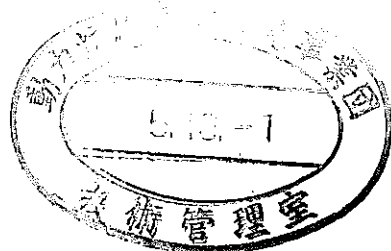


要約版

# 化学形態を考慮したヨウ素の移行挙動研究(V)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)



1993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 ZJ1564 93-002  
1993年2月

## 化学形態を考慮したヨウ素の移行挙動研究 (V)

九石正美\*、池田泰久\*、熊谷幹郎\*

### 要 旨

本研究では、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、種々の調査及び人工バリアーとしての各種ヨウ素吸着材に関する基本データの取得試験を行ってきた。本年度は、従来の研究において、ヨウ素吸着材として選定された天然シン砂、及び銀チオ尿素錯体添着モンモリロナイトの吸着機構をより詳細に検討するとともに、合成無機イオン交換体をI<sup>-</sup>イオンを選択的に吸着する材料のモデル化合物として位置づけ、各種無機イオン交換体の吸着挙動について検討した。

#### 1. シン砂のI<sup>-</sup>イオン吸着挙動の詳細検討

- ① 入手したシン砂中、スペイン産のみがヨウ素吸着能を有する。
- ② 本吸着材は、I<sup>-</sup>イオンへの選択吸着能を有する。
- ③ 平衡吸着に要する時間は40日である。
- ④ 溶液のpHの上昇とともに吸着量は減少するが、全く吸着しなくなることはなく、脱着も起こらない。このことから、I<sup>-</sup>イオンの吸着はイオン交換ではなく化合物の形成によることが示唆される。
- ⑤ 吸着材を加熱すると吸着能が低下したことから、ヨウ素の吸着は1価の水銀化合物との化学反応によると考えられる。

#### 2. 銀チオ尿素錯体添着モンモリロナイトのI<sup>-</sup>イオン吸着挙動検討

- ① 本吸着材はI<sup>-</sup>イオンに対する選択吸着能を有する。
- ② 本吸着材には、吸着材中の銀量より多くI<sup>-</sup>イオンが吸着される。
- ③ I<sup>-</sup>イオンの吸着量の増加とともに、溶液が弱酸性 (pH=4.3 - 5.8) から弱塩基性 (pH=8.6) に変化する。
- ④ 吸着材のIRスペクトル及びXRDパターンにおいて、I<sup>-</sup>イオンの吸着量の増加とともに新たな吸収が観測されるようになる。このことは、I<sup>-</sup>イオンの吸着により何らかの化合物が形成されることを示唆している。
- ⑤ 本吸着材へのI<sup>-</sup>イオンの吸着は、I<sup>-</sup>イオンと銀チオ尿素錯体との反応による化合物の形成ばかりでなく、錯体の含浸によりI<sup>-</sup>イオンとinteractionするサイトが形成されることによると予想される。

#### 3. 合成無機イオン交換体のI<sup>-</sup>イオン吸着機構

- ① I<sup>-</sup>イオンに対し高い吸着能を示したMg/Bi系化合物はビスムタイト類縁化合物である。
- ② Mg/Bi化合物へのI<sup>-</sup>イオンの吸着はアンチラングミュア型等温線を示す。
- ③ 吸着反応は発熱的におこる。

---

本報告書は、(財)産業創造研究所が動力炉・核燃料開発事業団に委託により実施した研究の成果である。  
契約番号：040D0255

事業団担当部課及び担当者：環境技術開発部 地層処分開発室 増田純男

\*：(財)産業創造研究所 原子力化学工学センター

Commercial Proprietary  
PNC ZJ1564 93-002  
February, 1993

A Study on the Migration of Iodine Species of  
Various Chemistry Forms in Geological Media (V)

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

Abstract

The present study has been carried out to establish the final disposal methods for the wastes containing radioactive iodines. In the previous studies, cinnabar (spain) and montmorillonite containing Ag-thiourea complex were selected as the artificial barrier materials. In the present report, the adsorption mechanisms of two adsorbents were studied in more detail. Furthermore, various synthetic inorganic ion exchangers were also examined as the model materials of  $I^-$  ion adsorbents. The results are summarized as follows :

1. Detail examination for  $I^-$  ion adsorption behavior of cinnabar
  - ① In available cinnabars, only spain one has an adsorptivity to  $I^-$  ion.
  - ② The cinnabar adsorbent has the selective adsorptivity to  $I^-$  ion.
  - ③ It takes 40 days to reach the adsorption equilibrium.
  - ④ The amount of adsorbed  $I^-$  ions decreases with the rise of pH, and the desorption of  $I^-$  ions from cinnabar is not observed. These results suggest that the adsorption of  $I^-$  ions on cinnabar is not due to the ion exchange but the compound formation.
  - ⑤ Heat treatment of cinnabar results in a lowering of the adsorptivity. This suggests that the adsorption of  $I^-$  ion on cinnabar is due to the chemical reactions with Hg (I) compound.
2. Examination for the adsorption of  $I^-$  ion on the montmorillonite containing Ag-thiourea complex
  - ① This adsorbent has the selective adsorptivity to  $I^-$  ion.
  - ② The amount of adsorbed  $I^-$  ions is in excess of that of Ag in the adsorbent.
  - ③ The pH of solution containing adsorbent changes from 4.3 to 8.6 with increasing the amount of adsorbed  $I^-$  ions.
  - ④ In the IR spectra and XRD patterns of adsorbent, new peaks appear with increasing the amount of adsorbed  $I^-$  ions. This suggests that certain compounds are formed with the adsorption of  $I^-$  ion.
  - ⑤ It seems that the adsorption of  $I^-$  ions on this adsorbent is attributed to the compound formation with the reaction between  $I^-$  ions and Ag-thiourea complexes and the formation of interaction sites with the intercalation of complex.
3. Adsorption mechanism of  $I^-$  ion in inorganic ion exchangers
  - ① The compounds of Mg / Bi system, which have high adsorptivity to  $I^-$  ion, are bismustite-like compound.
  - ② The adsorption of  $I^-$  ion on Mg / Bi compounds shows the anti-langmuir isotherm.
  - ③ The adsorption reaction occurs exothermically.

