

# 低二酸化炭素雰囲気下における水酸化サマリウム の溶解度測定及び加水分解定数の算出

1995年9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 4-33, Muramatsu, Tokai-Mura, Nakagun, Ibaraki-Ken 319-11, Japan.

動力炉・核燃料開発事業団

(Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation) 1995

## 低二酸化炭素雰囲気下における水酸化サマリウムの溶解度測定及び加水分解定数の算出

報告者 澁谷早苗\* , 澁谷朝紀\*  
吉川英樹\* , 油井三和\*

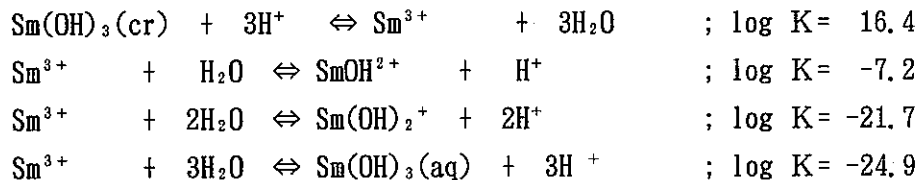
## 要旨

高レベル廃棄物地層処分システムにおける核種移行評価においては、信頼性の高い熱力学データを整備することが重要となる。我々は、地層処分条件下における核種の溶解度を評価するために、処分条件を模擬した系における溶解度測定を行うことによって熱力学データを取得してきた。本研究においては、高レベル廃棄物中に核分裂生成物(FP)として大量に含まれるサマリウムについて、水酸化物の熱力学データを求めることを目的として溶解度測定試験を行ったので、結果を報告する。

溶解度測定試験条件は以下のとおりである。

雰囲気; Ar, 99.99%以上 (CO<sub>2</sub>分圧 <1ppm, O<sub>2</sub>分圧 <1ppm) 雰囲気制御グローブボックス中  
温度 ; 24~27℃ , 平衡期間 ; 14~100 日 (未飽和側), 28~106 日 (過飽和側) ,  
イオン強度 ; I=0.1 (NaClO<sub>4</sub>により調整) , pH範囲 ; pH 4 ~12 ,

溶解度測定結果から推定された水酸化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。



---

\* : 環境技術開発部 地層処分開発室

Solubility measurements of samarium hydroxide under low CO<sub>2</sub> concentration System.

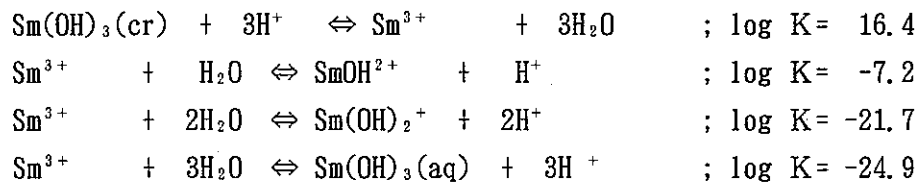
Sanae Shibutani\* , Tomoki Shibutani\* , Hideki Yoshikawa\* , Mikazu Yui \*

abstract

The development of thermodynamic data base is the fundamental requirement for performance assessment of the geological disposal system for high level radioactive waste. We have carried out solubility measurements of samarium hydroxide and derived to the formation constants of them.

Solubility measurements were carried out under low CO<sub>2</sub> concentration system, Ar atmosphere( Ar>99.99%, CO<sub>2</sub><1ppm, O<sub>2</sub><1ppm), temperature; 24~27°C, aging period; 14-100days from undersaturation, 28-106days from oversaturation , ionic strength; I=0.1 and pH=4-12.

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. $\text{Sm}(\text{OH})_3$ 溶解度測定 .....	1
2-1. 目的 .....	1
2-2. 水酸化サマリウム合成 .....	2
2-3. 溶解度測定試験 .....	2
2-3-1. 未飽和側からの溶解度測定 .....	2
2-3-2. 過飽和側からの溶解度測定 .....	3
2-4. 試験結果 .....	3
3. 水酸化サマリウムの加水分解反応とその平衡定数の導出 .....	4
4. 考察 .....	5
5. まとめ .....	7
6. 謝辞 .....	8
参考文献 .....	8

## 表目次

表 1	サマリウムについての熱力学データセット	1
表 2	試験で使用了した機器及び試薬	9
表 3	本研究で得られた水酸化サマリウムの加水分解平衡定数	10
表 4	サマリウム加水分解化学種の生成定数の比較	10

## 図目次

図 1	$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr})$ の合成及び溶解度測定試験操作 (未飽和側)	11
図 2	合成した $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr})$ の X R D スペクトル	12
図 3	$\text{Sm}(\text{OH})_3$ 溶解度測定試験操作 (過飽和側)	13
図 4	$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr})$ 溶解度 pH 依存性	14
図 5	$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr})$ 溶解度に対する解析結果	15

## 別添資料

$\text{Sm}(\text{OH})_3$ 溶解度測定結果	16
----------------------------------	----

## 低二酸化炭素雰囲気下における水酸化サマリウムの溶解度測定及び加水分解定数の算出

## 1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムにおける核種移行評価においては、信頼性の高い熱力学データを整備することが重要となる。我々は、地層処分条件下における核種の溶解度を評価するために、処分条件を模擬した系における溶解度測定を行うことによって熱力学データを取得してきた。本研究においては、高レベル廃棄物中に核分裂生成物（FP）として大量に含まれるサマリウムについて水酸化物の熱力学データを求めることを目的として溶解度測定試験を行ったので結果を報告する。

2. Sm(OH)<sub>3</sub> 溶解度測定

## 2-1. 目的

高レベル放射性廃棄物中には、核分裂生成物（FP）の一つとしてサマリウムが大量に含まれている。しかし、現在は、表1に示すような熱力学データセット<sup>(1)</sup>しか存在しないため、サマリウムについての信頼性の高い核種移行評価ができない状況にある。本研究では、サマリウムの水酸化物の溶解度を測定し、より詳細な熱力学データを取得することを目的とする。

