

アクチノイドの地中移行に及ぼす 環境中の不均質錯生成物質の影響

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

1998年3月

技術資料		
開示区分	レポート No.	受領日
Z	J1601 98-003	98.03 18

この資料は技術管理室保存資料です
閲覧には技術資料閲覧票が必要です
動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室

東北大学大学院工学研究科 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。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33
動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所
技術開発推進部・技術管理室

アクチノイドの地中移行に及ぼす環境中の不均質錯生成物質の影響

栢山 修*

要 旨

放射性核種の地中移行プロセスにおいては、含水酸化物等の亀裂充填鉱物や有機分解縮合生成物（フミン物質）などが、核種の地下水-固相間の分配に大きな影響を与えると予想される。しかし、これらの物質においては、錯生成官能基が固体や高分子の骨格に固定されていることによる効果と、組成および構造が不均一な混合物であることによる効果が重畳しており、相互作用は複雑となる。そこで、フミン物質のモデル物質として、組成が均一な高分子弱酸である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、高分子弱酸の酸解離は、解離度が大きくなる程抑制され、イオン強度が高くなるほど促進される。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。また、溶媒抽出法により得られた Np(V) のポリアクリル酸錯体の見かけの生成定数は、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した。これらは、カルボキシル基による NpO_2^+ への配位が一座から多座に変化すること、および、多電荷を持つ高分子陰イオン近傍への NpO_2^+ の凝集に対する Na^+ の競争によるものと考えた。

本報告書は、東北大学栢山修が動力炉・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：090 D 0235

事業団担当部課および担当者：東海事業所環境技術開発部 石黒勝彦

*：東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻

Influence of Naturally-Occurring Heterogeneous Complex-Forming Materials on the Migration Behavior of Actinides in the Geosphere

Osamu Tochiyama*

Abstract

Naturally occurring heterogeneous complex-forming materials such as hydrous metal oxides from weathered rocks and organic degradation/condensation products (humic substances) are expected to have a strong influence on the migration behavior of radionuclides in the geosphere. However, the interaction of metal ions with these materials cannot be easily described since (i) the interaction occurs between solution species and functional groups fixed on the solid or polymeric matrices, and (ii) these materials are heterogeneous both in their composition and structure. 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 acid dissociation of the polyacrylic acid decreased with the increase in the degree of ionization, and increased 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. The apparent formation constant of Np(V)-polyacrylate complex obtained by the solvent extraction method indicated that the apparent constant increased with the degree of ionization, decreased with ionic strength. These tendencies suggest the multidentate coordination of carboxylate groups to NpO_2^+ ion and by electrostatic attraction between cations and negatively charged polyacrylate ion.

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

PNC Liaison: Waste Technology Development Division, Katsuhiko Ishiguro

*: Department of Quantum Science and Energy Engineering, Graduate School of Engineering,

Tohoku University

目次

1.	序論	1
1.1	概要	1
1.2	地層中のアクチノイド	2
1.3	フミン物質の特性	10
1.4	金属イオンとフミン物質の相互作用の取り扱い	14
2.	有機高分子弱酸の解離モデル	18
2.1	実験	18
2.2	実験結果	21
2.3	有機高分子弱酸の酸解離モデル	24
2.3.1	モデルの基本的考え方	24
2.3.2	高分子弱酸の逐次解離定数	25
2.3.3	高分子上の密集電荷による静電的効果	29
2.4	モデルの検証	35
2.5	各pH、イオン強度における解離度 α の算定	41
3.	Np(V)-ポリアクリル酸錯体の見かけの生成定数	43
3.1	実験	43
3.2	Np(V)-ポリアクリル酸錯体の見かけの生成定数	44
3.3	分配実験による見かけの錯生成定数の決定	45
3.4	ポリアクリル酸と Np(V)の相互作用	46
	参考文献	56

1. 序論

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物は、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、自然界の有機物は主としてフミン物質と総称される高分子によって構成されている。これは、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、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。このため、フミン物質と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。

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。このよう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を正確に求めるには困難が多いが、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。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。

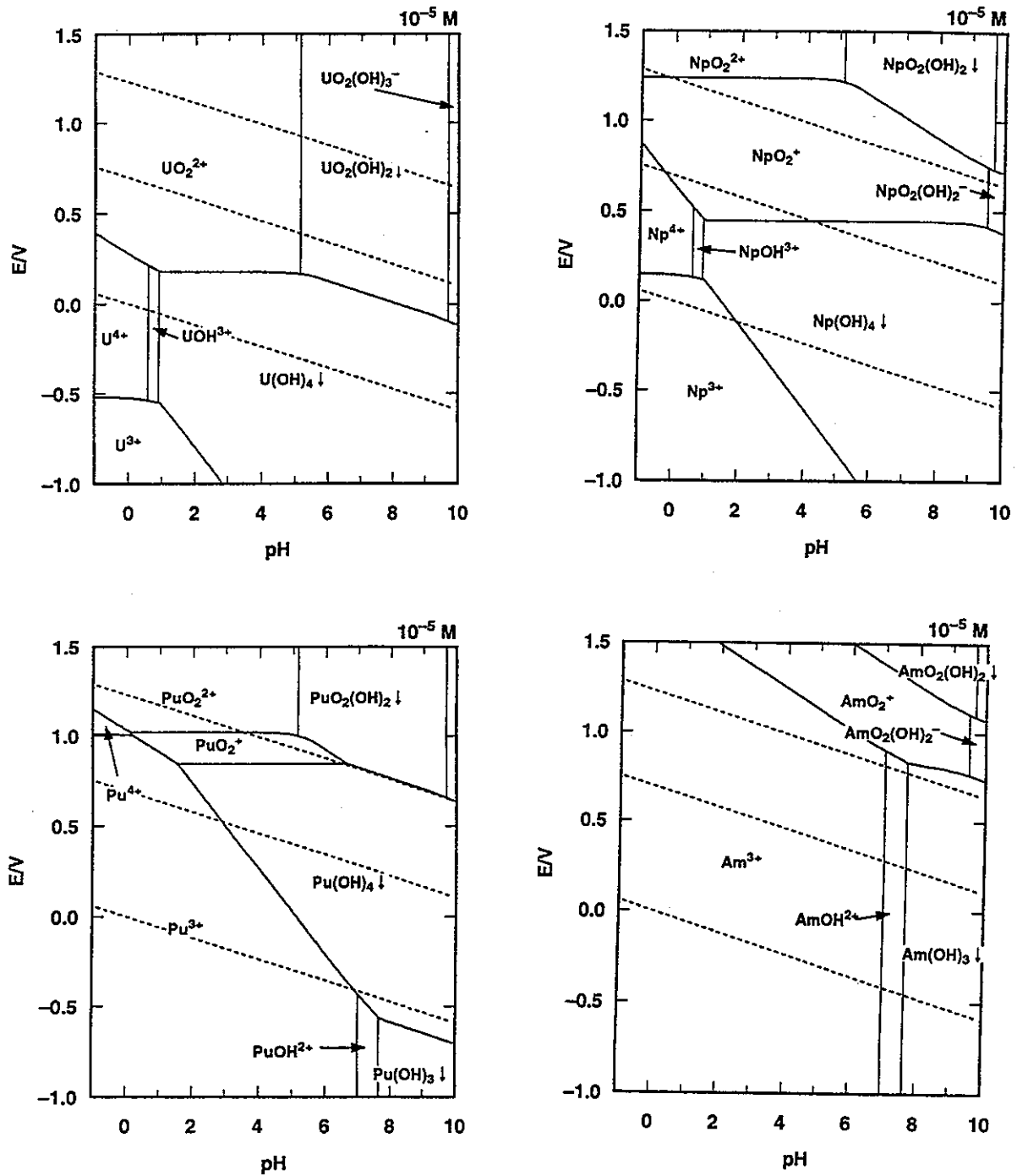


図 1.1 軽アクチノイドの $E - pH$ 図 ($C_M = 10^{-5} M$)
 加水分解定数、標準電位は表 1.1、表 1.2 に示す値を用いた。
 破線は上から順に、 O_2/H_2O ($E^0 = 1.229 V$)、 O_2/H_2O_2 ($E^0 = 0.695 V$)、
 H^+/H_2 ($E^0 = 0 V$) の電位を表している。

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	-
東濃鉦山 (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

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）。



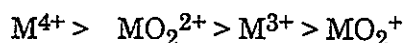
ここに錯生成配位子が共存すると



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。

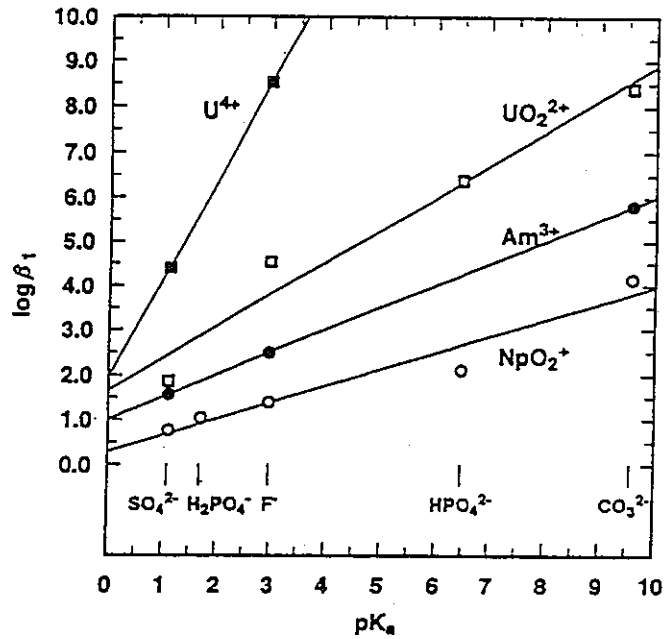


図 1.2 アクチノイド無機錯体の安定度定数と酸解離定数の関係[1,9]

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 (東濃鉾山地下水はほぼ $p_{CO_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$ 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、この様な関係が成立しない。このため本研究では、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をも行った。

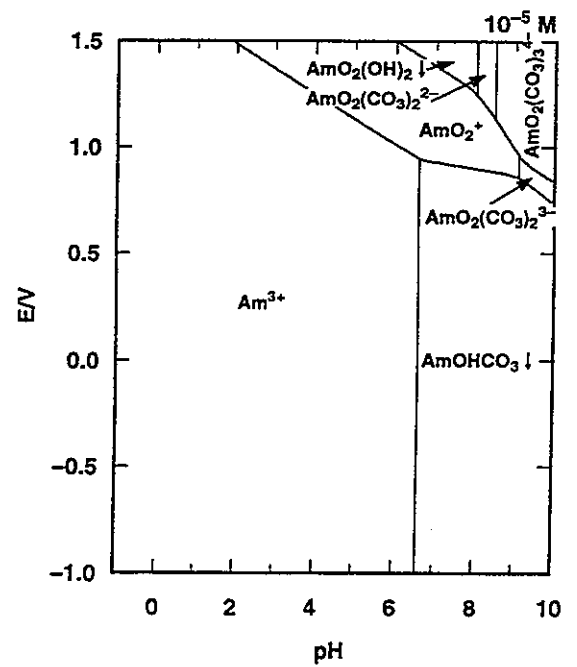
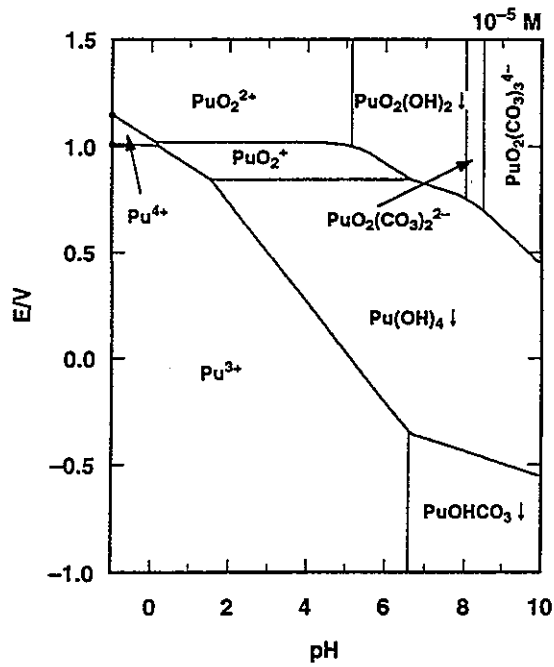
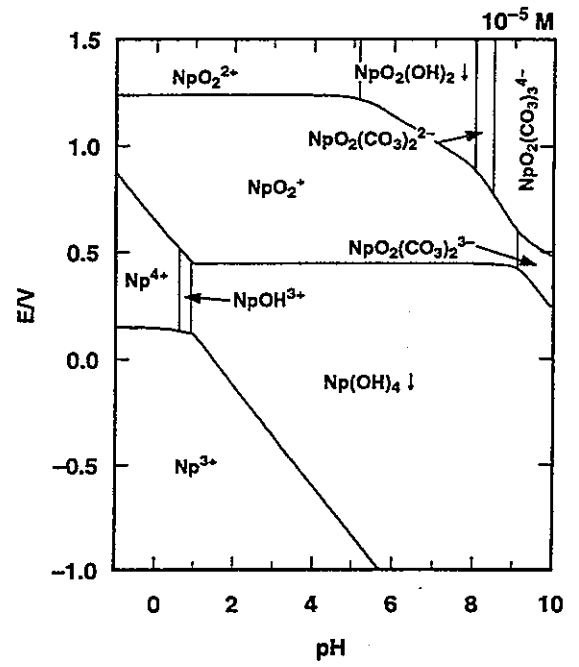
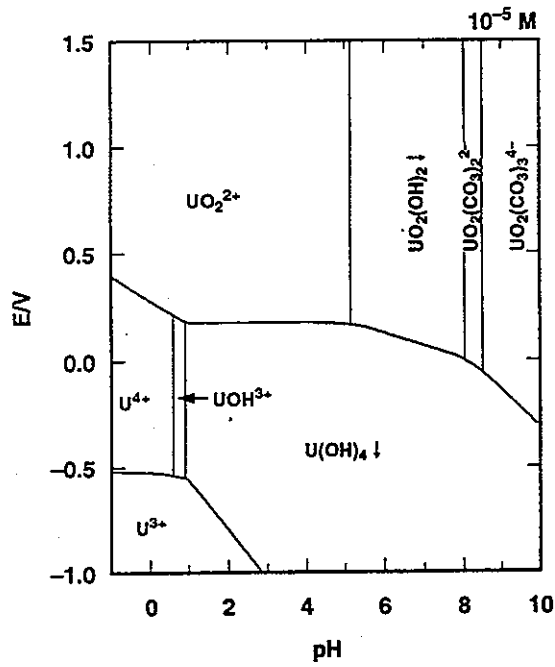


図 1.3 $p\text{CO}_2=10^{-3.5}$ atm における軽アクチノイドの $E - \text{pH}$ 図
 ($C_M = 10^{-5}$ M) 加水分解定数、標準電位は表 1.1、表 1.2、錯生成定数は表 1.4 に示す値を用いた。

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			

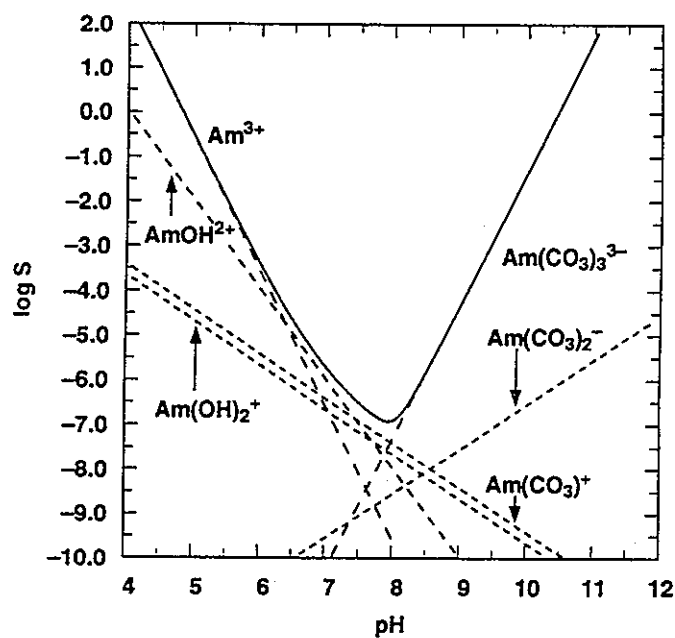


図 1.4 アメリシウムの予測溶解度の pH 依存性
(仮定：固体は AmOHCO₃、pCO₂=10^{-3.5} atm)

1.3 フミン物質の特性

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。天然水中の溶存有機物濃度は 3 桁以上にわたって変化しており、典型的には海水中には 1 mg/l 程度、河川水や湖水中には数 mg/l 程度、湿地や沼地のような茶色の水には数十 mg/l 程度の溶存有機物が含まれている。地下水中の溶存有機物濃度は一般的には 1 mg/l またはそれ以下と考えられるが、場合によっては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場合がある。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]。有機物は地下深くなるにつれて、微生物や圧力、温度の影響により、究極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、もともと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。

