

JAERI-M
87-023

高温ガス炉用燃料コンパクトの電気解砕
—硝酸浸出法による露出ウラン率検査法

1987年2月

小林 紀昭・福田 幸朔

JAERI-M 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。
入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）
あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 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。

JAERI-M reports are issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1987

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 山田軽印刷所

高温ガス炉用燃料コンパクトの電気解砕
—硝酸浸出法による露出ウラン率検査法

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部
小林 紀昭・福田 幸朔

(1987年1月29日受理)

高温ガス炉用燃料コンパクトの露出ウラン率を検査する方法として電気解砕—硝酸浸出法が使われているが、この報告では同法の改良および確認試験を行った。燃料コンパクトを解砕するため、硝酸溶液中で回転させる新しい装置を開発した。開発した装置での解砕条件は、硝酸濃度で7 mol/l、電流は3～4 A、解砕後の硝酸溶出時間は20時間が適当であり、従来の方式と比較して短い時間で燃料コンパクトの解砕が行われた。また、燃料コンパクトの露出ウランの検査にウラン蛍光光度法（反射法）が適用できることがわかり、その標準偏差は、14%であった。露出ウラン源は主として破損粒子および燃料コンパクト製造時の混入によるものであることがわかった。また、溶出したウランの同位体比の測定から、燃料コンパクトの製造工程に混入した汚染ウランは天然ウランであると推定された。

On the disintegration and acid leaching method for
measuring free uranium in HTGR fuel compacts

Fumiaki KOBAYASHI and Kousaku FUKUDA

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

(Received January 29, 1987)

In order to improve the disintegration and acid leaching method for measuring free uranium in HTGR fuel compacts, a new apparatus was devised and several tests with regard to the acid leaching were made. The apparatus devised was such one which could disintegrate a fuel compact uniformly in nitric acid solution by rotating it. The optimum conditions of disintegration were 3-4 A of electric current and 20 h of leaching time in 7 mol/l concentration of the nitric acid solution. The apparatus operated under these conditions made it possible to disintegrate the compact much faster than the conventional method. For chemical analysis of uranium after the leaching, two methods, Arsenazo III and fluorophotometry were examined and the fluorophotometry which was easier way than the former, was found to be applicable for uranium analysis with 14% of the standard deviation in the measured results. Also made was a study on the uranium contamination source in the fuel compacts, of which results indicated that the major sources were the failed coated particles and contamination during a compact fabrication process. Uranium contaminated in the latter source was inferred to be natural one.

Keywords : Deconsolidation, Leaching, HTGR, Fuel Compacts,
Free Uranium, Contamination, Coated Fuel Particles

目 次

1. はじめに	1
2. 試 料	1
3. 実験装置および電気解砕条件	2
3.1 実験装置	2
3.2 電気解砕条件	2
4. 硝酸浸出	3
5. ウラン蛍光光度法による微量ウランの定量	3
6. 燃料コンパクト中の露出ウラン源	4
7. 結 論	5
謝 辞	6
参考文献	6

Contents

1. Introduction	1
2. Samples for experiments	1
3. Experiment apparatus and electrical disintegration condition	2
3.1 Experiment apparatus	2
3.2 Electrolitic disintegration condition	2
4. Nitric acid leaching	3
5. Determination of small amount uranium by fluorophotometry	3
6. Contamination uranium source of in fuel compacts	4
7. Conclusions	5
Acknowledgment	6
Reference	6

List of Tables

- Table 1 Comparison of arsenazo III method and U fluorophotometry
Table 2 Variance of U determination by U fluorophotometry
Table 3 Isotope ratio of free U in fuel compacts

List of Figures

- Fig. 1 An apparatus for electrolytic disintegration
of a fuel compact
Fig. 2 Change of free U extraction
Fig. 3 Flow sheet of arsenazo III method and U fluorophotometry

1. はじめに

高温ガス炉用燃料として直径 920 μm の UO_2 核四重被覆粒子（以下、被覆粒子と略す）を黒鉛マトリックス中に均一に分散し、中空円筒状に成型したコンパクトが考えられている⁽¹⁾。燃料コンパクトを照射したときに UO_2 核で生成した核分裂生成物（FP）の燃料からの放出は、黒鉛マトリックス中に汚染ウランが存在するか、または、FP 拡散バリエーである第 2～第 4 層が貫通破損していると多くなることが知られている⁽²⁾。このため、燃料コンパクト中の露出ウラン率（燃料コンパクト中の全ウラン量に対する汚染ウラン量と破損粒子のウラン量を加えた値の比）を正確に求めることは照射時の燃料からの FP 放出挙動を解析する上で重要である。燃料コンパクトの露出ウラン率を測定するためには、燃料コンパクト中の汚染ウランおよび破損粒子中のウランを溶出、定量することが必要となる。現在まで行われてきた方法は、燃料コンパクトのまま、塩素を使用して高温で露出ウランを塩化物として捕獲する方法^{(3),(4)}、燃料コンパクトを低い熱中性子束で照射を行い、露出ウランから放出される Kr, Xe 等の放射性希ガスの放射能から求める方法⁽⁵⁾、燃料コンパクト製造時に UO_2 燃料核に ^{226}Ra を添加して製造し、完成後、被覆粒子から放出される ^{222}Rn の放射能から求める方法⁽⁶⁾、燃料コンパクトを硝酸溶液中で電気化学的に被覆粒子と黒鉛マトリックスに解砕して破損粒子を露出させ、硝酸溶液中で煮沸する（以下、電解一硝酸浸出法と略す）方法⁽⁷⁾ 等がある。以上の方法のうち、検査に要する設備、器具や時間の点から電解一硝酸浸出法が最も広く適用されている。本報告でも同法による検査法の検討を行い、高温ガス炉用燃料に電解一硝酸浸出法を適用する場合の解砕装置の開発および解砕後の試料の硝酸浸出条件について実験を行った。

