

JAERI-M
9753

原子炉照射した UO_2 からの真空昇華法による ^{99}Mo の製造研究

1981年10月

棚瀬 正和・本島 健次*

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.

原子炉照射した UO_2 からの真空昇華法による ^{99}Mo の製造研究

日本原子力研究所アイントープ事業部製造部

棚瀬 正和・本島 健次*

(1981年9月24日受理)

原子炉照射した UO_2 からの真空昇華法による ^{99}Mo の製造技術開発を行った。照射した UO_2 を酸素雰囲気中で 600°C に加熱して粉末状の U_3O_8 に酸化した後、その U_3O_8 を真空下、 1300°C で加熱し、 ^{99}Mo を MoO_3 の形で昇華させ、回収筒に蒸着させた。

まず、基礎研究として UO_2 の照射技術、 ^{99}Mo の昇華の温度依存性や ^{131}I の捕集技術について検討した。次に、実用規模を考慮した製造装置を試作し、 ^{99}Mo の回収を試み、精製操作を含め収率70%以上で高純度の ^{99}Mo 製品を得ることができた。最後に製造装置の遠隔操作に必要な設備の概念設計を行った。

さらに、副産物 ^{132}Te から、 ^{132}I を高収率でミルクングする技術も開発した。

* (株)日立製作所エネルギー研究所, 日立市

A Study on Production of ^{99}Mo from Reactor-Irradiated UO_2 by Vacuum Sublimation

Masakazu TANASE and Kenji MOTOJIMA*

Division of Radioisotope Production, JAERI

(Received September 24, 1981)

A method for producing ^{99}Mo from neutron-irradiated UO_2 by sublimation has been developed. The UO_2 was converted to the pulverized U_3O_8 through heating at 600°C under oxygen atmosphere. Molybdenum-99 was sublimated as MoO_3 at 1300°C under vacuum and deposited on a collector.

Fundamental studies have been made on the irradiation technique of the UO_2 , on the temperature dependence of sublimation of ^{99}Mo , and also on the trapping of ^{131}I . As a next step, a production apparatus was constructed on a practical scale, and ^{99}Mo successfully recovered as a final product with a total yield of above 70%. Finally, the remote-controlled mechanism for handling the apparatus was conceptually designed.

In addition, ^{132}I was milked in a high yield from ^{132}Te of a by-product.

Keywords; ^{99}Mo , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, UO_2 , Vacuum Sublimation, Production, Reactor Irradiation, ^{132}Te , ^{132}I , ^{131}I

* Energy Research Laboratory, Hitachi Ltd., 1168 Moriyama-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken

目 次

1. 序 論	1
2. UO ₂ ターゲットの照射と開封	4
2.1 照 射	4
2.2 開 封	4
2.2.1 アルミニウム被覆管の開封	4
2.2.2 ジルカロイ-2被覆管の開封	5
3. ⁹⁹ Mo の捕集と回収	9
3.1 ⁹⁹ Mo, ¹⁰³ Ru, ¹³² Te の昇華挙動	9
3.2 実用化試験	9
3.2.1 装 置	10
3.2.2 ⁹⁹ Mo の捕集と回収	11
3.2.3 遠隔操作を考慮した装置の概念設計	13
4. ⁹⁹ Mo の精製	22
5. ¹³¹ I の捕集と回収	24
5.1 HI, I ₂ , CH ₃ I の捕集と回収 (基礎研究)	24
5.2 ¹³¹ I の捕集と回収	25
6. 副産物 ¹³² Te の有効利用 — ¹³² I のミルクング	31
7. 結 論	35
謝 辞	35
文 献	37

Contents

1.	Introduction	1
2.	Irradiation and opening of UO_2 target	4
2.1	Irradiation of target	4
2.2	Opening of target	4
2.2.1	Opening of Al cladding tube	4
2.2.2	Opening of Zircaloy-2 cladding tube	5
3.	Trapping and recovery of ^{99}Mo	9
3.1	Sublimation behavior of ^{99}Mo , ^{103}Ru and ^{132}Te	9
3.2	Test for practical use	9
3.2.1	Apparatus	10
3.2.2	Trapping and recovery of ^{99}Mo	11
3.2.3	Conceptual design of remote-controlled apparatus	13
4.	Purification of ^{99}Mo	22
5.	Trapping and recovery of ^{131}I	24
5.1	Trapping and recovery of HI, I_2 and CH_3I (Fundamental study)	24
5.2	Trapping and recovery of ^{131}I	25
6.	Effective use for ^{132}Te of a byproduct — Milking of ^{132}I	31
7.	Conclusion	35
	Acknowledgement	35
	References	37

1. 序 論

^{99m}Tc は、半減期が6.0時間と比較的短かく、かつ低エネルギー γ 線(0.14MeV)しか放出しないため、患者に対する放射線の影響が小さく、さらに多数の医学的・生理学的に重要な物質と結合しやすい特徴もあって、近年シンチグラフ用核種として、日本でも需要が急激に増加し⁽¹⁾(Fig.1),核医学の分野で利用される多くの核種のうち、この ^{99m}Tc はその使用放射量の面でほぼ100%を占めるようになった。

この ^{99m}Tc は ^{99}Mo の崩壊生成物として得られ、供給は半減期の長い ^{99}Mo の形で行われる。 ^{99}Mo は一般に、天然のMoの約25%を占める ^{98}Mo の(n, γ)反応あるいは ^{235}U の(n,f)反応によって製造する。前者の製造法は簡単ではあるが、十分な比放射能(約1Ci/g Mo)をもつ ^{99}Mo を製造するためには、 $10^{14}\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上の熱中性子束での照射を必要とする。それに対し後者は、 $10^{13}\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 程度の熱中性子束での照射でも高比放射能(100Ci/g Mo以上)の ^{99}Mo の大量製造を可能とする。しかし、この場合はUターゲットの化学的、物理的形狀の選択や、同時に生ずる多くの核分裂生成物から ^{99}Mo を分離し、核医学用核種として使用可能な純度にまで精製する必要がある、操作は複雑となる。

本研究では、JRR-2, JRR-3およびJRR-4を交互に用いることにより定常的に ^{99}Mo を供給しうる可能性を考慮し、(n,f)反応を利用し、50Ci/バッチを目指した ^{99}Mo の製造技術開発を行った。

照射したU化合物から ^{99}Mo を製造する方法は既に、いくつか報告されている。Tuckerら⁽²⁾は、ターゲット物質として、濃縮UとAlの合金を使用してアルミナカラムクロマトグラフィーで ^{99}Mo を分離した。この方法の詳細はBNLのManual of Isotope Production Process in Use⁽³⁾に述べられている。オーストラリアでは⁽⁴⁾ターゲットとして天然ウランの UO_2 焼結ペレットを使って、Tuckerらと同様の分離法を採用している。Lewis⁽⁵⁾は、濃縮UとAl合金を使用し、アルカリ溶液に溶解する方法で ^{99}Mo を分離した。Uと不溶性核分裂生成物を分別し、ビス-2-エチルヘキシルリン酸で ^{99}Mo を抽出・分離した。しかし、これらの方法は、揮発性の核分裂生成物、特にオフガスと共に放出されるヨウ素や腐食性の酸やアルカリ溶液の使用によるミストまた多量の放射性液体廃棄物の扱いなど、安全性や操作を考慮した場合、問題となる点が多い。一方、Arino⁽⁶⁾は高濃縮の金属Uをターゲットに用い、溶解ならびに分離にできるだけ少量の試薬を用いることにより放射性廃棄物の量を少なくして ^{99}Mo の製造を実用化し、Union Carbide社より供給しているが、製造の詳細は明らかではない。またこの方法では、高濃縮金属Uを使用しなければならず、わが国でこれを行うことは困難である。

本報告では、発電炉で実際に使用されていて入手が容易であり、また加工、照射などについての検討がなされている微濃縮Uよりなる UO_2 をターゲットとして選択し、 MoO_3 の昇華性を利用した ^{99}Mo の分離・製造法について述べる。この方法は、(1)高レベル液体廃棄物を生じない、(2)操作が簡単である、(3)そのため装置がコンパクトになる、(4)オフガスの処理が容易であ

るなどの特徴をもつ。

UO₂ ペレットを照射し、開封後UO₂をO₂ 雰囲気中で約600℃に加熱し、粉末状のU₃O₈に酸化すると同時に生成した⁹⁹Moを⁹⁹MoO₃にかえる。U₃O₈を真空下約1300℃で加熱し、⁹⁹MoO₃を昇華させ、Uならびに大部分の核分裂生成物から分離、回収する。得られた⁹⁹Moには¹⁰³Ru, ¹³²Teが含まれているのでこれらを分離し、精製するが、この際の放射能ははじめの約1/10となり、精製操作は極めて容易となる。

まず、UO₂ ペレットの照射と開封については、このペレットの被覆管としてアルミニウム管を取り上げ、適用の妥当性を検討したのち、開封および被覆材の処理法の研究を行った。また、ジルカロイ-2合金よりなる被覆管の開封法について新たな方法を提案した。

照射したUO₂をU₃O₈へ酸化した後、真空下加熱で放出される核種の挙動を調べた後、実用化試験として装置の製作およびこの装置によるUO₂ 150gを使用した⁹⁹Mo回収実験を行った。また、これらの操作は高放射線量下の作業となり遮蔽体を介して行い必要がある。そのため、不可欠である遠隔操作を考慮した製造装置の概念設計を行った。

昇華により得られた⁹⁹Mo粗製品の精製は、α-ベンゾインオキシムにより選択的に沈殿、分離したのち、熱分解する方法で行った。

一方、⁹⁹Mo製造操作を行う際、放射線管理上問題となる¹³¹Iの捕集法の検討も行った。

また、⁹⁹Mo粗製品中に多量に含まれる¹³²Teの有効利用をはかるため、¹³²Teの回収および¹³²Iのミルキングの新しい方法を提案した。

なお、本報告は表題に関係する著者らの一連の研究結果^{(7)~(13)}に、実際的な製造操作法や、製造装置の遠隔操作を考慮した設備の概念設計などを加えて全体をまとめ直したものであるが、文献(7)については、立川円造博士の特別の配慮を得て、この報告に付け加えさせていただいた。

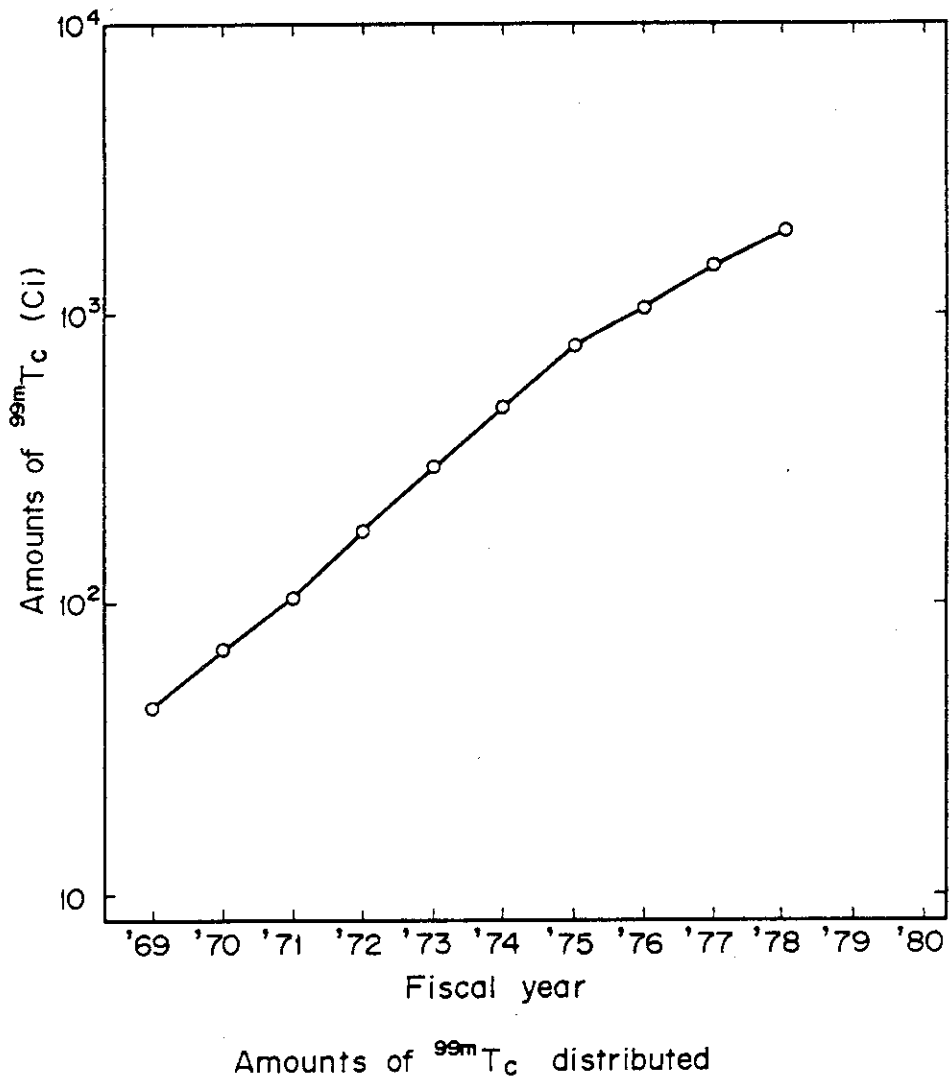


Fig. 1 Amounts of ^{99m}TC Distributed from Japan Radioisotope Association in Each Fiscal Year

2. UO_2 ターゲットの照射と開封

大量の UO_2 ペレットを照射する際の被覆管として、一般にステンレス鋼またはジルカロイが使用されている。これらの材料は照射時の誘導放射能が少なく、機械的強度が高いなど種々の特徴がある反面、高価で加工性に乏しいといった欠点がある。これらの欠点を補うため、材料として Al を選び、 UO_2 の被覆管として使用可能かどうかを検討した。照射後、被覆管を NaOH 水溶液で溶解するためその溶液の濃度の影響と生ずる廃液の簡単な固化法についても検討した。

この開封（被覆管除去）法は、 UO_2 が照射中にスウェーリングを起しても影響を受けず、放射線管理上問題となる放射性ヨウ素もそのままアルカリ溶液に捕集されるという長所をもつ。また、そのアルカリ溶液はシリカゲルを加えることにより安定なケイアルミン酸ナトリウムの形で固化し、安全に処理することができる。

この章では、主にアルミニウム被覆管について検討したが、一般に使用されているジルカロイ-2 被覆管を用いる場合も考慮し、その溶解による開封法という新しい方法を考案した。

2.1 照 射

アルミニウム被覆管を使用することの妥当性を、照射中の温度分布を調べることにより検討した。

被覆管材料として、原子炉照射用の A-5052（純度 95% 以上）に相当する Al を選んだ。被覆管の安全性を評価するため、Fig.2 に示すような照射カプセルを考案し、次のような条件で照射した際のカプセルの温度分布を求めた。90 g の UO_2 ペレット（6% 濃縮 ^{235}U 、理論密度 95%）を熱中性子束 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ で照射（45 日間）し、そのカプセルは重水（バルク温度 40°C）の自然対流で冷却する。核分裂数（Fission Number）は THERMOS コード⁽¹⁴⁾ で計算した。Fig.3 に示すように、 Al 被覆管の温度は内壁で最高 7.4°C にしかならず、全く問題はない。また、照射中のガス圧やカプセル強度についても安全上問題はなかった。

これらの結果から、Fig.2 に示すような照射カプセルは熱中性子束 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ での照射に耐えることが確認できた。しかし、後述するように、実際には ^{235}U の濃縮度はこれより小さいため、照射中の Al 被覆管はより安全となる。この場合、 ^{99}Mo の生成量は減少するため、同量の ^{99}Mo を得るためには同時に数本のカプセル（Fig.2）で照射するか、より大きなカプセルで照射しなければならない。

2.2 開 封

2.2.1 アルミニウム被覆管の開封

アルミニウム被覆管の溶解に使用する NaOH 溶液の最適濃度を求めた。直径 3.2 mm，肉

厚 2.0 mm, 長さ約 5 cm, 重量約 25 g のアルミニウム被覆管を, Al の 1.2 倍当量の種々の濃度の NaOH 溶液に浸し, 濃度と溶解時間との関係で調べた。その結果, 3 M NaOH 溶液の使用が最良と判断され, 溶解時間は 1.2 時間であった。しかし, Al の溶解は始め外側からのみ進行するので, 実際のカプセルでは約 3.5 時間を要する。ただし, カプセルの上蓋まで完全に溶解する必要はなく, これは別に取り去れば良い。UO₂ ペレットを水で洗滌し乾燥した後, 以下に述べる反応容器に入れ ⁹⁹Mo の分離操作を行った。

被覆管を溶解した沈殿を含むアルカリ溶液は固化することが望ましい。その手段として, ゼオライト合成法の一つである SiO₂ を加えたケイアルミン酸ナトリウムへの変換を試みた。ゼオライトには数種の異なった Si/Al 比のものが存在し, 水に対する低い溶解性を利用して, 放射性廃棄物に含まれる ¹³⁷Cs や ⁹⁰Sr の固化にも使われている。^(15~17)

ここでは, 約 1.5 g のアルミニウム被覆管を 3 M NaOH 溶液 22 ml に溶解し, その溶液を攪拌しながら乾燥したシリカゲル粉末 (100~200 メッシュ) 3.5~16.3 g (Al に対し, 1~5 当量, 5 試料) を徐々に添加した。シリカゲル粉末, 3.5~16.3 g の範囲ではどの場合でも固化体が得られた。これらを 100°C で乾燥した試料の X 線回折の結果からはゼオライトの確認はできなかった。しかし Si/Al 比 1.0 で 3 時間, 800°C で処理したものについては Kanno らが得た NaAlSiO₄ の X 線回折図⁽¹⁵⁾と同じ回折図を得, 結晶性の NaAlSiO₄ の生成を確認した。

実際の場合には, アルミニウム被覆管溶解液中に Al 中の不純物に起因する放射性核種や, 微量の核分裂生成物が含まれるので上記の方法で固化した廃棄物を容器に入れ, 密封して貯蔵する。ケイアルミン酸化合物は多くの元素を保持する性質があり, 本固化法はこのことを考慮して考案したものであるが, Al 中の不純物より生成した比較的長寿命の放射性核種の水への溶出に関し, 検討した。

