス社（平均分子量 50,000 および 90,000）より購入した。このうち平均分子量 50,000 および 90,000 の試料は 25 wt% 水溶液であるので、元素分析により有機炭素含有量を測定した。この濃度から逆算した濃度はそれぞれについて、24.8 wt%、24.9 wt% となり表示濃度と誤差内で一致した。

2.2.2 酸塩基滴定

ポリアクリル酸約 0.015 g を精秤し、0.01 ~ 1 M の NaCl 80 ml と 0.1M NaOH 4 ml との混合溶液に溶かした後、0.1 M HCl と 0.1M NaCl とを含む溶液で酸滴定し、約 pH 3 まで滴定した後、30 分静置し、0.1M NaOH でアルカリ滴定した。滴定および pH 測定は、東亜電波工業製オートタイトレータ ABT-1（本体）、AUT-1（ビュレット）およびガラス電極を使用し、 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に保った滴定セル内で、窒素ガスを通気しマグネチックスターラーで攪拌しながら行った。使用する 0.1M NaOH は、使用の都度、スルファミン酸を用いて滴定し、その pH 変化より、濃度および含まれる炭酸量（およそ 5×10^{-4} M）を求めた。

2.3 実験結果

図 2.1 は種々の平均分子量のポリアクリル酸について、共存する NaCl 濃度を変化させて行った酸塩基滴定の結果である。

滴定においては体積変化、共存炭酸塩の影響がある。体積は、酸滴定においては 84 ml から約 89 ml まで、アルカリ滴定においては約 89ml から 94 ml まで変化する。このときの希釈による pH の効果は、次の収支式

$$([H^+]_i - [OH^-]_i) V_i = ([H^+]_f - [OH^-]_f) V_f$$

(i, f は希釈前後を表す) を用いて見積もることができるが、体積変化は中心値に対して 3% 以内であり、かつ希釈の影響は pH が 7 から離れた条件で大きい。それぞれの滴定についてこの

効果を見積もった結果、pH に対する希釈の影響はほとんどの場合 ± 0.015 以下であったので、この補正は行わなかった。

用いられる NaOH 中には微量の炭酸が Na_2CO_3 の形で含まれるのを避けることができないので、酸滴定においては当初過剰に加えられる NaOH 中の炭酸ナトリウムを含む形で滴定が進行し、酸性側では酸形となった炭酸が CO_2 として外部に失われる。この後のアルカリ滴定では、添加される NaOH 中の炭酸ナトリウムのみが中和に寄与する。滴定に用いる NaOH 溶液には、 $C_{\text{NaOH}} M$ の NaOH と $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} M$ の Na_2CO_3 が含まれていると考え、この溶液を HCl で滴定すると、第 1 当量点 ($\text{pH} \cong 8$) で NaOH の中和と CO_3^{2-} の HCO_3^- への変化が起こり ($C_{\text{NaOH}} - C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ が得られ)、第 2 当量点 ($\text{pH} \cong 4$) でさらに HCO_3^- から H_2CO_3 への変化が起こる (C_{NaOH} が得られる) (H_2CO_3 の $\text{p}K$ 値は 25°C で 6.35, 10.33 ($\mu=0$), 6.16, 10.00 ($\mu=0.1$), 6.02, 9.57 ($\mu=1.0$) [9] である)。ポリアクリル酸の酸解離性官能基がすべてモノマーと同じように計算できるとすると、滴定時のプロトン収支は、

$$[\text{H}^+] + C_b = [\text{R}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

となっている。 $[\text{R}^-]$ はプロトンの収支に関係しているポリアクリル酸中の解離カルボキシル基の濃度であり、 C_b は差し引き加えられた強塩基の、滴定溶液中の濃度を表している。今この溶液の体積を

$$V_T = V_{\text{sample}} + V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}$$

で表し、

$$\phi = \frac{[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}$$

とすると、

$$C_b V_T = C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}$$

より

$$([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) V_T + (C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}) - C_{\text{H}_2\text{CO}_3} V_{\text{NaOH}} \phi = [\text{R}^-] V_T$$

ポリアクリル酸 1g 中に含まれる酸性基の総量を C (meq/g) とし、滴定に加えたポリアクリル酸の質量を W (g) とすると

$$[\text{R}^-] V_T = WC\alpha$$

(α は解離度) となる。図の横軸はポリアクリル酸 1g あたりに加えられた正味の強塩基の量、すなわち

$$\text{meq}[\text{OH}^-]/\text{gPAA} = \{(C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}) - C_{\text{H}_2\text{CO}_3} V_{\text{NaOH}} \phi\} / W$$

を表している。炭酸塩による補正量は滴定終点付近で $0.1 \sim 0.2$ meq $[\text{OH}^-]$ /g 程度であり、この補正後のアルカリによる滴定曲線と酸による滴定曲線は誤差の範囲内で一致した。

さらに滴定中には、添加 NaOH 溶液の影響により溶液中の NaCl 濃度も若干変化する。図に表示した濃度は滴定開始時と終了時の値の相乗平均をとった値である。

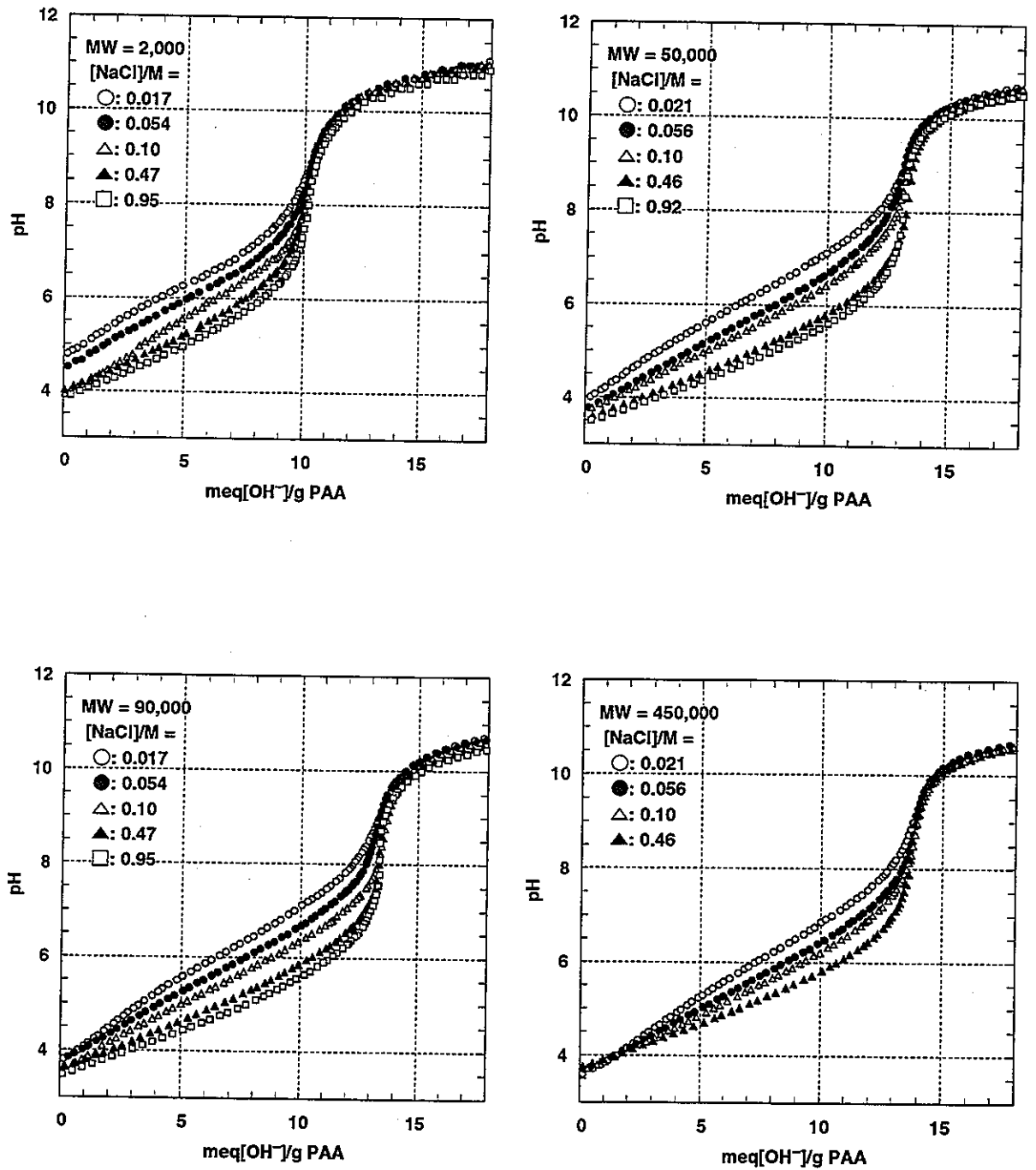


図 2.1 ポリアクリル酸の滴定曲線 (平均分子量 2,000、50,000、90,000、450,000)

ポリアクリル酸の組成式 $[-CH_2CH(COOH)-]_n$ から計算される酸解離容量は 13.9 meq/g となるので、これらの滴定では $(13.9 \times 10^{-3}) \times 0.015 \times (1000/90) \cong 2.3 \times 10^{-3} M$ 程度のカルボキシル基を滴定している。これらの終点は滴定曲線の微分値 ($\Delta pH / \Delta [OH]$) を計算することにより求めることができ、それぞれの分子量について次のような値が得られた。

表 2.1 ポリアクリル酸の酸解離容量

平均分子量	1 g あたりの酸解離容量 / (meq/g)
2,000	10.1~ 10.4
50,000	13.1~13.4
90,000	13.4~13.7
450,000	13.8~13.9

平均分子量 2,000 のポリアクリル酸について、理論値 (13.9 meq/g) より大幅に低い値が得られたが原因は不明である。

滴定曲線は、いずれの平均分子量についても同様の傾向を示している。すなわち、通常の低分子酸（酢酸など）では、滴定終点以前（酸側）の pH は、緩衝作用により比較的一定に保たれ終点近傍で急激な変化が起こるのに比べて、ポリアクリル酸では徐々に pH が高くなりその結果終点近傍の pH 変化は小さくなっている。また、共存する NaCl の濃度の影響をみると、いずれの場合も、NaCl 濃度が高いほど pH は低くなる傾向が見られる。

これらの傾向はいずれも低分子酸の滴定（すなわち酸解離）においては見られないもので、酸解離するカルボキシル官能基が高分子骨格に固定されているために現れている特徴（高分子電解質効果）と考えることができる。本研究ではこれらの特徴は次のような現象により起こっていると考えて、その酸解離を記述する式を導いた。

- (i) 高分子近傍でのイオンの濃度分布は、高分子の密集電荷の影響のため、バルク溶液とは異なっている。
- (ii) 高分子弱酸の酸解離は、高分子近傍に分布しているプロトンと多塩基酸である高分子フラグメントとの間で起こる。

すなわち、NaCl 濃度の影響は、高分子上の解離カルボキシル基が反対電荷の Na^+ や H^+ を引きつける効果を反映しており、NaCl 濃度の低いときほど、高分子近傍とバルク溶液との間で、これらのイオンの濃度に大きな差が生じるためと考え、酸性側での徐々に起こる pH の上昇は、高分子上にカルボキシル基が密集しているため、非解離基が多くあるときには孤立したカルボキシル基より酸解離が起こりやすく、解離基が多くなると逆に孤立したカルボキシル基より酸解離が起こりにくくなるためと考えた。

