

人工バリア中における放射性核種の浸出・移行挙動 に関する基礎的研究

(1) 固化体ガラスの浸出挙動に及ぼすフミン酸の影響

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

技 術 資 料		
開示区分	レポート No.	受領日
Σ	J1604 96-001	1996.3.27
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		

1996年 3 月

京都大学工学部

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ください。また今回の開示目的以外のことには使用しないように特に注意してください。

本資料についての問い合わせについては下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13
動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部 技術管理室

人工バリア中における放射性核種の浸出・移行挙動に関する 基礎的研究

(1) 固化体ガラスの浸出挙動に及ぼすフミン酸の影響

京都大学 東 邦夫[※]

要旨

地下水中に存在する腐植物質によって、高レベル放射性廃棄物のガラス固化体の浸出速度が、かなり大きくなる可能性が示唆されている。この問題についてより詳しく調べるため、意図した組成と形状をもつガラス試料5種類を作成し、フミン酸濃度を異にする溶液で浸出試験を行った。そして、ガラスの腐食表面をRBS法で観察し、鉄、ジルコニウムおよびバリウムの浸出挙動に及ぼすフミン酸の著しい効果を確認した。また、浸出溶液中の金属元素濃度をISPS法で測定し、表面層がRBS法で認められない場合にも、溶液中に金属成分が溶出していることを確認した。

なお、浸出液中に存在するコロイド状粒子の粒径分布を、レーザー散乱法による粒径分布測定器によって測定することを試みた。しかし、現在、信頼できる結果を得るに至っておらず、更にこの実験をつづけるつもりである。

本報告書は、京都大学が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究内容結果である。

契約番号：070D0171

事業団担当部課室および担当者：環境技術開発推進本部 処分研究グループ 佐々木憲明

※：京都大学大学院工学研究科原子核工学教室

COMMERCIAL PROPRIETARY

PNC ZJ1604 96-001

MARCH, 1996

Fundamental Study on Leaching and Migration Behaviors of Radionuclides in Engineering Barriers

(1) Affects of Humic Acid on Leaching Behaviors of Vitrified Wastes

Kunio Higashi[※]

Abstract

It has been suggested that the complexiation of humic substances in groundwater could increase the release rate of radioactive nuclides from high-level waste glasses. In order to investigate this issue, we made the leaching experiments for sample glasses of tailored composition, size and shape at definite pH and at 90°C.

After the leaching, glass surface was analysed by RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry). The leaching solutions were analysed by ICPS to confirm the leaching of elements into aqueous solution.

The measurements of size distribution of colloidal particles in leaching solution was tried by using Laser Scattering Particle size distribution analyzer. Reliable data, however, are not obtained on it yet. Efforts will be continued further to get better informations on the colloidal substances in leaching solutions.

Work performed by The University of Kyoto under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison : Isolation System Research Program, Radioactive Waste Management Project, Noriaki Sasaki

※ : Department of Nuclear Engineering, Kyoto University.

目次

1	序論	1
1.1	高レベル放射性廃棄物地層処分について	1
1.2	本研究の目的	2
2	実験に用いた試料の調製と実験手順	3
2.1	フミン酸	3
2.1.1	フミン酸の定義	3
2.1.2	フミン酸溶液の調製	4
2.2	ガラス試料	4
2.3	実験の手順	5
3	RBS 法によるガラス試料の表面分析	8
3.1	RBS 分析系	8
3.2	Fe を添加した試料	9
3.2.1	浸漬時間による表面層の変化	9
3.2.2	フミン酸溶液濃度による表面層の変化	10
3.3	Fe 及び Zr を添加した試料	10
3.3.1	浸漬時間 6 時間	10
3.3.2	浸漬時間 24 時間	11
3.3.3	浸漬時間 48 時間	11
3.3.4	0ppm(純水)	11
3.3.5	10ppm	11

3.3.6	100ppm	12
3.4	Fe,Zr 及び Ba を添加した試料	12
3.4.1	浸漬時間 6 時間	12
3.4.2	浸漬時間 24 時間	12
3.4.3	浸漬時間 48 時間	13
3.4.4	0ppm(純水)	13
3.4.5	10ppm	13
3.4.6	100ppm	13
3.5	RBS スペクトルから捉える表面層形成の傾向	14
3.6	表面層の厚さの計算	14
3.7	表面層における添加元素の密度	15
3.8	バイアル瓶からの浸出元素の影響	18
4	ICPS による浸出溶液の濃度測定	29
4.1	Fe を添加した試料	29
4.1.1	Fe を浸漬した超純水中の Fe 濃度の時間変化	29
4.1.2	Fe 溶出に対するフミン酸の影響	30
4.2	Fe 及び Zr を添加した試料	30
4.2.1	ガラスに添加した元素の溶液中の濃度	30
4.2.2	ガラスの骨格を形成する元素の溶液中の濃度	30
4.3	Fe,Zr 及び Ba を添加した試料	30
4.4	まとめ	31
5	レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置による懸濁粒子の測定	37
5.1	測定原理	37
5.2	測定結果	37
	謝 辞	42
	参 考 文 献	43

表 目 次

2.1	ガラス試料の成分重量%	5
2.2	ガラス試料の浸漬条件	6
3.1	${}^4\text{He}^+$ が 135° 方向に散乱するときの K-factor の値	9
3.2	エネルギー幅と表面層の厚さ	15
3.3	表面層の面密度・体積密度	17

目 次

3.1	超純水に浸漬させた試料の RBS スペクトル	19
3.2	超純水に浸漬させた試料の RBS スペクトル (ピーク拡大) .	19
3.3	Fe のピークと浸漬時間の関係	20
3.4	6 時間浸漬した試料 (Fe 添加) の RBS スペクトル	20
3.5	6 時間浸漬した試料 (Fe,Zr 添加) の RBS スペクトル	21
3.6	24 時間浸漬した試料 (Fe,Zr 添加) の RBS スペクトル	21
3.7	48 時間浸漬した試料 (Fe,Zr 添加) の RBS スペクトル	22
3.8	純水に浸漬した試料 (Fe,Zr 添加) の RBS スペクトル	22
3.9	10ppm のフミン酸に浸漬した試料 (Fe,Zr 添加) の RBS ス ペクトル	23
3.10	100ppm のフミン酸に浸漬した試料 (Fe,Zr 添加) の RBS ス ペクトル	23
3.11	6 時間浸漬した試料 (Fe,Zr,Ba 添加) の RBS スペクトル	24
3.12	24 時間浸漬した試料 (Fe,Zr,Ba 添加) の RBS スペクトル	24
3.13	48 時間浸漬した試料 (Fe,Zr,Ba 添加) の RBS スペクトル	25
3.14	純水に浸漬した試料 (Fe,Zr,Ba 添加) の RBS スペクトル	25
3.15	10ppm のフミン酸に浸漬した試料 (Fe,Zr,Ba 添加) の RBS スペクトル	26
3.16	100ppm のフミン酸に浸漬した試料 (Fe,Zr,Ba 添加) の RBS スペクトル	26
3.17	前回の実験の RBS スペクトルの 1 例	27
3.18	前回使用したバイアル瓶の RBS スペクトル	27

3.19	前回使用したバイアル瓶の PIXE スペクトル	28
3.20	今回使用したバイアル瓶の RBS スペクトル	28
4.1	溶液中の Fe 濃度と浸漬時間の関係	32
4.2	溶液中の Fe 濃度とフミン酸濃度の関係	32
4.3	Fe,Zr を添加した試料を浸漬した溶液中の添加元素の濃度	33
4.4	Fe,Zr を添加した試料を浸漬した溶液中のガラス骨格成分 の元素の濃度	34
4.5	Fe,Zr,Ba を添加した試料を浸漬した溶液中の添加元素の濃度	35
4.6	Fe,Zr,Ba を添加した試料を浸漬した溶液中のガラス骨格成 分の元素の濃度	36
5.1	ガラスを浸漬していないフミン酸の粒度分布	39
5.2	Fe,Zr を添加した試料を 48 時間浸漬した 10ppm のフミン 酸の粒度分布	40
5.3	Fe,Zr を添加した試料を 48 時間浸漬した 100ppm のフミン 酸の粒度分布	40
5.4	Fe,Zr,Ba を添加した試料を 48 時間浸漬した 10ppm のフミ ン酸の粒度分布	41
5.5	Fe,Zr,Ba を添加した試料を 48 時間浸漬した 100ppm のフ ミン酸の粒度分布	41

第1章

序論

1.1 高レベル放射性廃棄物地層処分について

私たちは、原子力の利用を選択し、その恩恵を受けて生活している。そしてそれと同時に、高レベル放射性廃棄物を発生させている。廃棄物を発生させた世代として、将来の世代の努力に頼るのではなく、長期の安全性を確保する対策を講じねばならない。

高レベル放射性廃棄物の処分については、技術的な実現可能性、不測の事態への対応性などの観点から、地層処分が最も有力な方法であるとされている。地層処分の方法として、ガラス固化体、オーバーパック、緩衝材など人工的に設けられる多層の安全防護系(人工バリア)と、地層中の鉱物の吸着作用などの安全防護機能を本来的に有する地層(天然バリア)の種々の機能を多重に組み合わせた多重バリアシステムが適切であるとされている。

地層処分に適切な地質環境の下では、一般的に地下水の量は限られており、その動きも緩慢である。地下水は人工バリアの最も外側の部分を構成する緩衝材に接触することになるが、緩衝材は本質的に水をほとんど透さないので、人工バリア内部への地下水の浸透は大幅に制限される。さらに緩衝材の内側には、堅固な材料でできたオーバーパックがあり、緩衝材に包まれた状況では材料の腐食は極めて遅い。このように緩衝材とオーバーパックはガラス固化体に向かおうとする地下水の動きを妨げる。

また、緩衝材とオーバーパックを経た地下水によって溶出した放射性核種は、再び緩衝材によってその動きを妨げられる。

このようにして、多重バリアシステムは、地層処分された高レベル放射性廃棄物中の放射性核種が、地下水によって人間とその生活圏に有意な影響を与えることがないようにするための重要な役割を極めて長期にわたって担うものである。この役割を果たしうるという見通しを得ることは、現段階における地層処分システムの技術的有効性の評価を行ううえで最も重要であると考えられる。

1.2 本研究の目的

固化体ガラスのマトリックス構造は、高レベル放射性廃棄物中の諸核種を直接保持しており、人工バリアの1つとして重要な役割を担っている。そのため、固化体ガラスとその浸出速度等に関する研究は、従来から数多く発表されてきた。

しかし、最近になって、一見何の影響もなさそうに思われるフミン酸のような腐植物質の存在が、固化体ガラスの地下水への浸出挙動に影響するとの指摘が現れた。このような、今まで考慮されていなかった事象については、できるだけ早急に、その真偽を明らかにしておく必要があると考えて行った我々の予備的な実験においても、それを裏づける結果が出た。したがって、この種の物質の存在が、固化体ガラスの浸出速度を大きくし、地下水中の移行挙動を全く変えてしまう可能性も出てきている。

そこで、我々は、フミン酸や、その他の錯体形成能を持つ化学物質の存在による固化体ガラスから放射性核種の浸出挙動の大きな変化と、その深地層環境中における移行挙動への影響について研究し、高レベル放射性廃棄物の地層処分の安全評価に寄与することを目的としている。

第2章

実験に用いた試料の調製と実験手順

2.1 フミン酸

2.1.1 フミン酸の定義

土壌や石炭などに含まれる動植物が分解してできた黒褐色の有機質を腐植といい、そのうち、アルカリ溶剤で抽出されるものをフミン酸という [2]。フミン酸は、酸性溶液で沈澱する。腐植土生成における諸条件により様々な形態をとるため、分子量は確定されない。色は褐色ないし黒色で酸性を示し、一般的に地下水中に 10ppm 前後存在する。フミン酸の成分は、炭素 50 ~ 65%、水素 4 ~ 6%、残りの大部分は酸素である [3]。フミン酸は、カルボキシル基・フェノール性水酸基を多く持ち、これらにより金属イオンと錯体を形成する [4]。

また、この実験では添加元素の浸出挙動という、金属元素のわずかな変化を問題にするため、不純物としての金属イオンの混入は極力避けなければならない。しかし、Aldorich Co. から購入したフミン酸は Na 塩になっているため、プロトン化して精製したものをを用いた。本実験で用いたフミン酸はプロトン化精製過程として、NaOH、NaF の混合液と HCl とで不純物を分離した後、繰り返し NaOH と HCl とでフミン酸を抽出して遠心分離し、金属イオンを脱離後に冷凍乾燥したものである [4]。

2.1.2 フミン酸溶液の調製

本実験では、フミン酸溶液の濃度を 0ppm (純水) , 10ppm , 100ppm とした。

フミン酸の粉末を 18.4mg をフラスコに入れ、これに純水を 10ml 加え、1 規定の NaOH によってフミン酸を完全に溶かした後に、純水を加えて合計 184ml にして、100ppm のフミン酸水溶液を作った。そして、1 規定の HCl を用いて中和した。フミン酸溶液 134ml に対して、フミン酸を溶かすのに用いた NaOH は、123.8 μ l、中和するのに用いた HCl は、85.6 μ l であった。また、この時の溶液の pH は、約 7.2 であった。次に、こうして出来た 100ppm のフミン酸溶液から 14ml 取り出し、純水を 126ml 加えて 10ppm のフミン酸溶液をつくった。10ppm のフミン酸溶液の pH は、約 7.0 であった。

溶媒として用いた水は、ガラス表面にできる限り影響を与えないために、超純水を使った。超純水は、イオン交換水を小型超純水装置 PURIC-Z (オルガノ株式会社製) に通すことにより得た。尚、この超純水の比抵抗値は、約 18M Ω cm である。

2.2 ガラス試料

本実験では、ガラス固化体の模擬物¹として、予め設定した組成比の硼珪酸ガラスに Fe を添加したもの、Fe 及び Zr を添加したもの、Fe , Zr 及び Ba を添加したものをを用いた。

硼珪酸ガラスは、ホウ酸とケイ酸が共重合した網目を持つガラスである。ケイ酸だけの場合に比べてアルカリ金属が少なくてもガラス化が容易となる。硼珪酸低アルカリガラスは、膨張係数が $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度で小さく、モース硬さは約 7 で比較的硬く、耐食性が大きい [2]。

表 2.1 にガラス試料の成分の重量% を示す。また、表 2.2 にガラス試料の浸漬条件を示す。

¹日本電気硝子(株)製

表 2.1: ガラス試料の成分重量%

構成元素	添加元素		
	Fe	Fe Zr	Fe Zr Ba
SiO ₂	54	53	53
B ₂ O ₃	17.8	17.2	16.8
Na ₂ O	12	12	12
Al ₂ O ₃	4.8	4.8	4.7
Li ₂ O	4.0	4.0	3.9
CaO	2.0	1.9	1.9
K ₂ O	1.7	1.7	1.7
Fe ₂ O ₃	3.3	3.7	3.2
ZrO ₂	—	2.1	1.9
BaO	—	—	0.95

