

JAERI-M

5846

軽照射 UO_2 粉末および UO_2 ・黒鉛混合
粉末から高温で放出される核分裂生成
ヨウ素の化学形

1974年9月

福田 健・半田 宗男・柴 是行

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

軽照射 UO_2 粉末および UO_2 ・黒鉛混合粉末から
高温で放出される核分裂生成ヨウ素の化学形

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

福田 健, 半田宗男, 柴 是行

(1974年8月26日受理)

軽照射した UO_2 粉末および UO_2 ・黒鉛混合粉末から高温で不活性ふん囲気中に放出される核分裂生成ヨウ素の化学形は、従来、サーモクロマトグラフ実験における沈着温度が元素状ヨウ素の場合と異なって高いこと、および合成した UI_4 の沈着温度と一致することを主な根拠として、 UI_4 であると推定されてきた。しかし、これらの実験に用いられた元素状ヨウ素および UI_4 は核分裂生成ヨウ素より数桁多い量のものであった。

本実験において、元素状ヨウ素の沈着温度はその量的依存性が著しく、微量になると、(おそらくは化学吸着が原因で)高くなる傾向があることを見出した。そして、当の核分裂ヨウ素の沈着温度と、それと同等量の元素状ヨウ素の沈着温度との比較から、その化学形は UI_4 でなく、原子状と考えるのが妥当であることが判明した。

The Chemical Form of Fission Iodine Released from Slightly Irradiated UO_2 Powder and UO_2 ·Graphite Powder Mixture at Elevated Temperatures

Takeshi FUKUDA, Muneo HANDA and Koreyuki SHIBA

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai, JAERI

(Received August 26, 1974)

Fission iodine, reportedly, is released as UI_4 at high temperatures to the inert gas atmosphere from slightly irradiated UO_2 powder or the similarly irradiated mixture with graphite powder. This reasoning stems from the fact that the deposition temperature of fission iodine in the thermochromatograph, differs from that of elementary iodine, but it agrees with that of UI_4 . The quantities of elementary iodine and UI_4 used in this case, however, are several orders of magnitude higher than those of the fission iodine. In the present experiment, it has been found that the deposition temperature of elementary iodine changes largely with the quantity used in the experiment; the temperature is higher for a smaller quantity possibly due to the chemisorption. Comparing the deposition temperature between elementary iodine and fission iodine, each of the same quantity, the fission iodine released is found to be as atomic rather than UI_4 .

目 次

1. 緒 言	1
1.1 従来の研究の概要	1
1.2 その後の継続研究	2
1.3 今回の実験目的	3
2. 実 験	3
2.1 試料アンプルの調製	3
2.2 実験装置および方法	4
2.3 実験結果	8
3. 考 察	8
4. 結 論	9
謝 辞	9
参考文献	10

1. 緒 言

軽度中性子照射した UO_2 粉末および $UO_2 \cdot$ 黒鉛混合粉末を高純度の不活性ガス雰囲気中で高温に加熱するとき放出される核分裂生成ヨウ素の化学形は UI_4 であるという推定が、筆者らの所属する研究グループの従来の研究によってなされ、報告もされている¹⁾。ところがその後の継続研究において、その化学形は UI_4 であるとする根拠を否定し、むしろその化学形は原子状であると推定すべき根拠となる実験結果が得られた。本報告は、その実験と推定根拠を述べたものである。

1.1 従来の研究の概要

核燃料から放出される核分裂生成物の化学形を推測するための実験の手段の一つとして、放出された核分裂生成物をキャリアガス流によって温度こり配をもつクロマトグラフ管(中空または充てん材をつめた石英等の管)に導き、核分裂生成物が沈着する位置(温度)を γ 線検出器等で調べる、いわゆるサーモクロマトグラフ法がある。これを主たる実験手段として、“軽度($\leq 10^{17}$ nvt)に中性子照射した UO_2 粉末あるいは $UO_2 \cdot$ 黒鉛混合粉末を高温に加熱するとき放出される核分裂生成ヨウ素”(以下「核分裂ヨウ素」と呼称、対象核種は ^{131}I)の化学形が調べられた^{1,2)}。以下にその主要な実験と結果を述べる。(これらの実験においてキャリアガスには特にことわらないかぎり高純度アルゴンまたは高純度ヘリウムが、クロマトグラフ管には石英管が用いられた。サーモクロマトグラフにおける沈着温度は、一般に実験時間とキャリアガス流量およびクロマトグラフ管温度こり配の大きさに依存する。これらの実験における実験時間は2時間である。キャリアガス流量変化に対して沈着温度は比較的鈍感で、これらの実験におけるキャリアガス流量(100 ml/min以下)では、流量変化の影響は小さい。またクロマトグラフ管の温度こり配の大きさについても沈着温度は鈍感である。)

- ① 天然黒鉛粉末、または石英粒を充てん材とした場合、元素状ヨウ素の沈着温度は約 $80^\circ C$ であるのに対し、「核分裂ヨウ素」の場合約 $550^\circ C$ であった。同じ位置に他の核分裂生成元素の存在を示す γ 線は検出されなかった。
- ② 銅粉末を充てん材とした場合の沈着温度は、元素状ヨウ素の場合約 $950^\circ C$ であったのに対し、「核分裂ヨウ素」の場合約 $700^\circ C$ であった。
- ③ α -アルミナを充てん材とした場合の沈着温度は、元素状ヨウ素の場合 $80^\circ C$ であるのに対し「核分裂ヨウ素」の場合約 $950^\circ C$ であった。
- ④ γ 線照射した ThO_2 を加熱するとき放出される核分裂ヨウ素の天然黒鉛を充てん材とした場合の沈着温度は $550^\circ C$ と $480^\circ C$ の二つの重ったピークに分れ、ウランの核分裂で生成する「核分裂ヨウ素」の場合と異なっている。
- ⑤ 天然黒鉛粉末を充てん材とした場合に沈着した「核分裂ヨウ素」の化学形は I^0 、 IO_3^- または IO_4^- などではなく、 I^- であることが溶媒抽出法で推定された。
- ⑥ 天然黒鉛粉末または石英粒を充てん材とした場合、合成したU-I系化合物のうち UI_4 の沈着温度が $550^\circ C$ であった。