2.4 高分子弱酸の酸解離モデル

2.4.1 高分子上の密集電荷による静電効果

一般に高分子のフラグメントは、ある程度以上鎖が長くなりフラグメント間の距離が大きくなると互いに独立に運動すると考えられる。そこで本モデルでは、問題となる高分子弱酸は、いくつかのフラグメントからなり、各フラグメントにはそれぞれ N 個の酸性官能基（カルボキシル基）が含まれていると考え、この $H_N R_N$ という多塩基酸の逐次解離定数がどのような分布をしているかを考える。この多塩基酸の i 番目の逐次解離定数は

$$K_i = \frac{\{H^+\} \{H_{N-i} R_N^{i-}\}}{\{H_{N-i+1} R_N^{(i-1)-}\}} \quad (2-1)$$

で表される。 $\{\}$ はそれぞれの活量を表している。一方、見かけの解離定数は、この高分子弱酸の解離基をばらばらの一塩基酸 HR と見なして次のように計算される値である。

$$K_{app}(\alpha) = \frac{\{H^+\} \alpha}{1 - \alpha} = \frac{\{H^+\} [R^-]}{[HR]} \quad (2-2)$$

ここで、 $[R^-]$ や $[HR]$ は $H_N R_N$ という多塩基酸を N 個の単量体 HR と見なしているときの濃度であり、多塩基酸としての高分子弱酸の濃度とは次のように関係づけられている。

$$C_R = [HR] + [R^-] = N \sum_{i=0}^N [H_{N-i} R_N^{i-}] \quad (2-3)$$

$$[R^-] = C_R \alpha = \sum_{i=1}^N i [H_{N-i} R_N^{i-}] \quad (2-4)$$

$$[HR] = C_R (1 - \alpha) = \sum_{i=1}^N (N - i + 1) [H_{N-i+1} R_N^{(i-1)-}] \quad (2-5)$$

すなわち、解離度 α の時に観測される見かけの解離定数 $K_{app}(\alpha)$ は次のように定義されている。

$$K_{app}(\alpha) = \frac{\{H^+\} [R^-]}{[HR]} = \frac{\{H^+\} \sum_{i=1}^N i [H_{N-i} R_N^{i-}]}{\sum_{i=1}^N (N - i + 1) [H_{N-i+1} R_N^{(i-1)-}]} \quad (2-6)$$

この見かけの解離定数は解離度 α とともに変化する値であり、これと(2-1)の逐次解離定数の関係を求めるのが本モデルの目的である。

(2-1)式で問題となるのはそれぞれの化学種の活量係数である。一般に極希薄溶液を活量係数の基準状態におき Debye-Hückel の取り扱いに基礎をおく電解質溶液についての熱力学の慣習に従えば、電荷を持つイオンは、その周囲に反対電荷を持つ対イオンによるイオン雰囲気を形成するため、それぞれの活量係数はイオン強度により変化する。高分子弱酸の場合 $H_{N-i} R_N^{i-}$ および $H_{N-i+1} R_N^{(i-1)-}$ は非常に大きな電荷を持つようになるため、活量係数の変化は主として、この電荷による効果に支配されていると考えられる。そこで本モデルでは、(2-1)式におけ

る $H_{N-i}R_N^{i-}$ と $H_{N-i+1}R_N^{(i-1)-}$ の活量係数の比 γ_i/γ_{i-1} は、その電荷の違いによつてのみもたらされると近似して、その効果を考える。それぞれのイオンは、その電荷により周囲にイオン雰囲気形成するが、これにより酸解離に関する H^+ のイオン雰囲気における濃度はバルク溶液とは異なり、より高い濃度となる。 $H_{N-i}R_N^{i-}$ と $H_{N-i+1}R_N^{(i-1)-}$ の電荷の違いは、それぞれのイオンの周囲に形成されるイオン雰囲気に違いをもたらす、イオン雰囲気における H^+ の濃度に違いをもたらすと考えられる。そこで本モデルでは、 $H_{N-i}R_N^{i-}$ と $H_{N-i+1}R_N^{(i-1)-}$ の活量係数の比 γ_i/γ_{i-1} は、イオン雰囲気における H^+ の濃度の違いに反映されると考え、この違いを求める。すなわち、高分子弱酸の近傍に形成されるイオン雰囲気における H^+ の濃度を $[H^+]_s$ とし、逐次解離定数を次の式のように近似する。

$$K_i = \frac{\{H^+\}\{H_{N-i}R_N^{i-}\}}{\{H_{N-i+1}R_N^{(i-1)-}\}} \cong \frac{[H^+]_s[H_{N-i}R_N^{i-}]}{[H_{N-i+1}R_N^{(i-1)-}]} \quad (2-7)$$

すなわち、 $H_{N-i}R_N^{i-}$ および $H_{N-i+1}R_N^{(i-1)-}$ は N 分子の単量体 R^- が溶液中に分散されている場合に比べて、局所的に高い電荷を持っているため、その近傍における電荷を持つイオンの分布はバルク溶液とは異なっている。(2-7) 式は、この領域への H^+ の分布を考え、酸解離はこの領域に分布した H^+ と高分子の間で起こる平衡であるとしている。但し、この領域における各化学種の活量は、そこでの有効濃度 (添字 s を付して表す) に等しいと考えている。この取り扱いにおいては、外部バルク溶液の活量と濃度の関係は、既存の電解質溶液論に基づいて求めることができるので、以後、バルク溶液中の活量は濃度に等しいとして議論を進める。

この領域におけるイオンの分布は次のような電荷中和により表されると考えられる。

$$[H^+]_s + [Na^+]_s = [R^-]_s + [OH^-]_s + [X^-]_s \quad (2-8)$$

$[]_s$ は高分子の近傍のイオン雰囲気における各イオンの濃度を表しており、 NaX はイオン強度を支配する大量の共存塩を代表している。また $[R^-]_s$ は $[R^-]$ を高分子近傍における有効濃度に換算した濃度である。この式は高分子弱酸による局所的に高い電荷 $[R^-]_s$ の効果を表しており、バルク溶液中にある共存塩の濃度が $[R^-]_s$ に比べて小さいときには、 $[R^-]_s$ を電荷中和するまで対イオンが高分子近傍に濃集されることを示している。高分子イオンはこれらの対イオンを完全に静的に捉えているわけではなく、高分子が溶液中を熱運動する際には、拡散層にある対イオンの一部を振り落として (電荷ズリ面を生じさせて)、負の電荷を担ったコロイドとして運動するものと考えられるが、ここでは、高分子と反応する H^+ の有効濃度 $[H^+]_s$ を考えているので、その効果は高分子イオンの電荷が中和されるまで $[H^+]_s$ に反映すると考えている。共存塩の濃度が高くなると、バルク溶液中にも多くの電荷が存在するようになるので、相対的に $[R^-]_s$ の影響は小さくなり、高分子近傍にも高濃度の塩が分布するようになる。すなわち高分子近傍における有効濃度 $[R^-]_s$ より周囲の塩濃度が高くなると、高分子周囲のイオンの分布もこれにより決まるようになり、バルク溶液と高分子近傍のイオンの分布は等しくなる。

高分子の密集電荷によるこの領域の有効電位を ψ_s とすると、この領域へのイオンの分布は

Poisson-Boltzmann 分布により次のように記述される。

$$[M^{z+}]_s = [M^{z+}] \exp\left(-\frac{zF\psi_s}{RT}\right) \quad (2-9)$$

従って、次のような関係が成立する。

$$K_{\text{ex1}} = \frac{[H^+]_s [Na^+]}{[H^+] [Na^+]_s} \quad (2-10)$$

$$K_{\text{ex2}} = \frac{[OH^-] [X^-]_s}{[OH^-]_s [X^-]} \quad (2-11)$$

これらのイオンの分布が高分子近傍領域の電位とイオンの電荷のみによってのみ決まるとすれば、 $K_{\text{ex1}} = K_{\text{ex2}} = 1$ となるが、高分子が疎水性やゲル層形成などにより電位以外の影響を与える場合はイオンの選択係数 K_{ex1} や K_{ex2} を 1 ではない値として扱う必要がある（例えば R_4N^+ や ClO_4^- 等を用い、これらが高分子周辺に分布できない場合には選択係数は 1 ではなくないと考えられる）。

いま $K_{\text{ex1}} = K_{\text{ex2}} = 1$ として、

$$\frac{[H^+]_s}{[H^+]} = \frac{[Na^+]_s}{[Na^+]} = \frac{[OH^-]}{[OH^-]_s} = \frac{[X^-]}{[X^-]_s} \quad (2-12)$$

が成立するとし、バルク溶液がある程度の濃度の共存塩を含んでいれば

$$[Na^+] \gg [H^+], \quad [X^-] \gg [OH^-] \quad (2-13)$$

が成立する。従って(2-8)式は

$$[Na^+]_s = [R^-]_s + [X^-]_s \quad (2-14)$$

のように近似でき、(2-7)式の $[H^+]_s$ は、バルク溶液中の $[H^+]$ と次のように関係づけられる。

$$[H^+]_s = \frac{[Na^+]_s}{[Na^+]} [H^+] \quad (2-15)$$

式 (2-14) と (2-12) を $[Na^+] = [X^-]$ という条件の下で $[Na^+]_s/[Na^+]$ について解くと、

$$\frac{[Na^+]_s}{[Na^+]} = \sqrt{\left(\frac{u}{2}\right)^2 + 1} + \left(\frac{u}{2}\right), \quad u = \frac{[R^-]_s}{[Na^+]} \quad (2-16)$$

が得られる。すなわち、 $[H^+]_s/[H^+] = [Na^+]_s/[Na^+] = [R^-]_s/[Na^+]$ の関数となっており、 $[R^-]_s \gg [Na^+]$ のときは $[H^+]_s/[H^+] = [Na^+]_s/[Na^+] = [R^-]_s/[Na^+]$ となり高分子の負電荷に見合うだけの Na^+ が高分子近傍に濃集されることを示している。 $[R^-]_s \ll [Na^+]$ のときは $[H^+]_s/[H^+] = [Na^+]_s/[Na^+] = 1$ となり、高分子近傍でも十分高濃度の NaX があるため、バルク溶液と高分子近傍の差はなくなる。

従って $[R^-]_s$ について知ることができれば、高分子上の電荷による静電効果を、外部溶液のイオン強度の関数として見積もることができる。 $[R^-]_s$ は、もしもこれらがばらばらの一塩基酸

として溶液中に分散すれば、見かけの解離基濃度 $[R^-] = C_{R_s} \alpha$ となるが、実際には高分子骨格による固定の効果のためこれよりも高い有効濃度となっている。この骨格形成の効果は電荷の有無に関わらず働くので、高分子近傍の官能基濃度は、それが解離しているか否かに関わらず、ある一定の濃度に固定されていると考えることができる。この濃度を C_{R_s} とすると

$$[R^-]_s = C_{R_s} \alpha \quad (2-17)$$

が得られ、高分子近傍の $[H^+]_s$ を表す式として、最終的に次式が得られる。

$$[H^+]_s = \frac{[Na^+]_s}{[Na^+]} [H^+] = \left\{ \sqrt{\left(\frac{u}{2}\right)^2 + 1} + \left(\frac{u}{2}\right) \right\} [H^+], \quad u = \frac{C_{R_s} \alpha}{[Na^+]} \quad (2-18)$$

