

JAERI-M
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

J R R - 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，ブ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，ブルトニウム，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アルミ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22万kWh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。²⁾³⁾これらについてはすでに報告しているので²⁾³⁾、ここではその分析結果の主たるも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 liter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UO₄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²³⁶Uが測定され、その結果この燃料は²³⁶U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、ネオジム法およびモリブデン法）および¹³⁷Cs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は、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、受動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 22×10^4 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体積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。プルニウム濃度は、 $27 \mu\text{g/g}$ 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。

腐食および添加成分元素 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、米沢仲四郎。

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 R 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・ケーブ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つた。分取操作は各回ともホット・ケーブ内でマニプレーターを用いて行なつた。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1mlのピペットを用い密度を測定した。

なおホットケーブ内は換気が強く、模擬燃料で実験したところ1時間で0.025%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、1ml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つたのに對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1mlのピペットを用いているために伴なつてくる誤差もあり、測定結果から判断して有効数字4桁を論ずることはむづかしい。

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 ¹³⁷ 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 ± 0.004 (n=3)	1.33 ₂ ± 0.004 (n=3)	1.34 ₉ ± 0.002 (n=5)

* Average ± 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ン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回試験のスパイク（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つた²³³Uをスパイクとして用い、8N硝酸溶液からエーテル抽出でウランを分離した。²³³Uをスパ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パイクよりすぐれているが、放射能は高くなる。この場合、つきの計算式を用いた。

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

ここで、XおよびYは試料溶液およびスパイク溶液中のウラン量（g）であり、A、B、Pはそれぞれ試料、スパ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つたのでA=0である。

同位体比測定に用いた装置は、CEC 21-702B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Table 3およびTable 4に示す。なお第2回試験には²³³Uをスパイクに用いたが、この溶液は米国NBSの八三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8.9.1, 8.8.2, 平均8.8.6 μg U/g溶液という結果を得た。第1回、第3回試験ではスパ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Table 5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つたことも考えられる。また²³³Uスペ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づかしい。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
<hr/>							
Sample U			ND	0.128	19.86	0.240	79.77
Spike U			99.92 ₁	0.017 ₁	ND	ND	0.062 ₃
<hr/>							

ND=Not detected.

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

** ^{233}U

J A E R I - M 4 4 6 9

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

Run No	Sample* taken (g)	Spike** added (μg)	Cik
1	1.018 ₁	1.044	0.04545
2	1.008 ₂	1.052	0.04492
Isotopic ratios		$\text{Sample}(A_{ik}) : ^{235}\text{U} / ^{238}\text{U} = 0.25028$ $\text{Spike}(B_{ik}) : ^{235}\text{U} / ^{238}\text{U} = 0.00725$	
Isotopic composition (Wt. %)		$\text{Sample}(a_k) : ^{238}\text{U} = 79.69$ $\text{Spike}(b_k) : ^{238}\text{U} = 99.27$	

