

# ナトリウムに対するヨウ化ナトリウムの飽和溶解度測定試験

(ナトリウム温度範囲500°C~800°C)

1989年2月

動力炉・核燃料開発事業団  
大洗工学センター

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせください。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター システム開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-cho, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-ken, 311-13, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

# ナトリウムに対するヨウ化ナトリウムの飽和溶解度測定試験

(ナトリウム温度範囲500°C~800°C)

荒川 徹\* 鈴木 実\*  
西沢千父\*\* 前田清彦\* 溝尾宣辰\*

## 要 旨

高速増殖炉の安全解析の基礎データとして用いるため、ナトリウム中のNaI飽和溶解度を測定し、検討した。

測定のために筆者らは、飽和溶液調製容器、試験装置及び調製方法を考案した。

検討は、ナトリウム温度約500°C~約800°Cの範囲で行った。

その結果、以下の2つの飽和溶解度式が得られた。

$$\log_{10} S_H = 8.557 - 3524/T \quad (\text{約}800^\circ\text{C} \sim 661.4^\circ\text{C})$$

$$\log_{10} S_L = 9.751 - 4640/T \quad (661.4^\circ\text{C} \sim \text{約}500^\circ\text{C})$$

$S_H, S_L$  : 飽和溶解度 (ppm)

$T$  : 絶対温度 (K)

2つの飽和溶解度式は本測定試験値を約1%の誤差で表わすことができ、その交点はNaIの融点である661.4°Cと完全に一致した。

また、本試験の結果はM, A, Bredigら(1954)とほぼ一致する。

---

\* 大洗工学センター実験炉部技術課

\*\* 大洗工学センター安全工学部プラント安全工学室(囑託)

A study of sodium iodide solubility in sodium

(Testim sodium temperature range in 500°C-800°C)

Tohru Arakawa\*, Minoru Suzuki\*, Yukinori Nishizawa\*\*  
Kiyohiko Maeda\* and Nobutatu Mizoo\*

Abstract

The saturated solubility of NaI in sodium was measured to be used for the safety analysis of the Fast Breeder Reactors. A saturated preparation vessel, and test apparatus was designed and preparation procedures for the study was established. The test was conducted in the sodium temperature range of 500°C-800°C. From the results obtained the two empirical equations saturated solubility have been derived:

$$\log_{10} S_H = 8.557 - 3524/T \quad (800^\circ\text{C} - 661.4^\circ\text{C})$$

$$\log_{10} S_L = 9.751 - 4640/T \quad (661.4^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C})$$

$S_H, S_L$  : saturated solubility (ppm)

$T$  : absolute temperature (K)

The above two equations of the saturated solubility represented test result with 1% errors. An intersection of the equations completely agreed with the melting point 661.4°C of NaI. The results with the present ones by M, A, Bredig et al. agrees.

---

\*Reactor Technology Section, Experimental Fast Reactor  
Devision, O-arai Engineering Center, PNC

\*\*FBR Plant Safety Engineering Section, Safety Engineering  
Devision, do (consultant)

## 目 次

1. まえがき .....	1
2. 試験装置及び試薬 .....	3
2.1 装 置 .....	3
2.2 試 薬 .....	5
3. 飽和溶液調製加熱時間の検討 .....	8
3.1 概 要 .....	8
3.2 Na 濃度対加熱時間の関係式の作成 .....	8
3.3 結 果 .....	10
3.4 考 察 .....	11
4. ナトリウム中ヨウ化ナトリウムの飽和溶解度曲線の作成 .....	13
4.1 概 要 .....	13
4.2 方 法 .....	13
4.3 結 果 .....	13
4.4 考 察 .....	14
5. 試料の分析方法 .....	16
5.1 Na の定量法（中和滴定法） .....	16
5.2 Na I の定量法（酸化還元滴定法） .....	17
6. 予備試験 .....	18
6.1 概 要 .....	18
6.2 方 法 .....	18
6.3 結 果 .....	20
6.4 考 察 .....	20
7. ま と め .....	22
8. 今後の課題 .....	23
9. 謝 辞 .....	24
10. 参考文献 .....	25

## List of Figures and Tables

Fig. 1	Heating apparatus (Type 1) .....	26
Fig. 2	Heating apparatus (Type 2) .....	27
Fig. 3	Holder of saturation capsule (Type 1) .....	28
Fig. 4	Holder of saturation capsule (Type 2) .....	29
Fig. 5	Saturation capsule .....	30
Fig. 6	A general view of glove box .....	31
Fig. 7	Simplified system of glove box .....	32
Fig. 8	Decomposition apparatus of sodium sample .....	33
Fig. 9	A method for charging a certain quantity of sodium into the capsule.....	34
Fig. 10	Collecting procedure of prepared solution in saturation capsule .....	35
Fig. 11	The concentration curve of NaI in Na/heat temp. and time .....	36
Fig. 12	The heating time curve for preparation of saturated solution .....	37
Fig. 13	Solubility curve of sodium iodide in sodium ....	38
Table 1	Purity of reactor grade sodium and sodium iodide crystal .....	39
Table 2	Analysis result of prepared sodium solution ....	40
Table 3	Analysis result of prepared NaI saturated solution .....	41
Table 4	Concentration of sodium iodide in sodium .....	41

## 1. ま え が き

高速増殖炉の安全解析のためのソースターム研究において、核分裂生成物(FP)の炉の冷却材であるナトリウム(Na)への溶解量は、FPがNaから気相部へ放出移行する過程を評価する上で重要な要素の1つである。ここで対照となるFPとしては、ヨウ素(NaI)・ストロンチウム(Sr又はSrO)・テルル(Te)及びルテニウム(Ru)等であるが、これらのNa中のFP溶解度に関するデータは少なく、またあっても古く、データのバラツキが大きい。

ヨウ素(NaI)に関しては、約35年前にBredig<sup>1)2)</sup>らがナトリウム温度550℃~960℃で、またAllan<sup>3)</sup>らが150℃~406℃で飽和溶解度測定データを報告している。ただ、これら2つの飽和溶解度曲線は、低温側又は高温側に相互外挿すると一致せずデータのバラツキも大きい。

そこで、本試験はまずBredigらのナトリウム温度範囲でヨウ化ナトリウムの飽和溶解度の確認とデータの精度を向上するため実施する事とした。Bredigらは、飽和溶液を調製するのに側面に枝管の付いた構造とした、密封カプセルにNaとNaIの単結晶を入れ、加熱調製後にその一部を枝管に移して採取して、手操作によりNaとNaIを定量分析しNaIの飽和濃度を求めた。

一般的に正確な飽和溶液の調製・材料採取・分析には、以下の点に留意することが必要である。

- (1) 飽和溶液の調製法
- (2) 溶質の過剰量の飽和溶液からの分離
- (3) 分析用試料の採取方法と分析のための前処理
- (4) 用いる分析方法
- (5) 使用する物質の純度

上記の問題に対し、本試験では次のように対処した。

(1)項は、約500℃~約800℃の範囲内で等間隔の数点(温度)を選び、あらかじめ各温度で加熱時間<sup>4)5)</sup>をパラメータとして、Na中のNaI濃度を測定し、加熱時間が増してもNaI濃度が一定となる(飽和濃度)最低加熱時間を求め、この時間に安全率を見込んで飽和溶液を調製するに必要な加熱時間と加熱温度との関係を決定した。

(2)項は、飽和溶液を調製する部分から過剰量の溶質(NaI)を調整する部分に保持したまま、調製した一部の飽和溶液のみ別の部分に移し採取した。

(3)項は、(2)項で採取した飽和溶液を全て水溶液化し、それを一定量にメスアップしてからその一部でNa及びNaIを定量した。

(4)項は、分析誤差を極力少なくするため、手分析操作等のような妨害する他の共存元素からの分離又は、微弱な反応を明確な反応とするような反応を置き換える過程が無いよう(3)項の溶液をそのまま直接採取して、Naは自動中和滴定装置で、NaIは自動酸化還元滴定装置を用いて定量する。

(5)項は、原子炉級Na及び99.5%以上の純度のNaI単結晶(Table 1参照)を用いて、それ

らに含まれる不純物の影響を極力少なくした。

また、以上の対策を考慮した装置として、飽和溶液調製のための特殊な密封容器を考案（Fig.5 参照）し、その加熱温度の制御精度を上げるため厚みのあるステンレス製ブロック内にセットして電気炉で加熱するようにした。尚、電気炉は特殊密封容器を内部に保持したまま（湿度が変化しないようドアを閉めたまま）任意の角度に回転及び保持出来る構造とした。特殊密封容器の加熱温度は、直接それに熱電対を接触させ常時温度変化を監視出来るようにした。この結果、加熱温度は $\pm 1^{\circ}\text{C}$ の精度で測定し、制御することが出来た。

これらの装置及び上記対策を取り入れた方法を用いると、約 $\pm 1\%$ 以内の誤差で約 $500^{\circ}\text{C}$ ～約 $800^{\circ}\text{C}$ の範囲のNaに対するNaIの飽和溶解度曲線を作成出来た。



## 2. 試験装置及び試薬

### 2.1 装置

#### (1) 飽和溶液調製装置

本装置は、電気炉（ヤマト科学社製FP-41型改良品）、冷接点装置（小松エレクトロニクス社製ZC-114型）及び記録計（横河電機社製LR-8100型）より構成されている。

電気炉は、炉部と温度制御部を分離し、炉部をハンドル操作により $0^{\circ}\sim 110^{\circ}$ で連続回転及びその範囲で任意固定出来る架台（Fig. 1及びFig. 2参照）に設置し、炉内部には飽和溶液調製容器（飽和容器）の保持と均一な加熱の出来るSUS-316のブロック製のホルダー（Fig. 3及びFig. 4参照）を取り付けた。尚、ホルダーには同時に3ヶの飽和容器をセット出来るようにした。

飽和容器の各温度は、ブロックの飽和容器セット用溝の低部にシース型熱電対（JIS規格C1605-82  $\phi 4.8\text{mm}$ ）を接するように入れ、冷接点を介し記録計で約 $1^{\circ}\text{C}$ の変化まで記録出来るようにした。

(2) 飽和溶液調製容器

3/4インチサイズのエルボー（米国スウェーヂロック社製SS-1210-1-12W型）と同サイズのSUS-316チューブ（外径3/4インチ，肉厚0.049インチ）で2分割できるように加工し，使用時にスウェーヂロックおすコネクターで密封接続が出来るようにした。

（Fig. 5 参照）

(3) グローブボックス

アルゴンガス雰囲気の密封型グローブボックス（米国VAC社製DL-002-S・G及びMO40-2H型）を用いた。この装置は内部アルゴンガスを循環精製し，常時酸素及び水分共に1ppm以下に保持できる性能を有する。（Fig. 6に外観図及びFig. 7にフローを示す）

## (4) 減圧水蒸気分解装置

本装置は、ガラス製の真空デシケータ及びそれを減圧にするための水流アスピレータで構成され、デシケータ内部のほぼ中央部には磁製の目皿とその上に銅製の網をおき低部には純水が入れてある (Fig. 8 参照)。

試料 (ナトリウム) をビーカーに入れ、網の上に置いてからデシケータ内部をアスピレータで引いて約 30 ~ 50 Torr まで減圧し、その時に、常温で発生する水蒸気で試料を分解する。

## (5) 滴定装置

2 機種を使いそれぞれ次の用途に用いた。1 つは酸化還元滴定のためで、装置 (平沼産業社製 RAT-11S 型) に白金電極 (電気化学計器社製 P-411 型) 及び甘永電極 (電気化学計器社製 K-421 型) を組合せて過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定した。他は中和滴定のためで、装置 (平沼産業社製 COMITTE-8 型) にガラス電極 (堀場製作所社製 1026A 型) 及び甘永電極 (堀場製作所社製 2535 型) を組合せて、塩酸標準溶液で滴定した。

## 2.2 試 薬

## (1) ナトリウム : 原子炉級ナトリウム

ナトリウムは市販の内容量 1000 ml ステンレスシリンダー (米国ホワイティ社製 304L-HDF 4-1000 型) の両端にベローズバルブ (米国ニュープロ社製 SS-4UW 型) を取付けて、これをナトリウム容器とした。容器の内壁面は酸洗浄 (HF : HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O = 5 : 25 : 70 の混合液を約 40 ~ 50 °C の温度で約 10 分)、アルカリ洗浄 (30W/V% NaOH で約 10 分) 及び水洗浄し、その後約 120 °C の乾燥器中で約 2 時間乾燥させ更に約 250 °C に加熱しながら容器内を約 10<sup>-4</sup> Torr 真空引きして、外部にはリボンヒーターを巻き付け約 1 時間焼出しを行った。このようにしたナトリウム容器に、ナトリウム製造メーカー (日本曹達) で、原子炉級ナトリウムを充填した。

## (2) ヨウ化ナトリウム : ヨウ化ナトリウム単結晶 (純度 99.5% 50 g, 24 × 24 × 24 mm, レアメタリック社製)

## (3) 1 N 塩酸標準溶液 : 特級塩酸 83 ml を水で 1000 ml に希釈調製し、使用時には 1 N 炭酸ナトリウム標準溶液 5 ml を用いて、自動中和滴定装置で滴下し標定して、その濃度を求めた。

$$f_{HCl} = \frac{5 \times f_{Na_2CO_3}}{A}$$

$f_{HCl}$  : 1 N-HCl 溶液のファクター

$f_{Na_2CO_3}$  : 1 N-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 標準溶液のファクター

A : 1 N-HCl 溶液の滴下量 (ml)

- (4) N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液：特級過マンガン酸カリウム約 3 g を水に溶かして 1000 ml に希釈し、約 1~2 時間加熱煮沸後一夜放置する。次に上澄液をガラスフィルター (G4 ガラス口過器) で口過し、カッ色ビンに入れ暗所に保管する。使用時には、N/10 シュウ酸ナトリウム標準溶液 5 ml を用いて、自動酸化還元滴定装置で上記の調製した N/10 過マンガン酸カリウム溶液を滴下し標定して、濃度を求めた。

$$f \text{KMnO}_4 = \frac{5 \times f \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{B}$$

$f \text{KMnO}_4$  : N/10 過マンガン酸カリウム溶液のファクター

$f \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  : N/10 シュウ酸ナトリウム標準溶液のファクター

B : N/10 過マンガン酸カリウム溶液の滴下量 (ml)

- (5) N/50 過マンガン酸カリウム標準溶液：(4)項の N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液調製法に順ずる。但し、過マンガン酸カリウム量は約 0.7 g とし、標定には N/50 シュウ酸ナトリウム標準溶液を用いるものとする。
- (6) 1 N 炭酸ナトリウム標準溶液：炭酸ナトリウム J I S 標準試薬 (99.98%) 約 28 g を 500℃ で 1 時間加熱後、シリカゲルの入ったガラスデシケータ内で放冷してから、それを取り出して素早く約 26.5 g を正確に計り取り、水に溶かして 500 ml メスフラスコに全量移し入れ正確にメスアップし良く混合した。

濃度は以下の式により算出する。

$$f \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{C}{26.4972}$$

$f \text{Na}_2\text{CO}_3$  : 1 N 炭酸ナトリウム溶液のファクター

C : 炭酸ナトリウム採取量 (g)

- (7) N/10 シュウ酸ナトリウム標準溶液：シュウ酸ナトリウム J I S 標準試薬約 7 g を約 130℃ で 1 時間乾燥後、シリカゲルの入ったガラスデシケータ内で放冷してから、それを取り素早く約 6.7 g を正確に計り取り、水に溶かして 1000 ml メスフラスコに全量移し入れ正確にメスアップし良く混合する。

