

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760713

研究課題名(和文) ナノカロリメトリーによるフミン物質の錯生成反応機構の解明

研究課題名(英文) Study on the complexation mechanism of humic substance by nano-calorimetry

研究代表者

桐島 陽 (Kirishima, Akira)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：00400424

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：フミン物質は生物の腐食によって生じる、不均質構造を持つ有機高分子酸であり、環境中の陽イオンと相互作用する。本研究では、天然のフミン酸とCu(II)の錯生成反応の熱力学量 ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) を熱量滴定により決定した。得られた Elliot Soil フミン酸とCu(II)の錯生成の  $\Delta H$  は負の値であり、pHの増加に伴い絶対値が減少する事が分かった。また、この錯生成反応はプロトン化反応とは異なり、エンタルピー駆動であることが分かった。この反応機構の違いはCu(II)イオンとプロトンのフミン酸に対する結合モードの違いに起因すると考察される。

研究成果の概要(英文)：Humic substances (HSs) are heterogeneous mixture of high-molecular-weight organic materials formed by humification of animals, plants and microbes. HSs plays an important role in the transportation of cations in environment, and are confirmed to be present even in the deep underground where radioactive wastes are planned to be disposed. The purpose of this study is accurate determination of  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  in protonation and complexation of natural humic acid with Cu(II) by calorimetric titration. Furthermore, the reaction mechanism is discussed from the obtained thermodynamic quantities. It is revealed that the absolute value of complexation enthalpy is negative and decreases with pH increase. In addition, the complexation reaction of Elliot Soil humic acid is driven by enthalpy term, while the protonation reaction in this pH range is driven by entropy term. This difference is considered to be caused by the difference of the bonding mode between proton and Cu(II) to humic acid.

研究分野：溶液化学・原子力化学

キーワード：フミン物質 核種移行 錯生成 カロリメトリー エンタルピー

## 1. 研究開始当初の背景

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムの安全性評価においては、遠い将来、放射能毒性が長期に残留するアクチノイドなどが溶出して、地層間隙中の地下水を通じて徐々に移行して生態圏に到達する可能性についても十分検討しておくことが必要である。このような移行プロセスにおいて、特に深刻に懸念されているのは、米国のネバダ核実験場跡地やロシアのマヤック放射性廃棄物汚染地などで観測されているように、プルトニウムなどの放射性核種が、岩石の断片や有機物等に収着してコロイドとなり、地下水中を移行しやすくなるという現象である。これらのコロイドでは、結合サイト(官能基)が高分子骨格に固定されているため、その反対の電荷を持つ金属イオンなどをひきつける。この結果これらのコロイドは、通常の配位子に比べはるかに強い結合力を持ち、岩石表面に固着している核種を引き抜いて地下水中にコロイドとなって溶存する。本研究で対象とするのは、地表の生物活動に由来する有機物が分解縮合を繰り返して生成する難分解性有機高分子(フミン物質と総称される)で、土壌等の生態圏のみならず、地下数百メートルにおいてもかなりの量が存在し、元素の移行に重要かつ複雑な影響を与えることが知られている。元素の地中移行に対する有機物の重要性が認識されるにつれ、国内外でもその金属イオンとの相互作用に関する研究が増えつつあるが、その相互作用機構の解明は進んでいない。これは、フミン物質が構造、組成、分子量の異なる高分子の不均質な混合物であるため、pH、イオン強度、官能基の総濃度とゲルやコロイド中の密度、金属イオン濃度、金属イオンによる官能基占有率などの諸条件に対して、通常の錯生成とは異なる依存性を持つためである。著者らはこれまで、その相互作用に対する pH、イオン強度、金属イオン濃度の影響を調べ、みかけの相互作用定数

$$K_{app} = [M(zR)] / ([M][R^-]) \text{ が概ね下記の(1)式} \\ \log K_{app} = \log K + a \log \alpha - b \log [Na^+] - m \log [M] \quad (1)$$

([M]:金属イオン濃度、[Na<sup>+</sup>]:イオン強度、[R<sup>-</sup>]:解離官能基濃度、[M(zR)]:フミン物質に捕捉された金属イオンの濃度、 $\alpha$ :フミン物質の酸解離度)で表わされることを見出し、simplified modeling として提案した。このモデルは Ca(II)、Al(III)、Cd(II)、Eu(III)、U(VI) といった種々の金属イオンと各種のフミン物質との錯生成挙動を記述可能であり、さらに、錯生成定数という記述形式を取ることから、地層処分システムの安全性評価において必要となる、化学平衡計算へのフミン物質の錯生成平衡反応の組み込みを容易に行うことが可能になった。上述のモデルによりフミン物質の錯生成反応の特徴をパラメータ化し再現することが可能となった。

