

水酸化炭酸サマリウム (SmOHCO_3) の溶解度 測定と加水分解平衡定数の算出

1995年3月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 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

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :
Technology Management Section Tokai Works Power Reactor and
Nuclear Fuel Development Corporation Tokai 4 - 33, Muramatsu,
Tokai - mura, Naka - gun, Ibaraki - ken 319 - 11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation) 1995

水酸化炭酸サマリウム(SmOHCO_3)の溶解度測定と加水分解平衡定数の算出

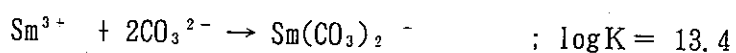
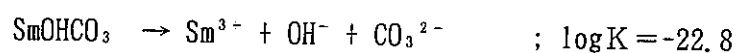
澁谷 早苗* 牧野 仁史*

吉川 英樹* 油井 三和*

要旨

高レベル放射性廃棄物処分の性能評価において、サマリウムは評価対象重要元素の一つである。しかしながら、処分環境中におけるサマリウムの溶解挙動に関する情報(熱力学データ)は不足している状況にある。そこで、サマリウムの溶解挙動を予測するために、処分環境下においてサマリウムの溶解度制限固相の一つと考えられている水酸化炭酸塩について溶解度測定を行い、加水分解平衡定数を算出することとした。水酸化炭酸サマリウム(SmOHCO_3)は、 NaHCO_3 溶液滴下法⁽¹⁾で合成した。合成した SmOHCO_3 のXRDスペクトルは、 NdOHCO_3 のそれ⁽²⁾とよく似ていることから結晶構造が同じであると推定された。溶解度測定の試験条件は、イオン強度0.1、気温 25 ± 0.5 ℃、pH5 ~ 12.5、浸漬期間14~92日(液中Sm濃度未飽和側からの測定)、35~106日(液中Sm濃度過飽和側からの測定)とし、試験は大気中で行った。

本研究結果として得られた水酸化炭酸サマリウムの加水分解反応とその平衡定数は、以下のとおりである。



* : 動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

環境技術開発部 地層処分開発室

Solubility and Formation Constants of SmOHCO_3 .

Sanae Shibutani * , Hitoshi Makino * , Hideki Yoshikawa * , Mikazu Yui *

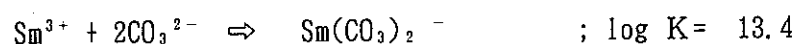
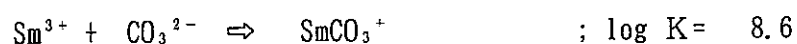
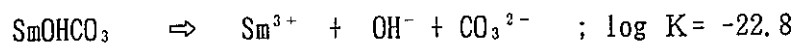
abstract

Samarium is one of important elements for performance assessment of the geological disposal system for high level radioactive waste. However, there are little thermodynamic data of samarium for solubility calculation. Therefore, solubility measurements of samarium hydroxo-carbonate were carried out, in order to derive the formation constants.

Samarium hydroxo-carbonate (SmOHCO_3) was prepared by the procedure reported by A. N. Christensen ⁽⁴⁾ .

Solubility measurements were carried out under aerobic condition. The experiments were carried out under condition : ionic strength, $I=0.1$; pH=5-12 ; temperature, 25 ± 0.5 °C ; aging period, 14- 92days for under-saturation, 35- 106days for oversaturation.

The formation constants were derived as follows.



* : Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation ,
Tokai Works

目次

1. はじめに	1
2. 溶解度測定	2
3. SmOHCO_3 溶解度測定	3
3-1. 目的	3
3-2. 試験方法	4
3-2-1. $\text{SmOHCO}_3(\text{cr})$ の合成	4
3-2-2. 溶解度測定試験	5
3-2-2-1. 未飽和側からの溶解度測定	5
3-2-2-2. 過飽和側からの溶解度測定	5
3-3. 試験結果	6
3-3-1. XRDによる固相の同定	6
3-3-2. 液相中のpH, 総炭酸濃度及びサマリウム濃度	6
3-4. 加水分解平衡定数の算出	8
4. 結論	9
5. 謝辞	10
参考文献	11

表目次

表 1	サマリウムについての熱力学データセット	3
表 2	試験で使用した機器及び試薬	12
表 3 - 1	液相中のpH, 総炭酸濃度, サマリウム濃度の測定値及び 固相の状態 (未飽和側)	13
表 3 - 2	液相中のpH, 総炭酸濃度, サマリウム濃度の測定値及び 固相の状態 (過飽和側)	18
表 4 - 1	解析に用いたpH, P_{CO_2} , サマリウム濃度の値 (未飽和側)	21
表 4 - 2	解析に用いたpH, P_{CO_2} , サマリウム濃度の値 (過飽和側)	24
表 5	本研究で得られた $SmOHCO_3$ の加水分解反応に対する平衡定数	26
表 6	$AmOHCO_3(cr)$ の加水分解反応に対する平衡定数	26

図目次

図 1	SmOHCO ₃ (cr) の合成操作	27
図 2 - 1	合成したSmOHCO ₃ (cr) の X R D スペクトル	28
図 2 - 2	示差熱重量分析 (TG-DTA) 結果	29
図 3	SmOHCO ₃ 溶解度測定試験フロー (未飽和側)	30
図 4	SmOHCO ₃ 溶解度測定試験フロー (過飽和側)	31
図 5 - 1	浸漬後の固相の X R D スペクトル (未飽和側 浸漬期間14日)	32
図 5 - 2	浸漬後の固相の X R D スペクトル (未飽和側 浸漬期間31日)	33
図 5 - 3	浸漬後の固相の X R D スペクトル (未飽和側 浸漬期間59日)	34
図 5 - 4	浸漬後の固相の X R D スペクトル (未飽和側 浸漬期間71日)	35
図 5 - 5	浸漬後の固相の X R D スペクトル (未飽和側 浸漬期間92日)	36

図 5 - 6	浸漬後の固相の X R D スペクトル (過飽和側 浸漬期間35日)	37
図 5 - 7	浸漬後の固相の X R D スペクトル (過飽和側 浸漬期間70日)	38
図 5 - 8	浸漬後の固相の X R D スペクトル (過飽和側 浸漬期間106 日)	39
図 6 - 1	浸漬期間中の pH 変化 (未飽和側)	40
図 6 - 2	浸漬期間中の pH 変化 (過飽和側)	41
図 7 - 1	浸漬期間中の P c o ₂ 変化 (未飽和側)	42
図 7 - 2	浸漬期間中の P c o ₂ 変化 (過飽和側)	43
図 8	S m O H C O ₃ の溶解度測定結果	44
図 9	平衡定数の計算で用いたデータ S m O H C O ₃ の溶解度測定結果	45
図10	本研究で得られた S m O H C O ₃ の溶解度	46

水酸化炭酸サマリウム(SmOHCO_3) の溶解度測定と加水分解平衡定数の算出

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物をホウケイ酸ガラスと混合・熔融し、“ガラス固化体”としてキャニスター（容器）に詰め、その周りをオーバーパック、緩衝材（粘土）で包んで深地層中に埋設するという地層処分が考えられている。処分後に地下水が緩衝材中を移行し、さらにオーバーパックの腐食・破損によりガラス固化体が地下水と接する基本的なシナリオを考えた場合、放射性元素の地下水中での長期にわたる挙動及び自然界への影響を予測することが重要になる。そのためには処分環境下で存在すると予測される地下水にガラス固化体中の放射性元素がどのような化学形態で、どの程度溶けるかを信頼できる熱力学データを用いて評価する必要がある。下記に評価対象元素⁽¹⁾を示す。現在、その熱力学データは不足している、もしくは信頼性が低いものがある、という状況である。そこで、我々はその熱力学データの取得・検証を目的として、溶解度測定を進めている。

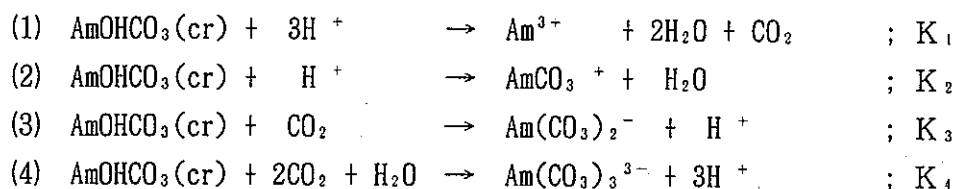
対象元素

Cm	Am	Pu	Np	U	Pa	Th	Ac	Ra	Po	Bi	Pb
Sm	Cs	Sb	Sn	Pd	Tc	Nb	Se	Ni	Zr		

2. 溶解度測定

各元素はその置かれている条件(pH, Eh, etc), 周りに存在するイオンの種類によって水酸化物, 酸化物, 炭酸塩, 硫酸化物等化学形態を変えながら存在する。地下水中の元素の溶解度を予測するにあたって、まずどの化学種が溶解度を支配するかが重要となる。溶解度を支配する化学種の固相を溶解度制限固相というが、複数のイオンが存在する条件下ではそれらとの化合物のなかで最も低い溶解度を与える固相が溶解度制限固相となる。

溶解度制限固相の水和を考えた場合、その反応式を考える必要がある。例えば、 $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ の場合⁽²⁾には、以下の水和反応が考えられた。



各反応の溶解度を測定することにより、熱力学データ(平衡定数K 等)を得ることができる。実際には各反応が競合して起こっているので、実験で得られる測定値はそれぞれの溶解度を足し合わせた総濃度である。そこで各反応の寄与を考慮して計算し、それぞれの化学反応式に対応する平衡定数を求めなければならない。

3. SmOHCO₃ 溶解度測定

3-1. 目的

ガラス固化体の周りの緩衝材（粘土）中を移行してきた地下水には、炭酸イオン（HCO₃⁻, CO₃²⁻等）が多量に含まれていると予測される⁽³⁾。そのため、ガラス固化体中に含まれる放射性元素の炭酸塩の挙動を把握しておく必要がある。例えば、三価のアクチニドであるアメリシウムの場合、処分環境下ではAmOHCO₃(cr)が溶解度制限固相の一つであるとされ、その溶解度はpHに依存して変化することが報告されている⁽²⁾。しかし、三価のランタニドで性能評価上重要とされているサマリウム⁽⁶⁾の溶解度については報告例がない。現在は、表1に示すような熱力学データセット⁽⁶⁾しか存在しないため、適切な性能評価ができない状況にある。

本研究では、文献(1)で評価対象核種に選定されているサマリウムについて、その炭酸錯体の溶解度を測定し、熱力学データを取得する。

表1 サマリウムについての熱力学データセット⁽⁶⁾

	反応式	log (平衡定数)
固相種	Sm(OH) ₃ ⇌ Sm ³⁺ + 3OH ⁻	16.500
	Sm ₂ (CO ₃) ₃ ⇌ 2Sm ³⁺ + 3CO ₃ ²⁻	-26.750
	Sm ₂ (SO ₄) ₃ · 8H ₂ O ⇌ 2Sm ³⁺ + 3SO ₄ ²⁻	-9.800
液相種	Sm ³⁺ (Master species)	0.000
	Sm ³⁺ + H ₂ O ⇌ SmOH ²⁺ + H ⁺	-7.900
	Sm ³⁺ + SO ₄ ²⁻ ⇌ SmSO ₄ ⁺	3.540

3-2. 試験方法

3-2-1. $\text{SmOHCO}_3(\text{cr})$ の合成

A. Norlund Christensen によって報告されている方法⁽¹⁾を参考にした。

0.15M- $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液50mlに1M- NaHCO_3 水溶液15mlを攪拌しながら滴下し、沈澱を作成した。沈澱熟成のためにホットプレート上で0.5~1時間沸騰させた。熟成後5B濾紙(東洋濾紙(株)製)で濾過し、蒸留水で洗浄後、デシケーター中で減圧乾燥させた。乾燥後、X線回折分析装置(以下「XRD」という。)を用いて沈澱物の同定を行い、 $\text{SmOHCO}_3(\text{cr})$ であることを確認した。また、走査型電子顕微鏡によるエネルギー分散型X線回折分析装置(以下「SEM-EDX」という。)を用いて不純物の無いことを確認した。(実験フロー図1参照)

使用した機器及び試薬を表2に示す。

合成した固相のXRDスペクトルを図2-1に示す。これによると、合成したサマリウム炭酸塩のXRDスペクトルは、Reference data⁽⁸⁾にある $\text{SmOHCO}_3(\text{cr})$ のXRDスペクトル及び $\text{NdOHCO}_3(\text{cr})$ のXRDスペクトルによく一致している。これは、 Nd^{3+} と Sm^{3+} のイオン半径が、それぞれ1.12Å, 1.09Å⁽⁵⁾とよく似ており、本研究で用いた結晶の合成方法が同じであり、 $\text{NdOHCO}_3(\text{cr})$ と同様な結晶構造を持つためと推定された。

また、SEM-EDXによる組成成分の分析では、合成時に用いた試薬中のNaや、Nd, La等不純物は確認されなかったこと、図2-2に示した示差熱重量分析(以下、「TG-DTA」という。)の結果からも重量減少量から逆算した分子量が SmOHCO_3 の分子量と一致したことから、合成したサマリウム炭酸塩は $\text{SmOHCO}_3(\text{cr})$ であるとして、そのまま溶解度試験に供した。

3-2-2. 溶解度測定試験

平衡状態の確認のため、初期溶液中のサマリウム濃度が未飽和側及び過飽和側からの溶解度測定を行った。操作はすべて大気中で行った。

使用した機器及び試薬を表2に示す。

3-2-2-1. 未飽和側からの溶解度測定

二段蒸留水に NaClO_4 を加えてイオン強度を0.1に調整した水溶液を作成した。それを50ml試験管にとり、あらかじめpH調整剤(HClO_4 もしくは NaOH)を加えてpHを調整しておき、作製した $\text{SmOHCO}_3(\text{cr})$ 粉末約20mgを添加後、さらにそれぞれのpHになるように再調整を行った。その後、 25 ± 0.1 °Cに設定した恒温槽中に所定期間静置し、加水分解反応が平衡に達するのを待った。浸漬期間中は、時々、試料を振とうし、また、pHの測定を行った。所定期間経過後、分画分子量10000の限外ろ過器(アドバンテック(株)製 USY-1)をもちいて固液分離を行った。試料溶液に $\text{SmOHCO}_3(\text{cr})$ を加えてから液分離までの実験系の温度は、 25 ± 0.5 °Cであった。固液分離後の固相は、XRDにより、変化のないことを確認した。液相の一部は全有機体炭素計(以下「TOC」という。)による総炭酸濃度の測定、一部は誘導結合高周波プラズマ型質量分析装置(以下「ICP-MS」という。)によるサマリウム濃度の測定を行った。(実験フロー図3参照)実験条件を以下にまとめて示した。

恒温槽内の温度： 25 ± 0.1 °C

浸漬から固液分離までの温度： 25 ± 0.5 °C

固相： $\text{SmOHCO}_3(\text{cr})$ 約20mg

液相： 0.1M-NaClO_4 水溶液 50 ml

気相：大気 ($\text{Pco}_2=340\text{ppm}$)

pH範囲：5 ~ 12.5 (HClO_4 , NaOH で調整)

浸漬期間：14, 31, 59, 71, 92日間

浸漬容器：ガラス製試験管

試料数：全61試料

3-2-2-2. 過飽和側からの溶解度測定

二段蒸留水に NaClO_4 を加えてイオン強度を0.1に調整した水溶液を作成した。それを45ml試験管にとり、あらかじめpH調整剤(HClO_4 もしくは NaOH)を加えてpHを調整しておき、 0.01M-塩化サマリウム水溶液 5mlを添加後、さらにそれぞれのpHになるように再調整を行った。その後、 25 ± 0.1 °Cに設定した恒温槽中に所定期間静置し、加水分解反応が平衡に達するのを待った。浸漬期間中は、時々、試料を振とうし、また、pHの測定を行った。所定期間経過後、分画分子量10000の限外ろ過器(アドバンテック