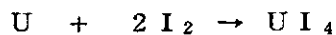
⑦ 石英粒を充てん材とした場合、キャリアガスに微量の酸素を混入させると「核分裂ヨウ素」の沈着温度は低くなりかつ二つまたは三つのピークにわかれた。混入酸素濃度を増すとより低い温度での沈着量が増し、多量の酸素を混入させると全部が約80°Cに沈着した。この挙動は、合成した UI_4 の沈着温度が、キャリアガス中に酸素を混入させた場合に变化する様相と非常によく似ている。

以上の実験結果から「核分裂ヨウ素」の化学形は元素状ではなく、 UI_4 であると推定された。これらの実験において用いられた元素状ヨウ素および合成した UI_4 は ^{131}I でラベルしたもので、その量は数10mgのオーダーであり、これらが石英粒または天然黒鉛粉末の充てん材に沈着する機構は、明らかに物理的な析出であった。したがって「核分裂ヨウ素」が天然黒鉛粉末や石英粒に沈着する機構もこれと同じと考えられた(量的依存性は小さいと判断された)。一方、 α -アルミナや銅を充てん材として用いた場合、「核分裂ヨウ素」は何らかの相互作用により、物理的析出温度より高い温度で捕獲され、元素状ヨウ素は α -アルミナには物理的に析出し、銅には化学反応により捕獲されると解釈された。キャリアガス中に混入した酸素は UI_4 の化学形となっている「核分裂ヨウ素」を酸化し、最終的に元素状ヨウ素とすると解釈された。以上の実験に用いられた充てん材はあらかじめ約1000°Cで充分脱ガス処理をされたものである。この脱ガス処理をしない、あるいは不十分の場合、「核分裂ヨウ素」の沈着温度が低くなり、黒鉛粉末、石英粒の場合は沈着範囲が広がったり、ピーク位置が数箇所になったりすることが予備実験で判明していたが、この現象は充てん材から実験中に酸素等の酸化性ガスが放出され、これが「核分裂ヨウ素」を酸化するためであると解釈された。

UI_4 が生成する機構としては、



の反応が熱力学的にみてほとんど起こりえないことから判断して、おそらく核分裂片損傷領域に生成する金属ウランが核分裂生成ヨウ素と次のように結合するのではないかと推定された。



1.2 その後の継続研究

「核分裂ヨウ素」が α -アルミナに1000°C近くの高温度で何らかの相互作用によって捕獲されることは、ガス冷却炉のインタナルトラップ(冷却ガス中に漏れいしてくる核分裂生成物を炉内で捕獲し、壊変させ、熱経済を高めるなどの目的で使用されるもの)の材料として、 α -アルミナを使用することができる可能性を示唆するものであった。そして α -アルミナに限らず、他のセラミックス材料についてもこのような性質を持つものがあるかどうか調査することが必要と考えられ、以後、本研究はインタナルトラップ材料の開発という立場で継続された。その一部は既に報告した³⁾。その結果⁴⁾を簡単に述べると、種々のセラミックス材料を充てん材としたサーモクロマトグラフにおいて、「核分裂ヨウ素」の沈着温度は充てん材によって異なり、また充てん材の脱ガスなどの処理の程度によっても非常に影響をうける。このため再現性は必ずしも良くない。しかし沈着位置(温度)はほとんどの場合1箇所であった。沈着温度

が550°Cより高い場合が多く、マグネシア、カルシアの場合はアルミナと同様、1000°C付近に沈着することが分った。カオリンを用いた場合は低い温度に沈着し、石英粒についても550°Cの沈着温度になることはむしろまれで、約350°Cとなる場合がほとんどであった。また天然黒鉛粉末と同じ炭素系の、活性炭、分解黒鉛粒を充てん材に用いた場合に、天然黒鉛の場合と異なる結果を得た。天然黒鉛粉末をより厳しい条件で脱ガスして充てん材に用いた場合、約750°Cに沈着した。

1.3 今回の実験目的

以上の結果から、天然黒鉛粉末あるいは石英粒に「核分裂ヨウ素」が沈着する機構が、物理的な析出であるとするのは誤りではないかという疑いが生じた。すなわち、これらの充てん材の場合にのみ物理的な析出を考え、他の充てん材の場合にはすべて相互反応を考えることは、はなはだ不自然であり、また、カオリンの場合のように、550°Cより低い位置に単一ピークとして沈着することは説明しにくい。「核分裂ヨウ素」の沈着温度は、天然黒鉛粉末や石英粒も含めて充てん材との相互作用によって決まると考える方が自然である。「核分裂ヨウ素」の量が、 10^{-9} のオーダーであることを考えあわせると、その相互作用とは、充てん材の表面での化学吸着である可能性が強い。もし、この推測が正しいならば、「核分裂ヨウ素」と先の実験で用いられた合成した $U I_4$ の沈着機構は異なることになり、したがって、両者の沈着温度が一致することをもって、同一化学形と推定することは当然できなくなる。さらに、「核分裂ヨウ素」の化学形が元素状であることを否定することもできなくなる。

以上の疑問に対しては、「核分裂ヨウ素」と同等量の、元素状ヨウ素またはヨウ素化合物についてサーモクロマトグラフ実験を行なうことが必要である。今回の実験の目的は、「核分裂ヨウ素」と同等量の元素状ヨウ素についてサーモクロマトグラフ実験を行ない、①、従来の実験の数10mgの元素状ヨウ素を用いた場合の結果と比較し、元素状ヨウ素の沈着温度の量的依存性の有無を調べること。②、「核分裂ヨウ素」の沈着温度と比較検討することである。

