



アルカリ性水溶液中におけるNp(IV)の炭酸錯体生成

北村 暁 小原 幸利*

東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部
*検査開発株式会社

Carbonate Complexation of Np(IV) in Alkaline Solutions

Akira KITAMURA Yukitoshi KOHARA *

Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works
* Inspection and Development Company

高レベル放射性廃棄物処分の性能評価において、信頼性の高いアクチニド(IV)の熱力学データが必要とされてきている。このことから、炭酸共存下におけるNp(IV)の溶解度の研究を行った。過飽和法を用いてイオン強度を0.5~2.9Mに、水素イオン濃度指数($\text{pH}_c = -\log [\text{H}^+]$)を8~13に、全炭酸濃度(C_T)を $5 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-1} \text{M}$ に調整した水溶液中の溶存Np濃度を測定した。Np(IV)の溶解度は、 pH_c の減少及び C_T の増大により上昇することがわかった。溶解度曲線の解析により、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ 、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ 及び $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4^{4-}$ の3種の溶存種の存在が予想された。これらの錯体種について、各イオン強度における見かけの平衡定数を取得した。さらに、外挿によりイオン強度0における平衡定数を取得した。得られた平衡定数は既存の報告値を強く支持し、熱力学データの信頼性向上に貢献した。

Reliable thermodynamic data for actinide (IV) have been required. The solubility of Np (IV) in carbonate media was studied for determination of thermodynamic data. The concentration of dissolved Np (IV) was measured with ionic strengths from 0.5 to 2.9 M ($M \equiv \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), hydrogen-ion concentration exponent ($\text{pH}_c = -\log [\text{H}^+]$) from 8 to 13 and with the total carbonate concentration (C_T) from $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ to $7 \times 10^{-1} \text{ M}$ by an oversaturation method. It was found that the solubility of Np(IV) decreased with increasing pH_c and increased with increasing C_T . On the basis of analysis of the solubility data, the dominant aqueous species of Np(IV) were expected to be $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$, $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ and $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4^{4-}$ in the present study. The apparent equilibrium constants of the carbonate and carbonatohydroxo complexes were obtained in the respective ionic strength and the equilibrium constants at the zero ionic strength were extrapolated. The obtained equilibrium constants supported the literature values strongly, and contributed to improve the reliability of the thermodynamic data.

キーワード

地層処分, 熱力学データ, ネプツニウム(IV), 溶解度, アルカリ溶液, 還元条件, 炭酸錯体, ヒドロキソ炭酸錯体, 重合体, 特異イオン相互作用理論

Geological Disposal, Thermodynamic Data, Neptunium(IV), Solubility, Alkaline Solution, Reducing Condition, Carbonate Complex, Carbonatohydroxo Complex, Polymeric Species, Specific Ion Interaction Theory

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分における安全性を評価するために、核種の地中移行に関して種々の信頼ある熱力学データを取得することが求められている。アクチニド元素の溶解度に関する熱力学データもそのひとつであり、特に地下環境中で予想される還元条件下でのアクチニド化合物の溶解度積や、水溶液中に存在する錯体の安定度



北村 暁

放射化学研究グループ所属
副主任研究員
放射性核種の溶解及び吸着
に関する試験研究に従事
博士(工学)



小原 幸利

放射化学研究グループ所属
放射性核種の地球化学的挙
動に関する試験業務に従事

定数などのデータの整備が急がれている。このアクチニド元素のうち、原子番号93番のネプツニウム(Np)については、半減期 2.14×10^6 年という長寿命核種であるNp-237が高レベル放射性廃棄物中に多量に存在することから、もっとも放射線毒性の高い核種のひとつとして問題視されている。Npは、大気中では一般に5価が安定であることが知られているが、地層処分環境のような還元条件下では4価として存在すると言われている。したがって、Np(IV)の熱力学データの取得が地層処分の安全評価の重要な要素のひとつとなっている。

サイクル機構が国に提出した「地層処分研究開発第2次取りまとめ」(以下、第2次取りまとめ)¹⁾においては、サイクル機構で開発した熱力学データベース(JNC-TDB)²⁾を用いて地層処分の安全評価を行っている。このデータベースでは、Np(IV)の溶解度計算にRaiらの熱力学データ^{3,5)}が用いられており、地下水中で支配的な存在が予想される溶存化学種として、 $\text{Np}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-5)}$ 及び $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ ³⁾が挙げられている。しかしながら、4価のアクチニド元素の溶解度は他の酸化数(3, 5, 6)の値に比べて非常に低いため、これらの化学種についての報告例が少なく、またその熱力学データには大きなばらつきが見られるのが現状である。したがって、JNC-TDBで用いられている熱力学データについても、その信頼性を確認する必要がある。

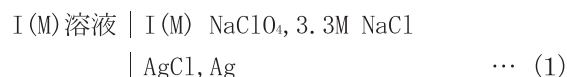
そこで、本研究では地下水中におけるNp(IV)の錯体種のうち最も重要な化学種のひとつである $\text{Np}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ を中心に、アルカリ性水溶液中で支配的に存在する炭酸錯体及びヒドロキソ炭酸錯体について、その存在の可能性及び安定度定数の妥当性の検討を行うこととした。実験では、過飽和法を用いてNp(IV)の溶解度を測定し、得られた溶解度曲線の解析から支配的な化学種の検討を行い、その化学種の平衡定数を求めた。この際、既往の研究⁵⁾に比べ、より詳細なデータ取得を行い、ある一定のイオン強度における見かけの平衡定数を取得したばかりでなく、その活量係数補正を別の手法により行うことで、既往の研究⁵⁾とは独立に熱力学データの取得を行った。得られた平衡定数から安定度定数を求めたのち、既報の文献値と比較し、本研究で得られたNp(IV)の熱力学データの信頼性を検討した。また、一部の熱力学データについては、本研究により初めて得られたもので