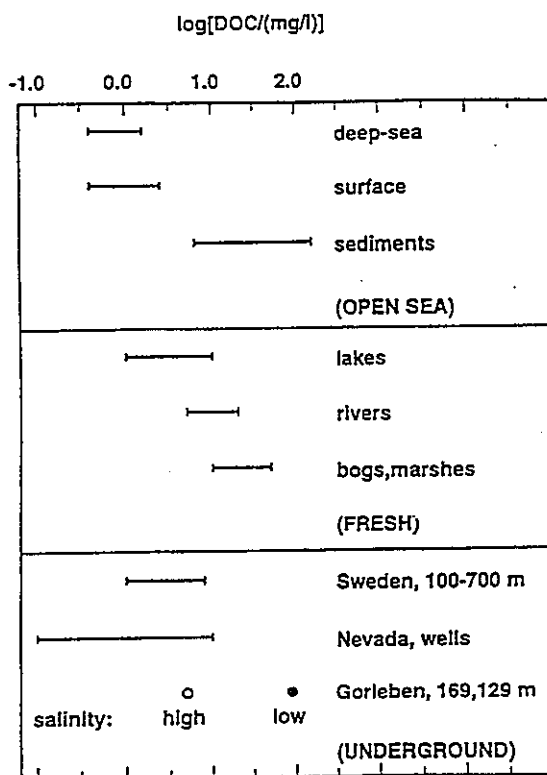


図 1.5 天然水中の溶存有機物（ $< 0.45 \mu\text{m}$ ）濃度

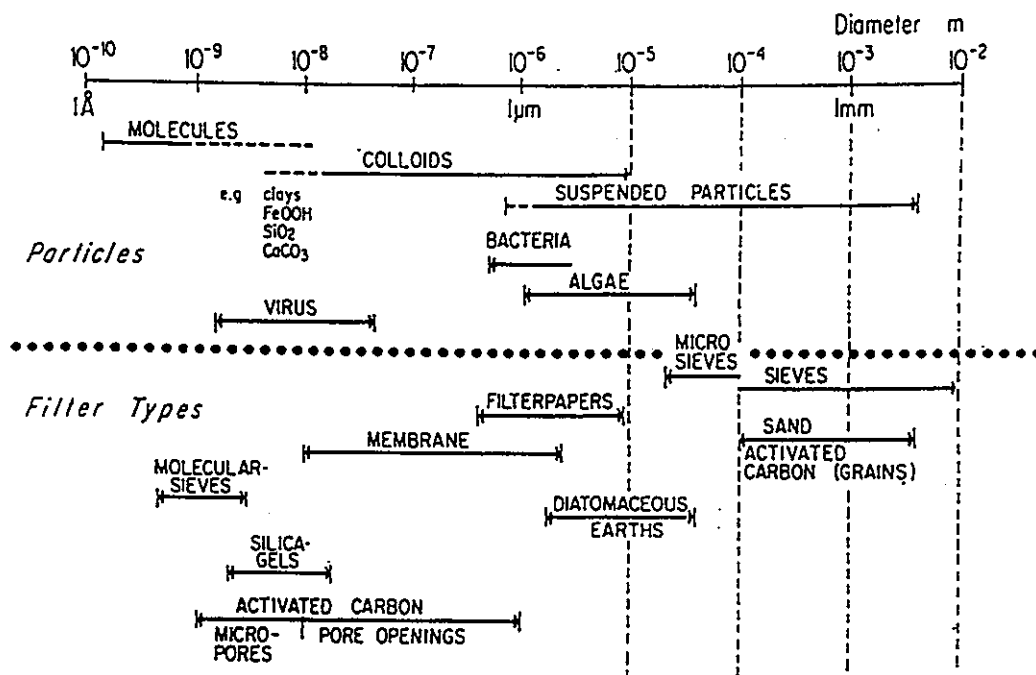
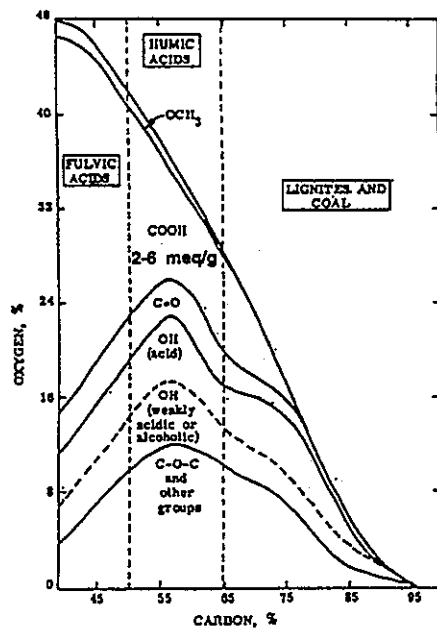


図 1.6 天然水中の主な溶存成分のサイズ

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 ($\approx 5 \times 10^{-9}$ m) から $100 \mu\text{m}$ (10^{-4} m) まで広い範囲に分布しており、 $10 \mu\text{m}$ より小さい粒子の重力による沈降速度は約 $10^{-2} \text{ cm sec}^{-1}$ 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 $0.45 \mu\text{m}$ 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。

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ずつ違った、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 ($-\text{COOH}$ 、 $-\phi\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $>\text{CO}=\text{}$ 、 $\text{P}=\text{O}$ 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、鉍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。



	fulvic acid	humic acid	humic
alkali acid	soluble soluble	soluble insoluble	insoluble 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

このような背景からわかるように、フミン物質は組成、構造の違った高分子化合物の混合物の総称であるので、化合物としての定義を与えることはできない。そこでフミン物質が、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を異にすることを考慮して、その、酸 (pH 2 程度) やアルカリ (0.1 M NaOH) に対する溶解性に基づき便宜的にフルボ酸 (fulvic acid)、フミン酸 (humic acid)、フミン (humic) と分類する操作基準が適用されている。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]。また溶存有機物に対しては、XAD や弱酸性イオン交換樹脂に補集できる有機物をフミン物質 (フルボ酸とフミン酸の混合物) としている。

図 1.7 にはまた、 ^{13}C -NMR や滴定データから推定されている、フミン物質の炭素含有量と官能基含有量の関係も示されている。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であると考えられており、より高い pH ではフェノール性水酸基も関与する可能性があると考えられている。土壌起源フミン酸では、カルボキシル基が 2~6 meq/g、酸性水酸基 (フェノール性水酸基) がその 1/4~1/5 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おらず、概してフミン物質に含まれる脂肪族炭素と芳香族炭素の割合はほぼ 1:2 程度であろうと考えられている。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あまりわかっていない。

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 $\beta[L]$ 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。

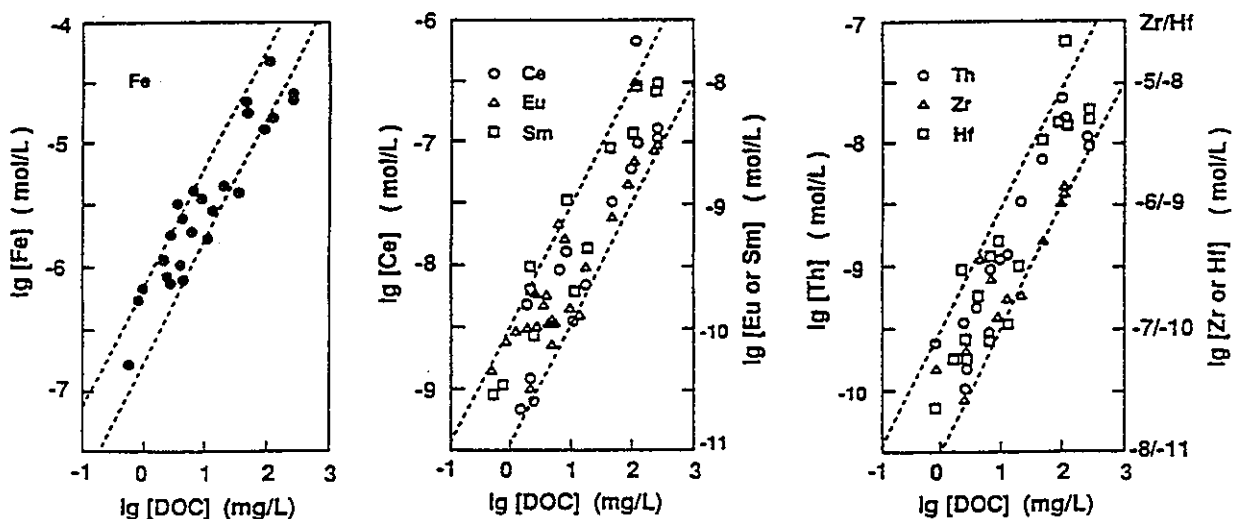


図 1.8 Gorleben 地下水中の元素濃度と溶存有機物濃度 (DOC) との相関

図 1.8 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。したがって、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。

1.4 金属イオンとフミン物質の相互作用の取り扱い

金属イオンとフミン物質の相互作用を考える上で重要な基礎となるのは、フミン物質の分子量分布、官能基の種類と密度や分布、骨格構造等であるが、フミン物質は組成の不均一な種々の高分子の混合物であるので、その全てを決定することはできない。金属イオンとフミン物質の相互作用は、錯生成官能基が高分子骨格に固定されていることによる影響（高分子電解質効果）と組成（骨格構造、分子量、官能基の種類、分子組成）の不均一性による影響の両方を受けるため、これを記述するモデルを先験的に構築することはできない。この結果、金属イオンとフミン物質の相互作用をどのように取り扱うかについては、非常に多くのモデルが提唱されているが、どのような官能基がいくつ金属イオンと相互作用するのか、その官能基はどれだけ存在するのか、高分子中の官能基の活量はどのように表すのかといった点については、統一した取り扱いはなされていない[17]。このため相互作用を記述するいわゆる“見かけの錯生成定数”は、フミン物質の質量、プロトンに関する解離官能基濃度[11,12,18]、金属イオンに対する錯生成容量[19]または負荷容量[13,20]など異なる物理量を用いて定義されており、その異同優劣については議論が分かれている[17,21]。この結果、計算される見かけの錯生成定数の pH、イオン強度、金属イオン濃度に対する依存性についても、多くの相反する意見がある[10-13,17,21]。

金属イオンとフミン物質の相互作用の最も直接的な表し方は、フミン物質の質量を用いて見かけの錯生成定数を定義するものである。

$${}^w\beta = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}](\text{HuA})_T} \quad (1-1)$$

[M]は水相中にある遊離の金属イオンの濃度、[ML]は何らかの形でフミン物質に結合している金属イオンの濃度を表しており、(HuA)_Tはフミン物質の総濃度を表している。[M]と[ML]はモル濃度 (M≡mol/dm³) の単位で表すことができるが、(HuA)_Tは単位体積中の質量 (g/l) の単位を用いてのみ表すことができる ([]は M≡mol/dm³ で表した濃度に用い、()は g/l で表した濃度に用いるものとする)。多くの場合[M]または[ML]のいずれかが実験的に求められ、他方は、総金属濃度 (C_M) との差として計算される。

$$C_M = [\text{M}] + [\text{ML}] \quad (1-2)$$

この定義による見かけの錯生成定数^wβは、単に、pH、イオン強度、フミン物質濃度、金属イオン濃度等の条件が与えられたときの相互作用の程度を記述する係数に過ぎず、一定の値となることもなければ、相互作用の化学的本質に関する洞察を与えることもない。すなわちこの定義による^wβを用いようとするれば、必要な全ての条件についてその値を求めることが必要になる。

このため、多くのモデルのアプローチでは近似的に“定数”となる見かけの相互作用定数を与えるように、(HuA)_Tが金属イオンと錯生成する容量を考えている。これは、酢酸、シュウ酸、炭酸といった単純な低分子配位子による金属イオンの錯生成の考え方を、フミン物質にも近似的に適用しようというものである。すなわち、金属イオンとフミン物質の相互作用においても、低分子配位子による錯体の生成定数

$$\beta = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} \quad (1-3)$$

が適用されると考える。[L]は溶液中にある遊離の配位子の濃度である。

$$[\text{L}]_T = [\text{L}] + [\text{ML}] \quad (1-4)$$

低分子配位子の場合には、配位子 L の化学種は、CH₃COO⁻、C₂O₄²⁻、CO₃²⁻等のようにはっきりわかっており (HC₂O₄⁻や HCO₃⁻は錯体を作らない)、それぞれの配位子が金属イオンにどのように配位するか (配位数) も知ることができ、(1-3)式で与えられるβは (活量係数が正しく考慮されれば) 熱力学的に一定となることも分かっている。一方、フミン物質については含まれている官能基のいくつが 1 個の金属イオンと相互作用するかについては知ることが難しい。

この配位子の濃度の定義の仕方には、大きく分けて 2 通りの考え方がある。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した官能基 (主としてカルボキシル基) が 1 個ずつの金属陽イオンと相互作用するというもので、それぞれの解離官能基を R で表すと ML = MR とする考え方である。フミン物質中の酸解離可能な官能基の総濃度すなわちプロトン交換容量 (PEC、単位は mol/g) は酸塩基滴定により求めることができる

ので、R の総濃度は次式で計算できる。

$$C_R = [R]_T = (HuA)_T \cdot PEC \quad (1-5)$$

解離官能基濃度（溶液中の解離官能基量を溶液体積で割ったもの）を[R] とすると、

$$\alpha = \frac{[R]}{[HR] + [R]} \quad (1-6)$$

$$C_R = [R] + [HR] + [MR] \quad (1-7)$$

という関係があり（ α は官能基の解離度）、金属イオンとの見かけの錯生成定数 β_{app} は次のように定義される[18,22-25]。

$$\beta_{app} = \frac{[MR]}{[M][R]} = \frac{[MR]}{[M](C_R - [MR])\alpha} \quad (1-8)$$

もう一方の考え方は、注目している金属イオンをフミン物質で滴定するか、あるいはフミン物質を金属イオンで滴定するかしてその終点を求め、単位質量のフミン物質と結合する金属イオンの最大量 *SCC* (Site Complexation Capacity、単位は mol/g) を求めるという方法で、このようにして得られるフミン物質の金属イオンに対する有効配位子濃度は、負荷容量[20,26,27]、錯生成容量[19,21,28]、金属結合容量[29]などと呼ばれている。

$$[L]_T = (HuA)_T \cdot SCC \quad (1-9)$$

PEC はフミン物質が与えられれば一義的に決まる値であるのに対して、*SCC* および $[L]_T$ は pH、イオン強度その他の条件により変化する量である。負荷容量 (Loading Capacity, *LC*) は、プロトン交換総容量に対する錯生成容量の比として定義されている。

$$LC = \frac{SCC}{PEC} = \frac{[L]_T}{C_R} \quad (1-10)$$

この場合の相互作用定数 β_{LC} は次のように定義される。

$$\beta_{LC} = \frac{[ML]}{[M]([L]_T - [ML])} = \frac{[ML]}{[M](C_R LC - [ML])} \quad (1-11)$$

(1-5)~(1-8)式に基づくモデルでは、 C_R や[R]を酸塩基滴定により独立に求めることができるが、金属イオンとの結合に 2 個以上の官能基が関与している場合には、金属錯体の生成ごとに費やされる官能基の濃度は[MR]では表されず、生成する金属錯体の濃度が C_R に対して無視できない条件では $[R] = (C_R - [MR])\alpha$ と遊離の配位子濃度との食い違いが無視できなくなる（これは例えば炭酸イオンの錯生成についてあてはめれば、有効配位子濃度を $[HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$ として計算することに相当している）。(1-9)~(1-11)式に基づくモデルではこのような不都合は生じない。このモデルは吸着容量 $C_R LC$ であるような媒体に対する Langmuir の吸着の考え方と等価であると解釈できるが、*SCC* あるいは *LC* は pH やイオン強度により複雑に変化する値であり、金属イオンの種類ごとに各条件でその値を求めなければならない。また、フミン物質に最大量の金属イオンが結合しているような条

件では、コロイドの電荷が失われ凝集が起こるため、そのような条件で得られる *SCC* や *LC* を、大過剰のフミン物質が存在するときの低濃度金属イオンの錯生成についても適用できるかどうか不明であるという問題もある。いずれのモデルもこれらは溶液中にばらばらに分散する単分子イオンと等価であると考えているが、実際には金属イオンと結合するサイト *L* は高分子骨格に固定されており、この効果（電荷や配位子が密集する効果＝高分子電解質効果）についての評価がなされていない。

これらのモデルのいずれがより有効であるかあるいはこれらのモデルをどのように修正すればよいかは、先に述べたように、フミン物質における高分子電解質効果と組成不均一性の効果を正しく評価して初めて判断可能になると考えられる。しかし、これらの効果が共存するフミン物質では両者を分離して評価することは非常に難しい。そこで本検討では、構造が既知で組成が均一な高分子弱酸であるポリアクリル酸 ($[\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})]_n$) を選び、これと Np(V) の相互作用を検討することにより、金属イオンの錯生成における高分子電解質効果を調べた。

