678. 中性子熱化法による重水濃度の測定

↓ 和田 延夫*

(1978年 7月5日 受理)

(1978年 11月22日 再受理)

Measurement of Heavy Water Concentration by Neutron Thermalization Method

By Nobuo WADA

A method of measuring the heavy water concentration is described which is based on thermalization of neutrons. A cylindrical space shielded against slow neutrons with boron and cadmium filters is close to an isotopic neutron source placed at the middle of water moderator. A BF_3 proportional counter surrounded with an annular sample cell is placed in this space. When a heavy water sample is in the cell, the intermediate neutrons passing through the filters are effectively thermalized by collisions with hydrogen nuclei of the sample. The thermal neutron counting rate of the detector decreases with increase of heavy water concentration because of the corresponding decrease of the slowing-down power. The thermal neutron counting rate is thus a measure of the heavy water concentration. With a $1.6 \mu\text{g } ^{252}\text{Cf}$ neutron source of $3.8 \times 10^5 \text{ n/s}$, for 500 ml samples, accuracies of the measurements by 2~10 min counting are within $\pm 0.02 \text{ m\%}$ in the concentration range of 0~100 m%. This non-destructive method is convenient and accurate, being usable in laboratories and on-line concentration measurement.

KEYWORDS: heavy water concentration, neutron thermalization method, neutron sources, californium 252, water moderator, BF_3 proportional counter, slowing-down power, accuracy, measuring methods

I. はじめに

重水は減速比が大きく、減速材および反射材として利用され、将来は核融合炉の重水素源となる。また医学的診断や水文学の分野でも安定同位体トレーサとして利用される。

重水炉では、重水濃度が低下すると原子炉の性能が劣化するので、重水濃度の管理分析が重要視され、また重水製造プラントにおいては、その工程管理のために重水濃度を測定する必要がある。これらの目的には従来から質量分析法および赤外分光分析法が採用されている。前者は高感度、高精度であるが簡便性に乏しく、また後者によって高精度の測定を行うには、あらかじめ試料を十分に精製し、試料温度を厳密に調整することが必要である⁽¹⁾。一方、高速中性子の減速を利用した重水濃度測定が戸根によって試みられ、10

mCi の $^{241}\text{Am-Be}$ 中性子源($2.7 \times 10^4 \text{ n/s}$)を用い、試料量を 5 l としたとき、平均 0.5 m% の検出感度が得られた⁽²⁾。

著者らは先に、中速中性子が熱化するのに必要な衝突回数は高速中性子の場合より少ないことに着目し、主に中速中性子の熱化に基づく小試料中水素・水分測定法について報告した⁽³⁾⁽⁴⁾。本報では、実験室またはオンラインでの重水濃度測定への中性子熱化法の適用性について行なった実験結果について述べる。

II. 実験方法

1. 原理

適当な減速材の中央に同位体中性子源を置き、中性子源の近傍に低速中性子を遮蔽するためのフィルタで

* 日本原子力研究所アイソトープ事業部利用開発室
(Application & Develop. Section, Radioisotope
Center, Japan At. Energy Res. Inst.)

囲まれた空間を設け、この空間内に熱中性子検出器を配置する。この検出器の周りに水素を含む試料を置くと、フィルタを透過して試料に入射する中速中性子は、試料中の水素原子核との衝突により効率よく減速されて熱中性子になる。試料には高速中性子も入射するが、高速中性子が試料中で熱化する割合は中速中性子の場合より小さい。熱化せず試料を透過した中性子は周囲の減速材で減速されたのち、再び試料に入射して減速されて熱中性子になる。その結果、検出器位置における熱中性子束密度は周囲に減速材を置かない場合に比べてかなり大きくなる。この場合、試料中に含まれる中性子吸収体の濃度が一定ならば、Table 1に示すように、中性子に対する水素の減速能は他の元素に比べて桁違いに大きいので、熱中性子束密度は主に

試料中の水素量に依存して変化する。したがって、熱中性子計数率と水素または水分量との関係をあらかじめ求めておけば、熱中性子計数率から水素または水分量を選択的に知ることができる。試料が重水の場合、これに軽水が混入すると中性子の移動距離は重水濃度によって変わるので、検出器位置での熱中性子束密度は重水濃度に対応して変化する。この変化を利用すれば熱中性子計数率から重水濃度を知ることができる。