---

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

PNC Liasion : Waste Technology Development Division, Geological Isolation Technology Section, Sumio Masuda

\* : IRI, Nuclear Chemistry and Chemical Engineering Center

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
2. シン砂の I <sup>-</sup> イオン吸着挙動の詳細検討 .....	2
2.1 吸着材の調製と特性試験 .....	2
2.2 シン砂のpH緩衝作用 .....	3
2.3 ヨウ素及び塩素イオンの吸着実験 .....	3
2.4 低濃度ヨウ素イオン吸着実験 .....	8
2.5 吸着機構の検討 .....	9
3. 銀チオ尿素錯体添着モンモリロナイトの I <sup>-</sup> イオン吸着挙動検討 .....	11
3.1 吸着材の調製 .....	11
3.2 吸着材中の銀含有量 .....	11
3.3 I <sup>-</sup> イオン吸着試験 .....	11
3.4 結果と考察 .....	11
4. 合成無機イオン交換体のヨウ素吸着性 .....	13
4.1 含水複水酸化物のイオン交換特性 .....	13
4.2 吸着材の合成 .....	13
4.3 吸着実験方法 .....	13
4.4 結果と考察 .....	14
5. まとめ .....	16

## 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、種々の調査及び基本データの取得試験を行っている。昨年度の結果において、シン砂は、 $I^-$ に対する平衡吸着量が  $10^{-5} \text{ mol/g}$  程度と比較的小さいけれども、共存イオンの影響を受けなく、地下水環境下においても低濃度における分配比は  $10^4$  と  $I^-$  イオン吸着材としての特性を有すること、その吸着は主成分である  $HgS$  ではなく  $Hg_2S$  のような一価の水銀化合物との反応によることが示唆された。銀チオ尿素添着モンモリロナイトについては、低濃度の  $I^-$  に対して  $10^3$  の分配比を有し、その吸着能は錯体及びその加水分解種との反応によると推定された。また、合成無機イオン交換体については、 $Mg/Bi$  系の化合物が高い吸着能を有するものの、地下水環境下では共存イオンの影響により吸着率が低下することがわかった。

しかし、以上のような知見にもかかわらず、シン砂及び銀チオ尿素錯体添着モンモリロナイトの吸着機構に関しては完全には解明されていない。

そこで、本研究では2吸着材についてその吸着機構をより詳細に検討するとともに、合成無機イオン交換体を  $I^-$  イオンを選択的に吸着する材料のモデル化合物として位置づけ、各種無機イオン交換体の吸着挙動について検討した。

## 2. シン砂のイオン吸着挙動の詳細検討

### 2.1 吸着材の調製と特性試験

#### 2.1.1 粉砕と分級

試験に供したシン砂はスペイン産、アメリカ産、メキシコ産の3種である。ステンレス製の乳鉢を用いて粉砕し、250  $\mu\text{m}$  (60 メッシュ)、125  $\mu\text{m}$  (120 メッシュ)、74  $\mu\text{m}$  (200 メッシュ) 及び37  $\mu\text{m}$  (400 メッシュ) のふるいで分級した。

#### 2.1.2 水銀含有量の測定

シン砂の粉末を王水に溶解し、ICP で水銀の含有量を測定した。

測定結果を表2-1に示す。アメリカ産が最も多く、52.1%、スペイン産は27.7%、メキシコ産は少なく5.7%であった。メキシコ産に殆ど溶解残渣がないのは母岩が酸に溶解易い炭酸カルシウムからできているためと考えられた。

表2-1 各種シン砂の水銀含有量

産地名	粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	Hg含有量 (Wt%)	溶解残渣 (Wt%)
メキシコ	37~74	5.71	~0
アメリカ	37~74	52.1	26.6
スペイン	37~74	27.7	58.1

#### 2.1.3 XRD 及び FT-IR による組成分析

シン砂の粉末試料をXRDとFT-IRで分析した。スペイン産は、 $\text{SiO}_2$ とHgSの混合物と同定され、アメリカ産はHgSが主成分であることが確認された。一方、メキシコ産の主成分は $\text{CaCO}_3$ であることから、母岩がカルサイトと考えられた。

#### 2.1.4 比表面積の測定

窒素吸着によるbet表面積を求めた。試料の前処理条件は105℃-1時間乾燥とした。測定結果を表2-2に示す。表より、シン砂は全般に表面積の小さい鉱物であることが明らかとなった。

表2-2 比表面積測定結果

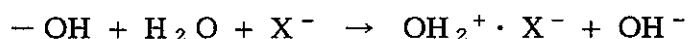
試料	表面積 (m <sup>2</sup> /g)
125~250 μm	0.16
74~125 μm	0.28
37~74 μm	0.67
37 μm under	1.36

### 2.1.5 顕微鏡による鉱物分析

水銀鉱石の鉱物学的な検討をするために顕微鏡による分析を行った。その結果、スペイン産シン砂の鉱化作用は比較的低温で短時間に終了したと推定されたのに対して、アメリカ産シン砂の鉱化作用は比較的高温で長時間続いたと推定された。

## 2.2 シン砂のpH緩衝作用

蒸留水にシン砂粉末を分散させた時のpHは、種類により異なり、スペイン産8.5、アメリカ産9.5、メキシコ産9.7であった。この分散液に酸アルカリを添加した場合のpH変化を図2-1に示す。スペイン産とアメリカ産の両者共に酸を添加した場合の緩衝能力が高い。これはシン砂の表面水酸基(-OH)がpHの低い領域で下式に示すような塩基解離しやすいことを意味する。