2.3 実験の手順

以下に実験の手順を示す。

1. ガラス試料をエタノールにつけ、10 分間超音波洗浄する。
2. 洗浄したガラス試料と、フミン酸溶液 20ml をバイアル瓶²に入れる。
3. そのバイアル瓶を電気恒温槽の中で一定時間 90 °C に保つ。
4. バイアル瓶からガラス試料を取り出し、ホルダーに取り付ける。
5. イオンビームを当てても放電しないように、試料表面に炭素を蒸着する。
6. ガラス試料表面を、RBS で分析する。
7. ICPS で、ガラス試料を取り出したあとのフミン酸溶液中の元素の濃度を測定する。

²WHEATON SCIENTIFIC 製

表 2.2: ガラス試料の浸漬条件

添加元素	浸漬時間 (hour)	フミン酸濃度 (ppm)	Run No.
Fe	3	0	m1-3-1
	6	0	m1-3-2
	9	0	m1-3-5
	12	0	m1-3-6
	18	0	m1-3-7
	24	0	m1-3-8
	6	10	m1-3-3
	6	100	m1-3-4
Fe Zr	6	0	1-9601
	6	10	2-9601
	6	100	3-9601
	24	0	4-9601
	24	10	5-9601
	24	100	6-9601
	48	0	7-9601
	48	10	8-9601
	48	100	9-9601
Fe Zr Ba	6	0	m1-3-9
	6	10	m1-3-10
	6	100	m1-3-11
	24	0	m1-3-12
	24	10	m1-3-13
	24	100	m1-3-14
	48	0	m1-3-15
	48	10	m1-3-16
	48	100	m1-3-17

8. レーザ回折/散乱式粒度分布計で、溶液中の懸濁粒子を分析する。

第3章

RBS 法によるガラス試料の表面分析

3.1 RBS 分析系

RBS(Rutherford Back Scattering) 法を用いて、フミン酸に浸漬したガラス試料の表面を分析した。イオンの加速には、京都大学大学院工学研究科原子核工学教室放射実験室の Van de Graaff 型加速器を用いた。2MeV に加速した $^4\text{He}^+$ をガラス試料表面に垂直に照射し、後方に散乱する $^4\text{He}^+$ を 90V の Bias を印加した SSD(半導体検出器) で検出した。尚、散乱角は 135° である。SSD からの出力パルスを比例増幅器で 2 段階に増幅し PHA(Pulse Height Analyzer) で記録した。入射電流量は $30\mu\text{C}$ である。また、真空度は $5 \times 10^{-5}\text{Torr}$ 以下に保って計測を行った。

エネルギー E_0 で入射したイオンがターゲットに当たって跳ね返ってきたときのエネルギーを E とすると、 $E = K E_0$ が成り立つ。この時の K を K-factor といいターゲットの元素固有の値を持つ。尚、K-factor は次式で導かれる [5]。

$$K = \left(\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (3.1)$$

表 3.1: ${}^4\text{He}^+$ が 135° 方向に散乱するときの K-factor の値

	質量数	K-factor
Si	28.086	0.6127
B	10.811	0.2637
Na	22.990	0.5484
Al	26.982	0.6003
Li	6.941	0.1029
K	39.098	0.7042
Fe	55.847	0.7827
Zr	91.224	0.8609
Ba	137.327	0.9053

M_1 : 入射粒子の原子量

M_2 : ターゲット粒子の原子量

θ : 散乱角

エネルギー損失を考えなければ、反跳粒子のエネルギーはターゲットの元素により決まるので、K-factor の値から、各元素が PHA のどのチャンネルに対応しているかを求めることができる。この実験では金をターゲットにして、反跳粒子のエネルギー $K_{\text{Au}} E_0$ を、得られたスペクトルのエッジのチャンネル数で割ることによって 1 チャンネルあたりのエネルギーを求め、各元素に対応するチャンネルを定めた。

${}^4\text{He}^+$ を入射し 135° 方向に散乱する場合の K-factor の値を表 3.1 に示す。

3.2 Fe を添加した試料

3.2.1 浸漬時間による表面層の変化

Fe のみを添加したガラス試料を超純水に 3, 6, 9, 12, 18, 24 時間浸漬させた。これらの 6 種類の試料の RBS スペクトルを図 3.1 に示す。しかしグラフが重なり合って非常に見にくいので、Fe のピーク付近を拡大

したグラフを図 3.2に示す。このグラフの Fe のピークを見ると 3 時間の時に最もピークが高く、それ以降はあまり変わっていない。そこで、横軸に浸漬時間、縦軸にピークのカウント数をとったグラフを図 3.3に示す。これによって、Fe のみを添加したガラス試料は、純水中で表面層を形成しにくいことがわかる。

3.2.2 フミン酸溶液濃度による表面層の変化

Fe のみを添加した試料を 0ppm(純水) , 10ppm , 100ppm のフミン酸溶液に、それぞれ 6 時間浸漬させた。この RBS スペクトルを図 3.4に示す。尚、このグラフ中の実線は、フミン酸に浸漬していない試料のスペクトルである。

Fe のピークを見ると 0ppm の時が最もピークが高く、フミン酸の濃度が高くなる程ピークは低くなっている。この事から、フミン酸は表面層の形成を妨げるはたらきがあると思われるが、傾向は明瞭でない。

3.3 Fe 及び Zr を添加した試料

Fe 及び Zr を添加した試料は、0ppm , 10ppm , 100ppm のフミン酸溶液に、それぞれ 6 時間 , 24 時間 , 48 時間浸漬させた試料を作った。(合計 9 種類、表 2.2参照) これらの試料のスペクトルを、時間ごとにまとめたグラフを図 3.5 ~ 図 3.7に示す。

3.3.1 浸漬時間 6 時間

浸漬時間 6 時間のスペクトルについて考察する (図 3.5)。まず、Fe 付近を見てみると、0ppm と 10ppm の時、浸漬していない試料よりも表面の Fe 濃度が少し高くなっているが、はっきりしたピークは認められない。0ppm の時は、浸漬していない試料のものとほぼ重なっている。

次に、Zr 付近を見ると、どの濃度の時も鋭いピークが見られる。また、フミン酸の濃度が 0ppm と 10ppm のピークの高さはほぼ同じで、100ppm

のピークはそれよりも低い。

3.3.2 浸漬時間 24 時間

浸漬時間6時間の時と同じ様な傾向が見られる(図 3.6)。0ppm, 10ppmの時、Fe はなだらかなピーク、Zr は鋭いピークがあるが、100ppmの時には表面層を表すピークは認められない。

つまり、浸漬時間24時間では、濃度が10ppmのフミン酸は表面層の形成にあまり影響を与えないが、100ppmのフミン酸は表面層の形成を抑制するはたらきがあると考えられる。

3.3.3 浸漬時間 48 時間

浸漬時間が48時間(図 3.7)になると、これまでと傾向が変わり、純水につけたガラス試料に関しては、Fe, Zr 共にはっきりしたピークが見られるが、10ppm 及び100ppmのフミン酸につけた試料では、ピークは認められない。つまり、48時間浸漬すると10ppmのフミン酸でも表面層の形成に影響を与えると考えられる。

次に同じ9種類の試料をフミン酸溶液の濃度ごとに分けて、時間変化に対する考察を行う。

3.3.4 0ppm(純水)

純水に浸けた試料の時間変化を表すグラフを図 3.8に示す。純水中ではFeもZrも時間が経つほどにピークが高くなっていくのがはっきりわかる。

3.3.5 10ppm

10ppmのフミン酸溶液に浸漬した試料のグラフを図 3.9に示す。Fe, Zr 共に浸漬時間24時間のときが最もピークが高く、48時間のときが最

も低い。つまり、浸漬時間が24時間までは表面層の形成が進み、それ以降はフミン酸の影響で添加元素が溶液中に溶出していると思われる。

3.3.6 100ppm

100ppm のフミン酸溶液に浸漬した試料のグラフを図 3.10に示す。浸漬時間6時間でZrにわずかにピークらしきものが見られるが、100ppmのフミン酸中ではほとんど表面層は形成されないといつてよい。

3.4 Fe,Zr 及び Ba を添加した試料

Fe, Zr 及び Ba を添加した試料に関しても、Fe 及び Zr を添加した試料と同様に0ppm, 10ppm, 100ppm のフミン酸溶液にそれぞれ6時間, 24時間, 48時間浸漬させた試料(合計9種類)を作った。これらの試料のRBSスペクトルを浸漬時間ごとにまとめたグラフを図3.11~図3.13に示す。

3.4.1 浸漬時間6時間

浸漬時間6時間の試料に関して(図3.11)、まず、0ppm(純水)に浸漬した試料のグラフを見ると、Fe, Zr, Baすべての添加元素のピークが見られる。次に10ppmのフミン酸に浸けた試料では、FeとBaは純水に浸けた試料に比べてかなりピークが低くなっているが、Zrのピークはあまり変わっていない。そして、100ppmのフミン酸に浸けた試料では、Fe, Zr, Baのどれもピークが見られない。

3.4.2 浸漬時間24時間

浸漬時間が24時間になると、まず純水に浸けた試料では、Fe, Zr, Baのピークが見られる(図3.12)。10ppmのフミン酸に浸漬した試料も3つの添加元素のピークは見られるが、純水に浸漬したものよりも小さい。

100ppm のフミン酸に浸漬した試料は、Zr のピークのみ有り、Fe , Ba は浸漬していない試料のスペクトル(実線) とほぼ重なっている。

3.4.3 浸漬時間 48 時間

浸漬時間 48 時間 (図 3.13) では、純水に浸漬した試料のピークは更に大きくなっている。10ppm のフミン酸に浸漬した試料は、Zr と Ba のピークは見られるが、Fe にはほとんどピークが見られない。また、100ppm のフミン酸に浸漬した試料は、48 時間ではどの元素もピークは見られない。

Fe と Zr を添加した試料の時と同様に、濃度ごとにまとめたグラフについて考察する。

3.4.4 0ppm(純水)

ピークの大きさは添加した 3 つの元素すべてが時間と共に増加している (図 3.14)。また、Zr のピークの頂点は浸漬時間が増すとエネルギーの低い方にずれている。

3.4.5 10ppm

Ba は時間と共にピークの高さが高くなっている (図 3.15)。Zr は 6 時間、24 時間とピークが高くなっているが、48 時間では 24 時間の時とほぼ同じである。Fe に関しては、6 時間、24 時間とピークが高くなって、48 時間になると低くなっている。

3.4.6 100ppm

浸漬時間 24 時間の Zr 以外は、全くピークが見られない (図 3.16)。

3.5 RBS スペクトルから捉える表面層形成の傾向

まず Fe に関していえることは、Fe のみが添加してあるときよりも、Zr や Ba と一緒に添加してあるときの方が表面層を形成しやすい、ということである。Fe のみを添加した試料では表面層の成長がほとんど見られなかったのに対し、Fe と Zr を添加した試料では、純水中に 48 時間浸漬した試料にかなり大きなピークが見られ、さらに Fe, Zr, Ba を添加した試料は、浸漬時間 24 時間でも大きなピークが見られる。また、Zr に関しても、Fe と Zr を添加したときよりも Fe, Zr, Ba を添加した試料の方が表面層を形成しやすい傾向があると思われる。

次にフミン酸の影響であるが、Fe>Ba>Zr の順でフミン酸の影響を受けやすいと思われる。100ppm のフミン酸に浸漬しても表面層が残ったのは Zr だけで (24 時間浸漬)、Fe は 10ppm のフミン酸でも 48 時間浸漬すれば表面層は形成されなくなる。

また、添加元素のピークが大きいときに、Si のエッジがだれているという傾向が見られる (図 3.8, 図 3.14)。これは試料表面に添加元素の濃度が濃い層ができ、相対的に表面の Si の濃度が下がったからだと思われる。

3.6 表面層の厚さの計算

RBS スペクトルのピーク部分の幅からエネルギー幅を求めることにより、ガラス試料上に形成された表面層の厚さを算出する。PHA の 1 チャンネルが 14.88keV に相当するのでピークの幅が何チャンネル分であるかを数えると、表面層の最も深いところで散乱した⁴He⁺のエネルギー幅が求められる。尚、ピークとは、溶液に浸漬していない試料よりも高くなっている部分であるとした。

表面層の厚さを t とおくと、散乱角 135° の⁴He⁺を検出していること

表 3.2: エネルギー幅と表面層の厚さ

浸漬時間 (hour)	ΔE_{Fe} (keV)	t_{Fe} (μm)	ΔE_{Zr} (keV)	t_{Zr} (μm)
6	85.56	0.203	44.64	0.106
24	85.56	0.203	44.64	0.106
48	89.28	0.211	81.84	0.194

より、表面層の最も深いところで散乱した $^4\text{He}^+$ のエネルギー幅は

$$\Delta E = \frac{dE}{dx} \times (1 + \sqrt{2}) t \quad (3.2)$$

と表せる [5]。よって表面層の阻止能がわかれば、厚さが求められる。

表面層のエネルギー損失は、元のガラス試料のそれと同じとみなし、TRIM91 を用いて計算した。ガラスの密度を $1.44\text{g}/\text{cm}^3$ 、組成比を O : 51% , Si : 19% , Na : 13% , B : 10% , Li : 5% とした結果、 2MeV の $^4\text{He}^+$ をガラスに入射したときの dE/dx は $174.6\text{keV}/\mu\text{m}$ となった。尚、阻止能は、一定であると近似する。また、ピークの形がはっきりしていることから、Fe と Zr を添加した試料に関して計算を行う。表 3.2 に浸漬時間ごとの Fe と Zr のエネルギー幅と表面層の厚さを示す。

Fe は浸漬時間によって表面層の厚さはあまり変化していないが、Zr は浸漬時間が 48 時間になると表面層が厚くなっている。

3.7 表面層における添加元素の密度

Q 個の $^4\text{He}^+$ を入射したときに、検出される $^4\text{He}^+$ の中でターゲット中の Fe 原子に当たって跳ね返ってきた $^4\text{He}^+$ の数は次の式で表される [5]。

$$I_{Fe} = \left. \frac{d\sigma(E_0)}{d\Omega} \right|_{Fe} \times \Delta\Omega \times N_{Fe} t \times Q \quad (3.3)$$

- I_{Fe} : Fe に当たって検出された $^4\text{He}^+$ の数
- σ : 微分断面積
- $\Delta\Omega$: 検出器の立体角
- N_{Fe} : 表面層の Fe の密度
- t : 表面層の厚さ
- Q : 入射した $^4\text{He}^+$ の数

