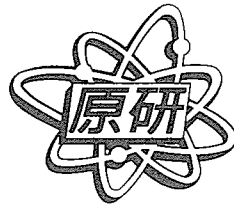


JAERI-Review

2004-011



JP0450374



ヨウ素、トリチウム、ネプツニウムの  
放射化学的研究

2004年3月

佐伯 正克

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の問い合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、  
お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡  
東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.  
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division,  
Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-  
gun, Ibarakiken 319-1195, Japan.

## ヨウ素、トリチウム、ネプツニウムの放射化学的研究

日本原子力研究所東海研究所物質科学研究部

佐伯 正克\*

(2004年2月9日受理)

本総説は、筆者が関係した実験研究のうちから、放射性ヨウ素、トリチウムおよびネプツニウムに関する研究成果をまとめたものである。

ヨウ素の放射化学的研究では、まず使用済核燃料再処理過程を模擬した実験系において、放射性有機ヨウ素の組成、使用する酸の種類や反応温度と有機ヨウ素の生成量の関係、ヨウ素の化学状態と有機ヨウ素生成量、有機ヨウ素の炭素源等について調べた。これらの実験結果を総合的に判断し、放射性有機ヨウ素の生成機構を解明した過程を詳細に論じた。この生成機構に基づき、原子炉事故時における有機ヨウ素の生成の可能性や、高温工学試験研究炉 (HTTR) 雰囲気下での有機ヨウ素生成量の上限等を検討した結果にも言及した。

トリチウムに関する研究については、市販トリチウムの水素同位体組成分析、トリチウムの物質中での存在状態と拡散挙動、トリチウムの物質表面での吸着・脱離挙動、について研究成果を簡潔にまとめた。

ネプツニウムに関する研究では、 $^{237}\text{Np}$  メスバウア分光で得た異性体シフトとネプツニウムの構造についてまず検討し、ネプツニウム(V)化合物に関しては、ネプツニウムに配位する全配位子との平均結合距離と良い相関があるが、ネプツニウム(VI) 化合物については、ネプツニル基の酸素とネプツニウムの距離との間に、広い範囲にわたって良い相関があることを論じた。さらに、ネプツニウム(VI) の水酸化物について実験し、 $\alpha$ 型の無水物を初めて合成したこと、 $\beta$ 型無水物の新たな合成法を見いだしたこと、新たに3種類の1水塩をX線回折法で確認し、メスバウア分光によるパラメータからその構造について論じたこと、等を述べた。

---

東海研究所：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

\*特別研究員

## Radiochemical Studies of Iodine, Tritium and Neptunium

Masakatsu SAEKI\*

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

(Received February 9, 2004)

In this review, experimental results on studies of radioactive iodine, tritium and neptunium are summarized from various experimental results which the author studied in JAERI.

On studies of radioactive iodine, firstly, in experiments which was simulated the reprocess of spent nuclear fuels, the following results were described such as the composition of radioactive organic iodides, the relationship between the yield of organic iodides and reaction temperatures or variation of acids, the relationship between the yield of organic iodides and chemical forms of iodine, the source of carbon for organic iodides. Then, from these experimental results, the process establishing the formation mechanism of organic iodides was fully described. On the basis of the formation mechanism, followings were also discussed on possibilities for the formation of organic iodides under nuclear reactor accidents, and the upper limit of the amount of organic iodides under the atmosphere of HTTR.

On studies of tritium, three topics were concisely described on the isotopic composition of tritium gases which were commercially available, the chemical forms of tritium in various materials and the diffusivity of tritium in them, the sorption and desorption behaviors of tritium on surfaces of various materials.

On the experimental results of neptunium chemistry, firstly, the relationship between the structure of neptunium compound and the  $^{237}\text{Np}$  Mössbauer isomer shift was discussed. For neptunium(V) compounds, a good correlation was found between the isomer shifts and the mean bond length of Np-all oxygen coordinated, however for neptunium(VI) compounds, better correlation was found between the isomer shifts and the bond length of Np-O in the neptunyl(VI) groups. Furthermore, the experimental results were described on neptunyl(VI) hydroxides in which some of them were new compounds.

Keywords : Radioactive Iodine, Radioactive Organic Iodides, Formation Mechanism, Nuclear Reactor Accidents, Tritium, Diffusivity, Sorption and Desorption, Neptunium,  $^{237}\text{Np}$  Mössbauer Spectroscopy, Neptunyl(VI) Hydroxides

---

\* Scientific Consultant

## 目次

1.	はじめに .....	1
2.	ヨウ素の放射化学的研究 .....	2
2. 1	研究の目的 .....	2
2. 2	実験方法 .....	2
2. 3	結果と考察 .....	5
2. 4	放射性有機ヨウ素の生成機構 .....	17
2. 5	原子炉事故時における有機ヨウ素生成の可能性 .....	20
2. 6	原子炉事故時におけるテルルを経由する有機ヨウ素生成の可能性 .....	21
2. 7	H T T R 雰囲気における有機ヨウ素生成の上限 .....	22
3.	トリチウムの放射化学的研究 .....	25
3. 1	研究の目的 .....	25
3. 2	実験方法概要 .....	25
3. 3	市販トリチウムガスの組成および トリチウムとガラスアンプル表面との相互作用 .....	25
3. 4	トリチウムの物質中での存在状態と拡散挙動 .....	26
3. 5	トリチウムの物質表面での吸着・脱離挙動 .....	28
4.	ネプツニウムの放射化学的研究 .....	31
4. 1	研究の目的 .....	31
4. 2	$^{237}\text{Np}$ メスバウア分光 .....	32
4. 3	異性体シフトとネプツニウム化合物の構造 .....	32
4. 4	6 価ネプツニウムの水酸化物 .....	38
5.	おわりに .....	42
	謝辞 .....	43
	参考文献 .....	44
	付録 関連論文リスト .....	47

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Radiochemical Studies of Radioactive Iodine .....	2
2.1 Purpose of Studies .....	2
2.2 Experimental Methods .....	2
2.3 Results and Discussion .....	5
2.4 Formation Mechanism of Radioactive Organic Iodides .....	17
2.5 Possibilities for Formation of Organic Iodides under Nuclear Reactor Accidents .....	20
2.6 Possibilities for Formation of Organic Iodides under Nuclear Reactor Accidents via Radioactive Tellurium .....	21
2.7 Upper Limit of Amount of Organic Iodides Formed under Atmosphere of HTTR .....	22
3. Radiochemical Studies of Tritium .....	25
3.1 Purpose of Studies .....	25
3.2 Experimental Methods .....	25
3.3 Hydrogen Isotopic Composition of Commercially Available Tritium Gases and Interaction of Tritium with Surface of Glass Ampoule .....	25
3.4 Chemical Forms and Diffusivity of Tritium in Various Materials .....	26
3.5 Sorption and Desorption Behaviors of Tritium on Surfaces of Various Materials .....	28
4. Radiochemical Studies of Neptunium .....	31
4.1 Purpose of Studies .....	31
4.2 $^{237}\text{Np}$ Mössbauer Spectroscopy .....	32
4.3 Isomer Shifts and Structures of Neptunium Compounds .....	32
4.4 Neptunyl (VI) Hydroxides .....	38
5. Closing .....	42
Acknowledgment .....	43
References .....	44
Appendix List of Related Papers .....	47

## 1. はじめに

筆者が38年間在職(職員36年、特別研究員2年)した間に行った研究のうち、まとまった成果を上げることが出来た、ヨウ素、トリチウムおよびネプツニウムの放射化学的研究について、概要を記述した。

ヨウ素は核分裂生成物中で生成量もかなり多い上に、一番揮発性が高く、原子炉事故時には気体状で環境中へ放出される可能性が高い。しかも $^{131}\text{I}$ は半減期が約8日と事故時にはやっかいな長さであることも、危険度の高い核分裂生成物の筆頭に挙げられる所以である。さらに、ヨウ素は人体にはいると甲状腺に集中し、甲状腺癌の誘発につながる可能性を有している。特に、乳幼児に対しては危険性がより高いので、より注意が必要である。1970年代はじめには、日本でも使用済核燃料再処理プラントが建設されようとしている時代であり、特に、放射性有機ヨウ素に対する関心が高くなっていった。このような背景から、まず放射性有機ヨウ素の生成機構に関する研究を開始した。無機物が有機物に変わる反応の研究は、若かった筆者にとって、無機物から尿素が合成され、有機化学の世界が大きく変化した歴史にもつながる感じがし、非常に興味深く熱心に実験を重ねたことが思い出される。そのため、第2章「ヨウ素の放射化学的研究」の記述はやや長くなった。確立した放射性有機ヨウ素の生成機構は、原子炉事故時にも適用できるものであり、後に高温工学試験研究炉雰囲気での有機ヨウ素生成量の上限を確かめる実験にも生かされた。その結果についても簡単に触れた。

ヨウ素に関する研究が一段落した頃、米国カリフォルニア大学アーバイン校で原子力留学生として研究(1976-1977年)する機会を得、トリチウムに関する実験を開始した。トリチウムは水素の同位体であり、半減期12.3年の弱い $\beta$ 線(18.6 keV)放射体である。核融合炉燃料として注目されており、1980年代はじめには国内でも多くの大学を含め、活発な研究活動が行われていた。トリチウムに関する実験研究は、現在でも多くの研究者により継続されている。筆者等は、原子炉を利用した $^3\text{He}(n, p)\text{T}$ あるいは $^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$ 反応を用いて、直接物質中へトリチウムを打ち込む手法や、高い比放射能のトリチウムガスを使用する手法を多用し、大学等では行いにくい種々の実験を実施し、多くの成果を得た。第3章「トリチウムの放射化学的研究」には、これらの研究成果の概要を示した。

筆者が長く所属していた旧化学部・放射化学研究室は、研究室開設当初から超ウラン元素に関する研究を1つの柱としていた。しかし、マクロ量を用いての研究は大がかりには実施することが出来ないうえに、先端基礎研究センターの開設時に、応募した研究テーマ「アクチノイドのメスバウア分光学的研究」が採択され、マクロ量のネプツニウムを用いて化合物を合成し、その物性を調べる研究を本格化することが出来るようになった。本研究は、共同研究者等により今後も継続的に実施されることを望んでいる。第4章「ネプツニウムの放射化学的研究」には、これまでに得られた成果のうち、ネプツニウム化合物の構造と最も主要なメスバウアパラメーターである異性体シフトとの相関、および6価のネプツニウムの水酸化物群に関して得られた成果を記述した。

## 2. ヨウ素の放射化学的研究

### 2. 1 研究の目的

原子炉事故時あるいは使用済燃料再処理時に、放出される可能性のある核種のうち、人体内へ吸入摂取したとき受ける内部被曝量は、放射性ヨウ素によるものが支配的である。1970年代はじめは、日本でも核燃料再処理のためのプラント建設が開始される段階であった。使用済燃料再処理時に生成する放射性有機ヨウ素は、当時開発されていた活性炭フィルターでの除去効率が無機ヨウ素に比較して低く、特に高温度下で低下することが問題となり、その改良に関する研究が活発に行われていた。一方、放射性有機ヨウ素の生成に関しては、当時詳しいことは全く解っていない状態であった。そこで、著者等は放射性有機ヨウ素に関する情報を得るため、基礎的実験を開始し、放射性有機ヨウ素の組成、生成比率、生成機構さらに生成抑制法を開発することを目的とした。

放射性有機ヨウ素の放出を抑制するには2つの方法が考えられる。1つはこれまで多く行われているように、気相にある放射性有機ヨウ素の完全捕集を目的として研究を進める方法であり、他方は放射性有機ヨウ素の生成そのものを抑制することを目的とするものである。後者の目的のためには、まず、その生成機構を明らかにすることが必要である。

本研究はこの点に注目し、使用済核燃料の再処理過程条件下での放射性有機ヨウ素の生成機構を調べ、その結果をもとにして放射性有機ヨウ素の生成を抑制することを目指した。中照子照射した金属ウランを硝酸に加熱溶解する際に放出される放射性有機ヨウ素は、主として液相反応により生成することが知られている。しかし、さらに詳細な生成機構を調べる上で、照射ウラン-硝酸系は複雑であるため、本研究ではより単純な無担体  $^{131}\text{I}$ -硝酸系を選んだ。

実験計画は大きく3つに分けて考えることにした。①硝酸溶液中からの放射性有機ヨウ素の生成挙動、②溶液中の  $^{131}\text{I}$  の化学形変化との関連性、③放射性有機ヨウ素の生成機構解明である<sup>1-3)</sup>。有機源としては、 $\text{CO}_2$  のような無機炭素化合物のほか、種々の有機化合物の可能性を検討した。最後にこれらの結果をもとにして、実験条件下での放射性有機ヨウ素の抑制方法の開発を試みた<sup>1-3)</sup>。

### 2. 2 実験方法<sup>1)</sup>

#### 2. 2. 1 試薬

有機ヨウ素に関する挙動研究のため、出発物質として原研R I製造部(当時)製の無担体  $^{131}\text{I}^-$  溶液を用いた。無担体  $^{131}\text{I}$  ヨウ素溶液は、2から10 mCi ( $3.7 \times 10^7$  Bq)の放射能強度で、pH 8-10の0.025 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -2 M  $\text{NaHCO}_3$  溶液である。この溶液をそのまま、あるいは同濃度の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液、または3回蒸留水で希釈して使用した。 $^{131}\text{I}$  の化学形を溶媒抽出とペーパークロマトグラフィーにより調べた結果、ほぼ100%が  $\text{I}^-$  であった。

炭素源探求のため  $^{14}\text{C}$  を用いたが、フランス原子力庁(CEA)より購入した  $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$  粉末(比放射能: 0.258 mCi/mg ( $3.7 \times 10^7$  Bq/mg))を酸にとかし、発生した  $^{14}\text{CO}_2$  ガスを0.1 M NaOH水溶液に吸収させて調整した。



用いた無機化合物はすべて特級試薬であり、そのまま使用した。有機化合物は高沸点 (>200 °C) のものについては特級試薬をそのまま使用し、低沸点 (<200 °C) のものは精密分留装置により精製した後に使用した。

He, Ar 等ガス類は購入したものを、それ以上精製せずに使用した。試薬の調整、および反応に用いた水は常法により得た 3 回蒸留水を、空気中の CO<sub>2</sub> ガスの溶解を防ぐため減圧下に保存して使用した。

## 2. 2. 2 反応装置

本研究では核燃料再処理工場の燃料溶解過程を想定して反応装置を組んだ。概要を Fig. 1 に示す。

HI, I<sub>2</sub> 等の無機ヨウ素は反応性が大きい上に器壁への吸着性が強いので装置に使用する材料には十分注意した。実験の多くは無担体で反応を行っているため、微量の不純物の混入が反応を大きく左右すると考えられる。このため使用する材料から金属、ゴム、プラスチック等をできるだけ避けた。

パイレックスガラスは無担体 <sup>131</sup>I の吸着が少ない材料の 1 つであり、本実験で用いた反応装置はすべてパイレックスガラス製とした。グリースはヨウ素が吸着しやすく、また有機物の汚染源となるため、装置のコックやジョイント等には使用しなかった。ただし、気体生成物を液体窒素で捕集するサンプラーは気密を要するために、テフロン製のグリースレスコックを使用した。

反応装置は大きく分けて、反応器、アルカリトラップ、液体窒素トラップの 3 つの部分から構成されている。空気中の不純物の影響を防ぐために反応はすべて不活性ガス気流中で行った。多くの場合キャリアーガスには He を使用したが、キャリアーガスの影響を調べるために、一部 Ar または窒素を使用して反応を行った。

ポンペを出たキャリアーガスは不純物を除くために液体窒素冷却したモレキュラーシーブカラム (MS-5A <1m) を通し精製後、反応容器に送った。キャリアーガスの流量は通常毎分 50~60 ml で一定とした。反応容器の内容積は 15~20 ml であり、キャリアーガス取入口のほかに試料投入口と温度を測定するための熱電対挿入口を持っている。(Fig. 1 参照) 装置内の空気を除くために He をしばらく装置に流して置換した後、図に示したようなガラス球の反応溶液を、ガラス球を回転させて反応容器に流し入れた。反応溶液の量は多くの場合 4 ml で一定とした。溶液はキャリアーガスで混ぜ合わせながら加熱反応させた。加熱はマントルヒーターで直接加熱する方法を採用した。反応温度は一部の実験を除いて 100 ± 5 °C で一定とした。溶液の蒸発を最小限におさえるために反応容器の上部は水で冷却した。生成した気体生成物はキャリアーガスにより反応容器から出た後、無機ヨウ素を除去するために 3 段のアルカリトラップを通した。1~2 段は 2.5 M の NaOH 水溶液であり、3 段目は固体粒状 KOH を長さ約 10 cm のガラス管につめたものを用いた。HI, I<sub>2</sub> 等の無機ヨウ素は 3 段のアルカリトラップにより完全に除去できるものと考えられる。アルカリトラップを通過した気体生成物は最後に液体窒素トラップに捕集した。反応終了後ラジオガスクロマトグラフィーにより、捕集された気体生成物成分を分離定量した。有機物の混入を防ぐために普通の洗剤や有機溶媒は使用せず、クロム酸混液と蒸留水により反応ごとに全部の反応装置を洗浄した。

## 2. 2. 3 ラジオガスクロマトグラフィー

無担体放射性同位体で構成されている浮遊性ヨウ素の濃度はきわめて小さいために通常の分析方法は適用できない。ガスクロマトグラフィーは揮発性の化合物、

特に有機化合物の最も有効な分離定量手段の1つである。

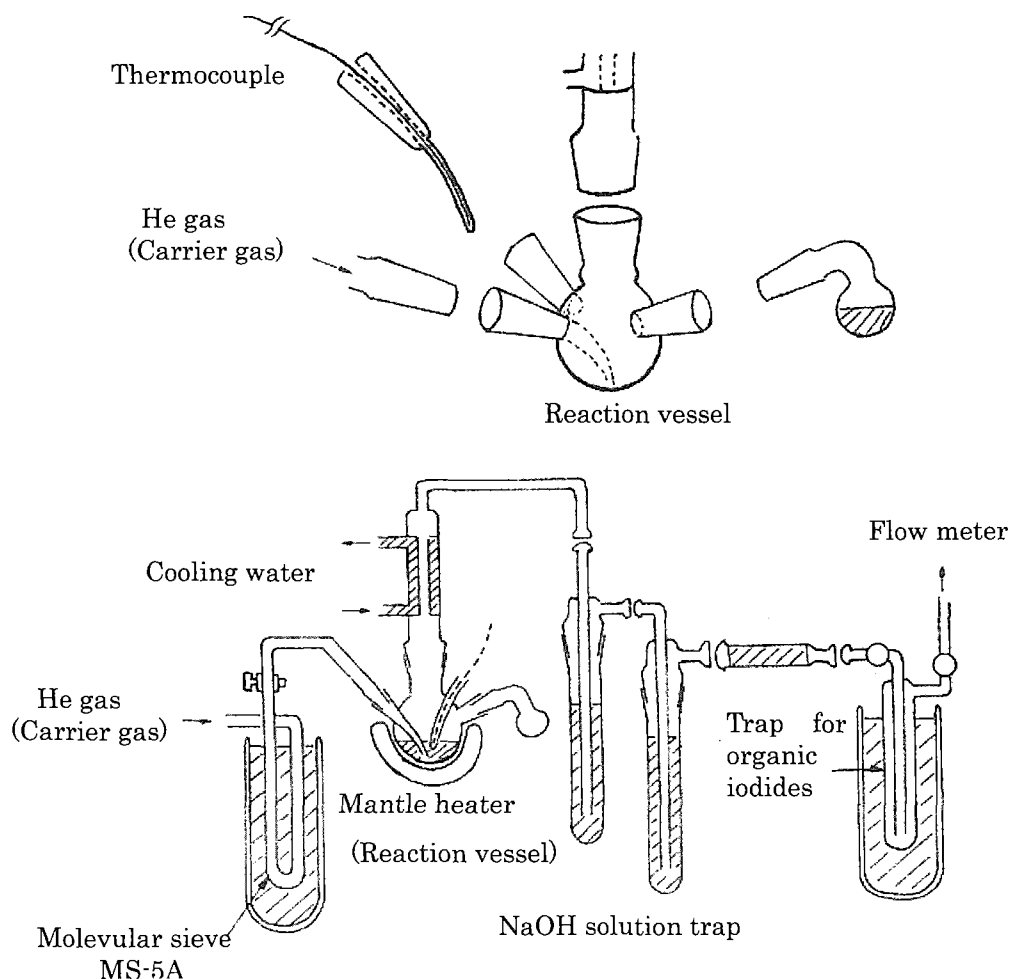


Fig. 1 Experimental apparatus for organic iodides formation during nuclear fuel reprocessing

本実験では液体窒素トラップに捕集された  $^{131}\text{I}$  の化合物は、すでにアルカリトラップで無機ヨウ素が除去されており、全てが有機ヨウ素と考えられるので、放射性有機ヨウ素化合物の分離定量にラジオガスクロマトグラフィーを使用した。装置の概略図を Fig. 2 と Fig. 3 に示す。

使用した分離カラムは DOP-セライト、内径 4 mm  $\Phi$ 、長さ 5 m である。カラム温度は 30~120  $^{\circ}\text{C}$  の昇温型で、昇温速度は 4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  と一定にした。カラムはパイレックスガラス製とした。気体サンプラーは特に加熱していないため水分等高沸点成分はサンプラー内部に残るもめと考えられるが、無機ヨウ素や水分除去のため 16~20 メッシュのフェロシアン化カリウムをつめた長さ約 5 cm のガラスカラムを通し、試料ガスを注入した。この装置は内部に熱伝導度検出器 (TCD) を内蔵しており、非放射性の成分についても検出が可能である。未知試料の同定は既知

試料の質量ピーク、および放射能ピークの両方により、保持時間を測定して行った。ラジオガスクロマトグラフの放射能検出は、井戸型 NaI (Tl) シンチレーターで行い、測定はシングルチャンネル波高分析器により、 $^{131}\text{I}$  の光電ピーク (0.36 MeV) を計数することにより行った。

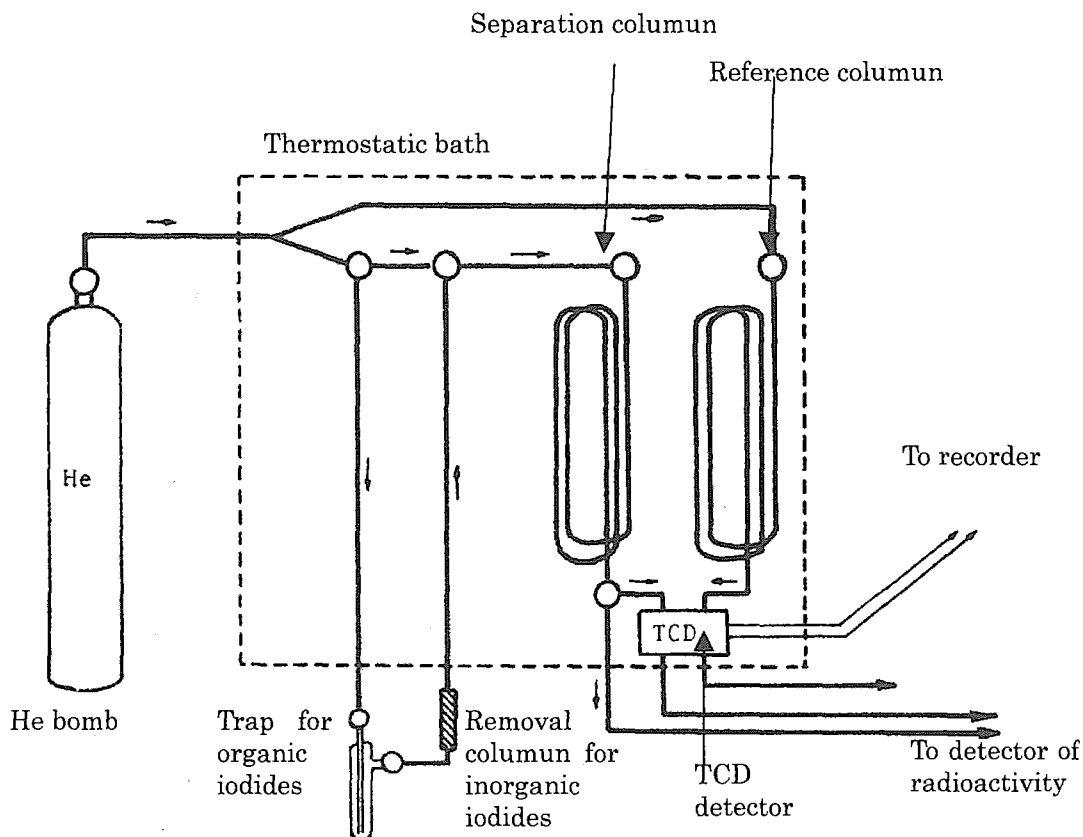


Fig. 2 Radio gas chromatograph for detection of organic iodides

カラムを出た各成分の  $^{131}\text{I}$  放射能は Fig. 3 に示すように、シンチレーターに挿入されたパイレックス製容器を通過する際に測定される。レコーダーによる出力のほか、デジタルプリンターにより 10 秒ごとの積算カウント数を出力し、ピーク面積を計算して定量を行った。カウンターを出た  $^{131}\text{I}$  は、活性炭を充填したポリエチレン容器に捕集し、放射能の絶対量を測定すると同時に、ラジオガスクロマトグラフの測定効率の更正にも使用した。

