

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001.6.20
[技術情報室]

再処理施設から放出されるヨウ素-129 の物理・化学形態に関する調査報告書

1988年10月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

も
供

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、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)
2001

再処理施設から放出されるヨウ素 - 129
の物理・化学形態に関する調査報告書



実施責任者 成田 脩

報告者 牧野 明寛*, 片桐 裕実

圓尾 好宏, 林 直美

鹿志村芳範, 渡辺 均

清水 武彦, 並木 篤

高崎 浩司**

要 旨

再処理施設から大気中へ放出されるヨウ素の低減化対策及び環境中での移行を解明する上で、重要な位置づけにあるヨウ素の物理・化学形態を把握することを目的として、排気中のヨウ素-129をメイパックサンブラ法及びアルカリスクラバ法を用い、粒子状成分、ガス状成分（無機形、有機形）に弁別する調査を排気筒において実施した。なお、参考に再処理施設内のサンプリングポイント数箇所においても同試験を実施した。

87-2キャンペーン及び88-1キャンペーンにおいて合計12回の試験を行い、以下の様な結果が得られた。

- ① 粒子状ヨウ素はいずれの試験においても検出されなかった。
- ② メイパックサンブラ法、アルカリスクラバ法ともに、排気中のヨウ素の化学形態は無機形：有機形がおおよそ1：1であった。
- ③ PWR燃料処理の場合とBWR燃料処理の場合とでは、BWR燃料処理の場合の方が若干無機形が多くなる傾向を示した。
- ④ 機械処理セル換気系排気中のヨウ素の化学形はほとんどが無機形であった。

無印：安全管理部 環境安全課

* : 現在, 日本原燃サービス(株)

** : 安全管理部 放射線管理二課

目 次

1. まえがき	1
2. プロジェクトチームの構成及び検討経緯	2
2. 1 プロジェクトチームの構成	2
2. 2 検討経過	2
3. 実験計画の概要	4
3. 1 調査の目的	4
3. 2 調査の範囲	4
3. 3 調査の内容	4
3. 4 実施場所	5
4. ヨウ素の化学形と排気中での挙動（文献調査）	6
5. ヨウ素の化学形態別捕集法及び測定法	11
5. 1 アルカリスクラバ法	11
5. 2 メイパックサンブラ法	19
5. 3 ヨウ素-129の測定法	27
6. 測定結果と考察	33
6. 1 試験期間におけるプラントの稼働状況	33
6. 2 アルカリスクラバ法による測定結果	36
6. 3 メイパックサンブラ法による測定結果	39
6. 4 両捕集法による全ヨウ素-129濃度の比較	55
6. 5 フェノール添着活性炭フィルタ(CP-20)と銀メッシュフィルタの性能試験	58
6. 6 排気中のヨウ素-129の物理・化学形態	60
7. 今後の課題	65
8. おわりに	66
9. 参考文献	67
参考資料-1：再処理工程内におけるヨウ素-129の化学形態	69
参考資料-2： γ 線スペクトロメトリにおけるジオメトリの決定	75
参考資料-3：アルカスカラバ法によるアルカリ溶液からのヨウ素の化学形分離	77
参考資料-4：アルカリスクラバ法捕集装置の予備試験	79
参考資料-5：有機形ヨウ素の化学形同定法の検討	89

1. まえがき

再処理工場は昭和52年に操業を開始して以来11年目を迎え、昭和63年5月現在、総計392.4tの燃料を処理するに至っている。

この間、ヨウ素-129に関しては、操業開始当初から低減化の検討が進められ、運転管理及び低減化設備の設置両面にわたる対策が取られた。一方、環境中に放出されたヨウ素-129については、水準調査と移行調査を実施するため、先ず、分析技術の開発が進められて来た。

現在、ICRP Pub. 26 を取り入れた法令改正の公布がなされており、昭和64年4月には施行されようとしている。その中では、化学形態の違いを考慮する必要があるとする新しい考え方が取り上げられて来ている。また、ヨウ素の総放出量の管理と合わせてその化学形態を把握することは、施設内、周辺的环境中でのヨウ素-129の挙動を把握する上で重要と考えられる。

安全管理部では、以上の観点に立って昭和62年7月から大気放出に係るヨウ素の物理・化学形態調査を行うこととし、環境安全課員と放射線管理第二課員で構成するプロジェクトチームを発足させた。

本報告は、前述のプロジェクトチームが施設内の代表的なポイントにおいて実施したヨウ素-129の物理・化学形態調査結果を取りまとめたものである。これらの調査結果は、得られたデータ数が十分でないこと等を考慮すると有機形ヨウ素と無機形ヨウ素の比率の概要が把握出来たに留まるが、再処理施設から環境へ放出されるヨウ素-129の化学形態についての有効な資料となるものと思われ、今後の施設内での挙動調査、環境中での挙動調査及び安全評価の参考になるものとする。

2. プロジェクトチームの構成及び検討経緯

2.1 プロジェクトチームの構成

主査：成 田 脩 環境安全課長
委員：牧 野 明 寛 放射線管理第二課主査
片 桐 裕 実 環境安全課環境管理係長
圓 尾 好 宏 環境安全課調査Gr主査
林 直 美 環境安全課環境管理係
鹿志村 芳 範 環境安全課放出管理係
渡 辺 均 環境安全課環境管理係
清 水 武 彦 環境安全課放出管理係
並 木 篤 環境安全課環境管理係
高 崎 浩 司 放射線管理第二課

2.2 検討経過

① 部会了承（プロジェクト発足） 昭和62年7月29日

② 調査打合わせ

(WG準備会)

第1回 昭和62年7月2日

・調査手法の検討

第2回 昭和62年7月8日

・調査手法の検討

第3回 昭和62年7月9日

・原研におけるヨウ素研究の調査

(WG検討会)

第1回 昭和62年7月28日

・プロジェクトチーム発足

・調査手法の検討

第2回 昭和62年8月6日

・調査スケジュールについて

・メイパック法及びアルカリスクラバ法の準備状況について

第3回 昭和62年8月27日

- ・予備実験の進捗状況及び問題点の検討
- ・今後のスケジュールについて

第4回 昭和62年10月22日

- ・No-1, No-2の試験結果について
- ・測定上の問題点について
- ・コールドトラップ法の検討状況について
- ・今後のスケジュールについて

第5回 昭和63年1月25日

- ・再処理工場内でのヨウ素挙動調査について
- ・調査手法の改善について
- ・スケジュールについて

第6回 昭和63年2月25日

- ・No-3～No-5の試験結果について
- ・今後の対応について

第7回 昭和63年6月8日

- ・No-6～No-12の試験結果について
- ・報告書の作成について

第8回 昭和63年6月27日

- ・報告書(案)の検討

第9回 昭和63年7月22日

- ・報告書(案)の検討

3. 実験計画の概要

3.1 調査目的

再処理施設から大気中へ放出されるヨウ素の低減化対策及び環境中での移行を解明する上で重要な位置づけにあるヨウ素の物理・化学形態を把握することを目的として、排気中のヨウ素-129をメイバックサンプリング法及びアルカリスクラバ法を用い、粒子状成分、ガス状成分（無機形、有機形）を調査する。

3.2 範囲

87-2キャンペーン及び88-1キャンペーンの期間に、排気中のヨウ素の化学形態で無機形ヨウ素（ I_2 、 HI 、 HI_3 等）と有機形ヨウ素（ CH_3I 、 C_2H_5I 等）との比率を調査することを主な検討課題とする。

また、可能であれば有機形ヨウ素の組成比についても調査する。

3.3 調査内容

3.3.1 文献調査等

再処理施設から放出されるヨウ素-129の化学形に関する文献を収集すると同時に、チェルノブイル原子力発電所事故の際にヨウ素-131を対象として化学形態を調査した例（原研）について調査する。

3.3.2 化学形態調査

検討に先立って、捕集法及び測定法の予備的実験を行う。それぞれの捕集法の概要を以下に示す。

(1) メイバックサンプリング法

メンブランフィルタ、銀メッシュフィルタ、フェノール添着フィルタ及びTEDA（テトラエチレンジアミン）添着活性炭カートリッジを組合わせ、それぞれ粒子状ヨウ素、 I_2 、 HI 等無機形ヨウ素及び CH_3I 等有機形ヨウ素を弁別捕集し測定を行う。

以下に構成を示す。

メンブランフィルタ	:	1枚
銀メッシュフィルタ	:	20枚
フェノール添着フィルタ	:	2段
TEDA添着活性炭カートリッジ	:	2段

(2) アルカリスクラバ法

メンブランフィルタ、アルカリスクラバ（2M NaOH 溶液）及びTEDA添着活性炭カートリッジ又はコールドトラップを組合わせ、それぞれ粒子状ヨウ素，無機形ヨウ素（ I_2 ， HI ， HI_3 等）及び有機形ヨウ素（ CH_3I ， C_2H_5I 等）を弁別捕集し測定を行う。

但し、コールドトラップに関しては、ガスクロマトグラフを用いた有機形ヨウ素の化学種組成比把握のために検討するものである。

以下に構成を示す。

メンブランフィルタ	:	1 枚
アルカリスクラバ（2M NaOH 溶液）	:	3 列 2 段
TEDA 添着活性炭含浸カートリッジ	:	2 段

3.4 実施場所

再処理工場分離精製工場 4 階（A463）において、モニタリング用ヨウ素捕集材の R & D のために排気フィルタ室（A464）から引いてあるサンプリングラインを利用し実施する。

4. ヨウ素の化学形と排気中での挙動（文献調査）

再処理施設の排気（スタックガス）中に存在すると予想される放射性ヨウ素の化学形は、表4-1で示すように I_2 、 I^- 、 HI 、 $HI0$ 、 IO_3^- 、 IO_4^- 、 CH_3I 、その他の有機形ヨウ素と考えられる。¹⁾

Hanford Purex Plant における排ガス中の放射性ヨウ素（ヨウ素-131）の形態別測定結果での無機形ヨウ素と有機形ヨウ素の比率(Organic/Inorganic)は、表4-2 で示すように0.12~1.47（有機形ヨウ素が約10~60%）の範囲で変化していた。また、有機形ヨウ素の大部分はヨウ化メチル（ CH_3I ）であるが、表4-3 からでは CH_3I を除く有機形ヨウ素（n-Alkyl Iodineとして CH_3I から $C_8H_{17}I$ を評価）としては、比較的ヨウ化ブチル（ C_4H_9I ）の濃度が²⁾ 高く、TBPの放射線分解（ $TBP \rightarrow DBP$ and MBP ）で生じるブチル基が原因と推定している。

国内の排気中の測定例としては、原研再処理研究施設の例が報告されている。浮遊ヨウ素は、工程によりかなり変化するが、アルカリスクラバに捕集される放射性ヨウ素（ヨウ素-131）が10%~26%、活性炭カートリッジに捕集される放射性ヨウ素が74~90%であり³⁾、この結果、表4-4に示すフィルタ法（メイバックサンブラ法）により、別に行われた分析結果⁴⁾とはほぼ一致した。なお、アルカリスクラバ及びメイバックサンブラの銀メッシュに捕集される放射性ヨウ素は、元素状ヨウ素などの無機形ヨウ素成分、活性炭カートリッジに捕集されるヨウ素は有機形ヨウ素成分と評価されている⁵⁾。また、同再処理研究施設におけるアルカリスクラバによる排ガス処理の前後及びヨウ素-131製造施設における排ガス処理（HEPAフィルタと活性炭フィルタ）の前後における浮遊ヨウ素の化学構成の変化は、表4-5で示すよう処理の後における有機形ヨウ素（主として CH_3I ）の割合が著しく増加したと報告されている。^{4)、6)}

東海再処理工場においては、排気及び工程オフガス中の放射性ヨウ素の化学形について測定、評価されていない。しかし、以上の文献調査結果を総合すると、工程による変化は考えられるものの工程オフガス中の放射性浮遊ヨウ素は、無機形ヨウ素成分が高い割合を占めるが、無機形ヨウ素はアルカリスクラバやヨウ素フィルタ（活性炭及びAgX）への沈着率が高いため、環境放出される排気中では、有機形ヨウ素の占める割合が比較的高くなることが予想される。

表 4-1 原子炉および再処理工場から廃棄されるヨウ素の物理的・化学形態¹⁾

(A. Saas et. al, Specialist Meeting on Iodine-129 OECD/NEA 1977)

形 態	グラファイトーガス炉	軽 水 炉	使用済燃料再処理工場
I ₂	+	+	+
CH ₃ I	10%	2.5%	+
I ⁻	+	+	+
HI	+	+	+
HIO	+	+	+
IO ₃ ⁻			+
IO ₄ ⁻			+
その他			C ₂ H ₅ I, ビニルプロピ イル-イソブチル-ブチル

(注) +記号は、存在する可能性があるもの。

表 4-2 サバンナリバー再処理工場から放出される¹³¹Iの
無機/有機比 (1965年5月)²⁾

Day	Ratio O/I	Day	Ratio O/I
1-3	0.13	10-11	0.27
3-4	0.30	11-12	0.12
4-5	0.27	12-13	0.14
5-6	1.31	13-14	0.27
6-7	0.77	14-15	1.47
7-8	0.25	15-16	0.39
8-9	0.12	16-17	0.14
9-10	0.14	17-19	0.59

As indicated, the ratios of organic to inorganic radioiodine vary from 0.12 to 1.47. It is assumed that these variations are related to operating cycles in the Purex plant.

表 4-3 サバンナリバー再処理工場から放出される有機ヨウ素中アルキル基組成²⁾

Chromatographic fraction	Relative ¹³¹ I activity		
	System I *	System II †	System III ‡
Fore fraction methyl iodide	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Methyl iodide	2.67	5.4	1.90
Methyl to ethyl iodide	0.04	0.20	0.03
Ethyl iodide	0.23	1.15	0.23
Ethyl to propyl iodide		0.15	0.11
Propyl iodide	0.51	0.37	0.48
Propyl to butyl iodide		0.18	0.16
Butyl iodide	1.0	1.0	1.0
After butyl through pentyl iodide		0.67	0.42
After pentyl through heptyl iodide	3.81	3.09	1.96
After heptyl through octyl iodide		2.37	1.95
After octyl	0	0	0

* Stack gas passed through membranc filter, caustic scrubber, MgClO₄ drying tube and liquid nitrogen.

The alkyl iodides, methyl, ethyl, butyl, heptyl, octyl served as carriers.

† Stack gas passed through caustic scrubber and liquid nitrogen. Carriers were alkyl iodides, methyl through octyl.

‡ Stack gas passed directly into liquid nitrogen. Carriers were alkyl iodides, methyl through octyl.

表 4-4 各種捕集要素によるヨウ素の形態別分離³⁾ †

Sampling position at plant	Process during sampling period	Percentage of iodine compound collected on each component of the sampler (%)					
		HE-40 filter paper	NaOH scrubber		Activated charcoal cartridge		
			No. 1	No. 2	No. 1	No. 2	No. 3
Air exit of liquid waste retention tank at ¹³¹ I production plant		< 0.1	1.8	1.2	96.0	0.8	0.2
			3.0		97.0		
Exit of exhaust air cleaning system at fuel reprocessing plant	Al-dissolution	< 0.1	8.3	1.4	86.9	2.6	0.8
			9.7		90.3		
	U-dissolution	< 0.1	16.6	4.9	76.5	1.7	0.3
			21.5		78.5		
	After agitation in reactor	< 0.1	19.4	6.0	66.7	7.3	0.5
			25.5		74.5		

Flow rate: 300cc/min, Sampling period: 3h

† : Sampler consists of a HE-40 filter paper and two carstic scrubbers (1N NaOH 200ml) followed by three activated charcoal cartridges

表 4-5 ヨウ素-131 製造施設のろ過装置*前後における
浮遊ヨウ素の化学形とその構成割合の変化⁶⁾

サンプリング 場 所	サンプリング時刻 (製造開始からの 時間 (min))	ヨウ素化合物の割合 (%)			
		CH ₃ I	C ₂ H ₃ I	HIO ₃	HIO ₄
ろ過装置の前 方流	30 ~ 90	2.1±0.6	0.4±0.1	94.9±1.1	2.6±0.5
	90 ~ 150	44±6	4.9±0.6	47.4±7.2	4.0±1.0
ろ過装置の後 方流	30 ~ 90	40.6±1.7	4.7±0.7	34.5±1.0	20.3±1.5
	90 ~ 150	88±4	7.7±0.3	4±4	0

(注) 高性能フィルタと活性炭フィルタ 7 FE (Barnedey Cheney 社製) とで構成されている。

5. ヨウ素の物理・化学形別捕集法と測定法

再処理施設のスタックから環境へ放出される排気及び工程内オフガス中の浮遊放射性ヨウ素の物理・化学形別捕集法としては、アルカリスクラバ（アルカリ水溶液による洗気）により無機形ヨウ素を捕集し、有機形ヨウ素を活性炭フィルタ（カートリッジ）や液体窒素トラップで捕集する方法^{2)、8)、9)}とメイパックサンプルで代表される各種フィルタの組み合わせにより無機形ヨウ素と有機形ヨウ素を弁別捕集する^{10)、11)、12)}方法等が考案されている。そして、その一部は実際に再処理施設での測定に使用され、排気中のヨウ素-131の化学形が測定されている^{2)、4)}。また、工程内オフガス中のヨウ素-129について、アルカリスクラバと液体窒素トラップで無機形ヨウ素と有機形ヨウ素を弁別捕集した後、有機成分をさらにガスクロマトグラフィで分離し、その化学種をマススペクトロメトリで定量する方法が提案されている⁹⁾。

今回の調査では、排気中のヨウ素-129の物理・化学形を調査することを目的に、アルカリスクラバと活性炭カートリッジにより構成されたサンプル（アルカリスクラバ法）の製作及びメイパックサンプルの製作を実施し、ヨウ素-129の物理・化学形別サンプリングと測定を実施した。

5.1 アルカリスクラバ法

5.1.1 捕集装置の概要

アルカリスクラバ法によるサンプリング装置の構成図を図5-1に示す。本装置は2N水酸化ナトリウム溶液を用いたアルカリスクラバと除湿器、加熱器、TEDA添着活性炭カートリッジ等で構成されており、そのサンプリング流量は10ℓ/minであり1週間で約100m³である。

装置の主な構成機器の仕様を次に示す。

① ダストフィルタ : 2インチφ、HE-40T（東洋濾紙K・K）

② アルカリスクラバ : 1ℓ耐圧ビン（西独DURAN製）9本

アルカリスクラバは2N水酸化ナトリウム溶液を1本当たり700ml使い、2段3列、さらにバッファとして空ビン1個を各列に配した構成となっている。

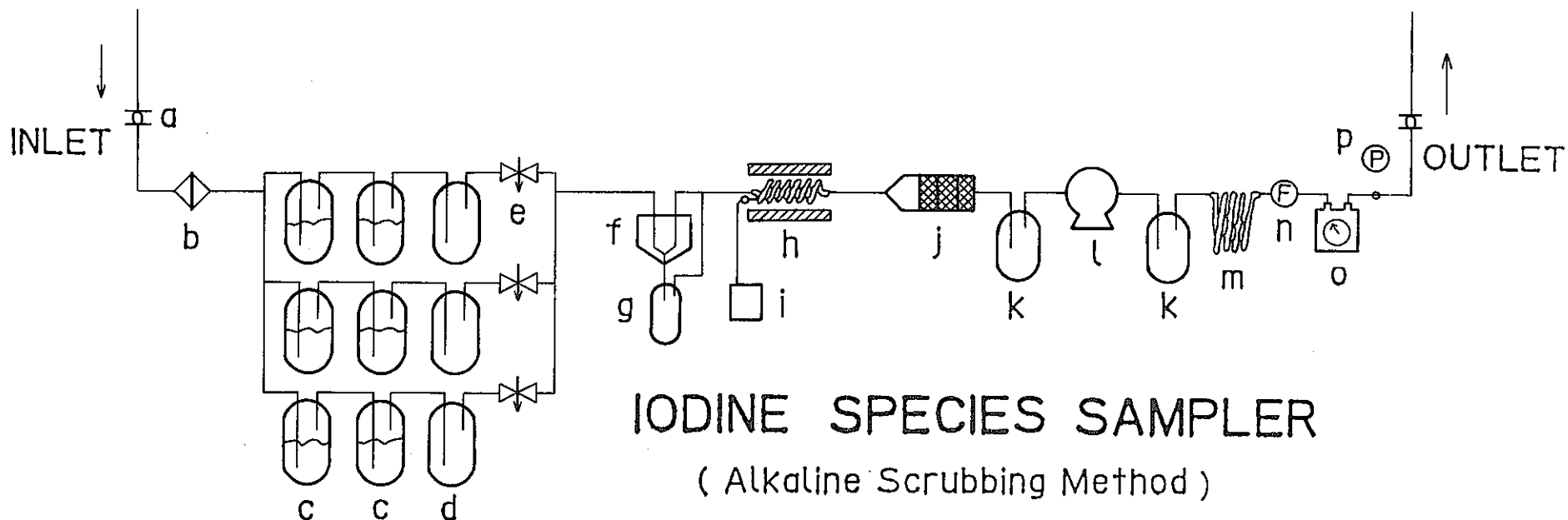
③ 電子冷却式除湿器 : GC-11（株式会社コス）

サンプルガスを冷却除湿するものでサーモジュール、放熱フィン、サーミスタ及び熱交換器から構

成されている。

- ・ 設定温度 2.5℃±0.5℃ (除湿能力については参考資料-5を参照)

- ④ 加熱器 : ガラス製蛇管、マントルヒータ及び温度コントローラ。
- ・ 温度コントローラ (SHIMADEN製)
- 設定温度80℃
- (捕集装置の温度分布については参考資料-5を参照)
- ⑤ TEDA添着活性炭カートリッジ : 10%TEDA添着活性炭カートリッジ
東洋濾紙K・K製CHC-50活性炭カートリッジ
相当品を3段装着可能。カートリッジホルダは
SUS製で内部をテフロン樹脂コーティングした。
- ⑥ サージタンク : 1ℓ耐圧ビン (西独DURAN製)
- ⑦ ポンプ : イワキ, MODEL AP-240Z
最大圧力 2.0 kg/cm²
最大流量 30 ℓ/min
- ⑧ エアークーラ : 8mmΦ、銅管約1mの蛇管
- ⑨ フロート型流量計 : OMEGA (小野製作所製)
測定範囲: 0~20 ℓ/min
- ⑩ 乾式積算流量計 : DK2-Cf-T型 (品川計測器製作所製)
最小表示0.005 ℓ/min
測定範囲5~2000 ℓ/h
最大積算量 999m³
使用圧力 1000mmH₂O
- ⑪ マノメータ : マノスタ WO-80 (山本電子)
最大圧力 200mmH₂O
- ⑫ 配管 : 配管は全てテフロンチューブにした。
なお、各装置の気流との接触部分で金属部分は可能なかぎりテフロンコーティングした。



- | | |
|---|---------------------------------|
| a : Ball Valve | j : Activated Chacoal Cartridge |
| b : Dust Filter (HE40T) | k : Surge Tank |
| c : Bubbler (2M NaOH) | l : Vacuum Pump |
| d : Buffer | m : Air Cooler |
| e : Needle Valve | n : Flow Meter |
| f : Dehumidication Unit | o : Integral Flow Meter |
| g : Drain Tank | p : Manometer |
| h : Heater (Mantle heater & Glass tube) | |
| i : Temp. Controller | |

図 5-1 アルカリスクラバ法によるヨウ素捕集装置

5.1.2 アルカリスクラバ法の捕集要素とヨウ素の物理・化学形

(1) ダストフィルタ

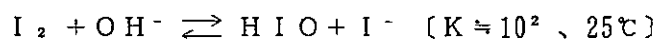
HE-40Tダストフィルタは、0.3 μm のDOP粒子に対し99.97% (流速49cm/s) 以上の捕集効率を有するフィルタであり、排気中のエアロゾルに付着した粒子状の浮遊ヨウ素を捕集する。粒子状ヨウ素として考えられる化学形は I^- 、 IO_3^- 、 IO_4^- の塩及び元素状ヨウ素 (I_2) である。

(以下、「HE-40T」と略す)

(2) アルカリスクラバ

2N水酸化ナトリウム溶液に捕集されるヨウ素の化学形は I^- 、 IO_3^- 、 IO_4^- の塩、揮発性の次亜ヨウ素酸 (HIO) 及び元素状ヨウ素 (I_2) と考えられる。

無機形ヨウ素のうち、水への溶解度が小さいのは I_2 である。その溶解度は0.285%¹³⁾ であり、 I_2 が水に溶解するとき反応定数は約 10^{-13} である¹⁴⁾。しかし、アルカリ溶液に対しては、次式に示す反応式に従い溶解し、その反応定数は、約 10^2 である。¹⁴⁾



I_2 に対するアルカリスクラバの捕集効率の測定結果を表5-1に示す。

実験では、1gの I_2 の結晶を室温において2ℓ/minの気流中で昇華させ、2N水酸化ナトリウム溶液500mlのバブラ4段に導入し、1時間通気後にイオン電極法で溶液中のヨウ素濃度を測定した。なお、4段目には揮発性のHIOの損失を確認するために還元剤の亜硫酸水素ナトリウムを10.5g(0.2mol/ℓ)加えた。測定結果では、1段目にヨウ素の100%が検出され、 I_2 の捕集に2N水酸化ナトリウム溶液が有効であることが確認された。

なお、ヨウ化メチルは水への溶解度が1.42% (20℃) と有機形ヨウ素の中では親水性が大きくアルカリスクラバにトラップされる可能性がある。しかし、2N水酸化ナトリウム溶液に対するヨウ化メチルの透過率として $95.1 \pm 9.3\%$ (濃度 $0.3 \text{ mg CH}_3\text{I} / \text{m}^3\text{-air}$ 、流量 $2.6 \text{ ℓ} / \text{min}$ 、通気時間4時間)⁹⁾ の報告がある外、ヨウ化メチルの加水分解反応速度が、25℃で $2.5 \times 10^{-4} [\text{CH}_3\text{I}] / \text{h}$ ¹⁵⁾ と小さいこと及びヘンリーの法則に従うとして水への溶解度と飽和蒸気圧から水中に残留するヨウ化メチルを計算すると無視できる程度の極微量であることから、アルカリスクラバの水酸化ナトリウム溶液に捕集されるヨウ化メチ

ル及び他の有機形ヨウ素は無視した。表5-2 にヘンリーの法則に従うとしたときの主な有機形ヨウ素の気液平衡定数を示す。

(3) TEDA添着活性炭カートリッジ

10%TEDA (トリエチレンジアミン) を添着した活性炭カートリッジには、ヨウ化メチル他の有機形ヨウ素が捕集される。¹⁶⁾

TEDAは塩基性物質であるため、排気中に含まれるNO_x ガスにより、そのヨウ化メチルに対する捕集効率が低化することが知られているがアルカリスクラバ法の場合、100m³サンプリングでもスクラバ溶液はアルカリ性に保たれておりNO_x の影響は無視できる。しかし、図5-2、3 に示すように相対湿度の影響^{16, 17)}は無視し得ないので、電子冷却除湿器で約30%の湿分を除去した後、気流を80℃に加熱することにより相対湿度を低化させ、有機形ヨウ素に対する捕集効率の向上を図った。(以下、「CHC-50」と略す)

表 5-1 2 N水酸化ナトリウム溶液による元素状ヨウ素 (I₂) の捕集効率

添加量	検 出 量			
	1 段目	2 段目	3 段目	4 段目
1. 0 g	1. 0 g	ND	ND	ND

(注) 試験条件

流量 : 2 ℓ / min.

