

(様式第4号)

実施課題名 セメント内でのヨウ素の XAFS 測定  
XAFS study of Iodine in cement materials

著者氏名 出光一哉  
Kazuya Idemitsu

著者所属 九州大学  
kyushu University

1. 概要

セメント固化体中への放射性ヨウ素の固定化を研究対象としている。今回の測定では、セメント固化体と種々の標準試料の測定を行い、測定手順および測定方法の習得、データ解析についての情報を得ることを目的に、XANES 測定を行った。

(English)

We are studying on fixation of radioactive iodine in mortar waste. In this measurement, we aimed to learn about the procedures of preparation, XANES measurement and data analysis with mortal specimen and some standard specimens and reagents as the basic techniques.

2. 背景と研究目的：

放射性廃棄物の中でヨウ素廃棄物については、主要核種である I-129 の半減期が 1700 万年と長く、その固定と廃棄体の安定性が強く求められている。廃棄体の製造法の中でもセメント固化法は製作の容易性と安価であることから期待されている。セメント内ではヨウ素をヨウ素酸としてセメント構成鉱物に取り込むことが考えられている。ヨウ素酸を固定できるセメント構成鉱物としては、エトリンガイトやモノサルフェートがあり、本来は硫酸イオンが占める場所をヨウ素酸 (IO<sub>3</sub>) が置き換わっているものと考えられている。これまでの電子顕微鏡観察研究で、エトリンガイトとヨウ素が同一場所にあることは確認されているが、エトリンガイトの硫酸イオンとヨウ素酸が置換しているかは明確にされていない。

本研究では、セメント内のヨウ素の XAFS 測定を行うことで、ヨウ素の存在形態測定が可能であるかを確認する。試料としては、セメント固化したヨウ素酸 (安定同位体)、化学合成し硫酸イオンと置き換えられたヨウ素酸イオンを含むエトリンガイトとモノサルフェートを準備し、また市販の標準試薬を用い、その XAFS

(XANES) スペクトルの比較を行うことで、差異を調べる。

3. 実験内容：

- (1) 測定には、BL15を用いた。
- (2) 透過法により試料 (粉末試料をBN粉末と混合しペレット化したもの) のL<sub>III</sub>-edge XANES測定を試みた。残念ながら、他の元素による吸収が大きく、どの試料でも透過法によって測定を行うことができなかった。
- (3) そこで、蛍光法で測定を行った。セメント試料、エトリンガイト、モノサルフェートは粉末試料をそのまま (ビニール袋に入れたもの)、市販の標準試薬 (CaIO<sub>3</sub>、CaI<sub>2</sub>) についてはBN粉末と混合しペレット化したものをビニール袋に入れて測定した。
- (4) ヨウ素のL<sub>III</sub>-edgeでの蛍光法による測定においては、カルシウムの蛍光スペクトルとの重なりが問題となる (1)。特に今回の試料すべてに多量のカルシウムが含まれており、蛍光分析が可能であるかを確認した。

#### 4. 結果、および、考察：

ヨウ素とカルシウムの蛍光 X 線は下表に示すように非常に近いエネルギーを持っている(2)。

表 1 蛍光 X 線エネルギー

Ca			
$K_{\alpha 1}$	3.69168		
$K_{\alpha 2}$	3.68809		
$K_{\beta 1}$	4.0127	*	
I			
$L_{\alpha 1}$	3.93765	*	
$L_{\alpha 2}$	3.92604	*	
$L_{\beta 1}$	4.22072		
$L_{\beta 2}$	4.5075		
$L_{\gamma 1}$	4.8009		

特に、Ca  $K_{\beta 1}$  と I  $L_{\alpha 1}$ 、 $L_{\alpha 2}$  (\*) はスペクトルを分離できず、測定結果の信頼性を低下させる怖れがあった。しかしながら、BL15 の蛍光測定検出器のエネルギー分解能はこれらをはっきりと分離することができた。しかしながら、I  $L_{\alpha 1}$ 、 $L_{\alpha 2}$  (\*) を測定に用いると Ca  $K_{\beta 1}$  の影響をわずかながら受ける可能性が残されているので、今回の測定では、強度が  $L_{\alpha 1}$ 、 $L_{\alpha 2}$  に比べ少し弱いものの Ca  $K_{\beta 1}$  の影響を排除できる  $L_{\beta 1}$  を用いた。