## 2. 3 結果と考察

### 2. 3. 1 放射性有機ヨウ素の組成<sup>1-3)</sup>

湿式再処法では使用済核燃料は濃硝酸に溶解されるが、本実験では無担体  $^{131}\text{I}$  の硝酸溶液を加熱し、放射性ヨウ素がどのような挙動を示すかを調べた。

前述のように反応させた後、生成した気体生成物を三段のアルカリトラップを通した後、液体窒素で冷却したサンプラーに捕集した。サンプラーに水と  $\text{CCl}_4$  をそ

れぞれ 5 ml ずつ注入し、よく振とうした後、 $^{131}\text{I}$  の分配を調べた。その結果、大部分の  $^{131}\text{I}$  は  $\text{CCl}_4$  相に抽出された。さらにこの  $\text{CCl}_4$  溶液を同量の 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  水溶液と振りまぜ、還元による逆抽出を試みたが、 $\text{CCl}_4$  相から水相に移行した  $^{131}\text{I}$  の量は 1 % 程度であった。したがって、 $\text{HI}$  や  $\text{I}_2$  のような無機ヨウ素は 3 段のアルカリトラップを通過する際に定量的に除去され、液体窒素トラップで捕集された  $^{131}\text{I}$  は有機ヨウ素と考えられる。

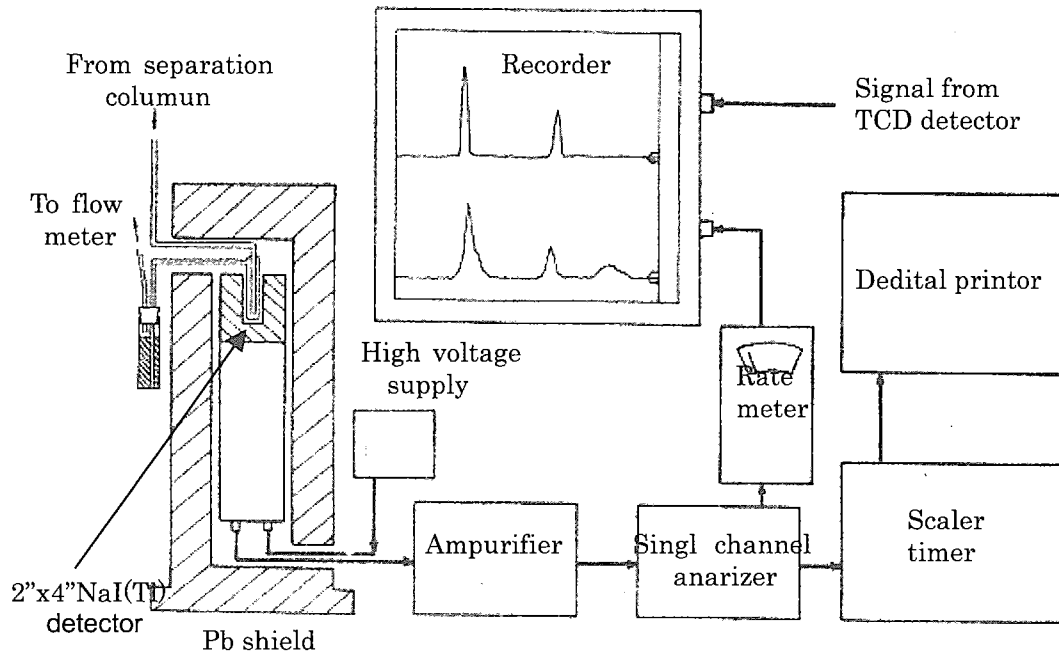


Fig. 3 Detection parts of radioactivity in radio gas chromatograph

$^{131}\text{I}$  を抽出した  $\text{CCl}_4$  溶液をラジオガスクロマトグラフィーにより分析したところ  $\text{CH}_3\text{I}$  や  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  と同じ保持時間に  $^{131}\text{I}$  の放射能を確認した。濃硝酸中の反応では放射性有機ヨウ素の収率は反応に用いた  $^{131}\text{I}$  に対して 1% 以上であり、使用した  $^{131}\text{I}$  の化学的純度から考慮して明らかに無機ヨウ素が有機ヨウ素に変化したことを示している。

この結果は放射性ヨウ素を含む照射ウランを硝酸に溶解する際に放射性有機ヨウ素が生成するのと同じ傾向を示し<sup>4)</sup>、無担体  $^{131}\text{I}$ -硝酸系は使用済核燃料-硝酸系に対し良い近似実験と考えられる。液体窒素トラップに捕集される気体生成物を、直接ラジオガスクロマトグラフィーにより分析した典型的なラジオガスクロマトグラムの一例を Fig. 4 に示す。保持時間を比較することにより、ピーク①、②、③、④、⑦は、それぞれ  $\text{CH}_3\text{I}$ 、 $\text{CH}_2\text{CHI}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 、 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  および  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$  と同定された。ピーク⑤および⑥は反応に用いた  $^{131}\text{I}$  の量が非常に多い時に見出されるが通常は検出限度以下であった。

これらの有機ヨウ素の生成量は、硝酸濃度により大きく変動するが、その組成は

ほぼ一定であり、特別な条件（硝酸を蒸留後使用等）下以外では変動を示さなかった。本実験で得られた有機ヨウ素の相対組成を、Table 1 に示す。

Table 1 Relative composition of organic iodides

Chemical form	CH <sub>3</sub> I	CH <sub>2</sub> CHI	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I
Name of compound	Methyl i.	Vinyl i.	Ethyl i.	n-Propyl i.	n-Buthyl i.
Relative composition	1.00	.04 ± .01	.24 ± .06	.14 ± .03	.09 ± .02

### 2. 3. 2 酸の種類による放射性有機ヨウ素生成量の変化<sup>2)</sup>

前述のように、無担体 Na<sup>131</sup>I の水溶液を硝酸中で加熱しただけでその一部は有機ヨウ素に変化する。生成量是用いた酸の濃度により変化するが、Table 1 に示すように有機ヨウ素の組成は変化しない。そこで、酸の種類により生成量がどのように変化するかを、反応温度を 100 °C として調べた。

生成量の最も多いヨウ化メチル (CH<sub>3</sub>I) についての結果を Table 2 に示す。表の最右欄は反応容器 (reactor) 中に残る <sup>131</sup>I の比率を示す。表より明らかなように、最も多く放射性有機ヨウ素を生成するのは硝酸を用いた場合であり、硫酸中で微量の放射性有機ヨウ素生成が認められるが、他の酸では検出限度以上の放射性有機ヨウ素の生成は認められなかった。酸の酸化力が有機ヨウ素生成に大きな影響を与えていることが示唆された。また、塩酸が存在する場合には、塩素が担体の役割を果たしていると考えられる。

### 2. 3. 3 温度依存性

Purex 法では濃硝酸の沸点に近い温度で燃料体の溶解を行うが、本実験では大部分の反応を 100 ± 5 °C で行った。しかし、放射性有機ヨウ素生成の温度依有性を調べるため、一部の実験では反応温度を変化させた。得られた結果を Fig. 5 に示す。図から明らかなように放射性有機ヨウ素の生成は反応温度に強く依存している。60 °C 以下では検出限度以上の有機ヨウ素の生成は認められなかった。

これは照射ウランを硝酸に溶して生成する放射性有機ヨウ素は、反応温度 70 °C 付近から温度とともに増加し、90 °C 付近で一定となることと同じ傾向である<sup>4)</sup>。

### 2. 3. 4 放射性有機ヨウ素生成量の時間変化

放射性有機ヨウ素生成量が反応時間にどのように依存するかは、全有機収率を求める上でも、反応時間を決める上にも重要である。放射性有機ヨウ素生成量の時間変化を調べるため、液体窒素トラップの気体サンプラーを 30 分毎に交換し、それぞれをラジオガスクロマトグラフィーにより分析した。硝酸濃度 14.5、12.7、10.9、9.1、7.3 および 3.6 M について実験を行った。得られた結果を Fig. 6 にまとめて示す。図は全放射性有機ヨウ素の生成量を反応時間に対してプロットしたものである。

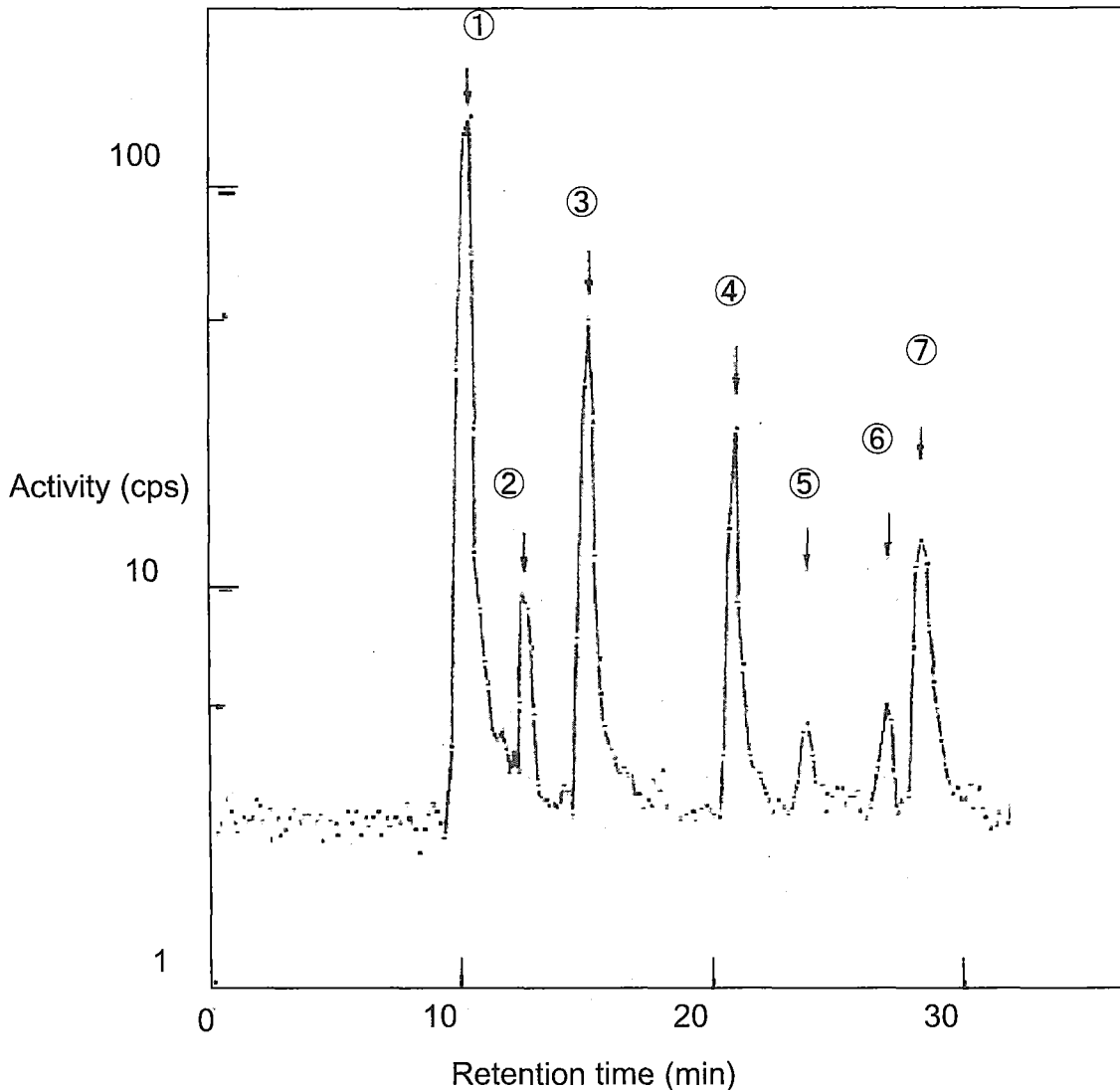


Fig. 4 Typical radio-gas chromatogram of organic iodides

図から明らかなように、放射性有機ヨウ素の生成量は硝酸濃度により大きく異なる。14.5 M 硝酸での生成量は約 1% であるが、12.7、10.9、9.1 M と硝酸濃度が減少することにしたがって生成量は急激に増加し、7.3 M では再び減少し、3.6 M での生成量は非常に少量となる。また、生成量が飽和値に適する時間も硝酸濃度により異なる。生成量の時間変化を調べるために Fig. 7 に微分型でプロットした結果を示す。この図は 30 分あたりの生成量の変化を示している。14.5 M 硝酸では、生成量は反応開始後が最も多く以後単調に減少し、2 時間以降の生成量は全体の 5 % 以下である。これに対して 12.7 M 以下の硝酸での生成曲線はいずれも極大値（ピーク）を示し、その位置や大きさは硝酸濃度により異なる。硝酸濃度の減少とともに極大値は増大し、10.9 M 硝酸で最大約 4 %/30 min となった。9.1 M 以下では硝酸濃度の減少とともにピーク値も低くなる。12.7 M 硝酸でのピーク的位置は 40~50 分であるが、10.9~7.3 M 硝酸では 70~80 分と遅そくなった。どの硝酸

濃度においても、反応時間は4時間確保すれば十分であることが判明した。

Table 2 Yield of methyl iodide from various acidic solutions

Acid	Concentration	CH <sub>3</sub> <sup>131</sup> I	<sup>131</sup> I in alkali traps	<sup>131</sup> I in reactor
HNO <sub>3</sub>	10.9 M	7.5 %	24 %	65 %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18 M	<0.03 %	9.5 %	90.5 %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9 M	<0.01 %	30 %	70 %
HClO <sub>4</sub>	5.3 M	<0.01 %	17 %	83 %
HCl	10.1 M	<0.01 %	5 %	95 %
HCl	8.6 M	<0.01 %	<1 %	>99 %
HCl	5.8 M	<0.01 %	<1 %	>99 %
HNO <sub>3</sub> + HCl	3.2 M + 7.6 M	<0.01 %	1 %	99 %
HNO <sub>3</sub> + HCl	2.7 M + 6.5 M	<0.01 %	1 %	99 %
HNO <sub>3</sub> + HCl	9.5 M + 2.9 M	<0.01 %	3 %	97 %

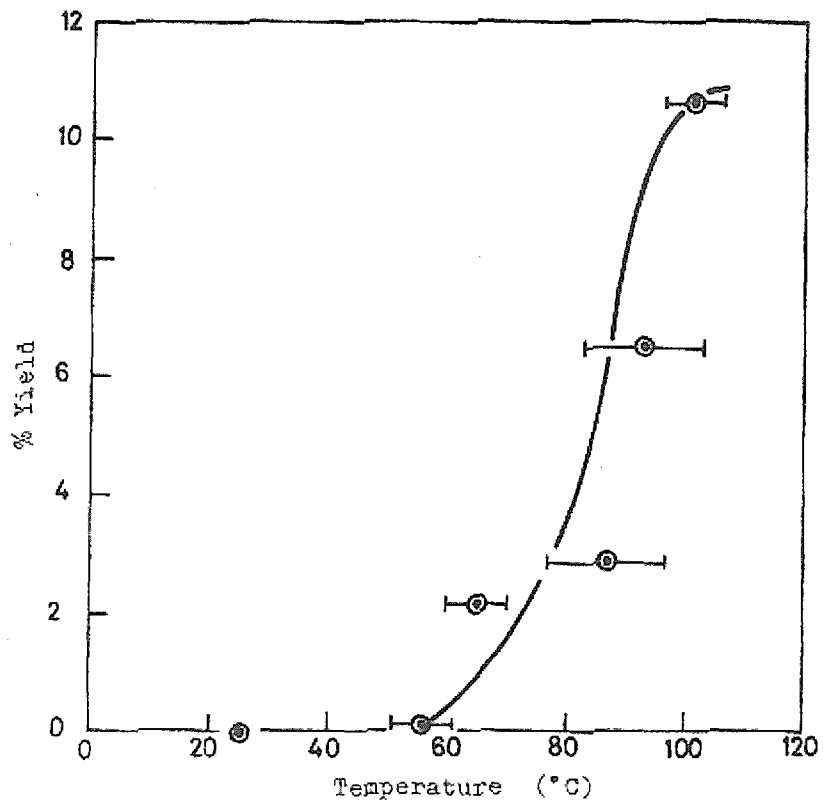


Fig. 5 Temperature dependence on yield of organic iodides

Table 3 に反応終了後の反応容器内およびアルカリトラップに移行した  $^{131}\text{I}$  量を示した。最も多く有機ヨウ素が生成するのは濃硝酸を用いた場合ではなく、硝酸濃度が 9~10 M の場合である。7.3 M 以下では硝酸濃度の減少とともに放射性有機ヨウ素の生成量も減少し、純水 ( $\text{HNO}_3$  0.0 M) では放射性有機ヨウ素は生成しない。さらに Table 3 の結果は反応終了時においてかなりの量の  $^{131}\text{I}$  がアルカリトラップへ移行していることを示している。移行量は 7.3 M の場合が最も多く、60%に達した。

アルカリトラップ 1 を随時交換することにより反応中にアルカリトラップへ移行する  $^{131}\text{I}$  の時間変化を調べた。その結果、9.1、7.3 M の場合アルカリトラップへの移行量は反応開始直後が最も大きく、その後は徐々に移行し、平衡値に適する。14.5 M の場合は 20 分までの移行量は非常に大きいですが、20 分以後の移行量はわずかである。3.6 M の場合のアルカリトラップへの移行量は非常に小さく、3 時間を過ぎてから少しずつ増加するが、6 時間経過した後でも約 1%程度の移行量であった。

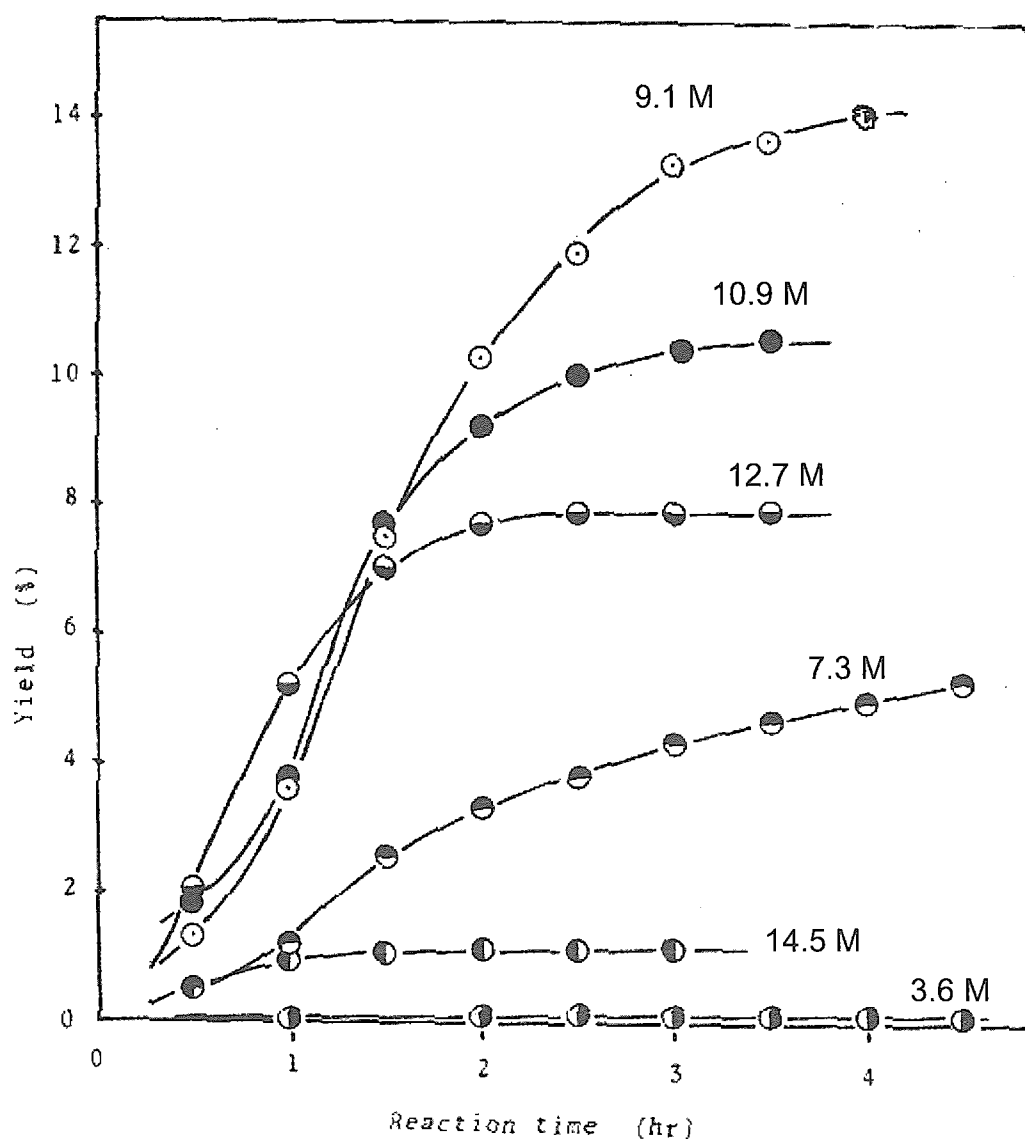


Fig. 6 Integrated yields of organic iodides as a function of reaction time



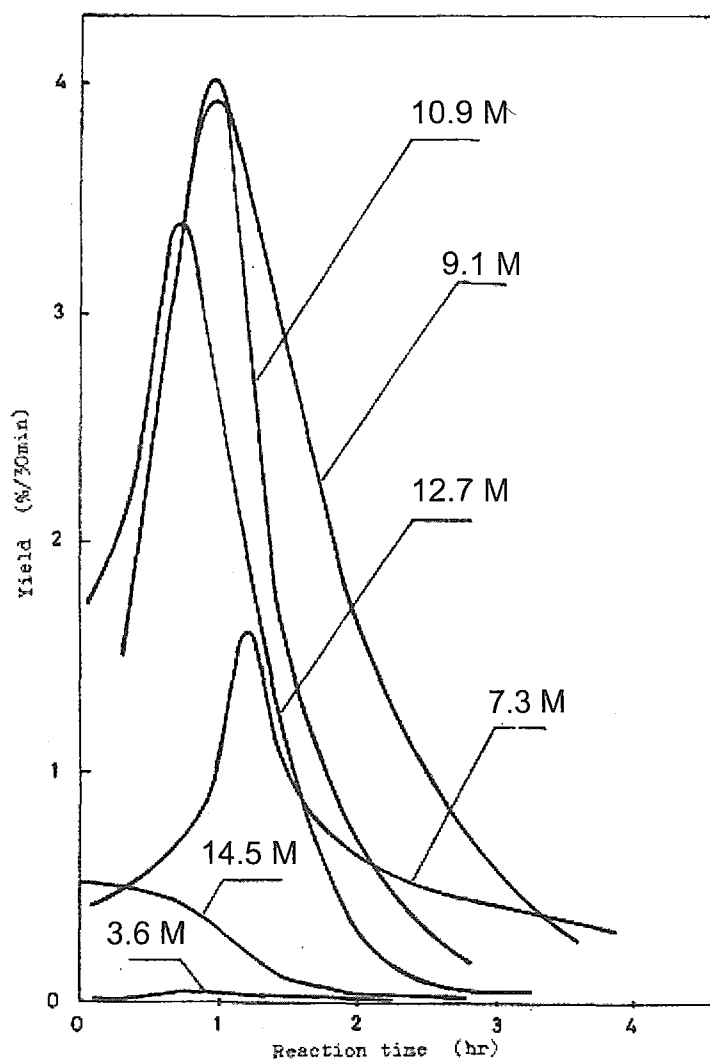


Fig. 7 Differential yields of organic iodides as a function of reaction time

Table 3 Distribution of  $^{131}\text{I}$  after reaction in  $\text{HNO}_3$  of various concentrations

Concentration of $\text{HNO}_3$ (M)	Yield of organic iodides (%)	$^{131}\text{I}$ in alkali traps (%)	$^{131}\text{I}$ in reaction vessel (%)
14.5	$1.18 \pm 0.15$	$39 \pm 8$	$60 \pm 9$
12.7	$8.0 \pm 1.7$	$28 \pm 10$	$64 \pm 10$
10.9	$10.7 \pm 3.5$	$24 \pm 9$	$65 \pm 12$
9.1	$14.1 \pm 3.0$	$46 \pm 13$	$40 \pm 10$
7.3	$5.4 \pm 1.7$	$60 \pm 26$	$35 \pm 13$
5.4	$5.1 \pm 3.0$	$39 \pm 17$	$56 \pm 20$
3.6	$0.13 \pm 0.12$	$10 \pm 4$	$89 \pm 2$
0.0 (Water)	$<0.01$	$9 \pm 9$	$91 \pm 9$

### 2. 3. 5 硝酸中での無担体 $^{131}\text{I}$ の化学形変化

反応に用いた  $^{131}\text{I}$  の化学形は最も低い酸化状態  $\text{I}^-$  であり、硝酸中で加熱することにより、高い酸化状態に酸化されるものと考えられる。硝酸溶液中で存在が考えられる化学形は  $\text{I}^-$ 、 $\text{I}^0$  ( $\text{I}_2$ ) (原子状または分子状ヨウ素)、 $\text{IO}_3^-$  および  $\text{IO}_4^-$  等であるが硝酸の酸化力から考えて  $\text{IO}_4^-$  ができる可能性は少ない。

