

本資料は 年 2001月 6. 6 付で登録区分、  
変更する。

[技術情報室]

# 低レベル放射性濃縮廃液中の<sup>129</sup>I測定法の確立 (アスファルト固化処理施設・工程試料の測定法)

1991年11月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001



## 低レベル放射性濃縮廃液中の<sup>129</sup>I測定法の確立

(アスファルト固化処理施設・工程試料の測定法)

実施責任者：落合健一\*  
報告者：近藤利幸\*，宮内賢二\*\*  
大箕英明\*\*\*，木村之彦\*\*\*

### 要旨

原子力発電に伴い生成する放射性ヨウ素溶液を正確に定量する方法としては、存在するヨウ素を還元剤で一度ヨウ素イオンに原子価調整する方法が一部で知られていた。

しかし、再処理施設等で検討したデータ、レポート等の文献がない状況であったが、アスファルト固化処理施設での低レベル放射性濃縮廃液処理の過程で揮発するヨウ素を正確に定量する方法の検討を実施した。

アスファルト固化処理施設の廃液中に存在する放射性ヨウ素は<sup>129</sup>Iのみであり、その存在形態は、ほとんどがヨウ素イオンであると考えられていた。しかし、最近ヨウ素イオンの他に相当量のヨウ素酸イオンが含まれていることが判った。<sup>(1)</sup>

そのため、従来行われていたヨウ素イオンに着目した分析法では、全放射性ヨウ素(<sup>129</sup>I)を評価するには十分ではなく、ヨウ素酸イオンも含めた分析法を確立する必要性が生じた。

本報は、特に廃液中のヨウ素酸イオンをヨウ素イオンに還元した後、酸化してヨウ素(I<sub>2</sub>)として四塩化炭素に抽出し回収することを目的として分析法を検討したものである。

その結果は、次の通りである。

アスファルト固化処理施設の廃液中の全ヨウ素量の約90%を回収することができ、分析変動率(1σ)が±10%以内で分析可能であり低レベル放射性濃縮廃液中の<sup>129</sup>I量の把握において有効な分析方法である。

\* 環境施設部 処理第1課  
\*\* 大洗工学センター 管理部 環境技術課  
\*\*\* 常陽産業

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
2. 試薬および装置 .....	2
2. 1 試 薬 .....	2
2. 2 装 置 .....	2
2. 3 試薬の調整方法 .....	2
3. 試験項目 .....	4
3. 1 還元率 ( $I O_3^- \rightarrow I^-$ ) の調査 .....	4
3. 1. 1 L-アスコルビン酸と亜硫酸ナトリウムの還元率の比較 .....	4
3. 1. 2 $N a N O_2$ 混入した時の還元への影響 .....	7
3. 1. 3 アスファルト模擬液による還元率調整 .....	9
3. 2 ヨウ素イオン酸化条件の検討 .....	10
3. 2. 1 酸化剤 ( $H_2O_2$ ) による $I_2$ への酸化率調査 .....	10
3. 2. 2 還元剤 (L-アスコルビン酸, $N a_2S O_3$ ) を使用した時の酸化剤の 適量調査 .....	12
3. 3 酸化剤 ( $H_2O_2$ ) による $I O_3^-$ への酸化、還元への影響調査 .....	14
3. 4 四塩化炭素抽出に伴う抽出率調査 .....	15
3. 5 一連の分析操作に於けるヨウ素回収率調査 .....	15
3. 5. 1 $N a I$ および $N a I O_3$ 単独液によるヨウ素回収率調査 .....	16
3. 5. 2 $N a N O_2$ を含む $N a I$ および $N a I O_3$ のヨウ素回収率調査 .....	17
3. 5. 3 実際の分析に即した形での分析法の試み .....	18
3. 5. 4 分液ロートを使用した模擬液中の $N a I$ , $N a I O_3$ 回収率調査 .....	20
3. 5. 5 ヨウ素分析法における現行法と改良法の回収率調査 .....	21
4. 試験結果のまとめ .....	24
5. 実廃液の分析結果 .....	26
6. 結 論 .....	29
7. 参考文献 .....	30

## 1. 緒 言

従来、再処理施設で発生する低放射性廃液中の<sup>129</sup>Iの測定は、廃液中に含まれるヨウ素イオン(I<sup>-</sup>)のみに着目し、試料に過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)を添加しI<sup>-</sup>をヨウ素(I<sub>2</sub>)に酸化して四塩化炭素に抽出し、亜硫酸ナリトウムで逆抽出してγ線スペクトル測定法により定量していた。従って、アスファルト固化処理施設の濃縮廃液にも同じ分析法を適用してきた。しかし、この分析法では試料中にヨウ素酸イオン(IO<sub>3</sub><sup>-</sup>)が含まれていると、この形態のヨウ素は測定されないことになる。そこで、この分析法を一部改良しH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>でI<sub>2</sub>に酸化させる前に試料中のIO<sub>3</sub><sup>-</sup>をI<sup>-</sup>に還元し、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>についても測定できるようにする。このために有効な還元剤による還元率、酸化剤による酸化率、四塩化炭素による抽出率等に関して検討し全ヨウ素を定量する方法を分析法として確立する。

## 2. 試薬および装置

### 2.1 試薬

- (1) ヨウ素酸ナトリウム : 関東化学(株) 試薬特級
- (2) ヨウ化ナトリウム : 柳島化学(株) 試薬特級
- (3) 亜硫酸ナトリウム : 純正化学(株) 試薬特級
- (4) L-アスコルビン酸 : 和光純薬工業(株) 試薬特級
- (4) 過酸化水素 : 純正化学(株) 試薬特級
- (6) 硝酸 : 関東化学(株) 試薬特級
- (7) 亜硝酸ナトリウム : 関東化学(株) 試薬特級
- (8) 硝酸ナトリウム : 純正化学(株) 試薬特級
- (9) 炭酸ナトリウム(無水) : 和光純薬工業(株) 試薬特級
- (10) リン酸水素二ナトリウム・1/2水 : 和光純薬工業(株) 試薬特級
- (11) 水酸化ナトリウム : 和光純薬工業(株) 試薬特級
- (12) ヨウ素イオン(I<sup>-</sup>) : 東亜電波工業(株) Standard Solution
- (13) イオン強度調整剤(ISA) : 東亜電波工業(株) ISA-CL用

### 2.2 装置

- (1) 陰イオンクロマト測定装置 : Dionex社 2000iシリーズ
- (2) イオン濃度計 : 東亜電波工業社 IM-5S型式
- (3) pHメーター : 堀場製作所 M-8S型式
- (4) 抽出器 : サイニクス社 GC-8型式
- (5) 上皿電子天秤 : メトラー社 PC-400型式
- (6) マルチスター : 井内社 M-3型式

### 2.3 試薬の調整方法

- (1) ヨウ素酸水溶液100ppmはNaIO<sub>3</sub> 113.14mgを少量の水で溶解した後、水を加えて 100mlに定量する。
- (2) ヨウ素水溶液100ppmはNaI 118.11mgを少量の水で溶解した後水を加えて 100mlに定量する。

- (3) L-アスコルビン酸 200 g / ℥ は L-アスコルビン酸 2 g をメスフラスコ (容量10mℓ) に取り、水を加えて10mℓに定量する。
- (4) 亜硫酸ナトリウム 200 g / ℥ は 亜硫酸ナトリウム 2 g をメスフラスコ (容量10mℓ) に取り、水を加えて10mℓに定量する。

### 3. 試験項目

#### 3.1 還元率 ( $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}^-$ ) の調査

##### 3.1.1 L-アスコルビン酸と亜硫酸ナトリウムの還元率の比較

$\text{NaIO}_3$  溶液の還元率測定は、L-アスコルビン酸と亜硫酸ナトリウムを使用して酸濃度、還元時間、還元剤濃度を変化させて行った。その時のイオン濃度 ( $\text{I}^-$ ) 測定方法としてイオン濃度計を使用した。

###### (1) 酸による影響

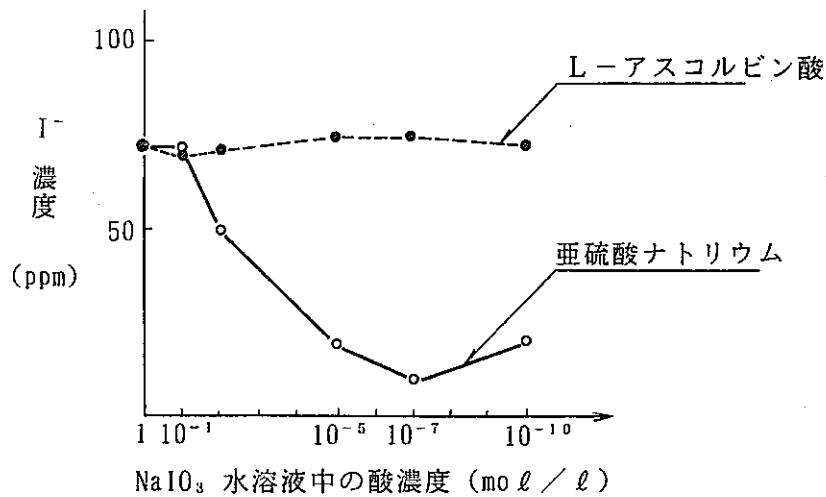
調整済の $\text{NaIO}_3$  溶液 (74ppm/ $\text{I}^-$ ) を 100ml ピーカに 50ml 採取後硝酸で酸濃度が 1 mol/l になるように酸調整を行い、亜硫酸ナトリウム (200 g/l) を 1 ml 添加して亜硫酸ナトリウムによる  $\text{I}^-$  の増加量を調べた。尚、他の酸濃度調整液 ( $10^{-1}$  mol/l,  $10^{-5}$  mol/l,  $10^{-7}$  mol/l,  $10^{-10}$  mol/l) についても同様の操作を行い、L-アスコルビン酸についても同様に実施した。

