

ポリアクリル酸とネプツニウム(V)の相互作用†

窪田 卓見^{††} 朽山 修^{††} 山崎 浩道^{††} 佐藤 信晴^{††}

フミン物質とアクチノイドとの相互作用を定量的に記述するためには、フミン物質の高分子電解質としての性質と組成不均一性が相互作用に及ぼす影響を明らかにする必要がある。これらの影響を分離して評価するために、構造が既知である均一な高分子弱酸としてポリアクリル酸を選び、これとNp(V)との相互作用を溶媒抽出法により検討した。見かけの錯生成定数をポリアクリル酸の解離度により得られる解離官能基濃度を用いて定義し、いくつかのpH、イオン強度、ポリアクリル酸の平均分子量においてその値を求めたところ、得られた見かけの錯生成定数は、ポリアクリル酸の解離度とともに変化しており、この変化の仕方はポリアクリル酸のプロトンとの相互作用を表す見かけの酸解離平衡定数の変化の仕方とよく似ていることが明らかになった。

For the quantitative description of the interaction of actinoids with humic substances, it is necessary to clarify the effects of both polyelectrolyte and heterogeneous nature of humic substances. To estimate these effects separately, polyacrylic acid has been selected as representative of well-defined, homogenous polymeric weak acids, and its interaction with Np(V) has been investigated by a solvent extraction method. By expressing the effective concentration of the complexing ligand by the concentration of ionized carboxylate groups, the apparent complex formation constant has been obtained at several pH, ionic strength and average molecular weights. The results indicated that the apparent complex formation constant varied with the degree of ionization (α) of polyacrylic acid and that the manner of variation resembled that of its apparent proton association constant.

Key Words : Neptunium, Polyacrylic acid, Humic acid, Complex formation, Solvent extraction

1. 序論

高レベル放射性廃棄物(HLW)の地層処分の安全性を評価するためには、人工バリアの健全性が保証される期間に比べてはるかに長い半減期を持つ放射性核種の天然バリアにおける移行挙動を把握することが不可欠である。地下水を媒体とする核種の移行の評価の基礎となるのは、その岩石と地下水間の分配であるが、分配は核種によっては岩石の構成成分、地下水中の溶存成分の違いにより大きく変化する[1]。なかでも自然界における有機分解縮合生成物(フミン物質)は、土壌等の地表付近のみならず、HLWの処分を考えているような地下数百メートルにおいてもかなりの量が溶存または懸濁有機物あるいは固体表面吸着物として存在することが知られており(地下水中のDOCとして0.1~8mg/l[2])、多くの金属イオンと錯体を形成する

性質を持つことから、核種の分配、移行に大きな影響を及ぼす可能性があると考えられている[3]。

このため、フミン物質による金属イオンの錯生成を定量的に評価、記述することが急務とされているが、フミン物質は種々の起源の天然有機化合物が分解や縮合等の様々な過程を経て生成した難分解性の高分子であるので、単一の化合物ではなく、カルボキシル基、水酸基、アミノ基等を多様な形で含む類縁化合物の集合体(混合物)であり、その分子量も非常に広い範囲で分布しているという単純な錯生成配位子にはない特徴を有している[4]。この結果、フミン物質と金属イオンの相互作用においては、フミン物質が高分子電解質であるという効果と、フミン物質の組成や分子構造が不均一であるという効果の両者が影響し、いわゆる錯生成定数のpH、イオン強度、金属イオン濃度に対する依存性についても、多くの相反する議論がある[5-8]。

これらの効果は互いに区別することは困難であるので、単純にフミン物質そのものを対象とする限り、その相互作用の機構を解明し、結果を定量的に記述する

† Interaction of Neptunium(V) with Polyacrylic Acid, by Takumi Kubota(ruri@bohr.nucle.tohoku.ac.jp.), Osamu Tochiyama, Hiromichi Yamazaki and Nobuharu Sato

†† 東北大学工学部量子エネルギー工学科 Department of Quantum Science and Energy Engineering, Faculty of Engineering, Tohoku University. 〒980 仙台市青葉区荒巻字青葉