無担体  $^{131}\text{I}$  を濃硝酸中で 2 時間、約 100 °C に加熱した後に溶液中の  $^{131}\text{I}$  の化学形を溶媒抽出により調べると 80 % 近くが  $\text{IO}_3^-$  に変化していた。またペーパークロマトグラフィーによる分析の結果  $\text{IO}_4^-$  は検出限界以下であった。したがって、硝酸溶液中で無担体  $^{131}\text{I}$  は  $\text{I}^-$  から  $\text{IO}_3^-$  まで酸化されると結論されるが、放射性有機ヨウ素がどの化学形から形成するかは放射性有機ヨウ素生成機構を知る上で非常に重要なことである。

放射性有機ヨウ素生成との関連性をみるために、反応中の硝酸溶液の一部を随時取り出し  $^{131}\text{I}$  の化学形の変化を溶媒抽出により調べた。14.5, 9.1, 7.3, 3.6 M の反応容器中の、どの硝酸濃度においても反応開始後、短時間内に大部分の  $\text{I}^-$  はより高い酸化状態 ( $\text{I}^0$  ( $\text{I}_2$ )、原子状または分子状ヨウ素) に酸化され、以後時間と共にさらに酸化は進行した。 $\text{IO}_3^-$  は時間とともに増加するが、その速度は硝酸濃度が高いほど大きい。14.5 M では 1 時間以内に  $\text{IO}_3^-$  は 50 % を越え、2 時間ではほぼ平衡に適する。9.1 および 7.3 M では酸化力が低下するために  $\text{IO}_3^-$  への酸化速度は小さくなり、その生成曲線はゆるやかで、ゆっくりと平衡に達する。平衡に達するまでの時間は約 3 時間である。3.6 M のようにさらに低い硝酸濃度では、 $\text{I}^0$  ( $\text{I}_2$ ) までの酸化は速いが、 $\text{IO}_3^-$  の生成は遅く、5 時間後でも 40 % 以下であった。ここで得た  $^{131}\text{I}$  の化学形の変化の曲線と、Fig. 6 および 7 に示した放射性有機ヨウ素の生成曲線を比較しても、有機ヨウ素生成曲線は  $\text{I}^0$  ( $\text{I}_2$ ) または  $\text{IO}_3^-$  の生成微分曲線と直接一致しない。しかし、アルカリトラップへの移行が比較的ゆっくりで、かつ移行量の多い 9.1 および 7.3 M では有機ヨウ素の生成量も多く、有機ヨウ素の生成とヨウ素の酸化過程は明らかに関係している。

### 2. 3. 6 ヨウ素担体が放射性有機ヨウ素生成に及ぼす影響

これまで述べてきた実験はすべて無担体  $^{131}\text{I}$  を用いて行ったものである。1 回の反応あたりに使用している  $^{131}\text{I}$  の量は約  $10^{-12}$  モルである。したがって、放射能による以外検出は困難である。 $^{131}\text{I}$  の溶液に担体として  $\text{Na}^{127}\text{I}$  を加えて反応を行い、放射性有機ヨウ素生成に及ぼす影響を調べた結果を Table 4 に示す。

Table 4 Effect of addition of  $^{127}\text{I}$ -carrier on distribution of  $^{131}\text{I}$

Mole of iodine	$\text{CH}_3^{131}\text{I}$	Other iodides- $^{131}\text{I}$ *	Alkali traps	Reaction vessel
$^{131}\text{I}$ ( $1.5 \times 10^{-12}$ )	$7.5 \pm 3.5 \%$	$3.2 \pm 1.5 \%$	$24 \pm 9 \%$	$65 \pm 12 \%$
$^{131}\text{I}$ ( $1.5 \times 10^{-12}$ ) + $^{127}\text{I}$ ( $2 \times 10^{-6}$ )	0.03 $\pm 0.02 \%$	$< 0.014$ $\pm 0.014 \%$	$97 \pm 7 \%$	$2.2 \pm 1.5 \%$

\*Total amount of  $\text{CH}_2\text{CHI}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  and  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$

放射性有機ヨウ素は大幅に減少しているのが明らかである。担体を加えた場合、ヨウ素溶液を硝酸と混合して反応を開始すると同時に溶液は赤褐色に変化し、紫色の蒸気の発生が認められ、 $I^-$ が $I^0$  ( $I_2$ )に酸化されるのが観察された。色は数分以内に消失するが、これは Table 4 から明らかなように大部分のヨウ素がアルカリトラップに移行するためである。

ヨウ素担体の添加量を変えて反応を行った結果を Fig. 8 に示す。硝酸の初濃度はすべて 10.9 M である。グラフの横軸は反応に使用した全ヨウ素濃度であり、縦軸は放射能によって検出した放射性有機ヨウ素の収率である。

放射性有機ヨウ素の生成量はヨウ素担体の添加とともに急激に減少する。たとえば、 $10^{-4}$  モルの担体を添加すると、放射性有機ヨウ素の生成量は無担体で反応を行った場合に比べて約  $10^{-4}$  になる。したがってヨウ素担体の添加は放射性有機ヨウ素の抑制に応用し得ると考えられる。

放射性有機ヨウ素の生成量が大幅に減少するのは  $^{131}I$  が  $^{127}I$  により希釈されたために、有機ヨウ素中に  $^{131}I$  が占める割合がきわめて小さくなったためであり、担体添加により非放射性ヨウ素を含めた全有機ヨウ素は減少しているとは考えられない。反応に使用したヨウ素の量に対して、 $^{131}I$  および  $^{127}I$  を含む全有機ヨウ素の生成量をプロットしたのが Fig. 9 である (○印)。図中△は反応容器中に残る全ヨウ素の変化量を示し、○および△はそれぞれ  $^{131}I$  について有機ヨウ素の生成量と反応容器中のヨウ素の量を示している。全有機ヨウ素の生成量はヨウ素担体添加とともに増加するが、担体の添加量が  $10^{-6}$  モルを越えると有機ヨウ素の絶対量は約  $10^{-9}$  モルで平衡状態になり、それ以上ほとんど増加しない。すなわち、放射性有機ヨウ素の生成量はヨウ素担体の添加とともに減少するが、全有機ヨウ素の生成量は増加する。ただし、 $10^{-6}$  モル以上の担体を添加しても生成量はそれ以上増加せずに飽和値に達してしまう。その原因はヨウ素と反応して有機ヨウ素を形成する「有機源」が不足するか、 $I^-$ の酸化により生ずる過剰の  $I_2$  が、有機ヨウ素形成反応に供される前に反応溶液から気相に移るためと考えられる。

しかし Fig. 9 の結果によれば、全有機ヨウ素生成曲線と、反応容器中の全ヨウ素曲線は添加したヨウ素の高濃度側で傾向の違いを示しており、有機ヨウ素の生成の飽和現象は主としてヨウ素の添加とともに「有機源」の濃度が不足してくることによるものであろう。

### 2. 3. 7 放射性有機ヨウ素を与える有機源

核分裂生成物として生ずる放射性ヨウ素が放射性有機ヨウ素となるためには、必ず有機源が必要である。硝酸溶液中でも、同様に無機ヨウ素が有機ヨウ素になるためには有機源が必要である。多くの場合、放射性有機ヨウ素が高収率で生成するのは、放射性ヨウ素が無担体かあるいはそれに近い状態であり、低濃度の反応相手である有機源を追跡することは非常にむずかしい。本研究では有機源としていくつかの可能性を検討した。

#### 2. 3. 7. 1 炭酸 ( $CO_3^{2-}$ ) イオン

二酸化炭素は、最も普遍的に存在する炭素化合物であり、放射性有機ヨウ素生成との関連性について多くの研究報告がある。しかし、有機ヨウ素との関連性について何ら結論は見出されていない。無機炭素化合物から有機化合物が生じ、さらにヨウ素と反応して有機ヨウ素が生成する過程は非常に起り難いと考えられる。本実

験で使用している  $^{131}\text{I}$  の溶液にも、0.2 M の  $\text{CO}_3^{2-}$  イオンが含まれているので、 $\text{CO}_3^{2-}$  イオンから有機ヨウ素が生成する可能性を検討した。

酸溶取中では  $\text{CO}_3^{2-}$  イオンは不安定であり、 $\text{CO}_2$  となって溶液から放出されアルカリトラップに吸収される。この時  $\text{CO}_3^{2-}$  が溶液から放出される速度を、 $^{14}\text{C}$  を使って調べた。 $^{14}\text{C}$  で標識した 0.02 M の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液 1 ml を濃硝酸 3 ml と混合加熱し、アルカリトラップ 1 を交換して  $^{14}\text{C}$  の移行量を時間の関数として調べた。測定は試料溶液をステンレス製の試料皿に入れ、残査が一定になるように NaOH 溶液を加え乾燥後ガスフローカウンターにより測定した。

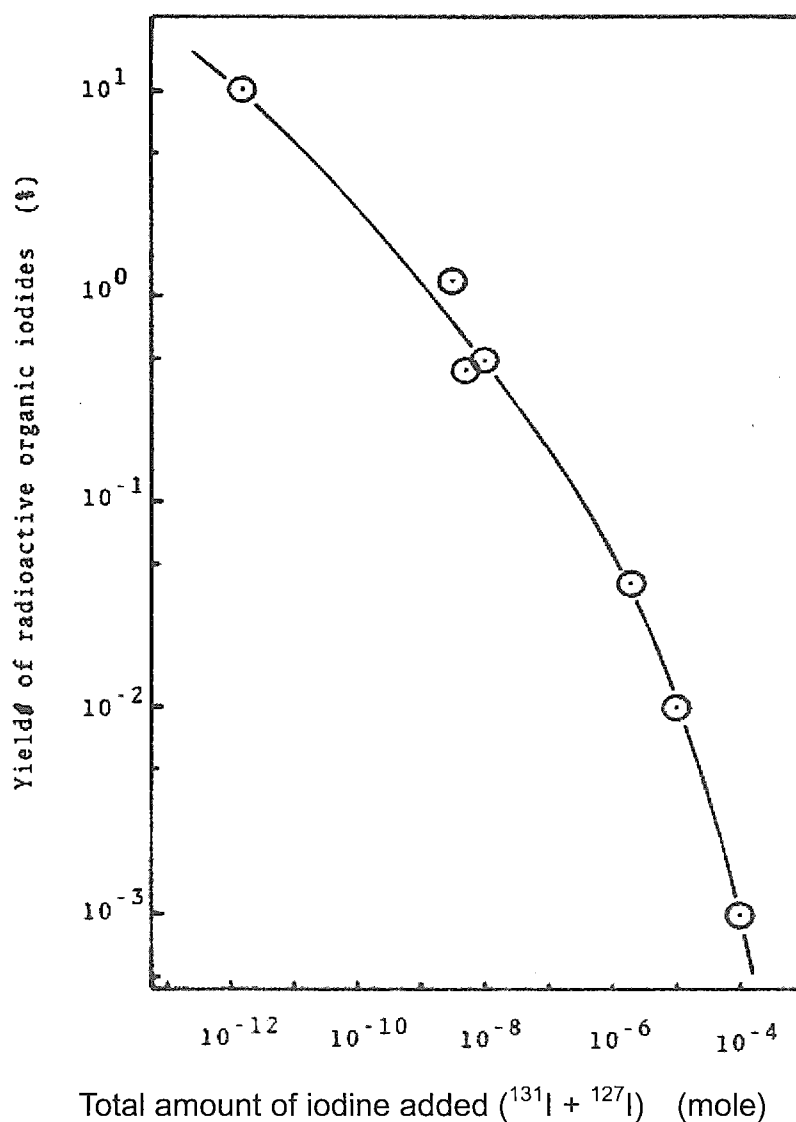


Fig. 8 Effect of  $^{127}\text{I}$ -addition on the yield of radioactive organic iodides

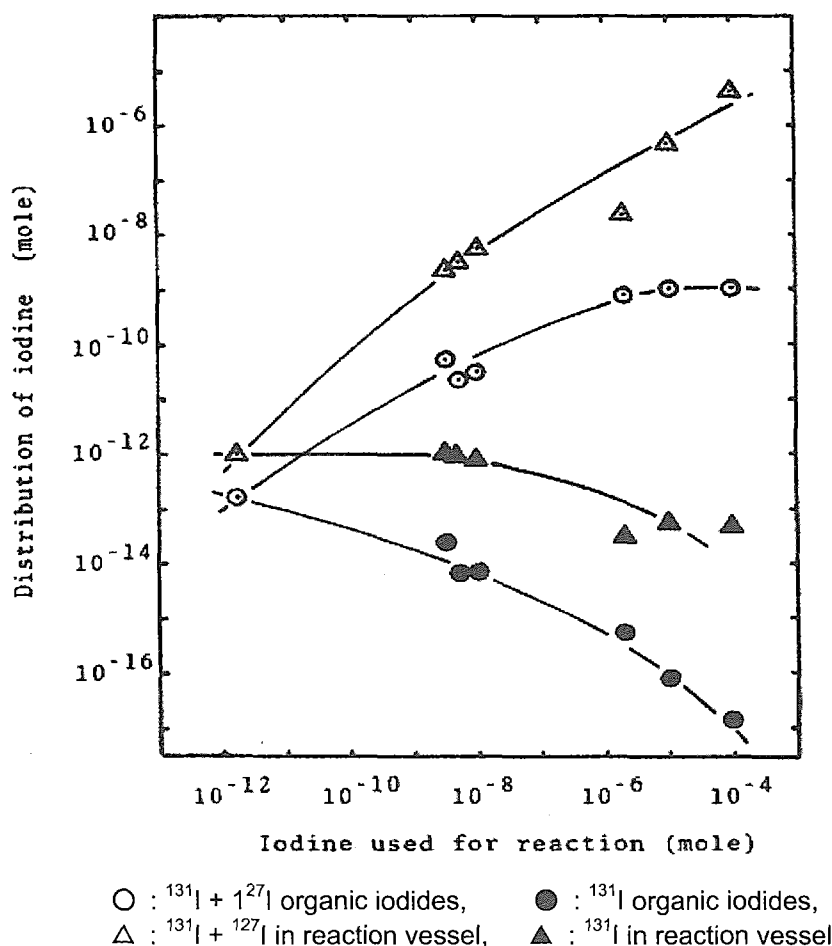


Fig. 9 Effect of  $^{127}\text{I}$ -addition on the yield of total organic iodides

反応開始後 5 分で  $^{14}\text{C}$  の 98 % 以上、次の 5 分間で 1.4 % がアルカリトラップに移行し、最初の 10 分間で 99.5 % がアルカリトラップ 1 に捕集される。反応開始 10 分以降の  $^{14}\text{C}$  移行量は 1 分当たり 0.01% を越えることはない。90 分反応を行った後に反応容器に残っている  $^{14}\text{C}$  は 0.001% 以下であり、アルカリトラップ 2 および 3 に捕集された  $^{14}\text{C}$  の量は 0.08 % 以下であった。(反応溶液に  $^{131}\text{I}$  を添加しても同様の結果が得られた。) 反応溶液中の  $\text{CO}_3^{2-}$  イオンは非常に短時間のうちに、 $\text{CO}_2$  として気相に移行し、アルカリトラップに吸収されるため、溶液中の  $\text{CO}_3^{2-}$  イオンが有機源となっている可能性は非常に小さい。これを確認するために次の実験を行った。

0.02 M の非放射性 NaI 水溶液 0.5 ml と  $^{14}\text{C}$  で標識した 0.02 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液 0.5 ml を硝酸 3 ml と混合し反応を行った。 $^{131}\text{I}$  は添加していない。) 2.3.6 の結果より (Fig. 9) このような条件下で反応を行えば約  $10^{-9}$  モルの有機ヨウ素が生成するはずである。溶液中の  $\text{CO}_3^{2-}$  イオンが有機源になっているとすると、使用した  $^{14}\text{C}$  の比放射能は約 50 Ci/mol ( $3.7 \times 10^{10}$  Bq/mol) であり、液体窒素トラップに捕集される有機ヨウ素中には約  $10^5$  dpm 以上の  $^{14}\text{C}$  が含まれると期待される。反応終了時の  $^{14}\text{C}$  の分布を液体シンチレーションカウンターにより測定した 4 回の実験

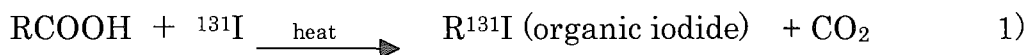
結果は、いずれも 120 dpm 以下であった。したがって、この結果は先の結論を支持しており、大部分の有機ヨウ素は  $\text{CO}_3^{2-}$  イオンから形成されるのではないと結論される。

### 2. 3. 7. 2 炭化ウラン

先に立川等は、照射ウランを硝酸に溶解する際にも有機ヨウ素が生成することを報告している<sup>4)</sup>が、用いたウラン金属は約 600 ppm の炭素を含んでおり、これらの炭素が有機源となっている可能性も考えられる。一方  $\text{UC}_2$  は水溶液に溶した際、エタンを主成分とする炭化水素を発生することはよく知られている。しかし、 $\text{UC}_2$  を反応溶液に添加した場合放射性有機ヨウ素生成量の増加は観測されず、逆に収率の減少傾向がみられた。U または  $\text{UC}_2$  を添加すると NO および  $\text{NO}_2$  の発生、それにとまなう硝酸濃度の低下等が生じ、単純に両者の結果を定量的に比較することは困難であるが、定性的にはこれらの炭素は主たる有機源ではないと結論できる。

### 2. 3. 7. 3 有機化合物

反応装置には有機物による汚染を防ぐために細心の注意をはらったが、有機物の混入を完全になくすことは困難である。 $^{131}\text{I}$  の無担体の場合、一回の反応に使用する量は  $10^{-12}$  モル程度であり、この量に対して有機物の量を無視しうる程度におさえることは困難である。したがって、極微量の不純物の混入により、反応は大きく影響されることが考えられる。しかし逆に既知の有機化合物を多量に加えることにより系内での反応を制御することも可能である。たとえば、反応溶液に種々のカルボン酸 ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ) を添加すると生成物の分布は、加えたカルボソ酸に特異的な分布を示すようになる。いずれの塩合にもカルボン酸のアルキル基をもつヨウ化物の収率が著しく増加する。これはカルボキシル基の脱炭酸により、次式のように生ずるアルキルラジカルとヨウ素との反応によるものであろう。



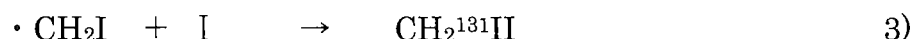
ギ酸では有機ヨウ素は増加せず逆に減少していた。ラク酸およびイソラク酸を添加すればと相当するアルキル基を持った  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  および  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  の他に、 $\text{CH}_3\text{CI}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHI}$  に相当する保持時間をもつ生成物が確認された。さらに、これらとは別に炭素-炭素結合の切断にとまない  $\text{CH}_3\text{I}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  等、低炭素数のヨウ化アルキルが生成する可能性がある。しかし、このような無担体  $^{131}\text{I}$  の系においては特にカルボン酸を添加しなくても放射性有機ヨウ素が生成するために添加物と生成物との相関を単純に議論することはできない。

反応溶液にヨウ素担体を加えると、放射性有機ヨウ素の生成量は Fig. 8 に示したように非常に小さくなる。これを利用して放射性有機ヨウ素生成量の非常に少ない条件を作り、この系にカルボン酸を添加してどのような生成物の分布が得られるかを調べた。この場合有機物を加えない限り、 $\text{CH}_3\text{I} \sim n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$  の放射性有機ヨウ素の生成量は非常に少なく、カルボン酸とヨウ素の反応を直接調べることができる。 $^{131}\text{I}$  を含んだ 0.01 M NaI 水溶液 3 ml をカルボン酸 1 ml と混合し、濃硝酸 3 ml を加えて反応を行った (硝酸濃度は 10.9 M である)。反応に使用した非放射性ヨウ素の量は  $10^{-5}$  モルであり、Fig. 8, 9 の結果によれば全有機ヨウ素生成量は飽和値に達している。結果を Table 5 に示す。

Table 5 Yields of organic iodides from solutions containing various carboxylic acids in the presence of  $10^{-5}$  mole  $^{127}\text{I}$  (Yields shown in %)

Additive	$\text{CH}_3^{131}\text{I}$	$\text{C}_2\text{H}_5^{131}\text{I}$	<i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7^{131}\text{I}$	<i>n</i> - $\text{C}_3\text{H}_7^{131}\text{I}$	$\text{CH}_2^{131}\text{II}$
None	0.05	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
$\text{HCO}_2\text{H}$	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.35
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	0.27	<0.001	<0.001	<0.001	4.3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	0.014	0.32	<0.001	<0.001	3.4
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{H}$	0.11	0.003	0.13	<0.001	0.16
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	0.034	0.002	<0.001	0.24	4.4

主成物は加えたカルボン酸と同じアルキル基をもつヨウ化物であるが、他に  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  や  $\text{C}_2\text{H}_5^{131}\text{I}$  等の生成が観測された。特にイソラク酸 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{H}$ ) の添加により、かなりの量の  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  が *i*- $\text{C}_3\text{H}_7^{131}\text{I}$  とともに生成しており、カルボン酸の  $\text{CH}_3$  基が切れてヨウ素と反応する可能性があることを示している。さらに、酢酸 ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ )、プロピオン酸 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ )、酪酸 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$ ) 等の添加により、 $\text{CH}_2^{131}\text{II}$  の収率が非常に高くなるが、その生成機構として、



の一連の反応が考えられ、系内でカルボン酸の分解反応がかなり激しく起っていることを示唆している。

## 2. 4 放射性有機ヨウ素の生成機構

これまで報告されている結果によれば、放射性有機ヨウ素生成は実験条件により多少変動するが、いずれの場合にも主成物は  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  であり、次いで  $\text{C}_2\text{H}_5^{131}\text{I}$  が多いという共通性を持っている。本実験で確認した放射性有機ヨウ素の主生成物もまた  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  であり、以下  $\text{C}_2\text{H}_5^{131}\text{I}$ , *n*- $\text{C}_3\text{H}_7^{131}\text{I}$ , *n*- $\text{C}_4\text{H}_9^{131}\text{I}$  の順に生成量は減少する (Table 1 参照)。これら主生成物はいずれも直鎖状分子であり、枝分れした生成物の収率は非常に低いという特徴がある。

一般に原子炉で用いられる核燃料は水素化物、炭化物等の不純物を含んでいる。したがって核分裂反応にともなって生ずる水素、炭素の反応により、有機物が生じ、さらに核分裂生成物のヨウ素と反応して、放射性有機ヨウ素を形成する可能性は考えられる。しかし、不純物の量をもとに速度論的立場から推定される有機ヨウ素生成量は、実際に観察される量よりはるかに少なく、また、核燃焼にともなう有機ヨウ素の熱分解、放射線分解を考えると、燃料体中での生成は殆んど無視出来るであろう。また、核燃料溶解後、無機ヨウ素と有機物との反応により有機ヨウ素を生ずる気相反応も、反応物質の濃度、反応温度等の反応条件等から無視できるであろう。気相反応に関しては、 $\text{I}_2$  や  $\text{HI}$  と有機化合物との気相モデル実験結果によって裏付けられている。燃料再処理にともなう放射性有機ヨウ素の主たる生成場所は、燃料

体溶解過程、溶媒抽出過程、あるいは器壁の表面等であろうと推定される。

立川らの実験<sup>4)</sup>は Purex 法による燃料溶解過程を実験室系で調べたものであり、照射ウランの硝酸溶解にともなう放射性有機ヨウ素の収率は最大 5% に達し、主として溶液反応により生ずることを示している。生成反応が気相または器壁での触媒反応等によっているとすれば、反応は気相中でのヨウ素の温度および器壁の状態等に大きく影響されることが予想される。本実験条件下での放射性有機ヨウ素の生成挙動は用いた酸の種類 (Table 2)、濃度 (Table 3, Fig. 6,7)、反応温度 (Fig. 5)、添加物 (Table 5) により大きく変化するが、キャリアーガスの種類 (ヘリウム、アルゴン、窒素)、流速等には影響されず、照射ウランを用いた場合<sup>4)</sup>と同様、反応は主として液相で進行し、気相等での反応による寄与は小さいと結論し得る。

本実験結果は、放射性有機ヨウ素の生成は照射ウランの溶解過程に特有な反応ではなく、無担体  $^{131}\text{I}$  の硝酸溶液の加熱によっても生じることを示しており、両実験の生成物分布が酷似していることなどから、生成過程も共通なものと考えられる。

反応に用いる  $^{131}\text{I}$  の化学形は最も低い酸化状態  $\text{I}^-$  であるが、硝酸中で加熱すると  $\text{IO}_3^-$  にまで酸化される。 $\text{Na}^{131}\text{I}$  の水溶液を酢酸と混合加熱しても、ほとんど有機ヨウ素は生成しないので、 $\text{I}^-$  のままでは有機ヨウ素は生成せず、 $\text{I}^-$  から  $\text{IO}_3^-$  まで酸化されるいずれかの段階で放射性有機ヨウ素が生成するものと考えられる。