試料がないときの中性子計数率(バックグラウンド)は、用いる中性子検出器のエネルギー依存性によって変わり、その値は水素または水分の検出限界に影響するので、用いる検出器に応じて適当なフィルタを選択することが重要である。

Table 1 Intermediate neutron slowing-down powers for elements or compounds used as samples, and average number of collisions necessary for thermalization

Element or compound	Average logarithmic energy decrement ξ	Macroscopic absorption cross sections at 0.025 eV $\Sigma_a(\text{cm}^{-1})$	Macroscopic scattering cross sections at 100 eV $\Sigma_s(\text{cm}^{-1})$	Slowing-down power $\xi\Sigma_s(\text{cm}^{-1})$	Ratio of slowing-down power per unit mass	Average number of collisions necessary for thermalization	
						2 MeV $\rightarrow$ 0.025 eV	100 eV $\rightarrow$ 0.025 eV
H [†]	1.000	0.0018	0.11	0.11	1	18	8
D [†]	0.725	2.5×10^{-6}	0.018	0.013	0.059	25	11
O [†]	0.12	1.1×10^{-6}	0.021	0.0025	0.001	152	69
H ₂ O	0.925	0.022	1.47	1.36	0.687	20	10
D ₂ O	0.504	0.000036	0.35	0.18	0.082	36	17

[†] Calculated from the density at 0°C, 100 atm.

2. 実験の配置

重水濃度測定のために用いた装置は、Fig. 1に示すように、同位体中性子源、減速材、低速中性子を遮蔽するためのフィルタ、試料セルおよび熱中性子検出器より構成されている。

中性子源には中性子エネルギーによって測定感度が変わるかどうか調べるため、中性子スペクトルの異なる2つの中性子源、すなわち²⁵²Cf中性子源(1.6 μg , 3.8×10^6 n/s, 平均エネルギー 2.35 MeV)と²⁴¹Am-Be中性子源(500 mCi, 1.2×10^6 n/s, 平均エネルギー 4.5 MeV)を用いた。減速材には減速能が大きく取扱容易な水を金属製の容器(570 mm ϕ $\times$ 600 mm)に満たして用いた。水減速材の中央にはBおよびCdの2重のフィルタで低速中性子を遮蔽した円筒状の空間を設け、この空間内に熱中性子検出器とこれを取り囲むAl製試料セルを配置した。Bフィルタは環状のAl製円筒にホウ酸(H₃BO₃)を充填して作った。Bフィルタの

Fig. 1 Apparatus for measuring heavy water concentration by neutron thermalization method

厚さは 0.13 gB/cm^2 , Cd フィルタの厚さは 0.6 mm である。試料セルは, 外径 72 mm , 内径 28 mm , 高さ 260 mm の環状で, 試料セルの中心が熱中性子検出器の中心に位置するように, 検出器の側壁に沿って上下に移動することができる。試料の高さを 1 cm とするときの試料量は 34.5 ml である。

熱中性子検出器には BF_3 比例計数管(^{10}B 濃縮度 96% , 充填ガス圧 35 cmHg , 有効寸法 $25 \text{ mm}\phi \times 120 \text{ mm}$) および ^3He 比例計数管(^3He 充填ガス圧 10 atm , 有効寸法 $25 \text{ mm}\phi \times 150 \text{ mm}$)を用いて, 検出器によって測定感度がどのように変わるか比較した。

中性子源として $1.6 \mu\text{g}$ の ^{252}Cf 中性子源を用いたときの減速材容器側面での漏洩放射線量率は, 中性子については Anderson 型サーベイメータ (Studsvik 社製 2202 型), γ 線量率については TLD (松下電器製 UD 505 A 型, 素子 $\text{CaSO}_4:\text{Tm}$) で測定した結果, それぞれ 1.5 および 1.0 mrem/h であった。

3. 試料

CEA (フランス原子力庁) 製の濃度 99.83% の重水を蒸留水で順次希釈し, 低濃度の重水試料を調製して用いた。このさい希釈は秤量によって行なった。なお蒸留水の重水濃度は 0.015% である。