ことは非常に困難である。そこで本研究においては、フミン物質の不均一性に由来する影響を避けるため、組成が既知で均一な構造を持つ高分子弱酸をフミン物質のモデル化合物として選び、これとNp(V)の相互作用を検討し、フミン物質と金属イオンの相互作用に関する基礎的知見を得ることとした。高分子弱酸としてはカルボキシル基を官能基として有するポリアクリル酸 $[-CH_2CH(COOH)-]_n$ を用いた。これは、フミン物質には多くのカルボキシル基が含まれ、地下水環境中ではこれらのカルボキシル基が金属イオンとの相互作用に、主として関係していると考えられるからである。

2. 実験

2.1 試薬

2.1.1 ^{239}Np

^{239}Np 水溶液は Commissariat à l'Énergie Atomique (フランス) より購入した ^{243}Am より、Sillの方法[9]に従ってミルキングして得た。これに少量の濃硝酸と過塩素酸を加えて蒸発乾固することで微量の有機物を分解した後、純水中に溶解採取することでNp(V)の保存溶液を得た。この方法を用いて得た $^{239}\text{Np}(t_{1/2}=2.36\text{d})$ の放射能的純度を長時間経たのちの残留放射能から調べたところ、ミルキング直後で99.91%以上3日後で99.78%以上であり、以後の測定を十分な精度で行えることが確認できた。

2.1.2 その他の試薬

ポリアクリル酸はAldrich社製のポリアクリル酸(平均分子量450,000及び2,000)を特に精製せずに使用した。TTA(Thenoyltrifluoroacetone)及びphen(1,10-phenanthroline)は同仁化学研究所製のもを特に精製せずに使用した。その他の試薬についてはすべて和光純薬工業製の特級試薬を特に精製せずに使用した。

2.2 実験方法

2.2.1 ポリアクリル酸の酸塩基滴定

ポリアクリル酸0.015gを、濃度(イオン強度)を整えたNaCl水溶液80mlに溶かし、マグネチックスターラーにより攪拌しながら、同じ濃度のNaCl水溶液に通じた窒素ガスをこれに通気した後、0.1M NaOH 4mlを加え15分間静置してから、0.1M HClとNaClの混合溶液(NaClは同濃度)で酸滴定し、酸性まで滴定

されたものを30分間静置した後、0.1M NaOHでアルカリ滴定した。酸滴定及びアルカリ滴定は測定誤差の範囲内で一致した。滴定及びpH測定は、東亜電波工業製オートタイトレータABT-1(本体)、AUT-1(ビュレット)及びガラス電極を使用し、25℃に保った滴定セル中で、窒素ガスを通気しマグネチックスターラーで攪拌しながら行った。使用する0.1M NaOHは、使用の度に示差滴定により、その濃度及び含まれる炭酸量(およそ $4 \times 10^{-4}\text{M}$)を求め、HClとNaOHの添加量に対し各pHにおける炭酸による消費量を補正して添加量とした。

2.2.2 Np(V)の分配実験

Np(V)とポリアクリル酸の相互作用の検討には、TTAとphenをイソアミルアルコール(*i*-AmOH)に溶かした有機相と、ポリアクリル酸を含む水相との間のNp(V)の分配比を求める協同効果抽出系[10, 11]を用いた。またこの際、水相中に含まれる微量不純物の影響を避けるため、有機相に予めNp(V)を抽出し、この有機相とポリアクリル酸を含む水相との平衡を調べる逆抽出法を用いた。手順は以下の通りである。まず、 $1 \times 10^{-4}\text{M}$ のTTAと $2 \times 10^{-2}\text{M}$ のphenを含む*i*-AmOH(予めpH ~ 7.5 の水相と平衡させたもの)と、pHをMES(2-(*N*-Morpholino)ethane sulfonic acid)とTHAM(Tris(hydroxymethyl)aminomethane)により約7.5とした ^{239}Np を含む水相とを振り混ぜ、Np(V)を含む有機溶液を調整した。

