

(様式第4号)

実施課題名 セメント鉱物に固定したヨウ素酸の2価鉄イオンによる還元と放出挙動に関する研究 (I)

Study on reduction by ferrous ion and release behavior of iodate fixed in cement minerals (I)

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。今期の測定では、XANES 測定によるベントナイト粘土等の材料中のヨウ素の化学組成の定量性について調べた。

(English)

We are studying on fixation of radioactive iodine in mortar waste. In this measurement, we investigate chemical composition of iodine in some materials such as bentonite 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。これまでの研究で、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、ヨウ素酸カルシウムとヨウ化カルシウムスペクトルを用いてヨウ素の化学組成の半定量分析を行えることを確認した。

本期の研究では、ヨウ素イオンとヨウ素酸イオンの配合を変えた標準試料を作成し、組成比の測定精度の向上と、ベントナイト内に拡散移行したヨウ素の化学組成比の測定を行なうことを目的とした。

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)。特に今回の試料では、カルシウムの影響の無い試料 (ヨウ化カリウム、ヨウ素酸カリウムを用いた測定も実施した。

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 · 24H ₂ O] ⁶⁺ }2(IO ₃ ⁻)4(OH ⁻)	ビニール封入	約 180mg (φ 10mmx1mm) 10 枚	無害	測定
ヨウ素酸カルシウム Ca(IO ₃) ₂	ビニール封入	約 180mg 1 個	無害	測定
ヨウ化カリウム KIO ₃	ビニール封入	約 180mg 1 個	無害	測定
ヨウ素酸カリウム KIO ₃	ビニール封入	約 180mg 1 個	無害	測定
ヨウ素イオン溶液	ビニール封入	約 180mg	無害	測定
ヨウ素酸イオン溶液 IO ₃ ⁻	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、本実験では入射散乱光が検出されたので、I L_{α1}、L_{α2} (*) を測定に用いた。

【KI-KIO3 混合試料】

KI 試薬および KIO₃ 試薬を所定の分量で混合しペレット化したものを測定した。得られたスペクトルをそれぞれの純物質のスペクトルを用いて線形結合解析し、ヨウ素イオン：ヨウ素酸イオンの比を求めた。混合比と解析によって得られた比を表 2 に示す。また、得られたスペクトルの例を図 1 に示す。表から明らかなように解析の精度はよくない。解析精度が悪い原因として、試料の混合（機械的混合）が不十分であることが考えられた。（後に、測定時の不感時間の調整が原因であることが判明した。）

