

# 使用済燃料溶解液中の<sup>129</sup>I 分析法

(NO<sub>2</sub>ガス追い出し-γ 波高分析法の適用評価)

1994年6月

動力炉・核燃料開発事業団  
東 海 事 業 所

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。については複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問合せは下記に願います。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

## 使用済燃料溶解液中の<sup>129</sup>I 分析法

(NO<sub>2</sub>ガス追い出し- $\gamma$  波高分析法の適用評価)

篠崎 忠宏<sup>\*1</sup> 菅沼 隆<sup>\*1</sup>

岡本 文敏<sup>\*1</sup> 富樫 昭夫<sup>\*1</sup>

### 要　　旨

使用済燃料の溶解工程において発生する放射性ヨウ素 (<sup>129</sup>I) は、化学形態の複雑さや、その放射能毒性の観点から再処理施設の運転管理や安全管理上留意すべき重要な核種である。しかし、FBR 使用済燃料再処理工程における<sup>129</sup>I については、工程内挙動や特性など十分な知見が得られておらず、<sup>129</sup>I 分析法の確立が課題となっている。

当室では、NO<sub>2</sub>ガス追い出し- $\gamma$  波高分析法による FBR 燃料溶解液中の微量ヨウ素分析法の検討を進めており、これまでの基礎試験において、25% NO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガス追い出し法により硝酸溶液中の I<sup>-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup>の各形態ヨウ素を 90%以上分離出来ることを明らかにした。

今回、筆者らは、難溶性ヨウ素化合物にも着目し、模擬溶解液を用いてその生成過程、化学形態及び分離条件などを調査するとともに、常温において気体状で取り扱うことができる 5% NO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガスを追い出しガスとして用い、不足分の NO<sub>2</sub><sup>-</sup>を亜硝酸ナトリウム試薬の添加により補う分離方法を検討した。また、微量ヨウ素の追い出し効率を向上させるため、安定ヨウ素担体の添加による効果を確認した。

その結果、模擬溶解液中に存在する主要な難溶性ヨウ素化合物は、AgI 及び PdI<sub>2</sub>であり、これらは硝酸溶液中で加熱することによって容易に分解することを実験的に確かめた。また、亜硝酸ナトリウム添加、5% NO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガス追い出し法によるヨウ素の分離回収率は、難溶性ヨウ素化合物を含む各ヨウ素形態において 90%以上であり、セル内操作としての実用性が確認できた。なお、トレーサ試験によって求めた本分析法の定量下限は<sup>129</sup>I として 0.037 Bq/ml であり、<sup>129</sup>I 濃度 0.37 Bq/ml における変動係数 (CV) は、約 2%であり、FBR 燃料溶解液中の<sup>129</sup>I 分析法として適用できる見通しを得た。

\* 1 再処理技術開発部 プロセス・分析開発室

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
2. 装置及び試薬 .....	3
2.1 装置類 .....	3
2.2 試薬類 .....	3
3. 分析方法の原理及び装置概要 .....	5
4. 分離回収条件選定試験 .....	7
4.1 難溶性ヨウ素化合物の同定試験 .....	7
4.2 難溶性ヨウ素化合物の分離回収試験 .....	8
4.3 分離回収時間の選定試験 .....	9
4.4 $\text{IO}_3^-$ , $\text{IO}_4^-$ の分離回収試験 .....	9
4.5 亜硝酸ナトリウム添加・ $\text{NO}_2-\text{N}_2$ 混合ガス追い出し法の検討 .....	10
5. $^{129}\text{I}$ による分離回収試験 .....	38
5.1 $^{129}\text{I}$ を使用した分離回収試験 .....	38
5.2 微量ヨウ素の分離回収における濃度依存性 .....	38
5.3 担体物質添加による微量ヨウ素の分離回収試験 .....	41
5.4 分離回収法の再現性確認 .....	41
6. まとめ .....	49
7. 今後の予定 .....	51
8. 参考文献 .....	52

## 参考資料

参考資料-1 ホスウェルサンドウィッチ型検出器による	
$^{129}\text{I}$ (39.5 KeV) 測定基礎試験 .....	53

## 図目次

・図-1 ヨウ素分離回収装置概略図	.....	6
図-2 難溶性ヨウ素化合物の同定試験フロー	.....	12
・図-3 I <sup>-</sup> 添加における難溶性ヨウ素化合物の蛍光X線分析結果	.....	13
・図-4 IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 添加における難溶性ヨウ素化合物の蛍光X線分析結果	.....	14
・図-5 IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 添加における難溶性ヨウ素化合物の蛍光X線分析結果	.....	15
・図-6 ICP-AES法によるろ液の定量分析結果	.....	16
・図-7 X線回折装置による難溶性ヨウ素化合物の同定試験結果	.....	17
・図-8 追い出し槽内温度 50°Cにおける追い出し槽内残渣 の蛍光X線分析結果	.....	18
・図-9 追い出し槽内温度 70°Cにおける追い出し槽内残渣 の蛍光X線分析結果	.....	19
・図-10 追い出し槽内温度 90°Cにおける追い出し槽内残渣 の蛍光X線分析結果	.....	20
・図-11 追い出し槽内温度 100°Cにおける追い出し槽内残渣 の蛍光X線分析結果	.....	21
・図-12 追い出し槽内温度 104°Cにおける追い出し槽内残渣 の蛍光X線分析結果	.....	22
・図-13 追い出し槽内温度 107°Cにおける追い出し槽内残渣 の蛍光X線分析結果	.....	23
・図-14 低エネルギーγ波高分析装置のシステム概要図	.....	47
・図-15 FBR使用済燃料溶解液中の <sup>129</sup> I分析フロー	.....	48

## 表目次

・表-1 模擬溶解液の組成	24
・表-2 難溶性ヨウ素化合物の性状一覧表	25
・表-3 難溶性ヨウ素化合物の同定結果	28
・表-4 難溶性ヨウ素化合物の分離回収試験	29
・表-5 分離回収時間の選定試験	30
・表-6 $\text{IO}_3^-$ , $\text{IO}_4^-$ の分離回収試験	31
・表-7 5% $\text{NO}_2$ - $\text{N}_2$ 混合ガス增量での $\text{IO}_3^-$ , $\text{IO}_4^-$ の分離回収試験	32
・表-8 亜硝酸ナトリウム濃度の選定試験	33
・表-9 亜硝酸ナトリウムの分割添加方法の選定試験	34
・表-10 $\text{IO}_3^-$ の分離回収条件による $\text{I}^-$ , $\text{IO}_4^-$ の分離回収試験	35
・表-11 $\text{IO}_3^-$ による分離回収精度の確認試験	36
・表-12 FBR使用済燃料溶解液中ヨウ素の分離回収条件	37
・表-13 $^{129}\text{I}$ を使用した分離回収試験	43
・表-14 分離回収率のヨウ素濃度依存性の確認	44
・表-15 担体添加によるヨウ素の分離回収試験	45
・表-16 亜硝酸ナトリウム添加- $\text{NO}_2$ ガス担体添加による 分離回収率の再現精度の確認試験	46

## 1. 緒 言

FBR使用済燃料溶解液中には、核分裂により生成した放射性ヨウ素が含まれており、放射性ヨウ素の中でも特に半減期の長い<sup>129</sup>Iは、体内に取り込まれると甲状腺に蓄積し甲状腺癌を誘発する恐れがある。また、再処理工程における放射性ヨウ素は、工程内挙動が複雑で種々の化学形態をとるために、抽出工程に移行すると除去困難なヨウ素化合物を生成することが知られている。<sup>(1) (6)</sup>

従って、再処理プロセスの各段階において<sup>129</sup>Iの放射能収支データを取得することは再処理施設の安全評価及び再処理プロセスの運転管理情報として重要な課題であり、溶解液中の微量<sup>129</sup>I定量法の確立が強く求められている。

前報の「溶解液中よう素分析法の確立（I）ZN8410 89-028」（以下、第一報と記す）において、和田ら<sup>(2)</sup>は、25%NO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガスを用い、硝酸溶液中のI<sup>-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup>の各形態ヨウ素を90%以上分離できることを確認している。また、原研の桜井<sup>(3) (4)</sup>も高濃度NO<sub>2</sub>ガスを用いたヨウ素の分離試験を行い同様な報告を行っている。しかし、25%のNO<sub>2</sub>濃度においては、常温において液化を起こすことからガス導入配管系統を全て加熱しなければならない問題がある。さらに、第一報ではヨウ素の全収率が100%に到達しない原因として、難溶性ヨウ素化合物の存在を指摘している。

そこで、今回は、セル内分析における特殊性を考慮し、常温で液化を生じないNO<sub>2</sub>の最高濃度の5%NO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガスを選定し、不足するNO<sub>2</sub><sup>-</sup>を亜硝酸ナトリウム試薬の添加により補充する新しい分離方法を検討した。また、FP模擬金属を含む模擬溶解液を用いてコロイド状の難溶性ヨウ素化合物を調整し、蛍光X線分析、X線回折分析及びICP発光分光分析により、その化学形態を推定するとともに、NO<sub>2</sub>ガス追い出し法における特性を確認した。

FBR燃料再処理プロセスにおける溶解液中の<sup>129</sup>I濃度は、約1ppmと推定されることから、この濃度レベルに応じた測定手法を選定する必要がある。ヨウ素の定量方法としては、吸光度法、滴定法<sup>(5)</sup>、蛍光光度法<sup>(6)</sup>、ICP発光分析法<sup>(6)</sup>及び $\gamma$ 波高分析法<sup>(7)</sup>などが報告されているが、ホット施設での実用性の点から<sup>129</sup>Iの39.5KeVの低エネルギー $\gamma$ 線を高効率で計測できるウェル型Ge半導体検出器による $\gamma$ 波高分析法を採用し

た。

本報告書は、コールド試験及びR I 試験の結果を収録したものである。

## 2. 装置及び試薬

### 2.1 装置類

(1) ヨウ素分離回収装置

- ・追い出し槽 : パイレックスガラス製, 容量 50 ml
- ・回 収 槽 : パイレックスガラス製, 容量 25 ml
- ・追い出し槽加熱 : マントルヒータ (100W, 加熱温度 0~200°C)
- ・回収槽加熱 : マントルヒータ (100W, 加熱温度 0~200°C)
- ・ガス配管加熱 : リボンヒータ (50W, 加熱温度 0~200°C)

(2) 高周波ガラス発光分光分析装置 : I C P S - 1 0 0 0 II型 島津社製

- (3) 低エネルギーγ波高分析装置 : N A I G 社製 E シリーズ … 図-14参照
- ① リニアアンプ : E - 5 1 2
  - ② A/D コンバータ : E - 5 2 2 A
  - ③ プロセスマモリ : E - 5 6 2 A
  - ④ ディスプレイ/コントローラ : E - 5 6 3 A
  - ⑤ 5 KV 高圧電源 : E - 5 0 3 opt - 0 0 1
  - ⑥ 高圧バッファ : D - 1 3 3 A
  - ⑦ ビン/電源 : E - 5 9 1 / E - 5 0 2
  - ⑧ 自動試料交換装置付遮蔽体 : N A I G 社製
  - ⑨ ウエル型ゲルマニウム検出器 : P G T 社製 I G W - 1 0 2 2 S P G
  - ⑩ データ処理装置 : Y H P 社製 Y H P - 3 1 0 型
- (4) 蛍光X線分析装置 : ガイガーフレックス 3064型 理学社製
- (5) X線回折分析装置 : R I N T 1 0 0 0 型 理学社製

### 2.2 試薬類

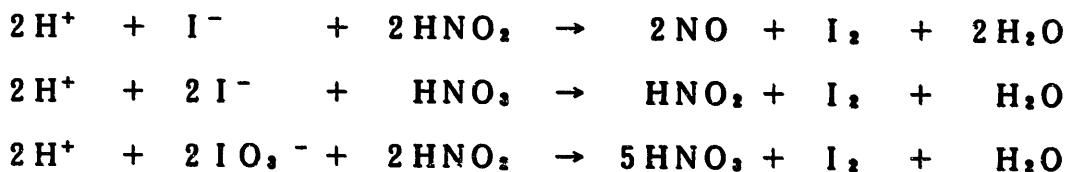
- (1) ヨウ素標準溶液 (ヨウ化カリウム, ヨウ素酸カリウム, 過ヨウ素酸カリウム各々ヨウ素イオンとして 1000  $\mu$ g/ml)
- (2) 模擬溶解液 (全金属濃度: 13.87 g/l, 酸濃度: 3.5 N)

- (3) 水酸化ナトリウム
- (4) 亜硝酸ナトリウム
- (5) 5% NO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガス (1.0 m<sup>3</sup>ボンベ)

### 3. 分析法の原理及び装置概要

せん断燃料中に含有されるヨウ素は、溶解時にそのほとんどが  $I_2$  ガスとしてオフガス中に移行するが、一部が  $I^-$  や  $IO_3^-$  などの不揮発性ヨウ素イオンとして残留していると考えられる。従って、これらの溶解液中に残留する微量のヨウ素を分離するためには酸化又は還元操作によりヨウ素を  $I_2$  ガスに変換して溶解液中から揮発させる方法が考えられる。本法では、この操作を  $NO_2-N_2$  混合ガスの吹き込みによって生成した  $NO_2^-$  イオンにより行っている。

即ち、溶解液中に残留する  $I^-$  及び  $IO_3^-$  は次の反応により  $I_2$  に変換され、分離できる。



分離した  $I_2$  ガスは、水酸化ナトリウム溶液中に吸収固定し、この吸収液から放出される  $^{129}I$  の 39.5 keV の低エネルギー  $\gamma$  線をウエル型 Ge 半導体検出器で測定し、定量するのが本法の原理である。

ヨウ素の分離回収装置は、図-1 に示すように、パイレックスガラス製の追い出し槽 (50 ml)、回収槽 (25 ml) とそれらを繋ぐ連結管から成り、追い出し槽に採取した溶解液をマントルヒーターにより加熱し、 $NO_2-N_2$  混合ガスを通気しながらヨウ素を  $I_2$  ガスとして分離し、回収槽の 3 M 水酸化ナトリウム溶液に吸収させる構造となっている。

本装置は、セル内での操作性と廃液発生量の低減化を図るために全体寸法を可能な限り小型化するとともに、追い出し槽及び回収槽においては、気液接觸面積を大きくして分離効率を高めるため、槽内に連通するバブラー管の先端にはガラスフィルターを設置し、微細な気泡を発生できるようにするとともに、蒸留分離時において連結管及び回収槽の壁面等に金属ヨウ素の付着がないように、それぞれがマントルヒーターで加熱できる構造になっている。また、 $NO_2$  ガスがセル外へ漏出するないように逆止弁を付設するなどの安全対策も講じた。

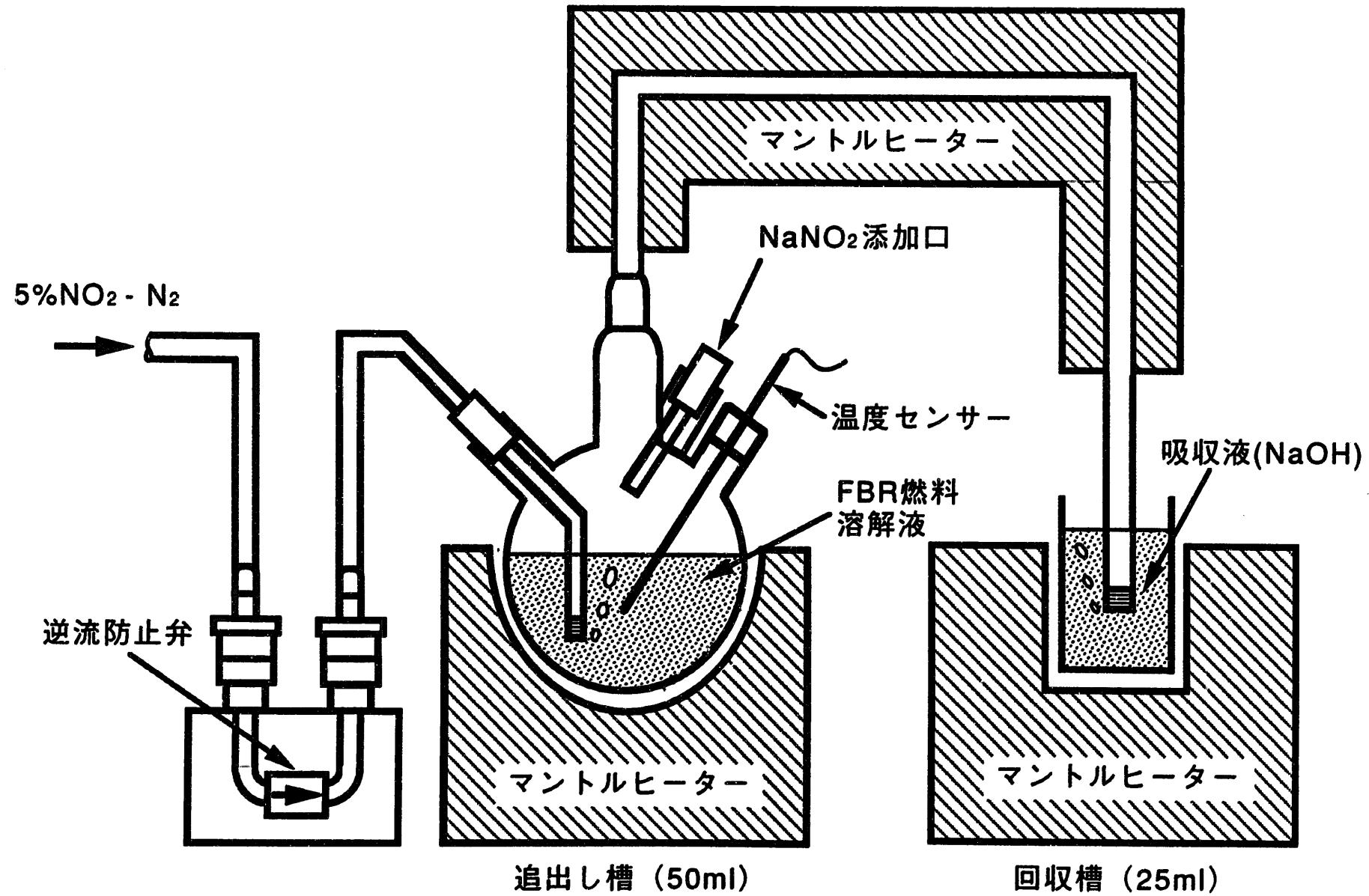


図-1 ヨウ素分離回収装置概略図

#### 4. 分離回収条件選定試験

第一報における基礎試験結果から、NO<sub>2</sub>ガスによる硝酸溶液中からの各化学形態ヨウ素の分離回収率は、90%以上であり、その実用性が確認されている。しかし、模擬廃液などのFP金属イオンの共存状態では、I<sup>-</sup>イオンとFP金属イオンとの反応により生成する難溶性ヨウ素化合物がヨウ素の分離に影響を与え、分離回収率は低値しか得られないことが指摘されている。

そこで、本検討においてはFBR燃料溶解液の組成を模擬した模擬溶解液を調製し、この模擬溶解液中の成分とヨウ素との反応によって生成するコロイド状ヨウ素化合物の生成過程を把握するとともに、蛍光X線分析法及びX線回折法などの測定手段を組み合わせてその組成を推定した。また、このヨウ素化合物の分離に最適な加熱温度、NO<sub>2</sub>ガス吹き込み時間等の選定を行い、選定した条件に基づきIO<sub>3</sub><sup>-</sup>、IO<sub>4</sub><sup>-</sup>イオンへの適用性も評価した。表-1に模擬溶解液の組成表を示した。

##### 4.1 難溶性ヨウ素化合物の同定試験

図-2に示すように難溶性ヨウ素化合物の組成を把握するため、模擬溶解液中にI<sup>-</sup>、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>、IO<sub>4</sub><sup>-</sup>の各形態ヨウ素を添加して沈殿物を生成させ、生成した沈殿物を吸引ろ過法により回収して室温にて乾燥後、蛍光X線分析装置により元素分析を、またX線回折装置により結晶構造を測定し、沈殿物の化学形態を推定した。また、ろ液中の元素をICP発光分析法により定量し、ろ液中の各元素の変動についても評価した。

その結果、図-3～5の蛍光X線分析結果に示すように、模擬溶解液中の沈殿物はI<sup>-</sup>の添加によってのみ生成し、その主成分元素は、I、Ag、Pd、Mo、Zrであった。また、図-6のICP発光分析結果に示すようにIO<sub>3</sub><sup>-</sup>、IO<sub>4</sub><sup>-</sup>を添加した模擬溶解液のろ液中からは添加量と同等のヨウ素が検出されたが、I<sup>-</sup>を添加した模擬溶解液のろ液からは検出されず、逆にAg及びPdの損失が確認された。

以上のことから、難溶性ヨウ素化合物の生成は、I<sup>-</sup>とFP金属元素イオンの中で特にAg、Pdとの反応が支配的であり、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びIO<sub>4</sub><sup>-</sup>については、難溶性ヨウ素化合物の生成には寄与せず、溶解液中では、単体として存在するものと考えられる。

回収した模擬溶解液中の沈殿物をX線回折装置により分析した。その結果、図-7に示すように沈殿物中からはヨウ化銀のスペクトルが検出された。蛍光X線分析結果及びICP分析結果から、ヨウ化パラジウムの存在も推定されるが、ヨウ化パラジウムは非晶質であるため、X線回折分析法では検出できなかった。

微小ながら蛍光X線分析によりMo及びZrが検出されたが、Zrについては、ヨウ化ジルコニウムの形態も考えられるが、表-2の難溶性ヨウ素化合物の性状一覧表からも明らかなように、ヨウ化ジルコニウムは硝酸溶液中では可溶であり、X線回折装置でも検出されていないことから、回収した沈殿物の洗浄不足による微量汚染と推定される。また、Moも同様と考えられる。

難溶性ヨウ素化合物の同定試験結果を表-3にまとめて示した。

#### 4.2 難溶性ヨウ素化合物の分離回収試験

難溶性ヨウ素化合物の分離回収における加熱温度の影響を把握するため追い出し槽の槽内温度を50℃～107℃の範囲で段階的に変化させ、各温度条件におけるヨウ素の分離回収率を評価した。

また、追い出し槽内に残る残渣を前記3項と同様の方法で回収し、蛍光X線分析装置により元素の分析を行い、残渣の残存の有無から、適切な追い出し槽の加熱温度の選定を行った。

その結果、表-4及び図-8～13に示すように追い出し槽内が90℃以下の低い温度条件の場合は、追い出し槽内に難溶性ヨウ素化合物の存在が確認され、しかも、ヨウ素の分離回収率も低値しか得られなかった。しかし、追い出し槽の温度を100℃以上に加熱すれば90%以上の高いヨウ素の回収率が得られ、追い出し槽の温度を100℃～107℃とすることにより、さらに95%程度までヨウ素の分離回収率が向上することが分かった。ただし、槽内温度を107℃以上に加熱すると、追い出し槽からの水分の蒸発が加速され回収液の水酸化ナトリウム溶液中に水分の移行が増加する事象が認められた。

このことから、追い出し槽の槽内温度は、ヨウ素の分離回収率が高く、かつ難溶性ヨウ素化合物の残留及び回収液中への水分移行のない104℃とした。なお、難溶性ヨウ

素化合物の主成分と推定されるヨウ化パラジウムの分解温度が105°Cであり、本検討において実験的に選定した加熱温度104°Cとほぼ一致している。

また、回収槽及び連結管の加熱温度は、金属ヨウ素の析出を防止するため第一報の試験条件に基づき90°Cとした。

#### 4.3 分離回収時間の選定試験

分離回収時間（NO<sub>2</sub>吹き込み量）の違いによる、ヨウ素分離回収率の影響を確認するため、分離回収時間を30分～120分の間で変化させ、分離回収率の変化を確認した。

結果は表-5に示すように、分離回収時間30分では追い出し槽内に難溶性ヨウ素化合物の残渣が確認され、30分間では、難溶性ヨウ素化合物の加熱分解が不十分であることが分かった。60分間以上であれば、追い出し槽内に難溶性ヨウ素化合物の存在も認められず、95%以上の分離回収率が得られた。しかし、120分の分離においては追い出し槽内の水分の蒸発が起こり、前項と同様に水酸化ナトリウム回収液が希釀された。このことから、分離回収時間は、90分間とした。

※ 分離回収時間とは分離回収装置の追い出し槽内温度が、104°Cに昇温したときからの時間である。

#### 4.4 IO<sub>3</sub><sup>-</sup>、IO<sub>4</sub><sup>-</sup>の分離回収試験

FBR燃料溶解液中に残留していると推測されるヨウ素の化学形態のうち、難溶性ヨウ素化合物については、適切な分離回収条件を選定できたが、それ以外の残留ヨウ素形態として考えられる不揮発性のIO<sub>3</sub><sup>-</sup>、IO<sub>4</sub><sup>-</sup>についても分離回収条件の選定を行う必要がある。

そこで、難溶性ヨウ素化合物の分離回収条件として選定したフローシート条件を用いてIO<sub>3</sub><sup>-</sup>、IO<sub>4</sub><sup>-</sup>の分離回収試験を行った。その結果、表-6に示すように難溶性ヨウ素化合物の分離回収試験で得られた95%の分離回収率より、やや低い回収率しか得られなかった。これは、難溶性ヨウ素化合物の分離は、ヨウ化物の分解における温度に依存するのに対し、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>、IO<sub>4</sub><sup>-</sup>の分離は、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>、IO<sub>4</sub><sup>-</sup>の酸化又は還元に寄与する

$\text{NO}_2$ 量に依存するからであると推定された。

そこで、 $\text{NO}_2$ ガス流量を段階的に増加させ、 $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{IO}_4^-$ の分離回収における $\text{NO}_2$ 量の影響を評価した。その結果、表-8に示したように $\text{NO}_2$ ガス流量を20ml/分、30ml/分、40ml/分と増加させることにより、 $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{IO}_4^-$ の分離回収率増加する傾向を示し、 $\text{IO}_3^-$ 及び $\text{IO}_4^-$ の分離回収における $\text{NO}_2$ 量の依存性が確認できた。しかし、 $\text{NO}_2$ ガス流量を40ml/分以上に増加させると追い出し槽内での急激な酸化・還元反応が起こり、突沸による回収槽への激しい水分移行が認められ、分離回収が困難であった。

そこで、 $\text{NO}_2$ ガス量を一定とした条件で $\text{NO}_2^-$ の不足分を予め亜硝酸ナトリウム溶液の添加で補う方法を考案し、この方法の実用性を評価した。

#### 4.5 亜硝酸ナトリウム添加・ $\text{NO}_2^-$ - $\text{N}_2$ 混合ガス追い出し法の検討

4.4項の試験結果を踏まえ、 $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{IO}_4^-$ の酸化・還元に用いる $\text{NO}_2$ ガス量の不足分を補うため、亜硝酸ナトリウム溶液を添加して $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{IO}_4^-$ を分離回収する方法について試験した。

まず、亜硝酸ナトリウム溶液の最適な濃度を選定するため、亜硝酸ナトリウム溶液の濃度を1M～5Mの範囲で変化させ、 $\text{IO}_3^-$ の分離回収試験を実施した。

