

ヒドロキシカルボン酸共存下でのジルコニウム溶解度 (2)

Zirconium solubility in the presence of hydroxycarboxylic acids (2)

*小林大志¹, 王 鵬¹, 佐々木隆之¹¹京都大学大学院 工学研究科

4価金属イオンとして振る舞う核種の溶解度に有機物が及ぼす影響に着目し、構造の異なるヒドロキシカルボン酸共存下でのジルコニウム溶解度を測定した。溶解度の pH およびヒドロキシカルボン酸濃度依存性から支配的溶解種の錯生成定数を求めるとともに、構造の違いが錯生成能に及ぼす影響について検討した。

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 放射性廃棄物に含まれる核種のうち、4価金属イオンとして振る舞う核種の移行挙動は、難溶性水酸化物沈殿の溶解度に支配されるが、TRU 廃棄物由来の有機物が共存する場合、錯生成反応によりその溶解度が上昇する可能性がある。特に、炭化水素鎖の末端にカルボキシル基 (-COOH)、鎖上に多数のヒドロキシ基 (-OH) を有するイソサッカリン酸 (ISA) は、4価ジルコニウム (Zr) と中性からアルカリ性 pH 領域において安定な可溶性錯体を形成し[1]、カルボキシル基だけでなくヒドロキシ基が錯生成に寄与していると考えられた[2]。そこで、本研究では Zr と ISA の錯生成反応機構についてより詳細に検討するため、構造の異なるヒドロキシカルボン酸共存下での Zr 溶解度を測定した。溶解度の解析から支配的な Zr-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、構造の違いが錯生成能に及ぼす影響について検討した。

2. 実験 試料溶液は不飽和法により以下のように調製した。塩化ジルコニウム (ZrCl₄) を超純水に溶解、NaOH 水溶液を添加し、水酸化ジルコニウム (Zr(OH)₄(am)) を沈殿させ、超純水で数回洗浄した。次に、pHc (7~13) およびイオン強度 ($I = 0.5 \text{ M}$, NaClO₄) を調整し、グリコール酸(HOCH₂COOH)またはグリセリン酸(HOCH₂(OH)COOH)を所定濃度 ($10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ M}$) 含む試料溶液にZr(OH)₄(am)を固相として添加した。試料溶液を所定の期間、静置した後、上澄み溶液をフィルターろ過 (3 kDa, 孔径約2 nm) し、ろ液に含まれるZr濃度をICP-MSにより定量した。なお、Zr濃度の検出限界はおおよそ $10^{-8.5} \text{ M}$ であった。

3. 結果と考察 グリコール酸 (GLY) およびグリセリン酸 (GLC) 共存下 ($[\text{GLY}]_{\text{tot}}, [\text{GLC}]_{\text{tot}} = 0.1 \text{ M}$) における Zr 溶解度を図 1 に示す。いずれの場合も Zr 溶解度は pHc に対してほぼ一定となる傾向を示したが、GLC 共存下における Zr 溶解度は GLY 共存下における値と比較して、4桁程度高い値となった。GLC では、カルボキシル基に隣接する α -ヒドロキシ基だけでなく、 β -ヒドロキシ基が錯生成に寄与していることが高い溶解度を示す原因と考えられた。また、ISA ($[\text{ISA}]_{\text{tot}} = 0.1 \text{ M}$) 共存下における Zr 溶解度[1]は、GLY に比して GLC 共存下における Zr 溶解度と近い値を示したことから、ISA の強い錯生成能は、カルボキシル基および2つ以上のヒドロキシ基による多座配位構造に起因すると考えられた。発表では、Zr 溶解度のヒドロキシカルボン酸濃度依存性の結果と合わせて、支配的な錯体種の錯生成定数を求め、ヒドロキシ基が錯生成に及ぼす影響について述べる。

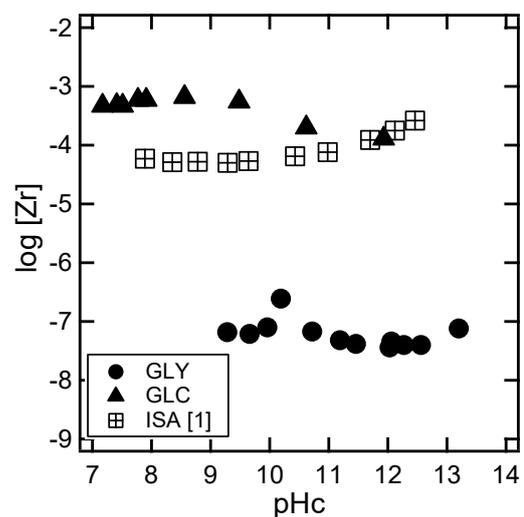


図 1 GLY, GLC および ISA 共存下における Zr 溶解度 ($[\text{GLY}]_{\text{tot}}, [\text{GLC}]_{\text{tot}}, [\text{ISA}]_{\text{tot}} = 0.1 \text{ M}$)

参考文献 [1] T. Kobayashi et al., J.Nucl.Sci.Technol., 54,233 (2017). [2] 王ら, 原子力学会 2017 年春の年会 1H10.

*Taishi Kobayashi¹, Peng Wang¹ and Takayuki Sasaki¹

¹Kyoto Univ., Graduate School of Engineering