

# 化学形態を考慮したヨウ素の移行挙動研究(Ⅳ)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)



平成4年2月

財団法人 産業創造研究所

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問合せは下記に願います。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部 技術管理室

限定資料

PNC ZJ 1262 92-001

1992年2月

## 化学形態を考慮したヨウ素の移行挙動研究 (IV)

九石正美\*、池田泰久\*、熊谷幹郎\*

## 要 旨

本研究は、放射性ヨウ素を含む廃棄物を安全に処分するための最終処分法を確立することを目的としている。一般に、ヨウ素のようなアニオンは、地下水環境下においては吸着され難く、カチオン性核種のように天然バリアーによる拡散遅延効果が期待しがたい。そこで、本研究では、人工バリアーとしてヨウ素吸着材の検討を行っている。本年度は、候補材として天然鉱物のシン砂、人工の銀チオ尿素添着モンモリロナイトおよび無機イオン交換体の3種類について、その吸着特性や吸着機構を検討した。また、漏洩防止という観点から疎水性のヨウ素固定化材についても検討した。その結果は次のようにまとめられる。

## 1. シン砂の吸着機構

- ① 吸着温度が上昇しても吸着量が減少しないことから物理吸着ではない。また、共存イオン効果もないことから、イオン交換による吸着でもないと判断された。
- ② 平衡吸着量は、 $10^{-5}$  mol/g程度であり、この吸着量はシン砂に含まれるHgSに比べて極めて少なく、また、ヨウ素がHgS試薬と反応しないこと及び元素分析の結果から判断すると、ヨウ素のシン砂への吸着はHg<sub>2</sub>Sのような一価の水銀化合物が反応して不溶性のHg<sub>2</sub>I<sub>2</sub>を生成するためと推定された。
- ③ 地下水環境下においても、シン砂のヨウ素分配比 (Rd)は、低濃度ならば約10,000であり、ヨウ素吸着材として十分に機能することが立証された。

## 2. 銀チオ尿素添着モンモリロナイトの吸着機構

- ① 元素分析やIR測定の結果、吸着材の調製に使用した銀チオ尿素錯体は、3分子のチオ尿素が銀にS配位していることが確認された。
- ② 本吸着材の吸着機構は、モンモリロナイトに取り込まれた銀チオ尿素錯体がヨウ素を吸着、またはチオ尿素が流出することによって生じる銀の加水分解種がヨウ素を吸着していると考えられた。

## 3. 無機イオン交換体の吸着特性

本年度調製したハイドロタルサイト系の中で、Mg/Bi系の化合物が高いヨウ素吸着能を示した。

ただし、地下水環境下では、共存イオンの影響を受けて、吸着率が低下する傾向にあった。

## 4. 疎水性ヨウ素固定化材の特性

接触角を粉末法で測定した結果、非常に濡れにくいことは確認されたが、水に接触した面からは、通常のヨウ化銀の溶解度にしたがって溶出が起こると推定された。

---

本報告書は、(財)産業創造研究所が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：030D216

事業団担当部課室及び担当者：環境技術開発部 地層処分開発室 室長 佐々木憲明

\*：(財)産業創造研究所 原子力化学工学センター

Commercial Proprietary  
PNC ZJ 1262 92-001  
February, 1992

A Study on the Migration of Iodine Species of  
Various Chemical Forms in Geological Media (IV)

Masami Sazarashi \*  
Yasuhisa Ikeda \*  
Mikio Kumagai \*

Abstract

The present study have been carried out to establish the final disposal methods for the wastes containing radioactive iodines. From the previous studies, it was clarified that the iodine species exist as  $I^-$  ions in the ground water and that anions such as  $I^-$  ions are little adsorbed on the natural minerals. Three kinds of adsorbents, i. e., cinnabar, montmorillonites containing Ag-thiourea complex, and inorganic ion exchangers, were examined as the artificial barrier materials. Furthermore, the hydrohorbic iodine adsorbents were studied from the viewpoint of leaching-resistant. The results are summarized as follows :

1. Adsorption mechanism of cinnabar

① The adsorption of  $I^-$  ions on the cinnabar was not affected by an increase in temperature and the coexistent ions. These results suggest that the adsorption of  $I^-$  ions on cinnabar takes place through mechanism except for the ion exchange.

② The amount of  $I^-$  ions adsorbed on the cinnabar was found to be around  $10^{-5}$  mol/g, which is extremely smaller than that of HgS contained in the cinnabar. The  $I^-$  ions were found to not react with HgS reagents. These results suggest that the adsorption of  $I^-$  ions on the cinnabar is due to the formation of  $Hg_2I_2$  by the reaction with Hg(I).

③ The distribution ratio for  $I^-$  ions less than  $10^{-6}$  M was found to be about  $10^4$  even in the solutions containing various ions such as ground water.

2. Adsorption mechanism of montmorillonite containing Ag-thiourea complexes

① From the elemental analyses and IR measurements, it was confirmed that the Ag-thiourea complex used for preparing the adsorbent is  $Ag(tu)^{3+}$  (tu = thiourea), where tu coordinates to Ag ions through S element.

② It was supposed that the adsorption of  $I^-$  ions on the adsorbents is attributed to the interaction between  $I^-$  ions and Ag-thiourea complexes or the hydrolysis species of  $Ag^+$  in the montmorillonite.

3. Adsorptivity of inorganic ion exchangers

Various hydrotalcite-type exchangers were prepared and their adsorptivities were examined. Compounds of Mg/Bi types were found to have high adsorptivity in solutions without containing coexistent ions.

4. Wettability of hydrophobic iodine adsorbent containing AgI (HIA)

The contact angles of HIA were measured by powder method. The wettability of HIA was found to be very low. However, it was observed that AgI species are eluted from the surface contacting with water.

---

Work performed by Institute of Research and Innovation under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison : Waste Technology Development Division, Geological Isolation Technology Section, Noriaki Sasaki

\* : IRI, Nuclear Chemistry and Chemical Engineering Center

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
2. シン砂の I <sup>-</sup> イオン吸着機構と材料の安定性 .....	2
2.1 シン砂の組成 .....	2
2.1.1 試料の調製 .....	2
2.1.2 X線回折分析 .....	2
2.1.3 蛍光X線分析 .....	2
2.2 シン砂及びHgS 試薬分散溶液の特性 .....	8
2.2.1 pHとEh .....	8
2.2.2 電荷零点 .....	10
2.3 シン砂の溶解特性 .....	14
2.3.1 水銀の分析方法 .....	14
2.3.2 シン砂分散液中の水銀濃度 .....	16
2.3.3 シン砂分散液の ICP 分析 .....	17
2.3.4 シン砂分散液の陰イオン分析 .....	22
2.3.5 カラム法によるシン砂の水銀溶出試験 .....	23
2.3.6 洗浄シン砂の調製 .....	28
2.4 高濃度ヨウ素吸着試験 .....	28
2.4.1 シン砂のヨウ素吸着時間依存性 .....	31
2.4.2 シン砂のヨウ素吸着濃度依存性 .....	32
2.4.3 シン砂のヨウ素吸着液固比依存性 .....	34
2.4.4 シン砂のヨウ素吸着温度依存性 .....	35
2.4.5 シン砂のヨウ素吸着pH依存性 .....	36
2.4.6 ヨウ素吸着共存イオン効果 .....	38
2.4.7 洗浄シン砂のヨウ素吸着特性 .....	39
2.4.8 その他の水銀化合物のヨウ素吸着特性 .....	40
2.5 低濃度ヨウ素吸着試験 .....	40
2.6 吸着機構の検討 .....	42
3. 銀チオ尿素錯体添着モンモリロナイトの I <sup>-</sup> イオン吸着機構と材料の安定性 .....	44

3.1	銀チオ尿素錯体の化学形態	44
3.1.1	銀チオ尿素錯体の調製	44
3.1.2	元素分析による組成式の決定	44
3.1.3	IR測定による銀チオ尿素錯体の配位構造の検討	45
3.1.4	銀チオ尿素錯体のXRD測定	48
3.2	吸着材の調製	48
3.3	吸着材の安定性	69
3.3.1	バッチ試験	69
3.3.2	カラム試験	69
3.4	I <sup>-</sup> イオン吸着試験	70
3.4.1	低濃度(トレーサー量)系	70
3.4.2	高濃度系	72
3.4.3	吸着試験後の試料のIRおよびXRD測定	72
3.5	反応機構の検討	76
4.	無機イオン交換体のヨウ素吸着性	78
4.1	多価金属の含水酸化物のイオン交換特性	78
4.2	イオン交換理論	80
4.3	合成	84
4.4	吸着実験方法	85
4.5	結果と考察	85
5.	放射性ヨウ素固定化材の表面疎水化とその耐浸出性	87
5.1	固定化材の調製	87
5.2	接触角の測定	87
5.3	溶出特性の検討	89
6.	まとめ	90
7.	参考文献	92

## 1. 緒言

放射性ヨウ素の処分に有利な環境条件及び処分シナリオを選定し、放射性ヨウ素の安全な最終処分法の確立に資することを目的に、昨年度まで種々の調査及び基本データの取得試験を行ってきた。その結果、還元雰囲気地下水環境下におけるヨウ素の化学形態は $I^-$ であること、 $I^-$ イオンは一般的な地下水環境下では吸着されにくい、天然鉱物、中でもシン砂のような鉱物や銀イオン添加の人工鉱物には吸着されること、現在最も有望と考えられている放射性ヨウ素の固定化法において生成される $AgI$ は処分環境条件によっては $10^4$ 倍溶解度が高くなること等が明らかにされた。

それゆえ、放射性ヨウ素の安全な処分法を確立するためには、地下水環境下における $I^-$ イオンの収着性及びヨウ素化合物の溶解挙動について更に検討する必要があると考えられる。

そこで、本研究では昨年度の研究において見いだされた $I^-$ イオン収着性鉱物（化合物）について、その収着機構の不明な部分を明らかにすると共に、収着材の長期的安定性や銀イオン添加人工鉱物からの銀イオンの溶出挙動等の実用化にむけての課題について検討する。また、その他のヨウ素収着材についても、その収着特性について評価する。

## 2. シン砂のI<sup>-</sup>イオン吸着機構と材料の安定性

昨年度の研究において、天然鉱物の中ではシン砂が比較的高いI<sup>-</sup>イオン吸着性を有することが見い出され、その吸着性はHg<sub>2</sub>I<sub>2</sub>の生成に起因することが示唆された。今年度は、その吸着機構を更に詳細に検討すると共に、模擬地下水環境下におけるI<sup>-</sup>イオンの吸着実験を行い、その分配係数(K<sub>d</sub>)を決定することを目的とする。

吸着機構は、以下に示すような実験を行なって検討した。

- ・ シン砂分散溶液のpH、Eh、PZCの測定
- ・ ヨウ素の吸着速度試験（最大2時間程度で溶液中の濃度減少を測定）
- ・ シン砂の組成分析（ICPによる定性分析や蛍光X線による定性分析）
- ・ シン砂及びHgS試薬の溶解度測定
- ・ 他の水銀化合物によるヨウ素吸着試験（例：Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> K=2.35×10<sup>-4</sup>Wt%,  
HgCl<sub>2</sub> K=6.1Wt% at 20°C）
- ・ ヨウ素吸着濃度依存性試験
- ・ ヨウ素吸着液固比依存性試験

### 2.1 シン砂の組成

#### 2.1.1 試料の調製

水銀鉱石としては高品位な（容量分析では約30%）スペイン・アルマーデン産のシン砂鉱石を（有）岩本鉱産物商会を通じて入手した。ブロック状の鉱石をステンレス製の乳鉢で疎粉碎した後、ステンレス製のボールミルを用いて微粉碎し、標準ふるいで74μm以下の粉末状粒子に調製した。

#### 2.1.2 X線回折分析

測定条件と得られたX線回折パターンを図2-1に示し、自動検索の結果を図2-2に示す。自動検索の結果によれば、シン砂の主成分はSiO<sub>2</sub>で、相対強度から判断しておおよそ77%である。その次に多い成分がHgSで、おおよそ27%であった。

#### 2.1.3 蛍光X線分析

分析装置には、島津蛍光X線分析装置SF X-1200を用いた。分析試料はアルミ



file No. = 25 [ 92-01-09 15:47:45 ]

&lt; シンシャ &gt;

---

X-ray tube	: target Cu	40 kV	30 mA
slit	: (SS) 1 deg	(DS) 1 deg	(RS) . 3 mm

---

scan mode	: CONTI
preset time	: 2 (s)
step width	: . 04376 (deg/step)
scan speed	: 1 (deg/min)

---

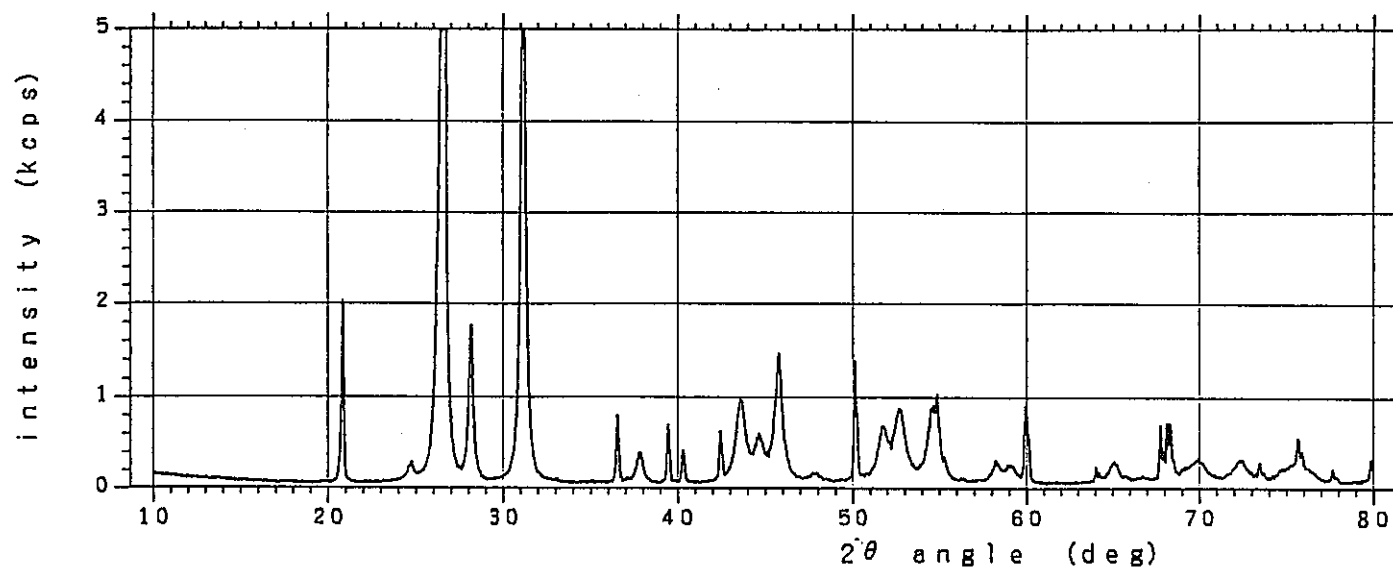


図 2-1 シン砂の X 線回折パターン

##### AUTOMATIC SEARCH/MATCH #####

92- 1- 9

16: 19

UNKNOWN DATA	
1. file no.	--- 25
2. date & time	--- 92-01-09 15:47
3. comment	--- シンヤ

ENTRY LIST	( database : MINERAL )
1: 33-1161 <u>SiO2</u>	* 0.775
2: 6- 256 <u>HgS</u>	I 0.274

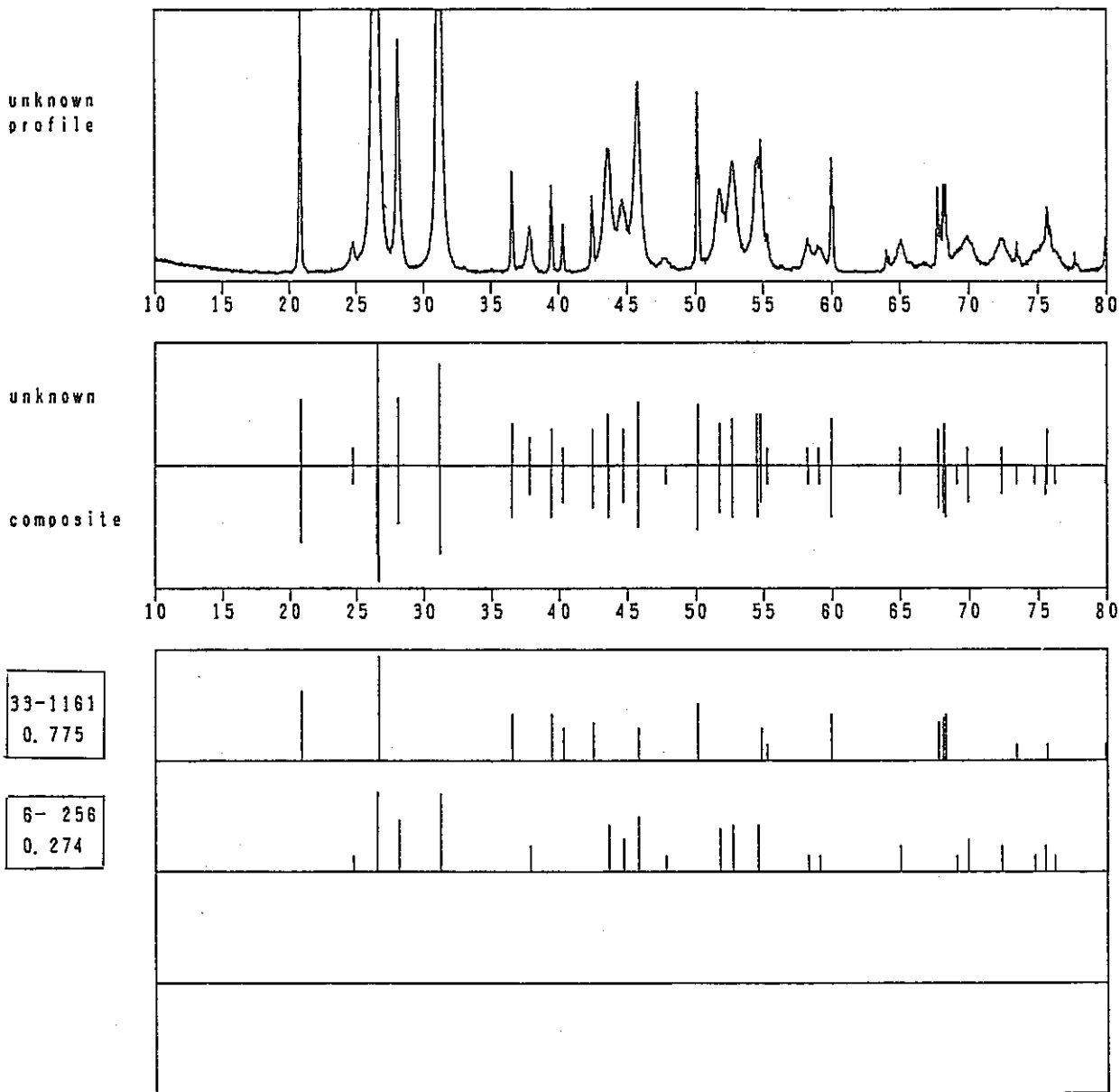


図2-1 X線回折自動検索結果

リングを用いて、加圧成形した。分析の目的は、鉱石に含まれている物質を定性的に捕まえることなので、ファンダメンタルパラメータ法（FP法）を採用した。

測定条件と得られたピークのリストを表2-1に、蛍光X線の強度を図2-3に示す。一般的に、重い元素に対してはLiFの分光結晶を用いた。得られた蛍光X線の強度がバックグラウンドの3倍以上のものをリストアップすると表2-2に示すように、シン砂には19種類の元素が含まれていると推定された。ただし、その含有量は、標準試料の検量線からの値ではなく、機器に登録された平均的強度から算出したもので、若干の誤差を含んでいると考えられる。

この分析結果より、シン砂の主成分は、X線回折の場合と同様に、 $\text{SiO}_2$ で約77%、 $\text{HgS}$ が約18%であることが推定された。その他に、Al、Fe、K、Cr及びTiなどが含まれていることが判った。ただし、微量成分を含めてもヨウ素と不溶性の沈澱を生成するような元素は検出されなかった。

表2-1 測定条件とピークリスト

xx 定性分析 xx 92-01-09 08:41

試料 [ 1:辰砂 ] ファイルNo. = 80 グループ [ 1:全元素定性 ]

チャンネル [ 1:Ti-U ]	1	分光結晶 走査速度	1:LiF(200) 4.00 (deg/min)	走査モード 積分時間	: ターゲット Rh 40kV 70mA 0.5 (s) スムージング	点数 5
チャンネル [ 2:Ca,K,Sr-Cs ]	1	分光結晶 走査速度	3:Ge 4.00 (deg/min)	走査モード 積分時間	: ターゲット Rh 40kV 70mA 0.5 (s) スムージング	点数 5
チャンネル [ 3:Cl ]	1	分光結晶 走査速度	3:Ge 4.00 (deg/min)	走査モード 積分時間	: ターゲット Rh 40kV 70mA 0.5 (s) スムージング	点数 5
チャンネル [ 4:S ]	1	分光結晶 走査速度	3:Ge 4.00 (deg/min)	走査モード 積分時間	: ターゲット Rh 40kV 70mA 0.5 (s) スムージング	点数 5
チャンネル [ 5:P ]	1	分光結晶 走査速度	3:Ge 4.00 (deg/min)	走査モード 積分時間	: ターゲット Rh 40kV 70mA 0.5 (s) スムージング	点数 5
チャンネル [ 6:Si ]	1	分光結晶 走査速度	4:PET 4.00 (deg/min)	走査モード 積分時間	: ターゲット Rh 40kV 70mA 0.5 (s) スムージング	点数 5
チャンネル [ 7:Al ]	1	分光結晶 走査速度	4:PET 4.00 (deg/min)	走査モード 積分時間	: ターゲット Rh 40kV 70mA 0.5 (s) スムージング	点数 5
チャンネル [ 8:Mg ]	1	分光結晶 走査速度	6:TAP 4.00 (deg/min)	走査モード 積分時間	: ターゲット Rh 40kV 70mA 0.5 (s) スムージング	点数 5
チャンネル [ 9:Na ]	1	分光結晶 走査速度	6:TAP 4.00 (deg/min)	走査モード 積分時間	: ターゲット Rh 40kV 70mA 0.5 (s) スムージング	点数 5
チャンネル [ 10:F ]	1	分光結晶 走査速度	6:TAP 4.00 (deg/min)	走査モード 積分時間	: ターゲット Rh 40kV 70mA 0.5 (s) スムージング	点数 5
チャンネル [ 11:O ]	1	分光結晶 走査速度	5: SX-14 2.00 (deg/min)	走査モード 積分時間	: ターゲット Rh 40kV 70mA 2.0 (s) スムージング	点数 5

xx ピーク・リスト xx

チャンネルNo.	ピークNo.	分光結晶	2θ (deg)	Total (kcps)	Net (kcps)	BG (kcps)	スペクトル
1	1	1:LiF	13.10	1.490	0.811	0.679	TeKα
	2	1:LiF	15.50	4.534	3.588	0.946	RhKβ
	3	1:LiF	16.40	2.299	1.278	1.022	RhKβ C
	4	1:LiF	17.50	17.656	16.560	1.096	RhKα
	5	1:LiF	18.40	4.295	3.153	1.142	RhKα C
	6	1:LiF	20.00	1.930	0.733	1.197	ZrKβ
	7	1:LiF	21.20	1.647	0.427	1.220	NbKα
	8	1:LiF	21.70	1.576	0.350	1.227	TbLβ 1
	9	1:LiF	22.50	2.318	1.083	1.235	ZrKα
	10	1:LiF	24.00	3.758	2.468	1.290	HsLγ 4
	11	1:LiF	25.00	21.039	19.657	1.382	HsLγ 3
	12	1:LiF	25.70	66.930	65.483	1.446	HsLγ 1
	13	1:LiF	26.50	4.247	2.729	1.518	HsLγ 5
	14	1:LiF	29.00	19.405	17.687	1.718	HsLβ 5
	15	1:LiF	30.10	394.096	392.313	1.784	HsLβ 1
	16	1:LiF	30.80	34.206	32.391	1.815	HsLβ 4
	17	1:LiF	33.60	10.436	8.590	1.846	HsLη
	18	1:LiF	35.80	437.580	435.823	1.758	HsLα 1
	19	1:LiF	38.00	2.173	0.577	1.596	PtLα 1
	20	1:LiF	41.30	18.503	17.215	1.288	HsL 1
	21	1:LiF	43.70	1.676	0.609	1.067	NiKβ
	22	1:LiF	45.00	1.242	0.273	0.969	CuKα
	23	1:LiF	46.60	3.899	3.136	0.763	NiKα
	24	1:LiF	51.70	4.159	3.502	0.657	FeKβ
	25	1:LiF	52.80	1.114	0.496	0.619	HsLγ 1(n=2)
	26	1:LiF	57.50	18.060	17.585	0.475	FeKα
	27	1:LiF	60.20	0.539	0.126	0.414	HsLβ 5(n=2)
	28	1:LiF	62.20	1.634	1.224	0.367	HsLβ 2(n=2)
	28	1:LiF	62.20	1.634	0.044	0.367	CrKβ
	29	1:LiF	62.80	3.747	3.395	0.352	HsLβ 1(n=2)
	30	1:LiF	64.30	0.476	0.161	0.316	HsLβ 4(n=2)
	31	1:LiF	68.30	2.157	1.923	0.223	CrKα
	31	1:LiF	69.30	2.157	0.011	0.223	V Kβ
	32	1:LiF	76.10	5.167	5.011	0.156	HsLα 1(n=2)
	33	1:LiF	76.90	0.623	0.473	0.150	V Kα
	34	1:LiF	86.10	0.438	0.345	0.093	TiKα
2	35	3:Ge	61.40	0.554	0.131	0.423	CaKSα
	36	3:Ge	61.80	0.576	0.160	0.415	CaKα
	37	3:Ge	63.90	0.521	0.145	0.376	K Kβ
	38	3:Ge	65.80	0.456	0.117	0.340	InLβ 1
	39	3:Ge	69.90	1.278	0.983	0.295	K Kα
4	40	3:Ge	110.70	60.352	55.476	4.876	S Kα
5	41	3:Ge	140.90	0.684	0.214	0.470	P Kα
6	42	4:PET	108.90	298.926	297.444	2.482	SiKα
7	43	4:PET	142.00	1.238	0.879	0.359	AlKSα
	44	4:PET	144.60	9.608	9.208	0.400	AlKα
8	45	6:TAP	45.00	0.317	0.113	0.205	HsKα
11	46	5: SX-14	34.00	7.751	7.271	0.481	O Kα

\*\* 定性分析 \*\*

080 : 辰砂  
92-01-09 08.41

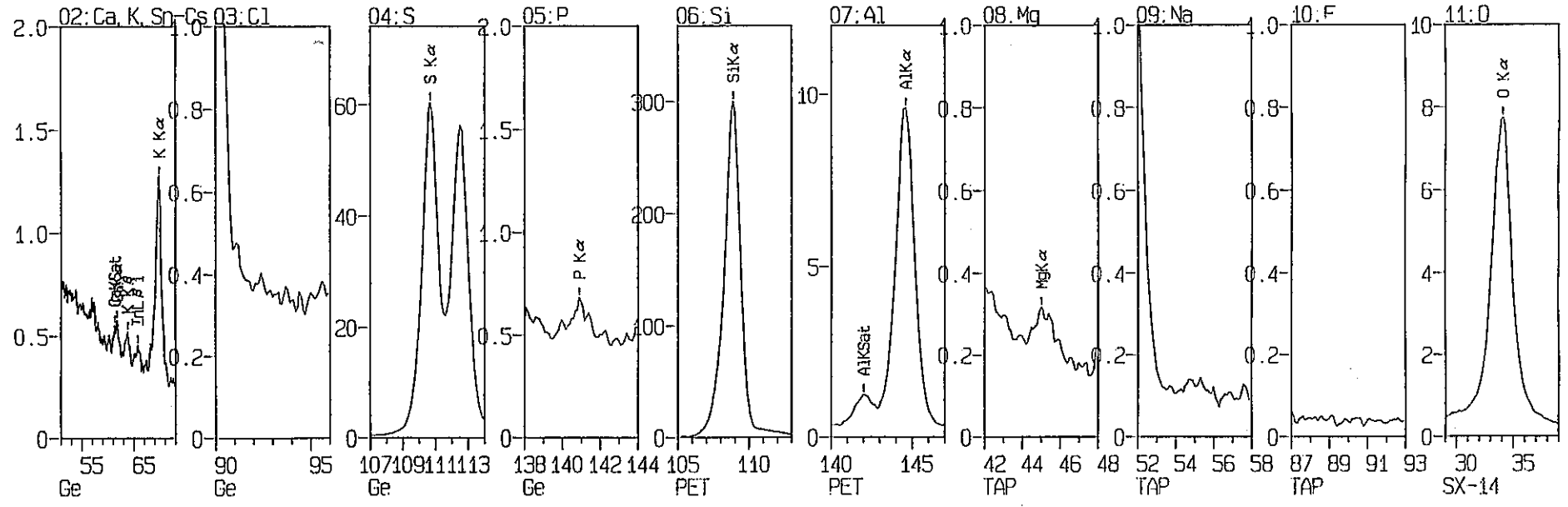
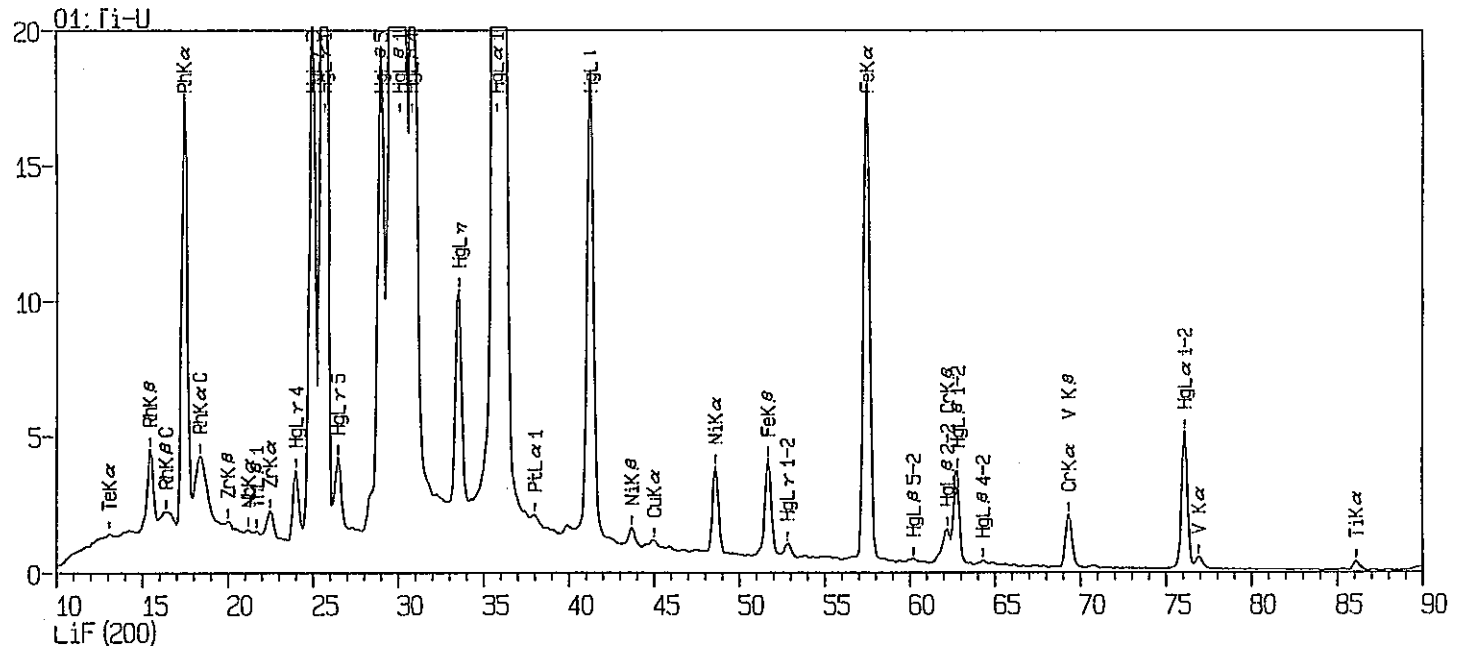


図2-3 シン砂の蛍光X線強度

表2-2 FP法による推定定量分析結果

\*\* 推定定量分析 \*\* 92-01-09 14:15

試料 [01:辰砂] グループ [001:全元素定性] 1  
ファイルNo. = 080 試料形態 = 金属

No.	化合物名	スペクトル	処 理	強度 (kcps)	計算値 (%)
1	O	O K $\alpha$	3:未知	7.2708	47.4990
2	Si	Si K $\alpha$	3:未知	297.4437	31.5088
3	Hg	Hg L $\alpha$ 1	3:未知	435.8227	13.1114
4	S	S K $\alpha$	3:未知	55.4764	5.2675
5	Al	Al K $\alpha$	3:未知	9.2083	0.8672
6	Fe	Fe K $\alpha$	3:未知	17.5854	0.8579
7	K	K K $\alpha$	3:未知	0.9831	0.2464
8	Cr	Cr K $\alpha$	3:未知	1.9233	0.2028
9	Ti	Ti K $\alpha$	3:未知	0.3450	0.1085
10	Ni	Ni K $\alpha$	3:未知	3.1358	0.0878
11	V	V K $\alpha$	3:未知	0.4730	0.0847
12	Mg	Mg K $\alpha$	3:未知	0.1126	0.0411
13	Ca	Ca K $\alpha$	3:未知	0.1602	0.0342
14	Pt	Pt L $\alpha$ 1	3:未知	0.5771	0.0215
15	Th	Th L $\beta$ 1	3:未知	0.3496	0.0208
16	Zr	Zr K $\alpha$	3:未知	1.0831	0.0179
17	P	P K $\alpha$	3:未知	0.2141	0.0104
18	Nb	Nb K $\alpha$	3:未知	0.4274	0.0063
19	Cu	Cu K $\alpha$	3:未知	0.2730	0.0058

## 2.2 シン砂及びHgS試薬分散溶液の特性

## 2.2.1 pHとEh

シン砂分散溶液のpHやEhは、ヨウ素の吸着機構を検討する上で重要な情報である。また、ヨウ素の吸着試験を行なう上でも必要となる。そこで、蒸留水に分散した場合とヨウ素イオン含有溶液に分散した場合とを比較した。ヨウ素イオンの濃度はシン砂に含まれる水銀と等しく（等モル）になるように特級NaI試薬を用いて調製した。シン砂の水銀含有量を31.7%、液固比を100ml/gとすると、等モルにするためのヨウ素濃度(C)は、次式のように計算される。

$$C = 1.0 \text{ g} \times 0.317 / 200.6 \text{ g/mol} / 0.1 \text{ l} = 1.58 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

試験は、50mlの共栓付き三角フラスコに0.5gのシン砂（200メッシュ以下）またはHgS試薬（和光純薬製硫化水銀(II)、赤色）をとり、50mlの蒸留水または上記のNaI溶液を加え、振とうして室温下で放置し、適宜pHとEhを測定した。測定器には、東亜

電波のHM-20Eを、電極にはGST-5211C及びPS-115Cを用いた。

pHの経時変化を図2-4に、Ehの経時変化を図2-5に示す。シン砂、硫化水銀の両者とも20日程度の浸漬では有為な経時変化は見られず、シン砂の蒸留水中でのpHは約8、硫化水銀のpHは約6であった。NaI溶液中では前者が約9、後者が約7とそれぞれpHが約1上昇する。一方、Ehは、蒸留水中では両者とも450mV程度であったが、NaI溶液中では、250mVまで低下した。Ehに及ぼすpHの効果は、 $-59\text{mV}/\text{pH}$ なので、pHの上昇以外にEhを低下させる原因が存在すると考えられる。