その結果、表-8に示すように、亜硝酸ナトリウム溶液の濃度は、3M、5M共に90%以上の分離回収率が得られたが、追い出し槽内に亜硝酸ナトリウムを添加する際に急激な酸化・還元反応が起こり、追い出し液が回収槽に噴出する事象が認められた。そこで、亜硝酸ナトリウム溶液の添加方法を分割添加方式に変更して試験を行った。

その結果、表-9に示すように、3M亜硝酸ナトリウム溶液においては0.3mlを10回に分けて添加することによりの急激な酸化・還元反応も起きず、90%以上の分離回収率が得られた。しかし、5M亜硝酸ナトリウム溶液においては、分割添加法においても反応が激しく、適正なヨウ素の分離回収試験が行えなかった。

そこで、亜硝酸ナトリウムの濃度は3Mとし、添加方法は、0.3mlを3分間隔で10回に分けて添加する方法とした。なお、3M亜硝酸ナトリウム溶液中の $\text{NO}_2^-$ イオンは、100 $\mu\text{g}$ のヨウ素の酸化・還元に必要な理論量に対しては、過剰量としている。

上記試験で選定した  $\text{IO}_3^-$  の分離回収条件を用いて難溶性ヨウ素化合物及び  $\text{IO}_4^-$  を含んだ模擬溶解液の分離回収試験を行い適用性を確認した。その結果、表-10に示すようにいずれの形態のヨウ素においても分離回収率は 90 %以上であることを確認した。また、 $\text{IO}_3^-$  添加模擬溶解液について 5 回の並行分析を行い、分離回収の再現性を確認した。その結果、表-11のように相対標準偏差 (C V) は 1.3 %と良好であり、本分離回収条件が、各化学形態ヨウ素の分離条件として適用できるものと判断した。

これまでの検討試験により選定した分離回収条件を表-12にまとめて示す。

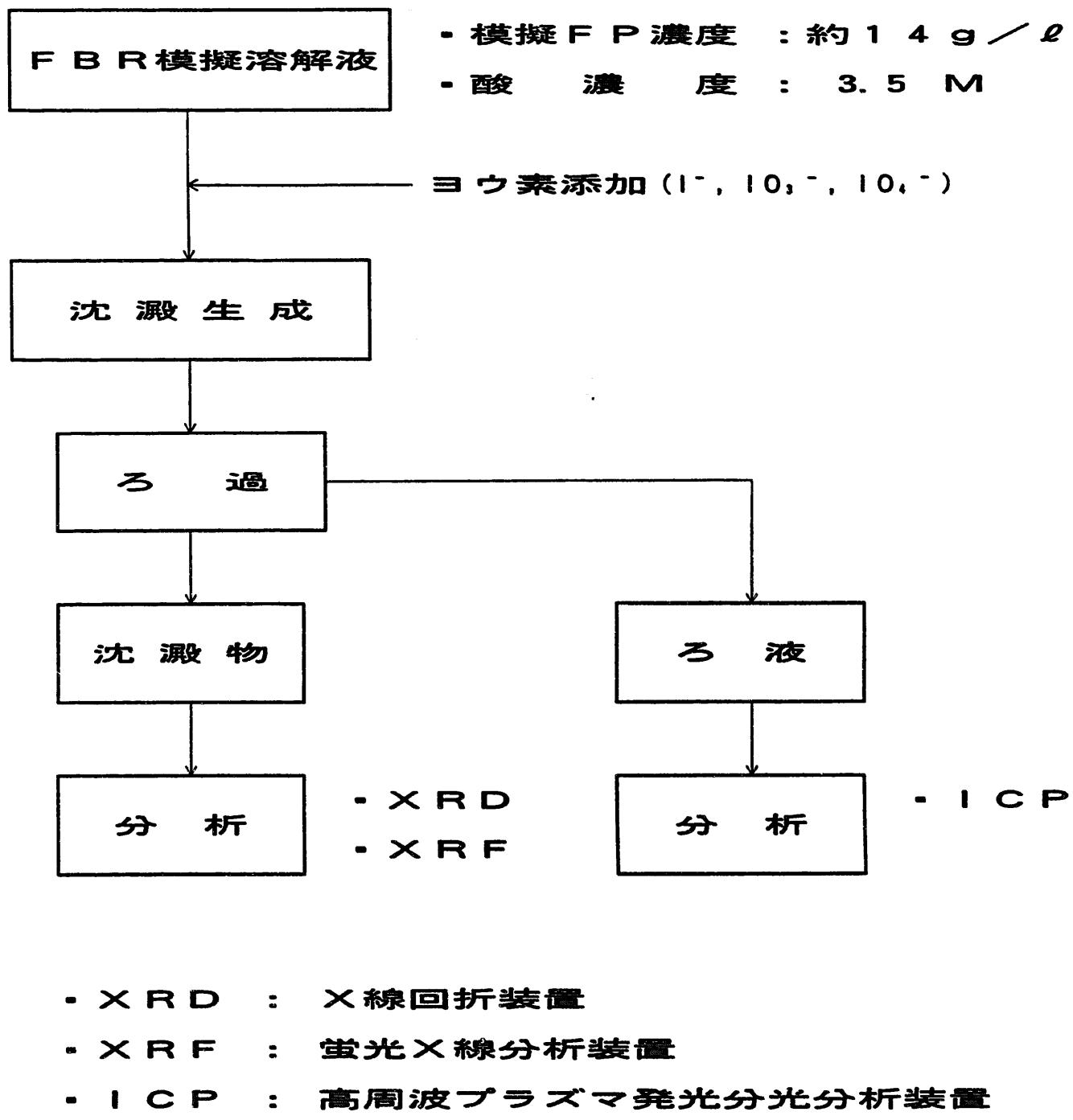
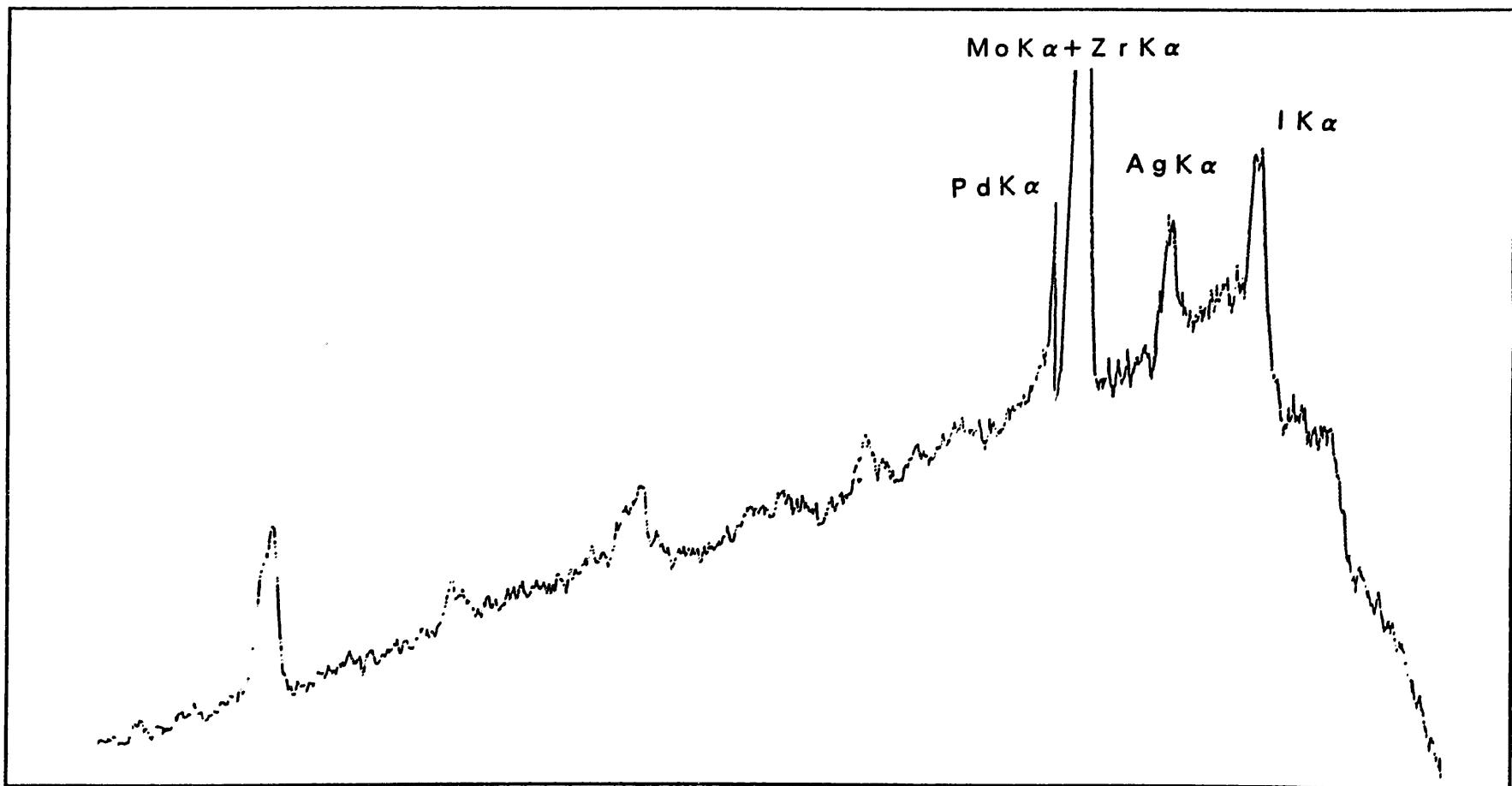


図-2 難溶性ヨウ素化合物の同定試験フロー

X 線 強 度 (C O U N T)

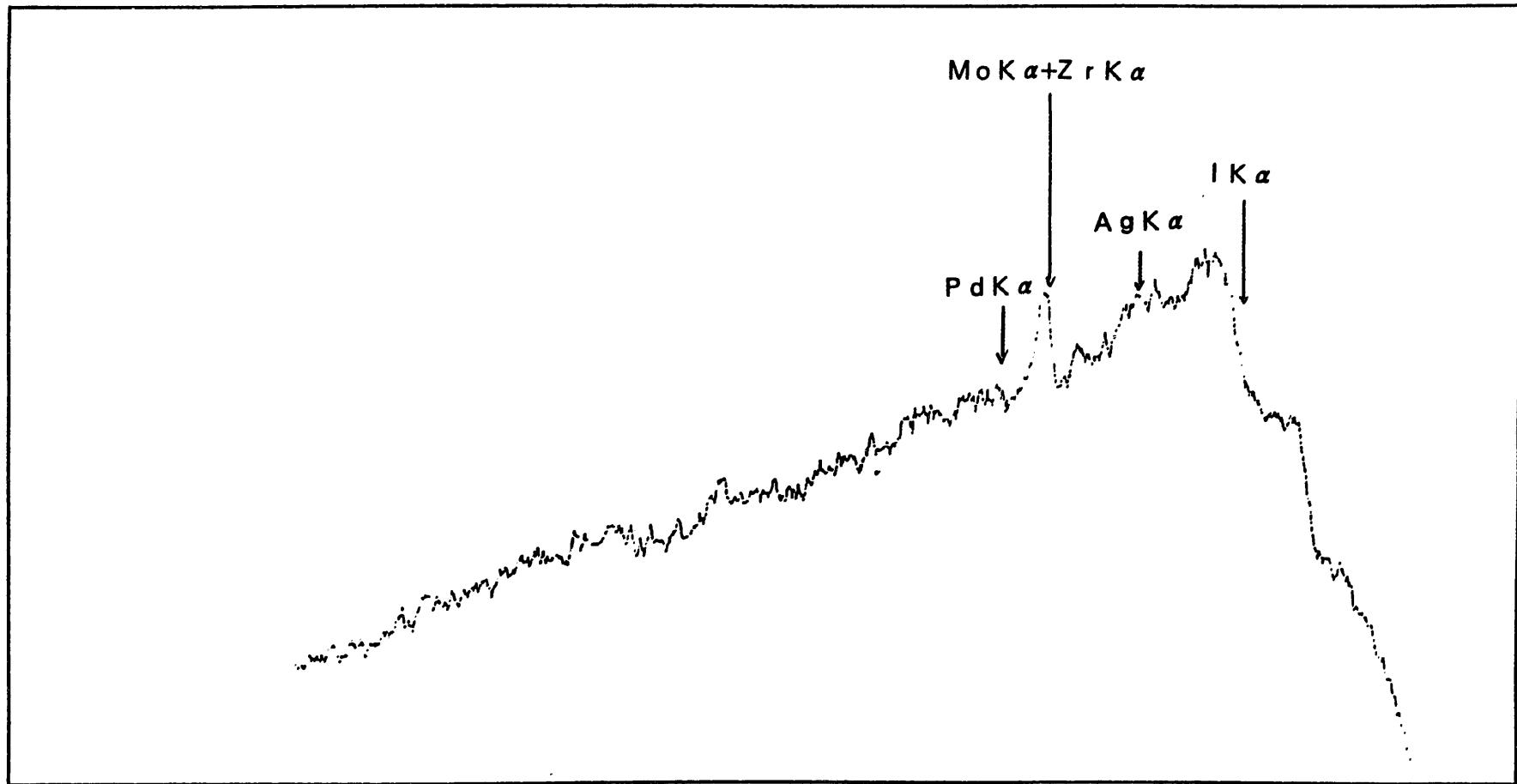


散 射 角 (2θ)

図-3 I<sup>-</sup>添加における難溶性ヨウ素化合物の蛍光X線分析結果

X線強度(COUNT)

-14-

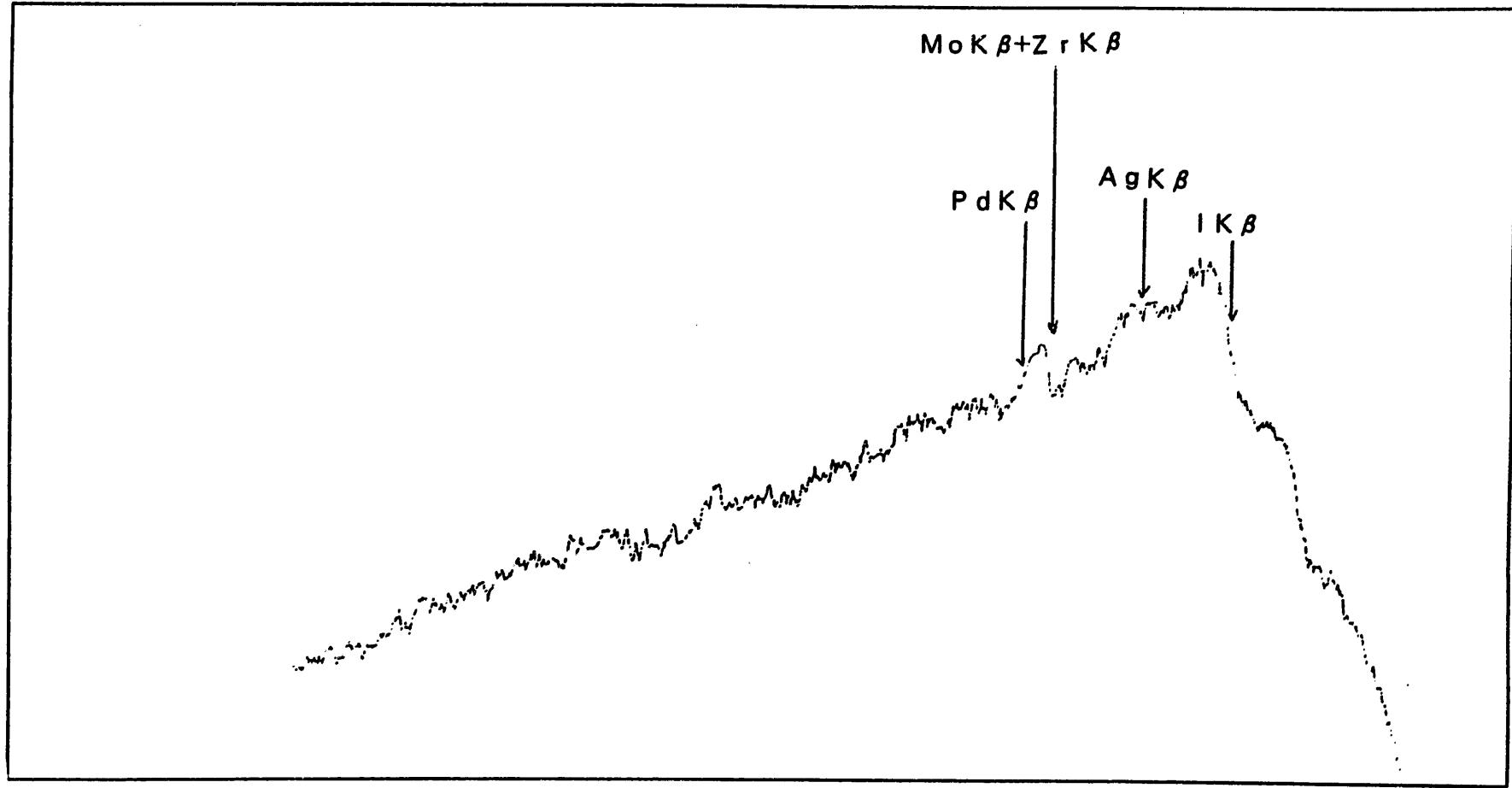


散 射 角 (2 θ)

図-4  $\text{I O}_3^-$ 添加における難溶性ヨウ素化合物の蛍光X線分析結果

X線強度(COUNT)

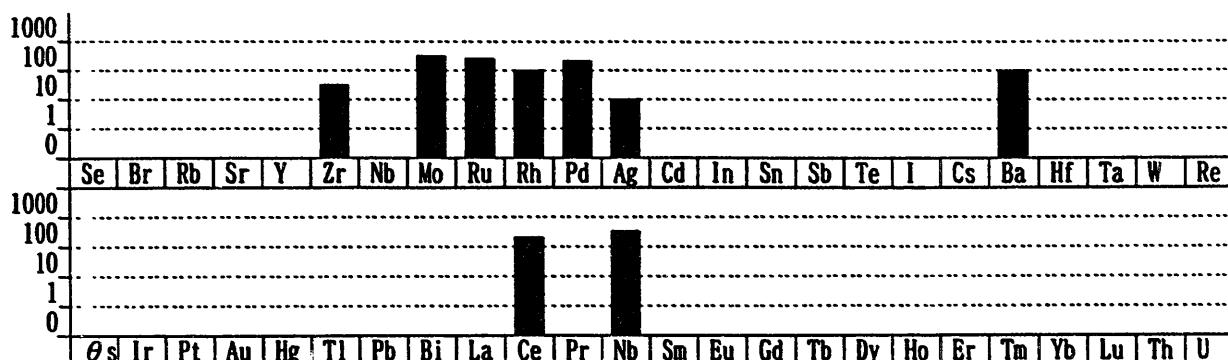
-15-



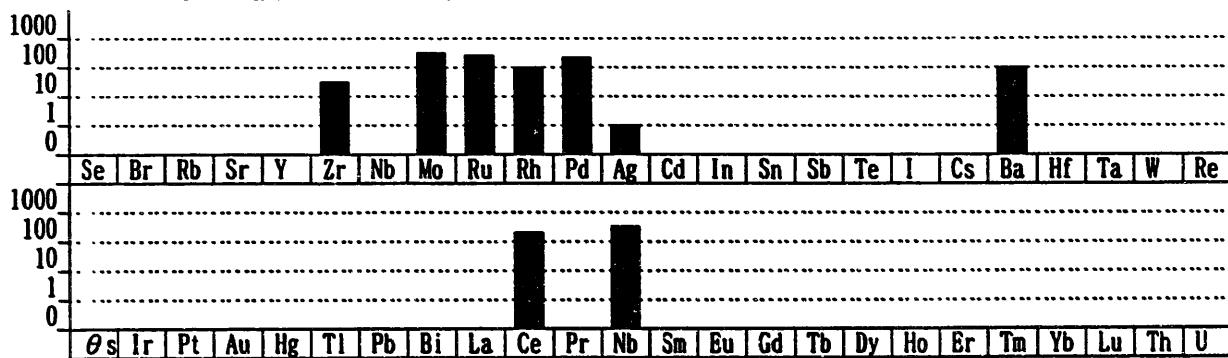
散乱角(2θ)