I_{Fe} は Fe のピークのカウント数を合計することで求められる。また、各数値は

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma}{d\Omega} &= 1.19 \times 10^{-24} \text{cm}^2/\text{str} \\ \Delta\Omega &= 6.79 \times 10^{-4} \text{str} \\ Q &= 1.87 \times 10^{14}\end{aligned}$$

である。尚、 $d\sigma/d\Omega$ は、次の式から求めた [5]。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E \sin^2 \theta} \right)^2 \frac{\left(\cos \theta + \sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2} \right)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2}} \quad (3.4)$$

- Z_1 : 入射粒子の原子番号
- Z_2 : ターゲット粒子の原子番号
- M_1 : 入射粒子の原子量
- M_2 : ターゲット粒子の原子量
- θ : 散乱角
- e : 電気素量
- E : 入射エネルギー

これらによって得られる表面層の面密度と体積密度を表 3.3 に示す。

純鉄の体積密度は $8.48 \times 10^{22} \text{atoms/cm}^3$ であるが、計算により得られた表面層の密度がこれに近い値もしくはこれより大きな値となっているため、計算過程で単位系がそろっていないなどの誤りがあったと考えられる。しかし、相対的な値の比較については意味があると思われる。

Fe, Zr 共に同じ浸漬時間では、フミン酸の濃度が高い方が表面層の密度は低い。フミン酸の濃度ごとに浸漬時間にもなう密度の変化を見

表 3.3: 表面層の面密度・体積密度

浸漬時間 (hour)	フミン酸濃度 (ppm)	I_{Fe} (atoms)	$N_{Fe}t$ (atoms/cm ²)	N_{Fe} (atoms/cm ³)
6	0	2032	1.34×10^{16}	6.61×10^{22}
	10	2084	1.38×10^{16}	6.78×10^{22}
	100	1049	9.84×10^{15}	4.85×10^{22}
24	0	5360	3.54×10^{16}	1.74×10^{23}
	10	5560	3.67×10^{16}	1.81×10^{23}
	100	3606	2.38×10^{16}	1.17×10^{23}
48	0	6980	4.61×10^{16}	2.18×10^{23}
	10	3642	2.41×10^{16}	1.14×10^{23}
	100	3723	2.46×10^{16}	1.17×10^{23}
浸漬時間	フミン酸濃度	I_{Zr}	$N_{Zr}t$	N_{Zr}
6	0	975	2.71×10^{15}	2.55×10^{22}
	10	935	2.60×10^{15}	2.45×10^{22}
	100	636	1.77×10^{15}	1.67×10^{22}
24	0	2631	7.31×10^{15}	6.89×10^{22}
	10	2593	7.20×10^{15}	6.79×10^{22}
	100	1225	3.40×10^{15}	3.21×10^{22}
48	0	5738	1.59×10^{16}	8.21×10^{22}
	10	1800	5.00×10^{16}	2.58×10^{22}
	100	1778	4.94×10^{16}	2.55×10^{22}

てみると、純水に浸漬したときには、Fe, Zr 共に時間と共に密度が増えている。

3.8 バイアル瓶からの浸出元素の影響

実は本実験と同じ内容の実験を 1995 年 9 月にも行っていた。そのときの Fe のみを添加した試料の RBS スペクトルの一つを図 3.17 に示す。この図を見ると、存在するはずのない Ba の鋭いピークが現れている。つまり、ガラス試料表面に Ba が付着していることになる。そこで、ガラス試料を浸漬させたときに用いたバイアル瓶の影響ではないかと推測し、バイアル瓶¹ のガラス片を RBS で分析してみた。すると、Si の他に Ba や Ca が存在していると思えるような結果が得られた (図 3.18)。そこで、バイアル瓶のガラスを構成する元素を同定するために PIXE で分析した。そのスペクトルを図 3.19 に示すが、確かに Ba が存在していた。

ちなみに、今回の実験で使用したバイアル瓶の RBS スペクトルを図 3.20 に示す。このバイアル瓶には不純な元素が少ないことがわかる。

実験に使用する器具が結果に影響を及ぼすことがあるので、器具の選択には細心の注意を払わねばならない。

¹マルエム製

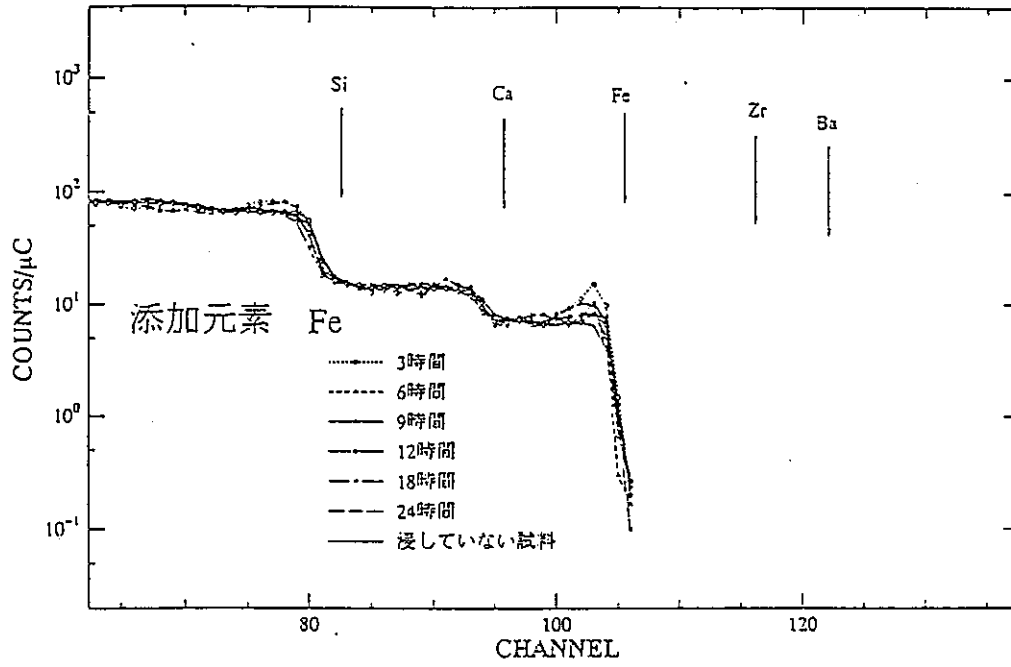


図 3.1: 超純水に浸漬させた試料の RBS スペクトル

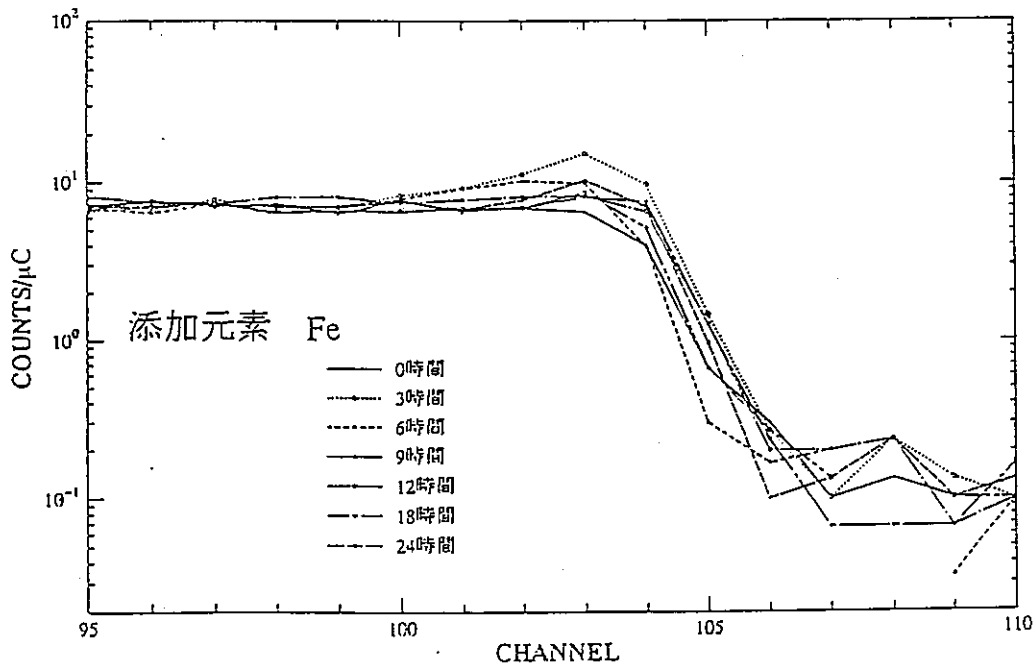


図 3.2: 超純水に浸漬させた試料の RBS スペクトル(ピーク拡大)