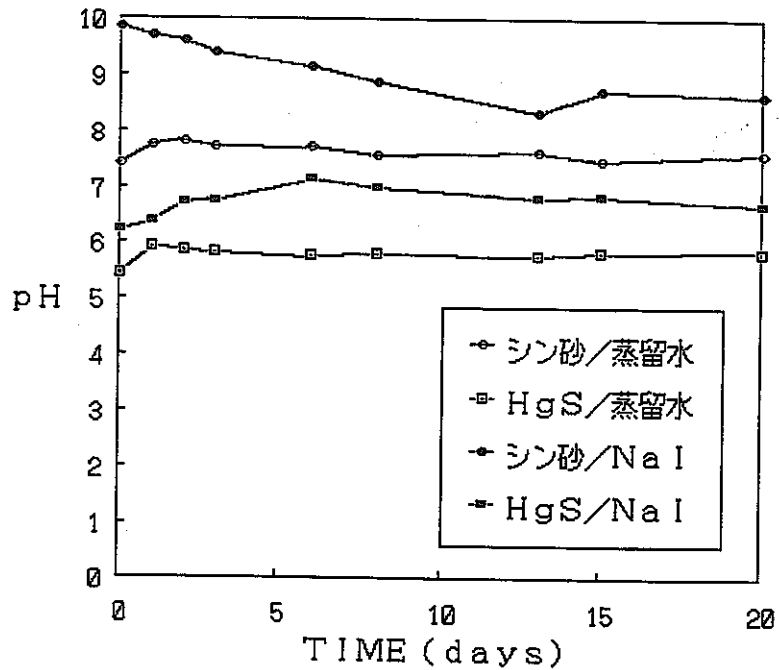


図2-4 シン砂及び硫化水銀分散溶液のpH経時変化

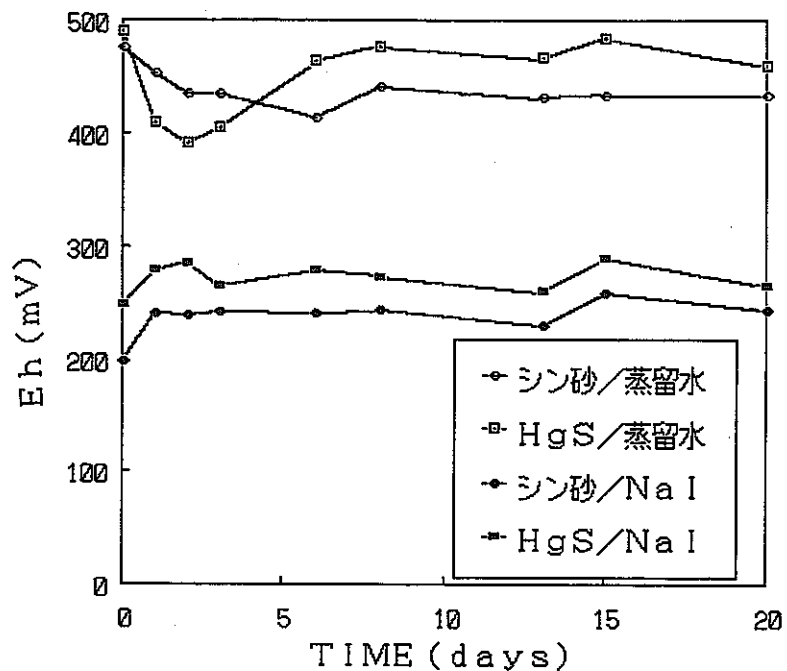


図2-5 シン砂及び硫化水銀分散溶液のEh経時変化

### 2.2.2 電荷零点

粘土鉱物に代表されるような層状ケイ酸塩鉱物や鉄やアルミニウムの酸化物は粒子表面に水酸基を持っている。これらの水酸基は、骨格の正または負の過剰電荷の影響を受けて、電離やプロトンの付加を起こす。例えば、層状ケイ酸塩鉱物の四面体シート周辺部のSi-OH基はシラノール基と呼ばれ、次式に示す様な反応が起こり、粒子表面が荷電する。



この表面電荷量は鉱物の種類により異なり、骨格ができあがった後は、変化しない。ただし、上式からわかるように、粒子表面の電荷は溶液のpHに大きく依存し、あるpH以上ではマイナスに荷電し、それ以下ではプラスに荷電する。このちょうど無電荷になるpHを、特に電荷零点 (Point of Zero Charge: PZC) と呼んでいる<sup>(2.1)</sup>。すなわち、PZCを境に吸着するイオン種は異なることになる。ヨウ素イオン ( $\text{I}^-$ ) の吸着を例にとれば、 $\text{I}^-$ はPZC以下のpH溶液中において吸着することが可能となる。

以上のように、PZCを求めることは、シン砂のヨウ素イオン吸着機構を検討する上においても重要な項目である。そこで、ここではシン砂と対照としての硫化水銀試薬について測定した。

#### a. 測定原理

コロイド粒子分散系に電場をかけると、粒子は、その電荷により、プラスあるいはマイナス極に向かって液体中を移動する。これを電気泳動と呼び、粒子の電荷が大きければ大きいほど泳動速度は速くなる。この泳動速度は電気移動度Mobility ( $\mu$ ) とよばれ、単位電場における単位秒当りの移動距離 ( $\mu\text{m}/\text{sec}/\text{V}/\text{cm}$ ) で表わされる。この $\mu$ を測定することによって、ゼータ電位は、次のHelmholtz-Smoluchowskiの式を用いて、直接計算できる。

$$\zeta = \mu \cdot 4 \pi \eta / \epsilon \quad (2.3)$$

$\zeta$  : ゼータ電位 (mV)

$\mu$  : Mobility ( $\mu\text{m}/\text{sec}/\text{V}/\text{cm}$ )

$\eta$  : 粘度 (poise)

$\epsilon$  : 誘電率



一方、PZCは、溶液のpHを変えてそれぞれの $\mu$ を測定し、 $\mu$ -pH図から判断することができる。

b. 測定方法

測定装置には、英国Rank Brother社製コロイド粒子ゼータ電位測定装置model MARK IIを用いた。装置の外観と構成を図2-6に示す。装置は、恒温槽内に設置された電気泳動セルと光源及び顕微鏡で構成されている。セルは電極を挿入して定電圧を掛けられるようになっており、その電圧を測定する電極も固定されている（間隔4.3cm）。

測定は、電気泳動セル内の静止面に顕微鏡の焦点を合わせて、焦点の合った粒子が一定距離（1目盛り68 $\mu$ m）を動く時間を計測して行なう。ここで、静止面について説明すると、サンプルを入れたセルに電場をかけると荷電粒子に限らず、電解質中に含まれるイオンも泳動する。これは電気浸透現象と呼ばれ、電解質媒体の流れを生じる。

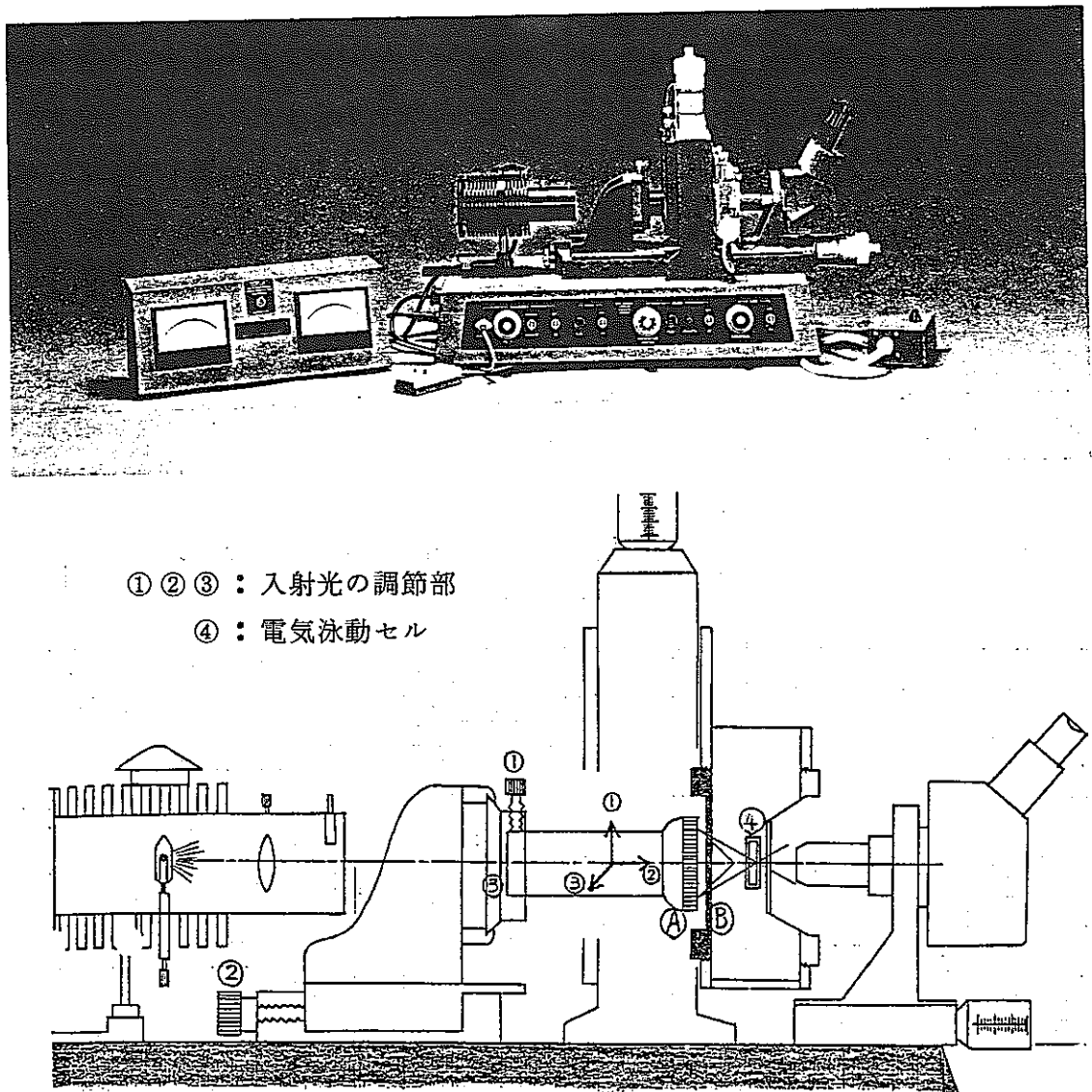


図2-6 ゼータ電位測定装置の外観と構成

この流れを円柱セルの場合を模式的に示すと、図2-7のようになる。通常、セル管壁は荷電しているので管壁付近ではその反対イオンの電極への流れが生じ、中央付近ではそれとクロスした流れが生じる。その流れの影響のない面を静止面と呼び、そこに浮遊する粒子の移動速度を測定する。円柱セルの静止面は、管内壁から内径の14.7%内側に存在する。

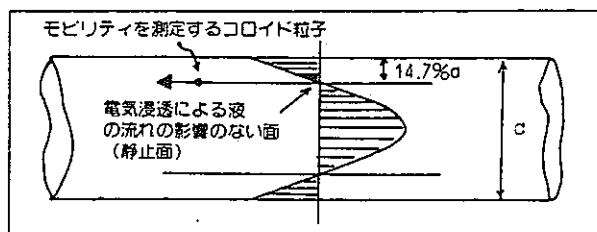


図2-7 円柱セル静止面の模式図

実際の測定に用いたセルは、 $1\mu\text{m}$ 以上の粒子にも適用できる平板セル（断面の形状、幅 $1.0\text{mm}$ 、高さ $10\text{mm}$ ）である。この場合の静止面は、断面の形状が関係するが、基本的には円柱セルと同様に考えることができ、内壁の内側 $0.146\text{mm}$ に顕微鏡の焦点を合わせて測定した。セルにかける電圧は、電解質の濃度や粒子の移動速度によって調整すべき値であるが、おおよそ $50\text{V}$ 程度であった。

試料のpH調整は、空気中の炭酸ガスの溶解による変動を避けるために、Arガスを曝気しながら、希薄な塩酸あるいは水酸化ナトリウムを添加して行った。恒温槽の温度は $25^\circ\text{C}$ とし、試料溶液を約 $10\text{cc}$ 注射器でセルに注入し、電極を挿入することによって空気と遮断して数分間放置する。この操作によって粗大粒子を沈降させると共に温度が一定になる。その後、電場をかけて焦点の合った粒子の移動速度を10個測定する。さらに、電場の方向を逆転して同様に測定する。これらの平均値からMobility (U)を算出した。Uの算出法は、動いた距離を $l$  ( $\mu\text{m}$ )、要した時間を $t$  (sec)、掛けた電圧を $E$  (V) とすると、次式で計算することができる。

$$U = l / t / E / 4.3 \text{ } (\mu\text{m}/\text{sec}/\text{V}/\text{cm})$$

### c. 測定結果

前節で述べたシン砂粉末と硫化水銀試薬の測定結果を図2-8及び図2-9に示す。Uから推定したシン砂のPZCはpH7.8、硫化水銀のPZCはpH4.5で硫化水銀のほうが低いpHであった。このように、電気泳動法を用いてPZCを求めることは容易

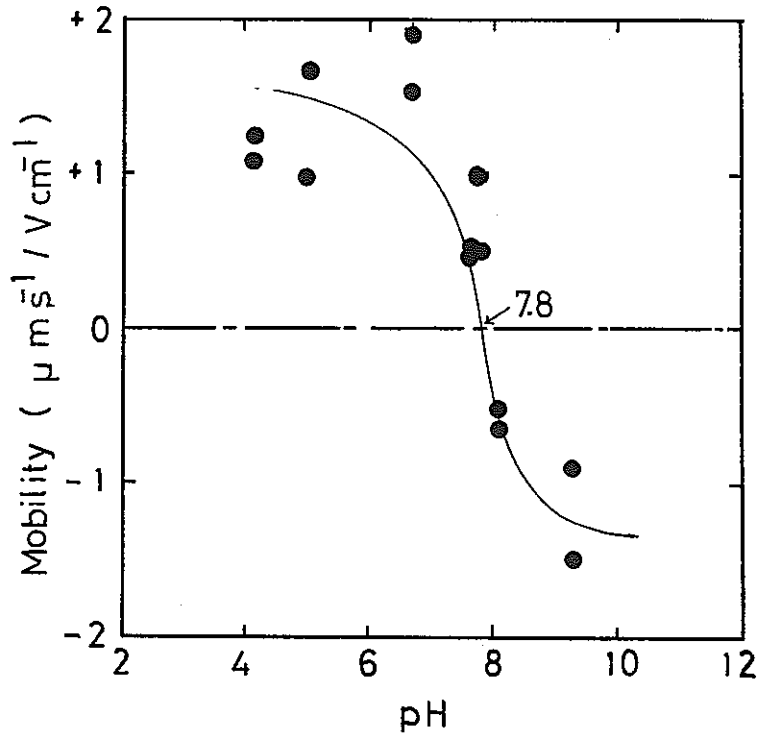


図2-8 シン砂の電気移動度とPZC

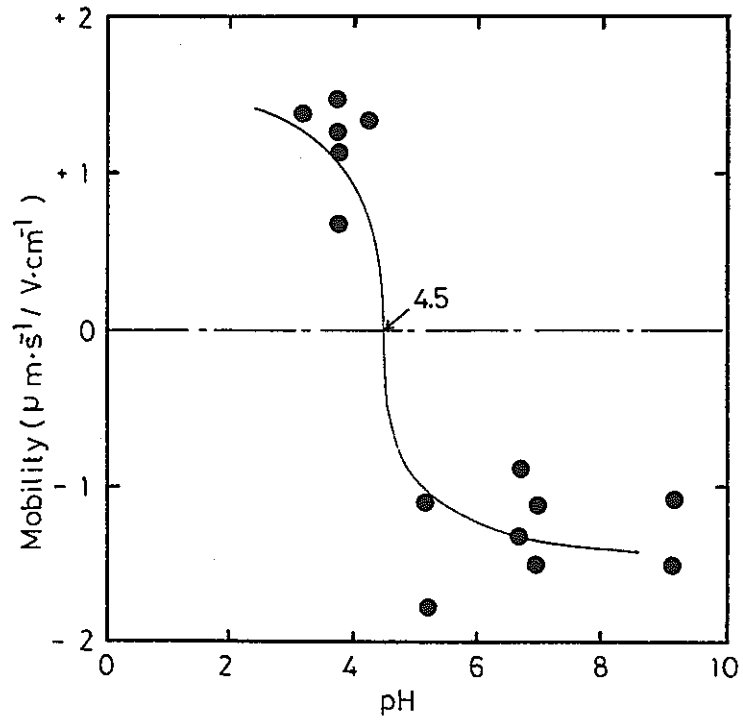


図2-9 硫化水銀試薬の電気移動度とPZC

であるが、その意味を理解することはなかなか難しい。文献によれば鉱物のPZCは、表2-3に示すように、いろいろな値を取り、必ずしも活性な水酸基の密度に依存しているわけではないことがわかる。また、測定上の問題点としては、シン砂や硫化水銀は、微粉末であっても水溶液中で沈降性がよいので、測定時に浮遊している粒子が試料の組成と同一とは限らない。例えば、シン砂の場合に比重の大きいと考えられる水銀や鉄の化合物が先に沈降して、測定時に浮遊している粒子はシリカ・アルミナ系の成分のみというケースも考えられる。

以上のように、PZCの値を評価するためには留意すべき点がある。

表2-3 鉱物表面の活性な水酸基の密度と電荷零点<sup>(2,1)</sup>

鉱物	活性な水酸基の密度 (個/nm <sup>2</sup> )	電荷零点
ギブサイト	0.8	9.5
ゲータイト	4~7	8.1
フェリハイドライト	4	6.9
カオリナイト	0.3~1.6	—
イモゴライト	0.05	6.5
非晶質シリカ	4~10	2

## 2.3 シン砂の溶解特性

### 2.3.1 水銀の分析方法

水銀は揮発性が高く、通常のICPや原子吸光による精度のよい分析は難しい。一般に、高濃度の試料については重量法や容量法の化学分析が適用される。他方、低濃度の試料については気化させた水銀蒸気を原子吸光法で測定する方法が一般的である<sup>(2,2)</sup>。試料を気化させる方法には加熱する方法と還元する方法があり、前者を加熱気化原子吸光法、後者を還元気化原子吸光法と呼んでいる。本研究では、後者を採用した。

使用した分析装置は、島津水銀還元気化装置(MVU-1A)である。装置の外観と構成を図2-10に示す。測定原理は、反応槽の試料に還元剤を添加し、水銀を気相中に追い出し、原子吸光装置のフレーム部に設置したガスフローセルに導入し、水銀の共鳴波長253.7nmで定量する。この気相は密閉系になっており、測定中に経時変化しない構成となっている。従って、試料の濃度が同一であっても、測定値は、系内の気相容積に依存するので、容積を一定にする必要がある。そのためには、試料量を常に一定量にすればよい。また、配管等を短くして、系内容積を減少させることによって、感度を上昇さ

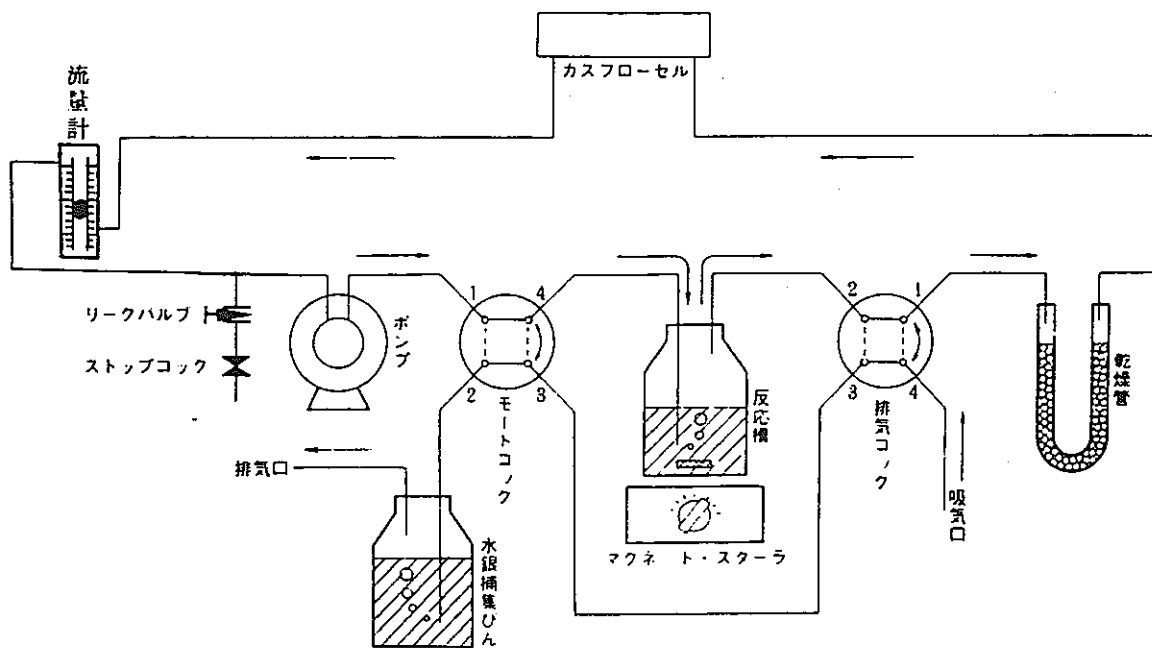
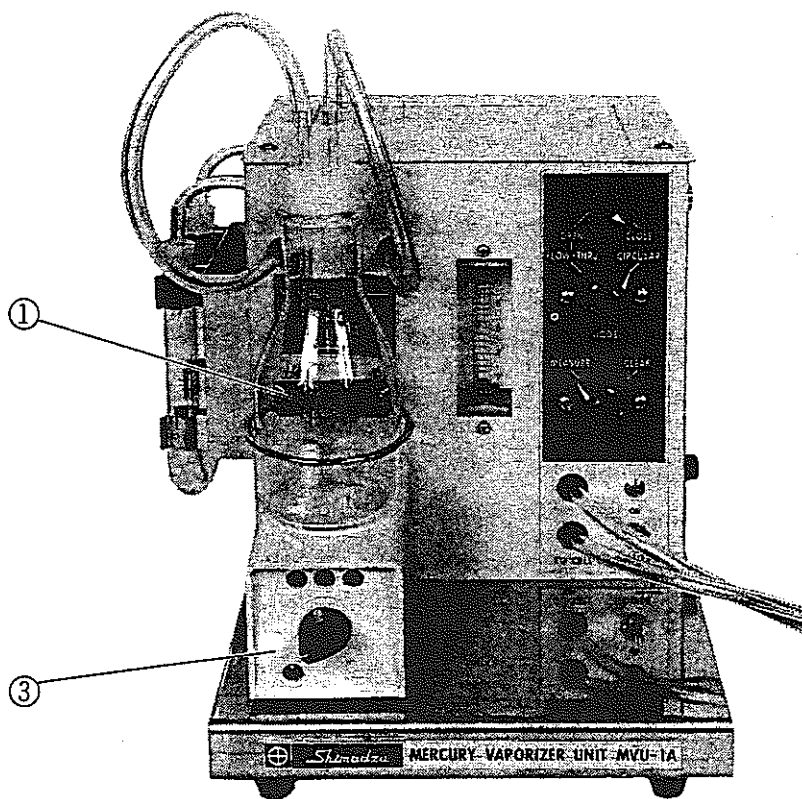


図 2-10 水銀還元気化分析装置 (MVU-1A) の外観と構成

せることも可能である。

実際の測定手順は、試料100mlに対して濃硫酸3ml、塩化第一すず溶液 ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  10gを塩酸20mlに溶かし、全量を水で100mlに調製したもの) 5mlを添加して水銀を還元して測定した。定量のための検量線は、原子吸光用水銀標準試薬を希釈して用い、2ppb、6ppb及び10ppbの濃度に調製した。

### 2.3.2 シン砂分散液中の水銀濃度

シン砂粉末を蒸留水中に分散し、所定時間恒温槽中で振とうした後、 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過して、水中の水銀濃度を分析した。結果を表2-4に示す。シン砂に含まれる水銀の化学形態はHgSであると言われているが、HgSの溶解度は、化学便覧によれば、10ppb程度である。しかし、シン砂から溶解する水銀はそれより、相当に多い。これは、シン砂の中にHgSより溶解しやすい化学形態の水銀が含まれている。または、HgSを溶解しやすい化学形態に変化させる物質が共存していると考えられる。ただし、溶解量が微量なので、これらの化学形態を同定することは相当に困難と考えられる。

表2-4 シン砂の水銀溶出濃度

浸漬時間 (min)	浸漬温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	液固比 (ml/g)	水銀濃度	
			(ppb)	( $\times 10^{-6}$ mol/l)
1	20	100	360	1.79
3	20	100	450	2.24
5	20	100	595	2.97
1	20	16.7	1400	6.98
3	20	16.7	1680	8.37
5	20	16.7	1930	9.62
1	75	16.7	10600	52.8
3	75	16.7	11200	55.8
5	75	16.7	11200	55.8

注) HgS溶解度:  $1.25 \times 10^{-2}$  mg/l = 12.5ppb (18  $^{\circ}\text{C}$ ) 出展: 化学便覧  
 $[\text{Hg}^{2+}] = 10.8$  ppb

### 2.3.3 シン砂分散液のICP分析

シン砂を液固比L/S=100で蒸留水中に分散し、室温下で1日放置した後、0.45 $\mu$ mのフィルタで濾過した。濾液をそのままプラズマ発光分析装置（ICP）で全元素定性分析した。使用した装置は島津ICPS1000IIである。

定性分析結果を表2-5に示す。表中で含有量の多いと計算された元素、または、計算値が小さくても各波長のプロファイルからその元素の存在が明かな元素のプロファイルを図2-11に示した（図中の番号は表中の番号に対応）。全部で19元素をリストアップしたが、そのなかでプロファイルより存在が確認された元素は、Ag、B、Br、Ca、Mg、Hg、S、Siの8種類であった。なお、Na、Kなどのアルカリ金属も含まれていると考えられるが、ICPはアルカリ金属に対する感度が悪く、存在が確認できなかった。

表2-5 シン砂濾液のICP定性分析結果

\*\*\* 定性分析 \*\*\*

1992年 2月14日

16時13分53秒

(注) : "A"~.01~"B"~.1~"C"~1~"D"~10~"E"~100~"F"~1000~"G" /ppm  
 試料名 : RGS 1ST WASH 単位 : PPM

元素	波長1 nm	ラジ	含有量	波長2 nm	ラジ	含有量	波長3 nm	ラジ	含有量
① Ag	328.068	C	.2775	338.289	C	.2680	243.779	D	4.732
Al	396.153	C	.2344	394.403	CL	.2843	167.079	B	.0234
② As	193.696	D	1.911	197.197	D	1.903	189.042	D	2.029
Au	242.795	C	.1483	267.595	CL	.2116	197.819	D	1.481
③ B	182.640	C	.2378	249.773	C	.1647	208.959	C	.4294
Ba	233.527	BL	.0919	413.066	CL	.2428	230.424	C	.1075
Be	313.042	B	.0271	234.861	B	.0137	313.107	AL	.0054
④ Bi	223.061	CL	.7596	196.241	E	10.35	222.825	CL	.8418
⑤ Br	163.341	E	66.23						
⑥ Ca	393.366	B	.0709	396.847	B	.0914	317.933	C	.4641
Cd	226.502	BL	.0687	228.902	B	.0572	214.438	B	.0883
Ce	415.765	CL	.6294	413.380	CL	.5830	448.660	CL	.2083
Cu	228.616	C	.1233	238.892	BL	.0324	237.862	C	.1552
Cr	267.716	BL	.0815	205.552	C	.1365	276.654	BL	.0724
⑦ Cs	452.673	FL	440.6	455.536	FL	798.9			
Cu	324.754	BL	.0599	327.396	BL	.0764	224.700	C	.1515
Dy	353.171	BL	.0765	364.542	C	.2302	340.780	C	.3296
Er	337.275	C	.1777	349.310	C	.1764	323.059	C	.1471
Eu	381.966	B	.0343	412.974	BL	.0962	420.505	BL	.0669
Fe	238.204	BL	.0870	239.562	BL	.0644	259.940	BL	.0810
Ga	294.364	C	.3046	417.206	D	1.061	287.424	CL	.4252
Gd	342.247	C	.2076	336.224	C	.3569	335.048	C	.1855
Ge	209.423	CL	.8946	265.118	D	1.032	206.865	D	1.532
Hf	264.141	C	.3447	282.023	C	.2635	277.336	C	.2091
⑧ Hg	184.950	D	1.523	194.227	C	.8171	253.652	D	4.133
Ho	345.600	BL	.0659	339.398	C	.2047	389.102	BL	.0791
I	178.276	C	.7505	183.038	D	2.114			
In	230.608	D	1.102	325.809	D	1.041	303.936	D	1.319
Ir	224.268	C	.7096	212.681	CL	.2793	205.222	D	1.210
⑨ K	404.720	EL	36.28						
La	408.671	BL	.0951	398.852	BL	.0732	379.477	C	.1273
⑩ Li	323.261	DL	8.314	274.119	E	16.89	256.254	EL	59.01
Lu	261.542	B	.0453	291.139	BL	.0435	219.554	C	.1087
⑪ Mg	279.553	B	.0391	280.270	B	.0386	285.213	C	.2564
Mn	257.610	B	.0729	259.373	B	.0640	260.569	B	.0404
Mo	202.030	C	.1871	281.615	C	.4288	277.540	C	.2239
⑫ Na	330.232	E	23.74	330.249	EL	26.39			
Nb	309.418	CL	.3589	316.340	CL	.9984	269.706	CL	.8564
Nd	401.225	CL	.2045	470.357	CL	.7255	406.109	CL	.5580
Ni	231.604	C	.3893	341.477	CL	.3152	221.647	C	.2450
Os	225.585	AL	.0086	229.226	F	.0152	189.900	B	.0462
P	178.287	C	.4239	177.499	C	.2105	213.620	D	4.827
Pb	220.351	D	1.173	283.307	CL	.8705	280.200	D	1.794
Pd	340.458	CL	.3223	229.851	D	1.104	324.270	CL	.6515
Pr	390.843	D	1.054	414.314	CL	.2521	417.342	CL	.2793
Pt	214.423	CL	.9379	203.646	D	1.651	204.937	D	1.877
⑬ Rb	420.185	FL	280.6						
Re	197.313	C	.2565	221.428	C	.4289	227.525	C	.1137
Rh	343.489	CL	.3869	339.892	CL	.7231	352.802	D	1.278
Ru	240.272	CL	.2056	367.876	CL	.3250	349.894	CL	.4466
⑭ S	180.731	C	.6652	180.937	D	1.477	182.625	D	2.209
Sb	206.838	D	1.328	217.589	CL	.9557	231.147	D	1.622
Sc	361.394	B	.9810	357.851	C	.1096	363.074	C	.1167
⑮ Se	196.026	D	2.841	203.895	D	3.907	206.279	CL	8.390
⑯ Si	251.612	C	.9311	212.415	D	1.451	288.160	D	1.288
Sm	359.260	CL	.3528	360.348	CL	.4034	428.078	CL	.5804
⑰ Sn	189.989	C	.8204	283.998	CL	.8909	235.485	D	8.138
Sr	407.771	AL	.0087	421.552	B	.0162	216.596	C	.1638
Ta	226.230	C	.4680	240.063	C	.3157	268.511	CL	.4298
Tb	350.917	C	.2426	394.873	CL	.5153	367.635	CL	.4024
⑱ Te	214.275	D	2.765	238.325	D	5.250	238.576	D	4.909
Ti	283.750	CL	.9644	283.332	D	3.654	274.716	BL	.9079
Tl	334.941	BL	.0268	336.121	C	.1100	337.280	CL	.0721
⑳ Tl	190.864	CL	.8701	276.787	D	1.191	351.924	D	1.267
Tm	313.126	C	1.117	346.220	C	.3261	384.802	C	.3986
⑲ U	385.958	D	6.337	367.067	BL	2.012	263.553	BL	4.885
V	311.071	C	.2059	292.403	BL	.0721	290.882	C	.2576
W	220.448	D	1.272	207.811	C	.1219	209.880	CL	.4537
Y	371.029	C	.1087	324.226	C	.1172	360.073	BL	.0476
Yb	328.937	B	.0467	369.420	BL	.0624	289.138	C	.4700
Zn	213.856	C	.2138	202.551	BL	.0437	206.191	BL	.0599
Zr	343.823	BL	.0926	339.198	C	.1299	349.621	BL	.0204



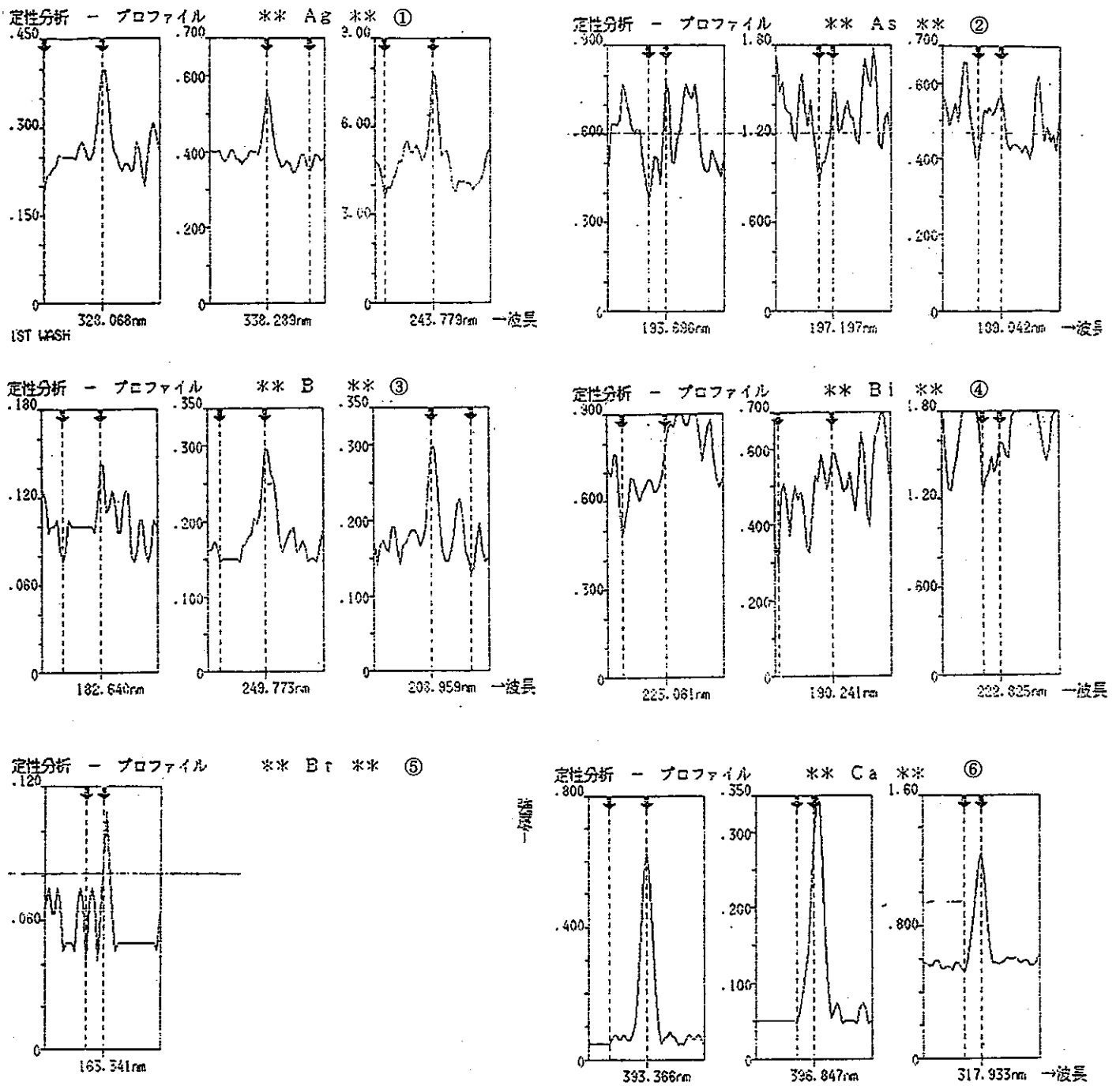


図2-11 ICP定性分析における主要元素のプロファイル(I)