2. 実 験

2.1 試料アンプルの調製

「核分裂ヨウ素」を得るための試料アンプルA、および「核分裂ヨウ素」と同等量の元素状ヨウ素を得るための試料アンプルBの2種類を調製した。それぞれの内容を次に示す。

〔試料アンプルA〕 脱ガス処理した、 UO_2 ・天然黒鉛混合粉末(重量比1:3)100mgを真空密封した石英製のプレーカブルアンプル(内容積約0.4ml)で、JRR-2気送管で約20分照射($\sim 6 \times 10^{16}$ nvt)し、数週間冷却したもの。本混合粉末を約1000°Cで2時間加熱すると核分裂生成ヨウ素の約30%が放出される。その大部分は最初の約20分に放出される⁵⁾。

〔試料アンプルB〕 無水 UO_3 粉末7mgを真空密封した石英製プレーカブルアンプル(内容積約0.4ml)で、JRR-2気送管で約20分照射($\sim 6 \times 10^{16}$ nvt)し数週間冷却した

が550°Cより高い場合が多く、マグネシア、カルシアの場合はアルミナと同様、1000°C付近に沈着することが分った。カオリンを用いた場合は低い温度に沈着し、石英粒についても550°Cの沈着温度になることはむしろまれで、約350°Cとなる場合がほとんどであった。また天然黒鉛粉末と同じ炭素系の、活性炭、分解黒鉛粒を充てん材に用いた場合に、天然黒鉛の場合と異なる結果を得た。天然黒鉛粉末をより厳しい条件で脱ガスして充てん材に用いた場合、約750°Cに沈着した。

1.3 今回の実験目的

以上の結果から、天然黒鉛粉末あるいは石英粒に「核分裂ヨウ素」が沈着する機構が、物理的な析出であるとするのは誤りではないかという疑いが生じた。すなわち、これらの充てん材の場合にのみ物理的な析出を考え、他の充てん材の場合にはすべて相互反応を考えることは、はなはだ不自然であり、また、カオリンの場合のように、550°Cより低い位置に単一ピークとして沈着することは説明しにくい。「核分裂ヨウ素」の沈着温度は、天然黒鉛粉末や石英粒も含めて充てん材との相互作用によって決まると考える方が自然である。「核分裂ヨウ素」の量が、 10^{-9} のオーダーであることを考えあわせると、その相互作用とは、充てん材の表面での化学吸着である可能性が強い。もし、この推測が正しいならば、「核分裂ヨウ素」と先の実験で用いられた合成した $U I_4$ の沈着機構は異なることになり、したがって、両者の沈着温度が一致することをもって、同一化学形と推定することは当然できなくなる。さらに、「核分裂ヨウ素」の化学形が元素状であることを否定することもできなくなる。

以上の疑問に対しては、「核分裂ヨウ素」と同等量の、元素状ヨウ素またはヨウ素化合物についてサーモクロマトグラフ実験を行なうことが必要である。今回の実験の目的は、「核分裂ヨウ素」と同等量の元素状ヨウ素についてサーモクロマトグラフ実験を行ない、①、従来の実験の数10mgの元素状ヨウ素を用いた場合の結果と比較し、元素状ヨウ素の沈着温度の量的依存性の有無を調べること。②、「核分裂ヨウ素」の沈着温度と比較検討することである。

2. 実験

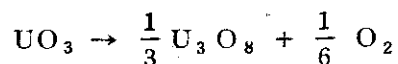
2.1 試料アンプルの調製

「核分裂ヨウ素」を得るための試料アンプルA、および「核分裂ヨウ素」と同等量の元素状ヨウ素を得るための試料アンプルBの2種類を調製した。それぞれの内容を次に示す。

〔試料アンプルA〕 脱ガス処理した、 UO_2 ・天然黒鉛混合粉末(重量比1:3)100mgを真空密封した石英製のブレーカブルアンプル(内容積約0.4ml)で、JRR-2気送管で約20分照射($\sim 6 \times 10^{16}$ nvt)し、数週間冷却したもの。本混合粉末を約1000°Cで2時間加熱すると核分裂生成ヨウ素の約30%が放出される。その大部分は最初の約20分に放出される⁵⁾。

〔試料アンプルB〕 無水 UO_3 粉末7mgを真空密封した石英製ブレーカブルアンプル(内容積約0.4ml)で、JRR-2気送管で約20分照射($\sim 6 \times 10^{16}$ nvt)し数週間冷却した

後、サーモクロマトグラフ実験に供する直前に1000°Cで約30分間加熱したもの。この加熱により、次に示すように、アンブル内の無水UO₃はU₃O₈と酸素に分解する。



アンブル中の酸素圧は計算上約1気圧となる。この結果、無水UO₃内の核分裂生成ヨウ素はUO₃の分解と同時に放出され(その放出率は100%近い⁶⁾、約1気圧の酸素ふん囲気で1000°Cに約30分間保持されることになる。したがって、試料アンブルB内で核分裂生成ヨウ素はUI_xの化学形では存在しえない。また、UO₂から放出される核分裂生成ヨウ素が石英アンブル内での高温(1000°C)酸化ふん囲気では原子状であることがKnudsen型の分子量測定装置で確かめられている⁷⁾ことから考えて、UO₂より酸化状態の高いUO₃(またはU₃O₈)から放出されるアンブルB内の核分裂生成ヨウ素は原子状となっていると考えるのが妥当である。