また、還元剤添加後の放置時間は分析マニュアル<sup>(2)</sup> に準じて 5 分程度とした。

上記(1)の結果を表 3-1 に示した。

表 3-1 還元に及ぼす  $\text{H}^+$  の影響  
(数値は  $\text{I}^-$  濃度 : ppm)

還元剤 \ 酸濃度 (mol/l)	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-5}$	$10^{-7}$	$10^{-10}$
亜硫酸ナトリウム	72	72	50	20	10	20
L-アスコルビン酸	72	70	71	74	75	72

図3-1 液中酸濃度と $I^-$ 検出量との関係

測定結果より、次のことが言える。

- ① 亜硫酸ナトリウムについては、酸濃度が高くなるほど還元速度が早い。
- ② L-アスコルビン酸については、酸濃度による還元率に大巾な変化は見られない。
- ③ 還元速度については、 $1 \sim 10^{-10} \text{ mol/l}$ の範囲でL-アスコルビン酸のほうが亜硫酸ナトリウムより強い。
- ④ 強酸性 ( $10^{-1} \text{ mol/l}$ 以下) では、亜硫酸ナトリウムとL-アスコルビン酸との還元力に有為な差は見られない。

#### (2) 還元時間による影響

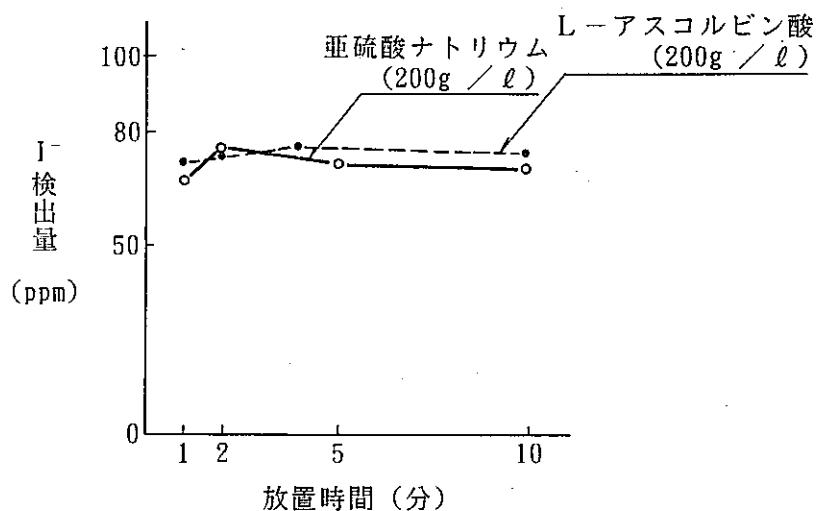
$\text{NaIO}_3$  溶液 (74ppm/ $I^-$ ) を100mlビーカに50mlづつ2個採取し、一方にL-アスコルビン酸 (200g/l) 1ml、他方に亜硫酸ナトリウム (200g/l) を1ml添加する。

添加後の放置時間 (1, 2, 5, 10分) 別の $I^-$ 量を測定した。溶液中の酸濃度はL-アスコルビン酸 $10^{-5} \text{ mol/l}$ 、亜硫酸ナトリウム $10^{-1} \text{ mol/l}$ で実施した。

測定結果を表3-2に示した。

表3-2 還元時間の影響  
(数値は $I^-$ 濃度: ppm)

還元剤	放置時間			
	1分	2分	5分	10分
L-アスコルビン酸 (200g/l)	72	74	76	75
亜硫酸ナトリウム (200g/l)	67	76	72	71

図3-2 還元時間とI<sup>-</sup>検出量との関係

測定結果より

- ① L-アスコルビン酸はほぼ1分で還元できる。
- ② 塩化ナトリウムは2分で還元できる。

以上のことから、還元時間はL-アスコルビン酸・塩化ナトリウムとともに大きな差がない。

### (3) 還元剤濃度による影響

$\text{NaIO}_3$ 溶液(74ppm/I<sup>-</sup>)を100mlビーカにそれぞれ50mlづつ採取し、酸濃度の調整を行った後、L-アスコルビン酸の濃度(50g/l, 200g/l)及び添加量を変えてL-アスコルビン酸によるI<sup>-</sup>の増加量を調べた。塩化ナトリウム(200g/l)についても実施した。

還元剤添加後の放置時間は5分とした。尚、 $\text{NaIO}_3$ 溶液の酸濃度としては塩化ナトリウム使用の場合は $10^{-1} \text{ mol/l}$ 、L-アスコルビン酸の場合は、 $10^{-5} \text{ mol/l}$ で実施した。

測定結果を表3-3に示した。

表 3-3 還元剤濃度による影響  
(数値は  $I^-$  濃度 : ppm)

還元剤	添加量 ( $m\ell$ )	$NaIO_3$ 溶液中の酸濃度	0.1	0.2	0.5	1.0	4.0	10.0
亜硫酸ナトリウム(200 g / ℓ)		$10^{-1} mol/l$	60	65	70	68	60	65
L-アスコルビン酸 (50 g / ℓ)		$10^{-5} mol/l$	18	40	55	72	75	75
L-アスコルビン酸(200 g / ℓ)			65	75	74	72	75	65

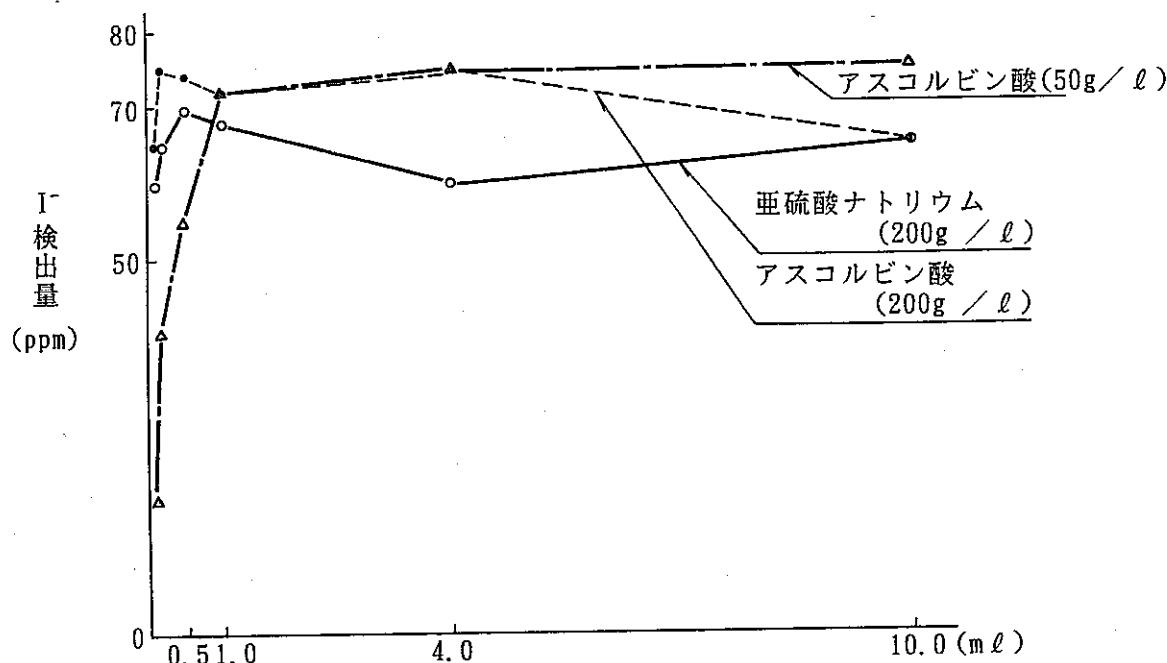


図 3-3 還元剤濃度（添加量）と還元量との関係

測定結果より

- ① 亜硫酸ナトリウム(200 g / ℓ)、L-アスコルビン酸(200 g / ℓ)とも  $0.5m\ell$  添加で  $IO_3^-$  量の90%が還元できる。更に、添加量を増しても還元率向上の効果はない。
- ② L-アスコルビン酸 (50 g / ℓ) では、 $1.0m\ell$  添加で  $IO_3^-$  量の90%以上が還元できる。

3.1.2  $NaNO_2$  混入した時の還元への影響

亜硝酸は酸化・還元の両作用を有する<sup>(3)</sup> ことから、亜硝酸ナトリウム ( $NaNO_2$ )