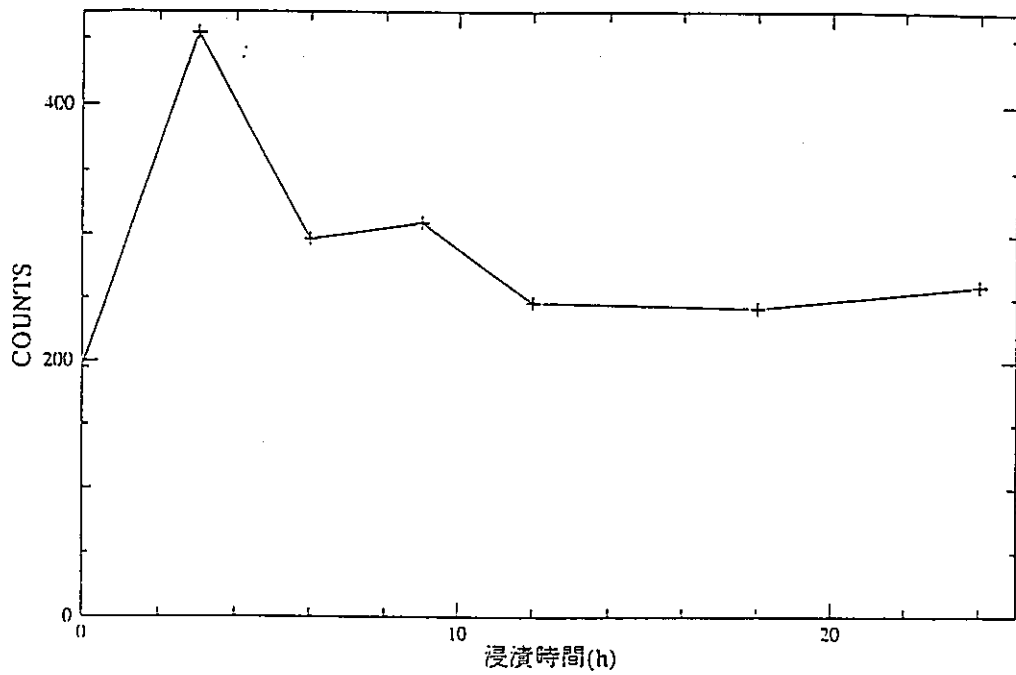


図 3.3: Fe のピークと浸漬時間の関係

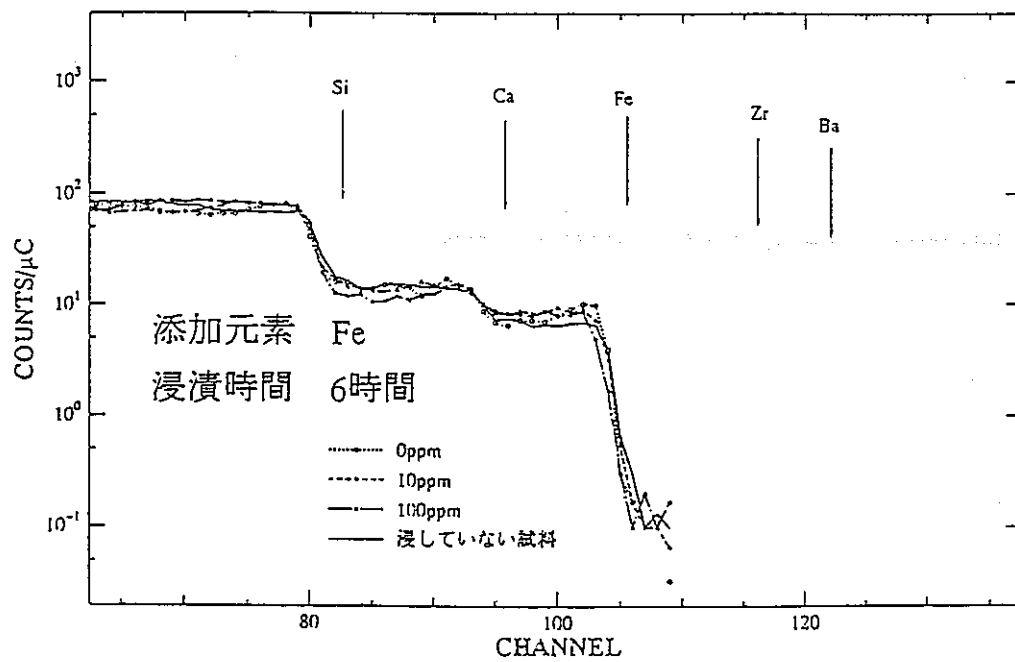


図 3.4: 6 時間浸漬した試料 (Fe 添加) の RBS スペクトル

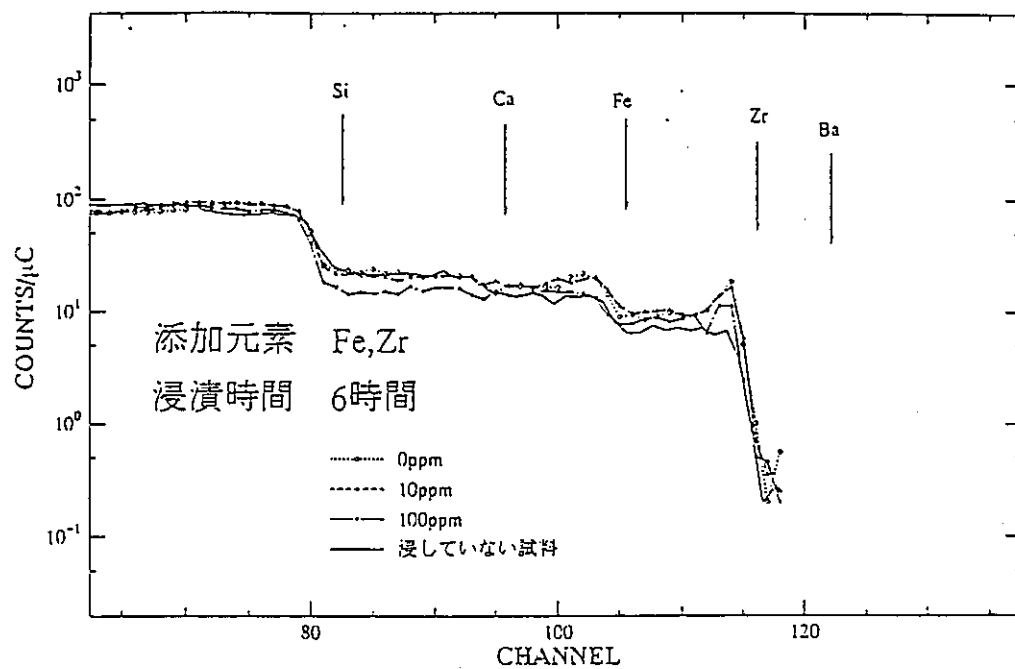


図 3.5: 6 時間浸漬した試料 (Fe,Zr 添加) の RBS スペクトル

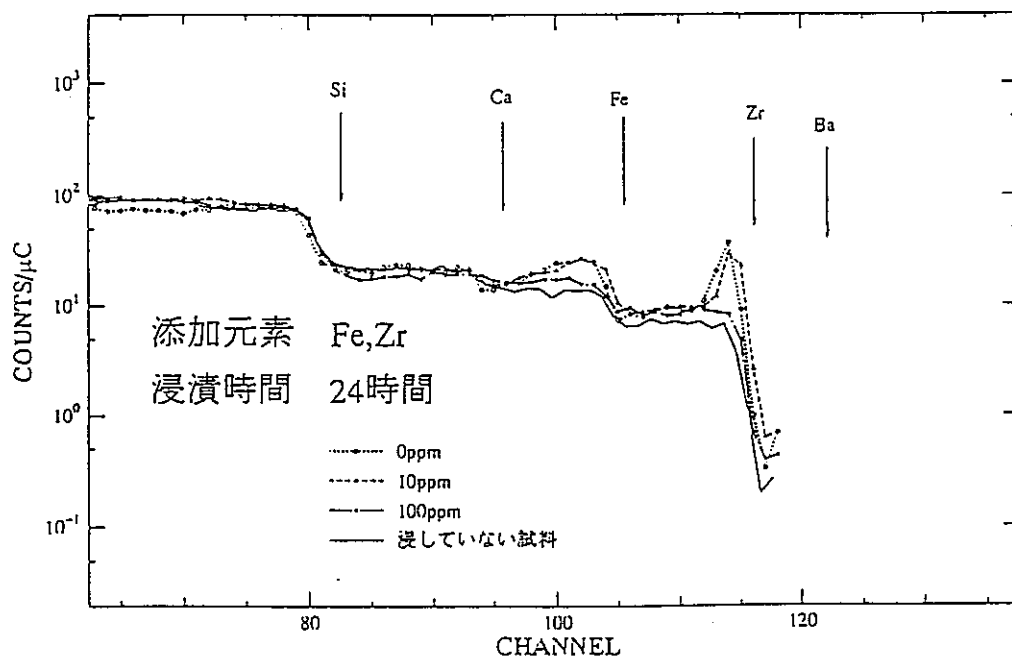


図 3.6: 24 時間浸漬した試料 (Fe,Zr 添加) の RBS スペクトル

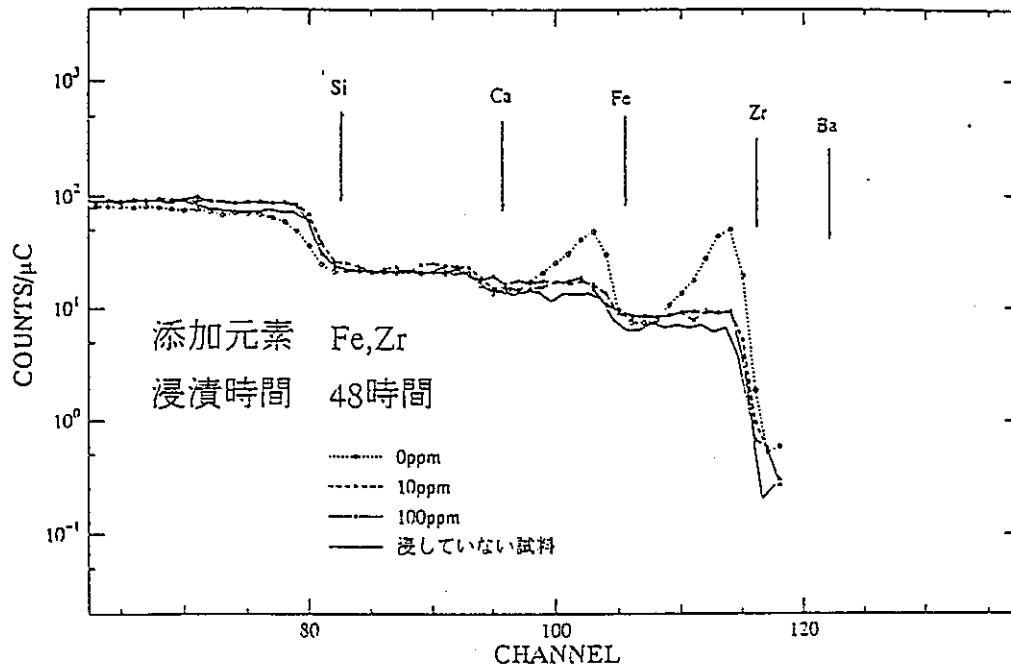


図 3.7: 48 時間浸漬した試料 (Fe,Zr 添加) の RBS スペクトル

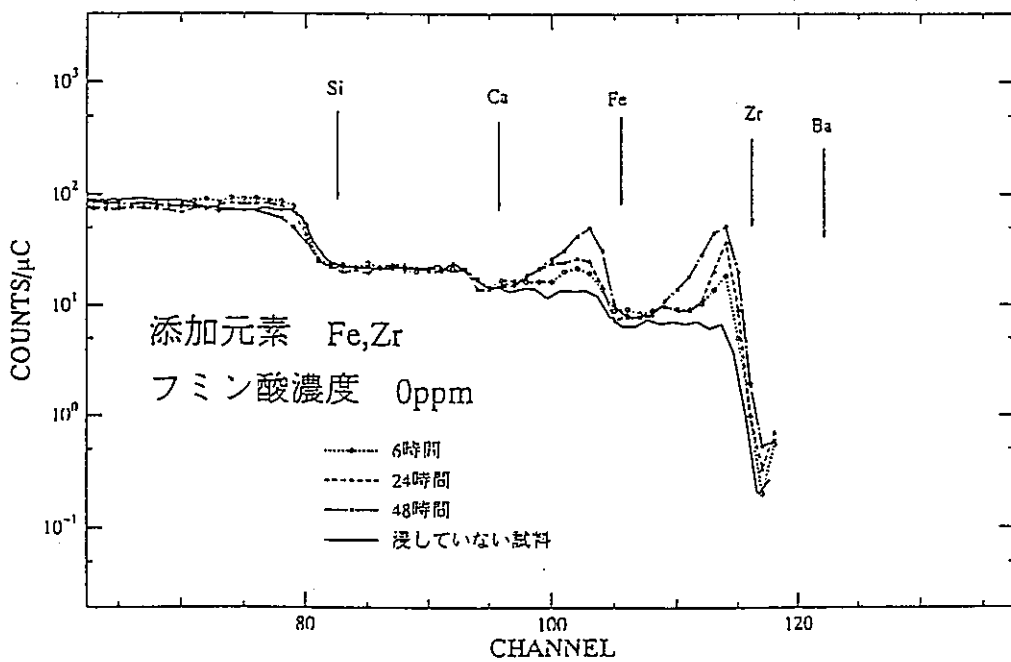


図 3.8: 純水に浸漬した試料 (Fe,Zr 添加) の RBS スペクトル

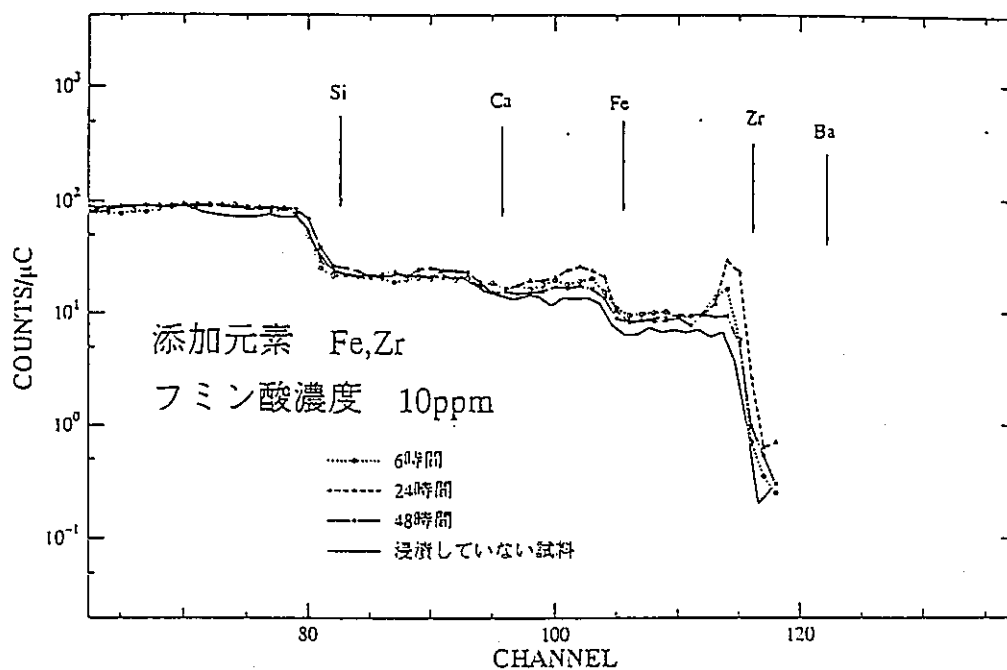


図 3.9: 10ppm のフミン酸に浸漬した試料 (Fe,Zr 添加) の RBS スペクトル

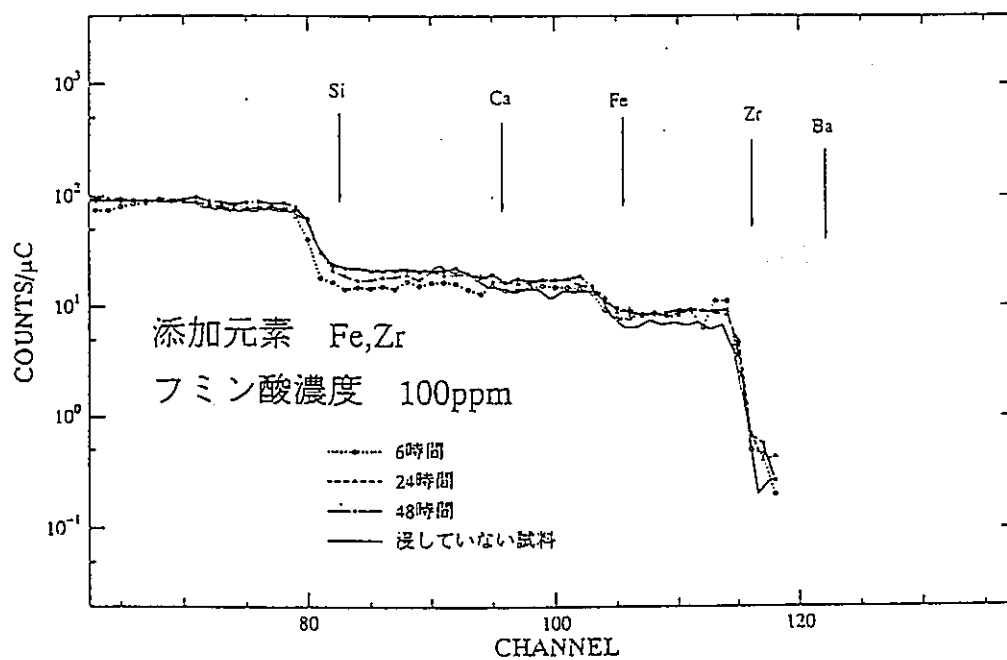


図 3.10: 100ppm のフミン酸に浸漬した試料 (Fe,Zr 添加) の RBS スペクトル

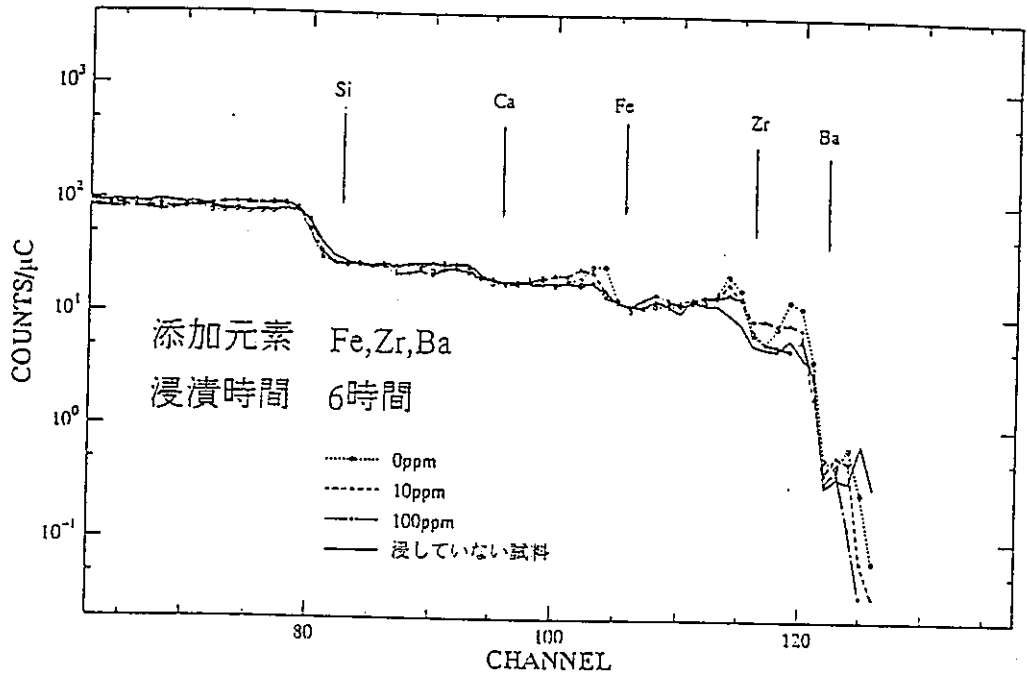


図 3.11: 6 時間浸漬した試料 (Fe,Zr,Ba 添加) の RBS スペクトル

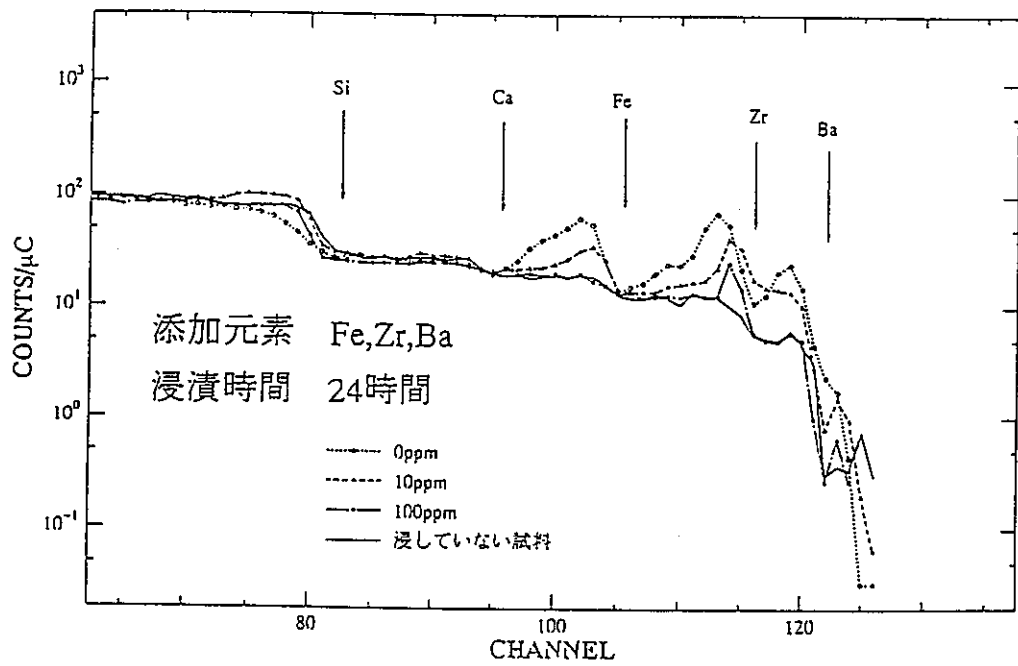


図 3.12: 24 時間浸漬した試料 (Fe,Zr,Ba 添加) の RBS スペクトル

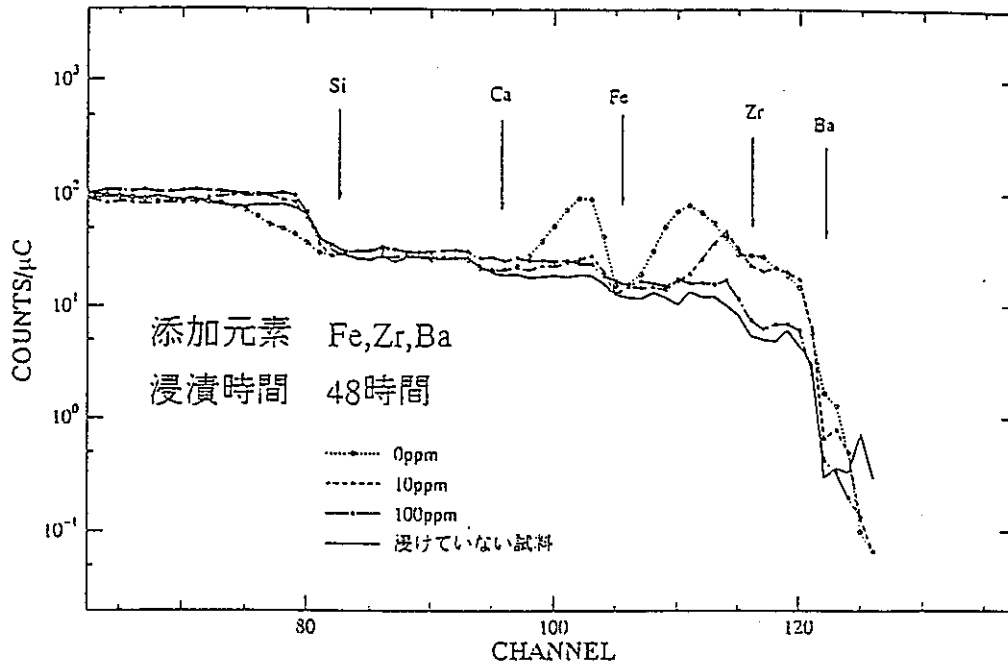


図 3.13: 48 時間浸漬した試料 (Fe,Zr,Ba 添加) の RBS スペクトル

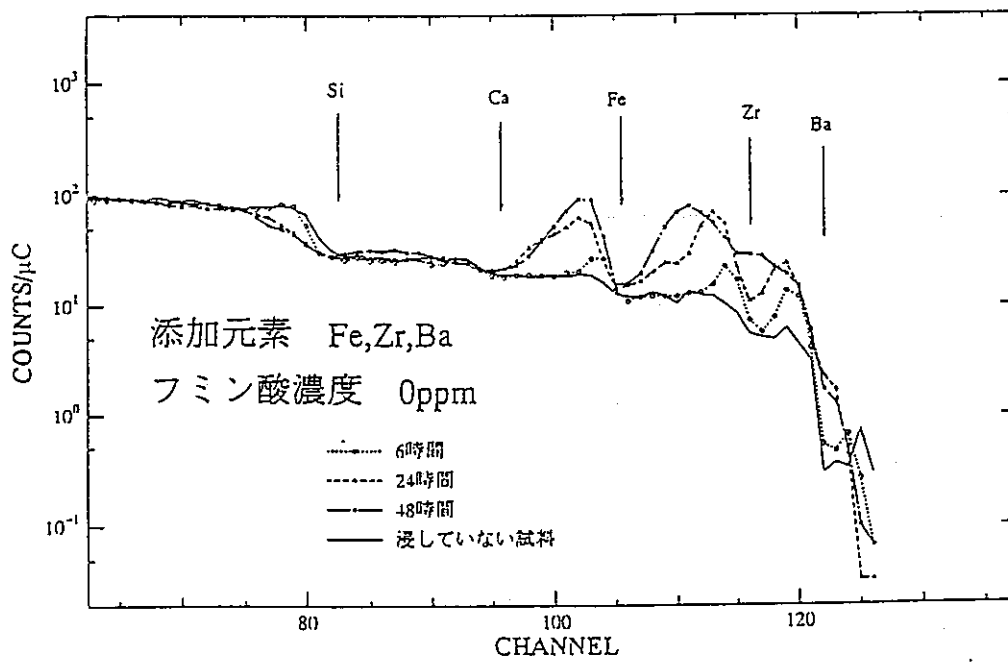


図 3.14: 純水に浸漬した試料 (Fe,Zr,Ba 添加) の RBS スペクトル

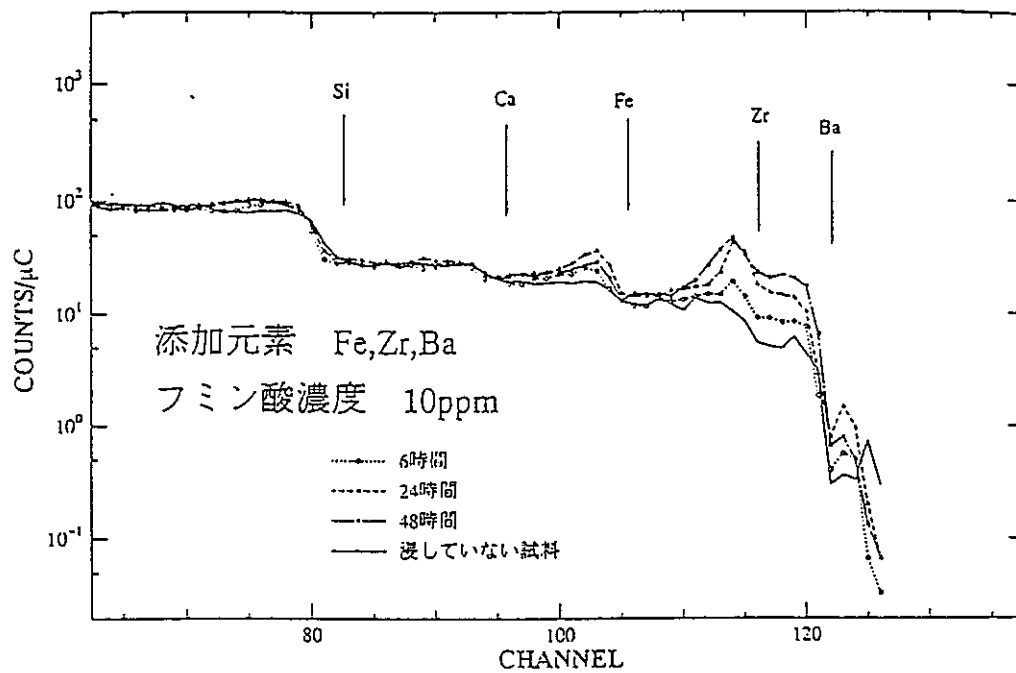


図 3.15: 10ppm のフミン酸に浸漬した試料 (Fe,Zr,Ba 添加) の RBS スペクトル

