

(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グ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、エトリング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。

本研究では、還元環境下においてエトリング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グ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グ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。

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
エトリンガイト {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 2 価鉄含む	測定
モノサルフェート (3CaO · Al ₂ O ₃ · CaIO ₃ OH · 12H ₂ O)	ビニール封入	約 180mg 1 個	無害 2 価鉄含む	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 2 価鉄含む	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、本実験では未知の別の蛍光が検出されたので、I L_{α1}、L_{α2} (*) を測定に用いた。

前回の測定では、ヨウ化カルシウムを多く含む混合物のスペクトルが、他の物質のスペクトルと傾向が異なった。その原因として、ヨウ化カルシウムの潮解性が考えられた。そこで、今回は、乾燥させたビニールバック内で混合した試料を用いて測定を行った。ヨウ化カルシウム 80% / ヨウ素酸カルシウム 20% の試料と比較のためのヨウ素酸を含むエトリンガイト (AFt-IO₃⁻)、ヨウ素酸カルシウム、ヨウ化カルシウムの XANES スペクトルを図 1 に示す。

今回、乾燥したビニールバック内で潮解を起こしにくい条件で試料調整を行ったにも拘わらず、前回と同様、スペクトルの形が変化した。第 1 のピーク (4557eV) は同様な形であるが、第 2 のピーク (4570eV 付近) はエネルギーはヨウ化カルシウムとほぼ同じであるが小さくなる。詳細な解釈は現時点では困難であるが、再現性はあるので、今後は、このスペクトルを用いて半定量分析を行うこととした。

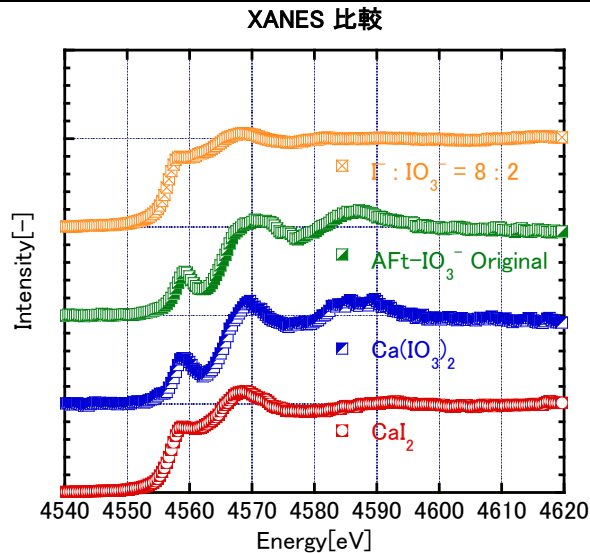


図1 ヨウ化カルシウムとヨウ素酸カルシウム混合物の XANES スペクトル比較のため、ヨウ素酸を含むエトリンガイトとヨウ素酸カルシウム、ヨウ化カルシウムのスペクトルも示す。

今回の試料は、ヨウ素酸を含むエトリンガイト試料をベントナイト粘土と混合した試料を用いた。この試料を、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。その際、炭素鋼電極の電位をパラメータとし、 Ag/AgCl 電極に対する電位として、 $+300\text{mV}$ と 0mV の2種類の実験を行った。

Ag/AgCl に対し $+300\text{mV}$ の定電位で炭素鋼を腐食させた条件での、ヨウ素酸を含むエトリンガイト試料部分のスペクトル (300mV-1slice、300mV-2slice) および試料に接する部分のベントナイト粘土部分のヨウ素の XANES スペクトルを図2に示す。炭素鋼に近い部分 (300mV-1slice) のヨウ素のスペクトルはヨウ素を含むエトリンガイトのスペクトルとほぼ同じ形をしており、ほとんど還元されていないことが分かる。ベントナイトに近い側 (300mV-2slice) のスペクトルは形が若干変わっているが、第1のピークが明確に表れており、ヨウ化カルシウムのスペクトルとは明らかに異なる。ベントナイト粘土部分のスペクトル (300mV-3slice) の形は不明確であるが、これはベントナイト中のヨウ素濃度が低いためである。スペクトル形状は不明確であるが、第1のピークは認められない。これは、ヨウ素酸を含むエトリンガイトが一部還元され、そのヨウ素イオンの一部がベントナイト粘土中に移動したことを示唆している。