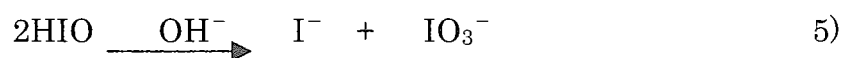
無担体  $^{131}\text{I}$  は硝酸溶液中で加熱した場合、非常に短時間のうちに  $\text{I}^0$  (原子状または分子状ヨウ素) まで酸化される。これに対して放射性有機ヨウ素の生成量変化は 14.5 M 硝酸の場合を除きいずれも極大値を持っており (Fig. 7)、 $\text{I}^-$  の変化と直接的な関連性は認められない。これは次のような実験からも裏づけられる。無担体  $^{131}\text{I}$  を硝酸中に保存すると、50% 以上の  $\text{I}^-$  は  $\text{I}^0$  に酸化されることが分かっている。もし、 $\text{I}^-$  から有機ヨウ素が生成しているとすれば、このような状態にした無担体  $^{131}\text{I}$  を用いて反応を行えば、その生成量は 1/2 以下になるはずである。しかし、実験結果はアルカリ溶液中に保存した  $^{131}\text{I}$  を用いて反応させた結果と実験誤差範囲内で一致し、硝酸濃度依存性も同様であった。これらの結果は、 $\text{I}^-$  は有機ヨウ素生成に直接関与していないことを示している。

一方、放射性有機ヨウ素がほとんど生成しなくなった時点での反応容器中の  $^{131}\text{I}$  は 80% 近くが  $\text{IO}_3^-$  になっている。硝酸溶液中では  $\text{IO}_3^-$  からより高い酸化状態への酸化は一般に進行しないと考えられることから、 $\text{IO}_3^-$  からさらに高い酸化状態への酸化過程も放射性有機ヨウ素生成には寄与していないと結論される。これらの結果と次にのべる二つの実験結果から放射性有機ヨウ素生成は  $\text{I}^0$  (原子状または分子状ヨウ素) から  $\text{IO}_3^-$  への酸化過程と密接に関係しているものと考えられる。

1) 硝酸溶液中での  $\text{I}^0$  状態から  $\text{IO}_3^-$  状態への酸化速度は放射性有機ヨウ素の生成と同様、硝酸濃度に強い依存性を示す。

2) 放射性有機ヨウ素生成の実質的な終了点は、硝酸溶液中で  $\text{IO}_3^-$  の濃度が平衡濃度に達する時点とほぼ一致している。

アルカリ溶液中での  $\text{I}^0$  状態から  $\text{IO}_3^-$  状態への酸化については比較的よく知られており、次の様な反応に従う。



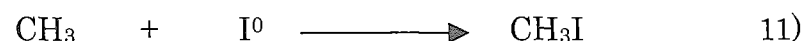
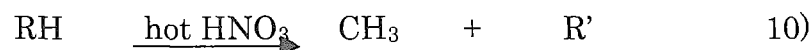


しかし、酸性溶液中での酸化反応については、十分に理解されていない。ヨウ素と炭化水素との反応については、液相、気相ともにこれまで多くの研究により、その反応過程は十分理解されている。液相での反応は主として高エネルギー反応（ホットアトム反応）研究におけるラジカル捕捉反応と同様、次のように進行する。



一方、有機源に関しては 2.3.7 で述べたように、炭酸イオンや炭化ウランは有機源になり得ない。しかし、有機化合物は種々のカルボン酸添加の結果で明らかのように、カルボキシル基の脱炭酸で生ずるアルキルラジカルを持つ有機ヨウ素の他に、炭素-炭素結合切断に伴うと考えられる  $\text{CH}_3\text{I}$  や  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  等も生成する (Table 5 参照)。本実験で用いた無担体  $^{131}\text{I}$  の量は  $10^{-12}$  M 程度の極めて低濃度であり、この量に対応する程度の有機物の混入は避けがたいと考えられる。従って、有機ヨウ素の反応機構は、以下のように結論し得る。

有機源は反応系に含まれる有機不純物 (RH) であり、硝酸の加熱により  $\text{I}^-$  は  $\text{I}^0$  に酸化される (反応 9)。一方、有機不純物は、やはり硝酸の酸化により分解し、メチルラジカルを主成分とする分解片が生成する (反応 10)。有機ヨウ素は  $\text{I}^0$  と分解主生成物のメチルラジカルが反応して生成する (反応 11)。



放射性有機ヨウ素の生成量の硝酸濃度依存性は、この機構によれば、反応 10 による有機不純物の分解速度は硝酸濃度が高いほど有利と考えられるが、反応 9 の速度が高硝酸濃度では速すぎるため、急速に  $\text{I}^0$  がアルカリトラップへ移行してしまうか、さらに高酸化状態まで短時間で酸化されてしまう、その結果として収率が減少するとして説明可能である。さらに、生成量の温度依存性 (Fig. 5) は、反応 9、10 の速度が低温では遅いためとして説明可能である。この機構は、ヘリウム代わりに酸素をキャリアーガスとして使用すると有機ヨウ素の生成量が著しく減少する (実験結果を Table 6 に示す) ことや、担体を添加すると生成量が減少することからも裏付けられる。すなわち、酸素の添加はラジカルスカベンジャーである酸素が反応 10 のメチルラジカルを捕捉してしまうためであり、担体の添加は反応 11 の  $\text{I}^0$  が希釈されるため、放射性有機ヨウ素の量が減少するとして説明可能である。炭素源が有機不純物である可能性は、Table 6 に示した、硝酸を蒸留して用いると有機ヨウ素収率が減少すること、および、Fig. 9 に示した結果で述べたように、反応系のヨウ素濃度を高くすると、高濃度側で有機ヨウ素生成量の飽和現象を示すことから支持される。

従って、放射性有機ヨウ素生成を抑制するためには、ラジカルスカベンジャーや

担体を大量に添加すること、あるいは有機不純物の分解を抑制するため、70 °C以下で核燃料を溶解することにより実現可能である。

Table 6 Effect of purification of HNO<sub>3</sub> and change in the flushing gas on the yield of organic iodides

Nitric acid	Conc. HNO <sub>3</sub>	Distilled HNO <sub>3</sub>	Conc. HNO <sub>3</sub>
Flushing gas	He	He	O <sub>2</sub>
Total yield of organic iodides	2.2 ± 0.8 %	1.1 ± 0.6 %	0.18 ± 0.03 %

## 2. 5 原子炉事故時における有機ヨウ素生成の可能性

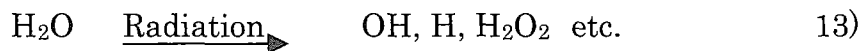
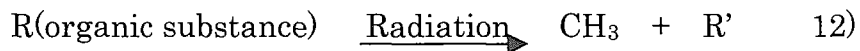
上記実験では、有機不純物の熱分解によりメチルラジカルが供給され、有機ヨウ素の炭素源となっていることが判明したが、放射線分解によってもメチルラジカルは生成する可能性が高い。無担体 <sup>131</sup>I を 10<sup>-12</sup> M 程度含む濃硝酸溶液に、微量の酢酸 (CH<sub>3</sub>COOH) を添加し、室温下で <sup>60</sup>Co 線源により 2.25x10<sup>6</sup> R (1R = 2.58x10<sup>-4</sup> C/kg) まで照射した場合の放射性有機ヨウ素生成量を、Table 7 に示す<sup>3)</sup>。

硝酸溶液を加熱した場合に比べると、生成量は少ないが、酢酸添加量に比例して放射性有機ヨウ素が生成している。Fig. 5 に示したように、硝酸溶液中で有機ヨウ素は 60 °C 以下では生成しない。従って、γ線照射による有機ヨウ素の生成は、放射線分解によりメチルラジカルが生ずることを示している。

Table 7 Yield of CH<sub>3</sub><sup>131</sup>I with addition of CH<sub>3</sub>COOH to HNO<sub>3</sub> solution under γ-ray field

Concentration of CH <sub>3</sub> COOH		Percentage yield of CH <sub>3</sub> <sup>131</sup> I	
2	%	2.2 x 10 <sup>-1</sup>	%
1	%	1.3 x 10 <sup>-1</sup>	%
10 <sup>-1</sup>	%	3.4 x 10 <sup>-2</sup>	%
10 <sup>-2</sup>	%	1.2 x 10 <sup>-2</sup>	%
None		6.0 x 10 <sup>-3</sup>	%

この結果は、原子炉事故時に格納容器内に放射性ヨウ素が放出された場合に、放射性有機ヨウ素が生成する可能性が高いことを示唆している。すなわち、メチルラジカルは、格納容器内のペイント、電線被覆材等 (反応 12 では R と表現した、同式で R' はメチル基が切断された残査を示した) の有機物が放射線分解し生成する可能性があり、主に CsI として放出される放射性ヨウ素は、水の放射線分解 (反応 13) 生成物により I<sup>0</sup> まで容易に酸化 (反応 14) されると考えられるからである。原子炉事故時における、放射性有機ヨウ素生成は次式により記述し得るであろう。



これまでに起こった事故時にも、放射性有機ヨウ素が確認されているが、Crystal River-3 および TMI-3 いずれの場合にも、有機ヨウ素の生成は事故直後より2、3日経過後の生成量の方が多いことが報告されている。放射線分解によりメチルラジカルと原子状ヨウ素の濃度が徐々に増加するためと理解される。

## 2. 6 原子炉事故時におけるテルルを経由する有機ヨウ素生成の可能性

テルルから壊変して生ずるヨウ素の挙動についてはこれまでほとんど研究が行われていない。ここでは筆者等が行った研究結果をごく簡単にまとめた<sup>6)</sup>。

金属銅上に析出させた<sup>132</sup>Teを種々の雰囲気中に静置すると、放射性有機ヨウ素の生成が認められた。Table 8に示すように、その生成率は雰囲気によって変化せず、減圧下に保存しても生成量には変化が認められなかった。しかし、空気中ではその生成率は時間とともに減少した。<sup>131</sup>Iを用いて作ったCu<sup>131</sup>Iからはごく微量の有機ヨウ素しか生成しなかった。これらの結果は、以下のようにして説明することが出来る。すなわち、炭素源は銅表面上の有機不純物であり、<sup>132</sup>Teのβ壊変およびひき続いて起る<sup>132</sup>I核外でのオージェー効果により放出された電子が、その不純物を分解しメチルラジカルを生成し、生じたばかりの<sup>132</sup>Iと反応して有機ヨウ素となる。空気中では銅表面が酸化されるため、<sup>132</sup>Teおよび有機不純物ともに酸化膜におおわれ最表面に存在し得なくなり、生成率が低下する。

上記の考えは全く別の実験結果にも応用することが出来た<sup>6)</sup>。その実験の概要を以下に示す。JRR-4の炉壁に設置した装置を用いての実験結果である<sup>7)</sup>。装置の中心部分はニオブ製鳥籠状ケースに入れたUO<sub>2</sub>ペレット4個であり、原子炉運転状態下、<sup>235</sup>Uの核分裂による自己発熱により、放出される揮発性核分裂生成物の放出挙動を調べることを目的にしたものであった。ヨウ素はUO<sub>2</sub>より放出され、装置内壁にプレートアウトし、その一部が装置外へ放出される。ヨウ素核種<sup>131</sup>I、<sup>133</sup>Iおよび<sup>135</sup>Iはほぼ同じ挙動を示したが、<sup>132</sup>Iは明らかに異なった挙動を示した。特に停止中には<sup>131</sup>Iのグループと<sup>132</sup>Iの挙動は大きく異なり、<sup>132</sup>Iの放出量は増加した。有機ヨウ素の放出率にその差は顕著であり、<sup>131</sup>Iのグループでは運転中、すなわちγ線線量率が高い場合の方が明らかに高く、停止後は減少するが、<sup>132</sup>Iの有機ヨウ素生成量は停止中の方が多くなった。<sup>134</sup>Iでは両者の中間的挙動を示した。

上記の結果を数値により、Table 9に示す。表から明らかのように、有機ヨウ素は原子炉運転中ばかりでなく停止中にも生成する。次にその炭素源(有機源)について考察してみる。照射U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>を原子炉外で加熱した場合にも、有機ヨウ素を生成することが明らかとなっている。He気流中ではその生成量は最大14%であったが、酸素気流中では検出限界以下であった<sup>8)</sup>。従って炭素源は酸素に捕捉されやすいも

の、すなわち有機ラジカルであると考えられる。従って、この場合にもやはり装置表面に付着している有機不純物が炭素源と考えるのが妥当であろう。

Table 8 Yields of radioactive methyl iodides under various conditions

Iodine source	Atmosphere	Pressure	Yield of CH <sub>3</sub> <sup>132</sup> I or CH <sub>3</sub> <sup>131</sup> I
<sup>132</sup> Te on Cu metal	CH <sub>4</sub>	1.01 x 10 <sup>5</sup> Pa	0.13 ± 0.04 %
	He	1.01 x 10 <sup>5</sup> Pa	0.12 ± 0.04 %
	Olefins	6.65 x 10 <sup>4</sup> Pa	0.13 ± 0.03 %
	Vacuum	ca. 0.133 Pa	0.15 ± 0.05 %
Cu <sup>131</sup> I	Vacuum	ca. 0.133 Pa	< 0.005 %

Table 9 Fractional desorption rate of iodine isotopes

Nuclide	During steady-state operation		During reactor scram	
	Organic	Inorganic	Organic	Inorganic
<sup>131</sup> I	(4.2 ± 0.9)x10 <sup>-4</sup>	(4.2 ± 0.9)x10 <sup>-4</sup>	(7.3 ± 0.4)x10 <sup>-5</sup>	(3.5 ± 1.6)x10 <sup>-4</sup>
<sup>132</sup> I	(2.6 ± 1.2)x10 <sup>-4</sup>	(4.8 ± 0.6)x10 <sup>-4</sup>	(3.8 ± 2.0)x10 <sup>-3</sup>	ND

Fractional desorption rate = (Atoms released per hour)/(Atoms plated-out)

ND : Not detected

以上述べた事実に基づき、JRR-4 の炉壁に設置した装置で観察された有機ヨウ素の生成機構は模式的に、Fig. 10 に示すように表し得るであろう。すなわち、本装置の UO<sub>2</sub> 試料近くには、ヨウ素やテルルがプレートアウトしており、加工時の機械油等も完全に脱脂しきれずに残っている。さらに原子炉運転中には約 10<sup>8</sup> R/h (10<sup>6</sup> Gy/h) の停止後にも 10<sup>5</sup> R/h (10<sup>3</sup> Gy/h) の γ線場が存在する。従って、運転中には反応 16 によってメチルラジカルを生じ、全てのヨウ素同位体に共通に反応 17 および 18 等により有機ヨウ素が生成する。しかし、JRR-4 停止後は γ線量率低下のため反応 16 は起りにくくなり、逆に一度生成した有機ヨウ素の分解反応 19 も低下する。反応 17 および 19 が競合している <sup>131</sup>I および <sup>133</sup>I では有機ヨウ素生成量の低下は 1 桁にすぎない。一方、<sup>132</sup>I についてはたえず反応 20 および 21 の β壊変に伴うホットな <sup>132</sup>I の反応も起っている。従って、原子炉停止後、分解反応 19 が起りにくくなると生成量は逆に増加することになる。

このように <sup>132</sup>Te を經由する <sup>132</sup>I には特有の挙動が認められる。事故時にこの特異性が故に重大な事態を引き起こすことはないであろうと予想しうる。しかし、今後テルルの化学とともに基礎的研究を続けて行かなければならない分野の 1 つであると考えている。

## 2. 7 H T T R 雰 囲 気 に お け る 有 機 ヨ ウ 素 生 成 の 上 限 <sup>9)</sup>

有機ヨウ素の生成機構や挙動に関しては、軽水炉事故時、原子燃料再処理に関連

して多くの研究がなされている。ガス炉関連でも、改良ガス冷却炉（AGR）について多くの研究が1960年代に報告されている。

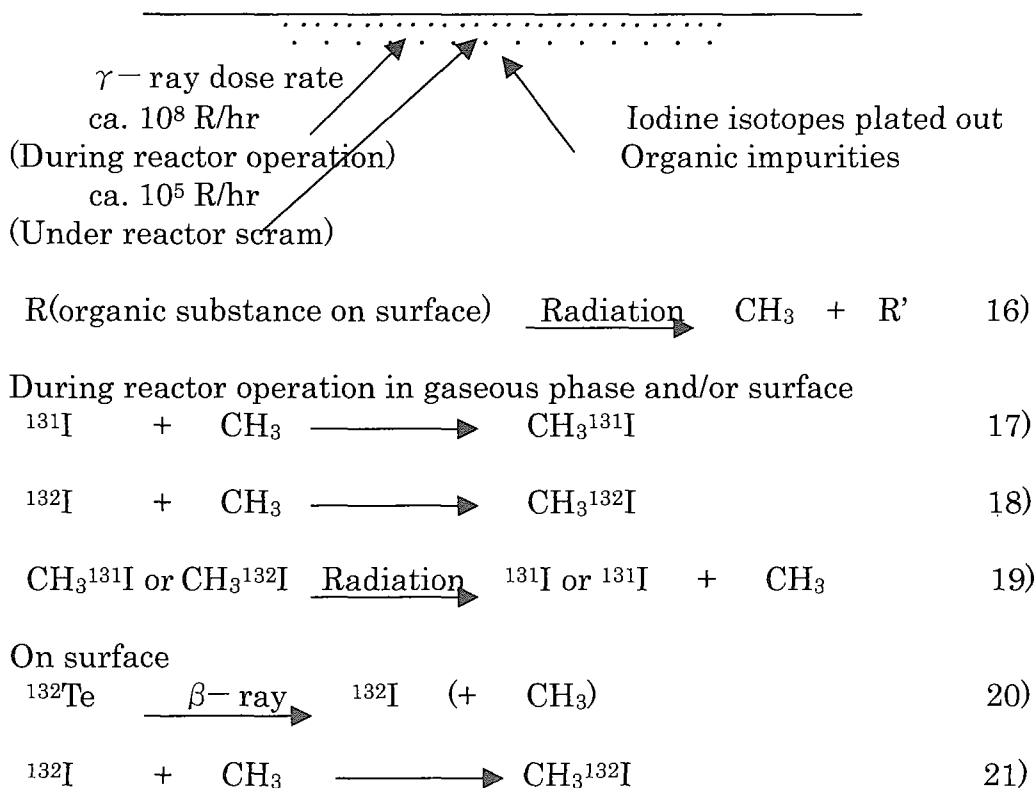


Fig. 10. Formation mechanisms of organic iodides from  $^{132}\text{Te}$

しかし、いずれの研究も雰囲気も異なっており、ヘリウムを中心にした雰囲気中での実験結果はほとんど無い。HTTR では1次冷却材としてヘリウムガスを用いており、かつ1次冷却材の温度が高いため有機ヨウ素は生成し難く、仮に生成したとしても容易に分解してしまうと予想される。しかし、炉心に大量の黒鉛を使用しているため、有機ヨウ素を構成する炭素の量は多い。従って、黒鉛と無機ヨウ素の反応により、どの程有機ヨウ素に変換されるか、生成した有機ヨウ素はどのように挙動するかについて実験的に検証した。

粒子燃料から漏洩した CsI を模擬し、 $\text{Na}^{125}\text{I}$  を付着した黒鉛を、純 He および He に酸素などを添加した雰囲気中で加熱し、有機ヨウ素の生成挙動および生成後の分解挙動について実験し、次のような結果を得た。

- (1) HTTR 雰囲気においても、有機ヨウ素は有機不純物に起因する有機ラジカルとの反応で生成する。
- (2) 無機ヨウ素から有機ヨウ素への変換率は、黒鉛の加熱前処理条件により大きく変化し、十分に加熱処理すれば変換率は非常に低くなる。
- (3) 生成した有機ヨウ素は、冷却材ヘリウムの再循環により容易に分解される。
- (4) 酸素および水蒸気の混入は、いずれも有機ヨウ素の生成を抑制する。

- (5) 生成した有機ヨウ素は 400 °C の黒鉛床により完全に分解され、90 °C でも 70 % 以上が分解される。

以上の結果は、HTTR の通常運転時には圧力容器内に有機ヨウ素が存在し得ないこと、および主冷却管破断時に、格納容器内への有機ヨウ素の放出は非常に少ないであろうことを示している。

### 3. トリチウムの放射化学的研究

#### 3. 1 研究の目的

トリチウム（以後 T と略記）は最も起こり易い核融合反応（D + T）の燃料である。しかし、放射性的の水素の同位体であり揮発性も高く、また水として人体へも取り込まれ易い。核融合炉研究が本格化し、実用化されるまでに、環境への放出を可能な限り低減化するため、T の生産・貯蔵や取り扱い施設、あるいは核融合炉構造材等に使用される種々の材料との化学的相互作用に関する基礎データを蓄積する必要がある。ここには、旧放射化学第1研究室において、上記のような観点から基礎データを蓄積するために実施した研究結果の概要をまとめた。

#### 3. 2 実験方法概要

##### 3. 2. 1 実験に使用したトリチウム

T は2つの方法で準備した。第1は市販のガス状 T であり、3.7 GBq (1Ci) がガラスアンプルに封入されているものを出発物質とした。ガス状 T を真空ラインにより、H<sub>2</sub> または D<sub>2</sub> ガスで希釈し、比較的比放射能の高い状態（約 15~60 TBq/mol）で金属ウラントラップに吸収して貯蔵し、必要に応じ約 200 °C に加熱し、必要な量を精密圧力計で測定して取り出し使用した<sup>10)</sup>。他の方法は、<sup>3</sup>He または <sup>6</sup>Li をターゲットとして用い、研究用原子炉（JRR-4 等）で照射し、<sup>3</sup>He(n, p)T あるいは <sup>6</sup>Li(n, α)T 反応で生成する反跳トリチウムを、試料中へ直接入射した<sup>11)</sup>。<sup>3</sup>He(n, p)T 反応で生成する反跳トリチウムの運動エネルギーは 192 keV であり、<sup>6</sup>Li(n, α)T 反応からのトリチウムのエネルギーは 2.736 MeV である。反跳トリチウムの飛程は、例えばケイ素単結晶中では、前者が 1.9 μm であり後者が 39 μm である<sup>11)</sup>。

##### 3. 2. 2 トリチウムの分析

2.3.2 で述べたと同様のラジオガククロマトグラフを主な分析手段として用いた。但しヨウ素の場合と異なり、検出器には内部フロー型の比例計数管またはフロー型の電離箱を用いた<sup>10)</sup>。また、ガス状トリチウムとして放出される成分は加熱した酸化銅カラムを通し水（HTO）に酸化後、水（HTO あるいは DTO）として放出される成分はそのまま、冷却した水トラップまたは五酸化リン（P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）カラムに吸着後水に溶解して、液体シンチレーションカウンターで定量した。

#### 3. 3 市販のトリチウムガスの組成およびトリチウムとガラスアンプル表面との相互作用

先ず、市販無担体 T<sub>2</sub> ガスを分析し、分析前に予想した HT, HTO および CH<sub>3</sub>T 以外に DT と C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>T を検出するとともに、37 GBq (1 Ci) 単位で購入した試料中の T<sub>2</sub> 濃度は 70-80 % に過ぎないことを明らかにした。Table 10 に、3種類のガラスアンプル入りの 37 GBq T<sub>2</sub> ガスを分析した、水素同位体の組成を示す<sup>12)</sup>。

表から明らかのように、軽水素（H）や重水素（D）がかなり含まれている。軽

水素の存在は、ガラスアンプルが使用前に高温加熱処理されていないことを示しており、重水素は T の濃縮過程で混入するものと考えられる。さらに、市販無担体 T<sub>2</sub> ガスの入っていたガラスアンプル内表面には、T<sub>2</sub> ガスを除去後 2 mPa まで減圧した後でもなお、封入量の約 10 % が吸着していること、および使用済アンプルを開封のまま放置すると、毎分 35 kBq の T が有害な HTO の形で脱離することが明らかになった<sup>13)</sup>。また、パイレックスガラス表面への T の収着（吸着および吸収）挙動を DT ガスにより調べ、ガラスへの T の吸着機構には、表面に残存する水酸基との交換反応等を経る化学吸着と、ガラスの構造上存在する微細孔に分子状のまま捕捉される物理吸着の 2 様式があることを見いだした<sup>14)</sup>。化学吸着は T 自身の β 線および外部 γ 線により促進されることを、ガラス表面のみならずステンレス鋼、アルミニウム表面においても確認した<sup>15,16)</sup>。

Table 10 Composition of “Carrier-free T<sub>2</sub>” in glass ampoule

Composition	Sample A	Sample B	Sample C
H <sub>2</sub>	0.58 ± 0.05	2.83 ± 0.73	1.63 ± 0.13
HD	0.28 ± 0.01	0.25 ± 0.04	0.22 ± 0.01
HT	11.19 ± 0.43	22.66 ± 2.79	18.07 ± 0.61
D <sub>2</sub>	0.044 ± 0.007	0.007 ± 0.001	0.010 ± 0.001
DT	3.75 ± 0.62	1.41 ± 0.21	1.69 ± 0.12
T <sub>2</sub>	84.15 ± 0.49	72.85 ± 3.52	78.37 ± 0.61

### 3. 4 トリチウムの物質中での存在状態と拡散挙動

黒鉛や熱分解炭素中に打ち込まれた高エネルギー T は炭素と化学結合を形成する。そのため非常に再放出されにくい。黒鉛の中性子照射に伴う損傷と黒鉛中の T の拡散係数の間には明らかな相関が認められ、損傷が進とともに T は黒鉛中で拡散しにくくなる。これは炭素材料中での拡散が主に基底面間で起こっていると仮定すると次のように説明できる。即ち、黒鉛の中性子照射損傷は炭素原子の基底面間への弾き出しが主であり、その結果照射量とともに、基底面の面間隔が大きくなって行く、T の拡散通路である面間へ弾き出された炭素原子は、T の拡散を妨害するため、活性化エネルギーは大きくなり、拡散係数は小さくなる<sup>17)</sup>。アルミナ核上に CVD 法により沈積した配向性の異なる熱分解炭素を用い、配向性の大きな熱分解炭素中では T が拡散しにくいことを確認し、上記モデルを実証することが出来た。Table 11 に、等方性および非等方性（高配向性）炭素の性質とその中での T の挙動の結果をまとめた<sup>18)</sup>。拡散定数 D（単位：cm<sup>2</sup>/s）は次のように表現される。

$$D = \ln(D_0) \times \exp(Q/RT) \quad 22)$$

一方、高エネルギー T のセラミックス中での拡散は熱的に材料中へ導入した T に比へ非常に遅いが、金属中ではこのような現象は認められなかった<sup>11,19)</sup>。材料中に T と化学的親和性の高い元素が存在する場合、高エネルギー T はこれらの元素と化



学結合を形成するためであると予想した。そこで、低温固体キセノン中での高エネルギーTの化学反応を利用して、この仮説の立証を試みた。その結果、高エネルギーTによりホットゾーンが形成され、最終的にTはその領域内で化学結合を形成することが明らかになった<sup>20)</sup>。実験結果と理論計算の比較から、ホットゾーンの大きさは半径3-4 nm、その寿命は約 $10^{-11}$ 秒程度であると結論した。しかし、アルミニウム中で差異が認められなかったのは、損傷の回復がセラミックスに比較し、より低温領域で起こってしまうためである可能性も考えられる。そこで、ケイ素単結晶を反応系に選び、Tの拡散および再放出挙動を調べたが、化学結合形成および損傷による捕捉のいずれが優先するか特定するに至らなかった<sup>11)</sup>。

Table 11 Behavior of tritium in pyrolytic carbons

Pyrolytic carbon	Anisotropy*	Retention of T**	Frequency factor ( $D_0$ ) (cm <sup>2</sup> /s)	Activation energy (Q) (kJ/mol)
Highly oriented	>1.78	15.5 ± 1.8 %	-(4.8 ± 0.8)	261 ± 8
Randomly oriented	1.07	0.7 ± 0.1 %	-(17.4 ± 1.0)	105 ± 9

\*Bacon Anisotropy Factor, BAF: See G. E. Bacon, J. Appl. Chem., 6(1956)477.

