

本資料は2001年10月4日付で

登録区分変更する。 [技術展開部技術協力課]

排気中ヨウ素の最適捕集材、捕集効率の 調査研究(I)

(受託研究)

昭和60年3月

筑波大学

本資料は、核燃料サイクル開発機構の開発業務を進めるために作成されたものです。したがって、その利用は限られた範囲としており、その取扱には十分な注意を払ってください。この資料の全部または一部を複写・複製・転載あるいは引用する場合、特別の許可を必要としますので、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

配布限定
PNC-SJ168 85-09
昭和 60 年 3 月



排気中ヨウ素の最適捕集材、捕集効率の
調査研究（I）*

池田 長生**
関 李紀**
小林 義男**

* 本報告書は、筑波大学が、動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

** 筑波大学 化学系

目 次

1. 緒 言	1
1-1 研究目的	1
1-2 実施項目と実施概要	1
1-3 研究期間	1
1-4 研究場所	2
2. 文献調査報告	3
2-1 目的	3
2-2 報告内容	3
(1) 放射性ヨウ素の化学形	3
(2) ヨウ素捕集におよぼす影響	5
a. 温度	5
b. 相対湿度	5
c. 濃度	6
d. 線速度	6
(3) 添着物質	6
(4) 活性炭以外の捕集材	7
(5) 評価と考察	8
(6) 調査文献の要旨	9
3. 実験調査報告	13
3-1 目的	13
3-2 ヨウ素吸着試験装置の設計	13
(1) 目的	13
(2) 設計方針と条件	13
(3) ヨウ素吸着試験装置	14
3-3 ヨウ素捕集性能試験	15
(1) 放射性ヨウ化メチルの調製	15
(2) 予備実験	16

4. 今後の課題	17
4-1 今後の検討項目	17
4-2 昭和 60 年度研究項目計画	17
(1) TEDA 添着活性炭の吸着性能について	17
(2) I [*] /CH ₃ I [*] 共存時の捕集効率について	17
(3) 妨害ガス濃度変動時における捕集特性について	18
5. 参考文献	19

図・表・写真 目次

Fig. 1	Effect of temperature	29
Fig. 2	Effect of relative humidity	29
Fig. 3	Effect of concentration	30
Fig. 4	Effect of linear velocity	30
Fig. 5	Adsorption of Water Vapor in Charcoal	31
Fig. 6	Methyl iodide trapping efficiency as function of impregnate amount	32
Fig. 7	Methyl iodide trapping efficiency by SnI_2 1 w/o impregnated coconut-charcoal in steam-air system	33
Fig. 8	Methyl iodide trapping efficiency by KSCN 10 w/o impregnated coconut-charcoal in steam-air system	33
Fig. 9	Effect of impregnants on efficiency of charcoal cartridge CHC-30 for collecting airborne radioiodine	34
Fig. 10	Retention ratio as a function of loading time under the conditions : face velocity 19cm/sec, relative humidity 20% and bed depth 2cm	35
Fig. 11	Retention ratio as a function of loading time under the conditions : face velocity 19cm/sec, relative humidity 90% and bed depth 2cm	35
Fig. 12	Iodine species sampler	36
Fig. 13	Iodine Monitoring Test Apparatus	37
Table 1	Summary of Iodine species distribution in a boiling water reactor off-gas system	38
Table 2	Distribution of total ¹³¹ I in exhaust air at positions upstream and downstream of filter	39
Table 3-1	Inorganic Impregnants	40
Table 3-2	Organic Impregnants	41
Table 4	Effect of presence of inorganic impregnants on coconut-charcoal for methyl iodide trapping	42
Table 5	Effect of presence of organic impregnants on coconut-charcoal for methyl iodide trapping	43

Table 6 Removal efficiency on adsorbents of iodine, methyl iode and hypoiodous acid	44
Photo. 1 Iodine Monitoring Test Apparatus (side 1)	45
Photo. 2 Iodine Monitoring Test Apparatus (side 2)	45

1. 緒 言

1-1 研究目的

原子力の平和利用は、U-235 や Pu-239 から、その核分裂エネルギーを人間の管理できるように、取り出すということが前提とされる。したがって、原子力施設を安全に稼働させるためには、核分裂生成物を可能な限り環境へ放出させない技術が必要となる。しかし多少は環境に放出されるので、放出源についての情報が必要である。環境中に放出されやすい核分裂生成物は、核分裂収率が高く、揮発性のものが多い。特に、放射性ヨウ素は、人体に取り込まれると、甲状腺に濃縮されることが知られており、なかでも I-129 は、半減期が 1.6×10^7 yr と桁違いに長く、環境中では半永久的な存在核種と考えられる。

これらの放出監視機能をもつヨウ素モニタには、活性炭をはじめとして種々の捕集材が使われているが、窒素酸化物 (NO_x)、水蒸気、希ガスなどの妨害ガス等の数多くの因子により、その捕集効率が著しく影響されることが明らかとなった。しかし、捕集効率と影響因子の関係については、十分に研究されていないのが実状である。本研究では、放出されるヨウ素の監視を充実させるために、実際の放出条件に対応した最適捕集材と捕集効率に関する調査・研究を行い、モニタリングシステムの改善を図ることを目的とする。

1-2 実施項目と実施概要

本研究では、今までに放射性ヨウ素の捕集特性について報告された文献を調査し、それらを参考にして、実験室内でのヨウ素ガス捕集特性試験装置を設計・製作した。この試験装置を用いて 10%TEDA 添着活性炭の捕集特性を観測した。

実施項目は、以下の(1)～(3)である。

- (1) 文献調査
- (2) ヨウ素ガス捕集特性試験装置の設計・製作
- (3) 10%TEDA 添着活性炭の捕集特性試験

1-3 研究期間

昭和 59 年 11 月から昭和 60 年 3 月までである。

1-4 研究場所

筑波大学化学系放射化学研究室およびアイソトープセンターで行った。

2. 文献調査報告

2-1 目的

放射性ヨウ素は、内部被爆の点から非常に重要な核種であり、原子力施設建屋内や環境中における安全性評価を行う上でも、その挙動を理解しておく必要がある。1962年に、MegawとMayによって開発されたマイパックサンプラから、現在では、さらに改良されたフィルタユニットが用いられている¹⁾。これらの捕集材の捕集特性は、多くの文献に報告されており、これらの情報を調査し、研究することによって、これまでの捕集材の性質についての理解を深めることができる。この調査報告は、我々が得た知見を総集したものであり、また、これを参考として、実験装置の設計や捕集材の試験方法を検討することを目的とした。

2-2 報告内容

原子力施設建屋内での放射性浮遊ヨウ素の挙動は、種々の雰囲気中で物理学的に、また、化学的に研究されてきた。とくにヨウ素の形態別捕集にマイパックサンプラを用いることは、たいへん有用な手段であった。この分別捕集の結果から、ヨウ素は元素状ヨウ素以外に、様々な化学形をとることや、低濃度下では元素状ヨウ素の吸着が低下すること、相対湿度の上昇により捕集効率が低下すること、高温高湿度雰囲気下において捕集特性が変化することなど数多くの現象が明らかになり、同時にこれらの変化を招く影響因子についても議論がされてきた。ここでは、文献調査によって得られた多くの知見を4項目にまとめて記す。

(1) 放射性ヨウ素の化学形

Megawらは、格納容器内に放射性元素状ヨウ素を放出させ、マイパックサンプラを用いて捕集したところ、結果は元素状ヨウ素以外に、大気中に残存するヨウ素として、エアロゾルに付着していたものと、2種類のガス状ヨウ化物から成っていると推定した。ガス状ヨウ化物のひとつは、ヨウ化メチルであると考えた¹⁾。

Schmittらは、放射性ヨウ素の挙動は非常に複雑ではあるが、有機不純物との相互作用により、核燃料溶融剤である硝酸溶液の存在下では、たやすく有機ヨウ素となり、その大部分は、ヨウ化メチルであると同定した²⁾。

一方、Kabatらは、Spent Fuel Bay (Pickering Generating System) では、浮遊性ヨウ素は、取るにたらない量の元素状ヨウ素とかなりの量の非元素状ヨウ素であると報告した³⁾。

Keller らは、BWR の排ガスシステムに関する研究のなかで、放射性浮遊ヨウ素を、微粒子に吸着したヨウ素、揮発性元素状ヨウ素、揮発性有機ヨウ素、揮発性無機ヨウ素と 4 種類に分けた⁴⁾。Table 1 は、除去フィルタの前後での各化学形の占める割合を表したものである。これによると、排ガス中のヨウ素の化学形は、フィルタ通過後に変化すると推察された。無機形の放射性ヨウ素は、フィルタ通過後に、全ヨウ素に対する割合が減少し、有機ヨウ素は、通過前に比べると、その割合が 2 倍～3 倍になった。このことは、環境中に放出されている放射性ヨウ素は、大部分が有機形をとっていることを示唆している。このことは、Pence らがヨウ化メチル存在下では、薄い活性炭をモニタとして使用するのは不可能であると報告していることと結びつくであろう⁵⁾。

また、立川と成富は、I-131 製造施設からの排ガス中にある浮遊性ヨウ素の化学形を、ラジオガスクロマトグラフを用いて観察した⁶⁾。分析結果から、その組成は、おもにヨウ化メチル、ヨウ化エチル、ヨウ素酸、過ヨウ素酸であった。ヨウ素は、非常に反応性に富み、多くの酸化状態（-1～+7）をとるため、それによる活性炭フィルタの除去効率は様々となる。そして、I-131 は独特的な挙動を示すために、未知化合物を同定する際に多くの化学処理を施すことは有効な手段ではなく、マイパックサンプラー装置はヨウ素を分離するには反応工学上便利ではあるが、個々の化合物においては応用することはできない。そこで彼らは、排ガス中に含まれる種々のヨウ化物を分離同定するために、ガスクロマトグラフィと NaI シンチレーションカウンターを用いて測定した。総べての I-131 の分布は、処理工程の時間経過に伴って変動するが、初期にはヨウ素酸が支配的であった。その後時間とともに、有機ヨウ素が増加するが、ヨウ化エチルとヨウ化メチルの比は約 0.1～0.2 で一定に保たれていることが判った。また、前述の Kabat らの報告と同様に、活性炭フィルタを通過する前は、80%がヨウ素酸であるのに対し、通過後の浮遊性ヨウ素の約 70% はヨウ化メチルであることがわかった。(Table 2)

このように、粒子に吸着しているヨウ素、元素状ヨウ素、揮発性ヨウ素化合物などの存在状態が徐々に明らかにされてきたが、平衡状態では非常に不安定であると思われる次亜ヨウ素酸 (HIO) も重要な化学形として放出されているという報告もある。Keller や Duce らは、水蒸気雰囲気下で HIO の存在は研究室レベルの実験でも確認されるとした⁷⁾。このことは、Styvikovich によっても、高い圧力でしかもアルカリ性の沸騰水系では、HIO は重要な浮遊性ヨウ素種であるとし⁸⁾、Eggleton らも同様の報告をしている⁹⁾。今までにも、数多くの研究者達が、元素状でも有機形でもないヨウ素種を高湿度下で観測しているが、その化学形を HIO であると判断しなかったのは、HIO は不安定で、かつ、揮発性ではないという報告がなされたからであろう。しかし、Keller らは原子炉事故時の核分裂生成物の放出は、pH 7～10 の範囲であり、この条件は、HIO が安定に存在するための理想的環境であるとし、汚染物質中の全ヨウ素に対して、この化学種の存在がかなりの部分を占めるならば、有機ヨウ素よりも生理学的観点から危険かつ重要な化学形であると言

えるであろうと考えた。

以上のように、ヨウ素の高い反応性により、様々な存在状態が考えられている。それらは、粒子吸着ヨウ素、揮発性無機ヨウ素 (I_2 , HIO_3 , HIO_4 , HIO) と揮発性有機ヨウ素 (CH_3I , C_2H_5I) であるが、原子力施設の稼働状態、サンプリング時間、サンプリング場所等によって大きなばらつきがあり、その実態は未だに解明されていないのが現状である。

