

JAERI-M

7801

高温高圧水ループ中の放射性ヨウ素の
分析法の検討

1978年8月

山本克宗・岡川誠吾・横内猪一郎
戸根弘人・伊丹宏治

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

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.

高温高圧水ループ中の放射性ヨウ素の分析法の検討

日本原子力研究所大洗研究所材料試験炉部

山本 克宗・岡川 誠吾・横内 猪一郎

戸根 弘人・伊丹 宏治

(1978年7月18日受理)

昭和46年以来、日本原子力研究所大洗研究所材料試験炉の照射装置の一つである高温高圧水ループ(OWL-1)を用いて、人工欠陥燃料による軽水型原子炉燃料の安全性試験が行なわれてきた。この実験の際にOWL-1の一次冷却水中に放出される放射性ヨウ素の分析法について若干の検討を行なった。その結果分析法によっては測定値がヨウ素の化学形の影響をうけることがわかった。またこの種のFP放出実験での放射性ヨウ素測定法としてはキャリアーとしてKIとKIO₃を加える方法が適していることがわかった。

A Study on Analytical Methods of Radioiodine in
a High-temperature, High-pressure Water In-pile Loop

Katsumune YAMAMOTO, Seigo OKAGAWA, Ichiro YOKOUCHI,

Hirohito TONE and Hiroharu ITAMI

Division of JMTR Project,

Oarai Research Establishment, JAERI

(Received July 18, 1978)

Defect fuel tests have been carried out in the high-temperature, high-pressure water in-pile loop (OWL-1) of JMTR. The analytical methods of radioiodine released into the loop water during these experiments were studied.

It was shown that the results by the analytical method, in which radioiodine (I^-) was oxidized to I^0 and extracted into CCl_4 , were influenced by the chemical forms of radioiodine. It was also shown that the method in which KI and KIO_3 were added as carrier, was appropriate for the measurement of radioiodine in the loop water.

Keywords: Chemical Analysis, Radioiodine, High Temperature, High Pressure, In-pile Loop, Primary Coolant Water, Carrier, Chemical Form

目 次

1. まえがき	1
2. 実 験	1
2.1 試料水	1
2.2 試薬および装置	2
2.3 分析法	2
2.3.1 ヨウ素の化学形の測定	2
2.3.2 ヨウ素濃度の測定	3
3. 結果および考察	3
3.1 第27サイクルにおける測定	3
3.1.1 各ヨウ素化学形の存在割合	3
3.1.2 各分析法によるヨウ素濃度測定	4
3.2 第33サイクルにおける測定	4
3.2.1 各ヨウ素化学形の存在割合	4
3.2.2 各分析法によるヨウ素濃度測定	5
4. 結 論	5
文 献	6

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2.1 Sample Water	1
2.2 Chemical Reagents and Instrumentation	2
2.3 Method of Chemical Analysis	2
2.3.1 Measurement of Chemical Forms of ^{131}I	2
2.3.2 Measurement of ^{131}I Concentration	3
3. Results and Discussion	3
3.1 Measurement in the 27th Cycle of JMTR	3
3.1.1 Ratio of Each Chemical Form of ^{131}I	3
3.1.2 Measurement of ^{131}I Concentration	4
3.2 Measurement in the 33th Cycle of JMTR	4
3.2.1 Ratio of Each Chemical Form of ^{131}I	4
3.2.2 Measurement of ^{131}I Concentration	5
4. Conclusion	5
References	6

Tables

Table 1	Chemical states of ^{131}I (the 27th cycle)
Table 2	Recovery of ^{131}I (the 27th cycle)
Table 3	Chemical states of ^{131}I (the 33th cycle)
Table 4	Recovery of ^{131}I (the 33th cycle)

Figures

Fig. 1	Schematic flow diagram of OWL-1
Fig. 2	γ -ray spectrum of OWL-1 primary coolant
Fig. 3	γ -ray spectrum of OWL-1 primary coolant at a fission product release experiment
Fig. 4(a)	Process for determination of chemical states of ^{131}I
Fig. 4(b)	Process for determination of chemical states of ^{131}I
Fig. 5	^{131}I determination process (NaNO ₂ method)
Fig. 6	^{131}I determination process (NaClO method)
Fig. 7	^{131}I determination process (KI-KIO ₃ carrier method)

1. ま え が き

原子炉内の破損燃料からのFPの放出挙動を解明するために、日本原子力研究所大洗研究所の材料試験炉(JMTR)の照射装置の一つである高温高圧水ループ(OWL-1)を用いた人工欠陥燃料試料の照射実験が行なわれてきた。第1回目は昭和46年に行なわれ現在までに8回の照射実験が行なわれた。

この種の照射実験では多量のFPが、被覆管に設けられたピンホールを通してループ一次冷却水中に放出され、著者らはこれらのFPのうち主として ^{131}I の濃度測定を行なってきた^{1), 2)}。照射実験中の ^{131}I の濃度は大体において $10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ 以上になり、他の放射性核種と分離せずに試料水を直接r線検出器にかけるだけで十分な濃度測定ができた。しかし実験初期(特に原子炉起動時)には ^{131}I の濃度が低く分離濃縮操作を必要とした。

水中の放射性ヨウ素の分離濃縮法には種々の方法^{3)~9)}があるが、OWL-1のFP放出実験では、(1)放射線照射下の高温高圧水中という特殊な条件下に存在するヨウ素を対象とするためヨウ素の存在状態(化学形)が測定結果に影響を及ぼす可能性がある、(2)数多くの試料水を短期間に測定するために安全性、迅速性が要求される、などの問題点があり、これらを満足する方法を採用する必要があった。

ここでは①ヨウ素を亜硝酸ナトリウムで酸化して四塩化炭素に抽出する方法^{6), 7)}(以下亜硝酸ナトリウム酸化法という)、②ヨウ素を次亜塩素酸ナトリウムで酸化し、塩酸ヒドロキシルアミンで還元してから四塩化炭素に抽出する方法^{8), 9)}(以下次亜塩素酸ナトリウム酸化法という)、および③キャリアーとしてヨウ化カリウムとヨウ素酸カリウムを加える方法(以下KI-KIO₃キャリアー法という)、について検討した。①と②は現在でもよく用いられている方法であり、③はGlendeninらが行なったが従来あまり用いられなかった方法⁶⁾を著者らが改良したものである。

2. 実 験

2.1 試料水

OWL-1の一次冷却水を炉内管の入口又は出口から採取し、試料水とした。OWL-1のフローシートをFig. 1に示す。OWL-1の運転条件は通常、加圧水型の場合、温度250°C、圧力71 kg/cm²・G、流量45 kg/min、沸騰水型の場合、温度288°C、圧力71 kg/cm²・G、流量25 kg/minである。また一次冷却水の水質は通常、電導度1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、pH 6~7、塩素イオン濃度0.1 ppm以下と、発電用原子炉の一次冷却水と同程度の水質に保たれている。また一次冷却水中の放射性核種はFP放出実験時以外はFig. 2に示すように ^{56}Mn 、 ^{60}Co 、 ^{13}N が主であり、FP放出実験時にはFig. 3に示すように ^{131}I をはじめ、 ^{132}I 、 ^{133}I 、 ^{135}I 、 ^{133}Xe など種々

1. ま え が き

原子炉内の破損燃料からのFPの放出挙動を解明するために、日本原子力研究所大洗研究所の材料試験炉(JMTR)の照射装置の一つである高温高圧水ループ(OWL-1)を用いた人工欠陥燃料試料の照射実験が行なわれてきた。第1回目は昭和46年に行なわれ現在までに8回の照射実験が行なわれた。

この種の照射実験では多量のFPが、被覆管に設けられたピンホールを通してループ一次冷却水中に放出され、著者らはこれらのFPのうち主として ^{131}I の濃度測定を行なってきた^{1), 2)}。照射実験中の ^{131}I の濃度は大体において $10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{m}\ell$ 以上になり、他の放射性核種と分離せずに試料水を直接 γ 線検出器にかけるだけで十分な濃度測定ができた。しかし実験初期(特に原子炉起動時)には ^{131}I の濃度が低く分離濃縮操作を必要とした。