2.4.2 多塩基酸として高分子の解離定数の分布

次に、(2-7)式で表される逐次解離定数が、どのような値をとり、その結果 (2-6) 式で表される見かけの解離定数が、解離度 α に対してどのように変化するかを考える。

この多塩基酸の i 番目の逐次解離定数

$$K_i = \frac{[H^+]_s [H_{N-i} R_N^{i-}] }{[H_{N-i+1} R_N^{(i-1)-}]} \quad (2-7)$$

を、この多塩基酸がちょうど半分解離しているときの逐次解離定数 ($i = N/2$) と比べると、プロトン了解離できるサイトが $H_{N-i+1} R_N$ には $N-i+1$ 個含まれているのに対し、 $H_{N/2} R_N$ には $N/2$ 個含まれている。従ってそれぞれの状態での解離し易さの比 (解離速度定数の比) は $(N-i+1)/(N/2)$ となる。同様にプロトンに対する会合し易さの比は、 $i/(N/2)$ となると考えられる。この結果、それぞれの解離定数の比は

$$\frac{K_i}{K_{i/2}} = \frac{N-i+1/(N/2)}{i/(N/2)} = \frac{N-i+1}{i} \quad (2-19)$$

となり、逐次解離定数は次のように表すことができる。

$$K_i = \frac{N-i+1}{i} K_{int} \quad \text{但し } K_{int} = \left[\prod_{i=1}^N K_i \right]^{1/N} \quad (2-20)$$

一方、高分子近傍における見かけの解離定数は、(2-6) 式にならい次のようにして求められる。

$$K_{app,s}(\alpha) = \frac{[H^+]_s \alpha}{1-\alpha} = \frac{[H^+]_s [R^-]}{[HR]} = \frac{[H^+]_s \sum_{i=1}^N i [H_{N-i} R_N^{i-}]}{\sum_{i=1}^N (N-i+1) [H_{N-i+1} R_N^{(i-1)-}]} \quad (2-21)$$

解離度 α はカルボキシル基が高分子に固定されているか否かに関わらず、全カルボキシル基の数に対する解離カルボキシル基の数の分率として求められる。ただし、モノカルボン酸においては分子の状態は解離しているかそうでないかのいずれかであるが、高分子弱酸の場合には、

個々の高分子が部分的に解離している。すなわち高分子弱酸においては、 N が十分大きいときには解離度の変化は連続的に起こり、全溶液中のカルボキシル基の解離度が α になっている時には、それぞれの高分子に固定されているカルボキシル基のうちの分率 α が解離している状態にある、すなわちすべての高分子は分子内解離度が α の状態にあると考えられる。従って (2-21)式は次のように近似できる。

$$K_{app,s}(\alpha) = \frac{[H^+]_s \alpha}{1-\alpha} = \frac{[H^+]_s i [H_{N-i} R_N^{i-}]}{(N-i+1) [H_{N-i+1} R_N^{(i-1)-}]} = \frac{i}{N-i+1} K_i \quad (2-22)$$

$$\frac{i}{N} \approx \frac{i-1}{N} \approx \alpha$$

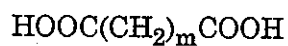
従って、解離サイトと会合サイトの数による統計効果に従って $K_i = \frac{N-i+1}{i} K_{int}$ が成立する場合には

$$K_{app,s}(\alpha) = \frac{i}{N-i+1} K_i = K_{int} \quad (2-23)$$

が得られる。すなわち、高分子弱酸フラグメント内の解離サイト、会合サイトの数による統計効果のみが逐次解離定数の大きさを決めている場合には、この多塩基酸 $H_N R_N$ は、あたかも K_{int} というただ一つの解離定数を持つ HR という単量体の集まりであるとして、その酸解離を特性づけることができる。

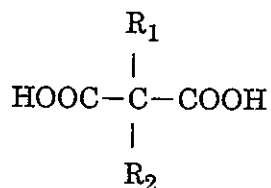
一方、表 2-2、2-3 はジカルボン酸の酸解離定数の実測値を示したものである。上記の考え方に従えば N 塩基酸における pK_1 と pK_N の差は $2\log N$ となると予想され、これらは二塩基酸 ($N=2$) であるので、 pK_1 と pK_2 の差は $2\log 2 = 0.6$ となると予想される。表 2-2 をみると 2 つのカルボキシル基の距離が大きくなると pK 値の差はこの値に近づいていく傾向にあるが、その距離が小さい場合にはその差はこの値より大きくなっている。また表 2-3 は側鎖に様々な置換基を持つジカルボン酸の酸解離定数の値を示したものであるが、トランスの位置にある置換基の疎水性が増すと 2 つのカルボキシル基はこれらに押しやられてより近接するようになり、この結果 pK_1 と pK_2 の開きは統計的效果から予想されるよりはるかに大きくなっている。このような効果は、多塩基酸についても同じように働くはずであり、酸性官能基が密集して互いの距離が近い場合には、周囲の非解離基の密度 $(N-i+1)/N$ が高いほど解離が促進される効果が大きくなり、周囲の解離基の密度 i/N が高いほど会合が促進される効果が大きくなると考えられる。一般に粒子間の相互作用ポテンシャルは全て距離のべき乗に反比例することから、官能基間の個々の効果 (相互作用エネルギー) は距離のべき乗に反比例する形となっていると予測される。官能基間の平均距離は非解離基や解離基の密度の $1/3$ 乗に反比例しているため、結局個々の効果の総和は、非解離基や解離基の密度のべき乗に比例することとなり、解離および会合の速度定数にはこれが乗ぜられる形となると予測できる。

表 2.2 直鎖ジカルボン酸の酸解離定数 ($I=1.0$, 298K) [9]



	m	pK_1	pK_2	ΔpK	$\Sigma pK/2$
oxalic acid	0	1.04	3.55	2.51	2.30
malonic acid	1	2.60	5.07	2.47	3.84
succinic acid	2	3.95	5.12	1.17	4.54
glutaric acid	3	4.11	4.87	0.76	4.49
adipic acid	4	4.21	4.92	0.71	4.57
pimelic acid	5	4.28	4.97	0.69	4.63
azelaic acid	7	4.33	4.99	0.66	4.66

表 2.3 側鎖を持つジカルボン酸の酸解離定数 ($I=0.1$; 298K) [9]



R_1	R_2	pK_1	pK_2	ΔpK	$\Sigma pK/2$
H	CH ₃	2.94	5.40	2.46	4.17
H	C ₂ H ₅	2.83	5.45	2.62	4.14
H	<i>i</i> -C ₃ H ₇	2.81	5.52	2.71	4.17
H	C ₄ H ₉	2.81	5.50	2.69	4.16
H	H	2.65	5.28	2.63	3.97
CH ₃	CH ₃	3.01	5.68	2.67	4.35
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2.00	6.96	4.96	4.48
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	1.86	7.19	5.33	4.53
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	1.95	7.22	5.27	4.59

従って逐次定数を表す式として

$$K_i = \left(\frac{N-i+1}{i} \right)^n K_{\text{int}} \quad (n \geq 1) \quad (2-24)$$

が得られ、これにより見かけの解離定数は

$$K_{\text{app},s}(\alpha) = \frac{i}{N-i+1} K_i = \left(\frac{N-i+1}{i} \right)^{n-1} K_{\text{int}} = \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right)^{n-1} K_{\text{int}} \quad (2-25)$$

となる。 n は 1 より大きな値で、 $n-1$ は官能基の密集により生じる電子的な効果（構造およびコンホメーションによる効果）の大小を示している。 $n = 1$ の時は高分子フラグメント中の官能基が互いに孤立していて、電子的な効果がない場合を表している。

2.4.3 高分子弱酸の解離特性のモデルによる予測

以上より、(2-18) 式と (2-25) 式を重ね合わせると、高分子弱酸の解離式として次式が得られる。

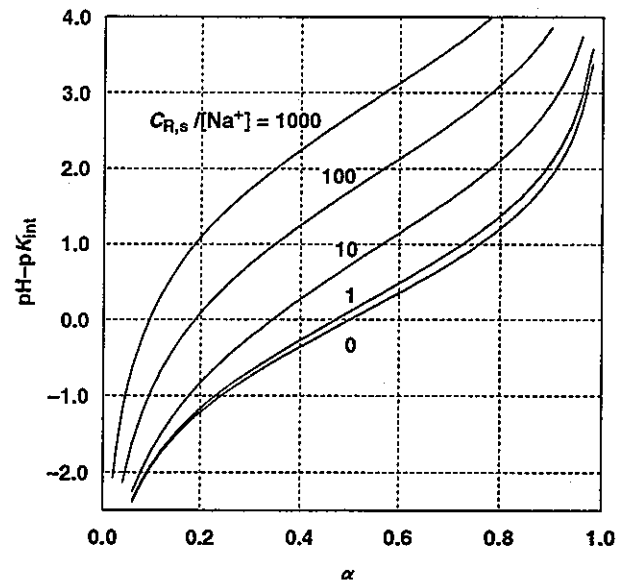
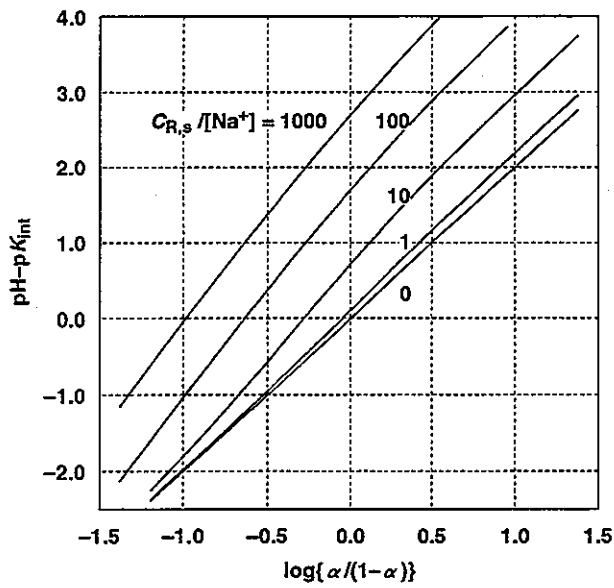
$$K_{\text{int}} = [\text{H}^+] \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right)^n \frac{[\text{Na}^+]_s}{[\text{Na}^+]} = [\text{H}^+] \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right)^n \left\{ \sqrt{\left(\frac{u}{2} \right)^2 + 1} + \left(\frac{u}{2} \right) \right\}$$

$$\frac{1}{K_{\text{app}}} = \frac{1}{K_{\text{int}}} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right)^{n-1} \frac{[\text{Na}^+]_s}{[\text{Na}^+]} = \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right)^{n-1} \left\{ \sqrt{\left(\frac{u}{2} \right)^2 + 1} + \left(\frac{u}{2} \right) \right\} \quad (2-26)$$