ク(株製 USY-1)をもちいて固液分離を行った。試料溶液に $\text{SmOHCO}_3(\text{cr})$ を加えてから固液分離を行うまでの実験系の温度は、 25 ± 0.5 °Cであった。固液分離後の固相は、XRDにより同定を行った。液相の一部は全有機体炭素計による総炭酸濃度の測定、一部はICP-MSによるサマリウム濃度の測定を行った。(実験フロー図4参照)

実験条件を以下にまとめて示した。

恒温槽内の温度： 25 ± 0.1 °C
 浸漬から固液分離までの温度： 25 ± 0.5 °C
 液相 : 0.1M- NaClO_4 水溶液 45 ml
 : 0.01M- SmCl_3 水溶液 5 ml
 気相 : 大気 ($P_{\text{CO}_2}=340\text{ppm}$)
 pH範囲： $7 \sim 12.5$ (HClO_4 , NaOH で調整)
 浸漬期間：35, 70, 106 日間
 浸漬容器：ガラス製試験管
 試料数 : 全24試料

3-3. 試験結果

3-3-1. XRDによる固相の同定

浸漬後の固相のXRDスペクトルを図5-1~8に示す。これによると、未飽和側からの溶解度測定では、浸漬前後で固相のXRDスペクトルに変化はみられなかった。浸漬期間による差も確認されなかった。過飽和側からの溶解度測定では、70日までの浸漬期間において、初期pHが12.4以上の試料では $\text{SmOHCO}_3(\text{cr})$, $\text{NaSm}(\text{CO}_3)_2$ の混在が確認された。これは、初期溶液のNa濃度が高いために $\text{NaSm}(\text{CO}_3)_2$ が生成したためと考えられる。他のpH領域の試料については、 $\text{SmOHCO}_3(\text{cr})$ のみが確認された。データの解析時には、正確な加水分解定数を算出するため、このような固相が複数確認された試料についてのデータは用いないことにした。

3-3-2. 液相中のpH, 総炭酸濃度及びサマリウム濃度

固液分離した液相中のpH, 総炭酸濃度及びサマリウム濃度の測定値を表3-1, 3-2に示す。

pH及び総炭酸濃度から換算した二酸化炭素分圧 $P_{\text{CO}_2}(\text{atm})$ の経時変化をそれぞれ図6-1, 6-2及び図7-1, 7-2に示す。実際の反応に寄与した二酸化炭素分圧は、pHと液相中の総炭酸濃度から計算した。計算の際、拡張 Debye-Huckel の公式を用

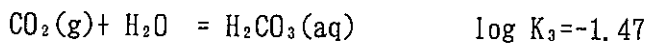
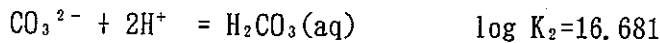
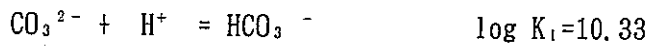
いて活量補正を行った。計算式を下記に示す。

$$m_i = \gamma_i \times [m_i] \text{ 濃度} \dots\dots\dots (3-1)$$

$$\log \gamma_i = - \frac{A (Z_i)^2 \sqrt{I}}{1 + 1.5 \sqrt{I}} \dots\dots\dots (3-2)$$

- m_i : i 番目の化学種の反応に寄与した濃度
- $[m_i]$: i 番目の化学種の定量値
- γ_i : i 番目の化学種の活量補正係数
- A : 0.5085 (定数 25°C)
- Z_i : i 番目の化学種の電荷数
- I : イオン強度

炭酸イオンの熱力学データはNBAの熱力学データ⁽⁷⁾を用いた。



$$[\text{HCO}_3^-] = \text{HCO}_3^- / \gamma_1 \quad \gamma_1 : \text{HCO}_3^- \text{の活量補正係数}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{CO}_3^{2-} / \gamma_2 \quad \gamma_2 : \text{CO}_3^{2-} \text{の活量補正係数}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] = \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$$

液中総炭酸濃度(mol/l)

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

$$= \frac{10^{-7.821 + \text{pH} + \text{Pco}_2}}{\gamma_1} + \frac{10^{-18.151 + 2\text{pH} + \text{Pco}_2}}{\gamma_2} + 10^{-1.47 + \text{Pco}_2}$$

$$= 10^{\text{Pco}_2} \left\{ \frac{10^{-7.821 + \text{pH}}}{\gamma_1} + \frac{10^{-18.151 + 2\text{pH}}}{\gamma_2} + 10^{-1.47} \right\}$$

よって実際の反応に寄与した二酸化炭素分圧 (Pco_2) は次のように表せる。

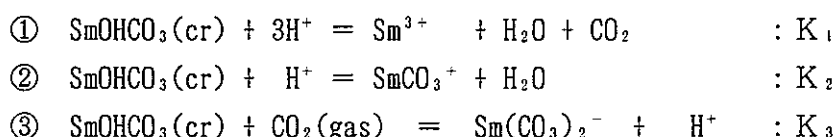
$$\text{Pco}_2 = \log \left\{ \frac{\text{総炭酸濃度 (実測値)}}{\frac{10^{-7.821 + \text{pH}}}{\gamma_1} + \frac{10^{-18.151 + 2\text{pH}}}{\gamma_2} + 10^{-1.47}} \right\} \quad (3-3)$$

図6-1, 2によると、未飽和側からの試験では、初期pHが10以下では1週間以内に安定するのに対し、初期pHが10.5以上になると、59日以上でやっと安定状態になる。一方、過飽和側からの試験では、35~106日までの間pHに大きな変化はみられなかった。図7-1, 2の P_{CO_2} の経時変化からは、未飽和側からの試験のpH10以下では1ヵ月以上で、pH10.5以上では59日以上で安定状態になることが確認された。過飽和側からの試験では、pH12.5以外は35~106日の間 P_{CO_2} に大きな変化はみられなかった。pH12.5は70日以上でほぼ安定した。このことから、未飽和側からの試験では、初期pHが10以下では1ヵ月以上、pH10.5以上では59日以上で、 $SmOHCO_3(cr)$ の加水分解反応が安定したと考えられた。過飽和側からの試験では、初期pHが12.5未満では35日以上で、初期pHが12.5の試料は70日以上で $SmOHCO_3(cr)$ の加水分解反応が安定したと考えられた。

固液分離した液相中のサマリウム濃度を図8に示す。これによると、 $SmOHCO_3(cr)$ の溶解度は $AmOHCO_3(cr)$ の溶解度と傾向がよく似ていることが分かる。pHと P_{CO_2} の安定した期間の浸漬後の固相が $SmOHCO_3(cr)$ のみであった試料のサマリウム濃度を図9に示す。これによると、サマリウム濃度のバラツキはほとんどみられないため、これらの試料は平衡状態にあるものとして、解析に用いることにした。解析に用いた液相中のpH, P_{CO_2} , サマリウム濃度を表4-1, 4-2に示す。

3-4. 加水分解平衡定数の算出

図9に示した結果から、pHに対する溶解度の対数値の傾きは、pH 5~10の範囲において、-3~+1であることから、以下の3つの加水分解反応を仮定した。



測定されたサマリウム濃度は、これらの反応により生成する水溶性化学種濃度の総和であることから、サマリウムの実測濃度 (m_{sm}) は以下の式で表せる。

$$m_{sm} = [Sm^{3+}] \text{濃度} + [SmCO_3^+] \text{濃度} + [Sm(CO_3)_2^-] \text{濃度}$$

ここで、

$$\begin{aligned} [Sm^{3+}] \text{濃度} &= Sm^{3+} / \gamma_1 & \gamma_1 : Sm^{3+} \text{の活量補正係数} \\ [SmCO_3^+] \text{濃度} &= SmCO_3^+ / \gamma_2 & \gamma_2 : SmCO_3^+ \text{の活量補正係数} \\ [Sm(CO_3)_2^-] \text{濃度} &= Sm(CO_3)_2^- / \gamma_3 & \gamma_3 : Sm(CO_3)_2^- \text{の活量補正係数} \end{aligned}$$

であるから、

$-\log(\text{反応に寄与した}(H^+) \text{濃度(mol/l)}) = aH$
 反応に寄与した二酸化炭素分圧(atm) = $10^{pCO_2} = pC$

とおくと、

$$m_{Sm} = \frac{Sm^{3+}}{\gamma_1} + \frac{SmCO_3^+}{\gamma_2} + \frac{Sm(CO_3)_2^-}{\gamma_3}$$

$$= \frac{K_1(aH)^3}{\gamma_1(pC)} + \frac{K_2(aH)}{\gamma_2} + \frac{K_3(pC)}{\gamma_3(aH)} \quad \dots\dots\dots (3-4)$$

ここで両辺に aH / pC をかけると

$$\frac{aH}{pC} m_{Sm} = \frac{K_1(aH)^4}{\gamma_1(pC)^2} + \frac{K_2(aH)^2}{\gamma_2(pC)} + \frac{K_3}{\gamma_3} \quad \dots\dots\dots (3-5)$$

ここで $(aH)^2 / (pC) = X$, $K_i / \gamma_i = \kappa_i$ とおくと、(3-5) 式は次式で表せる。

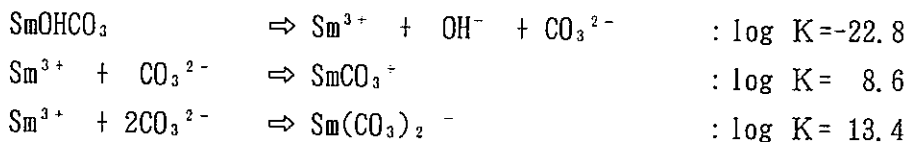
$$\frac{aH}{pC} m_{Sm} = \kappa_1 X^2 + \kappa_2 X + \kappa_3 \quad \dots\dots\dots (3-6)$$

表 4-1, 4-2 に示した実験結果について、(3-6) 式による最小二乗近似を行い、 $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$ を求めて、平衡定数 K_1, K_2, K_3 を算出した。それぞれの値を加水分解反応式とともに表 5 に示す。比較のために、 $AmOHCO_3(cr)$ の加水分解反応に対する平衡定数⁽²⁾ を表 6 に示す。

得られた平衡定数を(3-4) 式に代入して求めた $SmOHCO_3(cr)$ の溶解度の pH 依存性を図 10 に実線で示す。同図に支配的となる液相化学種の溶解度を点線で示す。

4. 結論

本研究においては、 $NaHCO_3$ 溶液滴下法によって $SmOHCO_3(cr)$ を合成し、大気中でその溶解度を測定した。測定条件は、イオン強度 0.1、気温 25 ± 0.5 °C、pH 5 ~ 12.5、浸漬期間 14~92 日(未飽和側), 35~106 日(過飽和側)であった。さらに、得られた結果から $SmOHCO_3$ の加水分解反応に対する以下の平衡定数を算出した。



本研究の結果から、サマリウムとアメリカシウムとの化学的類似性が確認された。

5. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、再処理技術開発部プロセス分析室の近藤吉隆氏、齊藤和則氏には、液相中炭酸濃度、サマリウム濃度の測定に関して多大なる御協力を頂きました。ここに、深く感謝いたします。

参考文献

- (1) 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
- (2) The Solubility of $\text{AmOHCO}_3(\text{c})$ AND the Aqueous Thermodynamics of the System
 $\text{Na}^+ - \text{Am}^{3+} - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$.
Andrew R. Felmy , Dhanpat Rai , Robert W. Fulton
Radiochimica acta 50 (1990) 193-204
- (3) Experimental Studies on the Interaction of Groundwater with Bentonite
Y. Sasaki , M. Shibata , M. Yui , H. Ishikawa
Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII pp. XXX-000
(in print)
- (4) Hydrothermal Preparation of Rare Earth Hydroxycarbonates.
The Crystal Structure of NdOHCO_3 .
A. Norlund Christensen
ACTA CHEMICA SCANDINAVICA 27 (1973) 2973-2982
- (5) The Hydrolysis of Cation.
C. F. Baes, R. E. Mesmer
Wiley and Sons, New York (1976)
- (6) HATCHES TDB Ver. 2.0
The Harwell/Nirex Thermodynamic Database Release 2.0
Available from the Nuclear Energy Agency Databank, Saclay, France.
(1989)
- (7) NEA TDB
Chemical Thermodynamics of Uranium
OECD/NEA (1992)
- (8) JCPDS Reference data (1990)

表2 試験で使用した機器及び試薬

種類	機器名	メーカー
XRD	RINT2000システム	薮リガク
ICP-MS	PQ2	Fisons(株)
TOC	TOC-5000	島津製作所(株)
SEM	ISI-DS130	明石製作所(株)
EDX	PV9100	Philips (株)
TG-DTA	TAS100システム	薮リガク

試薬名	メーカー	純度またはグレード
HClO ₄	和光純薬工業株式会社	特級
HNO ₃	関東化学株式会社	特級
NaClO ₄	和光純薬工業株式会社	特級
NaHCO ₃	和光純薬工業株式会社	特級
NaOH	関東化学株式会社	特級
SmCl ₃ ・6H ₂ O	三津和化学薬品株式会社	99.9%以上
Sm(NO ₃) ₃	日産稀元素化学株式会社	99.9%

表 3 - 1 液相中のpH, 総炭酸濃度, サマリウム濃度の測定値及び固相の状態
(未飽和側)

条件	初期pH	浸漬後pH	液相中 総炭酸濃度(ppm)	液相中 サマリウム濃度(ppb)	固相の 状態*
未飽和側 浸漬期間 14日	5.20	5.78	2.0E+00	5.4E+04	○
	6.00	6.41	3.4E+00	8.8E+02	○
	6.34	6.50	3.9E+00	6.0E+02	○
	7.00	6.55	3.9E+00	5.0E+02	○
	7.44	6.61	4.1E+00	2.1E+02	○
	7.92	6.71	4.5E+00	1.3E+02	○
	8.56	6.77	4.7E+00	8.1E+01	○
	9.15	6.70	4.4E+00	1.2E+02	○
	9.43	6.99	7.2E+00	1.7E+01	○
	9.99	7.24	1.0E+01	8.0E+00	○
	10.57	7.86	3.3E+01	1.0E+00	○
	10.97	8.33	9.3E+01	6.0E-01	○
11.96	11.77	1.7E+02	1.0E-01	○	

* ○: 固相がSmOHCO₃ (cr)のみの場合 ×: 固相が複数確認された場合

表 3 - 1 液相中のpH, 総炭酸濃度, サマリウム濃度の測定値及び固相の状態
(未飽和側) (続き)

条件	初期pH	浸漬後pH	液相中 総炭酸濃度(ppm)	液相中 サマリウム濃度(ppb)	固相の 状態*
未飽和側 浸漬期間 31日	5.32	5.81	1.3E+00	5.8E+04	○
	5.95	6.33	2.0E+00	1.7E+03	○
	6.52	6.50	2.5E+00	4.4E+02	○
	7.03	6.58	3.0E+00	2.3E+02	○
	7.48	6.67	3.5E+00	1.2E+04	○
	8.02	6.57	2.9E+00	2.0E+02	○
	8.55	6.79	4.9E+00	6.6E+01	○
	9.16	7.08	6.7E+00	1.9E+01	○
	9.49	7.04	5.9E+00	2.1E+01	○
	9.94	7.27	9.7E+00	7.7E+00	○
	10.61	10.43	1.8E+01	1.0E-01	○
	10.99	10.96	1.8E+01	1.0E-01	○
	12.08	10.57	5.5E+02	1.5E+00	○