アルミニウム被覆管の小片 (3~20 mg) を JRR-2 (熱中性子束 $7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) もしくは JRR-3 (熱中性子束 $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) で 10~24 時間照射した後, 1~2 か月間冷却した。Al 中に生成した主な放射性核種 (半減期 1 か月以上のもの) は ⁴⁶Sc, ⁵⁹Fe, ⁶⁰Co, ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb, ¹⁰³Ru, ¹²⁴Sb, ¹⁷⁵Hf および ¹⁸¹Hf であった (Fig. 4(a))。アルミニウム被覆管を 3 M NaOH 溶液で溶解したのち, Si/Al が 1 になるように 100~200 メッシュのシリカゲル粉末を加えて固化した。Al-Si 固化体の一部 (約 2 g) をとり, 乳鉢で細かく砕き, 15 ml の水を加えて 3 時間放置した。その上澄液 2 ml 中の放射能を Ge(Li) 検出器で測定し, 溶出した放射性核種を同定した。その結果, 上述した核種のうち ¹²⁴Sb のみが検出された (Fig. 4(b))。実際に UO₂ ペレットを照射した場合には, これらの核種に加えて核分裂生成物が混入してくるが, 照射した Al 中に生ずる核種と同じものや化学的性質が似たものもあり, かなりの核分裂生成物がよく固定されると思われる。しかし, これについては今後詳細に検討すべきである。

2.2.2 ジルカロイ-2 被覆管の開封

中性子照射した UO₂ の被覆を取り除き ⁹⁹Mo 昇華用反応容器に安全に移すことは必ずしも容易ではない。そのため, 照射した UO₂ を被覆の付いたまま ⁹⁹Mo 真空昇華用反応容器に入れ,

容器内で開封できれば製造操作が短縮できる。反応容器内での被覆管の開封の可能性を検討するため、ジルカロイ-2被覆管を使い、金属と接触させ加熱する溶断法を試みた。

燃料被覆材として開発されたジルカロイ-2（組成⁽¹⁸⁾：Sn 1.25~1.65w/o, Fe 0.07~0.17w/o, Cr 0.06~0.14w/o, Ni 0.03~0.07w/o, Zr 98.2%）の主成分はZrであり、融点は約1850℃である。しかし、Zrと54w/oCu, 17w/oNiあるいは16w/oFeとの合金は、それぞれ885, 961および934℃と低い融点をもっている⁽¹⁹⁾したがって、ジルカロイ-2管で被覆した照射 UO_2 を取り出す時、ジルカロイ-2管の一部にCu, Ni, Feを巻き付けて真空あるいは不活性ガス中で加熱すれば、約1000℃での融解による溶断が期待される。

著者らは、その予備的な知見を得るため、ジルカロイ-2管にCu, Ni, Feの線または板を密着させて加熱して容易に管を溶断できるかどうかを確かめ、さらに生じた低融点合金が⁹⁹Moの昇華の妨害になるかどうかを調べた。

燃料被覆管のジルカロイ-2管（外径12.0mm, 肉厚1.0mm）を用い、①1.0mm径の銅線を2重に、②0.5mm径のNi線を2重に、③0.3mm径の鉄線を3重に巻き付けた試料を3個用意した。これらの試料をそれぞれ高周波加熱炉のコイルの中心に配置して真空中で加熱し、溶断の有無とその時の温度を調べた。いずれの場合も、通電加熱開始後、約1分でジルカロイ-2管は外力によらず、自重（5~8g）によって完全に溶断された。溶断後の様子をphoto. 1に示す。溶断後の温度を光高温計で測定した結果、Cu約900℃, Ni約950℃, Fe約950℃であった。これらはジルカロイ-2が純粋にZrでないこと、光高温計の読取り誤差（約10℃）など実験条件によって値に幅があるが、ZrとCu, Ni, Feとの2成分合金の共融点885, 961, 934℃⁽¹⁹⁾とほぼ一致した。この結果から、最も低温で溶断されたCuの場合について実際の⁹⁹Moの真空昇華法による製造操作を考慮し、ジルカロイ-2管との接触面積の大きい銅板と、抵抗炉（デグサ高温加熱炉）によって試み、約900℃での溶断を確認した。

照射した UO_2 を使用する時は、溶断後⁹⁹Moの真空昇華分離を行うため、この合金によって⁹⁹Moの昇華が抑制されるかどうかを調べる必要がある。そのため、ジルカロイ-2に対しCu 50w/o, Ni 17w/oが含まれる2種類の合金をアーク炉によりAr雰囲気中で作成した。この合金をヤスリで削り、生じた切くずをおのおの70, 15mg用い、 UO_2 （1~3mg, ²³⁵U 2.3w/o濃縮）をJRR-4（熱中性子束, $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ）で5時間照射し、3~4日冷却した。実験は4mm内径の石英管の底部に中性子照射した UO_2 を置き、その上に切くずをのせて UO_2 の酸化とそれに続く真空中1200℃での⁹⁹Moの昇華を試みた。その結果、両者とも⁹⁹Moは一部分しか切くずを通して昇華しなかった。この原因は、Cu合金については切くずが溶融して U_3O_8 を覆ったためと考える。Ni合金の場合は、 UO_2 の酸化と同時に合金の酸化物が生成し、この酸化物が⁹⁹Mo O_3 と反応して昇華を抑えるためと考えられる。しかし、実際の場合、低融点合金はジルカロイ-2管溶断部分に局在する。そのため、⁹⁹Moが直接、合金と接触する可能性は小さいため、合金により昇華が抑制される⁹⁹Moの量は小さいと考える。また、この低融点合金は真空中、1200~1300℃に加熱すると一部が蒸発するという現象も見られた。

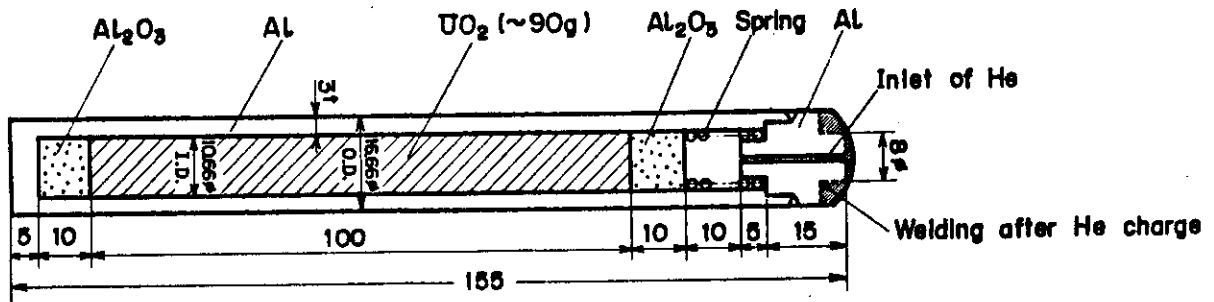


Fig. 2 Design of Al Capsule

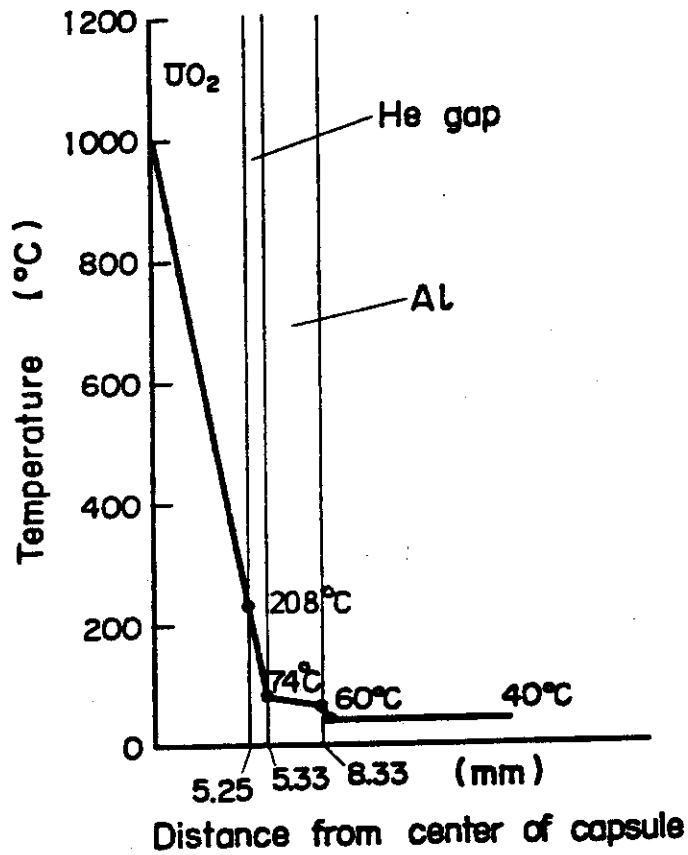


Fig. 3 Temperature Distribution of Al Capsule during Irradiation

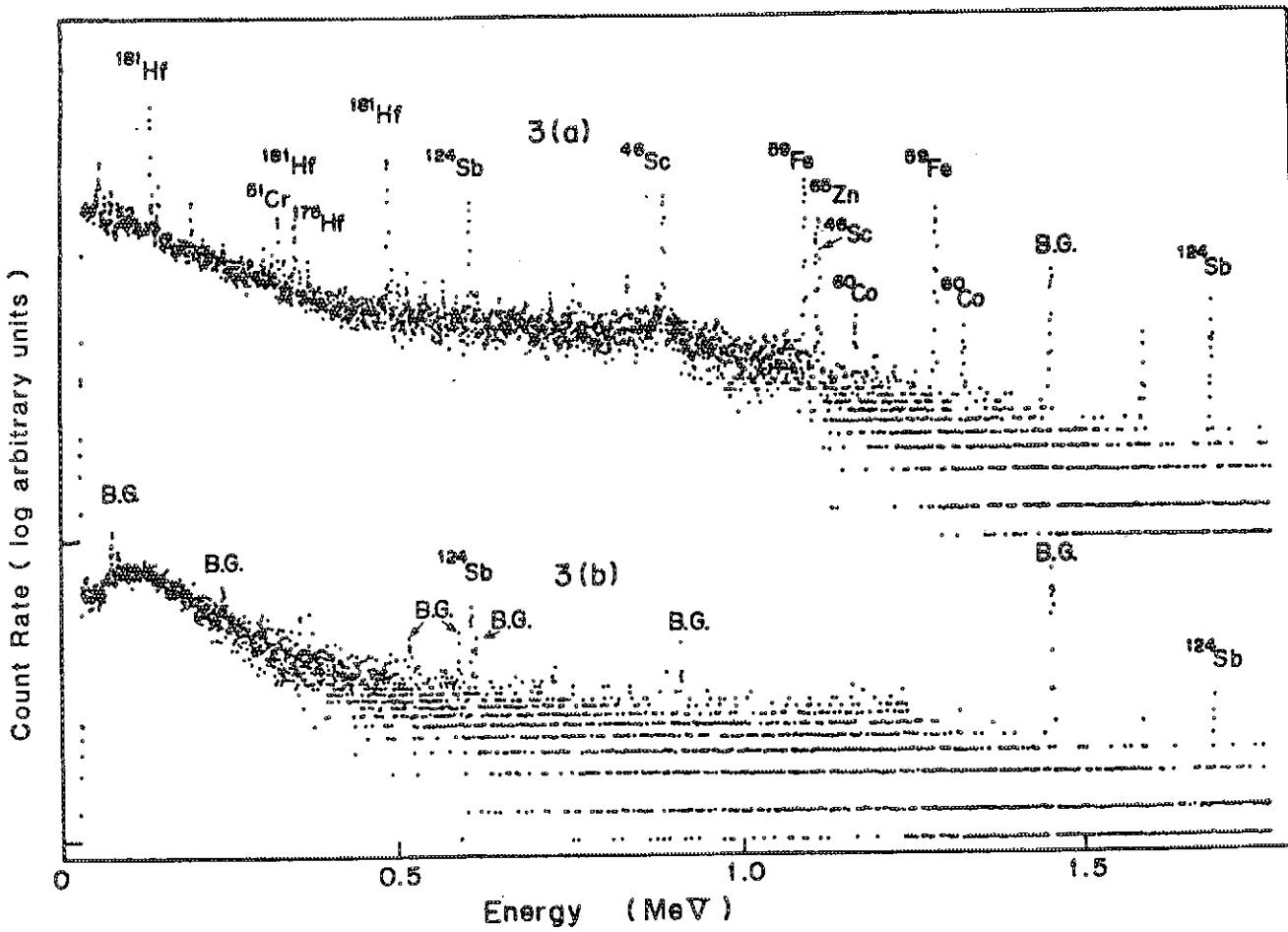


Fig. 4 Gamma-ray Spectra of Irradiated Al Tube (a) and Eluate (b)



Photo. 1 Zircaloy-2 Cladding Tubes Cut by Fusion

3. ^{99}Mo の捕集と回収

3.1 ^{99}Mo , ^{103}Ru , ^{132}Te の昇華挙動

中性子照射した UO_2 を U_3O_8 へ酸化後、真空中で加熱することにより昇華してくる ^{99}Mo をはじめとする核分裂生成物の昇華挙動を加熱温度との関係で調べた。

約 25 mg の UO_2 (天然 U) ペレットを石英細管に入れ、JRR-2 (熱中性子束, $\phi = 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) または JRR-3 ($\phi = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) で 10 ~ 20 分間照射し、1 ~ 3 日間冷却した。照射した UO_2 は直径 3 mm, 長さ 50 cm の石英管の先端部に入れ、他端は排気ならびに O_2 導入系につなぎ、管状電気炉内の直径 20 mm, 長さ 60 cm の石英製保護管にそり入し、試料部を加熱した。管内を排気したのち試料を 600 °C に加熱し O_2 を入れ、 UO_2 を U_3O_8 にした。管内を排気し、真空 ($10^{-2} \text{ mmHg} \sim 10^{-3} \text{ mmHg}$) にしたのち、800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C にそれぞれ 30 分間保ち、 U_3O_8 から昇華してくる ^{99}Mo , ^{103}Ru , ^{132}Te を観察した。なお、 ^{133}Xe のようなオフガスは液体窒素で冷却した活性炭カラムで捕集した。昇華した各核種の割合は電気炉出口部に捕集した放射能と U_3O_8 中に残存したものを Ge(Li) 検出器で測定することによって求めた。ここで、 γ 線スペクトロメトリーで使用した光電ピークは ^{132}Te に対しては 0.230 MeV, ^{103}Ru は 0.498 MeV, ^{99}Mo は 0.740 MeV である。しかし、 ^{132}Te の 0.230 MeV のピークは昇華しない ^{239}Np の 0.228 MeV と重なるので ^{132}Te の昇華割合は 1200 ~ 1250 °C で放出した ^{132}Te を 100% として求めた。

その結果は、Fig. 5 に示すように ^{99}Mo , ^{103}Ru , ^{132}Te のほとんどすべてが 1200 °C の加熱により昇華してくる。 U_3O_8 から昇華される各核種の化学形は MoO_3 , RuO_2 , TeO_2 と考えられるが、各核種の昇華にはおのおのの平衡蒸気圧^(20,21)から考えられる温度よりかなり高い温度を必要とした。Shiryaeva⁽²²⁾ は U_3O_8 中の ^{99}Mo は急速に U_3O_8 表面まで拡散するがその昇華はゆるやかであると報告している。このゆるやかな昇華は、 UMo_2O_8 の生成⁽²³⁾ に帰因すると言われている。 Mo の U_3O_8 からの放出挙動を研究するため、 MoO_3 0.01 w/o を含む UO_2 ペレットおよび硝酸ウラニルとモリブデン酸アンモニウム溶液 (1:1) を混合し合成した UO_2MoO_4 を使用して、 Mo の加熱による昇華を調べた。その結果、前者では Mo は約 1100 °C で定量的に昇華し、後者では 700 ~ 800 °C の加熱で Mo の少量が 1050 °C では 99% 以上が放出された。このように、 UO_2 に Mo 化合物を添加することにより ^{99}Mo の昇華はいちじるしく促進されることがわかった。

3.2 実用化試験

約 50 Ci の ^{99}Mo を得るためには、150 g の UO_2 (^{235}U 2.3% 濃縮) を $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の熱中性子束中で 4 日間照射し、2 日間冷却後、2 日間の操作で ^{99}Mo の回収率を約 70

％としなければならない。照射した UO_2 を $0.5 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 圧の O_2 中で約 600°C に加熱し、 U_3O_8 に変換する。この U_3O_8 を真空下 1200°C 以上に加熱し、 MoO_3 として昇華する。捕集筒上に蒸着した ^{99}Mo をアルカリ溶液で溶解する。また、 ^{131}I は還元銅で捕集する（ ^{131}I の捕集については5章で述べる）。

ここでは、実用化試験として上記操作を行うための装置の試作を数回にわたって行い、得られた装置の性能やその装置による ^{99}Mo の昇華と回収を試み、また遠隔操作を考慮した装置の概念設計も行った。

3.2.1 装 置

まず、個々の部分に分けて説明する。

(a) 反応容器

UO_2 ペレットを入れ、真空下 1300°C に耐えるものを考えた。材料としてアルミナ焼結体も考慮したが、熱衝撃に弱いという点で選択せず、高温に耐え、熱衝撃に強い熔融石英を採用した。反応容器上部には、Fig.6に示すようなメタルフランジ（ここでは真ちゅう）を照射損傷の少ないエポキシ系樹脂⁽²⁴⁾で接着した。操作中、ステンレス鋼の基板に直接接触するOリング（ネオプレン）をフランジの上端にうめ込んだ。フランジのテーパ状の外表面にはコロイド状グラファイト（コロファイト、日本グラファイト工業製）を塗布し、容器保持具への熱伝導を高めると共に保持具へ焼付くのを防いだ。なお操作後、高放射性廃棄物を含む反応容器は、ふたで密閉することにより廃棄処理を容易にできるように考慮した。

(b) ^{99}Mo 捕集筒

中性子照射した UO_2 の酸化後、真空下での加熱で昇華してくる $^{99}\text{MoO}_3$ は回収筒表面に集めたのち、 NH_4OH 溶液もしくは NaOH 溶液を用いて溶解する。捕集筒の温度は $400\sim 700^\circ\text{C}$ に保ち、 $^{99}\text{MoO}_3$ が再昇華せず、また放射性ヨウ素が蒸着しないようにした。そのため、捕集筒は内側から空気により冷却できる構造とし、2枚の白金板（直径 40 mm 、厚さ 0.2 mm ）を反応容器底部からの放射熱遮蔽として捕集筒の下に取り付けた。捕集筒の空気による冷却は $40 \ell \cdot \text{min}^{-1}$ 程度の送風で充分であり、小型の空気圧縮機を用いた。捕集筒先端および熱遮蔽板にステンレス鋼の使用を試みたが、この場合、ステンレス鋼表面に生成する酸化物に $^{99}\text{MoO}_3$ が蒸着され、溶解が困難となり、白金板を使用することにした。