あった。

なお、本研究の成果の一部は、すでにサイクル機構技術資料⁶⁾及び国際学会⁷⁾等で公開している。本報告は、これまでの結果に追加する形で実験値を取得し、データを充実させたうえで再度解析を行い、熱力学データの信頼性を向上させたものである。

2. 実験方法

ネプツニウムの溶解度測定は過飽和法で行った。Np-237の5価の塩酸溶液(Amersham社製)もしくは硝酸塩(AEA Technology社製)を過塩素酸に溶解したものから出発し、全炭酸濃度(C_T)を一定にして $\text{pH}_c(=-\log[\text{H}^+])$ 依存性を調べるものと、 pH_c を一定にして C_T 依存性を調べるものの2種類の実験試料を作製した。Np-237の初期添加濃度は、過飽和により沈殿が生成するよう、 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{M}$ ($\text{M}=\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)に設定した。水溶液の pH_c は HClO_4 及び NaOH を用いて8~13に、 C_T は NaHCO_3 もしくは Na_2CO_3 を用いて $5 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-1} \text{M}$ に変化させて溶解度測定を行った。イオン強度(I)は、 NaClO_4 を用いて0.5~2.9Mに調整した。また、還元剤として $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (亜二チオン酸ナトリウム)を、試料溶液中で0.05Mになるよう添加した(試薬はすべて和光純薬工業(株)製)。このような水溶液をポリプロピレン製容器中で一定期間振とうしたのち、 pH_c 、酸化還元電位(E_h ; 対標準水素電極)、 C_T 及び溶存Np濃度の測定を行った。このうち、 pH_c については、電極内部液を3.3M KCl から1M $\text{NaClO}_4 + 3.3\text{M}$ NaCl に入れ替えた、(1)式に示すガラス複合電極(東亜ディーケーケー(株)製GST-5421C及びGST-5721C)を pH /イオンメータ(東亜ディーケーケー(株)製IM-55G)に接続して測定した。



また、 E_h は酸化還元電極(東亜ディーケーケー(株)製PST-5421C)を用いて、 C_T は隔膜式炭酸ガス電極(東亜ディーケーケー(株)製CE-235)を用いてそれぞれ測定を行った。Npの溶解成分は、東洋濾紙(株)製(ADVANTEC)及びミリポア社製の孔径 $0.45 \mu\text{m}$, $0.20 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターもしくは分画分子量 2×10^5 , 1×10^4 , 5×10^3 の限外ろ過フィルターを通過したものと定義し、フィル

ター孔径及びろ過方式(加圧式もしくは遠心式)による差違を調べた。Npの酸化状態の確認は、水溶液中のNp(IV)を0.5Mテノイルトリフルオロアセトン (TTA) のキシレン溶液で抽出する⁸⁾ ことによって行った。このTTA抽出は、水溶液の一部を分取し酸濃度を0.5M程度に調整したのち、TTA-キシレン溶液と接触させることによりNp(IV)を抽出し、その後10M HNO₃で逆抽出するという手順で実施した。溶存Np濃度は、溶液の一部をステンレス皿に焼き付け、Np-237のα線をSi表面障壁型半導体検出器(EG & G ORTEC社製Octète PC)で測定することにより定量した。酸素の除去及び炭酸濃度制御を目的として、放射線測定を除くすべての作業は、酸素濃度1 ppm以下のアルゴン雰囲気グローブボックス中で行われた。

3. 結果と考察

3.1 実験結果

初期Np濃度が 10^{-3} Mの試料においては、Np(IV)の溶解度制限固相であると思われる茶色の沈殿が確認された。量が少ないため固相の同定には至っていないが、目視観察からはNp(IV)の非晶質の含水酸化物(NpO₂(am))もしくは水酸化物(Np(OH)₃(am))であると思われる。両者は化学的に等価であることから、本報告では便宜上Np(OH)₃(am)と表記する。

溶存Np濃度のフィルター孔径依存性の結果を、図1に、そのときの実験条件を表1に示す。この実験で用いたフィルターはいずれも加圧式のものであり、孔径の大きいフィルターから、すなわち0.45μm, 0.22μm, 分画分子量 2×10^5 , 1×10^4 , 5×10^3 の順にろ過を行っている。放射線測定の前処理の都合上、全Np濃度([Np]_T)の検出限界がTTAに抽出されたNp濃度([Np-TTA])より高めとなっているため、[Np]_Tにばらつきが見られるが、全体的にフィルター孔径の依存性は見られないことがわかる。このことは、Npが分画分子量 5×10^3 (3 nm) から0.45μmの範囲の大きさの重合体を生成しないことを示す。なお、1つのフィルターに対するろ過に要した時間は、いずれのフィルターにおいても30分以内であった。

得られた溶解度のうち、I=0.5Mの結果を図2及び図3に示す。図2はC_T=0.1Mにおける溶解度のpH_c依存性を、図3はpH_c=10.5付近における溶解度のC_T依存性である。プロットはそれぞれ実

