

JAERI - M
87-179

ヨウ化銀生成による炉心損傷事故条件下の原子炉
格納容器内プール水中のFPヨウ素の固定化

1987年10月

石渡 名澄・永井 齊

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-
mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1987

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷(株)

ヨウ化銀生成による炉心損傷事故条件下の原子炉
格納容器内プール水中の FP ヨウ素の固定化

日本原子力研究所東海研究所燃料安全工学部

石渡名澄・永井 斉

(1987年10月8日受理)

軽水炉の炉心損傷事故時のソースターム評価において、FP ヨウ素に起因する揮発性ヨウ化物生成による不確実度は、ヨウ化銀として固定化する方法により、大幅に低減化し得ることを期待できる。同事故時に格納容器内に移行した FP ヨウ素を起源とするプール水中のヨウ素 (I^-) は、プール水中に可溶性銀塩を添加する方法により、ヨウ化銀としてほぼ固定化し得る。 $10^5 \sim 10^6$ R/hr オーダーの γ 線照射雰囲気の実験条件下において、次の現象を確認することができた：(i)ヨウ化銀は原形を保つ、(ii)ヨウ化メチルが分解してヨウ素 ($I_2 + I^-$) を生成する、(iii)ヨウ素 (I^-) と有機化合物が共存する水相においてヨウ化メチルが生成する。

Fixation of Fission Product Iodine in Drain Water
in Reactor Containment under Severe Core
Damage Accident Condition as Silver Iodide

Nasumi ISHIWATARI and Hitoshi NAGAI

Department of Fuel Safety Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received October 8, 1987)

In the source term evaluation for severe core damage accident of light water reactor, the uncertainty on the evaluation by the occurrence of volatile iodine compounds is reduced by large margin by using the method of fixation of FP iodine as silver iodide.

In the aqueous solution at radiation field, the iodide (I^-) is oxidized to the iodine (I_2) which can form the organic iodide, by reacting to the decomposition products of water by radiolysis. The iodide ion caused by FP iodine transferred from reactor coolant system into drain water in reactor containment at SCD accident can be fixed as silver iodide by addition of soluble silver salt before the occurrence of volatile iodine compounds.

Under the experimental condition in the cobalt-60 gamma ray irradiation of $10^5 \sim 10^6$ R/hr in dose rate, the phenomenon as described below were confirmed; (i) the silver iodide retained its original form, (ii) the iodine (I_2) and the iodide (I^-) were produced from dissolving of the methyl iodide, and (iii) in the aqueous solution which the iodide (I^-) and the organic compounds coexisted, the methyl iodide was synthesized.

Keywords: Light Water Reactor, Severe Core Damage Accident, Fission Product, Iodine, Reactor Containment, Silver Nitrate, Silver Iodide, Volatile Iodine Compound, Organic Iodide, Methyl Iodide

目 次

1. はじめに	1
2. 実 験	2
2.1 水相中における硝酸銀とヨウ化メチルの反応	2
2.2 水中ヨウ化銀に対する ^{60}Co γ 線照射の影響	2
2.2.1 共存物の影響	2
2.2.2 ^{131}I 標識付ヨウ化銀沈殿の ^{60}Co γ 線照射(a)	3
2.2.3 ^{131}I 標識付ヨウ化銀沈殿の ^{60}Co γ 線照射(b)	3
2.3 ヨウ化銀沈殿中の銅の存在量	4
2.4 硝酸銀溶液中のステンレス・スチールの影響	4
2.5 揮発性有機ヨウ化物の生成に関する実験	4
2.6 γ 線によるヨウ化メチルの分解に関する実験	6
3. 実験結果と討論	7
4. むすび	10
謝 辞	10
参考文献	11

CONTENTS

1. INTRODUCTION	1
2. EXPERIMENTAL	2
2.1 Reaction of Silver Nitrate to Methyl Iodide in Aqueous Solution	2
2.2 Effect of ⁶⁰ Co Gamma Ray Irradiation to Silver Iodide in Aqueous Solution	2
2.2.1 Effect of Coexistent Substance	2
2.2.2 Cobalt-60 Gamma Ray Irradiation to Silver Iodide Precipitate Labeled with Iodine-131(a)	3
2.2.3 Cobalt-60 Gamma Ray Irradiation to Silver Iodide Precipitate Labeled with Iodine-131(b)	3
2.3 Determination of Copper in Silver Iodide Precipitate in Aqueous Solution	4
2.4 Effect of Presence of Stainless Steel Powder to Silver Nitrate Solution	4
2.5 Experiment on Formation of Volatile Organic Iodide	4
2.6 Experiment on Dissociation of Methyl Iodide under Cobalt-60 Gamma Ray Irradiation	6
3. RESULTS AND DISCUSSION	7
4. CONCLUSION	10
ACKNOWLEDGEMENT	10
REFERENCES	11

1. はじめに

百万 KW 級容量の LWR プラントの原子炉炉心は、定格出力運転時において、巨大な量の放射能を包蔵する。同放射能の大部分は、原子炉燃料内の核反応により生成した放射性 FP に由来する。最近の放射能放出事故例として、1986 年 4 月にソ連において発生した大容量原子力発電プラントの炉心損傷事故を挙げることができる。同プラントの炉型は LWR 型と異なるが、周辺環境に大量の放射性物質を放出したため、欧州を中心として国際的規模の広域放射性汚染を惹起した。上に記したように、原子力発電プラントにおける原子炉の事故は、常に周辺環境への放射性 FP 放出の問題を抱えている。

同問題を解明するための研究手法として実炉規模の FP 放出試験を行うことは、極度に不経済であり、実例が限られている。LWR の炉心損傷事故時における放射性物質の放出・移行の現象に関しては、米国を主軸とする国際協力に依り、電子計算機利用による解析評価を可能にするための開発研究が進展している。同研究手法の基本的骨格の概要は、現象の成分を分解した後に重要部分を摘出し、同部分を個別的に主対象とする実験・試験を行う一方で、現象の主要成分を総合化した実験・試験を行い、現存のデータ・ベースと収集し得た測定データ、知識・情報を基として物理的モデルを組立て、同モデルを基本にした計算プログラムを構築するものである。

LWR プラントの炉心損傷事故時（以下、事故時とする）における炉心から格納容器への FP 移行の形態としては、エアロゾル（ヨウ化セシウム等）と気体（希ガス、分子状ヨウ素等）が考えられている。格納容器内に移行した後の FP の主要移行挙動は、エアロゾルは付着・沈降により、気体（希ガスを除く）は液化（または／及び昇華）後の付着・沈降により、蒸気の凝固による水滴とともに、最終的にはエアロゾルの相当部分が同容器内の貯水部分に集められると考えられている。しかし、上述のような移行挙動については主として事故シーケンス依存性があるので多くの種類のモードを考えることができるであろう。

FP ヨウ素についてはエアロゾルとしてのヨウ化セシウムと気体としての分子状ヨウ素が、放出・移行時の主要成分であると考えられている。希薄水溶液中において、ヨウ化セシウムはヨウ素イオン (I^-) を生成し、分子状ヨウ素についても同じくヨウ素イオン (I^-) を生成する事実が知られている。これらのヨウ素イオンの 1 部分は、放射線 (β , γ) の存在下において、水の放射線分解生成物の作用を受けて酸化され、分子状ヨウ素 (I_2) を生成し、同ヨウ素 (I_2) が水中の有機性不純物と結合して CH_3I , C_2H_5I , CH_2I_2 等の揮発性有機ヨウ化物を生成すると考えられている。並行して他の反応過程を経由して、揮発性無機ヨウ化物も生成するであろう。ヨウ化メチルは水相から気相への移行速度が比較的大きく、雰囲気条件によっては活性炭吸着法に依る処理の有効性が低減し易い。それ故に、事故時に、原子炉 1 次冷却系内から同系外への、そして格納容器内から同容器外への蒸気漏洩を予期するのであるならば、プラント周辺環境への揮発性ヨウ化物—とくに CH_3I の移行を考慮することが必要であろう。

上に述べたように、事故時 FP ソースターム (Source Term) の評価における不確実性をより複雑にする恐れのある要因の一つとして、FP ヨウ素の挙動—とくに揮発性ヨウ化物の生成・