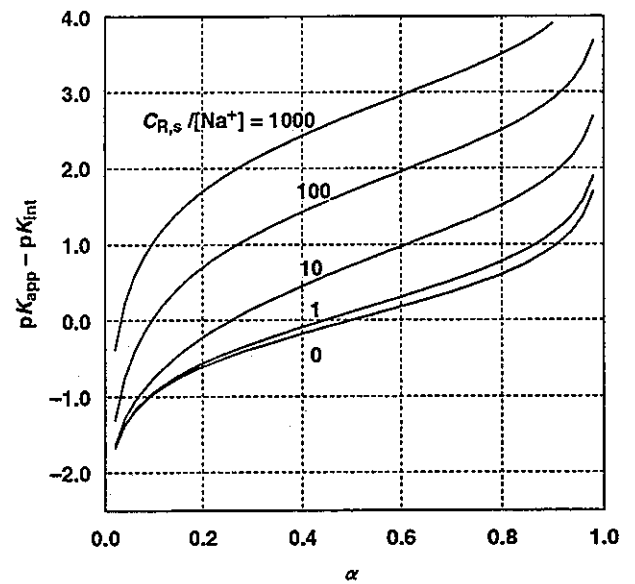
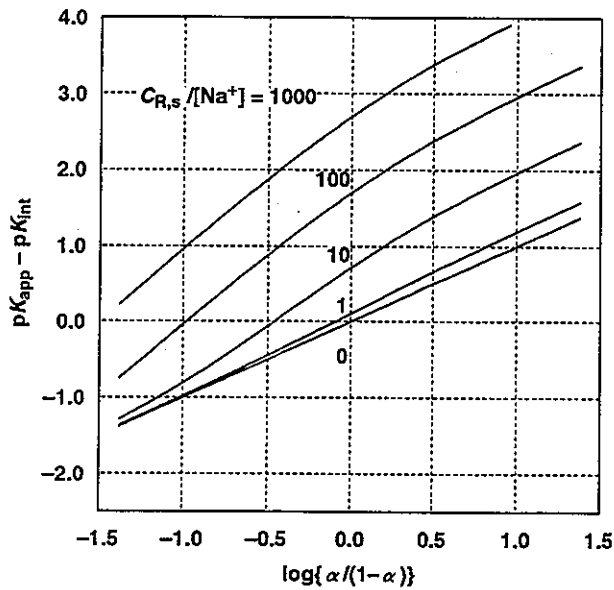
$$u = \frac{C_{R,s} \alpha}{[\text{Na}^+]}$$

すなわち高分子弱酸の解離挙動は、 K_{int} 、 $C_{R,s}$ 、 n の 3 つのパラメータによって特性づけられる。

図 2.2~2.6 はこの式の間接関係を、 $n=2$ の場合について、 pH と $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ または α との関係および $\text{p}K_{\text{app}}$ と $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ 、 α または pH との関係として表したものである。式 (2-26) より、 $\text{p}K_{\text{app}} - \text{p}K_{\text{int}}$ が、解離基が高分子上に束縛されていることによって生じる高分子電解質効果を表していることが分かる。但し滴定によるデータは、加えた塩基（あるいは α ）と pH との関係を与えるので、データをこのモデルにより解析する際には、両軸の誤差が混交しないように pH と $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ または pH と α との関係として整理するのが望ましいと考えられる。図 2.2 の $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に対する pH の変化または図 2-4 の $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に対する $\text{p}K_{\text{app}} - \text{p}K_{\text{int}}$ の変化に典型的に見られるように、本モデルによれば、イオン強度が高くなるほど高分子の密集電荷の影響は小さくなる。すなわち、共存塩濃度が高くなるほど、 $\text{p}K_{\text{app}}$ は小さくなり、 $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に対する pH や $\text{p}K_{\text{app}}$ の勾配は高分子内の官能基密集による電子的効果のみによって決まる値に近づく。外部塩濃度が $C_{R,s}$ を越えると、 $\alpha = 0.5$ における $\text{p}K_{\text{app}}$ は $\text{p}K_{\text{int}}$ に近づきそれ以上塩濃度の影響を受けなくなる。



(左) 図 2.2 モデルによる $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に対する pH の変化
 (右) 図 2.3 モデルによる α に対する pH の変化



(左) 図 2.4 モデルによる $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に対する pK_{app} の変化
 (右) 図 2.5 モデルによる α に対する pK_{app} の変化

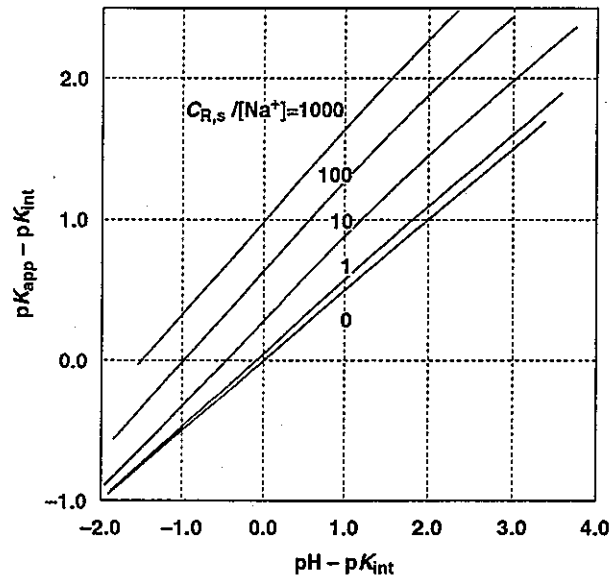


図 2.6 モデルによる pH に対する pK_{app} の変化

高分子弱酸の解離に関する既存のモデルについては、既に、平成 7 年 3 月の報告で詳しく論じたのでここでは詳細は省略するが、これらは大別して 2 種類あり、その一つは、高分子弱酸の解離は経験的に

$$pH = pK + n \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (2-27)$$

という拡張 Henderson-Hasselbalch の式に従うというものであり[22]、もう一方は、解離度に比例した高分子上の電荷密度による静電効果を考えて、見かけの解離定数がこれに応じて変化するという考え方である[23,24]。

$$pK_{app} = pK_{int} + m\alpha \quad (2-28)$$

図 2.2 と図 2.5 が、それぞれこれらのモデルによる整理の仕方を表しており、これらより、それぞれのモデルの妥当性について、議論が分かってきた原因が理解できる。 $0.2 < \alpha < 0.8$ すなわち $-0.6 < \log\{\alpha/(1-\alpha)\} < 0.6$ の範囲ではどちらの形式のプロットもほぼ直線に近い形になっているが、完全な直線ではなく、勾配も明確な値を与えていない。またこれらの範囲外の α については酸解離容量の誤差や pH からの α の計算誤差が大きくなるため、いずれの場合も曲線の形について明確な議論はできない。また、高分子弱酸の解離に及ぼすイオン強度の影響については、Marinsky ら[25]が、高分子電解質はその周囲にゲル相を形作っているとして、二相分配モデルを提唱している。これによれば共存塩が浸透できるようなゲル相に対しては、ゲル相

に対して電荷中和するまで浸透した塩によりプロトンの分配が支配されるため、 pK_{app} は $pH - pX$ ($pX = -\log[X]$ 、 X は共存陰イオン) の関数となり、共存塩が浸透できないようなゲル相に対しては、 pK_{app} は pH のみの関数となるとしている。これは、本モデルにおける (2-14) 式

$$[Na^+]_s = [R^-]_s + [X^-]_s \quad (2-14)$$

を $[Na^+]_s = [R^-]_s$ の場合と $[Na^+]_s = [X^-]_s$ の場合に分けて取り扱うことに対応している。但し本モデルでは、共存塩は高分子近傍に自由に分布できると考えており、塩不浸透性ゲルのような場合については、別に考えるものとしている。

2.5 モデルの検証

以上の考察により、高分子弱酸は (2-26) 式で表されることが予測される。(2-26) 式の両辺の対数値をとると

$$pH = pK_{int} + n \log \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) + \log \left\{ \sqrt{\left(\frac{u}{2} \right)^2 + 1} + \left(\frac{u}{2} \right) \right\} \quad (2-29)$$

$$u = \frac{C_{R,s} \alpha}{[Na^+]}$$

この式は

(i) $C_{R,s} \alpha = [R^-]_s \gg [Na^+]$ のとき

$$pH = pK_{int} + n \log \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) + \log C_{R,s} + \log \alpha - \log [Na^+] \quad (2-30)$$

(ii) $C_{R,s} \alpha = [R^-]_s \ll [Na^+]$ のとき

$$pH = pK_{int} + n \log \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \quad (2-31)$$

となる。図 2.7 に示すプロットは、本モデルを検証するために、図 2.1 に示したポリアクリル酸の滴定結果を $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に対する pH のデータとして整理し直したものである。

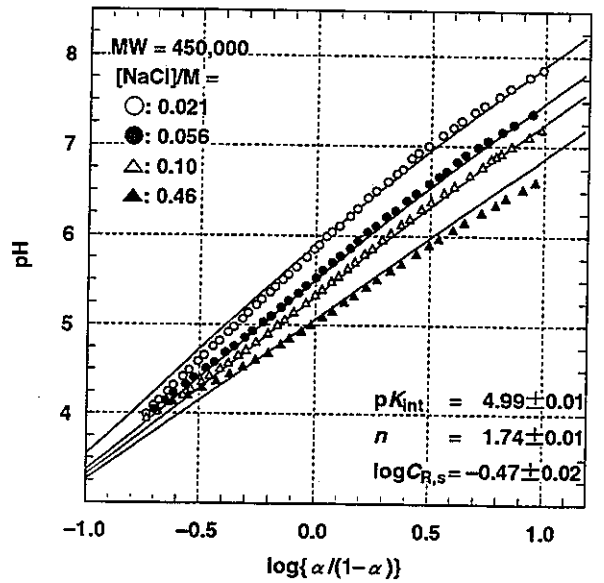
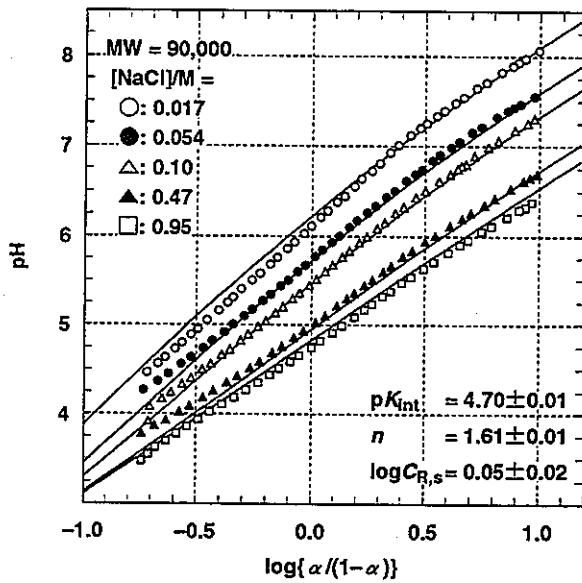
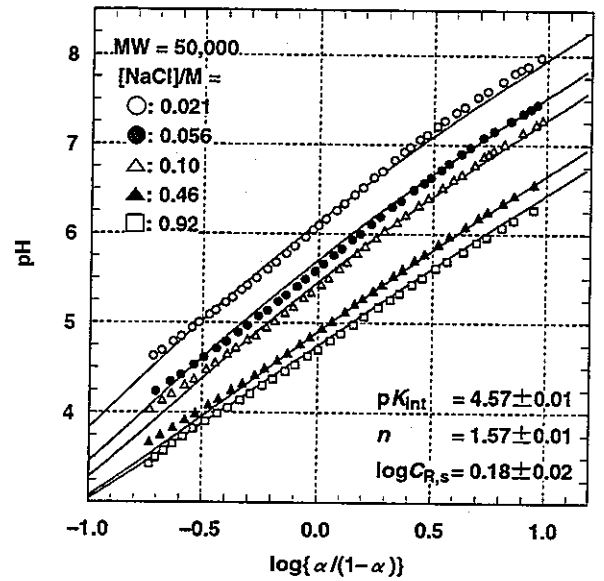
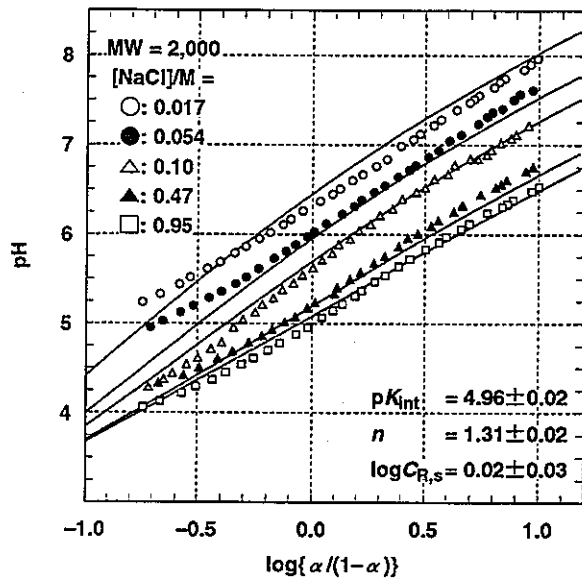


