

要約版

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。については、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

P N C Z J 1 2 6 2 9 2 - 0 0 2

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_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。
- ③ 地下水環境下においても、シン砂のヨウ素分配比 (R_d) 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 92-002
February, 1992

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

Masami Sazarashi *
Yasuhide 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 hydrophobic 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 complex 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, Georogical Isolation Technology Section, Noriaki Sasaki

* : IRI, Nuclear Chemistry and Chemical Engineering Center

目 次

1. 緒 言	1
2. シン砂の I ⁻ イオン吸着機構と材料の安定性	2
2.1 シン砂の組成	2
2.2 シン砂及びHgS試薬分散溶液の特性	2
2.3 シン砂の溶解特性	3
2.4 高濃度ヨウ素吸着試験	5
2.5 低濃度ヨウ素吸着試験	7
2.6 吸着機構の検討	8
3. 銀チオ尿素錯体添着モンモリロナイトの I ⁻ イオン吸着機構と材料の安定性	9
3.1 銀チオ尿素錯体の化学形態	9
3.2 吸着材の調製	10
3.3 吸着材の安定性	10
3.4 I ⁻ イオン吸着試験	12
3.5 反応機構の検討	13
4. 無機イオン交換体のヨウ素吸着性	15
4.1 無機イオン交換体のイオン交換特性	15
4.2 無機イオン交換体の合成	17
4.3 ヨウ素吸着実験	17
5. 放射性ヨウ素固定化材の表面疎水化とその耐浸出性	19
5.1 固定化材の調製	19
5.2 接触角の測定	19
5.3 溶出特性の検討	19
6. まとめ	21

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、還元雰囲気の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が、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 は処分環境条件下によつては 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^- イオンの吸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出された I^- イオン吸着性鉱物（化合物）について、その吸着機構の不明な部分を明らかにすると共に、吸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、その他のヨウ素吸着材についても、その吸着特性について評価する。

2. シン砂のI⁻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⁻イオン吸着性を有することが見い出され、その吸着性はHg₂I₂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⁻イオンの吸着実験を行い、その分配係数（K_d）を決定する。

2.1 シン砂の組成

2.1.1 試料の調製

スペイン・アルマーデン産のシン砂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

シン砂の主成分はSiO₂で、約77%であり、その次に多い成分がHgSで、約27%であった。

2.1.3 蛍光X線分析

全元素定性分析の結果を表2-1に示す。シン砂には19種類の元素が含まれていると推定された。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、SiO₂で約77%、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。

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。

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

表2-1 F P 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]
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 α	3:未知	7.2708	47.4990
2	Si	Si K α	3:未知	297.4437	31.5088
3	Hg	Hg L α 1	3:未知	435.8227	13.1114
4	S	S K α	3:未知	55.4764	5.2675
5	Al	Al K α	3:未知	9.2083	0.8672
6	Fe	Fe K α	3:未知	17.5854	0.8579
7	K	K K α	3:未知	0.9831	0.2464
8	Cr	Cr K α	3:未知	1.9233	0.2028
9	Ti	Ti K α	3:未知	0.3450	0.1085
10	Ni	Ni K α	3:未知	3.1358	0.0878
11	V	V K α	3:未知	0.4730	0.0847
12	Mg	Mg K α	3:未知	0.1126	0.0411
13	Ca	Ca K α	3:未知	0.1602	0.0342
14	Pt	Pt L α 1	3:未知	0.5771	0.0215
15	Th	Th L β 1	3:未知	0.3496	0.0208
16	Zr	Zr K α	3:未知	1.0831	0.0179
17	P	P K α	3:未知	0.2141	0.0104
18	Nb	Nb K α	3:未知	0.4274	0.0063
19	Cu	Cu K α	3:未知	0.2730	0.0058

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、-59mV/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。

2.2.2 電荷零点

コロイド粒子分散系における電気泳動法で求めたシン砂粉末と硫化水銀試薬のPZCはpH7.8、及びpH4.5で硫化水銀のほうが低いpHであった。

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、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。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。

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。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、液固比や浸漬時間によっても異なるが、400～2,000ppmと相当に多い。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。

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、 $0.45\mu\text{m}$ 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。