2. 有機高分子弱酸の解離モデル

2.1 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、粉末）またはポリサイエンス社（平均分子量 5,000 および 90,000）より購入した。このうち平均分子量 5,000 および 90,000 の試料はそれぞれ 50 wt%、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、49.3 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 0.5 g を秤量し、蒸留水（分子量 450,000 のポリアクリル酸の場合は凝集沈殿を防ぐため希薄 NaOH 溶液）に溶解し 100 ml の保存溶液を調製し、この溶液 10 ml と、イオン強度を調整するための $NaClO_4$ または NaCl 溶液 80 ml とを混合した後、これを、 $25 \pm 0.1^\circ C$ 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 0.1M NaOH でアルカリ滴定し、その後必要に応じて、この溶液を 0.1 M HCl にて酸滴定した。滴定および pH 測定には、東亜電波工業製オートタイトレータ ABT-3000（本体）、AUT-1010（ビュレット）およびガラス電極（GST-5311C）を使用した。pH の測定に用いる電極の比較電極内部溶液には、通常飽和塩化カリウム溶液が用いられるが、試料溶液のイオン強度を $NaClO_4$ で調整する場合、液絡部において $KClO_4$ の沈殿が生成する可能性がある。このため、これを避けるため比較電極内部液に飽和 NaCl 溶液を用いた。この電極の校正には、種々の濃度の NaCl でイオン強度を整えた pH 緩衝液 ($5 \times 10^{-3} M$ の 2-morpholinoethanesulfonic acid (MES) と tris(hydroxymethyl)aminomethane (THAM) の混合溶液) を調製し、これらの溶液の pH を、飽和 KCl 溶液を内部液に用いた電極（飽和 KCl 電極）および飽和 NaCl 溶液を用いた電極（飽和 NaCl 電極）にて測定し、飽和 NaCl 電極による pH の読み (pH_{NaCl}) を飽和 KCl 電極による pH の値 (pH_{KCl}) に補正した。 $NaClO_4$ でイオン強度を整えた溶液に対する NaCl 飽和溶液電極の読みは、NaCl 溶液に対する pH と等しいと仮定して同様の補正を行った。補正式

$$pH_{KCl} = a + b \times pH_{NaCl} \quad (2-1)$$

におけるパラメータの値は以下のとおりである。

pH _{KCl} = a + b × pH _{NaCl} (GST-5311C)				
I/M	a		b	
1.0	0.248	±0.007	0.995	±0.001
0.4	0.240	±0.030	0.987	±0.001
0.1	0.092	±0.011	0.997	±0.002
0.04	0.057	±0.007	0.988	±0.001
0.02	-0.005	±0.010	0.989	±0.001

滴定の終点の検出には、滴加量 (dml) ごとの電位差変化 (dmV) から微分値 (dmV/dml) を計算し、最大微分値とその前後の値およびそれに対応する滴加量より当量点を算出するオートタイトレータの自動終点検出機能を用いて終点を求めた。

ポリアクリル酸は高分子であるため酸解離反応が低分子の酸に比べて遅いので、滴定において反応が平衡に達するまでに十分な時間を必要とする。本検討では、アルカリ滴定と酸滴定による滴定曲線が一致する条件を確認し、オートタイトレータの制御条件を待ち感度 6 mV、待ち時間 100 秒とした。これは 100 秒間の待ち時間の中に電位の変動が 6 mV 以内に落ち着けば次の滴加を行い、電位の変動が待ち時間の設定を超えていれば 0.5 秒ずつ待ち時間を延長することである。滴定時間の短縮のため、溶液が酸性側にあるときは滴加量を 0.2000~0.2500 ml、当量点付近では 0.0125~0.0625 ml とした。両者の境界は I=0.02, 0.04 では pH = 7、I=0.1, 0.4 では pH = 6.8、I=1.0 では pH = 6 とした。また滴加量の増減は、1 回の滴加における電位変化 (5 mV に設定) をみてオートタイトレータが行う。すなわち電位変化が設定値より大きければ滴加量を減らし、小さければ滴加量を増やす。

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、含まれる NaOH および炭酸塩の濃度を求めた。0.1M NaOH 中に含まれる炭酸塩の濃度は約 4×10^{-4} M 以下であった。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、アルカリ滴定においては 90 ml から 96 ml まで、酸滴定においては 96 ml から 103 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

$$([\text{H}^+]_i - [\text{OH}^-]_i)V_i = ([\text{H}^+]_f - [\text{OH}^-]_f)V_f \quad (2.2)$$

(*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 ±0.02 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。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、

$$[H^+] + C_b = [R^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (2-3)$$

となっている。[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

$$V_T = V_{sample} + V_{NaOH} + V_{HCl} \quad (2-4)$$

で表し、

$$\phi = \frac{[HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} \quad (2-5)$$

とすると、

$$C_b V_T = C_{NaOH} V_{NaOH} - C_{HCl} V_{HCl} \quad (2-6)$$

より

$$([H^+] - [OH^-])V_T + (C_{NaOH} V_{NaOH} - C_{HCl} V_{HCl}) - C_{H_2CO_3} V_{NaOH} \phi = [R^-] V_T \quad (2-7)$$

が得られる (H₂CO₃ の pK 値は 25 °C で 6.35, 10.33(μ=0)、6.16, 10.00(μ=0.1)、6.02, 9.57(μ=1.0)[9]である)。

ポリアクリル酸 1 g 中に含まれる酸性基の総量を C_R^w (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

$$[R^-] V_T = W C_R^w \alpha \quad (2-8)$$

(αは解離度) となる。一方、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は次式で表される。

$$\text{meq}[OH^-]/\text{gPAA} = \{(C_{NaOH} V_{NaOH} - C_{HCl} V_{HCl}) - C_{H_2CO_3} V_{NaOH} \phi\} / W \quad (2-9)$$

アルカリ滴定では終点までに滴加された NaOH、酸滴定では滴定開始時に加えられている NaOH に含まれる炭酸塩が問題となる。滴定終点付近での炭酸塩による補正量は、アルカリ滴定では 0.04 meq[OH⁻]/g 程度であり、酸滴定では 0.08 meq[OH⁻]/g 程度である。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。本検討では、アルカリ滴定の結果のみを解析に用いるので、炭酸塩の寄与に関する補正は行わない。

2.2 実験結果

図 2.1、2.2 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 または NaClO₄ 濃度を変化させて行った酸塩基滴定の結果である。終点は滴定曲線の微分値 ($\Delta\text{pH}/\Delta[\text{OH}^-]$) の変化より求めることができ、それぞれの分子量について表 2.1 のような値が得られた。

表 2.1 ポリアクリル酸の酸性官能基総容量

平均分子量	1 g あたりの酸解離容量 / (meq/g)
2,000	10.5~10.6
5,000	12.0~12.1
90,000	12.8~12.9
450,000	12.9~13.1
理論値	13.9

理論値は、ポリアクリル酸 $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})-]_n$ の組成式から計算される酸解離容量 C_R である。これらの滴定では $(13 \times 10^{-3} \text{ meq/g}) \times 0.5 \text{ g} \times (10/100) \times (1000/90) \cong 6 \sim 7 \times 10^{-3} \text{ M}$ 程度のカルボキシル基を含む溶液を滴定している。得られた酸解離容量は理論値よりも小さく、平均分子量が小さいほどこの違いが大きくなる傾向が見られる。Lis ら [30] もまたこれに近い値 (平均分子量 2,000、50,000、450,000 に対しそれぞれ 11.01、12.38、13.98 meq/g) を報告しているが、分子量が小さいほど理論値より小さな酸解離容量が得られる理由は不明である。一因として、高分子の合成の段階に酸として働かない炭化水素が混入していることが考えられる。分子量 450,000 で滴定曲線が途中から始まっているものは、滴定中にポリアクリル酸の凝集を避けるため、ポリアクリル酸保存溶液を調製する際に薄い NaOH 溶液を用いたことによるものである。

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。通常の低分子酸 (酢酸など) との顕著な違いは、(i) 滴定終点以前 (酸側) における pH の上昇、(ii) イオン強度の大きな影響、の 2 点である。すなわち、低分子酸では、滴定終点以前の pH は、緩衝作用によりほぼ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、滴定終点以前の pH は共存する NaCl や NaClO₄ の濃度の影響を大きく受け、いずれの場合も、塩濃度が高いほど 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。そこで次に、これらの特徴を考慮して、ポリアクリル酸の酸解離を記述するモデルを考察した。

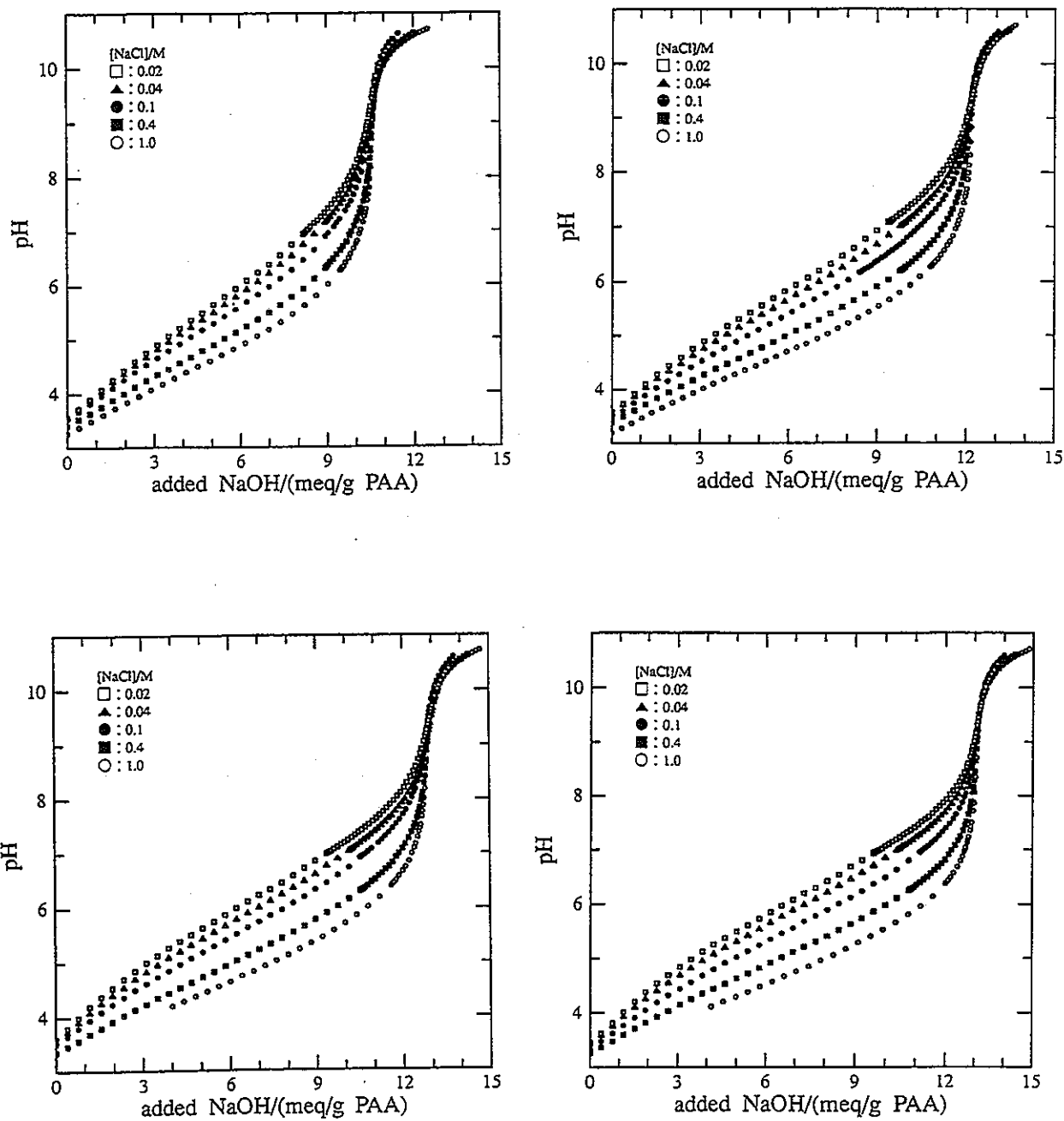


図 2.1 ポリアクリル酸の NaCl 溶液中の滴定曲線
 平均分子量：2,000（上左）、5,000（上右）、90,000（下左）、450,000（下右）

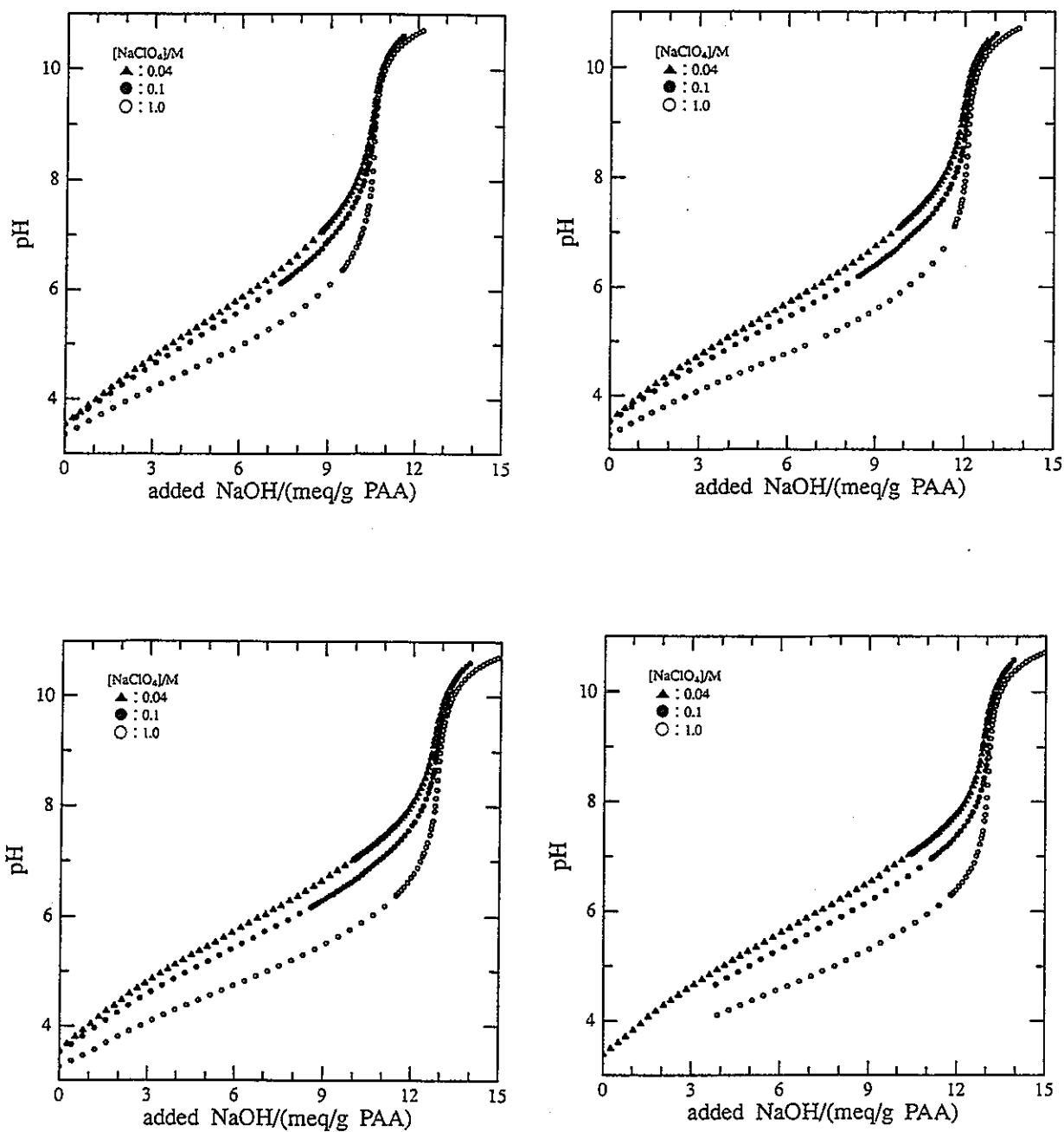


図 2.2 ポリアクリル酸の NaClO_4 溶液中の滴定曲線
 平均分子量：2,000 (上左)、5,000 (上右)、90,000 (下左)、450,000 (下右)