## 2. 研究の目的

天然由来の高分子有機酸であるフミン物質は高分子酸特有の特性(高分子電解質効果)に加え、組成が不均一であるという性質(組成不均質効果)を併せ持つ。このため、フミン物質の錯生成反応機構の詳細な熱力学的議論を目指すには、フミン物質の高分子電解質効果と反応熱量の関係を組成不均質効果と切り離して評価するべきである。そこで、本研究では、第一段階としてフミン物質の模擬物質としてポリカルボン酸を取り上げる。ポリカルボン酸はフミン物質の主要官能基であるカルボキシル基を多数有する高分子有機酸であるが、組成が均一である。ゆえに、このプロトン化反応を、マイクロカロリメータを用いた熱量滴定法により直接測定し、得られた錯生成反応熱と(1)式中の高分子電解質効果起因の各パラメータとの相関関係を整理し、反応機構の熱力学的考察を行う。錯生成反応の検討では、見かけの錯生成定数を、申請者らの先行研究にて開発した二電極電位差滴定法により幅広い溶液条件で測定することのできる、Cu(II)イオンとフミン酸の錯生成について評価し、錯生成反応の熱力学量( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ )の決定を行い、これを基に反応機構について考察する。

## 3. 研究の方法

本研究では、研究の第一段階としてフミン酸や化学アナログ物質であるポリアクリル酸[-CH<sub>2</sub>-CH(CO<sub>2</sub>H)-]<sub>n</sub> (以下 PAA と略す)のプロトン化反応を、電位差滴定とナノカロリメータを用いた熱量滴定により、反応熱および物質収支のデータを実験により取得する。両実験方法の詳細は以下に記述する。これを申請者らが発表した simplified modeling (参照)により解析、解釈し、反応熱と見かけのプロトン化定数との相関関係を整理し、反応機構について考察する。第二段階として Cu(II)イオンとの錯生成反応の検討を天然フミン酸(以下 HA と略す)を用いて行う。ここから、反応熱と見かけのプロトン化定数との相関関係を整理し、反応機構について考察する。

## 4. 研究成果

(1)フミン酸のプロトン化熱力学量の決定  
国際腐食学会 IHSS より購入した天然フミン酸である Waskish Peat フミン酸、Elliot Soil フミン酸および化学アナログ物質であるポリアクリル酸について電位差滴定法による酸・塩基滴定を実施した。得られた滴定曲線を著者らの先行研究 [A. Kirishima, et. al, J Nucl Sci Technol, 47, 1044 (2010)]に基づき以下の(2)式でフィッティングを行い、各フミン物質のプロトン化反応を記述するパラメータを決定した。得られたパラメータは Table 1 に示す。

$$\log K_{i,app}^p = \log K_{pi} + m_{pi} \text{pH} - b_p \log[\text{Na}^+] \quad (2)$$

Table 1 Obtained parameters for the protonation of humic acids and polyacrylic acid

	$C_{R,1}^w$ meq g <sup>-1</sup>	$\frac{\log K_{p1}}{1 - m_{p1}}$	$m_{p1}$	$b_p$	$C_{R,2}^w$ meq g <sup>-1</sup>	$m_{p2}$	$\sigma$
Waskish Peat	4.95 (9)	3.64 (16)	0.56 (1)	0.12 (1)	3.10 (18)	0.64 (2)	0.07
Elliot Soil	4.71 (7)	4.13 (14)	0.60 (1)	0.12 (1)	1.50 (14)	0.51 (6)	0.05
Polyacrylic acid	13.94 (7)	4.92 (12)	0.46 (1)	0.21 (1)	—	—	0.32

さらに、熱量滴定により HA や PAA のプロトン化エンタルピーを決定した。滴定中に系内で進行する反応は、プロトン化反応および水分子の解離反応とそれぞれの逆反応のみなので、観測される反応熱  $dQ_i$  に対して以下の式が成り立つ。

$$dQ_i = \Delta H_p (v_i^{HR} - v_{i-1}^{HR}) + \Delta H_{OH^-} (v_i^{OH^-} - v_{i-1}^{OH^-})$$