* 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

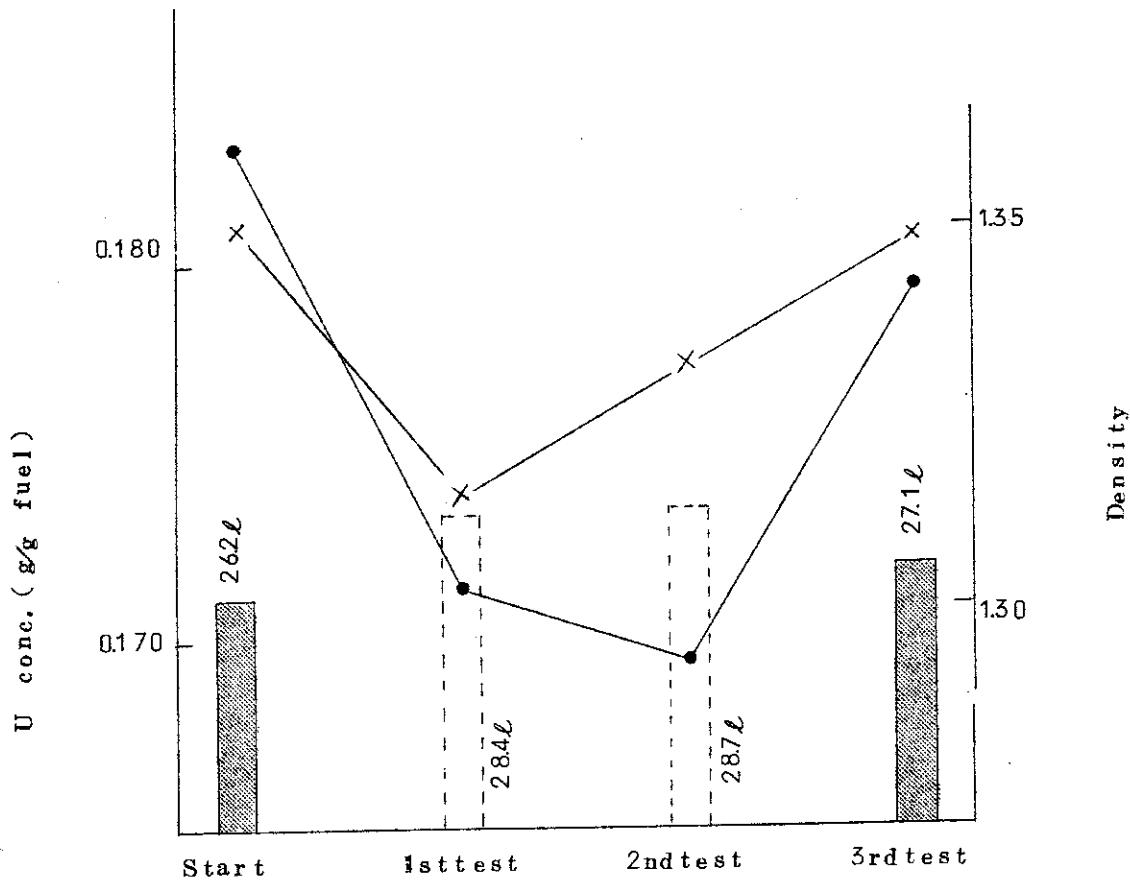


Fig. 1 Relationship between density and uranium concentration

- Uranium concentration
- ×— 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 3.25 ℥²⁾）を通じて行なわれる。試料約 10 ml³⁾ は、ステンレス鋼製取り出し装置⁴⁾ 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1gにつき15mCi）ほど大きくななく（7mCi），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い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120mrem, β 線30mrem, 手首で γ 線40mrem, 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30mrem, β 線100mrem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20rem/3month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。ホットト・エリア内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、プ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-メチルオキシンを含む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温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-メチルオキシンを含む酸性溶液（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、完全に抽出されとはいひないが、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、真値に近いものと考える。

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だったので、いずれの場合も試料液は約1ml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1/2は抽出したとき鉄・2-メチルオキシン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用い、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つた。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つている。

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。³⁾