電解一硝酸浸出法の結果、溶出されるウラン量は、数 μg から数 10 mg の範囲にあり、感度の高い分析法が要求される。微量ウランの定量法として放射化法、同位体希釈法、アルセナゾⅢ法⁽⁸⁾、ウラン蛍光光度法（反射法、以下省略）⁽⁹⁾ 等があり、このうち、数 μg 前後の定量法として一般的に用いられているのはアルセナゾⅢ法である。本報告では、分析操作の簡便さと分析装置の点からウラン蛍光光度法を採用した。ウラン蛍光光度法を採用するにあたり、同じ試料をアルセナゾⅢ法とウラン蛍光光度法で定量し、結果を比較した。さらに、燃料コンパクト中の露出ウランの供給源を調べるために、溶出した露出ウランの同位体比を測定し、燃料コンパクト中の汚染ウラン量（破損粒子からのウランを除く）の測定を行った結果についても述べる。

2. 試料

実験に使用した試料は、 UO_2 核直径を 500 μm 、被覆粒子直径を 720 μm 、燃料コンパクトは外径 24 mm、内径 8 mm、長さ 40 mm、被覆粒子直径を 920 μm 、外径 36 mm、内径 18 mm、長さ 36 mm、被覆粒子充填率が 30% の MK-Ⅲ 設計仕様の燃料コンパクトおよび MK-Ⅲ 設計仕

1. はじめに

高温ガス炉用燃料として直径 920 μm の UO_2 核四重被覆粒子（以下、被覆粒子と略す）を黒鉛マトリックス中に均一に分散し、中空円筒状に成型したコンパクトが考えられている⁽¹⁾。燃料コンパクトを照射したときに UO_2 核で生成した核分裂生成物（FP）の燃料からの放出は、黒鉛マトリックス中に汚染ウランが存在するか、または、FP 拡散バリエーである第 2～第 4 層が貫通破損していると多くなることが知られている⁽²⁾。このため、燃料コンパクト中の露出ウラン率（燃料コンパクト中の全ウラン量に対する汚染ウラン量と破損粒子のウラン量を加えた値の比）を正確に求めることは照射時の燃料からの FP 放出挙動を解析する上で重要である。燃料コンパクトの露出ウラン率を測定するためには、燃料コンパクト中の汚染ウランおよび破損粒子中のウランを溶出、定量することが必要となる。現在まで行われてきた方法は、燃料コンパクトのまま、塩素を使用して高温で露出ウランを塩化物として捕獲する方法^{(3),(4)}、燃料コンパクトを低い熱中性子束で照射を行い、露出ウランから放出される Kr, Xe 等の放射性希ガスの放射能から求める方法⁽⁵⁾、燃料コンパクト製造時に UO_2 燃料核に ^{226}Ra を添加して製造し、完成後、被覆粒子から放出される ^{222}Rn の放射能から求める方法⁽⁶⁾、燃料コンパクトを硝酸溶液中で電気化学的に被覆粒子と黒鉛マトリックスに解砕して破損粒子を露出させ、硝酸溶液中で煮沸する（以下、電解一硝酸浸出法と略す）方法⁽⁷⁾ 等がある。以上の方法のうち、検査に要する設備、器具や時間の点から電解一硝酸浸出法が最も広く適用されている。本報告でも同法による検査法の検討を行い、高温ガス炉用燃料に電解一硝酸浸出法を適用する場合の解砕装置の開発および解砕後の試料の硝酸浸出条件について実験を行った。

電解一硝酸浸出法の結果、溶出されるウラン量は、数 μg から数 10 mg の範囲にあり、感度の高い分析法が要求される。微量ウランの定量法として放射化法、同位体希釈法、アルセナゾⅢ法⁽⁸⁾、ウラン蛍光光度法（反射法、以下省略）⁽⁹⁾ 等があり、このうち、数 μg 前後の定量法として一般的に用いられているのはアルセナゾⅢ法である。本報告では、分析操作の簡便さと分析装置の点からウラン蛍光光度法を採用した。ウラン蛍光光度法を採用するにあたり、同じ試料をアルセナゾⅢ法とウラン蛍光光度法で定量し、結果を比較した。さらに、燃料コンパクト中の露出ウランの供給源を調べるために、溶出した露出ウランの同位体比を測定し、燃料コンパクト中の汚染ウラン量（破損粒子からのウランを除く）の測定を行った結果についても述べる。

2. 試料

実験に使用した試料は、 UO_2 核直径を 500 μm 、被覆粒子直径を 720 μm 、燃料コンパクトは外径 24 mm、内径 8 mm、長さ 40 mm、被覆粒子直径を 920 μm 、外径 36 mm、内径 18 mm、長さ 36 mm、被覆粒子充填率が 30 % の MK-Ⅲ 設計仕様の燃料コンパクトおよび MK-Ⅲ 設計仕

様のうち外径、内径のみを 24 mm および 8 mm とした燃料コンパクトの 3 種とした。1 個の燃料コンパクトに含有されるウラン量は、9 ~ 20 g (被覆粒子数で 9000 ~ 20000 個) であり、黒鉛マトリックスの密度は 1.68 ~ 1.73 g/cm³ の範囲にある。黒鉛マトリックスは重量比で天然黒鉛粉 0.8、人造黒鉛粉 0.2 とした原料粉末にバインダーを 0.2 (重量比) 加えたもので、3 種の試料は同じ原料を使用している。この粉末を被覆粒子に雪ダルマ式にオーバーコートしたあと、燃料コンパクトに成型、焼成する。また、黒鉛マトリックス中の汚染ウラン量を測定するため、燃料コンパクト製造と同じ黒鉛粉末、バインダーを用いて焼成条件も同じにした黒鉛マトリックス試料を作成した。

3. 実験装置および電気解砕条件

3.1 実験装置

今回、燃料コンパクトの露出ウラン率を検査するため、新しく燃料コンパクトを解砕する装置を開発した。装置の概略を Fig. 1 に示す。燃料コンパクトは硝酸溶液の入った容器内でモーターにより回転する。回転速度は毎秒 0.5 回転とした。容器の体積は燃料コンパクトの寸法に関係なく、500 ml とし、容器材質は燃料コンパクトの解砕状態を観察できるようにガラス製とした。燃料コンパクトは支持棒で回転モーターと連結しており、容器中央部に吊り下げる。支持棒の一部は黒鉛製で電流取り出し用ブラシと接触している。電流取り出し用ブラシ(燃料コンパクト側)を陽極、容器内壁の白金板を陰極とする。解砕中、汚染物質の混入を防ぐために容器には蓋をした。直流電源は自製の整流器(最高電圧 10 V、最高電流 10 A)を、電流調整にスライダックを使用した。

