

深部地下環境下におけるSnの 収着メカニズムに関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1993年2月

技術資料		
開示区分	レポートNo.	受領日
Σ	J1281 93-001	1993,12,14
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

日揮株式会社

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い合わせは下記に願います。

〒319-11

茨城県那珂郡東海村大字村松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

深部地下環境下におけるS nの
収着メカニズムに関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1993年2月

日揮株式会社

深部地下環境下におけるSnの吸着メカニズムに関する研究

池田孝夫*1、雨夜隆之*2、千葉保*3

要 旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、ガラス固化体から漏洩した放射性核種は、地下水とともに岩盤中を移動して長期間を経た後生物圏へ流入し人類の被ばくの原因となる。その間、放射性核種は吸脱着を繰り返すことにより、地下水の速度に比べはるかに遅い速度で移動し、その時間経過により大半の核種は崩壊により毒性を減少させる。したがって、放射性核種のバリアへの吸脱着は、地層処分において極めて重要な位置付けにある。

現在まで、放射性核種の吸脱着は固相濃度と液相濃度との比、いわゆる分配係数として表現されている。しかしながらこのパラメータは現象論的には意味を持つものの、理論的な説明については未だ検討不十分な状態にあり、分配係数の理論的な推算手法の開発が望まれている。

近年、吸着機構の一つとして表面錯体生成が提唱されつつある。これは、内外の研究によれば吸着現象の一部を極めて忠実に説明する理論として期待されている。本研究は、表面錯体生成現象により吸着現象をどの程度説明可能か確かめるべく、 α -FeOOHへのSnの吸着メカニズムについて解明することを目的として、以下の作業を実施したものである。

- (1) Snの α -FeOOHへの吸着試験
- (2) Snの α -FeOOHへの吸着機構のモデル化及び解析

* 本報告書は、日揮株式会社が動力炉・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：040D0269

事業団担当部課室および担当者：東海事業所環境技術開発部地層処分開発室 小田治恵

*1 原子力・環境・エネルギー事業本部 原子力環境プロジェクト部

*2 技術開発本部 大洗原子力技術開発センター 原子力・環境技術開発部

*3 原子力・環境・エネルギー事業本部 基本設計部

COMMERCIAL PROPRIETARY

PNC ZJ1281 93-001

FEBRUARY, 1993

Study for Sorption Mechanism of Radioactive Nuclides
in Deep Underground Conditions

Takao Ikeda*1, Takayuki Amaya*2, Tamotu Chiba*3

Abstract

In geologic disposal of high level radioactive waste, the radioactive nuclides which would leak out of glasses will go through rock matrix together with underground water and after long period they will flow into biosphere. During this period, due to iteration of absorption and solution, the radionuclides would migrate at the velocity of much slower than that of water and the time passed would reduce the toxicity of almost of the radionuclides by decay.

Sorption of radionuclides has been expressed as solid-liquid ratio that means ratio of concentration of solid phase and liquid phase. This parameter is meaningful phenomenally, but theoretical explanation has not been sufficiently discussed yet.

Recently, surface complexation theory has been proposed as one of the sorption mechanisms. This theory is expected to explain the sorption phenomena very clearly. In this study, in order to confirm the possibility to explain sorption mechanism by surface complexation phenomena, following works which were aimed to solve the sorption mechanism on Sn to α -FeOOH were performed.

(1) Sorption test of Sn to α -FeOOH

(2) Modelling and analysis of sorption mechanism on Sn to α -FeOOH

* Work performed by JGC corporation under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

PNC Liaison: Geological Isolation Technology Section, Waste Technology Development Division, Tokai Works Chie Oda

*1 Nuclear Environmental Project Department, Nuclear & Advanced Technology Division

*2 Nuclear & Environmental Technology Development Department, Oarai Nuclear Research Center, Research & Development Division

*3 Basic Design Department, Nuclear & Advanced Technology Division

目 次

1. はじめに	1-1
2. 研究計画	2-1
2.1 研究目的	2-1
2.2 研究内容	2-1
2.3 研究期間	2-1
2.4 研究体制	2-2
2.5 研究工程	2-2
3. 予備試験	3-1
3.1 試験方法	3-1
(1) 試験条件	3-1
(2) 試験方法	3-1
3.2 試験結果	3-1
3.3 考察	3-2
(1) Sn初期濃度	3-2
(2) 固液比	3-2
(3) ^{113}Sn 同位体存在比	3-2
(4) Sn元素濃度の確認	3-3
4. 収着本試験	4-1
4.1 試験方法	4-1
(1) 試験条件	4-1
(2) 試験方法	4-1
(3) 分配係数算出方法	4-1
(4) 放射能計測方法	4-2
(5) 計数誤差の取扱い	4-2
4.2 試験結果	4-3
(1) pH調整操作	4-3
(2) 分配係数測定結果	4-3
(3) 溶存Snの元素濃度	4-3
4.3 考察	4-5
(1) 容器吸着	4-5
(2) Snの溶解度	4-5
(3) 分配係数	4-5

5. データ解析	5-1
5.1 解析の目的	5-1
5.2 表面錯体モデルによる現象理解	5-1
5.3 解析手法	5-4
5.4 解析条件	5-5
5.5 解析結果	5-7
(1) 採取データの解釈がK 5に及ぼす影響	5-7
(2) データセットの相違がK 5に及ぼす影響	5-11
5.6 感度解析	5-19
(1) FeOOHサイト濃度の影響	5-19
(2) イオン強度の影響	5-25
5.7 解析上の問題点と今後の課題	5-31
(1) 測定誤差	5-31
(2) Snの熱力学データの信頼性	5-31
(3) Snの speciation	5-31
(4) 吸着性Snの同定	5-31
5.8 まとめ	5-33
6. まとめ	6-1
(1) 分配係数	6-1
(2) Sn溶解度及び沈殿吸着	6-1
(3) 平衡定数のデータ解析	6-1
7. 今後の課題	7-1
(1) Sn溶解度データの取得	7-1
(2) Sn分配係数の取得	7-1

表リスト

表 2-1	工程表	2-2
表 3-1	予備試験条件	3-4
表 3-2	予備試験で使用した原液、ストック溶液仕様	3-5
表 3-3	予備試験結果 (フィルター吸着性)	3-7
表 3-4	予備試験結果 (分配係数) -分画分子量1万の限外ろ過液-	3-8
表 3-5	予備試験結果 (分配係数) -0.45 μm 精密ろ過液-	3-9
表 4-1	収着試験条件	4-6
表 4-2	本試験で使用した原液、ストック溶液仕様	4-7
表 4-3	放射能計測方法	4-9
表 4-4	pH調整操作 (1) (浸漬期間7日)	4-10
表 4-5	pH調整操作 (2) (浸漬期間81日)	4-11
表 4-6	S _n の分配試験結果 (1) (0.45 μm ろ過3・浸漬期間7日)	4-12
表 4-7	S _n の分配試験結果 (2) (限外ろ過3・浸漬期間7日)	4-13
表 4-8	S _n の分配試験結果 (3) (0.45 μm ろ過3・浸漬期間81日)	4-14
表 4-9	S _n の分配試験結果 (4) (限外ろ過3・浸漬期間81日)	4-15
表 4-10	溶存S _n の元素濃度 (1) (0.45 μm ろ過3・浸漬期間7日)	4-24
表 4-11	溶存S _n の元素濃度 (2) (限外ろ過3・浸漬期間7日)	4-25
表 4-12	溶存S _n の元素濃度 (3) (0.45 μm ろ過3・浸漬期間81日)	4-26
表 4-13	溶存S _n の元素濃度 (4) (限外ろ過3・浸漬期間81日)	4-27
表 5. 4-1	パラメーター一覧	5-6

図リスト

図 3-1	予備試験フロー	3-6
図 3-2	ガラス容器から分取したストック溶液中の ^{113m}In の減衰曲線	3-10
図 4-1	本試験操作	4-8
図 4-2	分配係数に対する pH の影響 (1) (0.45 μm ろ過3・浸漬期間7日)	4-16
図 4-3	分配係数に対する pH の影響 (2) (限外ろ過3・浸漬期間7日)	4-17
図 4-4	分配係数に対する pH の影響 (3) (0.45 μm ろ過3・浸漬期間81日)	4-18
図 4-5	分配係数に対する pH の影響 (4) (限外ろ過3・浸漬期間81日)	4-19
図 4-6	分配比における pH の影響 (1) (0.45 μm ろ過3・浸漬期間7日)	4-20
図 4-7	分配比における pH の影響 (2) (限外ろ過3・浸漬期間7日)	4-21
図 4-8	分配比における pH の影響 (3) (0.45 μm ろ過3・浸漬期間81日)	4-22
図 4-9	分配比における pH の影響 (4) (限外ろ過3・浸漬期間81日)	4-23
図 4-10	ブランク試験の溶存 Sn 元素濃度に対する pH 依存性 (1) (0.45 μm ろ過3・限外ろ過3・浸漬期間7日)	4-28
図 4-11	ブランク試験の溶存 Sn 元素濃度に対する pH 依存性 (2) (0.45 μm ろ過3・限外ろ過3・浸漬期間81日)	4-29
図 5. 2-1	Diffuse Layer Model の模式図	5-3
図 5. 5-1	試験結果解釈 (1)	5-9
図 5. 5-2	試験結果解釈 (2)	5-10
図 5. 5-3	Sn の固液分配 (1)	5-13
図 5. 5-4	Sn の固液分配 (2)	5-14
図 5. 5-5	固相表面の speciation (1)	5-15
図 5. 5-6	固相表面の speciation (2)	5-16
図 5. 5-7	pH による表面電位変化	5-17
図 5. 5-8	pH による表面電荷密度変化	5-18
図 5. 6-1	Sn 吸着への FeOOH サイト濃度の影響	5-21
図 5. 6-2	固相表面の speciation への FeOOH サイト濃度の影響	5-22
図 5. 6-3	表面電位への FeOOH サイト濃度の影響	5-23
図 5. 6-4	表面電荷密度への FeOOH サイト濃度の影響	5-24
図 5. 6-5	Sn 吸着へのイオン強度の影響	5-27
図 5. 6-6	固相表面の speciation へのイオン強度の影響	5-28
図 5. 6-7	表面電位へのイオン強度の影響	5-29
図 5. 6-8	表面電荷密度へのイオン強度の影響	5-30

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、放射性核種が生物圏へ回帰する経路は地下水である。すなわち、ガラス固化体から漏洩した放射性核種は、地下水とともに岩盤中を移動して長期間を経た後生物圏へ流入し人類の被ばくの原因となる。その間、放射性核種は吸脱着を繰り返すことにより、地下水の速度に比べはるかに遅い速度で移動することになり、その時間経過により大半の核種は崩壊により毒性を減少させる。したがって、放射性核種のバリアへの吸脱着は、地層処分において極めて重要な位置付けにある。

現在まで、放射性核種の吸脱着は固相濃度と液相濃度との比、いわゆる分配係数として表現されている。しかしながらこのパラメータは現象論的には意味を持つもの、理論的な説明については未だ検討不十分な状態になる。なぜなら、吸着現象そのものが、物理的・化学的に様々な反応の複合的な収積としてのみとらえられおり、これを説明する明解な理論が出現していないからである。

分配係数の概念は、地層処分の性能を評価する上で極めて有用なものであるが、現象論的な1パラメータにとどまるならば、性能評価のたびに想定されるすべての条件における値を実験により取得しなければならない。これは極めて非合理的なやり方であるとともに、データ取得そのものも不可能かもしれない。したがって分配係数の理論的な推算手法の開発が望まれている。

近年、吸着機構の一つとして表面錯体生成が提唱されつつある。これは、内外の研究によれば吸着現象の一部を極めて忠実に説明する理論として期待されている。本研究は、表面錯体生成現象によりどの程度吸着現象を説明可能か確かめるべく基礎的なデータを取得したものであり、今後その発展が期待できるものである。

なお、試験は地下雰囲気模擬すべく、すべて O_2 濃度1ppm以下の雰囲気制御下で行われた。

2. 研究計画

2.1 研究目的

高レベル放射性廃棄物の地層処分研究において、放射性核種の吸着メカニズムを解明することは、地層処分の性能評価及び人工バリア技術の開発にとってきわめて重要である。しかしながら、深部地質環境または深部地質環境を模擬した雰囲気制御下におけるこれら核種の挙動は複雑であり、未解決な部分が多く早急な解明が必要である。

本研究は、地層処分の安全評価上重要な核種である Sn を使用して、 α -FeOOH への吸着メカニズムについて解明することを目的とする。

2.2 研究内容

(1) 予備試験

Sn の溶解度が 1×10^{-8} Mol/l と非常に低いことが予想されるため、この濃度以下の Sn を比較的容易に分析可能な放射性核種を使用することとする。使用する放射性核種は Sn-113 (半減期 115.1日) であり、過度平衡状態にある 113m In (半減期 1.7時間) での γ 線 (392Kev 放出率64%) で評価する。

0.01M・NaCl溶液に α -FeOOH と Sn-113 を添加して、pH無条件下で分配試験を行う。

(2) 吸着試験

0.01M・NaCl溶液に α -FeOOH と Sn-113 を添加して、pH5~10の範囲での分配試験を行う。

(3) 解析

簡易な表面錯体モデルを用いて、Sn の吸着機構のモデル化及び解析を行う。

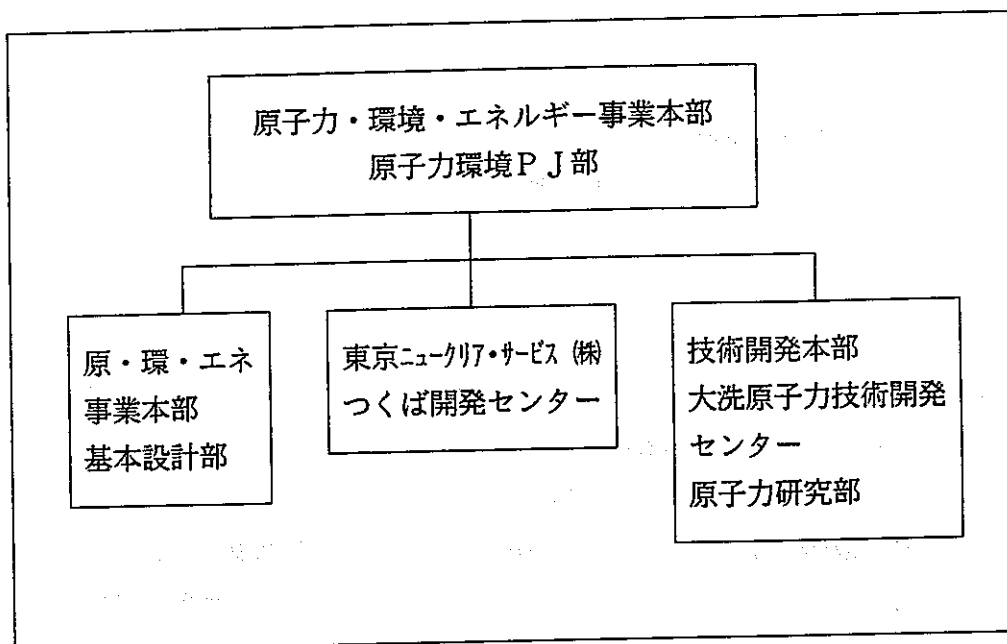
2.3 研究期間

自 平成4年11月 日

至 平成5年 2月

2.4 研究体制

研究体制を以下に示す。



2.5 研究工程

研究工程を表2-1 に示す。

表2-1 工程表

実施項目	92年度		
	1 2	1	2
1. 予備試験			
2. 収着試験			
3. 解析			
4. 報告書作成			▽

3. 予備試験

3.1 試験方法

(1) 試験条件

試験条件を表3-1に示す。試薬 (NaCl) は和光純薬工業製特級品を使用した。 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ は客先支給品を使用した。使用した ^{113}Sn の仕様を表3-2に示す。 Sn の元素量は仕様書記載値を使用した。
なお、ろ過終了するまでの全ての操作を酸素濃度が<1ppmの雰囲気制御グローブボックス内で実施した。

(2) 試験方法

図3-1に予備試験フローを示す。0.01M NaCl 溶液50mlと固相2.0gをテフロン容器に入れ、室温で1ヶ月振とうした。この溶液にSnストック溶液を1ml添加し振とうさせて浸漬した。このときのSn元素濃度は約 $4 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$ である。

所定期間後、0.45 μm 精密ろ過フィルター、分画分子量1万の限外ろ過フィルターで同じ使用済みフィルターを使用し3mlずつ3回ろ過した。ろ過液中の ^{113}Sn の放射能濃度 C_1 (cpm/ml)を放射線検出器 (NaI(Tl)シンチレーションカウンタ)で測定した。また、同じ使用済み0.45 μm 精密ろ過フィルターで20mlをろ過し、pHを測定した。

各フィルターの1回目、2回目、3回目ろ過液の放射能濃度を測定し、ろ過前の初期放射能濃度 C_0 (cpm/ml)と各フィルター3回目ろ過液の放射能濃度 C_1 (cpm/ml)を使用して浸漬期間14日、28日、56日の分配係数 (Kd) を求めた。

なお、分配係数Kdは C_0 、 C_1 を用いて(1)式で与えられる。

$$Kd = \frac{(C_0 - C_1) \times 50}{C_1 \times 2} \quad (\text{ml/g}) \quad (1)$$

3.2 試験結果

結果を表3-3～表3-5に示す。固液分離後のろ過液の放射能濃度が全て検出限界値以下であり、このとき $Kd > 37$ であった。pHは8.1～8.5で一定であった。

3.3 考察

(1) Sn初期濃度

^{113}Sn 初期放射能濃度 (C_0) は実験値 (ろ過前) では10.0~12.6cpm ('92年11月19日現在) であった。対応する元素濃度は下式により約 $5 \times 10^{-10} \text{ mol/l}$ と求められる。

$$\frac{4 \times 10^{-9} (\text{mol/l}) \times 12.6 (\text{cpm/ml})}{94.5^* (\text{cpm/ml})} = 5 \times 10^{-10} \text{ mol/l}$$

(*: '92年11月19日現在計算値)

実際のSn初期放射能濃度が予想値より低かった理由としては、実験開始前のストック溶液をガラス製容器に保管している間Snがガラス容器に吸着したことが考えられる。本初期放射能濃度の確認に際しては、 $^{113}\text{Sn} - ^{113m}\text{In}$ 放射平衡での ^{113m}In の392keV γ 線エネルギーを計測することにより行った。しかし、Snがガラスに吸着されるのに対し、Snの崩壊で生成してくるInが吸着されない。このことの相異から、実験開始直後の試験溶液中には、ガラス容器に吸着されないで残っている ^{113}Sn の放射平衡に達している ^{113m}In と、ガラス容器に吸着している ^{113}Sn の崩壊によって生成してくる ^{113m}In とが存在し、試験当初はこれらを含めた値でSn元素濃度を算出していた。このため、予備試験での ^{113}Sn 初期放射能濃度 (C_0) が低い値となった。ガラス製容器から分取したストック溶液中の ^{113m}In の減衰状況の実測値を図3-2に示す。

この図から ^{113m}In の放射能が試験開始直後の溶液中には、ガラスに吸着した ^{113}Sn の放射平衡に達している ^{113m}In と、溶液中に残っている ^{113}Sn の放射平衡に達している ^{113m}In とが存在している様子がわかる。また、一日経過すれば溶液中には吸着されていない ^{113}Sn と放射平衡となっている ^{113m}In のみが存在していることがわかる。

したがって、収着本試験においては吸着と放射平衡について、十分な考慮が必要であることが予備試験によりわかった。

(2) 固液比

今回の分配試験後のろ液中の濃度が検出されなかった原因の一つには、初期放射能濃度が低かったことに加え、固液比25が低かったことも考えられる。

今後、収着試験を実施する場合には、固液比を予備試験で設定した値より高く設定することも検討する必要がある。

(3) ^{113}Sn 同位体存在比

Snの溶解度が初期に予想された値よりも低い可能性があるため、Sn初期元素濃度 (C_0) が低下しそれに比例して ^{113}Sn 放射能濃度が低下した。

このため、 ^{113}Sn の同位体存在比が高いSn溶液を取得することが効果的である。そのためには、まず ^{113}Sn を購入する際、 ^{113}Sn 同位体存在比の高い溶液を入手すること、入手後早急に分配試験を開始することの2点が必要である。

特に後者については、 ^{113}Sn の頒布時期は今回購入した機関（セティーカンパニーリミテッド）で年2回なので、十分な研究計画のもと実施する必要がある。

（4）Sn元素濃度の確認

今回は購入時に添付された仕様書記載値を採用した。分析定量することが望ましいが、Snの検出限界は前処理のない状態で原子吸光分析した場合、20ppm以上と高いため、前処理又は分析機器に十分な検討が必要である。

表 3 - 1 予備試験条件

項目	数	内 容
溶液	1	0.01 M NaCl
液固比	1	25 : 1
固相	1	FeO(OH)
pH	1	無調整
浸漬期間	3	14 日、28日、56日
再現性	2	
固液分離	—	0.45 μm、UF
Sn元素濃度	—	$4 \times 10^{-9} \text{ mol/l}^*$
容器	—	50mlテフロン容器
雰囲気		脱酸素、室温
サンプル数	6	

* : 予想溶解度($2.57 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$: 計算値) 以下を
試験条件とする。

表 3-2 予備試験で使用した原液、ストック溶液仕様

溶液	測定日 (基準日)	減衰 補正	放射能濃度 R I (Bq/ml)	Sn元素濃度 S n (mol/l)	酸濃度	
					酸濃度	pH
原液	'91 12/10	前	9.8×10^5	4.2×10^{-5}	6NHC1	
ストック 溶液	'93 2/1~4	前	4.9×10^3	2.1×10^{-7}	3×10^{-2} mol/l	1.5
		後	384	2.1×10^{-7}	3×10^{-2} mol/l	1.5

- ・ストック溶液は原液の200倍希釈液
- ・経過時間：'91.12/10~'93.2/4(423日)
- ・半減期：115.1日
- ・減衰補正方法

$$\text{補正後} = \text{補正前} \times 0.5^{(\text{経過時間} / \text{半減期})}$$

- ・pH = $-\log(\text{酸濃度}[\text{mol/l}])$

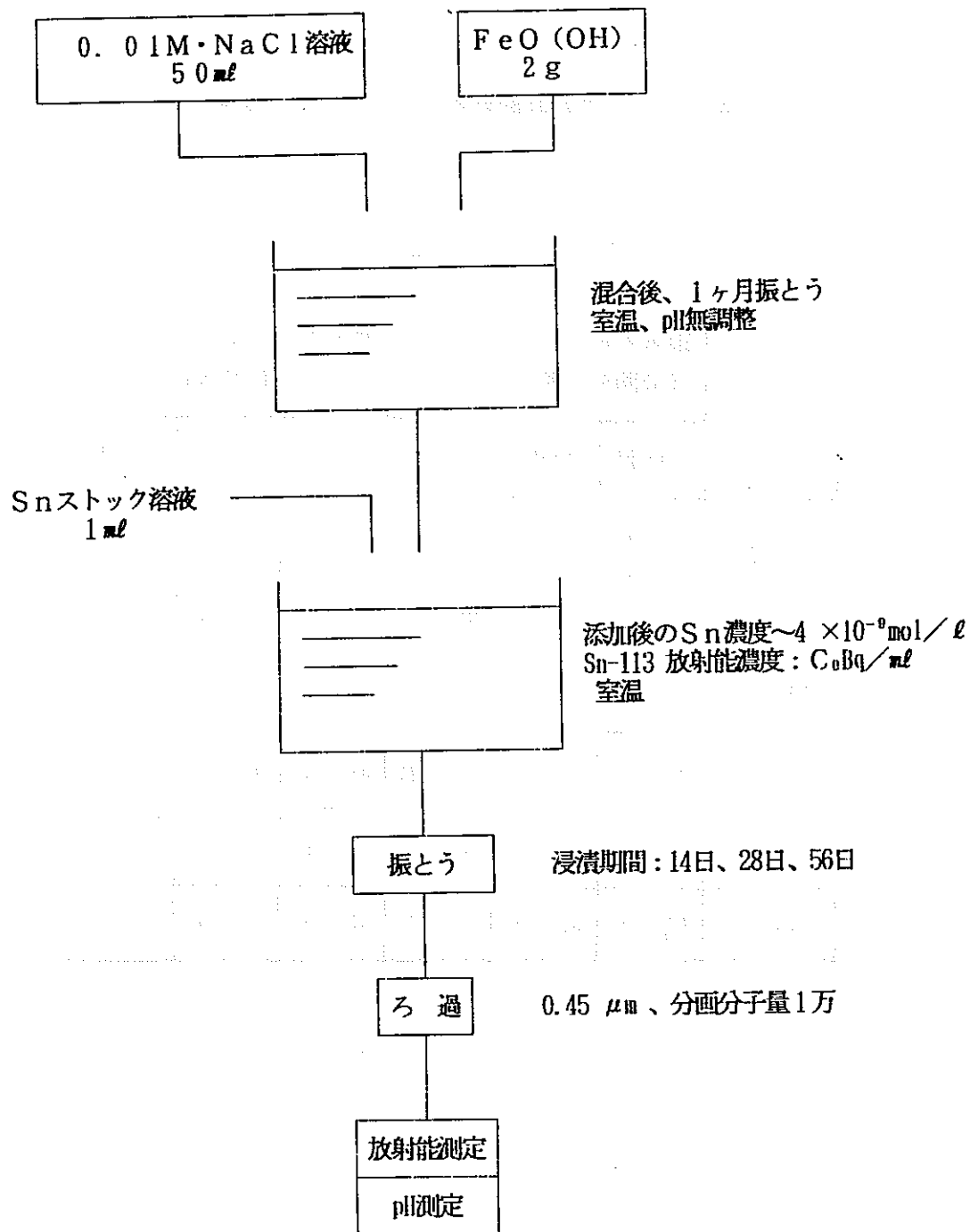


図3-1 予備試験フロー

表 3-3 予備試験結果 (フィルター吸着性)

サンプル	放射能濃度 (cpm/ml)					
	限外ろ過フィルター (分画分子量 1 万)			精密ろ過フィルター (孔径: 0.45 μm)		
	1 回目	2 回目	3 回目	1 回目	2 回目	3 回目
14-1	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
14-2	同上	同上	同上	同上	同上	同上
28-1	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
28-2	同上	同上	同上	同上	同上	同上
56-1	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
56-2	同上	同上	同上	同上	同上	同上

DL = 4.0 cpm

計測時間: 90分

測定日: 1993年12月11日

表 3-4 予備試験結果 (分配係数)
(分画分子量 1 万の限外ろ過液)

サンプル	浸 漬 期 間 (日)	固 相 重 (g) [W]	pH 0.45 μm (ろ過液)		放射能濃度 (cpm/ml)		分配係数 (ml/g) Kd
			開始	終了	開 始 [C ₀]	終了(3回目) [C ₁]	
14-1	14	2	-	8.4	12.55 ± 0.02	< D L	> 53
14-2		2	-	8.3	12.55 ± 0.02	< D L	> 53
28-1	28	2	-	8.6	12.63 ± 0.02	< D L	> 53
28-2		2	-	8.5	12.72 ± 0.02	< D L	> 54
56-1	63	2	-	8.1	10.03 ± 0.02	< D L	> 37
56-2		2	-	8.5	10.05 ± 0.02	< D L	> 37

$$Kd = (C_0 - C_1) / C_1 \times V / W$$

$$DL = 4.0 \text{ cpm}$$

計測時間：90分

測定日：1993年12月11日

表 3 - 5 予備試験結果 (分配係数)
(0.45 μ m精密ろ過液)