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74%，つぎの7年間にさらに18%増し、最終的には臨界時から150%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個づつの分析値がよく一致していることから、分析値に疑問をはさむ余地がなかつた。ところが第2回試験ではクロムの13%増加に対し、鉄は16%，ニッケルは49%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つた。ただ、第1回の鉄の分析では試料量が多くすぎ、やむなく抽出液をクロロホルムでうすめて吸光度の測定を行なつた。このため蒸発や希釈に伴なう若干の誤差はまぬがれないのであろうが、16%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10ml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3.25l)^{1),2)}には常に約60mlの残留液がある。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。つぎに通路と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ないと考えられる。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。 6ℓ 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ン・タンクあるいは取出し管から汚染されたものと考える。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考える。

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つたことであり、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、もっと深い注意と关心をはらうべきであった。

(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 11.2 g 、 2.9 g 、 3.0 g 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(g)	0.1280	0.1486	0.2940	0.2963
A ₅₈₀ Fe	0.230	0.265	0.562	0.552
Fe found(μg)	66.0	7.62	162	159
Fe ($\mu g/g$ 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(g)	0.6320	0.6340	1.346	1.349
A ₃₇₅ Ni	0.120	0.122	0.349	0.342
Ni found(μg)	40.7	41.4	118	116
Ni ($\mu g/g$ 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)	$\mu\text{g/g}$ fuel		
		1st test (1960)	2nd test (1967)	3rd test (1970)
F e	2 2 8 *	6 1 5	5 1 5	5 4 2
N i	7 *	1 2 7	6 5	8 7
C r	6 *	7 4	8 3	8 9
C u	3 4 *	5 9	7 0	8 4

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

Cold Area

Hot Area (in Hood)

(1) Mix 20mℓ of HOAc, NaF (50m% of F⁻ per 200m% of U), 15mℓ of 1% oxine and 15mℓ of 1M(NH₄)₂S₂O₈. After adjusting the pH to 3.3~3.7 with ammonia, dilute to 200mℓ. Take 40mℓ of this soln. in a separatory funnel. Add 200mℓ of CHCl₃.