すなわち、ヨウ素のようなアニオンは低pHで吸着しやすくなると予想された。

## 2.3 ヨウ素及び塩素イオンの吸着実験

### 2.3.1 実験方法

吸着実験の方法はいわゆるバッチ法で、試料と吸着イオンを含む溶液を混合して所定時間放置した後、固液分離して溶液中の濃度をイオンクロマトを用いて分析し、溶液中の濃度減少量から吸着量を求めた。また、低濃度では<sup>125</sup>Iトレーサーを用いた。

分配比 Rd (Kd) は、次式で計算した。

$$\text{Rd (ml/g)} = \frac{\text{調製液濃度 (M)} - \text{平衡濃度 (M)}}{\text{平衡濃度 (M)}} \times \frac{\text{溶液の量 (ml)}}{\text{吸着材量 (g)}} \quad (2.3)$$



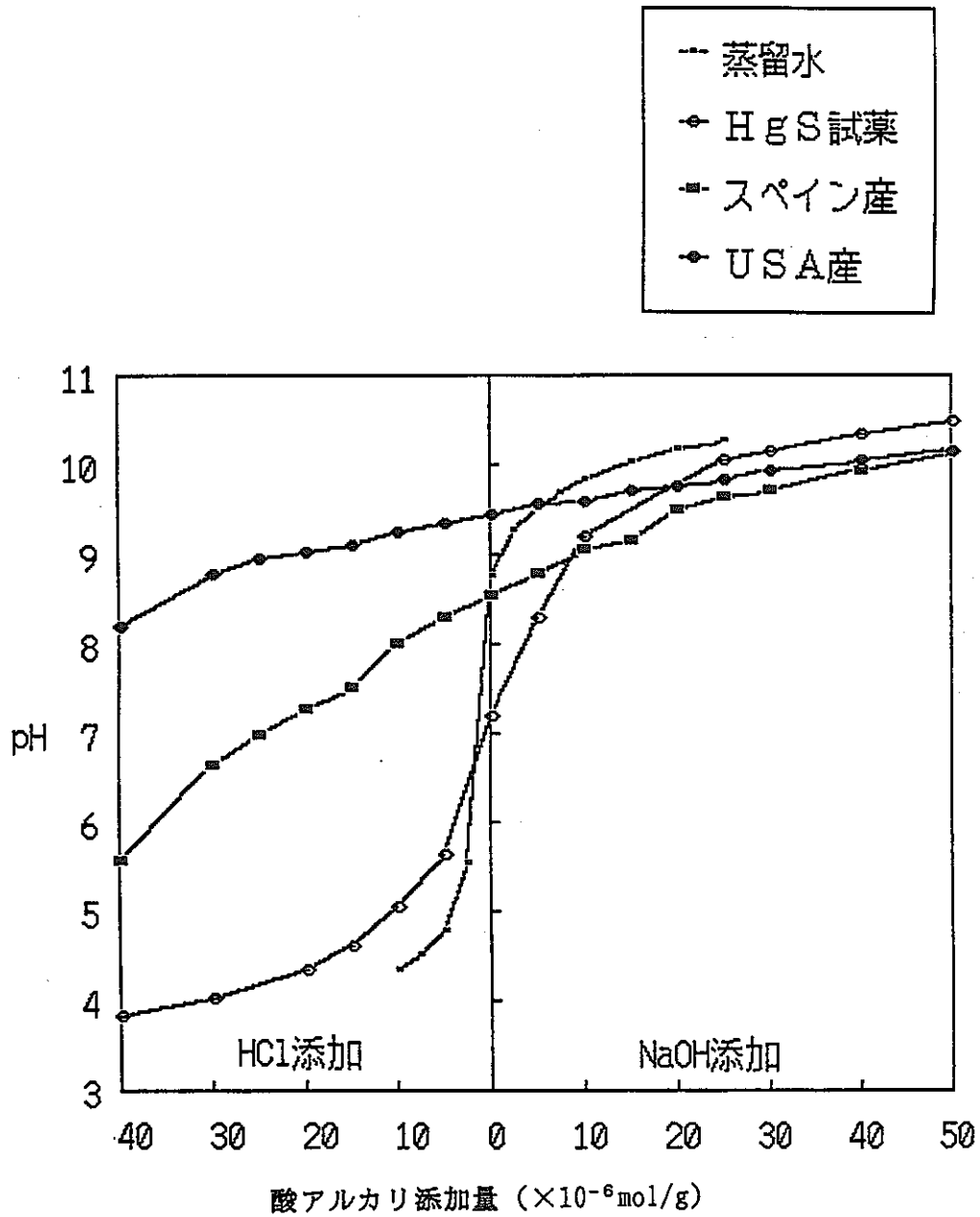


図2-1 シン砂の pH緩衝作用とイオン交換能

### 2.3.2 産地別シン砂の吸着特性

$\text{Cl}^-$ と $\text{I}^-$ 共存系 ( $\text{I}^- = \text{Cl}^- = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) における吸着実験では、ヨウ素を吸着するのはスペイン産のみであった。一方、 $\text{Cl}^-$ の吸着はどの試料にも見られなかった。また、シン砂に含まれる主要な水銀化合物である硫化水銀 ( $\text{HgS}$ ) もヨウ素を吸着しなかった。還元雰囲気下で行った吸着実験も結果は同様であった。

### 2.3.3 平衡吸着時間とヨウ素吸着量

スペイン産シン砂 (粒径  $37 \sim 74 \mu\text{m}$ ) の平衡吸着量は、初期濃度  $\text{I}^- = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  のとき  $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$  程度と比較的少なく、平衡に達するまで2週間以上を要した。

### 2.3.4 吸着等温線

スペイン産シン砂の平衡濃度と吸着量の関係を図2-2に示す。吸着量が平衡に達するまで40日程度を必要とし、その飽和吸着量は  $6 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$  であり、その吸着はLangmuir型であることが示唆された。

### 2.3.5 pH依存性と脱着特性

ヨウ素吸着量とpHの関係を図2-3に示す。pH=9.2付近のポイントが無添加のブランクである。酸性側では吸着量が増加し、アルカリ側で減少する傾向があり、表面水酸基の塩基解離に起因するイオン交換の傾向と一致する。