水中の放射性ヨウ素の分離濃縮法には種々の方法^{3)~9)}があるが、OWL-1のFP放出実験では、(1)放射線照射下の高温高圧水中という特殊な条件下に存在するヨウ素を対象とするためヨウ素の存在状態(化学形)が測定結果に影響を及ぼす可能性がある、(2)数多くの試料水を短期間に測定するために安全性、迅速性が要求される、などの問題点があり、これらを満足する方法を採用する必要があった。

ここでは①ヨウ素を亜硝酸ナトリウムで酸化して四塩化炭素に抽出する方法^{6), 7)}(以下亜硝酸ナトリウム酸化法という)、②ヨウ素を次亜塩素酸ナトリウムで酸化し、塩酸ヒドロキシルアミンで還元してから四塩化炭素に抽出する方法^{8), 9)}(以下次亜塩素酸ナトリウム酸化法という)および③キャリアーとしてヨウ化カリウムとヨウ素酸カリウムを加える方法(以下KI-KIO₃キャリアー法という)、について検討した。①と②は現在でもよく用いられている方法であり、③はG lendenin らが行なったが従来あまり用いられなかった方法⁶⁾を著者らが改良したものである。

2. 実 験

2.1 試料水

OWL-1の一次冷却水を炉内管の入口又は出口から採取し、試料水とした。OWL-1のフローシートをFig. 1に示す。OWL-1の運転条件は通常、加圧水型の場合、温度 250°C 、圧力 $71 \text{ kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ 、流量 $45 \text{ kg}/\text{min}$ 、沸騰水型の場合、温度 288°C 、圧力 $71 \text{ kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ 、流量 $25 \text{ kg}/\text{min}$ である。また一次冷却水の水質は通常、電導度 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、pH $6\sim 7$ 、塩素イオン濃度 0.1 ppm 以下と、発電用原子炉の一次冷却水と同程度の水質に保たれている。また一次冷却水中の放射性核種はFP放出実験時以外はFig. 2に示すように ^{56}Mn 、 ^{60}Co 、 ^{13}N が主であり、FP放出実験時にはFig. 3に示すように ^{131}I をはじめ、 ^{132}I 、 $^{133,135}\text{I}$ 、 ^{133}Xe など種々

のFPが存在する。

2.2 試薬および装置

^{131}I 標準液：フランスCEA製 ^{131}I 溶液（ヨウ化ナトリウム $50 \mu\text{g}/\text{m}\ell$ とチオ硫酸ナトリウム $50 \mu\text{g}/\text{m}\ell$ を含む水溶液）を適度な濃度に希釈して用いた。

ヨウ素-四塩化炭素溶液：30 mg のヨウ素 (I_2) を $100 \text{m}\ell$ の四塩化炭素に溶解した。

次亜塩素酸溶液：市販の次亜塩素酸ソーダの強アルカリ水溶液をそのまま用いた。有効塩素分は約 10% である。

その他の試薬：特級品を用いた。

放射能計測装置：(1) ウェル型 NaI (T ℓ) シンチレーション検出器 (1 $\frac{3}{4}$ " ϕ \times 2") と 400 チャンネル r 線波高分析装置を用いた。(2) Ge (Li) 半導体検出器と 1024 チャンネル r 線波高分析装置を用いた。

2.3 分析法

2.3.1 ヨウ素の化学形の測定

ヨウ素の化学形の測定は Castleman らの方法¹⁰⁾ によった。測定方法の概要を Fig. 4 に示す。各化学形の存在割合は図中の計数值 $A_1 \sim A_5$ (^{131}I の 0.364 MeV の r 線の計数值) から次のようにして求めた。

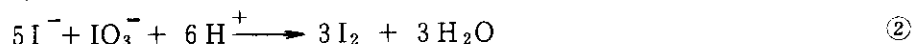
(1) I° の割合

$$(\text{I}^\circ \%) = \frac{A_1 - A_5}{A_1 + A_2 + A_3 + (A_4)} \times 100 \quad (1)$$

①式で A_4 の計数值が無視できない時は A_4 を分母に加える。 A_4 は Castleman らによれば最少粒子に付着したヨウ素であるといわれる¹⁰⁾。

(2) I^- の割合

KI と KIO_3 を等量ずつ加え酸性にすると次式に従って KIO_3 の $\frac{1}{6}$ が反応する。



したがって、

$$A_2 = A_{\text{I}^-} + 0.2 A_{\text{IO}_3^-} \quad (3)$$

ここで、 A_{I^-} = 試料水中の I^- の計数值

$$A_{\text{IO}_3^-} = \text{試料水中の } \text{IO}_3^- \text{ の計数值}$$

また、

$$A_3 = A_{\text{IO}_3^-} - 0.2 A_{\text{IO}_3^-} = 0.8 A_{\text{IO}_3^-} \quad (4)$$

④式を③式に代入すると、

$$A_{\text{I}^-} = A_2 - 0.25 A_3 \quad (5)$$

したがって、

$$(I^- \%) = \frac{A_2 - 0.25 A_3}{A_1 + A_2 + A_3 + (A_4)} \times 100 \quad (6)$$

(3) $I^{+5,+7}$ の割合

$$\text{④式より } A_{IO_3^-} = A_3 / 0.8 = 1.25 A_3$$

$$\text{したがって、} (I^{+5,+7} \%) = \frac{1.25 A_3}{A_1 + A_2 + A_3 + (A_4)} \times 100 \quad (7)$$

(4) CH_3I の割合

$$(CH_3I \%) = \frac{A_5}{A_1 + A_2 + A_3 + (A_4)} \times 100 \quad (8)$$

2.3.2 ヨウ素濃度の測定

ヨウ素濃度の測定は亜硝酸ナトリウム酸化法^{6), 7)}, 次亜塩素酸ナトリウム酸化法^{8), 9)}及び、 $KI - KIO_3$ キャリアー法の三つの方法で行なった。これらの方法の概要を Fig. 5 ~ 7 に示した。 $KI - KIO_3$ キャリアー法は G lendenin らの方法⁶⁾の改良法である。主な改良点は、G lendenin らが当量のヨウ化カリウムとヨウ素酸カリウムをキャリアーとして加えたのに対し、著者らはヨウ素酸カリウムに対してヨウ化カリウムを過剰に加え、過剰のヨウ化カリウムを亜硝酸ナトリウムで酸化してから四塩化炭素で抽出した点である。放射能計数は 0.364 MeV のフォトピークについて行なった。放射性ヨウ素の分析では通常は最終的にヨウ化銀の形にしてから放射能測定を行ない濃度を求めるが、本実験の場合は試料と同じ形状の水溶液の¹³¹I 標準線源により γ 線検出器の較正を行なったため、ヨウ化銀の形にすることなく、直接水溶液の形で放射能測定を行なった。

3. 結果および考察

3.1 第 27 サイクルにおける測定

3.1.1 各ヨウ素化学形の存在割合

JMTR における第 27 運転サイクルでの OWL-1 一次冷却水中の放射性ヨウ素の化学形の測定のうち代表的な例を Table 1 に示した。実測によれば各化学形の放射性ヨウ素は第 27 サイクルを通して大体この程度の割合で存在していた。すなわち、大部分の放射性ヨウ素は I^- として存在し、その他の化学形は数%ずつの割合であった。

各化学形の存在割合の経時変化を調べるために、同一ビン中の試料水を用いて測定を行なった。結果は Table 1 に併記したように、 I^- が減少し I^0 や $I^{+5,+7}$ が増加する傾向にある。しかし、後ののべるように第 33 サイクルでの測定では必ずしもこの傾向と一致せず有為な変化とは認めがたい。したがって試料水をポリエチレンビン中に採取したままの状態でも、15 日程度の時間ではほとんど変化はないといえる。

したがって、

$$(I^- \%) = \frac{A_2 - 0.25 A_3}{A_1 + A_2 + A_3 + (A_4)} \times 100 \quad (6)$$