通気時間 : 1 時間

検出下限値 : 1×10^{-4} g / 500 ml (イオン電極法)

表 5-2 有機形ヨウ素の気液分配系数 (計算値)

	水への溶解度 ¹⁾ (%)	蒸 気 圧 ¹⁾ (mm Hg)	気液分配率 ²⁾ [C (liq) / C (gas)]
CH ₃ I (ヨウ化メチル)	1.42	333.7	5.5
C ₂ H ₅ I (ヨウ化エチル)	0.401	109.2	4.3
C ₃ H ₇ I (n-ヨウ化プロピル)	0.107	33.6	3.5

(注 1) 20℃における溶解度及び飽和蒸気圧。

(注 2) Henry の法則に従うとして算出。

(注 3) ヨウ化メチルの気液平衡定数 5.5 (水 1 ℓ と空気 1 ℓ の密閉系で平衡状態にあるときのヨウ化メチルの濃度比) を用い、アルカリスクラバの液量を 4 ℓ、捕集空気量を 100 m³ とした時のスクラバ液中のヨウ化メチルの量を試算する。気液平衡が瞬時に成立すると仮定し、捕集空気中のヨウ化メチルの総量を 1 とすると、液中のヨウ化メチル量 x は、次式で表せる。

$$\frac{\text{液中の濃度}}{\text{空気中の濃度}} = \frac{5.5}{1} = \frac{\frac{1}{100 \times 10^3}}{\frac{x}{4}}$$

式より、 $x = 7.2 \times 10^{-6}$ となり、スクラバ液に捕集されるヨウ化メチルは無視できる程度に小さい。

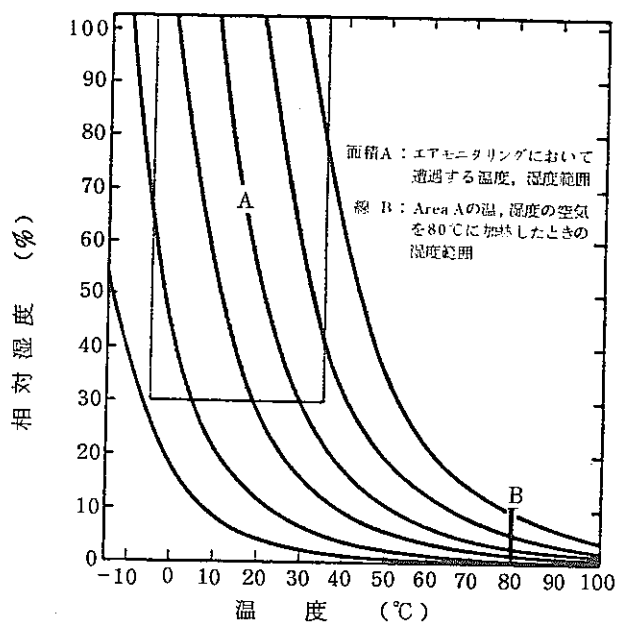


図 5-2 温度による相対湿度の変化¹⁶⁾

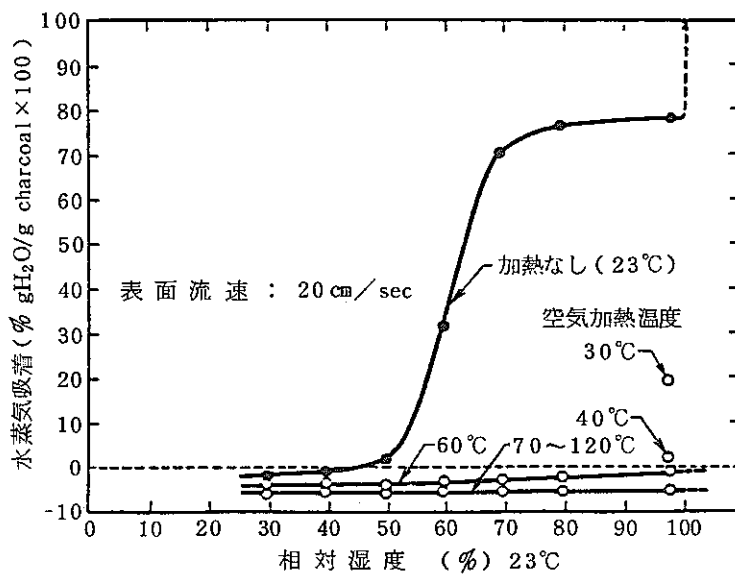


図 5-3 活性炭カートリッジ CHC-50 の水蒸気吸着に対する空気加熱の効果
通常室内空气中で保管されたとき、吸着する約 5 w/o を吸着量の基準にした。¹⁶⁾

5.1.3 有機形ヨウ素の化学種の同定

ヨウ素-131の有機形化学種の同定では、液体チッ素コールドトラップ法とガスクロマトグラフィ分離法が用いられる。^{2), 9)}

ヨウ素-129で同様の試験を行う場合、排気のサンプリング量が多くなるため、⁸⁵Krの液化による被ばくが問題となる。このため、エチルアルコールを冷媒として-60℃でのコールドトラップ（ガラスビーズを充填）を試みたが、ヨウ化メチルを捕集することはできなかった。

5.2 メイパックサンプラ法¹⁾

5.2.1 捕集装置の概要

メイパックサンプラは各種フィルタを組合せヨウ素の物理・化学形態別に捕集するものであり、簡便な物理・化学形態弁別方法として広く利用されている。

今回の捕集試験では原研のメイパックサンプラを参考に動燃仕様のメイパックサンプラの試作、試験を実施した。図5-4に今回の捕集試験で使用した捕集装置の概略及びフィルタ構成を写真5-1,2に示す。

捕集装置はサンプラ、流量率計、積算流量計および負圧計で構成されている。サンプラはテフロン製で内径60mm、一般に動燃で使用されている活性炭含浸フィルタ(CP-20)、TEDA添着活性炭カートリッジ(CHC-50)の規格に合わせた。流量率は約70ℓ/minで排気モニタの流量率と同じである。捕集期間中の全流量は積算流量計で測定し圧力補正を行って算出する。

サンプラ内の各フィルタの構成は、ダストフィルタ1枚、銀メッシュフィルタ20枚、フェノール添着フィルタ〔フェノール添着活性炭含浸フィルタ(CP-20)5枚またはフェノール添着ACFフィルタ(ACF)8枚〕、TEDA添着活性炭カートリッジ(CHC-50)3個である。

構成機器の仕様を次に示す。

- ① サンプラ : 内径60mm、長さ120 mmの円筒形容器、テフロン製
- ② 流量率計 : フロート型流量計、測定範囲20~80ℓ/min(三国機械工業)
- ③ 積算流量計 : NDK 型乾式ガスメータ(品川精器)
- ④ 負圧計 : 測定範囲0~760 mmHg
- ⑤ ダストフィルタ : HE-40T(東洋ろ紙K. K)
- ⑥ 銀メッシュフィルタ : 50メッシュの銅網に銀メッキを行ったもの。
- ⑦ フェノール添着フィルタ
 - a. フェノール添着活性炭含浸フィルタ : 活性炭含浸フィルタ(CP-20)にフェノールを5%添着。
(以下、「CP-20」と略す)
 - b. フェノール添着ACFフィルタ : ACFフィルタ(Activated Carbon Fiber: 活性炭繊維)にフェノールを10%添着。
(以下、「ACF」と略す)

⑧ TEDA添着活性炭カートリッジ：10%TEDA添着活性炭カートリッジ。

東洋ろ紙K. K製CHC-50相等品。

(以下、「CHC-50」と略す)

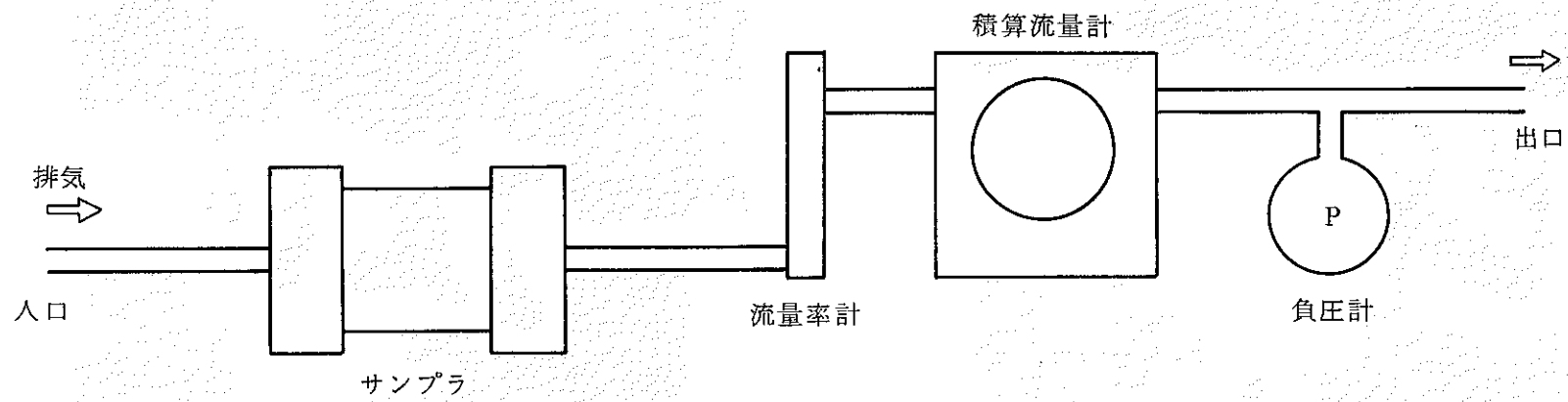


図 5-4 メイパックサンプラ捕集装置の概略図

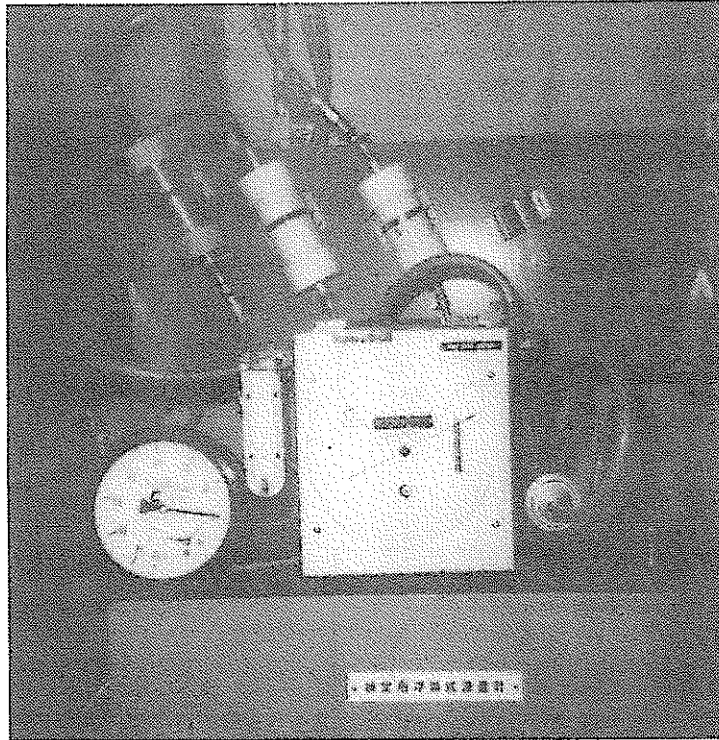


写真5-1 装置の構成写真

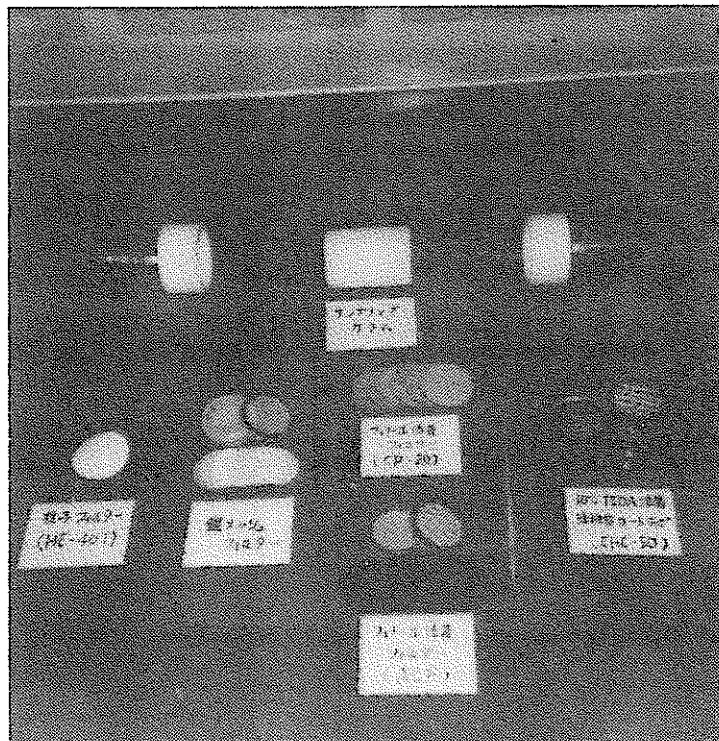


写真5-2 フィルタおよび構成写真

5.2.2 捕集要素とヨウ素の物理・化学形

ヨウ素の化学形態としては粒子状ヨウ素、元素状ヨウ素、無機形ヨウ素および有機形ヨウ素がある。粒子状ヨウ素はダストフィルタで、元素状ヨウ素は銀メッシュフィルタで、無機形ヨウ素はフェノール添着フィルタで、そして有機形ヨウ素はTEDA添着活性炭カートリッジでそれぞれの化学形態別に捕集するものである。

アルカリスクラバ法と比較すると元素状ヨウ素と無機形ヨウ素の分離が可能であるという利点がある。

(1) フィルタの捕集特性

各フィルタの捕集特性について以下に述べる。ただし、無機形ヨウ素としては次亜ヨウ素酸 (HIO)、有機形ヨウ素としてはヨウ化メチル (CH_3I) を用いた試験結果である。¹¹⁾

① ダストフィルタ (HE-40T)

粒子状ヨウ素を捕集する。ヨウ化メチルの捕集能力はなく、元素状及び次亜ヨウ素酸に対してわずかに捕集能力がある。元素状および次亜ヨウ素酸の複数枚の捕集割合は各段において等しい。

② 銀メッシュフィルタ

元素状ヨウ素を捕集する。ヨウ化メチルの捕集能力はなく、次亜ヨウ素酸に対しては捕集能力がある。捕集された元素状および次亜ヨウ素酸の通気による脱離は無い。

③ フェノール添着フィルタ (CP-20 およびACF)

次亜ヨウ素酸を捕集する。次亜ヨウ素酸は捕集後の通気によって徐々に脱離する。ヨウ化メチルについては、捕集されるが、捕集後の通気により大部分が脱離する。複数枚のフェノール添着フィルタのヨウ化メチル捕集割合は各段において等しい。

④ TEDA添着活性炭カートリッジ (CHC-50)

ヨウ化メチルの捕集割合はほぼ 100%である。

(2) 化学形態評価

次にメイパックサンプラでの化学形態評価の考え方について述べる。また、図5-5 に上記捕集特性を考慮した場合のフィルタ構成図を、図5-6 にこの場合

における理想的なヨウ素化学形態の捕集モデルを示す。また、同図中のAからDの記号はそれぞれの捕集材に捕集されたヨウ素の量を表す。

① 元素状ヨウ素

銀メッシュフィルタによって元素状ヨウ素の捕集を行う。銀メッシュフィルタには粒子状ヨウ素および無機形ヨウ素が付着するが、ダストフィルタの後に配置した銀メッシュフィルタのヨウ素量 (A_3) からその分の寄与を取り除くことによって元素状ヨウ素の量を推定する。元素状ヨウ素の量 $I(I_2)$ は、

$$I(I_2) = A_1 + A_2 - 2A_3$$

となる。

② 粒子状ヨウ素

次にダストフィルタによって粒子状ヨウ素を捕集する。ダストフィルタを2枚重ねて配置することにより無機形ヨウ素の寄与を取り除く。また、後段の銀メッシュフィルタによって前段の銀メッシュフィルタの無機形ヨウ素の寄与が推定できるので、粒子状ヨウ素の量 $I(P.I.)$ は、

$$I(P.I.) = 3(A_3 - A_4) + B_1 - B_2$$

となる。

③ 無機形ヨウ素

フェノール添着フィルタも同様な考え方で有機形ヨウ素の寄与分を取り除くことにより、無機形ヨウ素の量を求める。また、ダストフィルタ、銀メッシュフィルタに捕集された無機形ヨウ素を加えることにより、無機形ヨウ素の量 $I(Inorg.)$ は、

$$I(Inorg.) = 4A_4 + 2B_2 + C_1 + C_2 - C_3 - C_4$$

となる。

④ 有機形ヨウ素

有機形ヨウ素についてはフェノール添着フィルタとTEDA添着活性炭カートリッジの捕集量から有機形ヨウ素の量 $I(Org.)$ は、

$$I(Org.) = 2(C_3 + C_4) + D_1 + D_2 + D_3$$

となる。

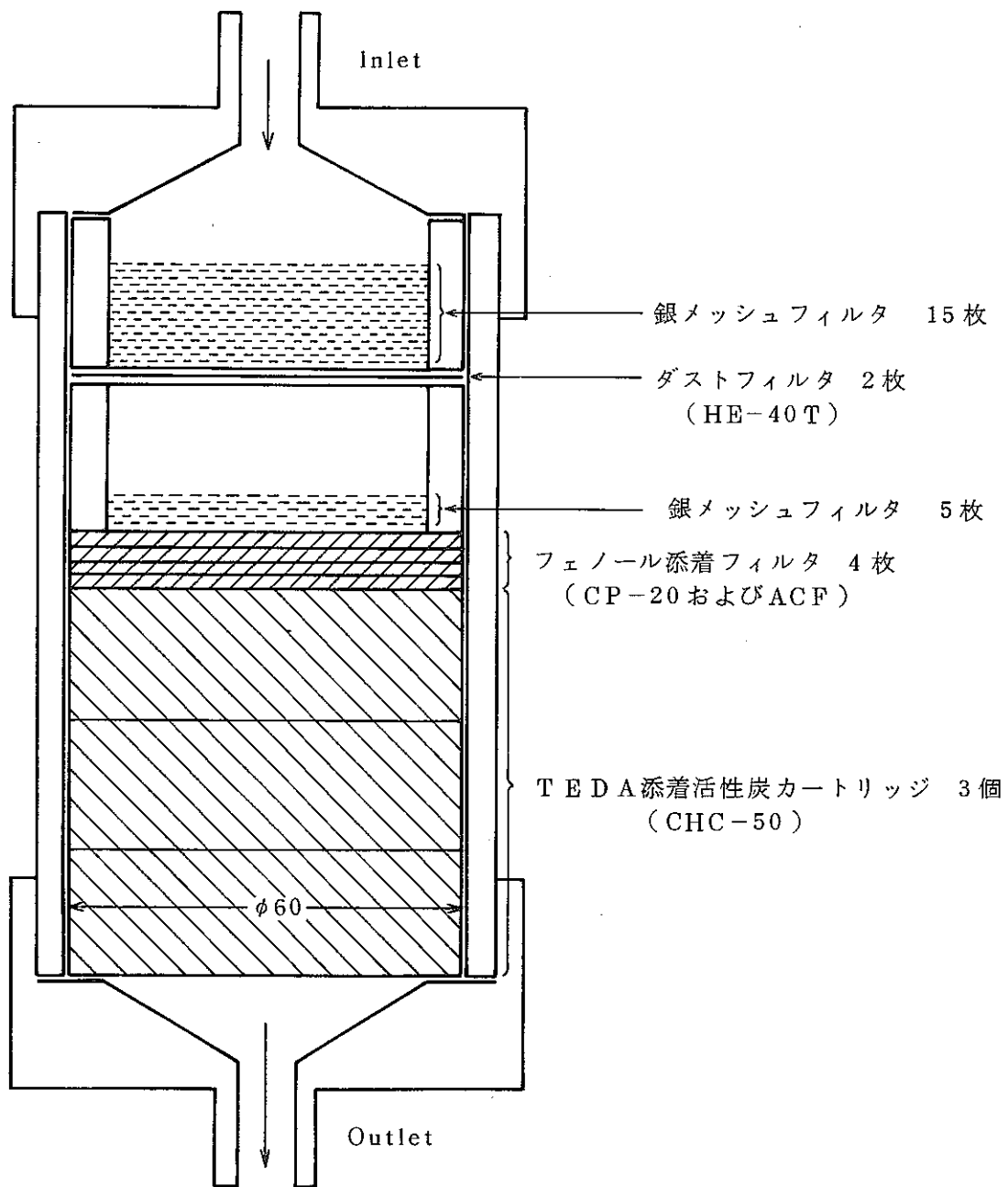
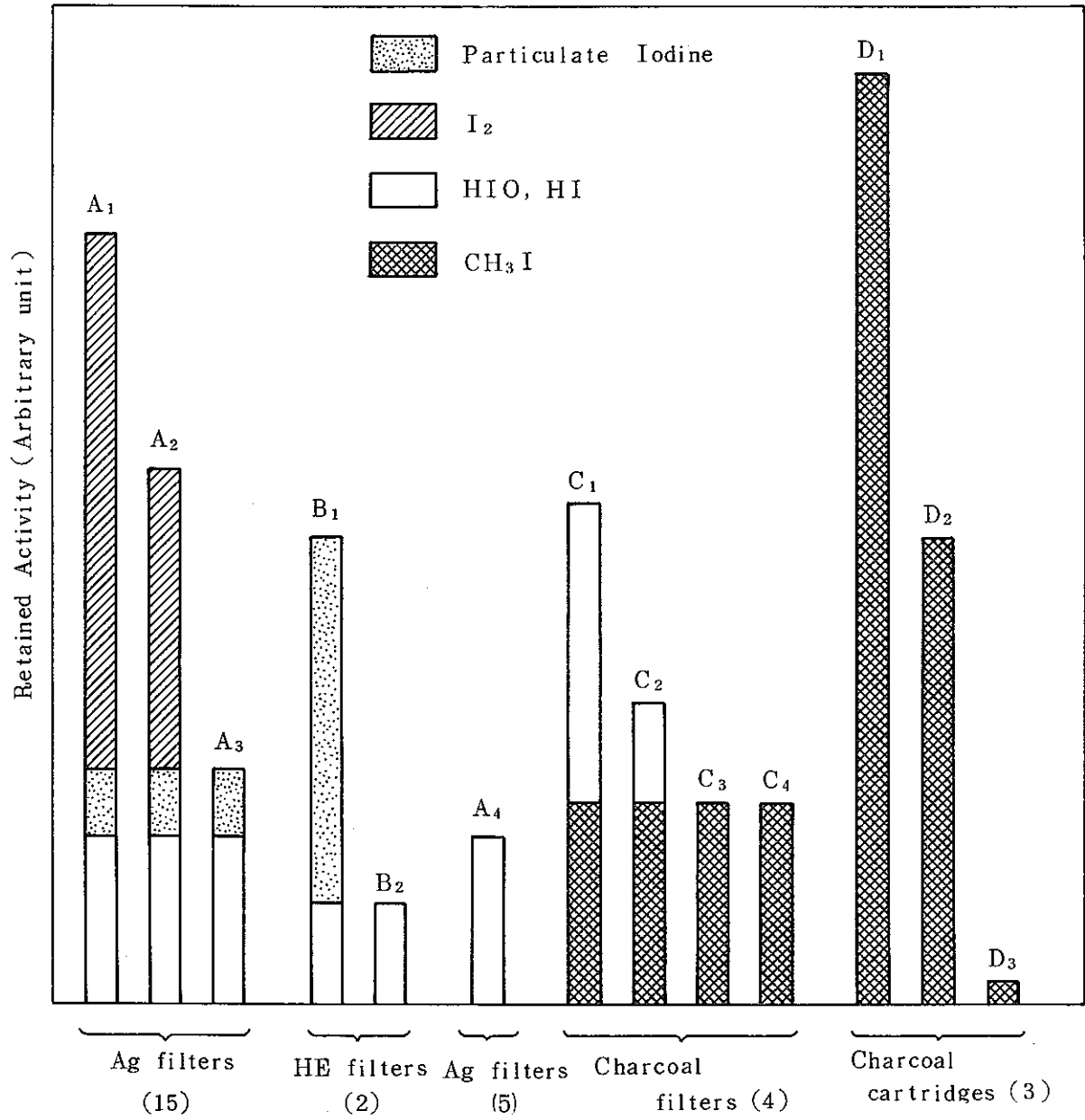


図 5-5 メイパックサンプラのフィルタ構成例



PNC type I (9/16 ~ 9/23)

図 5-6 ヨウ素物理・化学形態別の捕集モデル

5.3 ヨウ素-129の測定法

ヨウ素-129は 100%の β^- 崩壊によって150keVの β 線を放出するが、同時にその娘核種であるXe-129mが放出率7.52%で39.58keVの γ 線及び種々のX線を放出する。そこで、この γ 線に着目して、低エネルギー γ 線測定用高純度Ge半導体検出器(HPGe検出器)によって測定した。

アルカリスクラバによって、捕集されたヨウ素は、排水中のヨウ素-129分析法¹⁸⁾によって、PdI₂沈殿として47mm Φ メンブランフィルタに回収し測定試料とした。

詳細な分析法については、参考資料-5「アルカリ溶液からのヨウ素の化学分離方法」に示す。メイパックサンプルによって捕集されたヨウ素は、捕集材として用いたCHC-50、CP-20、ACF、銀メッシュフィルタ、HE-40Tをそれぞれ測定試料とした。

測定試料は、HPGe検出器中央に密着させて測定し、ヨウ素-129を定量した。なお、有効体積の大きなCHC-50については、IN側及びOUT側を測定し平均した。その他のフィルタについては、IN側のみを測定した。

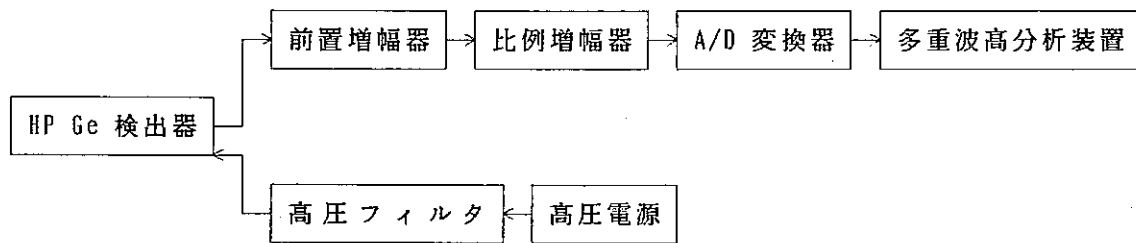
また、定量にあたって、各測定試料毎の計数効率の決定には、捕集あるいは回収されたヨウ素-129が測定試料中に均一な状態で存在すると仮定し、CHC-50、メンブランフィルタ、及びHE-40Tについては、それぞれ従来から放出管理業務に使用している国内第一次放射能検定機関である工業技術院電子技術総合技術研究所の検定を受けた標準線源を用いて実施した。CP-20、ACF、銀メッシュフィルタについては、ヨウ素-129標準溶液を用いて、それぞれ同一形状の校正線源を作成し実施した。

