

JAERI-memo

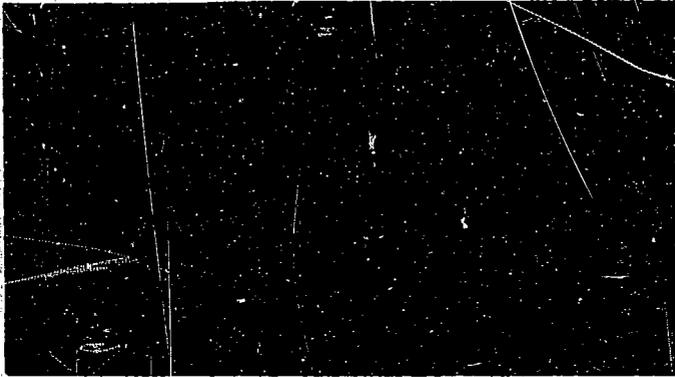
4469

JRR-1 燃料溶液の化学分析

1971年6月

橋谷 博・小森卓二・山本忠史

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



公開 JAERI-memo

この memo は、日本原子力研究所でなされた研究の、所内における検討と利用のために作成された報告書を、とりあえず公開するもので、研究所としての最終報告ではありません。複製・入手あるいは引用・転載は、茨城県東海村日本原子力研究所技術情報部に問い合わせてください。

JAERI-memo

The document contains the results of research works carried out in JAERI. It was prepared for use by JAERI personnel.

It is published temporarily, considering its use by the public; it is not a formal report from JAERI. Requests for the additional copies, or its reproduction, and for its citation and transmission in the literature, may be made to the Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Ibaraki-ken.

JAERI-M
4469

J R R - 1 燃料溶液の化学分析

1 9 7 1 年 6 月

橋谷 博・小森卓二・山本忠史

日 本 原 子 力 研 究 所
Japan Atomic Energy Research Institute

JRR-1 燃料溶液の化学分析

日本原子力研究所東海研究所原子炉化学部分析センター

橋谷 博，小森 卓二，山本 忠史

(1971年6月受理)

要 旨 日本原子力研究所分析センターでは、1960年、1967年、1970年の3回、JRR-1の燃料溶液を中心とした分析を行ない、原子炉運転上いくつかの有用な知見を与えた。

分析を行なった項目は、燃料溶液の密度、ウラン濃度、腐食および添加成分元素（鉄、ニッケル、クロム、銅）、硫酸濃度、プルトニウムおよび燃焼率であり、これらに関連してガス再結合器水、ドレイン・タンクの分析も行なった。

密度およびウラン濃度の測定値から、燃料溶液の液量は原子炉の運転状況で多少変動することが確認された。炉心タンクの腐食は運転に支障をきたすほど大きなものでないことがわかった。そのほか硫酸濃度、プルトニウム、燃焼率についても第2、第3回試験で分析を行なった。分析結果は臨界時の数値と比較考察した。第3回試験でガス再結合器水から多量のプルトニウムが定量されたが、これは再結合器の基体物質と考えられ、従って再結合器が一部破損していたものと推測される。質量分析法による燃焼率測定結果から、JRR-1の積算出力は2.2kWh近くまで達していたと考えられる。

Chemical analysis of the fuel solution of JRR-1

Hiroshi HASHITANI, Takuji KOMORI and Tadashi YAMAMOTO

Analytical Chemistry Laboratory,
Japan Atomic Energy Res. Inst.

Summary The Analytical Chemistry Laboratory participated in the "comprehensive test" of JRR-1 (1957-1969) in July 1960 in order to solve several problems which appeared to be essential for the reactor. The state of corrosion of the core tank wall, behavior of the gas-recombiner water, and the state of fuel solution were examined.

Following the above test, the second and the third tests were carried out in November 1967 and January 1970, respectively.

The change in volume of the fuel solution was confirmed by measurements of the density and the uranium concentration, and the cause was clarified. The corrosion products and metals added to the fuel solution, i.e., iron, nickel, chromium, and copper, were determined. In addition, the sulfuric acid concentration, plutonium and the burnup were also measured in the second and third tests. The analytical results were all compared with those at the initial criticality. In the third test, a considerable amount of aluminum apparently attributable to the base material of catalyst was detected in the gas-recombiner water. From the burnup obtained by mass spectrometric measurement, the cumulative power output was estimated to be nearly 22×10^4 kWh.

目 次

1. 緒 論	1
2. 密 度	4
3. ウラン濃度	7
4. 腐食および添加成分元素	12
5. 硫酸濃度	24
6. プルトニウム	29
7. 燃焼率	31
8. 放射能	36
9. ガス再結合器水の分析	38
10. その他	40

Contents

1. Preface	1
2. Density	4
3. Uranium concentration	7
4. Behavior of corroded and added elements	12
5. Sulfuric acid concentration	24
6. Plutonium	29
7. Burn up	31
8. Radioactivity	36
9. Analysis of gas recombiner water	38
10. Others	40

1. 緒 論

分析センターでは、1960年からJRR-1が解体された1970年のあいだに3回同原子炉の燃料溶液を中心とした分析を行なった。

第1回の分析は1960年夏行なわれた。約2,100時間、約50,000 kWh 運転された時点であり、炉内酸素圧力の減少、余剰反応度の低下などの不可解な現象を解明するだけでなく、さらに深く原子炉に対する知見をうる目的で燃料溶液を中心とした総合試験が計画された。分析センター（当時分析化学研究室）では未経験の高放射性試料の分析であったが、同原子炉管理担当者の要求に対処するため、積極かつ意欲的に分析方法やサンプリング法を開発した。また高放射性試料の分析に用いる装置、器具類もいくつか考案し、遠隔操作で分析を行なった。これらについてはすでに報告している²⁾³⁾、ここではその分析結果の主たるものの概略を記するにとどめる。すなわち、鉄、ニッケル、クロム分析値から、酸素圧の低下は炉心タンク壁の酸化にもとづくものと説明され、タンクの腐食の程度は正常であることが明らかにされた。密度、ウラン濃度の測定値から、2 l強の水がガス再結合器系から炉心タンクへ移行したと推定され、これは低出力で長時間運転したときに起る現象であると判断された。しかし再結合器水、ドレイン・タンクのいずれにも燃料溶液が移動した形跡がなく、また燃料溶液には UO_2 と考えられる沈殿の生成も認められないので、反応度減少の原因を明らかにすることはできなかった。燃焼率を測定するために質量分析で ^{236}U が測定され、その結果この燃料は ^{230}U を含む再処理ウランであることがわかった。いくつかの項目についてはただ1回の分析結果からは解明できない問題もあり、さらに期間をおき継続して分析を行なうことが要望された。

1967年11月、JRR-1管理課の第2回総合試験の一環としてふたたび燃料溶液を中心とした分析を行なった。密度、ウラン濃度、腐食および添加成分の分析のほか硫酸濃度が定量されたが、第1回と異なり遠隔操作は最小限にとどめられた。腐食および添加成分の分析値には第1回分析値より低いものもあり矛盾がみられたが、炉心タンクにはその後異常な腐食は起っていないものと判断された。硫酸濃度について、未使用燃料の分析も合わせて行なった結果、臨界時 0.35 mol/l あったものが（臨界時調整した値は 0.38 mol/l と報告されている）、腐食などの原因により 0.28 mol/l に低下していることがわかった。質量分析法（ウラン同位体比法、ネオジウム法およびモリブデン法）および ^{137}Cs の放射化学的定量から燃焼率が測定され、JRR-1の累計熱出力指示値とも比較検討された。その他全放射能、プルトニウムの定量も行なわれた。これらは所内報告資料としてまとめられた（分析センター：JAERI-memo 3166，未公開，1968）。

1970年1月、JRR-1解体に際し最後の分析（第3回）が行なわれた。密度、ウラン濃度、腐食および添加成分、硫酸濃度、燃焼率、プルトニウムは第2回試験の方法、操作に準じて分析された。前者3者につき臨界時の濃度と3回の分析値を比較して論じることが、燃料溶液の容積が原子炉の運転状態により多少変動すること、サンプリングのさい汚染があったと考えられる金属元素もあることから若干困難な面もある。しかし炉心タンクは初期において急激

に腐食されたが、受働態生成後の腐食は非常におだやかであったものとみられる。燃料溶液から代表サンプルをとることはかなり困難なことであったが、分析値を活用するうえでも非常に重要なことであることが痛感された。燃焼率については、測定法によりかなりの差があった。 ^{137}Cs の定量による方法は、ウラン同位体組成測定にもとづく方法にくらべ約30%低値を与えたが、これは系内器壁への ^{137}Cs の吸着あるいは先行核種である ^{137}Xe 、 ^{137}I の再結合器系への放出によるものと考えられた。またJRR-1の累計熱出力指示値も若干低いと考えられるふしがあり、質量分析結果から算出した値 2.2×10^4 kWhが最も正しいものと考えられている。前述のように運転状況により炉心タンクと再結合器とのあいだに若干の水の移動があることは第1回試験以来知られていたが、第3回試験のさい取り出された燃料溶液量と臨界時の液量はほぼ一致しており、密度(1.35)、ウラン濃度(0.179, g/g 燃料)も第1回、第2回試験に比べ臨界時の値に非常に接近している。プルトニウム濃度は、 $2.7 \mu\text{g/g}$ 燃料であった。第3回試験で特筆すべきことは再結合器水が白濁していたことであり、分析の結果、再結合器の基体物質である酸化アルミニウムの一部が欠損して脱落したものであることがわかった。したがって酸化アルミニウム表面に付いている白金触媒の一部も欠損しており、再結合器の機能も若干低下していたものと考えられる。

以上はJRR-1燃料溶液の10年余にわたる分析の概況であるが、本報告では主として第2回、第3回試験および総合的な考察を、各項目ごとにとりまとめた。

JRR-1燃料溶液の分析は、たんに同原子炉運転上の知見にとどまらず、今後ますますふえることの予想される高放射性試料の分析や燃焼率の測定にも多くの貴重な経験を与えた。

なお、本分析には多少の差こそあれ多数の分析センター室員が参加している。項目別、試験別に実験担当者を記す。

- 密度 第1回：山本忠史，石渡良志，第2回：山本忠史，今橋強，第3回：山本忠史，武藤博，加藤義春，木原壮林。
- ウラン濃度 第1回：小森卓二，田村修三，郡司勝文，橋谷博，坂東昭次，第2回：小森卓二，田村修三，郡司勝文，第3回：小森卓二，田村修三，郡司勝文。
- 腐食および添物濃度 第1回：橋谷博，坂東昭次，山本忠史，石渡良志，第2回：橋谷博，勝山和夫，吉田秀世，第3回：橋谷博，勝山和夫，吉田秀世。
- 硫酸濃度 第2回：井沢君江，青柳寿夫，橋谷博，勝山和夫，第3回：井沢君江，青柳寿夫，橋谷博。
- 燃焼率 第2回：小森卓二，田村修三，郡司勝文，岡下宏，山本忠史，今橋強，加藤義春，木原壮林，第3回：小森卓二，田村修三，郡司勝文，吉田博之，米沢伸四郎。
- プルトニウム 第2回：山本忠史，加藤義春，第3回：山本忠史，加藤義春。
- 再結合器水 第1回：橋谷博，坂東昭次，第3回：橋谷博，勝山和夫，吉田秀世。
- ドレイン・タンク洗浄水 第1回：橋谷博，坂東昭次，第3回：橋谷博，勝山和夫，吉田秀世。
- なお、第2回試験のさいの燃焼率の測定のうち、7.2.1法、7.2.2法は現燃焼率測定開発室岡下宏氏が、7.2.4法は放射化学研究室上野馨氏および小野麗子さん(その後退職)が担当して測定された。とくに記し感謝の意を表する。