(3) $I^{+5,+7}$ の割合

$$\text{④式より } A_{IO_3^-} = A_3 / 0.8 = 1.25 A_3$$

$$\text{したがって, } (I^{+5,+7} \%) = \frac{1.25 A_3}{A_1 + A_2 + A_3 + (A_4)} \times 100 \quad (7)$$

(4) CH_3I の割合

$$(CH_3I \%) = \frac{A_5}{A_1 + A_2 + A_3 + (A_4)} \times 100 \quad (8)$$

2.3.2 ヨウ素濃度の測定

ヨウ素濃度の測定は亜硝酸ナトリウム酸化法^{6), 7)}, 次亜塩素酸ナトリウム酸化法^{8), 9)}及び, $KI - KIO_3$ キャリアー法の三つの方法で行なった。これらの方法の概要を Fig. 5 ~ 7 に示した。 $KI - KIO_3$ キャリアー法は G lendenin らの方法⁶⁾の改良法である。主な改良点は, G lendenin らが当量のヨウ化カリウムとヨウ素酸カリウムをキャリアーとして加えたのに対し, 著者らはヨウ素酸カリウムに対してヨウ化カリウムを過剰に加え, 過剰のヨウ化カリウムを亜硝酸ナトリウムで酸化してから四塩化炭素で抽出した点である。放射能計数は 0.364 MeV のフォトピークについて行なった。放射性ヨウ素の分析では通常は最終的にヨウ化銀の形にしてから放射能測定を行ない濃度を求めるが, 本実験の場合は試料と同じ形状の水溶液の¹³¹I 標準線源により γ 線検出器の較正を行なったため, ヨウ化銀の形にすることなく, 直接水溶液の形で放射能測定を行なった。

3. 結果および考察

3.1 第 27 サイクルにおける測定

3.1.1 各ヨウ素化学形の存在割合

JMTR における第 27 運転サイクルでの OWL-1 一次冷却水中の放射性ヨウ素の化学形の測定のうち代表的な例を Table 1 に示した。実測によれば各化学形の放射性ヨウ素は第 27 サイクルを通して大体この程度の割合で存在していた。すなわち, 大部分の放射性ヨウ素は I^- として存在し, その他の化学形は数%ずつの割合であった。

各化学形の存在割合の経時変化を調べるために, 同一ビン中の試料水を用いて測定を行なった。結果は Table 1 に併記したように, I^- が減少し I^0 や $I^{+5,+7}$ が増加する傾向にある。しかし, 後ののべるように第 33 サイクルでの測定では必ずしもこの傾向と一致せず有為な変化とは認めがたい。したがって試料水をポリエチレンビン中に採取したままの状態でも, 15 日程度の時間ではほとんど変化はないといえる。

3.1.2 各分析法によるヨウ素濃度測定

化学形の測定を行なったOWL-1一次冷却水(1974年5月20日10時採取)と ^{131}I 標準液について亜硝酸ナトリウム酸化法と次亜塩素酸ナトリウム酸化法の二方法で ^{131}I を分離定量し、回収率を求めた結果をTable 2に示した。ここで回収率とは、試料水をそのまま γ 線波高分析装置にかけて求めた ^{131}I 濃度に対する、分離操作後に γ 線波高分析装置にかけて求めた ^{131}I 濃度の比の百分率である。

亜硝酸ナトリウム酸化法では測定値の再現性は良いがループ水と ^{131}I 標準液とで回収率が異なっている。一方次亜塩素酸ナトリウム酸化法による回収率はループ水と ^{131}I 標準液という試料の違いに関係なく全体にバラツキが大きい。またOWL-1一次冷却水については回収率の最高値は次亜塩素酸ナトリウム酸化法の方が大きい。

亜硝酸ナトリウム酸化法の場合、試料によって回収率が異なるのは試料中の ^{131}I の化学形が影響しているものと考えられる。すなわち、標準溶液中では ^{131}I はすべて I^- の形で存在しており、OWL-1一次冷却水中では ^{131}I はTable 1に示すように、 I^- 、 I^0 、 IO_3^- 、 IO_4^- 、 CH_3I などの化学形で存在する。亜硝酸ナトリウム酸化法では IO_3^- と IO_4^- は亜硝酸ナトリウムと反応しないため、またキャリアーの I^- は放射性の IO_3^- と同位体交換しにくいいため、四塩化炭素に抽出することができず回収できない。また、 CH_3I は四塩化炭素には抽出されるが、亜硫酸ナトリウムと反応しないため水層に逆抽出できず回収されない。このため一次冷却水の場合には $\text{I}^{+5,+7}$ 、 CH_3I の分だけ回収率が低くなることが予想される。これを定量的に考えると、すべて I^- の場合の亜硝酸ナトリウム酸化法による回収率はTable 2から97%であり、一次冷却水の場合 I^- と I^0 の存在率は合計約95%であるから、一次冷却水の場合の回収率は $0.97 \times 0.95 = 0.92$ 、すなわち92%となる。これはTable 2の一次冷却水中の ^{131}I の亜硝酸ナトリウム酸化法による回収率とほぼ一致している。

一方、次亜塩素酸ナトリウム酸化法では回収率は試料に無関係であることから、ヨウ素の化学形の影響はうけずすべての形の ^{131}I を I_2 の形にして抽出しているものと考えられる。この方法における回収率のバラツキは、ヨウ素を酸化する過程で濃硝酸を加えるため NO_2 ガスが多量に発生し、このガスを抜くときにヨウ素が逃げることによるものと考えられる(注)。

3.2 第33サイクルにおける測定

3.2.1 各ヨウ素化学形の存在割合

JMTRの第33運転サイクルに採取されたOWL-1一次冷却水中の ^{131}I の化学形割合をTable 3に示す。第33サイクルでは第27サイクルに比べ概して I^- が少なく $\text{I}^{+5,+7}$ が多かった。特にTable 3の(a)、(b)、(c)は $\text{I}^{+5,+7}$ が多く50%前後に達している。これはこれらの試料が炉内管出口から採取されたことと関連していると思われるが、詳細は今後の調査を待たねばならない。

試料(a)と(c)については22日後に再度化学形の測定を行ない経時変化を調べたが CH_3I が減少していることを除いてはTable 1の傾向と一致するものはなく、この程度の時間内ではあまり化学形の変化がないことがわかった。

注) ガス抜きの際には注意深く少しずつ抜かないと液が飛び散って非常に危険である。

3.2.2 各分析法によるヨウ素濃度測定

Table 3の試料(a)～(d)および ^{131}I 標準溶液について亜硝酸ナトリウム酸化法および、KI - KIO_3 キャリアー法で ^{131}I の定量を行なった場合の回収率をTable 4に示す。亜硝酸ナトリウム法での回収率は試料によって非常に異なっているが、回収率の値は化学形の測定結果の I^- と I^0 の存在割合の和とほぼ一致している。これは亜硝酸ナトリウム酸化法では I^- と I^0 のみを測定し、 IO_3^- 、 IO_4^- 、 CH_3I は測定されないことを示しており、第27サイクルの測定結果とも一致している。

一方、KI - KIO_3 キャリアー法では回収率が90%以上となり、 IO_3^- も含めて測定していることを示唆している。これは、 IO_3^- の形で存在する放射性ヨウ素が、 IO_3^- キャリアーに対して過剰のKIを加え硫酸酸性にすることにより②式のように反応するためであり、この反応はヨウ素酸滴定による分析法として古くから知られている。しかし、亜硝酸ナトリウム酸化法で放射性の IO_3^- が測定できないことは、 IO_3^- に関して無担体の状態では②式の反応が起らないことを示している。

KI - KIO_3 キャリアー法によるOWL - 1一次冷却水中の ^{131}I の回収率は91～95.3%であり、標準溶液からの回収率97～99%に比べて低く、試料によるバラツキも多少ある。これはKI - KIO_3 キャリアー法によっても有機ヨウ素は測定できないこと、また一次冷却水中には不溶性の腐食生成物(いわゆるcrud)が含まれており、この中にとり込まれている ^{131}I も測定できない、などのためと考えられる。しかし、OWL - 1という高温高圧水ループ中の放射性ヨウ素を比較的化学形の影響を受けずに90～95%程度の回収で回収定量できること、操作も簡便で危険性が少ないこと、などからKI - KIO_3 キャリアー法は放射性ヨウ素の分析法として適切な方法であるといえる。

