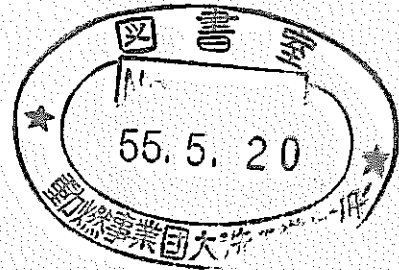


区 分 変 更	
変更後資料番号	<del>11-1</del>
決裁年月日	平成 13 年 7 月 31 日

# EBR-IIのNa純度 (1967~1974)



1980年2月

<b>技術資料コード</b>	
開示区分	レポートNo.
S	N 942 80-01
<p>この資料は 図書室保存資料です          閲覧には技術資料閲覧票が必要です</p> <p>動力炉・核燃料開発事業団大洗工学センター技術管理室</p>	

動力炉・核燃料開発事業団

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

配 布 限 定  
PNC TSN942 80-01  
1 9 8 0 年 2 月

## EBR-II の Na 純度 (1967 ~ 1974)



田 村 政 昭 \*

### 要 旨

本報告書は EBR-II 運転経験調査の一環として 1967 ~ 1974 における EBR-II ナトリウムに関してなされた放射能及び化学分析結果について EBR-II 運転訓練期間中に得られた報告書を総合的に紹介するものであり、ナトリウムサンプリングに関する系統・機器及び方法、並びにこれらに関してなされた検討・評価について述べられている。ナトリウム中の水素、炭素及び酸素測定のための最良の方法は(1)水素拡散計、(2)低炭素ステンレス鋼タブ平衡法；及び(3)バナジウムワイヤ平衡法である。ナトリウム中酸素を連続的に測定するには電気化学的酸素計が有益であるが、これらはほぼ毎月バナジウムワイヤ平衡法にて再校正する必要がある。(1)サンプルの冷却時に偏析する(例えば、 $^3\text{H}$ 、 $^{131}\text{I}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ )あるいは(2)ナトリウムサンプルの蒸留時に揮発する ( $\text{H}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Zn}$ ) 不純物の分析には特殊な方法が用いられる。本報告書では 8 年間にわたる EBR-II ナトリウム中に測定された 11 の放射性核種、22 の金属不純物、4 の非金属不純物に関する挙動が図的に示され、そしてこれらの傾向が半減期、出力レベル、コールドトラップの運転、更に他の物質の混入と関連されて纏められている。1967 年以来、 $^{22}\text{Na}$ 、 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ 、 $^{113\text{m}}\text{In}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{210}\text{Po}$  及び錫は明らかにその放射能あるいは不純物濃度が増加していることが示されている。EBR-II コールドトラップは  $\text{Bi}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{H}$  そして  $^3\text{H}$  を効果的に制御しているが、 $^{137}\text{Cs}$  に関しては部分的であり、 $^{131}\text{I}$  に対しては効果がないように思われる。尚、本報告書で扱った諸資料は開示制限に該当するものなので、引用、転載は御遠慮願いたい。

## 目 次

I	はじめに .....	1
II	ナトリウム純度監視システム .....	2
III	サンプリング .....	12
IV	EBR-II ナトリウム中不純物 .....	23
V	分析結果 .....	29
VI	結 論 .....	128

## I. はじめに

本報告書の目的は(1)EBR-Ⅱナトリウムに関する特性をモニターするために用いられる系統、機器及び方法について述べ、また(2)1967～1974年におけるナトリウムの分析結果に対する検討・評価について紹介することである。

ナトリウム中放射性核種及び不純物の分析結果はこれまでに原子炉及び各種機器の状態を診断し、あるいは確認するために有益であることが証明されてきた。例えば、 $^{131}\text{I}$  及び  $^{137}\text{Cs}$  の放射能変化は破損燃料ピンを含む燃料集合体の同定の手助けとなっており、水素及び酸素濃度の増加はコールドトラップの閉塞の徴候であり、1次ナトリウム中の錫濃度の増加は回転プラグシール槽からの Sn-Bi 合金の混入を示しており、更に炭素活性度の変化は鋼の浸炭あるいは脱炭の前兆を意味している。

EBR-Ⅱナトリウムに関する特性を調査するための計画は1965年に立案されたが、実際には1967年2月にナトリウム中に銅が発見されるまでは完全には実施されなかった。このとき、1次ナトリウムプラグング計 (PTI) は再生中にた易く溶解しない沈澱物が沈着したため使いものにならなくなった。調査の結果、この閉塞はPTI冷却域に銅が沈澱したことによるものであることが判明した。銅源は1次補助系EMPのブスバーであった。この発見によってEBR-Ⅱナトリウムのサンプリング及び分析は現在のような厳密な計画のもとでなされるようになった。

現在、ナトリウム純度は次の一般的な3つの方法で観察されている；(a)ナトリウムサンプルまたはナトリウムに浸漬された材料の分析室における分析；(b)連続式オンライン計（現在は水素拡散計及び電気化学的酸素計に限定している）の運転及び(c)PTIの運転である。

## II. ナトリウム純度監視システム

### A 1次ナトリウム

1967年以來、1次系タンク外の3ループが1次ナトリウム純度をモニタするために使用されてきた。これらは(1)1次ナトリウム純化系、(2)燃料破損検出 (FERD) ループ、(3)放射性ナトリウム化学分析ループ (RSCL) である。

#### 1. 1次ナトリウム純化系

ナトリウムは1次系タンク内ナトリウム表面下約8フィートの点から1次ナトリウム純化系へ入る。系統内ナトリウムは1次系コールドトラップを通り、1次系タンクへ戻る。本系他ループはPTI及びサンプリング系へ流れる。コールドトラップはPTI又はサンプリング系の運転を妨げることなく、バイパス運転が可能である。

Fig 1 に純化系に付随したサンプリング系の系統図を示す。コールドトラップの入口又は出口

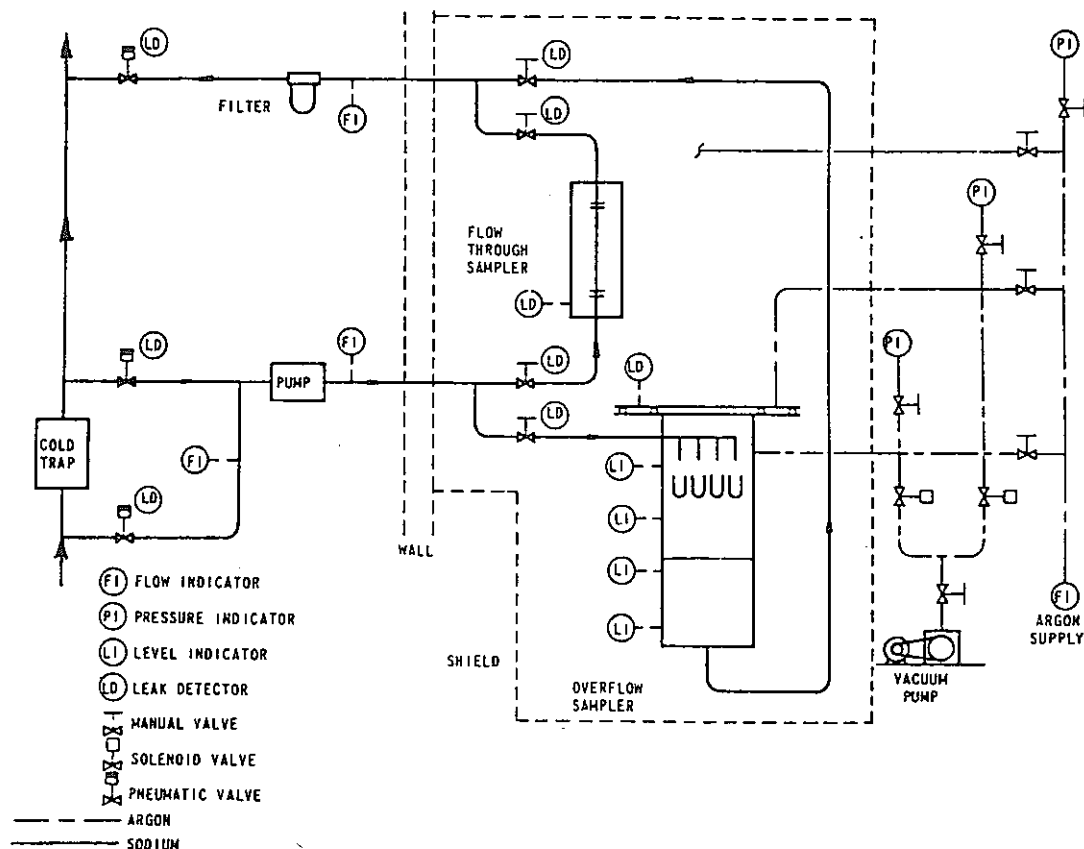


Fig. 1. Primary-sodium Sampling System.

から本系にナトリウムが供給され、コールドトラップの下流から純化系へ戻る。通常、サンプルはコールドトラップの入口側から採取される。サンプリング系のナトリウム流は入口サンプル配管にある円筒型リニアインダクションポンプによって維持される。

サンプルナトリウムは並行に設置されている2つのサンプラーのどちらかに手動弁の切換えによって直接流入する。これらはフロースルー及びオーバフローサンプラーである。サンプルナトリウムを導入するために用いられる手動弁は鉛遮蔽されたサンプリング室内に設置されており、フレキシブル軸を通して室外から操作される。本サンプリング系はサンプリング及び純化系配管の合流点近くに位置する3個の空気作動弁（フェイル・クローズ）によって隔離される。

## 2. FERDループサンプラー

FERDループはEMPによってIHX吐出口近くの1次系タンクナトリウムを吸い出し、遅発中性子検出器を通過して1次系タンクへ戻る。本系は原子炉保護系を構成する一つであり、原子炉出力運転中は常に運転する必要がある。単一カップからなるオーバフロータイプサンプリング系及びPTIは1967年にFERDメインループにサイドループとして追加されたものである。これらは、1968年、コールドトラップが交換されしかも1次ナトリウム純化系のサンプリング設備が再設置されている間、一次ナトリウムの特性をモニタするために用いられた。PTIは後に撤去されたが、サンプリング設備は1968年11月にナトリウム純化系が運転を開始して以来予備設備としてそのまま残されてきた。FERDループサンプラーはサンプルカップとして10mlのバイレックスリーカーを有するのみであり、真空蒸留サンプルあるいはフロースルーサンプルを採るためには使用されない。

Fig 2はFERDループに接続したサンプリング設備の系統図を示したものである。ナトリウム流は小容量のEMPによって導入される。流量計は較正されていないが、最大流量は約1 gpmと見積もられている。

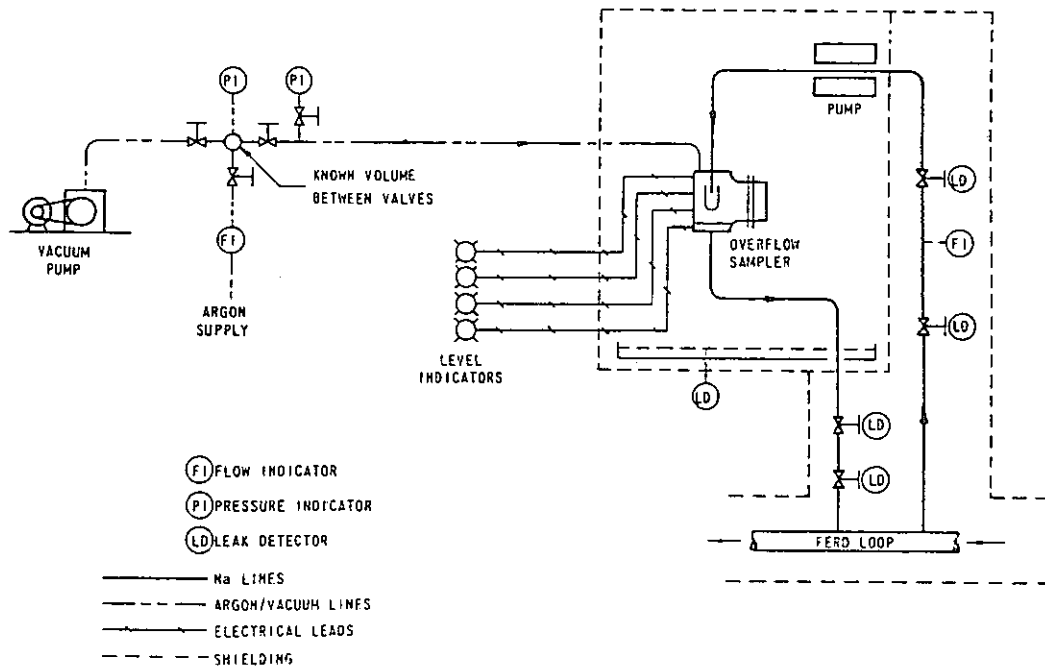


Fig. 2. FERD-loop Sampler.

### 3. 放射化ナトリウム化学分析ループ (RSCL)

RSCLは1次系ナトリウムのモニタリング及びサンプリングのための設備であり、1次純化系と並行して、独立したdcEMPを有する。RSCL主ループから分岐されたループはオンライン酸素-水素(O-H)計及び平衡法装置が設置されている遮蔽セルを貫通する。

O-H計は連続に設置された2つの電気化学的酸素計と水素拡散計とによってナトリウム中の酸素及び水素濃度を連続的に測定するものである。酸素計及び水素計はともに流動ナトリウム中で900°F(482°C)で運転されるが、この温度は供給ナトリウムの通常温度よりはるかに高い温度であるため、共通の温度、流量制御系を用いて単一モジュール中で両者を一体化するのに都合が良い。Fig 3にこの配置を示す。このモジュールは再生熱交換器、流量計、流量制御弁、温度制御系及び各酸素計中のフリーズシールを保つための冷却ファンを有している。

酸素計は電気化学セルによって生じた電圧を測定することによって流動ナトリウム中の酸素濃度を連続的に測定するものである。この電圧は基準半容器内の空気中の酸素活性度とNa:Na<sub>2</sub>O半容器内のナトリウム中酸素の活性度の差異に依存する。ナトリウム流中に浸漬されたThO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製セラミック電解物が2つの半容器を分離している。

水素計はナトリウムからニッケル膜を通した真空系への水素の拡散原理に基いたものである。この水素計は平衡(又は静的)モードあるいは連続(又は動的)モードのいずれでも運転できる。



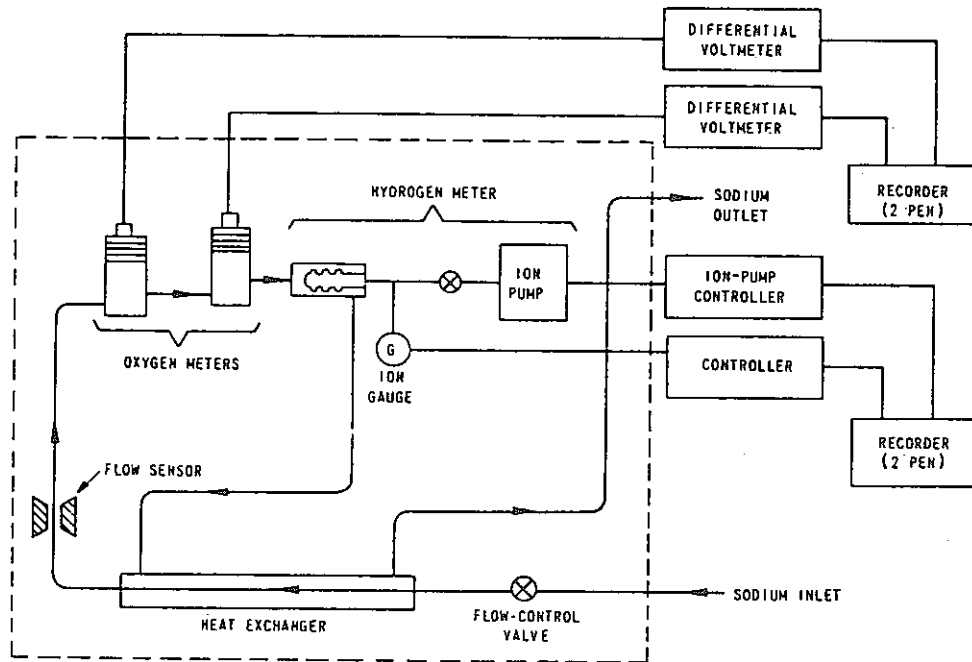


Fig. 3. Oxygen-Hydrogen Meter Module

平衡モードにおいては真空ポンプは弁で仕切られ、従って膜の真空側における水素圧はナトリウム側の水素圧と平衡状態になろうとする。ナトリウム中の水素濃度は真空容器中の平衡水素圧と直接次のような関係がある。

$$C \text{ (ppm in Na)} = K \sqrt{P}$$

ここで、Kは Sievert's 定数であり、Vissers 等によってナトリウム中の水素に対して実験的に定められたものである。また P は平衡圧力である。平衡状態に達するまでには約 30 分程必要である。

動的モードにおいては真空容器はイオン型真空ポンプにて連続的に真空びきされる。イオンポンプ電流はナトリウム中の水素濃度と次のような関係がある。すなわち、

$$C \text{ (ppm)} = a \text{ (IPC)} + b$$

上式の定数は平衡法によって得られた水素濃度を校正することによって得られる。

平衡装置はナトリウム中に金属試片を浸漬し、対象とする不純物のナトリウム中濃度をそれぞれの試片中の濃度とが平衡状態に達するようにしたものである。一般的に酸素濃度はバナジウム・ワイヤ平衡法にて、炭素は低炭素 18 Cr-8 Ni 鋼箔平衡法にて、また水素はスカンジウム箔平衡法にて測定される。

平衡法モジュール (Fig 4) はサンプルナトリウム流の流量及び温度コントロールを有するナトリウム配管系である。試片は等温部に挿入可能なよう容器中に保持される。不純物に関する拡

散率及び分布係数は 1382 °F ( 750 °C ) で平衡状態に達することを必要とする。もし、全ての試片が同時に浸漬されるならば平衡状態に達するには 24 時間が必要である。温度コントロール回路には白金抵抗式温度計が使用されている。

## B 2次ナトリウム化学分析設備

Fig 5 に 2 次ナトリウム純化系の系統図を示す。本系は主ナトリウムループの補助ループである。Fig 5 にはサージタンク、ストレージタンク、コールドトラップ、プラグング弁又はプラグング計 ( PTI ) 並びに 2 次ナトリウム化学分析ループの位置関係を示している。

2 次ナトリウム化学分析ループは 2 次ナトリウム純化系のサイドループであり、コールドトラップバイパスラインで純化系からナトリウムをバイパスし、3 つの並行して設置されているサブシステムにナトリウムを分流し、純化系に戻る。コールドトラップの上流側とストレージタンクとの差圧は化学分析ループへのナトリウム流の駆動力となっている。3 つのサブシステムは次のものからなる：

1. 2 次ナトリウムサンプリング設備
2. 2 次ナトリウム酸素-水素 ( O-H ) モジュール
3. 2 次ナトリウム平衡法装置

これら各サブシステムへのナトリウム流は独立に手動調整弁によって調節される。サンプリング設備から採取されたナトリウムサンプルは冷却され、分析のため分析棟に運ばれる。平衡法装置内のナトリウムに浸漬されたワイヤとタブとは撤去され、分析前にアルコール洗浄される。酸素及び水素計は O-H モジュール制御盤に設置されている制御及び表示器を直接読み出すことによって測定がなされる。

1 次ナトリウムサンプリング設備の運転と異なり、2 次系におけるナトリウムサンプルはコールドトラップの上流側からしか採取することができない。ナトリウムサンプラーの入口側はナトリウムフィルターによって保護されている。系統中にフィルターを有する 2 次ナトリウム化学分析ループにどの程度の粒子が流入するかは明確ではないが、多分フィルタは不完全で当を得ないものである。このフィルタは改良型オーバフローサンプラが設置されるときに撤去され、調査される。

Fig 6 に 2 次ナトリウムサンプリング設備の系統図を示す。ナトリウムはプラグング計の入口側から系統へ供給され、純化系ドレンラインに戻る。流量はプラグング計入口とストレージタンク間との差圧によって保持される。通常時の流量は約 0.8 gpm である。手動作動弁によってスロースルあるいはオーバフローサンプラのどちらか、またはバイパスラインに直接ナトリウムを導入する。

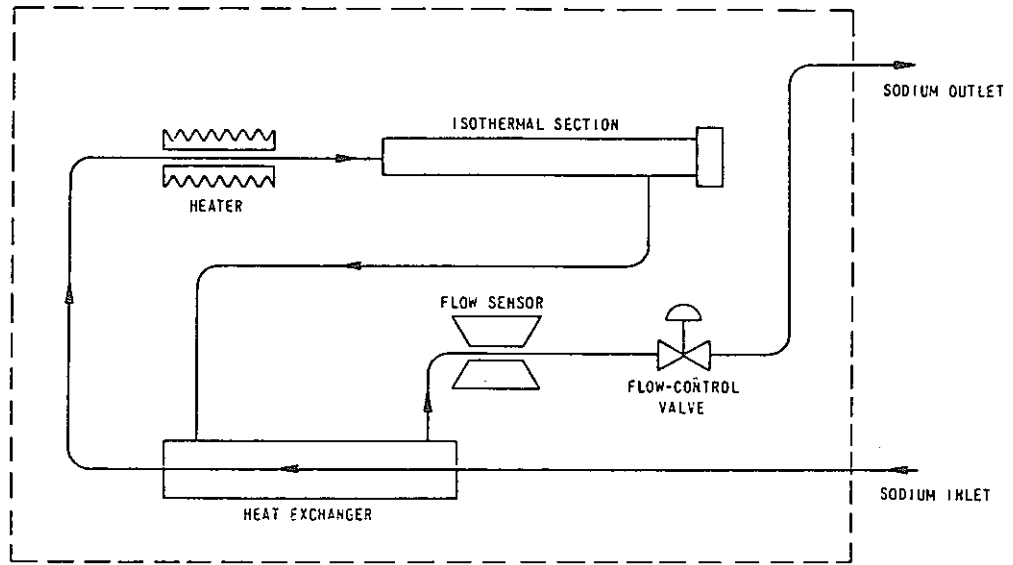


Fig. 4. Equilibration Module

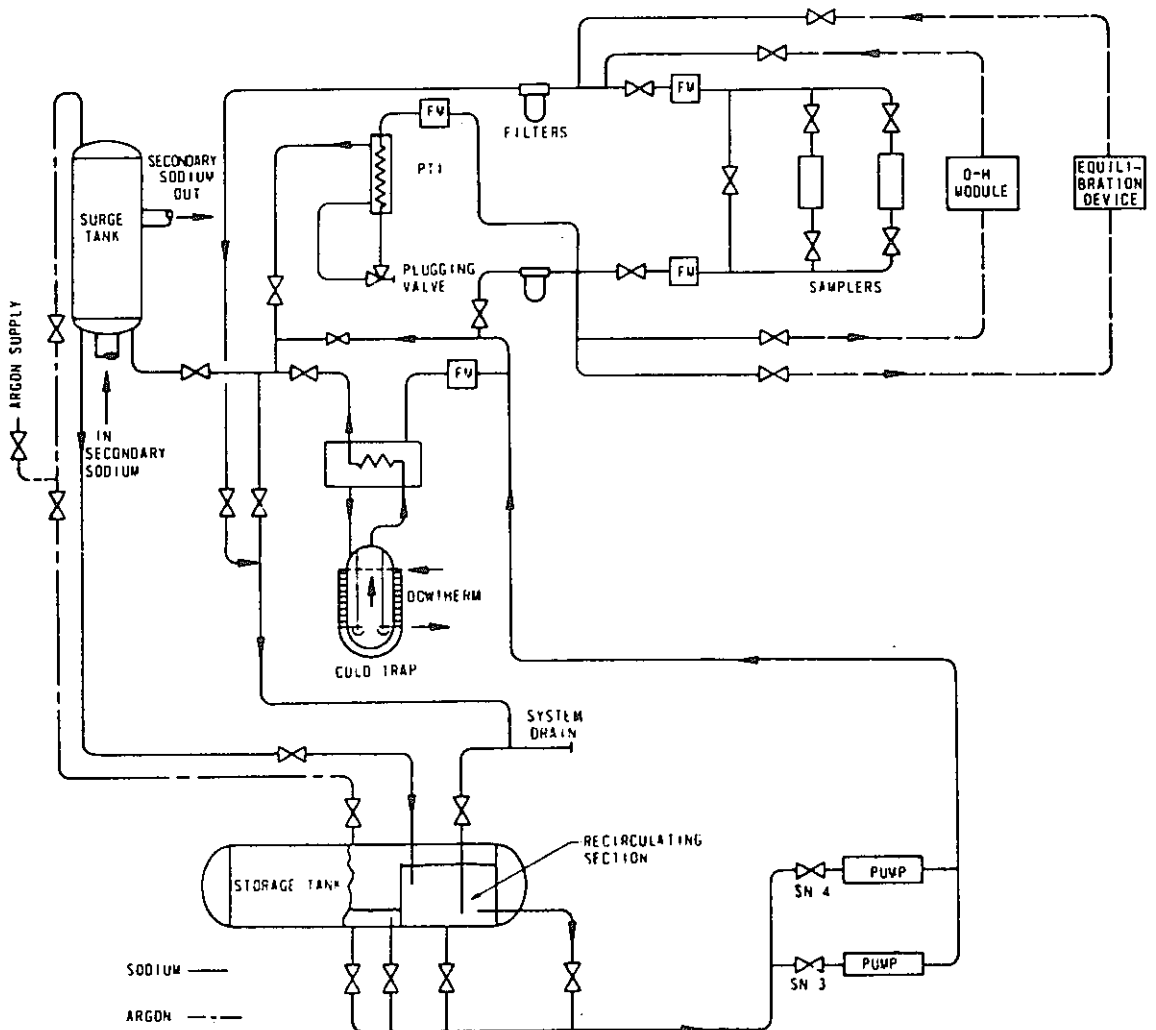


Fig. 5. Secondary-sodium Purification System

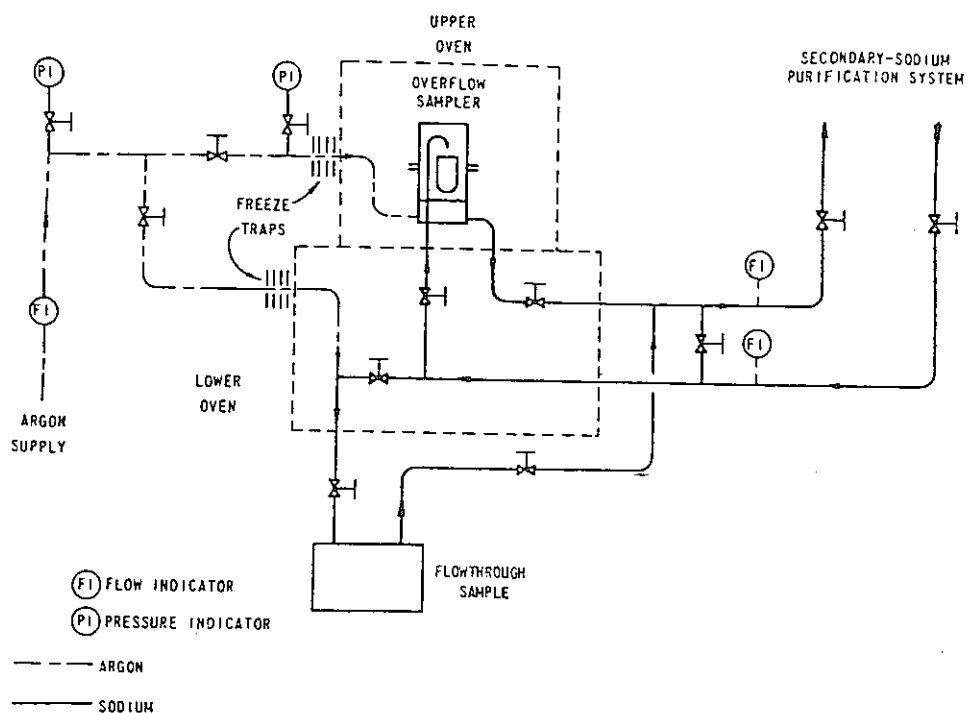


Fig. 6. Secondary-sodium Sampling System.

O-Hモジュールは1974年11月にサンプリング設備に追加されたものであり、RSCLの1次系に使われていたものと同じものである。平衡法装置の設置位置はFig 6に破線で示されている。というのはこれはまだ運転されていないからである。本装置もRSCLに設置されたものと同じものである。

### C プラギング温度指示計 (PTI)

プラギング温度指示計 (プラギンググループとも呼ばれる) は1次及び2次ナトリウム系の両者に設置されている。プラギング温度指示計 (PTI'S) はナトリウム中不純物の飽和温度を測定するもので、この温度は不純物濃度に関係する。EBR-IIで用いられているPTIはFig 7に示すように溝を彫った弁を用いたタイプ (fluted-valve type) である。

プラギンググループはナトリウムが流れるプラギング弁、冷却設備、プラギング弁での温度を測定するための温度計及び流量変化を測定するためにプラギング弁と連続して設置されている流量計とから構成されている。プラギング弁は溝を彫ったディスク (fluted disk) を有するベローシール球形弁からなる。弁を閉じると溝を通して、ある一定のナトリウム流量が流れる。液体ナトリウムが冷却されるにつれ、不純物飽和温度に到達し、不純物は沈澱し、ナトリウム流量が減じて溝の上に沈着する。流量が減少し始める点での温度がプラギング温度とよばれる。實際上、プラ

ギング温度は主としてナトリウム酸化物及びナトリウム水素化物不純物に関係している。

プラグング計の主な機能はナトリウム流路の閉塞の原因となり、あるいは系内腐食の進行を示す不純物がナトリウム中に蓄積されつつあるかどうか測定することであり、またプラグング計は1次コールドトラップと同時に運転されるため、いつコールドトラップの運転が必要であるか、またどの程度コールドトラップは有効であるかを定める手段ともなりうるものである。

他の研究所での試験では EBR-II で使用されている fluted-valve 型 PTI は約 300 F ( 149 °C ) 以上の不純物溶解限を検出するときのみ有効であることを示している。この温度以下では PTI の応答が遅く、もし PTI が非常にゆっくりとしかも注意深く制御された冷却速度で冷却されないと、指示されたプラグング温度は実際にプラグングが開始する温度より 50 ~ 60 F ( 28 ~ 33 °C ) 低いものとなるであろう。

EBR-II の PTI は通常、急速冷却モードで運転されている。すなわち、PTI 温度は 35 ~ 45 分以内で 400 °F 以上から 225 °F 以下まで減少する ( プラグング温度は最初の流量が少なくとも 25 % まで減少する温度である )。この手法は遅速冷却モードで得られたプラグング温度より約 50 °F ( 28 °C ) 低い温度を与える ( EBR-II のプラグング計は遅速冷却モードではうまく運転できない )。

Fig 8 にプラグング温度が検出された場合と、そうでない場合の典型的なプラグング温度測定結果を示す。

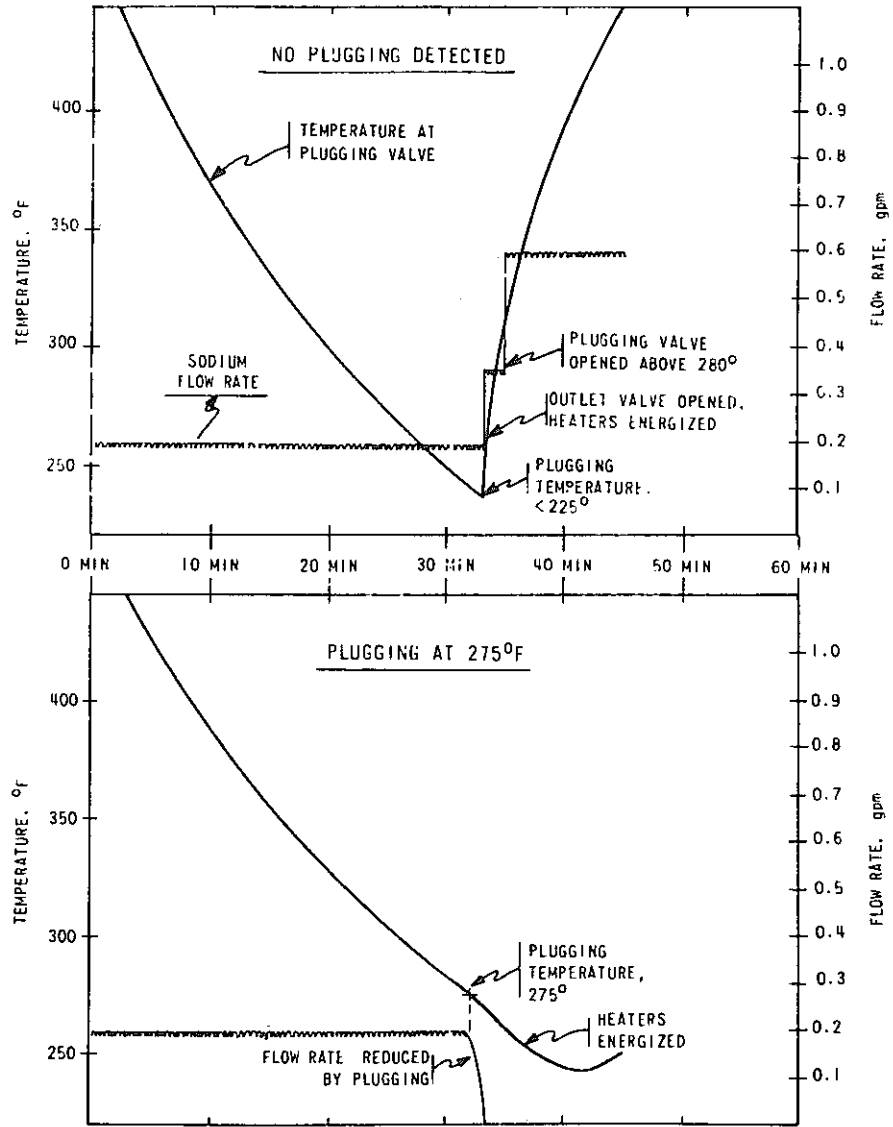
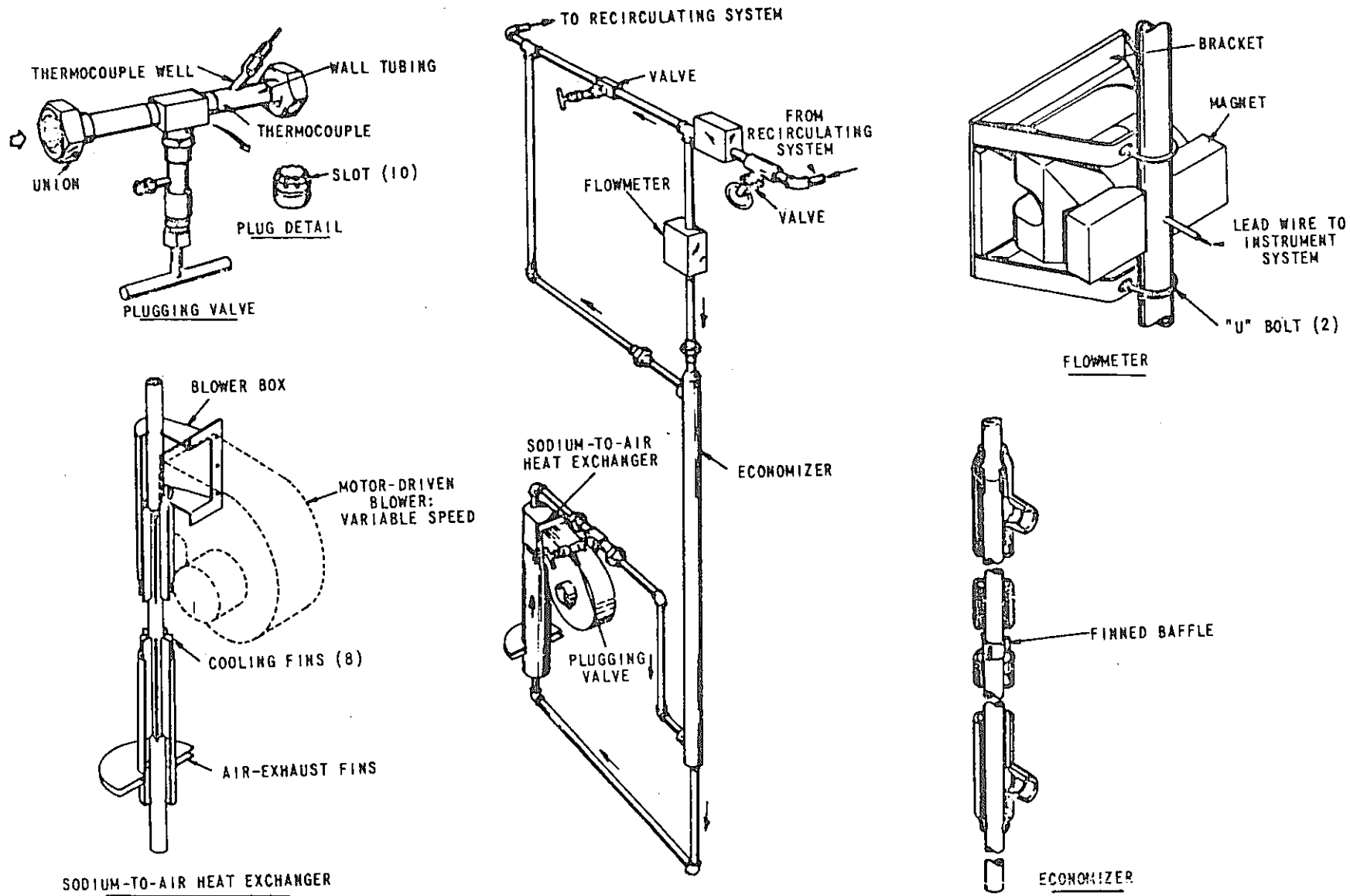


Fig. 8. Typical Plugging-temperature Measurements. (Runs start with plugging valve shut, heaters off, blowers on, and outlet valve adjusted for 0.2 gpm.)



- 11 -

Fig. 7. Plugging Loop

### Ⅲ. サンプリング

EBR-Ⅱで用いられた最初のサンプリング方法は真空蒸留サンプラーであったが、これは1次系のみ用いられた。ナトリウムサンプルはコールドトラップの入口あるいは出口のどちらからでも採取することができた。サンプルの蒸留後、サンプルカップに残った残滓は溶解され分析された。溶液中に見出されたナトリウムはすべてサンプル中の $\text{Na}_2\text{O}$ によるものと仮定されこの結果はナトリウム中 ppm 酸素濃度として報告された。しかし、この方法による分析結果は一致しないので中止された。

1967年1次ナトリウム中に銅が発見された後、フロースルー及びオーバーフロー法によってサンプルが採取された。フロースルーサンプルは長さ1/2インチの管からなっており、この中をナトリウムが流れ、一定時間後弁でナトリウムが仕切られ、そして冷却・固化される。充填された管はその後分析のためアルゴン雰囲気グローブボックス中で取り出される。フロースルーサンプルはナトリウム中の水素、炭素あるいは酸素の分析のために用いられたが、分析用サンプルナトリウムは雰囲気に曝されていないサンプリング管の中央部からとられた。オーバーフローサンプルはアルゴン雰囲気のもとで10mlのガラスビーカーを用いて採取された。最初から、分析棟へ運ぶ間雰囲気からこれらサンプルを保護する手立ては何もなかった。オーバーフローサンプルは放射性核種とトレース金属を測定するために用いられたが、後に他のサンプラー、すなわち押し出しサンプラー(extrusion sampler)、マルチカップオーバーフローサンプラー、オンライン蒸留サンプラー及び偏析ヨウ素ナトリウムサンプラー、が工夫された。これらのサンプラーは不純物の偏析・汚染、サンプルサイズ並びに放射能レベルに関する問題を克服するために設計されたものである。

#### A サンプリング装置

##### 1. オーバーフローサンプラー

オーバーフローサンプラー(Fig 9)は4個のナトリウム入口部を有するアルゴン雰囲気容器からなる。ナトリウム入口部の下のラックに支えられた4個の10 ml ビーカーは同時に充填される(あるいは、代わりに一個の50 ml ビーカーに取り換えることもできる)。ビーカーは容器内にオーバーフローするまでナトリウムによってフラッシングされ、それからオーバーフロしたナトリウムはフィルターを通過して純化系へ戻る。容器内のナトリウムレベルは3個の電気接触式レベル計によってモニタし、アルゴン圧力を変化させることによって調整する(アルゴン真空ラインはFig. 9中には示されていない)。オーバーフローサンプラー容器蓋は2個のシリコンゴムOリングによってシールされる。容器蓋Oリング間のナトリウムレベル高検出器と漏洩検出器は容器内ナトリウムレベル高あるいは内側Oリングからのナトリウム漏洩によってサンプリング設備を停止し





隔離するようインターロックが組まれている。

アルゴン／真空系は Fig 1 に示すようにサンプリング容器に結合されている。サンプルカップを据えつけた後は容器はまず真空引きされ、その後アルゴンガスが充填される。運転中のナトリウムレベルは容器内アルゴンガス圧力を減少あるいは増加させることによって上昇あるいは下降する。シール蓋中の漏洩検出用空間はサンプリング運転中真空に保たれる。

オーバーフローサンプラは次のような利点を有する用途の広いサンプリング装置である：(a)不純物の偏析が部分的にサンプルの分析をだめにすることを考慮して全量消費型サンプルを採取するのに用いることができる、(b)データのばらつきを測定するためにくり返しサンプルを採取することができる（普通、3つのトリチウムサンプルが同時に採取される）、(c)1回のナトリウム注入で異なる成分分析のための4つのサンプルを採取できる、(d)各種材料のサンプルカップが分析対象核種に応じて設置することができる（トリチウム分析のために石英カップが、 $^{22}\text{Na}$ 、 $^{131}\text{I}$ 及び $^{137}\text{Cs}$ の分析のためにはピアレックスガラスビーカーが、そして蒸留サンプルのためにタンタル及びチタンカップが）、(e)分析方法の感度を増すために大容量（50ml）サンプルが採取できる。

a オーバーフローサンプリング用移送弁

移送弁は後で蒸留しなければならない、あるいはその分析結果が空気に曝されることによって影響を蒙る恐れがあるあらゆるオーバーフロー型サンプルを不活性雰囲気中に保持するために用いられる。Fig 10 に本弁の操作要領を示すが、これは Fig 9 に示す容器中のオーバーフローサンプラの頂部に設置されるよう設計されたものである。

移送弁が用いられない場合はオーバーフローサンプルカップはプラスチック製締め具のついた密閉可能なポリエチレン製ピンで取り扱わなければならない。

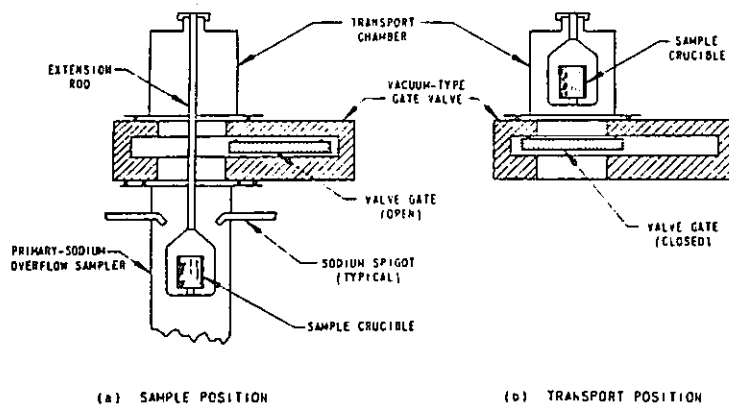


Fig. 10  
Operation of Transport Valve.

