

(3) セメント鉱物エトリンタイト中のヨウ素の化学形変化のXANES測定

出光一哉、松木喜彦、岸本将尚、稲垣八穂広、有馬立身 九州大学大学院工学研究院

1. はじめに

放射性ヨウ素の固化法のひとつにセメント固化がある。この方法は、ヨウ素をヨウ素酸 (IO_3^-) の化学形にしてセメント鉱物であるエトリンタイトに固定化するものである。放射性ヨウ素を含む廃棄物が処分される深地下は還元環境にあり、容器に鉄等が使用される場合はその腐食生成物である2価の鉄イオンによりヨウ素酸が還元される可能性がある。本研究では、電気化学的に生成した2価鉄を供給されたエトリンタイト中のヨウ素の化学形変化挙動をXANESを用いて測定した。

2. 実験方法および結果

2-1 エトリンタイトへの2価鉄供給試験

(1) ヨウ素酸エトリンタイト

ヨウ素酸を含むエトリンタイト試料は以下の方法で調製された。アルミン酸ナトリウム3.3mmol、水酸化カルシウム20mmol、ヨウ素酸ナトリウム20mmolを1Lの蒸留水に溶かし、7日間養生して生成した沈澱を、蒸留水で洗浄し、乾燥した。試料粉末のX線回折スペクトルを図1に示す。エトリンタイト特有のスペクトルが確認された。

(2) 電気化学的試験

ヨウ素酸エトリンタイト試料を同重量のベントナイト (クニミネ工業製クニピアF) と混合し、直径

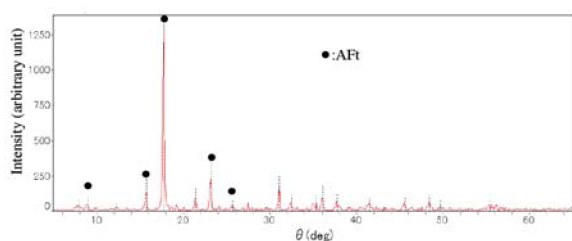


図1 調整したエトリンタイト試料のX線回折スペクトル

10mm、高さ1mmのペレット状に圧密した。このペレットと圧密したベントナイト (直径10mm、高さ9mm) をアクリルカラムに入れ、炭素鋼と図2の装置にセットした。カラムの上部には塩化ナトリウム水溶液が入れられており、ここに白金対極とAg/AgCl標準電極を挿入してある。炭素鋼、対極、標準電極をポテンシostatに接続し、炭素鋼を陽極酸化させることによって、エトリンタイト試料に2価鉄を供給した。2価鉄の供給量は電極に流れる電流から計算して求めた。

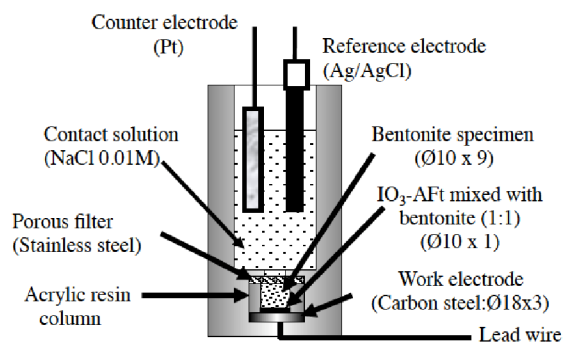


図2 電気化学的試験装置概略

(3) エトリンタイト中のヨウ素のXANES測定

上記の方法で作製したエトリンタイトとベントナイト混合ペレットに2価鉄を供給したものを測定用試料とした。BL-11において、ヨウ素の L_{III} 端 (4557eV) XANESを蛍光法にて測定を行なった。ヨウ素の蛍光X線 ($L_{\alpha 1}$: 3938eV、 $L_{\alpha 2}$: 3926eV) の測定にはSDDを用いた。本試料には多量のカルシウムが含まれており、カルシウムの蛍光X線 (K_{β} : 4013eV) の妨害が懸念されたが[1]、標準試料測定によりヨウ素のXANESスペクトル測定に影響しないことを確認している[2]。標準試料等を測定したヨウ素のXANESスペクトルを図3に示す。