4. 結 論

JMTRの高温高圧水ループ(OWL - 1)でのFP放出実験時に一次冷却水中に含まれる ^{131}I を三種類の分析法により定量し、以下の結論を得た。

- (1) 亜硝酸ナトリウムで酸化し四塩化炭素で抽出する方法は試料水中に溶存する I^- および I_2 を抽出するためには有効であるが、 IO_3^- 、 IO_4^- 、 CH_3I を定量することはできない。
- (2) 次亜塩素酸ナトリウムで酸化し四塩化炭素に抽出する方法では種々の化学形の放射能ヨウ素を定量できると思われる。しかし、次亜塩素酸ナトリウムと塩酸ヒドロキシルアミンは不安定な薬品であり、常に新しいものを使わねばならないこと、測定値のバラツキを少なくするためにはかなりの熟練を要すること、操作に多少の危険性を伴うことが難点である。
- (3) KIと KIO_3 をキャリアーとして添加する方法では有機ヨウ素とcrudに含まれるヨウ素以外はほぼすべての放射性ヨウ素を回収定量でき、高温高圧水中の放射性ヨウ素の定量法として適切であると考えられる。

3.2.2 各分析法によるヨウ素濃度測定

Table 3の試料(a)～(d)および ^{131}I 標準溶液について亜硝酸ナトリウム酸化法および、 $\text{KI} - \text{KIO}_3$ キャリアー法で ^{131}I の定量を行なった場合の回収率をTable 4に示す。亜硝酸ナトリウム法での回収率は試料によって非常に異なっているが、回収率の値は化学形の測定結果の I^- と I^0 の存在割合の和とほぼ一致している。これは亜硝酸ナトリウム酸化法では I^- と I^0 のみを測定し、 IO_3^- 、 IO_4^- 、 CH_3I は測定されないことを示しており、第27サイクルの測定結果とも一致している。

一方、 $\text{KI} - \text{KIO}_3$ キャリアー法では回収率が90%以上となり、 IO_3^- も含めて測定していることを示唆している。これは、 IO_3^- の形で存在する放射性ヨウ素が、 IO_3^- キャリアーに対して過剰の KI を加え硫酸酸性にすることにより②式のように反応するためであり、この反応はヨウ素酸滴定による分析法として古くから知られている。しかし、亜硝酸ナトリウム酸化法で放射性の IO_3^- が測定できないことは、 IO_3^- に関して無担体の状態では②式の反応が起らないことを示している。

$\text{KI} - \text{KIO}_3$ キャリアー法によるOWL-1一次冷却水中の ^{131}I の回収率は91～95.3%であり、標準溶液からの回収率97～99%に比べて低く、試料によるバラツキも多少ある。これは $\text{KI} - \text{KIO}_3$ キャリアー法によっても有機ヨウ素は測定できないこと、また一次冷却水中には不溶性の腐食生成物(いわゆるcrud)が含まれており、この中にとり込まれている ^{131}I も測定できない、などのためと考えられる。しかし、OWL-1という高温高圧水ループ中の放射性ヨウ素を比較的化学形の影響を受けずに90～95%程度の回収で回収定量できること、操作も簡便で危険性が少ないこと、などから $\text{KI} - \text{KIO}_3$ キャリアー法は放射性ヨウ素の分析法として適切な方法であるといえる。

4. 結 論

JMTRの高温高圧水ループ(OWL-1)でのFP放出実験時に一次冷却水中に含まれる ^{131}I を三種類の分析法により定量し、以下の結論を得た。

- (1) 亜硝酸ナトリウムで酸化し四塩化炭素で抽出する方法は試料水中に溶存する I^- および I_2 を抽出するためには有効であるが、 IO_3^- 、 IO_4^- 、 CH_3I を定量することはできない。
- (2) 次亜塩素酸ナトリウムで酸化し四塩化炭素に抽出する方法では種々の化学形の放射能ヨウ素を定量することができると思われる。しかし、次亜塩素酸ナトリウムと塩酸ヒドロキシルアミンは不安定な薬品であり、常に新しいものを使わねばならないこと、測定値のバラツキを少なくするためにはかなりの熟練を要すること、操作に多少の危険性を伴うことが難点である。
- (3) KI と KIO_3 をキャリアーとして添加する方法では有機ヨウ素とcrudに含まれるヨウ素以外はほぼすべての放射性ヨウ素を回収定量でき、高温高圧水中の放射性ヨウ素の定量法として適切であると考えられる。

本研究を行なうに当り、日本原子力研究所東海研究所燃料安全第二研究室石渡名澄室長はじめ
室員の方々から有益な助言を戴きました。またOWL - 1の一次冷却水を採取する際に大洗研究
所照射2課の方々の協力を戴きました。ここに厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 都甲泰正, 角田直己, 石渡名澄, 佐藤雅幸, 戸根弘人, JMTR 照射 2, 3 課: 日本原子力
学会昭 48 年会要旨集, II, G 3 5, (1973)
- 2) 都甲泰正, 角田直己, 佐藤雅幸, 伊丹宏治, 戸根弘人, 山本克宗, 岡川誠吾, 横内猪一郎
: 日本原子力学会昭 49 年会要旨集, II, H 1 1, (1974)
- 3) 木村健二郎, 池田長生, 川西はる子: 第 1 回原子カシンポジウム報文集, p 534 - 537,
(1956)
- 4) 木村健二郎, 池田長生, 稲荷田万里子, 川西はる子: 第 1 回アイソトープ会議報文集,
p. 180 - 183, (1956)
- 5) ANSI - N 159, 604 - 612, (1973)
- 6) Glendenin, L. E., Metcalf, R. P., Novey, T. B., Coryell, C. D. : NNES -
PPR, IV - 9, 1629 - 1634, (1951)
- 7) 戸根弘人, 山本克宗, 岡川誠吾, 横内猪一郎, 後村正勝: JAERI - memo 4594 (公開),
(1971)
- 8) Glendenin, L. E. and Metcalf, R. P. : NNES - PPR, IV - 9, 1625 - 1628,
(1951)
- 9) 石渡名澄: JAERI 1125 (1966)
- 10) Castleman, A. W. Jr., Tang, I. N., Munkelwitz, H. R. : J. inorg. nucl. Chem.
30, 5 - 13, (1968)

本研究を行なうに当り、日本原子力研究所東海研究所燃料安全第二研究室石渡名澄室長はじめ
室員の方々から有益な助言を戴きました。またOWL - 1の一次冷却水を採取する際に大洗研究
所照射2課の方々の協力を戴きました。ここに厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 都甲泰正, 角田直己, 石渡名澄, 佐藤雅幸, 戸根弘人, JMTR 照射 2, 3 課: 日本原子力
学会昭 48 年会要旨集, II, G 3 5, (1973)
- 2) 都甲泰正, 角田直己, 佐藤雅幸, 伊丹宏治, 戸根弘人, 山本克宗, 岡川誠吾, 横内猪一郎
: 日本原子力学会昭 49 年会要旨集, II, H 1 1, (1974)
- 3) 木村健二郎, 池田長生, 川西はる子: 第 1 回原子カシンポジウム報文集, p 534 - 537,
(1956)
- 4) 木村健二郎, 池田長生, 稲荷田万里子, 川西はる子: 第 1 回アイソトープ会議報文集,
p 180 - 183, (1956)
- 5) ANSI - N 159, 604 - 612, (1973)
- 6) Glendenin, L. E., Metcalf, R. P., Novey, T. B., Coryell, C. D. : NNES -
PPR, IV - 9, 1629 - 1634, (1951)
- 7) 戸根弘人, 山本克宗, 岡川誠吾, 横内猪一郎, 後村正勝: JAERI - memo 4594 (公開),
(1971)
- 8) Glendenin, L. E. and Metcalf, R. P. : NNES - PPR, IV - 9, 1625 - 1628,
(1951)
- 9) 石渡名澄: JAERI 1125 (1966)
- 10) Castleman, A. W. Jr., Tang, I. N., Munkelwitz, H. R. : J. inorg. nucl. Chem.
30, 5 - 13, (1968)