露出ウランを定量するため、ウラン蛍光光度法では島津製作所製ウラン蛍光光度計 UM-2 S 型を、アルセナゾⅢ法は日立製作所製 Spectrophotometer 200-20 型を使用した。露出ウランの同位体比の測定は CEC-702 型質量分析器を使用した。

3.2 電気解砕条件

電気解砕条件を決めるため、予備試験を行った。予備試験には実験試料のうち、外径 24 mm、内径 8 mm、長さ 36 mm の燃料コンパクトを使用した。電気解砕は、燃料コンパクト中空部に白金板を差込んで燃料コンパクトを陽極側とし、容器内壁に白金板を取り付けて陰極側にした。電流は、1 ~ 7 A の範囲で試験を行った。2 A 以下は硝酸濃度に関係なく、解砕速度が遅すぎて時間が掛かりすぎた。また、5 A 以上であると、解砕された破片が 3 ~ 4 mm の大きさになり、黒鉛マトリックスと被覆粒子が解砕されず、次の硝酸浸出の工程で露出ウランが溶出されにくくなるほか、硝酸溶液の温度が 40°C 以上になり、解砕中の硝酸や水の蒸発が多くなり、解砕途中で補充が必要となる。同時に、硝酸蒸気による解砕装置の腐食も問題となる。以上の理由から、電

様のうち外径、内径のみを 24 mm および 8 mm とした燃料コンパクトの 3 種とした。1 個の燃料コンパクトに含有されるウラン量は、9 ~ 20 g (被覆粒子数で 9000 ~ 20000 個) であり、黒鉛マトリックスの密度は 1.68 ~ 1.73 g/cm³ の範囲にある。黒鉛マトリックスは重量比で天然黒鉛粉 0.8, 人造黒鉛粉 0.2 とした原料粉末にバインダーを 0.2 (重量比) 加えたもので、3 種の試料は同じ原料を使用している。この粉末を被覆粒子に雪ダルマ式にオーバーコートしたあと、燃料コンパクトに成型、焼成する。また、黒鉛マトリックス中の汚染ウラン量を測定するため、燃料コンパクト製造と同じ黒鉛粉末、バインダーを用いて焼成条件も同じにした黒鉛マトリックス試料を作成した。

3. 実験装置および電気解砕条件

3.1 実験装置

今回、燃料コンパクトの露出ウラン率を検査するため、新しく燃料コンパクトを解砕する装置を開発した。装置の概略を Fig. 1 に示す。燃料コンパクトは硝酸溶液の入った容器内でモーターにより回転する。回転速度は毎秒 0.5 回転とした。容器の体積は燃料コンパクトの寸法に関係なく、500 ml とし、容器材質は燃料コンパクトの解砕状態を観察できるようにガラス製とした。燃料コンパクトは支持棒で回転モーターと連結しており、容器中央部に吊り下げる。支持棒の一部は黒鉛製で電流取り出し用ブラシと接触している。電流取り出し用ブラシ(燃料コンパクト側)を陽極、容器内壁の白金板を陰極とする。解砕中、汚染物質の混入を防ぐために容器には蓋をした。直流電源は自製の整流器(最高電圧 10 V, 最高電流 10 A)を、電流調整にスライダックを使用した。

露出ウランを定量するため、ウラン蛍光光度法では島津製作所製ウラン蛍光光度計 UM-2 S 型を、アルセナゾⅢ法は日立製作所製 Spectrophotometer 200-20 型を使用した。露出ウランの同位体比の測定は CEC-702 型質量分析器を使用した。

3.2 電気解砕条件

電気解砕条件を決めるため、予備試験を行った。予備試験には実験試料のうち、外径 24 mm, 内径 8 mm, 長さ 36 mm の燃料コンパクトを使用した。電気解砕は、燃料コンパクト中空部に白金板を差込んで燃料コンパクトを陽極側とし、容器内壁に白金板を取り付けて陰極側にした。電流は、1 ~ 7 A の範囲で試験を行った。2 A 以下は硝酸濃度に関係なく、解砕速度が遅すぎて時間が掛かりすぎた。また、5 A 以上であると、解砕された破片が 3 ~ 4 mm の大きさになり、黒鉛マトリックスと被覆粒子が解砕されず、次の硝酸浸出の工程で露出ウランが溶出されにくくなるほか、硝酸溶液の温度が 40°C 以上になり、解砕中の硝酸や水の蒸発が多くなり、解砕途中で補充が必要となる。同時に、硝酸蒸気による解砕装置の腐食も問題となる。以上の理由から、電

流は3～4 Aとした。燃料コンパクトの回転は、燃料コンパクトの外側面を均一に解砕するために外側面に一様な電流を通じることにより、回転数は関係ない。実験では毎秒0.5回転および毎秒1回転と変えても解砕速度に変化は認められなかった。硝酸濃度は5～10 mol/lの範囲で試験を行った。10 mol/lの結果は5 mol/lの倍の速さで解砕された。しかし、10 mol/lでは解砕中に硝酸蒸気が多く放出される。また、硝酸濃度が低いと電気解砕中に硝酸が電気分解されて硝酸濃度は減少し、解砕が遅くなるので7 mol/l前後の濃度が適当である。

