

(様式第4号)

実施課題名 還元環境下のセメント内でのヨウ素の XAFS 測定
XAFS study of Iodine in cement materials under reducing condition

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、還元環境においたヨウ素酸を含むエトリンタイト中のヨウ素の化学形を調べるため、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 measure chemical form of iodine in the ettringite under reducing condition by XANES, L(III) of I.

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 1600 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、エトリンタ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_3^-) が置き換わっているものと考えられている。前回の研究で、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ことを確認した。

本研究では、還元環境下においてエトリンタイト中のヨウ素酸の安定性を調査するため、還元環境下においたエトリンタイト試料中のヨウ素の化学形変化を調べた。試料としては、ヨウ素酸を含むエトリンタイト鉱物を電気化学的に還元環境下に 1 週間置いたものを数種用いた。また標準として、元のエトリンタイトも用いた。

3. 実験内容：

- (1) 測定には、BL11を用いた。
- (2) 蛍光法により試料をペレット化したものの L_{III} -edge XANES測定を行った。

- (3) ヨウ素の L_{III} -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、蛍光分析の際にはエネルギー分解能の高い検出器を用いる必要がある。

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	* $L_3 \leftarrow M_5$
$L_{\alpha 2}$	3.92604	* $L_3 \leftarrow M_4$
$L_{\beta 1}$	4.22072	$L_2 \leftarrow N_5$
$L_{\beta 2}$	4.5075	$L_3 \leftarrow N_{4,5}$
$L_{\gamma 1}$	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、BL11 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。I $L_{\beta 2}$ も Ca の影響を

受けないと考えられるが、本実験では未知の別の蛍光が検出されたので、 $IL_{\alpha 1}$ 、 $L_{\alpha 2}$ (*) を測定に用いた。なお、前報において $L_{\beta 1}$ を用いたと報告したが、L3 の吸収では L2 は空位にならずこの蛍光は出ない。前報で使用した蛍光は $IL_{\beta 2}$ であったので、ここで訂正する。

前回の測定結果を図 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サ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。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。したがって、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た。また、セメント内のヨウ素の 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サイト等のかご構造 (図 2) 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。

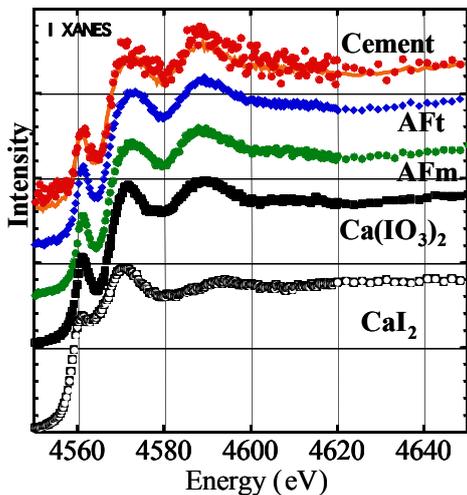


図 1 ヨウ素の XANES 測定結果 (前報)