図 2.7 ポリアクリル酸の滴定結果の pH vs. $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ プロットとモデル式 (2-27) への当てはめ結果 (平均分子量 2,000、50,000、90,000、450,000)

図 2.7 のプロットのもととなる解離度 α の値は、まず滴定曲線の微分値 $\Delta\text{pH}/\Delta\text{OH}$ より酸解離容量 C_R を求め、

$$[\text{H}^+] + C_b' = [\text{R}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$\alpha = \frac{[\text{R}^-]}{C_R} \quad (2-32)$$

に従って計算した。但し C_b' は NaOH 中に含まれている炭酸塩による寄与を補正した、正味の添加 NaOH の濃度である。この式において $[\text{H}^+]$ の解離度に与える寄与は、酸性側において無視できないので、pH より求められる $\{\text{H}^+\}$ を $[\text{H}^+]$ に等しいと仮定して解離度を計算した。また H^+ の一部は (2-12) 式に従って高分子周辺に濃集され、上記の物質収支に影響を与える。 C_R は約 $2.3 \times 10^{-3} \text{ M}$ であり、 $[\text{H}^+]$ の寄与があるのは解離度が低い酸性側であるので、高分子周辺に濃集される Na^+ の割合は $[\text{Na}^+]$ が最も低いときでも 10% 以下であると見積もることができ、 H^+ の割合もこれに従うと考えられる。しかしながらすべてのイオン強度で $\{\text{H}^+\}$ を $[\text{H}^+]$ に等しいと仮定することによる誤差は無視できないと思われるので、滴定結果から得られるデータのうち、 $0.15 < \alpha < 0.91$ (すなわち $-0.75 < \log\{\alpha/(1-\alpha)\} < 1$) のデータを採用した。また、平均分子量 450,000 のポリアクリル酸の NaCl 1 M の時の滴定については、酸性側で著しい凝集(ポリアクリル酸の負電荷が小さくなりコロイドとしての安定性が失われるため)が見られたのでデータ処理から除いた。図 2.7 は、(2-29) 式において $\text{p}K_{\text{int}}$ 、 n 、 $\log C_{R,s}$ の 3 つのパラメータが滴定中一定であるとして、非線形最小二乗法により、データをこの式に当てはめて得た最適パラメータによる計算値である。表 2.4 に各平均分子量について得られた最適パラメータの値を示す。

表 2.4 ポリアクリル酸の滴定結果のモデルによる当てはめ結果*

平均分子量	$\text{p}K_{\text{int}}$	n	$\log C_{R,s}$
2,000	4.96 ± 0.02	1.31 ± 0.02	0.02 ± 0.03
50,000	4.57 ± 0.01	1.57 ± 0.01	0.18 ± 0.02
90,000	4.70 ± 0.01	1.61 ± 0.01	0.05 ± 0.02
450,000	4.99 ± 0.01	1.74 ± 0.01	-0.47 ± 0.02

* パラメータの誤差は 1σ を表す

いずれの平均分子量のポリアクリル酸の場合も、3つのパラメータにより NaCl 濃度を 0.02 M から 1 M まで変化させたときのイオン強度の影響を大まかに再現しており、モデルが妥当であることを示唆している。得られたパラメータの値からは、 n が平均分子量と共に増加する傾

向を除いては、平均分子量の違いによる顕著な差は認められない。すなわち、これらのポリアクリル酸は、平均分子量によらずほぼ等しいイオン雰囲気を形成しており、同程度に対イオンをその周囲に濃集していると考えることができる。

$\log C_{R,s}$ の値は酸解離官能基の高分子近傍における有効濃度を意味している。得られた値は比較的大きなばらつきを示しているが、 $C_{R,s}$ としては 0.3 ~ 1.5 M の範囲にあり、ポリアクリル酸の近傍では、バルク溶液の状態によらず、1 M 程度の官能基濃度が実現されていると考えることができる。得られた値がばらついているのは、NaCl の濃度が高くなると高分子のコロイドとしての安定性が失われ、凝集による効果に加わるためと考えられ、この効果が最も著しいと思われる平均分子量 450,000 のポリアクリル酸について $\log C_{R,s}$ の値がより小さくなっている。すなわち、より低い NaCl 濃度でポリアクリル酸コロイドの負電荷 $[R^-]_s$ が中和されている。

n の値すなわちイオン強度が高くなったときの限界勾配は、平均分子量が大きくなるほど大きくなる傾向が見られる。これは、平均分子量の増加と共に、高分子がファンデルワールス力や水素結合の効果によってコイル状のコンホメーションをとる傾向が強くなり、これにより分子内の官能基間の相互作用が増しているからではないかと思われる。但し、本モデルでは解離の進行と共に分子内電荷反発が増加して、コンホメーションが変化することは考慮していないので、ここで得られた n は平均としての分子内官能基の相互作用を表している。分子内の官能基の相互作用については、ジカルボン酸について表 2.2、2.3 を用いて論じたが、これらと個々で得られた結果を比較してみることができる。表 2.2 のジカルボン酸における分子内カルボキシル基の相互作用の強さは $n \cong \Delta pK / 2 \log(2) = \Delta pK / 0.6$ として見積もれるが、この値はコハク酸 ($m=2$) で約 2、グルタル酸 ($m=3$) で約 1.3 となっており、ポリアクリル酸について得られた値はこの間になっている。ポリアクリル酸では 2 つのカルボキシル基の間には 3 個のメチレン基 CH_2 が介在しており、あるカルボキシル基の解離平衡は分子内の他のカルボキシル基の寄与もあるので、この結果は妥当と考えることができる。

以上のように本検討で導いたモデル式は、ポリアクリル酸のような均一な高分子弱酸の解離特性をよく説明できる。一方、多くの高分子弱酸においては、組成が均一な場合でも、分子のコンホメーションの変化やゲル形成などの効果が無視できないと考えられ、さらにフミン物質では、官能基の不均一性や組成の不均一性などの効果もこれに重畳すると考えられる。これらの酸解離特性を明らかにするには、今後さらに、本モデルを基礎とした検討が必要であると考えられる。

3. ポリアクリル酸と Np(V)の相互作用

3.1 概要

フミン物質が金属イオンと相互作用する際には、解離カルボキシル基や解離フェノール基などが錯生成配位子として働くと考えられる。一般に、高分子中の酸性官能基が解離する反応については、前章の検討で、均一な高分子弱酸であるポリアクリル酸のカルボキシル基の酸解離平衡について、その基本的な性質が明らかにできた。本章では、このことを基礎にしてポリアクリル酸と Np(V)の相互作用について検討した結果について報告する。

一般に、金属イオンと配位子の相互作用を検討して、錯生成定数を決定する方法としては大別して、電位差測定法、吸光光度法、熱量測定法など、滴定によって錯生成反応により生じる物理量の変化を測定する直接法と、溶媒抽出法、イオン交換法、溶解度測定法など錯生成により起こる化学種分布の変化を化学種濃度の比として求め、これより錯生成定数を推定する二相分配による間接法がある。これらの方法には一長一短がある。これまでは、得られた値が適用されるのは大部分の場合分析的応用であり、このため一般には滴定法の方が精度がまさりそれ故信頼度も高いと考えられてきた。しかしながら滴定法においては、測定できる溶液条件 (pH、金属イオン濃度、配位子濃度の範囲) が限られており、化学種分布を求めるのにこの結果を外挿する場合には誤った推定を行う危険性がある。一方、二相分配法では、広い溶液条件で検討が可能であり、このような問題はないが、化学種および相互作用の反応を仮定して値を推定するため、仮定に不安があると共に妨害反応の影響が入ってくる可能性も高い。これら二つの方法は、ちょうど酸塩基滴定で物質濃度を求める場合とガラス電極で溶液の pH を測定する場合に対応しており、どちらが優れているとは一概にいい難く、それぞれの方法で得られた結果を用いる場合にはその適用限界を十分把握しておく必要がある。

ここで用いた溶媒抽出法は、トレーサー量からマクロ量の金属イオンに対して用いることができ、配位子の濃度や溶液条件も広い範囲で変えることができる。二相分配反応は、地層中の化学種分布を予測する際に考える溶解や収着等本質的には二相分配である反応と対応しており、広い範囲で条件を変えることができるという特徴は、現在の目的に合致している。具体的に用いた Np(V) の抽出系は、TTA と phen の協同効果を利用するもので、有機溶媒としてイソアミルアルコール (i-AmOH) を用いている。我々は既にこの方法を用いて種々の無機、有機配位子による Np(V)錯体の生成定数を決定してきており [1-3]、錯生成定数の決定法としてのこの方法の有効性や信頼性については、文献 [3,26,27] で詳しく論じた。この溶媒抽出系を用いて Np(V) の錯生成定数を次のようにして求めることができる。錯生成配位子 L のない系および共存系の Np(V) の分配比はそれぞれ次のようになる (簡単のため電荷は省略する)。

$$D_0 = \frac{[\text{MT} \cdot \text{P}]_0}{[\text{M}] + \sum [\text{MT}_m]} = \frac{D_0^*}{1 + \Sigma_T} \quad (3-1)$$

$$D = \frac{[\text{MT} \cdot \text{P}]_0}{[\text{M}] + \sum [\text{MT}_m] + \sum [\text{ML}_n]} = \frac{D_0^*}{1 + \Sigma_T + \sum \beta_n [\text{L}]^n} \quad (3-2)$$

ここで

$$D_0^* = \frac{[\text{MT} \cdot \text{P}]_0}{[\text{M}]} = K_{\text{ex}} \frac{[\text{HT}]_0 [\text{P}]_0}{[\text{H}]} \quad (3-3)$$

$$\Sigma_T = \sum \beta_m^T [\text{T}]^m \quad (3-4)$$

$$\beta_m^T = \frac{[\text{MT}_m]}{[\text{M}][\text{T}]^m} \quad (3-5)$$

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n} \quad (3-6)$$

であり、M、HT、P はそれぞれ NpO_2^+ 、TTA および phen を、 $[\]_0$ は有機相中の濃度、添字のない場合は水相中の濃度を表している。 D_0 と D の式を合わせて

$$D = \frac{D_0}{1 + \sum \left(\frac{\beta_n}{1 + \Sigma_T} \right) [\text{L}]^n} \quad (3-7)$$