また、本実験を遂行するにあたって全般的なご指導あるいは有益なご助言をいただいた分析センター本島健次前室長、大西 寛室長、元 J B R - 1 管理室（課）長柿原幸二氏、大森栄一氏、野村幸三郎氏、元同管理室（課）員佐藤一男氏、石井敏雄氏、鈴木一彦氏をはじめ所内多数の方々に深く感謝する。

2. 密 度

燃料溶液は、JRR-1管理課員によって取り出され、JRR-1のセミホット実験室で引渡されたが、ホット・ケープ内のベンチレーションはかなり強力であり、蒸発をさけるためただちに分取、ひょう量する必要があった。

2.1 分取および密度の測定

第1回～第3回を通じ、取り出された燃料溶液は黄色透明であり、沈殿あるいは浮遊物は認められなかった。分取操作は各回ともホット・ケープ内でマニプレーターを用いて行なった。第1回試験ではふつうの直示天びんを用いて操作したが、その後島津遠隔操作天びんを開発し、第2、第3回試験ではこれを用いた。全作業は各回とも約2時間程度で終了したが、作業の初期の段階で補正した1 mLのピペットを用いて密度を測定した。

なおホットケープ内は換気が強く、模擬燃料で実験したところ1時間で0.025g蒸発減量した。

第1回～第3回試験のサンプリングの記録をTable 1に示す。この分取ひょう量作業のさい、1 mLのピペットを用いて密度を測定した。ピペットは毎回校正したものをを用いた。結果をTable 2に示す。

2.2 考 察

燃料溶液の密度とウラン濃度は比例関係にあるはずである。そこで、両者の各回測定値を比較してみた。Fig. 1(3章)に示すとおり、第1回試験測定値は、臨界時の数値よりも両者とも低くなっているが、第2回試験では密度がやや高くなったのに対しウラン濃度はさらに低くなっている。第3回試験では両者とも臨界時の数値近くまで高くなり、相対的に密度の増減は第2回試験値を除けばよく一致している。ウラン濃度の章でも述べるようにこれらの数値は各試験時の燃料溶液量を推定する鍵である。密度の測定では、わずかに1 mLのピペットを用いているために伴ってくる誤差もあり、測定結果から判断して有効数字4桁を論ずることはむずかしい。

Table 1. The fuel solution distributed for chemical analyses

1st test (July 25, 1960)		2nd test (Oct. 31, 1970)		3rd test (Jan. 14, 1970)	
Quantity(g)	Used for	Quantity(g)	Used for	Quantity(g)	Used for
1.3098*	Ni	1.3346*	U ²³⁷ Cs etc.	1.3478*	U, Burnup, pu
1.3070*	Cr	1.3395*	Cu	1.3473*	Cu
1.0587	Ni	1.3318*	Cu	1.3467*	Cu
1.0100	Cr	0.1280	Fe	0.2940	Fe
1.0630	Cu	0.1486	Fe	0.2963	Fe
1.0449	Cu	0.6323	Ni	1.3461*	Ni
0.6517	Fe	0.6341	Ni	1.3492*	Ni
0.6028	Fe	0.6605	Cr	0.6513	Cr
0.6369	Ni	0.6630	Cr	0.6789	Cr
0.6696	Cu	0.6643	Reserved	1.3408	Cu
0.7240	U	1.3318	Reserved	1.2864	Cu
0.5227	U	1.3222	Reserved	0.6190	Cr
1.3145*	U	0.6747	H ₂ SO ₄	0.6874	Cr
		0.6520	H ₂ SO ₄	0.7010	H ₂ SO ₄
				0.6512	H ₂ SO ₄
				1.2602	Reserved

* Density was measured.

Table 2. Measurement of density of the fuel solution*

Test	Start (1957)	1st test (1960)	2nd test (1967)	3rd test (1970)
Density (g/cm^3 at 20°C)	1.35**	$1.31_5 \pm 0.004$ (n=3)	$1.33_2 \pm 0.004$ (n=3)	$1.34_9 \pm 0.002$ (n=5)

* Average \pm standard deviation.

** Calculated³⁾

3. ウラン濃度

第1回試験で同位体希釈質量分析法とオキシソ抽出光度法で定量し、よく一致した結果を得た¹⁾。第2・第3回試験では原理的に精度、正確さの高い同位体希釈法のみを用いた。

3.1 分析方法について

同位体希釈法による燃料溶液中のウランの定量についてはすでに報告した¹⁾。第2・第3回試験では、試料分取のさい重量で正しく1000倍に希釈した溶液について定量を行なった。第3回試験のスバイク(天然ウラン)、ウランの分離法、計算式等はすべて第1回試験で用いたものと同一である。第2回試験では燃料溶液中に検出されなかった²³³Uをスバイクとして用い、8N硝酸溶液からエーテル抽出でウランを分離した。²³³Uをスバイクとして用いることは、後に述べる燃焼率測定に必要な燃料溶液中のウラン同位体比を同時に求めることができる点で他のスバイクよりすぐれているが、放射能は高くなる。この場合、つぎの計算式を用いた。

$$X = Y \cdot \frac{B - P}{P - A}$$

ここに、XおよびYは試料溶液およびスバイク溶液中のウラン量(g)であり、A、B、Pはそれぞれ試料、スバイクおよび混合溶液中の²³³U同位体含量(重量%)である。なお、燃料溶液に²³³U同位体は検出されなかったためA=0である。

同位体比測定に用いた装置は、CEC21-702B型質量分析計⁴⁾で、測定条件は三重フィラメント方式(イオン化用:レニウム、試料蒸発用:タンタル)、イオン加速電圧6kV固定、磁場走査方式である。

3.2 測定データおよび定量結果

第2回、第3回試験の測定データをTable3およびTable4に示す。なお第2回試験には²³³Uをスバイクに用いたが、この溶液は米国NBSの八酸化ウラン標準試料からつくった天然ウラン標準試料を用い逆同位体希釈で校正し89.1, 88.2, 平均88.6 μgU/g溶液という結果を得た。第1回、第3回試験ではスバイクとして上記の標準試料から調製した天然ウラン標準溶液を用いた。

上記のデータから、それぞれの計算式を用いて得た第2、第3回試験のウラン濃度をTable5に示す。

3.3 考 察

この定量法の精度、正確さは原理的に非常に高く、このような高放射性試料を正確に分析する目的には好適であった。

2章で述べたようにウラン濃度と密度とは相関関係がある。臨界時、第1~第3回試験の両者の分析値を比較してみた(Fig. 1)。臨界時の数値はいずれも計算の結果、報告⁵⁾された

ものである。第2回試験の結果を除けば他は非常に一致した変動を示している。第2回試験結果は第1回試験結果より密度が若干高くなっているのに対しウラン濃度は逆にやや減少している。密度測定値は3回の測定の平均値であるのに対し、ウラン濃度は燃料溶液については1回の定量値である。ゆえに希釈のさい何らかの誤りのあったことも考えられる。また ^{233}U スパイク溶液を天然ウラン標準溶液を用い逆同位体希釈法で校正したときのばらつきを考慮すると第2回試験に限りウラン濃度は有効数字4桁を論ずることはむずかしい。しかし総括的にみて両者の傾向はよく一致しているので、より精度の高いウラン濃度定量値を用いて第1、第2回試験時の燃料溶液量を推定してみた。すなわち、第3回試験時の実測燃料溶液量(27.1ℓ)とそのときのウラン濃度をもとに計算すると、それぞれ28.4、28.7ℓとなる。

なおこのような燃料溶液量の変動は第1回試験時に見出だされたもので、停止前に低出力運転を長く行なうと再給器水が蒸発移動し、燃料タンク内で凝縮するためと説明されている。

Table 3. Data for obtaining analytical result
at 2nd test

Run No	Sample* taken (g)	Spike** added (μ g)	Wt. %				
			^{233}U	^{234}U	^{235}U	^{236}U	^{238}U
1	1.008 ₉	36.82	14.03	0.110	17.17	0.207	68.49
2	1.012 ₄	38.38	14.51	0.111	17.08	0.206	68.10
	Sample U		ND	0.128	19.86	0.240	79.77
	Spike U		99.92 ₁	0.017 ₁	ND	ND	0.062 ₃

ND=Not detected.

* The fuel solution diluted to 1000 times with water (w/w).

** ^{233}U

Table 4. Data for obtaining analytical result at 3rd test

Run No	Sample* taken (g)	Spike** added (μg)	Cik
1	1.018 ₁	10.44	0.04545
2	1.008 ₂	10.52	0.04492
Isotopic ratios	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sample (A}_{ik}\text{)} : ^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0.25028 \\ \text{Spike (B}_{ik}\text{)} : ^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0.00725 \end{array} \right.$		
Isotopic composition (Wt.%)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sample (a}_{k}\text{)} : ^{238}\text{U} = 79.69 \\ \text{Spike (b}_{k}\text{)} : ^{238}\text{U} = 99.27_{3} \end{array} \right.$		

* The fuel solution diluted to 1000 times with water(w/w).

** Natural U

Table 5. Analytical result for uranium concentration at 2nd and 3rd test

Test	U found (g/g fuel)
2nd	0.169 ₇
	0.169 ₅
3rd	0.1793
	0.1794

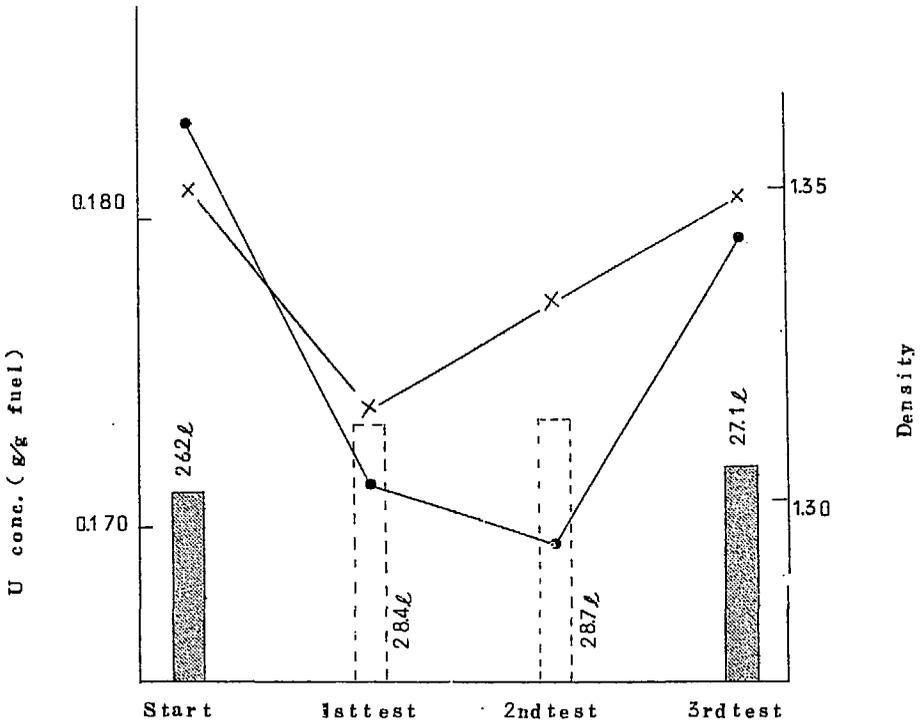


Fig. 1 Relationship between density and uranium concentration

- Uranium concentration
- x— Density
- ▨ Volume of the fuel solution measured.
- ▭ Volume of the fuel solution presumed.

