研究論文

線香エアロゾルを用いた放射性元素状ヨウ素ガスの
吸着特性の研究村田幹生^{*1}, 野口 宏^{*1}, 加藤正平^{*1}, 国分守信^{*1}

(1986 年 9 月 12 日受理)

Study on Adsorption Behavior of Radioiodine Gas Using Incense Stick Aerosol

Mikio MURATA,^{*1} Hiroshi NOGUCHI,^{*1} Shohei KATO^{*1} and Morinobu KOKUBU^{*1}

Adsorption of radioactive elemental iodine gas ($^{131}\text{I}_2$) on incense stick aerosol particles has been studied to provide basic data for a realistic and precise assessment of dose to the public due to radioiodine released from nuclear facilities.

A mixture of iodine gas and aerosol was passed once through a glass vessel to cause the adsorption reaction. The adsorption was studied at different reaction times, initial I_2 gas concentrations and particle number concentrations.

The results showed that the adsorption reached an equilibrium in about 2 min at the initial I_2 gas concentration of 10^{-10} g/cm³. The proportion of iodine adsorbed by the aerosol particles was almost constant, about 25% at the initial I_2 gas concentrations below 10^{-11} g/cm³ and at the reaction time of 1 min, and decreased with increase of the initial concentration over 10^{-11} g/cm³.

The adsorption isotherm of the aerosol for the gas was obtained from the experimental data. The semi-empirical equations to explain the adsorption reaction were also obtained based on the experimental data and the FUCHS's equation relating to vaporization of a droplet. The sticking probability in the equations was estimated to be 7.6×10^{-3} . The calculated results using the equations were in good agreement with the experimental ones.

KEY WORDS : adsorption, radioactive elemental iodine, incense stick aerosol, adsorption isotherm, adsorption equation, sticking probability

I 緒 言

放射性ヨウ素は原子炉施設周辺の環境影響評価や、あるいは周辺住民の被曝線量を評価する際、対象となる主要な核種の一つである。自然環境中に放出された放射性ヨウ素による体内被曝線量を評価する場合、空気中の放射性ヨウ素が葉菜や牧草などへ沈着する速度が重要なバ

ラメータとなるが、この速度はヨウ素の物理、化学形態によって大きく変わることが知られている^{1,2)}。

放射性元素状ヨウ素ガス (I_2) は種々の物質に吸着しやすく、環境中においては大気浮遊粒子 (大気エアロゾル) に吸着する可能性が大きい。また、放射性ヨウ素が放射性ヨウ化メチルの形で環境中に放出された場合でも、太陽光による光分解によって、 I あるいは I_2 などの元素状ヨウ素が生成され³⁻⁵⁾、大気エアロゾルへの吸着が生じる可能性がある。このようにヨウ素ガスがエアロゾルに吸着すると、吸着後のヨウ素はエアロゾル自身の挙動に支配されることになる。たとえば、元素状ヨウ素

^{*1} 日本原子力研究所東海研究所保健物理部; 茨城県那珂郡東海村 (〒319-11)
Department of Health Physics, Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute; Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken.

の平均的沈着速度は、粒子に吸着したヨウ素の約5倍の沈着速度をもつと評価されている¹⁾。したがって、放射性ヨウ素の環境中での沈着挙動や体内被曝線量の評価をより現実的に、また精度よく行うためには、元素状ヨウ素ガスのエアロゾルへの吸着挙動を明らかにしておくことが必要不可欠である。

I_2 ガスとエアロゾル粒子との相互作用、とくに吸着に関してはこれまでにいくつかの報告がある⁶⁻¹²⁾。これらの実験は種々のエアロゾルを対象としているが、大気エアロゾルを用いた実験は少ない。MEGAWとMAY⁶⁾は、原子炉格納容器内のエアロゾルへの I_2 の吸着実験を行い、 I_2 は粒子径 $0.01\mu m$ から $0.4\mu m$ のエアロゾル粒子におもに吸着すること、および I_2 の粒子への付着確率は 7.6×10^{-4} から 1.9×10^{-2} の値であることを明らかにした。GARLAND¹⁰⁾は部屋の中に引き入れた大気エアロゾルへの I_2 の吸着を20lのガラス容器を用いて調べ、 I_2 は大気エアロゾルに吸着するが、その速度は遅いことおよび付着確率が $2\times 10^{-3}\sim 2\times 10^{-2}$ の範囲にあることなどを明らかにした。しかし、これらの実験のデータ数や条件は限られたものであり、既存のデータから I_2 ガスの大気エアロゾルへの吸着を予測することは可能ではない。また、 I_2 ガスのエアロゾルへの吸着に関して、 I_2 ガス濃度、エアロゾル個数濃度、吸着反応時間の影響の面から詳しく解析された例は見られない。本研究は、大気エアロゾルをはじめとした種々のエアロゾルへの放射性 I_2 ガスの吸着特性を明らかにすることを目的としたものである。本報告は、その第1段階として行った植物性燃焼エアロゾルの一つであり、かつ発生しやすい線香エアロゾルへの放射性 I_2 ガスの吸着実験の結果およ