(c) 水冷装置

反応容器上に装着した金属フランジはエポキシ系樹脂の接着剤の熱劣化を防ぐため常に 100°C 以下に保つようしなければならない。そのため、反応容器保持具は溶接した銅管（内径 4 mm ）に $200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ の水を流して冷却するようにした。また、基板も同様に水で冷却した。冷却水は小さなポンプを用い、吸引する形式で循環させ、万一配管にもれを生じて水がもれないような構造にした。なお、循環水はリザーバーから水道水で冷やした熱交換器、保持具の銅管コイル、基板、ポンプを経て再びリザーバーにもどる。

(d) 電気炉

1600°C まで昇温可能な円筒形の SiC 加熱管（二重ラセン型、外径 79 mm 、内径 64 mm 、長さ 240 mm 、シリコニット高熱工業製）を使用した。

(e) 放射性ヨウ素と放射性キセノンの捕集

後で述べるように、放射性ヨウ素は Cu または Ag 金属によって捕集することができる。ここでは、ラセン状の Ag 線を反応容器出口に取付け、ヨウ素を捕集した。放射性キセノンはドライアイス-アセトンで冷却したモレキュラーシープ (5 A) で捕集した。捕集後、放射性キセノンはモレキュラーシープを加熱し、冷却したモレキュラーシープ充填の貯蔵容器へ移し、保管するようにした。

(f) 圧力制御

UO₂ 酸化時の O₂ は自動圧力調節器を通して反応容器に供給する。真空計は反応容器の内圧測定用に使用し、真空ポンプは約 3×10^{-3} mmHg まで排気可能なものを用いた。完成した装置図を Fig.7 に示す。

3.2.2 ⁹⁹Mo の捕集と回収

前節で述べた装置と UO₂ 約 150 を使用して、⁹⁹Mo 捕集法の検討をした。まず、装置の性能を調べるため温度試験を実施したのち、UO₂ の酸化ならびに ⁹⁹Mo の捕集試験を試み、最後に操作可能なマニュアルを示した。

(a) 温度試験

約 150 g の UO₂ ペレット (直径 9 mm, 高さ 5 mm, 3.35 g × 44 コ) を使って、予備実験の結果、最適と考えられる加熱条件で昇温し、装置の各部分の温度変化を時間の関数として調べた。Fig.8 にその結果を示す。電気炉内部温度が 1280 °C に達した時、反応容器 1200 °C, ⁹⁹Mo 捕集筒 420 °C, フランジ 50 °C, 冷却空気出口 120 °C, 放射性ヨウ素トラップ外壁 280 °C となった。この結果、U₃O₈ からの ⁹⁹Mo の昇華、¹³¹I を含まない ⁹⁹Mo の捕集筒への蒸着は可能で、反応容器の接着に用いたエポキシ系樹脂あるいはネオプレンゴム製の Oリングは劣化しないことがわかった。熔融石英容器もこの条件で安定であるが、1300 °C で 3 時間保ったときは、わずかに内側への変形がみられる。しかし、その変形は操作上、全く問題にならない。

(b) ⁹⁹Mo の捕集と回収試験

約 150 g の UO₂ ペレットを使用して、⁹⁹Mo の捕集と回収試験を実施した。3.1 節で、Mo 担体の添加は昇華を容易にするという事実を述べたが、ここでも、まずこの Mo 担体量の ⁹⁹Mo 回収率に及ぼす影響を調べた。次に中性子照射した UO₂ ペレットを使用して、⁹⁹Mo の捕集と回収試験を行った。

Mo 担体量の影響を調べる実験では、約 150 g の UO₂ ペレットを反応容器に入れ、この上に比放射能約 1 ~ 2 Ci/gMo の ⁹⁹Mo 溶液の一定量 (2 ~ 5 μCi ⁹⁹Mo) と Mo として 0, 50, 100 あるいは 250 mg の (NH₄)₂MoO₄ 溶液をできるだけ均一になるように添加し、乾燥したのち、⁹⁹Mo の昇華操作を行った。その結果、⁹⁹Mo の回収率は各担体に対応し、35 ~ 40, 60 ~ 65, 80 ~ 90, 約 90% と担体量に依存した値を示した。このように ⁹⁹Mo の回収率を上げるためにはこの程度の Mo 担体の添加が望ましいが、一方 ⁹⁹Mo 製品の比放射能も低下させ、実用規模で 250 mg の Mo 担体を加えると比放射能は約 200 Ci/g·Mo となるが所期の目的である 100 Ci/g·Mo 以上の製品は確保できる。また、Mo 担体の添加は U₃O₈

からの⁹⁹Moの昇華割合を上昇させると共に、捕集筒からの⁹⁹Moの溶解に際し有効であると考えられる。しかし、多量のMo担体を使用すると操作中に捕集筒表面からのMoO₃が剝離することがあり、約100mgのMo担体を使用するのが最も望ましい。また、別の実験でUO₂ペレットに直接Mo溶液を添加し、乾燥しても同様の回収率が得られた。

次に、これらの結果から、100mgのMo担体をあらかじめ反応容器の底部に入れたのち、中性子照射したUO₂ペレットおよび粉末を加えて⁹⁹Mo回収試験を実施した。

まず、180gのUO₂粉末(天然U; Mo含量<1ppm)を²⁵²Cf(250μCi, 熱中性子束約 $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)中性子源を使って、通常の製造に適用される3~4日間の照射、2~3日間の冷却をし、⁹⁹Moの真空昇華法による回収を行った。中性子照射したUO₂の⁹⁹Moの生成量は、照射したUO₂をよく混和したのち、その一部をとり以下に述べる方法^(25,26)で求め、これを基準に回収率を求めた。中性子照射したUO₂の15gずつを2試料とり、それぞれ2.5mlのHNO₃を添加したのち、20mlのH₂SO₄で加温して溶解後、担体として100μgのMoを含む(NH₄)₂MoO₄溶液を加えた。溶液は約200mlに希釈し、25mlの5%オキシン-6MH₂SO₄溶液を添加し、はじめ6M、ついで1MNaOH溶液を加えて溶液のpHを1.0~1.2に調整した。溶液は1ℓの分液漏斗に移し入れ、約10mlのCHCl₃を加え、約5分間ふりまぜてMoを抽出した。この抽出を3回くり返したのち、CHCl₃溶液はビーカーに合せ入れ、加温して10ml以下まで濃縮したのち、計測用棒ビンに移し入れ、容積を10mlとした。残りの約150gの中性子照射UO₂粉末を用い、⁹⁹Moの昇華による分離操作を行い、NH₄OH水を用いて⁹⁹Moを回収し、溶液を100mlとした。この10mlを分取し、上記CHCl₃溶液の181keVの⁹⁹Moの光電ピークをGe(Li)検出器で測定し、その面積を比較して回収率を求めた。

その結果、昇華温度1280℃、3時間の操作で⁹⁹Moを80%以上回収しうる事が明らかとなった。本法で得られた⁹⁹Mo溶液のγ線スペクトルをFig.9に示すが、不純物として¹³²Te(¹³²I)、¹⁰³Ruが検出された。この精製については後述する。また、放射線管理上重要な核種である¹³¹Iは反応容器出口においたAg線上に^{99m}Tcといっしょに大半が捕集された。

さらに、UO₂ペレット約150gを用い、同様の回収試験を行い、ほぼ同じ結果を得ることができた。

しかし、実際に⁹⁹Moを約50Ci得るためには、照射量を増加したUO₂ペレットでの製造試験を実施する必要があるが、⁹⁹Moや¹³²Teなどの核種の挙動には大きな変化はないと考えている。

(c) ⁹⁹Mo昇華分離マニュアル

以上の結果から、製造マニュアルは次のようになる(Fig.6, 7参照)。

- (1) 100mgのMoを含む(NH₄)₂MoO₄溶液少量を反応容器の底部に入れ加温して乾燥する(このMoは担体として働く)。
- (2) 約150gの照射したUO₂ペレットを反応容器に入れる。
- (3) 反応容器を保持具により装置に装着する。
- (4) バルブV₁を閉じ、V₂、V₃を開いて系内を排気する。
- (5) 電気炉を持ち上げ、所定位置にセットし、空気と水による冷却装置を作動させ、キセ

ノン捕集トラップをドライアイス-アセトン混合液で冷却する。

- (6) 反応容器を約600℃で加熱する。
- (7) バルブ V_2 , V_3 を閉じ, V_1 を開け, $0.5 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ の O_2 ガスを圧力調節器を通して反応容器に供給する(UO_2 ペレットを粉末状 U_3O_8 へ酸化する。酸化反応が終了すれば, V_1 を閉じて反応器系内の酸素圧力が降下しないことから容易に判断しうる。この酸化所要時間は約90分であった)。
- (8) 系内を再び排気する。
- (9) 反応容器を1280℃まで加熱し, この温度で3時間保つ。
- (10) 電気炉を下げ, 反応容器を自然冷却する。
- (11) リークバルブより空気を反応容器に導き入れ, 装置から反応容器をはずす。
- (12) 多量の放射性廃棄物を含む反応容器は蓋をして廃棄する。
- (13) 捕集筒上に蒸着した ^{99}Mo は1M NH_4OH もしくは1M NaOH , 60mlに溶解する。

3.2.3 遠隔操作を考慮した装置の概念設計

前節での ^{99}Mo 回収試験は, 低中性子束下での照射で行ったので, 生成放射性核種は少なく, 放射線に関する遮蔽も, 特別には必要としなかった。しかし, 多量の ^{99}Mo を製造するためには $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 程度の熱中性子束下で照射することになり, 約1000Ciの核分裂生成物を生じ, その γ 線遮蔽のため厚さ約30cmの鉛壁が必要となり, 作業もその壁を介して行わねばならない。このため, 操作の遠隔化は不可欠で, ここではそれに必要な設備の概念設計を行い, ^{99}Mo 真空昇華法のシステムの確立をめざした。

まず, 考えられる装置の各部分の駆動操作を中心にした工程を順に述べる。以下の説明を容易にするため操作に重点をおいた装置の概略をFig.10に示す。

- (1) 照射した UO_2 を入れた蓋付きの反応管をキャスク内に運ぶ(A)。
- (2) キャスク内より反応管の蓋をつかんで持ち上げる(A→B)。
- (3) 蓋をとり, 反応管を水冷却コイルのついたアームで ^{99}Mo 捕集筒部に取りつける(D→C→B→E→F)。
- (4) 電気炉を持ち上げる(G→F, 排気, 加熱, 酸素導入, UO_2 酸化, 排気, 加熱, 放冷など前節で述べた ^{99}Mo 分離操作を行う)。
- (5) 電気炉を下げる(F→G)。
- (6) 反応管を ^{99}Mo 捕集筒部からはずし, B位置でまたせておいた蓋をする(F→E→B→C→D)。
- (7) 反応管をキャスクに収める(B→A, 反応管はそのまま廃棄)。
- (8) 一方, 捕集筒部に蒸着した ^{99}Mo を回収するため, 溶解槽を捕集筒部にセットする(H→E→F)。
- (9) 溶解後, 元へもどす(F→E→H, 溶液は精製にまわす)。

以上の操作中, (2)-(7), (3)-(6), (4)-(5), (8)-(9)はそれぞれ逆の操作なので, 全体として4つの駆動装置により遠隔化が可能となる。この装置を組立てるための構成部とその役割(材料など)を次に述べる。また本装置の操作は操作頻度が少ないのですべて手動で行うのが有利で

ある。

(1) 架 台

ステンレス鋼アングルの溶接構造体とし、外周はステンレス鋼板をはり合わせた構造とする。なおこの架台のまわりは鉛遮蔽壁でおおう。

(2) 反応管蓋

ステンレス鋼製でパネにより反応管開口部を密閉し、蓋開閉装置により遠隔操作にて反応管と着脱できる構造とする。

(3) 反応管取り出し装置

キャスクから反応管を取り出し、また作業完了した反応管をキャスク内へもどす装置でローラーチェーン駆動により、約1000mm上下する構造とする。

(4) 蓋開閉装置

本装置は反応管取り出し装置に組み込まれており、蓋自体をつかむ爪と蓋と反応管を着脱させるカムから構成する。爪とカムの動作は、スプライン軸を介してナットを回転させ、スクリーンの上下運動により行われる機構とする。

(5) 反応管着脱装置

本装置は反応管取り出し装置より蓋を取りはずした反応管を受けとり、 ^{99}Mo 捕集筒部に装着するものである。上下動はスクリーンの回転により、首振り動作は、スプラインを介して行い。また、反応管のフランジ部を冷却するための冷却水系配管を具備する。

(6) 電気炉上下駆動部

2本のガイドレールと4個のガイドローラにより電気炉の姿勢を規制しスクリーンの回転駆動により上下させる。

(7) ^{99}Mo 溶解槽駆動部

^{99}Mo 捕集筒に蒸着した $^{99}\text{MoO}_3$ をアンモニア水で溶解、回収する装置で、上下動はスクリーンの回転により、首振り動作はスプラインを介して行い。また、アンモニア水の供給、回収のための配管を具備する。

(8) 気 密

各装置の駆動軸はOリング(フッ素ゴム系)等でシールする。また、装置収納の箱は密閉構造とし、外部との差圧を生じないようにするためには小口径の管を用い、経路に金属銅ならびに加熱した酸化銅カラムをおくことにより、問題となる放射性ヨウ素の外部への漏れを防ぐようにする。

次に、その装置の概念設計を主な駆動部について行った。

Fig. 11に中性子照射した UO_2 が入った蓋付きの石英反応管をキャスクに入れた所から蓋をとり反応管着脱装置に入れるまでの装置の概略と ^{99}Mo の溶解槽駆動部の一部を示した。

Fig. 12では、 ^{99}Mo 溶解槽駆動装置(この装置は反応管着脱装置とほぼ同じとなる)と電気炉駆動装置の概略図を、またFig. 13の下図は ^{99}Mo 溶解槽駆動装置と反応管着脱装置の位置関係を上図では全体の駆動軸の平面図を示した。

これを基礎として、詳細設計を行い、 ^{99}Mo の分離製造装置と合わせた全体の装置を組み立てれば、所期の目的である ^{99}Mo の昇華法による大量製造が可能であると考えている。