III. 実験結果および考察

1. 減速材およびフィルタの効果

試料として取扱い容易な水を用いて, ^{252}Cf 中性子源および BF_3 比例計数管を用いた場合について, 試料量(水素量)を増やしたときの熱中性子計数率の変化の模様から, 水素の測定感度が減速材の有無とフィルタの種類によってどのように変わるか比較した。Fig. 2 において, 曲線 a は減速材とともに Cd フィルタを使用した場合, 曲線 b は減速材とともに Cd および B の 2 重のフィルタを使用した場合の結果である。また, 曲線 c は減速材もフィルタも使用せず, したがって高速中性子が直接試料に入射した場合の結果である。

いずれの場合も, 試料量が $180 \sim 400 \text{ ml}$ の範囲では, 中性子計数率は試料量に比例して増加している。試料量が 400 ml を超えると中性子計数率の増加率は次第に小さくなり, 600 ml (試料高さ 17 cm) 以上になると中性子計数率は飽和する。これは BF_3 比例計数管の検出有効容積によるものである。また試料量が $180 \sim 400 \text{ ml}$ の範囲において, 水 1 ml 増やしたときの中性子計数率の増加分は, 曲線 a, b, c の場合それぞれ $1,300$, $1,045$ および 263 cpm であった。このことから高速中性子が直接試料に入射する曲線 c の場合には, この程度の少

Curves a: With Cd filter in conjunction with water moderator
b: With Cd and B filters in conjunction with the moderator
c: Without both moderator and filter

Fig. 2 Effect of moderator and filter on sensitivity of hydrogen measurement

量の試料によっては高速中性子の減速は効率的に行われず, したがって水素測定感度が低いことがわかる。

一方, 減速材およびフィルタをともに用いた曲線 a, b の場合には, 減速材は中性子スペクトルをエネルギーの低い方へ移動させるばかりでなく反射材としても働くので, 試料中での中性子の減速が効率よく行われるため, 高い水素測定感度が得られることがわかる。なお, BF_3 比例計数管は Cd フィルタを透過する 0.5 eV 以上の中速中性子に対してもある程度感度をもっているため, Cd フィルタのみを用いた曲線 a の場合のバックグラウンド ($26,540 \text{ cpm}$) は, Cd と B の 2 重のフィルタを用いた曲線 b の場合のバックグラウンド ($10,978 \text{ cpm}$) の 2.4 倍にもなっている。したがって, Cd と B の 2 重のフィルタを用いた場合の方が S/N 比の点で有利であることがわかる。B フィルタについては B 厚さ $0.2 \sim 0.3 \text{ gB/cm}^2$ のフィルタを用いればバックグラウンドをさらに小さくすることができる。なお, エピサーマル中性子に対して断面積の共鳴ピークをもつ In や Dy をフィルタとして Cd とともに用いれば, バックグラウンドの低減に役立つと考えられる。

2. 中性子源の位置の影響

中性子源の位置によって水素測定感度がどのように変わるか調べた。Fig. 1 において, 中性子源がフィルタに接触する位置と, フィルタから水平方向に 5 および 10 cm 離れた位置とにある場合, 試料(水)を 1 ml 増やしたときの中性子計数率の増加分はそれぞれ $1,045$, 315 および 75 cpm であった。すなわち, 水素測定感度は中性子源が試料に近いほど高くなる。これは試料

に射入する中速中性子の数が中性子源を試料から遠ざけるほど少なくなるからである。ちなみに水減速材の中央に ^{252}Cf 中性子源を置き、中速中性子束密度を Cd をかぶせた In 箔の放射化により測定した結果、中速中性子束密度は中性子源からの距離とともに急速に低減し、距離 10cm では中性子源近傍における値のおよそ 1/10 であった。