びその解析結果をまとめたものである。とくに、本実験においては、吸着反応に及ぼす反応時間、 I_2 ガス濃度、エアロゾル個数濃度などの影響に重点をおいて調べた。また解析においては、CHAMBERLAINら⁷⁾が I_2 ガスのエアロゾルへの吸着反応に適用したFUCHSの液滴の蒸発を表す式¹³⁾に基づいて I_2 ガス吸着評価式を導き出しその妥当性を検討した。

II 実験方法

1. 吸着反応実験装置

線香エアロゾルへの I_2 ガスの吸着反応実験に用いた装置の概略図をFig. 1に示す。装置は大別して反応容器部、 I_2 ガス発生部、エアロゾル発生部と測定部、ヨウ素を形態別に捕集するためのメイパックサンプラなどから構成されている。

反応容器には円筒形と球形の2種類を用いた。いずれも硬質ガラス製である。Fig. 1には円筒形容器が示されている。円筒形容器は内径10cm、長さ100cm、内容積約8lで入口部にテフロン製の2枚の混合板がある。球形容器は内径33cm、内容積約20lで、内部にテフロン製の羽根があり、反応中回転させることにより内部を混合した。吸着実験は合計70回行ったがそのうちの43回に対して球形容器を、残りの27回に対して円筒形容器を用いた。なお、両容器を用いて行った実験結果がほぼ一致したことから、これらの容器による吸着反応に差がないことが確認できた。

I_2 ガスと線香エアロゾルは次のように反応させた。エアロゾル発生部で発生した線香エアロゾル流(20l/min)と I_2 ガス発生部で発生した $^{131}I_2$ を含む空気流(8l/

Fig. 1 Experimental apparatus for iodine gas-aerosol reaction.

min) を、反応容器の直前の混合部を通してメイン系ポンプとバイパス系ポンプを用い、連続吸引した。そのうちメイン系ポンプで吸引した所定量の混合ガスが反応容器を上から下へ通過する。その一部または全量を容器出口に連結したメイバックサンブラで捕集するときには、反応容器内の空気流量率が変わらないようにメイン系ポンプで調整した。容器内で吸着反応を起こした後の混合ガスは、容器の出口に設けたメイバックサンブラによって I_2 ガスと粒子に吸着したヨウ素（以下、粒子状ヨウ素と呼ぶ）とに分けて捕集し、放射能測定によってヨウ素の形態分析を行った。メイバックサンブラで捕集されると、それ以上吸着反応は起こらないので、混合ガスが反応容器を通過する時間が反応時間、すなわち気相における I_2 ガスとエアロゾルの接触時間に相当する。反応時間の設定は容器を通過する混合ガスの流量率を調節することによって行った。本実験では、反応時間を 0.29 から 5 分まで変化させた。また、メイバックサンブラでの捕集を開始するまえに、数分間混合ガスを流すことによって、反応容器内を混合ガスで十分に置換させた。本実験では温度と湿度の調節は行わなかったが、それぞれ、 $27 \pm 3^\circ\text{C}$ および $23 \pm 10\%$ であった。反応容器とメイバックサンブラはアクリル製の箱内に設置し、内部をファンで混合することにより、できるだけ反応容器の温度が均一になるようにした。装置の I_2 ガスに接触する部分は、沈着をなるべく少なくするためにすべて硬質ガラスとテフロンで製作した。

2. 放射性ヨウ素 ($^{131}\text{I}_2$) の調製と $^{131}\text{I}_2$ ガスの発生

放射性ヨウ素は $^{131}\text{I}_2$ でラベルしたヨウ化ナトリウム (Na^{131}I) と非放射性のヨウ化カリウム (KI) および重クロム酸カリウム ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) との次式による反応によって調製した。

この反応でできた $^{131}\text{I}_2$ はコールドトラップ (U 字管) 内で結晶状態で捕集した。比放射能は Na^{131}I の放射能と非放射性のヨウ化カリウムの添加量によって調整した。本実験で用いた比放射能は、放射性崩壊による減衰も加わり 5.2×10^5 から $7.0 \times 10^8 \text{ Bq/g}$ の範囲にあった。吸着実験を行う場合は、 $^{131}\text{I}_2$ 結晶の入った U 字管を Fig. 1 の I_2 ガス発生部に設置し、ボンベからの乾燥空気を U 字管に流すことによって、 I_2 ガスを発生させた。 I_2 ガスは U 字管を出たところで 8 l/min の濾過空気と混合した。反応容器内の I_2 ガス濃度は U 字管の温度と $^{131}\text{I}_2$ 結晶上の掃引空気流量率によって調節した。本実験では、