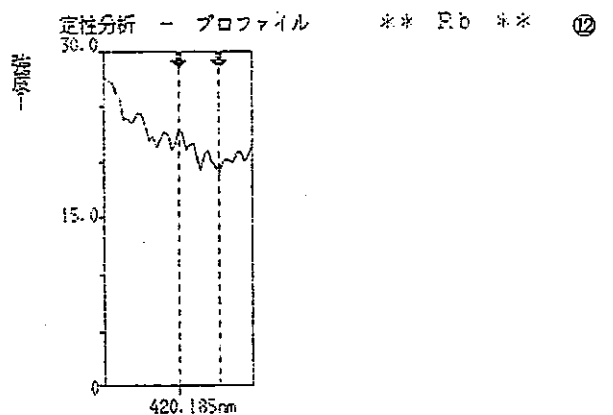
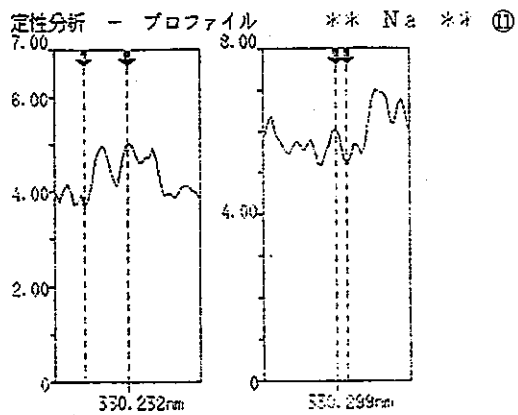
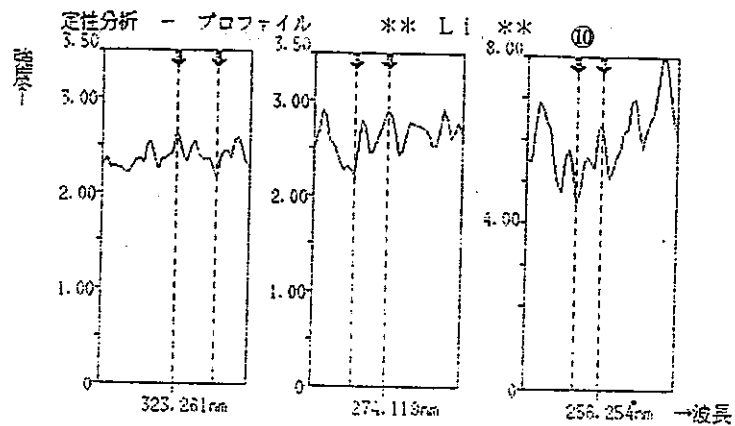
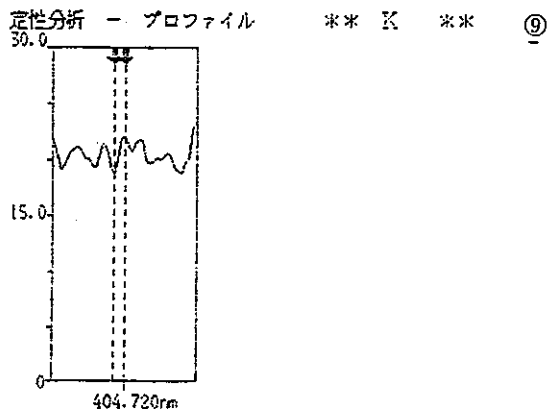
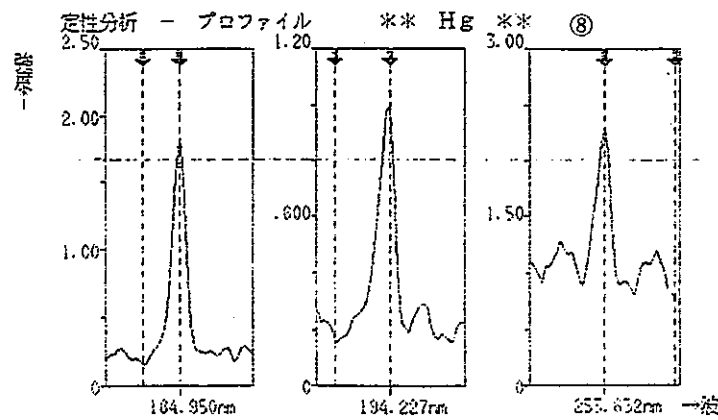
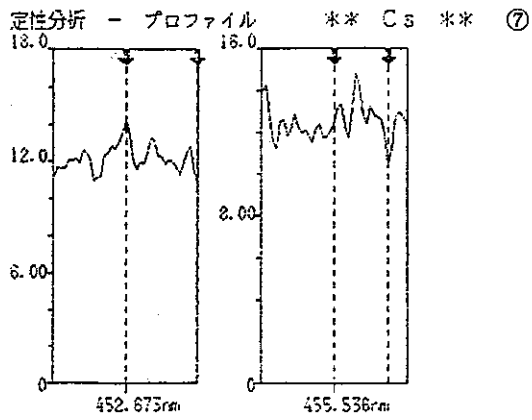


図 2-11 ICP 定性分析における主要元素のプロファイル (II)

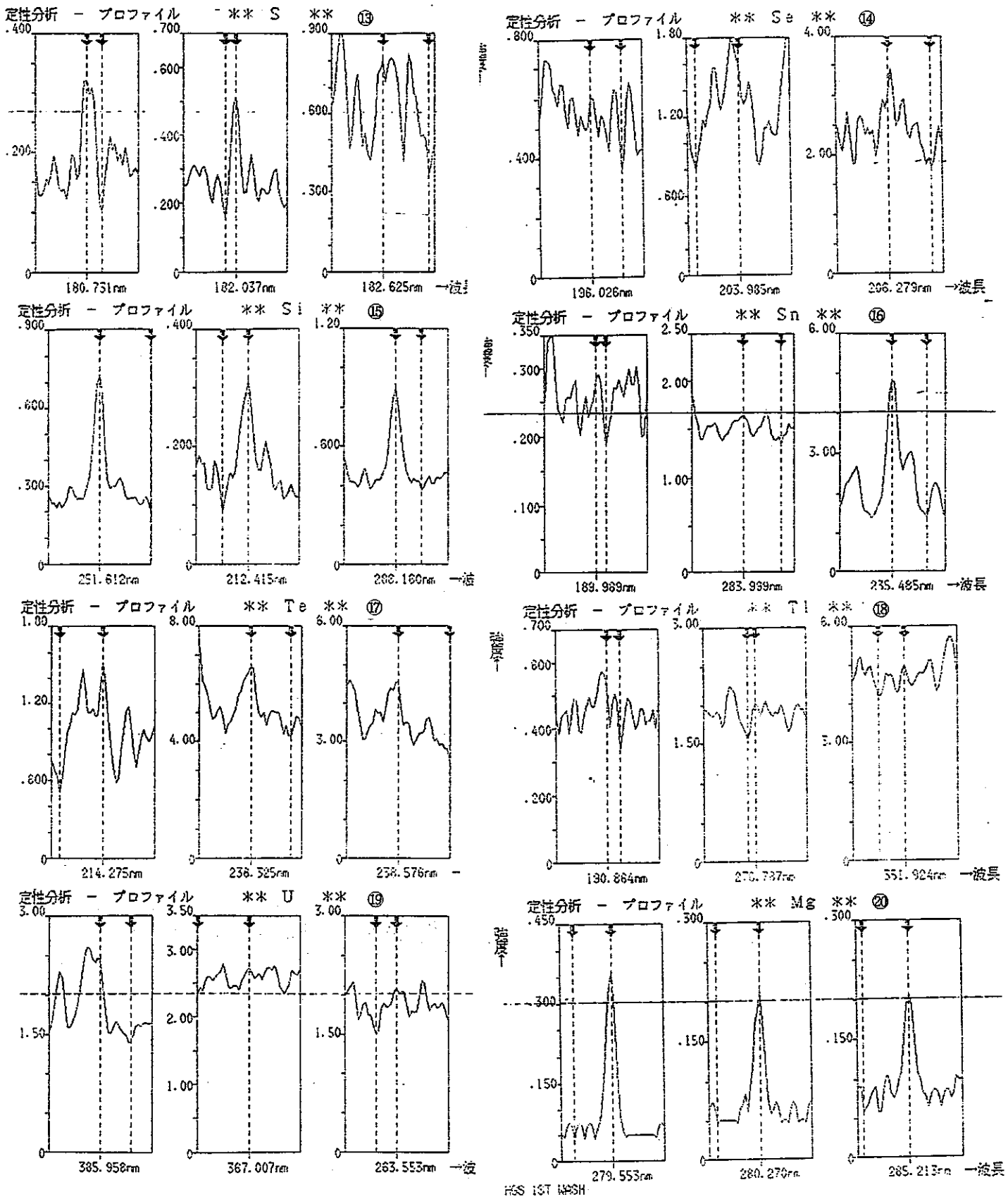


図2-11 ICP定性分析における主要元素のプロファイル(Ⅲ)

## 2.3.4 シン砂分散液の陰イオン分析

前節で述べた濾液中の陰イオン成分を同定するためにイオンクロマト分析を行った。使用した装置は島津液体クロマトグラフィー (LC-4A) である。カラムには汎用陰イオン測定用カラム (IC-A1) を用いた。分析条件と標準無機陰イオンの分析例を図2-12に示す。

シン砂濾液の分析結果を図2-13に示す。感度を最大限にあげているのでノイズが大きいが、溶出量は極わずかで、リテンションタイム (R.T) が2.5minの成分が塩素イオン、R.T=4.3minの微小ピークが硝酸イオン、その次のR.T=5.8minの成分が硫酸イオンと同定された。なお、硝酸イオンのR.Tは臭素のR.Tに近接しており、ICPの結果を考え合わせると臭素とも考えられるが、臭素のR.Tは3.5minなので、硝酸イオンと判断した。

## ■分析条件

カラム: Shim-pack IC-A1  
 移動相: 2.5mM フタル酸  
 2.4mM トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン  
 (pH4.0)  
 流量: 1.5ml/min  
 温度: 40℃  
 検出器: CDD-6A

## ■ピーク成分

- 1 F<sup>-</sup>
- 2 Cl<sup>-</sup>
- 3 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>
- 4 Br<sup>-</sup>
- 5 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>
- 6 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

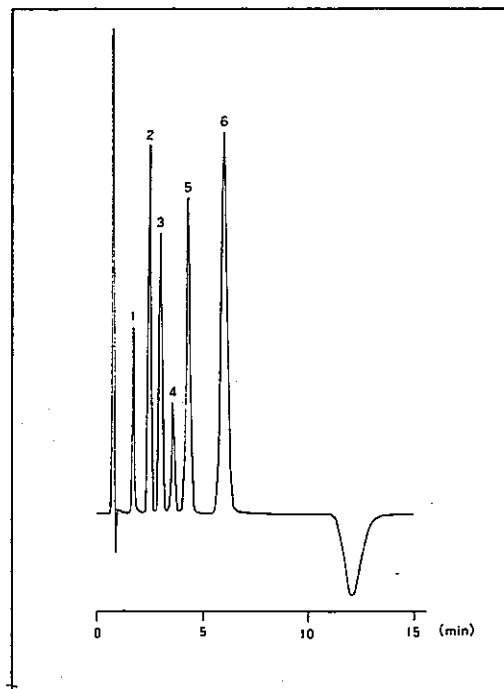


図2-12 イオンクロマトの分析条件と標準無機イオンの分析例

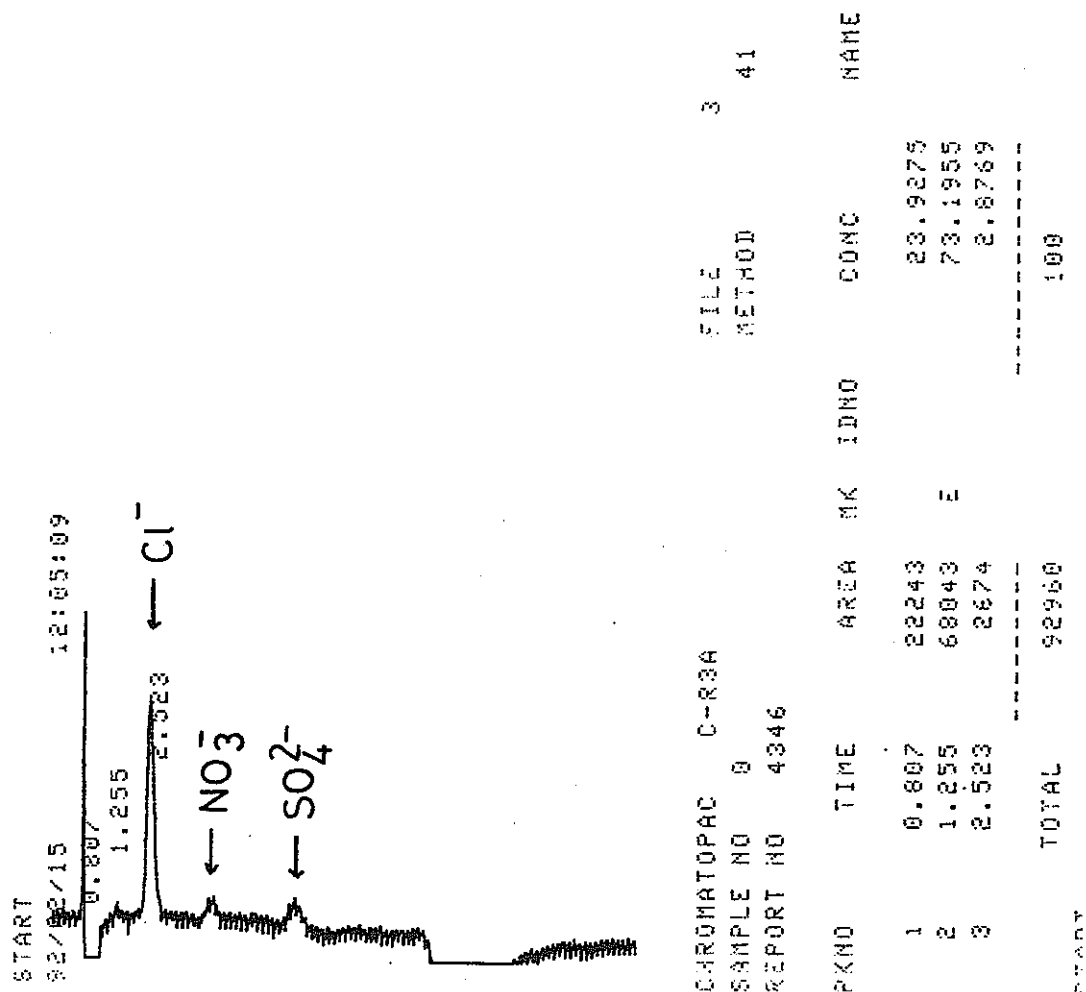


図2-13 シン砂濾液の陰イオン定性分析

2.3.5 カラム法によるシン砂の水銀溶出試験

シン砂分散液中の水銀の濃度は、硫化水銀の溶解度から計算した値より、はるかに高い。この原因には、前述したように、HgSと異なる化学形態の水銀が含まれている可能性がある。そこで、カラムにシン砂を充填して通水し、溶液中の水銀濃度を分析して、その溶出特性について検討した。

装置の外観とカラムを写真2-1に示す。装置の構成は、試料を充填したカラムを恒温槽に浸漬し、一定速度で蒸留水をポンプで通液し、留出液をフラクションコレクタで時間毎に採集するようになっている。カラムは、試料の量に応じて長さを調節することのできる可変長カラムを使用した。カラムの直径は6.5mmである。

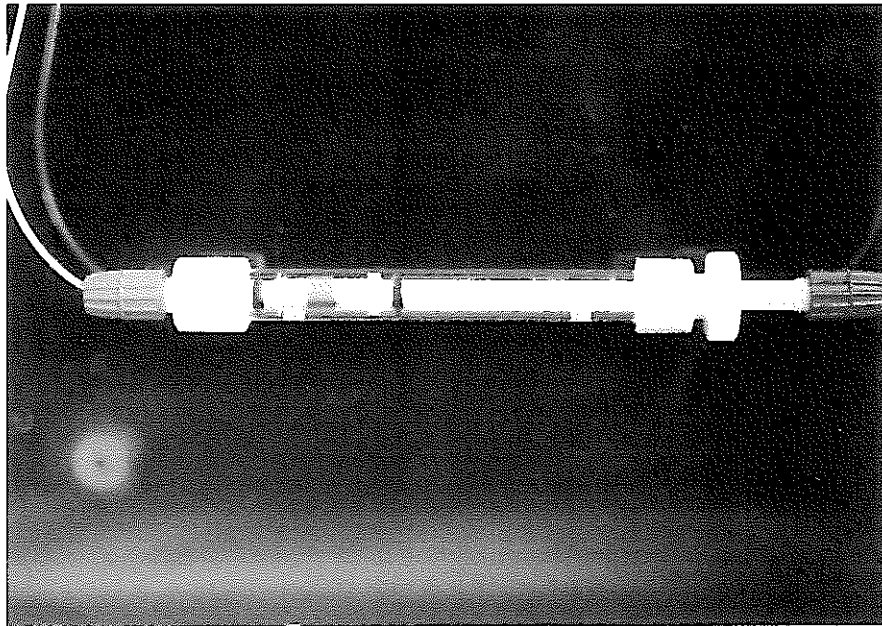
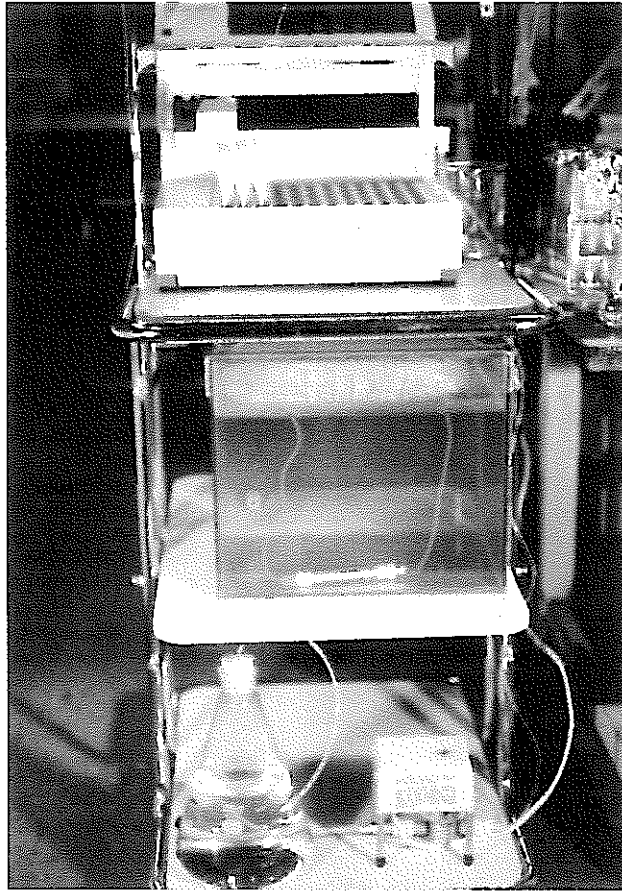


写真2-1 カラム溶出試験装置の外観と可変長カラム

試験条件は、シン砂0.3g（粉体容積0.216ml）、恒温水相温度20°C、流速1.5ml/minで20時間（全液量1,800ml）通液した。採集した留出液中の水銀の分析は、適宜希釈して、2.3.1項と同様な方法で行った。

留出液中における水銀の濃度変化を図2-14に示す。初期の留出液中の水銀濃度は、約80ppbと高く、徐々に減少し、カラム体積の7,000倍の流量でほぼ定常値18ppbとなる。なお、HgSの溶解度は、前述のように、18°Cのとき11ppbなので、本試験の定常溶解量18ppbは、シン砂に含まれる水銀化合物の主成分であるHgSからの溶解成分と考えられる。従って、初期に留出する水銀は、HgS以外の化学形態のものであり、その溶出量は、図中の斜線で示すように、 $7.0 \times 10^{-7} \text{ mol/g}$ と極めて少量であった。

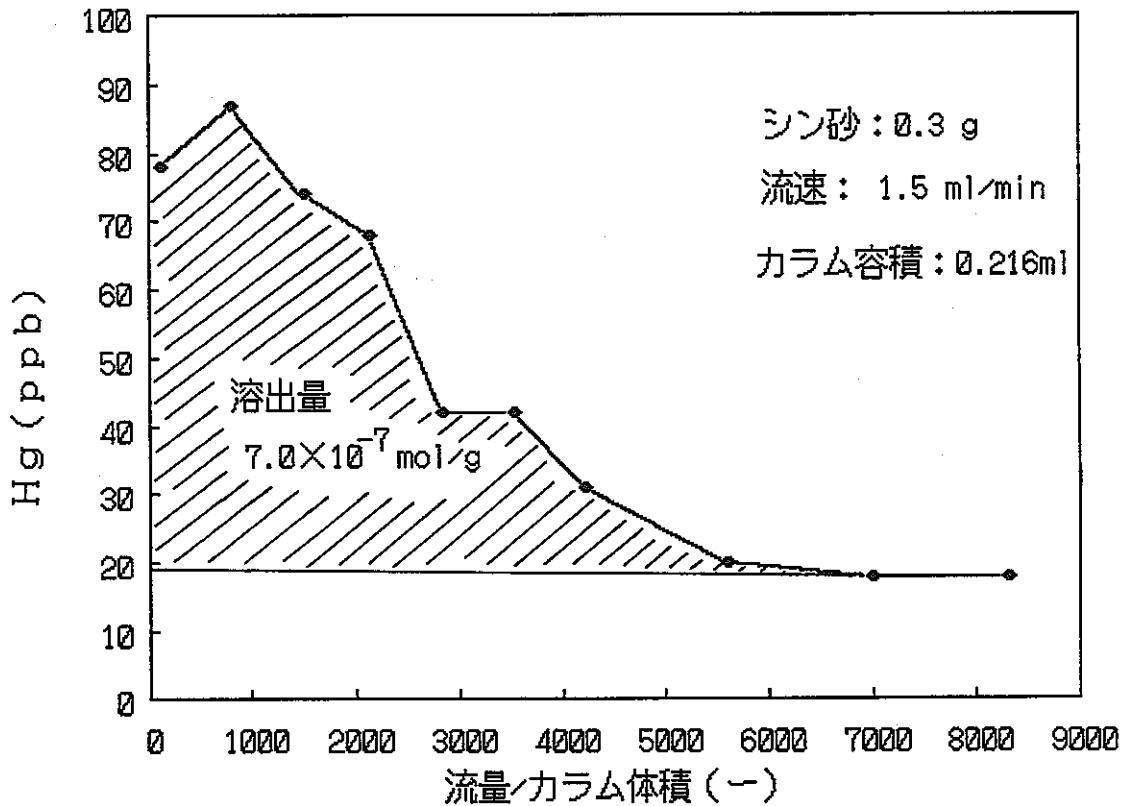


図2-14 カラム溶出試験による水銀の溶出量

### 2.3.6 洗浄シン砂の調製

前述のカラム溶出試験結果によれば、シン砂には少量であるが、HgS以外の溶出しやすい水銀が含まれている。その水銀がヨウ素の吸着に寄与している可能性もある。従って、シン砂を洗浄してヨウ素吸着試験を実施し、その可能性を検討する必要がある。ここでは、その洗浄シン砂の調製方法について述べる。

調製方法の手順は、10gのシン砂を1.0ℓの蒸留水に分散し、所定期間攪拌・放置した後0.45μmのフィルタで濾過した。これを数回繰り返す、得られたケーキ状のものを50℃で減圧乾燥し、メノウ乳鉢で粉碎した。なお、分離した洗浄液は、pHを測定すると共に、水銀の濃度を還元気化法で分析して、水銀の溶出が定常になったことを確認した(表2-6)。洗浄3回目以降の水銀濃度がバラついてるのは洗浄中の温度制御をしていないためと考えられ、3回の洗浄で十分に初期の溶出は終了したと思われる。

表2-6 洗浄シン砂調製廃液のpHと水銀濃度

	攪拌時間(Hr)	放置時間(Hr)	pH	Hg濃度(ppb)
1回目	1	22	6.70	360
2回目	1	2	6.48	50
3回目	1	1	6.35	23
4回目	1	1	6.28	35
5回目	1	15	—	32
6回目	1	1	—	27

### 2.4 高濃度ヨウ素吸着試験

シン砂のヨウ素吸着機構を検討するためには、吸着速度、濃度依存性、pH依存性、共存イオン効果などの試験のほかに飽和吸着量や他の吸着材との比較試験なども行なう必要がある。これらの試験は、昨年度実施したような<sup>125</sup>Iのトレーサーを用いた試験よりも高濃度領域で行なったほうが有利である。そこで、ヨウ素の分析法について検討した結果、イオンクロマトグラフィーで10<sup>-4</sup>Mのオーダーまで分析が可能であったので、イオンクロマト分析法を用いて各種のヨウ素吸着試験を実施した。

イオンクロマトグラフィーの装置と測定条件は、2.3.4項のシン砂分散液の分析で述べた方法と同一(図2-12参照)である。この条件でのヨウ素のR.Tは、図2-15に示すように、約8minであり、他の一般的な陰イオンの妨害を受けない利点がある。



ANALYSIS PARAMETER FILE 3

WIDTH	10	SLOPE	144.48
DRIFT	0	MIN.AREA	100
T.DBL	0	STOP.TM	20
ATTEN	2	SPEED	5
METHOD\$	44	FORMAT\$	0
SPL.WT	100	IS.WT	1

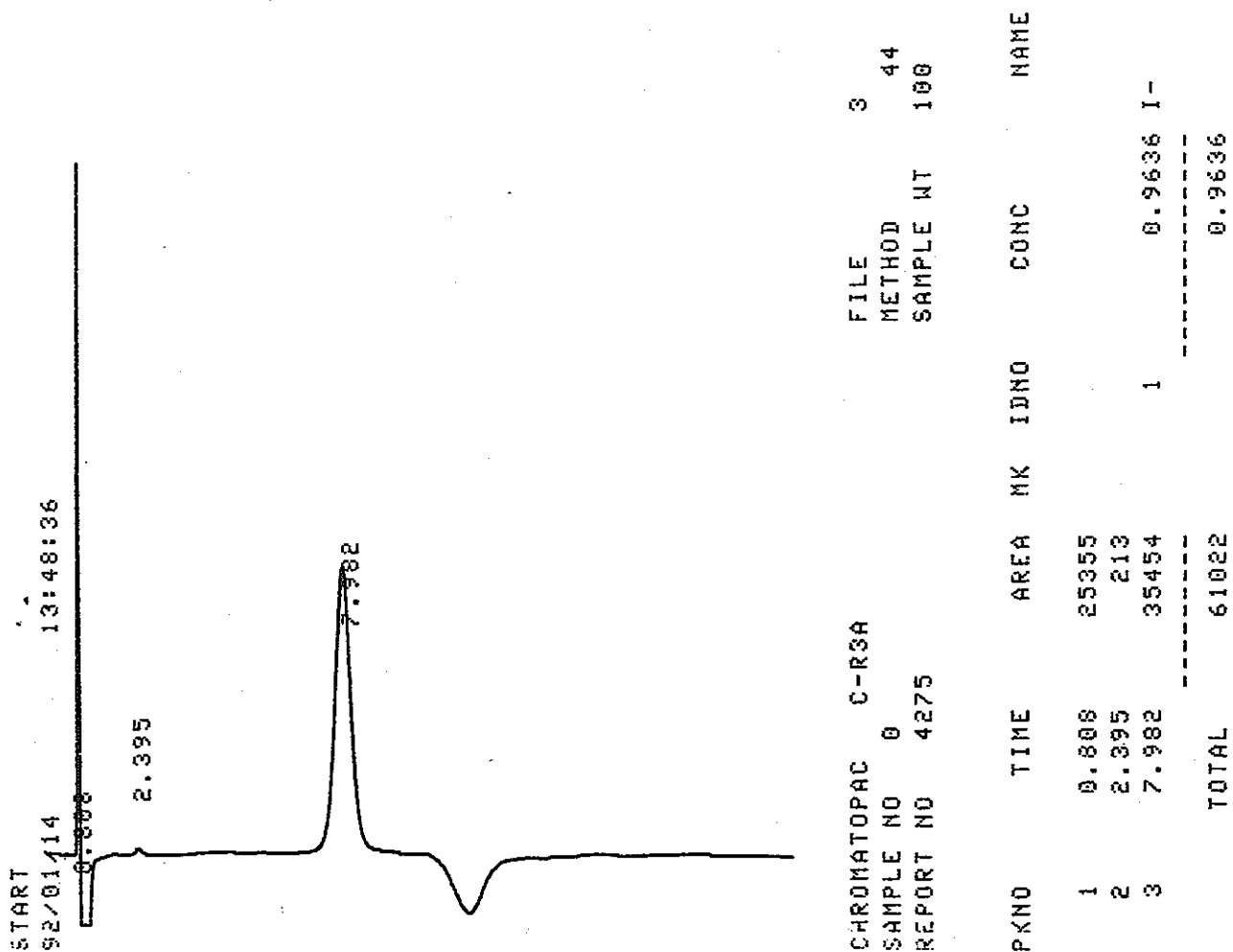


図2-15 イオンクロマトによるヨウ素(10<sup>-3</sup>M)の分析例

吸着試験の手法は、図2-16に示すように、5又は10mlのヨウ素を含む試験溶液に粉末試料を添加して、振とう・放置し、所定時間経過後濾過して濾液の濃度減少から試料の吸着能を評価した。ここで述べる吸着率 (%) と分配比 (Rd) は次式で計算した。

$$\text{吸着率 (\%)} = \frac{\text{調製液濃度 (M)} - \text{濾液濃度 (M)}}{\text{調製液濃度 (M)}} \times 100$$

$$\text{Rd (ml/g)} = \frac{\text{調製液濃度 (M)} - \text{濾液濃度 (M)}}{\text{濾液濃度 (M)}} \times \frac{\text{溶液の量 (ml)}}{\text{固相の量 (g)}}$$

また、吸着量 (mmol/g) は、試験溶液の減少濃度から吸着量を算出し、単位重量当りの試料に換算した値である。

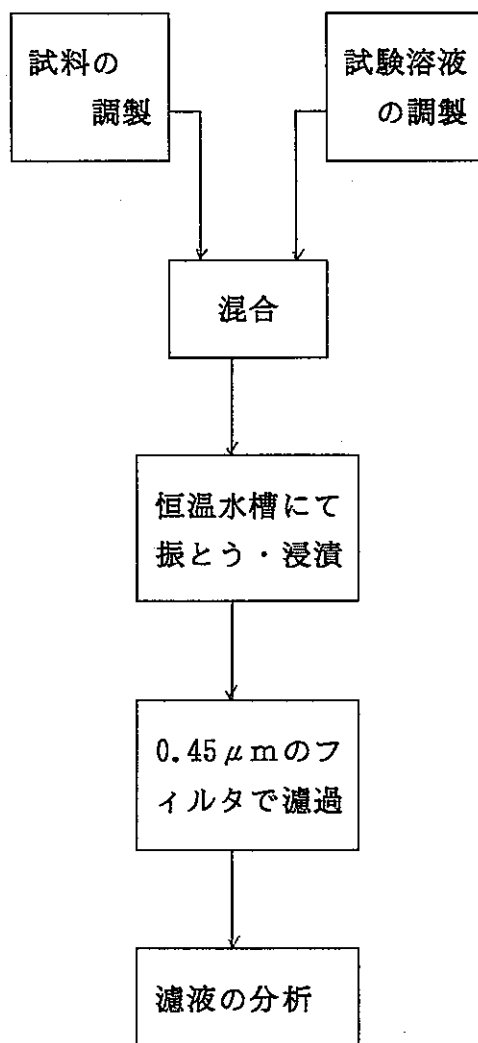


図2-16 高濃度ヨウ素吸着試験の手順

### 2.4.1 シン砂のヨウ素吸着時間依存性

蒸留水に特級NaI試薬を用いて所定濃度に調製した試験溶液10mlとシン砂粉末(74 $\mu\text{m}$ 以下)0.1g、20 $^{\circ}\text{C}$ 恒温槽下におけるヨウ素吸着試験を行い、吸着量の経時変化を検討した。

当初、シン砂のヨウ素吸着機構は、不溶解性の $\text{Hg}_2\text{I}_2$ の生成と予想していたので、シン砂に含まれる水銀の量と試験溶液中のヨウ素の濃度を等量にすべきと考えた(液固比 $L/S=100$ の場合のヨウ素濃度 $C=1.58\times 10^{-2}\text{M}$ )。しかし、この濃度条件では1ヵ月程度放置しても、濃度の減少がわずかであり、測定誤差と減少量との区別が難しいので、ヨウ素の濃度を減少させて実験を行った。

ヨウ素濃度 $10^{-4}\text{M}$ と $10^{-3}\text{M}$ のオーダーの時の吸着率の経時変化を図2-17に示す。初期濃度 $1.58\times 10^{-3}\text{M}$ の時の吸着率は2時間経過後においても約10%である。これは、濾液濃度が初期の濃度に比較して10%低下し、 $1.42\times 10^{-3}\text{M}$ になったことを意味している。この時の $R_d$ と吸着量は、前述の計算手法に従えば、次のようになる。

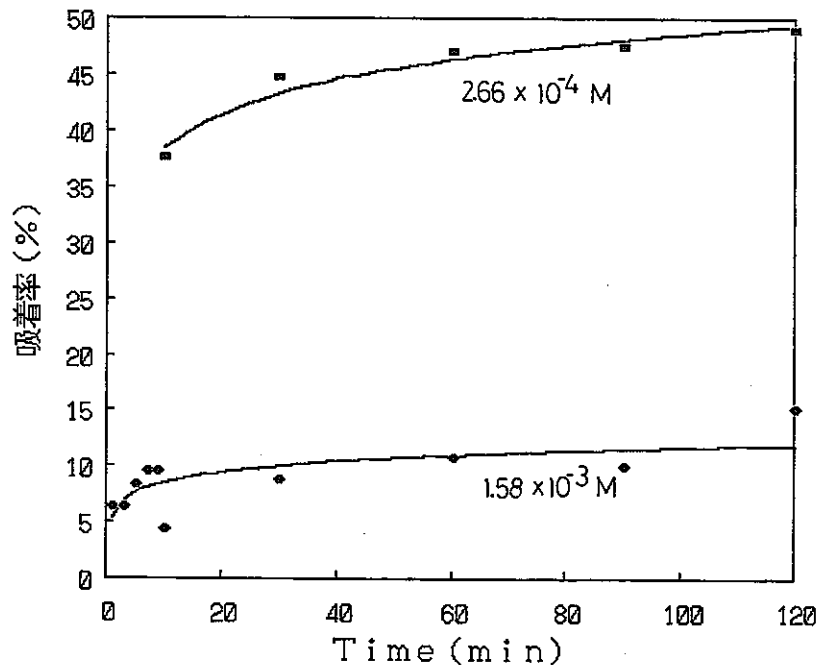


図2-17 シン砂のヨウ素吸着率の経時変化

$$R_d (\text{ml/g}) = (1.58 - 1.42) / 1.42 \times 10 / 0.1 = 11.3$$

$$\text{吸着量 (mmol/g)} = (1.58 - 1.42) \times 10^{-3} \times 10^3 \times 0.01 / 0.1 = 1.6 \times 10^{-2}$$

一方、 $2.66 \times 10^{-4}\text{M}$ の時の吸着率を48%として、同様に計算すると、

$$Rd (\text{ml/g}) = (2.66 - 1.38) / 1.38 \times 10 / 0.1 = 92.8$$

$$\text{吸着量 (mmol/g)} = (2.66 - 1.38) \times 10^{-4} \times 10^3 \times 0.01 / 0.1 = 1.3 \times 10^{-2}$$

となり、濃度の上昇と共に、分配比 (Rd) は減少するが、吸着量は増大することが判る (濃度依存性については後述)。

経時変化について見れば、シン砂へのヨウ素の吸着は、両者共に、浸漬後1分以内に全吸着量の60%以上が吸着し、その後、徐々に吸着し、浸漬2時間後には、ほぼ平衡吸着量に達すると考えられる。従って、以後の実験では、長くても浸漬は2時間とした。

#### 2.4.2 シン砂のヨウ素吸着濃度依存性

試験溶液中のヨウ素濃度をパラメータとしたヨウ素吸着試験を実施した。試験条件は、溶液10mlに対し、シン砂0.1gの液固比L/S=100、恒温槽温度20°C、浸漬2時間とした。

試験結果を表2-7に示す。吸着率は低濃度 ( $10^{-4}\text{M}$ ) で50%程度、高濃度 ( $10^{-2}\text{M}$ ) で10%程度と、時間依存性試験からも予想されるように、シン砂に含まれるHgSとヨウ素が反応するに足らず、吸着量が少なすぎる事が確認された。