3. 中性子源および中性子検出器の比較

中性子源の中性子スペクトル、用いる中性子検出器によって水素の測定感度がどのように変わるか検討した。すなわち、中性子源として ^{252}Cf または $^{241}\text{Am-Be}$ 、中性子検出器として BF_3 比例計数管または ^3He 比例計数管を用いた 4 つの組合せについて、試料がないときの計数率 N_0 (バックグラウンド) と試料セルに水を入れたときの計数率 N を求め、その増加率すなわち $\Delta N/N_0 = (N - N_0)/N_0$ を求めた。Fig. 3 に示す結果から、 BF_3 比例計数管を用いる方が ^3He 比例計数管を用いるより高い水素測定感度が得られることがわかる。これは中性子検出器感度のエネルギー依存性によるもので、 BF_3 比例計数管は中速中性子に対して比較的低い感度が低く、バックグラウンド応答が小さいのに対して、使用した ^3He 比例計数管は He の充填ガス圧が高く、結果的に Cd および B の 2 重フィルタを透過する中速中性子に対する感度が高くなり、バックグラウンドが大きいためである。

Fig. 3 Comparison of different neutron detectors and effect of neutron spectrum

一方、 ^{252}Cf と $^{241}\text{Am-Be}$ 中性子源では中性子スペクトルが異なり、それらの平均エネルギーは 2 倍程度異なるにもかかわらず、水素測定感度にはほとんど影

響しないことがわかった。これは周囲に配置した減速材が中性子源からの中性子スペクトルをエネルギーの低い方へ移動するのに有効に作用しているためである。

以後の測定は、 BF_3 比例計数管および ^{252}Cf 中性子源を用いて行なった。

4. 重水濃度の測定

試料セルに 100, 300 および 500 ml の重水試料を入れたときの重水濃度と中性子計数率との関係を Fig. 4 に示す。重水濃度が高くなると中性子計数率は減少する。これは試料の減速能が重水濃度が高くなるほど小さくなるためである。重水濃度が 0~40 mol% の範囲では、重水濃度の増大とともに中性子計数率は直線的に減少している。40 mol% 以上の濃度範囲では、中性子計数率の減少率は次第に小さくなっている。これは重水濃度が高くなるほど中性子の移動距離が大きくなり、その結果エネルギーがそれほど減少せず試料外に散逸する中性子が増えるためと考えられる。

Fig. 4 Relationship between neutron counting rate and heavy water concentration for 100, 300 and 500 ml samples

40 mol% 以下の濃度範囲における重水濃度 1 mol% 当りの中性子計数率の減少分は、Table 2 に示すように、試料量が 100, 300 および 500 ml のとき、それぞれ

Table 2 Sensitivity and coefficient of variation in measurement of heavy water concentration in range of 0~40 ‰ for a 1 min neutron counting period

Sample volume (ml)	Sensitivity		Neutron count rate at 0.015 ‰ of heavy water N (cpm)	Coefficient of variation in measurement $\frac{1}{S\sqrt{N}}$
	Count/min per 1 ‰ of heavy water	Relative sensitivity $\frac{dN}{N} / \frac{dm}{m}$		
100	423	0.84	43,621	0.0057
300	3,046	1.30	233,264	0.0016
500	5,115	1.28	395,889	0.0012

423, 3,046 および 5,115 cpm であり, 試料量が多いほど直線の傾き, すなわち測定感度は大きくなる。また重水濃度 m の相対変化 dm/m に対する中性子計数率 N の相対変化, すなわち重水濃度測定相対感度

$$S = (dN/N) / (dm/m)$$

は, 試料量が 100, 300 および 500 ml のとき, それぞれ 0.84, 1.30 および 1.28 となり, 試料量が 300 と 500 ml とではほとんど変わらなかった。しかし, 試料量が多くなるほど中性子計数率は大きくなるので, 重水濃度測定相対誤差 $1/S\sqrt{N}$ は試料量が多くなるほど小さく

なり, 試料量 100, 300 および 500 ml に対してそれぞれ 0.0057, 0.0016 および 0.0012 であった。このことから, 重水濃度の測定誤差として中性子計数値の統計的変動のみを考慮すると, 試料量を 500 ml, 計数時間を 1 min とするときの測定の相対誤差はおよそ 0.1% であることがわかる。