(3)

ここで  $\Delta H_p$  はプロトン化エンタルピー、 $v_i$  は  $i$  回目滴下後の右肩に添え字された化学種の物質質量(mol)である。ここから  $\Delta H_p$  を決定した。

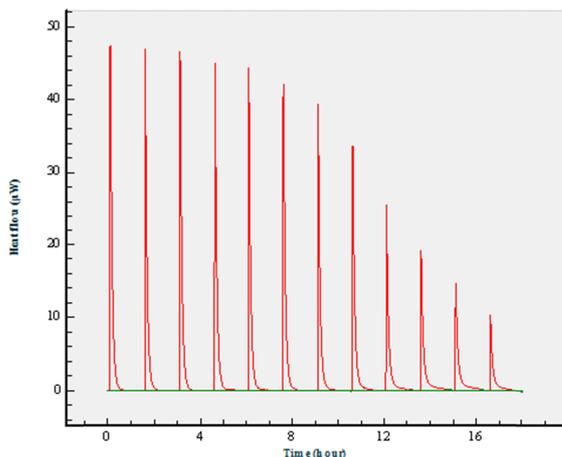
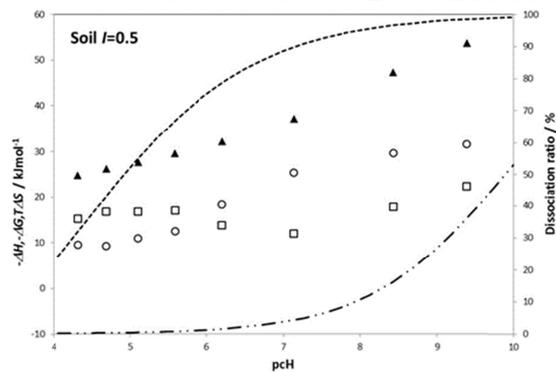


Fig.1 The calorimetric titration of protonation of Elliot Soil. (I = 0.1 M).

Fig. 1 に一例として Elliot Soil フミン酸のプロトン化熱量滴定曲線を示す。電位差滴定の結果より決定した見かけのプロトン化定数  $\log K_{app}^p$  は自由エネルギー  $\Delta G$  に変換できる。また、 $\Delta G$  と熱量滴定で求める  $\Delta H$  が揃えば、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  の関係から  $\Delta S$  も導出できる。以上の関係から各 HA と PAA の熱力学量の pH 依存性を整理した。一例として Elliot Soil フミン酸について Fig. 2 に示す。得られた熱力学量から、2 種の IHSS フミン酸のプロトン化反応熱力学量に共通する性質として、 $\Delta G$  と  $\Delta H$  が pH に強く依存することが挙げられる。これは、フミン酸の持つカルボキシル基のプロ

トン化が低 pH 領域で顕著であり、フェノール性水酸基のプロトン化が高 pH 領域で顕著であるというフミン酸に共通する性質を反



映しているためと考えられる。

Fig.2 Thermodynamics quantities of protonation of Elliot Soil. O:  $\Delta H$ , □:  $\Delta G$ , △:  $T\Delta S$

I = 0.1 におけるポリアクリル酸と Elliot Soil フミン酸、Waskish Peat フミン酸のプロトン化エンタルピーの比較した結果、ポリアクリル酸と 2 種類の IHSS フミン酸のプロトン化エンタルピーとその傾向は明確に異なり、フミン酸のもつ組成不均質性がプロトン化反応機構に影響を与えていることがわかった。

### (2) フミン酸の錯生成熱力学量の決定

Elliot Soil フミン酸の Cu(II)イオンとの見かけの錯生成定数  $\log K_{c,app}$  を Wallingford titrator を用いた pCu stat 滴定 ( $= [\text{Cu}^{2+}]$  濃度を一定に制御しながら、pH のみを変化させる滴定) にて求めた。イオン強度 I = 0.1, 0.5, 1.0 の各条件で得られた  $\log K_{c,app}$  をフミン酸の解離度  $\log \alpha$  に対してプロットした図を Fig.3 に示す。図中の実線はこのプロットに対して(1)式によりフィッティングした結果である。