I_2 ガス濃度は 5×10^{-13} から $1.5 \times 10^{-8} \text{ g/cm}^3$ までの範囲に設定した。

3. 線香エアロゾルの発生とその特性

(1) 線香エアロゾルの発生

エアロゾル発生部はエアロゾル発生器、エアロゾルチャンバおよび稀釈装置などから構成されている。

線香 (敷島線香、長さ 133 mm、直径 2 mm) を発生器内の燃焼管の中にて、 2 l/min の空気と 0.43 l/min のヘリウムを流しながら燃焼させた。ヘリウムは燃焼を制御して長時間の発生を可能にするために混合した。1 本の線香の有効長さは 120 mm で、連続して燃焼した場合約 38 分間のエアロゾル発生が可能であった。燃焼管は 2 本設け、交互に切り換えて連続発生させた。燃焼管を出た線香の煙は混合管において 30 l/min の濾過空気と混合したのち、氷で冷却したコールドトラップで水分を、さらに活性炭でガス状成分を除去した。この操作により匂いの成分をほとんど除去することができた。エアロゾルは引き続いて稀釈装置によって、希望する濃度に稀釈したのち、容積 100 l のエアロゾルチャンバへ導入した。エアロゾルチャンバからはそのうち 20 l/min を反応容器側へ、 5 l/min をエアロゾル測定器に送り、残りは HEPA フィルタを通して排出した。稀釈装置は小型の HEPA フィルタ ($10 \times 10 \times 10 \text{ cm}$) にバイパス用のガラス管を取付けたもので、管の太さを変えることにより、粒径分布を変えることなく 3 桁の濃度範囲のエアロゾルを得ることができた。

(2) 線香エアロゾルの特性

エアロゾル個数濃度の測定は n -ブチルアルコールを凝縮蒸気として用いた凝縮核測定器 (TSI 社製 MODEL 3020) によって行った。線香エアロゾルの発生濃度の時間変化を調べた結果、燃焼開始後 5 分後にエアロゾルチャンバ内の濃度はほぼ一定になりその後徐々に上昇し続けたが、開始 35 分後の濃度は 5 分後の濃度より 20% だけ増加することがわかった。個数濃度は吸着実験中連続して測定し、その平均濃度を解析に用いた。

エアロゾルの粒径分布の測定には、エアロゾルの静電モビリティに基づいて粒子径を測定する静電式エアロゾル粒径分析器 (TSI 社製 MODEL 3030) を用いた。線香エアロゾルの粒径分布を 26 回測定した結果、線香エアロゾルは再現性よく発生できることが確認された。その粒径分布は対数正規分布によく適合しており、幾何平均径 $d_g (=2r_g)$ は $0.14 \mu\text{m}$ 、幾何標準偏差 σ_g は 1.75 であった。これらの値に基づいて計算した平均表面積径 $d_s (=d_g \cdot \exp(\ln^2 \sigma_g))$ は $0.19 \mu\text{m}$ 、さらに、1 個の平均表面積は $1.15 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$ であった。蒸発を防ぐため

Photo. 1 Electron microphotography of incense stick aerosol particles.

にカーボンを蒸着した線香粒子の電子顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。粒子は球状で、ほとんどが凝集していない単一粒子であることが確認できた。さらに、線香粒子は固体状というよりはむしろタール状であることが推察された。

4. 放射性ヨウ素の形態分析と定量

エアロゾルへの I_2 ガスの吸着反応後の放射性ヨウ素の形態分析には、改良型のメイバックサンブラを用いた¹⁴⁾。本サンブラは最上流側に銀網 (80 メッシュの銅網に銀めっきしたもの, 5 枚 1 組を 3 段: これらの捕集要素を以下 $AG_1 \sim AG_3$ と呼ぶ), 続いてメンブレンフィルタ (セルロース混合エステル製, 平均孔径 $0.8 \mu m$, 2 枚: $MF_1 \sim MF_2$), 銀網 (5 枚 1 組: AG_4), フェノール 15 wt% 添着活性炭フィルタ (厚さ $0.7 mm$, 2 枚: $CF_1 \sim CF_2$), 最後に TEDA 5 wt% 添着活性炭カートリッジ (30 メッシュ, 厚さ $10 mm$, 1 段: CC_1) から構成した。 $AG_1 \sim AG_3$ は反応後気相中に残留する I_2 ガスを, MF_1 と MF_2 は粒子状ヨウ素を, それに続く AG_4 はメンブレンフィルタ上の粒子から脱離してくる I_2 を, CF_1 と CF_2 は次亜ヨウ素酸などの無機ヨウ素を, CC_1 はヨウ化メチルなどの有機ヨウ素をそれぞれ分離して捕集するものである。サンブラのホルダーはテフロンで製作し, I_2 ガスの沈着を最小限に抑えるようにした。捕集流量率は反応容器を流れる混合ガス流量率に応じて $2 \sim 8 l/min$ の範囲で調節した。