* ○: 固相がSmOHCO₃ (cr)のみの場合 ×: 固相が複数確認された場合

表 3 - 1 液相中のpH, 総炭酸濃度, サマリウム濃度の測定値及び固相の状態
(未飽和側) (続き)

条件	初期pH	浸漬後pH	液相中 総炭酸濃度(ppm)	液相中 サマリウム濃度(ppb)	固相の 状態*
未飽和側 浸漬期間 59日	5.21	6.01	1.7E+00	7.2E+04	○
	6.07	6.60	3.5E+00	1.0E+03	○
	6.38	6.56	2.9E+00	9.6E+02	○
	7.04	6.71	3.9E+00	3.9E+02	○
	7.56	6.72	4.1E+00	3.1E+02	○
	7.90	6.89	5.9E+00	1.5E+02	○
	8.54	6.86	4.4E+00	1.7E+02	○
	9.22	6.69	3.6E+00	1.7E+02	○
	9.53	7.19	8.0E+00	1.9E+01	○
	10.12	7.48	1.2E+01	6.1E+00	○
	10.49	7.96	3.5E+01	1.1E+00	○
	11.03	8.35	7.3E+01	6.0E-01	○
11.95	9.26	5.7E+02	2.5E+00	○	

* ○: 固相がSmOHCO₃ (cr)のみの場合 ×: 固相が複数確認された場合

表3-1 液相中のpH, 総炭酸濃度, サマリウム濃度の測定値及び固相の状態
(未飽和側) (続き)

条件	初期pH	浸漬後pH	液相中 総炭酸濃度(ppm)	液相中 サマリウム濃度(ppb)	固相の 状態*
未飽和側 浸漬期間 71日	11.82	9.05	2.4E+02	1.3E+00	○
	12.27	9.42	6.2E+02	1.0E+00	○
	12.58	9.68	1.2E+03	1.1E+01	○
未飽和側 浸漬期間 92日	5.53	5.94	1.9E+00	9.7E+04	○
	6.15	6.56	3.2E+00	1.3E+03	○
	6.41	6.65	4.7E+00	7.7E+02	○
	7.01	6.86	4.9E+00	3.4E+02	○
	7.52	7.01	5.6E+00	2.3E+02	○
	8.05	7.01	5.6E+00	1.5E+02	○
	8.50	7.08	7.5E+00	9.8E+01	○
	8.97	7.03	6.4E+00	9.7E+01	○
	9.53	7.25	8.3E+00	3.1E+01	○
	10.12	7.53	1.5E+01	8.1E+00	○

* ○: 固相がSmOHCO₃ (cr)のみの場合 ×: 固相が複数確認された場合

表 3 - 1 液相中のpH, 総炭酸濃度, サマリウム濃度の測定値及び固相の状態
(未飽和側) (続き)

条件	初期pH	浸漬後pH	液相中 総炭酸濃度(ppm)	液相中 サマリウム濃度(ppb)	固相の 状態*
未飽和側 浸漬期間 92日	10.47	8.04	3.7E+01	1.5E+00	○
	11.02	8.41	8.1E+01	1.0E+00	○
	11.89	9.24	5.5E+02	2.5E+00	○
	12.21	8.95	5.7E+02	5.6E+00	○
	12.44	9.40	8.7E+02	4.8E+00	○

* ○: 固相がSmOHCO₃ (cr)のみの場合 ×: 固相が複数確認された場合

表 3 - 2 液相中のpH, 総炭酸濃度, サマリウム濃度の測定値及び固相の状態
(過飽和側)

条件	初期pH	浸漬後pH	液相中 総炭酸濃度(ppm)	液相中 サマリウム濃度(ppb)	固相の 状態*
過飽和側 浸漬期間 35日	7.14	5.93	4.4E+00	3.1E+04	○
	8.01	5.92	1.3E+00	2.5E+04	○
	8.84	6.12	1.8E+00	5.8E+03	○
	9.58	6.10	1.6E+00	4.7E+03	○
	11.06	8.15	4.8E+01	5.0E-01	○
	11.54	8.51	9.2E+01	8.0E-01	○
	11.98	8.96	2.7E+02	1.1E+00	○
	12.66	9.62	1.2E+03	1.1E+01	×
過飽和側 浸漬期間 70日	7.25	5.98	1.5E+00	2.9E+04	○
	8.17	6.06	1.9E+00	1.9E+04	○
	9.15	6.25	2.3E+00	5.4E+03	○
	10.16	6.29	2.4E+00	3.0E+03	○
	11.07	7.77	2.0E+00	2.3E+00	○

* ○: 固相がSmOHCO₃ (cr)のみの場合 ×: 固相が複数確認された場合

表 3 - 2 液相中のpH, 総炭酸濃度, サマリウム濃度の測定値及び固相の状態
(過飽和側) (続き)

条件	初期pH	浸漬後pH	液相中 総炭酸濃度(ppm)	液相中 サマリウム濃度(ppb)	固相の 状態*
過飽和側 浸漬期間 70日側	11.44	8.52	7.5E+01	7.0E-01	○
	11.86	9.10	2.6E+02	1.2E+00	○
	12.46	9.52	8.4E+02	1.2E+02	×
過飽和側 浸漬期間 106日	7.69	5.74	2.0E+00	3.4E+04	○
	7.80	5.73	1.9E+00	3.6E+04	○
	9.04	5.89	2.3E+00	9.0E+03	○
	9.92	5.85	2.2E+00	4.6E+03	○
	11.10	7.58	2.2E+01	7.2E+00	○
	11.47	8.32	9.0E+01	3.3E+00	○
	11.83	8.84	2.6E+02	2.0E+00	○
	12.28	9.28	7.0E+02	1.7E+01	○

* ○: 固相がSmOHCO₃ (cr)のみの場合 ×: 固相が複数確認された場合

表4-1 解析に用いたpH, P_{CO_2} , サマリウム濃度の値
(未飽和側)

条件	浸漬後pH	P_{CO_2} log[mol/l]	サマリウム濃度 log[mol/l]
未飽和側 浸漬期間 31日	5.81	-3.3	-3.4
	6.33	-3.4	-5.0
	6.50	-3.7	-5.5
	6.58	-3.3	-5.8
	6.67	-3.3	-6.1
	6.57	-3.3	-5.9
	6.79	-3.3	-6.4
	7.08	-3.4	-6.9
	7.04	-3.4	-6.9
	7.27	-3.4	-7.3

表 4 - 1 解析に用いたpH, P_{CO_2} , サマリウム濃度の値
(未飽和側) (続き)

条件	浸漬後pH	P_{CO_2} log[mol/l]	サマリウム濃度 log[mol/l]
未飽和側 浸漬期間 59日	6.01	-3.3	-3.3
	6.60	-3.3	-5.2
	6.56	-3.3	-5.2
	6.71	-3.3	-5.6
	6.72	-3.3	-5.7
	6.89	-3.3	-6.0
	6.86	-3.4	-5.9
	6.69	-3.3	-5.9
	7.19	-3.4	-6.9
	7.48	-3.5	-7.4
	7.96	-3.5	-8.1
	8.35	-3.6	-8.4
9.26	-3.7	-7.8	

表 4 - 1 解析に用いたpH, P_{CO_2} , サマリウム濃度の値
(未飽和側) (続き)

条件	浸漬後pH	P_{CO_2} log[mol/l]	サマリウム濃度 log[mol/l]
未飽和側 浸漬期間 71日	9.05	-3.8	-8.0
	9.42	-3.8	-8.2
	9.68	-3.8	-7.1
未飽和側 浸漬期間 92日	5.94	-3.2	-3.2
	6.56	-3.3	-5.1
	6.65	-3.2	-5.3
	6.86	-3.3	-5.6
	7.01	-3.4	-5.8
	7.01	-3.4	-6.0
	7.08	-3.3	-6.2
	7.03	-3.4	-6.2
	7.25	-3.4	-6.7
	7.53	-3.5	-7.3

表4-1 解析に用いたpH, P_{CO_2} , サマリウム濃度の値
(未飽和側) (続き)

条件	浸漬後pH	P_{CO_2} log[mol/l]	サマリウム濃度 log[mol/l]
未飽和側 浸漬期間 92日	8.04	-3.6	-8.0
	8.41	-3.6	-8.2
	9.24	-3.6	-7.8
	8.95	-3.3	-7.3
	9.40	-3.6	-7.2

表4-2 解析に用いたpH, P_{CO_2} , サマリウム濃度の値
(過飽和側)

条件	浸漬後pH	P_{CO_2} log[mol/l]	サマリウム濃度 log[mol/l]
過飽和側 浸漬期間 35日	5.93	-2.7	-3.7
	5.92	-3.2	-3.8
	6.12	-3.1	-4.4
	6.10	-3.2	-4.5
	8.15	-3.5	-8.5
	8.51	-3.7	-8.3
過飽和側 浸漬期間 70日	5.98	-3.3	-3.7
	6.06	-3.3	-3.9
	6.25	-3.3	-4.4
	6.29	-3.3	-4.7
	7.77	-3.6	-7.8
	8.52	-3.7	-8.3
	9.10	-3.8	-8.1
	9.52	-3.8	-6.1

表 4 - 2 解析に用いたpH, P_{CO_2} , サマリウム濃度の値
(過飽和側) (続き)

条件	浸漬後pH	P_{CO_2} log[mol/l]	サマリウム濃度 log[mol/l]
過飽和側 浸漬期間 106日	5.74	-3.1	-6.1
	5.73	-3.1	-8.1
	5.89	-3.1	-8.3
	5.85	-3.1	-7.8
	7.58	-3.3	-4.7
	8.32	-3.5	-4.4
	8.84	-3.5	-3.9
	9.28	-3.6	-3.7

表5 本研究で得られたSmOHCO₃の加水分解反応に対する平衡定数

加水分解反応式	log(平衡定数)
$\text{SmOHCO}_3 \rightleftharpoons \text{Sm}^{3+} + \text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-}$	logK = -22.8
$\text{SmOHCO}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SmCO}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$	logK = -0.180
$\text{Sm}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{SmCO}_3^+$	logK = 8.6
$\text{SmOHCO}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{CO}_3)_2^- + \text{H}^+$	logK = -13.6
$\text{Sm}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{CO}_3)_2^-$	logK = 13.4

表6 AmOHCO₃(cr)の加水分解反応に対する平衡定数(A. R. Felmy & D. Rai⁽²⁾)

加水分解反応式	log(平衡定数)
$\text{AmOHCO}_3(\text{cr}) \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + \text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-}$	logK = -22.5
$\text{Am}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{AmCO}^+$	logK = 7.6
$\text{Am}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	logK = 12.3
$\text{Am}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	logK = 15.2

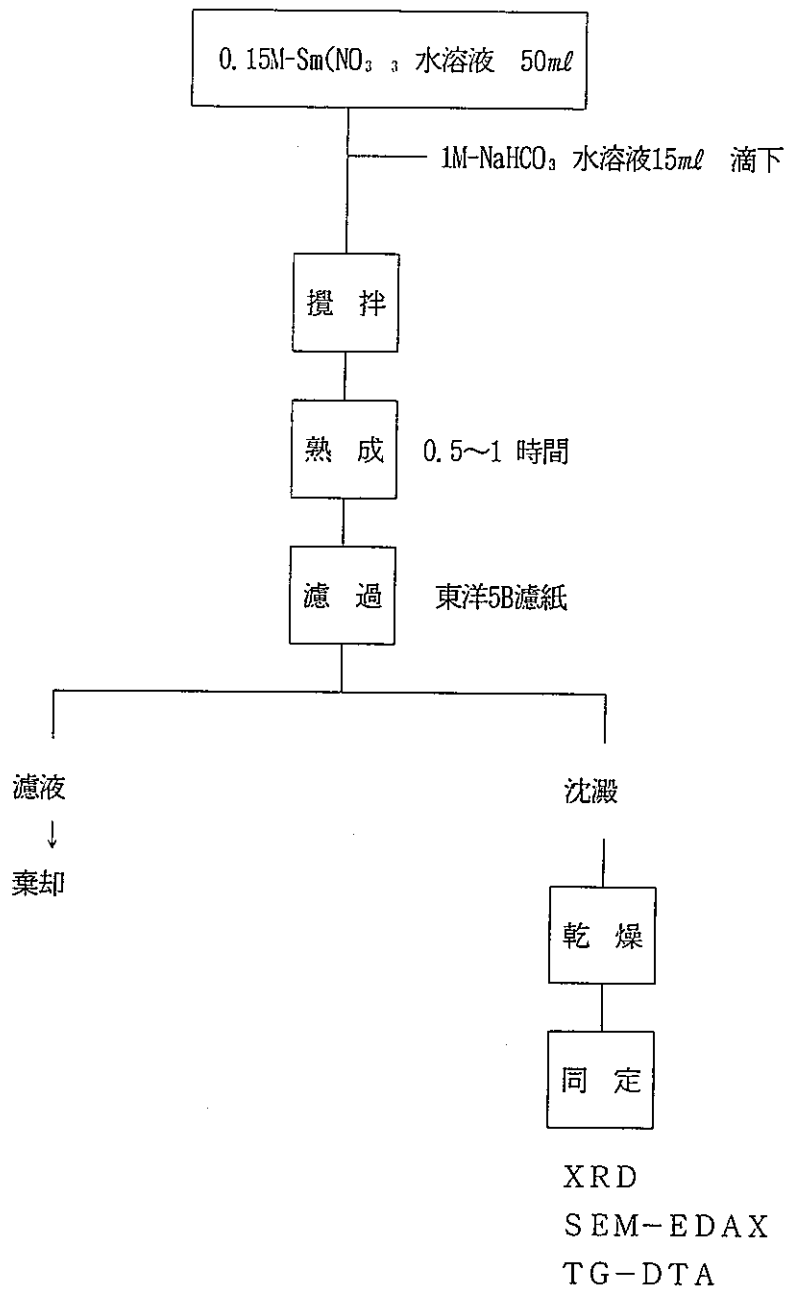
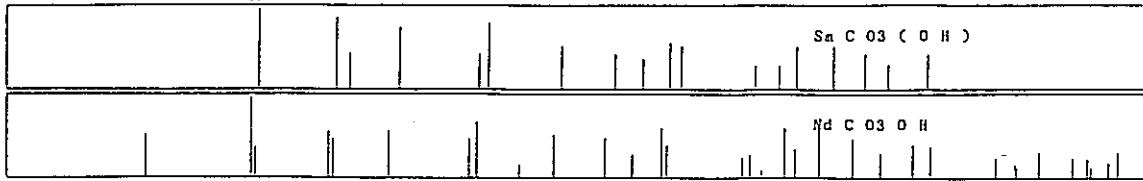