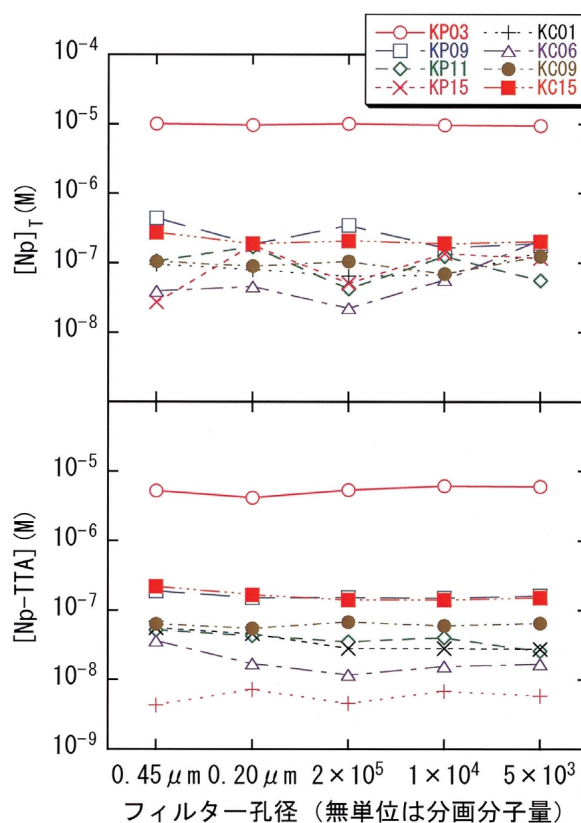


図1 逐次ろ過法によるI=0.5Mにおける溶存Np濃度のフィルター孔径依存性

表1 逐次ろ過に用いた溶解度測定試料の主な実験条件

試料番号	I(M)	pH _c	E _h (V)	C _T (M)*	試験期間
KP03	0.5	9.39	-0.48	1.0×10^{-1}	4.5 ヶ月
KP09	0.5	10.48	-0.55	1.0×10^{-1}	4.5 ヶ月
KP11	0.5	10.89	-0.56	1.0×10^{-1}	4.5 ヶ月
KP15	0.5	12.16	-0.59	1.0×10^{-1}	4.5 ヶ月
KC01	0.5	7.73	-0.40	5.0×10^{-3}	4.5 ヶ月
KC06	0.5	9.14	-0.53	1.5×10^{-2}	4.5 ヶ月
KC09	0.5	9.73	-0.56	2.8×10^{-2}	4.5 ヶ月
KC15	0.5	10.49	-0.58	1.0×10^{-1}	4.5 ヶ月

* C_Tは初期調整値を示す。

験値を示す。実線が実験値に対する解析結果を、破線及び点線は後述の解析における各溶存種の寄与を示す。全体的な傾向として、溶存Np濃度は、pH_cの増大とともに減少し、C_Tの増加とともに増大することがわかる。これは、他のイオン強度においても同様である。また、pH_c<10では、溶存Np濃度は振とう期間及びTTA抽出の有無によらず、ほぼ同じ値をとっていることがわかる。このことから、pH_c<10では系は2週間以内に平衡に到達し、溶存Np濃度のすべてがNp(IV)として存在していることを示す。一方、pH_c>10.5では、[Np]_Tの2週間データが高めに、[Np-TTA]の3ヵ月データ

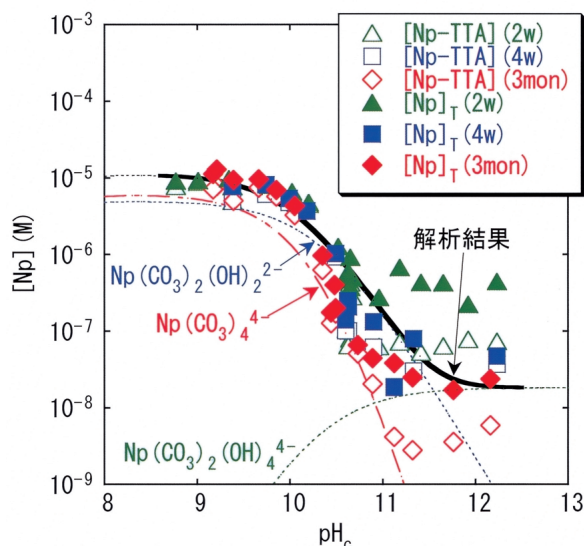


図2 $I=0.5M$, $C_T=0.1M$ における溶存Np濃度の pH_c 依存性

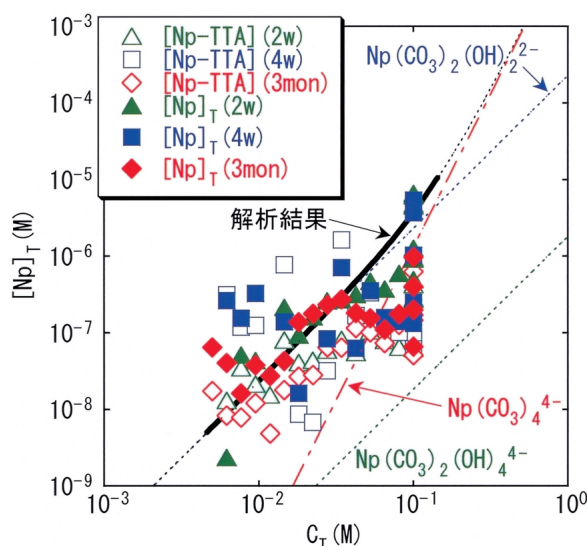


図3 $I=0.5M$, $pH_c=10.5$ 付近における溶存Np濃度の C_T 依存性

が低めに出ていることがわかる。前者の理由としては、高アルカリ水溶液中では平衡到達までに時間のかかることが考えられる。後者の理由については後述する。

一方、 $I=2.9M$ における溶解度測定の結果を、図4に示す。これは、 $pH_c=12.9$ における C_T 依存性を調べたものである。このときの溶存Np濃度は、孔径 $0.45\mu m$ フィルターを通過したものである。図1に示すように、孔径 $0.45\mu m$ でも分画分子量 5×10^3 でも結果に影響がないことから、短時間のろ過が可能でフィルターがアルカリに溶解す