なお、校正線源の作成方法については、参考資料-2「 γ 線スペクトロメトリにおけるジオメトリ決定」に示す。

5.3.1 測定器の仕様

ヨウ素-129の測定に使用した測定器の構成及び検出器の仕様を以下に示す。

(1) 機器構成図



(2) 検出器仕様

高純度ゲルマニウム検出器

形 式 :	G M X - 2 5 2 0 0	相 対 効 率 :	25%
検出器寸法 :	52.7mmΦ × 57.2mm L	分 解 能 :	2.00keV
有感面積 :	120 cm ²		

5.3.2 評価方法の検討

従来より、CHC-50のように有効体積の大きなジオメトリーについては、IN側の測定値とOUT側の測定値を平均する方法が用いられている。この方法の妥当性について検討した。

今回、ヨウ素-129の捕集材として新たに使用した銀メッシュフィルタとACFについては、ヨウ素-129の吸着状態を確認するため、次の2つの検討を行った。

- ・ 銀メッシュフィルタによるヨウ素-129のγ線吸収
- ・ IN側とOUT側とのヨウ素-129の濃度比（立体分布）

特に、銀メッシュフィルタについては、ヨウ素-129のγ線の吸収が大きいことが予想されたためINの測定値とOUTの測定値との差が有るかどうか確認した。

以上の検討は、実際にサンプリングした捕集材を用いて検討しようとしたが、捕集されたヨウ素-129の濃度が低かったため、評価できなかった。このため、工程内でサンプリングした試料を用いて検討した。

(1) CHC-50のIN、OUT測定の妥当性

CHC-50測定試料については、吸引量、吸引期間により、捕集されたヨウ素-129が不均一に存在する。そこでINとOUTの測定結果の平均値が、カートリッジに含まれている放射能と一致することを確認するため、ACFカー

トリッジ面線源を用いて実施したその方法を図5-7 に示すとともに6つのパターンについて測定した結果を表5-3 に示す。

実験結果から I N、O U T の測定結果の平均値とカートリッジに含まれている放射能は、よく一致した。

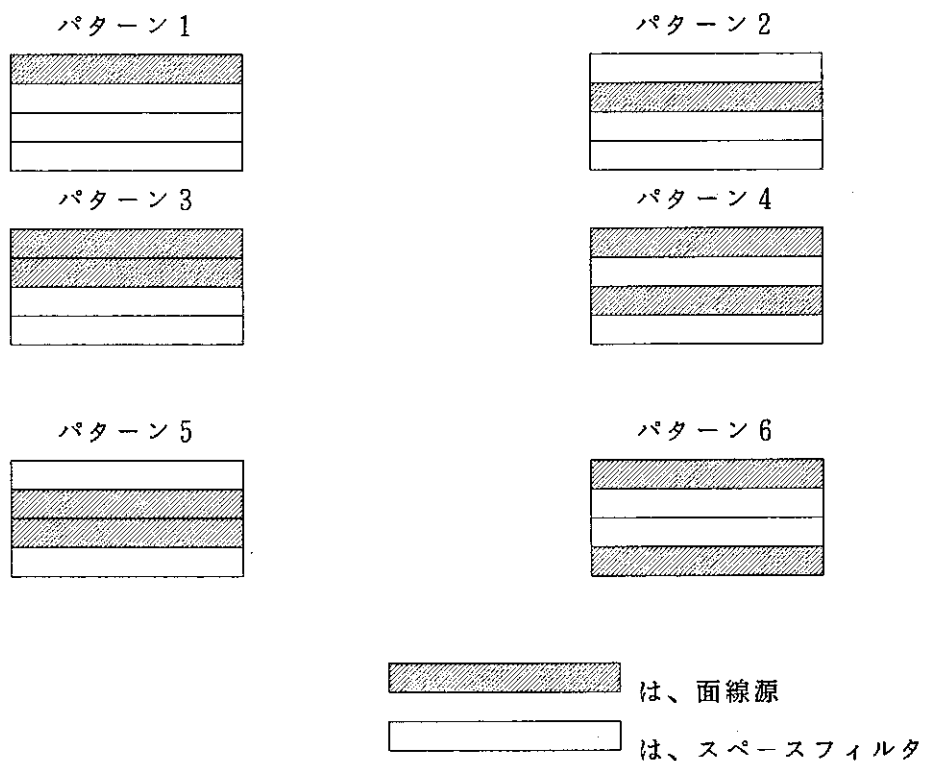


図5-8 ACFカートリッジ模擬試料の測定パターン

表 5-3 ACFカートリッジ模擬試料測定結果

パターン	①放射能 (μCi)	②測定値 (μCi)	②/①× 100 (%)	((IN+OUT)/2)/ ①×100 (%)
1	1.34×10^{-2}	(IN) $1.78 \times 10^{-2} \pm 1.42 \times 10^{-4}$ (OUT) $9.92 \times 10^{-3} \pm 1.09 \times 10^{-4}$	133 ± 1.1 74.0 ± 0.8	104
2	1.34×10^{-2}	(IN) $1.17 \times 10^{-2} \pm 1.17 \times 10^{-4}$ (OUT) $1.46 \times 10^{-2} \pm 1.31 \times 10^{-4}$	87.3 ± 0.9 109 ± 1.0	98.2
3	2.69×10^{-2}	(IN) $2.17 \times 10^{-2} \pm 1.52 \times 10^{-4}$ (OUT) $3.20 \times 10^{-2} \pm 1.92 \times 10^{-4}$	80.7 ± 0.6 119 ± 0.7	99.9
4	2.69×10^{-2}	(IN) $2.46 \times 10^{-2} \pm 1.72 \times 10^{-4}$ (OUT) $3.01 \times 10^{-2} \pm 1.81 \times 10^{-4}$	91.4 ± 0.6 112 ± 0.7	102
5	2.69×10^{-2}	(IN) $2.67 \times 10^{-2} \pm 1.87 \times 10^{-4}$ (OUT) $2.62 \times 10^{-2} \pm 1.83 \times 10^{-4}$	99.3 ± 0.7 97.4 ± 0.7	98.4
6	2.69×10^{-2}	(IN) $2.83 \times 10^{-2} \pm 1.70 \times 10^{-4}$ (OUT) $2.76 \times 10^{-2} \pm 1.93 \times 10^{-4}$	105 ± 0.6 103 ± 0.7	104

(注) 使用検出器 : GMX-25200

(2) 銀メッシュフィルタによるヨウ素-129の γ 線の自己吸収

銀メッシュフィルタのジオメトリ線源を検出器に密着させ測定した場合と検出器とジオメトリ線源の間に放射性ヨウ素の含まれていない銀メッシュフィルタを1～4枚置いて測定した場合の測定結果から、銀メッシュフィルタ1枚当たりのヨウ素-129の γ 線吸収の割合を算出した結果を表5-4に示す。

実験結果から、銀メッシュフィルタ1枚当たりのヨウ素-129の γ 線吸収割合は、約55%であった。そのため、捕集試料の測定は、1枚ずつ測定することとした。

表 5-4 銀メッシュフィルタによるヨウ素-129の γ 線の自己吸収の割合

測定状態	計数率 (cps)	検出器密着測定値を 100% とした場合の吸収割合 (%)	フィルター1枚 当たりの吸収割合 (%)
検出器密着	5.51	100	—
銀フィルタ 1枚	3.04	55.2	55.2
銀フィルタ 2枚	1.73	31.4	56.9
銀フィルタ 3枚	1.01	18.3	58.3
銀フィルタ 4枚	0.59	10.7	58.5

(3) 検出下限値

本検討を実施するにあたっては、1週間以内に約41件の試料を測定しなければならないため、測定時間は3000秒に設定した。アルカリスクラバ法については、メイバックサンプリング法に比べサンプリング流量が少ない(約1/7)ため、検出下限値を向上させる必要があった。しかし、試料処理能力の関係から、PdI₂沈澱試料のみ測定時間を50000秒に設定し、検出下限値を向上させた。その検出下限値を表5-5に示す。

表 5-5 各捕集材の検出下限値

捕集材	測定時間	3σ検出下限値
HE-40T	3000秒	$2.2 \times 10^{-5} \mu\text{Ci} / \text{サンプル}$
CP-20	3000秒	$2.6 \times 10^{-5} \mu\text{Ci} / \text{サンプル}$
ACF	3000秒	$2.4 \times 10^{-5} \mu\text{Ci} / \text{サンプル}$
銀メッシュフィルタ	3000秒	$3.4 \times 10^{-5} \mu\text{Ci} / \text{サンプル}$
CHC-50	3000秒	$3.9 \times 10^{-5} \mu\text{Ci} / \text{サンプル}$
PdI ₂ 沈澱	50000秒	$0.8 \times 10^{-5} \mu\text{Ci} / \text{サンプル}$

(注) 検出器のバックグラウンド(測定試料のない状態)から求めた検出感度

6. 測定結果と考察

6.1 試験期間におけるプラントの稼動状況

再処理87-2キャンペーンは昭和62年9月16日のせん断開始から昭和62年9月24日のFP/Puフラッシュアウトまで実施され、PWR燃料1.2tonが処理された。また、再処理88-1キャンペーンは昭和63年1月27日のせん断開始から昭和63年6月2日のFP/Puフラッシュアウトまでの約4ヶ月間実施され、PWR、BWRおよびJPDR燃料44.3tonが処理された。

表6-1に処理燃料の概要、表6-2に試験期間中の処理状況を示す。また、表6-3にスタック排気の雰囲気を示す。

表 6-1 キャンペーンでの処理燃料

キャン ペーン	原子炉名	集合 体数	U量(t)	平均燃焼度 (MWd/t)	処理期間
87-2	四国電力伊方1号炉(PWR)	3	1.2	26355	'87 9/16~9/22
88-1	四国電力伊方1号炉(PWR)	14	5.6	26998	'88 1/17~2/13
	関西電力美浜1号炉(PWR)	28	9.4	18205	2/14~3/7
	東京電力福島1号炉(BWR)	34	6.3	25291	3/10~3/20
	中国電力島根1号炉(BWR)	34	6.7	15831	3/20~4/5
	東京電力福島1号炉(BWR)	8	1.5	17899	4/5 ~4/7
	東京電力福島3号炉(BWR)	34	6.3	25040	4/8 ~4/24
	原電 東海2号炉(BWR)	20	3.7	22216	4/24~5/2
原研 JPDR	90	4.8	1224	5/4 ~5/22	

表 6-2 試験期間中の処理状況

キャンペーン		排気捕集 期 間	処 理 バッチ数	処 理 U量 (t)	平 均 燃 焼 度 (MWd/t)	I-129 インベントリ (Ci)	I-129(注) 濃 度 ($\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$)	I-129(注) 放 出 量 (Ci)
87-2	1	'87 9/16 ~9/22	3	1.2	2.64 $\times 10^4$	3.1 $\times 10^{-2}$	1.2 $\times 10^{-12}$	9.0 $\times 10^{-5}$
	2	9/23 ~9/29	—	—	—	—	$<1 \times 10^{-12}$	微
88-1	1	'88 1/27 ~ 2/2	3	1.2	2.69 $\times 10^4$	3.1 $\times 10^{-2}$	$<1 \times 10^{-12}$	微
	2	2/3 ~2/9	9	3.6	2.71 $\times 10^4$	9.5 $\times 10^{-2}$	1.7 $\times 10^{-12}$	1.2 $\times 10^{-4}$
	3	2/10 ~2/16	6	2.1	2.10 $\times 10^4$	4.5 $\times 10^{-2}$	1.7 $\times 10^{-12}$	1.2 $\times 10^{-4}$
	4	2/17 ~2/23	7	2.4	1.74 $\times 10^4$	4.1 $\times 10^{-2}$	1.4 $\times 10^{-12}$	9.8 $\times 10^{-5}$
	5	2/24 ~3/1	9	3.0	1.72 $\times 10^4$	5.2 $\times 10^{-2}$	1.6 $\times 10^{-12}$	1.1 $\times 10^{-4}$
	6	3/2 ~3/8	8	2.7	2.00 $\times 10^4$	4.7 $\times 10^{-2}$	2.7 $\times 10^{-12}$	1.9 $\times 10^{-4}$
	7	3/9 ~3/15	10	3.7	2.54 $\times 10^4$	9.4 $\times 10^{-2}$	2.9 $\times 10^{-12}$	2.0 $\times 10^{-4}$
	8	3/16 ~3/22	11	4.5	2.12 $\times 10^4$	9.5 $\times 10^{-2}$	3.7 $\times 10^{-12}$	2.6 $\times 10^{-4}$
	9	3/23 ~3/29	4	1.6	2.10 $\times 10^4$	2.5 $\times 10^{-2}$	2.0 $\times 10^{-12}$	1.4 $\times 10^{-4}$
	10	3/10 ~4/5	9	3.5	1.66 $\times 10^4$	5.8 $\times 10^{-2}$	3.2 $\times 10^{-12}$	2.3 $\times 10^{-4}$
	11	4/6 ~4/12	7	2.6	2.16 $\times 10^4$	5.5 $\times 10^{-2}$	3.0 $\times 10^{-12}$	2.1 $\times 10^{-4}$

(注) モニタリング結果による

表 6-3 スタック排気の雰囲気

キャンペーン	期 間	温度 (℃)	湿度 (%RH)	NOx (ppm)
87-2	'87 9/16 ~9/22	31	43	2~9
	9/23 ~9/29	30	46	3~8
88-1	'88 1/27 ~2/2	24	38	4~5
	2/3 ~2/9	23	38	4~10
	2/10 ~2/16	22	40	2~7
	2/17 ~2/23	23	38	4~6
	2/24 ~3/1	24	40	0~6
	3/2 ~3/8	25	38	4~8
	3/9 ~3/15	25	41	8~10
	3/16 ~3/22	25	41	10~12
	3/23 ~3/29	25	43	0~10
	3/10 ~4/5	25	45	10
	4/6 ~4/12	25	44	10

(注) モニタリング結果による

6.2 アルカリスクラバ法による測定結果

アルカリスクラバ法による捕集試験は、再処理87-1,2 キャンペーン期間中に計13回実施した。測定結果を表6-4,5 に示す。

測定結果では、粒子フィルターからはヨウ素-129は検出されなかった。また、ガス状ヨウ素のうち、無機形ヨウ素-129（アルカリスクラバ及び試験的に付加した銀メッシュフィルタ、フェノール添着フィルタ）の捕集割合は、PWR燃料処理中に34.5%から47.1%、BWR燃料処理中に50.0%から64.4%の範囲であった。

また、有機形ヨウ素-129（CHC-50）の捕集割合は、PWR燃料処理中に52.9%から65.5%、BWR燃料処理中に35.6%から50.0%の範囲であった。

なお、アルカリスクラバの後段にCP-20を装着した捕集試験及びアルカリスクラバの前段に銀メッシュフィルタを装着した試験の結果については6.5項に記す。

表 6-4 アルカリスクラバ法による測定結果 (No. 1)

[PWR]

($10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{Sample}$)

要素 採取期間	ダストフィルタ (HE40T)	アルカリスクラバ (無機ヨウ素)		TEDA添着活性炭カートリッジ (有機ヨウ素)		
		No. 1	No. 2	No. 1	No. 2	No. 3
1987 9/16~9/13	ND	9.3	0.54	11	ND	ND
		9.8 (47.1%)		11 (52.9%)		
1987 9/23~9/30	ND	3.8	—	7.2	ND	ND
		3.8 (34.5%)		7.2 (65.5%)		
1988 1/27~2/3	ND	2.5	ND	ND※	ND	ND
		2.5 (—)		ND (—)		
1988 2/3 ~2/10	ND	7.2	ND	ND※	8.6	ND
		7.2 (45.6%)		8.6 (54.4%)		
1988 2/10~2/17	ND	8.4	—	ND※	11	ND
		8.4 (43.3%)		11 (56.7%)		
1988 2/17~2/24	ND	7.4	ND	ND※	8.4	ND
		7.4 (46.8%)		8.4 (53.2%)		
1988 2/24~3/2	ND	6.1	ND	6.9	ND	ND
		6.1 (46.9%)		6.9 (53.1%)		

※フェノール 添着活性炭含浸フィルタ(CP-20) 5枚を装着した。

(注) ND: 検出下限値未満

アルカリスクラバ ($8 \times 10^{-6} \mu\text{Ci}/\text{Sample}$)

TEDA添着活性炭カートリッジ ($3.9 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{Sample}$)

フェノール 添着活性炭含浸フィルタ ($2.6 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{Sample}$)

表 6-5 アルカリスクラバ法による測定結果 (No.2)

[BWR]

($10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{Sample}$)

要素 採取期間	ダストフィルタ (HE40T)	銀メッシュ フィルタ	アルカリスクラバ (無機ヨウ素)		TEDA添着活性炭カートリッジ (有機ヨウ素)		
			No. 1	No. 2	No. 1	No. 2	No. 3
1988 3/2 ~3/9	ND	—	10	ND	10	ND	ND
		—	10 (50%)		10 (50%)		
1988 3/9 ~3/16	ND	4.3 ※1	14	ND	15	ND	ND
		4.3(12.9%)	14 (42.0%)		15 (45.0%)		
1988 3/16~3/23	ND	19 ※2	16	ND	11	ND	10
		19 (34.0%)	16 (28.6%)		21 (37.5%)		
1988 3/23~3/30	ND	4.9 ※2	5.0	ND	8.7	ND	ND
		4.9(26.3%)	5.0 (26.9%)		8.7 (46.8%)		
1988 3/30~4/6	ND	—	15	ND	9.1	ND	5.9
		—	15 (51.7%)		14 (48.3%)		
1988 4/6 ~4/13	ND	—	17	ND	9.4	ND	ND
		—	17 (64.4%)		9.4 (35.6%)		

※1 銀メッシュフィルタを3枚装着。

※2 銀メッシュフィルタを5枚装着。

(注) ND: 検出下限値未満

銀メッシュフィルタ ($3.4 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{Sample}$)

アルカリスクラバ ($8 \times 10^{-6} \mu\text{Ci}/\text{Sample}$)

TEDA添着活性炭カートリッジ ($3.9 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{Sample}$)

6.3 メイパックサンプリング法による測定結果

メイパックサンプリング法による捕集試験は再処理87-2および88-1キャンペーン期間中に計12回実施した。測定の結果、有機形ヨウ素の割合はBWR燃料では49%から62%、PWR燃料では25%から62%で変化した。メイパックサンプリング法による測定結果を表6-6～7に示す。また、各フィルタの捕集状況を図6-1～12に示す。

6.3.1 各フィルタのヨウ素の捕集状況および化学形態の評価

各フィルタの実際の捕集状況および捕集されたヨウ素化学形態の評価について以下に説明する。

(1) ダストフィルタ

すべての試験において、ダストフィルタの測定結果は検出限界値未満であった。この結果より、粒子状ヨウ素は非常に少ないものと考えられる。

(2) 銀メッシュフィルタ

すべての試験において、ヨウ素が検出されたのは銀メッシュフィルタのはじめの5枚程度までであり、残りの銀メッシュフィルタには検出されなかった。また、後段のフェノール添着フィルタには無機形ヨウ素が捕集されており、銀メッシュフィルタに捕集されたヨウ素は大部分が元素状ヨウ素であり、予想された他の無機形ヨウ素の捕集能力は小さかったものと考えられる。

なお、87-1キャンペーンでの捕集試験（'87.9.16～9.23）では銀メッシュフィルタの油汚れによる捕集量のばらつきが見られた（図6-1 参照）。よって、88-1キャンペーンの捕集試験からは銀メッシュフィルタをアルコールで洗浄する対策を実施した。

(3) CP-20

アルカリスクラバ法において有機形ヨウ素の捕集能力を試験した結果、有機形ヨウ素の捕集能力は小さかった（図6-2 参照）。これよりCP-20に捕集されたヨウ素は大部分が無機形ヨウ素であるとして評価した。

なお、87-1キャンペーンでの捕集試験（'87.9.16～9.23）でCP-20の乾燥不良による捕集量のばらつきが見られた（図6-1 参照）。そこで、CP-20をデシケー

タに入れ、乾燥剤の交換を数回行って十分に乾燥させた。しかし、CP-20は個々のフィルタの厚さが異なっており、捕集量にまた、ばらつきが見られたため、第6回からACFに変更した（図6-2～6 参照）。

(4) ACF

第10回と第11回の試験では、ACFのはじめの1枚だけヨウ素の捕集量は多く、2段目以降の残り7枚のACFのヨウ素の捕集量はほぼ同じ量であった（図6-10、11参照）。これを理想的な捕集のモデルに当てはめて考えるとACFの2段目以降のヨウ素はすべて有機形ヨウ素であり、その捕集量は一定であることになる。

ACFに捕集された無機形ヨウ素の量は1段目のヨウ素の量から2段目以降のヨウ素の平均を引いた値として評価すると、第10回では無機形ヨウ素47.8%、有機形ヨウ素52.2%、第11回では無機形ヨウ素38.4%、有機形ヨウ素61.6%となった。この結果については、まだ十分に検証されていないので、今後の課題として、無機形ヨウ素、有機形ヨウ素の分離評価法の試験・検討を行う必要がある。

なお、第6回から第9回の試験に使用したACFには6%のTEDAが添着されていたため、化学形の評価はできなかったが、これから6%TEDA添着ACFフェノール添着のみのACFの捕集特性の違いは明らかであり、有機形ヨウ素の捕集量が一定でない場合は指数関数的に捕集量が減少する捕集特性を示すことが分かる（図6-6～9 参照）。

(5) CHC-50

すべての試験において、CHC-50を3段重ねて捕集したが、3段目はほとんど検出限界値未満または検出限界値に近い値であり、有機形ヨウ素は3段のCHC-50で十分に捕集することができたと考えられる。

6.3.2 ヨウ素化学形態の割合の評価

メイパックサンプリング法で評価したそれぞれのヨウ素の化学形の割合を表6-6～7に示す。元素状ヨウ素は0%～30.1%、次亜ヨウ素酸は10.2%～43.6%、有機形ヨウ素は49.0%～62.0%まで変化した。なお、第6回から第9回までの捕集試験（88.3.3～3.30）については前述の理由（図6-1 参照）により、ACFの無機形ヨウ素、有機形ヨウ素の分離評価は行っていない。

メイパックサンプリング法による評価では、無機形ヨウ素（元素ヨウ素と次亜ヨウ酸素）と有機形ヨウ素の割合はほぼ1：1となり、アルカリスクラバ法による結果と一致する。しかし、有機形ヨウ素の割合はほぼ一定であるのに対して、元素状ヨウ素と次亜ヨウ酸素の割合は大きく変動している。これらの原因については実験方法によるもの或いは工程状況によるもの等が考えられるが、十分なデータが無く現在のところ判断できない。今後のデータの蓄積が必要であろう。

表 6-6 メイパックサンプリャによる測定結果 (No.1)

[PWR]

(10^{-5} $\mu\text{Ci}/\text{Sample}$)

キャンペーン	試料番号	要素 採取期間	ダストフィルタ (HE40T)	銀メッシュフィルタ				フェノール添着活性炭含浸フィルタ (CP-20)					TEDA活性炭カートリッジ (CHC-50)		
				No.1~5	No.6~10	No.11~15	No.16~20	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.1	No.2	No.3
87-2	1	1987 9/16~9/23	ND	14	12	11	ND	6.6	ND	4.6	5.3	—	40	31	ND
				37 (29.6%)				17 (13.6%)					71 (56.8%)		
88-1	1	1988 1/27~2/3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9.0	ND	ND
				ND (-)				ND (-)					9.0 (-)		
	2	1988 2/3 ~2/10	ND	8.6	ND	ND	ND	4.8	ND	5.6	4.0	4.5	36	8.8	ND
				8.6 (11.8%)				19 (26.2%)					45 (62.0%)		
	3	1988 2/10~2/17	ND	24	ND	ND	ND	6.9	5.2	ND	13.3	ND	36	11	ND
				24 (25.0%)				25 (26.0%)					47 (49.0%)		
	4	1988 2/17~2/24	ND	8.5	ND	ND	ND	12	9.7	4.5	5.2	6.3	40	13	4.1
				8.5 (8.2%)				38 (36.7%)					57 (55.0%)		
	5	1988 2/24~3/2	ND	ND	ND	ND	ND	13	5.2	3.8	6.7	5.3	37	6.7	ND
				ND (-)				34 (43.6%)					44 (56.4%)		

(注) ND: 検出下限値未満

銀メッシュフィルタ ($3.4 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{Sample}$)

フェノール添着活性炭含浸フィルタ ($4.0 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{Sample}$)

TEDA活性炭カートリッジ ($6.2 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{Sample}$)

表 6-7 メイパックサンプルによる測定結果 (No.2)

[BWR]

(10^{-5} $\mu\text{Ci}/\text{Sample}$)

キャンペーン	試料 番号	要素 採取期間	ダストフィルタ (HE40T)	銀メッシュフィルタ				フェノール添着ACFフィルタ (ACF)					TEDA活性炭カートリッジ (CHC-50)		
				No.1~5	No.6~10	No.11~15	No.16~20	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.1	No.2	No.3
								No.6	No.7	No.8	合計				
88-1	6	1988 3/2 ~3/9	ND	29	ND	ND	ND	10.3	7.4	8.2	8.2	6.5	64	22	ND
				29 (15.7%)				10.1	9.2	10.4	70 (37.8%)		86 (46.5%)		
	7	1988 3/9 ~3/16	ND	47	4.0	ND	ND	25.8	17.5	12.6	10.1	8.3	49	5.6	ND
				51 (24.9%)				12.2	6.3	5.7	99 (48.3%)		55 (26.8%)		
	8	1988 3/16~3/23	ND	64	18	ND	ND	43.4	22.6	14.2	11.9	11.3	63.6	42	ND
				82 (26.5%)				6.0	6.6	5.1	121.1 (39.2%)		105.8 (34.3%)		
	9	1988 3/23~3/30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
				-				-	-	-	-		-		
	10	1988 3/30~4/6	ND	44	12	ND	ND	39	7.8	6.1	6.3	8.5	41	4.8	ND
				56 (30.1%)				6.7	5.6	4.2	84 (45.2%)		46 (24.7%)		
	11	1988 4/6 ~4/13	ND	60	15	ND	ND	36	8.9	8.5	9.8	11	62	26	4.3
				75 (28.2%)				11	7.4	6.5	99 (37.2%)		92 (34.6%)		

※フェノール添着ACFフィルタにはフェノールの他、TEDAが添着されている。

(注) ND: 検出下限値未満

銀メッシュフィルタ ($3.4 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{Sample}$)

フェノール添着ACFフィルタ ($4.0 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{Sample}$)

TEDA活性炭カートリッジ ($6.2 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{Sample}$)