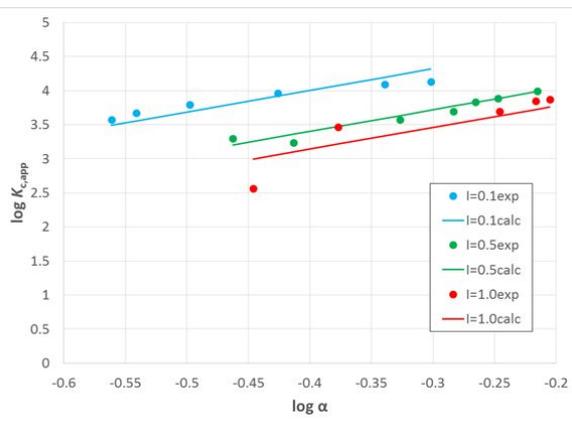


Fig.3 Apparent complexation constant of Elliot Soil HA with Cu(II).

上図のフィッティングから、Elliot Soil フミン酸の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンとの見かけの錯生成定数は以下の(4) 式で表せることが分かった。

$$\log K_{app}^c = 8.2 + 3.2 \cdot \log \alpha - 0.86 \cdot \log[\text{Na}^+] + 0.85 \cdot \log[M] \quad (4)$$

次に、熱量滴定により Elliot Soil フミン酸の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンとの錯生成反応エンタルピーを決

定した。錯生成の反応熱には官能基の脱プロトン化反応熱が含まれるため、フミン酸に  $\text{Cu}^{2+}$  イオンを滴加した際に pH が大きく変化することは望ましくない。そのため、フミン酸と滴加する  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  溶液の pH をそれぞれ 4, 5, 6 に調整した。また、脱プロトン化滴定と同様にブランク試験を行い  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  溶液の希釈熱を測定した。系内の熱収支  $dQ$  は以下の式で表される。

$$dQ_i = \Delta H_c(v_i^{\text{CuL}} - v_{i-1}^{\text{CuL}}) + \Delta H_p(v_i^{\text{HR}} - v_{i-1}^{\text{HR}}) + \Delta H_{\text{OH}^-}(v_i^{\text{OH}^-} - v_{i-1}^{\text{OH}^-}) \quad (5)$$

ここで  $\Delta H_c$  は錯生成エンタルピーであり、 $\Delta H_p$  はプロトン化エンタルピーである。  $i$  は  $i$  回目滴加後の右肩に添え字された化学種の物質質量である。pH4, 5, 6 における  $\Delta H_p$  は前章で測定したプロトン化エンタルピーを pH に関する多項式で近似して決定した。熱量滴定結果の一例として pH4,  $I=0.1$  の条件で実施した滴定の結果を Fig. 4 に示す。

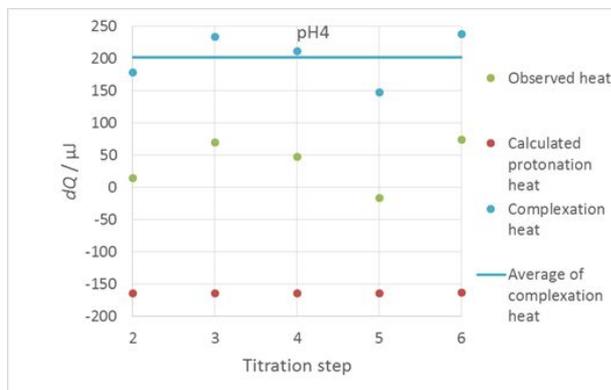


Fig.4 Result of calorimetric titration for complexation of Elliot Soil HA with Cu(II) at pH4,  $I = 0.1$ .

以上の結果を解析し、各 pH での錯生成エンタルピー  $\Delta H_c$  を決定した。結果は、Fig. 5 のようになり、 $\Delta H_c$  は錯生成反応の起こる pH に依存して増加する事が分かった。