(2) Add 2mℓ of 1MNaHSO₃ to the sample soln.

(3) Transfer the sample soln. into the separatory funnel.

(4) Shake for 1min to extract Fe complex.

(5) Draw the org. layer into a small bottle containing 1g of Na₂SO₄.

(6) Measure the absorbance at 580mμ (1cm cell).

* { $a_{580}^{\text{Fe}} = 0.00348$
Absorbance of blank at
580mμ : 0.010

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 m μ (1 cm cell).

* { $a_{375}^{\text{Ni}} = 0.00295$
Absorbance of blank at
375 m μ : 0.000

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

* Obtained prior to the hot run.

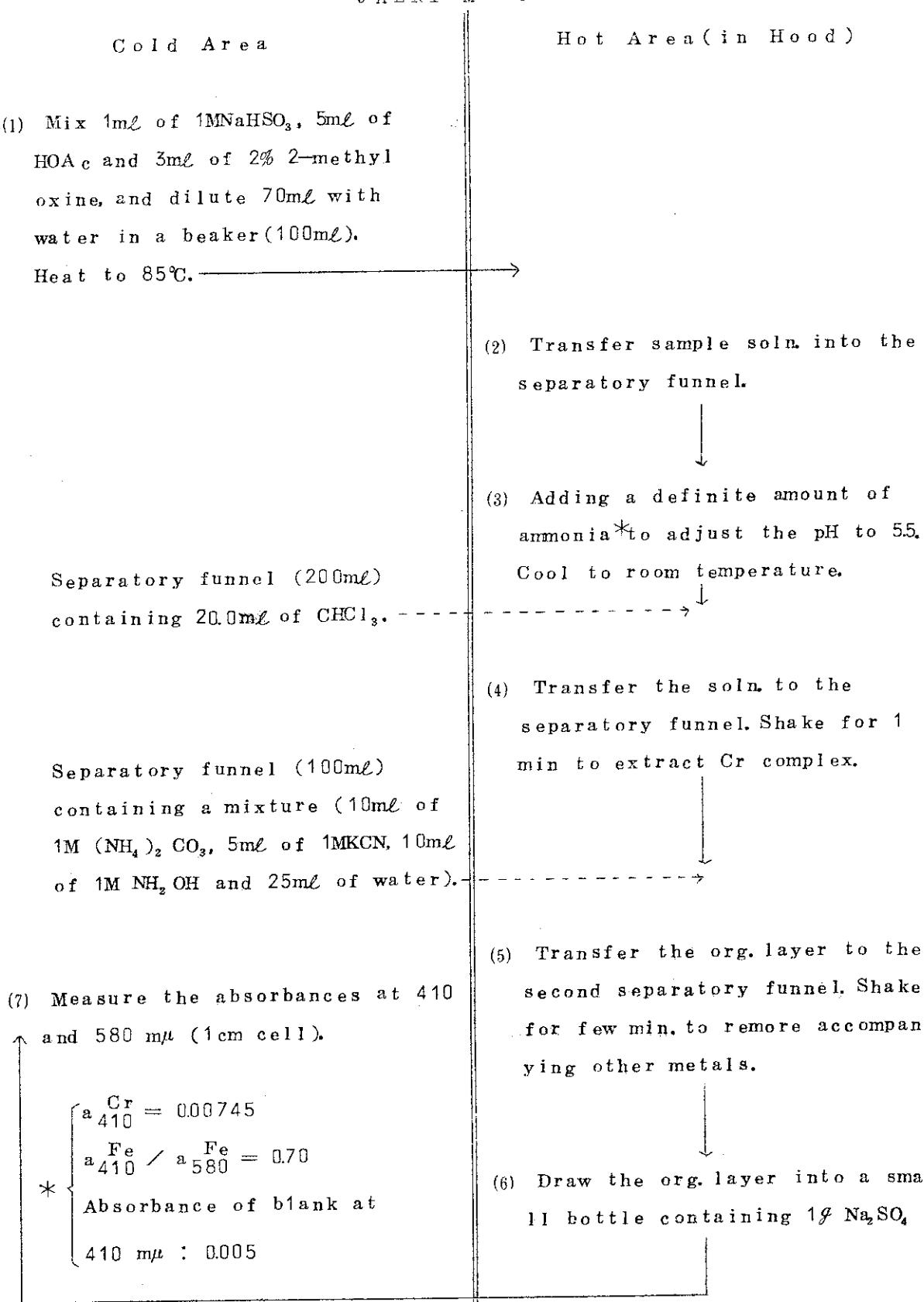


Fig. 4 Schematic diagram for determination of Cr by extraction-photometric method using 2-methyl oxine.

* Obtained prior to the hot run.

Cold Area

Hot Area (in Hood)

(1) Mix 15mℓ of 1% oxine, 25mℓ of HOAc and 5mℓ of 1M NaHSO₃. After adjusting the pH to 3.3 with NH₃, dilute to 100mℓ. Take 40mℓ of this soln. in a separatory funnel (200mℓ). Add 20.0mℓ of CHCl₃.

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

(3) Shake for 1min. to extract Cu complex.

Separatory funnel (100mℓ) containing 50mℓ of 20% NaOH.

(4) Transfer the org. layer to the second separatory funnel. Shake for 1min to remove other metals.

(5) Draw the org. layer into a small bottle containing 1g of Na₂SO₄.

(6) Measure the absorbances at 410 and 580 mμ (1cm cell).

* { $a_{410}^{\text{Cu}} = 0.00479$
 $a_{410}^{\text{Fe}} / a_{580}^{\text{Fe}} = 0.94$
 Absorbance of blank at
 $410 \text{ m}\mu : 0.020$

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

* Obtained prior to the hot run.

