

低レベル放射性濃縮廃液中の¹⁴C及び
¹²⁹I同時分離回収法の開発

1995年12月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒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

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

1995年12月

低レベル放射性濃縮廃液中の¹⁴C及び¹²⁹I同時分離回収法の開発

報告者：近藤 利幸*、木村 之彦**

大箕 英明**、和地 勇*

要 旨

低レベル放射性濃縮廃液中の¹⁴Cと¹²⁹Iは、酸性化および加熱することで分解し気化する特性を利用し、ガスとして同時に分離、回収する方法を開発した。

¹⁴Cは濃縮廃液形態(MAW、LAW)に関係なくHNO₃で酸性にするだけで気化できる。

¹²⁹Iに関しては、MAWは廃液中にNaNO₂を含んでいるためIO₃⁻が存在していてもI⁻に還元できることから、HNO₃による酸化でI₂に変換して気化させることができる。しかし、LAWはNaNO₂を含まないのでIO₃⁻がI⁻への反応が進まないことからNaNO₂を添加することでI₂として気化させることができる。更に気化効率を向上させるためには、加熱することが必要となる。

両核種の回収は、測定上の問題から、¹²⁹Iを1段目の吸収管(Na₂SO₃)に回収し、¹⁴Cを2段目の吸収管(NaOH)に回収する方法、条件を同時分離回収試験により見出した。

また、濃縮廃液中のヨウ素の形態を把握するため、pH領域とNaNO₂存在下の酸化還元電位を測定しI⁻、IO₃⁻の関係を明らかにした。

* 環境施設部 处理第1課 ** 常陽産業

目 次

1.はじめに	1
2.目的	3
3.低レベル放射性濃縮廃液中の ¹⁴ C, ¹²⁹ I分析	4
3.1 A S P施設の ¹⁴ C	4
3.2 濃縮廃液の ¹⁴ C分離法	4
3.2.1 ¹⁴ C分離法の選定	4
3.2.2 沈殿生成の分離法	5
3.3 ¹⁴ Cの計測	5
3.3.1 シンチレータの選択	5
3.3.2 効率的に測定する装置条件	6
3.4 A S P施設の ¹²⁹ I	6
3.5 濃縮廃液の ¹²⁹ I分離法	6
3.5.1 ¹²⁹ Iの特徴	6
3.5.2 ¹²⁹ Iの抽出法	7
3.6 ¹²⁹ Iの計測	7
3.7 ¹⁴ C, ¹²⁹ Iの同時回収方法	7
3.8 試薬及び装置	8
4.ヨウ素(I ⁻ , IO ₃ ⁻)及び炭酸(CO ₃ ²⁻)の定量	13
4.1 概要	13
4.2 試験方法	13
4.3 結果	13
5.ヨウ素(I ⁻ , IO ₃ ⁻)炭酸(CO ₃ ²⁻)の回収方法	21
5.1 概要	21
5.2 ヨウ素の形態	21
5.2.1 試験内容	21
5.2.2 結果	23
5.3 ヨウ素の気化	23
5.3.1 pHと気化率	23
5.3.2 温度とヨウ素の気化	25
5.3.3 NaNO ₂ の影響	26

5.4 ヨウ素の回収	27
5.4.1 概要	27
5.4.2 試験内容	28
5.5 CO ₂ , I ₂ の同時回収	29
5.5.1 概要	29
5.5.2 試験内容	29
6. 酸化還元電位測定によるヨウ素形態調査	39
6.1 概要	39
6.2 方法	39
6.3 測定項目	39
6.4 測定結果	39
6.5 まとめ	41
7. 実試料の分析	55
7.1 ¹⁴ Cの回収精度	55
7.1.1 概要	55
7.1.2 試験内容	55
7.1.3 結果	55
7.2 ¹²⁹ Iの回収精度	56
7.2.1 概要	56
7.2.2 試験内容	56
7.2.3 結果	56
8. 妨害核種の影響	59
8.1 妨害核種の測定	59
8.1.1 概要	59
8.1.2 試験内容	59
8.1.3 結果	60
9. 濃縮廃液の分析精度	67
9.1 概要	67
9.2 試験内容	67
9.3 結果	68
10. まとめ	71
11. 今後の進め方	72

1. はじめに

アスファルト固化処理施設（以下「ASP施設」と言う。）の処理廃液は、再処理工場廃棄物処理場（以下「AAF」と言う。）から低レベル放射性濃縮廃液、廃溶媒処理技術開発施設（以下「ST施設」と言う。）からリン酸廃液が送られてくる。（以下「濃縮廃液」と言う。）これらは放射能レベルからMAW, LAWの二形態に分けて処理される。

これらの濃縮廃液は、アルカリ濃縮されていることから塩基成分濃度が高くまた核分裂生成物（以下「FP」と言う。）を含有しており、これが α , β 核種の分析に負の影響と困難さを与えており。そのため核種分析は、前処理にて塩基成分及びFPから分離し測定する必要がある。今回、検討した ^{14}C , ^{129}I も核種分離を必要とする核種である。

^{129}I の定量は、 ^{129}I から放出される γ 線を測定しているが、39.6 keVとエネルギーが低く放出率も7.5%と少ないため、他の γ 線放出核種の影響によるバックグラウンドの上昇やX線の妨害を受けやすい。特に濃縮廃液には、 ^{137}Cs が ^{129}I の100倍以上の濃度で存在しており、測定を妨害するため妨害核種からの分離が必要となる。

分離法は、化学形態を利用した分離を行っている。濃縮廃液は、アルカリ濃度が高いことから、 ^{129}I が I^- , IO_3^- の主形態で存在していることを確認している。そのため分析法は、 Na_2SO_3 で IO_3^- を還元後 H_2O_2 で酸化し I_2 の形態にした後、四塩化炭素及びドデカンで抽出し γ 核種分析装置で測定する溶媒抽出法を適用している。

^{14}C の定量は、軟 β 核種であり β 線検出器の分解能等の特性上、スペクトルによる分離解析ができないため ^{129}I 同様核種分離を行い測定している。 ^{14}C の化学形態は、再処理工場の剪断・溶解オフガスとして発生した CO_2 ガスが、アルカリスクラバーで回収されることより Na_2CO_3 の形態になる。このため分離は、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ を加え難溶性の BaCO_3 沈殿を形成させFPと沈殿分離の後、 HNO_3 で CO_2 ガスに分解し NaOH に回収し、液体シンチレーションカウンタ（以下「LSC」と言う）で測定する方法を行っている。

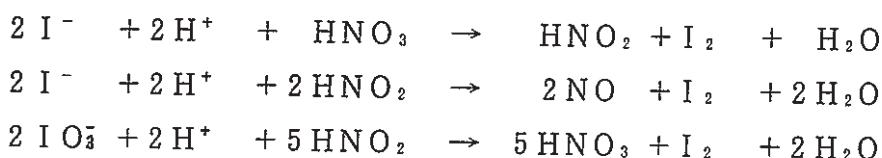
この様に、 ^{14}C は沈殿生成ガス分解法、 ^{129}I は溶媒抽出分離法により核種分離しているが、 ^{129}I は、化学形態によって気化することに着目し、 ^{14}C 同様に濃縮廃液から効率良く気化させ回収する方法を今回試みた。

その結果、当然ながら ^{129}I を気化させるには、ヨウ素形態を I_2 にする必要があり、濃縮廃液中で I_2 にするには、 HNO_3 を添加し酸性にするという簡単な操作で可能であった。これは、 IO_3^- イオンの形態で存在していても、濃縮廃液中には NaNO_3 が含まれており、これが IO_3^- イオンを還元させ直接 I_2 の形態に変えるため、新たに還元剤、酸化剤による調整が必要ないためである。（LAWについては、 NaNO_3 が入っていないので添加する。）

しかし、この操作でI₂が短時間で気化するわけではなく、全量のI₂が気化するにはある反応現象を経過して除々にゆっくりと時間をかけて揮発することが分かった。

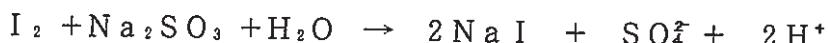
このため、この問題解決の1つとして熱を加え気化を促進させることとした。

[I₂ の発生]



気化したI₂ガスは、吸着性が良く様々な溶液に吸着する。そこで、四塩化炭素、NaOH、Na₂SO₃を使用し回収試験を行った結果、水溶性でありCO₂の吸収の少ないNa₂SO₃を使用した。

[I₂ の回収]



以上のことから¹²⁹Iも¹⁴CもHNO₃で分解することにより気化するため、簡易な操作で同時に分離回収することができる方法を開発した。また、この技術は分析技術に応用して迅速、作業効率、設備の有効利用等を図った分析法に適用した。

¹⁴C、¹²⁹Iの同時分離回収法の手順は、試料に¹²⁹Iの担体としてNaIとNaIO₃の混合液を添加した後、HNO₃を滴下しCO₂及びI₂を生成させる。I₂は揮発が遅いため反応管を90°Cになるまで約30分加熱する。

回収は、吸収管1段目にNa₂SO₃を張り¹²⁹Iを吸着させ、2段目にNaOHを張り¹⁴Cを吸収させる。測定は、¹²⁹Iはγ核種分析装置、¹⁴CはLSCで定量する。また、回収率の補正是、イオンクロマト装置で行う。

この方法で濃縮廃液の分析精度を調査した結果、MAW：¹⁴C濃度2.5×10³Bq/ml、(n=5, CV=4.2%, 回収率71.3%) ¹²⁹I濃度2.1×10²Bq/ml (n=5, CV=4.1%回収率91.6%) であった。LAW：¹⁴C濃度1.4×10²Bq/ml (n=6, CV=8.8%, 回収率70.9%) ¹²⁹I濃度4.3×10Bq/ml (n=6, CV=4.1%, 回収率88.5%) と良好な結果を得ることができた。

本書は、アスファルト施設濃縮廃液中の¹⁴C及び¹²⁹Iの同時分離回収法として試験を行い良好な結果を得たので報告する。

2. 目的

^{14}C 及び ^{129}I は長半減期核種であり、化学形態によっては気化する物質であることから、環境への影響を考え再処理施設保安規定により放出管理が行われている。そこで、放出低減化に向けA S P施設固化工程において各種試験を実施すると共に、施設内のマテリアルバランスを取り核種の挙動調査を行っている。そのために、廃液中の放射能量を正確にまた迅速に分析する必要がある。そこで、濃縮廃液中の ^{129}I と ^{14}C が、酸性領域では熱で分解し気化する特性を利用し、ガスとして同時に分離、回収し測定する方法を開発しヨウ素の廃液中の化学形態調査方法を確立することを目的とし試験を実施した。

3. 低レベル放射性濃縮廃液中の ^{14}C , ^{129}I 分析

3.1 A S P施設の ^{14}C

A S P施設の ^{14}C の化学形態を知る場合、再処理工場における ^{14}C の発生と経路を把握しておく必要がある。

再処理工場における ^{14}C は、燃料中に CH_4 ・C-Nもしくは $\text{UCO} \cdot \text{UCC}$ の形態で存在していると考えられている。この燃料を溶解槽において溶解処理した場合、 ^{14}C は生成過程により異なるが $^{17}\text{O}(\text{n}, \alpha)^{14}\text{C}$ の場合には CO_2 の形態であり、 $^{14}\text{N}(\text{n}, \text{p})^{14}\text{C}$ の場合は、 CO_2 あるいは CH_4 の形態が考えられる。存在比は、燃料中 N_2 と窒素の水素化合物の不純物あるいは溶解槽での炭素の水素化合物から CO_2 への変換条件に依存する。

溶解槽で開放された CO_2 あるいは、 CH_4 などの ^{14}C を含む化合物は、全量溶解オフガスとしてオフガス処理系に移行する。

この溶解オフガスおよび剪断オフガスは、酸吸収塔を通過してアルカリ洗浄工程に導かれる。アルカリ洗浄塔において CO_2 は Na_2CO_3 , NaHCO_3 としてほぼ回収されるが、残りは環境中に放出されると考えられる。回収された Na_2CO_3 は、低レベル放射性廃液としてAAFで濃縮され、A S P施設に送られてくる。

以上のことから、A S P施設内の ^{14}C はpH操作に関係するが、主に Na_2CO_3 , NaHCO_3 の形態で存在していると考えられる。

3.2 濃縮廃液の ^{14}C 分離法

3.2.1 ^{14}C 分離法の選定

^{14}C は、半減期が 5.7×10^3 年、放出するエネルギーは、 β^- 壊変による156KeVの軟 β 核種である。この様な軟 β 核種の分析は、 β 線測定において他の β 線放出核種が存在するとスペクトラルによる弁別測定が不可能であるため、混在する β 線放出核種を除去するための化学分離が必要となる。

^{14}C の分離法としては、溶解度が低く安定な炭酸塩を生成させた後酸で分解しアルカリ等で回収する分離法が一般的であるが、他にも CO_2 と金属リチウムを反応させリチウムカーバイトを生成させ、水を加えてアセチレンガスを生成させ重合触媒によりベンゼンを合成させるベンゼン合成法等がある。

A S P施設で行っている ^{14}C の分析法は、前者の方法である。この方法は、後者の方法に比べ大きな装置を使用せず試験管サイズの器具を使用しただけでできるため、グローブボックスという狭い場所で行うには最適であるためこの方法を採用している。

3.2.2 沈殿生成の分離法

濃縮廃液の¹⁴Cの分析は、多量の硝酸塩及びFPが存在し、特に¹⁴Cの測定上問題になるのが、揮発性がありβ線エネルギーが154KeVと近い¹²⁹Iである。この様なFPと分離するため、Ba(OH)₂を加え不溶性のBaCO₃沈殿を形成させ、水によるデカンテーションを行うことにより溶解度の大きい¹²⁹I等と分離する。さらに、HNO₃を添加しCO₂に分解することにより完全にFPと分離できる。

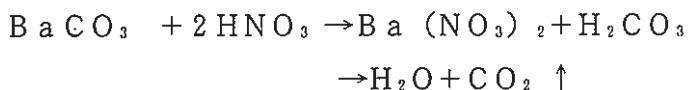
CO₂は、NaOHに回収しシンチレータ（ピコフローLLT）に溶解しLSCで測定する。

反応式

炭酸バリウムの生成



炭酸ガスの発生



炭酸ガスの吸収



3.3 ¹⁴Cの計測

3.3.1 シンチレータの選択

¹⁴Cは、β線エネルギー0~156KeVの軟β核種である。

軟β線核種の計測には、一般にLSCが広く使用されている。しかしこの様なβ線核種の定量は、β線スペクトルが連続スペクトルであり装置の分解能が悪いため他のβ線核種の妨害を受ける。分離した試料は、シンチレータに溶解しβ線エネルギーを受け励起したシンチレータ発光体をLSCで計測定量する。そのため、シンチレータと試料の相性（溶解度・ケミカルルミネッセンス・測定効率）が重要になる。

¹⁴Cの測定に使用するシンチレータは、有機溶媒であるトルエン系のものが良く使用されており、試料を溶解するには一般に有機系の試料形態に試料を調整する必要がある。

しかし、有機溶媒は廃液処理が困難であり本分析においては、廃液処理の容易な水溶液に試料を調整するため、それに見合ったシンチレータを選択する必要がある。

そこで、パッカード社製のピコフローLLTシンチレータであれば、NaOHに対し溶解度がありケミカルルミネッセンスも無視されるため使用することにした。

NaOH濃度が2Nの場合、シンチレータ量の1/5量以内であれば完全に溶解でき沈殿、白濁を起こさず均一な状態になる。しかし、濃度が2Nを超えた場合、もしくはシンチレータ量が1/5を超えると沈殿、白濁が起こり易くなる。

よって¹⁴Cを測定する上でNaOHの濃度は2Nが上限である。

3.3.2 効率的に測定する装置条件

装置の計測効率を把握するため、 Na_2CO_3 及び NaOH の濃度変化における効率の変動の調査を実施した。この条件での効率は、表3.3.1のように濃度変化による計数効率の変化はなく安定しているため、この条件により計測を行った。

計測した ^{14}C のスペクトルを図3.3.1に示す。

表3.3.1 濃度と測定効率

濃度	効率 %	
	NaOH	Na_2CO_3
2 N	72.3	72.4
1 N	72.3	72.3
0.4 N	72.2	72.3
0.2 N	72.4	72.4

3.4 ASP施設の ^{129}I

使用済み燃料中には核分裂により生成した放射性ヨウ素が含まれているが、これら、ヨウ素の中でも問題になるのが半減期が長い ^{129}I である。再処理工場では、 ^{129}I は、燃料せん断、溶解時に放出されオフガス回収系に送られる。

オフガス回収系に送られた ^{129}I は、酸吸収塔及びアルカリ洗浄塔で回収酸及びアルカリ洗浄液中に吸収され、工場内の酸回収系及び低放射性廃液系に分配され、最終的にAAFで濃縮廃液としてASP施設へ送られてくる。

3.5 濃縮廃液の ^{129}I 分離法

3.5.1 ^{129}I の特徴

^{129}I は、 β^- 崩壊し154KeVの β 線と39.6KeVの γ 線を放出している。測定は、 γ 線を放出しているため、 γ 核種分析装置で行われる。しかし、 γ 線のエネルギーが低く放出率も7.5%と少ないため、他の放射性物質から二次的な影響を受ける。そのため、 ^{129}I を他の放射性核種から分離して測定を行う必要がある。

^{129}I の分離を考える場合、濃縮廃液中の化学形態を把握する必要があり、ヨウ素には以下の様な特徴がある。

- (a) 気化性が大きい。

- (b) 酸化、還元により化学形態が変化しやすい。
- (c) 溶液の酸性度、アルカリ度の変化により化学形態が変化しやすい。

この様な特徴を利用し水溶液中の放射性ヨウ素の分析について、American-Society of Testing Materials (ASTM) に3種類の方法（イオン交換法、蒸留法、抽出法）が報告されている。

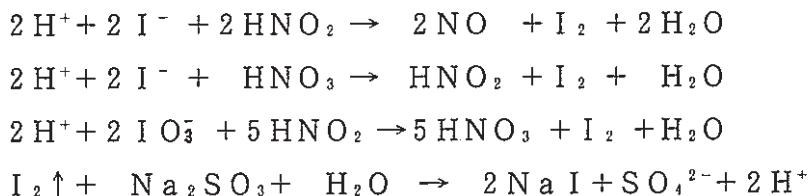
3.5.2 ^{129}I の抽出法

濃縮廃液の分析には、抽出法を用いている。抽出法は、 ^{129}I 形態が I_2 の場合溶媒等に抽出されやすいことを利用し抽出分離する方法である。濃縮廃液のようなアルカリ溶液中では、 ^{129}I が I^- イオン、 IO_3^- イオンの形態で存在していると考えられるため、 IO_3^- イオンを酸性領域で I^- イオンに還元した後酸化させ I_2 の形態に調整し溶媒（四塩化炭素、ドデカン）に抽出し妨害元素と分離している。

また、抽出法以外に蒸留法による分離も可能である。ASTMによる蒸留法は、ヨウ素担体を試料に添加し、酸化-還元を行った後、分子状ヨウ素を蒸発させ四塩化炭素中に捕集し回収する方法である。今回、この方法を改善し回収液に Na_2SO_3 を使用した。

これは、四塩化炭素に抽出した場合、試料の揮発が考えられることと、溶媒であるため測定後の試料を水系廃液に廃棄できないという問題があるため、水溶液である Na_2SO_3 を使用した。

[反応式]



この蒸留法を用い分析を行った場合、 ^{14}C の CO_2 ガス回収法と共通する部分があり同時に回収することも可能であるため、今回同時に回収し測定する方法を試験した。

3.6 ^{129}I の計測

^{129}I の γ 線スペクトルを測定すると、39.6KeVの γ 線とXeのX線（ $K\alpha_2$: 29.5KeV, $K\alpha_1$: 29.8KeV, $K\beta_1$: 33.6KeV, $K\beta_2$: 34.4KeV）が測定される。 ^{129}I の定量には、39.6 KeVのスペクトルを用いるが、放出率が7.5%と少ないため測定効率を上げるために検出器は、ウェル型Ge検知器を使用している。

図3.6.1に ^{129}I の γ 線スペクトルを示す。

3.7 ^{14}C , ^{129}I の同時回収方法

濃縮廃液中に含まれる ^{14}C , ^{129}I は、 HNO_3 を添加し試料を強酸性にすることで気化さ

せ、廃液中の硝酸塩および他の放射性核種から分離回収する方法である。

この方法は、 ^{129}I の分離の項目で記述したように両核種とも酸性領域で気化するという似た特徴があることから着目した。

^{14}C は、水溶液中では CO_3^{2-} イオンとして存在するため溶液を酸性にすると急激に分解し CO_2 となり気化する。この時 ^{129}I も I^- イオン、 IO_3^- イオン形態のものは I_2 に酸化又は還元される。しかし室温では、気化が遅いため熱をかけて気化を促進させる。

また、ガスの吸収（回収液）については2段階で行い、1段目で ^{129}I を Na_2SO_3 に回収し次に2段目で ^{14}C を NaOH に回収する。2段階で行う理由は、 ^{129}I は、 NaOH でも吸収できるが、 ^{14}C の測定上 ^{129}I が混入すると β 線スペクトル分析するLSCでは、 γ 線測定のようにエネルギースペクトルの分解能が高くないため、エネルギーの近い核種（ ^{129}I : 150KeV ^{14}C : 156KeV）は重なりあって分離解析ができず、測定の際高めのバイアスをもって検出されるため、1段目で ^{129}I を完全に回収しておく必要がある。

測定は、 ^{14}C はLSC、 ^{129}I は γ 核種分析装置にて行い、回収率の補正については、イオンクロマト装置を用い行う。

3.8 試薬及び装置

(1) 試薬

① 水酸化ナトリウム (NaOH)	試薬特級	関東化学(株)
② 炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)	"	"
③ 硝酸 (HNO_3)	"	"
④ 亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3)	"	"
⑤ ヨウ化ナトリウム (NaI)	"	"
⑥ ヨウ素酸ナトリウム (NaIO_3)	"	"
⑦ 硝酸ナトリウム (NaNO_3)	"	"
⑧ 亜硝酸ナトリウム (NaNO_2)	"	"
⑨ りん酸ナトリウム (Na_3PO_4)	"	"
⑩ 過酸化水素 (H_2O_2)	"	"
⑪ 水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム (TBAOH)		和光純薬工業
⑫ オクタンスルホン酸 (OSA)		DIONEX
⑬ ピコフロー-L LT	シンチレータ	パッカード(株)

(2) 試薬の調整法

① 濃縮模擬廃液 (MAW)

硝酸ナトリウム26.0 g、水酸化ナトリウム8.0 g、炭酸ナトリウム5.6 g、亜硝酸ナトリウム2.0 g、りん酸ナトリウム3.0 gをそれぞれ採取し混合し純水で100

*mℓ*に定容する。

② ヨウ素担体 (I⁻ 10000 p p m)

ヨウ化ナトリウム 590 mg、ヨウ素酸ナトリウム 780 mgをそれぞれ採取し混合し
純水で 100 *mℓ*に定容する。

③ 亜硫酸ナトリウム (0.5 M)

亜硫酸ナトリウム 6.3 g を純水で 100 *mℓ*に定容する。

(3) 装置及び器具

① 分離・回収装置 (図 3.8.1)

② イオンクロマト装置 (DIONEX社製4000i型)

• CO₃²⁻用カラム (AS1)

• I⁻用カラム (AG4A, AS4A)

③ 液体シンチレーションカウンタ (LSC)

④ γ 核種分析装置 (キャンベラ製)

• Ge 半導体検出器 (GC1519型)

• Ge 半導体検出器 (GCW1022型)

SPECTRAGRAPH 2.10 (C) Copyright Packard Instrument Co.1987

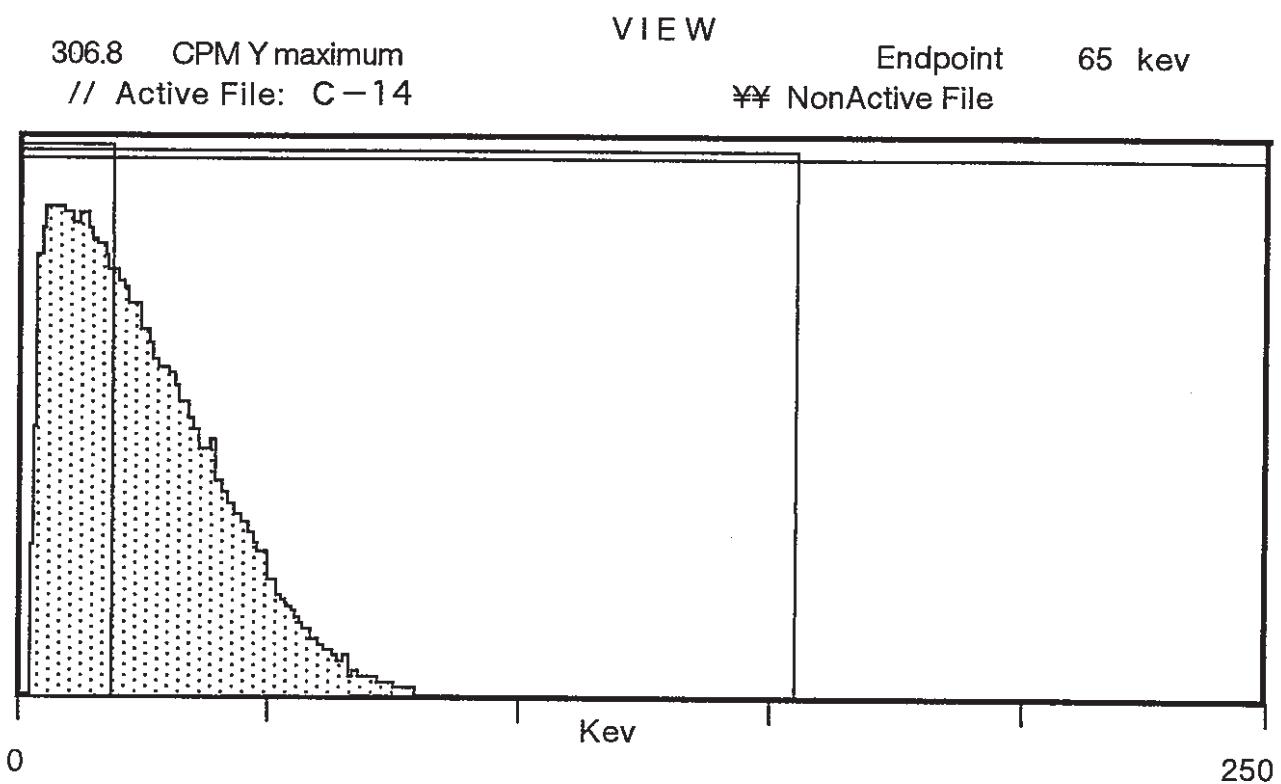


図3.3.1 ^{14}C スペクトル

ファイル = ^{129}I - STD (942Bq)
ライブタイム (SEC) = 1000 トトレタイム (SEC) = 1004 95/2/22 10:05:13