サンプル	浸 漬 期 間 (日)	固 相 重 量 (g) [W]	pH 0.45 μ m (ろ過液)		放射能濃度 (cpm/ ml)		分配係数 (ml/g) Kd
			開始	終了	開 始 [C ₀]	終了(3回目) [C ₁]	
14-1	14	2	-	8.4	12.55 ±0.02	<DL	>53
14-2		2	-	8.3	12.55 ±0.02	<DL	>53
28-1	28	2	-	8.6	12.63 ±0.02	<DL	>53
28-2		2	-	8.5	12.72 ±0.02	<DL	>54
56-1	63	2	-	8.1	10.03 ±0.02	<DL	>37
56-2		2	-	8.5	10.05 ±0.02	<DL	>37

$$Kd = (C_0 - C_1) / C_1 \times V / W$$

$$DL = 4.0 \text{ cpm}$$

計測時間：90分

測定日：1993年12月11日

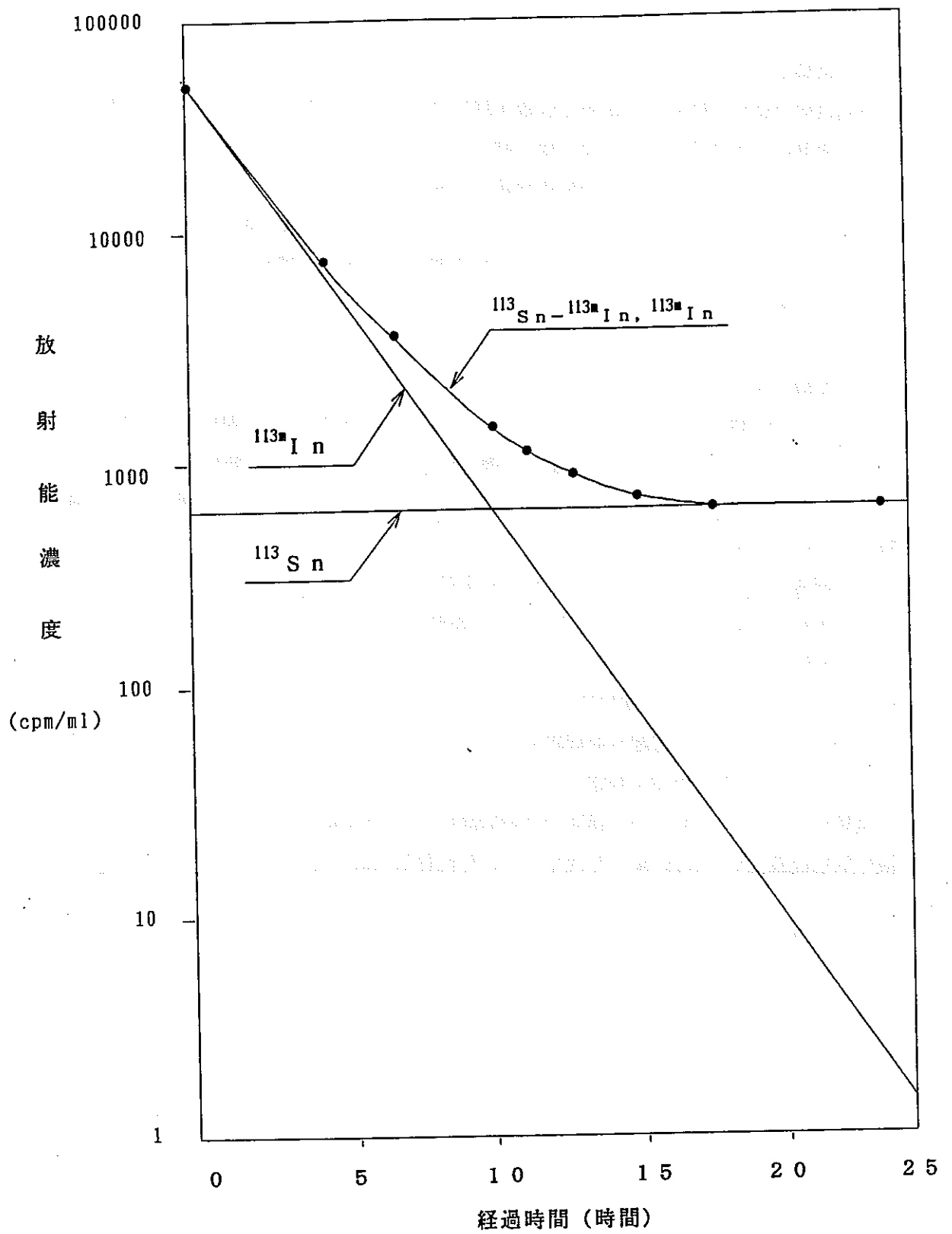


図3-2 ガラス容器から分取したストック溶液中の $^{113\text{m}}\text{In}$ の減衰曲線

4. 収着本試験

4. 1 試験方法

(1) 試験条件

予備試験の結果を踏まえて定めた収着本試験の試験条件を表4-1に示す。特に試験前のSn元素濃度と固液比については大幅に修正した。又、 ^{113}Sn 初期放射能濃度をブランクのろ液を使用することで、より分配係数値を正確に求めることとした。

使用した ^{113}Sn の仕様を表4-2に示す。Snの元素量は仕様書記載値を使用した。

なお、ろ過終了するまでの全ての操作を酸素濃度が<1ppmの雰囲気制御グローブボックス内で実施した。

(2) 試験方法

図4-1に収着試験フローを示す。0.01M・NaCl溶液50mlと固相0g(ブランク)及び100mgをテフロン容器に入れ、室温で2週間振とうした。この液に無炭酸NaOH溶液又はHCl溶液を添加しpHを6,7,8,9,10に調整した。添加したアルカリ又は酸の量を正確に記録した。

この溶液にSn溶液1mlを添加し、Sn元素濃度約 $1 \times 10^{-9} \text{ mol/ml}$ の溶液を調製した。Sn添加後pHが変化したので、必要に応じpH調整を行った。

Snを添加してから7日及び81日後、0.45 μm 精密ろ過フィルター、分画分子量1万の限外ろ過フィルターで同じ使用済みフィルターを使用し3mlづつ3回ろ過し、3回目のろ過液中の ^{113}Sn の放射能濃度を放射線検出器(NaI(Tl)シンチレーションカウンタ)で測定した。3回目のろ過液のpHを測定した。

試験後のブランク3回目のろ過液中放射能濃度 C_0 (cpm/ml)と各フィルター3回目ろ過液中放射能濃度 C_1 (cpm/ml)を使用して、分配係数(Kd)を求めた。

(3) 分配係数算出方法

分配係数の算出方法は以下のとおりである。

$$Kd = \frac{V}{M} \cdot \frac{C_0 - C_1}{C_1}$$

Kd : 分配係数(ml/g)

M : 固相重量(FeO(OH):100mg)

V : 液相重量(0.01MNaCl:50ml)

C_0 : ブランク試験におけるろ過液中放射能濃度(cpm/ml)

C_1 : 分配試験におけるろ過液中放射能濃度(cpm/ml)

なお、 C_0 または C_1 の計数値が計数誤差の3倍より小さい場合、その計数値を検出限界値以下とし、分配係数の計算に採用する C_0 または C_1 にはそれぞれの計数誤差の3倍の値を用いて計算した。

(4) 放射能計測方法

放射能の計測は表4-3に示すとおりで、 $^{113}\text{Sn} - ^{113\text{m}}\text{In}$ の平衡状態になるのを待ち、すなわち、1日 ($^{113\text{m}}\text{In}$ 半減期1.7時間の10倍) 以上放置し、 $^{113\text{m}}\text{In}$ (γ 線エネルギー: 0.392MeV、放出率: 64%) を測定することにより行った。

(5) 計数誤差の取扱い

放射能計数値が非常に少ないので、計数誤差の取扱いが必要となる。

計数誤差 σ は

$$\sigma = \sqrt{N}$$

N : 放射能の全計数値

したがって、測定時間 t 分の計数率は次のような誤差をとまう。

$$\frac{N}{t} \pm \frac{\sqrt{N}}{t}$$

また、分配係数の算出までには誤差をとまう四則計算が必要となる。その誤差計算には次の一般的な統計的取扱い法によった。すなわち、

$$(A \pm \sigma_A) + (B \pm \sigma_B) = (A + B) \pm \sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2}$$

$$(A \pm \sigma_A) - (B \pm \sigma_B) = (A - B) \pm \sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2}$$

$$(A \pm \sigma_A) \times (B \pm \sigma_B) = (A \times B) \pm (A \times B) \sqrt{\left(\frac{\sigma_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_B}{B}\right)^2}$$

$$(A \pm \sigma_A) / (B \pm \sigma_B) = (A / B) \pm (A / B) \sqrt{\left(\frac{\sigma_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_B}{B}\right)^2}$$

σ_A, σ_B : 量A, Bの標準偏差

4. 2 試験結果

(1) pH調整操作

表4-4、表4-5に浸漬期間7日間及び81日間のpH調整操作結果を示す。実験開始時において、pH5~10範囲で0.3単位以内で良好に調整したことが示されている。

(2) 分配係数測定結果

表4-6~表4-9に浸漬期間7日間及び81日間における各フィルタろ過3回目の放射能計数値を用いて、分配係数及び分配比を計算した結果を示す。図4-2~図4-5に浸漬期間7日間と81日間それぞれについて分配係数に対するpHの影響を示す。また、図4-6~図4-9に浸漬期間7日間と81日間それぞれについて分配比に対するpHの影響を示す。なお、実験後のブランク試験のpHが必ずしもサンプルのpHの近傍にはないため、適切なブランクの組み換えを実施した。

FeO(OH)へのSn分配係数はいずれの条件でも高い値を示し、浸漬期間7日間において分配係数値は0.45 μ mフィルタろ過では700、または2000~6000ml/g以上、限外ろ過フィルタでは1700~3500ml/g以上となった。また、浸漬期間81日間において、分配係数値は0.45 μ mフィルタろ過では300~5000ml/g以上、限外ろ過フィルタでは400~4000ml/g以上であった。

分配係数値のpH依存性についてはいずれの浸漬期間においても明確には示されなかったものの、pH9.5以上では、容器への吸着性の低下やSn溶解度の増加等の効果より、初期放射能濃度(C_0)が増加し、信頼性の高いデータが得られていると考えられる。

各ブランクのろ過液中放射能濃度はいずれもブランク試験開始時の放射能濃度(約20cpm/ml)より低く、本試験で新たに設定したSn元素濃度 1×10^{-9} mol/lにおいて、沈殿もしくは容器への吸着が生じていることを示唆している。

(3) 溶存Snの元素濃度

浸漬期間7日間・81日間におけるブランクの分配試験のデータの中から固液分離後のSn濃度(mol/l)を表4-10~表4-13に示す。固液分離後の溶存Sn元素濃度はpH6~pH10の範囲で0.45 μ mろ過と限外ろ過のろ過方法で同様な値をしており、コロイドの生成はみられない。

溶存Sn元素濃度を浸漬期間毎にまとめ図4-10(7日間)、図4-11(81日間)に示す。浸漬期間7日間ではpH6.5~9.5の範囲で溶存Sn元素濃度はpHの増加とともに、

2×10^{-10} mol/l ~ 7×10^{-10} mol/lまで増加した(図4-10)。浸漬期間81日間では、pH5~pH9の範囲で溶存Sn元素濃度のpH依存性はみられず、約 2×10^{-10} mol/l以下に低下し沈殿が熟成している状態が見られる。なお、試験容器へ吸着している可能性もある。

また、pH9.5 から徐々にSn濃度の上昇がみられ、高アルカリ領域でSnの溶解度が高くなることが予想される(図4-11)。

4.3 考察

分配係数がある値以上で求められたが、このデータはSnの溶解度及び吸着性の観点で評価する必要がある。

(1) 容器吸着

APPENDIX-Aで予察的に行った沈澱・吸着確認試験の結果、pH中性域から弱アルカリ域の本試験条件範囲で、Snの著しいテフロン容器への吸着が認められている。また、APPENDIX-Bで予察的に行ったテフロン容器への吸着性試験でも同様な結果が得られている。

この吸着性はpHの低下と共に高まり、pH7付近ではSnは殆ど吸着している。テフロンは代表的低吸着性の材質であるが、この領域での分配試験にはSnの吸着性が小さい材質の容器の採用を検討することが必要であると考えられる。

(2) Snの溶解度

図4-11には、Snのイオンとしての存在状態がpH9.5付近から大きく異なる様子が示されている。pH5~9.5の中性~弱アルカリ域では、Snの溶解度は $2 \times 10^{-10} \text{ mol/l}$ 以下と認められるが、このpH域では同時にテフロンへの著しい吸着が生じている。また、pH9.5以上ではSnの溶解度の増加傾向が認められるが、このpH域では同時にSnの吸着が減少している。以上の傾向から、Snの溶解度データとSnの容器吸着性のpH依存性には強い相関があり、図4-11、図4-12に示されているSn元素濃度は真のSn溶解度より低く、場合によってはSnは沈澱していない可能性もある。Snの溶解度の正確なデータを求めておくことが重要である。

(3) 分配係数

以上の検討から、本研究で得られた分配係数は、容器への強い吸着環境下におけるFeO(OH)への吸着を示したものと考えられる。Snの吸着挙動の把握に資すると思われる方法を以下に検討した。

①弱アルカリ~アルカリ域での分配係数取得

Snの吸着性が低い領域で分配試験を実施する。中性域でのデータ取得については、Snの吸着性が強いことから、参考値程度の位置づけとする。

この際固液比を増加させることは効果的である。ただし、固液比500を越える範囲での値の妥当性についても検討課題である。

②Sn溶解度データの取得

予め容器に吸着される量以上のSn元素存在下で、溶解度試験を実施する。

表 4 - 1 収着試験条件

項目	数	内 容
溶液	1	0.01 M NaCl
液固比	1	500 : 1
固相	2	フロック、FeO(OH)
pH	5	6, 7, 8, 9, 10
浸漬期間	2	7日、81日
再現性	2	
固液分離	-	0.45 μ m, UF (分画分子量10000)
Sn元素濃度	-	1.0×10^{-9} mol/l
容器	-	50ml テフロン容器
雰囲気		脱酸素、室温
サンプル数	40	

表4-2 本試験で使用した原液、ストック溶液仕様

溶液	測定日 (基準日)	減衰 補正	放射能濃度 R I (Bq/ml)	Sn元素濃度 S n (mol/l)	酸濃度	
					酸濃度	pH
原液	'92 11/23	前	8.2×10^6	1.9×10^{-3}	6NHCl	
ストック 溶液	'93 3/31	前	229.6	5.3×10^{-8}	1.7×10^{-4} mol/	3.8
		後	106.2	5.3×10^{-8}	1.7×10^{-4} mol/	3.8

- ・経過時間：'92.11/23～'93.3/31(128日)
- ・半減期：115.1日

(経過時間/半減期)

$$\text{補正後} = \text{補正前} \times 0.5$$

- ・pH概算値 = $-\log(\text{酸濃度}[\text{mol/l}])$

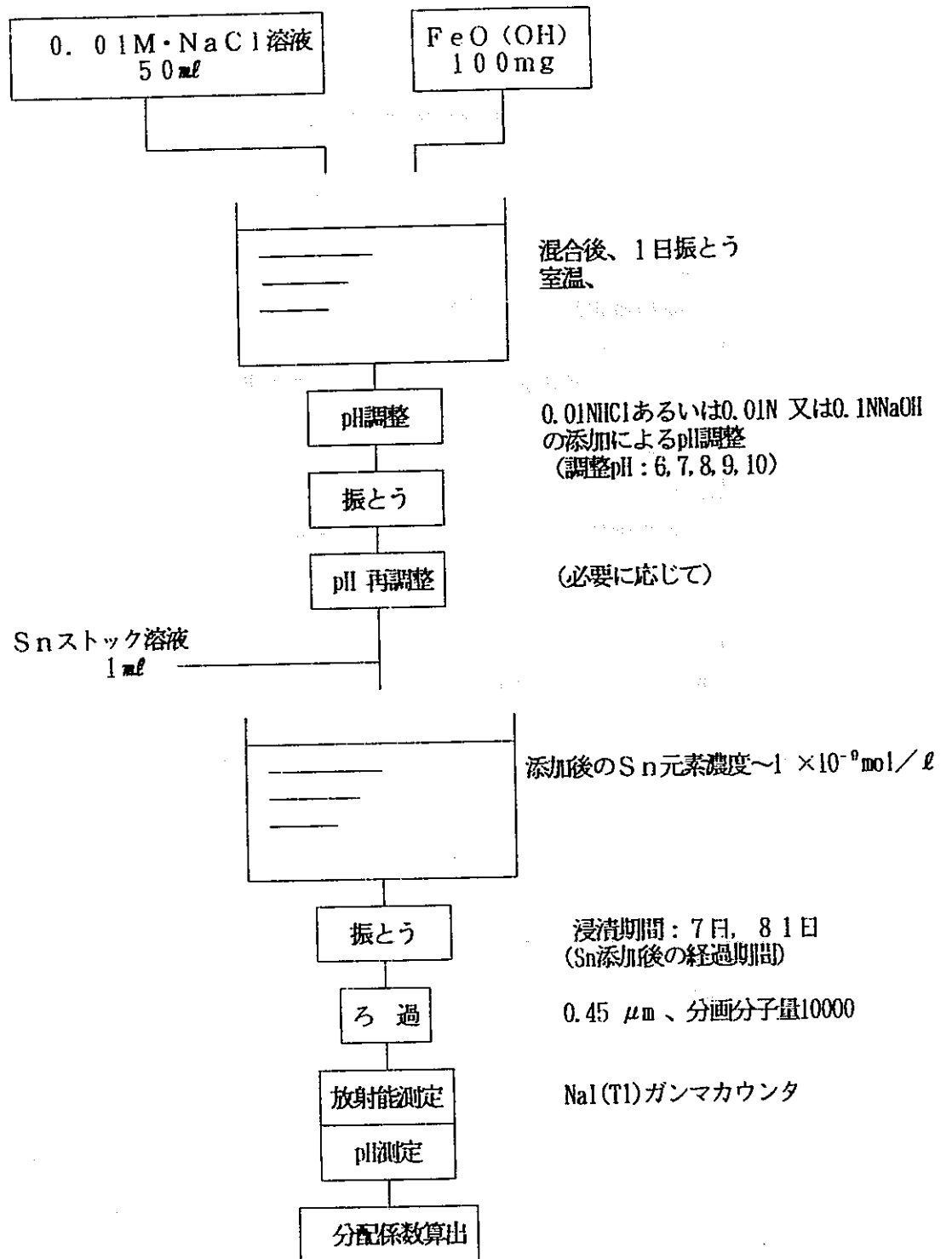


図4-1 本試験操作

表4-3 放射能計測方法

使用測定器	NaI(Tl)ガンマカウンタ・Aloka ARC-300
NaI(Tl) 検出器	井戸形NaI
計数効率(%)	18
測定時間	90 分間×3 サイクル
バックグラウンド(cpm)	13.9
検出限界(3 σ ・cpm)	1.0

表4-4 pH調整操作 (浸漬期間7日)

試料名	固相重量 (g)	調整前 pH値	調整操作1		2週間後 pH値	添加 RI量 (g)	添加後 pH値	調整操作2*		実験開始 pH値
			添加試薬濃度	添加量 μ l				添加試薬濃度	添加量 μ l	
6-B1	0	7.6	0.01N HCl	10	6.7	1.036	5.7	—	5.7	
6-B2	0	7.4	0.01N HCl	10	7.3	1.032	5.7	—	5.7	
6-1	0.103	7.0	0.01N HCl	22	7.2	1.037	6.4	0.01N HCl	10	6.3
6-2	0.101	6.9	0.01N HCl	22	7.2	1.002	6.4	0.01N HCl	10	6.3
7-B1	0	7.5	0.01N HCl	2	7.6	1.097	5.8	0.01N NaOH	15	7.2
7-B2	0	7.6	0.01N HCl	3	7.5	1.042	5.8	0.01N NaOH	15	7.3
7-1	0.102	6.6	0.1N NaOH	10	7.5	1.081	7.1	—	—	7.1
7-2	0.104	6.6	0.1N NaOH	10	7.0	1.021	6.9	—	—	6.9
8-B1	0	7.7	0.01N NaOH	5	8.3	1.035	6.4	0.01N NaOH	15	8.0
8-B2	0	7.6	0.01N NaOH	5	8.3	1.016	6.2	0.01N NaOH	15	7.8
8-1	0.104	6.6	0.1N NaOH	20	7.4	1.083	7.4	0.01N NaOH	15	8.2
8-2	0.099	6.6	0.1N NaOH	20	8.0	1.020	7.3	0.01N NaOH	15	8.1
9-B1	0	7.7	0.01N NaOH	35	9.1	1.047	8.6	0.01N NaOH	10	8.8
9-B2	0	7.6	0.1N NaOH	5	9.2	1.017	9.0	—	—	9.0
9-1	0.100	7.0	0.1N NaOH	30	8.4	1.002	8.4	0.01N NaOH	20	8.7
9-2	0.103	6.6	0.1N NaOH	30	8.5	1.074	8.4	0.01N NaOH	20	8.8
10-B	0	7.7	0.1N NaOH	30	10.0	1.036	9.9	—	—	9.9
10-B	0	7.4	0.1N NaOH	30	10.0	1.027	10.0	—	—	10.0
10-1	0.101	6.5	0.1N NaOH	65	9.9	1.019	9.8	0.01N NaOH	10	9.9
10-2	0.101	6.6	0.1N NaOH	50	9.8	1.023	9.7	0.01N NaOH	10	9.8

* : "—"は無添加

表4-5 pH調整操作 (浸漬期間81日)

試料名	固相重量 (g)	調整前 pH値	調整操作1		2週間後 pH値	添加 RI量 (g)	添加後 pH値	調整操作2*		実験開始 pH値
			添加試薬濃度	添加量 μ l				添加試薬濃度	添加量 μ l	
6- B 1	0	7.6	0.01N HCl	10	6.9	1.020	5.5	0.01N HCl	10	6.1
6- B 2	0	7.0	0.01N HCl	5	6.7	1.014	5.6	0.01N HCl	10	6.1
6- 1	0.100	6.6	0.01N HCl	20	6.7	1.074	6.4	0.01N HCl	10	6.3
6- 2	0.100	6.7	0.01N HCl	20	7.2	1.009	6.4	0.01N HCl	10	6.4
7- B 1	0	7.6	0.01N HCl	3	7.6	1.088	5.6	0.01N NaOH	20	7.0
7- B 2	0	7.5	0.01N HCl	3	7.2	1.047	5.6	0.01N NaOH	20	7.4
7- 1	0.104	6.6	0.1N NaOH	10	7.3	1.011	6.8	—	—	6.8
7- 2	0.104	6.6	0.1N NaOH	10	7.2	1.013	6.8	—	—	6.8
8- B 1	0	7.5	0.01N NaOH	5	7.9	1.048	6.0	※	—	7.8
8- B 2	0	7.6	0.01N NaOH	5	7.8	1.012	6.0	0.01N NaOH	20	8.0
8- 1	0.101	6.6	0.1N NaOH	20	7.5	1.049	7.5	0.01N NaOH	15	7.7
8- 2	0.101	6.6	0.1N NaOH	20	7.3	1.025	7.6	0.01N NaOH	15	7.8
9- B 1	0	7.3	0.01N NaOH	5	9.2	1.037	8.5	0.01N NaOH	20	9.0
9- B 2	0	7.5	0.1N NaOH	5	9.0	1.076	8.7	—	—	8.8
9- 1	0.099	6.6	0.1N NaOH	30	8.7	1.034	8.7	0.01N NaOH	20	8.8
9- 2	0.100	6.6	0.1N NaOH	30	8.7	1.006	8.6	0.01N NaOH	20	8.8
10- B	0	7.5	0.1N NaOH	30	10.0	1.010	9.8	—	—	9.8
10- B	0	7.5	0.1N NaOH	30	10.0	1.057	9.8	—	—	9.8
10- 1	0.102	6.6	0.1N NaOH	50	9.8	1.018	9.8	—	—	9.8
10- 2	0.102	6.5	0.1N NaOH	50	9.5	1.012	9.7	—	—	9.7

* : "—"は無添加

※ は0.1N NaOH 3 μ l. 及び0.01N HCl 15 μ l 添加

表4-6 Snの分配試験結果(1)

浸漬期間：7日
ろ過方法：0.45μmろ過

試料	浸漬期間(日)	固相重量(g)	pH		放射能濃度*(cpm/ml)		ブランク			分配係数** (ml/g)		分配比	
			開始	終了	開始濃度***	終了濃度(C ₁)	試料番号	pH	濃度(C ₀)	容器	平均	C ₁ /C ₀	平均
6-1	7日	0.103	6.3	6.8	18.00 ± 0.06	0 ± 0.3	7-B1	6.8	5.2 ± 0.3	> 2196	>	>	< 0.18
6-2		0.101	6.3	6.9	17.40 ± 0.06	0.1 ± 0.3	7-B1	6.8	5.2 ± 0.3	> 2125	>	>	< 0.19
7-1	7日	0.102	7.1	6.9	18.46 ± 0.07	2.1 ± 0.3	7-B1	6.8	5.2 ± 0.3	722 ± 118	722 ± 118	0.41 ± 0.07	< 0.18
7-2		0.104	6.9	7.4	17.56 ± 0.06	0.3 ± 0.3	6-B1	7.4	2.6 ± 0.3	> 856	>	>	< 0.37
8-1	7日	0.104	8.2	7.9	20.51 ± 0.07	0.3 ± 0.3	9-B2	8.3	6.2 ± 0.3	> 2781	>	>	< 0.15
8-2		0.099	8.1	7.6	19.52 ± 0.06	0 ± 0.3	6-B1	7.4	2.6 ± 0.3	> 810	>	>	< 0.38
9-1	7日	0.100	8.7	7.8	19.02 ± 0.06	0.8 ± 0.3	6-B1	7.4	2.6 ± 0.3	> 816	>	>	< 0.38
9-2		0.103	8.8	8.0	20.58 ± 0.07	0 ± 0.3	9-B2	8.3	6.2 ± 0.3	> 2644	>	>	< 0.16
10-1	7日	0.101	9.9	9.4	19.40 ± 0.06	0.1 ± 0.3	10-B1	9.5	13.2 ± 0.4	> 6048	>	>	< 0.08
10-2		0.101	9.8	9.2	19.45 ± 0.06	0.2 ± 0.3	10-B1	9.5	13.2 ± 0.4	> 6018	>	>	< 0.08

*：放射能濃度計数値は1993年3月31日9時25分現在ですべて減衰補正した値である。

**：放射能濃度の計数値が誤差の3倍より小さい(検出限界)場合、分配係数の計算には誤差の3倍(3σ)値を用いて計算した。
(放射能濃度の計数値NがN < 3σのときC又はC₀ = 3σとする。ただし、σ = √N)

***：開始濃度は、サンプルの¹¹³Sn添加量から求めた試験液中放射能濃度を表す。

表4-7 Snの分配試験結果(2)