Table 1 Chemical states of ^{131}I (the 27th cycle)

Sample : Primary coolant of OWL-1
 Sampling: 10:00 20 May 1974, T/S inlet

Measuring date	Ratio (%)				γ -ray peak energy used for calculation
	I^-	I^0	$\text{I}^{+5,+7}$	CH_3I	
20 May	93.5	2.0	2.2	2.3	0.53 MeV
21 May	92.5	2.2	2.5	2.7	0.36 MeV
4 June	91.6	3.8	3.3	1.3	0.36 MeV

Table 2 Recovery of ^{131}I (the 27th cycle)

Run Number	Recovery (%)			
	by NaNO_2 method		by NaClO method	
	OWL-1 Primary coolant*	^{131}I standard solution	OWL-1 primary coolant*	^{131}I standard solution
1	92.3	97.1	94.1	88.7
2	90.6	96.5	83.6	84.6
3	89.5	-	95.0	94.5
4	91.8	-	-	92.0

* Sampling : 10:00, 20 May, 1974

Table 3 Chemical states of ^{131}I (the 33th cycle)

Sampling	Measure	Ratio (%)				
		I^-	I^0	$\text{I}^{+5,+7}$	CH_3I	$\text{I}^- + \text{I}^0$
(a) 9:00 T/S outlet	2, July	57.9	5.3	35.5	1.4	63.2
	24, July	57.2	5.5	33.1	0.3	62.7
(b) 9:18 T/S outlet	2, July	47.0	1.8	48.5	0.3	48.8
	2, July	36.0	2.2	58.6	0.4	38.2
(c) 10:03 T/S outlet	24, July	40.9	2.8	53.8	0.2	43.7
	2, July	89.8	3.4	2.9	0.6	93.2
(d) 13:30 T/S inlet	2, July					

Every sample was sampled on 17, June, 1975.

Table 4 Recovery of ^{131}I (the 33th cycle)

Sample		Recovery (%)	
		by NaNO_2 method	by KI-KIO_3 carrier method
^{131}I Standard solution		97.1 96.5	97.1 98.7
OWL-1 primary coolant	(a) 9:00 * T/S outlet	67.2	91.0 91.8
	(b) 9:18 * T/S outlet	49.1	91.0 92.8
	(c) 10:03 * T/S outlet	39.2	95.3
	(d) 13:30 * T/S inlet	94.5	94.0

* Every sample from OWL-1 was sampled on 17, July, 1975.