(2) ヨウ素捕集に及ぼす影響因子

村田と神谷は、活性炭による放射性ヨウ素除去に関する研究を行った¹⁰⁾。これは、低濃度のヨウ素及び有機ヨウ素の主成分であるヨウ化メチルの活性炭への吸着挙動について、検討結果をまとめたものである。直径 8 cm の円筒型活性炭ホルダーを試作し、これをヨウ素及びヨウ化メチルの除去効率の測定に用いた。例えば、軽水冷却型原子炉において、万一、燃料が溶融するような事故が生じた場合、燃料に蓄積された放射性ヨウ素が炉心から放出されてしまう。このような事故を想定した時、炉内雰囲気ガス中に放出される放射性ヨウ素及びこれと共に存するヨウ化メチル濃度、雰囲気ガス温度、相対湿度などは事故状況によってかなり異なり、しかも、活性炭フィルタの効率は、これらの影響因子によって変化することが予想される。したがって、これら影響因子と捕集効率について実験を行い、この関係を明らかにした。ここで用いた活性炭フィルタは、直径 8 cm, 厚さ 2 cm あるいは直径 8 cm, 厚さ 4 cm の形状であり、予め乾燥処理した国産活性炭（破碎炭 6~10 mesh, 比表面積 1150 cm²/g）を、密度 0.52 g/cm³となるように充填した。

a. 温度の影響

温度 20~95°C の条件下における活性炭フィルタのヨウ素及びヨウ化メチル捕集効率を Fig. 1 に示す。この結果から明らかなように、ヨウ素捕集効率は極めて大きく、厚さ 4 cm のフィルタで 99.99% 以上となり、厚さ 2 cm では、常温における 99.75% から、60°C 以上の 99.9% へと、温度の上昇に伴い増大する。これに反して、ヨウ化メチルの捕集効率は小さく、しかも温度の上昇に従って減少する傾向が見いだされた。

b. 相対湿度の影響

Fig. 2 は、温度一定として、相対湿度 20~100% における捕集効率を測定した結果である。ヨウ素では、相対湿度の変化による捕集効率の変化はほとんど認められず、厚さ 2 cm のフィルタでも、60% 以上では、99.9% と一定な値を示した。これに対して、ヨウ化メチルの捕集効率に及ぼす相対湿度の影響は著しく大きく、湿度の増加に従って効率は急激に減少した。特に、相対湿度 40~60% の間での減少は著しい。このことを、活性炭フィルタの水蒸気吸着量と合わせて考えると、相対湿度 40% 以上で、水蒸気吸着量が、急激に増加することから、活性炭の細孔内で水蒸気が凝縮して、ヨウ化メチル吸着量が減少するのではないかと推察された。(Fig. 5)

c. 濃度の影響

原子炉事故時を想定した場合、炉内ガス中の放射性ヨウ素濃度は 10 ppm 以下であると考えられる。そこで、濃度範囲 0.02~10 ppm における捕集効率を求めたのが、Fig. 3 である。厚さ 4 cm のフィルタの捕集効率は 99.99% とほぼ一定であるが、厚さ 2 cm のフィルタのそれは、ヨウ素濃度が小さくなると、僅かながら減少する。これは、ヨウ素濃度が小さくなるほど、偶発的に混入する有機ヨウ素の割合が大きくなり、見掛け上の捕集効率が低下するものと考えられた。ヨウ化メチルは、ヨウ素の場合とは逆に、濃度の増加に伴い、捕集効率は減少した。これは、ヨウ化メチル濃度が大きい場合、単位重量当たりの活性炭に吸着されるヨウ化メチル量も大きくなり、これが平衡吸着量に近づいた結果であるとした。

d. 線速度の影響

Fig. 4 は、濃度 1.0 ppm、温度 80°C、相対湿度 80% の空気を 20~200 cm/sec で通気した時の捕集効率を示したものである。ヨウ素は、線速度 80 cm/sec 以上となると、捕集効率が低下し始めるが、ヨウ化メチルでは、線速度の増加に伴い、ほぼ直線的に減少する。ヨウ素の活性炭への吸着律速段階を、物質移動と考えると、ヨウ素においては、70 cm/sec 以下では、うず巻き拡散と表面境膜拡散が、その以上では、表面境膜拡散が律速過程となる。また、ヨウ化メチルでは、80 cm/sec 以下では表面境膜拡散が、それ以上では、粒内細孔拡散が律速過程となっていると推察された。

このように、ヨウ素のような無機物に比べて、ヨウ化メチルなどの有機ヨウ素の捕集効率は、外部雰囲気によって著しく影響を受けることがわかった。したがって、このような性質をもつヨウ化メチルを、より確実に捕集するための手段が必要となった。

(3) 添着物質

Collins らは、活性炭にトリエチレンジアミン (TEDA) やヨウ化カリウムを添着することで、高い相対湿度条件下でも、ヨウ化メチルを効率よく捕集できると報告した。

さらに、木谷らは、27 種類の化合物を添着した活性炭を使って、ヨウ化メチルの捕集特性を測定した結果、ヨウ化第一スズとチオシアン酸カリウムは、TEDA と同様に優れた添着物質であるとした¹¹⁾。Table 3 は、添着した物質とヨウ化メチルとの化学反応を表したものである。ヨウ素化合物は、低い蒸気圧のもとで、たやすくその存在状態を変えられるので、ヨウ化メチルの状態にある放射性ヨウ素は、添着物質との化学反応により活性炭に吸着するであろうと考えられた。しかし、この現象は、化学的平衡だけではなく、反応速度にも依存する。

Table 3 に示されたように、添着物質は無機物と有機物に分けられる。TEDA やヘキサメチレンテトラアミン等の有機物を添着する場合は、直接ヨウ化メチルとの反応が起こり、一方、無機

物を添着する場合は、ヨウ素やヨウ化カリウムなどとの同位体交換反応を通して、または、ヨウ化第一スズとの直接反応と同位体交換反応の両方を通して、活性炭に捕集されると考えられた。

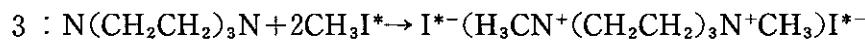
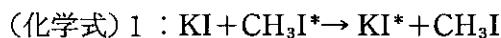


Table 4, 5 は、温度 70°C、相対湿度 90%、ヨウ化メチル濃度 15 ppm の条件で、約 1 時間のヨウ化メチル蒸気を流した時の、それぞれの添着炭と捕集効率を示したものである。無機物添着炭では、臭素、ヨウ化カリウム、チオシアノ酸カリウム、ヨウ化第一スズが 90%以上の捕集効率を示した。一方、有機物添着炭では、15 種類が試験されたが、90%を越える捕集効率を示したのは TEDA だけであった。また、Fig. 6 に示されたように、添着物質の量と捕集効率の間には相互関係が存在し、どの物質も添着する割合は 10 w/o 程度がよい効率をもたらすことがわかった。

また、成富と福田は、添着活性炭捕集材の浮遊性ヨウ素モニタへの適用を検討し、TEDA、ヨウ化カリウム、ヨウ化第一スズ、チオシアノ酸カリウムを添着した活性炭を用いて、I-131 製造施設及び燃料再処理施設から、実際に排出される浮遊性ヨウ素について、それら捕集材の性能を調べた¹²⁾。結果は、Fig. 9 に示したものであった。放射性ヨウ素濃度は I-131 製造施設においては、約 $10^{-8} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ ではほぼ一定であったが、再処理施設では、 $5 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-7} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ で処理工程により変化した。さらに、雰囲気は前者が相対湿度 60~80% (24~26°C) であったのに対して、後者では、燃料溶解に伴う硝酸分解ガスとミストが高濃度で存在し、相対湿度も 80%以上で汚れの大きいガスであった。グラフから、TEDA あるいはヨウ化第一スズ添着炭では、高い相対湿度においても、その水蒸気または妨害ガス吸着による捕集性能の低下を添着物質の化学反応によって補い、無添着炭に比べて、高い捕集効率を維持できることが明らかとなった。しかし、燃料棒の溶解などの再処理工程や、I-131 製造工程に伴う $\text{NO}_x \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ などの反応性の強い酸性雰囲気中や、さらに、ウラン・プルトニウム抽出において抽出剤 (TBP・ドデカン) の有機分解ガスが活性炭に吸着してしまうことによって、塩基性の TEDA の化学的特性を損ない、捕集効率が減少するのではないかという推論を出した。したがって、サンプラの捕集材として TEDA あるいはヨウ化第一スズ添着活性炭を用いたサンプラを、2 個直列につなげることにより、反応性ガスが混在する雰囲気でも、精度の高いモニタリングが期待できるとした。

(4) 活性炭以外の捕集材

捕集材として、活性炭以外に銀を用いた物質も古くから使われている。これは、放射性浮遊ヨウ素と銀の間の化学反応を利用するもので、銀を蒸着した汎紙、銀シリカゲル、銀アルミナ、銀ゼオライト等である。

加藤、野口らは、原子炉事故時の放射性希ガス雰囲気中における有機ヨウ素の分離捕集の研究を行った¹³⁾。彼らは、活性炭が放射性キセノンをより吸着するために、実際のヨウ素濃度を過大に評価してしまうのではないかと考えた。特に、TMI事故では、放射性希ガスがI-131の数十万倍も放出されたと考えられている。Wilhelmらによると、キセノンの吸着平衡時の捕集量は、銀シリカゲルを用いた時を1とした場合、銀ゼオライトでは1.4、活性炭は184となり¹⁴⁾、また、Distenfeldらは、銀シリカゲルのキセノン吸着量はTEDA添着炭の1/20以下であると報告した¹⁵⁾。つまり、TEDA添着炭にくらべて、銀シリカゲルのほうが希ガス雰囲気中ではヨウ素の分離捕集に適していると思われる。Fig. 10と11は、相対湿度20%以下の時と90%のときにおけるTEDA添着炭、銀シリカゲル、銀ゼオライト、銀アルミナのヨウ化メチルとキセノンの分離捕集比を表したものである。縦軸の分離捕集比は、各捕集材のヨウ化メチルに対する捕集効率とキセノンに対する捕集効率の比であり、この値が、大きいほど分離捕集に優れていることになる。この実験から、相対湿度20%以下では銀シリカゲルと銀アルミナは、10⁵以上の分離捕集比を持ち、TEDA添着炭よりも数段優れた性能を持つことがわかった。さらに、相対湿度90%になると、各捕集材とも分離捕集性能が上がるが、TEDA添着炭は、銀含有捕集材に比べると、分離捕集にはむかないと言えるだろう。彼らは、優れた分離捕集性能をもつ銀シリカゲル(AgNO₃添着)や銀アルミナ(AgNO₃添着)が有効な捕集材であるとした¹³⁾。

一方、Kabatらは、BWRの排ガス中の浮遊性ヨウ素の化学形に関する研究の中で、ヨウ素の存在状態に対応する捕集材を詰めたKeller型サンプラーの性能試験を行った。そのサンプラーは、Fig. 12に示すように、元素状ヨウ素捕集用のヨウ化カドミウム添着クロモソーブP、ヨウ化メチル捕集用の銀ゼオライト、さらに、揮発性無機ヨウ素の一つとして次亜ヨウ素酸を考え、これの捕集用である4-ヨードフェノール添着アルミナからなるものである。このサンプラーの捕集効率は、相対湿度5%の条件ではそれぞれの捕集材についてTable 6の通りとなった。

ただし、HIOについては、安定な状態で蒸気を発生させることが非常に困難なので、確かな値とはいえないだろう。

(5) 評価と考察

原子力施設内の排ガスシステムでは、種々の放射性浮遊ヨウ素の捕集材の開発と試験がなされ、TEDA添着炭のように実用化されている。しかし、単に放射性ヨウ素と言っても、その存在状態は、雰囲気によって大きく変化し、それによって捕集材の特性も左右されることが明らかとなつた。放出される放射性ヨウ素を、無機形と有機形に分けると、それぞれの代表的な化学形は、元素状ヨウ素(I₂)とヨウ化メチル(CH₃I)であると考えられてきた。元素状ヨウ素は、銀メッシュなどの銀含有捕集材には、高い効率で捕集される。これは、窒素ガスを流しても脱着されないこ

とや、捕集材をヨウ化カリウム溶液に浸すとヨウ素が抽出されてくることから、ヨウ化銀となって吸着していると思われる¹⁶⁾。さらに、活性炭を用いて雰囲気を変えた場合でも、約99%以上の捕集効率を示し、現在考えられている捕集材を使って、元素状ヨウ素を捕集することは容易であると考えて良い。しかし、放出される放射性ヨウ素の中で、元素状ヨウ素の占める割合は、有機形のそれに比べて少なく、さらに、銀含有捕集材をモニタに使うことは、経済的な面を考えると適切ではない。したがって、ヨウ化メチル等の有機ヨウ素を効率よく捕集する材料が求められる。ヨウ化メチルの捕集効率は、外部雰囲気に大きく依存し、特に相対湿度の影響は著しい。元素状ヨウ素と銀の間で化学反応を利用して捕集効率を高めたように、活性炭に添着した物質の化学的性質を利用して、ヨウ化メチルを捕集するための試験がなされた。ヨウ素と銀の反応性は非常に高いが、硝酸銀等を添着した活性炭はヨウ化メチルの捕集効率が低く、ヨウ化物を添着したものは効率が高いことから、無機物添着炭では、ヨウ化メチルの状態にある放射性ヨウ素は同位体交換反応を選択すると考えられる。有機物添着炭では、TEDA添着炭がよい結果を与えたが、TEDAは塩基性であり、再処理工程での反応性の強い酸性雰囲気中においては、その化学的特性は損失されてしまうであろう。

このように、今まで報告された文献を調査した結果、各捕集材の長所・欠点がわかつってきたが、まだ明らかになっていない点もある。まず一つは、実用化されているTEDA添着炭の酸性雰囲気下での捕集効率および希ガスをも含んだ混合ガス雰囲気下での捕集効率であり、もう一つは、これらの条件下における脱着特性である。さらには、最近報告された捕集材の、活性炭素繊維フィルタについても、同様の捕集特性を調べる必要があると思われる。酸性ガス雰囲気中（主にNO_x）での捕集特性の研究は例が少なく、さらには、NO_xと希ガスの混合雰囲気下での捕集効率の測定は、TEDA添着炭だけではなく、今後の捕集材の開発にも必要な試験事項である。また、脱着特性は、長時間運転するモニタにとって、捕集された放射性ヨウ素が時間とともにどのように移動していくかを知る上で、重要な情報となるであろう。