が得られる。すなわち種々の $[\text{L}]$ について Np(V) の分配比 D が D_0 と比べてどの程度減少するかを調べることにより、錯生成定数 β_n を求めることができる。但し、TTA の錯生成による影響は、観測される β_n を $\beta_n / (1 + \Sigma_T)$ にシフトさせる。この影響 Σ_T は $\log \beta_1^T = 2.89$ 、 $\log \beta_2^T = 5.48$ [28] および TTA の全濃度より、次式を用いて評価できる。

$$C_{\text{TTA}} = [\text{HT}]_0 + [\text{HT}] + [\text{T}] = [\text{T}] \left(\frac{K_{\text{DR}} [\text{H}]}{K_a} + \frac{[\text{H}]}{K_a} + 1 \right) \quad (3-8)$$

ここで $K_a = [\text{H}][\text{T}] / [\text{HT}] = 10^{-6.53}$ [9] および $K_{\text{DR}} = [\text{HT}]_0 / [\text{HT}] = 10^{1.63}$ (i-AmOH) [29] である。 Σ_T は $C_{\text{TTA}} = 10^{-4}$ M のときは $\text{pH} < 7.7$ で 0.02 以下となるので、大抵の実験では分配比の低下に対する TTA の錯生成の影響は無視でき $\Sigma_T \cong 0$ とできる。

配位子 L の濃度 $[\text{L}]$ は、前章の滴定結果より、各 pH での α を用いて計算した値、すなわち溶液中の解離カルボキシル基量を溶液の体積で割った、見かけの解離カルボキシル基濃度である。

$$[\text{L}] = C_L \alpha = [\text{R}^-] = \sum_{i=1}^N i [\text{H}_{N-i} \text{R}_N^{i-}] \quad (3-9)$$

金属イオン濃度が高い場合には錯生成している配位子濃度 $[\text{ML}]$ の全配位子濃度に対する寄与を考慮する必要があるが、本検討においては、用いるネプツニウムはトレーサー量の ^{239}Np

($\sim 10^{-12}$ M) であるので、これを無視することができる。

高分子弱酸においては、(3-6)式で定義される錯生成定数は、式中の $[L]$ が低分子一塩基酸による濃度ではなく(3-9)式で定義されているので、活量と濃度が等しいと近似できる通常の熱力学定数とはならない。すなわち、ポリアクリル酸の全濃度 C_L を一定として pH (従って解離度 α) を変えて $C_L\alpha = [L]$ を変化させることと、pH を一定として C_L を変えて $C_L\alpha = [L]$ を変化させることは等価ではない。実験においては、いくつかの固定した pH において、 C_L を変えて(3-7)式で示される $\log[L]$ に対する $\log D$ の変化を求め、観測された $\log D$ の値 $\log D_{\text{obs}}$ と $\log \beta$ をある値に設定したときに計算される $\log D$ の値 $\log D_{\text{calc}}$ の差 (残差) の二乗和が最小になるように非線形最小二乗法を用いて $\log \beta$ を求めた。

$$\sum (\log D_{\text{obs}} - \log D_{\text{calc}})^2 \rightarrow \text{最小} \quad (3-10)$$

分配比は有機相と水相の ^{239}Np の濃度の比 (すなわち放射能の比) として求められるので、測定誤差は分配比の対数値についてほぼ同じ程度となっている。従って、分配比の対数値の残差二乗和が最小になるように非線形最小二乗法を用いた。

3.2 実験

3.2.1 試薬

^{239}Np は Commissariat à l'Énergie Atomique (フランス) より購入した ^{243}Am より、Sill の方法[30]に従ってミルキングして得た。これに少量の濃硝酸と過塩素酸とを加えて蒸発乾固することで有機物を分解した後、純水中に溶解採取することで Np(V) の保存溶液を得た[31]。この方法を用いて得た ^{239}Np ($t_{1/2} = 2.36$ d) の放射能的純度を長時間の後の残留放射能より調べたところ、ミルキング直後で 99.91% 以上、3日後で 99.78% 以上であり、以後の測定を十分な精度で行えることが確認できた。

ポリアクリル酸については第2章で説明した通りである。TTA (Thenoyltrifluoroacetone) 及び phen (1,10-phenanthroline) は同仁化学研究所製のものを特に精製せずに使用した。その他の試薬についてはすべて和光純薬工業製の特級試薬を特に精製せずに使用した。

3.2.2 実験方法

TTA と phen を用いる協同効果抽出法を用いる、ポリアクリル酸による Np(V) の錯生成の検討においては、水相中に含まれる微量不純物の影響を避けるため、実験は有機相に予め NpO_2^+ を抽出しておく逆抽出法で行った。この手順を図 3.1 に示す。有機相と水相の組成は次の通りである。

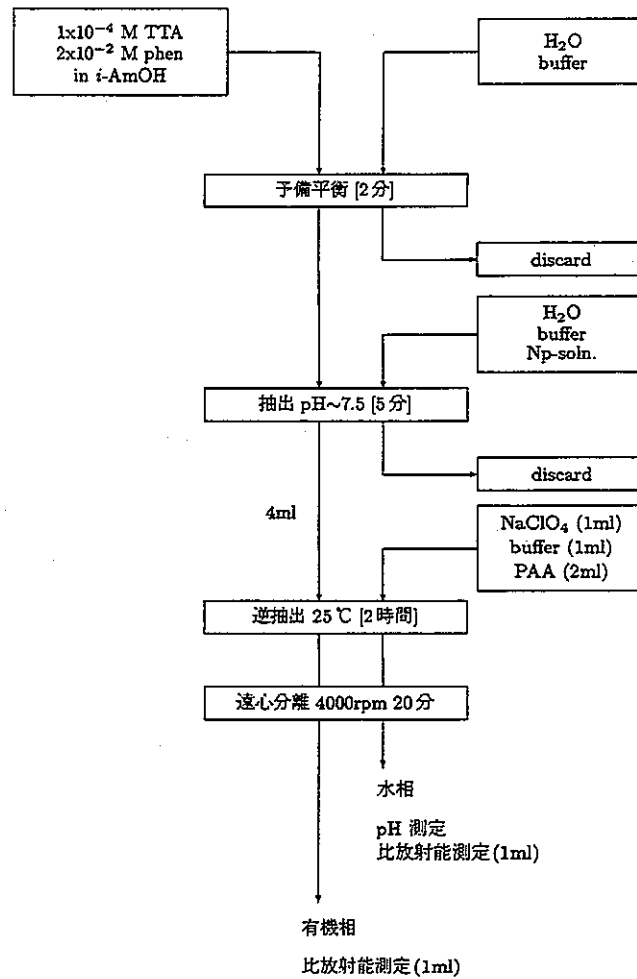


図 3.1 分配実験の手順

有機相 TTA 1.0×10^{-4} M と phen 2.0×10^{-2} M を含む isoamylalcohol 溶液 4 ml

水相 0.4 M または 4.0 M NaClO_4 1ml

緩衝溶液 (0.1 M THAM と 0.1 M MES の混合溶液) 1ml

ポリアクリル酸溶液 2 ml

ここで、THAM は Tris(hydroxymethyl)aminomethane、MES は 2-(N-Morpholino)ethanesulfonic acid である。この溶液を 10ml の遠沈管に入れ、25℃ に保った太洋科学工業製エアバスユニット A 型恒温槽付きレシプロシエカー (SR-1) 内で 2 時間振とうした後、久保田製作所製 KH-180 遠心分離器を用いて遠心分離 (4000rpm 20 分) した。その後有機相、水相それぞれ 1ml を分取して、 γ 放射能を Aloka 製 UNIVERSAL SCALER 付き PS-201 ウェル型 NaI(Tl) シンチレーション検出器測定して分配比を求め、残りの水相の pH を測定して平衡時の pH と

した。pH 測定は、東亜電波工業製 HM-6A 型 pH メーターに同社製ガラス電極(GST-5211C)を接続して行なった。但し、 KClO_4 の沈殿を避けるために、電極内部液に 4.0M NaCl 溶液を用いた。

3.3 結果と考察

図 3.2 にポリアクリル酸の共存しない状態で、イオン強度が 0.1 及び 1.0 の時の Np(V) の分配比 $\log D_0$ を示す。図に示すように $\log D_0$ は pH と共に増大するが、pH の高い側でその上昇は飽和している。これは TTA の解離が進み、水相の Np(V) の化学種が、 M^+ から MT や MT_2^- (M^+ は NpO_2^+ 、 T^- は解離 TTA) に変化していくためと考えられる。pH に対して $\log D_0$ が上昇している部分の傾きは、Np(V) の形式電荷が NpO_2^+ による +1 であることより、1 になると予測されるが、実際には $I=0.1$ の時、傾きが約 0.75、 $I=1.0$ の時約 0.61 となり、1 よりも小さい値が得られた。このように $\log D_0$ の pH に対する変化が 1 より小さい傾きを与える原因としては、抽出種が配位不飽和であるため残る配位座に水が配位しており、これがイソアミルアルコールと競争しているため、この状態が pH と共に徐々に変化していることが可能性として考えられる。イオン強度の違いにより分配比が大きく変化していることもこの考えを支持している。このように抽出機構には不明な点も残るが原因は有機相における抽出種にあり、pH 7 より低い条件では水相の Np(V) の化学種は NpO_2^+ であるので、(3-2) 式に基づき錯生成定数を求めることができると考えた。

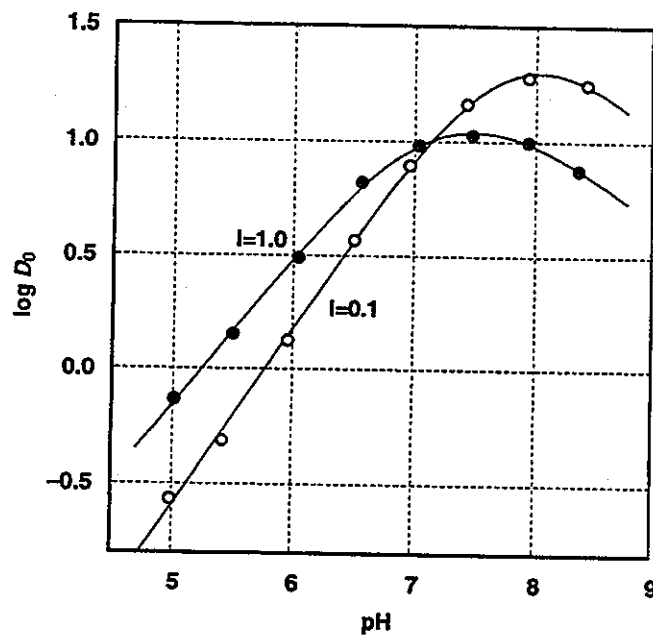


図 3.2 Np(V)の分配比の pH に対する変化
 有機相：TTA 1.0×10^{-4} M + phen 2.0×10^{-2} M / isoamylalcohol
 水相：0.1 M or 1.0 M NaClO_4 、0.025 M (THAM+MES)