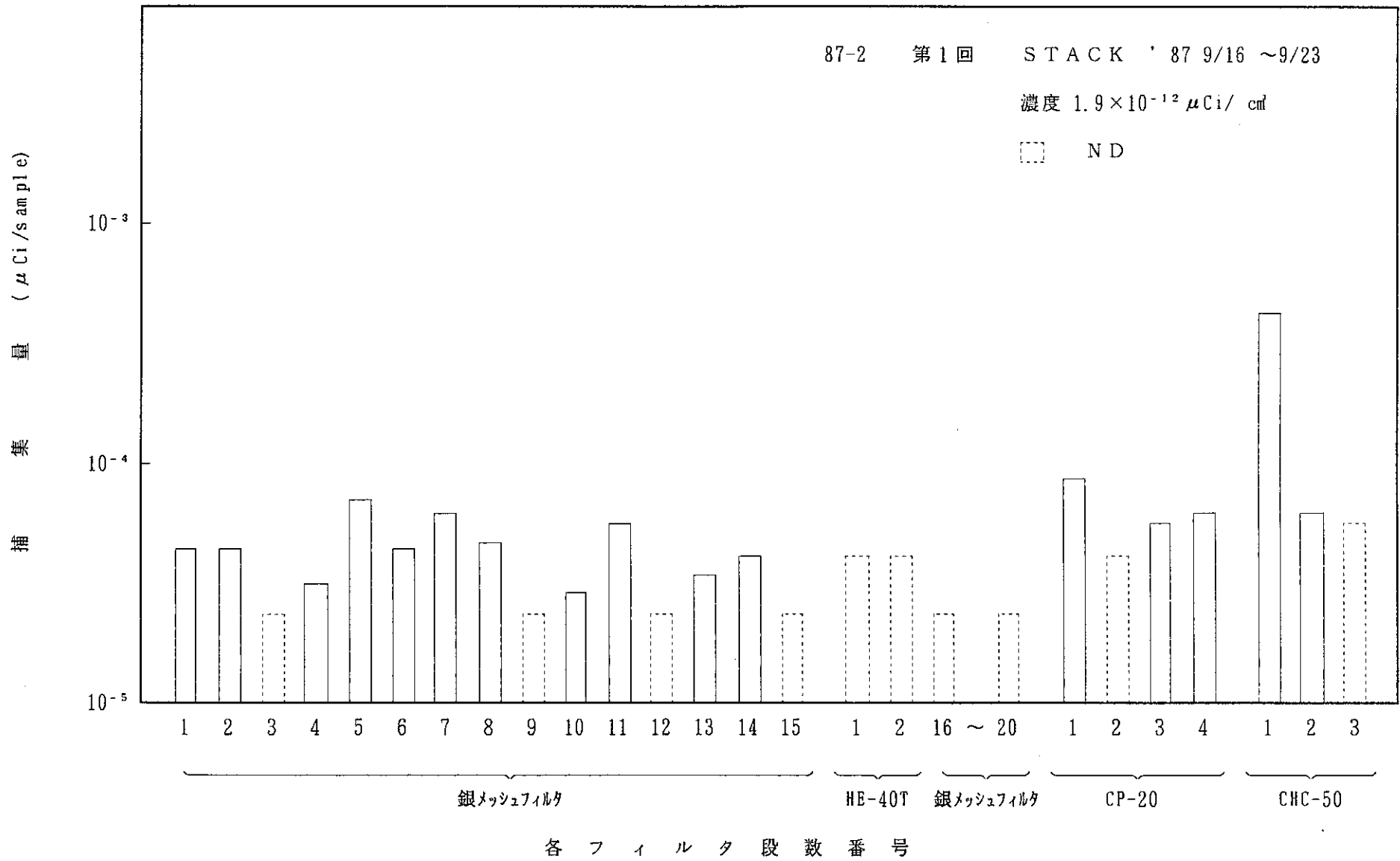
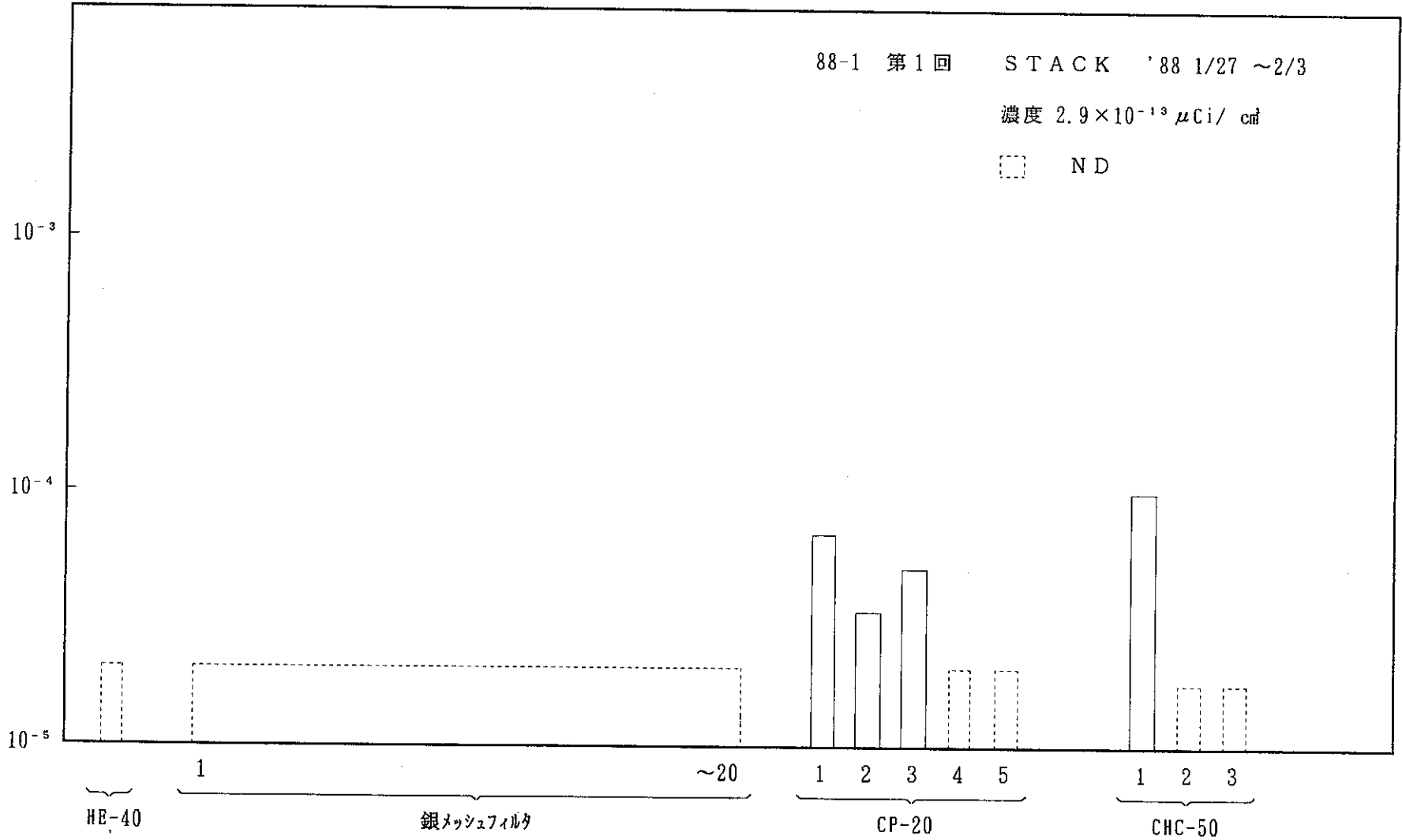


図 6-1 87-2キャンペーン 第1回 捕集試験結果

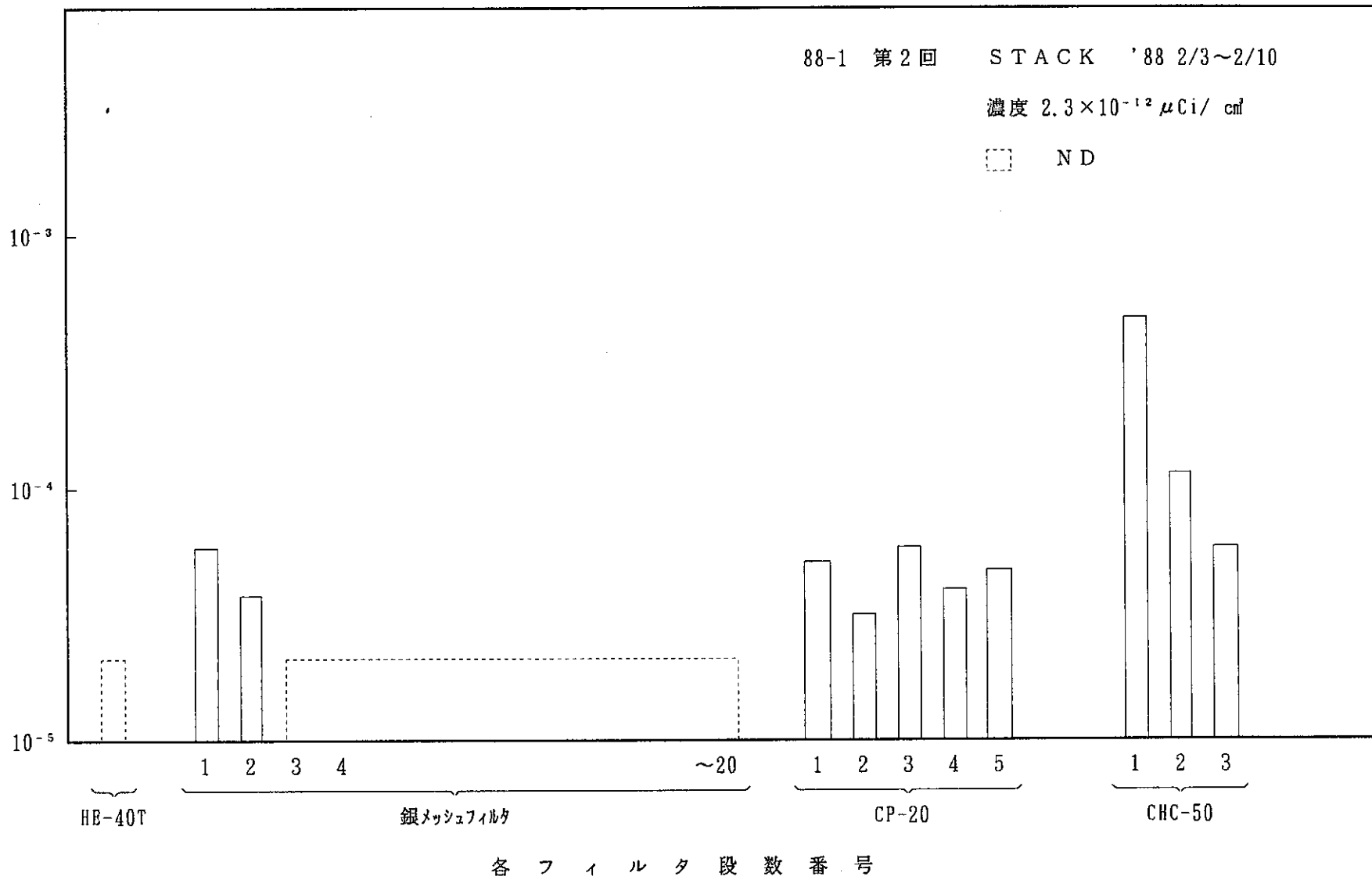
捕集量 (μCi/sample)



各 フィ ル タ 段 数 番 号

図 6-2 88-1キャンペーン 第1回捕集試験結果

捕集量 (μCi/sample)



各フィルタ段数番号
図 6-3 88-1キャンペーン 第2回捕集試験結果

捕集量 (μCi/sample)

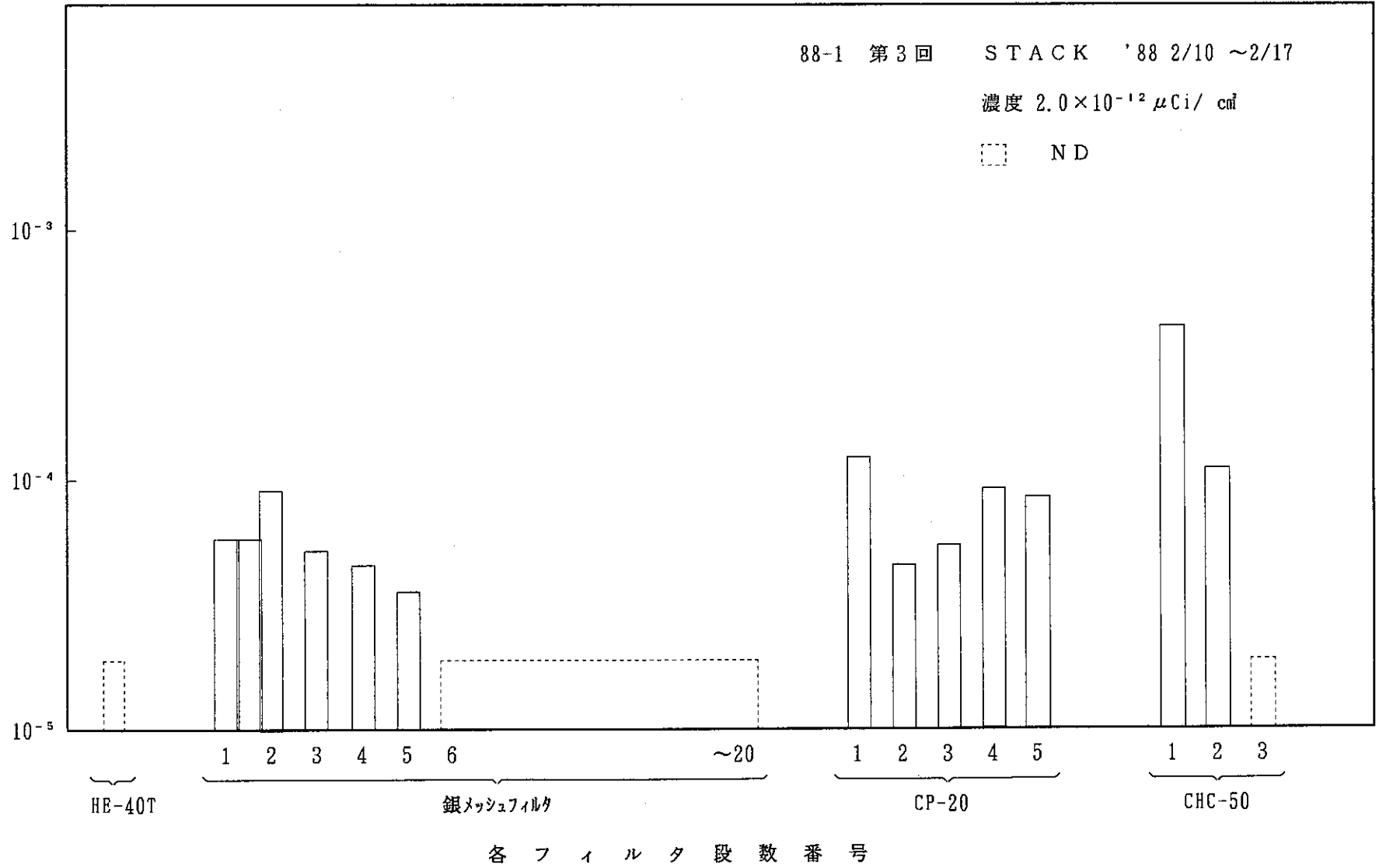
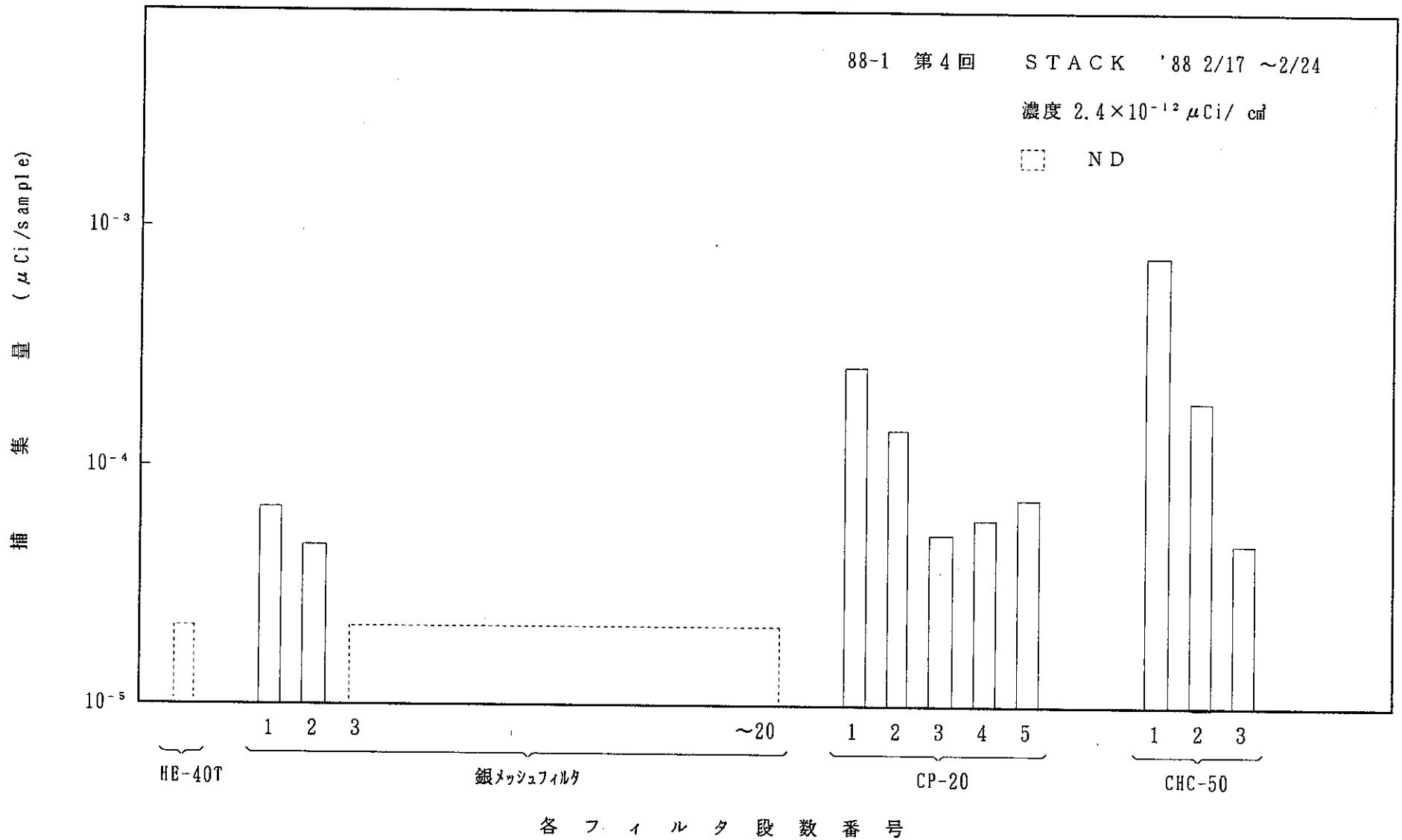


図 6-4 88-1キャンペーン 第3回捕集試験結果



各 フィ ル タ 段 数 番 号
図 6-5 88-1キャンペーン 第4回捕集試験結果

捕集量 (μCi/sample)

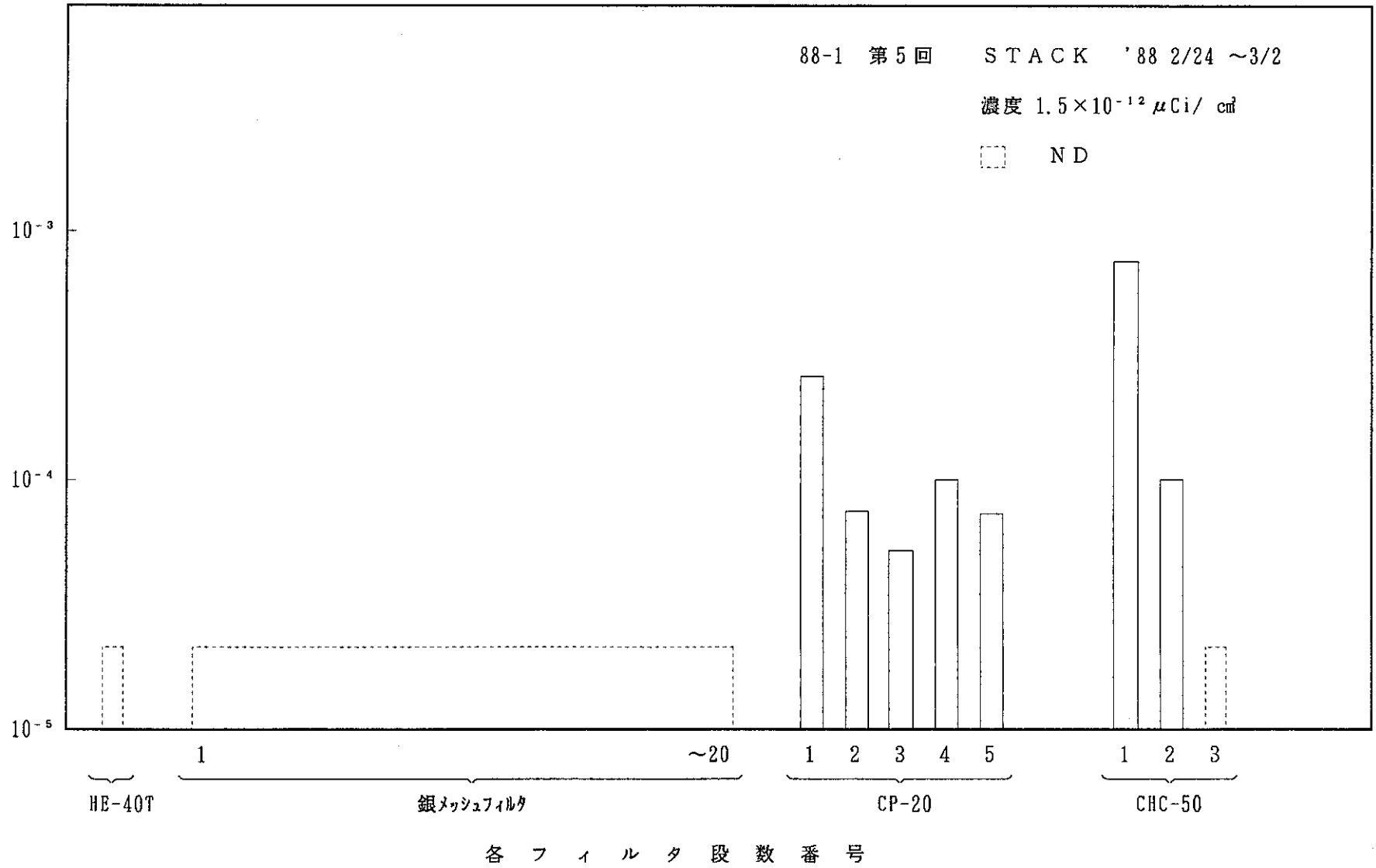


図 6-6 88-1キャンペーン 第5回捕集試験結果

88-1 第6回 STACK '88 3/2~3/9

濃度 $3.5 \times 10^{-12} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$

□ ND

捕集量 ($\mu\text{Ci}/\text{sample}$)

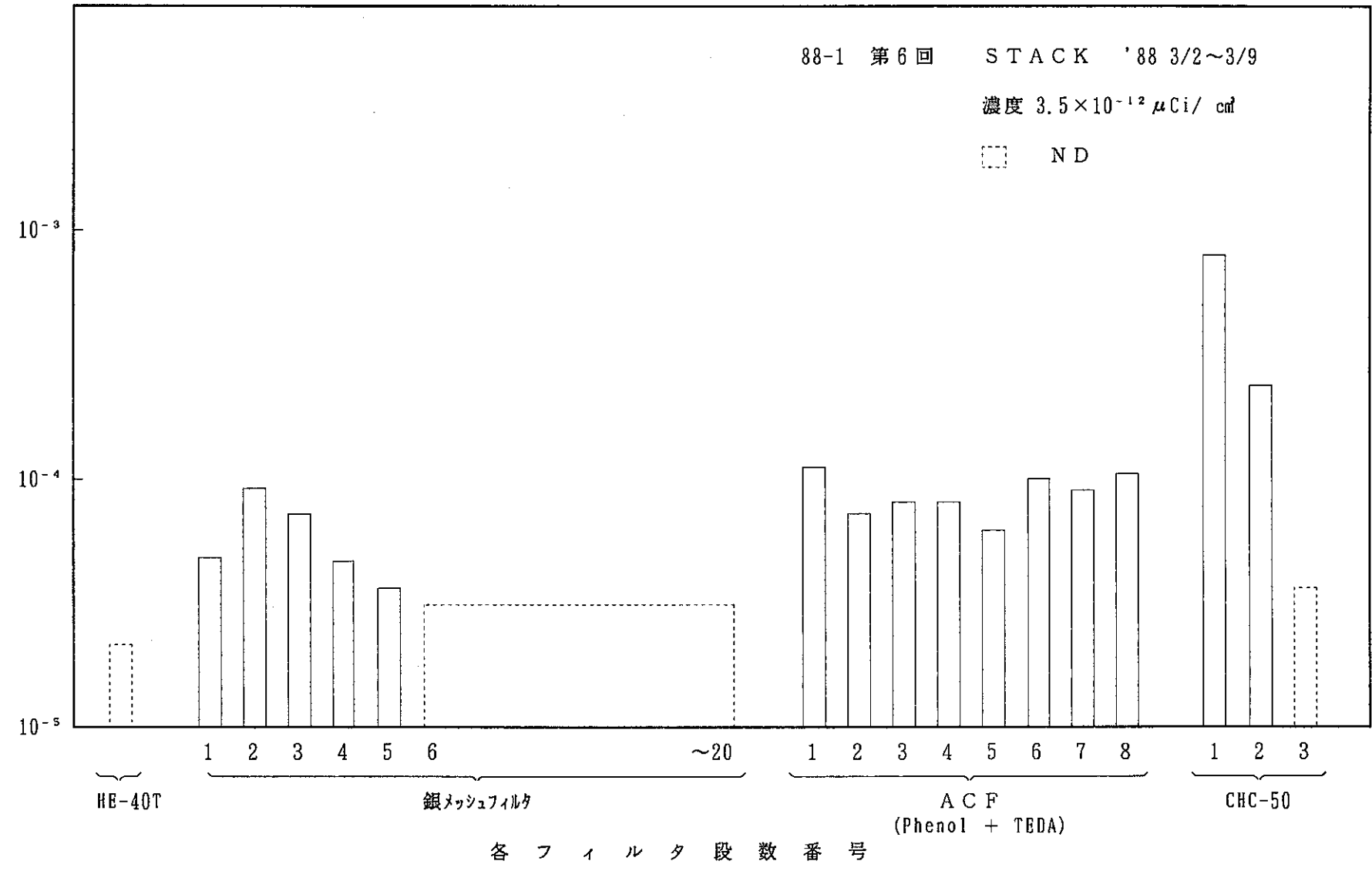


図 6-7 88-1キャンペーン 第6回捕集試験結果

捕集量 (μCi/sample)

