中性子による重水濃度の測定

Analysis of Heavy Water Concentrations by Fast Neutrons

戸 根 弘 人*

HIROHITO TONE

(1975年3月10日受理)

Studies on the analysis of heavy water concentrations by fast neutrons were carried out. When heavy water is irradiated by fast neutrons, there is a correlation between the heavy water concentration and the amount of thermal neutrons in heavy water.

Ten mCi of ^{241}Am -Be was used as a fast neutron source, and the heavy water volumes used in the experiments were 1, 2 and 5 liters. It is found from the experimental results that there are following relationships between the heavy water concentration (C) and counting rate (N) of thermal neutrons in heavy water: $N=K_1 \exp(-PC)$ at the concentration of less than 80 mole %, and $N=-K_2 C+q$ at the concentration of greater than 80 mole %.

The sensitivity of this heavy water analysis, which is defined as the minimum change of the heavy water concentration to be detected, is 0.5 mole % on the average. Boron and uranium, which are neutron absorbers in heavy water, decreased accuracy of the analysis, and the effect of the void was also determined.

1. ま え が き

重水はすぐれた核特性を有するために、原子力産業の分野において多量に使用されている重要な物質の一つである。特に、重水 (D_2O) は熱中性子の吸収断面積が軽水 (H_2O) に比べて小さいため、重水を中性子の減速材として使用する重水炉は核燃料に天然ウランを使用できるという特長をもっている。重水炉では、重水が高価であること、重水濃度が原子炉の特性に影響を与えること、などの理由で重水濃度のモニタリングが重要視されている。

精度の高い重水濃度の測定は質量分析計によって行なわれ、その分析法は確立されている。しかし、質量分析法は熟練と多くの時間を必要とするため、重水濃度の管理分析には不適當である。このため、重水炉では精度は悪いが分析操作の簡単な赤外吸収法が一般に使用されている。しかしながら、赤外吸収法によって測定できる重水の濃度範囲は非常にせまく、約98mol %から99.7mol %である。重水濃度が 98 mol % 以下

になると、 H_2O の赤外吸収が非常に強く現れて D_2O の赤外吸収を妨害するため、98mol %以下の重水濃度の測定は不可能である。このように、赤外吸収法は高濃度重水の測定に適しているが、その測定できる濃度範囲がせまいため、重水濃度の管理分析には不十分であった。このため、この方法に代る新しい重水濃度の測定方法を検討する必要が生じた。

良く知られているように、重水素 (D) と軽水素 (H) では高速中性子に対する減速効果が非常に異なり、さらに熱中性子の吸収断面積も異なっている。著者らは、このように高速中性子と重水素および軽水素との物理的相互作用の差を利用した重水濃度の分析法に注目し、検討を行なってきた。その結果、このような原理にもとづく重水濃度分析の可能性が得られたので、その結果を報告する。

2. 実 験

2.1 実験装置

実験装置をFig. 1に示す。実験装置は測定用の重水

* 日本原子力研究所大洗研究所 (茨城県東茨城郡大洗町)

Japan Atomic Energy Research Institute, Ōarai Research Establishment (Ōarai-machi, Ibaraki-ken, 311-13 Japan)

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental equipment.

タンク、高速中性子源、高速中性子の反射体、BF₃計数管、増幅器、スケーラー、レートメーターおよび記録計よりなる。高速中性子源として10mCiの²⁴¹Am-Be中性子源を使用した。この中性子源の強度は 2.7×10^4 n/secで、放出される中性子の平均エネルギーは5.48MeVである。²⁴¹Amの半減期は461年であるから、中性子源の強度は実験中は変わらないと考えてよい。この高速中性子源を鉛の反射体で覆って円筒状のステンレス製の重水タンクの側面にとりつけた。反射体は重水タンクと反対方向に放出された高速中性子を重水タンク内に反射させる働きをし、15cm×10cm×5cmの直方体である。測定用重水タンクの中心には熱中性子測定用とし

てBF₃計数管を置いた。重水濃度測定に与える重水体積の影響をしらべるため、容積が1 l, 2 l, 5 lの3種類の重水タンクを用いた。次に、重水に含まれる気体によってボイドが生じると、重水中的熱中性子量が変化し、重水濃度測定に影響を与える。このため、ボイドの影響を測定する必要がある。

Fig. 2は重水中的ボイドによる影響を測定するための装置である。Fig. 2の装置はFig. 1の実験装置にボイド発生装置をとりつけたものである。窒素および重水の各流路に設けられた流量計および制御弁によって重水および窒素の流量を制御し、任意のボイド百分率を得ることができる。

Fig. 2. Schematic diagram of the apparatus to measure the void effect in heavy water.