4. 炉心タンクの腐食および添加成分元素

1960年7月、炉心タンク（ステンレス鋼）の腐食の程度などを知る目的で、燃料溶液に溶け込んだ鉄、ニッケル、クロムの分析が行なわれた。その結果JRR-1で観測された酸素圧低下の原因は炉心タンク壁の腐食や添加されていた鉄(II)の酸化にもとづくものであり、憶測されていたようなUO₂の生成によるものではないと結論された。またこの分析のさい、燃料溶液に添加されている銅の分析も行なわれ、設計当時の資料によれば系内に銅あるいは銅を含む合金がまったくないにもかかわらず、その分析値は添加値よりも約70%高いという不可解な結果を得た。分析値は臨界時の値とも比較検討されたが、ただ1回の分析ではなお解明できない点があり、さらに期間をおき、継続して分析を行なうことが望まれた¹⁾。1967年第2回の試験が行なわれ、鉄、ニッケル分析値が第1回の値よりも低いことから、サンプリングのさいの汚染の有無が問題にされた。1970年原子炉解体にさいし最後の分析を行ない、臨界時を含め4時点の分析値を比較することにより未解決だった問題にも一応の結論を得ることができた。

分析方法は第1回試験のさいに確立したものを一貫して用いたが、第1回はジュニア・ケープ内で分析を行なったのに対し、第2回、第3回では操作に若干の工夫をこらしただけで、遠隔操作はとらなかつた。

4.1 サンプリングおよび分析の経過

燃料溶液の炉心タンクへの出し入れは、ドレイン・タンク（ステンレス鋼：容量32.5ℓ）を通じて行なわれる。試料約10mlは、ステンレス鋼製取り出し装置²⁾を用い、ドレイン・タンクからJRR-1管理課員によって取り出された。したがってサンプリングの作業はドレイン・タンクの洗浄から始まる。水を満し、抜く操作を数回繰返し、洗浄液中の鉄を定量して確認したのち、ドレイン・タンクに燃料溶液が移され、前記の取り出し作業が行なわれた。分析センターでは引渡された試料をただちに小分け、ひょう量した。この作業および、鉄、ニッケル、クロム、銅、硫酸濃度の分析は、引続いて現場（JRR-1セミホット実験室）で行なわれたが、他は希釈、分液したのち後日分析センター実験室に持ち帰り分析された。

第1回試験では遠隔操作のため鉄、ニッケル、クロム、銅4元素各2回の定量にかなりの時間を要したが、第2、第3回試験では実際の分析は3時間程度で終了することができた。

4.2 分析方法および操作

第1回試験では著者らが開発し、広くウラン中の鉄、ニッケル、クロム、銅の分析に用いられている抽出光度法⁵⁾に遠隔操作できるよう若干の修正を加えて用いた¹⁾。これらの方法の最大の利点は、目的成分の抽出あるいは抽出液の洗浄のさいに大部分の放射性核種を除くことができ、したがって吸光度の測定にさいしては放射能に対しとくに考慮をはらう必要のなかつたことである。各方法は、推定されるウラン核分裂生成物核種の随伴を極力防ぐようとくに検討

されており、また水の放射線分解にもとづく過酸化水素の存在も考慮されている。(亜硫酸塩の添加)。

第2, 第3回試験では、基本的には第1回の方法を用いたが、第1回試験のさい放射能が当初予測した(燃料溶液1ℓにつき15 mCi)ほど小さくなく(7 mCi)、この程度の試料については操作を工夫してふつうの操作を行なうほうが安全かつ確実であると考えられたので、遮蔽内での遠隔操作は行なわなかった。しかし、第1回試験で再結合器水の分析を行なったさい抽出に振り混ぜ機を用いて汚染事故を起した経験から、抽出はフード内で手で振り混ぜて行なうようにした。分析操作は、万一の汚染事故を考慮しホット・エリアのフード(前面に胸の高さまで幅約30cmの鉛れんがを積み上げた)内外で1人が行ない、他はコールド・エリアから助ける方式をとった。各分析方法は事前にじゅうぶん検討吟味し、実際の分析における試料取扱時間をできるだけ短かくするよう工夫した。

ホット・エリア内で全操作を行なった者の被曝線量は、右手くすり指でγ線120 mrem, β線30 mrem, 手首でγ線40 mrem, β線検出感度以下であった(第2回)。第3回試験では、燃料溶液よりもはるかに線量率の高い再結合器水の分析操作も含め、右手くすり指でγ線30 mrem, β線100 mremであった。ちなみに放射線障害防止法で示されている許容線量は、手部で20 rem/3 monthである。なお、第2, 第3回試験で汚染事故はまったくなかった。

分析操作をそれぞれFig. 2 ~ Fig. 5に示す。ホット・エリア内での操作をできるだけ少なくするよう工夫したものである。検量線の勾配, ブランク値は実際の分析にさきだち求めておいた。

第2回の予備試験の段階で、第1回試験のクロム定量のさいの抽出率が約70%であったことがわかった。これは検量線の勾配から推測したものである。すなわち第1回試験では、2-メチルオキシソを含むpH5.5の溶液をあらかじめ加熱しておき、これに試料液を加えてクロム錯塩をつくり、放冷後抽出した。クロム錯塩を定量的に生成し抽出するには加熱熟成操作を必要とするが、検討の結果この方式ではクロムの一部が水酸化物をつくるため完全に抽出されないことがわかった。そこであらかじめpHの調節に必要なアンモニア水の量を求めておき、2-メチルオキシソを含む酸性溶液(80~85°C)と試料液を混合後、これを加えてpHを調節するようにした。これによりほぼ抽出率を100%とすることができた。なお、第1回のクロム分析値については、完全に抽出されてはいないが、同じ操作でつくった検量線を用いており、またその再現性もよいので、真値に近いものとする。

4.3 分析結果および考察

4.3.1 分析結果

第1回試験では含有量がまったく未知であったので、いずれの場合も試料液は約1 mlを用いた。このため、たとえば鉄は抽出液をクロロホルムでうすめて吸光度を測定するなど分析上支障をきたすものもあった。第2回以後は、前回分析値を参考にしてそれぞれ適量をはかりとった。分析結果の詳細をTable 6 ~ Table 9に示す。

第2回試験のクロムの版2は抽出したとき鉄・2-メチルオキシソ錯塩の沈殿が多量に生じ分相がやや困難であった。そのため抽出が不完全であることも考えられたので、この分析値は

棄却した。ニッケルの分析値は第1回試験の値のほぼ半分であった。念のため、調製した溶液の残りをうけ、同様の操作で既知量ニッケルを定量してみたが、分析上の誤りはなかった。第3回試験では分析上なんの問題も起らなかった。3回の試験を通じ、各元素の分析値(2~3個)は、変則的な処方にもかかわらず予想以上によく一致しており、これは各処方が非常によく検討吟味されたものであることを物語っている。

4.3.2 考 察

各元素につき、臨界時、第1、第2、第3回各試験時における分析結果をまとめてTable 10に示す。臨界時の濃度は、第1回試験のさい保存していた予備燃料を分析した結果と当時の資料から算出したものである。

各元素とも時間の経過とともに増加しているが、濃度変化を図示したものがFig.6である。

(i) 銅の増加について

第1回試験で不可解だったことは、増加することの考えられない銅が添加量以上に定量されたことである。臨界時の添加量をもとにすると最初の3年間に7.4%、つぎの7年間にさらに1.8%増し、最終的には臨界時から15.0%増加していることになる。第1回試験では、臨界時の添加量の誤りとも考えられたが、その後さらに増加していることから、炉心タンク系内に銅イオンの増加する原因があると判断しなければならない。すなわち、設計当時の資料から否定されているにもかかわらず、銅あるいは銅を含む合金が系内に存在し、わずかずつではあるが溶けていたと解釈せざるを得ない。

(ii) ステンレス鋼腐食成分について

第1回試験では比較するものが他になく、2個ずつの分析値がよく一致していることから、分析値に疑問をささむ余地がなかった。ところが第2回試験ではクロムの1.3%増加に対し、鉄は1.6%、ニッケルは4.4%減少している。種々吟味検討してみたが、第1回、第2回試験に分析上の誤りは発見できなかった。ただ、第1回の鉄の分析では試料量が多すぎ、やむなく抽出液をクロホルムでうすめて吸光度の測定を行なった。このため蒸発や希釈に伴う若干の誤差はまぬがれないであろうが、1.6%の減少を説明することは困難であった。種々考察の末、つぎのように考えるのが最も妥当であろうとされた。

前述のように燃料溶液はいったんドレイン・タンクに入れたのち取り出される。タンクから原子炉の出口までは内径1/4インチのステンレス鋼管3~4mを通じて運び出され、さらに取出し容器内で約1mのステンレス鋼管を通る。このようにわずか1.0mLの試料を取り出すのに、その接触するステンレス鋼の表面積は大きく、汚染の危険性は非常に大きい。ドレイン・タンク(約32.5ℓ)には常に約60mLの残留液がある¹⁾²⁾。各回とも試験にさきだち水で数回洗浄しており(最大30ℓ)、ウラン、鉄を定量してその確認もしているが、水で洗浄後、硫酸酸性(約0.3M)の燃料溶液と接触した場合に表面に付着している腐食成分が溶解混合しないとは言いきれない。ドレイン・タンクを希硫酸で洗うことも考えられたが、種々の理由から第1回試験において水だけで洗浄するよう取り決め、以後これを踏襲している。つぎに通路になるステンレス鋼管であるが、これについてはJRR-1管理課員によってじゅうぶん水で洗浄、乾燥されている。しかし、第2回試

験のさい、燃料溶液にさきだち若干の水が出てきたので、燃料溶液をタンクにもどし、また取出すという作業を3回繰返して管内を試料そのもので洗浄したのち採取している。取出し容器は第1、第2回とも同じものを用いたがこの洗浄、乾燥作業については炉外のことでもあり問題は無いと考えられる。第3回の取出しは前2回の場合と様子が全く異なる。すなわち、原子炉解体につき燃料溶液は全部取出された。6とずつ2回、計12ℓが保存容器に取出されたのち、試料が採取された。このように第2回、第3回の試料は取出し管内壁がじゅうぶん試料そのもので洗われており、代表サンプルと考えることができる。これらのことから、第1回試験の鉄、ニッケルの異常な高値は、取出しのさいにドレイン・タンクあるいは取出し管から汚染されたものとする。また汚染源がステンレス鋼であることから、クロムが不働体をつくりやすいことを考慮しても、このときのクロム値も若干高いものとする。

以上は第2回試験のあとで推測されたことであるが、このことは第3回試験で一層明確になった。これらは2回以上分析し、それらの結果を比較してはじめてわかったことであり、その意味でこの種の分析を行なううえで貴重な経験を得たと思う。取出し管は実験室で用いるピペットに相当するものであり、結果論ではあるが、もっと深い注意と関心をほらうべきであった。