そこで、吸着反応の可逆性を検討するために、酸を添加してヨウ素を多く吸着した試料にアルカリを添加し、ヨウ素の脱着特性を確認した。アルカリを添加しても脱着は殆ど起こらないことから、ヨウ素の吸着は非可逆的な反応と予想された。

### 2.3.6 共存イオン依存性

$\text{Cl}^-$ と $\text{I}^-$ イオンの共存する系で吸着実験を行った。その結果、ヨウ素の吸着には共存する塩素イオンが影響しないことが明らかとなった。

試験条件

- ・初期  $I^- = 2.0 \times 10^{-4} M$
- ・初期  $I^- = 5.0 \times 10^{-4} M$
- ・初期  $I^- = 1.0 \times 10^{-3} M$
- ・初期  $I^- = 2.0 \times 10^{-3} M$
- ・L/S = 100
- ・放置：25°C
- ・試料：スペイン産シン砂

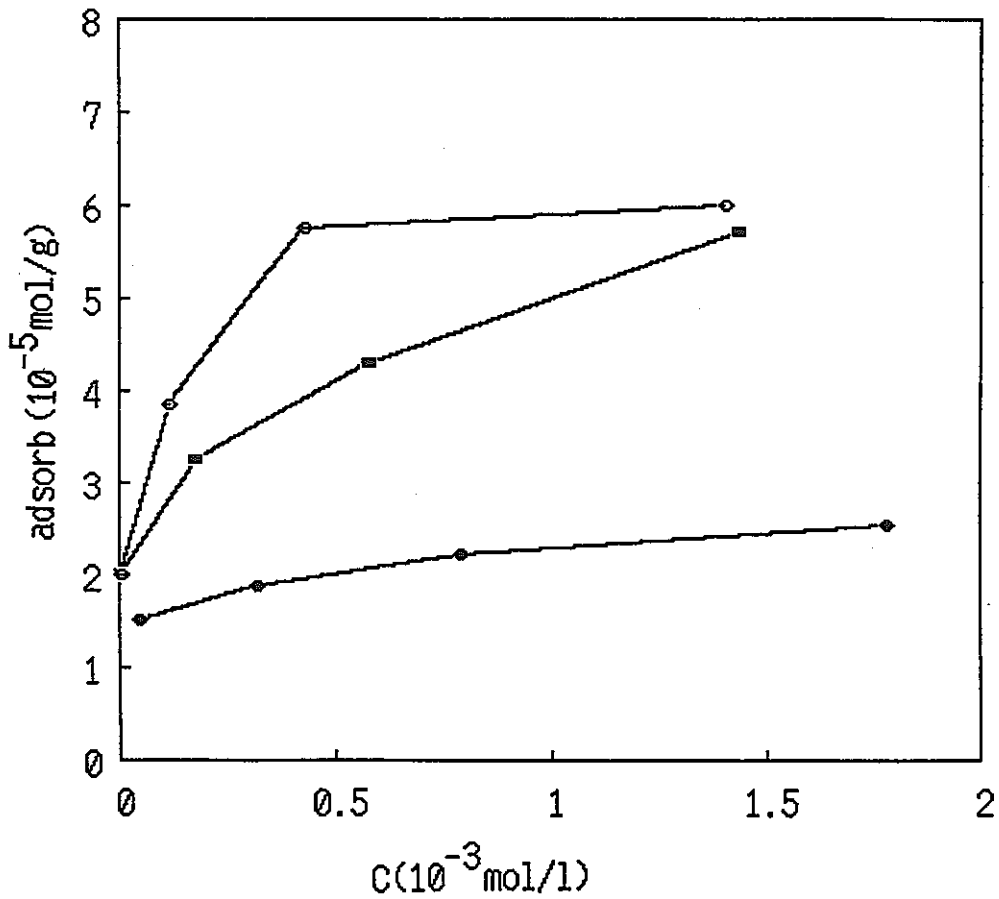
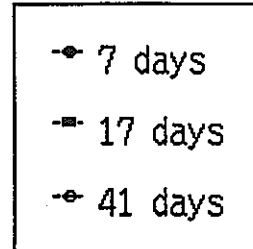