図-5  $\text{IO}_4^-$ 添加における難溶性ヨウ素化合物の蛍光X線分析結果

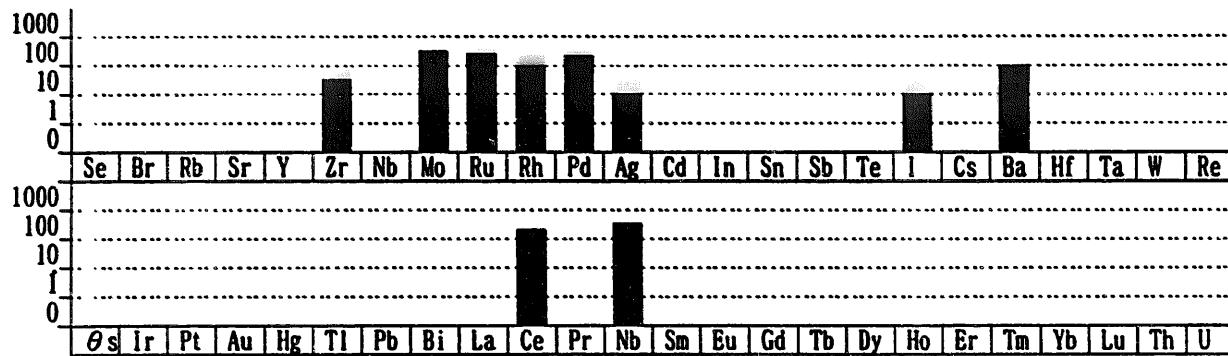
### 1. FBR 燃料模擬溶解液（原液）の分析結果



### 2. I<sup>-</sup>添加後のろ液の分析結果



### 3. IO<sub>3</sub><sup>-</sup>添加後のろ液の分析結果



### 4. IO<sub>4</sub><sup>-</sup>添加後のろ液の分析結果

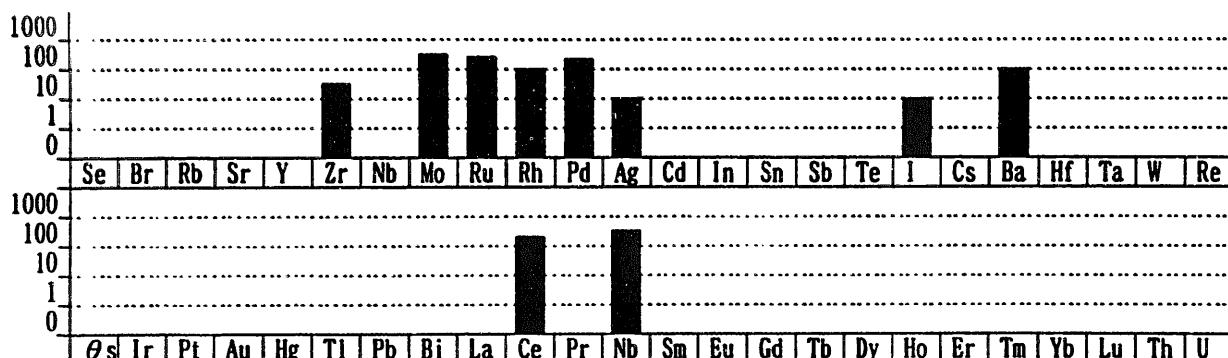


図-6 ICP-AES法によるろ液の定量分析結果

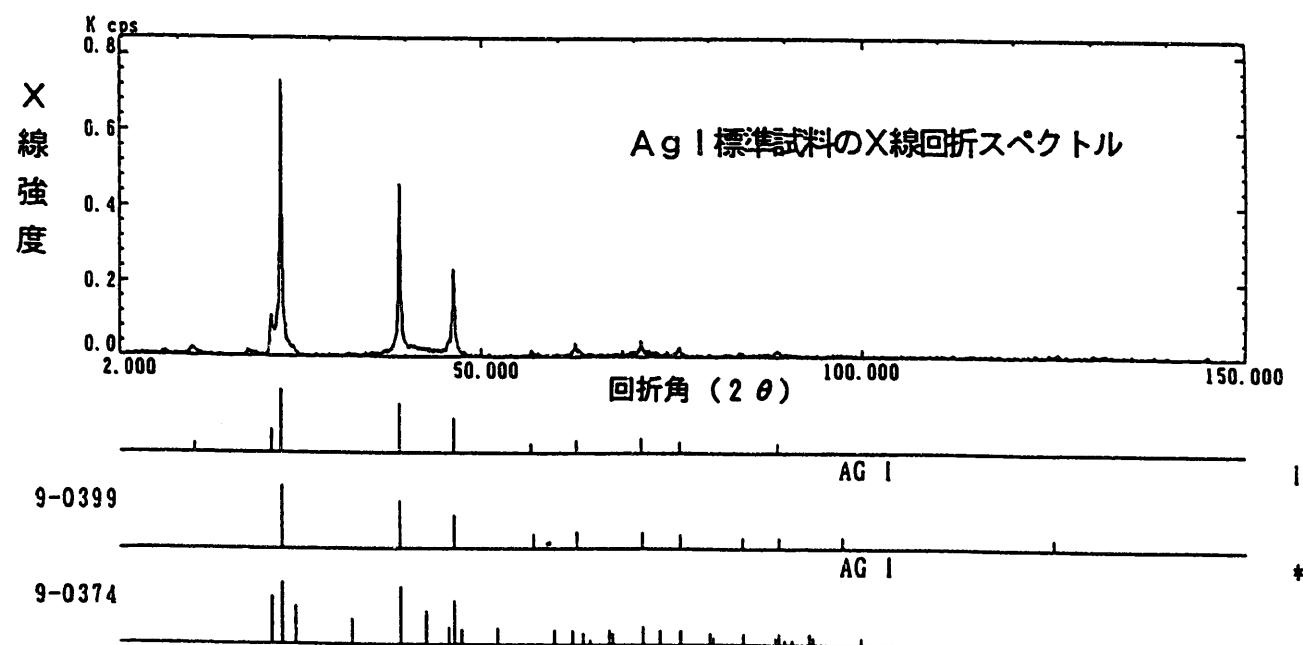
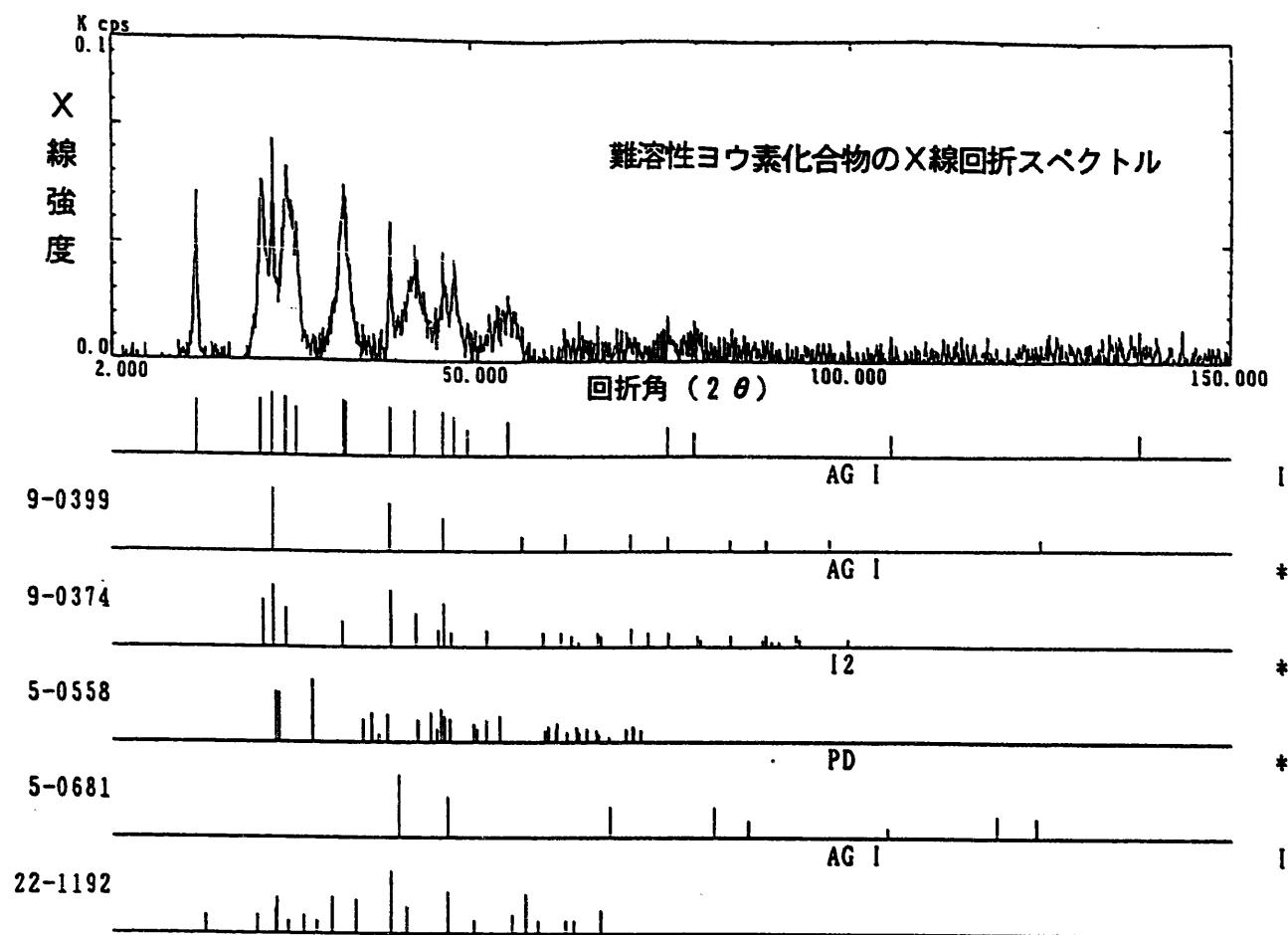
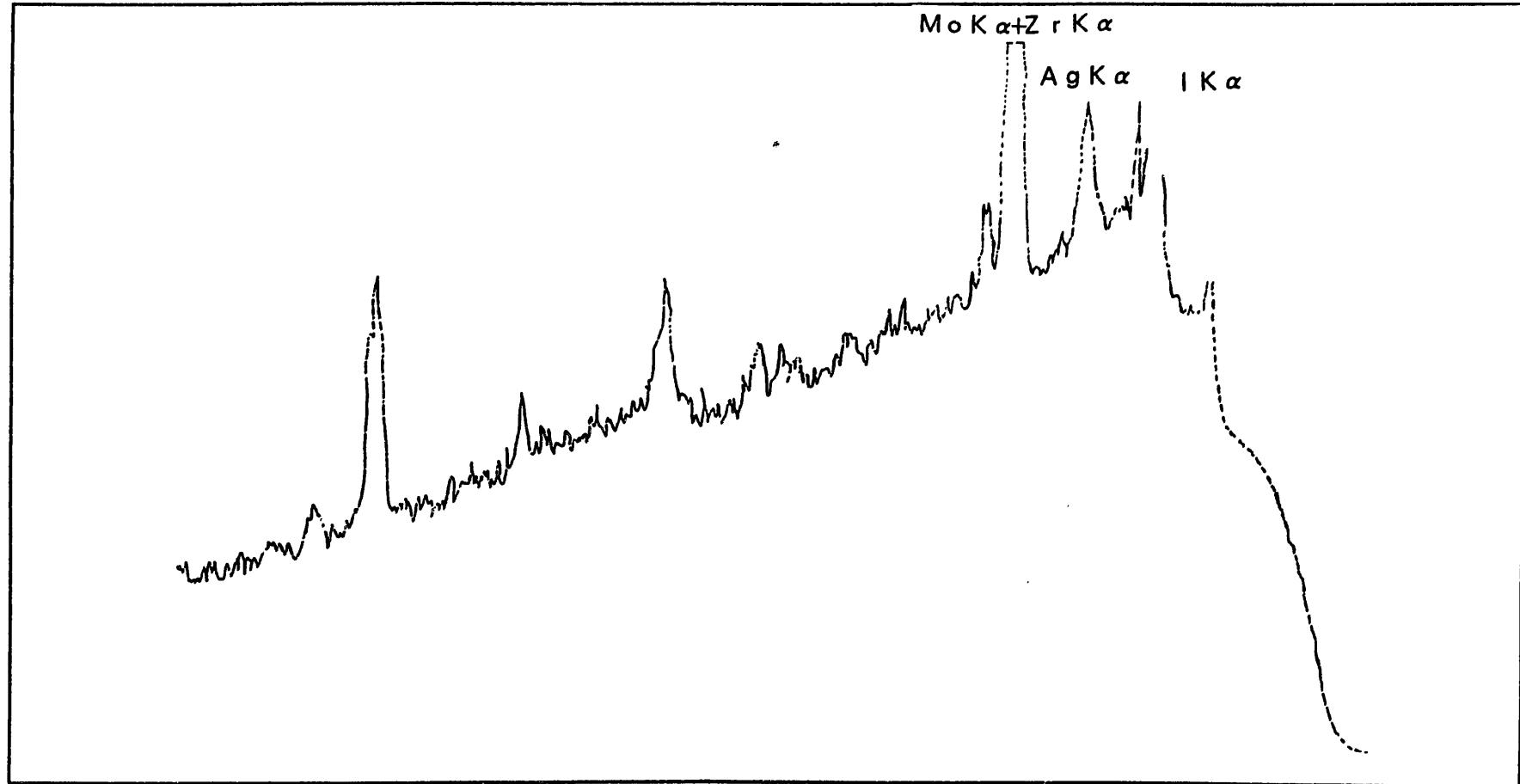


図-7 X線回折装置による難溶性ヨウ素化合物の同定試験結果

X 線 強 度 (C O U N T )



散 亂 角 (2θ)

図-8 追い出し槽内温度50°Cにおける追い出し槽内残渣の蛍光X線分析結果

X線強度(COUNT)

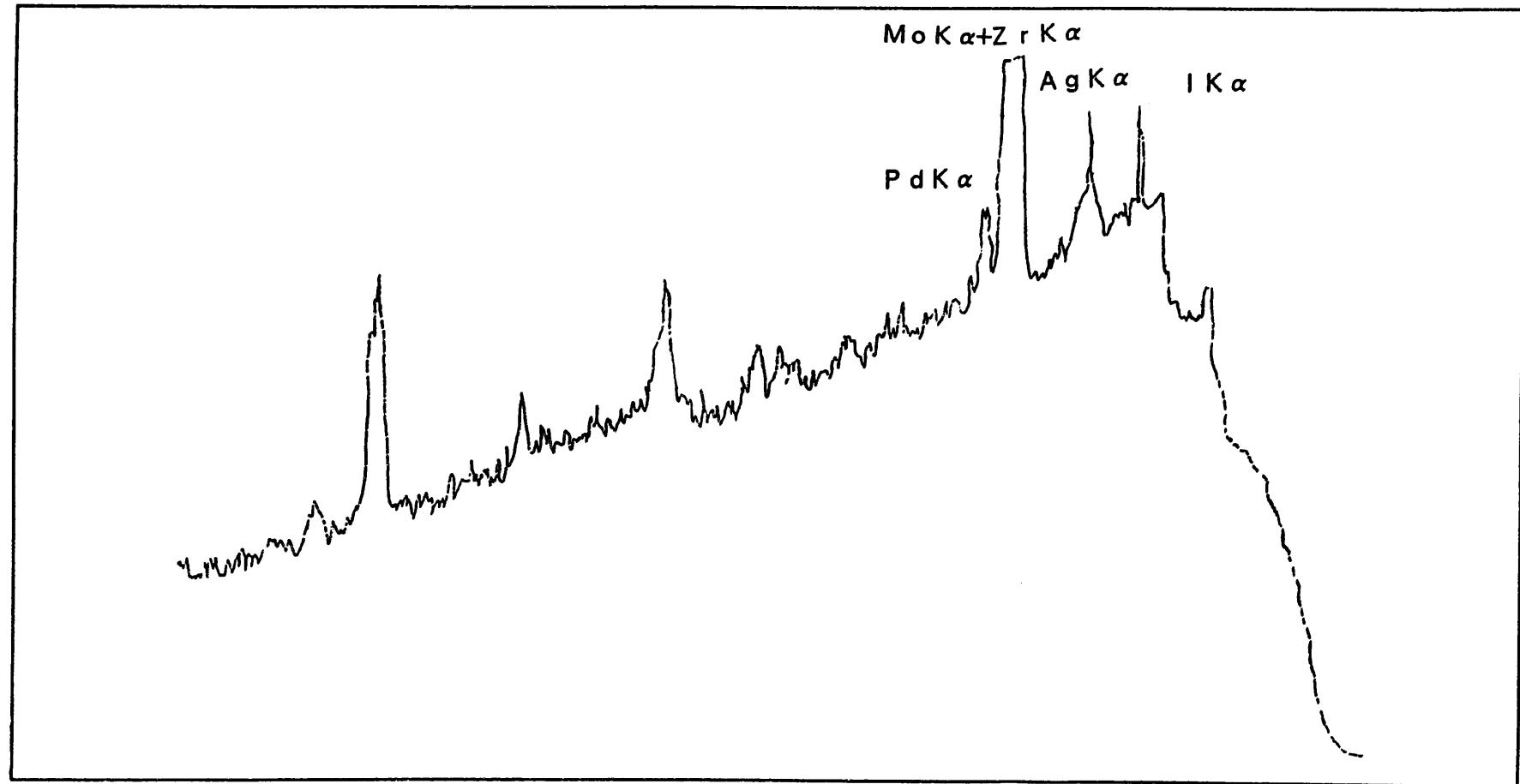


図-9 追い出し槽内温度70℃における追い出し槽内残渣の蛍光X線分析結果

X 線 強 度 (C O U N T)

- 20 -

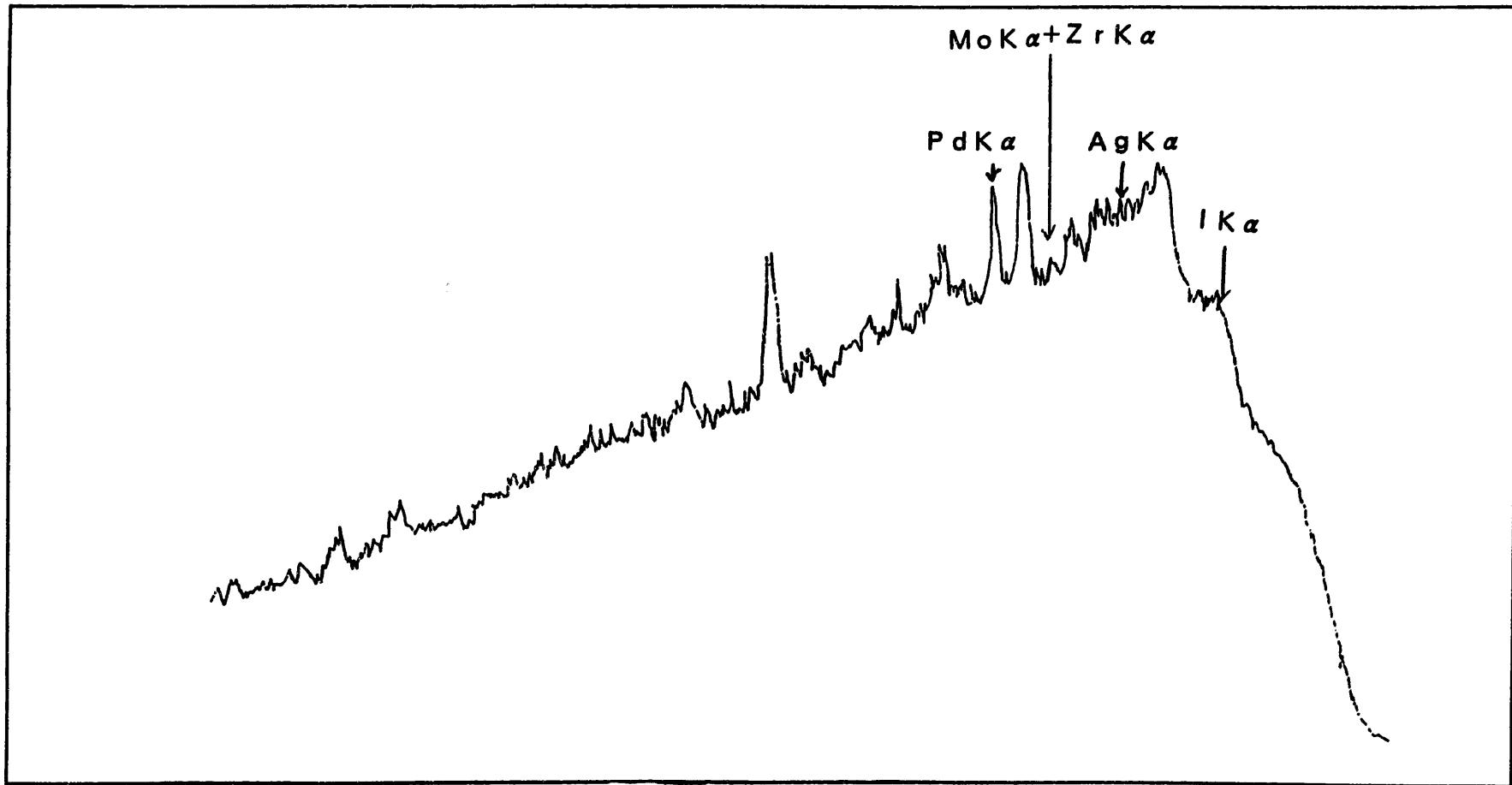
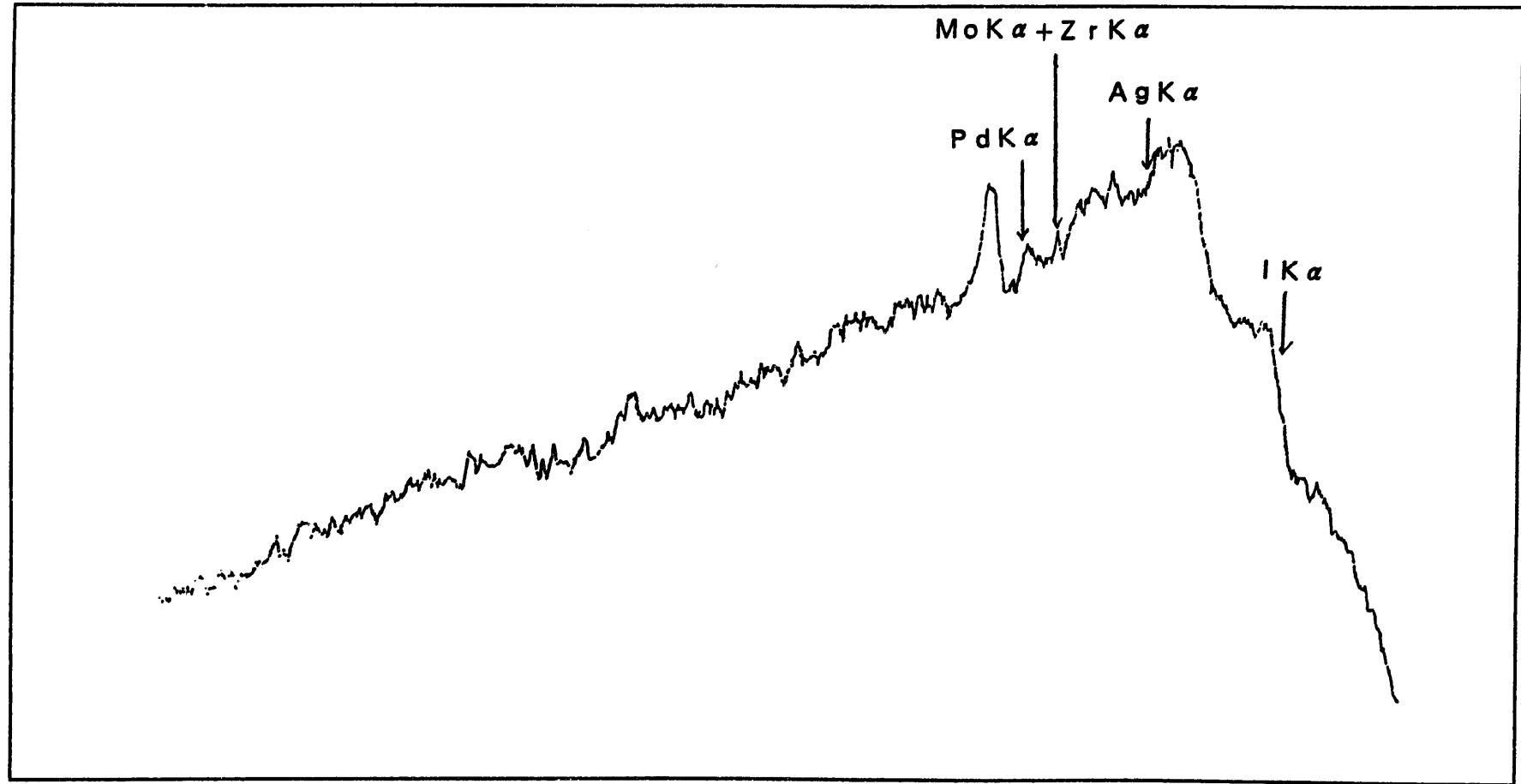


図-10 追い出し槽内温度90°Cにおける追い出し槽内残渣の蛍光X線分析結果

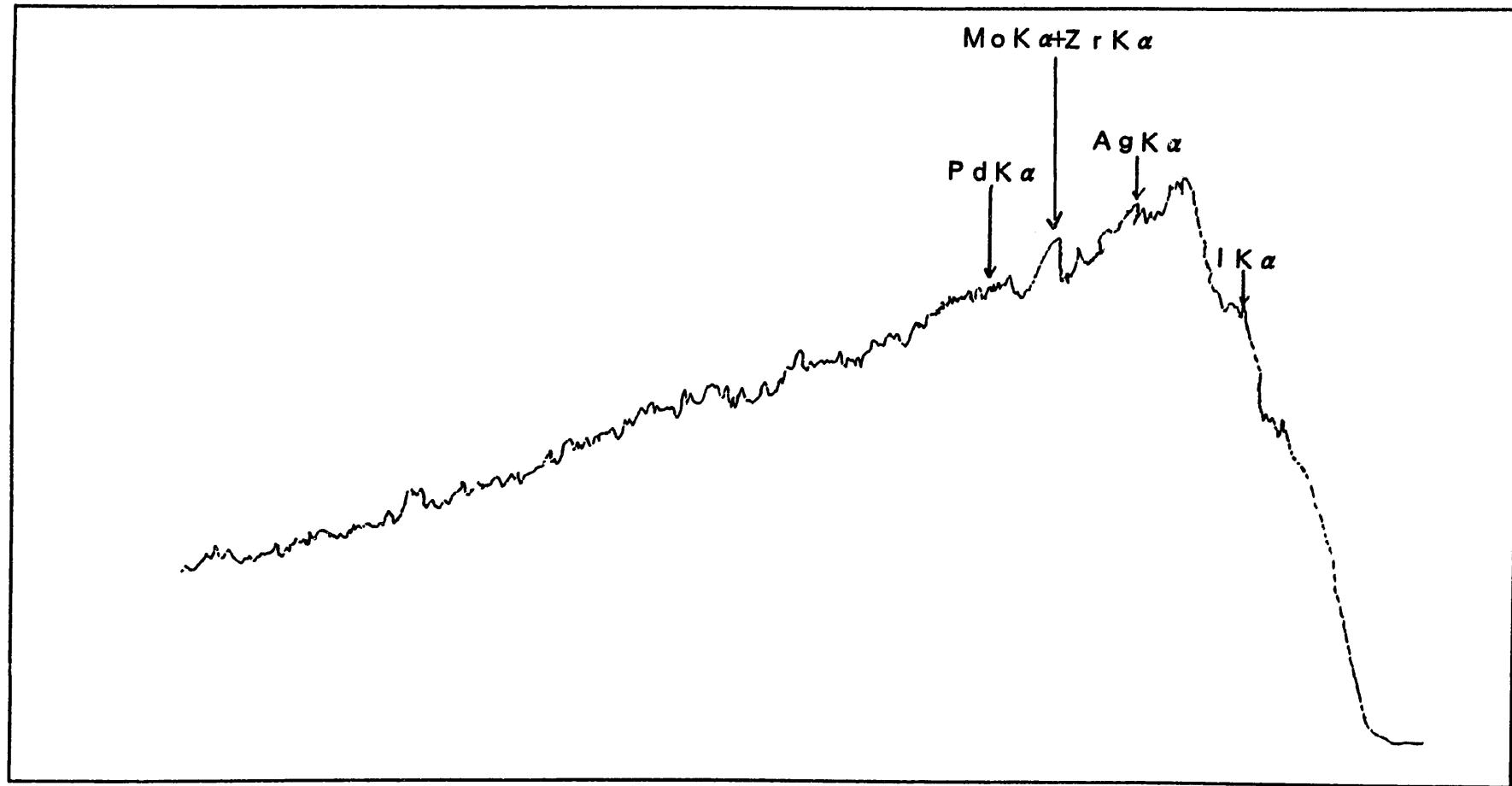
X線強度(COUNTS)



散 亂 角 (2θ)

図-11 追い出し槽内温度100°Cにおける追い出し槽内残渣の蛍光X線分析結果

X線強度(COUNT)



散 亂 角 ( $2\theta$ )

図-12 追い出し槽内温度104℃における追い出し槽内残渣の蛍光X線分析結果

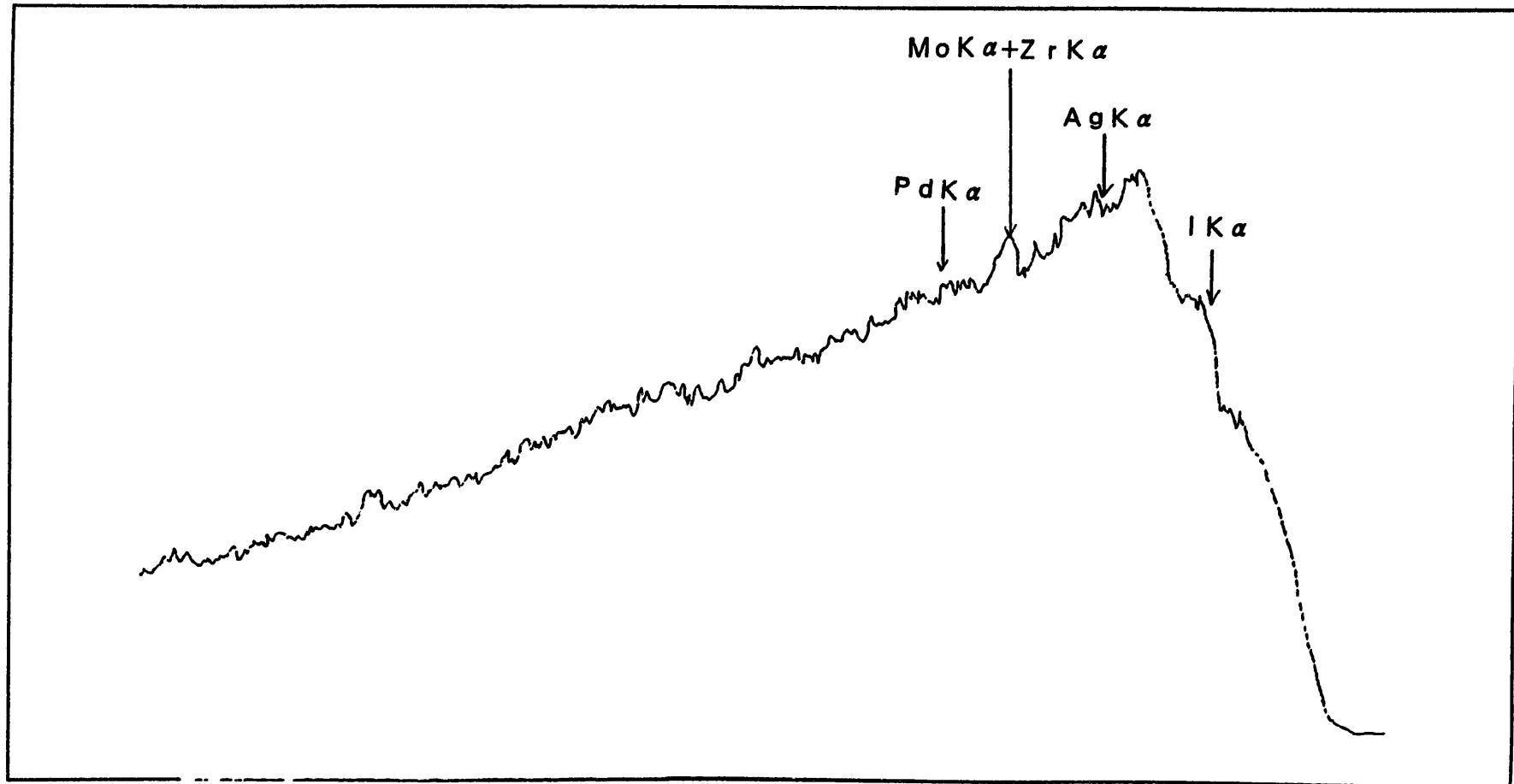


図-13 追い出し槽内温度107°Cにおける追い出し槽内残渣の蛍光X線分析結果

表-1 模擬溶解液の組成

元 素	濃 度
Zr	0.22 (g/l)
Mo	2.73 (g/l)
Ru	1.89 (g/l)
Rh	0.55 (g/l)
Pd	1.52 (g/l)
Ag	0.17 (g/l)
Nd	2.17 (g/l)
Cs	2.39 (g/l)
Ce	1.33 (g/l)
Ba	0.90 (g/l)
HNO <sub>3</sub>	3.5 (M)