(iii) 炉心タンクの腐食について

炉心タンクには運転状況により数%の範囲で再結合器から水が出入りしている。したがって正確な全燃料溶液量をつかむことはむずかしいが、臨界時のデータ(35.5 Kg)³⁾と第3回試験結果から計算すると(Table 10)、12年間に炉心タンクから溶け出した鉄、ニッケル、クロムはそれぞれ1.2g、2.9g、3.0gとなる。炉心タンクのステンレス鋼はAISI規格347(JISのSUS12に相当)であり、クロム(17~19%)、ニッケル(10~14%)のほかモリブデン(1.75~2.75%)が含まれている。この燃料溶液の分析結果は、実在の原子炉を用いてのステンレス鋼の腐食実験結果であり、今後専門家によって解析され、役立つことを希望するものである。

Table 6. Analytical result for determination of iron at 2nd and 3rd tests

Run No	2nd test		3rd test	
	1	2	1	2
Sample taken($\%$)	0.1280	0.1486	0.2940	0.2963
A ₅₈₀ ^{Fe}	0.230	0.265	0.562	0.552
Fe found($\mu\%$)	66.0	7.62	162	159
Fe ($\mu\%$ /g fuel)	516	513	549	535

Table 7. Analytical result for determination of Ni at 2nd and 3rd tests

Run No	2nd test		3rd test	
	1	2	1	2
Sample taken($\%$)	0.6320	0.6340	1.346	1.349
A ₃₇₅ ^{Ni}	0.120	0.122	0.349	0.342
Ni found($\mu\%$)	40.7	41.4	118	116
Ni ($\mu\%$ /g fuel)	64.4	65.4	87.9	85.9

Table 8. Analytical result for determination
of chromium at 2nd and 3rd tests

Run No.	2nd test		3rd test		
	1	2	1	2	3
Sample taken (g)	0.6605	0.6630	0.6513	0.6190	0.6874
A_{410}	0.488	0.502	0.504	0.496	0.554
A_{580}	0.100	0.156	0.105	0.130	0.137
$A_{410}^{Cr} (A_{410} - A_{410}^{Fe})$	0.413	0.388	0.430	0.405	0.458
Cr found (μg)	54.9	51.5	57.7	54.4	61.5
Cr ($\mu\text{g/g}$ fuel)	83.0	78.0	88.6	87.9	89.5

Table 9. Analytical result for determination
of Cu at 2nd and 3rd tests

Run No.	2nd test		3rd test		
	1	2	1	2	3
Sample taken (g)	0.340	1.332	1.347	1.341	1.286
A_{410}	0.762	0.742	0.584	0.652	0.634
A_{580}	0.315	0.294	0.040	0.120	0.121
$A_{410}^{Cu} (A_{410} - A_{410}^{Fe})$	0.446	0.446	0.546	0.539	0.520
Cu found (μg)	932	932	114	113	109
Cu ($\mu\text{g/g}$ fuel)	69.6	69.9	84.7	83.9	84.4

Table 10. Comparison of concentration of corrosive and added elements obtained at the three tests.

Element	At the starting time(1957)	1st test (1960)	$\mu\text{g/g}$ fuel	
			2nd test (1967)	3rd test (1970)
Fe	228*	615	515	542
Ni	7*	127	65	87
Cr	6*	74	83	89
Cu	34*	59	70	84

*From the report for the preparation of the fuel solution³⁾ and the result for analysis of the reserved uranyl sulfate.

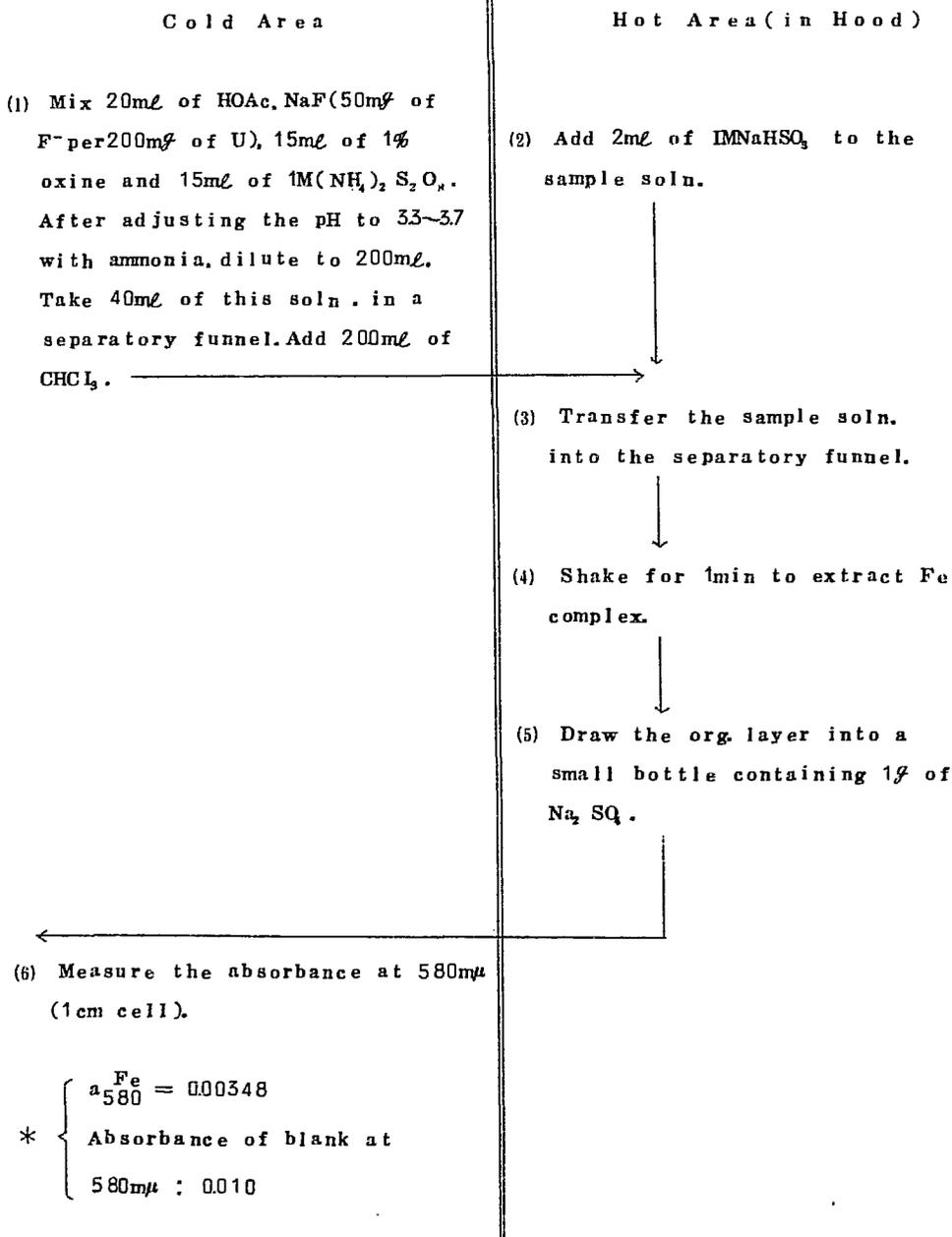


Fig. 2 Schematic diagram for determination of Fe by extraction-photometric method using oxine.

* Obtained prior to the hot run.

Cold Area

Hot Area (in Hood)

- (1) Mix 5ml of IMNaHSO_3 , 25ml of 20% citric acid and 5ml of 1% dimethylglyoxime. After adjusting the pH to 9.5 with NH_3 , dilute to 200ml. Take 40ml of this soln. into a separatory funnel (200ml). Add 200ml of CHCl_3 .

- (2) Transfer sample soln. into the separatory funnel.



- (3) Shake for 1 min to extract Ni complex.



- (4) Draw the org. layer into a small bottle containing 1g of Na_2SO_4 .

- (5) Measure the absorbance at 375 $\text{m}\mu$ (1 cm cell).

$$* \left\{ \begin{array}{l} a_{375}^{\text{Ni}} = 0.00295 \\ \text{Absorbance of blank at} \\ 375 \text{ m}\mu : 0.000 \end{array} \right.$$

Fig. 3 Schematic diagram for determination of Ni by extraction-photometric method using dimethylglyoxime.

* Obtained prior to the hot run.

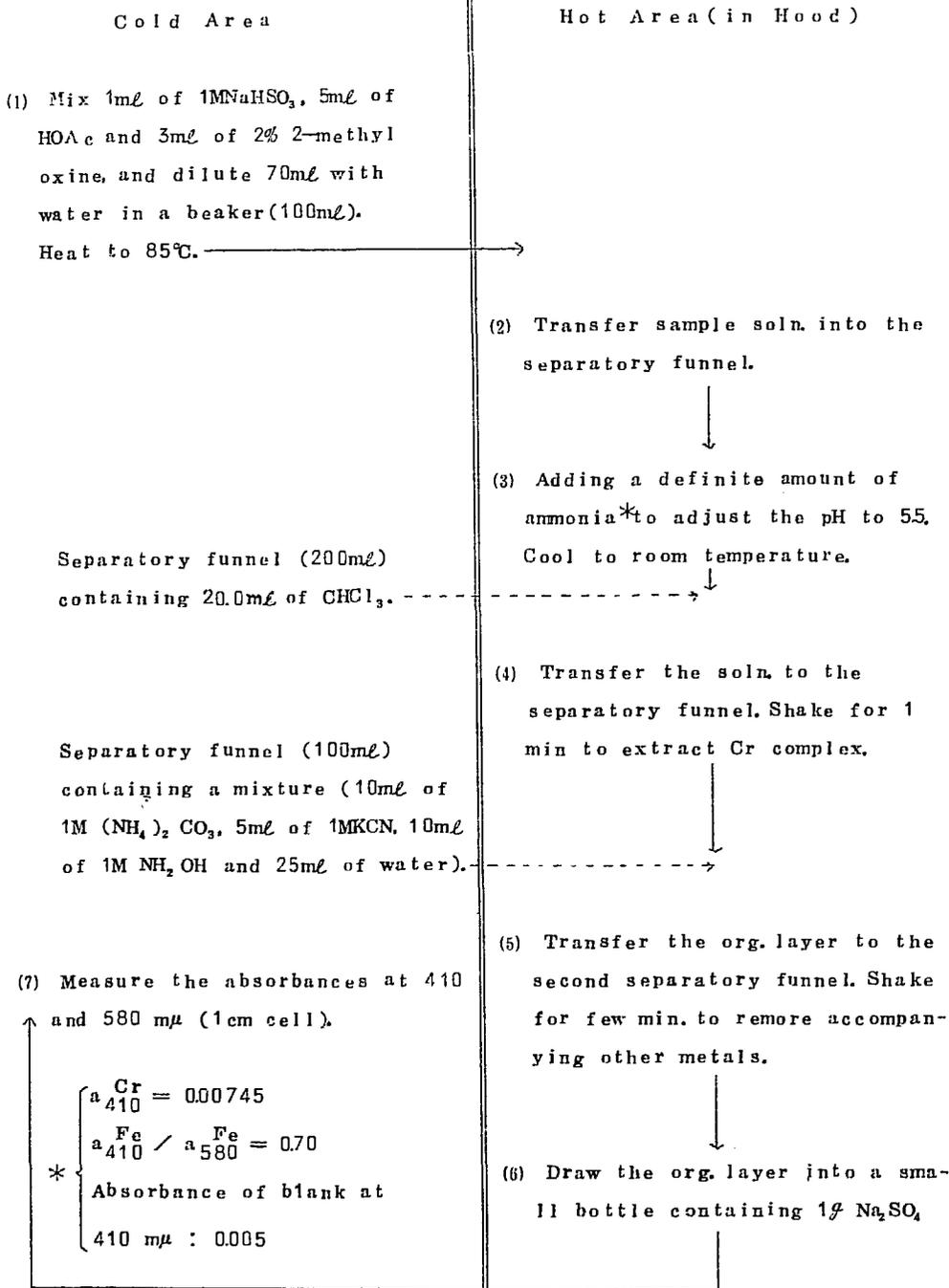


Fig. 4 Schematic diagram for determination of Cr by extraction-photometric method using 2-methyl oxine.