2.3 高分子弱酸の酸解離モデル

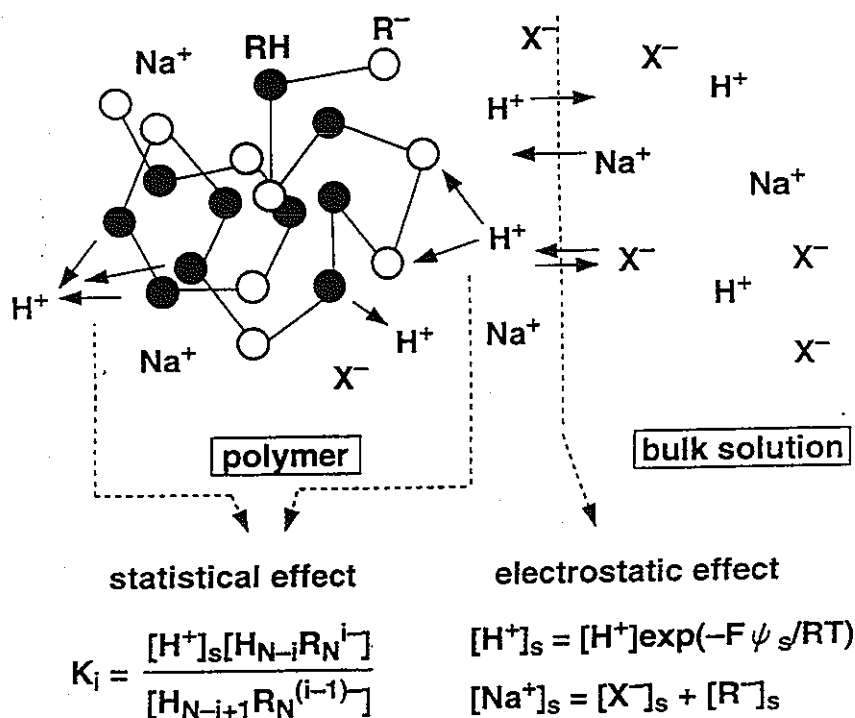


図 2.3 高分子弱酸の酸解離モデルの概念図

2.3.1 モデルの基本的考え方

ポリアクリル酸の酸塩基滴定によれば、高分子弱酸の酸解離が進行する滴定終点以前（酸側）においては

- (i) pH が一定にならずなだらかに上昇する
- (ii) イオン強度が増加すると pH は低くなる

という特徴が見られる。すなわち低分子の一塩基酸に比べ、解離が進行すると共に酸解離は起こりにくくなり、イオン強度が高くなると酸解離が起こりやすくなる。これらの特徴は次のような原因により現れていると考えて、その酸解離を記述する式を導いた。

- (i) 高分子骨格に固定されているカルボキシル基の解離は、解離が進行すると共に起こりにくくなる。
- (ii) 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おり、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、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、イオン強度の影響は、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、塩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た。この考え方を図 2.3 に示す。酸解離モデルにおいては、(i) 高分子弱酸の逐次解離定数の分布は、統計的效果と隣接官能基間の電子的相互作用効果によって決まると考え、(ii) 高分子弱酸近傍の対イオンの分布は Poisson-Boltzmann 分布に従うと考えた。以下それぞれについて論じる。

2.3.2 高分子弱酸の逐次酸解離定数

まず、高分子上の多数の電荷による静電的效果がない場合について、高分子弱酸の逐次解離定数の分布を考える。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_NR_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

$$K_i^* = \frac{\{\text{H}^+\}\{\text{H}_{N-i}\text{R}_N^{i-}\}}{\{\text{H}_{N-i+1}\text{R}_N^{(i-1)-}\}} \quad (2-10)$$

で表される。 $\{\}$ はそれぞれの活量を表しており、* は静電効果を考慮していないことを表している。ここでは $\text{H}_{N-i}\text{R}_N^{i-}$ と $\text{H}_{N-i+1}\text{R}_N^{(i-1)-}$ の活量係数はほぼ等しいと見なして、逐次酸解離定数を次式のように近似する。

$$K_i^* = \frac{\{\text{H}^+\}[\text{H}_{N-i}\text{R}_N^{i-}]}{[\text{H}_{N-i+1}\text{R}_N^{(i-1)-}]} \quad (2-11)$$

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 と見なしで次のように計算される値である。

$$K_{\text{app}}(\alpha) = \frac{\{\text{H}^+\}\alpha}{1-\alpha} = \frac{\{\text{H}^+\}[\text{R}^-]}{[\text{HR}]} \quad (2-12)$$

ここで、 $[\text{R}^-]$ や $[\text{HR}]$ は H_NR_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。

$$C_R = [\text{HR}] + [\text{R}^-] = N \sum_{i=0}^N [\text{H}_{N-i}\text{R}_N^{i-}] \quad (2-13)$$

$$[\text{R}^-] = C_R \alpha = \sum_{i=1}^N i [\text{H}_{N-i}\text{R}_N^{i-}] \quad (2-14)$$

$$[\text{HR}] = C_R (1 - \alpha) = \sum_{i=1}^N (N - i + 1) [\text{H}_{N-i+1} \text{R}_N^{(i-1)-}] \quad (2-15)$$

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

$$K_{\text{app}}(\alpha) = \frac{[\text{H}^+][\text{R}^-]}{[\text{HR}]} = \frac{\{\text{H}^+\} \sum_{i=1}^N i [\text{H}_{N-i} \text{R}_N^{i-}]}{\sum_{i=1}^N (N - i + 1) [\text{H}_{N-i+1} \text{R}_N^{(i-1)-}]}$$
(2-16)

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(2-11)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。

K_i^* すなわちこの多塩基酸の i 番目の逐次解離定数を、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、プロトンを解離できるサイトが $\text{H}_{N-i+1} \text{R}_N$ には $N - i + 1$ 個含まれているのに対し、 $\text{H}_{N/2} \text{R}_{N/2}$ 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

$$\frac{K_i^*}{K_{N/2}^*} = \frac{N - i + 1 / (N/2)}{i / (N/2)} = \frac{N - i + 1}{i} \quad (2-17)$$

となり、逐次解離定数は次のように表すことができる。

$$K_i^* = \frac{N - i + 1}{i} K_{\text{int}}^* \quad \text{但し} \quad K_{\text{int}}^* = \left[\prod_{i=1}^N K_i^* \right]^{1/N} \quad (2-18)$$

一方、見かけの解離定数は(2-16)式によって定義されており、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(2-16)式は次のように近似できる($i/N \approx (i-1)/N \approx \alpha$)。

$$K_{\text{app}}(\alpha) = \frac{[\text{H}^+]_s \alpha}{1 - \alpha} = \frac{[\text{H}^+]_s i [\text{H}_{N-i} \text{R}_N^{i-}]}{(N - i + 1) [\text{H}_{N-i+1} \text{R}_N^{(i-1)-}]} = \frac{i}{N - i + 1} K_i^* \quad (2-19)$$

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 $K_i^* = \frac{N - i + 1}{i} K_{\text{int}}^*$ が成

立する場合には

$$K_{\text{app}}(\alpha) = \frac{i}{N-i+1} K_i^* = K_{\text{int}}^* \quad (2-20)$$

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、高分子としての効果は現れない。

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ので、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。従って逐次定数を表す式として

$$K_i^* = \left(\frac{N-i+1}{i} \right)^n K_{\text{int}}^* \quad (n \geq 1) \quad (2-21)$$

が得られ、これにより見かけの解離定数は

$$K_{\text{app}}(\alpha) = \frac{i}{N-i+1} K_i^* = \left(\frac{N-i+1}{i} \right)^{n-1} K_{\text{int}}^* = \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right)^{n-1} K_{\text{int}}^* \quad (2-22)$$

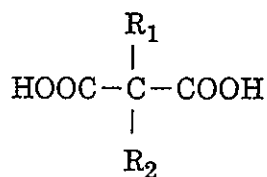
となる。 n は 1 より大きな値で、 $n-1$ は官能基の密集により生じる電子的な効果（構造およびコンホメーションによる効果）の大小を示している。 $n=1$ の時は高分子フラグメント中の官能基が互いに孤立していて、電子的な効果がない場合を表している。表 2-2、2-3 の右端の欄にジカルボン酸における $n = (pK_2 - pK_1)/(2\log 2)$ の値を参考のために示した。

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

$$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$$

	m	$\text{p}K_1$	$\text{p}K_2$	$\frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}$	$\text{p}K_2 - \text{p}K_1$	$n = \frac{\text{p}K_2 - \text{p}K_1}{2 \log 2}$
oxalic acid	0	1.04	3.55	2.30	2.51	4.17
malonic acid	1	2.60	5.07	3.84	2.47	4.10
succinic acid	2	3.95	5.12	4.54	1.17	1.94
glutaric acid	3	4.11	4.87	4.49	0.76	1.26
adipic acid	4	4.21	4.92	4.57	0.71	1.18
pimelic acid	5	4.28	4.97	4.63	0.69	1.15
azelaic acid	7	4.33	4.99	4.66	0.66	1.10

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	$\text{p}K_1$	$\text{p}K_2$	$\frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}$	$\text{p}K_2 - \text{p}K_1$	$n = \frac{\text{p}K_2 - \text{p}K_1}{2 \log 2}$
H	CH_3	2.94	5.40	4.17	2.46	4.09
H	C_2H_5	2.83	5.45	4.14	2.62	4.35
H	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	2.81	5.52	4.17	2.71	4.50
H	C_4H_9	2.81	5.50	4.16	2.69	4.47
H	H	2.65	5.28	3.97	2.63	4.37
CH_3	CH_3	3.01	5.68	4.35	2.67	4.43
C_2H_5	C_2H_5	2.00	6.96	4.48	4.96	8.24
C_3H_7	C_3H_7	1.86	7.19	4.53	5.33	8.85
C_4H_9	C_4H_9	1.95	7.22	4.59	5.27	8.75

2.3.3 高分子上の密集電荷による静電的効果

高分子弱酸の逐次解離を表す(2-11)式において、 $H_{N-i}R_N^{i-}$ 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、その近傍におけるイオンの分布はバルク溶液とは異なっていると考えられる。そこで、高分子弱酸がある程度解離しているときには、図 2.3 のように、密集電荷の影響を受けている高分子周辺（体積を V_s とする）とその影響を受けないバルク溶液（体積は $V_T - V_s$ ； V_T は溶液の全体積）に分かれ、これらの間にイオンの分配が起こると考えた。すなわち、単量体 R^- が、体積 V_s の領域に濃縮され、バルク溶液には存在しない状態ができており、高分子周辺とバルク溶液の間に一種の Donnan の膜平衡が成立する（高分子骨格による結合が膜にあたる）と考えた。

高分子周辺のイオンは官能基の電荷を中和する形で分布し、電位およびイオンの濃度は電荷からの距離に応じて変化する。今、バルク溶液とは異なる電位およびイオンの分布を持つ部分全体を高分子周辺領域（体積 V_s ）と考え、この領域におけるイオンの濃度の平均値を $[]_s$ として表すと、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。

$$[H^+]_s + [Na^+]_s = [R^-]_s + [OH^-]_s + [X^-]_s \quad (2-23)$$

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 ($[R^-]_s V_s = [R^-] V_T$)。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と電位の関係は Poisson-Boltzmann 式により次のように記述される。

$$[M^{z+}]_s = [M^{z+}] \exp\left(-\frac{zF\psi_s}{RT}\right) \quad (2-23)$$

高分子の周囲の電位 ψ は、高分子近傍に分布する正負のイオン（塩）によって決まり、

電荷の異なるイオンは異なる分布をする。例えば NaCl 中の Am^{3+} イオンは Na^+ に比べ電荷密度が高いため、解離官能基のより近傍に分布すると考えられる。したがって、それぞれのイオンが平均して受ける有効電位は同じにはならない。しかし、今考えている酸解離においては、関与するすべてのイオンが 1:1 の塩からもたらされる。そこで、これらの +1、-1 のイオンはすべて同じように高分子近傍の電位に寄与すると仮定すると、これらに対する有効電位 ψ_s は等しいとすることができ、次のような関係が成立する。

$$K_{\text{ex1}} = \frac{[\text{H}^+]_s \{\text{Na}^+\}}{\{\text{H}^+\} [\text{Na}^+]_s} \quad (2-24)$$

$$K_{\text{ex2}} = \frac{\{\text{OH}^-\} [\text{X}^-]_s}{[\text{OH}^-]_s \{\text{X}^-\}} \quad (2-25)$$

バルク溶液中のイオンの活量係数は、既存の電解質溶液論に基づいて求めることができる。一方、高分子近傍のイオンの活量係数のうち、静電的影響によるものはここで考慮しているので、その他問題になるのは、ゲル形成などによる雰囲気（浸透圧）の変化である。すなわち、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 ではなくると考えられる）。

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

$$\frac{[\text{H}^+]_s}{\{\text{H}^+\}} = \frac{[\text{Na}^+]_s}{\{\text{Na}^+\}} = \frac{\{\text{OH}^-\}}{[\text{OH}^-]_s} = \frac{\{\text{X}^-\}}{[\text{X}^-]_s} \quad (2-26)$$

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

$$\{\text{Na}^+\} \gg \{\text{H}^+\}, \quad \{\text{X}^-\} \gg \{\text{OH}^-\} \quad (2-27)$$

が成立する。従って(2-23)式は

$$[\text{Na}^+]_s = [\text{R}^-]_s + [\text{X}^-]_s \quad (2-28)$$

のように近似でき、 $[\text{H}^+]_s$ は、バルク溶液中の $\{\text{H}^+\}$ と次のように関係づけられる。

$$[\text{H}^+]_s = \frac{[\text{Na}^+]_s}{\{\text{Na}^+\}} \{\text{H}^+\} \quad (2-29)$$

式 (2-28) と (2-26) を $\{\text{Na}^+\} = \{\text{X}^-\}$ という条件の下で $[\text{Na}^+]_s/\{\text{Na}^+\}$ について解くと、

$$\frac{[\text{Na}^+]_s}{\{\text{Na}^+\}} = \sqrt{\left(\frac{u}{2}\right)^2 + 1} + \left(\frac{u}{2}\right) \quad u = \frac{[\text{R}^-]_s}{\{\text{Na}^+\}} \quad (2-30)$$

が得られる。すなわち、 $[\text{H}^+]_s/\{\text{H}^+\} = [\text{Na}^+]_s/\{\text{Na}^+\}$ は $[\text{R}^-]_s/\{\text{Na}^+\}$ の関数となっており、 $[\text{R}^-]_s \gg \{\text{Na}^+\}$ のときは $[\text{H}^+]_s/\{\text{H}^+\} = [\text{Na}^+]_s/\{\text{Na}^+\} = [\text{R}^-]_s/\{\text{Na}^+\}$ 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。 $[\text{R}^-]_s \ll \{\text{Na}^+\}$ のときは $[\text{H}^+]_s / \{\text{H}^+\} = [\text{Na}^+]_s / \{\text{Na}^+\} = 1$ 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 $[\text{R}^-]_s$ 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。 $[\text{R}^-]_s$ 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 $[\text{R}^-] = C_R \alpha$ 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

$$[\text{R}^-]_s = C_{R,s} \alpha \quad (2-31)$$

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

$$[\text{H}^+]_s = \frac{[\text{Na}^+]_s}{\{\text{Na}^+\}} \{\text{H}^+\} = \left\{ \sqrt{\left(\frac{u}{2}\right)^2 + 1} + \left(\frac{u}{2}\right) \right\} \{\text{H}^+\}, \quad u = \frac{C_{R,s} \alpha}{\{\text{Na}^+\}} \quad (2-32)$$

すなわち、高分子弱酸の逐次解離に関与するのは $\{\text{H}^+\}$ ではなく、 $[\text{H}^+]_s$ であるので、(2-11) 式の K_i^* は

$$K_i = \frac{[\text{H}^+]_s [\text{H}_{N-i} \text{R}_N^{i-}]}{[\text{H}_{N-i+1} \text{R}_N^{(i-1)-}] [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]_s}{\{\text{H}^+\}} K_i^* \quad (2-33)$$

で置き換える必要がある。したがって、(2-22)式による見かけの解離定数は

$$K_{\text{app}}(\alpha) = \frac{i}{N-i+1} \frac{\{\text{H}^+\}}{[\text{H}^+]_s} K_i = \left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)^{n-1} \frac{\{\text{H}^+\}}{[\text{H}^+]_s} K_{\text{int}} \quad (2-34)$$

となる。

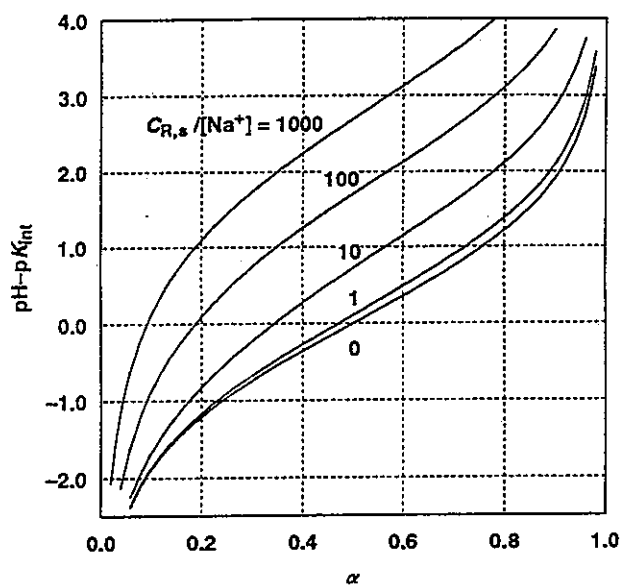
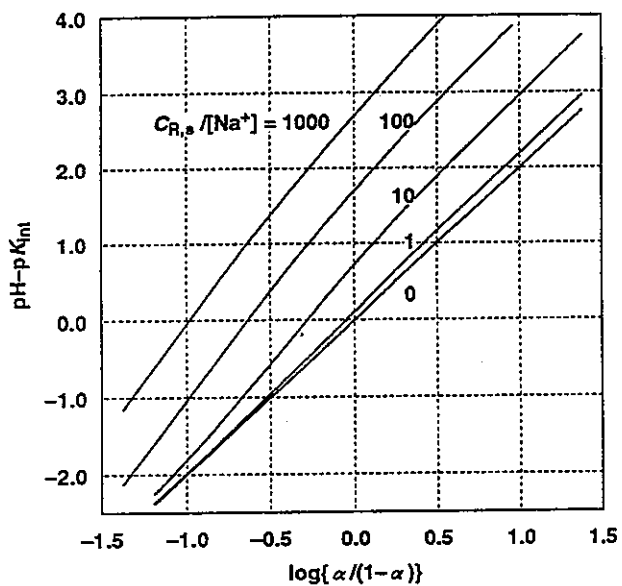
2.3.4 高分子弱酸の解離特性のモデルによる予測