は酸性側で酸化剤、アルカリ側で還元剤として働くため、 $\text{IO}_3^-$  の還元率に影響を及ぼすことが予想されるので各条件 ( $\text{NaNO}_2$  濃度、還元剤濃度等) での還元力をイオン濃度計で検討した。

### (1) $\text{NaNO}_2$ 濃度による影響

$\text{NaIO}_3$  溶液 (74ppm/ $\text{I}^-$ ) を 8 個の 100ml 用ビーカに 50ml づつ採取し、 $\text{NaIO}_3$  溶液中の  $\text{NaNO}_2$  濃度を  $1 \text{ g/l}$ ,  $10 \text{ g/l}$ ,  $20 \text{ g/l}$  に調整した。その後硝酸で酸調整 ( $10^{-5} \text{ mol/l}$ ) を行い、その溶液に L-アスコルビン酸 ( $100 \text{ g/l}$ ) を 1ml 添加して L-アスコルビン酸還元による  $\text{I}^-$  測定を実施した。同様な操作方法で  $10^{-1} \text{ mol/l}$  に調整した  $\text{NaIO}_3$  溶液に亜硫酸ナトリウム ( $200 \text{ g/l}$ ) を 1ml 添加したものについても実施した。この際  $\text{IO}_3^-$  の還元に要する時間は前回と同様 5 分間とした。

測定結果を表 3-4 に示した。

表 3-4  $\text{NaNO}_2$  濃度による影響  
(数値は  $\text{I}^-$  濃度: ppm)

$\text{NaNO}_2$ 量 還元剤	0 g/l	1 g/l	10 g/l	20 g/l
L-アスコルビン酸	75	75	65	48
亜硫酸ナトリウム	70	70	3	3

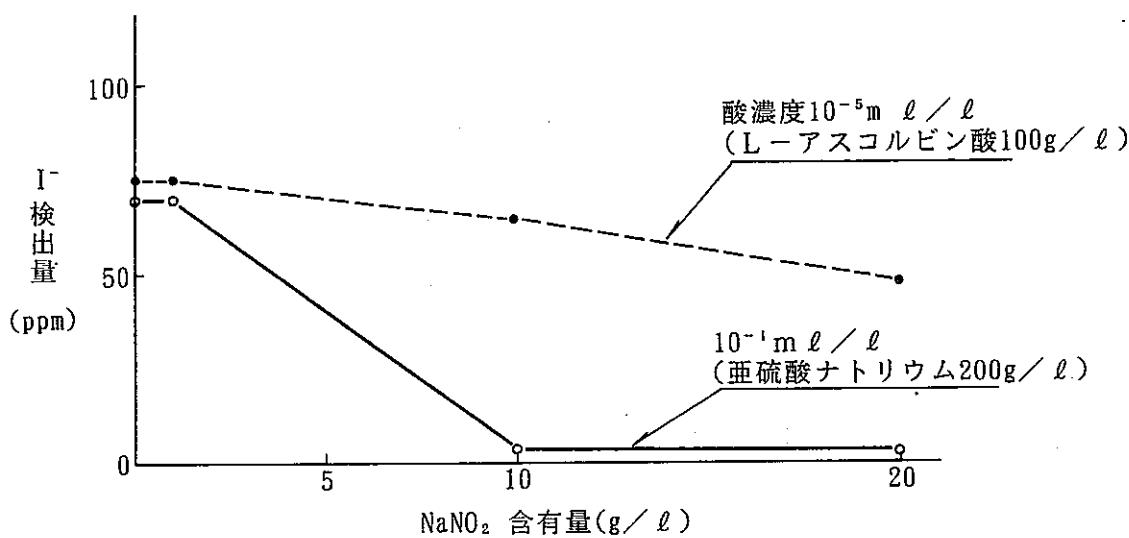
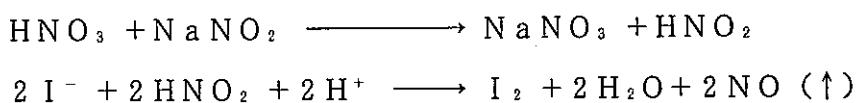


図 3-4  $\text{NaNO}_2$  混入における  $\text{I}^-$  の検出量

両還元剤ともNaNO<sub>2</sub>の混入により還元率の低下が見られる。特に亜硫酸ナトリウムではNaNO<sub>2</sub>が10g/l以上の混入になるとほとんどI<sup>-</sup>として測定できなくなる。L-アスコルビン酸については、NaNO<sub>2</sub>が20g/lの時I<sup>-</sup>の検出量はNaNO<sub>2</sub>を含まない時の約半分近くに減少してしまう。このように、亜硫酸ナトリウムとL-アスコルビン酸添加でI<sup>-</sup>検出量に差が出たのは、還元剤濃度による影響とは考えにくく、これは溶液の酸濃度によるもので、10<sup>-1</sup>mol/l(亜硫酸ナトリウム添加)が10<sup>-5</sup>mol/l(L-アスコルビン酸添加)よりI<sub>2</sub>を発生(以下の反応式参照)しI<sup>-</sup>として検出されない事を示す。



NaNO<sub>2</sub>がヨウ素液に含まれ、酸性側になったときNO<sub>x</sub>ガス及びI<sup>-</sup>はI<sub>2</sub>となり、そのためI<sup>-</sup>の検出量が下がる<sup>(4)</sup>。また亜硫酸ナトリウムはNaNO<sub>2</sub>共存下で効率良くIO<sub>3</sub><sup>-</sup>をI<sub>2</sub>に変えることもできる。

### 3.1.3 アスファルト模擬液による還元率調査

前回までの試験では、NaIO<sub>3</sub>溶液を使用しL-アスコルビン酸と亜硫酸ナトリウムの還元率を見てきたが今回はアスファルト模擬廃液を使用し実際にどれだけの還元率があるか検討した。

#### (1) 試薬

・ヨウ化ナトリウム	:	和光純薬工業(株) 試薬特級
・ヨウ素酸ナトリウム	:	関東化学(株) 試薬特級
・亜硝酸ナトリウム	:	関東化学(株) 試薬特級
・硝酸ナトリウム	:	純正化学(株) 試薬特級
・炭酸ナトリウム	:	和光純薬工業(株) 試薬特級
・リン酸水素二ナトリウム・12水	:	和光純薬工業(株) 試薬特級
・水酸化ナトリウム	:	和光純薬工業(株) 試薬特級

#### (2) 装置および器具

・イオン濃度計	:	東亜電波工業社製 IM-5S
・ヨウ素イオン電極	:	東亜電波工業社製 I-125
・比較電極	:	東亜電波工業社製 HS-305DS
・ビーカ	:	100 (ml)

- ・エッペンドルフピペット : 0.5~1.0 (ml)
- ・メスフラスコ : 1000 (ml)
- ・上皿電子天秤 : メトラー製 AK-160型

### (3) 模擬液の調整方法

上皿電子天秤を用いて  $\text{NaNO}_3$  260 g,  $\text{NaNO}_2$  20 g,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  50 g,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  20 g,  $\text{NaOH}$  50 g,  $\text{NaIO}_3$  1,1314 g (74ppm/I<sup>-</sup>)  $\text{NaI}$  1,1811 g (100ppm/I<sup>-</sup>) を秤量し、メスフラスコ (1000ml) に移す。水を900ml の位置まで入れ攪拌して溶解する。さらに水を加え標線に合わせる。この調整液を 100 ml用ビーカに50mlづつ採取してL-アスコルビン酸 200 g/lを添加してL-アスコルビン酸によるI<sup>-</sup>の検出量を調べた。亜硫酸ナトリウムについても同様に実施した。

### (4) 測定結果

調整した模擬液に還元剤(亜硫酸ナトリウム、L-アスコルビン酸)を添加し、5分程度攪拌後イオン濃度計で測定した。尚模擬液酸濃度は $10^{-3}\text{mol/l}$ であった。

#### ① L-アスコルビン酸の場合

全I<sup>-</sup>量(174ppm)に対し 1400ppmも検出されてしまったため、再度同操作で実施したが同様な結果となった。

#### ② 亜硫酸ナトリウム

I<sup>-</sup>として100ppm程度検出された。ここで  $\text{IO}_3^-$  は模擬液がアルカリ性のため I<sup>-</sup>に還元されにくく検出されていないと考えられる。

以上の結果及びこれまでの検討で還元剤L-アスコルビン酸によれば試料が酸性、アルカリ性を問わず  $\text{IO}_3^-$  の還元は行われる。亜硫酸ナトリウムを用いれば酸性溶液であれば強い還元力を示すことが分かった。また、模擬液中の  $\text{IO}_3^-$  についても還元可能であると考えられるがイオン濃度計による測定は出来なかった。尚、陰イオンクロマト装置による測定も実施したが、 $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  濃度ピークとI<sup>-</sup>および  $\text{IO}_3^-$  濃度ピークの分離状態が悪く測定出来なかった。