※ CPFでの小規模のFBR再処理における常陽  
 MK-II燃焼度 95000 MWD/T 使用済燃料  
 3ピンを溶解した時の溶解液中のFP濃度

表-2 難溶性ヨウ素化合物の性状一覧表

化合物名	化学式	分子量	色 結晶系	比 重	融点 〔〕, 沸点 〔〕	溶解度
ヨウ化銀	Ag I	234.8	黄, 等軸	5.67	[552] (1506)	不溶 溶(KCN, Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> , 熱湯(I) 微(NH <sub>3</sub> )
ヨウ化ジルコニウム	ZrI <sub>4</sub>	598.8	黄, 晶	-	[499] 界>: 431	溶(酸, エーテル) 微(ベンゼン, Cs <sub>2</sub> ) 分(エタノール)
ヨウ化セシウム	CsI	259.8	無, 等軸	4.51 <sup>25</sup>	[621] (1280)	溶(エタノール)
ヨウ化パラジウム	PdI <sub>2</sub>	360.2	黑, 粉	6.003 <sup>10</sup>	分: 105	不溶 溶(KI, HCN, シアン化物水, 酢酸メチル) 不(HNO <sub>3</sub> , 希塩酸, エタノール, エーテル)
ヨウ化バリウム (二水和物)	BaI <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	427.2	無, 単斜	5.15	-H <sub>2</sub> O: 58.9 -2H <sub>2</sub> O: 53.9 無水: 74.0	易可(エタノール) 溶(アセトン)
ヨウ化バリウム (六水和物)	BaI <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	499.2	無, 六方	-	25.7	易(エタノール)
ヨウ化ヒルテニウム	RuI <sub>2</sub> RuI <sub>3</sub> RuI <sub>5</sub>	228.0 354.9 481.8	黑, 粉	-	分: 真空気流中130 °Cで Iを析出	溶 溶(HNO <sub>3</sub> ) 常温で容易に酸化されIを析出
ヨウ化ロジウム	RhI <sub>3</sub>	483.64	黑, 小板状晶	-	-	不溶 不(HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 溶(王水)
ヨウ化モリブデン (ニヨウ化モリブデン)	MoI <sub>2</sub>	349.77	-	-	-	-
ヨウ化モリブデン (四ヨウ化モリブデン)	MoI <sub>4</sub>	603.59	黑, 粉	-	分: 100	-
ヨウ化セリウム	CeI <sub>3</sub>	520.86	無, 針状晶	-	-	潮解性

化 合 物 名	化 学 式	分 子 量	色 結 晶 系	比 重	融点 [ ] , 沸点 ( )	溶 解 度
ヨウ化ネオジウム	$\text{NdI}_3$	525.0	高温で透明	-	-	-
ヨウ素酸	$\text{HIO}_3$	175.9	無, 斜方	4.629 <sup>25</sup>	分: 110	易 微 不 (エタノール, $\text{HNO}_3$ ) (無水エタノール, エーテル, $\text{CHCl}_3$ )
ヨウ素酸銀	$\text{AgIO}_3$	282.2	無, 斜方	5.525 <sup>16.5</sup>	[> 200] 分: 410	不溶 溶 ( $\text{HNO}_3$ , $\text{NH}_3$ , 水, $\text{KI}$ ) 不 ( $\text{NH}_3$ 溶液)
ヨウ素酸バリウム (一水和物)	$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	505.2	無, 単斜	5.5 <sup>15</sup>	- $\text{H}_2\text{O}: 130$	不: 微 溶 ( $\text{HCl}$ , $\text{HNO}_3$ ) 不 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{Et}_2\text{O}$ , 76トン)
ヨウ素酸セシウム	$\text{CsIO}_3$	307.82	ペロブスキー石型	4.85	-	溶 不 (エタノール)
ヨウ素酸ネオジウム	$\text{Nd}(\text{IO}_3)_3$	669.0	-	-	-	不溶 溶 ( $\text{HNO}_3$ )
ヨウ素酸セリウム	$\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$	664.86	白色, 無定形(粉)	-	-	溶 溶 (熱水, 酸) 難 (冷水)
ヨウ素酸セリウム	$\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$	839.77	明黄色, 小結晶	-	-	不溶 不 (水, ヨウ素酸, アルカリ) 可 ( $\text{HNO}_3$ ) 溶 (ショウ酸熱溶液に溶けるが還元される)
メタ過ヨウ素酸	$\text{HIO}_4$	191.9	無, 晶	-	界: 110 分: 138	易
ヨウ化アメリシウム	$\text{AmI}_3$	(622)	黄, 六方	-	-	Am-241 $\alpha$ 放射性
ヨウ化ウラニル (+2)	$\text{UO}_2\text{I}_2$	523.8	赤, 晶	-	分	易 (エタノール, エーテル, ベンゼン) 溶 (ピリジン, ピリジン) 潮解性

化 合 物 名	化 学 式	分 子 量	色 結 晶 系	比 重	融 点 [ ] , 沸 点 ( )	溶 解 度
ヨウ化ウラン	U I <sub>4</sub>	745.6	黒, 針	5.6 <sup>15</sup>	[506] (762)	溶:溶, 分 潮解性
ヨウ化コバルト(II) (二水和物)	Co I <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	348.8	緑	-	-	易:溶
ヨウ化コバルト(II) (六水和物)	Co I <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	420.8	暗赤, 六方	2.90	-6H <sub>2</sub> O: 130	溶 易 (エタノール, イソノール, CHCl <sub>3</sub> )
ヨウ化ネプツニウム(III)	Np I <sub>3</sub>	(617.8)	紫, 斜方	6.8	[760~772]	Np-237 α放射性
ヨウ化ブルトニウム	Pu I <sub>3</sub>	(620)	緑, 斜方	6.9	-	Pu-239 α放射性
ヨウ化アンチモン(III)	Sb I <sub>3</sub>	502.5	赤; 三方 緑黄; 斜方	4.85 4.77	[170] (401) 斜方 → 六方, 114	分:- 溶 (HCl, HI, KI, エタノール, アセトン, CS <sub>2</sub> )
ヨウ化アンチモン(V) (五ヨウ化アンチモン)	Sb I <sub>5</sub>	756.3	暗褐	-	[78~79] (400.6)	分:-
ヨウ化ストロンチウム	Sr I <sub>2</sub>	341.4	無; 等軸	4.549 <sup>25</sup>	[402] 分	易 可 (エタノール)
ヨウ化ストロンチウム (六水和物)	Sr I <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	449.5	無, 六方	4.42	-4H <sub>2</sub> O: 84~90	溶 溶 (エタノール) 不 (エーテル)
ヨウ化ナトリウム	Na I	149.9	無, 等軸	3.667 <sup>0</sup>	[651] (1300)	易 溶 (エタノール, メタノール) 易 (アセトン)
ヨウ化ナトリウム (二水和物)	Na I · 2H <sub>2</sub> O	185.9	無, 单斜	2.45	[752]	易 溶 (NH <sub>3</sub> )

表-3 難溶性ヨウ素化合物の同定試験結果

各種ヨウ素形態	沈殿物		溶液
	XRF	XRD	
I <sup>-</sup>	Pd, Ag I, Mo	AgI, (PdI <sub>2</sub> )	Pd, Ag
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	未検出	未検出	I, Pd, Ag
IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	未検出	未検出	I, Pd, Ag

XRF : 荧光X線分析装置による定性分析結果

XRD : X線回折分析装置による難溶性ヨウ素化合物の同定結果

ICP-AES : 高周波プラズマ発光分光分析装置による分析結果

表-4 難溶性ヨウ素化合物の分離回収試験

添加ヨウ素形態	追い出し槽加熱温度	分離回収率(%)	備考
I- (PdI <sub>2</sub> , AgIの沈殿 生成)	50°C	—	残渣有り
	70°C	—	残渣有り
	90°C	92	少量残渣有り
	100°C	95	—
	104°C	95	—
	107°C	95	回収槽の希釀

## ※ 分離回収条件

- 追い出し液組成 : 模擬溶解液 + (I量として100μg/ml)
- 回収液組成 : 3M NaOH
- 追い出しガス : 5%NO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>ガス - 20ml/分
- 追い出し槽内温度 : 50~107°C
- 回収槽加熱温度 : 90°C
- 追い出し時間 : 90分間

表-5 分離回収時間の選定試験

添加ヨウ素 形態	添加量 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	分離回収時間 ( $\text{NO}_2$ 吹き込み量)	分離回収 率 (%)	備 考
I-	100	30分間 (30 mL)	62	残渣有り
		60分間 (60 mL)	95	—
		90分間 (90 mL)	95	—
		120分間 (120 mL)	95	回収槽希釈有り

- 30 -

## ※ 分離回収条件

追い出し液組成

: 模擬溶解液 + I-  
(I-量として 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

回収液組成

: 3M NaOH

追い出しガス

: 5%  $\text{NO}_2$  +  $\text{N}_2$  - 20 mL/分

追い出し槽内温度

: 104 °C

回収槽加熱温度

: 90 °C

分離回収時間

: 30 ~ 120 分間

表-6  $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{IO}_4^-$ の分離回収試験

添加ヨウ素形態	添加量 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	分離回収率 (%)	備考
$\text{IO}_3^-$	100	65	
$\text{IO}_4^-$	100	78	

## ※ 分離回収条件

- 追い出し液組成 : 模擬溶解液 +  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$   
                           (1量として  $100 \mu\text{g}/\text{mL}$ )
- 回収液組成 : 3M NaOH
- 追い出しガス : 5%  $\text{NO}_2$  +  $\text{N}_2$  ガス -  $20 \text{ mL}/\text{分}$
- 追い出し槽加熱温度 :  $104^\circ\text{C}$
- 回収槽加熱温度 :  $90^\circ\text{C}$
- 追い出し時間 : 90 分間

表-7 5%NO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>ガス增量でのIO<sub>3</sub><sup>-</sup>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup>の分離回収試験

添加ヨウ素形態	添加量 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	ガス流量	分離回収率 (%)
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100	20 mL/分	65
	100	30 mL/分	69
	100	40 mL/分	—
IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	100	20 mL/分	78
	100	30 mL/分	84
	100	40 mL/分	—

- 32 -

## ※ 分離回収条件

- 追い出し液組成 : 模擬溶解液 + IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup>  
                           (1量として100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )
- 回収液組成 : 3M NaOH
- 追い出しガス : 5%NO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>ガス - 20 mL/分  
                           30 mL/分  
                           40 mL/分
- 追い出し槽内温度 : 104 °C
- 回収槽加熱温度 : 90 °C
- 追い出し時間 : 90 分間

表-8 亜硝酸ナトリウム濃度の選定試験

添加ヨウ素形態	亜硝酸ナトリウム濃度	分離回収率(%)	備考
$\text{IO}_3^-$	1.0 M	86	—
	2.0 M	87	—
	3.0 M	90	著しい反応
	5.0 M	90	著しい反応

## ※ 分離回収条件

追い出し液組成

: 模擬溶解液 +  $\text{IO}_3^-$ (1量として 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

回収液組成

: 3 M NaOH

追い出しガス

: 5%  $\text{NO}_2$  +  $\text{N}_2$  ガス - 20 mL/分

酸化還元剤

:  $\text{NaNO}_2$  (1.0 ~ 5.0 M) - 3.0 mL

追い出し槽内温度

: 104 °C

回収槽加熱温度

: 90 °C

追い出し時間

: 90 分間

表-9 亜硝酸ナトリウム分割添加方法の選定試験

添加ヨウ素形態	亜硝酸ナトリウム添加方法	分離回収率(%)	備考
$\text{IO}_3^-$	3.0 mL × 1回	87	反応有
	0.5 mL × 6回	88	反応有
	0.3 mL × 10回	90	反応無

## ※ 分離回収条件

-34-

追い出し液組成

: 模擬溶解液 +  $\text{IO}_3^-$   
(1量として 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

回収液組成

: 3M NaOH

追い出しガス

: 5%  $\text{NO}_2$  +  $\text{N}_2$  ガス - 20 mL/分

酸化還元剤

: 3M  $\text{NaNO}_2$     3.0 mL × 1回  
                      0.5 mL × 6回  
                      0.3 mL × 10回

追い出し槽内温度

: 104 °C

回収槽加熱温度

: 90 °C

追い出し時間

: 90 分間

表-10  $\text{IO}_3^-$ の分離回収条件による $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ の分離回収試験

添加ヨウ素形態	添加量 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	分離回収率 (%)	備考
$\text{I}^-$	100	94	
$\text{IO}_3^-$	100	90	
$\text{IO}_4^-$	100	99	

-35-

## ※ 分離回収条件

- 追い出し液組成 : 模擬溶解液 +  $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$   
                   (1量として  $100 \mu\text{g}/\text{mL}$ )
- 回収液組成 : 3M NaOH
- 追い出しガス : 5%  $\text{NO}_2$  +  $\text{N}_2$  ガス -  $20 \text{ mL}/\text{分}$
- 酸化還元剤 : 3M  $\text{NaNO}_2$   $0.3 \text{ mL} \times 10$  回
- 追い出し槽内温度 :  $104^\circ\text{C}$
- 回収槽加熱温度 :  $90^\circ\text{C}$
- 追い出し時間 : 90 分間

表-11  $\text{IO}_3^-$ による分離回収精度の確認試験

添加ヨウ素 形態	試料番号	添加量 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	分析値 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	分析値收率 (%)
$\text{IO}_3^-$	n-1	100	91.1	91
	n-2	100	89.0	89
	n-3	100	91.1	91
	n-4	100	91.3	91
	n-5	100	89.1	89
平均 値				<u>90.3</u>
相対標準偏差 (CV)				<u>1.28</u>

## ※ 分離回収条件

- 追い出し液組成 : 模擬溶解液 +  $\text{IO}_3^-$   
                           (1量として 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )
- 回収液組成 : 3M NaOH
- 追い出しガス : 5%  $\text{NO}_2$  +  $\text{N}_2$  ガス - 20  $\text{mL}/\text{分}$
- 酸化還元剤 : 3M  $\text{NaNO}_2$  0.3  $\text{mL} \times 10$  回
- 追い出し槽内温度 : 104 °C
- 回収槽加熱温度 : 90 °C
- 追い出し時間 : 90 分間

表-12 FBR使用済燃料溶解液中ヨウ素の分離回収条件

回収液	3M NaOH
追い出し槽内温度	104°C
回収槽加熱温度	90°C
追い出しガス	5% NO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> ガス
追い出しガス流量	20 mL/分
分離回収時間	90 分間
酸化還元剤	3M NaNO <sub>2</sub> 加熱 60 分後 3 分間毎に 0.3 mL を 10 回添加 (0.3 mL × 10 回)

## 5. $^{129}\text{I}$ を使用した分離回収試験

4 項までに示した安定ヨウ素を用いた分離回収試験において使用したヨウ素濃度は、ヨウ素の定量に使用した ICP 発光分析装置の感度の制約上、 $100 \mu\text{g}/\text{ml}$  程度の高濃度とした。しかし、実際の FBR 燃料溶解液中に存在するヨウ素は、使用済燃料中のヨウ素インベントリーの約 1 % 程度の微量とされ、高レベル放射性物質研究施設 (CPF) の小規模な FBR 燃料再処理試験における溶解液中の  $^{129}\text{I}$  量としては、約  $1 \mu\text{g}/\text{ml}$  の極微量と推定される。そこで、微量濃度領域における分離回収率の評価試験を  $^{129}\text{I}$  の RI 標準試料を用いて実施した。 $^{129}\text{I}$  の定量は、 $\gamma$  波高分析法を採用し、低エネルギー  $\gamma$  線の検出には高効率のウェル型 Ge 半導体検出器を用い、検出される信号は波高分析器 (MCA) で処理した。また、図-14 に低エネルギー  $\gamma$  波高分析装置の概略図を示した。

### 5.1 $^{129}\text{I}$ による分離回収試験

安定ヨウ素によるコールド試験において選定したヨウ素の分離回収条件に従い、

$^{129}\text{I}$  標準試料を添加した模擬溶解液中からの  $^{129}\text{I}$  の分離回収試験を行った。

$^{129}\text{I}$  濃度は、コールド試験におけるヨウ素濃度の  $100 \mu\text{g}/\text{ml}$  に相当する放射能量 ( $37.0 \text{Bq}/\text{ml}$ ) となるように模擬溶解液を調整した。

試験結果は、表-13 に示すように、 $37.0 \text{Bq}/\text{ml}$  の  $^{129}\text{I}$  濃度においてはコールド試験と同等の 95 % の分離回収率が得られ、コールド試験において選定した分離回収条件の妥当性が確認できた。

### 5.2 微量ヨウ素の分離回収における濃度依存性

微量ヨウ素の分離回収におけるヨウ素濃度の依存性を評価し、本分離手法の適用範囲を確認した。

模擬溶解液に添加する  $^{129}\text{I}$  濃度は、コールド試験での濃度レベルの  $37.0 \text{Bq}/\text{ml}$  と CPF の FBR 燃料再処理試験における燃料溶解液を想定して、常陽 MK-II 使用済燃料ビン（燃焼度： 95, 000 MWD/T）を 3 ピン溶解した溶解液中に残留するヨウ素濃度として試算した  $0.37 \text{Bq}/\text{ml}$  の 2 パラメータとした。また、並行分析により、

全分析操作のバラツキを測定し、相対標準偏差を算出するとともに、J I Sに基づく「2つの平均値の差の検定、J I S, Z 9 0 4 7 - 1 9 7 9」により、データを検定し、ヨウ素濃度依存性の評価をおこなった。

試験の結果、表-14示すように、添加<sup>131</sup>I濃度が37.0 Bq/mlでは、分離回収率が95%と良好な結果が得られたのに対して、0.37 Bq/mlにおいては89%と低値を得た。この両者の6%の差については、並行分析における相対標準偏差の1.3%及び下記に示す、「J I S, Z 9 0 4 7 - 1 9 7 9」に基づく検定結果からも有意な差と判断できる。

「二つの平均値の差の検定結果、J I S, Z 9 0 4 7 - 1 9 7 9」

#### ・検定方法

測定順	測定値X <sub>1</sub>	測定値X <sub>2</sub>
1	X <sub>11</sub>	X <sub>21</sub>
2	X <sub>12</sub>	X <sub>22</sub>
n	X <sub>1n</sub>	X <sub>2n</sub>
合計	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>
平均値	— X <sub>1</sub>	— X <sub>2</sub>

(1) Tを求める。

$$T_1 = X_{11} + X_{12} + \dots + X_{1n}$$

$$T_2 = X_{21} + X_{22} + \dots + X_{2n}$$

—

(2) Xを求める。

$$X_1 = \frac{T_1}{n} \quad X_2 = \frac{T_2}{n}$$

(3) X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>の差の絶対値dを求める。

$$d = \left| \frac{—}{X_1} - \frac{—}{X_2} \right|$$

(4)  $(X_1 - X_2)$  の標準偏差  $\sigma_e$  を求める。

$$\sigma_e = \sqrt{\frac{1}{n} (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}$$

(5)  $\mu_0$  を求める。

$$\mu_0 = \frac{d}{\sigma_e}$$

(6) 危険率  $\alpha$  を求める。(通常は 0.05 とする。)(7) 付表から  $K\alpha/2$  を求める。

危険率 $\alpha$	$K\alpha/2$
0.0200	2.326
0.0456	2.000
<u>0.0500</u>	<u>1.960</u>
0.1000	1.645

(8)  $\mu_0$  と  $K\alpha/2$  を比較し、二つの平均値に差があるかを判定する。 $\mu_0 \geq K\alpha/2$  であれば、この母平均に差があるといえる。 $\mu_0 \leq K\alpha/2$  であれば、この母平均に差があるといえない。

— —

(9) 以上の算出式により、表-14に示す値を用いて、各項目  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $d$ ,  $\sigma_d$ ,  $\mu_0$  を算出し、検定した結果、この二つの平均値に差があることが分かった。また、各項目の算出結果を以下に示す。

・検定結果 = 5.1 ≥ 1.960

$$T_1 = 190, \quad X_1 = 95, \quad d, = 6.1, \quad \mu_0 = 5.1$$

$$T_2 = 177.8, \quad X_2 = 88.9, \quad \sigma_d = 1.2, \quad \text{危険率 } \alpha = 0.05$$

$$K\alpha/2 = 1.960$$

### 5.3 担体添加による微量ヨウ素の分離回収試験

5.2項の試験結果に基づき、微量ヨウ素濃度領域における分離回収率の向上を図ることを目的として、担体物質の添加による微量ヨウ素の追い出し効果を確認した。

模擬溶解液中の $^{129}\text{I}$ 濃度を37.0Bq/ $\text{mL}$ 及び0.37Bq/ $\text{mL}$ となるように調整し、担体物質は、ヨウ素酸カリウム溶液及び過ヨウ素酸カリウムの1.0g/ $\text{mL}$ (I量として)溶液を調製し、それぞれ1 $\text{mL}$ 添加した。

試験結果は、表-15に示すように、添加 $^{129}\text{I}$ 濃度が37.0Bq/ $\text{mL}$ については、担体の添加においても分離回収率の向上は認められなかったが、0.37Bq/ $\text{mL}$ については、ヨウ素酸カリウム溶液及び過ヨウ素酸カリウム溶液ともに約6%程度の分離回収率の向上が確認され、微量ヨウ素の分離回収率向上に担体物質添加の効果があることが分かった。

なお、今回使用したヨウ素酸カリウムと過ヨウ素酸カリウム担体の種類による分離回収率の差は認められなかった。

### 5.4 分離回収法の再現性確認

コールド試験及び $^{129}\text{I}$ を用いたR I試験において選定した各化学形態ヨウ素の分離

回収条件に基づき模擬溶解液中の<sup>129</sup>I 分析全操作における再現精度の評価試験を行った。

試験方法は、添加<sup>129</sup>I 濃度 0.37 Bq/ml の模擬溶解液を用い、担体物質の添加操作を付加した操作条件に基づいて分析操作を行い、4 回の並行分析における分析値から再現性を評価した。

その結果、表-16 に示すように 4 回の並行分析による分析値の相対標準偏差 (C V) は約 2 % であり、セル内の分析操作として十分適用できることを確かめた。

なお、本試験において測定したバックグラウンドの計数値を基に下式により算出したウエル型検出器を用いた  $\gamma$  波高分析装置の定量下限値は 0.037 Bq/ml であり、CPF の FBR 燃料溶解液中の微量ヨウ素分析法として実用できる見通しが得られた。

図-15 に今回の試験により組み立てた FBR 使用済燃料溶解液中の<sup>129</sup>I 分析フローシートを示した。

#### [定量下限値の算出式]

$$C\sigma = \frac{1}{E} \times \frac{K}{2} \left\{ \frac{K}{t_s} + \sqrt{\left( \frac{K}{t_s} \right)^2 + 4n_b \left( \frac{1}{t_s} + \frac{1}{t_n} \right)} \right\}$$

$C\sigma$  : 検出下限値 (Bq)       $t_s$  : 試料計数時間 (sec)

$E$  : 試料計数効率       $t_n$  : 自然計数時間 (sec)

$K$  : 標準偏差       $n_b$  : 自然計数率 (cps)

※出典：科学技術庁放射能分析指針

表-13  $^{129}\text{I}$  を使用した分離回収試験

添加ヨウ素形態	添加 $^{129}\text{I}$ 濃度 (Bq/ $\text{mL}$ )	分離回収率 (%)
I <sup>-</sup>	37.0	95

## ※ 分離回収条件

- 追い出し液組成 : 模擬溶解液 + I<sup>-</sup>  
                           (  $^{129}\text{I}$  として 37.0 Bq/ $\text{mL}$  )
- 回収液組成 : 3 M NaOH
- 追い出しガス : 5% NO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> - 20 mL/分
- 追い出し槽内温度 : 104 °C
- 回収槽加熱温度 : 90 °C
- 分離回収時間 : 90 分間

表-14 分離回収率のヨウ素濃度依存性の確認

添加ヨウ素形態	添加 <sup>129</sup> I 濃度 (Bq/mℓ)	分離回収率 (%)
I-	37.0	95
	0.37	89

## ※ 分離回収条件

追い出し液組成

: 模擬溶解液 + I-  
 (<sup>129</sup>I 濃度として 37.0 Bq/mℓ)  
 (<sup>129</sup>I 濃度として 0.37 Bq/mℓ)

回収液組成

: 3M NaOH

追い出しガス

: 5% NO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> - 20 mℓ/分

追い出し槽内温度

: 104 °C

回収槽加熱温度

: 90 °C

分離回収時間

: 90 分間

表-15 担体添加によるヨウ素の分離回収試験

担体物質	添加 $^{129}\text{I}$ 濃度 (Bq/ $\text{mL}$ )	分析値 (Bq/ $\text{mL}$ )	分離回収率 (%)
$\text{KIO}_3$	37.0	35.2	95
	0.37	0.36	96
$\text{KIO}_4$	37.0	34.8	94
	0.37	0.35	94

## ※ 分離回収条件

- 追い出し液組成 : 模擬溶解液 +  $\text{I}^-$   
                           (  $^{129}\text{I}$  濃度として 37.0 Bq/ $\text{mL}$  )  
                           (  $^{129}\text{I}$  濃度として 0.37 Bq/ $\text{mL}$  )
- 回収液組成 : 3M NaOH
- 担体物質 :  $\text{KIO}_3$  ( I 量として 1.0 g/ $\text{mL}$  ), 1.0 mL  
                            $\text{KIO}_4$  ( I 量として 1.0 g/ $\text{mL}$  ), 1.0 mL
- 追い出しガス : 5%  $\text{NO}_2$  +  $\text{N}_2$  - 20 mL/分
- 追い出し槽内温度 : 104 °C
- 回収槽加熱温度 : 90 °C
- 分離回収時間 : 90 分間

表-16 亜硝酸ナトリウム添加- $\text{NO}_2$ ガス担体添加による分離回収率の再現精度の確認試験

添加 $^{129}\text{I}$ 濃度 ( $\text{Bq}/\text{mL}$ )		0.37 ( $\text{Bq}/\text{mL}$ )
分析 値	n - 1	0.34
	n - 2	0.35
	n - 3	0.36
	n - 4	0.34
平均 値		0.35
相対標準偏差 (c.v)		1.94 (%)

## ※ 分離回収条件

- 追い出し液組成 : 模擬溶解液 +  $^{129}\text{I}$  (0.37  $\text{Bq}/\text{mL}$ )  
 回収液組成 : 3M NaOH  
 担体物質 :  $\text{KIO}_3$  (I量として 1.0  $\text{g}/\text{mL}$ ) , 1.0  $\text{mL}$   
 追い出しガス : 5%  $\text{NO}_2$  +  $\text{N}_2$  - 20  $\text{mL}/\text{分}$   
 追い出し槽内温度 : 104 °C  
 回収槽加熱温度 : 90 °C  
 分離回収時間 : 90 分間