次に、表2-7に示した濾液濃度、すなわち平衡濃度に対するヨウ素の吸着量及び分配比をプロットすると図2-18が得られる。単位重量当りのヨウ素の吸着量は、濃度の上昇と共に吸着量が増大するのに対して、分配比は濃度の上昇と共に減少傾向にあることが判った。その吸着量 (w) は平衡濃度 (c) のべき乗関数として、次式で示された。

$$w = 2.84 \times c^{0.64}$$

これは、希薄溶液の吸着平衡では近似的によく適合することが知られているFreundlichの式と同形である。Freundlichの式は、吸着量をx、平衡濃度をc、定数をk、nとすると

$$x = k c^{1/n}$$

で表される。ただし、この式から直接吸着機構を推定することはできない。

表2-7 シン砂のヨウ素吸着濃度依存性試験結果

初期濃度 (M)	浸漬時間	濾液濃度 (M)	吸着率 (%)
$2.66 \times 10^{-4}$	120 min	$1.36 \times 10^{-4}$	48.9
$1.58 \times 10^{-3}$	120 min	$1.34 \times 10^{-3}$	15.2
$3.95 \times 10^{-3}$	1 day	$3.24 \times 10^{-3}$	18.3
$7.90 \times 10^{-3}$	5 days	$6.69 \times 10^{-3}$	15.3
$1.58 \times 10^{-2}$	5 days	$1.38 \times 10^{-2}$	12.6
$3.16 \times 10^{-2}$	5 days	$2.83 \times 10^{-2}$	10.5
$6.32 \times 10^{-2}$	5 days	$5.85 \times 10^{-2}$	7.4

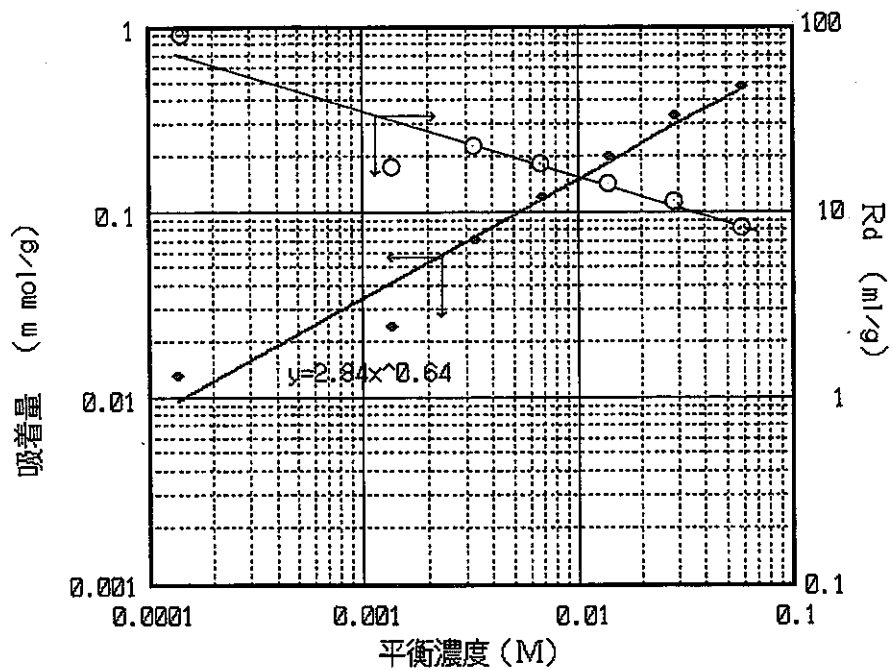


図2-18 ヨウ素の吸着量及び分配比 (Rd) と平衡濃度の関係

2.4.3 シン砂のヨウ素吸着液固比依存性

試験溶液のヨウ素濃度及び溶液量を一定 ( $1.53 \times 10^{-3} \text{M}$ 、 $10 \text{ml}$ ) とし、試料を  $0.2 \text{g}$  ~  $1.0 \text{g}$  の範囲でパラメータとして、 $20^\circ\text{C}$  -  $2 \text{hr}$  の浸漬条件でヨウ素の吸着試験を実施した。

結果を表 2-8 に示す。吸着率 (%) は液固比が小さい方が大きい値を示すが、これは見かけ状の問題であって単位重量当りのヨウ素吸着量と  $R_d$  の関係について見てみると、図 2-19 に示すように、液固比の大きい方が、吸着量は多く、 $R_d$  が小さくなる傾向にあることが判る。そこで、この原因を理解するために、濾液中のヨウ素濃度 (平衡濃度) に対して  $R_d$  と吸着量を再プロットすると、図 2-20 が得られる。液固比が小さいと相対的な吸着量が多く、結果として平衡濃度が低下することになる。この図は前節の濃度依存性のグラフと定性的には一致している。すなわち、液固比を変えることによって生じるヨウ素吸着量の変化は、溶液中のヨウ素濃度依存性と考えられる。

表 2-8 シン砂のヨウ素吸着液固比依存性試験結果

液固比 (試料重量) ml/g (g)	濾液濃度 (M)	吸着率 (%)	吸着量 (m mol/g)	$R_d$ (ml/g)
10 (1.0)	$4.66 \times 10^{-4}$	69.5	$1.10 \times 10^{-2}$	22.8
12.5 (0.8)	$6.60 \times 10^{-4}$	56.9	$1.12 \times 10^{-2}$	16.4
16.7 (0.6)	$8.45 \times 10^{-4}$	44.8	$1.18 \times 10^{-2}$	13.5
25 (0.4)	$1.04 \times 10^{-3}$	32.0	$1.26 \times 10^{-2}$	11.8
50 (0.2)	$1.23 \times 10^{-3}$	24.4	$1.93 \times 10^{-2}$	12.2

注) 初期ヨウ素濃度  $1.53 \times 10^{-3} \text{M}$ 、浸漬 2 時間、 $20^\circ\text{C}$  恒温槽

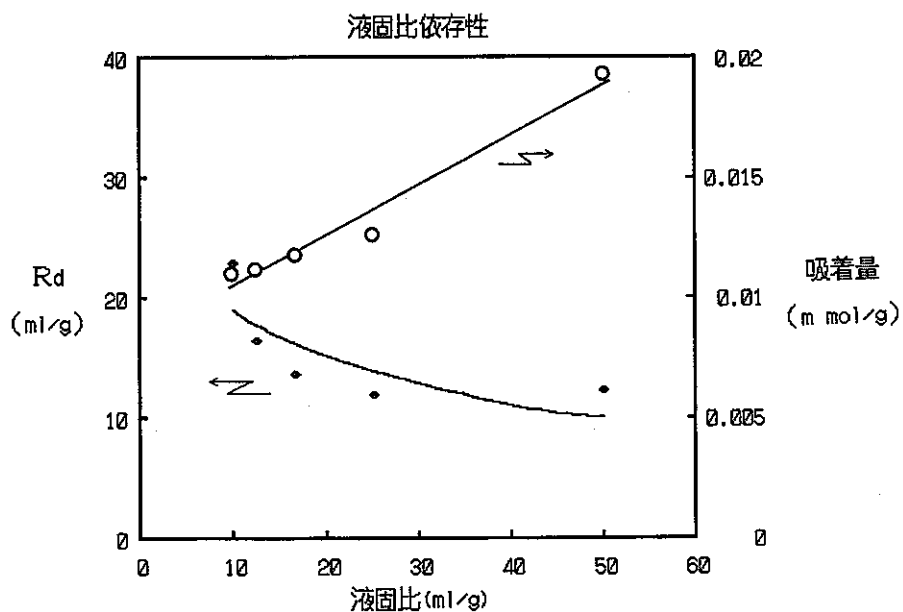


図 2-19 ヨウ素の分配比 ( $R_d$ ) 及び吸着量と液固比の関係

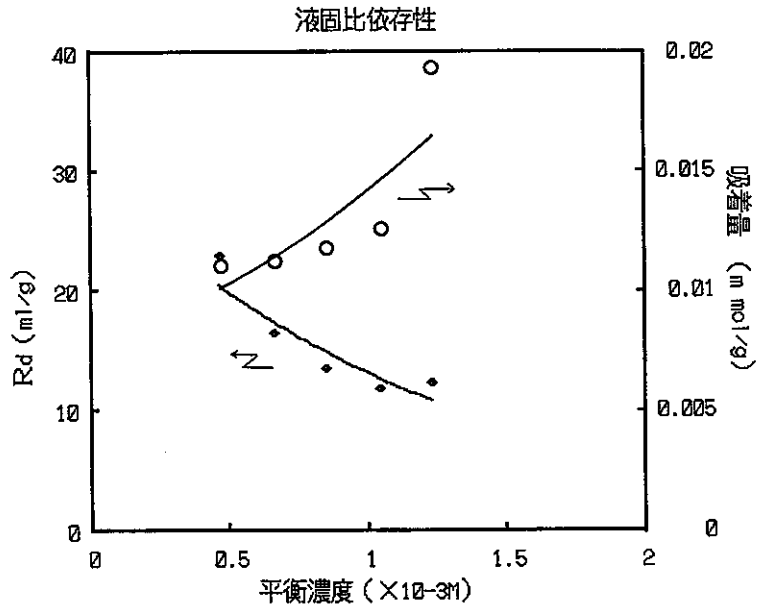


図2-20 ヨウ素の分配比 (Rd) 及び吸着量と平衡濃度の関係

2.4.4 シン砂のヨウ素吸着温度依存性

浸漬温度をパラメータとしたヨウ素の吸着試験を実施した。試験溶液のヨウ素濃度を  $1.58 \times 10^{-3} \text{M}$  とし、溶液 5 ml に対して試料 0.3 g の液固比  $L/S = 16.7$  の条件とした。

結果を表2-9に示す。浸漬時間は1~9 minの短時間であるが、吸着量に大きな変化はなかった。浸漬時間9 minの時のヨウ素吸着量と温度の関係を、図2-21に示す。温度の上昇と共にわずかに吸着量が増大する傾向にあるが、大きな変化はないことが判った。

表2-9 シン砂のヨウ素吸着温度依存性試験結果

浸漬温度 (°C)	浸漬時間 (min)	濾液濃度 ( $\times 10^{-3} \text{M}$ )	吸着率 (%)	吸着量 (mmol/g)	Rd (ml/g)
20	1	1.05	33.3	0.88	8.4
20	3	1.00	36.4	0.96	9.7
20	5	1.01	36.1	0.95	9.4
20	7	1.01	36.1	0.95	9.4
20	9	1.00	36.4	0.96	9.7
40	1	1.03	35.1	0.92	8.9
40	3	0.96	39.2	1.03	10.8
40	5	0.96	39.2	1.03	10.8
40	7	0.95	39.9	1.05	11.1
40	9	0.93	41.2	1.08	11.7
75	1	0.97	38.3	1.01	10.5
75	3	0.84	47.0	1.24	14.7
75	5	0.85	46.1	1.21	14.3
75	7	0.86	45.7	1.20	14.0
75	9	0.84	47.0	1.24	14.7

注) 試験溶液濃度  $1.58 \times 10^{-3} \text{M}$ 、液固比  $L/S = 16.7$

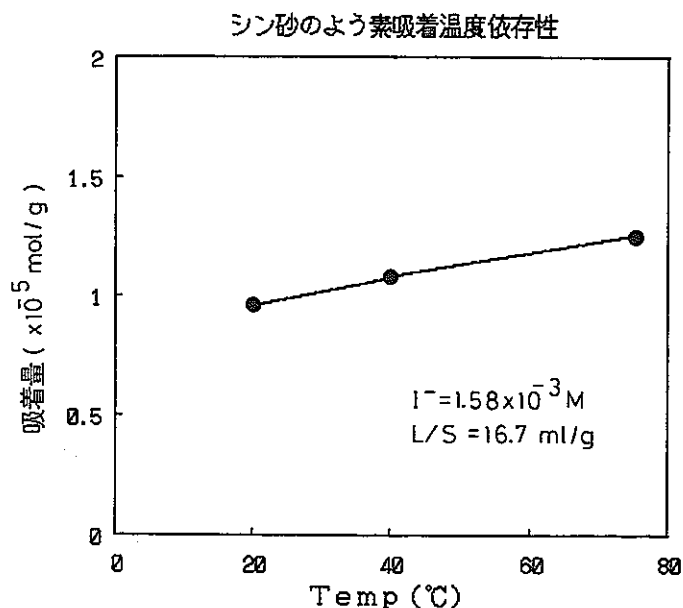


図2-21 シン砂のヨウ素吸着温度依存性

## 2.4.5 シン砂のヨウ素吸着pH依存性

pHを調製した試験溶液を用いてヨウ素の吸着試験を行った。又、対照として硫化水銀試薬についても同様な試験を行った。

## a. run①

水酸化ナトリウムや塩酸を用いてpH11又は3の溶液を調整し、NaIを加えて $1.58 \times 10^{-3}$ Mの濃度の試験溶液に調製した。試験条件は、試料0.6gに対して溶液10ml ( $L/S=16.7$ )、20°C-浸漬2時間とした。溶液のpHは試料を加えることによって変化するので、濾過する直前に測定した(東亜電波HM-20E)。

結果を表2-10に示す。アルカリや中性領域では吸着量が少ないが、酸性で吸着量が増大することが明らかとなった。ただし、酸性領域では溶液中のヨウ素の全量が吸着してしまったために、そのRdは計算できなかった。

表2-10 シン砂のヨウ素吸着pH依存性試験結果(run①)

試料	原液濃度 ( $\times 10^{-3}$ M)	pH	濾液濃度 ( $\times 10^{-3}$ M)	吸着率 (%)	吸着量 (mmol/g)	Rd (ml/g)
アルカリ	1.53	10.76	0.835	45.4	$1.16 \times 10^{-2}$	13.9
無添加	1.58	9.87	0.833	47.3	$1.25 \times 10^{-2}$	15.0
酸性	1.49	3.61	ND	100	$2.48 \times 10^{-2}$	—



## b. run②

①と同様に水酸化ナトリウムと塩酸で試験溶液のpHを調整してヨウ素の吸着試験を実施した。試料にはシン砂の他に对照として和光純薬製の特級HgS試薬を用いた。その粒度分布は測定していないが、シン砂(74 $\mu$ m以下)と同程度またはそれ以下の微粉末(指頭に感じないという表現方法もある)を呈していた。

試験条件は、ヨウ素濃度 $6 \times 10^{-4}$ M、20 $^{\circ}$ C-2hr浸漬、試料0.3gに対して溶液10mlの液固比(L/S=33.3)とした。pH測定、その他①と同様である。

試験結果を表2-11に示す。シン砂は、この濃度においても酸性側でよくヨウ素を吸着し、中性やアルカリ側では先の結果と同様である。全体的に分配比(Rd)が大きくなった原因は、単に試験溶液の濃度が低下したためと考えられる。一方、HgS試薬は、どのpH領域においてもヨウ素をほとんど吸着しなかった(pH=3.3の吸着はコンタミとも考えられる)。従って、シン砂のヨウ素吸着は、シン砂の主成分であるHgSによるものではない可能性が高い。

なお、吸着率とpHの関係について、図示すると、図2-22のようになる。シン砂はpHの低下と共に吸着率が上昇することがわかるが、ただし、このように直線的に上昇するのか、滴定曲線のようにS字になるのか、については吸着機構が明らかにならないと判らない。

表2-11 ヨウ素吸着pH依存性試験結果(run②)

試料	原液濃度 ( $\times 10^{-4}$ M)	pH	濾液濃度 ( $\times 10^{-4}$ M)	吸着率 (%)	吸着量 (mmol/g)	Rd (ml/g)
シン砂	6.07	11.84	2.82	53.5	$1.08 \times 10^{-2}$	38.4
シン砂	6.10	9.00	2.64	56.7	$1.15 \times 10^{-2}$	43.6
シン砂	6.58	6.59	ND	100	$2.19 \times 10^{-2}$	—
シン砂	6.64	2.63	ND	100	$2.21 \times 10^{-2}$	—
HgS試薬	6.07	11.82	6.17	0*	0	0
HgS試薬	6.10	7.38	6.09	0	0	0
HgS試薬	6.58	3.33	5.97	9.3	$2.03 \times 10^{-3}$	3.4
HgS試薬	6.64	2.14	7.65	0	0	0

\*:濾液濃度が原液濃度より高い試料の吸着率は0%と仮定した。

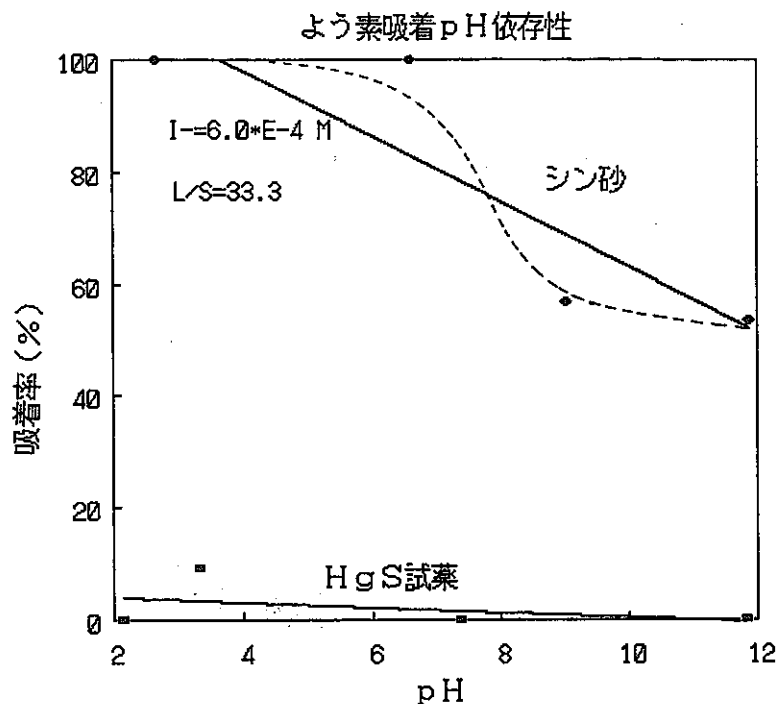


図2-22 シン砂及びHgS試薬のヨウ素吸着pH依存性

### c. run③

①及び②の試験において酸性側でシン砂のヨウ素吸着率が100%になることから、これらの濃度領域では、単位重量当りの飽和吸着量を求めることが出来ない。そこで、ヨウ素濃度を一桁高くし ( $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ )、 $L/S=100$ として酸性領域でヨウ素の吸着試験を実施した。

結果は、残念ながら分析上の問題（酸性領域でヨウ素濃度が高いと、イオンクロマトのシステムピークとヨウ素のピークが重なってくる）があって、現時点で正確には定量できていないが、この濃度では、原液濃度が20%程度減少するだけであった。従って、酸性領域でも吸着量は極端には増大しないと考えられる。今後、分析条件を変更するか、ヨウ素濃度を上記の1/2程度にすることに依って、酸性領域の飽和吸着量を求めることが出来ると考えている。

### 2.4.6 ヨウ素吸着共存イオン効果

シン砂のヨウ素吸着機構が界面電気現象やイオン交換的なものであるならば、溶液中に共存するアニオンの影響を受けて、ヨウ素の吸着量が変化するはずである。この点を確認するために、塩素イオン濃度をパラメータにしてヨウ素の吸着試験を実施した。

塩素イオンは、特級NaCl試薬で調製し、Cl<sup>-</sup>濃度を $2.82 \times 10^{-3} \text{M}$ 、 $2.82 \times 10^{-2} \text{M}$ 及び $2.82 \times 10^{-1} \text{M}$ の3点とした。試験条件は、ヨウ素濃度を $1.58 \times 10^{-3} \text{M}$ に設定し、試験溶液10mlに対して試料0.6gの液固比(L/S=16.7)とし、20°C-2hr浸漬とした。

試験結果を表2-12に示す。Cl<sup>-</sup>濃度10,000ppmでは、高い塩素イオン濃度がヨウ素の測定上の妨害となってしまい、測定できなかった。Cl<sup>-</sup>濃度100と1,000ppmの場合を比較すると、吸着量に有為な差はなく、共存する塩素イオンはヨウ素の吸着に影響しないことが明らかとなった。

表2-12 ヨウ素吸着共存イオン効果

Cl <sup>-</sup> 濃度 (ppm)	原液濃度 ( $\times 10^{-3} \text{M}$ )	pH	濾液濃度 ( $\times 10^{-3} \text{M}$ )	吸着率 (%)	吸着量 (mmol/g)	Rd (ml/g)
100	1.51	9.88	0.778	48.5	$1.22 \times 10^{-2}$	15.7
1000	1.67	9.60	0.823	50.9	$1.41 \times 10^{-2}$	17.2
10000	-	9.30	-	-	-	-

#### 2.4.7 洗浄シン砂のヨウ素吸着特性

2.3節で述べたように、シン砂にはHgS以外の化学形態をした水銀が含まれており、その水銀がヨウ素の吸着に寄与している可能性がある。それを確認するためにシン砂を洗浄してヨウ素の吸着試験を実施した。シン砂の洗浄方法は2.3.6項で述べた通りである。

試験条件は、ヨウ素濃度を $1.00 \times 10^{-3} \text{M}$ に設定し、試験溶液10mlに対して試料0.3gの液固比(L/S=33.3)とし、20°Cで浸漬時間をパラメータとした。

試験結果を表2-13に示す。洗浄シン砂の吸着量は、未洗浄シン砂と比較して(例えば、表2-10の無添加試料)、有意な差は存在しない。従って、ヨウ素の吸着は、溶出した水銀などの成分と反応して不溶性の沈澱を生成し、見かけ上起こるのではなく、固体状のシン砂となんらかの相互作用によって起こるものであることがわかる。

表2-13 洗浄シン砂のヨウ素吸着試験結果

浸漬時間 (min)	原液濃度 ( $\times 10^{-3} \text{M}$ )	濾液濃度 ( $\times 10^{-3} \text{M}$ )	吸着率 (%)	吸着量 (mmol/g)	Rd (ml/g)
10	0.961	0.722	24.9	$0.80 \times 10^{-2}$	11.0
60	0.961	0.646	32.8	$1.05 \times 10^{-2}$	16.2
120	0.961	0.613	36.1	$1.16 \times 10^{-2}$	18.9

#### 2.4.8 その他の水銀化合物のヨウ素吸着特性

シン砂に存在する可能性のある水銀化合物として塩化物をとりあげ、ヨウ素の吸着試験を実施した。試料には、和光純薬製塩化第一水銀 ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) と塩化第二水銀 ( $\text{HgCl}_2$ ) を用いた。

試験条件は、ヨウ素濃度を  $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 、試験溶液  $10\text{ml}$  に対して試料  $0.1\text{g}$  の液固比 ( $L/S=100$ ) とし、 $20^\circ\text{C}$  で約1日間浸漬した。

試験結果を表2-14に示す。塩化第二水銀の溶解度は大きく ( $6.1\text{Wt}\%$ )、この条件下で、試料は全部溶解し、全く沈澱を生じなかった。従って、ヨウ素の吸着量は一応零とした。また、溶液中のヨウ素濃度も、溶解した塩素イオンの影響によって正確に定量出来なかった。

一方、塩化第一水銀の溶解度は小さく ( $2.35 \times 10^{-4}\text{Wt}\%$ )、試料が溶解せずに、残存しており、溶液中のヨウ素もほとんど吸着された。ただし、これは見かけ上の吸着で、実際は、溶解度の小さい  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  ( $2 \times 10^{-7}\text{g/l}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ) の生成と考えられる。

以上のように、塩化物ではヨウ素の吸着に寄与する水銀化合物は1価のものであることが判った。

表2-14 塩化水銀のヨウ素吸着試験結果

試料	原液濃度 ( $\times 10^{-3}\text{M}$ )	濾液濃度 ( $\times 10^{-3}\text{M}$ )	吸着率 (%)	吸着量 ( $\text{mmol/g}$ )	Rd ( $\text{ml/g}$ )
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	0.950	ND	100	$9.50 \times 10^{-2}$	-
$\text{HgCl}_2$	0.950	- *	0	0	-

\*:多量の  $\text{Cl}^-$  の妨害により、定量できなかった。

#### 2.5 低濃度ヨウ素吸着試験

イオンクロマトで分析できない低濃度におけるヨウ素の吸着挙動を把握するために、 $^{125}\text{I}$  トレーサーを用いた吸着試験を行った。

吸着材試料には、前節で述べたシン砂、洗浄シン砂及び  $\text{HgS}$  試薬を用いた。試験溶液は、①トレーサー量の  $^{125}\text{I}$  を含む蒸留水、②  $10^{-6}\text{M}$   $\text{KI}$  溶液、③表2-15に示す模擬地下水の3種類とした。

試験方法は、昨年度の報告書に詳述した方法と同様で、吸着材  $0.1\text{g}$  にトレーサーを含む試験溶液  $10\text{ml}$  を加え、一定期間振とうしたのち、限外濾過法で固相と水相を分離した。

濾液の放射能を測定し、最初に加えた放射能と比較して放射性ヨウ素の吸着率を求めた。分配比 (Rd) は次式で計算した。

$$Rd = \frac{\text{blank (cpm)} - \text{分離液 (cpm)}}{\text{分離液 (cpm)}} \times \frac{\text{溶液の量 (ml)}}{\text{固相の量 (g)}}$$

昨年度実施したシン砂の吸着試験 (試験溶液のヨウ素濃度 $10^{-6}M$ ) における分配比 (log Rd) は4.3であった。本年度の試験結果を表2-16に示す。トレーサー濃度における分配比もほぼ昨年度と同様の値4.2が得られ、洗浄シン砂で4.1、模擬地下水中で3.5が得られた。このように、低濃度における分配比は、前節で述べた高濃度 ( $10^{-3}M$ ) の時に比べて約2桁大きくなるのがわかる。

また、洗浄シン砂も未洗浄のものと分配比があまり変わらないことから、シン砂の溶出成分がヨウ素の吸着に寄与しているのではないことが予想される。さらに、模擬地下水中においても分配比の大きな変化はないので、ヨウ素の吸着は、共存する陰イオンの影響をほとんど受けていない。従って、ヨウ素の吸着機構は、イオン交換や静電的な相互作用によるものでないと考えられる。

表2-15 模擬表下水の試薬添加濃度

NaHCO <sub>3</sub>	5.415 g/l	KCl	35.6 mg/l
CaCO <sub>3</sub>	499 mg/l	NaF	24.0 mg/l
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	146 mg/l	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15.8 mg/l
SiO <sub>2</sub>	102 mg/l	KBr	7.7 mg/l

\*2日間攪拌した後、0.8μmのフィルタで濾過して使用した。

表2-16 低濃度ヨウ素吸着試験結果

試料	試験溶液	浸漬期間	pH	吸着率 (%)	log Rd
シン砂	①	5日	10.1	99.4	4.20
洗浄シン砂	①	5日	10.1	99.1	4.06
シン砂	③	2日	9.0	96.7	3.46
HgS試薬	②	2日	8.7	25.9	1.54
HgS試薬	③	2日	9.0	0	-

## 2.6 吸着機構の検討

シン砂のヨウ素吸着は、昨年度予想していた機構とは異なることが明らかになったが、現時点ではその機構を特定することができない。そこで、ここでは本年度の吸着試験の概要を示し、それらから予想される吸着機構について検討した結果を示す。

### 2.6.1 吸着試験の概要

シン砂のヨウ素吸着試験の結果を各項目毎にまとめると以下ようになる。

#### ① 吸着速度

ヨウ素のシン砂への吸着は、浸漬して1分以内に全吸着量の60%以上が吸着し、その後は徐々の吸着し、2時間後には殆ど平衡吸着量となる。(図2-17参照)

#### ② 濃度依存性

溶液中の平衡ヨウ素濃度 $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{M}$ の範囲で、ヨウ素の吸着量は平衡濃度のべき乗 ( $y = 2.84 x^{0.64}$ ) で増加し、分配比 (Rd) は同様に  $y = 2.83 x^{-0.36}$  で減少した。(図2-18参照)

#### ③ 液固比依存性

液固比による吸着量及びRdの変化は、溶液中の平衡ヨウ素濃度の相違、すなわち、濃度依存性で定性的に説明された。(図2-20参照)

#### ④ 温度依存性

吸着温度 $20^{\circ}\text{C} \sim 75^{\circ}\text{C}$ の範囲で、ヨウ素の吸着量はわずかに増大する程度でほとんど変わらない。その単位重量当りの吸着量は $1.0 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ であった。(図2-21参照)

#### ⑤ pH依存性

pH 2～12の範囲で、中性・アルカリ溶液より酸性溶液中でヨウ素の吸着量が増大した。(図2-22参照)

#### ⑥ 共存イオン効果

100～1,000ppmの塩素イオンを共存させても、ヨウ素の吸着量に変化はなかった。(表2-12参照)

#### ⑦ 洗浄効果

シン砂を蒸留水で洗浄して、溶出成分を除去してもヨウ素の吸着量はほとんど変わらなかった。(表2-13参照)

## ⑧ 他の水銀化合物のヨウ素吸着特性

シン砂の主成分である $HgS$ はヨウ素を吸着しなかった。一方、一価の水銀化合物である $Hg_2Cl_2$ は、ヨウ素を100%吸着した。(図2-22、表2-14参照)

## ⑨ 低濃度ヨウ素吸着試験

$10^{-6}M$ のオーダーでのヨウ素の分配比は、シン砂の洗浄・未洗浄にかかわらず約10,000と大きくなった。また、多種類の共存イオンを含む模擬地下水環境下においてもわずかに低下する程度であった。一方、 $HgS$ は高濃度の場合と同様にヨウ素を吸着しなかった。(表2-16参照)

## 2.6.2 シン砂の吸着機構の推定

## a. 吸着試験結果からの考察

- ① 吸着速度が大きいのは、シン砂が表面積の小さい粒子で細孔が少ないので、ヨウ素の吸着が粒子の表面で起こるためと考えられる。
- ② 吸着量がシン砂の水銀含有量に比べてはるかに少ないことや $HgS$ 試薬にヨウ素が吸着しないことから、ヨウ素の吸着は、シン砂の主成分である $HgS$ と反応するのではないと考えられる。
- ③ 吸着温度を上昇させても吸着量が減少しないので、物理吸着の可能性は少ないと考えられる。
- ④ pH依存性やPZCの結果からは、変異荷電による吸着も考えられるが、他の条件と考え併せるとその可能性は少ない。
- ⑤ 共存イオンの影響を受けないことからイオン交換や変異荷電による吸着ではないと考えられる。
- ⑥ 洗浄したシン砂でも吸着量が変わらないので、シン砂から溶出した成分が反応して沈澱を作るとも考えられない。

## b. 考えられる吸着機構

a. でいくつかの吸着機構が否定されたが、残っている吸着機構が二つある。

- ① 一価の水銀化合物である $Hg_2S$ がヨウ素と反応して $Hg_2I_2$ を生成している。
- ② シン砂に水銀以外にヨウ素と不溶性の沈澱を形成する元素が未検出であるが、微量存在している。

現在、可能性としては①が大きいと考えているが、これを立証することも相当に困難である。

## 3. 銀チオ尿素錯体添着モンモリロナイトの1-イオン吸着機構と材料の安定性

## 3.1 銀チオ尿素錯体の化学形態

## 3.1.1 銀チオ尿素錯体の調製

硝酸銀水溶液 (0.2M) 50ml にチオ尿素水溶液 (2.0M) 50ml を加え、冷水にて冷却し、析出させることにより合成した。析出物は、針状の白色結晶であり、これを吸引濾過した後、真空乾燥器で乾燥することにより試料とした。

## 3.1.2 元素分析による組成式の決定

3.1.1 で調製した試料について、C と N の元素分析を行った。

## a) 装置

酸素循環型燃焼方式自動高感度NC-ANALYZER

スミグラフ NC-90A

## b) 測定方法

C、N 元素分析用標準試料として、アセトアニリド (N=10.36、C=71.09) を用い、その約10mg を正確に秤取し、測定することにより検量線を求めた。測定する試料の約20mg を石英ボート上に正確に秤取し、測定を行った。測定は3回行った。

その結果を予想される組成式に基づく理論値とともに表3-1に示す。

表3-1 銀チオ尿素錯体の元素分析の結果

元素	C (%)	N (%)
実験値	9.1±0.6	24.9±0.9
理論値		
[Ag(tu)]NO <sub>3</sub>	4.9	17.1
[Ag(tu) <sub>2</sub> ]NO <sub>3</sub>	7.5	21.7
[Ag(tu) <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub>	9.0	24.6
[Ag(tu) <sub>4</sub> ]NO <sub>3</sub>	10.1	26.6

tu = チオ尿素

以上の結果より、本方法により合成された錯体は、[Ag(tu)<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub>であると結論される。



## 3.1.3 IR測定による銀チオ尿素錯体の配位構造の検討

チオ尿素と3.1.1で合成した銀チオ尿素錯体のIRスペクトルをバイオラッド社製FT-IR FTS-40を用い拡散反射法により測定した。その結果を図3-1と3-2にそれぞれ示す。

これらのスペクトルにおける主な吸収について、Yamaguchiらの報告を基に帰属した。その結果を表3-2に示す。

銀チオ尿素錯体において、C=S stretchingに帰属される吸収が、 $1415.7\text{cm}^{-1}$ から $1384.9\text{cm}^{-1}$ へ、また、 $731.0\text{cm}^{-1}$ から $715.6\text{cm}^{-1}$ へと低波数シフトしているのに対し、C-N stretchingに帰属される $1471.7\text{cm}^{-1}$ の吸収が $1489.0\text{cm}^{-1}$ へ長波数シフトしている。これらのことから、銀チオ尿素錯体において、チオ尿素はS配位していると考えられる。