2.2 実験装置および方法

Fig. 1に装置を示す。キャリアガス(ヘリウム)は精製系を通過した後、試料加熱部、クロマトグラフ管(石英製)、液体窒素で冷却した活性炭トラップを経て、オイルバブラーから外部へ放出される。試料加熱部には試料アンブルをあらかじめ設置しておく。鉄心を石英管に封入したアンブルプレカを外部の磁石によって動かし、アンブルの一端を破碎して後、試料加熱炉によってアンブルを加熱するとアンブル内の核分裂生成ヨウ素がキャリアガス中に放出され、充てん材をつめたクロマトグラフ管に導かれ、管内の適当な位置(温度)に沈着する。所定の実験時間の後、冷却し、沈着位置をγ線スペクトロメータによって調べる(同定には¹³¹Iを用いた)。クロマトグラフ管外まで逃れでる核分裂ヨウ素の検出のため管出口に液体窒素温度に冷却した活性炭トラップを設置してある。もし、「核分裂ヨウ素」の一部がCH₃Iのような有機化合物となっても、このトラップで捕獲し検出することができる。クロマトグラフ管を均一に1000°C以上に加熱することもできるように製作した。これは充てん材の脱ガスを、クロマトグラフ管に充てんした状態で行ない、脱ガス後も充てん材が空気に触れないようにすることが目的である。

試料アンブルBについての実験においては、アンブル内の酸素をあらかじめ除去するため、アンブルを試料加熱部に設置した後、まず、管外からアンブルを氷で冷却してアンブル内の核分裂生成ヨウ素を固定(U₃O₈表面またはアンブル内壁面に吸着させる)しておいてからアンブルを破碎し、酸素を排気除去した後、キャリアガスを導入した。

充てん材としては、次の4種を用いた。

- ① 天然黒鉛粉末。平均粒径約1μの天然黒鉛粉末をプレスしてペレット状とし、これを破碎して20~30 meshの粒としたもの。
- ② 銅粉末。約30 meshのりん片状銅粉末。
- ③ 石英粒。石英ガラスを破碎して得た20~30 meshの石英粒。
- ④ アルミナ粒。Al(OH)₃沈澱(AlCl₃sol+NH₄OH)を乾燥後破碎し20~30 meshとし、さらに空気中で約1000°Cに加熱したもの。

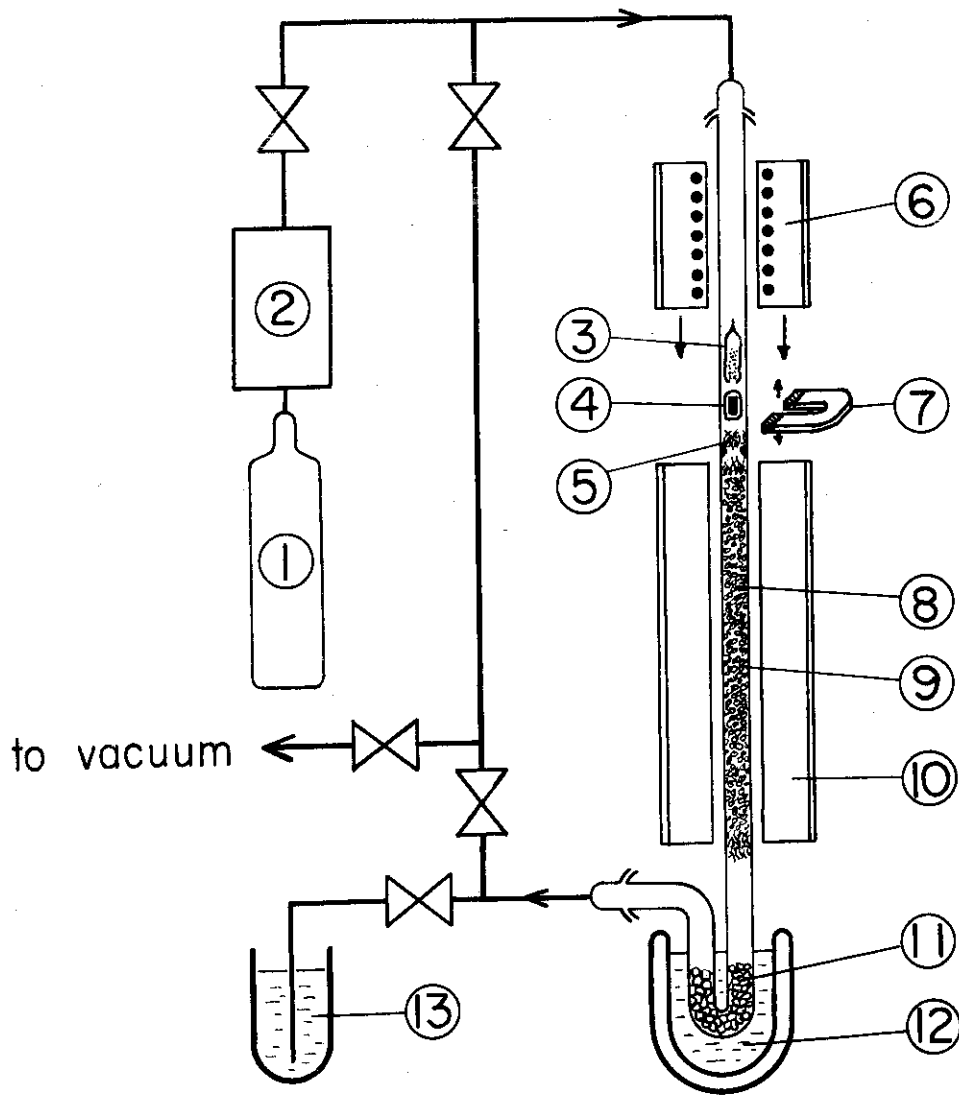


Fig.1 Apparatus

- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| ① Helium gas cylinder | ⑧ Packing |
| ② Gas purifier | ⑨ Thermochromato-tube |
| ③ Ampoule | ⑩ Thermochromato-furnace |
| ④ Ampoule breaker | ⑪ Activated charcoal |
| ⑤ Quartz wool | ⑫ Liquid nitrogen |
| ⑥ Ampoule heating furnace | ⑬ Oil-bubbler |
| ⑦ Magnet | |