図2-2 スペイン産シン砂(37~74 μm)のヨウ素吸着特性

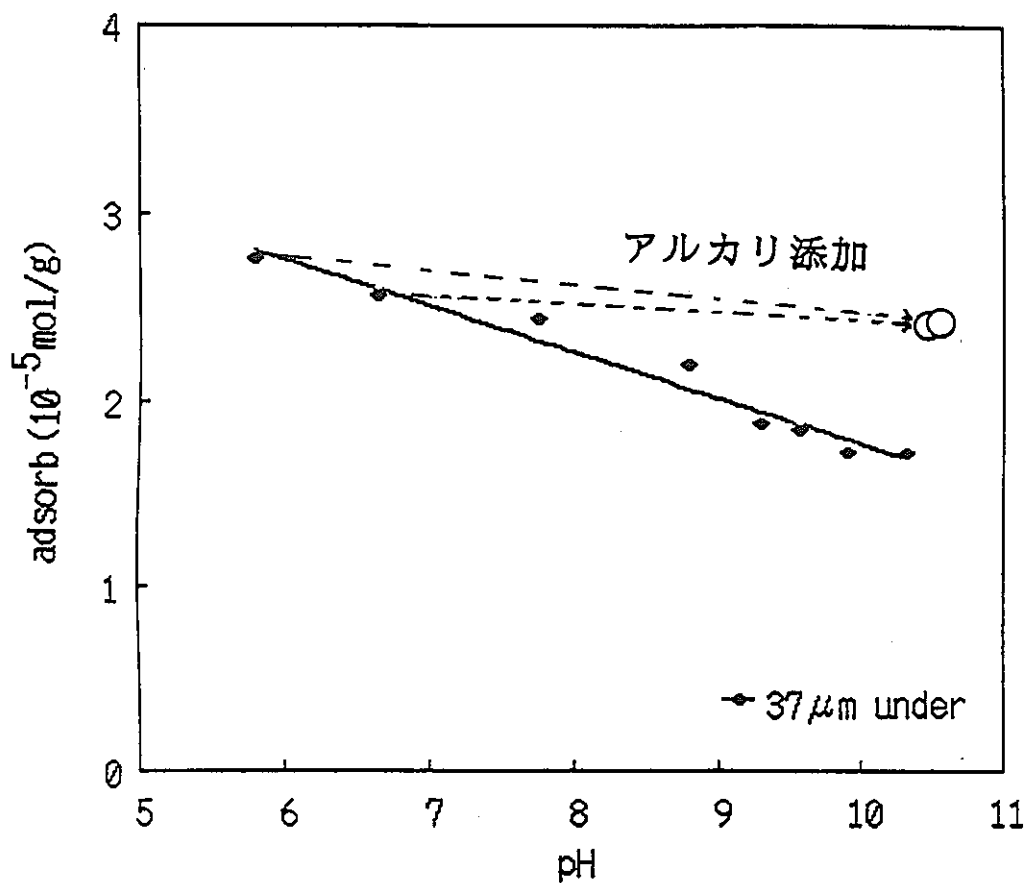


図2-3 ヨウ素吸着の不可逆性

試験条件

- ・初期  $I^- = 5.0 \times 10^{-4}$  M
- ・L/S = 100
- ・放置：25°C - 3週間

### 2.3.7 シン砂粒径依存性

シン砂のヨウ素吸着量は、シン砂の表面積に依存した。ただし、その表面積は同一範囲の粒子であっても粉碎方法によって異なる場合があるので必ずしも粒子径には依存しなかった。

### 2.3.8 加熱シン砂の吸着特性

シン砂を 100 °C 以上に加熱するとヨウ素の吸着能が低下し、硫化水銀の昇華する 450 °C まで加熱すると殆ど吸着しなくなった。このことからヨウ素の吸着するサイトは不安定な水銀化合物と推定された。

### 2.3.9 合成シン砂のヨウ素吸着特性

シン砂のヨウ素吸着は HgS に含まれる熱に弱い不安定な I 価の水銀化合物に起因していると考えられた。そこで、塩化第一水銀 ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) を混入した合成シン砂を調製して吸着実験を行い、シン砂の実験事実の再現性について検討した。

加熱するとヨウ素の吸着量が減少するというシン砂の実験傾向は再現された。ただし、シン砂ではヨウ素吸着に伴い塩素イオンが放出されないのに対して  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ではヨウ素と等量の塩素が溶液中に放出されるので、シン砂のヨウ素吸着が共存する  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  によるとは断定できなかつた。

## 2.4 低濃度ヨウ素吸着実験

低濃度  $10^{-4}$  M、 $10^{-5}$  M、 $10^{-6}$  M の範囲について、 $^{125}\text{I}$  トレーサーを用いて吸着実験を行い、高濃度の実験結果との整合性を検討した。実験方法は基本的に高濃度の場合と同様である。

スペイン産とアメリカ産シン砂のヨウ素吸着試験結果を表 2-3 に示すように、アメリカ産シン砂は高濃度では吸着が認められなかつたが、低濃度では吸着が認められた。

表 2-3 産地別ヨウ素吸着試験結果

産地	粒径	吸着率 (%)	K d (ml/g)
スペイン	37 $\mu\text{m}$ under	77.5	346.3
アメリカ	37 $\mu\text{m}$ under	30.3	43.7

初期  $\text{I}^- = 1.0 \times 10^{-4}$  M、浸漬 20 日

スペイン産シン砂の低濃度でのヨウ素吸着に対する pH 依存性は、表 2-4 に示すように、高濃度試験の場合に比べてその変化が大きいことが明らかとなった。

表 2-4 スペイン産シン砂のヨウ素吸着 pH 依存性

pH	吸着率 (%)	K <sub>d</sub> (ml/g)
6.95	90.7	990.3
7.64	87.4	720.0
8.55	73.9	289.9
9.21	62.5	169.1
9.86	40.2	68.3
9.98	43.1	77.7
10.13	16.8	52.1
10.25	38.4	65.2

\* 浸漬 20 日、粒径 37~74  $\mu\text{m}$ 、初期  $\text{I}^- = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$

## 2.5 吸着機構の検討

本研究により明らかとなった事項を列挙すると以下のようになる。

- ① シン砂は産地によってヨウ素吸着能が異なり、スペイン産が最も多くヨウ素を吸着した。
- ② 平衡吸着時間は、濃度によっても異なるが、20~40 日と相当長く必要であった。
- ③ 飽和吸着量は、最大でも  $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$  であり、比較的低い吸着量であった。
- ④ 吸着等温線は Langmuir 型を示した。
- ⑤ シン砂のヨウ素吸着は粉砕方法に依存したが、その原因の主たるものは表面積の相違と考えられた。
- ⑥ pH が上昇すると吸着量は低下する傾向にあるが、その低下率は濃度に依存し、高濃度では小さく、低濃度では大きかった。
- ⑦ 低 pH でヨウ素を吸着させ、アルカリを添加して高 pH にしてもヨウ素が脱着しないことから、ヨウ素の吸着は非可逆反応と予想された。
- ⑧ 低濃度 ( $10^{-4} \text{ M}$  以下) においてアメリカ産シン砂にも少量吸着が確認された。
- ⑨ ヨウ素の吸着は共存イオン ( $\text{Cl}^-$ ) の影響を全く受けなかった。

- ⑩ シン砂を 100℃程度に加熱するとヨウ素の吸着量は低下し、HgS の昇華する 450℃まで加熱するとヨウ素は殆ど吸着しなくなった。
- ⑪ ヨウ素が吸着することによるカチオン ( $\text{Na}^+$ ) の溶出はなかった。
- ⑫ 150℃程度で昇華する HgCl を添加した合成シン砂の再現試験では、加熱することによって吸着量が減少することは説明された。
- ⑬ 前記の合成シン砂ではヨウ素が吸着することによって  $\text{Cl}^-$  が溶出したが、スペイン産シン砂には溶出は認められなかった。