（6）調査文献の要旨

本文内で引用した文献の要旨を、以下にまとめて記す。

- 4) J. H. Keller, T. R. Thomas, O. T. Pence and W. J. Maeck ; Evaluation of Materials and Techniques used for Monitoring Air Borne Radioiodine Species, Proc. of the 12th AEC Air Cleaning Conference, CONF-720823-P1 (1972) pp322-332

最近のBWR稼動時におけるサンプリング研究では、スタックから放出される放射性ヨウ素の大部分は、非元素状ヨウ素であることを示している。実験室内での研究目的は、サンプリング装

置として頻繁に使われている種々の型の活性炭カートリッジのヨウ化メチルの捕集効率を定着することにある。比較するものとして、銀ゼオライトのデータも得られており、これら市販品のパッケージ型サンプリング装置と、この実験室で開発された装置の評価はすぐれていた。また、市販のパッケージ型活性炭サンプラにおける元素状ヨウ素の捕集効率も測定した。

環境中のサンプリングは、浮遊性ヨウ素の非常に低い濃度でのサンプリングであるため、早い流速のもとで行う必要があった。この実験では、特にヨウ化メチルに対しての異常に低い実験結果を得たにすぎないが、この研究に基づいて、これからサンプラの開発計画と使用において提言できる規準を与えた。

- 6) Enzo TACHIKAWA and Mitsuo NARITOMI, Chemical Forms of Airborne Radioiodine in the Exhaust Air from Iodine-131 Production Plant, J. Nucl. Sci. Technol., 8 [7], p371, (1971)

I-131製造施設の再処理工程における反応セルから、排気系に放出される浮遊性ヨウ素について、ラジオガスクロマトグラフィによる分析を行ったところ、その組成は、 $\text{CH}_3^{131}\text{I}$, $\text{C}_2\text{H}_5^{131}\text{I}$, $\text{H}^{131}\text{IO}_4$, $\text{H}^{131}\text{IO}_3$ が観測された。 ^{131}I の分布は、再処理の開始後のサンプリング時間にしたがって、非常に変化した。初めは、 $\text{H}^{131}\text{IO}_3$ が非常に支配的であるが、処理工程の時間経過とともに、有機ヨウ素が増加していく。排気系通気孔にとりつけられた活性炭フィルタの捕集効率はすべての ^{131}I に対して、85%以上を示したが、有機ヨウ素だけでは、50%以下という低い効率を示した。放出された $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ の全量は、mCi単位であり、この論文は、化学処理などの特別な手段を用いずに、核分裂生成物としての $\text{CH}_3^{131}\text{I}$ を捕集するための確実で新しい方法を提案するものである。

- 7) J. H. Keller, F. A. Duce, D. T. Pence, and W. J. Maeck, HYPOIODUS ACID : An Airborne Inorganic Iodine Species in Steam-air Mixtures, Proc. of 12th AEC Air Cleaning Conference, CONF-700816 (1970) pp467-81

ヨウ素の浮遊性化学種として、次亜ヨウ素酸(HIO)は、当然存在するであろうと早くより(1968年初期)指摘されてきた。HIOは、1 d の半減期で浮遊し、水蒸気雰囲気で元素状ヨウ素を初期除去した後に残留する無機ヨウ素種の主要な化学形である。浮遊性の次亜ヨウ素酸は、水蒸気雰囲気中に元素状ヨウ素が入り込んだり、空気や他の気体で、水の中に希薄のヨウ素溶液が追い出されたりすることで生成される。本研究では、一般に知られた反応を用いて、溶液系でHIOを調製し、それを、コールドトラップした。元素状ヨウ素、または、HIOよりも酸化状態の高い化学種についての揮発性を試験したが、検出できなかった。したがって、ヨウ素の加水分解に基づく平衡状態を考察し、HIOは溶液中の主要な化学種であることを示した。また、溶液中のすべ

てのヨウ素に対する HIO の比を、 pH と温度の関数として示した。原子炉事故時では、放出される核分裂生成物は、 pH 7～10 の加熱された水溶液と接触し、水蒸気雰囲気へと移動するであろうとされた。こうした条件は、生成機構やまた、 HIO が蒸気状態で安定に存在するには理想的なことである。したがって、 HIO は CH₃I よりもむしろ生理学的観点から、危険な化学種であるとされた。HIO は、 CH₃I と同様に、銀を含んだ一般的な大気サンプラーを通過してしまうので、過去に多くの研究者たちが報告した、非常に高い有機ヨウ素成分は、実は HIO であると説明できるかもしれない。HIO は、スプレイ技術にとって重要な化学種であるというのは、その除去効率が、 I₂ や CH₃I のそれとは異なるからである。

- 8) Toshifumi MURATA and Kunio KAMIYA, Studies on Removal of Radioiodine by Activated Carbon (II) ; Removal Efficiency of Charcoal Filter for Iodine and Methyl Iodide, J. Atom. Eng. Soc. Japan, 11 [10], p612 (1969)

本研究は、原子炉事故時におけるヨウ素およびヨウ化メチルに対する活性炭フィルタの捕集効率を評価するための研究である。直径 8 cm の活性炭フィルタを用いて、その効率を種々の稼動条件に基き、放射性ヨウ素をトレーサとして定量した。測定において、変化させた因子は、温度、相対湿度、 I₂ および CH₃I 濃度、通気ガス線速度である。

得られた結果より、少量の CH₃I が存在する時、活性炭フィルタの捕集効率を導く関係式が定義された。

- 11) Susumu KITANI, Tadami NORO and Takaaki KOHARA, Removal of Methyl Iodide by Impregnated Charcoals from Flowing Air under Humid Condition, J. Nucl. Sci. Technol., 9 [4], p197, (1972)

添着炭による高相対湿度下でのヨウ化メチル捕集は、ヨウ化メチルと添着物質との間の化学反応に応じて研究された。27 種類の添着物質を試験した。ヨウ化第一スズとチオシアン酸カリウムは、排ガスシステムの中のヨウ化メチル捕集には、ヨウ化カリウムや TEDA 同様、最も効率の良い添着物質であることがわかった。添着する対象物質の特徴や添着した活性炭の表面の性質についても検討した。

- 12) Mitsuo NARITOMI and Seiji FUKUDA, Performance of Various Impregnated Activated Charcoal Cartridges and Filter Papers for Sampling Airborne Radioiodine, J. Atom. Eng. Soc. Japan, 14 (10), p531 (1972)

現在、普及している活性炭繊維汎紙 (CP-20) や活性炭カートリッジ (CHC-50) が高い相対湿

度条件で浮遊性ヨウ素を捕集する性能を上げるために、活性炭に TEDA, SnI₂, KI+I₂や KSCN を添着してみた。添着活性炭は、ヨウ素の物理的、化学的性状、雰囲気等の条件、サンプリング時間また表面流速などに依存する捕集効率を示すことがわかった。サンプルとして用いた浮遊性ヨウ素は、I-131 製造施設や核燃料再処理施設の排ガスシステムから得た。TEDA や SnI₂を添着した活性炭は、無添着炭にくらべて、すぐれた捕集性能を示し、その捕集効率は、活性炭カートリッジと活性炭纖維戸紙ともそれぞれ 85%と 80%であった。しかしながら NO₂や有機物ガスのように化学的な反応性の高いガスの存在下では、捕集性能が低減されることもわかった。

- 13) Shohei KATO, Hiroshi NOGUCHI, Mikio MURATA, Hiroshi IMAI, Hiroshi MATSUI and Morinobu KOKUBU, Selective Collection of Organic Iodide from the Radioactive Noble Gas-Containing Atmosphere in Nuclear Reactor Accident, Hoken-Butsuri, 17, p427 (1982)

原子炉事故における放射性ヨウ素のモニタリングをはたす捕集材にとって、相対湿度、サンプリング時間、捕集材の厚さなどの様々な条件下で、放射性ヨウ素の高い捕集効率と希ガスの低い捕集効率が要求される。より最適な捕集材を得るために、ヨウ化メチルとキセノンに対する捕集効率が銀ゼオライト、銀シリカゲル、銀アルミナと TEDA 添着炭について試験された。

銀アルミナと銀シリカゲルについては、表面流速 19 cm/sec, 相対湿度 20~90%では、ヨウ化メチルの捕集効率は 97%以上を示し、キセノンの捕集効率に対する放射性ヨウ化メチルのそれの比で定義した分離捕集比は、10⁵以上であった。他の捕集材については、低い分離捕集比であったが、清浄空気を捕集材に通すことによって、その値が上昇した。

3. 実験調査報告

3-1 目的

第2章に述べたように文献調査を行った結果、TEDA添着炭をはじめとする種々の捕集材の基本的特性が明らかになったが、酸性雰囲気(NO_x , NH_4NO_3 等)のもとでは、その捕集効率の低下が予想されることとなった。さらに、この雰囲気に、再処理工程ではクリプトン-85や水蒸気などのガスが混入するということも考えられ、この条件下での捕集特性についても考える必要がある。

したがって、ここでは、酸性雰囲気あるいは酸性混合雰囲気における捕集材の捕集特性を調べるために試験装置を製作し、実験することを目的とした。捕集材としては、現在原子力施設で用いられているTEDA添着炭を対象とした。

3-2 ヨウ素吸着試験装置の設計

(1) 目的

I-131製造施設や核燃料再処理施設における排ガスを、そのまま実験室に持ち込むことは不可能であるので、実験室に対応した試験装置を製作する必要がある。ここの目的は実際の放出条件に対応した実験室レベルの試験装置を用いて、捕集材の性能を知るうえで、効率よくかつ正確な情報が得られるような試験装置を製作するためである。

(2) 設計方針と条件

文献調査により、捕集効率を求めるための試験装置の概略もまた得られた。各研究者とも、放射性ヨウ素の捕集特性を求めるための装置は、基本的概念から言ってほぼ一致したものとなっている。本研究においては、今までに使用された試験装置を参考にし、改善する必要のある箇所には手を加え、知りたい情報を確実に得られるような試験装置を設計した。

まず、試験装置全体の材料には、多くはステンレス鋼が用いられていた。このことは、加工が容易であることや、温度や湿度などの条件を簡単に変化させることができること、さらには、パッキング等を使用することで活性炭などの粉状の捕集材を充填させることができ、密封を完全にすることが可能であるなどの理由によるものと思われる。しかし、一般に知られているように、ヨウ素は、常温でこそ固体で存在するが、その結晶は分子状結晶であり、融点付近での蒸気圧が大きいので、急激に熱しない限り溶融せずに昇華してしまう。このように揮発性に富むヨウ素は、

まわりの物質に吸着されやすく反応しやすい。そこで、試験装置の材料にステンレス鋼を使うことは、これらの点を考慮した場合不適格であると考え、本研究では、パイレックスガラスを用いた。また、コック部分はグリースを使用することも同様の理由から不可能であるので、テフロン製コックを用いることにした。

また、流量計や圧力計についても、ガスと接触する箇所にステンレス鋼あるいは黄銅などがないものや、ニードルバルブ等をテフロン加工したものを使用した。

揮発性の高い放射性浮遊物を扱うために、試験装置の気密性は非常に重要な問題である。試料ガスが、リークすると思われる部分は、コック部分、ガラスのすり、ガラス管とテフロン管のジョイント等が考えられる。このうち、すりの部分はグリースが使用できないことから、すべてのすりを透明ずりにした。ジョイントの部分は、石けん膜を使ったテストでもそれが生じていないことを確認する必要がある。

(3) ヨウ素吸着試験装置

以上のこととふまえて、試験装置の設計製作をした。Fig. 13 は、試験装置全体の概略図である。

- ① 放射性ヨウ素発生部…ヨウ素は揮発性が高いので、室温において十分にガス状となって発生する。この性質を利用して、発生部の温度を調節することで、試料ガスの発生量を制御するものである。容器の中に、ヨウ化メチル等の試料の入った試験管を挿入し、前もって行った実験から得られた検量線をもとに、温度を設定し、放射性ヨウ素濃度を知ることとした。また、元素状ヨウ素と有機ヨウ素の共存時における捕集特性も測定するために、同様の発生部を2個並列に設置した。(Fig. 13 a)
- ② 妨害ガス発生部…本実験では、特に、酸性雰囲気下でのヨウ化メチルの捕集特性を観察することが目的の一つであるので、NO₂ガスを用意した。さらに、放射性ヨウ素と同じように環境中に放出されるであろう希ガスも、妨害ガスの一つとして考えた。希ガス(クリプトン), NO₂とともに、窒素ガスベースでそれぞれ10%, 1%の濃度に調製したものをキャリアーガス(窒素)とともに流せるようにした。
- ③ ガス混合部…放射性ヨウ素発生部からのヨウ素ガスと、妨害ガスである希ガスやNO₂を混合する部分である。(Fig. 13 b)
- ④ リザーバータンク部…試験装置を真空ポンプを用いて減圧し、ガス混合部にある試料ガスをこのリザーバータンクにいれる。その後、このリザーバータンクと捕集材を入れた捕集サンプラだけの閉じた系にして、その雰囲気での捕集材の飽和吸着量等の基本的特性が観察できるようにした。リザーバータンクは、5 lと1 lを用意した。(Fig. 13 e)
- ⑤ 捕集サンプラと捕集サンプラカラム…捕集サンプラは、先のリザーバータンクを用いた系の