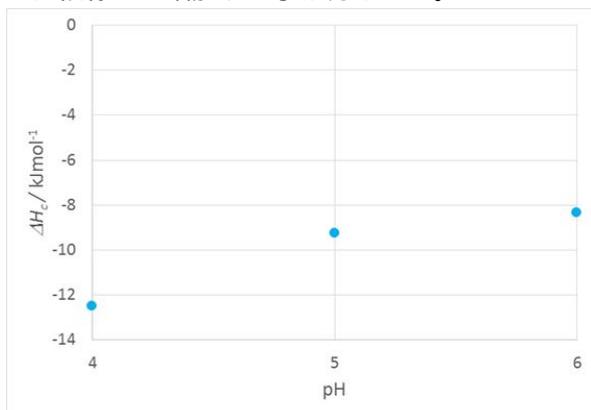
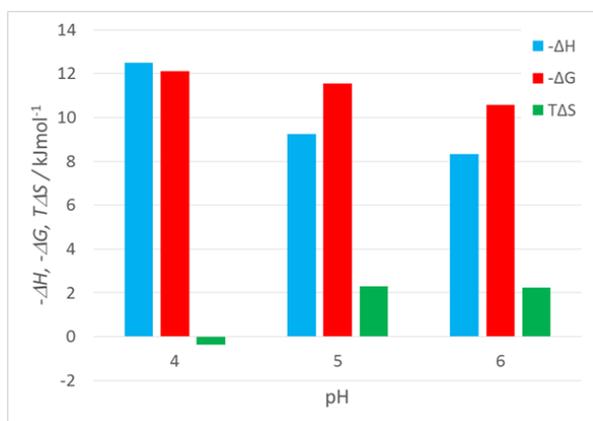


Fig.5 Complexation Enthalpies of Elliot Soil HA with Cu(II) at  $I = 0.1$

得られた結果より、ギブス自由エネルギー、反応エントロピーを求めた。反応エンタルピー  $\Delta H$  は反応前後での結合エネルギー収支を現し、エントロピー変化  $S$  は反応前後の系内の乱雑性の増加により得られるエネルギー

であり、溶液中反応では主に熱力学的な自由粒子数の変化に起因する。Fig. 6 に pH4, 5, 6 における Elliot Soil フミン酸の錯生成反応熱力学量を示す。Elliot Soil フミン酸の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンとの錯生成反応はエンタルピー駆動反応であることがわかる。また錯生成エンタルピーは溶液系内の pH に依存し、pH が大きいほど配位子と  $\text{Cu}^{2+}$  イオンとの結合エネルギーが小さくなる事がわかる。(4)式に示した錯生成パラメータから、フミン酸の解離度(系内の pH)に対して正の依存性、イオン強度に対して負の依存性を持つことがわかる。これは、フミン酸の持つカルボキシル基やフェノール性水酸基の解離が進むとフミン酸の分子骨格に負電荷が固定され、分子内に電荷の偏りが生じるためと考えられる。プロトン化反応同様、この負の電荷密集に正電荷を持つ  $\text{Cu}^{2+}$  イオンが引き寄せられるため、見かけの錯生成定数がフミン酸の解離とともに増加する。また、系内のイオン強度が増加すると負の電荷密集を打ち消すカウンターイオン ( $\text{Na}^+$ ) が増加し、電気二重層の厚さが薄くなり静電引力が減少するため、見かけの錯生成定数が減少すると考えられる。pH4, 5 においてはプロトン化エンタルピーと錯生成エンタルピーに大きな違いは見られなかった。しかし、Fig. 2 と Fig. 6 を比較すると、pH4-6 の領域において Elliot Soil フミン酸のプロトン化反応はおおよそエントロピー駆動反応であるのに対し、錯生成反応はエンタルピー駆動反応となっている。この要因としてプロトンと銅( )イオンの結合モードの違いが挙げられる。Lewis の酸・塩基の定義に基づく HSAB(Hard and Soft Acids and Bases) 則によれば、 $\text{H}^+$  は 1s 元素の非常に硬い酸であり、単純なクーロン相互作用が主体となるイオン結合性が強い元素と言える。前述したように、Elliot Soil フミン酸のプロトン化反応は高分子電解質性と組成不均質性によって特徴づけられるため、プロトンとの結合は静電引力項の影響が大きい。加えて、プロトン化が進むと高分子骨格に固定されていた負電荷が中和され、フミン酸分子の部分的なコイルングが可能となりエントロピー利得が大きい。これによりカルボキシル基のプロトン化反応が顕著な低 pH 領域ではフミン酸のプロトン化反応はエントロピー駆動反応となる。一方、3d 元素の  $\text{Cu}^{2+}$  は  $\text{H}^+$  と比べて柔らかい酸であることが知られている。よって、フミン酸と  $\text{Cu}^{2+}$  イオンとの錯生成においては、共有結合性を持つ強い結合がカルボキシル基との間に形成されるため、大きなエンタルピー利得が得られると思われる。これが、錯生成反応がエンタルピー駆動になる要因と考えられる。次に  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの結合エネルギーが pH の増加によって減少する要因を考察する。pH が 4 から 6 に増加すると、フミン酸の解離官能基の解離度は 0.292 から 0.599 まで増加する。前述したとおり、官能基の解離によりフミン酸分子内に電荷密集が生じ、