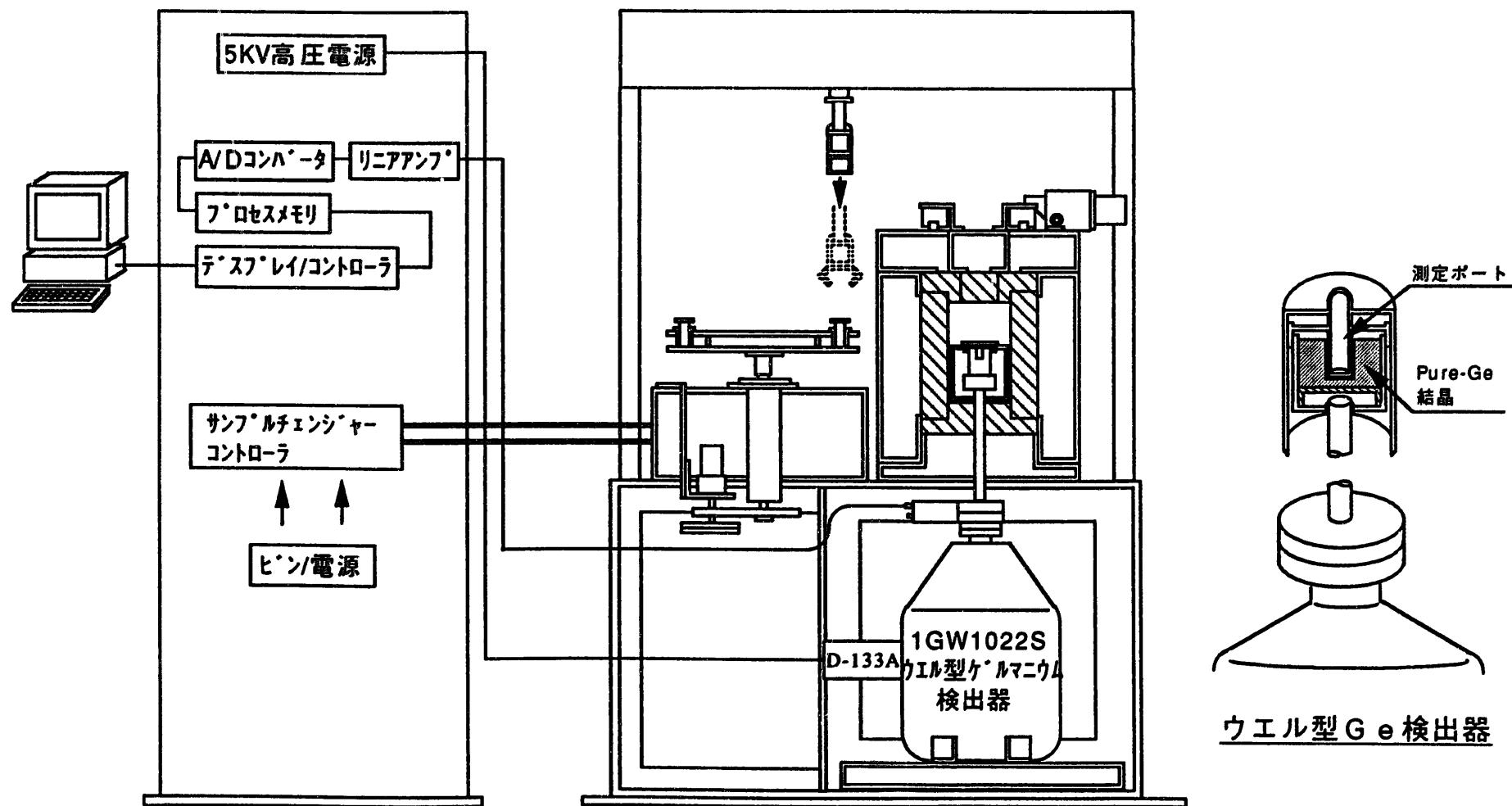


図-14 低エネルギー $\gamma$ 波高分析装置のシステム概要図

## F B R 使用済燃料溶解液



### 担体添加

安定KIO<sub>3</sub> : 1.0 g / ml



### 分離回収

#### 分離回収条件



追い出し槽内温度 : 104 °C  
回収槽温度 : 90 °C  
5% NO<sub>2</sub> - N<sub>2</sub> ガス : 20 ml / 分  
酸化還元剤 : 3M NaNO<sub>2</sub> 3 ml  
分離回収時間 : 90 分間

### 定容



### 分取



### γ線スペクトル測定 ウエル型ゲルマニウム検出器 <sup>129</sup>I (39.5 keV)

図-15 F B R 使用済燃料溶解液中の<sup>129</sup>I 分析フロー

## 6. ま　と　め

使用済燃料溶解液中の<sup>129</sup>I 分析法の確立を目的として、5%NO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガス追い出し-γ波高分析法による安定ヨウ素を用いた、ヨウ素の分離回収コールド試験及び<sup>129</sup>I を用いたR I 試験を行い、本法がセル内における<sup>129</sup>I 分析方法として適用できる見通しを得た。本試験において得られた知見は以下の通りである。

- (1) 模擬溶解液中に生成する難溶性のヨウ素化合物は、I<sup>-</sup>とPd、AgなどのFP金属イオンと選択的に反応して生成するAgI及びPdI<sub>2</sub>であることを明らかにした。また、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>、IO<sub>4</sub><sup>-</sup>については、模擬溶解液中では難溶性ヨウ素化合物を生成しないことが分かった。
- これらのことから、使用済燃料溶解液において、難溶性ヨウ素化合物の生成は、主にI<sup>-</sup>イオンとFP金属イオンとの反応が支配的となり、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>、IO<sub>4</sub><sup>-</sup>イオンは単体の状態で存在していることが推測される。
- (2) 難溶性ヨウ素化合物の分離回収においては、追い出し槽の加熱温度が影響し、槽内温度104°Cに加熱することにより難溶性ヨウ素化合物を分解でき、分離回収率は95%に達することを確認した。
- (3) 本検討において採用した5%NO<sub>2</sub>ガス-N<sub>2</sub>混合ガスによるヨウ素の追い出し法では、IO<sub>3</sub><sup>-</sup>、IO<sub>4</sub><sup>-</sup>の分離回収は不十分であった。しかし、亜硝酸ナトリウム溶液の添加によりNO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンを補充することにより分離回収率は90%以上にまで向上し、本法の適用性が確認できた。
- (4) 前記の5%NO<sub>2</sub>ガス-N<sub>2</sub>混合ガスによるヨウ素の追い出し法において、ヨウ素の分離回収率は、溶解液中の<sup>129</sup>I 濃度に依存し、0.37Bq/ml程度の微量領域での分離回収率は低値であった。しかし、ヨウ素酸カリウム溶液などの安定ヨウ素を担体として添加することにより分離回収率が向上し、微量ヨウ素の分離に担体添加の効果があることが分かった。
- (5) 亜硝酸ナトリウム添加-5%NO<sub>2</sub>ガス追い出し法による各形態ヨウ素の分離回収率は、90%以上と十分であった。また、トレーサ試験によって求めた本分析法の定量下限は、<sup>129</sup>I として0.037Bq/mlであり、<sup>129</sup>I 濃度0.37Bq/mlにおける相対標

準偏差（C V）は約 2 %であり、F B R 燃料溶解液中の<sup>129</sup>I 分析法として適用できる見通しを得た。

## 7. 今後の予定

今後は、これまでの試験を通じて選定した分析操作条件に基づき、CPFのFBR燃料再処理試験において得られる実溶解液を用いて、以下に示す分析方法の確証試験を実施するとともに、微量<sup>129</sup>Iの高感度測定法に関する検討を進める計画である。

### (1) ホット確証試験

- ① 選定した分析操作条件に基づき、実使用済燃料溶解液中の<sup>129</sup>Iを定量するとともに、<sup>129</sup>I標準試料をスパイクした溶解液の分析試験を行い、ホット試料分析への適用性を確認する。
- ② ヨウ素の分離回収時に同伴すると考えられる<sup>134</sup>Cs、<sup>137</sup>Cs及び<sup>106</sup>Ruなどの核種の同伴量及び<sup>129</sup>Iのγスペクトル測定に与える影響を評価する。

### (2) 高感度γ波高分析法の検討

本検討において採用したウエル型Ge半導体検出器は、微量<sup>129</sup>Iの測定においては6000秒余りの長時間を要する。また、前記の妨害核種が多量に同伴する場合においては微量<sup>129</sup>Iの定量は困難である。ことから、コンプトン散乱によるバックグラウンドを除去し、低エネルギーγ線の高感度測定が可能なホスウェルサンドウィッチ型検出器を用いた<sup>129</sup>I測定の高感度測定法を検討する。

なお、ホスウェルサンドウィッチ型検出器については、当室における委託研究「インラインオフガス成分中の<sup>129</sup>I分析手法の評価研究」の中で基礎的な情報収集を行っているで、参考資料として別添に概要を記載した。

## 8. 参考文献

- (1) 清瀬 量平 訳著, 日刊工業新聞社発行: 原子力化学工学, 燃料再処理と放射性廃棄物管理の化学工学
- (2) 和田 光二他: 溶解液中よう素分析法確立(I), PNC技術資料 ZN 8410  
89-028
- (3) 桜井 勉, 高橋 昭, 石川 二郎, 古牧 瞳英: 硝酸溶液からのヨウ素追い出し, 日本原子力学会「1987秋の年会」予稿集M25
- (4) 桜井 勉, 高橋 昭, 石川 二郎, 古牧 瞳英: 模擬燃料溶解液中のヨウ素の挙動, 日本原子力学会「1988秋の年会」予稿集H2
- (5) 松岡 敬一郎著, 霞ヶ関出版: ヨウ素綜説
- (6) 標準分析作業法(A棟・B棟編), PNC技術資料 N8520 90-001
- (7) Rockwell Hanford Operations Energy  
Systems Group Richland, WA 99352  
: A Hyperpure Germanium Well Detector  
for the Radiochemical Analysis of  
Iodine-129
- (8) J. C. MAILEN and D. E. HORNER Oak Ridge  
National Laboratory Chemical Technology  
Division. Oak Ridge, Tennessee 37830  
: REMOVAL OF IODINE FROM REACTOR FUEL  
SOLUTIONS AS INSOLUBLE PdI<sub>2</sub>
- (9) WENDELL M. LATIMER: Oxidation Potentials

## 参考資料

参考資料-1 ホスウェルサンドウィッチ型検出器による<sup>129</sup>I(39.5KeV)測定基礎試験

## 参考資料-1

ホスウェルサンドウィッチ型検出器による<sup>129</sup>I(39.5KeV)測定基礎試験

## 1. 目的

リサイクル機器試験施設(R E T F)の試験計画では、溶解液中の残留<sup>129</sup>Iをインベントリーの約1%を見込んでおり、これを放射能量に換算すると0.37Bqに相当する。

この<sup>129</sup>I濃度レベルをGe検出器で計測する場合は、測定に長時間を要する。

また、<sup>129</sup>Iのγ線は低エネルギーγ線領域にあり、同伴核種のコンプトン散乱等により、<sup>129</sup>Iのγ線(39.5KeV)測定に影響を受ける可能性がある。

そこで、ホスウェルサンドウィッチ型検出器(ホスウィッチ型検出器と言う。)による<sup>129</sup>I(39.5KeV)の高感度測定法を検討する。

## 2. 装置等

- |                               |   |                               |
|-------------------------------|---|-------------------------------|
| (1) ホスウィッチ型検出器                | : | HORIBA社製(特注品)                 |
| (2) プリアンプ                     | : | CANBERRA社製 2005               |
| (3) 波型弁別器                     | : | CANBERRA社製 2160A              |
| (4) コンスタントフラクションタイミング         | : | CANBERRA社製 2126<br>ディスクリミメーター |
| (5) タイムアナライザー                 | : | CANBERRA社製 2143               |
| (6) アンプ/タイミングSCA              | : | CANBERRA社製 2015A              |
| (7) デュアルカウンタタイマー              | : | CANBERRA社製 2071A              |
| (8) プリンタ                      | : | CANBERRA社製 2089               |
| (9) 高圧電源                      | : | CANBERRA社製 3002               |
| (10) <sup>125</sup> Sb非密封標準試料 |   |                               |
| (11) <sup>137</sup> Cs非密封標準試料 |   |                               |
| (12) <sup>134</sup> Cs非密封標準試料 |   |                               |
| (13) <sup>106</sup> Ru非密封標準試料 |   |                               |
| (14) <sup>144</sup> Ce非密封標準試料 |   |                               |

(15)  $^{129}\text{I}$  非密封標準試料

## 3. ホスウィッチ型検出器の測定原理と概要

ホスウィッチ型検出器は、図-1のホスウィッチ型検出器の概略図に示すように組成の違う2枚の結晶を用い、前段にNaI(Tl)の2mm厚みのものを、後段にCsI(Tl)の50mm厚みのものを配置し、それぞれの結晶の厚みの違い、また、それぞれの発光出力からの立ち下がり時間の違いを利用して妨害となる $\gamma$ 線及びコンプトン散乱等を除去し、対象とする低エネルギー $\gamma$ 線を効率よく測定することを特徴としている。

例えば、対象となる $^{129}\text{I}$ (39.5KeV)を前段にて測定し、後段にて妨害となる高エネルギーの $\gamma$ 線及びコンプトン散乱等を測定し、双方の信号を波形弁別し妨害を除去する。

ホスウィッチ型検出器は、高バックグランドの存在下で低エネルギーの放射線を検出するのに用いられ、X線、 $\gamma$ 線、宇宙天文学、環境中のプルトニウムの検出あるいは混合放射線場などで用いられている。

## 4. 検討項目

## (1) ホスウィッチ型検出器測定条件の選定試験

- ① 使用電圧の設定
- ② 測定回路の設定
- ③ 検出効率及び検出下限

## (2) 妨害核種の影響確認試験(オフガス洗浄液系における妨害核種の影響確認試験)

## (3) ウエル型ゲルマニウム検出器とホスウィッチ型検出器との比較

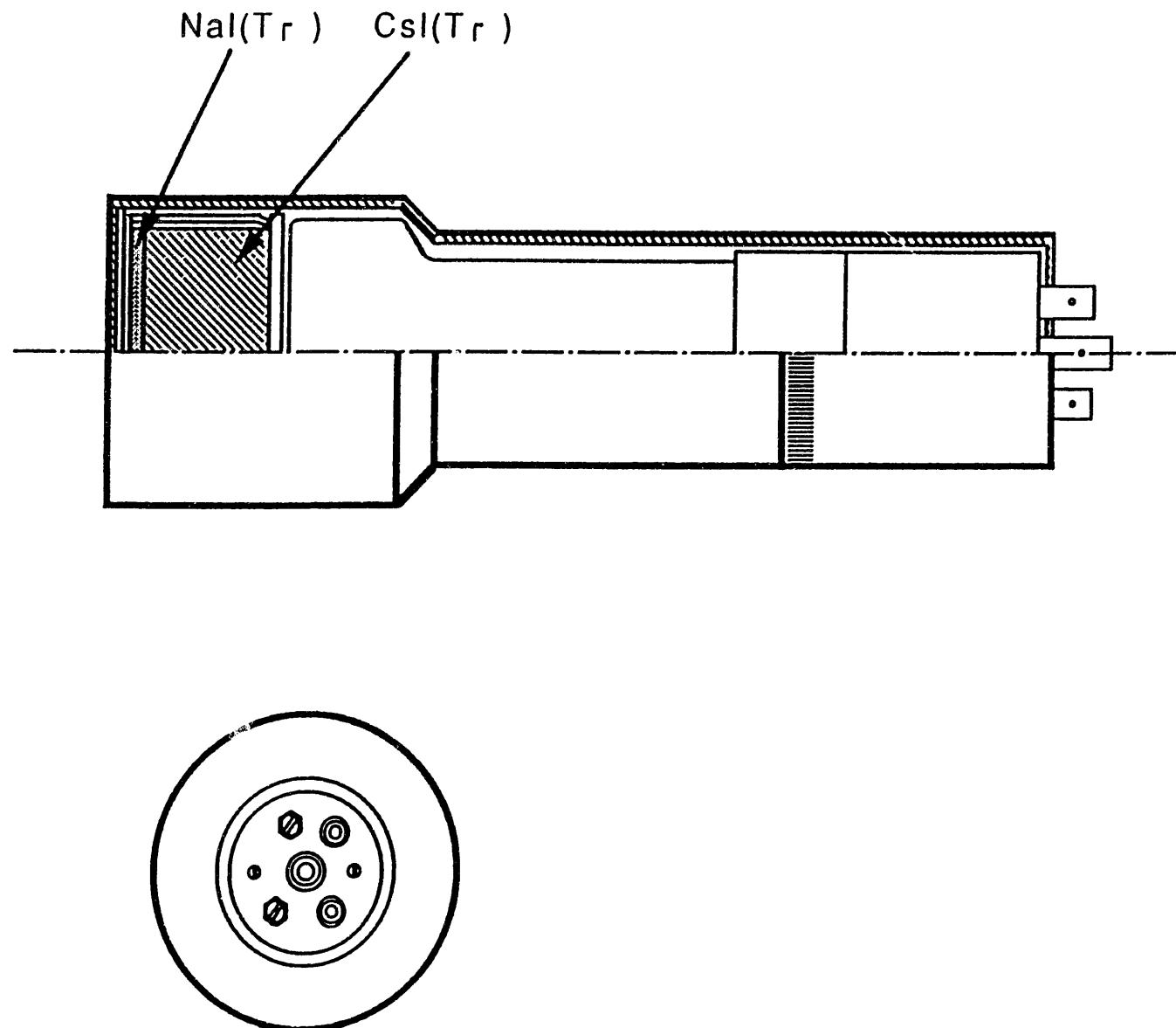


図-1 ホスウィッチ型検出器の概略図

## 5. $^{129}\text{I}$ (39.5KeV) 測定試験

### (1) ホスウィッチ型検出器の性能試験

#### ① 使用電圧の設定

ホスウィッチ型検出器の最適な使用電圧を選定するために、 $^{129}\text{I}$  (436Bq) の標準線源を使用し、ホスウィッチ型検出器のプラトー<sup>\*1</sup>測定を行った。

その結果、図-2に示すように、十分な計数率が得られ、且つ計数率が安定した、最も印下電圧の低い1325Vに使用電圧を選定した。

\*1 プラトー領域：一定の放射線を照射しながら計数管等の印加電圧を増加させていくとある一定の電圧（始動電圧）から計数を開始し、その後、印加電圧を増しても計数値の変化しない領域

図-2にホスウィッチ型検出器のプラトー測定結果を示す。

図-3に測定回路を示す。

表-1にホスウィッチ型検出器のプラトー測定条件を示す。

表－1 ホスウィッチ型検出器のプラトー測定条件

測定時間	2 0 0 s e c																											
使用線源	I - 1 2 9 (4 3 6 Bq)																											
PULSE SHAPE DISCRIMINATOR 2160A (以下 PSD)	STROBE DELAY = 5.0																											
CONSTANT FRACTION DISCRIMINATOR 2126 (以下 CFD)	THRESHOLD = 0.0																											
LOGIC SHAPER AND DELAY 2055 (以下 L S & D)	DELAY = $2.53 \times 1 \mu\text{sec}$ WIDTH = 3 AMPLITUDE = 6.5																											
AMP/TSCA 2015A (以下 AMP/TSCA)	TIME RANGE = 50nsec MULTIPLIER = 100 TIME SCA $\Delta$ TIME = 1.0 TIME = 0.0																											
AMP/TSCA 2015A (以下 AMP/TSCA)	COARSE GAIN = 4 FINE GAIN = 0 <table border="1"> <thead> <tr> <th>高圧 (V)</th> <th>WINDOW (<math>\Delta E</math>)</th> <th>LOWER LEVEL(E)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1200</td><td>0.50</td><td>0.30</td></tr> <tr><td>1250</td><td>0.70</td><td>0.40</td></tr> <tr><td>1275</td><td>0.80</td><td>0.45</td></tr> <tr><td>1300</td><td>0.90</td><td>0.50</td></tr> <tr><td>1325</td><td>1.00</td><td>0.54</td></tr> <tr><td>1350</td><td>1.10</td><td>0.64</td></tr> <tr><td>1375</td><td>1.20</td><td>0.74</td></tr> <tr><td>1400</td><td>1.30</td><td>0.84</td></tr> </tbody> </table>	高圧 (V)	WINDOW ( $\Delta E$ )	LOWER LEVEL(E)	1200	0.50	0.30	1250	0.70	0.40	1275	0.80	0.45	1300	0.90	0.50	1325	1.00	0.54	1350	1.10	0.64	1375	1.20	0.74	1400	1.30	0.84
高圧 (V)	WINDOW ( $\Delta E$ )	LOWER LEVEL(E)																										
1200	0.50	0.30																										
1250	0.70	0.40																										
1275	0.80	0.45																										
1300	0.90	0.50																										
1325	1.00	0.54																										
1350	1.10	0.64																										
1375	1.20	0.74																										
1400	1.30	0.84																										

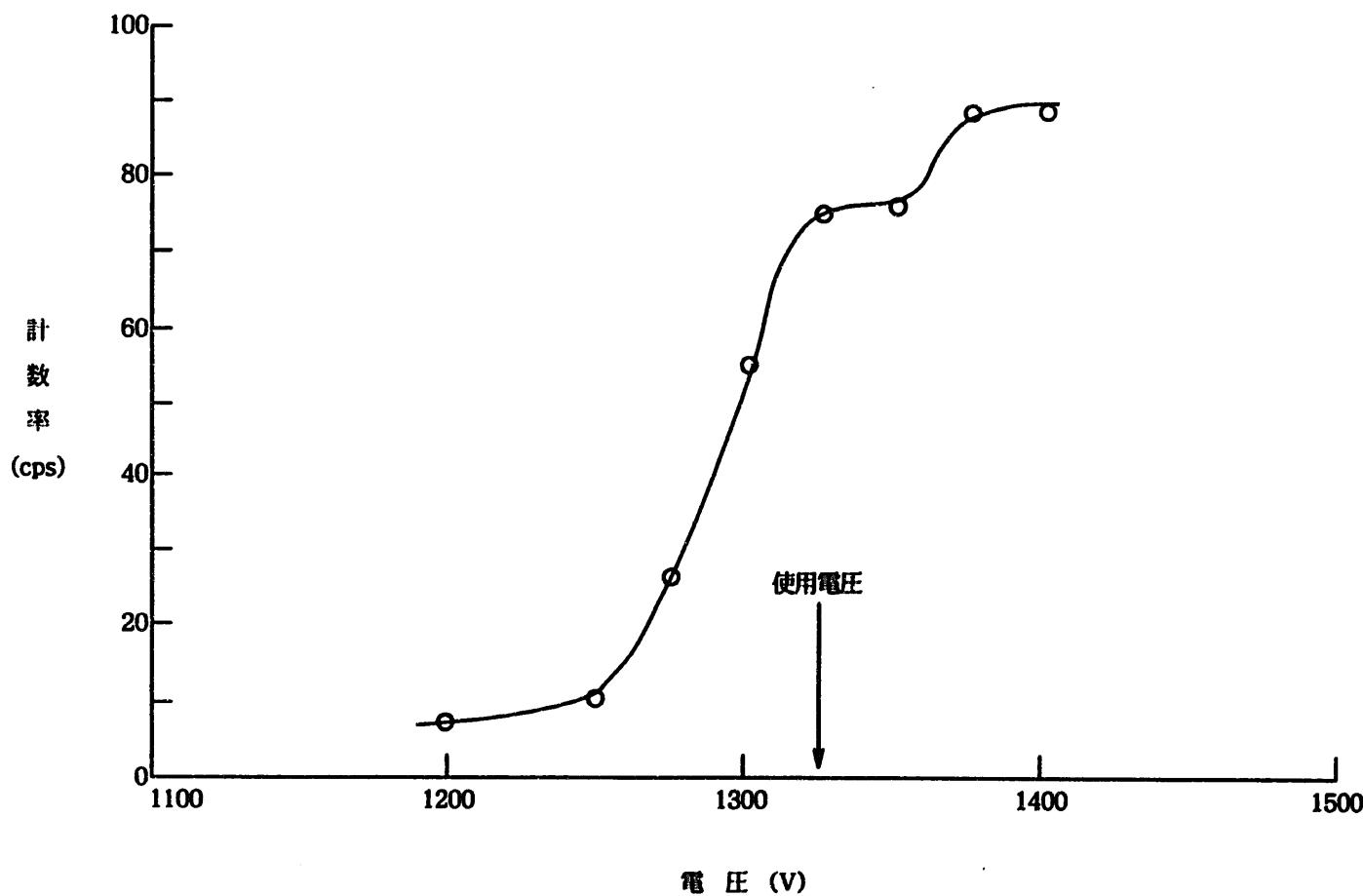


図-2 ホスウィッチ型検出器のプラトー測定結果

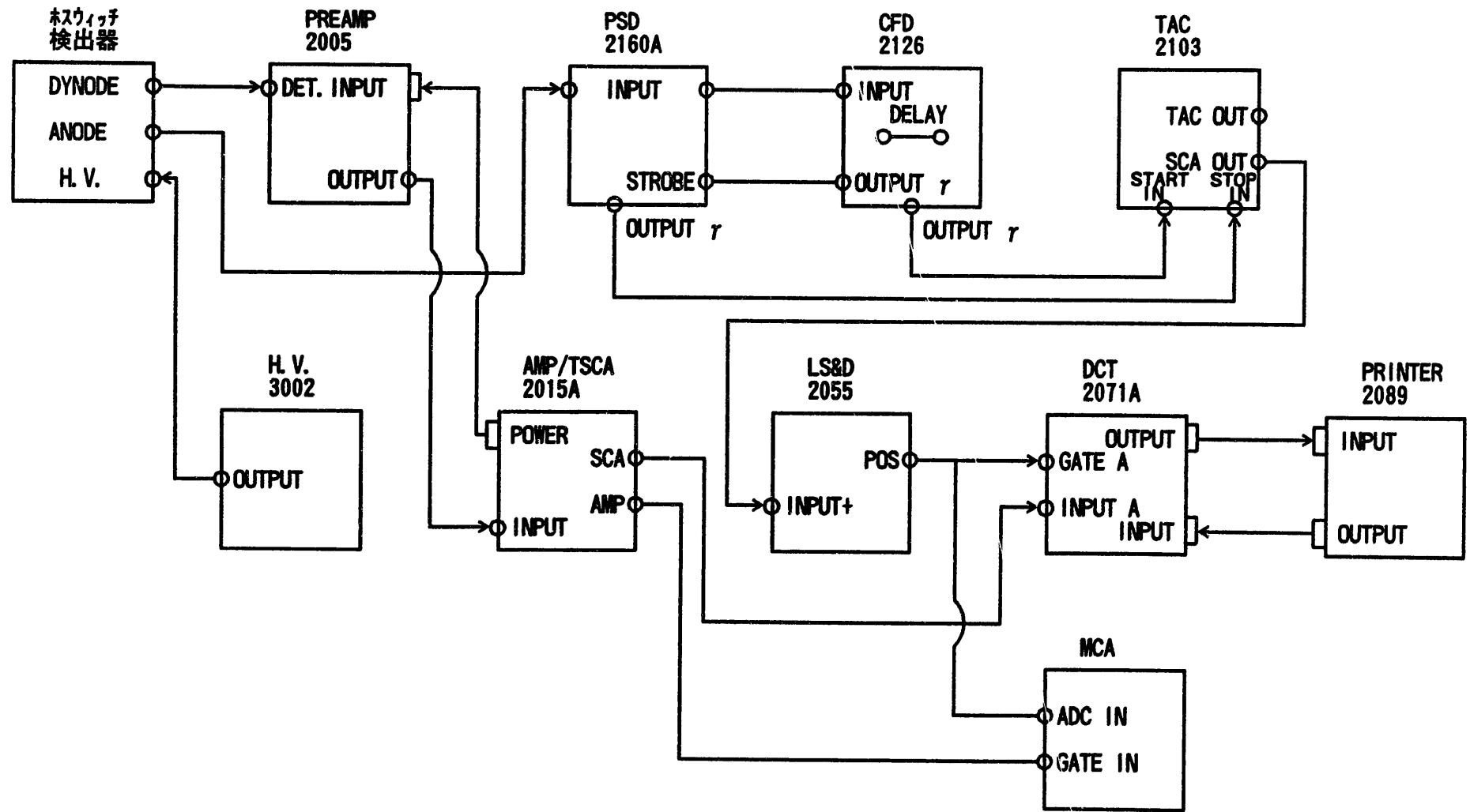


図-3 ホスウィッチ型検出器によるプロト-ー測定回路

## ② 測定回路の設定

- $^{129}\text{I}$  (436Bq) 及び  $^{134}\text{Cs}$  (379Bq) の標準線源を用い、これを本装置により測定し、この時に妨害となる  $^{134}\text{Cs}$  の $\gamma$ 線及びコンプトン散乱等を除去し  $^{129}\text{I}$  の低エネルギー $\gamma$ 線領域 (39.5KeV) のみを抽出測定するために本測定装置（波形弁別器と波高弁別器との時間同調、波高弁別器）の設定条件の選定試験を以下の項目で行った。