バッヂ法で、基本的特性を測定し、捕集サンプラカラムを用いた系では、カラム法により、その捕集材の脱着特性の測定ができるようにした。カラムは、最大6段並べることができ、その時に、流速700 ml/minまで試料ガスを流すことができる。(Fig. 13 c, Fig. 13 f)

⑥ スクラバー部…試料ガスの除去と捕集のバックアップの二つの働きをするのが、このスクラバー部である。第1番目は果粒状活性炭のみで、第2番目はさらに液体窒素温度で冷却してトラップした。このスクラバー部に捕集された放射性ヨウ素と、捕集サンプラ(カラム)に捕集された放射性ヨウ素から捕集効率を求めた。(Fig. 13 g)

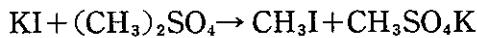
3-3 ヨウ素捕集性能試験

(1) 放射性ヨウ化メチルの調製

放射性ヨウ化メチルを調製する方法には、次の三つを応用した。

- ① 硫酸エステルから合成する
- ② メタノールから合成する
- ③ 同位体交換反応を利用する

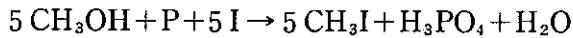
まず、①においては、文献の方法にしたがって²⁸⁾,



の反応を利用して、放射性ヨウ化メチルを調製した。ヨウ素は、I-125をトレーサーとして用いた。実験では、ヨウ化カリウム100 g(0.6 mol)を水50 ccに溶かし、I-125トレーサー溶液0.5 μCiとともに、三口フラスコに入れ、さらにpH調整用の炭酸カルシウム7 gを加えた。この混合物を約60°Cに保ち、攪拌しながら分液ロートより少しずつ硫酸ジメチル70 cc(0.5 mol)を加えた。この加える速度は、ヨウ化メチルが活発に蒸留できるように滴下に2時間をかけ、0.5滴/secとした。すべての硫酸ジメチルを加えた後、温度を約70°Cに上げ、蒸留を完全にした。留出液は、不純物としてメタノールを含んでいるので、塩化カルシウムで脱水し、少量のヨウ化カリウムを加えて、再度蒸留した。

この方法では、あらかじめcold runを行い、生成物を標準物とともにガスクロマトグラフを用い、化学収率を求めた。その結果、85%の収率を得たが、I-125で標識した放射性ヨウ化メチルの放射化学的収率は、14%に過ぎなかった。生成物の放射能が低い理由としては、フラスコやコンデンサー、連結管に付着したか、炭酸カルシウムに取り込まれたか、または、蒸留されずにフラスコ内に残っていることなどが考えられる。しかし、各フラクションや炭酸カルシウム、蒸留残液を測定してもほとんどバックグラウンドレベルの放射能であった。原因は不明であるが、より収率よく、比放射能の高いヨウ化メチルを得るために、メタノールから合成する方法や同位体交換反応などを検討した。

従来の放射性ヨウ化メチルの合成には使われていないが、②の方法は、ヨウ素とリンにメタノールを反応させるものである²⁸⁾。



さらに、③については、安定なヨウ化メチルのヨウ素を I-125 で標識させてしまうものである²⁹⁾。一般に I^* と CH_3I は、室温条件で同位体交換は起こさないが、適当な溶媒の存在下では容易に交換する。溶媒は、エタノール、メタノール、アセトンを選び、そこに I-125 トレーサー溶液 (0.05 μCi) を加え、ヨウ化メチルと同位体交換させた。この 3 種類の溶媒の中で、最も放射能収率の高かったものは、アセトンであった。しかし、ヨウ化メチルは少量ではあるがアセトンに溶解するため、化学的に純粋なものではない。したがって、この放射性ヨウ化メチルの調製にはさらに検討を加える必要がある。

(2) 予備実験

10%TEDA 添着炭の飽和吸着量に達するまでの時間を知ることは、バッチ法において非常に重要なことである。そこで、同位体交換で調製した放射性ヨウ化メチルをナス型フラスコに入れ、連結管により捕集サンプラーとつなぎ、発生させる温度を室温 ($\sim 20^\circ\text{C}$) と氷浴 (0°C) にした時の飽和吸着量に到達する時間を追った。捕集サンプラーには、TEDA 添着炭 0.2 g を入れ、放射性ヨウ化メチルは、2000 cpm/cc とした。

室温の条件では、約 10 hr で飽和吸着量に達し、 0°C では、18 hr 以上で吸着量の変化が見られなくなった。これは、温度条件がヨウ化メチルの単位時間における発生蒸気量と非常に相関があるためだと考えられる。また、TEDA 添着炭の単位重量あたりのヨウ化メチル吸着量は、2.6 g であった。

一方、ヨウ素試験装置の真空試験では、放射性ヨウ素発生部が一つの時に 11 Torr、発生部が二つになると、24 Torr まで減圧できた。コックがテフロン製であることや、透明度が多く使用されていること、また、放射性ヨウ素発生部一つにつき、2 個のボールジョイントがあることなどが、高真空を妨げている原因であると思われる。しかし本研究では、高真空を必要とはしないので、20 Torr 程度の減圧で十分である。

4. 今後の課題

4-1 今後の検討項目

再処理施設の排気建屋から放出される放射性ヨウ素は、有機ヨウ素としてヨウ化メチルと無機ヨウ素である元素状ヨウ素が中心であるとされ、そのモニタリングシステムが数多くの研究者によって考え出されてきた。特に、現在一般に普及している TEDA 添着活性炭は、元素状ヨウ素に対しても、またヨウ化メチルに対しても、比較的すぐれた性能を示している。しかし、再処理工程では、雰囲気条件が時間や場所に伴って著しく変化し、今まで行われてきた性能試験にはないような酸性雰囲気や、希ガス、水蒸気の混入ということは十分に考えられる条件であり、その条件での捕集特性はわかっていない。

水蒸気や希ガス、酸性ガス (NO_x) が捕集効率の低下にどう働くのかを観測し、多くの知見を得ることは、モニタリングシステムの開発には不可欠なことである。

さらに、放射性ヨウ素種として次亜ヨウ素酸の存在が推察されたように、未だにヨウ素の存在状態は明らかにされていない。ヨウ素の化学形は、捕集材の最適化をはかる上で、違った観点を与えてくれるであろう。今後は、放出されている放射性ヨウ素の化学形を解明し、また、妨害ガス雰囲気が捕集特性に与える影響を検討することは、モニタリングシステムの設計や改善に必要な情報を与えるものである。

4-2 昭和 60 年度研究項目計画

(1) TEDA 添着活性炭の吸着性能について

試験装置を用いて、TEDA 添着炭の放射性ヨウ化メチルの捕集効率を測定することがまず第一である。バッチ法、カラム法を用いて捕集特性を明らかにすることは、原子力施設で実用化されている TEDA 添着炭の特徴を知る上で基本的なことと言えよう。

(2) $\text{I}_2^*/\text{CH}_3\text{I}^*$ 共存時の捕集効率について

元素状ヨウ素やヨウ化メチルの存在状態にある放射性ヨウ素については、それぞれ別々に捕集材に対する捕集効率が求められてきたが、無機ヨウ素と有機ヨウ素は、実際の排ガスにおいて共存することが知られており、その条件下での捕集効率は観測されていない。無機形と有機形との捕集特性におよぼす相互作用を調べることも必要であると考えられる。

（3）妨害ガス濃度変動における捕集特性について

原子力施設、とくに核燃料再処理施設では、ヨウ素捕集の妨害となる NO_x や希ガスが放出されているが、それらの濃度は常時一定ではなく、雰囲気により変化している。NO_x の妨害による捕集特性は明らかにされていないのが現状であり、最適捕集材を開発するには不可欠な要因となるであろう。これに希ガスが混入した場合、捕集材の捕集効率がさらに低下することは推測されることでもあり、本研究の中で最も知りたいところである。

5. 参考文献

- 1) Megaw, W. J. and May F. G. ; J. Nuclear Energy Parts A/B **16**, 427 (1962)
- 2) J. M. Schmitt, D. J. Crouse and W. B. Howerton, Scrubbing of Iodine from Air Streams with Mercury Solutions, LMFBR Fuel Cycles Studies Programs for April 1972 No. 38, ORNL-TM-3823 (1972)
- 3) M. J. Kabat, Experience with Gaseous Fission Products and Radioiodine at Ontario Hydro Nuclear Power Stations, 17th Annual Health Physics Society Meeting (June 1972)
- 4) Keller, J. H. ; Thomas, T. R. ; Pence, D. T. ; Maeck, W. J. (Allied Chemical Corp., Idaho Falls, ID). Jan 1973. EVALUATION OF MATERIALS AND TECHNIQUES USED FOR MONITORING AIRBORNE RADIOIODINE SPECIES. From 12th AEC air cleaning conference ; Oak Ridge, Tennessee, USA (2S Aug 1972). (CONF-720823-P1, pp 322-332)
- 5) Pence, D. T., Duce, F. A. and Maeck W. J. Developments in the of Airborne Iodine Species with Metal-Substituted Zeolites, Proceedings of the 12th AEC air cleaning conference ; Oak Ridge, (1972) (CONF-720823-P1)
- 6) Enzo TACHIKAWA and Mitsuo NARITOMI, Chemical Forms of Airborne Radio-iodine in the Exhaust Air from Iodine-131 Production Plant, J. Nucl. Sci. Technol., 8 [7], p 371 (1971)
- 7) J. H. Keller, F. A. Duce, D. T. Pence and W. J. Maeck, HYPOIODUS ACID : an Airborne Inorganic Iodine Species in Steam-Air Mixtures, Proc. of the 12th AEC Air Cleaning Conference, CONF-700816 (1970) pp 467-81
- 8) Styvickovich, et al, ; Transfer of Iodine from Aqueous Solutions to Saturated Vapor, Atomnaya Energiya, 17 # 1, pp 45-49 (1964)
- 9) Eggleton, A. E. J. ; A Theoretical Examination of Iodine-Water Partition Coefficient, AERE-R-4887, 1967
- 10) Toshifumi MURATA, and Kunio KAMIYA, Studies on Removal of Radioiodine by Activated Carbon (II) ; Removal Efficiency of Charcoal Filter for Iodine and Methyl Iodide, J. Atom. Eng. Soc. Japan, 11(10), 612 (1969)

- 11) Susumu KITANI, Tadami NORO, and Tadaaki KOHARA, Removal of Methyl Iodide by Impregnated Charcoals from Flowing Air under Humid Condition, J. Nucl. Sci. Technol., 9[4], 197 (1972)
- 12) Mitsuo NARITOMI, and Seiji FUKUDA, Performance of Various Impregnated Activated Charcoal Cartridges and Filter Papers for Sampling Airborne Iodine, J. Atom. Eng. Sci. Japan, 14 (10), 531 (1972)
- 13) Shohei KATO, Hiroshi NOGUCHI, Mikio MURATA, Hiroshi IMAI, Hiroshi MATSUI and Morinobu KOKUBU, Selective Collection of Organic Iodide from the Radioactive Noble Gas-Containing Atmosphere in Nuclear Reactor Accident, Hoken-Butsuri, 17, 427 (1982) (in Japanese)
- 14) J. G. Wilhelm and H. Mahnau ; Continuous monitoring of radioactive iodine emissions, 12th AEC Air Cleaning Conference, p 863 (1974)
- 15) C. Distenfeld and J. Klemish ; An Air sampling system for evaluating the thyroid dose commitment due to fission products released from reactor containment, NUREG/CR-0314 (1978)
- 16) Toshio TAMACHI, and Kanji, Experiments on Sorption of Iodine Vapor to Silver Mesh, Hoken-Butsuri, 5, 155 (1970)

以下に、この本文に直接出てこなかったが、参考文献として調査したので、その要旨を以下に記す。

- 17) Toshifumi MURATA and Kunio KAMIYA, Studies on Removal of Radioiodine by Activated Carbon (I) ; Adsorption of Iodine and Methyliodide on Activated Carbon, J. Atom. Eng. Soc. Japan, 11 (3), 138 (1969)

低分圧でのヨウ素およびヨウ化メチルの吸着に関するデータを得るために、これらを含むヘリウムガスを活性炭ベッドに通し、吸着を測定した。50°C～400°Cにおける特徴的なこれらの吸着を定量し、吸着速度と、逆に吸着しない量を測定した。

これらの結果より、吸着速度は Bangham の式で表わされ、Freudlich の等温線でも表わされた。吸着の温度は、Clausius-Clapeyron の式によって得られた。

- 18) Toshifumi MURATA and Kunio KAMIYA, Studies on Removal of Radioiodine by Activated Carbon (III) ; Removal Efficiency of Full-size Charcoal Filter Unit for Iodine, J. Atom. Eng. Soc. Japan, 12 (8) (1970)

大型活性炭フィルタの性能を評価するため、フルサイズの活性炭フィルタユニット（600 mm×600 mm）を試作し、ヨウ素に対するそれぞれのフィルタでの除去効率を、放射性ヨウ素をトレーサーとして用いて種々の条件下で測定した。前報での因子（温度、相対湿度など）を比較のために添えた。