表3-2 チオ尿素および銀チオ尿素錯体のIRスペクトルの主要吸収ピーク

振動タイプ	波数/ $\text{cm}^{-1}$	
	チオ尿素	$[\text{Ag}(\text{tu})_3] (\text{NO}_3)$
NH <sub>2</sub> bending	1614.4	1610.6
N-C-N stretching	1471.7	1489.0(w)
NH <sub>2</sub> rocking		
N-C-N stretching	1415.7	1384.9(s)
C=S stretching		
N-C-N stretching		
NH <sub>2</sub> rocking	1085.9	1101.4(w)
C=S stretching		
C=S stretching	731.0	715.6(s)
N-C-N stretching		

tu : チオ尿素

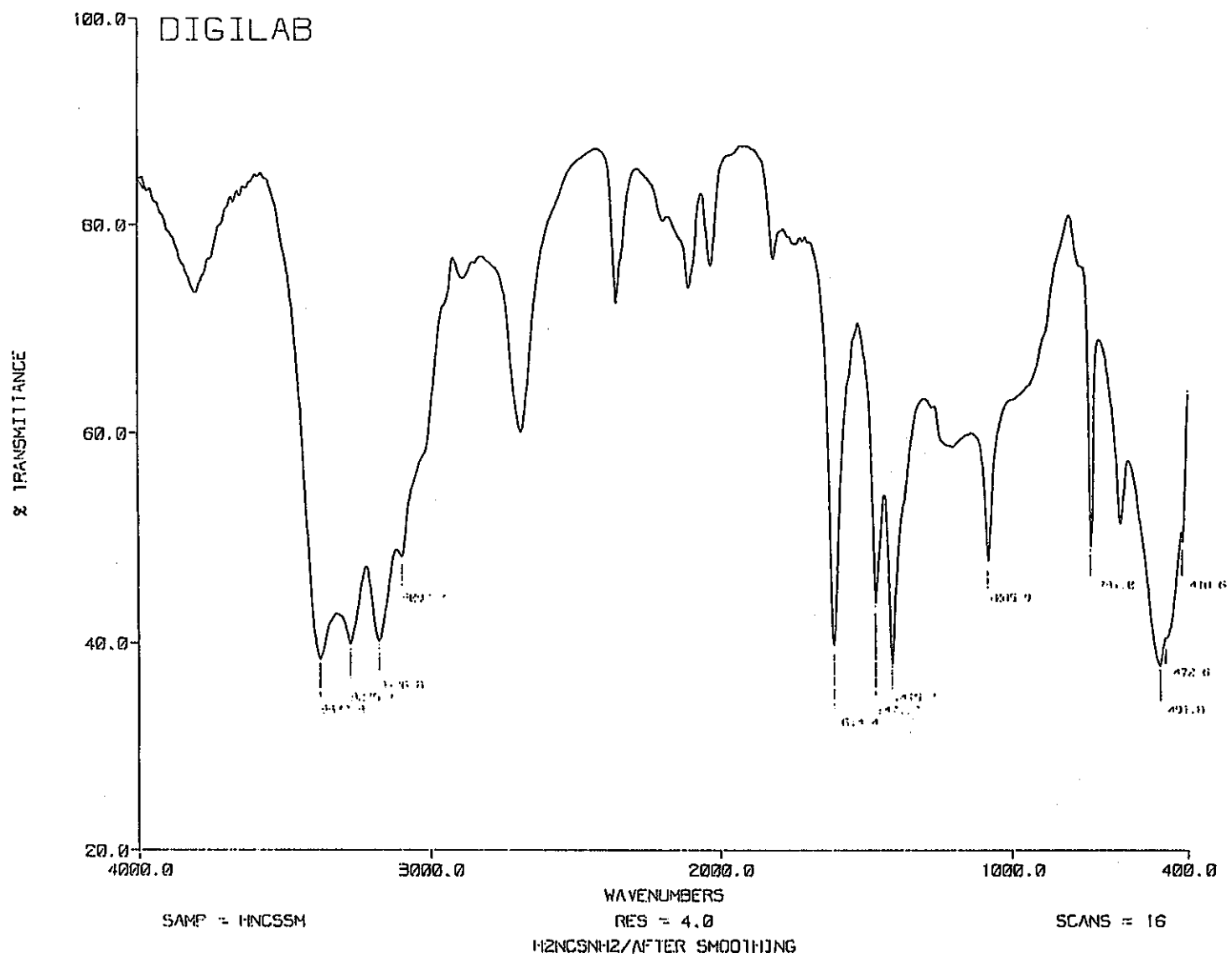


図3-1 チオ尿素のIRスペクトル

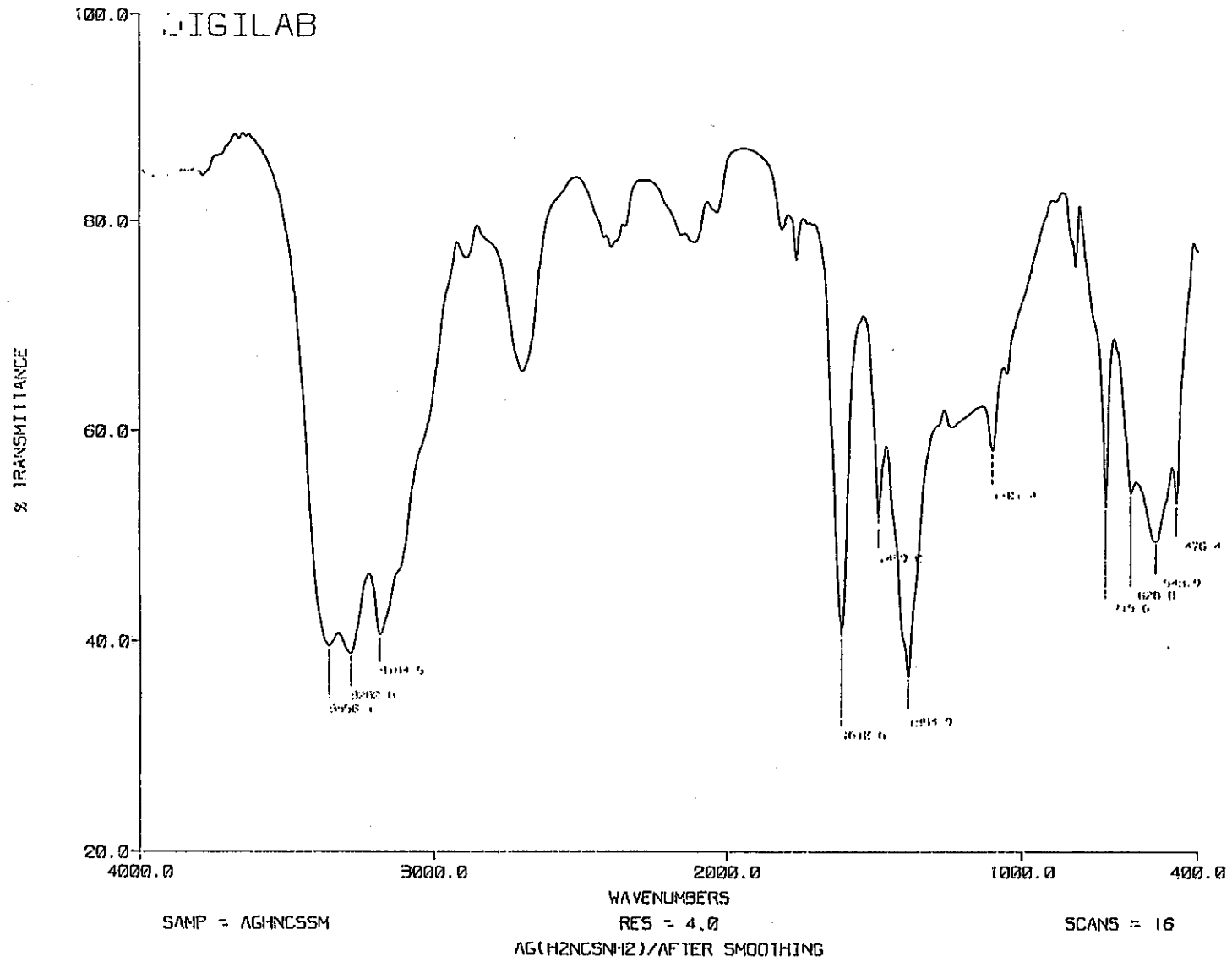


図3-2 [Ag(tu)<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub> 錯体のIRスペクトル

### 3.1.4 銀チオ尿素錯体のXRD測定

3.1.1で合成された銀チオ尿素錯体のXRD測定を理学電機社製装置を用いて行った。その結果を図3-3に示す。このXRDパターンは図3-4に示すNISTデータベースの硝酸銀のパターンと異なり、チオ尿素が配位した錯体が形成されたとしたIR及び元素分析の結果を支持している。

### 3.2 吸着材の調製

$\text{AgNO}_3$ 水溶液 (0.2M) に等量のチオ尿素水溶液 (2.0M) を攪拌しながら加え、銀チオ尿素錯イオン溶液を調製した。3.1において述べたように、本溶液組成では主に  $\text{Ag}(\text{tu})_3^+$  イオンが形成されていると考えられる。この溶液に5gのモンモリロナイトを添加し、十分攪拌し分散させた後、一定時間暗所に放置した。その後、ガラスフィルターにて固液分離を行い、得られた吸着材を蒸留水 (100ml) あるいは0.1Mのチオ尿素溶液 (100ml) で数回洗浄し、約100°Cで乾燥した。

以下に、吸着材の調製法の例を示す。

#### [Sample 1]

$[\text{AgNO}_3]=0.1999\text{M}$ , 50ml  
 $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]=1.999\text{M}$ , 50ml  
 モンモリロナイト=5.0g  
 浸漬時間=24hr  
 洗浄：蒸留水にて2回

#### [Sample 2]

$[\text{AgNO}_3]=0.2002\text{M}$ , 50ml  
 $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]=2.002\text{M}$ , 50ml  
 モンモリロナイト=5.0g  
 浸漬時間=68hr  
 洗浄：蒸留水にて2回

#### [Sample 3]

$[\text{AgNO}_3]=0.1992\text{M}$ , 50ml  
 $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]=1.990\text{M}$ , 50ml  
 モンモリロナイト=5.0g  
 浸漬時間=81hr  
 洗浄：チオ尿素溶液にて2回

#### [Sample 4]

$[\text{AgNO}_3]=0.2000\text{M}$ , 100ml  
 $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]=2.000\text{M}$ , 100ml  
 モンモリロナイト=10g  
 浸漬時間=20hr  
 洗浄：チオ尿素溶液にて2回

\*\*\* RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH \*\*\*

Sample Name : AGHNC511'C ( File name : AG11100 )

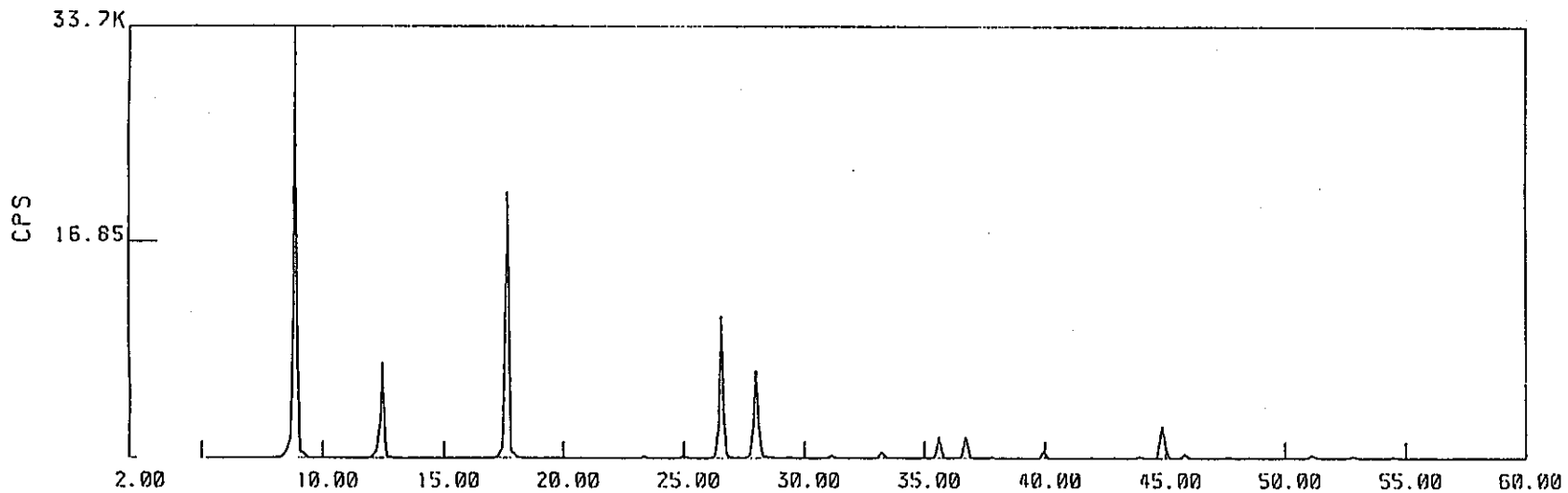


図 3-3 [ Ag (tu)<sub>3</sub> ] NO<sub>3</sub> の XRD パターン

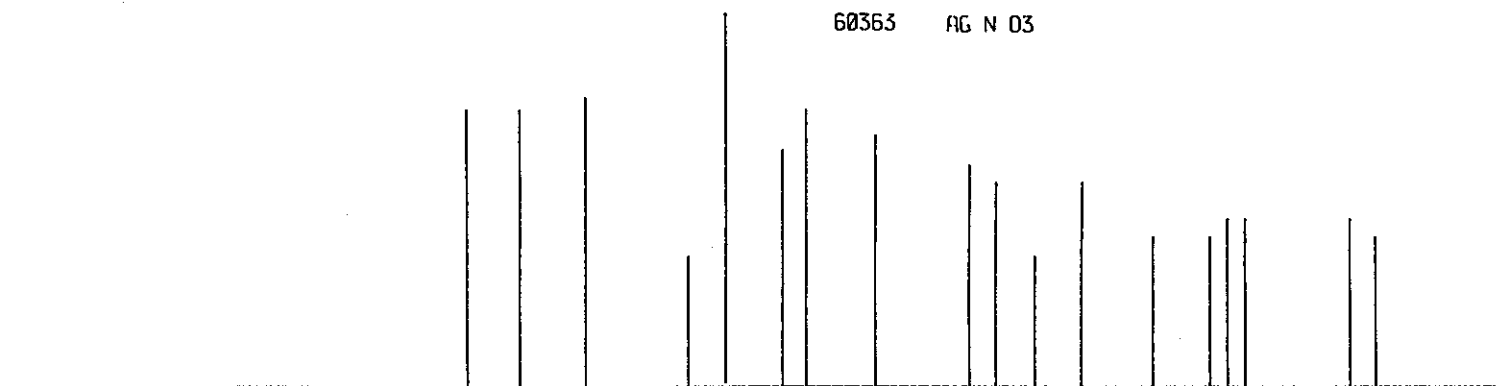


図 3-4 AgNO<sub>3</sub> XRD パターン

Sample 1 と 2 では、蒸留水により洗浄するとともにモンモリロナイトの淡黄色から黒色に変化した。一方、チオ尿素水溶液で洗浄した場合は色の変化は見られなかった。この色の変化の原因及びモンモリロナイト中での構造について、IR、XRD および ESCA を用いて検討した。

(参考図：3-5~-13)

a) IR 測定

モンモリロナイトと Sample 1 ~ 4 の IR スペクトルを拡散反射法により測定した。その結果を図 3-5~-9 に示す。これら IR スペクトルにおける主要な吸収をチオ尿素および銀チオ尿素錯体 ( $[\text{Ag}(\text{tu})_3]\text{NO}_3$ ) のデータとともに表 3-3 に示す。

表 3-3 Sample 1 ~ 4 の IR スペクトルの主要吸収ピーク

振動タイプ	波数 / $\text{cm}^{-1}$					
	tu	Ag-tu	S-1	S-2	S-3	S-4
NH <sub>2</sub> bending	1614.4	1610.6	1616.3	1616.3	1612.5	1612.5
N-C-N stretching	1471.7	1489.0	1483.3	1483.3	1473.6	1473.6
NH <sub>2</sub> rocking						
N-C-N stretching	1415.7	1384.9	1390.7	1388.7	1392.6	1398.4
C=S stretching						
N-C-N stretching						
NH <sub>2</sub> rocking	1085.9	1101.4	---	---	---	---
C=S stretching						
C=S stretching	731.0	715.6	715.6	717.5	721.4	723.3
N-C-N stretching						

tu:チオ尿素, Ag-tu:  $[\text{Ag}(\text{tu})_3]\text{NO}_3$ , S-1~4: Sample 1~4.

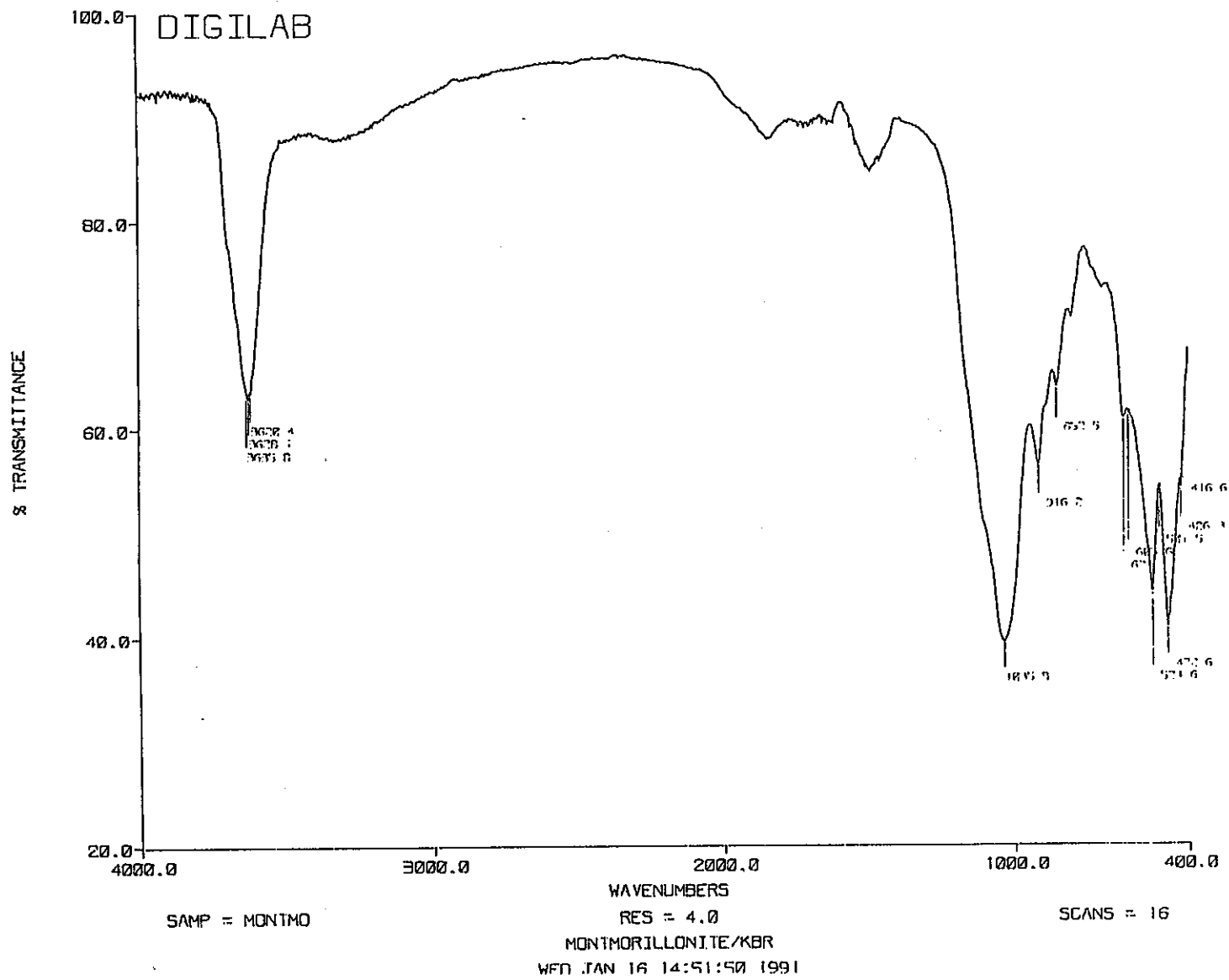


図3-5 モンモリロナイトのIRスペクトル

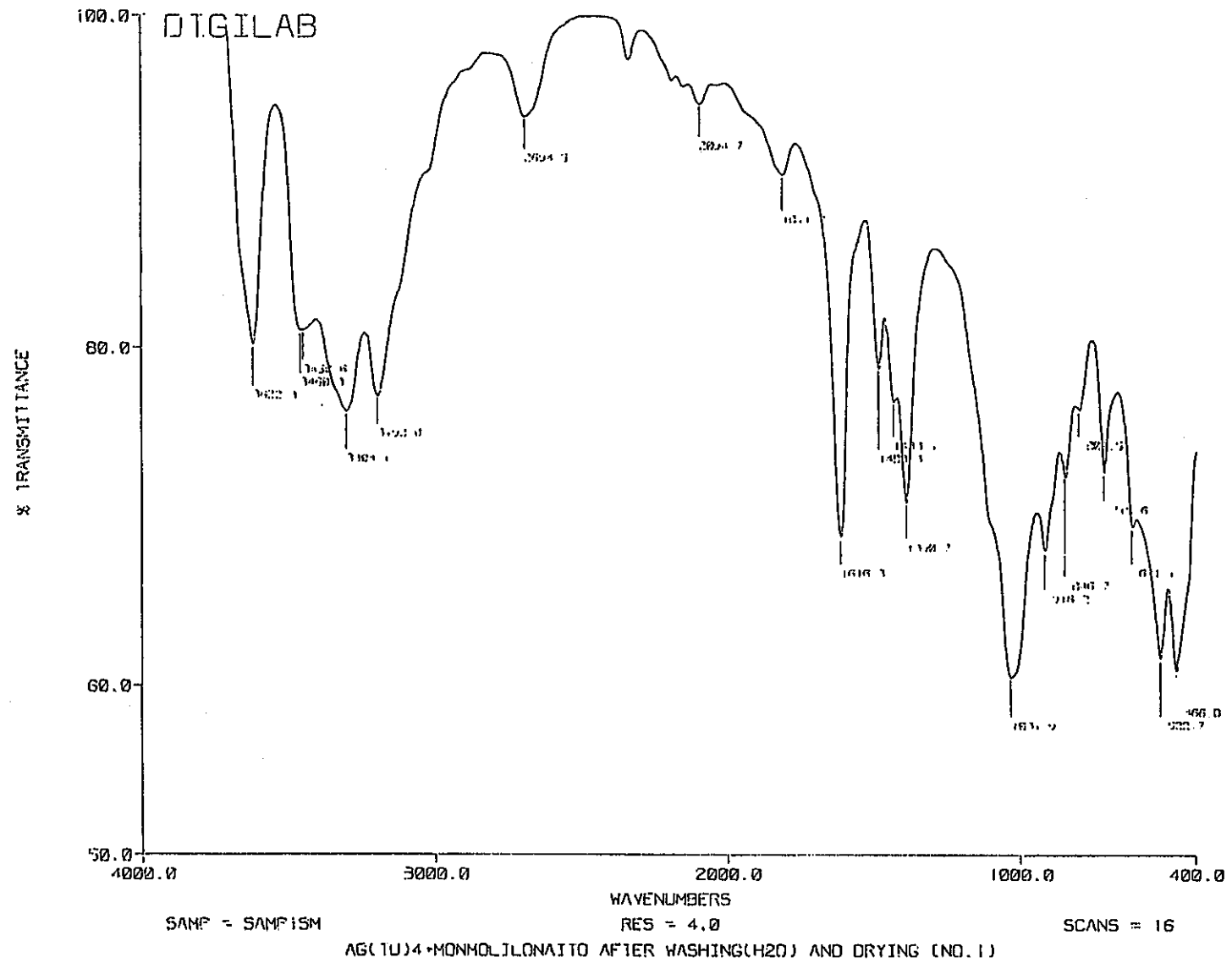


図 3-6 Sample 1 の IR スペクトル



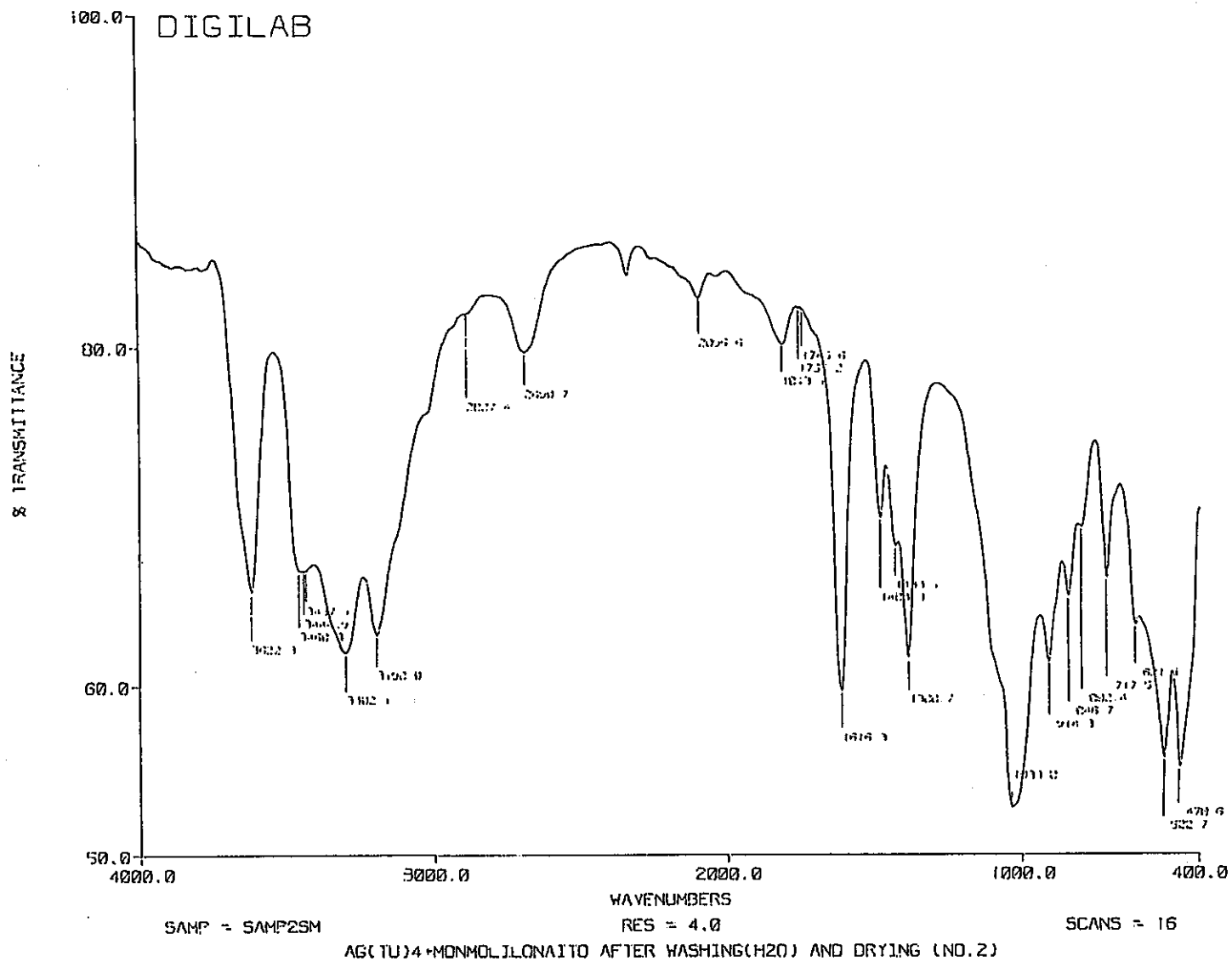


図3-7 Sample 2 の IR スペクトル

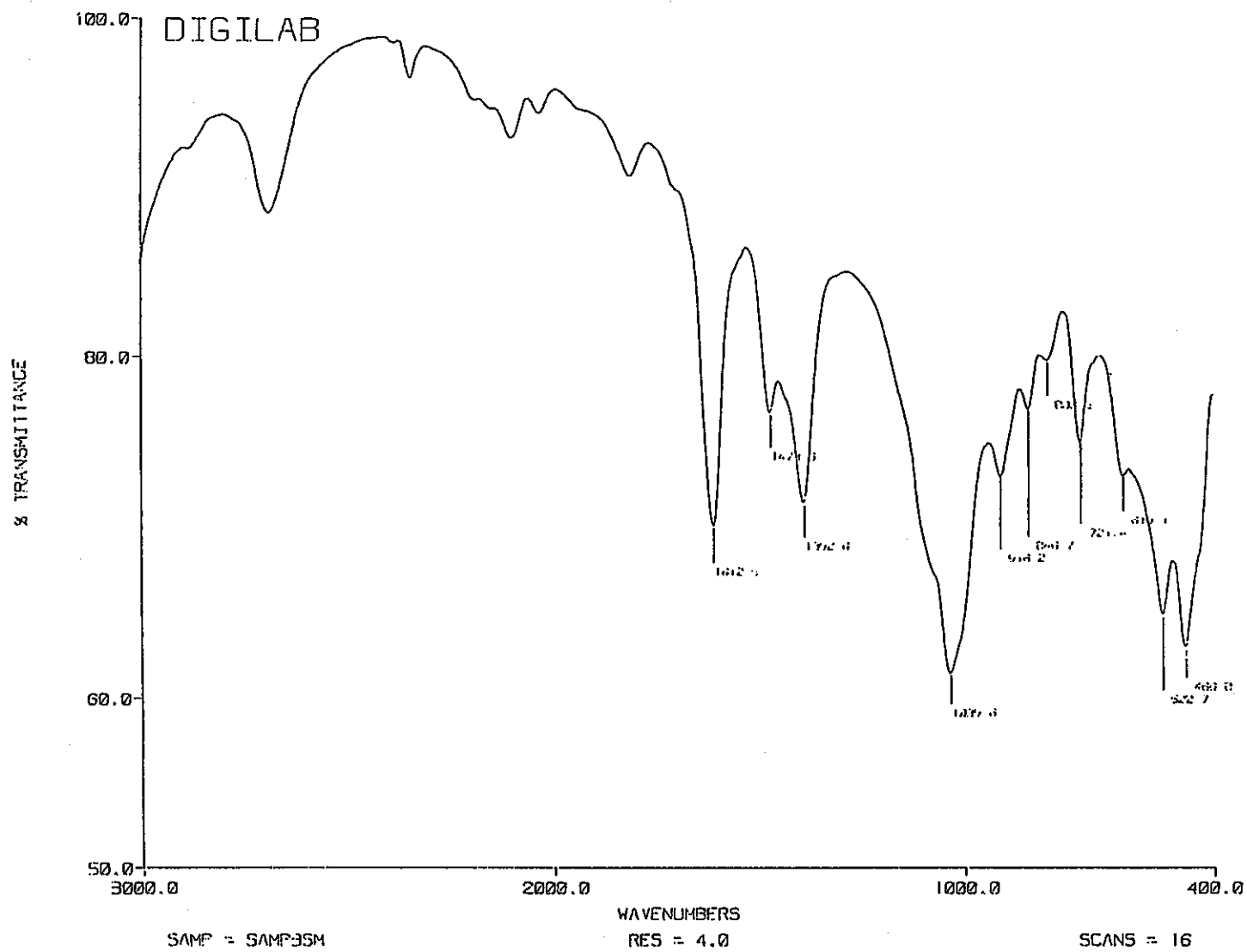


図 3-8 Sample 3 の IR スペクトル

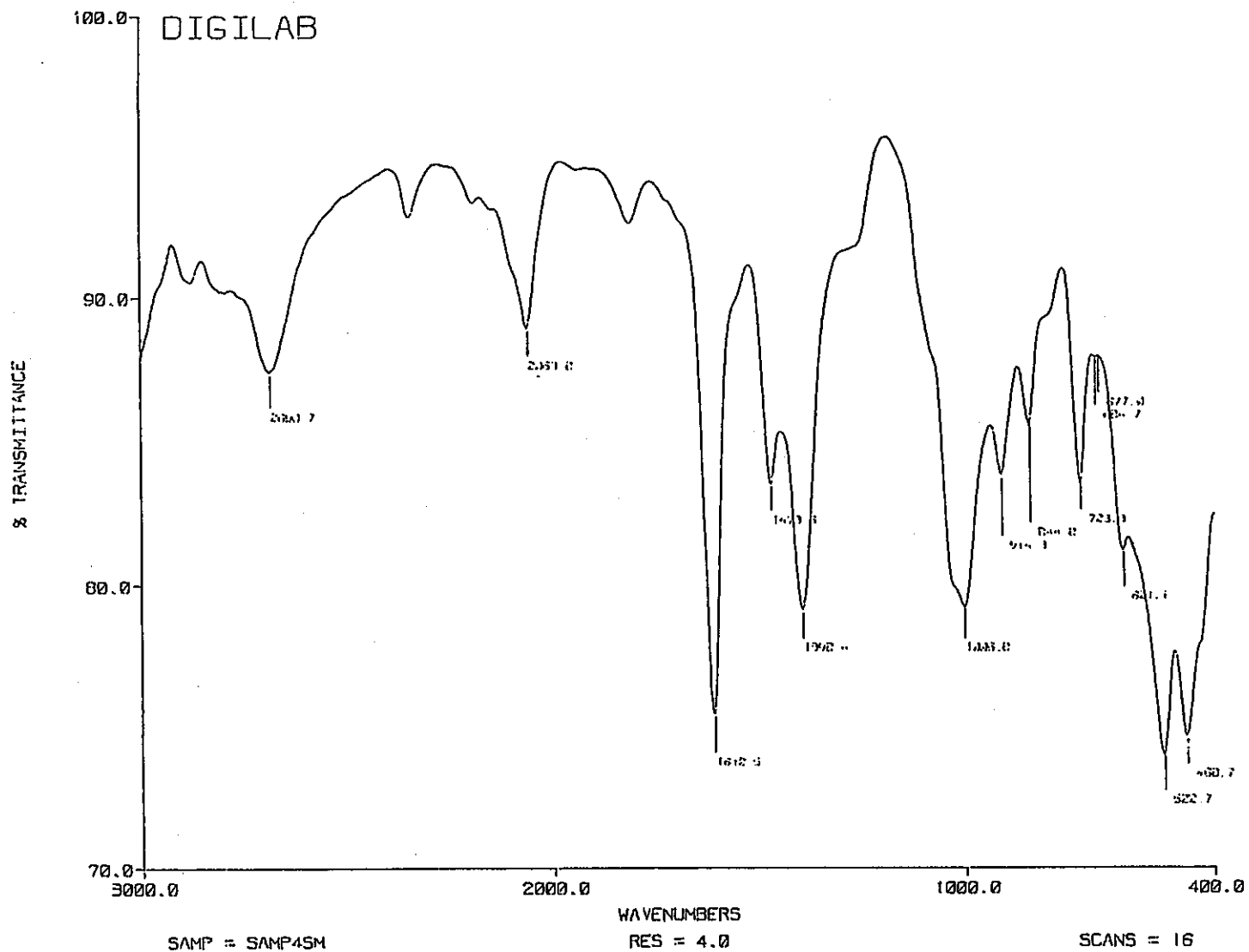


図3-9 Sample 4のIRスペクトル

表3-3のデータを比較すると、Sample 1と2は銀チオ尿素錯体の吸収とほぼ一致しているが、Sample 3と4では、吸収がチオ尿素のそれにシフトする傾向があることがわかる。このことは、水で洗浄した吸着材においては、銀は含浸させた銀チオ尿素錯体と同様の形態でモンモリロナイト中に存在するが、チオ尿素溶液で洗浄した吸着材では、銀チオ尿素錯体が形態変化したことを示唆している。錯形成の平衡論からは、水で洗浄した場合、フリーのチオ尿素が溶離されることにより低配位錯体に変化するはずである。それに対し、チオ尿素溶液で洗浄した場合はその様な変化は抑えられるはずである。しかし、IR測定の結果は、水洗浄した吸着材において銀が $[Ag(tu)_3]NO_3$ として存在していることを示唆しており、洗浄により変色することと矛盾する。ただし、水洗浄によりチオ尿素が溶離することにより、銀錯体の一部が加水分解する可能性がある。この場合乾燥により銀の酸化物が形成される。銀酸化物の吸収は $400\sim 4,000\text{cm}^{-1}$ の範囲では観測されないことから、見かけ上IRスペクトルに変化が見られない。銀が酸化物化された場合黒くなることから、水洗浄による変色は銀錯体の加水分解（酸化物化）に起因することも考えられる。

#### b) XRD測定

銀錯体の酸化物化の可能性を検討するため、モンモリロナイトとSample 1～4のXRD測定を行った。その結果を図3-10～-14に示す。これらの図において、銀チオ尿素錯体を含浸したモンモリロナイトと未処理のモンモリロナイトを比較すると、含浸モンモリロナイトでは、未処理モンモリロナイトにおいて観測された $2\theta = 28^\circ$ のピークが消え、かつ粘土鉱物の底面間隔の尺度となる低角度側のピーク( $2\theta = 9.26^\circ$ )がより低角度側( $2\theta = 5.0^\circ$ )にシフトすることである。このことは、銀チオ尿素錯体が含まれることにより、モンモリロナイト中の $Na^+$ イオンが交換され、かつ層間が広がることを示している。層間距離は $9.55\text{\AA}$ から約 $17\text{\AA}$ に広がったことが角度から見積られる。

次に、含浸モンモリロナイトについて比較すると、チオ尿素溶液で洗浄した方が水洗浄した場合より、層間が広がる傾向が見られる。すなわち、Sample 1では $2\theta = 5.22^\circ$ に、Sample 4では $2\theta = 4.98^\circ$ にピークが観測される。これを、層間距離で表すとそれぞれ $16.93\text{\AA}$ と $17.74\text{\AA}$ となる。また、 $2\theta = 10^\circ$  および $15^\circ$  付近に観測されるピークがSample 1と2ではブロードであるのに対し、Sample 3と4ではシャープである。これらのピークは図3-3に示す $[Ag(tu)_3]NO_3$ 錯体のXRDパターンとの比較から、モンモリロナイト層間に含浸した銀チオ尿素錯体と推定される。この帰属が正しいとすると、水洗浄した吸着材中の銀チオ尿素錯体は、チオ尿素溶液による洗浄の場合と比較してア

SAMPLE NAME: MONTMORILL  
 TARGET : Cu  
 VOL and CUR: 40KV 30mA  
 SLITS : DS 1 RS .3 SS 1  
 SCAN SPEED: 2 DEG/MIN.  
 STEP/SAMPL.: .02 DEG  
 PRESET TIME: 0 SEC  
 FILE NAME : MONT100  
 OPERATOR : GEN  
 COMMENT :

DATE: 91.02.07  
 SMOOTHING NO.: 13  
 THRESH. INTEN.: 180 CPS  
 2nd DERIV.: 606 CPS/(DEGxDEG)  
 WIDTH: .11 DEG  
 B.G. (SAMP.): 32  
 B.G. (CYCLE): 32  
 OUTPUT FILE :