以上の結論から電気解砕条件として、次のように定めた。硝酸濃度を7 mol/l、直流電流は3～4 A、燃料コンパクトの回転数は関係ないので任意の回転数とした。

4. 硝酸浸出

従来は、燃料コンパクトを電気解砕して被覆粒子と黒鉛粉末にした後、解砕液中のウラン量を定量していた。この条件で検査を行う場合、黒鉛マトリックスに含まれる汚染ウランや、破損粒子中のウランが硝酸溶液に速やかに溶出する場合は問題ない。被覆粒子を機械的に破壊し、裸のUO₂核を取り出し、3 mol/lの硝酸溶液に漬けたところ、室温で1日以上、溶解しなかった。この事実は、破損粒子中のウランが電気解砕した後、硝酸浸出されずに残っている可能性があることを示している。そこで、電気解砕後の試料中のウランを煮沸した硝酸溶液で溶出する実験を行った。結果をFig. 2に示す。燃料コンパクト解砕の進行とともに硝酸溶液中に浸出されるウラン量は増加し、次の煮沸硝酸溶液による増加はさらに急激で12時間で平衡になり、20時間後の値は解砕直後の10倍となった。したがって、燃料コンパクトを電気解砕した後、煮沸硝酸溶液によるウランの浸出は必要であり、浸出時間は12時間以上を要する。検査条件は余裕を見て20時間とした。

5. ウラン蛍光光度法による微量ウランの定量

実験に用いた燃料コンパクトの露出ウラン率は 10^{-8} から 10^{-3} のオーダーの範囲にあり、ウラン量に換算すると数 μg から数10 mgになる。そこで1個の燃料コンパクトについて複数個の試料を定量するため、分析感度は0.1 μg 程度まで要求される。本報告で適用したウラン蛍光光度法は0.2 μg まで定量可能である。Fig. 3にウラン蛍光光度法の分析手順を示す。合わせて、比較分析を行ったアルセナゾⅢ法の分析手順を示す。両者の分析手順を比較すると、ウラン蛍光光度法が簡単であることがわかる。燃料コンパクト中に数百 ppmの不純物が含まれているため、不純物の影響が大きいという報告⁽⁹⁾があるウラン蛍光光度法が、燃料コンパクトの露出ウランの検査法に適用出来るか否かを調べた。比較分析の対象には、不純物の影響が少なく、かつ、微量ウランの定量法として一般的におこなわれているアルセナゾⅢ法を選んだ。

流は3～4 Aとした。燃料コンパクトの回転は、燃料コンパクトの外側面を均一に解砕するために外側面に一様な電流を通じることにより、回転数は関係ない。実験では毎秒0.5回転および毎秒1回転と変えても解砕速度に変化は認められなかった。硝酸濃度は5～10 mol/lの範囲で試験を行った。10 mol/lの結果は5 mol/lの倍の速さで解砕された。しかし、10 mol/lでは解砕中に硝酸蒸気が多く放出される。また、硝酸濃度が低いと電気解砕中に硝酸が電気分解されて硝酸濃度は減少し、解砕が遅くなるので7 mol/l前後の濃度が適当である。

以上の結論から電気解砕条件として、次のように定めた。硝酸濃度を7 mol/l、直流電流は3～4 A、燃料コンパクトの回転数は関係ないので任意の回転数とした。

4. 硝酸浸出

従来は、燃料コンパクトを電気解砕して被覆粒子と黒鉛粉末にした後、解砕液中のウラン量を定量していた。この条件で検査を行う場合、黒鉛マトリックスに含まれる汚染ウランや、破損粒子中のウランが硝酸溶液に速やかに溶出する場合は問題ない。被覆粒子を機械的に破壊し、裸のUO₂核を取り出し、3 mol/lの硝酸溶液に漬けたところ、室温で1日以上、溶解しなかった。この事実は、破損粒子中のウランが電気解砕した後、硝酸浸出されずに残っている可能性があることを示している。そこで、電気解砕後の試料中のウランを煮沸した硝酸溶液で溶出する実験を行った。結果をFig. 2に示す。燃料コンパクト解砕の進行とともに硝酸溶液中に浸出されるウラン量は増加し、次の煮沸硝酸溶液による増加はさらに急激で12時間で平衡になり、20時間後の値は解砕直後の10倍となった。したがって、燃料コンパクトを電気解砕した後、煮沸硝酸溶液によるウランの浸出は必要であり、浸出時間は12時間以上を要する。検査条件は余裕を見て20時間とした。

5. ウラン蛍光光度法による微量ウランの定量

実験に用いた燃料コンパクトの露出ウラン率は 10^{-8} から 10^{-3} のオーダーの範囲にあり、ウラン量に換算すると数 μg から数10 mgになる。そこで1個の燃料コンパクトについて複数個の試料を定量するため、分析感度は0.1 μg 程度まで要求される。本報告で適用したウラン蛍光光度法は0.2 μg まで定量可能である。Fig. 3にウラン蛍光光度法の分析手順を示す。合わせて、比較分析を行ったアルセナゾⅢ法の分析手順を示す。両者の分析手順を比較すると、ウラン蛍光光度法が簡単であることがわかる。燃料コンパクト中に数百 ppmの不純物が含まれているため、不純物の影響が大きいという報告⁽⁹⁾があるウラン蛍光光度法が、燃料コンパクトの露出ウランの検査法に適用出来るか否かを調べた。比較分析の対象には、不純物の影響が少なく、かつ、微量ウランの定量法として一般的におこなわれているアルセナゾⅢ法を選んだ。

流は3～4 Aとした。燃料コンパクトの回転は、燃料コンパクトの外側面を均一に解砕するために外側面に一様な電流を通じることにより、回転数は関係ない。実験では毎秒0.5回転および毎秒1回転と変えても解砕速度に変化は認められなかった。硝酸濃度は5～10 mol/lの範囲で試験を行った。10 mol/lの結果は5 mol/lの倍の速さで解砕された。しかし、10 mol/lでは解砕中に硝酸蒸気が多く放出される。また、硝酸濃度が低いと電気解砕中に硝酸が電気分解されて硝酸濃度は減少し、解砕が遅くなるので7 mol/l前後の濃度が適当である。