実験結果はフィルタの大きさの増加に基づくフィルタの捕集効率は著しい変化をしなかった。また、ヨウ素とヨウ化メチル混合ガスの総合捕集効率は、測定条件範囲で、前報で算出した値とほぼ一致することが明らかとなった。

- 19) Kanji TAKAHASHI, Toshio TAMACHI and Masayuki HATSUSHIKA, Some Experiments on Filtering Characteristics of Iodine Vapor by Fibrous Filter and on Adsorption of Iodine Vapor on Small Metallic Fume Particles, Hoken-Butsuri, 5, 121 (1970)

ガスとエアロゾル粒子の混合物の分析において、繊維状フィルタを用いた方法の適応は、ヨウ素ガスの捕集特性やヨウ素の脱着の実験から研究されている。金属フュームへのヨウ素ガスの吸着は、次の三つの方法によって分析された。①拡散チューブ法 ②複合フィルタ法（銀メッキと沪紙）③単一沪紙法の三つである。実験に用いたエアロゾル粒子は、 $0.1\text{ }\mu$ 以下の亜鉛フュームがほとんどである。これらの実験から得られた結果は、よい一致を示し、また、フュームに吸着されたヨウ素の飽和吸着量は、ヨウ素ガス濃度が高いほど、単分子膜吸着量をはるかに越える結果となった。

- 20) Seiji FUKUDA and Mitsuo NARITOMI, Performance of an Improved Air Sampler for Collecting Airborne Radioiodine, J. Nucl. Sci. Technol., 7 (9), 450 (1970)

セルロースアスベスト沪紙（HV-70 または HE-40）や活性炭沪紙（CP-20 B）、活性炭カトリッジ（CHC-50）などの浮遊性ヨウ素のサンプラーは、モニタリングにおける高湿度下条件で、高いそしてよりよい再現性のある捕集効率を得る目的で考案された。

この論文をヨウ素製造施設より放出される I-131 の捕集性能を測定するために、このサンプラーについて試験した結果を述べるとともに、捕集効率に影響を与える因子について考察した。

- ① サンプラーは、相対湿度にまったく依存しない捕集効率をもつ実験系において、その捕集効率は高相対湿度下でさえも、平均 24 hr のサンプリング時間で 75%以上を保持した。
- ② 30 min の短時間サンプリングで、捕集効率は、活性炭沪紙のついた空気浄化システム出口において、85%以上であった。一方、40~60%の相対湿度下でフィルタを通らないヨウ素については、約 100%近くの捕集効率であった。
- ③ 捕集効率は、流速による影響をほとんど受けない。

- ④ サンプラに捕集されたヨウ素の脱着は、相対湿度に選択的に依存する。
- 21) Mitsuo NARITOMI, Seiji FUKUDA and Shoji IZAWA, Performance of Model 7EE Charcoal Filter for the Removal of Airborne Radioiodine ; 1 In-place Test for the Design of Air Cleaning System at Iodine-131 Production Facilities, Hoken-Butsuri, 3, 339 (1968)
I-131 製造施設での空気浄化システムを設計する目的で、有用な情報を得るために、排気システムに設置された 7 EE 活性炭フィルタ（Barnebey-Cheney 社製）の捕集性能を、I-131 製造施設稼動時における浮遊性ヨウ素を用いて試験した。このヨウ素濃度は、 $10^{-5} \sim 10^{-8} \mu\text{Ci/cc}$ であった。
① プロセス開始後、24 hr の捕集効率は、相対湿度が 50%以下の場合 90%以上であるが、相対湿度が 70%以上になると、85%まで減少した。また、1週間にわたる捕集効率は、相対湿度が 30~80%に変化すると 86~75%となった。
② プロセス開始後、2 hr 以内での微分捕集効率は、相対湿度に依存することなく、平均 97% を維持した。しかし、8 hr 以上では、相対湿度が 30~80%に変化するにしたがって、95% から数%へと減少した。
③ 排気沪過装置にとり付けたアブソリュートフィルタを 7 FE 活性炭フィルタに取り替えることにより、スタックから環境中への I-131 の放出率は、約 1/20 に減少した。
④ 7 FE 活性炭フィルタは、約 1 年間にわたりて用いられてきたが、その間連続的にセルからの排気を沪過した結果、捕集効率の有意な低下は認められなかった。
- 22) Mitsuo NARITOMI, Kunio NAKAJIMA, Kazumi OGAWA, Makoto OZAKI, Seiichiro UNO and Susumu KITANI, Silver-Plated Cellulose Filter Paper for Selective Collection of Elemental Iodine Vapor and Quantitative Analysis of the Iodine by X-ray Fluorescence Technique, JAERI-memo 7974 (1979)
本報告は、モデル格納容器スプレイ試験で遭遇するヨウ素を形態別に捕集するメイパックサンプラに使用する銀蒸着沪紙の性能について記したものである。この銀蒸着沪紙は、元素状ヨウ素 (I_2) を選択的に捕集し、捕集したヨウ素を沪光 X 線分析するために開発したものである。銀蒸着沪紙の I_2 蒸気に対する選択捕集性能は、従来から使用されている銀メッシュのそれと比較し、次の結果を得た。
① 銀蒸着沪紙のヨウ素負荷量は銀メッシュのそれの約 3 倍であり、この沪紙 10 枚を装着したメイパックサンプラは、モデル格納容器試験で要求されるヨウ素濃度 500 mg/m^3 を 99% 以上の効率で捕集できる。

- ② 銀蒸着汎紙の CH₃I に対する捕集効率は、0.1%以下であり、I₂蒸気の選択捕集性能は99%以上である。
- 23) Hiroshi NOGUCHI, Mikio MURATA, Yoshiki TSUCHIOKA, Hiroshi MATSUI and Morinobu KOKUBU, A Method of Quantitative Measurement of Radioiodine Species Using Maypack Sampler, JAERI-memo 9408 (1981)
メイパックサンプラーは、浮遊性放射性ヨウ素の簡便な性状弁別装置として、広く用いられてきた。しかし、その定量的測定については、多くの問題点が残されている。そこで、種々の放射性ヨウ素に対するメイパックサンプラーの詳細な捕集特性を調べ、各ヨウ素種の存在割合を精度よく求めるための評価法を検討した。
- 24) R. B. Hower, B. Hekkala, D. T. Pence, RADIOACTIVE AIRBORNE EFFLUENT MEASUREMENT AND MONITORING SURVEY OF REPROCESSING AND WASTE TREATMENT FACILITIES, SAI-77-863-LJ, UC-70, (Sep. 1977)
The installed and planned sampling and monitoring systems for several ERDA and commercial nuclear fuel reprocessing and high-level waste solidification facilities are described. Source terms, estimated concentrations, and probable monitoring requirements for commercial facilities are presented and discussed. The state-of-the-art technology for reprocessing and waste solidification sampling and monitoring is described and present limitations discussed. Ongoing advanced sampling and monitoring development programs are presented and discussed, and additional development needs identified. Recommendations are made for research and development in the areas of alarm monitoring, continuous monitors, and instrument reliability.
- 25) L. P. Murphy, S. J. Fernandez and G. J. McManus, COTINUOUS RADIOIODINE CLEANUP FILTER EFFICIENCY MONITOR, ENICO-1121 DE-83 004724, (Jan, 1983)
Potentially, the most significant airborne wastes from nuclear power reactors are the radioactive iodine isotopes. To isolate these radioiodines from the environment large beds of charcoal, silver zeolite, or other silver impregnate materials are used. From a safety and regulatory viewpoint it is important to continuously monitor the retention efficiency of these radioiodine off-gas filters.
Accordingly, the purpose of this study was to develop an on-line radio-iodine monitor

to continuously measure this retention efficiency. This goal was accomplished in three steps : 1) a previously developed iodine-129 monitor was evaluated and modified, 2) the separation factors for iodine-131 from the short lived isotopes of krypton and xenon were determined, and 3) the optimum detector arrangement and data handling to measure iodine-131 was determined and modified monitor was demonstrated on a reactor off-gas stream.

The major conclusions of this report are :

- 1) Separation factors greater than 10^6 for Xe and Kr can be achieved ;
 - 2) Separation times of less than 15 minutes are possible ;
 - 3) Memory effects for elemental radioiodine on the order of a few percent of the average radioiodine concentrations were observed ;
 - 4) The monitor response is insensitive to off-gas composition ;
 - 5) Radioxenon and radiokrypton cause no discernable memory effects ;
 - 6) It is possible to measure a concentration of $5 \times 10^{-13} \mu\text{Ci } ^{131}\text{I}/\text{cc}$ if a daily averaging time is used.
- 26) L. L. Burger and R. D. Scheele, THE STATUS OF RADIOIODINE CONTROL FOR NUCLEAR FUEL REPROCESSING PLANTS, PNL-4689 DE83 016918, (Jul. 1983)

This report summarizes the status of radioiodine control in a nuclear fuel reprocessing plant with respect to capture, fixation, and disposal. Where possible, we refer the reader to a number of survey documents which have been published in the last four years. We provide updates where necessary. Also discussed are factors which must be considered in developing criteria for iodine control.

For capture from gas stream, silver mordenite and a silver nitrate impregnated silica (AC-6120) are considered state-of-the-art and are recommended. Three aqueous scrubbing processes have been demonstrated :

Caustic scrubbing is simple but probably will not give an adequate iodine retention by itself. Mercurex (mercuric nitrate-nitric acid scrubbing) has a number of disadvantages including the use of toxic mercury. Iodox (hyperazeotropic nitric acid scrubbing) is effective but employs a very corrosive and hazardous materials. Other technologies have been tested but require extensive development.

The waste forms recommended for long-term storage or disposal are silver iodide, the

iodates of barium, strontium, or calcium, and silver loaded sorbents, all fixed in cement. Copper iodide in bitumen (asphalt) is a possibility but requires testing. The selection of a specific form will be influenced by the capture process used.

- 27) L. P. Murphy, F. A. Duce, S. J. Fernandez, CONTINUOUS TRITIUM, CARBON-14, IODINE-129 AND KRYPTON-85 MONITOR FOR NUCLEAR FACILITY OFF-GAS, ENICO-1092 UC-70, (Oct. 1981)

This report documents the development, evaluation, and demonstration of a continuous ^3H , ^{14}C , ^{129}I , and ^{85}Kr monitor that uses selective permeation to separate each isotope on-line before radiometric detection. The kinetic expressions for the conversion of tritium forms to HTO, carbon-14 forms to $^{14}\text{CO}_2$, and iodine-129 forms to $\text{CH}_3^{129}\text{I}$ are presented. The permeabilities, solubilities and diffusivities of HTO, CH_3I , I_2 , and Kr in the polymeric membranes employed are presented as well as the mathematical expressions to derive separation factors, response times, and memory effects from these quantities. Additionally, comparative response curves for the selected detector and results of an in-plant demonstration of the integrated monitor are presented.

- 28) Hartman, W. W., Organic Syntheses, Col. Vol II, p 404 (1948)