### (a) 波形弁別器の調整

$^{129}\text{I}$  (436Bq)、 $^{134}\text{Cs}$  (379Bq) の線原を用いて、ホスウィッチ型検出器の2種類の結晶 (Na I、Cs I) の立ち下がり時間の違いによる時間スペクトルを図-4の測定回路で確認した。この時間スペクトルを図-5に示す。

この時間スペクトルから、Na I 結晶のみの時間スペクトルを抽出するために、先に示した2個の線源の混合状態及びバックグラウンド線源として  $^{134}\text{Cs}$  線源のみを測定した場合の2つのデータから、PSD (波形弁別器) のSTROBE DELAY及びTAC (時間-波高変換器) の $\Delta\text{TIME}$ の調整を行い、検出効率及びS/N比両方が最も良い条件に設定した。

また、検出効率及びS/N比の算出式を下記に示す。

PSDのSTROBE DELAY調整結果を表-2及び図-6に示し、この時の測定条件を表-3に示す。次に、TACの $\Delta\text{TIME}$ 調整結果を表-4、図-7に示し、この時の測定条件を表-5に示す。

STROBE DELAY及び $\Delta\text{TIME}$ の設定値は図-5及び図-7から PSD STROBE DELAY 5.0、TAC  $\Delta\text{TIME}$  0.95と設定し、この時の時間スペクトルを図-8に示す。

### ・検出効率算出式

$$\varepsilon = \frac{n_s - n_b}{A} \quad \begin{array}{l} \varepsilon : \text{検出効率} \\ A : \text{放射能量 (Bq)} \\ n_s : \text{試料の平均計数率 (cps)}^{*1} \\ n_b : \text{バックグラウンドの平均計数 (cps)}^{*2} \end{array}$$

・S/N比

$$B = \frac{n_s - n_b}{n_b}$$

B : S/N比  
n<sub>s</sub> : 試料の平均計数率(cps) \*1  
n<sub>b</sub> : バックグランドの平均計数(cps) \*2

\*1 : <sup>129</sup>I + <sup>134</sup>Cs 混合状態での計数率

\*2 : <sup>134</sup>Cs 単独での計数率

表-2にPSDのSTROBE DELAY調整結果を示す。

表-3にPSDのSTROBE DELAY調整時の測定条件を示す。

表-4にTACのΔTIME調整結果を示す。

表-5にTACのΔTIME調整時の測定条件を示す。

図-4に波形弁別器調整時の測定回路を示す。

図-5にホスウィッチ型検出器の立ち下がり時間の違いによる時間スペクトルを示す。

図-6にSTROBE DELAY調整結果を示す。

図-7にΔTIME調整結果を示す。

図-8にNaI結晶のみの時間スペクトルを示す。

表-2 PSDのSTROBE DELAY調整結果

PSD STROBE DELAY	検出効率 (%)	S/N比
0. 00	0. 11	0. 02
3. 00	0. 49	0. 15
4. 00	3. 37	0. 45
4. 50	9. 84	1. 41
5. 00	13. 32	1. 05
5. 50	10. 55	0. 56
6. 00	11. 57	0. 76
6. 50	11. 14	0. 70
7. 00	10. 15	0. 51
7. 50	9. 84	0. 49

表-3 PSDのSTROBE DELAY調整時の測定条件

測定時間	200 sec
使用線源	試料 : I -129(436Bq)+Cs(377Bq) BG : Cs -134(377Bq)
HV	1325 V
CFD	THRESHOLD = 0.0
LS&D	DELAY = $2.53 \times 1 \mu\text{sec}$ WIDTH = 3 AMPLITUDE = 6.5
TAC	TIME RANGE = 50nsec MULTIPLIER = 100 TIME SCA $\Delta$ TIME = 1.0 TIME = 0.0

表-4 TACのΔTIME調整結果

TAC ΔTIME	検出効率 (%)	S/N比
0. 80	3. 21	1. 01
0. 85	8. 15	2. 06
0. 90	15. 18	2. 77
0. 95	16. 64	1. 44
1. 00	16. 13	0. 87
0. 05	16. 71	0. 85
1. 10	16. 16	0. 79
1. 15	17. 08	0. 82
1. 20	16. 14	0. 72
1. 25	16. 77	0. 68

表-5 TACのΔTIME調整時の測定条件

測定時間	200 sec
使用線源	試料 : I -129(436Bq)+Cs(377Bq) BG : Cs -134(377Bq)
H V	1325V
P S D	THRESHOLD = 0.0
L S & D	DELAY = $2.53 \times 1 \mu\text{sec}$ WIDTH = 3 AMPLITUDE = 6.5
T A C	TIME RANGE = 50nsec MULTIPLIER = 100 TIME SCA TIME = 0.0

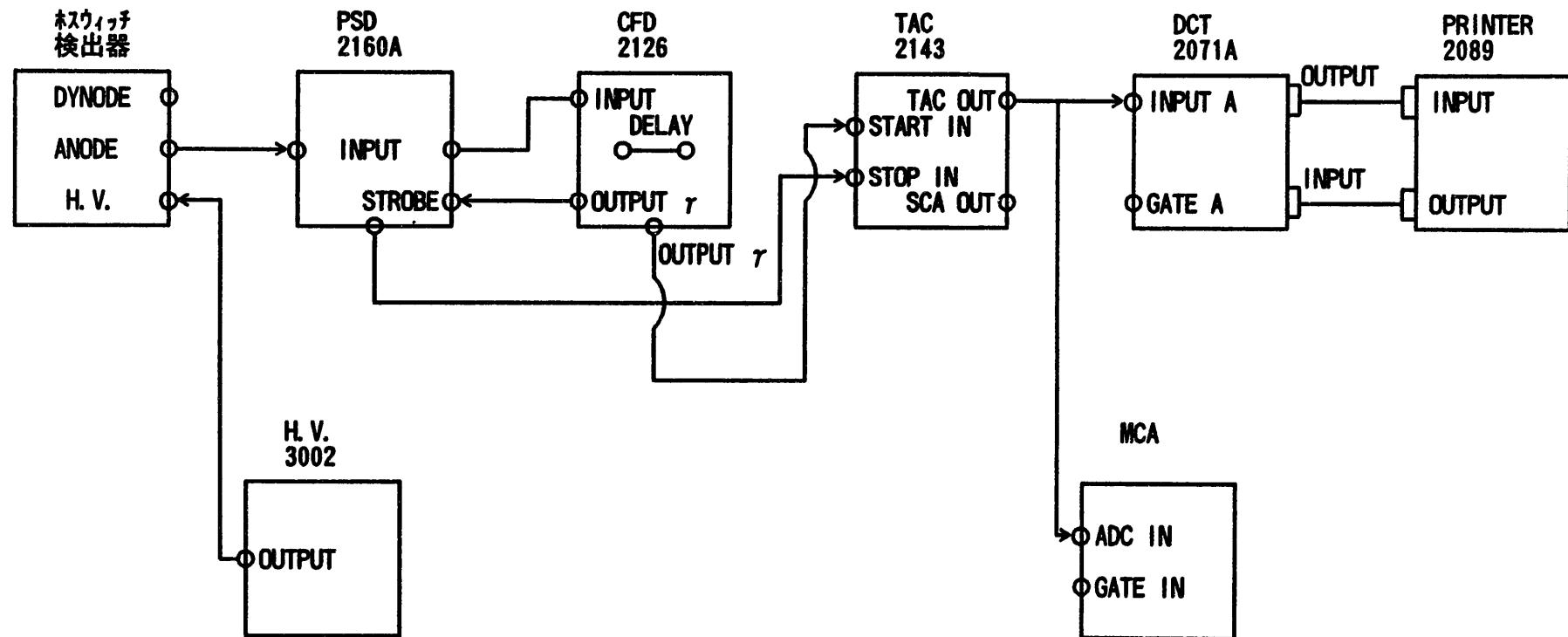


図-4 波形弁別器調整時の測定回路

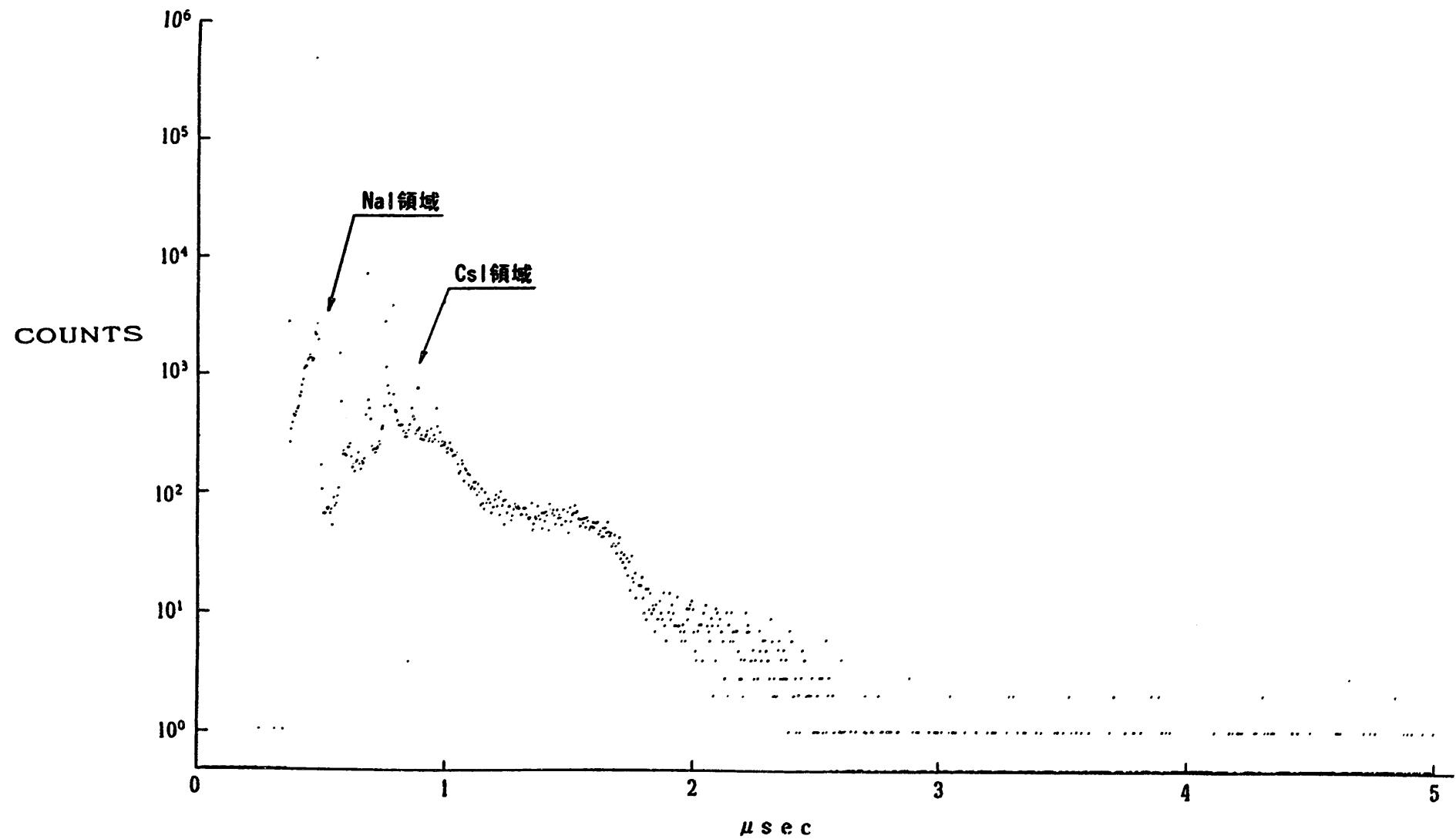


図-5 ホスウィッチ型検出器の立上がり時間の違いによる時間スペクトル

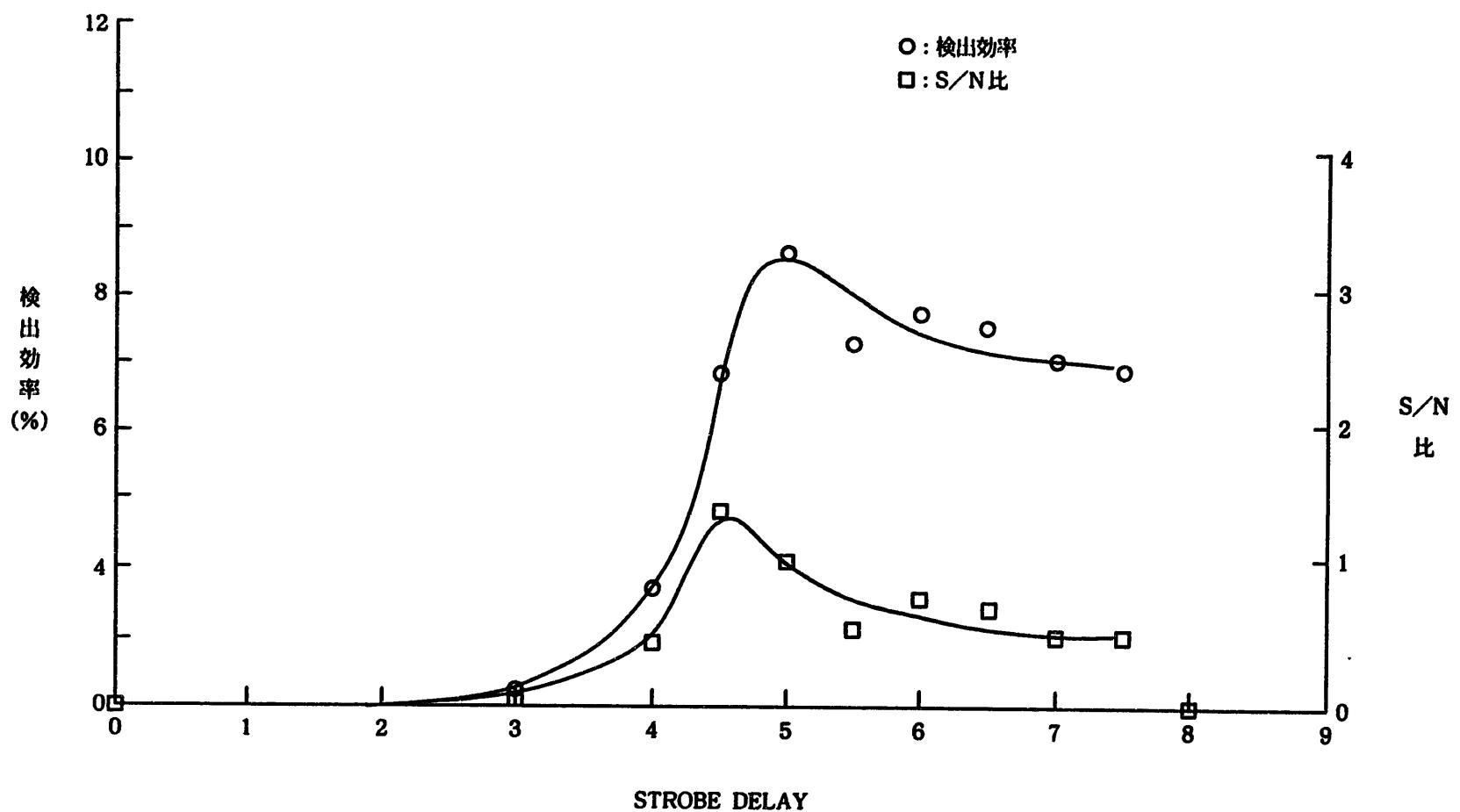


図-6 STROBE DELAY調整結果

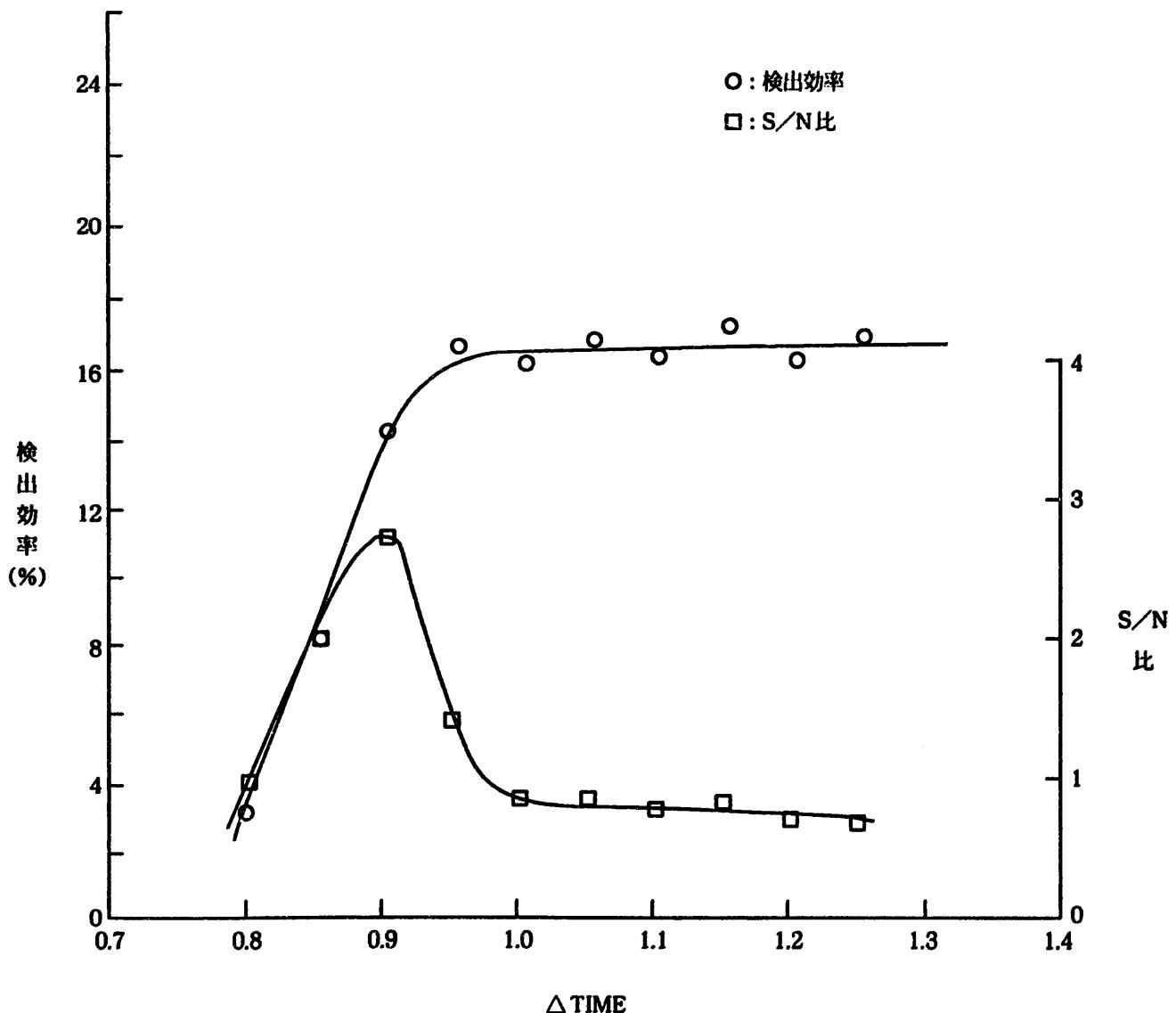


図-7  $\Delta \text{TIME}$ 調整結果

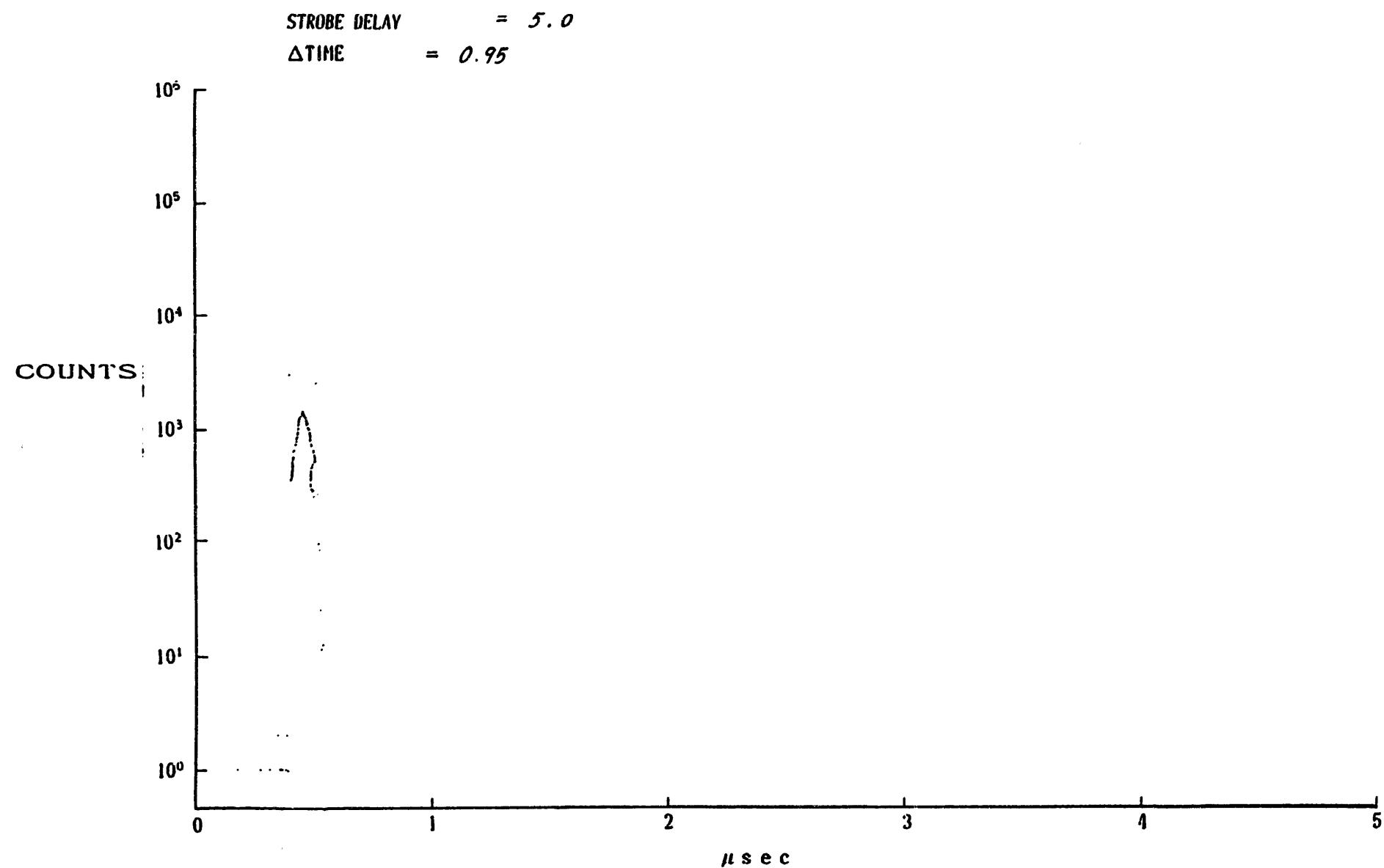


図-8・Na I 結晶のみの時間スペクトル

## (b) 波形弁別器と波高弁別器出力との時間同調

上記試験で波形弁別器により、Na I のみのγスペクトルを抽出したが、このスペクトルを波高弁別することを目的に、波形弁別器と波高弁別器との時間を同調させるため、図-9に示す測定回路により、オシロスコープで確認しながら LS & D のDELAYを調整して遅延時間を設定した設定値は下記に示す値とした。また、波形弁別器と波高弁別器出力の遅延時間を同調した時の測定条件を表-6に示す。

表-6に波形弁別器と波高弁別器との時間同調調整結果を示す。

図-9に波形弁別器と波高弁別器との時間同調調整時の測定回路を示す。

表-6 波形弁別器と波高弁別器との時間調整結果

LS&D DELAY	2.53×1 μsec
WIDTH	3
AMPLITUDE	6.5

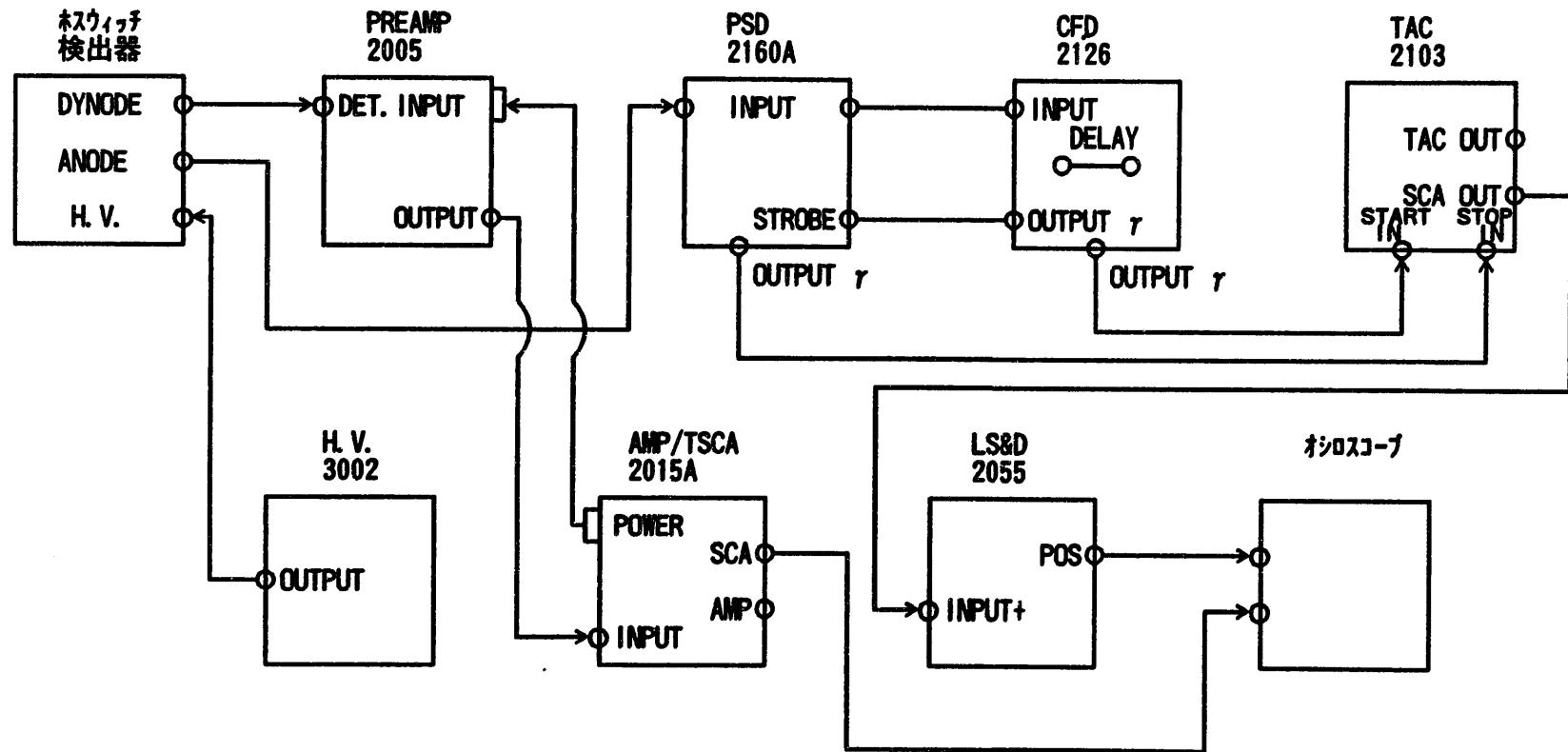


図-9 波形弁別器と波高弁別器との時間調整時の測定回路

## (c) 波高弁別器の調整

波高弁別器で $^{129}\text{I}$ のみの計数を得るために、図-10に示す回路で、 $^{129}\text{I}$ のピークの下限及び上限チャンネルを確認した。この時のMCA出力を図-11に示す。