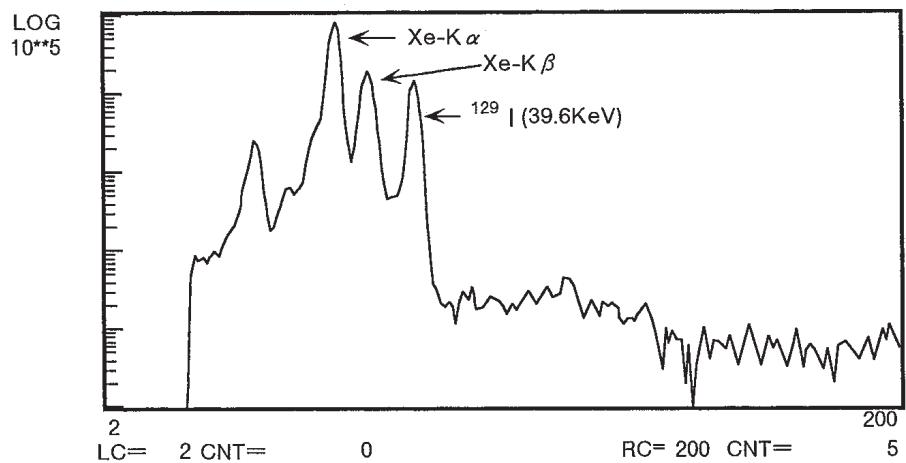


図3.6.1 ^{129}I 測定スペクトル

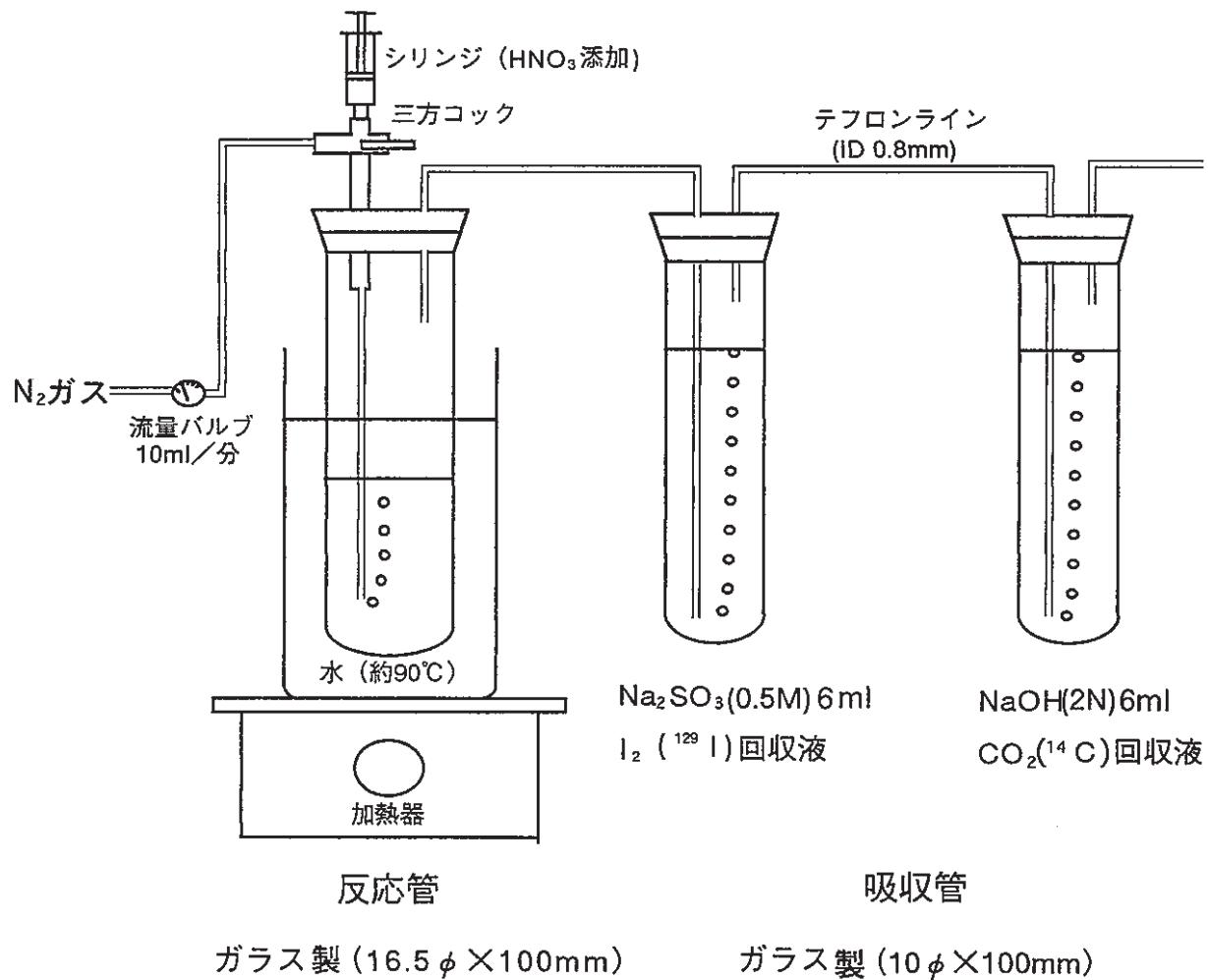


図3.8.1 分離・回収装置

4. ヨウ素 (I^- , IO_3^-) 及び炭酸 (CO_3^{2-}) の定量

4.1 概要

ヨウ素 (I^- , IO_3^-) 及び炭酸 (CO_3^{2-}) の定量は、放射性試料を用いる前試験としてヨウ素、炭酸の回収率及び挙動を調べるのに必要である。

定量方法は、一般的な方法としてヨウ素は、比色分析、イオンクロマトグラフ、炭酸は、酸滴定分析、イオンクロマトグラフ等があるが今回は、操作が簡単で精度の良いイオンクロマトグラフについて検討を行った。

4.2 試験方法

(1) 装置、試薬

○イオンクロマト装置(DIONEX社製4000i型)

- ・検出器：電導度検出器
- ・カラム： I^- , IO_3^- HPIC-AG4A, HPIC-AS4A
 CO_3^{2-} HPICE-AS1
- ・溶離液： I^- , IO_3^- $Na_2CO_3(0.002M) + NaOH(0.002M)$
 CO_3^{2-} O S A (0.125mM)
- ・除去液： I^- , IO_3^- $Na_2SO_4(0.025N)$
 CO_3^{2-} TBAOH(5mM)

(2) NaI , $NaIO_3$ の測定条件

- ・溶離液流量 : 1.0ml/分
- ・サンプルループ : 20 μl

(3) Na_2CO_3 の測定条件

- ・溶離液流量 : 1.5ml/分
- ・サンプルループ : 50 μl

4.3 結果

イオンクロマト装置は、DIONEX社製4000i型を使用し、分離カラムは、ヨウ素 (I^- , IO_3^-) がHPIC-AS-4A、炭酸 (CO_3^{2-}) がHPICE-AS1を使用し測定を行った。

その結果、以下の条件により測定可能であった。

(1) I^- イオンの定量

- ・リテーションタイム : 8.7分 (図4.3.1)

- ・検量線（図4.3.2）

NaI ($I^- = 5, 20, 100, 200, 500$) ppmを $n = 4$ 測定した結果、最大で CV 5.8% であり 5 ~ 200 ppm の範囲であれば $R^2 = 0.999$ と直線性があり十分定量できる。それ以上の濃度であると検量線が二次曲線となり誤差が大きくなる。（表4.3.1）

(2) IO_3^- イオンの定量

- ・リテーションタイム：1.2分（図4.3.1）

- ・検量線（図4.3.2）

NaIO_3 ($\text{IO}_3^- = 5, 20, 106, 200, 500$) ppmを $n = 4$ 測定した結果、最大で CV 6.5% 程度であり 5 ~ 500 ppm の範囲であれば $R^2 = 0.997$ と直線性があり検量線による定量が可能である。（表4.3.1）

(3) CO_3^{2-} イオンの定量

- ・リテーションタイム：7.5分（図4.3.3）

- ・検量線（図4.3.4）

Na_2CO_3 ($\text{CO}_3^{2-} = 30, 60, 120, 300, 420$) ppmを $n = 4$ 測定した結果、最大で CV 3.1% 程度であり 30 ~ 420 ppm の範囲であれば $R^2 = 0.992$ と直線性があり検量線による定量が可能である。（表4.3.1）

上の結果より測定範囲は、 I^- イオン 5.0 ~ 200 ppm, IO_3^- イオン 5.0 ~ 500 ppm, CO_3^{2-} イオン 30 ~ 400 ppm であり、変動係数 (CV) は、最大で 6% 程度と安定している。

しかし、上記の結果は担体を測定したもので濃縮廃液 (M A W) には、 NO_2^- イオン、 PO_4^{3-} イオンが多量に含まれており、直接測定すると IO_3^- イオンと NO_2^- イオンのピークが重なってしまうため、 IO_3^- イオンを直接測定することはできない。（図4.3.5）そこで IO_3^- イオンで存在するものは、 I^- イオンに還元し測定する必要がある。

表4.3.1 イオンクロマト検量線作成表

		5	20	100	200	500
I ⁻	1	1.4	5.4	20.1	39.9	84.0
	2	1.4	5.4	19.8	39.6	82.0
	3	1.3	5.7	19.8	39.6	81.0
	4	1.5	5.7	19.8	39.6	84.0
	\bar{x}	1.4	5.5	19.8	39.6	82.5
	σ	0.7	1.5	1.3	1.3	1.3
	CV	5.8	3.1	0.8	0.4	1.8

		5	20	106	200	500
IO ₃ ⁻	1	4.5	19.8	56.0	1200	2850
	2	4.8	20.1	56.0	1230	2790
	3	4.1	19.8	56.0	1230	2790
	4	4.6	20.4	51.0	1230	2790
	\bar{x}	4.5	20.0	54.7.5	1222.5	2805
	σ	2.5	2.5	21.7	12.3	2.6
	CV	6.5	1.4	4.5	1.2	1.1

		30	60	120	300	420
CO ₃ ²⁻	1	4.2	8.2	17.6	38.1	52.1
	2	3.9	7.8	17.7	37.9	51.7
	3	4.0	7.8	18.4	38.0	52.0
	4	4.0	7.9	18.5	37.8	52.1
	\bar{x}	4.0.3	7.9.3	18.0.5	37.9.5	51.9.8
	σ	1.0.9	1.6.4	4.0.3	1.1.2	1.6
	CV	3.1	2.4	2.6	0.3	0.4

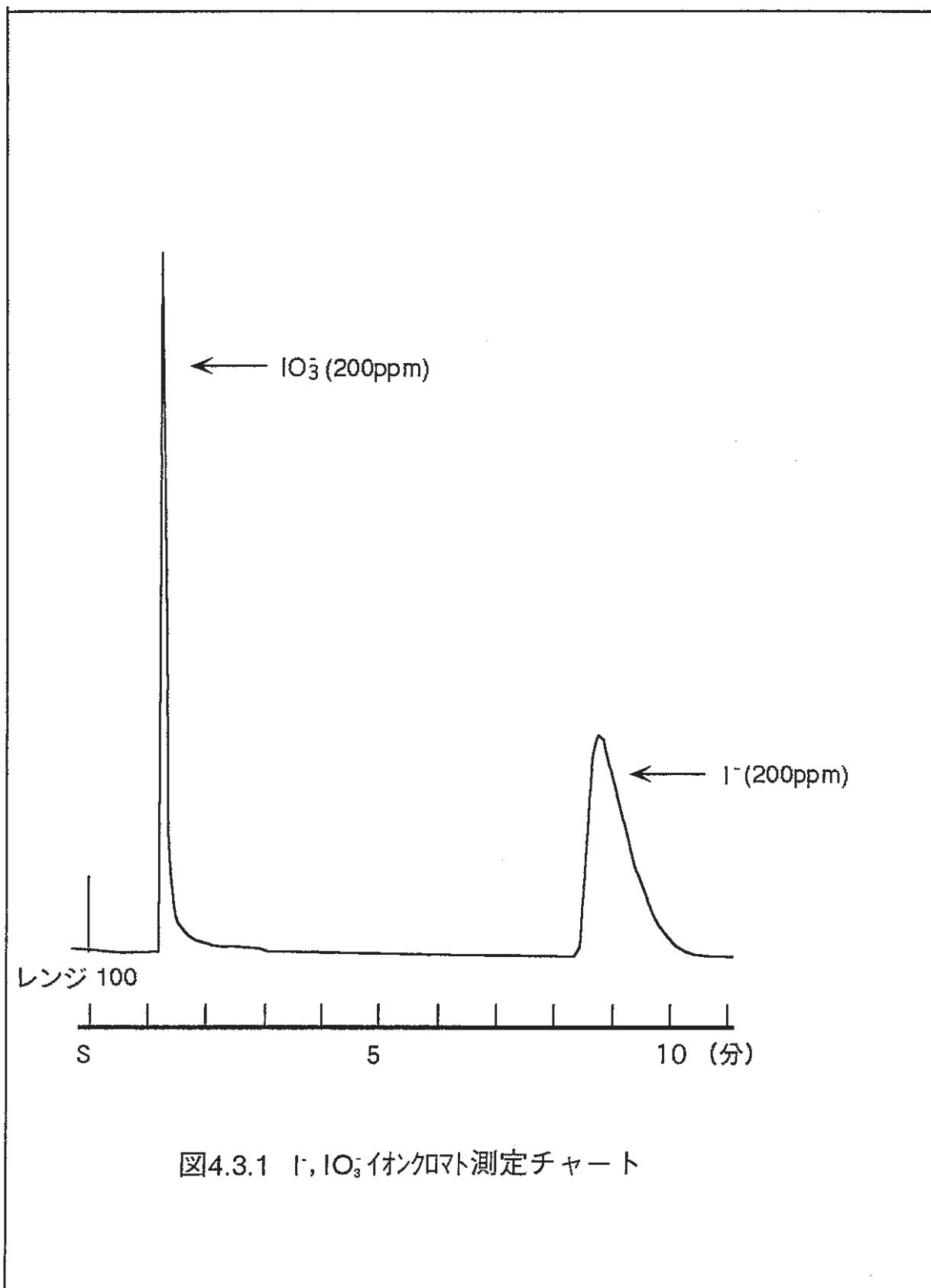


図4.3.1 I^- , IO_3^- イオンクロマト測定チャート

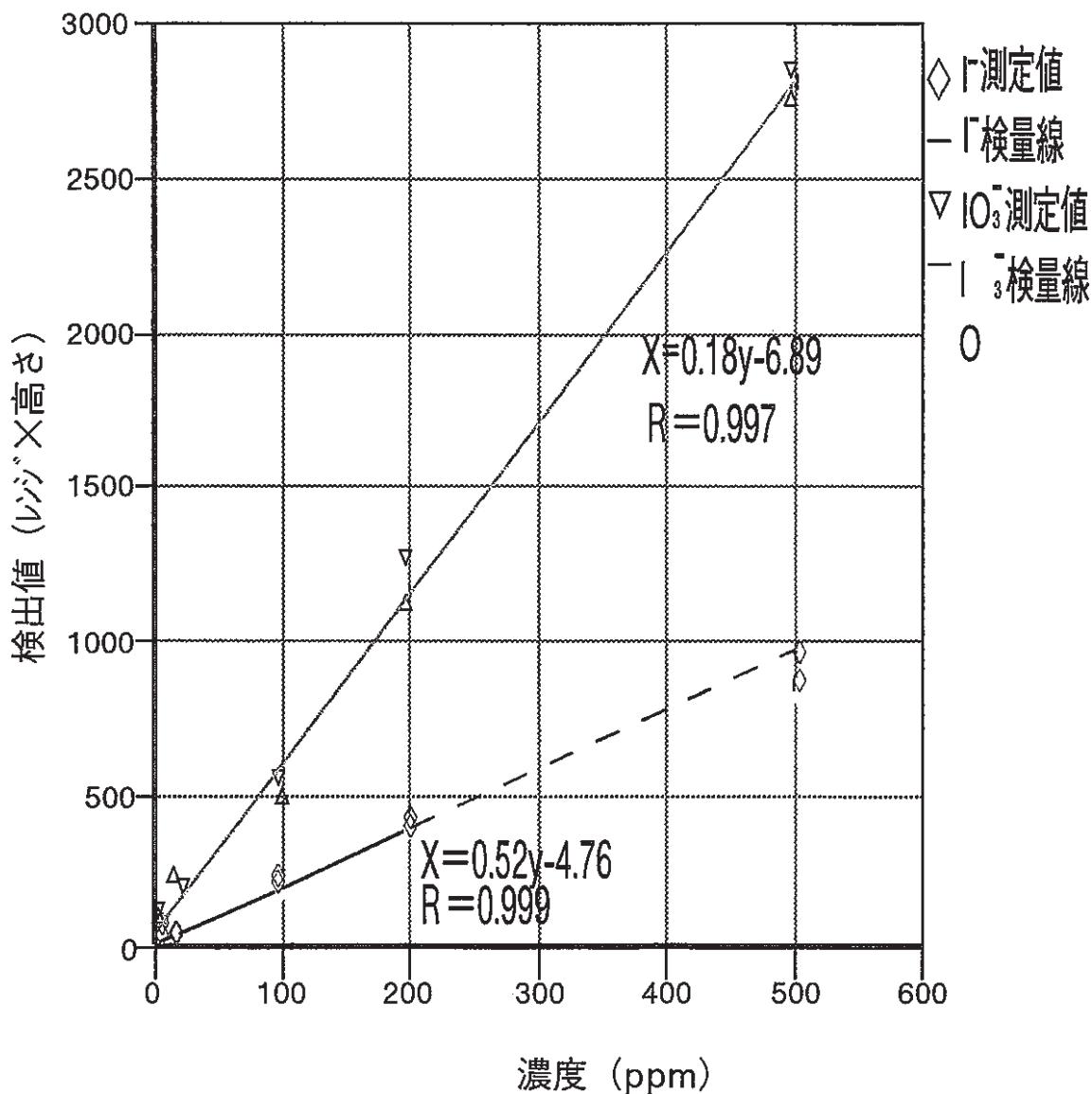
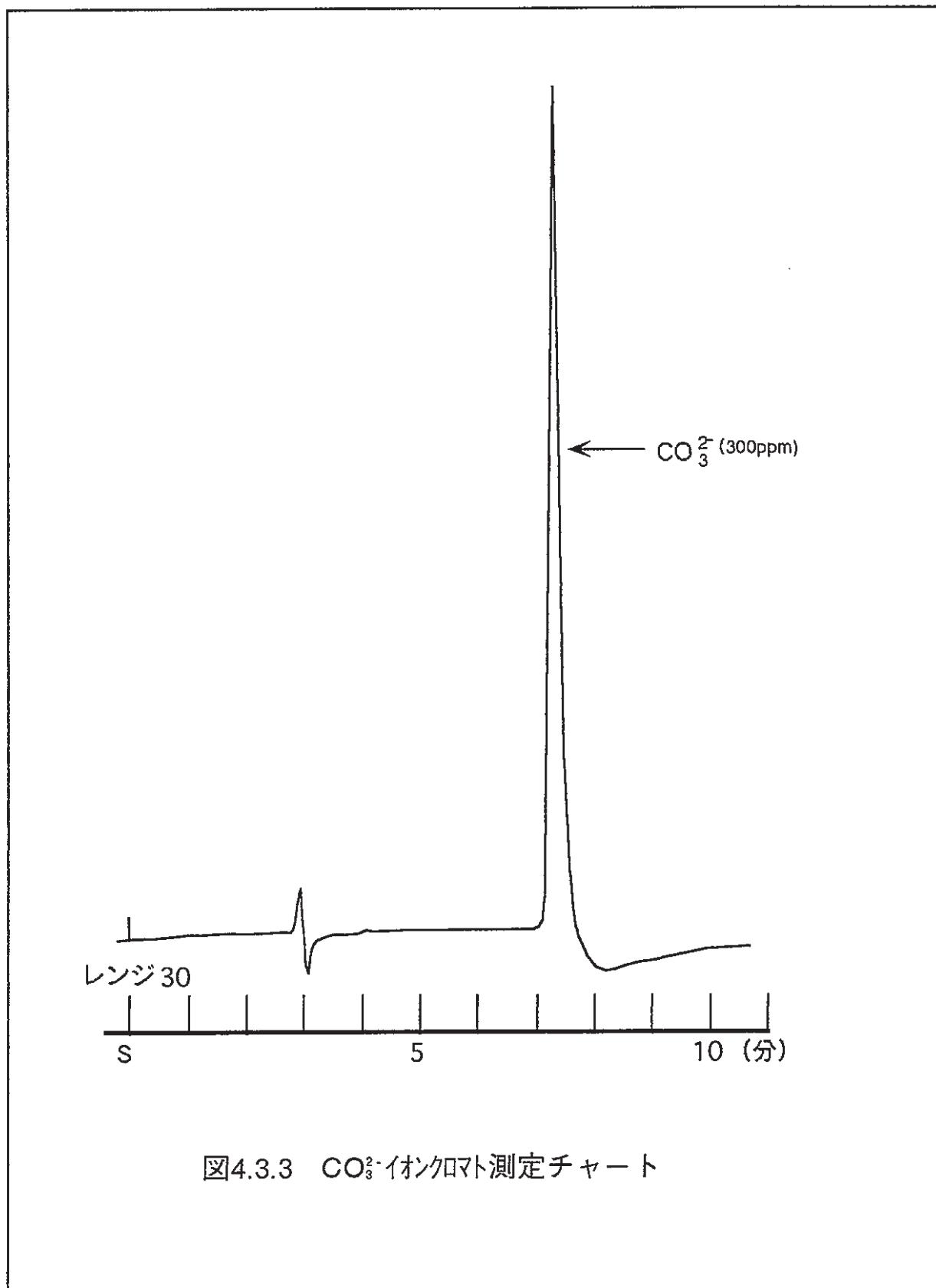


図4.3.2 I, IO₃検量線



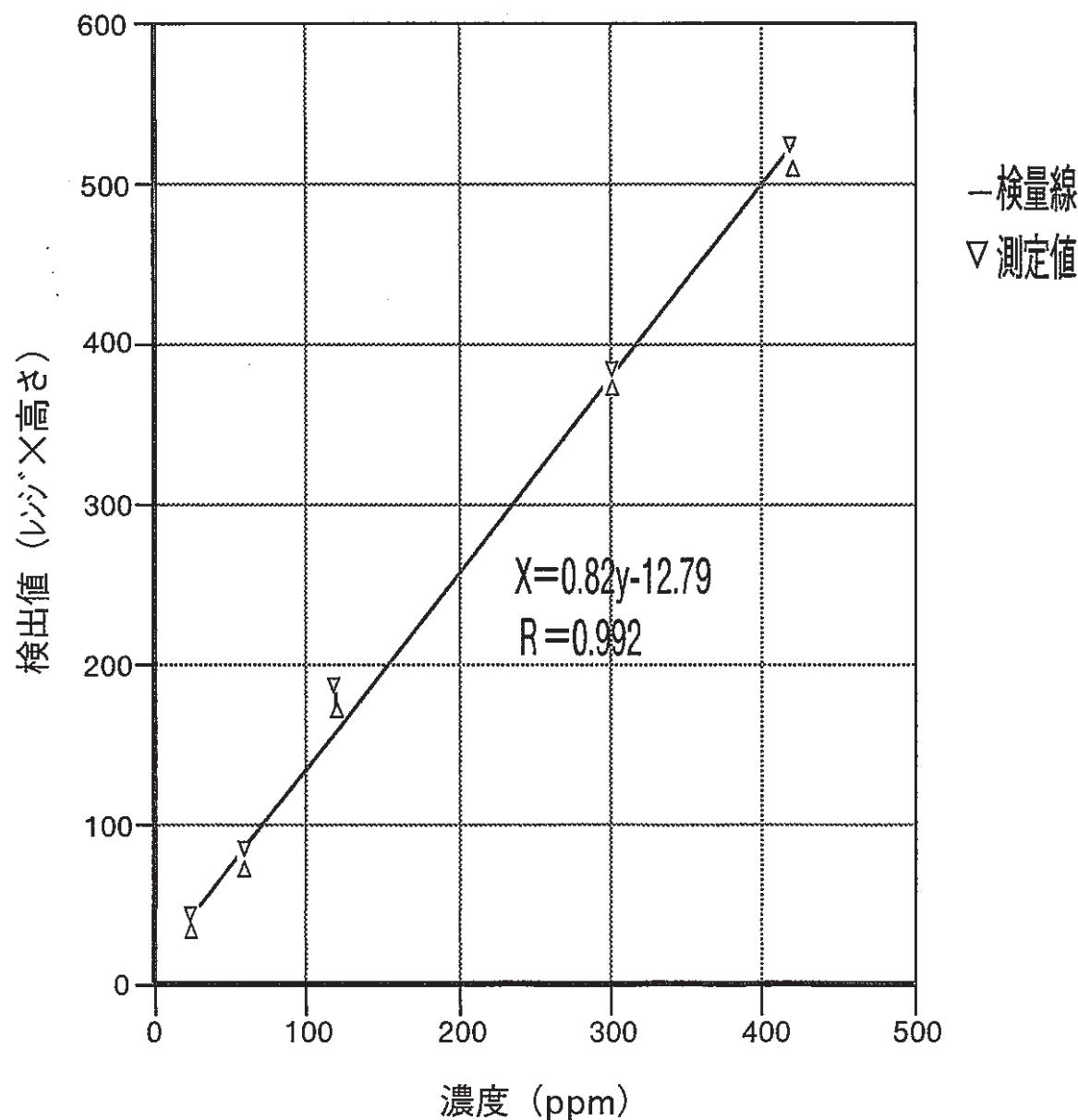


図4.3.4 CO₂検量線

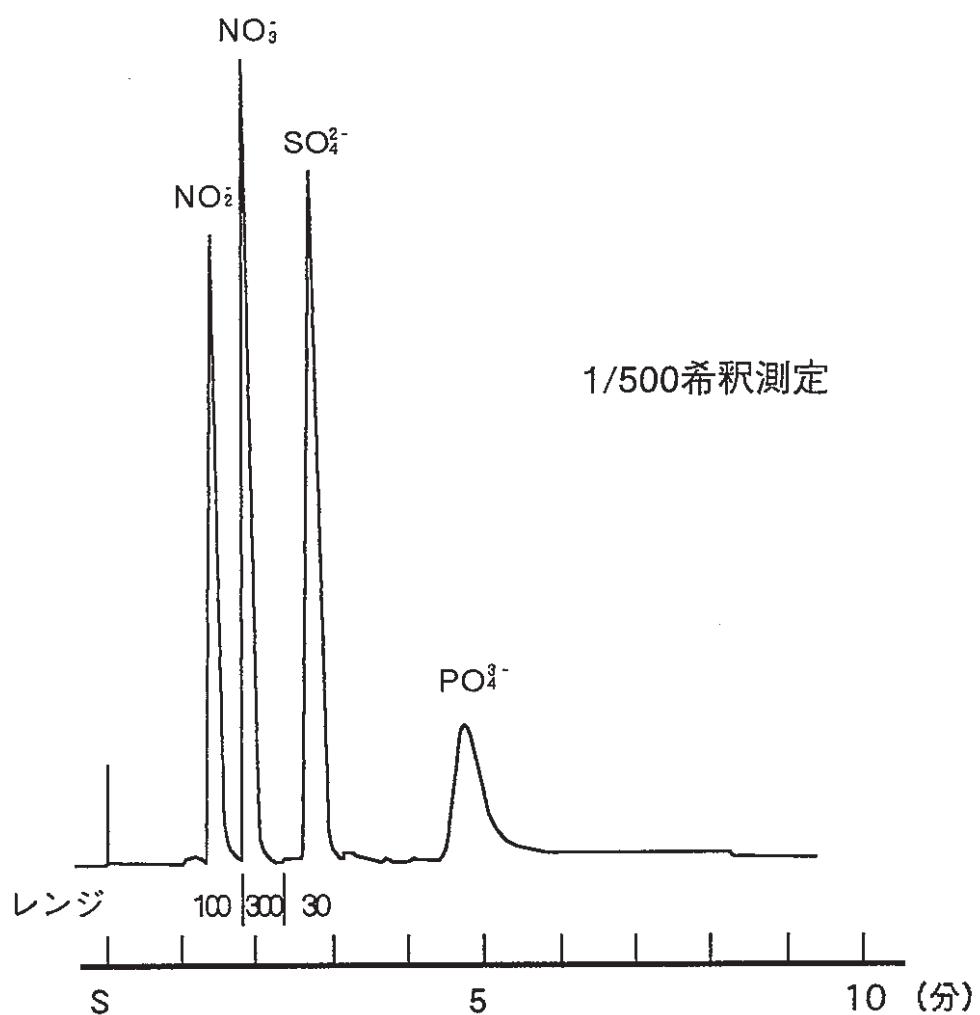


図4.3.5 MAWイオンクロマト測定チャート

5. ヨウ素 (I^- , IO_3^-) 炭酸 (CO_3^{2-}) の回収方法

5.1 概要

濃縮廃液からの ^{14}C , ^{129}I の分析は、それぞれ核種分離し測定している。 ^{14}C について
は CO_3 沈殿生成ガス分解法、 ^{129}I は溶媒抽出法を用いている。

^{14}C は、炭酸塩の形態で存在しており、 CO_3^{2-} イオン濃度は高く約1Nある。分離法としては、 ^{14}C が炭酸塩の形態であるため、まず炭酸塩 ($BaCO_3$) を形成させ沈殿分離を行った後に酸で CO_2 ガスに分解し ^{137}Cs , ^{129}I 等と分離しNaOHに回収し、LSCで測定する。

[CO_2 ガス発生]



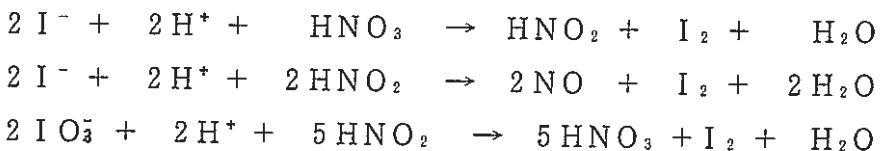
[CO_2 ガス回収]