- 29) Mckay, H. A. C., Nature, (1937) **189** 283-4,

図 · 表 · 写 真

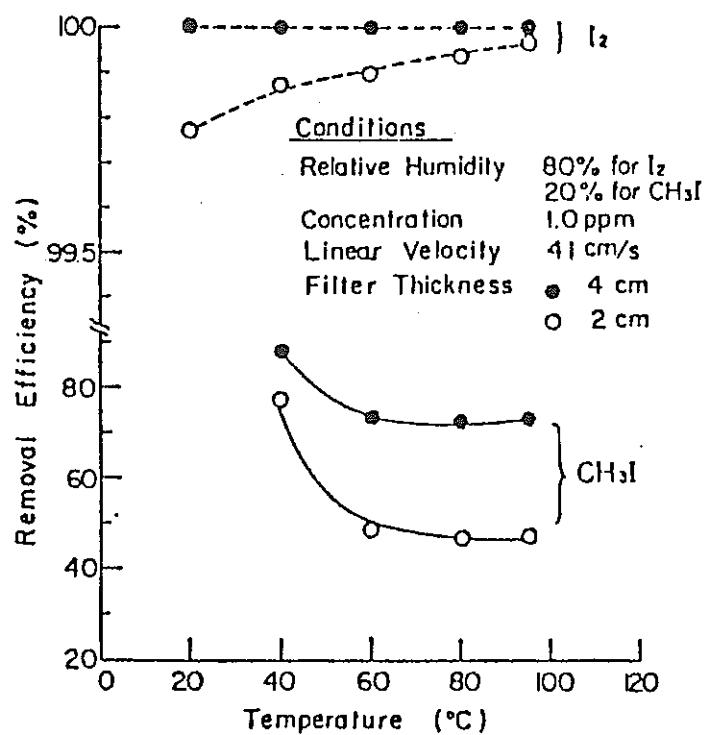


Fig. 1 Effect of temperature

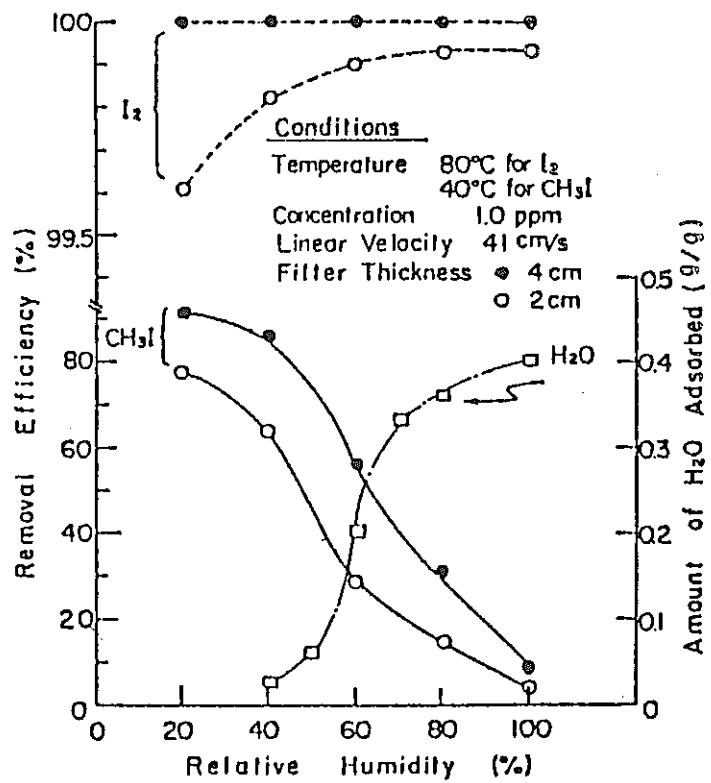


Fig. 2 Effect of relative humidity

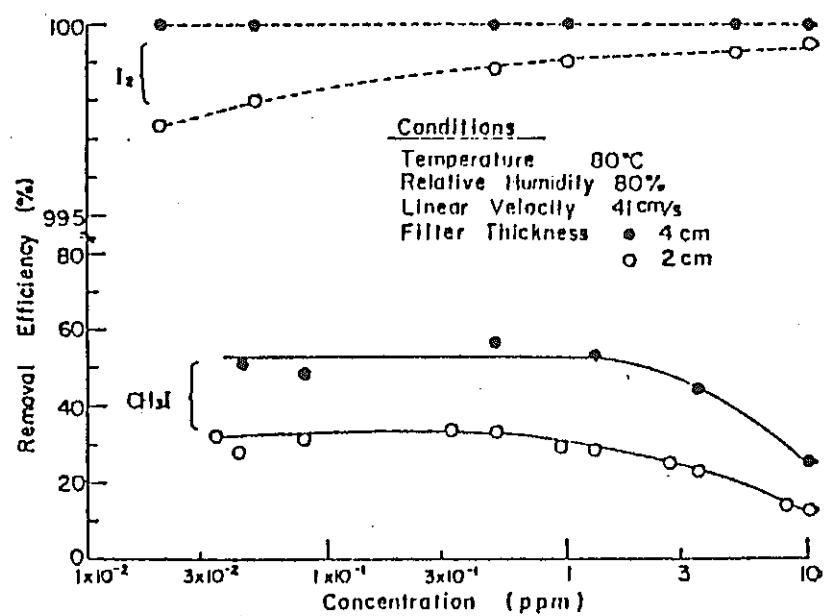


Fig. 3 Effect of concentration

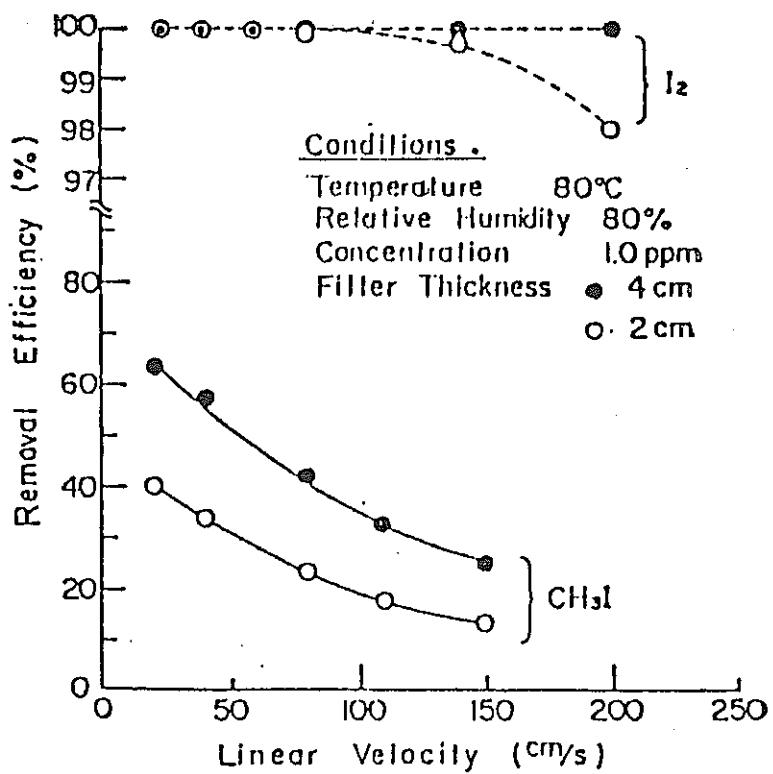


Fig. 4 Effect of linear velocity

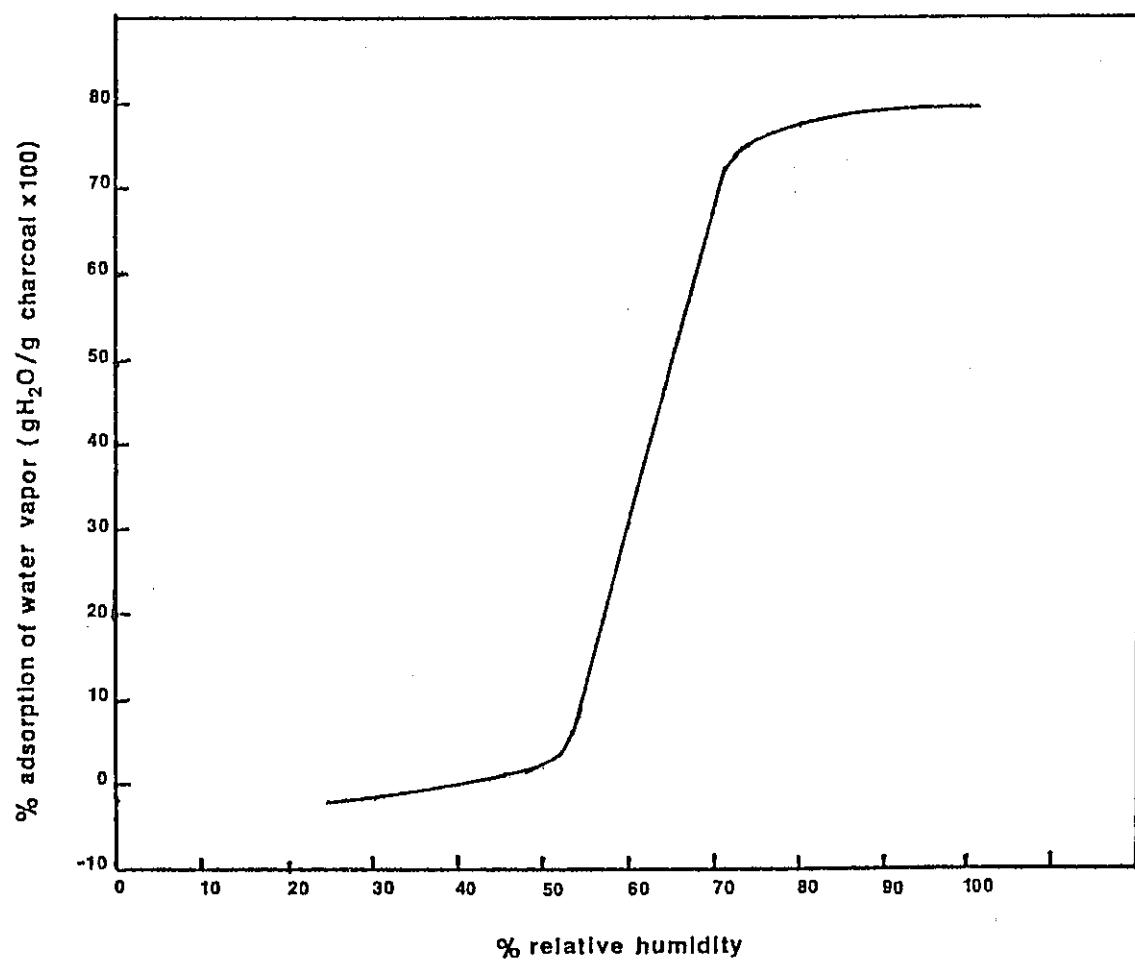
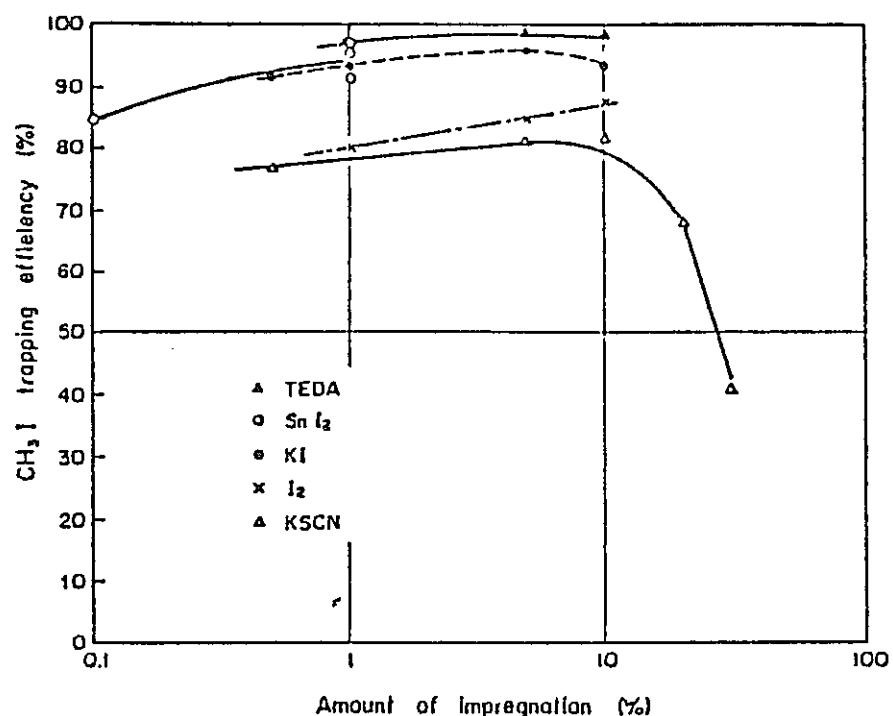
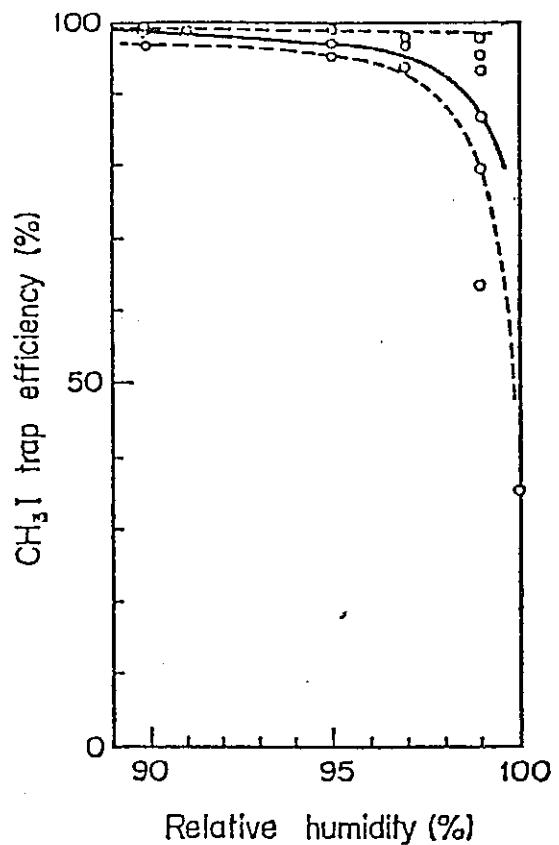


Fig. 5 Adsorption of Water Vapor in Charcoal



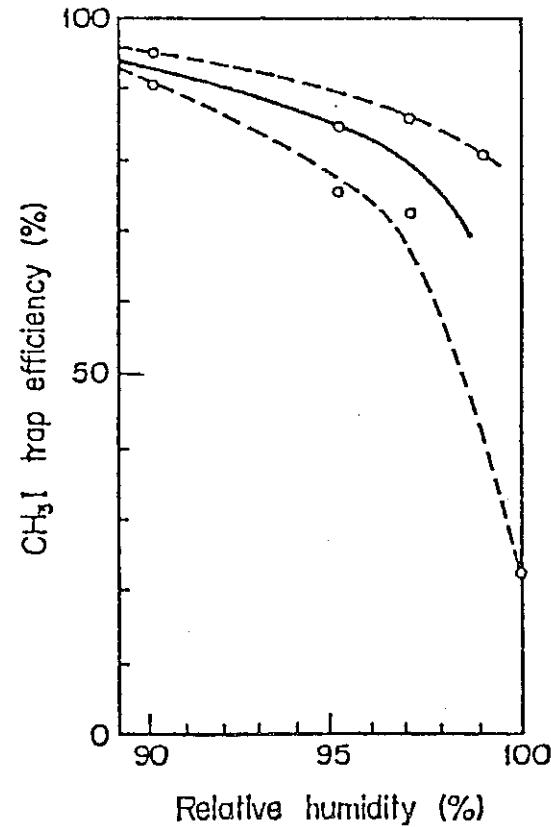
Temperature: 25°C for potassium thiocyanate and TEDA, 70°C for potassium iodide, iodide and stannous iodide, Relative humidity: 90%, Flow velocity: 24cm/sec, Staying time: 0.10sec, Charcoal grain size: 16/35mesh