以上の結論から電気解砕条件として、次のように定めた。硝酸濃度を7 mol/l、直流電流は3～4 A、燃料コンパクトの回転数は関係ないので任意の回転数とした。

4. 硝酸浸出

従来は、燃料コンパクトを電気解砕して被覆粒子と黒鉛粉末にした後、解砕液中のウラン量を定量していた。この条件で検査を行う場合、黒鉛マトリックスに含まれる汚染ウランや、破損粒子中のウランが硝酸溶液に速やかに溶出する場合は問題ない。被覆粒子を機械的に破壊し、裸のUO₂核を取り出し、3 mol/lの硝酸溶液に漬けたところ、室温で1日以上、溶解しなかった。この事実は、破損粒子中のウランが電気解砕した後、硝酸浸出されずに残っている可能性があることを示している。そこで、電気解砕後の試料中のウランを煮沸した硝酸溶液で溶出する実験を行った。結果をFig. 2に示す。燃料コンパクト解砕の進行とともに硝酸溶液中に浸出されるウラン量は増加し、次の煮沸硝酸溶液による増加はさらに急激で12時間で平衡になり、20時間後の値は解砕直後の10倍となった。したがって、燃料コンパクトを電気解砕した後、煮沸硝酸溶液によるウランの浸出は必要であり、浸出時間は12時間以上を要する。検査条件は余裕を見て20時間とした。

5. ウラン蛍光光度法による微量ウランの定量

実験に用いた燃料コンパクトの露出ウラン率は 10^{-8} から 10^{-3} のオーダーの範囲にあり、ウラン量に換算すると数 μg から数10 mgになる。そこで1個の燃料コンパクトについて複数個の試料を定量するため、分析感度は0.1 μg 程度まで要求される。本報告で適用したウラン蛍光光度法は0.2 μg まで定量可能である。Fig. 3にウラン蛍光光度法の分析手順を示す。合わせて、比較分析を行ったアルセナゾⅢ法の分析手順を示す。両者の分析手順を比較すると、ウラン蛍光光度法が簡単であることがわかる。燃料コンパクト中に数百 ppmの不純物が含まれているため、不純物の影響が大きいという報告⁽⁹⁾があるウラン蛍光光度法が、燃料コンパクトの露出ウランの検査法に適用出来るか否かを調べた。比較分析の対象には、不純物の影響が少なく、かつ、微量ウランの定量法として一般的におこなわれているアルセナゾⅢ法を選んだ。

両者の分析に使用した標準ウラン溶液は次の手順で作成した。UO₂粒子を1 g秤量し、3～4 mol/l、50 mlの硝酸溶液で加熱しながら完全に溶解する。この液を100 mlに希釈してウラン原液とした後、10 mlを分取する。次に乾燥し、マッフル炉中で850°C、空気雰囲気中で2時間強熱してU₃O₈とする。冷却後の重量測定から原液中のウラン量を正確に求める。原液から正確に希釈を行い、0.2～10 μg/mlの標準溶液を作成した。標準溶液は希釈により酸性度が低下する結果、加水分解によりウランが沈殿する恐れがあるので硝酸を加えて0.27 mol/lとした。

この標準溶液を用いて検量線を求め、この検量線から燃料コンパクトの露出ウランを比較分析測定した結果をTable 1に示す。アルセナゾⅢ法に対するウラン蛍光光度法の比は平均値で1.10でウラン蛍光光度法の方が少し高いが、後述するようにウラン蛍光光度法による測定結果の分散は大きく、両者の値は誤差の範囲で一致していると考えられる。燃料コンパクト中の黒鉛マトリックスに含まれる不純物量は灰分で300 ppmで、このうち、ウラン蛍光光度法に影響のあるCr、Fe等の強消光物質は10 ppm程度含有されている⁽²⁾。従って、1個の燃料コンパクトの黒鉛マトリックス中(20～35 g)に含まれるCr、Feの量は200～350 μgで、ウラン浸出液から1/10分取して定量試料とすると、10 μg以上含有していることになる。Price等の結果⁽¹⁰⁾によると、消光物質が10 μg含まれるとウランの測定値は大幅に減少する筈である。Table 1の結果で、ウラン蛍光光度法とアルセナゾⅢ法で差がないことから、ウラン蛍光光度法に及ぼす不純物の効果が報告されているほど大きくないこと、また、燃料コンパクトの露出ウラン検査に蛍光光度法を採用しても問題ないことがわかった。

燃料コンパクトの検査にウラン蛍光光度法を適用する場合の測定誤差の検討を以下の実験で行った。燃料コンパクトを電気解砕し、硝酸溶液で浸出した試料のウラン量を蛍光光度法で測定する。同じ試料に前述の標準ウランをスパイクとして一定量加えた後、再び、ウラン量を蛍光光度法で測定する。結果をTable 2に示す。加えたスパイク量に対して蛍光光度法で得られたスパイクの量(Ⅱ-I)の比の平均値は0.995と得られ、この結果からも、上記の不純物の効果が大きくないという結論が証明される。標準偏差についてみると(I)および(Ⅱ)とも同じ定量法であるので同じ値として良い。したがって、分散の加成性から(I)および(Ⅱ)の分散の和が、得られた値0.196の2乗となる。式で表すと

$$\sigma_I^2 + \sigma_{II}^2 = (0.196)^2, \quad \sigma_I^2 = \sigma_{II}^2 \quad \text{から} \quad \sigma_I = 0.14$$

故に、燃料コンパクトの検査にウラン蛍光光度法を適用する場合の標準偏差は14%となる。

6. 燃料コンパクト中の露出ウラン源

燃料コンパクトの露出ウランは、破損粒子中のウラン、黒鉛マトリックス中の汚染ウランおよび製造工程中に環境から混入することによる。露出ウランの供給源を調べるため、以下の実験を行った。

黒鉛マトリックスを放射化分析することにより、汚染ウラン量を調べた。黒鉛マトリックス

両者の分析に使用した標準ウラン溶液は次の手順で作成した。UO₂粒子を1 g 秤量し、3～4 mol/l, 50 ml の硝酸溶液で加熱しながら完全に溶解する。この液を100 ml に希釈してウラン原液とした後、10 ml を分取する。次に乾燥し、マッフル炉中で850°C、空気雰囲気中で2時間強熱してU₃O₈とする。冷却後の重量測定から原液中のウラン量を正確に求める。原液から正確に希釈を行い、0.2～10 μg/ml の標準溶液を作成した。標準溶液は希釈により酸性度が低下する結果、加水分解によりウランが沈殿する恐れがあるので硝酸を加えて0.27 mol/l とした。