## 3.2 ヨウ素イオン酸化条件の検討

### 3.2.1 酸化剤(過酸化水素)によるI<sub>2</sub>への酸化率調査

$\text{NaI}$ 溶液(100ppm/I<sup>-</sup>),  $\text{NaIO}_3$ 溶液(74ppm/I<sup>-</sup>)を酸化剤(過酸化水素)でI<sub>2</sub>に酸化させるための過酸化水素の最適添加量を調べる。

(1) NaI 溶液 (100ppm / I<sup>-</sup>) に過酸化水素を添加した時の I<sub>2</sub> への酸化率調査

NaI 溶液 (100ppm / I<sup>-</sup>) を 100mL用ビーカに 50mLづつ 8 個採取し過酸化水素をそれぞれのビーカに添加し I<sup>-</sup> の減少率をイオン濃度計で測定する。この時の I<sup>-</sup> → I<sub>2</sub> の酸化時間はそれぞれ 5 分間とした。尚、NaI 溶液の酸濃度は 10<sup>-6</sup> mol / L 及び 10<sup>-1</sup> mol / L で実施した。

NaI 溶液 (10<sup>-1</sup> mol / L) に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加した時の測定結果を表 3-5 に示す。また、NaI 溶液 (10<sup>-6</sup> mol / L) に過酸化水素を添加したがイオン濃度計の測定値 (100ppm) に変化がなく (酸化反応が起こらず) I<sup>-</sup> のままであった。

表 3-5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加量における I<sup>-</sup> 検出量との関係  
(数値は I<sup>-</sup> 濃度 : ppm)

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 添加量 (mL)	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0	3.0
I <sup>-</sup> 濃度 (ppm)	100	22	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4

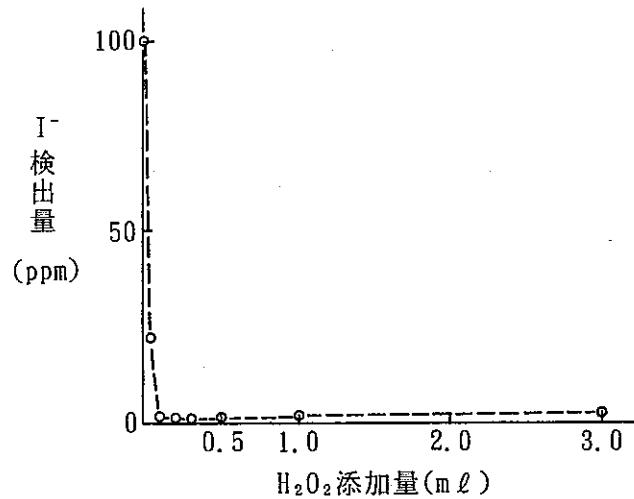


図 3-5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加量における I<sup>-</sup> の検出量と関係

測定結果より

- ① NaI 溶液中の酸濃度 10<sup>-6</sup> mol / L では酸化反応が起こらず強酸性領域 (10<sup>-1</sup> mol / L) で前図のような酸化 (I<sup>-</sup> → I<sub>2</sub>) 反応が起る。
- ② I<sup>-</sup> (100ppm) は過酸化水素 0.1mL 添加で 99% 以上の酸化反応が起る。

## 3.2.2 還元剤 (L-アスコルビン酸、亜硫酸ナトリウム) を使用した時の酸化剤の適量調査

$\text{IO}_3^-$  を測定する前処理として還元剤を使用し、 $\text{IO}_3^-$  を  $\text{I}^-$  へ還元後  $\text{I}^-$  を過酸化水素で  $\text{I}_2$  へ酸化させる。その時の還元剤添加量における酸化剤の余剰添加量の影響を調べる。 $\text{NaI}$  溶液 (100ppm/ $\text{I}^-$ ) での酸化では過酸化水素添加量0.1mlが、適量であるが、ここでは  $\text{IO}_3^-$  を還元 ( $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}^-$ )、酸化 ( $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$ ) してその最適量を調べた。

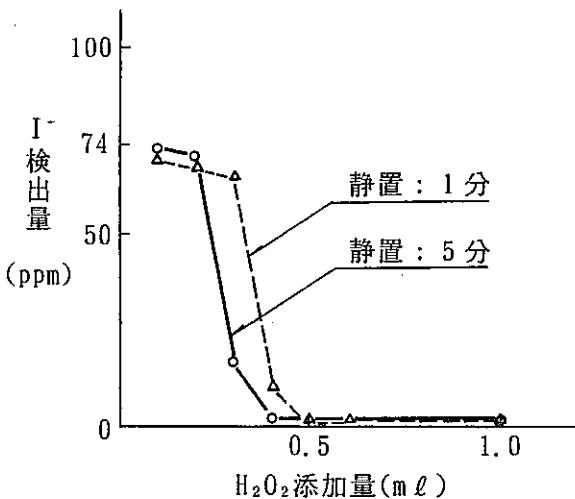
## (1) 操作 (A) (還元剤: L-アスコルビン酸)

$\text{NaIO}_3$  溶液 (74ppm/ $\text{I}^-$ ) を 100ml ピーカに 50ml づつ採取し、L-アスコルビン酸 (200g/l) 0.1ml 添加して  $\text{I}^-$  へ還元後、酸調整 ( $10^{-1}\text{mol/l}$ ) を行い過酸化水素を添加し  $\text{I}_2$  に酸化して  $\text{I}^-$  の減少量から過酸化水素の添加量を調べた。

測定結果を表 3-6 に示した。

表 3-6 L-アスコルビン酸還元後の  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加による  $\text{I}^-$  検出量結果  
(数値は  $\text{I}^-$  濃度: ppm)

$\text{H}_2\text{O}_2$ 添加量 (ml)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	1.0
静置時間 (分)							
1	70	69	66	10	1.0	0.5	0.5
5	73	72	17	2.0	0.6	0.5	0.5

図 3-6 L-アスコルビン酸還元後 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加による I<sup>-</sup> 検出量

## 測定結果より

NaIO<sub>3</sub> (74 ppm / I<sup>-</sup>) を還元し過酸化水素で酸化する場合の添加量は、静置時間 1 分であれば添加量 0.5 ml 以上必要である。静置時間 5 分の場合は添加量 0.5 ml で十分である。分析操作面からは過酸化水素 0.5 ml 静置時間 5 分が良いと考えられる。

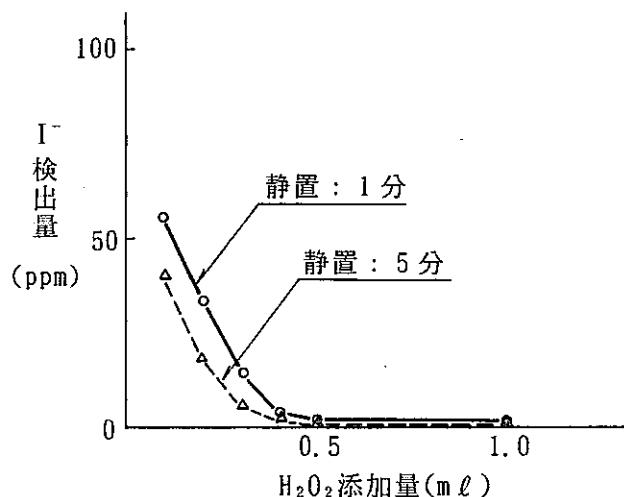
## (2) 操作 (B) (還元剤: 亜硫酸ナトリウム)

NaIO<sub>3</sub> 溶液 (74 ppm / I<sup>-</sup>) を 100 ml ビーカに 50 ml づつ採取し、酸濃度調整 ( $10^{-1}$  mol / l) を行い還元剤の亜硫酸ナトリウム (200 g / l) を 0.2 ml 添加して、I<sup>-</sup> へ還元後過酸化水素を添加し I<sub>2</sub> に酸化して I<sup>-</sup> の減少量から過酸化水素の添加量を調べた。

測定結果を表 3-7 に示した。

表 3-7 亜硫酸ナトリウム還元後の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加による I<sup>-</sup> 検出量結果  
(数値は I<sup>-</sup> 濃度: ppm)

静置時間 (分) \ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 添加量 (ml)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.8
1	56	33	14	4	1.0	0.6
5	40	18	6	1.5	0.7	0.6

図3-7 亜硫酸ナトリウム還元後の $\text{H}_2\text{O}_2$ 添加による $\text{I}^-$ 検出量

測定結果より

$\text{NaIO}_3$  ( $74\text{ppm}/\text{I}^-$ ) を亜硫酸ナトリウム ( $200\text{g}/\ell$ ) で還元し過酸化水素で酸化する場合の過酸化水素の添加量は、静置時間1分であれば添加量として  $0.5\text{ml}$  以上必要であり静置時間5分であれば  $0.5\text{ml}$  の添加量で十分である。分析操作の面からL-アスコルビン酸同様、静置時間5分、過酸化水素添加量  $0.5\text{ml}$  が最適量である。