表 2 KI/KIO₃ 混合試料の組成分析結果

混合比	分析比
16 : 84	6 : 94
34 : 66	13 : 87
53 : 47	9 : 91
76 : 24	62 : 38

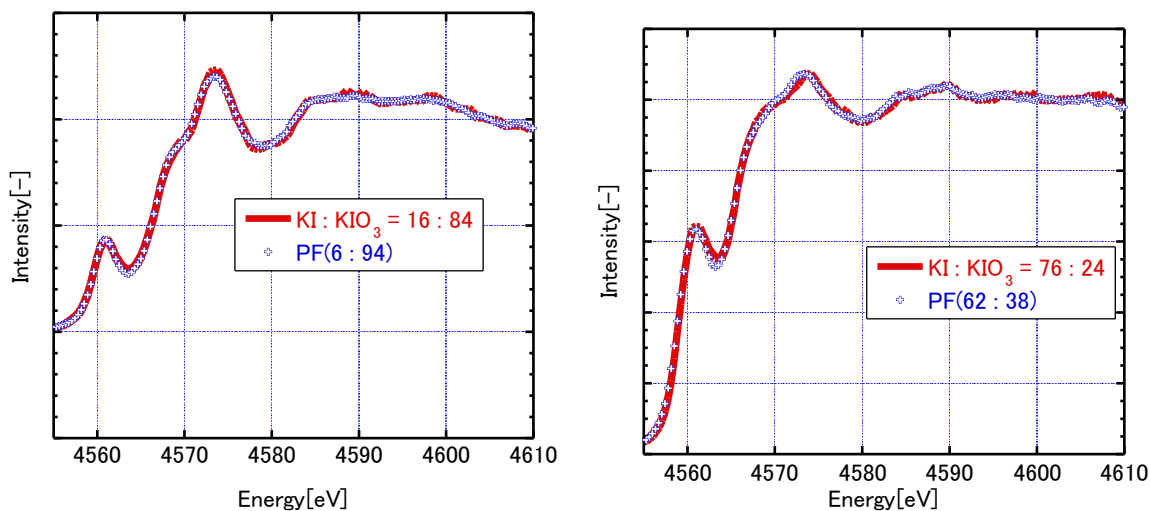


図1 ヨウ化カリウムとヨウ素酸カリウム混合物の XANES スペクトル例
凡例上段の数値は混合比、下段の数値は線形結合による解析比

【KI/KIO3 溶液試料】

上記試験において試料の混合に問題がある可能性があったため、溶液試料による確認を行なった。図2左図にそれぞれの純溶液の結果を示す。KIO3 溶液のスペクトルの特徴はプリエッジピーク（4562eV 付近）が明確であり第1のピーク（4574eV 付近）よりも第2のピーク（4590eV 付近）の方が大きい。一方、KI 溶液のスペクトルの特徴はプリエッジピーク（4562eV 付近）が小さく第1のピーク（4572eV 付近）よりも第2のピーク（4595eV 付近）の方が小さい。右図にはそれぞれの溶液試料に当てるビーム位置を変えた測定結果を示す。ビームの当て方に応じた解析結果がえられた。

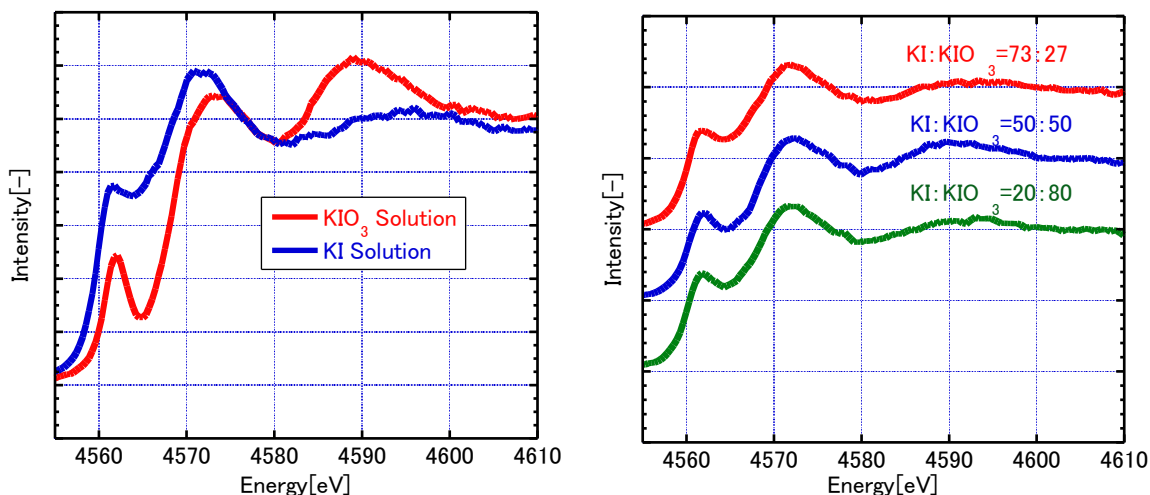
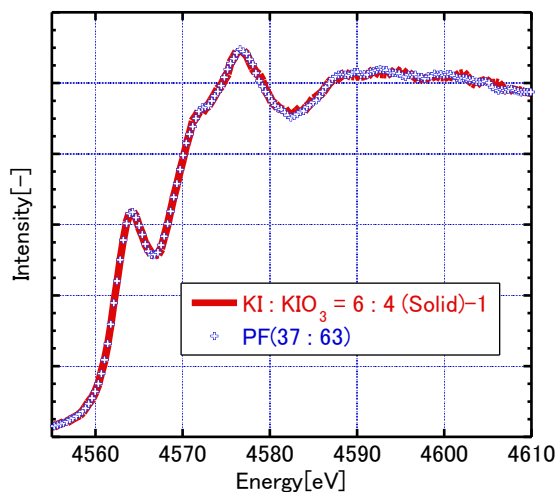


