



有機配位子共存下におけるジルコニウムコロイドの分析

小林 大志¹
1 京大院・工

キーワード：ジルコニウム, コロイド, 有機配位子, 小角散乱

1. 背景と研究目的

放射性廃棄物処分の安全評価では、放射性核種の処分環境下での移行挙動を予測する必要がある。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は、処分環境である中性からアルカリ性 pH 条件では強い加水分解反応により水酸化物沈殿を形成し、その移行挙動は難溶性の水酸化物沈殿の溶解度に支配される。一方、処分環境中には様々な天然および人工の有機物が存在しており、核種と相互作用することが知られている。有機物と可溶性の錯体やコロイドを形成する場合、核種の見かけの溶解度が大きく変化することから、その影響評価は、安全評価上も重要な課題である。本研究では、4価金属イオンとなる核種の化学アナログとして4価ジルコニウム、人工有機物のモデル物質としてグリセリン酸を用いた。両者を混合した試料溶液中で形成されるコロイドの構造を調べるため、X線小角散乱 (SAXS) 測定を行った。

2. 実験内容

塩化ジルコニウム ($ZrCl_4$) およびグリセリン酸 (GLC, $C_3H_6O_4$) からそれぞれの母溶液を調製した ($[Zr]=0.3M$, $[GLC]=0.1M$)。 $[Zr]:[GLC]=1:1, 1:3$ および $1:10$ となるようにそれぞれの母溶液を混合し、塩化ナトリウム (NaCl) によりイオン強度 (I) を $I=0.5$ 、さらに、 $pH=8$ となるように調整し、10日間程度、 $25^\circ C$ の不活性ガス雰囲気下で静置した。pHを測定した後、試料溶液の上澄み液 $50\mu L$ 程度を分取し、内径 $1.5mm$ のガラスキャピラリーに充填した。SAXS測定はBL8S3にて行い、入射X線波長 (λ) は 0.92 \AA 、カメラ長は $0.2, 1$ および 4 m 、測定時間は 60 秒とし、二次元半導体検出器 (PILATUS 100K)を用いて散乱強度を測定した。各カメラ長での測定結果を合わせることで得られる観測波数領域は $0.06 < q [\text{nm}^{-1}] < 10$ であった。

3. 結果および考察

Fig. 1にGLC共存下におけるZrコロイドの散乱強度分布を示す。GLC-1ではZr水酸化物のみの場合[1]と類似したSAXSプロファイルが得られたが、GLC濃度の増加とともに、 $q=0.4\text{ nm}^{-1}$ 付近に肩ピークが表れるような傾向が見られた。Zr溶液にアルカリ溶液を加える場合、加水分解反応によりコロイドが生成する[1]が、GLC共存下では、コロイド構造が変化する可能性が示唆された。

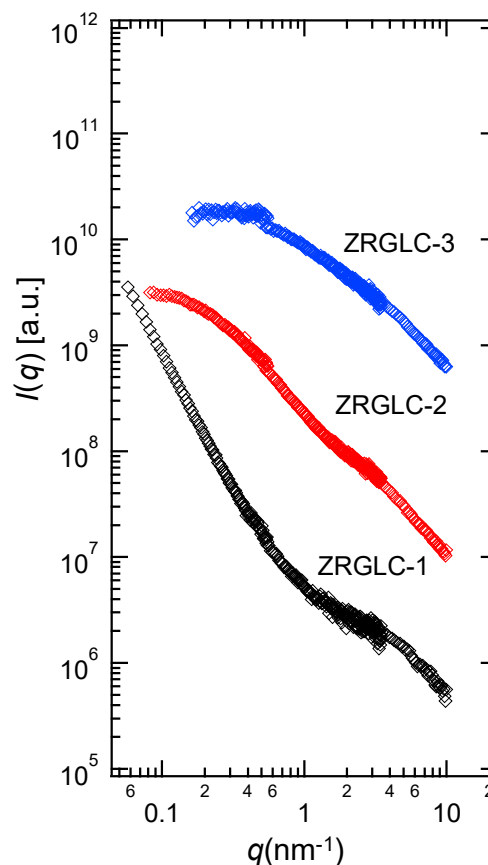


Fig. 1 GLC 存在下における Zr コロイドの散乱強度分布 (ZRGLC-1 ($[Zr]:[GLC]=1:1$), ZRGLC-2 ($[Zr]:[GLC]=1:3$), ZRGLC-3 ($[Zr]:[GLC]=1:10$))

4. 参考文献 [1] T. Kobayashi, et al. Langmuir, 35, p7995-8006 (2019).