移行の現象は、解明が望まれている課題の一つである。上に記した背景を基に考察するならば、事故時に揮発性ヨウ化物の生成を抑止する方法を確立することは、プラント周辺環境に対して事故に依る放射線影響を低減する対策の面において、十分に有意義であると思われる。同抑止方法としては、(i)予め可溶性銀塩を加え、FPヨウ素(I^-)をヨウ化銀として難溶塩化する、(ii)適当な還元剤を加え、FPヨウ素(I^-)の分子状ヨウ素(I_2)への酸化を防止する、(iii)大過剰の銀粉末を加え、FPヨウ素(I^-)を吸着させる、等を挙げることができるであろう。適用対象域が、①放射線照射を受ける場である、②良好な操作性を必要とする、等の理由により、事故発生直後の適時に、原子炉格納容器底部及び内部の貯水中に、上の(i)を適用するのが実際的であると考えられる。この報告では、上の(i)を実用化するための基礎として必要と考えられた検討項目、すなわち①ヨウ化銀の耐 γ 放射線性、②ヨウ化銀沈殿生成に影響する諸因子の追求、③ γ 放射線照射下におけるヨウ化メチルの生成と分解の確認、を摘出した上で、以下に記すような実験検討を行った。

2. 実 験

2.1 水相中における硝酸銀とヨウ化メチルの反応

硝酸銀溶液中にヨウ化メチルが溶解すると、銀イオンとヨウ化メチルの分解により生成したヨウ素イオンが結合して、ヨウ化銀が生成することを期待し得る。

室温で0.1, 0.2, 1, 5 ℓ の各溶液量において、以下に記す操作を行った。所定濃度の硝酸銀溶液所定量を収めた反応容器内に、所定量のヨウ化メチル(1例は所定濃度のヨウ化カリウム溶液)を秤取した。約10分後に白濁が生じ、時々緩やかに攪拌することにより、約30分後には容器底部に沈んだヨウ化メチル相が消失した(ヨウ化カリウム溶液を加えた時、滴加直後に白濁が生じた)。同白濁溶液を1夜放置した後、秤量済みの濾紙(Whatman No. 540, 直径2.5 cm相当品)^{注1)}上にヨウ化銀の沈殿を吸引濾別した。沈殿を洗浄してから赤外線ランプにより加熱して、同沈殿物を乾燥した後に秤量した。添加ヨウ素に対する沈殿したヨウ素の比からヨウ素の回収率を求めた(Table 1)。

2.2 水中ヨウ化銀に対する ^{60}Co γ 線照射の影響

2.2.1 共存物の影響

事故時には、格納容器内貯水中に種々の物質がFPヨウ素と共存すると推定し得る。同共存物の中の溶解性物質について、指標的と見做し得る物質種を選び、 ^{60}Co γ 線照射下におけるヨウ化銀に対する同物質種の影響を調べるため、以下に記す実験を行った。

共存物各種を含むかあるいは含まない、所定濃度の硝酸銀溶液を各種調製し、同溶液を用いて

注1) 以下、とくに断わらない限り、単に濾紙とする。

移行の現象は、解明が望まれている課題の一つである。上に記した背景を基に考察するならば、事故時に揮発性ヨウ化物の生成を抑止する方法を確立することは、プラント周辺環境に対して事故に依る放射線影響を低減する対策の面において、十分に有意義であると思われる。同抑止方法としては、(i)予め可溶性銀塩を加え、FPヨウ素(I^-)をヨウ化銀として難溶塩化する、(ii)適当な還元剤を加え、FPヨウ素(I^-)の分子状ヨウ素(I_2)への酸化を防止する、(iii)大過剰の銀粉末を加え、FPヨウ素(I^-)を吸着させる、等を挙げることができるであろう。適用対象域が、①放射線照射を受ける場である、②良好な操作性を必要とする、等の理由により、事故発生直後の適時に、原子炉格納容器底部及び内部の貯水中に、上の(i)を適用するのが実際的であると考えられる。この報告では、上の(i)を実用化するための基礎として必要と考えられた検討項目、すなわち①ヨウ化銀の耐 γ 放射線性、②ヨウ化銀沈殿生成に影響する諸因子の追求、③ γ 放射線照射下におけるヨウ化メチルの生成と分解の確認、を摘出した上で、以下に記すような実験検討を行った。

2. 実 験

2.1 水相中における硝酸銀とヨウ化メチルの反応

硝酸銀溶液中にヨウ化メチルが溶解すると、銀イオンとヨウ化メチルの分解により生成したヨウ素イオンが結合して、ヨウ化銀が生成することを期待し得る。

室温で0.1, 0.2, 1.5 ℓ の各溶液量において、以下に記す操作を行った。所定濃度の硝酸銀溶液所定量を収めた反応容器内に、所定量のヨウ化メチル(1例は所定濃度のヨウ化カリウム溶液)を秤取した。約10分後に白濁が生じ、時々緩やかに攪拌することにより、約30分後には容器底部に沈んだヨウ化メチル相が消失した(ヨウ化カリウム溶液を加えた時、滴加直後に白濁が生じた)。同白濁溶液を1夜放置した後、秤量済みの濾紙(Whatman No. 540, 直径2.5 cm相当品)^{注1)}上にヨウ化銀の沈殿を吸引濾別した。沈殿を洗浄してから赤外線ランプにより加熱して、同沈殿物を乾燥した後秤量した。添加ヨウ素に対する沈殿したヨウ素の比からヨウ素の回収率を求めた(Table 1)。

2.2 水中ヨウ化銀に対する ^{60}Co γ 線照射の影響

2.2.1 共存物の影響

事故時には、格納容器内貯水中に種々の物質がFPヨウ素と共存すると推定し得る。同共存物の中の溶解性物質について、指標的と見做し得る物質種を選び、 ^{60}Co γ 線照射下におけるヨウ化銀に対する同物質種の影響を調べるため、以下に記す実験を行った。

共存物各種を含むかあるいは含まない、所定濃度の硝酸銀溶液を各種調製し、同溶液を用いて

注1) 以下、とくに断わらない限り、単に濾紙とする。

試料群 ($A_1 \sim J_1$, 及び $A_2 \sim J_2$) を作成した。ガラスビーカー中の各硝酸銀溶液に、所定濃度のヨウ化カリウム溶液またはヨウ化セシウム溶液所定量を添加した。同添加操作直後に、 ^{60}Co γ 線により $A_2 \sim J_2$ 試料群のみを照射した ($3.6 \times 10^6 \text{ R}$)。 $A_1 \sim J_1$ 試料群は同 γ 線照射をせずに、参照用データを得る目的に供用した。1夜放置した後、 $A_1 \sim J_1$ 試料群及び $A_2 \sim J_2$ 試料群のすべてについて、各試料毎に、濾紙上にヨウ化銀沈殿を吸引濾別した。以下、2.1.と同様に操作した (Table 2)。

2.2.2 ^{131}I 標識付ヨウ化銀沈殿の ^{60}Co γ 線照射(a)

事故時の格納容器内貯水中に溶存する有機性不純物の指標的な物質として酢酸ナトリウムを共存させてヨウ化銀を生成し、さらに ^{60}Co γ 線を照射して揮発性有機ヨウ化物が生成するか否かを調べる目的のため、以下に記す実験を行った。

硝酸銀溶液 (試料 a, b) 及び共存物質として酢酸ナトリウムを含む硝酸銀溶液 (試料 c, d) を、それぞれ 50.0 ml ずつステンレス・スチール製容器 (500 ml 容量, 両端ニードル・バルブ付)^{注2)}に移し、同容器すべてにヨウ素-131 標識付ヨウ化セシウム溶液を 50.0 ml ずつ添加した。試料溶液封入後の各容器は1夜放置した後、 ^{60}Co γ 線により約 $3.6 \times 10^6 \text{ R}$ (約 $1.3 \times 10^6 \text{ R/hr}$, 2.75 hr) 照射した。 γ 線照射してから3日後、Fig. 1 に示すような装置を用いて、各容器毎に各容器内の揮発性ヨウ化物の分離操作を行った。同操作後、各容器中の溶液及び沈殿物をそれぞれビーカーに移し、秤量済みの濾紙上に沈殿物を吸引濾別した。ヨウ化銀沈殿物、ヨウ化銀沈殿物を濾別した溶液、有機ヨウ化物以外の揮発性ヨウ化物を捕集するための担体窒素ガスの洗浄液 (0.1N NaOH)、揮発性有機ヨウ化物捕集管の各試料について、 γ 線計数値 (^{131}I に由来する) をそれぞれ測定した (Table 3, Table 4)^{注3)}。

2.2.3 ^{131}I 標識付ヨウ化銀沈殿の ^{60}Co γ 線照射(b)

2.2.2 の実験においては、試料系は空気溶存、空気雰囲気の下で ^{60}Co γ 線照射を受けたが、窒素溶存、窒素雰囲気の下で同 γ 線照射を受けた Cu^{2+} 共存の試料系と比較する目的で以下に記す操作を行った。