この有機溶液4mlと0.4Mまたは4.0M NaClO₄ 1ml、緩衝溶液(0.4M THAMと0.4M MESの混合溶液)1ml、ポリアクリル酸溶液(ポリアクリル酸を希薄NaOHに溶かした溶液を適宜希釈したもの)2mlを10mlのふた付き遠心沈殿管に入れ、25℃に保った太平洋科学工業製エアバスユニットA型恒温槽付きレシプロシェーカーで2時間振とうした後、久保田製作所KH-180遠心分離器を用い分速4000回転で20分間遠心分離した。

その後有機相、水相共に1mlをそれぞれ分取して、 γ 放射能をAloka製ユニバーサルスケラー付きPS-201ウェル型NaI(Tl)シンチレーション検出器により測定して分配比を求め、残りの水相のpHを測定して平衡時のpHとした。pH測定は東亜電波工業製HM-6A型pHメーターに同社製ガラス電極(GST-5211C)を接

続して行った。但し、 KClO_4 の沈殿を避けるために、電極内部液に4.0 M NaCl溶液を用いた。

3 結果及び考察

3.1 ポリアクリル酸の滴定曲線

ポリアクリル酸の配位子濃度はポリアクリル酸の中和滴定により求められる値を用いる。図1はポリアクリル酸のアルカリ滴定（または酸滴定）による結果を、各pHにおけるポリアクリル酸の解離官能基濃度として表したものである。朽山ら[12]の示したモデルによると、均一な弱酸性高分子の酸解離挙動は次のように表せる。

$$K_{1/2} = [\text{H}^+] \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right)^n \frac{[\text{Na}^+]_s}{[\text{Na}^+]} \quad (1)$$

ここで α は酸官能基の解離度であり $[\text{Na}^+]_s$ は高分子近傍の Na^+ の有効濃度である。この式は一定のイオン強度のもとで近似的に次のように表せる。

$$K_{1/2} = [\text{H}^+] \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right)^m \quad (2)$$

$K_{1/2}$ はポリアクリル酸が半分解離したとき、 $\text{pH}=K_{1/2}$ となる値である。従って、みかけの酸解離定数 K_{app} は次のように表せる。

$$K_{\text{app}} = [\text{H}^+] \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) K_{1/2} = [\text{H}^+] \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right)^{m-1} \quad (3)$$

解離官能基濃度 $[\text{R}^-]$ はポリアクリル酸の総濃度を C とすると、 $[\text{R}^-]=C\alpha$ で表せる。式(2)より、

$$[\text{R}^-] = \frac{C}{10^{(\text{p}K_{1/2}-\text{pH})/m+1}} \quad (4)$$

となり、解離官能基濃度は C 、 $\text{p}K_{1/2}$ 、 m をパラメータとしてpHの関数として表すことができる。図1の実線は、 C 、 $\text{p}K_{1/2}$ 、 m を未知のパラメータとして、滴定結果を式(4)に対して非線形最小二乗法によりあてはめた結果による計算値である。ただし、あてはめでは白抜きでプロットされた点のみを対象とした。図より明らかなように、このあてはめ結果を用いることにより各pHでの解離官能基濃度を定量的に計算することができる。総官能基濃度は平均分子量が450,000であるポリアクリル酸については構造から予想される値(13.9

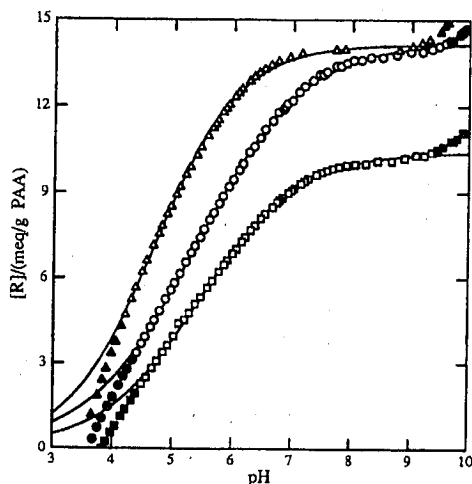


図1 ポリアクリル酸 (PAA) の酸解離容量のpHに対する変化
○: MW ≈ 450,000 $l=0.1$
 $m=2.03$ $\text{p}K_{1/2}=5.38$ $C=14.2$ meq/g
△: MW ≈ 450,000 $l=1.0$
 $m=1.63$ $\text{p}K_{1/2}=4.67$ $C=14.2$ meq/g
□: MW ≈ 2,000 $l=0.1$
 $m=1.87$ $\text{p}K_{1/2}=5.44$ $C=10.4$ meq/g