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。

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。溶出量は極わずかであるが、塩素イオン、硝酸イオン、硫酸イオンが確認された。

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。

留出液中における水銀の濃度変化を図2-1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、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、 $7.0 \times 10^{-7}\text{mol/g}$ と極めて少量であるが、存在することが確認された。

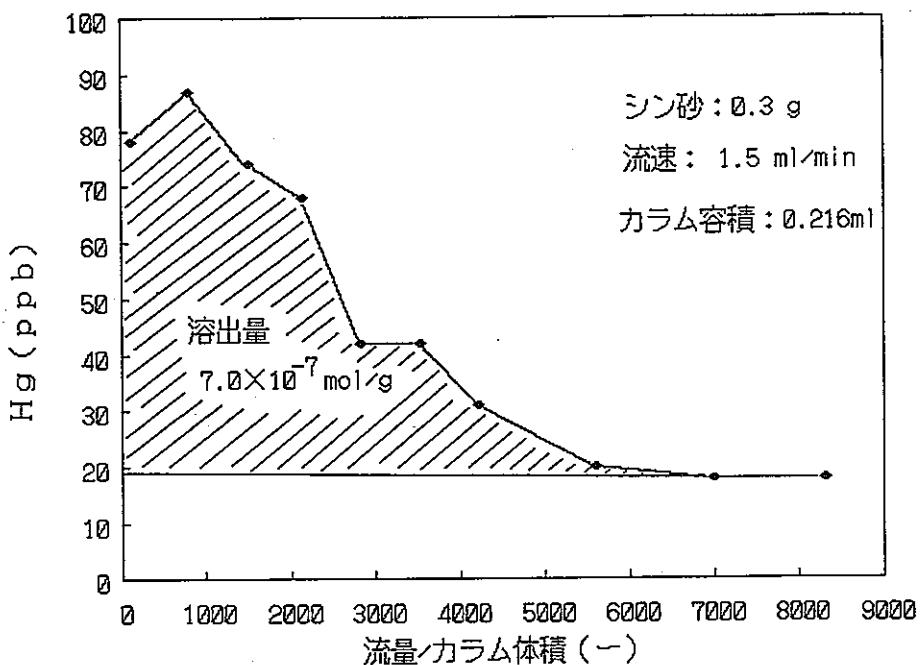


図2-1 カラム溶出試験による水銀の溶出量

2.4 高濃度ヨウ素吸着試験

2.4.1 シン砂のヨウ素吸着時間依存性

ヨウ素濃度 10^{-4} Mと 10^{-3} Mのオーダーの時の吸着率の経時変化を図2-2に示す。

10^{-3} Mの時の吸着率は2時間経過後においても約10%であるが、 10^{-4} Mのときは約50%であった。また、シン砂へのヨウ素の吸着は、非常に速く進み、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。