捕集後, サンブラの各捕集要素の放射能は井戸型シンチレーションカウンタで測定し, 各ヨウ素種の割合を決

定した。また, 使用した I_2 の比放射能から I_2 ガスの質量濃度を求めた。なお, サンブラの最上流側にある銀網 15 枚による線香エアロゾルの沈着は無視できる程度であることを凝縮核測定器を用いて確認した。

5. データの解析

エアロゾルへの I_2 ガスの吸着割合, すなわち粒子状ヨウ素の生成割合 (以下, 吸着割合と呼ぶ) はメイバックサンブラの測定値から次式によって求めた。

$$f = 100 \times A_p / A_t$$

$$= 100 \times ([MF_1] + [AG_4]) / ([AG_1] + [AG_2] + [AG_3] + [MF_1] + [AG_4]) \quad [\%] \quad (1)$$

ここで,

A_p : 生成された粒子状ヨウ素放射能 (Bq),

A_t : 全ヨウ素放射能 (Bq),

$[x]$: 捕集要素 x のヨウ素放射能 (Bq)

なお, $[CF_1]$, $[CF_2]$ および $[CC_1]$ は I_2 以外のヨウ素種によるものであると考えられるため, 計算には含まなかった。また, f は次のようにも表すことができる。

$$f = 100(1 - C/C_0) \quad [\%] \quad (2)$$

ここで,

C_0 : I_2 ガス初期濃度 $[g/cm^3]$

C : 反応後の空气中 I_2 ガス濃度 $[g/cm^3]$

C_0 は次のように求めた。

$$C_0 = A_t / kV \quad [g/cm^3]$$

ここで,

k : I_2 の比放射能 $[Bq/g]$ (3)

V : メンバックサンブラによる全サンプリング空気量 $[cm^3]$

本解析では, f のほかに線香粒子の単位表面積当りの I_2 吸着量 U も変数として用いた。 U は表面積で規格化した値であるので, 解析を行う場合に実験ごとのエアロゾル個数濃度の変動の影響をなくすることができる。 U は次式から計算される。

$$U = (C_0 - C) / S = C_0 f / (100S) \quad [g/cm^2] \quad (4)$$

ここで, S は単位体積空気中のエアロゾル粒子の表面積 (cm^2/cm^3) で, $S = 4\pi r_s^2 n$ から計算される。

ここで,

r_s : 線香エアロゾルの平均表面積半径 $[cm]$

n : 線香エアロゾルの個数濃度 $[cm^{-3}]$

III 実験結果

1. 反応時間に対する吸着量 U の変化

反応時間を約 0.3 分から 4 分まで変えて, U の変化を調べた。 n と C_0 はできるだけ一定, それぞれ $(1.7 \pm 0.1) \times 10^5 cm^{-3}$ と $(2.4 \pm 0.3) \times 10^{-10} g/cm^3$ になるよ

うにした。実験結果を **Fig. 2** に示す。図中の実線は後述の計算値を表している。

この実験結果から、線香粒子は I_2 ガスをよく吸着し、吸着量 U は反応時間が約 0.5 分までは急速に増加するが、約 2 分程度ではほぼ一定となり、吸着平衡に達することがわかった。吸着が平衡に達する時間は、初期 I_2 負荷量 (C_0/S) が $10^3 \sim 10^6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の実験では 20 秒以内であることが報告されている^{11,12)}。本実験の初期負荷量はずっと小さい ($1.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) ために、平衡になるまでに 2 分を要したものと考えられる。また、この実験条件の場合の平衡吸着量は約 $0.18 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ となった。

2. 吸着割合 f と I_2 ガス初期濃度 C_0 の関係

n を一定 (1.7 ± 0.1) $\times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ にした場合の f と C_0 の関係を **Fig. 3** に示す。 C_0 は約 5×10^{-13} から $10^{-8} \text{ g}/\text{cm}^3$ まで変化させた。図は反応時間が 1, 2, 4 分のときの結果をプロットしたものである。

図に示されたように、 f は C_0 が小さいときに大きく、 C_0 が増加するとともに小さくなる傾向を示している。1 分反応の場合、 C_0 が $10^{-11} \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下では f はほぼ一定値 (約 25%) となっている。このことは (4) 式からわかるように、 $10^{-11} \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下では U が C_0 に正比例していることを示している。 C_0 が $10^{-11} \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上では、 C_0 の増加とともに f は両対数グラフ上で直線的に減少し、 $10^{-8} \text{ g}/\text{cm}^3$ における f は約 1.3% となった。

C_0 が約 $10^{-12} \text{ g}/\text{cm}^3$ のときの、2 分反応の吸着割合は約 50% となり、1 分反応の時の約 2 倍の値を示した。一方、 C_0 が $10^{-11} \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上では、反応時間が 1, 2, 4 分と増加しても f に大きな差は見られなかった。