この標準溶液を用いて検量線を求め、この検量線から燃料コンパクトの露出ウランを比較分析測定した結果をTable 1 に示す。アルセナゾⅢ法に対するウラン蛍光光度法の比は平均値で1.10 でウラン蛍光光度法の方が少し高いが、後述するようにウラン蛍光光度法による測定結果の分散は大きく、両者の値は誤差の範囲で一致していると考えられる。燃料コンパクト中の黒鉛マトリックスに含まれる不純物量は灰分で300 ppmで、このうち、ウラン蛍光光度法に影響のあるCr, Fe等の強消光物質は10 ppm程度含有されている⁽²⁾。従って、1個の燃料コンパクトの黒鉛マトリックス中(20～35 g)に含まれるCr, Feの量は200～350 μgで、ウラン浸出液から1/10分取して定量試料とすると、10 μg以上含有していることになる。Price等の結果⁽¹⁰⁾によると、消光物質が10 μg含まれるとウランの測定値は大幅に減少する筈である。Table 1の結果で、ウラン蛍光光度法とアルセナゾⅢ法で差がないことから、ウラン蛍光光度法に及ぼす不純物の効果が報告されているほど大きくないこと、また、燃料コンパクトの露出ウラン検査に蛍光光度法を採用しても問題ないことがわかった。

燃料コンパクトの検査にウラン蛍光光度法を適用する場合の測定誤差の検討を以下の実験で行った。燃料コンパクトを電気解砕し、硝酸溶液で浸出した試料のウラン量を蛍光光度法で測定する。同じ試料に前述の標準ウランをスパイクとして一定量加えた後、再び、ウラン量を蛍光光度法で測定する。結果をTable 2 に示す。加えたスパイク量に対して蛍光光度法で得られたスパイクの量(Ⅱ-I)の比の平均値は0.995と得られ、この結果からも、上記の不純物の効果が大きくないという結論が証明される。標準偏差についてみると(Ⅰ)および(Ⅱ)とも同じ定量法であるので同じ値として良い。したがって、分散の加減性から(Ⅰ)および(Ⅱ)の分散の和が、得られた値0.196の2乗となる。式で表すと

$$\sigma_I^2 + \sigma_{II}^2 = (0.196)^2, \quad \sigma_I^2 = \sigma_{II}^2 \quad \text{から} \quad \sigma_I = 0.14$$

故に、燃料コンパクトの検査にウラン蛍光光度法を適用する場合の標準偏差は14%となる。

6. 燃料コンパクト中の露出ウラン源

燃料コンパクトの露出ウランは、破損粒子中のウラン、黒鉛マトリックス中の汚染ウランおよび製造工程中に環境から混入することによる。露出ウランの供給源を調べるため、以下の実験を行った。

黒鉛マトリックスを放射化分析することにより、汚染ウラン量を調べた。黒鉛マトリックス

0.2～0.7 gを試料として、JRR-2により 1×10^{14} n/cm²・secの熱中性子束で20分間照射した。照射後、5日冷却したあとGe検出器で1000秒測定した。結果は¹⁴⁰Laに相当するピークは観察されなかった。黒鉛マトリックス中の汚染ウランを天然ウランと仮定すると0.1 ppm以下となる。この値は湊等が得た結果⁽¹¹⁾と一致している。燃料コンパクト1個の黒鉛マトリックス重量は20 gなので黒鉛マトリックス中に含まれる全ウラン量は2 μg以下となり、露出ウランの量は最低でも25 μgあり、主たる汚染源でないことがわかった。次に燃料コンパクトの露出ウランの量および同位体比を測定した結果をTable 3に示す。D-8およびD-11の露出ウラン量は被覆粒子1個のウラン量に近く、夫々、1個の被覆粒子が破損したことを示している。同位体比も燃料核と同じであり、露出ウラン源は主として破損粒子によるものである。破損粒子が1個もないと思われるD-1、D-5、D-6について考えると露出ウラン量は25～82 μgであり、黒鉛マトリックスは汚染源ではないので、製造工程中に混入したウランが原因であることがわかった。露出ウランの同位体比は天然ウランの値(0.007 w/o)より少し高い。破損のないと思われる被覆粒子20 g(燃料コンパクト約1個分)を硝酸溶液で浸出した結果、溶出ウラン量は2 μgであった。被覆粒子中のウラン量に対する溶出ウラン量の比は 1.7×10^{-7} で、同じ試験をした福田等が得た結果⁽¹²⁾のうち最も低い値に近い。天然ウランとの差は、破損粒子核からの汚染ウラン(濃縮度12, 20 w/o)が、被覆粒子製造時に粒子表面に付着し、製造工程中に混入したウランと混合したためと考えられ、混入したウランは天然ウランと推定される。

製造工程中に混入したウラン量(天然ウラン)は古いA工場では高く、作業環境の良い、新設のB工場では大幅に、減少していることがわかる。

7. 結 論

高温ガス炉用燃料コンパクトの露出ウラン率を電気解砕-硝酸浸出法で検査するとき使用する燃料コンパクト解砕装置を新しく開発した。新しい解砕装置は燃料コンパクトを回転させる方式で、従来の固定方式に比較して解砕時間は1/3以下となった。燃料コンパクトの電気解砕条件は硝酸濃度は7 mol/l、電流は3～4 Aと定めた。燃料コンパクト解砕後、硝酸溶液でウラン溶出が必要であることがわかり、硝酸浸出条件は煮沸状態で20時間と定めた。燃料コンパクトから浸出したウラン量の定量にウラン蛍光光度法が適用でき、その標準偏差は0.14と得られた。また、燃料コンパクト中の露出ウランの原因は主として破損粒子からと製造工程時に混入した天然ウランであることがわかった。