図2 KI 溶液、KIO3 溶液の XANES スペクトル
左：それぞれの純物質溶液、右：溶液の混在試料

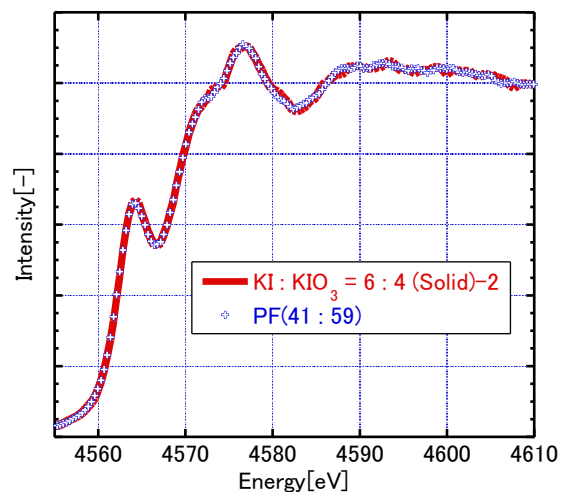
【試料位置を変えた試験】

試料の混合が不均一である可能性を確認するため、試料の異なる位置にビームを当てて測定を行なった。図3に KI : KIO3=6 : 4 の混合試薬試料の異なる位置での測定結果を示す。図に示すように場所による大きな測定結果の違いはなく、4%程度の誤差で測定可能である。図4に異なる配合比の結果も示