以上より、(2-32) 式と (2-34) 式を重ね合わすと、高分子弱酸の解離式として次式が得られる。

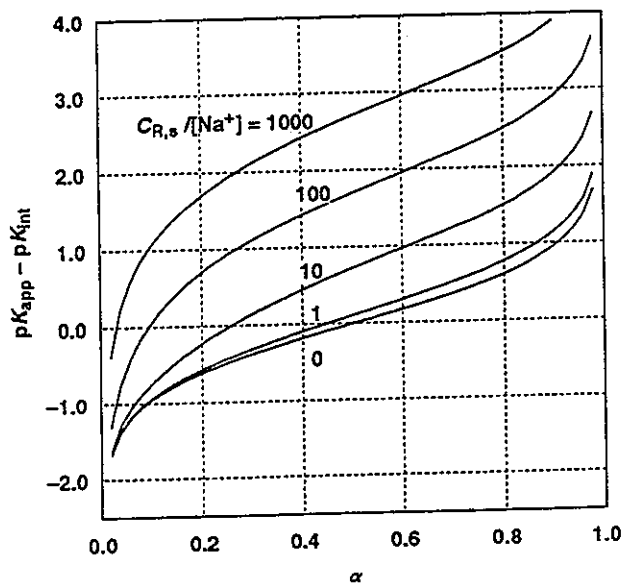
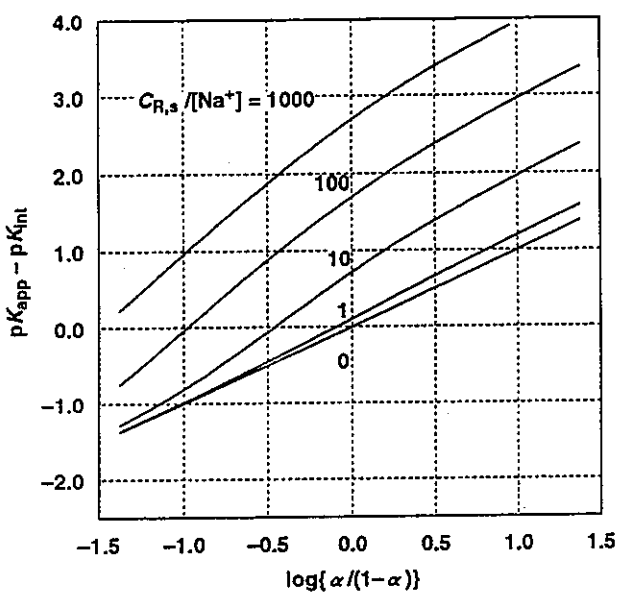
$$K_{\text{int}} = \{\text{H}^+\} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^n \frac{[\text{Na}^+]_s}{\{\text{Na}^+\}} = \{\text{H}^+\} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^n \left\{ \sqrt{\left(\frac{u}{2}\right)^2 + 1} + \left(\frac{u}{2}\right) \right\}$$

$$\frac{1}{K_{\text{app}}} = \frac{1}{K_{\text{int}}} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^{n-1} \frac{[\text{Na}^+]_s}{\{\text{Na}^+\}} = \left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^{n-1} \left\{ \sqrt{\left(\frac{u}{2}\right)^2 + 1} + \left(\frac{u}{2}\right) \right\} \quad (2-35)$$

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



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



(左) 図 2.6 モデルによる $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に対する pK_{app} の変化
 (右) 図 2.7 モデルによる α に対する pK_{app} の変化

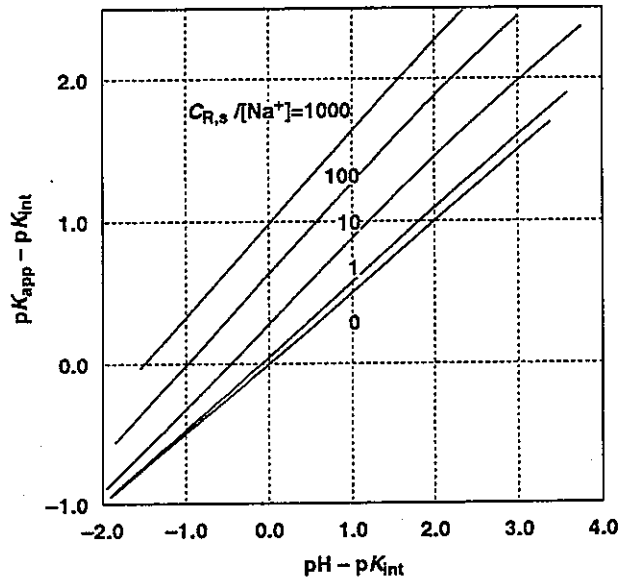


図 2.8 モデルによる pH に対する pK_{app} の変化

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 2.4~2.8 はこの式の関係をも、 $n=2$ の場合について、 pH と $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ または α との関係および pK_{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 (2-35) より、 $pK_{app} - pK_{int}$ 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 2.4 の $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に対する pH の変化または図 2.6 の $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に対する $pK_{app} - pK_{int}$ 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、 pK_{app} は小さくなり、 $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に対する pH や pK_{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 pK_{app} は pK_{int} に近づきそれ以上塩濃度の影響を受けなくなる。

高分子弱酸の解離に関する既存のモデルは大別して 2 種類あり、その一つは、高分子弱酸の解離は経験的に

$$\text{pH} = \text{pK} + m \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (2-36)$$

という拡張 Henderson-Hasselbalch の式に従うというものであり[31]、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[32,33]。

$$\text{pK}_{\text{app}} = \text{pK}_{\text{int}} + m\alpha \quad (2-37)$$

図 2.4 と図 2.7 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、議論が分かれ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[34]が、高分子電解質はその周囲にゲル相を形成しているとして、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 $\text{pH}-\text{pX}$ ($\text{pX} = -\log[\text{X}]$ 、 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 のみの関数となっている。これは、本モデルにおける (2-28)式

$$[\text{Na}^+]_s = [\text{R}^-]_s + [\text{X}^-]_s \quad (2-28)$$

を $[\text{Na}^+]_s = [\text{R}^-]_s$ の場合と $[\text{Na}^+]_s = [\text{X}^-]_s$ の場合に分けて取り扱うことに対応している。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た。

2.4 モデルの検証

以上の考察により、高分子弱酸は (2-35)式で表されることが予測される。(2-35)式の両辺の対数値をとると

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{int}} + n \log \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) + \log \left\{ \sqrt{\left(\frac{u}{2} \right)^2 + 1} + \left(\frac{u}{2} \right) \right\}, \quad u = \frac{C_{R,s} \alpha}{[\text{Na}^+]} \quad (2-38)$$

この式は

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

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{int}} + n \log \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) + \log C_{R,s} + \log \alpha - \log [\text{Na}^+] \quad (2-39)$$

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

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{int}} + n \log \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \quad (2-40)$$

となる。図 2.9、2.10 に示すプロットは、本モデルを検証するために、図 2.1、2.2 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。図のプロットで用いた解離度 α の値は、実験の項で説明したように、滴定曲線の微分値の最大点より得られる酸解離容量 C_R^w (meq/g) を用いて、(2-3)式より

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] + C_b' &= [\text{R}^-] + [\text{OH}^-] \\ C_R &= C_R^w W / V_T, \quad \alpha = \frac{[\text{R}^-]}{C_R} \end{aligned} \quad (2-41)$$

に従って計算した。 C_b' は正味の添加 NaOH の滴定溶液中の濃度、 C_R は M 単位で表した酸解離容量、 W は用いた試料の質量、 V_T は溶液の全体積である。滴定の初期においては、NaOH が加えられない場合でもポリアクリル酸がある程度解離して H^+ を生成するので、このような条件では、(2-41)式において $[\text{H}^+]$ は C_b' に比べて無視できない。計算では、測定された pH より計算される $[\text{H}^+]$ 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 (2-23)、(2-26)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。したがって、高分子の密集電荷の影響を受けて、イオンの濃度がバルク溶液と異なっている部分の有効体積を V_s とし、バルク溶液の体積を $V_T - V_s$ とすると、(2-41)の物質収支式は厳密には次のように書き表される。

$$[\text{H}^+](V_T - V_s) + [\text{H}^+]_s V_s + C_b' V_T = [\text{R}^-] V_T + [\text{OH}^-](V_T - V_s) + [\text{OH}^-]_s V_s \quad (2-42)$$

ここで $[\text{R}^-] V_T = [\text{R}^-]_s V_s$ である。酸性側で $[\text{OH}^-]$ 、 $[\text{OH}^-]_s$ の寄与を無視すると

$$C_R \alpha = [R^-] = C_b' + [H^+] - ([H^+]_s - [H^+]) \frac{V_s}{V_T} \quad (2-43)$$

が得られる。したがって滴定より(2-41)式で計算される α は(2-43)式の右辺第3項の分だけ補正される必要がある。 $[H^+]_s$ は(2-32)式に従って高分子周辺に濃集される濃度であるので、この寄与は高分子周辺に濃集される Na^+ イオンの量を見積もることにより間接的に推定することができる。 Na^+ イオンの物質収支式は

$$[Na^+]_T V_T = [Na^+](V_T - V_s) + [Na^+]_s V_s \quad (2-44)$$

で示される ($[Na^+]_T$ は加えた NaX の量と溶液の全体積から計算される Na^+ の総濃度で、 $[Na^+]$ は高分子電荷の影響を受けないバルク溶液中の Na^+ の平衡濃度)。 $[H^+]_s$ と $[H^+]$ に差があるのは、 $C_{R,s} \alpha = [R^-]_s \gg [Na^+]$ でその電荷が Na^+ によって中和されているとき ($C_{R,s} \alpha = [R^-]_s \approx [Na^+]_s$) であるので、このとき高分子周辺に濃集されている Na^+ の割合は、

$$\frac{[Na^+]_s V_s}{[Na^+]_T V_T} \approx \frac{C_{R,s} \alpha V_s}{[Na^+]_T V_T} = \frac{C_R \alpha V_T}{[Na^+]_T V_T} = \frac{C_R \alpha}{[Na^+]_T} \quad (2-45)$$

として見積もれる。滴定時の C_R は $6 \sim 7 \times 10^{-3} M$ であるので、 $[Na^+]_T$ が非常に低い場合を除いて $[Na^+]_T \approx [Na^+]$ という近似が可能である。また、 $[H^+]$ の寄与が問題となるのは解離度が低い酸性側であるので、このような場合には高分子周辺に濃集される Na^+ の割合は $[Na^+]$ が最も低いときでも10%以下であると思積もることができる。この条件の下では、高分子周辺に濃集される H^+ の割合は

$$\frac{[H^+]_s V_s}{[H^+] V_T} \approx \frac{[Na^+]_s V_s}{[Na^+] V_T} \approx \frac{[Na^+]_s V_s}{[Na^+]_T V_T} \approx \frac{C_R \alpha}{[Na^+]_T} \quad (2-46)$$

と近似でき、(2-43)の第3項の寄与を無視することができる。しかしながら計算ではさらにすべてのイオン強度で $[H^+]$ を $[H^+]$ に等しいとする仮定も含まれ、これによる誤差もあると思われるので、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。図中の実線は、(2-38)式において pK_{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、データをこの式にあ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。

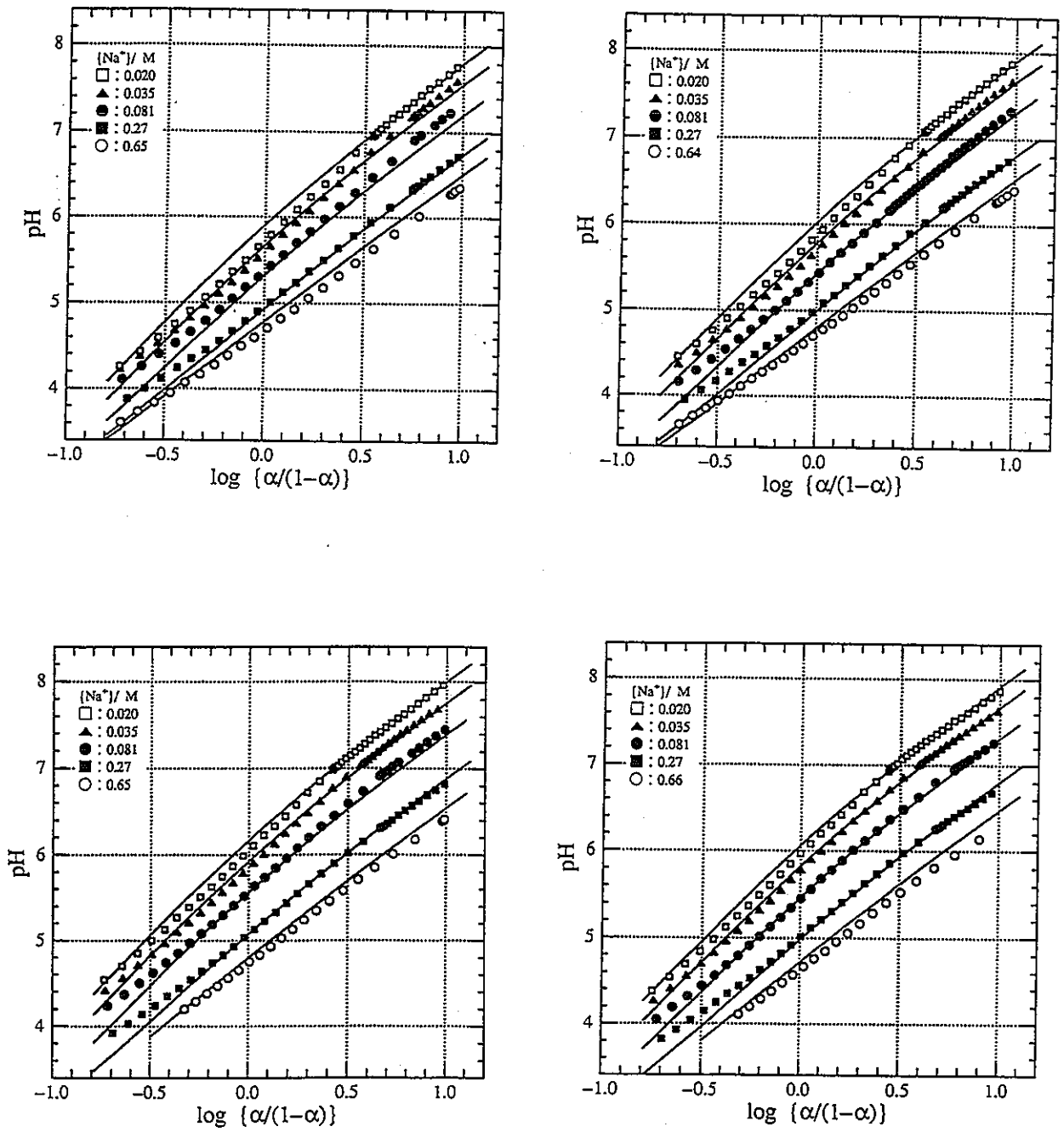


図 2.9 ポリアクリル酸の滴定結果のモデルへのあてはめ (NaCl 系)
 平均分子量 : 2,000 (上左)、5,000 (上右)、90,000 (下左)、450,000 (下右)