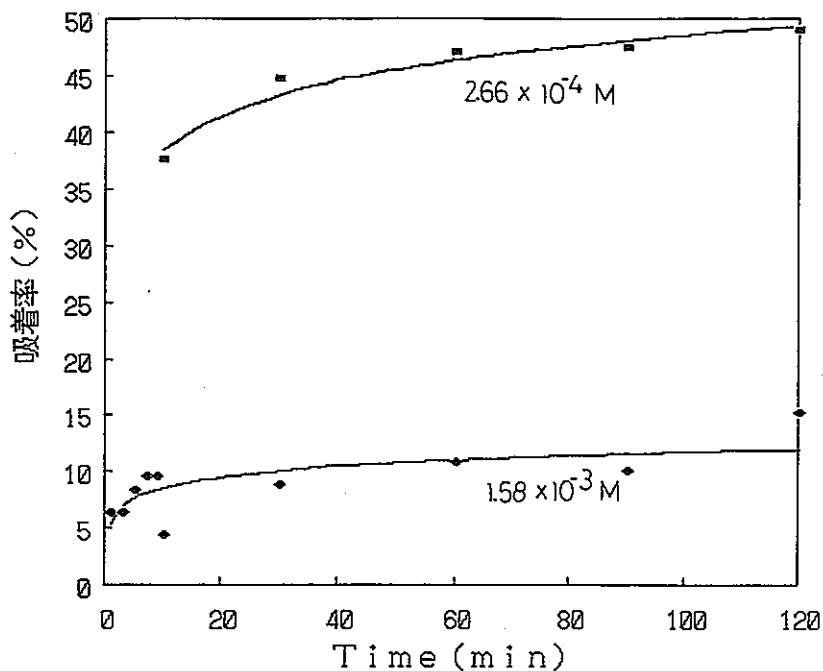


図2-2 シン砂のヨウ素吸着率の経時変化

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。

試験結果を図2-3に示す。単位重量当た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。

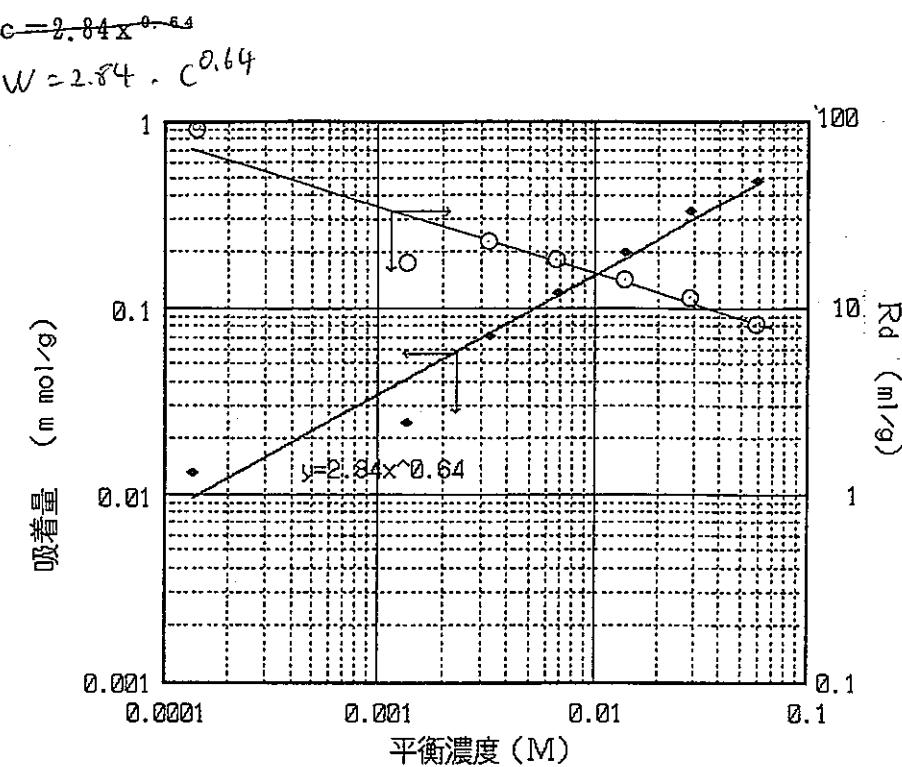


図2-3 ヨウ素の吸着量及び分配比(Rd)と平衡濃度の関係

2.4.3 シン砂のヨウ素吸着温度依存性

浸漬温度を20、40、75°C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 $1.58 \times 10^{-3} M$ とし、溶液5mlに対して試料0.3g の液固比L/S = 16.7の条件とした。

浸漬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ことが明らかとなった。

2.4.4 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。

シン砂は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。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。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。

2.4.5 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⁻濃度を $2.82 \times 10^{-3} M$ 、 $2.82 \times 10^{-2} M$ 及び $2.82 \times 10^{-1} M$ の3点とした。試験条件は、ヨウ素濃度を $1.58 \times 10^{-3} M$ 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。

結果は、ヨウ素の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。

2.4.6 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。

洗浄シン砂の吸着量は、未洗浄シン砂と比較して有意な相違は存在しなかった。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殿を生成し、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判った。

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、¹²⁵I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HgS試薬を用いた。試験溶液は、①トレーサー量の¹²⁵Iを含む蒸留水、② $10^{-6} M$ 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0.1gにトレーサーを含む試験溶液10mL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。

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

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($\log R_d$)は4.3であった。本年度の試験結果を表2-2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桁大きくなることがわかる。

表2-2 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 (%)	$\log R_d$
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	-