## 2. フロースルーサンプラー

1967年ナトリウム分析計画が強く進められた初期から、水素、炭素及び酸素分析の主な方法は大部分が管に採取されたフロースルーサンプラーによるものであった。

フロースルーサンプラーはサンプル容器を直接主ナトリウム配管に接続できるよう両端にスウェジロックを有する取外し可能な垂直に取付けられている管である。代表的なフロースルーサンプラーは外径1/2インチのステンレス鋼管である。しかしながら、押出し（extrusion）サンプラー、偏析ヨウ素ナトリウムサンプラー（Segregated iodine sodium sampler：SISS）及び粒子サンプラーはフロースルーサンプラーの変形であり、普通同じスウェジロックで取付けられる。フロースルーサンプラーはオープン式ヒータで予熱される。オープンの底にある漏洩検出器はサンプル容器あるいはスウェジロック取付部から漏洩が起こればシステムの運転を停止し、隔離するインターロックを有する。

フロースルー管および押出しサンプラーはより厳密な平衡法装置並びに連続記録式酸素計、水素計に移行しつつある。全量消費型及び管サンプラーの現実的で潜在的な短所は不純物の偏析、かなり大きな管ブランク及び収縮孔による汚染に関係する。それにもかかわらず、多年これらサンプラーが炭素、酸素及び水素濃度を定める唯一の実際的な方法であった。サンプリング並びに分析時における固有の誤差は連綿と続けられている手順の改良及び労苦を惜まない分析法の改善とによって減少してきた。系統的な誤差を補償するとは認められないにもかかわらず、繰り返し分析を行うことによって分析精度を上げる努力がなされてきた。その後、平衡法及び水素、酸素計を用いて水素及び酸素濃度を分析したところ、その結果は旧型の分析方法における誤差は少なくとも妥当なものであり、かつこれらの傾向は安全側（高目）のものであったことを示している。押出しサンプラーを用いた総炭素量分析結果は鉄合金タブ平衡法によって得られた分析結果とは厳密には比較することはできない。両者のうち、平衡法によって得られた結果は材料移行及び腐食生成率を評価する上でより重要なものである。

### a 押出しサンプラー（extrusion sampler）

押出しサンプラー（Fig 11）は炭素及び酸素濃度測定用フロースルーナトリウムサンプルを採取するために用いられる。サンプラー本体は304ステンレス鋼である。スウェジロック（1/2インチ）は両端で取り付けられる。中心面で、2つの手割りが(1)焼き鈍されたニッケルワッシャでシールされた tongue and groove joint かあるいは(2)ステンレス鋼クラムシールでシールされた counterbore joint のどちらかで結合される。

押出しサンプラーはサンプリング前に少なくとも15分間ナトリウムフラッシングされる。

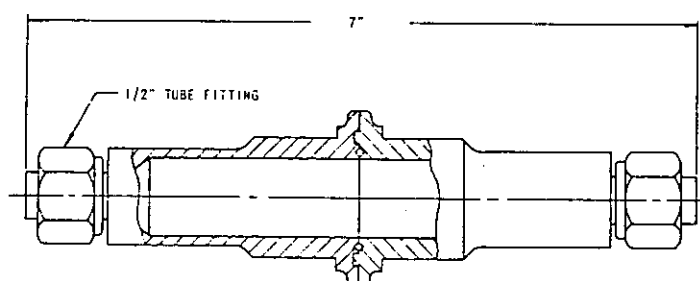


Fig. 11  
Extrusion Sampler.

サンプラー冷却時には収縮孔を最小とするため、ナトリウム入口あるいは出口側のどちらかを開けたままにしてナトリウム圧力を保持する。ナトリウムが凝固した後サンプラーは取り出され、空孔量を確認するためX線検査がなされるが、サンプラーはアルゴン雰囲気グローブボックスに置かれる。サンプラーは中央で外され、このうちの一方は酸素分析用に、他は炭素分析用に使用される。ナトリウムサンプルはピストンとプレスを用いてスウェッジロック端から押し出されるが、最初に押し出された部分は空気に曝されたナトリウムを取り除くために捨てられる。分析は残りの部分を用いて行われる。酸素はアマルガム法で、炭素は oxyacidic flux 法で分析される。

押し出しサンプリング法は測定対象とする不純物のかなりの量がサンプラー壁に偏析すると分析誤差となり易い。もし偏析が起こると、不純物に富んだ層はサンプルの押し出しの際に壁にそのまま残ることになる。

Ainsley 等はナトリウムが凝固点以下に冷却されると溶解した炭素は容易に可逆不可能な状態で表面に沈着するか吸着されることを発見した。このことによって 1 ppm 以下の炭素がナトリウム中に残留した。しかしながら、ナトリウム中の炭素粒子は偏析せず、従ってこの挙動は部分的に 1 ppm 以上の濃度を示す分析結果（押し出し及び全量消費型サンプルの両者に関する）を説明するものかも知れない。

押し出しサンプリング法における固有の誤差は低炭素 Fe - 18Cr - 8Ni タブをナトリウムに浸漬した平衡法にとって変わられる原因にもなった。

押し出しサンプラーを定常的に用いるのは 1974 年 7 月に中止されたが、平衡法装置の設置が未定のままとなっているため、総炭素を測定するために 2 次系において押し出しサンプルを採取し続けている。

現在、1 次ナトリウムの酸素、炭素及び水素分析用として平衡法又は水素計が用いられる。

#### b 管サンプラー

ナトリウムサンプルはまた外径 1/2 インチの 304 ステンレス鋼管を用いたフロースルーサンプラー法によっても採取される。これらのサンプルは主にアマルガム還流法によってナトリウ

ム中水素濃度を定めるために用いられるが、更に1次・2次ナトリウム中酸素濃度を定めるため（アマルガム法）にも用いられる。2次系オーバーフローサンプラーがなくなった後（1972年5月）は、管サンプラーが炭素、カリウム、 $^{24}\text{Na}$ 及びSiの分析用に用いられた。トリチウム分析のために管サンプルを採用しようとする試みがなされたが、その結果は約30%も低い値を与えるものであったので中止された。

ナトリウムの充填されたフロースルー管が切離される時、両端が空気に曝されるため、分析箇所はアルゴン雰囲気グローブボックス中で管の中央から切断され、空気に曝された両端部は捨てられる。

カリウム、ポロン、 $^{24}\text{Na}$ 及びシリコンの分析のため、ナトリウムサンプルは溶解され、管から専用カップに注入される。

水素と酸素は全量消費型サンプラー（total-consumption）で決められる。サンプル管は反応フラスコに入れられ、管と密接に接触していたものを含めてすべてのナトリウムが溶解される。分析に際しての管のブランクの寄与を最小とするため、管は特別に処理される。水素濃度測定のために、ブランクは(a)サンプリング前に管表面を電解エッチング並びに(b)ナトリウムを凝固する前に420～650°F（216～343℃）で24時間のナトリウムフラッシングによって減少させる。酸素濃度の測定のためには管をアルゴン雰囲気グローブボックスに入れた後、管の外表面の酸化物を除去するためやすりでやすりむく。

押出しサンプラーを用いるときのように、収縮ボイドの位置と大きさを確認するため、ナトリウムサンプリングされた管のX線検査が望ましい。サンプル本体中に空気が貫通していると水素及び酸素の分析結果に好ましくない影響を与える。

1次系に管サンプルを定常的に使用するのは1974年1月に中止されたが、2次系においては水素計、平衡法装置及びオーバーフローサンプラーが設置されるまで使い続けられるであろう

### 3. 偏析ヨウ素ナトリウムサンプラー（Segregated-iodine Sodium Sampler : SISS）

1次ナトリウム中の $^{131}\text{I}$ 放射能を比較的すみやかに測定する新しいサンプリング法が開発された。本方法は $^{24}\text{Na}$ の減衰を待たないで主な放射能である半減期15時間の $^{24}\text{Na}$ から半減期8日の $^{131}\text{I}$ を分離するために温度依存性偏析現象を利用するものである。120gの1次ナトリウムサンプルがフロースルー容器内で隔離され、 $^{131}\text{I}$ が選択的に容器壁に偏析するよう約230°F（110℃）まで冷却された後、容器からドレンされる。容器は再び弁で切られ、系統から切離されて分析のため分析棟に運ばれる。本方法によって、採取された元のサンプル中の約95%の $^{131}\text{I}$ が利用できることになる。

SISS（Fig 12）は1次ナトリウム純化系のサンプリング場所にて試験的にサンプルされ、うまく行ったが、更に便利な場所に設置されるまでは多分定常サンプリングとして利用されることはないであろう。このSISSは破損燃料集合体を検出し、位置決めする目的のために $^{131}\text{I}$ の

分析結果を比較的すみやかに得るために開発されたものである。

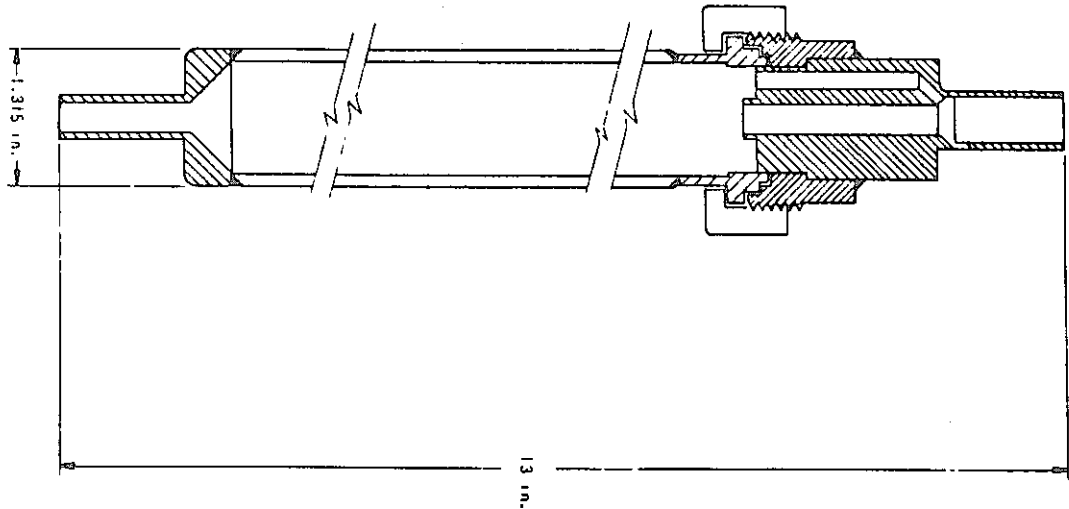


Fig. 12. Segregated-iodine Sodium Sampler

## B 特殊サンプリング法

### 1. 偏析性不純物の測定

ナトリウムが例えば 700 °F (371 °C) から凝固点まで冷却されるときある不純物は系統のより低温部に集合しようとする傾向がある。このため偏析性不純物を分析に供するためにはこれらを考慮した適当な分析方法が必要となる。重要な偏析効果が Table. I に示す不純物に観察されている。Fig 13 ~ 15 は  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^3\text{H}$  及び  $^{131}\text{I}$  に関する偏析の温度依存性を示している。EBR - II では温度による偏析現象が系を代表しない分析結果を与えると予想されるときにはサンプルナトリウムの全量が分析される。

### 2. 揮発性不純物の測定

大部分の不純物あるいは放射性核種は測定以前にナトリウムから分離される。もし、不純物が揮発性ならばナトリウムから分離する際の損失を避ける必要がある。普通、ナトリウムからの分離はナトリウムの蒸留によって行われ、残滓が分析に供される。この方法は比較的揮発性不純物の測定のために用いられる。すなわち、これらは銀、金、バリウム、ビスマス、カルシウム、コバルト、クロム、銅、鉄、インディウム、リチウム、マグネシウム、マンガン、モリブデン、ニッケル、鉛、スカンジウム、錫、ストロンチウム、チタン及びバナジウムである。蒸留法の場合蒸発による鉛の損失を回避するため 400 °C (752 °F) を越えないように注意しなければならない。鉛より揮発性の他の不純物はナトリウムの存在下で測定するかあるいは蒸留法以外の他の方法を

TABLE I. Impurities That Show Temperature-dependent Segregation in Sodium

Impurity	Comment	Reference
Antimony	Activity of $^{125}\text{Sb}$ became undetectable when temperature of EBR-II bulk sodium was reduced to 350°F (177°C) during repair of the primary pump in 1970-1971.	10
Bismuth	Bismuth is removed from primary sodium by cold-trapping.	1, 11, and 12
Carbon	Segregation is significant at concentrations $>15 \mu\text{g/g}$ sodium.	11 and 13
Cesium	Observed by measuring distribution of $^{137}\text{Cs}$ in samples of sodium (see Fig. 13).	10, 11, 14 (pp. 20 and 28), 15, and 16
	Autoradiographs of frozen samples show segregation.	11
Copper	Removed from primary sodium by cold-trapping.	1 and 12
Hydrogen	Hydrogen and $^3\text{H}$ are removed from primary sodium by cold-trapping (see Fig. 14).	1 (p. 20) and 13
Iodine	About 95% of $^{131}\text{I}$ activity is found on container walls after bulk sodium is cooled to 250°F (121°C) (see Fig. 15).	13 and 17
Manganese	Activity of $^{54}\text{Mn}$ became undetectable when temperature of EBR-II bulk sodium was reduced to 350°F (177°C) during primary-pump repair in 1970-1971.	14 (p. 28)
Oxygen	Sodium monoxide is removed from sodium by cold-trapping. Segregation is significant at concentrations $>2 \mu\text{g/g}$ .	

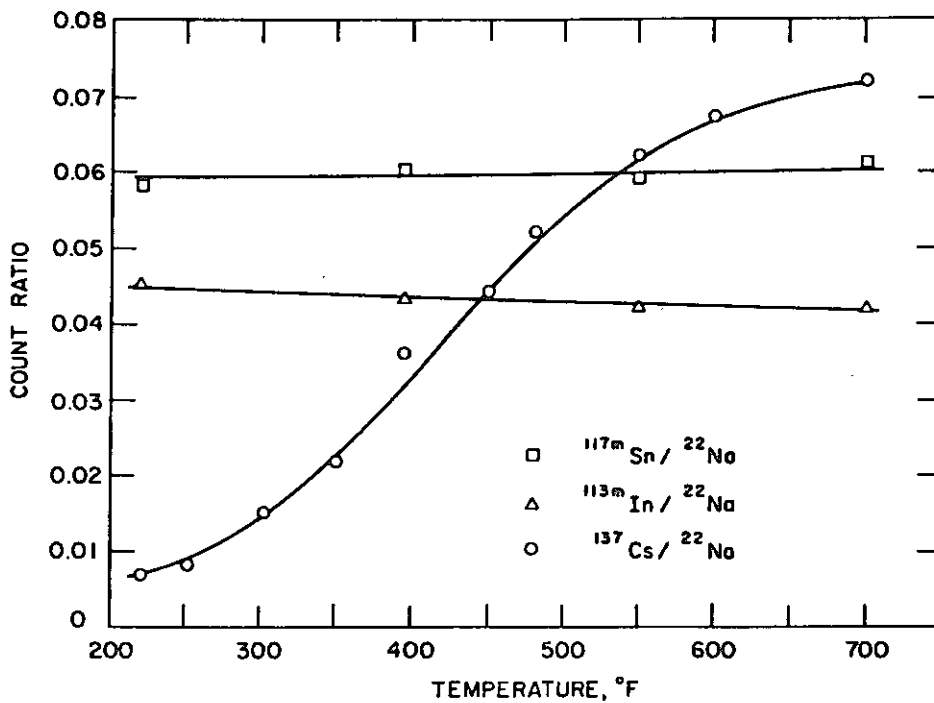


Fig. 13. Concentrations of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{113\text{m}}\text{In}$ , and  $^{117\text{m}}\text{Sn}$  in Mixed Sodium as a Function of Temperature

TABLE II. Sampling Techniques and Analytical Methods for Volatile Impurities in Sodium

Impurity	Sample Vessel	Technique for Separation from Sodium	Analytical Method
Hydrogen	SS tube	Amalgamation; reflux.	Gas chromatography
Hydrogen-3	Quartz or Pyrex cup	Dissolve sodium in H <sub>2</sub> O, neutralize, and distill. Collect <sup>3</sup> H as <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O.	Liquid scintillography
Cadmium and Zinc	Quartz or Pyrex cup	Dissolve sodium with H <sub>2</sub> O-CH <sub>3</sub> OH mixture; extract Cd and Zn with dithizone-chloroform mixture.	Atomic absorption; spectrophotometry
Cesium and Rubidium	SS tube	Dissolve sodium with CH <sub>3</sub> OH; absorb Cs/Rb with ammonium-12-molybdiphosphate; elute with NH <sub>4</sub> OH.	Flame-emission spectrophotometry
Iodine-131	Pyrex or quartz cup <sup>a</sup>	Dissolve sodium with H <sub>2</sub> O-CH <sub>3</sub> OH mixture; add NaI carrier, and extract <sup>131</sup> I with CCl <sub>4</sub> .	Gamma spectrometry
Potassium	Quartz or Ta cup	No separation from sodium; dissolve sample in CH <sub>3</sub> OH; neutralize.	Flame-emission spectrophotometry.
Cesium-137	Pyrex, quartz, Ta, or Ti cup; or SS tube	No separation; allow <sup>24</sup> Na to decay; dissolve in CH <sub>3</sub> OH.	Gamma spectrometry

<sup>a</sup>See also discussion of SISS in Sec. III.A.3.

用いてナトリウムから分離しなければならない。これら揮発性不純物を測定するために用いられている方法は Table . II に述べられている。



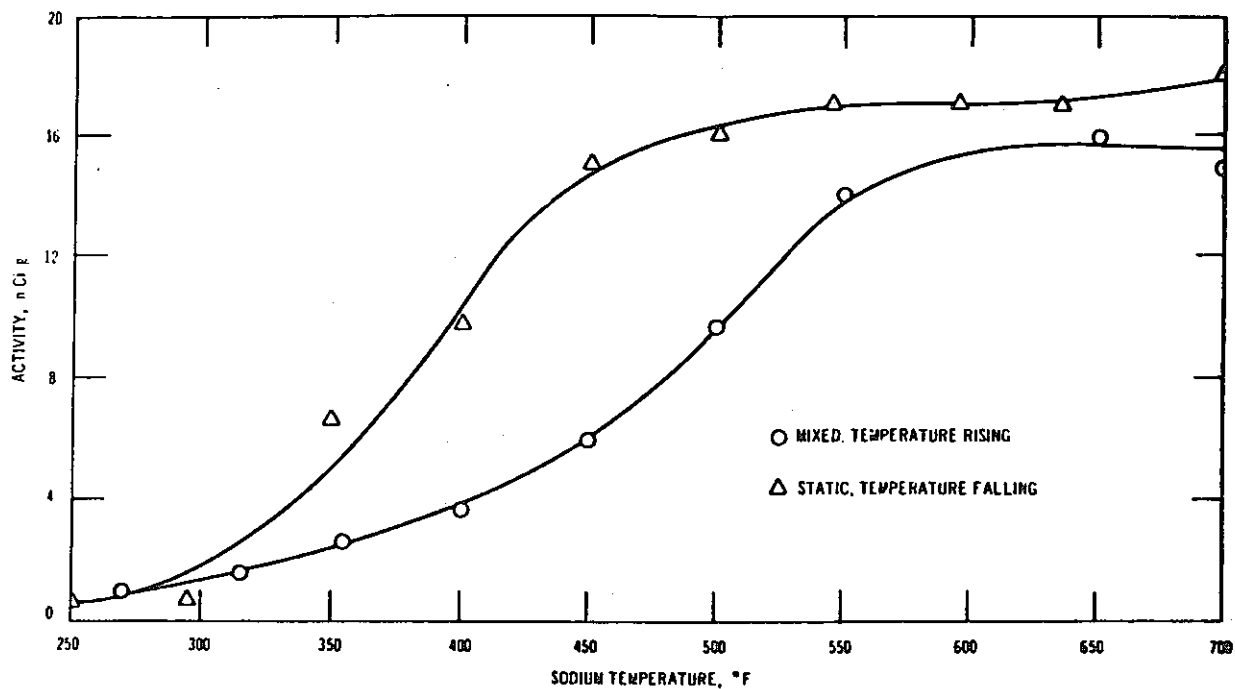


Fig. 14. Effect of Temperature on Segregation of Tritium in Sodium

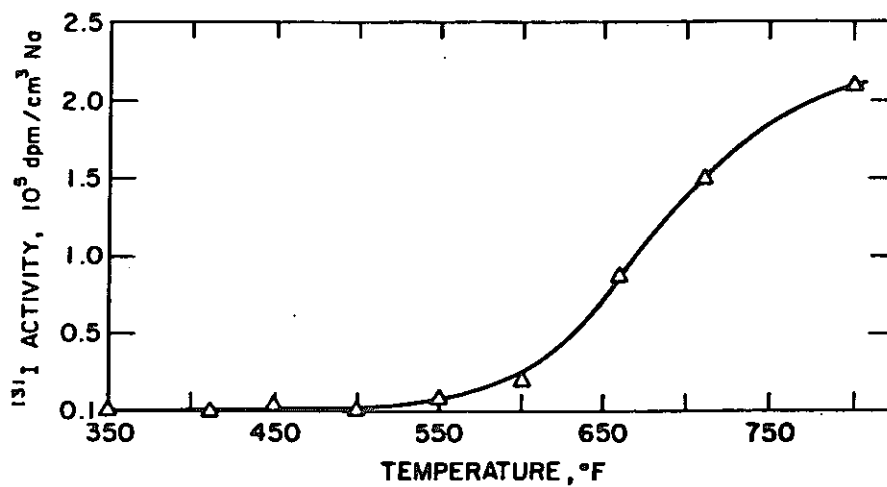


Fig. 15. Segregation Behavior of <sup>131</sup>I as a Function of Temperature

### C サンプルング手順

サンプルングは5つの主たる手順からなる；(1)サンプルング容器と試片の準備；(2)サンプルング系の始動；(3)サンプルング，あるいは試片の平衡化；(4)サンプルング系の停止；並びにサンプルあるいは試片の取出し。EBR-IIで測定される不純物のサンプルング並びに分析手順に関しては既に標準化され，文章化されているが，この標準化された文章における必要事項は余りに広範囲にわたるためここで述べることは不可能である。しかしながら，EBR-IIに特有な手順に関して2～3以下に記す。

1. 理想を言えば，フロースルーあるいはオーバーフローサンプルは不純物の沈殿あるいは偏析の影響を避けるため系統内ナトリウム温度と同じ温度で採取すべきである。

EBR-IIにおいては報告されたナトリウムサンプルの温度はしばしば指示されたナトリウム温度より50～100°F（28～56℃）低い温度である。この差は測定誤差によるものと信じられている。というのは温度測定はナトリウム配管の外壁に取り付けられた温度計によってなされるからである。また，分析結果は偏析によって悪影響を受けているとは思っていない。

2. 一般に，オーバーフローサンプルの採取時にはサンプルカップは15分間ナトリウムフラッシングされる。水素分析用フロースルー管サンプルの管ブランクを減少させるには550～600°F（288～316℃）で約24時間のナトリウムフラッシングが必要である。

3. III.A.1章に説明した様に，移送弁はナトリウムサンプルの酸化を防止するために用いられる。

4. 主として，半減期15時間の<sup>24</sup>Naのため，サンプルを取り出すには4～5日の減衰時間が必要である。1次ナトリウム中の<sup>24</sup>Naの最大放射能は現在2.9 mci/gである。

## IV. EDR-II ナトリウム中不純物

1967年1次ナトリウム中に銅が発見されて以来、EBR-IIでは厳密な1次・2次ナトリウムに関する定常的なサンプリング及び分析が行われるようになった。Table IIIは1974年11月1日に整備されたサンプリング及び分析方法を纏めたものである。

1次及び2次ナトリウムサンプルは定常的に採取され、放射性核種、トレース金属、酸素、炭素及び水素が分析される。50～100gの保存用サンプルはフロースルー法によってアルミニウム管に、またオーバーフロー法によって10gのナトリウムサンプルがニッケル箔カップ中に採取される。現在、1次ナトリウム保存用サンプルは週毎にニッケル箔カップで、また2次ナトリウム保存用サンプルはアルミニウム管で月毎に採取される。

1972年5月1日、2次ナトリウム系のオーバーフローサンプラーでナトリウム漏洩に引続いて小火災が起った。このため、2次ナトリウムオーバーフローサンプリングは改良オーバーフローサンプラーが設置されるまで中止された。現在まで、2次ナトリウム中の次の不純物の分析が中止されている。すなわち、これらは、 $^3\text{H}$ , Ag, Al, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, N, F及びClである。

### A 放射性核種

現在、1次ナトリウムにおいては12の放射性核種が、2次系については1つの放射性核種が分析されている。Table IVにこれら放射性核種の源と放射能の通常値を示す。1次ナトリウム中での存在は明きらかであるがナトリウムサンプル中には検出されていない他の長半減期核種は $^{58}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ 及び $^{182}\text{Ta}$ である。

Table IVに示す核種のうち、 $^3\text{H}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ 及び $^{210}\text{Po}$ は冷却時に偏析するため、全サンプルを分析するときには注意が必要である。

### B 金属不純物

1次ナトリウムについては12の不純物が、2次ナトリウムにおいては2つの不純物が定常的に分析されている。Table Vにこれら不純物の源と通常濃度値を示す。カリウムとシリコンを除いた2次ナトリウム中金属不純物の全てに関する分析は1972年5月以来中止されている。これ以前の2次ナトリウム中金属不純物濃度は通常値であった。

### C 非金属不純物

非金属不純物は1次系の場合は6，2次系の場合3つが定常的に分析されている。Table VIにこれら不純物の源と通常濃度値を示す。炭素と酸素の分析は現在では平衡ワイヤ及びタブ，水素拡散計並びに電気化学酸素計の方がより好ましい方法であり，2次系においてはこれら方法への転換が進行中である。

TABLE III. Sampling and Analysis of Sodium at EBR-II

Impurity Analyzed	Sampling Frequency	Sample Vessel	Sampling Method	Sample Size, g	Analytical Method	Notes
$^3\text{H}$	Monthly	Quartz	Overflow-TV <sup>a</sup>	3	Liquid scintillation	b
$^{22}\text{Na}$ , $^{137}\text{Cs}$	Weekly	Pyrex	Overflow	10	Gamma spectrometry	c
$^{24}\text{Na}$	Monthly	Stainless steel	Flow-through	3	Gamma spectrometry	d
$^{131}\text{I}$	Weekly	Pyrex	Overflow	10	Solvent extraction, gamma spectrometry	c
Nonvolatile radionuclides	Monthly	Titanium	Overflow-TV <sup>a</sup>	50	Vacuum distillation, gamma spectrometry on residue	c, e
$^{210}\text{Po}$	Monthly	Pyrex	Overflow	10	Alpha spectrometry	c, f
$^{239}\text{Pu}$	Monthly	Tantalum	Overflow-TV <sup>a</sup>	10	Vacuum distillation, gamma spectrometry	c
Trace metals (nonvolatile)	Monthly	Titanium	Overflow-TV <sup>a</sup>	50	Vacuum distillation, atomic absorption	b, g
Boron	Monthly	Tantalum	Overflow-TV <sup>a</sup>	10	Vacuum distillation, colorimetry	c
Cadmium	Irregular	Quartz	Overflow	10	Solvent extraction, atomic absorption	c
Carbon	Monthly	SS extrusion vessel	Flow-through	1 Aquilants	Oxyacidic flux	d
Carbon	Monthly	N/A	Equilibration of Fe-18Cr-8Ni tabs	N/A	Carbon in Fe-18Cr-8Ni tab after equilibration in Na	c
Chlorine	Irregular	Tantalum	Overflow-TV <sup>a</sup>	50	Vacuum distillation, $\text{Cl}^-$ specific-ion electrode	b
Fluorine	Irregular	Tantalum	Overflow-TV <sup>a</sup>	50	Vacuum distillation, $\text{F}^-$ specific-ion electrode	b
Hydrogen	Weekly	N/A	N/A	N/A	Hydrogen-diffusion meter, equilibrium mode	h
Hydrogen	Monthly	SS tube	Flow-through	3	Amalgam reflux	d
Hydrogen	Monthly	N/A	Equilibration of scandium tabs	N/A	Hydrogen in scandium tab after equilibration in sodium	c

TABLE III (Contd.)

Impurity Analyzed	Sampling Frequency	Sample Vessel	Sampling Method	Sample Size, g	Analytical Method	Notes
Lithium	Irregular	Titanium	Overflow (with trace metals)--TV <sup>a</sup>	50	Vacuum distillation, flame-emission spectrometry	b
Nitrogen	Irregular	Quartz	Overflow-TV <sup>a</sup>	10	Micro-Kjeldahl	b
Oxygen	Continuous	N/A	N/A	N/A	Electrochemical oxygen meter	h
Oxygen	Monthly	N/A	Vanadium-wire equilibration	N/A	Oxygen in vanadium wire after equilibration in sodium	c
Oxygen	Irregular	SS tube	Flow-through	3	Amalgamation	d
Potassium	Irregular	Quartz	Overflow	10	Flame-emission spectrometry	b
Potassium	Irregular	SS tube	Flow-through	10	Flame-emission spectrometry	d
Silicon	Monthly	Tantalum	Overflow-TV <sup>a</sup>	10	Vacuum distillation, colorimetry on solution of residue	b
Silicon	Monthly	SS tube	Flowthrough	13	Vacuum distillation, colorimetry on solution of residue	d
Uranium	Monthly	Tantalum	Overflow-TV <sup>a</sup>	50	Vacuum distillation, fluorimetry on solution of residue	c
Particulates	Irregular	Filter	Flow-through	N/A	Weigh particulates	c
Archive sample	Weekly	Ni-foil-lined cup	Overflow	10	(Store for reference)	c
Archive sample	Monthly	Al tube	Flow-through	100	(Store for reference)	d

<sup>a</sup>TV = transport valve used.

<sup>b</sup>Sampling and analysis of this impurity in secondary sodium suspended since May 1, 1972, pending redesign of overflow sampler.

<sup>c</sup>Not taken in secondary sodium.

<sup>d</sup>Not routinely taken in primary sodium.

<sup>e</sup><sup>54</sup>Mn, <sup>110</sup>Ag, <sup>113m</sup>In, <sup>117m</sup>Sa, <sup>125</sup>Sb.

<sup>f</sup>Unpublished method of R. Villarreal, ANL-West.

<sup>g</sup>Ag, Al, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, and Sn.

<sup>h</sup>This meter was installed in the secondary-sodium system in November 1974. The equilibration module required for calibrating the oxygen meter was installed in October 1975, but is not yet operational.

TABLE IV. Longer-lived Radionuclides in EBR-II Sodium

Nuclide	Source	Produced by	Half-life	Decay Mode	Normal Activity
<u>Primary Sodium</u>					
$^3\text{H}$	Fuel; control rods	Fission or $\text{B}^{10}(\text{n},\alpha)^3\text{H}$	12.3 yr	$(\beta^-)^3\text{He}$ (stable)	60 nCi/g
$^{22}\text{Na}$	Sodium	$^{23}\text{Na}(\text{n},2\text{n})^{22}\text{Na}$	2.6 yr	$(\beta^+)^{22}\text{Ne}$ (stable)	75 nCi/g
$^{24}\text{Na}$	Sodium	$^{23}\text{Na}(\text{n},\gamma)^{24}\text{Na}$	15 hr	$(\beta^-)^{24}\text{Mg}$ (stable)	2.5 mCi/g
$^{54}\text{Mn}$	Stainless steel	$^{54}\text{Fe}(\text{n},\text{p})^{54}\text{Mn}$	313 days	$(\text{Ec})^{54}\text{Cr}$ (stable)	100 pCi/g
$^{110\text{m}}\text{Ag}$	Unknown	$^{109}\text{Ag}(\text{n},\gamma)^{110\text{m}}\text{Ag}$ (probable)	255 days	$(\beta^-)^{110}\text{Cd}$ (stable)	1 nCi/g
$^{113}\text{Sn}$	Seal alloy	$^{112}\text{Sn}(\text{n},\gamma)^{113}\text{Sn}$	115 days	$(\text{Ec})^{113\text{m}}\text{In}(\text{IT})^{113}\text{In}$ (stable)	18 nCi/g
$^{117\text{m}}\text{Sn}$	Seal alloy	$^{116}\text{Sn}(\text{n},\gamma)^{117\text{m}}\text{Sn}$	14 days	$(\text{IT})^{117}\text{Sn}$ (stable)	10 nCi/g
$^{125}\text{Sb}$	Seal alloy	$^{124}\text{Sn}(\text{n},\gamma)^{125}\text{Sn}(\beta^-)^{125}\text{Sb}$	2.73 yr	$(\beta^-)^{125}\text{Te}$ (stable)	1 nCi/g
$^{131}\text{I}$	Fuel	Fission	8.0 days	$(\beta^-)^{131}\text{Xe}$ (stable)	60 pCi/g
$^{137}\text{Cs}$	Fuel	Fission	30.1 yr	$(\beta^-)^{137}\text{Ba}$ (stable)	27 nCi/g
$^{210}\text{Po}$	Seal alloy	$^{209}\text{Bi}(\text{n},\gamma)^{210}\text{Bi}(\beta^-)^{210}\text{Po}$	138 days	$(\alpha)^{206}\text{Pb}$ (stable)	58 pCi/g
$^{239}\text{Pu}$	Fuel	N/A	$2.4 \times 10^4$ yr	$(\alpha)^{235}\text{U}$	<0.3 pCi/g
<u>Secondary Sodium</u>					
$^3\text{H}^{\text{a}}$	Diffusion from primary system	Fission or $^{10}\text{B}(\text{n},2\alpha)^3\text{H}$	12.3 yr	$(\beta^-)^3\text{He}$ (stable)	2 nCi/g
$^{24}\text{Na}$	Sodium	$^{23}\text{Na}(\text{n},\gamma)^{24}\text{Na}$	15 hr	$(\beta^-)^{24}\text{Mg}$ (stable)	30 nCi/g

<sup>a</sup>No analysis has been made for  $^3\text{H}$  in secondary sodium since 3/28/72.

TABLE V. Metallic Impurities in Sodium

Impurity	Primary Sodium		Secondary Sodium	
	Potential Source	Normal Concentration	Potential Source	Normal Concentration
Ag	Unknown	60 ppb	Unknown	0.1 ppm
Al	Al bronze	<0.6 ppm	Unknown	<0.6 ppm
B	Control rods	<0.05 ppm	Unknown	<0.05 ppm <sup>a</sup>
Bi	Seal alloy	2 ppm	Unknown	<0.1 ppm <sup>a</sup>
Ca	Original Na(?)	<20 ppb	Original Na(?)	20 ppb
Cd	Unknown	80 ppb	-	-
Co	SS; Stellite	<20 ppb	SS	<20 ppb
Cr	SS	<20 ppb <sup>b</sup>	SS	50 ppb
Cu	Al bronze; auxiliary-EM-pump bus bar	<20 ppb	Unknown	<20 ppb
Fe	SS	0.2 ppm <sup>b</sup>	SS	0.3 ppm
K	Original Na; NaK	140 ppm	Original Na	140 ppm
Li	Control rod: <sup>10</sup> B(n, $\alpha$ ) <sup>7</sup> Li	0.5 ppb	-	-
Mg	Unknown	10 ppb	Unknown	20 ppb
Mn	SS	<5 ppb <sup>b</sup>	SS	5 ppb
Mo	316 SS	<70 ppb	2 $\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo steel	70 ppb
Ni	SS	<40 ppb <sup>b</sup>	SS	50 ppb
Pb	Unknown	10 ppm	Unknown	0.4 ppm
Si	SS	0.3 ppm	SS	0.3 ppm
Sn	Seal alloy	38 ppm	Unknown	<0.5 ppm
U	Fuel	<4 ppb	-	-

<sup>a</sup>Analysis for this impurity has been, or may soon be, discontinued.

<sup>b</sup>An occasional high value is presumed to be due to a particle of steel in the sample.

TABLE VI. Nonmetallic Impurities in Sodium

Impurity	Primary Sodium		Secondary Sodium	
	Potential Source	Normal Concentration	Potential Source	Normal Concentration
H	Secondary Na; cover gas	50 ppb <sup>a</sup>	Steam system	0.2 ppm <sup>b</sup>
C	Steel; cover gas	0.1 ppm <sup>c</sup>	Steel; cover gas	0.8 ppm <sup>d</sup>
N	Cover gas	<0.1 ppm	Cover gas	<0.1
O	Cover gas	0.7 ppm <sup>e</sup>	Cover gas	2 ppm <sup>f</sup>
F	Unknown	<0.1 ppm	Unknown	g
Cl	Unknown	<0.5 ppm	Unknown	g

<sup>a</sup>Determined by hydrogen-diffusion meter.

<sup>b</sup>Determined by mercury-reflux method.

<sup>c</sup>Determined by equilibration of iron tabs.

<sup>d</sup>Analyzed for total carbon by oxyacidic-flux method.

<sup>e</sup>Determined by equilibration of vanadium wire and by electro-chemical oxygen meter.

<sup>f</sup>Determined by amalgamation method.

<sup>g</sup>Not now routinely determined.



