ある。

(3) 回収重水 5 t./yr および 200 t./yr 装置の設計を行なった。なお、5 t./yr 装置に関しては、現在順調に運転を行なっている。

(4) 本装置は、重水製造プロセスにも高濃度濃縮法としてそのまま適用できる⁽⁹⁾。

本研究にあたり、終始ご教示していただいた名古屋大学森田徳義教授に厚く感謝いたします。

(1963年 11月 8日 受理)

— 参 考 文 献 —

(1) M.BENEDICT, T.PIGFORD: "Nuclear Chemical

Engineering", 434 (1957), McGraw-Hill Book Co. Inc.

(2) G.M.MURPHY: "Production of Heavy Water", 25 (1955), McGraw-Hill Book Co. Inc.

(3) 森田徳義: 日本特許, 256,416, (1959).

(4) J.H.PERRY: "Chemical Engineer Handbook", 3rd ed, 1868 (1950), McGraw-Hill Book Co. Inc.

(5) 森田徳義, 会田健二, 高橋良二: 第1回原子力シンポジウム報文集, III, 434 (1957).

(6) 森田徳義, 高橋良二: 化学工学, **22**, 505 (1956).

(7) 栗原康雄, 原田精重: TAIC, **42**, 1 (1962).

(8) 武川忠直, 仁藤三朗, 原田精重: 第2回原子力シンポジウム報文集, III, 15 (1958).

(9) W.P.BEBBINGTON, V.R.THAYER: AEC Rept., DP-400, 110 (1959).

研究論文

380. γ 線スペクトル法による低濃縮 UO_2 粉末の ^{235}U 濃縮度測定

八 巻 秀 雄*

*^{235}U Enrichment Determination of Low Enriched UO_2 Powder
by Gamma Scintillation Spectrometry*

By Hideo Yamaki

Gamma scintillation spectrometry is known as a rapid and nondestructive method for determination of ^{235}U enrichment. The method of the comparison of the ratio of the relative intensities of 184 keV from ^{235}U to 90 keV from ^{238}U daughters is more accurate and sensitive for low enrichment than the method of the intensity of 184 keV alone.

In this paper, using the low enriched uranium dioxide powder, the relationship between the enrichment and the peak ratio, which includes the correction of the experimental condition, was obtained by considering the uranium disintegration schemes and the data of the two standard samples.

Enrichments of 2.5% and 1.5% enriched uranium samples were determined by this relation. They show good agreements with the values informed by U.S. Atomic Energy Commission, supplier of these materials, within the error of $\pm 1.2\%$.

I. 緒 言

原子炉燃料であるウランの濃縮度を知ることは経済的および炉物理的に必要なことである。ウラン濃縮度

の測定法では質量分析法⁽¹⁾が広く行なわれ、最も精度の高い測定ができるが、その装置および技術が複雑で

* (株)日立製作所 日立研究所 (Hitachi Res. Lab., Hitachi Ltd.)

ある。また、ほかに放射化法として核分裂計数管を用いて核分裂の割合から求める方法⁽²⁾とか核分裂生成物の¹⁴⁰Baの量から求める方法⁽³⁾などがある。これらのほかにウランの放出するγ線スペクトルを測定して濃縮度を求める方法⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾も種々試みられ、精度より簡易および非破壊性を特徴としている。

γ線スペクトルによる方法を、少ない種類の標準試料で精度のよい結果を得るように改良するため、²³⁵Uおよび²³⁸Uの核崩壊特性と2種の標準試料の測定値からγ線スペクトルと濃縮度との関係式を導き、2種の濃縮度をもつ二酸化ウラン粉末試料に適用したところ、結果は試料の供給元であるUS.AECから示された値ともよく一致し、本法の優れていることを確かめた。

II. 原理および関係式

1. 原理

²³⁵Uと²³⁸Uは同位元素であるがその核的性質は異なり、それぞれ異なった様式の崩壊をする。したがって、崩壊に伴って放出される放射線を測定すれば²³⁵Uと²³⁸Uとの崩壊の割合がわかり、それからウラン中の²³⁵Uと²³⁸Uとの存在比(濃縮度)がわかる。²³⁵Uと²³⁸Uの崩壊過程のうち、初期の段階で放射平衡になるまでに放出されるおもな放射線⁽⁸⁾を第1図に示す。これらのうち²³⁵Uは²³¹Thの崩壊まで、²³⁸Uは^{234m}Paの崩壊までが問題になり、それ以降の核種の崩壊は²³¹Paおよび²³⁴Uの半減期が極端に長いので、精製されたウランでは無視することができる。ウランの精製の際に同伴した²³⁴Uも半減期が長いことおよび放出γ線エネルギーが0.05 MeVであることから測定に影響しない。