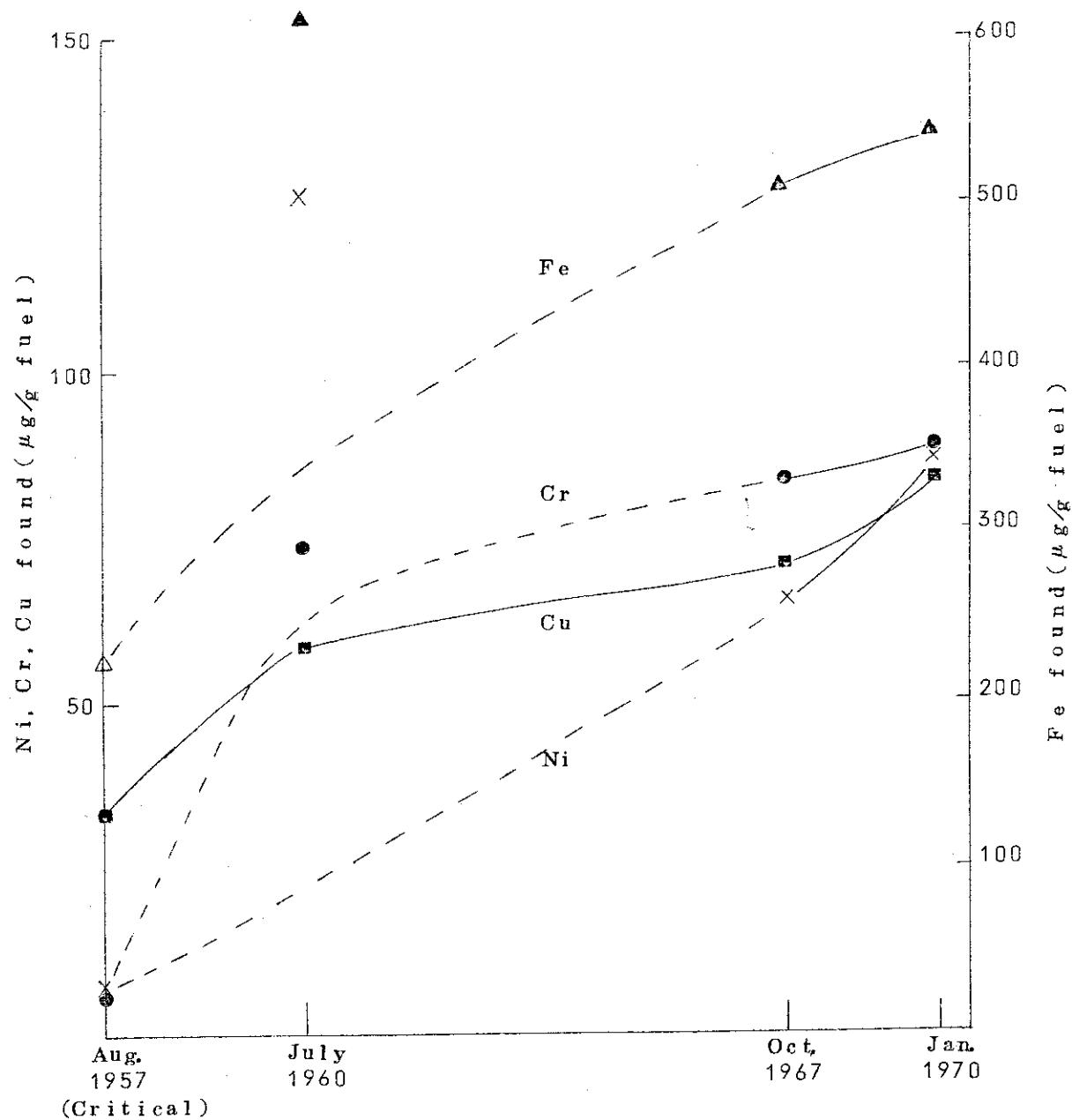


Fig. 6 Variation of concentration of Fe, Ni, Cr, and Cu in fuel solution in the period of 1957-1970.

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UO₂沈殿の生成が憶測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0.38 mol/lと報告されている。³⁾ 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 336（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（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0.38 mol/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がもたれた。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0.35 mol/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0.3 mol/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Fe₂(SO₄)₃、ニッケルはNiSO₄、クロムはCr₂(SO₄)₃、銅はCuSO₄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, 0.01~0.03 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 $\frac{1}{3}$ 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量であるが, 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・ペレットの腐食, 脱落と思われる現象が発見されたが(9章), これにもいくら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なっていない。

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³⁾を調べてみた。添加された硫酸量は 84.85 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 98.02 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, $UO_2 \cdot SO_4 \cdot 1.207H_2O + 0.049H_2SO_4$ として計算している。M社の H_2SO_4/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 H_2SO_4/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 H_2SO_4/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, H_2SO_4/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ものではなく, 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 ではなく、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 0.35 mol/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_2SO_4 (mol/l)
2nd test	1	0.6747	0.507	4.4 ₈ *	0.56 ₃ 0.28
	2	0.6520	0.490	4.2 ₈ *	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	m mol	g	m mol
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つて α 線を計測した。化学分離を行なつていないので、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未使用の保存燃料について同様の測定を行なつた。得られた結果を下記に示す。

(A) 燃料溶液 1 gあたりの α 壊変数 1.27×10^5 d p s

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

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

グリットチエンバー型 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 IC 示す。曲線(a)は使用した燃料、(b)は保存燃料である。 $4.7 MeV$ は ^{238}U によるものであり、 $5.15 MeV$ は ^{239}Pu によるものである。(a)と(b)の両スペクトルは $5.15 MeV$ 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 $5.15 MeV$ 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。 $5.5 MeV$ 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 線計数を行なつて定量することを試みたが、原子価調整の不完全、抽出に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。