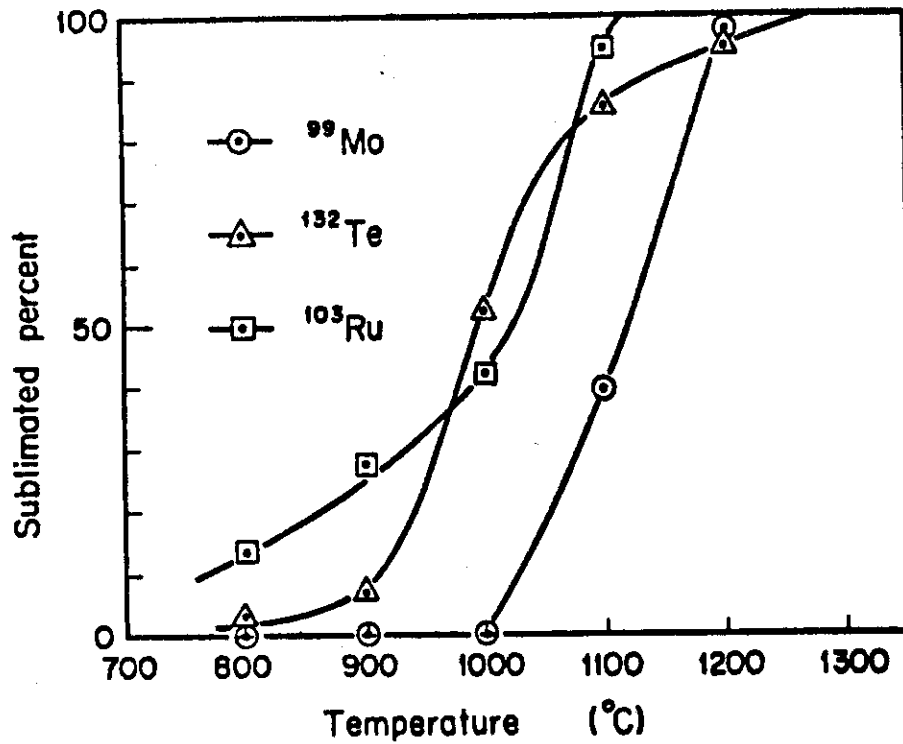


Fig. 5 Temperature Dependencies of Sublimation of ⁹⁹Mo, ¹⁰³Ru and ¹³²Te

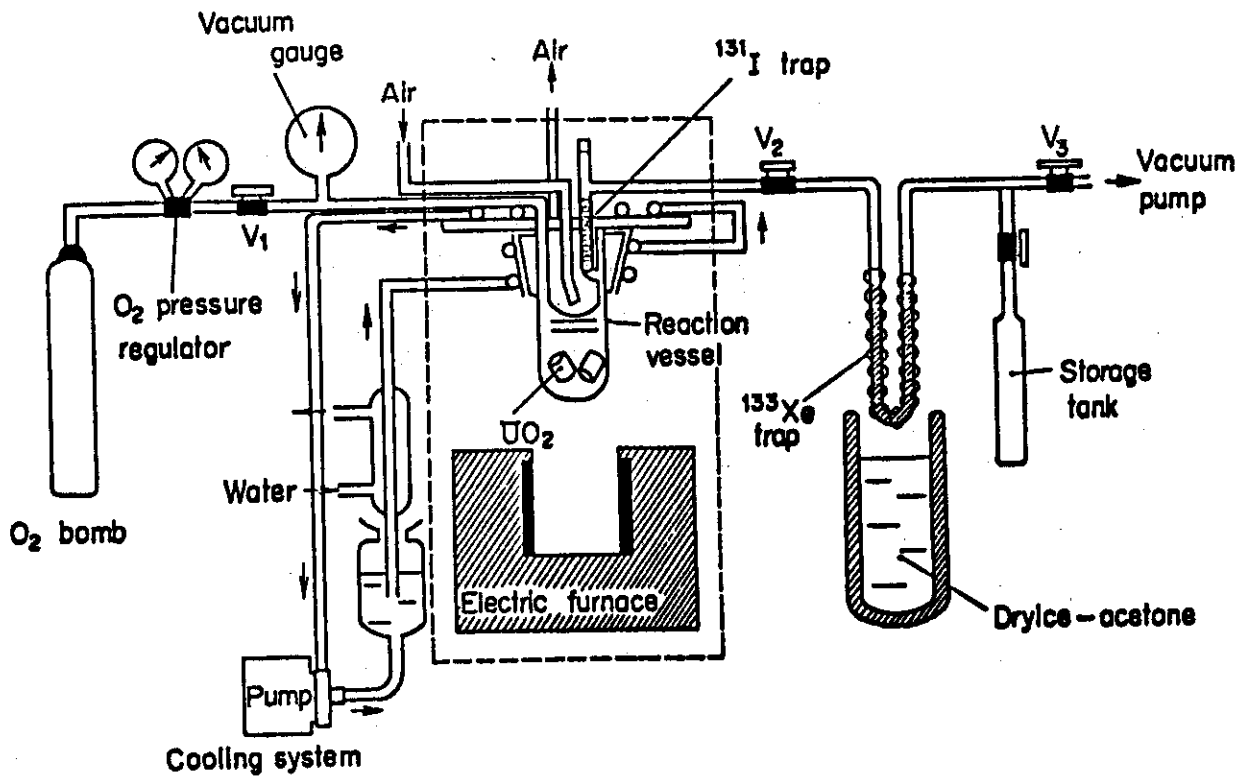


Fig. 7 Apparatus for Separating ⁹⁹Mo from Irradiated UO₂ by Sublimation

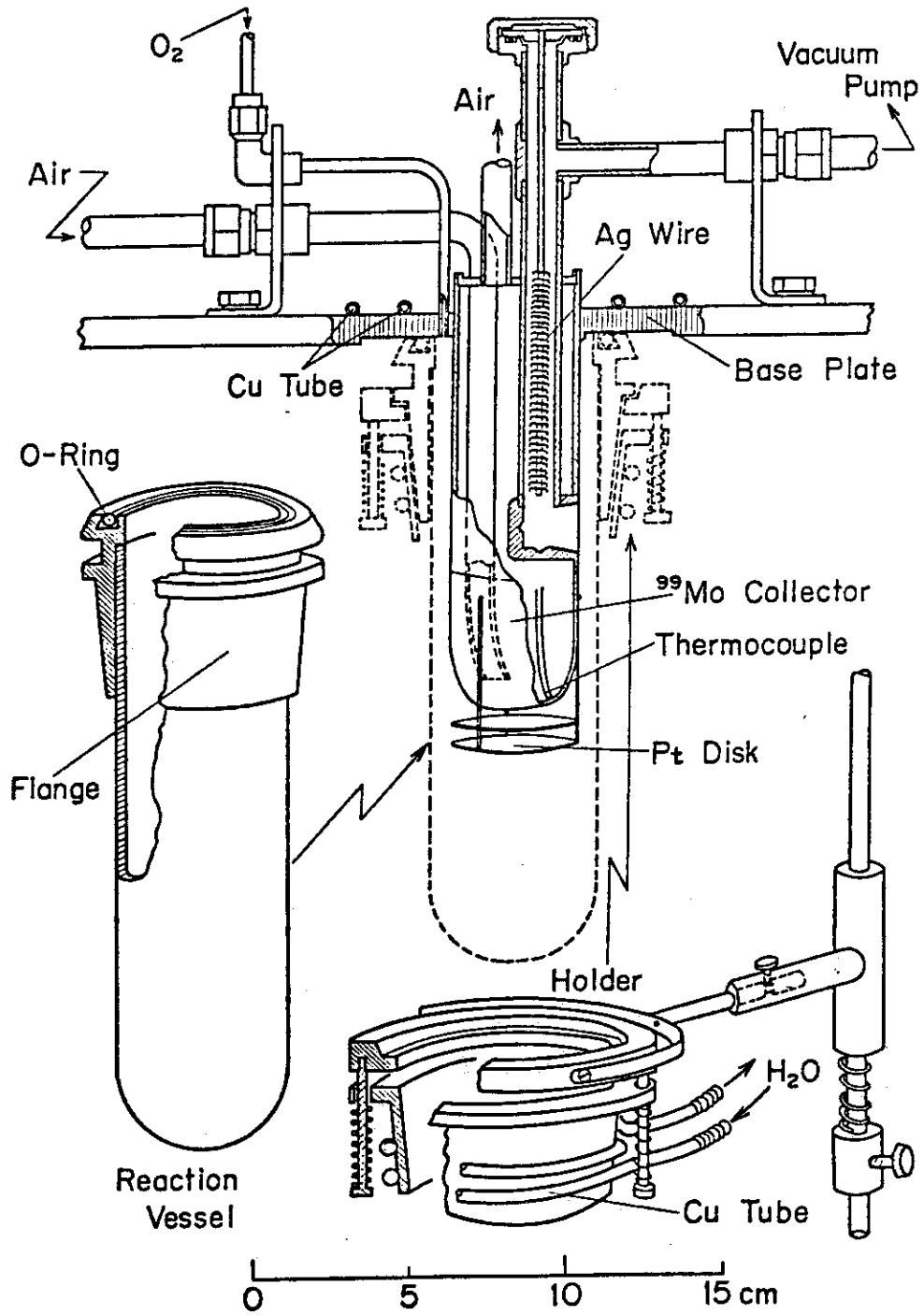


Fig. 6 Molybdenum-99 Collector and Reaction Vessel

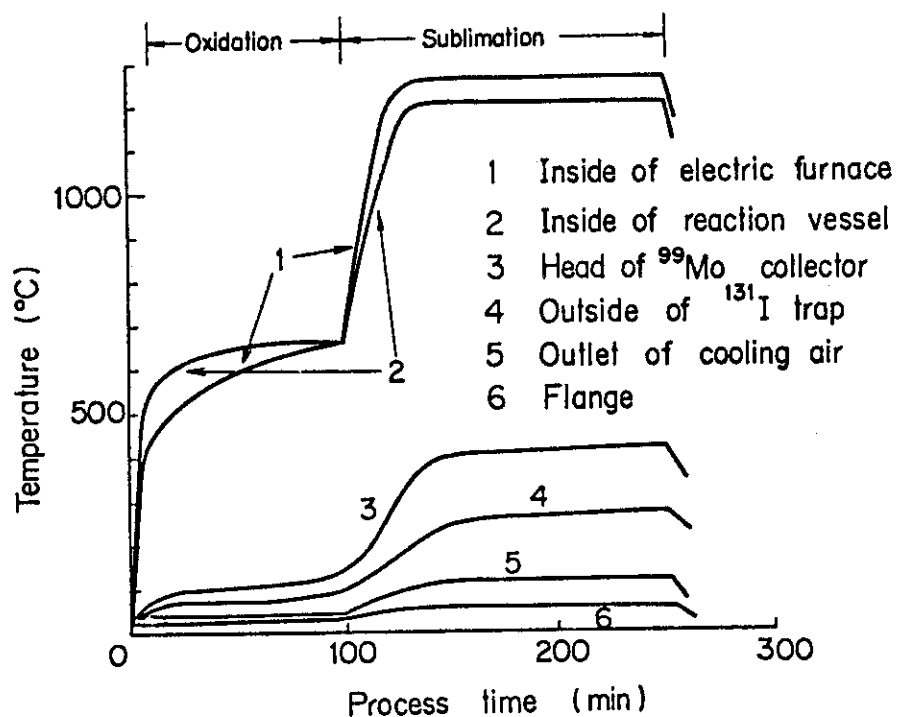


Fig. 8 Relationship between Process Time and Temperature of Each Part of Apparatus

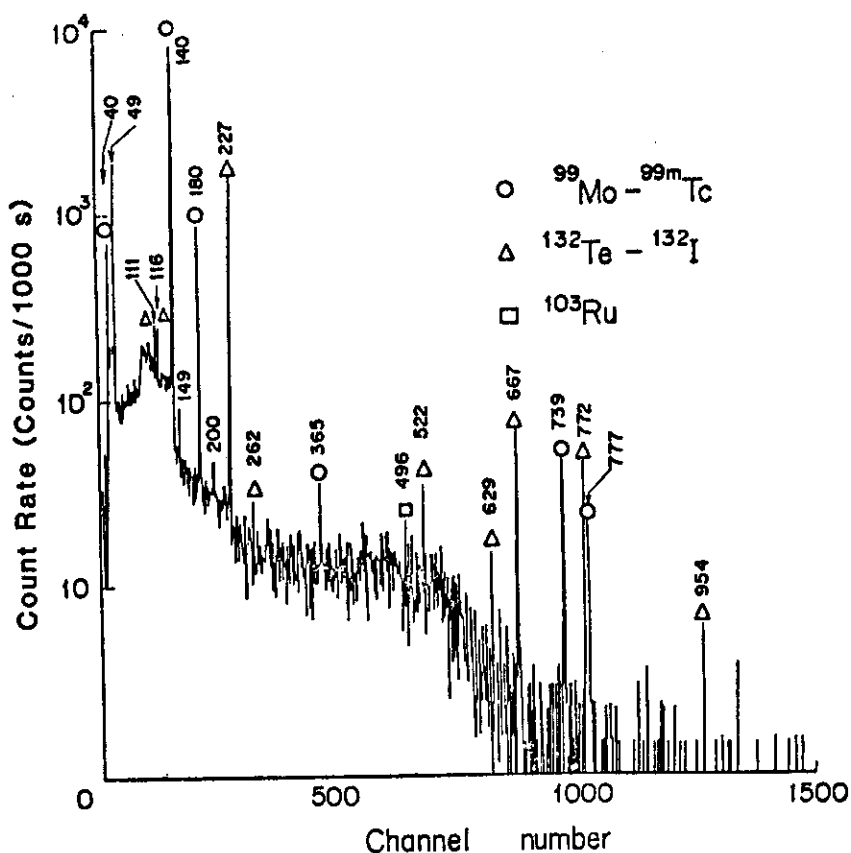


Fig. 9 Gamma-ray Spectrum of ⁹⁹Mo Product The numeral at peak is energy in keV

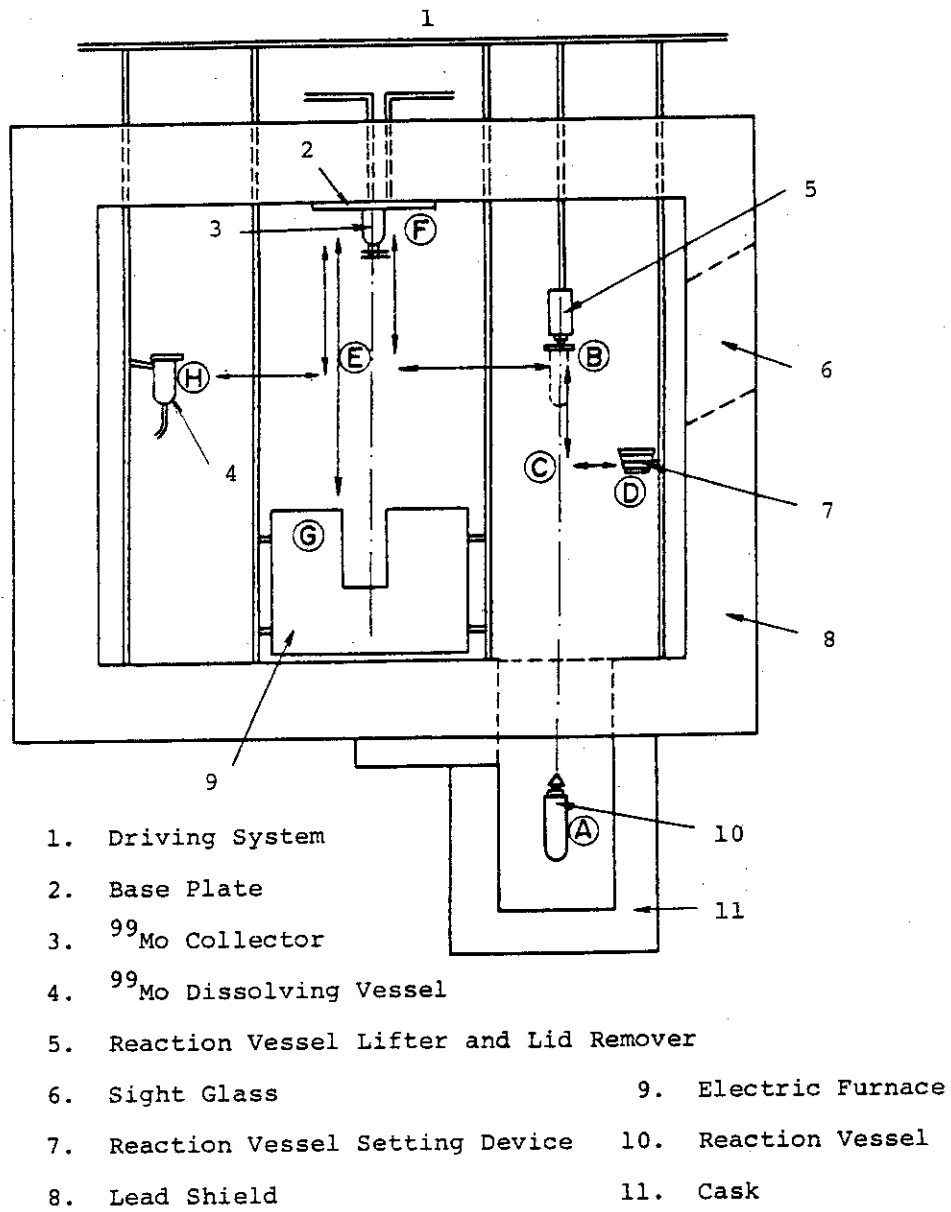


Fig. 10 A Brief View of Remote-Controlled Apparatus

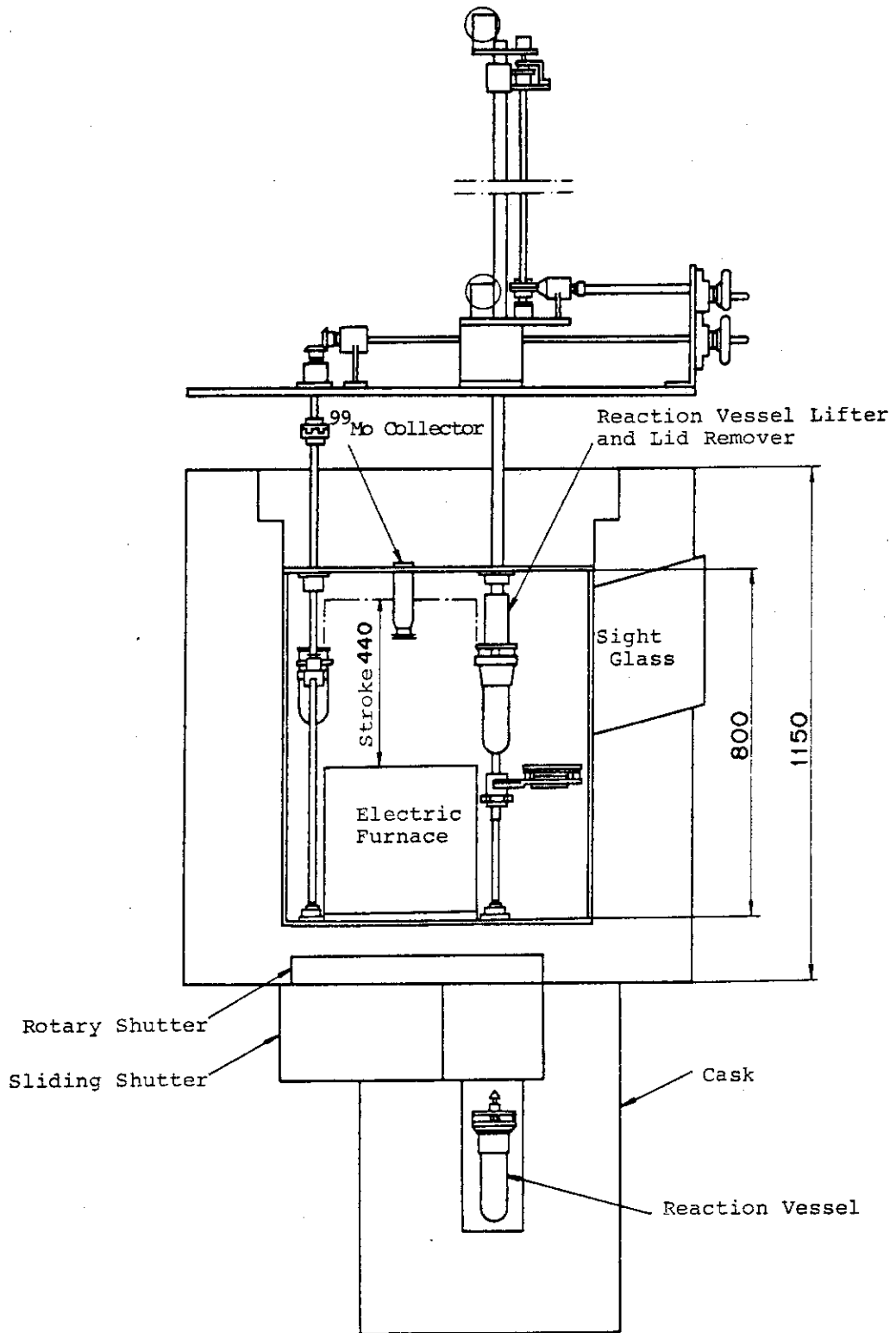


Fig. 11 Remote-Controlled Apparatus (1)