3. 吸着等温線

反応後、粒子に吸着せずに気相中に残留している I_2 ガ

ス濃度 $C = (1 - f/100)C_0$ と吸着量 U との関係を **Fig. 4** に示す。図には反応時間が 1 から 5 分までの結果がまとめて示してある。図中の曲線は 2 分以上の実験点を用いて最小自乗法に基づき描いたものである。III.1 で述べたように、2 分の反応時間ではほぼ吸着平衡に達しているので、この曲線は温度約 27°C における線香エアロゾルへの I_2 ガスの吸着等温線に相当する。

図にみられるように、 U は C とともに増加するが、その傾きは徐々に緩やかになってくることがわかる。また、低濃度領域では、傾き 45° の直線にのる傾向を示している。これらのことから、吸着等温線はラングミュア型に近いことが考えられたが、検討した結果、従来から知られている吸着等温線には直接あてはまらず、つぎのような形の式が最もよく適合することがわかった。

$$\ln U = -11.1 - 0.407C^{-0.109} \quad (5)$$

I_2 ガスの単分子層吸着量は $0.21 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ と推定されているが¹⁰⁾、**Fig. 4** からわかるように、 I_2 ガス濃度が

Fig. 2 Change of adsorption amount of iodine with reaction time.

Fig. 3 Dependence on initial iodine concentration of proportion of iodine adsorbed on aerosol particles.

Fig. 4 Adsorption isotherm of incense-stick aerosol for iodine gas.

約 $3 \times 10^{-10} \text{ g/cm}^3$ より高くなると単分子層吸着量以上の I_2 が線香エアロゾルに吸着していることになる。また, Fig. 4 から, C が 10^{-12} g/cm^3 以下の低濃度域では, 濃度が減少するにつれて傾き 45° の直線に乗って U が減少する傾向を示している。そこで, C が 10^{-12} g/cm^3 以下では, U が C に正比例すると仮定した場合の吸着等温線を求めた結果, 次式が得られた。

$$U = 4.61 \times 10^3 C \quad (6)$$

一般にガスの吸着量がきわめて少ない範囲では, このようなヘンリー型の吸着等温線が成立していることが多いので, I_2 ガスの線香エアロゾルへの吸着に対しても, 吸着量が少ない領域で (6) 式が成り立つ可能性がある。

4. エアロゾル個数濃度 n に対する吸着割合 f と吸着量 U の変化

反応時間が 1 分の場合, n の変化に対する f と U の変化を C_0 をパラメータとして Fig. 5 と Fig. 6 に, それぞれ示した。 n は 4.3×10^3 から $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ の範囲に C_0 は 1.7×10^{-11} , 3.4×10^{-10} , $1.5 \times 10^{-9} \text{ g/cm}^3$ に設定した。曲線は後述の計算値を表している。

Fig. 5 から, n が増加すると f はほぼ n に比例して増加するが, f が数 10% を越えると傾きが緩やかになることがわかる。 C_0 が $3.4 \times 10^{-10} \text{ g/cm}^3$ のとき, n が 2×10^4 から $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ に (約 20 倍) 増加すると, f は 1.4 から 30% (約 21 倍) に増加した。これは, n の増加によって, I_2 ガス分子とエアロゾルとの衝突回数が比例的に増加するためと考えられる。

Fig. 6 から, n が増加すると U は徐々に減少するが, その変化はきわめて緩やかであることがわかった。 f は n に比例して増加したが, 単位体積空気中のエアロゾル表面積 S も n に比例して増加するために, U には大きな変化がなかったものと考えられる。

Fig. 5 Relation between proportion of iodine adsorbed and aerosol particle concentration.

Fig. 6 Relation between adsorption amount of iodine and aerosol particle concentration.

5. 他の吸着実験データとの比較

Fig. 7 に高橋¹²⁾, CLOUGH ら⁸⁾, GARLAND¹⁰⁾ の実験結果と本実験結果の比較を示す。ただし, GARLAND の実験データは, エアロゾルの幾何標準偏差値が 2.5 の場合が示してある。図の縦軸は吸着量を, 横軸はそれぞれのエアロゾルの粒子径が大きく異なっていたので初期負荷量 (C_0/S) で示した。

エアロゾルの種類は金属ヒューム ($10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ cm}$), オイルミスト ($10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ cm}$), 室内塵 ($10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ cm}$) および線香 ($1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}$) など異なったものであるが, 本実験結果は CLOUGH ら, GARLAND の実験結果とかなり近い値を示していることがわかる。

Fig. 7 Comparison of iodine adsorption data.