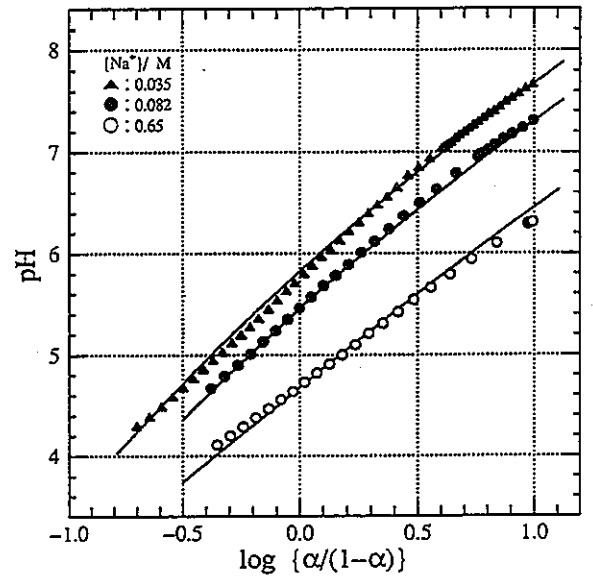
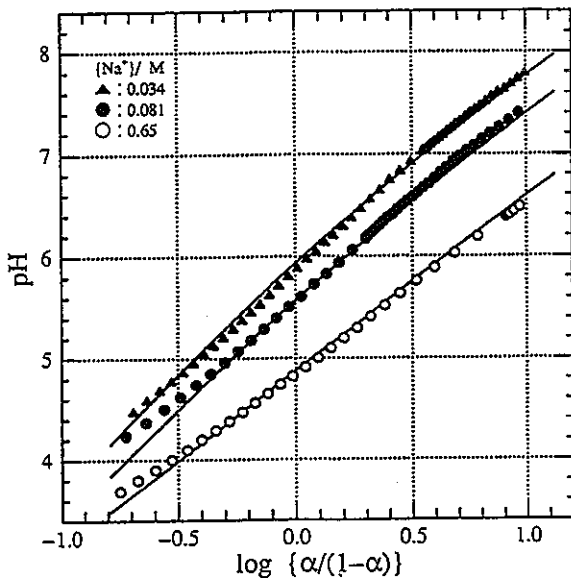
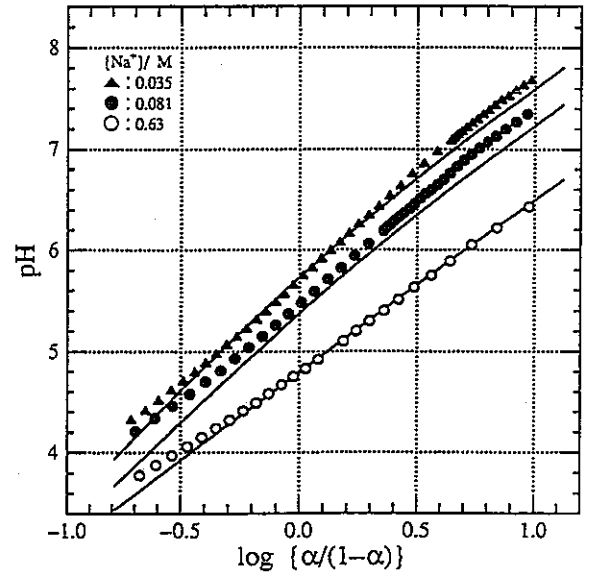
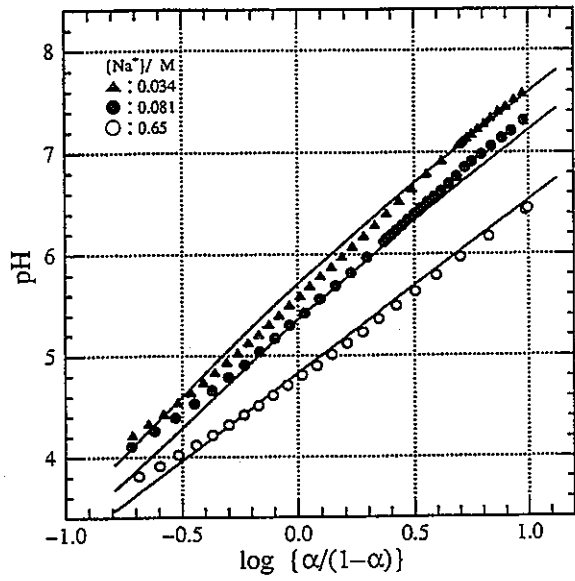


図 2.10 ポリアクリル酸の滴定結果のモデルへのあてはめ (NaClO₄系)
 平均分子量：2,000 (上左)、5,000 (上右)、90,000 (下左)、450,000 (下右)

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	pK_{int}	n	$\log C_{R,s}$	データ数
NaCl によるイオン強度の調整				
2,000	4.67±0.03	1.63±0.02	-0.16±0.03	103
5,000	4.63±0.02	1.61±0.01	0.00±0.03	116
90,000	4.53±0.04	1.57±0.01	0.24±0.04	132
450,000	4.48±0.03	1.59±0.01	0.19±0.04	107
NaClO ₄ によるイオン強度の調整				
2,000	4.72±0.03	1.62±0.02	-0.18±0.03	141
5,000	4.68±0.02	1.61±0.02	-0.11±0.03	182
90,000	4.67±0.02	1.57±0.01	0.11±0.02	174
450,000	4.38±0.03	1.59±0.01	0.29±0.03	172

* パラメータの誤差は推定標準偏差を表す

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および NaClO₄ 濃度を 0.04 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、平均分子量の違いによる顕著な差は認められず、共存する陰イオンの違い (Cl⁻と ClO₄⁻) による影響もほとんどない。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られる。C_{R,s} の値は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。得られた値は平均分子量が大きいほど高くなる傾向が見られるが、大きな変化ではなく 0.7 ~ 1.9 M の範囲にある。すなわち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 程度の官能基濃度の雰囲気が実現されていると考えられる。C_{R,s} の値の変化は、滴定による酸解離容量の変化と対応しているがこれが平均分子量と何らかの関係があるかどうかは不明である。pK_{int} の値は、表 2.2 の m が大きい場合のジカルボン酸の $(pK_1 + pK_2) / 2$ の値に近い値を示しており、直鎖状炭化水素に結合し、他の官能基からは孤立したカルボキシル基の解離定数を表していると考えられる。 n の値すなわちイオン強度が高くなったときの $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に対する pH の変化の限界勾配は、平均分子量によらず $n \approx 1.6$ となっている。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、これらとここ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 $n \equiv \Delta pK / 2 \log(2) = \Delta pK / 0.6$ として見積もれるが、この値はコハク酸 ($m = 2$) で約 1.9、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ある。ポリアクリル酸ではグルタル酸と同様に 2 つのカルボキシル基の間に 3 個のメチレン基 CH_2 が介在している。ただしグルタル酸では特定のカルボキシル基に隣接するカルボキシル基はただ 1 個であるが、ポリアクリル酸では左右に 2 個のカルボキシル基が隣接している。このことよりポリアクリル酸について得られた $n \approx 1.6$ という値は妥当と考えることができる。

2.5 各 pH、イオン強度における解離度 α の算定

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記述でき、官能基の密集効果を官能基間の電子的相互作用効果と密集電荷による静電的効果という化学的に妥当な概念によりうまく説明できる。したがって原理的には、ポリアクリル酸については、表 2.4 に示したパラメータと(2-38)式を用いて、各 pH、イオン強度に対する α を求めることができる。しかしながら種々の高分子弱酸やフミン物質について、これらのパラメータを求めるためには、多大の労力を費やして種々のイオン強度で滴定を行う必要がある。さらに、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ず、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、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。また、(2-38)式は数学的に単純な形をしておらず、与えられた pH とイオン強度に対して解離度 α を計算するためには陰関数の解を求める必要がある。一方、図 2.4 からわかるように、本モデルによれば、pH と $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ の関係は、それぞれのイオン強度において、 $0.2 < \alpha < 0.8$ の範囲で良い近似で拡張 Henderson-Hasselbalch の直線関係(2-36)に従うと考えることができる。この式は

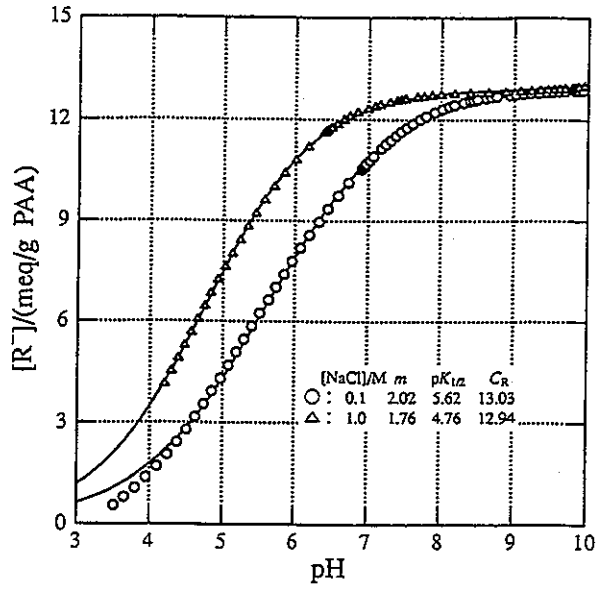
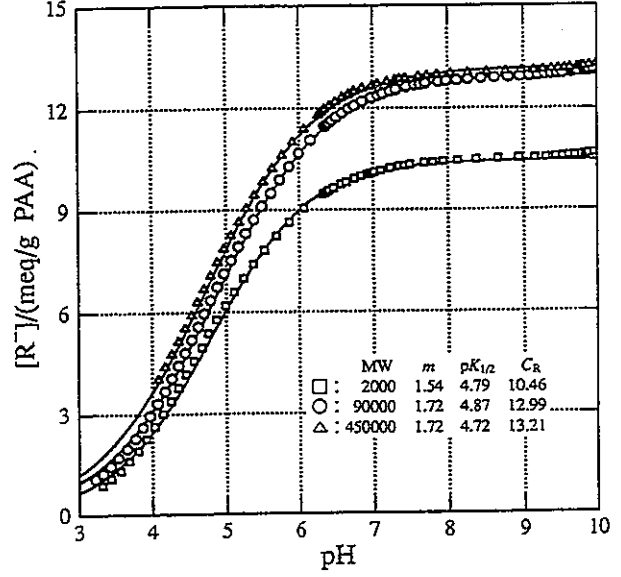
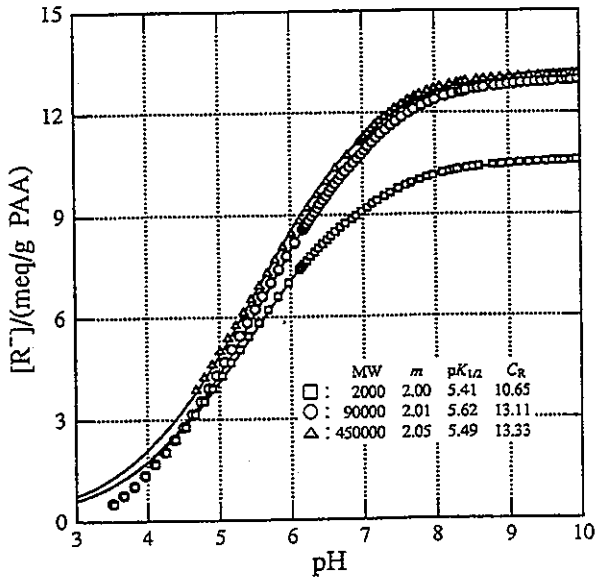
$$\text{pH} = \text{p}K_{1/2} + m \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (2-47)$$

という形をしており ($\text{p}K_{1/2}$ は $\alpha=0.5$ のときの pH)、この関係を用いれば $[\text{R}^-]$ は、

$$[\text{R}^-] = C_{\text{R}} \alpha = \frac{C_{\text{R}}}{\{[\text{H}^+]/K_{1/2}\}^{1/m} + 1} = \frac{C_{\text{R}}}{10^{(\text{pH}-\text{p}K_{1/2})/m} + 1} \quad (2-48)$$

のようにパラメータ C_{R} , $\text{p}K_{1/2}$, m と pH を用いて陽的に計算できる。すなわち、ある高分子弱酸の酸解離特性を、イオン強度その他の条件に対して化学的に記述、理解するにはモデル式(2-38)が有効であるが、ある特定のイオン強度と pH に対する解離度 α を計算するには経験式(2-48)を用いるのが有効で、モデル式(2-38)はこの妥当性を支持しているといえる。

そこで各イオン強度での滴定結果を pH に対する $[\text{R}^-]$ の形に整理し、(2-48)式に対する非線形最小二乗法により、各条件でのパラメータ C_{R} , $\text{p}K_{1/2}$, m を求めた。図 2-11、2-12 はこれらの結果をまとめたものであり、図中の実線は得られたパラメータ値による計算値である。図より明らかなように、このあてはめ結果を用いることにより、各 pH での解離官能基濃度 $[\text{R}^-] = C_{\text{R}} \alpha$ を容易かつ妥当な精度で計算することができる。以後、Np(V)とポリアクリル酸の相互作用を検討する際にはこのようにして計算した $[\text{R}^-]$ を用いた。



上：図 2.11 ポリアクリル酸の酸解離容量の pH 変化
 左： $I=0.1\text{ M NaClO}_4$ 、右： $I=1.0\text{ M NaClO}_4$
 下：図 2.12 ポリアクリル酸の酸解離容量の pH 変化
 NaCl、平均分子量 90,000

3. Np(V)－ポリアクリル酸錯体のみかけの生成定数

3.1 実験

Np(V)のポリアクリル酸による錯生成定数を求めるには、トレーサー量の ^{239}Np のに対して、TTA と phen を用いる協同効果抽出法を適用した。 ^{239}Np トレーサーは ^{243}Am から溶媒抽出によりミルキングにより得た ^{239}Np を過塩素酸と硝酸を加えて蒸発乾固する操作を数回繰り返した後蒸留水に溶かすことにより Np(V)として用いた[3,36,37]。

抽出法を用いる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、有機相に予め NpO_2^+ を抽出しておく逆抽出法を用いた[3,4]。有機相と水相の組成は次の通りである。

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	0.4～4.0 M NaClO_4 または NaCl 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ェカー(SR-1)内で 3 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(6000rpm、10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。但しこの場合も、 KClO_4 の沈殿を避けるために、比較電極内部液に飽和 NaCl 溶液を用いた。補正式におけるパラメータの値は以下の通りである。

$\text{pH}_{\text{KCl}} = a + b \times \text{pH}_{\text{NaCl}}$ (GST-5211C)		
I/M	a	b
1.0	0.169 ±0.034	1.009 ±0.006
0.1	0.074 ±0.045	1.005 ±0.007

3.2 Np(V)–ポリアクリル酸錯体の見かけの生成定数

酢酸、シュウ酸、炭酸、EDTA のような単純な配位子による錯生成においては、配位子 L の分子構造（化学種）および金属結合に関与している官能基の数（多座配位数 m ）は、よくわかっている。このような 1: n 錯体 ML_n (M は NpO_2^+ を表す) の生成定数は

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (3-1)$$

と表される（以後簡単のため具体的イオンを除いては電荷を省略する）。ここで n は錯体中の配位子分子の数である。ここで現れる整数 m と n は明確に区別する必要がある。 m は配位分子中のいくつかの原子が金属イオンに配位（結合）しているかを表すのに対して、 n は錯体中でいくつかの配位子分子が化学量論的に金属に結合しているかを表している。錯生成する前の状態では、 m 個の配位原子は配位子分子中で化学結合により固定されているが、 n 個の配位子分子は溶液中で互いに独立に運動している。ポリアクリル酸錯体では、1 個の NpO_2^+ に対して大きなポリアクリル酸高分子が 2 つ以上結合することは考えにくいので、 n は 1 と考えられる。一方、Np(V)–ポリアクリル酸錯体中で何個の解離カルボキシル基が 1 個の NpO_2^+ に配位しているか（何個の R が配位サイト L を構成しているか）は予め知ることはできない。また、実際には、カルボキシル基は溶液中で単量体として存在するのではなく、高分子骨格に固定されているのであるが、滴定からは(2-14)式で定義された見かけの濃度 $[R]$ しかわからない。そこで、本検討においては、Np(V)–ポリアクリル酸錯体の見かけの生成定数を、便宜的に次のように定義することにする。

$$\beta_{app} = \frac{[ML]}{[M][R]} = \frac{[ML]}{[M]C_R \alpha} \quad (3-2)$$

本検討では、トレーサー濃度の ^{239}Np ($\sim 10^{-12}$ M) を用いたので、 NpO_2^+ と結合している R の濃度は $[R]$ の全濃度に対して無視できると考えた。多座配位が起こっている場合には、定数となる β を与えるためには、(3-2)式中の $[R]$ は、多座配位するサイト（複数の官能基の組）の濃度 $[L]$ で置き換える必要がある。解離官能基の高分子内での分布は、解離度 α のみの関数と考えられるので、 $[L]$ は α の関数と C_R の積として表すことができる。

$$[L] = C_R f(\alpha), \quad (3-3)$$

$$\text{また} \quad \beta = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{[ML]}{[M]C_R f(\alpha)}. \quad (3-4)$$

$f(\alpha)$ は、多座配位の単位の種類によって決まる α の複雑な関数である。例えば、2 つの隣り合う解離カルボキシル基による 2 座配位サイトがあるとすれば、このようなサイトの濃度は α が 0.5 をこえてから急速に増加すると考えられる。なぜなら、カルボキシル基の酸解離はその電荷反発のため、なるべく離れた基から順に進行していくと考えられるからである。(3-4)式を(3-2)式に代入すると、次式が得られる。

$$\log \beta_{\text{app}} = \log \beta + \log \left(\frac{f(\alpha)}{\alpha} \right). \quad (3-5)$$

したがって、それぞれの α （一定の pH、イオン強度）において、見かけの錯生成“定数” $\log \beta_{\text{app}}$ を得ることができ、 α に対する $\log \beta_{\text{app}}$ の変化の仕方より、多座配位数の変化についての情報を得ることができる。