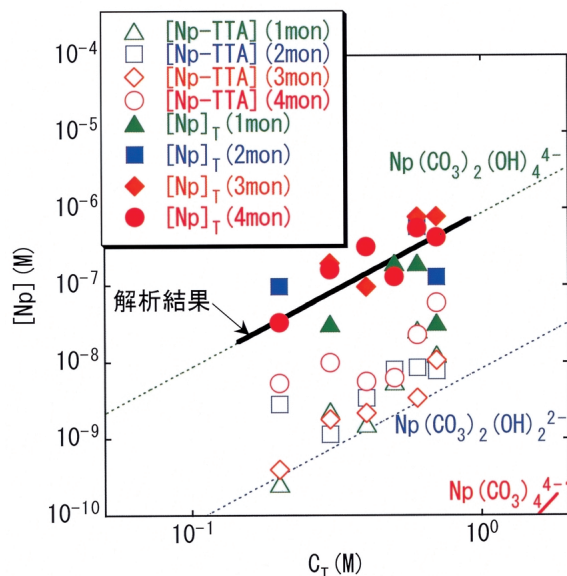


図4 $I=2.9M$, $pH_c=12.9$ 付近における溶存Np濃度の C_T 依存性

るおそれのない条件を選んでいる。検出限界が $[Np]_T$ で約 $10^{-8}M$ 、 $[Np-TTA]$ で約 $10^{-10}M$ であることから、実験値のばらつきが見られるが、全体的には C_T の増加により溶存Np濃度が増大していることがわかる。しかし、図4によれば、 $[Np]_T$ に対して $[Np-TTA]$ がかなり低い値をとっていることがわかる。このことは、図2において $[Np-TTA]$ の3ヵ月データが低めに出ていることと同様の現象であると考えられる。

$[Np-TTA]$ が $[Np]_T$ に対して小さい値をとったことは、単純に考えればNpが4価でなくなったことを示す。したがって、原因のひとつとして、Npが酸化され $Np(V)$ になったことが考えられる。しかし、図5に示す $pH-E_h$ ダイアグラム（熱力学データはJNC-TDB²⁾から採用）によれば、 $I=0.5$, 2.0 及び $2.9M$ の溶解度測定においては、 E_h は十分に低く、しかも長期間にわたって安定しているため、Npが酸化されたとは考えにくい。また、この $pH-E_h$ ダイアグラムから判断する限り、逆にNpがさらに還元されて $Np(III)$ となったとも考えにくい。ところで、TTAの抽出原理は、錯生成をしていない Np^{4+} にTTAが4分子配位して有機相に抽出するというものである。このことから、抽出前に溶液を酸性にしたにもかかわらず、TTA抽出の際に Np^{4+} の存在量が少なかった可能性が考えられる。すなわち、高アルカリ性水溶液中では、 $Np(IV)$ は何らかの重合体を形成している可能性が示唆され

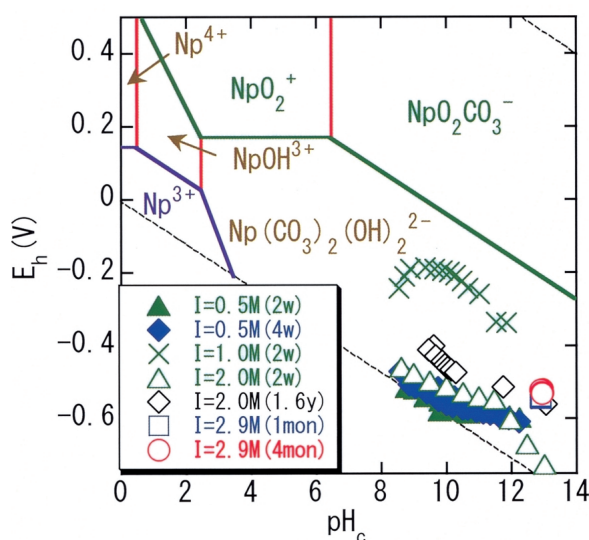


図5 $[\text{Np}] \leq 1 \times 10^{-7} \text{M}$, $[\text{HCO}_3^-] = 0.1 \text{M}$ におけるNpのpH - E_h ダイアグラム

る。さらに、図1の結果を考慮すると、その分子量は 5×10^3 以下であることが予想される。この重合体のキャラクタリゼーションは容易ではないと思われるが、今後より詳細な現象解明を行うにあたって、明らかにすべき課題であると考えられる。

以上のことから、本研究では、 $I=0.5$, 2.0 及び 2.9M の溶解度測定において、 $[\text{Np}]_T$ を $[\text{Np(IV)}]$ と定義することとした。なお、相対的に E_h の高かった $I=1.0 \text{M}$ の試料については、信頼性確保の観点から $[\text{Np-TTA}]$ を $[\text{Np(IV)}]$ とし、重合体が生成すると思われる3ヵ月以上の測定値は後述の解析に用いないこととした。

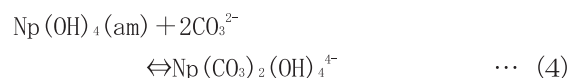
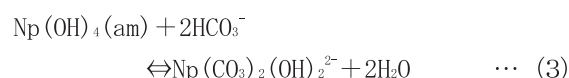
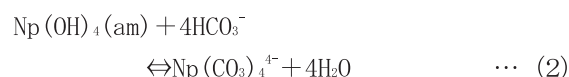
3.2 見かけの平衡定数の決定