ウラン試料をγ線スペクトロメータで測定すると、第1図の中で比較的容易に検出できるのは²³⁵Uの94 keVと184 keVおよび²³⁸Uの50 keVとその娘核²³⁴Thの93 keVである。したがって、これらのピークはそれぞれ²³⁵Uと²³⁸Uとの存在を示すものであるが、この

第1図 ²³⁵U および ²³⁸U の崩壊 (放射平衡になるまで)

(注) ほかに ^{234m}Pa → ²³⁴Pa → ²³⁴U の崩壊が0.63%存在する。

うち50 keVは試料による自己吸収が大で測定しにくいのでこれを除き、また、93 keVと94 keVのピークは実際上区別して測定することは困難なので、これら2つの合成されたピークと184 keVのピークとが比較的精度よく測定できる。また、γ線スペクトルと濃縮度との関係を精度よくするためには、これらのピークを比の形で求めた方が測定誤差が少なくなる。なお、低エネルギーγ線の絶対測定は自己吸収が多くて困難であり、試料の状態にも制限が加わるので、標準試料を用いる相対測定法をえらんだ。

2. 関係式

γ線スペクトルから濃縮度を求めるには、この両者の間の関係式を導き、測定値をその関係式に代入して濃縮度を求める方法が高精度が期待でき、このような試みがなされている⁽⁹⁾。ここでは従来の方法を改良し、測定されたγ線スペクトルにより求まる90 keV (93 keVと94 keVとの和を以後90 keVで示す)と184 keVとのピーク比は核崩壊の原理により濃縮度との間に一定の関係があること、ならびに標準試料による測定値からピーク比と濃縮度との関係式を導くことにより、従来の方法よりよい結果を得た。すなわち、この関係式(1)式には崩壊定数、崩壊あたりのγ線数、バックグラウンドおよび検出効率が考慮されている。

$$R(n) = \frac{[n\lambda^{235}N\eta_{184}^{235} + (1-n)\lambda^{238}N\eta_{184}^{238} + C]K_1}{[n\lambda^{235}N\eta_{90}^{235} + (1-n)\lambda^{238}N\eta_{90}^{238} + D]K_2} \quad (1)$$

ただし、 $R(n)$: 濃縮度 n のスペクトルにおける90 keVと184 keVとのピーク比

n : 濃縮度

λ : 崩壊定数。 $\lambda^{235} = 9.72 \times 10^{-10}$,
 $\lambda^{238} = 1.54 \times 10^{-10}$

N : 試料中のウラン原子数

η : 崩壊に伴う注目放射線発生確率

$\eta_{184}^{235} = 1$, $\eta_{90}^{235} = 0.9$, $\eta_{184}^{238} = 0$, $\eta_{90}^{238} = 0.2$

C, D : 各ピークに加わっているバックグラウンド

K_1, K_2 : 自己吸収も考慮した検出効率

なお、²³⁸Uを示す90 keVのピークは実際は²³⁴Thの崩壊によるものであるが、放射平衡になっているため便宜上²³⁸Uとして示してある。また、 η_{184}^{235} と η_{90}^{238} との値は相対値であるが、これは実験値を代入して求める K によって補正されるので、最後の

結果には影響を与えない。

(1)式における未知の定数は C, D, K_1 および K_2 であるが、後の2つは K_1/K_2 の形で入っているから未知数の数は3つになる。したがって、3種類の濃縮度をもつ標準試料のピーク比を求めることにより、未知数は一義的に決定でき、濃縮度とスペクトルとの関係式が得られる。

本実験に際して、濃縮度のわかった試料は天然ウランを含めて4種類しかなく、また、濃縮ウランの入手の時期がそれぞれ異なっていたため、2種類の標準試料により(1)式を解くことを考えた。すなわち、天然ウランと第1回目に入手できた10%濃縮ウランとを標準試料とし、第2,3回目に入手した2.5%および1.5%濃縮ウラン試料を未知試料として扱うことにした。2種類の試料から3つのピーク比を得るため、天然ウランと10%濃縮ウランとのピーク比からこれらの中間の濃縮度に対応する値を合成した。すなわち、これら2つの試料のピークの数値からつぎの関係が成り立つとした。

$$R(n) = \frac{T_1 Y_{184}(a) + T_2 Y_{184}(b)}{T_1 Y_{90}(a) + T_2 Y_{90}(b)} \quad (2)$$