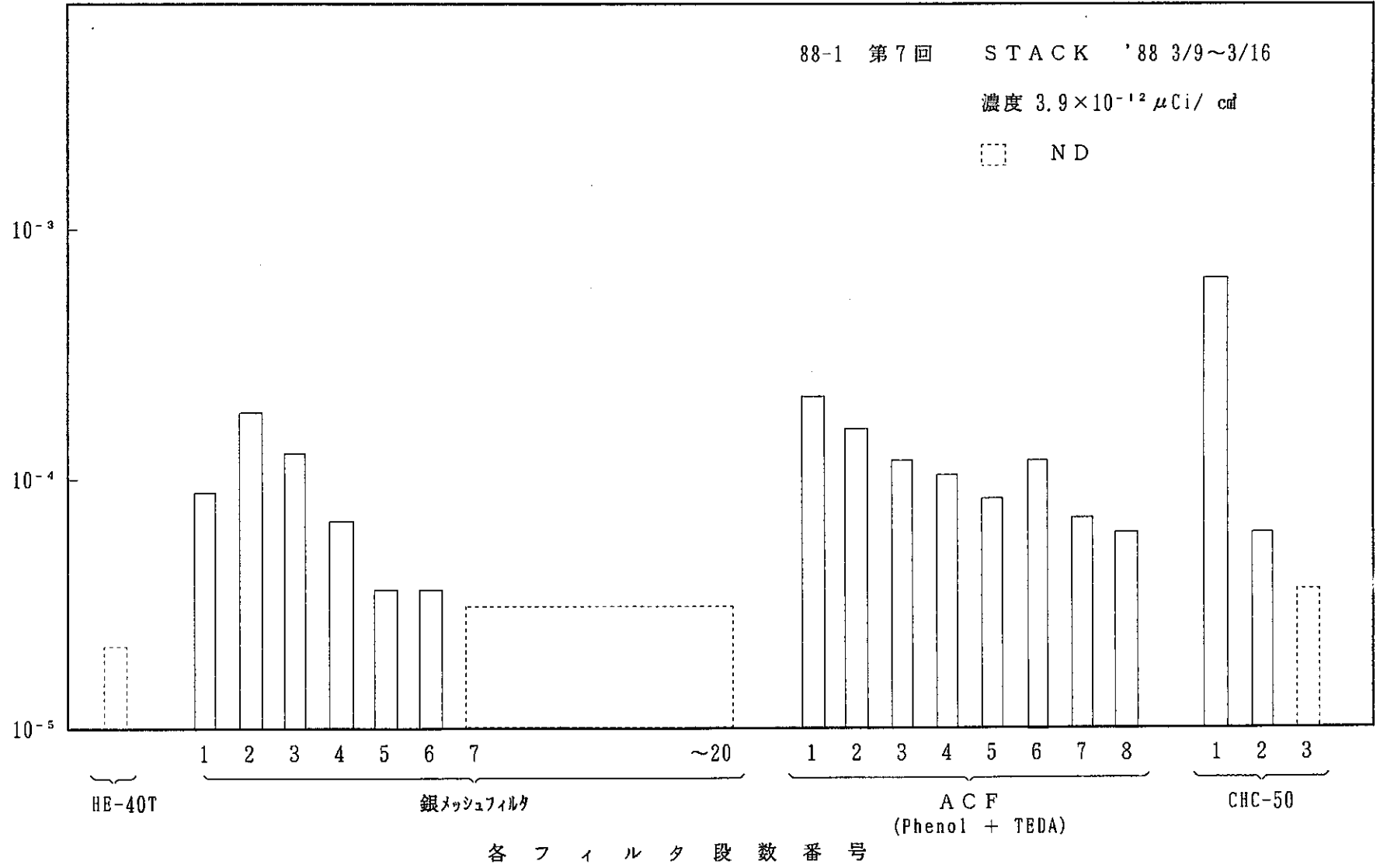


図 6-8 88-1キャンペーン 第7回捕集試験結果

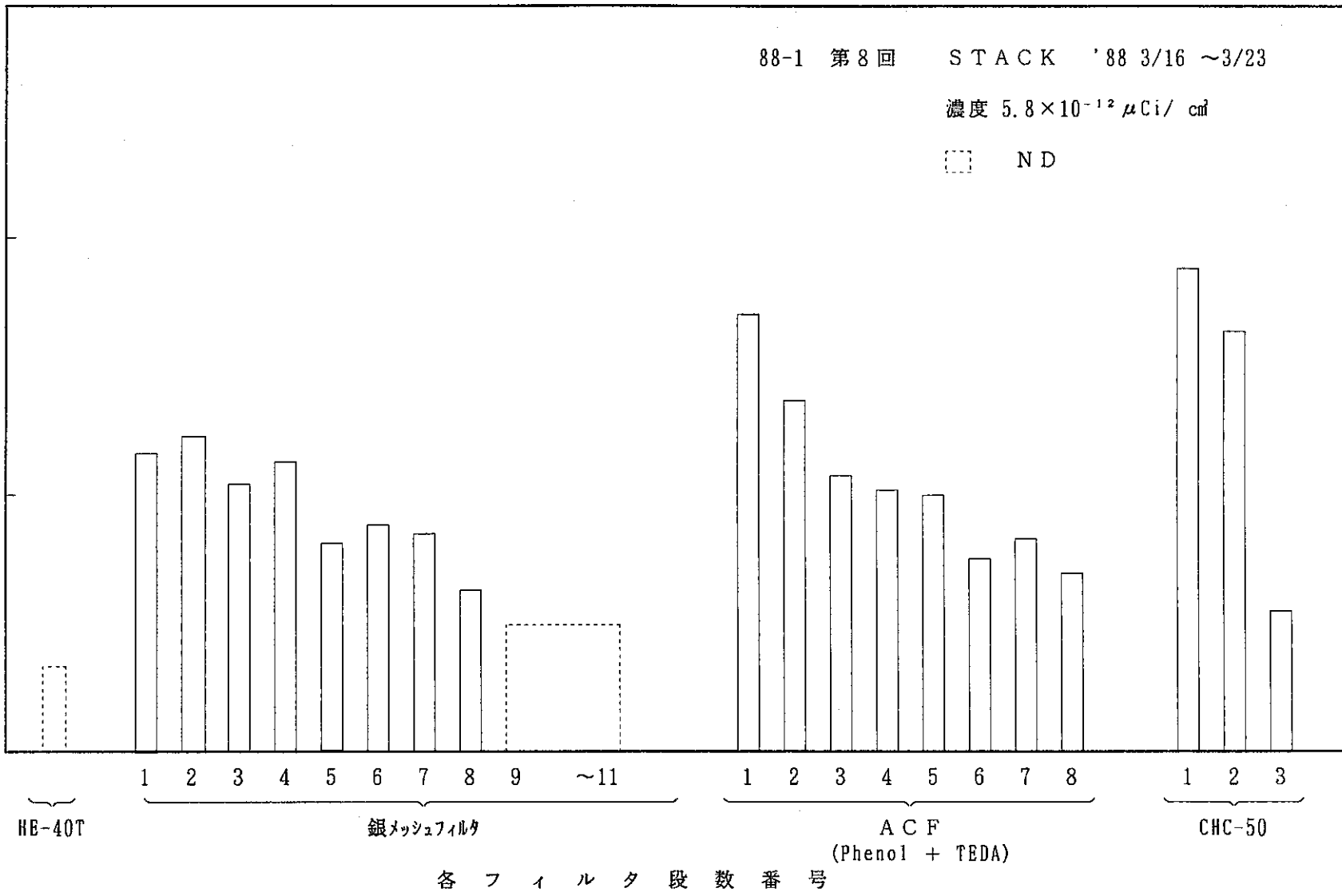
88-1 第8回 STACK '88 3/16 ~3/23

濃度 $5.8 \times 10^{-12} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$

□ ND

捕集量 ($\mu\text{Ci}/\text{sample}$)

10^{-3}
 10^{-4}
 10^{-5}



各フィルタ段数番号

図 6-9 88-1キャンペーン 第8回捕集試験結果

捕集量 (μCi/sample)

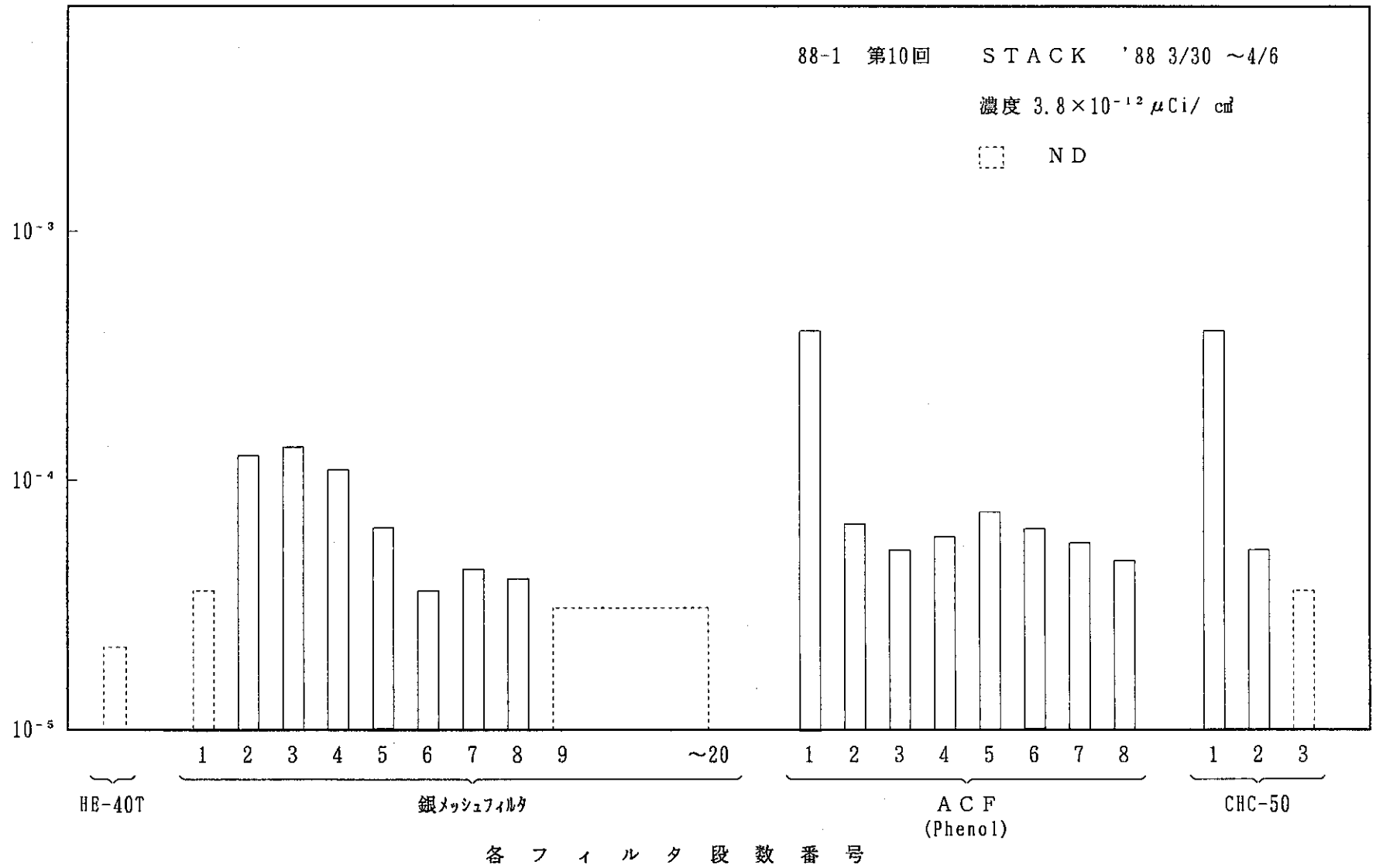


図 6-10 88-1キャンペーン 第10回捕集試験結果

88-1 第11回 STACK '88 4/6~4/13

濃度 $4.8 \times 10^{-12} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$

□ ND

捕集量 ($\mu\text{Ci}/\text{sample}$)

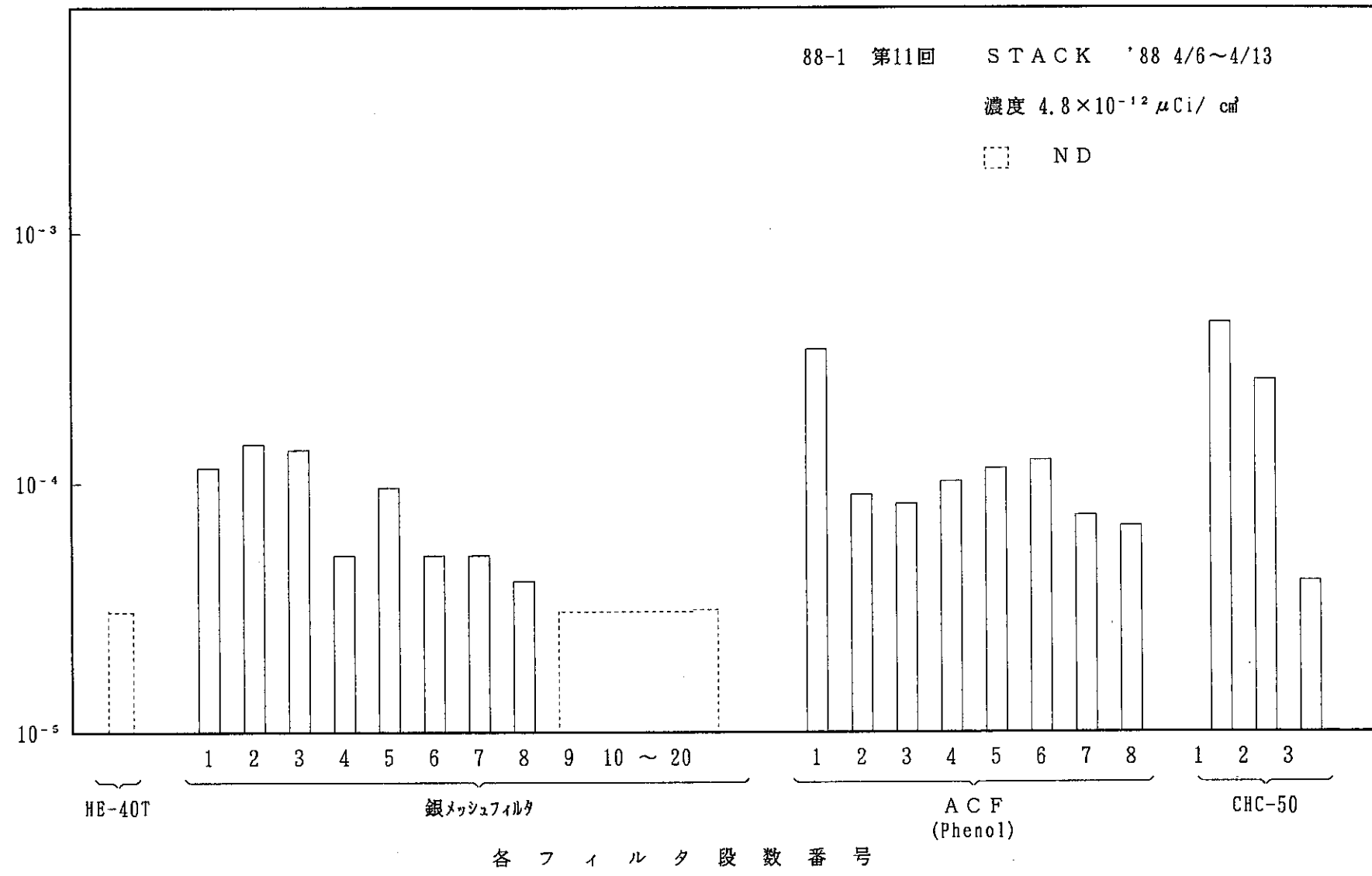


図 6-11 88-1 キャンペーン 第11回捕集試験結果

6.4 両捕集法による全ヨウ素-129濃度の比較

アルカリスクラバ法とメイパックサンブラ法のサンプリング量と両方法で測定された全ヨウ素-129濃度を表6-8及び図6-13に示す。

全ヨウ素-129濃度は、メイパックサンブラ法での評価濃度が高くなる傾向を示しているが、およそ一致している。メイパックサンブラ法で高くなる傾向を示す原因としては、

- ① アルカリスクラバ法ではサンプリング量が小さいため、検出下限値未満となるケースがある。（特に銀メッシュフィルタやフェノール添着フィルタを装着して試験を行った際）
- ② メイパックサンブラ法では捕集要素が多いため、アルカリスクラバ法にくらべ誤差が大きくなる。
- ③ メイパックサンブラ法での流量算出における圧力補正の誤差などが考えられる。

表 6-8 排気のサンプリング量と全ヨウ素-129濃度

採取期間	アルカリスクラバ法		マイパックサンプリング法	
	サンプリング量 (m ³)	全ヨウ素-129 濃度 (μCi/cm ³)	サンプリング量 (m ³)	全ヨウ素-129 濃度 (μCi/cm ³)
1987 9/16~9/23	99.6	2.1×10^{-12}	6.6×10^2	1.9×10^{-12}
9/23~9/30	99.0	1.1×10^{-12}	—	—
1988 1/27~2/3	96.7	2.6×10^{-13}	3.1×10^2	2.9×10^{-13}
2/3 ~2/10	97.4	1.6×10^{-12}	3.1×10^2	2.3×10^{-12}
2/10~2/17	97.7	2.0×10^{-12}	4.5×10^2	2.0×10^{-12}
2/17~2/24	96.7	1.6×10^{-12}	4.8×10^2	2.1×10^{-12}
2/24~3/2	97.2	1.3×10^{-12}	4.4×10^2	1.5×10^{-12}
3/2 ~3/9	96.4	2.1×10^{-12}	5.2×10^2	3.5×10^{-12}
3/9 ~3/16	96.7	3.4×10^{-12}	5.2×10^2	3.9×10^{-12}
3/16~3/23	94.6	5.9×10^{-12}	5.2×10^2	5.8×10^{-12}
3/23~3/30	97.1	1.9×10^{-12}	—	—
3/30~4/6	95.2	3.2×10^{-12}	4.9×10^2	3.8×10^{-12}
4/6 ~4/13	95.0	2.8×10^{-12}	5.6×10^2	4.8×10^{-12}

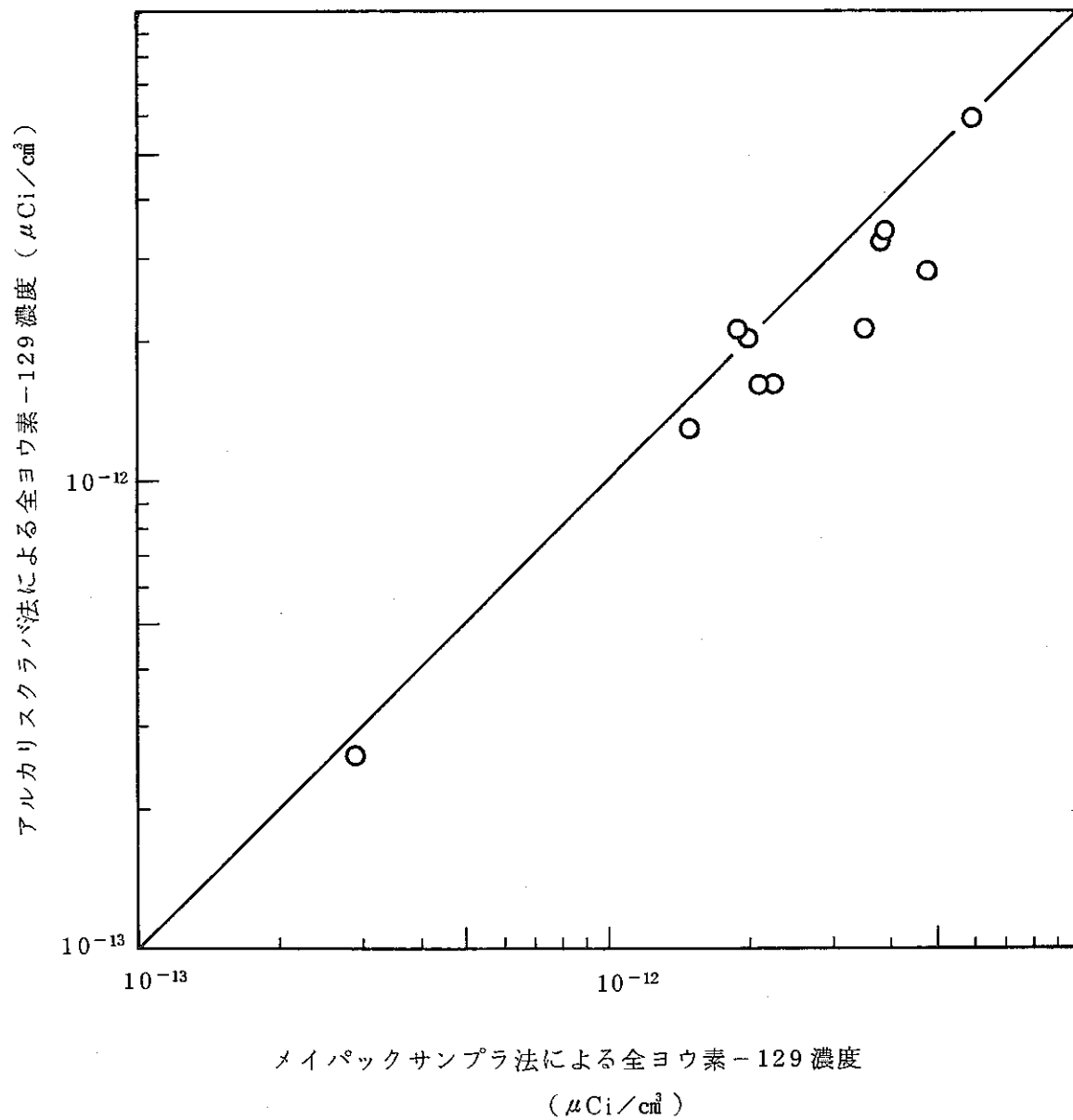


図 6-13 アルカリスクラバ法とメイパックサンブラ法による全ヨウ素-129 濃度の比較

6.5 フェノール添着活性炭含浸フィルタ (CP-20) と銀メッシュフィルタの性能試験

(1) CP-20

アルカリスクラバ法サンプラのCHC-50の前段にCP-20を5枚装着し、サンプリングを実施した。捕集は4回実施(捕集排気量約100m³/回)したが、いずれもヨウ素-129は検出下限値(2.6 × 10⁻⁵ μCi/Sample)未満であった(表6-4 参照)。

この結果から、メイパックサンプラのCP-20に捕集される有機形ヨウ素-129は無視できる量とみなして、化学形の評価を行うこととした。

なお、ACFは本試験を実施していないため今後の検討が必要である。

(2) 銀メッシュフィルタ

アルカリスクラバ法のサンプラのスクラバ前段に銀メッシュフィルタ3枚から5枚を装着し、アルカリスクラバ法のサンプリング条件での無機形ヨウ素の化学種の分離を試みた。約100m³のサンプリングでも、一枚目及び2枚目の銀メッシュフィルタからのみヨウ素-129が検出され、アルカリスクラバ法による無機形ヨウ素-129の弁別捕集が可能であることを確認した(表6-5 参照)。BWR燃料処理中にアルカリスクラバ法で確認した無機形ヨウ素-129中の元素状ヨウ素-129の存在割合は、23.5%から54.3%、次亜ヨウ素酸が45.7%から76.5%であった。

(注)
また、同時に、サンプリングしたメイパックサンプラ法の銀メッシュフィルタに捕集されたヨウ素-129と比較して表6-9に示す。メイパックサンプラ法の銀メッシュフィルタに捕集されたヨウ素-129は全体の24.8%から26.2%で変動し、アルカリスクラバ法では、12.9%から33.9%で変動した。3月9日から3月16日にサンプリングした試料では、アルカリスクラバ法での捕集率がメイパック法の約1/2になったが、この際でもアルカリスクラバ法の銀メッシュフィルタ1枚目からのみヨウ素-129が検出されているので、大きな破過はないものと考えられ1/2になった原因は測定誤差と考えられる。

(注) メイパックサンプラ法で捕集した一部の試料では、メイパックサンプラ法に装着したACFが、6%TEDAも同時に添着したフィルタであったため、無機形ヨウ素での直接比較ができなかった。

表 6-9 銀メッシュフィルタへの捕集割合の比較

採取期間	採取方法	銀メッシュ フィルタ ($10^{-5} \mu\text{Ci}$)	その他の捕集 要素の合計 ($10^{-5} \mu\text{Ci}$)	銀メッシュフ ィルタへの捕 集割合 (%)
1988	アルカリスクラバ法	4.3	29.0	12.9
3/9~3/16	メイパックサンブラ法	50.6	153.5	24.8
3/16~3/23	アルカリスクラバ法	19.0	37.0	33.9
	メイパックサンブラ法	82.0	230.8	26.2
3/23~3/30	アルカリスクラバ法	4.9	13.7	26.3
	メイパックサンブラ法	—	—	—

6.6 排気中のヨウ素-129の物理・化学形態

各サンプラの構成要素（捕集要素）と捕集化学種を表6-10に示す。

測定結果では、全てのダストフィルタからヨウ素-129は検出されなかった。このため、放出排気中のヨウ素-129は、ほとんどがガス状として存在していると考えられる。

次に、ガス状ヨウ素-129の各捕集要素への捕集割合を図6-14、15に示す。

また、アルカリスクラバ法のアルカリスクラバとメイパックサンプラ法の銀メッシュフィルタおよび、フェノール添着フィルタに捕集されたヨウ素-129を無機形ヨウ素-129、そしてTEDA添着活性炭カートリッジに捕集されたヨウ素-129を有機形ヨウ素-129と一義的に分類し、無機形と有機形の放射能比を取り表6-11に示す（メイパックサンプラの一部のデータについては、無機形ヨウ素を過大評価する可能性があるため除外してある。6.5.(2)項を参照）。

アルカリスクラバ法を例にとると、今回の調査では、PWR燃料を処理中には有機形ヨウ素-129が52.9%から65.5%、BWR燃料処理中は35.6%から50%とBWR燃料を処理中に有機成分の割合が減少する傾向を示した。この原因としては、

- ① 燃焼度等の処理燃料に関する固有の原因
- ② 施設のアルカリスクラバやヨウ素フィルタの性能の変化
- ③ 溶媒の劣化状況の変化

等が考えられるが特定できない。

なお、BWR燃料処理時にメイパックサンプラに使用したACFは有機形ヨウ素に対する捕集効率がCP-20にくらべ高くなることが予想され¹⁹⁾、無機形ヨウ素-129を過大評価している可能性がある。

また、無機形ヨウ素の元素状ヨウ素(I_2)と次亜ヨウ素酸(HIO)をメイパックサンプラ法の測定結果から見てみると、元素状ヨウ素が0から30.1%、次亜ヨウ素酸が13.6%から45.2%と変化している。なお、これらのデータはフェノール添着フィルタに捕集される有機形ヨウ素が定量的に評価することが困難なため、次亜ヨウ素酸を過大評価している可能性がある。アルカリスクラバ法による検討結果(6.5.(2)項を参照)では、元素状ヨウ素が12.9%から34.0%次亜ヨウ素酸が26.9%から42%であった。

表 6-10 サンプラの構成要素と捕集化学種

要素	ダストフィルタ	アルカリスクラバ	TEDA活性炭カートリッジ
アルカリスクラバ法	粒子状ヨウ素	無機ヨウ素 (水溶性ヨウ素)	無機ヨウ素

要素	ダストフィルタ	銀メッシュフィルタ	フェノール添着フィルタ	TEDA活性炭カートリッジ
メイパックサンブラ法	粒子ヨウ素	元素状ヨウ素 (I_2)	無機ヨウ素 (HI0, etc.)	有機ヨウ素

捕集割合 (%)