濃度は以下の式により算出した。

$$f \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{D}{6.6994}$$

$f \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ : N/10 シュウ酸ナトリウム溶液のファクター

D : シュウ酸ナトリウムの採取量 (g)

- (8) N/50 シュウ酸ナトリウム標準溶液: (7)項のN/10 シュウ酸ナトリウム標準溶液調製法に順ずる。但し、シュウ酸ナトリウム量は約1.5 g乾燥し、約1.3 gを正確に計り取った。濃度は以下の式により算出する。

$$f \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{E}{1.3399}$$

$f \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ : N/50 シュウ酸ナトリウム溶液のファクター

E : シュウ酸ナトリウムの採取量 (g)

- (9) (1+1) 硫酸: 特級硫酸を用いて調製する。

### 3. 飽和溶液調製加熱時間の検討

#### 3.1 概 要

500～800℃のNa温度範囲におけるNaI飽和溶液を調製するための必要な加熱時間をあらかじめ500℃、650℃、800℃の3点において求めておき、他の温度では、先の3点の温度から求めたNa温度対飽和溶液調製必要加熱時間の関係式より得られた時間で飽和溶液を調製する。

検討は飽和容器にNaとNaIの単結晶小片を入れ、約500℃、約650℃、約800℃のそれぞれにおいてパラメーターとして約2～28日間で加熱時間を変化させ、得られたNaI濃度を、NaI濃度対加熱時間のグラフにプロットして、加熱時間を増してもNaI濃度が一定となる最低加熱時間を目測により求める。次に3つの温度から得られた加熱時間対Na温度の関係式を作成する。

#### 3.2 Na濃度対加熱時間の関係式の作成

##### (1) Na温度に対するNaI濃度の調製及び測定法

- ① 飽和容器の試料調製部(⊥形状部)はビーカー内で約80～90℃に加温してある研磨液(HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=5:25:70)の中に浸し、約1～2分研磨する。また、飽和容器の試料採取部(∟形状部)は内部に約80～90℃の研磨液を約8割量入れ、電熱器で加温しながら約1～2分研磨する。その後両部分共十分水洗し、約120℃の乾燥器に約2時間入れ、水分を除去する。さらに真空乾燥器に移し入れ、約100℃で約2時間真空乾燥後真空状態のまま室温まで冷却する。
- ② 使用するピンセット等の治具及び石英ビーカー等の分析器具は、あらかじめNaやNaIによる汚染の無いように洗剤で洗浄し、十分水洗後、約120℃の乾燥器へ約2時間入れ乾燥して用いる。
- ③ グローブボックス内で、あらかじめ保管しておいたNaI単結晶50gを、たがねを用いて約2～3g程度の塊に小分し、ピンセットで丁寧に粉末状になったNaIを全て取り除く。
- ④ グローブボックスに①で準備した2分割された飽和容器を入れ、飽和容器の試料調製部(⊥形状部)の底の端に③で用意したNaIの塊を入れる。次にあらかじめ140～150℃で加熱溶解してあるステンレス容器に入った原子炉級Naを天秤で計りながら少量ずつ滴下し、約7.5～8.0g入れる。(Fig. 9参照)
- ⑤ ④で準備した飽和容器の試料調製部(⊥形状部)と試料採取部(∟形状部)を組み立て(Fig. 5参照)スウェージロックを規定量締め付けて、更に約半回転増し締めし密封化した後、グローブボックスより取り出す。
- ⑥ 飽和容器を電気炉内のホルダーの所定の位置にセットする。次に電気炉を約30°傾け、その位置で固定する。

- ⑦ 電気炉の制御器の加熱温度と試験温度に設定し、加熱を開始する。設定温度に達した時間を記録する。
- ⑧ あらかじめ決めた試験時間加熱終了後、(⑦で記録した時間から算出した時間)その温度のまま電気炉を約110°までゆっくり回転させ、その位置で固定する。(Fig. 10 参照)
- ⑨ 加熱をやめ室温まで自然冷却する。
- ⑩ 飽和容器を電気炉から取りはずし、グローブボックスの中に入れ、試料採取部の端からほぼ40mmの所をパイプカッターで切り取る。切り取った管状部をコイル状ヒーターで加熱し内部のNaを溶融し傾けてNaの大部分を②で準備した石英ビーカーに移す。管状部は別のビーカーに入れる。
- ⑪ 2つの石英ビーカーをグローブボックスより出し、減圧水蒸気分解装置に入れ、分解装置を水流アスピレーターで減圧にし、Naを完全に分解する。
- ⑫ 2つの石英ビーカーの分解液(NaOH)を同じ200mlメスフラスコに全量移し入れ、水でメスアップし良くかきまぜる。
- ⑬ 200mlビーカーに⑫のメスフラスコよりホールピペットで適量分取( $B_n$  ml)し、自動中和滴定装置で1N-HCl標準溶液を用い、その滴定量( $A_n$  ml)を求める。
- ⑭ 別の200mlビーカーに⑫のメスフラスコよりホールピペットで適量分取( $B_R$  ml)し、自動酸化還元滴定装置で1/10N又は1/50N  $KMnO_4$  標準溶液を用いて、その滴定量( $A_R$  ml)を求める。
- ⑮ ⑬の中和滴定量から以下に示す(1)式を用いてNa量を算出する。

$$Na(g) = 0.02299 \times f_n \times A_n \times 200 / B_n \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、0.02299 : 1N-HCl 1mlに相当するNa量(g/ml)

$f_n$  : 1N-HClのファクター(ml)

$A_n$  : 1N-HCl滴定量(ml)

200 : メスアップ量(ml)

$B_n$  : 分取量(ml)

- ⑯ ⑭の酸化還元滴定量から以下に示す(2)又は(3)式を用いてNaI量を算出する。

$$NaI(mg) = 14.989 \times f_R \times A_R \times 200 / B_R \quad \dots\dots\dots (2)$$

N/10  $KMnO_4$  の場合

ここで、14.989 : N/10  $KMnO_4$  1mlに相当するNaI量(mg/ml)

$f_R$  : N/10  $KMnO_4$  のファクター

$A_R$  : N/10  $KMnO_4$  滴定量(ml)

200 : メスアップ量(ml)

$B_R$  : 分取量 (mℓ)

$$Na I (mg) = 2.998 \times f_{R'} \times A_{R'} \times 200 / B_{R'} \dots\dots\dots (3)$$

N/50KMnO<sub>4</sub> の場合

ここで, 2.998 : N/50KMnO<sub>4</sub> 1 mℓ に相当する Na I 量 (mg/mℓ)

$f_{R'}$  : N/50KMnO<sub>4</sub> のファクター

$A_{R'}$  : N/50KMnO<sub>4</sub> 滴定量 (mℓ)

200 : メスアップ量 (mℓ)

$B_{R'}$  : 分取量 (mℓ)

⑰ ⑮及び⑯で算出した Na 量と Na I 量より次式を用い Na I 濃度を求める。

$$Na I (\%) = \frac{Na I \text{ 量 (mg)}}{Na \text{ 量 (mg)} + Na I \text{ 量 (mg)}} \times 100$$

(2) Na 温度対 Na I 飽和溶液調製に必要な加熱時間の式の作成法

- ① (1)項で得られた Na 温度約 500℃での約 5 日～ 28 日加熱時の数点 Na I 濃度を加熱時間対 Na I 濃度のグラフにプロットする。
- ② (1)項で得られた Na 温度約 650℃での約 2 日～ 17 日加熱時の数点の Na I 濃度を①と同じグラフにプロットする。
- ③ (1)項で得られた Na 温度約 800℃での約 4～ 10 日加熱時の数点の Na I 濃度を①と同じグラフにプロットする。
- ④ ①②③のグラフにプロットした点をそれぞれ独立して線で結び加熱時間を増しても Na I 濃度が一定となる最低加熱時間を目測により求める。
- ⑤ ④で得られた Na 温度(℃)対加熱時間(ℓ n日)の 3 点を用いて最小 2 乗ヒッティング法により, Na 温度約 500～ 800℃範囲の Na I 飽和溶液調製のための加熱時間の関係式を作成する。

3.3 結 果

(1) 500℃試験では, 505℃-5日間加熱で, Na 中 Na I 濃度が  $7 \times 10^2$  ppm 及び  $5.8 \times 10^2$  ppm と大きくバラツいたが, 505℃-14日間では  $5.9 \times 10^3$  ppm ± 1.9% (測定試料数(n≠ 3)), 505℃-20日間では  $5.9 \times 10^3$  ppm ± 0% (n = 2), 504℃-28日間では  $6.1 \times 10^3$  ppm ± 1.2% (n = 2) であった。尚, 各試験加熱期間中の飽和容器の温度変化は全て ± 1℃ 以内であった。

上記結果から, 500℃加熱については, 約 14 日間以上連続加熱すればバラツキの少ない一定の Na 中 Na I 濃度になる事がわかった。しかし, 5 日, 20 日及び 28 日間加熱試験では,



それぞれ同時に3試料試験した内の1試料は本操作では飽和容器試料採取部に調製したNa溶液が採取されなかった。

- (2) 650℃試験では、655℃-2日間加熱でNa中NaI濃度が $5.52 \times 10^4$  ppm $\pm$ 2.8% (n=3), 659℃-7日間では $4.54 \times 10^4$  ppm $\pm$ 10.1% (n=3), 655℃-10日間では $5.57 \times 10^4$  ppm $\pm$ 2.7% (n=3), 654℃-14日間では $5.51 \times 10^4$  ppm $\pm$ 1.1% (n=3), 654℃-17日間では $5.65 \times 10^4$  ppm $\pm$ 2.0% (n=3)であった。尚、各試験加熱期間中の飽和容器の温度変化は全て $\pm 1$ ℃以内であった。

上記、結果から650℃加熱については、約10日間以上連続加熱すればバラツキの少ない一定のNa中NaI濃度になる事がわかった。

しかし、2日間加熱時のNaI濃度の方が、7日間加熱時より約20%高く、10日間以上加熱した時のNaI濃度とほぼ同じ値を示した。

- (3) 800℃試験では、806℃-4日間加熱でNa中NaI濃度が $2.03 \times 10^5$  ppm $\pm$ 3.9% (n=3), 807℃-7日間では $2.10 \times 10^5$  ppm $\pm$ 1.0% (n=3), 807℃-10日間では $1.93 \times 10^5$  ppm $\pm$ 3.0% (n=3)であった。尚、各試験加熱期間中の飽和容器の温度変化は全て $\pm 1$ ℃以内であった。

上記結果から800℃加熱については、約7日間以上連続加熱すれば、バラツキの少ない一定のNa中NaI濃度になる事がわかった。

- (4) 500℃, 650℃及び800℃加熱試験で、Na中NaI濃度が飽和に達するまでの必要最少加熱時間をそれぞれ14日, 10日及び7日とし、500~800℃間での加熱温度対NaI飽和溶液調製に必要な加熱時間(日数)の関係式を最小2乗法で求め、以下の式が得られた。

$$\ln(D) = 3.80 - 2.30 \times 10^{-3} \times t$$

ここで、D：加熱時間(日)

t：加熱温度(℃)

以上の結果をTable 1, Fig.11及びFig.12に示す。

### 3.4 考 察

- (1) Na中へNaIを加熱溶解し、飽和溶液とするための最少加熱日数を求める式： $\ln$ (日数) =  $3.80 - 2.30 \times 10^{-3} \times t$  (℃)算出の基データである500℃, 650℃及び800℃加熱時共に低時間加熱側が長時間加熱側からのスムーズな連続ラインにはならなかった。

また、500℃-5日間の加熱試験では、NaI濃度が $7 \times 10^2$  ppmと $5.8 \times 10^3$  ppmとに分れ同じ値にはならなかった。特に $5.8 \times 10^3$  ppm濃度は500℃加熱時の飽和濃度に近い値であった。

更に650℃試験では2日間の連続加熱の方が7日間の連続加熱した時よりもNaI濃度が

高く、650℃加熱時の飽和濃度に近い値であった。

以上からNa中のNaIの飽和溶液調製の意味からは何ら問題なかったものの、最短連続加熱時間を求める事に関しては問題があると思われた。

この問題に対する要因としては、Na中へNaIが溶解するためのメカニズムが考えられた。一般的に溶質（固体）が溶媒に溶け込むには、固体表面が溶媒に接する必要がある。言い換えれば固体表面に保護膜等があり、溶媒と接触出来なければ溶解は起らないことになる。

本件の場合、溶解するためにはNaとNaI結晶表面が接する（ぬれる）必要がある。このぬれの調査として、アルゴンガス雰囲気気密封型グローブボックス内で約200℃の液状Naを準備し、それにNaI結晶を浸しておいて、約6時間後に取り出した所、NaI結晶表面の変化はなくNaもほとんど付着していなかった。この試験等からNa中でNaI結晶表面がぬれるには、Naの温度が関係したある一定時間連続して浸しておく必要があると推定出来た。尚、ぬれのメカニズムは理論的に複雑で同条件であっても例えば溶質の形状等が違っていても（接触角の違い等による）ぬれるまでの時間が異なると言われている<sup>6)</sup>。

上記の浸す時間が本試験の場合、数日の範囲で変化していたとすると、先の問題点が全て説明できる。

したがって、本試験によって得られた500～800℃間のNaI結晶を用いたNaに対する飽和溶液調製のための加熱時間を求める式は、NaI結晶がぬれた時点からにするよう考えなおし、あらかじめNaでNaI結晶をぬらしておいてその結晶を用いて飽和溶液を調製する方法とすれば、連続加熱時間に対するNaI濃度測定点はほとんどスムーズな線上に乗り、飽和溶液調製のための最短加熱時間も大巾に短縮出来るものと思われる。

- (2) 500℃試験でNaI飽和溶液調製容器（調製部分）内のNa溶液が飽和容器を傾けても、調製溶液分取部へ同時に試験した3試料の内1試料の割合で移行する事が出来なかった。

この原因としては、飽和容器内表面がNaに対しぬれ性が悪かった事とNaの表面張力<sup>7)</sup>の大きさとが関係し、3/4インチ管の内径（16.57mmφ）では、飽和容器の構造上（Fig. 5参照）、すなわち調製部分（L形状部）の横方向に広い面積となっているNa溶液が、傾けた場合、急に狭くなった口（16.57mmφ）から出るようになるため、その口付近のぬれ性が悪くなっていると流れ出るNa溶液の表面張力の大きさが併合し、口を開いた形になり、それ以上は重力程度の引く力では、そのままの状態では保持されてしまうものと推定出来る。

尚、650℃以上では、Naを加熱調製中ある程度のNa蒸気が発生<sup>7)</sup>するため飽和容器内表面にそれが付着し、自然に内壁のぬれ性が確保されているので飽和容器を傾ければNa溶液はスムーズに狭い口を通過出来るものと考えられる。

## 4. ナトリウム中ヨウ化ナトリウムの飽和溶解度曲線の作成

### 4.1 概 要

3項で求めた飽和溶液調整に必要な加熱日数算出式で算出された日数に安全率3日を加えた時間を加熱時間とし、500℃～800℃間を約50℃間隔で数点の加熱温度に対する飽和濃度を求める。