ただし、

$$n = \frac{T_1 n(a) + T_2 n(b)}{T_1 + T_2} \quad (3)$$

T_1, T_2 : 測定時間

$Y(a), Y(b)$: 試料 a, b の実験により求めた
単位時間当りのピークの数値

(2)式では濃縮度の異なる試料 a および b をそれぞれ T_1 および T_2 時間測定し、それらの結果を合成すれば(3)式の関係で示される濃縮度 n の試料を測定したのと同じ結果になるという考え方である。この考え方は、測定されたスペクトルの各ピークが濃縮度に比例していれば成り立つのであるから、測定に際して不感時間の差やその他の測定条件を注意してやればよい。このようにして第3の標準データとして5.378%濃縮ウランに相当するピーク比を得た。つぎに、これら3つのデータを示す。

$$\left. \begin{array}{ll} n_1 = 0.7150(\%) & R(n_1) = 0.3512 \\ n_2 = 5.378(\%) & R(n_2) = 0.9239 \\ n_3 = 10.040(\%) & R(n_3) = 1.153 \end{array} \right\} \quad (4)$$

(4)式のデータで(1)式を解くと、つぎの結果が得られる。

$$\left. \begin{array}{l} C/N = 5.612 \times 10^{-12} \\ D/N = 15.446 \times 10^{-12} \\ K_1/K_2 = 1.464 \end{array} \right\} \quad (5)$$

この結果を(1)式に代入すると、濃縮度とピーク比と

の関係の最終結果として次式が得られる。

$$n = \frac{5.4879R(n) - 0.9731}{1.6857 - R(n)} \quad (6)$$

なお、(6)式は測定条件の影響を含んだ関係式であるので、本実験条件固有のものである。

(6)式の関係グラフにしたものを第2図に示す。濃縮度が約20%より以下の低濃縮範囲においては、濃縮度とピーク比との関係は変化率が多い。20%以上の高濃縮範囲を点線で示しているのは試料が10%濃縮までで、それ以上の点を実験で確認することができなかったからであるが、20%以上ではピークの変化が少なく、低濃縮範囲に較べて精度はやや落ちると予想される。

第2図 スペクトルのピークの比(R)と濃縮度(n)との関係、(I)

Ⅲ. 測定結果および考察

1. 測定

γ 線スペクトルの測定は256チャンネル波高分析器を使用した。NaI(Tl)シンチレータは3"φ×3"のもので、鉛で作った遮蔽体の内に入れてバックグラウンドを少なくした。

試料の二酸化ウラン粉末は粒径が約0.1~0.3 μ 以下のものを使用した。厚さ1.6mmのベークライト板に20mmφの穴をあけ、そこに1gの二酸化ウランを入れ、両面をセロハンテープで封じて使用した。これは試料による自己吸収を少なくし、かつ、試料の諸条件の再現性をよくするために行なったものである。

シンチレータと試料との幾何条件を一定にするためシンチレータを上向きに設置し、その上に固定したアクリル樹脂でつくられた試料ホルダを使用することにより再現性をよくした。試料とシンチレータとの間隔は0.5mm以下であり、かつ、シンチレータの直径が試料の直径の3倍以上あることから、幾何条件変化の影響は無視できた。

スペクトルの各ピークの数値はデジタルプリン

タの記録における最大値とその前後各4チャンネルの合計9チャンネルの和をとった。計数時間は300 secで、各10回測定してその平均値をとった。90 keV のピークの計数値は天然ウランで約 5.4×10^4 、10% 濃縮ウランで約 1.4×10^5 count である。

第3図に濃縮度が異なる5種類のウランの γ 線スペクトルを示す。スペクトルには50, 90, 143 および 184 keV のピークが確認できる。濃縮度が変化するに従って ^{235}U を示すピークが変わり、90 keV と 184 keV とのピーク比が著しく変わることがよくわかる。なお、劣化ウランは質量分析法で測定されたデータはなかったが、参考として他の試料とともに測定したものである。

第3図 二酸化ウラン粉末の γ 線スペクトル

2. 結果

試料の測定は前述のようにウラン加工上その他の原因により、同一時に全種類を測定することができず、16ヵ月間に3回に分けて各濃縮度ごとに別個に行なった。そのため測定条件が多少変化し、本実験の精度に影響を与えた。データは毎回測定することができた天然ウランの値で、つぎのように規格化して使用した。第1表に各濃縮試料の測定の際に得られた天然ウランのピーク比を示す。

第1表 各試料測定の際の天然ウランのピーク比

測定試料	天然ウランの 180 keV ピーク比 90 keV
10%濃縮, 劣化, 天然	0.3512 ± 0.0010
2.5%濃縮, 天然	0.3578 ± 0.0003
1.5%濃縮, 天然	0.3492 ± 0.0017