浸漬期間：7日
ろ過方法：限外ろ過3

サンプル	浸漬期間(日)	面相重量(g)	pH		放射能濃度*(cpm/ml)			放射能濃度** (ml/g)		分配比			
			開始	終了	*** 開始濃度	終了濃度(C ₁)	試料番号	pH	濃度(C ₀)	容器	平均	C ₁ /C ₀	Rf
6-1	7日	0.103	6.3	7.2	18.00 ± 0.06	0 ± 0.3	7-B2	7.1	4.4 ± 0.3	> 1754	>	< 0.22	< 0.23
			6.3	8.2	17.40 ± 0.06	0 ± 0.3	9-B2	8.3	4.2 ± 0.4	> 1625	>	> 1754	
7-1	7日	0.102	7.1	7.2	18.46 ± 0.07	0 ± 0.3	7-B2	7.1	4.4 ± 0.3	> 1878	>	< 0.21	< 0.21
			6.9	6.9	17.56 ± 0.06	0.3 ± 0.3	6-B1	7.0	1.9 ± 0.3	> 511	>	> 1878	
8-1	7日	0.104	8.2	7.4	20.51 ± 0.07	0.1 ± 0.3	7-B2	7.1	4.4 ± 0.3	> 1797	>	< 0.21	< 0.13
			8.1	7.8	19.52 ± 0.06	0 ± 0.3	9-B1	7.8	7.9 ± 0.4	> 3467	>	> 3467	
9-1	7日	0.1	8.7	7.5	19.02 ± 0.06	0.2 ± 0.3	9-B1	7.8	7.9 ± 0.4	> 3558	>	< 0.12	< 0.12
			8.8	8.1	20.58 ± 0.07	0 ± 0.3	9-B2	8.3	4.2 ± 0.4	> 1627	>	> 3558	
10-1	7日	0.101	9.9	9.4	19.40 ± 0.06	0.4 ± 0.3	10-B1	9.3	6.6 ± 0.4	> 2733	>	< 0.15	< 0.15
			9.8	9.3	19.45 ± 0.06	0.6 ± 0.3	10-B1	9.3	6.6 ± 0.4	> 2709	>	> 2733	

*：放射能濃度計数値は1993年3月31日9時25分現在ですべて減衰補正した値である。
 **：放射能濃度の計数値が誤差の3倍より小さい(検出限界)場合、分配係数の計算には誤差の3倍(3σ)値を用いて計算した。
 (放射能濃度の計数値NがN < 3σときC₀はC₀ = 3σとする。ただし、σ = √N)
 ***：開始濃度は、サンプルの¹¹³Sn添加量から求めた試験液中放射能濃度を表す。

表4-8 Snの分配試験結果(3)

浸漬期間: 81日
ろ過方法: 0.45μmろ過

カカ	浸漬 期間 (日)	固相 重量 (g)	pH		放射能濃度* (cpm/ml)			ブランク			分配係数** (ml/g) $Kd = \frac{C_0 - C_1}{C_1} \times 500$			分配比 Rf	
			開始	終了	開始 濃度 ***	終了 濃度 (C ₁)	試料番号	pH	濃度 (C ₀)	容器	平均	C ₁ /C ₀	平均		
6-1	81日	0.100	6.3	5.0	12.96 ± 0.05	0 ± 0.3	6-B1	5.8	1.6 ± 0.3	>	346	>	< 0.56	< 0.56	
6-2		0.100	6.4	5.6	12.17 ± 0.04	0 ± 0.3	6-B1	5.8	1.6 ± 0.3	>	315	>	< 0.56	< 0.56	
7-1	81日	0.104	6.8	6.6	12.22 ± 0.04	0 ± 0.3	7-B2	7.1	2.3 ± 0.3	>	732	>	< 0.39	< 0.39	
7-2		0.104	6.8	6.6	12.21 ± 0.04	0 ± 0.3	7-B2	7.1	2.3 ± 0.3	>	673	>	< 0.39	< 0.39	
8-1	81日	0.101	7.7	7.5	14.60 ± 0.05	0 ± 0.3	7-B2	7.1	2.3 ± 0.3	>	735	>	< 0.39	< 0.39	
8-2		0.101	7.8	7.7	14.16 ± 0.04	0 ± 0.3	7-B2	7.1	2.3 ± 0.3	>	641	>	< 0.39	< 0.39	
9-1	81日	0.099	8.8	9.2	14.36 ± 0.04	0 ± 0.3	10-B1	9.6	11.4 ± 0.3	>	5374	>	< 0.08	< 0.08	
9-2		0.100	8.8	9.3	13.98 ± 0.04	0 ± 0.3	10-B1	9.6	11.4 ± 0.3	>	5423	>	< 0.08	< 0.08	
10-1	81日	0.102	9.8	9.1	14.15 ± 0.04	0.3 ± 0.3	10-B1	9.6	11.4 ± 0.4	>	5041	>	< 0.08	< 0.08	
10-2		0.102	9.7	9.1	13.97 ± 0.04	0 ± 0.3	10-B1	9.6	11.4 ± 0.4	>	5025	>	< 0.08	< 0.08	

*: 放射能濃度計数値は1993年6月8日9時25分現在ですべて減衰補正した値である。

** : 放射能濃度の計数値が誤差の3倍より小さい(検出限界)場合、分配係数の計算には誤差の3倍(3σ)値を用いて計算した。
(放射能濃度の計数値NがN < 3σのときC₀又はC₁はC₀=3σとする。ただし、σ=√N)

***: 開始濃度は、サンプルの¹¹³Sn添加量から求めた試験液中放射能濃度を表す。

表4-9 Snの分配試験結果(4)

浸漬期間: 81日
 測定方法: 限外ろ過

サンプル	浸漬期間(日)	固相重量(g)	pH		放射能濃度*(cpm/ml)				分配係数** (ml/g)			分配比		
			開始	終了	*** 開始濃度	終了濃度(C ₁)	ブランク		濃度(C ₀)	容器	平均	C ₁ /C ₀	Rf	
6-1	81日	0.100	6.3	5.8	12.96 ± 0.05	0 ± 0.3	6-B1	6.5	1.7 ± 0.3	>	402	>	<	0.53
			6.4	5.5	12.17 ± 0.04	0 ± 0.3	6-B2	5.1	1.5 ± 0.3	>	264	>	402	<
7-1	81日	0.104	6.8	6.5	12.22 ± 0.04	0 ± 0.3	6-B1	6.5	1.7 ± 0.3	>	373	>	<	0.53
			6.8	6.8	12.21 ± 0.04	0 ± 0.3	7-B2	6.6	1.6 ± 0.3	>	316	>	373	<
8-1	81日	0.101	7.7	8.1	14.60 ± 0.05	0 ± 0.3	9-B1	8.6	2.9 ± 0.3	>	1057	>	<	0.31
			7.8	7.6	14.16 ± 0.04	0 ± 0.3	9-B1	8.6	2.9 ± 0.3	>	947	>	1057	<
9-1	81日	0.099	8.8	8.6	14.36 ± 0.04	0 ± 0.3	9-B1	8.6	2.9 ± 0.3	>	970	>	<	0.31
			8.8	9.0	13.98 ± 0.04	0 ± 0.3	9-B2	9.0	1.8 ± 0.3	>	433	>	970	<
10-1	81日	0.102	9.8	9.5	14.15 ± 0.04	0 ± 0.3	10-B1	9.8	8.7 ± 0.4	>	3755	>	<	0.10
			9.7	9.1	13.97 ± 0.04	0 ± 0.3	9-B2	9.0	1.8 ± 0.3	>	384	>	3755	<

*: 放射能濃度計数値は1993年6月8日9時25分現在ですべて減衰補正した値である。
 **: 放射能濃度の計数値が誤差の3倍より小さい(検出限界)場合、分配係数の計算には誤差の3倍(3σ)値を用いて計算した。
 (放射能濃度の計数値NがN < 3σのときC又はC₀はC₀ = 3σとする。ただし、σ = √N)
 ***: 開始濃度は、サンプルの1:Sn添加量から求めた試験液中放射能濃度を表す。

分配係数(ml/g)

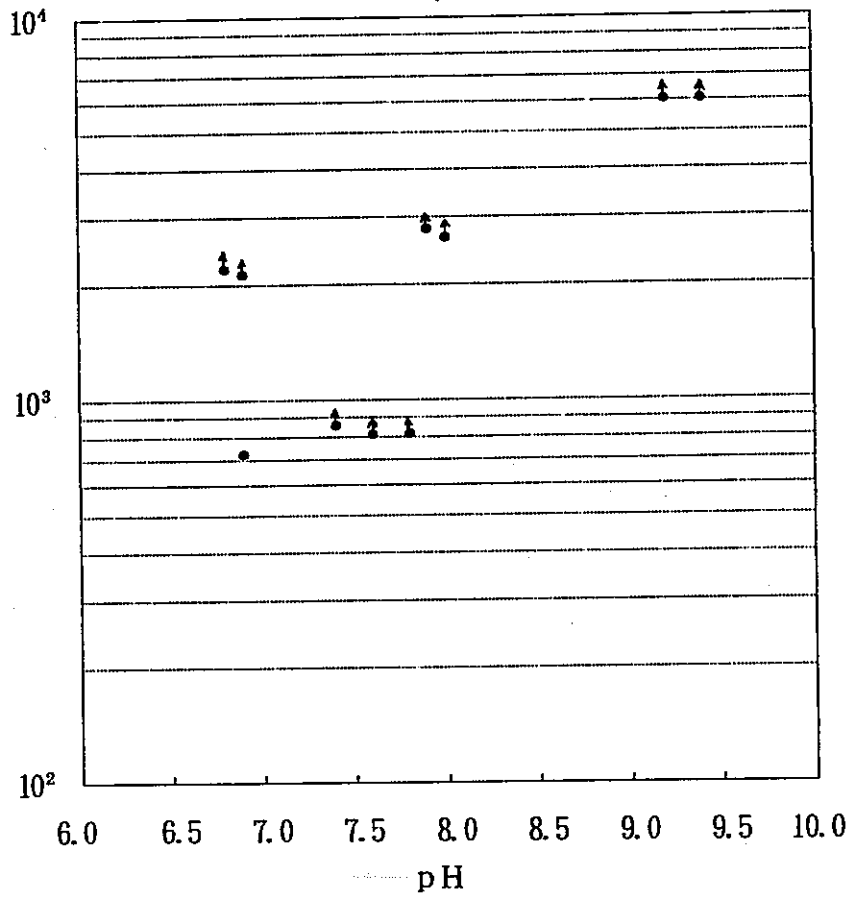


図4-2 分配係数に対するpHの影響(1) (0.45 μ mろ過3・浸漬期間7日)

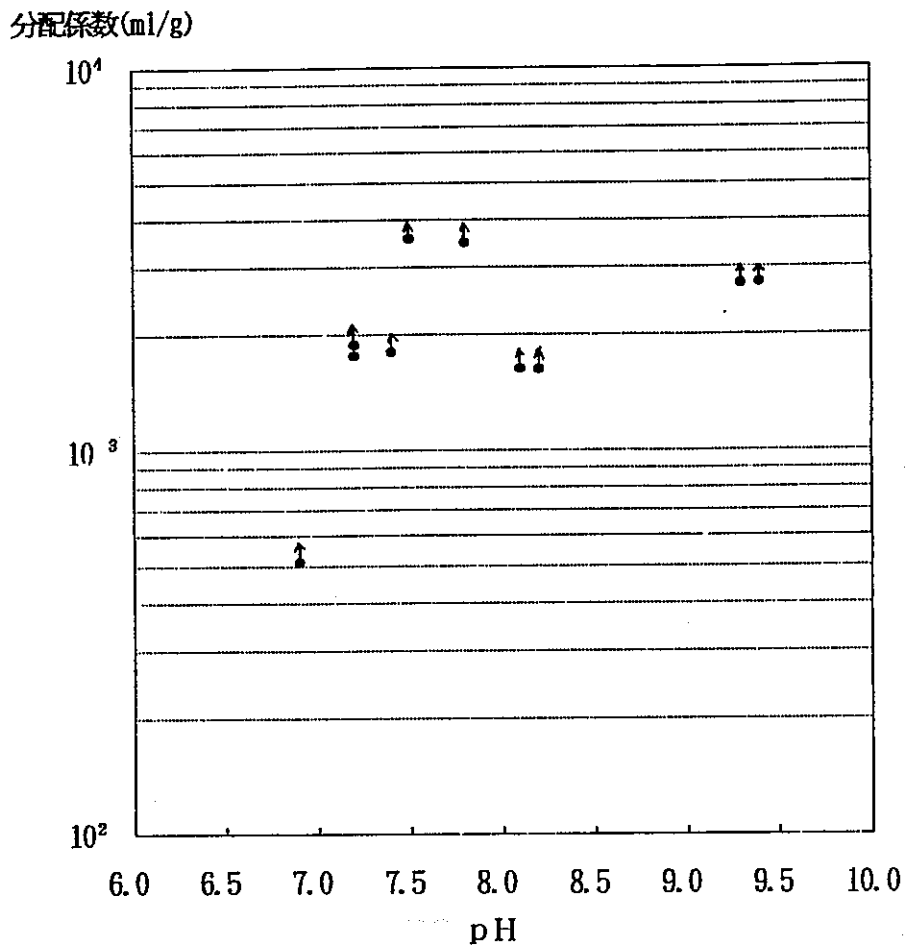


図4-3 分配係数におけるpHの影響(2) (限外ろ過3・浸漬期間7日)

分配係数(ml/g)

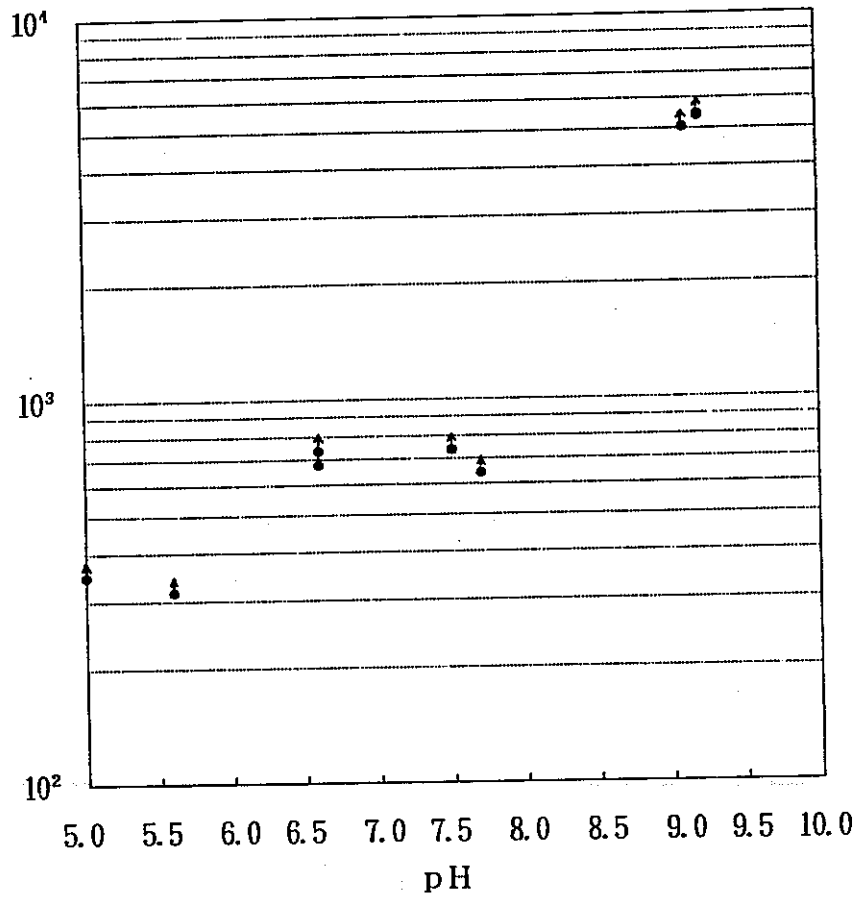


図4-4 分配係数に対するpHの影響(3) (0.45 μ mろ過3、浸漬期間81日)

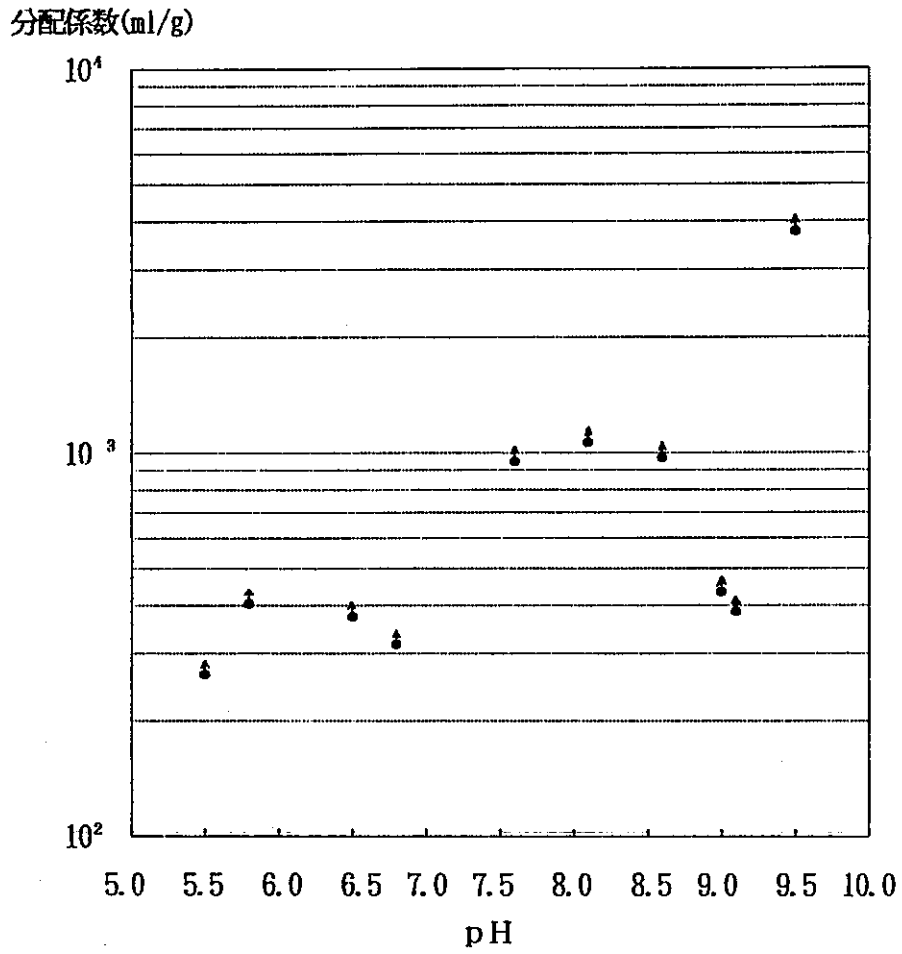


図4-5 分配係数に対するpHの影響(4) (限外ろ過3、浸漬期間81日)

分配比

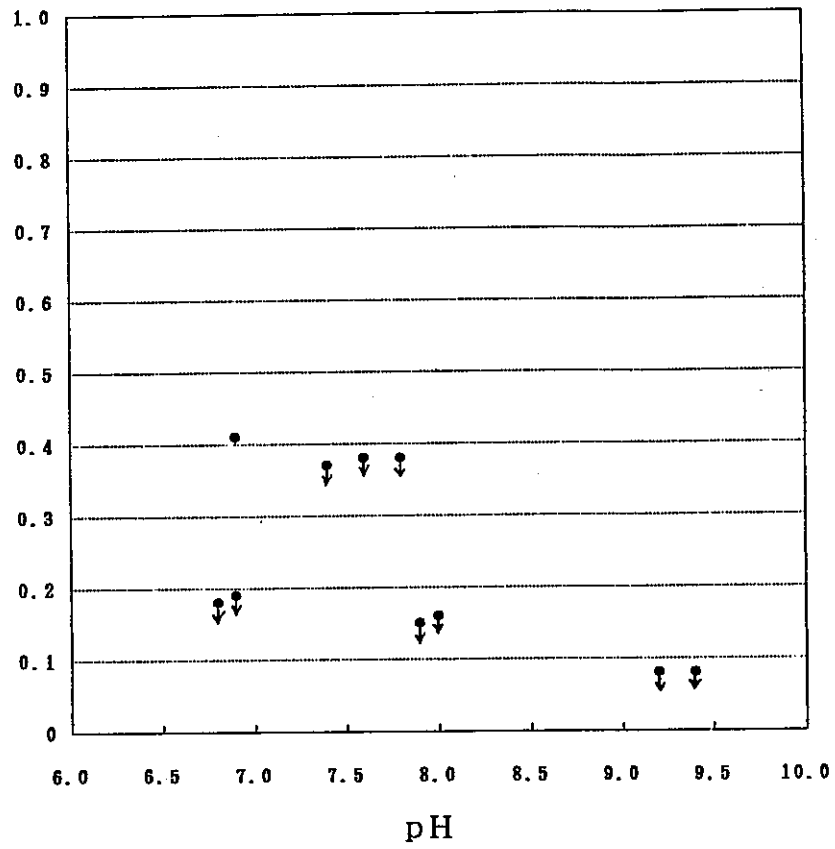


図4-6 分配比におけるpHの影響(1) (0.45 μ mろ過3・浸漬期間7日)

分配比

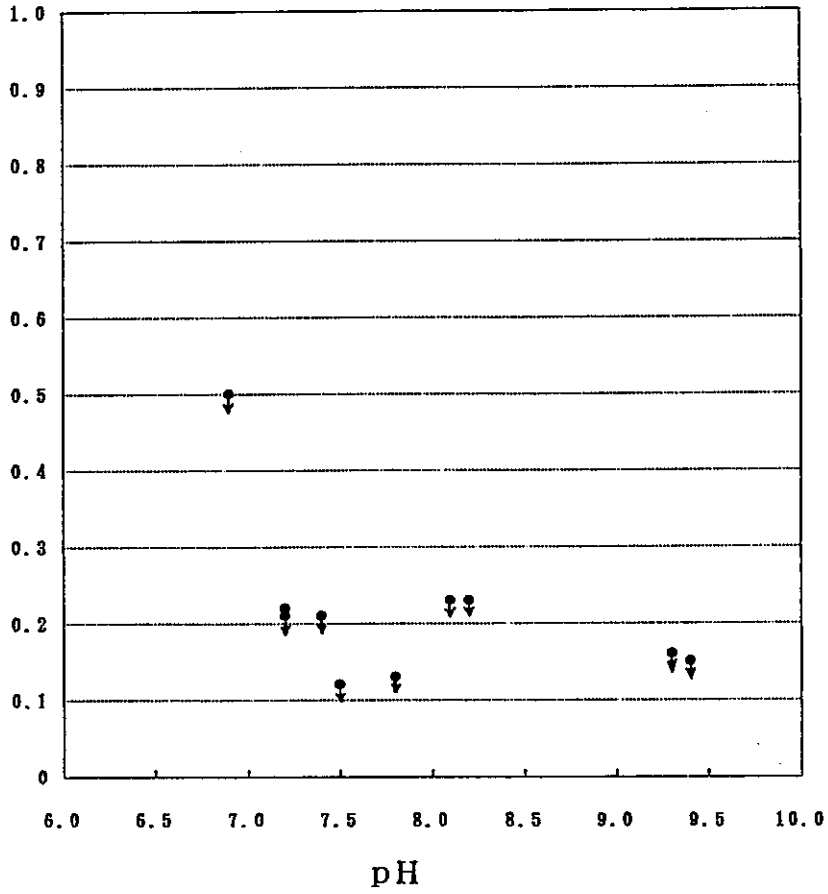


図4-7 分配比におけるpHの影響(2) (限外ろ過3・浸漬期間7日)

分配比

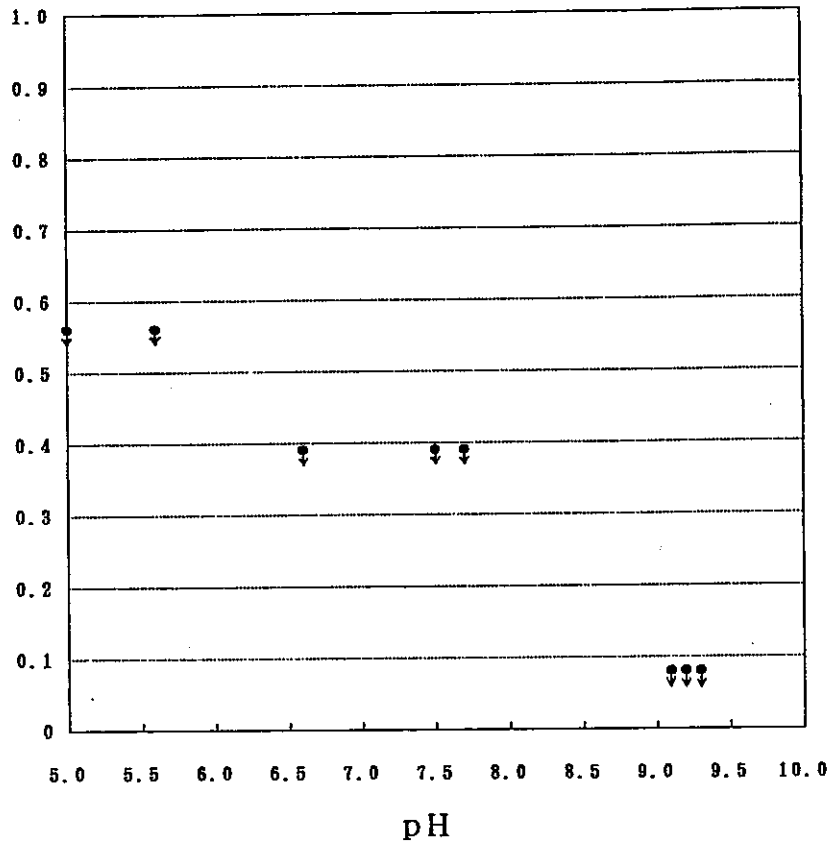


図4-8 分配比におけるpHの影響(3) (0.45 μ mろ過3、浸漬期間81日)

分配比

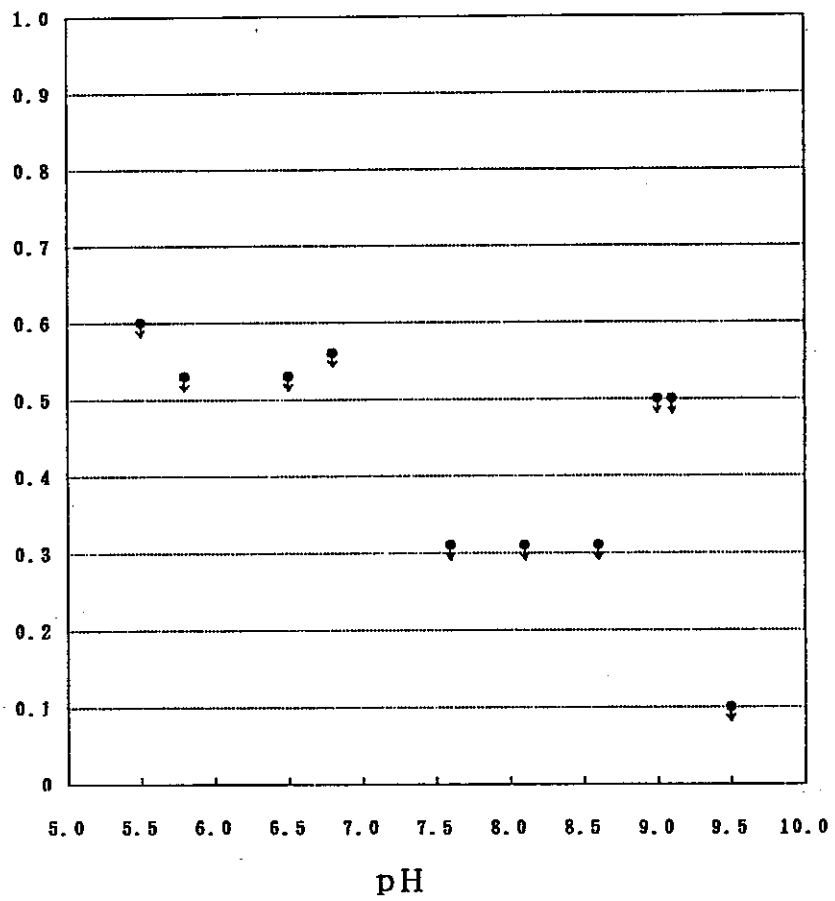


図4-9 分配比におけるpHの影響(4) (限外ろ過3、浸漬期間81日)

