



有機配位子共存下におけるジルコニウム水酸化物コロイドの分析

高村 晴, 小林 大志
京都大学 大学院工学研究科

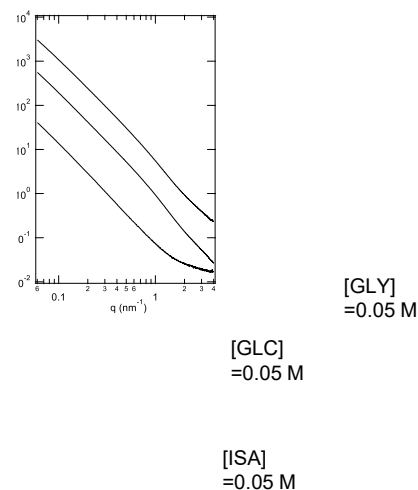
キーワード：ジルコニウム, コロイド, 有機配位子, 小角散乱

1. 背景と研究目的

高レベル放射性廃棄物の地層処分では、廃棄体に含まれる放射性核種の処分環境下での移行挙動を把握することが求められる。種々の放射性核種のうち、ウランやプルトニウムなどのアクチノイド核種は、還元的な処分環境下では4価金属イオンとして振る舞い、中性～アルカリ性 pH において強い加水分解反応により水酸化物沈殿を形成する。一方、処分環境下には、廃棄物に含まれるセルロースの分解生成物であるイソサッカリン酸など人工起源の有機配位子が存在する。4価金属イオンの水酸化物沈殿は、微小な沈殿粒子の凝集物であり[1]、上記のような有機配位子が沈殿粒子表面に作用することで、表面が負に帯電し、微小な沈殿粒子がコロイドとして分散する可能性が考えられる。本研究では、4価アクチノイド核種の化学アナログとしてジルコニウムを用い、イソサッカリン酸をはじめとしたいくつかの有機配位子共存下における水酸化物沈殿のX線小角散乱測定を行い、その構造に及ぼす有機配位子の影響について考察した。

2. 実験内容

実験では有機配位子として、イソサッカリン酸 (ISA)、グリセリン酸 (GLC) およびグルコール酸 (GLY) を用いた。まず、塩化ジルコニウム (ZrCl_4) から Zr 母溶液 ($[\text{Zr}]=0.3\text{M}$) を調製し、水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液を加えることにより、アモルファス水酸化物 ($\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{am})$) を沈殿させた。次に、pH およびイオン強度 ($I_m=0.5\text{ M}$) を調整した所定濃度の有機配位子を含む試料溶液に $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{am})$ を添加した。所定の期間、 25°C の不活性ガス雰囲気下で静置した後、懸濁状態の試料溶液を分取し、厚さ 1 mm の測定用セルに充填した。入射 X 線波長 (λ) は $0.92\text{ \AA}$ 、カメラ長は 0.2、2 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 GLY, GLC および ISA 共存下における $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{am})$ の散乱強度分布 ($I(q)$) を示す。 $I(q)$ はべき乗則に従い、 q の増加とともに単調に減少したが、GLY および GLC 共存下では $q = 0.6$ 付近で傾きが増加する様子が見られた。一方、ISA 共存下では $q = 0.2$ 付近から傾きが増加し、有機配位子により $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{am})$ の凝集構造に違いがある可能性が示唆された。

4. 参考文献

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

Fig. 1 GLY, GLC および ISA 共存下における $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{am})$ の散乱強度分布