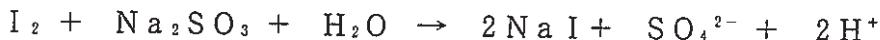
また、 ^{129}I は溶媒抽出法を用いているが化学形態によっては気化するため、 ^{14}C 同様ガス回収法を用いることができると考え、同時に分離回収する方法を試験した。

ヨウ素を気化させるには、液中の I^- イオン、 IO_3^- イオンを酸化または還元し I_2 の形態にすることで可能である。MAW中には多量の塩基成分があり、様々な作用により酸化還元を繰り返していると考えられる。特にこの役目をしているのが、 $NaNO_2$ であると考えられる。

[I_2 ガス発生]



[I_2 ガス回収]



そこでこの作用を利用して ^{129}I を気化させることにした。この方法であれば HNO_3 添加による酸調整という簡単な操作で ^{129}I を気化させることが可能である。

そこで、 ^{129}I (I_2) が気化する条件および回収条件について検討を行った。

5.2 ヨウ素の形態

5.2.1 試験内容

^{129}I を気化させるには I_2 の形態にする必要があるため、その条件を液組成毎にpHおよび温度を変化させ簡単に確認する方法として液色変化により調べた。

(1) 試験に使用する器具等

① 装置、器具

- ・回収装置
- ・加熱器
- ・ビーカ(1ℓ, 100mℓ)
- ・温度計

② 試薬

- ・HNO₃(5N)
- ・CCL₄
- ・Na₂NO₃(5g/ℓ, 200g/ℓ)
- ・NaOH(2N)

③ 試料

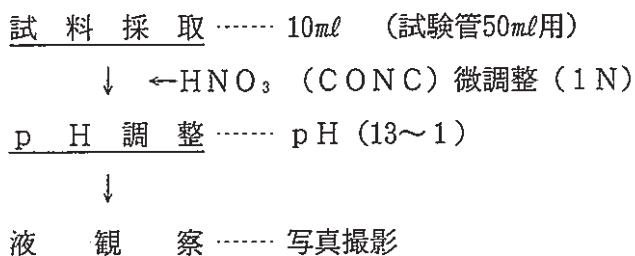
- ・NaI (I⁻10000ppm)
- ・NaIO₃ (I⁻10000ppm)
- ・NaI (I⁻5000ppm)・NaIO₃(I⁻5000ppm)混合液
- ・模擬廃液(+NaI)
- ・模擬廃液(+NaIO₃)
- ・模擬廃液(+NaI・NaIO₃混合液)

(2) 方法

① pHとヨウ素反応観察

[試験1]

ヨウ素形態毎にpHを変化させるためHNO₃ (CONC) を添加し液変化を観察した。溶液中のヨウ素濃度は変化を確認し易くするため、10000ppmと高濃度に調整した。

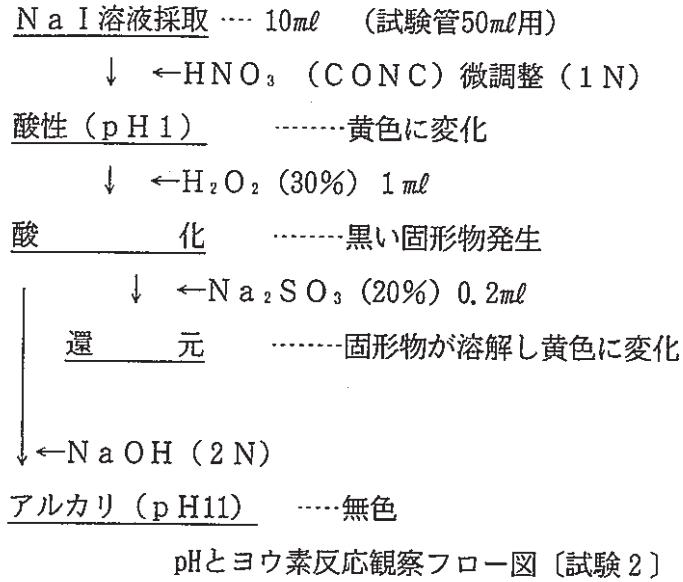


pHとヨウ素反応観察フロー図 [試験1]

[試験2]

試験1で液中に黒い固体物が発生したため、これがI₂であるか確認を行った。

方法としては、NaIを酸化させI₂を形成させた時に同じ黒い固体物が発生するか確認した。



5.2.2. 結果

pH毎の液変化

- (a) NaIは、強酸性にすると液が黄色に変色する。
- (b) NaIO₃は、強酸性にしても変化しない。
- (c) NaIを含む模擬廃液では、酸性にするとすぐに黒い固体物が発生したが、模擬廃液でもNaIO₃のみの試料は、反応速度が遅い。
- (d) NaI・NaIO₃混合液は、模擬廃液が入っているときと同様に黒い固体物が発生する。
- (e) 黒い固体物は1日放置しておくと消えて無くなってしまう。
- (f) 試験2の結果、黒い固体物はNaIより生成したI₂の固体物と同様であった。

上記の結果を写真(別添1～9), グラフ(図5.2.1)に示す。

この様に、ヨウ素の化学変化を色で追って行ったわけであるが、これだけでも、ヨウ素が変化し易い物質であることが良く分る。

ヨウ素が、I₂に変化し易いのは模擬廃液中であり、模擬廃液がI₂の形態に変化させるのに重要な存在であることが分る。

その結果、模擬廃液中では、強酸性にすることでI₂を生成させることが可能である。

5.3 ヨウ素の気化

5.3.1 pHと気化率

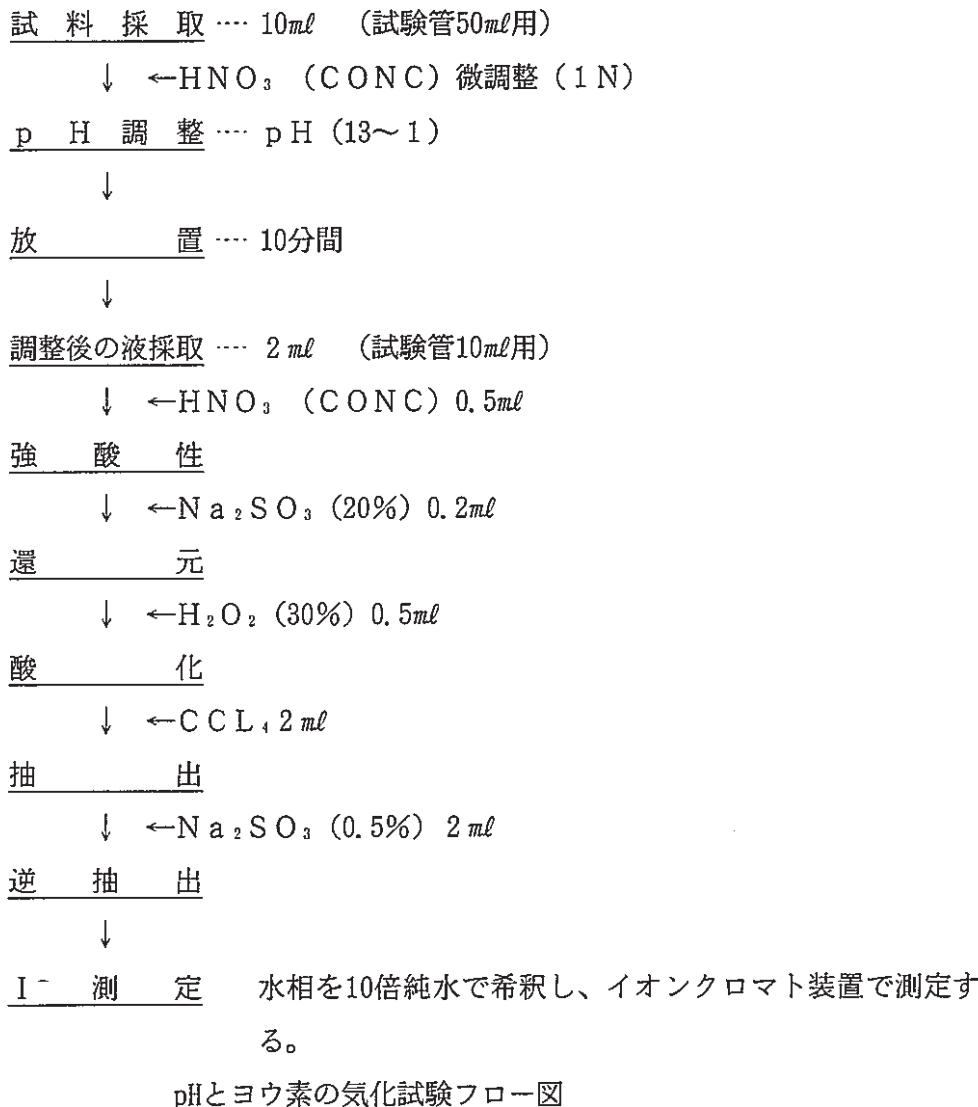
ヨウ素の気化が、pH値とどの様に関係しているのか確認し、最適なpH条件を把握した。

(1) 試料

- NaI(I⁻1000ppm)
- NaIO₃ (I⁻1000ppm)

- ・ $\text{NaI}(\text{I}^- 500\text{ppm}) \cdot \text{NaIO}_3(\text{I}^- 500\text{ppm})$ 混合液
- ・ 模擬廃液(+ NaI)
- ・ 模擬廃液(+ NaIO_3)
- ・ 模擬廃液(+ $\text{NaI} \cdot \text{NaIO}_3$ 混合液)

(2) 方法



(3) 結果

pHとヨウ素の気化の関係は、5.2ヨウ素形態調査で I_2 の形態変化と類似しており、ヨウ素単液よりも模擬廃液に溶けている方が気化し易いことが確認できた。

形態ごとに見ると、 I^- イオンは酸性(pH1)にすると液の色は黄色く変化し、 I_2 の形態に変化していると思われるが気化しない。 IO_3^- イオンは、pH1にしても変化なく気化しない。以上のことから NaI 、 NaIO_3 単液だけでは、 I_2 に変化しても気化しにくいことが判明した。

では、模擬廃液が入るとどうなるか同様に調べた結果、模擬廃液(+NaI)は、pH8付近で色が赤茶色になり23%気化していた。更にpH5にすると39%、pH1にすると70%と気化率が上昇する。

気化率の測定は、調整後10分位で測定しているため、完全に気化していないが、pH5, 1の試料については、1日後に測定してみると100%気化していた。しかし、pH8の試料については、1日後でも気化率が変わらないことから、pHを調整する際、部分的に強酸性となりNO_xガスの発生により揮発したと考える。

また、模擬廃液(+NaIO₃)、模擬廃液(+NaI・NaIO₃混合液)についても試験を行ったが、こちらも模擬廃液(+NaI)と同じく100%気化していた。(図5.3.1)

この様に模擬廃液が入ったものは、酸性になると気化することが判明した。このことは、模擬廃液をHNO₃で酸調整する際多量のNO_xガスが発生し、このガスが形態変化及び気化を促進させているものと考える。

5.3.2 温度とヨウ素の気化

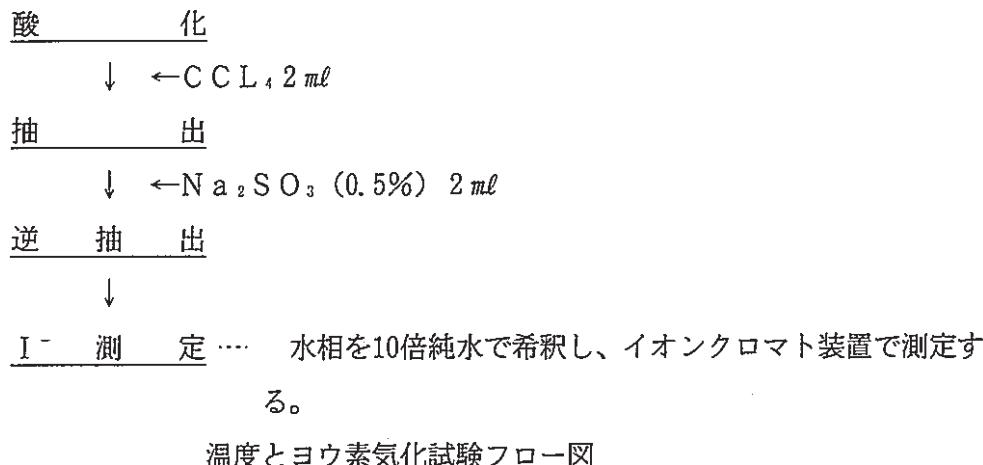
ヨウ素は、温度が高いと気化が促進することから、温度とヨウ素の気化時間を調査した。

(1) 試料

- NaI (I⁻1000ppm)
- NaIO₃ (I⁻1000ppm)
- NaI(I⁻500ppm)・NaIO₃(I⁻500ppm)混合液
- 模擬廃液(+NaI)
- 模擬廃液(+NaIO₃)
- 模擬廃液(+NaI・NaIO₃混合液)

(2) 方法

試 料 採 取 …… 10ml (試験管50ml用)
 ↓ ←HNO₃ (CONC) 微調整 (1N)
p H 調 整 …… pH (13~1)
 ↓
加 熱 …… 試験管を水の張ってあるビーカに浸し加熱する。
 ↓
調整後の液採取 …… 2ml (試験管10ml用)
 ↓ ←HNO₃ (CONC) 0.5ml
強 酸 性
 ↓ ←Na₂SO₃ (20%) 0.2ml
還 元
 ↓ ←H₂O₂ (30%) 0.5ml



(3) 結果

温度とヨウ素の気化について調査した結果、温度により気化率が上昇する。これは、温度によりI₂の気化が促進されるためである。

このことは、I₂の蒸気圧曲線（図5.3.2）から推測することができるが、試験結果からも言える。

先ず液組成と温度の関係より気化率を見ると、NaIは室温22°CでpH1にしてもほとんど気化しないが、温度を上昇させると気化が起こる。しかし、NaIO₃については、温度を90°Cに上昇させてもほとんど気化していない。これは、温度だけではIO₃⁻イオンがI₂に変化しないためである。

また、模擬廃液が入っている試料は室温でも気化するが、より早めるためにはやはり温度をかけた方がよい。試験結果から、90°Cになるまで約30分加熱すると完全に気化することが分った。（図5.3.3, 5.3.4, 5.3.5）

5.3.3 NaNO₂の影響

気化試験の結果NaIO₃のみの廃液については、ほとんど気化が見られなかった。これは、IO₃⁻イオンがI₂に変化していないためと考える。しかし模擬廃液に溶けているものについては気化する。このことは、模擬液中にIO₃⁻イオンをI₂に変化させる還元剤が存在すると考える。模擬液中で還元剤として作用していると考えられるのは、酸化、還元作用があることで知られているNaNO₂である。

そこで、NaNO₂量とヨウ素の気化について調査した。

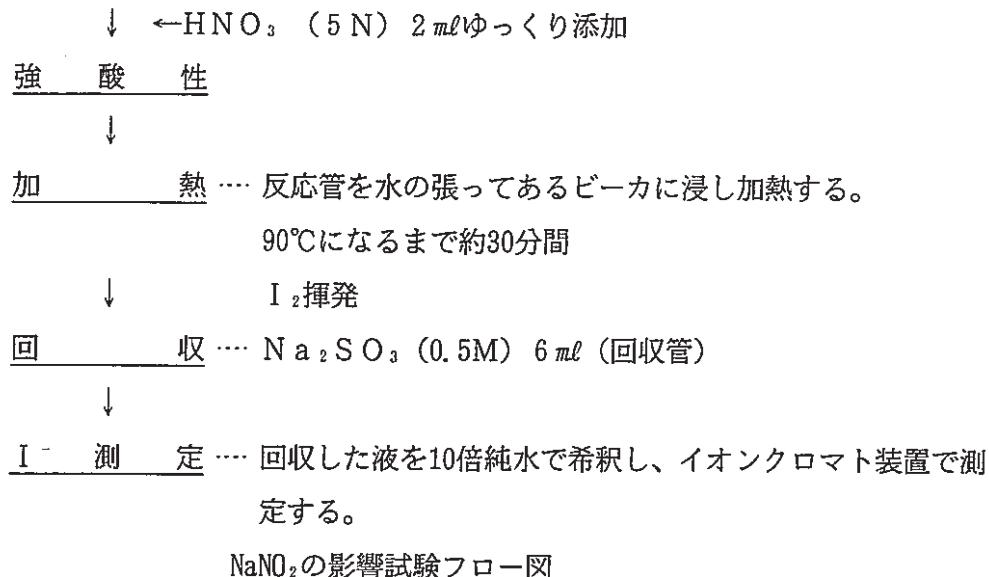
(1) 試料

- ・模擬廃液(+NaI・NaIO₃混合液) + NaNO₂(0, 5, 10, 20, 50g/l)

(2) 方法

試料採取 …… 回収装置の反応管に1mℓ採取する。

N₂ガス (10mℓ/分) で置換



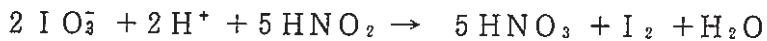
(3) 結果

試験結果を(図5.3.6)に示す。この結果、NaNO₂が入っていない試料でも72%回収できている。これは、試料中にI⁻イオンが存在するため、酸性にした時以下の反応が起こり揮発したと考える。



だが、完全に気化しないのは反応が遅いか、または濃度が低く反応が不十分である等が考えられる。

しかしNaNO₂が入っている場合は、5g/l以上の濃度であれば、完全に回収できている。これはNaNO₂の作用により以下の反応が上記の反応より起こり易いためと考えられる。



よって、完全にIO₃⁻イオンを気化させるためには、NaNO₂の存在が不可欠である。

5.4 ヨウ素の回収

5.4.1 概要

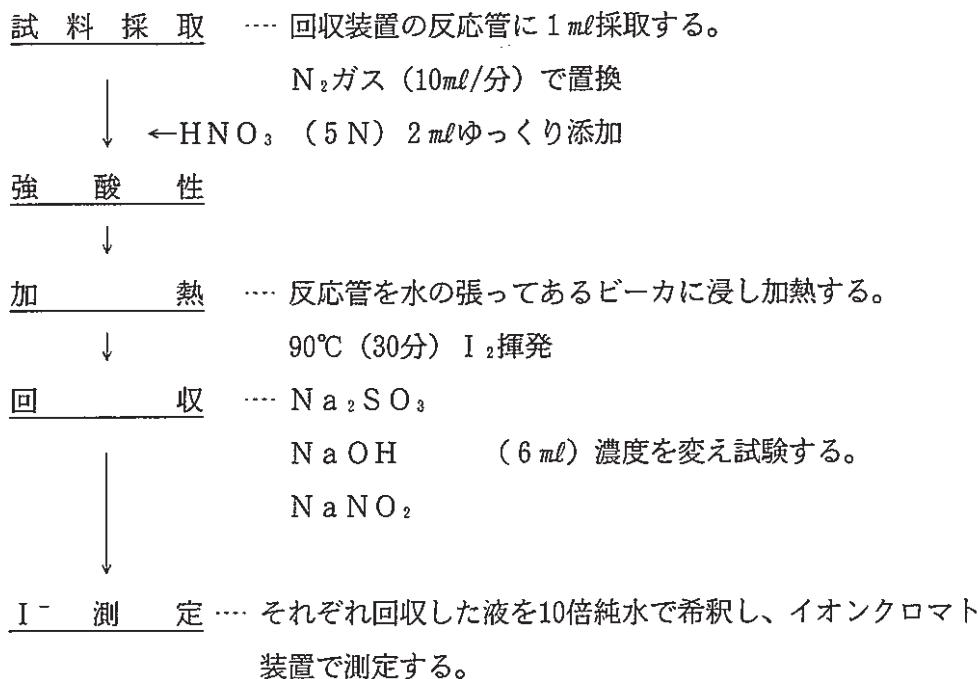
今までの試験の結果、I₂が完全に気化することが確認できた。ここでは、気化したI₂を回収する方法を試験する。方法として、気化したI₂を水溶液に吸収させる方法である。ここで、重要なのが吸収液の選定であるが、吸収液は、①廃液処理の容易な水溶液であること。②試薬の調整が簡単であること。③廃液は、MAW貯槽に戻すためMAW廃液に含まれているか、または固化処理に影響のないこと等を考慮した結果、NaOH, Na₂SO₃, NaNO₂の3種類について検討を行った。

5.4.2 試験内容

(1) 試料

- ・模擬廃液 [$\text{NaI}(\text{I}^-500\text{ppm}) \cdot \text{NaIO}_3(\text{I}^-500\text{ppm})$ 混合液]

(2) 方法



回収液の選定試験フロー図

(3) 結果

I_2 は、融点 (113.7°C) 付近における蒸気圧が大きいため、急激に熱しないかぎり溶解せず昇華するため気化しやすい。気化した I_2 は、水に溶けやすく加水分解する。
 $(\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HIO} + \text{H}^+ + \text{I}^-)$ また、有機溶媒 (ベンゼン、四塩化炭素) にも溶けやすい化合物も形成しやすい性質をもっている。そのため、吸収液として色々選択できるが、今回は、処理が容易な水溶液を使用するということで NaOH , Na_2SO_3 , NaNO_2 について検討を行った (図 5.4.1)。その結果、 NaOH , Na_2SO_3 が濃度に関係なく 90% 近い回収率を示していた。

しかし、 NaOH は、 I_2 の他 CO_2 も一緒に吸収してしまう。このことは、 ^{14}C が軟 β 核種であるため LSC で測定する際、他の近接したエネルギーの β 線放出核種があるとスペクトルによる分離解析ができず過剰な値になる。

特に ^{129}I は、154KeV と ^{14}C の 156KeV と比較してもほとんど変わらないため ^{129}I が混入すると定量できなくなる。そこで、 ^{129}I と ^{14}C を別々に回収する必要があるため両核種とも高い回収率を示す NaOH は使用できない。

しかし、最初に Na_2SO_3 により ^{129}I を完全に回収し次に ^{14}C を NaOH で回収する方法で

あれば、NaOHに¹²⁹Iが混入しないため測定できる。最初のNa₂SO₃に、¹⁴Cが多少混入するが、¹²⁹Iの測定には、γスペクトル装置によりγ線を測定するため軟β核種である¹⁴Cは測定されないことから、I₂の回収液にはNa₂SO₃を使用する。

5. 5 CO₂, I₂の同時回収

5. 5. 1 概要

これまででは、ヨウ素の気化および回収について試験してきた。ここでは、模擬廃液を使用した試験のまとめとして、炭酸およびヨウ素の同時回収法の回収精度について確認を行った。

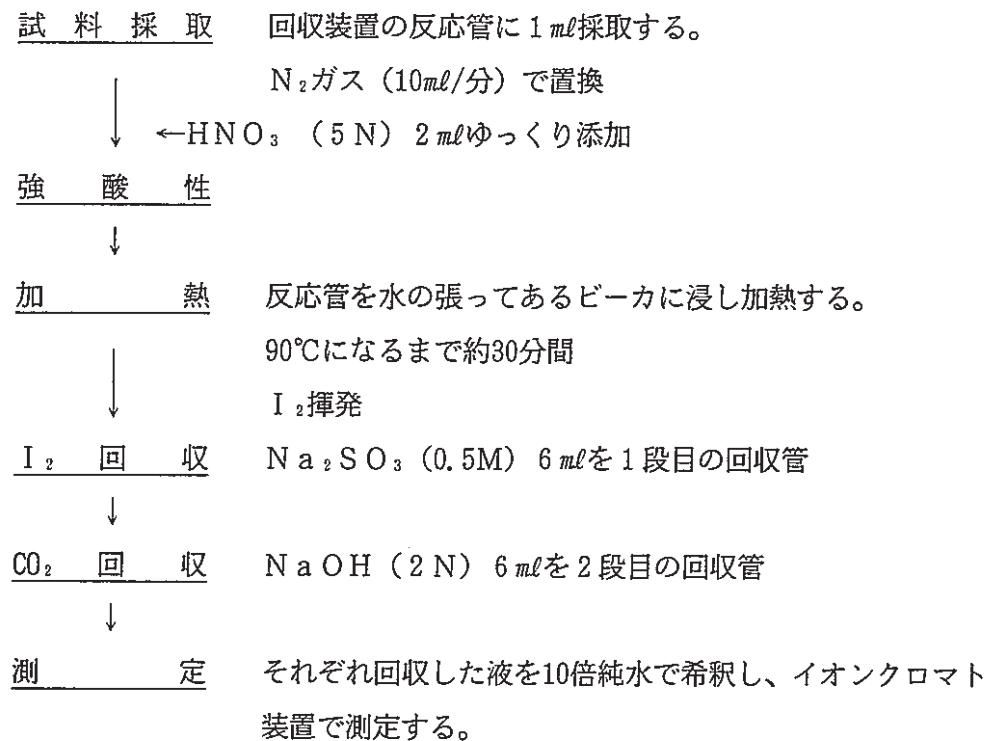
試料は、濃縮模擬廃液にNaI, NaIO₃の混合液を添加し、予めCO₃²⁻イオンおよびI⁻イオン濃度を測定し回収率算出の基準濃度を求めておく。回収したCO₃²⁻イオンおよびI⁻イオンは、イオンクロマト装置で測定し回収率及び精度を求める。

5. 5. 2 試験内容

(1) 試料

- ・模擬廃液 [+NaI(I⁻500ppm)・NaIO₃(I⁻500ppm)混合液]

(2) 方法



CO₂, I₂の同時回収試験フロー図

(3) 結果

回収試験の結果（表5.5.1）より、まずI⁻イオン、IO₃⁻イオンは、反応管に残ってないことから完全にI₂として気化している。1段目のNa₂SO₃には、88.5%回収できており、2段目のNaOHには吸着されていないことから、残りは容器の壁面やラインの接続部に付着していると考えられる。

次にCO₃²⁻イオンについて見てみると、CO₃²⁻イオンも反応管に残ってないことから完全に分解できている。I⁻吸収用のNa₂SO₃には26%吸着し、残りは全てNaOHに吸収されている。ここでNa₂SO₃にCO₃²⁻イオンが吸着してしまうが、放射能測定では¹⁴Cはγ線を放出しない。よって、¹²⁹Iのγ線測定に影響はないため混入による心配は無い。回収精度は、n = 5測定でヨウ素のNa₂SO₃への回収率88.5%，CV9.3%、炭酸のNaOHへの回収率72.1%，CV2.9%であった。

回収率の精度については、ヨウ素がCV9.3%と若干変動しているが、回収率をサンプル毎に測定し補正することで精度を上げることができる。

表5.5.1 ヨウ素、炭酸の移行率 (%)

成分 回数	ヨウ素			炭酸		
	反応管	1段目	2段目	反応管	1段目	2段目
1	<1.5	77.5	<3.0	<0.3	25.4	72.4
2	<1.5	93.2	<3.0	<0.3	24.6	74.3
3	<1.5	83.3	<3.0	<0.3	28.1	70.2
4	<1.5	98.3	<3.0	<0.3	25.9	73.9
5	<1.5	90.3	<3.0	<0.3	28.9	69.6
\bar{x}	<1.5	88.5	<3.0	<0.3	26.2	72.1
CV	—	9.3	—	—	6.9	2.9

1段目 Na₂SO₃ (0.5M), 2段目 NaOH (2N)

