ヒドロキシカルボン酸共存下でのジルコニウム溶解度

Zirconium solubility in the presence of hydroxycarboxylic acids

*王 鵬[1]，小林大志[1]，佐々木隆之[1]

[1]京都大学大学院 工学研究科

放射性廃棄物に含まれる４価金属の溶解度に及ぼすヒドロキシカルボン酸の影響を検討するため、グリコール酸、乳酸およびヒドロキシ酪酸共存下でのジルコニウム溶解度をそれぞれ測定するとともに固相分析を行った。有機酸の濃度依存性から支配的溶存種を推定し、錯生成定数や溶解度積の熱力学データを評価した。

キーワード：ジルコニウム、溶解度、ヒドロキシカルボン酸、錯生成

１．緒言　廃棄物に含まれる 4 価金属イオンの地下水移行挙動は、難溶性水酸化物沈殿の溶解度によって支配されるが、イソサッカリン酸（ISA）など廃棄物由来の有機酸が共存する場合、錯生成反応によりその溶解度は増加する。4 価 Zr と ISA は中性からアルカリ性 pH にかけて安定な可溶性錯体を形成し、ISA の炭化水素鎖末端にあるカルボキシル基（-COOH）だけでなく、鎖上のヒドロキシ基（-OH）が錯生成に寄与している可能性が考えられた[1]。そこで、本研究では Zr と ISA の錯生成反応機構について検討するため、錯生成へのヒドロキシ基の効果に着目した。構造の異なるヒドロキシカルボン酸共存下での Zr 溶解度の解析から支配的なヒドロキシカルボン酸錯体およびその錯生成定数を求め、さらに ISA およびヒドロキシカルボン酸との錯生成定数を比較することで、錯生成に及ぼすヒドロキシ基の影響について検討した。

2. 実験　ヒドロキシカルボン酸には、グリコール酸（$HOCH_2COOH$）、乳酸（$CH_3CH(OH)COOH$）および 3-ヒドロキシ酪酸（$CH_3CH(OH)CH_2COOH$）を用いた。試料溶液は過飽和法により以下のように調製した。Zr 初期濃度を0.01 Mとした酸性溶液にヒドロキシカルボン酸（L）を添加し、NaOH水溶液によりpHcを2～12に調整した。このとき、ヒドロキシカルボン酸の濃度（$[L]_{tot}$）は10^{-3}～10^{-1} Mとし、イオン強度（I）は$NaClO_4$によりI = 0.5とした。試料溶液を所定の期間を静置した後、上澄み溶液を3 kDa限外濾過フィルター（孔径約2 nm）でろ過し、上澄み液のZr濃度をICP-MSにより定量した。Zr濃度の検出限界はおよそ10^{-8} Mであった。

3. 結果と考察　図 1 にグリコール酸（GLY）共存下での Zr 溶解度を示す。Zr 溶解度は GLY を含まない場合[2,3]に比して GLY 濃度（$[GLY]_{tot}$ = 0.01M, 0.1M）に応じて上昇し、Zr-GLY 錯体の生成が示唆された。一方、溶解度の pH 依存性は ISA[1]とは大きく異なる傾向を示した（$[L]_{tot}$ = 0.1 M）。特にアルカリ性 pH で、GLY 共存下の溶解度は pH とともに低下し、ISA とは逆の傾向が見られた。Zr 溶解度の pH 依存性および GLY 濃度に対する傾きから支配的な錯体を推定し、その錯生成定数を求めた。発表では、他の有機酸と比較し、支配的錯体種やその錯生成定数に基づき、錯生成に及ぼすヒドロキシ基の影響について検討する。

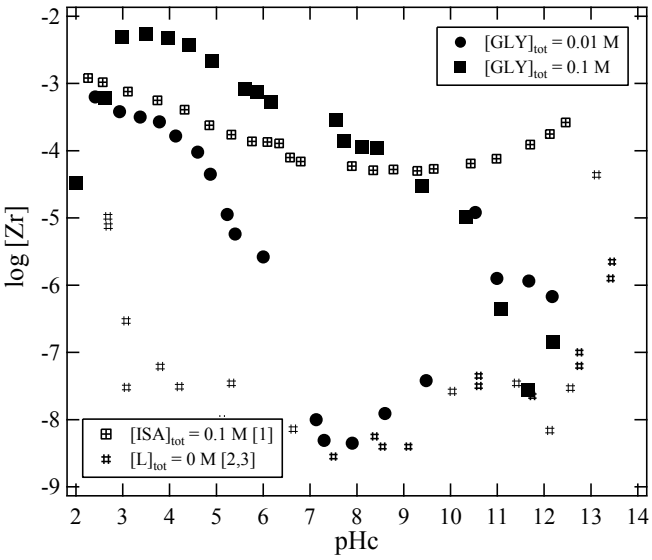

図 1 グリコール酸（GLY）共存下での Zr 溶解度

参考文献　[1] T. Kobayashi et al., J.Nucl.Sci.Technol., 54,233 (2017). [2] T. Sasaki et al., Radiochim. Acta 94,489 (2006). [3] M. Altmaier et al., Radiochim. Acta 96, 541 (2008).

* Peng Wang[1], Taishi Kobayashi[1] and Takayuki Sasaki[1]

[1]Kyoto Univ., Graduate School of Engineering