

(様式第4号)

実施課題名 セメント系鉱物中のヨウ素の 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

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

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サ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、エトリンサ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サ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サ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サ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。比較の対象として、ヨウ素酸カルシウムとヨウ化カルシウムの混合物試料、ヨウ素酸溶液、ヨウ化銀、また標準として元のエトリンサイトも用いた。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

- (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。

物質名(化学式)**1	形態(外観)**2	数・量及びサイズ**3	特性**4 と対策**5	使用目的**6
エトリンサイト {Ca6[Al(OH)6· 24H2O]6+}2(I03-)4(OH-)	ビニール封入	約 180mg (φ 10mmx1mm) 10枚	無害	測定
モノサルフェート (3CaO·Al2O3·CaIO3OH· 12H2O)	ビニール封入	約 180mg 1個	無害	測定
ヨウ素酸カルシウム Ca(IO3)2	ビニール封入	約 180mg 1個	無害	測定
ヨウ化銀 AgI	ビニール封入	約 180mg	急性毒劇物質 対策 AgIをはじめとして、 試料はビニール袋に 封入しており、放射 光施設では開封しな い。 試料は、持ち運びの 際には、タッパー容 器に入れる。破損し ないように気を付け て実験を行った。	測定
ヨウ素酸イオン溶液 IO3-	ビニール封入	約 180mg	無害	測定

4. 実験結果と考察

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 _{α1}	3.69168	
K _{α2}	3.68809	
K _{β1}	4.0127	*
I		
L _{α1}	3.93765	* L3←M5
L _{α2}	3.92604	* L3←M4
L _{β1}	4.22072	L2←N5
L _{β2}	4.5075	L3←N4,5
L _{γ1}	4.8009	

特に、Ca K_{β1} と I L_{α1}、L_{α2} (*) 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恐れがあった。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_{β2} 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、

$I_{L_{\alpha 1}}$ 、 $L_{\alpha 2}$ (*) を測定に用いた。

今回の測定では、ヨウ素酸を含むエトリンガイト (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。また定量性を比較するため、ヨウ素酸カルシウムとヨウ化カルシウムを一定量混合した試料を測定した。まず、混合試料のスペクトルとそれぞれの純物質スペクトルの線形結合スペクトルを図 1 に示す。ヨウ素酸カルシウムの多い試料 (75%ヨウ素酸 : 25%ヨウ素) のスペクトルはそれぞれの純物質のスペクトルを線形結合したものに非常に近い。一方、ヨウ化カルシウムが増えるにつれて、スペクトルは理論値とは異なっていく傾向にある。

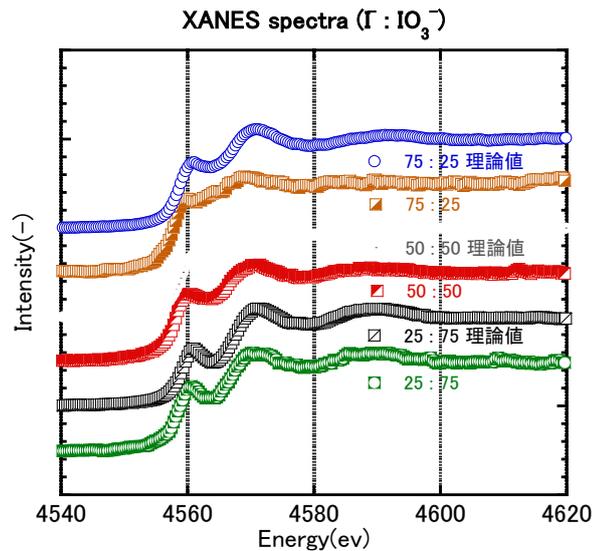


図 1 ヨウ素酸カルシウムとヨウ化カルシウムの混合物の XANES 測定結果および線形結合スペクトル

ヨウ素酸カルシウムとヨウ化カルシウムのスペクトルを用いて、混合試料のスペクトルを線形結合によりフィッティングした結果を図 2 に示す。ヨウ化カルシウム : ヨウ素酸カルシウム比が 25 : 75 の試料、50 : 50 の試料をフィッティングした結果は、それぞれ、3 : 7、6 : 4 となり、概ねよい一致を示している。一方、ヨウ化カルシウムの多い試料 (同 75 : 25) は二つ目のピーク (4570eV) の位置が変化しており、フィッティングすることができなかった。ヨウ化カルシウムは潮解性があり、試料の調整の際に変質した可能性がある。

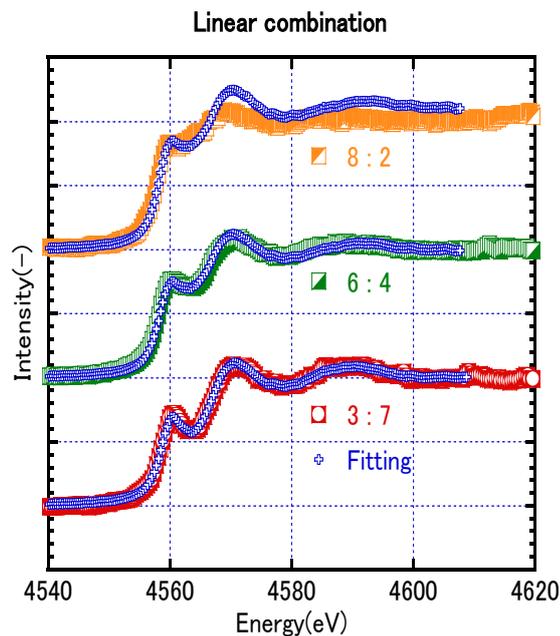


図2 ヨウ素酸カルシウムとヨウ化カルシウムの混合試料スペクトルのフィッティング

電気化学的に還元させたヨウ素酸を含むエトリンガイトのスペクトルを図3に示す。同時のこのスペクトルを、ヨウ素酸カルシウムとヨウ化カルシウムのスペクトルを用いてフィッティングした結果も併せて示す。存在するヨウ素の約3割が還元されヨウ素になっていることが示された。