\*\*Retaining amount of T in % after heated T-injected carbon samples up to 1,350 °C.

更にこの点を明らかにするため、石英ガラス (SiO<sub>2</sub>) に 80 keV の D<sup>+</sup> イオンを打ち込み、その挙動を調べた<sup>21)</sup>。導入した D<sup>+</sup> は母材中で OD 基を形成していることを FT-IR 測定により確認した。形成された OD 基および SiO<sub>2</sub> 中に不純物として存在する OH 基の低温における  $\gamma$ 線分解の割合を比較したところ、明らかに新しく生じた OD 基の方が切断し難いことが分かった。これは D<sup>+</sup> 自身の作る損傷により、吸収された  $\gamma$ 線のエネルギー伝播が阻害されるためであろう。生成した H および D 原子の再結合速度を、ESR 測定により調べることにより、損傷は拡散の開始過程を主に抑制していることも明らかになった<sup>21)</sup>。

Li-Al 合金は、T の大量製造用ターゲットとして使用される。しかし、金属中の T の拡散速度は一般に大きいので、ターゲットからの漏洩が懸念された。そこで、Li-Al 合金中での T の拡散係数を測定した。その結果、僅か 200 ppm の Li が T の拡散係数を、純 Al 中の値より 1 桁以上上げること、および拡散係数は Li 濃度と共に更に小さくなって行き、逆に拡散の活性化エネルギーは大きくなって行くことを見いだした<sup>22)</sup>。また、中性子照射した Li-Al 合金を等速昇温加熱 (5 °C/min) すると、T は有る温度にピークを持ち放出される。このピーク温度は、Li-Al 合金中の Li 濃度の対数に対し直線関係があることを見だし、合金中で T は Li と化学的相互作用を持ちながら拡散していると結論した。更に、合金中でかなりの部分 (T 濃度約 5 ppm で約 16 %) が分子状 (T<sub>2</sub> または HT) として存在していることを明らかにした。Li-Al 合金中の T 濃度と、測定された分子状 T の相

対量を Table 12 に示す<sup>23)</sup>。Li-Al 合金中の T 濃度がこのような低濃度であるにもかかわらず、分子状 T の相対量が高いのは、原子状 T は拡散し易く生成後に合金中で拡散し他の T または不純物の H 原子と反応を起こすためであると考えられる。

一方、液体窒素温度で中性子照射した LiF 中における T の化学形と放出挙動の相関を、ESR 測定と重硝酸 (DNO<sub>3</sub>) 溶液への溶解時に放出される T の化学形分析を組み合わせで調べた。照射済試料中の T の化学形は、T<sup>-</sup> (LiT)、T<sup>+</sup> (TF または LiOT)、T<sup>0</sup>、HT および T<sub>2</sub> の 5 つであるが、相対量はアニーリング温度と共に変化する。350 °C では 95 % 以上が T<sup>-</sup> として安定化するが、より高温になると再び分解をはじめ、分解後には溶解時に水(DTO)となる化学種に変化する。結晶からの T の放出は 350 °C 以上で T<sup>-</sup> が完全に分解後に開始されることも明らかになった。また、原子炉温度で照射した LiF の重硝酸溶液への溶解時に放出されるガス状 T 成分は明らかな中性子照射量依存性を示した。更に、赤外線スペクトル中の 2225 cm<sup>-1</sup> のピークは、試料中に不純物として含まれる OH 基 (3578 cm<sup>-1</sup>) の <sup>60</sup>Co γ線による放射線分解挙動との比較、アニーリングによる回復率および同位体シフト値が理論値と一致することから、OT に帰属するものであると結論した<sup>24)</sup>。

Table 12 Detected relative amount of molecular hydrogens, T<sub>2</sub> and HT, in Li-Al alloys irradiated with neutron

Concentration of T (ppm)	T <sub>2</sub> (%)	HT (%)
(5.2 ± 1.3) × 10 <sup>0</sup>	7.6 ± 2.3	8.9 ± 2.2
(2.6 ± 0.6) × 10 <sup>0</sup>	5.8 ± 1.7	2.2 ± 0.6
(5.1 ± 0.7) × 10 <sup>-1</sup>	4.0 ± 2.8	6.2 ± 2.0
(2.4 ± 0.2) × 10 <sup>-1</sup>	2.7 ± 0.8	3.6 ± 1.5
(7.2 ± 4.8) × 10 <sup>-2</sup>	2.0 ± 1.3	4.2 ± 3.0
(1.4 ± 0.2) × 10 <sup>-2</sup>	1.0 ± 0.6	1.9 ± 0.9
(4.4 ± 0.9) × 10 <sup>-4</sup>	0.2 ± 0.1	1.6 ± 0.4

### 3. 5 トリチウムの物質表面での吸着・脱離挙動

取り扱う T の量の増加、あるいは高比放射能の T を用いる研究の増加につれ、実験装置、測定器などの汚染やその除染法の開発が必要になると考え、以下の研究を行った。

まず、核融合炉などの主要構造材である 316 ステンレス鋼への T の吸着挙動を調べた。ガス状 T がステンレス鋼表面へ吸着後、再放出される化学形は主に水 (HTO) であった。これは、T がステンレス鋼表面に形成されている酸化皮膜や、吸着されている酸素と反応するためと考えられる。接触時間が長くなると、HTO の形で放出される成分は一定値 (約 10<sup>15</sup> 個/cm<sup>2</sup>) に達したが、HT の形で放出される T 量は接触時間に比例して増加した。T の吸着状態を昇温脱離法で調べた結果、少なくとも 4 種類の結合力の異なる状態があることが分かった。第 1 は HTO として脱離する成分であり、表面や粒界の酸化皮膜中に存在する O<sup>2-</sup> イオンとの結合などにより、OT<sup>-</sup> イオンの状態で吸着している。この成分は全吸着 T の 90 % 程度を

占め、表面に存在する鉄との相関がある。脱離の活性化エネルギーは 27 kJ/mol であった。第 2 は、全収着量の 5 %程度を占める分子状のまま最表面に弱く (20 kJ/mol) 吸着している成分である。第 3 は 2 %程度を占め、原子状に解離して粒界に偏析しているモリブデン炭化物によって捕捉されており、脱離には 55 kJ/mol の活性化エネルギーを必要とした。第 4 の成分は残り 4 %で、表面のニッケルが関与しているサイトに捕捉されており、970 K 以上まで加熱しなければ脱離しない程強く収着している<sup>25)</sup>。以上の結果を Table 13 にまとめて示す<sup>25,26)</sup>。

一方、ステンレス鋼の T による表面汚染の防止を目的に、表面処理による T の収着抑制効果を調べた。重クロム酸カリウムと硝酸の溶液を用いる不働態化処理により、T の収着量を 1 桁以上も抑制し得ることを見いだした。しかし、イオンスパッタエッチング法により表面処理を行うと収着量は著しく増加した。収着 T の存在状態に関する知見に基づき、表面汚染したステンレス鋼の除去法を検討した。希塩酸を用いる全面的な表面溶解法により、表面に収着している T は容易に除去されるが、粒界に侵入している T は除去できない。硫酸銅-硫酸溶液を用いて、粒界部分を選択的に溶解すると、表面に強く収着している T は除去できないが、粒界に収着している T はほぼ完全に除去できた。この組合せ除染法により、ステンレス鋼の腐食を抑制 (約 2  $\mu\text{m}$ ) した状態で、1/100 程度まで効率良く表面の T を除染することが可能である<sup>27)</sup>。

Table 13 Desorption behavior of tritium from surface of type 316 stainless steel

Name of fraction	Peak temperature of desorption (K)	Activation energy of desorption (kJ/mol)	Estimated site of tritium trapped	Relative amount (%)
HT-1	430	20	Molecularly adsorbed on surface	5
HTO	540	27	Surface $\text{O}^{2-}$	89
HT-2	750	55	Carbide (such as $\text{MoC}_x$ )	2
HT-3	970	Higher than 55	Surface Ni	4

他方、種々の研究施設から放出される排ガス中の T は HTO に変換された後、固体吸剤に捕集され保管廃棄されるのが一般的であることから、固体吸着剤に対する HTO の捕集量や吸着速度を調べ次のような結果を得た。モレキュラーシーブ (MS) 5A、13X、シリカゲルおよび活性アルミナに対する HTO の吸着特性を調べた結果、30  $^{\circ}\text{C}$  以下で  $2.7 \times 10^3 \text{ pa}$  程度の水蒸気を含む雰囲気における吸着容量は、シリカゲルや活性アルミナの方が MS より優れている。しかし、MS 5A の最大吸着容量の温度依有性は比較的小きく、温度が高くなるに従って、MS 5A の吸着剤

としての性能は相対的に良くなり、60℃以上ではMS 13Xを含む他の吸着剤の約2倍の吸着速度を持つことが分かった<sup>28)</sup>。

シリカゲルは200℃迄に脱離する物理吸着水と、200℃以上で徐々に脱離する化学吸着水を有するが、HTOはこれらの吸着水との同位体交換反応で捕集される。固体吸着剤に捕集されたHTOは、放射線分解により水素ガスを発生するが、その見掛けのG値は、純水における水素発生G値から予想される値より遥かに大きかった。これはシリカゲルからのエネルギー移動により、吸着水の分解反応が起こるためであり、水素(H<sub>2</sub>)の発生量を実験式で表すことにより、発生量はシリカゲルの表面水酸基濃度と吸着層の厚みの関数であることを見いだした。同様な現象が、Tの自己放射線によっても観察された。更に、MS 5Aに吸着されたHTOの放射線分解によるH<sub>2</sub>発生量を調べた。H<sub>2</sub>量は自己放射線および<sup>60</sup>Co  $\gamma$ 線の何れの場合にも、純水の放射線分解から予想されるより大きく、やはりMSからのエネルギー移動が観察された。しかし、MSの場合には、シリカゲルの場合と異なり、自己放射線分解の方が $\gamma$ 線による分解に比べてH<sub>2</sub>発生量は多かった<sup>29)</sup>。

## 4. ネプツニウムの放射化学的研究

### 4. 1 研究の目的

アクチニウム (Ac) からローレンシウム (Lr) までの 15 元素は総称してアクチノイドと呼ばれる。これらは 5f 電子が順次満たされていく系列であるため、4f 電子が順次満たされていくランタノイドと似た性質も示すが、アクチノイドの方がより複雑な性質を示す。例えば、ランタノイドに属す全元素が最も安定な酸化状態として +3 価をとり、+3 価以外の価数をとることはまれであるが、アクチノイドでは最も安定な酸化状態が +2 価から +6 価までさまざまであり、水溶液中で安定に存在できる酸化状態も多く、マイナーアクチノイドではその傾向が強い。

特に、ネプツニウムは、使用済燃料中に蓄積されるマイナーアクチノイドの中でも生成量が多く、かつ  $^{237}\text{Np}$  の半減期は  $2.14 \times 10^6$  年と非常に長いので、核燃料サイクル中では重要視されており、消滅処理の主対象核種の 1 つとなっている。ネプツニウムは +3 から +7 価の酸化状態が可能であり、しかも +5 価が安定で、水溶液中では  $\text{NpO}_2^+$  の形の吸着性の少ない、見かけ上 +1 価のイオンを形成する。この点プルトニウムやアメリシウムが +4 あるいは +3 価の原子価状態が主であり、水溶液中では沈殿や吸着し易い性質である点と大きく異なっており、廃棄物処理処分上も注目すべき元素である。

日本におけるアクチノイド元素の無機化学的基礎研究は、主にウラン、トリウムに限られており、超ウラン元素についてはほとんど行なわれていない。それは超ウラン元素が全て人工元素であり、比較的短寿命であるため比放射能が高く、十分な量を用いた研究は特殊な研究施設以外では行いにくいいためである。しかし、原研ならばそのような研究も可能であるため、筆者等のグループでは、比較的多い試料を取り扱うアクチノイドのメスバウア分光学的研究を行うことにした。

アクチノイド元素の中でメスバウア効果が観測されるのは、原子番号順にトリウム (Th) からキュリウム (Cm) までの 7 元素あるが、線源や吸収体が入手可能かどうか、また費用がどのくらいかかるか等を検討した結果、この領域で一般の線源法で定常的にメスバウア分光を適用可能な組み合わせは、 $^{241}\text{Am}$  を線源にし、 $^{237}\text{Np}$  を吸収体にする場合と、 $^{242}\text{Pu}$  を線源にし、 $^{238}\text{U}$  を吸収体にする場合に限られることが分かった。

メスバウア分光法は 5f 電子の電子構造や超微細構造を調べるのに適しているだけでなく、分光法のもつ特徴そのものが、アクチノイド化合物を扱う上で非常に有利である。すなわち、①  $\gamma$  線を用いる非破壊分析であり、試料を金属製の密封容器に入れ安全に取り扱うことが出来る、②メスバウア分光法は本来高純度物質を必要としないが、溶液からの化合物合成は、目的元素の精製反応でもあり、複雑な作業を行いにくいグローブボックス中の実験に適している、③多結晶試料により、多くの情報を得ることが出来る、④密封容器から試料を取り出し、酸に溶解後精製し再利用が可能である、等多くの特徴が故である。

ネプツニウムは安定同位体をもたないが、最も長寿命の同位体  $^{237}\text{Np}$  は比較的長い半減期を持ち、可秤量を用いた研究を行うことが可能である。また、ネプツニウムのメスバウア分光はメスバウア核  $^{237}\text{Np}$  の性質上メスバウア  $\gamma$  線の線幅が狭く、大きな異性体シフト ( $^{57}\text{Fe}$  では線幅の 50 倍、 $^{119}\text{Sn}$  では 12 倍であるが、 $^{237}\text{Np}$  で

は 1000 にも達する) を示すため、化学的環境の差が非常に鋭敏に反映される。それゆえ一時は世界的に、 $^{237}\text{Np}$  メスバウア分光法が精力的に研究されていたが、現在ではごく限られた研究機関で行なわれているに過ぎない。しかも、Jovè 等<sup>30)</sup>は 5 価化合物および磁気緩和がみられる系については、まだデータが不足していると述べており、データが出尽くした訳ではないことを示している。また、近年でも Krot 等<sup>31)</sup>により新しいネプツニウム化合物の合成と構造について報告がなされ続けており、メスバウア分光学的研究の余地は広がりを見せている。

ここでは、著者等が新たに合成した化合物について、 $^{237}\text{Np}$  メスバウア分光法で得た異性体シフトの系統性に関する議論と、6 価の水酸化ネプツニル群の合成および結晶構造に関する考察をまとめた。

#### 4. 2 $^{237}\text{Np}$ メスバウア分光<sup>32)</sup>

$^{237}\text{Np}$  メスバウア分光の線源となる  $^{241}\text{Am}$  の壊変図を Fig. 11 に示す。 $\alpha$ 崩壊により  $^{241}\text{Am}$  の 85.2 %が  $^{237}\text{Np}$  の第 2 励起準位へ壊変し、さらにその 94 %が基底状態へ遷移する。このときに放出される  $\gamma$ 線がメスバウア  $\gamma$ 線となる。この  $\gamma$ 線のエネルギーが 59.5 keV と比較的高いため、メスバウア効果の無反跳分率は小さく、吸収体および線源とも液体窒素温度以下に冷却しなければスペクトルが測定できないことが多い。従って実験を行うには液体ヘリウム温度まで冷却可能なクライオスタットを必要とする。Fig. 12 にフード内にセットした使用前のクライオスタット付メスバウア分光装置の写真を示す。

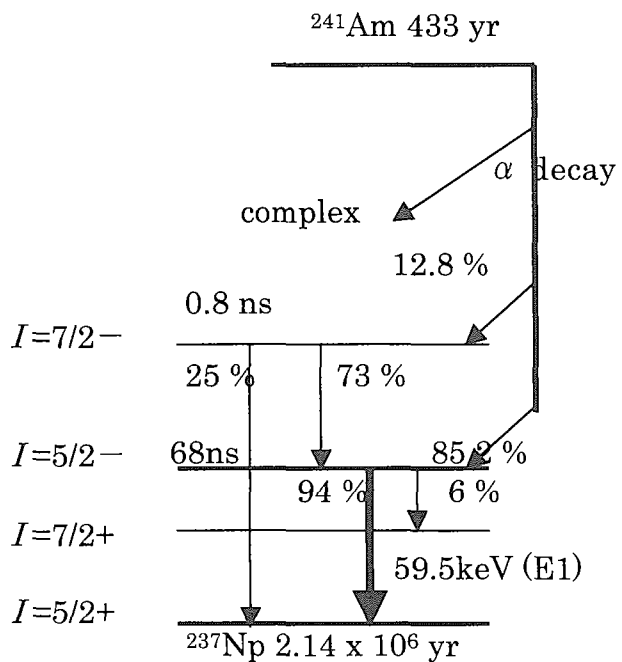


Fig. 11 Decay scheme of  $^{241}\text{Am}$

電場勾配のみある場合には 7 本の遷移が許容であるが、 $Q_e/Q_g \cong 1$  であるために見かけ上は 5 重線として観測される。また、内部磁場のみある場合には許容遷移が 16 本となり、 $\mu_e/\mu_g \cong 1$  であるため 16 重線として観測される。両方とも無い場合にはシングレットであり、両方ある場合には、非対称な 16 重線となる。Fig. 13 にこれまで測定されたネプツニウム化合物の酸化状態と異性体シフトの関係を示す。図中アンダーラインを付けて示した化合物は、著者等が合成・測定したものである。

#### 4. 3 異性体シフトとネプツニウム化合物の構造

著者等は Fig. 13 で明らかのように、一番研究が遅れていたネプツニウム 5 価の

化合物を中心に研究を進めた。5 価ネプツニウム化合物のメスバウアスペクトルは大別すると4種類になる。即ち、①高温領域まで大きな磁気分裂を示すもの、②液体ヘリウム温度近くでも磁気緩和が認められるもの、③前2者の混合状態を示すもの、④明らかに2種類のネプツニウムサイトが存在することを示すもの、である<sup>33)</sup>。

このように、5 価ネプツニウム化合物のメスバウアスペクトルを測定することにより、その異性体シフトの値には、化合物中のネプツニウム周りの酸素配位数に起因する系統性が在ることを見いだした。7 配位化合物の異性体シフト領域は-20 mm/s 付近の非常に狭い範囲に集中し、8 配位化合物のそれは-15.8 から-10.8 mm/s の間の一定の領域に集中する。この相関を応用することにより、古くから知られていながら構造が未だに分かっていない化合物に対しても、新たな情報を得ることが出来た。例えば、酢酸ネプツニル(V)中のネプツニウム周りの酸素数は、7 配位の部分と、8 配位の部分の2サイトが存在すること<sup>33)</sup>や、無定型に近い水酸化ネプツニル(V)中のネプツニウム周りは明らかに酸素7 配位であること等である<sup>34)</sup>。さらに、0.6 M の硝酸溶液を用い、凍結溶液中ではネプツニル(V)は酸素7 配位構造を、ネプツニル(VI)は酸素8 配位構造をしていることを見いだした<sup>41,42)</sup>。