### 3.3 酸化剤による $\text{IO}_3^-$ への酸化、還元への影響調査

過酸化水素は反応する相手によって酸化または還元性を示す<sup>(3)</sup> ことから、 $\text{IO}_3^-$ に対する影響を調査した。

$\text{NaIO}_3$  溶液 ( $74\text{ppm}/\text{I}^-$ ) を硝酸で強酸性 ( $10^{-1}\text{ mol}/\ell$ ) にし過酸化水素を加えて  $\text{I}^-$  量を測定した。

同様にアルカリ側 ( $10^{-10}\text{mol}/\ell$ ) でも実施した。

測定結果を表3-8に示した。

表3-8 酸及びアルカリ側での $\text{H}_2\text{O}_2$ の酸化還元結果

$\text{H}_2\text{O}_2$ 添加量		0.1~5.0 ml	
酸濃度	$10^{-1}\text{ mol}/\ell$	$10^{-10}\text{mol}/\ell$	
$\text{I}^-$ としての 検出量	$< 0.1\text{ppm}$	$< 0.1\text{ppm}$	

## 測定結果より

過酸化水素は、今までの試験において酸性側で酸化剤として働くことが確認されているため、ここで還元剤として作用して  $\text{IO}_3 \rightarrow \text{I}^-$  となることは考えられず、測定結果からもそのように判断できる。

またアルカリ側で、もし還元剤として働くならば  $\text{IO}_3 \rightarrow \text{I}^-$  となり  $\text{I}^-$  として検出されるが、測定結果より検出されていないので過酸化水素は  $\text{IO}_3$  の酸化・還元による影響はないと思われる。

3.4 四塩化炭素 ( $\text{CCl}_4$ ) 抽出に伴う抽出率調査

前項3.3で、過酸化水素の酸化率 ( $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$ ) 調査を行い、ほぼ  $\text{I}_2$  の状態に酸化出来ることが確認できた。

ここでは、 $\text{I}_2$  に酸化したヨウ素が四塩化炭素でどの程度抽出されるか調査を行う。

$\text{NaI}$  溶液 (100ppm/ $\text{I}^-$ ) を過酸化水素で  $\text{I}_2$  の状態とし、四塩化炭素に抽出される。その後、抽出の終った水溶液の測定を行い水溶液中のヨウ素量の測定を実施した。尚測定は5回行った。

測定結果は表3-9に示した。

表3-9 四塩化炭素による  $\text{I}_2$  の抽出量測定結果  
(数値は  $\text{I}^-$  濃度: ppm)

測定回数	1	2	3	4	5
水溶液中の $\text{I}^-$ 量	1.0	1.3	1.3	1.4	1.2

## 測定結果より

四塩化炭素に  $\text{I}^-$  は  $\text{I}_2$  の状態でほぼ抽出 (98%程度) されていると言える。

## 3.5 一連の分析操作におけるヨウ素回収率調査

前項までは、ヨウ素分析におけるL-アスコルビン酸、亜硫酸ナトリウムの還元率の最適条件について調査した。(酸化剤についても同様実施) ここではその結果をもとに、模擬液中のヨウ素抽出操作をする前の ( $\text{NaI}$ ,  $\text{NaIO}_3$ ) 単独溶液及び廃液中の含有塩であり、酸化剤(酸性側)として作用する  $\text{NaNO}_2$  の影響もヨウ素 ( $\text{I}^-$ ) 回収率に影響を及ぼす

と考えられることから、(NaI + NaNO<sub>2</sub>, NaIO<sub>3</sub> + NaNO<sub>2</sub>) 混合溶液についてもヨウ素回収率の予備試験を行う。

### 3.5.1 NaI および NaIO<sub>3</sub> 単独液によるヨウ素回収率調査

#### 操作方法

NaIO<sub>3</sub> (350ppm/I<sup>-</sup>) 10mlを還元剤(L-アスコルビン酸、亜硫酸ナトリウム)でI<sup>-</sup>に還元し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>でI<sub>2</sub>に酸化させ四塩化炭素でI<sub>2</sub>を抽出し、亜硫酸ナトリウムで逆抽出したI<sup>-</sup>量の回収率を調べる。またNaI (460ppm/I<sup>-</sup>)についても同様な検討を行う。抽出容器は分液ロートを使用した。

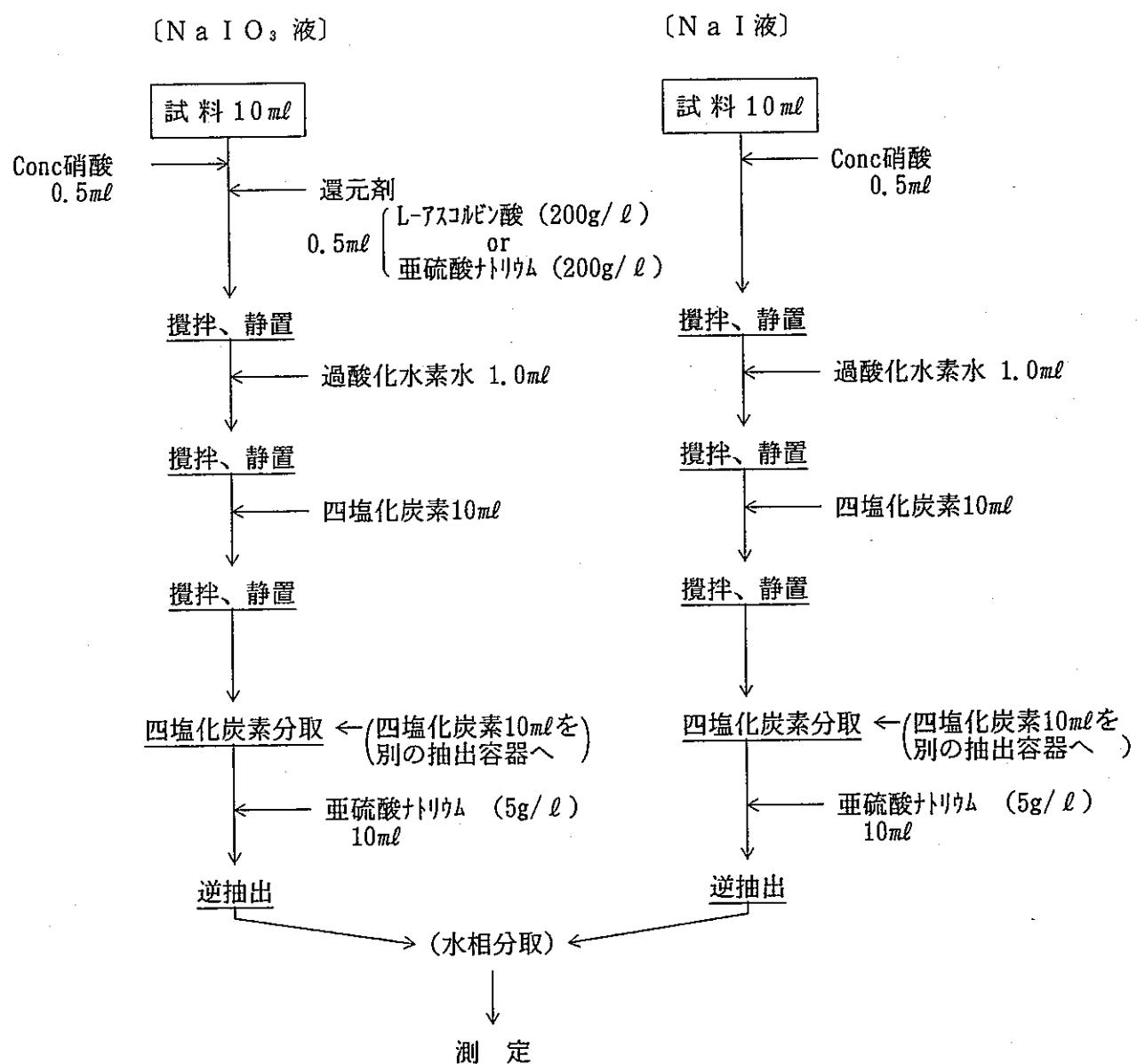


図3-8 ヨウ素回収率調査に伴う分析操作フロー図

測定結果は表3-10に示した。

表3-10 NaI及びNaIO<sub>3</sub>単独液によるヨウ素回収結果  
(数値は I<sup>-</sup>濃度: ppm)

試料	還元剤	測定値	補正值*	平均回収率(%)
NaI (460ppm/I <sup>-</sup> )	—	80	400	87.0
		82	410	
		78	390	
		79	395	
		81	405	
NaIO <sub>3</sub> (350ppm/I <sup>-</sup> )	L-アスコルビン酸 (200g/l)	63	315	86.3
		60	300	
		58	290	
		61	305	
		60	300	
	亜硫酸ナトリウム (200g/l)	60	300	88.0
		62	310	
		61	305	
		61	305	
		64	320	

\*補正值：試料を5倍稀釀し測定したので測定値に5倍し補正を行った。

- ① NaIO<sub>3</sub> (350ppm/I<sup>-</sup>) の回収率で、L-アスコルビン酸の場合86.3%亜硫酸ナトリウムで88.0%、NaI (460ppm/I<sup>-</sup>) で87.0%となりほぼ同等の回収率である。
- ② 還元剤 (L-アスコルビン酸、亜硫酸ナトリウム) では回収率に変化はなかった。