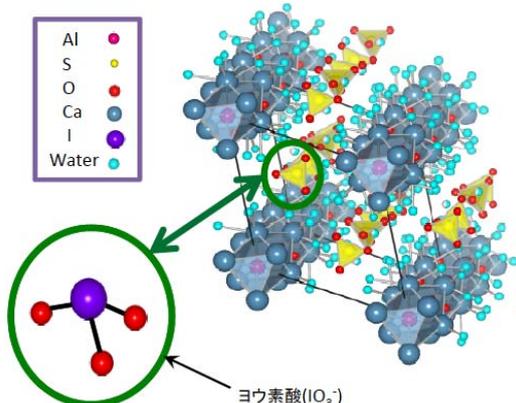


図 2 エトリンサイトの構造とヨウ素酸位置

今回の測定では、ヨウ素酸を含むエトリンサイト ($AFt-IO_3^-$) を、炭素鋼とベントナイト粘土に挟んで、炭素鋼から電気化学的に生成した鉄イオン (Fe^{2+}) と 1 週間接触させたものを使用した。いくつかの試料についての XANES スペクトルを図 3 に示す。ここで No.1、No.3 は試料番号、 $AFt-IO_3^-$ 試料の中でも炭素鋼に近い側を near carbon steel、ベントナイトに近い側を near bentonite、還元環境下においていない試料を $AFt-IO_3^-$ Original としている。No.1 near bentonite、No.3 near carbon steel そして $AFt-IO_3^-$ Original のスペクトルは、上述の IO_3^- のスペクトルの特徴に極めて類似している。一方 No.3 near bentonite については、 Γ のスペクトルの特徴に類似している。以上の指紋的推測から、還元環境下における $AFt-IO_3^-$ 試料の中でも、No.3 near bentonite のみ、 IO_3^- の一部が Γ へ還元されたと考えられる。

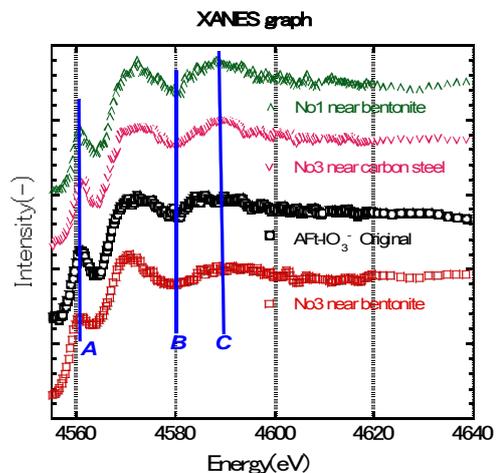


図 3 本実験での XANES 測定結果

次に No.3 near bentonite 試料について半定量的評価を行った。 CaI_2 の XANES スペクトルと、 $AFt-IO_3^-$ の XANES スペクトルを線形結合したスペクトルを図 4 (右) に示す。 CaI_2 と $AFt-IO_3^-$ Original との XANES スペクトルをそれぞれ 6 : 4 で線形結合を行った結果、No.3 near bentonite 試料のスペクトルをよく表現できた。従って、本試料に含まれるヨウ素の量はおよそ、『 $\Gamma : IO_3^- = 6 : 4$ 』であると判断することができた。

また、別途行ったベントナイト中のカルシウムの濃度測定結果によれば、エトリンサイトの分解を示すようなカルシウム分布がみられなかった。したがって、本実験条件においては、エトリンサイトは分解されず、構造内に含まれるヨウ素も一部が還元されるものの、構造外には放出されていないと考えられる。

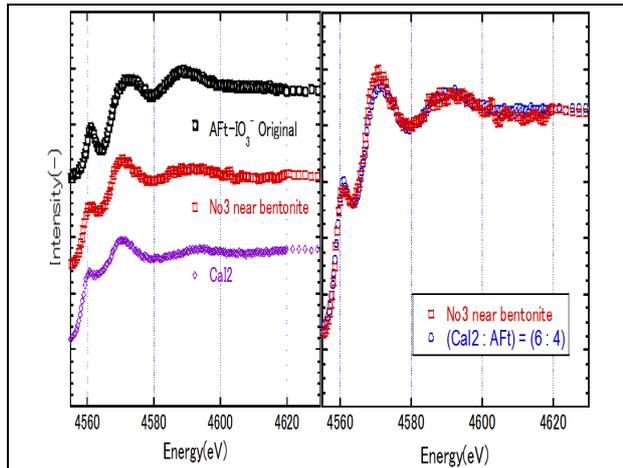


図4 線形結合した XANES スペクトル

5. 今後の課題：

試料中の一部のヨウ素が還元された可能性が示されたので、今後は、どのような条件でヨウ素酸が還元され、その還元速度がどの程度であるかを定量的に求めることが重要である。

また、ベントナイト中のヨウ素の測定についても今後行っていく必要がある。

6. 論文発表状況・特許状況

原子力学会 2010年春の年会（3月26-28日、茨城大学）に発表予定

7. 参考文献

1. Y. S. Shimamoto, Y. Takahashi, Superiority of K-edge XANES over L_{III}-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。