M
J A E R I - 4 4 6 9

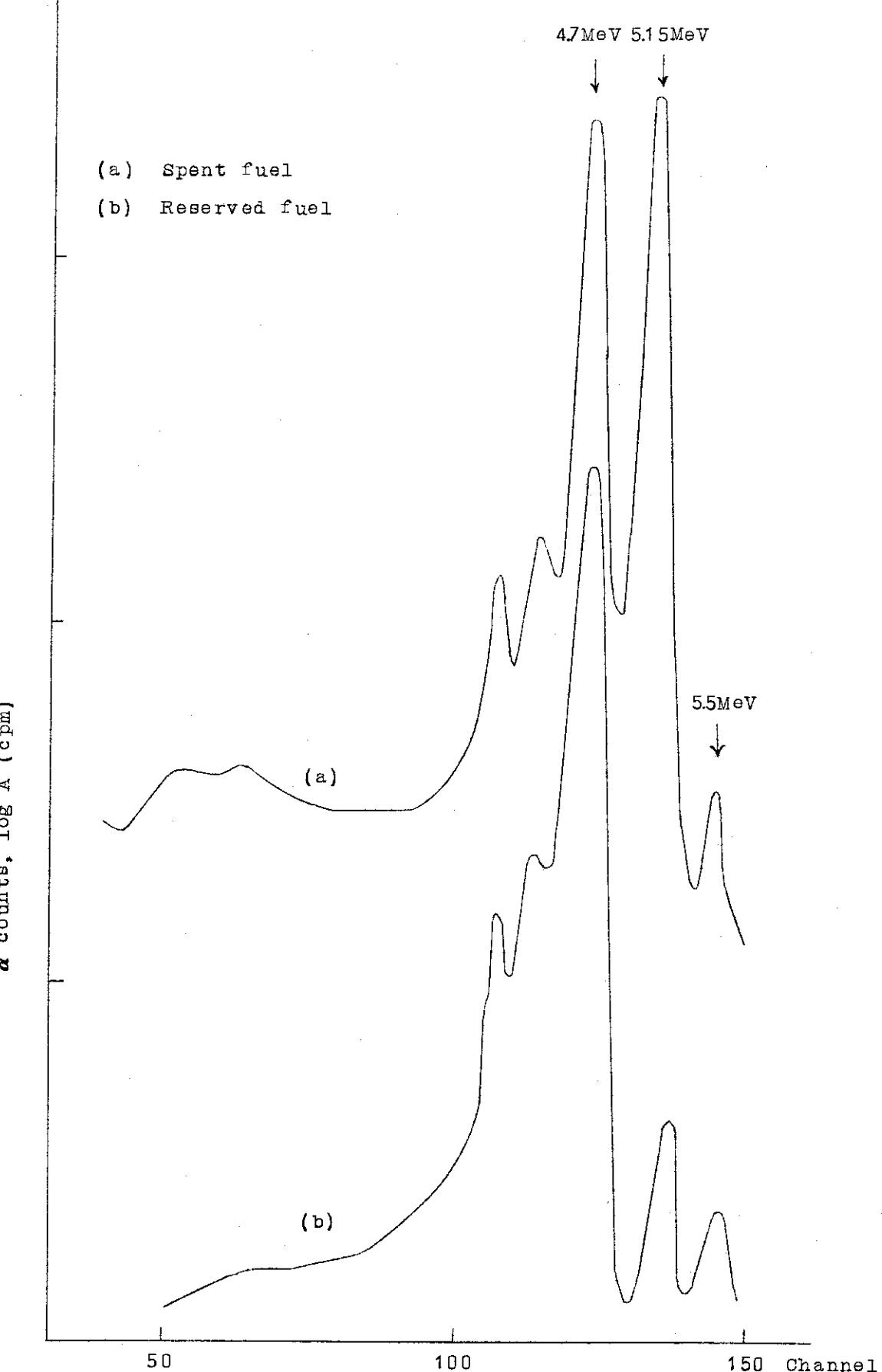


Fig. 7 Alpha spectra of spent fuel and reserved fuels

7. 燃 燒 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²³⁵U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¹³⁷Cs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一質量分析によるネオジ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²³⁶Uの增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_5 の値、すなわち²³⁶U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 $2200 \text{ cm}^2/\text{sec}$ の熱中性子に対する α_5 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²³⁵U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²³⁵U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 ¹³⁷Cs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¹³⁷Cs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、¹³⁷Csの定量にはⅰ) 非分離法、ⅱ) K₂Co[Fe(CN)₆]法、ⅲ) Co₃[Co(CN)₆]₂法、ⅳ) イオナイトC・TPB法を用いた。方法の概要是つきの通りである。