meq/g)にほぼ一致しているが、平均分子量の小さな2,000の試料については10.4 meq/gと理論値より低い値となっている。これは、平均分子量450,000の重合度(約6000)に比べ、平均分子量2,000では重合度が27程度と小さいので、高分子の末端の影響が無視できず試薬試料に酸として反応しない不純物が含まれていたり、平均分子量を質量平均分子量として用いることに問題があるためと考えられる。

3.2 Np(V)の錯生成定数の導出法

TTAとphenを用いる協同効果抽出系では、Np(V)は次のような反応によって*i*-AmOH相に抽出される。



$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{MTB}]_o [\text{H}^+]}{[\text{M}^+] [\text{HT}]_o [\text{B}]_o} \quad (6)$$

ただし、 M^+ 、HT、Bはそれぞれ NpO_2^+ 、TTAの非解離種およびphenを表し、添字のoを付したものは有機相中の化学種、添字のないものは水相中の化学種を表している。この抽出系を用いる錯生成定数決定法の有効性や信頼性については文献[11, 13]で詳しく論じた。この溶媒抽出系を用いてNp(V)の錯生成定数を次のよ

うにして求めることができる。錯生成配位子Lのない系および共存のNp(V)の分配比はそれぞれ次のようになる。以後、簡単のため電荷は省略する。

$$D_0 = \frac{[MTB]_0}{[M] + \Sigma[MT_m]} = \frac{D_0^*}{1 + \Sigma\tau} \quad (7)$$

$$D = \frac{[MTB]_0}{[M] + \Sigma[MT_m] + \Sigma[ML_n]} \\ = \frac{D_0^*}{1 + \Sigma\tau + \Sigma\beta_n[L]^n} \quad (8)$$

ここで

$$D_0 = \frac{[MTB]_0}{[M]} = K_{ex} \frac{[HT]_0[B]_0}{[H]} \quad (9)$$

$$\Sigma\tau = \Sigma\beta_m^T [T]^m \quad (10)$$

$$\Sigma\beta_m^T = \frac{[MT_m]}{[M][T]^m} \quad (11)$$

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (12)$$

である。[L]は配位子の濃度であり、(g/l)を単位としたポリアクリル酸の全濃度 C_L に、単位質量当たりの解離基の量[R](eq/g)を乗じたものである。

D_0 と D の式をあわせて、

$$D = \frac{D_0^*}{1 + \Sigma[\beta_n / (1 + \Sigma\tau)] [L]^n} \quad (13)$$

が得られる。すなわち種々の[L]についてNp(V)の分配比 D が D_0 と比べてどの程度減少するかを調べることににより、錯生成定数 β_n を求めることができる。ただし、TTAの錯生成定数による影響は、観測される β_n を $\beta_n / (1 + \Sigma\tau)$ にシフトさせる。この影響 $\Sigma\tau$ は $\log \beta_1^T = 2.89$, $\log \beta_2^T = 5.48$ [14]およびTTAの全濃度より評価できる。

$$C_{TTA} = [HT]_0 + [HT] + [T] \\ = \left(\frac{K_{DR}[H]}{K_\alpha} + \frac{[H]}{K_\alpha} + 1 \right) [T] \quad (14)$$

ここで、 $K_\alpha = [H][T] / [HT] = 10^{-6.53}$, ($I=1.0$)、 $10^{-6.46}$ ($I=0.1$)[15]および $K_{DR} = [HT]_0 / [HT] = 10^{1.63}$ (i -AmOH)[15]である。式(13)で表される分配比 D は、実