硝酸銀溶液 (Cu^{2+} 共存, c', d') 及び共存物質として酢酸ナトリウムを含む硝酸銀溶液 (Cu^{2+} 共存, a', b') を、それぞれ 50.0 ml ずつステンレス・スチール製容器 (2-2-2。において使用した容器と同じ) に移し、同容器すべてにヨウ素-131 標識付ヨウ化セシウム溶液を 50.0 ml ずつ添加した。それから試料 a', c' を含む容器には窒素ガス (約 100 ml/分) を約 20 分間流通させ、容器内溶液中の溶存酸素を除くとともに、容器内気相を窒素に置換した。a', b', c' 及び d' の各容器は1夜放置した後、 ^{60}Co γ 線により約 $3.6 \times 10^6 \text{ R}$ (約 $1.3 \times 10^6 \text{ R/hr}$,

注2) マチソン社製 (カタログ番号, 4 HS500) のステンレス・スチール製耐圧容器 (内容量 500 ml, 耐圧上限 117 kg/cm², ニードル・バルブ付) を使用した。

注3) γ 線計数装置: 高圧電源 (東京アトミック, 719-1B), 対数計数率計 (東京アトミック 713-2) スケアラ・タイマー (東京アトミック, 711-3), タイミング SCA (JAERI, 133A), リニア・アンプリファイヤ (東京アトミック, 704-1B), デジタルプリンター (東京アトミック, RDP-2G), 2 ϕ ウェル型 NaI 検出器 (ORTEC, モデル 266)

2.75 hr) 照射した。 γ 線照射してから3日後, Fig. 1に示すような装置を用いて, 各容器毎に各容器内の揮発性ヨウ化物の分離操作を行った。以下, 2.2.2と同様に操作した (Table 5, Table 6)。

2.3 ヨウ化銀沈殿中の銅の存在量

溶解性共存物質でヨウ化物を生成し易い代表例として銅 (Cu^{2+}) を選び, ヨウ化銀の沈殿生成時に銅が吸着される割合を調べる目的及び銅が吸着される割合に与える溶存酸素の影響を調べる目的で, 以下に記す実験を行った。

硝酸銅適当量を含ませた所定濃度の硝酸銀溶液 100 ml に, 所定濃度のヨウ化セシウム 100 ml を添加した試料群を2組調製し, 300 ml 用三角フラスコに各試料をそれぞれ収めた。2組の試料群に ^{60}Co γ 線 3.6×10^6 R (約 1.3×10^6 R/hr, 2.75 hr) を照射した。同照射時に, 1組の試料群に対しては, 照射開始の20分前から照射終了までの間, 約 100 ml / 分の流量で試料液中に窒素ガスを流通した。 γ 線照射してから2日後に, 各試料液中に生成したヨウ化銀沈殿の回収量を求めた。各試料毎にヨウ化銀沈殿 (net) を秤量した後, 濾紙とともにガラスビーカーに移してから (1:1) 硝酸 20 ml を加え, 約 2 ml の濃硝酸を滴加しながら加熱溶解した。放冷後に 25 ml メスフラスコに溶液を移し, 標線まで水を加えた。フレイムレス原子吸光度計 (Jarrel-Ash AA-855 型 FLA-100) を用いて, 各ヨウ化銀試料溶液中の銅を定量した (Table 7)

2.4 硝酸銀溶液中のステンレス・スチールの影響

栓付褐色三角フラスコ (容量約 300 ml) に, 所定量の硝酸銀または所定量の硝酸銀と硝酸第2銅をそれぞれ含む試料溶液 200 ml を取り, 予め計画した番号の試料に対して, ステンレス・スチール粉末添加の有無, 空気-窒素置換操作の有無, 試料溶液加熱の有無の各条件をそれぞれ付加した。ステンレス・スチール粉末を添加した試料については, 溶液を十分に振り混ぜた。空気を窒素に置換する操作を行った試料については, 2 l / 分の流量で1分間溶液中に窒素気体を流した後, 直ちに容器の栓をした。加熱操作を行った試料については加熱前に容器の栓を緩め, 電気加熱ホットプレート上において約20分間で溶液温度が室温から90°Cに昇るように加熱した。加熱終了後, 容器の栓を閉じた。各種条件を与えた調製試料は, 5週間暗所に放置した後, ステンレス・スチール粉末混入試料については濾別処理を行った。各試料溶液の1/10量にヨウ化カリウム (KIとして 1.048 mg/ml) 溶液 25.0 ml を添加した後, (1:1) 硝酸 7 ml を加えてから溶液が沸騰するまで加熱した。冷却後, 2.1の操作に従って各試料溶液毎に, ヨウ化銀沈殿を濾別した。さらに同様の操作を進めて, 各試料毎にヨウ化銀の回収率を求めた (Table 8)。

2.5 揮発性有機ヨウ化物の生成に関する実験

事故時の格納容器内貯水中に相当量の有機性不純物が含まれるに至ることは予想し得るし, 事故の進展とともにFPを主成分とする放射性物質が移行・共存するに至ることが考えられる。そ

れ故に、種々の不確定要因が存在するが、基本的には、水相において水の放射線分解生成物の作用を受けてFPヨウ素(I^-)の1部分から生成したヨウ素(I_2)と有機性不純物の反応により、有機ヨウ化物が生成することを予期し得るであろう。また、放射線(γ)の照射を受けて、有機ヨウ化物が分解することも予期し得る。本報告においては、上に記したような反応系において生成する有機ヨウ化物の量的最大成分はヨウ化メチルであると想定し、以下に記す実験を行った。

試料溶液の調製

Table 9 に示すように、過マンガン酸カリウム処理再蒸溜水またはポリエチレン製容器貯蔵蒸溜水に、ヨウ化セシウム、シュウ酸、ホウ酸、酢酸、硝酸第2鉄、及び水酸化セシウムの各化合物の所定量をそれぞれ溶解する方法により、各種溶液を調製した。過マンガン酸カリウム再蒸溜水は、ポリエチレン製容器貯蔵蒸溜水2ℓについて約2g程度の過マンガン酸カリウムを溶解して蒸溜処理したのち、再度蒸溜する方法により製造した。同再蒸溜水はガラス製容器に貯蔵した。

試料照射用容器

2.2.2 及び 2.2.3 において用いたものと同一の容器を使用した。

試料照射用 γ 線

試料照射用容器の γ 線照射において、途中で照射位置を変更した。最初の同位置をA、変更後の同位置をBとした。Applied Engineering Inc 製 AE-716 型 γ 線線量率計により、試料照射用容器の定置部分における線量率の測定値を求め、同測定値から各定置部分の線量率を評価した。定置部分Aにおいて 6.9×10^5 R/hr、定置部分Bにおいて 6.6×10^5 R/hrであった。

試料溶液の照射

JMTR 使用済燃料貯蔵・移動用カナル底に定置した使用済燃料の近傍に、ステンレス・スチール製円筒型密封式容器を置いた。同容器内に試料溶液 100 ml を封入した試料照射用容器を固定して密封した後、カナル底の所定位置において、1または2時間 γ 線を照射した。

γ 線照射後の試料溶液中の揮発性ヨウ化物 (主にヨウ化メチル) の捕集

γ 線照射後、試料溶液中に生成した揮発性ヨウ化物は、Fig. 1 に示す装置を用いて、ガラス製U字管 (ガスクロマトグラフィー分析用試料管で、有効内容積は 5 ml である) に捕集した。すなわち、試料照射用容器、0.1N 水酸化ナトリウム溶液 (100 ml)、グラスウール、過塩素酸マグネシウム、冷却トラップ (直径 2~3 mm のガラス球を充填した。見かけ内容積 30 ml の二重管容器。液体窒素により冷却した) の順に、約 80 ml/分の流量で 40 分間ヘリウムガスを通気した。冷却トラップに捕集された有機ヨウ化物は、さらにガスクロマトグラフィー分析用試料管 (液体窒素により管外側から冷却した) に移し換えた。分離操作後から定量操作に至るまでの間は、ドライアイスを含めた容器中に同分析用試料管を冷却保存した。

試料中のヨウ化メチルの定量

測定装置

柳本製作所製 G-80 型ガスクロマトグラフ、ガラス製カラム (内径 5 mm × 全長 3 m、測定使用温度: 100°C)、フタル酸ジオクチル20%添加セライト (80~100メッシュ) 充填剤、窒素担体ガス (純度: 99.9998% 以上、測定使用流量: 50 ml/分)、水素炎検出器 (FID)。

検量線

容積 1000 ml のガラス製密封式容器にマイクロシリンジを用いてヨウ化メチル (市販特級品)