7.2.1 非分離法による¹³⁷Csの定量

希釈溶液の一定量を径1インチの沪紙に浸みこませ、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 K₂Co[Fe(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50mℓのK₂Co[Fe(CN)₆](50~200メッシュ)を加えて超音波で1分間かきませる。沈殿を沪過し、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2mℓ)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2mℓ、0.2M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液0.85mℓを加え水で全量約23mℓとする。80~90°Cで約10分間加温後0.2M $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 溶液1mℓを加えて沈澱をつくる。遠心分離を行なって沈澱を2N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離法により前もって ^{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1g)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カラムに流しせシウムを吸着させる。つぎに、10N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 定量結果および燃焼率

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きの核定数を用いた。

- 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。なおネオジム法およびモ

リブデン法については、おのの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つてネオジ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うる、もっとも直接的な方法である。しかし正確度に關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_5 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 ^{236}U 濃度がかなり高いこと、すなわち再処理の濃縮ウランであることから、 ^{236}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_5 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、 $^{238}\text{U}(\text{n}_f \cdot f)$ 反応は別として、 $^{239}\text{Pu}(\text{n}_t \cdot f)$ 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當であろう。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觸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ろう。

ネオジム法については、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みることができよう。

モリブデン法については、ネオジ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CIC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 $21 \sim 22 \times 10^4 \text{ kWh}$ 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	$\mu\text{Ci}^{137}\text{Cs/g. fuel}$	Integrating power ($\times 10^4 \text{kwh}$)
2nd test		
(i) γ -spectrometry without Chemical separation	4 6 5	
(ii) $\text{K}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ co-pptn	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-pptn.	4 6 8	1 4.9

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

Method	Nuclide	% Burnup ($100F_5/N_5^\circ$)	Average	Integrating power ($\times 10^4 \text{kWh}$)
Nd/U	^{143}Nd	0.678, 0.671	0.675	2 0.1
	^{145}Nd	0.679, 0.673	0.676	2 0.1
	^{146}Nd	0.676, 0.681	0.679	2 0.2
	^{148}Nd	0.686, 0.683	0.685	2 0.4
Mo/U	^{95}Mo	0.716, 0.712, 0.703	0.710	2 1.1
	^{97}Mo	0.681, 0.669, 0.728	0.693	2 0.6
	^{98}Mo	0.699, 0.713, 0.753	0.722	2 1.5
	^{100}Mo	0.658, 0.672, 0.683	0.671	2 0.0

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

Method	1st.	2nd.	3rd
^{236}U growth	~ 6.1 (n=2)	$20.5 \sim 21.3$ (n=3)	$21.3 \sim 21.9$ (n=1)
^{137}Cs	—	14.7 (N=3)	14.9 (n=1)
Nd/U	—	20.3 (N=4)	—
Mo/U	—	20.8 (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 mC i/g 燃料であった。また燃料1メートル離れた位置での γ 線量率は 3 m r e m/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回で強かつた ^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{103}Ru - ^{103m}Rh , ^{141}Ce などが減衰し、長寿命の ^{137}Cs と ^{144}Ce が主とな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。

