

## ジルコニウム溶解度に及ぼすイソサッカリン酸影響の熱力学的考察

Thermodynamic study on the Zr solubility in the presence of isosaccharinic acid

\*小林 大志<sup>1</sup>, 佐々木 隆之<sup>1</sup>, 北村 暁<sup>2</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院工学研究科 <sup>2</sup>日本原子力研究開発機構

イソサッカリン酸共存下における4価ジルコニウム溶解度を様々なpHおよびイソサッカリン酸濃度範囲で測定した。支配的な溶存化学種を推定するとともに、溶解度へのイソサッカリン酸影響を熱力学データに基づき定量的に考察した。

キーワード：ジルコニウム、溶解度、錯生成、イソサッカリン酸

**1. 緒言** セルロースの分解生成物であるイソサッカリン酸 (ISA) は、放射性廃棄物に含まれる4価金属イオンと安定な錯体を形成することで、難溶性の4価金属水酸化物の溶解度を大きく上昇させる可能性がある。第2次 TRU レポートでは、ISA 濃度に応じた4価金属元素の溶解度上昇係数が設定された[1]が、ISA と4価金属イオンの錯生成メカニズムは十分解明されておらず、信頼性の高い値が得られているとは言い難い。前報では、ISA と類似した構造を持つグルコン酸 (GLU) 共存下での4価ジルコニウム (Zr) 溶解度を様々なpHおよびGLU濃度条件で調べ、支配的な溶存種を明らかにするとともに、その錯生成定数を求めた[2]。本報では、Zr溶解度を様々なpHおよびISA濃度条件で測定し、それらの依存性から支配的な溶存種を推定し、その錯生成定数を評価した。さらにGLUやジカルボン酸であるグルタル酸など類似の構造を有する有機酸との錯生成定数と比較することで、ISAの錯生成挙動について熱力学的な考察を行った。

**2. 実験** 試料溶液調製では、ISAを含む試料溶液に非晶質のZr水酸化物 (Zr(OH)<sub>4</sub>(am)) を固相として添加した。このとき、試料溶液のISA濃度は10<sup>-5</sup>~10<sup>-1</sup> mol/dm<sup>3</sup> (M)、pH<sub>c</sub> (-log[H<sup>+</sup>]) は2~12、イオン強度 (I) はNaClにより0.5とした。また、Zr(OH)<sub>4</sub>(am)固相の量は、全溶解時のZr濃度が10<sup>-2</sup> Mとなるように調整した。試料溶液を所定の期間、緩やかに振とうした後、上澄み液を限外ろ過 (10kDa) し、ICP-MSによりZr濃度を定量した。なお、中性からアルカリ性pH条件の試料溶液はAr雰囲気下で調製および振とうした。

**3. 結果・考察** 図1にISA共存下における中性~アルカリ性pH領域でのZr溶解度を示す。溶解度のpHおよびISA濃度に対する傾きから中性pHではZr(OH)<sub>4</sub>(ISA)<sub>2</sub><sup>2-</sup>、アルカリ性pHではαヒドロキシ基がプロトン解離したISA<sub>H</sub>を含むZr(OH)<sub>4</sub>(ISA)(ISA<sub>H</sub>)<sup>3-</sup>が支配種と考えられた。GLUと同様、ISAは同程度のアルキル鎖長を有する直鎖ジカルボン酸より高い錯生成能を示したが、アルカリ性pHでは、GLU共存下での値[2]より1桁程度低い溶解度を得られた。発表では、GLUやジカルボン酸との錯生成定数の比較からISAの錯生成挙動について考察する。

**参考文献** [1] 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構, TRU 廃棄物処分技術検討書 (2005). [2]小林ら, 日本原子力学会 2015年秋の大会, H02.

本研究は、平成27年度経済産業省委託事業「処分システム評価確証技術開発」で実施したものである。

\*Taishi Kobayashi<sup>1</sup>, Takayuki Sasaki<sup>1</sup> and Akira Kitamura<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kyoto Univ., Graduate School of Engineering <sup>2</sup>Japan Atomic Energy Agency

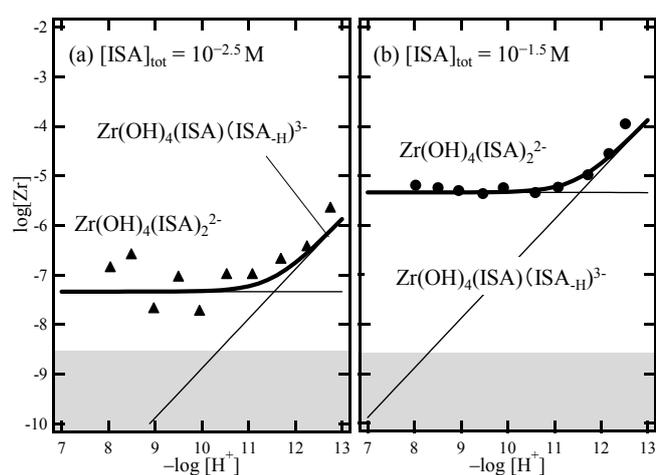


図1 10<sup>-2.5</sup> M および 10<sup>-1.5</sup> M イソサッカリン酸 (ISA) 共存下での Zr 溶解度。実線および太線は各溶存種および溶解度の熱力学計算値を、網掛部分は検出限界未満であることを示す。