## V. 分析結果

本報告書中に与えられている分析結果は主としてANL Reactor Development Program Progress Reports (1967年3月～1974年12月)からとったものである。これらデータは本章において図的に纏められている。

サンプリング法ならびに分析方法は本報告書でカバーされている期間の間に変更されてきたしまたしばしば対象とする不純物のサンプリングあるいは分析のため2つあるいはそれ以上の方法が同時に用いられてきた。更に加えて、分析用サンプルは時々異なったサンプリング場所であるいはコールドトラップの入口又は出口から採取された。従って、上記事項を示すため表及び図中において出来る限り一様な注釈方法を採用した。

ここで、本報告書で用いられた注釈はTable VIIに示す通りである。

### A 1次ナトリウム

#### 1. 放射性核種

1次ナトリウムにおいて定常的に分析されている放射性核種はTable IVに示す通りである。以下の図は大部分の核種の放射能が増加していることを示しているが、この増加の原因としてはいくつかあげられる。

- ・ 長半減期核種によって飽和放射能に連続的に近づいている。
- ・ 原子炉出力の上限が増加するにつれ中性子放射化が増加した。

原子炉出力の上限は次の様に増加した。

1964年8月～	30 MWt
1964年10月～	37.5
1965年3月～	45
1968年8月～	50
1969年9月16日～	62.5
1969年9月29日～	50
1970年9月～	62.5

- ・ 1972年6月、減速ウランブランケットをステンレス鋼反射体に置き換えたことによる中性子エネルギースペクトルの軟化。この変更によって(n,  $\gamma$ )反応生成物の放射能が増加する傾向を示した。
- ・ 破損燃料ピンあるいはナトリウムに浸漬された試験燃料ピン(裸の試験燃料ピン)からカバーガス並びにナトリウム中へのF・Pの放出。これらの放出後にナトリウム中に見出され

TABLE VII. Notations Used in Figs. 16-78

Symbol	Meaning
*	Standard symbol for all data that do not require further explanation.
†	Concentration found by this analysis exceeded limits of the graph.
↓	Concentration of the impurity was less than the value at the tip of the arrow--the tip of the arrow indicates the sensitivity limit of the analytical method.
A	Analysis was made on an archive sample.
C	The significance of this notation is variable; see text entry associated with each graph for its explanation.
D	This 125-g sample of sodium was distilled on line. The distillation residue was analyzed in the laboratory. For analytical purposes all sodium remaining in the residue was assumed to have derived from sodium monoxide in sodium.
d	Analysis was made by hydrogen-diffusion meter in equilibrium mode
e	Sample taken from the effluent leg of the cold trap.
F	Sample taken by the flow-through technique with an archive-type aluminum tube.
f	Sample taken by the flow-through technique with a stainless steel tube.
G	Analysis made on residue from vacuum-distilled sodium by spark-source mass spectrometer.
g	Approximate sampling date.
h	Analyzed by the amalgam-reflux method
j	Sample taken in a Pyrex beaker.
K	Analysis made on kilogram sample.
k	Sample taken in a quartz beaker.
M	Analyzed by the scandium-tab equilibration method
m	Analysis made with Fe-12Aln equilibration tabs
n	Analysis made with Fe-8Ni equilibration tabs
o	This abnormally low value for lead was subsequently determined to be due to losses caused by overheating of the residue after distillation of sodium.
p	This abnormally high value is attributed to a particle of steel trapped in the sample cup.
q	Total-consumption sample taken in a quartz beaker by the overflow technique.
R	Sample taken from the FERD Loop.
S	Sample taken by the Segregated-Iodine Sodium Sampler (SISs).
s	Separation from sodium was by solvent extraction.
t	Sample taken in a stainless steel tube by flow-through technique.
u	Analysis for this impurity was discontinued or suspended after this analysis.
V	Analysis made by vanadium-wire equilibration method
w	This 125-g sample was taken in titanium cup; sodium was removed by on-line distillation; residue was dissolved and analyzed in laboratory
X	Analysis made by amalgamation method
x	Analysis made by the oxyacidic-reflux method
Y	Analysis made by the amalgamation method per Part II of Ref. 6.
Z	Cause of this anomalously low value is not known.
z	Cause of this anomalously high value is not known.
J	Analysis made with Type 304 stainless steel tabs
b	Analysis made with Type 316 stainless steel tabs
8	Analysis made with low-carbon Fe-18Cr-8Ni tabs

た主な生成物は $^{131}\text{I}$ （半減期 8 日間）（しばしば）及び $^{137}\text{Cs}$ （半減期 30 年）（時々）である。ヨウ素は直ちに減衰するが、Cs は選択的にコールドトラップ中に濃縮されるということが明らかであるにも拘らず連続的に増加する。セシウムは偏析するときでさえ、金属表面にそれ自身付着するというよりはむしろナトリウムの表面層にとどまる傾向がある。

- 回転プラグシールメタル槽からの錫-ビスマス合金の増加。錫とビスマスがナトリウムに混入する明確な機構は良く知られていない。しかしながら、この合金は $^{113\text{m}}\text{In}$ ,  $^{117\text{m}}\text{Sn}$ ,  $^{125}\text{Sb}$  及び $^{210}\text{Po}$ の源となる。
- 放射化によって次第に増加する腐食生成物… $^{54}\text{Mn}$  及び多分 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ 。 $^{54}\text{Mn}$  は炉心中のステンレス鋼が $^{54}\text{Fe}(n, p)^{54}\text{Mn}$  反応によって生成されるものであるが、 $^{110\text{m}}\text{Ag}$  は分からない。

#### a トリチウム

トリチウムの生成源は燃料中の三重核分裂及び制御棒中の $^{10}\text{B}(n, 2\alpha)^3\text{H}$  反応である。トリチウムの半減期は 12.33 年である。1 次ナトリウム中トリチウムの放射能は Fig 16 に示す通りである。1972 年 9 月までの分析結果はかなりばらついているが、それ以降は $^3\text{H}$ の放射能は増加する傾向は示さず、45～100 nci/g にとどまっている。

1972 年 8 月 2 日に採取されたナトリウムサンプルの $^3\text{H}$ に関する分析結果は $160 \pm 18 \text{ nCi/g}$ と新たな高い値を示した。

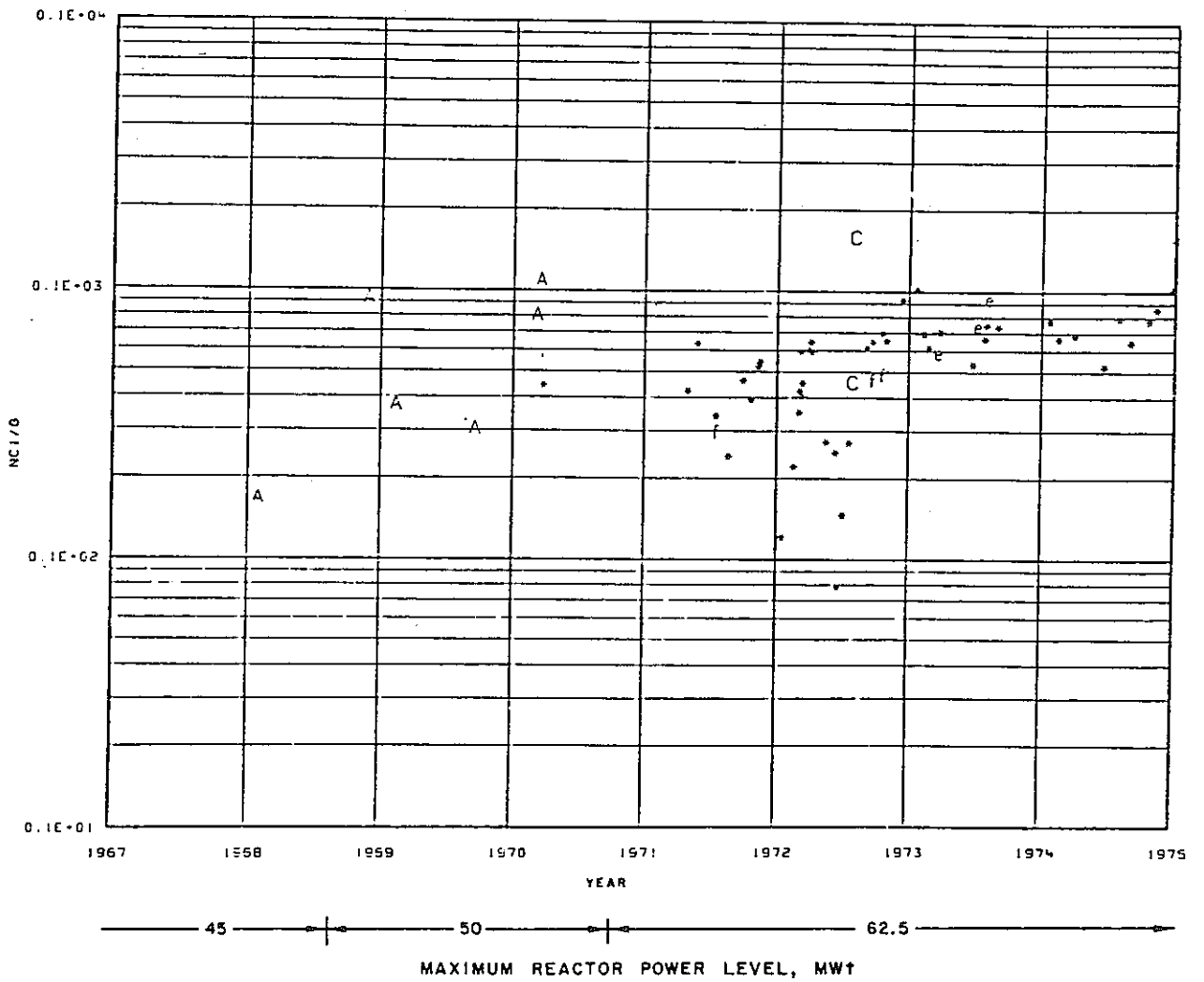
このため 1972 年 7 月 28 日に採取された保存用サンプルを用いて確証分析がなされたが、この結果は 46 nci/g と通常値を示した。両者の分析結果は Fig 16 中に記号 C で示されている。8 月 2 日のサンプルにみられた高放射能の明確な理由は分からないが、後者の分析結果が正常なものと思われる。

部分的に EBR-II の経験に基づいた LMFBR におけるトリチウムの挙動に関する理論モデルが公にされた。本モデルによれば、EBR-II 1 次ナトリウム中のトリチウム放射能は約 5,000 時間の全出力運転後にピークに達し、その後はゆっくり減少し始めるものと予想している〔このモデルは水素とトリチウムに対する一定の生成率並びに 1 次・2 次ナトリウムコールドトラップの連続運転（水素とトリチウムの除去）を仮定している〕。このモデルが正しいとすれば、また最大原子炉出力 62.5 MWt に出力上昇がなされた 1970 年 9 月から測定がなされていれば、トリチウム濃度は 1972 年初めにピークに達するはずであった。本モデルが分析データによって実証されているかどうかはまだ確認されていないが、トリチウム濃度は 1973 年初期から安定し、あるいはわずかに減少する傾向を示していると思われる。

#### b ナトリウム-22

ナトリウム-22（半減期 2.60 年）は $^{23}\text{Na}(n, 2n)$  反応によって生成されるが、エネルギーしきい値は 13 MeV であるので、この反応は燃料中心付近でのみ起こるものである。

$^{22}\text{Na}$  の放射能変化を Fig 17 に示す。放射能は 1970 年 11 月 15 日から 1971 年 3 月 2 日までの長期間にわたった原子炉停止によって 1970 年 11 月～1971 年 11 月の間に放射能増加が止



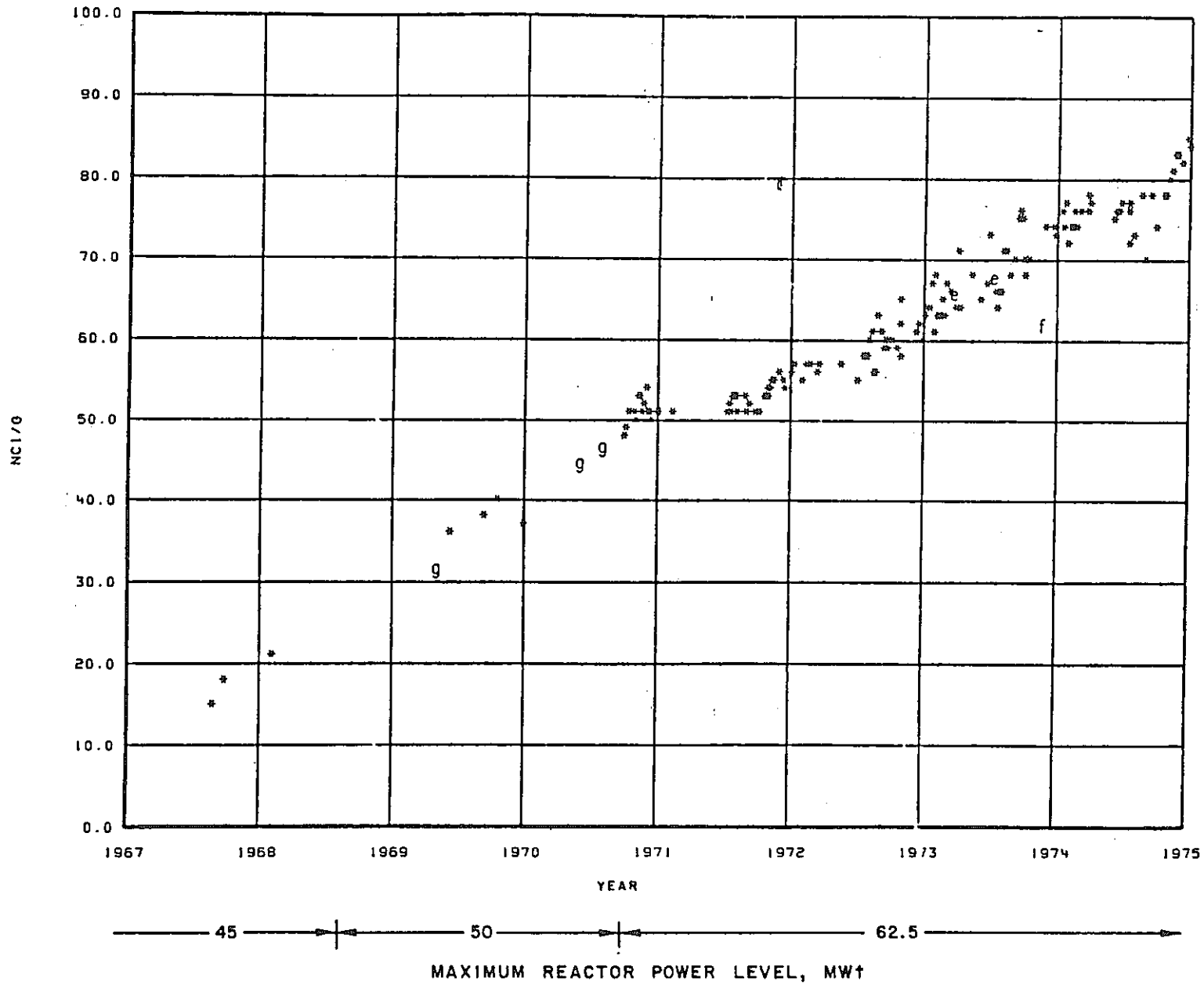


Fig. 17. Sodium-22 in EBR-II Primary Sodium

まった時期を除いて着実に増加した。ナトリウム 22 は半減期 15 時間の  $^{24}\text{Na}$  が減衰した後の 1 次系ナトリウム中の主なる放射能源である。

#### C ナトリウム-24

ナトリウム 24 は  $^{23}\text{Na} (n, \gamma)^{24}\text{Na}$  反応によって生成される。1 次ナトリウム中の放射性核種のうち、 $^{24}\text{Na}$  は明きらかに支配的な放射能源である。 $^{24}\text{Na}$  の高い平衡放射能レベルのため、原子炉全出力運転時のナトリウムサンプルは普通 5 日間の減衰を持って取り出される。ナトリウム 24 は定常的な分析はなされないため、わずかなデータしか持ち合わせていない。原子炉が 6 日間にわたって 62.5 MWt の出力ではほぼ連続運転がなされた後の 1970 年 10 月 1 日に採取された 1 次ナトリウムサンプルの分析結果は 1.4 mci/g Na の放射能を示した。ステンレス鋼反射体の設置に続いて 62.5 MWt で 10 日間ほとんど連続運転された後の 1972 年 7 月 18 日は放射能は 2.5 mci/g Na であった。最後に 62.5 MWt で 6 日間ほぼ連続運転後の 1974 年 1 月 14 日における放射能は 2.74 mci/g Na であった。1 次ナトリウム中のこの支配的な放射能に関して更に多くの測定結果を得るため、更に頻繁にサンプリング及び分析を実施する計画が検討されている。

#### d マンガン-54

マンガン-54 は  $^{54}\text{Fe} (n, p)^{54}\text{Mn}$  反応によって生成されるが、この反応は高エネルギー中性子領域によって起き、従って主に炉心中で起きる傾向がある。1 次ナトリウム中の  $^{54}\text{Mn}$  放射能を Fig 18 に示す。時間とともに上昇する傾向は明きらかであるが、通常のレベルは低いものである (100 Pci/g 以下)。このデータはナトリウムが冷却される時マンガンは偏析することを示している。この偏析は次の例で明きらかである。

- コールドトラップの上流及び下流から採取されたナトリウムサンプルは一貫してコールドトラップ出口における  $^{54}\text{Mn}$  の放射能濃度が低いことを示している。Fig 18 にコールドトラップ入口側のサンプル (通常のサンプリング場所) が \*印で、出口側のそれは e でそれぞれ示されている。Table VIII はナトリウムから  $^{54}\text{Mn}$  の放射能を除去するに有効であることを示している。
- 通常の 1 次ナトリウム温度は約 700°F (371°C) であるが、この温度が例えば補修や保守のため低下すると  $^{54}\text{Mn}$  の放射能もまた Table IX に示すように減少する。1972 年 4 月 19 日に採取されたナトリウムサンプルの分析結果は 520 pci/g という例外的に高い放射能濃度を示した。この分析結果は Fig 18 中に記号 P で示されている。同じサンプルは異常に高いト्रेस金属 (鉄, マンガン, ニッケル) 濃度を示したが、これは多分放射性鋼粒子を含んだナトリウムでサンプルカップがフラッシングされたために分析結果に影響を与えたものと結論づけられた。

#### e 銀-110 m

1 次ナトリウム中の  $^{110\text{m}}\text{Ag}$  (半減期 255 日) の生成源は分からない。これは多分  $^{109}\text{Ag} (n, \gamma)$  反応によって生成されるものであろう。1 次ナトリウム中の  $^{110\text{m}}\text{Ag}$  の放射能に関するデー

タは Fig 19 に示されている。1972 年中頃以降の急激な  $^{110m}\text{Ag}$  放射能の増加は多分ステンレス鋼反射体設置後の中性子エネルギーの軟化に寄因しているものと思われる。Fig 19 の急峻な曲線は  $^{110m}\text{Ag}$  が新たな平衡値に近づき始めていることを示している。 $^{54}\text{Mn}$  と異って、 $^{110m}\text{Ag}$  は低温ではそう偏析するようには思われない。

f. 錫-113 / インディウム-113 m

$^{113}\text{Sn} - ^{113m}\text{In}$  の生成源は回転プラグシール合金（42% 錫，58% ビスマス）の錫である。次の反応は  $^{113m}\text{In}$  の生成と崩壊を表わすものである。

反 応	半減期
$^{112}\text{Sn} (n, \gamma) ^{113}\text{Sn}$	$^{113}\text{Sn} = 115$ 日
$^{113}\text{Sn} (E, C) ^{113}\text{In}$	$^{113m}\text{In} = 100$ 分
$^{113m}\text{In} (I, T) ^{113}\text{In}$	$^{113}\text{In}$ (安定)

1 次ナトリウム保存用サンプルの分析結果は回転プラグ錫-ビスマス合金が 1965 年 7 月に最初に 1 次ナトリウムに混入したことを示している。それ以来、錫濃度は約  $10\mu\text{g/g}$  (1965 年 7 月) から  $39\mu\text{g/g}$  (1974 年 12 月) までに徐々に増加した。

1 次ナトリウム中  $^{113}\text{Sn} - ^{113m}\text{In}$  の放射能は Fig 20 に示されている。1970 年 1 月～ 1972 年 6 月及び 1973 年 1 月～ 1974 年 12 月にかけて放射能が徐々に増加するのが観察された。また、1972 年 6 月～ 1973 年 1 月にかけて急激な増加がみられるが、これはステンレス鋼反射体（1972 年 6 月に設置された）によって中性子エネルギースペクトルが軟化したために放射化率が増加したことによるものであった。

1973 年 6 月 6，7 日及び 7 月 2 日，さらに 1974 年 4 月 10 日の例外的に低い放射能の理由は分からない。

$^{54}\text{Mn}$  にみられたような温度依存性偏析の証拠はない。

g. 錫-117m

$^{113}\text{Sn} - ^{113m}\text{In}$  に関すると同様， $^{117m}\text{Sn}$  (半減期 14 日) の生成源はシール合金中の錫である。錫-117m は  $^{116}\text{Sn} (n, \gamma) ^{117m}\text{Sn}$  反応によって生成される。 $^{117m}\text{Sn}$  の半減期は EBR-II の定常運転サイクル（10～40 日間）と同じオーダーであるため，ナトリウム中の放射能は Fig. 21 に示すデータが広範囲にばらついているように，1 カ月又は 2 カ月前の出力履歴に敏感である。一般に， $^{117m}\text{Sn}$  の放射能はナトリウム中の錫濃度が増加していることから予想されるように時間とともに徐々に増加している。更に，1972 年 6 月のステンレス鋼反射体の設置後に，急激な  $^{117m}\text{Sn}$  放射能の変化があるように見受けられる。

錫に関して温度依存性偏析現象を示す証拠はない。

h. アンチモン - 125

1次ナトリウム中の  $^{125}\text{Sb}$  放射能生成源は回転プラグシールに使われている錫 - ビスマス合金の錫である。 $^{125}\text{Sb}$  の生成と崩壊は次の通りである。

<u>反 応</u>	<u>半減期</u>
$^{124}\text{Sn} (n, \gamma) ^{125}\text{Sn}$	$^{125}\text{Sn} = 9, 4 \text{ 日}$
$^{125}\text{Sn} (-\beta^-) ^{125}\text{Sb}$	$^{125}\text{Sb} = 2, 73 \text{ 年}$
$^{125}\text{Sb} (-\beta^-) ^{125}\text{Te}$	$^{125}\text{Te} \text{ (安定)}$

$^{125}\text{Sb}$  の放射能に関するデータ (Fig. 22) は幅広くばらついており、時間あるいは原子炉出力レベルと何らかの関係があるようには思われない。このばらつきの原因は完全には分かっていない。

アンチモンは明きらかにコールドトラップによってナトリウムから除去される。これはコールドトラップの入口及び出口側から採取したナトリウムサンプルはコールドトラップを出た後の  $^{125}\text{Sb}$  の放射能レベルがより低い値を示していることから明きらかである。(Fig. 22)。1973年には、コールドトラップ入口及び出口側から2~3日以内に都合4回のナトリウムサンプルが採取されたが、コールドトラップ出口側サンプルは一貫してより低い放射能レベルを示している(図中記号 e で示す)。Table X は  $^{125}\text{Sb}$  の除去に関してコールドトラップの有効性を示している。



TABLE VIII. Removal of Manganese-54 from Primary Sodium by Cold-trapping

Date	<sup>54</sup> Mn Activity, pCi/g		<sup>54</sup> Mn Removed, %
	C. T. Influent	C. T. Effluent	
3/7/73		38	
3/12/73	147		74
5/14/73	98		
5/15/73		35	64
6/6/73	38		
6/7/73		13	66
8/17/73		10	
8/22/73	92		89

TABLE IX. Change in Manganese-54 Activity with Bulk Temperature of Primary Sodium

Date	Bulk-sodium Temp, °F (°C)	<sup>54</sup> Mn Activity, pCi/g
9/21/70	694 (368)	49
1/8/71	~350 (~177)	n.d.
2/16/71	~350 (~177)	n.d.
4/23/71	~700 (~371)	44
5/13/71	575 (302)	25
6/18/71	690 (366)	62
8/19/71	568 (298)	18
9/13/71	675 (357)	28
11/19/71	697 (369)	40
5/9/72	574 (301)	31
5/11/72	575 (302)	21
7/11/72	693 (367)	61

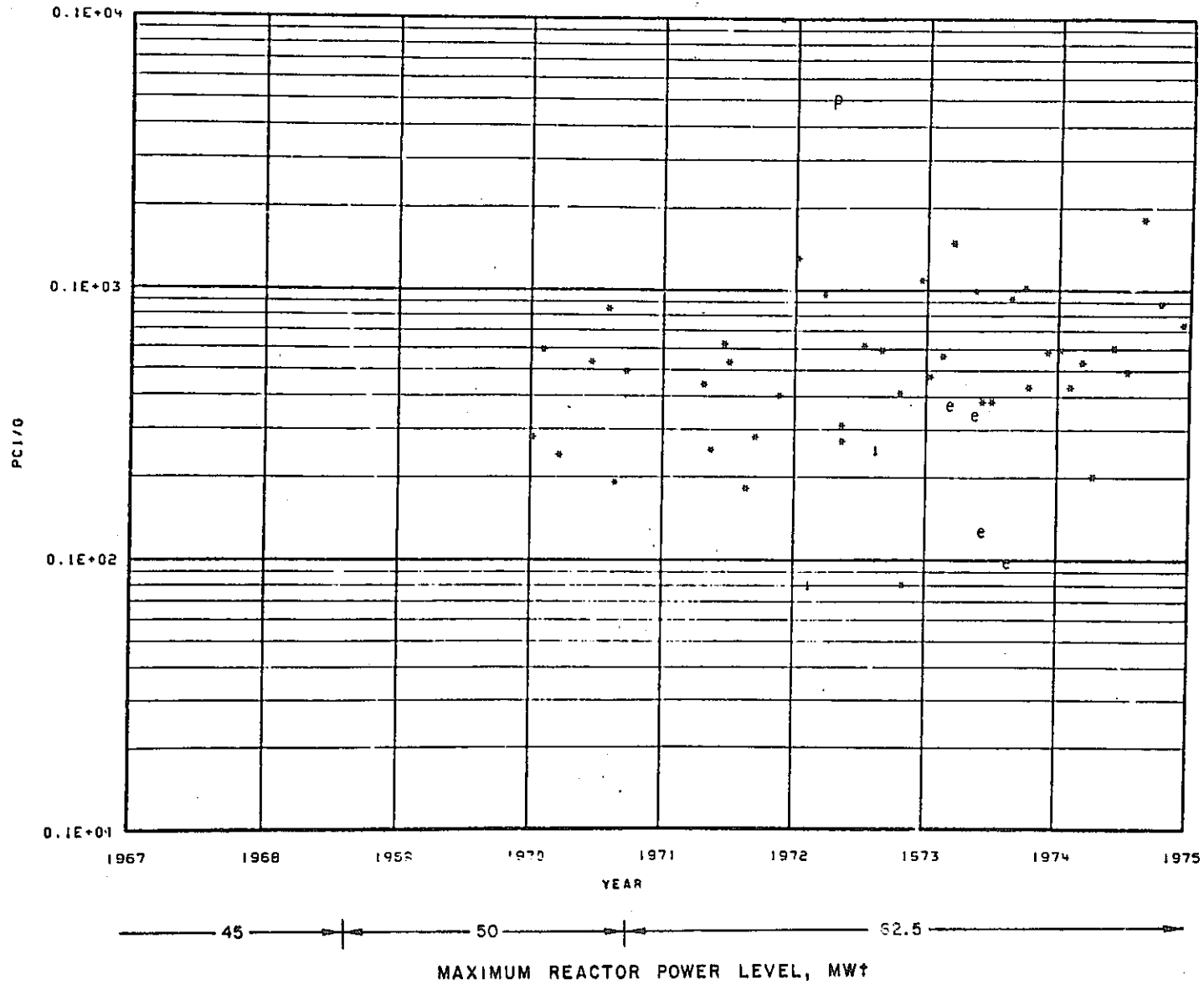


Fig. 18. Manganese-54 in EBR-II Primary Sodium

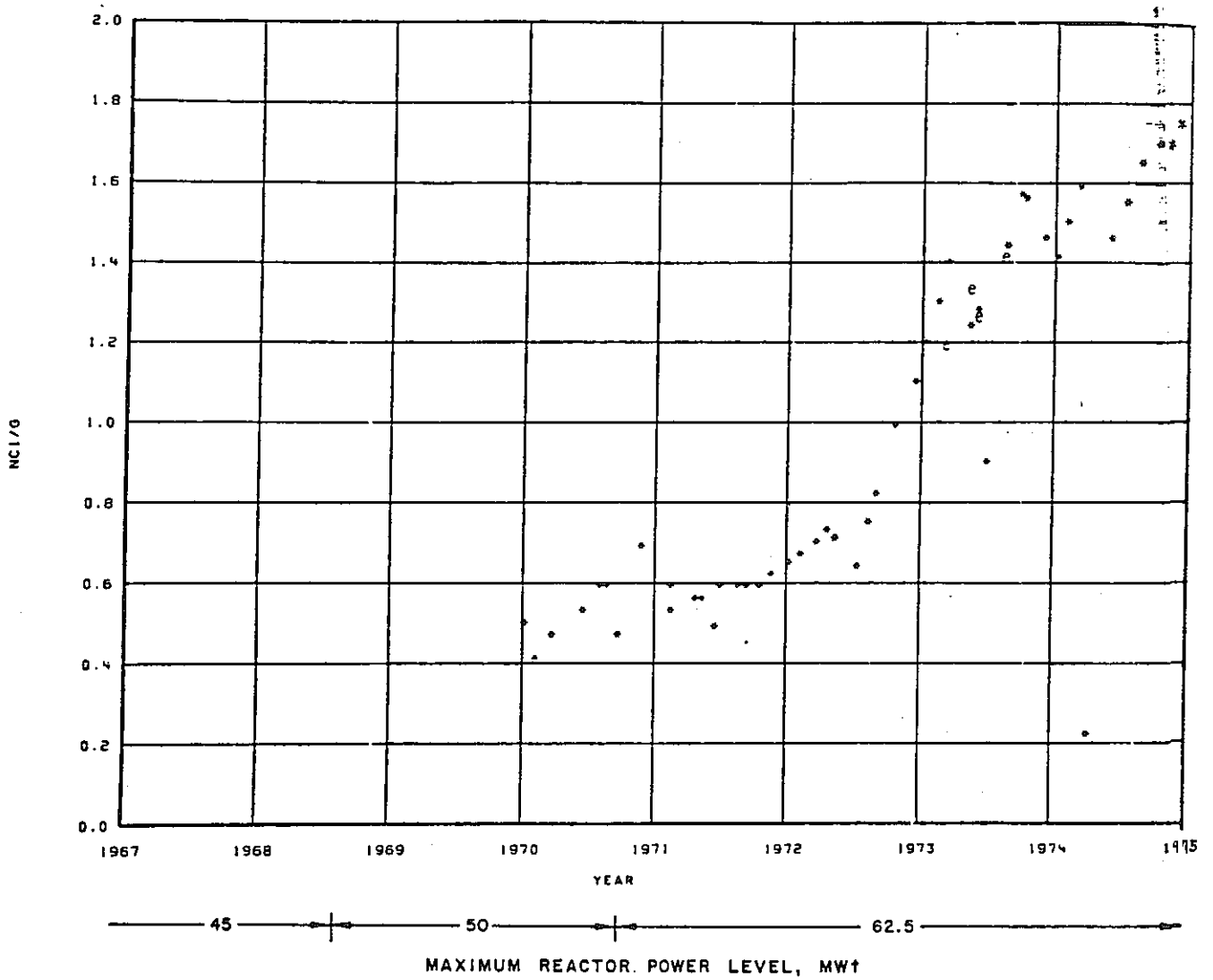


Fig. 19. Silver-110m in EBR-II Primary Sodium



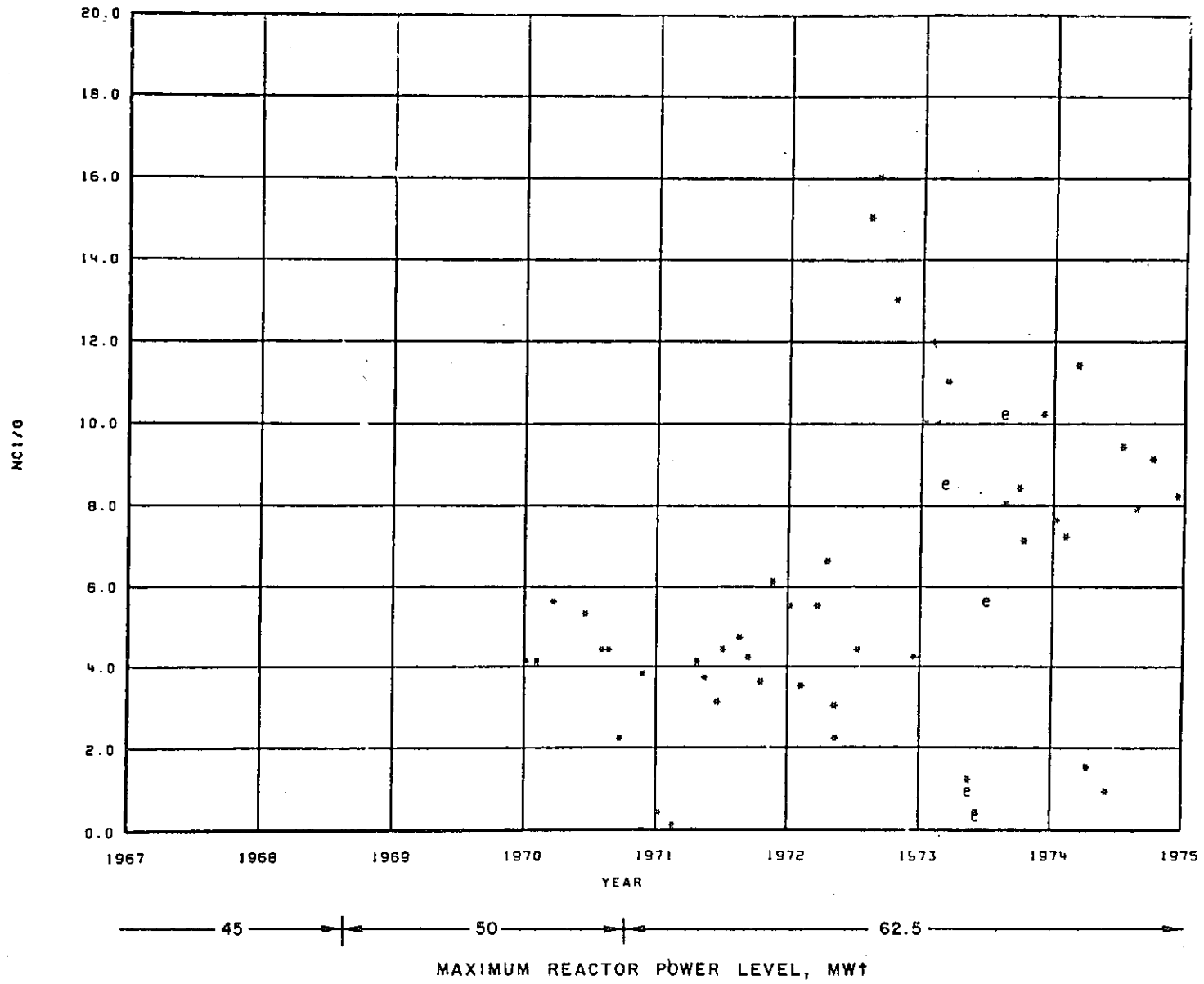


Fig. 21. Tin-117m in EBR-II Primary Sodium

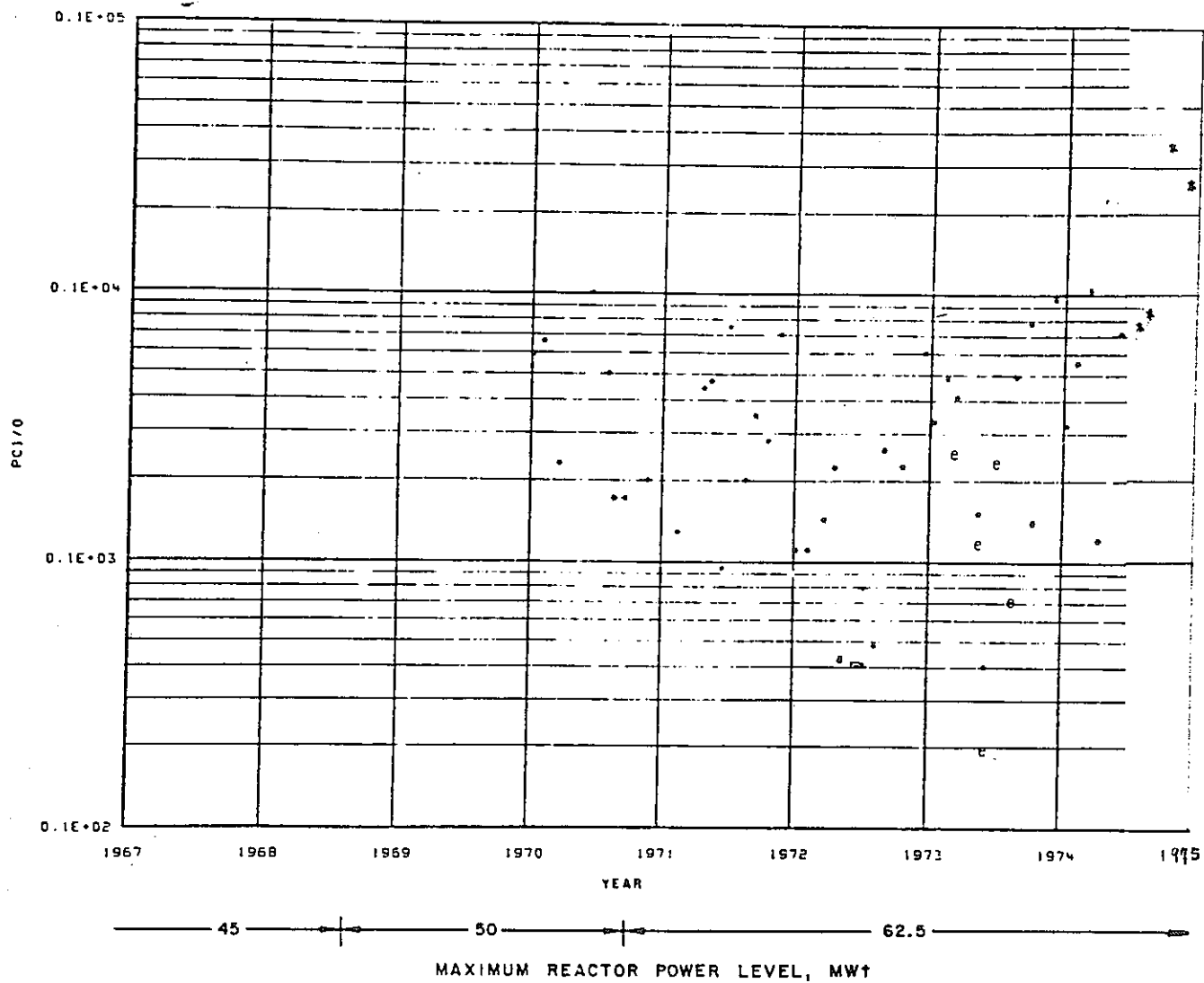


Fig. 22. Antimony-125 in EBR-II Primary Sodium

TABLE X. Removal of Antimony-125 from Primary Sodium by Cold-trapping

Date	<sup>125</sup> Sb Activity, pCi/g		<sup>125</sup> Sb Removed, %
	C. T. Influent	C. T. Effluent	
3/7/73		260	
3/12/73	410		37
5/14/73	150		
5/15/73		120	20
6/6/73	40		
6/7/73		20	50
8/17/73		73	
8/22/73	490		85

<sup>54</sup>Mnの挙動とは対照的にナトリウム中の<sup>125</sup>Sb放射能はTable Xに示すように、ナトリウム温度が低下しても一貫して減少する傾向は示さない。なぜナトリウム温度が低下しないのに、コールドトラップがアンチモンを除去するのかは明らかではない。

TABLE XI. Change in Antimony-125 Activity with Bulk Temperature of Primary Sodium

Date	Bulk-sodium Temp, °F (°C)	<sup>125</sup> Sb Activity, pCi/g
9/21/70	694 (368)	170
11/24/70	349 (176)	200
1/8/71	-	n.d.
2/16/71	-	128
4/23/71	-	440
5/13/71	575 (302)	468
6/18/71	690 (366)	94
8/19/71	568 (298)	200
9/13/71	675 (357)	350
11/19/71	697 (369)	700
4/19/72	575 (302)	222
5/9/72	575 (302)	42
5/11/72	575 (302)	43
7/11/72	693 (367)	79

## i ヨウ素

1次ナトリウム中にもっとも頻繁に測定される放射性核種は $^{22}\text{Na}$ 、 $^{131}\text{I}$ 及び $^{137}\text{Cs}$ であり、約1週間に1度採取されるナトリウムサンプルではこれら核種が分析される。 $^{131}\text{I}$ と $^{137}\text{Cs}$ は核分裂生成物であるから、これらの測定は破損被覆管を有する燃料ピンを検出し、位置決めするのに重要である。ヨウ素-131は比較的短い半減期(8.0日)を有する。この放射能は常時1次ナトリウム中に測定されるが、これは約20~100 pci/gの $^{131}\text{I}$ 放射能レベルを維持するトランプウランの核分裂のためである。長期にわたる原子炉停止期間中(6週間以上)の $^{131}\text{I}$ 放射能は普通、通常検出限度(3 pci/g)以下にまで減衰する。

燃料ピンの破損はしばしば1次ナトリウム中に $^{131}\text{I}$ を放出する。1次ナトリウムへの $^{131}\text{I}$ の最大放出は1968年4月20日に記録されたが、このときのナトリウムサンプリングでは9.660 pci/gの $^{131}\text{I}$ 放射能を示した。

Fig 23に1次ナトリウム中の $^{131}\text{I}$ 放射能を示す。燃料ピンの破損によって時々増加する傾向を示すものの、全体的にみて $^{131}\text{I}$ は減少する傾向がある。この減少傾向は分析手法の改善によるものであり、トランプウランレベルの実質的な変化を意味するものではない。

Table XIIは1967~1974年の間におけるカバーガスへのF・Pの全放出例を示したものである。Fig 23に示す異常に高い放射能はTable XIIに示す一つか更にもう一つのF・P生成源に係しているにちがいない。

ヨウ素はサンプルナトリウムが冷却されるとき偏析する。偏析は約600°F(316°C)で始まり250°F(121°C)で約95%が偏析する。この現象は前に、Ⅲ. B. 1章で議論された。またこの偏析現象に依存したSISSの開発はⅢ. A. 3章で議論された。不思議なことに、1次コールドトラップは $^{131}\text{I}$ の除去に有効性を示さない。

## j セシウム-137

セシウム-137は支配的なF・Pの一つである。1次ナトリウム中においてこの核種に関する測定可能な増加が燃料被覆管の破損の結果、少なくとも7回観察された。分析データのばらつきのため、わずかな増加は不明瞭なものとなっている(分析精度は±5%である)。Fig 24に1967年以來の1次ナトリウム中の $^{137}\text{Cs}$ の放射能を示す。セシウム-137はナトリウム及びガスボンド燃料ピンの両者から放出された。Table XIIIはこれらの放出に関連する数例の詳細について示したものである。

1次ナトリウム中 $^{137}\text{Cs}$ の挙動に関して次のような観察が可能である。

## (1) 放射能減衰は無視できる

40 nci/gという最初の放射能でさえ、 $^{137}\text{Cs}$ (半減期=30.1年)の放射能は1年間で39 nci/gに減少するにすぎないが、この値は通常分析精度以内のものである。

## (2) トランプウランによる蓄積は無視しうる。

1次ナトリウム中の $^{137}\text{Cs}$ 放射能は定常運転によって測定可能な程度の増加はみられない



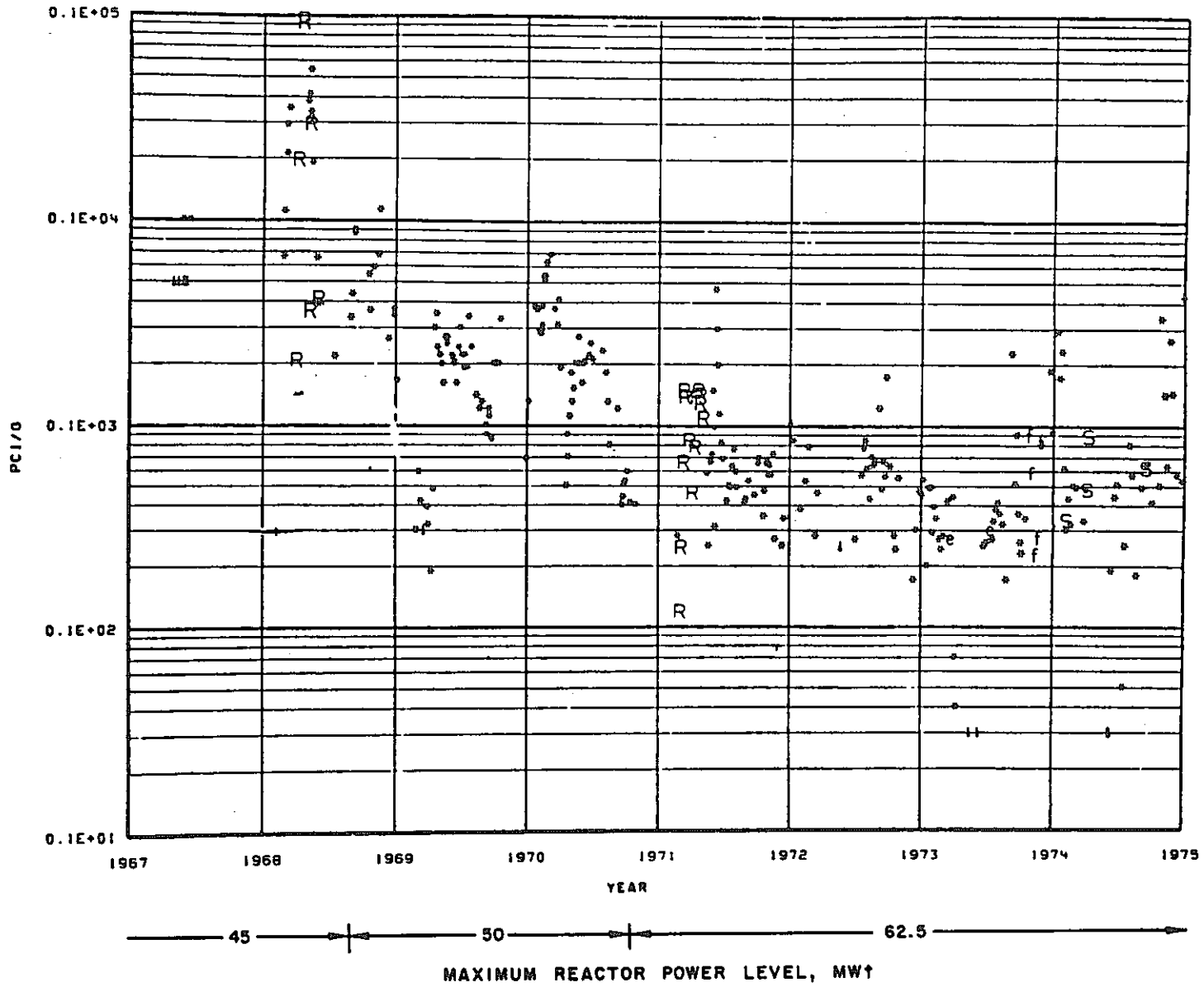


Fig. 23. Iodine-131 in EBR-II Primary Sodium

TABLE XII. Releases of Fission Products to EBR-II Primary System

Subassembly Source	Period from First Release to Removal of Subassembly from Core	Reference
X011	May 24-June 28, 1967	24
X028	Nov 23, 1967-May 6, 1968	25
Unclad fuel pins in standard control rod	Nov 15-17, 1968	26
C-2008	Feb 2, 1968-Apr 22, 1969	27
L-462	Sept 7-Dec 17, 1968	28
C-2250S <sup>a</sup>	Jan 15-Mar 27, 1970 (Intermittent)	29
X073	Mar 3-May 5, 1971	30
X085	May 31, 1971	30
X082A	June 3-July 14, 1971	30
X106	Oct 1-Dec 15, 1971	30
X083A	Sept 25-26, 1972	31
X084	Mar 13-17, 1973	31
X168A	Sept 16-Oct 26, 1973	31
X186	Nov 26-30, 1973	31
X191	Dec 13-16, 1973 <sup>b</sup>	31
X193	Dec 21-25, 1973	31
X156	Dec 28-31, 1973	31
X180	Oct 26-31, 1974	31
X116B	Nov 22-23, 1974	31
X213	Dec 27-29, 1974	31

<sup>a</sup>Experiment on irradiation behavior of element with defective lower weld of cladding to end plug.