得られた加熱温度対飽和濃度のデータを全て用い最小2乗法により関係式を求め、ナトリウムに対するヨウ化ナトリウムの飽和溶解度曲線を作成する。

### 4.2 方 法

#### (1) 飽和濃度の調整及び測定

3.2項に順じて調整及び測定を行う。尚、加熱温度は約550℃、約600℃、約625℃、約675℃、約700℃及び約750℃の6条件として、それぞれ加熱時間は上記順に17日、15日、14日、13日、12日及び11日間とする。

#### (2) 飽和溶解度曲線の作成

3.2項及び4.2項で得られた500～800℃間の飽和濃度平均実験値をナトリウム温度は1/Kで表わし、ヨウ化ナトリウム飽和濃度は対数目盛としてグラフ上にプロットし、各プロット点を最小2乗法によりヒッティングさせ直線で結んで飽和溶解度曲線で作成する。

### 4.3 結 果

- (1) 548℃でのナトリウム中ヨウ化ナトリウムの飽和濃度は、 $1.29 \times 10^4$  ppm ± 2.2% (n=2)、同様に603℃では $2.83 \times 10^4$  ppm ± 0.3% (n=2)、625℃では $3.76 \times 10^4$  ppm ± 0.6% (n=3)、676℃では $6.99 \times 10^4$  ppm ± 1.2% (n=3)、704℃では $8.99 \times 10^4$  ppm ± 1.2% (n=3)及び753℃では $1.30 \times 10^5$  ppm ± 0.5% (n=2)であった。

なお603℃及び753℃でのそれぞれ3つの飽和濃度値の内1つは明らかに他の2つの値とは異なる。

これらの値については4.4考察に述べたとおり、異常原因が推定されたため、603℃では $2.69 \times 10^4$  ppm、753℃では $1.76 \times 10^5$  ppmの値は上記平均値から削除した。

また、548℃試験では飽和容器の試料採取部に調整したナトリウム液が入っていなかった。Table. 2に飽和濃度測定結果を示す。

- (2) 約500～約800℃間のグラフ上の9点からナトリウム温度(K)対ヨウ化ナトリウム濃度(ppm)の関係を最小2乗法により求めると、ナトリウム温度が約660℃以上～約800℃間は

$$\log_{10} S = 8.557 - 3524/T$$

の式が得られ、約500℃～約660℃間では、

$$\log_{10} S = 9.751 - 4640/T$$

の式が得られた。(SはNaIの飽和濃度ppmであり、TはNaの絶対温度Kである)

また、上記の2式からの交点は661.4℃であった。

以上の結果をTable. 3及びFig. 13に示す。

#### 4.4 考 察

- (1) 本試験で得られた飽和溶解度曲線の2つの式は、試験で調整した9点のヨウ化ナトリウム濃度(NaI濃度)をグラフ上にプロットした時、目視で明らかに660℃付近で2つの曲線に分かれていることが確認出来たので、約660℃以上及び約660℃以下の2分割したデータ(NaI濃度)を用い、それぞれ関係式を求めた。

この得られた式と試験で得られた各温度のNaI濃度との差はいずれの点でも約1%以内であった。

またBredigらのデータから導びかれた式(ソビエト国物理エネルギー研究所FEI-510に記載されている式、即ち温度が550～656℃の時の $\log S = 1.133 - 6020/T$ 及び温度が656～960℃の時の $\log S = 7.76 - 2700/T$ )<sup>8)</sup>と筆者らの高温側の式(約66℃以上)では約760℃で交差しており勾配としては筆者らの方がやや急であった。また低温側の式(約660℃以下)では約600℃で交差し勾配は高温側とは逆に筆者らの方がやや緩やかであったが、全体的にはほぼ一致した。しかしBredigらのデータはその式との誤差が約10%～約300%あり式との整合性は、筆者らの飽和溶解度試験データの方が良かった。

尚、筆者らの2つの式の交点は661.4℃であったがBredigらの2つの式の交点は656℃<sup>1)</sup>でこれとは一致しなかった。

先の661.4℃はNaIの融点と一致したもので(文献上は661.4℃及び651.0℃<sup>10)</sup>が存在しているがこの内の前者に合致したもの)、Bredigらの場合は融点ではなく、Bredigらの行った試験報告書に記されている偏晶点(monotectic)温度(NaI個体及びNa液体のそれぞれが存在する温度)と一致したものである。

2つの式が得られた事については、一般的な現象で例えば本試験のようなナトリウムとヨウ化ナトリウムで約500℃～約800℃範囲の場合、その温度範囲内にヨウ化ナトリウムの融点が存在する。(ナトリウムは、この温度範囲では全て液状)したがってヨウ化ナトリウムの溶解としては、661.4℃以下では固(NaI)-液(Na)溶解であり、661.4℃以上は

液(NaI)-液(Na)溶解となる。この2つの様式の溶解メカニズムは当然異なる事から、2つの飽和溶解度曲線が存在する。尚、ヨウ化ナトリウムのような固体は温度が上昇すれば溶解度は増すので、2つの飽和溶解度曲線は連続的に連なり存在する。

- (2) 60.3℃及び75.3℃試験でそれぞれ同時に3つの調整したナトリウム液中の1つはNaI濃度が60.3℃の場合は他の2つのものより異常に低くなり、75.3℃の場合は異常に高かった。

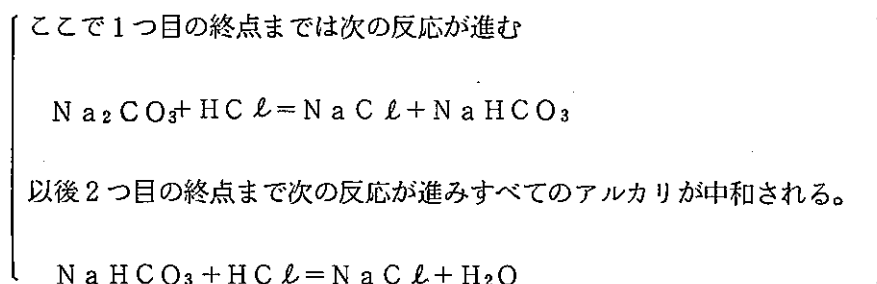
これは60.3℃に関しては3.4項考察(1)で述べたNaI結晶のぬれ性によるものと考えられるが、75.3℃に関してはNaI結晶を飽和容器に入れる前に大きな結晶を粉碎し、適当な大きさに調節するが、この時点で調節したNaI結晶表面に付着した粉末状NaIを出来るだけ除くようにしているものの、残っていた粉末状NaIを飽和容器に入れる際、飽和容器内壁に移行付着し、試験後の調整したナトリウム液を飽和容器の試料採取部に移した時にコンタミしたと思われる。したがって以上が推定出来るので試験データの使用には用いなかった。

また54.8℃試験での飽和容器の試料採取部に調製したナトリウム液が移行しなかったことは3.4項考察(2)と同じ飽和容器内壁のナトリウムに対するぬれ性とナトリウムの表面張力の問題と思われる。

## 5. 試料の分析方法

## 5.1 Naの定量法(中和滴定法)

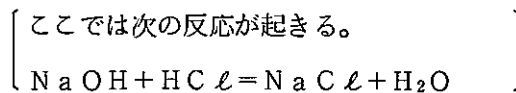
- (1) あらかじめ洗浄してある、回転子が入った200mlのビーカーに1N-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の標準溶液をホールピペットで5ml取り、純水を約100ml入れる。
- (2) 中和滴定装置にセットし、十分洗浄した電極をビーカー内液に浸し、回転子を回転させ液をかきまぜる。
- (3) 1N-HCl標準溶液で滴定を開始する。
- (4) 滴定結果は2つの終点が得られる。



この2つ目の終点までに消費された1N-HCl標準溶液の滴定量を求め、以下の式により1N-HCl標準溶液のファクターを求める。

$$f_{\text{HCl}} = \frac{5 \times f_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{A} \quad (2.2 \text{ 項(3)参照})$$

- (5) 次にあらかじめ洗浄してあり、回転子が入った200mlのビーカーに分析試料をホールピペットで適量取り、純水を約100ml入れる。
- (6) 自動中和滴定装置にセットし十分洗浄した電極をビーカー内の液に浸し回転子を回転させ、液をかきまぜる。
- (7) 4)項でファクターを求めた1N-HCl標準溶液で滴定を開始する。
- (8) 滴定結果は1つの終点が得られる。

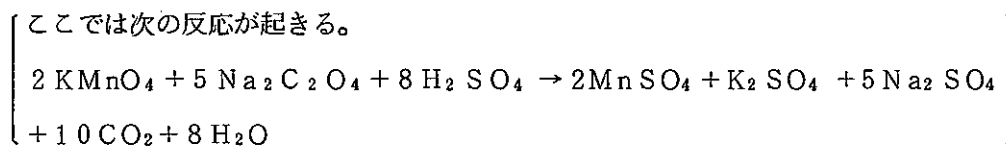


この終点までに消費された1N-HCl標準溶液の滴定量を求め以下の式により、Na量を算出する。

$$\text{Na}(g) = 0.02299 \times f_n \times A_n \times 200 / B_n \quad (3.2 \text{ 項(1)参照})$$

## 5.2 NaIの定量法(酸化還元滴定法)

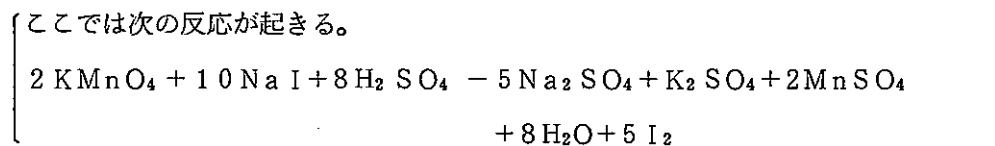
- (1) あらかじめ洗浄しており、回転子が入った200mlのビーカーにN/10(又はN/50) - Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>標準溶液をホールピペットで5ml取り、純水を約100ml入れ、(H1)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を約10ml入れる。
- (2) 自動酸化還元滴定装置にセットし、十分洗浄した電極をビーカー内の液に浸し回転子を回転させ液をかきまぜながら液を約60~70℃に加温する。
- (3) 液温が約60~70℃になったらN/10(又はN/50) - KMnO<sub>4</sub>標準溶液で滴定を開始する。
- (4) 滴定結果は1つの終点が得られる。



この終点まで消費したN/10(又はN/50) - KMnO<sub>4</sub>標準溶液の滴定量を求め、以下の式によりN/10(又はN/50) - KMnO<sub>4</sub>標準溶液のファクターを求める。

$$f_{\text{KMnO}_4} = \frac{5 \times f_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{B} \quad (2.2 \text{ 項(4)参照})$$

- (5) 次にあらかじめ洗浄しており回転子が入った200mlのビーカーに分析試料をホールピペットで適量を取り、純水を約100ml入れ、(H1)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を約10ml入れる。
- (6) 酸化還元滴定装置にセットし、十分洗浄した電極をビーカー内の液に浸し、回転子を回転させ液をかきまぜる。
- (7) 4)でファクターを求めたN/10(又はN/50) - KMnO<sub>4</sub>標準溶液で滴定を開始する。
- (8) 滴定結果は1つの終点が得られる。



この終点までに消費したN/10(又はN/50) KMnO<sub>4</sub>標準溶液の滴定量を求め以下の式によりNaI量を算出する。

$$\text{NaI (mg)} = 14.989 (\text{又は} 2.998) \times f_R \times A_R \times 200 / B_R \quad (3.2 \text{ 項(1)参照})$$

## 6. 予 備 試 験

### 6.1 概 要

筆者らが考察したNaI飽和溶液調製容器での試験では加熱後、調製したナトリウム溶液を飽和容器の試料を採取部へ移し、それを全て用いてNaとNaIの定量分析を行う方法としている。

試験での加熱温度は約500～800℃を目的としている事から、この温度範囲ではNa及びNaIの蒸気圧はかなりあり、加熱中に一部蒸発して飽和容器の試料採取部に付着する事が予想されたので、その量を検討する。

また、本飽和容器は2分割されており、これをスウェージロック接続する構造となっている。試験は約500～800℃で加熱される事から、飽和容器の内圧は約3.7気圧まで上昇し、飽和容器内のガス及びナトリウム液等のもれを確認する必要があるのでそれを調査する。

### 6.2 方 法

#### (1) 蒸気移行量の測定

- ① 飽和容器の試料調製部(⊥形状部)及び試料採取部(∟形状部)を十分水洗し、約120℃の乾燥器に約2時間入れ、水分を除去する。さらに真空乾燥器に移し入れ、約100℃で約2時間真空乾燥後真空状態のまま室温まで冷却する。
- ② 使用するピンセット等の治具及び石英ピーカー等の分析器具はあらかじめNaやIによる汚染の無いように洗剤で洗浄し、十分水洗後、約120℃の乾燥器へ約2時間入れ乾燥して用いる。
- ③ グローブボックスに①で準備した2分割された飽和容器を入れ、飽和容器の試料調製部(⊥形状部)にあらかじめ140～150℃で加熱溶解してあるステンレス容器に入った原子炉級Naを天秤で計りながら少量づつ滴下し、約8～10g入れる。これを4組準備し、1組にはNaIの粉末を約4g入れる。
- ④ ③で準備した飽和容器の試料調製部(⊥形状部)と試料採取部(∟形状部)を組み立て(Fig. 5参照)スウェージロックを規定量締め付け、更に約半回転増し締めし、密封化した後グローブボックスより取り出す。
- ⑤ 飽和容器を電気炉内のホルダーの所定の位置にセットする。次に電気炉を水平の位置で固定する。
- ⑥ 電気炉の制御器の加熱温度を800℃に設定し、加熱を開始する。設定温度に達した時間を記録する。
- ⑦ 7日間加熱終了後(⑥で記録した時間から算出する)電気炉の位置(傾き)は、そのまま室温まで自然冷却する。
- ⑧ 飽和容器を電気炉から取りはずし、グローブボックスの中に入れ、試料採取部の端からは



ば40mmの所をパイプカッターで切り取る。この時中のNaの酸化状態を目視で観察する。

- ⑨ 切り取った管状部をグローブボックスより出し、内壁に注意深く水を加えて、②で準備した石英ビーカーに移し、更に良く洗浄して洗液は全て合わせる。

その後100mlメスフラスコに全量移し入れ、水でメスアップし良くかきまぜる。

- ⑩ 200mlビーカーに⑨のメスフラスコよりホールピペットで適量分取( $B_n$  ml)し、自動中和滴定装置でN/10-HCl標準溶液を用いて滴定する。その消費量( $A_n$  ml)から以下の式によりNa量を算出する。

$$Na(mg) = 2.299 \times f_n \times A_n \times 100 / B_n$$

ここで、2.299: N/10-HCl 1 mlに相当するNa量 (mg/ml)

$f_n$  : N/10-HCl 標準溶液のファクター

$A_n$  : N/10-HCl 標準溶液の消費量 (ml)

100: メスアップ量 (ml)

$B_n$  : 分取量 (ml)

- ⑪ 100ml分液ロートに⑨のメスフラスコよりホールピペットで適量分取( $B_{ex}$  ml)し、また他の分液ロート試料の分取量と同量の水を入れ、ブランク測定用として以下に示す手順でNaI量を定量する。

イ) 分液ロートに $H_2SO_4$  (9N)を⑩で求めたNa量から計算した当量分 (ml) 少しづつ加え中和 (pH=約7) し、さらに約3.5 ml加える。その後液量を60 ml程度にする。