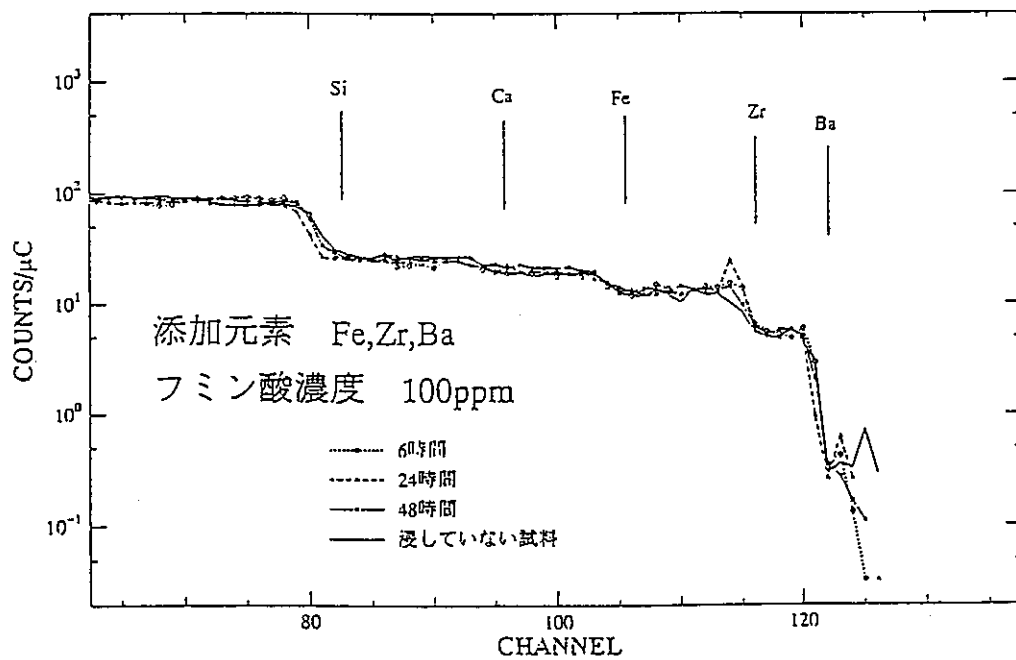


図 3.16: 100ppm のフミン酸に浸漬した試料 (Fe,Zr,Ba 添加) の RBS スペクトル

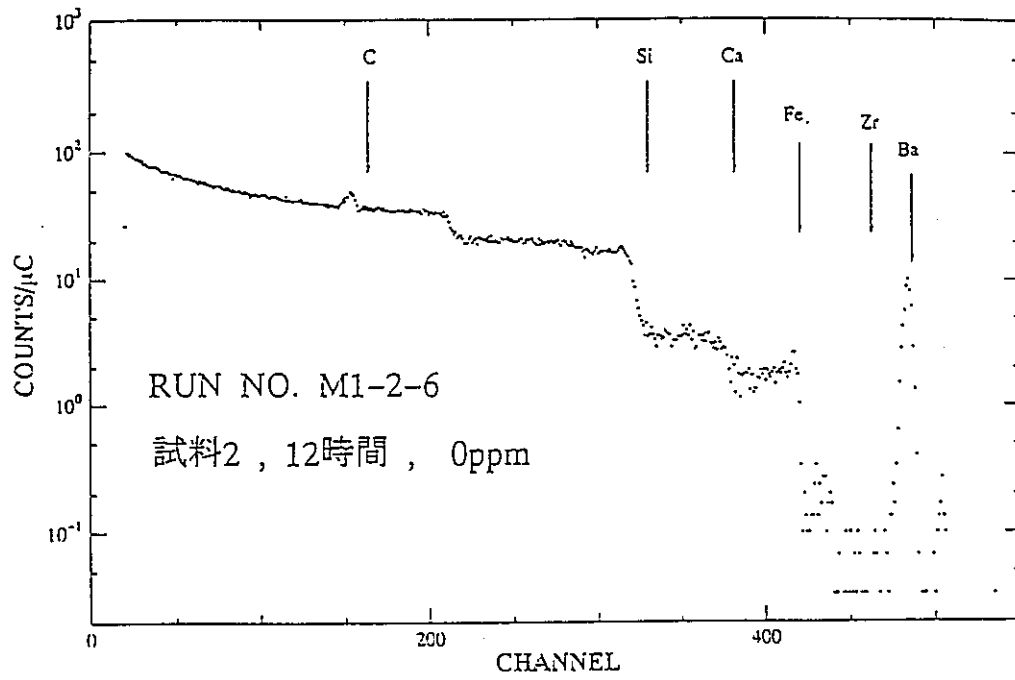


図 3.17: 前回の実験の RBS スペクトルの 1 例

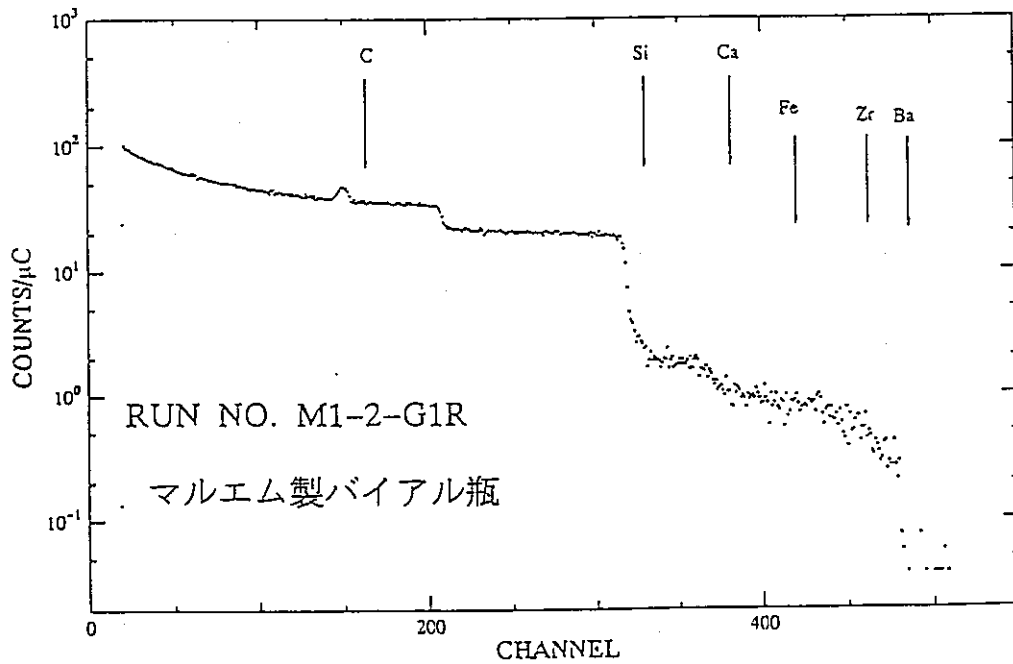


図 3.18: 前回使用したバイアル瓶の RBS スペクトル

マルエム製バイアル瓶

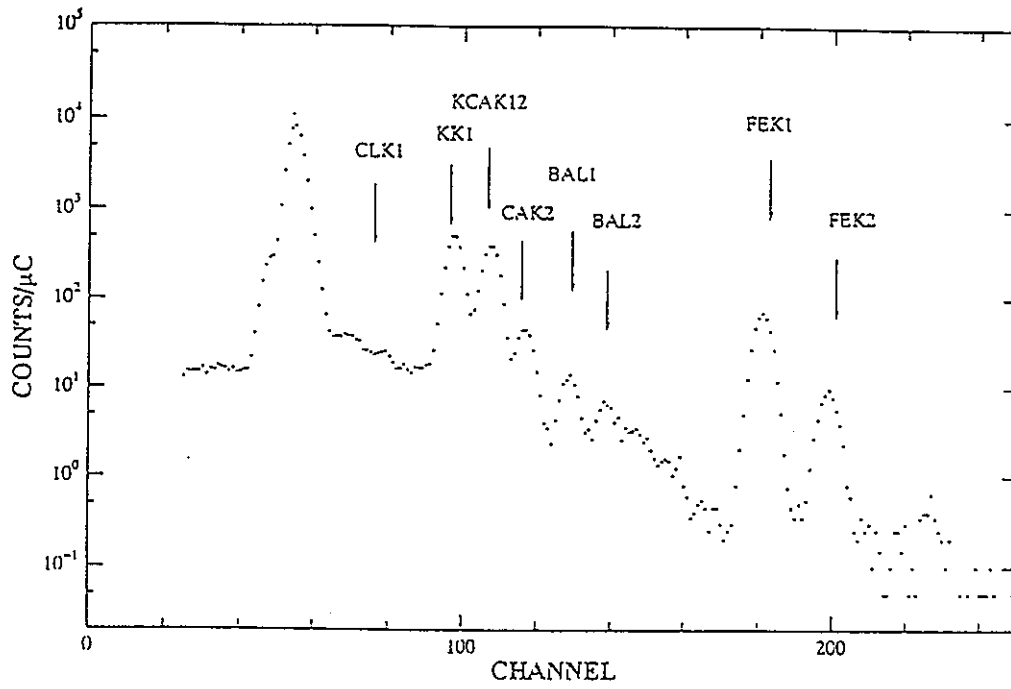


図 3.19: 前回使用したバイアル瓶の PIXE スペクトル

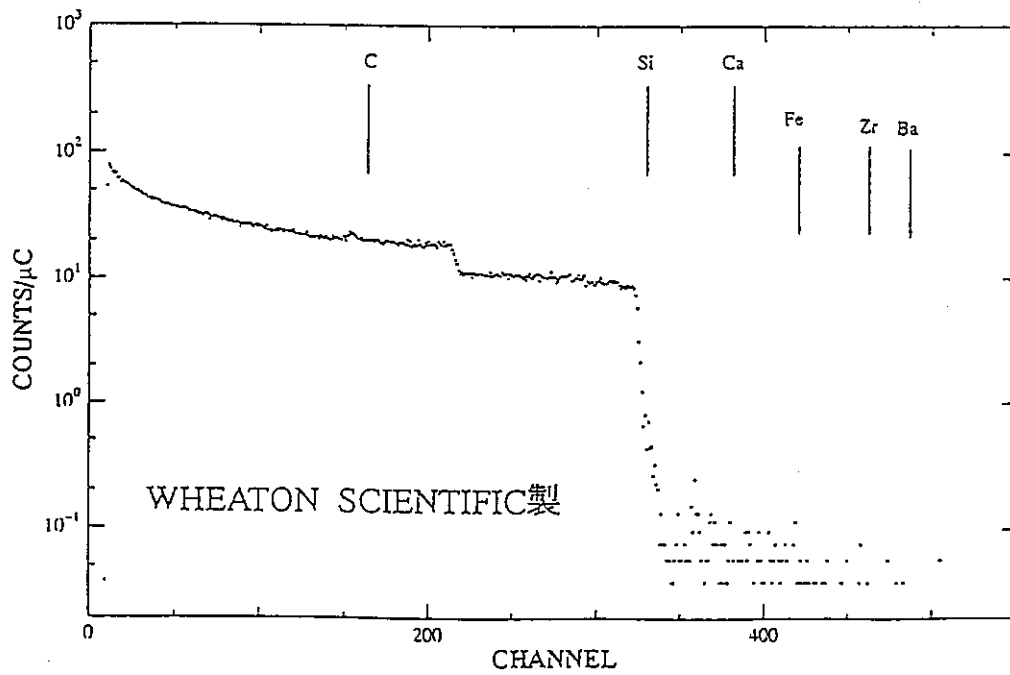


図 3.20: 今回使用したバイアル瓶の RBS スペクトル

第4章

ICPS による浸出溶液の濃度測定

ガラス試料を浸漬した後のフミン酸溶液中のイオン濃度を、ICPS(高周波誘導結合プラズマ発光分析装置：Inductively Coupled Plasma Spectrometer) で測定した。ICPS の装置は、島津製作所製のプラズマ発光分析装置 ICPS-5000 を用いた。高周波 Ar プラズマ中に試料溶液に溶液試料のエロゾルを導入し、そこで励起された原子スペクトル線強度を測定することにより試料中の元素濃度を求める。尚、測定は、ガラス試料に添加した元素 Fe, Zr, Ba の他に、ガラスを構成する元素 Si, Na, B についても行った。測定結果を以下に示す。

4.1 Fe を添加した試料

4.1.1 Fe を浸漬した超純水中の Fe 濃度の時間変化

Fe のみを添加した試料を超純水中に 3 ~ 24 時間浸漬させた。この時の液中の Fe 濃度と時間の関係を図 4.1 に示す。

この図を見る限り、Fe 濃度は時間にほぼ比例しているといえる。第 3 章で示したとおり、ガラス試料表面に Fe の表面層がほとんど形成されていないことを合わせて考えると、ガラス中の Fe の溶出量は時間と共に増えていくことがわかる。

4.1.2 Fe 溶出に対するフミン酸の影響

Feのみを添加した試料を0ppm(純水), 10ppm, 100ppmのフミン酸溶液にそれぞれ6時間浸漬した後の溶液中のFe濃度を図4.2に示す。