Sample Name : MONTMORILL

No.	Th	2 $\theta$	INTEN.	WIDTH	I/I <sub>0</sub>
1	11	11.0	100	0.4	1.0
2	11	11.5	80	0.4	0.8
3	11	12.0	60	0.4	0.6
4	11	12.5	40	0.4	0.4
5	11	13.0	20	0.4	0.2
6	11	13.5	10	0.4	0.1
7	11	14.0	5	0.4	0.05
8	11	14.5	3	0.4	0.03
9	11	15.0	2	0.4	0.02
10	11	15.5	1	0.4	0.01
11	11	16.0	1	0.4	0.01
12	11	16.5	1	0.4	0.01
13	11	17.0	1	0.4	0.01
14	11	17.5	1	0.4	0.01
15	11	18.0	1	0.4	0.01
16	11	18.5	1	0.4	0.01
17	11	19.0	1	0.4	0.01
18	11	19.5	1	0.4	0.01
19	11	20.0	1	0.4	0.01
20	11	20.5	1	0.4	0.01
21	11	21.0	1	0.4	0.01
22	11	21.5	1	0.4	0.01
23	11	22.0	1	0.4	0.01
24	11	22.5	1	0.4	0.01
25	11	23.0	1	0.4	0.01
26	11	23.5	1	0.4	0.01
27	11	24.0	1	0.4	0.01
28	11	24.5	1	0.4	0.01
29	11	25.0	1	0.4	0.01
30	11	25.5	1	0.4	0.01
31	11	26.0	1	0.4	0.01
32	11	26.5	1	0.4	0.01
33	11	27.0	1	0.4	0.01
34	11	27.5	1	0.4	0.01
35	11	28.0	1	0.4	0.01
36	11	28.5	1	0.4	0.01
37	11	29.0	1	0.4	0.01
38	11	29.5	1	0.4	0.01
39	11	30.0	1	0.4	0.01
40	11	30.5	1	0.4	0.01
41	11	31.0	1	0.4	0.01
42	11	31.5	1	0.4	0.01
43	11	32.0	1	0.4	0.01
44	11	32.5	1	0.4	0.01
45	11	33.0	1	0.4	0.01
46	11	33.5	1	0.4	0.01
47	11	34.0	1	0.4	0.01
48	11	34.5	1	0.4	0.01
49	11	35.0	1	0.4	0.01
50	11	35.5	1	0.4	0.01
51	11	36.0	1	0.4	0.01
52	11	36.5	1	0.4	0.01
53	11	37.0	1	0.4	0.01
54	11	37.5	1	0.4	0.01
55	11	38.0	1	0.4	0.01
56	11	38.5	1	0.4	0.01
57	11	39.0	1	0.4	0.01
58	11	39.5	1	0.4	0.01
59	11	40.0	1	0.4	0.01
60	11	40.5	1	0.4	0.01
61	11	41.0	1	0.4	0.01
62	11	41.5	1	0.4	0.01
63	11	42.0	1	0.4	0.01
64	11	42.5	1	0.4	0.01
65	11	43.0	1	0.4	0.01
66	11	43.5	1	0.4	0.01
67	11	44.0	1	0.4	0.01
68	11	44.5	1	0.4	0.01
69	11	45.0	1	0.4	0.01
70	11	45.5	1	0.4	0.01
71	11	46.0	1	0.4	0.01
72	11	46.5	1	0.4	0.01
73	11	47.0	1	0.4	0.01
74	11	47.5	1	0.4	0.01
75	11	48.0	1	0.4	0.01
76	11	48.5	1	0.4	0.01
77	11	49.0	1	0.4	0.01
78	11	49.5	1	0.4	0.01
79	11	50.0	1	0.4	0.01
80	11	50.5	1	0.4	0.01
81	11	51.0	1	0.4	0.01
82	11	51.5	1	0.4	0.01
83	11	52.0	1	0.4	0.01
84	11	52.5	1	0.4	0.01
85	11	53.0	1	0.4	0.01
86	11	53.5	1	0.4	0.01
87	11	54.0	1	0.4	0.01
88	11	54.5	1	0.4	0.01
89	11	55.0	1	0.4	0.01
90	11	55.5	1	0.4	0.01
91	11	56.0	1	0.4	0.01
92	11	56.5	1	0.4	0.01
93	11	57.0	1	0.4	0.01
94	11	57.5	1	0.4	0.01
95	11	58.0	1	0.4	0.01
96	11	58.5	1	0.4	0.01
97	11	59.0	1	0.4	0.01
98	11	59.5	1	0.4	0.01
99	11	60.0	1	0.4	0.01
100	11	60.5	1	0.4	0.01

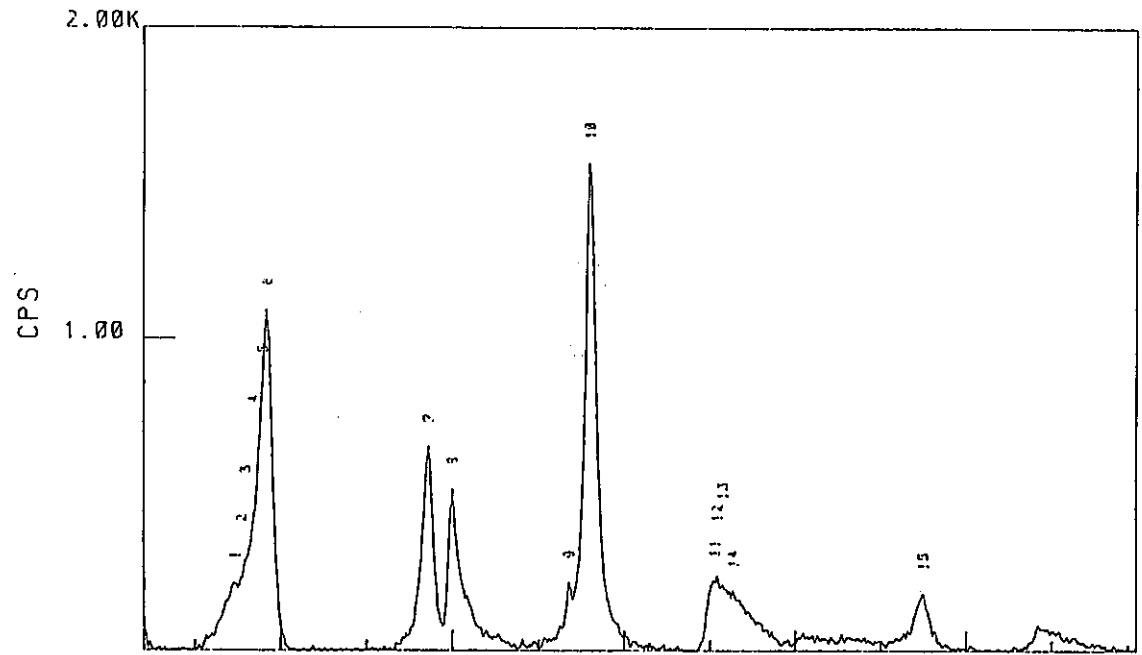


図3-10 モンモリロナイトのXRDパターン

SAMPLE NAME: 24HR SAMP1  
 TARGET : Cu  
 VOL and CUR: 40KV 30mA  
 SLITS : DS 1 RS .3 SS 1  
 SCAN SPEED: 4 DEG/MIN.  
 STEP/SAMPL.: .02 DEG  
 PRESET TIME: 0 SEC  
 FILE NAME : SAM1100  
 OPERATOR : GEN  
 COMMENT :

DATE: 91.11.11

SMOOTHING NO.: 13  
 THRESH. INTEN.: 194 CPS  
 2nd DERIV.: 606 CPS/(DEGxDEG)  
 WIDTH: .11 DEG  
 B.G. (SAMP.): 32  
 B.G. (CYCLE): 32  
 OUTPUT FILE :

No.	2-Theta	INTEN.	d	WIDTH I/I
1	5.22	892	16.915	.22
2	5.56	647	15.882	.27
3	19.78	529	4.484	.48

Sample Name : 24HR SAMP1

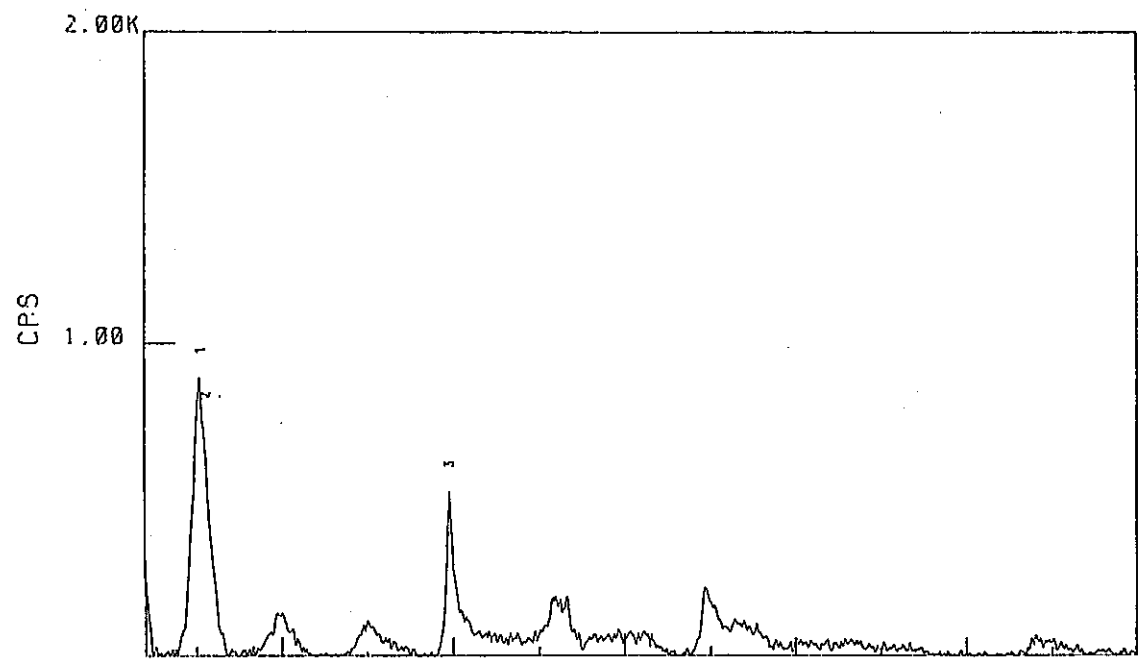


図 3-11 Sample 1 の XRD パターン

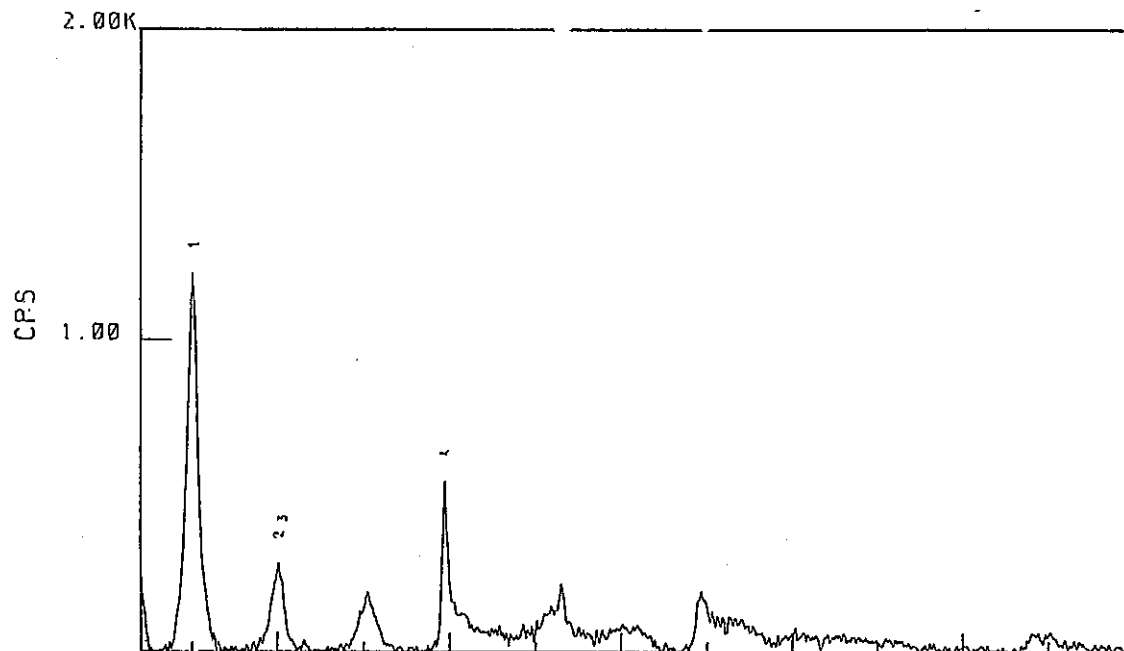
SAMPLE NAME: 68HR SAMP2  
 TARGET : Cu  
 VOL and CUR: 40KV 30mA  
 SLITS : DS 1 RS .3 SS 1  
 SCAN SPEED: 4 DEG/MIN.  
 STEP/SAMPL.: .02 DEG  
 PRESET TIME: 0 SEC  
 FILE NAME : SAM2100  
 OPERATOR : GEN  
 COMMENT :

DATE: 91.11.11

SMOOTHING NO.: 13  
 THRESH. INTEN.: 194 CPS  
 2nd DERIV.: 606 CPS/(DEGxDEG)  
 WIDTH: .11 DEG  
 B.G. (SAMP.) : 32  
 B.G. (CYCLE) : 32  
 OUTPUT FILE :

No.	2-Theta	INTEN.	d	WIDTH	I/I <sub>0</sub>
1	5.088	1220	17.381	.9	100
2	10.066	282	8.785	.3	23
3	10.728	234	8.598	.27	18
4	19.74	546	4.493	.48	45

Sample Name : 68HR SAMP2



☒ 3-12 Sample 2 の XRD パターン

SAMPLE NAME: 81HR SAMP3  
 TARGET : Cu  
 VOL and CUR: 40KV 30mA  
 SLITS : DS 1 RS .3 SS 1  
 SCAN SPEED: 4 DEG/MIN.  
 STEP/SAMPL.: .02 DEG  
 PRESET TIME: 0 SEC  
 FILE NAME : SAM3100  
 OPERATOR : GEN  
 COMMENT :

DATE: 91.11.14  
 SMOOTHING NO.: 13  
 THRESH. INTEN.: 186 CPS  
 2nd DERIV.: 606 CPS/(DEGxDEG)  
 WIDTH: .11 DEG  
 B.G. (SAMP.): 32  
 B.G. (CYCLE): 32  
 OUTPUT FILE :

No.	2 <sup>nd</sup> Deriv.	1 <sup>st</sup> Deriv.	INTEN.	d	WIDTH	I <sub>1</sub> /I <sub>0</sub>
1	224	224	185	0.00	0.00	1.00
2	224	224	185	0.00	0.00	1.00
3	224	224	185	0.00	0.00	1.00
4	224	224	185	0.00	0.00	1.00
5	224	224	185	0.00	0.00	1.00

Sample Name : 81HR SAMP3

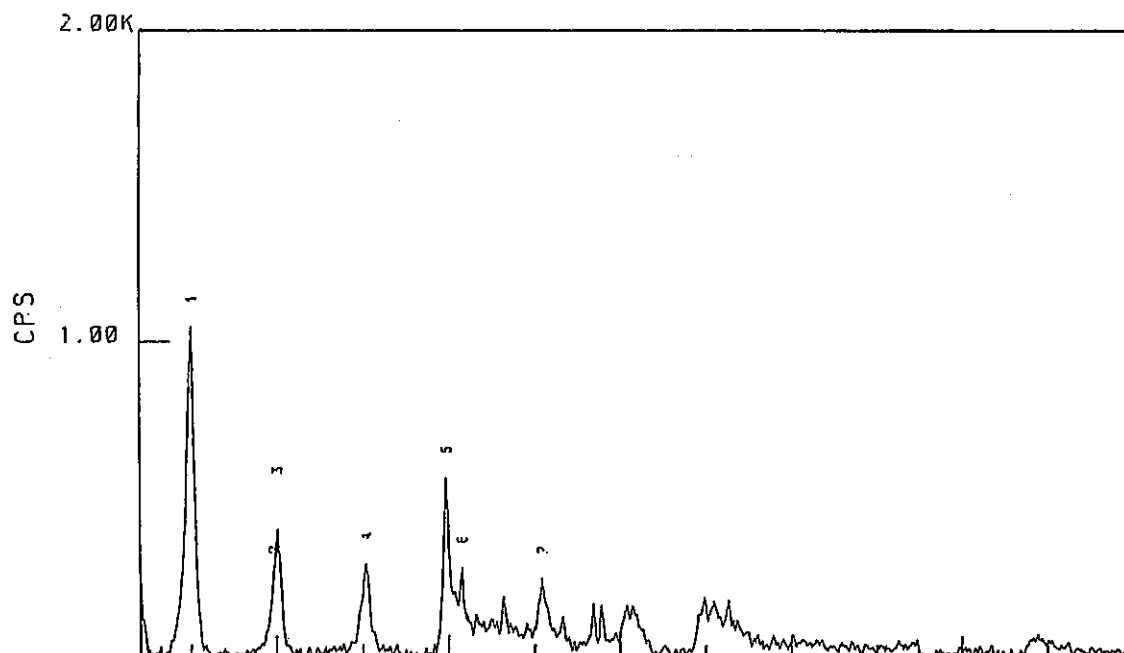


図3-13 Sample 3のXRDパターン



SAMPLE NAME: TU SAMPLE4  
 TARGET : Cu  
 VOL and CUR: 40KV 30mA  
 SLITS : DS 1 RS .3 SS 1  
 SCAN SPEED: 4 DEG/MIN.  
 STEP/SAMPL.: .02 DEG  
 PRESET TIME: 0 SEC  
 FILE NAME : SAM4100  
 OPERATOR : GEN  
 COMMENT :

DATE: 91.12.12  
 SMOOTHING NO.: 13  
 THRESH. INTEN.: 189 CPS  
 2nd DERIV.: 606 CPS/(DEGxDEG)  
 WIDTH: .11 DEG  
 B.G. (SAMP.): 32  
 B.G. (CYCLE): 32  
 OUTPUT FILE :

No.	2-Theta	INTEN.	d	WIDTH	I/I <sub>1</sub>
1	4.779	7352	18.7706	.57	100
2	4.902	1269	17.735	.57	16.6
3	10.044	4067	8.822	.63	55.2
4	15.044	2067	5.885	.51	27.8
5	19.766	555	4.489	.51	11.1
6	25.42	250	3.501	.33	4.4

Sample Name : TU SAMPLE4

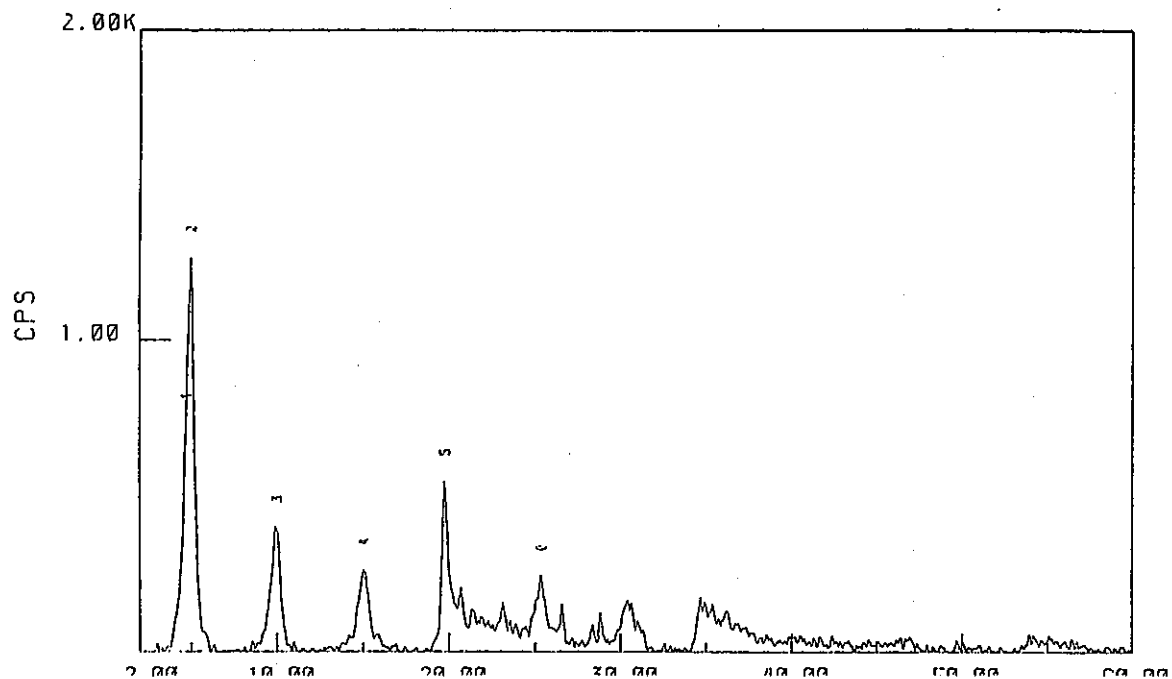


図 3-14 Sample 4 の XRD パターン

モルファス状であると考えられる。あるいは、黒く変色したことに起因するとも考えられる。

黒色への変化が銀の酸化物の生成によるか調べるため、Sample 1のXRDパターンとNISTのデータを比較した。その結果を図3-15に示す。これより、金属銀や $\text{Ag}_2\text{O}$ は生成してないと思われる。しかし、生成量が少ない場合は、XRD測定で観測されないことから断定はできない。また、完全に酸化物化してない場合は、XRDの吸収は観測されないことから、加水分解種のままで存在している可能性も否定できない。

#### c) ESCA測定

水洗浄による色の変化が、銀チオ尿素錯体の酸化物化であるか調べるため、化合物の結合状態に関する情報を得る上で有効な光電子分光法 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA) により黒く変色した銀チオ尿素錯体とSample 4を測定した。用いた装置は島津製作所製ESCA 850である。測定結果を図3-16と3-17にそれぞれ示す。これより、370eV付近に銀化合物によるピークが微かに観測される。それぞれのピークを拡大した図が3-18と3-19である。銀の $3d_{5/2}$ 準位の電子の結合エネルギー (367.9eV) を基準とすると、変色銀チオ尿素錯体では0.6eV、Sample 4では1.1eV高エネルギー側にシフトしていることがわかる。銀の酸化物 $\text{Ag}_2\text{O}$ と $\text{AgO}$ についての同様の値はそれぞれ0.3eVと0.2eVであることが知られている。これらESCAのデータからは、銀の酸化物は生成していないように思われる。

ところで、銀金属のオーজে電子スペクトルは901.4eVに観測されることが知られている。図3-16においてもピークが見られる。この拡大図を3-20に示す。これより、903.7eVと金属銀を基準にして2.3eV高エネルギー側にシフトしていることがわかる。このことから、金属銀は生成していないと結論される。また、銀の酸化物については、 $\text{Ag}_2\text{O}$ と $\text{AgO}$ でそれぞれ0.5eVと1.9eV高エネルギー側にシフトすることが知られていることから、銀チオ尿素錯体の分解生成物が $\text{Ag}_2\text{O}$ や $\text{AgO}$ ではないことが示唆される。ただし、スペクトルの強度が小さいことから、シフト値が正確でなく、今後生成量の多い試料を用い、より詳細に検討する必要がある。

以上、IR、XRD、ESCAを用い銀チオ尿素錯体含浸モンモリロナイト中の銀化合物について検討したが、モンモリロナイト中の銀化合物としては、主要成分が $[\text{Ag}(\text{tu})_3]\text{NO}_3$ であり、黒く変色したのは一部が加水分解し、酸化物化したためと考えられる。

\*\*\* RESULTS OF 2nd SEARCH MATCH \*\*\*

Sample Name : 24HR SAMP11 File name : SAM1100 )

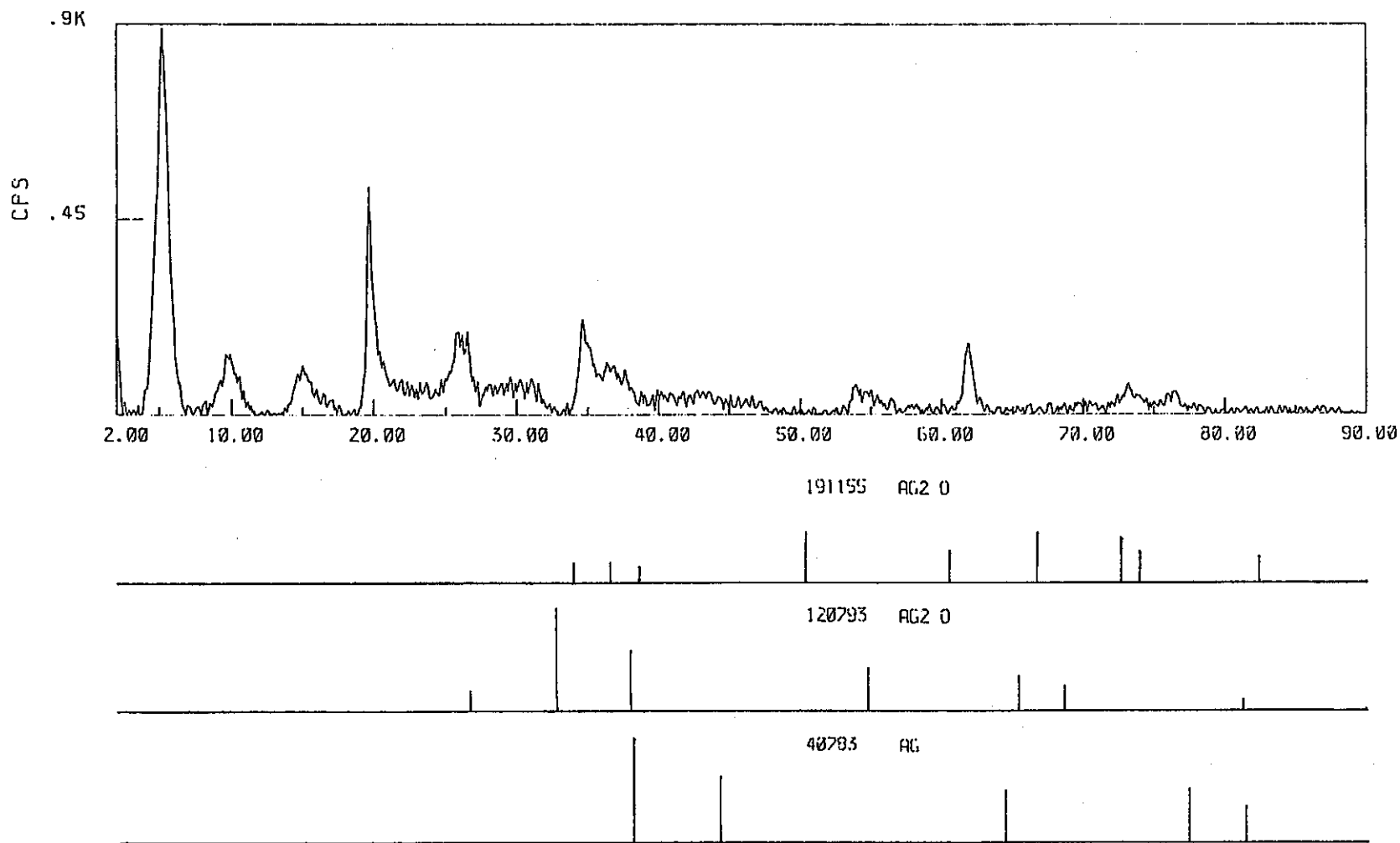
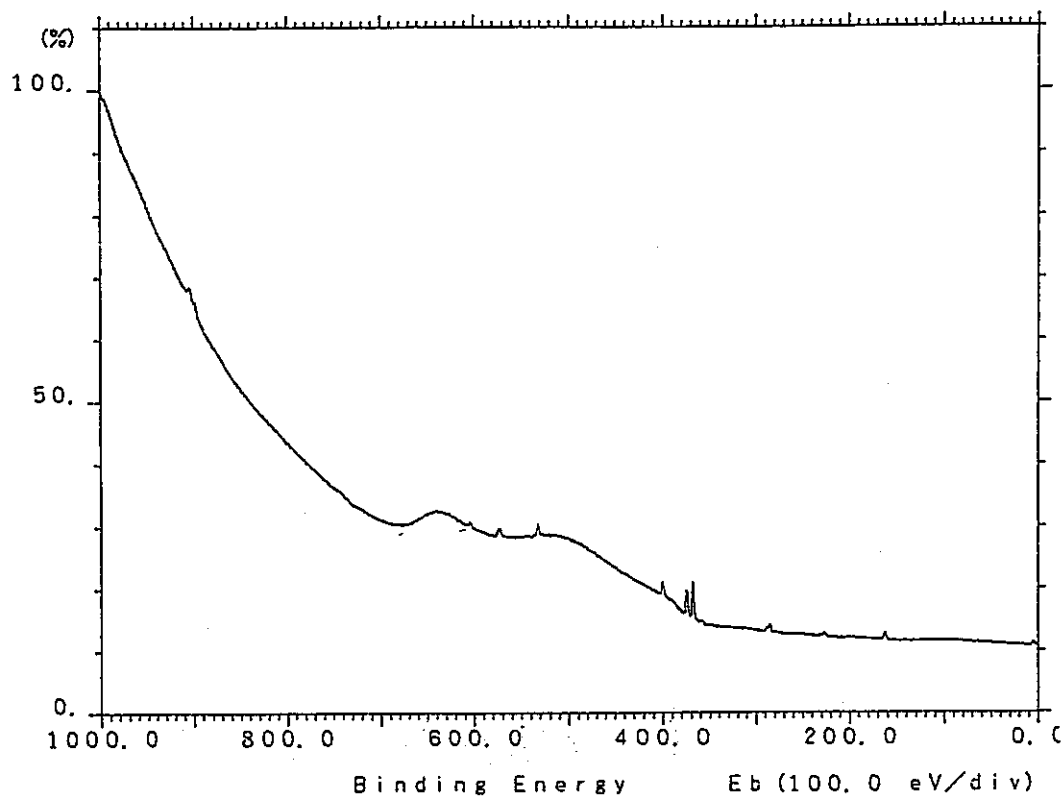


図3-15 Sample 1 の X R D パターンの自動検索

MAXCPS [ 40235.0]

Date 1992-02-02

Time 17:00



Mode [ ESCA ] (Mg)  
 Sample No. [ 71 ]  
 Sample Name [ ]  
 Scan No. [ 50 ]  
 Element [ Wide ]

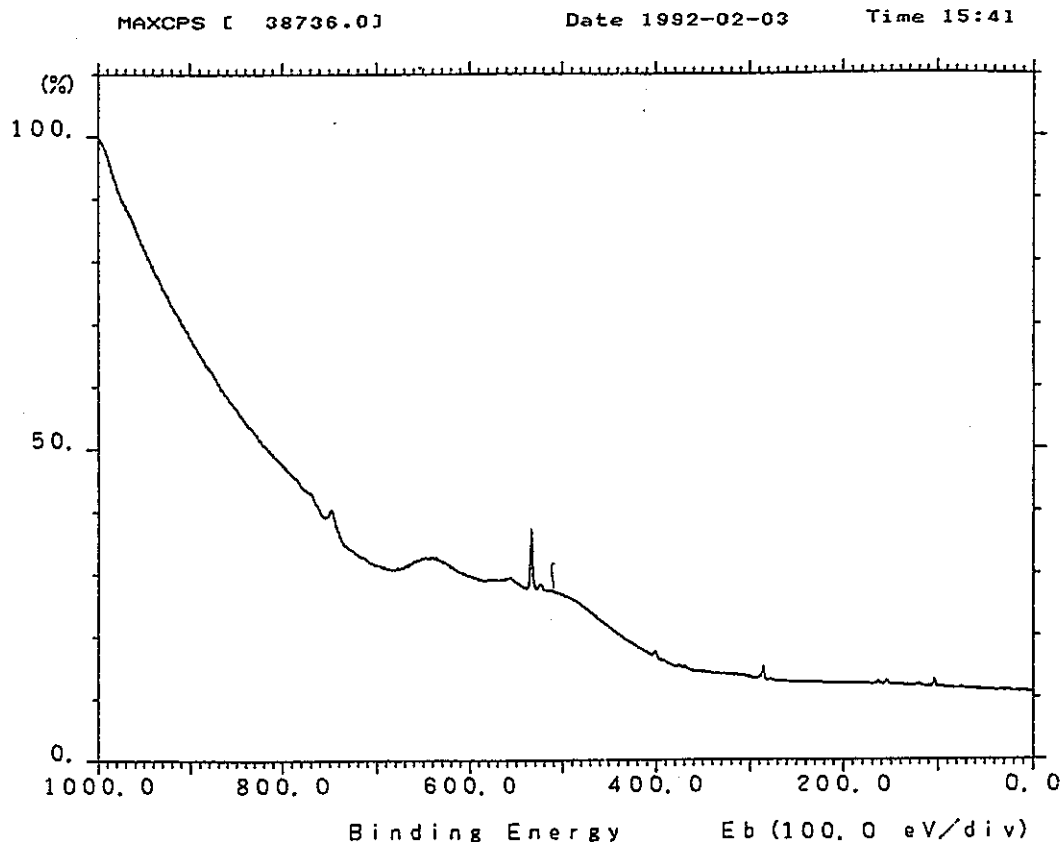
Start : 1000.00 eV      Repeat Times : 30/ 30  
 Stop : 0.00 eV      Sensitivity : 1.00  
 Step : 0.50 eV      Charge Shift : 0.00 eV  
 Sampling Times : 200 ms

Smoothing Points : 0 (0)      Differential Points : 0  
 BG Start : 0.00 eV      Deconvolution Times : 0  
 Stop : 0.00 eV      Function : 0.00  
 Mode : 0      H. Width : 0.00  
 Satellite : No      Asymmetry : 0.00

Peak Position :	1000.00 eV	Corrected	1000.00 eV
Height :	40235.00 cps		40235.00 cps
H.W. :	0.00 eV		0.00 eV
Area :	0.00 cps.eV		0.00 cps.eV

Shift : 0.00 eV  
 Base : 0.00 cps  
 Fit : 0.00

図3-16 黒変銀子才尿素錯体のESCA



Mode [ ESCA ] (Mg)  
 Sample No. [ 73 ]  
 Sample Name [ 3 ]  
 Scan No. [ 50 ]  
 Element [ Wide ]

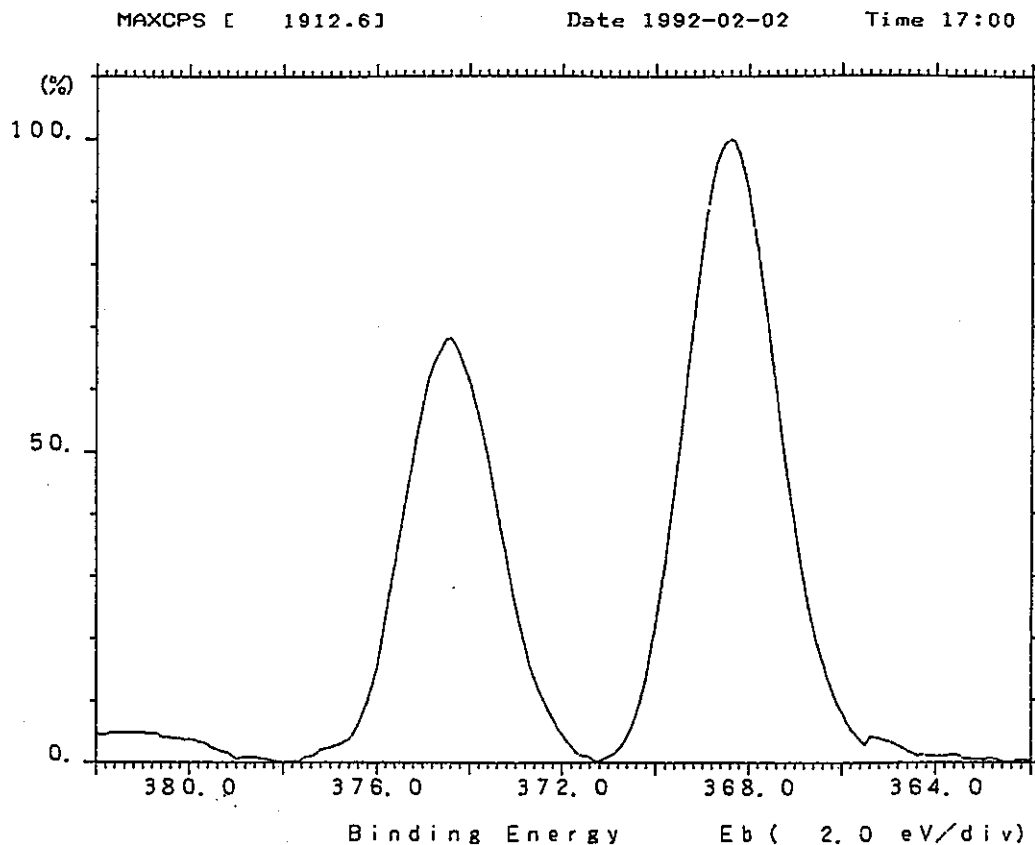
Start : 1000.00 eV      Repeat Times : 30/ 30  
 Stop : 0.00 eV      Sensitivity : 1.00  
 Step : 0.50 eV      Charge Shift : 0.00 eV  
 Sampling Times : 200 ms