### 3.5.2 NaNO<sub>3</sub>を含むNaIおよびNaIO<sub>3</sub>のヨウ素回収率調査

NaNO<sub>3</sub>がNaI及びNaIO<sub>3</sub>の回収率にどう影響するか、NaI, NaIO<sub>3</sub>それぞれについて回収率を比較する。また還元剤 (L-アスコルビン酸、亜硫酸ナトリウム)での比較も行う。

#### 操作方法

試料10mlを採取し、硝酸添加後還元剤を加え酸化剤でI<sup>-</sup>をI<sub>2</sub>にし、四塩化炭素に抽出して亜硫酸ナトリウムで逆抽出し測定する。

ここで問題になるのが前項でも触れたように、ヨウ素液中にNaNO<sub>3</sub>が含まれていると試料を酸性側にした時、ヨウ素がNO<sub>x</sub>ガスに混じり一部I<sub>2</sub>ガスとなって揮散してしまうことも考えられる。そこで、抽出容器は密封性の良いものを使用する必要がある。ここでは、密封性にすぐれている点で前回抽出容器として使用した分液ロートを使用する。

測定結果を表3-11に示した。

表3-11 NaNO<sub>2</sub>を含んだ時のI<sup>-</sup>及びIO<sub>3</sub><sup>-</sup>の測定結果

試料	I <sup>-</sup> 濃度(ppm)	還元剤	補正值(ppm)	平均回収率(%)
NaI + NaNO <sub>2</sub>	460	—	375 380 380 368 370	81.4
NaIO <sub>3</sub> + NaNO <sub>2</sub>	350	L-アスコルビン酸 (200g/l)	268 275 270 270 272	77.4
		Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (200g/l)	275 255 266 260 270	75.8

- ① L-アスコルビン酸、亜硫酸ナトリウムのどちらの還元剤を使用してもI<sup>-</sup>量の回収率は、ほぼ同じである。
- ② NaI + NaNO<sub>2</sub> 及び NaIO<sub>3</sub> + NaNO<sub>2</sub> 混合液はNaI, NaIO<sub>3</sub>単独液よりもI<sup>-</sup>量の回収率で5~10%程度低下する。

### 3.5.3 実際の分析に即した形での分析法の試み

前項までは、ヨウ素液(NaI, NaIO<sub>3</sub>)10mlを密封性の良い分液ロート(容量50ml)を使用して抽出操作を実施したが、今回からは、実際にアスファルト模擬廃液を使い液中のNaIO<sub>3</sub>の回収率を調べる。また、抽出容器は現在の分析で使用しているポリエチレン製棒状瓶(容量20ml)を使用した。

#### (1) 模擬液の作成方法

上皿電子天秤を用いて、NaNO<sub>3</sub> 260g, NaNO<sub>2</sub> 20g, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 50g, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O 20g, NaOH 50g, NaIO<sub>3</sub> 1,1314g(74ppm/I<sup>-</sup>)を秤量しメスフラスコ(1000ml)に移す。水を900mlの位置まで入れ攪拌して溶解する。さらに水を加え標線に合わせる。

#### (2) 操作方法

模擬液3mlをサンプリングし、硝酸で強酸性にし還元剤(L-アスコルビン酸、亜硫酸ナトリウム)を添加後、過酸化水素でI<sup>-</sup>をI<sub>2</sub>に酸化し四塩化炭素で抽出、亜

硫酸ナトリウムで逆抽出して  $I^-$  量の回収率を調査する。ここで試料の酸性化は硝酸 (1+1) 1mlと2mlの2通りを実施した。

測定結果を表3-12、表3-13に示した。

表3-12 硝酸(1+1) 1.0ml添加した時の  $I^-$  測定結果

ヨウ素形態	還元剤	測定値(ppm)	平均回収率(%)	標準偏差
NaIO <sub>3</sub> (74ppm/ $I^-$ )	L-アスコルビン酸 (200g/l)	37.5 12 20	31.3	13.04
	亜硫酸ナトリウム (200g/l)	23 19 27	31.1	4.0

表3-13 硝酸(1+1) 2.0ml添加した時の  $I^-$  測定結果

ヨウ素形態	還元剤	測定値(ppm)	平均回収率(%)	標準偏差
NaIO <sub>3</sub> (74ppm/ $I^-$ )	L-アスコルビン酸 (200g/l)	27 27 30	37.8	1.73
	亜硫酸ナトリウム (200g/l)	23 30 28	36.5	1.41

- ① 硝酸(1+1) 1ml添加では、L-アスコルビン酸と亜硫酸ナトリウム還元における平均回収率は、L-アスコルビン酸31.3%、亜硫酸ナトリウム31.1%で、両還元剤とも回収率に差は見られなかった。
- ② 試料の酸濃度は、1N程度の強酸性にするのが今までの種々の試験より良いとされている。しかし、硝酸(1+1) 1mlでは実廃液の場合、 $10^{-9}$  mol/l程度で硝酸の添加量が不足しているため倍量加えた。その結果、回収率で5%程度の増加が認められた。しかし、この場合も還元剤による回収に大きな差はなかった。
- ③ 回収率を見ると、前回の予備試験の時(分液ロート使用)より回収率で50%程度低下した。原因として、ガス状の  $I_2$  が容器外へ揮散してしまい四塩化炭素に抽出され

ないため、回収率が低下したと考えられる。従って、この点に関する対策が必要である。

- (各種) ガスの発生について

硝酸添加の際に炭酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、ヨウ素酸ナトリウムが存在するため各種のガスが発生し、この際にヨウ素化合物も一部分解しヨウ素ガスとなって発生する。<sup>(4)</sup>

- 抽出容器について

回収率を上げるためにには、ガス状の  $I_2$  を容器外へ揮散させることなく四塩化炭素へ抽出させなければならない。ここで問題になるのが、現在使用している抽出容器である。現在の抽出容器は、密封性が悪く容量 (20ml) が小さいため容器内に発生した各種ガスにより、容器内にかなりの圧力がかかり栓をしてもたびたび栓が飛び、また、テープをまいてみたが完全な密封は出来なかった。従って、現在使用している抽出容器は実廃液中のヨウ素抽出には不適である。そこで、今の抽出容器(ポリエチレン製)にかわるものとして、いろいろ使用してみたが前回予備試験で使用した分液ロート(容量50ml)が密封性、容量、分析操作面で良いことがわかった。

### 3.5.4 分液ロートを使用した模擬液中の $NaI$ , $NaIO_3$ 回収率調査

模擬液中の  $NaI$ ,  $NaIO_3$  の分析回収率は、化学形態の違いから  $I^-$  の回収率が異なることが予想される。そこで、 $NaI$ ,  $NaIO_3$  それぞれについて分析操作を行い比較する。また、還元剤(L-アスコルビン酸、亜硫酸ナトリウム)による回収率も比較する。

#### 操作方法

模擬液で  $NaI$  ( $100\text{ppm}/I^-$ ),  $NaIO_3$  ( $74\text{ppm}/I^-$ ) をそれぞれのヨウ素液に調整する。

最初に、試料 3 ml を分液ロートに採取し、硝酸で強酸性にし還元剤(L-アスコルビン酸、亜硫酸ナトリウム)を添加後過酸化水素で  $I^-$  を  $I_2$  に酸化、四塩化炭素で抽出、亜硫酸ナトリウムで逆抽出して  $I^-$  量の回収率を調査した。

測定結果を表 3-14 に示した。

表3-14 模擬液中のNaI, NaIO<sub>3</sub>回収量測定結果  
(数値はI<sup>-</sup>濃度: ppm)

		試料の測定			
還元剤		L-アスコルビン酸(200g/l)		亜硫酸ナトリウム(200g/l)	
ヨウ素の形態		NaI (100/I <sup>-</sup> )	NaIO <sub>3</sub> (74/I <sup>-</sup> )	NaI (100/I <sup>-</sup> )	NaIO <sub>3</sub> (74/I <sup>-</sup> )
測定回数	1	98	55	97.5	65
	2	88	60	96	61
	3	97.5	65	99	62.5
	4	90	58	90	60
	5	98.5	65	97	64
平均値		94.4	60.6	95.9	62.5
(最大)-(最小)		10.5	10.0	9.0	5.0
標準偏差		4.99	4.39	3.47	2.06
変動係数CV (%)		5.29	7.25	3.62	3.29
回収率 (%)		94.4	81.9	95.9	84.5

### ① L-アスコルビン酸を使用した時

NaIについては回収率94.4%、変動率5.29%である。

NaIO<sub>3</sub>については回収率81.9%、変動率7.25%である。

### ② 亜硫酸ナトリウムを使用した時

NaIについては回収率95.9%、変動率3.62%である。

NaIO<sub>3</sub>については回収率84.5%、変動率3.29%である。

以上の結果より、L-アスコルビン酸の方が亜硫酸ナトリウムより標準偏差、変動率で若干劣るものの、回収率においては両還元剤に大きな差は見られない。

故に現在の分析で使用している亜硫酸ナトリウムを還元剤として使用する。その理由としては、現在使用している実績がある。分析試薬として使用するための調整が容易である。

### 3.5.5 ヨウ素分析法における現行法と改良法の回収率調査

模擬試料でNaI及びNaIO<sub>3</sub>を混合させたヨウ素液を作成し、④現行法（抽出容器：ポリエチレン製棒状瓶）、⑤現行法（抽出容器：分液ロート）、⑥改良法（抽出容器：分液ロート、還元剤亜硫酸ナトリウム）での分析操作を行い各分析操作におけるNaI及び