IV 考 察

1. 吸着評価式

I_2 ガスのエアロゾル粒子への吸着の理論的検討は、MEGAW ら⁶⁾、CHAMBERLAIN ら⁷⁾によって最初に行われている。このとき、彼らは FUCHS の液滴上への蒸気の凝縮速度の式¹³⁾を I_2 ガスのエアロゾル粒子への吸着評価に適用した。FUCHS によって与えられた液滴への蒸気の沈着フラックス I は次式のとおりである。

$$I = V_g(C_\infty - C_p) \quad [\text{g/cm}^2] \quad (7)$$

ここで、

C_p : 粒子表面の蒸気濃度 $[\text{g/cm}^3]$,

C_∞ : 粒子から無限大離れた位置における蒸気濃度 $[\text{g/cm}^3]$,

V_g : 蒸気分子の沈着速度 $[\text{cm/s}]$

V_g は次式で与えられている。

$$V_g = D / \{D/\nu\alpha + r^2/(r+D)\} \quad [\text{cm/s}] \quad (8)$$

ここで、

D : 蒸気分子の拡散係数 $[\text{cm}^2/\text{s}]$,

ν : 蒸気分子の熱運動速度の 1/4 $[\text{cm/s}]$,

r : 液滴の半径 $[\text{cm}]$,

α : 付着確率 $[-]$,

D : concentration jump distance $[\text{cm}]$ 。

この沈着フラックスを用いると、物質収支から

$$-dC/dt = IS = SV_g(C - C_p) \quad (9)$$

が得られる。

ここで、

t : 反応開始後の時間 $[\text{s}]$

C : 蒸気濃度 (C_∞ と同じ) $[\text{g/cm}^3]$ 。

CHAMBERLAIN らは、 I_2 ガスが粒子へ非可逆的に吸着し、かつ粒子表面が I_2 ガスに対して完全沈着面であると考え、(9) 式中の粒子表面の濃度 C_p をゼロとした次式を用いた。

$$-dC/dt = SV_g C \quad (10)$$

(10) 式を解くと吸着反応による I_2 ガス濃度の時間変化に関する次式が得られる。

$$C = C_0 \exp(-SV_g t) \quad (11)$$

(11) 式はエアロゾル表面が I_2 ガスの完全沈着面を仮定した場合の濃度変化を示す式で、 t とともに I_2 ガス濃度 C はゼロまで減少してゆく。一方、粒子に吸着されるヨウ素は t とともに増加を続けることを示している。

本実験の結果 (Fig. 2) では、反応時間の増加とともに吸着量はある一定値に達し、明らかに吸着平衡の存在を示しており、(11) 式では吸着反応の実験データを説明できないことがわかった。そこで、粒子表面からのヨウ素の蒸発を考慮に入れて、(9) 式を適用した吸着評価式の誘導を試みた。(9) 式の C は空気中の I_2 ガス濃度を、 C_p は粒子表面の I_2 ガス濃度で、 $(C - C_p)$ が沈着の推進力である。 C_p は未知数であるが、ここでは次のように与えた。ある時刻においてエアロゾル表面の吸着ヨウ素量が U になったとき、 U に対応して粒子表面上の I_2 ガス濃度が瞬時に C_p になると仮定し、 C_p は本実験で得られた吸着等温線によって U の関数として与えることとした。したがって、低濃度 I_2 ガス領域では (6) 式の、全 I_2 ガス濃度領域では (5) 式の C と U の関係によって C_p と U の関係を与えることになる。

(1) 低濃度域における吸着評価式

Fig. 4 の低濃度域 ($1 \times 10^{-12} \text{ g/cm}^3$ 以下) において (6) 式の吸着等温線を用いると、粒子表面の I_2 ガス濃度 C_p は次式で表される。

$$C_p = aU \quad (12)$$

ただし、 $a = 2.2 \times 10^{-4}$

容器内反応において吸着量 U は (4) 式のように $U = (C_0 - C)/S$ であるので、この関係を (12) 式に代入すると C_p は

$$C_p = a(C_0 - C)/S \quad (13)$$

となり、(13) 式を (9) 式に代入して次式が得られる。

$$-dC/dt = SV_g \{C - a(C_0 - C)/S\} \quad (14)$$

ここで、 $t=0$ のとき $C=C_0$ であるので次式が得られる。

$$C = C_0 [S \exp\{-V_g(S+a)t\} + a]/(S+a) \quad (15)$$

本式は、本実験結果から導かれた I_2 ガス濃度の時間変化を表す吸着評価式である。

ただし、式中の V_g に含まれる粒子半径 r として、エアロゾルが対数正規分布をしているので、以下ではその代表半径として幾何平均半径 r_g を用いることとした。