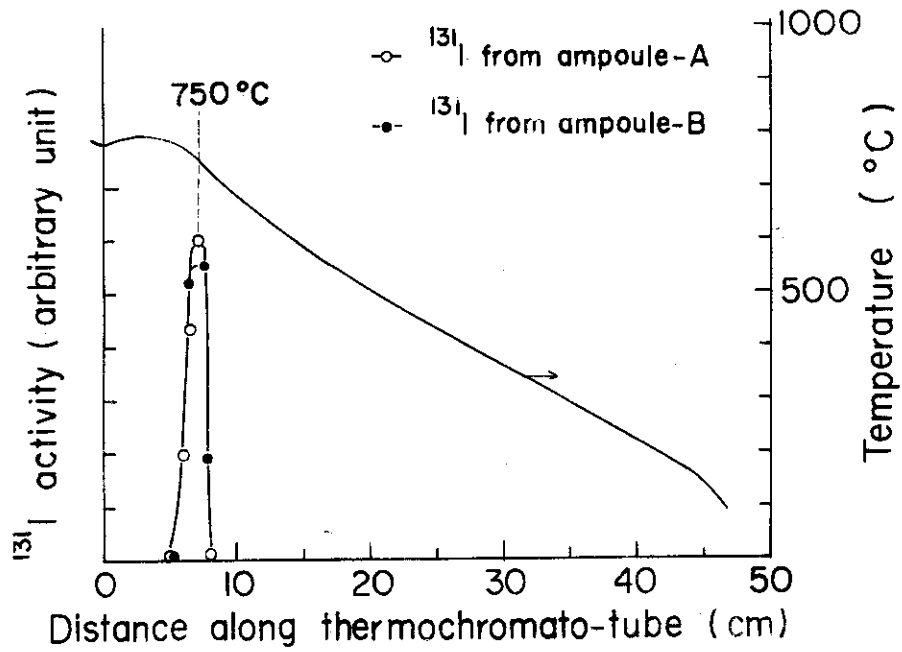


Fig.2 Thermochromatogram of ^{131}I
(Packing, natural graphite powder)

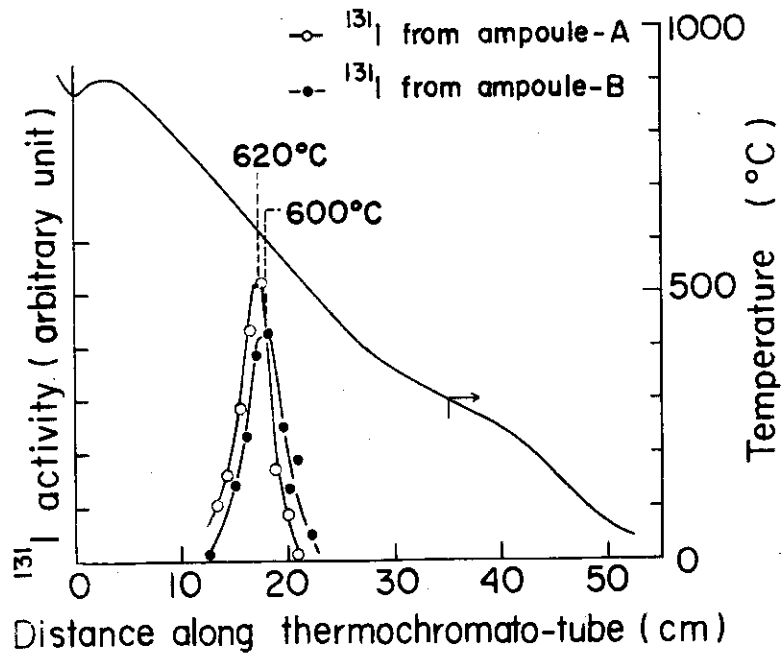


Fig.3 Thermochromatogram of ^{131}I
(Packing, copper powder)

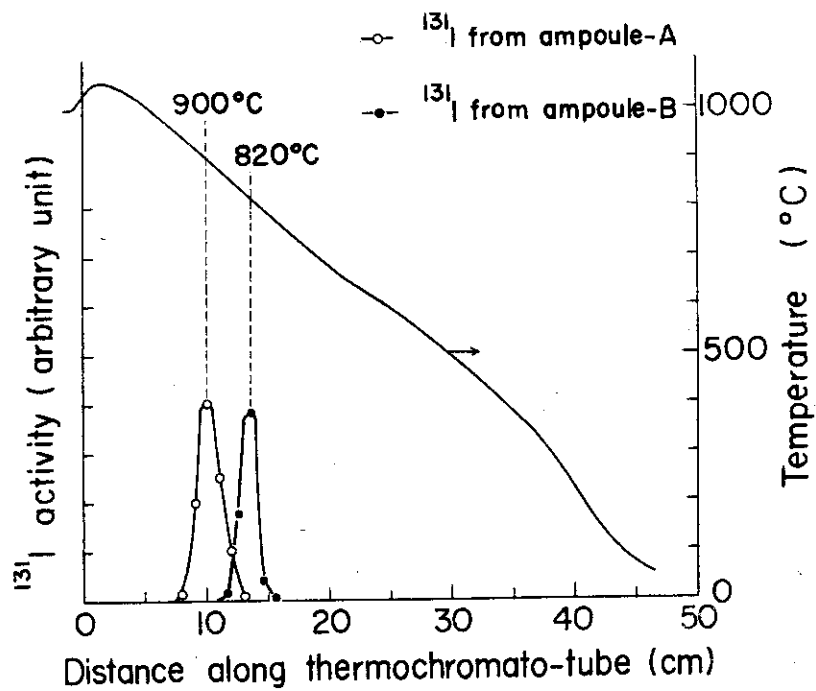


Fig.4 Thermochromatogram of ^{131}I
(Packing , alumina granule)