2.2 重水

実験に使用した重水は濃度99.7mol%で、電気伝導率 $10 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の純水である。99.7mol%の重水濃度は日立製RM-D3型重水用質量分析計によって検定した。この99.7mol%の重水を蒸留水で希釈し、低濃度の重水試料を調製した。蒸留水に含まれる重水の存在率は0.015mol%である。

2.3 実験方法

Fig. 1の重水タンク内に濃度既知の重水を満たし、 ^{241}Am -Be中性子源から放射される5.48MeVの高速中性子を照射した。重水の中で減速して生じた熱中性子を重水タンク中心部にもうけたBF₃計数管によって測定し、重水濃度と熱中性子計数値の関係を求めた。重水体積の影響をしらべるため、重水タンクの体積が1 l, 2 lおよび5 lの各場合について同様の測定を行なった。次に、Fig. 2の装置を用いて重水濃度測定に与えるボイドの影響を測定した。ポンプによって循環する重水に窒素ガスをノズルから注入してボイドを発生させ、上記と同様の方法でボイド効果を測定した。また、重水中に熱中性子吸収断面積の大きなホウ素やウランが含まれている場合の重水濃度測定に与える効果をFig. 1の装置を用いて同様に測定した。

3. 測定結果

3.1 重水濃度

測定結果をFig. 3に示す。Fig. 3は1 l, 2 lおよび

Fig. 3. Relationship between the heavy water concentration and counting rate of thermal neutrons at 25°C.

5 lの重水体積における測定結果である。

Fig. 3において、重水濃度が軽水から80mol%の範囲では、得られた片対数プロットによるグラフは直線となる。しかし、重水濃度が80mol%以上ではグラフは直線からはずれて曲線となっている。高濃度の重水と熱中性子計数値の関係を詳細にしらべるため、等目盛にプットするとFig. 4が得られる。Fig. 4のグラフを見ると、濃度80mol%以上で重水濃度対計数値は直線関係を満足している。なお、測定時の重水温度は約27°Cであった。

Fig. 4. Heavy water concentration vs. neutron counting rate for the high concentration region.

3.2 ボイドの影響

測定する重水中に気泡などのボイドが含まれると、このボイドによって濃度測定は影響をうける。すなわち、重水中にボイドが存在すると正味の重水体積が減少する。重水体積が減少すると中性子の洩れが増加し、この結果熱中性子計数値が減少する。

Fig. 2の実験装置によって、ボイドの容積百分率に対する熱中性子計数値の変化を測定した。重水容積2 lのボイド効果の測定結果をFig. 5に示す。Fig. 5の曲線(1)は軽水、曲線(2)は重水濃度90.2mol%の測定結果である。予想された通り、ボイドの量が増加すると熱中性子計数値の減少が見られた。

Fig. 5. Effect of voids in heavy water at 25°C.

3.3 不純物の影響

重水中に中性子吸収断面積の大きな不純物が含まれていると、中性子がこの不純物に吸収されるため、重水濃度の測定値は不純物の影響を受ける。

重水中にウランまたはホウ素のような中性子吸収断面積の大きな物質が含まれているとき、これらの物質が重水濃度測定に与える影響を軽水および90.2mol %の重水について測定した。ウラン溶液は硝酸ウラニル ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を重水に溶解して調整した。

使用したウランは天然ウランで熱中性子吸収断面積は7.68バーンである。ホウ素溶液はホウ酸 (H_3BO_3) を重水に溶解して調整した。ホウ素の熱中性子吸収断面積は755バーンである。

測定結果をFig. 6, Fig. 7に示した。Fig. 6はウラン濃度に対する熱中性子計数値の測定結果であり、Fig. 7はボロンを含む重水についての測定結果である。動力炉では最大1500ppm程度のホウ素を原子炉の化学制御材として冷却水に添加する場合がある。このため、

Fig. 6. Influence of uranium on the measurement of the heavy water concentration.

中性子による重水濃度の測定

Fig. 7. Influence of boron on the measurement of the heavy water concentration.