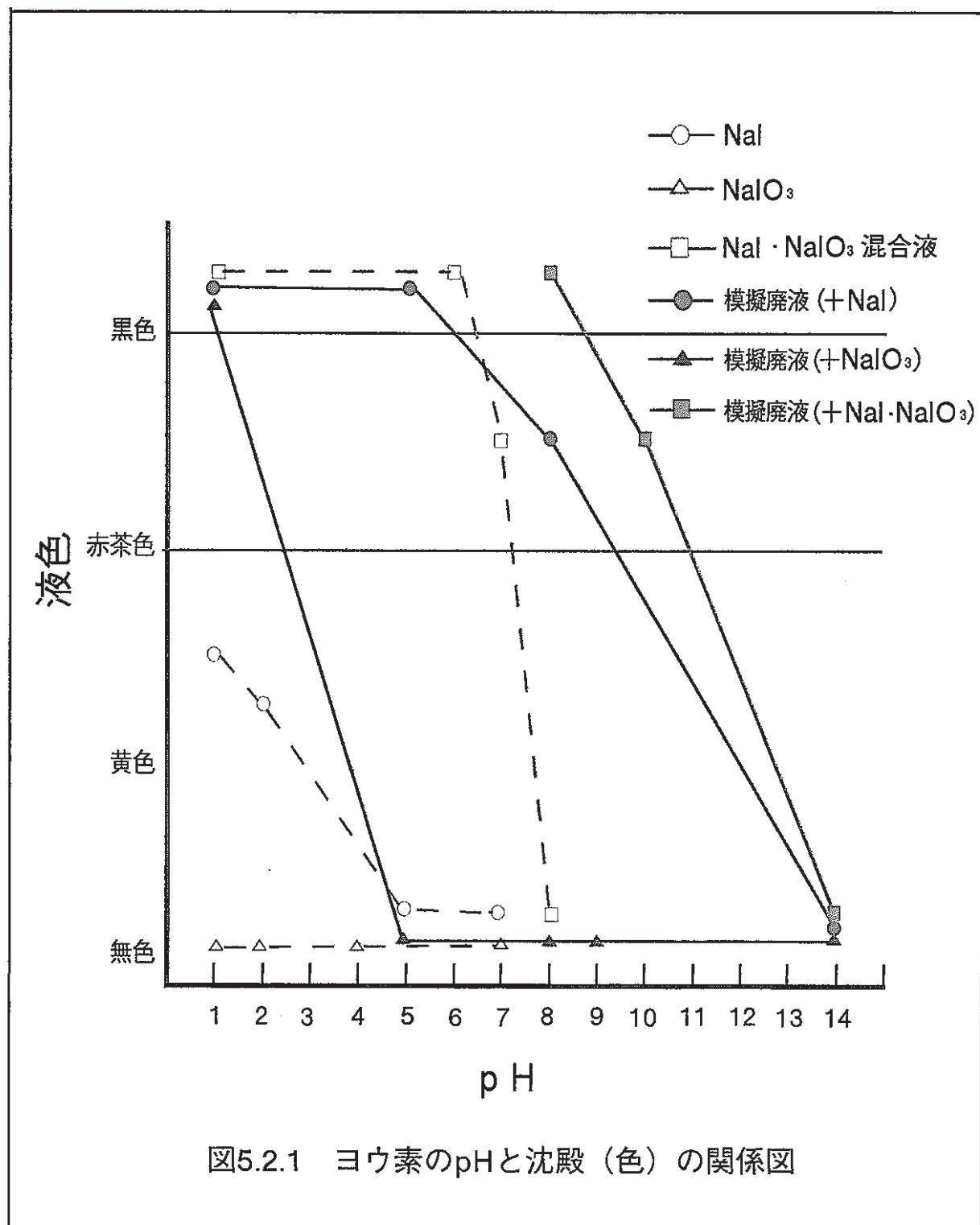


図5.2.1 ヨウ素のpHと沈殿（色）の関係図

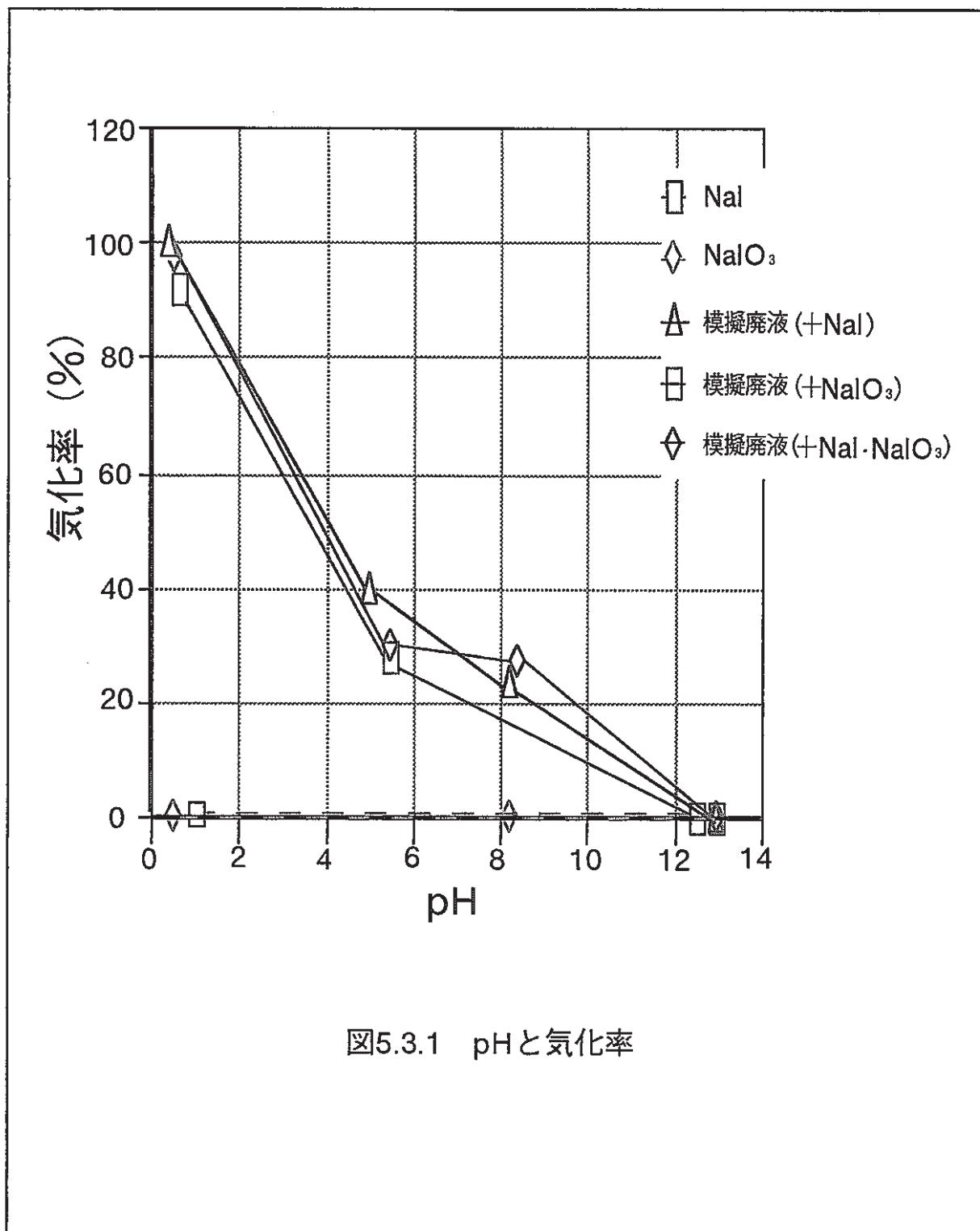
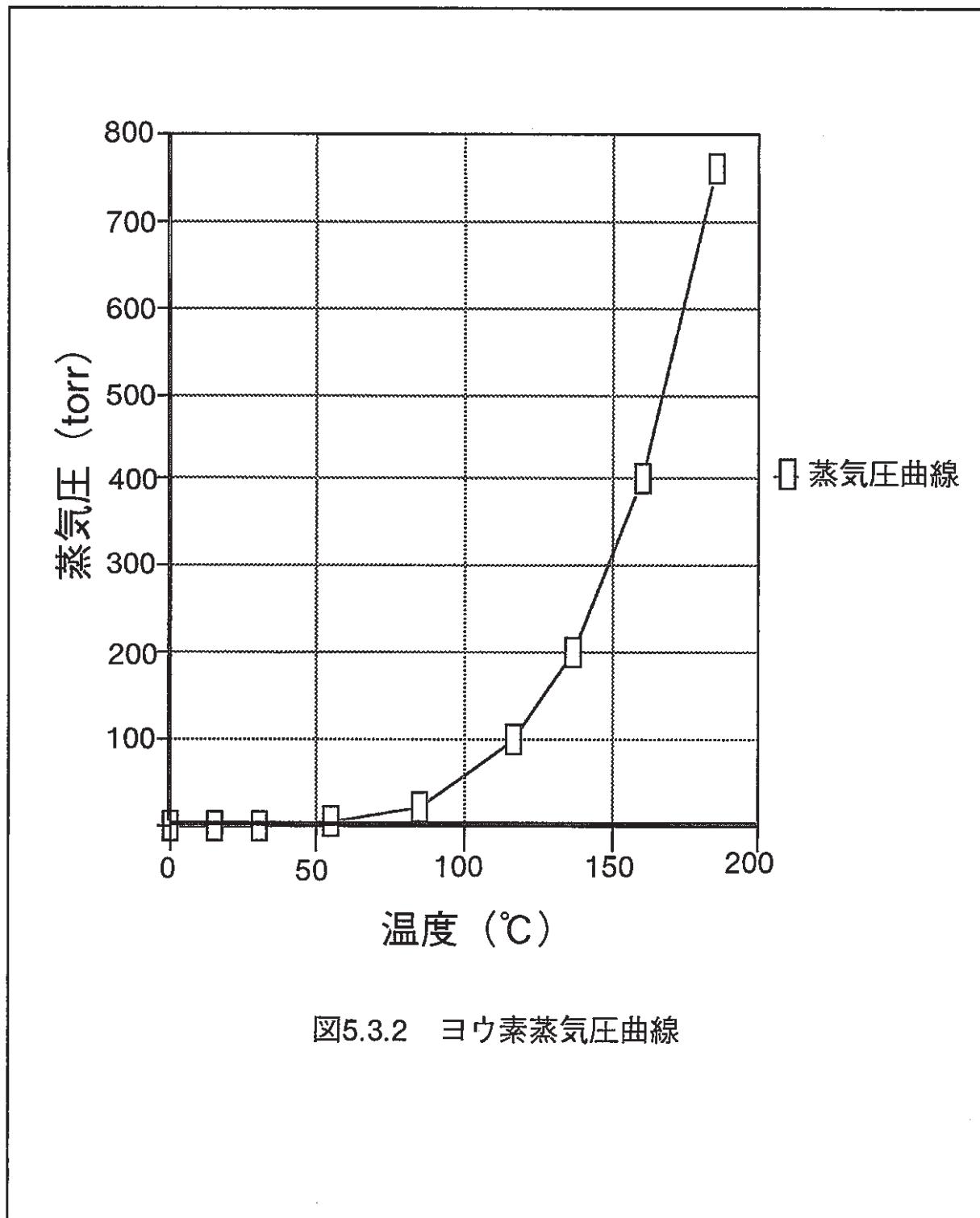


図5.3.1 pHと氧化率



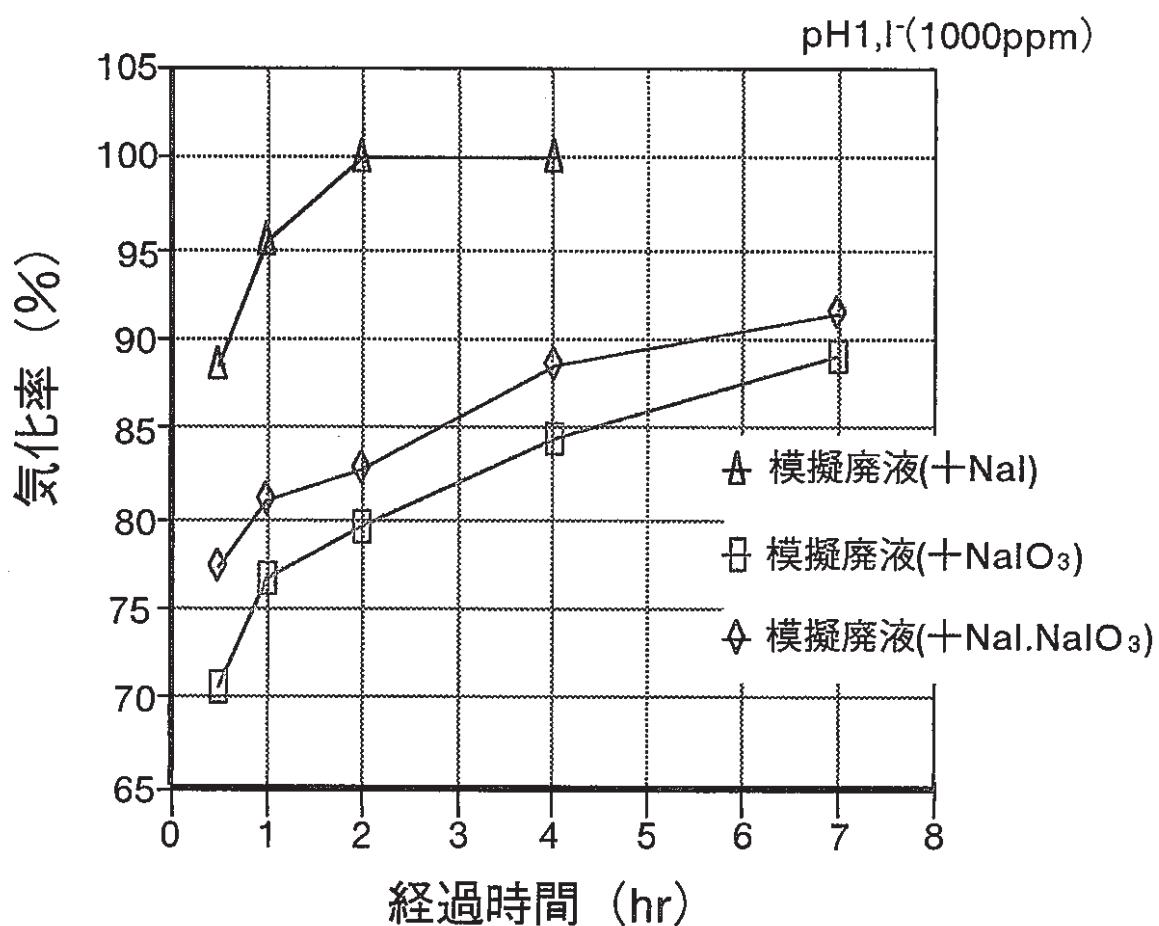


図5.3.3 室温 (22°C) でのヨウ素の気化率

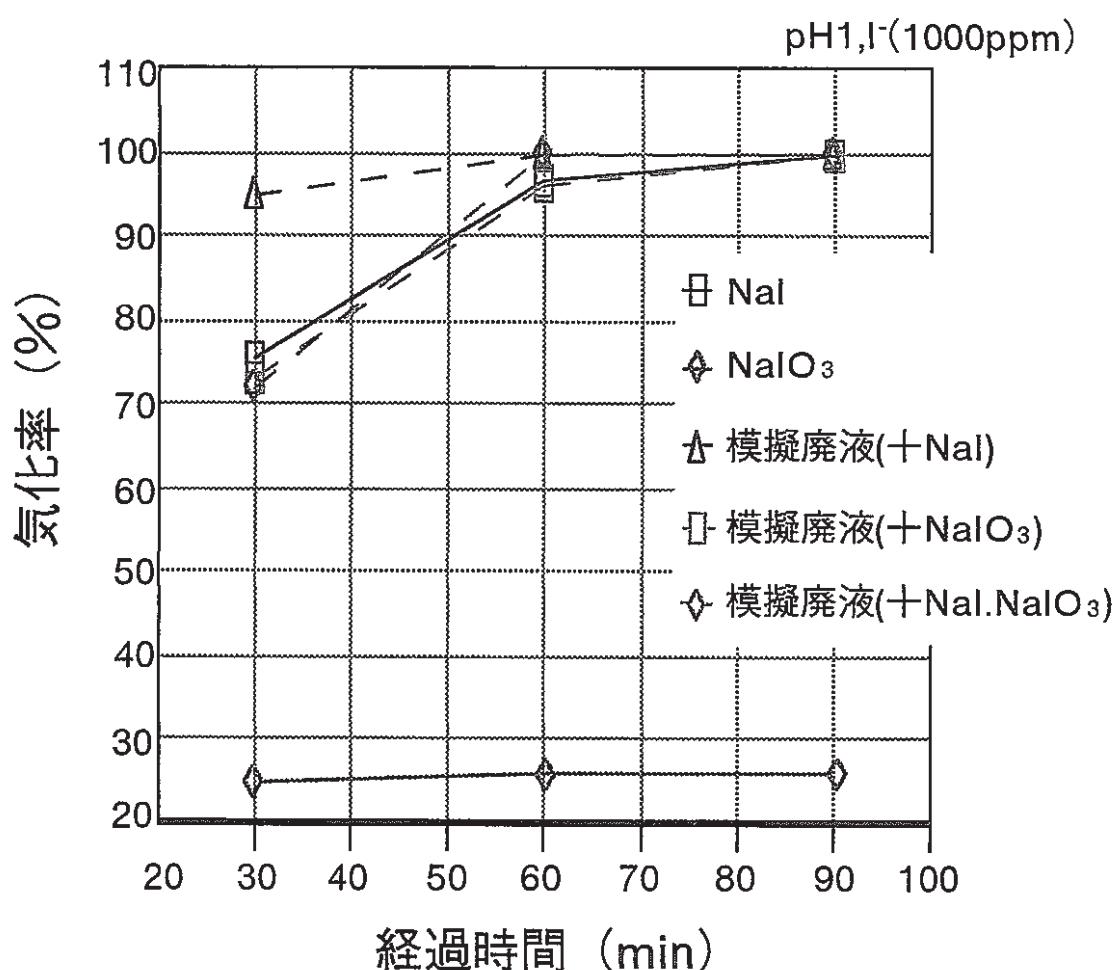
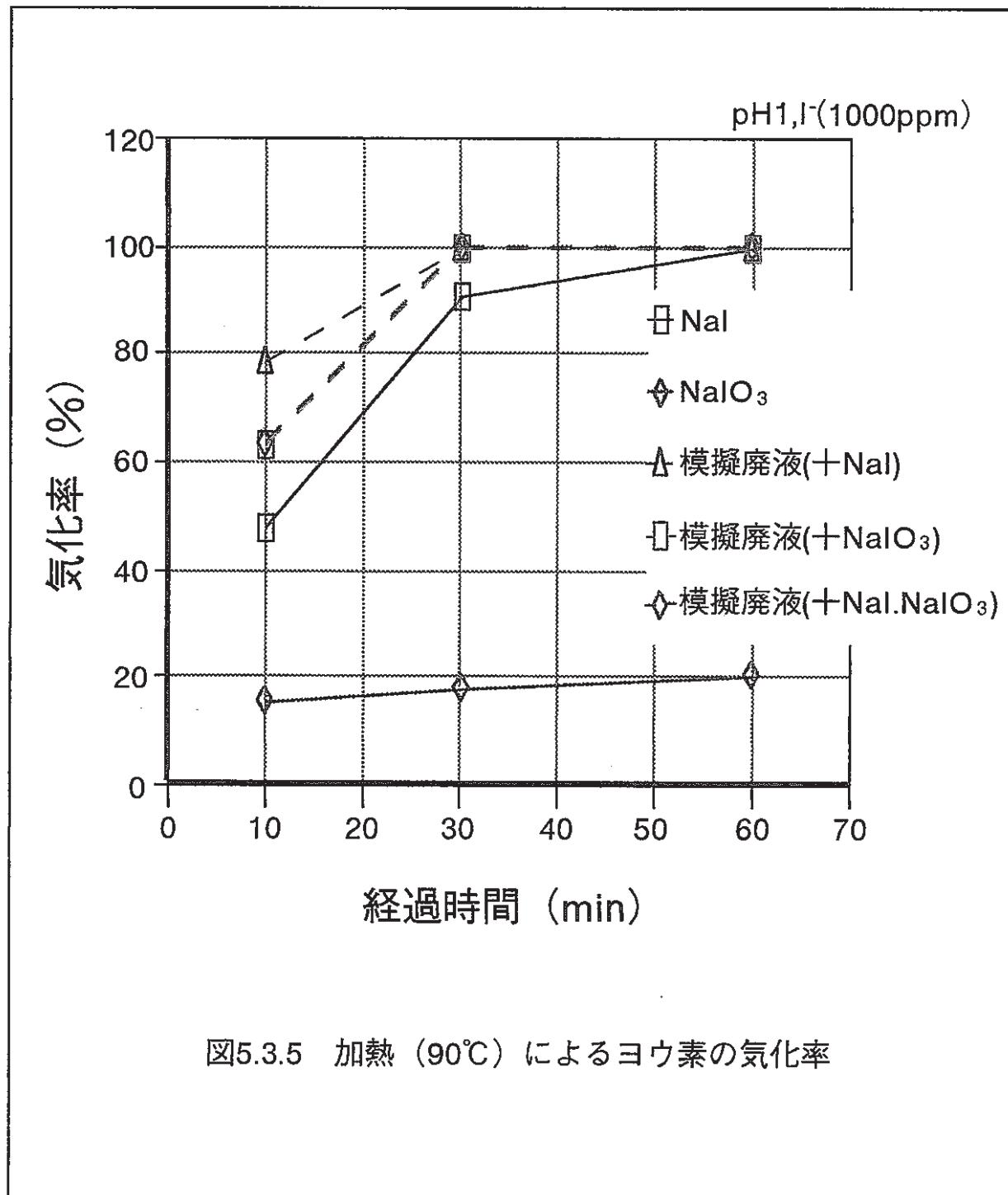
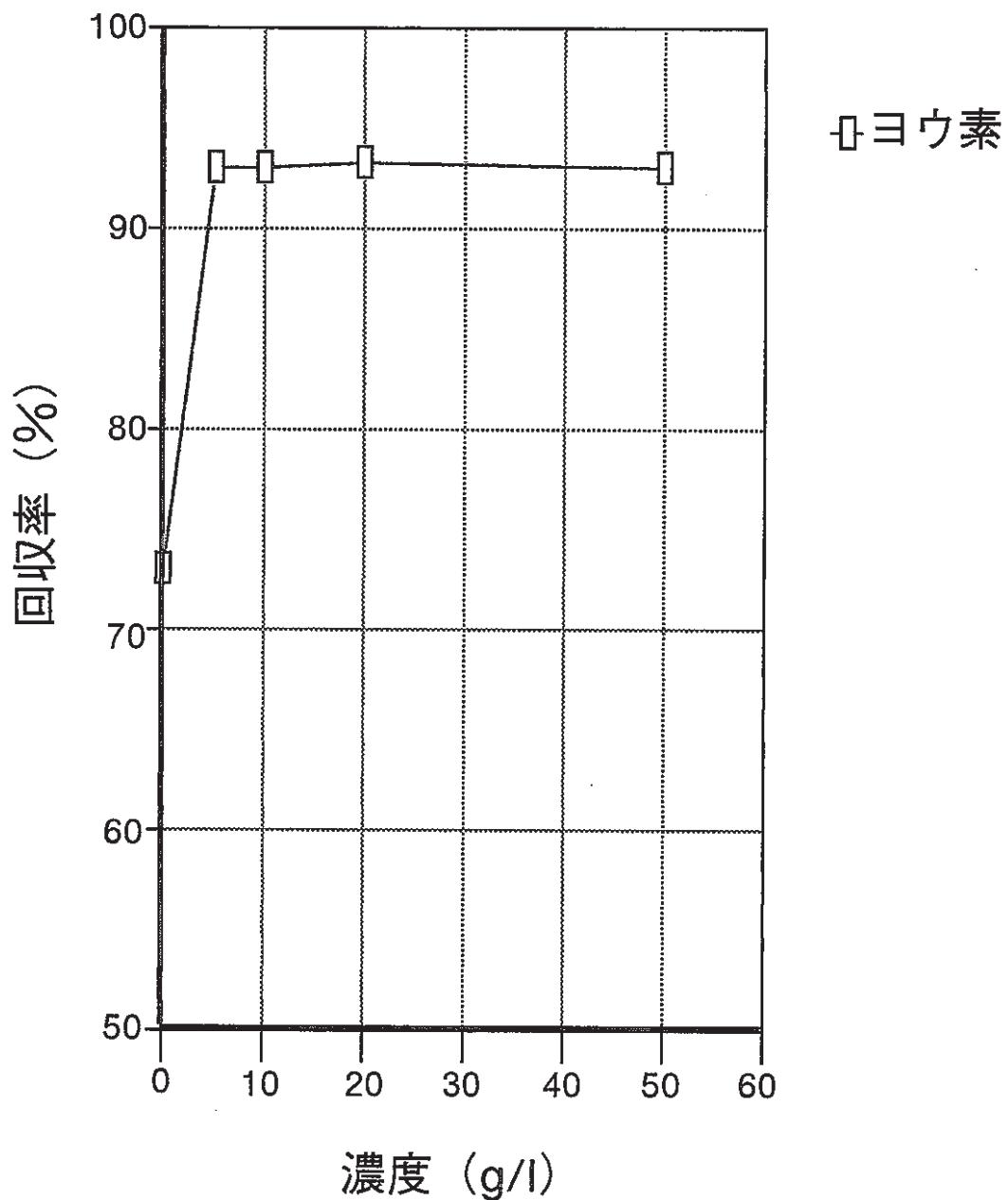


図5.3.4 加熱 (60°C) によるヨウ素の気化率





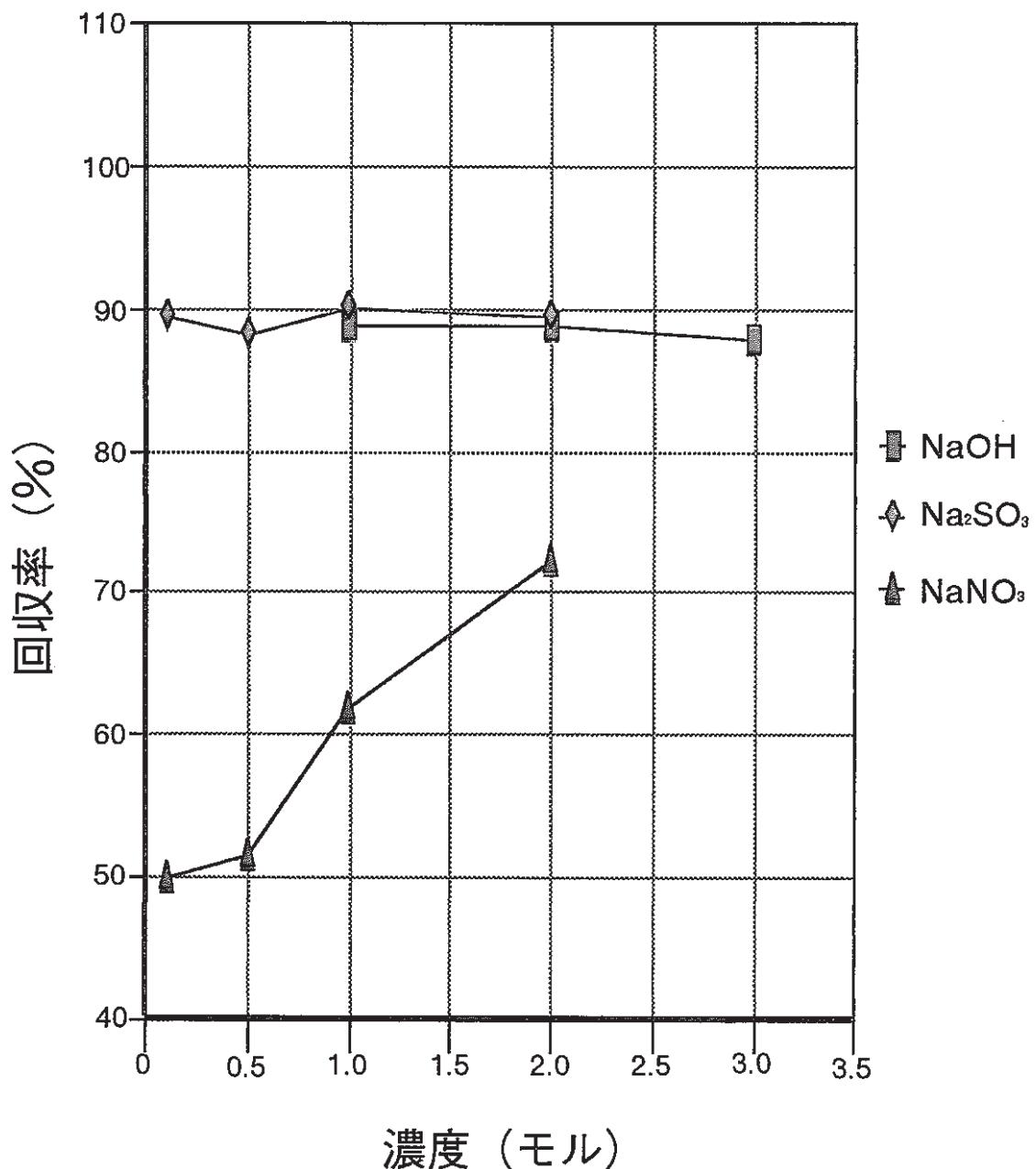


図5.4.1 回収液濃度とヨウ素回収率

6. 酸化還元電位測定によるヨウ素形態調査

6.1 概要

ヨウ素の気化について調べた結果、 HNO_3 で酸性にするとMAW模擬廃液中であれば完全に気化するが、 NaI , NaIO_3 単成分だと気化しない。そこで、廃液成分がヨウ素の酸化還元反応にどのように係わっているか、酸化還元電位を測定した。