以上の実験結果から推定されるヨウ素の吸着機構は、シン砂に含まれる HgS の一部に  $\text{Hg}^+(I)$  が含まれていて、これがヨウ素と反応して、見かけ状ヨウ素を吸着していると判断された。

### 3. 銀チオ尿素錯体添着モンモリロナイトのI<sup>-</sup>イオン吸着挙動の検討

#### 3.1 吸着材の調製

チオ尿素水溶液 (2.0M、50 ml) に AgNO<sub>3</sub> 水溶液 (0.2M、50 ml) を攪拌しながら加えることにより調製した溶液に、一定量のモンモリロナイトを加え、暗所にて一定時間攪拌した。その後、ガラスフィルターにて固液分離し、得られた固体を蒸留水 (100 ml) で洗浄した後、50 °Cにて真空乾燥した。

調製した吸着材を XRD で分析し、モンモリロナイト中に銀チオ尿素錯体が含浸し、かつその錯体はチオ尿素が S 配位していることを確認した。

#### 3.2 吸着材中の銀含有量

2種類の吸着材 (Sample 1 と 2) をフッ酸を用いて溶解し、銀含有量を測定した。Sample 1 および 2 に含まれる銀量はそれぞれ、2.0 と 9.7wt% であった。

#### 3.3 I<sup>-</sup>イオン吸着試験

作製した吸着材を用い、I<sup>-</sup>イオンに対するバッチ式吸着試験を行った。試験方法は前章と同様である。試験溶液は、共存イオン効果を検討するために以下の6種類とした。

①: [NaI]= $1.0 \times 10^{-2}$  M

②: [NaI]= $7.5 \times 10^{-3}$  M、[NaCl]= $2.5 \times 10^{-3}$  M

③: [NaI]= $5.0 \times 10^{-3}$  M、[NaCl]= $5.0 \times 10^{-3}$  M

④: [NaI]= $2.5 \times 10^{-3}$  M、[NaCl]= $7.5 \times 10^{-3}$  M

⑤: [NaI]= $1.0 \times 10^{-3}$  M、[NaCl]= $9.0 \times 10^{-3}$  M

⑥: [NaI]= $5.0 \times 10^{-4}$  M、[NaCl]= $9.5 \times 10^{-3}$  M

#### 3.4 結果と考察

本吸着材による Cl<sup>-</sup> と I<sup>-</sup> イオンの吸着量 (吸着材 1 g 当りの吸着量 (mole 数)) および吸着されたイオンの割合 (吸着率、%)、また吸着材中の銀チオ尿素錯体が陰イオンと反応するものとして、反応した錯体の割合 (反応率、%) を見積った。結果の一例を表 3-1 示す。なお、反応率は次式により求めた。



$$\text{反応率} = \frac{\text{吸着された陰イオン量 (mole)}}{\text{吸着材中の銀チオ尿素錯体量 (mole)}^*} \times 100$$

$$* : (\text{用いた吸着材量}) \times (\text{銀含有量 (wt\%)}) / 107.87$$

表3-1 Sample 1の陰イオン吸着性(7日間浸漬)

系	陰イオン	吸着量(mole/g)	吸着率(%)	反応率(%)
2	I <sup>-</sup>	4.03x10 <sup>-4</sup>	38.4	217
	Cl <sup>-</sup>	-	-	-
3	I <sup>-</sup>	3.52x10 <sup>-4</sup>	44.5	189
	Cl <sup>-</sup>	-	-	-
4	I <sup>-</sup>	2.83x10 <sup>-4</sup>	52.8	152
	Cl <sup>-</sup>	-	-	-
5	I <sup>-</sup>	1.86x10 <sup>-4</sup>	71.9	100
	Cl <sup>-</sup>	-	-	-
6	I <sup>-</sup>	9.05x10 <sup>-5</sup>	89.6	49
	Cl <sup>-</sup>	-	-	-
7	I <sup>-</sup>	4.31x10 <sup>-5</sup>	86.2	23
	Cl <sup>-</sup>	8.00x10 <sup>-6</sup>	0.9	4.3
8	I <sup>-</sup>	6.58x10 <sup>-4</sup>	32.9	355
	Cl <sup>-</sup>	-	-	-

-: 添加量より多いイオン量が検出されたことを示す。

以上のような吸着試験やXRD及びFT-IR分析の結果、以下のことが判明した。

- ・ 本吸着材はI<sup>-</sup>イオンに対する選択吸着能を有する。
- ・ 本吸着材を蒸留水に分散した場合、溶液のpH=4.5～5.5の弱酸性を呈するが、I<sup>-</sup>イオンを含む溶液において、I<sup>-</sup>イオンの吸着とともにpH=8.6の弱塩基性を呈するようになる。
- ・ 高濃度のI<sup>-</sup>イオン溶液を用いた場合、I<sup>-</sup>イオンは吸着材中の銀チオ尿素錯体との1:1化合物の生成を仮定した場合の量論量より多く吸着された。このことから、銀チオ尿素錯体がインターカレートすることにより、吸着材中に銀チオ尿素錯体以外のI<sup>-</sup>とinteractionするサイトが形成されることが示唆された。
- ・ XRD測定より、I<sup>-</sup>イオンを多量に吸着した吸着材では、吸着により新たな化合物が生成されたことが示唆され、吸着量が増加するとともに底面間隔が18 Åから13 Åと狭くなることがわかった。
- ・ 吸着材のIRスペクトルにおいて、I<sup>-</sup>イオンの吸着量の増加とともに、I<sup>-</sup>イオンの吸着により新たな化合物が形成され、その化合物は1,408と696 cm<sup>-1</sup>付近に吸収をもつものであると結論された。