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事から、シン砂の溶出成分为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。

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HgSとの反応ではなく、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。

3. 銀チオ尿素錯体添着モンモリロナイトの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 元素分析による組成式の決定

モンモリロナイトに添着する銀チオ尿素錯体の化学形態を明らかにするために固液分離した試料について、酸素循環燃焼方式によるCとNの元素分析を行った。

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 ₃	4.9	17.1
[Ag(tu) ₂]NO ₃	7.5	21.7
[Ag(tu) ₃]NO ₃	9.0	24.6
[Ag(tu) ₄]NO ₃	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)₃]NO₃であると結論された。

3.1.2 IR測定による銀チオ尿素錯体の配位構造の検討

チオ尿素と銀チオ尿素錯体のIRスペクトルを拡散反射法により測定した。

その結果を主な吸収について表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、1,415.7cm⁻¹から1,384.9cm⁻¹へ、また、731.0cm⁻¹から715.6cm⁻¹へと低波数シフトしているのに対し、CN stretchingに帰属される1,471.7cm⁻¹の吸収が1,489.0cm⁻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た。

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/cm ⁻¹	
	チオ尿素	[Ag(tu) ₃] (NO ₃)
NH ₂ bending	1614.4	1610.6
N-C-N stretching	1471.7	1489.0(w)
NH ₂ rocking		
N-C-N stretching	1415.7	1384.9(s)
C=S stretching		
N-C-N stretching		
NH ₂ 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

3.2 吸着材の調製

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 5 g 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 (100 ml) で数回洗浄し、約 100°C で乾燥した。

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の構造について、IR、XRD および ESCA を用いて検討した。

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 $[\text{Ag}(\text{tu})_3]\text{NO}_3$ 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も、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。

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 3-3 に示す。

表3-3 I C P の測定結果

	[Ag ⁺] /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)₃]NO₃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

3.2で調製した試料を0.1g充填したカラムに流速1.5mL/minで蒸留水を流し、10分毎にフラクショ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。

b) 試験結果

表3-4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うことが予想される。

表3-4 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 I⁻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¹²⁵I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(P N C S J 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。

d) 試験結果

試験結果を表3-5にまとめて示す。

表3-5 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(0.1g)に10⁻³MのI⁻イオンを含む水溶液(10mL)を加え、20°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。

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

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3-6に示す。

表3-6 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	4.16×10^{-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

3.5 反応機構の検討

本年度は、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 $[\text{Ag}(\text{tu})_3]\text{NO}_3$ 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3-5と3-6）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、加水分解種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言われており、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 無機イオン交換体のイオン交換特性

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。

a) 多価金属の含水酸化物

$MnO_2 \cdot nH_2O$ 、 $TiO_2 \cdot nH_2O$ 、 $Sb_2O_5 \cdot 4H_2O$ 、 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ 等

b) 四価金属の酸性塩

$M(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ ($M=Ti$ 、 Zr 、 Sn 、 Ce 等)

c) ヘテロポリ酸塩 $HmXY_{12}O_{40} \cdot nH_2O$

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

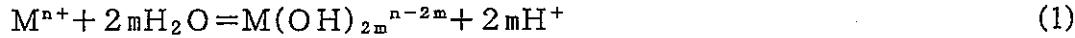
2次元層状構造を持つもの……合成粘土鉱物、トバモライト

f) その他

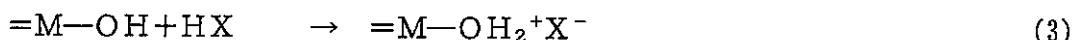
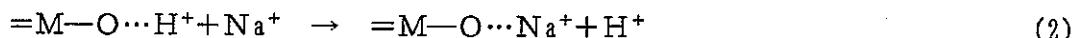
合成アパタイト、ハイドロタルサイト等

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、 $\log K_1$ が大きいほど、また含水酸化物の溶解度積 K_s が小さいほど、含水酸化物を生成しやすい。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(2)および(3)式で表わされる。



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°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。