ロ)  $CCl_4$  を正確に5 ml入れる。

ハ) 1M- $Na_2SO_3$ を約0.7 ml加えかるくまぜ、次に1M- $NaNO_2$ を約0.8 ml加えかるくかきまぜる。

この時全ての $I^-$ イオンは $I_2$ になり遊離する。

ニ) シェーカーで分液ロートを3分間振り混ぜ、遊離した $I_2$ を $CCl_4$ 相に抽出する。

ホ) 約3~4分間静置後、小型のロートに脱脂綿を入れ、 $CCl_4$ 相をろ過し、30mmガラスセル中に適量移し入れる。

ヘ) 分光光度計で波長515mm付近の吸光度を測定 ( $A$ ,  $A_{bs}$ ) し、あらかじめ作成した検量線 (ト項により作成した) から以下の式を用いてNaI量を算出する。

$$NaI(mg) = \frac{(A - BL) \times f \times 100}{B_{ex} \times 10^3}$$

ここで、 $A$  : 測定値 ( $A_{bs}$ )

$BL$  : Blank測定値 ( $A_{bs}$ )

100 : メスアップ量 (ml)

Bex : 分取量 (ml)

f : 検量線の係数 (mg / Abs)

#### ト) 検量線の作成

あらかじめ調製したNaI標準溶液(10 mg/ml)を5個の100ml分液ロートへ正確に0 ml, 1 ml, 2 ml, 4 ml及び8 ml入れ, 更にH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(9N)約3.5 mlを加えてから水で約60 mlとする。

以後口頭〜へ頭まで行い, NaI濃度と測定強度(吸光度)との関係式を算出し検量線とする。

### 6.3 結 果

(1) 飽和容器の試料採取部(長さ4 cm)の内壁にNaのみ入れ800℃で7日間連続加熱した場合は, 全量で7.98 mg, 7.65 mg及び10.38 mgのNaが検出された。これは単位内表面積当り0.35 mg/cm<sup>2</sup>, 0.36 mg/cm<sup>2</sup>及び0.49 mg/cm<sup>2</sup>であった。

またNaとNaIを同時に入れ, 800℃で7日間連続加熱した場合はNaが全量で4.36 mg, NaIが全量で3.00 mg検出された。これは単位内表面積当りではNaが0.19 mg/cm<sup>2</sup>; NaIが0.13 mg/cm<sup>2</sup>であった。

(2) 上記(1)の試験後の飽和容器を外側から目視観察した所スウェーজロック部にもれ等の形跡はなかった。

また飽和容器内部のNaに関しても金属光沢は保たれていた。

しかし, スウェージロック部に関しては, ねじ部を緩める事は出来なかった。

### 6.4 考 察

(1) 飽和容器にはNaのみ入れて800℃加熱した場合, 試料採取部内壁に約0.36~0.5 mg/cm<sup>2</sup>のNaが付着していた。また同条件でNaとNaIを同時に入れた場合Naが約0.2 mg/cm<sup>2</sup>, NaIが約0.1 mg/cm<sup>2</sup>となっていた。

約800℃でのNa蒸気圧は約400 mmHg及びNaIは約2 mmHg<sup>7)</sup>であるが, 飽和容器内が約3.7気圧状態でのNa蒸気圧約40 mmHgの蒸気量(分圧の分)をNaのみの試験の約0.4 mg/cm<sup>2</sup>と仮定すると, NaとNaIを混合して, 加熱した場合は, NaとNaIの蒸気圧から求められる分圧の割合分が蒸発する(付着する)はずであるが, Na:NaI付着量は約2:1の割合であり, Na付着量も0.4 mg/cm<sup>2</sup>より少なかった。

これからNaIが入るとNaの蒸発を抑制し, NaIの蒸気圧が増すのか, またはNaIの蒸気が加熱期間中飽和容器内壁に付着, 蓄積されていく事も考えられたが, そのメカニズムは不明である。

しかし、上記付着量を絶対量からNa及びNaIの定量分析に対する影響を評価した場合、4.2項で調製したNa溶液の採取量は約3～4gであるのでNaの絶対量約8～10mgでは、定量値で有効数字として約4桁以下に関係し、NaIについてもBredigらの曲線から推定されたNaI濃度約 $2 \times 10^5$  ppmを対照とすれば約3桁から関係する程度で、本試験の場合、いずれも約3桁以上の有効数字が確保出来問題はない事がわかった。

尚、800℃以下については、付着量は更に少なくなると推定出来るので検討は行なわなかった。

- (2) 飽和容器のスウェーজロックによる接続部は800℃加熱で“もれ”は生じなかったが、焼き付きが起きており、飽和容器を再び2分割化しようとしても出来なかった。

しかし、本試験法では、スウェージロック部とは別の部分をカットし分割するものとしているので問題はなく、むしろ“もれ”に対し安全側に働いていると考えられる。

## 7. ま と め

試験装置及び方法等について考察し、ナトリウムに対するNaIの飽和溶解度を検討して、ナトリウム温度約500～約800℃間の飽和溶解度式を作成した。

その結果を要約すれば次の通りである。

- (1) 本考案装置によれば飽和溶液調製のための容器を約±1℃の精度で加熱出来る事がわかった。
- (2) ナトリウム中にNaIの単結晶(小片)をそのまま浸す方法によれば、NaIの飽和溶液を調製するために必要な加熱日数は、次の関係式で求められる事がわかった。

$$\ln(\text{加熱日数}) = 3.80 - 2.30 \times 10^{-3} \times \text{ナトリウム温度}(\text{℃})$$

- (3) 本考案の飽和溶液調製容器によれば、約650℃(以上では調製した飽和溶液を連続した容器内の別の部分(採取部)にスムーズに移行出来る事がわかった。なお、約550℃以下では移行出来ない事もあった。
- (4) 本法によって得られたナトリウム中のNaIの飽和溶解度は、約500℃～約800℃の間の内66.1.4℃～約800℃間で $\log_{10}(\text{飽和溶液NaI ppm}) = 8.557 - 3.524 / (\text{ナトリウム温度}(K))$ が、約500℃～66.1.4℃間で $\log_{10}(\text{飽和溶液NaI ppm}) = 9.751 - 4.640 / (\text{ナトリウム温度}(K))$ の2つの式になる事がわかった。

この2つの式は、M. A. Bredigら(1954)が行った同種の試験結果にほぼ一致した。なお、本試験結果の方が得られた式と実験値との誤差は全て約±1%以内であり、整合性はかなり良かった。

- (5) 本法によって得られた2つの交点は66.1.4℃であり、この温度はNaIの融点の66.1.4℃と完全に一致する事がわかった。

## 8. 今後の課題

本試験によりナトリウム温度約500℃～約800℃間のナトリウム中NaIの飽和溶解度は、661.4℃以上と661.4℃以下に対する2式で与える事が出来るようになった。

しかし、661.4℃以下の式を本試験条件の約500℃以下にまで推定延長するとC.G. Allanら(1973)の求めた150℃～406℃間の式と一致せず(本試験式  $\log_{10}(\text{飽和濃度 ppm}) = 9.751 - 4640 / (\text{ナトリウム温度 (K)})$ )に対し、Allanらの実験式  $\log_{10}(\text{飽和濃度 ppm}) = 8.72 - 4650 / (\text{ナトリウム温度 (K)})$ )約10倍本試験結果の方が高い平行線関係になった。また、本試験結果、M. A. Bredigら試験結果及びC. G. Allanら試験結果をみても約406℃～約500℃間のナトリウム温度に対しては試験しておらず、この間の飽和溶解度は推定する他ない状態である。

したがって、今後はナトリウム温度約200℃～約500℃間の飽和溶解度について、本試験方法を用い求める。

## 9. 謝 辞

本研究を行なうにあたって、計画・予算及び実施の面等広く、安全工学部プラント安全工学姫野室長をはじめ羽賀主任研究員、広井主任研究員、田辺副主任研究員及び宮原研究員から終始御援助及び御指導をいただいた。

並びに機器構造開発部材料開発室飯沢副主任研究員からは、ナトリウムの拡散について御指導をいただいた。

また、当課の助川一弥氏（検査開発（株））及び有馬聡宏氏（検査開発（株））には、特に本研究で必要なNaI飽和溶液の調製容器の考案に際し、数々の意見を述べていただきお世話になった。ここに合わせて感謝の意を表します。

## 10. 参 考 文 献

- 1) M. A. Bredig, et al : "Miscibility of Liquid Metals with Solts, I. The Sodium-Sodium Halide Systems.," J. Am. Chem Soc, pp307~312(1954).
- 2) M. A. Bredig, et al : "Miscibility of Liquid Metals with Solts, N. The Sodium-Sodium Halide Systems at High Temperatures," J. Am. Chem., pp64~67(1959).
- 3) C.G. Allan, et al : "The Solubilities of Sodium Bromide and Sodium iodide in Sodium," UKAEA B045 TRG Report 2458(D) (1973).
- 4) R.B. Bird, et al : "Transport Phenomena," Wiley New york, p-513 (1960).
- 5) N. Sagawa, et al. : "Transport and Deposition of Metals in Sodium -Stainless steel Systems (III)," Journal of Nuclear Science and Technology, 12 [7], pp413~422(1975).
- 6) 日本化学会編 : "実験化学精度7 界面化学," pp. 71~72 丸善(1970).
- 7) 日本化学会編 : "化学便覧・基礎編-II," 丸善(1966).
- 8) "ナトリウム中の不純物溶解度 [FEI-510 (Report of physical Energy Institute 1974)] 邦訳," PNC N951-75-03(1975)
- 9) 岩波書店 : "岩波理化学辞典・第3版増補版," p1371(1981)
- 10) 日本化学会編 : "化学便覧・基礎編-I," 丸善(1966)

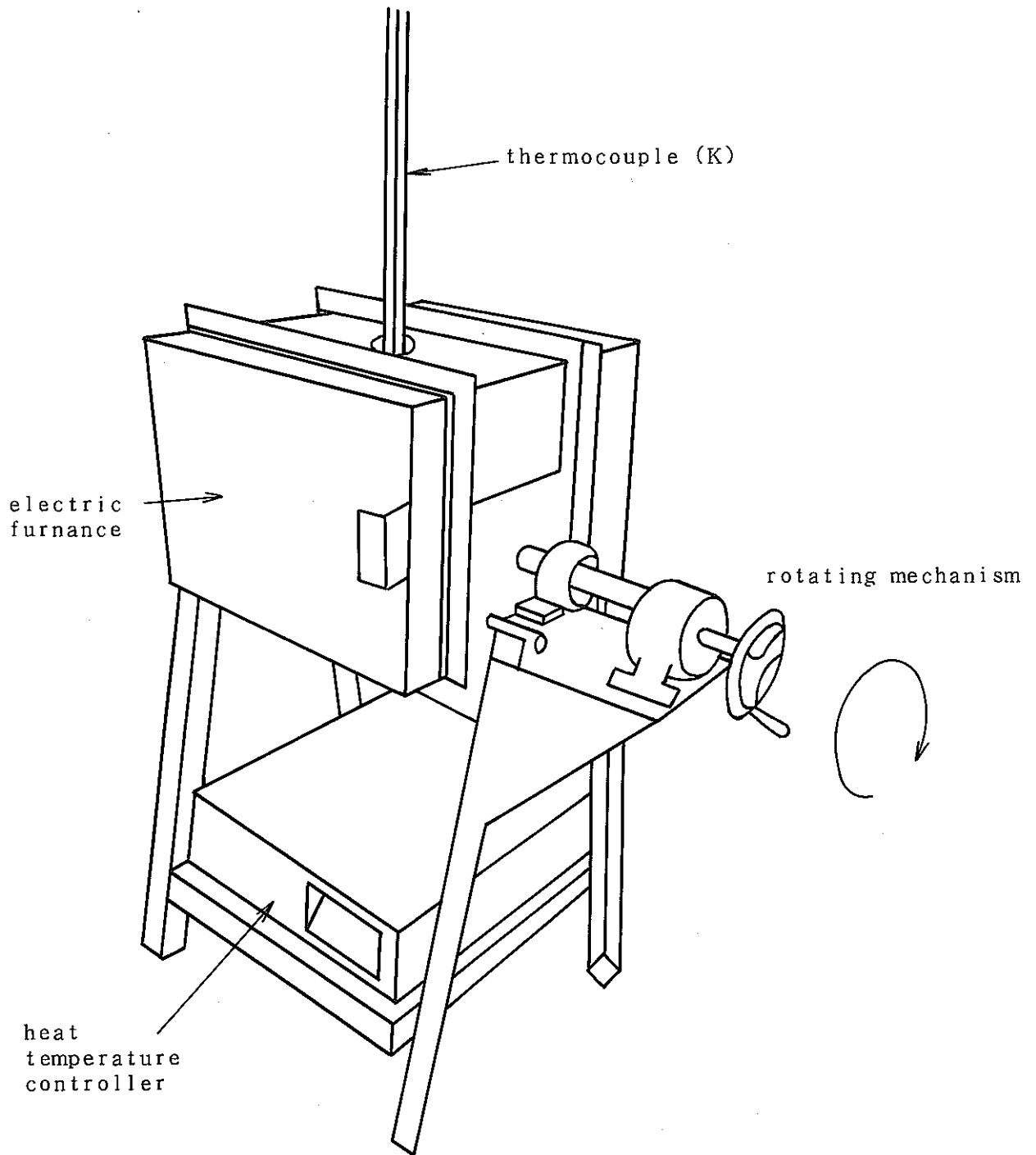


Fig.1 Heating apparatus (Type 1)