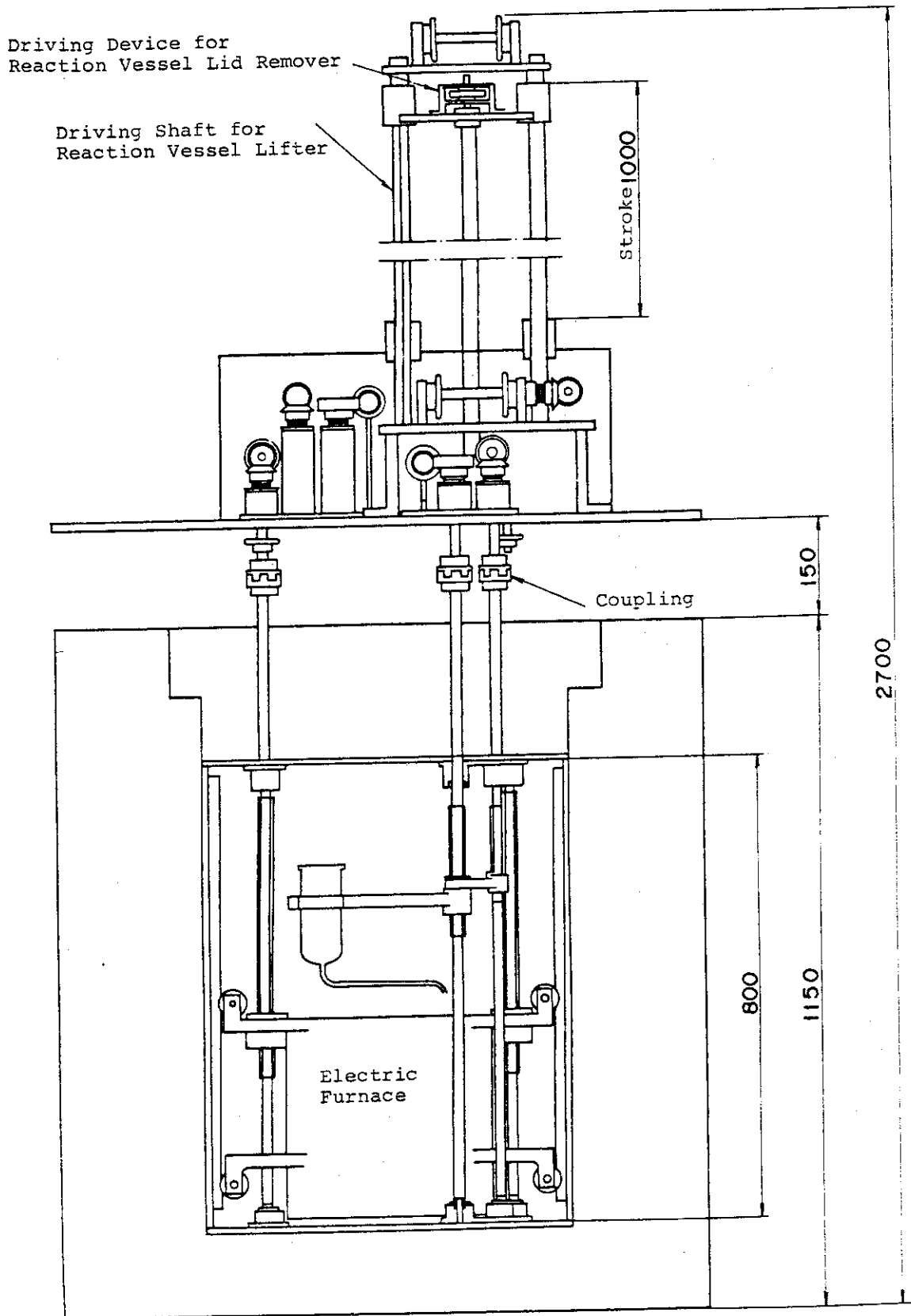
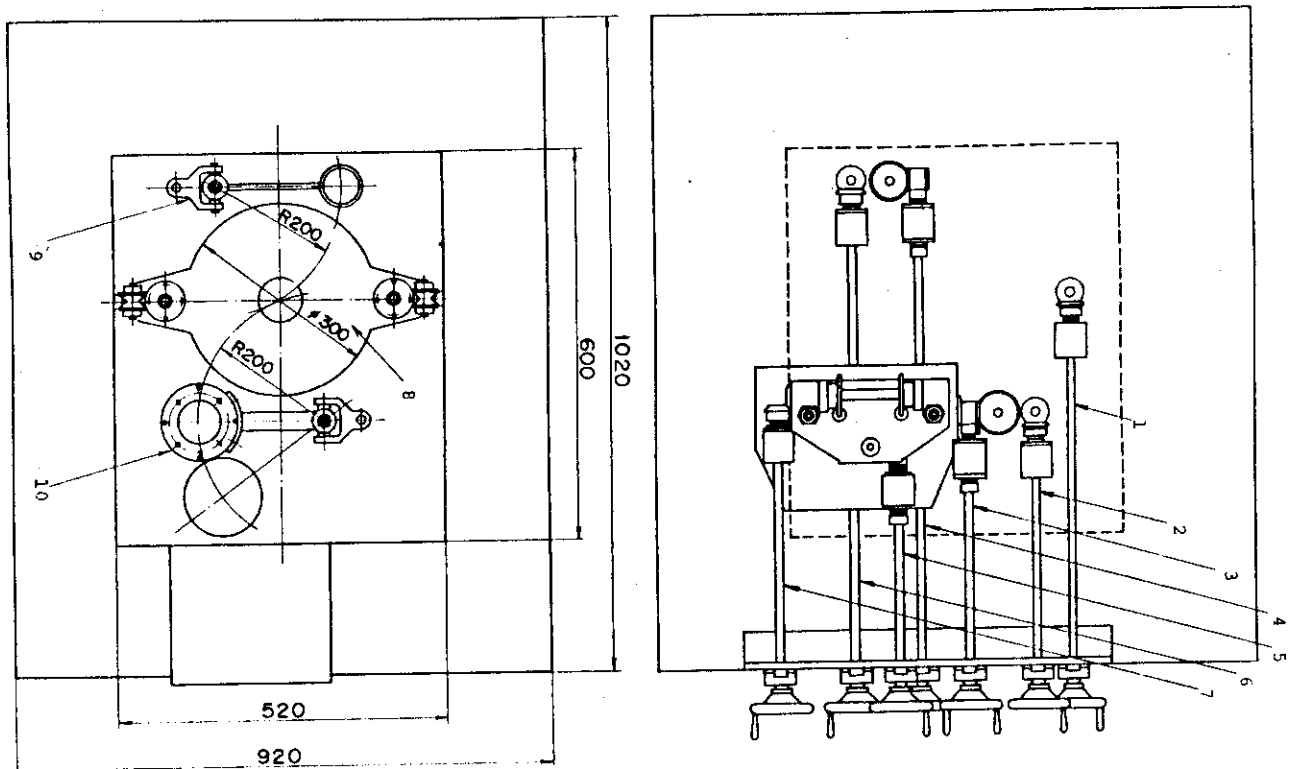


Fig. 12 Remote-Controlled Apparatus (2)



1. Driving Shaft for Vertical Transfer of Electric Furnace
2. Driving Shaft for Vertical Transfer of Reaction Vessel Setting Device
3. Driving Shaft for Circular Transfer of Reactor Vessel Setting Device
4. Driving Shaft for Circular Transfer of ^{99}Mo Dissolving Vessel
5. Driving Shaft for Reaction Vessel Lid Remover
6. Driving Shaft for Vertical Transfer of ^{99}Mo Dissolving Vessel
7. Driving Shaft for Vertical Transfer of Reaction Vessel
8. Electric Furnace
9. Driving Shaft for ^{99}Mo Dissolving Vessel
10. Reaction Vessel Setting Device

Fig. 13 Remote-Controlled Apparatus (3)

4. ^{99}Mo の精製

真空昇華で得られた ^{99}Mo 製品中には前述したように、 ^{103}Ru 、 ^{132}Te の不純物がかなり含まれている。そのため、他の分離法、たとえばアルミナカラム法^(3,4)を使って精製しなければならない。しかし、この粗製品は約100mgのMo担体を含むため、アルミナによるカラムクロマトグラフィーでは多量の吸着剤を必要とし、また溶離液量も多くなる。さらに、この方法により得られる ^{99}Mo 製品は少量の ^{103}Ru が含まれる可能性がある⁽³⁾。ここでは、有望な方法と考えた α -ベンゾインオキシムによる ^{99}Mo の沈でん分離による精製を試みた。この沈でん法は Mo の定量分析でよく知られた方法⁽²⁷⁾であり、核分裂生成物からの ^{99}Mo の粗分離に H. Arino ら⁽⁶⁾も利用している。しかし、その詳細は不明で、我々は ^{103}Ru 、 ^{132}Te を含んだ ^{99}Mo の粗製品の精製にその方法を適用し、詳細に検討を加えた。沈でんとして得た ^{99}Mo は 510°C で加熱することによりアルカリ溶液に可溶な純粋な $^{99}\text{MoO}_3$ となる。実験では、中性子照射した UO_2 から真空昇華法で分離した ^{99}Mo 、 ^{103}Ru 、 ^{132}Te を含む溶液を調製し、精製の検討に用いた。

UO_2 (2.3%濃縮 ^{235}U) ペレット、1~10mg を 30 分間の原子炉照射(熱中性子束 $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)、2~3 日間冷却したのち、石英管に入れ、電気炉で加熱し、酸化および ^{99}Mo 、 ^{103}Ru などの真空昇華法による分離操作を行った。電気炉は二つをやや離して直列につなぎ、前の炉は 1300°C、後の炉は 400°C に保った。前者の電気炉出口部に ^{99}Mo 、 ^{103}Ru 、 ^{132}Te が蒸着し、 ^{131}I は通過させた。蒸着核種を約 100mg の Mo 担体を含んだ 1 M NH_4OH 溶液 60 ml で溶解した。この溶液は本格製造の場合の ^{99}Mo 粗製品と同様の放射性核種および化学組成から成っていると考えてよい。

1 M NH_4OH 溶液の ^{99}Mo 粗製品に 40 ml の 1 M H_2SO_4 溶液を加えて酸性にしたのち、60 ml の 2 w/v% α -ベンゾインオキシム-エタノール溶液と 30 ml の Br_2 飽和水溶液を加えて ^{99}Mo を沈でんさせた。沈でんは約 5 分間熟成ののち、ろ紙(5B)でろ過し、少量の α -ベンゾインオキシムを含む 100 ml の 0.1 M H_2SO_4 で洗滌した。この沈でんは再沈でんのため、一旦 60 ml の 1 M NaOH 溶液に溶解し、わずかの不溶性物質を除去したのち、再度上述した操作をくり返した。得られた α -ベンゾインオキシムによる沈でんを $^{99}\text{MoO}_3$ にするため電気炉内の磁製ルツボに入れた。その沈でんを注意深く加熱し、15 分間 510°C に保った。得られた $^{99}\text{MoO}_3$ は 10 ml の 1 M NH_4OH 溶液が 1 M NaOH 溶液で容易に溶解できた。最後にろ過し、製品とした。この精製操作に 3 時間を要したが、適当なろ過装置を作り吸引ろ過法を採用すれば、所要時間は半分以下となると思われる。最終製品の放射化学的純度は Ge(Li) 検出器による γ 線スペクトロメトリーで行った。その製品のスペクトルを粗製品のものと共に Fig. 14 に、また両製品の放射性核種の量を Table 1 に示した。最終的に得られた ^{99}Mo 製品の放射化学的純度は 99.99% 以上、回収率は 90% 以上であった。

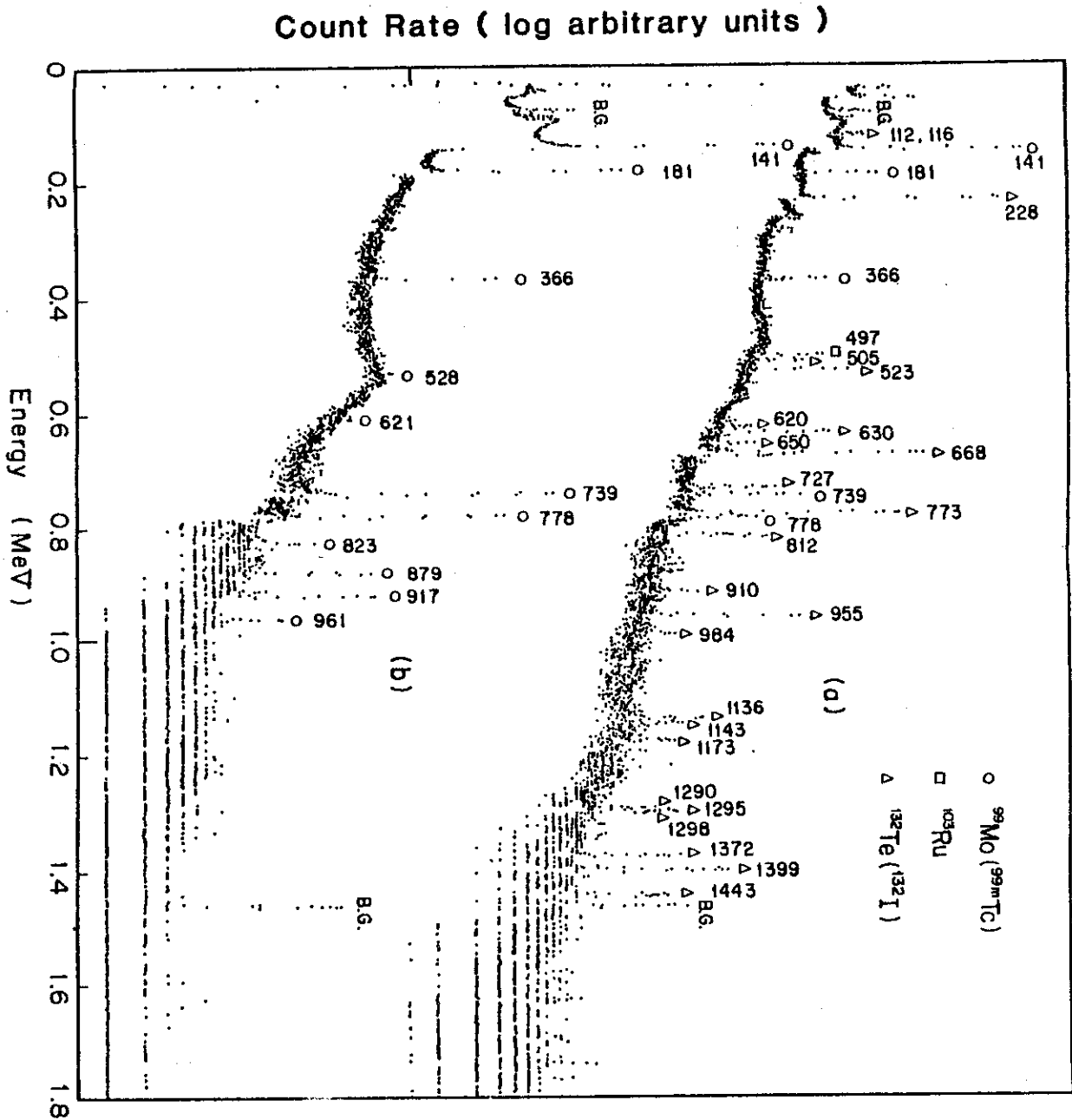


Fig. 14 Spectra of Crude ⁹⁹Mo Solution (a) and Final Product (b) The numeral at peak is energy in keV

Table 1 Purification of Crude ⁹⁹Mo Solution

Nuclides	⁹⁹ Mo	¹⁰³ Ru	¹³² Te
Crude Soln	1.37 μCi	0.304 μCi	1.01 μCi
Final Soln	1.26 μCi	<1.0×10 ⁻⁴ μCi	<3.0×10 ⁻⁵ μCi

5. ^{131}I の捕集と回収

真空昇華法による ^{99}Mo 製造技術の開発にあたって、目的核種である ^{99}Mo の分離と回収が重要なことは言うまでもないが、同時に生成する多量の核分裂生成物を安全に取扱うことも極めて重要である。これらの中で、 ^{131}I は放射線管理上、最も問題となる核種である。そのため、照射した UO_2 から放出される ^{131}I の挙動を調べると共に、その捕集ならびに回収を試みた。

5.1 HI , I_2 , CH_3I の捕集と回収 (基礎研究)

一般に放射性ヨウ素を捕集するための吸着剤としては活性炭が最もよく使用されているが、通常の工業用活性炭は有機ヨウ素を捕集できず、また一定期間使用後、交換しなければならない。これらの欠点を補い、 ^{99}Mo の真空昇華法による製造過程での ^{131}I の捕集に適用するため金属銅を取りあげ、この金属によるヨウ素化合物の捕集ならびに回収を試みた。ヨウ素化合物としては I_2 , HI および CH_3I を選び、⁽²⁸⁾ それぞれの捕集について実験を行った。

揮発性の無機ヨウ素化合物である I_2 および HI は金属銅とすみやかに反応して CuI を作り、 Cu 表面に捕集される。しかし、 CH_3I はこのままでは反応せず、捕集可能な HI または I_2 に化学形を変換する必要がある。 CuI として金属銅表面に捕集されたヨウ素は H_2 気流中で加熱することにより、 HI となり同時に Cu は再び還元銅として再生し、使用することができる。

実験では、ヨウ素化合物のうち、 I_2 および CH_3I についてはそれぞれ数 mg を石英細管に封入し、 JRR-4 (熱中性子束、 $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) で1分間照射(この時、ヨウ素は (n, γ) 反応により放射性物質 ^{128}I に変化する)して生じた ^{128}I で標識されたものを、 HI については捕集した $\text{Cu } ^{128}\text{I}$ を水素気流中で加熱して得たものを使用した。これらの試料の Cu 上への捕集実験は ^{128}I を追跡することにより行った。

(a) $^{128}\text{I}_2$: 実験に用いた装置を Fig. 15 に示す。図に示すように、装置は反応容器、 Cu (7~20メッシュ、小宗化学薬品)カラム、活性炭カラムより成っている。反応容器はパイロックスガラス管(直径15mm、長さ10cm)で加熱できるようにした。 Cu カラムは直径15mm、長さ6cmで管状電気炉内に設置し、活性炭カラムは、その中に捕集した放射能の連続測定が可能な井戸型 $\text{NaI}(\text{Tl})$ 検出器内に納めた。

Cu カラムは活性化のため、まず O_2 気流中で 450°C に加熱し CuO としたのち、系を排気し、 H_2 気流中で Cu に還元して使用した。捕集実験は、 Cu カラムを室温に保ち、 $^{128}\text{I}_2$ (~1 mCi , 比放射能 ~0.2 mCi/mg) を反応容器内で O_2 気流 (100 ml/min) 中で加熱し気化させることにより行った。

その結果、反応容器中の $^{128}\text{I}_2$ は O_2 流量と容器加熱温度に依存するが、短時間で Cu カラムに移動することが判明した。 Cu カラム上の放射能分布は、 $\text{NaI}(\text{Tl})$ 検出器で測定して求めた。Fig. 15 の中央に示すように、放射性ヨウ素は Cu カラムの最初の数 cm 以内に捕集された。

このヨウ素の Cu カラムからの回収は、カラムを H_2 気流 ($100\text{m}\ell/\text{min}$) 中 600°C で加熱することにより行った。Fig. 16 にカラム中の放射能変化を示す代表例を示すが、ヨウ素のカラムからの放出は 350°C 以上で起った。ヨウ素の回収率は、最初に使用した放射能量と回収ヨウ素のそれとの比較から 99% 以上であることがわかった。この値は、ヨウ素除去後、Cu カラムにそった放射能分布 (Fig. 15 の最下図) にみられる結果と一致し、実際上カラムからはすべてのヨウ素が除去された。

次にカラムから放出された放射性ヨウ素の化学形を調べた。

Cu カラムからヨウ素を除去する前に、まず、活性炭カラムを液体窒素で冷却したトラップに置きかえ、放出したヨウ素を捕集した。捕集したヨウ素に各々 $10\text{m}\ell$ の水、四塩化炭素を加える Castleman ら⁽³⁰⁾ の化学形同定法を適用した。Table 2 に、その結果を示すが、 99% 以上が $H^{128}\text{I}$ として回収された。この $H^{128}\text{I}$ を次の実験に使用した。

(b) $H^{128}\text{I}$: 装置の概略図を Fig. 17 に示す。第 1 Cu カラムから放出された $H^{128}\text{I}$ を室温に保った直径 15mm 、長さ 60mm の第 2 Cu カラムに捕集した。ヨウ素はすべて捕集された。次にカラム温度を 600°C にし、 $^{128}\text{I}_2$ のときと同様に放射性ヨウ素を除去し、除去前後の放射能分布を調べたが、Fig. 15 に示したものと同様であった。また、除去した放射性ヨウ素も 99% 以上が $H^{128}\text{I}$ であることを上記の化学形同定法により確認した。