<sup>b</sup>Continued to release fission gas after transfer to storage basket.

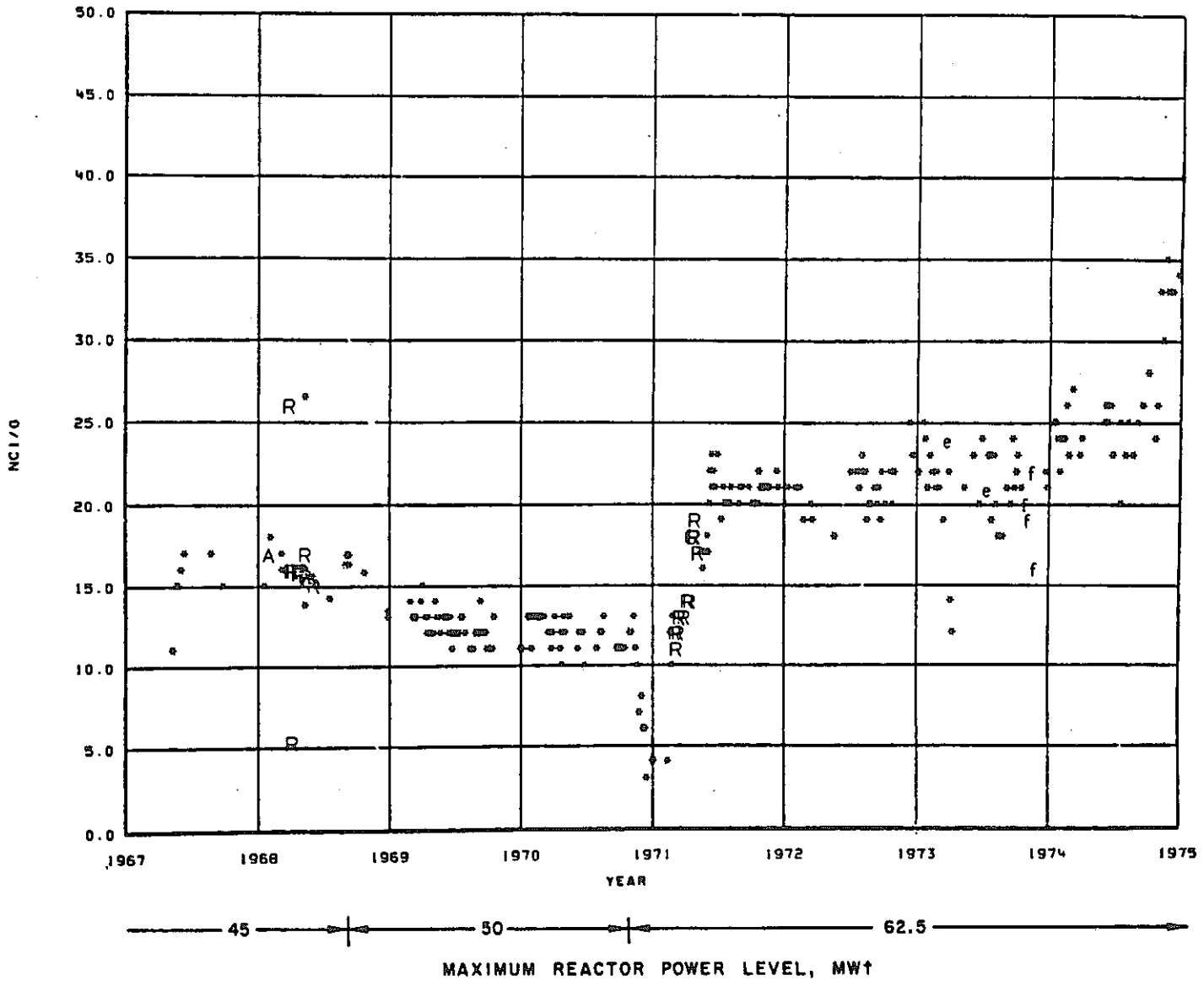


Fig. 24. Cesium-137 in EBR-II Primary Sodium

TABLE XIII. Releases of Cesium-137 to EBR-II Primary Sodium

Date of Sample Showing Increased $^{137}\text{Cs}$ Activity	$^{137}\text{Cs}$ Activity in Sodium nCi/g		Date of Associated Fission-gas Release	Source of $^{137}\text{Cs}$	
	30 Days before First Increase	30 Days after First Increase		Subassembly	Characteristics of Subassembly
5/8/67	<5	11-16	5/31/67	X011	Gas-bonded, encapsulated, mixed-oxide experimental fuel.
4/16/71	13-14	16-16	None	a	
6/7/71-6/11/71	17-18	20-23	6/7/71-7/14/71	X082A	Sodium-bonded, unencapsulated, Mark-IA driver fuel.
11/28/73	16-19	21-26	11/26/73-12/3/73	X186	Gas-bonded, unencapsulated, mixed-oxide experimental fuel.
1/14/74	21-22	24-25	12/28/73-12/30/73	X156	Sodium-bonded, unencapsulated, mixed-carbide, experimental fuel; release gave FERD signal.
11/8/74	24-26	33-35	10/26/74-10/30/74	X180	Sodium-bonded, unencapsulated, Mark-II driver fuel.
12/30/74	33-34	40-55	12/27/74-12/29/74	X213	Gas-bonded, unencapsulated, mixed-oxide experimental fuel; release gave FERD signal.

<sup>a</sup>The subassembly containing the defective element was never identified positively, but X078A was later suspected because of the exceptionally low level of sodium bond in its specimen BF-11--sodium-bonded, unencapsulated, Mark-Ia driver fuel.

これは1次ナトリウム中に十分なトランプ燃料が存在しないからである。

(3) 温度低下にともなう偏析

1次ナトリウム中の $^{137}\text{Cs}$ の放射能はナトリウムが冷却されるときに減少する。この減少はFig 24に示したように著しいものがある。1970年12月～1971年2月までの間においては、ナトリウム温度が $350^\circ\text{F}$  ( $177^\circ\text{C}$ )以下に減少すると、放射能は10から $3\text{nci/g}$ にまで落ちた。ところが、ナトリウムが再加熱されると通常値に戻る。

(4) セシウムの他のシンク

セシウムはコールドトラッピング及びカバーガス領域への揮発によって除去されることが期待される。カバーガス領域から採取されたナトリウムサンプル中の $^{137}\text{Cs}/^{22}\text{Na}$ 放射能比はバルクナトリウム中のそれよりはるかに大きいことから、これら両者の効果を見出すことができる。更に、1次コールドトラップの $\gamma$ スキャンの際に見出された $^{137}\text{Cs}/^{22}\text{Na}$ 比はバルクナトリウム中の通常値よりも高いものであることを示していた。Fig 24は1967年の $17\text{nci/g}$ から1970年の $12\text{nci/g}$ まで $^{137}\text{Cs}$ の放射能がはっきり減少していることを示しているが、しかし、その後の減少はもし実際にこれらが起こっているとしても明瞭なものではない。

(5) 1967年5月の放出

1次ナトリウム中への最初の $^{137}\text{Cs}$ の放出は1967年5月に起こったが、このときの放出源は燃料集合体X011中の1本の燃料ピンであった。この燃料ピンはガスボンドで混合酸化物試験燃料 (Table X III) であった。ナトリウム中の $^{137}\text{Cs}$ の放射能の増加は最初のF・Pガスの検出に24日先立って起こった。

K ポロニウム-210

1次ナトリウム中の $^{210}\text{Po}$ 放射能源は回転プラグシールに用いられている錫-ビスマス共融合金である。 $^{210}\text{Po}$ の生成及び崩壊式は、

反 応	半 減 期
$^{209}\text{Bi} (n, \gamma) ^{210}\text{Bi}$	$^{210}\text{Bi} = 5.0 \text{ 日}$
$^{210}\text{Bi} (-\beta^-) ^{210}\text{Po}$	$^{210}\text{Po} = 138 \text{ 日}$
$^{210}\text{Po} (-\gamma) ^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}$ (安定)

シール合金が1次ナトリウムに混入する機構はV. A. f章で議論されている。錫の挙動と異なり、ナトリウム中のビスマスレベルはコールドトラップによって減少する (約 $2\mu\text{g/g}$ まで) が、この結果 $^{210}\text{Po}$ の生成をも減少させる。

Fig 25に1次ナトリウム中の $^{210}\text{Po}$ 放射能を示す。一般に $^{210}\text{Po}$ 放射能は低いレベルでありしかもデータがかなりばらついているにもかかわらず1972年中頃から上昇傾向が始まってい

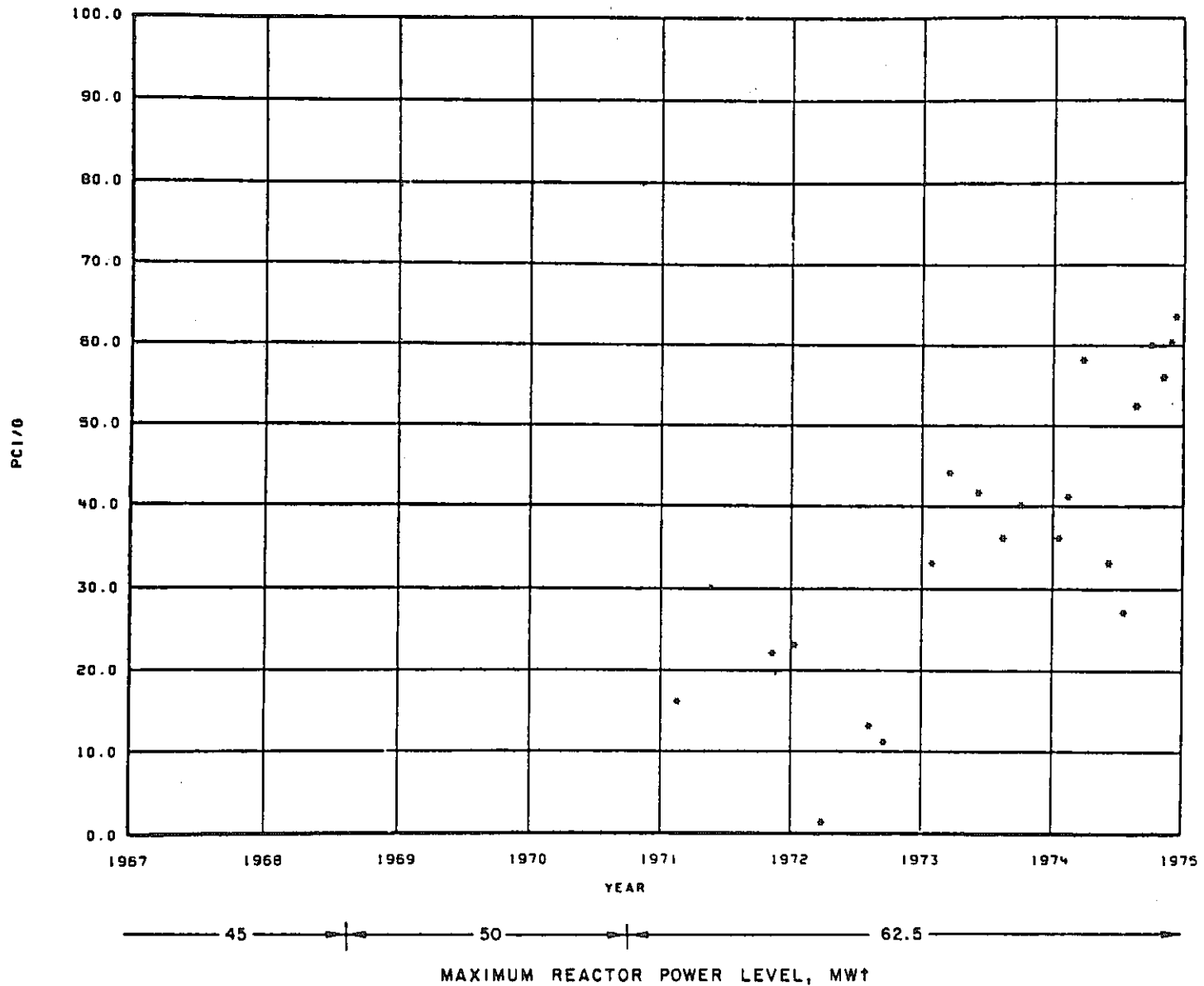


Fig. 25. Polonium in EBR-II Primary Sodium

るように思われる。これは多分炉心にステンレス鋼反射体を設置したため  $^{209}\text{Bi} (n, \gamma)^{210}\text{Bi}$  反応率が高まったためと、1次ナトリウム中のビスマス濃度が明きらかに1974年7月以来約50%も増加したためによるものと思われる。ビスマス濃度の増加の原因は錫濃度の増加と何ら関連していないため分からないが、ビスマス濃度の増加は  $^{210}\text{Po}$  の放射能の増加に寄与している。

#### 1 プルトニウム-239

1次ナトリウム中の  $^{239}\text{Pu}$  放射能の潜在的な生成源は照射試験混合酸化物及び炭化物燃料である。これらタイプの燃料被覆管が破損すると冷却材中に  $^{239}\text{Pu}$  を放出することになる。

$^{239}\text{Pu}$  の分析は1971年5月以来定常的に実施されているが、これまでに2回破損ピンが生じたにもかかわらず  $^{239}\text{Pu}$  の放射能は検出されていない。Fig 26に  $^{239}\text{Pu}$  の分析結果を示す。

#### 2. 金属不純物

Table Vに定常的に測定がなされる1次ナトリウム中の金属不純物の生成源並びにこれらの通常濃度を示す。本章では1967～1974年までの22の金属不純物に関する挙動について議論する。大部分の不純物はその濃度の変化はなく、あったとしても検出限度以下である。錫は一貫してその濃度が増加した唯一のものである。この源は回転プラグシールに用いられている共融合金である。一方、ビスマスは錫の増加と並行して増加はしなかったが、これはコールドトラップによって制御されているからである。銅（以前の補助系ナトリウムポンプの未被覆電極の）もコールドトラップによって除去されるため、濃度は1967～1970年の間に減少した。鉄、銀、クロム、マンガ、マグネシウム及びシリコンの分析結果において、時々異常に高い濃度を示すことがあるが、これはナトリウムによって運ばれた粒子がサンプルカップ中に捕獲されるからである。これら不純物の異常な濃度があらわれる頻度は1971年の1次ポンプ及びIHXの補修後の2年間に顕著であり、この濃度は部分的にこれらの活性度によるものと信じられている。

##### a 銀

1次ナトリウム中の銀源は分かっていない。定常サンプリングが始まって以来、銀濃度は事実上約60 ng/gの一定値を示しているが、このうち2～3の高い濃度値は銀粒子に関係するものと思われる。コールドトラップの入口及び出口ナトリウムの分析結果を比較してもそう大きな差異はみられない。Fig 27に1968年以來の1次ナトリウム中の銀濃度を示す。

##### b アルミニウム

1次ナトリウム中の潜在的なアルミニウム源は1次ポンプのラビリンスシールに用いられているアルミニウムブロンズである。このシールはひどく腐食することが知られているが、Fig 28から分かるように1969年以來1次ナトリウム中のアルミニウム濃度は一貫して検出限度以下である。

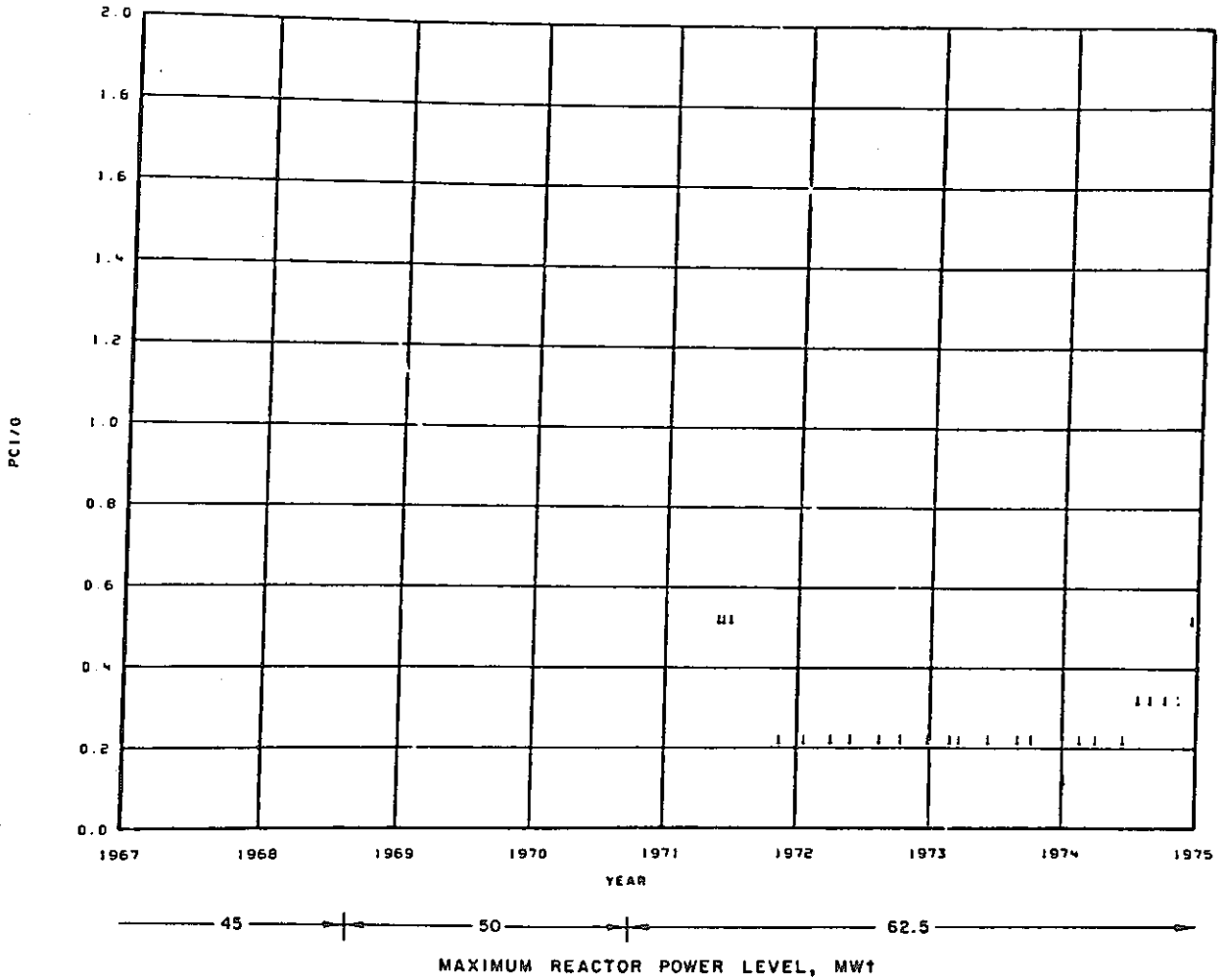


Fig. 26. Plutonium-239 in EBR-II Primary Sodium



## C ボロン

1次ナトリウム中の潜在的なボロン源は制御棒中のB<sub>4</sub>C及び炉容器を取り巻くステンレス鋼被覆中性子遮蔽体のホウ酸混合グラファイトである。現在までボロンは検出されていない (Fig 29)。

## d ビスマス

1次ナトリウム中の潜在的なビスマス源は回転プラグシールの58Bi - 42Sn共融合金である。ビスマスは錫と異り、コールドトラッピングによって除去することができる。保存用サンプルの分析結果は錫、従ってビスマスも、が1965年にナトリウムに混入し始めたことを示している。保存用サンプル中のビスマスの分析結果は、保存用サンプラーホルダーの底部及び壁部への偏析によって影響を受けたため、本サンプルのビスマス用試料に関する分析結果は誤解を招く恐れがある。このため、10 gの全量消費型サンプル (total-consumption sample) の分析結果が1967年7月に採用された。

1967年以前はコールドトラップの運転はプラグ温度が公称300°F (149°C)まで増加した時のみなされただけであったが、1次ナトリウム中に銅が発見されてからはほぼ連続運転されるようになった。これにより、銅と同様にビスマスもよく除去され、ビスマス濃度は27µg/gから約2µg/gに減少した。

Fig 30に1967年から1974年までの1次ナトリウム中のビスマス濃度を示す。1970年初めの高い濃度はコールドトラップの停止期間における錫-ビスマス合金から生じたdross(浮きかす)の広い範囲にわたる洗浄作業の時期と一致しており、従って多分このときに合金あるいはそのスラグの一部が1次ナトリウムに混入したためのもと思われる。1973年コールドトラップの入口及び出口側からのサンプルがうまく採取され、分析された。この分析結果はビスマス濃度の違いを示さなかった。従ってこれは多分、ナトリウム冷却材中のビスマスはすでにコールドトラップ温度において溶解限度に達していたことを意味するものと思われる。

## e カルシウム

1次ナトリウム中のカルシウム濃度は1969年初めて3つの分析結果、90, 50及び22 ng/gが得られて以来ずっと検出限度以下 (< 20µg/g) である。最初に系統に充填されたナトリウム中の不純物濃度は知られていないが、測定可能な量のカルシウム濃度は予想されていた。例えばHEDLの高温ナトリウム施設 (HTSF) でのカルシウム濃度は60 ~ 200 ng/g である (HTSFは1974年夏に系統内へのナトリウム充填がなされた)。従って、カルシウムは多分コールドトラップによってカルシウム酸化物として除去されたものと思われる。

Fig 31に最初に定常分析がなされた1969年以降の1次ナトリウム中のカルシウム濃度を示す。

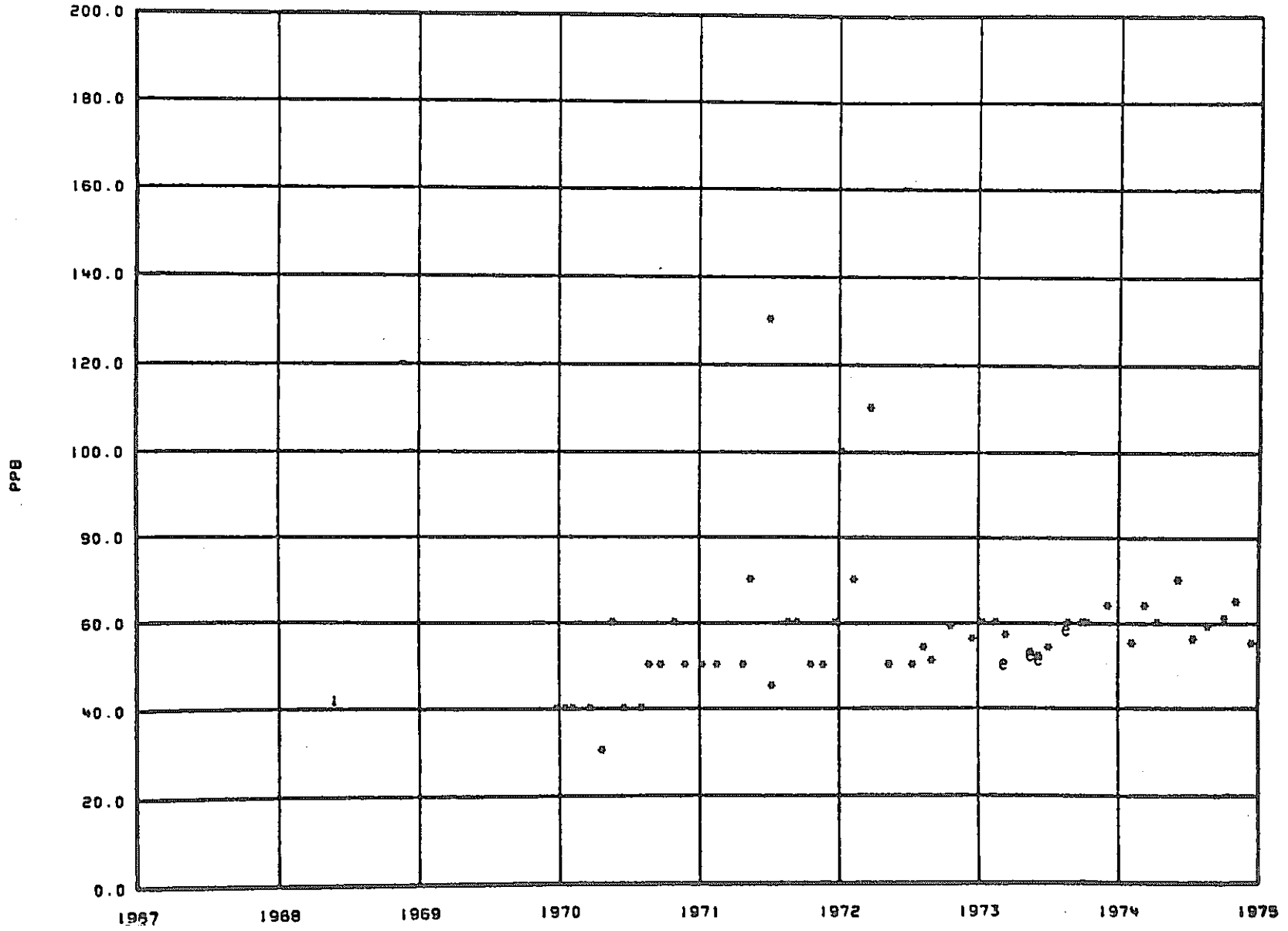


Fig. 27. Silver in EBR-II Primary Sodium



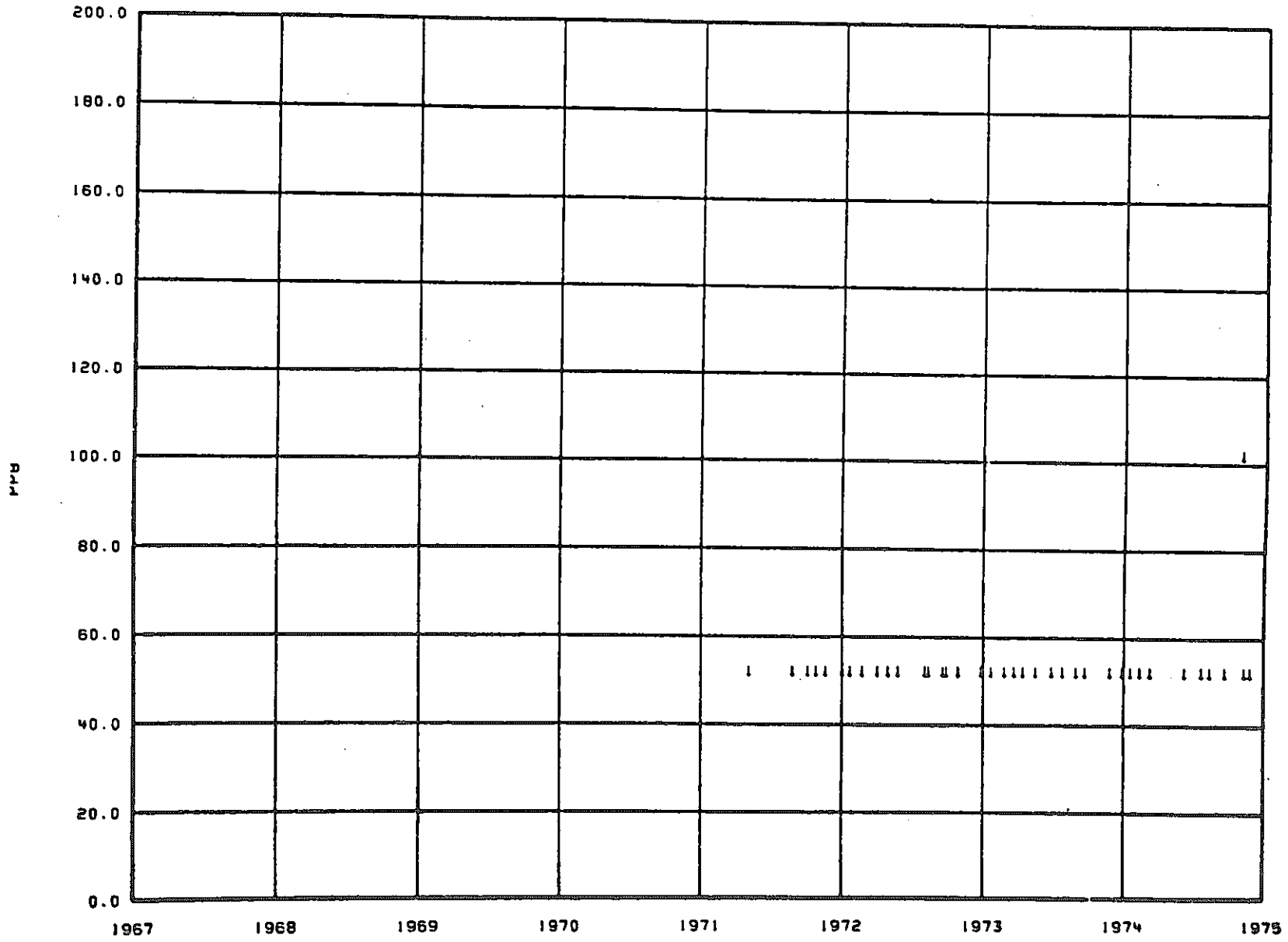


Fig. 29. Boron in EBR-II Primary Sodium

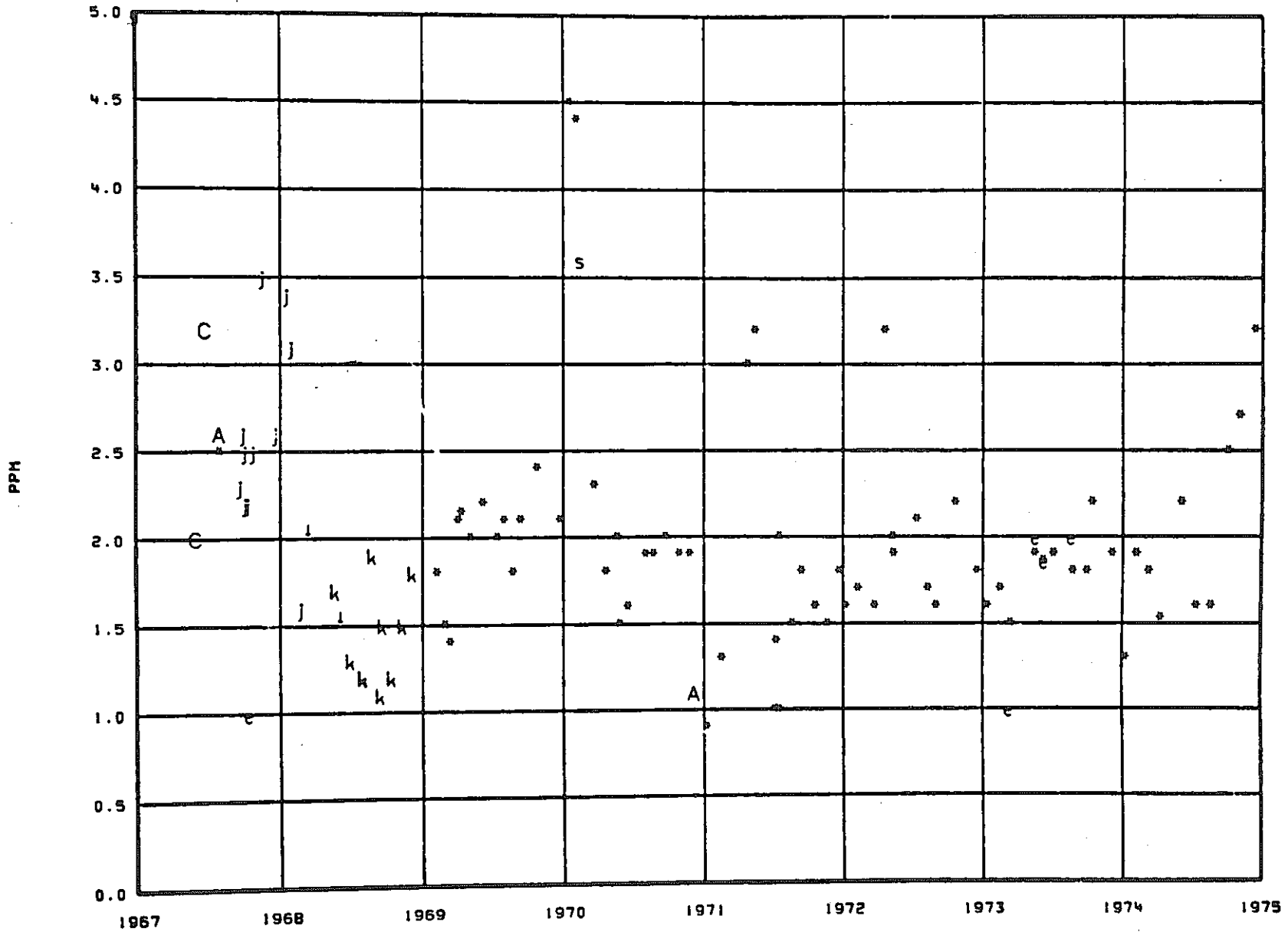


Fig. 30. Bismuth in EBR-II Primary Sodium

W PB

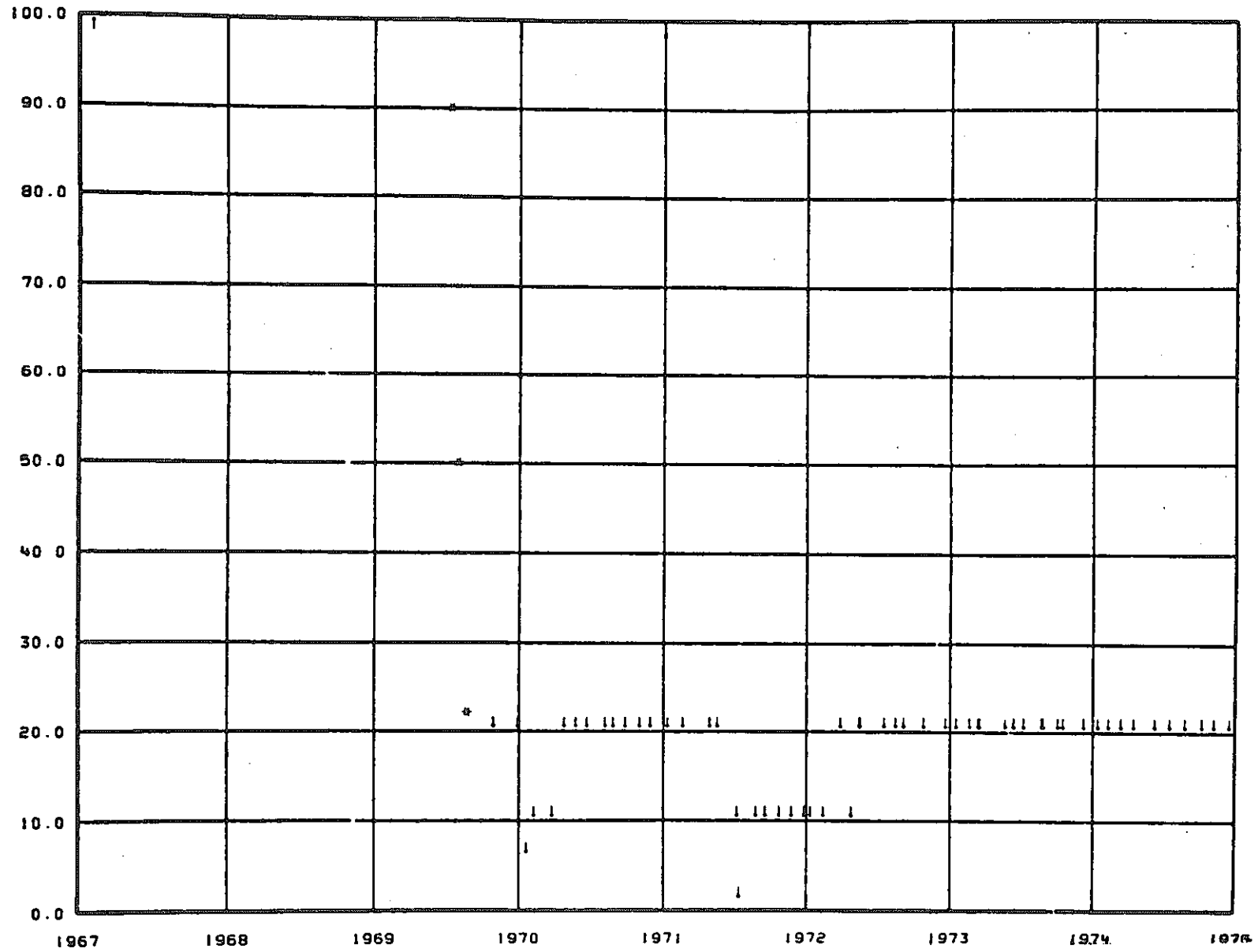


Fig. 31. Calcium in EBR-II Primary Sodium

## f カドミウム

1次ナトリウム中のカドミウム源は知られていない。カドミウムは熱中性子に対する高い捕獲断面積を有しているため興味のあるものである。この分析は1971～1973年まで定期的になされたが、分析結果のうち80 ng/g以上の濃度を示したものはなく、ほとんどのものは20 ng/g以下であった。カドミウム濃度は特別な傾向は示していない (Fig 32)。カドミウムは溶媒蒸留によってナトリウムから分離され、原子吸定分光法によって分析される。

## g コバルト

1次ナトリウム中の潜在的なコバルト源はステンレス鋼、1次ポンプのステライトベアリング並びにサーベイランス集合体中の試験片に含まれる不純物である。1967～1974年において定期的になされた分析の結果は全て検出限度以下である (Fig 33)。図中、1967～1970の下向きの矢印は分析方法が次第に改善されていったことを示している。コバルト濃度2 ng/g以下を示す唯一つの矢印 (7/7/71) は1Kgのナトリウムサンプルを用いたときの分析結果である。

## h クロム

1次ナトリウム中の主なクロム源は1次系建設時のFe-18cr-8Ni鋼である。Fig 34にクロム濃度を示すが、通常は検出限度以下である。クロムの高い濃度は鉄、マンガン及びニッケルの高濃度と関係している。これらの例では鋼粒子がサンプリングカップ中に捕獲されているものと考えられているが、他の高い濃度を示す場合の理由は分からない。

## i 銅

補助系EMPの銅製ブスパーがナトリウム中に溶解することが分かってから、ブスパーはステンレス鋼で被覆された。その後、コールドトラップがほぼ連続運転されるようになり、銅のみばかりではなくナトリウム水素化物、ナトリウム酸化物及びビスマス濃度もまた減少した。

Fig 35は1967年以來の1次ナトリウム中の銅濃度を示す。1970年3月以來銅は基本的に検出限度20 ng/gに等しいかそれ以下である。この時のサンプル (12g) はパイレックスガラスに、後には石英及びビーカーに採取された。採取されたサンプルは全て水・アルコール混合物中に溶解され酸性化される。トレース金属はY(OH)<sub>3</sub>と共沈されあるいは有機chelatesで蒸留された後に原子吸先光度法で測定された。1969年4月9日からサンプル及び分析方法が変更されたが、この方法ではチタン製カップに採取された50gのサンプルはナトリウムを除去するため真空蒸留され、残滓は酸中に溶解され原子吸光分光法で分析される。