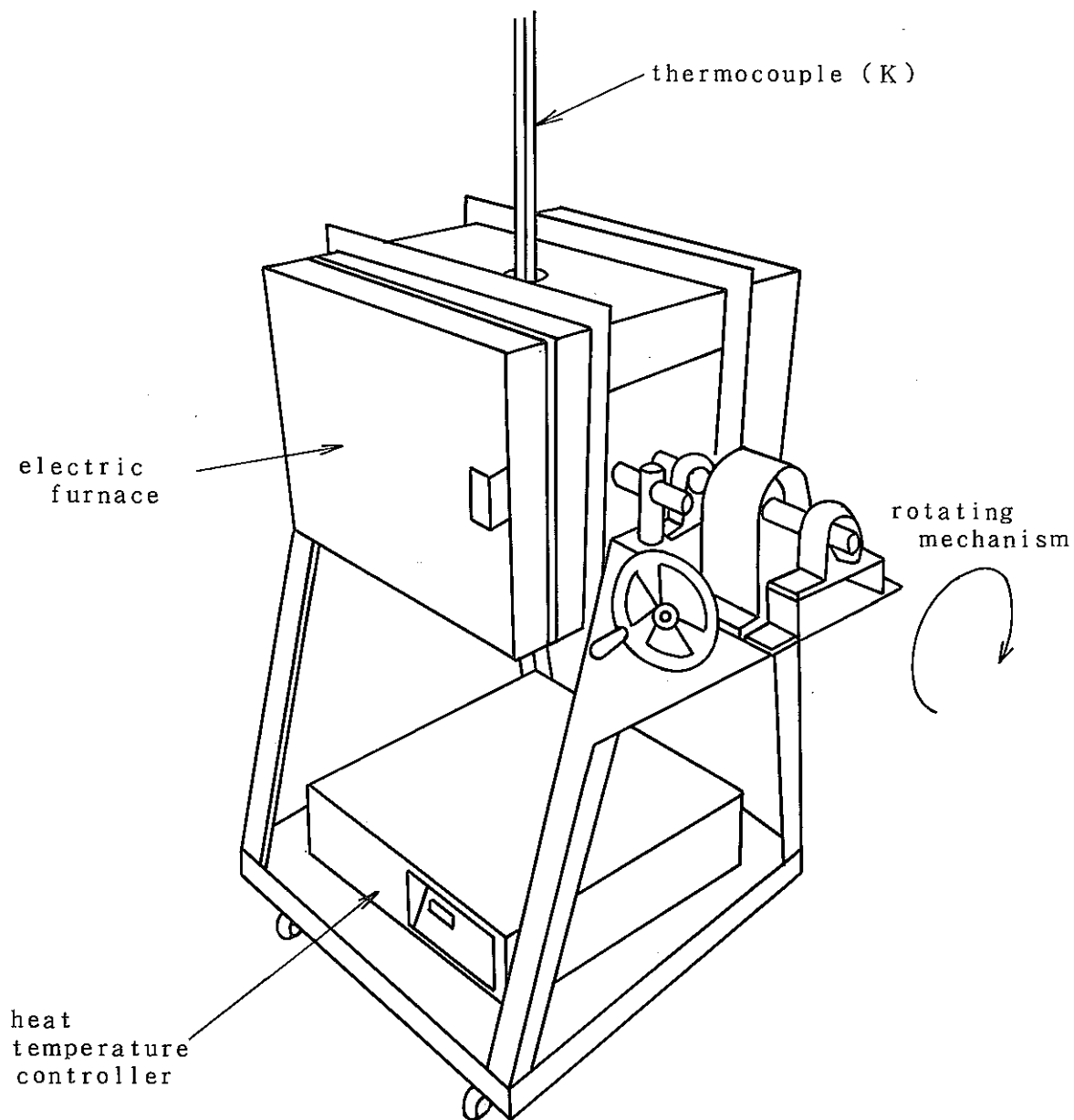
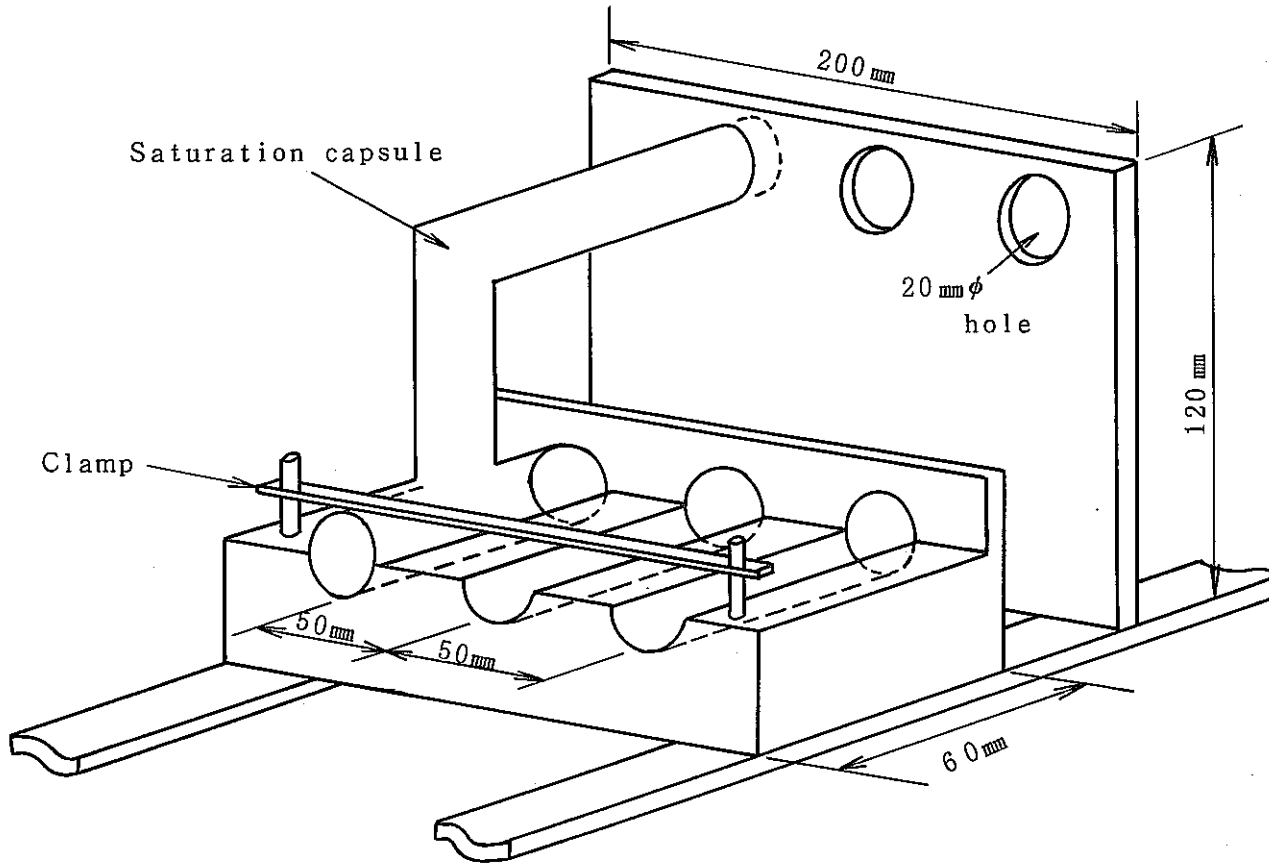
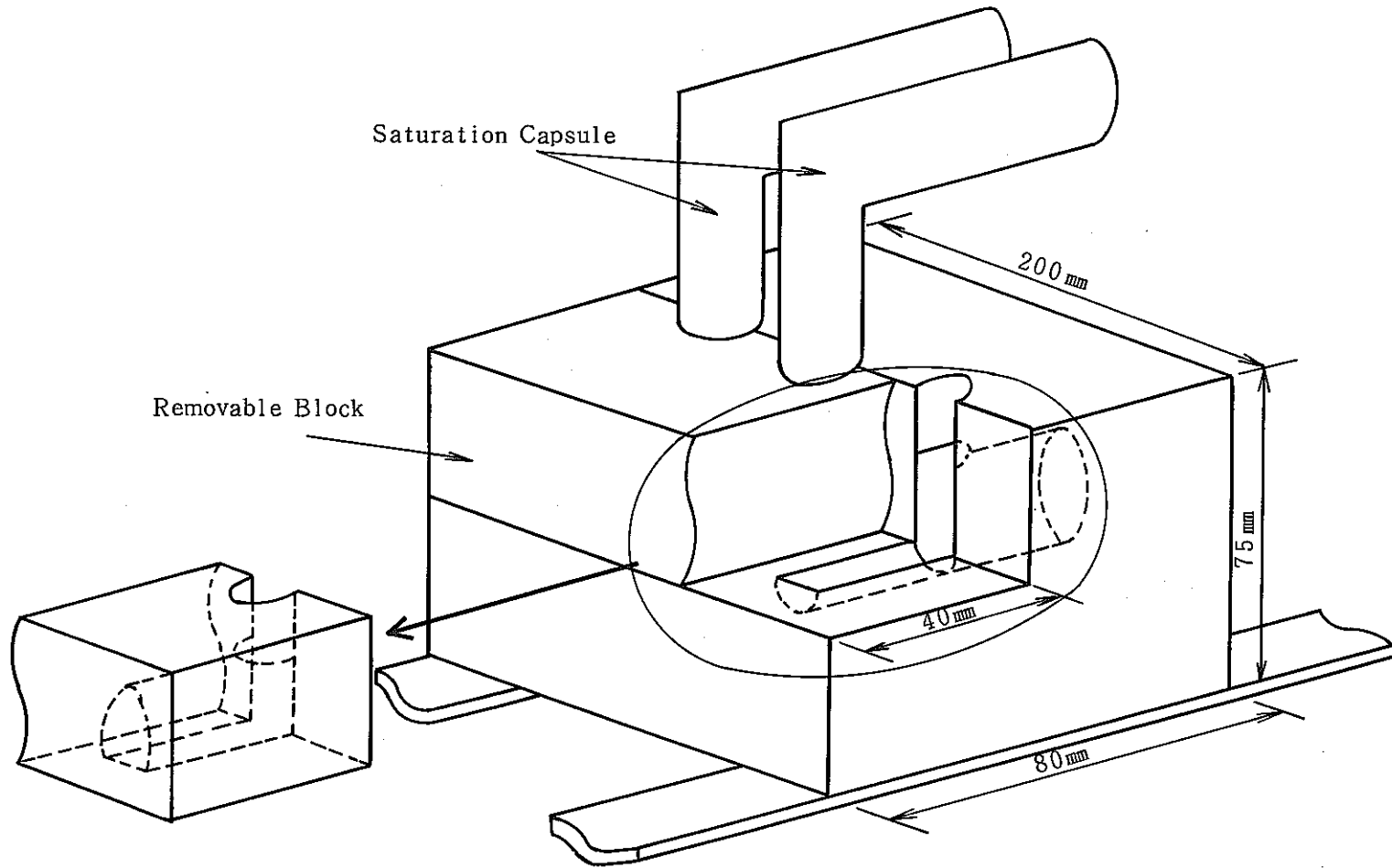


Fig. 2 Heating apparatus (Type 2)



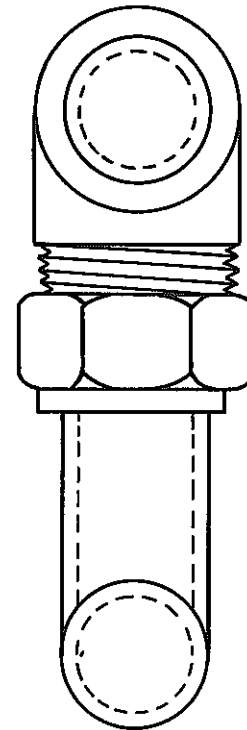
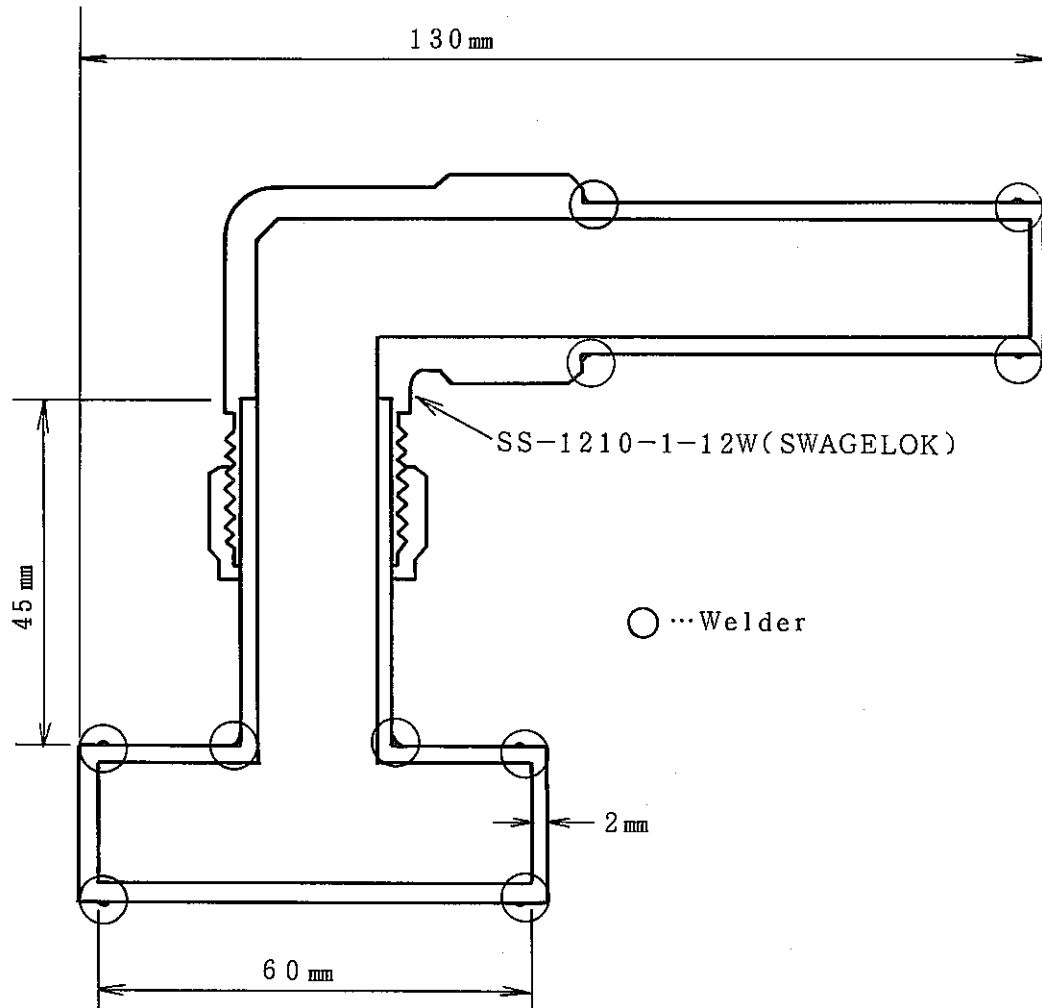
material : SUS-316

Fig. 3 Holder of saturation capsule (Type 1)



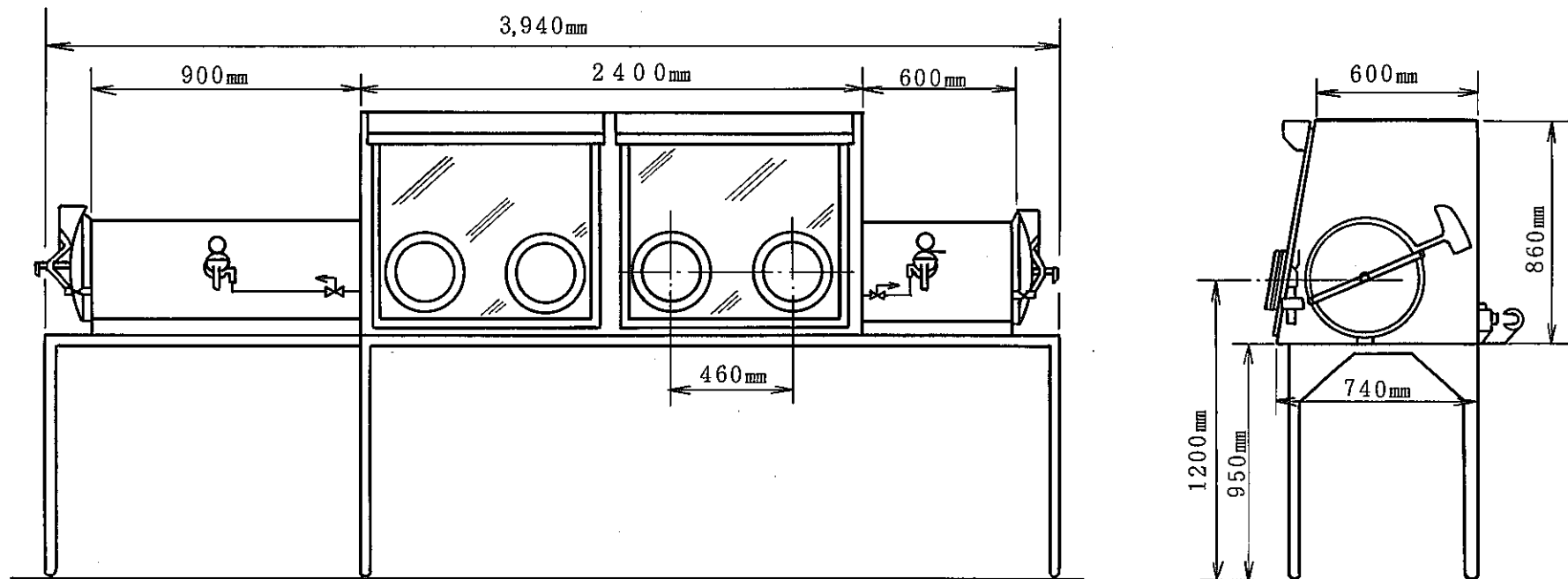
material : SUS-316

Fig.4 Holder of saturation capsule (Type2)