0.10 ml (0.23 g) を注入し、加熱装置付磁気式スターラ上において加熱しながら攪拌した。別の 1000 ml 容積ガラス製密封式容器に上記容器中のヨウ化メチル-空気試料 10 ml を注入し、同様に加熱と攪拌の操作を加える方法により、検量線作成用気体試料を調製した。メタノール（市販特級品使用）についても同様な方法により、検量線作成用気体試料を調製した。Fig. 2 にヨウ化メチルとメタノールの検量線を示す。ヨウ化メチルとメタノールの低濃度側検出限界はそれぞれ 2×10^{-8} g/試料及び 7×10^{-8} g/試料であった。

定量操作

ガスクロマトグラフ装置の試料導入部に取付けたガラス製四方コックに、凍結したガスクロマトグラフィー分析用試料管を接続した。同試料管を加熱して解凍したのち、同四方コックを切換え、同試料管を加熱しながらガスクロマトグラフ装置に試料気体を導入した。

定量結果

Table 9 に、各試料中のヨウ化メチルの定量結果を示す。

2.6 γ 線によるヨウ化メチルの分解に関する実験

(1) 試薬・装置

ヨウ化メチル、硝酸、炭酸ナトリウム、ベンゼン及び四塩化炭素などの試薬は、市販の特級品または同等品を用いた。四塩化炭素中のヨウ素の定量は、日立ダブルビーム分光光度計 200-20 型（石英ガラス光路長 1 cm, 測定波長 515 nm）を用いて行った。

(2) 試料照射用容器（以下、容器とする）

2.2.2 及び 2.2.3 において用いたものと同一の容器を用いた（A, B, C, D と符号を付けた）。

(3) 試料照射用 γ 線

容器定置部分における γ 線空間線量率は、 1.4×10^6 R/hr（補正済公称値）であった。

(4) 試料の照射

下記の実験(1)においては、容器下側ニードルバルブを閉じて容器中に試料を注入したのち、容器上側ニードルバルブを閉じた。支持台に横にして同容器 4 本を積み上げた。そしてコバルト 60 線源定置部分に容器を密着させた。2 時間、同容器を照射した。

同実験(2)においては、容器下側ニードルバルブを閉じて容器中に試料を注入したのち、容器上側ニードルバルブを開いた状態で、支持台に同容器 4 本を直立させて固定した。4 時間、同容器を照射した。

(5) 実験(1)

容器 A（下側ニードルバルブ閉）にヨウ化メチル 15.0 ml（34.3 g）を注入したのち、塊状ドライアイスを用いて容器外側から冷却した。真空ポンプを用いて容器の中を減圧（ < 133 Pa, 数秒間の減圧操作であるので、ヨウ化メチルの減損は無視し得ると仮定した）にしてから容器上側ニードルバルブを閉じた。容器 B（下側ニードルバルブ閉）にヨウ化メチル 15.0 ml（34.3 g）を注入したのち、上側ニードルバルブを閉じた。容器 C（下側ニードルバルブ閉）にヨウ化メチル 3.0 ml（6.86 g）及び水 10.0 ml を注入したのち、以下容器 A と同様に操作した。容器 D（下側ニードルバルブ閉）にヨウ化メチル 3.0 ml（6.86 g）及び水 10.0 ml を注入したのち、以下容器

Bと同様に操作した。

各容器の γ 線照射が終了したのち、各容器についてそれぞれ、照射用容器、0.1N 炭酸ナトリウム溶液 100 ml 入り捕集瓶(a)、四塩化炭素 100 ml 入り捕集瓶(b)の順に連結して、約 120 ml / 分の流量で約15分間、窒素ガスを流した。なお窒素通気中は小型ドライヤーを用いて容器を加熱した。それから各容器について、それぞれ下側ニードルバルブを閉じてから、容器内に水50ml (c)と四塩化炭素50ml (d)を注入して約3分間振り混ぜた。溶液(a), (c)中のヨウ素イオン(I^-)量は、既報に準じてヨウ化銀として分離したのち、重量測定する方法により定量した。溶液(b), (d)中のヨウ素は、四塩化炭素を加えて一定量としたのち、光度定量法により定量した。

Table 10に定量結果を示す。

(6) 実験(2)

各容器に、水 500 ml 中にヨウ化メチル (4.57 g) を溶解した試料溶液を注入した。

各容器の γ 線照射が終了したのち、容器 A, B についてはそれぞれ1昼夜放置した。両容器について、それぞれメスシリンダーに試料溶液を移して体積を測定したのち、1 ℓ 分液漏斗に移してから四塩化炭素約50ml を加えて十分に振り混ぜた。さらに2回同じ操作を繰り返したら四塩化炭素相の着色がほぼ消失した。200 ml 定容フラスコに四塩化炭素相を集めてから標線まで四塩化炭素を加えて振り混ぜた。ヨウ素を光度定量するために同溶液を供用した。一方、水相にベンゼン20ml を加えて十分に振り混ぜてからベンゼンを除いた。ビーカーに水相を移して60~70℃の温度にしたのち、0.1N 硝酸酸性としてから硝酸銀6gを加えて溶解した。溶液が煮沸するまで加熱したのち放冷した。ヨウ化銀の沈殿を熟成したのち、濾紙を用いて濾別した。ヨウ化銀の重量測定値から水相中のヨウ素(I^-)量を求めた。容器C, Dについてはそれぞれ3昼夜放置した後、A, Bと同様に操作してヨウ素(I_2, I^-)量を求めた。Table 11に定量結果を示す。

3. 実験結果と討論

Table 1に示す実験条件と異なり、実際の事故時にヨウ化メチルを含む揮発性ヨウ化物が生成する場合は、変動し得る γ 線空間線量率の雰囲気、低濃度のヨウ素種を含む、多種多様な共存物質が溶解、浮遊、そして混在する水相系であると想定し得る^{注4)}。しかし、ヨウ化メチルの分解によるヨウ化銀生成を確認する目的のために、沈殿の重量が測定し得る濃度域において、2.1の実験を行った。実験結果から、溶存ヨウ化メチルの濃度が小さいとヨウ化銀回収率が低い傾向を認め得るが、ヨウ化メチルの分解を経て生成したヨウ素(I^-)がヨウ化銀を形成する時間に比較して、ヨウ化メチルが水相から気相に移行する時間の方が小さいと言う経験的事実を裏づけているように思われる。

Table 2, 3, 5に、コバルト60 γ 線照射下におけるヨウ化銀沈殿の耐 γ 放射線性について調べた結果を示した。Table 2に示すように、 γ 線照射を受けない沈殿と同照射を受けた沈殿の間には、回収率において両者ともにバラツキが大きい、著しい差異は認められなかった。Table 3

注4) 温度も室温から90℃前後までの間を変動し得る。

Bと同様に操作した。

各容器の γ 線照射が終了したのち、各容器についてそれぞれ、照射用容器、0.1N 炭酸ナトリウム溶液 100 ml 入り捕集瓶(a)、四塩化炭素 100 ml 入り捕集瓶(b)の順に連結して、約 120 ml / 分の流量で約15分間、窒素ガスを流した。なお窒素通気中は小型ドライヤーを用いて容器を加熱した。それから各容器について、それぞれ下側ニードルバルブを閉じてから、容器内に水 50 ml (c)と四塩化炭素 50 ml (d)を注入して約 3 分間振り混ぜた。溶液(a), (c)中のヨウ素イオン(I^-)量は、既報に準じてヨウ化銀として分離したのち、重量測定する方法により定量した。溶液(b), (d)中のヨウ素は、四塩化炭素を加えて一定量としたのち、光度定量法により定量した。

Table 10に定量結果を示す。

(6) 実験(2)

各容器に、水 500 ml 中にヨウ化メチル (4.57 g) を溶解した試料溶液を注入した。

各容器の γ 線照射が終了したのち、容器 A, B についてはそれぞれ 1 昼夜放置した。両容器について、それぞれメスシリンダーに試料溶液を移して体積を測定したのち、1 ℓ 分液漏斗に移してから四塩化炭素約 50 ml を加えて十分に振り混ぜた。さらに 2 回同じ操作を繰り返したら四塩化炭素相の着色がほぼ消失した。200 ml 定容フラスコに四塩化炭素相を集めてから標線まで四塩化炭素を加えて振り混ぜた。ヨウ素を光度定量するために同溶液を供用した。一方、水相にベンゼン 20 ml を加えて十分に振り混ぜてからベンゼンを除いた。ビーカーに水相を移して 60~70 °C の温度にしたのち、0.1 N 硝酸酸性としてから硝酸銀 6 g を加えて溶解した。溶液が煮沸するまで加熱したのち放冷した。ヨウ化銀の沈殿を熟成したのち、濾紙を用いて濾別した。ヨウ化銀の重量測定値から水相中のヨウ素(I^-)量を求めた。容器 C, D についてはそれぞれ 3 昼夜放置した後、A, B と同様に操作してヨウ素(I_2, I^-)量を求めた。Table 11に定量結果を示す。