#### 4. 合成無機イオン交換体のヨウ素吸着性

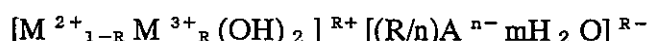
##### 4.1 含水複水酸化物のイオン交換特性

無機イオン交換体には、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、d) 不溶性フェロシアン化物、e) 合成アルミノケイ酸塩、f) その他、合成アパタイト、ハイドロタルサイト等が知られている。これらの内、陰イオン交換性を示すものはa群とf群である。

本研究では陰イオン選択性発現の反応場としてブルーサイト層状構造を取り上げ、その高い塩基性を利用するとともに、二価金属水酸化物の中心金属を三価金属イオンによって置換し、層電荷を発生させることにより、陰イオン交換性を付与することを目的として陰イオン交換体の合成ならびに吸着特性を検討した。超電導性層状酸化物を形成することが知られているLa<sup>3+</sup>やBi<sup>3+</sup>についても検討した<sup>7), 8)</sup>。

##### 4.2 吸着材の合成

Mg(OH)<sub>2</sub> brucite 層内のMg<sup>2+</sup>を3価金属イオンで置換した化合物はハイドロタルサイト様化合物 (HT) として知られる。HT相の化学組成は、



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。本研究では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元素Al、Fe、La、Bi、Crを取り上げ、これらの金属硝酸塩水溶液にNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液を滴下して沈澱を生成させ、室温重合法で結晶化させた。合成水酸アパタイトは東亜合成化学(株)製無機イオン交換体 IXE1000 を用いた。

##### 4.3 吸着実験方法

地下水環境下での吸着挙動を検討することを念頭において炭酸水素イオン共存下でヨウ化物イオンの吸着実験を行った。試料0.10 gに(KI+KHCO<sub>3</sub>)混合溶液を添加し、所定の温度で3日浸漬・平衡後、上澄液の一部を分離し、放射化分析または銀滴定によるヨウ化物イオンの定量して分配比(Kd)を求めた。

#### 4.4 結果と考察

昨年度の研究で $I^-$ に対して高い選択性を発現したBi系化合物についてさらに検討した。表4-1に( $10^{-4}N KI+0.01N KHCO_3$ )混合溶液中における五種類の吸着材によるヨウ化物イオン吸着率を比較した。化合物によって吸着率に大きな違いが見いだされ、親和性は



の順に増大した。ZnBiおよびMgBiのグループと他のグループの間には大きな親和性の差が見出された。

上述の様に、MgBi化合物はビスマタイト $Bi_2O_2CO_3$ と類似しているため、炭酸イオンがイオン交換サイトとして作動している可能性が予想される。これを確認するため化学試薬ビスマタイト $Bi_2O_2CO_3$ の吸着性を室温で $Cl^-$ 、 $Br^-$ および $I^-$ について測定した(表4-2)。しかしながら、予想に反して吸着性は低く $0.01meq/g$ 程度であり、ごく表面での吸着のみが起こっているにすぎないことが判明した。したがって、本研究で見出したMgBiおよび関連化合物はビスマタイトとは異なる吸着特性およびサイトを有する新規合成無機イオン交換体であると結論できる。

MgBi化合物における吸着特性を明らかにするため、25、45および60℃において吸着等温線を測定した(図4-1)。アンチラングミュア型等温線であり、また温度依存性から発熱反応であることが分かった。

表4-1 Affinity of several inorganic ion exchangers toward I<sup>-</sup>

Sample	% uptake
MgBi	40 ± 1
ZnBi	24 ± 0.5
IXE	4.2 ± 0.2
CoBi	2 ± 0.4
MgAl	1.8 ± 1.7

表4-2 Affinity of bismutite (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) toward Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> and I<sup>-</sup>

Ion	Equil. concn./N	Uptake/meq g <sup>-1</sup>
I <sup>-</sup>	1.88x10 <sup>-3</sup>	0.011
Br <sup>-</sup>	1.86x10 <sup>-3</sup>	0.014
Cl <sup>-</sup>	1.93x10 <sup>-3</sup>	0.006

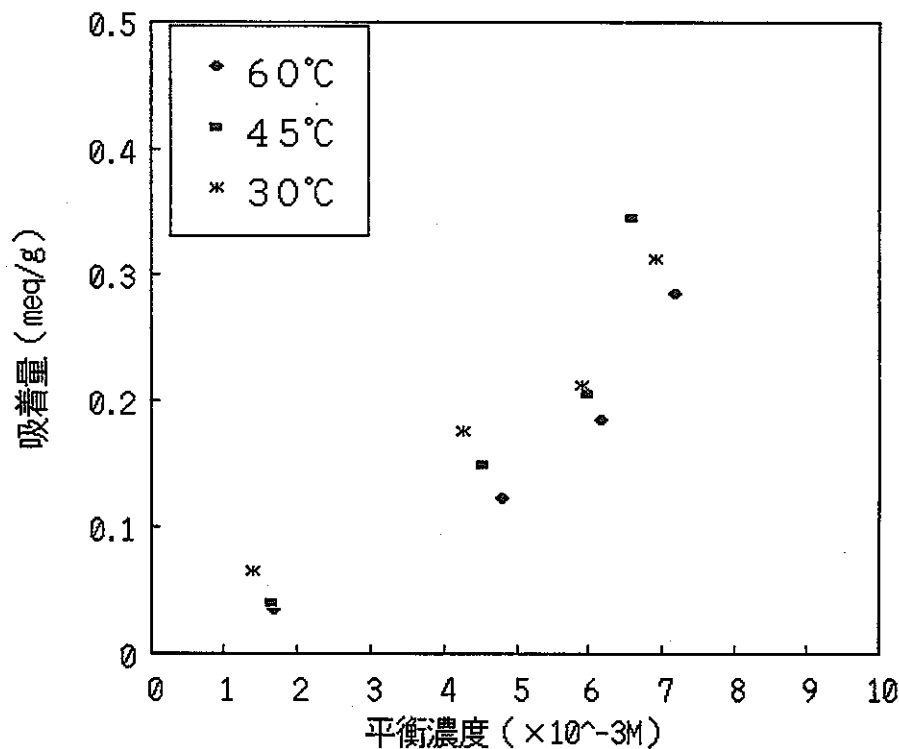


图4-1 Exchange adsorption of I<sup>-</sup> by MgBi compound in (KI+KHCO<sub>3</sub>) mixed solution