$\text{NaIO}_3$  のトータルヨウ素量の回収率調査を行う。

分析操作④に関しては現在実施している分析法に従い実施した<sup>(2)</sup>。

⑤については分析マニュアル通り実施し、抽出容器については分液ロートで行った。

⑥は現在検討している分析法を改良した方法で実施した。

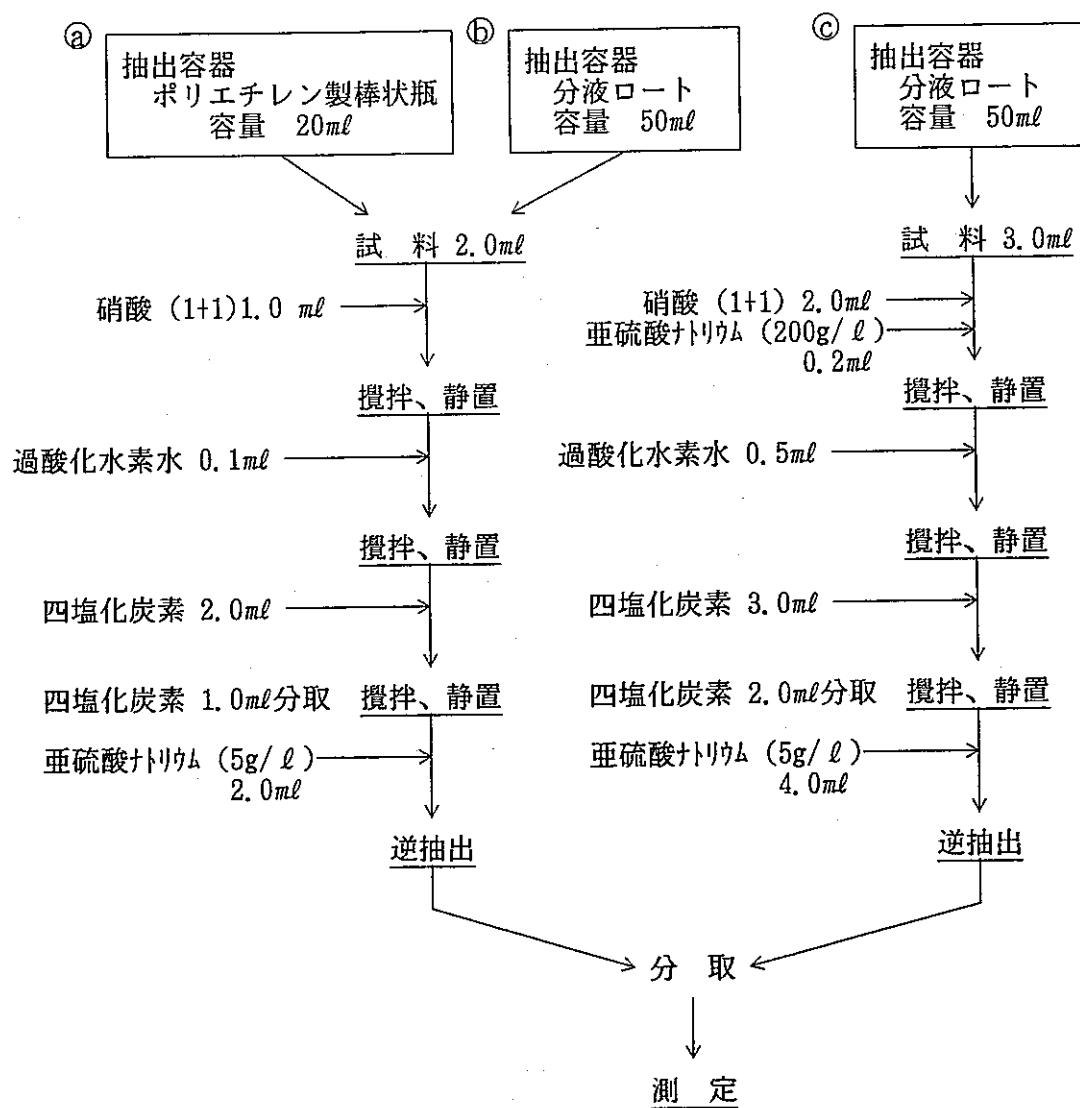


図3-9 ヨウ素回収率調査に伴う分析（現行法及び改良法）フロー図

測定結果を表3-15に示した。

表 3-15 現行法及び改良法における測定結果  
(数値は  $I^-$  濃度 : ppm)

		NaI (100/ $I^-$ ) / NaIO <sub>3</sub> (74/ $I^-$ ) / 模擬液 (トータル $I^-$ として 174)		
		Ⓐ 現 行 法	Ⓑ 現行法 (密封型)	Ⓒ 改 良 法
測 定 回 数	1	58	120	155
	2	59	110	160
	3	59	130	150
	4	58	100	155
	5	58	120	160
平 均 値		58.4	116	156
(最大) - (最小)		1.0	30	10
標 準 偏 差		0.55	11.40	4.18
変動係数 CV %		0.94	9.83	2.68
回 収 率 %		33.6	66.7	89.7

#### 回収率について

(a) 現行法では、回収率平均33.6%、変動率0.94%である。

(b) 現行法 (密封型) では、回収率平均66.7%、変動率9.83%である。

(c) 改良法では、回収率平均89.7%、変動率2.68%である。

以上の結果より、現行法を密封性を良くしたもの⑥と比較した場合、約30%がヨウ素ガスとなって揮散したものと考えられる。また、回収率で現行法Ⓐと改良法を比較した場合、現行法33%の回収に対し改良法で89%のヨウ素が回収でき、変動率も2.68%と分析精度としては問題ない数字であると思う。

前項操作Ⓐ, ⑥は  $I^-$  のみ測定されると考えてきたが、  $IO_3^-$  も一部  $I^-$  に代わる。⑥の測定  $I^-$  量  $116\text{ppm} - 100\text{ppm} \times 95.9\%$  ( $p - 21$  項  $I^-$  回収率) =  $20.1\text{ppm}$ ,  $IO_3^- \rightarrow I^-$ :  $20.1\text{ppm} \div 74\text{ppm} = 27.2\%$

したがって、模擬廃液の場合27.2%の  $IO_3^-$  が  $I^-$  になる。これは模擬液中に存在する  $NaNO_2$  によるものである可能性が強い。

#### 4. 試験結果のまとめ

##### (1) 硝酸添加について

試料採取後亜硫酸ナトリウム使用による $\text{IO}_3^-$ の還元については、酸濃度 $10^{-1} \sim 1 \text{ mol/l}$ の範囲でほぼ $\text{I}^-$ に還元できるアスファルト施設の中レベル廃液の場合、 $\text{NaOH}$ が約50g/ $\ell$ 程度含有していることから、硝酸(1+1)添加量は2.0mlが適量である。また硝酸(1+1)1.0mlを添加した時と比べてヨウ素回収率で5~6%良くなつた。

濃硝酸を使用することは反応が急激に起こるため有効とは言えない。

##### (2) 還元剤について

L-アスコルビン酸、亜硫酸ナトリウムの両還元剤を使用して検討を行つたが、 $\text{NaIO}_3$ 溶液中のヨウ素の還元において亜硫酸ナトリウムではヨウ素液が酸性領域にならないと良い還元率(80%以上)が得られないのに対し、L-アスコルビン酸は $10^0 \sim 10^{-14} \text{ mol/l}$ の範囲で安定した還元率である。

しかし、模擬廃液中の $\text{IO}_3^-$ 還元では亜硫酸ナトリウム、L-アスコルビン酸とも回収率でほぼ同程度あり、変動率(2%程度)で若干亜硫酸ナトリウムのほうが良い結果となつたが、この程度であれば還元剤に大きな差が見られないと言えよう。

##### (3) 過酸化水素添加量と酸化時間について

添加量と酸化時間は密接な関係があり、添加量を増すと放置時間は短くて済む。しかし、分析操作の面から過酸化水素添加量0.5ml、放置時間5分がいちばん良いと考えられる。

##### (4) 分析精度について

$\text{NaI}$ については、回収率平均96%、変動率3.6%であった。

$\text{NaIO}_3$ については、回収率平均85%、変動率3.3%であった。

$\text{NaI} + \text{NaIO}_3$ については、回収率平均90%、変動率2.7%であった。

分析精度の目安である回収率、変動率は $\text{NaI}$ の場合、非常に良好でまた $\text{NaIO}_3$ については、回収率で85%程度であるものの変動率は小さい。