酸化還元電位(ORP)とは、溶液の酸化力または還元力を示す値であり、酸化還元電極を用いて容易に測定することができる。この測定結果を、ヨウ素の状態図であるpH-電位線図を用い液中のヨウ素形態を把握することにした。

pH-電位線図とは、酸化還元反応が溶液のpHと電位で決まることから、金属-H₂O系において考えられる全ての反応について可逆電位、反応の平衡定数を求め、縦軸に電位、横軸にpHをとり化学種を書き込んだ一種の状態図である。このpH-電位線図は純水にヨウ素を溶解した理想状態を示したものであるため、各種のイオンの間で何種類もの平衡状態が存在する廃液では、この様な簡単な式で示せるものではないが、溶液の性質を表す尺度として使用できる。そこで、この線図を基本として、廃液中の形態変化を考えて行くことにした。

6.2 方法

ORP値は、使用した比較電極に対する値であり、比較電極の種類が異なると、得られた値が見かけ上異なる。そこで、一般の文献等では、基準電極として標準水素電極(NHE)が用いられているため、今回使用した3.33MKClを内部液とするAg/AgCl内極の値をNHEに変換する式を示す。

$$E_{(\text{NHE})} = E - 206 - 0.7(t-25)\text{mV} \quad t(\text{°C}) = 0 \sim 60\text{°C}$$

$E_{(\text{NHE})}$ …… 標準水素電極(NHE)を比較電極としたORP測定値

E ……………… 3.33MKCl-AgClを比較電極としたORP測定値

6.3 測定項目

- (1) 廃液各成分別のORP
- (2) L A W, M A W模擬液とヨウ素添加のORP
- (3) 実廃液のORP

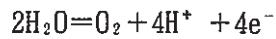
6.4 測定結果

- (1) 廃液各成分別のORP

廃液の主成分である、 NaNO_3 , NaOH , Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , NaNO_2 , と NaI , NaIO_3 のORPを測定した。

濃度は、MAW含有濃度に合わせ NaNO_3 (200g/l), NaOH (40g/l), Na_2CO_3 (60g/l), Na_2HPO_4 (6g/l), NaNO_2 (20g/l)に調整した。更に希釀し濃度による変化も確認した。尚pHの調整は、 HNO_3 , NaOH を使用した。

廃液の主成分である NaOH , NaNO_3 , Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , NaNO_2 の測定結果は、図6.4.1～6.4.5のように多少ばらついている(Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 については、 CO_2 の発生や、pHの安定性等からばらつきが大きい)がほぼ同じような傾きの傾向であった。この結果から、pHと電位の関係は、全て



$$\text{標準線 } E_0 = 1.228 - 0.0591\text{pH} + 0.0148\log P_{\text{O}_2} \quad \dots \dots \dots \quad \textcircled{1}$$

とほぼ同様な傾きの線であり、また、濃度を1/100に下げてもほとんど差がない結果であったことから、単独では酸化還元反応が起こらないと考えられる。

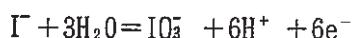
しかし、 NaI , NaIO_3 については、簡単に酸化還元反応を起こすため、上記成分のように簡単な線で表すことができなかった。

NaI は、図6.4.6のように酸性側では一定の電位値を示しアルカリ側ではpHが高くなると電位が下がる結果となった。これは、ネルストン式に基くと NaI は、標準電位が0.621であり酸性側では、 $2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{e}^-$ の反応が急激に起こり I_2 の不溶化物が生ずるため

$$E_0 = 0.621 + 0.0295\log(\text{I}_2)/(\text{I}^-)^2 \quad \dots \dots \dots \quad \textcircled{2}$$

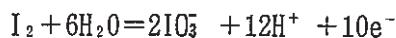
とpHに関係なく電位が一定になる。

アルカリ側では、



$$E_0 = 1.085 - 0.0591\text{pH} + 0.0098\log(\text{IO}_3^-)/(\text{I}^-) \quad \dots \dots \dots \quad \textcircled{3}$$

とpHにより電位が変化し傾きを持った線となる。 IO_3^- イオンは、図6.4.7のようにpHが4付近で急に傾きが大きくなる。これは、アルカリ側では IO_3^- イオンと I^- イオンの関係から、③式となるが、酸性側では NaI と違い



$$E_0 = 1.178 - 0.0709\text{pH} + 0.00591\log(\text{IO}_3^-)^2/(\text{I}_2) \quad \dots \dots \dots \quad \textcircled{4}$$

となりより傾きを持った線となる。

また、 NaI と NaIO_3 混合液図6.4.8は、電位が全体に高くながらかな傾きの線となっている。これは、アルカリ側では IO_3^- イオンと I^- イオンの関係から、 NaI , NaIO_3 の時と同じ③式となるが、 IO_3^- イオンと I^- イオンの濃度比により電位値は若干変化する。

酸性側では、②式と④式の反応が起こるため単成分のように簡単に説明できないが実

験結果より推測すると、酸性側では NaIO_3 よりなだらかな傾きの線になっていることから、 I^- イオンが存在することで④式の反応が②式に引かれるためこのような線になる。

以上のことから、廃液の各成分（ NaI , NaIO_3 を除く）のORP（図6.4.9）は、酸性側では電位が高く酸化還元力が大きくなり、逆にアルカリ側で電位が低く酸化還元力が小さくなっている。この結果をヨウ素のpH-電位線図に重ねてみると、全体的に I^- イオン領域側にあり。pH 1では、600～900mVの値を示しておりこの領域は、ヨウ素のpH-電位線図では、 I_2 のORP範囲内に入っていることが確認できた。

(2) L A W, M A W模擬液とヨウ素添加のORP

L A WとM A W模擬液のORPを測定した結果、L A W模擬液は図6.4.10に示すように、全体的に電位が低くpH 1付近で約650mVとpH-電位線図の I^- イオン領域であった。更にこの液に $\text{NaI}(\text{I}^- 1\text{g}/\text{l})$ を加えると全体的に電位が下がり、逆に $\text{NaIO}_3(\text{I}^- 1\text{g}/\text{l})$ を加えるとアルカリ側では、それほど変わらないが酸性側で急激に電位が高くなる。

また、 $\text{NaI}(\text{I}^- 0.5\text{g}/\text{l})$ と $\text{NaIO}_3(\text{I}^- 0.5\text{g}/\text{l})$ を混合したものを加えると全体的に電位が高くなる。この結果は、成分別に測定したヨウ素と同じ傾向を示している。このことから、L A W模擬液にヨウ素形態に影響を与える酸化、還元剤の役目を果たす成分が含まれないと考えられる。

M A W模擬液は、図6.4.11に示すようにL A W模擬液に比べ電位が高い。これは、L A WとM A W液成分の違い（M A Wには NaNO_2 が含まれている。）から NaNO_2 が電位を上げている要因であると考えられる。また、ヨウ素が入ってもL A W模擬液のようにヨウ素により電位が極端に変動することなく安定しておりpH 1では、すべて I_2 の領域に含まれており。この結果より NaNO_2 の存在がヨウ素の形態に影響を与えることが確認できた。

(3) 実廃液のORP

実廃液としてM A W (A12V21), L A W (A12V20) のORP測定を実施した。その結果、図6.4.12のように模擬液の結果とほとんど同様のORP値を示していた。これは、模擬液には陽イオンとして Na^+ があるだけで他の金属イオンはないが、実廃液には様々な金属イオンが含まれているにも係わらず同じような結果となった。このことから廃液にORPへ影響するほどの金属イオンが存在していないことが確認できた。

6.5 まとめ

今回、ORPとpH-電位線図より廃液のヨウ素形態推測を行ったが、この結果だけでヨウ素形態を把握するには不鮮明な点もあるため液色変化、ヨウ素の揮発率と照らし総合的に見て判断することにした。

先ず、液色の結果から酸性にした時 I_2 の不溶化物が発生したのは、模擬液（M A W）が入った場合と、NaIとNaIO₃を混合した時であり、NaI, NaIO₃単成分では形成されていなかった。

これをORPで見てみると、ヨウ素の濃度が高いとpH 1では、NaIO₃はIO₃⁻イオン領域、NaIはI⁻イオン領域になる。また、模擬廃液（M A W），NaIとNaIO₃の混合は、I₂領域であるため一致した結果となった。

次に、NaNO₂の影響は、ヨウ素の揮発率を測定した際、L A W模擬廃液ではヨウ素の揮発率が約7割程度と悪かった。

これは、ORP測定の結果でも、NaNO₂が入っていないL A Wでは、形態によってはI₂領域に電位が達しないものもあるため、このような結果となったと考えられる。

このように、ORP測定は測定が簡単であり、廃液中のヨウ素の形態を見る指標として使うには便利な方法である。

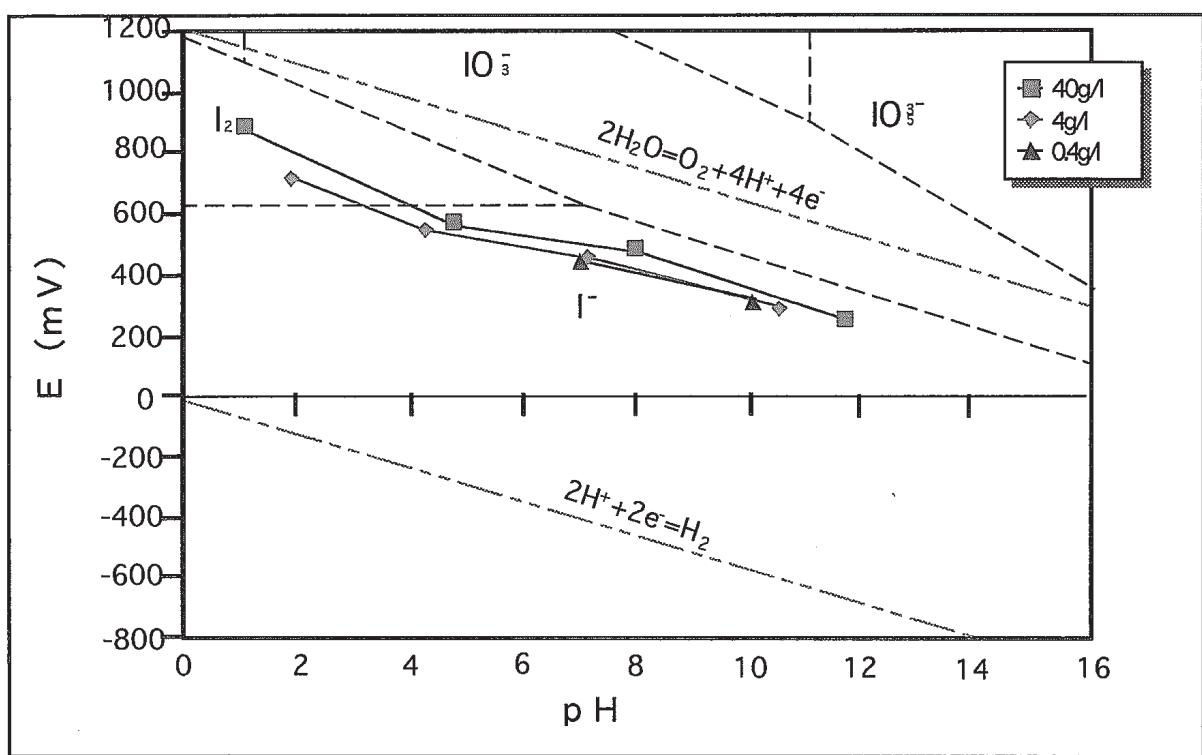
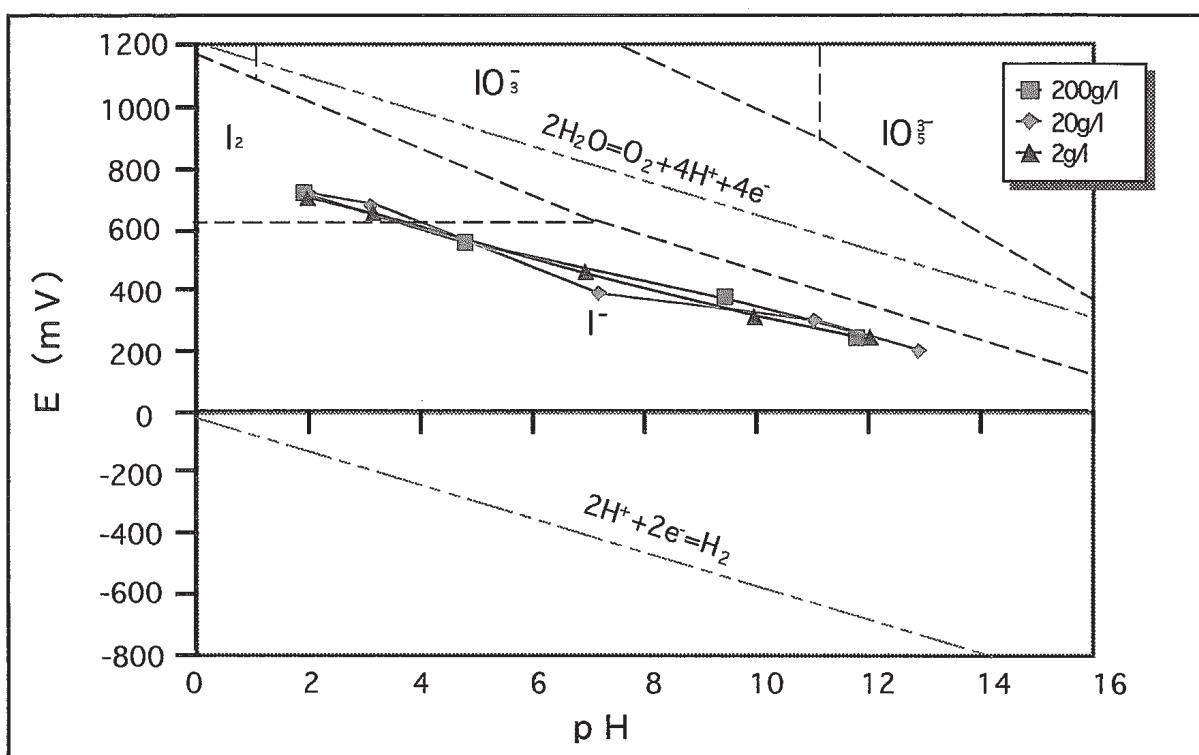
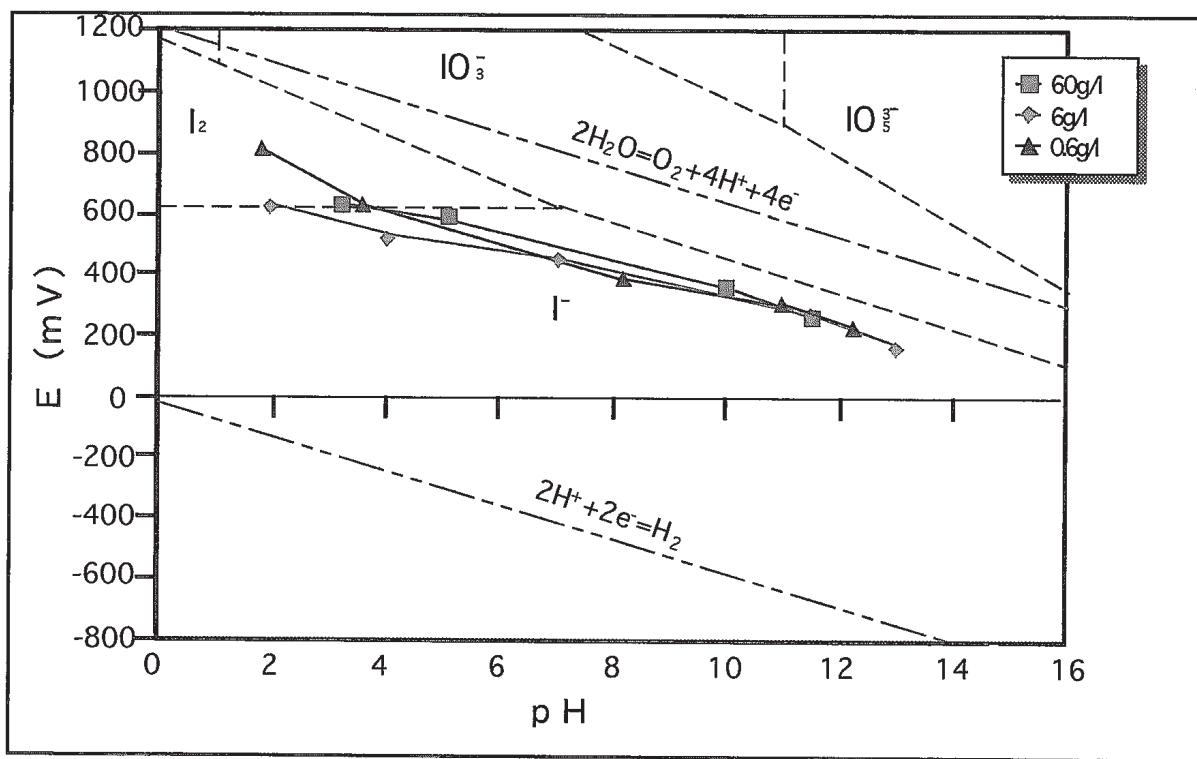
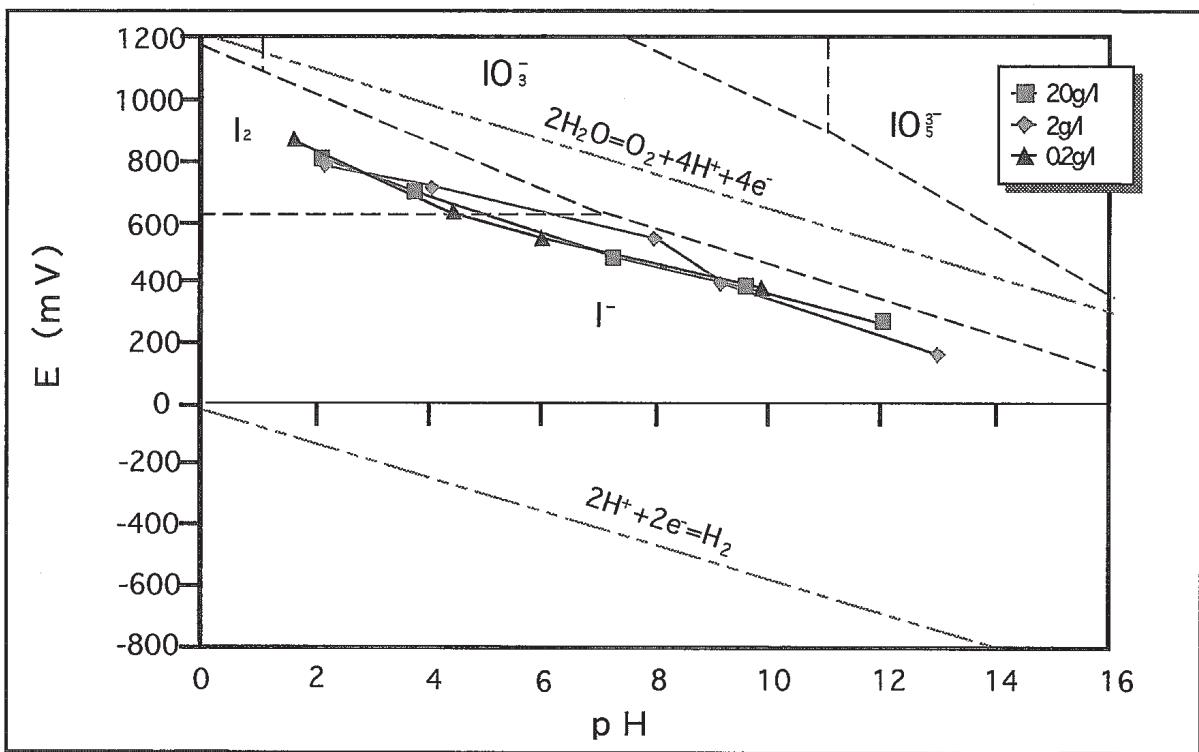
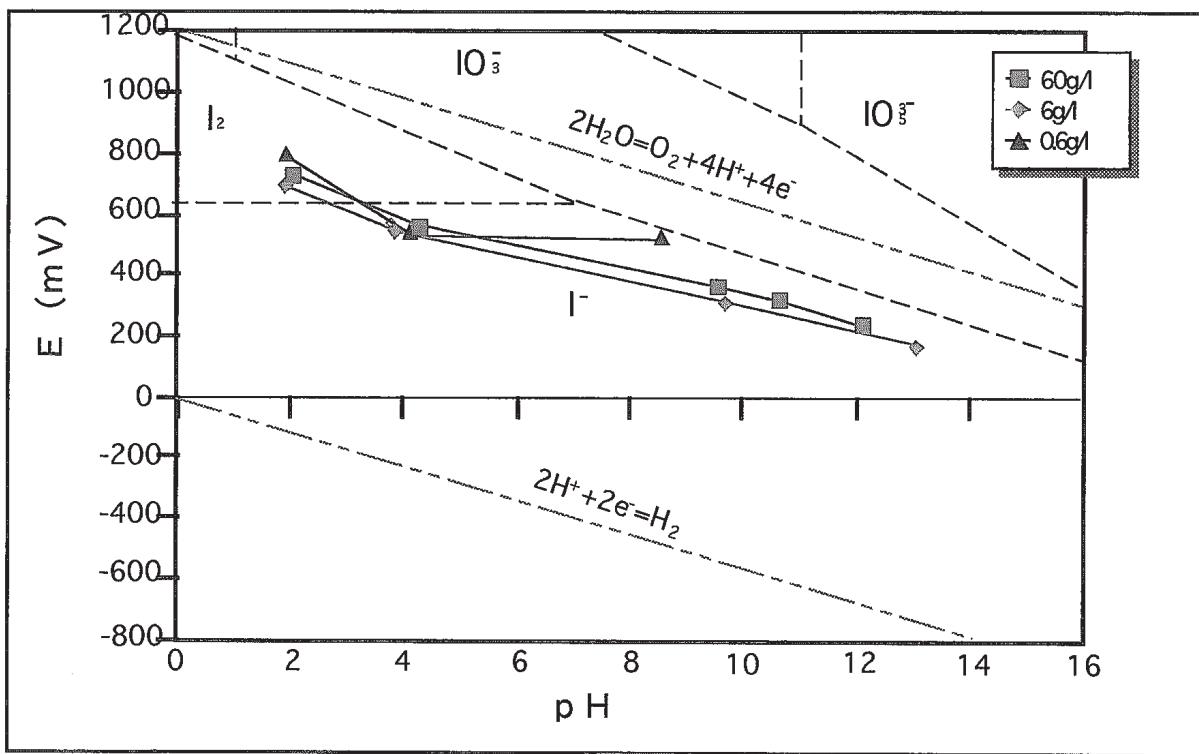