表1 サマリウムについての熱力学データセット<sup>(1)</sup>

	反応式	log (平衡定数)
固相種	$\text{Sm}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Sm}^{3+} + 3\text{OH}^-$	16.500
	$\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \rightleftharpoons 2\text{Sm}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-}$	-26.750
	$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Sm}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$	-9.800
液相種	$\text{Sm}^{3+}$ (Master species)	0.000
	$\text{Sm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SmOH}^{2+} + \text{H}^+$	-7.900
	$\text{Sm}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{SmSO}_4^+$	3.540

## 2-2. 水酸化サマリウム合成

水酸化サマリウムの合成方法は牧野らの報告している水酸化ネオジムの合成方法<sup>(2)</sup>を参考にした。合成操作を図1に示した。使用した機器及び試薬を表2に示した。

気相中の二酸化炭素の影響を避けるため、水酸化サマリウムの合成は二酸化炭素濃度を低く制御した雰囲気制御グローブボックス中で行った。合成に使用した蒸留水は全て二段蒸留水を雰囲気制御グローブボックス中で24時間以上アルゴンを通気して溶存二酸化炭素を除去したものであった。以下、精製水と記す。NaOHは雰囲気制御グローブボックス中で市販のNaOH特級試薬の表面の炭酸ナトリウムを精製水で洗い落とししたものを用いた。以下、このNaOHを精製水に溶解したものをNaOH水溶液と記す。

0.1mol/lのSmCl<sub>3</sub>水溶液50mlにNaOH水溶液を添加し、pH12に調整した。水酸化サマリウムのゲル状沈澱が生成した混合液をホットプレート上で約70℃に保ちながら、約12時間沈澱の熟成を行った。沈澱熟成後、分画分子量300,000のメンブランフィルター(アミコン(株)製)で固液分離を行い、固相をpH9のNaOH水溶液で二回、精製水で一回洗浄した後、雰囲気制御グローブボックス中で24時間以上自然乾燥させた。乾燥後、X線回折分析装置(以下「XRD」という。)を用いて合成した水酸化サマリウムの同定を行い、Sm(OH)<sub>3</sub>(cr)であることを確認した。図2にXRDスペクトルを示す。

## 2-3. 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溶解度に対して未飽和側及び過飽和側からの溶解度測定を行った。

試験は、二酸化炭素の影響によりサマリウム炭酸塩が生成するのを防ぐため、すべて二酸化炭素を1ppm以下に制御した雰囲気制御グローブボックス中で行った。

### 2-3-1. 未飽和側からの溶解度測定

精製水にNaClO<sub>4</sub>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HClO<sub>4</sub>もしくはNaOH水溶液を加えてpHを調整しておき、合成したSm(OH)<sub>3</sub>(cr)粉末約20mgを添加後、それぞれのpHになるように再調整を行った。その後、所定期間静置し固相の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10,000限外ろ過器(アドバンテック(株)製 USY-1)を用いて固液分離を行った。試料溶液にSm(OH)<sub>3</sub>(cr)を加えてから固液分離までの実験系の温度は、24~27℃であった。固液分離後の固相は、XRDにより同定を行った。液相は誘導結合プラズマ質量分析装置(以下「ICP-MS」という。)によりサマリウム濃度の測定を行った。(実験フロー図1参照)実験条件を以下にまとめて示した。

使用した機器及び試薬を表2に示した。



浸漬から固液分離までの温度：24～27℃  
固相 :  $\text{Sm}(\text{OH})_3$  (cr)約20mg  
液相 : 0.1M- $\text{NaClO}_4$  水溶液 50 ml  
気相 : Ar 99.99% 以上 ( $\text{CO}_2$ 分圧 <1ppm,  $\text{O}_2$ 分圧<1ppm)  
pH範囲：4～12 ( $\text{HClO}_4$ , NaOHで調整)  
浸漬期間：14, 33, 63, 100日間  
浸漬容器：ガラス製試験管  
試料数 : 全43試料 (N = 1)

### 2-3-2. 過飽和側からの溶解度測定

精製水に $\text{NaClO}_4$ 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 $\text{HClO}_4$ もしくはNaOH水溶液を加えてpHを調整しておき、0.01 mol/lの塩化サマリウム水溶液 5mlを添加後、それぞれのpHになるように再調整を行った。その後、所定期間静置し固相の熟成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10,000の限外ろ過器(アドバンテック(株)製 USY-1)を用いて固液分離を行った。試料溶液に $\text{SmCl}_3$ 溶液を加えてから固液分離を行うまでの実験系の温度は、24～27℃であった。固液分離後の固相は、XRDにより同定を行った。液相はICP-MSにより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。使用した機器及び試薬を表2に示した。

浸漬から固液分離までの温度：24～27℃  
液相 : 0.1mol/l- $\text{NaClO}_4$  水溶液 45 ml  
          0.01mol/l- $\text{SmCl}_3$  水溶液 5 ml  
気相 : Ar 99.99% 以上 ( $\text{CO}_2$ 分圧 <1ppm,  $\text{O}_2$ 分圧<1ppm)  
pH範囲：5～12 ( $\text{HClO}_4$ , NaOHで調整)  
浸漬期間：28, 63, 106 日間  
浸漬容器：ガラス製試験管  
試料数 : 全22試料 (N = 1)

### 2-4. 試験結果

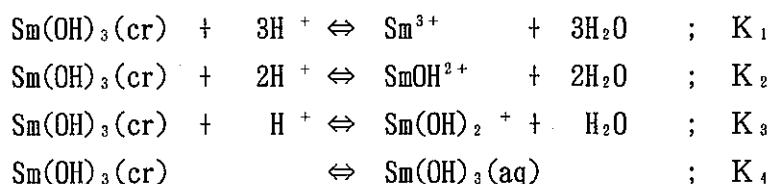
所定期間浸漬後のpH, 液中サマリウム濃度, 固相の状態を添付資料に示す。本研究においては、未飽和側からの溶解度測定で、浸漬期間14日の浸漬後pHが9.27以上の試料の固相の状態は非晶質であった。浸漬期間が長くなるにつれ結晶質へと変化してゆき、浸漬期間1カ月以上ではほとんどの試料が結晶質の水酸化サマリウムとなった。過飽和側