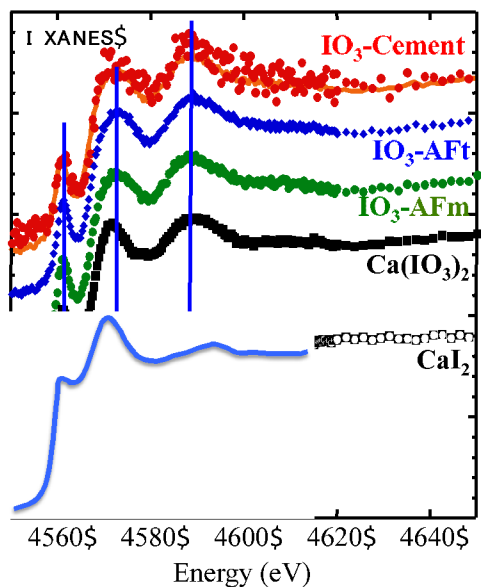


図3 標準試料とセメント構成鉱物中のヨウ素の XANES スペクトル[2]

今回測定された試料のXANESスペクトルを図4に示す。エトリンガイト試料中のヨウ素のスペクトルは、陽極酸化による2価鉄供給期間に伴い、ヨウ素酸イオン (IO_3^-) からヨウ素イオン (I^-) に変化した。それぞれの試料中のヨウ素酸とヨウ素イオンの存在割合と供給した2価鉄量の関係を図5に示す。2価鉄イオンの供給量とヨウ素の化学形変化には直線的な関係が観察され、その化学変化は以下の反応式に従うと考えられる。

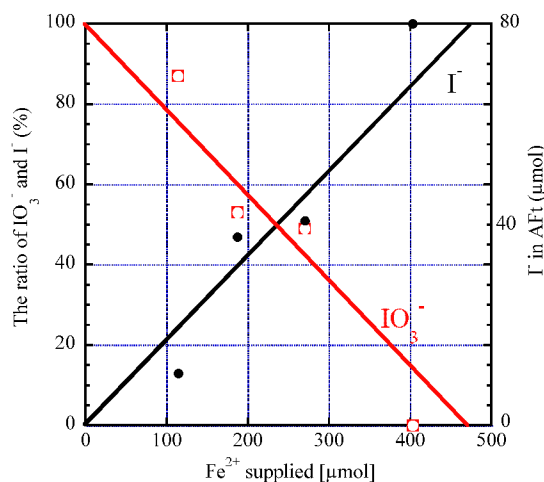
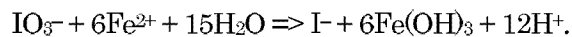


図5 ヨウ素イオン化学形変化と2価鉄供給量の関係

5. まとめ

ヨウ素酸を固定したエトリンガイト試料に2価鉄を供給したところ、その供給量に応じて、ヨウ素酸がヨウ素イオンに還元された。本測定は、ヨウ素の L_{III} 端蛍光XANES法により実施することができた。

なお、ヨウ素の化学形は変化しているが、ヨウ素はエトリンガイト構造にほとんど残っていることを確認している。一方、左の化学反応により酸が生成することからエトリンガイト構造の破壊が起こる可能性があり、構造変化と固定されたヨウ素の放出について今後調査を行なって行く予定である。

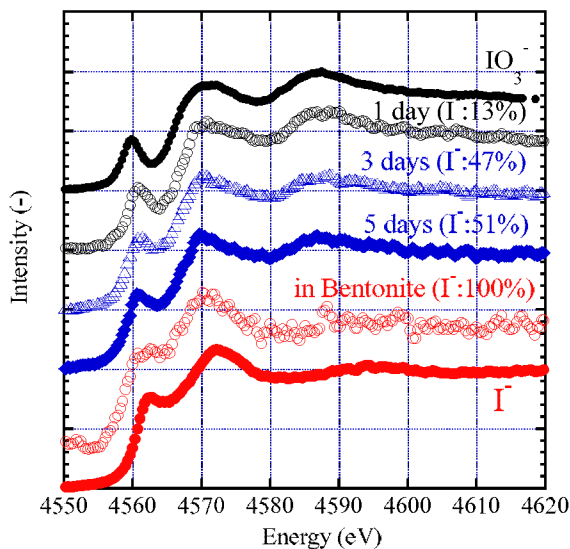


図4 エトリンガイト試料中のヨウ素の L_{III} 端 XANES スペクトル (日数は陽極酸化通電期間)

参考文献

- [1] Y. S. Shimamoto and Y. Takahashi, *Anal. Sci.*, **24**, 405 (2008).
- [2] 出光一哉、第5回 (2010年度) 九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会 H23年7月11日 (2011)