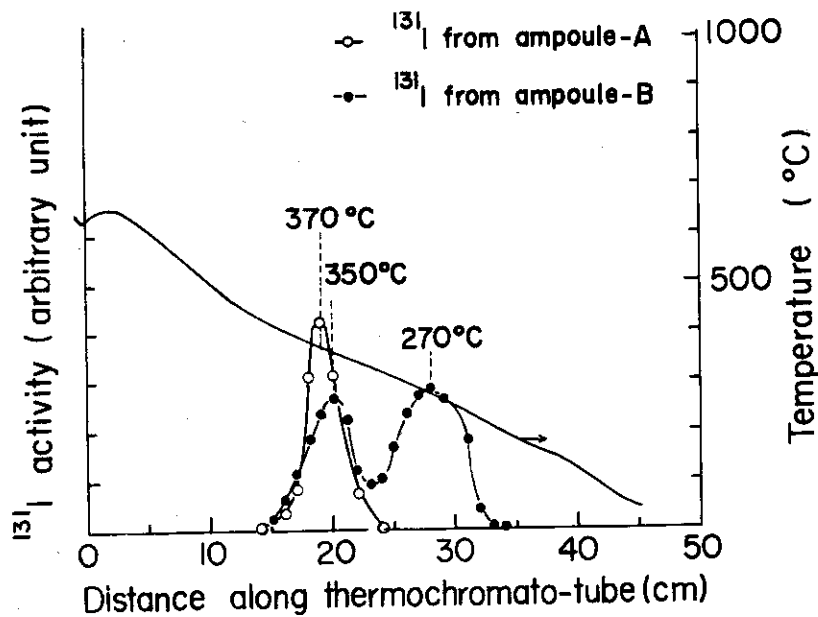


Fig.5 Thermochromatogram of ^{131}I
(Packing , quartz granule)

いずれの充てん材も使用時にクロマト管に充てんした状態で脱ガス処理した。

2.3 実験結果

天然黒鉛粉末を充てん材とした場合 (Fig. 2), 両試料アンブルからの ^{131}I の沈着温度は約 750°C で一致した。銅粉末を充てん材とした場合 (Fig. 3) も両アンブルからの ^{131}I は 600°C 付近に沈着し、ほぼ一致したとみなせる。石英粒を充てん材とした場合 (Fig. 5), 試料アンブル A, B 共 360°C 付近に沈着ピークがあるが、試料アンブル B ではその他に約 200°C 付近にも沈着ピークがみられた。アルミナ粒を充てん材とした場合 (Fig. 4), 試料アンブル A では約 900°C , 試料アンブル B では約 820°C の結果であった。またいずれの充てん材の場合も ^{131}I は、クロマト管を逃れ出ていないことを活性炭トラップの ^{131}I の放射能を測定して確認した。

3. 考 察

試料アンブル B を用いた場合の結果と、1.1 で述べた数 10mg の元素状ヨウ素を用いた場合の結果を比較して、サーモクロマトグラフで元素状ヨウ素の沈着温度は、量的依存性が著しいことが分った。たとえばアルミナ粒を充てん材に用いた場合に、「核分裂ヨウ素」と同等量 (10^{-9}g のオーダー) の元素状ヨウ素 (試料アンブル B) は 900°C 付近で沈着するのに対し、数 10mg の元素状ヨウ素の場合は 80°C 付近に沈着する。したがって、「核分裂ヨウ素」の化学形は UI_4 であるとする根拠は成立しないことが分った。

元素状ヨウ素の沈着温度の量的依存性が著しい原因は次のように解釈できる。すなわち、量が非常に小さい場合、ヨウ素は充てん材表面にある化学吸着点に化学吸着される。しかしこれら化学吸着点の数は小さく、制限があるので、ヨウ素の量が増えてくると、沈着位置 (温度) は全体としては低温方向に移動する。さらにヨウ素の量が増して、化学吸着しうる量をこえると、低温で物理吸着されるか、あるいは固相として析出するようになる。また、数 10mg のヨウ素を用いた場合は、 600°C より低い温度で I_2 として存在する確率が大きい、 I_2 として存在することが、沈着機構に影響することも考えられる。

元素状ヨウ素が化学吸着によって吸着される場合、化学吸着点の種類や表面濃度が影響因子となるはずである。充てん材の脱ガス処理の程度によって化学吸着点の種類や表面密度も異なると考えられる。また、キャリアガス中に酸素を混入させると、ヨウ素と同じ電気的陰性元素の酸素は、これら吸着点に吸着され、吸着点密度は下り、ヨウ素の沈着温度も低下すると予測される。

さて、試料アンブル A および B からの ^{131}I の沈着温度が、天然黒鉛粉末および銅粉末を充てん材に用いた場合にほぼ一致していること、アルミナ粒を充てん材とした場合には差があるにしても、その差は小さいことから判断して、試料アンブル A からの ^{131}I すなわち「核分裂ヨウ素」の化学形も原子状であるとするのが妥当である。