からの溶解度測定では、初期pHが約8, 9, 10の試料のみ結晶質水酸化サマリウム<sup>3+</sup>の生成を示し、これよりも低pH側では固相の生成が確認されず、またこれより高pH側では非晶質の水酸化サマリウムしか確認されなかった。ただし、初期pHが約8の試料でも結晶質水酸化サマリウムが生成しない場合もあった。このことは、水酸化サマリウムの生成及び結晶化に時間, pH が関係することを示唆するものである。ただし、地層処分システムにおける核種移行研究での時間スパンは年オーダーであること、また、ニアフィールド環境におけるpH範囲はベントナイトの緩衝作用によりpH7 ~10に保持されると考えられている<sup>(4)</sup> ことから、地層処分条件下におけるサマリウムの溶解度制限固相として、非晶質ではなく結晶質の水酸化サマリウムが挙げられる。よって、結晶性水酸化サマリウムについて加水分解平衡定数を算出することとし、浸漬後の固相が非晶質性水酸化サマリウムであった試料は、解析に供しなかった。浸漬後の固相がSm(OH)<sub>3</sub>(cr)であった試料の液中サマリウム濃度のpH依存性を図4に示す。これによると、pHの増加に従ってサマリウム濃度が減少し、pH9以上では一定になることが確認された。この傾向は、水酸化ネオジムの溶解度<sup>(2)</sup>の傾向とよく似ている。

### 3. 水酸化サマリウムの加水分解反応とその平衡定数の導出

図4によると、pHに対する液中サマリウム濃度の傾きは-3~-0であることから、水酸化サマリウムの加水分解反応を以下のように仮定した。

高pH領域での存在が報告されているSm(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup><sup>(5)</sup>などの高次加水分解化学種の生成については、それを示唆する高pH側での溶解度の立ち上がりは本試験では確認されなかったため、生成を仮定せずに解析を進めることとした。



以上のそれぞれの加水分解反応に対する平衡定数をK<sub>1</sub> ~ K<sub>4</sub>とおくと、液相中の全サマリウム濃度(Smtotal)は以下の式で表される。

$$\begin{aligned} \text{Smtotal} &= [\text{Sm}^{3+}] \text{濃度} + [\text{SmOH}^{2+}] \text{濃度} + [\text{Sm(OH)}_2^+] \text{濃度} + [\text{Sm(OH)}_3^0] \text{濃度} \\ &= \frac{[\text{a}_{\text{H}^+}]^3 K_1}{\gamma_3} + \frac{[\text{a}_{\text{H}^+}]^2 K_2}{\gamma_2} + \frac{[\text{a}_{\text{H}^+}] K_3}{\gamma_1} + \frac{K_4}{\gamma_0} \dots\dots\dots \textcircled{2} \end{aligned}$$

ここで  $[a_{H^+}]$  は  $H^+$  イオンの活量,  $\gamma_i$  は  $i$  価イオンのイオン強度0.1, 温度25°Cの場合の活量補正係数である。それぞれの  $\gamma_i$  は以下のDebye-Huckelの式から計算した。

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

$A$  ; 定数 ( 0.5085, 25 °C )  
 $Z_i$  ; 化学種の電荷数  
 $I$  ; イオン強度

②式で  $[a_{H^+}]$  を  $X$ ,  $\chi_i = K_i / \gamma_{i-}$  とおくと次のように表せる。

$$S_{\text{total}} = \chi_1 X^3 + \chi_2 X^2 + \chi_3 X + \chi_4 \dots\dots\dots \textcircled{4}$$

ここまで展開したところで、 $S_{\text{total}}$ ,  $X$ にそれぞれ実測値を代入し、最小二乗法により④式にフィッティングを行うことにより、 $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4$  を求めて、平衡定数  $K_1, K_2, K_3, K_4$  を算出した。それぞれの平衡定数を表3に示す。近似の結果を図5に実線で示す。水溶性化学種の寄与分を点線で示す。これによると、pH8 以下, pH8~9, pH9~12のpH領域において支配的となる水溶性化学種は、それぞれ  $Sm^{3+}, SmOH^{2+}, Sm(OH)_3(aq)$  であり、 $Sm(OH)_2^+$  の寄与分は各pH領域において少ないと考えられる。

#### 4. 考察

以上より得られた水酸化サマリウム加水分解反応定数を、加水分解定数の予測手法 (Unified Theory) <sup>(6)</sup> を用いて計算した予測値と比較し、検討を行った。用いた計算式と(intercept), (slope),  $Sm^{3+}$  のイオン半径,  $g_1(Z/r^2+g_2)$ の値を以下に示す。

$$-\log \beta_{p,q} = q(\text{intercept}) + q(\text{slope})[g_1(Z/r^2+g_2)] \dots\dots\dots \textcircled{5}$$

ここで  $g_1 = (1+2S+D)(Z+2)$   
 $g_2 = g(n)(Z-1)+0.1e(n-3)^2(1-S)$

- S = イオンの最外殻 s軌道電子の存在  
 存在するもの :S=1  
 存在しないもの:S=0
- D = 原子での(結合に有効な) d 軌道電子の存在  
 1A, 2A 族イオン :D=0  
 2A族よりも右のイオン:D=1
- e : イオンの最外殻d 軌道電子数

$n$  : イオンの最外殻主量子数  
 $g(n)$ : Slaterによる関数  
     主量子数が1 の場合       $g(n)=0$   
     主量子数が2 以上の場合    $g(n)=1$   
 $Z$  : 中心金属イオンの電荷  
 $r$  : イオン半径  
 $q$  : 配位子の数

計算に用いた値は、文献[6] より引用した。

intercept =  $14.52 \pm 0.10$   
 slope      =  $-0.139 \pm 0.007$   
 $r(\text{Sm}^{3+}$ のイオン半径) $= 1.09(\text{\AA})$   
 $g_1 = 10$   
 $g_2 = 2$   
 $Z = 3$   
 $g_1(Z/r^2 + g_2) = 45.24$