フミン酸の濃度が高いほど、Feの溶液への浸出量が多くなっている。RBSスペクトルではフミン酸の濃度の影響は明確に現れていなかったが、ICPSで溶液中のFe濃度を測定結果を見ると、Feの溶出量に顕著な違いが見られる。

4.2 Fe 及び Zr を添加した試料

4.2.1 ガラスに添加した元素の溶液中の濃度

Fe 及び Zr を添加した試料を表 2.2 の条件で浸漬したときの溶液中の Fe, Zr 及び Ba の濃度を図 4.3に示す。

Fe, Zr, Ba のすべてに共通していえることは、フミン酸の濃度が高くなれば溶出量が増えていることである。また、Zr は浸漬時間が長くなれば溶出量が増加しているが、Fe と Ba に関しては、浸漬時間が変化しても溶出量はあまり変化していない。

4.2.2 ガラスの骨格を形成する元素の溶液中の濃度

Si, Na, B の溶液中の濃度を図 4.4に示す。

どの元素も浸漬時間が長いほど溶液中の濃度が高くなっているが、フミン酸の濃度に対する影響はそれぞれ異なる。Si の濃度は、フミン酸の濃度が高いほど低く、逆に Na の濃度は、フミン酸の濃度が高いほど高く、また B の濃度はフミン酸の濃度が 10ppm の時に最も低い。

4.3 Fe, Zr 及び Ba を添加した試料

添加元素の濃度を図 4.5に、骨格元素の濃度を図 4.6に示す。Fe と Zr を添加した試料のものと大体同じ傾向を示している。ところが、濃度は

全体的に Ba も添加されているときの方が低い。ガラス中に Ba が含まれていると、成分が溶出しにくくなると考えられる。

4.4 まとめ

元素によって溶出に対するフミン酸の濃度や浸漬時間の違いの影響の受け方が異なっていた。

RBS スペクトルからは、Fe は浸漬時間が長かったり、フミン酸の濃度が濃かったりすると、表面層が形成されなくなり溶出しやすくなると思われたが、ICPS の結果からは、確かにフミン酸の濃度が濃いほど Fe の溶出量が増えていたが、浸漬時間が長くなっても溶出量はあまり増加していない。

Zr に関しては RBS からは最もフミン酸の影響を受けにくいと思われたが、ICPS の結果からは、フミン酸濃度や浸漬時間の違いに敏感に反応しているようだ。しかし溶出量自体は、Fe よりもかなり少ない。

Si はフミン酸の濃度が低いほど溶出量が多かった。フミン酸の濃度が低いと表面層が形成されやすくなり、溶液と接しにくくなるためであると考えられる。RBS スペクトルで、添加元素のピークが大きいときに Si のエッジがだれていることとも関係があると思われる。