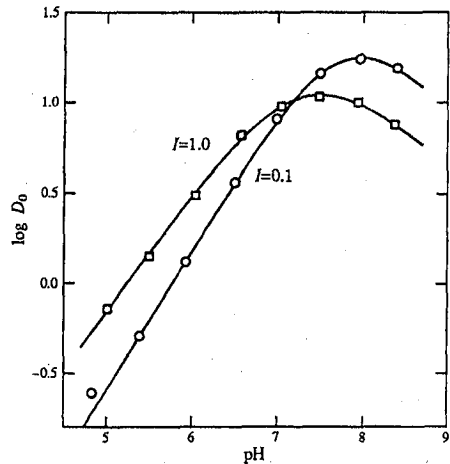


図2 Np(V)の分配比 D_0 のpHに対する変化
有機相: TTA 1.0×10^{-4} M + phen 2×10^{-2} M in i -AmOH
水相: 0.1 M or 1.0M NaClO₄ + 0.1M (THAM+MES)

験においては有機相と水相の ^{239}Np の放射能の比として求められるので、測定誤差は分配比の対数値 $\log D$ についてほぼ同じ程度となっている。従って $\log \beta_n$ をもとめるには

$$S = \Sigma(\log D_{\text{obs}} - \log D_{\text{calc}})^2 \quad (15)$$

で与えられる残差二乗和が最小となるように非線形最小二乗法ではめを行い $\log D_0$, $\log \beta_1$, $\log \beta_2$, ...を決定する。ここで $\log D_{\text{obs}}$ は実験により得られる分配比であり、 $\log D_{\text{calc}}$ は適当な $\log D_0$, $\log \beta_1$, $\log \beta_2$, ...を用いて式(13)により計算される値である。

3.3 Np(V)の分配比 D_0

図2に配位子Lの共存しない状態でイオン強度が0.1及び1.0の時のNp(V)の分配比 $\log D_0$ を示す。 $\log D_0$ はpHの増加と共に上昇するが、pHの高い側で飽和しているのはNp(V)と錯生成するべきTTAの解離種Tが新たに生成されないためである。

式(9)より、 $\log D_0$ はpHに対して傾き1で変化すると考えられるが、実際には $I=0.1$ の時、傾きが約0.75、 $I=1.0$ の時は約0.61となり、1よりも小さい値が得られた。 $\log D_0$ のpHに対する変化が1より小さい傾きを与

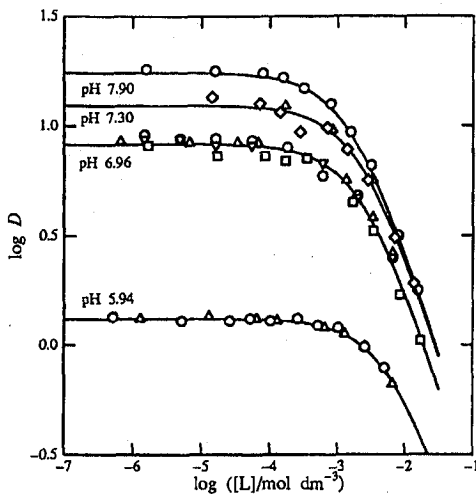


図3 Np(V)のポリアクリル酸との錯生成(1)
MW \approx 450,000 $l=0.1$

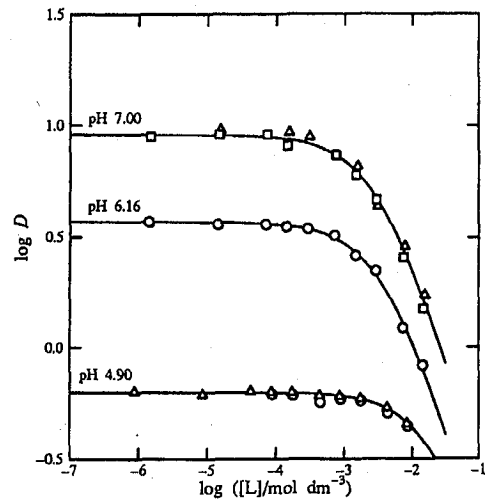


図4 Np(V)のポリアクリル酸との錯生成(2)
MW \approx 450,000 $l=1.0$

える原因としては、抽出種が配位不飽和であるため、残る配位座に水が配位しており、この状態が変化していることが可能性として考えられ、イオン強度の違いにより分配比が大きく変化することもこれを支持している。このように抽出機構には不明な点も残るが原因は抽出種にあり、水相の化学種分布には無関係と考えられるので、錯生成定数を求めるには問題はないと考えた。