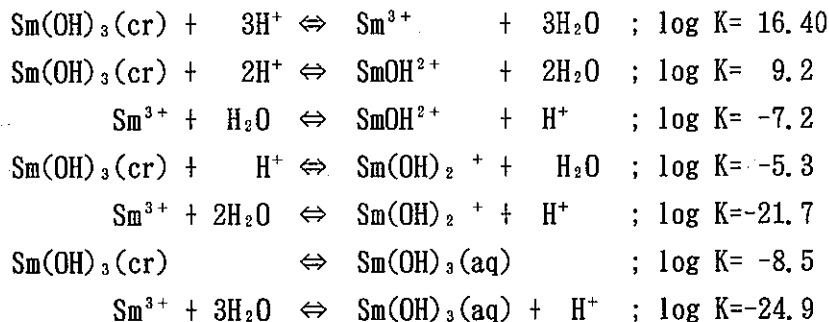
本研究結果及びUnified Theoryのモデル式から計算した予測値を表4に示す。これによると、 $\log \beta_{13}$ はほぼ一致しているといえるが、 $\log \beta_{12}$ はかなり異なっている。これは、 $\log \beta_{11}$ の予測値との差が影響しているため、つまり、 $\text{Sm}(\text{OH})_2^+$ と $\text{Sm}(\text{OH})_2^{2+}$ のそれぞれの生成反応が競合し、 $\log \beta_{11}$ と $\log \beta_{12}$ が連動しているためと考えられる。

$\log \beta_{11}$ の予測値との差が有意なものかどうかは両者の解析上の誤差のとりかたにより異なる。つまりpH条件によってはpHのわずかな変動が溶解度に大きく影響し、本研究におけるpH7 ~ 9の範囲ではデータのバラツキが大きく測定誤差範囲と見なせる。この測定誤差から $\log \beta_{11}$ の計算値にも系統誤差が生じることになり、本研究においては測定値のバラツキの範囲(±1桁)をそのまま $\log \beta_{11}$ の誤差範囲として用いることとする。次に、 $\log \beta_{12}$ の予測値との差について、それが誤差かどうかを検討した。図5でも示したように $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr})$ の溶解度を評価する上で、 $\text{Sm}(\text{OH})_2^+$ の寄与分はごくわずかであって、その存在は計算の上でのみ生じるものである。そこで比較のために、①式中の $[\text{Sm}(\text{OH})_2^{2+}]$ 濃度の項に±1桁の誤差があるものとして、 $\log \beta_{12}$ がどの程度変化するかを計算してみた。計算方法としては、④式中の $K_1, K_4$ を3章で算出した値に固定し、 $\log K_2$ が-6.2から-8.2まで変化する場合に $\log K_3$ がどの程度変動するかを計算することとした。その結果、 $\log K_2 = -6.2$ のとき $\log K_3$ の値は-21.4、 $\log K_2 = -8.2$ のとき $\log K_3 = -16.6$ となり、 $\log K_3$ は $\log K_2$ の値のわずかな変動により大きく変動することが確認された。これは、 $\text{Sm}(\text{OH})_2^+$ の寄与分が $\text{Sm}(\text{OH})_2^{2+}$ の寄与分と比較して非常に小さいためと考えられる。

以上の検討の結果、本研究結果とUnified Theoryから求めた値とは誤差の範囲内で一致するものと考えられる。しかし、本研究における液相化学種の存在割合、生成定数の算出結果は、加水分解反応式の設定に依るところが大きく、各液相化学種を同定、実測したわけではない。したがって、今後、液相化学種のスペシエーション測定結果や、さらに実験データの精度を高めた測定結果が報告された際には、この値と比較検討することが必要である。

## 5. まとめ

本研究においては、地層処分条件下での溶解度制限固相の一つと考えられる結晶性水酸化サマリウムについて、未飽和、過飽和側から溶解度測定を行い、その加水分解平衡定数を算出した。推定された加水分解反応とその平衡定数は以下のとおりであった。これらの値はUnified Theoryで予測された平衡定数とは若干の差が見られるが、これは誤差の範囲内と見なせるものである。



6. 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齊藤和則氏には、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) HATCHES TDB Ver. 2.0  
The Harwell/Nirex Thermodynamic Database Release 2.0  
Available from the Nuclear Energy Agency Databank, Saclay, France. (1989)
- (2) 牧野 仁史, 矢島 達哉, 吉川 英樹, 油井 三和, 佐々木 憲明 : 水酸化ネオジムの加水分解定数と溶解度の測定, 日本化学会誌, (5), p. 445~450 (1993)
- (3) Roy and McKinstry, Acta Cryst., 6, 366 (1953)
- (4) Sasaki, Y., M. Shibata, M. Yui, H. Ishikawa : Experimental Studies on the Interaction of Groundwater with Bentonite, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, XVIII pp. 337-344(1995)
- (5) Baes, C. F., R. E. Mesmer : The Hydrolysis of Cation, Wiley and Sons, New York(1976)
- (6) Brown, P. J., R. N. Sylva, J. Ellis: An Equation for Predicting the Formation Constants of Hydroxo-metal Complexes, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 723, (1985)

表2 試験で使用了機器及び試薬

種類	機器名	メーカー
X線回折分析装置	RINT2000システム	薙リガク
誘導結合プラズマ 質量分析装置	PQ2	Fisons(株)

試薬名	メーカー	純度またはグレード
HClO <sub>4</sub>	和光純薬工業株式会社	特級
NaClO <sub>4</sub>	和光純薬工業株式会社	特級
NaOH	関東化学株式会社	特級
SmCl <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O	三津和化学薬品株式会社	99.9%以上

表3 本研究で得られた水酸化サマリウムの加水分解平衡定数

加水分解反応	log K
$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Sm}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	16.40
$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SmOH}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	9.2
$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	-5.3
$\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr}) \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq})$	-8.5

表4 サマリウム加水分解化学種の生成定数の比較

	加水分解反応	this work	予測値
$\log \beta_{11}$	$\text{Sm}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SmOH}^{2+} + \text{H}^+$	-7.2	-8.24
$\log \beta_{12}$	$\text{Sm}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-21.7	-16.48
$\log \beta_{13}$	$\text{Sm}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+$	-24.9	-24.72