図1 SmOHCO_3 (cr) の合成操作
操作はすべて大気中で行った。



Reference Data⁽²⁾

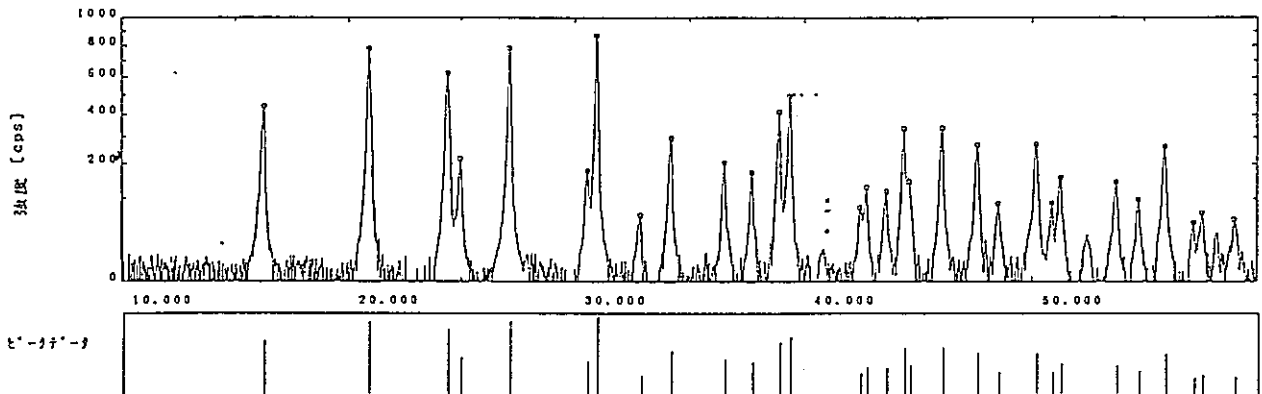


図 2 - 1 合成した $\text{Sm(OHCO}_3\text{)}$ (cr) のXRDスペクトル

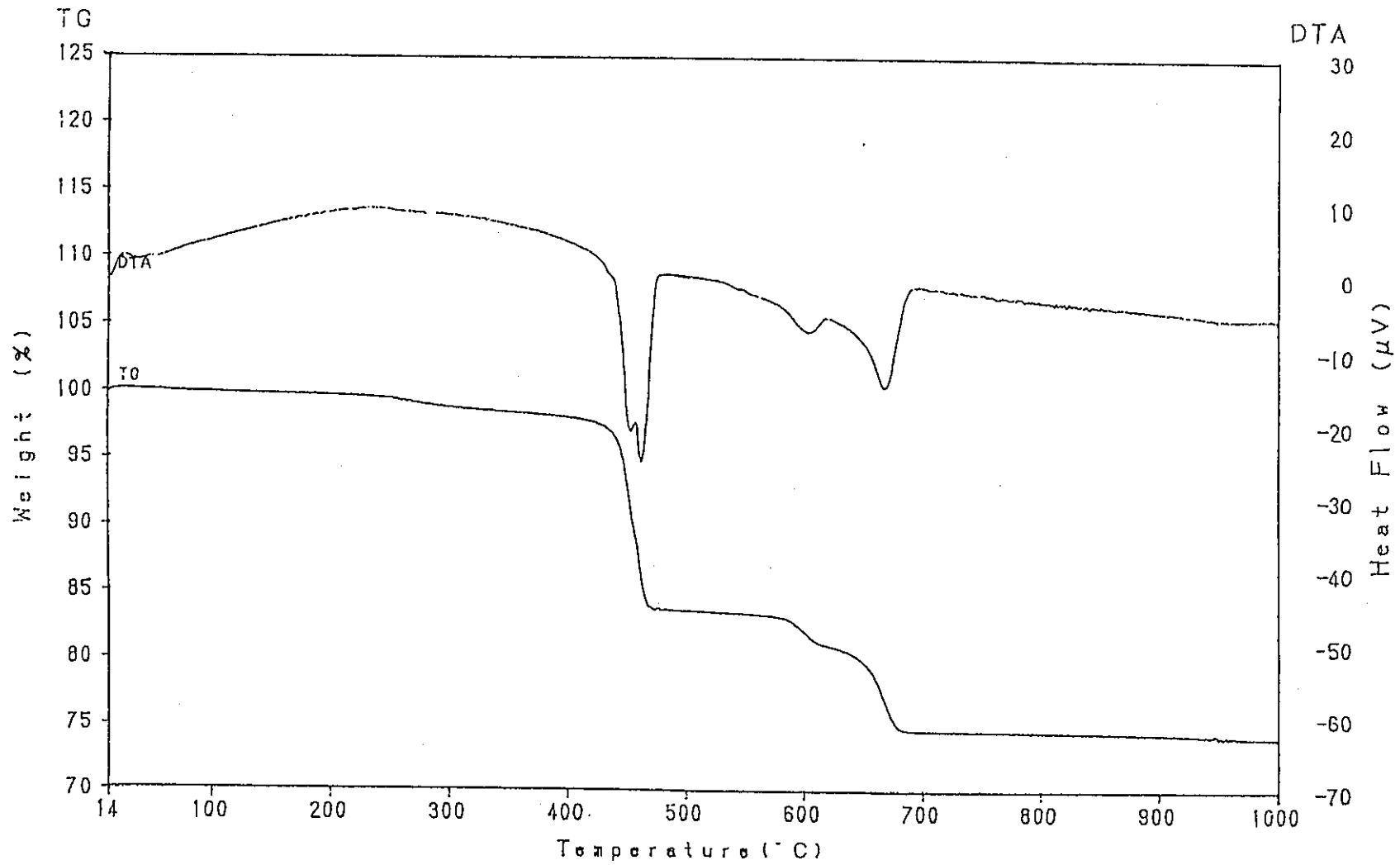


図2-2 示差熱重量分析 (TG-DTA) 結果

680°C以上で存在していたのは Sm_2O_3 であることから重量減少量から逆算したところ、 SmOHCO_3 の分子量と一致した。

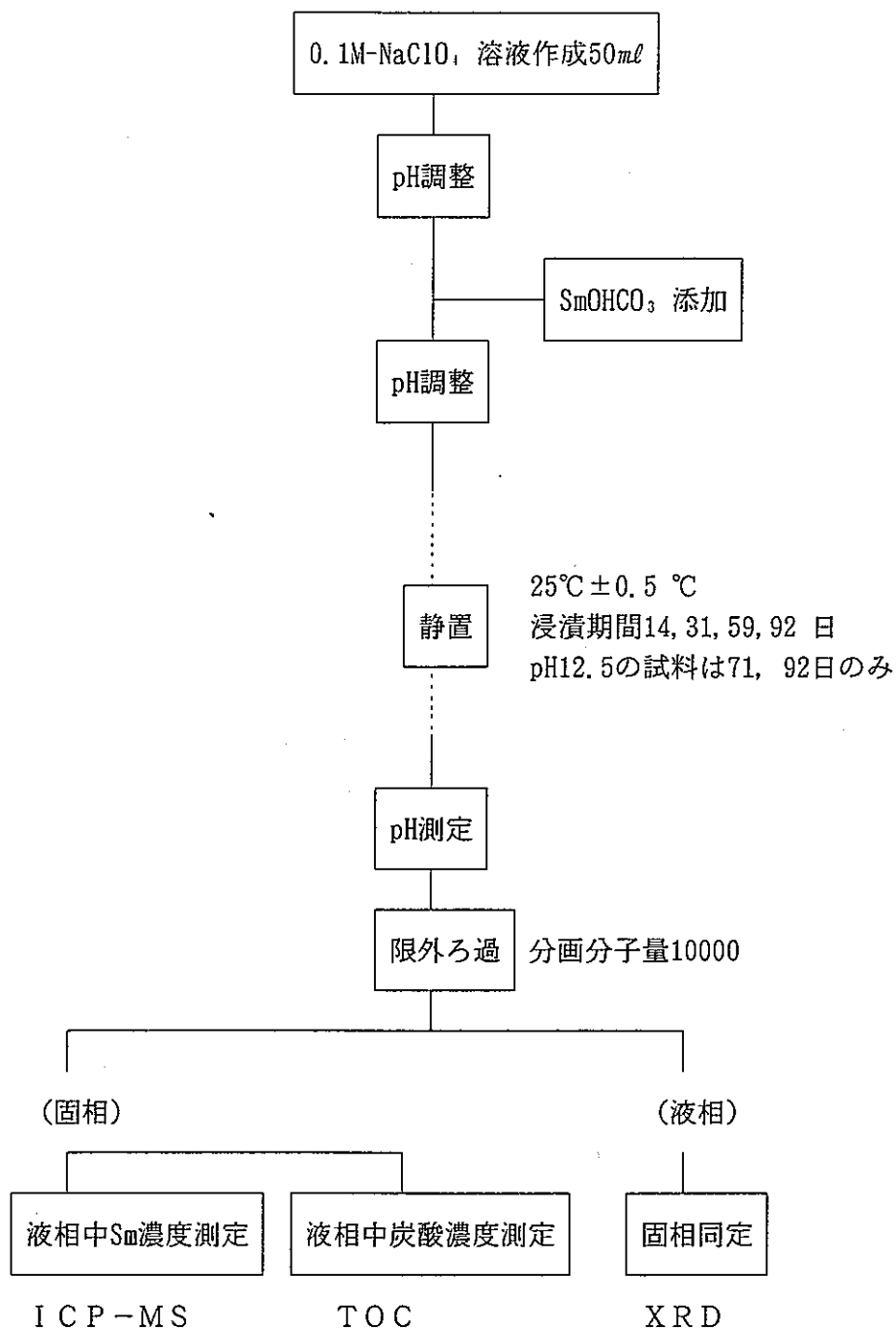


図3 SmOHCO₃ 溶解度測定試験フロー (未飽和側)
操作はすべて大気中で行った。

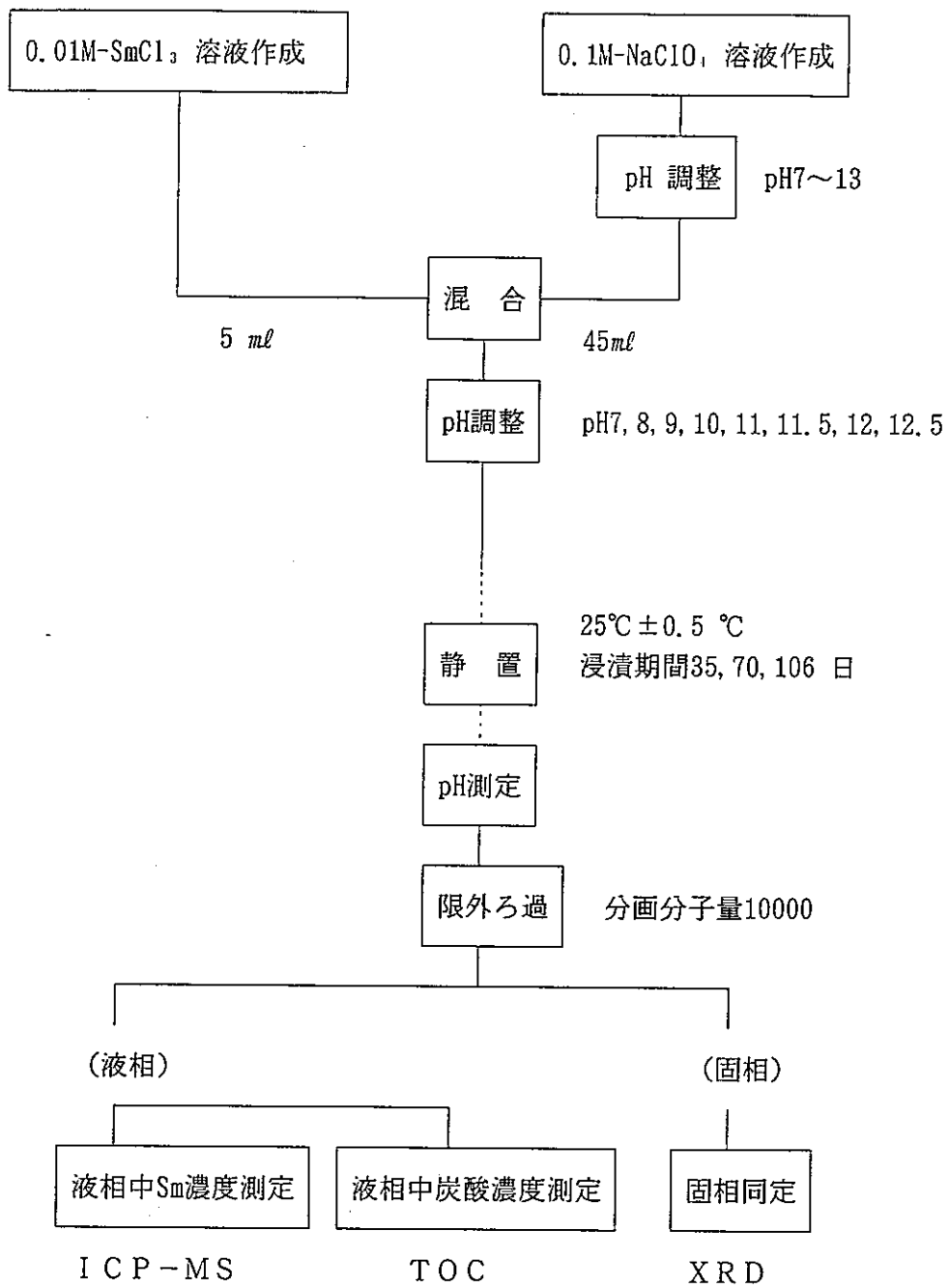
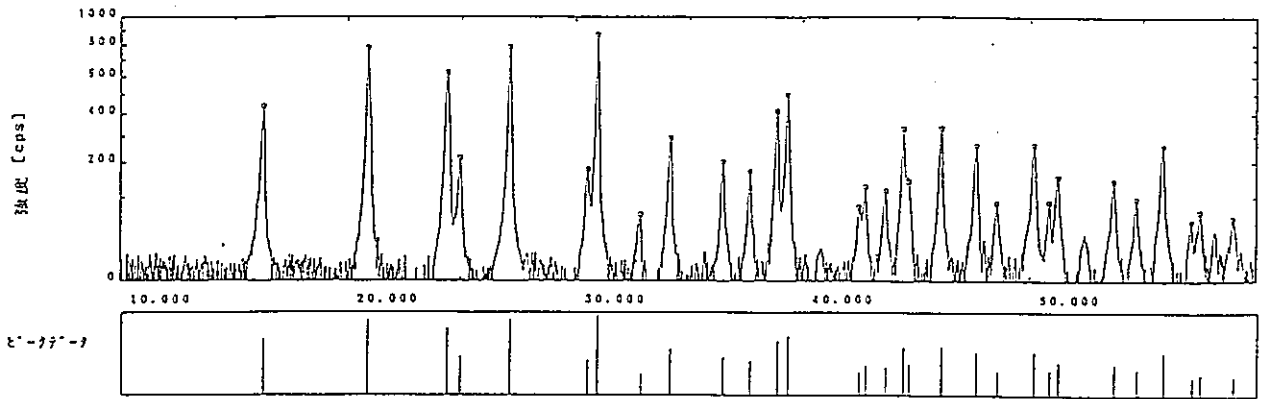
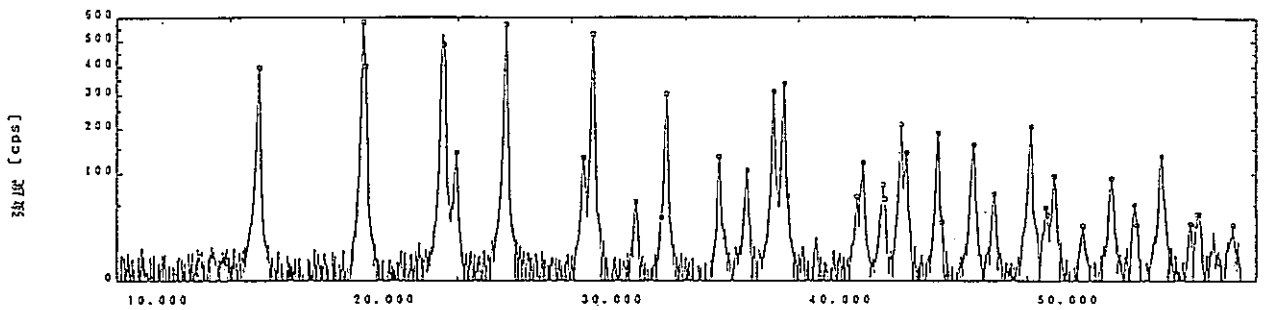