## 5. まとめ

本研究で得られた結果は次のようにまとめられる。

- 1) シン砂への I<sup>-</sup>イオン吸着挙動に関して詳細に検討を行った。その結果、下記のような実験事実から、ヨウ素の吸着機構は、シン砂に含まれる HgS の一部に Hg<sup>+</sup>(I) が含まれていて、これがヨウ素と反応して、見かけ状ヨウ素を吸着していると判断された。
  - ・ シン砂は産地によってヨウ素吸着能が異なり、スペイン産が最も多くヨウ素を吸着した。
  - ・ 平衡吸着時間は、濃度によっても異なるが、20～40日と相当長く必要であった。
  - ・ 飽和吸着量は、最大でも  $6.0 \times 10^{-5}$  mol / g であり、比較的低い吸着量であった。
  - ・ 吸着等温線は Langmuir 型を示し、ある種の吸着サイトの存在が示唆された。
  - ・ シン砂のヨウ素吸着は粉碎方法に依存したが、その原因の主たるものは表面積の相違と考えられた。
  - ・ pH が上昇すると吸着量は低下する傾向にあるが、その低下率は濃度に依存し、高濃度では小さく、低濃度では大きかった。
  - ・ 低 pH でヨウ素を吸着させ、アルカリを添加して高 pH にしてもヨウ素が脱着しないことから、ヨウ素の吸着は非可逆反応と予想された。
  - ・ 低濃度 ( $10^{-4}$  M 以下) ではアメリカ産シン砂にも吸着が確認された。
  - ・ ヨウ素の吸着は共存イオン (Cl<sup>-</sup>) の影響を全く受けなかった。
  - ・ シン砂を 100℃程度に加熱するとヨウ素の吸着量は低下し、HgS の昇華する 450℃まで加熱するとヨウ素は殆ど吸着しなくなった。
  - ・ ヨウ素が吸着することによるカチオン (Na<sup>+</sup>) の溶出はなかった。
  - ・ 150℃程度で昇華する HgCl を添加した合成シン砂の再現試験では、加熱することによって吸着量が減少することは説明された。
  - ・ 前記の合成シン砂ではヨウ素が吸着することによって Cl<sup>-</sup> が溶出したが、スペイン産シン砂には溶出は認められなかった。
  - ・ シン砂からは HgS の溶解度以上に水銀が溶出していることから HgS 以外の形態の水銀がシン砂に含まれていると予想された。

2) 銀チオ尿素錯体添着モンモリロナイトの $I^-$ イオン吸着挙動について、 $I^-$ イオンに対する選択性の有無を中心に検討を行った。その結果、以下のような知見が得られた。

- ・  $I^-$ と $Cl^-$ イオンを含む溶液を用いて吸着試験を行った結果、 $I^-$ イオンのみを吸着することがわかった。
- ・ 本吸着材への $I^-$ イオンの吸着が銀チオ尿素錯体と $I^-$ イオンとの1:1の反応によると仮定し、反応率（吸着材中の銀チオ尿素錯体量（mole）に対する吸着された $I^-$ イオン量（mole）の割合（%））を求めたところ、 $I^-$ イオン濃度の高い溶液系においては100%を越えることがわかった。
- ・ 本吸着材を蒸留水に分散した場合、そのpHは銀チオ尿素錯体の添着量によるが4.3~5.8と弱酸性である。しかし、 $I^-$ イオンの吸着試験系においては、 $I^-$ イオンの吸着量が増加するとともに、溶液がpH=8.6の弱塩基性へと変化する現象がみられた。
- ・ 吸着試験後の吸着材のIRスペクトル及びXRDの測定を行った結果、吸着量の増加とともに、IRスペクトルにおいては、波長1,408と696  $cm^{-1}$ 付近に新たな吸収が観測され、かつ3,300  $cm^{-1}$ 付近のブロードな吸収がシャープな吸収に変化した。また、XRDパターンにおいては、10.2°、19.7°、20.5°付近等にシャープな吸収が観測されるようになった。
- ・ 本吸着材のモンモリロナイトの底面間隔は18 Åであるが、 $I^-$ イオンを吸着すると13 Åへと狭くなることがわかった。

以上の結果より、本吸着材は $I^-$ イオンを選択的に吸着する特性を有することが明らかとなった。そして、その吸着能は $I^-$ イオンと銀チオ尿素錯体との反応による化合物の形成と、錯体の含浸によりモンモリロナイト層間に $I^-$ イオンと何らかのinteractionをするサイトが形成されたことによると推定された。しかし、提案された吸着機構が妥当であるか、なぜ $I^-$ イオンのみを吸着するのか等については明確でなく、今後、更なる詳細検討を行う必要がある。

3) 各種無機イオン交換体を合成し、その $I^-$ イオン吸着機構について検討した。その結果、次のような知見が得られた。

- ・ 各種ハイドロタルサイト様化合物 ( $[M^{2+}_{1-R}M^{3+}_R(OH)_2]^{R+}[(R/n)A^{n-}mH_2O]^{R-}$ :  $M^{2+}=Mg, Ni, Cu, Co, Zn$ ;  $M^{3+}=Al, Fe, La, Bi, Cr$ ) と合成水酸アパタイトについて、 $I^-$ イオン吸着性を調べたところ、Mg/Bi系化合

物が高い吸着能を示した。

- IR スペクトルの測定及び熱分析の結果から、Mg / Bi 系化合物はビスムタイト類縁化合物であることがわかった。
- Mg / Bi 系化合物について、25、45、60℃において吸着等温線を測定した結果、アンチラングミュア型等温線であること、また、温度依存性からI<sup>-</sup>イオンの吸着は発熱反応であることがわかった。