Smoothing Points : 0 (0)      Differential Points : 0  
 BG Start : 0.00 eV      Deconvolution Times : 0  
 Stop : 0.00 eV      Function : 0.00  
 Mode : 0      H. Width : 0.00  
 Satellite : No      Asymmetry : 0.00

Peak Position :	1000.00 eV	Corrected	1000.00 eV
Height :	38736.00 cps		38736.00 cps
H.W. :	0.00 eV		0.00 eV
Area :	0.00 cps.eV		0.00 cps.eV

Shift : 0.00 eV  
 Base : 0.00 cps  
 Fit : 0.00

☒ 3-17 Sample 4 の ESCA



Mode [ ESCA ] (Mg)  
 Sample No. [ 71 ]  
 Sample Name [ ]  
 Scan No. [ 2 ]  
 Element [ Ag 3d ]

Start : 382.00 eV      Repeat Times : 30 / 30  
 Stop : 362.00 eV      Sensitivity : 18.10  
 Step : 0.10 eV      Charge Shift : 0.00 eV  
 Sampling Times : 200 ms

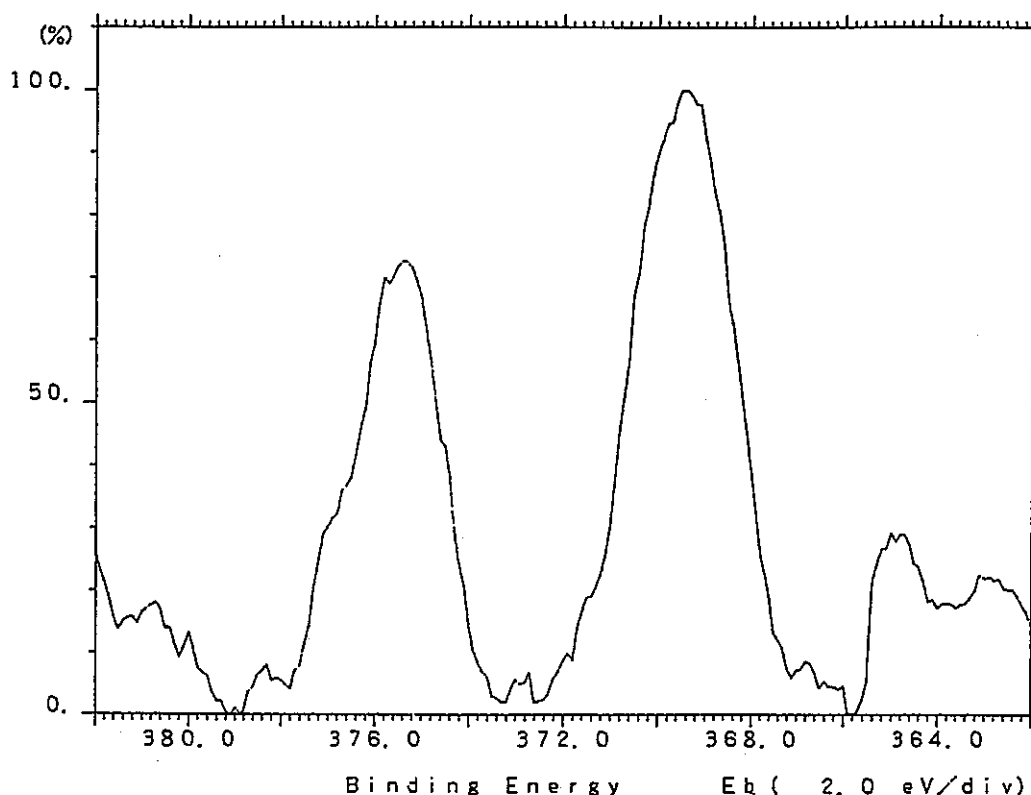
Smoothing Points : 15 (1)      Differential Points : 0  
 BG Start : 378.00 eV      Deconvolution Times : 0  
     Stop : 362.50 eV      Function : 0.00  
     Mode : 2      H. Width : 0.00  
 Satellite : Yes      Asymmetry : 0.00

Peak Position :	368.40 eV	Corrected	368.40 eV
Height :	1912.56 cps		105.67 cps
H.W. :	2.26 eV		2.26 eV
Area :	7889.32 cps.eV		435.87 cps.eV

Shift : 0.00 eV  
 Base : 0.00 cps  
 Fit : 0.00

図3-18 黒変銀子才尿素錯体のESCA拡大図

MAXCPS [ 291.6 ] Date 1992-02-03 Time 15:41



Mode [ ESCA ] (Mg)  
 Sample No. [ 73 ]  
 Sample Name [ 3 ]  
 Scan No. [ 2 ]  
 Element [ Ag 3d ]

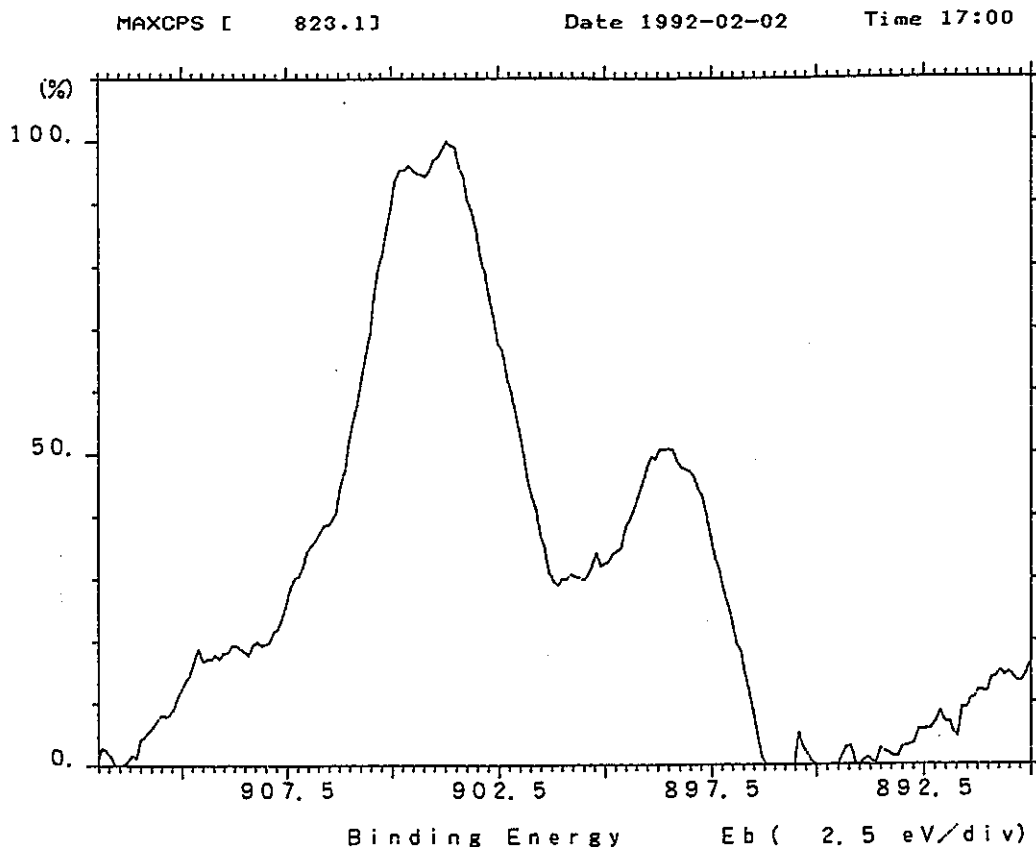
Start : 382.00 eV Repeat Times : 30 / 30  
 Stop : 362.00 eV Sensitivity : 18.10  
 Step : 0.10 eV Charge Shift : 0.00 eV  
 Sampling Times : 200 ms

Smoothing Points : 15 (1) Differential Points : 0  
 BG Start : 379.10 eV Deconvolution Times : 0  
 Stop : 365.80 eV Function : 0.00  
 Mode : 2 H. Width : 0.00  
 Satellite : Yes Asymmetry : 0.00

Peak Position :	369.40 eV	Corrected	369.40 eV
Height :	291.64 cps		16.11 cps
H.W. :	2.53 eV		2.53 eV
Area :	1306.45 cps.eV		72.18 cps.eV

Shift : 0.00 eV  
 Base : 0.00 cps  
 Fit : 0.00

図3-19 Sample 4 の ESCA 拡大図



Mode [ ESCA ] (Mg)  
 Sample No. [ 71 ]  
 Sample Name [ ]  
 Scan No. [ 3 ]  
 Element [ Ag MNN ]

Start	: 912.00 eV	Repeat Times	: 30 / 30
Stop	: 890.00 eV	Sensitivity	: 1.00
Step	: 0.10 eV	Charge Shift	: 0.00 eV
Sampling Times	: 200 ms		

Smoothing Points	: 15 (1)	Differential Points	: 0
BG Start	: 911.60 eV	Deconvolution Times	: 0
Stop	: 894.00 eV	Function	: 0.00
Mode	: 2	H. Width	: 0.00
Satellite	: Yes	Asymmetry	: 0.00

Peak Position	: 903.70 eV	Corrected	: 903.70 eV
Height	: 823.09 cps		: 823.09 cps
H.W.	: 4.14 eV		: 4.14 eV
Area	: 5224.78 cps.eV		: 5224.78 cps.eV

Shift : 0.00 eV  
 Base : 0.00 cps  
 Fit : 0.00

図3-20 黒変銀チオ尿素錯体のオージェ電子スペクトル拡大図



### 3.3 吸着材の安定性

3.2で作製したサンプルについて、吸着材からの銀イオンの溶出性を検討することにより、吸着材の安定性を評価した。

#### 3.3.1 バッチ試験

本試験では、3.2の吸着材の調製において、モンモリロナイトと銀チオ尿素錯体水溶液との混合し、一定時間暗所に放置した後に得られる上澄液と各洗浄液（100ml）を試験溶液とし、溶液中に含まれる銀濃度をICPにより測定した。その結果を表3-4に示す。

表3-4 ICPの測定結果

	[Ag <sup>+</sup> ] /M			
	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
上澄液	0.0174	0.0174	0.0359	0.0422
1回洗浄	0.0061	0.0069	0.0096	0.0107
2回洗浄	0.0014	0.0020	0.0018	0.0019
3回洗浄			0.0007	

以上の結果より、モンモリロナイト中には調製された銀チオ尿素錯体の30%以上が存在すると考えられる。ただし、3.2でも述べたように、水洗浄の場合変色することから、モンモリロナイト中で銀化合物がすべて[Ag(tu)<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub>として存在しているか疑わしい。

#### 3.3.2 カラム試験

##### a) 試験方法

本試験に用いた装置を図3-21に示す。3.2で準備したSample 4を0.1g充填したカラムに流速1.5ml/minで蒸留水を流し、10分毎にフラクシオンコレクターにてカラムを通過した後の溶液をサンプリングした。各溶液中に含まれる銀濃度をICPにて測定した。

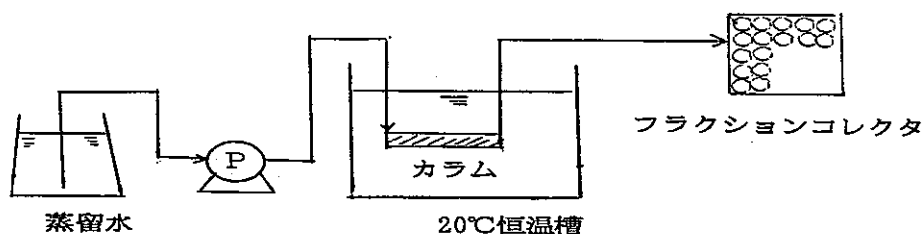


図3-21 カラム試験装置

## b) 試験結果

表3-5に試験結果を示す。これより、初期には比較的多くモンモリロナイトから溶出するが、一定時間蒸留水を流すと溶出量は一定となることがわかる。このことから、大量の水に絶えず接触しない場合は、銀チオ尿素錯体はモンモリロナイト中に安定に存在しうると考えられる。ただし、移動する地下水に長時間浸漬された場合、添着された銀チオ尿素錯体が徐々に溶出してしまふことが予想される。

また、カラム試験後のサンプルは、バッチ試験の場合と同様黒色に変色した。この理由として、蒸留水とともにチオ尿素が流出してしまい、 $[Ag(tu)_3]NO_3$ 錯体から他の銀化合物に変化したためと考えられる。その化合物として、ESCA測定結果において述べたように銀の加水分解種（あるいは酸化物）が考えられるが、現在のところ確認されていない。

表3-5 カラム試験結果

サンプル時間 (min)	積算流量 (ml)	銀濃度 (ppm)
0~10	15	6.88
10~20	30	0.0560
20~30	45	0.0525
30~40	90	0.0357
60~70	105	0.0301
140~150	225	0.0268
180~190	285	0.0250
240~250	375	0.0235
390~400	600	0.0240
990~1000	1500	0.0223

## 3.4 1-イオン吸着試験

## 3.4.1 低濃度（トレーサー量）系

## a) 試験方法

吸着材（0.1g）にトレーサー量の $^{125}I$ を含む模擬地下水または蒸留水（10ml）を加え、一定時間振とうした後、限外ろ過法で固・液相を分離した。ろ液の放射能と最初加えたトレーサー溶液の放射能と比較することにより、放射性ヨウ素の吸着率を求めた。

## b) 吸着材

本試験に用いた吸着材は、3.2において調製した洗浄済み銀チオ尿素錯体添着モンモリロナイトと未洗浄のものである。

No.1 : 未洗浄銀チオ尿素錯体添着モンモリロナイト

No.2 : 洗浄銀チオ尿素錯体添着モンモリロナイト—Sample 1

No.3 : 洗浄銀チオ尿素錯体添着モンモリロナイト—Sample 2

No.4 : 洗浄銀チオ尿素錯体添着モンモリロナイト—Sample 3

## c) 模擬地下水

本試験に用いた模擬地下水は、報告書 (PNC SJ 4262 90-001) において用いた方法により調製された。すなわち、10ℓの蒸留水に次に示す化合物を加え、一定時間放置した後、0.8μmのフィルターでろ過して得られた溶液である。

① $\text{Na}_2\text{HCO}_3$	5.415 g / ℓ
② $\text{CaCO}_3$	499 mg / ℓ
③ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	418 mg / ℓ
④ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	145 mg / ℓ
⑤ $\text{SiO}_2$	100 mg / ℓ
⑥ $\text{KCl}$	33.5 mg / ℓ
⑦ $\text{NaF}$	22.1 mg / ℓ
⑧ $\text{Na}_2\text{SO}_4$	14.8 mg / ℓ
⑨ $\text{KBr}$	7.45 mg / ℓ

## d) 試験結果

試験結果を表3-6にまとめて示す。

表3-6  $\text{I}^-$  吸着試験結果 (トレーサー量)

吸着材	溶液	吸着率 (%)	logRd
No. 1	地下水 (pH=8.5)	94.5	3.24
No. 1	蒸留水 (pH=7.6)	99.6	4.43
No. 2	蒸留水 (pH=7.4)	99.3	4.15
No. 3	蒸留水 (pH=7.0)	99.2	4.12
No. 4	蒸留水 (pH=8.2)	39.6	1.82

## 3.4.2 高濃度系

## a) 試験方法

吸着材 (0.1 g) に  $10^{-3}$  M の  $I^{-}$  イオンを含む水溶液 (10 ml) を加え、 $20^{\circ}\text{C}$  に保たれた恒温槽において一定時間振とうした後、 $0.45\mu\text{m}$  のフィルターでろ過し、そのろ液中の  $I^{-}$  イオン濃度を液体クロマト法により測定した。そして、下式により吸着率を求めた。

$$\text{吸着率 (\%)} = \frac{(\text{試験溶液中 } I^{-} \text{濃度}) - (\text{ろ液中 } I^{-} \text{濃度})}{(\text{試験溶液中 } I^{-} \text{濃度})} \times 100$$

## b) 吸着材

本試験に用いた吸着材は、3.2 で調整された Sample 4 (チオ尿素水溶液で洗浄された銀チオ尿素錯体添着モンモリロナイト) である。

## c) 試験結果

浸漬時間を変えて吸着率を測定した。その結果を表 3-7 に示す。

表 3-7  $I^{-}$  吸着試験結果 ( $10^{-3}$  M 系)

浸漬時間	吸着率 (%)	吸着量 (mol/g)
1 min	41.6	$4.16 \times 10^{-5}$
10 min	53.6	5.36
60 min	53.0	5.30
24 hr	55.0	5.50
90 hr	52.2	5.22

## 3.4.3 吸着試験後の試料の IR および XRD 測定

洗浄処理を施していない吸着材およびチオ尿素水溶液で洗浄処理した吸着材の吸着試験後の試料の IR スペクトルを図 3-22 と -23 に示す。銀チオ尿素錯体添着モンモリロナイトの IR スペクトル (図 3-6 ~ -9) と比較して特徴的なことは、 $C=S$  stretching に対応する吸収が観測されないか強度が小さくなることである。この原因としては、モンモリロナイト中の銀チオ尿素錯体からの配位子であるチオ尿素の解離、他の錯体の形成、KI 水溶液に浸漬されたことによる銀チオ尿素錯体の溶出が挙げられる。

しかし、本吸着材が  $I^{-}$  イオンを吸着することは確かであり、吸着材と  $I^{-}$  イオンとは何等かの interaction を起こしているか、化合物を形成していると考えられる。

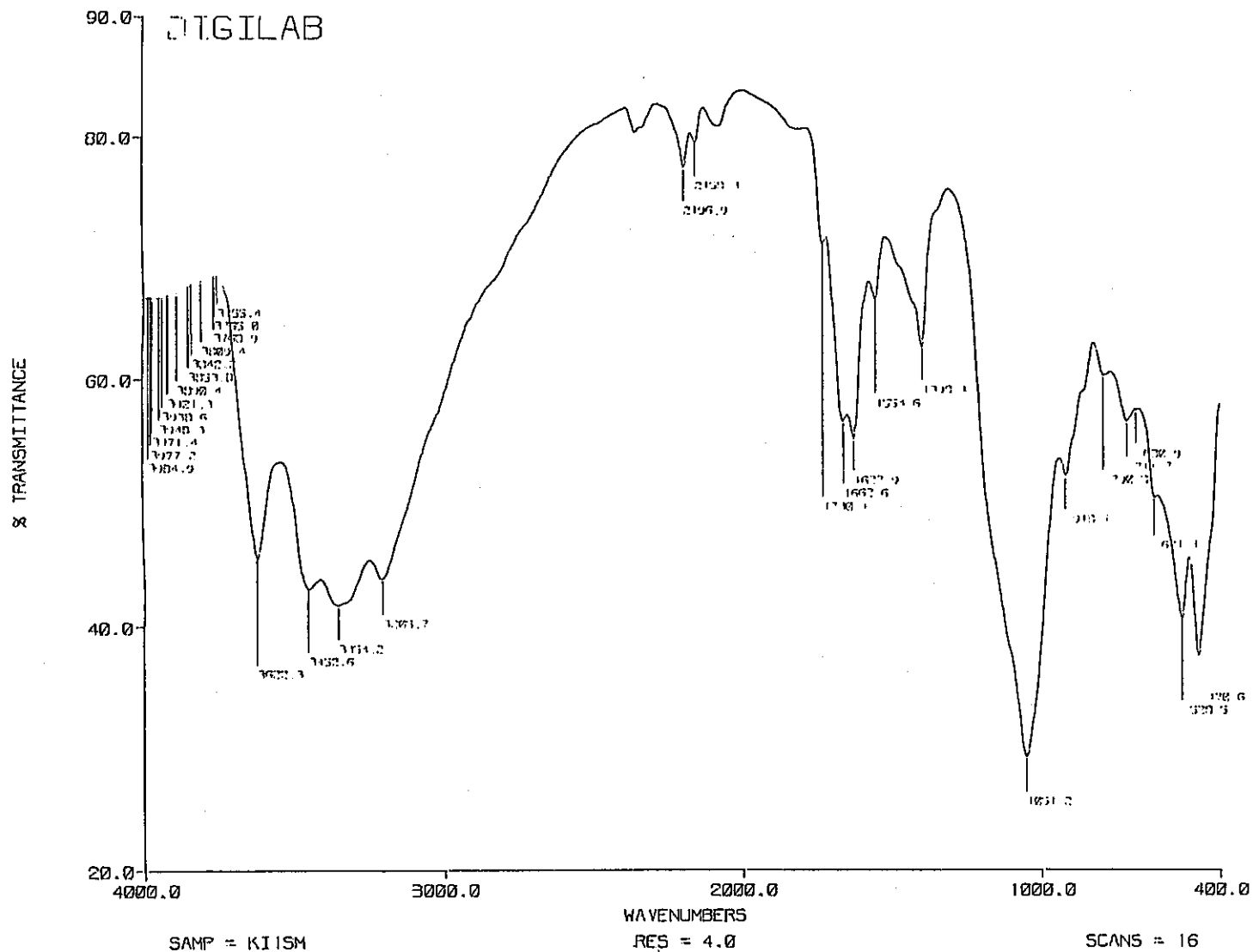


図 3-22 チオ尿素水溶液洗浄処理吸着材（吸着試験後）の IR スペクトル

TUE FEB 18 14:57:39 1992

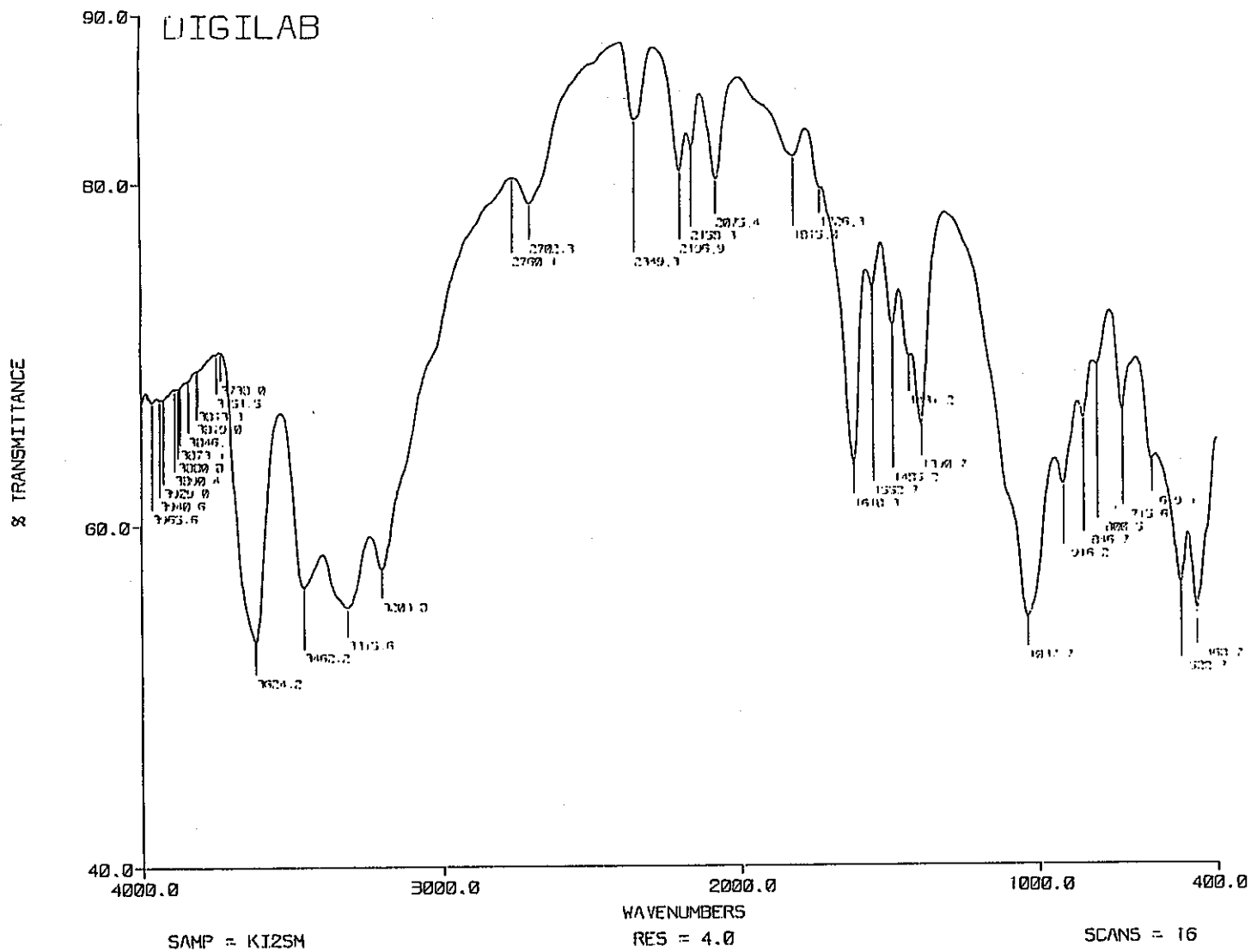


図 3-23 未洗浄吸着材(吸着試験後)のIRスペクトル

この点を調べるためXRD測定を行った。その結果を図3-24と-25に示す。NISTデータとの比較からは、AgIが生成されていないと言えるが、生成量が少ない場合はXRDでは検出できないことから全く否定はできない。また、Sample 1~4では $2\theta = 5^\circ$ 、 $10^\circ$ 、 $15^\circ$ 付近にsharpな吸収が観測されたが、本試料では $5^\circ$ の吸収はブロードになり、 $10^\circ$ と $15^\circ$ 付近の吸収が観測されなくなる。これは、銀チオ尿素錯体が他の化合物に変化したことによるものと思われる。しかし、その化合物がどのようなものか、IRとXRDの結果からでは特定できない。

今後、より多く吸着した試料を調製することにより、化合物の同定が可能になると考えられる。

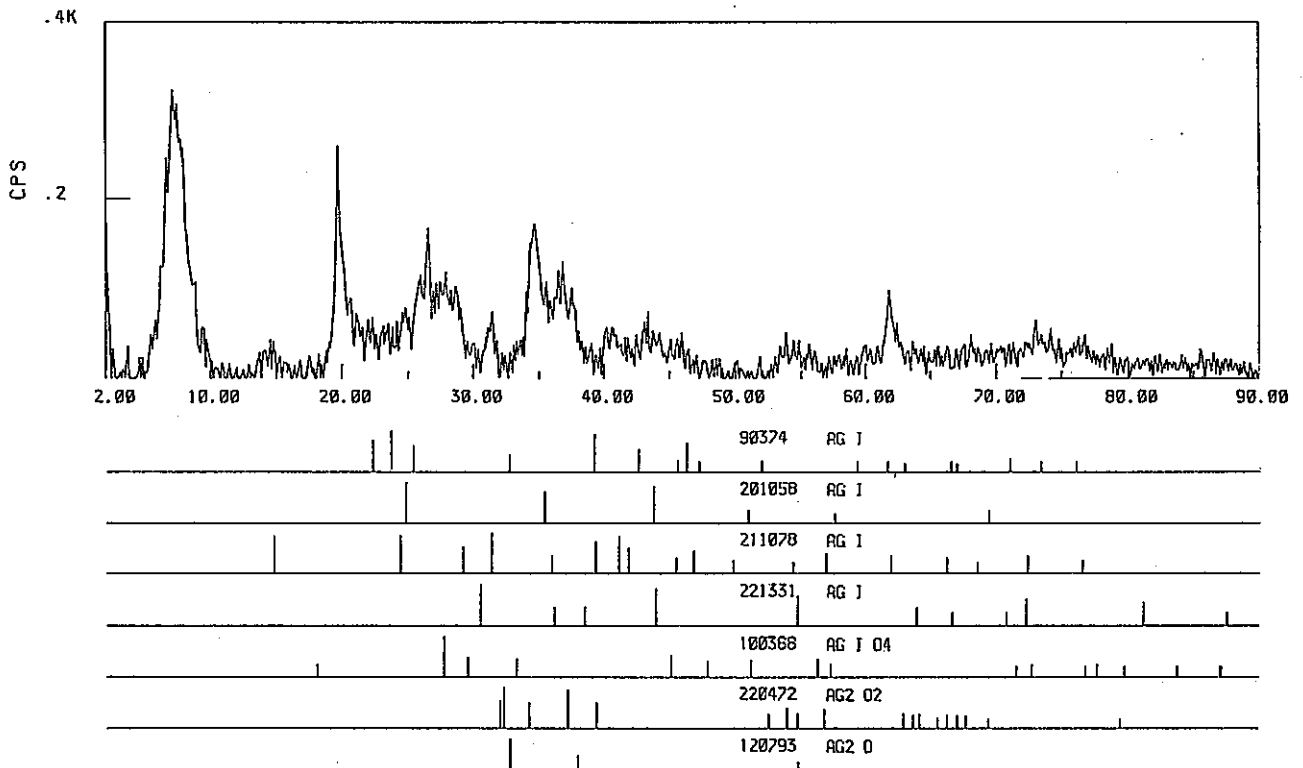


図3-24 チオ尿素水溶液洗浄処理吸着材（吸着試験後）のXRDパターン自動検索

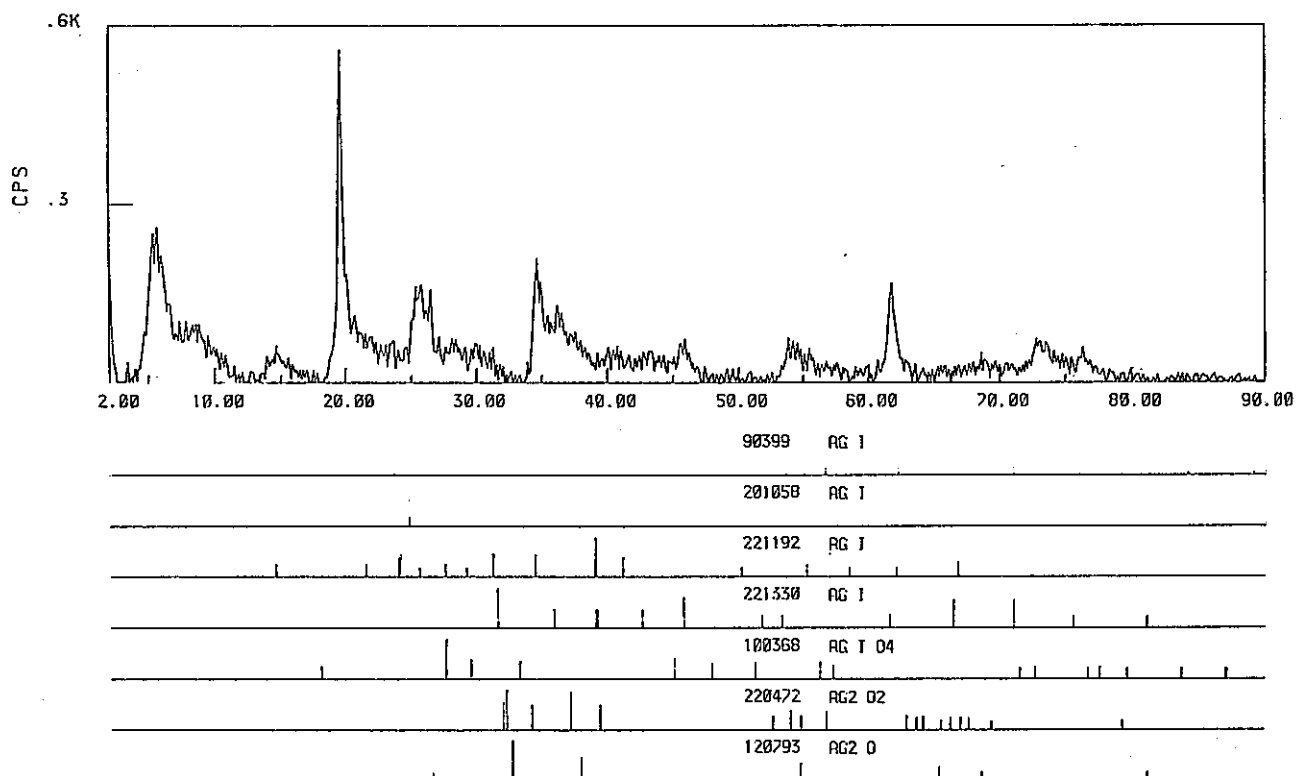


図 3-25 未洗浄吸着材（吸着試験後）の XRD パターン自動検索

### 3.5 反応機構の検討

銀チオ尿素錯体含浸モンモリロナイト吸着材は  $I^-$  イオンを効率よく吸着するが、そのような性質がどのような機構により発現するか考察する。

昨年度の報告書において、簡単にその吸着機構については、 $AgI$  や  $AgIO_3$  が形成されていないこと、 $AgI$  の溶解度積以下の濃度の  $I^-$  イオン濃度においても吸着したことから、その機構は単なる不溶性化合物の生成ではなく、モンモリロナイト層間に含浸した銀チオ尿素錯体と  $I^-$  イオンとの錯形成によると推定した。事実、 $I^-$  イオン吸着試料の  $Ag$  および  $I$  の吸着材中の分布を EPMA で測定した結果、 $Ag$  は吸着材中に均一に分布しており、 $I$  も  $Ag$  の存在する部分に多く分布することが明らかにされた。このことは、銀チオ尿素錯体と  $I^-$  イオンとの何等かの interaction があることを示唆している。

本年度は、更にその吸着機構を明らかにするため、銀チオ尿素錯体の構造やモンモリロナイト中の錯体の構造を検討するとともに、各種調製法の異なる吸着材の  $I^-$  イオン吸着率の測定および  $I^-$  イオン吸着試料中に生成された物質の同定を試みた。



その結果、生成された銀チオ尿素錯体は $[Ag(tu)_3]NO_3$ であり、モンモリロナイト中においても基本的にはこの構造が保たれていると結論された。ただし、吸着材の調製において水洗浄した場合、吸着材が黒変したが、それは水洗浄によりチオ尿素が溶離し錯体の一部が加水分解し、酸化物化したためと考えられるが、明確な証拠は得られていない。

また、 $I^-$ イオン吸着試験（表3-6と3-7）からは、水洗浄吸着材（黒変した試料）のほうがチオ尿素洗浄吸着材より優れていること、模擬地下水と蒸留水で吸着率に大きな差がないこと、ほぼ1分位で吸着平衡になること等が明らかにされた。これより、フリーのチオ尿素が $I^-$ イオンの吸着を疎外すること、酸化物が吸着に関与していること、吸着材には $I^-$ イオン選択性があること等が特徴として挙げられ、本吸着材の $I^-$ イオン吸着能は銀チオ尿素錯体と $I^-$ イオンとの化合物形成によると予想される。

その生成物の同定をIR、XRD、ESCAを用いて試みたが、少なくとも $AgI$ や $AgIO_3$ の生成は確認されなかったことから、これら以外の化合物であると考えられる。

以上のことから、本吸着材では、 $I^-$ イオンがモンモリロナイト層に拡散・進入し、反応サイトで化合物を形成し固定されるという機構が提案される。ただし、通常モンモリロナイトの層は負に帯電しており陰イオンを吸着しないとされており、何故、銀チオ尿素錯体が含浸することにより陰イオンである $I^-$ イオンを吸着しうるようになったか、今後検討する必要がある。このことが解明されることにより、より吸着機構が明らかになると期待される。

## 4. 無機イオン交換体のヨウ素吸着性

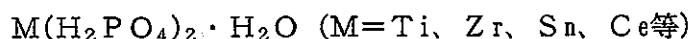
## 4.1 多価金属の含水酸化物のイオン交換特性

無機イオン交換体として知られているものは、大きく分けると以下のようになる<sup>1~3)</sup>。

## a) 多価金属の含水酸化物



## b) 四価金属の酸性塩

c) ヘテロポリ酸塩  $\text{H}_m\text{X}_m\text{Y}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 

12モリブドリン酸塩等

## d) 不溶性フェロシアン化物

## e) 合成アルミノケイ酸塩

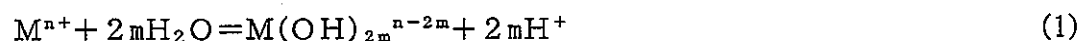
3次元網目構造を持つもの………合成ゼオライト

2次元層状構造を持つもの………合成粘土鉱物、トバモライト

## f) その他

合成アパタイト、ハイドロタルサイト等

これら多くのイオン交換体の中で、陰イオン吸着特性を示すものはaおよびf群である。この内、多価金属の含水酸化物イオン交換体は、おもに加水分解重合によって合成される。さて金属イオンの加水分解は次式で表わされる。



加水分解およびその後の熟成時のpHおよび熟成時間、温度を金属イオンの性質を勘案して制御する事により重合の程度を制御する事が出来る。重合の程度により得られるイオン交換体のイオン選択性は変化する。加水分解反応の程度は、図4-1に示す第一加水分解定数 $^*K_1$ によって推定できる。すなわち、 $\text{Log}^*K_1$ が大きいほど、また含水酸化物の溶解度積 $K_{sp}$ が小さいほど、含水酸化物を生成しやすい。図には載せていないが、V価金属は最も強く加水分解をする。さらに、得られた含水酸化物のイオン交換特性は以下の様な考察によって含水酸化物を構成する中心金属イオンの種類によって陽イオン交換性、両性イオン交換性、陰イオン交換性のうちどの性質をもつか推定出来る。含水酸化物における陽イオン交換および陰イオン交換反応はそれぞれ(1)および(2)式で表わされる。

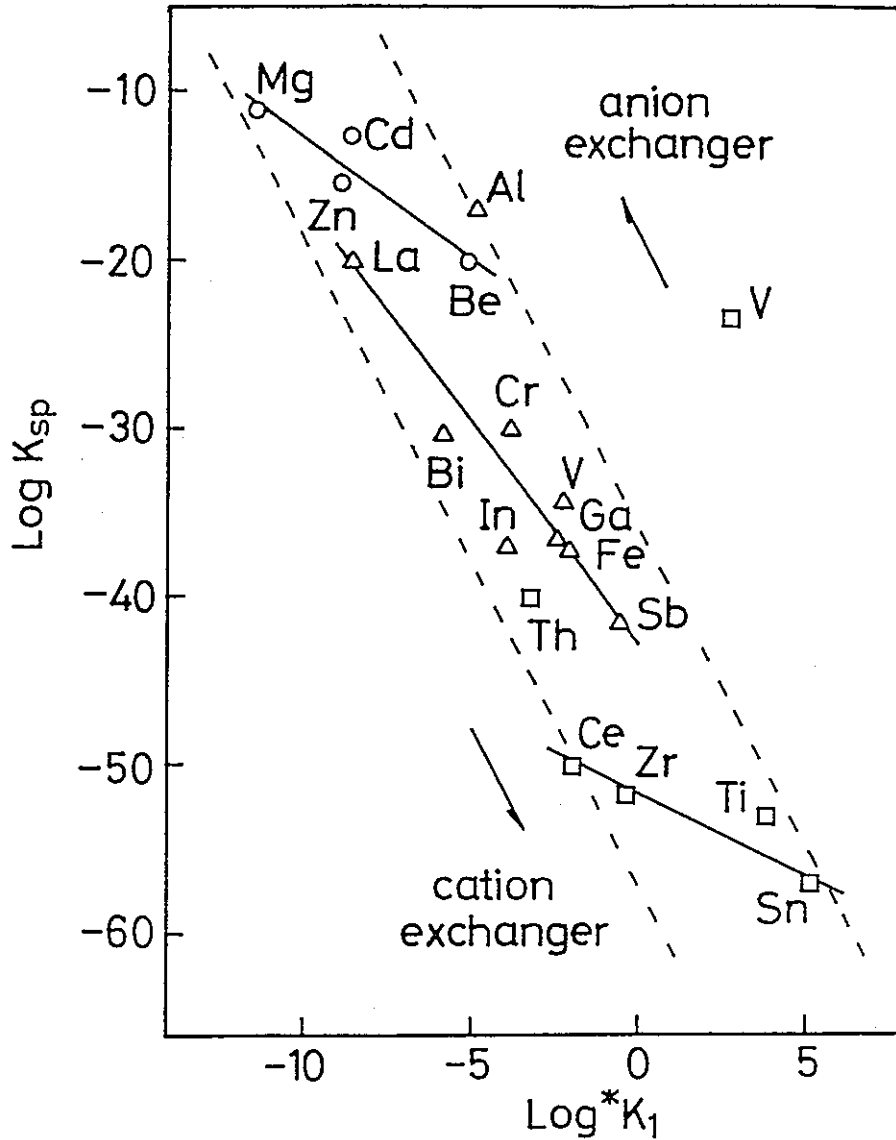


图 4-1 Correlation between  $\text{Log } K_{sp}$  of Hydrous Oxides and  $\text{Log}^* K_1$  of Central Metal Ions

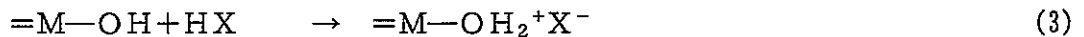
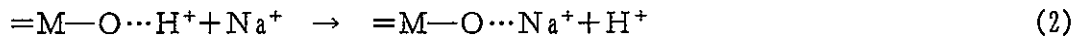
o:divalent, Δ:trivalent, □:tetravalent

$K_{sp}$ :solubility product for hydrous oxide, L.G.