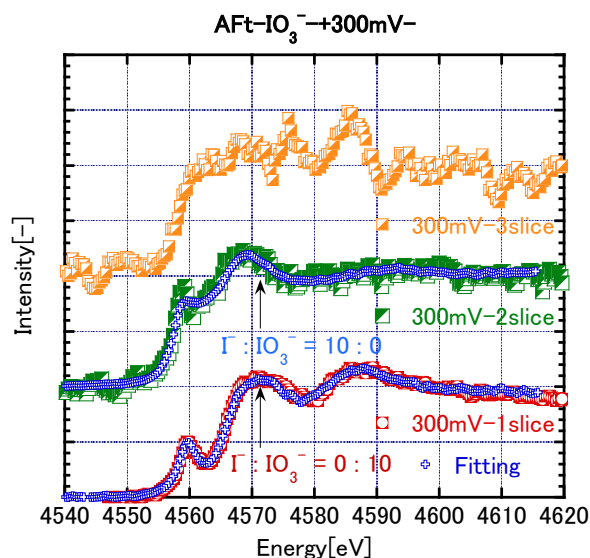


図2 炭素鋼電位 $+300\text{mV}$ (対 Ag/AgCl 電極)、通電1週間試料中のヨウ素の XANES スペクトル

Ag/AgCl に対し 0mV の定電位で炭素鋼を腐食させた条件での、ヨウ素酸を含むエトリンガイト試料部分のスペクトル (0mV-1slice、0mV-2slice) および試料に接する部分のベントナイト粘土部分のヨウ素の XANES スペクトルを図 3 に示す。炭素鋼に近い部分 (0mV-1slice) のヨウ素のスペクトルは、ヨウ化カルシウムとヨウ素酸を含むエトリンガイトの 5 : 5 の線形結合スペクトルとよい一致を示した。また、ベントナイトに近い側 (0mV-2slice) のスペクトルは形が若干変わっており、ややヨウ化カルシウムが多いように思われる。ベントナイト粘土部分のスペクトル (300mV-3slice) の形は不明確であるが、これはベントナイト中のヨウ素濃度が低いためである。スペクトル形状は不明確であるが、第 1 のピークは認められない。

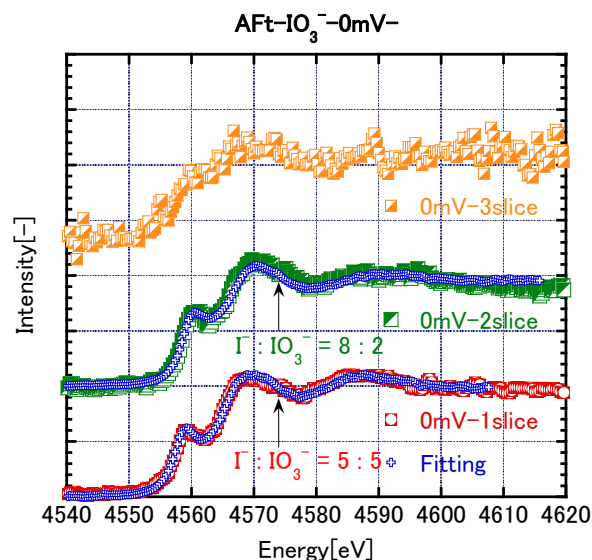


図 3 炭素鋼電位 0mV (対 Ag/AgCl 電極)、通電 1 週間試料中のヨウ素の XANES スペクトル

5. 今後の課題：

ヨウ化カルシウム含有量の多い混合試料のスペクトルが他のスペクトルと異なる形になるため、今後も試料の調整法を工夫して、原因の究明を行う必要がある。一方で、半定量分析を行うには十分と考える。

ヨウ素酸を含むエトリンガイト試料の還元実験においては、エトリンガイト試料とヨウ化カルシウムとの混合物を標準として用いる必要がある。

電位により還元される割合が変化する傾向が認められたので、電位と還元速度の関係を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濃度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)

「還元環境下でのエトリンガ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。

・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。