粒子に吸着される I_2 ガスの割合 f は (2) 式と (15) 式から次のように表すことができる。

$$f = 100S[1 - \exp\{-V_g(S+a)t\}]/(S+a) \quad (16)$$

また、吸着反応が平衡のとき、すなわち、 t が大きいときには指数項が 1 に比べて十分小さくなるので、 f は次式で表される。

$$f = 100S/(S+a) \quad (17)$$

ここで、 I_2 ガス初期濃度 C_0 とヨウ素吸着割合 f の関係 (Fig. 3) を調べたときの実験条件を用いて (17) 式から f を計算した。用いた値は、 $r_g = 0.07 \times 10^{-4}$ cm, $n = 1.7 \times 10^5$ cm $^{-3}$ および $S = 1.93 \times 10^{-4}$ cm 2 /cm 3 である。計算の結果得られた f の値は 48% であった。Fig. 3 から明らかなように、 C_0 が 10^{-12} g/cm 3 以下において吸着平衡に達しているとみられる 2 分反応の f 値は約 50% であり、(17) 式による計算結果とほぼ一致している。このことから、吸着反応に関して蒸発項を取り入れた (15) 式が妥当なものであることが明らかになった。

(2) 広い濃度範囲における吸着評価式

本実験濃度範囲全体に適用できる吸着等温線 (5) 式を用いた場合の吸着評価式は次のように求められた。(5) 式から C_p は次のように表される。

$$C_p = \{(-11.1 - \ln U)/0.407\}^{-(1/0.109)} \quad (18)$$

(4) 式の U を (18) 式に代入し、得られる C_p を (9) に代入することにより次の吸着評価式が得られた。

$$-dc/dt = SV_g[C - \{(-11.1 - \ln(C_0 - C)/S)/0.407\}^{-(1/0.109)}] \quad (19)$$

2. 付着確率

以上のように得られた吸着評価式を用いて吸着反応を解析するためには、式中の沈着速度 V_g を決める必要がある。沈着速度 V_g の中で D , ν , r , Δ は既知の定数として与えることができる。しかし、線香エアロゾルへの I_2 ガスの吸着に関する付着確率 α は、未知の値である。そこで、この付着確率を (19) 式の吸着評価式と本実験データに基づいて以下のように決定した。

Fig. 8 の○印で示した実験点は、未平衡状態にある 1 分反応の実験点のみを Fig. 3 から選び出してプロットしたものである。(19) 式から I_2 ガス初期濃度 C_0 に対する 1 分反応後の C の値を α をパラメータとして計算した。この C の値から (2) 式によって 1 分反応後の f を計算し、吸着割合 f と C_0 の関係を求めた。これを図示したものが Fig. 8 の実線で、このなかから実験点に最もフィットする付着確率 α の値を最小自乗法によって求めた。なお、(19) 式は、アダムスの予測子-修正子法による解法¹⁵⁾を用いて計算した。また、(8) 式中の D は 0.08 cm 2 /s を、 ν は $3,850$ cm/s を、 Δ ($=D/2\nu$) には 1.04×10^{-5} cm¹⁶⁾ を用いた。

以上の吸着評価式を用いた解析から、線香エアロゾルへの I_2 ガスの吸着の付着確率 α として 7.6×10^{-3} を用いたとき、計算値は最もよく実験点にフィットすることがわかった。

この α の値は MEGAW ら⁶⁾と GARLAND¹⁰⁾ が格納容器内エアロゾルおよび大気エアロゾルへの I_2 ガス吸着に対して求めた α 値、 $7.6 \times 10^{-4} \sim 1.9 \times 10^{-2}$ および $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$ の範囲にあり、妥当な値と考えられる。

また、Fig. 8 からは f は α に大きく依存しており、 α

Fig. 8 Dependence on sticking probability of proportion of iodine adsorbed by aerosol particles at different initial iodine concentration.

が大きくなると f も大きくなることがわかる。 α の影響はとくに低濃度域において大きいこともわかった。

3. 吸着評価式を用いた解析

以上の検討から、付着確率として 7.6×10^{-3} が最適であることがわかった。そこで、この α を用いた場合の吸着評価式の妥当性および α が吸着に対してどのように、またどの程度影響するかを検討した。

(a) 反応時間 t に対する吸着量 U の変化

Fig. 2 に C_0 が 2.4×10^{-10} g/cm³, n が 1.7×10^5 cm⁻³ の場合の反応時間に対する U の変化についての実験値を示したが、さらに α を 7.6×10^{-3} としたときの計算値もあわせて実線で示した。この結果より、反応時間が1分以下の範囲で、計算値は実験値よりも高い値に、2分以上では若干低い値となっているが、全体として(19)式は U の反応時間依存の傾向をよく説明できることがわかった。

(b) エアロゾル個数濃度 n に対する吸着割合 f と吸着量 U の関係

(19) 式を用いて Fig. 5 と Fig. 6 に示した実験条件に対する n と f の関係、および n と U の関係を付着確率 7.6×10^{-3} を用いて計算した。計算結果をそれぞれ、Fig. 5 と Fig. 6 に I_2 ガス初期濃度をパラメータとした3本の曲線で示す。Fig. 5 から、 n が 4×10^3 cm⁻³ の場合を除いて計算値は実験値とよく一致していることがわかる。 n が約 10^5 cm⁻³ 以下の範囲では、 f は n に比例して増加しているが、 n が大きくなると f の増加は緩やかになる傾向がみられた。また、 n に対する U の変化についての計算結果も Fig. 6 に示したように、実験値とよく一致している。計算値、実験値ともに n が小さい領域では U は n に依存せずほぼ一定であるが、 n の増加とともにゆるやかに減少する傾向を示している。さらに、 C_0 が小さいほど U の減少は小さい n において現われることもわかった。