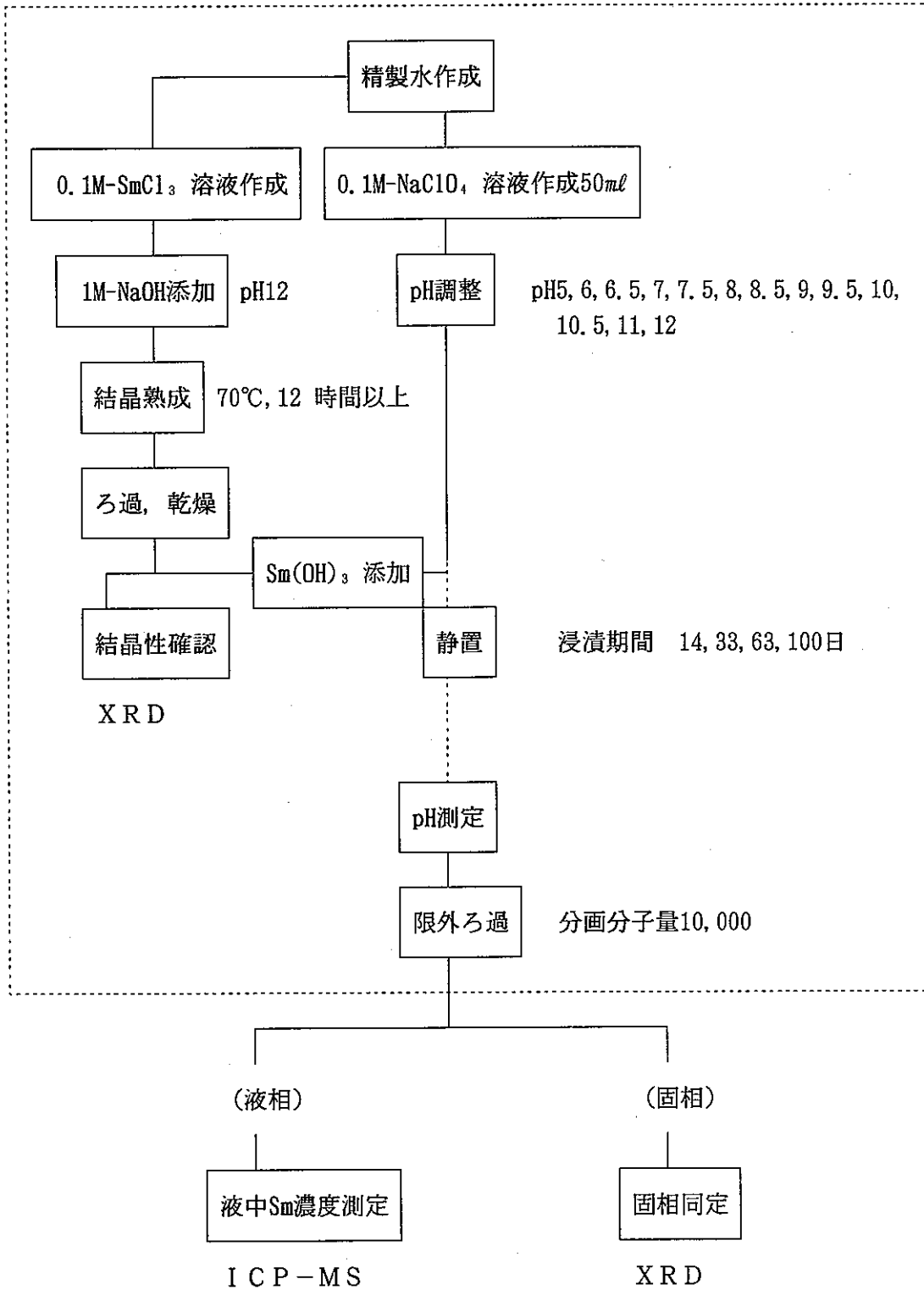


図1  $\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{cr})$  の合成及び溶解度測定試験操作 (未飽和側)

内の操作はすべて雰囲気制御グローブボックス内で行った。  
 ( $\text{P}_{\text{CO}_2} < 1 \text{ ppm}$ )