測定結果を図 1 に示す。セメント試料の XANES スペクトルはヨウ素酸を含むエトリンガイトやモノサルフェイトのスペクトルと非常に似ている。ヨウ素酸カルシウムの XANES スペクトルもこれらと似ているが、4570eV のピークがより鋭い。

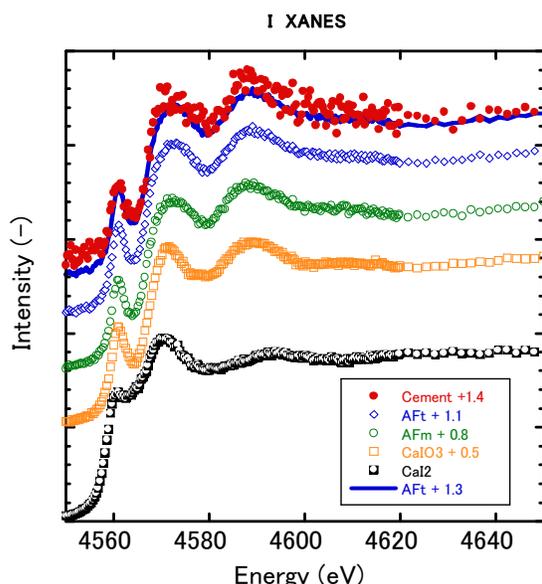


図 1 ヨウ素の XANES 測定結果

一方、ヨウ化カルシウムの XANES スペクトルは、ヨウ素酸を含むものとは明らかに異なっており、4560eV と 4590eV のピークが小さく、4570eV のピークはヨウ素酸カルシウムと同じで鋭い。

これらのスペクトルは図 2 に示す  $L_{III}$  吸収端の文献データと同様な傾向を示している。ただし、ピークの位置は今回測定したものと文献値は約 10eV ずれている。

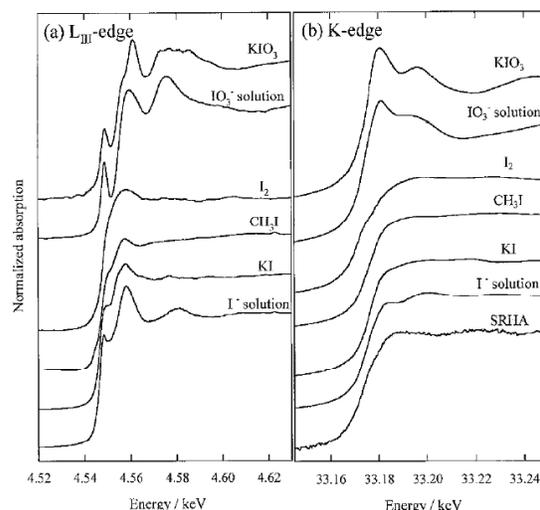


Fig. 1 Iodine  $L_{III}$ -edge (a) and K-edge (b) XANES spectra of reference materials of iodine.

図 2 ヨウ素の XANES スペクトル報告(1)

今回の測定では、エトリンガイトとモノサルフェイトのスペクトルの差を見ることはできなかった。

セメント内のヨウ素は、ヨウ素酸の化学形であると判断される。これらの 4570eV のピークはヨウ素酸カルシウムのそれよりも広がっており、ヨウ素酸がエトリンガイト等のかご構造の中に入っていることを示唆しているものと考えられる。

#### 5. 今後の課題：

今回測定したヨウ素の XANES のピークは文献に報告されているもの（フォトンファクトリーで測定）と 10eV の差がある。この原因について確認する必要がある。

今回の測定ではヨウ素の蛍光 ( $L_{\beta 1}$ ) を用いたが、カルシウムの影響がないことを確認する必要がある。

課題はあるものの、本測定方法でヨウ素がヨウ素酸であることを確認できることから、還元環境においてヨウ素酸が安定に存在できるか、還元される場合はその速度と還元されたヨウ素の化学形推定を行う実験に利用可能である。

## 6. 論文発表状況・特許状況

なし

## 7. 参考文献

1. Y. S. Shimamoto, Y. Takahashi, Superiority of K-edge XANES over L<sub>III</sub>-edge XANES in Speciation of Iodine in Natural Soils, ANALYTICAL SCIENCES, vol. 24 (2008) pp.405-409.
2. 太田俊明編, X線吸収分光法—XAFSとその応用—, アイピーシー, 2002.

## 8. キーワード

・蛍光 X 線

物質を X 線で照射したときに原子の内殻軌道の電子を励起放出し、この空準位に高い準位の電子が移るときに放射される特性 X 線のこと。