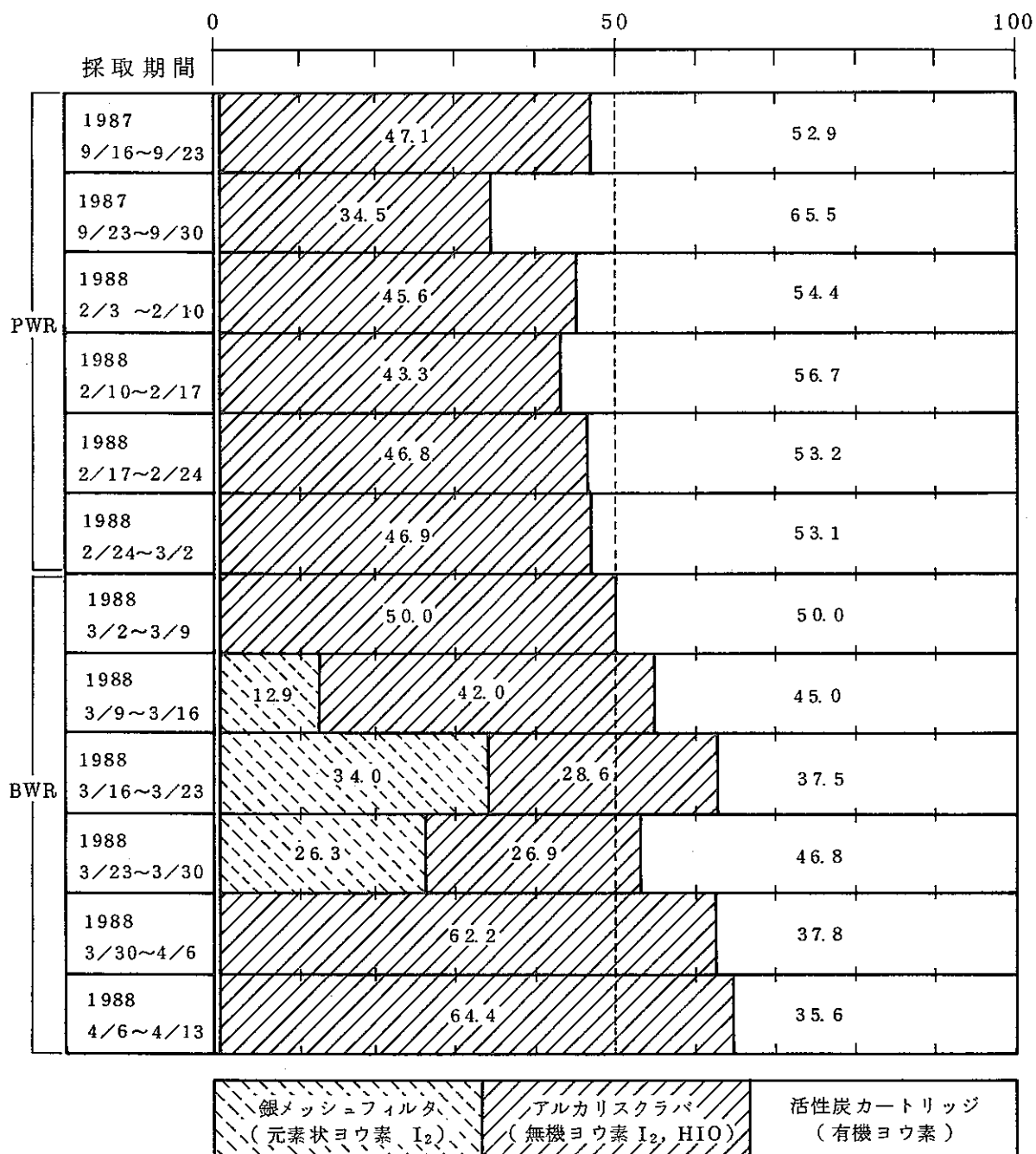


図 6-14 アルカリスクラバ法による測定結果

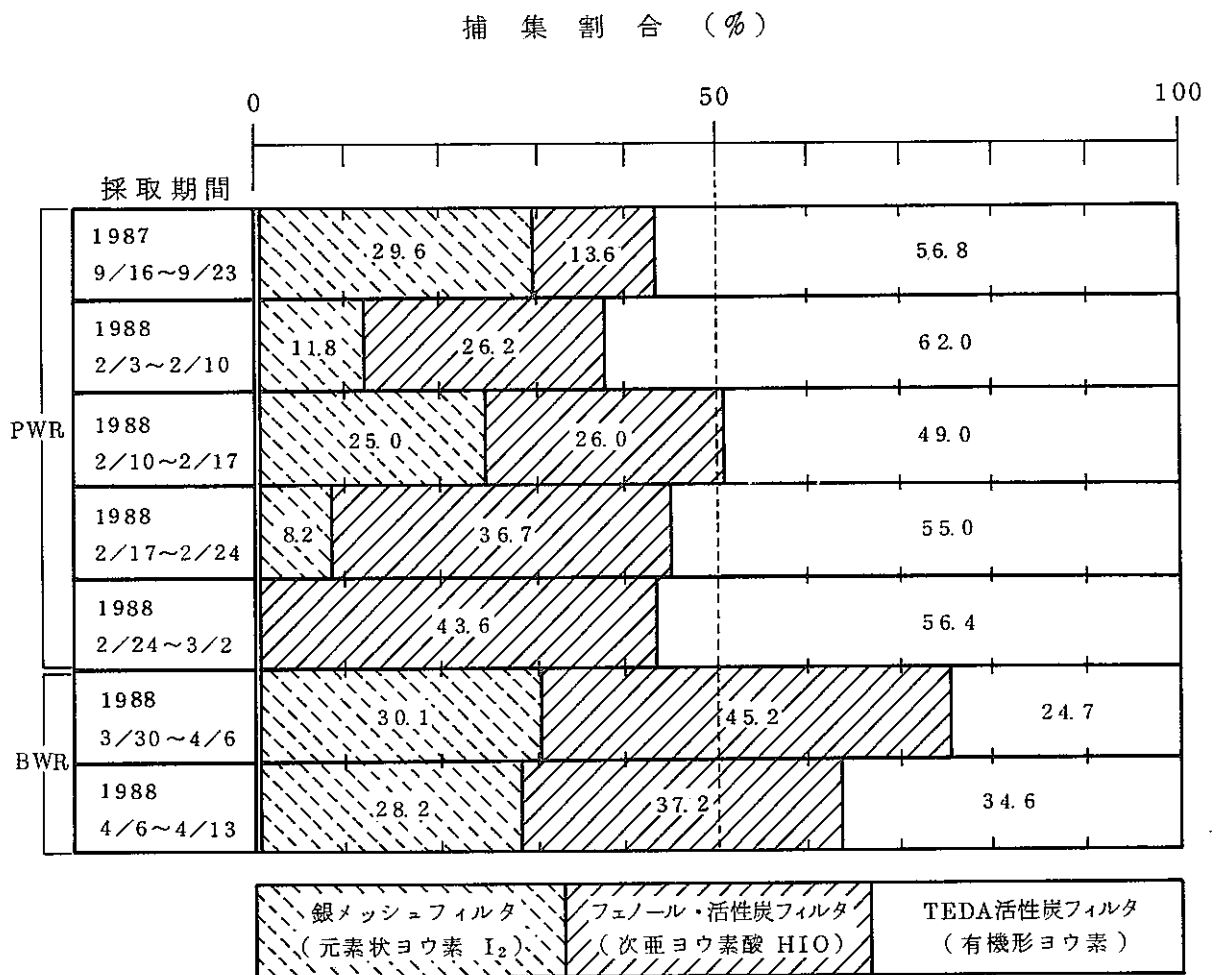


図 6-15 メイパックサンプラーによる測定結果

表 6-11 無機形ヨウ素-129と有機形ヨウ素-129の放射能比

捕 集 方 法	処理燃料の炉型	放射能比（無機形ヨウ素／有機形ヨウ素）
アルカリスクラバ法	P W R	0.53～0.89
	B W R	1.0 ～1.8
メイパックサンブラ法	P W R	0.61～1.0
	B W R	1.9 ～3.0

7. 今後の課題

今回の調査に当たっては事前準備期間が十分持てなかったが、当初の目的は一応達成することが出来た。しかし、排気中のヨウ素-129濃度が極めて低かったこともあるが、今後、詳細な調査を行うにあたってサンプリング法としてのメイパックサンプリング法及びアルカリスクラバ法並びに測定においていくつか検討項目が残された。これらの点は、今後同様の試験を実施する際の参考となるものと考えられることから、以下に項目毎の検討課題として整理した。

[メイパックサンプリング法]

- ・フィルタの構成及び捕集最適条件の検討。
- ・各捕集要素の捕集特性及びNO_xに対する影響評価。
- ・フェノール添着フィルタ中の無機形ヨウ素及び有機形ヨウ素の弁別評価法の検討。

[アルカリスクラバ法]

- ・有機形ヨウ素捕集用コールドラップの検討。
- ・ガスクロマトグラフィ（ECD）による有機形ヨウ素同定法の検討。

[測定法]

- ・測定試料へのヨウ素-129の不均一分布の可能性に関する検討。

今回の調査においては、ヨウ素-129が捕集材に均一に吸着したと仮定して効率補正を行ったが、一部の試料の中心部にヨウ素-129が吸着していない事象が観測された。これは、サンプリング流量およびNO_xの影響等と考えられるが、測定結果にも影響してくることから重要な検討課題である。

- ・測定試料の自己吸収の影響に関する検討。

特に銀メッシュフィルタについてIN側とOUT側で濃度の差が観測されたため、線源の作成方法と合わせた検討が必要である。

8. おわりに

ヨウ素の物理・化学形態については、これまで原子炉施設における研究が比較的進んでいたが、今回初めて再処理施設から放出されるヨウ素の物理・化学形態の調査を系統的に行い、ヨウ素-129の物理・化学形態を概略把握することが出来た。

放出源でのこれらの情報は、施設管理面、環境管理面において貴重なものであると考えられる。しかし、施設管理面からは、これらの手法を基に工場内の主要ポイントにおいても調査を行い、最適捕集材の選定、捕集条件の設定等のR & Dに反映させ、再処理施設からのヨウ素放出量低減化対策等に繋げて行くこと、また、環境管理面からは、ヨウ素-129の大気放出に伴う周辺住民への影響評価及び環境中での挙動を把握ために、実際の環境中での化学形を調査すると同時に、放出されたヨウ素の化学形態が種々の環境条件によって、どのように変化するかという観点からの研究を進めていくことなどが今後さらに必要となって来るものと考えられる。

また、今回得られたデータは、下北に建設が予定されている民間再処理施設の安全審査等に反映されて初めて、東海再処理施設がパイロットプラントとして約10年運転されてきた価値が出てくるものの1例と考えられる。今後とも、ヨウ素に限らず環境問題や工程管理、エンジニアリング上において現在どのようなデータが不足しているのか、また、どのようなデータが要求されているのかを的確に把握した研究が重要になってくるものと思われる。

9. [参 考 文 献]

- 1) A. Saas et. al. ; Specialist Meeting on Iodine-129, OECD/NEA (1977)
(田辺 裕 ; 「よう素129 に関する専門家会議」 海外出張報告書 昭和52年 8月)
- 2) W.A. HALLER et. al. ; "ORGANIC IODINE-131 COMPOUNDE RELEASED FROM A NUCLEAR FUEL
CHEMICAL PROCESSING PLANT.
Health Physics. 13, pp 733-738 (1967)
- 3) 成富満男, 福田整司 ; 「放射性浮遊ヨウ素サンプリングにおける各種添着活性炭カートリッ
ジおよび濾紙の捕集性能」,
原子力学会誌 14, (10), pp531-539 (1972)
- 4) 木谷 進, 宇野清一郎 ; 「第3次ホット試験における放射性ヨウ素の挙動」, 昭和44年原子
力学会, 化学・化学工学分科会 (p21)
- 5) 木谷 進, 高田準一 ; 「放射性ヨウ素形態別分別法」,
昭和44年 原子力学会, 化学・化学工学分科会 (p15)
- 6) 成富満男, 福田整司 ; 「放射線モニタリングのための浮遊ヨウ素のサンプリングについて」
空気清浄 10 (2) 79, (1972)
- 7) 最近の環境における放射性ヨウ素の諸問題, 第7回放医研環境セミナー
- 8) Tachikawa E. et. al. ; "Chemical forms of airborne radioiodine in exhaust air from
Iodine-131 production plant", J. Nucl. Sci. Technol. 7, pp371-
376 (1971)
- 9) S. J. Fernandez et. al. ; "Development of a method to determine iodine specific
activity in process off-gas by GC separation and negative
ionization mass spectrometry", Proceedings of the 18th DOE
Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conference.
(CONF-840806)
- 10) 吉田芳和 ; 「作業環境の放射線モニタリング —— 計画立案から評価まで —— 」, アイソ
トープ協会 (p57)
- 11) 野口 宏 他 ; 「メイパックサンブラによるヨウ素種の定量的評価法」, JAERI-M 9408 (1981)
- 12) 野口 宏 ; 「原子炉排出物および環境中におけるヨウ素種 (翻訳)」, JAERI-memo 59-18
8 "Iodine Species in Reactor Effluents and in the Environment",
EPRINP-1269 (1979)
- 13) 化学便覧, 基礎編(Ⅱ)

- 14) 無機化学全書(Ⅲ)ハロゲン, 丸善
- 15) 成富満男; 原子炉事故時における放射性ヨウ素の物理的, 化学的挙動について」,
保健物理, 22, pp189-207 (1987)
- 16) 吉田芳和 他; 「放射性ヨウ素のサンプリング」, 保健物理, 9, pp233-241 (1974)
- 17) 池田長生 他; PNC-SJ168 85-09
- 18) 標準分析作業法 (放出管理編), PNCT852-84-06
- 19) 加藤正平他; 保健物理, 21, pp9-15 (1986)

〔参考資料－１〕

再処理工程内におけるヨウ素の化学形

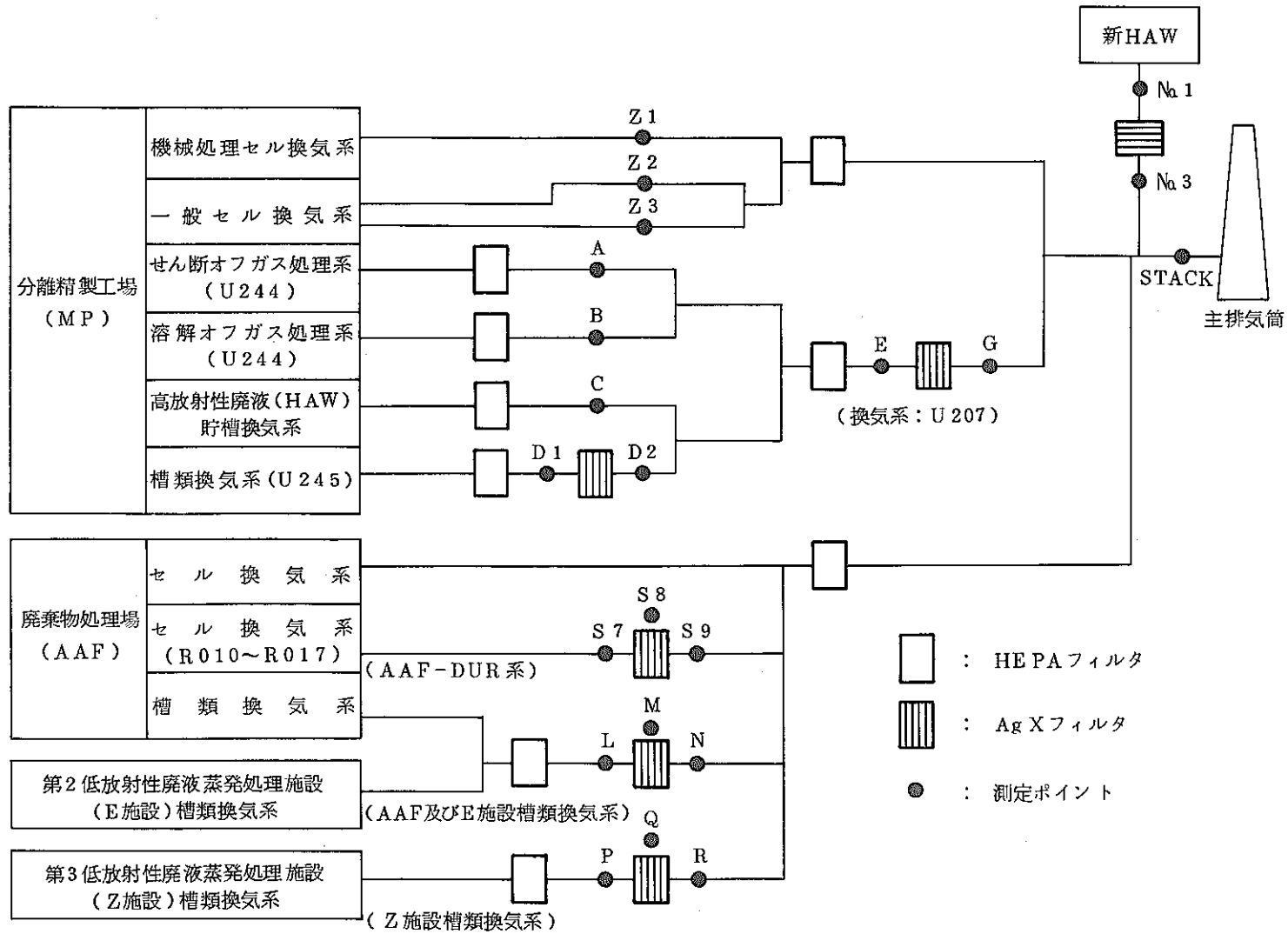
再処理工程内のZ₁およびD₂ サンプリングポイントにおいてメイパックサンブラ法による捕集試験を実施した。換気系のヨウ素測定ポイントを図A1-1に示す。

捕集試験としてはZ₁ ポイントで2回、D₂ ポイントで一回実施した。その測定結果を表A1-1に各フィルタの捕集状況を図A1-2～4に示す。Z₁ ポイントでの捕集試験の結果、銀メッシュフィルタおよびACFだけにヨウ素が捕集されており、Z₁ ポイントで捕集した排気中のヨウ素はほとんどが無機形ヨウ素であると考えられる。

（なお、第1回目の捕集試験ではACFにフェノールとTEDAが添着されたものを用いた第2回目は、フェノールのみを添着したのものを用いた）。

D₂ ポイントでの捕集試験の結果、すべてのフィルタにヨウ素が検出された。

銀メッシュフィルタはすべて酸化されており、NO_x の影響を受けたものと考えられる。また、CHC-50の3段目においてもかなりのヨウ素が捕集されており、捕集した空気量に対し定量的なヨウ素-129の捕集は出来ていない。



図A1-1 換気系のヨウ素測定ポイント

表 A1-1. メイパックサンブラによる再処理工程内の測定結果

(10^{-5} $\mu\text{Ci}/\text{Sample}$)

採取期間	要素		銀メッシュフィルタ				フェノール添着ACFフィルタ (ACF)					TEDA活性炭カートリッジ (CHC-50)		
	ダストフィルタ ※ (HE40T)		No.1~5	No.6~10	No.11~15	No.16~20	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.1	No.2	No.3
1988 3/4 ~3/7	-	-	248	23	ND	ND	No.1 58	No.2 22	No.3 5.1	No.4 ND	No.5 ND	ND	ND	ND
			271 (76.1%)				85 (23.9%)					ND (0.0%)		
1988 4/15~4/18	-	6.4	257	3.6	ND	ND	No.1 99	No.2 ND	No.3 ND	No.4 ND	No.5 ND	ND	ND	ND
			261 (72.5%)				99 (27.5%)					ND (0.0%)		
1988 4/15~4/18	-	ND	395	173	112	103	No.1 293	No.2 145	No.3 109	No.4 86	No.5 73	349	235	197
			783 (31.8%)				899 (36.5%)					781 (31.7%)		

※ HE40T 2枚装着。1枚目はFPの影響により測定不可能。

(注) ND: 検出下限値未満

銀メッシュフィルタ ($3.4 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{Sample}$)

フェノール添着ACFフィルタ ($4.0 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{Sample}$)

TEDA活性炭カートリッジ ($6.2 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{Sample}$)

捕集量 ($\mu\text{Ci}/\text{sample}$)

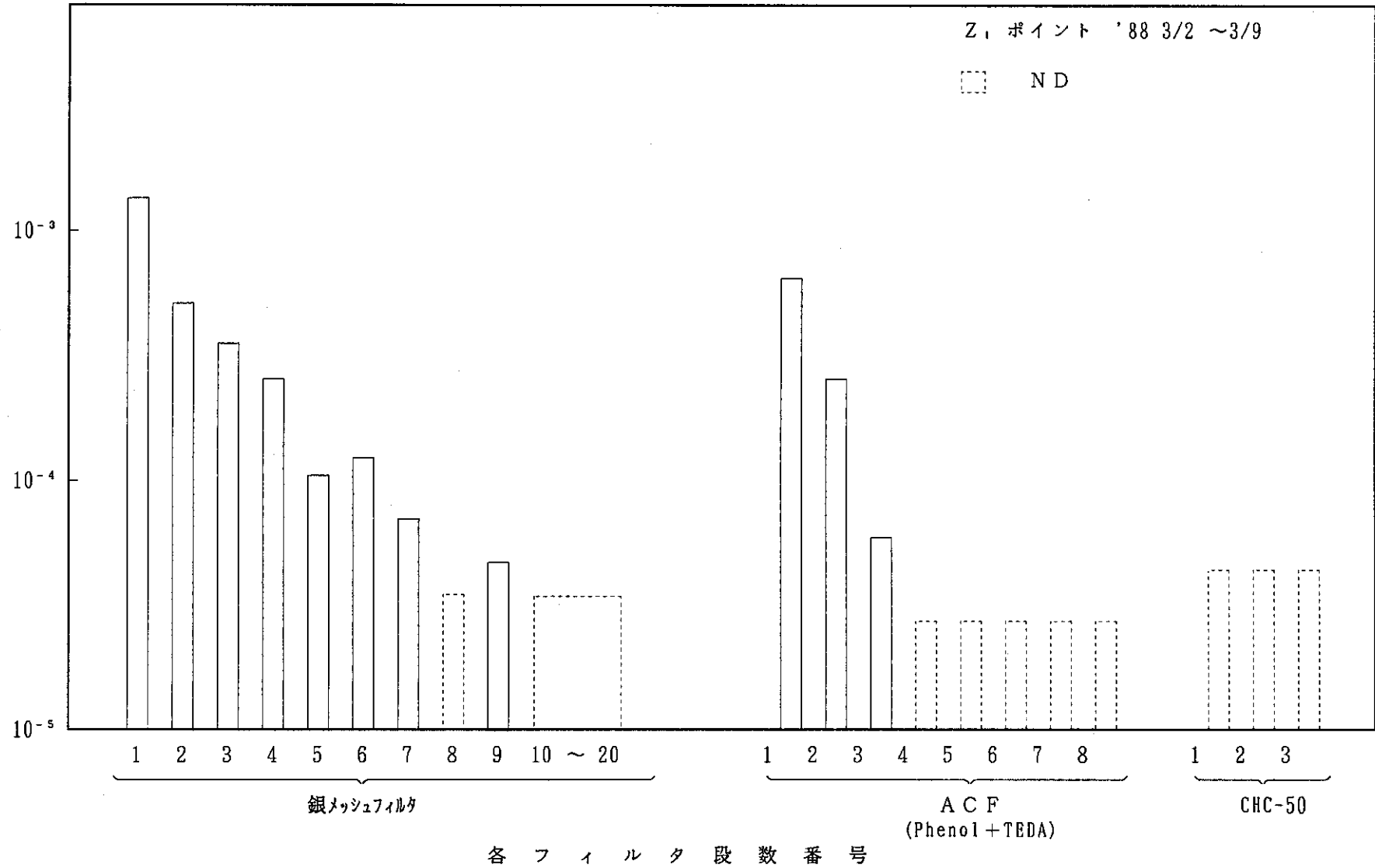


図 A1-2 メイパックサンプラによる再処理工程内の測定結果 (Z1 ポイント)

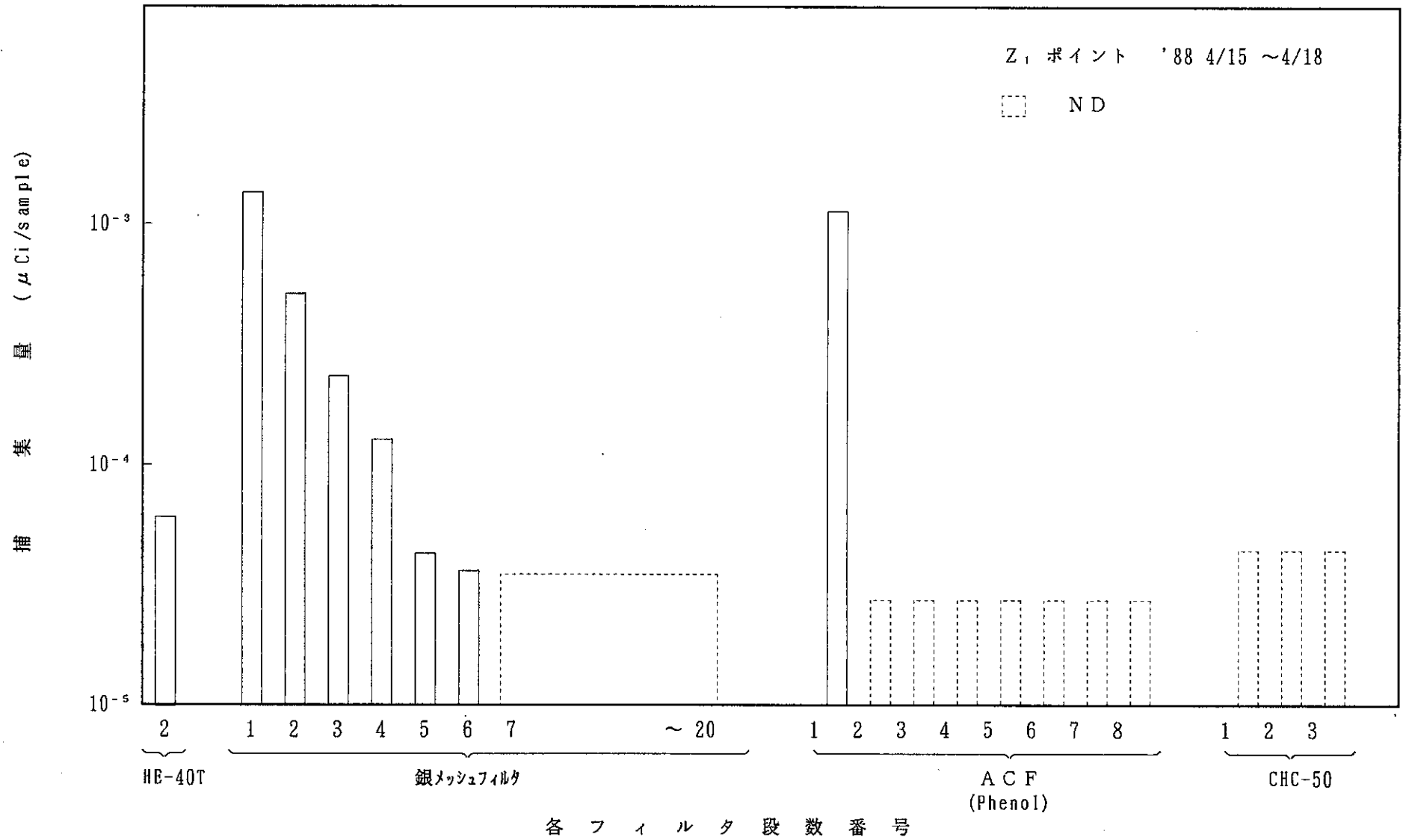


図 A1-3 メイパックサンプラによる再処理工程内の測定結果 (Z₁ ポイント)