Sillén and A.E.Martell, Stability Constants of Metal-Ion Complexes, special publ.No. 17, 25 (1964).

\* $K_1$ : first hydrolysis constant of metal ions, C.F.

Baes, Jr. and R.E.Mesmer, The Hydrolysis of Cations, Wiley, N.Y.(1976)



この反応スキームによると陽イオン、陰イオンの吸着量はいずれも $H^+$ 濃度すなわちpHに依存する。これを固体の側から見ると、プロトンドナーとして強いものほど陽イオン交換体として働くことになる。プロトンドナーとしての強さは、中心金属イオンMの価数をZ、M—O結合距離をrとすると、M—O $\cdots$ H $^+$ の結合角は $180^\circ$ ではないためZが大きく、rの小さい化合物程、強い。すなわち、‘酸性度’が強く、したがって低いpHでも陽イオン交換性を示す。逆にZが小さく、rの大きな金属イオンMからなる含水酸化物はプロトンアクセプターとして挙動し、陰イオン交換体となる。したがって、Fig. 4-1の上方にある金属から成る含水酸化物は陰イオン交換体として働き、下方にある金属からなる含水酸化物は陽イオン交換性がより優勢になる<sup>4)</sup>。

同様の考察を中心元素Aからなるオキソ陰イオンについて行なうことにより、その吸着性を予測する事が出来る。いま、陰イオンを酸の形で $(OH)_{z-2m}O_mA$ と書き、A—O原子間距離を $d_{A-O}$ とする。 $-2Z/d_{A-O}$ と酸の第一解離定数 $K_1$  (logスケール)の間にはほぼ直線関係があることが分かる(図4-2)。 $-2Z/d_{A-O}$ が小さく、mが大きいほど酸として強い。mが1増加すると $pK_1$ は約5大きくなる(Paulingの規則)。図の上方にある $HMnO_4$ や $HClO_4$ は強酸である。これら陰イオンは図4-3に示した反応スキームで吸着されると考えられるため、吸着のプロファイルは吸着材と吸着イオンのプロトンドナーとしての強弱に従うであろう。無定形含水酸化チタンにおけるオキソアニオンの吸着選択性はこの予測に従うことが見いだされている<sup>5, 6)</sup>。

無機化合物はよく知られている様に膨潤・収縮を殆ど起こさないrigidな構造を持っている。含水酸化物が特別な構造を持たない無定形化合物では酸・塩基の考えでその吸着性をある程度予測出来ると考えられる。しかしながら、イオン交換サイトが特殊な構造を持つ場合には、交換イオンの形状とディメンションを考慮にいれる必要がある<sup>7)</sup>。逆にこの点を利用して、希望する吸着選択性を設計出来る可能性がある。

#### 4.2 イオン交換理論

従来よく研究されたのは陽イオン交換反応に関するものである。その方法はそのまま陰イオン交換反応にも当てはまる。ここでは、すでに報告されている方法を述べる<sup>8~11)</sup>。

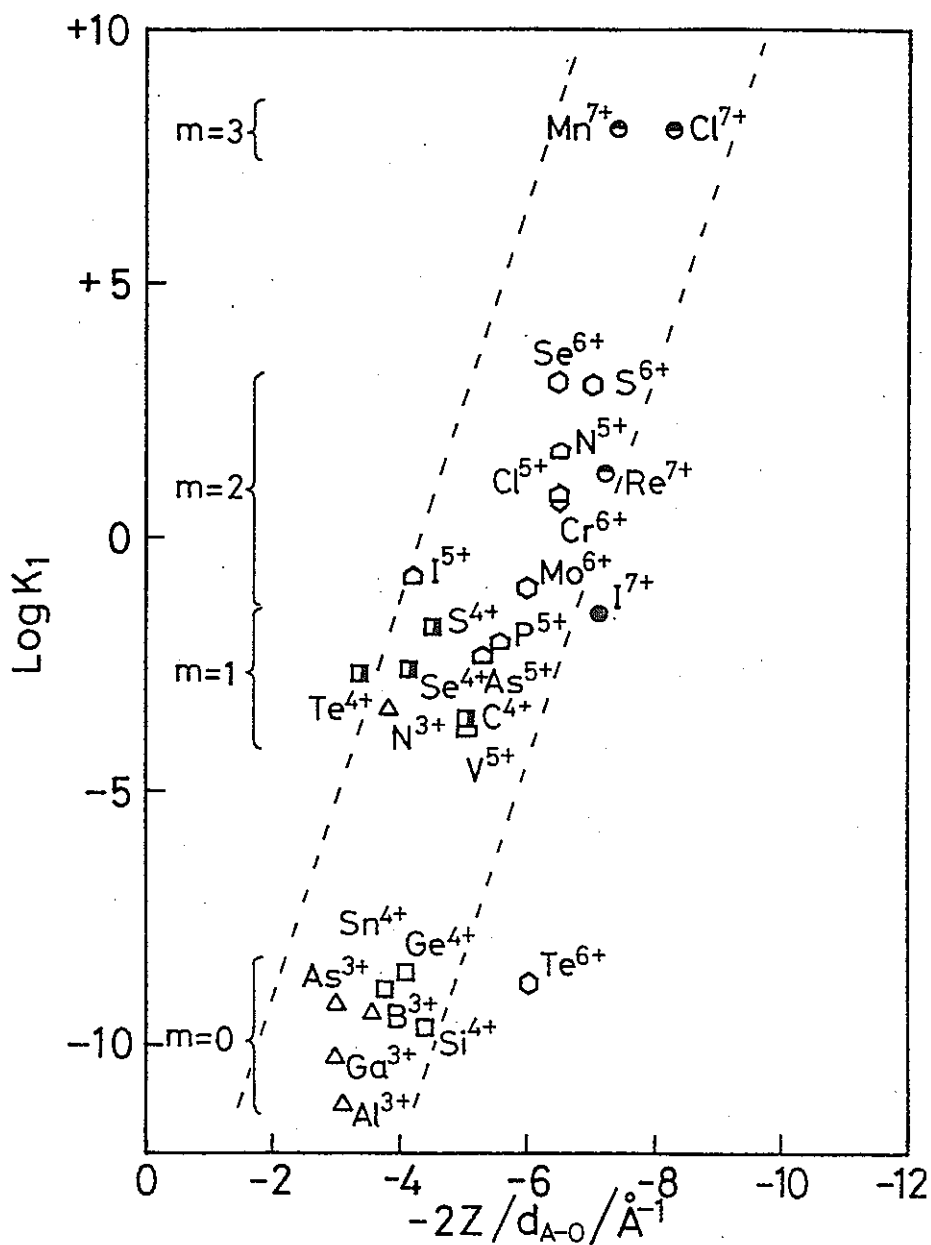


图 4-2 Linear Dependence of Log K on  $-2Z/d_{A-O}/\text{\AA}^{-1}$  for Various Oxoanions

$K_1$ : first dissociation constants,  $Z$ : formal charge of central element(A),  $d_{A-O}$ : distance between central element and co-ordinated oxygen( $r_A + r_O$ )  
 $r$ : effective ionic radius, R.D.Shannon, Acta Crystallogr., A32, 751 (1976).

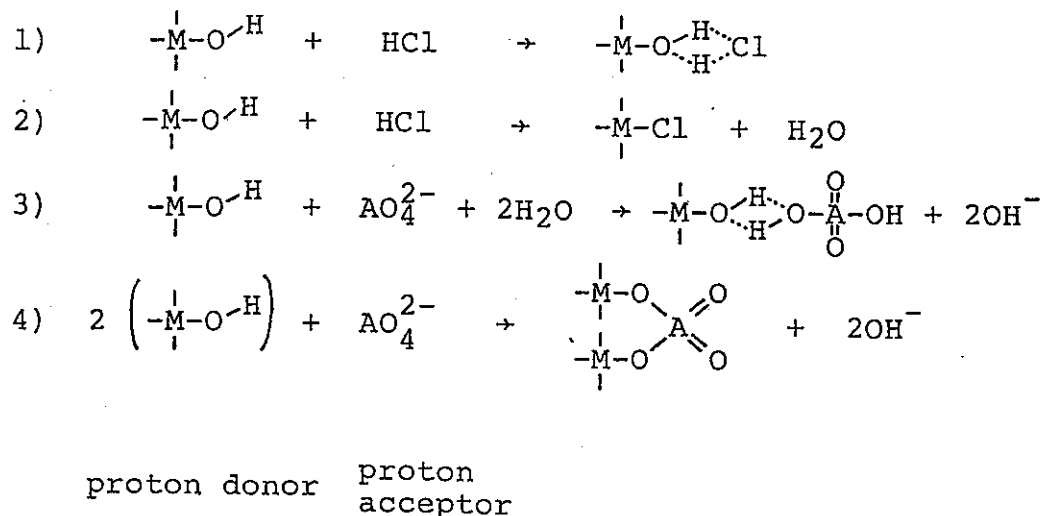
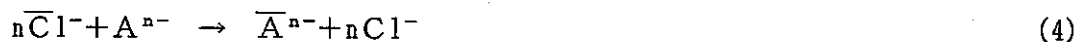


図4-3 Possible Mechanism for the Uptake of Inorganic Anions

Cl<sup>-</sup>形陰イオン交換体へのn価の陰イオンの吸着反応は次の式で表わされる。



この反応系が可逆的であれば熱力学的平衡定数Kが一意的に決まる。

$$K = \frac{\overline{X}_A [\text{Cl}^-]^n f_A \gamma_{\text{Cl}^-}^n}{\overline{X}_{\text{Cl}^-}^n [\text{A}^{n-}] f_{\text{Cl}^-}^n \gamma_A} \quad (5)$$

ここで $X_{\text{Cl}^-}$ 、 $X_A$ はイオン交換体におけるイオンの当量分率で、 $f_{\text{Cl}^-}$ 、 $f_A$ はそれぞれの活量係数である。固相に対する標準状態は純粋のCl形、A形にあるとき $f_{\text{Cl}^-}$ 、 $f_A$ が1となるように選んである。 $[\text{A}^{n-}]$ 、 $[\text{Cl}^-]$ は溶液中イオンの重量モル濃度であり、その活量係数を $\gamma_A$ 、 $\gamma_{\text{Cl}^-}$ とする。これらの値は、無限希薄状態で1となるように選ぶ。

重量モル濃度は、次のように当量分率で置き換える。

$$X_A = \frac{n[\text{A}^{n-}]}{n[\text{A}^{n-}] + [\text{Cl}^-]}, \quad X_{\text{Cl}^-} = \frac{[\text{Cl}^-]}{n[\text{A}^{n-}] + [\text{Cl}^-]} \quad (6)$$

$$\overline{X}_A = \frac{n[\overline{\text{A}^{n-}}]}{n[\overline{\text{A}^{n-}}] + [\overline{\text{Cl}^-}]}, \quad \overline{X}_{\text{Cl}^-} = \frac{n[\overline{\text{A}^{n-}}]}{n[\overline{\text{A}^{n-}}] + [\overline{\text{Cl}^-}]} \quad (7)$$

ここで、

$$X_A + X_{\text{Cl}^-} = 1, \quad \overline{X}_A + \overline{X}_{\text{Cl}^-} = 1 \quad (8)$$

イオン交換反応は、通常一定のイオン濃度で行われるので、全規定度をTN、全交換容量をTCとすると

$$n[A^{n-}] + [Cl^-] = TN, \quad n[\bar{A}^{n-}] + [\bar{Cl}^-] = TC \quad (9)$$

これらの定義を用いると、式(5)は

$$K = K_{c1}^A \cdot \frac{f_A}{f_{c1}} \quad (10)$$

ここで、 $K_{c1}^A$ は補正選択係数である。

$$K_{c1}^A = \frac{\bar{X}_A X_{c1}^n \gamma_{c1}^n}{\bar{X}_{c1}^n X_A \gamma_A} \cdot n (TN)^{n-1} \quad (11)$$

この量は  $n=1$  の場合には全規定度にほとんど依存しない。イオン交換サイトが一種類である場合には、補正選択係数対  $\bar{X}_A$  のプロットは直線で表わされることが多い。すなわち、

$$\log K_{c1}^A = 2C \bar{X}_A + \log (K_{c1}^A)_{X_A, \bar{X}_A \rightarrow 0} \quad (12)$$

ここでCはKielland係数である。一般にC値は負であり、イオン交換体と交換イオンの種類に依存する。

上に述べたKiellandプロットがある一つのTNで得られれば、任意のTNの溶液に対する分布係数Kdや吸着率等のパラメータは次のように簡単に計算する事が出来る。したがって、従来行われていたKdの初濃度依存性の測定など膨大なKd測定から解放される事になる。

Kdは定義によって次のように与えられる。

$$Kd = \frac{[\bar{A}^{n-}]}{[A^{n-}]} \quad (13)$$

式(6)、(7)および(9)を用いれば、次式を得る。

$$Kd = \frac{TC}{TN} \frac{\bar{X}_A}{X_A} \quad (14)$$

ヨウ化物イオンの様に一価の場合は、補正選択係数式(11)を用いて、次のように書き換えることが出来る。

$$Kd = \frac{TC}{TN} \left\{ \bar{X}_A + (1 - \bar{X}_A) K_{Cl^A} \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_{Cl}} \right\} \quad (15)$$

任意のTNにおけるKd値はこの式を用いて計算出来る。すなわち、交換体中の当量分率 $\bar{X}_A$ をグラフ上で指定すれば、補正選択係数が分かるのでこの式を用いてただちにKdが得られる。

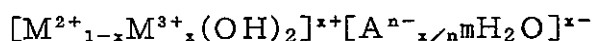
また、一般に低濃度におけるn価の陰イオン交換に対してCl<sup>-</sup>濃度を变化させてKdを測定すれば、そのlog Kd対log[Cl<sup>-</sup>]のプロットは直線となり、その傾斜はnであることが、式(11)から導かれる次の式で分かる。

$$\begin{aligned} \log(Kd^A)_{x_A, \bar{x}_A \rightarrow 0} &= \log \frac{TC}{n} + \log(K_{Cl^A})_{x_A, \bar{x}_A \rightarrow 0} \\ &+ \log \frac{\gamma_A}{\gamma_{Cl}^n} - n \log(TN) = \text{constant} - n \log(TN) \end{aligned} \quad (16)$$

#### 4.3 合成

上述のように、陰イオンの吸着選択性のprofileは、交換イオンのサイズとイオン交換体に対するその酸・塩基としての相対強度で決まると考えられる。本研究で取り上げたハイドロタルサイト系化合物は、Mg(OH)<sub>2</sub>brucite層内のMgを3価金属イオンで置換した化合物である。

基本式は、



で表わされ、取り得るxの値は、2価金属イオンと3価金属イオンの組合せにより異なる。層間距離と酸塩基強度の制御により、特定の陰イオンに対して高い選択性をもつイオン交換体を合成できると考えられる。ここでは、2価金属イオンとしてMg、Ni、Cu、Co、Znを、3価金属イオンとして塩基強度の異なる三種の元素Al、Fe、La、Bi、Crを取り上げ、これらの金属塩水溶液にNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液を滴下して合成した。無定形含水酸化チタンはすでに報告した方法で合成した<sup>7)</sup>。



## 4.4 吸着実験方法

試料0.10gに $^{125}\text{I}^-$ をスパイクした $1 \times 10^{-6}\text{M}$  KI溶液または模擬地下水10mlを添加し、所定の温度で3日浸漬・平衡後、限外ろ過またはNo.2の濾紙で溶液の一部を分離し、pHおよび放射線計測による吸着量の測定を行なった。分布係数Kdは次式で求めた。

$$Kd = \frac{I_0 - I}{I} \times \frac{\text{溶液(ml)}}{\text{交換体(g)}} \quad (17)$$

ここで、Iは放射能濃度(Bq/ml)を表わす。

## 4.5 結果と考察

表4-1に合成した各吸着材における平衡pHと吸着率を示した。 $1 \times 10^{-6}\text{M}$  KI溶液から4~73%の吸着率が得られ、化合物によって吸着能に大きな違いが見いだされた。典型的なハイドロタルサイトMg+Al系化合物は、添加モル比が6:2から3:2の間で同様の吸着率を示した。Mg+Bi系化合物はpH10.1で73%の吸着率を示すが、模擬地下水中では29%に減少した。

表4-1 ヨウ化カリウム溶液または模擬地下水から各種無機イオン交換体へのヨウ化物イオンの吸着

吸着材	添加モル比	$1 \times 10^{-6}\text{M}$ KI溶液		模擬地下水	
		吸着率(%)	平衡pH	吸着率(%)	平衡pH
Mg/Bi <sup>-</sup>	2:1	73.5	10.1	29.7	9.1
Mg/Fe	2:1	12.4	9.7	0	9.3
Mg/La	2:1	4.5	10.8	-	-
Mg/Cr	2:1	9.0	9.39	-	-
Mg/Al	6:2	9.8	8.2	27.1	9.0
Mg/Al	5:2	10.7	7.7	-	-
Mg/Al	4:2	11.7	7.3	-	-
Mg/Al	3:2	4.7	7.4	-	-
Ni/Al	2:1	7.5	7.5	-	-
Co/Al	2:1	6.1	7.4	-	-
Zn/Al	2:1	3.6	7.4	-	-
HTDD(H <sup>+</sup> 形)**		9.3	7.1	-	-
HTDD(Na <sup>+</sup> 形)**		11.4	6.7	-	-

\* : Mg=Bi=2:1のモル比で各塩の混合溶液を調製し、これに10倍量の1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を添加することにより合成した。他も同様である。

\*\* : 文献5,6)に従って合成した無定形含水酸化チタンのH<sup>+</sup>形またはNa<sup>+</sup>形

- : 測定せず

合成ハイドロタルサイト様化合物における  $I^-$  吸着実験の結果、Mg-Bi系化合物が最も高い吸着率を示した(表4-1)。他の化合物とHTDOは類似した吸着率(数%~10%)で、目立った特徴を示さなかった。得られた複水酸化物のイオン形は  $CO_3^{2-}$  または  $HCO_3^-$  形と推定される。代表的ハイドロタルサイトと考えられるMg/Al系化合物およびMg/Bi、Mg/Feについて模擬地下水中における  $I^-$  吸着実験を行った結果、Mg/Fe化合物では殆ど吸着されなかったが、Mg/AlおよびMg/Biではほぼ同じ吸着率が得られた。通常共存イオンの影響を受けると吸着率は低下する。したがってMg/Bi化合物における吸着率の低下は、共存イオン吸着によると考えられるが、Mg/Al化合物では吸着率が増大しており、今後の検討を要する。

イオン交換を基にした核種の遅延は次式で与えられる<sup>2)</sup>。

$$K_d = \frac{V_{sg}}{V_A} = 1 + Kd \rho_s \times \frac{1 - \phi}{\phi}$$

ここで、

$V_{sg}$  = 水の移動速度、 $V_A$  = 核種の移動速度

$Kd$  = 分布係数、 $\rho_s$  = 固体(イオン交換体)の密度

$\phi$  = 空隙率

従って、 $Kd$ の大きな化合物を用いることにより、遅滞係数を大きくすることができる。今後、反応機構の解明と合成プロセスへのフィードバックにより、効果的な緩衝材を見出し、イオン交換等温線の作成を通じて遅延のシミュレーションを行うことが可能になると考えられる。

## 5. 放射性ヨウ素固定化材の表面疎水化とその耐浸出性

処分体からのヨウ素の浸出を抑えるという視点に立つと、現在固定化材として最も有望視されているAgIでは、地下水環境下において溶解度が大きくなるという問題点のあることが、調査の結果、明かになって来た。そこで、一つの対策として固定化材の表面を疎水化して、地下水が浸透しないように処理する方法が考えられる。その可能性を評価するために、最初に当研究所で開発した疎水性吸着材の濡れ特性やAgIの溶解性（浸出性）について検討した。

疎水性吸着材は、疎水性の有機物である多孔質スチレンージビニルベンゼン共重合体ビーズに銀を添着したものである。本来、この吸着材は、再処理工場オフガス中のヨウ素を回収するために開発されたものなので、気相中での使用が前提となっている。従って、地層処分を想定した地下水におけるヨウ素の溶出特性などについては検討されていない。しかし、もしも疎水性のためにヨウ素の溶出が抑えられるならば、その処分は容易となる。また、従来の親水性のヨウ素吸着材についても疎水化処理などによってヨウ素の放出を抑えることが出来るであろう。

### 5.1 固定化材の調製

この調製方法は、通常のオフガス用吸着材の調製と同じである。多孔質スチレンージビニルベンゼンポリマー粒子（SBP：1～2mm）に硝酸銀を添着し、乾燥した後に還元して金属銀添着吸着材とする。この状態の吸着材の外観を写真5-1に示す。白色のSBP粒子に銀が添着して茶褐色を呈している。

さらに、ヨウ素の溶出試験をするためにはこの吸着材にヨウ素を吸着させる必要がある。この吸着材をカラムに充填して130℃に加温し、100%破過するまで200ppmのガス状I<sub>2</sub>を送って吸着させた。

### 5.2 接触角の測定

固定化材の疎水性を評価する一手法に接触角（濡れ角）の測定がある。接触角（ $\theta$ ）は、固体面上においた液滴の表面と固体面との交点において液滴に引いた接線と固体面のなす角で液を含む方の角をいう。一般に、この角は、液体分子間の凝集力と液体と固体壁間の付着力の大小関係によって決まり、液体が固体を濡らす場合には鋭角、濡らさない場合に

は鈍角となる。

通常、接触角は、平板試片のうえに液滴を落として顕微鏡などを用いて測定するが、本研究のように球状で平板に出来ない試料については粉末法を適用する。粉末法は、毛管現象を利用した方法で、粉体を充填したカラムの下部を溶液に接触させると溶液はその中を毛管現象で上昇する。その上昇高さを計測して、接触角を算出する。算出法は、試料固体を完全に濡らす基準液体で同様の測定を行い、次式から求めることができる。

$$\cos \theta = \frac{\gamma^{\circ} \rho h_m}{\gamma \rho^{\circ} h^{\circ}_m} \quad \begin{array}{l} \gamma : \text{表面張力} \\ \rho : \text{密度} \\ h_m : \text{上昇高さ} \end{array}$$

ここで、肩符号<sup>°</sup>は基準液体を示す。実際の測定は、SBP粒子、銀添加吸着材及びビヨウ素吸着済みの3種類とした。それぞれの試料をメノウ乳鉢で粉碎し、内径4.5mm、長さ30cmのガラス管に充填し、蒸留水中に垂直に立て、10日後毛管現象で上昇した高さを測定した。また、基準液体には四塩化炭素を用いた。

測定結果は、四塩化炭素では、152mm上昇したが、蒸留水では3種類とも全く上昇しなかった。すなわち、3種類とも疎水性であるということは言えるが、本法を用いて正確に $\theta$ を求めることは出来なかった。ちなみに、化学便覧によれば、ポリスチレンの接触角は $\theta = 91^{\circ}$ である。

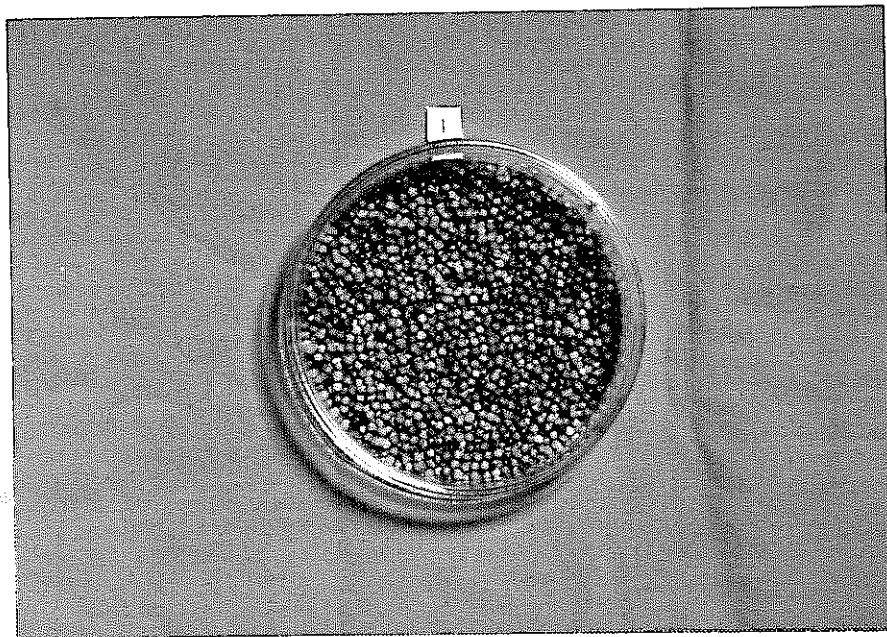


写真5-1 銀添加吸着材の外観

### 5.3 溶出特性の検討

前節においてヨウ素固定化材は、疎水性であり、水の侵入を防ぐ効果のあることが確認されたが、では、実際に水中に浸漬した場合にヨウ素の放出を抑制できるかどうかについて検討した。

使用した固定化材は5.1節で述べたヨウ素を吸着破過した試料である。この条件で吸着させた試料の銀利用率は、当研究所の従来研究成果によれば、100%であり、すべて添着していた銀はヨウ化銀 (AgI) になっていると予想される。従って、溶出するヨウ素濃度は極めて低濃度と考えられ、トレーサーを用いなければ測定がむずかしいと思われるので、ヨウ素と等量関係にある銀の濃度を測定して放出されるヨウ素濃度を推定した。

実際の手法は、試料0.1gを40mlの蒸留水に浸漬し、20℃で所定時間振とうした後、水中の銀濃度をICPで測定した。結果を表5-1に示す。測定値は、ICPの測定限界(0.004ppm)より一桁高いので、一応信頼出来ると考えられる。銀の溶出量は極めて少量であるが、AgIの溶解度から計算した値よりは多く溶出していることが判る。この原因にはつぎの二つかが考えられる。

- ① 固定化材のなかで溶解度の高いAgIO<sub>3</sub>が生成している。
- ② 未反応の金属銀あるいは硝酸銀が残存している。

以上のように、溶出した銀を分析しただけで正確にヨウ素の放出を予測することは難しい面もあるが、疎水性固定化材のヨウ素放出に関して次の事は言えよう。

疎水性のヨウ素固定化材であっても水相と接触している面に存在しているAgIからは、その溶解度に従ってヨウ素が放出されるので、小粒化などによって水の侵入を防ぐ対策が必要である。

表5-1 疎水性ヨウ素固定化材からの銀の溶出量

No	浸漬期間	Ag濃度	浸出率
①	1日	0.0265ppm( $9.82 \times 10^{-9}$ mol) (= $2.46 \times 10^{-7}$ mol/l)	$4.77 \times 10^{-3}$ %
②	2日	0.0450ppm( $1.67 \times 10^{-8}$ mol) (= $4.18 \times 10^{-7}$ mol/l)	$8.19 \times 10^{-3}$ %
③	3日	0.0324ppm( $1.20 \times 10^{-8}$ mol) (= $3.00 \times 10^{-7}$ mol/l)	$5.88 \times 10^{-3}$ %

AgIの溶解度積からの計算した値  $[Ag^+] = 1.3 \times 10^{-8}$  mol/l

## 6. まとめ

一般に、ヨウ素のようなアニオンは、地下水環境下においては吸着され難く、放射性ヨウ素を含む廃棄物を地層処分する場合にはその漏洩に注意を要する。本研究の目的は、この漏洩量を減らす対策や漏洩したヨウ素を吸着などによって捕集して生活圏への拡散を防止する吸着材の開発ならびにその吸着機構の解明にある。

本年度、ヨウ素吸着候補材として天然鉱物のシン砂、人工の吸着材として銀チオ尿素添着モンモリロナイトおよび無機イオン交換体の3種類について検討した。また、漏洩防止対策として疎水性のヨウ素固定化材について検討した。以下に成果の概要を示す。

### 6.1 シン砂

- ① ヨウ素の吸着は多くが粒子の表面で起こり、溶出した水銀や他の元素との沈澱生成ではないと判断された。
- ② 吸着温度が上昇しても吸着量が減少しないことから物理吸着ではないと判断された。
- ③ 共存イオン効果もないことから、イオン交換による吸着でもないと判断された。
- ④ 平衡吸着量は、 $10^{-5}$  mol/g 程度であり、シン砂に含まれるHgSに比べて極めて少なく、また、ヨウ素がHgS試薬と反応しないことから、主成分であるHgSとの反応ではないと予想された。
- ⑤ シン砂からは水銀以外にヨウ素と不溶性の化合物を作る元素を検出しなかった。
- ⑥ ①～⑤を総合的に判断するとヨウ素のシン砂への吸着は $Hg_2S$ のような一価の水銀化合物が反応して不溶性の $Hg_2I_2$ を生成するためと推定された。
- ⑦ 地下水環境下においても、シン砂のヨウ素分配比(Rd)は、低濃度ならば10,000であり、ヨウ素吸着材として十分に機能することが立証された。

### 6.2 銀チオ尿素添着モンモリロナイト

- ① 元素分析の結果、吸着材の調製に使用した銀チオ尿素錯体は、チオ尿素が銀に3配位していることが確認された。
- ② IR測定によって、銀チオ尿素錯体において、チオ尿素はS配位していると考えられた。
- ③ 銀チオ尿素を添着したモンモリロナイトの層間距離は拡大していた。

- ④ 本吸着材を長期間流水中に放置すれば、銀やチオ尿素が徐々に流出する可能性のあることが示唆された。
- ⑤ 本吸着材の吸着機構は、モンモリロナイトに取り込まれた銀チオ尿素錯体がヨウ素を吸着する。または、チオ尿素が流出することによって生じる銀の加水分解種がヨウ素を吸着していると考えられた。

### 6.3 無機イオン交換体

- ① ヨウ素を選択的に吸着する可能性のあるハイドロタルサイト系の化合物を元素の組合せを変えて合成した。
- ② 本年度調製した中では、Mg/Bi系の化合物が高いヨウ素吸着能を示した。
- ③ 地下水環境下では、共存イオンの影響を受けて、吸着率が低下する傾向にあった。

### 6.4 疎水性ヨウ素固定化材

ヨウ素の漏洩防止対策として、濡れにくい疎水性固定化材（吸着材）を提唱した。接触角を粉末法で測定した結果、非常に濡れにくいことは確認されたが、水に接触した面からは、通常の溶出が起これると推定された。

7. 参考文献

2.

(2.1) 日本粘土学会編, 粘土ハンドブック第二版, p 110, 技報堂出版, (1987)

(2.2) JIS K 0102 公害関係 JIS ハンドブック (1986)

4.

1) C. B. Amphlett, Inorganic Ion Exchanger, Elsevier, Amsterdam, 1964.

2) V. Vesely and V. Pekarek, Talanta, 19, 219 (1972).

3) V. Pekarek and V. Vesely, Talanta, 19, 1245 (1972).

4) M. Sugita, M. Tsuji and M. Abe, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 559 (1990)

5) M. Tsuji and M. Abe, J. Radioanal. Nucl. Chem., 102, 283 (1986).

6) M. Tsuji and M. Abe, J. Radioanal. Nucl. Chem., 149, 109 (1991).

7) M. Tsuji, M. Abe and M. Orimo, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 97 (1985).

8) M. Tsuji and S. Komarneni, J. Mater. Res., 4, 698 (1989).

9) S. Komarneni and M. Tsuji, J. Am. Ceram. Soc., 72, 1668 (1989).

10) M. Tsuji and S. Komarneni, Sep. Sci. Technol., 26, 647 (1991).

11) M. Tsuji and S. Komarneni, Sep. Sci. Technol., 27, 813 (1992).

12) 菅野卓治, 「高レベル廃棄物処分における緩衝材の役割と性能」, 1988年11月25日, P. 8.