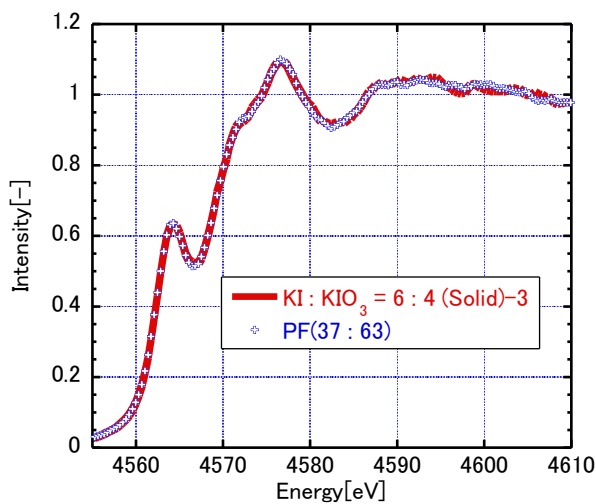
す。なお、この測定においては検出器の不感時間を3%以内に調整して行なった。



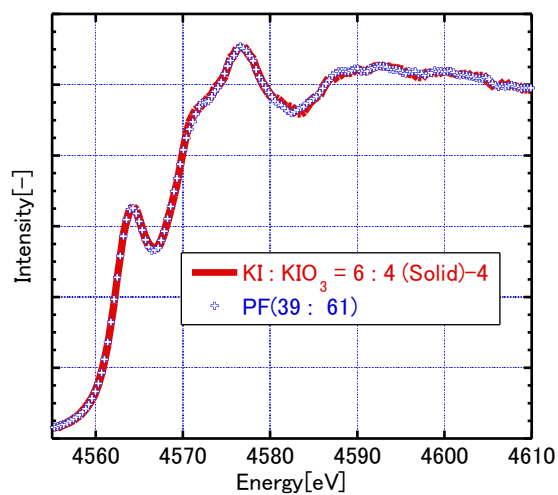
(a) 試料左端



(b) 試料右端



(c) 試料中央



(d) 試料上端

図3 KI : KIO₃ = 6 : 4 の混合試薬試料の異なる位置にビームを当てた XANES スペクトル
およそ4%の精度で測定可能

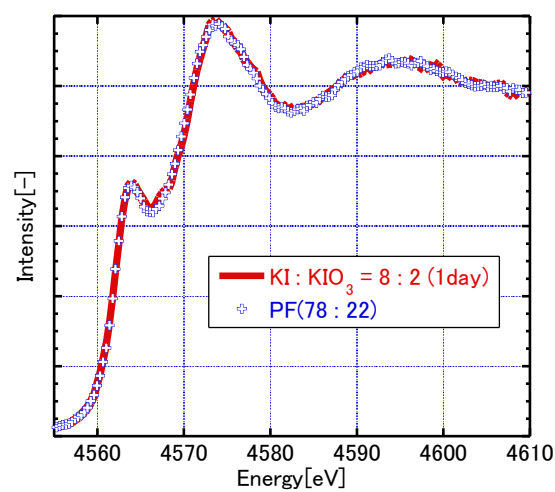
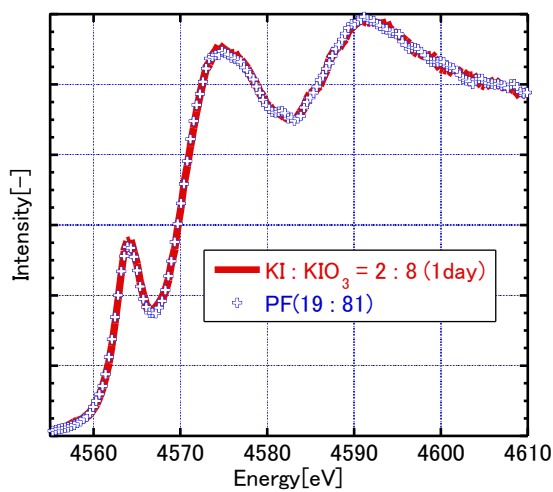


図4 混合試薬試料の XANES スペクトル

左：KI：KIO₃=2：8、右：KI：KIO₃=8：2

【試料作成からの経過時間による変化】

試料調整後の時間変化（1日、2週間）による影響を調べた。図5にそれぞれの測定結果を示す。また、表3に解析結果を示す。

表3 KI/KIO₃ 混合試料の組成分析結果（試料調整1日後、2週間後）

試料調整1日後		試料調整2週間後	
混合比	分析比	混合比	分析比
44：56	37：63	44：56	31：69
44：56	42：58	44：56	33：67
44：56	43：57	44：56	35：65
		44：56	38：62
		44：56	43：57