## j 鉄

ナトリウム中の主な鉄源は系統が建設されたときのステンレス鋼である。1次ナトリウム中に測定された金属不純物のうち鉄の分析データがもっともばらついている。通常値より高い濃度 (70.2 μg/g) は多分サンプルカップに捕獲された鉄粒子のためと思われる。

PPB

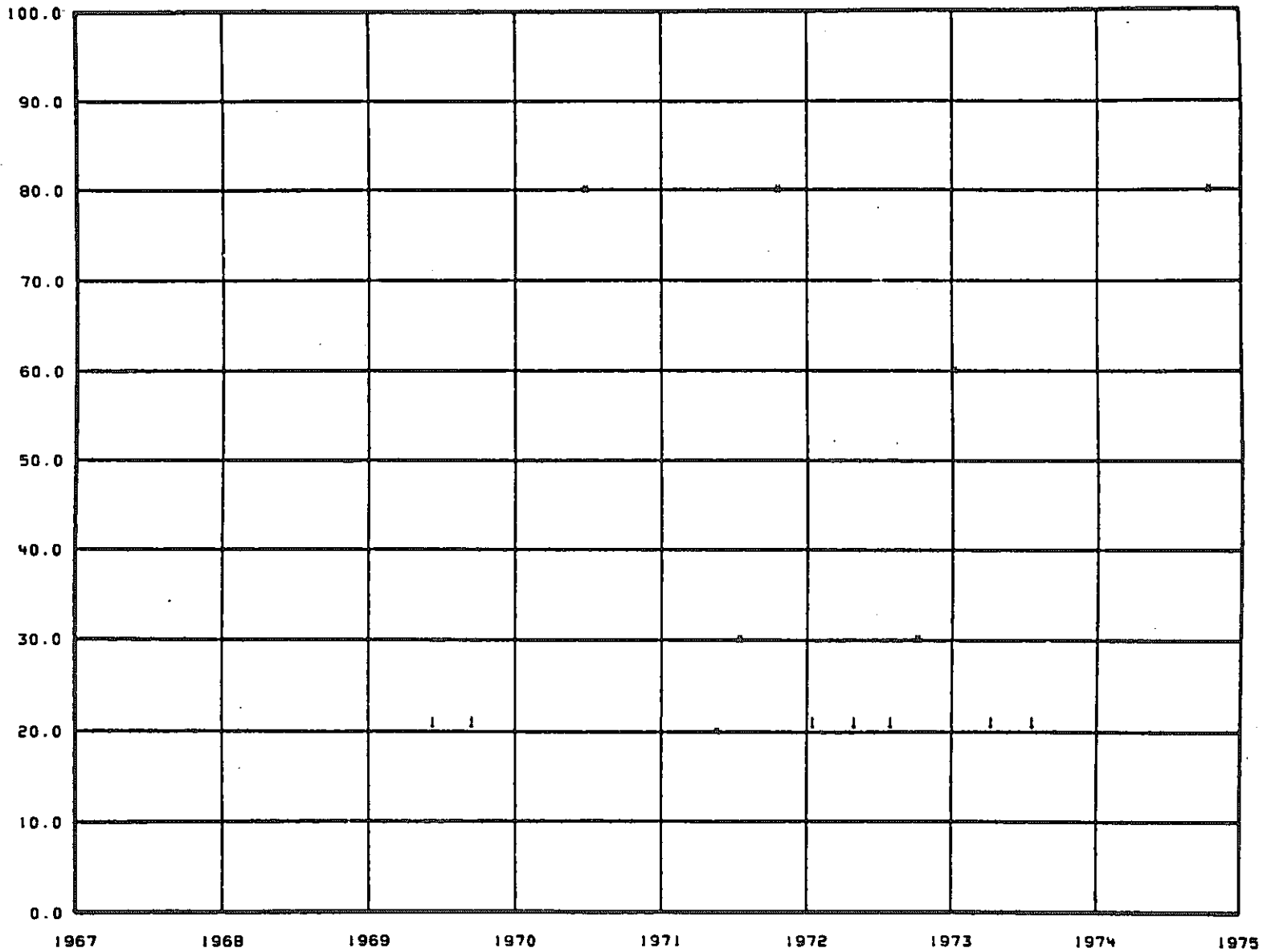


Fig. 32. Cadmium in EBR-II Primary Sodium









Fig 36 は 1972 ～ 1974 年における鉄濃度の減少とデータのばらつきを示しているが、この変化は鉄粒子が徐々にナトリウムから除去されつつあることを意味している。

#### k インディウム

1次ナトリウム中のインディウム源は分からない。この不純物の定常分析は1974年に中止されたが、この間2例の初期の分析結果を除いてインディウムは検出されなかった (Fig 37)。50 g のサンプルが分析されるとき分析限度は 60 ng/g であるが、1971年7月7日に採取された 1 Kg のサンプルからは 8 ng/g の検出限度でインディウムは検出されなかった。

#### l カリウム

カリウムは普通ナトリウム中にみられる主たる金属不純物である。通常濃度のカリウム源 (2 ～ 300 ng/g Na) はナトリウムが電気分解によって製造されるとき塩である。この濃度のカリウムは原子炉の運転に大きな影響は与えないが、カリウム濃度の増加は1次ナトリウムへの NaK 合金 (22% ナトリウム, 78% カリウム) の漏洩を意味する。NaK 源として明らかなものは1次コールドトラップの冷却系あるいは原子炉停止系である。

Fig 38 はカリウム濃度を示す。分析方法の精度は約 ± 10% である。

#### m リチウム

1次ナトリウム中の潜在的なりチウム源は制御棒中の B<sub>4</sub>C 及び炉容器周りのボロンを含んだグラファイト中性子遮蔽体、ホウ酸を含んだ鋼及びグラファイト試験片を含むサーベイランス集合体である。リチウムはボロンの <sup>10</sup>B (n, α)<sup>7</sup>Li 反応で生成される。1972年に始められたリチウムの分析の結果ではナトリウム中の濃度は 20.5 ng/g であり、これは分析方法の検出限度以内である (Fig 39)。

#### n マグネシウム

1次ナトリウム中の潜在的なしかし未確認のマグネシウム源は(1)最初に系統に充填されたナトリウム中の不純物、(2)保温材のような他の物質、あるいは (3)保守及び補修中に系統内に取り込まれた不純物である。現在用いられているマグネシウムの分析方法では 50 g のナトリウムサンプルを用いて 5 ng/g のマグネシウムを検出することができるが、この濃度は1次ナトリウム全インベントリ中に 1.5 g のマグネシウム量が存在することに等しい。

Fig 40 に 1967 年からのマグネシウム濃度を示す。現在の分析方法が採用されて以来 (1969年4月9日) 濃度は一般に 10 ng/g 以下である。1971～1972年にマグネシウム濃度の過渡的で異常な増加が観察された。ある程度までのこのような増加は銀、クロム、鉄、マンガン及びシリコンにも観察されており、このマグネシウムの異常な濃度の増加は1次ポンプ及び IHX の補修 (1971年3月) 後すぐにナトリウム中粒子の異常な濃度の増加があったものと推論される。

#### o マンガン

1次ナトリウム中の潜在的なマンガン源は 304 及び 316 ステンレス鋼である。各配管は最



WPPB

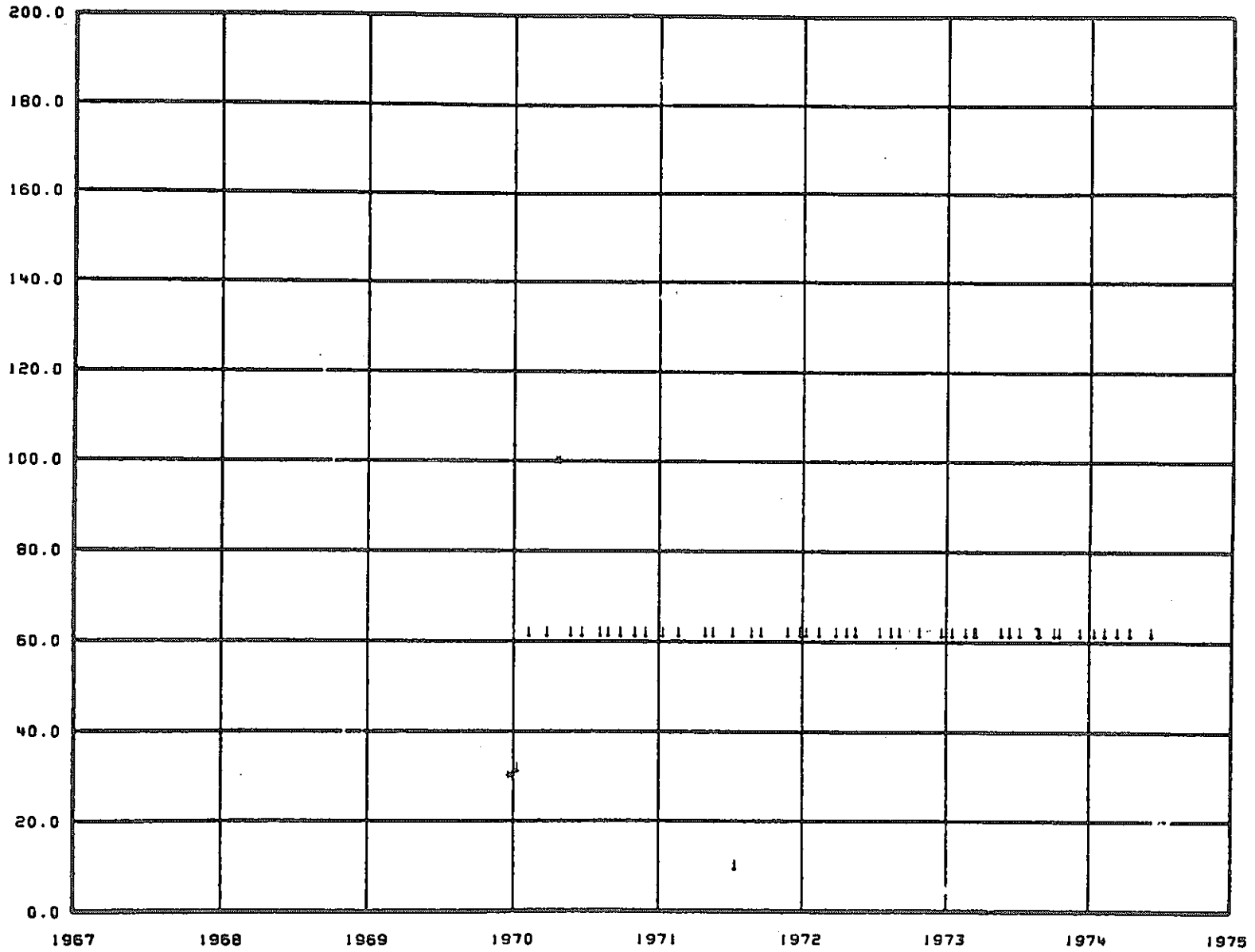


Fig. 37. Indium in EBR-II Primary Sodium

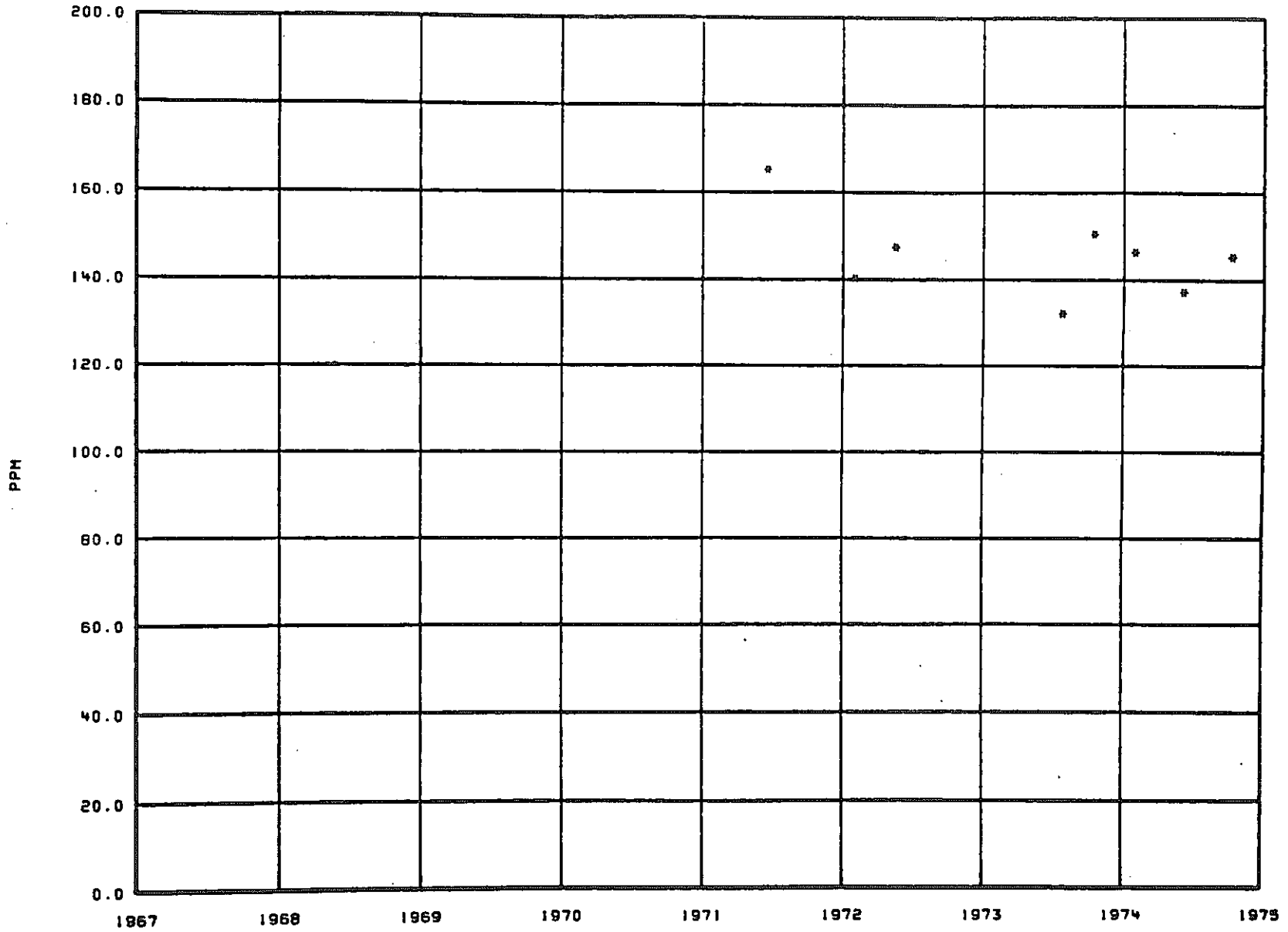


Fig. 38. Potassium in EBR-II Primary Sodium

大 2Wt %のマンガンを含んでいる。現在のマンガンの分析方法では 50 g のナトリウムサンプルを用いた場合の精度は 5 ng/g である。分析されたほとんどのサンプルは 検出するマンガンを示さず、従って有意なマンガンはサンプルカップ中に捕獲された粒子によるものである。

Fig 41 に 1968～1974 年における 1 次ナトリウム中のマンガン濃度を示す。

p モリブデン

1 次ナトリウム中の潜在的なモリブデン源は主として燃料被覆管の 316 ステンレス (2～3 Wt %) である。

1969 年 10 月 23 日のサンプルを除いて 1 次ナトリウム中にはモリブデンは検出されていない。現在の分析方法における分析精度は 50 g のナトリウムサンプルを用いた場合 70 ng/g である。1971 年 7 月 7 日に採取された 1 Kg のサンプルは 10 ng/g であった。

Fig 42 に 1968～1974 年における 1 次ナトリウム中のモリブデン濃度を示す。

q ニッケル

ニッケルは 1 次系において、鉄、クロムの次に多い成分であり、ステンレス鋼中に 8 Wt % を含んでいるにもかかわらず、ナトリウム中にはほとんど検出されない。現在の分析方法では 50 g のナトリウムサンプルを用いた場合の検出限度は 40 ng/g である。

Fig 43 に 1968～1974 年におけるナトリウム中のニッケル濃度を示す。パイレックスガラスから石英サンプルピーカに変更したことによって (1968 年 3 月 7 日)、より低い濃度値が得られた。図中、P で示す通常値より高い値はサンプルカップに運ばれた鋼の粒子によるものと信じられている。

r 鉛

1 次ナトリウム中の鉛源は分からない。保存用サンプルの分析結果は 1963 年の初期系統ナトリウム充填以来 1 次系中に約 10 ng/g の鉛が存在していることを示している (この濃度は 2 次系のそれの 0.5 μg/g とは非常に異っている)。1 次ナトリウム中の全鉛量は計算によれば約 3 Kg であるが、鉛は腐食、移行沈着あるいは放射化という点では問題にならない。

Fig 44 に 1967～1974 年における 1 次ナトリウム中の鉛濃度を示す。図中、A で示す結果は 1971 年 1 月 4 日に採取された保存用サンプルのものである。また、O で示す異常に低い濃度はナトリウム蒸留の際にチタン製るつぼを過熱したためによる損失に原因があった。コールドトラップの入口及び出口側からうまくサンプルが採取されたが、このサンプルの分析結果は検出限度以内でコールドトラップが鉛を除去したという証拠はない。

s シリコン

1 次ナトリウム中のシリコン源は 1 次系が建設されたときのステンレス鋼である。シリコンは 304 及び 316 ステンレス鋼に 1 % まで含まれている。また 1 次ポンプのステライトベアリングにも多少 (1.75 %) 含まれている。1970 年 11 月以来定常分析が始まった。



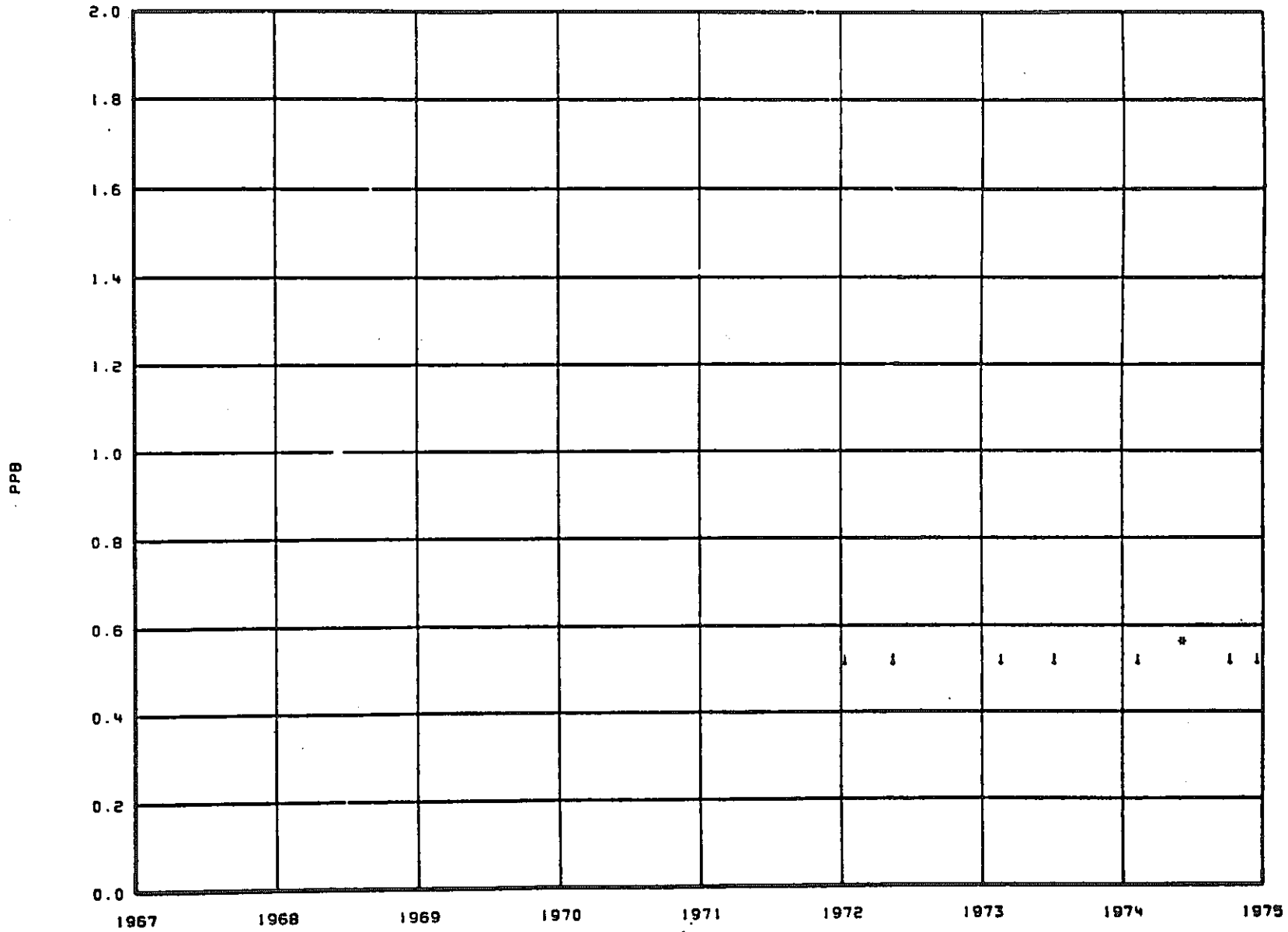


Fig. 39. Lithium in EBR-II Primary Sodium





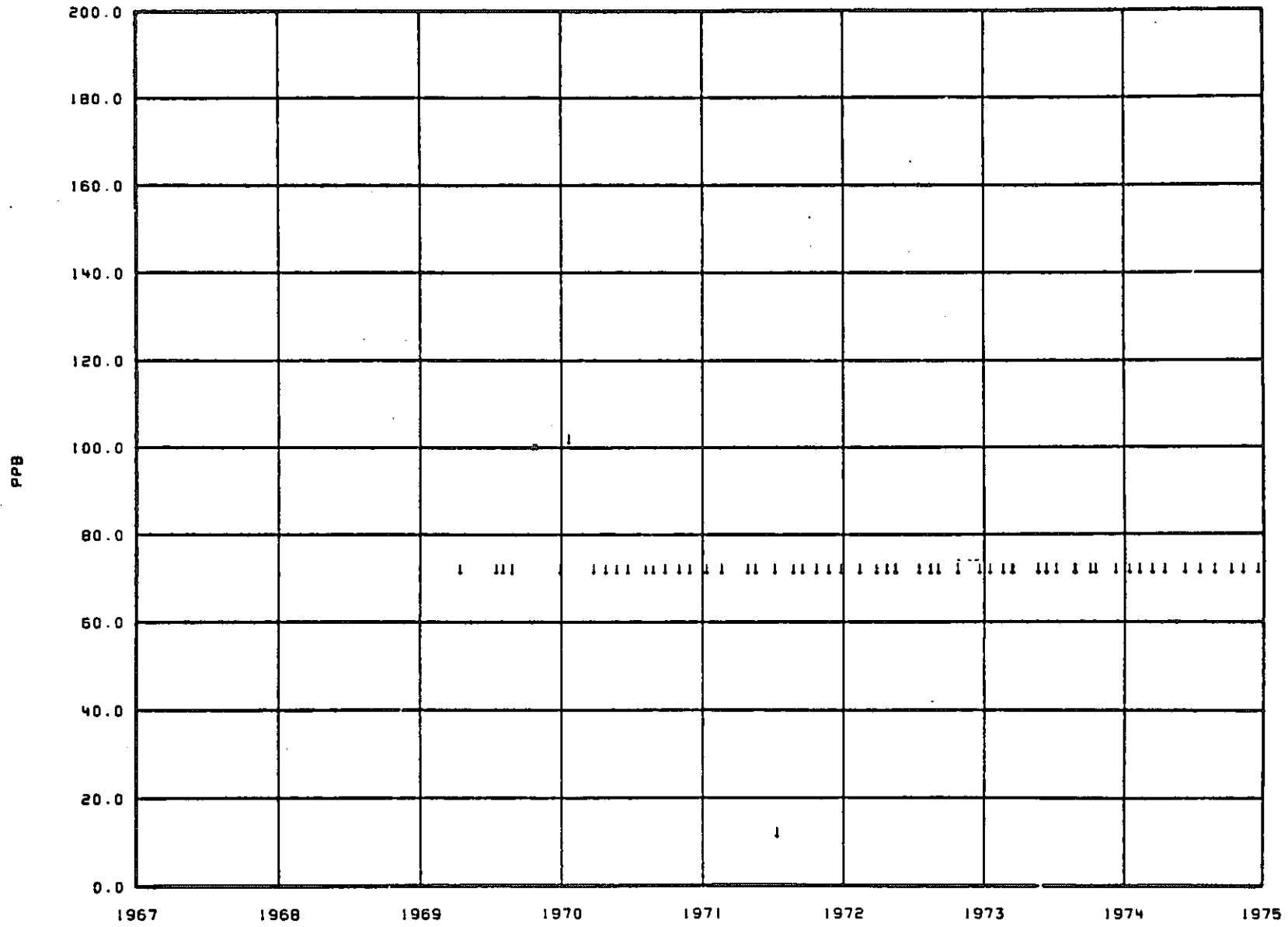


Fig. 42. Molybdenum in EBR-II Primary Sodium

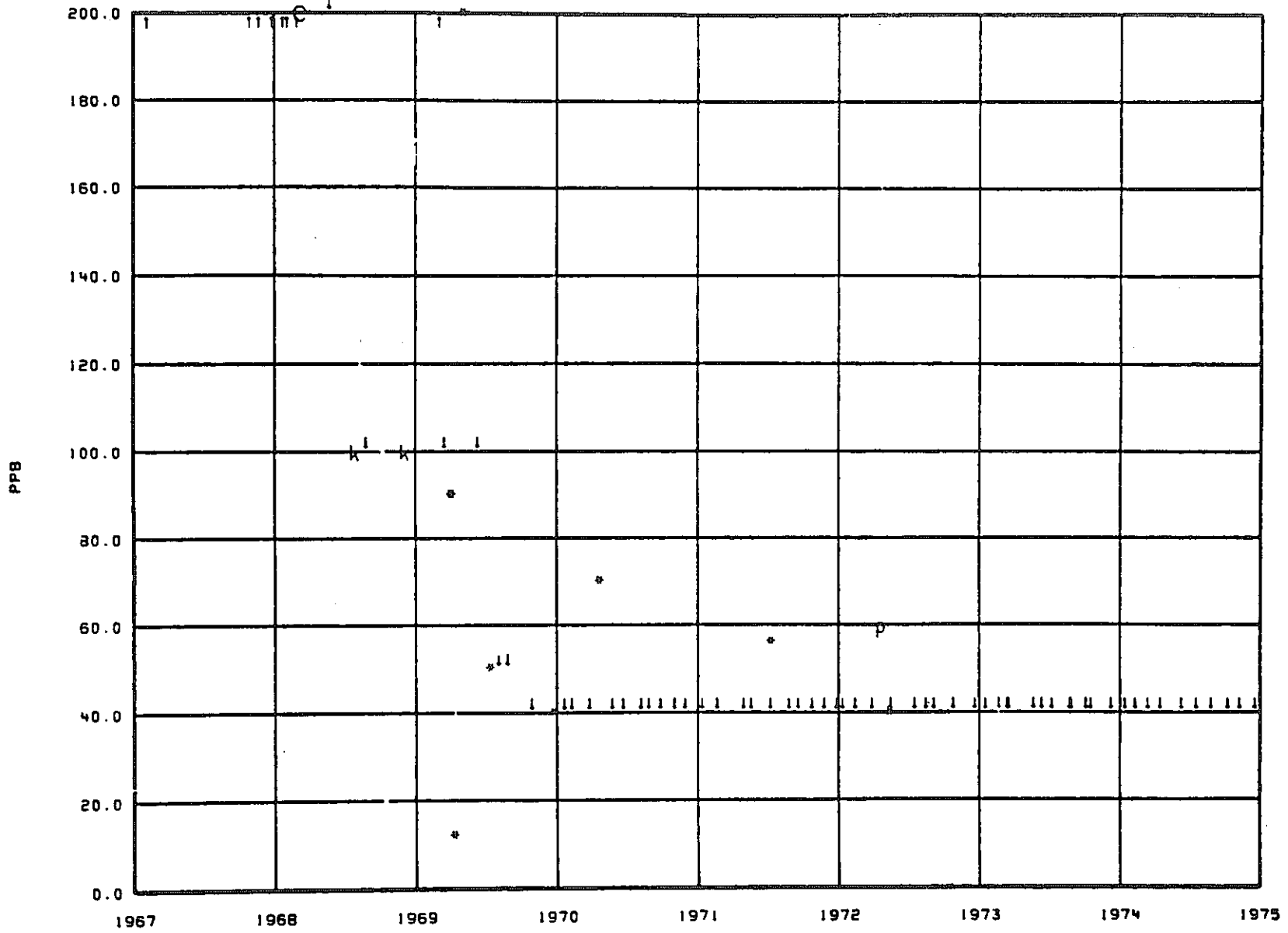


Fig. 43. Nickel in EBR-II Primary Sodium

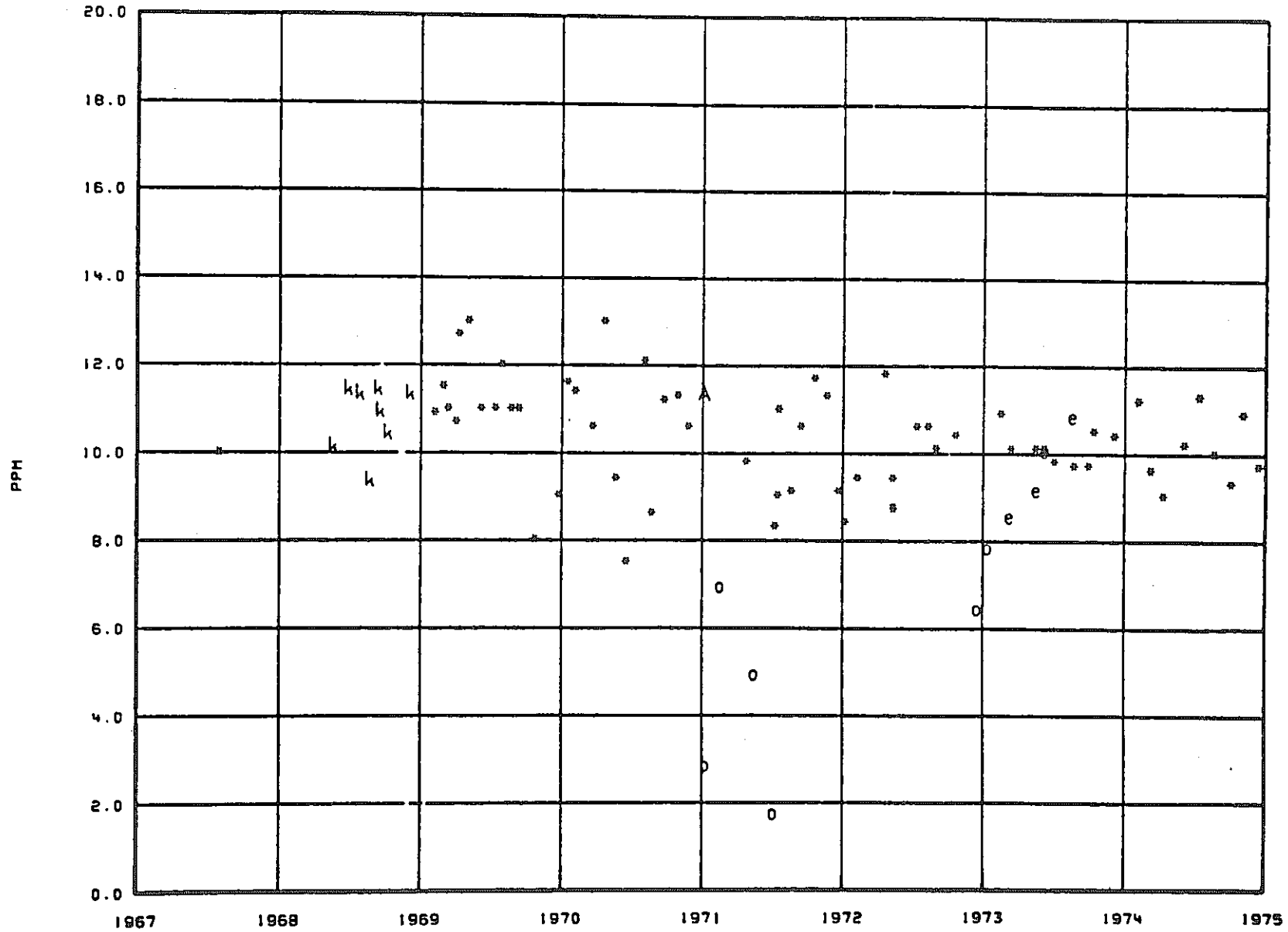


Fig. 44. Lead in EBR-II Primary Sodium



### 3. 非金属不純物

1次ナトリウム中で測定される非金属不純物は水素，炭素，酸素，弗素及び塩素である。Table IIIにサンプリングスケジュール及び分析方法を示す。Table VIはこれら不純物の通常値を示す。1967～1974年までにおける非金属不純物濃度に関する大きな変化は観察されていないが，水素，炭素，及び酸素濃度を示す図からはこれら不純物濃度は減少しているように思われる。この減少傾向は分析方法の改善によるものである。

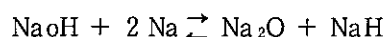
#### a 水 素

ナトリウム中の水素源は，

- 2次ナトリウムからの水素の拡散（2次ナトリウム中の根源的なほとんどの水素源は蒸気発生器の蒸気側の腐食によるものである）。
- 1次カバーガスに漏洩してくる空気中の湿分。特に燃料交換中及びIBC（Interbuilding fuel-transfer cask）中の湿分

水素は1次ナトリウム中にナトリウム水素化物及びナトリウム水酸化物として存在している。もし，ナトリウム水素化物及びナトリウム水酸化物が存在するならコールドトラップに沈澱する。

ナトリウム水酸化物が存在すれば次式が成立つ



ANL-Eastにおける本系に関する研究では，774°F（412℃）以下では上の平衡式でNaHが促進されるが，この温度以上ではNaOHが促進される。しかしながら，774°F（412℃）以下でのナトリウム水酸化物の分解はのろく，NaH及びNaOHの両者ともにコールドトラップ中に沈着しているものと考えられる。1次コールドトラップは流入ナトリウムを最小約240°F（116℃）に冷却する。この温度でコールドトラップ効率100%とすれば，流出ナトリウム中の水素濃度は45 ng/gに近づく。

#### (1) 分析方法

##### (a) アイソトープ希釈

ナトリウム中の水素はナトリウムサンプルを測定された<sup>2</sup>H量と平衡状態にさせ，それからナトリウム水素化物／重水素化物が熱分解された後に質量分析計を用いて<sup>1</sup>H/<sup>2</sup>H比を測定することによって求められる。この方法は1967～1970年まで用いられた。フロースルー法によってステンレス鋼管に採取されたナトリウムサンプルは分析のためにANL-Eastに送り出された。後の経験から，これらの分析結果は非常に高い値（1～2 ppm）であり，多分妥当なものではないことを示している。この方法で得られたデータはFig 49に記号iで示す。

##### (b) アマルガム還流法

ナトリウムサンプルはフロースルー法でステンレス鋼管に採取される。サンプリング



管はコントロールされた雰囲気中で解体され、ナトリウムは水銀でアマルガム化された後水素化合物と水酸化物は還流分解され、そして放出された水素がガスクロマトグラフによって測定される。

1次ナトリウム中の濃度は通常  $0.5 \mu\text{g/g}$  以下である。時折、非常に高い濃度が観察されているが、これはサンプリングカップ中に捕獲されたシリコン・ベアリング粒子によるものと信じられている。

Fig 45 にナトリウム中のシリコン濃度を示す。図中、記号 t はフロースルー法によるステンレス鋼管に採取されたものであることを示しているが、このステンレス鋼管に採取されたサンプルは溶解され、分析の前にタンタルカップにドレンされる。

#### t 錫

1次ナトリウム中の錫源は回転プラグシールの共融合金である。保存用サンプルの分析結果は1965年7月に最初の大量の錫（2～3 Kg）が1次ナトリウムに混入したことを示している。それ以来1973年中頃まで年当り約  $3 \mu\text{g/g}$  の割合で増加した。シール樋の洗浄方法を変更したことによって増加率は半分に減少した。ナトリウム中への錫の混入量は多くはないが  $^{113}\text{Sn} - ^{113\text{m}}\text{In}$ 、 $^{117\text{m}}\text{Sn}$  ならびに  $^{125}\text{Sb}$  による放射能生成因となる。しかし運転上の問題はない。

Fig 46 に1次ナトリウム中の錫濃度を示す。

#### u ウラン

1次ナトリウム中のウラン源は炉心燃料である。ウランの定常的な測定は1973年7月19日から始められたが、これまでに検出限度内では検出されていない（50 g ナトリウムサンプルで  $1 \text{ ng/g}$ ）。ある量のトランプ燃料が明らかに炉心中に存在している。というのは常に原子炉出力の上昇とともにカバーガス中に  $^{133}\text{Xe}$  の残留バックグラウンドか、また FERD に関するバックグラウンド信号が存在するからである。Brunson はカバーガス中の  $^{133}\text{Xe}$  バックグラウンド放射能から少なくとも  $2.5 \text{ mg}$  の  $^{235}\text{U}$  が炉内ナトリウム中に存在しているはずであると計算によって求めた。この量は炉心領域ナトリウム量を  $38.8 \text{ Kg}$  とすると  $^{235}\text{U}$  の濃度として  $60 \text{ ng/g}$  となる。トランプウランは多分、燃料被覆管表面から炉心に入り、そのまま寿命期間炉心中に留まっているものと思われる。Fig 47 に1次ナトリウム中のウランの分析結果を示すが、ウランが検出されないのは本質的に分析方法における検出感度の向上を示している。

#### v 亜鉛

1次ナトリウム中の亜鉛の分析は1969年9月～1973年7月になされた。10 g のサンプルを用いた場合の検出限度は  $80 \text{ ng/g}$  であるが、これまでにどのサンプルにも検出されていない。ナトリウム中の亜鉛源は分からない。定常分析は中止された。Fig 48 に分析データを示す。