次に, サンプルングおよび中性子計数装置の安定性に起因する測定誤差も含めて評価するため, サンプルングを

伴う繰返し測定を行なった。まず天然水レベルから 1 ‰ までの低濃度領域で 2 min 間計数を 5 回繰返し求めた重水濃度と中性子計数率との関係を Fig. 5 に示す。誤差の記号は $\pm 1\sigma$ を示している。測定は同一日に間断的に 4 h にわたって行なった。5 個の試料についての標準偏差の平均値は 183 cpm であり, したがって, Fig. 5 に示した関係から重水濃度測定誤差は ± 0.015 ‰ になる。このことから, 中性子熱化法によって天然水レベル(およそ 0.015 ‰)の重水濃度測定が可能であることがわかる。

同様に, 99 ‰ 以上の高濃度領域における測

Fig. 5 Relationship between neutron counting rate and heavy water concentration below 1 ‰ for 500 ml sample

Fig. 6 Relationship between neutron counting rate and heavy water concentration in region beyond 99 ‰ for 500 ml sample

定誤差を求めた。サンプリングを伴う5または10min間計数を10回繰り返して求めた重水濃度と中性子計数率との関係をFig. 6に示す。測定は同一日に間断的に8hにわたって行なった。誤差の記号は $\pm 1\sigma$ を示す。5個の試料についての標準偏差の平均値は26cpmであり、Fig. 6に示した関係から重水濃度測定誤差は $\pm 0.018\%$ になる。このことから中性子熱化法は減速材として用いられる高濃度重水の濃度測定にも充分適用できる測定感度をもっていることがわかる。赤外分光分析によっても試料を精製し、試料温度を制御するなど測定条件を充分に整えればおよそ0.005%の測定感度が得られるといわれているが、測定可能な濃度範囲がせまく、また試料セルの厚さが小さいためオンラインでの広い濃度範囲の測定には困難を伴う。

これに対して中性子熱化法は試料量が多い欠点をもつが、これは多量の重水が循環している重水炉でのオンライン測定の場合には欠点とはならない。むしろFig. 7に示す重水濃度と中性子計数率との関係からも明らかなように、中性子熱化法は事故による重水濃度の低下を監視するモニタとしても利用できる。

Fig. 7 Relationship between neutron counting rate and heavy water concentration in range of 90~100 mol % for 500 ml sample

なお、BF₃ 比例計数管の性能は徐々に劣化するので、重水濃度と中性子計数率との関係は標準濃度の重水を用いて定期的に校正する必要がある。

一方、中性子の熱化に基づく重水濃度測定において

は、試料中に中性子吸収断面積の大きい元素が混入すると測定誤差の原因となる。例えば、Bは原子炉の反応度を制御するための可燃性毒物として1次冷却水の中に0~1,500ppm程度溶解して用いられる。重水濃度が異なる3つの試料についてB不純物の影響を調べた結果をFig. 8に示す。

Fig. 8 Effect of B in sample on neutron counting rate

いずれの場合も中性子計数率はB濃度が高くなるにつれて指数関数的に減少している。その減少率は重水濃度が高いほど小さいことがわかる。これは軽水と重水とでは中性子年齢および拡散距離が大きく異なるため、重水濃度が高くなるにつれて中性子の移動距離は大きくなり、したがって試料中での中性子の熱化が充分に行われず、試料中での中性子スペクトルはエネルギーの高い方へ移動するため、Bの中性子吸収断面積が次第に小さくなるためと考えられる。

IV. ま と め

中性子の熱化に基づく重水濃度測定の可能性について実験的に検討した。

試料に入射する中性子のエネルギーは、水減速材とCdおよびBの2重フィルタを用いて調整した。1.6 μ gの²⁵²Cf中性子源(3.8×10^6 n/s)とBF₃比例計数管(¹⁰B 96%, 35cm Hg, 有効寸法 25mm ϕ $\times$ 120mm)を用いた場合、試料量を500ml、計数時間を2~10minとすると、天然水レベルから100%重水までの広い濃度範囲にわたっておよそ0.02%の感度で測定できることがわかった。赤外分光分析に比べて有利な点は、試料の精製や厳密な温度制御を必要とせず、オンラインでの非破壊、連続測定が広い濃度範囲にわたって可能なことである。

実験室またはオンラインでの実用装置を設計するに当たって検討すべき事項としては、減速材としてのポリ

エチレンの使用、環状または複数個の中性子源の利用、高感度 BF₃ 比例計数管の利用、試料厚さの最適化などが挙げられる。

本研究を遂行するに当り、惜しめない支援を寄せられた日本原子力研究所 榎本茂正博士(現在豊橋技術科学大学教授)、東北大学教授 相山一典博士に厚く謝意を表します。また重水濃度測定の実状について、貴重