3. 実験結果と討論

Table 1 に示す実験条件と異なり、実際の事故時にヨウ化メチルを含む揮発性ヨウ化物が生成する場合は、変動し得る γ 線空間線量率の雰囲気、低濃度のヨウ素種を含む、多種多様な共存物質が溶解、浮遊、そして混在する水相系であると想定し得る^{注4)}。しかし、ヨウ化メチルの分解によるヨウ化銀生成を確認する目的のために、沈殿の重量が測定し得る濃度域において、2.1 の実験を行った。実験結果から、溶存ヨウ化メチルの濃度が小さいとヨウ化銀回収率が低い傾向を認め得るが、ヨウ化メチルの分解を経て生成したヨウ素(I^-)がヨウ化銀を形成する時間に比較して、ヨウ化メチルが水相から気相に移行する時間の方が小さいと言う経験的事実を裏づけているように思われる。

Table 2, 3, 5 に、コバルト 60 γ 線照射下におけるヨウ化銀沈殿の耐 γ 放射線性について調べた結果を示した。Table 2 に示すように、 γ 線照射を受けない沈殿と同照射を受けた沈殿の間には、回収率において両者ともにバラツキが大きい、著しい差異は認められなかった。Table 3

注 4) 温度も室温から 90°C 前後までの間を変動し得る。

～6に、ヨウ素-131標識付ヨウ化セシウム溶液を用いて作成したヨウ化銀(AgI^*)沈殿を γ 線照射した実験の結果を示した。同実験条件下では、 γ 線照射によりヨウ化銀(AgI^*)からヨウ素(I^*)が離脱して、揮発性ヨウ化物を形成する傾向は認められなかった。ステンレス・スチール容器に、硝酸銀溶液そしてヨウ素-131標識付ヨウ化セシウム溶液を注入する操作において最大2%の誤差を推定し、同容器から試料溶液を取り出す操作において最大5%の誤差を推定した。Table 3～6の補正済 γ 線計数値(正味)のバラツキに、上に記した誤差(推定)が寄与していると考えられる。

Table 2において、共存物はヨウ化銀沈殿に混入しないと言う仮定の下に、ヨウ化銀の回収率を計算した。ヨウ化銀沈殿中に共存物が混入する割合を知る目的で、代表例として銅塩共存下において分離したヨウ化銀の中の銅の含有量を測定した(Table 7)。表示の結果は、試薬溶液及び濾紙のブランク値も含んでいる。見かけ上の沈殿の純度は99.8w/o以上と見做され、本実験条件下では“沈殿分離”の目的を一応達成したと考えることができる。

ステンレス・スチール製容器に硝酸銀溶液を貯蔵する例を考慮して、ステンレス・スチール(SUS 304)と硝酸銀溶液の反応性を調べた(Table 8)。ステンレス・スチール粉末は直径200 μm の球の集まりであると仮定すると同粉末の表面積は約40 cm^2 となり、(溶液体積/ステンレス・スチール粉末表面積)比 ≈ 5 となる。実験の結果から、窒素ガスによる置換、銅II塩の共存、及びステンレス・スチール共存の各条件がヨウ化銀の生成に影響を与えた例は認められなかった。なお、ステンレス・スチール粉末が共存した条件下におけるヨウ化銀の回収率は、他の条件下における収率と較べて、やや低目の傾向を示しているが、この傾向は同粉末による銀イオンの吸着による Ag^+ 濃度の低下に依ると考えられる。

Table 9～11の結果から、本実験条件下において、以下に記すような傾向を認めることができた。

- (i) シュウ酸及び酢酸の共存量が増大すると、 γ 線照射前の溶液中のヨウ素(I^-)イオンからヨウ化メチルが生成する割合(生成率とする)^{注5)}は減少した。
- (ii) γ 線線量の差違が生成率^{注5)}に及ぼす影響を認めることができなかった。
- (iii) ヨウ素(I^-)濃度が相対的に大きいとシュウ酸の共存の有無が生成率^{注5)}に及ぼす影響を認めることができなかった。
- (iv) 鉄(III)塩濃度が相対的に大きいと生成率^{注5)}は増大した。
- (v) 水酸化セシウムの共存は生成率^{注5)}を大きくするらしい(判然としないがpH依存効果も認められる)。
- (vi) 生成率^{注5)}は0.0015～0.30%の範囲に分布した。
- (vii) ヨウ化メチルの放射線分解によりヨウ素(I_2)が生成する割合は、ほとんど空気のみが共存する系において比較的に大きく、ほとんど水のみが共存する系において比較的に小さかった。
- (viii) ヨウ化メチルの放射線分解によりヨウ素($\text{I}_2 + \text{I}^-$)が生成する割合は、ほとんど空気のみが共存する系において比較的に大きく、ほとんど水のみが共存する系及び水と空気が共存する系

注5) 厳密な定義に従うならば{(生成 CH_3I 中のヨウ素量)/(添加 CsI 中のヨウ素量)} $\times 100$ であるが本報告においては CH_3I 生成量が小さいので、便宜上、($\text{CH}_3\text{I}/\text{I}^-$) $\times 100$ を用いた。

において比較的小さかった。

(ix) γ 線照射により水中に溶存するヨウ化メチルの31%に含まれる量のヨウ素に相当する分解生成ヨウ素($I_2 + I^-$)が生成した。

2.5の照射実験においては、 γ 線照射直前において全試料がほぼ室温($17 \pm 1^\circ\text{C}$)に等しかったが、同照射直後においても 20°C 程度の温度上昇が生じたのみであった。 γ 線照射用試料溶液の有機物含有量は1~100 ppmであった(Table 9)。有機ガス(主にメタン)については、地球規模のバックグラウンドとして平均約1 ppm程度(室温、大気圧下の空気1.0gについて)とされているが、試薬及び化学分析用水中の有機化合物不純物含有量とともに、本実験においては測定し得なかった。これらのバックグラウンドから誘導されるブランク値は、とくにTable 9に示す結果に寄与しているであろうことを考慮する必要がある。それ故に、先に記した傾向(i)~(ix)に対して、同ブランク量が相当の不確実さを生じさせている例もあり得ることを予期しなければならないであろう。同照射実験においてはヨウ化メチルの生成及び分解に焦点を絞ったので、メタノールについては検量線の作成操作をとりあげるのみに止めた。

本報告の照射実験において用いた γ 線に関しては、事故時の空間的、時間的対象域における放射線線量、同線量率、同エネルギー等の代表例の一つとして採用し得るものと仮定した。実験対象とした諸現象の γ 線パラメータ依存性、及び同線量率測定の精度・確度等は検討の対象外とした。事故時のFPの放出・移行挙動及び時間依存分布は、事故シーケンス依存性及びプラント構造・設計仕様依存性が強いと考えられるので、本報告において提出したFPヨウ素固定化方法を実用化する際に、併せて同依存性を関連させて考慮する必要があると生じるであろう。

本報告においては、事故の結果として、原子炉内の損傷燃料から原子炉格納容器内の貯水中に放出FPが移行した時点以降のみを想定して諸々の検討を行った。なお、以下に述べる理由により、本報告の実験検討の結果が十分に意味のあることを主張し得ると考える。事故発生時の原子炉炉心内FPヨウ素のインベントリー=X、同じく原子炉格納容器内部及び底部の貯水量=Yとおけば、事故発生直後に炉心内FPヨウ素の全量が格納容器内貯水に溶解して均一な濃度に至ると仮定すると、同貯水中のFPヨウ素の見かけ平均濃度=X/Y=A(ppmオーダー)となる。しかし、事故シーケンス(または事故進展モード)依存性及びプラント構造・設計仕様依存性により、事故の発端(損傷燃料からFP放出が開始した時点とする)から事故の収拾(便宜的に、格納容器内の放射性ガスの放出処分を終った時点とする)までの期間内における、格納容器内での、各貯水部での ^{129}I 、 ^{131}I 等の濃度の時間依存分布は、相当の範囲に分散するものと推定し得る。そして、水面側から大容量貯水中に支配的な量の放出FPヨウ素が溶け入ると仮定すれば、さらにAの10倍量の銀イオンが溶存して共存物質による吸着を無視し得るとすれば、FPヨウ素の90%以上がヨウ化銀として難溶塩を形成することを期待し得ると考えられる。