表4-10 溶存Snの元素濃度* (1) (0.45 μ mろ過3・浸漬期間7日)

(0.01MNaCl溶液)

pH	サンプル	ラジオ試験 放射能濃度(cpm/ml) (A)	元素濃度(mol/l) (B)**
6.8	7-B1	5.2 \pm 0.4	(2.9 \pm 0.2) $\times 10^{-10}$
6.8	7-B2	4.6 \pm 0.4	(2.5 \pm 0.2) $\times 10^{-10}$
7.1	6-B2	1.9 \pm 0.3	(1.0 \pm 0.2) $\times 10^{-10}$
7.4	6-B1	2.6 \pm 0.3	(1.4 \pm 0.2) $\times 10^{-10}$
7.5	8-B1	0.9 \pm 0.3	(0.5 \pm 0.2) $\times 10^{-10}$
7.7	8-B2	0 \pm 0.3	(0 \pm 0.2) $\times 10^{-10}$
8.3	9-B1	9.8 \pm 0.4	(5.4 \pm 0.2) $\times 10^{-10}$
8.3	9-B2	6.2 \pm 0.4	(3.4 \pm 0.2) $\times 10^{-10}$
9.5	10-B1	13.2 \pm 0.4	(7.3 \pm 0.2) $\times 10^{-10}$
9.6	10-B2	6.6 \pm 0.4	(3.6 \pm 0.2) $\times 10^{-10}$

*: 0.45 μ mフィルター3回目のろ液(浸漬期間7日)

** : B = A \times F

F : ^{113}Sn 1(cpm/ml)当たりの溶存Sn元素濃度(5.5×10^{-11} (mol/l)/(cpm/ml))

表4-11 溶存Snの元素濃度* (2) (限外ろ過3・浸漬期間7日)

(0.01MNaCl溶液)

pH	サンプル	フランク試験 放射能濃度(cpm/ml) (A)	元素濃度** (mol/l) (B)
6.4	6-B2	2.1 ± 0.3	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-10}$
7.0	6-B1	1.9 ± 0.3	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-10}$
7.1	7-B1	3.6 ± 0.3	$(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-10}$
7.1	7-B2	4.4 ± 0.4	$(2.4 \pm 0.2) \times 10^{-10}$
7.5	8-B1	0.1 ± 0.3	$(0.1 \pm 0.2) \times 10^{-10}$
7.8	8-B1	0 ± 0.3	$(0 \pm 0.2) \times 10^{-10}$
7.8	9-B1	7.9 ± 0.4	$(4.3 \pm 0.2) \times 10^{-10}$
8.3	9-B2	4.2 ± 0.4	$(2.3 \pm 0.2) \times 10^{-10}$
9.3	10-B1	6.6 ± 0.4	$(3.6 \pm 0.2) \times 10^{-10}$
9.7	10-B2	5.4 ± 0.4	$(3.0 \pm 0.2) \times 10^{-10}$

*: 限外ろ過フィルター(分画分子量 10000) 3回目のろ液 (浸漬期間7日)

** : $B = A \times F$

F : ^{113}Sn (cpm/ml) 当たりの溶存Sn元素濃度 (5.5×10^{-11} (mol/l) / (cpm/ml))

表4-12 溶存Snの元素濃度* (3) (0.45 μ mろ過3・浸漬期間81日)

(0.01MNaCl 溶液)

pH	サンプル	フランク試験 放射能濃度(cpm/ml) (A)	元素濃度** (mol/l) (B)
5.2	6-B2	1.0 \pm 0.3	(0.9 \pm 0.3) $\times 10^{-10}$
5.8	6-B1	1.6 \pm 0.3	(1.4 \pm 0.3) $\times 10^{-10}$
7.1	7-B2	2.3 \pm 0.3	(2.0 \pm 0.3) $\times 10^{-10}$
7.5	7-B1	0.6 \pm 0.3	(0.5 \pm 0.3) $\times 10^{-10}$
8.1	8-B1	0.3 \pm 0.3	(0.3 \pm 0.3) $\times 10^{-10}$
8.5	9-B1	4.1 \pm 0.3	(3.6 \pm 0.3) $\times 10^{-10}$
8.6	8-B2	0.3 \pm 0.3	(0.3 \pm 0.3) $\times 10^{-10}$
8.6	9-B2	1.5 \pm 0.3	(1.3 \pm 0.3) $\times 10^{-10}$
9.6	10-B1	11.4 \pm 0.4	(10.1 \pm 0.4) $\times 10^{-10}$
10.0	10-B2	12.9 \pm 0.4	(11.5 \pm 0.4) $\times 10^{-10}$

*: 0.45 μ mフィルター3回目のろ液(浸漬期間81日)

** : B = A \times F

F : ^{113}Sn 1(cpm/ml) 当たりの溶存Sn元素濃度(8.9×10^{-11} (mol/l)/(cpm/ml))

表4-13 溶存Snの元素濃度* (4) (限外ろ過3・浸漬期間81日)

(0.01MNaCl溶液)

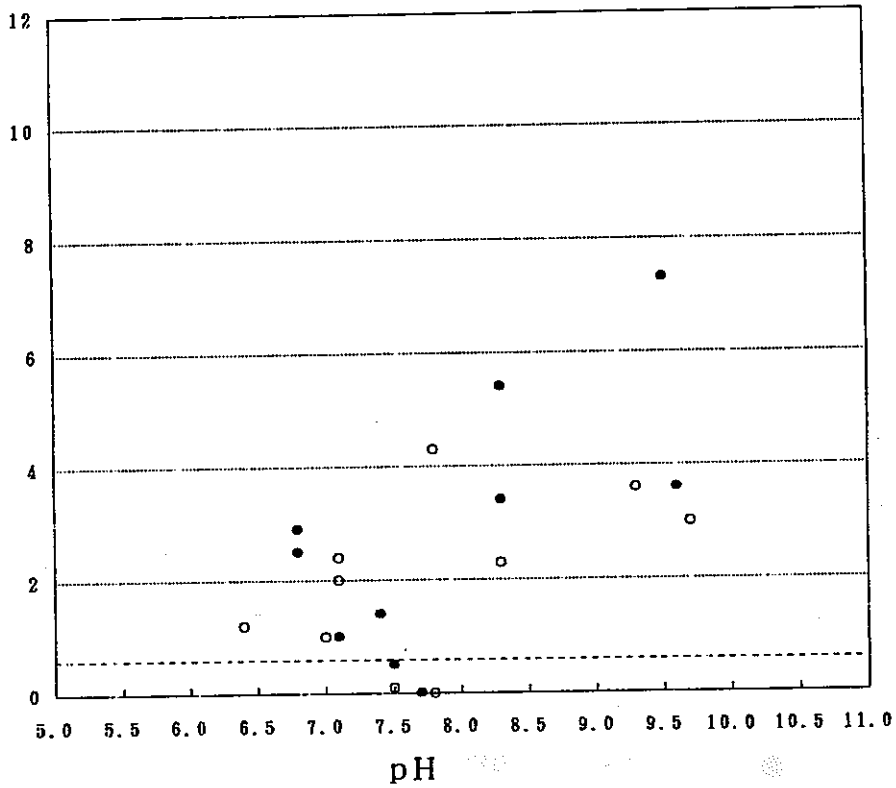
pH	サンプル	フランク試験 放射能濃度(cpm/ml) (A)	元素濃度 ^{**} (mol/l) (B)
5.1	6-B2	1.5 ±0.3	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-10}$
6.5	6-B1	1.7 ±0.3	$(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-10}$
6.5	7-B1	0.2 ±0.3	$(0.2 \pm 0.3) \times 10^{-10}$
6.6	7-B2	1.6 ±0.3	$(1.4 \pm 0.3) \times 10^{-10}$
8.0	8-B2	0.1 ±0.3	$(0.1 \pm 0.3) \times 10^{-10}$
8.4	8-B1	0 ±0.3	$(0 \pm 0.3) \times 10^{-10}$
8.6	9-B1	2.9 ±0.3	$(2.6 \pm 0.3) \times 10^{-10}$
9.0	9-B2	1.8 ±0.3	$(1.6 \pm 0.3) \times 10^{-10}$
9.8	10-B1	8.7 ±0.4	$(7.7 \pm 0.4) \times 10^{-10}$
10.0	10-B2	7.9 ±0.4	$(7.0 \pm 0.4) \times 10^{-10}$

*: 限外ろ過フィルター(分画分子量 10000) 3回目のろ液 (浸漬期間81日)

** : $B = A \times F$

F : ^{113}Sn 1(cpm/ml) 当たりの溶存Sn元素濃度($8.9 \times 10^{-11}(\text{mol/l})/(\text{cpm/ml})$)

溶存Sn元素濃度 $\times 10^{-10}$ mol/l

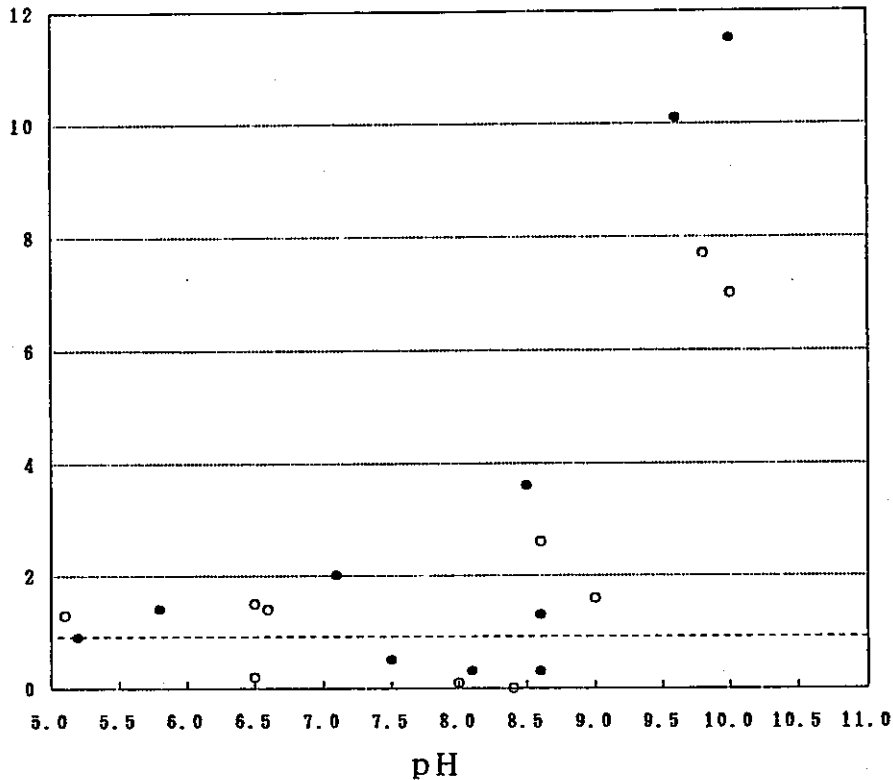


●: 0.45 μmろ過 ○: 限外ろ過

図4-10 ブランク試験の溶存Sn元素濃度に対するpH依存性(1)
(0.45 μmろ過3・限外ろ過3・浸漬期間7日)

DL: 検出限界値 (0.6×10^{-10} mol/l)

溶存Sn元素濃度 $\times 10^{-10}$ mol/l



DL

● : 0.45 μmろ過 ○ : 限外ろ過

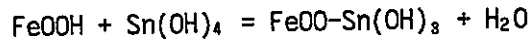
図4-11 ブランク試験の溶存Sn元素濃度に対するpH依存性(2)
(0.45 μmろ過3・限外ろ過3・浸漬期間31日)

DL: 検出限界値 (0.9×10^{-10} mol/l)

5. データ解析

5.1 解析の目的

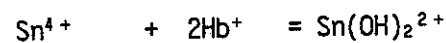
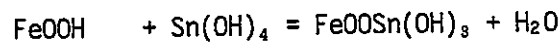
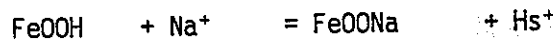
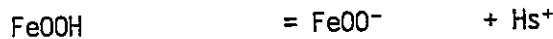
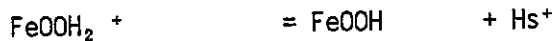
本試験では、吸着媒体として Goethite(α -FeOOH) を用いたときのSnの吸着の度合いを測定した。本章ではその試験結果に基づき、Snの吸着として表面錯体生成による Goethite固相表面への固定というメカニズムを想定したときの、表面錯体生成に係る平衡定数を求めることが本解析の目的である。具体的には、次式にて定義される平衡定数 K_5 を実験結果の解析から導出することと同義である。



$$K_5 = \frac{[\text{FeOO-Sn}(\text{OH})_3]}{[\text{FeOOH}] [\text{Sn}(\text{OH})_4]}$$

5.2 表面錯体モデルによる現象理解

解析を実施するに当たっては、次のような反応系を仮定する。



Feを含む化学式はいずれも、固相である Goethite の表面状態を表したものである。また、 Hs^+ は固相表面近傍での水素イオンを表しており、溶液のpHから決まる通常一般に用いられるバルクの水素イオン Hb^+ とは次式により関係づけられる。

$$[\text{Hs}^+] = [\text{Hb}^+] \times \exp \left\{ - \frac{F\psi}{RT} \right\}$$

F : ファラデー定数

ψ : 固相表面の静電ポテンシャル

R : 気体定数

T : 絶対温度

SnはII価あるいはIV価の酸化状態を取りうる元素であるが、本試験における溶液条件下ではIV価の酸化状態となることが平衡計算より推測される。

Snがどのような化学形態となって Goethite 表面へ吸着しているかについては、現状では必ずしも明らかではないが、やはり現状利用可能な熱力学データに基づいた平衡計算により、Snの主要液相化学種が $\text{Sn}(\text{OH})_4$ であることが推測されているので、上記のような表面錯体生成反応を想定している。

表面錯体モデリングにおいては、Constant Capacitance Model, Basic Stern Model, Triple Layer Model 等、静電層をどのように特定するかという観点から、いくつかのモデルが提案されているが、本解析では、取扱の容易な Diffuse Layer Modelを採用した。Diffuse Layer Model を適用した場合、固相表面の静電ポテンシャル Ψ 、表面電荷密度 σ の間に、次のような関係式が導かれる。

• Gouy-Chapman theory

$$\sigma = 0.1174 c^{1/2} \cdot \sinh(Z\Psi \times 19.46) \quad \text{at 298 K}$$

c : 電解質濃度

また、本試験の場合、表面錯体のうち電荷を有するものとしては、 FeOOH_2^+ 、 FeOO^- が挙げられるので、表面電荷密度とこれら表面錯体との間に次のような関係が成り立つことは明らかである。

• surface charge density relation

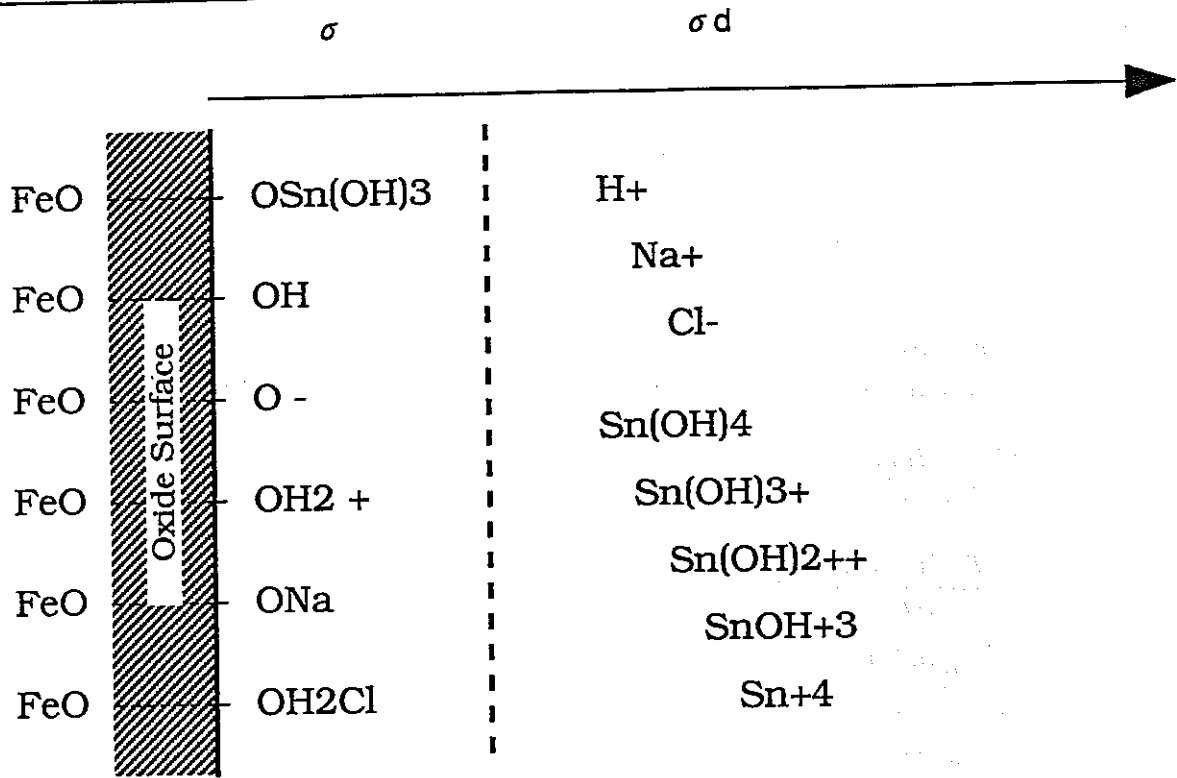
$$\sigma = \frac{F}{AS} ([\text{FeOOH}_2^+] - [\text{FeOO}^-])$$

A : 比表面積 [m²/g]

S : 固体濃度 [g/L]

以上、Diffuse Layer Modelを本解析に用いた場合の固相表面状況の模式図を図5.2-1に示す。

Charge Density



Potential

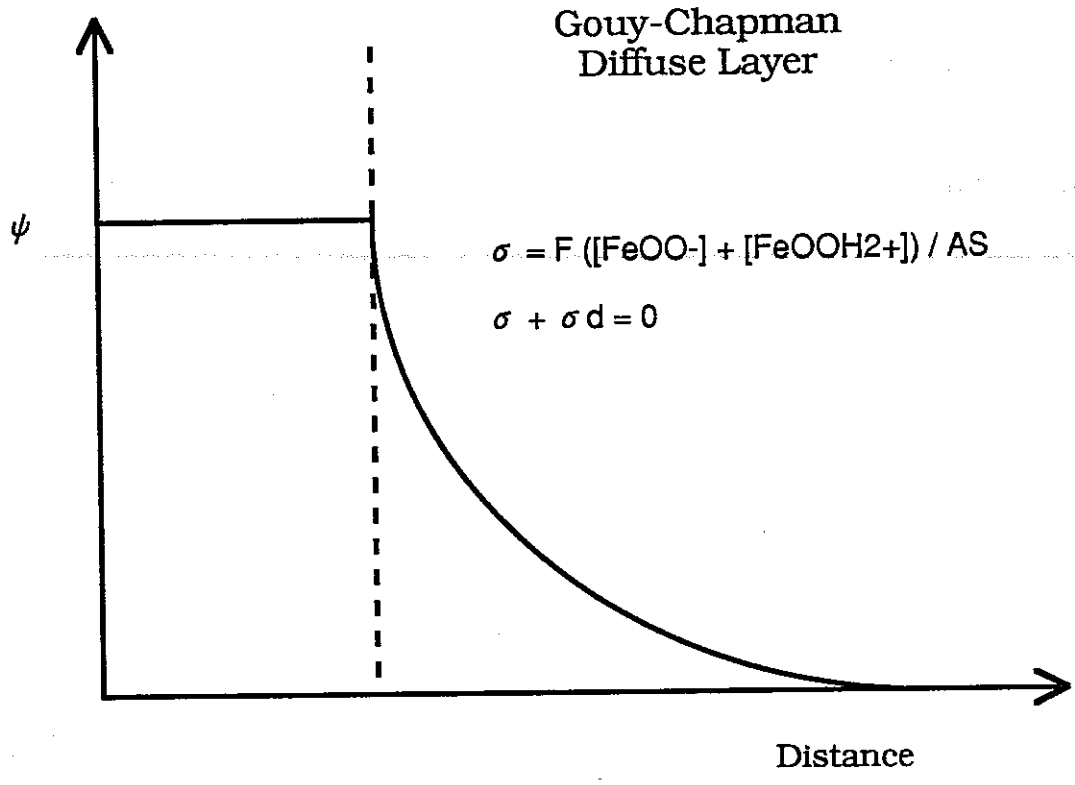


図5.2 - 1 Diffuse Layer Model の模式図

5.3 解析手法

解析に用いられる方程式系を抽出すれば、次の通りである。

Mass Action Law

$$K_1 = \frac{[FeOOH][H^+]_B}{[FeOOH_2^+]} \exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right)$$

$$K_2 = \frac{[FeOO^-][H^+]_B}{[FeOOH]} \exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right)$$

$$K_3 = \frac{[FeOONa][H^+]_B}{[FeOOH][Na^+]}$$

$$K_4 = \frac{[FeOOH][Cl^-][H^+]_B}{[FeOOH_2Cl]}$$

$$K_5 = \frac{[FeOOSn(OH)_3]}{[FeOOH][Sn(OH)_4]}$$

$$K_{Sn,1} = \frac{[SnOH^{3+}][H^+]_B}{[Sn^{4+}]}$$

$$K_{Sn,2} = \frac{[Sn(OH)_2^{2+}][H^+]_B^2}{[Sn^{4+}]}$$

$$K_{Sn,3} = \frac{[Sn(OH)_3^+][H^+]_B^3}{[Sn^{4+}]}$$

$$K_{Sn,4} = \frac{[Sn(OH)_4][H^+]_B^4}{[Sn^{4+}]}$$

Mass Balance

$$T_{Fe} = [FeOOH] + [FeOOH_2^+] + [FeOO^-] + [FeOONa] + [FeOOH_2Cl] + [FeOOSn(OH)_3]$$

$$T_{Na} = [Na^+] + [FeOONa]$$

$$T_{Cl} = [Cl^-] + [FeOOH_2Cl]$$

$$T_{Sn} = [Sn^{4+}] + [SnOH^{3+}] + [Sn(OH)_2^{2+}] + [Sn(OH)_3^+] + [Sn(OH)_4] + [Sn(OH)_4] + [FeOOSn(OH)_3]$$

Gouy-Chapman Model

$$\sigma_0 = 0.1174 \times \sqrt{c} \times \sinh\left(\frac{ZF\psi}{2RT}\right)$$

$$\sigma_0 = \frac{F}{AS} \{ [FeOOH_2^+] - [FeOO^-] \}$$

これらの方程式系の解の導出にあたっては、逆線型補完法を用いることとする。

5.4 解析条件

解析に用いられるパラメータの設定値を表5.4-1に示す。

全Na濃度 T_{Na} , 全Cl濃度 T_{Cl} 及び電解質濃度 c は, サンプルが 0.01M NaCl 溶液であることからいずれも 0.01 [mol/L] である。

温度 T は, 室温 25°C とした。

固相濃度 s は, 1 サンプル当たり Goethite 100mg, 溶液 50ml であるので, 2.0 [g/L] である。

固相の比表面積 A は, K.F.Hayes et al.(1988)⁽¹⁾ より 52 [m²/g] とした。

Goethite のサイト密度及びそれに基づき決定される全サイト濃度 T_F , さらに Goethite の表面錯体生成に係る $K_1 \sim K_4$ の平衡定数については, L.S.Balistreri (1981)⁽²⁾ からの引用によるデータセットと, K.F.Hayes et al.(1988)⁽¹⁾ からの引用によるデータセットの 2 組を用意した。

L.S.Balistreri (1981)⁽²⁾ のデータセットを例に採ると, 全サイト濃度 T_F は, 固相比表面積 52 [m²/g], サイト密度 2.6E+20 [sites/m²] 等から, 次式のように算出される。

$$\frac{0.1 \text{ [g]} \times 52 \text{ [m}^2\text{/g]} \times (2.6\text{E}+20) \text{ [sites/m}^2\text{]}}{0.05 \text{ [L]} \times (6.0238\text{E}+23) \text{ [sites/mol]}} = 4.5\text{E}-02 \text{ [mol/L]}$$

このとき, FeOOH 1 分子 = 1 site という仮定をおいている。

Goethite の表面錯体生成に係る $K_1 \sim K_4$ の平衡定数は同表に示す値を用いることとする。注意が必要なのは, K.F.Hayes et al.(1988)⁽¹⁾ の場合の FeOOH と Cl⁻ との表面錯体生成に関する平衡定数 K_4 については, 同参考文献に示されている FeOOH と NO₃⁻ との平衡定数を拡張して適用できるものと仮定して K_4 を導いている。

全Sn濃度 T_{Sn} , 吸着後液相濃度 [Sn(OH)₄] 及び pH は, 吸着実験の測定結果よりデータ採取されることとなる。

表5.4-1 パラメータ一覧

変数名	記号	数値	備考
全Na濃度	T_{Na}	1.0E-02 [mol/L]	0.01M NaCl溶液
全Cl濃度	T_{Cl}	1.0E-02 [mol/L]	0.01M NaCl溶液
全Sn濃度	T_{Sn}	測定結果より設定	
吸着後液相Sn濃度	$[Sn(OH)_4]$	測定結果より設定	
バク 水素イオ 濃度	$[H^+]_B$	測定pHより算出	
電解質濃度	c	1.0E-02 [mol/L]	0.01M NaCl溶液
ファラデー定数	F	96485 [C/mol]	
気体定数	R	8.314 [J/mol/K]	
温度	T	298 [K]	室温25°C
比表面積	A	52 [m ² /g]	K.F.Hayes st al.(1988)
固相濃度	S	2.0 [g/L]	FeOOH 100mg, 溶液50mL
Snの 加水分解生成物の 安定度定数	$K_{Sn,1}$	$\log K_{Sn,1} = 0.61$	EQ3/6
	$K_{Sn,2}$	$\log K_{Sn,2} = -0.18$	EQ3/6
	$K_{Sn,3}$	$\log K_{Sn,3} = 0.53$	EQ3/6
	$K_{Sn,4}$	$\log K_{Sn,4} = 0.85$	EQ3/6
Goethiteの サイト密度	—	2.6E+20 [sites/m ²]	L.S.Balistreri (1981)
		7.0E+18 [sites/m ²]	K.F.Hayes st al.(1988)
全サイト濃度	T_{Fe}	4.5E-02 [mol/L]	L.S.Balistreri (1981)
		1.2E-03 [mol/L]	K.F.Hayes st al.(1988)
平衡定数	K1	$\log K1 = -5.57$	L.S.Balistreri (1981)
		$\log K1 = -5.80$	K.F.Hayes st al.(1988)
同上	K2	$\log K2 = -9.52$	L.S.Balistreri (1981)
		$\log K2 = -11.10$	K.F.Hayes st al.(1988)
同上	K3	$\log K3 = -8.40$	L.S.Balistreri (1981)
		$\log K3 = -8.80$ *1	K.F.Hayes st al.(1988)
同上	K4	$\log K4 = -7.00$	L.S.Balistreri (1981)
		$\log K4 = -7.70$	K.F.Hayes st al.(1988)

*1 NO₃⁻に対する anion sorption constantを、Cl⁻に拡張した。

5.5 解析結果

(1) 採取データの解釈がK5に及ぼす影響

前節に述べたように、試験結果の解析に当たっては、全Sn濃度 T_{sn} (試験容器壁への吸着を除外した量)、吸着後液相濃度 $[Sn(OH)_4]$ 及び pH が必要となるが、本試験の場合、これらデータ採取に当たって次の点に留意する必要がある。