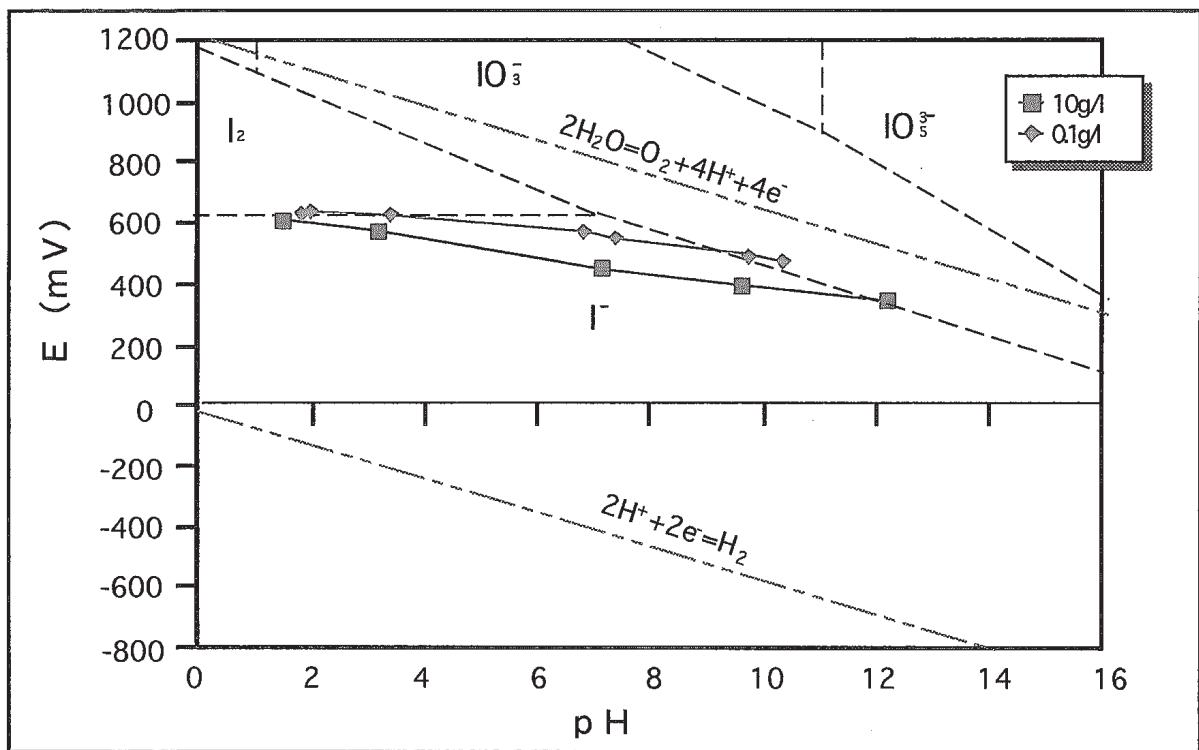
図6.4.1 NaOH酸化還元電位とヨウ素pH-電位線図

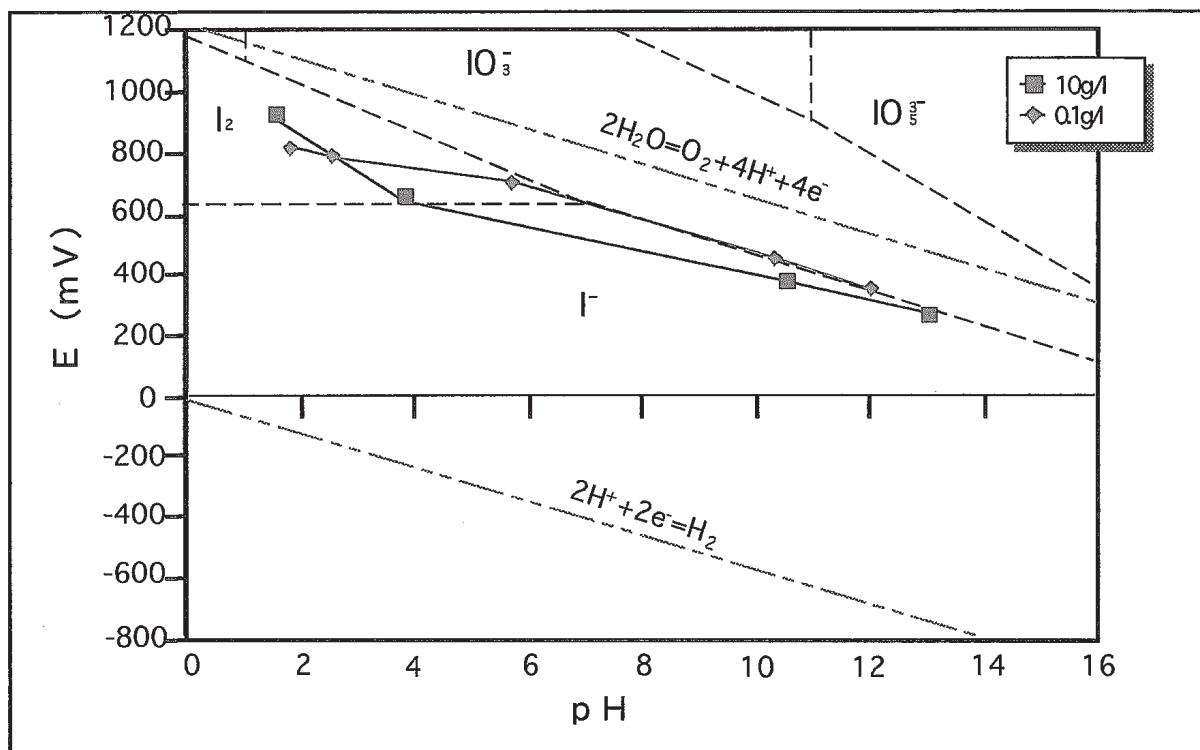
図6.4.2 NaNO_3 酸化還元電位とヨウ素pH-電位線図

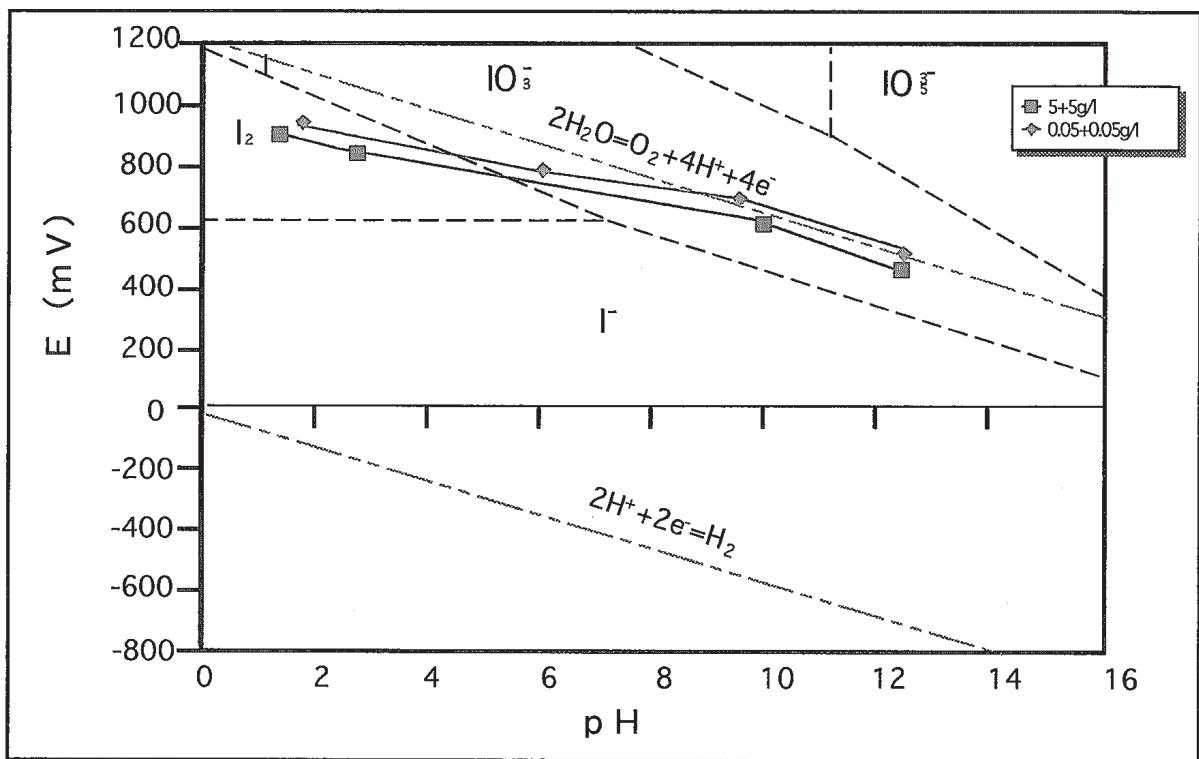
図6.4.3 Na_2CO_3 酸化還元電位とヨウ素pH-電位線図

図6.4.4 NaNO_2 酸化還元電位とヨウ素pH-電位線図

図6.4.5 Na_2HPO_4 酸化還元電位とヨウ素pH-電位線図

図6.4.6 NaI 酸化還元電位とヨウ素pH-電位線図

図6.4.7 NaIO_3 酸化還元電位とヨウ素pH-電位線図

図6.4.8 NaI+NaIO₃酸化還元電位とヨウ素pH-電位線図

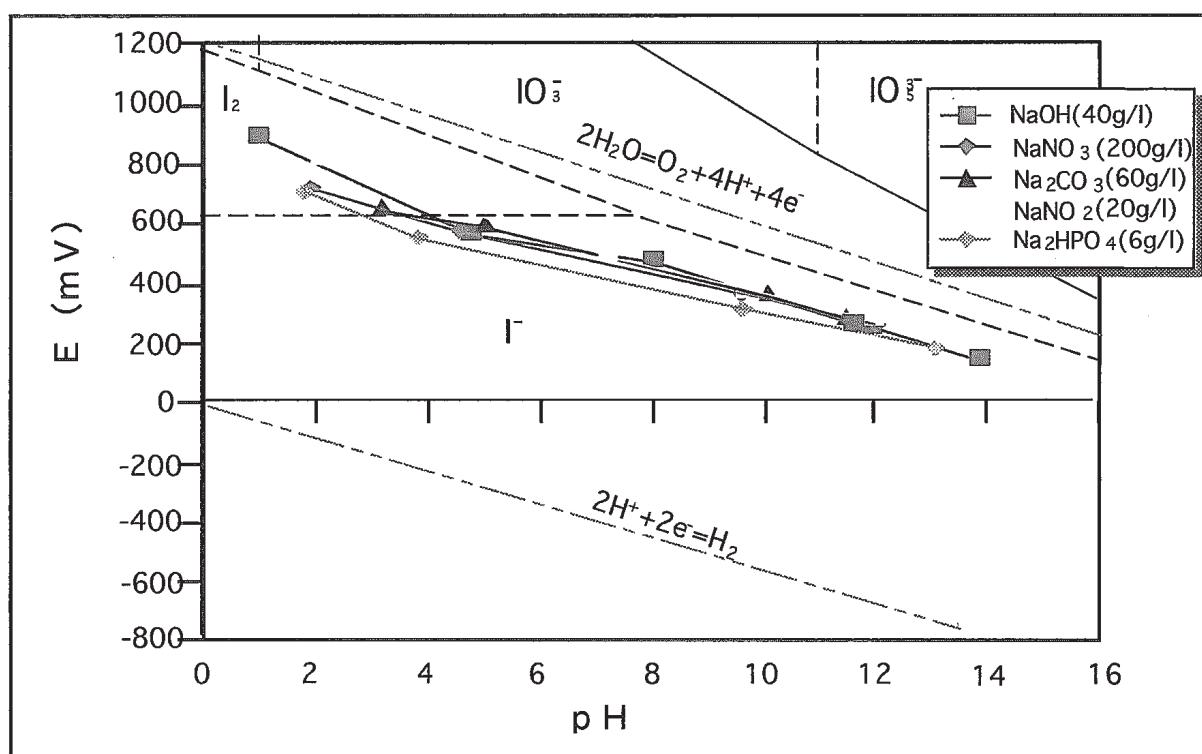


図6.4.9 廃液各成分別酸化還元電位とヨウ素pH-電位線図

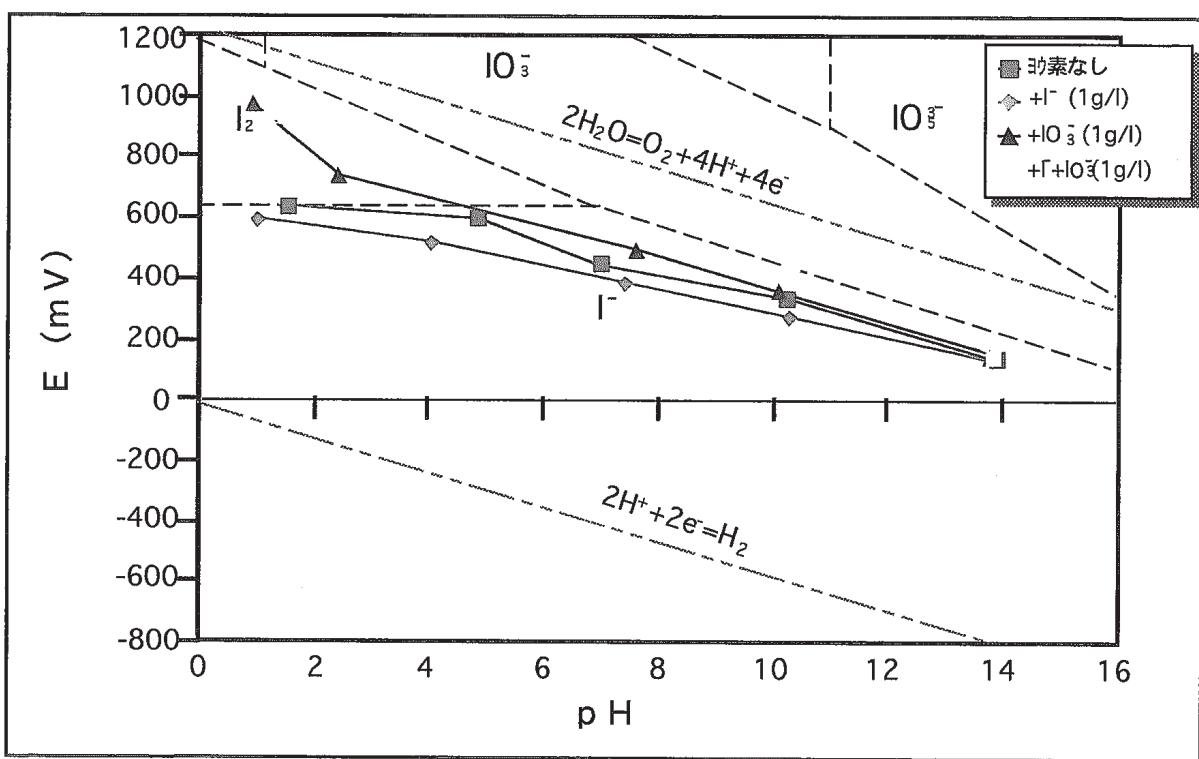


図6.4.10 LAW模擬液の酸化還元電位とヨウ素pH-電位線図

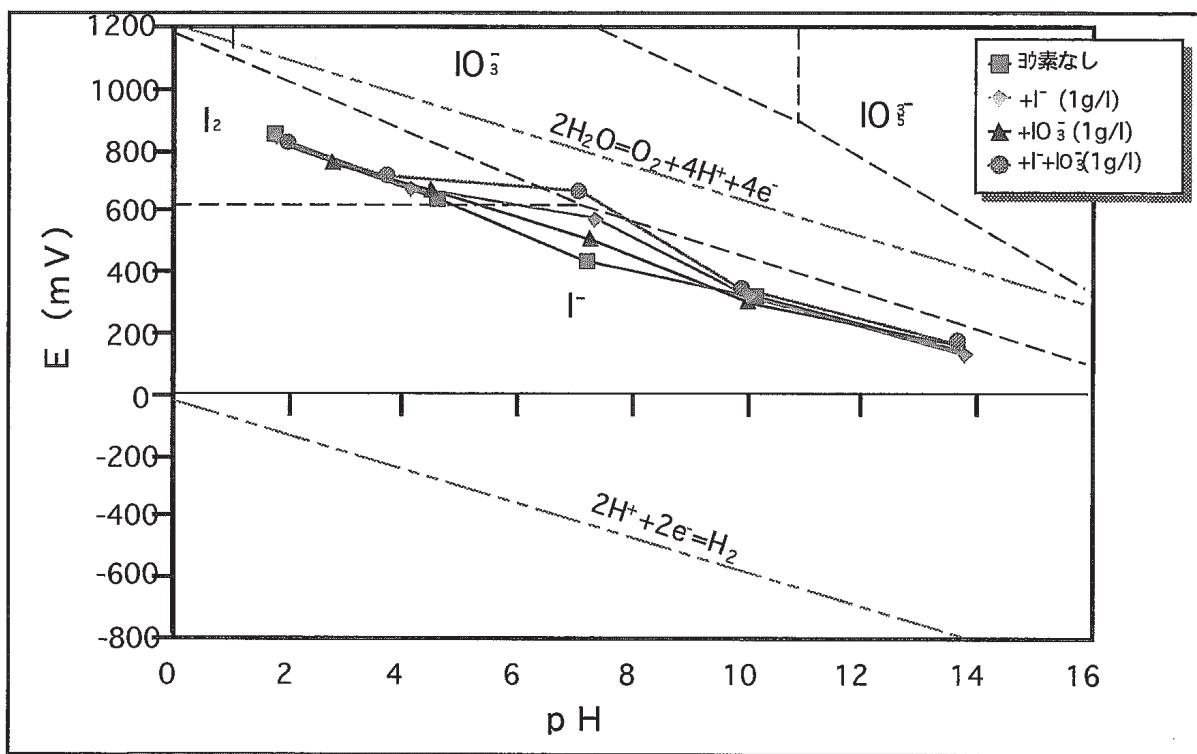


図6.4.11 MAW模擬液の酸化還元電位とヨウ素pH-電位線図

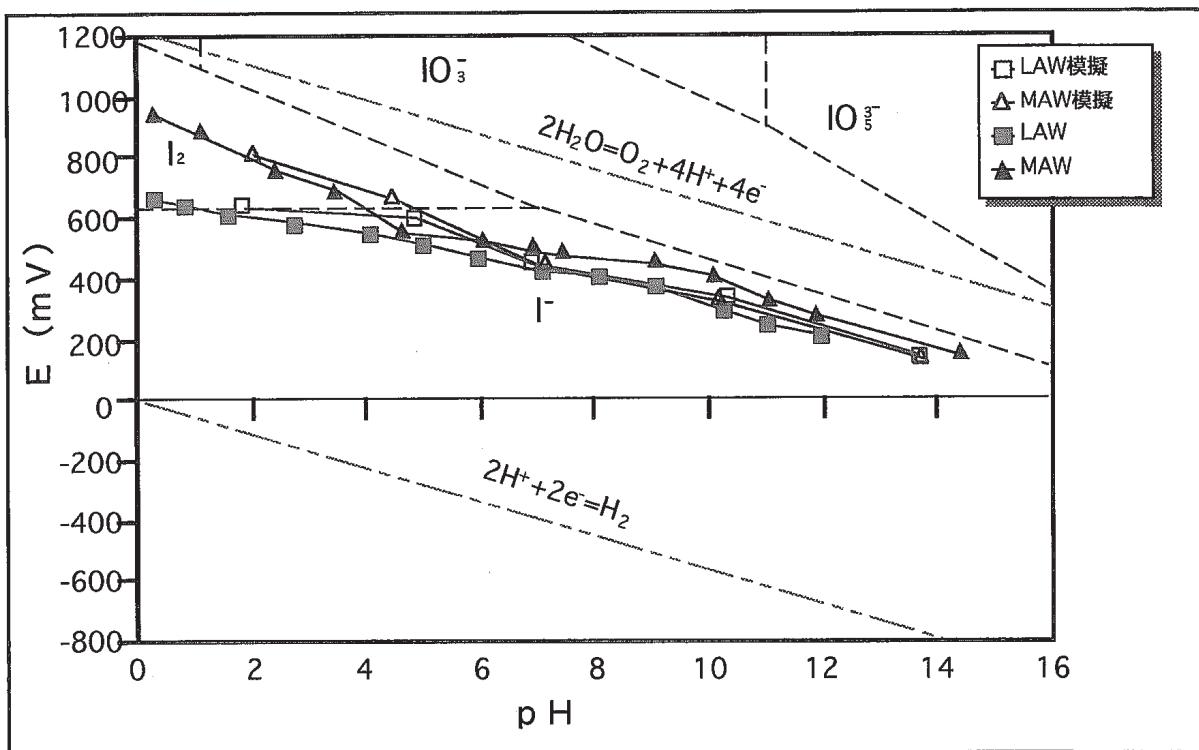


図6.4.12 濃縮廃液の酸化還元電位とヨウ素pH-電位線図

7. 実試料の分析

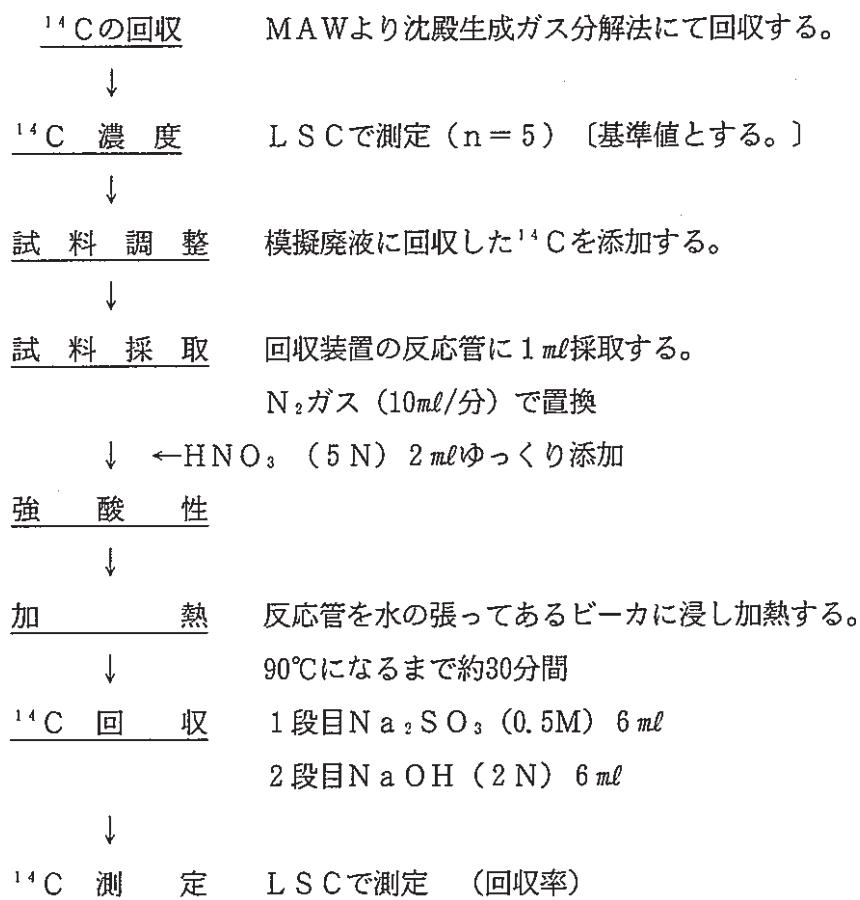
7.1 ^{14}C の回収精度

7.1.1 概要

模擬廃液を用いた炭酸の回収率は、2段目のNaOHに72%回収できた。そこで、ここではトレーサーを使用した回収精度を調査する。

なお、トレーサーとなる ^{14}C は、濃縮廃液中より沈殿生成ガス分解法により回収し、LSCで測定し濃度を決定した。

7.1.2 試験内容



^{14}C の回収精度確認試験フロー図

7.1.3 結果

MAWより回収した ^{14}C を、トレーサーとして用い回収率の試験を行った。

トレーサーとする ^{14}C 濃度は、8221.5dpmである。この試料を分析した平均値からの各容器の分布は、分解液0.3%，1段目のNa₂SO₃に18.8%，2段目のNaOHに76.7%であった。
(表7.1.1)

この結果から、1段目の Na_2SO_3 に約2割吸収するが、2段目の NaOH に約8割回収できており、変動係数(CV)も3.5%と安定しているため2段目のみの測定で問題はない。また、 CO_3^{2-} イオンの回収率ともほぼ一致することから、 CO_3^{2-} イオンによる回収率補正ができる。

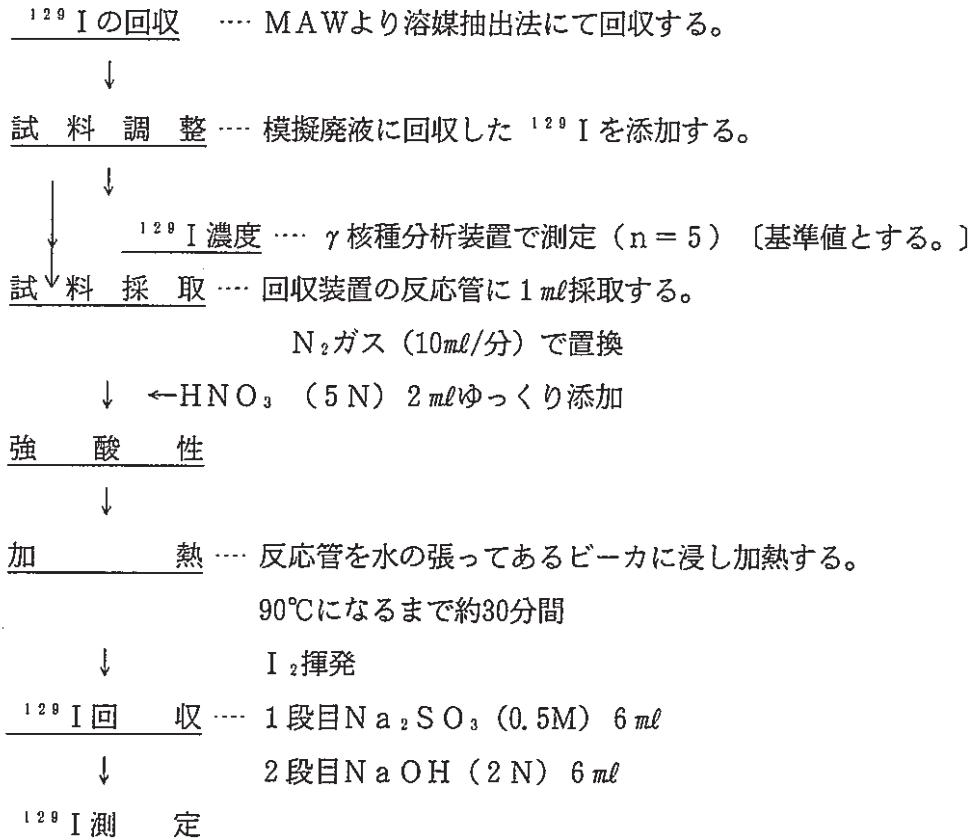
7.2 ^{129}I の回収精度

7.2.1 概要

^{14}C 同様、 ^{129}I についても担体ヨウ素の回収結果と一致するか、トレーサーを用い模擬廃液に添加し試験を行った。

^{129}I は、濃縮廃液より溶媒抽出法により回収し、 γ 核種分析装置で定量し基準値を決定した。

7.2.2 試験内容



^{129}I の回収精度確認試験フロー図

7.2.3 結果

M A Wより回収した ^{129}I を、トレーサーとして用い回収率の試験を行った。トレーサーとする ^{129}I 濃度は、 $1.28 \times 10^2 \text{Bq}/\text{ml}$ である。各容器の分布は、分解液及び2段目の NaOH からは検出されず、1段目の Na_2SO_3 に89.1% ($n = 5$, CV 5.2%) 回収できた。(表)

7.2.1)

この結果から、 ^{129}I は完全に気化しており、1段目の Na_2SO_3 でほとんど回収されてしまうことが確認できた。回収率は、約90%であり残りの10%の行方については、ガラス容器とテフロン線の継ぎ目が紫に着色していることから付着によるロスと考えられる。

^{129}I の回収結果も、担体ヨウ素の挙動と一致していることから、同様の挙動を示すことが確認できた。

表7.1.1 ^{14}C の収率
基準値 8221.5 dpm

項目 回数	分解液	1段目 Na_2SO_3 (0.5M)	2段目 NaOH (2N)
1	29.4 dpm	1582.2 dpm	6653.2 dpm
2	12.0	1540.3	6232.8
3	8.9	1528.6	6392.1
4	43.5	1545.9	6103.2
5	18.3	1529.5	6148.7
\bar{x}	22.4	1545.3	6306.0
CV%	63.1	1.42	3.54
収率%	0.27	18.8	76.7

表7.2.1 ^{129}I の収率
基準値 128 Bq/ mL

項目 回数	分解液	1段目 Na_2SO_3 (0.5M)	2段目 NaOH (2N)
1	< 4.0	118.5	< 5.5
2	< 3.5	105.2	< 2.4
3	< 4.0	112.1	< 2.5
4	< 4.0	114.3	< 4.2
5	< 3.5	120.2	< 4.2
\bar{x}	< 3.8	114.1	< 3.8
CV%	7.2	5.18	34.8
収率%	< 3.0	89.1	< 3.0

8. 妨害核種の影響

8.1 妨害核種の測定

8.1.1 概要

^{14}C , ^{129}I 共にガス回収法により回収できることが確認できた。

ここでは、実廃液(MAW)を使用し放射能測定の妨害となる核種の混入について確認した。

8.1.2 試験内容

濃縮廃液(MAW)

↓
測 定 …… 10倍純水で希釈後1 ml採取し γ 核種分析装置で測定
↓

試 料 採 取 …… 回収装置の反応管に1 ml採取する。

N_2 ガス(10ml/分)で置換

↓ $\leftarrow \text{Na I O}_3 + \text{Na I}$ ($\text{I}^- 1000\text{ppm}$) 0.1ml

ヨウ 素 添加

↓ $\leftarrow \text{HNO}_3$ (5N) 2mlずつくり添加

強 酸 性

↓

加 熱 …… 反応管を水の張ってあるビーカに浸し加熱する。

90°Cになまるで約30分間

↓ I_2 揮発

^{129}I , ^{14}C 回収 …… Na_2SO_3 (0.5M) 6mlを1段目の回収管

NaOH (2N) 6mlを2段目の回収管

↓

測 定 …… γ 核種分析装置(揮発操作後の反応液、 ^{14}C 回収液)

LSC (^{14}C 回収液)

妨害核種の影響試験フロー図

8.1.3 結果

上記測定結果を(表8.1.1)に示す。濃縮廃液の γ スペクトル(図8.1.1)が本法で行うと1段目吸収管のNa₂SO₃液には、¹²⁹Iの測定の妨害となる²⁴¹Am, ¹³⁷Cs等の混入していないことが確認できた。また、測定スペクトル(図8.1.2)も全体的にバックグラウンドが低くなり、¹²⁹Iのピークがきれいに現れている。

2段目吸収管のNaOH液は、¹⁴C濃度は、 2.4×10^3 Bq/mlであり、¹⁴Cの測定スペクトル(図8.1.4)を妨害する¹²⁹Iは、 γ 核種分析の結果混入していなかった。他の γ 核種も検出されず混入していないことが確認できた(図8.1.3)。また、 β 核種であるが、 β 核種の混入の有無を完全に確認するのは難しいが、スペクトルによりある程度判別できる。考えられる核種のスペクトル(図8.1.5, 8.1.6, 8.1.7, 8.1.8)と比較すると、⁹⁰Srはエネルギー(546KeV)が¹⁴Cに比べ高いが、スペクトルが似ているためクエンチングの影響があると見分け難い。しかし、試料を2週間程放置した場合⁹⁰Srが混入していると⁹⁰Yが生成され、⁹⁰Yとの複合スペクトルとなり混入を確認することができる。2週間後のスペクトルを確認した結果、⁹⁰Yのスペクトルが確認できないため混入していない。³Hについては、エネルギー(18.66KeV)が低いため、測定時に³H領域をカットして測定しているため混入していても¹⁴Cの測定に影響ない。

⁹⁹Tcについては、スペクトルが似ており混入の有無をスペクトルで確認するのが不可能であった。なお、白金属元素の⁹⁹Tcは化学的特性と再処理工場でのMAW, LAW発生メカニズムを考えると、濃縮廃液中に有意に存在しているとは考えにくいので、ここでは無視できること判断する。

表8.1.1 γ 線放出核種の移行

項目	M A W		分 解 液		N a ₂ S O ₃		N a O H	
	Bq / ml	Bq / ml	収率	Bq / ml	収率	Bq / ml	収率	
核種								
¹³⁷ Cs	4.2E+4	4.6E+4	109	< 2.6	< 6.1E-3	< 2.5	< 5.9E-3	
¹³⁴ Cs	4.0E+3	3.9E+3	97.5	< 2.2	< 5.5E-2	< 2.5	< 6.2E-2	
¹⁰⁶ Ru	5.4E+3	5.3E+3	98.1	< 8.6	< 0.1	< 10.1	< 0.2	
¹²⁵ Sb	9.9E+2	8.5E+2	85.9	< 6.1	< 0.6	< 6.6	< 0.7	
²⁴¹ Am	1.2E+3	1.1E+3	91.7	< 4.5	< 0.3	< 4.6	< 0.4	
⁶⁰ Co	4.7E+2	4.4E+2	93.6	< 2.4	< 0.5	< 2.2	< 0.5	