最大1500ppmのホウ素が重水に添加されることを想定して、ホウ素の影響を測定した。

4. 考 察

4.1 重水濃度と計数値

Fig. 3 およびFig. 4 のグラフから、熱中性子計数値を N 、重水濃度を C で表わすと、重水濃度が80mol % 以下のとき計数値 N は(1)式で表わされる。

$$N = K_1 \exp(-PC) \quad (1)$$

また、重水濃度が80mol%以上では、計数値 N は(2)式で表わされる。

$$N = -K_2 C + q \quad (2)$$

ただし、 K_1 、 K_2 、 P および q は定数である。

このように、5.48MeVのエネルギーをもつ高速中性子が小容量の重水中に入射したとき、中性子は重水濃度によって2つの異なった挙動を示すことがわかった。重水中の中性子の動きを詳細に解析すると、次の6つの過程に分類できる。すなわち、(1)高速中性子の発生、(2)重水中での減速、(3)減速過程での系外への洩れ、(4)熱中性子の拡散、(5)拡散過程での系外への洩れ、(6)軽水素および重水素による熱中性子の吸収、などである。上にのべた中性子の6つの過程が熱中性子計数値とどのような関係にあるかを調べるため、減速および拡散過程を数的に表わしている減速距離および拡散距離を用いて重水濃度と熱中性子計数値との関係を検討し

た。

ここで、減速距離（一般に $\sqrt{\tau}$ で表わされる）は高速中性子が熱中性子になるまでに走行する距離に相当する量である。また、拡散距離（ L ）は高速中性子が熱中性子となった点からそれが吸収されるまでに走行

Fig. 8. Relationship among heavy water concentration, slowing down length, and diffusion length.

した距離に関係する量である。減速距離および拡散距離は共に長さの単位 (cm) を持っている。

重水濃度と $(\sqrt{\tau})$ および (L) との関係をプロットすると Fig. 8 が得られる。⁴⁾

原子炉理論によれば、均一な媒質内において高速中性子が減速過程の途中で媒質外へ洩れて出ない確率は (3) 式で表わされる。

$$(\text{減速中に洩れて出ない確率}) = e^{-B^2\tau} \quad (3)$$

また、熱中性子が媒質に吸収されるまでに系外へ洩れて出ない確率は次式で表わされる。

$$(\text{熱中性子の洩れて出ない確率}) = \frac{1}{1 + L^2 B^2} \quad (4)$$

ここで、 B^2 は媒質の形状などによって決まる定数である。重水濃度が約 90mol% 以上では Fig. 8 より $L^2 \gg \tau$ が成立し、(4) 式の熱中性子の洩れて出ない確率が減少するので、熱中性子の拡散過程が計数値の支配因子となる。重水濃度が 40mol% 以下では $\tau > L^2$ となるので、低濃度の重水中では高速中性子の減速過程が計数値に対して支配的になる。

4.2 重水体積の効果

重水の体積が増加すると、重水タンクの外に洩れ出す中性子数が減少するので、熱中性子計数値が増加する。Fig. 3 の測定結果より重水体積と熱中性子計数値の関係を求めて Fig. 9 に示した。曲線(1)は軽水の測定値、曲線(2)は 99.7mol% 重水の測定値である。1 l から

Fig. 9. Relationship between the counting rate of thermal neutrons and the heavy water volume.

数 l の範囲では、熱中性子と重水体積の関係はかなり良い近似で次式により表わすことができる。

$$N = QV^x \quad (5)$$

ここで、 N は熱中性子計数値 (cpm)、 V は重水体積 (l)、 x は重水濃度で決まる定数である。 Q は $V=1$ における熱中性子計数値に等しい。 x の値は重水濃度によって異なるが、その値は 1.3 から 1.4 であった。

4.3 ボイドおよび不純物

測定する重水中にボイドが存在すると、重水タンク内の正味の重水体積が減少するので、熱中性子計数値が低下する。したがって、ボイドの影響は基本的には Fig. 9 に示した体積変化と同一である。いま、重水中のボイド率を ϵ とすると正味の重水体積は $V(1-\epsilon)$ である。したがって、(5) 式より熱中性子計数値 (N) は

$$N = Q[V(1-\epsilon)]^x \quad (6)$$

で表わされる。このとき、(6) 式の V は重水タンク容積である。Fig. 5 に示した測定結果より (6) 式の x を求めると、軽水の x は 1.3、90.2mol% 重水の x は 1.2 である。この値を (5) 式の重水体積効果で求めた x 値と比較すると、かなり良く一致している。したがって、ボイド効果は重水体積変化と同じ効果であることがこれによって確められた。次にホウ素の影響であるが、Fig. 7 の測定結果からホウ素濃度と計数値の間には近似的に指数関数的な関係が存在する。Fig. 7 の曲線(1)と曲線(2)の勾配が異なっているが、このことは、重水濃度によってホウ素の影響が異なることを示している。