- ・全Sn濃度 T_{sn} は固相の存在しないブランクサンプルから、吸着後液相濃度 $[Sn(OH)_4]$ は固相の共存する吸着サンプルから、測定データを得ている。すなわち、異なるサンプルから各々の測定データを得ている。
- ・同一シリーズの試験でもブランクサンプルと吸着サンプルとで試験終了時の pH が異なる。

したがって、上記3種のパラメータを試験結果から採取するに当たり、次のような考え方に基づく、2通りの採取方法を適用した。

考え方1	考え方2
①吸着後液相濃度 $[Sn(OH)_4]$ 非負の値を選択する。	①吸着後液相濃度 $[Sn(OH)_4]$ 考え方1に同じ
②pH 吸着サンプルの試験終了時のpHを選択する。	②pH 考え方1に同じ
③全Sn濃度 T_{sn} 吸着サンプルの試験終了時のpHに近いpH値を有するブランクサンプル試験結果から選択する。	③全Sn濃度 T_{sn} 吸着サンプルと同一シリーズでの試験結果(平均値)から選択する。

上記考え方に基づき解析に必要なデータを採取した結果を図5.5-1, 2に比較する。

FeOOHに係る平衡定数等のデータセットとして、L.S.Balistreri (1981)⁽²⁾のものを用いた場合、上記2通りの考え方により試験結果を解釈した場合のSnの表面錯体生成定数K5は、次のようになった。

$$K5 = \frac{[\text{FeOO-Sn(OH)}_3]}{[\text{FeOOH}] [\text{Sn(OH)}_4]}$$

① 考え方1 の場合 $\log K5 = 2.60$

② 考え方2 の場合 $\log K5 = 2.54$

このように、試験結果解釈の相違が、K5に与える影響はそれほど大きくないと考えられる。したがって、以降の議論展開では、上記考え方1 に基づいて試験結果解釈を行うことにより得られたパラメータ値を用いた解析とする。

考え方1

- (1) Sn(OH)₄の抽出
非負の値を選択
- (2) 解析におけるpHの設定
吸着サンプルの試験終了時のpHを選択
- (3) Total Snの設定
吸着サンプルのpH値に近い(終了時) ブランク
サンプルでの試験結果から設定

単位: [mol/L]

吸着前			吸着後		
pH 終了時	液中放射能濃度 Total Sn	サンプルNo.	pH 終了時	液中放射能濃度 Sn(OH) ₄	サンプルNo.
7.0	1.1E-10	S. 6-B1	6.9	1.6E-11	S. 7-2
7.1	2.2E-10	S. 7-B1&B2	7.4	5.5E-12	S. 8-1
7.8	4.4E-10	S. 9-B1	7.5	1.1E-11	S. 9-1
8.3	2.3E-10	S. 9-B2	8.2	0.0E+00	S. 6-2
9.3	3.7E-10	S. 10-B1	9.3	3.3E-11	S. 10-2
9.3	3.7E-10	S. 10-B1	9.4	2.2E-11	S. 10-1

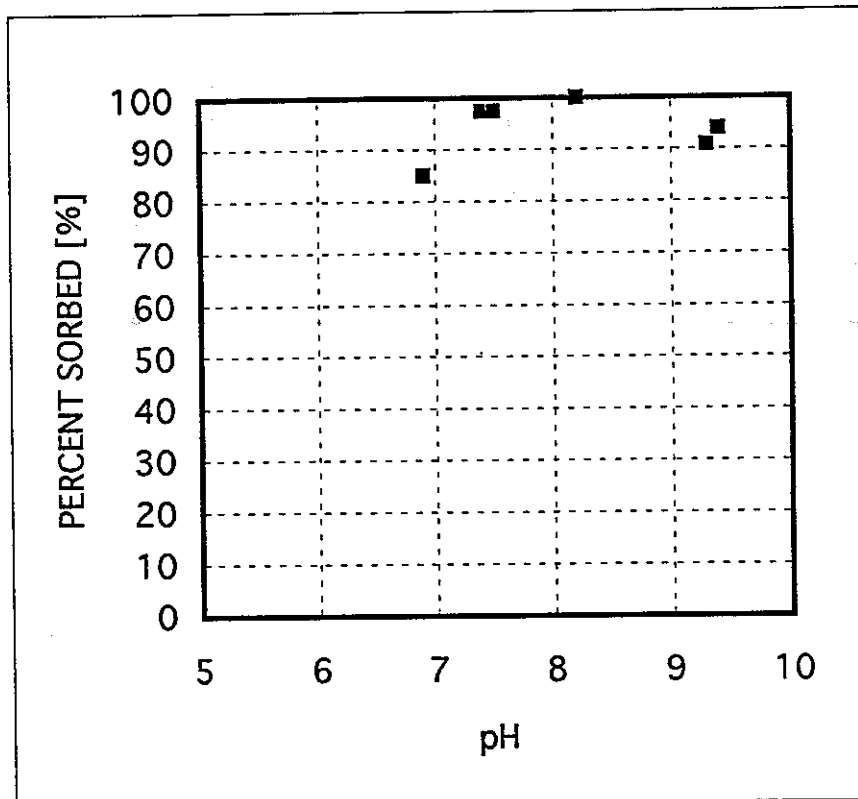


図5.5-1 試験結果解釈 (1)

考え方2

- (1) Sn(OH)₄の抽出
非負の値を選択
- (2) 解析におけるpHの設定
吸着サンプルの試験終了時のpHを選択
- (3) Total Snの設定
吸着サンプルと同一シリーズのブランクサンプルでの
試験結果(平均値)から設定

単位：[mol/L]

吸着前			吸着後		
pH 終了時	液中放射能濃度 Total Sn	サンプルNo.	pH 終了時	液中放射能濃度 Sn(OH) ₄	サンプルNo.
7.1&7.1	2.2E-10	S. 7-B1&B2	6.9	1.6E-11	S. 7-2
7.5&7.8	設定不可	S. 8-B1&B2	7.4	5.5E-12	S. 8-1
7.8&8.3	3.4E-10	S. 9-B1&B2	7.5	1.1E-11	S. 9-1
7.0&6.4	2.2E-10	S. 6-B1&B2	8.2	0.0E+00	S. 6-2
9.3&9.7	3.3E-10	S. 10-B1&B2	9.3	3.3E-11	S. 10-2
9.3&9.7	3.3E-10	S. 10-B1&B2	9.4	2.2E-11	S. 10-1

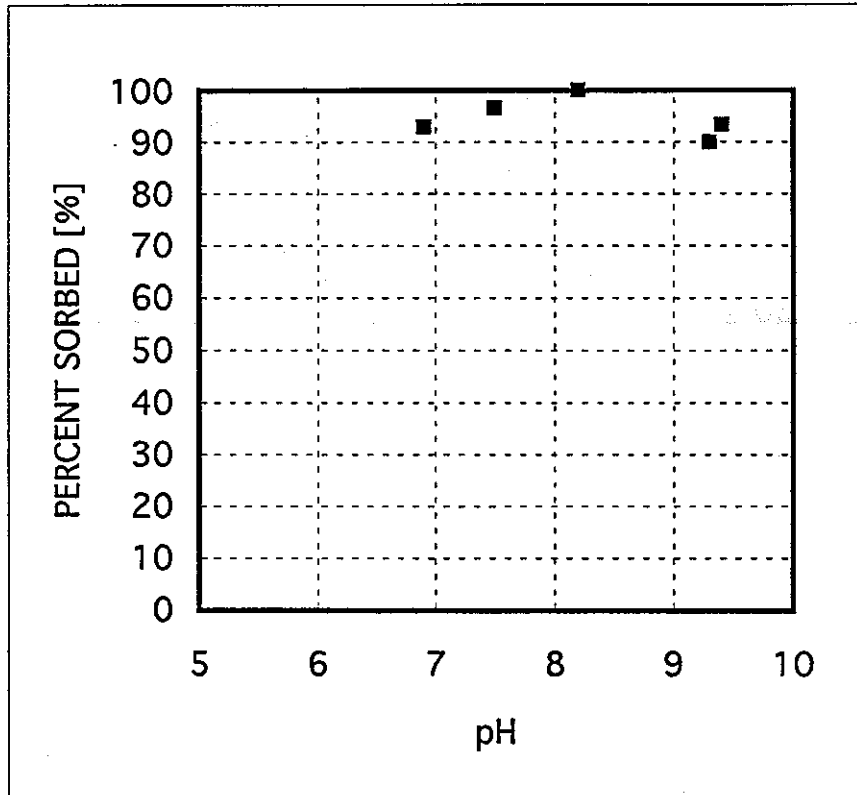


図5.5-2 試験結果解釈(2)

(2) データセットの相違がK5に及ぼす影響

5.4 に述べたように、FeOOH のサイト密度及びFeOOH の表面錯体生成に係るK1~K4 に関しては、L.S.Balistreri (1981) ⁽²⁾ と K.F.Hayes et al.(1988) ⁽¹⁾ とで異なるデータセットが用いられている。

	L.S.Balistreri	K.F.Hayes et al.
サイト密度 [site/m ²]	2.6E+20	7.0E+18
全サイト濃度 [mol/L]	4.5E-02	1.2E-03
log K1	-5.57	-5.80
log K2	-9.52	-11.10
log K3	-8.40	-8.80
log K4	-7.00	-7.70

これら異なるデータセットの適用によって、導出されるK5は次のようになった。

- ・L.S.Balistreri のデータセットの場合 : logK5 = 2.60
- ・K.F.Hayes et al.のデータセットの場合 : logK5 = 4.17

両データセットに基づくK5推定値の差が比較的大きいのは、主としてFeOOH のサイト密度の設定の相違に依るところが大きく、その反面、K1~K4の設定の相違の効果は小さいものと推測される。これは、別途実施された確認計算 (K1~K4はK.F.Hayes et al.のデータを、サイト密度はL.S.Balistreri のデータを用いた計算) において、log K5 = 2.59 になったことから裏付けられるものである。なお、サイト密度の影響については後述する。

得られたK5を基に、それぞれの場合について全Sn濃度 1.0E-10 [mol/L]を仮定して逆解析を行い、これらデータセットの影響をさらに詳細に検討すると、

- ① Snの speciation と吸着の様子を図5.5-3及び図5.5-4に示す。全体的に、両データセットの影響は顕著ではないが、K.F.Hayes et al.のデータセットでは、低pH側では、吸着の度合いが小さくなる可能性があることが示唆されている。
- ② FeOOH の表面状態のpH感度の様子を図5.5-5及び図5.5-6に示す。

L.S.Balistreri のデータセットでは、pHの変動に対してFeOOH₂⁺ 濃度及び

FeO²⁻濃度がほとんど変化しないのに対し、K.F.Hayes et al.のデータセットでは、それらの変動が大きいことが主要な相違として指摘できる。

③ 表面電位及び表面電化密度のpH感度の様子を図5.5-7及び図5.5-8に示す。

表面電位については、全体的にL.S.Balistreriのデータセットを用いた場合の方がpHに対する感度が鋭敏になっている。K.F.Hayes et al.のデータセットを用いた場合では、図示されたpH下限(pH=5.0)をさらに下回るところで表面電位がある一定値に固定される可能性が示唆されている。

表面電荷密度についても、全体的にL.S.Balistreriのデータセットを用いた場合の方がpHに対する感度が鋭敏になっている。

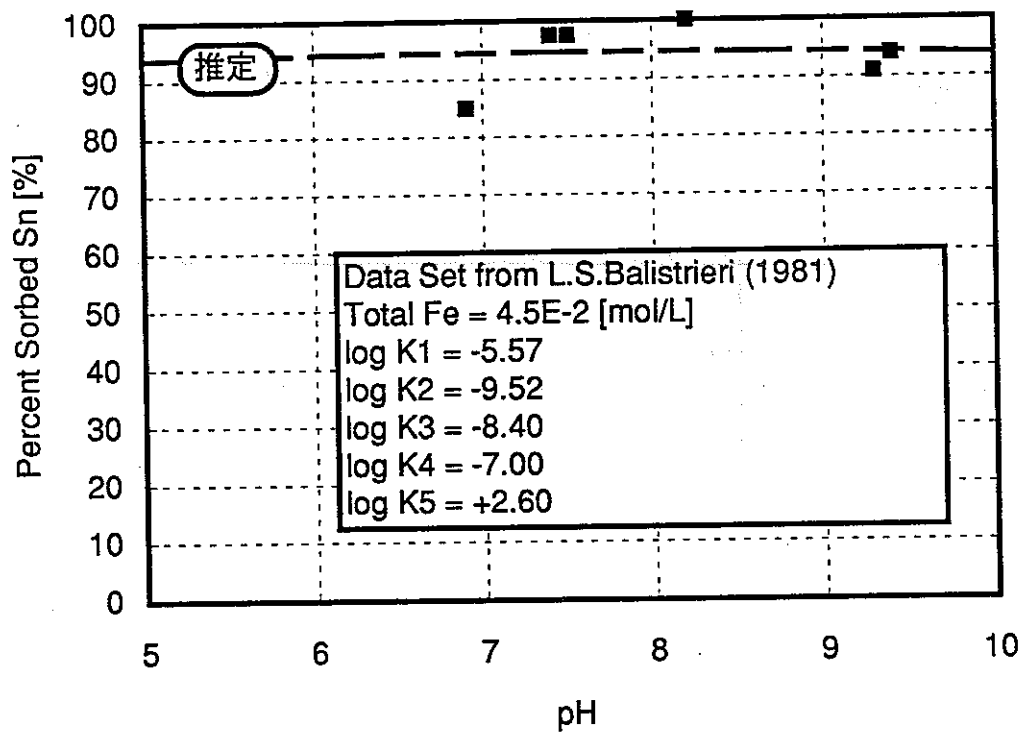
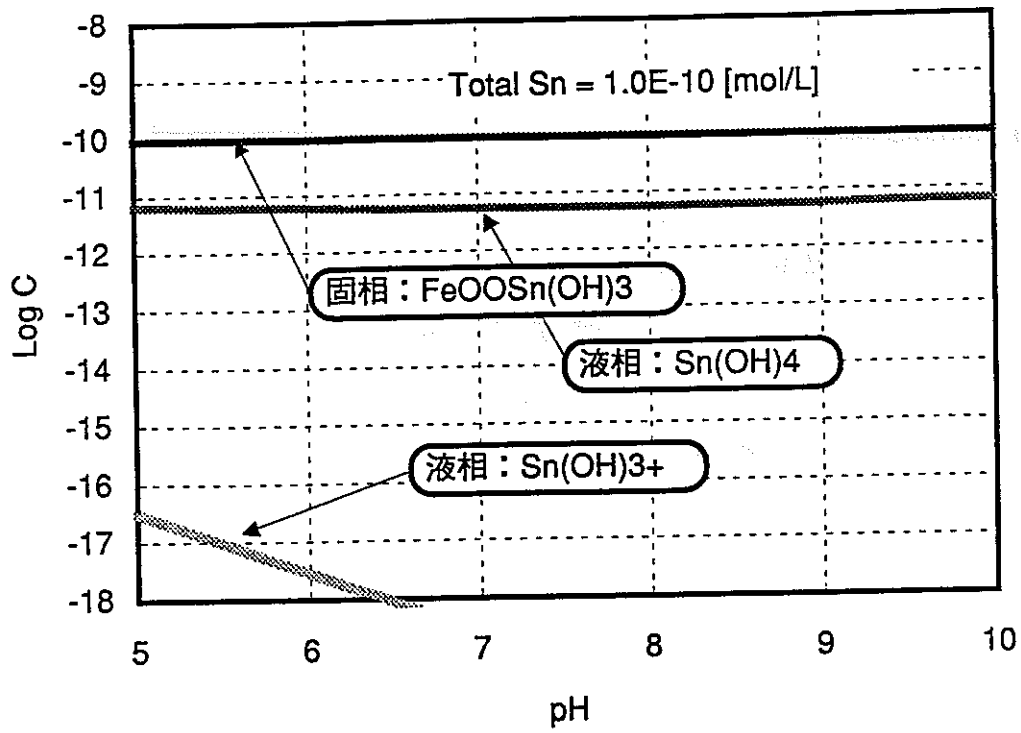


図5.5-3 Snの固液分配 (1)

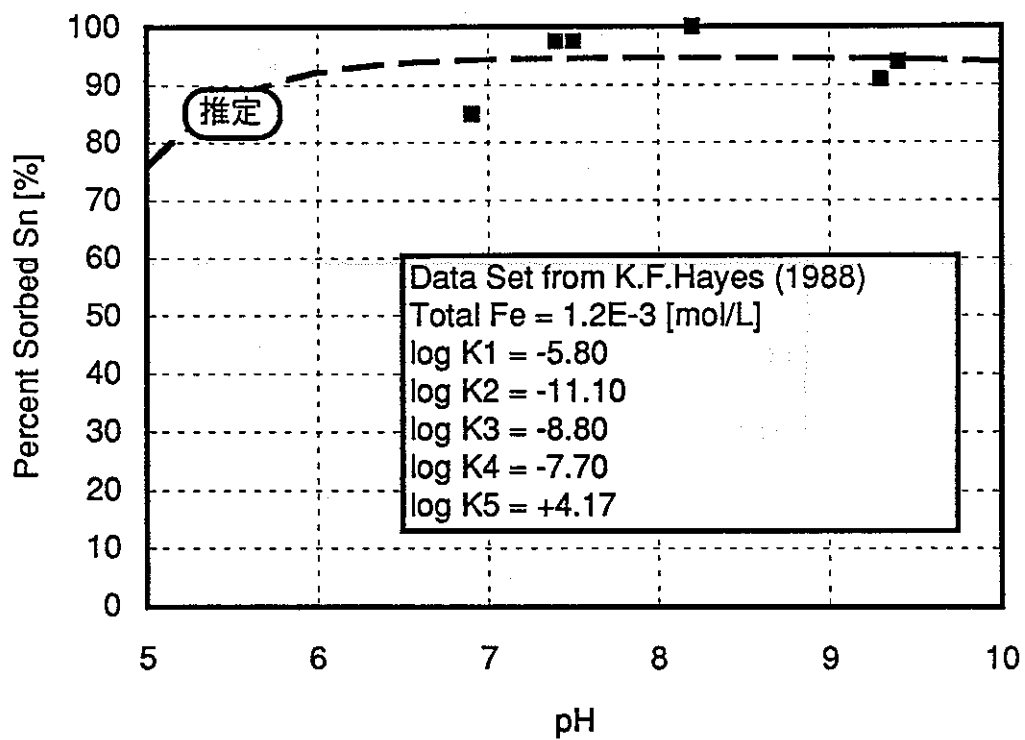
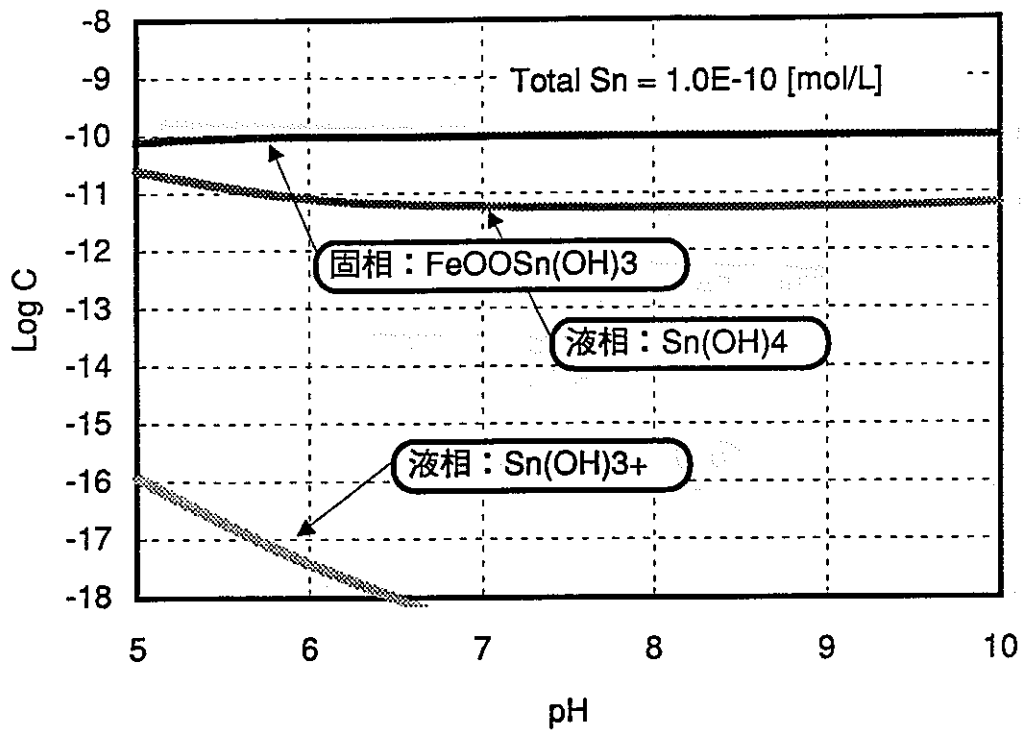


図5.5-4 Snの固液分配 (2)

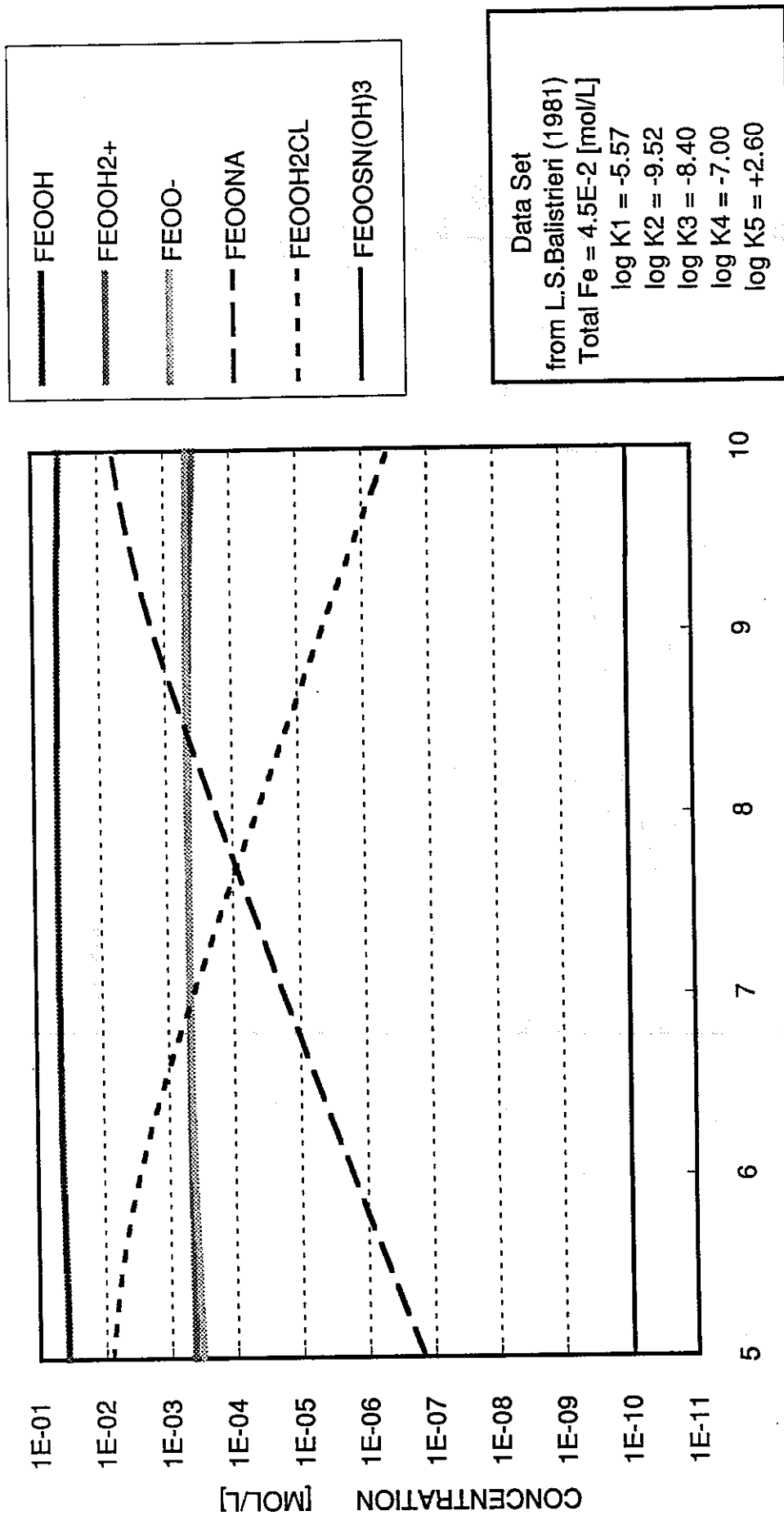


図5.5 - 5 固相表面の speciation (1)

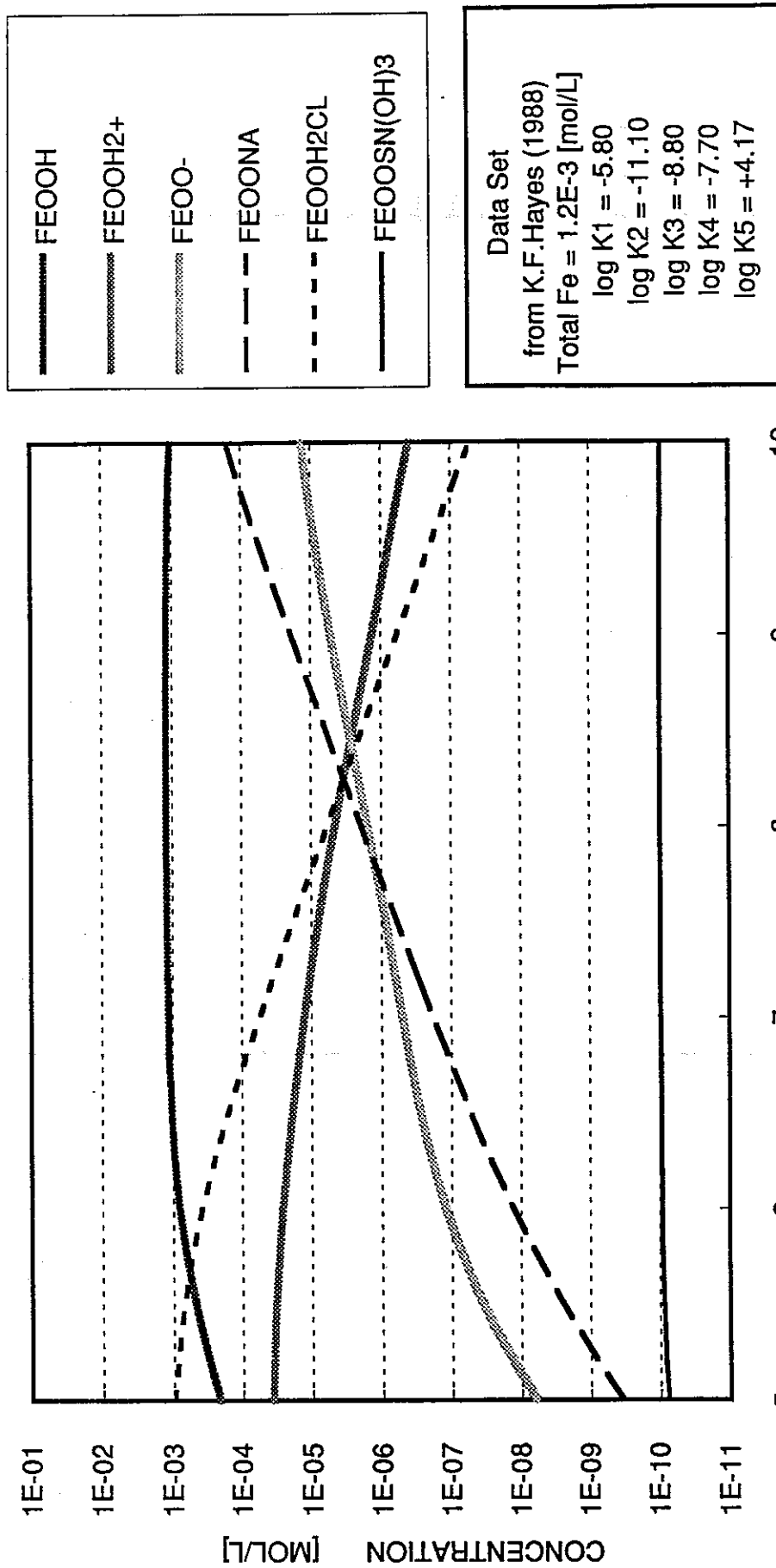


図5.5-6 固相表面の speciation (2)