次に、図-12の回路でマーキュリーパルサを用いて、AMP/TSCAのLOWER LEVEL (E) 及びWINDOW ( $\Delta E$ ) により、ディスクリレベルを調整し設定値は下記の示す値とした。この時の測定条件を表-7に示す。

表-7に波高弁別器の調整結果を示す。

図-10に波高弁別器ディスクリレベル調整時の測定回路を示す。

図-11に $^{129}\text{I}$ のMCA出力を示す。

図-12にマーキュリーパルサを用いての波高弁別器ディスクリレベル調整時の測定回路を示す。

表-7 波高弁別器の調整結果

LOWER LEVEL (E)	0.5
WINDOW ( $\Delta E$ )	0.95

以上、のように(a)波形弁別器の調整、(b)波形弁別器と波高弁別器出力との時間同調、(c)波高弁別器の調整により、 $^{134}\text{Cs}$ と $^{129}\text{I}$ の同時測定において妨害核種による影響を受けずに安定した $^{129}\text{I}$ のピークが検出されることを確認した。

ホスウィッチ型検出器における $^{129}\text{I}$ 測定回路を図-13に示し、各測定機器の設定値を表-8に示す。

表-8にホスウィッチ型検出器による $^{129}\text{I}$ 測定条件を示す。

図-13にホスウィッチ型検出器による $^{129}\text{I}$ 測定回路を示す。

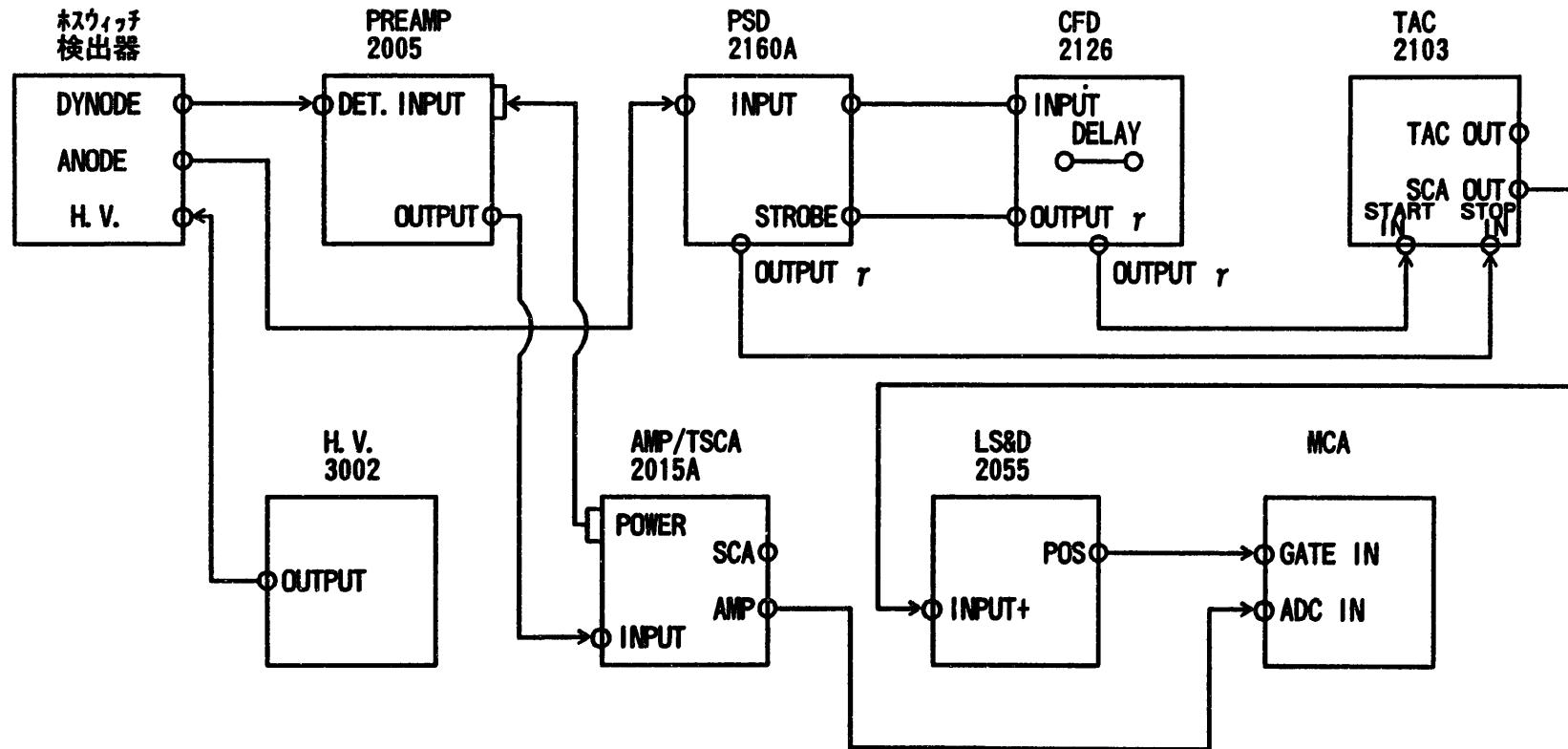


図-10 波高弁別器ディスクリレベル調整時の測定回路

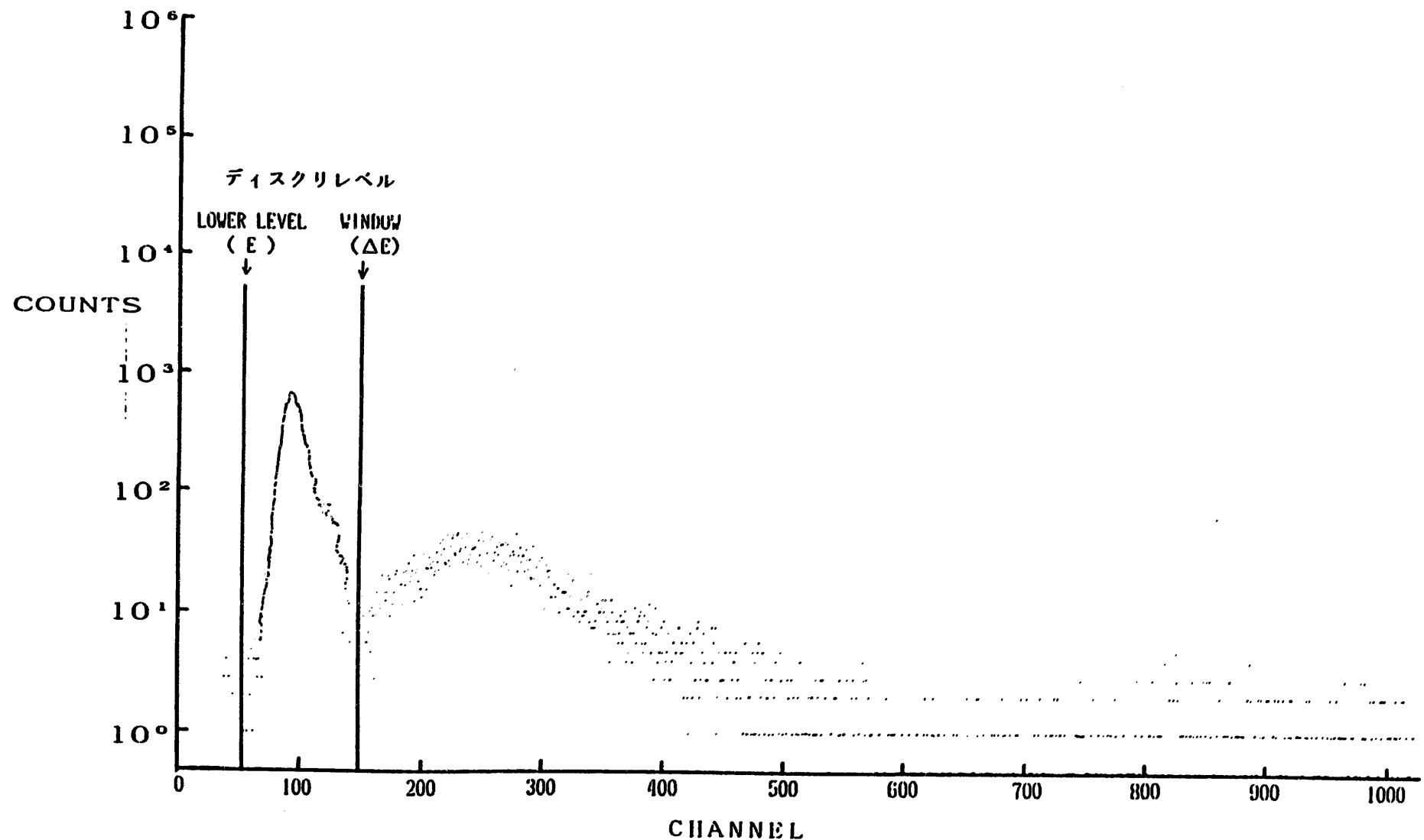


図-11  $^{129}\text{I}$  のMCA出力

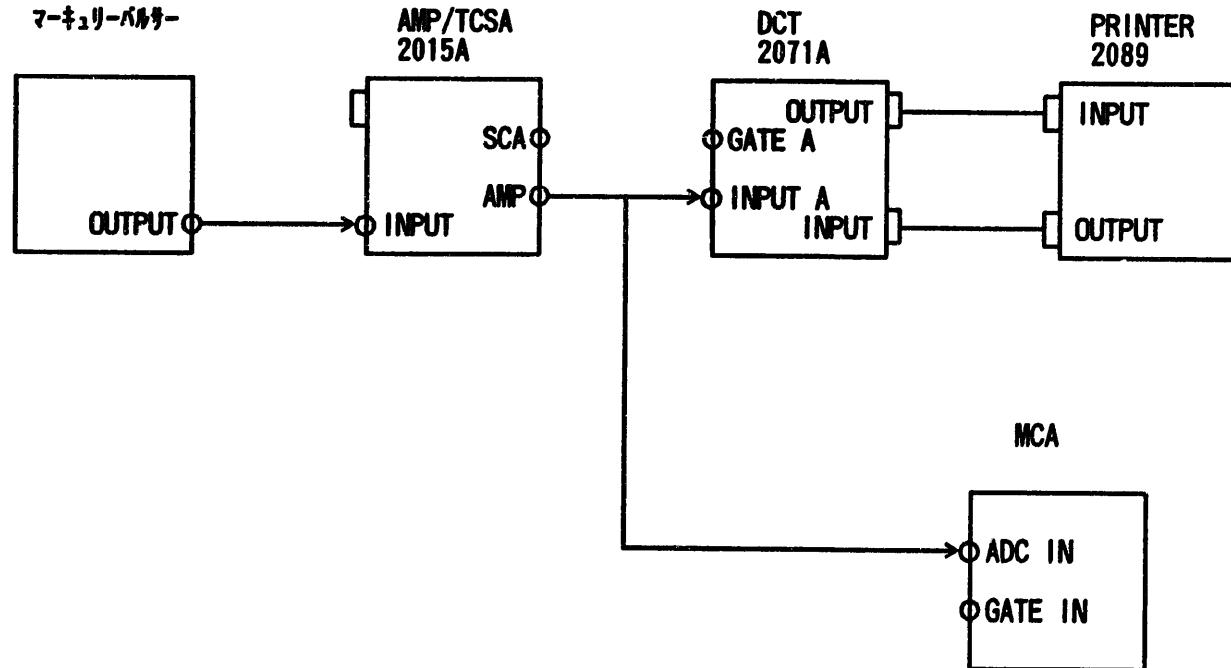


図-12 マーキュリーパルサーを用いての波高弁別器ディスクリレベル調整時の測定回路

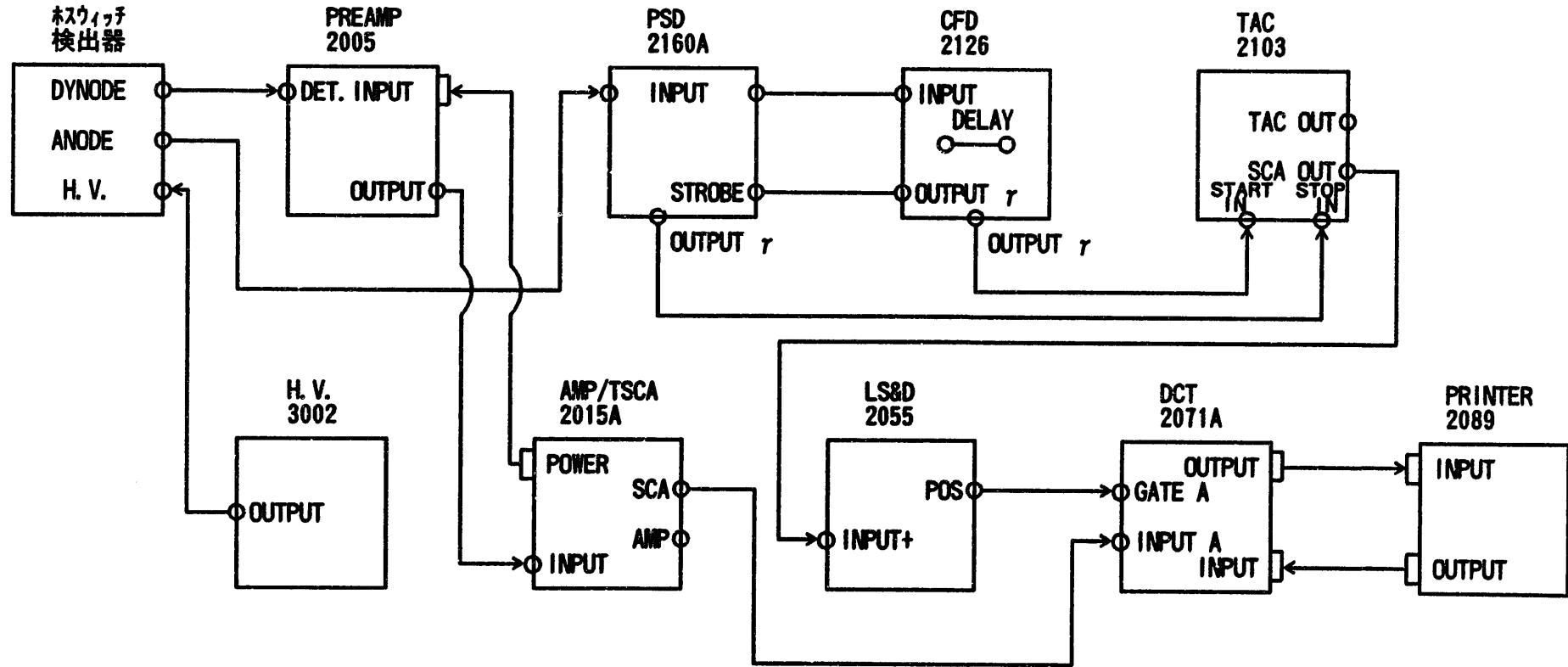


図-13 ホスウィッチ型検出器による $^{129}\text{I}$ 測定回路

### ③ 検出効率及び検出下限

$^{120}\text{I}$  標準線源 (4.36、43.6、436 Bq) を用い、検出効率の算出を行った。測定時間としては、 $10^4$ カウントを目安にして設定し、測定値は、3回測定の平均値を求め、下記の式により検出効率を算出し、ホスウィッチ型検出器の検出効率平均値としては、17.7%であった。また、バックグラウンドからの検出下限値の算出式により、検出下限の測定を行い、300秒測定において1.6 Bqであった。

表-9に測定結果及び検出効率の算出結果示す。

図-14に検出下限曲線を示す。

#### ・検出効率算出式

$$\varepsilon = \frac{n_s - n_b}{A} \quad \begin{array}{l} \varepsilon : \text{検出効率} \\ A : \text{放射能量 (Bq)} \\ n_s : \text{試料の平均計数率 (cps)}^{*1} \\ n_b : \text{バックグラウンドの平均計数 (cps)}^{*2} \end{array}$$

#### ・検出下限算出式

$$S = \frac{K}{2} \left\{ \frac{K}{t_s} + \sqrt{\left( \frac{K}{t_s} \right)^2 + 4n_b \left( \frac{1}{t_s} + \frac{1}{t_b} \right)} \right\} / \varepsilon$$

S : 検出下限 (Bq)

K : 標準偏差の倍数 (3)

n<sub>b</sub> : バックグラウンドの平均計数率 (1.64 cps)

t<sub>s</sub> : 試料の測定時間 (sec)

t<sub>b</sub> : バックグラウンドの測定時間 (sec)

$\varepsilon$  : 検出効率 (0.177)

表 - 9 測定結果及び検出効率算出結果

バックグラウンド係数率 : 2.72 cps

I - 1 2 9 放射能量 (Bq)	0.436	4.36	43.6	
測定時間 (sec)	20000	10000	10000	
正味 係数率 (cps)	1回目	< D.L *	0.63	6.75
	2回目	< D.L	0.61	6.76
	3回目	< D.L	0.57	6.67
	平均値	< D.L	0.60	6.72
	標準偏差	—	0.03	0.05
変動係数 (%)	—	5.00	0.74	
検出効率 (%)	—	13.76	15.41	

\* &lt; D.L : 検出限界値以下

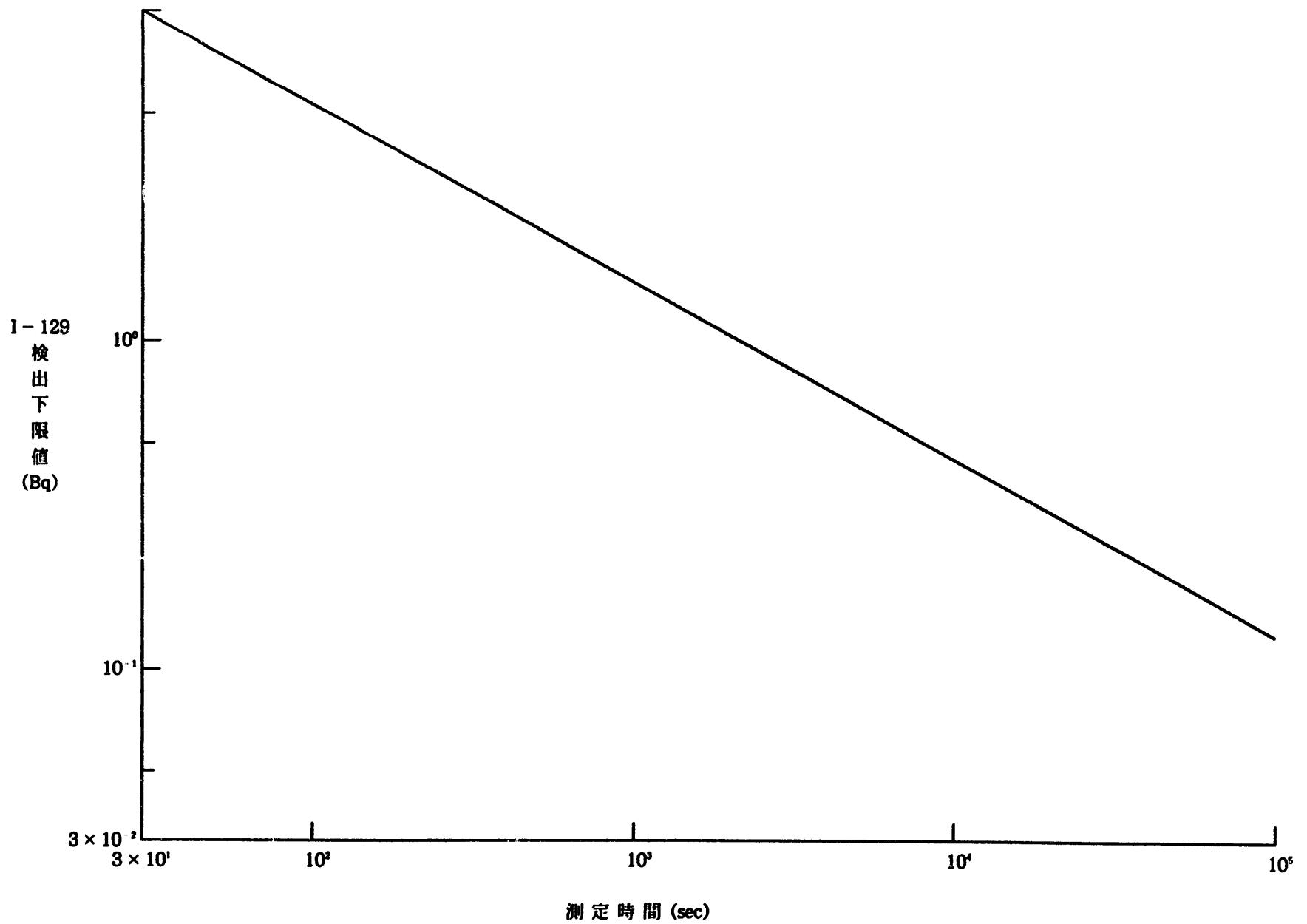


図-14 検出下限曲線

## (2) 妨害核種の影響確認試験

ホスウィッチ型検出器による<sup>129</sup>Iの測定における妨害核種の特定を、CPFにおけるオフガス洗浄塔に含まれるγ核種(<sup>134</sup>Cs, <sup>137</sup>Cs, <sup>125</sup>Sb, <sup>144</sup>Ce)を例に行った。

方法としては、<sup>129</sup>I標準試料(4.36, 43.6Bq)及び各核種標準試料(<sup>137</sup>Cs - 36.2Bq/ml, <sup>134</sup>Cs - 35.9Bq/ml, <sup>106</sup>Ru - 33.2Bq/ml, <sup>144</sup>Ce - 30.7Bq/ml, <sup>125</sup>Sb - 48.6Bq/ml)、6核種混合試料を用い、<sup>129</sup>I単体での測定結果と各核種混合系の同時測定での結果から図-15~19に示すように<sup>129</sup>I単体のみの測定と比較すると各核種が混入する場合は<sup>129</sup>Iのγエネルギー39.5KeV近辺の低エネルギーγ領域のバックグラウンドを上げ、<sup>129</sup>Iの検出下限を上げてまうことを確認した。

また、この試験結果から妨害核種の特定及び妨害率(下記に示す式により)を算出し表-10の妨害核種の影響確認試験結果に示すように<sup>144</sup>Ce及び<sup>125</sup>Sbの妨害率が他の核種より大きいことが分かった。

また、表-11の<sup>137</sup>Cs、<sup>134</sup>Cs、<sup>106</sup>Ru、<sup>144</sup>Ce、<sup>125</sup>Sbの核種データ、表-12のCs、Ru、Ce、Sb、I各元素の特性X線エネルギーをにより、<sup>125</sup>Sbについては、娘核種である<sup>125m</sup>Te(35.46KeV)の放出するγ線及び特性X線の影響であると思われる。

<sup>144</sup>Ceについても、<sup>125</sup>Sbと同様の影響が考えられ、<sup>144</sup>Ceのγ線(40.89KeV)及び特性X線の影響であると思われる。

のことから、<sup>134</sup>Cs、<sup>137</sup>Cs、<sup>106</sup>Ruの核種のように、低エネルギーγ領域にコンプトン散乱等の影響を与える核種については、ホスウィッチ型検出器を用いて、<sup>129</sup>Iの測定を行えば影響は除去されることを確認した。

しかし、<sup>125</sup>Sb、<sup>144</sup>Ceのように、<sup>129</sup>Iのγ線エネルギー39.5KeV近辺に放出する特性X線及びγ線エネマギーを持つ核種については、ホスウィッチ型検出器を用いても、<sup>129</sup>Iの測定に影響を受けることを確認した。

・妨害率の算出式

$$K = \frac{A}{B} \times 100$$

A : 妨害率 (%)  
A :  $^{129}\text{I}$  計測時の正味計数率 (c p s)  
B : 妨害核種計測時の正味計数率 (c p s)

表-10に妨害核種の影響確認試験結果を示す。

表-11に $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{134}\text{Cs}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{125}\text{Sb}$ の核種データを示す。

表-12にCs、Ru、Ce、Sb、I各元素の特性X線エネルギーを示す。

図-15に $^{134}\text{Cs}$ 共存時の $^{129}\text{I}$ 検出下限曲線を示す。

図-16に $^{137}\text{Cs}$ 共存時の $^{129}\text{I}$ 検出下限曲線を示す。

図-17に $^{106}\text{Ru}$ 共存時の $^{129}\text{I}$ 検出下限曲線を示す。

図-18に $^{144}\text{Ce}$ 共存時の $^{129}\text{I}$ 検出下限曲線を示す。

図-19に $^{125}\text{Sb}$ 共存時の $^{129}\text{I}$ 検出下限曲線を示す。

表-10 妨害核種の影響確認試験結果

核種	<sup>134</sup> Cs	<sup>137</sup> Cs	<sup>108</sup> Ru	<sup>144</sup> Ce	<sup>125</sup> Sb	混合*
放射能 (Bq)	35.9	36.2	33.2	30.7	48.6	
測定時間 (sec)	10000	5000	5000	5000	3000	200
正味 計数率 (cps)	1回目	0.16	0.54	0.21	0.78	7.31
	2回目	0.12	0.44	0.19	0.71	7.22
	3回目	0.12	0.45	0.18	0.71	7.10
	4回目	0.13	0.48	0.19	0.75	7.21
	標準偏差	0.02	0.06	0.02	0.04	0.11
<sup>129</sup> Iの放射能に 換算した時の計数 率 (cps)		0.16	0.58	0.25	1.07	4.46
変動計数 (%)	15.38	12.50	10.53	5.33	2.01	1.53
妨害率 (%)	2.38	8.62	3.71	15.90	66.27	