SUS-316 TUBE  
O.D. 19.05 mm  
I.D. 16.57 mm

Fig. 5 Saturation capsule



- 31 -

Fig. 6 A general view of glove box

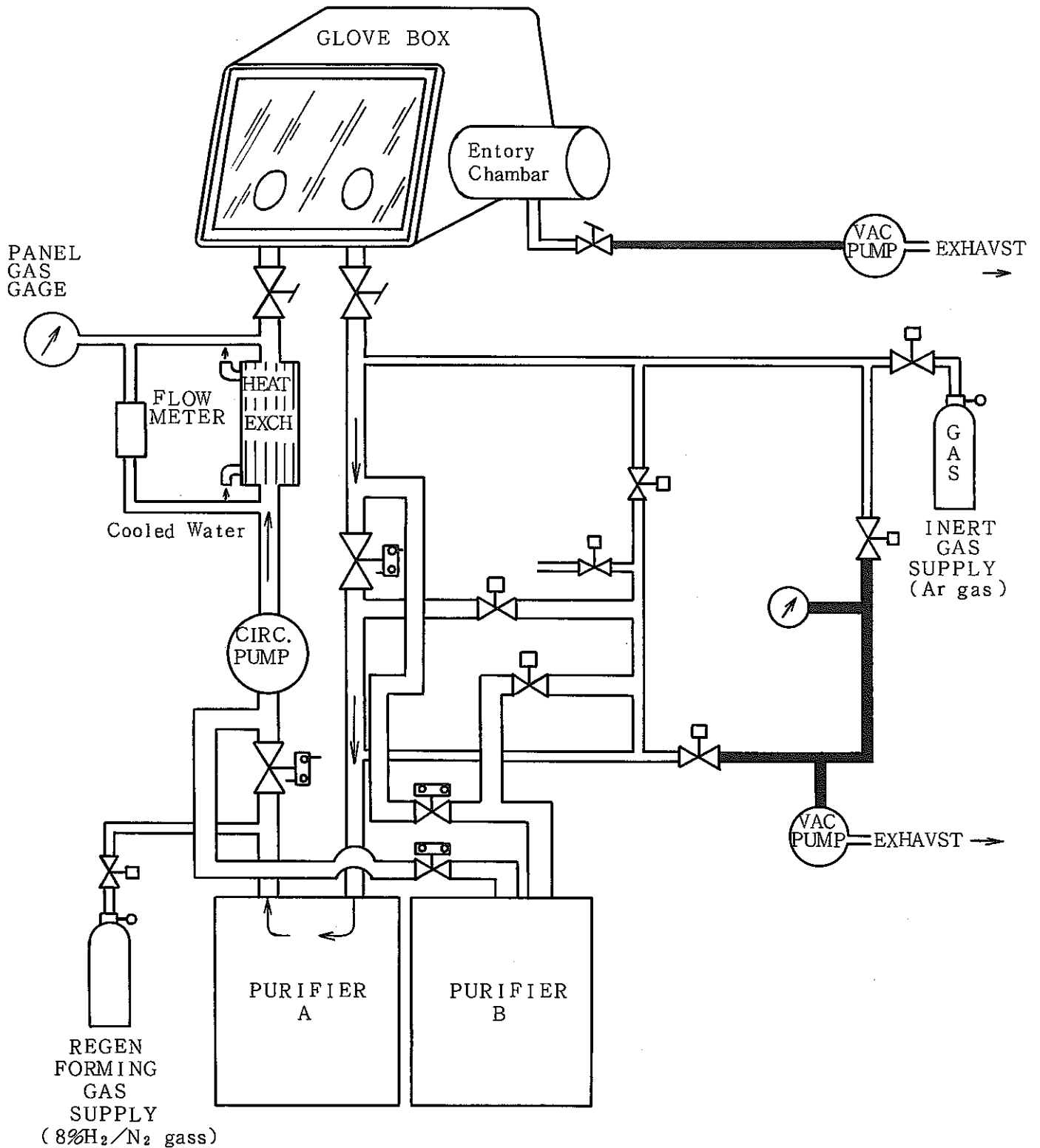


Fig. 7 Simplified system of glove box

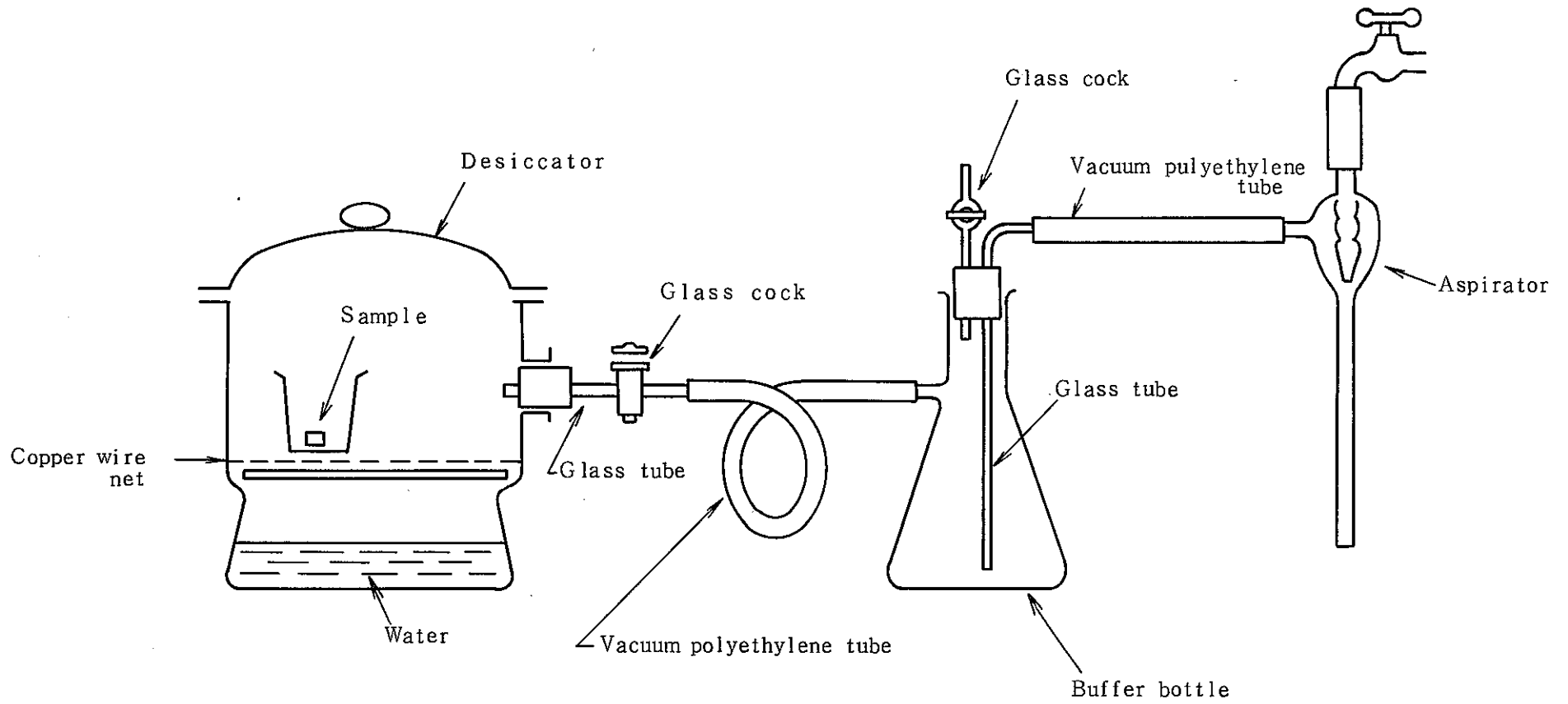


Fig.8 Decomposition apparatus of sodium sample

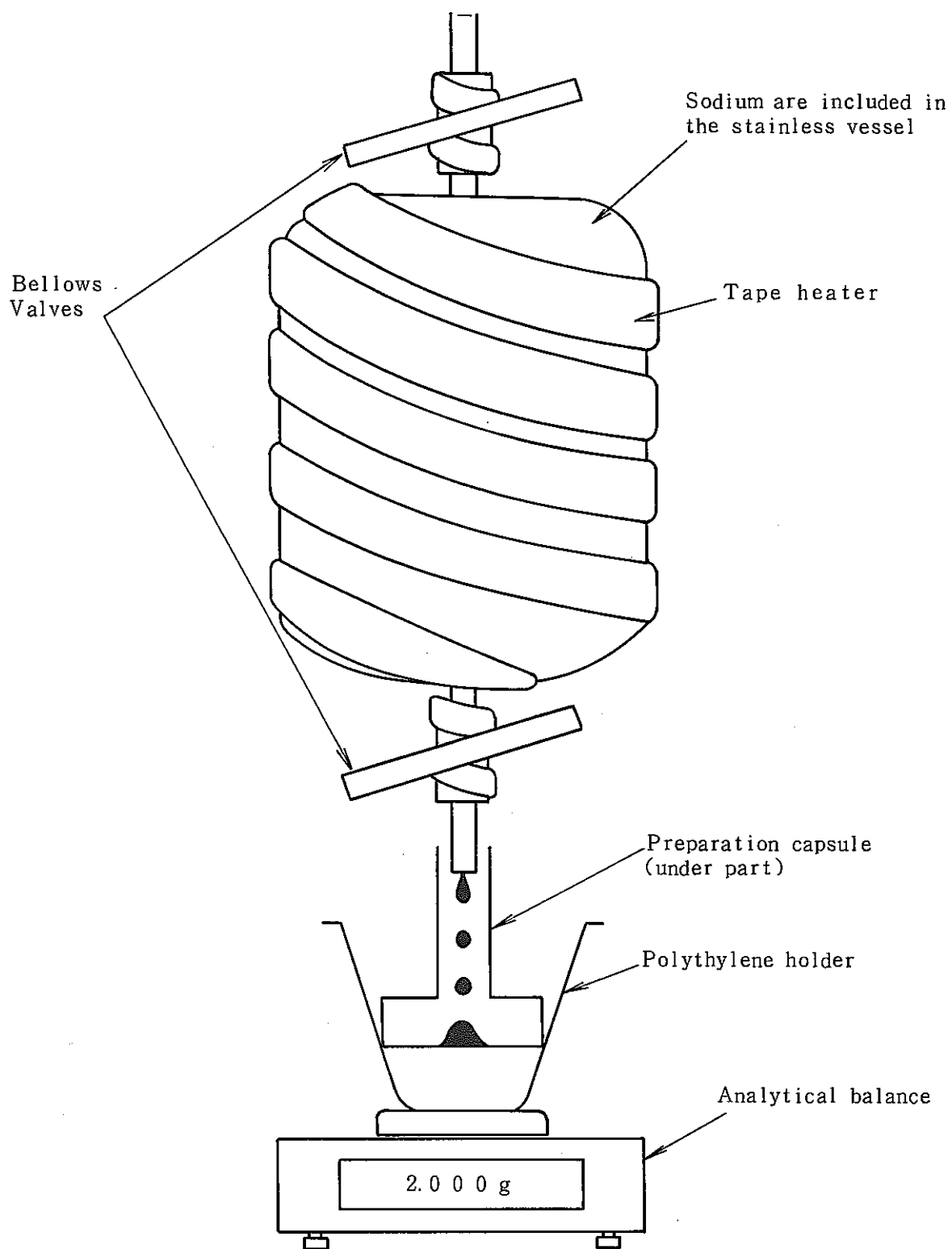


Fig. 9 A method for charging a certain quantity of sodium into the capsule



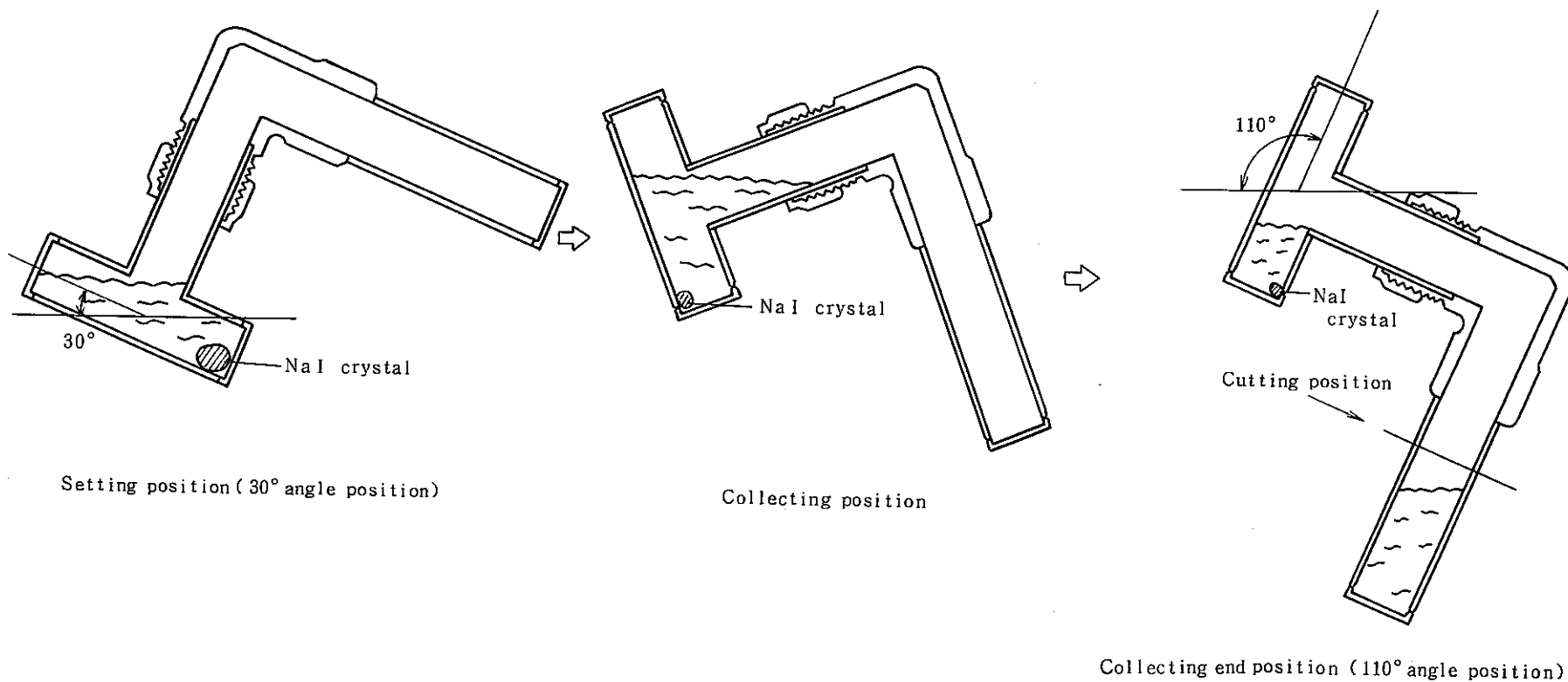


Fig.10 Collecting procedure of prepared solution in saturation capsule

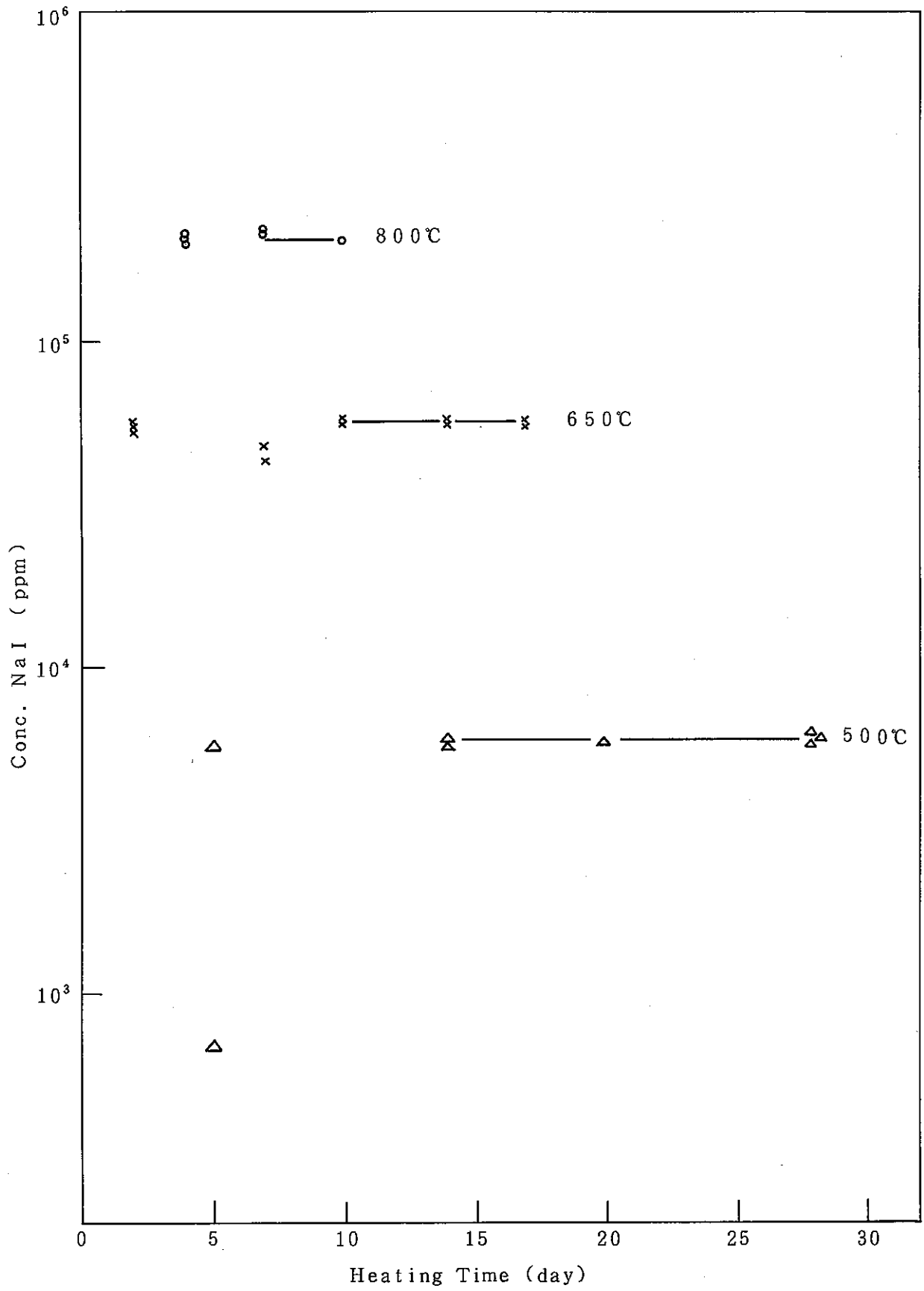


Fig.11 The concentration curve of NaI in Na/heat temp and time

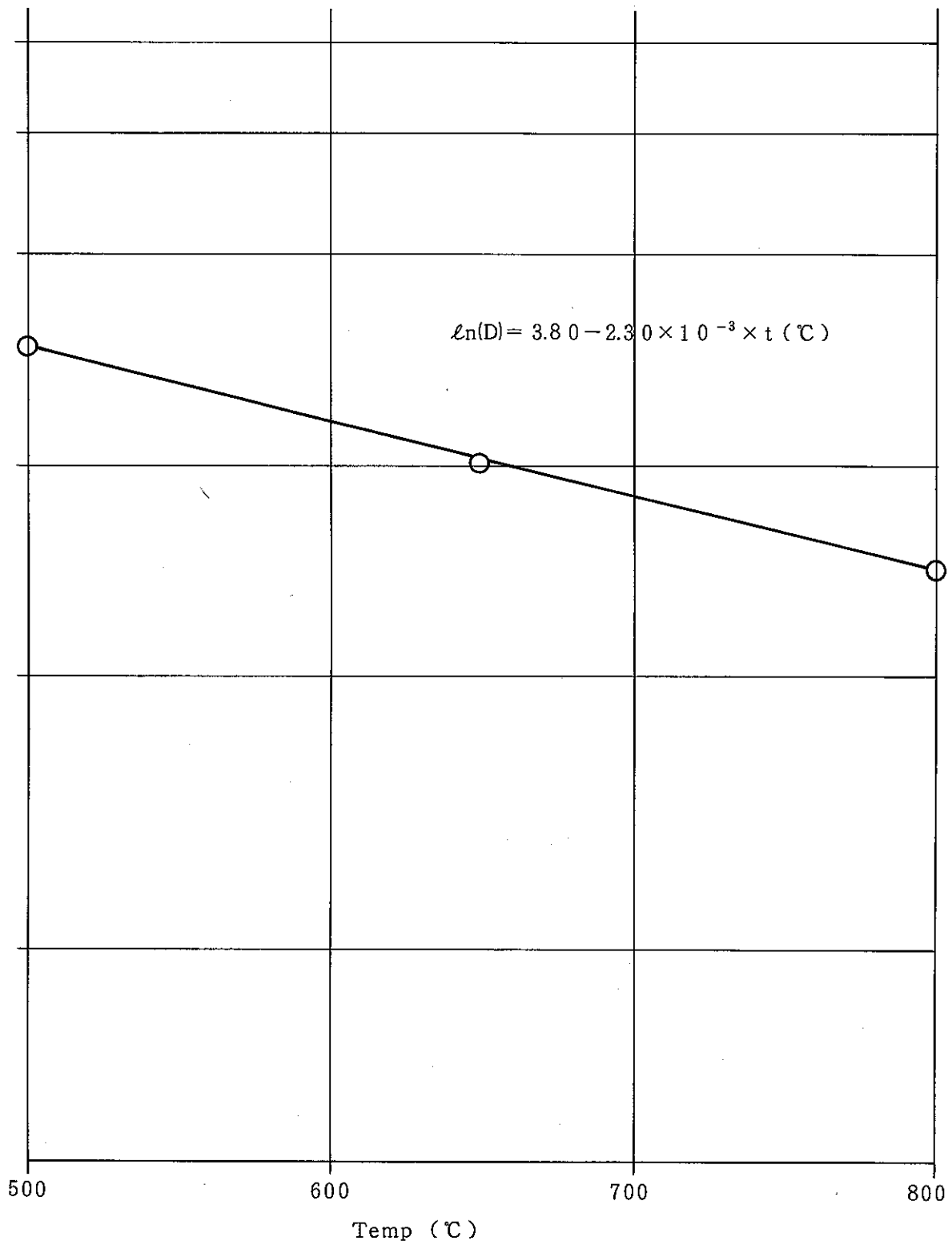


Fig.12 The heating time curve for preparation of saturated solution

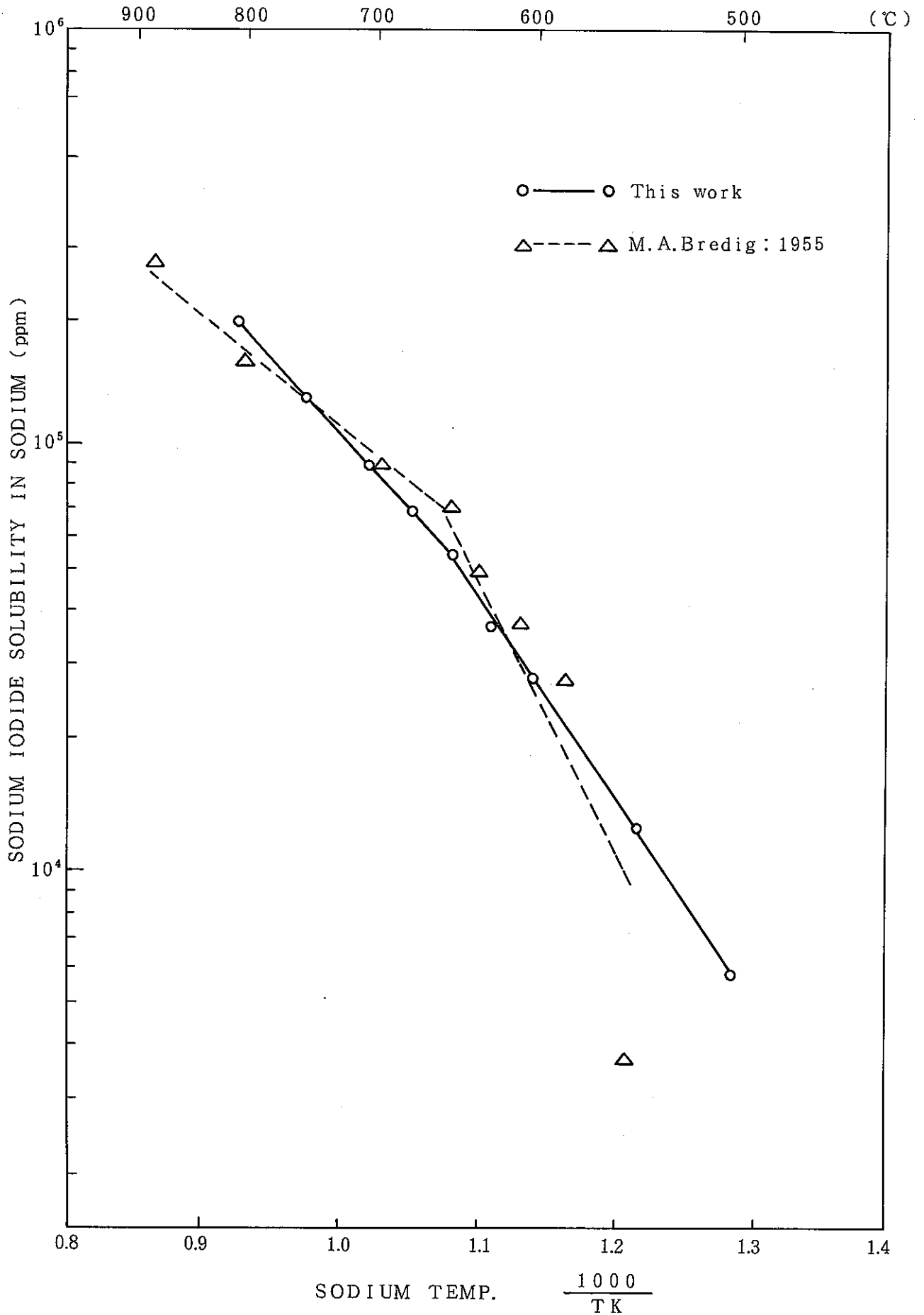


Fig.13 Solubility curve of sodium iodide in sodium

Table 1 Purity of reactor grade sodium and sodium iodide crystal

(Na)

Element	Na	O	Cl	C	H	K	Ca
Content (ppm)	>99.95%	3.2	1.8	5.0	0.1	50	4.2

(NaI)

Element	NaI	Cl <sup>-</sup> Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Pb	Fe	K	Mg	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Content (ppm)	>99.5%	30	4	1	1	2	2	110

Table 2 Analysis result of prepared sodium solution

Target heat temp (°C)	True heat temp (°C)	Heating time (day)	Found-Na (g)	Found-NaI (mg)	NaI. Conc (ppm)
500	505±1	5	3.495	2.6	$7 \times 10^2$
	504±1		2.694	15.8	$5.8 \times 10^3$
	505±1		(not collected)		
	506±1	14	3.727	22.6	$6.0 \times 10^3$
	505±1		2.135	12.4	$5.8 \times 10^3$
	505±1		3.534	21.3	$6.0 \times 10^3$
	505±1	20	3.996	23.6	$5.9 \times 10^3$
	505±1		(not collected)		
	505±1		4.727	28.2	$5.9 \times 10^3$
	505±1	28	3.004	18.4	$6.1 \times 10^3$
	504±1		(not collected)		
	504±1		3.238	19.4	$6.0 \times 10^3$