これらピーク比の不一致の原因は、ピークの計数値に対してほぼ定数と考えてよい値、すなわち、(1)式における C, D または K が変わったためと考えられる。したがって、濃縮度に関係しない係数により3回に分けて測定された個々のデータの規格化をすることができる。この係数としては未知試料と同時に測定した対比試料としての天然ウランのピーク比と標準試料としての天然ウランのピーク比との差をとり、その値を未知試料のピーク比に対してそのまま加減する方法をとった。この規格化によって生じた変化は各試料について1.88%と0.558%である。

上述のように、規格化した測定結果を第2表に示し、第4図には(6)式によって与えられる曲線とともに測定値をプロットした。測定値と濃縮ウラン供給元の US. AEC より示された値とは測定誤差の範囲内でよく一致している。

第2表 濃縮度の測定結果

試料ウラン	測定値(%)	US. AEC より示された値(%)
2.5% 濃縮	2.46 ± 0.03	2.49014
1.5% "	1.48 ± 0.02	1.49028
劣 化	0.298 ± 0.006	—
標準10%濃縮	—	10.040
" 天 然	—	(0.7150) ⁽⁹⁾

第4図 スペクトルのピークの比(R)と濃縮度(n)との関係、(I)

第2表に示した誤差はつぎのように導いたものである。誤差の生ずる原因はつぎの3つに分けられる。①未知試料である2.5%または1.5%濃縮ウランの計数値がもつ統計的な変動にもとづく誤差であり、約0.3%

である。② 計数値の規格化に伴うもので、対比試料として用いた天然ウランの計数値の誤差の和をとった。これは約0.6%である。③ (6)式の誤差、すなわち(1)式から(6)式を導くのに使用した標準試料の計数値の誤差で、2種類の測定値のうち誤差の大きい天然ウランの値をとった。約0.3%である。

3. 考 察

以上のように、約1.2%以内の誤差で濃縮度を測定することができたが、本方法にはいっそうの高精度が期待できるものである。前述のように未知試料の測定は標準試料の測定から最大16ヵ月以後に行なったため未知試料の計数値を規格化した、これは全く余分の操作である。規格化の必要性の原因であるC、DおよびKの変化が単なる時間経過に伴うものだけであるならば、標準試料と未知試料とを同時に測定すれば、誤差は約1/2の0.6%に減少できるはずである。CおよびDの変化の原因にウランの前歴の影響が含まれているかどうかについては手持ちの試料では判定できなかった。しかし、処理後未使用のウランであれば、その影響はあまり大きくならないと予想される。

^{235}U から放出する184 keV から濃縮度を測定する方法⁽⁴⁾⁽⁵⁾に対し、ピーク比を測定する方法は測定中の誤差の原因を少なくするためにこれまでも行なわれている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。ピーク比を用いる方法のもう1つの特徴は、低濃縮範囲においては濃縮度の変化に対し測定量の変化が大きいため感度が高いことである。逆に高濃縮範囲においてはピーク比の変化量が少なくなるため、184 keV のピークのみから濃縮度を求める方法に比較して特に優れた方法とはいえずかえって感度はわるくなる。

Juliano⁽⁷⁾はピーク比より濃縮度を求めるに際して著者が導いたとはほぼ同様なピーク比と濃縮度との関係式を導くことを試みている。すなわち、Blyerの実験値⁽⁸⁾を参考として導いた関係式とウランの崩壊特性より導いた関係式とを比較検討し、その結果を利用してPRR-1原子炉の板状燃料体の濃縮度を測定している。この関係式によると、高濃縮範囲では比較的良好な結果を示すが、低濃縮範囲では誤差が大きく、高濃縮ウランにのみ適用できると結論している。しかし、ピーク比による方法の特徴は前述のように低濃縮範囲の高感度測定にあるので、高濃縮範囲にしか適用できない関係式ではその目的からずれてしまう。著者の行なった方法は関係式を導くにあたり、理論的關係のほかに測定条件として試料の自己吸収の効果を含めた検出効率ならびに崩壊特性定数の補正としてKを、また、各種の原因に

よるバックグラウンドとしてCおよびDを定義し、2種の標準試料によりそれぞれの値を求めた。これらの関係式の最大の相違点は、バックグラウンドの項CおよびDの有無である。これらの値は小さい量であるため、ピーク比が大きい高濃縮範囲では影響が小さいが、低濃縮範囲では大きく影響してくる。例えば100% ^{238}U でも(1)式のピーク比は零にならないが、Julianoの式はこの考慮がなされていないため、低濃縮範囲では精度がわるく、100% ^{238}U ではピーク比が零になっている。また、(1)式は低濃縮ウランに対してだけ精度がよいのではなく、原理的に高濃縮範囲に対してもJulianoの式と同様な精度をもっていることになる。