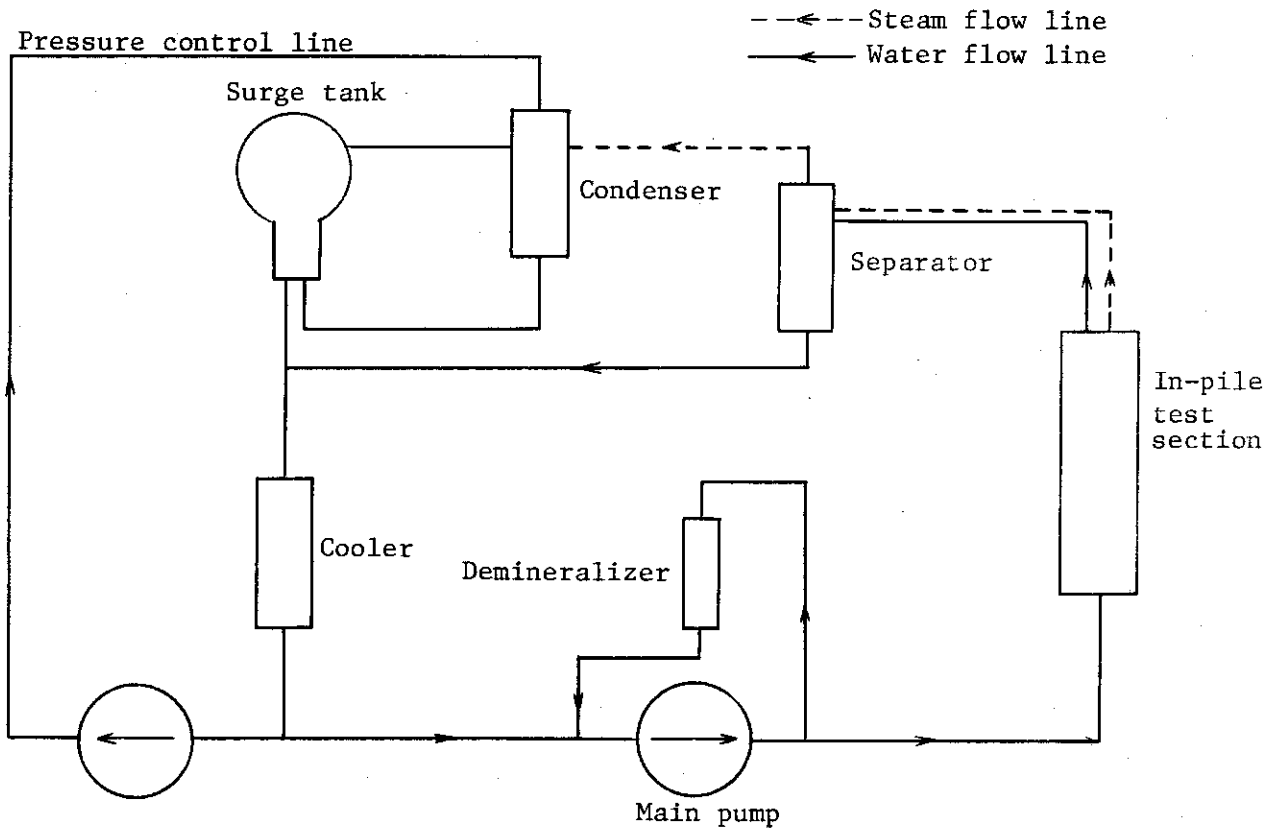


Fig. 1 Flow diagram of OWL-1

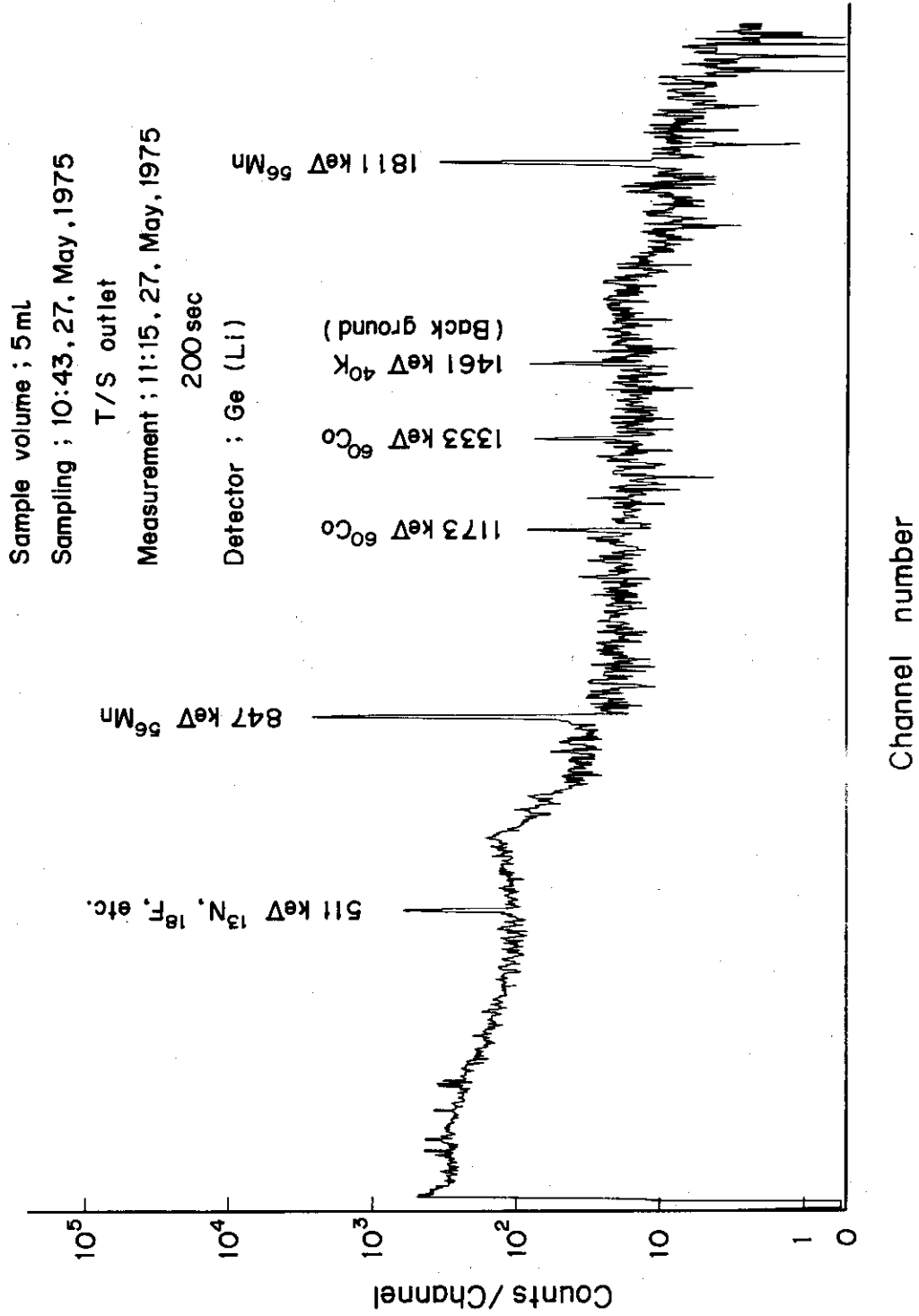


Fig. 2 γ -ray spectrum of OWL-1 primary coolant

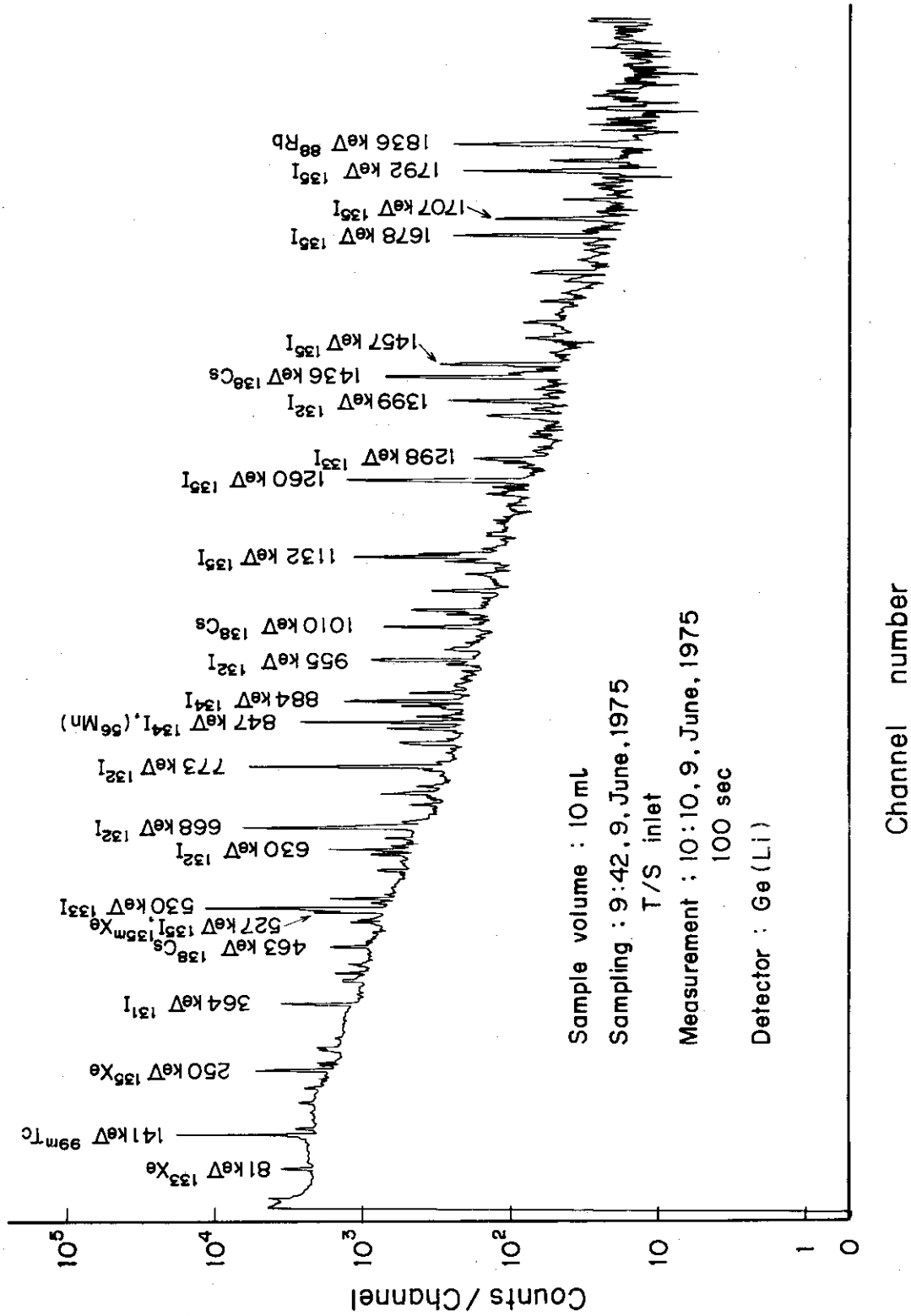
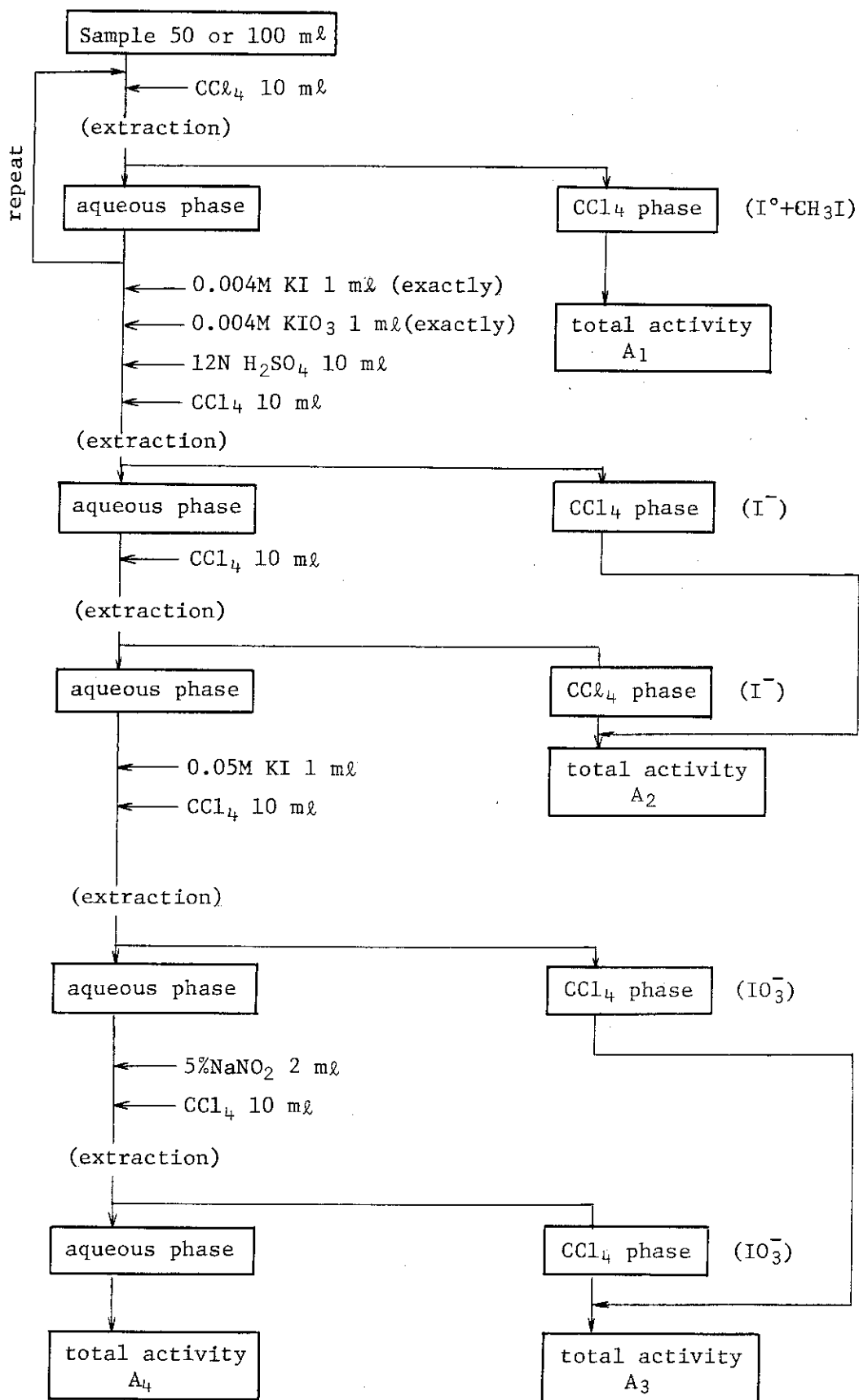
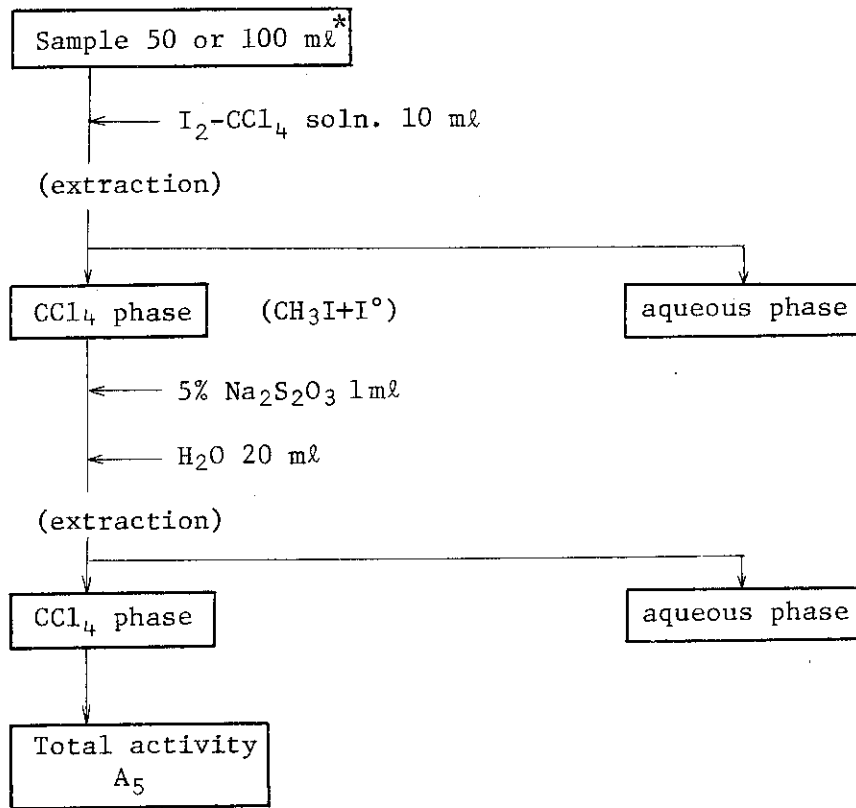