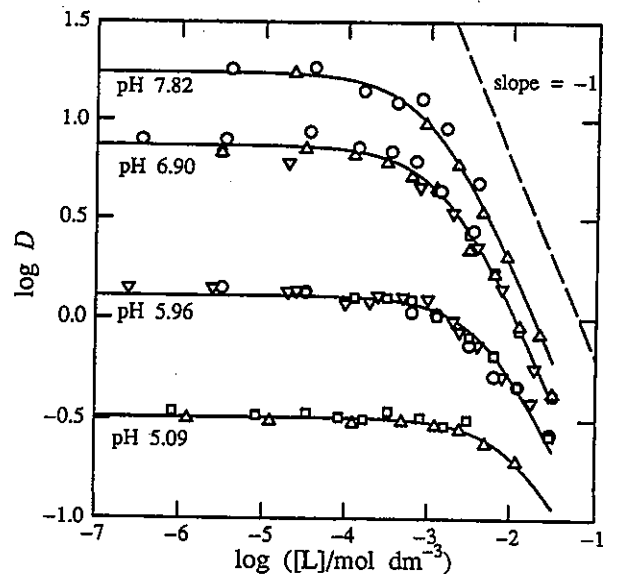
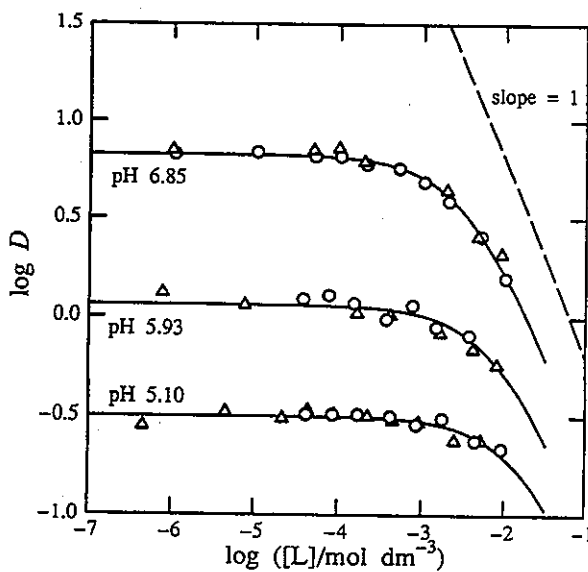
図 3.3 ~3.8 にポリアクリル酸を配位子として行なった Np(V) の分配実験の結果を示す。それぞれは、pH、イオン強度、ポリアクリル酸の分子量を変えて行った検討の結果である。また図中複数の記号でプロットされているものは、1 回の実験で得られた結果を同一記号で表し、実験を複数回行ったことを示している。図の横軸はポリアクリル酸の酸塩基滴定データより得られた各 pH における解離度 α を用いて計算した配位子濃度である。一連の実験における pH の変動幅は 0.2 以下であった。Np(V) とポリアクリル酸の高分子上の解離官能基との間の相互作用を、通常の錯生成と全く同じ関係と仮定して考えると、これらの結果は、明らかに 1:1 の錯体の生成のみが起こることを示している。実線は式 (3-7) に基づく次式

$$\log D = \log D_0 - \log \left[1 + \sum \left(\frac{\beta}{1 + \Sigma_T} \right) [L] \right] \quad (3-11)$$

に従って、

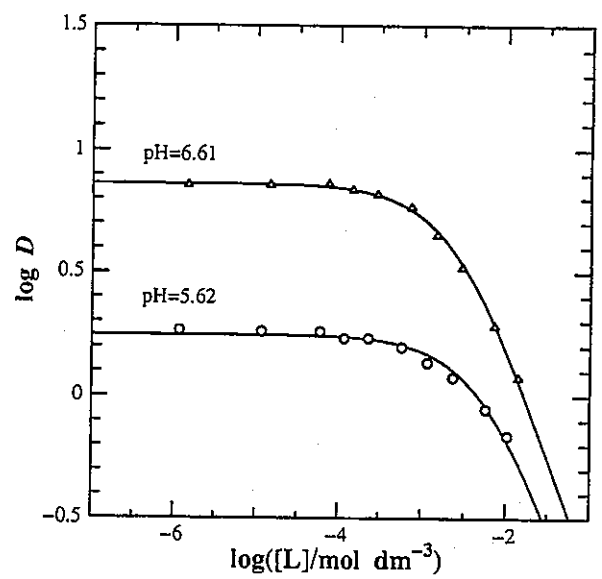
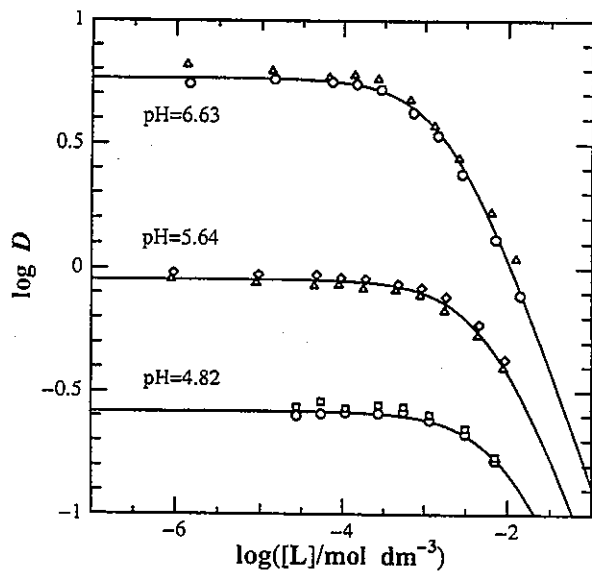
$$\sum (\log D_{\text{obs}} - \log D_{\text{calc}})^2 \rightarrow \text{最小} \quad (3-10)$$

となるように非線形最小二乗あてはめを行い $\log D_0$ と $\log \beta$ を決定した結果である。得られた値を表 3.1 にまとめて示す。



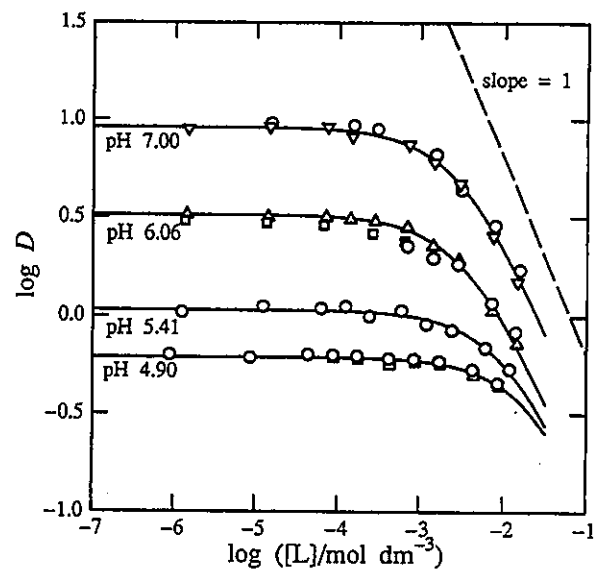
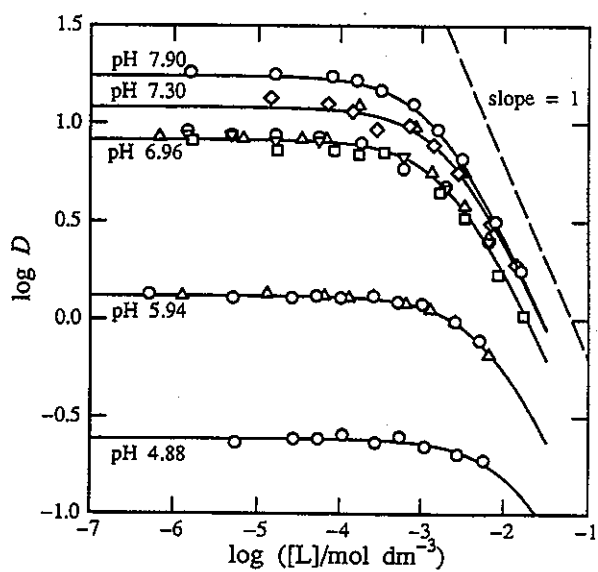
(左) 図 3.3 ポリアクリル酸 (平均分子量 2000) と Np(V) の相互作用 ($I=0.1$)

(右) 図 3.4 ポリアクリル酸 (平均分子量 90000) と Np(V) の相互作用 ($I=0.1$)



(左) 図 3.5 ポリアクリル酸 (平均分子量 50,000) と Np(V)の相互作用 ($I=0.1$)

(右) 図 3.6 ポリアクリル酸 (平均分子量 50,000) と Np(V)の相互作用 ($I=1.0$)



(左) 図 3.7 ポリアクリル酸 (平均分子量 450,000) と Np(V)の相互作用 ($I=0.1$)

(右) 図 3.8 ポリアクリル酸 (平均分子量 450,000) と Np(V)の相互作用 ($I=1.0$)

表 3.1 Np(V)のポリアクリル酸による見かけの錯生成定数

平均分子量	[NaClO ₄]/M	pH	α	$\log\beta$	$\log D_0$
2,000	0.1	5.10	0.40	1.79	-0.50
		5.93	0.65	2.10	0.06
		6.85	0.85	2.50	0.83
50,000	0.1	4.82	0.35	1.89	-0.58
		5.64	0.57	2.14	-0.05
		6.63	0.80	2.64	0.76
	1.0	5.62	0.75	2.22	0.25
		6.61	0.92	2.58	0.86
90,000	0.1	5.09	0.39	1.76	-0.49
		5.96	0.62	2.17	0.10
		6.90	0.86	2.70	0.83
		7.82	0.95	2.95	1.26
450,000	0.1	4.88	0.36	1.78	-0.61
		5.94	0.65	2.16	0.12
		6.96	0.86	2.59	0.92
		7.30	0.90	2.62	1.10
		7.90	0.95	2.78	1.26
	1.0	4.90	0.58	1.66	-0.21
		5.41	0.74	1.96	0.03
		6.06	0.88	2.41	0.51
		7.00	0.96	2.51	0.96

$\log\beta$ の推定標準偏差 ≤ 0.03 、 $\log D_0$ の推定標準偏差 ≤ 0.01

表 3.2 Np(V)のジカルボン酸錯体の生成定数 ($I=1.0$ 、298K) [3]

配位子	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$
oxalic acid (COOH) ₂	3.71	6.15
malonic acid HOOCCH ₂ COOH	2.62	4.22
succinic acid HOOC(CH ₂) ₂ COOH	1.45	2.43
glutaric acid HOOC(CH ₂) ₃ COOH	1.19	2.15
adipic acid HOOC(CH ₂) ₄ COOH	1.22	2.05

表 3.2 は比較のために Np(V)のジカルボン酸錯体の生成定数を示したものである。ポリアクリル酸は $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})-]_n$ というポリマーであり、2つのカルボキシル基の間に3つの CH_2 基が介在する。これを、同じように2つのカルボキシル基の間に3つの CH_2 基が介在するグルタル酸による錯生成と比較すると、ポリアクリル酸では1対1の錯生成がより強くなっているが、1対2以上高次の錯生成はほとんど起らないという違いがみられる。