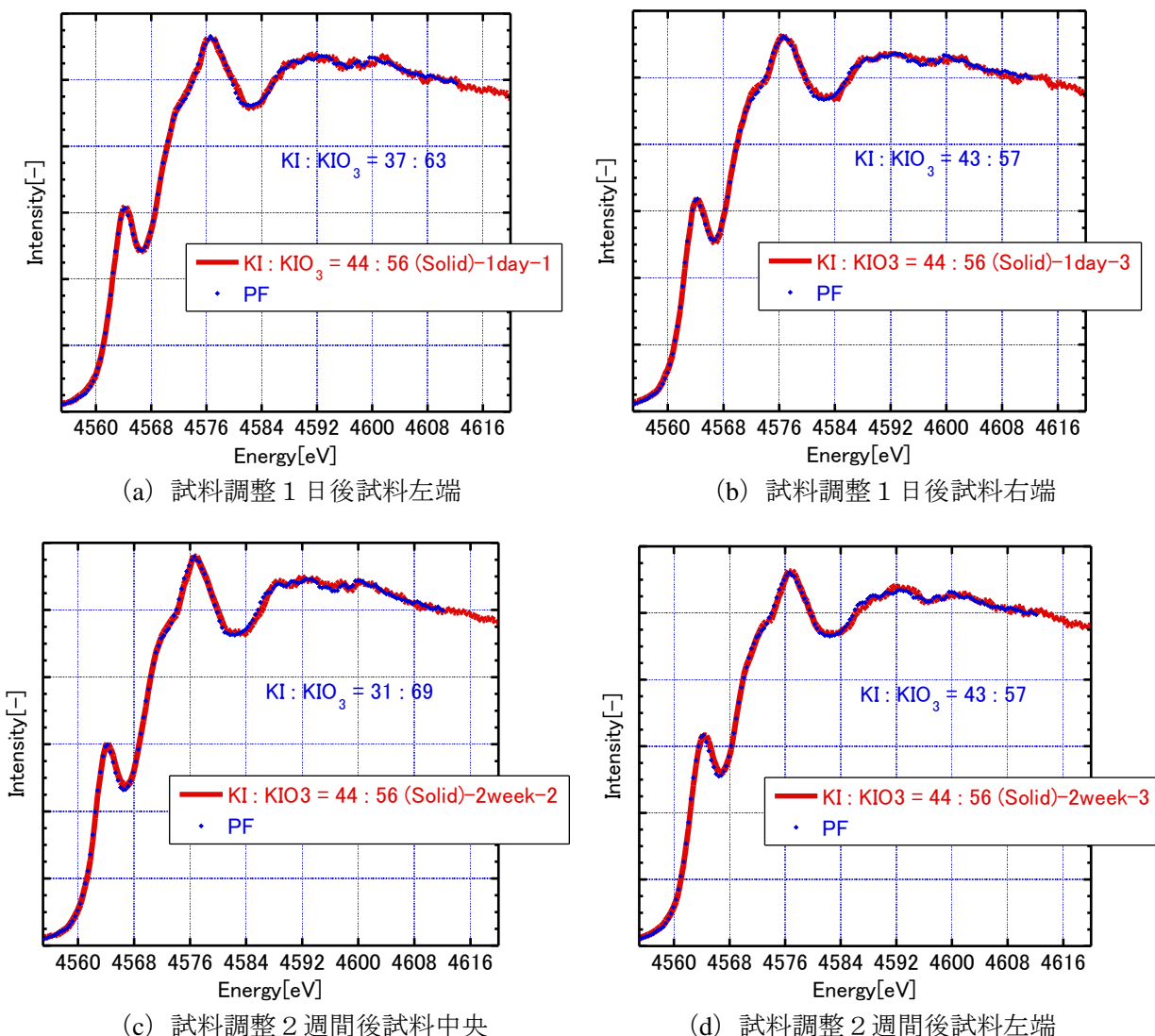
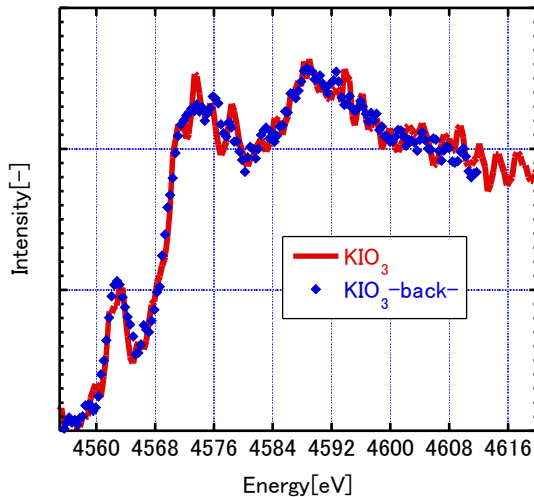


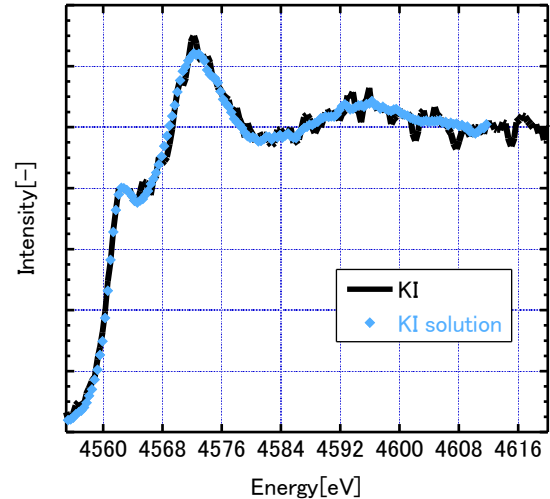
図5 調整後の経過時間の異なる試料のXANESスペクトル
解析値の違いは経過時間よりも場所の違いと考えられる

