

論文

CaSO₄·0.5H₂O-T₂O系の赤外スペクトル

金坂 績・織田 和宏

富山大学理学部
〒930 富山市五福3190

Infrared Study on β -Radiolysis in CaSO₄·0.5H₂O-T₂O system

Isao KANESAKA and Kazuhiro ODA

Faculty of Science, Toyama University
Gofuku 3190, Toyama 930, Japan
(Received July 31, 1993; accepted November 7, 1993)

Abstract

Infrared spectra of CaSO₄·0.5H₂O-T₂O system were observed for *ca.* 200 days. At one day after introducing T₂O, CaSO₄·2H₂O (T₂O) is formed, whose reaction does not proceed in the H or D system. The infrared spectra changed little, except for a decrease in the intensity of ν_3 of sulfate ions and the appearance of a weak band at 750 cm⁻¹ after 71 days. These changes were attributed partly to the decomposition of the sulfate ion and mainly to the formation of a new phase of dihydrate, which is stable in heat and T- β rays, and suitable for the removal of tritiated waters.

1. 緒 言

CaSO₄にDy, TmやEuをドーブした系¹⁻³⁾は γ 線の線量計として有用視されている。またCaSO₄の γ 放射線分解のESRの研究⁴⁾によると、室温で安定なラジカルイオンが見いだされている。そのさい、SO₄⁻の安定性は不純物に大きく左右され、SO₃⁻やSO₂⁻などに分解すると考えられているが、分解生成物の詳しい知見やG値などは不明である。本研究ではCaSO₄·0.5H₂O-T₂O系を用い、 β -放射線分解を赤外スペクトルにより研究し、その安定性や分解生成物について検討した。

CaSO₄·0.5H₂OはCaSO₄·2H₂Oを100℃で脱水し得られるが、その水はゼオライト水で^{5, 6)}、D₂Oなどとの接触によりD化される。そのさい二水塩への変化は起こらない⁷⁾。本研究ではCaSO₄·0.5H₂OにT₂Oを接触させたところ、反応初期に二水塩への変化が見られた。すなわち脱水剤として有用であることがわかった。一方、約600日にわたる反応

により SO_4^{2-} イオンの分解反応はあまり起こらず、構造の異なる二水塩の生成が示唆された。これらについて詳しく報告する。

2. 実 験

T_2O は以前 T_2O 氷⁹⁾の実験に用いたものを使用した。 T の同位体純度は後に示すように約35%であった。赤外セルはこれまで使用したもの⁹⁾と同型のものを使用した。試料は市販の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.1mgを直径3mm, 厚さ1mmのKC1ディスクとし、赤外セルにセット, 次いで, 高真空下, 2.0×10^{-6} torr (1Torr=133Pa), 110℃で3時間脱水し, $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ をえた。その後, 上記 T_2O (約1.6Ci) を導入し, 赤外スペクトルを約200日にわたり測定した。生成物同定用の CaSO_3 , CaS_2O_5 , CaS_2O_7 , CaS , CaO , CaO_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2O_2 の赤外スペクトルは, 市販品をそのまま試料とした。

赤外スペクトルは JASCO IR A-3および IR A-302型分光器により測定した。試料が小さいため, JASCO BC-3型ビームコンデンサーにより, 赤外線ビームを直径約3mmに絞り測定した。波数補正はポリスチレンにより行った。 T_2O 導入571日後, 反応系のガス成分の分析を四重極質量分析計 (ULVAC MSQ-150A) を用い行った。

3. 結果と考察

図1に $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \text{-T}_2\text{O}$ 系の赤外スペクトルの経時変化を示す (t は反応時間)。 $t=0$ は $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ のもので, 1150cm^{-1} の強いバンド(a)は SO_4^{2-} イオンの ν_3 , 1005cm^{-1} のバンド(b)は ν_1 である。 $t=1$ 日で, ν_3 は 1120cm^{-1} (a') に低波数シフトし, ν_1 は見られなくなった。その後約2カ月, ピーク位置の変化やバンドの出現は見られなかった。一方 $t=71$ 日以後, 750cm^{-1} に弱いピークが現れ, それ以後新しいバンドは見られなかった。

$t=1$ 日でのスペクトル変化は, 反応初期であることから, 水の吸収状態における変化によるものと考えられる。図2に, CaSO_4 の二水塩, 半水塩, 半水塩-D₂O系, および半水塩-T₂O系 ($t=10$ 日) の赤外スペクトルを示す。半水塩-D₂O系では SO_4^{2-} イオンの ν_3 が 1140cm^{-1} (a') へと 10cm^{-1} 低波数シフトし, また 1170cm^{-1} に新しくバンドが現れた。しかし, ν_1 (b') に変化が見られず, また, $3600, 1600\text{cm}^{-1}$ 付近の H_2O の伸縮, 変角も変化していない。したがって, 図2-cでは構造変化は起こっていないことがわかる。一方, 図2-aの二水塩(H系)と図2-dの T_2O 系の対応がよいことがわかる。すなわち T系では H_2O によるバンドはブロードであるが, 強度やピーク位置が二水塩(H系)のものと対応しており, また SO_4^{2-} のバンドについても同様に対応がよい。以上より, $t=1$ 日で半水塩が二水塩に変化したことがわかった。このような変化は半水塩や半水塩から得られる無水塩, $\gamma\text{-CaSO}_4$ では起こらない⁷⁾。一方 $\beta\text{-CaSO}_4$ の変態 β_2 相が水蒸気との接触により二水塩になる¹⁰⁾ことが知られている。したがって本系においても β_2 相を経て二水塩に変化したと考えられるが, 詳細は不明である。