Fig. 6 Methyl iodide trapping efficiency as function of impregnate amount



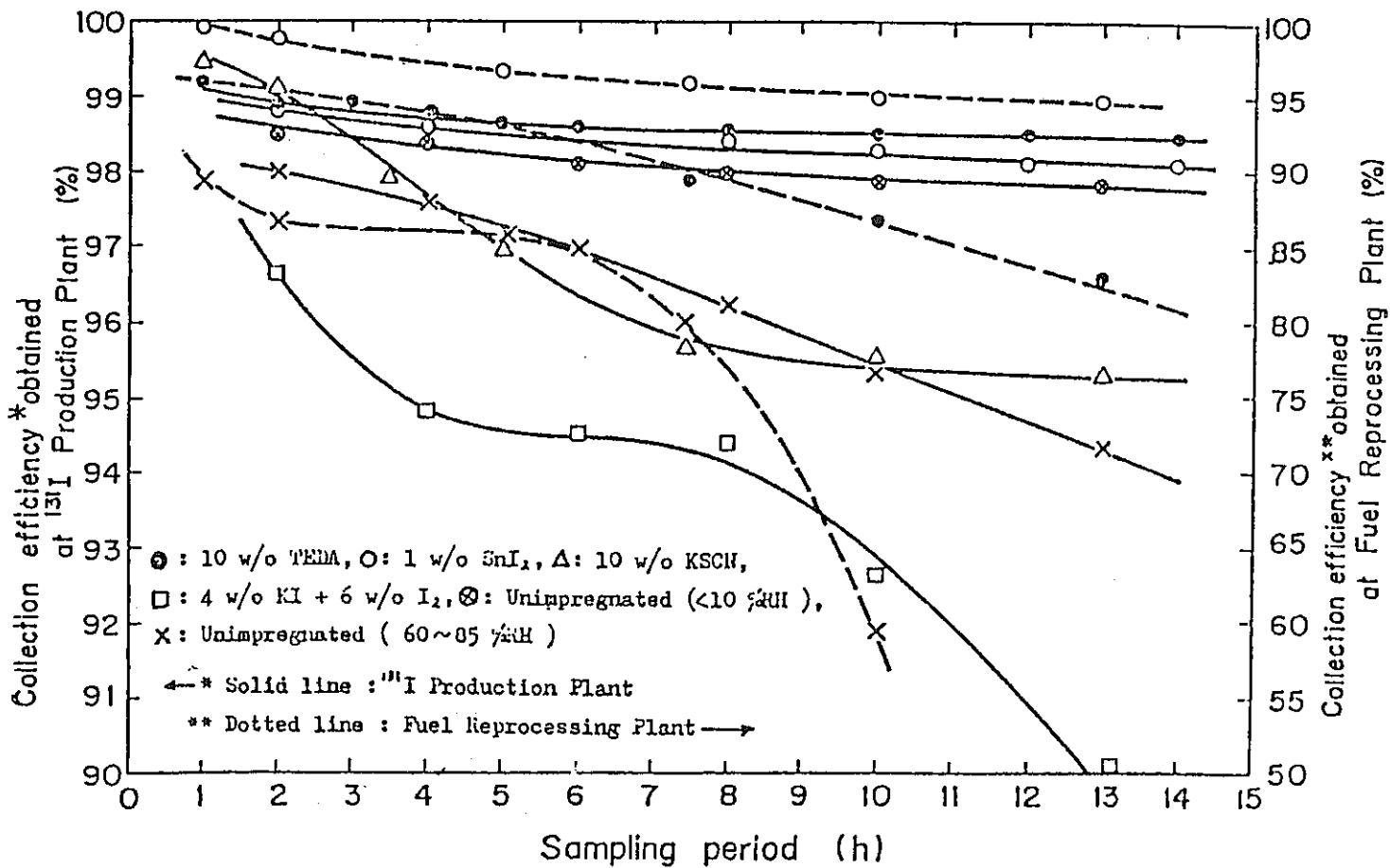
Temperature: 135°C, Pressure: 3.19 kg/cm²,
Flow velocity: 27 cm/sec, Staying time: 0.185
sec, Charcoal grain size: 10/14 mesh

Fig. 7 Methyl iodide trapping efficiency by SnI₂ 1 w/o impregnated coconut-charcoal in steam-air system



Temperature: 135°C, Pressure: 3.19 kg/cm²,
Flow velocity: 27 cm/sec, Staying time: 0.185
sec, Charcoal grain size: 10/14 mesh

Fig. 8 Methyl iodide trapping efficiency by KSCN 10 w/o impregnated coconut-charcoal in steam-air system



Sampling period: 10 hr, Face velocity: 10 cm/sec, ^{131}I concentration: $10^{-7} \sim 10^{-9} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$
Relative humidity: 60~85%

Fig. 9 Effect of impregnants on efficiency of charcoal cartridge CHC-30 for collecting airborne radioiodine

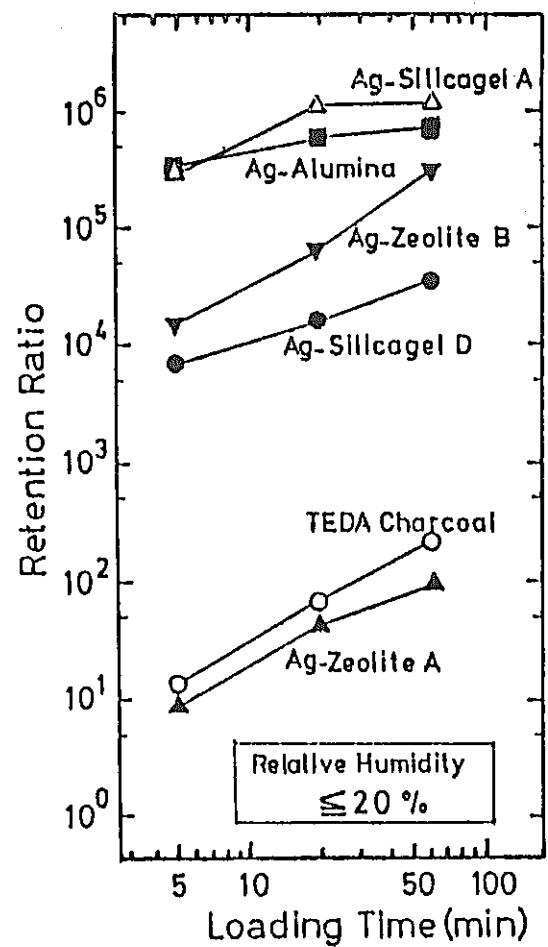


Fig. 10 Retention ratio as a function of loading time under the conditions
: face velocity 19cm/sec, relative humidity 20% and bed depth 2cm

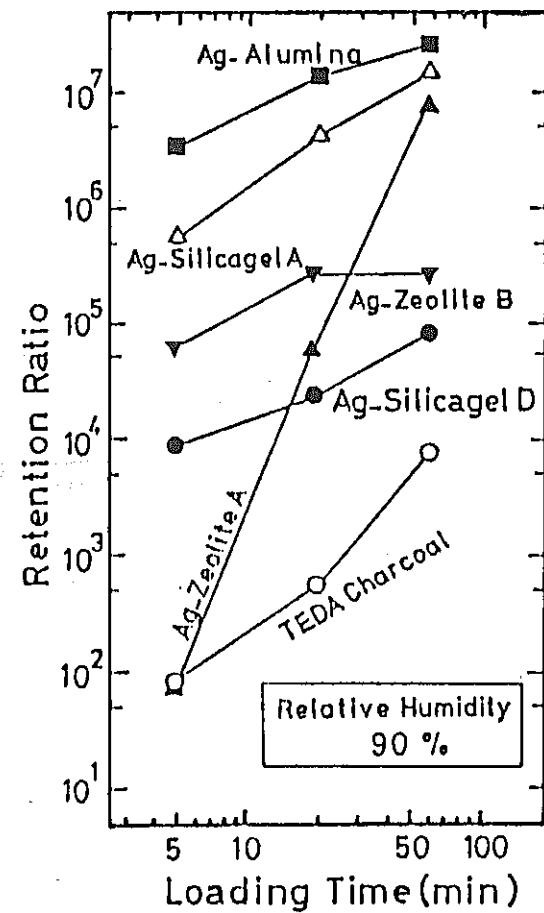


Fig. 11 Retention ratio as a function of loading time under the conditions
: face velocity 19cm/sec, relative humidity 90% and bed depth 2cm