【ベントナイト試料中へ拡散浸入させたヨウ素イオンおよびヨウ素酸イオン】

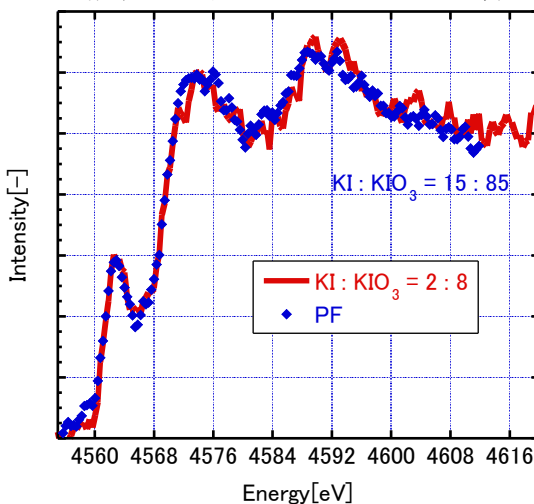
今後の実験で発生する試料はベントナイト粘土中へ拡散浸入したものを測定することになる。このため、ベントナイト試料に KIO_3 溶液あるいは KI 溶液またはその混合溶液を塗布した試料の測定を行なった。直径 10mm、厚さ 1mm、乾燥密度約 1.4g/cc に圧密したベントナイト試料に、それぞれの溶液の濃度を 15,000ppm に調整して 20 μL 塗布したものを測定試料とした。測定結果を図 6 に示す。混合組成とほぼ近い組成の解析結果が得られた。ヨウ素濃度が薄くなるためスペクトルがジャギーになるが、測定時間を長くすることでより滑らかなスペクトルが得られる。「Back」は塗布面の裏側の測定を意味する。



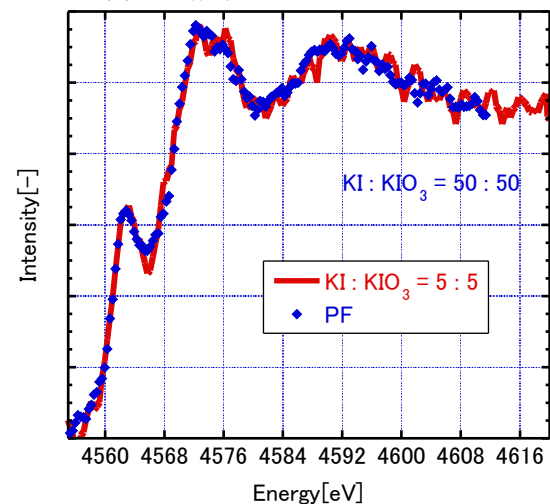
(a) KIO_3 溶液を塗布したベントナイト試料



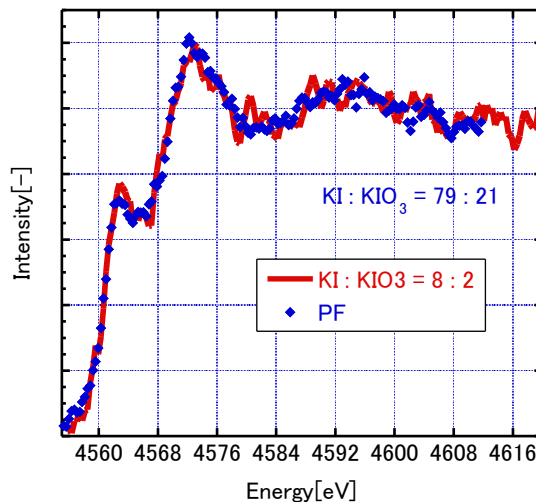
(b) KI 溶液を塗布したベントナイト試料



(c) 混合溶液を塗布したベントナイト試料



(d) 混合溶液を塗布したベントナイト試料



(e) 混合溶液を塗布したベントナイト試料

図6 圧密ベントナイトに KI/KIO₃ 溶液を塗布した試料の XANES スペクトル

5. まとめと今後の予定

ヨウ素イオン、ヨウ素酸イオンの組成比測定を精度よく行なうことに成功した。

また、ベントナイト試料中に拡散浸入したヨウ素の組成分析を行なうことができた。

測定精度は 5-10% 程度である。

濃度の低い試料測定スペクトルがジャギーになるが、測定時間の延長または 19seg 測定器を用いることで対応する。

2 期、3 期では、拡散実験および電気泳動試験（還元環境）を行なったベントナイト試料およびエトリンサイト試料中のヨウ素の化学形分析を行なう。

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)

「還元環境下でのエトリンサイト中のヨウ素の化学形変化測定」

松木喜彦、出光一哉、稲垣八穂広、有馬立身、秋山大輔、春口佳子、山下雄生、三倉通孝、金子昌章

原子力学会 2010 年秋の大会 D43 (2010 年 9 月 17 日、北海道大学)

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。

・ベントナイト

アルミノ珪酸塩粘土鉱物。放射性廃棄物処分において、緩衝材あるいは充填材として用いられる。