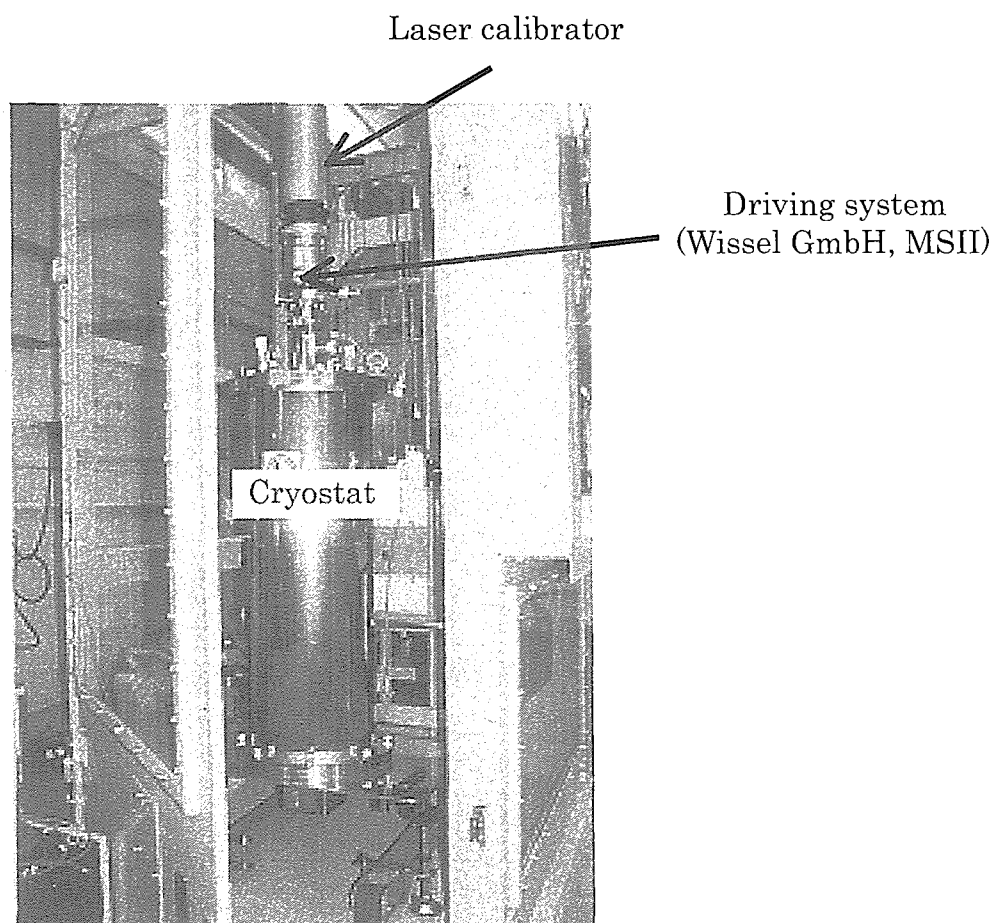


Fig. 12 Mössbauer driving system for  $^{237}\text{Np}$  with cryostat

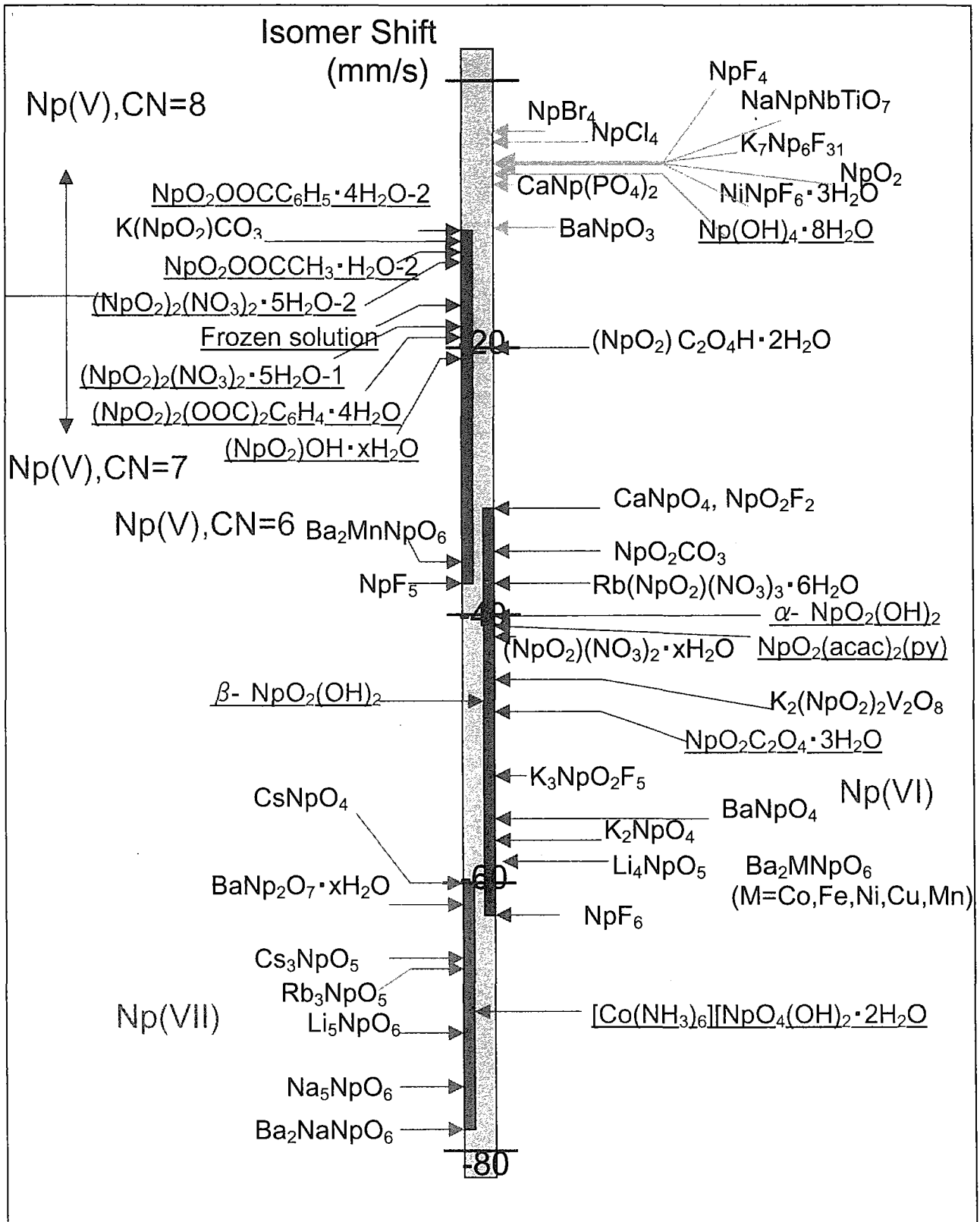
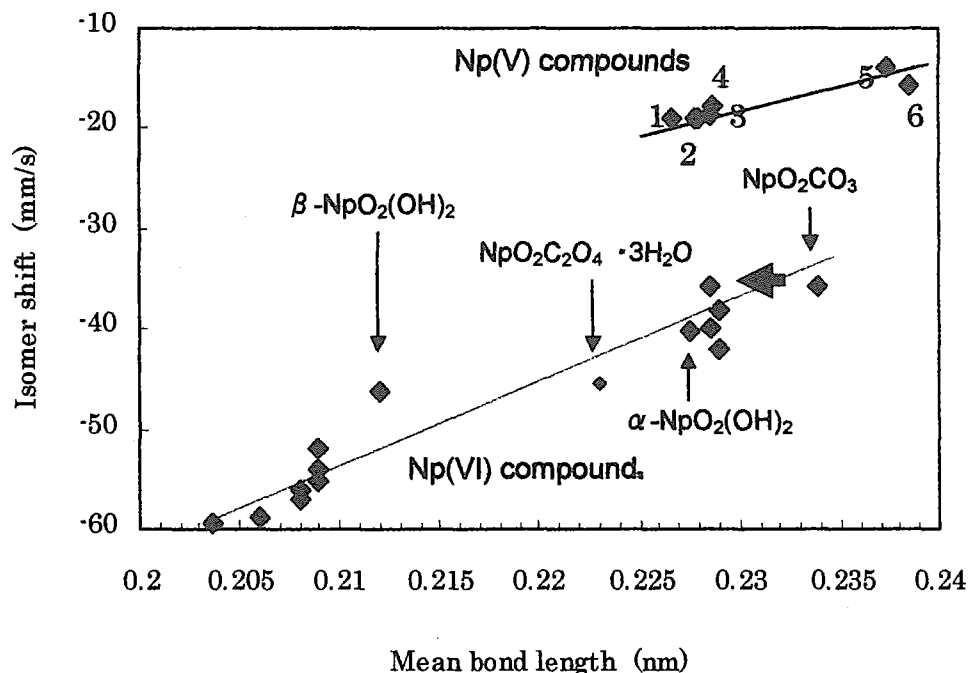


Fig. 13 Isomer shifts of neptunium compounds



構造が明らかになっている化合物については、Np-O の平均結合距離に対して異性体シフトをプロットすると、Fig. 14 に示したようになる。6 価化合物のデータについてはフランスの研究者が広い範囲にわたって、相関関係を明らかにしていた<sup>30)</sup> (新たなデータを加えて Fig. 14 下部に示した) が、5 価についても領域は狭いものの、明らかな相関があることが新たに見いだされた<sup>34)</sup>。(図中のネプツニウム 5 価化合物に付した数字は、下に記した化合物と対応している。(NpO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O (CN=8)は、硝酸塩の 2 つのサイトのうち、ネプツニウム周りの酸素が 8 配位のものである。)



1: NpO<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>OH) · H<sub>2</sub>O, 2: (NpO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COO)<sub>2</sub>) · 4H<sub>2</sub>O, 3: NpO<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CH) · H<sub>2</sub>O,  
4: (NpO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) · 4H<sub>2</sub>O, 5: (NpO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O (CN=8), 6: (NH<sub>4</sub>)(NpO<sub>2</sub>)(OOCH)<sub>2</sub>

Fig. 14 Relationship between isomer shifts and mean bond length of Np-O in compounds

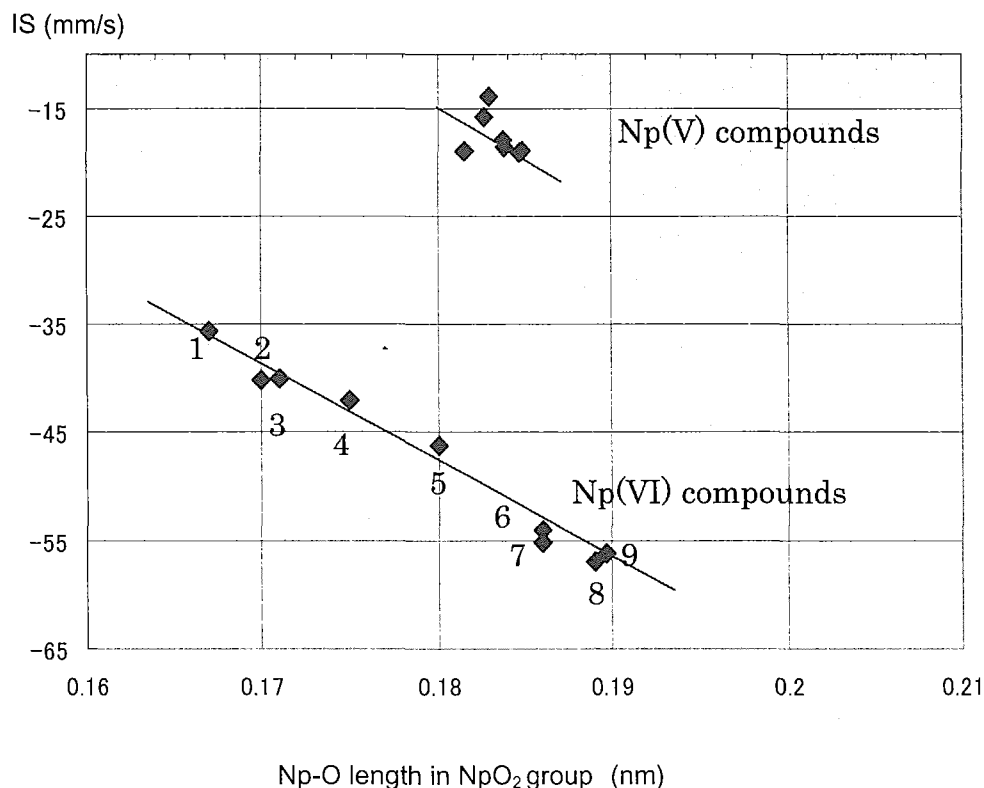
しかし、6 価ネプツニウム化合物について新たに幾つかの化合物を合成し、メスバウアスペクトルの測定を行った結果、Fig. 14 下部に示したように相関関係を見直すべきではないかと思われるデータが得られた。

新たに得られた結果の 1 つ  $\beta$ -NpO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> は、異性体シフト -50 から -60 mm/s の間にある化合物群と同様に、ネプツニウム周りの酸素数は 6 であり、明らかに特異点と言わざるを得ない。 $\alpha$ -NpO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> は、その近傍の値を示す化合物と同じで、酸素 8 配位構造をしていることが明らかになっており、ほぼ報告されていた相関を満足している。しかし、NpO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O は上記 2 群と異なり、ネプツニウム周りの酸素配位数 7 の化合物であり、フランスのグループの提案した相関からはややはずれている。

さらに、これらの検討の過程で、彼等が引用していた  $\text{NpO}_2\text{CO}_3$  の構造データは修正されている<sup>35)</sup>ことが明らかになり、この化合物の  $\text{Np-O}$  平均結合距離は、太い矢印で示した左の方向へ大きく移動した位置であることも明らかになった。従って、6 価化合物群については、我々の得た新たな測定点の正しさを立証するためにも、 $\text{Np-O}$  の平均結合距離以外の 6 価化合物全体を議論する新たな指標を探索すべきであることを示している。

ネプツニウム化合物は、5 価も 6 価もいわゆるネプツニル構造（以下 yl 構造と省略する）を基本骨格として含んでおり、ほぼ 180 度で配置している  $\text{O=Np=O}$  の 2 つの酸素（以下 yl 酸素と省略する）は赤道面の配位子に比べて非常に近い。特に 6 価の化合物において、4 方両錐型と 6 方両錐型では、6 方両錐型の方が yl 酸素は 10% 近くもネプツニウムに近いことが分かっている。

異性体シフトとネプツニウムと yl 酸素との距離の関係を直接比較したらどうなるであろう。これは当然思い当たるべき関係であり、Dunlap が 1976 年に僅か 4 つの測定点（フッ素配位化合物を含めると 5 個であるが、フッ素配位化合物は大きく外れている：後述参照）を用い報告している<sup>36)</sup>例があるが、その後別の総説に引用<sup>32)</sup>されているのみで発展していない。これまで報告されている yl 構造を持つ 5 価および 6 価化合物について適用した結果を Fig. 15 に示す。（ネプツニウム 6 価の化合物に付した数字は、下に記した化合物と対応している。）



1 :  $\text{NpO}_2\text{CO}_3$ , 2 :  $\alpha\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$ , 3 :  $\text{NaNpO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ , 4 :  $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  
5 :  $\beta\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$ , 6, 7 :  $\text{BaNpO}_4$ , 8 :  $\text{K}_2\text{NpO}_4$ , 9 :  $\beta\text{-Np}_2\text{NpO}_4$

Fig. 15 Relationship between isomer shifts and bond length of  $\text{Np-O}$  in  $\text{NpO}_2^{+ \text{ or } 2+}$  group of compounds

6 価の yl 構造をしている化合物は、著者等が新たに測定した点を含め、ほぼ直線に乗っている。しかし、5 価化合物については、Fig. 14 に示したネプツニウム周りの酸素との平均結合距離の方が相関は強い。ネプツニウムの 5 価および 6 価は、その yl 構造にこそ特徴があり、他に比べて非常にネプツニウム核に近いため、こ

Table 14 Neptunium compounds synthesized in our study and their Mössbauer parameters

Compound	Isomer shift (mm/s)*	$H_{\text{eff}}$ (T)	$e^2qQ$ (mm/s)	Measured temp. (K)	Ref.
$\text{NpO}_2(\text{OOCH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	-18.9(1)	555(1)	88.5(6)	4.3	34)
$\text{NpO}_2(\text{OOCH}_2\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	-19.0(2)	(550) **	96.0(8)	5.3	34)
$(\text{NpO}_2)_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-18.6(1)	506(1)	85.5(6)	4.6	34)
$(\text{NpO}_2)_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-19.1(1)	495(5)	75(2)	11	34)
$\text{NH}_4\text{NpO}_2(\text{OOCH})_2$	-15.8(6)	(550) **	108(2)	5.3	34)
$\text{NpO}_2(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ Site-1	-19.4(2)	525(2)	83.7(12)	5.3	33)
$\text{NpO}_2(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ Site-2	-13.2(4)	50(3)	83.7(12)	5.3	33)
$\text{NpO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Site-1	-19.5(4)	481(2)	78.9(24)	4.5	33)
$\text{NpO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Site-2	-10.8(8)	110(2)	78.1(30)	4.5	33)
$\text{NpO}_2\text{OH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-20.6(1)	510(2)	80.5(10)	6	34)
$[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Site-1	-17.9(1)	511(1)	86.5(5)	11	41)
$[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Site-2	-13.9(1)	504(1)	81.8(6)	11	41)
$\text{NpO}_2^+$ in 0.6 M $\text{HNO}_3$ frozen solution	-17.4(2)	539(1)	100(1)	10	41)
$\text{NpO}_2^{2+}$ in 0.6 M $\text{HNO}_3$ frozen solution	-37.2(3)	-	-	11	42)
$\text{NpO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-46.8(5)	(300) **	174(3)	10	43)
$\text{NH}_4[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3]$	-36.2(3)	291(2)	242(2)	4.5	44)
$\text{K}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3]$	-36.1(3)	289(2)	241(2)	4.5	44)
$\text{Rb}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3]$	-36.5(2)	291(2)	243(2)	4.5	44)
$\text{NpO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})$	-39.9(9)	220(2)	193(3)	11	45)
$\text{NpO}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{NO}_3)_2$	-37.8(6)	289(2)	199(3)	11	45)

\*Isomer shift with respect to  $\text{NpAl}_2$ .

\*\*The value of  $H_{\text{eff}}$  was fixed at this value.

の結合に関与している 5f 電子の遮蔽効果が、異性体シフトを決定付ける 6s 電子に最も強く影響していることを示している。(ネプツニウムの場合、核位置での電子密度が減少すると異性体シフトが大きくなる方向に移動する。5f 軌道の電子密度が増すと 6s 軌道に対する遮蔽効果が大きくなり、核位置での電子密度は減る。その結果異性体シフト値は増加する。)

5 価化合物の相関が良くないのは、5f 電子が 2 個存在し、6 価化合物のように 1 つだけの場合より、 $\text{NpO}_2^+$  基の酸素以外の結合 (赤道面に配位した結合) にも寄与しているためではないかと予想されるが、理論的裏付けは今のところ無い。

Dunlap は前述のように、フッ素配位化合物の値が大きく下側に外れている原因として、フッ素の電気陰性度が非常に大きいためであると説明している<sup>36)</sup>。今回、窒素が配位した化合物、ジオキソピス (ペンタン-2,4-ジオナト) ピリジンネプツニウム(VI) (Fig. 13 中では  $\text{NpO}_2(\text{acac})_2\text{py}$  と略記)、についても測定を行った。この化合物の異性体シフト値は、新たに得られた相関からやや上側に外れる。窒素の電気陰性度は酸素に比べるとかなり小さいので、定性的には Dunlap の説明に沿っている。しかし、これまで報告されているフッ素配位化合物の異性体シフト値をまとめて検討した結果は、異性体シフト値にばらつきが大きく、Dunlap の説明を再確認することは出来なかった。

今後さらに窒素配位化合物を合成し、正確な異性体シフト値を測定し、今回酸素配位化合物について広い範囲にわたり成立することが明らかになった相関が、窒素化合物でも成り立ち、電気陰性度による説明が可能か否かを確認する予定である。

Table 14 に、筆者等が合成し、 $^{237}\text{Np}$  メスバウアスペクトルを測定した、全ての化合物とそのメスバウアパラメータをまとめて示す (6 価ネプツニウムの水酸化物に関しては次節の Table 17 にまとめて示す)。

この 4.3 節は次のように要約できる。5 価ネプツニウム化合物の異性体シフトは、ネプツニウム周りに配位する酸素との平均結合距離との間に強い相関が存在する。一方、6 価ネプツニウム化合物の異性体シフトは、ネプツニル基の  $\text{Np-O}$  距離と強い相関を持っていることが明らかになった。6 価ネプツニウムに残る 1 つの 5f 電子は、主にネプツニル基の酸素との結合に関与しているためと考えられる。

#### 4. 4 6 価ネプツニウムの水酸化物

6 価ウランの水酸化物の場合、ウラン酸化物に  $\text{UO}_3$  が存在するため、古い文献には  $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  の型で論じられているものが多い<sup>37)</sup>。しかし、これらの化合物には赤外分光その他のデータから、ウラニル構造が存在することが明らかになっており<sup>38)</sup>、水酸化ウラニル(VI)型の表記法を用いるべきである。6 価ネプツニウムの水酸化物に関しても、水酸化ネプツニル(VI)型の表記法を用いるべきである。

同じ化学式で表される物質がいろいろな結晶系を示す現象は、多形と呼ばれる。水酸化ウラニル(VI)はその典型であり、Table 15 に示すように幾つもの結晶系が報告されている。一方、水酸化ネプツニル(VI)に関しては、 $\beta\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$  と一種類の一水塩の 2 例が報告されているのみであった。

ウランの多形の原因はウラニル(VI)の両性に起因するという説がある。すなわち、 $\text{UO}_2^{2+}$  は、酸性領域では  $\text{UO}_2^{2+}$  であるが、アルカリ性領域になると  $\text{UO}_4^{2-}$  となる傾向があるためである<sup>39)</sup>。同様の性質を示すネプツニル(VI)にも多形を期待して不思議

議はない。このような背景から、ウランと同じような結晶系の 6 価ネプツニウム水酸化物の探索を始めた。

斜方晶系に属すウラン塩( $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )は、アンモニア水を用い pH3.5 以下で、不完全沈殿させたとき生ずることが報告されている<sup>40)</sup>。しかし、アンモニア水のような比較的強いアルカリでは、グローブボックス中での pH コントロールは困難であり、ピリジンで試みることにした。まず、グローブボックス外で実験可能なウラン系で、出来るだけ結晶性を良くするため、沸騰状態の溶液にピリジンを加えたと一水塩が生成した。斜方晶系に属するものであり、これを空气中 100 °C で 3 時間加熱すると、 $\alpha$ 型無水水酸化物( $\alpha\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ )に変化することを確認した。

これに反して、ネプツニウム系では上記実験条件下で、非常に結晶性の高い、 $\beta$ 型無水塩( $\beta\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$ )が生成した。反応温度を 70°C に下げピリジンを加えると、斜方晶系の一水塩が得られた。この化合物の加熱により、これまで報告されていなかった  $\alpha$ 型水酸化ネプツニル(VI)無水塩を得ることが出来た<sup>46)</sup>。しかし、ウランの系と異なり 130 °C まで加熱する必要があった。

Table 15 Various uranyl(VI) hydroxides

Uranyl(VI)	Crystal system	Synthesis	Reference
$\alpha\text{-UO}_2(\text{OH})_2$	Orthorhombic	Hydrothermally or heating of (I)	37,38)
$\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$	Orthorhombic	Hydrothermally	37,46)
$\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I)	Orthorhombic	pH < 3.5	40)
$\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot 1/3\text{HN}_3 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$	Orthorhombic	$3.5 < \text{pH} < 4$	40)
$\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot 1/2\text{HN}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal	$7 < \text{pH}$ and $\text{HN}_3/\text{UO}_2^+ < 2.3$	40)
$\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot 2/3\text{HN}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal	$7 < \text{pH}$ and $\text{HN}_3/\text{UO}_2^+ < 34$	40)

Table 15 に示したように、他の水酸化ウラニル(VI)一水塩は、より高い pH 下で合成されている。より pH を上げるためには、より強いアルカリが必要であるが、陽イオンがネプツニウム酸塩として取り込まれることを避けるため、陽イオン半径の一番小さい LiOH を選択した。その結果、六方晶系の一水塩が得られた。アルカリをアンモニアに変えると、やはり六方晶系に属する一水塩が得られた。しかし、この化合物にはアンモニアが含まれていることが、ネスラー試薬を用いて実験することにより確認された<sup>48)</sup>。

このようにして得られた水酸化ネプツニル(VI)を、Table 16 にまとめて示す。

得られた化合物の熱分解挙動を、熱天秤により調べた。その結果を、 $\beta$ 型無水塩( $\beta\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$ )と斜方晶系一水塩( $\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )について簡単に述べる。 $\beta\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$ は 350°C 付近で直接  $\text{Np}_2\text{O}_5$  に変換されるが、斜方晶系一水塩は 130°C 付近で  $\alpha$ 型無水塩( $\alpha\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$ )に変化し、300°C 付近まで安定に存在した後、 $\text{Np}_2\text{O}_5$  に変換された<sup>46,48)</sup>。

6価ウランと6価ネプツニウムはいろいろの点で類似しているが、 $\beta$ 型無水塩 ( $\beta\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$ )はウランの場合のように低温に冷却しても $\alpha$ 型へは変化しない<sup>37,43)</sup>。また、 $\alpha$ 型無水塩 ( $\alpha\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$ )は水溶液系から直接合成されていないこと<sup>37,42)</sup>は特筆しておく意義がある。斜方晶系および六方晶系の一水塩に関しても、ウランの対応する水酸化物の構造が参考になるはずであるが、ウランに関しても未だ詳細な解析は行われていない。

これらの化合物の<sup>237</sup>Npメスバウアスペクトルを測定した結果を、Table 17に示す。 $\beta$ 型無水塩の構造は、ネプツニウム周り酸素6配位であり、異性体シフトは $-46.2\text{mm/s}$ 、四極子分裂は非常に大きく $193\text{mm/s}$ であった。四極子分裂が大きいという結果は、ネプツニル構造を保持していることを明らかに示している。また、非対称定数 ( $\eta$ )は0.16と小さくネプツニウム周りの対象性はかなり良いことを示している<sup>46,48)</sup>。

Table 16 Various neptunyl(VI) hydroxides

Neptunyl (VI)	Crystal system	Synthesis	Notes
$\alpha\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$	Orthorhombic	Heating of (I) up to $130\text{ }^\circ\text{C}$	Found in our study. Ref. 46)
$\beta\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$	Orthorhombic	Heating with pyridine at $100\text{ }^\circ\text{C}$	New method Ref. 48)
$\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I)	Orthorhombic	Heating with pyridine at $70\text{ }^\circ\text{C}$	Found in our study. Ref. 48)
$\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Hexagonal	Heating with LiOH at $70\text{ }^\circ\text{C}$	Found in our study. Ref. 48)
$\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot x\text{HN}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ( $x + y = 1$ )	Hexagonal	Heating with $\text{NH}_4\text{OH}$ at $70\text{ }^\circ\text{C}$	Found in our study. Ref. 48)

$\alpha$ 型無水塩の構造は、ネプツニウムの周り酸素8配位の層状構造である。一水塩の構造は明らかになっていないが、 $\alpha$ 型無水塩の層状構造の間に水を抱えた状態であろうと想像される。 $\alpha$ 型無水塩のメスバウアスペクトルと一水塩のスペクトルの類似はこの考えが正しいことを示唆している。 $\alpha$ 型無水塩の非対称定数は小さいが、層間の水が抜けネプツニル基の曲が減少したためであると考えられる。

この節の要約は以下のとおりである。1) 合成した水酸化ネプツニル(VI)のうち、 $\beta\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$ 以外は新化合物であり、 $\beta\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$ の合成方法も新手法である。2) 合成した5つの化合物は全て、 $(\text{O}=\text{Np}=\text{O})^{2+}$ のネプツニル基本骨格を持つ、6価ネプツニウムの水酸化物であることが、メスバウアスペクトルからも示唆された。3) これまでに見いだした、ウラニル(VI)水酸化物とネプツニル(VI)水酸化物は全て同型である。4) ここに現れた多形現象は両性が原因の一つと考えられる。5) 6価のウランとネプツニウム化合物の合成条件は微妙に異なっており、特に無水水酸

化物の相変化に対する挙動はウラン系とネプツニウム系では全く違う。

Table 17  $^{237}\text{Np}$  Mössbauer parameters of neptunyl(VI) hydroxides<sup>46,48)</sup>