3.3 分配実験による見かけの錯生成定数の決定

TTA と phen のイソアミルアルコール溶液を用いる Np(V)の協同効果抽出系による錯生成定数の決定法については既報の論文に詳しく論じた[3, 4, 37]。それぞれの一連の実験では、pHを一定として、ポリアクリル酸の総濃度(C_R)を順次変化させて、これに伴う Np(V)の分配比の変化を調べた。このときの Np(V)の分配比は、ポリアクリル酸がないときは

$$D_0 = \frac{[\text{MT} \cdot \text{phen}]_o}{[\text{M}]}, \quad (3-6)$$

ポリアクリル酸の存在下では

$$D = \frac{[\text{MT} \cdot \text{phen}]_o}{[\text{M}] + [\text{ML}]} = \frac{D_0}{1 + \beta_{\text{app}}[\text{R}]}, \quad (3-7)$$

のように表される。ここで β_{app} は(3-2)式で定義された見かけの錯生成定数であり、TはTTAの解離陰イオン、 $[\]_o$ は有機相中の濃度、 $[\]$ は水相中の濃度を表す。また、水相におけるTTAによるNp(V)の錯生成は、ここで用いた実験条件下では無視できる[3,4]。(3-7)式の分配比は、実験においては有機相と水相の ^{239}Np の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 $\log D$ についての絶対誤差がほぼ同じ程度となっている。したがって $\log \beta_{\text{app}}$ を求めるには

$$S = \sum (\log D - \log D_{\text{calc}})^2 \quad (3-8)$$

で与えられる残差二乗和が最小となるように非線形最小二乗あてはめを行い、パラメータ $\log D_0$ と $\log \beta_{\text{app}}$ を決定した。ここで $\log D$ は実験により得られる分配比であり、 $\log D_{\text{calc}}$ は適当なパラメータ $\log D_0$ と $\log \beta_{\text{app}}$ を用いて次式により計算される値である。

$$\log D_{\text{calc}} = \log D_0 - \log \left(1 + 10^{(\log \beta_{\text{app}} + \log [\text{R}])} \right). \quad (3-9)$$

3.4 ポリアクリル酸と Np(V)の相互作用

図 3-1 にポリアクリル酸の共存しない系で、イオン強度が 0.1 および 1.0 M のときの Np(V)の分配比 $\log D_0$ を示す。図のように $\log D_0$ 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^- 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、 NpO_2^+ の形式電荷が +1 であることより、1 になると予想されるが、実際には $I=0.1, 1.0$ M $NaClO_4$ のとき傾きはそれぞれ約 0.72, 0.57、 $I=0.1, 1.0$ M $NaCl$ のときそれぞれ約 0.85, 0.81 となり 1 よりも小さい傾きが得られた。 $\log D_0$ の pH に対する変化が 1 よりも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わっ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^+ であると考えられるので、(3-7)式に基づき見かけの錯生成定数を求めることができると考えた。

図 3-2~3-5 にポリアクリル酸を配位子として行った Np(V)の分配実験の結果を示す。それぞれは、pH、イオン強度、塩の種類、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。図中複数の記号でプロットされている場合は、一連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 を用いて計算した解離官能基濃度である。一連の実験における pH の変動幅は 0.2 以下であり、図 3-1 に示す結果を用いて分配比に対する補正を施した。Np(V)とポリアクリル酸の解離官能基との間の相互作用を、通常の錯生成と同じ関係として考えると、これらの結果は、明らかに 1 対 1 の錯生成のみが起こることを示しており、ただ 1 個のポリアクリル酸分子が Np(V)と相互作用すると考えた予測を支持している。

図中の実線は非線形最小二乗法により得られた $\log D_0$ と $\log \beta_{app}$ を用いて(3-9)式により計算された値を示している。それぞれの条件に対して得られた値を表 3-1 に示す。

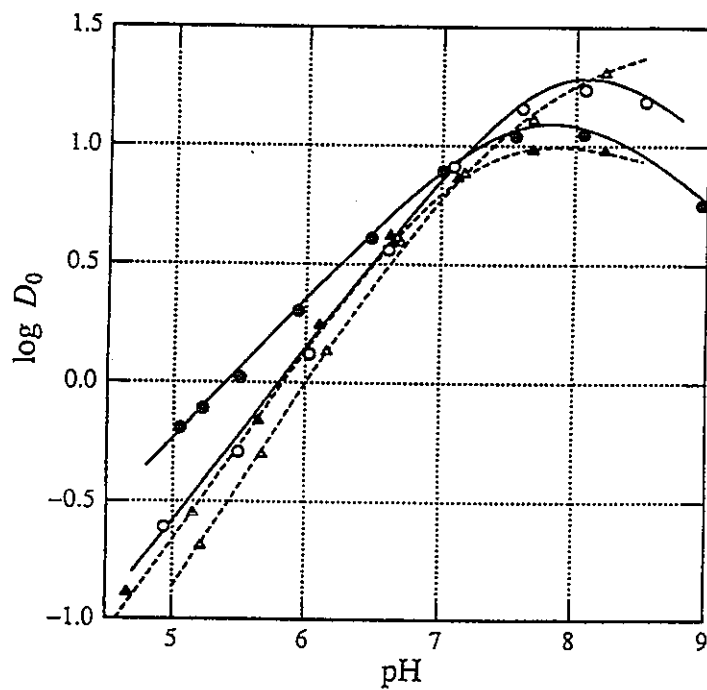


図 3-1 配位子の存在しない系での Np(V) の分配比
 NaClO₄ : I = 0.1 M (○)、1.0 M (●)
 NaCl : I = 0.1 M (△)、1.0 M (▲)

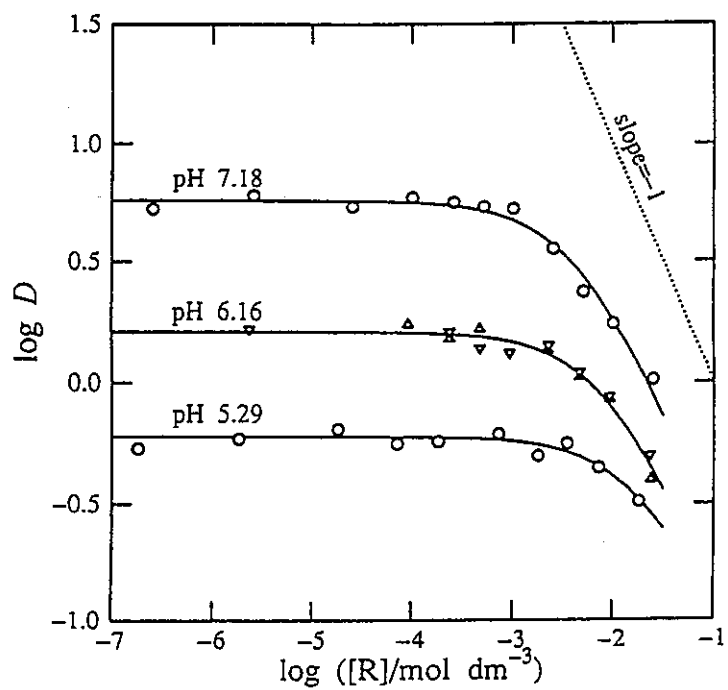
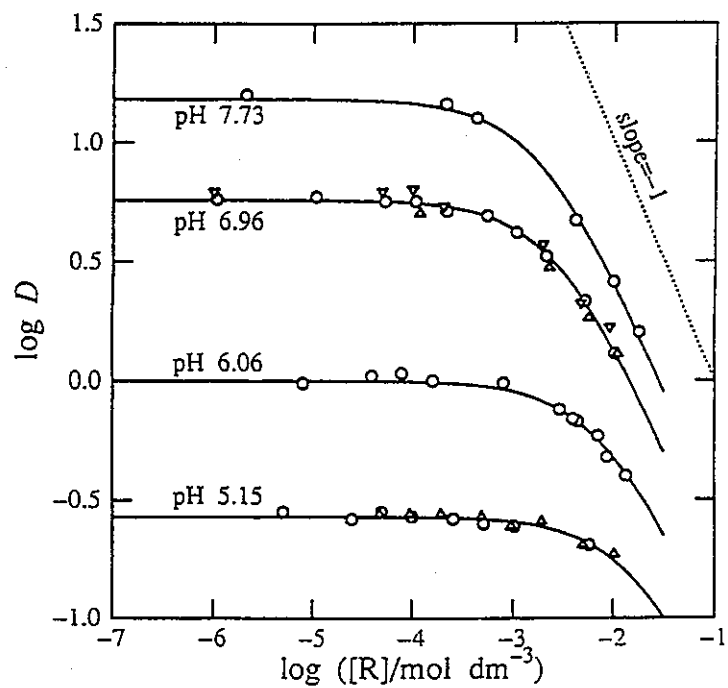


図 3-2 Np(V)のポリアクリル酸との錯生成(1) : MW = 2,000
 (上) $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ 、(下) $I = 1.0 \text{ M NaClO}_4$

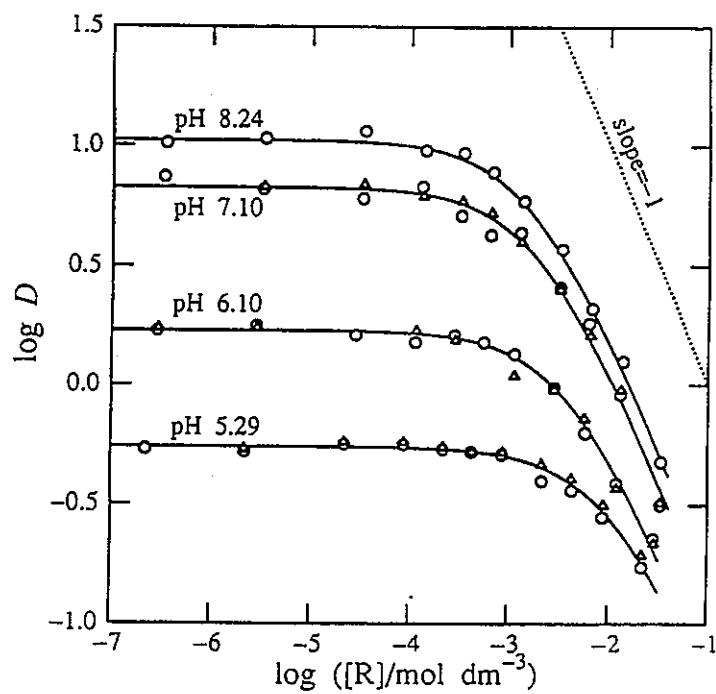
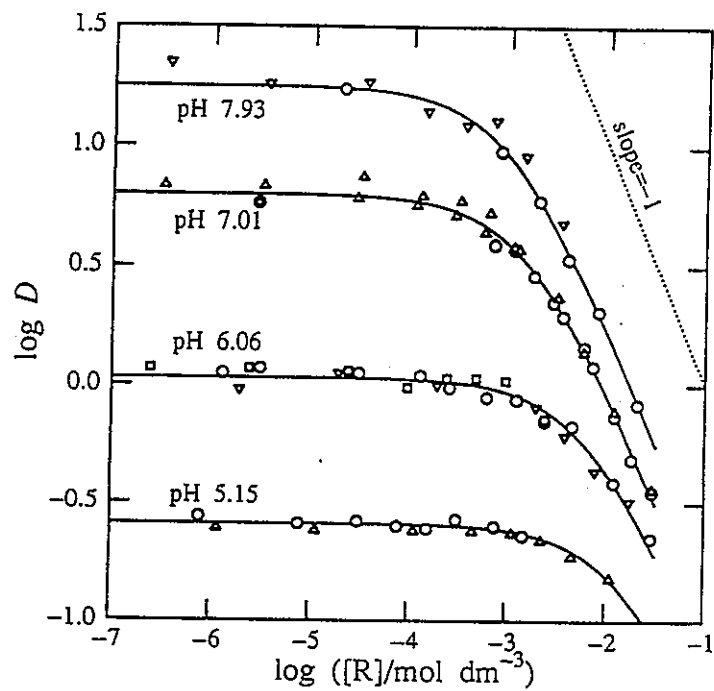


図 3-3 Np(V)のポリアクリル酸との錯生成(2) : MW = 90,000
 (上) $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$, (下) $I = 1.0 \text{ M NaClO}_4$

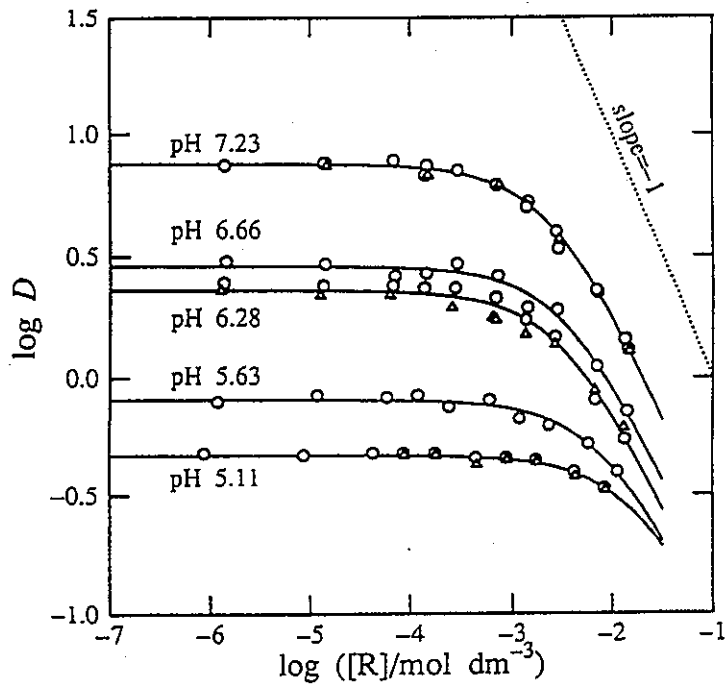
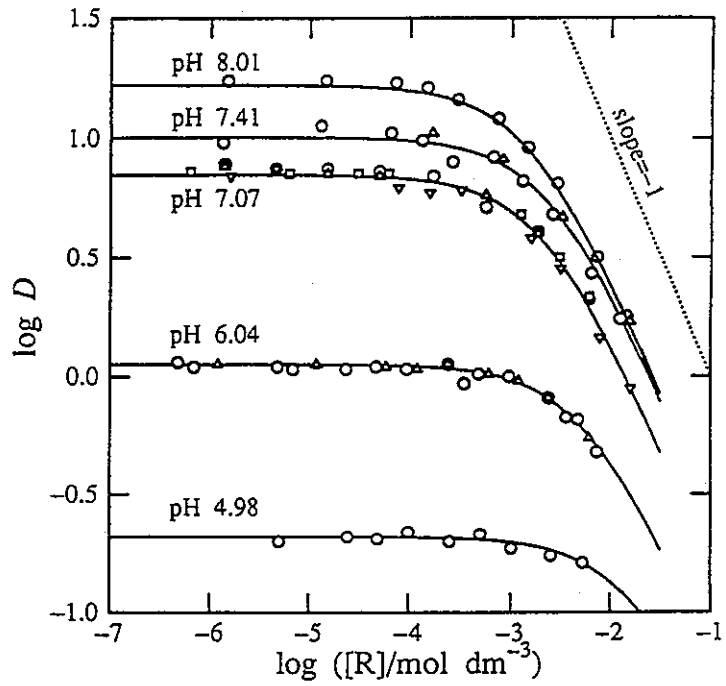


図 3-4 Np(V)のポリアクリル酸との錯生成(3) : MW = 450,000
 (上) $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ 、(下) $I = 1.0 \text{ M NaClO}_4$

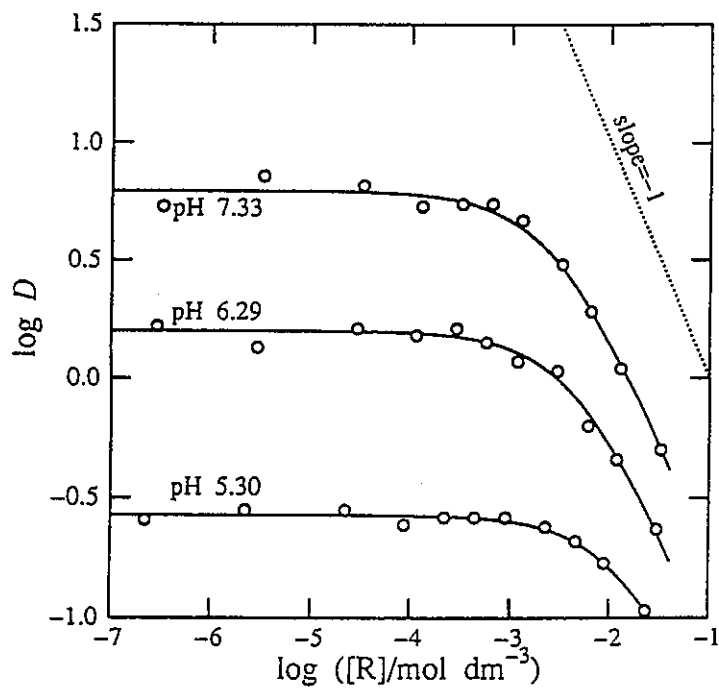
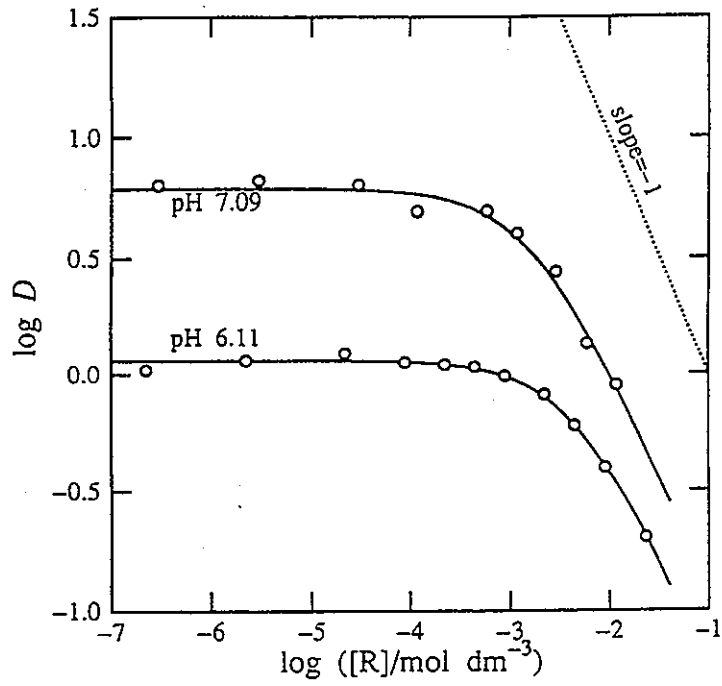