J A E R I - ~~memo~~ M 4 4 6 9

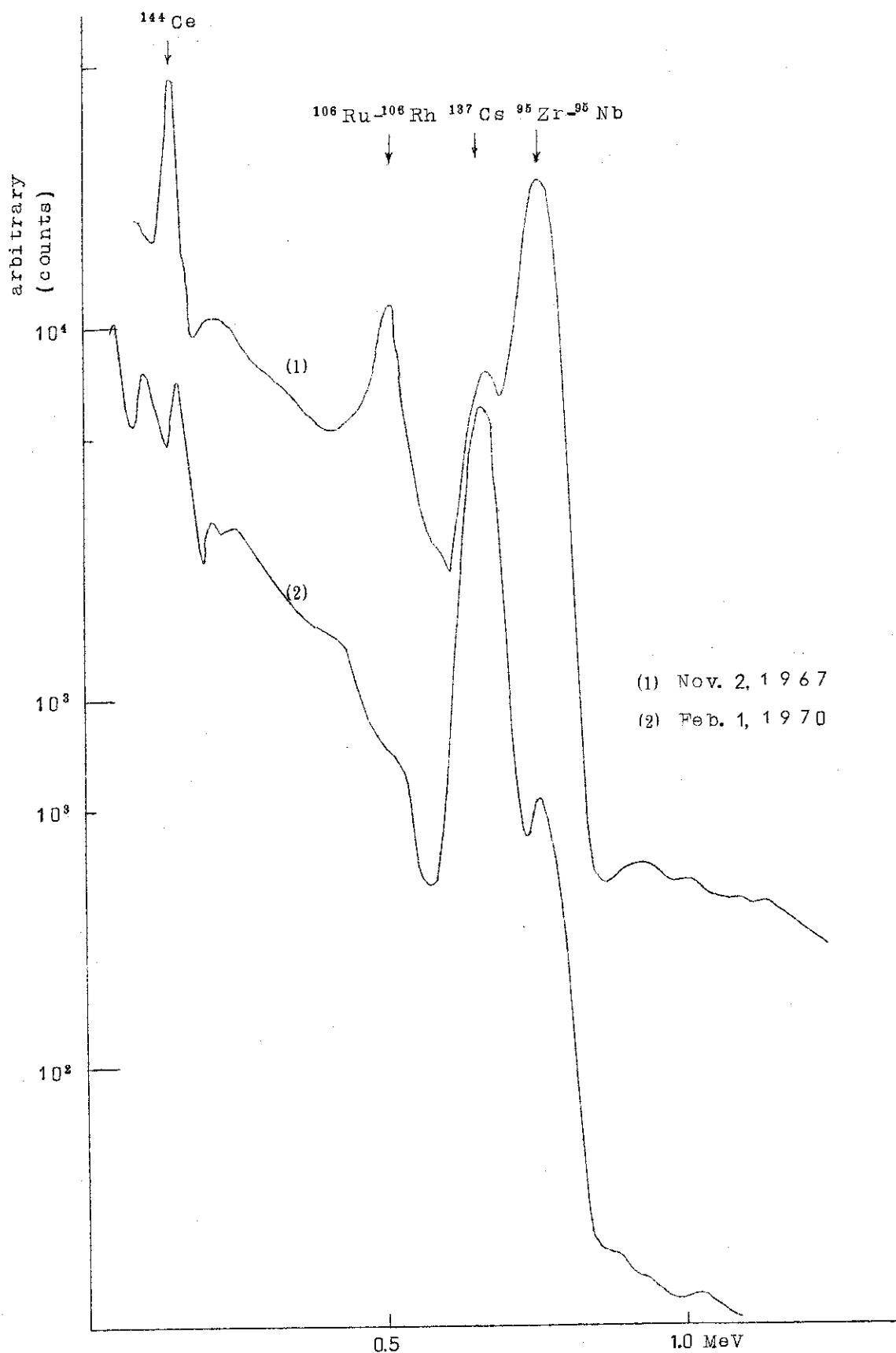


Fig. 8 γ -spectra of the JRR-1 spent fuel

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10 l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であつたが、コロイド状の水酸化鉄を含んでおり、5種A汎紙で済過し、済液、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つたが、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(50 mlで表面線量率0.3 rem), ポリエチレン容器(3 l)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、50 mlずつ2個はかりとつた。塩酸で沈殿を溶解後、オキシン抽出光度法でウランの定量を行なつたが、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ン錯塩であり、白色沈殿がアルミニウムの水酸化物であることがわかつた。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つた。前3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せ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・オキシン錯塩を生成させ、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回試験最大のトピ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つた。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、3 mm φ × 3 mm のアルミナ・ペレットの表面に白金黒を付けたものを100 mm φ × 100 mm 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 °Cに昇温され、ガス再結合反応がおこるとさらに250 °C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	13.9	14
Al**	1	76.4	76

* $\mu g/ml$ ** 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（32.5 ℥）におさめられる。タンクはやや傾斜しており、構造上約 60 ml 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つたことを確認のうえ、炉心タンクより燃料を移し取り作業を行なつてゐる。

第1回試験では1 ℥ずつで5回、30 ℥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 6.3 ml となつた。

第2回試験では1 ℥ずつで3回、30 ℥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 2.70 g、第2回 1.17 g 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（6 ℥ × 5：5回目は水 1 ℥ × 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 30 ℥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", J A E R I 1 0 0 3 - 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: J A E R I 4 0 5 3 (1971) あるいは J A E R I 4 0 5 3 (1971) あるいは J A E R I - memo 2102, "分析センター分析法指針", 参照
- 6) K. Motojima, K. Izawa: 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 健, 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)