試料アンブル B を用いる実験においては、実験開始時にアンブルを冷して ^{131}I を固定する

いずれの充てん材も使用時にクロマト管に充てんした状態で脱ガス処理した。

2.3 実験結果

天然黒鉛粉末を充てん材とした場合 (Fig. 2), 両試料アンブルからの ^{131}I の沈着温度は約 750°C で一致した。銅粉末を充てん材とした場合 (Fig. 3) も両アンブルからの ^{131}I は 600°C 付近に沈着し、ほぼ一致したとみなせる。石英粒を充てん材とした場合 (Fig. 5), 試料アンブル A, B 共 360°C 付近に沈着ピークがあるが、試料アンブル B ではその他に約 200°C 付近にも沈着ピークがみられた。アルミナ粒を充てん材とした場合 (Fig. 4), 試料アンブル A では約 900°C , 試料アンブル B では約 820°C の結果であった。またいずれの充てん材の場合も ^{131}I は、クロマト管を逃れ出ていないことを活性炭トラップの ^{131}I の放射能を測定して確認した。

3. 考 察

試料アンブル B を用いた場合の結果と、1.1 で述べた数 10mg の元素状ヨウ素を用いた場合の結果を比較して、サーモクロマトグラフで元素状ヨウ素の沈着温度は、量的依存性が著しいことが分った。たとえばアルミナ粒を充てん材に用いた場合に、「核分裂ヨウ素」と同等量 (10^{-9}g のオーダー) の元素状ヨウ素 (試料アンブル B) は 900°C 付近で沈着するのに対し、数 10mg の元素状ヨウ素の場合は 80°C 付近に沈着する。したがって、「核分裂ヨウ素」の化学形は UI_4 であるとする根拠は成立しないことが分った。

元素状ヨウ素の沈着温度の量的依存性が著しい原因は次のように解釈できる。すなわち、量が非常に小さい場合、ヨウ素は充てん材表面にある化学吸着点に化学吸着される。しかしこれら化学吸着点の数は小さく、制限があるので、ヨウ素の量が増えてくると、沈着位置 (温度) は全体としては低温方向に移動する。さらにヨウ素の量が増して、化学吸着しうる量をこえると、低温で物理吸着されるか、あるいは固相として析出するようになる。また、数 10mg のヨウ素を用いた場合は、 600°C より低い温度で I_2 として存在する確率が大きい、 I_2 として存在することが、沈着機構に影響することも考えられる。

元素状ヨウ素が化学吸着によって吸着される場合、化学吸着点の種類や表面濃度が影響因子となるはずである。充てん材の脱ガス処理の程度によって化学吸着点の種類や表面密度も異なると考えられる。また、キャリアガス中に酸素を混入させると、ヨウ素と同じ電気的陰性元素の酸素は、これら吸着点に吸着され、吸着点密度は下り、ヨウ素の沈着温度も低下すると予測される。

さて、試料アンブル A および B からの ^{131}I の沈着温度が、天然黒鉛粉末および銅粉末を充てん材に用いた場合にほぼ一致していること、アルミナ粒を充てん材とした場合には差があるにしても、その差は小さいことから判断して、試料アンブル A からの ^{131}I すなわち「核分裂ヨウ素」の化学形も原子状であるとするのが妥当である。

試料アンブル B を用いる実験においては、実験開始時にアンブルを冷して ^{131}I を固定する

時、同時に酸素の一部が物理吸着され、これが加熱時に脱離してキャリアガス中に混入すると考えられる。この酸素が、充てん材の化学吸着点を減少させる場合は、天然黒鉛粉末や銅粉末の場合、無視できる程度であるが、アルミナ粒の場合やや影響し、石英粒の場合はかなり影響し、その結果として ^{131}I の沈着温度は石英粒の場合に一部約 200°C となると考えられる。(沈着位置が低くなるだけでなく、数箇所(80°C 付近を除いて)に分れるのは、1.2で述べた充てん材料のうち、天然黒鉛粉末および石英粒の場合に特徴的であった。この現象に対しては、これら充てん材の化学吸着点は1種類でなく多種あり、かつ温度によってその割合も大きく変るとするのが一つの説明であるが、確証はない。)

1.1で述べた銅粉末を充てん材とした場合、元素状ヨウ素(数 10mg)が「核分裂ヨウ素」より高い温度に沈着する現象は、銅のヨウ化物が生成するためと考えられる。この場合生成ヨウ化物は、量が多いほどクロマト管を低温方向へ全体として移動する速度が遅くなるからである。

また、溶媒抽出法で「核分裂ヨウ素」の化学形が I^- と推定されたのも、沈着機構が化学吸着であるとすべしなすける。

Claytonら⁸⁾は照射 UO_2 燃料($\sim 5 \times 10^{20}$ fission/cm³)を破碎し、これを水および有機溶媒でリーチングした結果、 ^{129}I が I^- の形(Iodide)で存在する割合が多いことを見出している。この場合、核分裂生成ヨウ素は UO_2 内部で他の元素、例えば金属性のFP(Cs, Ruなど)や解離ウラン原子と結合していることが考えられる。

本実験のような軽照射の場合でも、核分裂生成ヨウ素が他の元素と結合した形で存在している可能性もあるが、もしそうだとすると本実験の場合、核分裂生成ヨウ素は加熱によって表面から気相へ離脱する時、その結合から離れ単独で離脱するものと考えられる。

4. 結 論

1. セラミック材料を充てん材としたサーモクロマトグラフにおける元素状ヨウ素の沈着温度は、量的依存性が大きく、微量の場合化学吸着によって非常に高くなる傾向がある。
2. 高温に加熱された UO_2 および UO_2 ・黒鉛混合粉末から不活性ふん囲気中に放出される核分裂ヨウ素の化学形は UI_4 であるとする従来の研究における推定根拠は失なわれ、むしろ、その化学形は原子状と考えるのが妥当である。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、有益な助言と支援をいただいたFP研究室長木谷進氏ならびに同研究室員各位に深く謝意を表します。