650	653±1	2	3.932	221.7	$5.34 \times 10^4$
	653±1		3.721	220.1	$5.58 \times 10^4$
	654±1		3.941	234.9	$5.63 \times 10^4$
	659±1	7	4.500	197.7	$4.21 \times 10^4$
	658±1		4.097	209.4	$4.86 \times 10^4$
	655±1	10	2.645	155.0	$5.54 \times 10^4$
	655±1		2.826	171.7	$5.73 \times 10^4$
	654±1		3.142	180.5	$5.43 \times 10^4$
	655±1	14	3.351	198.0	$5.58 \times 10^4$
	654±1		3.173	184.0	$5.48 \times 10^4$
	654±1		2.974	172.0	$5.47 \times 10^4$
	655±1	17	2.998	183.3	$5.76 \times 10^4$
653±1	4.071		238.2	$5.53 \times 10^4$	
654±1	3.336		200.3	$5.66 \times 10^4$	
800	807±1	4	4.026	975.1	$1.95 \times 10^5$
	805±1		4.364	1120.9	$2.04 \times 10^5$
	806±1		3.953	1059.9	$2.11 \times 10^5$
	806±1	7	3.552	951.9	$2.11 \times 10^5$
	807±1		3.659	963.4	$2.08 \times 10^5$
	807±1	10	3.932	979.1	$1.99 \times 10^5$
	806±1		4.153	981.5	$1.91 \times 10^5$
	807±1		3.971	918.1	$1.88 \times 10^5$

Table 3 Analysis result of prepared NaI saturated solution

Target heat temp (°C)	True heat temp (°C)	Heating time (day)	Found-Na (g)	Found-Na I (mg)	NaI, Conc (ppm)
550	548±1	17	2.649	34.1	$1.27 \times 10^4$
	548±1		2.019	26.7	$1.31 \times 10^4$
	548±1		(not collected)		
600	603±1	15	4.009	116.3	$2.82 \times 10^4$
	603±1		4.480	124.0	$2.69 \times 10^4$
	602±1		4.069	118.5	$2.83 \times 10^4$
625	624±1	14	4.193	164.1	$3.77 \times 10^4$
	625±1		3.909	151.8	$3.74 \times 10^4$
	625±1		3.983	156.5	$3.78 \times 10^4$
675	677±1	13	3.911	292.9	$6.97 \times 10^4$
	676±1		3.848	286.2	$6.92 \times 10^4$
	676±1		3.700	282.0	$7.08 \times 10^4$
700	705±1	12	4.141	414.9	$9.11 \times 10^4$
	704±1		4.016	394.6	$8.95 \times 10^4$
	704±1		4.219	412.7	$8.91 \times 10^4$
750	752±1	11	3.866	575.7	$1.30 \times 10^5$
	753±1		3.731	796.1	$1.76 \times 10^5$
	753±1		3.642	539.0	$1.29 \times 10^5$