(c) $\text{CH}_3^{128}\text{I}$: まず、中性子照射したヨウ化メチル (約 $1\sim 2\text{mCi}$ 、比放射能約 $3\text{mCi}/\text{mg}$) の化学形を 50°C の分離カラム (シリコン DC 550 でおおった $40\sim 60$ メッシュのセライトをつめた 2m のガラスカラム) を使用したラジオガスクロマトグラフィーで調べた。その結果、有機ヨウ素の 99% 以上は $\text{CH}_3^{128}\text{I}$ として存在していることがわかったが、放射性ヨウ素のかなりの量が無機物としても存在した。そこで、フェロシアン化カリウムカラムに放射性ヨウ素を導き、無機ヨウ素を除いたのち⁽³¹⁾ $\text{CH}_3^{128}\text{I}$ 捕集実験を行った。しかし、前述したように、 $\text{CH}_3^{128}\text{I}$ はこのままの化学形では Cu カラムに捕集されないため、 800°C に加熱した CuO で酸化して無機ヨウ素 (I_2) に変換した後、Cu カラムへの捕集を試みた。

装置は、Fig. 18 に示すように、フェロシアン化カリウム (直径 8mm 、長さ 50mm) と CuO カラム (直径 15mm 、長さ 60mm 、 800°C) をヨウ素捕集用 Cu カラム (直径 15mm 、長さ 60mm 、室温) の前に接続した。 O_2 気流中の $\text{CH}_3^{128}\text{I}$ 捕集実験の後、 H_2 気流中で ^{128}I の Cu カラムからの回収実験を行い、最初 $\text{CH}_3^{128}\text{I}$ として存在した放射性ヨウ素のすべてが捕集され、 99% 以上が $H^{128}\text{I}$ として回収されることがわかった。

また、いくつかの実験で Cu カラムにおきかえて、酸化されにくくそのために Cu カラムのように H_2 気流中加熱という前処理の必要のない Ag カラム (直径 15mm 、長さ 60mm 、Ag $7\sim 20$ メッシュ、小宗化学薬品) を使用した。その結果、放射性ヨウ素の捕集および回収は Cu カラムと同様に Ag カラムでも行いうることが確認できた。

次に Cu または Ag カラムを利用し、 ^{99}Mo の製造過程における ^{131}I の捕集への適用を試みた。

5.2 ^{131}I の捕集と回収

^{99}Mo の真空昇華法による製造における ^{131}I の捕集ならびに回収法を検討するため、まず

中性子照射した UO_2 を使用し、 ^{131}I の昇華挙動とその化学形を調べた後、Cuカラムによる捕集と回収を試みた。

UO_2 (2.3% ^{235}U)ペレット、1~10mgを石英管に真空封入し、JRR-3かJRR-4 (熱中性子束、共に約 $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)で1~23時間照射した後、3~7日間冷却した。 ^{131}I の昇華挙動と化学形の検討を行うため組立てた装置をFig. 19に示す。 ^{131}I の無機および有機化合物を捕集するため、前節でも述べたAgカラム(直径8mm, 長さ50mm)と活性炭カラム(直径8mm, 長さ50mm)を直列に接続した。この装置で、中性子照射した UO_2 を O_2 雰囲気、約500℃で U_3O_8 に酸化したのち、真空下1200℃で30分間保って ^{131}I を放出させ、カラムに捕集した。 ^{131}I の挙動は石英管上をGe(Li)検出器を走査させ、364 keVの光電ピークの計数測定によって調べた。

その結果、求めた ^{131}I の分布と電気炉出口部の捕集分布をTable 3およびFig. 20に示した。放出した ^{131}I はほとんどすべて電気炉出口部に蒸着し、その化学形は2種類から成っていた。これらの化学種は室温付近で蒸着するものは元素状ヨウ素、100℃以上の所で蒸着するものはヨウ化ウランであると考えられる。

次にこの結果をもとにして ^{131}I の捕集を金属銅で試みた。装置をFig. 21に示す。Cuカラム(直径8mm, 長さ50mm, Cu 8~16メッシュ, 15g, 小宗化学薬品)を電気炉(B)の出口に置き、使用に先がけ、 H_2 ガス中550℃で処理した。 ^{131}I の系外への漏洩を防ぐため、ドライアイス-アセトンで冷却したトラップを接続した。中性子照射した UO_2 を500℃で酸化した後、真空下で1200℃まで加熱し、 ^{131}I を放出させCu粒子上への捕集を試みた。400℃に加熱した電気炉(B)を通過した ^{131}I はすべてCu粒子に捕集されたが、 ^{99}Mo - ^{99m}Tc 、 ^{132}Te 、 ^{103}Ru はほとんどすべて電気炉(A)の出口部に捕集され、Cu粒子上への捕集はわずかであった。

さらにこの ^{131}I を捕集したCu粒子を電気炉で550℃に加熱しながら、流速約40 ml/minの H_2 -Arガス(8.10 v/o H_2)を流し、 ^{131}I の精製をかねた回収操作を行った。 ^{131}I は電気炉出口部に置いた石英ウールで回収した。 H_2 -Arガス処理前後のCu粒子上の ^{131}I の分布はFig. 22に示すように、 H_2 -Arガス処理ですべてが放出された。また、回収した ^{131}I を約10mgの NaHSO_3 (G. R.)を含む30mlの0.5M NaOH水溶液で溶解し、製品の化学形を薄層クロマトグラフィー⁽³²⁾で、放射化学的純度をGe(Li)検出器で調べた。薄層クロマトグラフィーは、展開液としてアセトンを用い、シリカゲルシート(イーストマン製, No. 6061)で約12cm展開させる方法で行い、97%以上が $^{131}\text{I}^-$ であることを確認した。また、製品中に検出された不純物核種は ^{133}I のみであった。この核種の半減期は21時間で数週間でほとんど崩壊し去る。

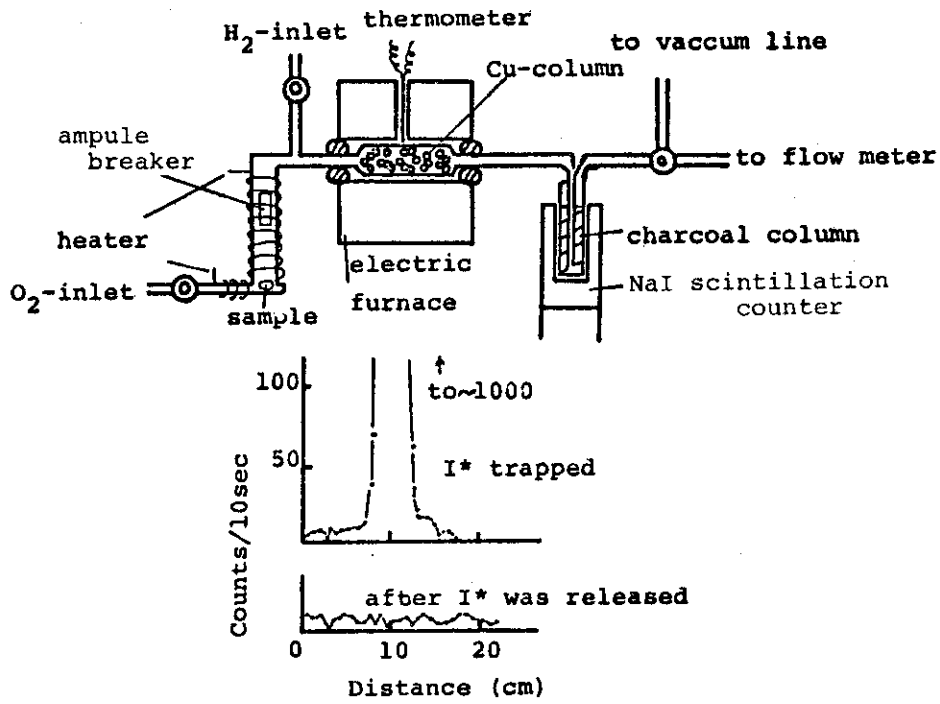


Fig. 15 Experimental Apparatus for $^{128}I_2$

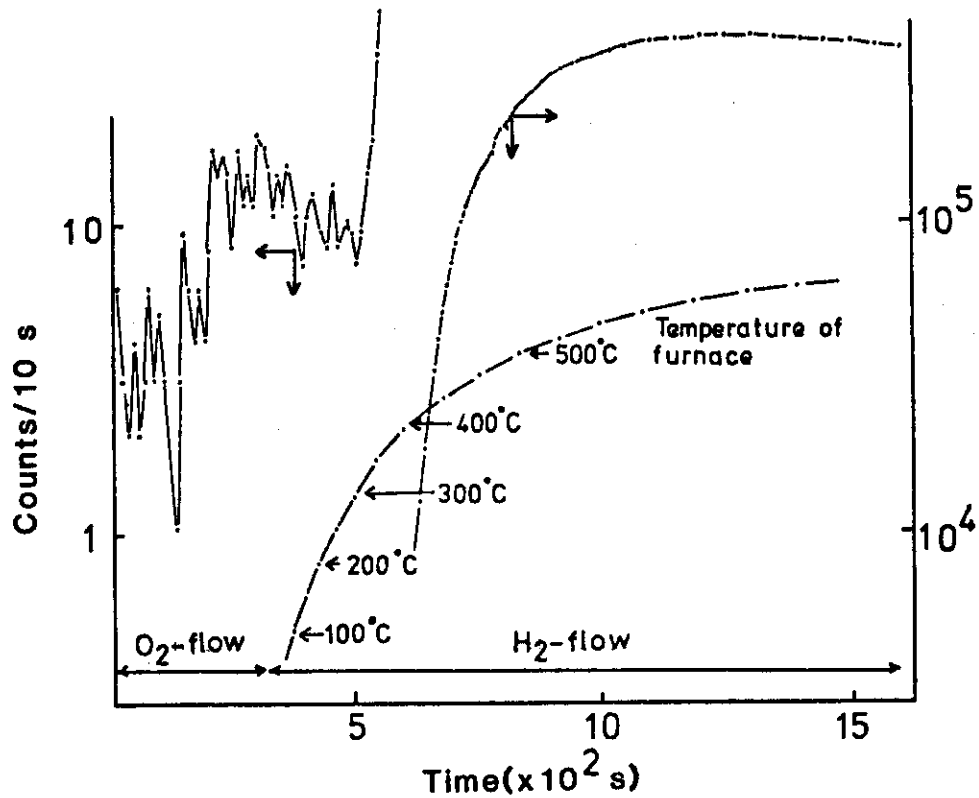


Fig. 16 Radioactivity of Charcoal Column

Table 2 Chemical Forms of ^{128}I Released from Cu-Column

H^{128}I	: >99.8%
Organic- ^{128}I	: <0.04%
$^{128}\text{I}_2$: <0.01%
$^{128}\text{IO}_3^-$: <0.10%

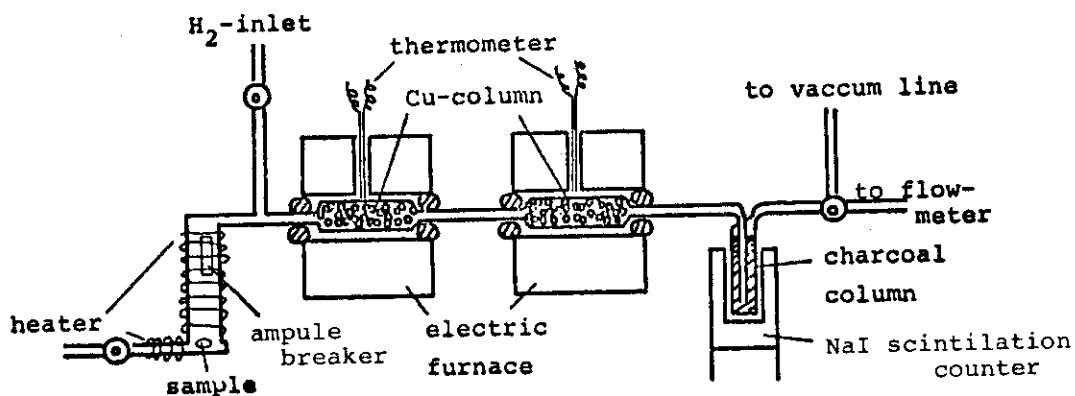


Fig. 17 Experimental Apparatus for H^{128}I Trapping

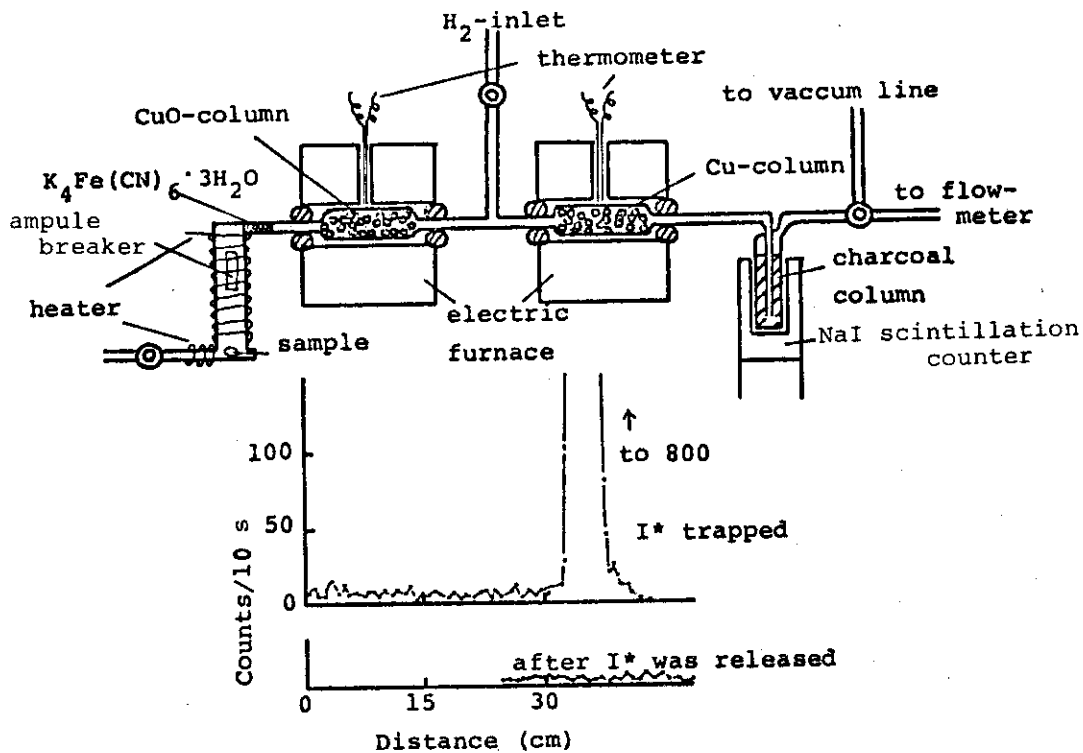


Fig. 18 Experimental Apparatus for $\text{CH}_3^{128}\text{I}$ Trapping

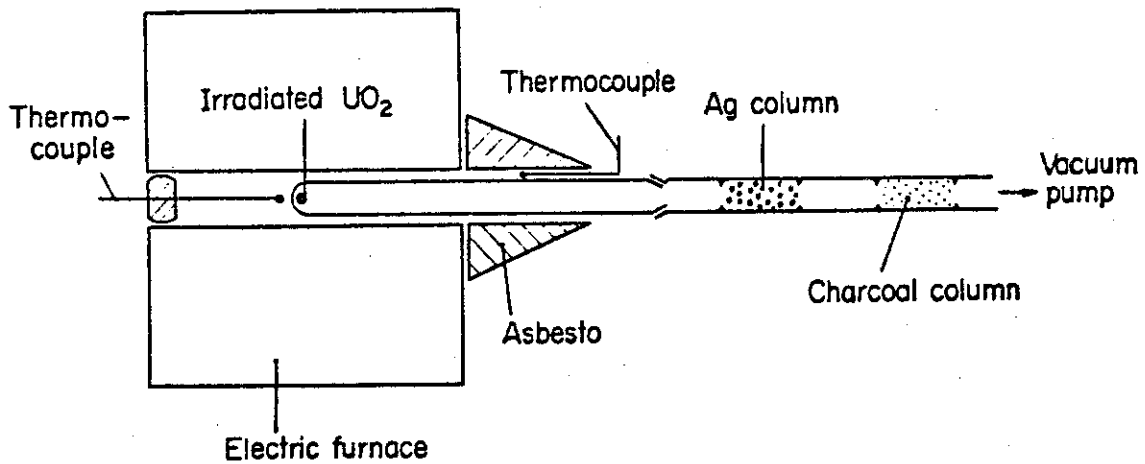


Fig. 19 Apparatus for Studying Distribution and Chemical Species of ¹³¹I

Table 3 Distribution of ¹³¹I

¹³¹ I left in U ₃ O ₈	< 5%
Outlet of electric furnace	approximately 95%
Ag column	1-2%
Charcoal column	negligible small
Total	100%

(C.F. Fig. 21)