図 3-5 Np(V) のポリアクリル酸との錯生成(4) : $\text{MW} = 90,000$
 (上) $I = 0.1 \text{ M NaCl}$, (下) $I = 1.0 \text{ M NaCl}$

表 3-1. Np(V)-ポリアクリル酸錯体の見かけの生成定数($T=298\text{ K}$) (a)

<i>MW</i>	<i>I</i>	pH	α	$\log \beta_{\text{app}}$	$\log D_0$	データ数
2,000	0.1 M NaClO ₄	5.20	0.41	1.72 (4)	-0.57 (1)	16
		6.03	0.65	2.08 (2)	0.02 (1)	11
		6.96	0.84	2.52 (2)	0.76 (1)	21
		7.73	0.93	2.72 (2)	1.20 (1)	6
	1.0 M NaClO ₄	5.29	0.61	1.66 (7)	-0.22 (1)	11
		6.16	0.85	2.04 (3)	0.21 (1)	16
7.18		0.96	2.34 (4)	0.76 (1)	12	
90,000	0.1 M NaClO ₄	5.15	0.34	1.81 (4)	-0.59 (1)	16
		6.06	0.60	2.17 (2)	0.03 (1)	36
		7.01	0.81	2.78 (2)	0.80 (1)	28
		7.93	0.93	3.01 (4)	1.27 (2)	14
	1.0 M NaClO ₄	5.29	0.57	1.98 (2)	-0.26 (1)	22
		6.10	0.79	2.41 (2)	0.23 (1)	22
		7.10	0.94	2.72 (2)	0.83 (1)	22
		8.24	0.99	2.80 (2)	1.04 (1)	12
450,000	0.1 M NaClO ₄	4.98	0.34	1.74 (8)	-0.68 (1)	9
		6.04	0.62	2.21 (2)	0.05 (1)	24
		7.07	0.84	2.64 (2)	0.85 (1)	30
		7.41	0.88	2.58 (3)	1.01 (1)	14
		8.01	0.94	2.79 (1)	1.24 (1)	10
	1.0 M NaClO ₄	5.11	0.56	1.66 (3)	-0.33 (1)	17
		5.63	0.72	1.98 (4)	-0.09 (1)	10
		6.28	0.86	2.37 (3)	0.36 (1)	20
		6.66	0.91	2.34 (4)	0.46 (1)	10
		7.23	0.95	2.52 (2)	0.88 (1)	21
90,000	0.1 M NaCl	6.11	0.62	2.31 (2)	0.06 (1)	12
		7.09	0.83	2.72 (4)	0.79 (2)	10
	1.0 M NaCl	5.30	0.60	1.82 (3)	-0.57 (1)	24
		6.29	0.84	2.31 (3)	0.20 (1)	12
		7.33	0.95	2.55 (2)	0.80 (1)	24

(a) 括弧内の数字は、それを付された値の最終桁で表した推定標準偏差

表 3-2. Np(V)-ジカルボン酸錯体の生成定数

($I = 1.0 \text{ M NaClO}_4$; $T = 298 \text{ K}$) [3]

Ligand acid		$\log\beta_1$	$\log\beta_2$
シュウ酸	$(\text{COOH})_2$	3.71	6.15
マロン酸	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	2.62	4.22
コハク酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	1.45	2.43
グルタル酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	1.19	2.15
アジピン酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	1.22	2.05

表 3-2 は比較のため 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。ただしジカルボン酸については $[\text{OOC}(\text{CH}_2)_m\text{COO}]$ を配位子濃度として錯生成定数を定義している。ポリアクリル酸では2つのカルボキシル基の間に3つの CH_2 基が介在する。これを、同様に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以上の高次の錯生成は起こらない。また Rao ら[22]は Lake Bradford から収集したフミン酸および Aldrich から得たフミン酸と Np(V)の錯体について、 $\log\beta_{\text{app}}$ の値 (β_{app} は(1-8)式で定義)として 2.14 から 2.44 の範囲の値を得、この値は pH、フミン酸の起源、分子量によらないと報告している。また Kim ら[20]は Goreleben から収集したフミン酸と Np(V)の錯体について、 $\log\beta_{LC}$ の値 (β_{LC} は(1-11)式で定義)として、pH とイオン強度によらない 3.66 という値を報告している。この条件での Np(V)に対するフミン酸の負荷容量 LC は $\alpha/10$ 程度であるので、本検討で得られたポリアクリル酸による Np(V)の錯体の見かけの生成定数の値は、大まかには Rao らの値や Kim らの値に近いものとなっているが、見かけの錯生成定数が pH または α と共に変化するという点では異なっている。

図 3-6 は、見かけの錯生成定数 $\log\beta_{\text{app}}$ が(3-5)式に従って変化すると考えて、得られた $\log\beta_{\text{app}}$ の値を $\log\alpha$ に対してプロットして整理したものである。図より、ポリアクリル酸の平均分子量の違いは、多少ばらつきはあるものの、大きな影響を与えないと考えられる。大きな特徴は、解離度の増加と共に見かけの錯生成定数が増加しており、この増加は α が 0.5 を超えるあたりから顕著であるという点である。高分子上のカルボキシル基は、初め、できる限り互いに離れたものから順に解離が起こり、隣接した2つの解離カルボキシル基の対は α が 0.5 を超え手から急速に増加すると考えられる。このことより、低解離度では金属イオンに対し解離カルボキシル基が一座配位のみで錯生成が起こり、解離度が高くなるにつれて二座配位もしくは多座配位が可能となり、この結果として見かけの錯生成定数が増加すると考えられ、高分子電解質の官能基が密集している効果が現れているといえる。図中の実線は、低解離度では金属イオンに対し解離官能基が一座配位で錯体を形成するの

で、 $\log\beta_{\text{app}}$ が一定、高解離度になると直線的に $\log\beta_{\text{app}}$ が上昇すると仮定してあてはめた曲線である。この曲線は

$$\log\beta_{\text{app}} = \log(\beta + \beta_{\text{max}}\alpha^s) \quad (3-10)$$

と表される。全データに対するあてはめによれば、 $I = 0.1 \text{ M}$ については $\log\beta = 1.67$ 、 $\log\beta_{\text{max}} = 2.92$ 、 $s = 4.27$ 、 $I = 1.0 \text{ M}$ については $\log\beta = 1.67$ 、 $\log\beta_{\text{max}} = 2.62$ 、 $s = 6.25$ という値が得られた。

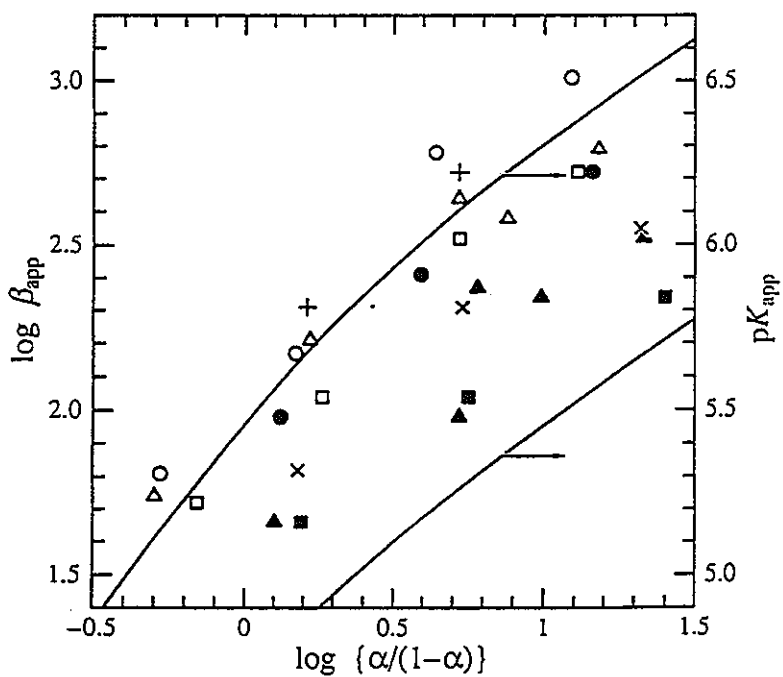
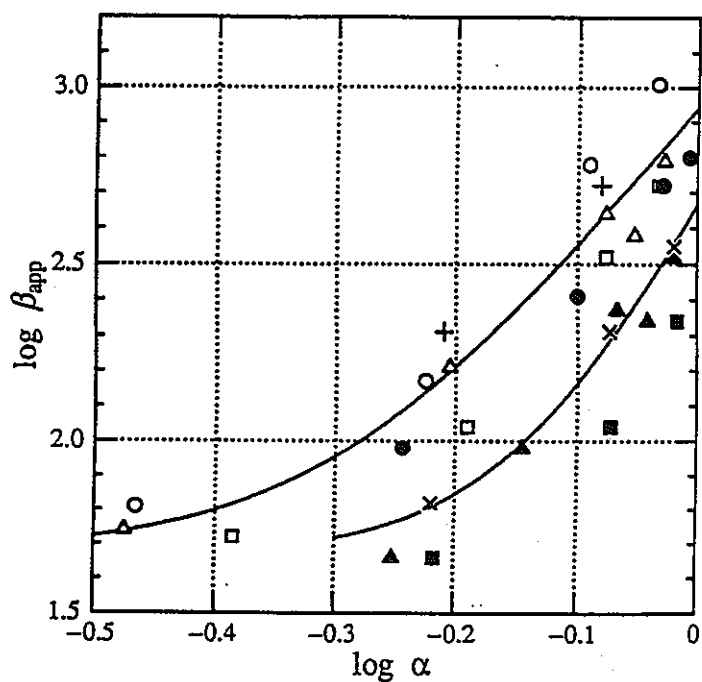
図 3-6 に示された結果におけるもう一つの特徴は、見かけの錯生成定数に対するイオン強度の影響である。見かけの錯生成定数は、イオン強度を調整する塩の種類にはよらず、イオン強度の増加と共に減少する。これは、高分子電解質における密集電荷の効果と考えられる。すなわちポリアクリル酸分子上の密集している解離官能基による負電荷に対し陽イオンが引き寄せられるとすると、高分子への接近については、 NpO_2^+ イオンと、溶液中に共存する Na^+ イオンとの間に競争が起こる。このため、イオン強度が高いほど、 Na^+ イオンが高分子の近傍から NpO_2^+ イオンを排除することになり、この結果 Np(V) 錯体の見かけの生成定数は小さくなると考えられる。

図 3-7 に得られた Np(V) のポリアクリル酸錯体の $\log\beta_{\text{app}}$ と、ポリアクリル酸の $\text{p}K_{\text{app}}$ (K_{app} はみかけの酸解離定数) とを $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に対してプロットして比較した。それぞれの見かけの定数は、

$$\text{M} + \text{R} = \text{MR}, \quad \beta_{\text{app}} = \frac{[\text{MR}]}{[\text{M}][\text{R}]} = \frac{[\text{MR}]}{[\text{M}]C_R\alpha} \quad (3-11)$$

$$\text{H} + \text{R} = \text{HR}, \quad \frac{1}{K_{\text{app}}} = \frac{[\text{HR}]}{[\text{H}][\text{R}]} = \frac{(1-\alpha)}{[\text{H}]\alpha} \quad (3-12)$$

に対応している (電荷省略、 M は NpO_2^+ を表す)。したがって、 $\log\beta_{\text{app}}$ および $\text{p}K_{\text{app}}$ の解離度 α に対する変化の仕方は、ポリアクリル酸の解離カルボキシル基が NpO_2^+ または H^+ と結合する際に、それぞれの反応がポリアクリル酸の高分子電解質としての性質にどのように影響されるかを表すと考えられるので、両者の比較は興味深い。図中の実線で表した $\text{p}K_{\text{app}}$ の値は、 $\text{MW} = 90,000$ のポリアクリル酸についての $I = 0.1, 1.0 \text{ M NaClO}_4$ での滴定結果より、(2-38)式により計算される値の平均値を示している。 $\log\beta_{\text{app}}$ および $\text{p}K_{\text{app}}$ の $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に対する変化の仕方は互いに良く似ている。一方、 $\log\beta_{\text{app}}$ に対するイオン強度の影響は $\text{p}K_{\text{app}}$ に対するイオン強度の影響に比べてより小さい。この違いは、ポリアクリル酸分子上の密集している負電荷に対して陽イオンが引き寄せられる効果が、同じ+1の形式電荷を持っていても NpO_2^+ と H^+ で違っている (すなわちイオンに選択性がある) ことを示唆していると考えられるが、より詳しい議論のためには、今後更に詳しい検討が必要である。



(上) 図 3-6 Np(V)のポリアクリル酸錯体の見かけの生成定数の変化

$I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ ($\square \circ \triangle$)、 1.0 M NaClO_4 ($\blacksquare \bullet \blacktriangle$)

$I = 0.1 \text{ M NaCl}$ (+)、 1.0 M NaCl (x)

MW = 2,000 ($\square \blacksquare$)、90,000 ($\circ \bullet + \times$)、450,000 ($\triangle \blacktriangle$)

(下) 図 3-7 Np(V)のポリアクリル酸錯体の見かけの生成定数と見かけの酸解離定数の比較

$\square \circ \triangle \blacksquare \bullet \blacktriangle + \times$: 図 3-6 に同じ

実線 : (上) $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ 、(下) 1.0 M NaClO_4

参考文献

- [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一平成3年度一、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] Hummel, W.: "Binding Models for Humic Substances", In: "Modelling in Aquatic Chemistry" (I. Grenthe, I. Puigdomenech eds.) Chapter V, p.153, OECD Publications, Paris (1997).
- [18] Minai, Y., Choppin, G. R., Sisson, D. H.: Radiochim. Acta, 56, 195 (1992).
- [19] Moulin, V., Tits, J., Moulin, C., Decambox, P., de Ruty, O.: Radiochim. Acta, 58/59,

121(1992).

- [20] Kim, J. I., Sekine, T.: *Radiochim. Acta*, **55**, 187(1991).
- [21] Moulin, V., Tits, J., Ouzonian, G.: *Radiochim. Acta*, **58/59**, 179(1992).
- [22] Rao, L., Choppin, G.R.: *Radiochim. Acta*, **69**, 87(1995).
- [23] Torres, R. A., Choppin, G.R.: *Radiochim. Acta*, **35**, 143(1995).
- [24] Nash, K. L., Choppin, G.R.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1045 (1980).
- [25] Bertha, E. L., Choppin, G.R.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 655 (1978).
- [26] Czerwinski, K. R., Kim, J. I., Rhee, D. S.: *Radiochim. Acta*, **72**, 179 (1996).
- [27] Czerwinski, K. R., Buckau, G., Scherbaum, F., Kim, J. I.: *Radiochim. Acta*, **65**, 111 (1994).
- [28] Moulin, V., Robouch, P., Vitorge, P.: *Inorg. Chim. Acta*, **140**, 303(1987).
- [29] Bidoglio, G., Grenthe, I., Qi, P., Robouch, P., Omenetto, N.: *Talanta*, **38**, 999 (1991).
- [30] Lis, S., Wang, Z., Choppin, G. R.: *Inorg. Chim. Acta* **239**, 139 (1995).
- [31] Katchalsky, A., Spitnik, P.: *J. Polymer Sci.*, **2**, 432(1947).
- [32] Katchalsky, A., Shavit, N., Eisenberg, H.: *J. Polymer Sci.*, **13**, 69(1954).
- [33] Katchalsky, A., Michaeli, I.: *J. Polymer Sci.*, **23**, 683(1957).
- [34] 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).
- [35] Zemaitis, Jr. J. F., Clark, D. M., Rafal, M., Scrivner, N. C.: "Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics", Design Institute for Physical Property Data, AIChE, New York (1986).
- [36] Inoue, Y., Tochiyama, O.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1443 (1977).
- [37] Inoue, Y., Tochiyama, O.: *Radiochim. Acta*, **31**, 193 (1982).