3.4 ポリアクリル酸とNp(V)の錯生成

図3から図5にポリアクリル酸を配位子として行なったNp(V)の分配実験の結果を示す。それぞれは、pH、イオン強度、ポリアクリル酸の分子量を変えて行なった検討の結果である。また図中異なる記号でプロットされているものは、1組の実験で得られた結果を同一の記号で表し、実験を複数回行ったことを示している。実線は式(15)に従って行なった非線形最小二乗あてはめによる結果($\log \beta_n$)を用いた計算値である。ただし、この結果直接得られるのは式(13)よりわかるように $\log\{\beta_n / (1 + \Sigma \tau)\}$ である。TTAとNp(V)の錯生成の影響を式(10)(14)を用いて見積ると、 $\text{pH} < 7.2$ では $\Sigma \tau < 0.01$ となるので、この範囲では $\Sigma \tau \approx 0$ とし、 pH がより高いところでは $\Sigma \tau$ の補正を施した。

図の横軸はポリアクリル酸の酸塩基滴定データより得られた関係を用いて計算した配位子濃度である。

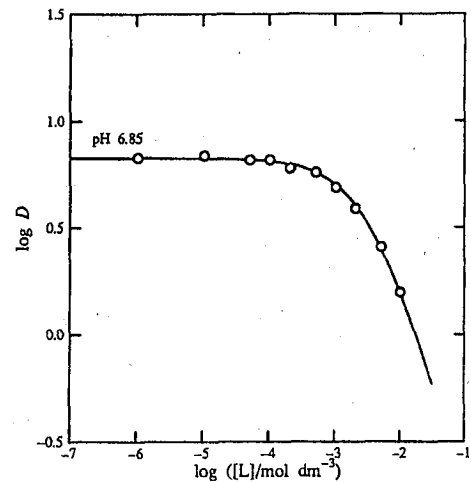


図5 Np(V)のポリアクリル酸との錯生成(3)
MW \approx 2,000 $l=0.1$

Np(V)とポリアクリル酸の高分子上の解離官能基量との間の錯生成を通常の錯生成と全く同じ関係と仮定して考えると、 $\log D$ と $\log \beta$ の関係は明らかに1対1の錯体の生成のみが起こることを示している。この考え方に基づき、みかけの錯生成定数を求めると表1のような値が得られた。また表2は低分子量のジカルボン酸によるNp(V)の錯生成定数である[13]。ポリアクリル酸は $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})]_n$ というポリマーであり、2つ

表1 Np(V)のポリアクリル酸錯体のみかけの生成定数 (25 °C)

	pH	α	$\log \beta$	$\log D_0$
MW \approx 450,000 $l=0.1$	5.94 \pm 0.02	0.65	2.16 \pm 0.01	0.12 \pm 0.01
	6.96 \pm 0.01	0.86	2.59 \pm 0.03	0.92 \pm 0.01
	7.30 \pm 0.05	0.90	2.62 \pm 0.03	1.10 \pm 0.01
	7.90 \pm 0.02	0.95	2.78 \pm 0.01	1.26 \pm 0.01
MW \approx 450,000 $l=1.0$	4.90 \pm 0.02	0.58	1.65 \pm 0.02	-0.20 \pm 0.01
	6.16 \pm 0.02	0.89	2.41 \pm 0.02	0.57 \pm 0.01
	7.00 \pm 0.04	0.96	2.49 \pm 0.02	0.96 \pm 0.01
MW \approx 2,000 $l=0.1$	6.85 \pm 0.03	0.88	2.52 \pm 0.01	0.83 \pm 0.01

表2 Np(V)のジカルボン酸錯体の生成定数
 $l=1.0, 25^\circ\text{C}$

配位子		$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
シュウ酸	(COOH) ₂	3.71	6.15
マロン酸	HOOCCH ₂ COOH	2.62	4.22
コハク酸	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	1.45	2.43
グルタル酸	HOOC(CH ₂) ₃ COOH	1.19	2.15
アジピン酸	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	1.22	2.05