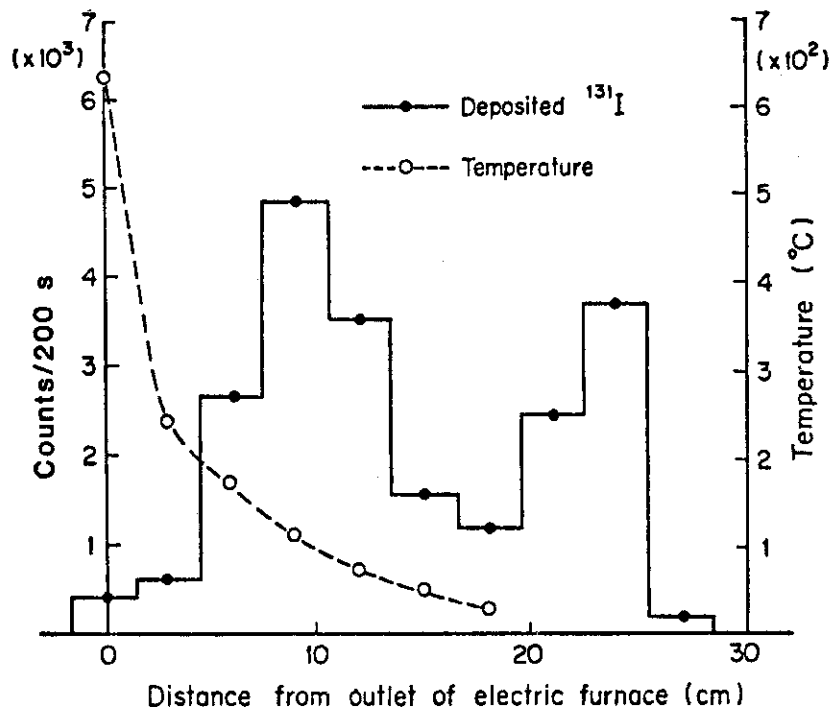


Fig. 20 Deposition of ¹³¹I on Quartz Tube

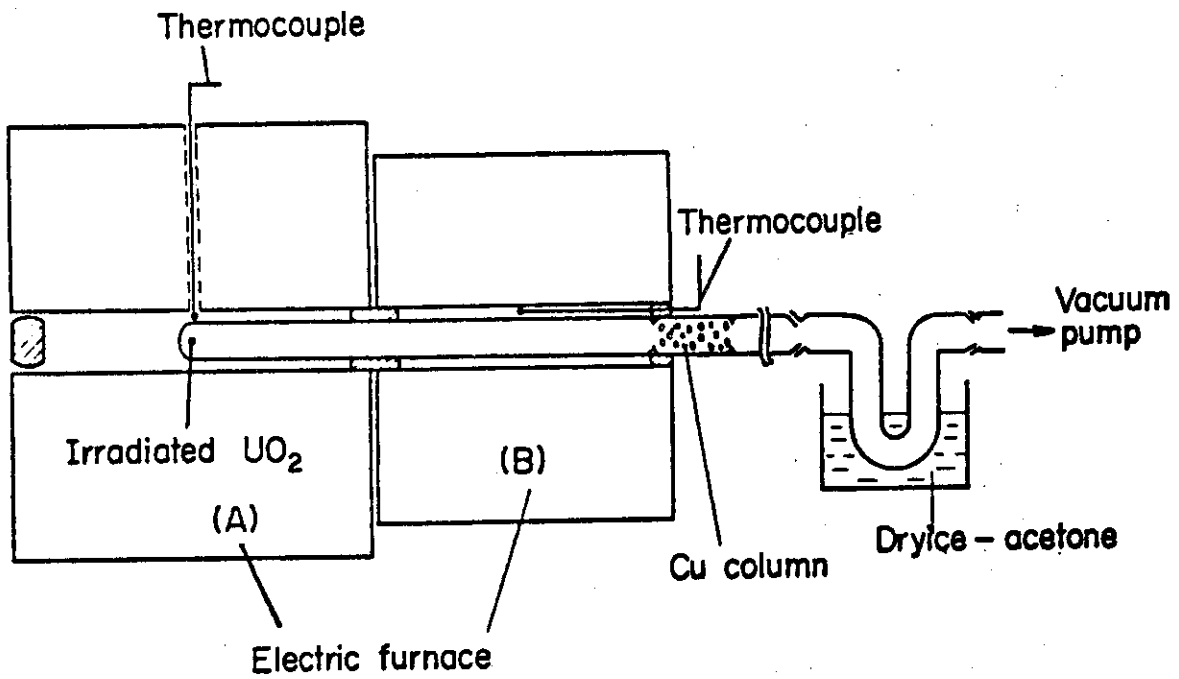


Fig. 21 Apparatus for Trapping of ^{131}I

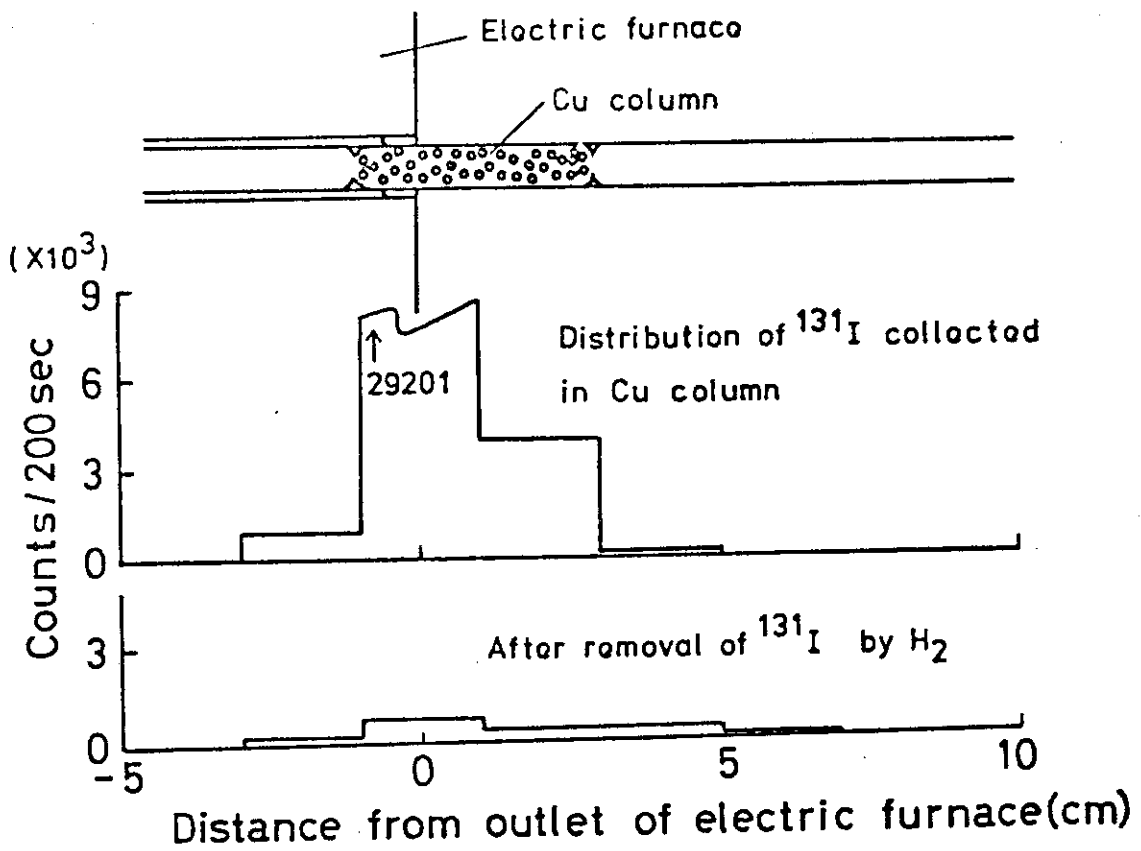


Fig. 22 Trapping and Recovery of ^{131}I by Copper

6. 副産物 ^{132}Te の有効利用 — ^{132}I のミルクング

真空昇華法により得られる ^{99}Mo 粗製品は 4 章でも述べたようにかなりの量の ^{132}Te (^{132}I), ^{103}Ru の核分裂生成物を含む。ここでは、この ^{132}Te の有効利用をはかるため、 ^{99}Mo 粗製品から ^{132}Te を分離したのち、この娘核種 ^{132}I を得る新しい方法を提案した。 ^{132}I はかつては核医学の分野で重要な核種の 1 つであったが、近年は ^{99}Mo の娘核種 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ が最も多く使用されているためほとんど利用されていない。しかし、原子力の安全工学の分野では、半減期が 2.3 時間と短かいため、 ^{131}I や ^{129}I の長半減期核種にかわるものとして、その利用価値が見直されてよいと考える。原子炉や再処理施設にとって最も重要な問題の 1 つに放射性ヨウ素の環境への放出の低減があげられる。しかし、原子力施設の排出口からの放射性ヨウ素の除去は、液体や気体系における複雑な挙動のため必ずしも容易ではない。この核種の挙動は主に、 ^{131}I の助けをかりて研究されているが、⁽³³⁾その半減期が 8.05 日と長いため、実験終了後も長期間にわたって系内に残存するという重大な問題点を抱えている。そのため、短半減期核種の ^{132}I が容易に得られれば、その利用効果は大きいはずである。

^{132}Te からの ^{132}I の分離は種々の方法^(34~39) で試みられたが、1958年にアルミナカラムからの溶離法⁽⁴⁰⁾が見出され、それ以後、もっぱらこの方法により行われている。しかし、アルミナカラムを使った方法は収率が低く、 ^{132}I 製品に不純物が含まれるなどの多くの欠点をもっている。これらの欠点を解消するため、この研究では金属銅表面に沈着した $^{132}\text{Te} - ^{132}\text{I}$ を還元ガス流中で加熱し、 ^{132}I のみを分離する新しくかつ簡単な方法を考案した。この方法は、また、気体状の ^{132}I を作り出すという特徴も備えている。実験は、高純度および高回収率の ^{132}I を得ることを目的として、中性子照射した UO_2 からの ^{132}Te などの分離、Cu 粒子上への ^{132}Te の吸着、 ^{132}Te からの ^{132}I のミルクングの順で行った。

まず、中性子照射した UO_2 からの ^{132}Te の分離について述べる。

UO_2 (2.3%濃縮 ^{235}U) ペレット、1~3 mg を石英管に封入し、JRR-4 (熱中性子束、約 $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) で 1 時間照射した。 ^{132}Te は UO_2 1 mg あたり約 $3 \mu\text{Ci}$ 生成する。1~2 日間冷却後、照射 UO_2 を電気炉中の石英管 (8 mm ϕ) 内に入れた。 UO_2 を空気中約 600 $^{\circ}\text{C}$ で U_3O_8 に酸化し、ついで排気したのち 1200 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間保って ^{132}Te を昇華させた。大部分の ^{132}Te は ^{99}Mo , ^{103}Ru などと共に電気炉出口部の石英管壁に蒸着した。石英管壁に蒸着した ^{132}Te などは 1 M NH_4OH 溶液で溶解した。

初めに、Cu 粒子 (8~16 メッシュ、小宗化学薬品) 上への ^{132}Te の最適吸着条件を求めするため、溶液の種類と Cu 粒子量による影響を調べた。Cu 粒子は使用に先がけ、 $\text{He} - \text{H}_2$ (H_2 8.10 v/o) ガス雰囲気中で 550 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間保ち表面の酸化物を除いた。

まず、溶液の種類の影響を調べるため、 ^{132}Te を含む 20 ml の 1 M NH_4OH 、濃塩酸や水を加えて 1 M NH_4OH , pH 6.2, 1 M HCl , 3 M HCl の各溶液 30 ml を調製した。各々の溶液に 5.5 g の Cu 粒子を加え、静置した。Cu 粒子上への ^{132}Te の吸着速度は、溶液の一部を適当な時間間隔で採取し、Ge (Li) 検出器で ^{132}Te の γ 線 (230 keV) 強度を測定して求め

た。その結果、Fig. 23 に示すように、吸着速度は pH 6.2 や 1 M NH_4OH 溶液よりも 1 M や 3 M HCl 溶液の方が大きかった。しかし、1 M と 3 M HCl 溶液間の違いはわずかであったため、以後の実験では 1 M HCl 溶液を使用した。

次に、Cu 粒子量の影響について調べた。

^{132}Te を含む 1 M HCl 溶液 30 ml に 5.5 g, 16.5 g および 33.0 g の Cu 粒子を加え、前項と同様に Cu 粒子上への ^{132}Te の吸着速度を求めた。予期した通り、 ^{132}Te の吸着速度は Cu 粒子量を増加させると大きくなった (Fig. 24)。33.0 g の Cu 粒子を使い、5 分放置の場合、 ^{132}Te は 80% 以上回収され、 ^{103}Ru や ^{99}Mo は 98% 以上が溶液中に残存した。

以上の実験結果から、 ^{132}Te の吸着に際しては、30 ml の 1 M HCl 溶液とし、それに 33.0 g の Cu 粒子を加え、約 10 分の放置時間で行う条件が最適であることがわかった。次にこの条件で調製した ^{132}Te を吸着した Cu 粒子を使って ^{132}I のミルクングを試みた。

^{132}Te を吸着した Cu 粒子を 50 ml の水で洗滌し、空気乾燥した後、磁製ボートに入れ、電気炉内のガラス管中へそう入した。ミルクングした ^{132}I を回収するため、石英ウールを電気炉出口部のガラス管中につめた (Fig. 25)。

キャリアーガス N_2 (>99.99%)、 O_2 (>99.7%)、 CH_4 (>98%) や He-H_2 (H_2 8.10 vol%) を 15 ml/min で流しつつ、Cu 粒子を 30 分間、100°C、200°C、300°C、400°C、500°C、600°C で加熱し、 ^{132}Te と ^{132}I の昇華割合を調べ、最適キャリアーガスを選択した。Cu 粒子から分離された ^{132}Te 、 ^{132}I の割合は Cu 粒子上のそれぞれの光電ピーク 230 keV、668 keV を測定することにより求めた。その結果、加熱温度と分離した各核種の割合は Fig. 26 に示すように、ガスの種類は ^{132}I の分離に顕著な影響を及ぼしたが、 ^{132}Te に対しての影響は小さかった。試みたガス中では、 He-H_2 ガスが最も望ましく、500~600°C の温度で ^{132}I は ^{132}Te を随伴することなく、90% 以上昇華分離できた。このキャリアーガスで、550°C、30 分間加熱する ^{132}I のミルクングを 7 日間くり返しても常に約 95% の ^{132}I を HI の化学形で放出することができた。

また放出した ^{132}I のほとんどすべては電気炉出口部の石英ウールに捕集され、そのあとにおいたドライアイス-アセトンで冷却したトラップに捕集された ^{132}I の量は無視できるほどであった。石英ウールに捕集された ^{132}I は ^{132}Te を含まず、放射化学的純度は 99.5% 以上であった。また、その ^{132}I は He-H_2 (H_2 8.10 v/o) 気流中で約 400°C に加熱することにより容易に石英ウールから放出することができた。