4. む す び

$10^5 \sim 10^6$ R/hr 程度の γ 線照射雰囲気の実験条件下において、ヨウ素(I^-)及び有機化合物が存在する水相中に、ヨウ化メチルが生成した。同様の条件下において、ヨウ化メチルの分解が生じ、ヨウ素($I_2 + I^-$)が生成した。

実験条件下において、 $10^5 \sim 10^6$ R/hr 程度の γ 線照射に対する水相中ヨウ化銀の耐放射線性を確認した。

事故時に格納容器内に移行した FP ヨウ素を起源とする格納容器内貯水中のヨウ素(I^-)は、貯水中に可溶性銀塩(Ag^+ 、硝酸銀が適材と考えられる)を予め添加する方法により、ヨウ化銀としてほぼ固定化し得る。

軽水炉の炉心損傷事故時のソースターム評価において、FP ヨウ素に起因する揮発性ヨウ化物生成による不確実度は、FP ヨウ素(I^-)をヨウ化銀として固定化する方法により、大幅に低減し得ることを期待できる。

謝 辞

実験 2-5 の照射作業において、当研究所大洗研究所材料試験炉部原子炉第 1 課長小山田六郎氏、同課長代理新保利定氏及び同課燃料係兼川博氏を始めとする関係者の方々の御協力を戴いた。また実験 2-6 の照射作業において、当研究所高崎研究所開発部照射施設課長吉田健三氏及び同課主査高田功氏の御協力を戴いた。さらに実験用の諸器材等の借用に関して、同大洗研究所管理部プルトニウム技術開発室長代理矢幡胤昭氏及び同所材料試験炉部照射第 3 課長代理山本克宗氏、同課分析係長横内猪一郎氏らの支援協力を戴いた。

フレームレス原子吸光光度計の借用に関しては当研究所東海研究所化学部に、調製済みヨウ素-131 標識用溶液の放射能濃度の測定に関しては同所保健物理部線量計測課に、それぞれ便宜を頂戴した。

実験 2.2 の γ 線計測及び実験 2.5 のヨウ化メチルの分離・定量において、当研究室研究員成富満夫氏に支援協力を戴いた。

付記して感謝の意を表します。

4. む す び

$10^5 \sim 10^6$ R/hr 程度の γ 線照射雰囲気の実験条件下において、ヨウ素(I^-)及び有機化合物が存在する水相中に、ヨウ化メチルが生成した。同様の条件下において、ヨウ化メチルの分解が生じ、ヨウ素($I_2 + I^-$)が生成した。

実験条件下において、 $10^5 \sim 10^6$ R/hr 程度の γ 線照射に対する水相中ヨウ化銀の耐放射線性を確認した。

事故時に格納容器内に移行したFPヨウ素を起源とする格納容器内貯水中のヨウ素(I^-)は、貯水中に可溶性銀塩(Ag^+ 、硝酸銀が適材と考えられる)を予め添加する方法により、ヨウ化銀としてほぼ固定化し得る。

軽水炉の炉心損傷事故時のソースターム評価において、FPヨウ素に起因する揮発性ヨウ化物生成による不確実度は、FPヨウ素(I^-)をヨウ化銀として固定化する方法により、大幅に低減し得ることを期待できる。

謝 辞

実験2-5の照射作業において、当研究所大洗研究所材料試験炉部原子炉第1課長小山田六郎氏、同課長代理新保利定氏及び同課燃料係兼川博氏を始めとする関係者の方々の御協力を戴いた。また実験2-6の照射作業において、当研究所高崎研究所開発部照射施設課長吉田健三氏及び同課主査高田功氏の御協力を戴いた。さらに実験用の諸器材等の借用に関して、同大洗研究所管理部プルトニウム技術開発室長代理矢幡胤昭氏及び同所材料試験炉部照射第3課長代理山本克宗氏、同課分析係長横内猪一郎氏らの支援協力を戴いた。

フレームレス原子吸光光度計の借用に関しては当研究所東海研究所化学部に、調製済みヨウ素-131標識用溶液の放射能濃度の測定に関しては同所保健物理部線量計測課に、それぞれ便宜を頂戴した。

実験2.2の γ 線計測及び実験2.5のヨウ化メチルの分離・定量において、当研究室研究員成富満夫氏に支援協力を戴いた。

付記して感謝の意を表します。

参考文献

- (1) D.A. Powers, T.S. Kress and M.W. Jankowski : "The Chernobyl Source Term", Nucl. Safety, 28-1, (1987)
- (2) R.S. Denning, R.O. Wooton, C.A. Alexander, L.A. Curtis, P. Cybulskis, J.A. Gieseke, H. Jordan, K.W. Lee and S.A. Nicolosi : "Verification Test Calculations for the Source Term Code Package", NUREG/CR-4656 (1986)
- (3) J.B. Rivard : "The Relationships and Influences of Fuel and Coolant System Processes during LWR Severe Accidents", NUREG/CR-4320 (1986)
- (4) Proceedings of the Specialists' Workshop on Iodine Chemistry in Reactor Chemistry, Sept. 11 & 12, 1985, AERE, Harwell, England
AERE R 11974
- (5) E.C. Beahm, W.E. Shockley and O.L. Culberson : "Organic Iodide Formation Following Reactor Accidents", NUREG/CR-4327, ORNL/TM-9627 (1985)
- (6) E.C. Beahm, W.E. Shockley, C.F. Weber, S.J. Wisbey and Y.M. Wang : "Chemistry and Transport of Iodine in Containment", NUREG/CR-4697 (1986)
- (7) 石渡名澄 : "JPDR化学実験室の化学分析法" JAERI-1125, (1966).
- (8) 阿部俊彦, 後藤田正夫, 堀田 寛, 大島裕之助, 杉浦俊男, 共訳 : "J. W. T. スピックス, R. J. ウッズ, 放射線化学入門", 産業図書 (1967).

Table 1 Production of AgI by I^- from CH_3I Dissolved in $AgNO_3$ Soln.

No.	Solution volume, ml	Amount of Ag, (M)	Amount of I^- , (M) *	Recovered AgI (%)	Solution container
1	204	1.15×10^{-2}	3.95×10^{-3}	26	beaker
2	104	2.26×10^{-2}	8.82×10^{-3}	87	"
3	106	5.55×10^{-2}	6.36×10^{-3}	64	"
4	101	5.83×10^{-2}	1.05×10^{-2}	96	mess cylinder
5	1044	5.64×10^{-3}	7.74×10^{-4}	25	beaker
6	5000	3.02×10^{-3}	1.02×10^{-5}	about 13	"
* No.1 ~ 5 as CH_3I , No.6 as KI					

Table 2 AgI Precipitate under Irradiation of ^{60}Co γ -Ray

Solution volume, ml	Amount of Ag, (M)	Amount of I, (M)	Coexistent Substance, mg	Recovered AgI (%)			
				A1	A2	B2	50
200	1.88×10^{-3}	3.93×10^{-4a}	0	71.7	A2	50	
"	4.87×10^{-4}	"	0	80.4	B2	34	92.9
"	4.06×10^{-4}	"	0	50	C2	79.9	90.2
450	8.24×10^{-3}	8.73×10^{-5a}	0	28	D2	43	
101	3.69×10^{-3}	7.84×10^{-4b}	Fe^{3+} , 1 ^c	62.0	E2	80.2	
"	"	"	Cu^{2+} , 1 ^c	92.2	F2	98.4	
"	"	"	H_3BO_3 , 2	83.4	G2	90.4	
"	"	"	Na_2CO_3 , 1.78	65.0	H2	96.3	
"	"	"	acetone, 8×10^{-3}	81.8	I2	81.3	
"	"	"	Na_2SO_4 , 1.48	83.2	J2	85.0	

a; as KI, b; as CsI, c; as nitrate. No irradiation to sample A1 ~ J1, pH range of solution before γ irradiation; 5.1 ~ 5.8 to A2 ~ D2 and G2 ~ J2, 2.6 to E2 and F2. Gamma Ray Dose to sample A2 ~ J2; about 3.6×10^6 R ($2.75 \text{ Hr} \times 1.3 \times 10^6$ R/hr).