本法においては、試料の自己吸収による効果が重要であるので、粒径の異なった二酸化ウラン粉末によりその影響を検討した。各種の粒径をもつ試料を先に述べたと同様な方法で作製し、ピーク比を測定した結果を第5図に示す。

第5図 二酸化ウラン粉末粒径とピーク比との関係

試料における二酸化ウラン層の平均厚さは約300 μ に相当するが、粒径が大きくなるに従って層の厚さが不均一になる。一方、二酸化ウランの γ 線吸収係数は実験により求めたところ、90 keV のピークに対しては1.2 cm²/g、184 keV のピークに対しては1.5 cm²/gを得た。この吸収係数の差により粒径がピーク比に影響を与える。第5図に示す実験結果によれば、粒径が約500 μ まではピーク比の変化が実験誤差1.2%の範囲内にあるが、実際には本実験で用いた試料条件では、粒径が大きくなるに従い不均一に重なり合うことが多く、試料の作成が面倒になり、その影響も大きい。したがって、二酸化ウラン粒が2重になっても影響を与えず、比較的均一にしやすいことを考慮して最大粒径を約150 μ に選ぶのがよい。

本報で用いた ^{235}U の存在比は天然ウラン以外は重量パーセント(%)の値である。精確には原子パーセント(%)に換算して使用すべきであるが、その差が少ないので区別しなかった。実験を行なった濃縮度の範囲では、原子パーセントの方が相対比で約1.2%大きな値

となるが、標準試料の値もかわるので精度的にはほとんどかわりない。

天然ウラン中の ^{235}U の存在量は0.7150%をとったが、実際にはわずかながら幅をもっているようである。しかし、これも全体に与える影響は無視できる程度である。

IV. 結 言

γ 線スペクトルによる二酸化ウラン粉末の濃縮度測定に対する新しい方法を述べたが、本法は二酸化ウランによるセラミック燃料や振動充填燃料の原料に適用できるのみならず、他の形態のウランにも応用することが期待できる方法である。本報で検討された点を要約すると

- (1) 核崩壊の原理と2種の標準試料により得られるピーク比と濃縮度との関係式による新しい方法は従来の方法に比較して高精度で広い濃縮度の範囲に適用できる。
- (2) 試料の二酸化ウランは最大粒径を約 150μ に選ぶならば粒径の精度に与える影響は無視できる。
- (3) 誤差 $\pm 1.2\%$ 以内で測定できたが、これは規格化の手順を省略できればさらに小さくすることも

可能である。

終りに本研究にあたりご指導いただいた当日立研究所の西堀 博、葛岡常雄 両博士ならびに実験に協力していただいた福島 稔氏に感謝する。

(1964年 2月25日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) A.O.NIER, M.G.INGHRAN, E.P.NEY: *US. AEC Rept.*, A 313, (1942).
- (2) J.W.KENNEDY, E.SEGRE: *ibid.*, A 158, (1942).
- (3) A.P.SEFANG, A.A.SMALES: *Analyst*, **78**, 394 (1953).
- (4) C.H.MORRISON, J.F.COSGROVE: *Anal. Chem.*, **29**, 1770 (1957).
- (5) T.B.CROCKETT: *NAA-SR-Memo-6010*, (1961).
- (6) B.F.RIDER: *US.AEC Rept.*, TID-7560, 73 (1958).
- (7) J.O. JULIANO: 第5回日本アイソトープ会議報告文集, **II**, 291 (1963).
- (8) M.S.BEYER: *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **4**, 138 (1961).
- (9) S.KINSMAN: "Radiological Health Handbook", US. Dept. of Health, Education and Welfare, (1957).

研究論文

381. 照射済み UO_2 燃料のバーンアップおよび 気体性核分裂生成物放出率の測定

藤井 勲*, 大井 昇*, 大野 忠雄*, 武藤 治夫*

Burnup and Fission Gas Release Rate Determinations on Irradiated UO_2 Fuel

By Isao FUJII, Noboru OI, Tadao OHNO and Haruo MUTO

Chemical examinations were being made on the natural uranium UO_2 pellets which were irradiated in GETR for one and two months, respectively. The pellets were contained in a stainless steel inner capsule and an aluminum outer capsule, the activities when they arrived at us were 40 and 120 c, respectively. The determination of the release rate of

* 東京芝浦電気(株)中央研究所(Central Res. Lab., Tokyo Shibaura Elec. Co., Ltd.)