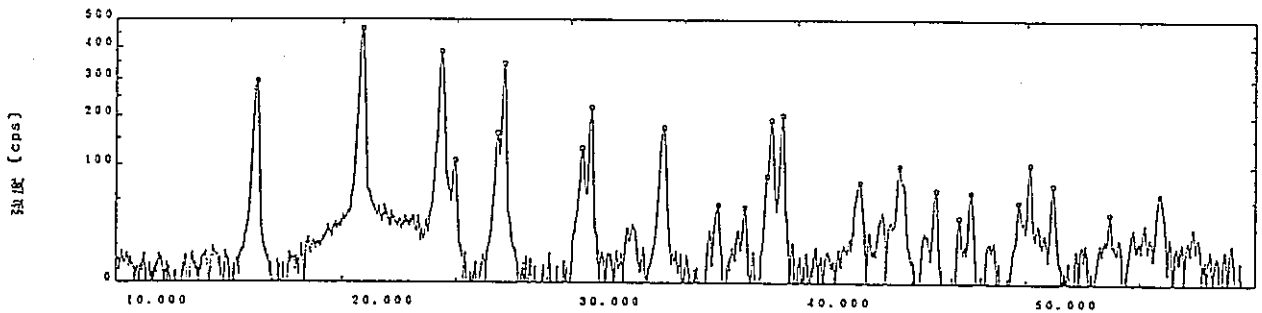
図4 SmOHCO_3 溶解度測定試験フロー（過飽和側）
操作はすべて大気中で行った。



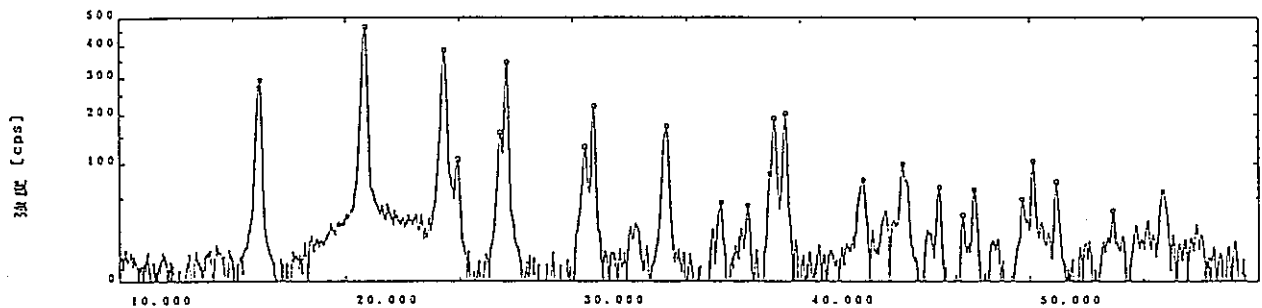
浸漬前の固相のXRDスペクトル



浸漬後のpH 5.78

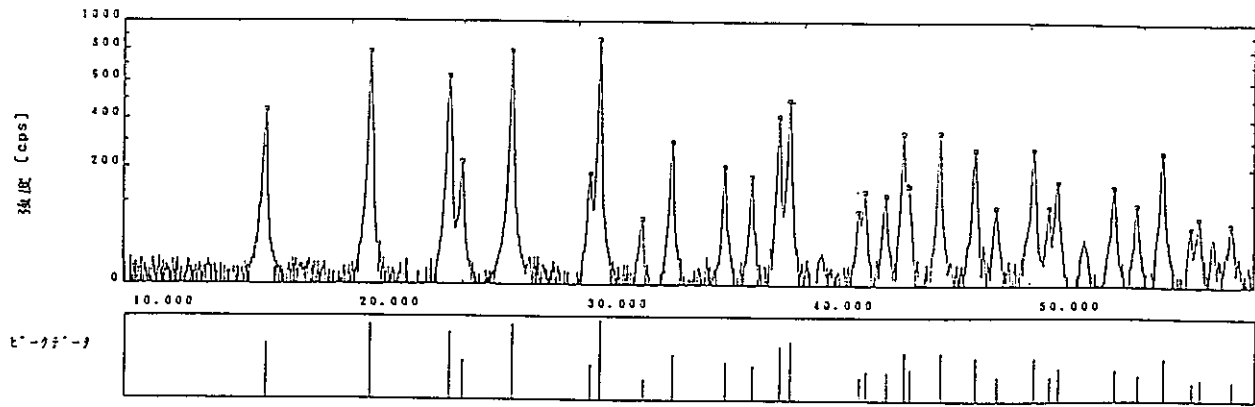


浸漬後のpH 7.86

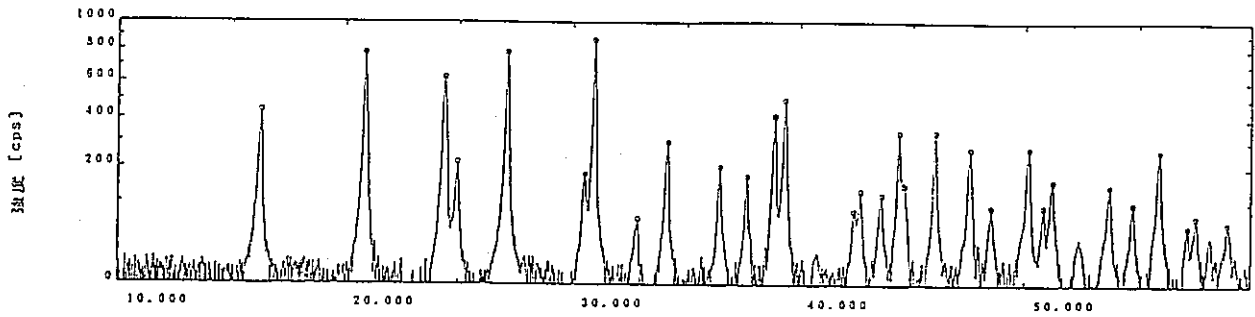


浸漬後のpH 11.77

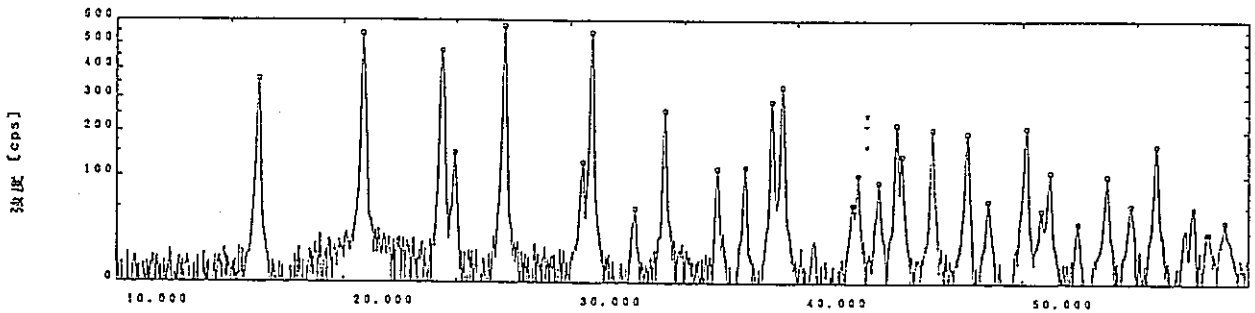
図5-1 浸漬後の固相のXRDスペクトル (未飽和側 浸漬期間14日)



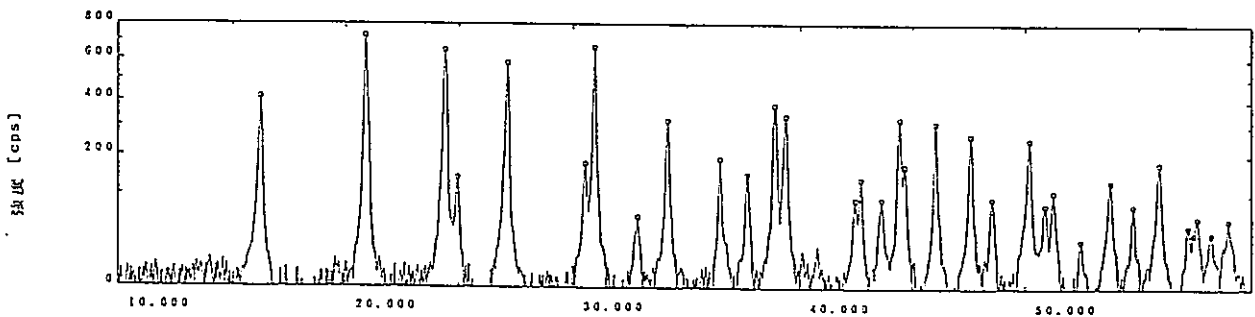
浸漬前の固相のXRDスペクトル



浸漬後のpH 5.81

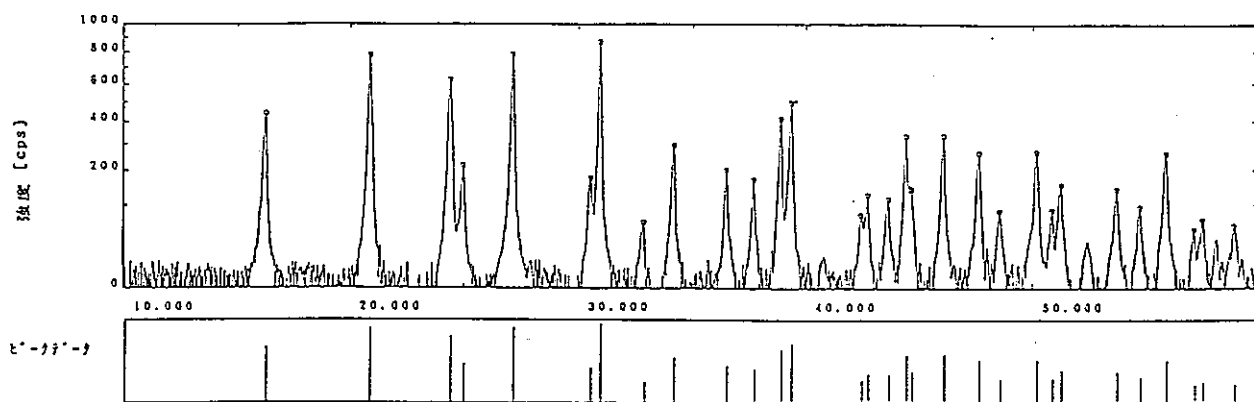


浸漬後のpH 7.27

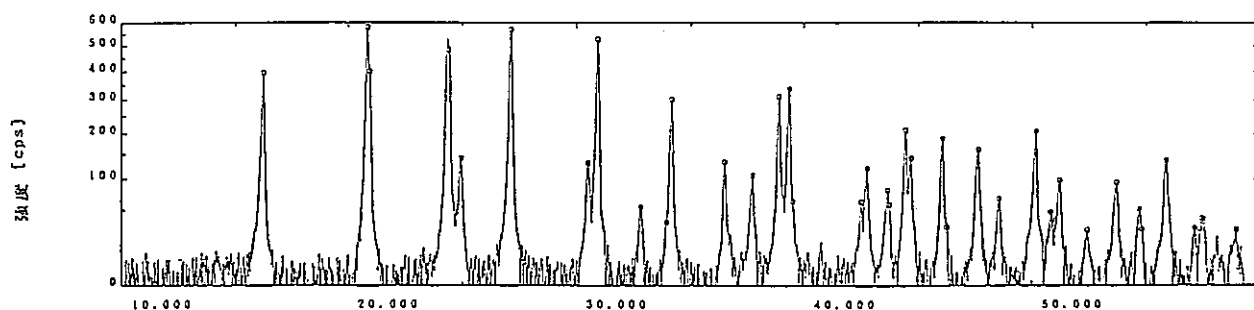


浸漬後のpH 10.57

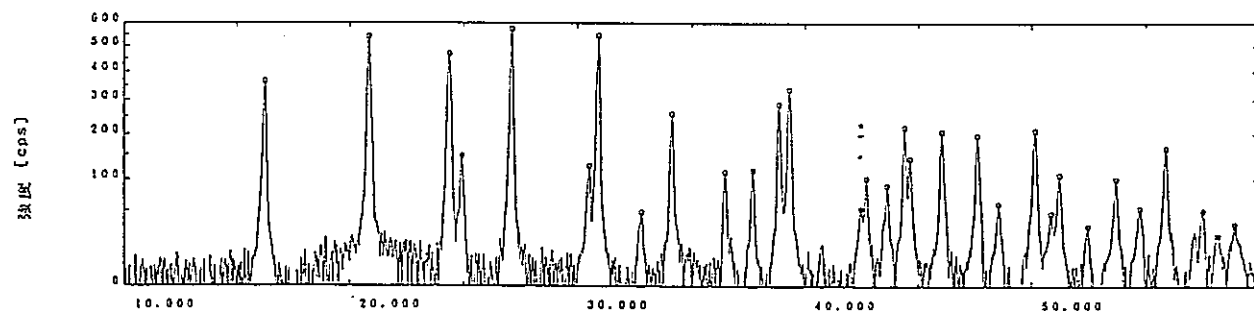
図5-2 浸漬後の固相のXRDスペクトル (未飽和側 浸漬期間31日)



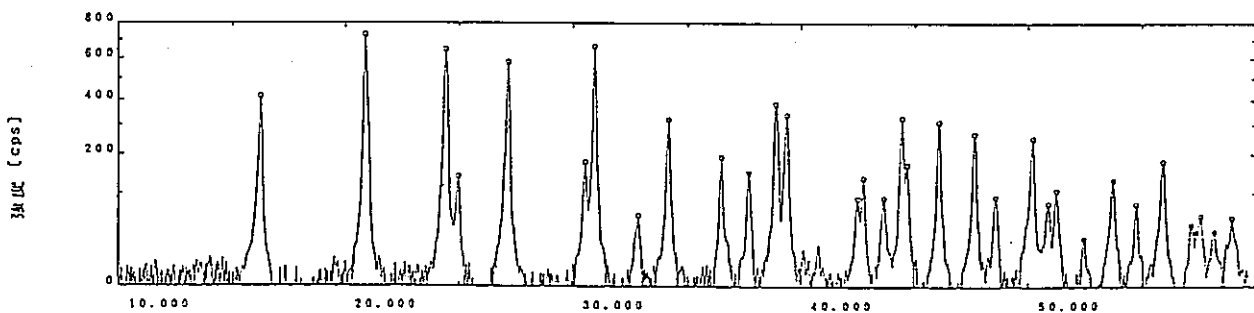
浸漬前の固相のXRDスペクトル



浸漬後のpH 6.01



浸漬後のpH 7.48



浸漬後のpH 9.26

図 5 - 3 浸漬後の固相のXRDスペクトル (未飽和側 浸漬期間 59日)