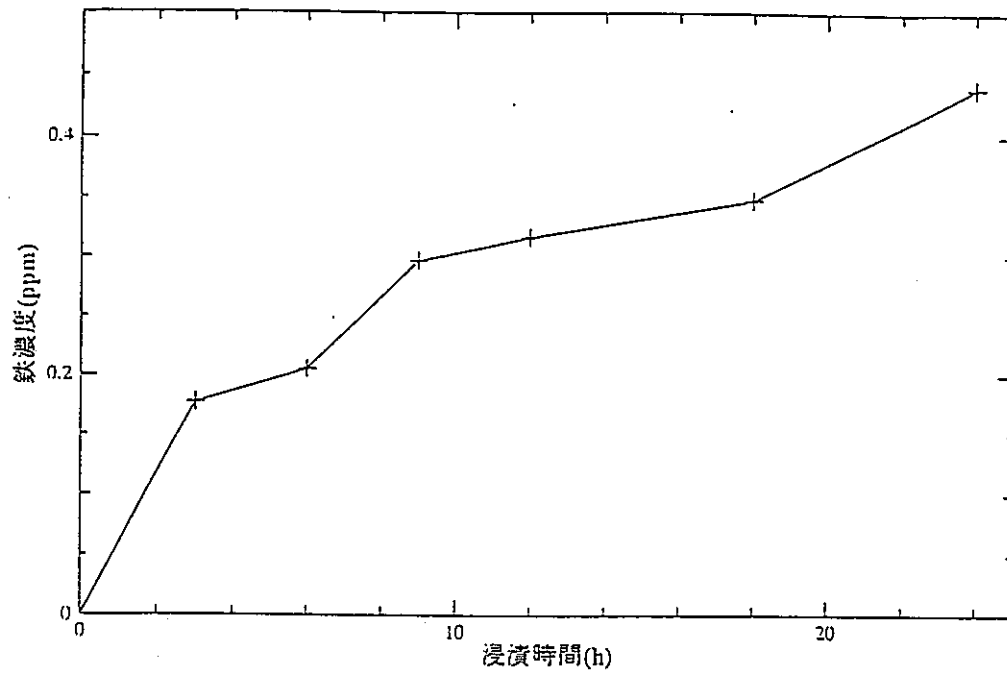


図 4.1: 溶液中の Fe 濃度と浸漬時間の関係

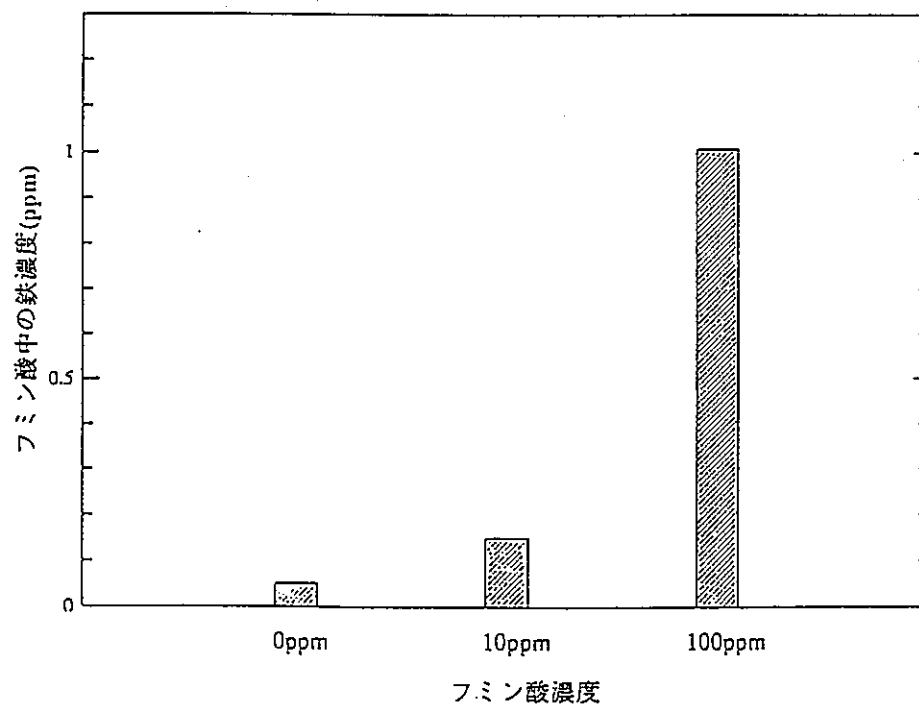


図 4.2: 溶液中の Fe 濃度とフミン酸濃度の関係

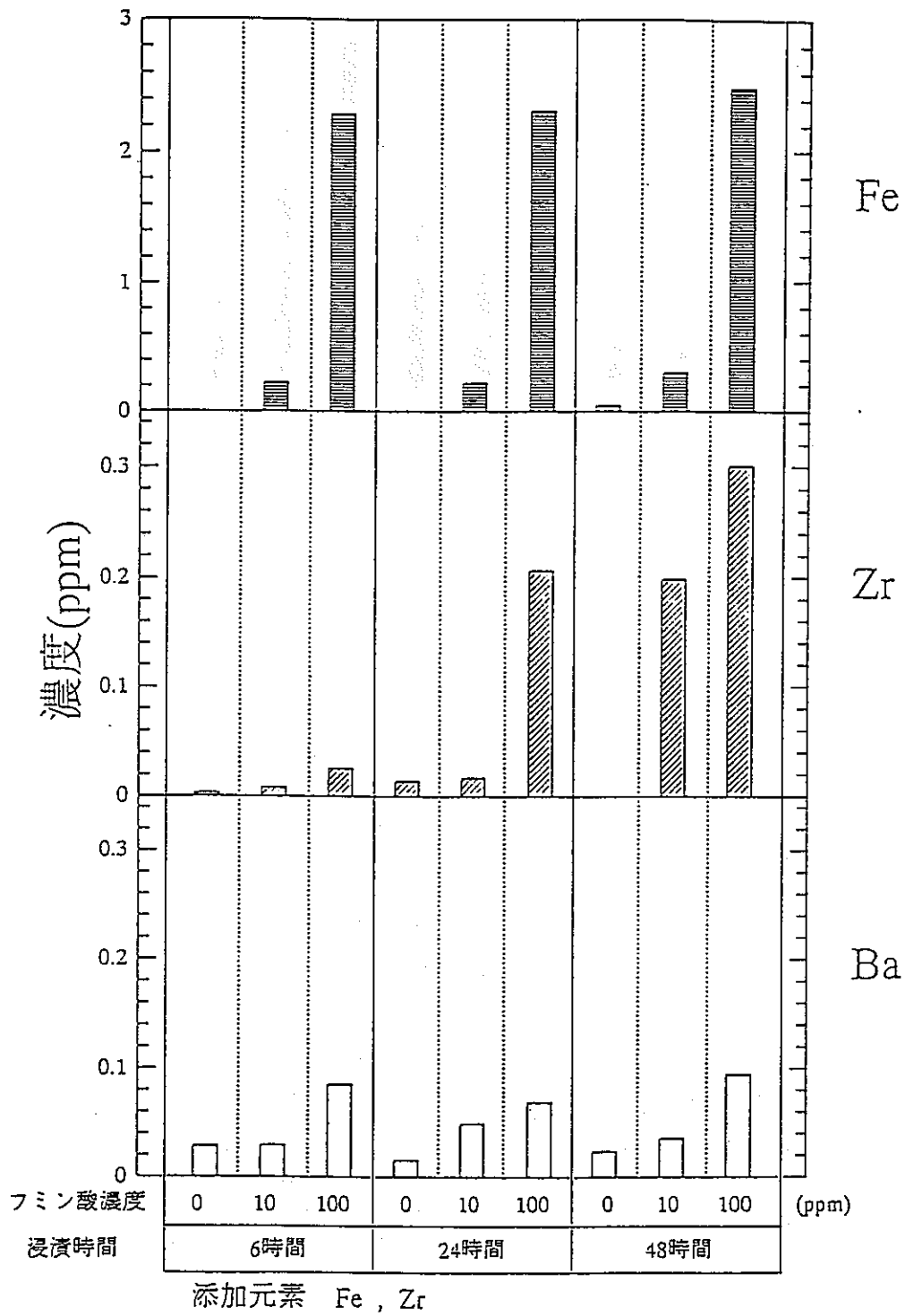


図 4.3: Fe,Zr を添加した試料を浸漬した溶液中の添加元素の濃度

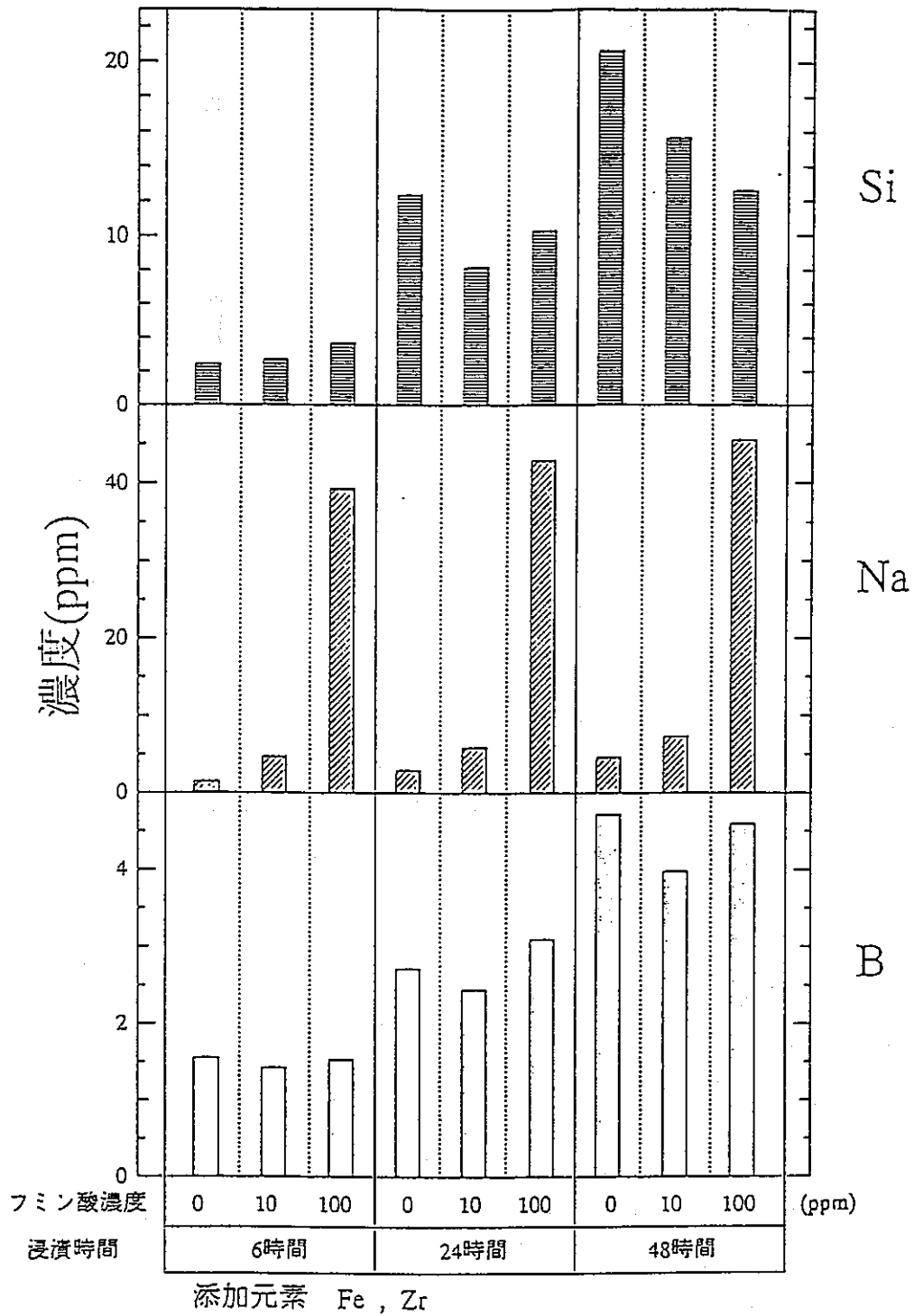


図 4.4: Fe,Zr を添加した試料を浸漬した溶液中のガラス骨格成分の元素の濃度

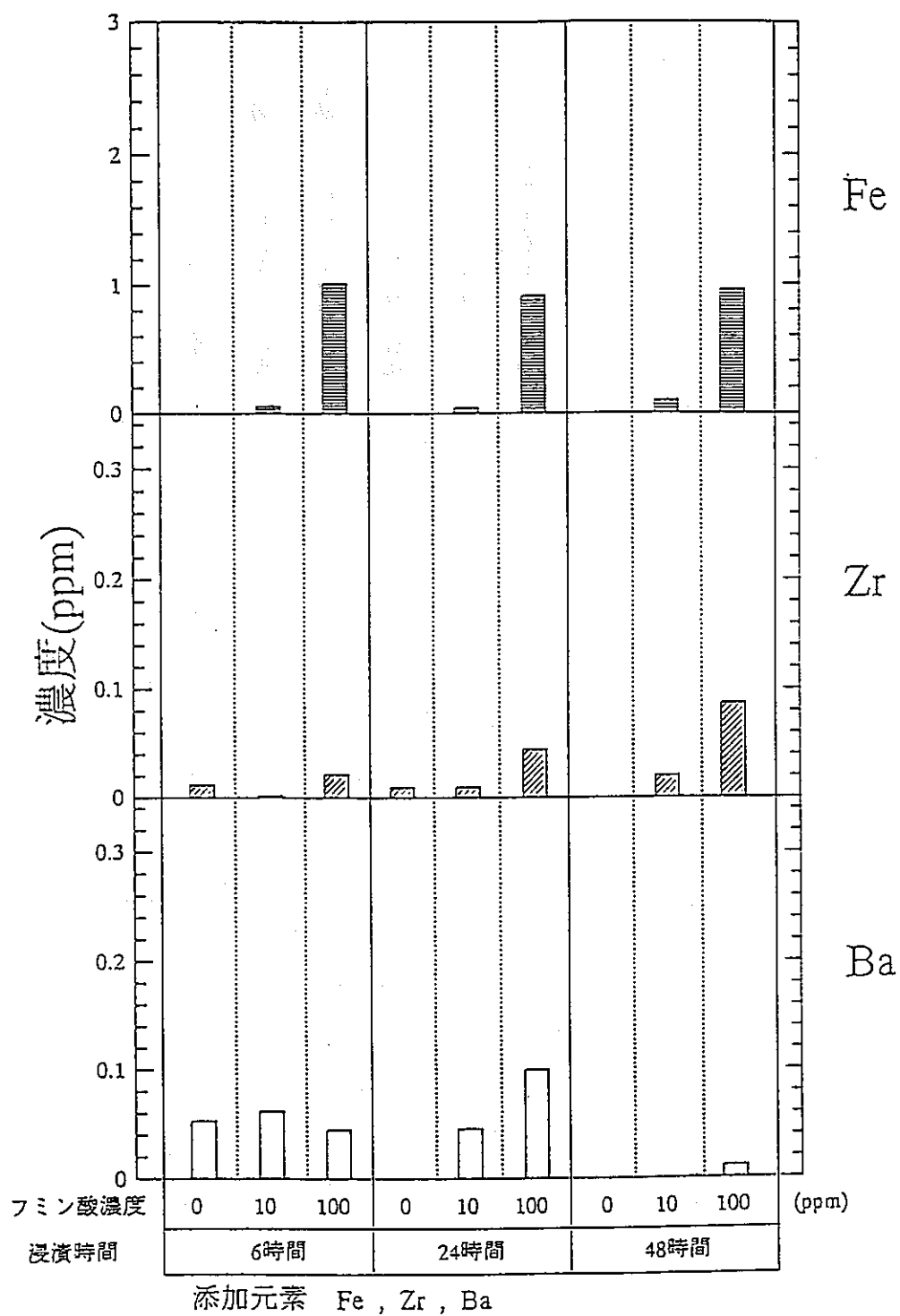


図 4.5: Fe,Zr,Ba を添加した試料を浸漬した溶液中の添加元素の濃度

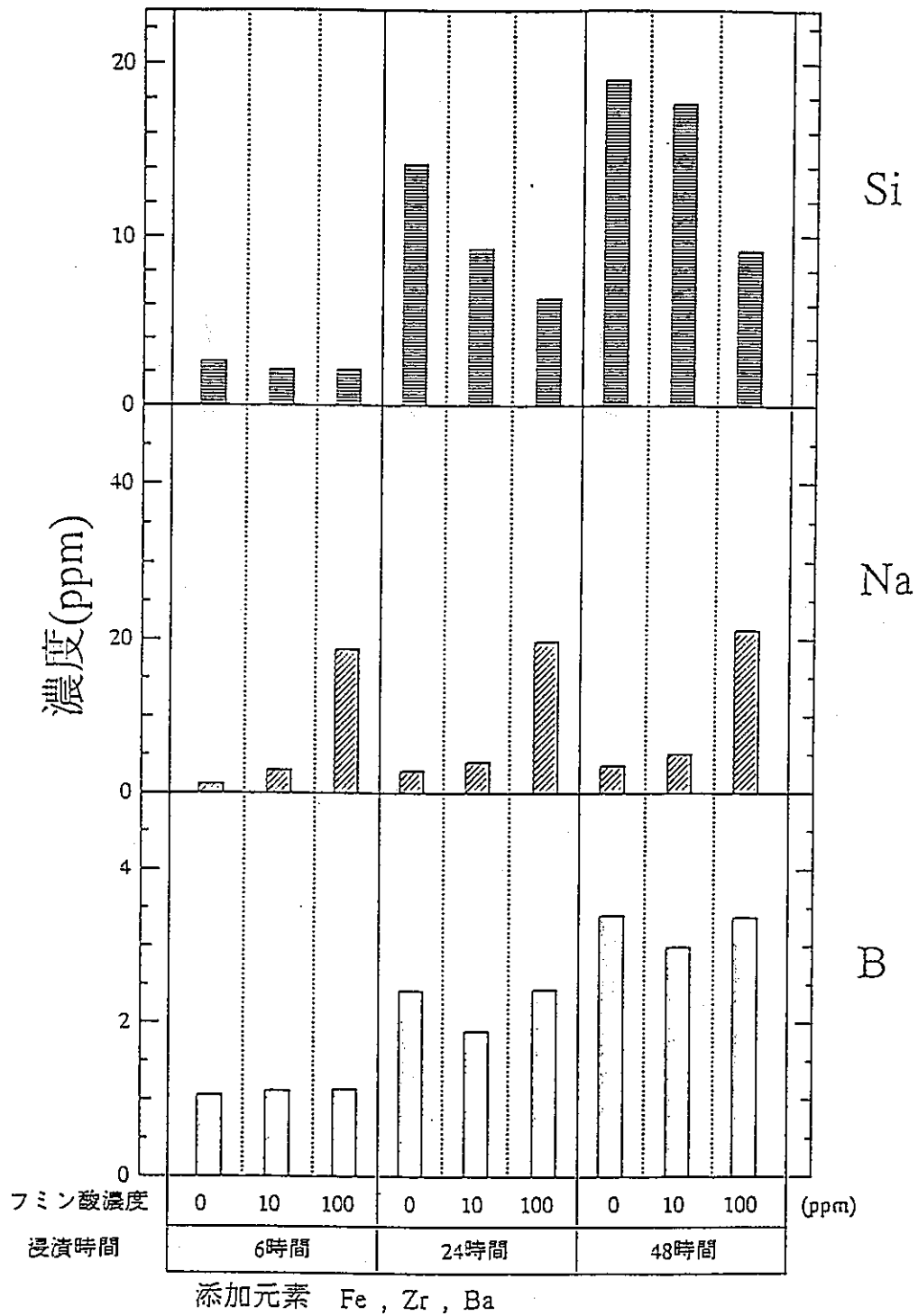


図 4.6: Fe,Zr,Ba を添加した試料を浸漬した溶液中のガラス骨格成分の元素の濃度

第5章

レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置による懸濁粒子の測定

堀場製作所製のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置 HORIBA LA-910 を用いて、ガラス試料を浸漬後の 10ppm と 100ppm フミン酸溶液の粒度分布を測定した。また、ガラスを浸漬していない 100ppm のフミン酸についても測定した。