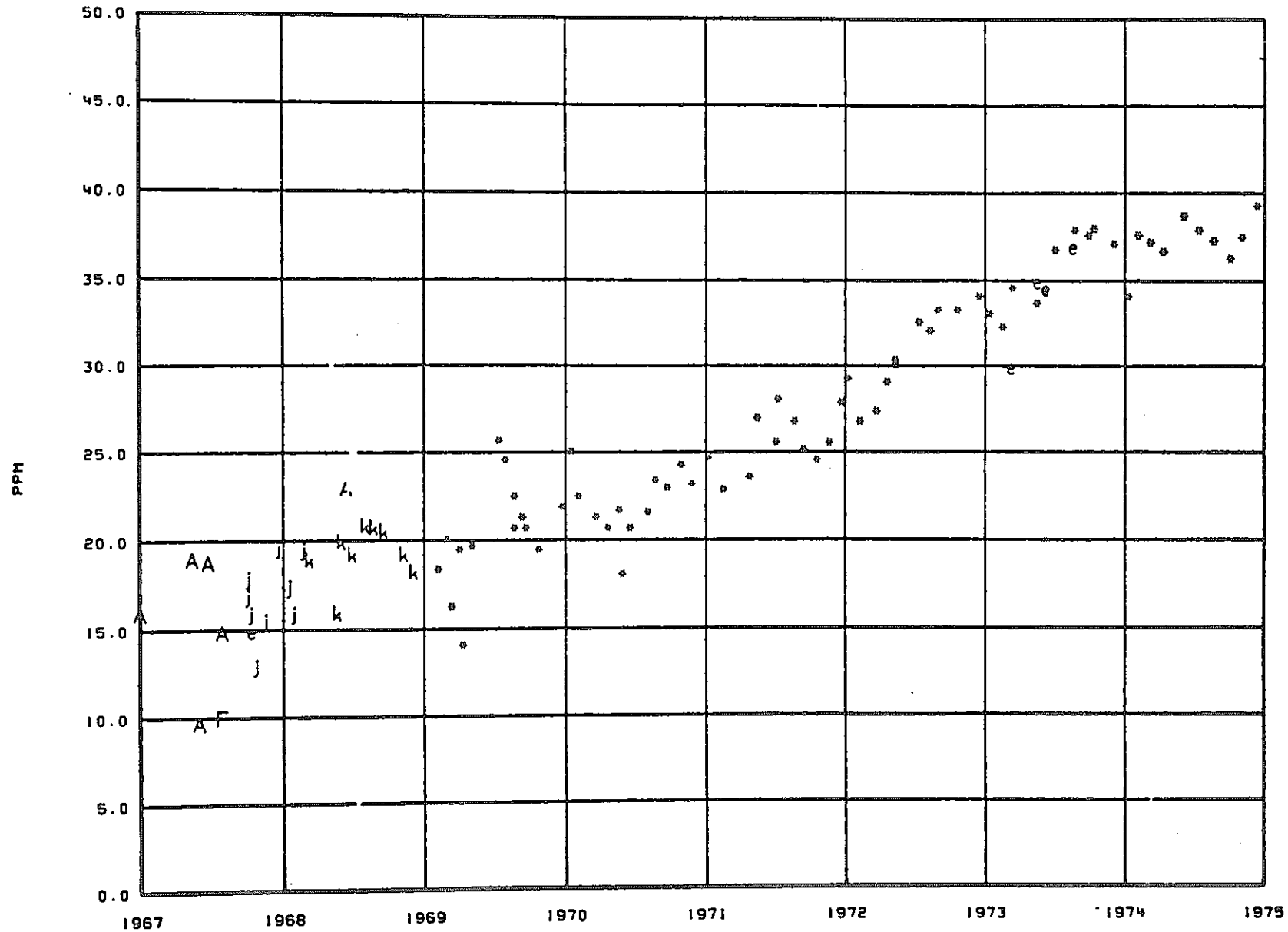


Fig. 46. Tin in EBR-II Primary Sodium

PPB

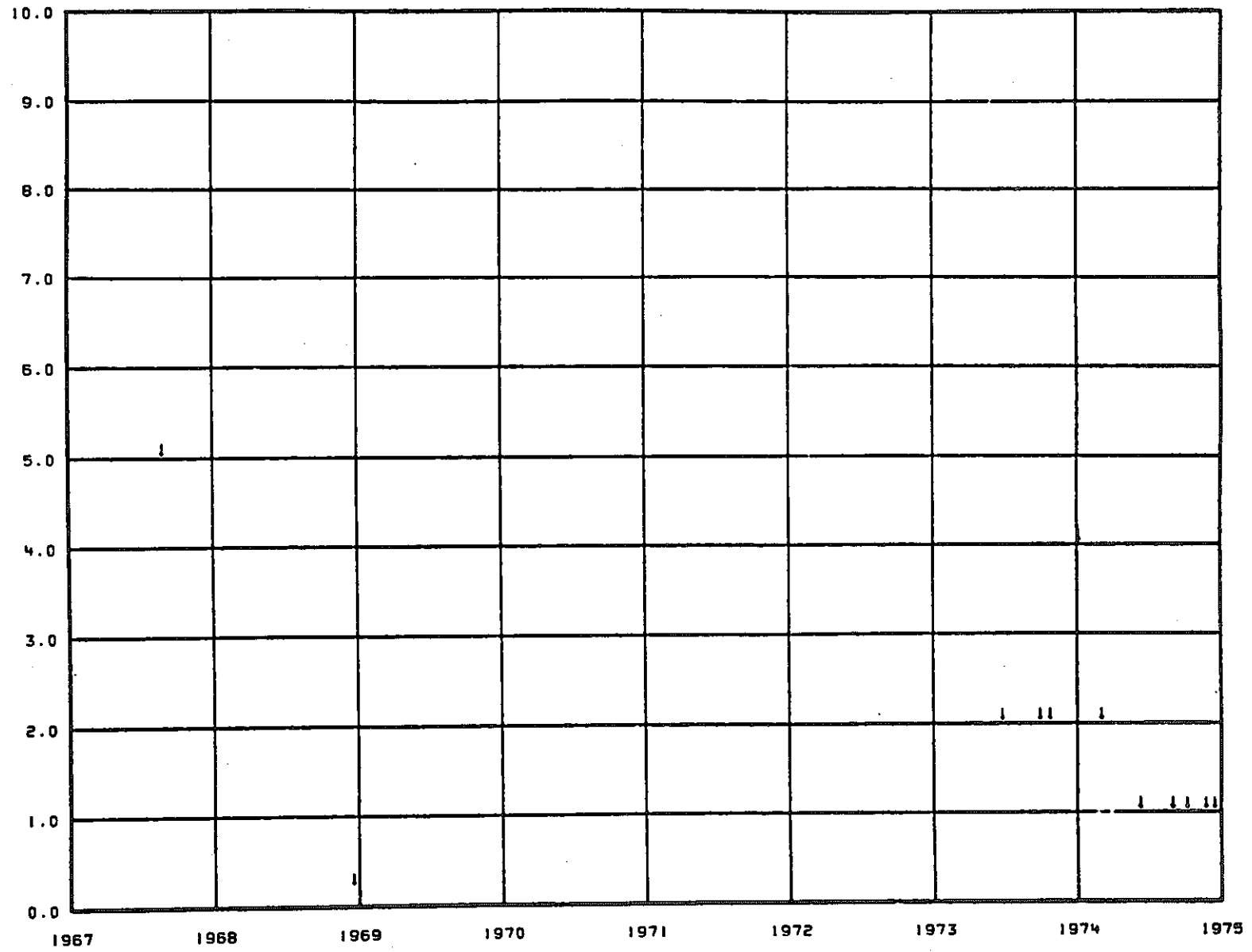


Fig. 47. Uranium in EBR-II Primary Sodium

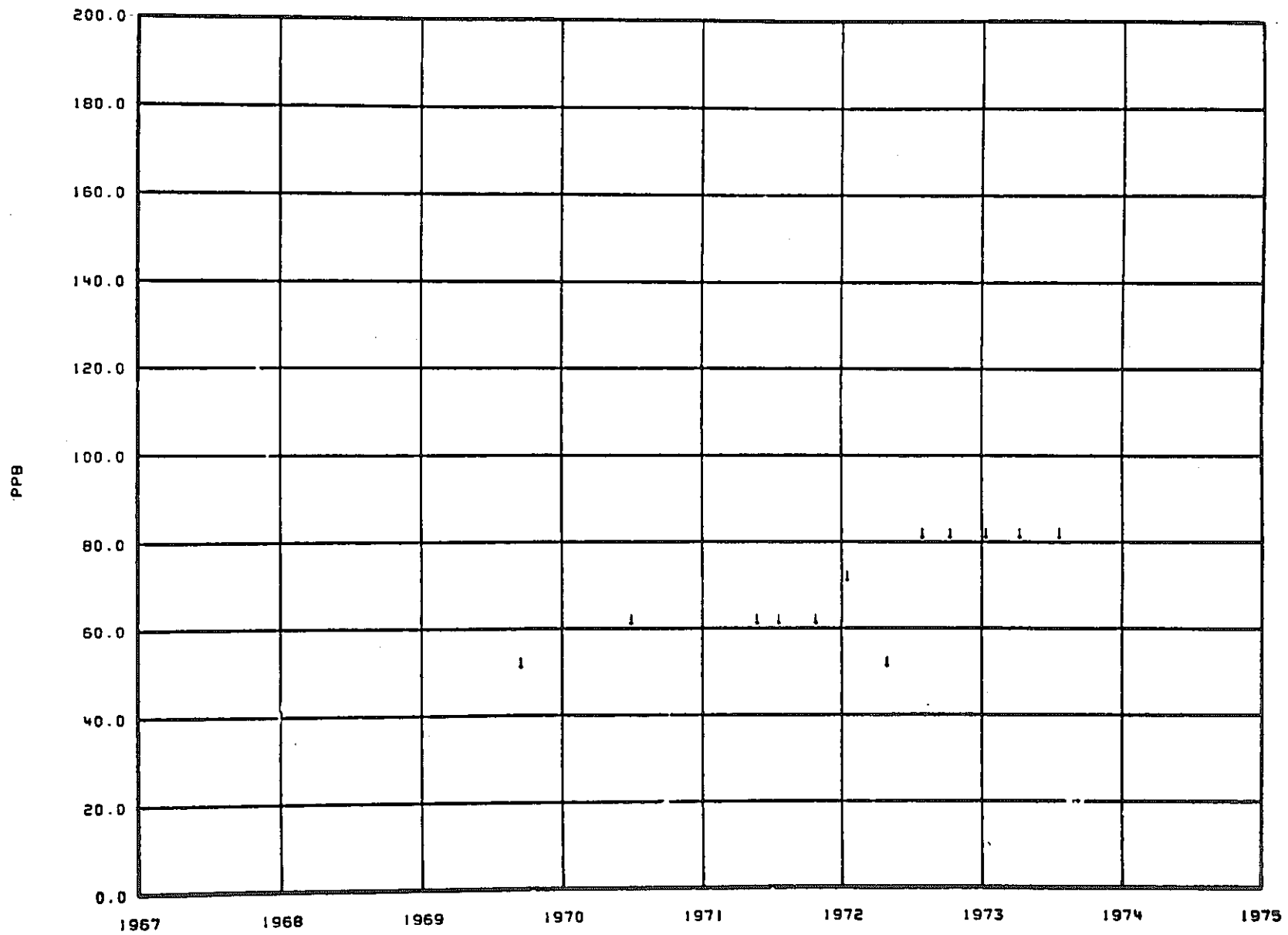


Fig. 48. Zinc in EBR-II Primary Sodium

この方法によって得られたデータは Fig 49 に記号 h で示す。サンプル管から水素を除去するために特別な注意が必要であった。例えば、(1)管は特に低水素含有量のものを購入し、サンプリング前に電解研磨エッチングを施した；(2)サンプルが採取される前に  $\geq 500^{\circ}\text{F}$  ( $260^{\circ}\text{C}$ ) ナトリウムで 18 時間フラッシングを行った。すべてのサンプルは HEDL の分析化学研究所で分析された。

(c) 水素拡散計

この方法では  $500^{\circ}\text{C}$  ( $932^{\circ}\text{F}$ ) に保持されたニッケル膜をナトリウムが流れる。ナトリウム中の水素は分離し、膜を通して真空容器に拡散する。ナトリウム中の水素濃度は動的モードあるいは平衡モードのどちらでも測定可能である。水素拡散計を用い平衡モードによってなされた測定結果は Fig 49 中に記号 d で示す。水素拡散計によって得られた測定結果は同じ日に採取されたナトリウムサンプルをアマルガム法によって分析した結果と比べて一貫して低い値である。この違いは Fig 50 では更に明瞭となる。図中、破線はもし溶解度平衡がコールドトラップの温度で得られると仮定したときその温度での水素濃度を計算によって求めたものを示したものである。

(d) スカンジウム・タブ平衡法

スカンジウムタブは  $750^{\circ}\text{C}$  ( $1,382^{\circ}\text{F}$ ) の流動ナトリウム中に約 24 時間浸漬され、タブ中の水素濃度が測定されることによってナトリウム中の水素濃度が計算される。

この方法によって得られたデータは Fig 49 に記号 M で示す。この方法は比較的新しいもので EBR-II では 1974 年 8 月から使い始められたばかりのものである。本法による測定結果は水素拡散計によって得られたものよりも幾分高い値である。Fig 50 はスカンジウム・タブ平衡法と水素拡散計によるものとの比較を更にはっきりと示している

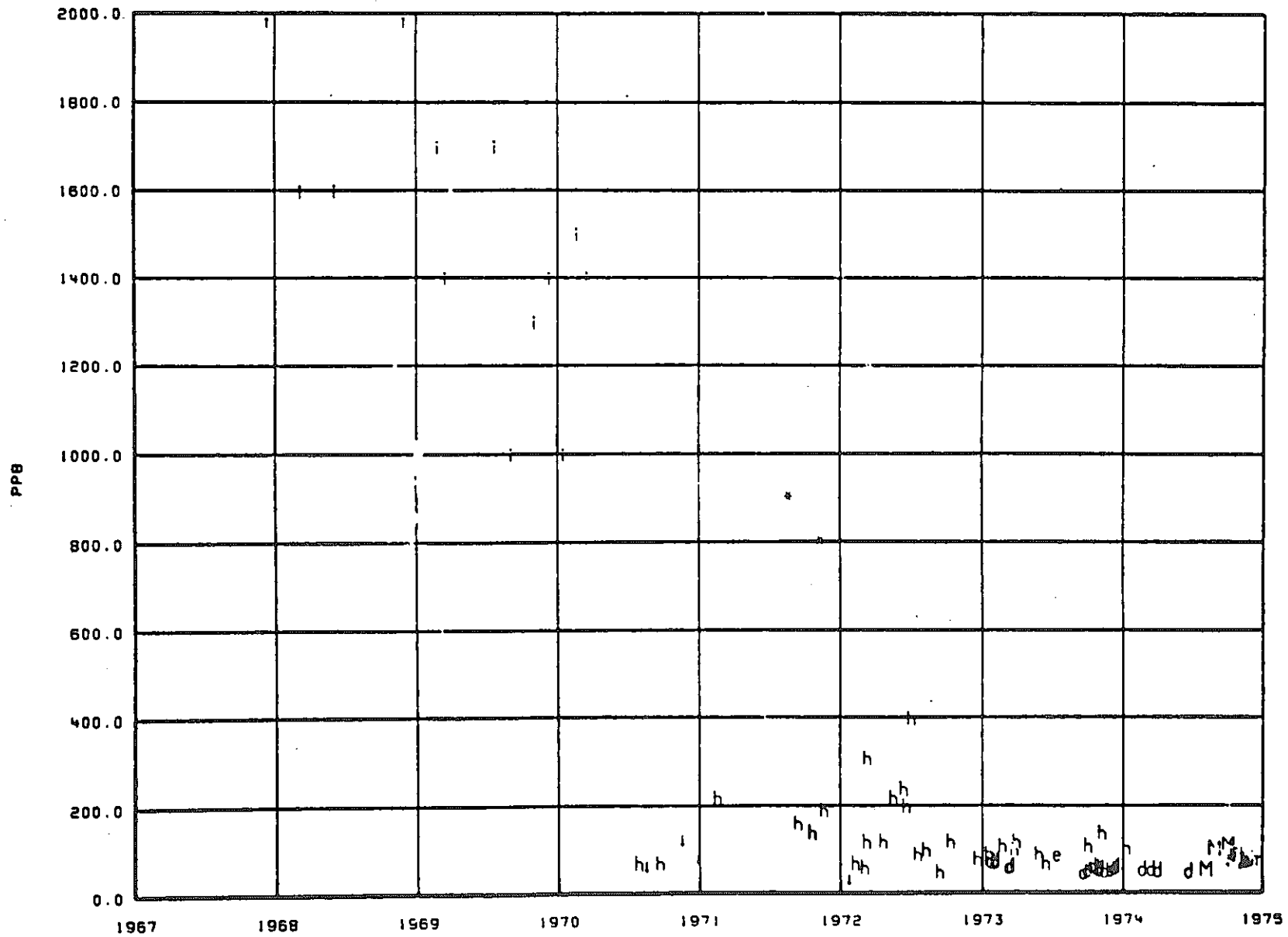


Fig. 49. Hydrogen in EBR-II Primary Sodium.

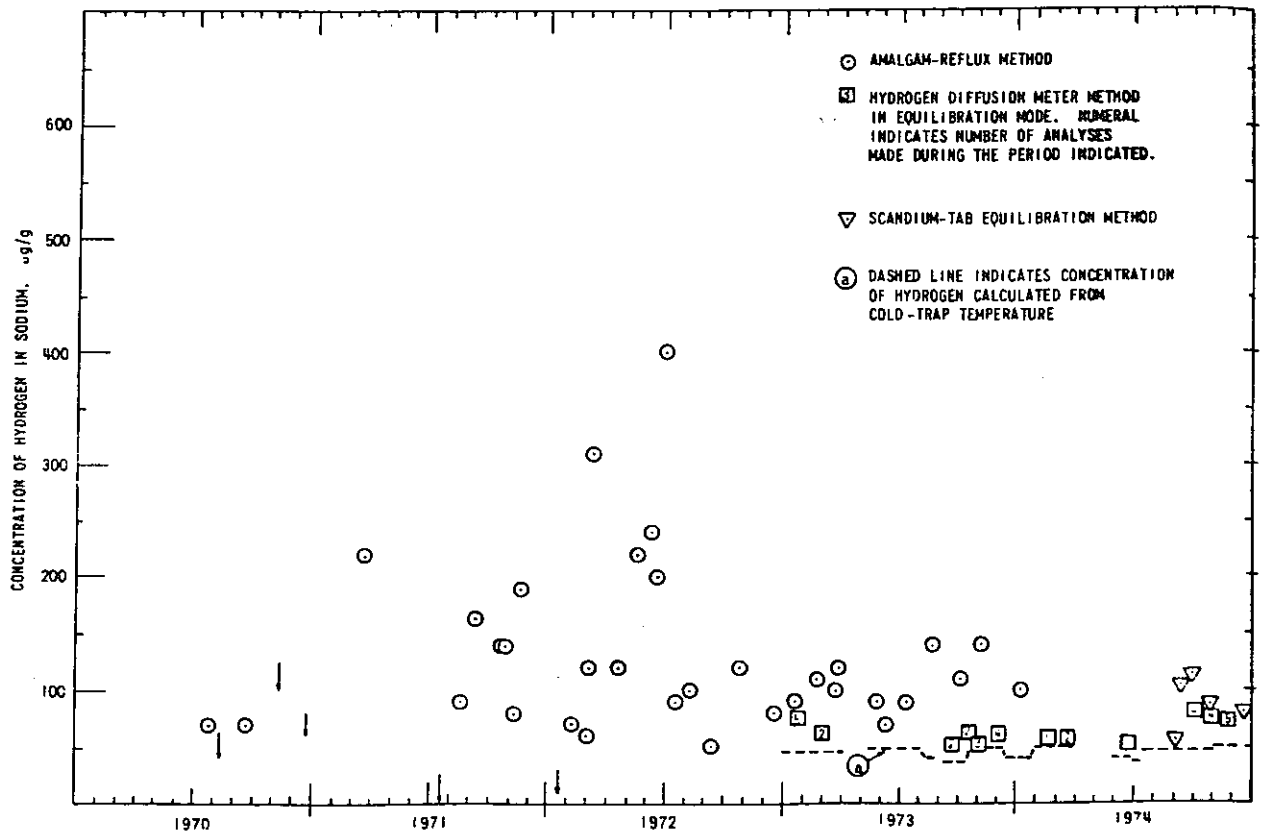


Fig. 50. Comparison of Results for Hydrogen Determined in Primary Sodium by Three Methods, with Hydrogen Solubility Calculated from Cold-trap Temperature

## b 炭 素

1次ナトリウム中の炭素不純物源は；

- ・ ステンレス鋼の脱炭，この反応は多分炉心中（2600℃）でのみ起こる。
- ・ 炭素を含むガスあるいは有機潤滑材の漏れ込み。燃料交換中にカバーガスに混入するCoあるいはCo<sub>2</sub>量は非常に小さいものにちがいないが，より重要な炭素源は1次ポンプの潤滑に用いられているグリースである。1971年のポンプ軸の調査ではグリースが駆動モータの下部ベアリングリザーバをオーバーフローし，ポンプ軸を伝わって流れ落ちていたことが分かった。このための改善がなされた。
- ・ 燃料集合体に付着している汚染物（例えば，グリース，オイル及び有機剤）
- ・ 最初に系統に充填されたナトリウム中の炭素，1次及び2次系に充填されたナトリウムの信頼できる分析結果はないが，ほとんどの商業用ナトリウムは製造過程で粒子状グラファイトを含んでいる。

ナトリウム中の炭素を測定するために以下に示す2つの方法が用いられている。

## (1) Oxyacidic Flux による総炭素量測定

この方法は1967年から1973年まで1次ナトリウム中の炭素を測定するために用いられた標準的なものであった。また、この方法は2次ナトリウム中の総炭素量を、また時折1次ナトリウム中の炭素を測定するために依然として定常的な分析方法として用いられている。普通、本分析用ナトリウムサンプルは押し出しサンプラーを用いてフロースルー法によって採取されるが、石英カップサンプラーも用いられる。本方法による分析結果はFig 51に記号X（押し出しサンプル）及びq（石英カップサンプル）で示す。また、記号eはコールドトラップの流出側から採取されたサンプルを示す。1967年の3～5  $\mu\text{g/g}$  から1973年の約1  $\mu\text{g/g}$  までの炭素濃度の明らかな減少傾向は実際の炭素濃度の変化によるものというよりはむしろ分析方法の改善によるものと信じられている。

## (2) 金属タブを用いた平衡法による炭素の化学的活性度

この方法ではタブ（Fe-18cr-8Ni）は750  $^{\circ}\text{C}$ （1,382 F）で約24時間流動ナトリウム中の炭素と平衡させ、それから次の手順で炭素が分析される、

$\text{O}_2$ との酸化で $\text{CO}_2$ へ

吸収剤に $\text{CO}_2$ を集める

Heキャリアガス中への $\text{CO}_2$ のDesorption

熱伝導度セルを用いた $\text{CO}_2$ の定量分析

この方法は直接タブ中の炭素の化学的活性度、従ってナトリウム中の炭素の活性度を測定する。炭素活性度を用い、そして炭素溶解度に対するLongson-Thorleyの式をHenryの法則に適用することによってナトリウム中のcarburizing炭素濃度を与える。ナトリウム中の炭素活性度あるいはcarburizing炭素が総炭素量よりも興味深い。EBR-Ⅱにおけるcarburizing炭素の許容上限は0.7  $\mu\text{g/g}$  Naであるが、通常濃度は0.1～0.3  $\mu\text{g/g}$ である。平衡法は1次ナトリウムの場合には総炭素法に置き換えられたので、結局、本法は2次ナトリウムに対して用いられるであろう。

いろんな合金を用いた平衡法による分析の結果は次の記号でFig 51及びFig 52に示されている。

記号	平衡法合金
m	Fe-12 Mn
n	Fe- 8 Ni
4	18-8型 304 ステンレス鋼
6	18-8型 316 ステンレス鋼
8	Fe-18cr-8 Ni, 低炭素

Fig 52は1973～1974年の間に平衡法のみによって得られたデータを示したものである。



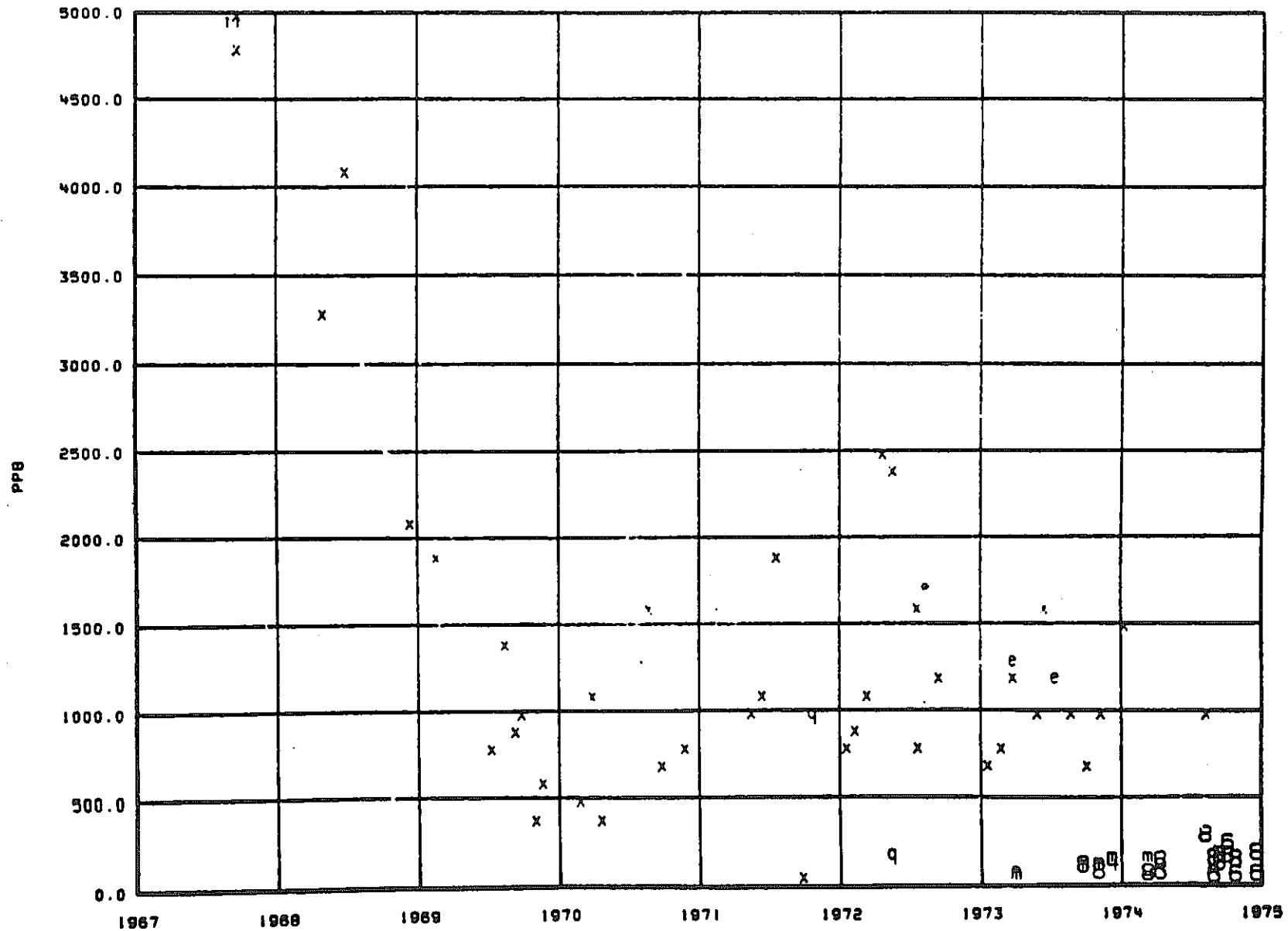


Fig. 51. Carbon in EBR-II Primary Sodium

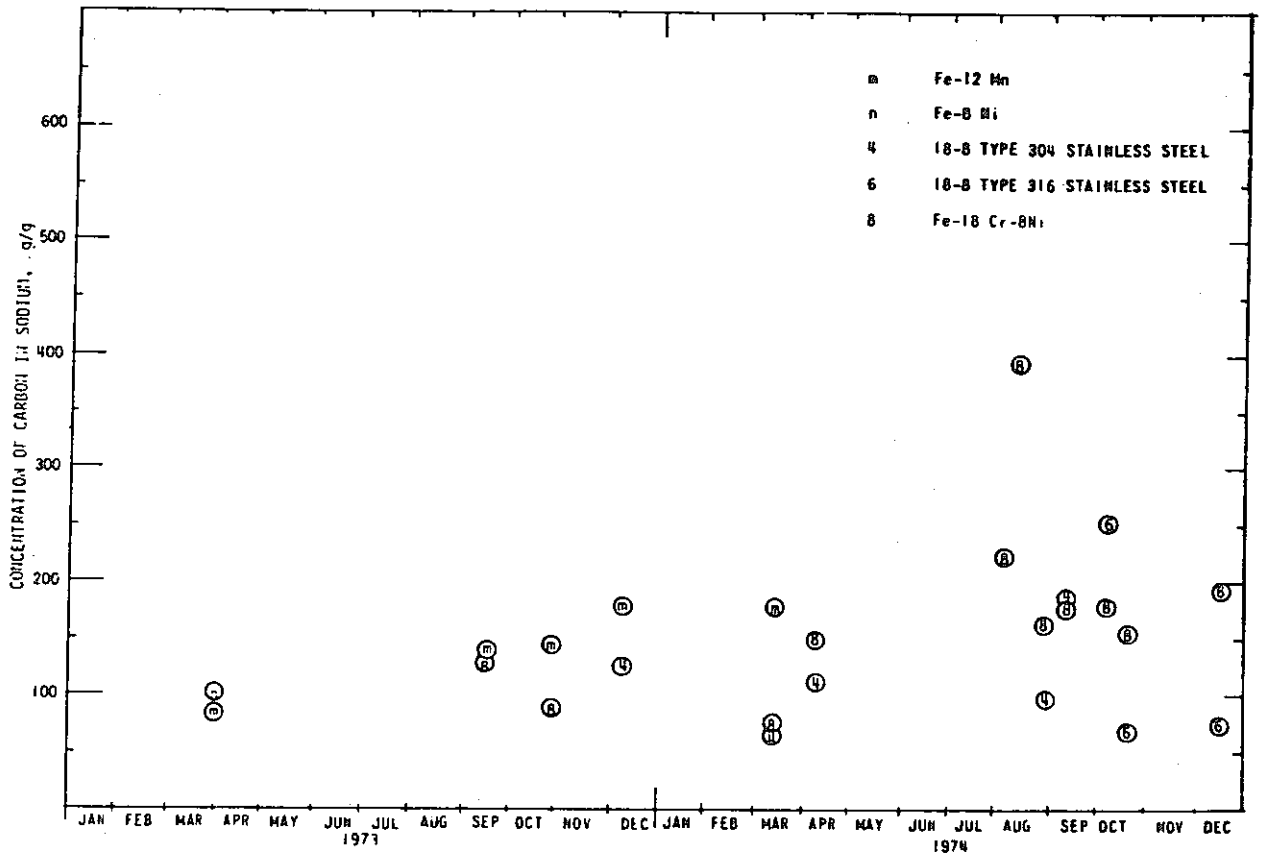


Fig. 52. Results of Determination of Carbon in EBR-II Primary Sodium by Equilibration Method

c 窒 素

1次ナトリウム中の窒素の測定はステンレス鋼の窒化機構と関係するため興味のあるものである。オーステナイトステンレス鋼の窒化は鋼の物理的特性を変え、そしてナトリウム中における腐食率を加速させる。窒化が問題となるのは系統温度が850°F (454°C)を越えなければならない。EBR-IIにおいてこれに該当するのは炉心とIHX間のみである。潜在的な窒素源はアルゴンカバーガス中の窒素不純物であり、平均約6,000 ppm volである。ナトリウム中への窒素混入モードとしては次の3つを評価した：(1)溶解窒素として、(2)シアン化合物として及び、(3)窒化物として。Veleckis等は450~600°C (842~1,112°F)の液体ナトリウム中の窒素及びナトリウムシアン化物の溶解度について研究した。彼らの溶解度式を700°F (371°C)まで拡大すると、シアン化物の溶解度は約 $5 \times 10^{-10}$  gCN/gNa、また溶解窒素のそれは約 $10^{-18}$  gN/gNaとなり、両者の濃度は極めて小さく重要視する必要はない。

ナトリウム中における窒素の残留源はナトリウム中に溶解しているリチウムあるいはアルカリ土類金属と反応して生成される窒化物である。ナトリウム中のリチウム濃度は0.5 ng/g以下 (Fig 39)、カルシウムのそれは20 ng/g以下 (Fig 31)またマグネシウムのそれ

は普通 10 ng/g 以下 (Fig 40) であることはすでに明きらかにされている。アルカリ土類の中の他の潜在的なキャリアは定かではないが、窒化物の一般的な分析はマイクロケルダール法を用いて 1 年に 2~4 回なされている。この分析結果は Fig 53 に示されている。1970 年の 200 ng/g から 1972 年の < 100 ng/g へのナトリウム中窒化物濃度の明きらかな減少は分析方法の改善によるものと信じられている。1 次ナトリウム中の窒化物濃度は ANL-west 分析棟で用いられている分析方法の実用検出限度である < 100 ng/g であると仮定することができる。

### c 酸 素

1 次ナトリウム中の主な酸素源は燃料交換ならびにメンテナンス中にカバーガスに漏入する空気である。1 次カバーガス中の汚染源は Cutforth 及び Perry によって研究された。彼らは次のように報告した：“200 ppm のカバーガス中酸素濃度のピークが主に燃料交換中に観察された。高酸素濃度はクロマトグラフ記録計上に一点のみが観測されているに過ぎないが、このことは酸素は 8 分以内に溶解ナトリウムによってカバーガスから除去されることを示している (ガスクロマトグラフのサイクル時間は 4 分である)。酸素濃度は指数関数的に減少するが、8~10 時間では平衡に達しない”。カバーガスに混入する酸素はナトリウムと反応し  $\text{Na}_2\text{O}$  を形成するが、これはコールドトラップで沈澱し除去される。1967~1974 年において 4 つのナトリウム中酸素の分析方法が用いられた。

- (1) 水銀-アマルガム法。この場合は押し出しサンプラーを用いたフロースルー法が使用される (Ⅲ. A. 2. a の章参照)。
- (2) 水銀-アマルガム法。全量消費型管サンプラーを用いたフロースルー法が使用される (Ⅲ. A. 2. b 章参照)。
- (3) バナジウム・ワイヤを用いた平衡法
- (4) 電気化学的酸素計による連続測定

最初の 3 つの方法によって測定された酸素濃度は Fig 54 に示されている。図中の記号は次の通りである。

- X : 押し出しサンプルを用いてアマルガム法によって得られたデータ
- Y : 全量消費型サンプルを用いてアマルガム法によって得られたデータ
- V : バナジウムワイヤ平衡法によって得られたデータ
- R : FERD ループから採取されたカップサンプルのデータ
- e : コールドトラップ流出側から採取されたサンプルのデータ

アマルガム法によって得られたデータ (Fig 54) は一般にバナジウムワイヤ法によって得られたデータよりも高くしかもばらついている。

Fig 55 はバナジウムワイヤ法によって得られた酸素濃度とコールドトラップ温度から計算によって得られた溶解度とを比較したものである。大部分の期間、測定された濃度はコールド

PPB

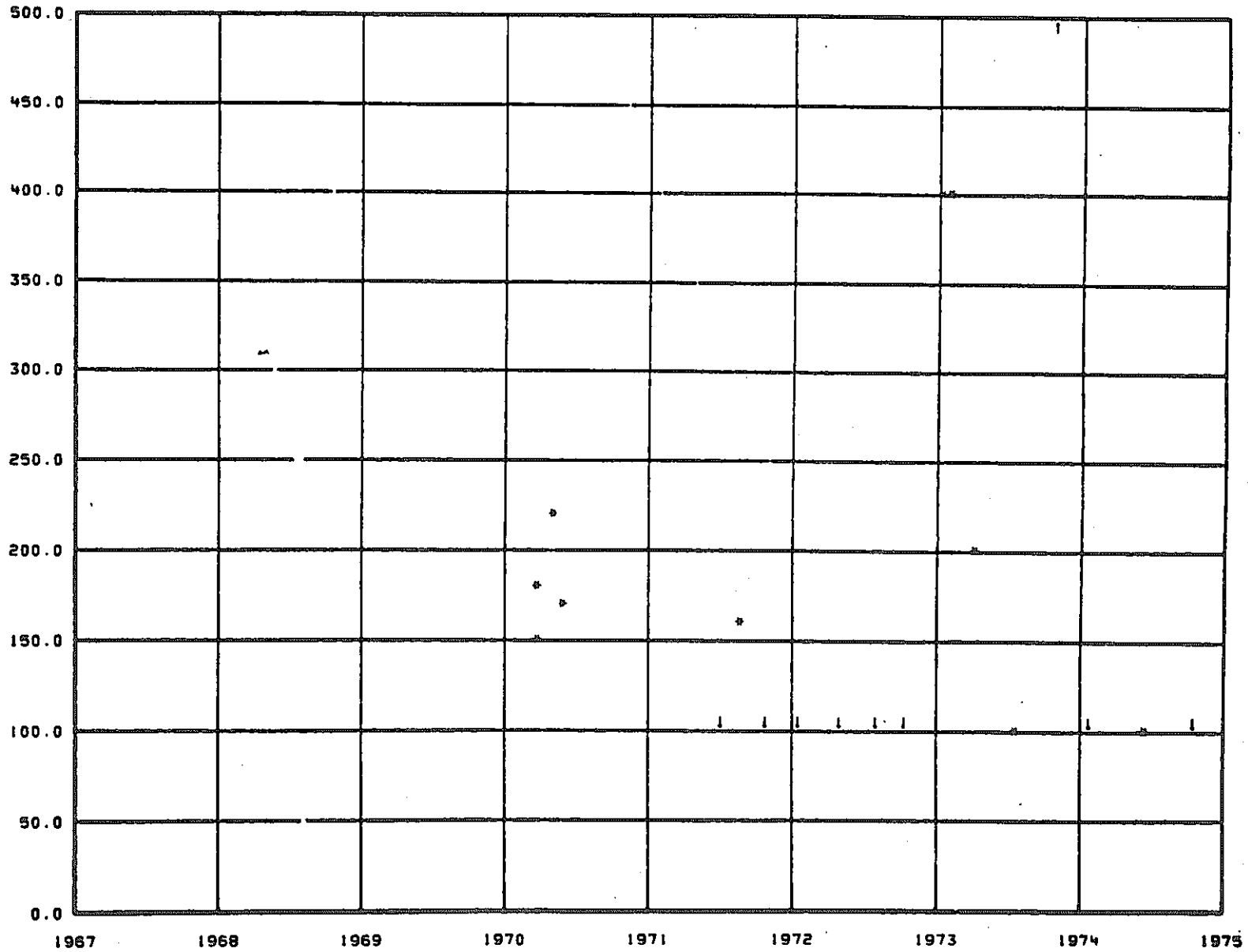


Fig. 53. Nitrogen in EBR-II Primary Sodium



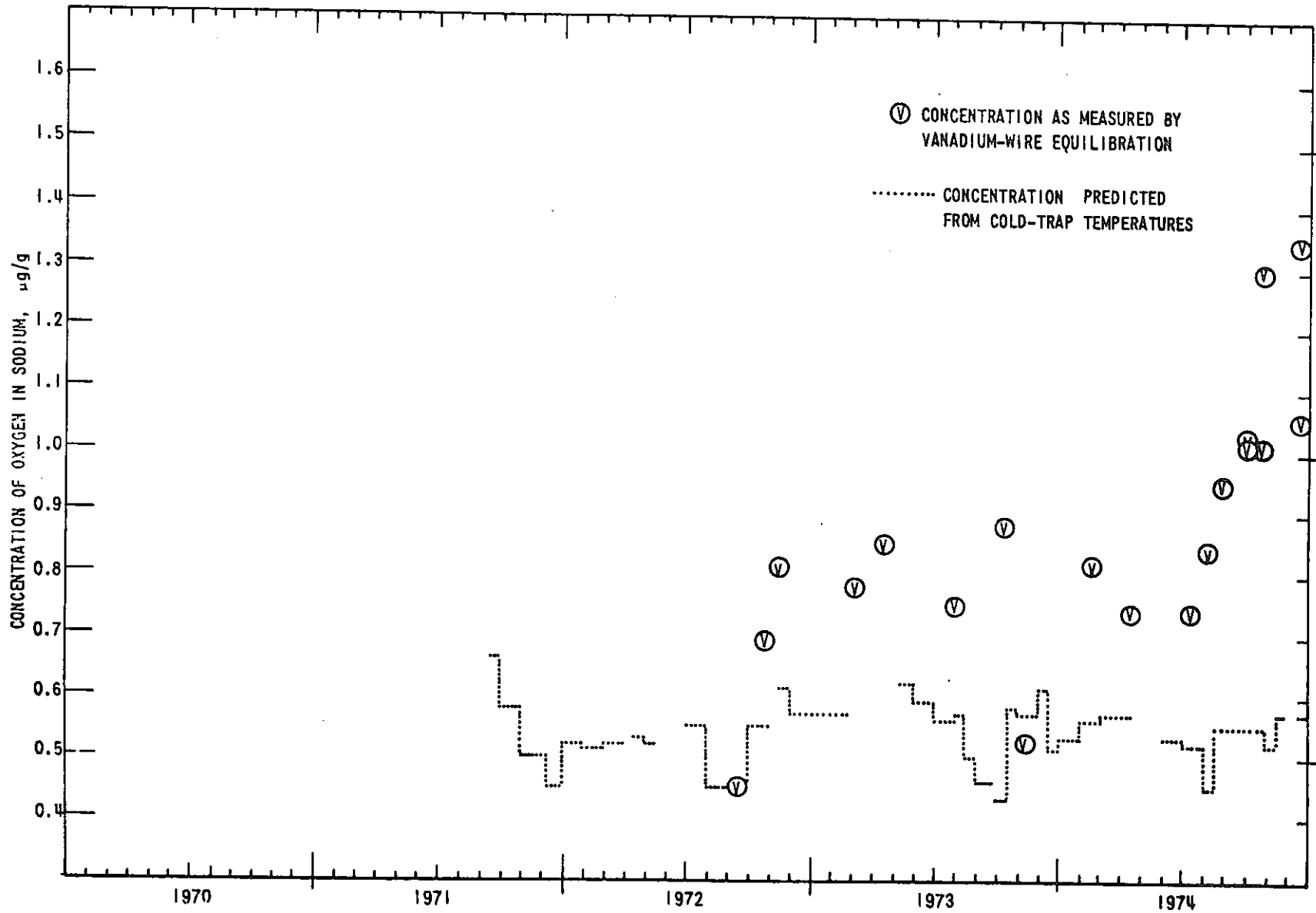


Fig. 55. Results of Determination of Oxygen in EBR-II Primary Sodium by Vanadium-wire Equilib-

ドトラップ温度より計算によって求められた溶解度より約 60 % も高い。1974 年 9 月に酸素濃度が増加し始め、そして明らかに 1975 年 1 月に停止したが、この増加の原因は分からない。水素計によって測定された水素濃度も同時に増加している (Fig 50)。両者の増加量は約 25 % である。水素及び酸素濃度が同時に増加した様子は Fig 56 に示されている。同図には電気化学的酸素計及び水素拡散計によるデータがプロットされている。

e 弗素及び塩素

1 次ナトリウム中の弗素あるいは塩素源は 1 次系機器の洗浄あるいはエッチングの際の残滓を除いて分からない。これら不純物の分析は通常 1 年に 1 回又は 2 回実施される。分析方法としては特殊なイオン電極法が用いられるが、これらは 1972 年に始まった。5 分析中には弗素は検出されていない (検出限度  $0.1 \mu\text{g/g}$ ) し、また 4 分析中には塩素も検出されていない (検出限度  $0.5 \mu\text{g/g}$ )。

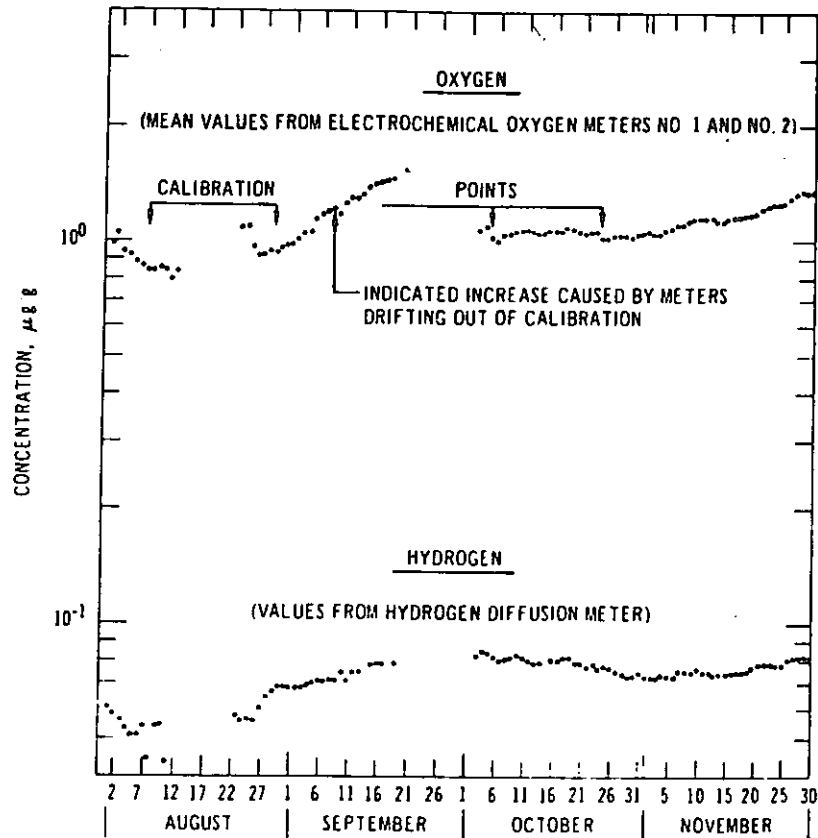


Fig. 56. Determination of Oxygen and Hydrogen in EBR-II Primary Sodium by On-line Meters: August-November 1974