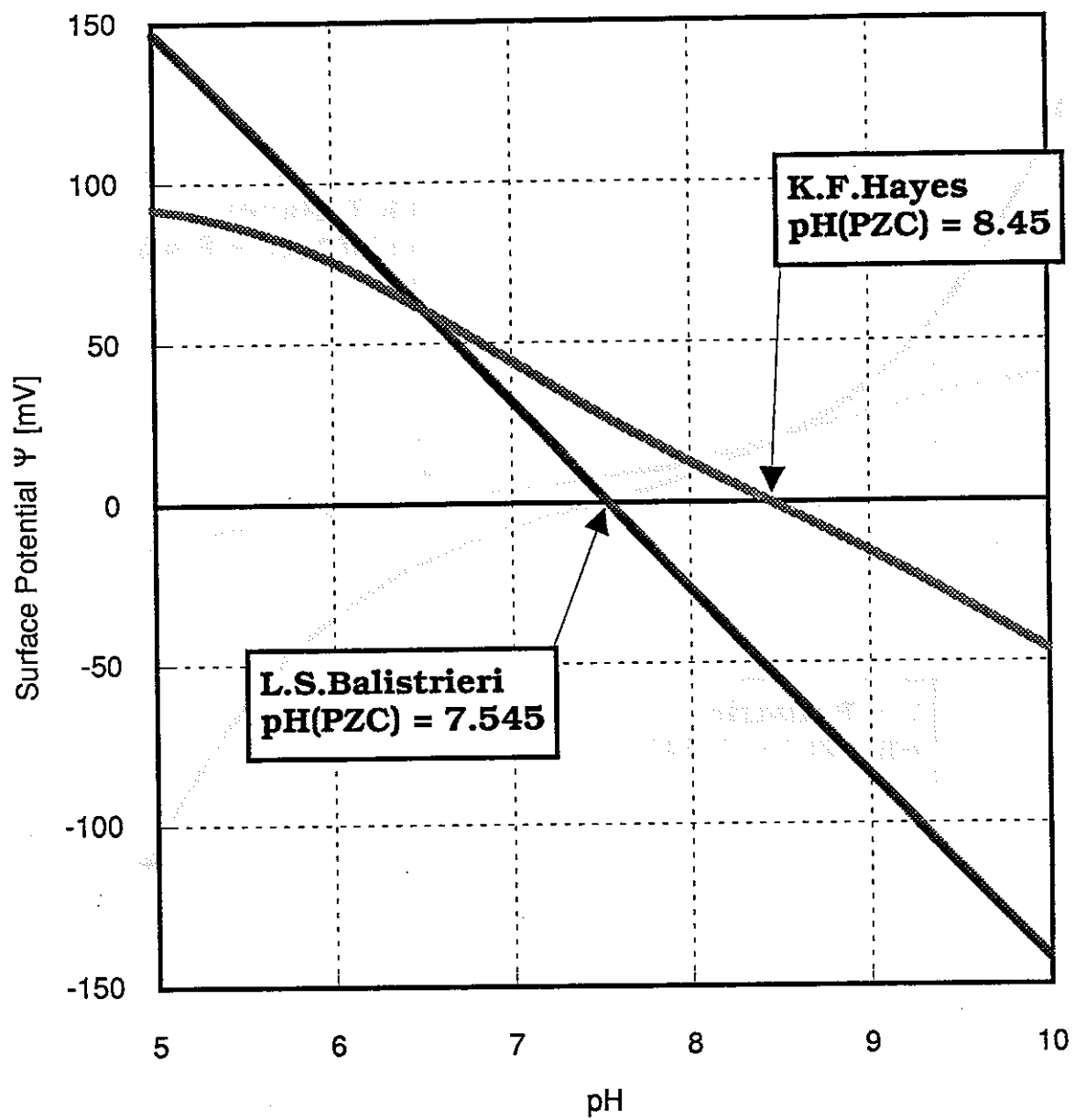


図5.5-7 pHによる表面電位変化

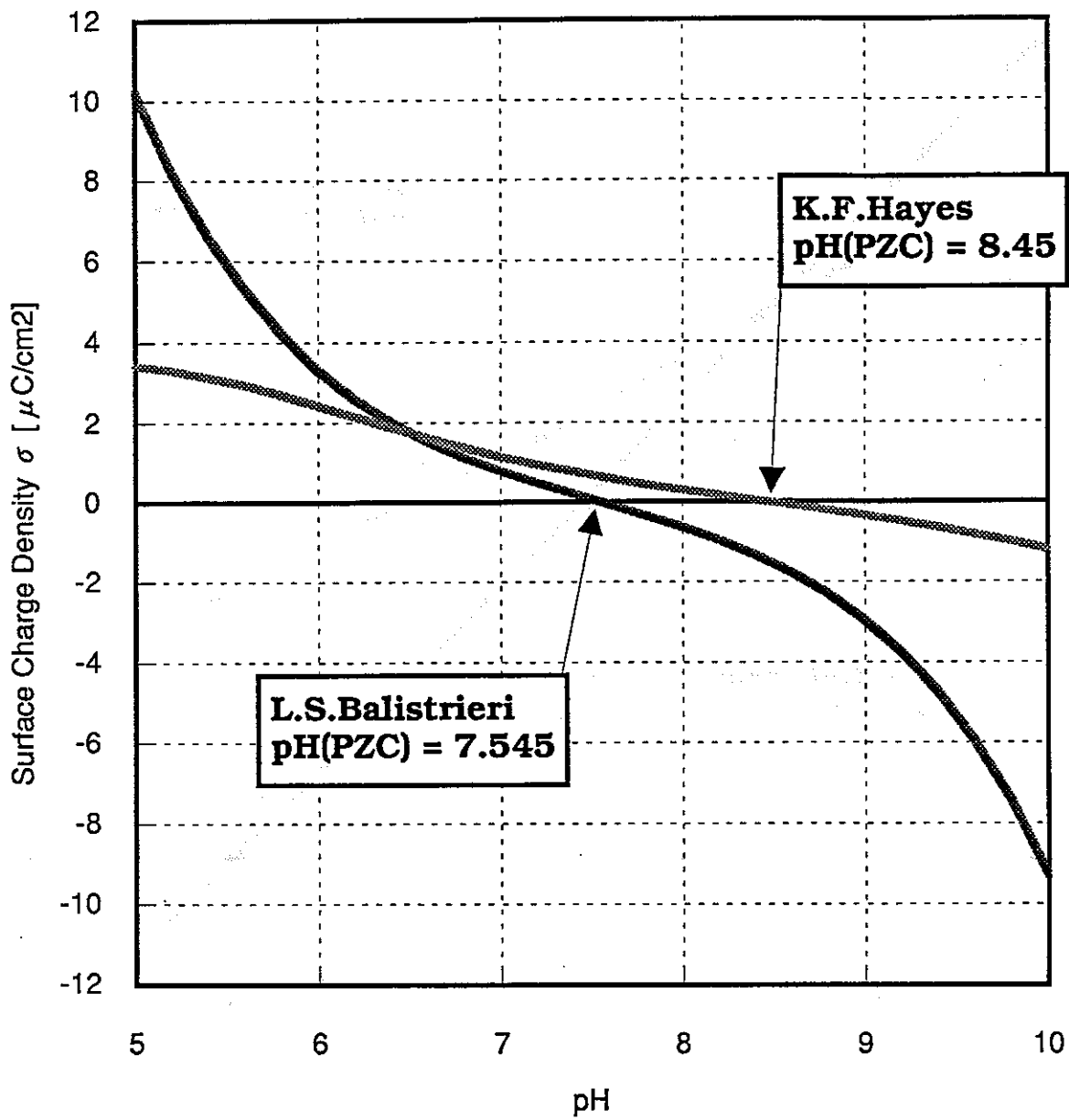


図5.5 - 8 pHによる表面電荷密度変化

5.6 感度解析

ここでは、前節にて得られた結果を基に、FeOOH のサイト濃度あるいは溶液のイオン強度をパラメータとしたときに、それらがSnの吸着あるいは FeOOHの固液界面の状態にどのような影響を及ぼすかを把握すべく予備的な感度解析を試みた。

感度解析のための Reference Data Set は L.S.Balistreri のものを採用した。これは、K.F.Hayes et al.のデータセットでは C1-の表面錯体生成定数(K3)に関して、整合性がとれないことを懸念したものである。この場合、Reference Data Setの主要項目は次のようになる。

・イオン強度	:	0.01	(NaCl 0.01M)
・全サイト濃度 [mol/L]	:	4.5E-02	(サイト密度 2.6E+20[site/m ²])
・log K1	:	-5.57	
・log K2	:	-9.52	
・log K3	:	-8.40	
・log K4	:	-7.00	
・log K5	:	+2.60	

(1) FeOOH サイト濃度の影響

FeOOH の単位面積当たりのサイト密度は、FeOOH に固有の物性値であるため、研究者間でのその変動幅は本来小さいものと考えられるが、5.5 節にて記述したように、L.S.BalistreriとK.F.Hayes et al.とでは、サイト密度設定に1オーダー以上の差がある。そこで、本項では、FeOOH サイト密度により決定されるFeOOH サイト濃度をパラメータとした感度解析を行い、同パラメータがSn吸着等に及ぼす影響度合いを確認した。また FeOOHサイト濃度は、溶液側単位体積当たりの固体存在量であることから、これを感度解析のパラメータとすることは、固液比の影響を確認することともほぼ同義である。例えば、FeOOH サイト濃度が低いケースは、固相に対し液体量が多い状況(固液の小さい状況)と解釈できる。

Reference Data Set の 4.5E-02 [mol/L]を基準に、全サイト濃度を、4.5E-03[mol/L]、4.5E-04[mol/L]としたときの感度解析結果を図5.6-1～図5.6-4に示す。これらの結果から次の事柄が導かれる。

① Sn吸着への影響

図5.6-1に示すように、FeOOH サイト濃度の低下とともにSnのFeOOH 固相への吸着割合も減少しており、FeOOH サイト $4.5E-03$ [mol/L] では、全Snの約65%の吸着、FeOOH サイト $4.5E-04$ [mol/L] では、全Snの約15%の吸着となっている。このことから、Sn吸着においては FeOOHのサイト密度設定あるいは系の固液比は本質的に重要なパラメータであることが理解される。ただし、注意しなければならないのは、Reference Data Set では $\log K_5 = +2.60$ を適用している点である。K.F.Hayes et al.のデータセットから導かれる $\log K_5 = +4.17$ の方が真値であるとすれば、FeOOH サイト濃度の低下によるSnの吸着割合の減少はより緩和されることが予想される。

また、同図からは、FeOOH サイト濃度の低い場合に、低pH側あるいは高pH側でSn吸着割合が減少することも確認できる。

② FeOOH 固相表面の speciation への影響

図5.6-2には、縦軸に FeOOHの表面錯体濃度と全サイト濃度との比をとって各表面錯体の存在比のpH感度を図示した。凡例中の括弧内の数値は全サイト濃度を表している。

同図からは、FeOOH、FeOONa、FeOOH₂C₁のような電荷を持たない表面錯体化学種は全サイト濃度の影響をあまり受けないこと、それに対し、FeOOH₂⁺、FeOO⁻のような電荷を有する表面錯体化学種の存在比は全サイト濃度変動に対して鋭敏であることが理解される。

③ 表面電位及び表面電荷密度への影響

図5.6-3及び図5.6-4から理解されるように、全サイト濃度の低下に伴い、表面電位及び表面電荷密度はpHに対する感度が鈍くなっている。

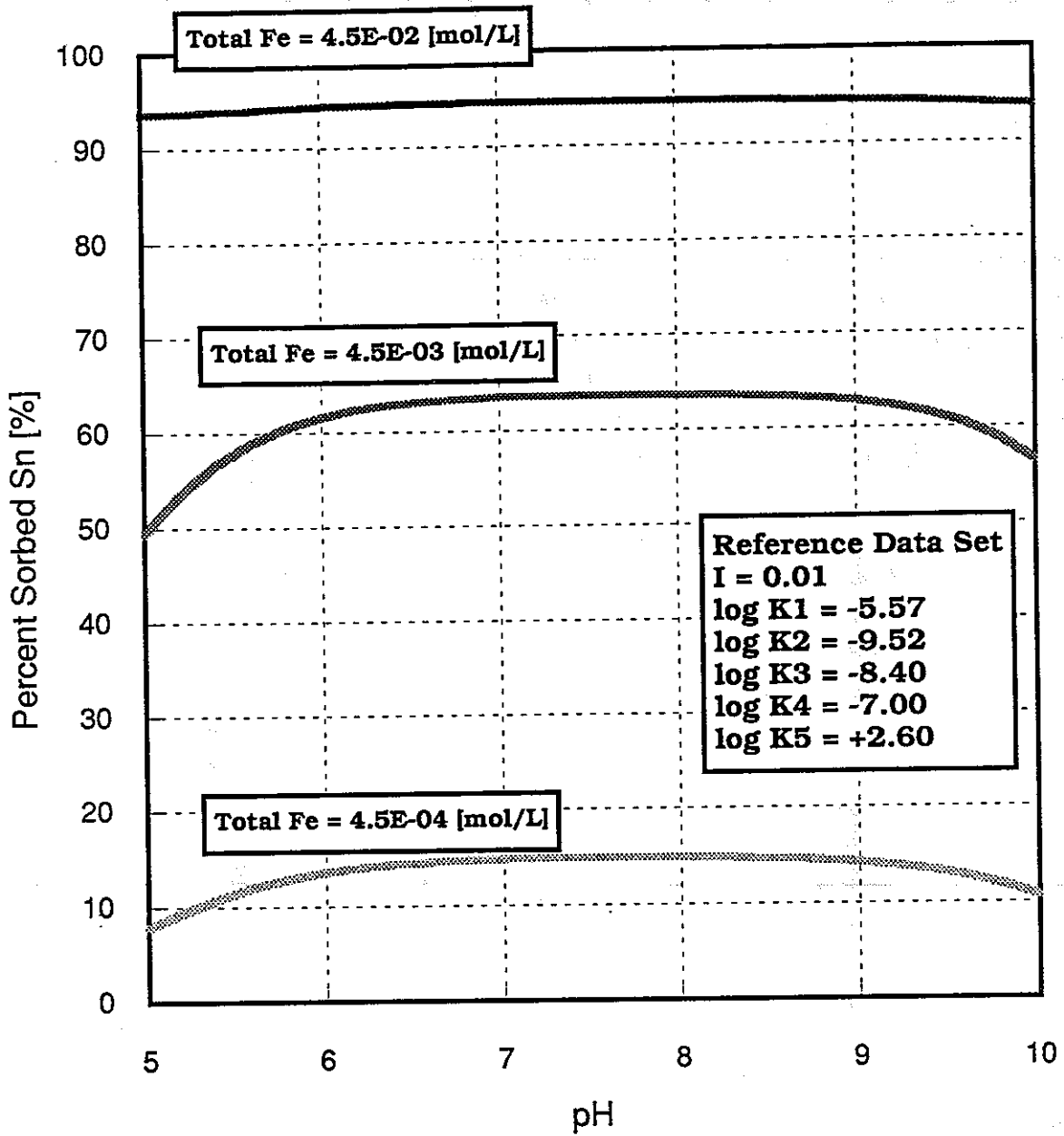


図5.6 - 1 Sn吸着へのFeOOHサイト濃度の影響

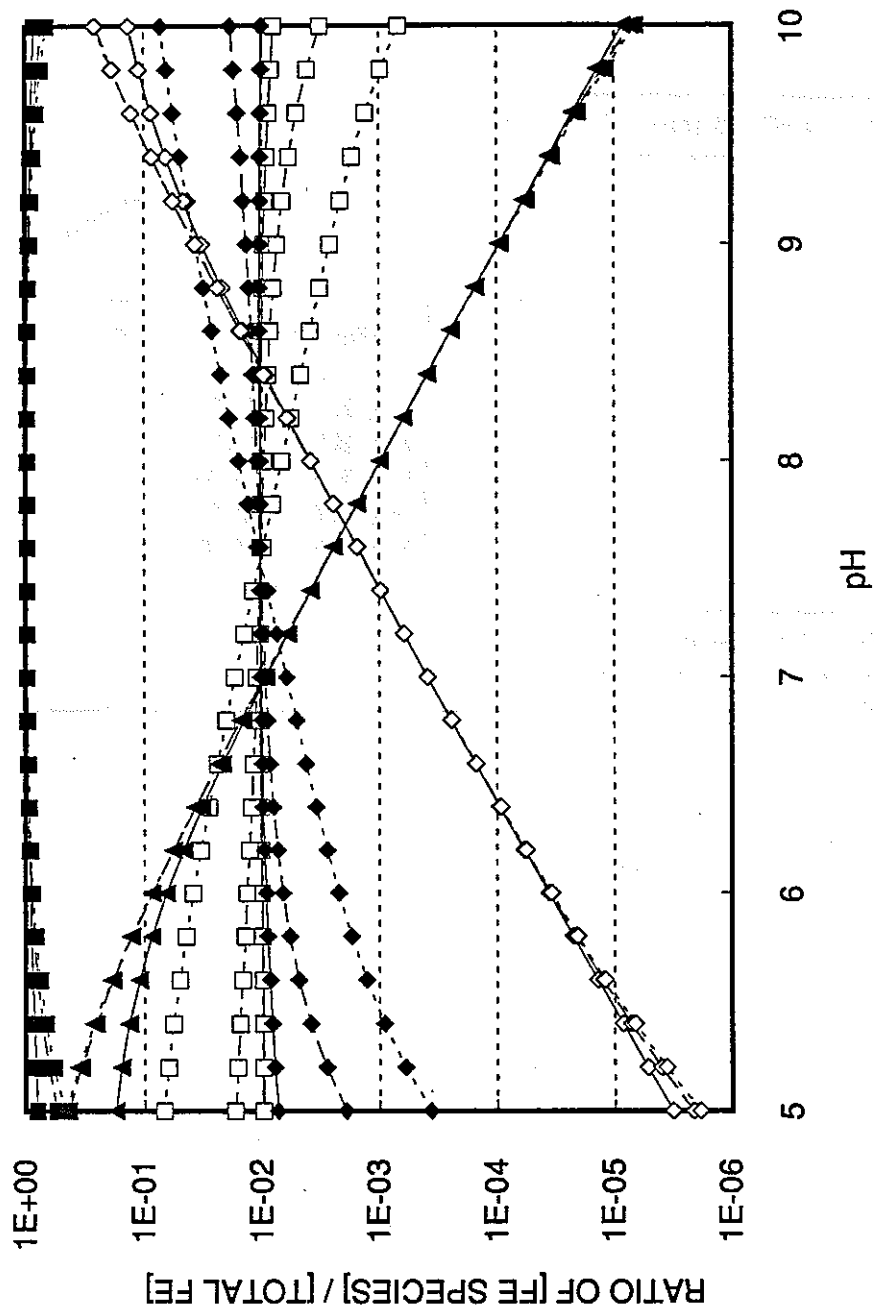


図5.6-2 固相表面の speciation へのFeOOHサイト濃度の影響

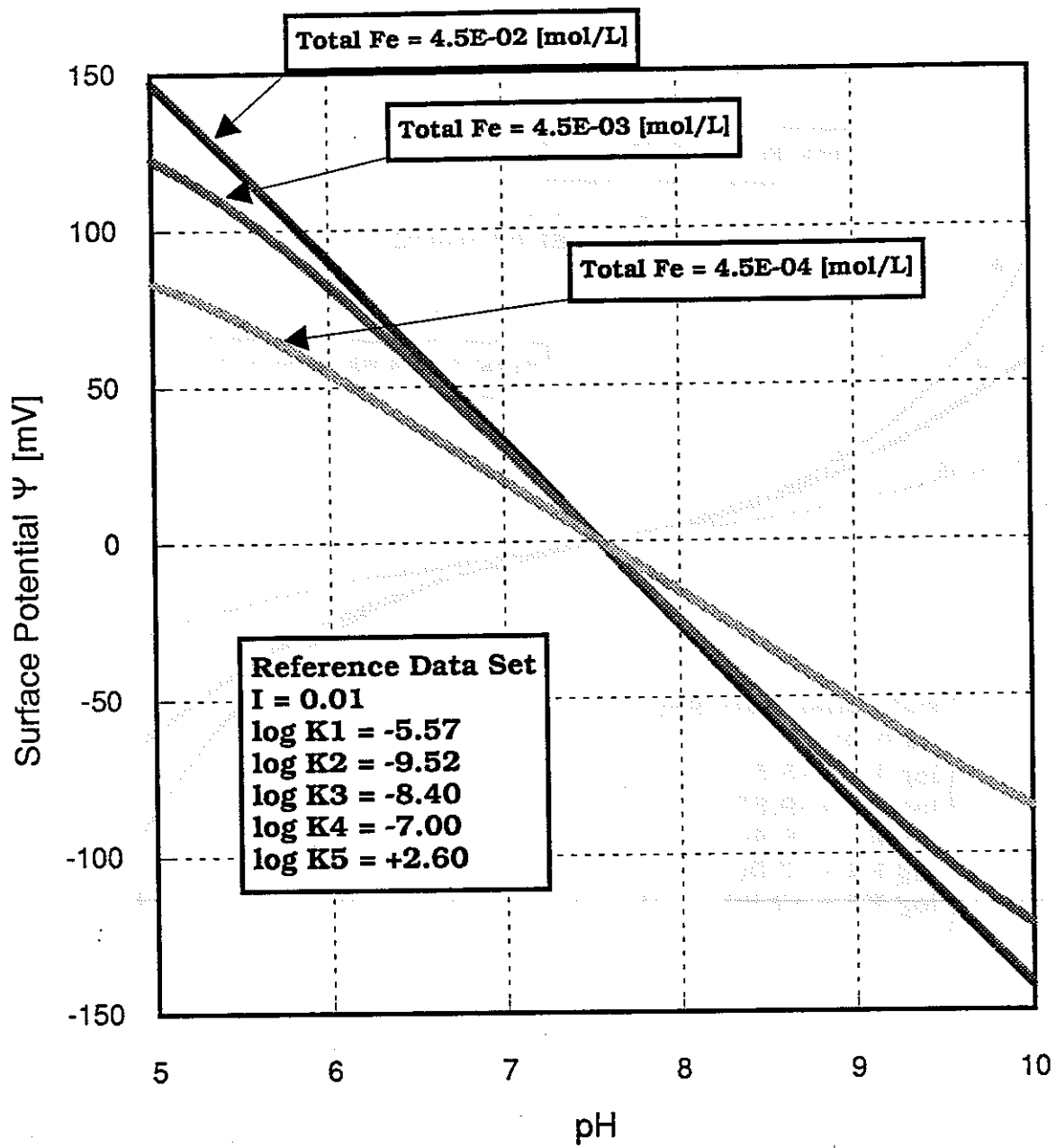


図5.6 - 3 表面電位へのFeOOHサイト濃度の影響

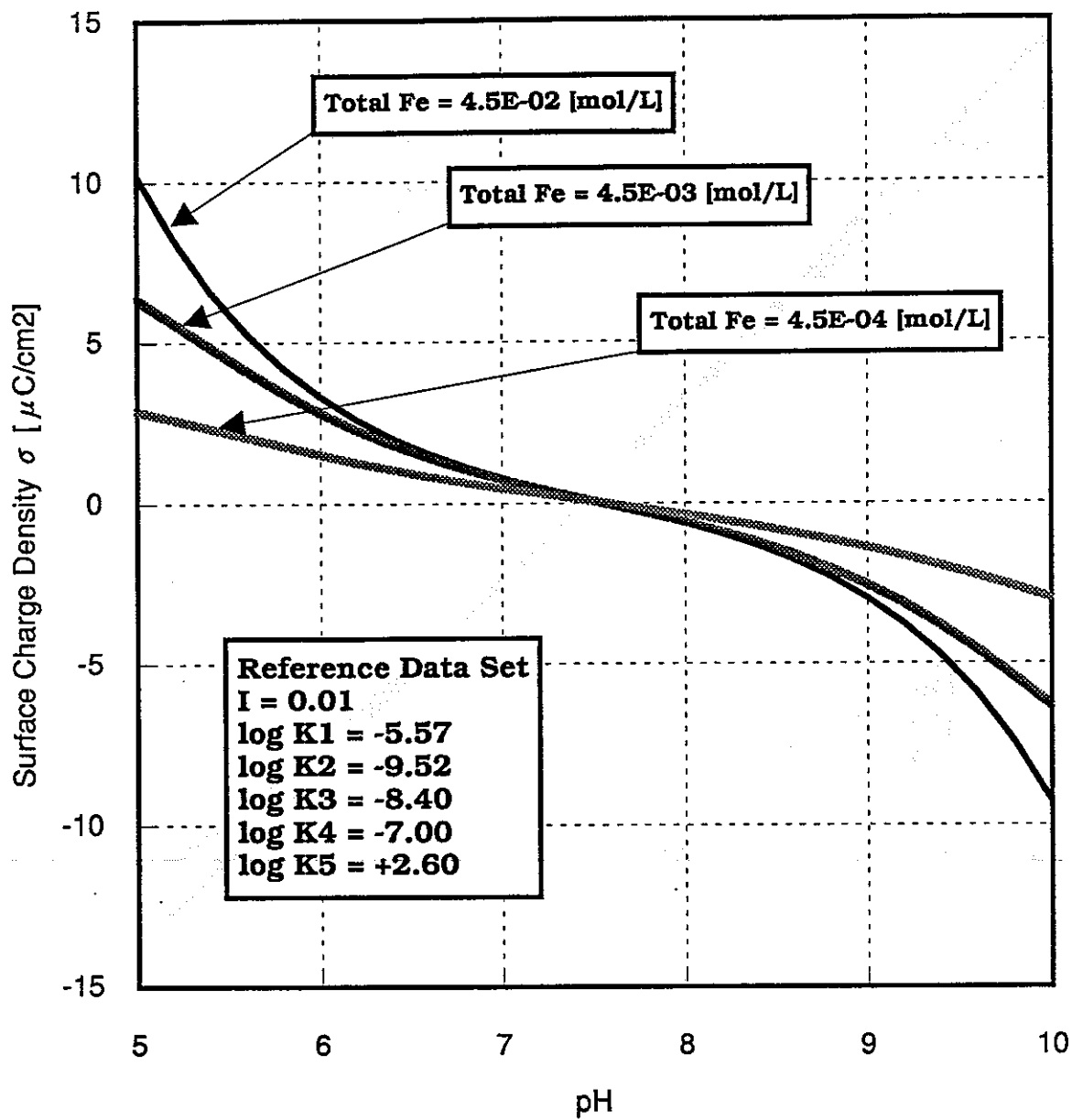


図5.6-4 表面電荷密度へのFeOOHサイト濃度の影響

(2) イオン強度の影響

表面錯体モデリングは物質間の静電的な相互作用にその基礎を置くものであり、静電的な相互作用の度合いは、系の電解質の均質あるいは不均質な分布状況に強く依存することから、表面錯体モデリングにおいてはイオン強度は本質的に重要なパラメータであり、表面錯体生成に係る諸現象に対するイオン強度の影響を把握しておくことは有用であると考えられる。そこで、本項では、系のイオン強度がSnの吸着割合等に対する影響度合いを把握すべく、電解質としてNaClを用いたときのイオン強度をパラメータとした感度解析を行った。