次に、ウランが重水に 0.98ppm 含まれるとき、熱中性子計数値の減少率は軽水で 1.8%、90.2mol% 重水で 1.1% であった。原子炉の場合、重水にウランが混入するケースは 2 つある。一つは燃料被覆管表面に付着した汚染ウランの混入であり、他の一つは核燃料の破損である。重水濃度測定で問題となるのは原子炉定常運転時の汚染ウランの影響である。しかし、重水に混入する汚染ウラン量はトレースレベルであるため、一般には重水濃度測定に与えるウランの影響は無視しうると考えてよい。

4.4 検出感度

BF₃ 計数管およびスクレーラを組み合わせた熱中性子計数装置の検出する限界計数率は統計的に次式で求められる。⁵⁾

$$n = \frac{k}{2} \left[\frac{k}{t_s} + \sqrt{\left(\frac{k}{t_s}\right)^2 + 4n_b \left(\frac{1}{t_s} + \frac{1}{t_b}\right)} \right] \quad (7)$$

ここで、 n は限界計数率 (cpm), n_b はバックグランド計数率 (cpm), t_s は熱中性子の計数時間 (min), t_b はバックグランド計数時間 (min), k は統計的に定まる定数で、通常は3を用いる。

本実験では、熱中性子計数誤差を2%以下にするために、測定時間を計数率に応じて選択した。また、各測定バックグランド計数率は平均11cpmで、その計数時間は15分であった。これらの測定条件にもとづいて、(7)式より検出する限界計数率を求め、この限界計数率とFig. 3に示した測定結果から重水の検出感度を求めた。重水濃度および重水体積によって、本実験の重水検出感度は異なる。得られた検出感度は0.3mol%から0.7mol%の間に分布し、この平均値は0.5mol%であった。

5. ま と め

中性子による重水の濃度測定の実験を行ない、重水濃度80mol%以上では重水濃度と熱中性子計数値の間に直線関係が成立し、重水濃度80mol%以下では熱中性子計数値は重水濃度の指数関数で表わされることを明かにした。本測定法を他の方法と比較すると、検出感度は質量分析法が最も良く、次が赤外吸収法である。波長3 μ mから4 μ mの赤外吸収を利用する赤外吸収法の検出感度は98mol%から99.7mol%の重水濃度で0.1mol%以下である^{6), 7)}

しかし、赤外吸収法で測定できる重水濃度は98mol%から99.7mol%で、その測定範囲が非常にせまい^{8), 9)}。重水濃度が98mol%以下になると、H₂O分子による波長3 μ mの赤外吸収スペクトルが非常に増大するので、波長4 μ mのD₂O分子の赤外吸収スペクトルは測定不可能となる。

これに対して、中性子による重水濃度測定法は検出感度の点で赤外吸収法に劣るが、軽水から高濃度重水まで総ての濃度範囲を測定することができる。このため、重水炉の一次熱交換器に腐食孔またはクラックなどが生じ、二次冷却材の軽水が混入するような事故が生じたときの重水濃度の低下を監視する装置として十分使用することができる。

さらに、本実験では強度一定の中性子源と容量の異なる3種類の重水タンクを組み合わせ測定を行なった。

しかし、重水の検出感度および測定精度は中性子源の強度および重水体積によって変るので、今後さらにどのような組合せが重水濃度測定に最も適しているかを検討する必要がある。

文 献

- 1) P. Cohen and H. W. Graves, *Nucleonics*, **22**, 75 (1964).
- 2) J. A. Thin, *Nucleonics*, **16**, 82 (1958).
- 3) C. R. Breden and U. S. Brown, ANL-5244 (1963).
- 4) Argonne National Laboratory, ANL-5800, 129 (1963).
- 5) 南 賢太郎・佐藤信之, JAERI-memo-2703 (1967).
- 6) J. Gaunt, *Spectrochimica Acta*, **8**, 57 (1956).
- 7) W. H. Stevens and W. Thurston, CRC-568 (1956).
- 8) J. Gaunt, *The Analyst*, **79**, 580 (1954).
- 9) 谷口 薫, 分光研究, **11**, 217 (1963).