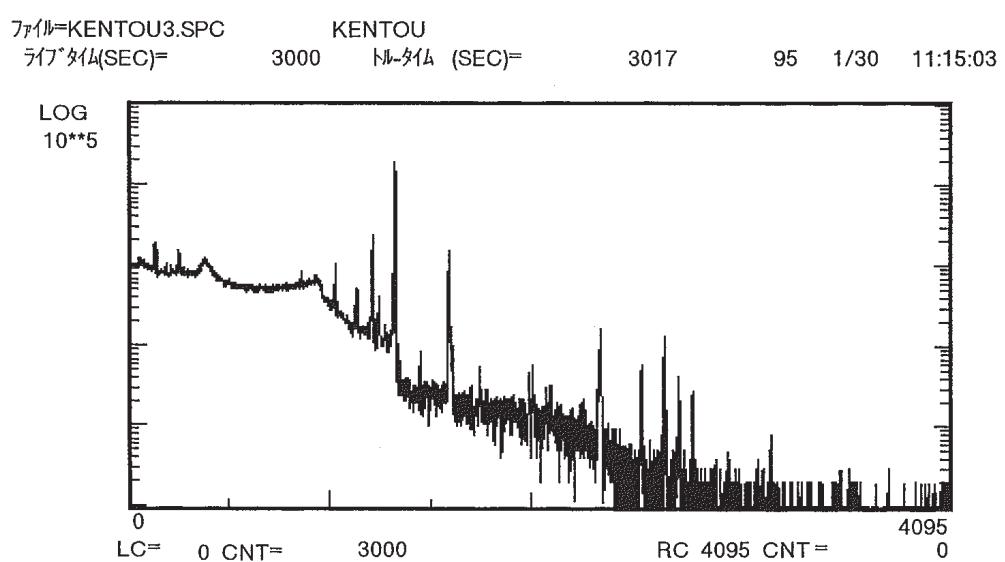


図8.1.1 MAW γ 線スペクトル

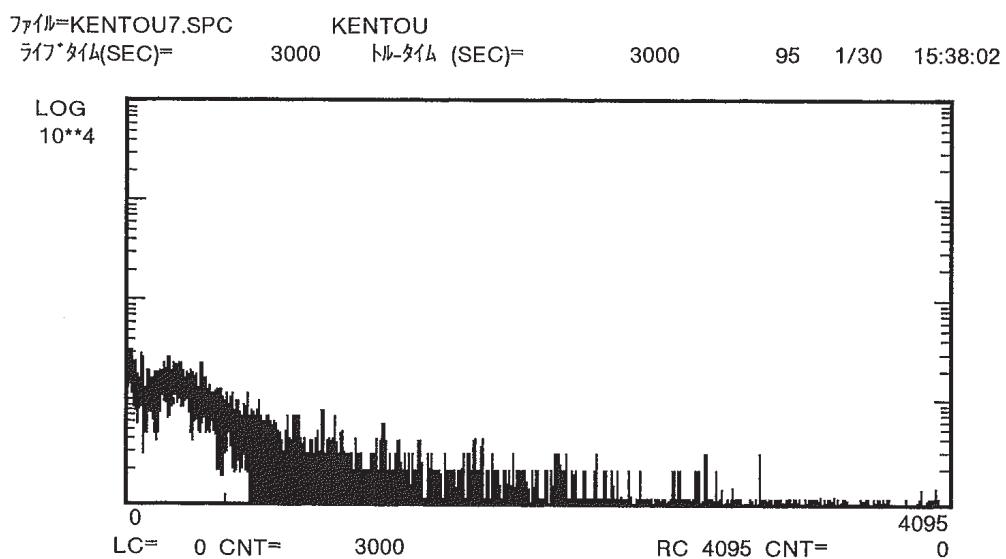


図8.1.2 回収液 (Na_2SO_3) γ 線スペクトル

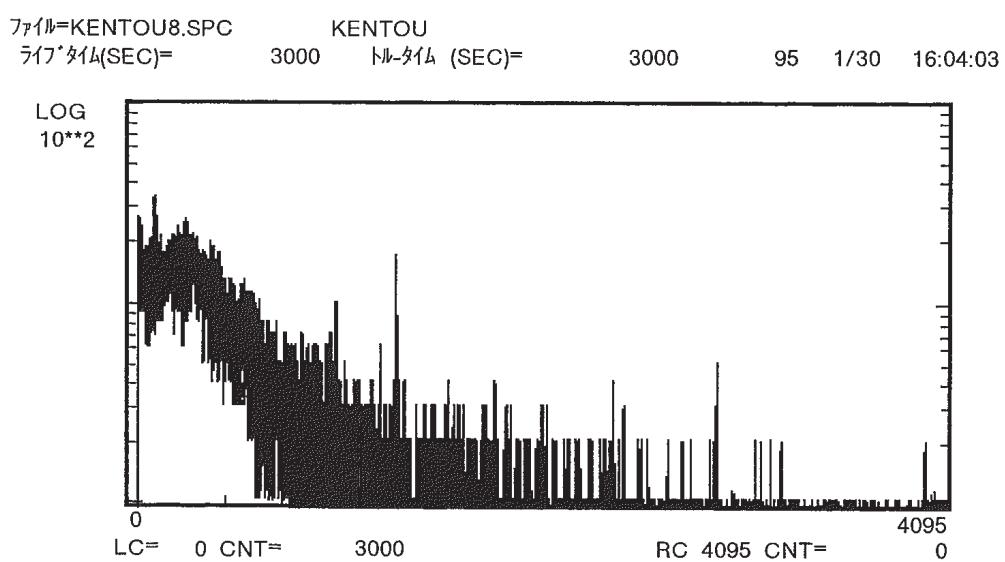


図8.1.3 回収液(NaOH) γ 線スペクトル

SPECTRAGRAPH 2.10 (C) Copyright Packard Instrument Co.1987

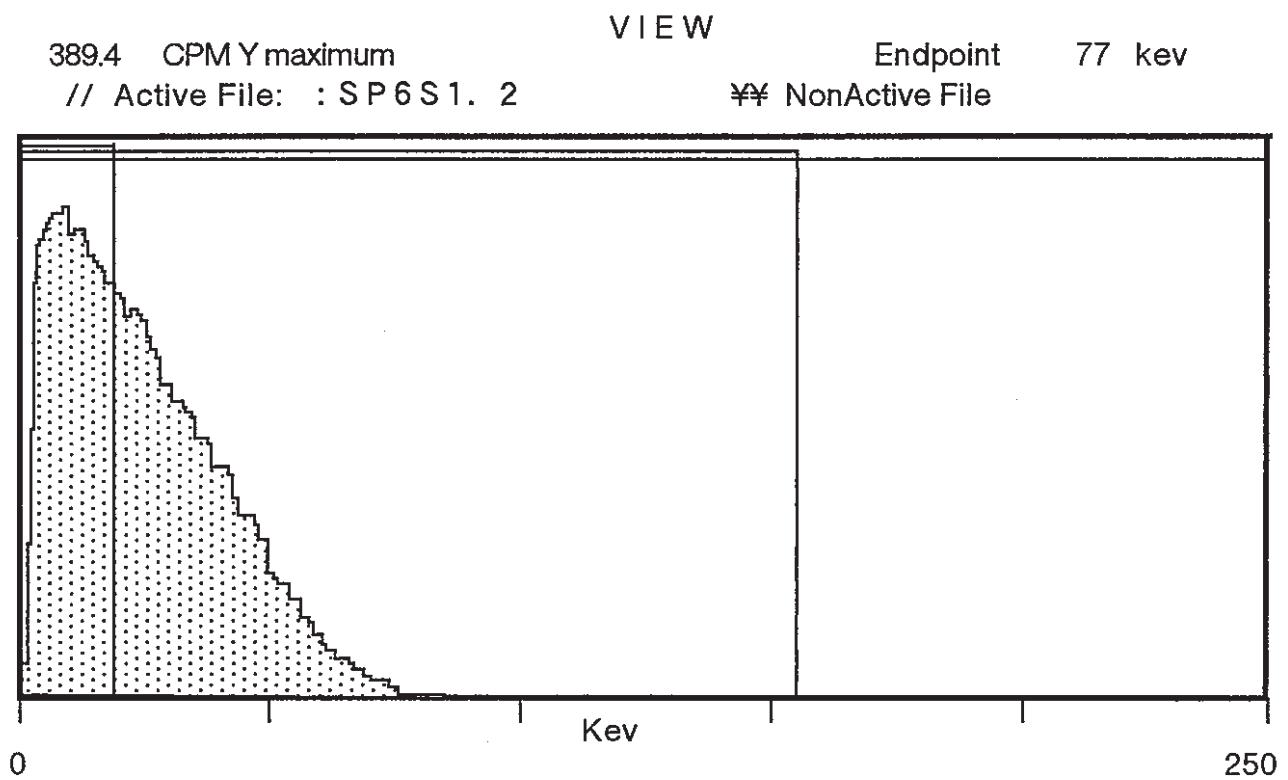


図8.1.4 ^{14}C スペクトル

SPECTRAGRAPH 2.10 (C) Copyright Paokard Instrument Co. 1987

VIEW
11929.1 CPM Y maximum
// Active File: I-129

Endpoint 90 keV
¥ NonActive File:

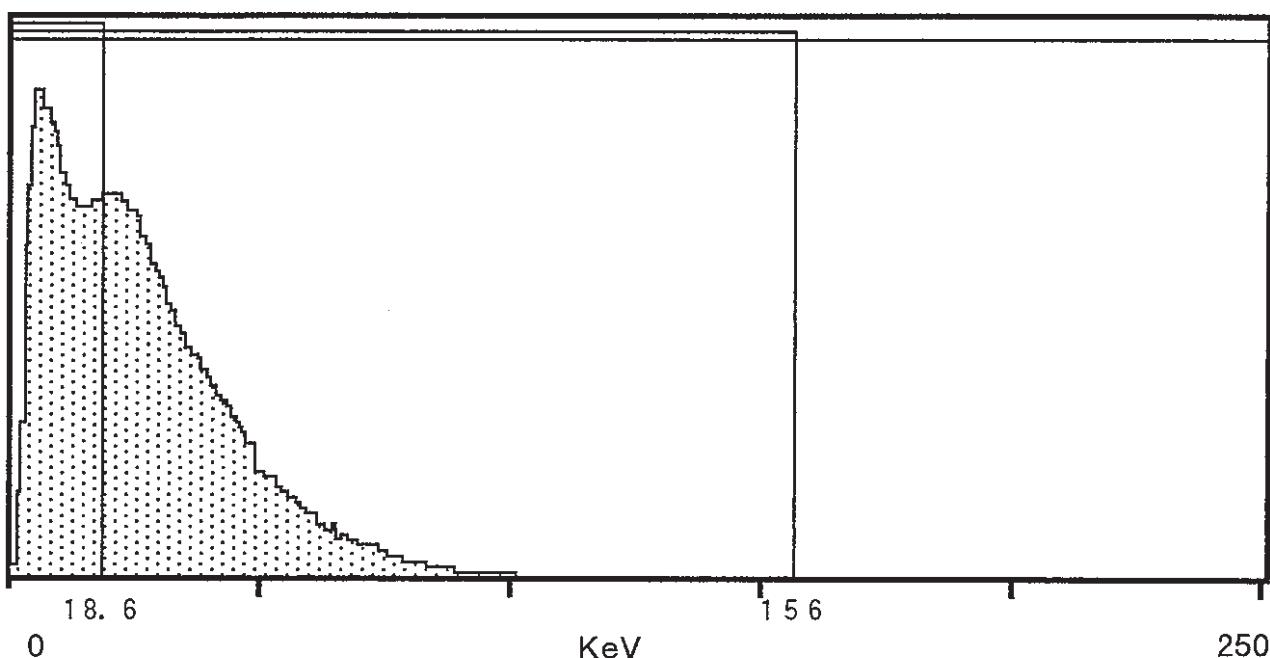


図8.1.5 ^{129}I スペクトル

SPECTRAGRAPH 2.10 (C) Copyright Paokard Instrument Co. 1987

VIEW
1847.0 CPM Y maximum
// Active File: Tc-99

Endpoint 82 keV
¥ NonActive File:

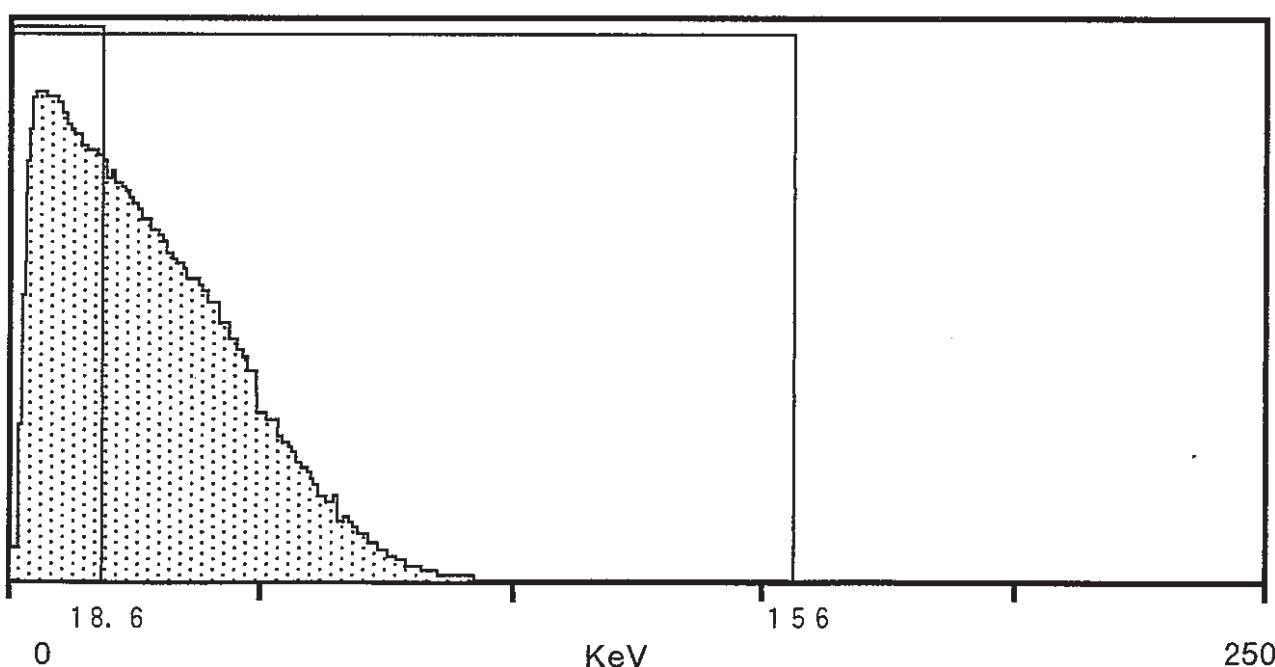


図8.1.6 ^{99}Tc スペクトル

SPECTRAGRAPH 2.10 (C) Copyright Paokard Instrument Co. 1987

VIEW
729.8 CPM Y maximum
// Active File: Sr-90

Endpoint 612 keV
NonActive File:

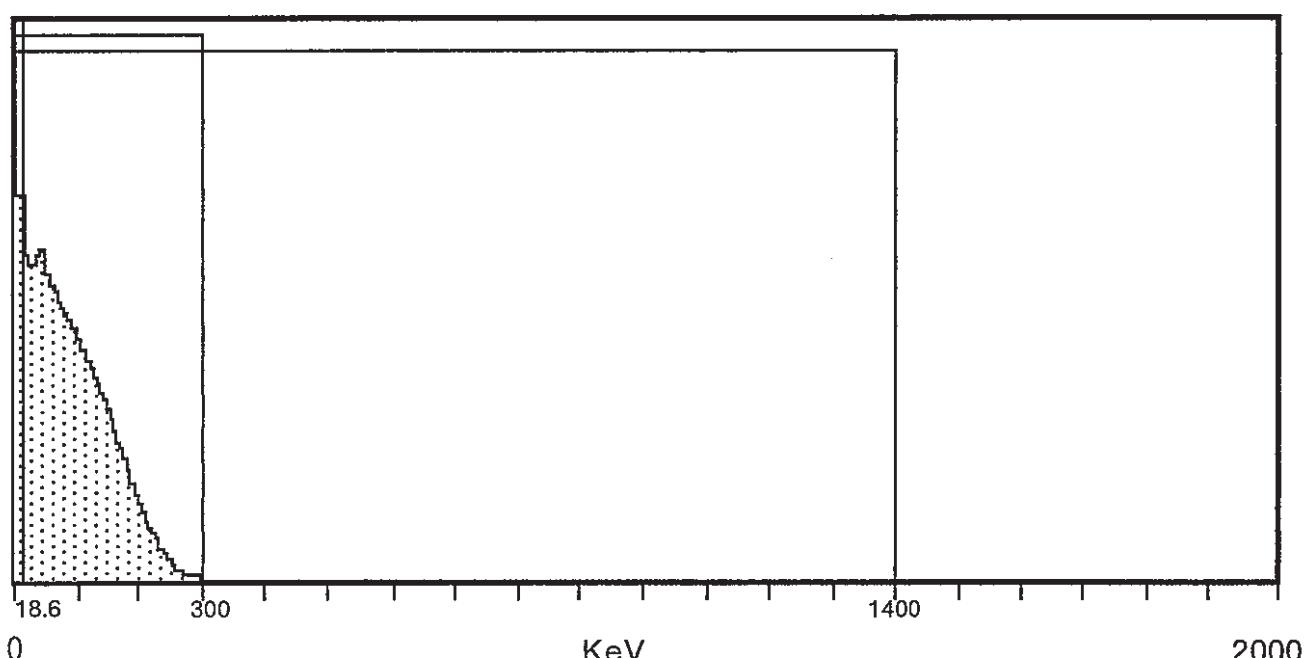


図8.1.7 ^{90}Sr スペクトル

SPECTRAGRAPH 2.10 (C) Copyright Paokard Instrument Co. 1987

VIEW
6492.6 CPM Y maximum
// Active File: Sr-90+Y-90

Endpoint 1264 keV
NonActive File:

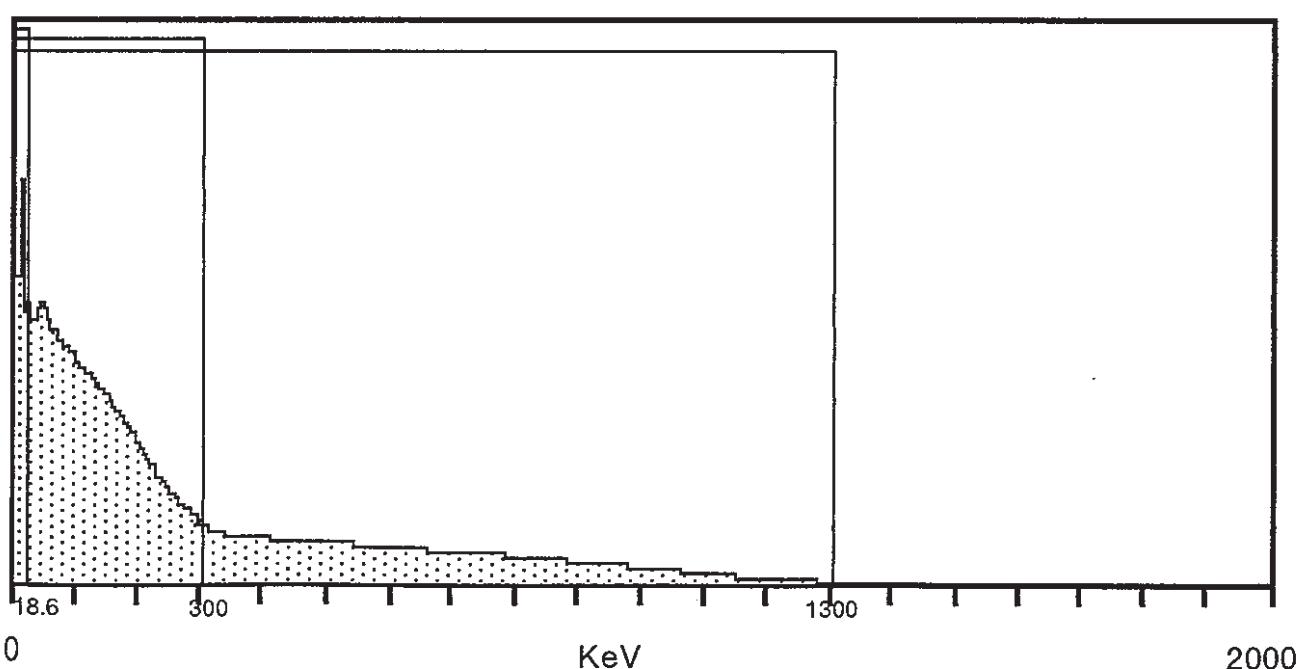


図8.1.8 $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ スペクトル

9. 濃縮廃液の分析精度

9.1 概要

濃縮模擬廃液にトレーサーを添加した試験において、 ^{129}I は約89%， ^{14}C は76%の回収率が得られ、担体の回収率とほぼ同じ結果であり同様の挙動を示すことが確認できた。ここでは、実廃液(MAW, LAW)を使用し分析精度を確認した。

濃縮廃液中の ^{129}I を他の放射性核種から分離するために、予めヨウ素担体(NaI , NaIO_3)を添加し、添加した担体と ^{129}I の交換反応を完全に行わせる。また、LAWには各ヨウ素形態の酸化還元をつかさどる NaNO_2 の含入量が 1 g/l 以下であるため、反応を促進する意味で添加する。

方法は、試料を採取し N_2 ガスを 10 ml/min の流速で通気しながら HNO_3 を添加する。これにより、 CO_2 (^{14}C)及び I_2 (^{129}I)が気化し吸収管に移行しトラップすることにより回収できる。炭酸は、 HNO_3 を添加すると急速にガス化し NaOH に吸収されるが、ヨウ素はガス化しにくいため、加熱し気化を促進させる。気化した I_2 を 0.5 M の Na_2SO_3 に吸収させる。

^{129}I の測定は、回収液の Na_2SO_3 を 1 ml ポリ容器に採取し、 γ 核種分析装置で測定した。 ^{14}C の測定は、回収液の NaOH をシンチレータ(ピコフローLLT)と混合しLSCにて測定した。

回収率の測定は、イオンクロマト装置により CO_3^{2-} イオン及び I^- イオン濃度を測定し補正した。

9.2 試験内容

試料採取 回収装置の反応管に 1 ml 採取する。

CO_3^{2-} 量 $15\sim60\text{ mg}$ 以内とする。

(濃縮廃液は $1.0\sim1.5\text{ N}$ なので 1 ml 採取)

$\downarrow \leftarrow \text{NaIO}_3 + \text{NaI} (\text{I}^- 10000\text{ ppm}) 0.1\text{ ml}$

ヨウ素添加

$\downarrow \leftarrow \text{NaNO}_2 (50\text{ g/l}) 0.1\text{ ml}$

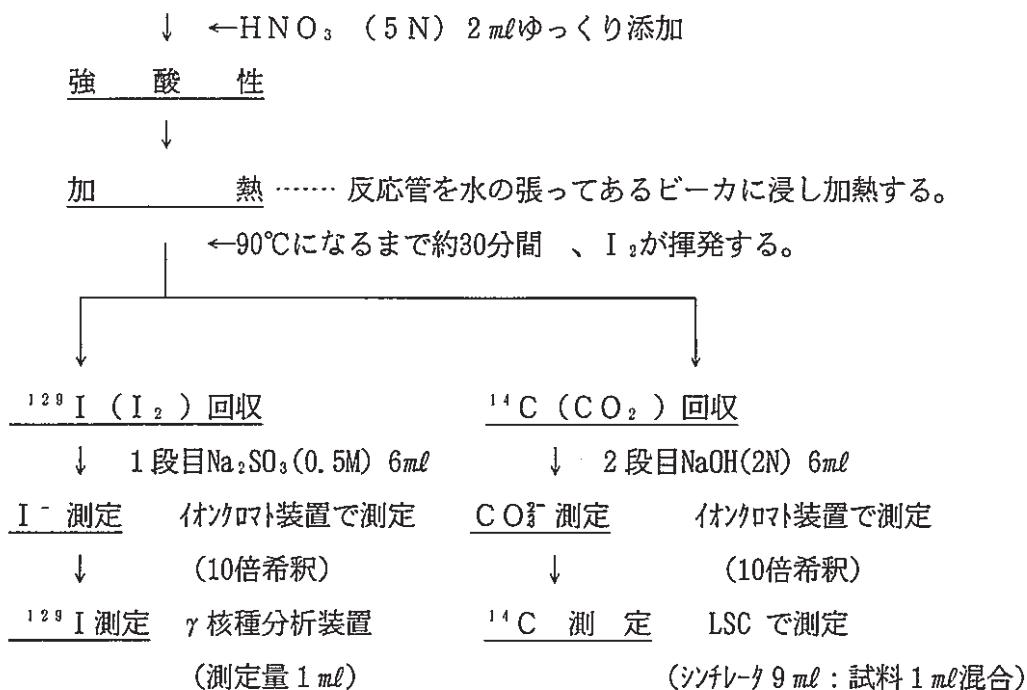
酸化剤の添加 $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$, $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}_2$

\downarrow

回収装置のセット 1段目回収管： $\text{Na}_2\text{SO}_3 (0.5\text{ M}) 6\text{ ml}$

\downarrow 2段目回収管： $\text{NaOH} (2\text{ N}) 6\text{ ml}$

(N₂ガス(10ml/分)で置換)



実試料の分析精度試験フロー図

9.3 結果

MAW, LAW濃縮廃液中の¹⁴C, ¹²⁹Iを分離回収し回収率の調査を行った。

(表9.3.1, 9.3.2)

先ず濃縮廃液中に含まれる¹²⁹I濃度は、抽出分離により分析した結果、MAW : 2.1×10^2 Bq/ml, LAW : 43Bq/mlであった。この試料を本分析法により n = 5 分析した平均値は、MAW : 1.9×10^2 Bq/ml, 回収率91.6%, CV4.1%, LAW : 38.1Bq/ml, 回収率88.5%, CV4.1%と模擬廃液を使用した試験でのヨウ素の回収率88.5%とほぼ同じ結果となった。

¹⁴Cは現行法のCO₂ガス回収法による分析結果は、MAW : 2.4×10^3 Bq/ml, LAW : 1.4×10^2 Bq/mlであった。この結果を基準値として比較するとMAW : 1.8×10^3 Bq/ml, CV4.2%, 回収率71.3%、LAW : 9.7×10^2 Bq/ml, CV8.8%, 回収率70.9%とこちらも¹²⁹I同様、模擬廃液を使った試験結果と同じである。

変動率は10%以内と安定しているが、より精度良く分析するためにはイオンクロマト装置により担体を測定し回収率を補正することが必要である。

表9.3.1 濃縮廃液 (MAW) の分析精度

現行法 ^{14}C 2.45 E+3Bq/ ml ^{129}I 2.12 E+2Bq/ ml

項目 回 数	^{14}C		CO_2^-	^{129}I		I -
	Bq / ml	回収率	回収率	Bq / ml	回収率	回収率
1	1.82 E+3	74.3	75.0	1.98 E+2	93.4	91.2
2	1.76 E+3	71.8	72.7	1.99 E+2	93.9	92.7
3	1.64 E+3	66.9	68.2	1.98 E+2	93.4	90.5
4	1.71 E+3	69.8	69.5	1.96 E+2	92.5	91.1
5	1.80 E+3	73.5	74.5	1.80 E+2	84.9	88.1
\bar{x}	1.75 E+3	71.3	72.0	1.94 E+2	91.6	90.7
C V %	4.16		4.19	4.14		1.85

表9.3.2 濃縮廃液 (L A W) の分析精度

現行法 ^{14}C 1.37 E+2Bq/ mL ^{129}I 4.3 E+1Bq/ mL

項目 回数	^{14}C		CO_2^-	^{129}I		I ⁻
	Bq/ mL	回収率	回収率	Bq/ mL	回収率	回収率
1	1.10 E+2	80.3	81.2	37.2	86.5	87.2
2	9.20 E+1	67.2	71.2	40.8	94.8	89.7
3	9.32 E+1	68.0	68.2	38.1	88.6	87.5
4	1.05 E+2	76.6	72.1	35.5	82.3	82.1
5	8.80 E+1	64.2	68.1	37.8	87.9	87.2
6	9.42 E+1	68.8	68.5	39.0	90.6	88.3
\bar{x}	9.70 E+1	70.9	71.6	38.1	88.5	87.0
C V %	8.76		7.02	4.14		2.97

10. ま と め

濃縮廃液中の¹⁴C、¹²⁹I同時回収法は、炭酸（¹⁴C）及びヨウ素（¹²⁹I）の廃液中での化学形態による気化を前提にした分析法である。そのため、各物質の気化性を中心に試験を進めてきた。その結果、¹⁴C及び¹²⁹Iの気化条件を把握することができた。

炭酸、ヨウ素の気化条件をまとめてみると、炭酸については、良く知られている酸性化によるCO₂ガス分解という方法で簡単に¹⁴Cを気化させることができる。しかしヨウ素に関しては、ヨウ素が活性的な元素であるため単純に酸性にしただけでは溶液組成により形態が様々に変化することから、完全に気化させることは難しい。

そこで、従来の濃縮廃液中のIO₃⁻イオンは、還元剤（Na₂SO₃）を加えIO₃⁻イオンをI⁻イオンの形態に調整し、その後酸化剤（H₂O₂）を加えI₂にしていた。しかし、今回廃液のORPを測定しヨウ素のpH-電位線図に照らし形態変化を推測すると、以下の結果であった。