Compound	Isomer shift mm/s*	$e^2qQ$ mm/s	$\eta$	Temperature K
$\alpha\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$	$-40.2 \pm 0.1$	$170 \pm 1$	$0.44 \pm 0.01$	4.5
$\beta\text{-NpO}_2(\text{OH})_2$	$-46.2 \pm 0.1$	$193 \pm 1$	$0.16 \pm 0.01$	4.8
$\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Orthorhombic	$-39.9 \pm 0.1$	$179 \pm 1$	$0.69 \pm 0.01$	11
$\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Hexagonal	$-43.4 \pm 0.1$	$149 \pm 1$	$0.59 \pm 0.01$	11
$\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot$ $x\text{HN}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ( $x + y = 1$ )	$-44.6 \pm 0.1$	$168 \pm 1$	$0.65 \pm 0.01$	4.6

## 5. おわりに

日本原子力研究所（原研）在職期間中の、JRR-1 を用いての短寿命核種（と言っても自転車で試料を、JRR-1 から研究1棟3階まで運んで化学分析後測定を開始したので、半減期5分程度が限界であった。）の核データ測定に始まった全ての研究結果をまとめようと執筆を開始したが、纏まりの無い総説になるように思え、在職期間中の論文リストを「関連論文リスト」として、最後に掲載することに止めた。本総説では、比較的まとまった成果を上げることが出来た、3つの研究結果に絞り記述することにした。

第2章は、沼倉研史、立川圓造および筆者による1973年に「放射性有機ヨウ素の研究」（非公開資料）をベースに加筆修正し、さらにその後の研究結果を加えたものである。第3章は、「関連論文リスト」の「解説、総説、著書等」に示した「“原研化学部におけるトリチウム関連研究”，核融合炉，No.19，6（1987）」をベースに大幅な修正を加えたものである。従って、核分裂炉関連のトリチウムに関する研究成果には言及しなかった。

第3章は新たに書き下ろしたものであるが、現在進行形のものもあり、敢えて詳細な記述は行わなかった。今後ますますの発展を期待する分野である。

筆者が原研に入所した昭和41年は、正に日本の原子力の幕開けの時期であり、原子力界を取り巻く雰囲気も現在とは全く異なり活気に満ちあふれていた。正に、隔世の感が有るが、関連分野の研究者諸氏が今後もたゆまぬ努力を重ねられ、原子力基礎科学がますます発展して行くことを期待している。



## 謝辞

本総説は、筆者が主に旧（原子炉）化学部・放射化学（第1）研究室時代および先端基礎研究センター・アクチノイドメスバウア分光研究グループ時代に行った研究活動の概要をまとめたものである。歴代の（原子炉）化学部長、（故）本島健次、石森富太郎、辻村重男、夏目晴夫、上野馨各博士には大変お世話になった。また、特別研究員時代には物質科学研究部長、吉田善行博士にお世話になった。

本総説に利用した実験データは、多くの協同研究者の協力により得られた。ヨウ素の研究に関しては、沼倉研史氏（当時茨城大学修士課程・学生研究生）に、トリチウムの研究に関しては、平林孝圀（現放射線利用振興協会理事）、荒殿保幸（先端基礎研究センター・次長）、中島幹雄（バックエンド技術部・廃棄物処理技術試験室長）の各博士にご協力頂いた。また、ヨウ素およびトリチウムの研究に関しては立川圓造博士（元東海研究所副所長・上野馨博士の後任化学部長）のご指導を頂いた。さらに、黒鉛中のトリチウム拡散挙動に関する研究に関しては、博士研究員として留学した、カリフォルニア大学アーバイン校の F. S. Rowland 教授（1995年ノーベル化学賞受賞）のご指導を頂いた。

ネプツニウムの研究に関しては、中田正美、正木信行（現アクチノイド科学研究グループ研究員）両氏、筒井智嗣（現高輝度光科学研究センター）、中本忠宏両博士、および那須三郎阪大大学院教授、遠藤和豊昭和薬科大学教授、竹田満洲雄東邦大学教授の諸氏をはじめとする多くの方々のご協力を得た。東邦大学理学部の北沢孝史助教授および同研究室で大学院を修了した学生諸氏には実験で協力頂いた。

特に、ネプツニウムの研究の立ち上げ時期に、無給の学生研究生として原研に常駐して研究に参加し、献身的協力をいただいた吉永知弘氏、およびリサーチフェローとして来日し、短期間の滞在中（1997年1月16日から2月28日まで）に多くの化合物合成技術を伝授して下さった、ロシア科学アカデミー・物理化学研究所・超ウラン化学研究室長 N. N. Krot 教授、のお二人の貢献は特筆しなければならない。Krot 教授の招聘に先立ち、フロリダ州立大学の G. R. Choppin 教授に紹介状をお願いしたところ、直ちに紹介状をお送り頂いた。当時先端基礎研究センター次長の永井士郎博士のご配慮と相まって、Krot 教授の早期招聘が実現した。

ネプツニウム化合物同定はX線回折法で行ったが、これにはエネルギーシステム研究部・山下利之主任研究員の大いなる協力を得た。

ここに記して、ご指導・ご協力頂いた方々に深く感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) Numakura, K., Saeki, M., Tachikawa, E. : "Formation of organic iodides upon heating nitric acid solutions containing carrier-free iodine-131", J. Nucl. Sci. Technol., **10**, 367-373 (1973).
- 2) Numakura, K., Saeki, M., Tachikawa, E. : "Method for suppressing formation of organic iodides by reaction of carrier-free  $^{131}\text{I}$  in  $\text{HNO}_3$  solutions (Short Note)", J. Nucl. Sci. Technol., **10**, 762-764 (1973).
- 3) Saeki, M., Numakura, K., Tachikawa, E. : "Carbon sources and formation mechanisms of organic iodides in nitric acid solutions", Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, **25**, 407-414 (1974).
- 4) Tachikawa, E., Tamura, N., Furukawa, K., Motojima, K. : "Formation of organic iodides on dissolution of irradiated uranium metal in nitric acid", Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, **22**, 793-798 (1971).
- 5) Saeki, M., Tachikawa, E. : "Chemical forms and organic iodide formation of  $\beta$ -decayed iodine on surface of copper", Radiochem. Radioanal. Letters, **40**, 17-26, (1979).
- 6) Nakashima, M., Saeki, M., Aratono, Y., Tachikawa, E. : "Release of radioiodine from  $\text{UO}_2$  during reactor operation", Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, **32**, 397-402 (1981).
- 7) 荒殿保幸、中島幹雄、佐伯正克、立川圓造 : 「トリチウム放出挙動実験装置の作成」、日本原子力学会誌、**27**, 139-144, (1985).
- 8) Tachikawa, E., Nakashima, M. : "Chemical identities of radioiodine released from  $\text{U}_3\text{O}_8$  in oxygen and inert gas atmosphere", Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, **28**, 417-423 (1977).
- 9) 佐伯正克、中島幹雄、佐川千明、正木信行、平林孝圀、荒殿保幸 : 「高温工学試験研究炉(HTTR)雰囲気における放射性有機ヨウ素の挙動」、JAERI-M 90-084, (1990).
- 10) Hirabayashi, T., Tachikawa, E. : "Sorption and desorption of tritium on the surface of borosilicate glass", Radiochim. Acta, **33**, 61-64 (1983).
- 11) Saeki, M., Yokoyama, A., Aratono, Y., Tachikawa, E. : "Origin of diffusivity-retardation of tritium in bombarded silicon crystal", Radiochim. Acta, **33**, 139-143 (1983).
- 12) Saeki, M., Hirabayashi, T., Aratono, Y., Hasegawa, T., Tachikawa, E. : "Preparation of gas chromatographic column for separation of hydrogen isotopes and its application to analysis of commercially available tritium gas", J. Nucl. Sci. Technol., **20**, 762-768 (1983).
- 13) 佐伯正克、平林孝圀 : 「ガラスアンプル内表面に吸着した無担体トリチウムの脱離挙動」、Radioisotopes, **33**, 776-779 (1984).
- 14) Saeki, M., Hirabayashi T. : "Sorption mechanisms of tritium on the surface of borosilicate glass", Radiochim. Acta, **35**, 233-238 (1984).
- 15) Saeki, M., Hirabayashi T. : "Effects of ionizing radiations on the amount and the chemical forms of tritium sorbed on the surface of borosilicate glass", Radiochim. Acta, **38**, 38-41 (1985).
- 16) Hirabayashi T., Saeki, M. : "Sorption and desorption of tritium on the surface of type 316 stainless steel", Proc. Inter. Symp. Fusion Reactor

- Blanket and Fuel Cycle Technol., pp213-216 (1987).
- 17) Saeki, M. : "Influence of radiation damage on diffusivity of tritium in graphite", *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **34**, 739-742 (1983).
  - 18) Saeki, M. : "Effects of pyrolytic carbon structure on diffusivity of tritium", *J. Nucl. Mater.*, **131**, 32-36 (1985).
  - 19) Nakashima, M., Aratono, Y., Tachikawa, E. : "Diffusivity of recoil-injected or thermally-doped tritium in aluminium", *J. Nucl. Mater.*, **98**, 27-34 (1981).
  - 20) Aratono, Y., Tachikawa, E., Miyazaki, T., Sakurai, M., Fueki, K. . : "The characteristic behavior of recoil tritium atom in solid neopentane at 77 K. The application of a hot zone model", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **54**, 1627-1631 (1981).
  - 21) Saeki, M., Ohno, S., Tachikawa, E., Azuma, N., E., Miyazaki, T., Fueki, K. . : "Comparison of 80-keV D<sup>+</sup> ion implantation with thermal D<sub>2</sub> doping in silica by FTIR and ESR spectroscopy", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **68**, 151-155 (1985).
  - 22) Nakashima, M., Saeki, M., Aratono, Y., Tachikawa, E. : "Diffusivity of tritium in Li-Al alloys", *J. Nucl. Mater.*, **116**, 141-146 (1983).
  - 23) Saeki, M., Nakashima, M., Aratono, Y., Tachikawa, E. : "Effects of lithium concentration on chemical behavior of tritium in Li-Al alloys", *J. Nucl. Mater.*, **120**, 267-271 (1984).
  - 24) Aratono, Y., Nakashima, M., Saeki, M., Tachikawa, E. : "Infrared spectrum of the tritiated hydroxyl ions (OT<sup>-</sup>) in a neutron-irradiated LiF crystal", *J. Phys. Chem.*, **90**, 1528-1530 (1986).
  - 25) Hirabayashi T., Saeki, M. : "Sorption of gaseous tritium on the surface of type 316 stainless steel", *J. Nucl. Mater.*, **120**, 309-315 (1984).
  - 26) Hirabayashi T., Saeki, M., Tachikawa, E. : "A thermal desorption study of the surface interaction between tritium and type 316 stainless steel", *J. Nucl. Mater.*, **126**, 38-43 (1984).
  - 27) Hirabayashi T., Saeki, M., Tachikawa, E. : "Chemical decontamination of the tritium-sorbing surface of type 316 stainless steel", *J. Nucl. Mater.*, **136**, 179-185 (1985).
  - 28) Nakashima, Tachikawa, E. : "Removal of tritiated water vapor by molecular sieve 5A and 13X, silica gel and activated alumina", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **19**, 571-577 (1982).
  - 29) Nakashima, Tachikawa, E. : "Radiolytic gas production from tritiated water adsorbed on molecular sieve 5A", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **24**, 41-47 (1987).
  - 30) Jové, J., Cousson, A., Abazli, H., Tabuteau, A., Thévenin, T., Pagès, M. : "Systematic trends in the <sup>237</sup>Np Mössbauer isomer shift: Overlap of IV, V and VI neptunium oxidation states and correlation between isomer shift and crystal structure", *Hyperfine Interact.*, **39**, 1-16 (1988).
  - 31) Grigor'ev, M.S., Charushnikov, I.A., Krot. N.N., Yanovskii, A.I., Struchkov, Yu.T. : "Crystal structure of complex neptunoyl formate (NH<sub>4</sub>)NpO<sub>2</sub>(OOCH)<sub>2</sub>", *Russ. J. Inorg. Chem.*, **39**, 1267-1269 (1994)等. (JAERI-Review 2003-30 参照).
  - 32) Dunlap, B.D., Kalvius, G.M. : "Mössbauer spectroscopy on actinides and their compounds" in Vol. 2 of "Handbook on the physics and chemistry of the actinides" ed. by Freeman, A.J., Lander. G.H., Elsevier Sci. Pub., North

- Holland, Amsterdam, pp329-434 (1985).
- 33) Saeki, M., Nakada, M., Nakamoto, T., Masaki, N.M., Yamashita, T. : "Coordination chemistry of neptunyl(V) compounds by means of Mössbauer spectroscopy", *J. Alloys Comp.*, **271-273**, 176-179 (1998).
  - 34) Saeki, M., Nakada, M., Nakamoto, T., Yamashita, T., Masaki, N.M., Krot. N.N. : "A correlation between isomer shifts of  $^{237}\text{Np}$  Mössbauer spectra and coordination numbers of Np atoms in neptunyl(V) compounds", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **239**, 221-225 (1998).
  - 35) Cromer, D.T., Happer, P.E. : "The length of the uranyl ion in uranyl carbonate", *Acta Cryst.*, **8**, 847-848 (1955).
  - 36) Dunlap, B.D. : "Electronic structure of the light actinides", *J. De Phys.*, **C6 Suppl.**, **12**, 307-316 (1976).
  - 37) Harris, L. A., Taylor, A. J. : "A pressure-induced phase transformation in a  $\text{UO}_3$  monohydrate", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **45**, 25-28 (1962).
  - 38) Taylor, J. C. : "The structure of the  $\alpha$  form of uranyl hydroxide", *Acta Cryst.*, **B27**, 1088-1091 (1971).
  - 39) Chaikhorskii, A. A., Matuzenko, M. Yu., Leikina, E. V. : "Formation of the  $\text{NpO}_4^{2-}$  ion in alkaline solutions", *Soviet Radiochem.*, **17**(6), 919 (1975).
  - 40) Debets, P.C., Loopstra, B.O. : "On the uranates of ammonium-II", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 945-953 (1963).
  - 41) Nakada, M., Masaki, N.M., Yamashita, T. : "Mössbauer spectroscopic studies of  $^{237}\text{Np}$  in aqueous solutions", *J. Nucl. Sci. Technol., Suppl.*, **3**, 426-428 (2002).
  - 42) 中田正美、王軍虎、北沢孝史、竹田満洲雄、筒井智嗣、正木信行、山下利之 : "Np(V)及び Np(VI)化学種を含む硝酸溶液の  $^{237}\text{Np}$  メスバウアー分光"、第43回放射化学討論会、3P55.
  - 43) Wang, J., Kitazawa, T., Nakada, M., Yamashita, T., Takeda, M. : " $^{237}\text{Np}$  Mössbauer spectra for neptunyl(VI) oxalate  $\text{NpO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and amorphous neptunyl(VI) hydroxide  $\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ", *J. Nucl. Sci. Technol., Suppl.*, **3**, 429-432 (2002).
  - 44) Wang, J., Kitazawa, T., Nakada, M., Yamashita, T., Takeda, M. : "Structural characterization of neptunyl(VI) trinitate complexes :  $\text{M}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3]$  ( $\text{M} = \text{NH}_4$  and  $\text{K}$ )", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **75**, 253-257 (2002).
  - 45) Nakada, M., Kitazawa, T., Kawasaki, T., Takeda, M., Yamashita, T., Saeki, M., to be published.
  - 46) Nakada, M., Kitazawa, T., Saito, T., Wang, J.W., Takeda, M., Yamashita, T., Saeki, M. : "A new type of neptunyl(VI) hydroxide which is topologically similar to  $\alpha$ - $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **76**, 1375-1378 (2003).
  - 47) Bannister, M. J., Taylor, J. C. : "The crystal structure and anisotropic thermal expansion of  $\beta$ -uranyl dihydroxide,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ", *Acta Cryst.*, **B26**, 1775-1781 (1970).
  - 48) Saito, T., Wang, J.W., Kitazawa, T., Takahashi, M., Takeda, M., Nakada, M., Nakamoto, T., Masaki, N.M., Yamashita, T., Saeki, M. : "Synthesis of neptunyl(VI) hydroxides and their  $^{237}\text{Np}$  Mössbauer spectra", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **239**(2), 319 (1999).

## 付録 関連論文リスト

## 原著

- [1] Sakanoue, M., Matsuura, M., Saeki, M. : "Fast neutron dosimetry by  $^{238}\text{U}(n, 2n)$  reaction together with thermal neutron dosimetry by  $^{238}\text{U}(n, \gamma)$  reaction", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **5**, 265-270 (1968).
- [2] Ueno, K., Saeki, M., Ishimori, T. : "Isolation of radioniobium from  $\gamma$ -irradiated molybdenum oxide", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **6**, 203-206 (1969).
- [3] Saeki, M., Ueno, K., Ishimori, T. : "Half-lives of calcium-49 and scandium-49" in "Ishimori, T., Ueno, K., ed., Collected papers on disintegration studies of short lived nuclides", JAER-1178, pp2-4, (1969), Ishimori, T., Ueno, K., Hoshi, M., Saeki, M., : "Half-life of titanium-51", *ibid.*, pp5-8, Ueno, K., Hoshi, M., Saeki, M., Kon, T., Ishimori, T. : "The disintegration of yttrium-89m", *ibid.*, pp9-11, Sugiura, H., Saeki, M., Ishimori, T. : "Half-life of niobium-92m", *ibid.*, pp12-14, Saeki, M., Kimura, K., Ishimori, T. : "Half-life of protoactinium-234m", *ibid.*, pp25-28.
- [4] 佐伯正克, 石森富太郎, "ウラン-アルミニウム合金およびウラン酸化物中の核分裂片の飛程", *日本原子力学会誌*, **14**, 278-282 (1972).
- [5] Ishimori, T., Ueno, K., Kimura, K., Hoshi, M., Saeki, M., Saito, A., Asano, M., Akatsu, J., Leugger, B. : "Preparation of uranium-233", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **9**, 716-720 (1972).
- [6] Saeki, M., Numakura, K., Tachikawa, E. : "The reaction of  $^{80}\text{Br}$  activated by the  $(n, \gamma)$  process with methanes", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1715-1719 (1972).
- [7] Numakura, K., Saeki, M., Tachikawa, E. : "An additional formation of  $\text{CH}_2^{80}\text{BrBr}$  via a kinetic-energy-independent process in the highly moderated  $^{80m}\text{Br}-\text{CH}_4$  system", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 1-4 (1973).
- [8] Saeki, M., Tachikawa, E. : "A qualitative investigation of the kinetic spectra of recoil bromines from the three transformations :  $^{79}\text{Br}(n, \gamma)^{80}\text{Br}$ ,  $^{82m}\text{Br}(I.T.)^{82}\text{Br}$  and  $^{80m}\text{Br}(I.T.)^{80}\text{Br}$ ", *Radiochim. Acta*, **20**, 27-32 (1973) .
- [9] Saeki, M., Tachikawa, E. : "Estimation of the thermal yields in the reaction with methanes of  $^{80}\text{Br}$  activated by  $(n, \gamma)$  process", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 839-844 (1973).
- [10] Numakura, K., Saeki, M., Tachikawa, E. : "Formation of organic iodides upon heating nitric acid solutions containing carrier-free iodine-131", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **10**, 367-373 (1973).
- [11] Numakura, K., Saeki, M., Tachikawa, E. : "Method for suppressing the formation of organic iodides in the reaction of carrier-free  $^{131}\text{I}$  in  $\text{HNO}_3$  solutions (Short Note)", *J. Nucl. Sci. Technol.*, **10**, 762-764 (1973).
- [12] Saeki, M., Numakura, K., Tachikawa, E. : "Carbon sources and formation mechanisms of organic iodides in nitric acid solutions", *Int. J.*

- Appl. Radiat. Isotopes, **25**, 407-414 (1974) .
- [13] Saeki, M., Tachikawa, E. : "Unimolecular decomposition of [ $^{80}\text{Br}$ ]bromocyclopropane formed by reaction of recoil bromine atoms with cyclopropane or with bromocyclopropane", J. Chem. Soc., Faraday Trans., I, **71**, 2121-2131 (1975).
- [14] Saeki, M., Tachikawa, E. : "Reactions of recoil  $^{80}\text{Br}$  activated by the (n,  $\gamma$ ) process with some gaseous cyclanes ( $\text{C}_4-\text{C}_6$ )", Bull. Chem. Soc. Japan, **49**, 2214-2219 (1976).
- [15] Tachikawa, E., Saeki, M., Nakashima, M. : "Release of radioiodine from neutron-irradiated uranium dioxide under oxygen atmosphere", J. Inorg. Nucl. Chem., **39**, 749-752 (1977).
- [16] Saeki, M., Tachikawa, E. : "Reactions of  $^{125}\text{I}$  activated by  $^{125}\text{Xe}$  (EC)  $^{125}\text{I}$  process with methane", Bull. Chem. Soc. Japan, **50**, 1762-1766 (1977).
- [17] 佐伯正克, 立川圓造, : " $^{125}\text{Xe}(\text{EC})^{125}\text{I}$  で生ずるヨウ素イオンとメタンの反応に及ぼす  $\gamma$ 線照射の効果—有機ヨウ素の生成と分解", 日本原子力学会誌, **19**, 332-339 (1977).
- [18] Saeki, M., Tachikawa, E. : "Chemical forms and organic iodide formation of  $\beta$ -decayed iodine on surface of copper", Radiochem. Radioanal. Letters, **40**, 17-26 (1979).
- [19] Saeki, M. : "Release behavior of tritium from graphite heavily irradiated by neutrons", J. Nucl. Mater., **99**, 100 (1981).
- [20] Nakashima, M., Saeki, M., Aratono, Y., Tachikawa, E. : "Release of radioiodine from  $\text{UO}_2$  during reactor operation", Inter. J. Appl. Radiat. Isotopes, **32**, 397 (1981).
- [21] Nakashima, M., Tachikawa, E., Saeki, M., Aratono, Y. : "Removal mechanism of tritium by variously pretreated silica gel", J. Inorg. Nucl. Chem., **43**, 369 (1981).
- [22] Aratono, Y., Nakashima, M., Saeki, M., Tachikawa, E. : "The diffusivities of fission-created or thermally-doped tritium in  $\text{UO}_2$ ", J. Nucl. Mater., **110**, 201 (1982).
- [23] Aratono, Y., Nakashima, M., Saeki, M., Tachikawa, E. : "Release behavior of tritium from  $\text{UO}_2$  during reactor operation", J. Nucl. Mater., **114**, 234 (1983).
- [24] Saeki, M. : "Influence of radiation damage on diffusivity of tritium in graphite", Inter. J. Appl. Radiat. Isotopes, **34**, 739 (1983).
- [25] Nakashima, M., Saeki, M., Aratono, Y., Tachikawa, E. : "Diffusivity of tritium in Li-Al alloys", J. Nucl. Mater., **116**, 141 (1983).
- [26] Saeki, M., Hirabayashi, T., Aratono, Y., Hasegawa, T., Tachikawa, E. : "Preparation of gas chromatographic column for separation of hydrogen isotopes and its application to commercially available tritium gas", J. Nucl. Sci. Technol., **20**, 762 (1983).
- [27] Saeki, M., Yokoyama, A., Aratono, Y., Tachikawa, E. : "Origins of diffusivity-retardation of tritium in bombarded silicon crystal", Radiochim. Acta, **33**, 139 (1983).
- [28] Hirabayashi, T., Saeki, M. : "Sorption of gaseous tritium on the surface of

- type 316 stainless steel”, *J. Nucl. Mater.*, **120**, 309 (1984).
- [29] Saeki, M., Nakashima, M., Aratono, Y., Tachikawa, E. : ”Effects of lithium concentration on chemical behavior of tritium in Li-Al alloys”, *J. Nucl. Mater.*, **120**, 267 (1984).
- [30] Saeki, M., Tachikawa, E., Miyazaki, T., Fujitani, Y., Fueki, K. : ”Selective hydrogen atom abstraction by T and D atoms in radiolysis of tritiated decane at 77K. Mass effect on solid state reaction”, *J. Phys. Chem.*, **88**, 3108 (1984).
- [31] Saeki, M., Hirabayashi, T. : ”Sorption mechanisms of tritium on the surface of borosilicate glass”, *Radiochim. Acta*, **35**, 233 (1984) .
- [32] 佐伯正克, 平林孝圀 : “ガラスアンプル内表面に吸着した無担体トリチウムの脱離挙動”, *Radioisotopes*, **33**, 776 (1984).
- [33] Hirabayashi, T., Saeki, M., Tachikawa, E. : “A thermal desorption study of the surface interaction between tritium and type 316 stainless steel”, *J. Nucl. Mater.*, **126**, 38 (1984).
- [34] Aratono, Y., Nakashima, M., Saeki, M., Tachikawa, E. : “Tritium centers in neutron-irradiated LiF studied by ESR spectroscopy and dissolution in deuterated nitric acid”, *Radiochim. Acta*, **37**, 101 (1984).
- [35] Saeki, M., Ohno, S., Tachikawa, E., Azuma, N., Miyazaki, T., Fueki, K. : ”Comparison of 80 keV. D<sup>+</sup> ion implantation with thermal D<sub>2</sub> doping in silica by FT-IR and ESR spectroscopy”, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **68**, 151 (1985).
- [36] Saeki, M. : ”Effects of pyrolytic carbon structure on diffusivity of tritium”, *J. Nucl. Mater.*, **131**, 32 (1985).
- [37] 荒殿保幸, 中島幹雄, 佐伯正克, 立川圓造 : “「トリチウム放出挙動実験装置」の製作, 二酸化ウランからのトリチウムの照射下放出” (技術報告), *日本原子力学会誌*, **27**, 139 (1985).
- [38] Hirabayashi, T., Saeki, M., Tachikawa, E. : ”Effect of surface treatments on the sorption of tritium on type 316 stainless steel”, *J. Nucl. Mater.*, **127**, 187 (1985).
- [39] Hirabayashi, T., Saeki, M., Tachikawa, E. : ”Chemical decontamination of the tritium-sorbing surface of type 316 stainless steel” *J. Nucl. Mater.*, **136**, 179 (1985).
- [40] Saeki, M., Hirabayashi, T. : ”Effects of ionizing radiation on the amount and the chemical forms of tritium sorbed on the surface of borosilicate glass”, *Radiochim. Acta*, **38**, 37 (1985).
- [41] Aratono, Y., Nakashima, M., Saeki, M., Tachikawa, E. : ”Infrared spectrum of tritiated hydroxyl ion (OT<sup>-</sup>) in neutron-irradiated LiF crystal”, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1528 (1986).
- [42] Saeki, M. : “Formation of organic iodides under reactor accident conditions”, pp.317-331, AERE R 11974 (1986), “Procd.1st Workshop on iodine chemistry in reactor safety”.
- [43] Lee, K.-P., Ito, Y., Fujitani, Y., Miyazaki, T., Fueki, K., Aratono, Y., Saeki, M., Tachikawa, E. : “Recoil tritium reaction in rare gas-ethane solid mixtures at ultra low temperature”, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5343 (1986).