* Obtained prior to the hot run.

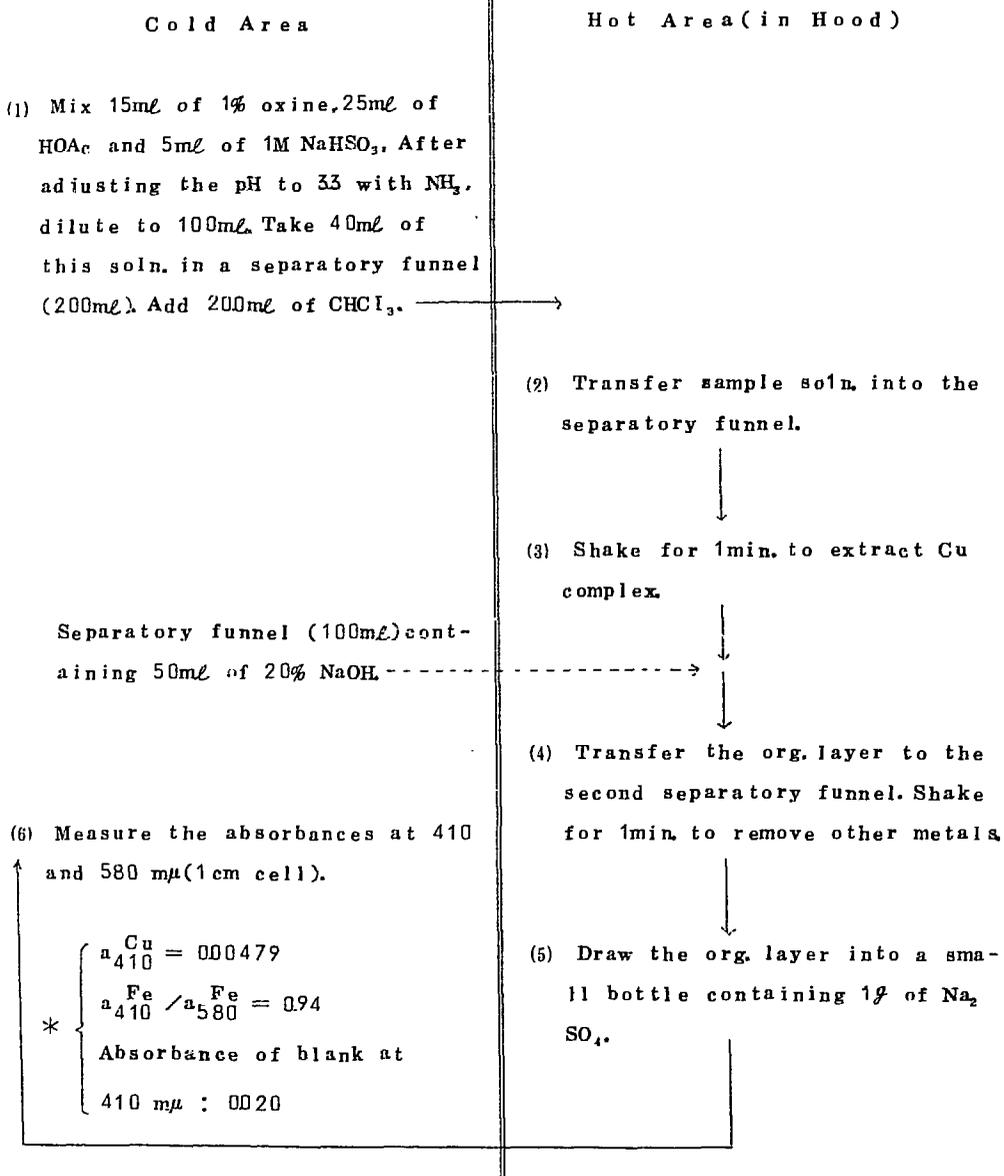


Fig. 5 Schematic diagram for determination of Cu by extraction-photometric method using oxine.

* Obtained prior to the hot run

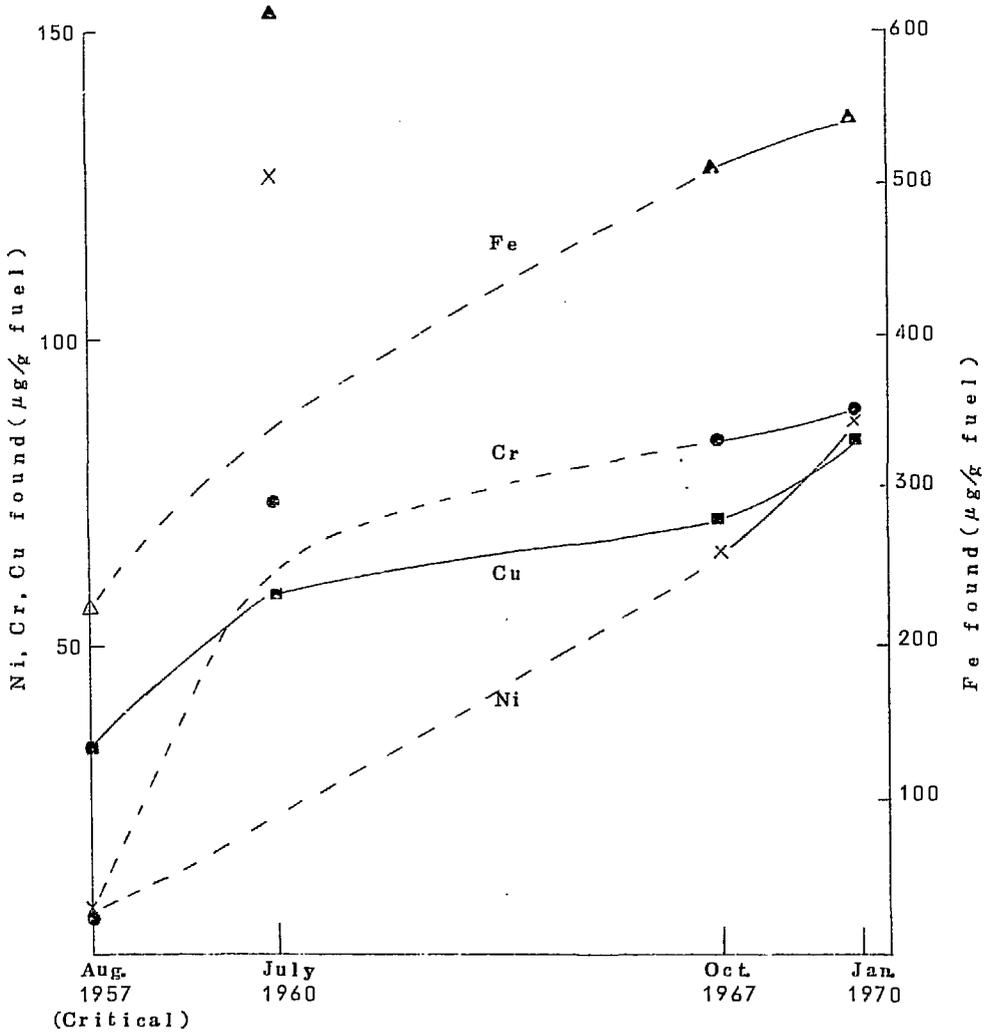


Fig 6 Variation of concentration of Fe, Ni, Cr, and Cu in fuel solution in the period of 1957-1970.

The sample was seemed to be contaminated by Fe, Ni and Cr at the 1st test.

5. 硫 酸 濃 度

燃料溶液の硫酸濃度はウランの沈殿生成や燃料タンクの腐食にも関連して重要である。たとえば第1回試験前酸素圧低下の原因として UO_2 沈殿の生成が指摘されたこともあった。その濃度は臨界時に添加した硫酸、硫酸ウラニル中の遊離酸、液量などから 0.38mol/l と報告されている⁵⁾。第1回試験では見送られたが、第2、第3回試験では、燃料再処理工程の硫酸ウラニル溶液の分析に関して分析センターで開発されたウランおよび遊離酸の逐次定量法⁶⁾で分析が行なわれた。

5.1 分析方法および分析結果

メトロームの自動電位差滴定装置E 3 3 6 (ガラス-塩化銀複合電極)の本体をコールド・エリアにおき、滴定は遮蔽内で行なった。

ウランのマスキング剤は、第2回試験ではフェロシアン化カリウムを(10%溶液5ml)、第3回試験では硫酸ナトリウム(2M溶液5ml)を用いた。液量50mlから希水酸化ナトリウム標準溶液で滴定し、滴定曲線から終点を求めた。

分析結果をTable 11に示す。

用いた試料量が少なく、しかも硫酸濃度が低いので、非常にうすい水酸化ナトリウム溶液で滴定した。そのため、滴定曲線はなだらかであり、有効数字3桁を論ずることは困難である。

5.2 結果の考察

燃料溶液の濃度は臨界時 0.38mol/l に調整したと報告されているが、この値は添加した硫酸量などから算出したものであり、これを分析結果と比較することには疑問もたれた。しかし炉心タンクの腐食、再結合器タンクへの硫酸の移行、再結合器水の炉心タンクへの移動など硫酸濃度が低下する原因も見出だされているので、一応濃度の低下を他の分析結果等から試算してみた。その過程で、臨界時計算に用いた硫酸ウラニル中の遊離酸の分析値あるいはその評価に疑問もたれた。1968年5月、あらためて保存してあった硫酸ウラニルを分析してみた。その結果、臨界時の硫酸濃度は 0.35mol/l と推定され、その後炉心タンクの腐食、希釈などの原因で 0.3mol/l 程度まで低下したものと考えられる。

5.2.1 硫酸濃度の低下

鉄、ニッケル、クロム、銅の溶解に起因する硫酸濃度の低下を計算してみた。溶け出した鉄は $Fe_2(SO_4)_3$ 、ニッケルは $NiSO_4$ 、クロムは $Cr_2(SO_4)_3$ 、銅は $CuSO_4$ の形で存在していると仮定し、Table 12の各元素の溶解量(Table 10から計算)をもとに溶解に費やされた硫酸を計算すると、第2回試験ではそれぞれ275, 35, 80, 20, 合計410ミリモル、第3回試験ではそれぞれ300, 49, 86, 28, 合計463ミリモルとなる。燃料溶液量は炉の運転状況(停止前の)で変動するが、28ℓ程度とすると、これらの溶解に起因する硫酸

濃度の低下は 0.015 (第2回試験時), 0.017 mol/l (第3回試験時)となる。

つぎに低下の原因として考えなければならないものに再結合器系からの水の移動による希釈がある。臨界時にくらべ第1回試験時では 2.4 l , 第3回試験時では 1 l 程度, また定かではないが第2回試験時には 2.5 l 程度の水が移動したと推察される。その硫酸濃度低下への寄与は大きく, $0.01 \sim 0.03 \text{ mol/l}$ となる。