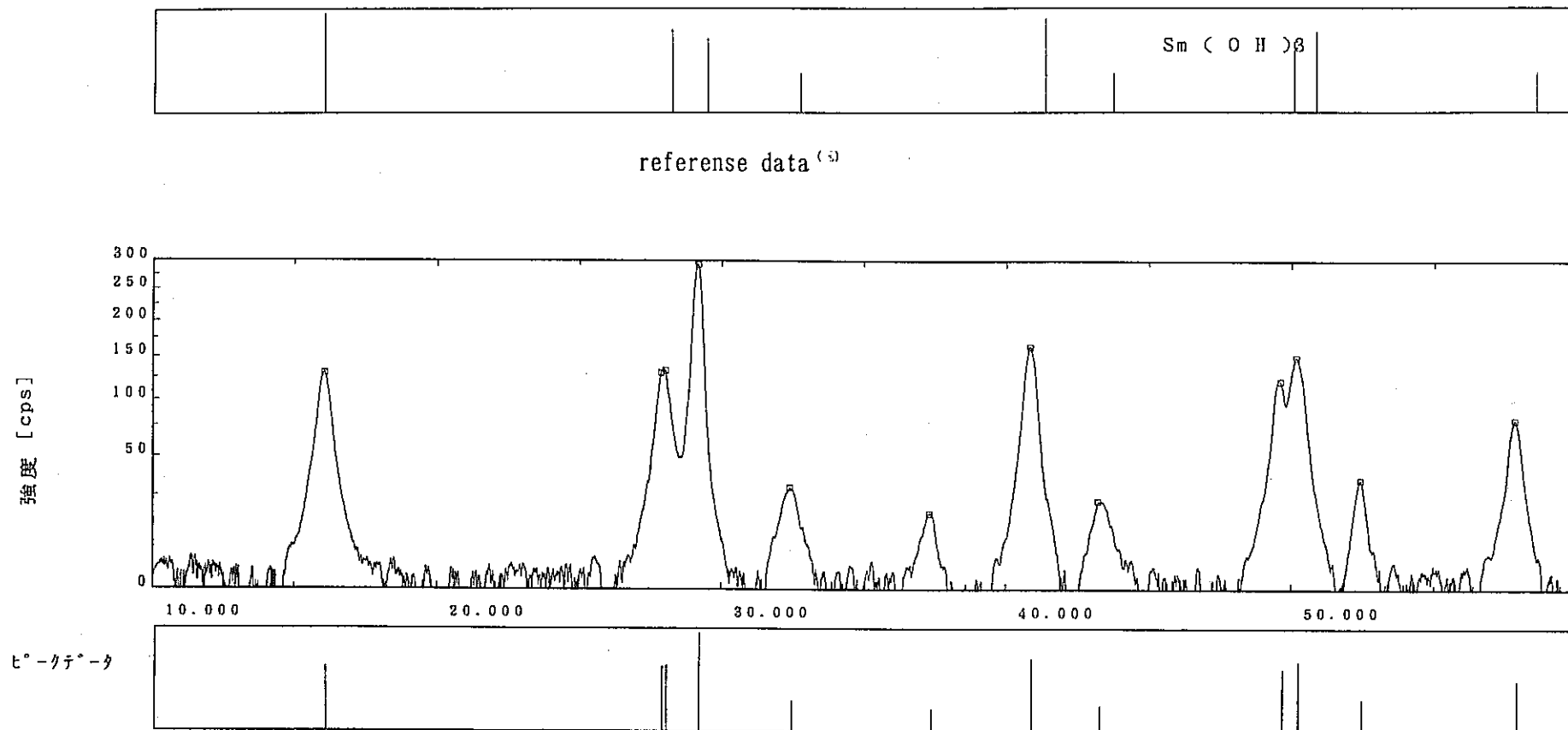


図2 合成した $\text{Sm}(\text{OH})_3$  (cr)のXRDスペクトル

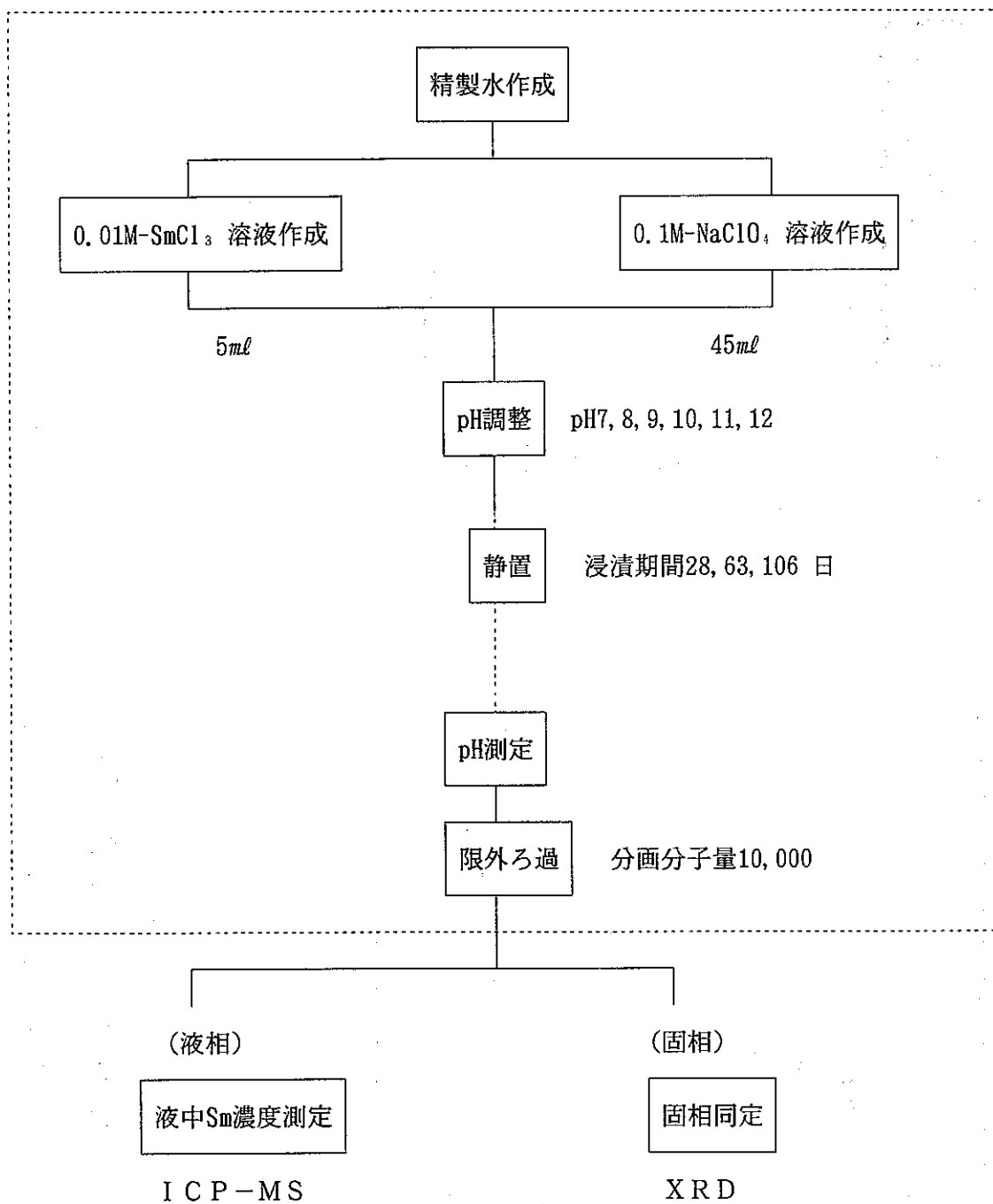


図3 Sm(OH)<sub>3</sub>溶解度測定試験操作 (過飽和側)