パラメータ変動は、Reference Data Setの 0.01[mol/L]を基準に、NaCl濃度を、0.1[mol/L]、0.001[mol/L]とした。イオン強度としては、他の cation, anion (例えばSnの液相化学種) の効果を見落とすならば、各々 $I = 0.01$ (Reference), 0.1, 0.001 である。

これらの場合の感度解析結果を図5.6-5～図5.6-8に示す。これらの結果から次の事柄が導かれる。

① Sn吸着への影響

図5.6-5に示すように、低pH領域及び高pH領域では、イオン強度が大きいほどSnの吸着割合が減少している。これに対し、pH = 7～8 の弱アルカリ領域では、イオン強度の影響はほとんど現れていない。

② FeOOH 固相表面の speciation への影響

図5.6-6には、縦軸に FeOOHの表面錯体の濃度をとり各表面錯体の存在比のpH感度を図示した。凡例中の括弧内の数値はイオン強度を表している。

同図からは、FeOONa, FeOOH₂Cl⁻では、イオン強度が大きいほど存在量が増加している。もっともこれらの表面錯体化学種濃度の増大の要因は、間接的にはイオン強度に拠るものだとしても、より直接的にはNa⁺ イオンあるいはCl⁻ イオン濃度の増大に拠るものと解釈する方が適切であるかもしれない。

これに対し、FeOOH, FeOOH₂⁺, FeOO⁻ のような表面錯体化学種では、低pH領域及び高pH領域では、イオン強度の増大とともにそれらの存在量が減少するが、その他のpH領域では、イオン強度の影響はそれほど顕著ではない。

③ 表面電位及び表面電荷密度への影響

図5.6-7及び図5.6-8に表面電位及び表面電荷密度へのイオン強度の影響度合いを示す。

一般に、表面電位及び表面電荷密度は、非常に強い酸性／アルカリ性の条件では、ある一定値に落ち着くことが確認されている⁽⁸⁾。今回の感度解析のpHはそれほど広範には設定されていないので、同図には上記一定値への漸近の様子が必ずしも全て表示されているわけではないが、それでも、イオン強度が高い方が、より狭いpH領域内で上記一定値に到達しうることが示唆されている。

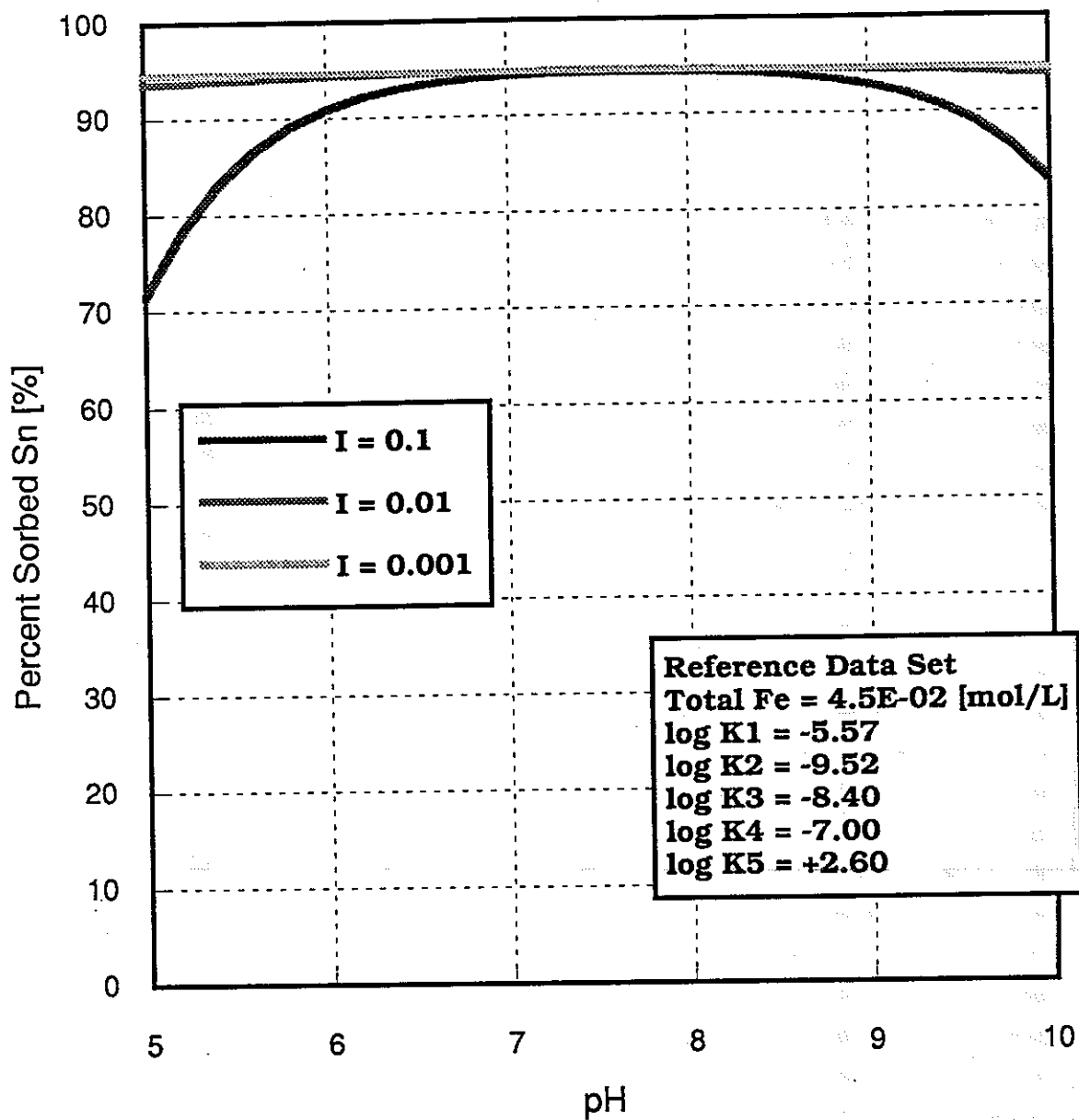


図5.6 - 5 Sn吸着へのイオン強度の影響

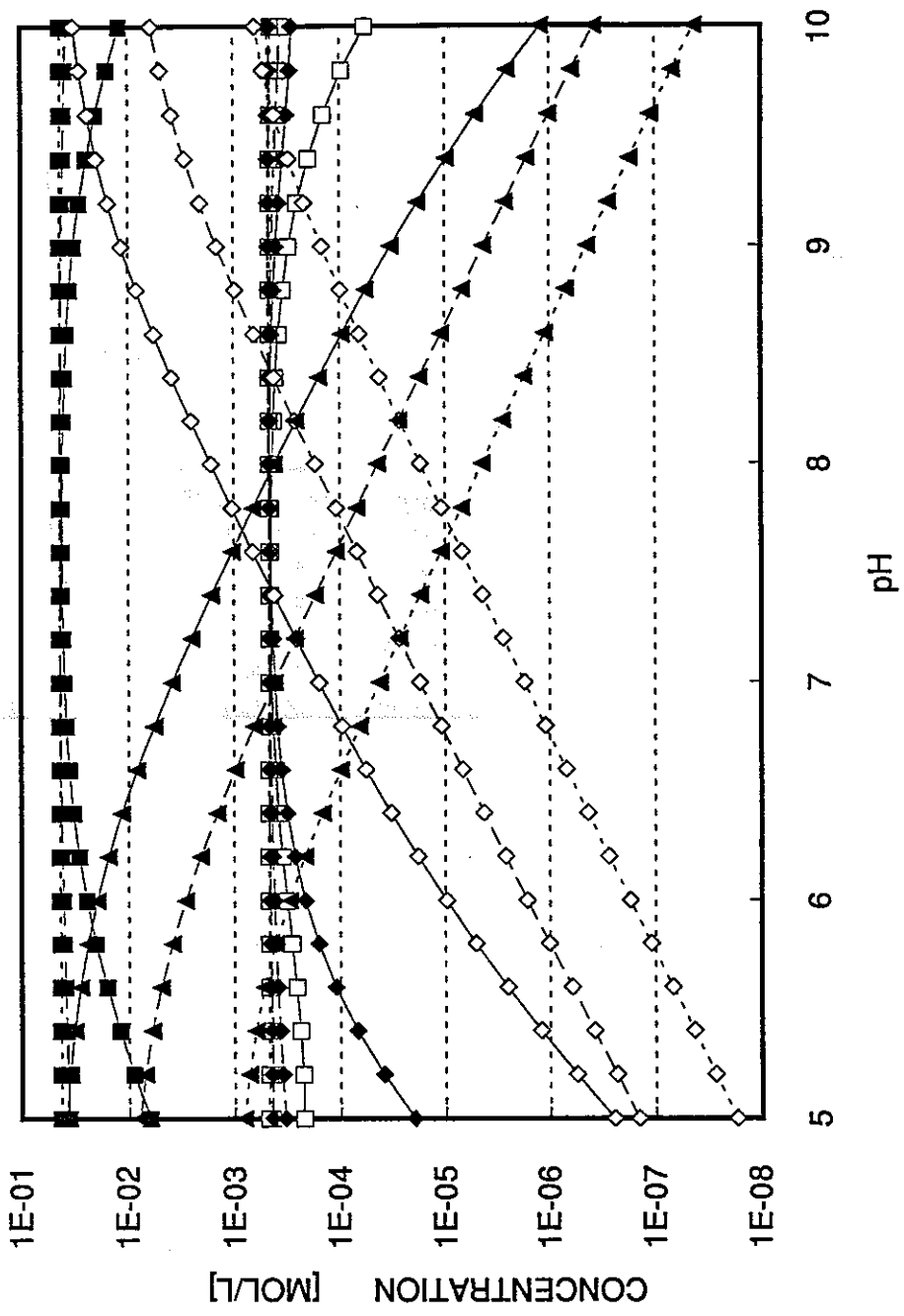
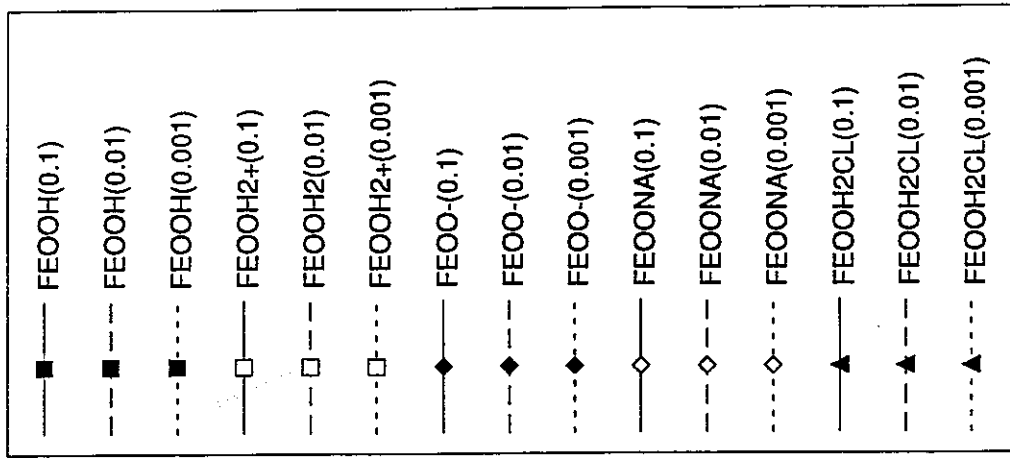


図5.6-6 固相表面の speciation へのイオン強度の影響

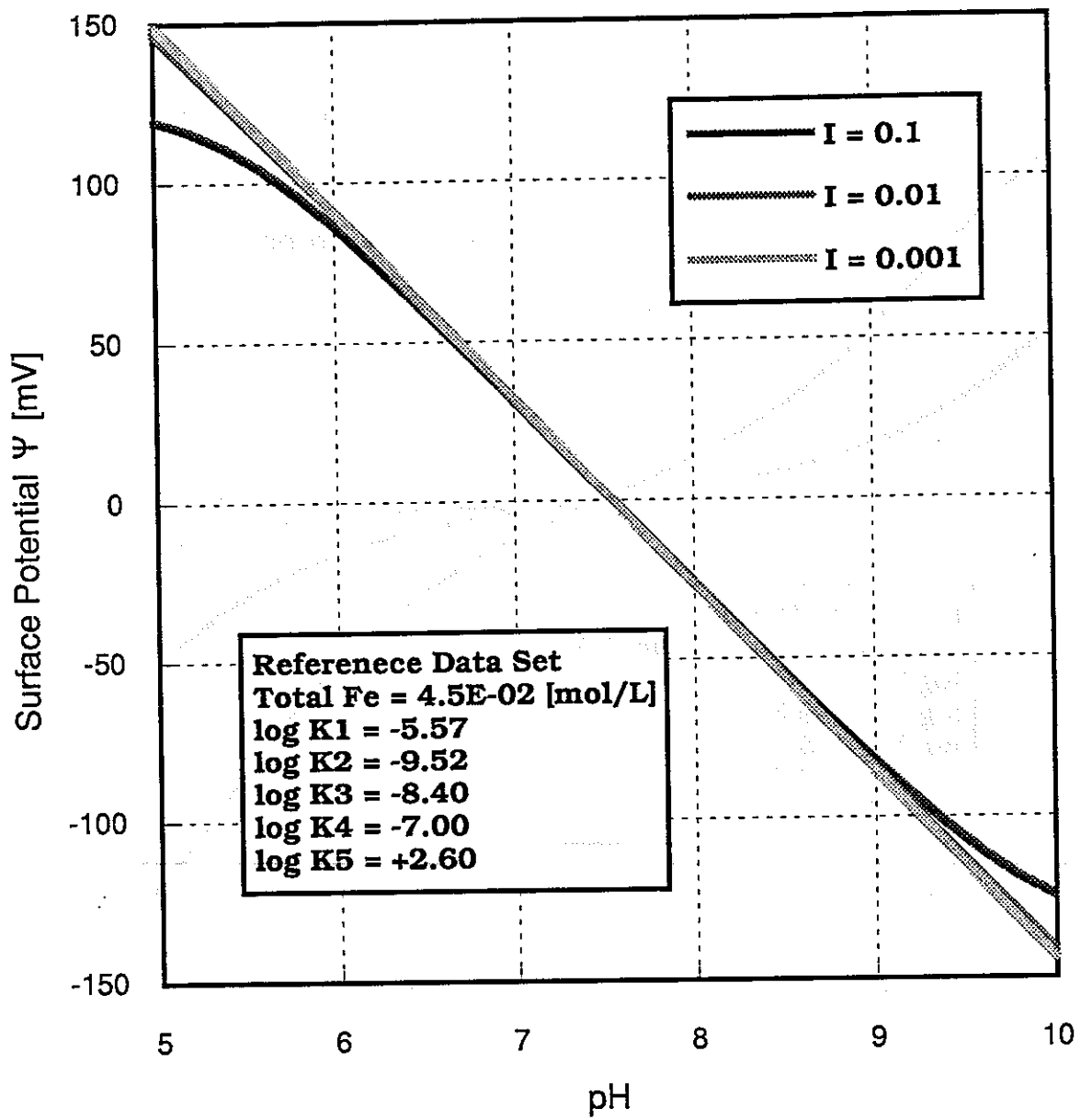


図5.6-7 表面電位へのイオン強度の影響

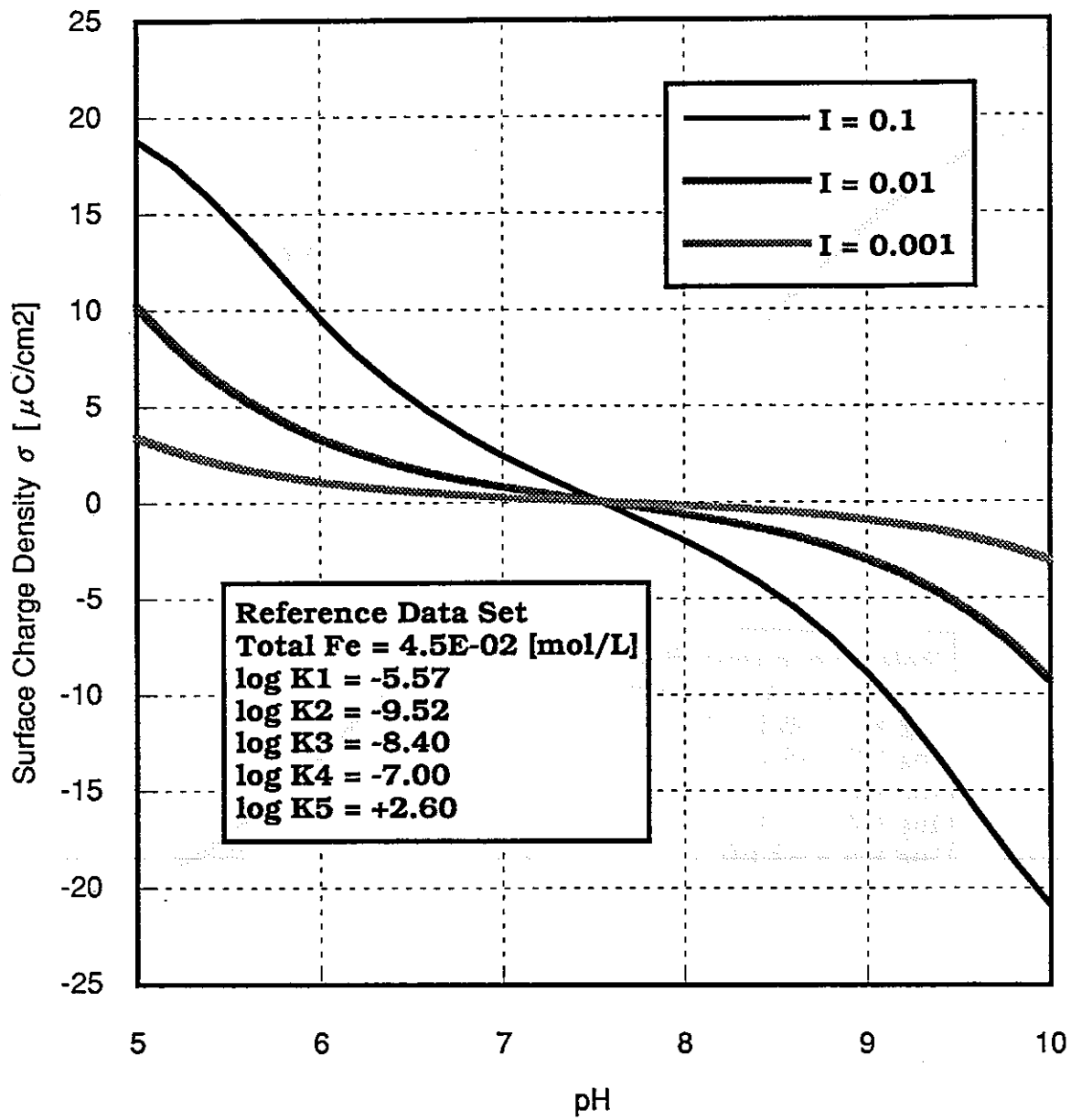


図5.6-8 表面電荷密度へのイオン強度の影響

5.7 解析上の問題点と今後の課題

(1) 測定誤差

本試験では、Snの液相側存在量を定量するのに、RIとしてSn-113を用いて、その放射能値を計数しているが、そもそもSnの溶解度が非常に低いこともあって、全体にSn濃度の計数値が低い傾向となっている。特に吸着後の液相濃度に対応する計数値はバックグラウンドとほとんど同じであり、測定誤差及び解析誤差を大きくしている。

(2) Snの熱力学データの信頼性

一連の本試験において、液相中に存在するSn濃度は 10^{-10} [mol/L] 程度であることが測定により確認されたが、試験計画段階では、地球化学的な平衡計算によれば、液相中のSn濃度はより高い数値となることが推測されていた。

このように、液相中Sn濃度に対する推測値と測定値とのズレが大きいことは、推測に用いられるSnの熱力学データの信頼性に疑問符が付くことを示唆するものである。したがって、表面錯体モデリングと平行させながらも、Snの熱力学データ、溶解度に注目するなら、なかでも固相の溶解度積について、試験行為を含めた再検討の必要があると考えられる。

(3) Snの speciation

本解析に先立って、現状利用可能な熱力学データに基づきSnの speciation を評価し、 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ が液相化学種として最も主要なものであること、他の液相化学種としては、その加水分解生成物を考慮すれば、Snの mass balance に影響を及ぼさないことの2点を確認して、これらを解析のための前提条件としている。

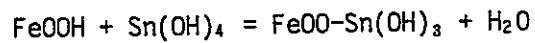
しかしながら、Snの主要液相化学種として SnO_3^{2-} を指摘する研究もあり、その場合、Snの mass balance の考え方、 FeOOH 表面への吸着メカニズム等を含めた解析手法を、根本的に修正しなければならない。

したがって、Snの speciation の見直しは、Snの表面錯体モデリングにおける今後の課題としては最重要項目の一つであると考えられる。

(4) 吸着性Snの同定

冒頭に述べたように、本解析では次のような反応を仮定し、吸着性のSnは、 FeOOH

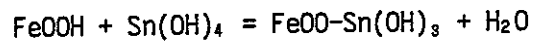
Sn(OH)₃という化学形態となることを前提に、議論が展開されている。



しかしながら、吸着性のSnの化学形態は、観察等により実際に確認されているわけではなく、その同定にはなお検討の余地が多いものと考えられる。なお、前項の記述に明らかなように、吸着性Snの同定は、Snの speciation とも密接に関係することから、相互に関連させながら検討してゆくことが望ましい。

5.8 まとめ

本試験を Diffuse Layer Modelにより解析した結果, Snの表面錯体生成反応として以下の反応を想定したときの平衡定数として, 次の値を得た。



$$K_5 = \frac{[\text{FeOO-Sn}(\text{OH})_3]}{[\text{FeOOH}] [\text{Sn}(\text{OH})_4]}$$

L.S.Balistreri のデータセットを適用した場合 : $\log K_5 = 2.60$

K.F.Hayes et al. のデータセットを適用した場合 : $\log K_5 = 4.17$

5.章の参考文献

- (1) : K.F.Hayes et al., "Modeling Ionic Strength Effects on Anion Adsorption at Hydrous Oxide/Solution Interfaces", Journal of Colloid and Interface Science, vol.125, No,2 (1988)
- (2) : L.S.Balietrieri and J.W.Murray, "The Surface Chemistry of Goethite (FeOOH) in Major Ion Seawater", American Journal of Science, vol.281 (1981)
- (3) : D.A.Dzombak and F.M.M.Morel, "Surface Complexation Modeling", (1990)

6. まとめ

地層処分安全評価上重要な核種である Sn を用いて、 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ への吸着メカニズム解明を目的として、吸着試験を実施した。その結果、次のような知見が得られた。

(1) 分配係数

pH6~pH10の領域において分配係数は浸漬期間7日間、81日間いずれもほとんどの液中濃度が検出限界以下であった。すなわち、浸漬期間7日間の場合0.45 μm フィルタろ過では700、または2000~6000 ml/g 以上、限外ろ過フィルタでは1700~3500 ml/g 以上となった。また、浸漬期間81日間の場合、0.45 μm フィルタろ過では300~5000 ml/g 以上、限外ろ過フィルタでは400~4000 ml/g 以上であった。

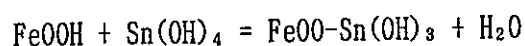
容器への吸着性の低下や Sn 溶解度の増加等の効果により信頼性の高いデータが得られていると考えられる。また、pH9.5 以上のアルカリ域で分配係数を値として求められる可能性があることが判明した。

(2) Sn 溶解度及び沈澱吸着

ブランク試験におけるろ液中の Sn 元素濃度データ及び補足試験データから、Sn の強いテフロン容器吸着性を明らかにし、それを踏まえて Sn の吸着挙動の把握に資すると思われる試験方法を検討した。

(3) 平衡定数のデータ解析

本試験を Diffuse Layer Model により解析した結果、Sn の表面錯体生成反応として以下の反応を想定したときの平衡定数として、次の値を得た。



$$K_5 = \frac{[\text{FeOO-Sn(OH)}_3]}{[\text{FeOOH}] [\text{Sn(OH)}_4]}$$

L. S. Balistrieri のデータセットを適用した場合： $\log K_5 = 2.60$

K. F. Hayes et al. のデータセットを適用した場合： $\log K_5 = 4.17$

7. 今後の課題

(1) Sn溶解度データの取得

ブランク試験においてSnのテフロン容器への強い吸着性が認められ、また、SnのFeO(OH)への吸着試験ではフィルタろ過による分離後の液中濃度が検出限界値以下であった。

以上の結果からSn吸着挙動を検討するためには、容器への吸着性を踏まえつつSn溶解度を正確に把握することが重要であると思われる。

(2) Sn分配係数の取得

pH9.5以上のアルカリ域で、分配係数を求められる可能性があるため、アルカリ域で分配試験を実施することが効果的であると考えられる。

APPENDIX

A : 沈澱・吸着確認試験

B : テフロン容器への吸着性試験

C : ろ過フィルターによるpH変化

D : 容器・試薬の準備方法

E : Snの分配試験参考データ資料

F : ブランク試験結果参考データ資料

APPENDIX 目次

A. 沈殿・吸着確認試験

表A 沈殿・吸着確認試験

B. テフロン容器への吸着性試験

表B テフロン容器への吸着(ブランク試験)

C. ろ過フィルターによるpH変化

表C pH測定結果

D. 容器・試薬の準備方法

1. テフロン容器の洗浄方法
2. 脱気水作成方法
3. 無炭酸NaOH作成方法

E. Snの分配試験参考データ資料(ろ過1回目, 2回目)

- 表E-1 Snの分配試験参考データ(1) (0.45 μ mろ過1、浸漬期間7日)
- 表E-2 Snの分配試験参考データ(2) (0.45 μ mろ過2、浸漬期間7日)
- 表E-3 Snの分配試験参考データ(3) (限外ろ過1、浸漬期間7日)
- 表E-4 Snの分配試験参考データ(4) (限外ろ過2、浸漬期間7日)

F. ブランク試験参考データ資料(ろ過1回目~3回目)

- 表F-1 ブランク試験参考データ(1) (0.45 μ mろ過1、浸漬期間7日)
- 表F-2 ブランク試験参考データ(2) (0.45 μ mろ過2、浸漬期間7日)
- 表F-3 ブランク試験参考データ(3) (0.45 μ mろ過3、浸漬期間7日)
- 表F-4 ブランク試験参考データ(4) (限外ろ過1、浸漬期間7日)
- 表F-5 ブランク試験参考データ(5) (限外ろ過2、浸漬期間7日)
- 表F-6 ブランク試験参考データ(6) (限外ろ過3、浸漬期間7日)
- 表F-7 ブランク試験参考データ(7) (0.45 μ mろ過3、浸漬期間81日)
- 表F-8 ブランク試験参考データ(8) (限外ろ過3、浸漬期間81日)