見かけの錯生成定数は増加する。この増加の理由として、電荷密集による静電引力の増加と、 $\text{Cu}^{2+}$ イオンの配座数の変化が考えられる。前者はプロトンと  $\text{Cu}^{2+}$  のどちらにも影響する効果で、分子内の電荷密集が進むことで、電気2重層に拘束される  $\text{Cu}^{2+}$  イオンが増加し見かけの錯生成が進行する。また、pH が大きくなりフミン酸の解離が進行すると、ある着目官能基近傍に解離した官能基が存在する確率が高くなる。すなわち、pH が大きくなると  $\text{Cu}^{2+}$  イオンとフミン酸の官能基が二座配位する確率が高くなり、 $\text{Cu}^{2+}$  からの脱水和が進行する。これにより、pH が増加すると錯生成反応におけるエントロピー利得が大きくなる。本研究で決定した錯生成エンタルピーは、配位子と  $\text{Cu}^{2+}$  イオンとの結合により生じるエネルギーと、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンの脱水和に消費されるエネルギーがバランスしたものである。フミン酸の錯生成では、キレート配位子のように共鳴を起こすような5員環、6員環構造が作られるわけではないため、二



座配位完成による結合エネルギーの増加分はそれほど大きく見込めない。逆に、二座配位完成による脱水和に消費されるエネルギーの方が大きいため、pH の増加により  $-\Delta H$  が減少したと考えられる。

Fig.6 Thermodynamic quantities of complexation of Elliot Soil HA with Cu(II).

### (3) まとめ

フミン物質の錯生成エンタルピーを異なる温度における平衡定数から推定する間接法では、金属イオンごとに異なるエンタルピーが報告されることが多いが、エンタルピーは pH に依らず一定とされていた。本研究ではフミン酸の錯生成エンタルピーが pH により変化することを明らかにし、錯生成反応機構の理解を進めるとともに熱量滴定の有用性を示した。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

1. Shingo Kimuro, Akira Kirishima, Nobuaki

Sato, Determination of the protonation enthalpy of humic acid by calorimetric titration technique, The Journal of Chemical Thermodynamics, 82, 1-8 (2015.3), doi:10.1016/j.jct.2014.10.010

2. Akira Kirishima, Nobuaki Sato, Determination and comparison of the thermodynamic quantities of U(VI) complexation with “aliphatic” and “aromatic” di-carboxylic acids by calorimetry, The Journal of Chemical Thermodynamics, 70, 227-232 (2013.12), doi:10.1016/j.jct.2013.11.011

[学会発表](計5件)

1. Shingo Kimuro, Akira Kirishima, Nobuaki Sato, Takashi Mizuno, Yuki Amano, Isao Nanjou, Thermodynamic study of various humic acids protonation, Asian Nuclear Prospects - ANUP, 2014, Korea, Jeju, (2014.11.9-2014.11.12)
  2. 紀室辰伍, 桐島陽, 佐藤修彰, 水野崇, 天野由紀, 南條功, 深部地下水から抽出したフミン酸のプロトン化反応熱力学量について, 日本原子力学会 2014 年秋の大会, 日本, 京都, (2014.9.8-2014.9.10)
  3. Shingo Kimuro, Akira Kirishima, Nobuaki Sato, Determination of protonation enthalpy of humic acid by calorimetric titration technique, 22nd International Conference on Nuclear Engineering - ICONE22, Czech Republic, Prague, (2014.7.7-2014.7.11)
  4. Akira Kirishima, Nobuaki Sato, Determination of the thermodynamic quantities of U(VI) complexation with “aliphatic” and “aromatic” di-carboxylic acids by calorimetry, APSORC’13 - 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry, Japan, Kanazawa, (2013.9.22-2013.9.27)
  5. 紀室辰伍, 桐島陽, 佐藤修彰, 熱量滴定によるフミン酸のプロトン化反応エンタルピーの決定, 日本原子力学会 2013 年秋の大会, (2013.9.3-2013.9.5)
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
 桐島 陽 (KIRISHIMA, Akira)  
 東北大学・多元物質科学研究所・准教授  
 研究者番号：00400424