時、同時に酸素の一部が物理吸着され、これが加熱時に脱離してキャリアガス中に混入すると考えられる。この酸素が、充てん材の化学吸着点を減少させる場合は、天然黒鉛粉末や銅粉末の場合、無視できる程度であるが、アルミナ粒の場合やや影響し、石英粒の場合はかなり影響し、その結果として ^{131}I の沈着温度は石英粒の場合に一部約 200°C となると考えられる。(沈着位置が低くなるだけでなく、数箇所(80°C 付近を除いて)に分れるのは、1.2で述べた充てん材料のうち、天然黒鉛粉末および石英粒の場合に特徴的であった。この現象に対しては、これら充てん材の化学吸着点は1種類でなく多種あり、かつ温度によってその割合も大きく変るとするのが一つの説明であるが、確証はない。)

1.1で述べた銅粉末を充てん材とした場合、元素状ヨウ素(数 10mg)が「核分裂ヨウ素」より高い温度に沈着する現象は、銅のヨウ化物が生成するためと考えられる。この場合生成ヨウ化物は、量が多いほどクロマト管を低温方向へ全体として移動する速度が遅くなるからである。

また、溶媒抽出法で「核分裂ヨウ素」の化学形が I^- と推定されたのも、沈着機構が化学吸着であるとすればうなずける。

Claytonら⁸⁾は照射 UO_2 燃料($\sim 5 \times 10^{20}$ fission/cm³)を破碎し、これを水および有機溶媒でリーチングした結果、 ^{129}I が I^- の形(Iodide)で存在する割合が多いことを見出している。この場合、核分裂生成ヨウ素は UO_2 内部で他の元素、例えば金属性のFP(Cs, Ruなど)や解離ウラン原子と結合していることが考えられる。

本実験のような軽照射の場合でも、核分裂生成ヨウ素が他の元素と結合した形で存在している可能性もあるが、もしそうだとすると本実験の場合、核分裂生成ヨウ素は加熱によって表面から気相へ離脱する時、その結合から離れ単独で離脱するものと考えられる。

4. 結 論

1. セラミック材料を充てん材としたサーモクロマトグラフにおける元素状ヨウ素の沈着温度は、量的依存性が大きく、微量の場合化学吸着によって非常に高くなる傾向がある。
2. 高温に加熱された UO_2 および UO_2 ・黒鉛混合粉末から不活性ふん囲気中に放出される核分裂ヨウ素の化学形は UI_4 であるとする従来の研究における推定根拠は失なわれ、むしろ、その化学形は原子状と考えるのが妥当である。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、有益な助言と支援をいただいたFP研究室長木谷進氏ならびに同研究室員各位に深く謝意を表します。

時、同時に酸素の一部が物理吸着され、これが加熱時に脱離してキャリアガス中に混入すると考えられる。この酸素が、充てん材の化学吸着点を減少させる場合は、天然黒鉛粉末や銅粉末の場合、無視できる程度であるが、アルミナ粒の場合やや影響し、石英粒の場合はかなり影響し、その結果として ^{131}I の沈着温度は石英粒の場合に一部約 200°C となると考えられる。(沈着位置が低くなるだけでなく、数箇所(80°C 付近を除いて)に分れるのは、1.2で述べた充てん材料のうち、天然黒鉛粉末および石英粒の場合に特徴的であった。この現象に対しては、これら充てん材の化学吸着点は1種類でなく多種あり、かつ温度によってその割合も大きく変るとするのが一つの説明であるが、確証はない。)

1.1で述べた銅粉末を充てん材とした場合、元素状ヨウ素(数 10mg)が「核分裂ヨウ素」より高い温度に沈着する現象は、銅のヨウ化物が生成するためと考えられる。この場合生成ヨウ化物は、量が多いほどクロマト管を低温方向へ全体として移動する速度が遅くなるからである。

また、溶媒抽出法で「核分裂ヨウ素」の化学形が I^- と推定されたのも、沈着機構が化学吸着であるとすべしなすける。

Claytonら⁸⁾は照射 UO_2 燃料($\sim 5 \times 10^{20}$ fission/cm³)を破碎し、これを水および有機溶媒でリーチングした結果、 ^{129}I が I^- の形(Iodide)で存在する割合が多いことを見出している。この場合、核分裂生成ヨウ素は UO_2 内部で他の元素、例えば金属性のFP(Cs, Ruなど)や解離ウラン原子と結合していることが考えられる。

本実験のような軽照射の場合でも、核分裂生成ヨウ素が他の元素と結合した形で存在している可能性もあるが、もしそうだとすると本実験の場合、核分裂生成ヨウ素は加熱によって表面から気相へ離脱する時、その結合から離れ単独で離脱するものと考えられる。

4. 結 論

1. セラミック材料を充てん材としたサーモクロマトグラフにおける元素状ヨウ素の沈着温度は、量的依存性が大きく、微量の場合化学吸着によって非常に高くなる傾向がある。
2. 高温に加熱された UO_2 および UO_2 ・黒鉛混合粉末から不活性ふん囲気中に放出される核分裂ヨウ素の化学形は UI_4 であるとする従来の研究における推定根拠は失なわれ、むしろ、その化学形は原子状と考えるのが妥当である。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、有益な助言と支援をいただいたFP研究室長木谷進氏ならびに同研究室員各位に深く謝意を表します。

参考文献

- 1) Yajima S., Shiba K. and Handa M.: Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 253(1963)
- 2) Yajima S., Shiba K. and Handa M.: *ibid.*, 38, 278(1965)
- 3) Yajima S., Fukuda T., Shiba K and Handa M
日本原子力学会昭和41年 年会要旨集 F14(1964)
- 4) Fukuda T., Shiba K. and Handa M.: JAERI-M 5847(1974)
- 5) Fukuda T. and Omeri S.: J. Nucl. Sci. Technol., 10, 242(1973)
- 6) Shiba K. and Kondo A.: Unpublished work.
- 7) Handa M, and Takahashi Y.: Unpublished work.
- 8) Clayton J.C. and Riddle J.M.: WAPD-TM-851(1969)