以上の結果から, 第2回試験時には 0.045 mol/l の, 第3回試験時には 0.027 mol/l の硫酸濃度の低下の原因が考えられるが, 実際の分析値はさらに低く, とくに第3回試験の分析値は理解しがたい。第1回試験のさい再結合器水から 16.1 mg/l の硫酸イオンが, またこの $\frac{1}{5}$ 当量のウランが定量された。この硫酸濃度低下への寄与は無視しうる母であるが, 再結合器系へ燃料溶液だけでなくミストとして遊離硫酸が移行することを示している。したがって, 再結合器水中に定量された以上の硫酸が途中の配管にとどまっていることはじゅうぶん推察されることである。また第3回試験では再結合器基体物質のアルミナ・ベレットの腐食, 脱落と思われる現象が発見されたが(9章), これにもいくつかの硫酸が消費されたものと考えられる。しかし, これらについては試算するデータがなく, 推察の域を脱し得ない。なお, 第3回試験では, 再結合器水中の遊離酸あるいは硫酸イオンの定量は行っていない。

5.2.2 硫酸ウラニル中の遊離酸

5.2.1で硫酸濃度低下の諸因子をさぐってみたが, 臨界時の 0.38 mol/l と分析値の 0.28 mol/l との差を説明するにはなおかなりの不足が感じられた。そこで臨界時の燃料溶解の記録⁵⁾を調べてみた。添加された硫酸量は 848.5 g であり, これに硫酸ウラニルに含まれている硫酸を計算して加え, 合計 980.2 g の遊離硫酸が 26.23 l の燃料溶液中に存在するものとされている。硫酸ウラニルは普通3分子の結晶水を含むが, 用いられたものはさらさらしており, 若干加熱処理をしたものとみられる。燃料溶解時, その化学組成は Mallinckrodt 社(M社)の分析値をもとに, $\text{UO}_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 1.207 \text{ H}_2\text{O} \cdot 0.049 \text{ H}_2\text{SO}_4$ として計算している。M社の $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{U}$ 比分析値は“最大 1.05 ”と表現されているが, この分析の正確さ, 精度にはかなりの疑問がある。すなわち, 硫酸バリウム重量法で全硫酸イオンを求め, 別に重クロム酸カリウム滴定法でウラン量を求め, ウランに当量の硫酸イオンを差引いた残りを遊離の硫酸としている。このような間接法の正確さが, 第2回, 第3回試験で用いたような直接法にくらべはるかに劣ることは言うまでもないが, 当時としては致し方のなかつたことと思われる。さて, M社の $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{U}$ 比の分析値は前述のとおりであるが, 原研ではその最大値を計算に用いている。この硫酸ウラニル粉末が一般の黄色と異なり茶かつ色であることから, 遊離硫酸を少なくするために若干加熱したあともうかがえ, したがって実際の $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{U}$ は 1.05 よりかなり小さいように思われた。そこで1970年5月保存してあった硫酸ウラニルを用い, (2.7373 g), ウラン, 遊離酸の定量を行なった。ウランは重クロム酸カリウム滴定法で, 遊離酸は第2, 第3回試験で用いたものと同じ方法で定量した。そのさい比較のため国産Y社の硫酸ウラニルも分析した。Table 13に結果を示すように, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{U}$ 比は 1.027 となり, 前述の推論が実証された。

なお水分についてはこのものを直接分析したのではなく, 全量から硫酸ウラニルと硫酸各

定量値を差引いて求めたものである。吸湿ということも考えられるが、前記の臨界時に使われた組成式における水分の1.207という数値も同じようにして算出されたものであり、この場合の遊離硫酸値の信頼性は非常に低いので、分析結果から得られた1.256という数値と比較することは無理であろう。硫酸定量値(0.63%)とM社のウラン定量値(60.57%)から当時の水分量を推定すると5.9%となり、また H_2O/U 比は1.36となる。1970年の分析結果ではこれが2.56であったのだから、保存中吸湿したと考えるのが常識であろう。

5.2.3 臨界時の硫酸濃度

5.2.2で述べたように、硫酸ウラニル中の遊離酸は燃料溶解時過大評価されている。 H_2SO_4/U 比を0.049でなく、分析結果どおり0.027として臨界時の硫酸濃度を再計算すると0.35mol/l程度であったと推定される。

Table 11. Analytical result for determination of sulfuric acid concentration

Run No.	Sample taken		NaOH st. soln. (mL)	Found		
	g	mL		Acidity (N)	Conc. of H ₂ SO ₄ (mol/L)	
2nd test	1	0.6747	0.507	4.4 ₉ *	0.56 ₃	0.28
	2	0.6520	0.490	4.2 ₉ *	0.55 ₇	0.28
3rd test	1	0.7010	0.519	3.0 ₀ **	0.55 ₄	0.28
	2	0.6512	0.482	2.8 ₃ **	0.56 ₃	0.28

* 0.0638N NaOH. ** 0.09583N NaOH.

Table 12. Amounts of Fe, Ni, Cr, and Cu dissolved into the fuel solution.

Element	At the 2nd test (1967)		At the 3rd test (1970)	
	g	mmol	g	mmol
Fe	10.2	183	11.2	200
Ni	2.06	35	2.84	49
Cr	2.73	53	2.95	57
Cu	1.29	20	1.78	28

Table 13. Analytical results for determination of uranium and sulfuric acid in the reserved uranium sulfate

	Reserved fuel ***			Product of Y Co.		
	%(w/w)	mol/g	mol. ratio	%(w/w)	mol/g	mol. ratio
U*	57.33	2.41×10^{-3}	1	54.79	2.30×10^{-3}	1
H ₂ SO ₄ *	0.63	0.065	0.027	1.54	0.16×10^{-3}	0.068
UO ₂ SO ₄	88.23	2.41×10^{-3}	1	84.27	2.30×10^{-3}	1
H ₂ O**	11.14	6.18×10^{-3}	2.56	14.19	7.88	3.42

* Average of three determinations.

** Sample - (UO₂SO₄ + H₂SO₄)

*** Values obtained by Mallinckrodt Chemical Works are:

U=60.57%, SO₄=25.7%, H₂SO₄/U<1.05

6. プルトニウム

核燃料物質の計量管理のため第3回試験ではプルトニウムの定量を試みた。希釈した燃料溶液の一部を白金板にとり、インダクションヒーターで焼きつけたのち、2πガスフローカウンターによってα線を計測した。化学分離を行なっていないので、得られた計数値にはプルトニウム以外の核種によるα線も含まれている。これを補正するために未使用の保存燃料について同様の測定を行なった。得られた結果を下記に示す。

(A) 燃料溶液1gあたりのα壊変数 1.27×10^5 dps

(B) 未使用ウラン(濃縮度19.91%)を用いて測定した燃料溶液1gに相当するα壊変数
 0.66×10^5 dps

(A)と(B)の差は 0.61×10^5 dpsすなわち1.65μCiとなる。 ^{239}Pu に換算すると燃料溶液1gあたり27μg、燃料溶液全量では1.03gとなる。JRR-1管理課により推定された計算値0.66gとくらべてかなり大きい。

グリットチェンバー型α線スペクトロメーターをもちいて測定したスペクトルをFig. 7に示す。曲線(a)は使用した燃料、(b)は保存燃料である。4.7MeVは ^{238}U によるものであり、5.15MeVは ^{239}Pu によるものである。(a)と(b)の両スペクトルは5.15MeVのピークを除いて、ほぼ一致しており、前述の全計数値の差(A)-(B)により求めた値を生成したプルトニウムによるものとしてよい。しかし5.15MeVには半減期のより短い ^{240}Pu によるα線も含まれるので、 ^{239}Pu の重量換算値は真の値より高くなる。5.5MeVのピークが小さいことから ^{238}Pu および ^{241}Pu の娘核種 ^{241}Am の寄与は無視し得る。

プルトニウムの分離法は、数多く報告されているが、硫酸溶液から微量プルトニウムを分離する適当な方法が見当らなかつた。なお第2回試験では、TTAのキシレン溶液で抽出したのちα線計数を行なって定量することを試みたが、原子価調整の不完全、抽出におよぼす硫酸イオンの影響など負の誤差となる要因が多く、低い値が得られた。

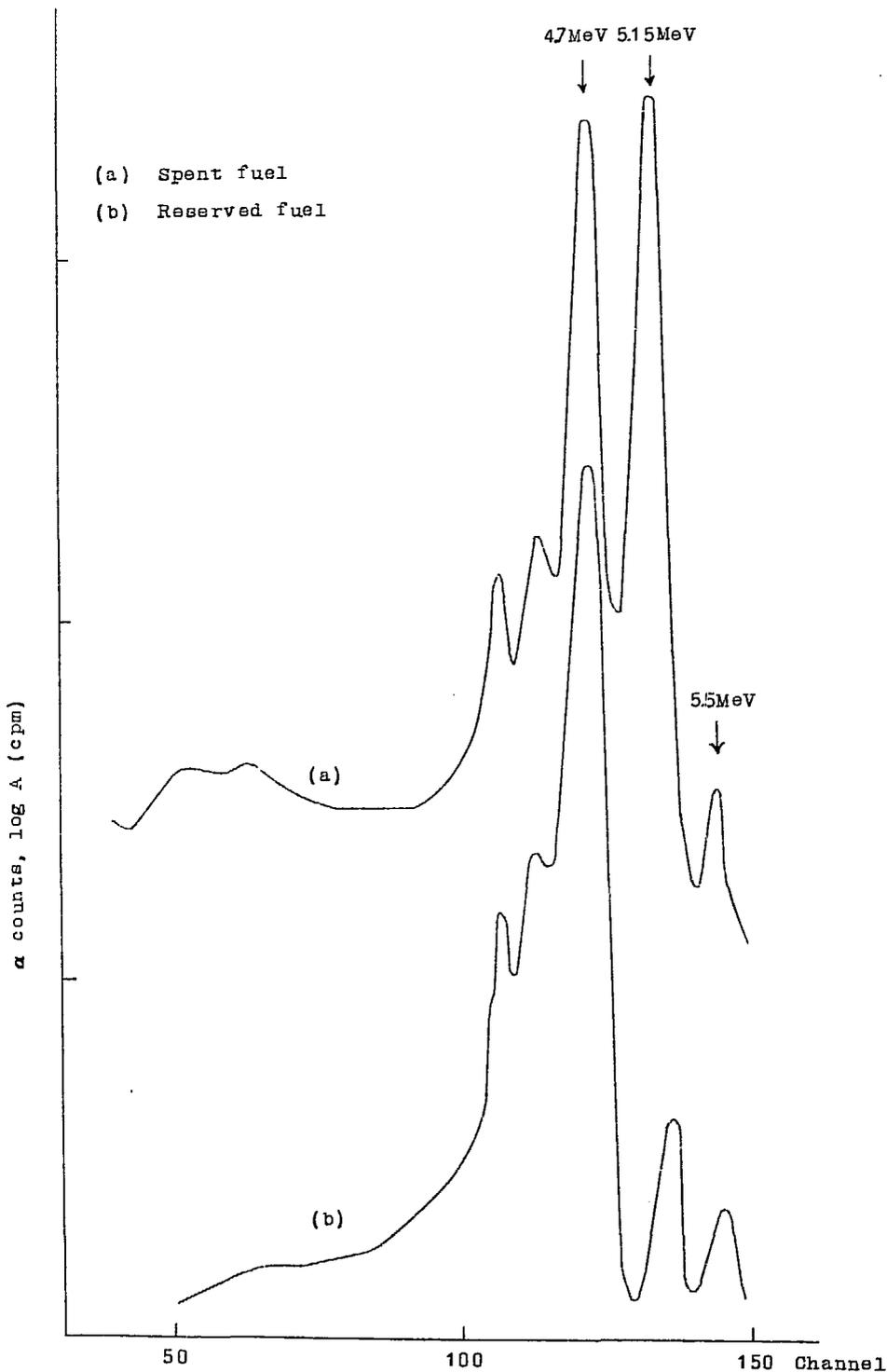


Fig. 7 Alpha spectra of spent fuel and reserved fuels

7. 燃 焼 率

種々の燃焼率の定義あるいは表現が使用されているが、ここではまず照射前の ^{235}U 原子数の何%が核分裂したのかを求め、その結果から原子炉全体で生成した累計電気出力；すなわち JRR-1 の積算出力を求めた。