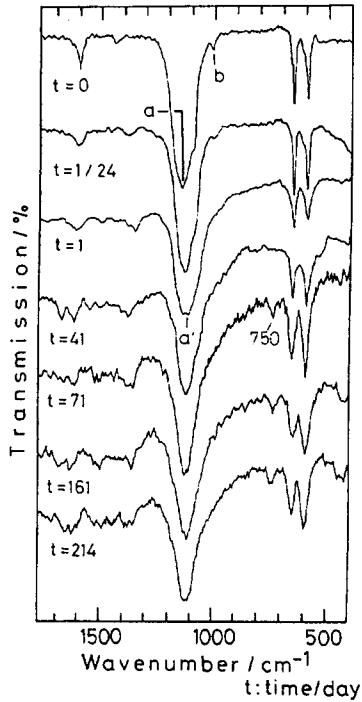


Fig. 1 Infrared spectra of CaSO₄·0.5 H₂O-T₂O system. Time, t, is in day.

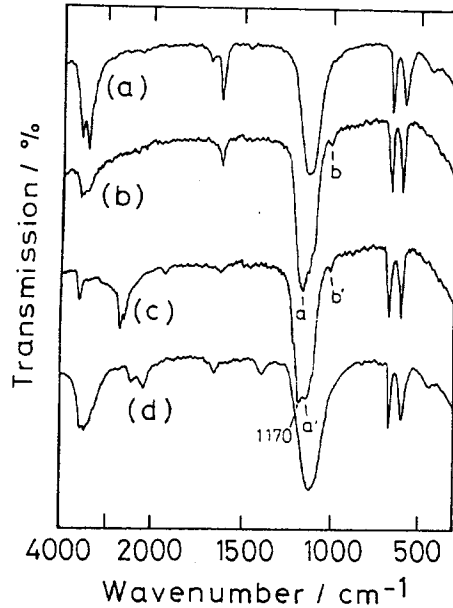
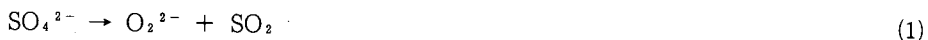


Fig. 2 Infrared spectra of (a) CaSO₄·2H₂O, (b) CaSO₄·0.5H₂O, (c) CaSO₄·0.5H₂O-D₂O system, and (d) CaSO₄·0.5H₂O-T₂O system at t=10 days.

図1で $t=41$ 日までスペクトルはほとんど変化しないが、SO₄²⁻イオンの積分強度と半値幅に変化が見られた。これを図3に示す。強度の減少はSO₄²⁻イオンの分解を示唆しており、750cm⁻¹は分解生成物によると考えられる。そこでこのバンドの同定を試みた。750cm⁻¹のみに現れることより、SO₃²⁻、S₂O₇⁴⁻やS₂O₈⁴⁻では説明できなかった。CaSO₄のγ線照射によりSO₂⁻がESRにより見出しされており、SO₂²⁻の生成が考えられる。しかし、その場合750cm⁻¹はSO₂²⁻の変角振動となるが、その帰属は不適であり、また伸縮などが見られないことよりSO₂²⁻は生成していないと考えた。CaOやCaSでは400cm⁻¹以下に期待できる。一方、CaO₂、Na₂O₂にはそれぞれ837,740cm⁻¹にバンドが観測され、O₂²⁻が最も有力な成分であることがわかった。この場合分解反応は



となる。そこで571日後、試料よりガスを取り出し、マススペクトルを測定した。しかしSO₂は検知できなかった。

図3の強度減少を上記分解によるとすると、71日で約35%の分解が起こったことになる。まず、セル中のTの純度を以下の計算式¹¹⁾により求めた。

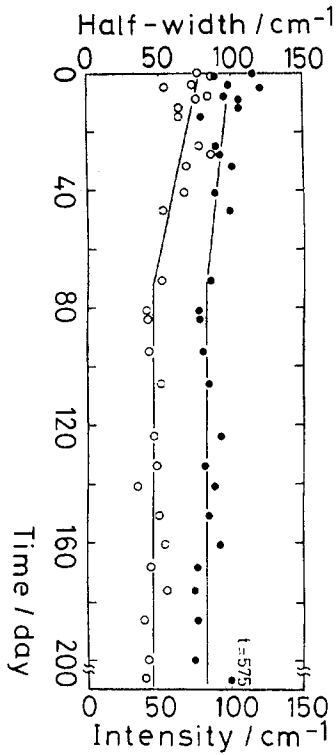


Fig. 3 The change in the intensity (○) and half-width (●) of ν_3 of sulfate ions with t .