- [44] Hirabayashi, T., Saeki, M., Tachikawa, E. : "Sorpton and desorption of tritium on the surface of type 316 stainless steel", Proc. Inter. Symp. Fusion Reactor Blanket and Fuel Cycle Technol., pp.213-216 (1986).
- [45] Azuma, N., Miyazaki, T., Fueki, K., Furukawa, K., Aratono, Y., Ohno, S., Saeki, M., Tachikawa, E. : "Trapping and release of injected hydrogen isotopes in vitreous silica", Bull. Chem. Soc. Japan, **60**, 3835 (1987).
- [46] Saeki, M., Masaki, N.M. : "Release enhancement of tritium from graphite by addition of hydrogen", Radiochim. Acta, **46**, 163-167 (1989) .
- [47] Hirabayashi, T., Saeki, M., Sasaki, T.A., Sung, K. : "Sorpton of tritium on surface-modified type 316 stainless steel", J. Fusion Eng. Des., **10**, 287-291 (1989).
- [48] Masaki, N.M., Hirabayashi, T., Saeki, M. : "Study on sorpton of tritium on various material surfaces and its application to decontamination of tritium-sorbing materials", Fusion Technol., **15**, 1337-1342 (1989) .
- [49] Aratono, Y., Sagawa, C., Nakashima, M., Saeki, M., Sato, T. : "Chemical effects of thermal neutron irradiation on  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>", Chem. Lett., 35-38 (1990).
- [50] Fujitani, Y., Miyazaki, T., Fueki, K., Masaki, N.M., Aratono, Y., Saeki, M., Tachikawa, E. : "The moderation and tunneling reaction of recoil atoms in solid xenon-hydrogen mixtures at 77K", Bull. Chem. Soc. Japan, **63**, 520-524 (1990).
- [51] Hirabayashi, T., Poosittisak, S., Sun, Y., Saeki, M. : "Tritium sorpton and chemical and topographical properties of a stainless steel surface modified with chromium", J. Nucl. Mater., **173**, 26-33 (1990).
- [52] Hirabayashi, T., Sato, T., Sagawa, C., Masaki, N.M., Saeki, M., Adachi, T. : "Distributions of radionuclides on and in spent nuclear fuel claddings of pressurized water reactors", J. Nucl. Mater., **174**, 45-52 (1990).
- [53] Hirabayashi, T., Sung, K.-W., Sasaki, T.A., Saeki, M. : "Change in tritium-sorpton property on stainless steel by thermal surface oxidation", J. Nucl. Mater., **175**, 78-83 (1990).
- [54] Hirabayashi, T., Sun, Y., Saeki, M. : "Formation of a tritium resistant surface of stainless steel by chromium diffusion coating", J. Nucl. Mater., **175**, 177-183 (1990).
- [55] 佐伯正克, 中島幹雄, 佐川千明, 正木信行, 平林孝圀, 荒殿保幸 : "高温工学試験研究炉 (HTTR) 雰囲気における放射性有機ヨウ素の挙動", JAERI-M, 90-084 (1990).
- [56] Ibe, E., Kuriyama, O., Uchida, S., Aratono, Y., Shinohara, N., Nakashima, M., Ichikawa, S., Saeki, M., Hoshi, M., Yamanouchi, Y., Mizumoto, M. : "Gaseous mass transfer of nitrogen-16 from aqueous solutions at ambient temperature", J. Nucl. Sci. Technol., **28**, 162-165 (1991).
- [57] Hirabayashi, T., Sun, Y., Yamamoto, H., Toida, Y., Saeki, M. : "Chemical and topographical properties of tritium-resistant stainless steel surface formed by chromium diffusion coating", J. Nucl. Mater., **182**, 135-144 (1991).



- [58] Hirabayashi, T., Sato, T., Sagawa, C., Masaki, N.M., Saeki, M., Adaehi, T. : "Radioactivities on/in zircaloy claddings of PWR spent nuclear fuel", in Proc. of "The 3rd Internat. Conf. on Nucl. Fuel Reprocessing and Waste Manage." vol.2, 903-908, (Apr. 1991).
- [59] Sato, T., Ishishita, K., Katada M., Sano, H., Aratono, Y., Sagawa, C., Saeki, M. : "Mixed-valence states of  $^{57}\text{Fe}$  produced in  $^{57}\text{Co}$ -labelled  $[\text{CoFe}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{ICO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$  and  $[\text{CoFe}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{BrCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ ", Chem. Lett., 403-406, (1991).
- [60] Fujita, Y., Miyazaki, T., Fueki, K., Masaki, N. M., Aratono, Y., Saeki, M., Tachikawa, E. : "Recoil tritium reaction in solid hydrogen at ultra low temperature", J. Phys. Chem., **95**, 1651-1654 (1991).
- [61] 中島幹雄, 佐伯正克, 佐川千明, 正木信行, 平林孝圀, 荒殿保幸 : "ステンレス鋼およびクロム・モリブデン鋼表面への放射性ヨウ素の付着挙動", JAERI-M 91-092 (1991).
- [62] Miyazaki, T., Fujitani, Y., Shibata, M., Fueki, K., Masaki, N.M., Aratono, Y., Saeki, M., Tachikawa, E. : "Effect of  $\gamma$ -ray irradiation on the recoil tritium reaction in xenon-hydrogen mixtures at 77 and 4.2K. Competition of the tunneling reaction with the combination reaction", Bull. Chem. Soc. Japan, **65**, 735-738 (1992).
- [63] Saeki, M., Hirabayashi, T., Aratono, Y., Nakashima, M., Masaki, N.M., Tachikawa, E. : "Chemical behavior of tritium in/on various materials", Fusion Technol., **21**, 806-811 (1992).
- [64] Naritomi, M., Nagai, H., Okagawa, S., Saeki, M. : "Studies on formation and transport of volatile iodine species in radiation field", in Proc. of the Third CSNI Workshop on Iodine Chemistry in Reactor Safety, Ed. by Ishigure, K., Saeki, M, et al., pp.116-136 (1992).
- [65] Aratono, Y., Sagawa, C., Nakashima, M., Nakada, M., Hojou, K., Saeki, M. : "Chemical reactions induced by 40 keV  $\text{He}^+$  ions in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ", Hyperfine Inter., **70**, 905-908 (1992).
- [66] Kobashi, A., Tominaga, T., Hoshi, M., Yonezawa, C., Saeki, M. : "Separation of actinoid(III) and actinoid(IV) by solvent extraction and adsorption", J. Alloys Comp., **193**, 107-109 (1993).
- [67] Aratono, Y., Nakada, M., Sagawa, C., Nakashima, M., Saeki, M. : "Ion beam induced phase transition in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\alpha$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bombarded by 40 keV  $\text{He}^+$  ions", Chem. Lett., 1377-1380 (1993).
- [68] Saeki, M., Nakada, M., Masaki, N. M., Yoshida, Z., Endo, K., Minai, Y., Yamashita, T., Muto, M., Magara, M. : "Mössbauer spectroscopic study of frozen solutions of  $^{57}\text{Co}$  using a specially designed cryostat for time differential coincidence emission Mössbauer spectroscopy of  $^{237}\text{Np}$ ", Hyperfine Inter., **92**, 1177-1181 (1994).
- [69] Nakada, M., Masaki, N. M., Saeki, M., Sagawa, C., Aratono, Y., Endo, K. : "A new system of time differential emission Mössbauer spectroscopy with event-by-event mode". Hyperfine Inter., **92**, 1183-1188 (1994).
- [70] Saeki, M., Nakada, M., Masaki, N. M. : "New charge state of neptunium observed by Mössbauer emission spectroscopy in aged  $\text{AmO}_2$ ". J. Nucl. Sci. Technol., **33**, 864 (1994).

- [71] Endo, K., Haruta, H., Honda, C., Katada, M., Nakahara, H., Nakada, M., Saeki, M., Aratono, Y. : "Mössbauer spectroscopic study on glaze of pottery", *Hyperfine Inter.*, **91**, 645-649 (1994).
- [72] Nakada, M., Masaki, N. M., Saeki, M., Aratono, Y., Ikeda, Y., Endo, K. : "Mössbauer spectroscopic study of iron selenate irradiated by 14 MeV neutrons". *Conf. Proc.*, **50**, ICAME-95, Part II, 99-102 (1996).
- [73] Saeki, M., Nakada, M., Masaki, N. M., Nakamura, A. : "Mössbauer spectroscopic study on Eu-Nb complex oxides", *Conf. Proc.*, **50**, ICAME-95, Part II, 119-122 (1996).
- [74] Tsuji, T., Miyata, M., Ochida, M., Nakada, M., Masaki, N. M., Hinatsu, Y. : "Eu-151 Mössbauer spectroscopy of cubic fluorite  $U_{0.7}Eu_{0.3}O_{2+x}$  and rhombohedral  $Eu_6UO_{12-x}$ ", *Conf. Proc.*, **50**, ICAME-95, Part II, 165-168 (1996).
- [75] Nakamura, A., Masaki, N. M., Nakada, M., Saeki, M., Tomimoto, K., Akimitsu, J. : "Solid state reactions and some physical properties of reduced europium niobates  $Eu_xNbO_y$  ( $0.5 \leq x \leq 2$ )", *Ceramic Transact.*, **71**, 295-306 (1996).
- [76] 中本忠宏, 中田正美, 正木信行, 佐伯正克 : ネプツニウム化合物のメスバウア分光, KURRI-KR-11 103-108 (1997).
- [77] 筒井智嗣, 佐伯正克, 那須三郎 : " $^{238}U$  メスバウア分光によるウラン化合物の物性研究", *固体物理*, **32**, 821 (1997).
- [78] Nakada, M., Saeki, M., Masaki, N. M., Tsutsui, S. : Preparation of Mössbauer source and sealed absorber holder for  $^{237}Np$  and  $^{238}U$  Mössbauer spectroscopy", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **232**, 201-207 (1998).
- [79] Saeki, M., Nakada, M., Yamashita, T., Nakamoto, T., Krot, N. N. : "Synthesis and properties of some neptunyl(V) phthalates", *Radiochim. Acta*, **80**, 89-94 (1998).
- [80] Nakamoto, T., Nakada, M., Masaki, N. M., Saeki, M., Yamashita, T. : " $^{237}Np$  Mössbauer spectroscopic study on pentavalent neptunium glycolate complex", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **227**, 137-141 (1998).
- [81] Saeki, M., Nakada, M., Nakamoto, T., Masaki, N. M., Yamashita, T. : "Coordination chemistry of neptunyl(V) compounds by means of Mössbauer spectroscopy", *J. Alloy Comp.*, **271-273**, 176-179 (1998).
- [82] Tsutsui, S., Nakada, M., Masaki, N. M., Saeki, M., Nasu, S., Nakamura, A., Haga, Y., Yamamoto, E., Onuki, Y. :  $^{238}U$  Mössbauer study of uranium compounds", *Hyperf. Interact. (C)*, **3**, 225 (1998).
- [83] Nakada, M., Nakamoto, T., Masaki, N. M., Saeki, M., Yamashita, T., Krot, N. N. : " $^{237}Np$  Mössbauer spectroscopic studies of  $NpO_2(CHOO)H_2O$  and  $(NH_4)NpO_2(CHOO)_2$ ", *Hyperf. Interact. (C)*, **3**, 129 (1998).
- [84] Ikushima, K., Yasuoka, H., Tsutsui, S., Saeki, M., Nasu, S., Date, M. : "Observation of  $^{235}U$  NMR in the antiferromagnetic state of  $UO_2$ ", *J. Phys. Soc. Japan*, **67**, 65-66 (1998).
- [85] Tezuka, K., Hinatsu, Y., Masaki, N. M., Saeki, M. : "Magnetic properties of layered perovskites  $NaLnTiO_4$  ( $Ln=Sm, Eu, \text{ and } Gd$ )", *J. Solid State Chem.*, **138**, 342-346 (1998).
- [86] Saeki, M., Nakada, M., Nakamoto, T., Yamashita, T., Masaki, N. M., Krot, N. N. : "A correlation between isomer shifts of  $^{237}Np$  Mössbauer spectra

- and coordination numbers of Np atoms in neptunyl(V) compounds”, J. Radioanal. Nucl. Chem., **239**, 221-225 (1999).
- [87] Saito, T., Wang, J., Kitazawa, T., Takahashi, M., Takeda, M., Nakada, M., Nakamoto, T., Masaki, N. M., Yamashita, T., Saeki, M. : “Synthesis of neptunyl(VI) hydroxides and their  $^{237}\text{Np}$  Mössbauer spectra”, J. Radioanal. Nucl. Chem., **239**, 319-323 (1999).
- [88] Tsutsui, S., Nakada, M., Kobayashi, Y., Masaki, N. M., Saeki, M., Nasu, S., Nakamura, A., Haga, Y., Honma, T., Yamamoto, E., Ohkuni, H., Onuki, Y. : “Mössbauer Study of Uranium Compounds”, J. Japan Appl. Phys. Series 11, 266-268 (1999).
- [89] Tsutsui, S., Nasu, S., Nakada, M., Masaki, N. M., Saeki, M., Ikushima, K., Yasuoka, H., Nakamura, A. : “Nuclear magnetic moment of the first excited state ( $I=2^+$ ) of  $^{238}\text{U}$ ”, J. Phys. Soc. Japan, **67**, 2641-2644 (1998).
- [90] Nakamoto, T., Nakada, M., Masaki, N. M., Saeki, M., Yamashita, T., Krot, N. N. : “ $^{237}\text{Np}$  Mössbauer spectroscopic study on heptavalent neptunium compound”, J. Radioanal. Nucl. Chem., **239**, 257-261 (1999).
- [91] Tsutsui, S., Nakada, M., Saeki, M., Nasu, S., Haga, Y., Yamamoto, E., Onuki, Y. : “ $^{238}\text{U}$  Mössbauer Spectroscopy of  $\text{UGe}_2$ ”, Phys. Rev. B, **60**, 37-39 (1999).
- [92] Nakada, M., Yamashita, T., Nakamoto, T., Saeki, M., Krot, N.N., Grigor'ev, M.S. : “Synthesis and Properties of Neptunium(V) Propionates”, Radiochem., **44**, 103-108 (2002).
- [93] 佐伯正克 : “N. N. Krot 教授のネプツニウム化合物合成・回収・再利用法等に関する資料”, JAERI-Review 2002-040 (Jan. 2003).
- [94] 佐伯正克, Krot, N.N. : “5 価ネプツニウム化合物中の陽イオン-陽イオン相互作用”, JAERI-Review 2003-005 (Mar. 2003).
- [95] Nakada, M., Kitazawa, T., Saito, T., Wang, J.W., Takeda, M., Yamashita, T., Saeki, M. : “A new type of neptunyl(VI) hydroxide which is topologically similar to  $\alpha\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ ”, Bull. Chem. Soc. Japan, **76**, 1375-1378 (2003).

## 解説、総説、著書等

- [1] Saeki, M. : “Reactions of Recoil Bromines from(n, $\gamma$ ) Reaction and Isomeric Transition with Simple Alkanes and Cyclopropanes”, 学位論文 (東北大学), (1976).
- [2] 佐伯正克 : “ホットアトム of 化学”(解説), 化学教育, **27**(5), 17-22 (1979).
- [3] 佐伯正克 : “その他のセラミックスにおけるトリチウムの挙動”, トリチウムの化学(日本原子力学会), pp.164-175 (1982).
- [4] 佐伯正克 : “トリチウムの安全取扱い技術”, 第 9 回放医研セミナー報文集 (NIRS-M-42), pp.116-128 (1983).
- [5] 佐伯正克 : “高放射線場におけるヨウ素の挙動-HIO の役割”, 化学と工業, **39**, 962 (1986).
- [6] 佐伯正克 : “原研化学部におけるトリチウム関連研究”, 核融合炉, No.19, 6-10 (1987).

- [7] Saeki, M.: "Planned work at JAERI for iodine chemistry during reactor accident", AECL-9923, pp317-320 (1989).
- [8] Aratono, Y., Nakashima, M., Saeki, M., Tachikawa, E., Miyazaki, T.: "Chemical reactions of energetic hydrogen isotopes with some materials and possibility of chemical energy formation applying hot zone formed by energetic atoms", Proc. Intern. Symp. Adv. Nucl. Energy Res., pp.332-340 (1989).
- [9] Saeki, M.: "Recoil-tritium atom reactions in the gas phase", in CRC Handbook of Radiation Chemistry, Tabata, Y., Ed., pp.525-532, CRC Press, Boston, (1991).
- [10] Saeki, M.: "Hot atom chemistry and severe accident or water cooled fission reactor", in Handbook of Hot Atom Chemistry, J. P. Adloff, et al., Ed., pp.637-646, Kodansha, Tokyo (1992).
- [11] 佐伯正克：原子核から眺める化学の世界—アクチノイドのメスバウアー分光学的研究—、原子力工業、41(3), 38 (1995).
- [12] 筒井智嗣、中田正美、正木信行、佐伯正克、那須三郎、生嶋健司、安岡弘志、中村彰夫、芳賀芳範、山本悦嗣、大貫惇睦：ウラン化合物の  $^{238}\text{U}$  メスバウアー分光、KURRI-KR-22 108-113 (1998).
- [13] 中田正美、正木信行、山下利之、佐伯正克、中本忠宏：ネプツニル(V)錯体の構造と  $^{237}\text{Np}$  メスバウアー分光、KURRI-KR-49 100-103 (2000).
- [14] 生田優子、蔀肇、佐伯正克：“国際協力による原子力安全文化のアジア諸国への移転”，日本原子力学会誌，44,744-745 (2002).
- [15] 生田優子、蔀肇、佐伯正克：“アジア諸国に対する原子力技術の指導者養成”，Radioisotopes, 51, 509-521 (2002).
- [16] 佐伯正克：N.N. KROT 教授のネプツニウム化合物合成・回収・再利用法等に関する資料、JAERI-Review 2002-040 (Jan. 2003).
- [17] 佐伯正克、中田正美、北沢孝史：ネプツニウム化合物の構造とメスバウアーパラメータ、KURRI-KR-88 43-46 (2003).
- [18] N.N. Krot, 佐伯正克：5価ネプツニウム化合物中の陽イオン—陽イオン相互作用、JAERI-Review 2003-005 (Mar. 2003).
- [19] 佐伯正克：溶液系からのウラン及びネプツニウム化合物合成法、JAERI-Review 2003-030 (Nov. 2003).
- [20] 佐伯正克：“希土類錯体（アクチニド）”，「第5版 実験化学講座 22巻 金属錯体・クラスター」，丸善，東京（印刷中）。

# 国際単位系 (SI) と換算表

表 1 SI 基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表 3 固有の名称をもつ SI 組立単位

量	名称	記号	他の SI 単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s <sup>-1</sup>
力	ニュートン	N	m·kg/s <sup>2</sup>
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N·m
工率, 放射束	ワット	W	J/s
電気量, 電荷	クーロン	C	A·s
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m <sup>2</sup>
放射能	ベクレル	Bq	s <sup>-1</sup>
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表 2 SI と併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV = 1.60218 × 10<sup>-19</sup> J

1 u = 1.66054 × 10<sup>-27</sup> kg

表 4 SI と共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バ	b
バル	bar
ガリ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

1 Å = 0.1 nm = 10<sup>-10</sup> m

1 b = 100 fm<sup>2</sup> = 10<sup>-28</sup> m<sup>2</sup>

1 bar = 0.1 MPa = 10<sup>5</sup> Pa

1 Gal = 1 cm/s<sup>2</sup> = 10<sup>-2</sup> m/s<sup>2</sup>

1 Ci = 3.7 × 10<sup>10</sup> Bq

1 R = 2.58 × 10<sup>-4</sup> C/kg

1 rad = 1 cGy = 10<sup>-2</sup> Gy

1 rem = 1 cSv = 10<sup>-2</sup> Sv

表 5 SI 接頭語

倍数	接頭語	記号
10 <sup>18</sup>	エクサ	E
10 <sup>15</sup>	ペタ	P
10 <sup>12</sup>	テラ	T
10 <sup>9</sup>	ギガ	G
10 <sup>6</sup>	メガ	M
10 <sup>3</sup>	キロ	k
10 <sup>2</sup>	ヘクト	h
10 <sup>1</sup>	デカ	da
10 <sup>-1</sup>	デシ	d
10 <sup>-2</sup>	センチ	c
10 <sup>-3</sup>	ミリ	m
10 <sup>-6</sup>	マイクロ	μ
10 <sup>-9</sup>	ナノ	n
10 <sup>-12</sup>	ピコ	p
10 <sup>-15</sup>	フェムト	f
10 <sup>-18</sup>	アト	a

(注)

- 表 1-5 は「国際単位系」第 5 版, 国際度量衡局 1985 年刊行による。ただし, 1 eV および 1 u の値は CODATA の 1986 年推奨値によった。
- 表 4 には海里, ノット, アール, ヘクトールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- bar は, JIS では流体の圧力を表わす場合に限り表 2 のカテゴリーに分類されている。
- EC 閣僚理事会指令では bar, barn および「血圧の単位」mmHg を表 2 のカテゴリーに入れている。

## 換 算 表

力	N (=10 <sup>5</sup> dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度 1 Pa·s (N·s/m<sup>2</sup>) = 10 P (ポアズ) (g/(cm·s))

動粘度 1 m<sup>2</sup>/s = 10<sup>4</sup> St (ストークス) (cm<sup>2</sup>/s)

圧	MPa (=10 bar)	kgf/cm <sup>2</sup>	atm	mmHg (Torr)	lbf/in <sup>2</sup> (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 <sup>3</sup>	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 <sup>-4</sup>	1.35951 × 10 <sup>-3</sup>	1.31579 × 10 <sup>-3</sup>	1	1.93368 × 10 <sup>-2</sup>
	6.89476 × 10 <sup>-3</sup>	7.03070 × 10 <sup>-2</sup>	6.80460 × 10 <sup>-2</sup>	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 <sup>7</sup> erg)	kgf·m	kW·h	cal (計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778 × 10 <sup>-7</sup>	0.238889	9.47813 × 10 <sup>-4</sup>	0.737562	6.24150 × 10 <sup>18</sup>
	9.80665	1	2.72407 × 10 <sup>-6</sup>	2.34270	9.29487 × 10 <sup>-3</sup>	7.23301	6.12082 × 10 <sup>19</sup>
	3.6 × 10 <sup>6</sup>	3.67098 × 10 <sup>5</sup>	1	8.59999 × 10 <sup>5</sup>	3412.13	2.65522 × 10 <sup>6</sup>	2.24694 × 10 <sup>25</sup>
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 <sup>-6</sup>	1	3.96759 × 10 <sup>-3</sup>	3.08747	2.61272 × 10 <sup>19</sup>
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 <sup>-4</sup>	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 <sup>21</sup>
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 <sup>-7</sup>	0.323890	1.28506 × 10 <sup>-3</sup>	1	8.46233 × 10 <sup>18</sup>
	1.60218 × 10 <sup>-19</sup>	1.63377 × 10 <sup>-20</sup>	4.45050 × 10 <sup>-26</sup>	3.82743 × 10 <sup>-20</sup>	1.51857 × 10 <sup>-22</sup>	1.18171 × 10 <sup>-19</sup>	1

1 cal = 4.18605 J (計量法)  
 = 4.184 J (熱化学)  
 = 4.1855 J (15 °C)  
 = 4.1868 J (国際蒸気表)  
 仕事率 1 PS (仏馬力)  
 = 75 kgf·m/s  
 = 735.499 W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 <sup>-11</sup>
	3.7 × 10 <sup>10</sup>	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 <sup>-4</sup>	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

ヨウ素、トリチウム、ネプツニウムの放射化学的研究



古紙配合率100%  
白色度70%の再生紙を使用しています