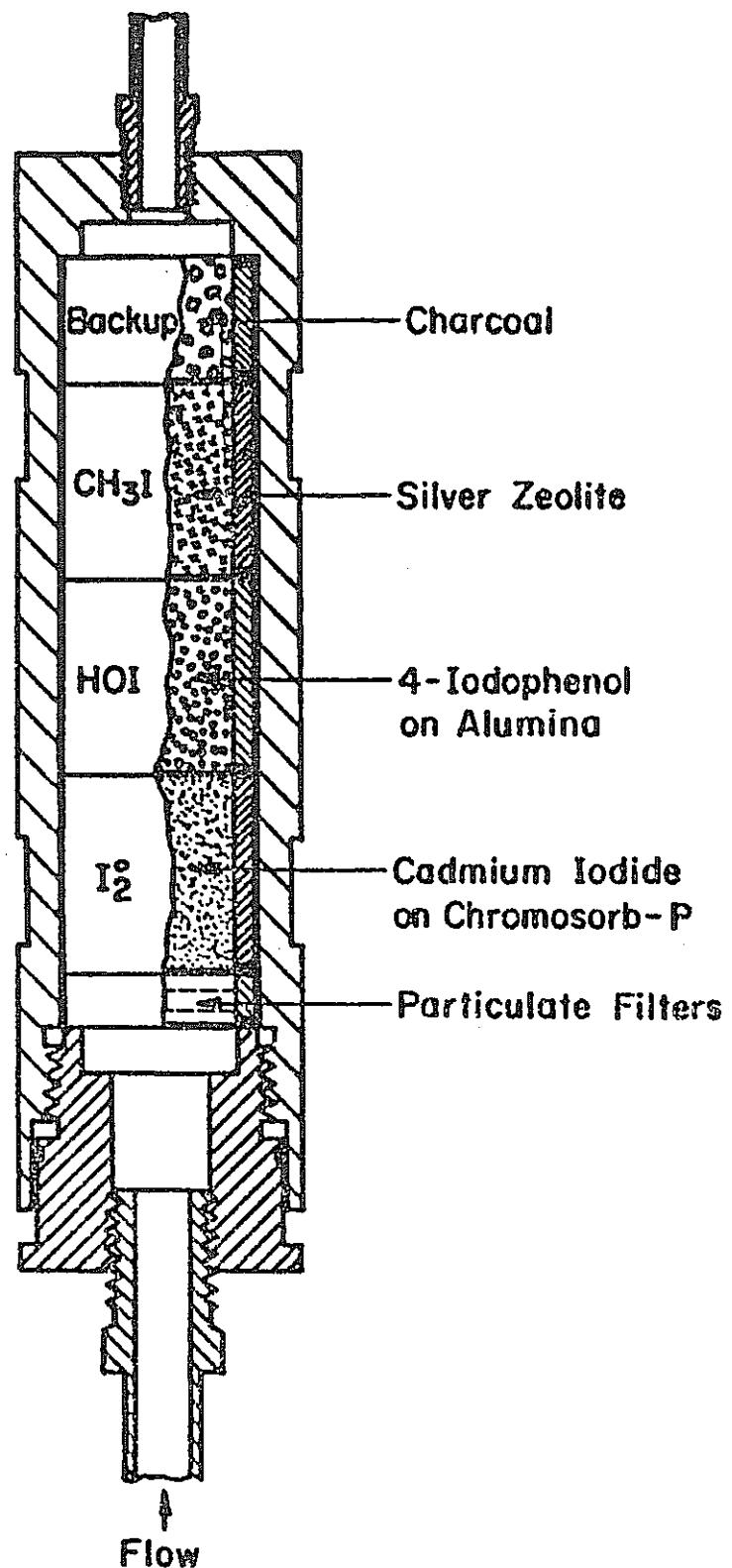


Fig. 12 Iodine species sampler

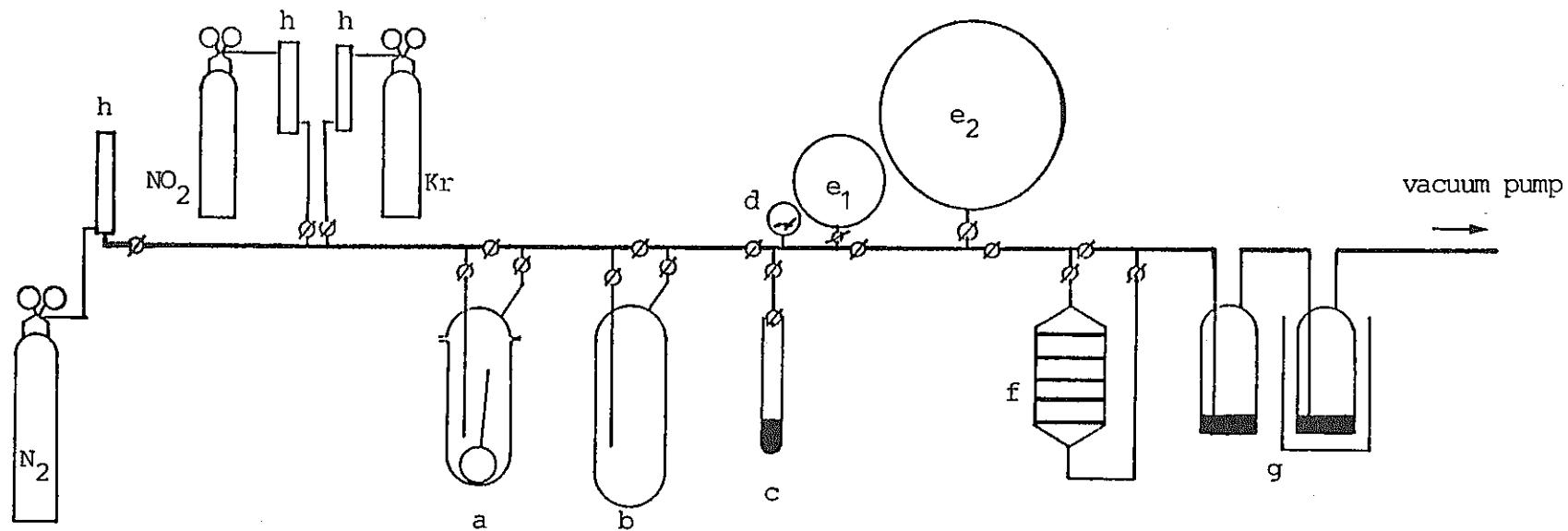


Fig. 13 Iodine Monitoring Test Apparatus

Table 1 Summary of Iodine species distribution in a boiling water reactor off-gas system

	Fraction of Species at Steam Jet Air Ejector					Fraction of Species at End of Delay line*					Ratio of the absolute quantity SJAE/Delay				
Isotope	^{134}I	^{132}I	^{135}I	^{133}I	^{131}I	^{134}I	^{132}I	^{135}I	^{133}I	^{131}I	^{134}I	^{132}I	^{135}I	^{133}I	^{131}I
Particulate	ND **	ND	ND	ND	ND	ND	.039	ND	ND	.015					
Elemental	.035	.317	.282	.244	.240	.037	.035	.039	.044	.054					
Hypoiodous Acid	.379	.362	.358	.348	.320	.196	.219	.249	.232	.234	4.8	4.2	3.4	3.6	2.7
Organic	.271	.316	.360	.408	.439	.767	.705	.712	.724	.698	.9	1.1	1.2	1.3	1.2

* Correction for 70min transition in delay line

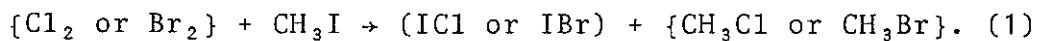
** ND < 0.01

Table 2 Distribution of total¹³¹I in exhaust air at positions upstream and downstream of filter

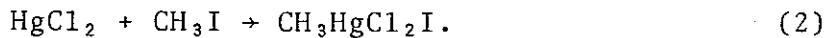
Sample No.	Conc. of total ¹³¹ I in stream C (μCi/ml)	Flow rate F (ml/min)	Period T (min)	Total ¹³¹ I involved (C x F x T) (μCi)		
Upstream						
A-1	2.5×10^{-6}	28×10^6	60	4,200	CH_3I	88
					$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	17
					HIO_4	109
					HIO_3	3,986
					CH_3I	108(2%)
					$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	808
					HIO_4	183(3%)
A-2	1.1×10^{-6}	28×10^6	60	1,850	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	91
					HIO_4	74
					HIO_3	4,863(80%)
						Total 6,050μCi
Downstream						
B-1	1.7×10^{-7}	28×10^6	60	290	CH_3I	117
					$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	14
					HIO_4	59
					HIO_3	100
					CH_3I	46(6%)
					$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	370
					HIO_4	59(8%)
B-2	2.5×10^{-7}	28×10^6	60	420	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	32
					HIO_4	—
					HIO_3	Total 118(17%)
						710μCi
						CH_3I 18

Table 3-1 Inorganic Impregnants

Chlorine and bromine



Mercuric chloride



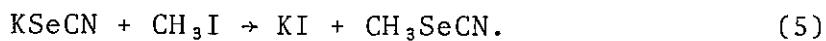
Mercuric iodide



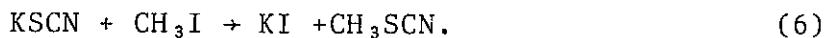
Potassium fluoride



Potassium selenocyanate



Potassium thiocyanate



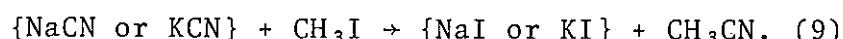
Silver nitrite



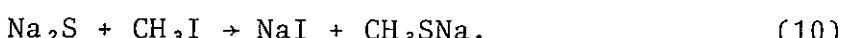
Silver perchlorate



Sodium or potassium cyanide



Sodium sulfide



Sodium sulfite

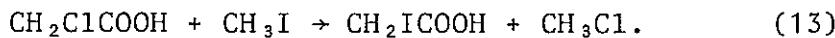


Stannous iodide

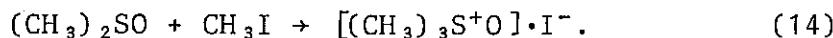


Table 3-2 Organic Impregnants

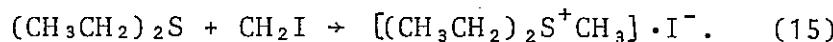
Chloroacetic acid



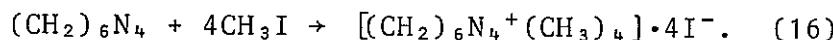
Dimethyl sulfoxide



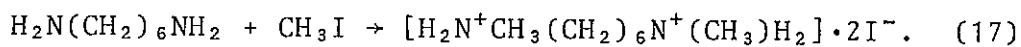
Ethyl sulfide



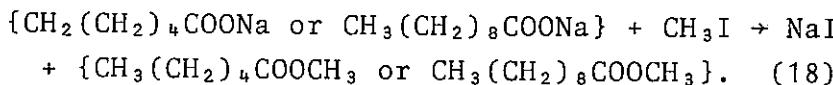
Hexamethylenetetramine



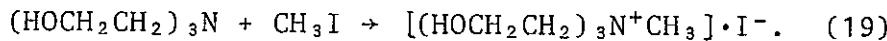
Hexamethylenediamine



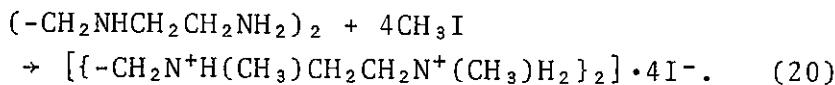
Sodium n-caproate or n-caprate



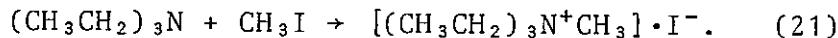
Triethanolamine



Triethylenetetramine



Triethylamine



Thioacetamide



Thiourea

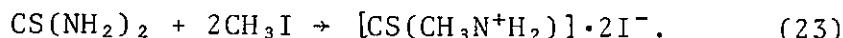


Table 4 Effect of presence of inorganic impregnants on conconut-charcoal for methyle iodide trapping

Impregnant	Impregnation	Efficiency (%)
Bromine	10 ^w %, from vapor	98.9
Chlorine	6 ^w %, from aqueous solution	45.5
Iodine	10 ^w %, from vapor	88.1
Mercuric chloride	10 ^w %, from aqueous solution	45.1
Mercuric iodide	1 ^w %, from alcoholic solution	71.0
Potassium cyanide	10 ^w %, from aqueous solution	27.0
Potassium fluoride	<i>ibid.</i>	6.2
Potassium iodide	<i>ibid.</i>	93.6
Potassium selenocyanate	<i>ibid.</i>	13.2
Potassium thiocyanate	<i>ibid.</i>	93.5
Silver nitrite	1 ^w %, from aqueous solution	16.4
Silver perchlorate	10 ^w %, from aqueous solution	35.4
Sodium cyanide	<i>ibid.</i>	56.8
Sodium sulfide	<i>ibid.</i>	34.9
Sodium sulfide	<i>ibid.</i>	17.2
Stannous iodide	1 ^w %, <i>ibid.</i>	91.5
-	-	6.6

Experimental conditions

Temperature: 70°C, Relative humidity: 90%, Flow velocity: 24cm/sec,
Staying time: 0.10sec, Charcoal grain size: 16/35mesh

Table 5 Effect of presence of organic impregnants on coconut-charcoal for methyl iodide trapping

Impregnants	Impregnation	Efficiency (%)
Chloroacetic acid	10 ^W %, from aqueous solution	14.7
Dimethyl sulfoxide	<i>ibid.</i>	5.5
Ethyl sulfide	10 ^W %, from vapor	23.8
Hexamethylenetetramine	10 ^W %, from aqueous solution	70.3
Hexamethylenediamine	<i>ibid.</i>	20.3
Sodium <i>n</i> -caprate	<i>ibid.</i>	7.3
Sodium <i>n</i> -caproate	<i>ibid.</i>	8.2
Triethanolamine	<i>ibid.</i>	19.4
Triethylenediamine	<i>ibid.</i>	98.4
Triethylenetetramine	10 ^W %, from alcoholic solution	53.9
Triethylamine	10 ^W %, from vapor	50.0
Thioacetamide	10 ^W %, from aqueous solution	4.0
Thiourea	<i>ibid.</i>	17.0
Triphenyl phosphite	10 ^W %, from alcoholic solution	4.3
-	-	6.6

Table 6 Removal efficiency on adsorbents of iodine, methyl iodide and hypoiodous acid

捕集物質	捕集効率 (%)	捕集時間 (hr)	線速度 (ft/min)	ヨウ素濃度 ($\mu\text{g}/\text{cc}$)
I_2	>90	1	45	$3 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-12}$
	>90	1	25~55	1.5×10^{-9}
CH_3I	>99	1	4~45	1×10^{-10}
HIO	~80	—	—	—

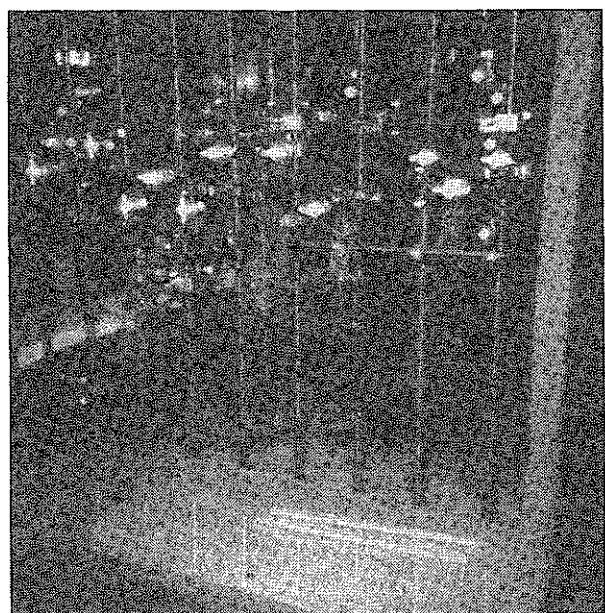


Photo. 1 Iodine Monitoring Test Apparatus (side 1)

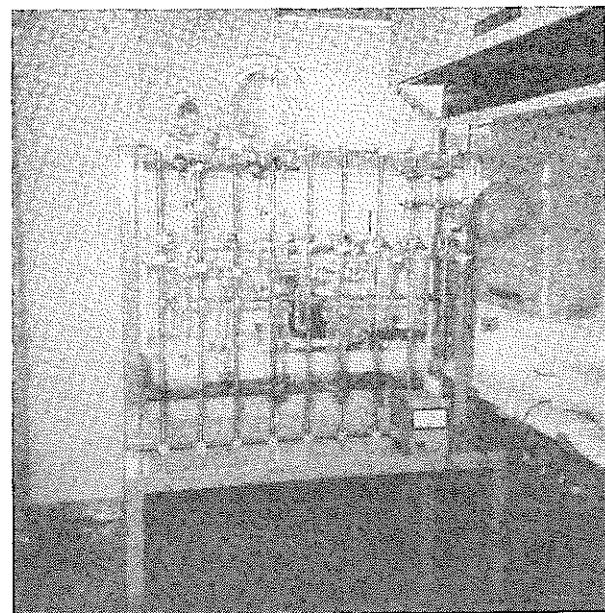


Photo. 2 Iodine Monitoring Test Apparatus (side 2)