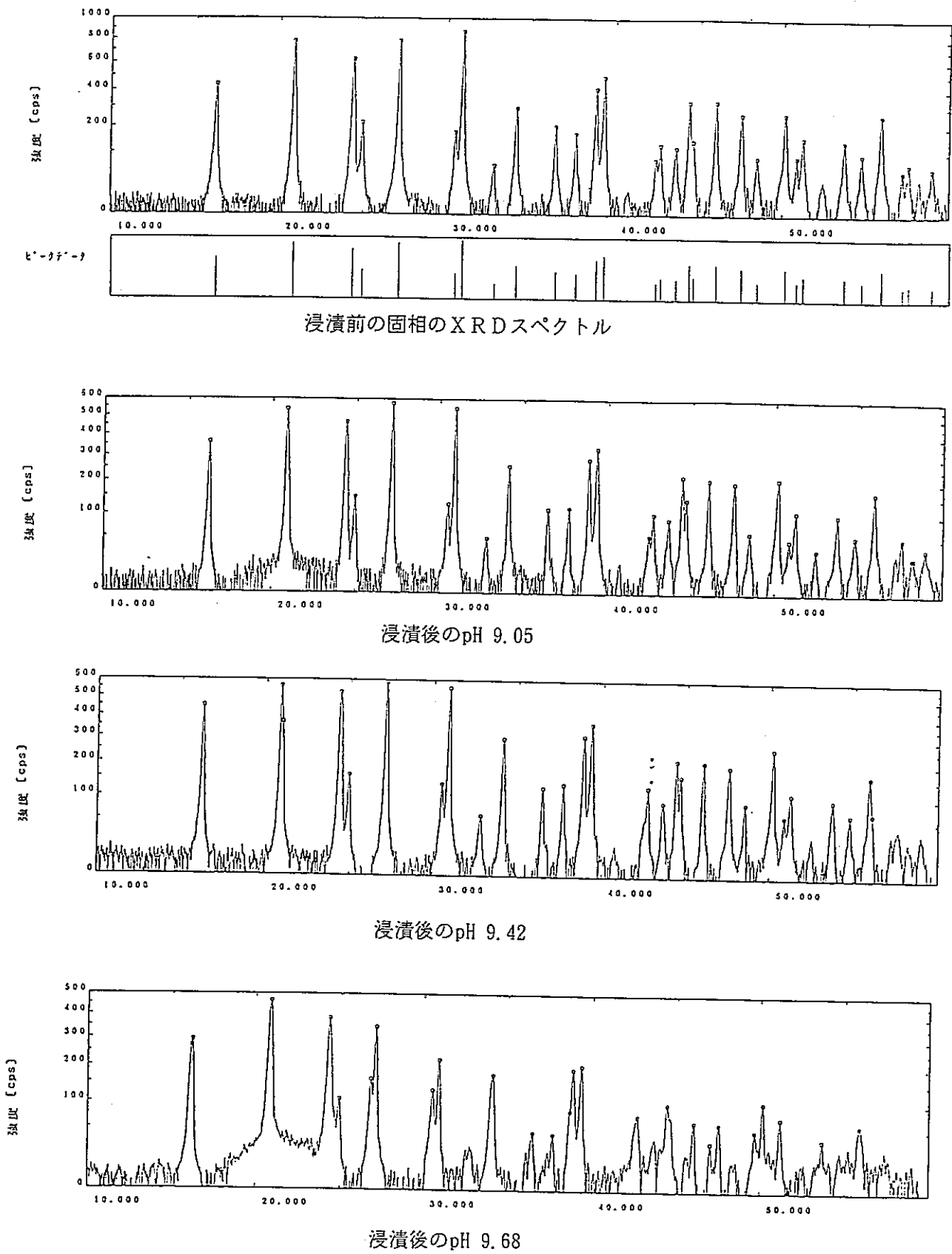
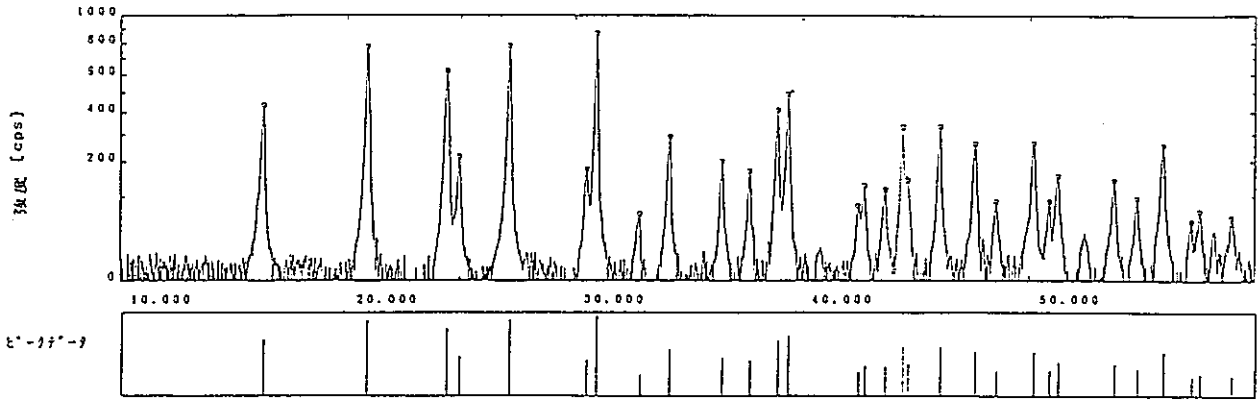
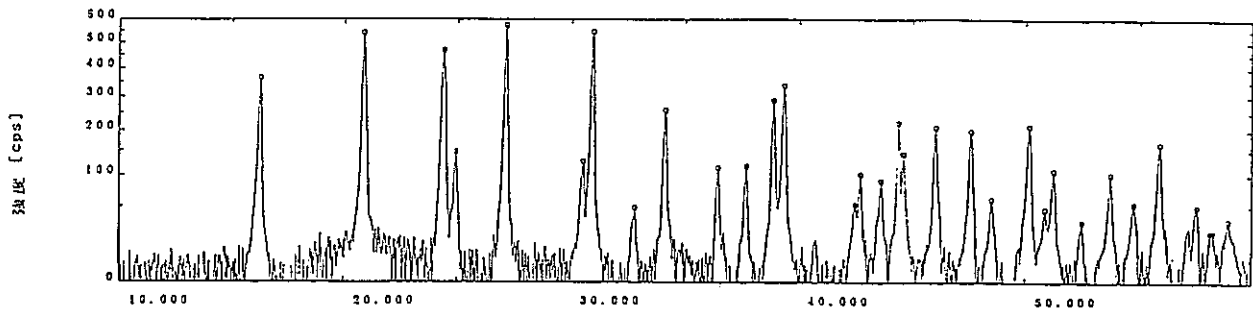


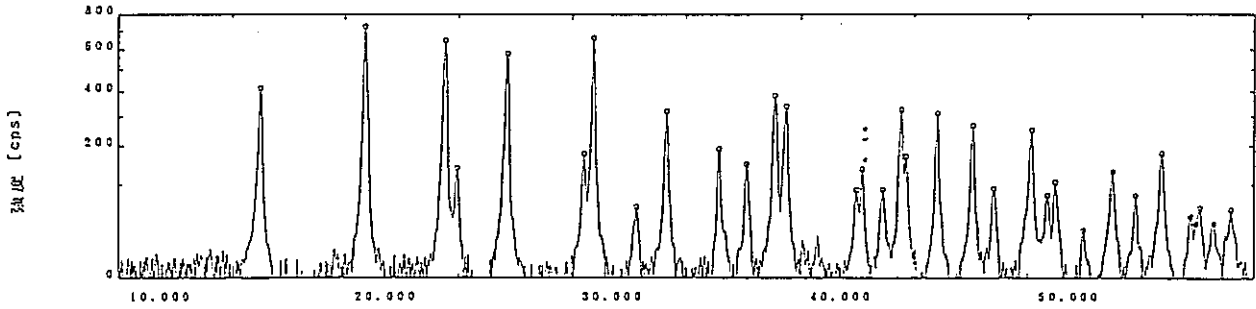
図5-4 浸漬後の固相のXRDスペクトル (未飽和側 浸漬期間71日)



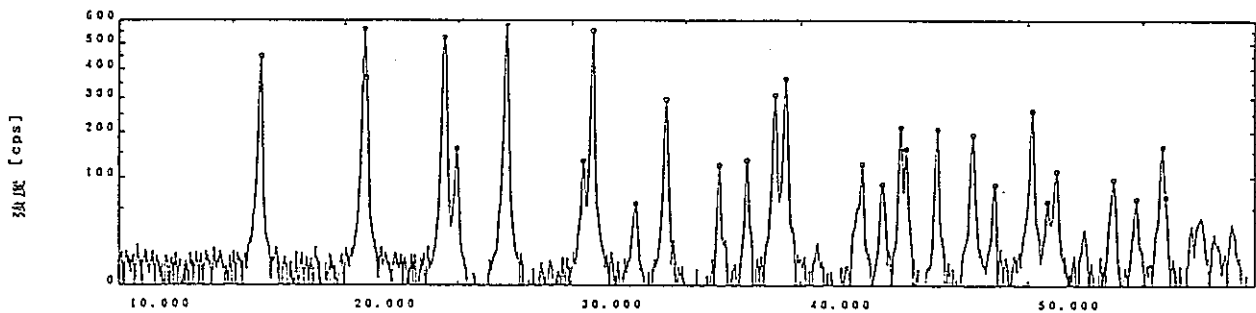
浸漬前の固相のXRDスペクトル



浸漬後のpH 5.94

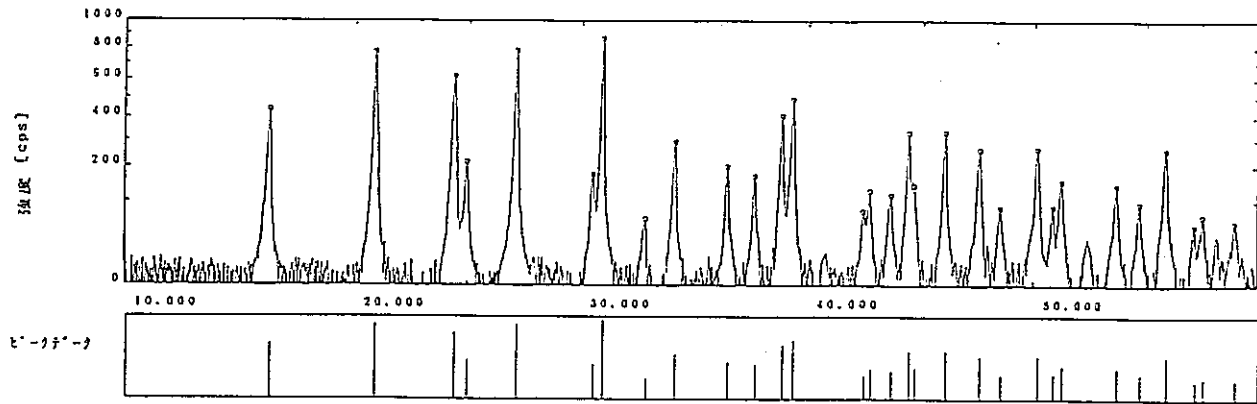


浸漬後のpH 7.53

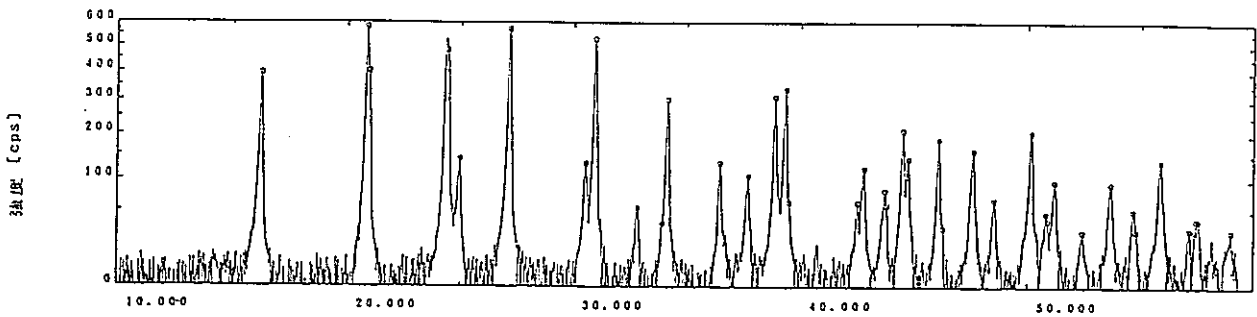


浸漬後のpH 9.24

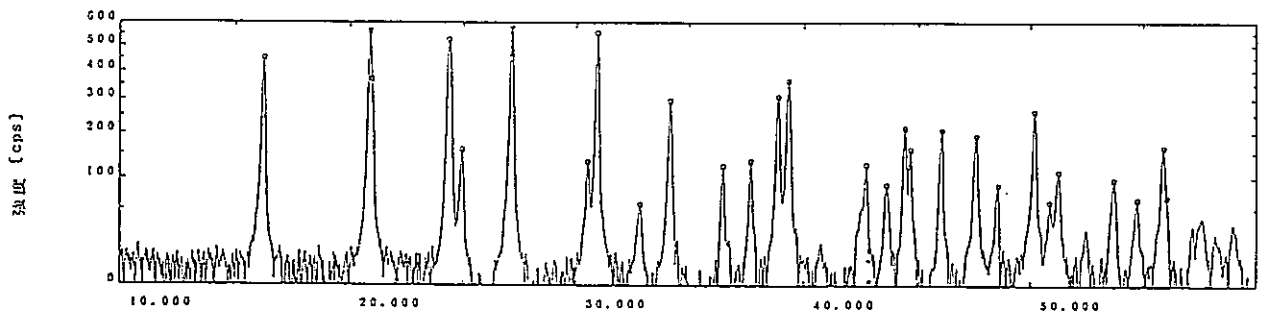
図5-5 浸漬後の固相のXRDスペクトル (未飽和側 浸漬期間92日)