この2点から回収率さえ良く把握でき、さらに $\text{NaI}$ と $\text{NaIO}_3$ の組成を把握すれば高精度な測定が可能である。

(5) 回収率について

模擬液中のNaI ( $100\text{ppm}/\text{I}^-$ ) の回収率96%, NaIO<sub>3</sub> ( $74\text{ppm}/\text{I}^-$ ) では85%、  
NaI + NaIO<sub>3</sub> を混合した時 ( $174\text{ppm}/\text{I}^-$ ) の回収率は90%となった。

## 5. 実廃液の分析結果

### (1) 目的

前回のコールド試験で検討した結果を元に、中レベル(MAW)および低レベル(LAW)実廃液を使用した分析を行い廃液中に含まれるヨウ素量( $I^-$ 、 $IO_3^-$ )の把握を行う。また同廃液中で繰り返し分析を行い、分析精度の調査も行う。

### (2) 試薬

- (a) ヨウ素酸ナトリウム : 関東化学(株)製 試薬特級
- (b) ヨウ化ナトリウム : 柳島製薬(株)製 試薬特級
- (c) 亜硫酸ナトリウム : 純正化学(株)製 試薬特級
- (d) 過酸化水素 : 純正化学(株)製 試薬特級
- (e) 硝酸 : 関東化学(株)製 試薬特級

### (3) 装置

- (a)  $\gamma$ 線スペクトル測定装置 CANBERRA製、シリーズ35 プラスマルチチャネルアナライザ
- (b) 抽出容器：分液ロート（容量 50mL）
- (c) 測定容器：RIカプセル（容量 2mL）

### (4) 操作方法

試料 3mLを分液ロート（容量50mL）に採取し、ヨウ化ナトリウム、ヨウ素酸ナトリウム混合溶液(3.64mg/4.84mg/mL) 0.1mLを添加した後に、硝酸(1+1)を加えて試料が、強酸性溶液になるように調整する。還元剤亜硫酸ナトリウム(200g/l) 0.2mLを添加して静かに攪拌し、5分間放置する。

過酸化水素 0.5mLを添加し攪拌、5分間放置する。四塩化炭素 3mLを加えて攪拌し、ヨウ素を四塩化炭素に抽出する。四塩化炭素層 2mLを別の分液ロート（容量50mL）に採取し亜硫酸ナトリウム溶液(5g/l) 4mLを、加えて2分間振とうしてヨウ素を水相へ逆抽出する。水相 1mLを測定容器(2mL)に採取し、 $\gamma$ 線スペクトル測定装置で測定して39.6KeV のピークより  $^{129}I$ を定量する。

操作手順フローシートと各段階におけるヨウ素の形態を図5に示す。

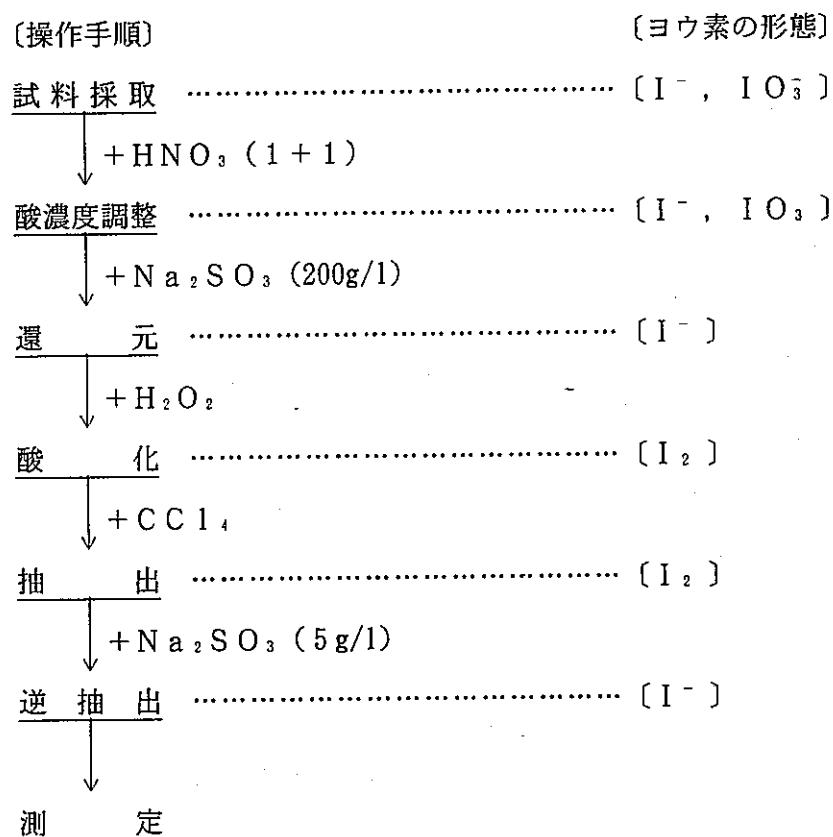


図5 分析操作手順フローシート図

## (5) 測定結果

表 5-1 実廃液使用における測定結果（数値は I<sup>-</sup> 濃度 : Bq/ml）

		試 料 の 測 定			
分析 ポイント		*中レベル廃液 : V21		*低レベル廃液 : V20	
還元剤添加有無		無	有	無	有
測定回数	1	15.0	32.5	8.8	15.5
	2	19.6	34.7	6.9	15.3
	3	17.6	31.4	7.5	14.5
	4	16.4	30.2	7.5	17.7
	5	18.8	29.3	7.0	17.0
平均 値		17.48	31.62	7.54	16.0
(最大) - (最小)		4.6	5.4	1.9	3.2
標準偏差 ( $\sigma$ )		1.84	2.10	0.76	1.31
変動係数 (C V)		10.5	6.65	10.0	8.19

※試料は平成2年10月に採取したもの。

## ① 分析精度（変動率）について

3.5.5 頃のコールド試験との比較（表5-2に示した）を行った結果変動率は、若干落ちるものの中廃液の測定においては問題ない分析精度であると言える。

表 5-2 コールド試験との変動率比較

分析操作法	現 行 法 (密封型)			改 良 法 (還元剤使用)		
	試験試料	コールド	ホット		コールド	ホット
			低レベル	中レベル		低レベル
変動率 C V (%)	9.83	10.0	10.5	2.68	8.19	6.65

## ② 実廃液（低レベル、中レベル）のヨウ素量としては、中レベル廃液のほうが低レベル廃液のほぼ2倍量のヨウ素が含有されている。

## 6. 結 論

低放射性濃縮廃液に含まれる  $^{129}\text{I}$  分析法検討は、従来行われてきたヨウ素イオン ( $\text{I}^-$ ) のみに着目した分析法の操作法の一部を見直し、ヨウ素酸イオン ( $\text{IO}_3^-$ ) を含めて分析できるようにしたものである。

その具体的結果等は、

- (1) ヨウ素酸イオンを亜硫酸ナトリウムによりヨウ素イオンに還元（原子価調整）することにより、廃液に含まれる放射性ヨウ素( $^{129}\text{I}$ )の回収率を90%、分析変動率を10%以内の精度で分析できる方法とした。
- (2) 妨害要因である塩\*による影響は、特に亜硝酸塩 ( $\text{NaNO}_2$ )が $10\text{ g}/\ell$ 以上存在すると亜硝酸が酸化剤として作用することで、ヨウ素イオンの一部がヨウ素酸イオンに不均一に酸化するため不安定な状態であり、低放射性濃縮廃液のような多種塩混在・高塩濃度の試料は、分析結果に顕著にその影響が現れ、正確さ、分析精度において信頼性が不十分であった。

しかし、亜硫酸ナトリウムで還元することで硝酸塩を含む廃液中のヨウ素酸イオンを約90%安定的にヨウ素イオンに還元し測定できるようになった。その結果、塩による分析精度への影響を軽減することができ、多種塩混在・高塩濃度の試料にも十分対応出来るようになった。

- (3) 検出下限は  $3.7\text{Bq}/\text{ml}$ と変わりないが、ヨウ素酸イオンを検出することができるよう成了ったことで、従来法で検出下限以下として定量していた試料が、 $^{129}\text{I}$ として有意な値で検出が可能となった。

これらの検討結果から、正確で信頼性の高い結果を得ることができる十分な方法であると言える。

したがって、検討によって得た分析法は、アスファルト固化処理施設での低放射性濃縮廃液中の  $^{129}\text{I}$  の定量において、有効な分析法であると判断し、再処理施設で発生する塩を含まない試料は当然であるが、塩を含む試料全てに適用できる。

塩\* :  $\text{NaOH} : 30\text{ g}/\ell$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : 60\text{ g}/\ell$ ,  $\text{NaNO}_2 : 20\text{ g}/\ell$ ,  
 $\text{NaNO}_3 : 120\text{ g}/\ell$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 : 10\text{ g}/\ell$

## 7. 参考文献

- 1) PNC ZN 8410 89-017 アスファルト固化処理施設における放射性よう素放出低減化の研究
- 2) PNC SN 8520 86-17 分析マニアル-3 (特殊分析編、I-129 の分析方法)
- 3) 化学大辞典編集委員会編; 化学大辞典 (共立出版)
- 4) PNC SJ 4253 89-001 低レベル廃液からの核種分離処理試験 (II)