各回を通して採用した方法はウラン同位体比法および ^{137}Cs 測定法であるが、とくに第2回試験にはこれらに加えて同位体希釈-質量分析によるネオジウム法およびモリブデン法⁷⁾の適用を試みた。用いた方法の概要および結果を次に記す。

7.1 ウラン同位体比法⁸⁾

燃焼によって生ずるウラン同位体比の変化、すなわち照射前後の同位体比測定から求める方法であって、燃焼率の算出には感度と精度のすぐれている ^{236}U の増加分から求める方式を採用した。ここで燃焼率の算出に必要な α_6 の値、すなわち ^{235}U の中性子核分裂断面積に対する捕獲断面積の比の値が実測されていないので、報告されている 2200m/sec の熱中性子に対する α_6 の値のうち、最小の値 0.172 ⁹⁾および最大の値 0.179 ¹⁰⁾の両者を採用した。そして JRR-1 炉心に注入した ^{235}U の総量および核分裂あたりの放出エネルギーの値(200 MeV)から積算出力を求めた。

なお、本試料は20%濃縮ウランであること、JRR-1が熱中性子炉であること、そして燃焼率が低かったことから ^{235}U 核分裂以外の燃焼率寄与は無視した。

測定結果を Table 16 に示す。

7.2 ^{137}Cs 測定法

燃料原液を希釈し、その一定量についてウラン濃度および ^{137}Cs 放射能を測定して燃焼率を算出した。第3回試験ではウランの定量にアルセナゾIII吸光度法¹¹⁾を用いた。得られた結果は3章に記した同位体希釈質量分析値ときわめてよい一致をみた。また、 ^{137}Cs の定量には i) 非分離法、ii) $\text{K}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 法、iii) $\text{Co}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 法、iv) イオナイト C・TPB法を用いた。方法の概要はつぎの通りである。

7.2.1 非分離法による ^{137}Cs の定量

希釈溶液の一定量を径1インチの伊紙に浸みこませ、セロテープで両面をはりつけたものを用い、Ge(Li)検出器で γ 線スペクトルを測定する。

7.2.2 $\text{K}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 法

希釈溶液の一定量(約0.1g)をとり、4N塩酸および0.1Nふつ化水素酸2mlと混合し、約50mgの $\text{K}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (50~200メッシュ)を加えて超音波で1分間かきまぜる。沈殿を伊過し、4N塩酸および0.1Nふつ化水素酸で洗浄する。ついで、沈殿をステンレスざ

らにとり、NaI(Tl) 検出器で γ 線スペクトルを測定する。本法における ^{137}Cs の回収率は99%以上であった。

7.2.3 $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 法

希釈溶液の一定量(約2 mL)を遠沈管にとり、赤外線ランプで蒸発乾固したのち、濃硫酸2 mL, 0.2 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液0.85 mLを加え水で全量約2.3 mLとする。80~90°Cで約10分間加温後0.2 M $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 溶液1 mLを加えて沈殿をつくる。遠心分離を行なって沈殿を2 N 硝酸で洗浄し、NaI(Tl) 検出器で γ 線を測定する。なお多量の ^{95}Zr - ^{95}Nb を含む試料(第2回試験)の場合には水酸化鉄共沈分法により前もって ^{95}Zr - ^{95}Nb の大部分を除去した。本法における ^{137}Cs の回収率は99%であった。

7.2.4 イオナイトC・TPB法¹²⁾

希釈溶液の一定量(約1 g)に担体セシウムを加え、硝酸溶液とする。シリカゲル・イオナイトCカラムに流しセシウムを吸着させる。つきに、10 N 硝酸でセシウムを溶離後、テトラフェニルボロン溶液を加えて沈殿分離を行なう。アセトンに溶解後、再沈殿を行ない、沈殿をアセトンに溶解後、再沈殿を行ない、沈殿をアセトンに溶解する。最後にテトラフェニルボロン・アルコール溶液を加えてセシウム・テトラフェニルボロンを沈殿させる。110°C乾燥後ひょう量して回収率を求める。試料の γ 線スペクトルをNaI(Tl) 検出器で測定する。

7.2.5 定積結果および燃焼率

各方法により ^{137}Cs を測定し、燃焼率を算出した結果をTable 14に示す。

なお、燃焼率の算出にはつぎの核定数を用いた。

- i) ^{137}Cs の核分裂収率: 6.18%
- ii) ^{137}Cs の半減期: 30年
- iii) 核分裂あたりの放出エネルギー: 200 MeV

7.3 ネオジウム法およびモリブデン法⁷⁾

試料中のウランおよび核分裂生成物のネオジウムあるいはモリブデンをそれぞれ同位体希釈質量分析法¹³⁾により定量し、これらの値および核分裂収率とから燃焼率を算出する方法である。

同位体希釈法のスパイクとして、ウランの定量には天然ウランを用い、またネオジウムの定量には ^{150}Nd 濃縮同位体を、またモリブデンの定量には ^{96}Mo 濃縮同位体をそれぞれ使用した。一方、燃焼率を求めるための測定対象とした核分裂生成物、すなわちburnup indicatorとして、ネオジウム法では ^{143}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{148}Nd , またモリブデン法では ^{95}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo , ^{100}Mo を選びそれぞれ独立に定量した。

測定結果をTable 15に示す。

7.4 結果および考察

7.1~7.3で述べた各方法の結果をまとめてTable 16に示す。なおネオジウム法およびモ

リブデン法については、おのこの4核種についての独立の測定値とみることができるが、一応これらの平均値をとってネオジウム法およびモリブデン法による結果としてまとめた。

ウラン同位体比法は照射前および照射後の同位体比測定のみで求められる、もっとも直接的な方法である。しかし正確度に関係する問題点として挙げられることは、(i)質量分析における同位体比測定値の系統的誤差(バイアス)、(ii)JRR-1の照射条件での α_s の値の不確実性、および(iii) ^{235}U 核分裂以外の燃焼率寄与を無視していることである。このうち、(i)についての系統的誤差は小さく、かりにあっても燃焼率を求める式の性格から無視することができる。しかし、照射前の濃縮ウラン中の ^{235}U 濃度がかかなり高いこと、すなわち再処理の濃縮ウランであることから、 ^{235}U の増加の割合から求めるこの方式では、同位体比の測定精度を0.2%程度におさえても、燃焼率として約4%程度の誤差はまぬがれないことになる。(ii)については、 α_s の値が不確定であるので、その最小値および最大値から求めた燃焼率の値をTableに示した。(iii)については、 $^{238}\text{U}(n_f, f)$ 反応は別として、 $^{239}\text{Pu}(n_f, f)$ 反応による燃焼率寄与はプルトニウムの定量結果(6章参照)からほとんど無視することができる。以上の結果からこの方法全体の誤差は約5%前後とみることができる。

^{137}Cs 測定法については、 ^{137}Cs の定量には問題がないとしながら、 ^{137}Cs 計測時の統計誤差、さらに核分裂収率、半減期および壊変補正などを考慮すれば全体として約数%の誤差があると考えるのが適当であろう。しかし、この誤差を考慮にいれても他の方法による値よりもかなり低い。このことは、(i)燃料タンクをはじめドレン・タンク、パイプなどの試料採取までに接触したすべての器壁への吸着、ないしは(ii) ^{137}Cs の先行核種である ^{137}Xe あるいは ^{137}I が再結合器へ至るラインに放出されたためと考えられる。いずれにしても、JRR-1のような炉型に対して ^{137}Cs 測定法を適用する場合にはこれらの問題を吟味する必要がある。

ネオジウム法については、それぞれ独立に ^{143}Nd 、 ^{145}Nd 、 ^{146}Nd 、 ^{148}Nd から燃焼率を求めた結果がかかなり良い一致を示していること、そして誤差としては各々の核分裂収率($\pm 2\%$)および同位体希釈法の誤差($\pm 1\sim 2\%$)しか考えられないから、適用した方法の中では最も正確度の高い結果と考えられる。これらの中で ^{148}Nd による測定法は対象としたネオジウム同位体のなかで吸収断面積が最も小さいこと、および本測定では無視できる寄与であるが ^{239}Pu の核分裂も同時に求めることができる点で最も正確なものともみることができよう。

モリブデン法については、ネオジウム法に比べれば精度は若干劣るが、ウラン同位体比法およびネオジウム法による結果とおおむね一致している。

以上の考察から、JRR-1管理課で測定した積算出力、すなわち熱量測定で校正したGIC指示値の積算による値は低い値を示しているものと考えられ、質量分析法による燃焼率の測定結果から判断すれば、最も信頼すべきJRR-1の燃焼率は炉の終結時において積算出力として $2.1\sim 2.2 \times 10^4$ kWhに達していたものと結論される。

Table 14. Burnup results of JRR-1 by γ -spectrometry of ^{137}Cs

Test No. - Method	$\mu\text{Ci } ^{137}\text{Cs}/\text{g. fuel}$	Integrating power
2nd test		($\times 10^4$ kWh)
(i) γ - spectrometry without Chemical separation	4 6 5	
(ii) $\text{K}_2\text{Co} [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ co-ppn	4 6 9	
(iii) Ionite C - Tetraphenyl boron pptn.	4 6 5	
Average	4 6 6	1 4.7
3rd test		
$\text{Co}_3 [\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ co-ppn.	4 6 8	1 4.9

Table 15 Burnup results of JRR-1 (2nd. test) by neodymium and molybdenum methods

Method	Nuclide	% Burnup ($100F_s/N_s^0$)			Average	Integrating power
					($\times 10^4$ kWh)	
Nd/U	^{143}Nd	0.678,	0.671		0.675	2.01
	^{145}Nd	0.679,	0.673		0.676	2.01
	^{146}Nd	0.676,	0.681		0.679	2.02
	^{148}Nd	0.686,	0.683		0.685	2.04
Mo/U	^{95}Mo	0.716,	0.712,	0.703	0.710	2.11
	^{97}Mo	0.681,	0.669,	0.728	0.693	2.06
	^{98}Mo	0.699,	0.713,	0.753	0.722	2.15
	^{100}Mo	0.658,	0.672,	0.683	0.671	2.00

Table 16. A comparison of burnup results
by different methods
(Integrating power : $\times 10^4$ kWh)