0.2～0.7 g を試料として、JRR-2 により $1 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ の熱中性子束で20分間照射した。照射後、5日冷却したあとGe 検出器で1000秒測定した。結果は ^{140}La に相当するピークは観察されなかった。黒鉛マトリックス中の汚染ウランを天然ウランと仮定すると0.1 ppm以下となる。この値は湊等が得た結果⁽¹¹⁾と一致している。燃料コンパクト1個の黒鉛マトリックス重量は20 g なので黒鉛マトリックス中に含まれる全ウラン量は2 μg 以下となり、露出ウランの量は最低でも25 μg あり、主たる汚染源でないことがわかった。次に燃料コンパクトの露出ウランの量および同位体比を測定した結果をTable 3に示す。D-8およびD-11の露出ウラン量は被覆粒子1個のウラン量に近く、夫々、1個の被覆粒子が破損したことを示している。同位体比も燃料核と同じであり、露出ウラン源は主として破損粒子によるものである。破損粒子が1個もないと思われるD-1、D-5、D-6について考えると露出ウラン量は25～82 μg であり、黒鉛マトリックスは汚染源ではないので、製造工程中に混入したウランが原因であることがわかった。露出ウランの同位体比は天然ウランの値(0.007 w/o)より少し高い。破損のないと思われる被覆粒子20 g (燃料コンパクト約1個分)を硝酸溶液で浸出した結果、溶出ウラン量は2 μg であった。被覆粒子中のウラン量に対する溶出ウラン量の比は 1.7×10^{-7} で、同じ試験をした福田等が得た結果⁽¹²⁾のうち最も低い値に近い。天然ウランとの差は、破損粒子核からの汚染ウラン(濃縮度12, 20 w/o)が、被覆粒子製造時に粒子表面に付着し、製造工程中に混入したウランと混合したためと考えられ、混入したウランは天然ウランと推定される。

製造工程中に混入したウラン量(天然ウラン)は古いA工場では高く、作業環境の良い、新設のB工場では大幅に、減少していることがわかる。

7. 結 論

高温ガス炉用燃料コンパクトの露出ウラン率を電気解砕-硝酸浸出法で検査するときを使用する燃料コンパクト解砕装置を新しく開発した。新しい解砕装置は燃料コンパクトを回転させる方式で、従来の固定方式に比較して解砕時間は1/3以下となった。燃料コンパクトの電気解砕条件は硝酸濃度は7 mol/l, 電流は3～4 Aと定めた。燃料コンパクト解砕後、硝酸溶液でウラン溶出が必要であることがわかり、硝酸浸出条件は煮沸状態で20時間と定めた。燃料コンパクトから浸出したウラン量の定量にウラン蛍光光度法が適用でき、その標準偏差は0.14と得られた。また、燃料コンパクト中の露出ウランの原因は主として破損粒子からと製造工程時に混入した天然ウランであることがわかった。

謝 辞

アルセナゾⅢ法によるウランの定量を行うにあたり、分析センターの樋田行雄氏、ウランの同位体比の測定に分析センターの田村修三氏に多大の協力を頂いた。深く、感謝致します。

参 考 文 献

- (1) 青地哲男, 下川純一, 他: JAERI-M 6845 (1977)
- (2) 福田幸朔, 小林紀昭, 他: JAERI-M 86-092 (1986)
- (3) 小川徹, 井川勝市, 他: JAERI-M 8072 (1979)
- (4) Lavalley D. E, et al. : ORNL-TM-5483 (1976)
- (5) Chenebault P. and Point M. L. : U. S. Pat. 3842283 (1974)
- (6) Hancock P. and Pummery F. C. W. : AERE-R 7756 (1974)
- (7) 飛田勉, 岩本多實: JAERI-M 5265 (1973)
- (8) 本島健次, 山本忠史, 他: Japan analyst Vol. 18, 208 (1969)
- (9) 赤石準, 矢部明: JAERI-memo 3622 (published) (1969)
- (10) G. R. Price, et al. : Anal. Chem., 25, 322 (1953)
- (11) 湊和生, 飛田勉, 他: JAERI-M 9339 (1981)
- (12) 福田幸朔, 小川徹, 他: JAERI-M 84-054 (1984)

謝 辞

アルセナゾⅢ法によるウランの定量を行うにあたり、分析センターの樋田行雄氏、ウランの同位体比の測定に分析センターの田村修三氏に多大の協力を頂いた。深く、感謝致します。

参 考 文 献

- (1) 青地哲男, 下川純一, 他: JAERI-M 6845 (1977)
- (2) 福田幸朔, 小林紀昭, 他: JAERI-M 86-092 (1986)
- (3) 小川徹, 井川勝市, 他: JAERI-M 8072 (1979)
- (4) Lavallo D. E., et al.: ORNL-TM-5483 (1976)
- (5) Chenebault P. and Point M. L.: U. S. Pat. 3842283 (1974)
- (6) Hancock P. and Pummery F. C. W.: AERE-R 7756 (1974)
- (7) 飛田勉, 岩本多實: JAERI-M 5265 (1973)
- (8) 本島健次, 山本忠史, 他: Japan analyst Vol. 18, 208 (1969)
- (9) 赤石準, 矢部明: JAERI-memo 3622 (published) (1969)
- (10) G. R. Price, et al.: Anal. Chem., 25, 322 (1953)
- (11) 湊和生, 飛田勉, 他: JAERI-M 9339 (1981)
- (12) 福田幸朔, 小川徹, 他: JAERI-M 84-054 (1984)

Table 1 Comparison of arsenazo III method and U fluorophotometry

samples	① arsenazo III ($\mu\text{g U}$)	② U fluorophotometry ($\mu\text{g U}$)	ratio (② / ①)
D-1	25, 25	30	1.20
D-5	92	100	1.09
D-6	54	55	1.02
D-7	14, 100	15, 600 16, 300	1.11, 1.16
D-8	730	960	1.32
D-9	1, 170	1, 200	1.03
D-10	320	390	1.22
D-11	870	690	0.79
mean value			1.10 \pm 0.15

Table 3 Isotope ratio of free U in fuel compacts

実験番号	燃料核の ²³⁵ U (W/O)	全 溶 出 U (μg)	溶出Uの濃縮 度 (W/O)	溶出U中の天 然U量(μg)	備 考
D-1	19.86	25	1.74	23.6	A工場製造
D-5	12	82	0.774	81.5	同 上
D-6	12	54	0.852	53.3	同 上
D-8	19.86	725	19.36	18.9	同 上
D-11	19.93	693	19.82	4.0	B工場製造