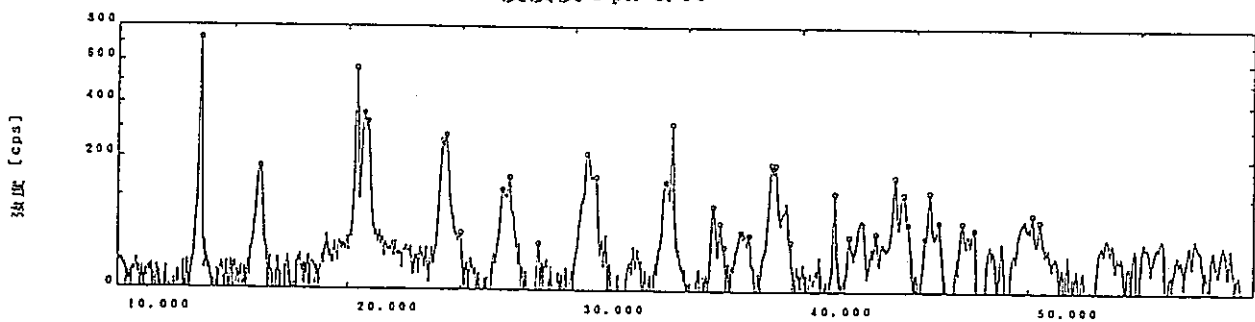
浸漬前の固相のXRDスペクトル



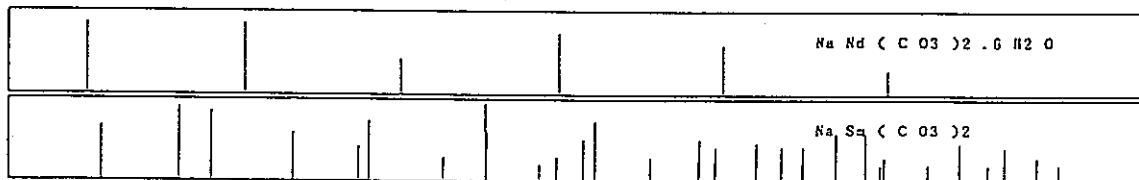
浸漬後のpH 6.10



浸漬後のpH 8.96

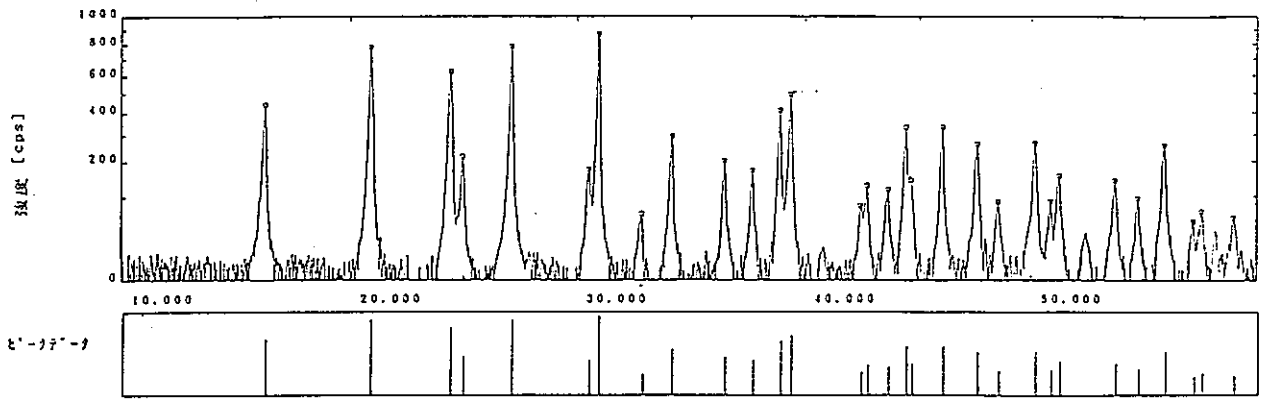


浸漬後のpH 9.62

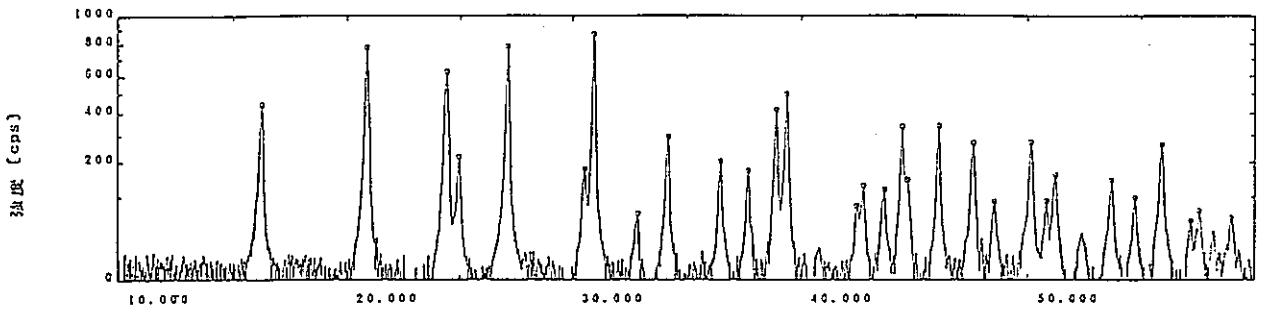


Reference Data

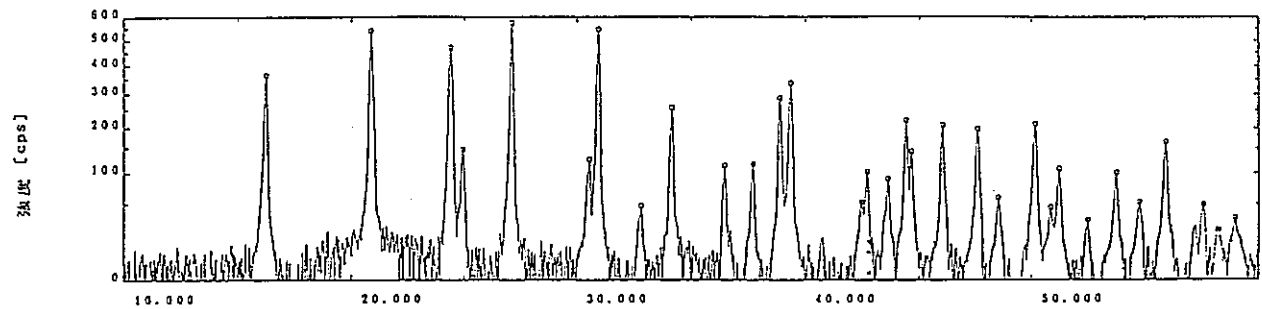
図5-6 浸漬後の固相のXRDスペクトル (過飽和側 浸漬期間35日)



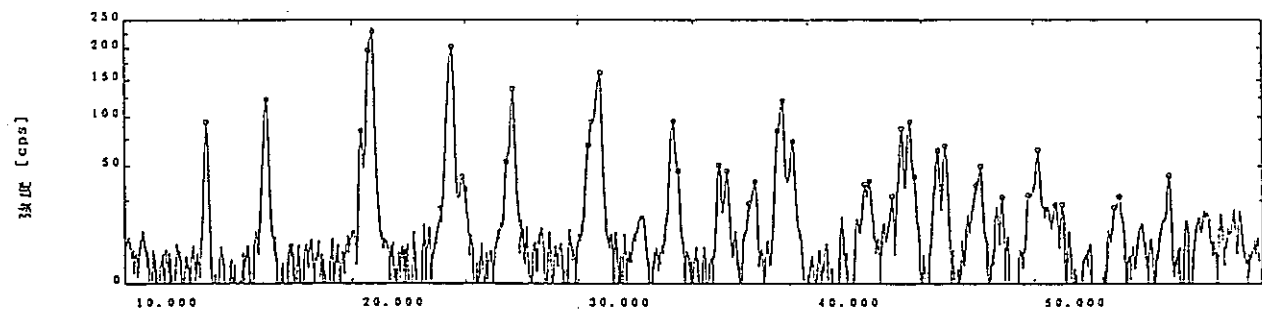
浸漬前の固相のXRDスペクトル



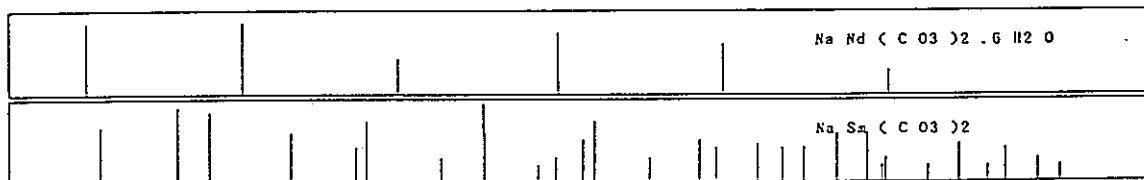
浸漬後のpH 6.06



浸漬後のpH 9.10

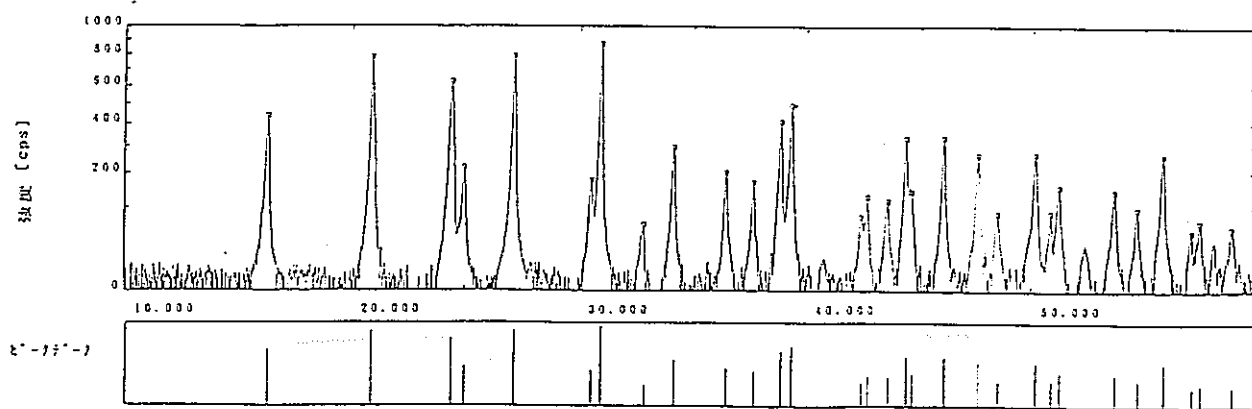


浸漬後のpH 9.52

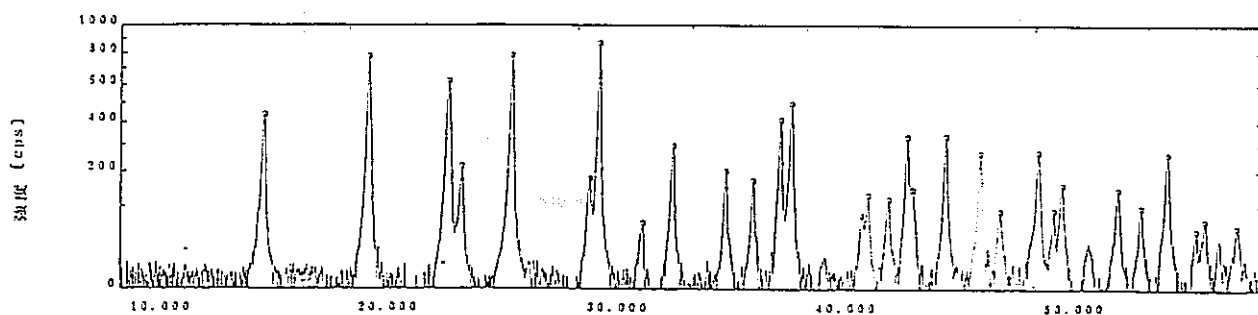


Reference Data

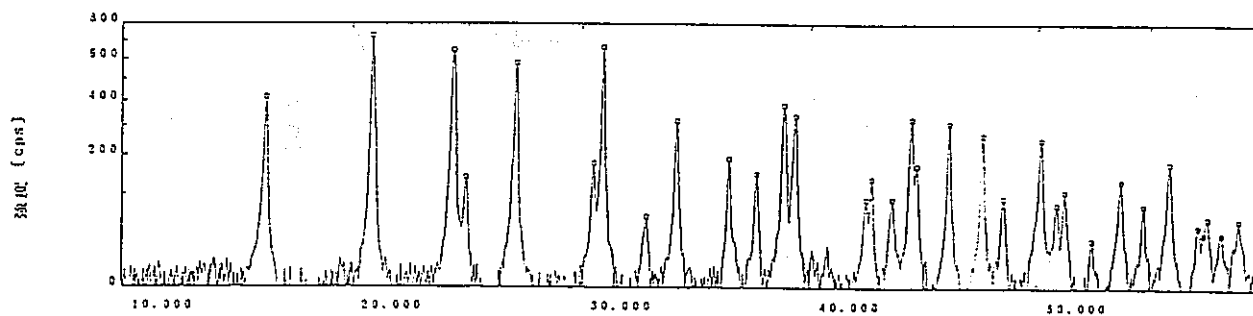
図5-7 浸漬後の固相のXRDスペクトル (過飽和側 浸漬期間70日)



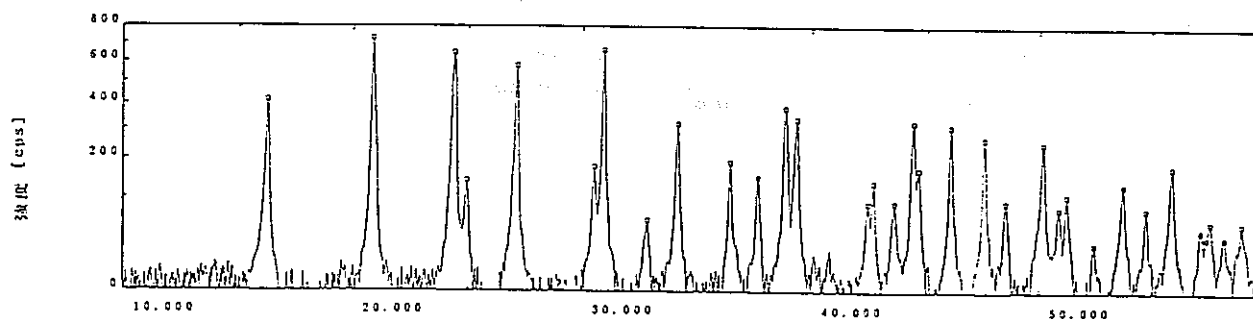
浸漬前の固相のXRDスペクトル



浸漬後のpH 5.74



浸漬後のpH 7.58



浸漬後のpH 9.28

図5-8 浸漬後の固相のXRDスペクトル (過飽和側 浸漬期間106日)

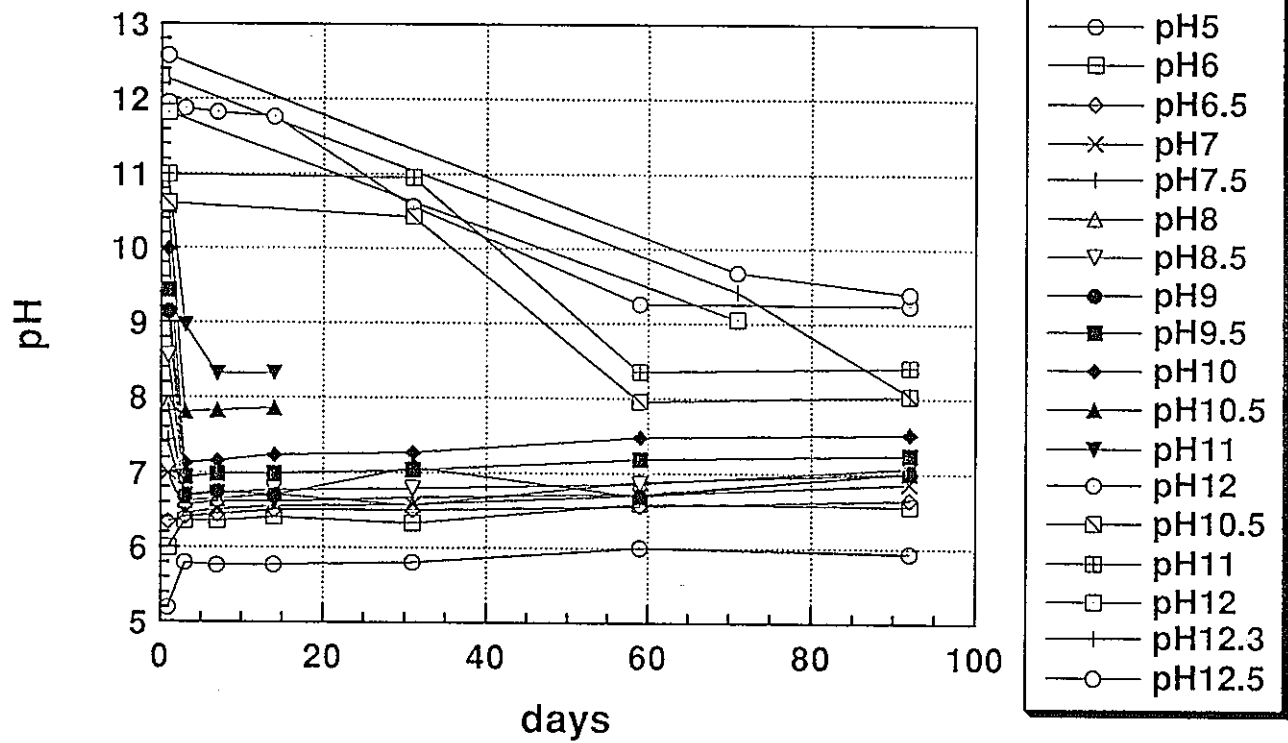


図 6-1 浸漬期間中のpH変化(未飽和側)