#### 4. 非定常分析

非常に分析された他の不純物は次の通りである：

$^{95}\text{Zr}$ — $^{95}\text{Nb}$ ：7分析，1967年4月～6月 =  $< 0.5 \text{ nci/g}$

$^{133}\text{I}$ ：5分析，1968年3月～9月 =  $1.6 \sim 3.7 \text{ nci/g}$

金：2分析，7/7/71及び10/6/72 =  $< 6 \text{ ng/g}$

### B 2次ナトリウム

2次ナトリウムで測定される不純物はIV章のTable中に示されている。1次及び2次ナトリウム中の潜在的なそして実質的な不純物源には4つの重要なちがいがある。

トリチウムと $^{24}\text{Na}$ を除いて（IV. A章参照），2次ナトリウムは放射性ではない。

2次ナトリウムに接する機器及び配管表面の約半分は2 1/4Cr-1Mo鋼である。他は304ステンレス鋼である。クロム・モリブデン鋼は蒸気系との材料的な共存性を考慮して選ばれたものである。モリブデンのみならず，クロムモリブデン鋼は304ステンレス鋼以上に炭素を含んでいるが，現在まで2次系においてステンレス鋼の浸炭あるいはクロム・モリブデン鋼の脱炭を示す証拠はない。

蒸気側で形成された水素は鋼を通して2次ナトリウムに拡散する。原子炉全出力運転時の2次ナトリウムへの水素の生成率はちなみに $0.15 \mu\text{g/g-hr}$ と測定された（V. B. 3. の参照）。

断続的に2次ナトリウム中に粒子が存在するようである。これら粒子源は明らかに2次ナトリウムがドレンされるときにかき回される2次ストレージタンク中の沈澱物である。2次ナトリウム系へのO-Hモジュールの設置は1974年11月14日に完了し，11月26日に運転開始された。O-HモジュールについてはII. A. 3章に述べられている。

#### 1. 放射性核種

トリチウムはIHXを通して1次系から拡散によって2次系へ混入する。 $^{24}\text{Na}$ はIHXで $^{23}\text{Na}$  ( $n, \gamma$ )  $^{24}\text{Na}$ 反応によって2次ナトリウム中に形成される。IHXは炉容器近くの1次系タンクナトリウム中に浸漬されているため中性子放射化される。

##### a トリチウム

2次ナトリウム中のトリチウムの分析結果（1972年3月まで）がFig 57に示されている。図中、記号Aで示すデータはアルミニウム管に採取された保存用サンプル中ナトリウムの分析結果である。またFで示すデータはフロースルーアルミニウム管中のナトリウムの分析結果である。他のデータは全て石英カップを用いたオーバーフロー法によりサンプルされたナトリウムを分析したものである。

オーバーフローサンプリング法が使用不能になってからは（1972年5月）ステンレス鋼フロースルー管を用いたトリチウム分析のためのナトリウムサンプリングが試みられたが，1



次ナトリウムについてなされた比較試験の結果は、ステンレス鋼管に採取された全量消費型サンプルを分析して得られたトリチウム放射能は石英カップを用いて同時に採取された全量消費型サンプルの分析から得られたそれよりほぼ30%も低いものであった。このように管サンプルから得られた分析結果は信頼できないものであると思われるため、2次ナトリウム分析は改良型オーバーフローサンプラーが設置されるまで中止された。

LMFBRシステムにおけるトリチウムの挙動に関する計算機モデルがKumarによって開発された。彼は次のパラメータを考慮した；

- (1) IHX 温度
- (2) 1次コールドトラップ温度
- (3) 2次コールドトラップ温度
- (4) 1次ナトリウムへの外部からの水素生成率
- (5) 2次ナトリウムへの外部からの水素生成率
- (6) 1次コールドトラップ中の流量
- (7) 1次ナトリウムのトリチウム源

彼のモデルから、そしてまた現実的な平衡状態を仮定して、Kumarは1次ナトリウム中のトリチウムと2次ナトリウム中のトリチウムとの比は約60：1であると試算した。1971年7月から1972年3月までの全1次・2次ナトリウムの分析結果から得られたトリチウム比は25：1である。

#### b ナトリウム-24

Fig 58 に2次ナトリウム中の $^{24}\text{Na}$ の放射能を示す。半減期が15時間のため $^{24}\text{Na}$ の放射能は非常に原子炉出力レベルに敏感である。この出力変更がデータのばらつきの主な原因である。測定された1次ナトリウム中の最大放射能は2.74mci/g, 2次ナトリウムの場合は38nci/gであり、その比は $7.2 \times 10^4$ である。

$^{24}\text{Na}$ の放射能を測定するための全てのナトリウムサンプルが1972年5月までにオーバーフロー法によってパイレックスビーカーに採取されたが、これ以降のナトリウムサンプルはフロースルー法によってステンレス鋼管に採取された。後者のサンプルの分析結果はFig58に記号fで示す。1972年6月、1次系にステンレス鋼反射体が設置されて以来、2次ナトリウム中の $^{24}\text{Na}$ の放射能は約40%増加した。この増加は中性子エネルギースペクトルの軟化によるものである。

## 2. 金属不純物

2次ナトリウム中の金属不純物は定常的に測定されており、これらの源と通常濃度値をTable Vに示す。この章では20の金属不純物の挙動に関して議論する。これら不純物濃度に関して特別な傾向は観察されていない。記号↓(減少傾向を示す)は分析方法の改善によって不純物の検

出限度を低下させたことを示している。

ある不純物に関するデータの明らかなばらつきが時々2次ナトリウムをストレージタンクにダンプした後に観察される。この例としては銀、カルシウム、クロム、鉄、マグネシウム、ニッケル及びシリコンがあげられる。この不安定な挙動はサンプルカップ中に粒子が捕獲されることによるものと信じられている。

a 銀

2次ナトリウム中の銀源は分からない。2次ナトリウム中の銀の分析結果は5～400ng/gであるが、ナトリウム中の粒子がこれらデータのばらつきの原因になっているものと信じられている。Fig 59に1968～1972年の2次ナトリウム中の銀の分析結果を示す。

b アルミニウム

2次ナトリウム中のアルミニウム源は最初に系統に充填されたナトリウム中に含まれていたものあるいは外部から例えば保温材が系内に混入したもの以外分からない。現在の分析方法の検出限度は50gのサンプルを用いた場合0.6μg/g、また大量のサンプル(125～1,000g)を用いた場合は0.02～0.5μg/gであった。single spark-source質量スペクトル分光法による分析では0.006ng/gであった(1968年11月)。Fig 60に1968～1972年における分析結果を示す。

c ボロン

2次ナトリウム中のボロン源は元々ナトリウム中に含まれていたものの他は分からない。1968年11月のspark-source質量スペクトル分光法によれば、得られた濃度は20ng/gであった。後にタンタルカップに採取された10gのナトリウムサンプルは比濁法(colorimetric method)によって分析された。1972年5月1日後に分析されたサンプルの全てはフロースルー法によってステンレス鋼管に採取されたが、これらの分析結果は検出限度50ng/g以下であった。ボロンに関する定常的なサンプリング及び分析は1974年に中止された。

Fig 61に1968～1973年におけるボロンの分析結果を示す。spark-source質量スペクトル分光法による分析結果がGで示されている。

d ビスマス

2次ナトリウム中のビスマス源は分からない。ほとんどのサンプルはタンタルカップに採取された(50gナトリウムサンプル)。

Fig 62に1968～1972年におけるビスマスの分析結果を示す。最初の3つの分析結果(1968年)を除いて、検出限度100ng/g以下であった。1968年11月spark-source質量スペクトル分光法を用いた分析結果は(Fig 62にGで示す)40ng/gであった。2月と3月に採取された1Kgのナトリウムサンプル(Fig 62にKで示す)はそれぞれ19及び13ng/gであった。

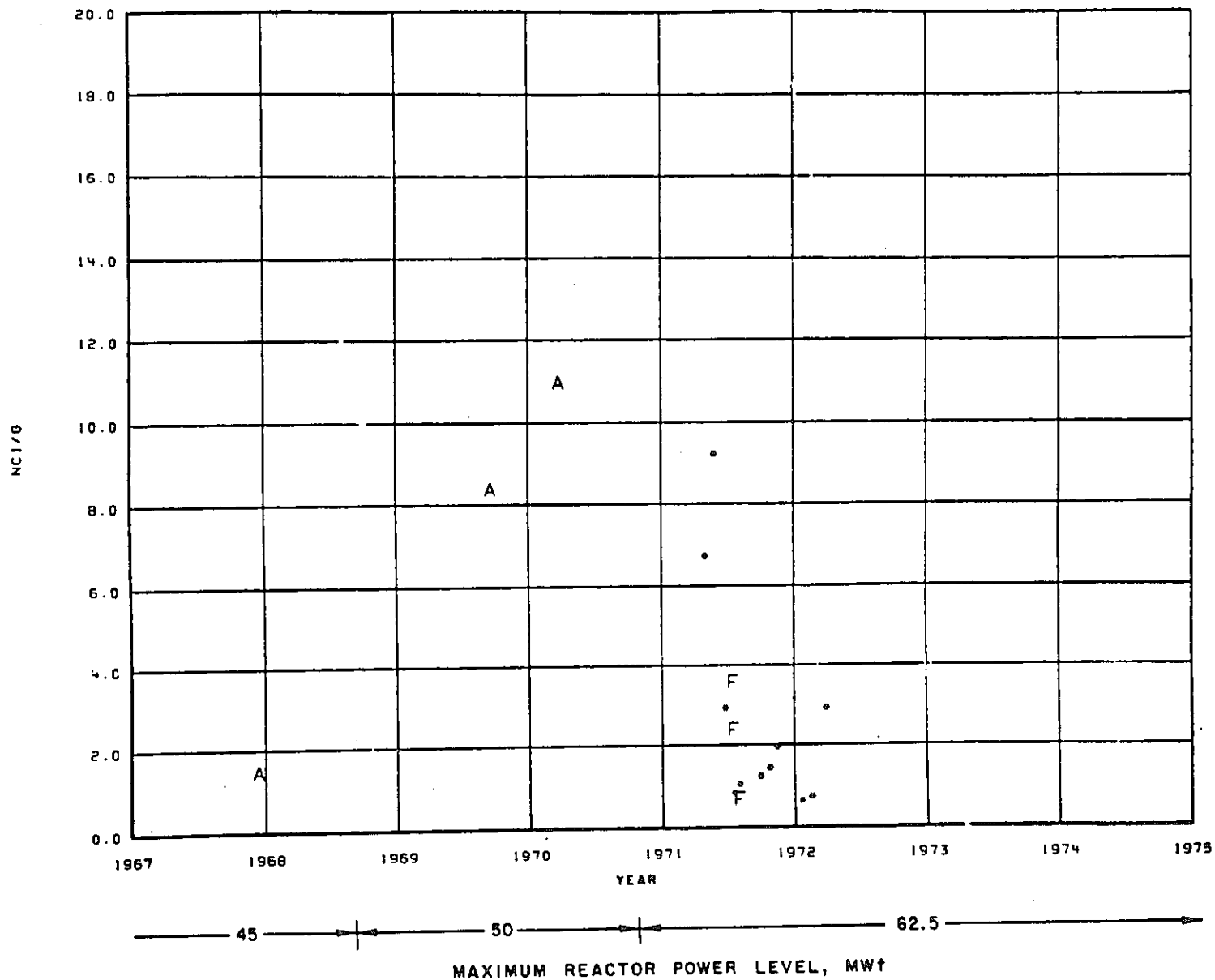


Fig. 57. Tritium in EBR-II Secondary Sodium

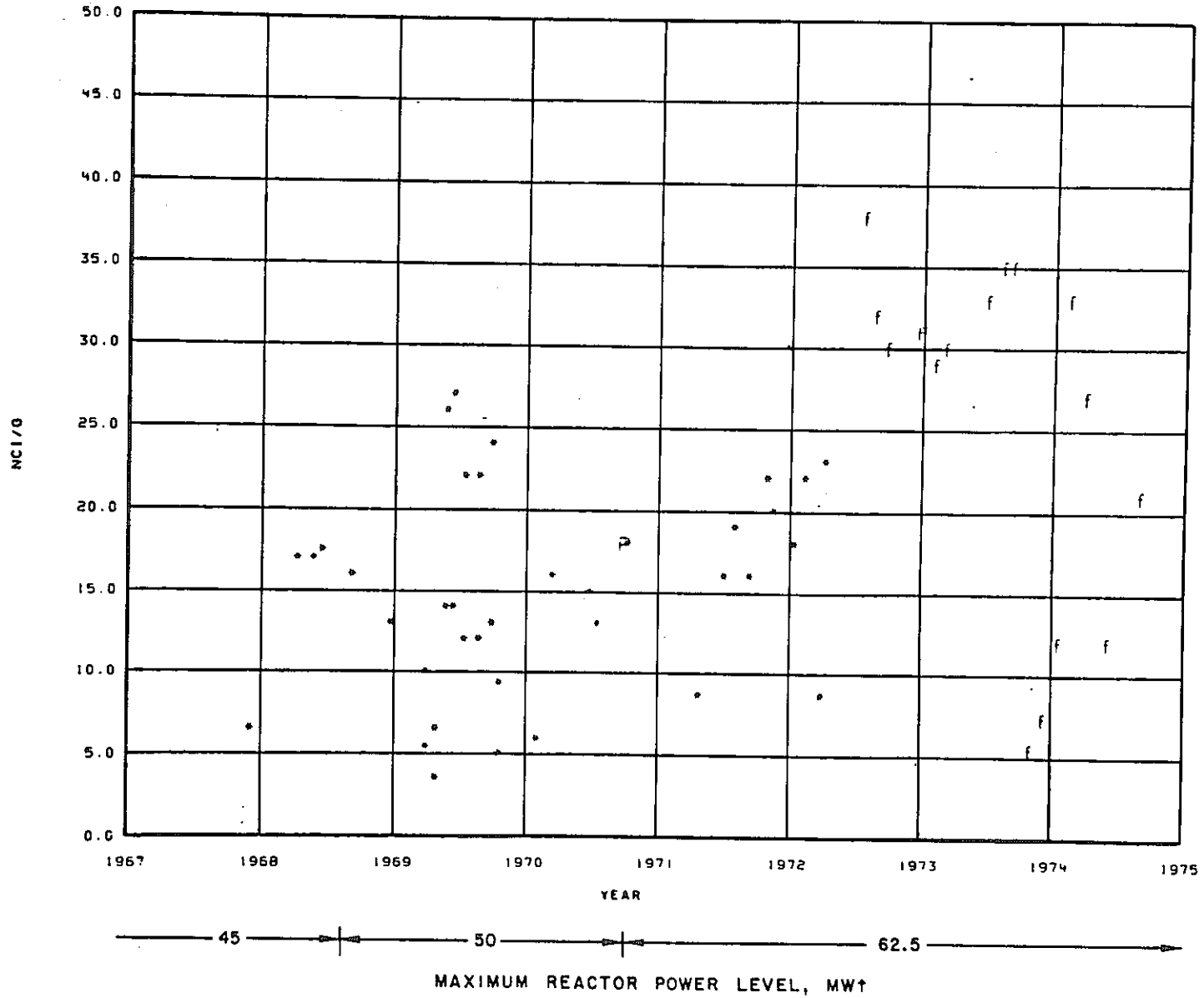


Fig. 58. Sodium-24 in EBR-II Secondary Sodium

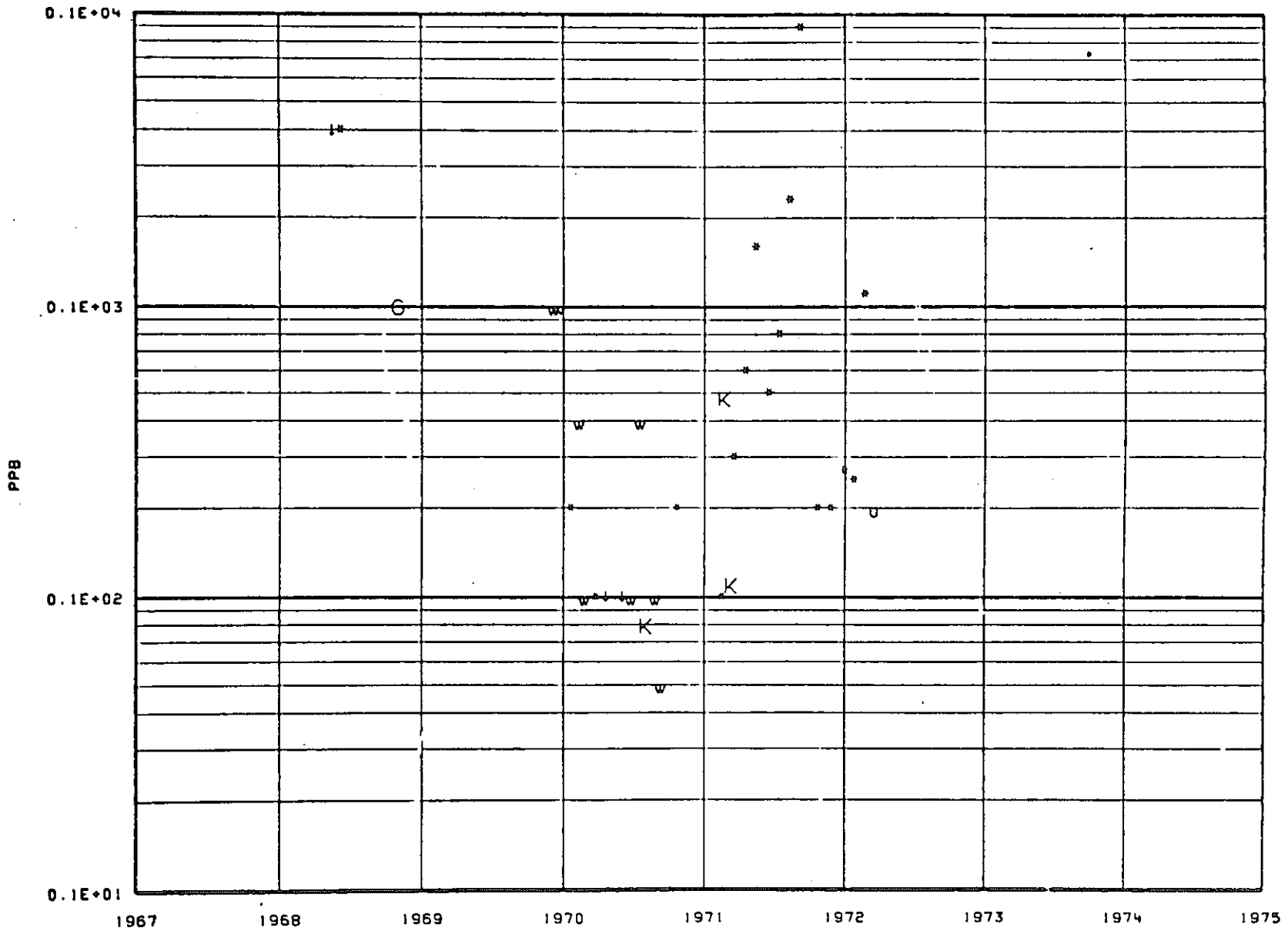


Fig. 59. Silver in EBR-II Secondary Sodium

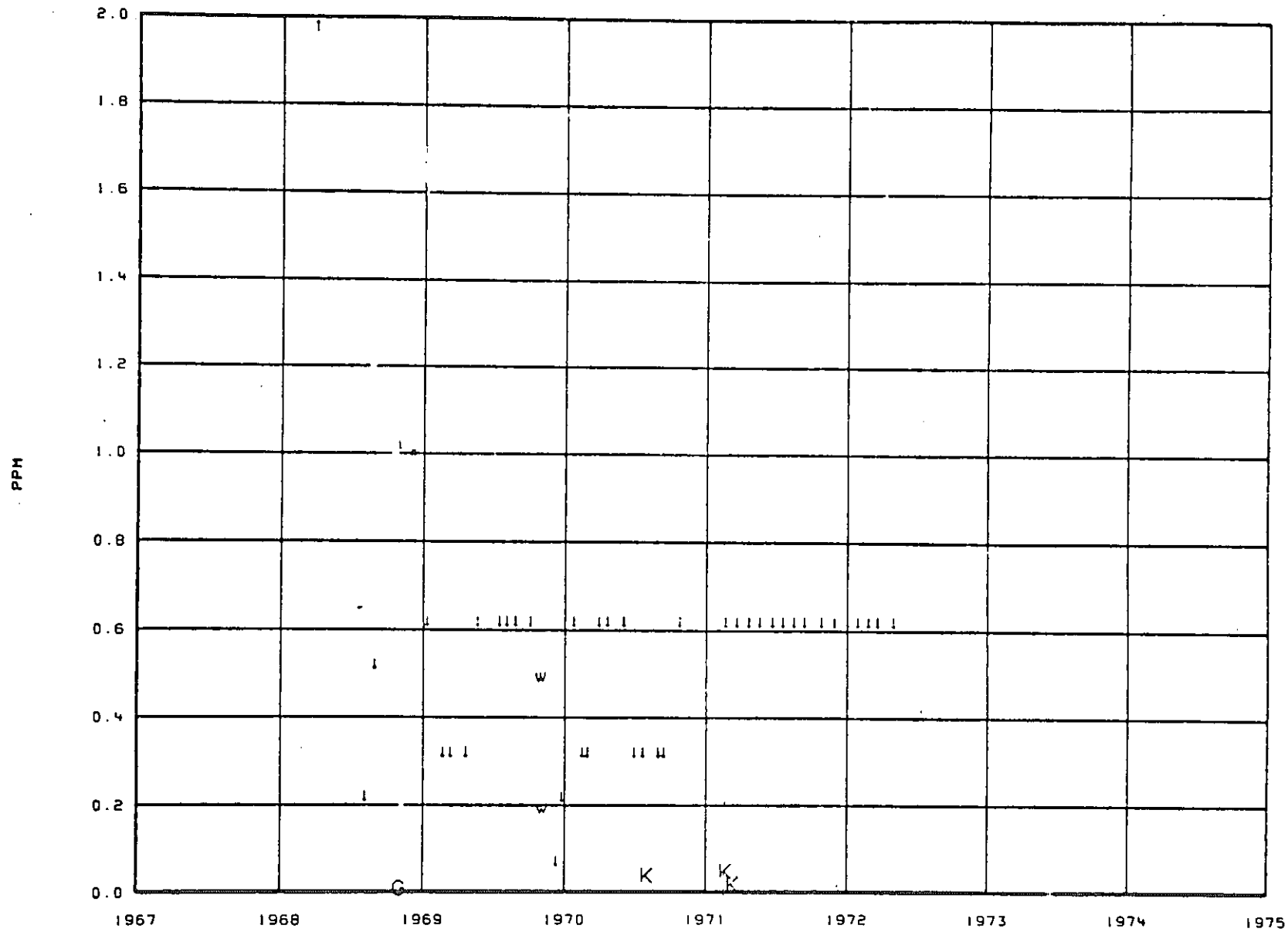


Fig. 60. Aluminum in EBR-II Secondary Sodium

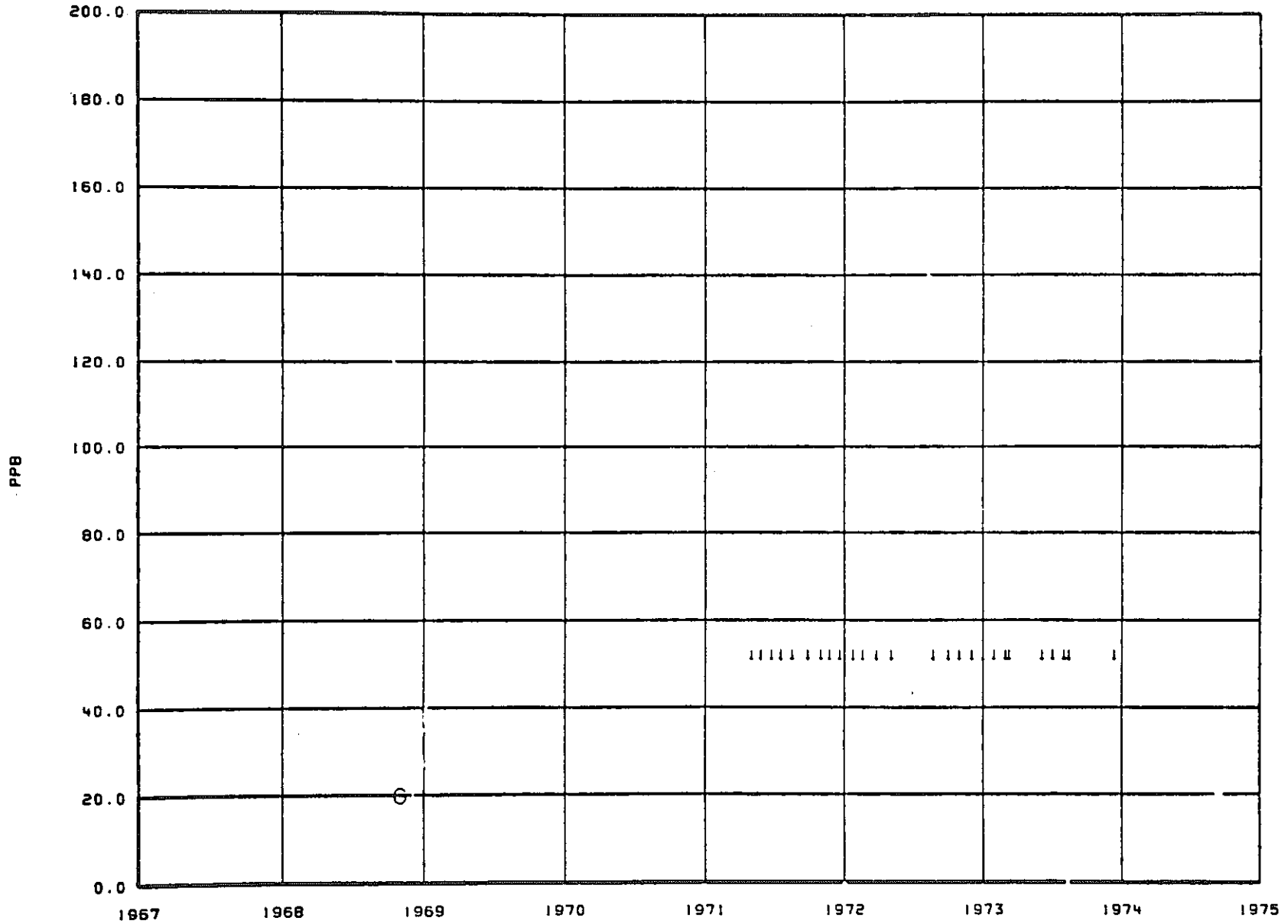


Fig. 61. Boron in EBR-II Secondary Sodium

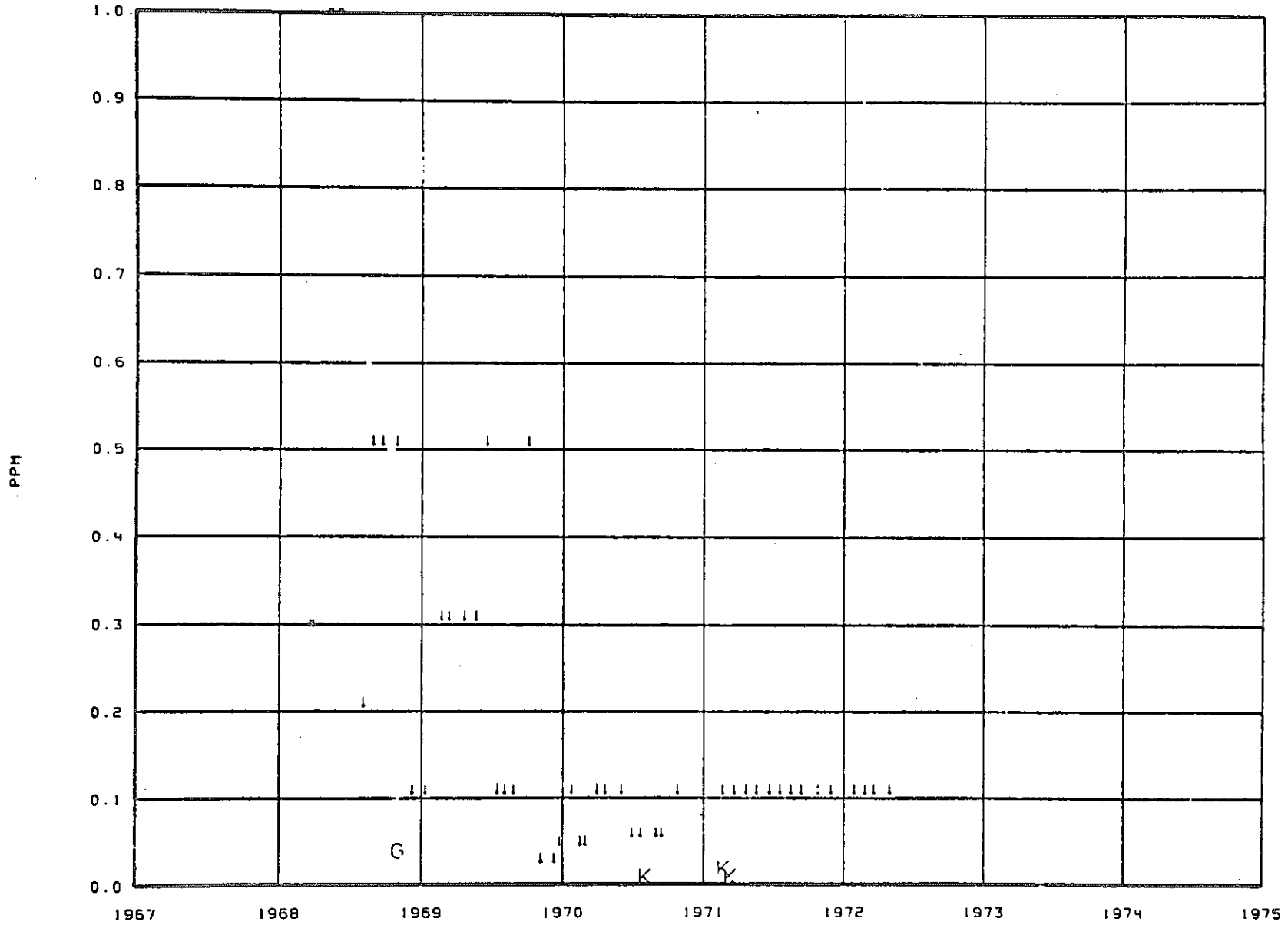


Fig. 62. Bismuth in EBR-II Secondary Sodium



## e カルシウム

2次ナトリウム中の主なカルシウム源は系統に充填された初期ナトリウムによるものであると信じられている。商業用ナトリウムのカルシウム濃度は $< 10\sim 190$  ng/g である。通常 EBR-II 2次ナトリウム中の濃度は 40 ng/g 以下である。EBR-II 1次ナトリウム中の挙動と HTSF でのそれは、初期ナトリウム中のカルシウムはコールドトラップでカルシウム酸化物として除去されることを示している。このことは多分 EBR-II 2次ナトリウム中에서도起きるであろうが、より緩慢なものと思われる。というのは(a)ストレージタンク中に保持されている大部分のナトリウムは通常は純化系から隔離されており、(b)2次コールドトラップは 1971年1月の現在のコールドトラップが設置されるまでは連続運転がなされていなかった。

Fig 63 に 1968~1972年までの2次ナトリウム中カルシウム濃度を示す。この年にオーバーフローサンプリングが中止された。図中、データのばらつきは捕獲された粒子によるものと信じられている。

## f カドミウム

2次ナトリウム中のカドミウム源は分からない。またこの不純物の分析は長くは続けられなかった。1968~1969年の間に報告された2次ナトリウム中のカドミウムの分析結果はここでは無視する。というのは、これらの分析結果は残留残滓についてなされたからである。カドミウムと亜鉛は一部蒸留中に失われる。

## g コバルト

2次ナトリウム中の主たる潜在的なコバルト源は 304 ステンレス鋼であり、これはナトリウムに浸漬されている機器、配管表面積の約半分を占めている。ステンレス鋼中のコバルトの最大濃度は 0.08 % である。

1968~1972年における2次ナトリウム中のコバルトの分析結果が Fig 64 に示されている。記号 ↓ (以下) の減少曲線は改善された分析方法の検出限度を示す。

本期間における 50 以上の分析結果のうち 4 つのみがコバルトの存在を示した。

	濃度 ng/g
spark-source 質量スペクトル分光法による	
1968年11月の分析結果(記号G)	5
1970年1月19日	40
1971年3月10日, Kg サンプル(記号K)	2
1971年3月16日	20

## h クロム

2次ナトリウム中のクロム源は 304 ステンレス鋼 (18%Cr) とクロム・モリブデン鋼 (2 1/4 % Cr) である。1968~1972 におけるクロムの分析結果を Fig 65 に示す。







記号 ↑ (1970年1月19日) は2次ナトリウムストレージタンクにドレンされた後に再循環ループから採取されたサンプルについて得られた異常に高い濃度を示す。この通常時より高い濃度は多分タンク底部の沈澱物をかき混ぜたことによるものであった。かなりのデータのばらつきは多分粒子によるものである。これは時折サンプルカップに捕獲される。一般にクロム濃度は100 ng/g であった。

#### i 銅

Fig 66 に1968～1972年における銅の分析結果を示す。1971年後期までこのデータは低いものではあるがかなりの濃度 (一般に < 50 ng/g) を示している。元々のナトリウム中に存在していた銅はコールドトラップで除去されたはずである。2次ナトリウム中の他の銅源は分からない。

#### j 鉄

2次系は304ステンレス鋼とクロム・モリブデン鋼からなっているが、2次ナトリウム中の鉄濃度は一般に1 μg/g 以下である (Fig 67)。2～3の高い濃度はサンプリングカップ中に捕獲された粒子によるものである。

#### k インディウム

2次ナトリウム中のインディウム源は分からない。この不純物の分析は中止された。1967～1972年までの約30の分析ではインディウムは検出されなかった。これら分析における検出限度はサンプルの大きさによって < 3 から < 60 ng/g Na までであった。

#### l カリウム

カリウムはナトリウム中の主な金属不純物である。2次系の充填された元々のナトリウムが既知の源である。

2次ナトリウム中のカリウムの分析は1971年以来毎年1～2回なされてきたが、最初のサンプル (1971年10月12日) はオーバーフロー法で石英カップに採取された。残るすべてのサンプルはフロースルー法でステンレス鋼管に採取された。現在までに分析された5つのサンプルの平均値と標準偏差は  $141 \pm 10 \mu\text{g/g Na}$  であり、この値は1次ナトリウム中のカリウムの  $147 \pm 12 \mu\text{g/g}$  とよい一致を示している。

Fig 68 は1971～1974年における2次ナトリウム中のカリウムの分析結果を示す。図中、記号 t はステンレス鋼管に採取されたサンプルである。

#### m マグネシウム

2次ナトリウム中のマグネシウム源は分からないが、潜在源は1次ナトリウム中マグネシウムのそれと同じである。現在用いられているマグネシウムの分析方法における検出限度は50gのナトリウムサンプルを用いた場合5 ng/g である。これは2次ナトリウム全インベントリ中に0.24gのマグネシウムが含まれていることを意味する。

2次ナトリウム中のマグネシウムの通常濃度は2～3の高濃度値 (サンプルカップ中の粒



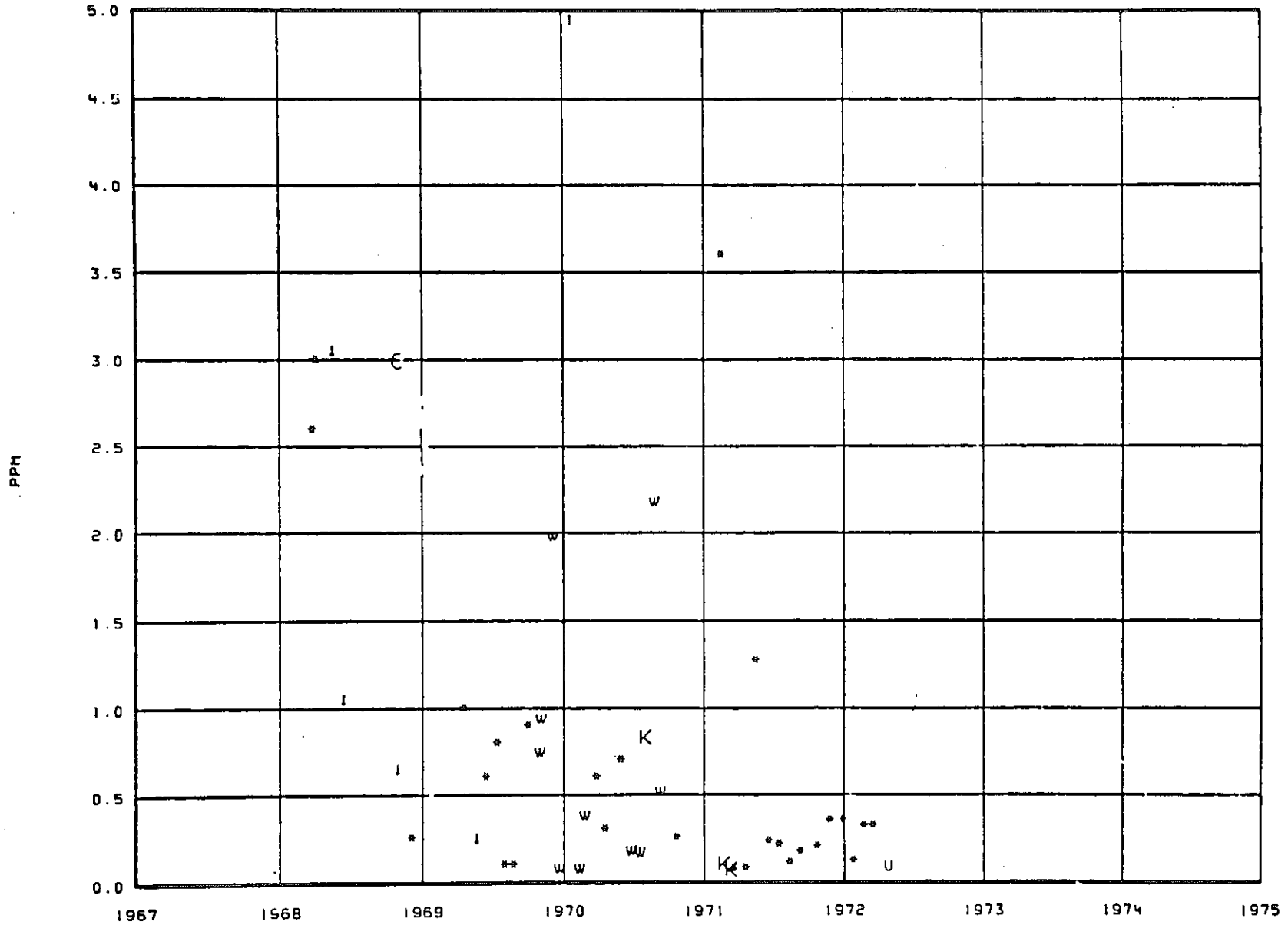


Fig. 67. Iron in EBR-II Secondary Sodium

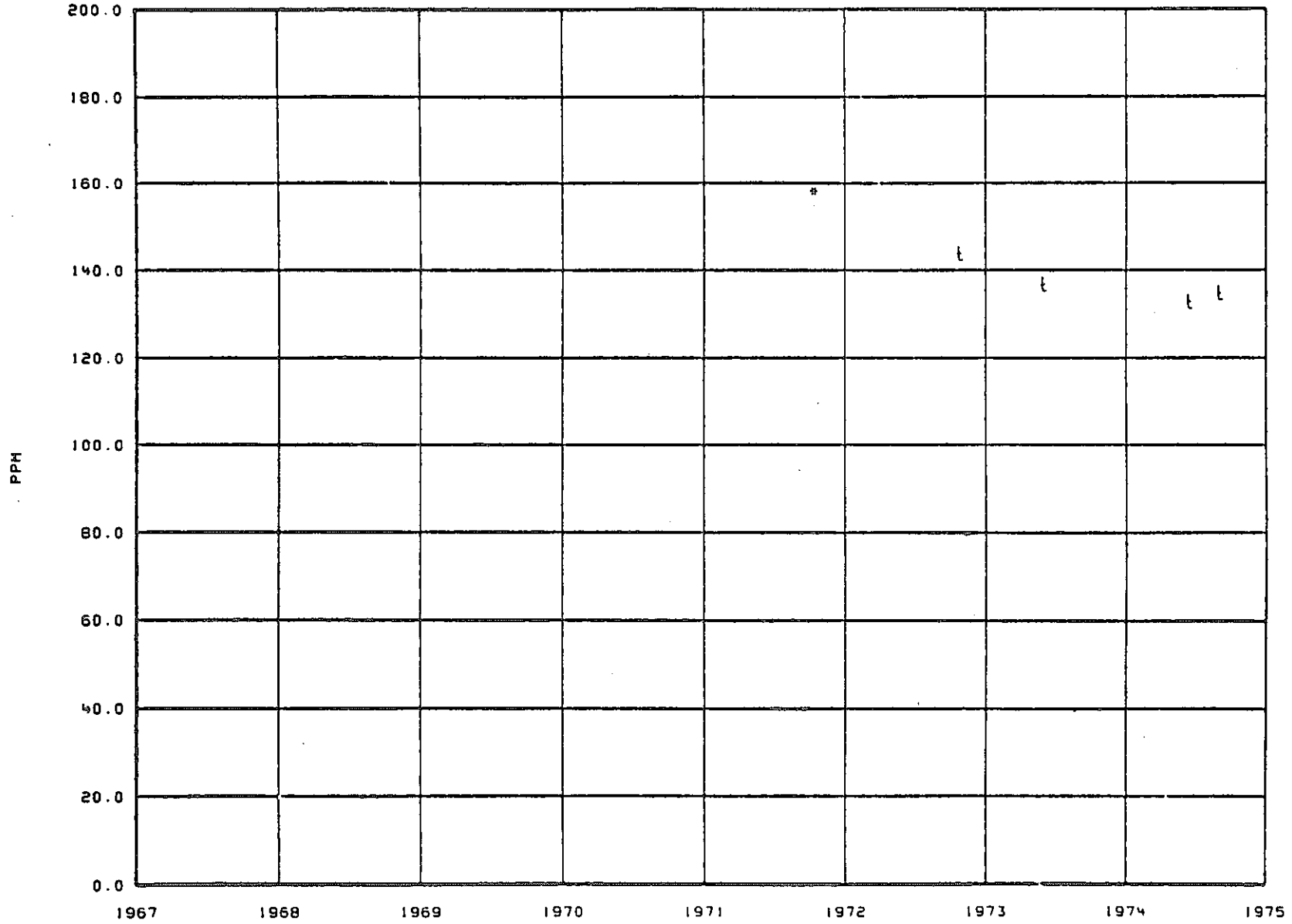


Fig. 68. Potassium in EBR-II Secondary Sodium



子に寄因する)を無視すると約 20 ng/g である。

Fig 69 は 1969~1972 年における 2 次ナトリウム中のマグネシウムの分析結果を示す。

n マンガン

マンガンは 304 ステンレス鋼 (最大 2%) と 2 1/4 Cr-1 Mo 鋼 (0.3~0.6%) のマイナーな組成である。Fig 70 はマンガン濃度は一般に 20 ng/g 以下であり, 2~3 の高濃度値はサンプルカップ中に捕獲された粒子によるものであることを示している。

o モリブデン

2 次ナトリウムに接する機器, 配管表面積のざっと半分を占める 2 1/4 Cr-Mo 鋼はもっとも確からしいモリブデン鋼源であるが, 1969~1972 年の間に実施された 36 の分析の結果のうち 3 つのみが何らかのモリブデン量を示したのみである (Fig 71)。この分析方法での検出限度はサンプル量によるが 10 ~ 80 ng/g である。

p ニッケル

ニッケルは 304 ステンレス鋼の主な組成 (8 Wt%) である。Fig 72 に示すニッケルの分析データにおいてかなりばらついているのはサンプルカップ中に捕獲された粒子によるものである。

q 鉛

2 次ナトリウム中の鉛源は元々のナトリウムに含まれていたものの他は分からない。1968 年に採取された 1 例を除いて 1 μg/g より大きな分析結果を示したことはない。Fig 73 に示すように全分析結果の平均値は約 0.5 μg/g であり, 濃度に関する傾向はもとより粒子と関係していると思われる証拠もない。

r シリコン

2 次ナトリウム中のシリコン源は 304 ステンレス鋼 (最大 1%) と 2 1/4 Cr-Mo 鋼 (最大 0.5%) であるが, 元々のナトリウムにも存在していた。シリコンの定常的な分析は 1971 年から始められた。1971~1972 年における分析結果の中でかなりばらついているものはシリコンベアリング粒子がサンプルカップに捕獲されたことによるものである。