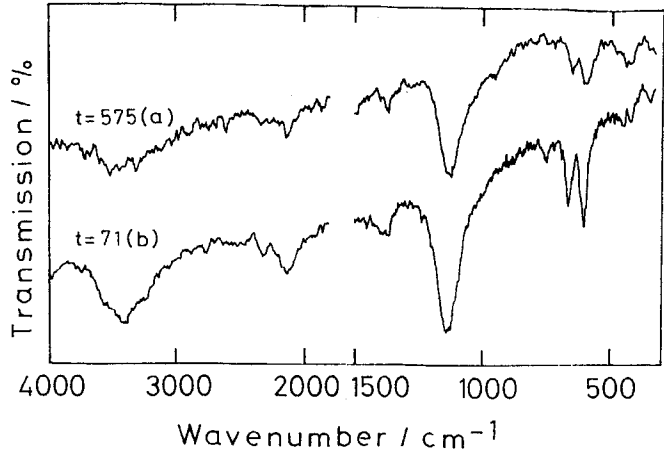


Fig. 4 (a) Infrared spectrum of $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}-\text{T}_2\text{O}$ system at $t=575$ days after evacuating at 100°C for 5 hours. (b) That at $t=71$ days.

$$\frac{A_T / \nu_T^2}{A_H / \nu_H^2 + A_T / \nu_T^2} \times 100$$

A_H , A_T は $\nu_H(\text{O}-\text{H})$, $\nu_T(\text{O}-\text{T})$ の面積強度

ν_H , ν_T は $\nu_H(\text{O}-\text{H})$, $\nu_T(\text{O}-\text{T})$ の振動数

$A_H=121.0\text{cm}^{-1}$, $A_T=25.7\text{cm}^{-1}$, $\nu_H=3400\text{cm}^{-1}$, $\nu_T=2127\text{cm}^{-1}$

Tの純度は35%であった。

これより(1)の反応の分解のG値¹¹⁾を以下のように求めた。

$$G(\text{SO}_4) = \frac{\nu(t)}{57 \cdot K_\beta \cdot [T]}$$

K_β は β 崩壊定数で, $K_\beta = 1/6460$ (day^{-1})

$[T]$ は時間 t におけるトリチウム濃度

$\nu(t)$ は $t=70$ (日)までの反応速度, $0.35/70$ (mol/day)

これより $G=0.40$ を与えた。

上記分解反応を仮定した場合、約 1×10^{-7} モルのSO₂が生成するが、マススペクトル測定ではSO₂が見いだされず、上記分解反応を支持しない。ちなみに、本測定法では約 1×10^{-8} モルの試料気体があれば、0.1~1%の微量成分を検出できる¹²⁾。

そこで反応(1)以外の可能性として、図3で ν_3 の半値幅が $t=71$ 日まで減少しているが、この減少は強度の減少とよい相関を示している。一般に分解反応などが起これば線幅の増大が期待され、図3での結果も分解反応を支持しない。これらのことより、図3での変化は分解反応ではなく構造変化によると考えた。

マススペクトル測定後、系を約100℃で5時間真空排気し、赤外スペクトルを測定した。これを図4-aに示す。スペクトルは図1での $t \geq 71$ 日のもの(図4-b)とほぼ対応している。すなわち積分強度、半値幅(図3参照)およびH₂Oの伸縮域などよく対応する。このように $t \geq 71$ 日の二水塩は100℃での加熱排気によって脱水されず、従来の二水塩とは異なっているといえる。従って、この系はトリチウムの除去にすぐれた特性をもつといえる。

3. 謝 辞

トリチウムの取り扱いに際し、適切なお助言、ご助力をいただいた富山大学水素同位体機能研究センターのスタッフの方々に深く感謝致します。

文 献

- 1) A. Ayper, Appl. Radiat. Isot., **29**, 369 (1978).
- 2) J. Azorín and A. Gutiérrez, Nucl. Sci. J, **22** (1985) 305.
- 3) J. Azorín and A. Gutiérrez, Health Phys., **56** (1989) 551.
- 4) R. Fujimura, Jpn. J. Appl. Phys., **18** (1979) 2031.
- 5) N.N. Bushnev and V.M. Barisov, J. Inorg. Chem., **27** (1982) 604.
- 6) W. Abriel, K. Reisdorf and J. Panneier, Zeits. Kristallogr., **182** (1988) 1.
- 7) S.J. Greeg and E.G.J. Willing, J. Chem. Soc., **1951**, 2378.
- 8) I. Kanesaka, H. Hayashi, H. Kita and K. Kawai, J. Chem. Phys., **93** (1990) 6113.
- 9) I. Kanesaka, H. Nishimura, K. Kanamori, K. Kawai, K. Ichimura and K. Watanabe, Spectrochim. Acta, **43A** (1987) 817.
- 10) K. Reisdorf and W. Abriel, Nues Jahrb. Mineral., Abh, **157** (1987) 35.
- 11) I. Kanesaka, H. Takahashi, K. Kawai, Radiochim. Acta, **54** (1991) 53.
- 12) H. Miyake, private communication.