



ジルコニウム水酸化物コロイドの凝集分散挙動の解明

伏見 朋和¹, 小林 大志¹, 元川 竜平², 佐々木 隆之¹

¹京大院・工, ²原子力機構・物質科学研究センター

キーワード：ジルコニウム水酸化物コロイド, 凝集分散, 粒子サイズ, イオン強度

1. 背景と研究目的

放射性廃棄物処分の安全評価では、放射性核種の地下水中での移行挙動を長期に亘って予測する必要がある。核分裂生成物核種の一つである ^{93}Zr は、地下水中で 4 価イオンとして振舞い、加水分解反応によって水酸化物コロイドを形成し、地下水中での移行挙動は、粒径や表面電荷などのコロイド状態によって大きく変化する。このため、 ^{93}Zr の移行挙動の把握には、水酸化物コロイドの凝集分散挙動を予測できるモデルの構築が不可欠である。これまでの研究では、Zr の安定同位体を用いて、水酸化物コロイドの粒子サイズを X 線小角散乱 (SAXS) 法を用いて調べ、コロイドを構成する 1 次粒子や凝集体のサイズを測定した[1]。本研究では、溶液のイオン強度が凝集分散挙動に及ぼす影響に着目し、異なるイオン強度下で調製したジルコニウム水酸化物コロイドの粒子サイズを調べた。

2. 実験内容

塩化ジルコニウム (ZrCl_4) を純水に溶解した母溶液 ($[\text{Zr}] = 0.001 \text{ mol/dm}^3$) に塩化ナトリウム (NaCl) および水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液を加えて、試料溶液の pH (pH = 3, 6, 10) およびイオン強度 I ($I = 0.01, 0.1, 0.5$) を調整した。試料溶液を、 25°C でおおよそ 1 ヶ月間熟成した後、上澄み液の pH を測定した。試料溶液を攪拌した後、しばらく静置し、水酸化物コロイドを含む上澄み液およそ $30 \mu\text{L}$ を内径 1.5 mm のガラスキャピラリーに封入し、BL8S3 にて SAXS 法により測定した。入射 X 線波長 (λ) は 0.92 \AA 、カメラ長は 0.2、2 および 4 m、測定時間は測定試料に応じて 60 秒または 120 秒とした。各カメラ長での測定結果を合わせるにより得られる観測波数領域は $0.006 < q [\text{\AA}^{-1}] < 1.0$ であった。

3. 結果および考察

Fig. 1 に pH = 3 で熟成したジルコニウム水酸化物コロイドの SAXS プロファイルを示す。X 線の散乱強度 $I(q)$ の波数依存性はべき乗散乱 ($q^{-\alpha}$) を示し、その指数 α が変化する境界値 q_c が見られた。境界値 q_c は懸濁液中に存在する粒子の大きさ $d_c (= 2\pi/q_c)$ に相当し、 $I = 0.5$ では 3 nm 程度の粒子およびその凝集体が溶液中に存在していることが示唆された。一方、 $I = 0.1$ および 0.01 では境界値 q_c が低 q 側へシフトする傾向が表れ、イオン強度の低下とともにジルコニウム水酸化物コロイドを構成する粒子の大きさが増加したと考えられた。

4. 参考文献

[1] Kobayashi, T. et al., Solubility limiting solid phase in Zr(IV)/Th(IV) hydroxide system under elevated temperature: solubility and SWAXS study, (MIGRATION 2017), Barcelona, Spain (2017).

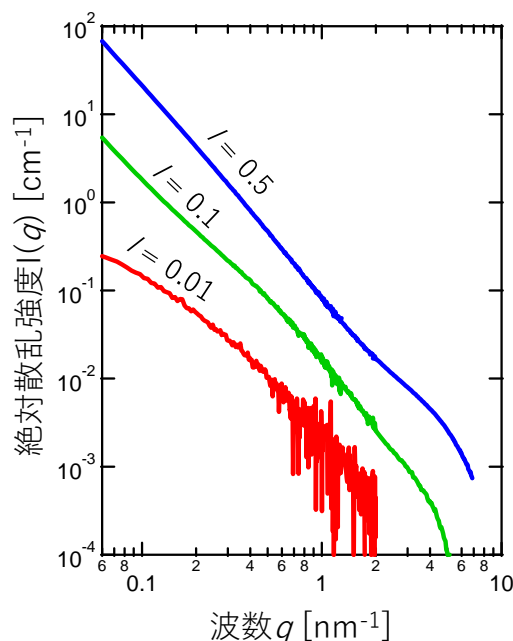


Fig. 1 pH = 3 で熟成した試料の散乱強度分布