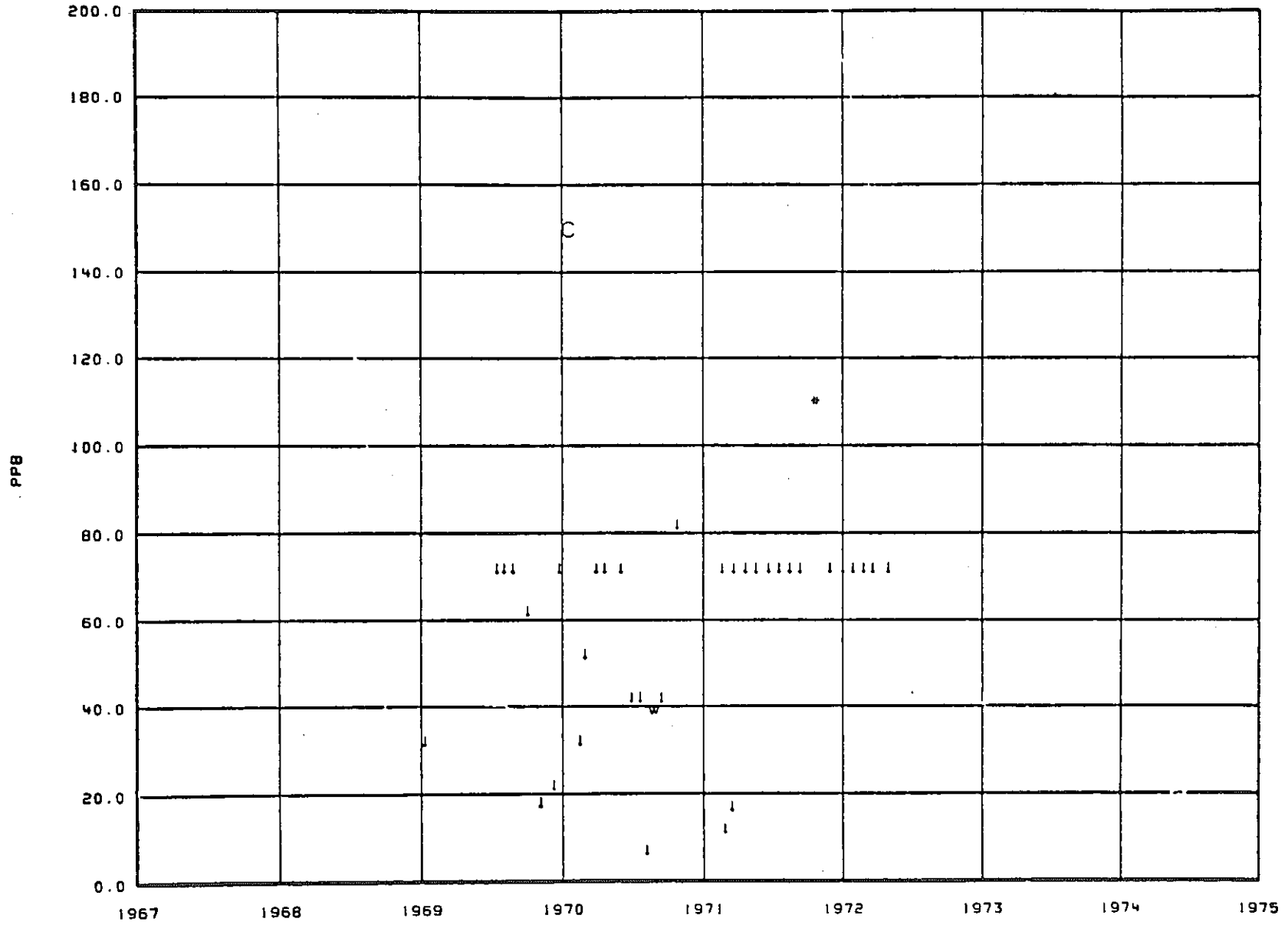
オーバーフローサンプラーがその機能を失って以来, シリコンの分析のためスロースルー法によってステンレス鋼管にナトリウムサンプルが採取された。ナトリウムは管から溶解されてタンタルカップに移され, 標準的な方法で分析された。1972 年中期以来, シリコン濃度は一般に 0.5 μg/g 以下であった。

s 錫

2 次ナトリウム中の錫源は分からない。1968~1972 年の間になされた錫の 45 の分析のうち, 2 つだけが測定可能な濃度を示した。これらの分析は 1 Kg のナトリウムサンプルを用いてなされた (Fig 75 中の記号 K)。











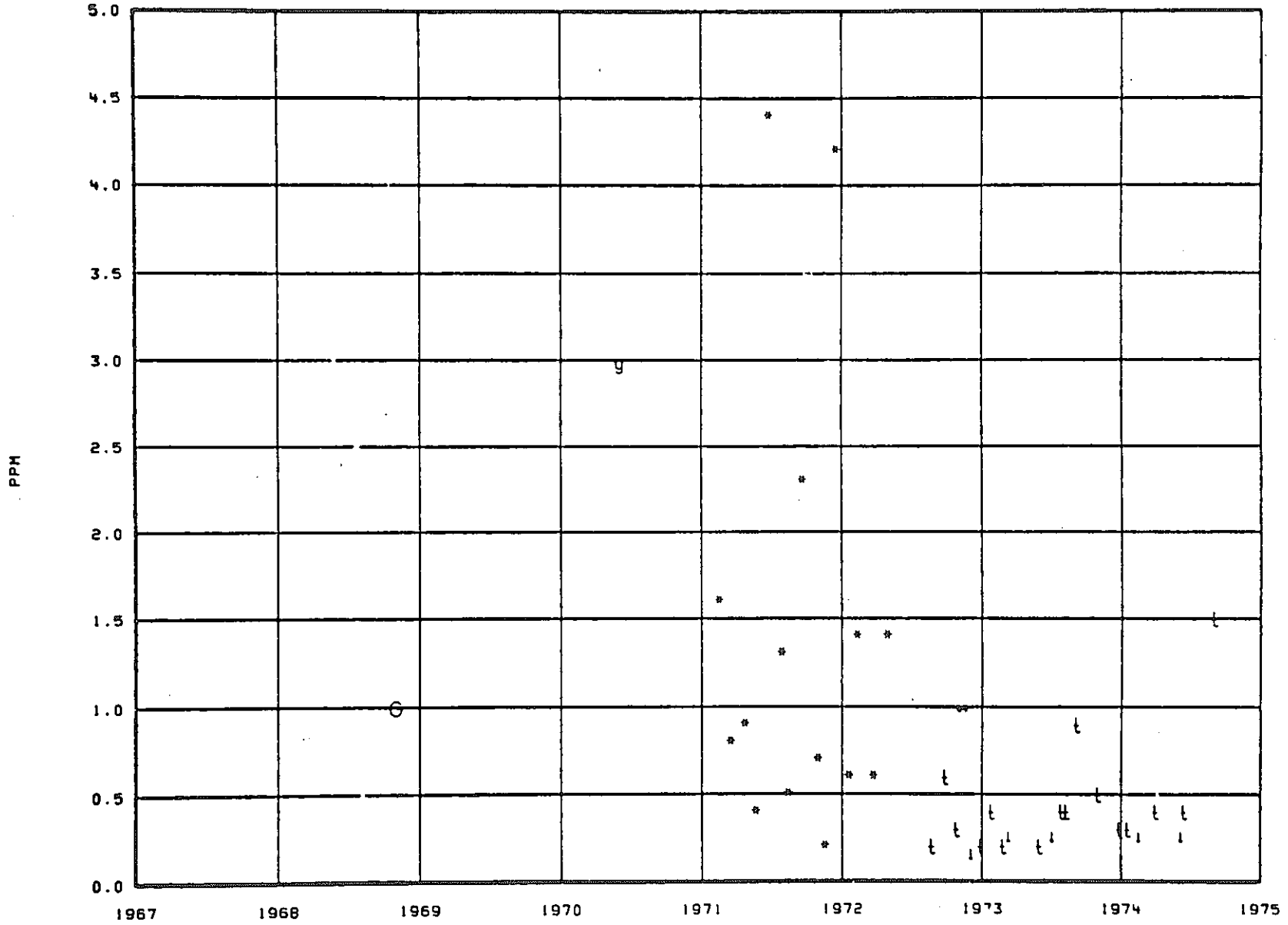


Fig. 74. Silicon in EBR-II Secondary Sodium





### 3. 非金属不純物

2次ナトリウム中の定常的に測定される非金属不純物は水素、炭素、窒素及び酸素である。弗素と硫黄に関する分析が一度なされたが、いずれも検出されなかった。Table IIIに不純物の分析に関するサンプリングスケジュールと方法を示す。Table VIには不純物源とこれらの通常値とをまとめて示す。2次ナトリウム中の水素、炭素及び酸素濃度は1967～1970年まで減少しているように思われる。この減少は、(a)1970年に始まったコールドトラップの連続運転、(b)1971年のコールドトラップの交換、そして(c)分析方法の変更とサンプリング及び分析方法の改善によるものである。現在、水素、carburizing炭素及び酸素のような不純物を測定するため、1次系に設置されている平衡法装置が2次系にも設置されつつある。

#### a 水素

2次系における主な水素源は金属腐食によって蒸気側に生成された水素であり、このようにして生成された水素の一部は配管を通して2次系に拡散する。2次系における水素の生成率は大体0.2～0.3 g/dayと測定された。ナトリウム水酸化物のような水素は通常約240°F (116 °C)で運転されているコールドトラップで2次系から除去される。この温度でコールドトラップの効率を100%とすれば、2次ナトリウム中の水素濃度は45 ng/gに近づかずである。1974年11月26日～12月24日において新しく設置された水素計は定格運転時で約52 ng/gを、また原子炉停止時には約40 ng/gを示した。

2次ナトリウム中の水素は1967～1974年において3つの方法で測定された。すなわち、(1)アイソトープ希釈、(2)アマルガム法及び(3)水素拡散計(V. A. 3. a章参照)である。Fig 76に後者の2つの方法による測定結果を示す。アイソトープ希釈法によって得られたデータは異常に高く、しかも有効なものではなく1970年に中止された。

水素拡散計を用いた最近の測定結果からアマルガム法によって得られたデータもまた高いように思われるが(Fig 76の記号h)、それほど不合理なものではない(これら2つの方法による分析結果を比較のためFig 50に示す)。水素分析のためのアマルガム法は1970～1974年において2次系で使用された標準的な方法であった。水素拡散計は1974年11月に2次系に設置された。この方法による5つの分析結果をFig 76に記号dで示す。

#### b 炭素

2次ナトリウム中の現実的で潜在的な炭素源は：

- (1) クロム-モリブデン鋼又は304ステンレス鋼の脱炭。これら鋼の浸炭あるいは脱炭に関する明らかな証拠はない。ここで系統内最大温度は875°F (468 °C)である(304ステンレス鋼からなるIHX中)。
- (2) 2次系アルゴンカバーガス中への炭素を含むガスのもれ込みあるいは生成。1974年6月から月毎になされているカバーガス中メタン、一酸化炭素及び二酸化炭素の分析の結果では1.3  $\mu\text{l}/\text{l}$  Ar以上の濃度はみられなかった。このようにカバーガスは重要

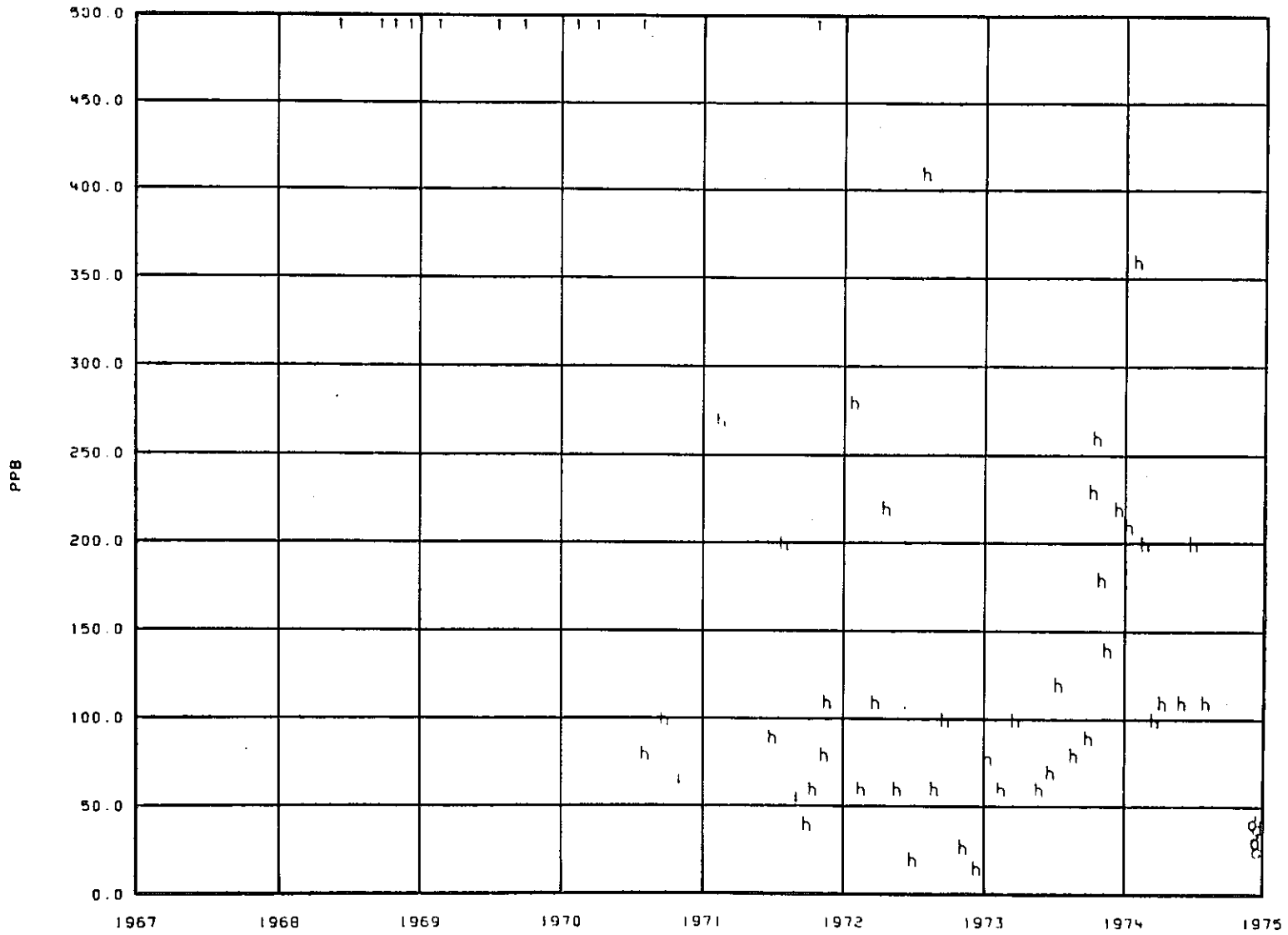


Fig. 76. Hydrogen in EBR-II Secondary Sodium

な炭素源とは考えられない。

- (3) 最近設置されたコンポーネントあるいはサンプリングカップ又は管中の不純物。  
ナトリウム系への汚染物質の混入を防止するための特別な考慮が払われており、これによる源は重要とは考えられない。
- (4) 元のナトリウム中あるいは元々系内に存在した炭素。もっとも確からしい源は製造の過程におけるグラファイトである。

1968～1974年における2次ナトリウム中炭素の分析結果は oxyacidic-flux によって得られたものである。

Fig 77 に総炭素量の分析結果を示す。

#### c 窒素

窒素の不純物源、窒素移行機構及び鋼の窒化に関する議論が V. A. 3. C 章でなされている。2次ナトリウム中の窒素不純物の主たる潜在源はアルゴンカバーガス中の窒素不純物である(通常,  $200 \sim 300 \mu\text{l}/\text{l Ar}$ )。メンテナンス後の系統予熱の間, 窒素濃度は一時的に一桁増加するが, 温度が低いため鋼の窒化は2次系においては1次系におけるよりも更に起こりそうもない。

2次ナトリウム中の窒素に関する4つの分析はオーバーフローサンプルが使用不能となる前の1971～1972年になされた。これらの分析結果はこの間における窒素濃度は  $100 \sim 120 \text{ ng/g}$  以下であったことを示しており, また窒化の明白な証拠はない。

#### d 酸素

2次ナトリウム中の主たる潜在的な酸素源は, (1)メンテナンス中に偶然系内に混入した空気あるいは (2)アルゴン供給系中の酸素(通常  $< 0.5 \text{ Vol} \%$ ) であるが, 両者とも巨的な酸素源とは考えられていない。

Fig 78に1967～1974年における2次ナトリウム中の酸素の全ての分析結果を示す。1967～1969年においては2次コールドトラップは普通プラグ温度が  $300^\circ\text{F}$  ( $149^\circ\text{C}$ ) に近づいたときのみ運転された。コールドトラップの運転は不規則なもので頻繁には行われず, その濃度は  $11 \mu\text{g/g}$  と高い値であった。1970年コールドトラップは連続運転に近い状態で運転され, また1971年には新しいコールドトラップが設置された。これらの変更により酸素濃度は1970年以降徐々に  $2 \mu\text{g/g}$  以下に減少した。

上述の期間中, 3つの酸素用のナトリウムサンプリング及び分析方法が使用された。これらは Fig 78 に以下の記号で示されている。

D: 125 g のサンプルがオンラインで蒸留された。蒸留残滓は溶解された火炎光度測定法 (flame photometry) で分析された。残滓中に見出された全てのナトリウムはナトリウム中の  $\text{Na}_2\text{O}$  に由来しているものと仮定された。

X: 押し出しサンプラーを用いてフロースルー法によって採取されたナトリウムサンプルはア

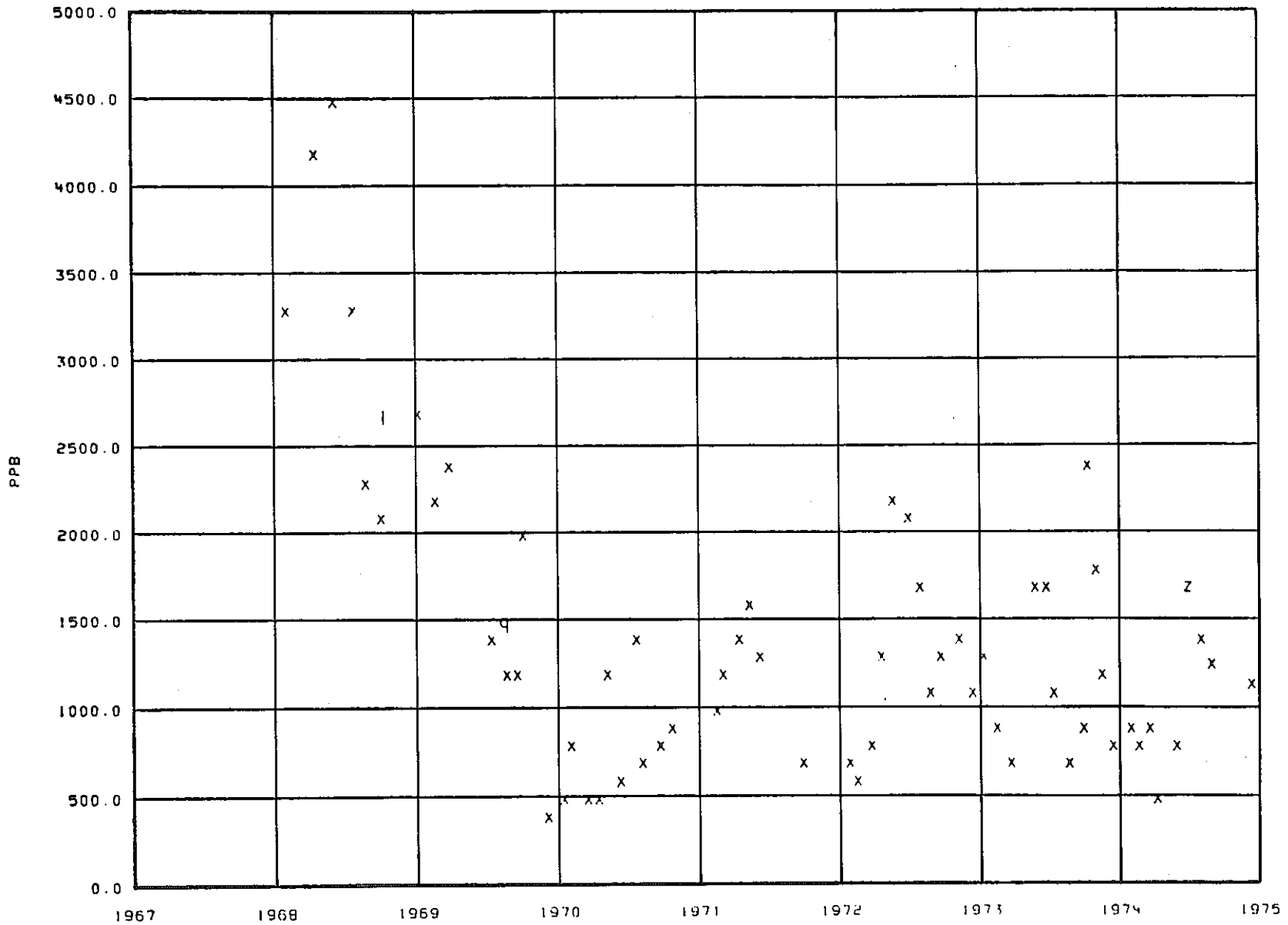


Fig. 77. Carbon in EBR-II Secondary Sodium



マルガム法によって分析された。

Y：フロースルー法によってステンレス鋼管に採取された全量消費型サンプルはアマルガム法によって分析された。

1974年11月に2台の電気化学的酸素計が2次ナトリウム系に設置された。バナジウムワイヤ平衡法がまだ設置されていなかったため酸素計はコールドトラップ温度245°F（118°C）に対して較正された（1974年12月13日）。この較正から2次ナトリウム中の平均酸素含有量は1974年12月中は約0.6 μg/gであると計算された。1次系酸素計に関する経験（Fig 54 及び Fig 55）はこの較正法はアマルガム法に基いた較正よりも幾分正確であるが多分小さ目の値を与える傾向を有することを示している。

#### e 弗 素

ナトリウム中の弗素あるいは塩素源は(1)コンポーネントの洗浄あるいはエッチング過程による残滓が系内に混入したあるいは(2)元々のナトリウム中の不純物によるもの以外は分からない。1972年1月4日に採取されたナトリウムサンプルに関して、弗素についてなされた唯一の分析結果は $< 0.3 \mu\text{g/g}$ であった。塩素については比較すべき分析はまだ実施されていない。

#### 4. 非定常分析

1968年11月に採取された10gのナトリウムサンプルの蒸留残滓について spark-source 質量スペクトル分光法による分析がなされた。図中、記号Gで示された分析結果の他にこの分析結果は $20 \mu\text{g}/\text{バナジウム/g Na}$ の濃度を示した。

### C ナトリウム中の粒子に関する調査

ナトリウム中の粒子に関する最初の研究は1969年2次系オンライン真空蒸留サンプラーの新設計に関する試験の偶然の結果によるものであった。蒸留サンプラーの最初の試験は（Fig 79 参照）、2次ナトリウムがストレージタンクにダンプされた10日後に実施された。サンプラーカップ中の残滓の分析結果はカルシウムとマグネシウムの予期しない程の高い濃度を示した。その後の分析結果ではナトリウムの急速なドレンによってかき回されたストレージタンク中の沈澱物が一時的にナトリウムを濁ったものにしたという結論が導かれた。これらの研究の結果はV. C.1 章に述べられている。2次ナトリウムのドレン手順は静かにドレンするよう変更されたが、これによってサンプルカップ中に捕獲された粒子に寄因するデータのばらつきを減少させたように思われる。

1971～1973年にかけて、10 μm のステンレス鋼製フィルターを通るナトリウム量を測定することによって1次ナトリウム中の粒子に関する研究がなされた。2回のろ過試験がなされたが

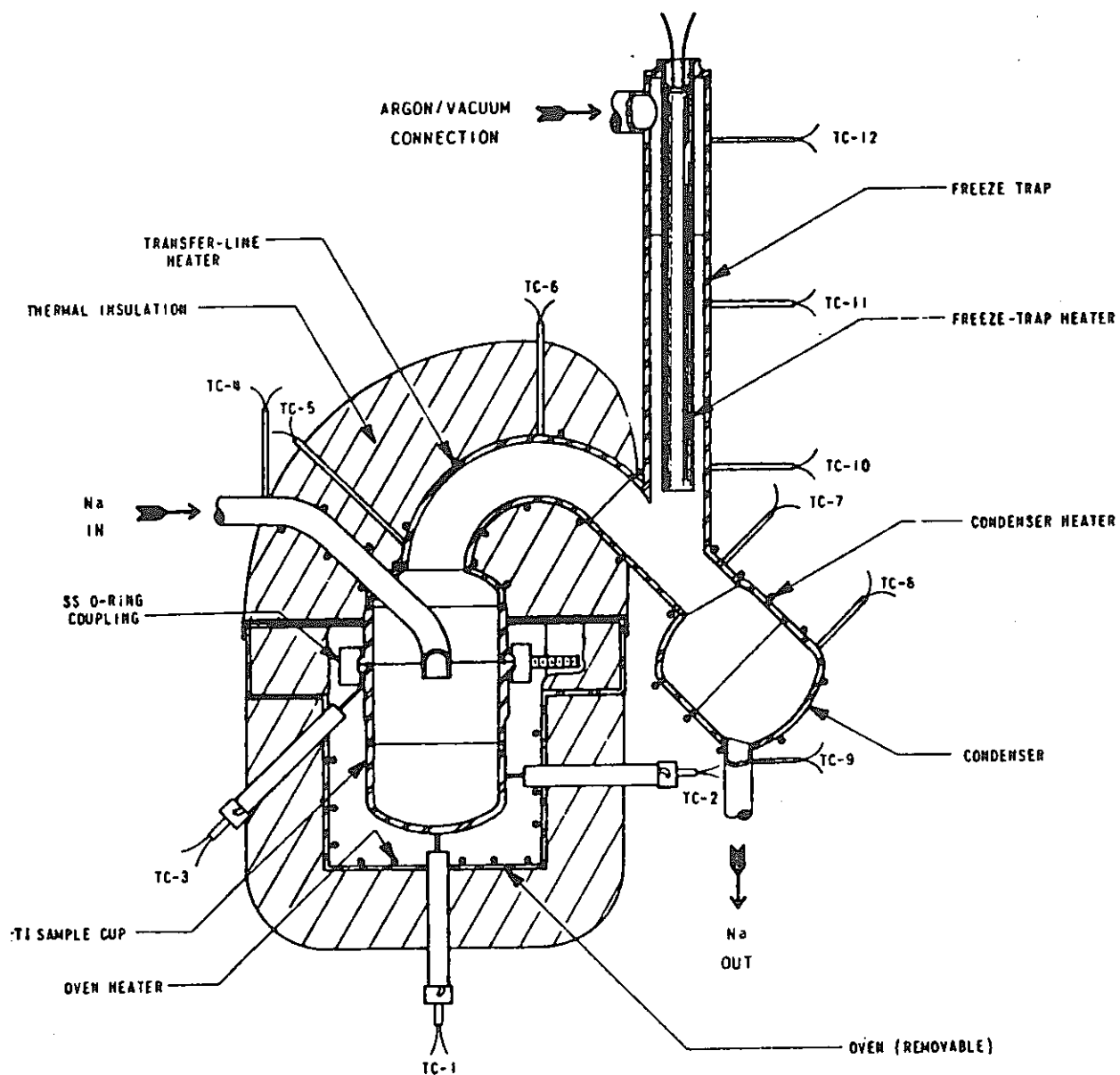


Fig. 79. On-line Vacuum-distillation Sodium Sampler

これらの研究の結果は V. C. 2 章にまとめられている。

### 1. 2 次ナトリウムストレージタンクの粒子状物質

1969 年 10 月 19 日, 系統メンテナンスのため 2 次ナトリウムはストレージタンクにドレンされそして 1969 年 12 月 6 日に再充填された。この間再循環フローは 2 次ナトリウムサンプリング系 (Fig 5 参照) まで保たれたが、タンクから数ケの 125 g ナトリウムサンプルが Fig 79 に示すオンライン真空蒸留サンプラーで蒸留された。サンプルカップ中の蒸留残滓は王水で処理され酸に溶解し易い部分とし難い部分との両方が分析された。酸に溶解し難い部分について原子吸光分光法によって金属成分を調査したところ, Table X IV に示す不純物を含んでいることが分かった。ナトリウムがダンプされて 10 日後カルシウムとマグネシウムの濃度は少なくとも通常時の 60 倍であった。

TABLE XIV. Analysis of Acid-soluble Residue from Vacuum Distillation of Secondary Sodium from Storage Tank

Impurity	Concentration in Sodium, $\mu\text{g/g}$			Normal Concentration
	Sample Date <sup>a</sup>			
	10/29/69	11/3/69	12/5/69	
Al	0.5	0.2	<0.2	<0.3
Bi	<0.02	<0.02	<0.02	<0.04
Ca	1.7	0.1	0.03	<0.02
Co	<0.008	<0.008	<0.02	<0.01
Cr	0.13	0.1	0.035	0.05
Cu	0.013	0.044	<0.005	0.02
Fe	0.77	0.96	2.0	0.4
Mg	1.2	0.64	<0.05	0.02
Mn	0.027	0.03	0.008	0.01
Mo	<0.016	<0.016	<0.02	<0.04
Ni	0.14	0.12	<0.02	0.1
Pb	0.76	0.7	0.7	0.7
Sn	<0.08	<0.08	<0.08	<0.3

<sup>a</sup>The secondary sodium was drained to the storage tank on October 19, 1969; sodium was sampled from the purification loop (see Fig. 5), which was kept in operation.

同時期における 2 回目の試験では各サンプルの間にサンプルカップを洗浄しない単一のカップから 5 ケの 125 g ナトリウムサンプルがうまく蒸留された。5 番目の蒸留後にカップ中の残滓が調査された。沈澱物の表面は黒く光っていたが、分散 X 線分析のために粉碎するとこの沈澱物は脆く、しかも内部は白色であった。X 線分析結果ではこの沈澱物は無定であることを示し、またスペクトル分析の結果では次の成分が含まれていることが分かった：

Major : Na, Si, Mg, Ca

Minor : Al, Fe



Trace : Ag, B, Cu, Mn, Pb, Ti

この種の残滓は通常運転中にサンプルされた2次ナトリウムの蒸留後には一度も観察されることがなかったものである。従って、我々はストレージタンク底の沈澱物がナトリウムドレン中にかき回されたものと仮定した。その後沈澱物はゆっくりよどんだナトリウム中に沈降して行き、完全に沈降するまでに2～7週間を要した。

## 2. 1次ナトリウム中粒子の分析

1970年12月にANL-Eastで始まったこの研究の目的はナトリウム系における粒子状物質の特性を明きらかにすることであった。EBR-II 1次ナトリウムとANL-Eastの炉心構造物試験ループ(CCTL)のナトリウムが研究の対象とされた。流動ナトリウムから粒子を除去するために焼結ステンレス鋼フィルターが設計され、フィルターから粒子を除去するための方法が数種について評価された。

結局、次の手順が採用された：

- ・ ナトリウムインベントリの大部分は10 $\mu$ mの予め洗浄された焼結フィルターを通過する。
- ・ ナトリウムはフィルターからドレンする。
- ・ フィルターは残留ナトリウムを蒸留するために真空中で400 $^{\circ}$ C (752 $^{\circ}$ F)まで過熱する。
- ・ フィルターに付着した粒子を取り除くためにキシレン中で超音波洗浄を行う。キシレンは1～2 $\mu$ mフィルターでろ過される。
- ・ 1.2 $\mu$ mフィルターは粒子の量及び大きさを評価するため顕微鏡で観察される。
- ・ 分離した粒子の特性は形態学的にまた岩石分類学的にX線回折、電子マイクロプローブあるいは他の方法によって調査される。

1次ナトリウム中の粒子を研究するために2つの試験が実施された。両者とも1次ナトリウムサンプリング個所のナトリウム流路にフィルターが設けられ、そしてナトリウムは1次コールドトラップの入口側から採取された。各試験終了時にフィルターは弁で切られ、ナトリウムは冷却固化された。フィルターアセンブリは調査のためANL-Eastへ送られた。

### a 試験No.1

1971年8月3～5日にかけて都合600 $^{\circ}$ F (316 $^{\circ}$ C)のナトリウム1085 galが49.5時間フィルターを通過した。この容積は1次ナトリウム全インベントリの約1.2%である。

#### (1) 放射能分析

ナトリウムがフィルターからドレンされた後、1.4gの残留ナトリウムが蒸留によって除去され、フィルターがGe(Li)検出器でガンマスキャンされた。Table XVにナトリウムのろ過が終了した時間に補正されたフィルター上の放射能を示す。

<sup>137</sup>Csの残存放射能を除いて、超音波洗浄によってフィルターから除去されたこれら放射能量は無視しうる程のものであった。これら放射能の固着性からR. J. Meyerは放射能は放射

性核種の沈澱物からのものであって粒子のろ過によるものではないことを結論づけた。

## (2) 全粒子分析

フィルタは4回にわたって超音波洗浄がなされた。すなわち、キシレンを用いて1回、水を用いて2回、フロン-11を用いて1回であった。ほとんどの粒子径は $< 10^{-6}$  mであり、 $5 \times 10^{-6}$  mより大きいものは殆んどなかった。4回の洗浄から得られた全質量は約10mgと評価されたが、これはナトリウム中の粒子濃度約 $3 \mu\text{g/g}$ に一致する。

これら粒子は主に金属性であり、Na-Cr-Oタイプあるいはシリコン粒子はみられなかった(大部分の小さなループにおける結果を対比して、粒子中の支配的な種類は酸化形態のものであった)。大きな粒子のうちのあるものが電子マイクロプロブによって更に調査するために選ばれた。溶融しているものと思われる軟かい金属性粒子は少量の鉄、マグネシウムを含んだアルミニウムを主成分とするものであった。フラットな金属性粒子もまた少量の鉄、マグネシウム及びカルシウムを含んだアルミニウムを主成分とするものであった。ワイヤ状の粒子はステンレス鋼であった。

## (3) 結論

- (a) フィルタ上に見られた大部分の放射能は以前に1次系ポンプにみられたものであった。
- (b) 放射能核種は沈澱、同位体変換あるいは合金の形成によってフィルターにしっかり固定される。
- (c) 1次ナトリウム中の粒子濃度は非常に小さい(約 $3 \text{ ng/g}$ )。
- (d) 粒子は主に金属性である。

## b 試験No 2

1972年4月25日から28日まで2060 galのナトリウムがステンレス鋼フィルタを通過したものとみられている〔 $510 \sim 515^\circ\text{F}$  ( $266 \sim 268^\circ\text{C}$ )〕。この容器は1次ナトリウム全インベントリーの約2.3%であった。

### (1) 放射能分析

試験No 1におけると同様、超音波洗浄によって大部分が除去された $^{137}\text{Cs}$ と異ってフィルタに付着した大部分の $^{54}\text{Mn}$ は残存していた。

### (2) 粒子分析

集められた粒子重量は9.9mgであった。これはナトリウム中の粒子濃度 $1.4 \text{ ng/g}$ に一致している。粒子の99%以上は直径 $5 \mu\text{m}$ 以下であった。これらの組成を測定するために選択された粒子はイオンマイクロプロブ質量分析器(IMMA)によって分析された。顕微鏡による分析によって得られたこれらのデータはTable XVIに与えられている。

Table XVIは明らかにこれら粒子の化学的組成が非常に複雑であることを示しており、更に2~3の一般的な観察がなされるべきである。

ナトリウム中で安定であるアルミニウム酸化物がナトリウムシリコン及びマグネシウム

を含んでいる特有な組成グループに関連してしばしばみられた。茶かっ色がかったオレンジ色の粒子は主成分として鉄を含んでいる。これまでEBR-Ⅱナトリウムサンプルにのみ見られている青い結晶はいろんな他の要素と一緒に主成分としてチタンとカルシウムを含んでいる。殆んどフラットな金属粒子はTable XVI中のサンプル1のように鉄濃度が高くニッケル濃度が低いもので質量移行による沈澱物の薄層と思われる。大部分の粒子中にはナトリウム、シリコン、カルシウム及びマグネシウムが存在しており、また金属片さえもが含まれている。アルミニウム及び鉄はほとんどの場合共通に含まれている。

## VI. 結 論

1967年に始まったEBR-Ⅱナトリウム特性の調査のための綿密な計画は不純物の挙動を理解する上で非常な貢献を果たした。すなわち、

- A サンプルされたナトリウムを冷却する過程でナトリウムから偏析する不純物はアンチモン、ビスマス、セシウム、銅、水素、ヨウ素及びマンガンである。
- B 温度に依存した偏析現象（可逆性）を示す不純物は $^3\text{H}$ 、 $^{54}\text{Mn}$ 、 $^{131}\text{I}$ 、及び $^{137}\text{Cs}$ である。
- C コールドトラップが $240^\circ\text{F}$ （ $116^\circ\text{C}$ ）で運転されている場合には不純物の濃度あるいは放射能は次の値に制御される。

ビスマス	< 2 ppm
銅	< 20 ppb
水 素	70~100 ppb
酸 素	~1 ppm
トリチウム	~100 nci/g 1次ナトリウム

EBR-Ⅱのコールドトラップは1次ナトリウム中の $^{131}\text{Cs}$ をコントロールするのに効果的でない。

- D ナトリウム中のトリチウムはコールドトラップによってよく制御されるように思われるが、少量のトリチウムは1次ナトリウムから2次ナトリウム、1次・2次カバーガスならびに蒸気系へ拡散する。

カバーガス中の $^{133}\text{Xe}$ 及び $^{135}\text{Xe}$ のバックグラウンドは炉心中に $2.5\text{mg }^{235}\text{U}$ に等しいトランプウランの存在を示している。また、ナトリウムの分析結果ではバルクの1次ナトリウム中で<  $0.3\text{g}$  ウラン及び<  $0.9 \times 10^{-4}\text{ ci}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ を示している。ここでキセノンのバックグラウンド源は燃料被覆管のウラン汚染によるものである。

- E 近い将来、EBR-Ⅱのナトリウム及びカバーガス純度監視のため次の設備が追加設置される。

1. 蒸気のナトリウム側への漏洩を監視するための水素計
2. 2次ナトリウム用平衡法装置及び改良オーバーフローサンプラー
3. より感度のすぐれたしかも連続運転可能な改良プラグギング計
4. トリチウム収支を測定するための1次・2次ナトリウム及びカバーガス用オンライントリチウム計
5. RBCB試験の研究のため、F・Pがナトリウム中に放出された後に素早く $^{131}\text{I}$ を分析するための特別なサンプラー（SISS）。

これらの改良はナトリウム中不純物の連続監視ならびに特性の把握のために必要なものである。