計算に用いた α の値は、 n が 1.7×10^5 cm⁻³ の条件の実験結果から求めた値であったが、Fig. 5 と Fig. 6 に示したように、 n を変化させたときでも計算値と実験値がよく一致していることから、吸着評価式(19)式が線香エアロゾルの I_2 ガス吸着反応を解析評価するうえで有効であることが確認された。本報告は線香エアロゾルへの I_2 ガス吸着に関するものであった。ここで提案した一連の解析法がほかのエアロゾルの場合にも有効であるかどうかについては、今回確立した実験法により大気塵および大気塵の成分であるフライアッシュ、関東ロームエアロゾル等に対して明かにしてゆく予定である。

V 結 論

植物性燃焼エアロゾルの一つである線香エアロゾルへの放射性元素状ヨウ素 ($^{131}I_2$) ガスの吸着実験とその解析によって、次のことが明らかとなった。

(1) 線香エアロゾル (幾何平均径 $0.14 \mu\text{m}$, 同標準偏差 1.75) は I_2 ガスをよく吸着し、 I_2 ガス初期濃度 C_0 が約 10^{-10} g/cm³ のとき約2分で吸着平衡に達した。

(2) 粒子への I_2 ガス吸着量 U (g/cm²) は I_2 ガス濃度 C (g/cm³) とともに増加し、単分子層吸着量を越える吸着がみられた。

(3) 粒子への I_2 ガスの吸着割合 f は1分反応の場合、 C_0 が 10^{-11} g/cm³ 以下ではほぼ一定値 (約25%) となったが、それ以上の濃度では、 C_0 の増加とともに減少した。また、2分反応の場合 C_0 が 10^{-12} g/cm³ のときの f は約50% となった。

(4) 吸着等温線は $\ln U = -11.1 - 0.407 C^{-0.109}$ で表されたが、 C が 10^{-12} g/cm³ 以下の領域では $U = 4.61 \times 10^3 C$ で表せる傾向を示した。

(5) エアロゾル個数濃度 n に比例して吸着割合 f は増加するが、 10^5 cm⁻³ 以上では増加の程度は緩やかになる傾向が見られた。 I_2 ガス吸着量 U は、個数濃度にはほとんど依存しなかった。

(6) 粒子表面からの I_2 の蒸発を考慮した半経験的な吸着評価式(19式)は、線香エアロゾルへの I_2 ガス吸着に関する付着確率 α を 7.6×10^{-3} としたとき、 C_0 , n および反応時間 t と、 f あるいは U との関係をよく説明できた。

参 考 文 献

- 1) P.G. VOILLEQUE; EPRI-NP-1269 (1979).
- 2) P.G. VOILLEQUE and J.H. KELLER; *Health Phys.*, **40**, 91 (1981).
- 3) H. MATSUI, H. NOGUCHI and Y. YOSHIDA; *J. Nucl. Sci. Technol.*, **16**, 527 (1979).
- 4) 野口 宏, 松井 浩, 吉田芳和; 原子力学会誌, **24**, 381 (1982).
- 5) 野口 宏, 松井 浩, 村田幹生; 原子力学会誌, **25**, 658 (1983).
- 6) W.J. MEGAW and F.G. MAY; *Reactor Sci. Technol.*, **16**, 427 (1962).
- 7) A.C. CHAMBERLAIN, A.E.J. EGGLETON, W.J. MEGAW and J.B. MORRIS; *Reactor Sci. Technol.*, **17**, 519 (1963).
- 8) W.S. CLOUGH, L.B. COUSINS and A.E.J.

- EGGLETON; CONF-650407 (Vol. 1), 242 (1965).
- 9) D.K. CRAIG; *Health Phys.*, **12**, 1047 (1966).
- 10) J.A. GARLAND; AERE-R 5325 (1967).
- 11) 高橋洋一; “軽水型動力炉における有機ヨウ素の生成機構に関する試験研究”, 原安協報告 (1969).
- 12) K. TAKAHASHI; *J. Nucl. Sci. Technol.*, **3**, 401 (1966).
- 13) N.A. FUCHS; “Evaporation and droplet growth in gaseous media,” Pergamon Press, London (1959).
- 14) 野口 宏, 村田幹生, 土岡吉喜, 松井 浩, 国分守信; JAERI-M 9408 (1981).
- 15) 井上修二, 藤村統一郎, 筒井恒男, 西田雄彦; JAERI-M 82-095 (1982).
- 16) P.G. WRIGHT; *Discuss. Faraday Soc.*, **30**, 100 (1960).