溶解度研究はNpの固 - 液及び液 - 液間の平衡に着目し平衡定数を求めるものであることから、溶解度を支配する固相（溶解度制限固相）や溶存化学種が何であることを明らかにすることが要求される。本研究では固相の分析を行っていないため、溶解度制限固相を決定することはできないが、前節で述べた目視観察の結果や、Raiら⁵⁾のように、 $\text{NpO}_2(\text{am})$ を用いて不飽和側からの実験を行ったところ、過飽和実験と溶解度が一致したとの報告があることなどから、本研究では溶解度制限固相を $\text{Np(OH)}_4(\text{am})$ と仮定する。

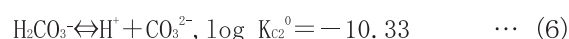
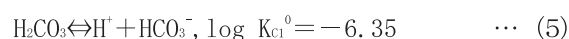
一方の溶存化学種であるが、すでに述べたように第2次取りまとめでは $\text{Np(OH)}_4(\text{aq})$ 及び $\text{Np(CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ であると報告されている。しか

し、 $\text{Np(OH)}_4(\text{aq})$ の溶解度は 10^{-8}M 以下であると報告されている^{3,9,10)}ことから、図2における $\text{pH}_c > 11$ の溶解度を説明することができない。一方、高アルカリ水溶液中の溶存化学種としては、 $\text{NpCO}_3(\text{OH})_4^{2-9)}$ 及び $\text{An(CO}_3)_2(\text{OH})_4^{4-}$ ($\text{An: Np}^{11), \text{Pu}^{12)}$ が報告されている。両者は C_T 依存性の直線の傾きで区別することができるが、図4によればその傾きは2に近いと考えられる。したがって、 $\text{pH}_c > 11$ における支配的な溶存化学種は、 $\text{Np(CO}_3)_2(\text{OH})_4^{4-}$ であると考えられる。さらに、この2溶存種だけでは、図3に示される $C_T = 0.1 \text{M}$ 付近での溶解度の急激な上昇傾向が説明困難であることから、 $\text{Np(CO}_3)_4^{4-}$ も支配的な溶存化学種として考慮することとした。したがって、本研究における支配的な溶存化学種として、 $\text{Np(CO}_3)_4^{4-}$ 、 $\text{Np(CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ 及び $\text{Np(CO}_3)_2(\text{OH})_4^{4-}$ を仮定した。

以上の仮定をもとにすると、固液間の平衡反応として、以下の3つの反応式が成り立つ。



これらの平衡定数を、順に K_{140} , K_{122} 及び K_{124} と表す。また、 HCO_3^- 及び CO_3^{2-} の平衡反応及び平衡定数¹³⁾は、



で表される。実験で得られる $[\text{Np}]_T$ は、

$$[\text{Np}]_T = [\text{Np(CO}_3)_4^{4-}] + [\text{Np(CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}] + [\text{Np(CO}_3)_2(\text{OH})_4^{4-}], \quad \cdots (7)$$

で表されることから、(2)～(7)式を連立し、(2)～(4)式の平衡定数をパラメータとして、各イオン強度ごとに最小二乗法を用いて実験値に適合させることにより、それぞれのイオン強度における見かけの平衡定数(K')が得られる。

適合の結果を図2～4の実線で、得られた見かけの平衡定数を表2に示す。各平衡定数の誤差は、95%信頼区間を示す。また、図2～4において、破線及び点線は、各溶存化学種の寄与を示す。図

表2 解析によって得られた見かけの平衡定数 (log K')

化学種	I=0.5M	I=1.0M	I=2.0M	I=2.9M
$\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	-0.5 ± 0.5	-0.0 ± 0.2	-0.5 ± 0.3	-
$\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$	-2.5 ± 0.1	-2.2 ± 0.2	-2.0 ± 0.3	-
$\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4^{4-}$	-5.5 ± 0.4	-5.3 ± 0.4	$-4.1 \pm 0.5^*$	-6.1 ± 0.2

誤差は95%信頼区間を示す。

* I=2.0Mにおける $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4^{4-}$ のlog K'は、実験値の信頼性の低さを理由に、SIT法による解析から除外した。

2～4によると、仮定した3種の溶存化学種を用いて実験値をよく説明できていることがわかる。なお、I=2.9Mにおいては、図4に示した実験値しか取得していないため、log K_{140}' 及びlog K_{122}' は決定できなかった。また、I=2.0Mのlog K_{124}' については、当初の予想よりかなり高い測定値が得られた。これは、長時間の遠心ろ過によりフィルターが溶解したことが原因と考えられるため、後述するイオン強度補正には用いなかった。

3.3 見かけの平衡定数のイオン強度0への外挿

前節において、見かけの平衡定数のイオン強度依存性が得られたことから、外挿法を用いてイオン強度0における標準状態の平衡定数 (log K^0) を求めることとした。その手法はいくつか知られているが、本研究では重量モル濃度単位のイオン強度 (I_m) で $3.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (NaClO_4 であれば3.0Mと等価) まで適用可能⁽¹⁴⁾ であると言われているSIT法 (SITとはspecific ion interaction theoryの略だが、実際には理論ではなくモデルである) を用いることとした。このモデルは、Debye-Hückelによる活量係数モデルにイオン相互作用の項を追加したものであり、イオンiの活量係数 (γ_i) は次式で表される。