Table 3 AgI Precipitate Irradiated by ⁶⁰Co Gamma Ray

Sampling Bomb No.	Amount of Ag, (M)	Amount of I*, (M)	Recovered AgI, %	Gross Y Count†, CPM	BKG Y Count†, CPM	Net Y Count, CPM	Net Y Count††, CPM
a	9.3 × 10 ⁻⁴	7.88 × 10 ⁻⁴	40	4198.0	270.5	3927.5	9794.3
b	9.3 × 10 ⁻⁴	7.88 × 10 ⁻⁴	40	4585.7	270.5	4315.2	10761.1
c**	9.3 × 10 ⁻⁴	7.88 × 10 ⁻⁴	20	2622.0	270.5	2351.5	11876.3
d**	9.3 × 10 ⁻⁴	7.88 × 10 ⁻⁴	39	4271.0	270.5	4000.5	10390.9
Standard †††	9.3 × 10 ⁻⁴	7.93 × 10 ⁻⁴	74.1	8104.5	270.5	7834.0	10572.2
Standard †††	9.3 × 10 ⁻⁴	7.93 × 10 ⁻⁴	75.9	8295.5	270.5	8025.0	10573.1

* Labeled with ¹³¹I ** CH₃COONa·3H₂O 1 mg added † duplicate averaged
 †† Corrected on yield ††† not irradiated All of solution's volume were 100 ml.

Table 4 Gamma Count (Net) of Chemical Specie Separated from Sample Solution Containing AgI Irradiated by ⁶⁰Co Gamma Ray (unit. CPM)

Sampling Bomb No.	Filtrate separated from AgI precipitate (200ml solution)	Washing solution for N ₂ sweeping gas (200ml of 0.1N NaOH)	Trap tube for CH ₃ I cooled by liquid N ₂
a	58.0	3.0	BKG [†]
b	96.0	BKG [†]	BKG [†]
c	249.0*	BKG [†]	BKG [†]
d	61.5	not counted ††	BKG [†]
Standard	414.33	414.33	414.33

† 149.5 CPM (count per minute), †† counter's trouble
 * A part of precipitate leaked down to filtrate.
 Back Ground = BKG

Table 5 AgI Precipitate Irradiated by ⁶⁰Co Gamma Ray

Sampling Bomb No.	Amount of Ag (M)	Amount of I* (M)	Recovered AgI, %	Gross γ Count, CPM	BKG γ Count, CPM	Net γ Count, CPM	Net γ Count**, CPM
a'† ††	2.4×10^{-3}	2.0×10^{-3}	24.7	12428	161	12267	49964
b'†	"	"	35.2	17452	"	17291	49122
c'†††	"	"	50.1	25740	"	25579	51056
d'	"	"	52.6	25937	"	25776	49004
Standard***	"	"	97.2	50771	"	50610	52068

* Labeled with ¹³¹I † One mg of CH₃COONa added
 ** Corrected on yield †† Before irradiation, atmosphere in bombs were substituted with N₂ gas (100ml/min in flow rate), *** not irradiated through solution.
 Three mg. of Cu (as nitrate) were added to four AgNO₃ solutions, respectively.

Table 6 Gamma Count (Net) of Chemical Specific Separated from Sample Solution Containing AgI* Irradiated by ⁶⁰Co Gamma Ray (unit. CPM)

Sampling Bomb No.	Filtrate separated from AgI* precipitate (100ml solution)	Washing solution for N ₂ sweeping gas (100ml of 0.1N NaOH)	Trap tube for CH ₃ I* cooled by liquid N ₂
a'	BKG †	BKG ††	BKG ††
b'	"	"	"
c'	"	"	"
d'	73	"	"
Standard	11687	11687	11687

† 174, †† 161 (Back Ground = BKG) * Labeled with ¹³¹I

Table 7 AgI Precipitate Irradiated by ^{60}Co Gamma Ray

Sample	Composition of Sample (A) and (B)			Sample (A)		Sample (B)	
	Amount of Ag (M)	Amount of I (M)	Added Cu^{2+} (mg)	AgI Recovery (%)	Cu in AgI (μg)	AgI Recovery (%)	Cu in AgI (μg)
1	1.2×10^{-5}	1.0×10^{-5}	0	not weighed	*	not weighed	*
2	"	"	1	"	"	"	"
3	"	"	3	"	"	"	"
4	"	"	9	"	"	"	"
5	1.2×10^{-4}	1.0×10^{-4}	0	85	**	83	**
6	"	"	1	91	1.1	70	1.8
7	"	"	3	72	2.1	77	2.2
8	"	"	9	87	3.8	81	1.7
9	1.2×10^{-3}	1.0×10^{-3}	0	91.9	**	94.9	**
10	"	"	1	93.4	2.2	95.7	3.5
11	"	"	3	89.8	3.7	95.5	3.9
12	"	"	9	93.6	3.7	97.4	4.0

Each sample solution's volume was 200ml. Sample solution (A) swept by N_2 gas, (B) not swept.

* no residue on filter paper. ** not measured

Table 8 Effect of Presence of Stainless Steel Powder to AgNO₃ Solution

Sample* No.	AgNO ₃ , g	Cu ²⁺ , mg ^{**}	SUS304, g ^{***}	N ₂ gas, l/min [†]	Solution Temp. °C	Recovered AgI, (%)
1	2.674 × 10 ⁻¹	0	0	—	R.T	95.7
2	"	0	1.0	—	"	87.6
3	"	0	0	2	"	92.7
4	"	0	1.0	2	"	94.1
5	"	3.0	0	—	"	93.5
6	"	3.0	1.0	—	"	86.2
7	"	3.0	0	2	"	91.1
8	"	3.0	1.0	2	"	87.0
9	"	0	0	—	90 (max.) ^{††}	93.5
10	"	0	1.0	—	"	87.8
11	"	0	0	2	"	91.1
12	"	0	1.0	2	"	86.2
13	"	3.0	0	—	"	86.5
14	"	3.0	1.0	—	"	93.0
15	"	3.0	0	2	"	87.0
16	"	3.0	1.0	2	"	88.4

* Sample solutions were 200ml in volume, respectively. ** as nitrate *** as powder

† For one minute, N₂ gas was flowed through each sample solution, respectively.

†† Each solution was heated by use of hot plate heater.

Table 9 Methyl iodide Produced by Irradiation of Gamma Ray

Sample No. †	Solute in water, ppm	Produced CH ₃ I, g	CH ₃ I/I ⁻ , %
1	41ppmCsI, 20ppm(COOH) ₂	3×10^{-8}	1.5×10^{-3}
2	41ppmCsI, 5ppm(COOH) ₂	2.5×10^{-7}	1.3×10^{-2}
3	20ppmCsI, 2000ppmH ₃ BO ₃ , 1ppmAcOH	2.9×10^{-6}	3.0×10^{-1}
4	20ppmCsI, 2000ppmH ₃ BO ₃ , 10ppmAcOH	2.0×10^{-6}	2.0×10^{-1}
5	20ppmCsI, 2000ppmH ₃ BO ₃ , 100ppmAcOH	4.7×10^{-7}	4.8×10^{-2}
6	41ppmCsI, 100ppmFe ³⁺ (*), 20ppm(COOH)	8.2×10^{-7}	4.1×10^{-2}
7	20ppmCsI, 0.48ppmCsOH, 1ppmAcOH	7.7×10^{-7}	7.9×10^{-2}
8	20ppmCsI, 0.48ppmCsOH, 10ppmAcOH	7.7×10^{-7}	7.9×10^{-2}
9	20ppmCsI, 0.48ppmCsOH, 100ppmAcOH	1.65×10^{-6}	1.7×10^{-1}
10	205ppmCsI(**)	1.3×10^{-6}	1.3×10^{-2}
11	205ppmCsI, 100ppm(COOH) (**)	1.6×10^{-6}	1.6×10^{-2}
12	41ppmCsI, 5ppm(COOH)	3.0×10^{-7}	1.5×10^{-2}
13	41ppmCsI, 2000ppmH ₃ BO ₃ , 100ppmAcOH	5.2×10^{-7}	2.6×10^{-2}

* Nitrate used.

** Distilled water not treated by potassium permanganate was used.

Sample 1 ~ 11 were irradiated for one hour, and the 12 and 13 for two hours.

† Sample No. 1 ~ 6 were irradiated at A location, sample No. 7 ~ 13 at B location. In JMTR canal, gamma ray dose rate at A location was evaluated as 6.9×10^5 R/hr, that at B location as 6.6×10^5 R/hr.

Table 10 Decomposition of Methyl Iodide by Irradiation of Gamma Ray from ^{60}Co Source at Takasaki Laboratory (1)

Taken amount into cylinder		Found amount after γ irradiation, mg						
		Species No.	CH_3I , g	H_2O , g	Air, Pa	I^- in trap*	I_2 in trap**	I^- in washing solution***
A	34.3	~0	<133	336 [†]	2.2	36		9.8
B	34.3	~0	1.01×10^5	140 [†]	4.0	3.4		38.4
C	6.86	10.0	<133	156 [†]	<0.1	10.2		1.42
D	6.86	10.0	1.01×10^5	208 [†]	2.0	18.2		0.2

* 0.1N Na_2CO_3 solution used.