Table 4 Concentration of sodium iodide in sodium

Na Temp (°C)	Na Temp (K)	Na I, Conc (ppm)
505	778	$6.0 \times 10^3$
548	821	$1.29 \times 10^4$
603	876	$2.83 \times 10^4$
625	898	$3.76 \times 10^4$
654	927	$5.58 \times 10^4$
676	949	$6.99 \times 10^4$
704	977	$8.99 \times 10^4$
753	1026	$1.30 \times 10^5$
807	1080	$1.99 \times 10^5$

## 付 録

付録-Aにナトリウムに対するヨウ化ナトリウム飽和溶解度測定の実験の結果を、付録-Bに試験に用いた装置の仕様、および、付録-Cに金属ナトリウムの充填操作手順を示した。



## 付録一A

### ナトリウムに対するヨウ化ナトリウム飽和溶解度追試験 (ナトリウム温度350℃, 450℃)

#### 1. 概 要

本文で、ナトリウム温度約500℃～800℃の飽和溶解度曲線を求める試験結果について報告した。その後、同じ試験方法で350℃, 450℃の加熱温度に対するNa中のNaI飽和溶解度を求める追試験を行ったのでその結果をまとめる。

#### 2. 方 法

高温範囲でと同じ方法で試験体の中にNaとNaI結晶を入れ、350℃, 450℃の温度でそれぞれ加熱し、得られたNa中のNaIを定量分析した。

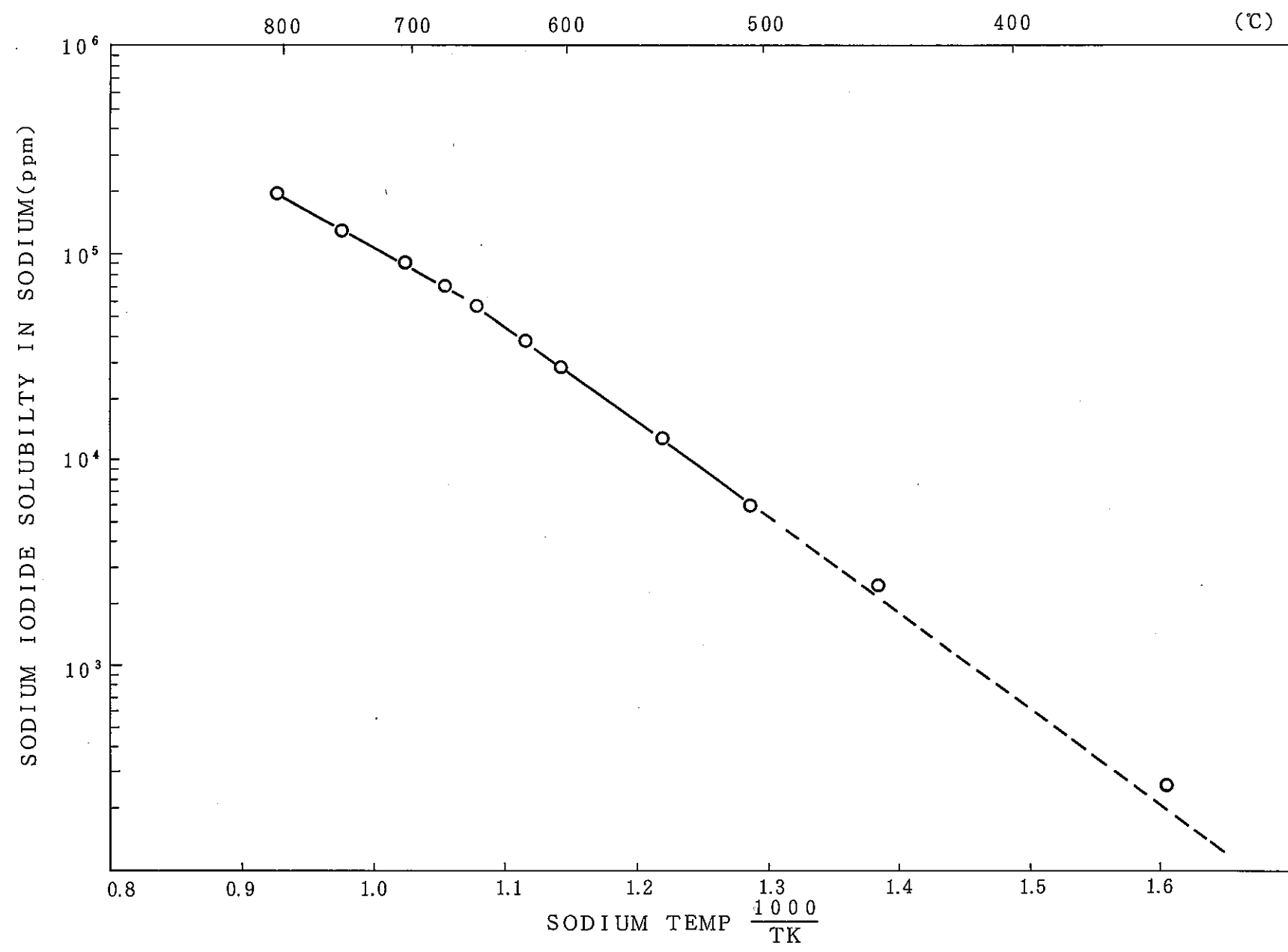
#### 3. 結 果

350℃および450℃の測定結果をTable A. 1にこれを本文で得られた溶解度曲線にプロットしたグラフをFigA. 1に示した。

この結果から、追試験では、本文の溶解度曲線の延長線上とほぼ一致した。

Table A.1 Test Condition and Result of NaI Saturated  
Measurement Under Low Sodium Temperature

Target heat temp (°C)	True heat temp (°C)	Heating time (days)	Found—Na (g)	Found—Na (mg)	NaI. Conc (ppm)
350	349 ± 1	7	4.133	1.061	2.57 × 10 <sup>2</sup>
	350 ± 1		3.239	0.841	2.60 × 10 <sup>2</sup>
	350 ± 1		3.743	1.072	2.86 × 10 <sup>2</sup>
450	454 ± 1	5	3.133	8.123	2.59 × 10 <sup>3</sup>
	454 ± 1		3.089	7.498	2.42 × 10 <sup>3</sup>
	454 ± 1		3.247	8.193	2.52 × 10 <sup>3</sup>



FigA.1 Solubility curve of sodium iodide in sodium

## 付録－B

### 1. 試験装置の仕様

飽和溶液調製に使用した電気炉装置の仕様を（付録－B－1）に、金属ナトリウムを飽和溶液調製容器に採取するのに使用したグローブボックスの仕様を（付録－B－2）に示した。

## 付録-B-1

## 電気炉装置仕様

	仕 様
電 気 炉 (ヤマト科学(株)製) (FP-41型)	電 源 : 単相AC200V, 17.5 A 使用温度範囲 : 100℃~1150℃ 温調方法及び精度 : PD制御 ±1.5℃(at 1150℃) 温調用センサー : 熱電対Rタイプ ヒーター : 高温鉄クロム線 3.25W 炉体材質 : 真空一体成形セラミックファイバー 炉内寸法 : 幅510mm×高さ595mm×奥行540mm
記 録 計 (横河電機(株)製) (LR-8100型)	電 源 : AC100V 50/60Hz 両用 測定レンジ : DC0.1mV~200V F.S 最大入力電圧 : DC250V 有効記録幅 : 250mm 記録ペン数 : 6ペン チャートスピード : 10~1200mm/min及びmm/hourの範囲で任意 測定確度 : ±0.03% of range チャート確度 : 1m以上連続記録時±1%以内 ゼロ点設定 : 任意可能 その他機器 : ◦測定値をデジタル表示及び記録可能 ◦カレンダー及び時計機能付き ◦位相同期記録可能
冷 接 点 (小松エレクトロニクス) (社製 ZC-114型)	制御方法 : 電子冷却式 精 度 : $0℃ + \frac{2}{100}℃$ 以内 その他 : Kタイプ熱電対10対まで使用可能
シース型熱電対 (株岡崎製作所社製)	素 線 : K(CA)・0.4級・φ0.77mm シース材質 : NCF1(インコネル600相当) シース外径 : φ4.8mm 使用最高温度 : 1,100℃ 絶縁物 : MgO99.4%以上

## 付録-B-2

## グローブボックス装置仕様

グローブボックス本体 (米国VAC社製) (DL-002-S-G型)	材 質 SUS 304 窓 材 材質: ポリカーボネイト 厚さ: 6.35mm グローブ材 材質: ブチルゴム (米国NORTON社製) サ イ ズ 高さ1810mm, 幅3940mm, (エントリーポート含) 奥行740mm	
精製装置 (米国VAC社製) (M040-2H型)	循 環 量 6.8m <sup>3</sup> /hr 方 式 2系統切り替え式 水分除去法 モリキュラシーブゲッター (LINDE 13-X) 酸素除去法 Cuを細かく分配したアルミナ マトリックスゲッター (DOWQ-1) ゲッター再生ガス 種類: H <sub>2</sub> 8%, N <sub>2</sub> 92% 流量: 1.7m <sup>3</sup> /hr	
酸素モニター (エルマンモリッツ社製) (OA-1500E型)	方 式 ガルバー電池方式 測定範囲 0~10000ppm酸素 下 限 0.04ppm 精 度 0.04ppm±2%	
水分モニター (パナメトリックス社製) (SYSTEMII型)	検 出 器 水分蒸気圧感応タイプ 測定範囲 -110℃~+20℃(露点) 下 限 -110℃(露点) 精 度 露点-30℃で±0.2℃	

付録-C

金属ナトリウム容器の充填操作手順

- (1) 金属ナトリウム容器への充填操作は ( Fig. C-1 参照 ) 以下のような操作で行った。
- ① あらかじめ洗浄等準備したナトリウム容器 3 本を、ナトリウム充填装置の計量器の上にセットする。
  - ② 排気ラインの流量計の流動パラフィンを通る気泡数が、約 310 / 秒になるよう V1 バルブを開いて、アルゴンガス流量を調節し、約一昼夜流してナトリウムタンク ( 200ℓ SUS ドラムカン ) 内空間部をアルゴンガス雰囲気とする。
  - ③ ナトリウムタンク、ナトリウム容器及びナトリウム移送ライン ( V2 バルブから各ナトリウム容器間 ) を約 150℃ に加熱する。
  - ④ V2 及び V3 バルブを開とし、ナトリウム移送ラインをアルゴンガスで置換する。
  - ⑤ 油回転ポンプを起動する。
  - ⑥ V2 及び V3 バルブを閉とし、V4・V5・V6・V7・V8・V9 及び V10 バルブを開として、ナトリウム容器及びナトリウム移送ラインを約  $10^{-1}$  Torr まで真空引きする。
  - ⑦ V7・V8・V9 及び V10 バルブを閉とする。
  - ⑧ V2 バルブを開とし、ナトリウムタンクから 3 つのナトリウム容器へ充填を始め、計量器の重量変化 ( 重量の増加 ) がなくなった時点で V4・V5 及び V6 バルブを閉とする。
  - ⑨ V3 バルブを開とし、ナトリウム移送ライン中のナトリウムをナトリウムタンクへもどす。
  - ⑩ V3 及び V2 バルブを閉とする。
  - ⑪ ナトリウムタンク・ナトリウム容器及びナトリウム移送ラインを室温になるまで自然冷却する。
  - ⑫ 油回転ポンプを止め、ナトリウム容器をナトリウム充填装置から取り外す。

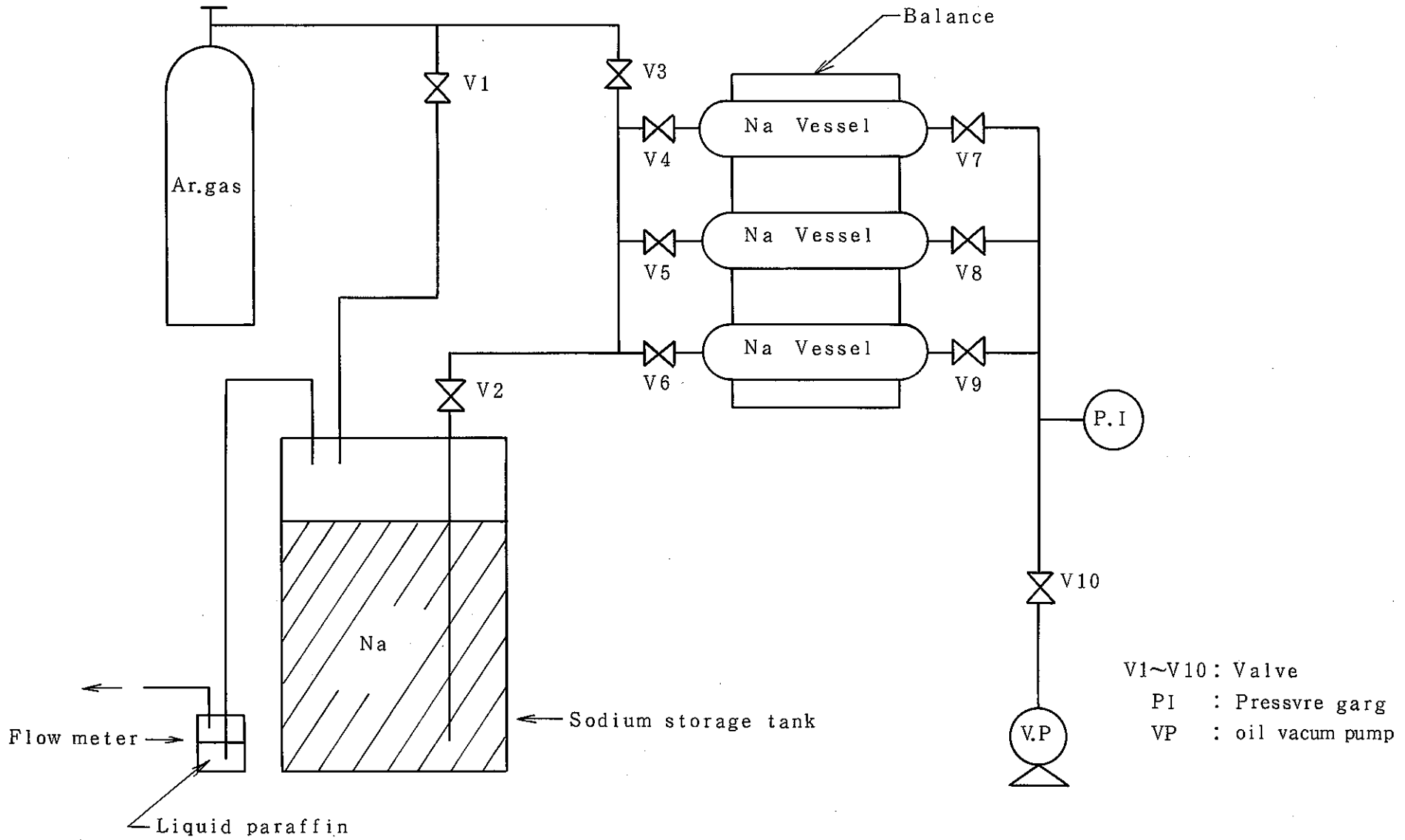


Fig.C-1 Sodium charge system for the sodium vessel