$$\log \gamma_i = -z_i^2 D + \sum_k \varepsilon(i, k) m_k \quad \cdots (8)$$

$$D = \frac{0.5091 \sqrt{I_m}}{1 + 1.5 \sqrt{I_m}} \quad \cdots (9)$$

ここで、DはDebye-Hückel項、 z_i はイオンiの電荷、 $\varepsilon(i, k)$ はイオンiとイオンk間の特異相互作用係数、 m_k は電解質溶液の重量モル濃度である。 NaClO_4 のような1:1電解質溶液の場合は、 $m_k = I_m$ となる。(8)式及び(9)式を用いると、log K' とlog K^0 の間に以下の関係式が得られる。

$$\log K_{140}' - 12D = \log K_{140}^0 - \Delta \varepsilon_1 I_m \quad \cdots (10)$$

$$\log K_{122}' - 2D = \log K_{122}^0 - \Delta \varepsilon_2 I_m \quad \cdots (11)$$

$$\log K_{124}' - 8D = \log K_{124}^0 - \Delta \varepsilon_3 I_m \quad \cdots (12)$$

$$\Delta \varepsilon_1 = \varepsilon(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}) - 4\varepsilon(\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-) \quad \cdots (13)$$

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_2 = & \varepsilon(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}) \\ & - 2\varepsilon(\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-) \quad \cdots (14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_3 = & \varepsilon(\text{Na}^+, \text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4^{4-}) \\ & - 2\varepsilon(\text{Na}^+, \text{HCO}_3^{2-}) \quad \cdots (15) \end{aligned}$$

したがって、(10)～(12)式の左辺の項を縦軸に、 I_m を横軸にとると直線関係が得られ、その切片からlog K^0 が、傾きから $\Delta \varepsilon$ が求められる。

SIT法による外挿の結果を図6に、得られたlog K^0 及び $\varepsilon(\text{Na}^+, \text{species})$ の値を表3に示す。表3において、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ についてはこれまで支配溶存化学種として考慮してこなかったことからOECD/NEAの熱力学データベースの値⁽¹⁵⁾と、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ 及び $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4^{4-}$ については著者らの以前の報告値⁽⁷⁾と比較している。いずれの値も誤差範囲で一致しており、本研究の再解析により前報の値の信頼性が損なわれるものではないことがわかる。ただ、全体的に誤差が拡大傾向にあることから、必要に応じてより詳細な実験を行うことが望まれる。

3.4 文献値との比較

前節において得られた熱力学データを既報の値と比較するにあたっては、安定度定数 (β) に換算の方がわかりやすい。イオン強度0における安定度定数 (β^0) は、以下の反応の平衡定数として(17)式のように表される。

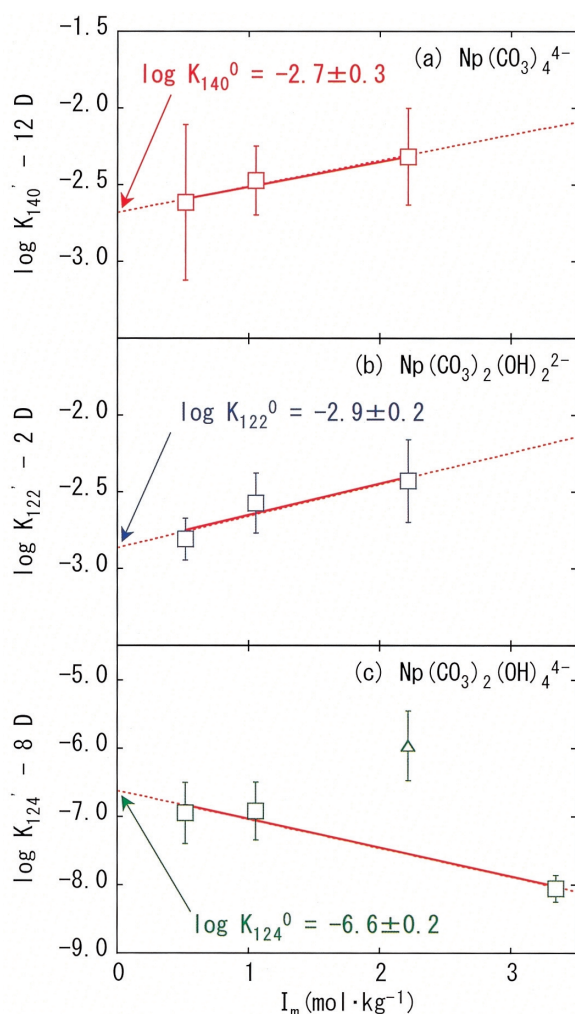
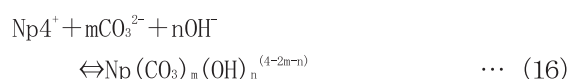


図6 SIT法による見かけの平衡定数 ($\log K'$) からイオン強度0における平衡定数 ($\log K^0$) への外挿

表3 SIT法によって得られた $I=0$ における平衡定数($\log K^0$)とイオン相互作用係数($\epsilon(\text{Na}^+, \text{species})$)の前報及び文献値との比較

化学種	$\log K^0$	$\epsilon(\text{Na}^+, \text{species})$	文献
$\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	-2.70 ± 0.30	-0.20 ± 0.40	本研究
	-3.11 ± 0.22	-0.09 ± 0.10	15)
$\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$	-2.90 ± 0.20	-0.20 ± 0.20	本研究
	-2.78 ± 0.18	-0.16 ± 0.15	前報 ⁷⁾
$\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4^{4-}$	-6.60 ± 0.20	0.30 ± 0.30	本研究
	-7.15 ± 0.41	-0.58 ± 0.28	前報 ⁷⁾