Method	1st.	2nd.	3rd
^{238}U growth	~6.1 (n=2)	2 0.5~2 1.3 (n=3)	2 1.3~2 1.9 (n=1)
^{137}Cs	—	1 4.7 (N=3)	1 4.9 (n=1)
Nd/U	—	2 0.3 (N=4)	—
Mo/U	—	2 0.8 (n=4)	—

{ n : Number of measurements
 { N : Number of methods

8. 放射能

燃料溶液の放射能は当初予想していたより低かった。第2回試験のさい（運転停止後140日の時点：1967年11月）の全 β 放射能は6.9 mCi/g燃料であった。また燃料1gの1m離れた位置での γ 線量率は3mrem/hであった。第3回試験では、停止前の運転出力が低く、冷却期間も約500日と長かったので放射能はさらに弱かった。 γ 核種としては第2回で強かった ^{95}Zr - ^{95}Nb 、 ^{103}Ru - ^{103}Rh 、 ^{141}Ce などが減衰し、長寿命の ^{137}Cs と ^{144}Ce が主たるものになっていた。第2・第3回試験のさいに測定した γ スペクトルをFig. 8に示す。

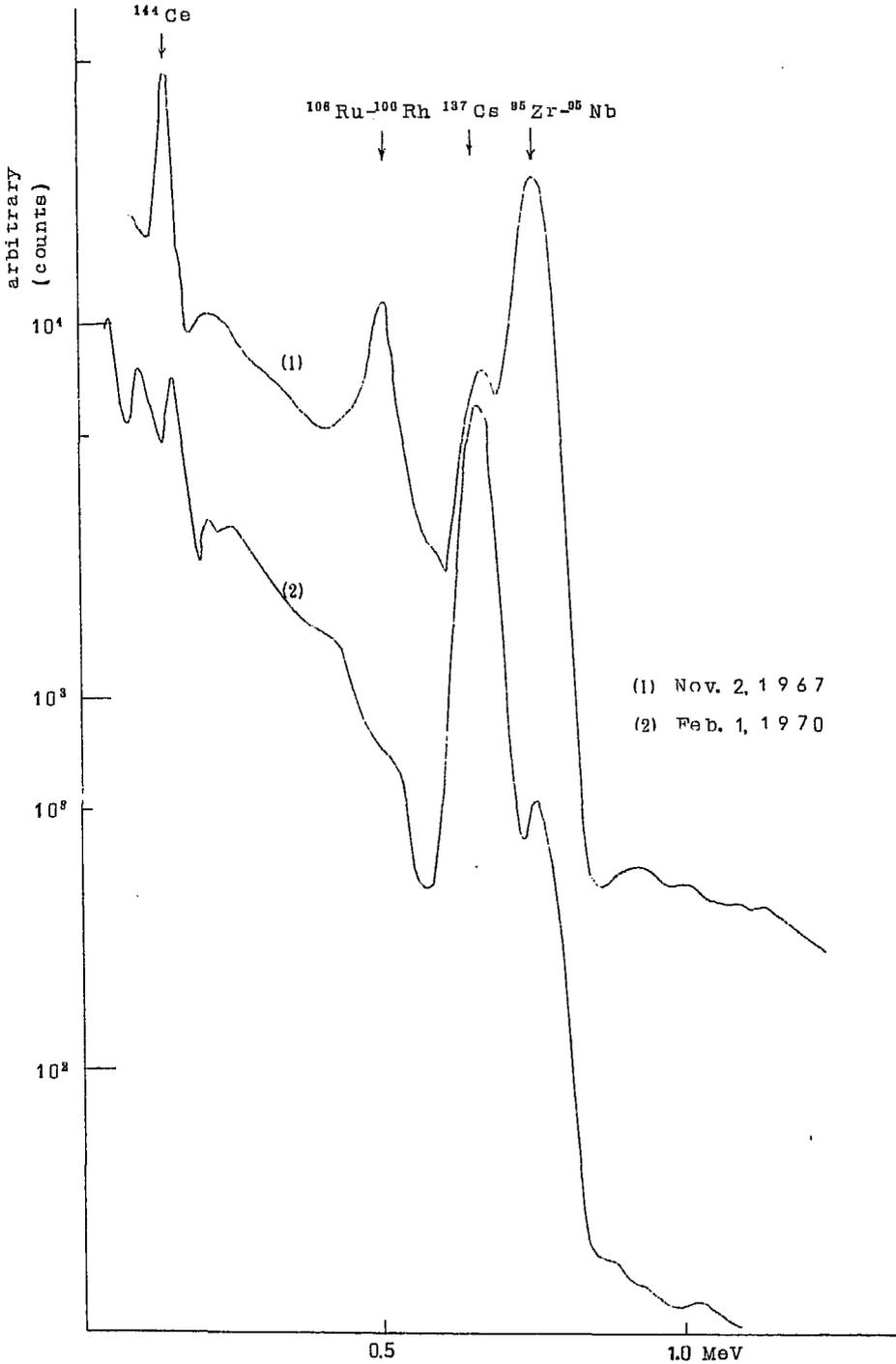


Fig. 8 γ -spectra of the JRR-1 spent fuel

9. ガス再結合器水の分析

再結合器は運転中炉心タンクで発生する水素と酸素により爆鳴気が生ずるのを防ぐためにあり、この型の原子炉では運転上非常に重要である。再結合器の下方には約10ℓの水がためられている。

9.1 経過および分析結果

第1回試験では炉の反応度の低下をウラン濃度の低下のためと考え、そのゆくえを追求する目的で、再結合器水中のウラン、硫酸イオンを定量したほかステンレス鋼腐食成分の定量を行なった。この水のpHは3.43であったが、コロイド状の水酸化鉄を含んでおり、5種A汚紙で汚過し、汚液、残さについて分析を行なった。

第2回試験では再結合器水の分析はまったく行なわなかったが、第3回試験ではウラン、ニッケル、鉄の分析が要請された。試料の放射能は非常に高く(50mlで表面線量率0.3rem)、ポリエチレン容器(3ℓ)ごとバケツに鉛で封じ込んだ試料が引渡された。試料液は白色の沈殿が懸濁しており、よくかき混ぜたのち、50mlずつ2個はかりとった。塩酸で沈殿を溶解し、オキシソ抽出光度法でウランの定量を行なったが、抽出液は吸光度の測定が不可能なほど黄色に着色していた。種々検討の結果、この抽出物がアルミニウムのオキシソ錯塩であり、白色沈殿がアルミニウムの水酸化物であることがわかった。翌日あらためて鉄、ニッケル、アルミニウム、ウランの順に本格的な定量を行なった。前者については日常分析に用いている抽出光度法⁵⁾を用い、ただ汚染事故のないよう慎重に操作した。ウランについてはアルミニウムが多量(5倍)あるため、逆抽出示差法¹⁾を用いてもこの妨害を除くことはできない。そこで、抽出液を希炭酸ナトリウム溶液と振り混ぜてウランを逆抽出し、炭酸塩を希塩酸を用いて加熱分解後ふたたびウラン・オキシソ錯塩を生成させ、これをクロロホルムで抽出し、逆抽出示差法で定量した。第3回試験時の分析結果をまとめてTable 17に示す。

9.2 考察

第3回試験最大のトビックスは再結合器水が白濁していたことである。分析の結果これがアルミニウムの水酸化物であることがわかった。しかしタンクおよび取出し管はすべてステンレス鋼でできており、アルミニウムあるいはその合金、化合物は、再結合器そのものの基体物質として使われている以外にない。再結合器は、3mmφ×3mmのアルミナ・ベレットの表面に白金黒を付けたものを100mmφ×100mmのステンレス鋼製円筒に詰め込んだものであり、運転中このなかを水素、酸素が通過し、水が生成する仕組みになっている。この円筒にはヒーターがついており、運転時150℃に昇温され、ガス再結合反応がおこるとさらに250℃まで昇温する。JRR-1管理課によれば1961年8月頃から、この円筒の上部 $\frac{1}{3}$ の温度が上らなくなり、白金触媒の有効性が懸念されていたという。再結合器水から多量のアルミニウムが定量され、そのオリジンが白金触媒の基体物質以外に考えられない以上、上記の運転状況を考

慮すれば、白金触媒が脱落し、露出したアルミナが腐食し水中に落ち込んでいたと考えるのが妥当であろう。

Table 17 Determination of Fe, Ni, U and Al
in gas recombiner water (3rd test)

Element	Sample taken (mℓ)	Found	
		μg	ppm*
Fe	5	18.5	4
Ni	5	28.6	6
U	10	139	14
Al**	1	76.4	7.6

* μg/ml ** Determined after dissolving white precipitate
with HCl

10. そ の 他

燃料溶液を炉に出し入れするさい、いったんドレイン・タンク（32.5ℓ）におさめられる。タンクはやや傾斜しており、構造上約60mℓの“ホールド・アップ”（残留液量）がある。したがってタンク内には常に前回入れた燃料溶液が残っている。またステンレス鋼製のため腐食していることも考えられる。したがって、第1・第2回では試験にさきだちこれを水で洗浄し、洗浄液のウラン、鉄、ニッケル含量がじゅうぶん低くなったことを確認のうえ、炉心タンクより燃料を移し取り出し作業を行なっている。

第1回試験では1ℓずつで5回、30ℓで1回洗浄し、ウラン、鉄、ニッケルを定量した。そのウラン定量値から前記の残留液量を計算し63mℓとなった。

第2回試験では1ℓずつで3回、30ℓずつで3回洗浄し、前回の経験からウランのみを定量した。

器壁に付着しているウラニル塩が溶解するためか洗浄液のウラン濃度は必ずしもてい減していない。分析結果はあまり意味がないので割愛するが、洗浄のため系外に取出されたウラン量は、第1回2.70g、第2回1.17gであった。

なお、第3回試験のときは全燃料溶液が取出され（6ℓ×5：5回目は水1ℓ×2を含む）、サンプリングされたので第1回、第2回試験とは事情が異なる。そのあと水30ℓで2回、炉心タンクを含めて洗浄し、炉技術課がこの洗浄液のウラン濃度を定量し、ほとんど系内に残留ウランのないことを確認している。

参 考 文 献

- 1) 本島健次, 橋谷 博, 小森卓二, 坂東昭次, 山本忠史, 田村修三, 石渡良志: 原子力誌, 3, 55 (1961)
- 2) 原研JRR-1管理課: 原子力誌, 3, 40 (1961)
- 3) 原研化学部: "JRR-1の核燃料溶解", JAERI1003-C (1958)
- 4) 小森卓二: 質量分析, №14, 117 (1960)
- 5) たとえば, 核燃料・炉材料等分析委員会: JAERI4053 (1971)あるいはJAERI4053 (1971)あるいはJAERI-memo2102, "分析センター分析法指針", 参照
- 6) K. Motojima, K. Igawa: Anal. Chem., 36, 733 (1964)
- 7) 小森卓二, 田村修三, 吉田博之, 郡司勝文, 田村公子: 原子力誌 (投稿中)
- 8) 青地哲男, 小森卓二, 江村 悟, 高柳 弘, 山本忠史: 原子力誌, 12, 7 (1970)
- 9) G. J. Safford, W. W. Havens, Jr.: Nucleonics 17, №11, 134 (1959)
- 10) D. J. Hughes: Nucleonics 17, №11, 132 (1959)
- 11) 本島健次, 山本忠史, 加藤義春: 分析化学, 18, 208 (1969)
- 12) 石森富太郎, 木村 幹: 分析化学, 19, 1289 (1970)
- 13) 小森卓二: 分析化学, 11, 772 (1962)