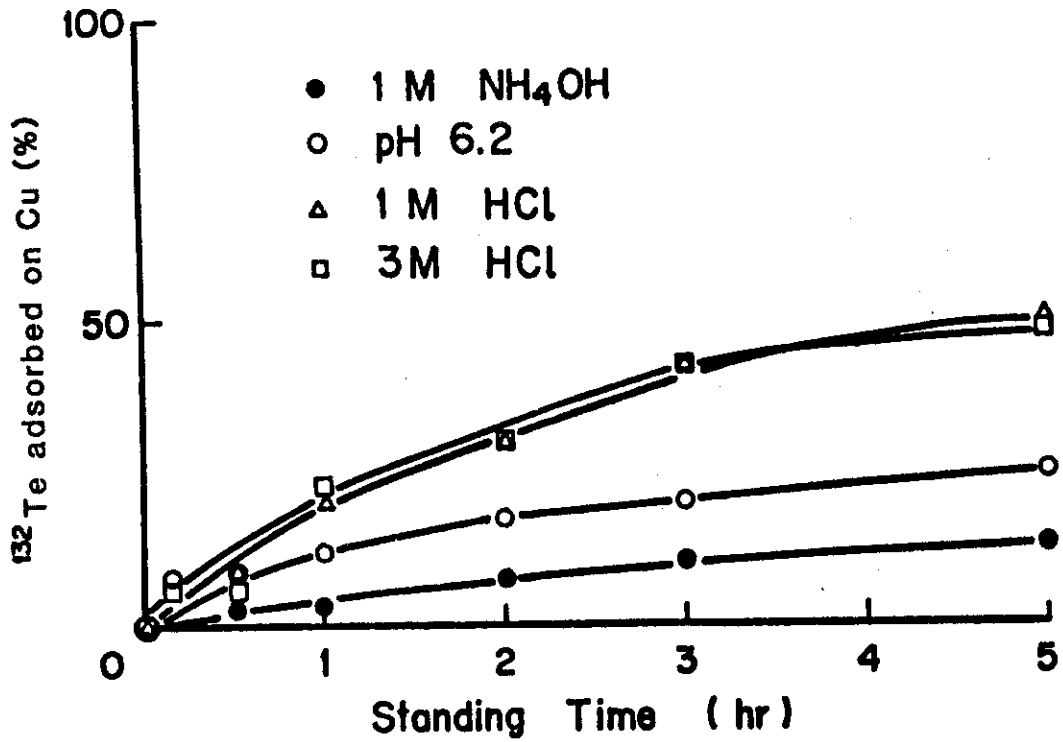


Fig. 23 Effect of Composition of Solution on Adsorption of ¹³²Te on Cu Grains

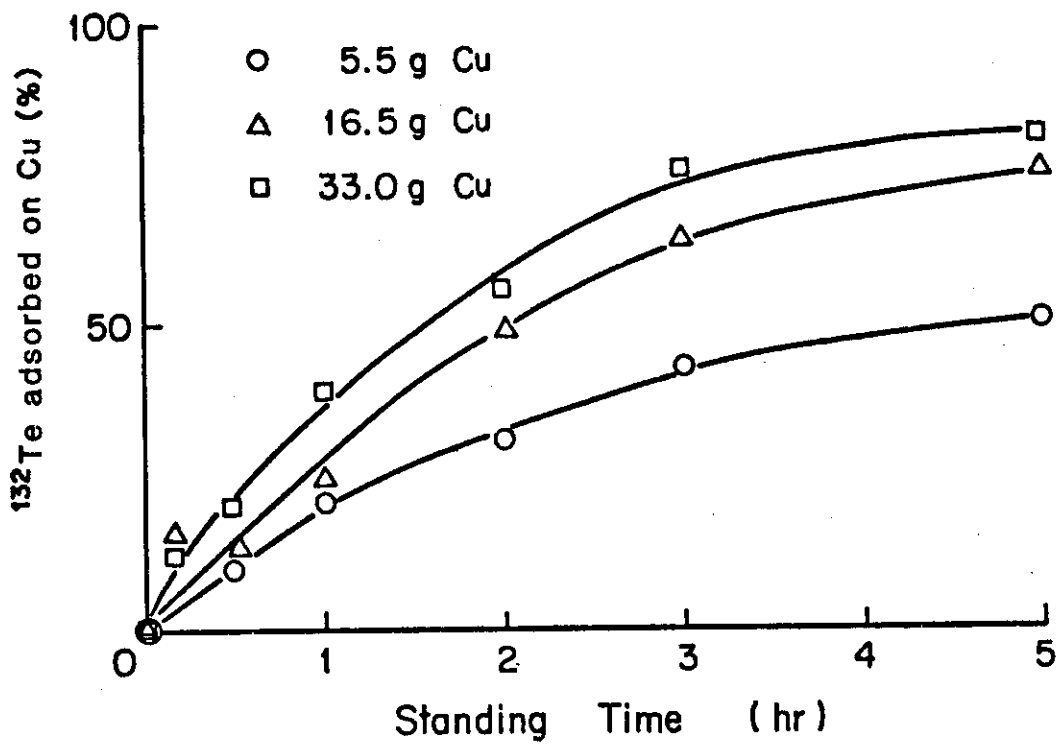


Fig. 24 Effect of Amount of Cu Grains on Adsorption of ¹³²Te

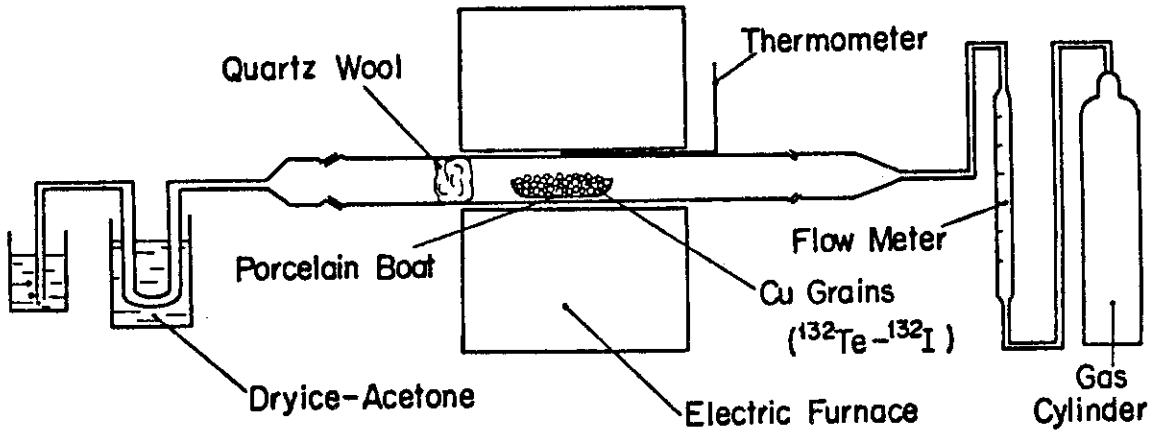


Fig. 25 Apparatus for Milking ^{132}I from ^{132}Te

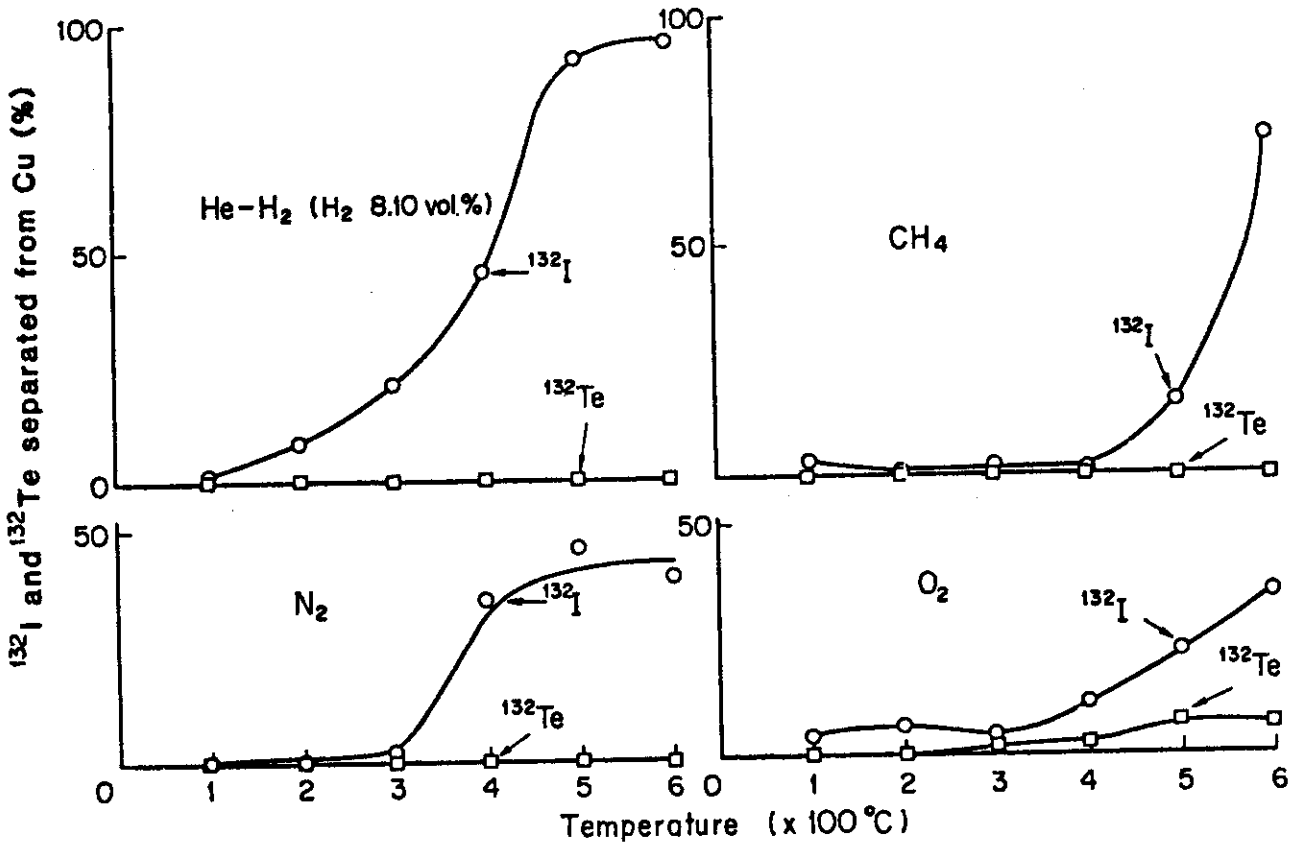


Fig. 26 Temperature Dependence on Sublimation of ^{132}Te and ^{132}I with Several Kinds of Carrier Gases

7. 結 論

中性子照射した UO_2 から真空昇華法により ^{99}Mo を製造するという新しい方法を提案し、この技術開発を行った。この製造法の特徴としては、高放射性の液体廃棄物を生じないこと、そのため装置がコンパクトであること、操作が容易であることなどがあげられる。考えられる製造操作をFig. 27に示す。図に示したように、約150gの UO_2 ペレットを照射し、昇華分離および精製操作を行えば、約50Ciの ^{99}Mo を、全体を通した回収率、約70%、放射化学的純度99.99%以上で得られる。また、この方法による製造装置の組立や、装置の遠隔操作による作動を考慮した設備も製作可能であることも示した。

以上から、この方法を実用化するにはなお多くの技術的問題はあるが、現在核医学分野できわめて有効かつ多量に用いられている ^{99}Mo を十分、供給しうる技術であると考えている。

また、この研究で得られた知見は、Voloxidation法による燃料再処理あるいは原子力の分野で、たびたび問題となる放射性ヨウ素の処理にも役立つものと考えられる。

謝 辞

この研究を遂行するにあたり、原研および外部の多数の研究者、技術者の協力を得た。

特に、本研究の推進にあたっては、常に強力な支援と激励を惜しまれなかった山崎文雄先生（元理事）に感謝します。

また、放射性ヨウ素の捕集と回収技術の開発にあたっては原子炉化学部、立川円造博士の指導をうけた。 ^{99}Mo の昇華挙動の研究では、同部・岩崎又衛博士と鈴木和弥氏に多大の協力を得た。

さらに、照射カプセルの研究では、炉管理部、一色正彦氏、大洗研究所・八剣達雄元所長、長松谷孝昭氏、環境安全研究部・下岡謙司氏に、装置の試作にあたっては、化学部・松沢国広氏（現、水戸理科ガラス）、木村喜久雄氏に、 ^{252}Cf 中性子源や器具の提供には利用開発室・榎本茂正博士（現、豊橋技術科学大学）やその室員に、少なからぬ助力を受けた。 ^{99}Mo 試料、装置部品の提供や遠隔操作の設計は、第1化学薬品、イワキ工業、小林理科器械、東芝精器などの多数のスタッフに負うところが大きい。

また、燃工部・古川和男博士、勝田博司博士、燃料物性研究室・那須昭一博士（現、ウシオ電機）、さらに核融合計画室・伊加利勝晤氏には、力強い激励や必要に応じ、有益な助言をいただいた。ここに、感謝します。

7. 結 論

中性子照射した UO_2 から真空昇華法により ^{99}Mo を製造するという新しい方法を提案し、この技術開発を行った。この製造法の特徴としては、高放射性の液体廃棄物を生じないこと、そのため装置がコンパクトであること、操作が容易であることなどがあげられる。考えられる製造操作をFig. 27に示す。図に示したように、約150gの UO_2 ペレットを照射し、昇華分離および精製操作を行えば、約50Ciの ^{99}Mo を、全体を通した回収率、約70%、放射化学的純度99.99%以上で得られる。また、この方法による製造装置の組立や、装置の遠隔操作による作動を考慮した設備も製作可能であることも示した。

以上から、この方法を実用化するにはなお多くの技術的問題はあるが、現在核医学分野できわめて有効かつ多量に用いられている ^{99}Mo を十分、供給しうる技術であると考えている。

また、この研究で得られた知見は、Voloxidation法による燃料再処理あるいは原子力の分野で、たびたび問題となる放射性ヨウ素の処理にも役立つものと考えられる。

謝 辞

この研究を遂行するにあたり、原研および外部の多数の研究者、技術者の協力を得た。

特に、本研究の推進にあたっては、常に強力な支援と激励を惜しまれなかった山崎文雄先生（元理事）に感謝します。

また、放射性ヨウ素の捕集と回収技術の開発にあたっては原子炉化学部、立川円造博士の指導をうけた。 ^{99}Mo の昇華挙動の研究では、同部・岩崎又衛博士と鈴木和弥氏に多大の協力を得た。

さらに、照射カプセルの研究では、炉管理部、一色正彦氏、大洗研究所・八劍達雄元所長、長松谷孝昭氏、環境安全研究部・下岡謙司氏に、装置の試作にあたっては、化学部・松沢国広氏（現、水戸理科ガラス）、木村喜久雄氏に、 ^{252}Cf 中性子源や器具の提供には利用開発室・榎本茂正博士（現、豊橋技術科学大学）やその室員に、少なからぬ助力を受けた。 ^{99}Mo 試料、装置部品の提供や遠隔操作の設計は、第1化学薬品、イワキ工業、小林理科器械、東芝精器などの多数のスタッフに負うところが大きい。

また、燃工部・古川和男博士、勝田博司博士、燃料物性研究室・那須昭一博士（現、ウシオ電機）、さらに核融合計画室・伊加利勝悟氏には、力強い激励や必要に応じ、有益な助言をいただいた。ここに、感謝します。

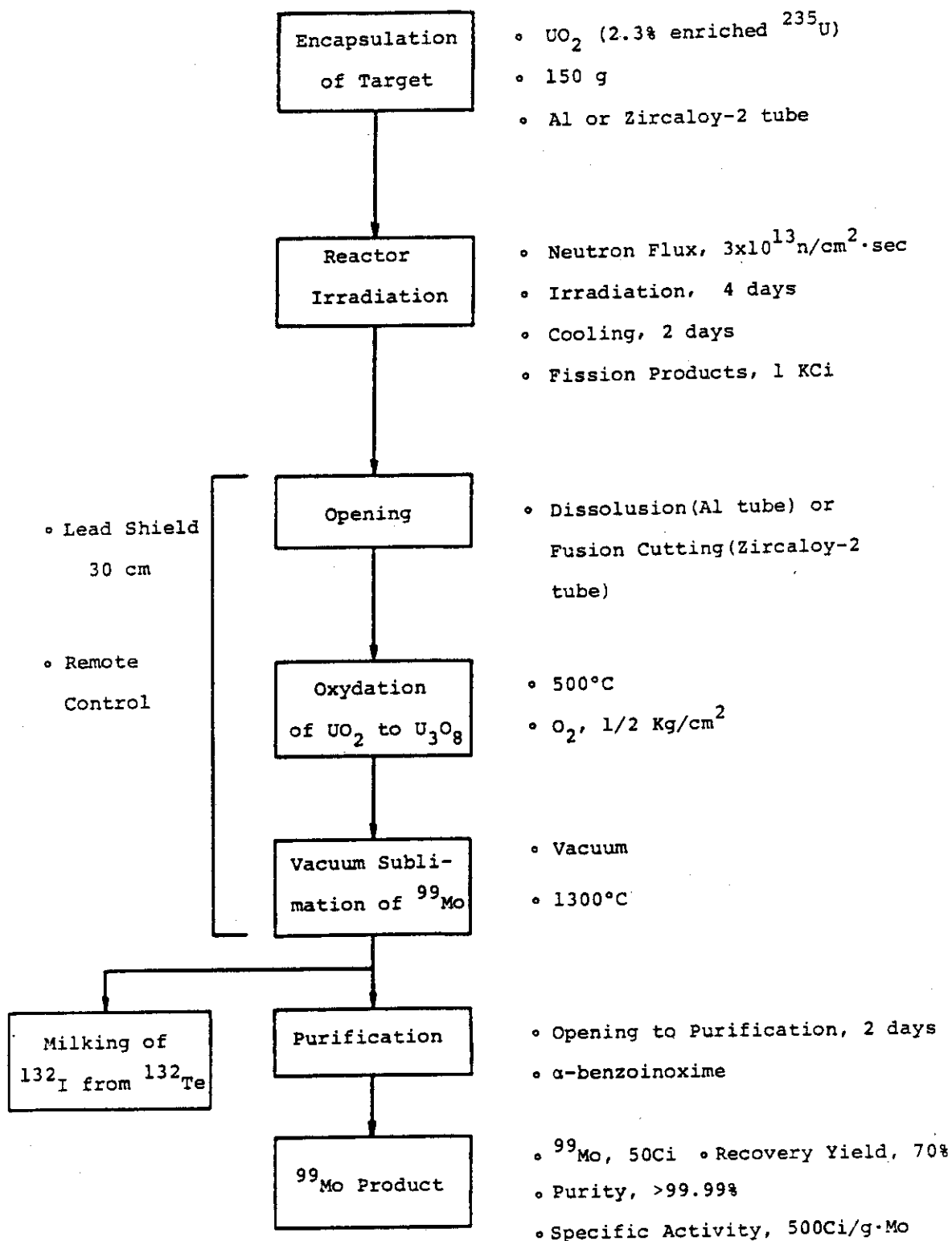


Fig. 27 Flow-Sheet for Production of ⁹⁹Mo by Sublimation Method

REFERENCES

- (1) "Statistics on the Use of Radiation in Japan", Science and Technology Agency, Tokyo(Japan), Atomic Energy Bureau, (1974 and 1979).
- (2) Tucker, W.D., Greene, M.W. and Murrenhoff A.P.: Atom-praxis 8, 163(1962).
- (3) Stang, L.G. Jr. : BNL-864(1964).
- (4) "Radioisotope Production and Quality Control"(Technical Reports series No. 128) p. 709, IAEA, Vienna,(1971).
- (5) Lewis, R.E.: Int. J. appl. Radiat. Isotopes 22, 603(1971).
- (6) Arino, H. et al: Japn Patent, pending.
- (7) Tachikawa E., Tanase M, Motojima K, Int. J. appl. Radiat. Isotopes, 26, 758-762(1975).
- (8) Motojima, K., Tanase, M., Suzuki, K., Iwasaki, M., Int. J. appl. Radiat. Isotopes., 27, 495(1976).
- (9) Tanase, M., Nagamatsuya, T., Motojima, K., J. At. Energy Soc. Japan(in Japanese), 19, 167(1977).
- (10) Motojima K., Tanase M., Int. J. appl. Radist. Isotopes, 28, 485(1977).
- (11) Tanase M., Motojima K., Int. J. appl. Radiat. Isotopes 28, 641(1977).
- (12) Tanase M., Isshiki M., Shimooka K., Motojima K., J. Nucl. Sci. Technol. , 17, 83(1980).
- (13) Tanase M., Motojima K., Int. J. appl. Radiat. Isotopes, 32, 358(1981).
- (14) Toppel, B.J., Bakfys, I.: The Argonne-revised THERMOS Code, ANL-7023,(1965).

- (15) Kanno, T., et al.: J. At. Energy Soc. Japan, (in Japanese), 18(8), 518(1976).
- (16) Kanno, T., Mimura, H.: *ibid.*, 19(2), 113(1977).
- (17) Mimura, H., Kanno, T.: *ibid.*, 19(3), 170(1977).
- (18) 日本金属学会編：“金属便覧”，(1960)，丸善。
- (19) Hansen, M.: "Constitution of Binary Alloys", (1958), McGraw Hill Book Co.
- (20) Bell, W.E., Tagami, M.: J. Phys. Chem. 67, 2432(1963).
- (21) Bedford, R.G., Jackson, D.D.: UCRL-12314(1965).
- (22) Shiryayeva, L.L., Tolmachev, Yu. M.: Radiochim. Acta 10, 439(1968).
- (23) Kovba, L.M., Trunov, V.K.: *ibid.*, 7, 316(1965).
- (24) Parkinson, W.W., Sisman, O.: Nucl. Engng. Design, 17, 247(1971).
- (25) Motojima, K., et al.: Jap. Anal. 11, 47(1962).
- (26) Eberle, A.R., Lerner, M.W.: Analyt. Chem. 34, 627 (1962).
- (27) Bunseki Kagaku Benran(in Japanese), the Japan Society for Analytical Chemistry ed., p. 85, Maruzen Co., Tokyo(1961).
- (28) Eggleton, A.E.T., Atkins, D.H.F.: Radiochim. Acta 3, 151(1964).
- (29) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, No. 60(teil A) p. 123. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse(1955).
- (30) Castleman, A.W., Jr., Tang, I.N., Munkewitz, H.R.: J. inorg. nucl. Chem. 30, 5(1968).
- (31) Okamoto, J., Tachikawa, E.: Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 1504(1969).

- (32) Tanase, M., Shikata, E., Amano, H.: J. nucl. Sci. Technol.: 13, 125(1976).
- (33) (a) Croft, J.F., Isles, R.S., Davis, R.E.: AEER-R-265, UKAEA, Winfrith, England(1963). (b) Hilliard, R.K., Coleman, L.F., McCormack, J.D.: BNWL-581, Battelle-Northwest, Richland, WA.(1968). (c) Nebeker R.L., Lakey L.T., et al.: IN-1394, Idaho Nuclear Corp., Idaho Falls, Idaho(1971).
- (34) Winshe, W.E., Stang, L.G., Jr., Tucker, W.D.: Nucleonics 8, 14(1951).
- (35) Cook, G.B., Eakins. J., Veall, N.: Int. J. appl. Radiat. Isotopes 1, 85(1956).
- (36) Pinajian, J.J.: Int. J. appl. Radiat. Isotopes 18, 665 (1967).
- (37) Münze, R.: Kernenergie 3, 518(1960).
- (38) "IAEA Production and Use of Short-Lived Radioisotopes from Reactor", Vol. 1, p. 171. IAEA, Vienna(1963).
- (39) Stang, L.G., Jr., et al.: Nucleonics 12(8), 22(1954).
- (40) Extermann, R.C.: "Radioisotopes in Scientific Research", 1, 50, Pergamon Press, Oxford(1958).