Fig. 3 γ -ray spectrum of OML-1 primary coolant at a FP release experiment



Process A

Fig. 4(a) Process for determination of chemical states of ^{131}I



* Sample volume should be same as process A.

Process B

Fig. 4(b) Process for determination of chemical states of ^{131}I

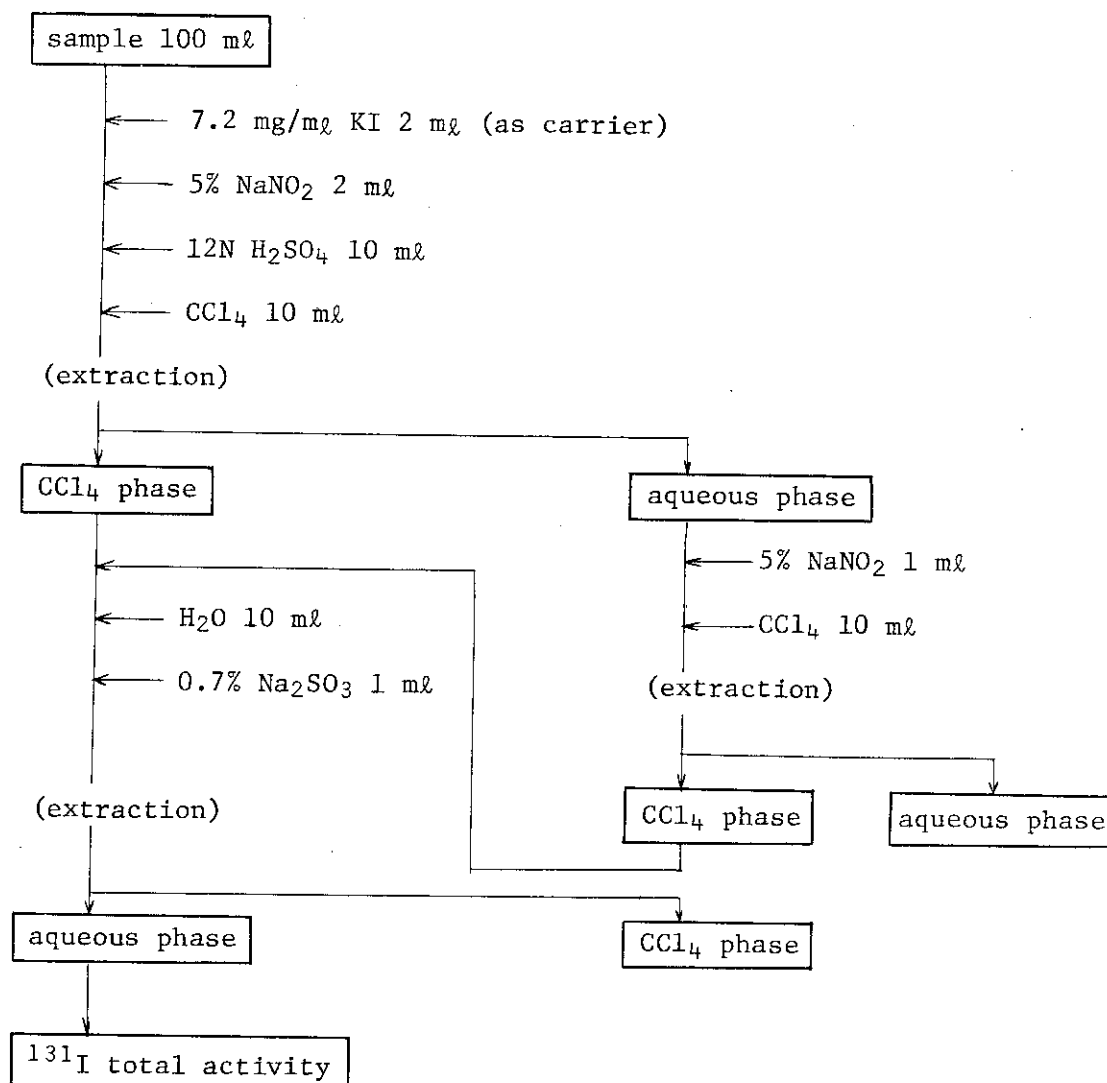


Fig. 5 ^{131}I determination process (NaNO_2 method)