同位体比の測定はCEC 21-702型質量分析器を使用。

Table 2 Variance of U determination by fluorophotometry

実験 番号	試料中の U量 (I)	試料にスパイク (2.0 μg) を加え た後のU量 (II)	$\frac{(II) - (I)}{\text{スパイク (2.0)}}$	備 考
1	1.94 μg	4.56 μg	1.31	試料中のU量 (I) の値は実験 番号1のみ1個の測定値で、他 は全て2個の平均値。
2	1.93 "	4.30 "	1.185	
3	0.57 "	2.30 "	0.865	
4	0.54 "	2.36 "	0.91	
5	0.67 "	2.67 "	1.0	
6	0.80 "	2.76 "	0.98	
7	0.70 "	2.35 "	0.825	
8	0.83 "	3.45 "	1.31	
9	2.48 "	3.95 "	0.735	
10	1.17 "	3.55 "	1.19	
11	1.17 "	3.10 "	0.965	
12	1.44 "	2.95 "	0.755	
13	1.44 "	3.25 "	0.905	
		平 均	0.995 \pm 0.196	蛍光法による σ は0.14

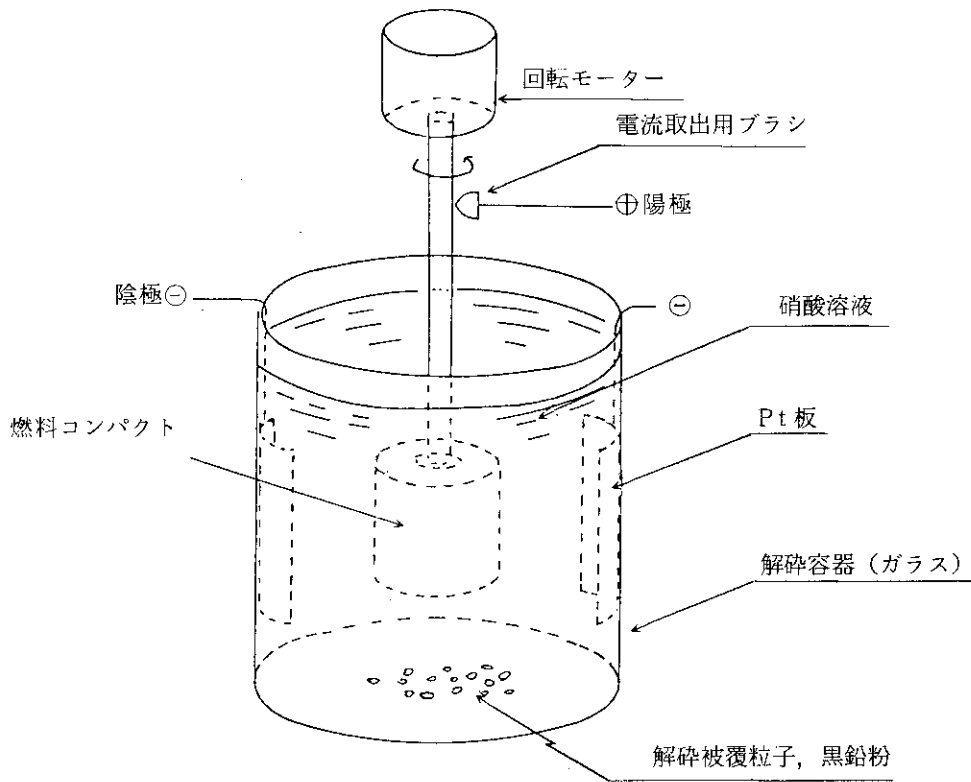


Fig. 1 An apparatus for electrolytic disintegration of a fuel compact.

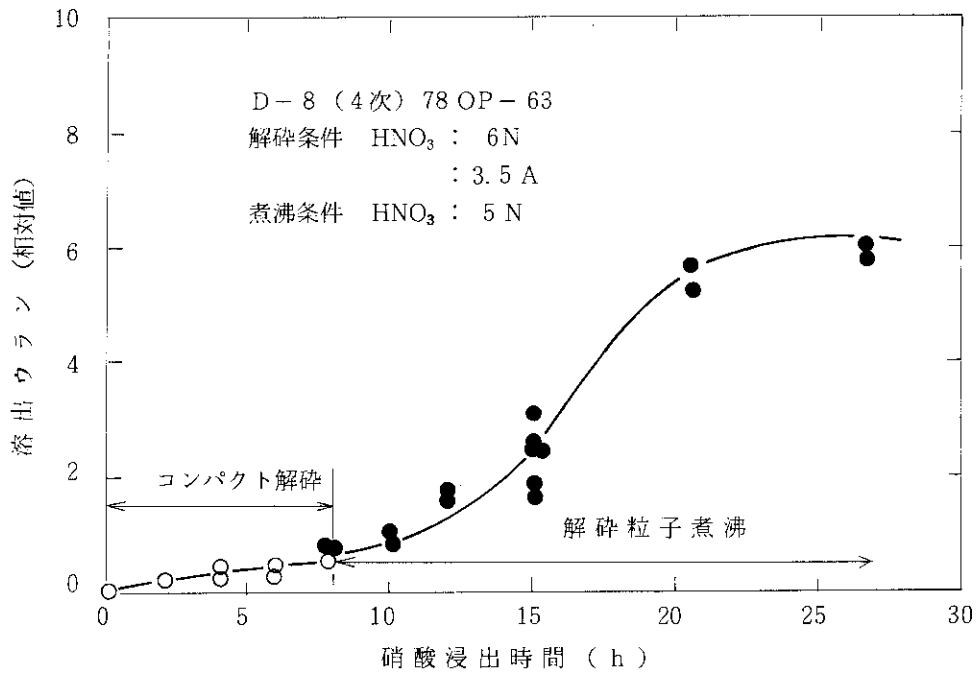


Fig. 2 Change of free U extraction