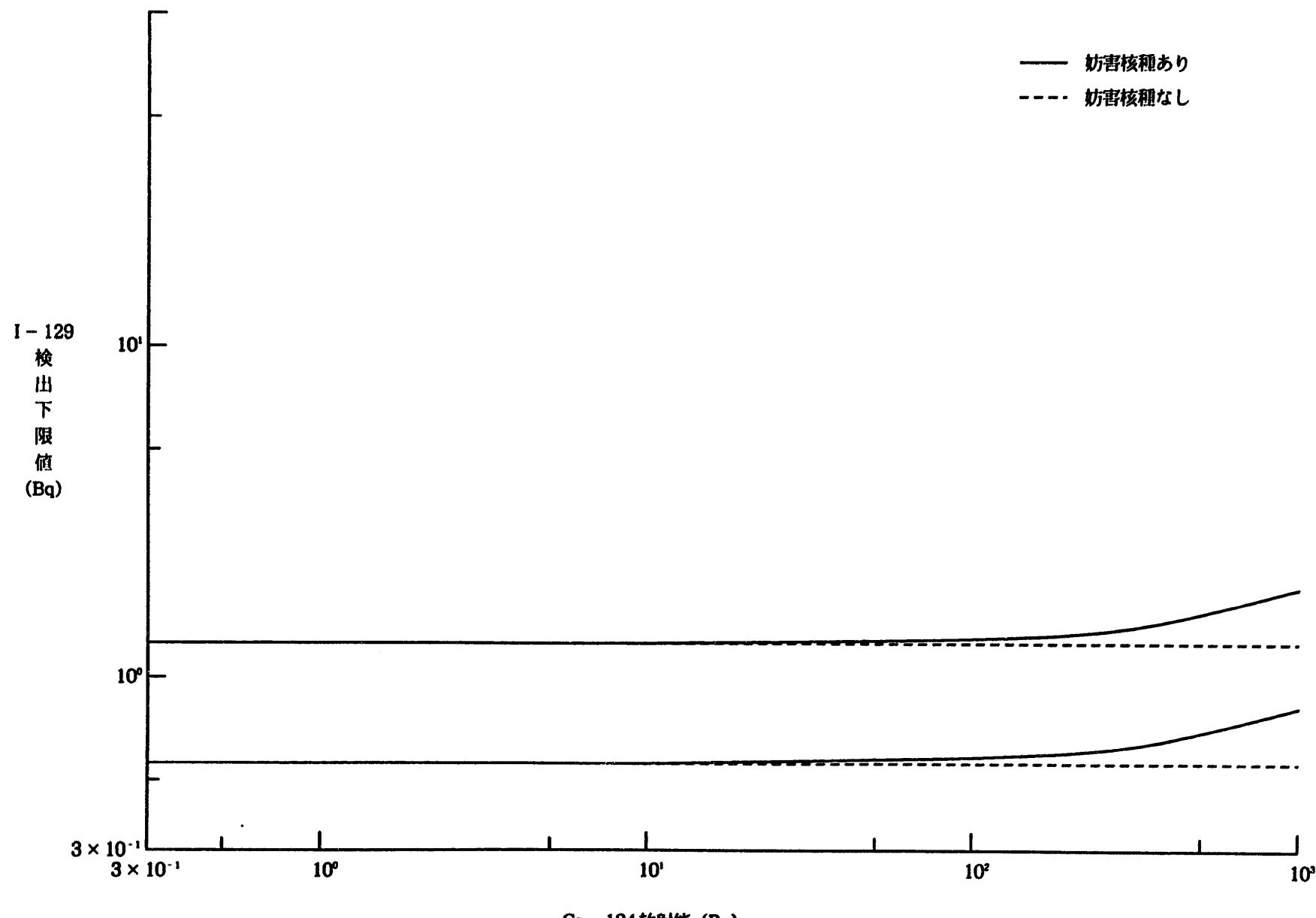
表-11  $^{134}\text{Cs}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{106}\text{Ru}$ 、 $^{144}\text{Ce}$ 、 $^{125}\text{Sb}$ の核種データ

核種	半減期	崩壊形式 存在比	$\beta$ 線		$\gamma$ 線	
			エネルギー (keV)	放出率 (%)	エネルギー (keV)	放出率 (%)
$^{134}\text{Cs}$	2.062y	$\beta^-$ (100%)	89 415 658 Av. 157	27.40 2.50 70.10	475.35 563.23 569.32 604.70 795.85 801.93 1038.57 1167.94 1365.15	1.46 8.38 15.43 97.60 85.40 8.73 1.00 1.80 3.04
$^{137}\text{Cs}$	30.0y	$\beta^-$ (100%)	511 1173 Av. 187	94.60 5.40	661.65	85.0
$^{129}\text{I}$	$1.57 \times 10^7\text{y}$	$\beta^-$ (100%)	150	100.0	39.58	7.50
$^{144}\text{Ce}$	284.3d	$\beta^-$ (100%) $\downarrow$ $^{144}\text{Pr}$	182 235 316	19.40 4.20 75.80	33.62 40.89 53.43 80.11 133.54	0.29 0.40 0.10 1.13 11.10
$^{144}\text{Pr}$	17.28m	$\beta^-$ (100%)	810 2300 2996	0.98 1.06 98.00	696.49 1489.15 2185.70	1.34 0.27 0.70
$^{125}\text{Sb}$	2.77y	$\beta^-$ (100%) $\downarrow$ $^{125m}\text{Te}$	94 124 130 241 302 445 621 Av. 86.1	13.50 5.70 18.10 1.50 40.20 7.10 13.60	176.29 321.13 380.51 427.95 463.51 600.77 606.82 636.15 671.66	6.06 0.44 1.52 29.60 10.40 17.70 4.87 11.20 1.74
$^{125m}\text{Te}$	58d	I T (100%)			35.46 109.27	6.76 0.276
$^{106}\text{Ru}$	368d	$\beta^-$ (100%) $\downarrow$ $^{106}\text{Rh}$	39.4 Av. 10.1	100.0		
$^{106}\text{Rh}$	29.9s	$\beta^-$ (100%)	2030 2460 3080 3540 Av. 719	1.50 9.70 8.40 79.30	511.80 616.33 622.20 873.70 1050.50 1128.20 1562.20	19.00 0.82 9.79 0.45 1.60 0.42 0.17

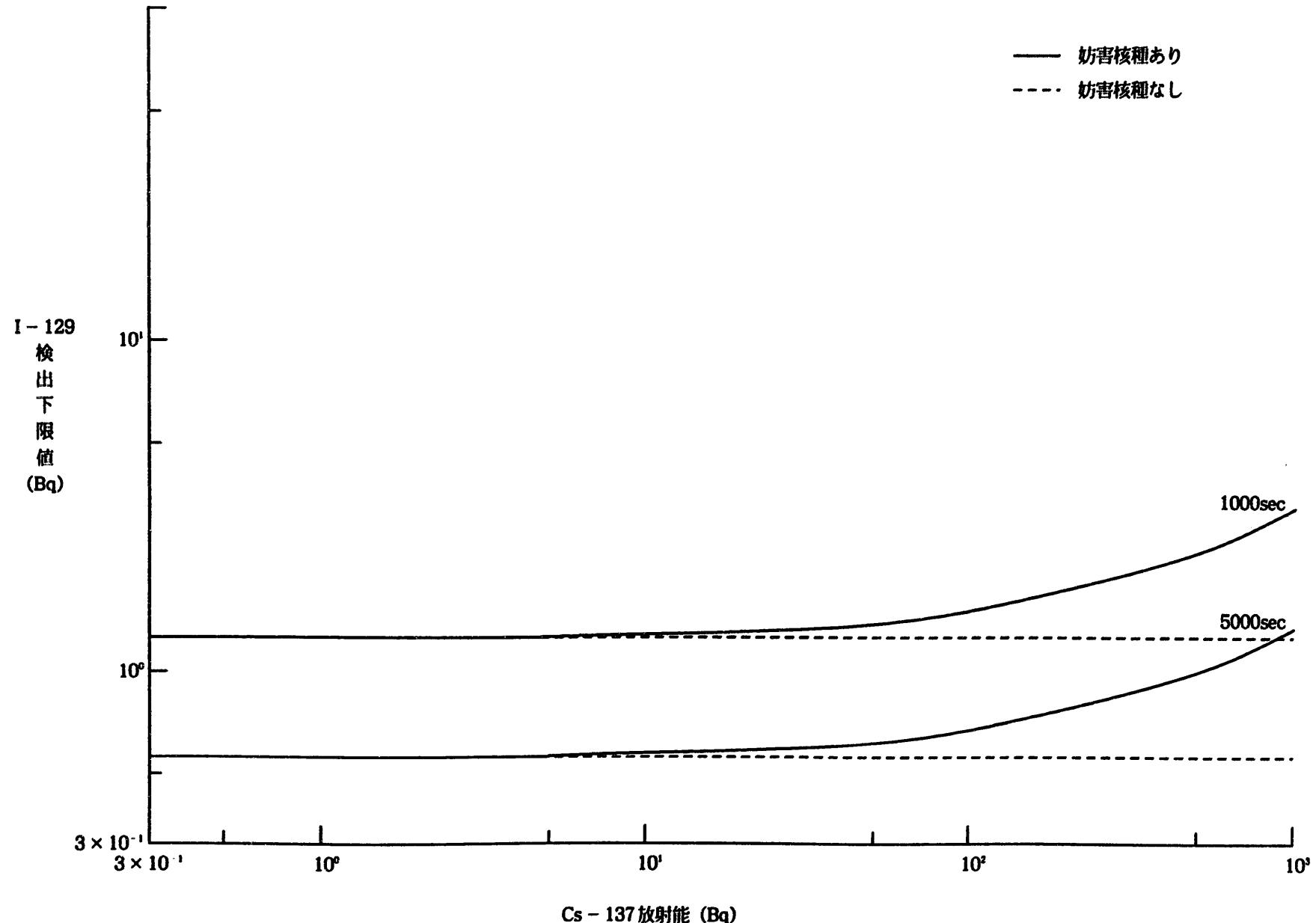
表-12 Cs、Cs、Ru、Ce、Sb、各元素の特性X線エネルギー

(単位: KeV)

元素	$K\beta_2$	$K\beta_2$	$K\beta_3$	$K\alpha_2$	$K\alpha_2$
Ru	22.0740	21.6568	21.6346	19.2792	19.1504
Sb	30.3895	29.7256	29.6792	26.3591	26.1108
I	31.7004	30.9957	30.9443	27.4723	27.2017
Cs	35.8220	34.9869	34.9194	30.9728	30.6251
Ce	40.2330	39.2573	39.1701	34.7197	34.2789

図-15  $^{134}\text{Cs}$ 共存時の  $^{129}\text{I}$  検出下限曲線

- 98 -

図-16  $^{137}\text{Cs}$ 共存時の $^{129}\text{I}$ 検出下限曲線

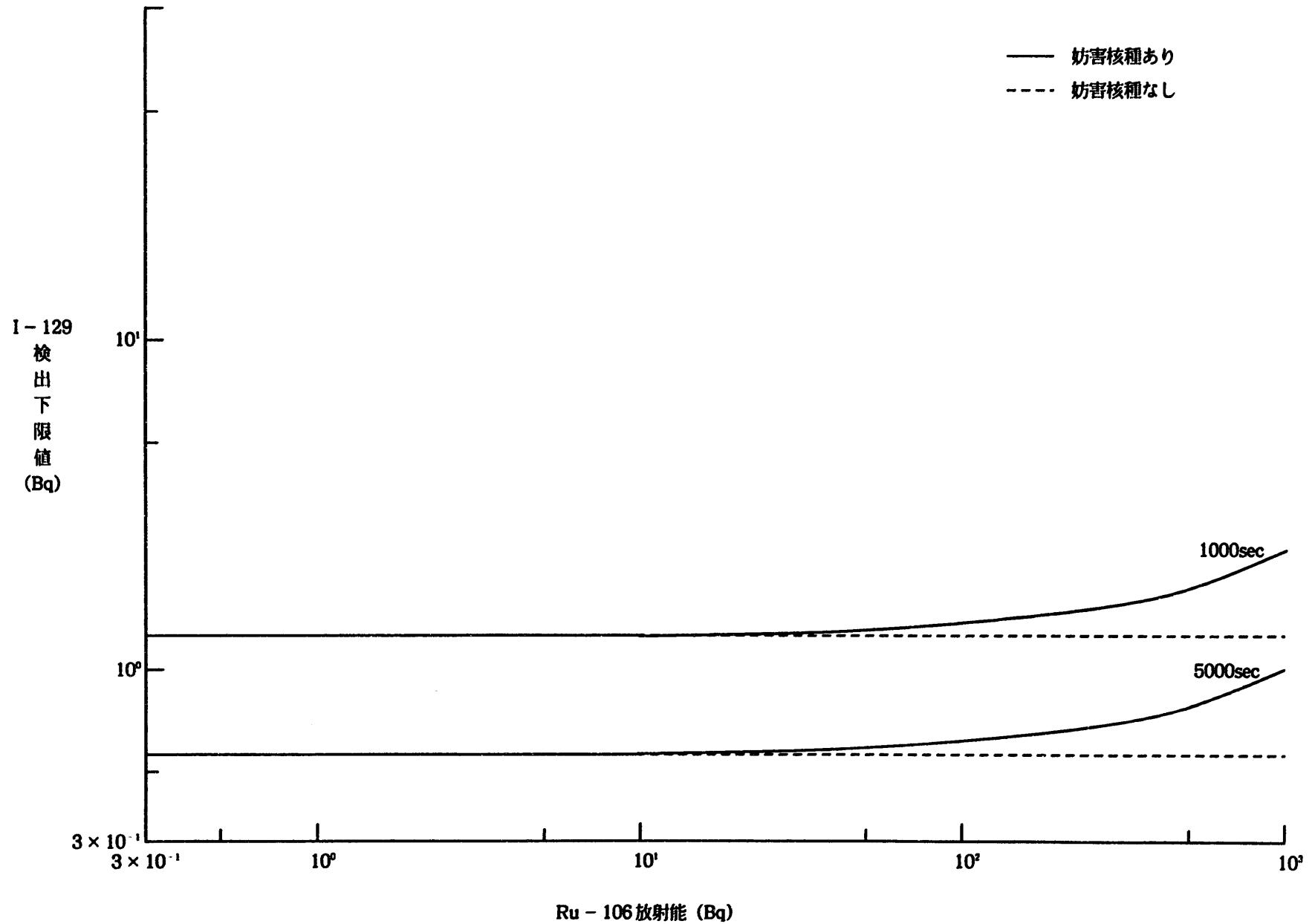


図-17  $^{106}\text{Ru}$ 共存時の $^{129}\text{I}$ 検出下限曲線

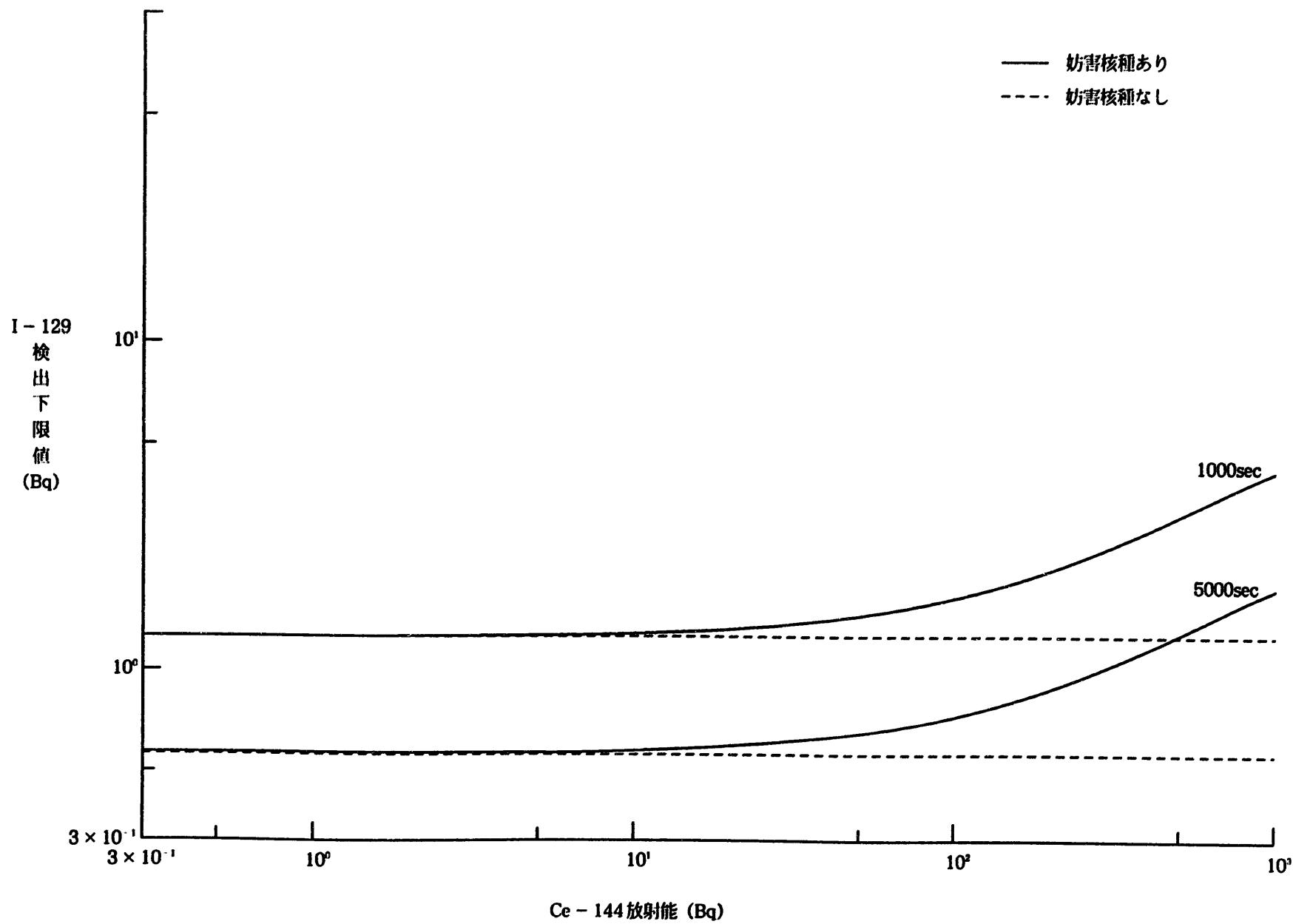


図-18  $^{144}\text{Ce}$ 共存時の  $^{129}\text{I}$  検出下限曲線

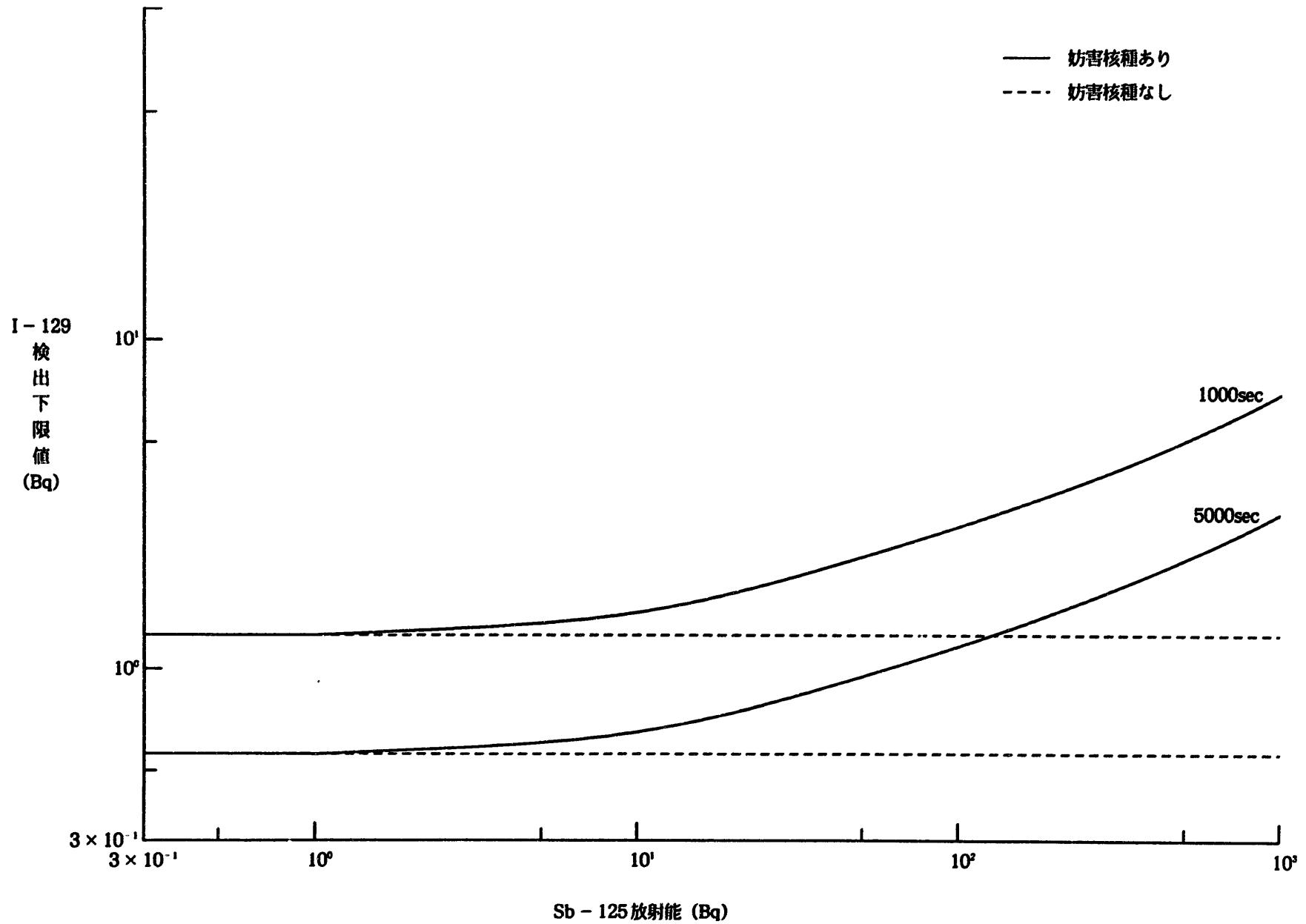


図-19  $^{125}\text{Sb}$ 共存時の $^{129}\text{I}$ 検出下限曲線

### (3) ウエル型検出器とホスウィッチ型検出器との比較

・本検討試験で選定したホスウィッチ型検出器による $^{129}\text{I}$ 測定条件を選定したが、現在 $^{129}\text{I}$ の測定に使用しているウエル型ゲルマニウム検出器との比較を下記の表に示す項目について比較した結果、低エネルギー $\gamma$ 領域の $^{129}\text{I}$  39.5 KeVでの検出効率においては、ウエル型ゲルマニウム検出器の方が優れているが、測定時間の比較をしてみるとウエル型ゲルマニウム検出器の60000秒に対して、ホスウィッチ型検出器については、約1/10の5000秒で測定でき、他 $\gamma$ 核種の共存下での影響についても、ウエル型ゲルマニウム検出器については、影響を受ける対し、ホスウィッチ型検出器については、高エネルギー $\gamma$ 核種のコンプトン散乱等の影響は受けない。

但し、 $^{129}\text{I}$ の39.5 KeV近辺に放出する $\gamma$ 核種の影響は受ける結果が得られているが、この問題については、FBR使用済燃料溶解液を用いた $^{129}\text{I}$ 分析のホット試験において、 $^{129}\text{I}$ 分離回収時における同伴核種の影響確認試験で、同伴核種の特定を行う予定であり、その試験結果を踏まえて、評価する。

以上の観点から、ウエル型ゲルマニウム検出器とホスウィッチ型検出器とでは、微量 $^{129}\text{I}$ の高感度 $\gamma$ 線測定手段としては、ホスウィッチ型検出器を用いる測定法が有効であることを確認した。

表-13 ウエル型ゲルマニウム検出器とホスウィッチ型検出器との性能比較

項目	ウェル型ゲルマニウム検出器	ホスウィッチ型検出器
$^{129}\text{I}$ , 0.37Bq の測定時間	60000秒 (16時間40分)	5000秒 (1時間23分)
$^{129}\text{I}$ (39.5KeV) での検出効率	約60%	約17%
$^{129}\text{I}$ 測定時における他核種共存下での影響	有り	有り (39.5KeV近辺に放出する $\gamma$ 核種以外は影響無し)
汎用性 ( $^{129}\text{I}$ 測定以外への適用性)	有り (但し、高エネルギー $\gamma$ 核種の測定では、分解能が低下する)	有り (一般的に、低エネルギー $\gamma$ 核種及び特性X線の測定に使用)

## 6. ま　と　め

各試験結果から、表-14に示すホスウィッチ型検出器を用いた<sup>129</sup>I測定条件を選定し、検出効率としては、17.7%であり、検出下限値としては、300秒測定時で1.6Bqであった。

また、<sup>129</sup>I(39.5KeV)の測定における妨害核種の影響確認試験では、CPFのオフガス洗浄液中に含まれるγ核種を例に影響確認試験を実施し、低エネルギーγ領域である<sup>129</sup>Iのγエネルギー39.5KeV近辺にコントン散乱及びγ線エネルギーの放出等により<sup>129</sup>I(39.5KeV)のγエネルギーの測定に影響を及ぼすγ核種としては、<sup>125</sup>Sb, <sup>144</sup>Ceで有ることを確認した。

しかし、これら<sup>129</sup>I(39.5KeV)の測定に影響を及ぼすγ核種については、FBR使用済燃料溶解液を用いた<sup>129</sup>I分析ホット試験の<sup>129</sup>Iの分離回収時における同伴核種の影響確認試験で同伴核種の特定を行う予定であり、この試験結果から評価する。

以上のことから、上記の問題はあるものの微量<sup>129</sup>Iのγ線測定法として、ホスウィッチ型検出器を用いるγ線測定法が、亜硝酸ナトリウム添加-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ガス担体添加法による<sup>129</sup>I分離回収の<sup>129</sup>I測定に適用できる見通しを得た。

表-14にホスウィッチ型検出器による<sup>129</sup>I測定条件を示す。

表-14 ネスウィッチ型検出器による<sup>120</sup>I 測定条件

H. V.	1325V
PULSE SHAPE DISCRIMINATOR 216A STROBE DELAY	5.00
CONSTANT FRACTION DISCRIMINATOR 2126 THRESHOLD	0.0
LOGIC SHAPER AND DEALY 2055	
DEALY	2.53 × 1 μsec
WIDTH	3
AMPLITUDE	6.5
TIME ANALYZER 2143	
TIME RAGE	50nsec
MULTIPLIER	100
TIME SCA ΔTIME	0.95
TIME	0
AMP TSCA 2015A	
CORSE GAIN	4
FINE GAIN	0
WINDOW	0.95
LOWER LEVEL (E)	0.50