*** Water used.

** Carbon tetrachloride used.

† Coexistence with CH_3I was presumable.

Table 11 Decomposition of Methyl Iodide by Irradiation of Gamma Ray from ^{60}Co Source at Takasaki Laboratory (2)

No.	Recovered amount of sample solution after gamma irradiation, g	Found amount after gamma irradiation	
		I_2 , g	I^- , mg
A	475	1.26	17.4
B	460	1.32	13.2
C	475	1.28	6.79
D	495	1.40	9.30

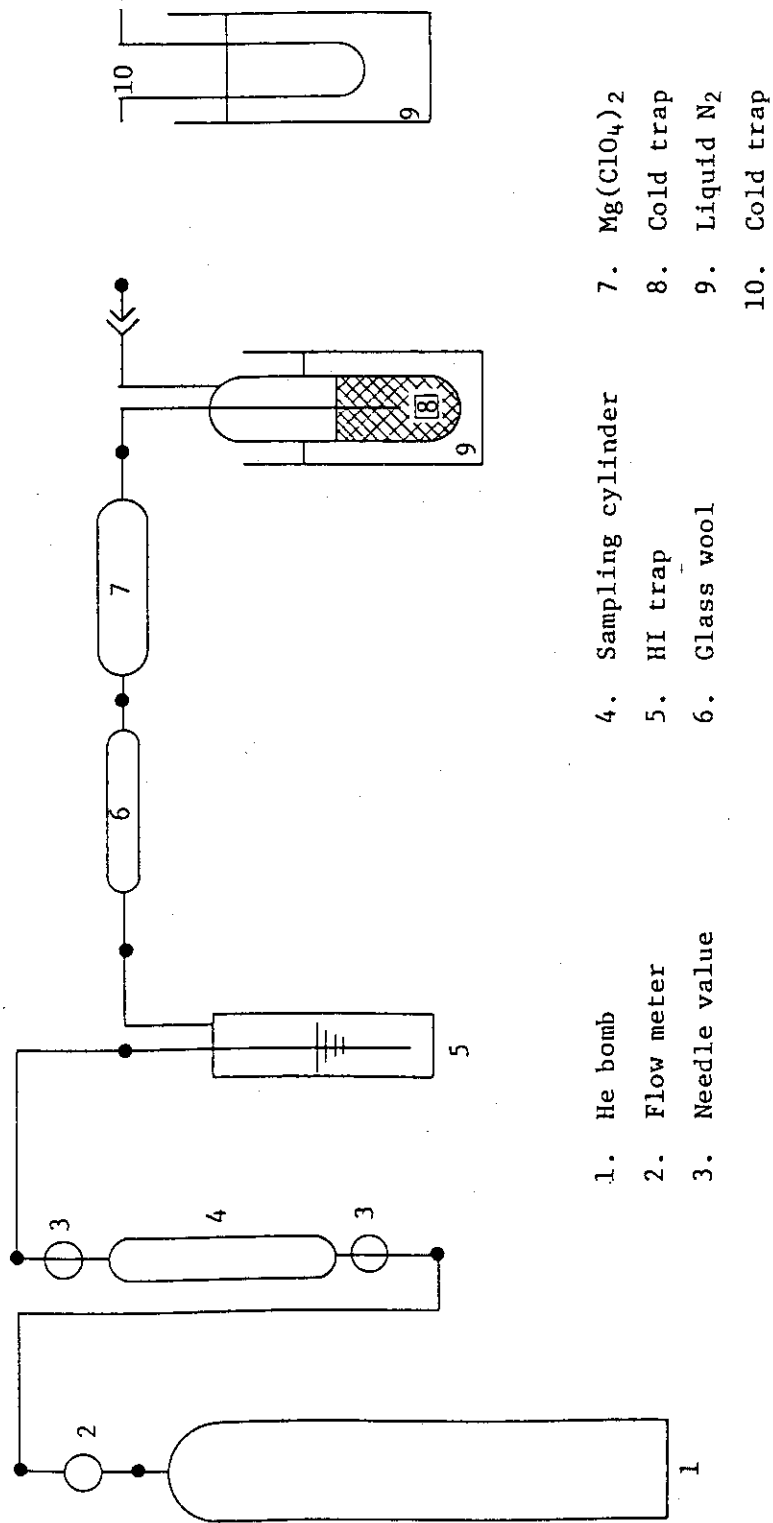


Fig. 1 Simplified flow diagram of apparatus for CH₃I collection

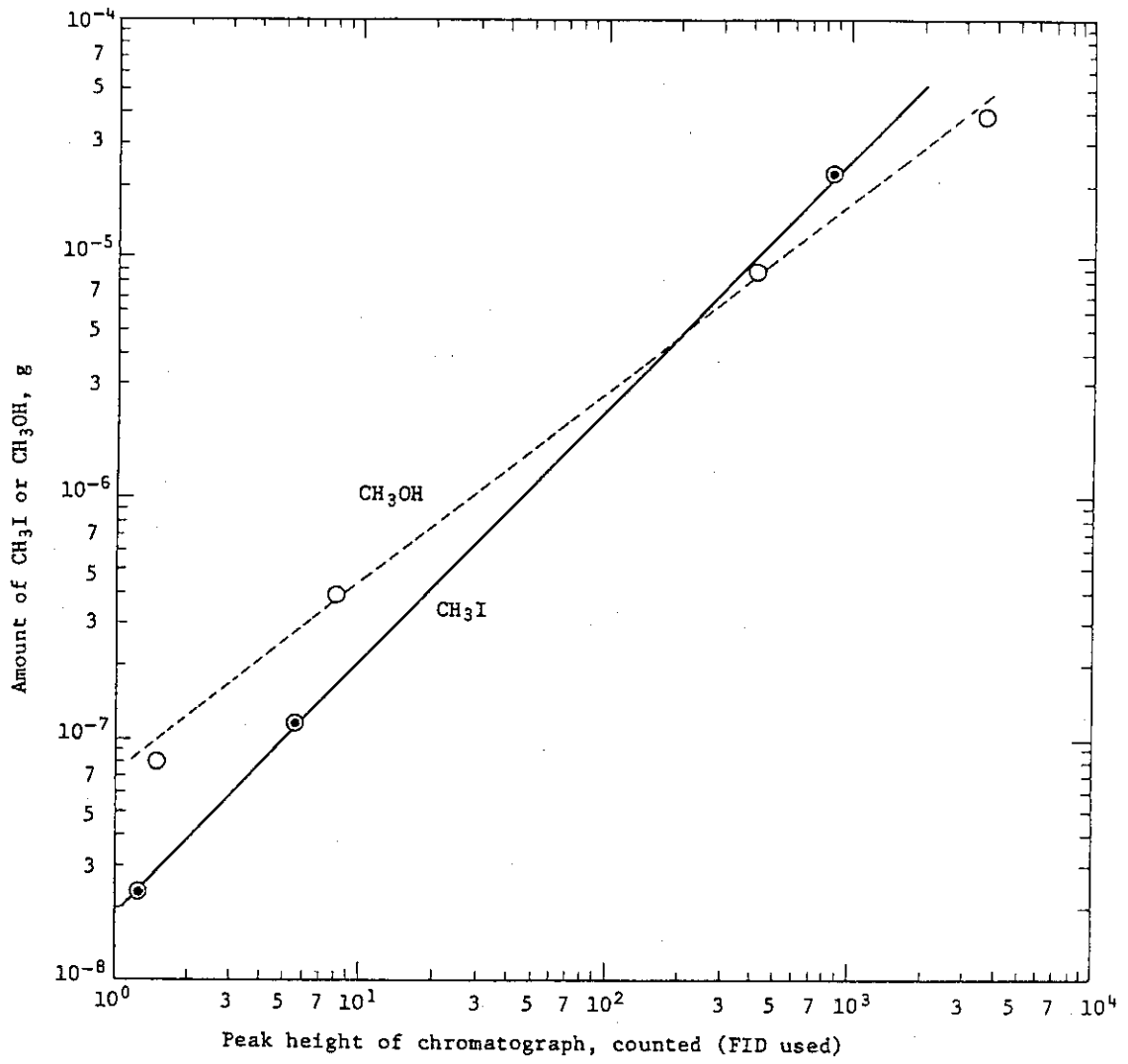


Fig.2 Calibration curve of CH₃I or CH₃OH