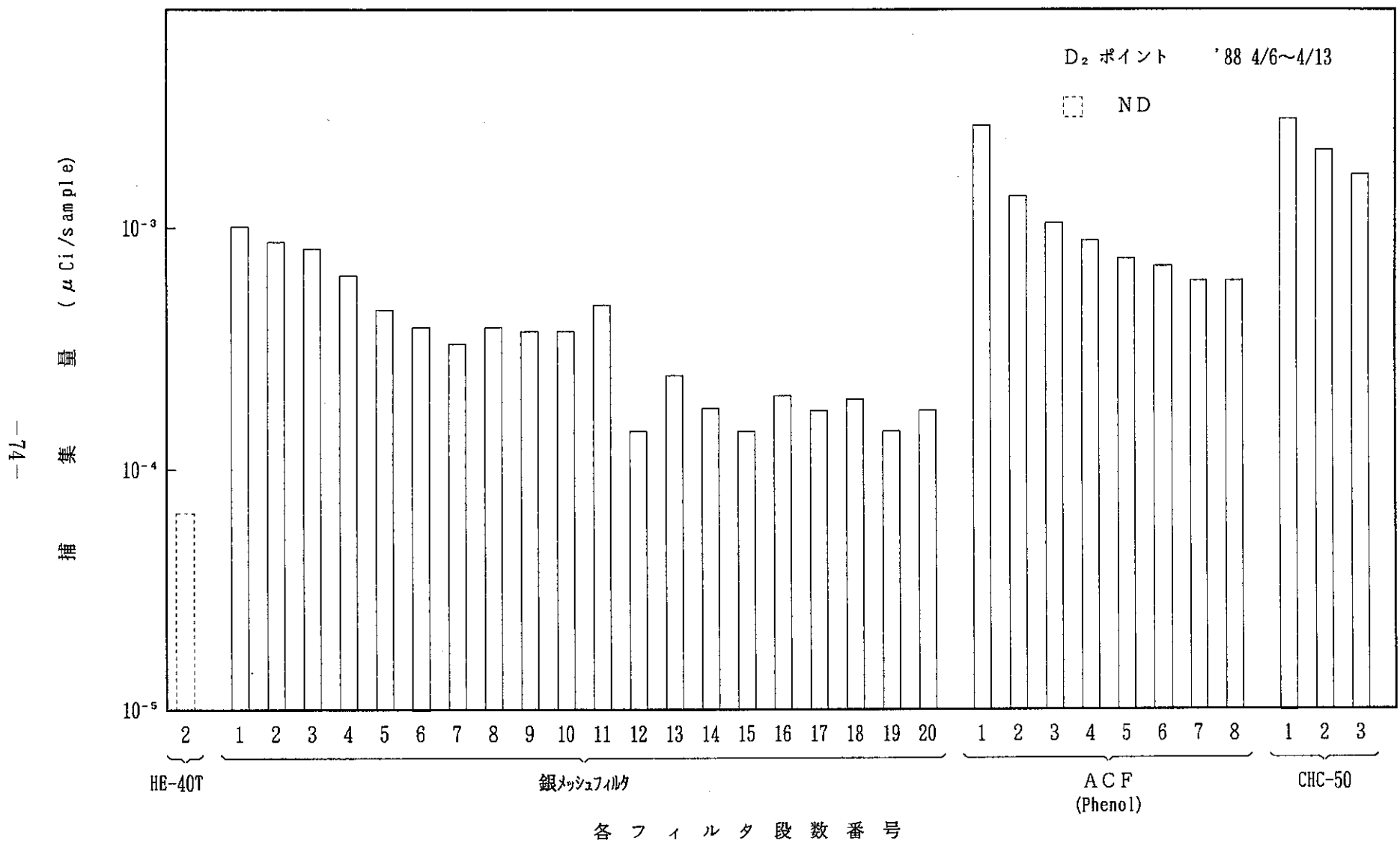


図 A1-4 メイパックサンプラによる再処理工程内の測定結果 (D₂ ポイント)

〔参考資料-2〕

γ線スペクトロメトリのジオメトリの決定

2.1 線源作成方法

写真A2-1に示すように、線源支持台上に各のフィルタを置き I-129標準溶液を一定量マウントする。このときのマウント重量は、直示天秤にて正確に定量した。

使用した標準溶液は、Ame arsham製のPNCコードNa87-01を使用し、各のジオメトリ線源の放射能濃度は、 $10^{-2}\mu\text{Ci}$ 程度とした。

2.1.1 CP-20ジオメトリ線源の作成方法

CP-20の上にI-129標準溶液を4g滴下した。その後24時間自然乾燥とした。

なお、サンプリング量は、CP-20が含水できる最大量とし、I-129標準溶液が均一にフィルタに含水できる様にした。

2.1.2 ACFジオメトリ線源の作成方法

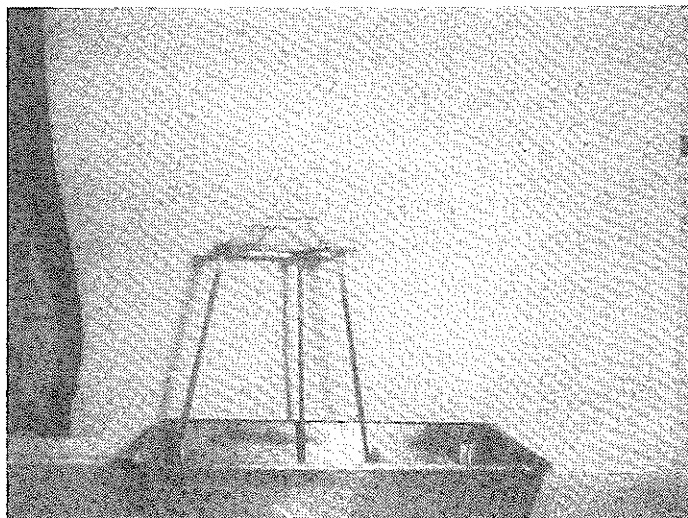
ACFについてもCP-20と同様な方法で作成した。I-129標準溶液のサンプリング量は、6gとした。

2.1.3 銀メッシュフィルタのジオメトリ線源の作成方法

銀メッシュフィルタにI-129標準溶液を3mm間隔に $5\mu\text{l}$ ずつサンプリングした。

なお、サンプリング間隔を狭くしたり、サンプリング量をこれ以上大きくすると標準溶液がフィルター上よりこぼれ落ちるため、上記方法によるマウント法を採用した。

また、乾燥時間、乾燥方法ともにCP-20と同様にした。



2.2 線源作成結果

作成した I-129 のジオメトリ線源の絶対測定は、技術的に不可能なため（電総研においても比較測定を行って評価している。）1つのジオメトリにつき、数個の線源を作成し、その求めた計数効率の平均値を今回の測定試料の評価に用いた。測定結果を表 A 2-1 に示す。

表 A2-1 各ジオメトリ線源の計数効率

捕 集 材	計数効率 (%)
CHC-50*	9.89
CP-20	15.0
ACF	17.0
銀メッシュフィルタ	11.3
HE-40T*	17.8

* 電総研検定線源
(注) 使用検出器：GMX-2500

〔参考資料-3〕

アルカリスクラバ法によるアルカリ溶液からのヨウ素の化学分離方法

3.1 概要

無機形ヨウ素を捕集したアルカリ溶液（2 N NaOH）から鉄共沈により不純物を取り除き、硫酸酸性からPdI₂の沈澱を作成して高純度Ge半導体検出器によってI-129の放出するγ線（39.58 KeV, 放出割合7.52%）により、定量する方法である。

3.2 分離方法

I-129の放出するγ線（エネルギー39.58 KeV）を測定する際に妨害する核種としては、Ru-103の娘核種であるRh-103mの放出するγ線（エネルギー39.7 KeV, 放出割合0.07%）とBi-212の放出するγ線（エネルギー39.9 KeV, 放出割合1.1%）が考えられる。また、放射性Cs、Ce、Ruの放出するX線は、I-129の放出するγ線のエネルギーと近接しているため、ベースラインの上昇によりI-129の検出限界値を悪くする。

アルカリ溶液の前段には、HE-40Tが、設置されているため放射性Cs、Ce、Ruがアルカリ溶液に含まれる可能性は、小さいが放射性Ru・Ceを水酸化鉄共沈分離し、測定することとした。また、I-129の放出するγ線のエネルギーが低い為、測定ジオメトリにおけるγ線の吸収を最小限にするため、硫酸酸性からPdI₂の沈澱を生成させ、47mmΦメンブランフィルタに捕集して検出効率を向上させた。この操作を行うことにより放射性Csについても除去することができる。

¹⁰⁶Ru - ¹⁰⁶Rh、¹³⁷Cs、¹⁴⁴Ce - ¹⁴⁴Prを用いて求めた除染係数を表A3-1に示す。また、図A3-1に分析フローシートを示す。

表 A3-1 ¹⁰⁶Ru - ¹⁰⁶Rh、¹³⁷Cs、¹⁴⁴Ce - ¹⁴⁴Pr 除染係数

核 種	除 染 係 数
¹⁰⁶ Ru - ¹⁰⁶ Rh	$> 3.7 \times 10^3$
¹³⁷ Cs	2.0×10^3
¹⁴⁴ Ce - ¹⁴⁴ Pr	$> 1.7 \times 10^3$

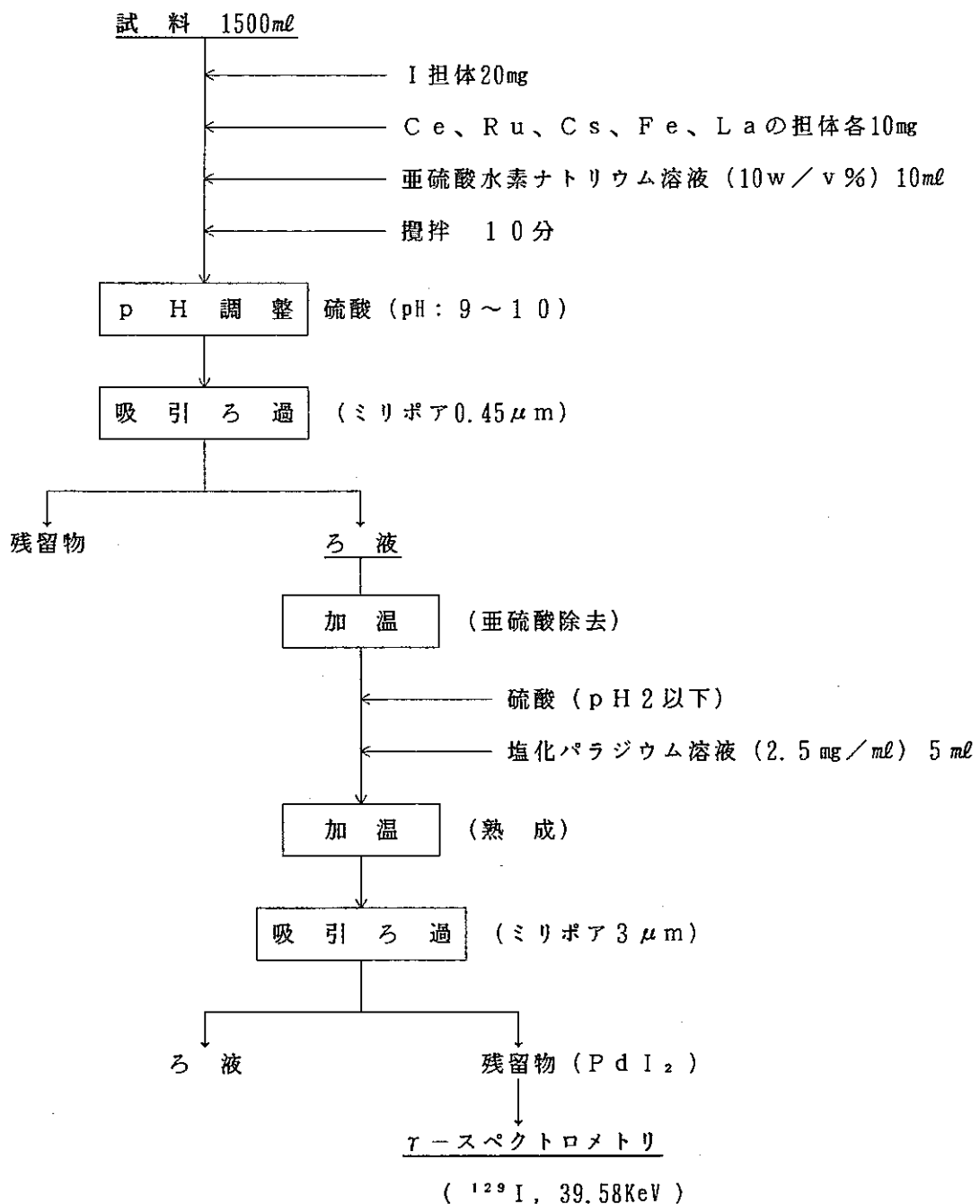


図 A3-1 分析フローシート

3.3 測定結果

放射性Cs、Ce、Ru共に有意なピークは、検出されなかった。

また、Bi-212 (Th系列 半減期60.55分) については、 γ 線エネルギー727.2keV (放出割合6.65%) でモニタし、Bi-212のピークが有意な場合は、減衰を待って再測定した。本法によるヨウ素の回収率は、安定同位体で確認した結果90%以上の収率が得られた。

[参考資料-4]

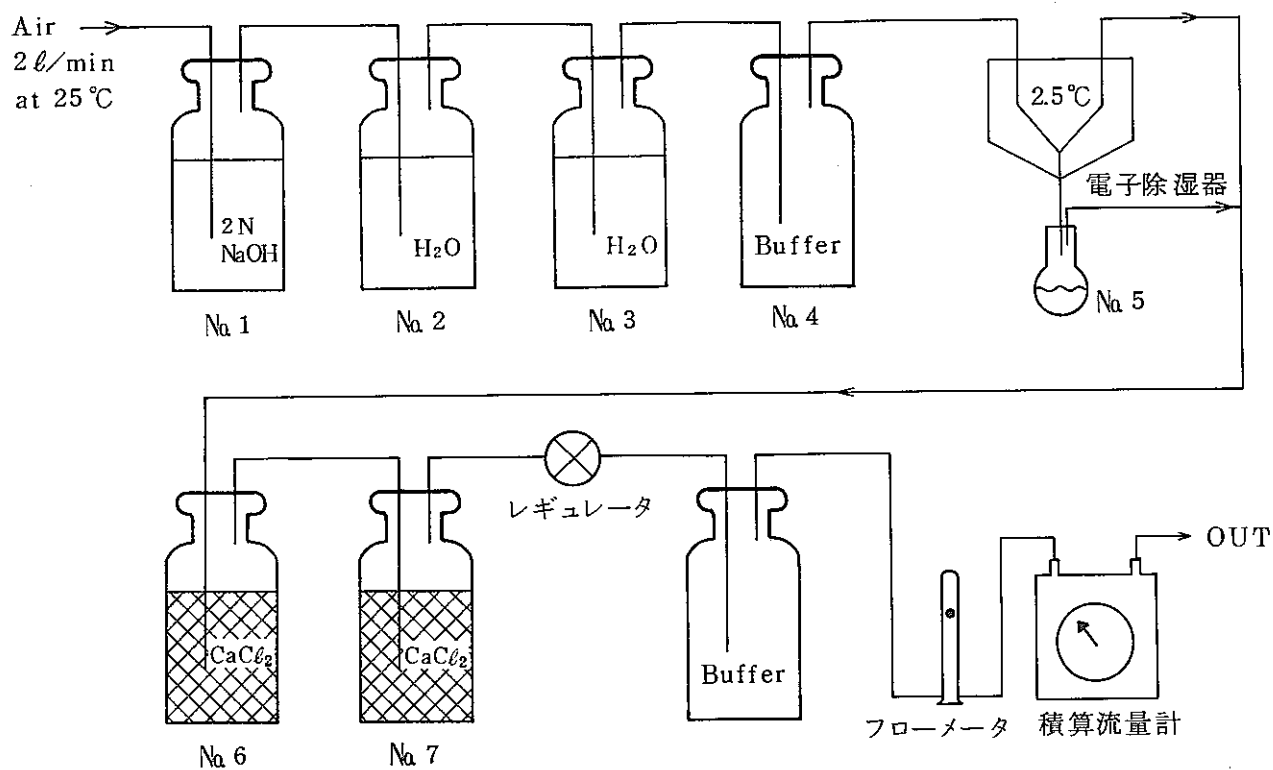
アルカリスクラバ法捕集装置の予備試験

4.1 アルカリスクラバの性能試験 (I)

(1) 目的

- ① スクラバ液の変動量の把握
- ② 電子除湿器の性能試験

(2) 装置の構成



- ① サンプルング時間 : 1869分 (約31時間)
'87.8.18 12:00 ~ 8.19 19:09
- ② 流量 : 3,536.6 l (約1.9 l/min)
- ③ 室温 : 21~29℃
- ④ 湿度 : 60~78%

(4) 結果

① 各バブラ、トラップの重量変化 (約31時間後)

No.	1	2	3	4	5	6	7
内容物	2NNaOH	H ₂ O	H ₂ O	(Buffer)	(電子 除湿器)	CaCl ₂	CaCl ₂
重量 (g)	515	482	481			310	323
重量変化 (g)	- 26.5	- 11.1	- 7.5	+ 0.3	+ 78.0	+ 21.8	+ 2.0

② 電子除湿器の除湿能力

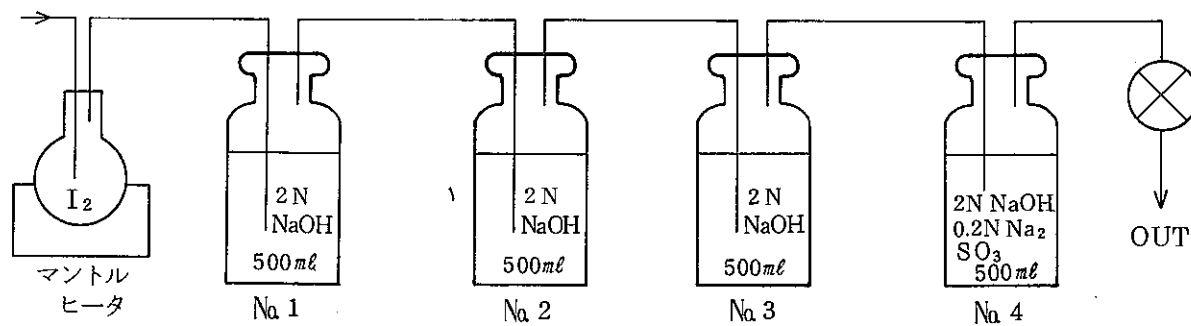
$$\frac{78.0}{78.0 + 21.8 + 2.0} \times 100 = \underline{\underline{76.6\%}}$$

4.2 アルカリスクラバの性能試験 (II)

(1) 目的

元素状ヨウ素 (I_2) に対するアルカリスクラバの捕集効率の確認

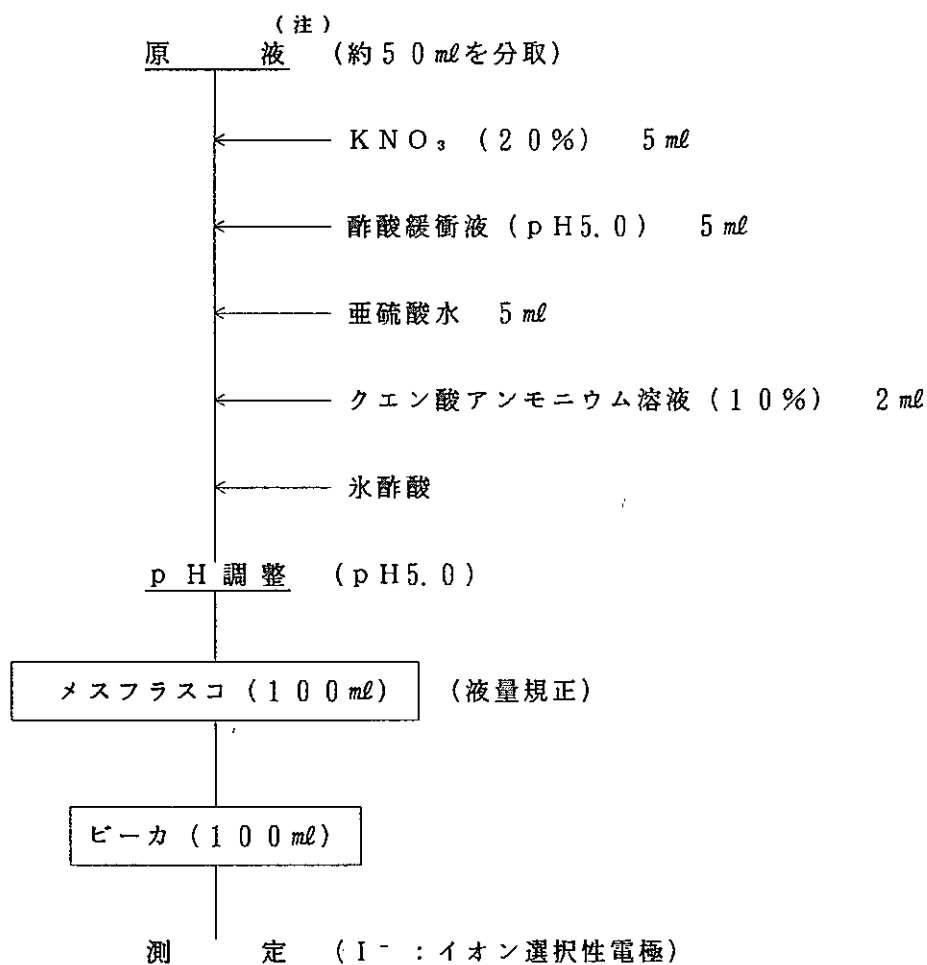
(2) 装置の構成



(注) 試験条件

flow rate : 2 ℓ / min
Sampling time : 1 時間
 I_2 供給量 : 1.0 g

(3) スクラバ液中の安定ヨウ素測定法 (イオン電極法)



(注) : 原液中の安定ヨウ素濃度にあわせて、希釈あるいは濃縮等の操作を行う。

(4) 結果

① 各トラップの I₂ 捕集量

トラップNo.	1	2	3	4
I ₂ 捕集量	1.00 g	ND	ND	ND

(注1) 測定はイオン電極法による。

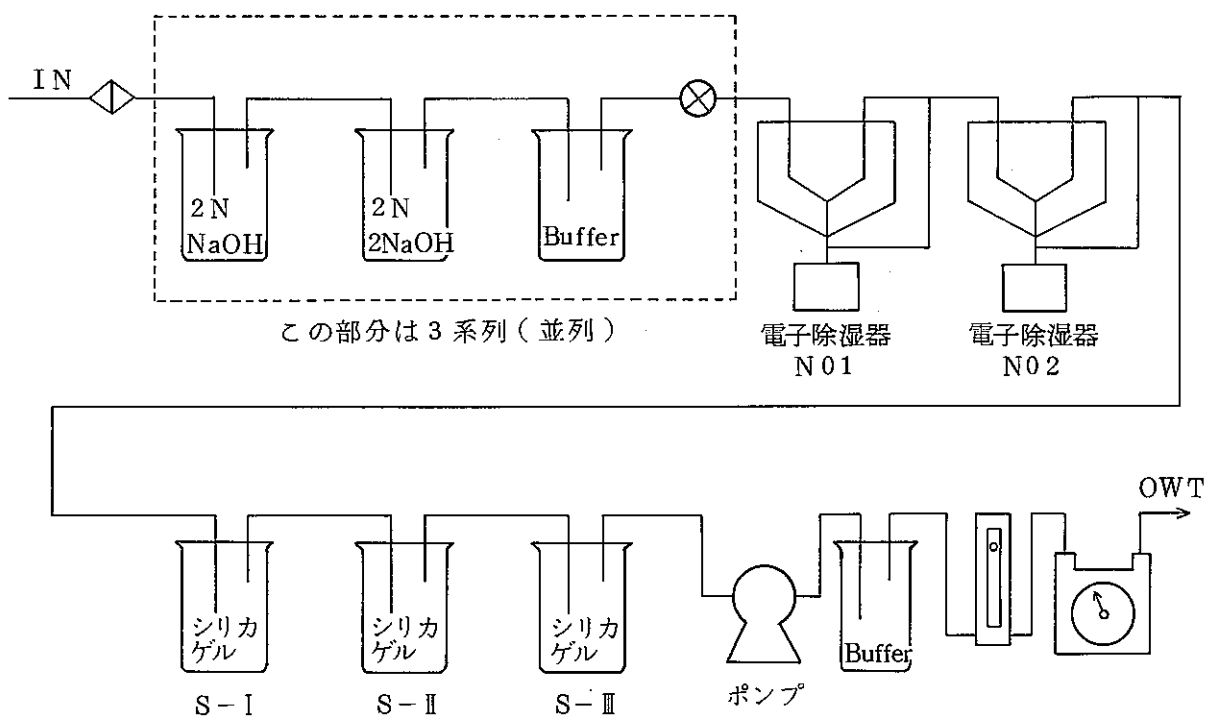
(注2) ND : 検出限界値 (1 × 10⁻⁴ g / 500ml) 未満

4.3 アルカリスクラバの性能試験（Ⅲ）

(1) 目的

アルカリスクラバを複数系統（3系列並列以上）にすることにより、約 10 l/min の流量（ $100\text{ m}^3/\text{週}$ ）を得る。同時に流量を増した時の電子除湿器の能力を把握する。

(2) 装置の構成



(注) シリカゲルトラップは、当初の16時間10分間は、2個のトラップで実験を行った。

(3) 実施条件

- ① サンプルング時間 : 3850分(約64時間)
- ② 流量 : 35.9784 m³(約9.35 ℓ/min)
- ③ 室温 : 25.0~27.5℃
- ④ 相対湿度 : 74.0~80.5%

(4) 実験結果

① 各バブラ、トラップの重量変化

トラップ	NaOH 1段目	NaOH 2段目	電子除湿器 1段目	電子除湿器 2段目	シカゲル 1段目	シカゲル 2段目	シカゲル 3段目	
第1系 1列	-38.2g	-12.1g	+325.6g	+85.6g	*1 +53.2g	*1 +29.7g		
第2系 2列	-42.1g	-16.5g			*2 +75.9g	*2 +69.1g	*2 +54.0g	
第3系 3列	-20.1g	-9.6g						
合計	-100.4g	-38.2g	+325.6g	+85.6g	+281.9g			

*1. 前半の18時間10分

*2. 後半の48時間

② 電子除湿器の除湿能力

$$\frac{325.6}{325.6 + 85.6 + 281.9} \times 100 = \underline{\underline{47.0\%}}$$

[別計算]