のカルボキシル基の間に3つのCH₂基が介在する。2つのカルボキシル基の間に同様に3つのCH₂基が介在するグルタル酸と比較すると、ポリアクリル酸は1対1の錯生成がより強くなっているが、1対2以上の錯生成はほとんど起らないという違いが見られる。

また、表1の結果は、低分子量配位子の場合と同様にして求めたポリアクリル酸によるNp(V)の錯生成定数が、pHやイオン強度、解離度により変化することを示しており、ポリアクリル酸では高分子電解質としての効果が無視できないことを示している。解離度はポリアクリル酸高分子中の解離官能基密度あるいは電荷密度に比例しているため、錯生成に最も大きな影響を与えられられる。このような影響については、既に、高分子弱酸におけるプロトンの会合と解離すなわち高分子弱酸の酸解離平衡について考察した[12]。これによれば高分子弱酸の酸解離平衡における解離度の影響は、高分子上の配位基の密集による統計効果と、電荷の密集による静電効果により、式(3)に従って pK_{app} が $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に近似的に比例して変化する形となる。すなわち pK_{app} は

$$pK_{app} = pK_{1/2} + (m-1) \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (16)$$

と表される。金属イオンとの錯生成もこれと類似の高分子電解質効果を受けるとすると、見かけの錯生成定

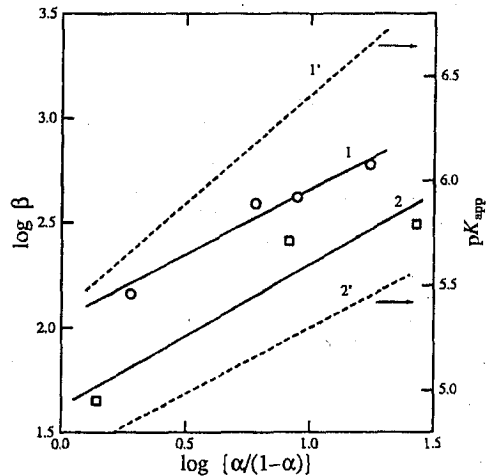


図6 Np(V)のポリアクリル酸錯体のみかけ生成定数の変化

- 1 : $l=0.1$ における $\log \beta$ の変化
- 1' : $l=0.1$ における pK_{app} の変化
- 2 : $l=1.0$ における $\log \beta$ の変化
- 2' : $l=1.0$ における pK_{app} の変化

数も $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に近似的に比例して変化すると予想される。図6はこの考え方に基づいて、横軸に $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ 、縦軸に $\log \beta$ をとったものであり、破線は、図1の結果より得られた、 $l=0.1$ および $l=1.0$ における見かけの pK_{app} の変化の仕方を示している。 $l=1.0$ については、3点のデータのうち2点の α が1に近い条件での値であり、 α の誤差により $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ の値が大きく変動するため得られた勾配の信頼性は低い。Np(V)のポリアクリル酸錯体の $\log \beta$ の $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に対する依存性は pK_{app} の $\log\{\alpha/(1-\alpha)\}$ に対する依存性と似ているように見える。一方、 $\log \beta$ のイオン強度に対する依存性は、 pK_{app} のイオン強度に対する依存性に比べてはるかに小さいという傾向が伺える。

Kimら[16]は分光光度法により Gorleben の地下水フミン酸を用いて錯生成を検討して $\log\beta=3.66\pm 0.02$ という値を報告している。また坂本ら[17]は同じく Aldrich 社のフミン酸を用いて、 $\log\beta=3.66\pm 0.05$ という値を報告している。さらに、Rao ら[18]は、Aldrich 社のフミン酸およびフロリダ州 Bradford 湖から採取したフミン酸について同じく分光光度法により $\log\beta$ の値を求め、その値は起源と分子量により 2.15 から 2.44 の範囲にあると報告している。前二者と Rao らの値の差は錯生成定数の定義の仕方の違いにあり、前二者は金属イオンの負荷容量を配位子濃度としているのに対し、後者は酸解離容量から得られる解離官能基濃度を配位子濃度としているためである。Np(V) に対する負荷容量は前者の結果によれば解離官能基濃度の 1/10 程度であるので、これらの結果は、フミン酸と Np(V) の錯生成定数と、本検討結果によるポリアクリル酸と Np(V) の錯生成定数が近い値であることを示している。しかしながらこれらの結果はいずれも、錯生成定数を負荷容量または解離官能基濃度を用いて定義すると、pH 6~9 または pH 4.5~7.5 の範囲で錯生成定数は pH に依存しないという傾向を示しており、この点では本検討結果とは違っている。これらの違いについては、フミン酸の組成の不均一性あるいはフミン酸や高分子弱酸の平均分子量の影響などについてより詳しい検討が必要であると考えられる。