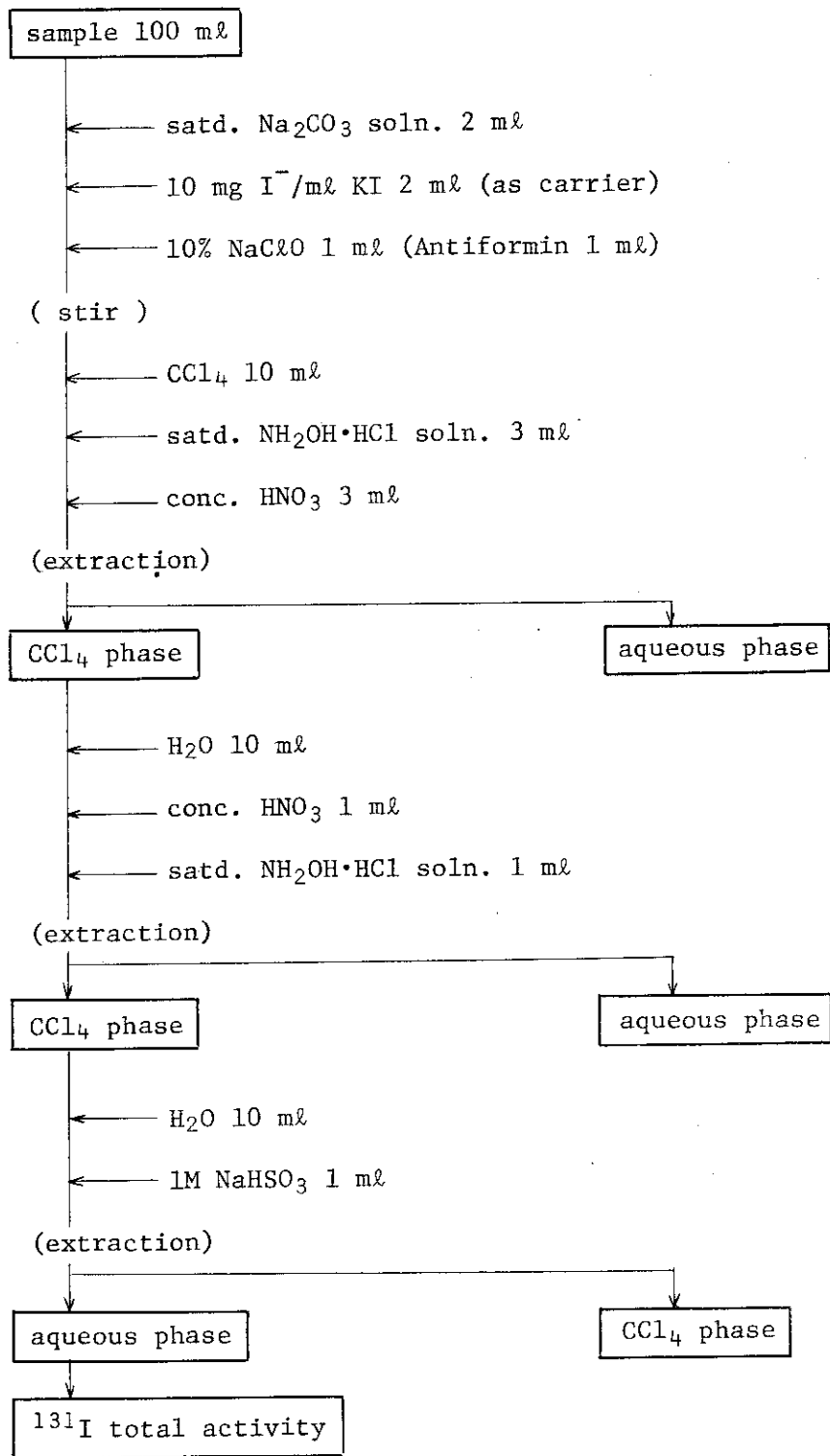


Fig. 6 ^{131}I determination process (NaClO method)

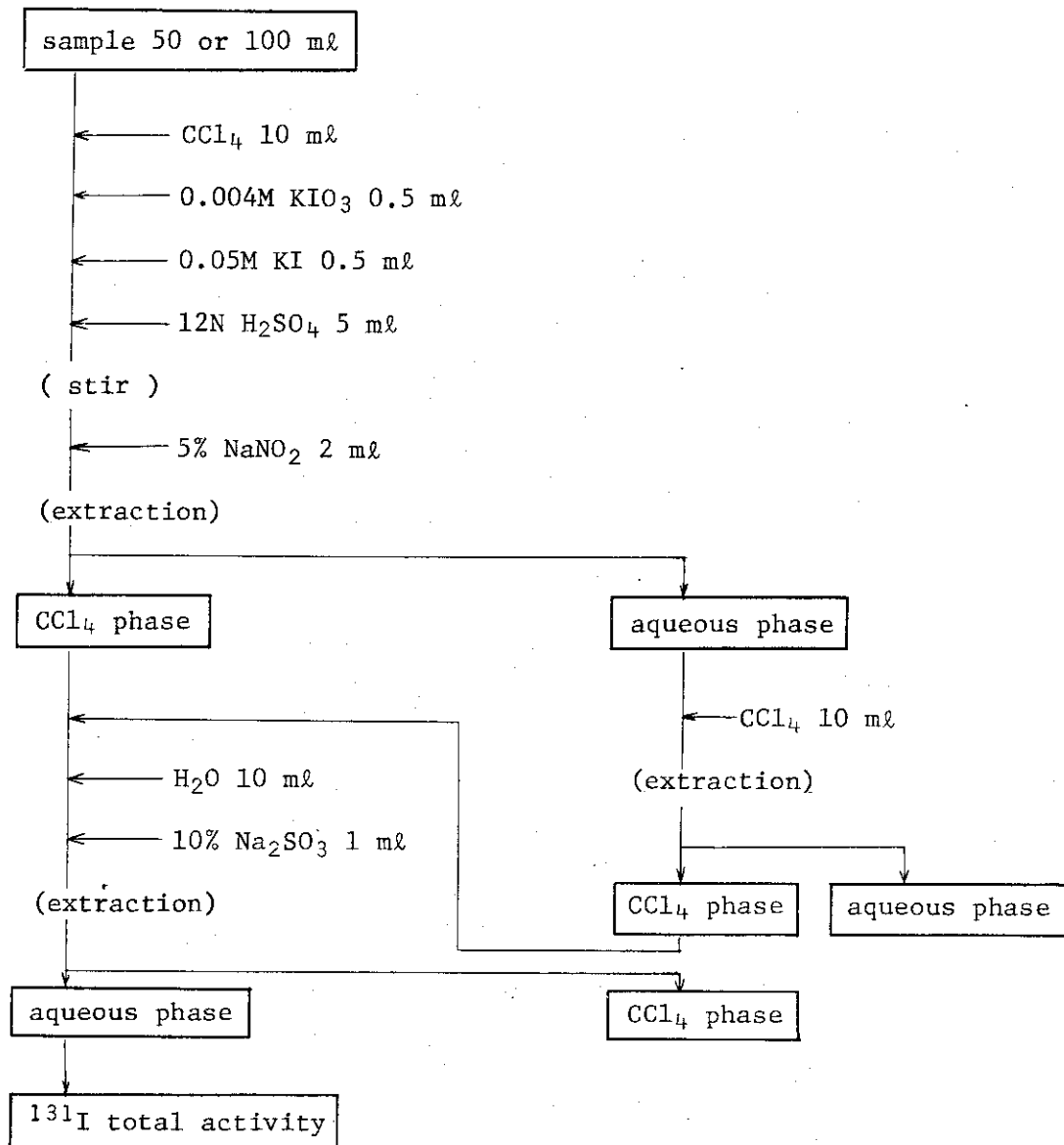


Fig. 7 ^{131}I determination process (KI-KIO₃ carrier method)