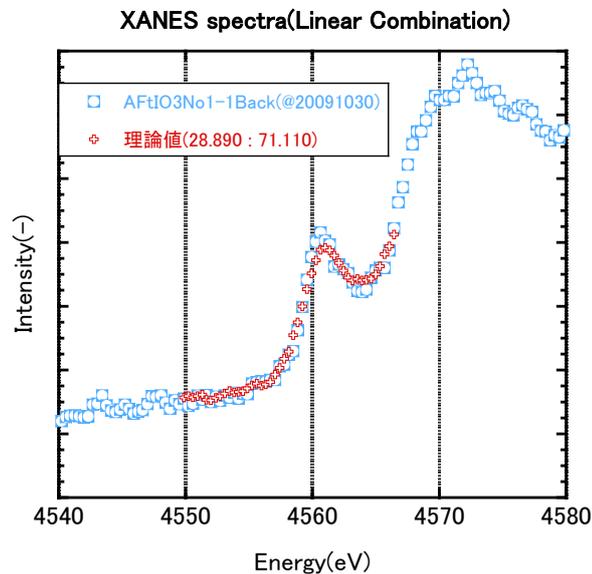


図3 電気化学的に還元させたヨウ素酸を含むエトリンガイトの XNES スペクトル

今回の測定では、新しい標準物質として、ヨウ化銀 (AgI)、銀添着アルミナにヨウ素を吸着させたもの (AgA-I)、ヨウ素酸溶液 (IO₃⁻solution) も測定した。測定結果を図4に示す。ヨウ素酸含有エトリンガイトとヨウ素酸カルシウム、ヨウ素酸溶液のスペクトルを比較すると、ほぼ同様な形をしている。しかし、エトリンガイトの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、ヨウ素酸溶液のそれに近い。これは、エトリンガイト中のヨウ素酸周囲に水分子が多く存在しており、溶液状態と近い構造になっていることを示唆している。ヨウ化銀、ヨウ化カルシウム、銀添着アルミナに吸着されたヨウ素を比較すると、いずれも異なるスペクトルとなっている。ヨウ素酸と比べ4560eVのピークはどれも小さい。ヨウ化銀の二つ目のピークは、ヨウ化カルシウムと比べて低エネルギー側にシフトしている。一方、銀添着アルミナに吸着されたヨウ素の二つ目のピークはヨウ化カルシウムに近く、ヨウ化銀とは異なる化学形である可能性が示唆された。

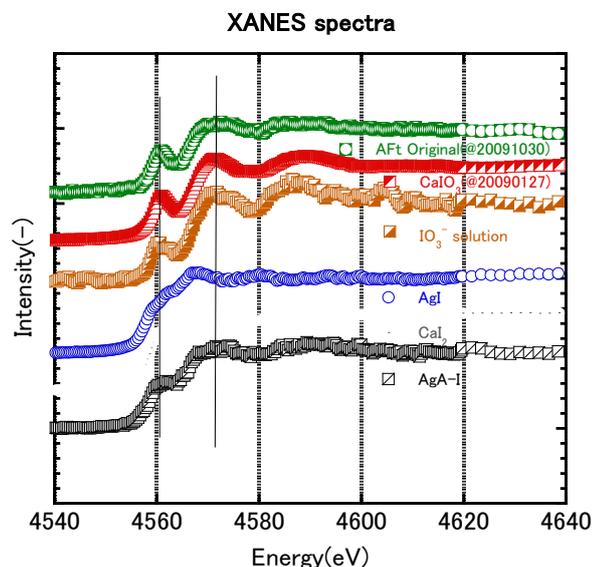


図4 ヨウ素の XNES 測定結果

上からヨウ素酸含有エトリンサイト、ヨウ素酸カルシウム、ヨウ素酸溶液 (10mM)、ヨウ化銀、ヨウ化カルシウム、銀添着アルミナに吸着したヨウ素

5. 今後の課題：

ヨウ化カルシウムの潮解性のため試料の変質が起こった可能性があり、ヨウ素酸カルシウムとヨウ化カルシウムの混合試料の再測定を行う必要がある。標準試料の測定、線形結合による化合物組成の決定法を確認した後は、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ための試験を実施していく。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。

6. 論文発表状況・特許状況

「XANES によるセメント中のヨウ素の測定」

出光一哉、秋山大輔、有馬立身、稲垣八穂広、春口佳子、山下雄生、金子昌章

原子力学会 2010 年春の年会 I43 (2010 年 3 月 28 日、茨城大学)

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 (試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

・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。

・エトリンサイト

セメント構成鉱物の一つ。針状結晶。硫酸イオン等陰イオンを構造内に取り込んでいる。

・モノサルフェイト

セメント構成鉱物の一つ。板状結晶。硫酸イオン等陰イオンを層構造の間に取り込んでいる。

・AgA

銀添着アルミナ。使用済み核燃料の再処理において、溶解オフガス中に含まれる放射性ヨウ素を吸着するためのフィルター。母材のアルミナ表面に銀が添着されている。放射性ヨウ素は、ヨウ化銀 (AgI) として、このフィルターに固定される。