謝辞

この研究の一部は動力炉・核燃料開発事業団の受託研究費を用いて行いました。謹んで感謝いたします。

参考文献

[1] Kim, J. I.: Chemical behaviour of transuranic elements in natural aquatic systems. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*. Vol. 4 (Freeman, A. J. and Keller, C. ed.) North-Holland, New York, pp.413-455 (1986).
 [2] 菅野卓治: フミン物質の性質と核種移行への影響. *放射性廃棄物研究* 1, 131-162 (1995).
 [3] Choppin, G. R.: Complexes of actinides with naturally occurring organic compounds. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*. Vol. 3 (Freeman, A. J. and Keller, C. ed.) North-Holland,

New York, pp.407-429 (1985).

[4] Stevenson, F. J.: *Humus Chemistry*, 2nd edn. John Wiley and Sons, New York, pp.405-428 (1994).
 [5] Buffle, J.: *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach*, Ellis Horwood, New York (1990).
 [6] Choppin, G. R.: Humics and Radionuclide migration. *Radiochim. Acta* 44/45, 23-28 (1988).
 [7] Moulin, V., Tits, J., Ouzounian, G.: Actinide speciation in the presence of humic substances in natural water conditions. *ibid.* 58/59, 179-190 (1992).
 [8] Kim, J. I. et al.: Complexation of trivalent actinide ions (Am^{3+} , Cm^{3+}) with humic acid: A comparison of different experimental methods. *ibid.* 62, 35-43 (1993).
 [9] Sill, C. W.: Preparation of neptunium-239 tracer. *Anal. Chem.* 38 (6), 802-804 (1966).
 [10] Inoue, Y., Tochiyama, O.: Solvent extraction of neptunium(V) by thenoyltrifluoroacetone and 1,10-phenanthroline or tri-n-octylphosphine oxide. *Radiochim. Acta* 31, 193-196 (1982).
 [11] Tochiyama, O., Inoue, Y., Narita, S.: Complex formation of Np(V) with various carboxylates. *ibid.* 58/59, 129-136 (1992).
 [12] 柄山修, 榊原哲郎, 井上泰: フミン酸の酸解離特性. *放射性廃棄物研究* 1, 187-198 (1995).
 [13] Tochiyama, O. et al.: Study of the complexes of Np(V) with some organic ligands by solvent extraction. *Solvent Extraction 1990 (ISEC '90)* (Sekine, T. ed.), Part A, Kyoto, Japan, July 18-21, 1990, pp.669-674 (1992).
 [14] Gross, J. and Keller, C.: Die chelatbildung des fünfwertigen Neptuniums mit 1,3-Diketonen it. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34, 725-738 (1972).
 [15] Stary, J. and Freiser, H.: *IUPAC Equilibrium Constants of Liquid-liquid Distribution Reactions: Part IV Chelating Extractants*, Pergamon Press, Oxford (1978).
 [16] Kim, J. I. and Sekine, T.: Complexation of neptunium(V) with humic acid. *Radiochim. Acta* 55, 187-192 (1991).
 [17] Sakamoto, Y. et al.: Influence of acid on sorption of

neptunium(V) onto soil. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII (Material Research Society Symposium Proceeding)*(Murakami, T. and Ewing, R. C. ed.) Vol. 353, Kyoto, Japan, October 23-27, 1994, pp.997-1004 (1995).

- [18]Rao, L., Choppin, G. R.: Thermodynamic study of complexation of neptunium(V) with humic acid. *Radiochim. Acta* 69, 87-95 (1995).