室温26℃、R. H. 77%のとき、サンプルング空気中の水分量は、26℃における飽和水蒸気圧が、25.2 mmHgであるので、

$$\frac{25.2(\text{mmHg}) \times 0.77}{760(\text{mmHg})} \times \frac{35978.4(\ell)}{0.082(\ell/\text{mol} \cdot ^\circ\text{K})(273+26)(^\circ\text{K})} = 37.5(\text{mol})$$

$$= 675(\text{g})$$

である。また、アルカリスクラバの炭酸ガス吸収による重量変化を無視すると蒸発量は138.6gであるので全水分量は813.6gとなる。

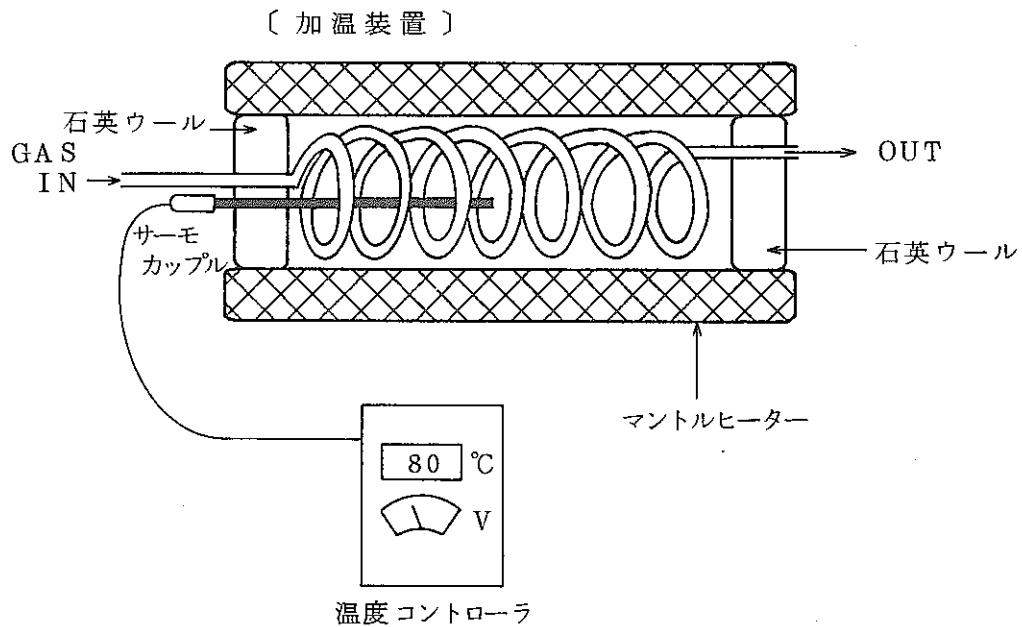
したがって、電子除湿器1段の除湿能力は、

$$\frac{325.6}{813.6} \times 100 = \underline{\underline{40.0\%}}$$

③ 圧力損失と改善

20 l/minの吸引能力を持つポンプを使用した。レギュレータを全開にした状態で、約9.4 l/minの流量しか得られなかった。また、電子除湿器2段目以降では、タイゴンチューブ（軟質塩化ビニール製）が、変形（つぶれる）する程の圧力損失が生じた。なお、電子除湿器の除湿能力は10 l/minの流量のとき、1段で40～47%、2段で51～59.6%であった。

このため、電子除湿器2段による除湿ではなく、電子除湿器1段と加温装置（ガラス製蛇管とマントルヒーター）による相対湿度の低減化を検討した結果、15 l/min以上の能力を得ることができた。



4.4 アルカリスクラバの性能試験 (IV)

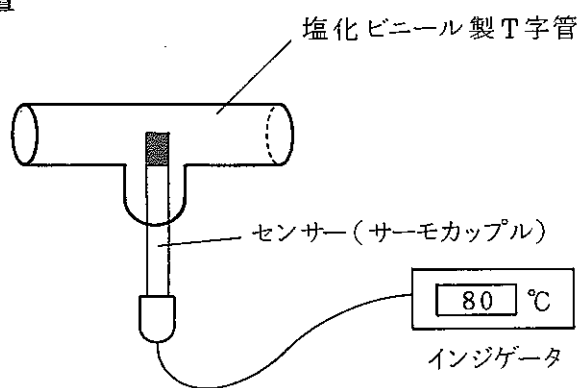
(1) 目的

アルカリスクラバ法加温装置付きサンプリング装置内の各ポイントにおける温度分布を測定し装置の有効性を確認する。

(2) 測定ポイント

図-1 参照

(3) 測定装置



(4) 測定条件

室温 : 27℃
流速 : 10 l/min

(5) 測定結果

ポイント	A	B※	C*	D*	E	F	G	H	I
温度 (℃)	21	65~ 97	65~ 92	39~ 45	30	43	31	27	27

※ 温度変化を図A4-2に示す。

* C点とD点 (CHC-50の前後) で約50%の温度こう配

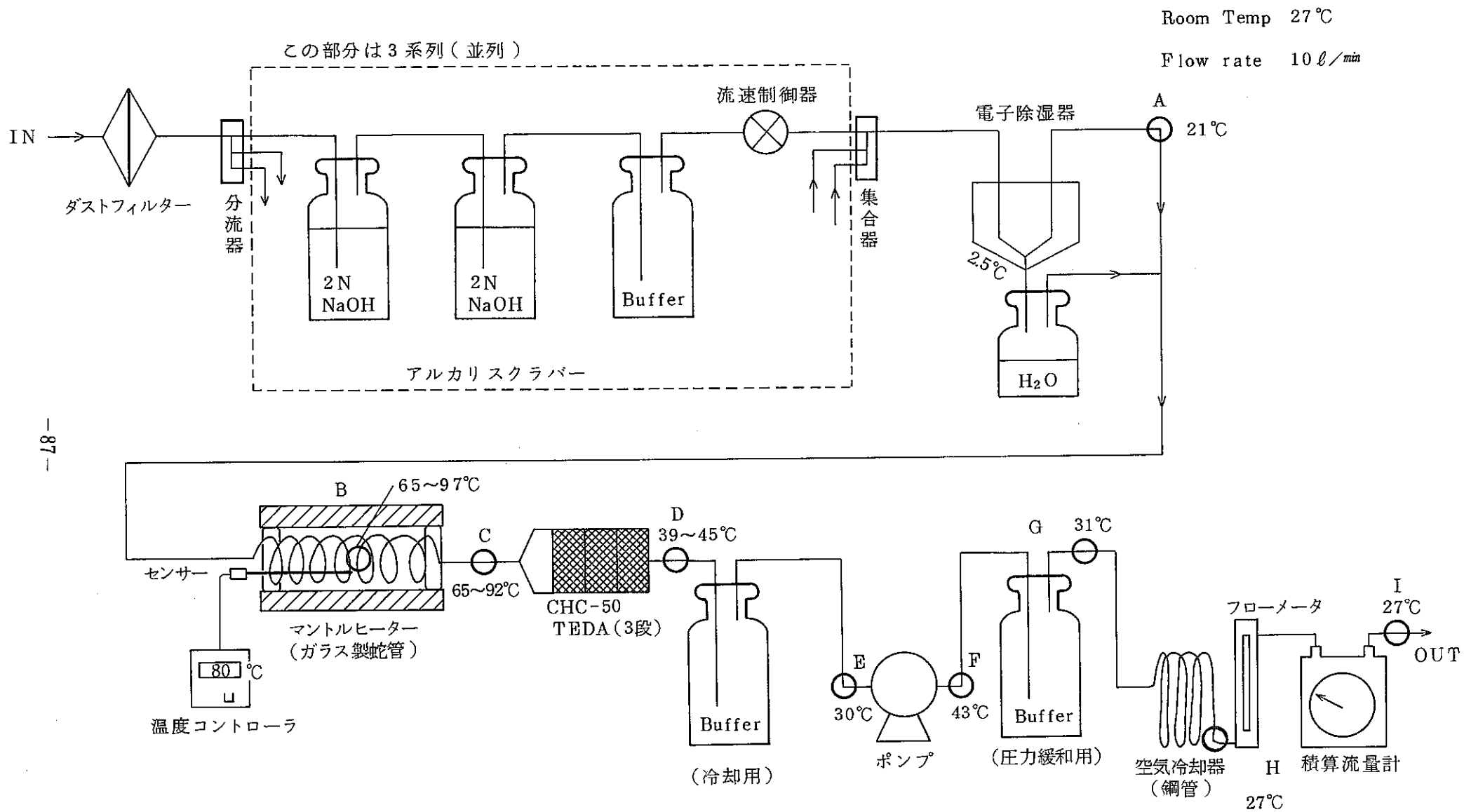


図 A4-1 アルカリスクラバ法サンプラの温度分布

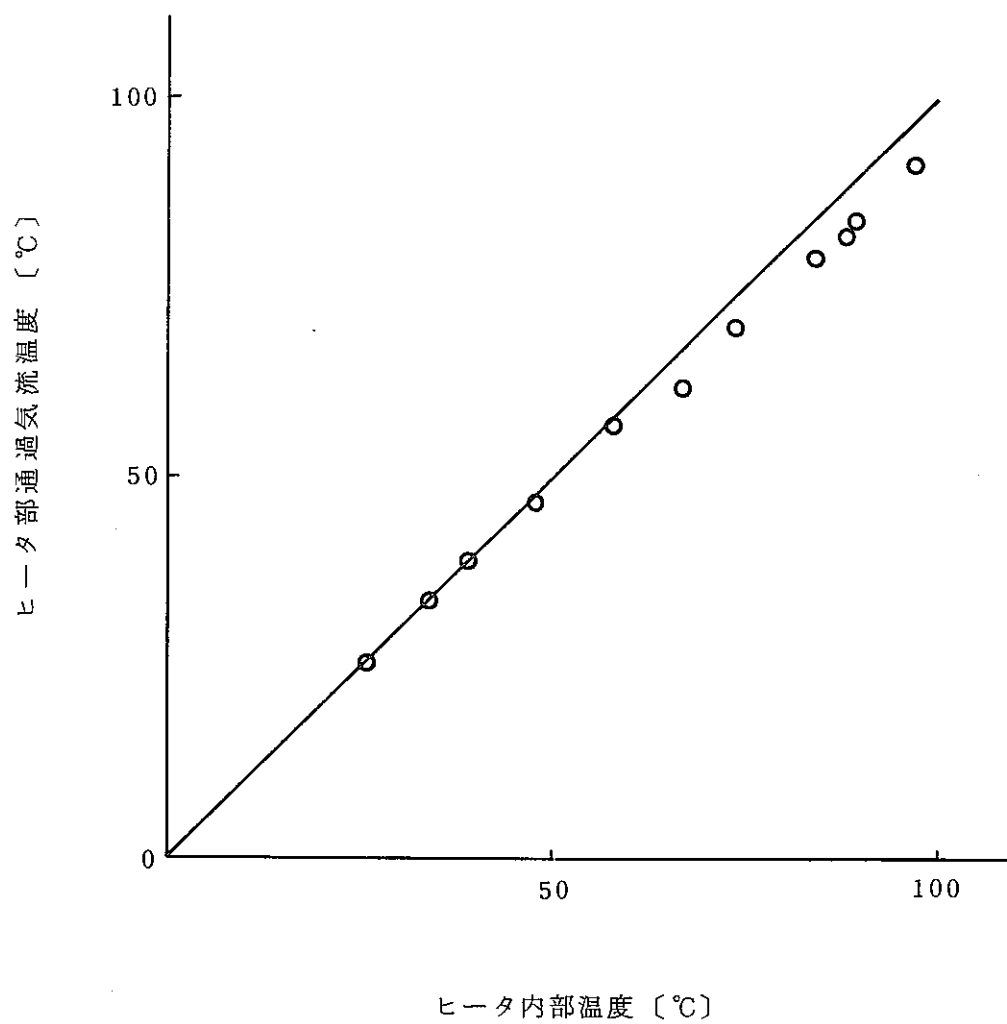


図 A4-2 ヒータ内部及び後流中温度

有機形ヨウ素の化学形の同定法の検討

5.1 有機形ヨウ素の同定法の検討として

- ① 紫外吸光度法によるヨウ化メチル及びヨウ化エチルの定量性の確認
- ② コールドラップ法による有機形ヨウ素捕集法の検討

を実施した。以下にその詳細を記すが、今回の検討では有効なトラップ法が確立できなかった。このため、次のステップであるガスクロマトグラフィによる有機形ヨウ素の定性定量の検討については未着手となった。

5.2 紫外線吸光度法による有機形ヨウ素の定量

ヨウ化メチル及びヨウ化エチルは、それぞれn-ヘキサン中で258nmと260nmに吸収極大を持つが、これらの化合物の紫外線分解も同時に進行する。

そこで、日立200-20型吸光光度計を用いてヨウ化メチルの258nmにおける吸光度(T%)の経時変化を検討した。実験結果を図A5-1に示す。

また、10mm×10mmの石英セルを用い0.2g/l-ヘキサンのヨウ化メチルの経時変化を追跡した結果では、測定開始時の透過度(T%)28.5%は最初の3分間は変化せず、7分経過時まで28.6%、8分から14分で28.7%とゆるやかな変化であり、吸光度の測定上、特に問題ないことを確認した。

さらに、図A5-2,3に示す様に、約0.05g/l-ヘキサンから約0.3g/l-ヘキサンの範囲で、吸光度がランバート・ベールの法則に従い直線性を示すことを確認した。

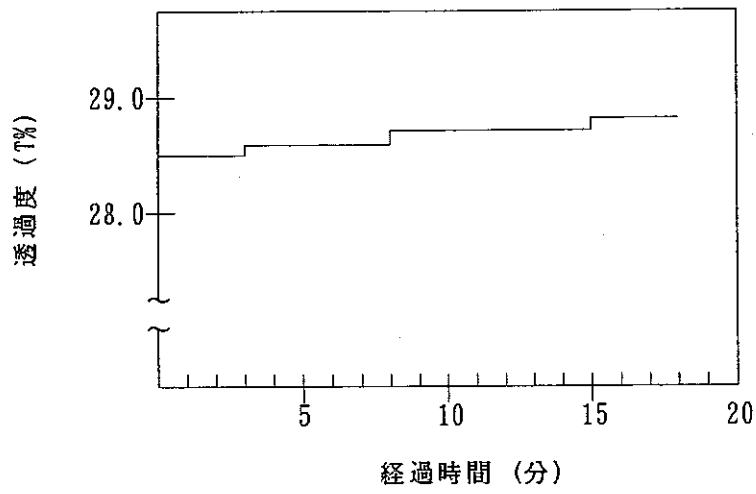


図 A5-1 ヨウ化メチルの透過度 (T%) の経時変化

ヨウ化メチル濃度 0.2 g / ℓ - ヘキサン、10mm×10mm石英セル
 波長 258nm、試料室温度 22℃

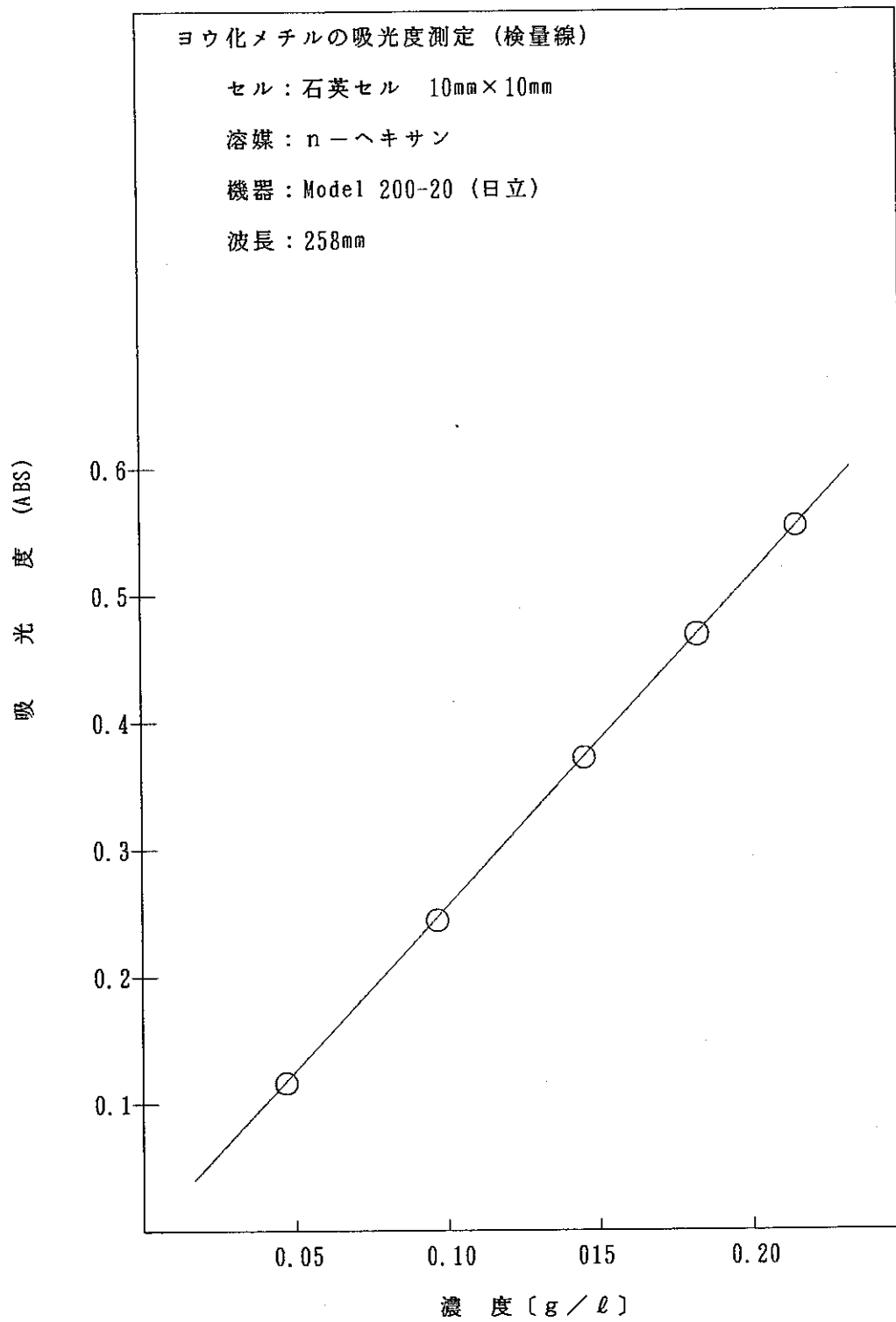


図 A5-2 ヨウ化メチルの吸光度

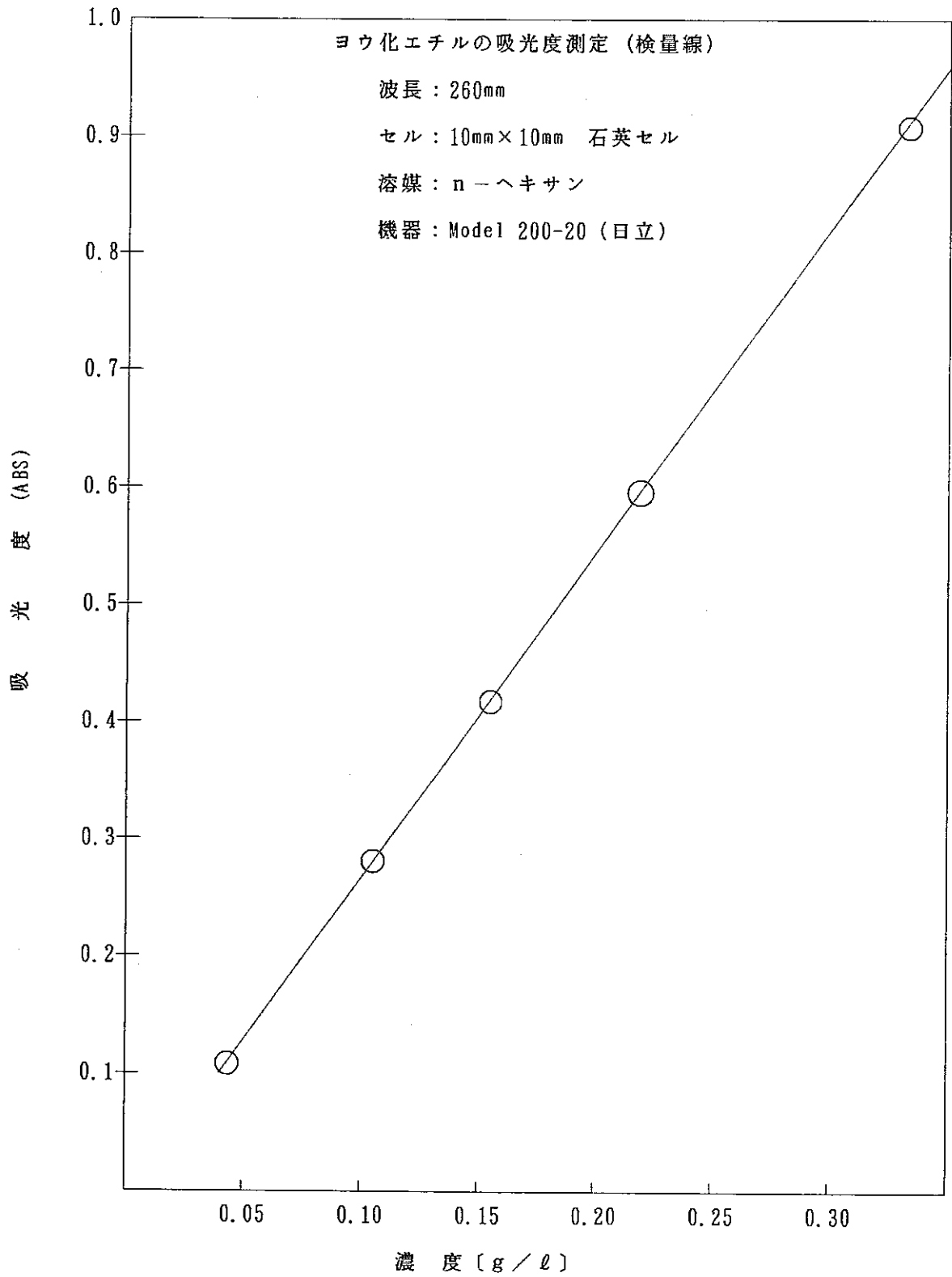


図 A5-3 ヨウ化エチルの吸光度

5.3 コールドトラップ法による有機形ヨウ素捕集法の検討

活性炭吸着法により有機形ヨウ素を捕集後、水蒸気により脱離し、ガスクロマトグラフィーにより有機形ヨウ素の化学形を同定する試みが検討されたが、ヨウ化メチルを確認することができなかった（文献4）。これは、有機形ヨウ素の活性炭表面での吸着、脱離の過程で、その化学形が変化したためと推定される。

今回の検討では、有機形ヨウ素の化学形を変化させずに捕集することを目的として、コールドトラップ法の検討を行なった。検討するにあたっては、以下の点に留意した。

- ① Kr-85の液化温度以上の冷却材を用いること。
- ② コールドトラップの温度及び圧力におけるヨウ化メチル及びヨウ化エチルの蒸気圧が十分低いこと。
- ③ 水分の妨害を除去すること。

このため、図A5-4に示す様な電子除湿器とモレキュラーシーブス（3A）カラムによる除湿とアルコールコールドトラップ（ -60°C ）とを組合せた装置を用いヨウ化メチルの捕集実験を実施した。なお、 -60°C におけるヨウ化メチルとヨウ化エチルの飽和蒸気圧は、それぞれ3.1 mmHg, 0.52 mmHgである。また、実験装置はアルミホイルで遮光した。

ヨウ化メチルは、 $1.91 \times 10^{-3} \text{ g/ml}$ ヘキサンの溶液として、その5 mlをヨウ化メチル気化フラスコに入れ10 l/分で1時間通気した。通気中に二酸化炭素の固化（ドライアイスの生成）により流量の低下がしばしば見られ、その都度流量調製を行った。また、コールドトラップからの有機形ヨウ素の抽出は、トラップを冷媒浴から取り出し、*n*-ヘキサン50 mlを加え空温にしてから振とうして行った。

実験結果を表A5-1に示す。実験結果は、エチルアルコールコールドトラップでヨウ化メチルはほとんど捕集されず、バックアップとして設けた液体チッ素コールドトラップに捕集された。この原因としては、①エチルアルコールコールドトラップ（ -60°C ）では温度が高いこと、②実験で用いた流量が大きいことなどがあげられるが、定量的な捕集を行うためには、液体チッ素トラップによる捕集を検討する必要がある。

今回は、これ以上の検討は実施しなかったが、今後継続する場合は、以下の点を考慮して実験を行う必要がある。

- ① 二酸化炭素の固化によるトラップの目づまりを防ぐため、モレキュラーシー

ブストラップの後段に塩化カルシウムやアスカライト（ソーダアスベスト）等の炭酸ガス除去剤のトラップを設ける。（この場合、ヨウ化メチル等の通過率を確認しておくこと。）

- ② 液体チッ素コールドトラップにより有機形ヨウ素を捕集することとし、トラップにはしゃへいをほどこすこと。なお、トラップからKr-85が気化するまでの間冷媒をエチルアルコール（-60℃）に換え放置しておく。

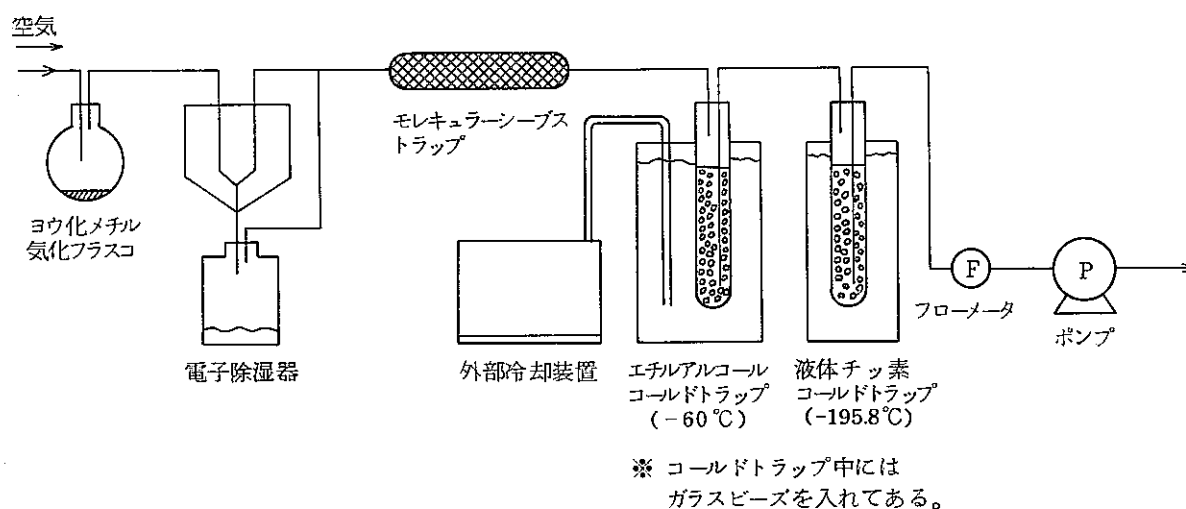


図 A5-4 コールドトラップ実験装置図

表 A5-1 コールドトラップ実験結果

ヨウ化メチル 供給量	エチルアルコールトラップ 捕集率 (%)	液体チッ素コールドトラップ 捕集率 (%)
9.55mg	1.0%	91.1%
9.55mg	—	88.0%

(注) 実験条件

空気流量；10ℓ／分

通気時間；1時間