誤差は95%信頼区間を示す。



$$\beta_{1mn}^0 = \frac{[\text{Np}(\text{CO}_3)_m(\text{OH})_n^{(4-2m-n)}]}{[\text{Np}^{4+}][\text{CO}_3^{2-}]^m[\text{OH}^-]^n} \quad \cdots (17)$$

本研究で得られた平衡定数から安定度定数を求

める場合には、溶解度制限固相である $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{am})$ の溶解度積 (K_{sp}) が必要となる。イオン強度0における溶解度積 (K_{sp}^0) は、次式で定義される。

$$K_{\text{sp}}^0 = [\text{Np}^{4+}][\text{OH}^-]^4 \quad \cdots (18)$$

これらの式を用いると、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ 、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ 及び $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4^{4-}$ の安定度定数 β_{140}^0 、 β_{122}^0 、 β_{124}^0 は、

$$\log \beta_{140}^0 = \log K_{140}^0 - \log K_{\text{sp}}^0 - 4(\log K_{\text{c}2}^0 - \log K_{\text{w}}^0) \quad \cdots (19)$$

$$\log \beta_{122}^0 = \log K_{122}^0 - \log K_{\text{sp}}^0 - 2(\log K_{\text{c}2}^0 - \log K_{\text{w}}^0) \quad \cdots (20)$$

$$\log \beta_{124}^0 = \log K_{124}^0 - \log K_{\text{sp}}^0, \quad \cdots (21)$$

で表される。

本研究では $\log K_{\text{sp}}^0$ の値を決定することができないので、既存の報告値としてもっとも信頼性が高いと思われるRaiらの実測値 ($\log K_{\text{sp}}^0 = -54.5 \pm 0.3$)⁴⁾を用いることとする。なお、OECD/NEAの熱力学データベース¹⁵⁾においても $\log K_{\text{sp}}^0 = -54.47$ であることから、Raiらの値が支持されているものと考えることができる。

得られた $\log \beta_{140}^0$ 、 β_{122}^0 及び $\log \beta_{124}^0$ の値をそれぞれ表4～6に示す。これまで、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ の熱力学データは、分光学的な手法による $\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ との間の平衡定数¹⁶⁾のみが報告されていることから、表4に示すOECD/NEAの値はデータベースをもとに著者らが計算したものである。また、山口の $\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ の報告値¹⁷⁾も、同じ著者らの報告値¹⁶⁾をもとにデータベースから計算したものである。いずれの値も、誤差がやや大きいもののおおむね誤差範囲で一致していることがわかる。これまでの $\log \beta_{140}^0$ の報告値はごく限られたものであるが、本研究の結果はこの熱力学データの信頼性を高めたと言える。

また、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ の熱力学データについては、前報⁷⁾同様に、JNC-TDBでも採用されているRaiらの報告値⁵⁾を強く支持したものとなっている。同じ $\text{Np}(\text{IV})$ の中では、Pratopoらの値¹¹⁾がやや高めになっているが、実験値のばらつきが大きいことから、本研究の値のほうがより信頼性が高いものと考えられる。さらに、 $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4^{4-}$ についても、前報⁷⁾と同じ値が得られているが、前報

表4 $\text{An}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ (An: U, Np, Pu)の安定度定数 ($\log \beta_{140}$)の文献値との比較

元素	I(M)	$\log \beta_{140}$	文献
Np	0	37.10 ± 0.40	本研究 15)
	0	36.68 ± 1.02	
U	0	32.87 ± 0.93	15)
Pu	0	35.60 ± 1.50	17)

* $\log \beta_{140}^\circ$ の計算を行うにあたり, $\log K_{sp} = -54.5 \pm 0.3$ の文献値⁴⁾を使用した。

表5 $\text{An}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ (An: U, Np, Pu)の安定度定数 ($\log \beta_{122}$)の文献値との比較

元素	I(M)	$\log \beta_{122}$	文献
Np	0	$44.0 \pm 0.5^*$	本研究 前報 ⁷⁾ 5) 11)
	0	$43.07 \pm 0.36^*$	
	0	43.17	
	0.3	45.69 ± 0.44	
U	0	41.33	18)
	var.	>41.70	11)
Pu	0	44.76	19)
	0.1	44.20 ± 0.60	12)

* $\log \beta_{122}^\circ$ の計算を行うにあたり, $\log K_{sp} = -54.5 \pm 0.3$ の文献値⁴⁾を使用した。

表6 $\text{An}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4^{4-}$ (An: Np, Pu)の安定度定数 ($\log \beta_{124}$)の文献値との比較

元素	I(M)	$\log \beta_{124}$	文献
Np	0	$47.9 \pm 0.6^*$	本研究 前報 ⁷⁾ 11)
	0	$47.41 \pm 0.57^*$	
	0.3	53.07 ± 0.44	
Pu	0.1	49.72 ± 0.48	12)

* $\log \beta_{124}^\circ$ の計算を行うにあたり, $\log K_{sp} = -54.5 \pm 0.3$ の文献値⁴⁾を使用した。

では $\text{NpCO}_3(\text{OH})_4^{2-}$ である可能性を否定できなかったのに対して, 本報告では炭酸イオンの配位数が決定できていること, 実験値の信頼性を詳細に検討し追加実験を行いデータの信頼性を向上させたことなどから, 本研究の値のほうがより信頼性の高いものと考えることができる。また, イオン強度における $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4^{4-}$ の熱力学データの報告値は前報⁷⁾だけであり, 表3に示した特異イオン相互作用係数(ε)とともに著者らが初の報告者となっている。

4. 結論

炭酸共存下におけるNp(IV)の溶解度を, 過飽和法を用いて測定した。得られた溶解度の水素イオン濃度及び炭酸イオン濃度依存性は, $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$, $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ 及び $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4^{4-}$ の3種の溶