内の操作はすべて雰囲気制御グローブボックス内で行った。  
Pco<sub>2</sub> < 1 ppm

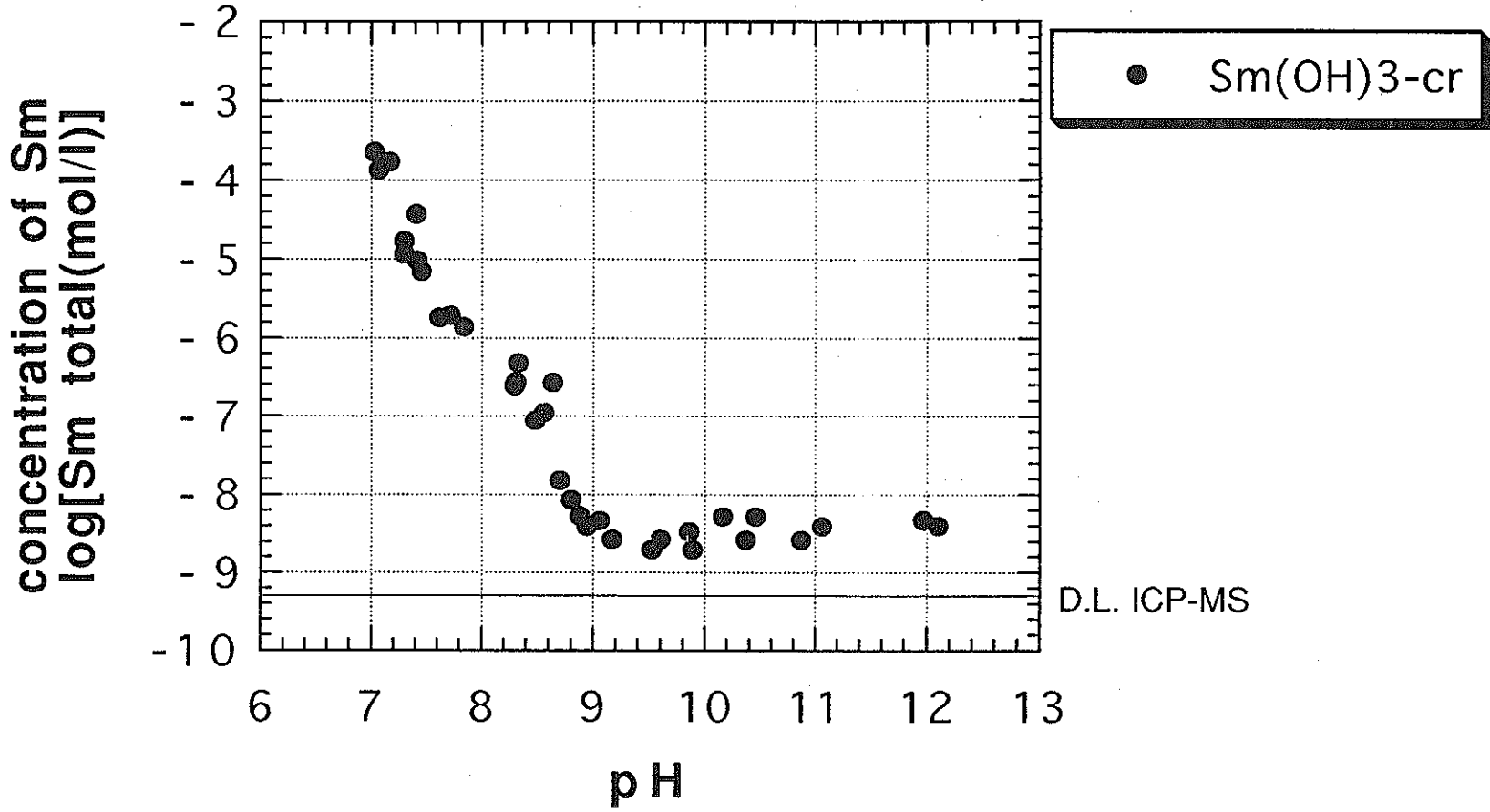


図4 Sm(OH)<sub>3</sub> (cr)溶解度pH依存性  
(浸漬後の固相がSm(OH)<sub>3</sub> (cr)であった試料)