APPENDIX-A 沈澱・吸着確認試験

浸漬期間7日間のブランク試験溶液について、攪拌後とフィルタろ過後の各放射能濃度を測定した。その結果を表Aに示す。

開始濃度と攪拌後濃度に着目すると、7日経過後の攪拌後濃度では開始濃度と比較して明らかに低下しており、相当量のSnがテフロン製容器に吸着していると考えられる。吸着のおおよその程度は溶液中のSn残存量によれば弱アルカリ域(pH~9.7)では約44%、中性域(pH ~6.4)では6%以下であり、pHが低下するに従い、吸着性が著しく高まる傾向を示している。

ろ過方法による相違はなくコロイドの存在は認められない。また攪拌後濃度とフィルタろ過後の濃度に着目すると、両者はほぼ同じ値であり、溶液中には沈澱が浮遊している状態は観察できない。

以上の結果から、Snはテフロン容器にイオン状態で吸着されたか或いはコロイドまたは沈澱生成後その形態で吸着されたものと考えられる。

表A 沈澱・吸着確認試験

(浸漬期間7日)

サンプル	開始濃度 (A) (cpm/ml)	攪拌前濃度 (cpm/ml)	攪拌後濃度 (B) (cpm/ml)	Sn残存量 (B/A) × 100 (%)	ろ過後濃度 (cpm/ml)	
					0.45 μmろ過 (pH)	限外ろ過 (pH)
6-B2	17.88 ± 0.07	0.7 ± 0.6 (DL)	1.1 ± 0.6 (DL)	< 10	1.9 ± 0.4 (7.1)	2.1 ± 0.3 (6.4)
7-B2	18.17 ± 0.07	0.8 ± 0.6 (DL)	3.4 ± 0.6	19	4.6 ± 0.3 (6.8)	4.3 ± 0.3 (7.1)
9-B2	19.45 ± 0.06	5.3 ± 0.6	5.3 ± 0.6	27	6.2 ± 0.4 (8.3)	4.2 ± 0.4 (8.3)
10-B2	19.63 ± 0.06	11.2 ± 0.7	8.6 ± 0.6	44	6.6 ± 0.4 (9.6)	5.4 ± 0.4 (9.7)

測定値：1993年3月31日現在で補正した値

DL：検出限界値以下を表す。

APPENDIX-B テフロン容器への吸着性試験

テフロン容器へのSnの吸着を調べるため、浸漬期間7日間のブランク試験に用いたpH6とpH10の試験容器を純水及び塩酸で洗浄した。その結果を表Bに示す。pH6の試験容器にはSnが40%吸着しているのに対し、pH10の試験容器には吸着していないことがわかった。

試験容器	試液	浸漬期間	Snの吸着率 (%)
純水	純水	7日間	0
塩酸	塩酸	7日間	0
純水	純水	7日間	40
塩酸	塩酸	7日間	0

表B テフロン容器への吸着 (ブランク試験)

表B テフロン容器への吸着 (ブランク試験)

	pH 6		pH 10	
サンプル (7日目)	6B-1		10-B1	
添加放射能 (cpm)	750±2		795±2	
回収率 (%)	75±9		86±8	
テフロン容器への 吸着率 (%)	41±5		5±1	
	放射能(cpm)	存在率 (%)	放射能(cpm)	存在率 (%)
攪拌後液中総量	255±66	34±9	645±62	81±8
純水洗浄液 による回収量	17±8	2±1	0±8	0
0.1N HCl 洗浄液 による回収量	24±8	3±1	15±8	2±1
6N HCl 洗浄液 による回収量	159±6	21.2±0.7	19±4	2.4±0.5
12N HCl 洗浄液 による回収量	112±2	14.9±0.3	4±2	0.5±0.2

放射能計数値は1993年5月7日現在で補正した値である。

APPENDIX-C ろ過フィルターによるpH変化

表Cに浸漬期間7日間の各フィルタのろ過液のpH測定結果を示す。開始pHは ^{113}Sn を添加後pH調整した時の値を表している。

若干の例外はあるものの全体としてはろ過3回ではpHは安定しており、ろ過3回の妥当性が確認された。

表C pH測定結果

サトル	浸漬期間 (日)	開始pH	0.45 μ m フィルろ液			限外ろ過フィルろ液		
			1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目
6-B1	7日	5.7	6.1	8.9	7.4	6.0	7.8	7.0
6-B2		5.7	6.2	6.7	7.1	5.9	6.3	6.4
6-1		6.3	6.4	6.7	6.8	6.3	7.4	7.2
6-2		6.3	6.2	6.9	6.9	7.4	7.5	8.2
7-B1	7日	7.2	6.2	6.8	6.8	7.4	7.1	7.1
7-B2		7.3	6.7	6.8	6.8	7.5	6.9	7.1
7-1		7.1	6.8	6.8	6.9	6.9	7.2	7.2
7-2		6.9	7.0	7.1	7.4	6.9	6.9	6.9
8-B1	7日	8.0	7.0	7.5	7.5	7.4	7.1	7.5
8-B2		7.8	7.1	7.4	7.7	7.5	7.9	7.8
8-1		8.2	7.4	8.1	7.9	7.8	7.7	7.4
8-2		8.1	8.4	7.7	7.6	7.2	7.9	7.8
9-B1	7日	8.8	7.9	8.1	8.3	7.0	7.3	7.8
9-B2		9.0	7.5	8.3	8.3	7.2	7.3	8.3
9-1		8.7	7.5	7.7	7.8	7.2	7.4	7.5
9-2		8.8	7.4	8.5	8.0	7.6	7.6	8.1
10-B1	7日	9.9	9.0	9.4	9.5	9.4	9.5	9.3
10-B2		10.0	9.4	9.5	9.6	9.4	9.6	9.7
10-1		9.9	8.9	9.1	9.4	9.4	9.4	9.4
10-2		9.8	9.0	9.1	9.2	9.0	9.2	9.3

APPENDIX-D 容器・試薬の準備方法

1. テフロン容器の洗浄方法

- ① (6M・HNO₃+0.2M・HF) 溶液に12時間以上浸漬する。
- ② 水道水ですすぐ。
- ③ 蒸留水で4時間以上沸騰する。
- ④ 蒸留水交換後、再度4時間以上沸騰する。
- ⑤ 新たな蒸留水ですすぐ。
- ⑥ 乾燥する。

2. 脱気水作成方法

- ① イオン交換水を蒸留し純水を作製する。
- ② 純水をArガスで12時間以上バブリングする。
- ③ ②の操作を酸素濃度<1ppmの雰囲気制御グローブボックス内で実施する。

3. 無炭酸NaOH作成方法

- ① 金属Naを使用する。
- ② 金属Na表面の油を紙できれいに拭く。
- ③ 表面をカッターで削り、油で汚染していない部分から金属Naを採取する。
- ④ 化学天秤で採取した金属Naを測定する。
- ⑤ 脱気水で必要量希釈する。
- ⑥ 全ての操作を酸素濃度<1ppmの雰囲気制御グローブボックス内で実施する。
- ⑦ (微量炭酸ガス濃度計で炭酸ガス濃度を測定する。)

APPENDIX-E Snの分配試験参考データ資料

表E-1 Snの分配試験参考データ(1) (0.45 μ m ろ過1回目、浸漬期間7日)

サンプル	浸漬 期間 日	固相 重量 (g)	pH		放射能濃度† (cpm/ml)			分配係数** $K_d = \frac{C_0 - C_1}{C_1} \times 500$	分配比			
			開始	終了	開始濃度 ***	終了濃度 (C ₁)	ブランク		平均	C ₁ /C ₀		
			試料番号	pH			濃度 (C ₀)				容器	
6-1	7日	0.103	6.3	6.4	18.00 ± 0.06	0 ± 0.9	7-B1	6.2	5.0 ± 1	> 452	>	< 0.52
			6.3	6.2	17.40 ± 0.06	0.5 ± 0.9	7-B1	6.2	5.0 ± 1	> 460	>	< 0.52
7-1	7日	0.102	7.1	6.8	18.46 ± 0.07	0 ± 0.9	7-B2	6.7	7.0 ± 1	> 852	>	< 0.37
			6.9	7.0	17.56 ± 0.06	0.3 ± 0.9	7-B2	6.7	7.0 ± 1	> 863	>	< 0.37
8-1	7日	0.104	8.2	7.4	20.51 ± 0.07	0.4 ± 0.9	9-B2	7.5	3.8 ± 1	> 198	>	< 0.71
			8.1	8.4	19.52 ± 0.06	0 ± 0.9	9-B1	7.9	6.4 ± 1	> 693	>	< 0.42
9-1	7日	0.100	8.7	7.5	19.02 ± 0.06	0.9 ± 0.9	9-B2	7.5	3.8 ± 1	> 206	>	< 0.71
			8.8	7.4	20.58 ± 0.07	0.3 ± 0.9	9-B2	7.5	3.8 ± 1	> 198	>	< 0.71
10-1	7日	0.101	9.9	8.9	19.40 ± 0.06	0 ± 0.9	10-B1	9.0	8.6 ± 1	> 1089	>	< 0.31
			9.8	9.0	19.45 ± 0.06	0.5 ± 0.9	10-B1	9.0	8.6 ± 1	> 1090	>	< 0.31

* : 放射能濃度計数値は1993年3月31日9時25分現在ですべて減衰補正した値である。

** : 放射能濃度の計数値が誤差の3倍より小さい(検出限界)場合、分配係数の計算には誤差の3倍(3 σ)値を用いて計算した。

(放射能濃度の計数値NがN < 3 σ のときC₀ = 3 σ とする。ただし、 $\sigma = \sqrt{N}$)

*** : 開始濃度は、サンプルの10⁵ Sn添加量から求めた試験液中放射能濃度を表す。

表E-2 Snの分配試験参考データ(2) (0.45μmを過2回目、浸漬期間7日)

サンプル	浸漬 期間 日	面相 重量 (g)	pH		放射能濃度* (cpm/ml)			ブランク			分配係数** (ml/g)		分配比 Rf	
			開始	終了	開始 濃度 ***	終了 濃度 (C _i)	試験番号	pH	濃度 (C ₀)	容器	平均	C ₁ /C ₀	平均	
6-1	7日	0.103	6.3	6.7	18.00 ± 0.06	0 ± 0.9	7-B2	6.8	4.5 ± 1	> 344	> 350	< 0.59	< 0.59	
			6.3	6.9	17.40 ± 0.06	0.1 ± 0.9	7-B2	6.8	4.5 ± 1	> 350				
7-1	7日	0.102	7.1	6.8	18.46 ± 0.07	0 ± 0.9	7-B2	6.8	4.5 ± 1	> 352	> 356	< 0.59	< 0.59	
			6.9	7.1	17.56 ± 0.06	0.4 ± 0.9	7-B2	6.8	4.5 ± 1	> 356				
8-1	7日	0.104	8.2	8.1	20.51 ± 0.07	0.6 ± 0.9	9-B1	8.1	11.7 ± 1	> 1622	> 1685	< 0.23	< 0.23	
			8.1	7.7	19.52 ± 0.06	0 ± 0.9	9-B1	8.1	11.7 ± 1	> 1685				
9-1	7日	0.100	8.7	7.7	19.02 ± 0.06	1.4 ± 0.9	9-B1	8.1	11.7 ± 1	> 1682	> 1682	< 0.23	< 0.23	
			8.8	8.5	20.58 ± 0.07	0.5 ± 0.9	9-B2	8.3	6.6 ± 1	> 701				
10-1	7日	0.101	9.9	9.1	19.40 ± 0.06	0 ± 0.9	10-B1	9.4	14.5 ± 1	> 2178	> 2181	< 0.19	< 0.19	
			9.8	9.1	19.45 ± 0.06	0 ± 0.9	10-B1	9.4	14.5 ± 1	> 2181				

* : 放射能濃度計数値は1993年3月31日9時25分現在ですべて減衰補正した値である。
 ** : 放射能濃度の計数値が誤差の3倍より小さい(検出限界)場合、分配係数の計算には誤差の3倍(3σ)値を用いて計算した。
 (放射能濃度の計数値NがN < 3σのときC又はC₀はC₀ = 3σとする。ただし、σ = √N)
 *** : 開始濃度は、サンプルの113Sn添加量から求めた試験液中放射能濃度を表す。

表E-3 Snの分配試験参考データ(3) (限外を過1回目、浸漬期間7日)

サンプル	浸漬 期間 日	固相 重量 (g)	pH		放射能濃度* (cpm/ml)			分配係数** (ml/g)			分配比		
			開始	終了	*** 開始 濃度	終了濃度 (C ₁)	ブランク		容器	平均	C ₁ /C ₀	平均	
							試験番号	pH					濃度 (C ₀)
6-1	7日	0.103	6.3	6.3	18.00 ± 0.06	0.4 ± 0.9	9-BI	7	4.8 ± 1	> 380	>	< 0.56	平均 < 0.56
			6.3	7.4	17.40 ± 0.06	0.6 ± 0.9	7-BI	7.4	4.3 ± 1	> 313	>	< 0.61	
7-1	7日	0.102	7.1	6.9	18.46 ± 0.07	0 ± 0.9	7-BI	7.4	4.3 ± 1	> 315	>	< 0.61	平均 > 319
			6.9	6.9	17.56 ± 0.06	0.4 ± 0.9	7-BI	7.4	4.3 ± 1	> 319	>	< 0.61	
8-1	7日	0.104	8.2	7.8	20.51 ± 0.07	0.4 ± 0.9	7-BI	7.4	4.3 ± 1	> 306	>	< 0.61	平均 > 318
			8.1	7.2	19.52 ± 0.06	0 ± 0.9	7-BI	7.4	4.3 ± 1	> 318	>	< 0.61	
9-1	7日	0.100	8.7	7.2	19.02 ± 0.06	0 ± 0.9	7-BI	7.4	4.3 ± 1	> 318	>	< 0.61	平均 > 318
			8.8	7.6	20.58 ± 0.07	0 ± 0.9	7-BI	7.4	4.3 ± 1	> 306	>	< 0.61	
10-1	7日	0.101	9.9	9.4	19.40 ± 0.06	0 ± 0.9	10-BI	9.4	5.2 ± 1	> 461	>	< 0.52	平均 > 462
			9.8	9.0	19.45 ± 0.06	0 ± 0.9	10-BI	9.4	5.2 ± 1	> 462	>	< 0.52	

* : 放射能濃度計数値は1993年3月31日9時25分現在ですべて減衰補正した値である。
 ** : 放射能濃度の計数値が誤差の3倍より小さい(検出限界)場合、分配係数の計算には誤差の3倍(3σ)値を用いて計算した。
 (放射能濃度の計数値NがN < 3σのときC₀はC₀ = 3σとする。ただし、σ = √N)
 *** : 開始濃度は、サンプルの¹¹³Sn添加量から求めた試験液中放射能濃度を表す。

表E-4 Snの分配試験参考データ(4) (限外を過2回目、浸漬期間7日)

サンプル	浸漬期間(日)	面積重量(g)	pH		放射能濃度* (cpm/ml)			分配係数** (ml/g)			分配比		
			開始	終了	*** 開始濃度	終了濃度(C ₁)	ブランク		容器	平均	C ₁ /C ₀	平均	
							試料番号	pH					濃度(C ₀)
6-1	7日	0.103	6.3	7.4	18.00 ± 0.06	0 ± 0.9	9-B2	7.3	6.3 ± 1	> 651	>	< 0.43	< 0.43
			6.3	7.5	17.40 ± 0.06	0.5 ± 0.9	9-B2	7.3	6.3 ± 1	> 662	>	< 0.43	
7-1	7日	0.102	7.1	7.2	18.46 ± 0.07	0 ± 0.9	7-B1	7.1	6.2 ± 1	> 704	>	< 0.42	< 0.43
			6.9	6.9	17.56 ± 0.06	0.6 ± 0.9	7-B2	6.9	4.4 ± 1	> 356	>	< 0.59	
8-1	7日	0.104	8.2	7.7	20.51 ± 0.07	0.6 ± 0.9	9-B2	7.3	6.3 ± 1	> 649	>	< 0.43	< 0.43
			8.1	7.9	19.52 ± 0.06	0.2 ± 0.9	9-B2	7.3	6.3 ± 1	> 674	>	< 0.43	
9-1	7日	0.103	8.7	7.4	19.02 ± 0.06	0 ± 0.9	9-B2	7.3	6.3 ± 1	> 673	>	< 0.43	< 0.43
			8.8	7.6	20.58 ± 0.07	0 ± 0.9	9-B2	7.3	6.3 ± 1	> 647	>	< 0.43	
10-1	7日	0.101	9.9	9.4	19.40 ± 0.06	1 ± 0.9	10-B1	9.5	9.6 ± 1	> 1273	>	< 0.28	< 0.28
			9.8	9.2	19.45 ± 0.06	0.9 ± 0.9	10-B1	9.5	9.6 ± 1	> 1275	>	< 0.28	

* : 放射能濃度計数値は1993年3月31日9時25分現在ですべて減衰補正した値である。
 ** : 放射能濃度の計数値が誤差の3倍より小さい(検出限界)場合、分配係数の計算には誤差の3倍(3σ)値を用いて計算した。
 (放射能濃度の計数値NがN < 3σのときC又はC₀ = 3σとする。ただし、σ = √N)
 *** : 開始濃度は、サンプルの11% Sn添加量から求めた試験液中放射能濃度を表す。

APPENDIX-F ブランク試験参考データ資料

表F-1 ブランク試験参考データ(1) (0.45 μ mろ過1、浸漬期間7日)

サンプル	浸漬 期間 (日)	pH		放射能濃度(cpm/ml)		
		開始	終了	開始濃度	終了濃度	平均
6-B1	7日	5.7	6.1	18.19 \pm 0.07	2.3 \pm 0.9	2.3 \pm 0.7
6-B2		5.7	6.2	17.88 \pm 0.07	2.2 \pm 0.9	
7-B1	7日	7.2	6.2	19.11 \pm 0.07	5.0 \pm 1.0	6.0 \pm 0.7
7-B2		7.3	6.7	18.17 \pm 0.07	7.0 \pm 1.0	
8-B1	7日	8.0	7.0	19.55 \pm 0.06	0.3 \pm 0.9	0.2 \pm 0.6
8-B2		7.8	7.1	19.31 \pm 0.06	0 \pm 0.9	
9-B1	7日	8.8	7.9	19.81 \pm 0.06	6.4 \pm 1.0	5.1 \pm 0.7
9-B2		9.0	7.5	19.45 \pm 0.06	3.8 \pm 1.0	
10-B1	7日	9.9	9.0	19.66 \pm 0.06	8.6 \pm 1.0	7.8 \pm 0.7
10-B2		10.0	9.4	19.63 \pm 0.06	6.9 \pm 1.0	

放射能測定値：1993年3月31日現在の補正值

表F-2 プランク試験参考データ(2) (0.45 μ mろ過2、浸漬期間7日)

サンプル	浸漬期間 (日)	pH		放射能濃度(cpm/ml)		
		開始	終了	開始濃度	終了濃度	平均
6-B1	7日	5.7	8.9	18.19 \pm 0.07	1.0 \pm 0.9	1.4 \pm 0.6
6-B2		5.7	6.7	17.88 \pm 0.07	1.8 \pm 0.9	
7-B1	7日	7.2	6.8	19.11 \pm 0.07	6.5 \pm 1.0	5.5 \pm 0.7
7-B2		7.3	6.8	18.17 \pm 0.07	4.5 \pm 1.0	
8-B1	7日	8.0	7.5	19.55 \pm 0.06	0.3 \pm 0.9	0.2 \pm 0.6
8-B2		7.8	7.4	19.31 \pm 0.06	0 \pm 0.9	
9-B1	7日	8.8	8.1	19.81 \pm 0.06	11.7 \pm 1.0	9.2 \pm 0.7
9-B2		9.0	8.3	19.45 \pm 0.06	6.6 \pm 1.0	
10-B1	7日	9.9	9.4	19.66 \pm 0.06	14.5 \pm 1.1	10.4 \pm 0.7
10-B2		10.0	9.5	19.63 \pm 0.06	6.3 \pm 1.0	

放射能測定値：1993年3月31日現在の補正值

表F-3 ブランク試験参考データ(3) (0.45 μ mろ過3、浸漬期間7日)

サンプル	浸漬期間 (日)	pH		放射能濃度(cpm/ml)		
		開始	終了	開始濃度	終了濃度	平均
6-B1	7日	5.7	7.4	18.19 \pm 0.07	2.6 \pm 0.3	2.3 \pm 0.2
6-B2		5.7	7.1	17.88 \pm 0.07	1.9 \pm 0.3	
7-B1	7日	7.2	6.8	19.11 \pm 0.07	5.2 \pm 0.3	4.9 \pm 0.2
7-B2		7.3	6.8	18.17 \pm 0.07	4.6 \pm 0.3	
8-B1	7日	8.0	7.5	19.55 \pm 0.06	0.9 \pm 0.3	0.5 \pm 0.2
8-B2		7.8	7.7	19.31 \pm 0.06	0 \pm 0.3	
9-B1	7日	8.8	8.3	19.81 \pm 0.06	9.8 \pm 0.4	8.0 \pm 0.3
9-B2		9.0	8.3	19.45 \pm 0.06	6.2 \pm 0.4	
10-B1	7日	9.9	9.5	19.66 \pm 0.06	13.2 \pm 0.4	9.9 \pm 0.3
10-B2		10.0	9.6	19.63 \pm 0.06	6.6 \pm 0.4	

放射能測定値：1993年3月31日現在の補正值

表F-4 プランク試験参考データ(4) (限外ろ過1、浸漬期間7日)

サンプル	浸漬期間 (日)	pH		放射能濃度(cpm/ml)		
		開始	終了	開始濃度	終了濃度	平均
6-B1	7日	5.7	6.0	18.19 ± 0.07	1.3 ± 0.9	1.6 ± 0.7
6-B2		5.7	5.9	17.88 ± 0.07	1.9 ± 0.9	
7-B1	7日	7.2	7.4	19.11 ± 0.07	4.3 ± 1.0	3.2 ± 0.7
7-B2		7.3	4.5	18.17 ± 0.07	2.2 ± 1.0	
8-B1	7日	8.0	7.4	19.55 ± 0.06	0.4 ± 0.9	0.2 ± 0.6
8-B2		7.8	7.5	19.31 ± 0.06	0 ± 0.9	
9-B1	7日	8.8	7.0	19.81 ± 0.06	4.8 ± 1.0	4.0 ± 0.7
9-B2		9.0	7.2	19.45 ± 0.06	3.2 ± 1.0	
10-B1	7日	9.9	9.4	19.66 ± 0.06	5.2 ± 1.0	3.4 ± 0.7
10-B2		10.0	9.4	19.63 ± 0.06	1.7 ± 0.9	

放射能測定値：1993年3月31日現在の補正值

表F-5 ブランク試験参考データ(5) (限外ろ過2、浸漬期間7日)

サンプル	浸漬期間 (日)	pH		放射能濃度(cpm/ml)		
		開始	終了	開始濃度	終了濃度	平均
6-B1	7日	5.7	7.8	18.19 ± 0.07	1.2 ± 0.9	1.3 ± 0.7
6-B2		5.7	6.3	17.88 ± 0.07	1.3 ± 0.9	
7-B1	7日	7.2	7.1	19.11 ± 0.07	6.2 ± 1.0	5.5 ± 0.7
7-B2		7.3	6.9	18.17 ± 0.07	4.4 ± 1.0	
8-B1	7日	8.0	7.1	19.55 ± 0.06	0 ± 0.9	0.0 ± 0.6
8-B2		7.8	7.9	19.31 ± 0.06	0 ± 0.9	
9-B1	7日	8.8	7.3	19.81 ± 0.06	3.2 ± 0.9	4.8 ± 0.7
9-B2		9.0	7.3	19.45 ± 0.06	6.2 ± 1.0	
10-B1	7日	9.9	9.5	19.66 ± 0.06	9.6 ± 1.0	6.7 ± 0.7
10-B2		10.0	9.6	19.63 ± 0.06	3.8 ± 1.0	

放射能測定値：1993年3月31日現在の補正值

表F-6 プランク試験参考データ(6) (限外ろ過3、浸漬期間7日)

サンプル	浸漬期間(日)	pH		放射能濃度(cpm/ml)		
		開始	終了	開始濃度	終了濃度	平均
6-B1	7日	5.7	7.0	18.19 ± 0.07	1.9 ± 0.3	2.0 ± 0.2
6-B2		5.7	6.4	17.88 ± 0.07	2.1 ± 0.3	
7-B1	7日	7.2	7.1	19.11 ± 0.07	3.7 ± 0.3	4.0 ± 0.2
7-B2		7.3	7.1	18.17 ± 0.07	4.3 ± 0.3	
8-B1	7日	8.0	7.5	19.55 ± 0.06	0.1 ± 0.3	0.1 ± 0.2
8-B2		7.8	7.8	19.31 ± 0.06	0 ± 0.3	
9-B1	7日	8.8	7.8	19.81 ± 0.06	7.9 ± 0.4	6.1 ± 0.3
9-B2		9.0	8.3	19.45 ± 0.06	4.2 ± 0.4	
10-B1	7日	9.9	9.3	19.66 ± 0.06	6.6 ± 0.4	6.0 ± 0.3
10-B2		10.0	9.7	19.63 ± 0.06	5.4 ± 0.4	

放射能測定値：1993年3月31日現在の補正值

表F-7 ブランク試験参考データ(7) (0.45 μ mろ過3、浸漬期間81日)

サンプル	浸漬期間 (日)	pH		放射能濃度(cpm/ml)		
		開始	終了	開始濃度	終了濃度	平均
6-B1	81日	6.1	5.8	12.21 \pm 0.04	1.6 \pm 0.3	1.3 \pm 0.2
6-B2		6.1	5.2	12.24 \pm 0.04	1.0 \pm 0.3	
7-B1	81日	7.0	7.5	12.09 \pm 0.04	0.6 \pm 0.3	1.4 \pm 0.2
7-B2		7.4	7.1	12.70 \pm 0.05	2.3 \pm 0.3	
8-B1	81日	7.8	8.1	12.49 \pm 0.05	0.3 \pm 0.3	0.3 \pm 0.2
8-B2		8.0	8.6	14.08 \pm 0.04	0.3 \pm 0.3	
9-B1	81日	9.0	8.5	14.34 \pm 0.04	4.1 \pm 0.4	2.8 \pm 0.2
9-B2		8.8	8.6	14.92 \pm 0.05	1.5 \pm 0.3	
10-B1	81日	9.8	9.6	14.04 \pm 0.04	11.4 \pm 0.4	12.2 \pm 0.3
10-B2		9.8	10.0	14.73 \pm 0.05	12.9 \pm 0.4	

放射能測定値：1993年6月8日現在の補正值

表F-8 プランク試験参考データ(8) (限外ろ過3、浸漬期間81日)

サンプル	浸漬期間 (日)	pH		放射能濃度(cpm/ml)		
		開始	終了	開始濃度	終了濃度	平均
6-B1	81日	6.1	6.5	12.21±0.04	1.7 ± 0.3	1.6 ± 0.2
6-B2		6.1	5.1	12.24±0.04	1.5 ± 0.3	
7-B1	81日	7.0	6.5	12.09±0.04	0.6 ± 0.3	0.9 ± 0.2
7-B2		7.4	6.6	12.70±0.05	2.3 ± 0.3	
8-B1	81日	7.8	8.4	12.49±0.05	0.3 ± 0.3	0 ± 0.2
8-B2		8.0	8.0	14.08±0.04	0.3 ± 0.3	
9-B1	81日	9.0	8.6	14.34±0.04	4.1 ± 0.4	2.3 ± 0.2
9-B2		8.8	9.0	14.92±0.05	1.5 ± 0.3	
10-B1	81日	9.8	9.8	14.04±0.04	11.4 ± 0.4	8.3 ± 0.3
10-B2		9.8	10.0	14.73±0.05	12.9 ± 0.4	

放射能測定値：1993年6月8日現在の補正值