5.1 測定原理

直径 D の単一粒子に光が入射した場合に、その粒子から観察される散乱光強度は、粒子の周長と入射光波長 λ との比で定義される粒径パラメータ α ($\alpha = \pi D/\lambda$) と粒子の屈折率 m とによって決まる。また、散乱光強度は、散乱角 θ に依存して変化する [6]。

試料粒子からの散乱光をディテクタで検出し、散乱光強度の角度分布値から粒度分布を計算する。

5.2 測定結果

粒度分布の測定結果を図 5.1~図 5.5 に示す。尚、測定したフミン酸は、

1. ガラスを浸漬していないもの 図 5.1

2. Fe 及び Zr を添加したガラス試料を 48 時間浸漬したもの 図 5.2 ,
図 5.3
3. Fe , Zr 及び Ba を添加したガラス試料を 48 時間浸漬したもの 図 5.4
, 図 5.5

の 3 種類である。

平均粒子径は、1 が $10.8\mu\text{m}$ 、2 は 10ppm の方が $21.9\mu\text{m}$ 、100ppm の方が $13.0\mu\text{m}$ 、3 は 10ppm の方が $40.2\mu\text{m}$ 、100ppm の方が $6.8\mu\text{m}$ であった。ガラスを浸漬させたフミン酸の方が大きい粒子が測定されたが、これは金属元素と錯体を形成しているためかと思われるが定かではない。また、3 は粒度の分布が 2 つに分かれているが、この原因も検討中である。

測定結果

メジアン径 : 9.248 μm 平均径 : 10.808 μm 標準偏差 : 7.860 μm
%粒子径 (10.0%) : 22.068 μm 粒子径% (0.100 μm) : 100.0%

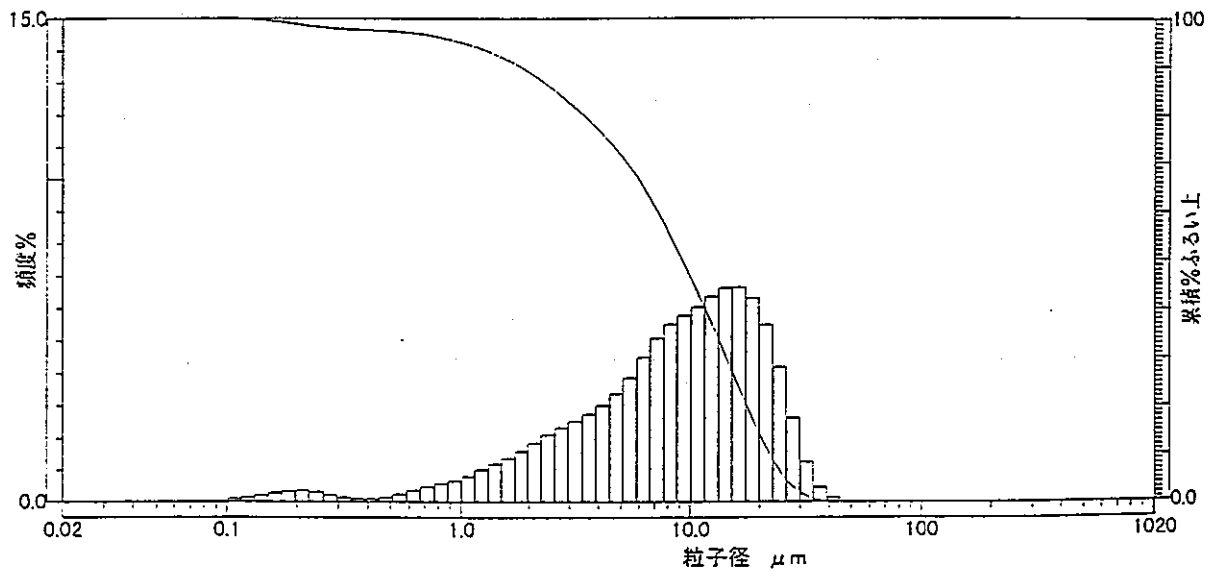


図 5.1: ガラスを浸漬していないフミン酸の粒度分布

測定結果

メジアン径 : 19.149 μm 平均径 : 21.861 μm 標準偏差 : 15.764 μm
%粒子径 (10.0%) : 43.214 μm 粒子径% (0.100 μm) : 100.0%

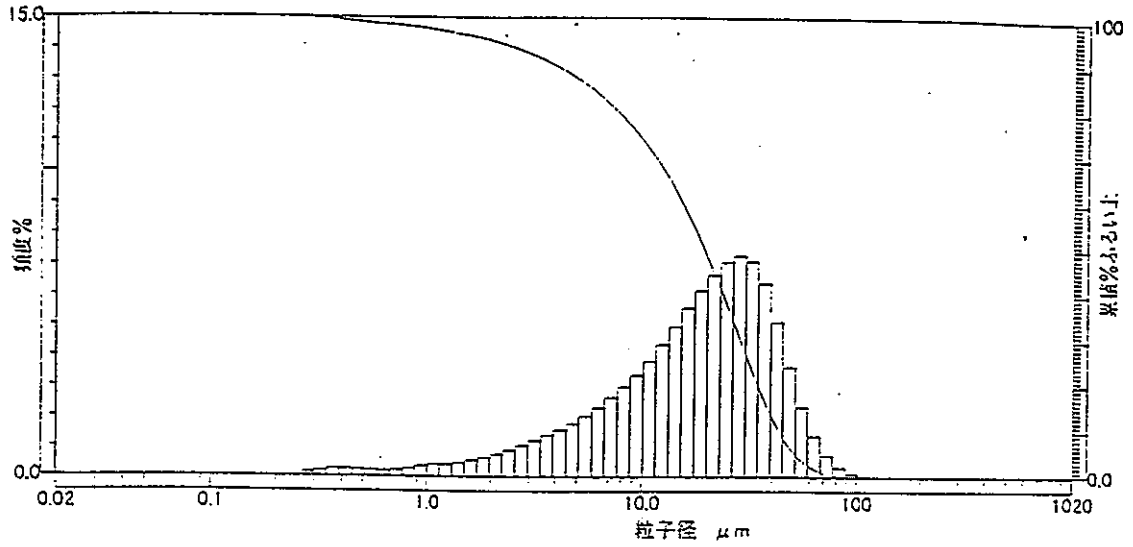


図 5.2: Fe,Zr を添加した試料を 48 時間浸漬した 10ppm のフミン酸の粒度分布

測定結果

メジアン径 : 12.449 μm 平均径 : 13.983 μm 標準偏差 : 8.733 μm
%粒子径 (10.0%) : 24.846 μm 粒子径% (0.100 μm) : 100.0%

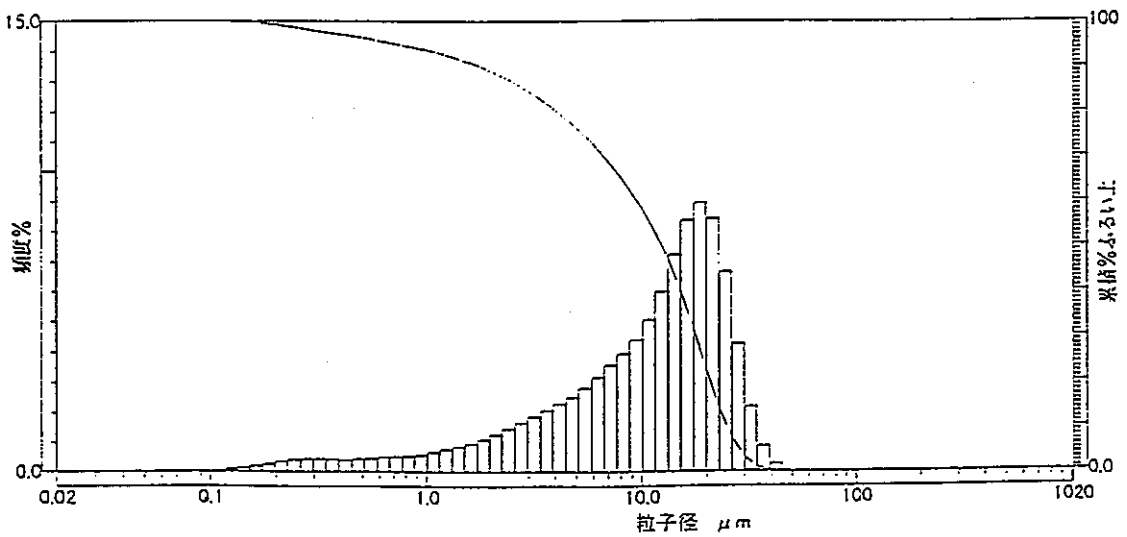


図 5.3: Fe,Zr を添加した試料を 48 時間浸漬した 100ppm のフミン酸の粒度分布

測定結果

メジアン径 : 42.117 μm 平均径 : 40.204 μm 標準偏差 : 32.185 μm
 %粒子径 (10.0%) : 73.045 μm 粒子径% (0.100 μm) : 100.0%

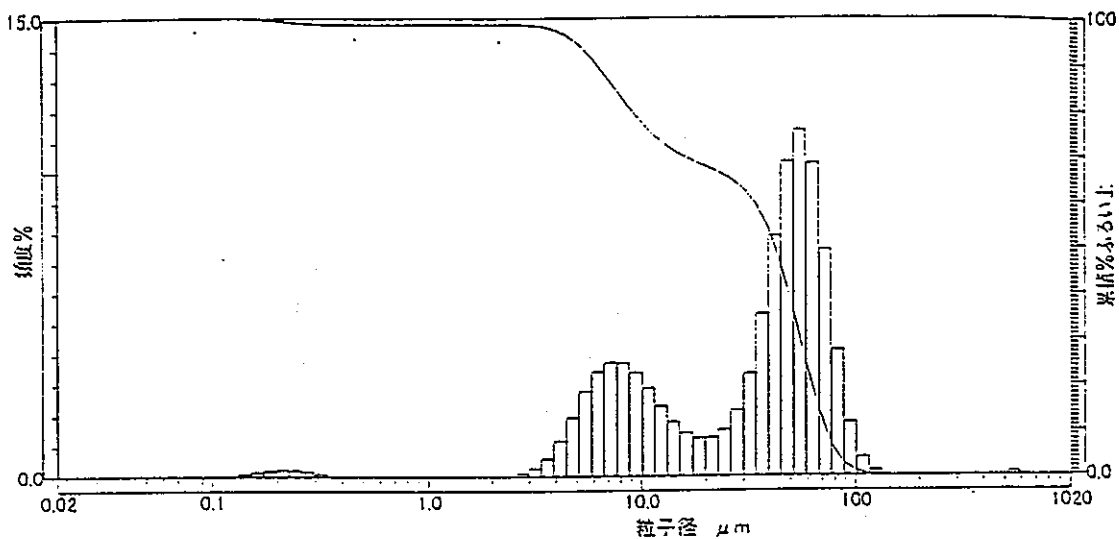


図 5.4: Fe,Zr,Ba を添加した試料を 48 時間浸漬した 10ppm のフミン酸の
 粒度分布

測定結果

メジアン径 : 6.980 μm 平均径 : 6.791 μm 標準偏差 : 3.588 μm
 %粒子径 (10.0%) : 11.229 μm 粒子径% (0.100 μm) : 100.0%

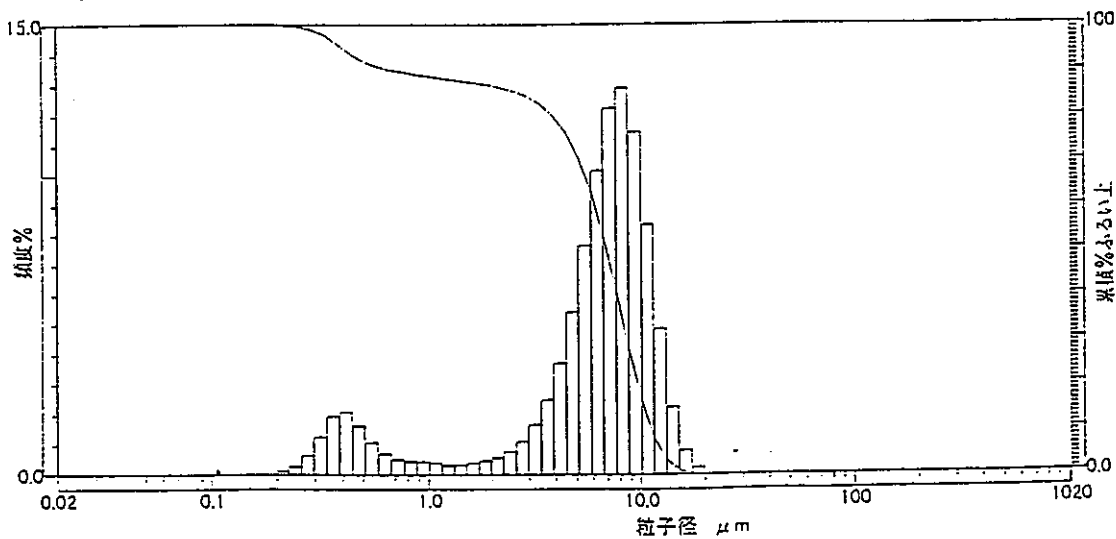


図 5.5: Fe,Zr,Ba を添加した試料を 48 時間浸漬した 100ppm のフミン酸
 の粒度分布

謝辞

本実験的研究が遂行できたのは、川寄 透(B4)と、浅原邦夫(M1)の両学生諸君、および高木郁二助教授、藤田治之助手、吉田紘二助手に負うところが誠に大きい。また、我々が特別に定めた成分と形状をもつガラス試料5種類を見事に作成して下さった日本電気ガラス(株)の稲田勝美、中村利夫、他の方々に大変感謝している。

浸出液中に生じているコロイド状物質の粒径分布を測定するための装置を準備していただきながら、まだそれについて満足できるデータを出し得ていない事が悔やまれる。この報告書提出後も引き続きこの測定について努力していきたいと考えている。

参考文献

- [1] J. C. Dran , J. Lombardi , M. C. Magonthier , J. C. Petit and L. Trorignon *Leaching of Borosilicate Glasses by Solution Containing Humic Acid : Behaviour of Metallic Elements*, Radiochimica Acta 58/59, 17-20, (1992).
- [2] 岩波理化学辞典 第4版, 岩波書店.
- [3] 岩生周一 他 粘土の辞典, 朝倉書店 (1985).
- [4] 中田靖広 京都大学原子核工学教室修士学位論文, (1994).
- [5] J. W. Mayer , E. Rimini *Ion Beam Handbook for Material Analysis*, ACADEMIC PRESS, (1977).
- [6] 堀場製作所 LA-910 Instruction Manual.