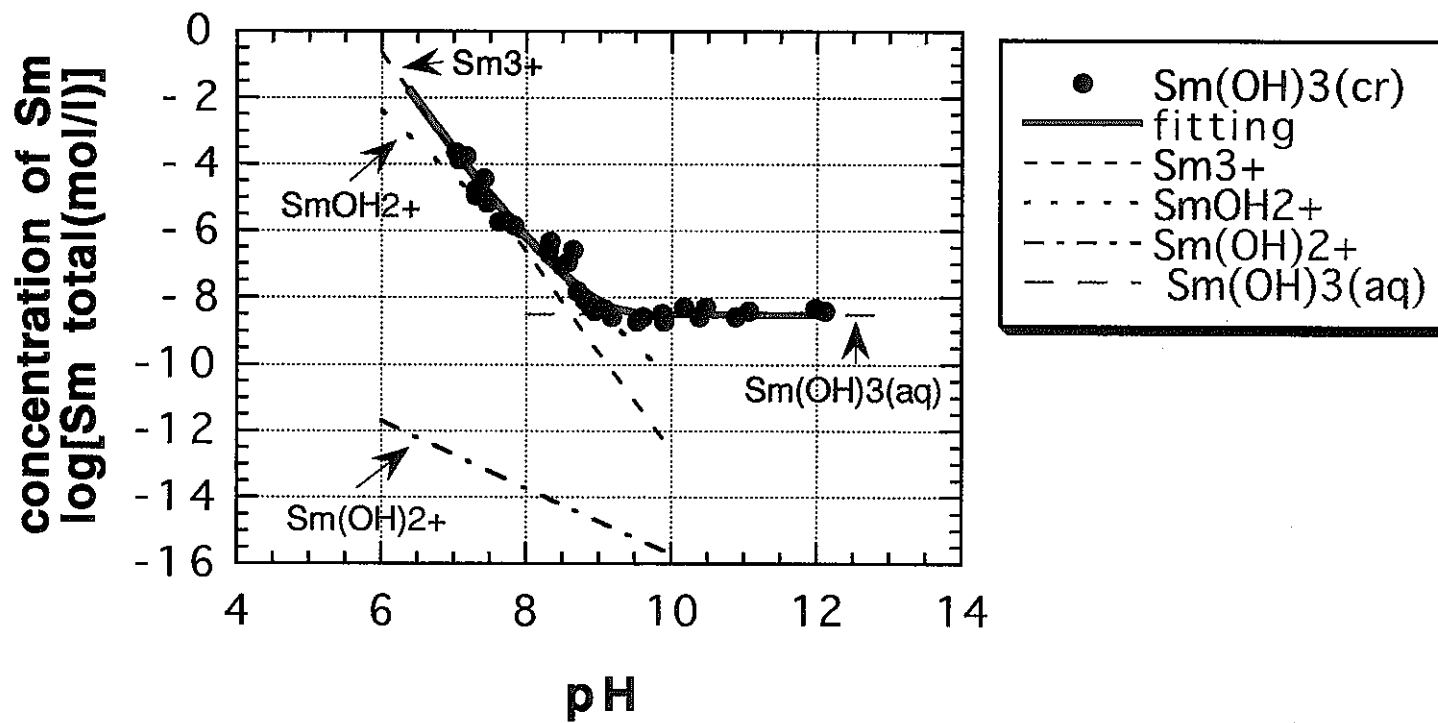


図5 Sm(OH)<sub>3</sub> (cr)溶解度に対する解析結果

添付資料 Sm(OH)<sub>3</sub> 溶解度測定結果

条件 浸漬期間	初期pH	浸漬後pH	log[m <sub>Sm</sub> (mol/l)]	固相の状態*
未飽和側 浸漬期間 14日	4.05	7.17	-3.76	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	6.06	7.03	-3.65	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	6.42	7.30	-4.93	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	7.00	7.30	-4.76	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	7.42	8.30	-6.60	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	8.36	7.42	-5.01	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	8.57	8.64	-6.57	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	8.82	8.80	-8.06	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	9.39	9.27	-7.12	Sm(OH) <sub>3</sub> (am)
	10.09	9.96	-7.05	Sm(OH) <sub>3</sub> (am)
	10.57	10.43	-7.76	Sm(OH) <sub>3</sub> (am)
	10.99	10.91	-6.19	Sm(OH) <sub>3</sub> (am)
	12.14	12.09	-7.47	Sm(OH) <sub>3</sub> (am)
未飽和側 浸漬期間 33日	6.02	6.38	-3.85	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	6.05	6.78	-4.15	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	6.48	7.62	-5.73	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	7.00	8.33	-6.31	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	7.44	8.31	-6.56	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	8.00	8.56	-6.95	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	8.40	8.88	-8.27	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	8.96	9.17	-8.57	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	9.59	9.60	-8.57	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	9.96	9.86	-8.47	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	10.42	10.37	-8.57	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	10.95	10.83	-7.14	Sm(OH) <sub>3</sub> (am)
	12.01	11.97	-8.32	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)

\* : 試験後の固相がSm(OH)<sub>3</sub> (cr)であった試料のみ評価に用いた。  
Sm(OH)<sub>3</sub> (am)であった試料は評価から外した。

添付資料 Sm(OH)<sub>3</sub> 溶解度測定結果 (続き)

条件 浸漬期間	初期pH	浸漬後pH	log[m <sub>sm</sub> (mol/l)]	固相の状態*
未飽和側 浸漬期間 63日	5.30	6.58	-4.32	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	6.10	6.77	-4.31	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	6.50	7.72	-5.71	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	6.98	7.84	-5.85	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	7.56	8.48	-7.05	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	8.00	8.70	-7.81	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	8.40	8.94	-8.40	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	8.86	9.06	-8.33	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	9.53	9.52	-8.70	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	10.03	9.89	-8.70	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	10.44	10.31	-8.06	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	10.93	10.87	-8.57	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	11.96	12.10	-8.40	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
未飽和側 浸漬期間 100日	10.16	9.91	-8.27	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	10.46	10.25	-8.27	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	11.06	10.92	-8.40	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	11.85	11.82	-7.09	Sm(OH) <sub>3</sub> (am)

\* : 試験後の固相がSm(OH)<sub>3</sub> (cr)であった試料のみ評価に用いた。  
Sm(OH)<sub>3</sub> (am)であった試料は評価から外した。

添付資料 Sm(OH)<sub>3</sub> 溶解度測定結果 (続き)

条件 浸漬期間	初期pH	浸漬後pH	log[m <sub>s</sub> (mol/l)]	固相の状態*
過飽和側 浸漬期間 28日	6.00	6.00	-2.96	固相なし
	7.12	6.60	-2.93	固相なし
	7.87	7.42	-3.29	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	9.32	7.07	-3.86	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	10.00	7.41	-4.42	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	11.30	11.18	-7.67	Sm(OH) <sub>3</sub> (am)
	11.82	11.89	-7.92	Sm(OH) <sub>3</sub> (am)
過飽和側 浸漬期間 63日	5.98	6.77	-2.91	固相なし
	6.96	7.15	-2.95	固相なし
	7.90	7.43	-3.38	Sm(OH) <sub>3</sub> (am)
	9.36	6.75	-3.84	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	9.84	6.77	-4.14	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	11.29	11.40	-8.69	Sm(OH) <sub>3</sub> (am)
	11.84	11.97	-8.39	Sm(OH) <sub>3</sub> (am)
過飽和側 浸漬期間 106日	5.09	6.82	-3.04	固相なし
	6.09	6.99	-3.00	固相なし
	7.07	7.27	-3.08	固相なし
	7.82	7.15	-3.15	固相なし
	9.15	6.48	-3.97	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	10.24	7.46	-5.15	Sm(OH) <sub>3</sub> (cr)
	11.02	11.08	-8.06	Sm(OH) <sub>3</sub> (am)
	11.81	11.94	-6.65	Sm(OH) <sub>3</sub> (am)

\* : 試験後の固相がSm(OH)<sub>3</sub> (cr)であった試料のみ評価に用いた。  
Sm(OH)<sub>3</sub> (am)であった試料は評価から外した。