存化学種の支配的な存在により解釈することができた。これらの溶存化学種の見かけの平衡定数を求めるとともに, 外挿法によりイオン強度0における平衡定数を取得した。得られた $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ 及び $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$ 熱力学データは既存の報告値と一致し, その信頼性を向上させた。また, $\text{Np}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4^{4-}$ については初の報告値であり, 高アルカリ性水溶液中におけるNp(IV)の溶解及び錯生成挙動の信頼性向上に貢献した。

5. おわりに

本研究においては, 溶解度積(K_{sp}°)の値を文献から引用しているが, 同じRaiらの実測値⁴⁾について再評価を行い, $\log K_{sp}^\circ = -56.7 \pm 0.4$ が得られたとの報告もある²⁰⁾。したがって, 酸性溶液中におけるNp(IV)の溶解度測定を行い, K_{sp}° の値を著者ら自らが決定することが求められている。今後, このNp(IV)溶解度制限固相の溶解度積決定を行う予定である。併せて, 安定度定数の妥当性やアクチニド元素の熱力学データの系統性について, モデルを用いた解析を行うことも検討する。

本研究をまとめるにあたっては, 京都大学大学院工学研究科の森山裕丈教授に有益な助言をいただいた。この場を借りて, 厚く御礼申し上げる。

参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構: “わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ—分冊3 地層処分システムの安全評価”, JNC TN1400 99-023(1999).
- 2) M. Yui, J. Azuma, et al.: “JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of High-Level Radioactive Waste Disposal System”, JNC TN8400 99-070(1999).
- 3) D. Rai, D., J. L. Ryan: “Neptunium(IV) Hydrous Oxide Solubility under Reducing and Carbonate Conditions”, Inorg. Chem., Vol. 24, p. 247(1985).
- 4) D. Rai, J. L. Swanson, et al.: “Solubility of $\text{NpO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ in the Presence of Cu(I) / Cu(II) Redox Buffer”, Radiochim. Acta, Vol. 42, p. 35(1987).
- 5) D. Rai, N. J. Hess, et al.: “A Thermodynamic Model for the Solubility of $\text{NpO}_2(\text{am})$ in the Aqueous $\text{K}^+ - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ System”, Radiochim. Acta, Vol. 84, p. 159(1999).
- 6) A. Kitamura, Y. Kohara: “Solubility of Np(IV) under Carbonate Conditions”, JNC TN8400 2001-006 (2001).
- 7) A. Kitamura, Y. Kohara: “Solubility of Np(IV) in Carbonate Media”, presented at Actinides-2001 Int. Conf., Nov. 2001, Hayama, Japan(2001); J. Nucl. Sci.

- Technol., in press.
- 8) S. C. Foti, E. C. Freiling: "The Determination of the Oxidation States of Tracer Uranium, Neptunium and Plutonium in Aqueous Media", *Talanta*, Vol. 11, p. 385(1964).
 - 9) T. E. Eriksen, P. Ndalamba, et al.: "Solubility of the Redox-Sensitive Radionuclides ^{99}Tc and ^{237}Np under Reducing Conditions in Neutral to Alkaline Solutions. Effect of Carbonate", SKB TR93-18, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.(1993).
 - 10) F. T. Ewart, S. J. M. Gore, et al.: "The Solubility of Neptunium(IV) at high pH", AERE R11975, Harwell Laboratory, Oxfordshire(1985).
 - 11) M. I. Pratopo, H. Moriyama, et al.: "Carbonate Complexation of Neptunium(IV) and Analogues Complexation of Ground-Water Uranium", *Radiochim. Acta*, Vol. 51, p. 27(1990).
 - 12) T. Yamaguchi, Y. Sakamoto, et al.: "Effect of the Complexation on Solubility of Pu(IV) in Aqueous Carbonate System", *Radiochim. Acta*, Vol. 66/67, p. 9(1994).
 - 13) W. Stumm, J. J. Morgan: "Aquatic Chemistry", 3rd ed., John Wiley & Sons Inc.(1996).
 - 14) V. Neck, W. Runde, J. I. Kim, B. Kanellakopulos: "Solid-Liquid Equilibrium Reactions of Neptunium(V) in Carbonate Solution at Different Ionic Strength", *Radiochim. Acta*, Vol. 65, p. 29(1994).
 - 15) R. J. Lemire, J. Fuger, et al.: "Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium", North-Holland, Amsterdam(2001).
 - 16) L. Delmau, P. Vitorge, et al.: "Np(V)/Np(IV) en solutions carbonate/bicarbonate concentrées", CEA-N-2807, CEA, France(1996).
 - 17) 山口徹治: "地下水中における元素の溶解度及び化学形を推定するための熱力学データの検討—第2編: Np, Pu", JAERI-Data/Code 2000-031(2000).
 - 18) D. Rai, A. R. Felmy, et al.: "A Thermodynamic Model for the Solubility of $\text{UO}_2(\text{am})$ in the Aqueous $\text{K}^+ - \text{Na}^+ - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ System", *Radiochim. Acta*, Vol. 82, p. 17(1998).
 - 19) D. Rai, N. J. Hess, et al.: "A Thermodynamic Model for the Solubility of $\text{PuO}_2(\text{am})$ in the Aqueous $\text{K}^+ - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ System", *Radiochim. Acta*, Vol. 86, p. 89(1999).
 - 20) V. Neck, J. I. Kim: "Solubility and Hydrolysis of Tetravalent Actinides", *Radiochim. Acta*, Vol. 89, p. 1(2001).