な意見を寄せられた日本原子力研究所鈴木義雄氏に深く感謝いたします。

—参考文献—

- (1) ALLEN, V.H., BAYLY, J.G.: *IEEE, Trans. Nucl. Sci.*, NS-23, 317 (1976).
- (2) 戸根弘人: 質量分析, 23(1), 79 (1975).
- (3) WADA, N.: *J. Radioanal. Chem.*, 23, 147 (1975).
- (4) *idem.*: *ibid.*, 44, 175 (1978).

○国際会議のご案内○

○2nd JIM International Symposium○ on Hydrogen in Metals

期 日 1979年11月26～29日

場 所 群馬県水上温泉

テーマ

1. State and Behavior of Hydrogen Atoms in Metals
 - (1) State and structure of hydrogen atoms in metals
 - (2) Adsorption, dissolution and diffusion of hydrogen atoms and the related phenomena
 - (3) Nature, structure, and hydrogen storage application of hydrides
 - (4) Effects of hydrogen on physical and chemical properties of metals
2. Hydrogen Embrittlement of Metallic Materials
 - (1) Hydrogen embrittlement
 - (2) Effect of hydrogen on mechanical properties of metallic materials
 - (3) Role of hydrogen in stress corrosion cracking and corrosion
 - (4) Effect of hydrogen on the process of welding

参加費 30,000円, 申込締切 8月31日(所定申込書による)

問合せ・申込先 (〒980) 仙台市荒巻字青葉

日本金属学会JIMIS-2係

○3rd World Hydrogen Energy Conference○

第3回世界水素エネルギー会議

期 日 1980年6月23日(月)～26日(木)

場 所 東京新宿・京王プラザホテル

Topics

1. Conversion of primary energy sources to hydrogen
2. Electrolytic hydrogen production
3. Thermochemical and hybrid hydrogen production
4. Innovative hydrogen production
5. Metal hydride and its application system
6. Transmission and distribution system
7. Hydrogen as a feed-stock in chemical and petrochemical industries
8. Vehicles and hydrogen, hydrogen combustion
9. Hydrogen in direct reduction processes
10. Interface between hydrogen and electric power

11. Overall system, environmental and material aspects, etc.

12. Industrial aspect of hydrogen energy

アブストラクト(英文400語)締切 9月15日

問合せ・申込先 (〒113) 東京都文京区本郷7-3-1 (Tel. 03-812-2111)

東京大学工学部 笹木和雄研究室

○Recent Developments in Biological and Chemical Research with Short-lived Isotopes Symposium

(114th Nat. Meeting of Amer. Chem. Soc.)

期 日 1979年9月10～14日 場 所 Washington, USA

内 容 Applications of Nuclear—particularly radiotracer—Methods to Research in Chemical, Environmental and Non-clinical Life Sciences.

問合せ先 (〒980) 仙台市荒巻字青葉

東北大理学部化学教室 塩川孝信

○ANS Topical Meeting on Decontamination and Decommissioning of Nuclear Facilities

1979年9月16～20日(アイダホ, USA)開催の Final Program が届きました。(20[11], 814 参照)

○プログラム○

9月17日 木曜日

•Power Plant Decontamination

•D & D of Fuel Cycle and Research Facilities

9月18日

•Power Plant Decontamination

•Power Reactor Decommissioning

•D & D Fuel Cycle and Research Facilities

9月19日

•Radiation Field and Exposure Control

•Economic Aspects of Power Reactor Decommissioning

•Summary Session

☆IAEA Press Release☆

(PR 79/9) International Symposium on the Use of Isotopes for Research and Control of Vectors of Animal Diseases, Host Pathogen Relationship and the Environmental Impact of Control Procedures
会期(開催地) 1979年5月7～11日(Vienna・オーストリア)

(PR 79/10) International Symposium on Physics and Chemistry of Fission
会期(開催地) 1979年5月14～18日(Jülich・西ドイツ)
(以上のプレスリリースは本会事務局にあります)