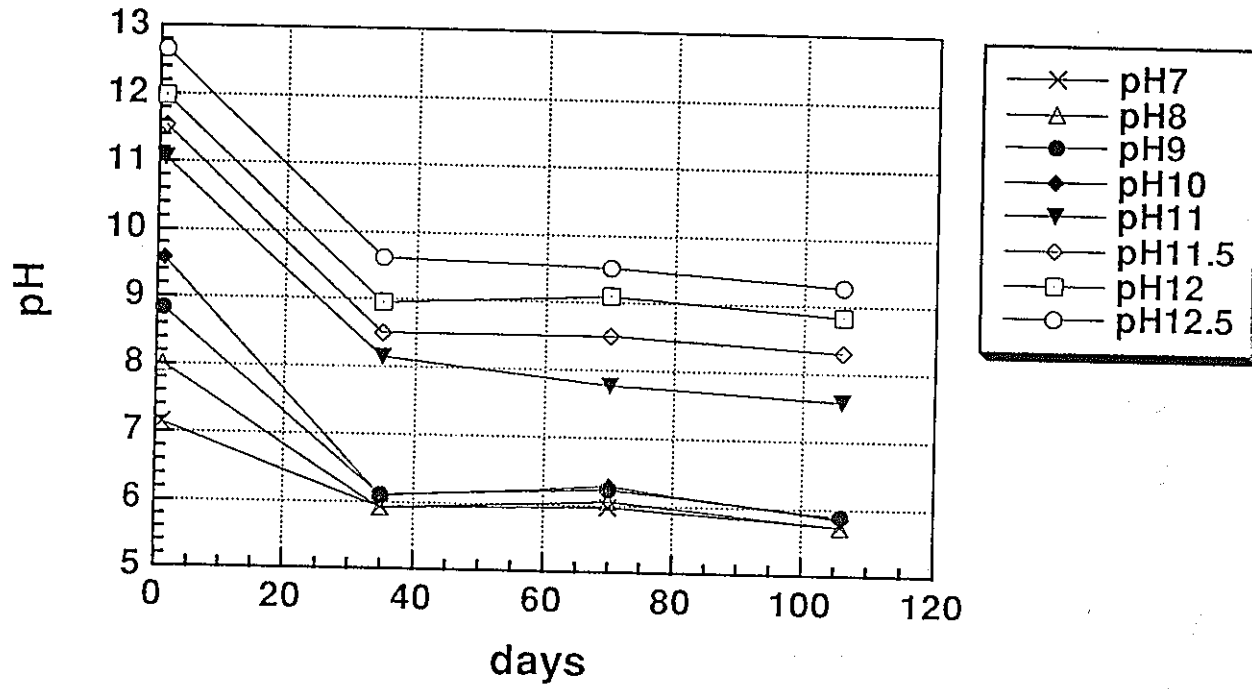


図 6-2 浸漬期間中のpH変化 (過飽和側)

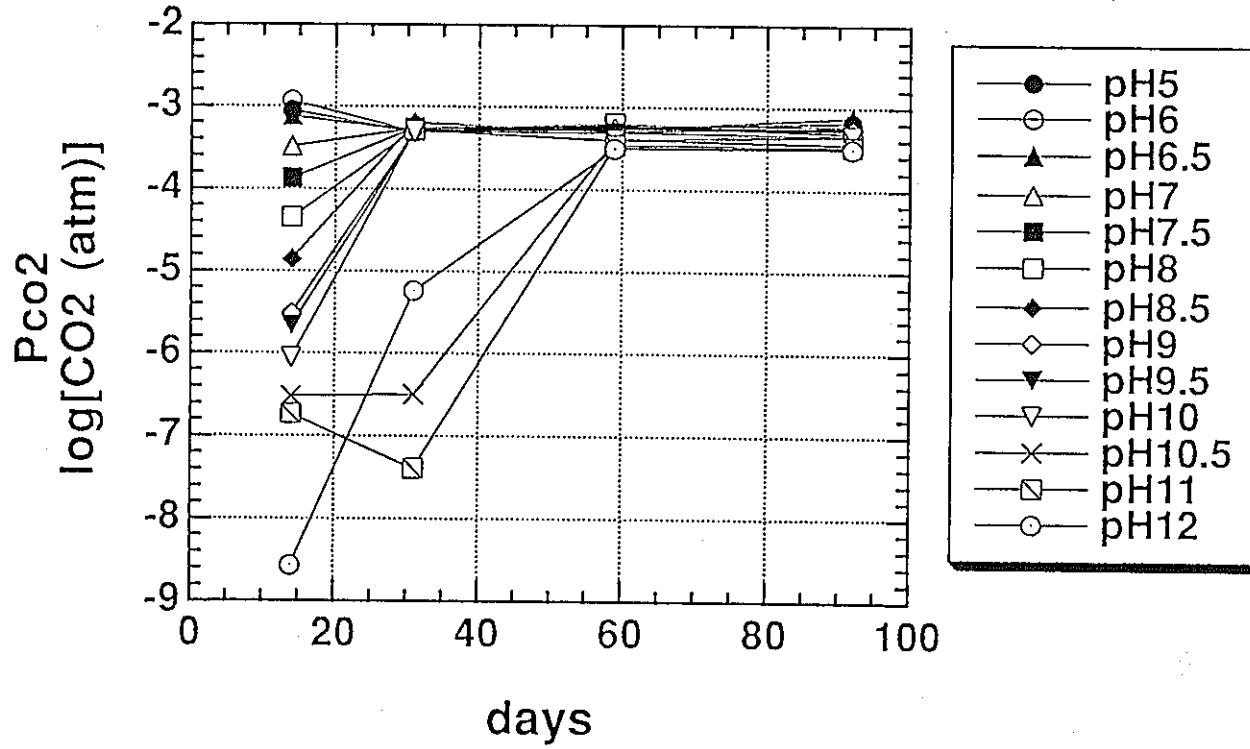


図7-1 浸漬期間中の P_{CO_2} 変化
(未飽和側)

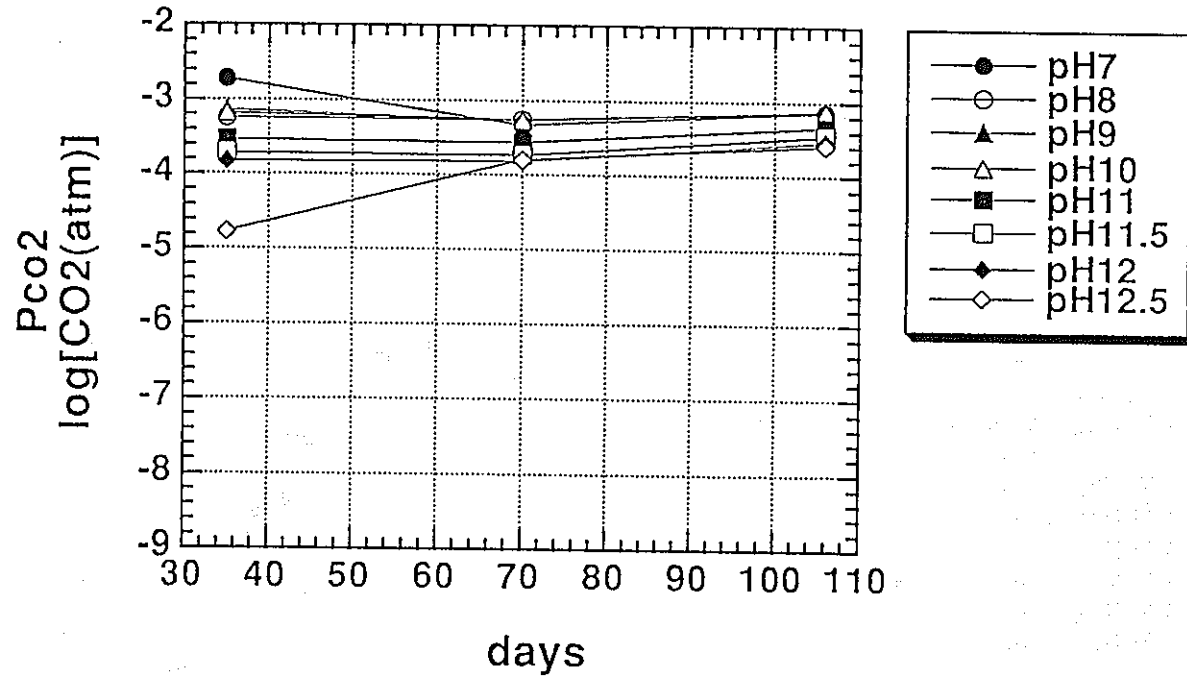


図 7-2 浸漬期間中の Pco_2 変化
(過飽和側)

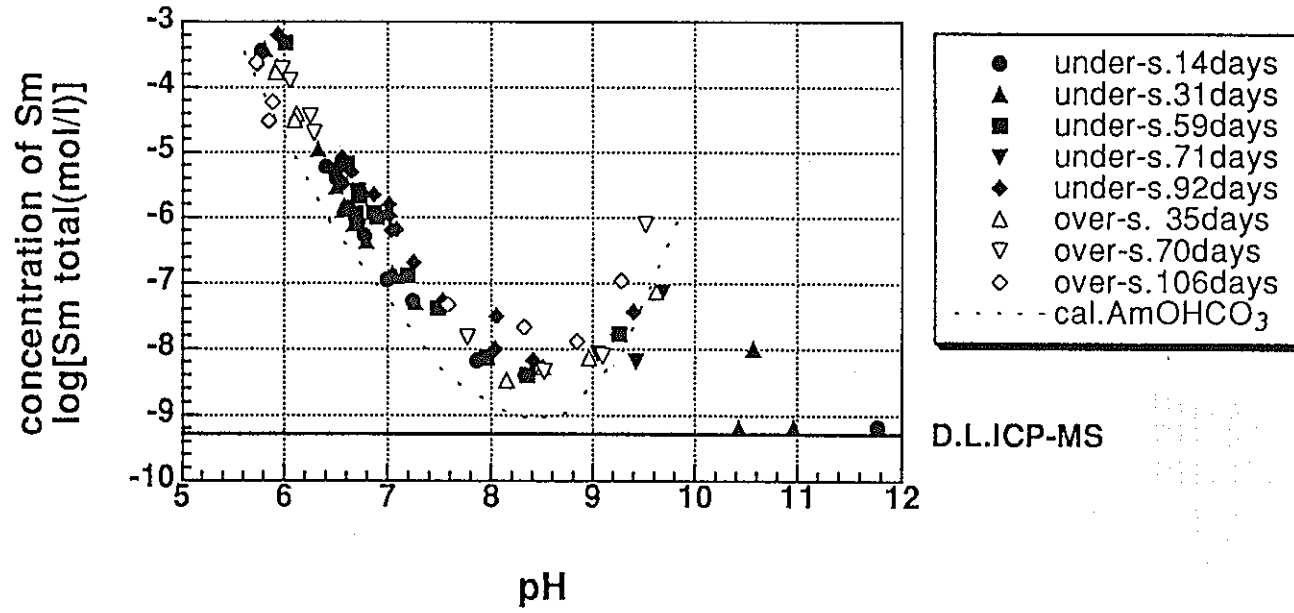


図8 SmOHCO₃の溶解度測定結果

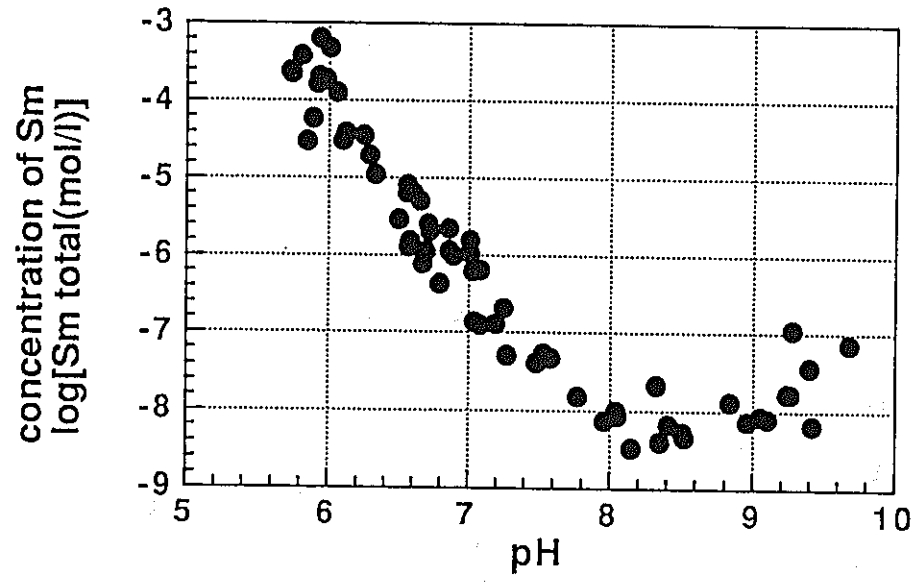


図9 平衡定数の計算で用いたデータ
SmOHCO₃の溶解度測定結果

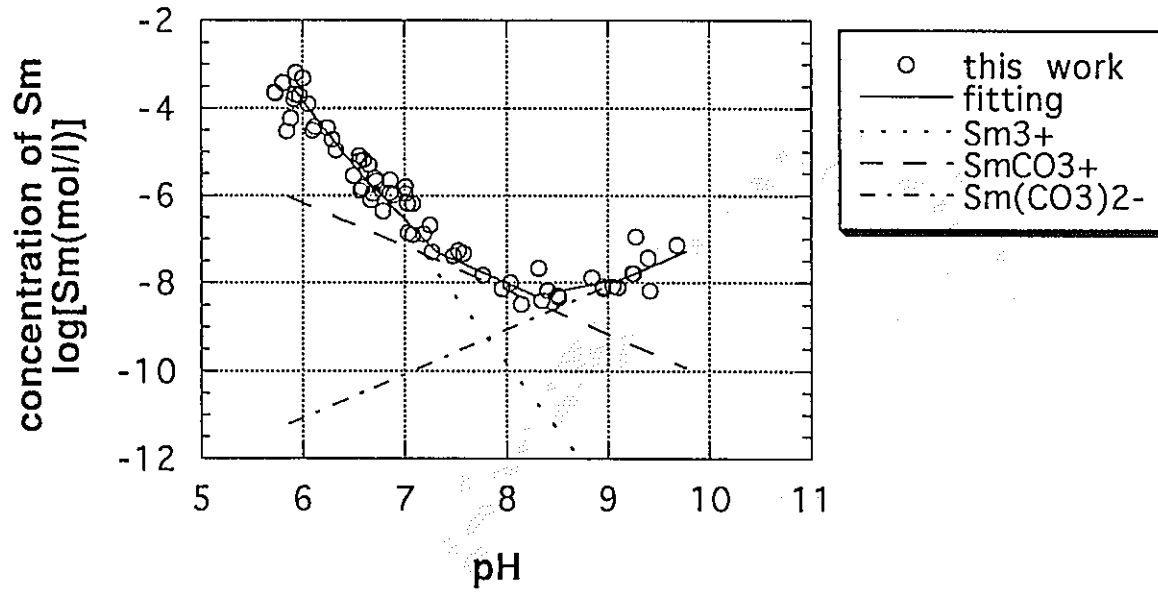


図10 本研究で得られたSmOHCO₃の溶解度