- ① L A Wに比べM A Wの方が全体的に電位が高く酸化傾向にある。
- ② アルカリではL A WよりM A Wの方がIO₃⁻イオンの存在比が大きい傾向にある。
- ③ 強酸性側ではM A Wの方が極端に電位が高くI₂になり易い傾向にある。
- ④ L A WにNaNO₂を添加すると電位が高くI₂になり易い傾向にある。

この結果では、IO₃⁻イオンがM A Wの方が多いにも係わらず酸性域ではI₂になりやすい。このことは、両廃液の違いよりNO₂⁻イオンの作用であることが判明した。

そこで、他の試薬により酸化還元を行わなくても、廃液にNO₂⁻が存在すれば強酸性にするのみで気化されることが立証できた。（条件としては、NO₂⁻が0.5%以上）

また、I₂は気化性があるが常温では気化速度が遅いため、分析時間短縮のためには加熱により速度を早めてやる必要がある。本法では、90°Cになるまで30分間加熱することで完全に気化する。回収は、廃液の処理及びL S Cによる測定時の液調整を考えて、1段目にヨウ素（¹²⁹I）をNa₂SO₃に吸着させ、2段目に炭酸（¹⁴C）をNaOHに吸着させ回収させる。

回収率は、それぞれ約9割程度であるが、¹⁴Cに関しては1段目のNa₂SO₃に3割程度吸着し、2段目のNaOHへの吸着は約7割になってしまう。そのため、イオンクロマト装置で回収率の補正を行う。

以上の結果、本法を用いた濃縮廃液の分析変動率は、4～8%と工程分析の許容範囲10%以内と良好であり、分析時間も従来の1/4（約45分）と短縮でき迅速対応を要求される工程管理分析に十分適用できる分析法であると言える。

11. 今後の進め方

今後は、廃液中のヨウ素形態、立ち回りおよび溶液環境での化学的挙動等を把握する方法を見いだし、ヨウ素不揮発化、固定化の方法を見いだす。更に、ヨウ素形態を把握するための分析方法を確立して、分析法の簡略化および工程運転時の操作高度化に情報提供を行うことが今度の課題である。

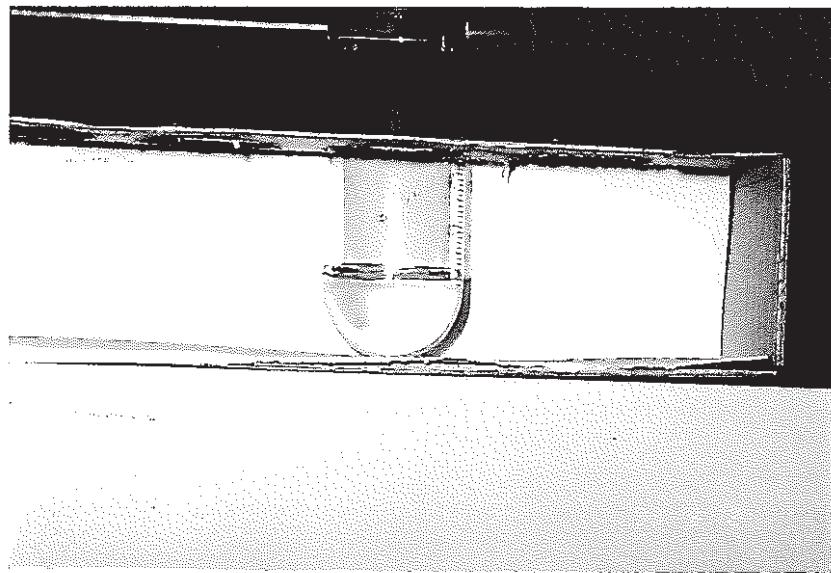
参考文献

- ・低レベル放射性濃縮廃液中の放射性炭素 (^{14}C) 分析法の確立 (アスファルト固化処理施設
　・工程試料の分析法) 動力炉・核燃料開発事業団 (1993年4月)
- ・Marcel Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*.....
　National Association of Corrosion Engineers (1974)
- ・電気分析法 (電解分析、ボルタンメトリー) 共立出版発行 (1987)
- ・若い技術者のための電気化学 電気化学協会 (1983)
- ・新編 電気化学測定法 電気化学協会 (1993)
- ・分析化学辞典 共立出版発行
- ・化学大辞典 共立出版発行

別添

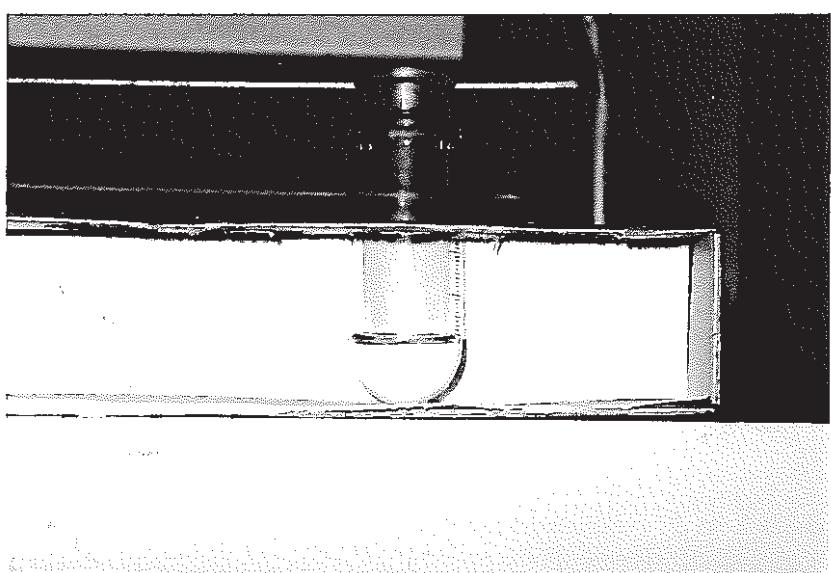
別添 1

ヨウ素の pHによる液変化



① 試料 : NaI (I^- 10g/l)

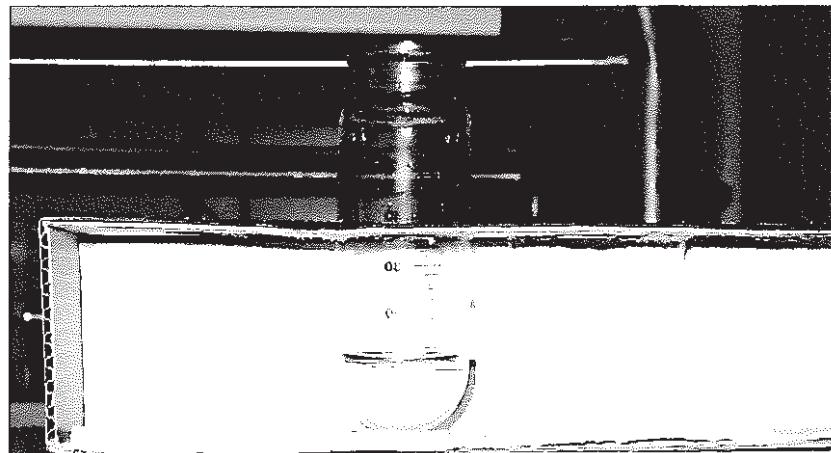
pH : 8.0 色 : 無色 沈殿 : なし



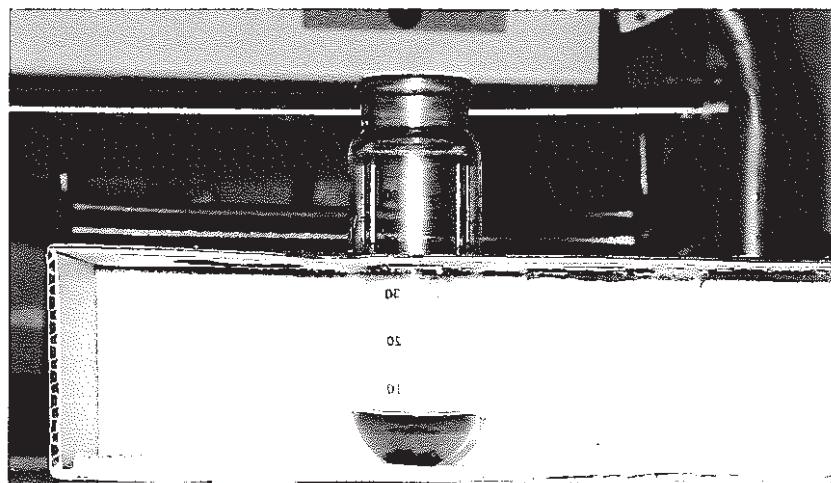
② 試料 : NaI (I^- 10g/l)

pH : 4.0 色 : 薄黄色 沈殿 : なし

写真添 2



③ 試料 : NaI (I^- 10g/l)
pH : 0.9 色 : 無色 沈殿 : なし
備考 : 30分経過後

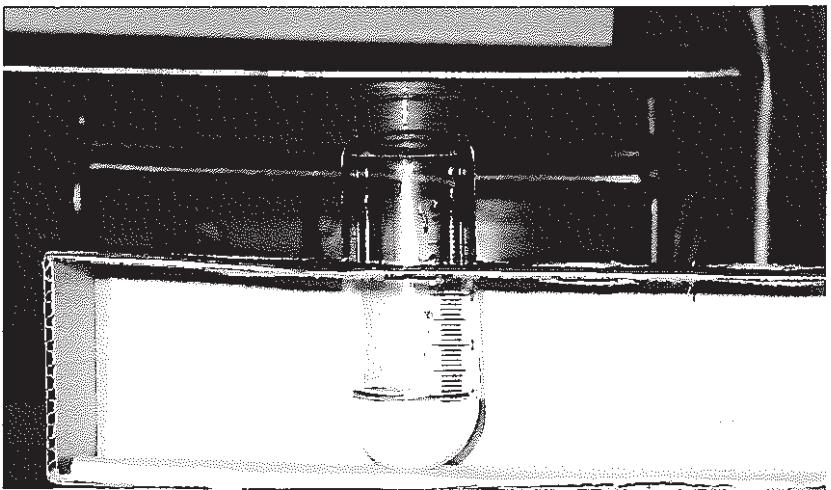


④ 試料 : NaI (I^- 10g/l)
pH : 0.9 色 : 茶色 沈殿 : 黒い沈殿発生
備考 : ③に H_2O_2 添加

写真添 3

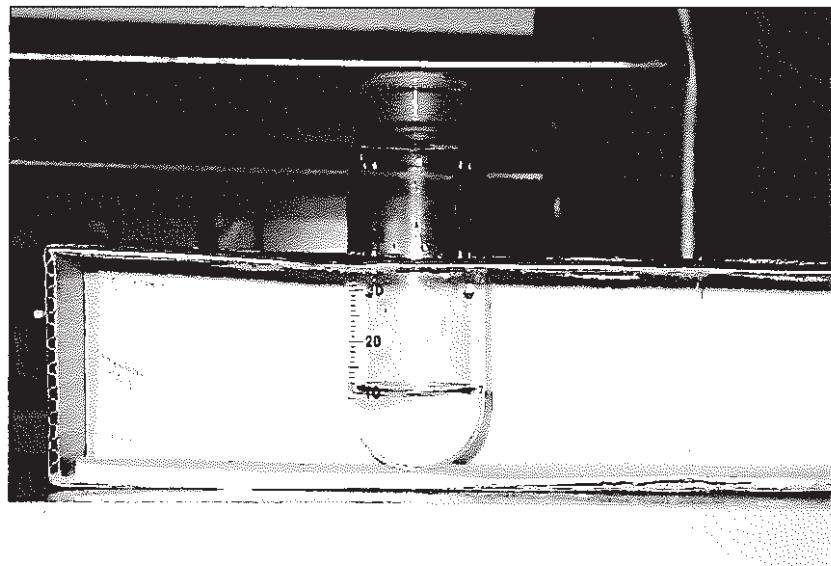


⑤ 試料 : N a I (I⁻ 10g/l)
p H : 0.9 色 : 黄色 沈殿 : なし
備考 : ④の 2 日後 (室温 22°C)

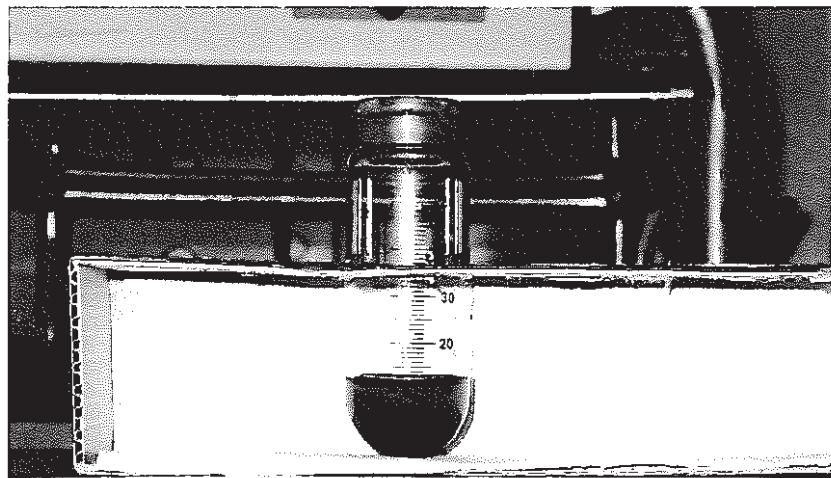


⑥ 試料 : N a I O₃ (I⁻ 10g/l)
p H : 0.9 色 : 無色 沈殿 : なし

写真添 4

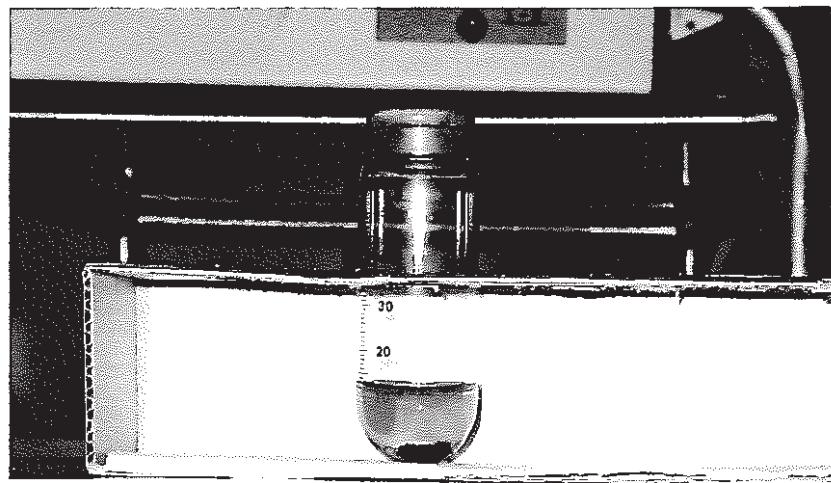


⑦ 試料 : $\text{NaI} \cdot \text{NaIO}_3$ 混合液 ($\text{I}^- 10\text{g/l}$)
pH : 7.2 色 : 無色 沈殿 : なし



⑧ 試料 : $\text{NaI} \cdot \text{NaIO}_3$ 混合液 ($\text{I}^- 10\text{g/l}$)
pH : 5.5 色 : 茶色 沈殿 : 黒い沈殿発生

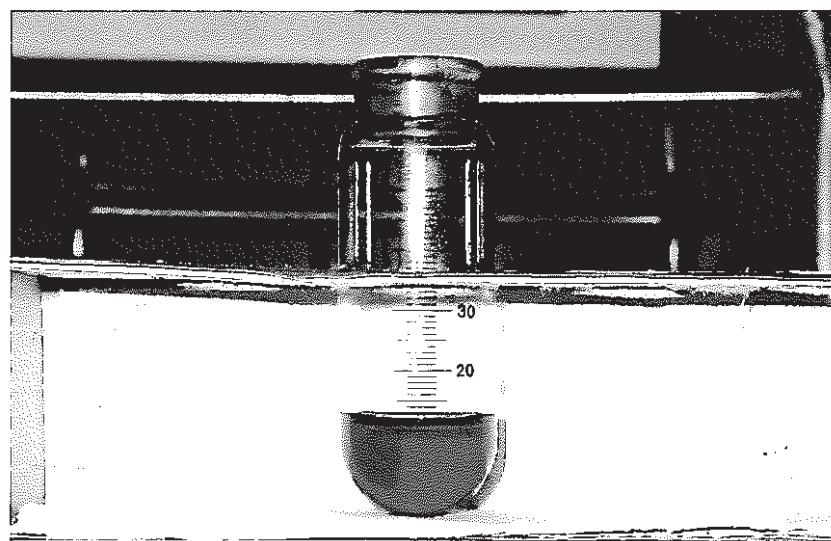
写真添 5



⑨ 試料 : $\text{NaI} \cdot \text{NaIO}_3$ 混合液 ($\text{I}^- 10\text{g/l}$)

pH : 0.5 色 : 茶色 沈殿 : 黒い沈殿発生

備考 : 30分経過後

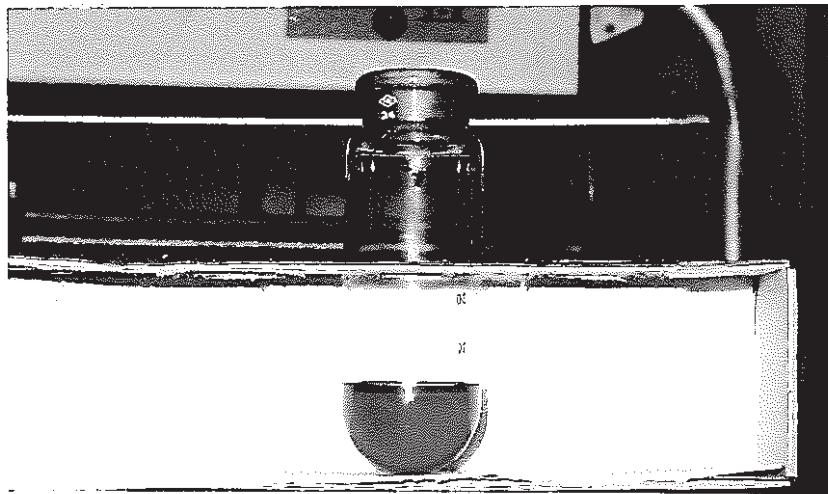


⑩ 試料 : 模擬液 + NaI ($\text{I}^- 10\text{g/l}$)

pH : 8.0 色 : 赤茶色 沈殿 : なし

備考 : NO_x ガス発生

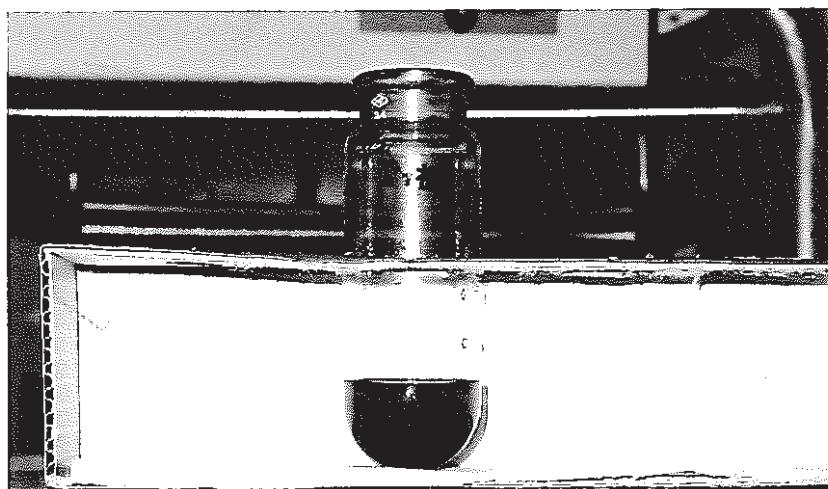
写真添 6



⑪ 試料：模擬液 + NaI (I^- 10g/l)

pH : 8.0 色：赤茶色 沈殿：なし

備考：⑩の 1 日後

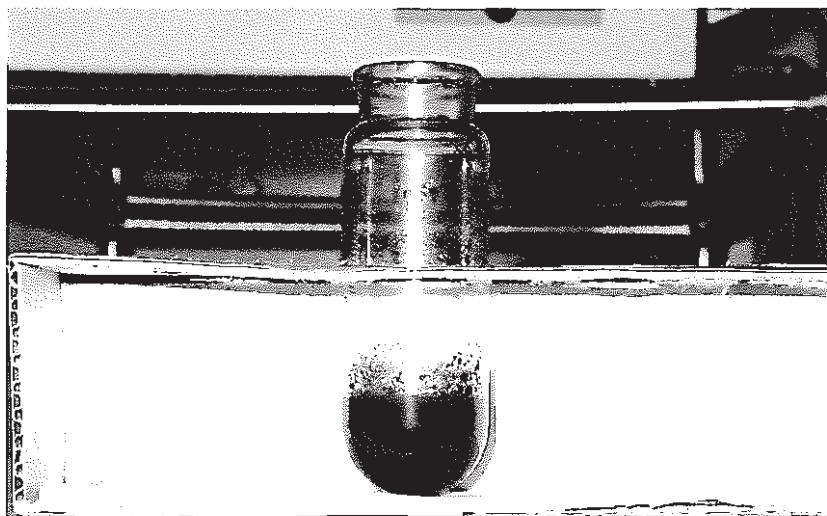


⑫ 試料：模擬液 + NaI (I^- 10g/l)

pH : 6.0 色：茶色 沈殿：黒い沈殿発生

備考：NO_xガス発生

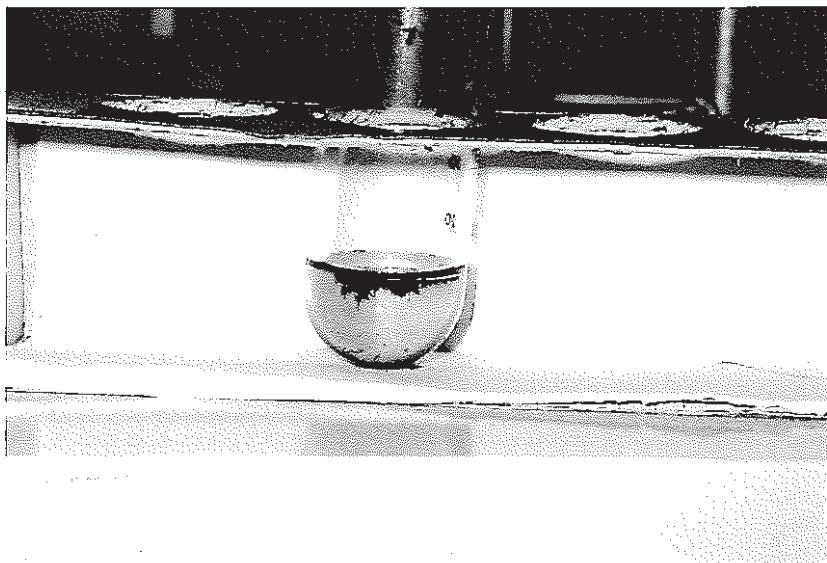
写真添 7



⑬ 試料：模擬液 + N a I (I⁻ 10g/l)

p H : 3.0 色：黒色 沈殿：黒い沈殿発生

備考：N O_xガス発生

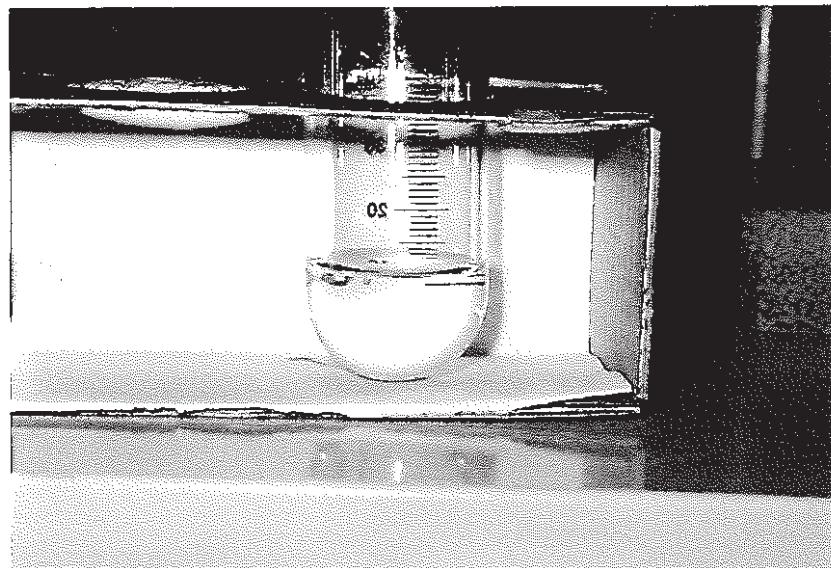


⑭ 試料：模擬液 + N a I (I⁻ 10g/l)

p H : 0.5 色：薄茶色 沈殿：黒い沈殿が浮遊

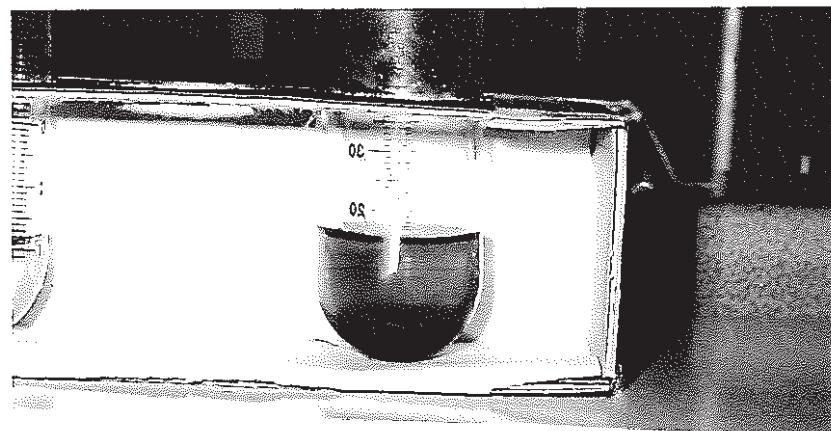
備考：1時間経過後

写真添 8



⑯ 試料：模擬液 + NaIO₃ (I⁻ 10g/l)

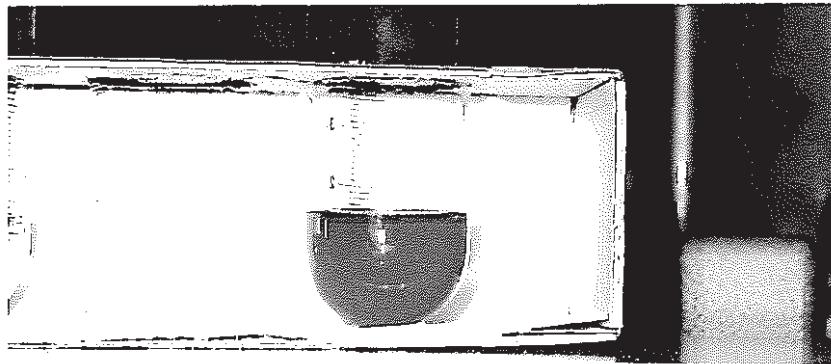
pH : 7.8 色：無色 沈殿：なし



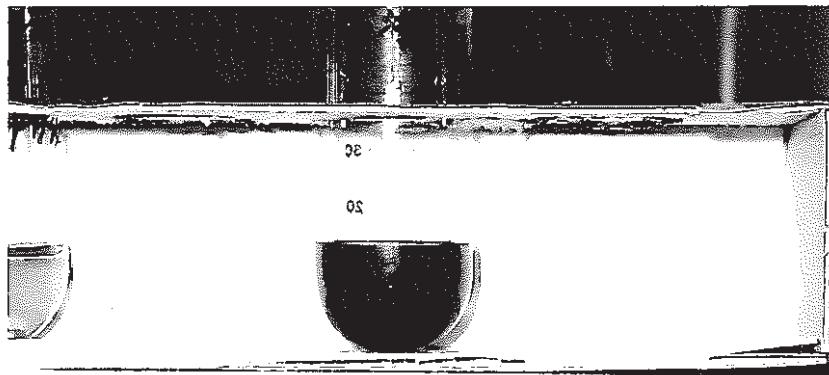
⑰ 試料：模擬液 + NaIO₃ (I⁻ 10g/l)

pH : 0.9 色：茶色 沈殿：徐々に発生

写真添 9



⑯ 試料：模擬液 + NaI + NaIO₃ (I⁻ 10g/l)
pH : 8.0 色：赤茶色 沈殿：なし



⑰ 試料：模擬液 + NaI + NaIO₃ (I⁻ 10g/l)
pH : 6.3 色：茶色 沈殿：黒い沈殿発生