本検討で得られた結果を、フミン酸と Np(V)との錯生成と比較してみることは興味深い。フミン酸と Np(V)との錯生成については、いくつかの報告例がある。Kim ら[21] は分光光度法により Gorleben の地下水フミン酸を用いて錯生成を検討して $\log\beta = 3.66$ という値を報告しており、坂本ら[32] は Aldrich 社のフミン酸を用いて同じく分光光度法により $\log\beta = 3.66$ という値を報告している。これらは負荷容量を用いて定義した $\log\beta$ の値である。この定義の仕方については第2章の概要で述べたが、 NpO_2^+ についての負荷容量は解離官能基量の 1/10 程度となっているので、本検討で得られた Np(V)とポリアクリル酸との相互作用は、フミン酸との相互作用に近いものとなっていると考えられる。また、Rao ら[33] は Aldrich 社のフミン酸およびフロリダ州 Bradford 湖から採取したフミン酸について分光光度法により検討し、本検討と同様の定義による $\log\beta$ として 2.15 から 2.44 の値を報告している。これらの値はポリアクリル酸と Np(V)の見かけの錯生成定数の値に極めて近いものとなっている。一方、Marquardt ら[34] は、ネプツニウムの濃度を変化させて相互作用を検討し、その濃度が 10^{-8} M では $\log\beta$ は Rao らの結果とほぼ一致するが、 10^{-13} M ではより大きな値が得られると報告している (Gorleben のフミン酸では 3.6 (pH 4) から 4.4 (pH 9)、Aldrich のフミン酸では pH に依存せず 4.2)。この結果は、金属イオンの濃度とフミン酸の官能基濃度がほぼ同程度の場合には、官能基の主成分であるカルボキシル基が主として錯生成にかかわり、その値はポリアクリル酸のものとはほぼ等しくなるが、金属イオンに比べて大過剰の官能基がある場合には、Gorleben のフミン酸の場合に見られるように、非常に少ない割合で含まれる、Np(V)とより強く相互作用する官能基が問題となることを示唆しており、今後より詳しく検討する必要がある。

上記のフミン酸に関する研究結果では、Marquardt らによる Gorleben のフミン酸の場合を除き、いずれもその相互作用の定数は、pH 6~9 または 4.5~7.5 の範囲で pH に依存せず一定であると報告している。一方、表 3.1 の結果は、ポリアクリル酸を低分子一塩基酸とみなして (3-6)式

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n} \quad (3-6)$$

に従って求めたポリアクリル酸による Np(V) の錯生成定数が、pH やイオン強度、解離度により変化することを示しており、この値を低分子モノカルボン酸と同じように定数と考えるのは間違っていることを示している。解離度はポリアクリル酸高分子中の解離官能基密度あるいは電荷密度に比例しているので、相互作用に最も大きな影響を与えると考えられる。第2章で

述べたように、高分子弱酸に対するプロトンの相互作用すなわち酸解離平衡は、高分子上の配位基の密集による電子的効果と、電荷の密集による静電的効果を受けるため、 pK_{app} は $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ の関数として変化する。高分子弱酸に対する金属イオンの相互作用が、これと同様の高分子電解質効果を受けるとすると、見かけの錯生成定数もこれと類似の変化をすると予想される。図 3.9 はこの考え方に基づいて、 $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に対して表 3.1 の $\log\beta$ の値をプロットしたものである。図より明らかなように、イオン強度 (NaClO_4 濃度) が 0.1 M の場合の $\log\beta$ は、平均分子量によらずほとんど同じ値となっており、 $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に対しておよそ 0.7 の勾配で上昇している。イオン強度 (NaClO_4 濃度) が 1.0 M の場合は、データが少なくばらつきも大きい、0.1 M よりも $\log\beta$ はやや小さくなっており、 $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に対する変化は 0.1 M の時と比べて大きく違っていない。図中の破線は、これと比較するために pK_{app} が $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に対してどのように変化するかを示したものである。第 2 章で示したように pK_{app} は (2-26) 式に従って変化すると考えられる。

$$pK_{app} = pK_{int} + (n-1)\log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) + \log\left\{\sqrt{\left(\frac{u}{2}\right)^2 + 1} + \left(\frac{u}{2}\right)\right\} \quad (3-12)$$

$$u = \frac{C_{R,s}\alpha}{[\text{Na}^+]}$$

式中のパラメータ pK_{int} 、 n 、 $\log C_{R,s}$ は各平均分子量について表 2.4 のように得られた。図中の破線は単純にこれらのパラメータの平均値を用いて、 $I = 0.1$ および 1.0 M について pK_{app} をこの式に従って計算した結果を右側の軸に示すように平行移動したものである。 $I = 0.1$ M の時の Np(V) のポリアクリル酸錯体の $\log\beta$ の変化の様子は、 pK_{app} の変化の仕方とよく似ており、その相互作用のおける類似性を示唆している。一方、イオン強度に対する $\log\beta$ および pK_{app} の依存性は、かなり違っており、 pK_{app} がイオン強度により大きな影響を受けるのに比べ、 Np(V) 錯体の $\log\beta$ はそれほど変化していない。但し、酸塩基滴定においてはイオン強度を整えるのに NaCl を用い、溶媒抽出による Np(V) の錯生成の検討では NaClO_4 を用いた。 ClO_4^- は Cl^- に比べサイズが大きいためポリアクリル酸近傍へのイオンの分布が制限されている可能性もあるので、この違いについてはさらに検討する必要がある。

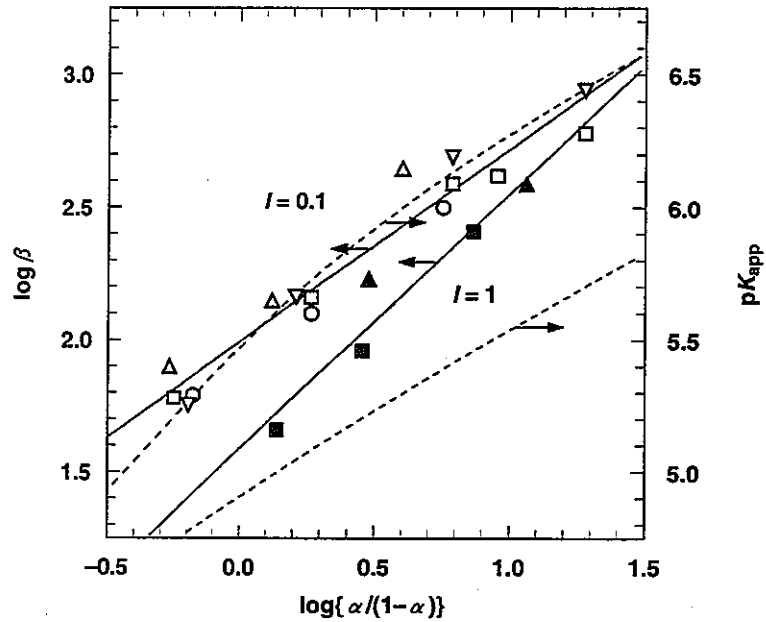


図 3.9 Np(V)のポリアクリル酸錯体の見かけの生成定数と解離度との関係
 マーク： Np(V) 錯体の $\log \beta$ (左軸)
 平均分子量 ○ : 2,000、 \triangle ▲ : 50,000、 ∇ : 90,000、 \square ■ : 450,000
 $[\text{NaClO}_4]/M = \text{O}\triangle\nabla\square : 0.1$ 、 \triangle ■ : 1.0
 破線： pK_{app} の変化 (右軸) ($pK_{\text{int}} = 4.81$ 、 $n = 1.56$ 、 $\log C_{R,s} = -0.06$)
 上 : $[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ M}$ 、下 : $[\text{NaCl}] = 1.0 \text{ M}$

文献

- [1] Inoue, Y., Tochiyama, O.: Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, 588(1985).
- [2] Inoue, Y., Tochiyama, O.: Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, 2228(1985).
- [3] Tochiyama, O., Inoue, Y., Narita, S.: Radiochim. Acta, **58/59**, 129(1992).
- [4] Tochiyama, O., Siregar, C., Inoue, Y.: Radiochim. Acta, **66/67**, 103(1995).
- [5] Wanner, H. and Forest, I.(eds.) : "*Chemical Thermodynamics Vol.1, Chemical Thermodynamics of Uranium*", OECD-NEA, North-Holland Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1992).
- [6] Silva, J., Biodoglio, G., Rand, M. H., Robouch, P. B., Wanner, H and Puigdomenich, I. (eds.) : "*Chemical Thermodynamics Vol.2, Chemical Thermodynamics of Americium*", OECD-NEA, North-Holland Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1995).
- [7] Martinot, L., and Fuger, J.: "*The Actinides*" In "*Standard Potentials in Aqueous Solution (Monograph in electroanalytical chemistry and electrochemistry)*" (A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan ed.) IUPAC, Marcel Dekker, New York, (1985).
- [8] 動力炉・核燃料開発事業団：高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書—平成3年度—、PNC TN 1410 92-081(1992).
- [9] Martell, A. E. and Smith, R. M.: "*Critical Stability Constants*", Plenum Press, New York (1976).
- [10] Buffle, J.: "*Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach*", Ellis Horwood, New York (1990).
- [11] Choppin, G.R.: Radiochim. Acta, **44/45**, 23(1988).
- [12] Choppin, G.R.: Radiochim. Acta, **58/59**, 23(1992).
- [13] Kim, J.I.: Radiochim. Acta, **52/53**, 71(1991).
- [14] Stumm, W.: "*Aquatic Chemistry*", 2nd ed., John Wiley & Sons (1981).
- [15] Stevenson, F. J.: "*Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*", 2nd ed., John Wiley & Sons (1994).
- [16] Kim, J.I., Buckau, G., Zhuang, W.: Mat. Res. Symp. Proc. **84**, 747(1987).
- [17] Moulin, V., Tits, J., Ouzounian, G.: Radiochim. Acta, **58/59**, 179(1992).
- [18] Minai, Y., Choppin, G.R., Sisson, D.H.: Radiochim. Acta, **56**, 195-199(1992)
- [19] Moulin, V., Tits, J., Moulin, C., Decambox, P. Mauchien, P., de Ruty, O.: Radiochim. Acta, **58/59**, 121(1992).
- [20] Kim, J.I., Rhee, D.S., Buckau, G.: Radiochim. Acta, **52/53**, 49(1991).

- [21] Kim, J.I., Sekine, T.: *Radiochim. Acta*, **55**, 187(1991).
- [22] Katchalsky, A., Spitnik, P.: *J. Polymer Sci.*, **2**, 432(1947).
- [23] Katchalsky, A., Shavit, N., Eisenberg, H.: *J. Polymer Sci.*, **13**, 69(1954).
- [24] Katchalsky, A., Michaeli, I.: *J. Polymer Sci.*, **23**, 683(1957).
- [25] Marinsky, J. A.: "A Two-Phase Model for the Interpretation of Proton and Metal Interaction with Charged Polyelectrolyte Gels and Their Linear Analogs", In: "Aquatic Surface Chemistry" (W. Stumm ed.) Chapter 3, John Wiley & Sons, New York (1987).
- [26] Inoue, Y., Tochiyama, O.: *Radiochim. Acta*, **31**, 193(1982).
- [27] Inoue, Y., Tochiyama, O., Narita, S.: "Solvent Extraction 1990", Part A, p. 669 (T. Sekine ed.), Elsevier (1992).
- [28] Gross, J., Keller, C.: *J. Inorg. Nucle. Chem.*, **34**, 725(1972).
- [29] Stary, J., Freiser, H.: "IUPAC Equilibrium Constants of Liquid-Liquid Distribution Reactions", Part IV, Pergamon Press, Oxford (1978).
- [30] Sill, C. W.: *Anal. Chem.*, **38**, 802 (1961).
- [31] Inoue, Y., Tochiyama, O.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1443 (1977).
- [32] Sakamoto, Y., Nagano, S., Ohnuki, T., Senoo, M., Ohashi, A., Sato, S., Ohashi, H.: "Scientific Basis for Nuclear Waste Management" XVIII (Material Research Society Symposium Proceeding)(T. Murakami, R.C. Ewing ed.), Vol. 353, Kyoto, Japan, 997 (1995).
- [33] Rao, L., Choppin, G. R.: *Radiochim. Acta* **69**, 87 (1995).
- [34] Marquardt, C., Hermann, G., Trautmann, N.: *Radiochim. Acta* **73**, 119 (1996).