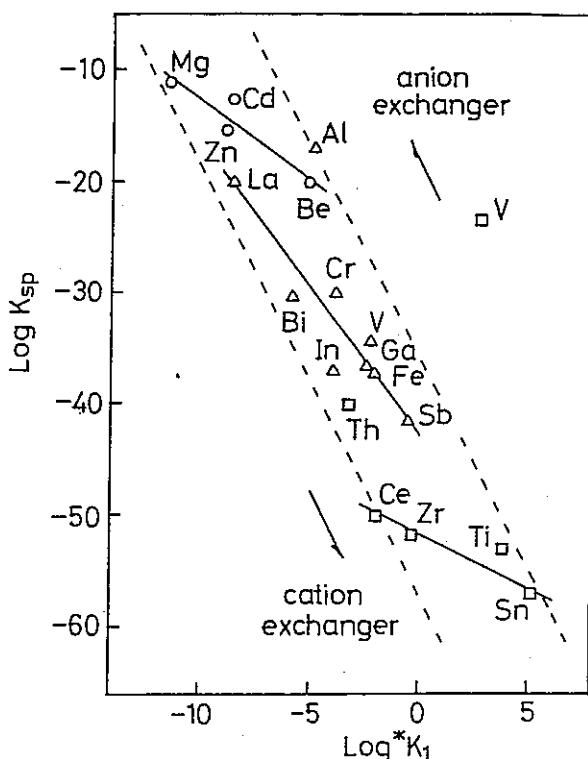


図 4-1 Correlation between Log K_{sp} of Hydrous Oxides and Log *K₁ of Central Metal Ions

o:divalent, Δ :trivalent, \square :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).

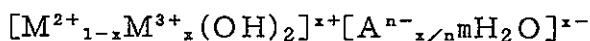
*K₁:first hydrolysis constant of metal ions, C.F.

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

4.2 無機イオン交換体の合成

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、 $Mg(OH)_2$ 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_2CO_3 溶液を滴下して合成した。

4.3 ヨウ素吸着実験

4.3.1 実験方法

試料0.10 gに $^{125}I^-$ をスパイクした $1 \times 10^{-6} M KI$ 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 Na_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。

4.3.2 結果と考察

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における I^- 吸着実験を行なった結果、Mg/Fe化合物では殆ど吸着されなかつたが、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。

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	1×10 ⁻⁶ M KI溶液		模擬地下水	
		吸着率(%)	平衡pH	吸着率(%)	平衡pH
Mg/Bi ⁻	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	-	-
HTDO(H ⁺ 形)···		9.3	7.1	-	-
HTDO(Na ⁺ 形)···		11.4	6.7	-	-

- : 測定せず

5. 放射性ヨウ素固定化材の表面疎水化とその耐浸出性

5.1 固定化材の調製

多孔質スチレン-ジビニルベンゼンポリマー粒子（S B P : 1 ~ 2 mm）に硝酸銀を添着し、乾燥した後に還元して疎水性金属銀添着吸着材とする。この吸着材をカラムに充填して130°Cに加温し、100%破過するまで200ppmのガス状I₂を送ってヨウ素を固定化した。

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。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。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。

$$\cos \theta = \frac{\gamma^{\circ} \rho h_m}{\gamma \rho^{\circ} h^{\circ} m}$$

γ : 表面張力
 ρ : 密度
 h_m : 上昇高さ

ここで、肩符号°は基準液体を示す。実際の測定は、S B P粒子、銀添加吸着材及びヨウ素吸着済みの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θを求める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θ = 91°である。

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、当研究所の従来の研究成果によれば、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所以、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°C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AgIO₃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。

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(9.82×10^{-9} mol) (= 2.46×10^{-7} mol/l)	4.77×10^{-3} %
②	2日	0.0450ppm(1.67×10^{-8} mol) (= 4.18×10^{-7} mol/l)	8.19×10^{-3} %
③	3日	0.0324ppm(1.20×10^{-8} mol) (= 3.00×10^{-7} mol/l)	5.88×10^{-3} %

AgIの溶解度積からの計算した値 [Ag⁺]= 1.3×10^{-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圈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殿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 (R_d) 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 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。
- ③ 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。

④ 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 淀水性ヨウ素固定化材

ヨウ素の漏洩防止対策として、濡れにくい淀水性固定化材（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、通常の溶出が起こると推定された。