

JAERI - M
82-070

照射済みウラン-アルミニウム合金燃料
中のホウ素の定量
—同位体希釈質量分析法—

1982年7月

田村修三・樋田行雄・米沢伸四郎・田村公子

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 榎高野高速印刷

照射済みウラン-アルミニウム合金燃料中のホウ素の定量
—同位体希釈質量分析法—

日本原子力研究所東海研究所原子炉化学部
田村修三・樋田行雄・米沢仲四郎・田村公子

(1982年5月28日受理)

高濃縮ウラン(90%U-235)を装荷するJRR-2研究炉の核燃料管理計画の改善に関連して、ホウ素添加試験燃料の照射済み試験片中のホウ素の含有率および同位体組成を質量分析で測定するために、化学分離法を検討した。分析試料は比放射能が約0.3Ci/g、燃焼率10~17%、主成分U20-A ℓ 80-B0.05重量%の合金燃料であった。高放射能下の分析法としては、分離操作が簡単で迅速にできること、除染係数が大きく、さらにホウ素ブランクの低いこと、表面電離質量分析による同位体比測定を妨害するアルカリ元素などの混入の少ないことなどが必要であった。

試料片(0.3g)を希硫酸で低温分解し、定容とした。分取溶液に¹⁰Bスパイクを添加後、アンモニア水でアルミニウム、ウランの水酸化物沈殿を生成させ、遠心分離した。上澄液をホウ素用イオン交換樹脂(IRA-943)にバッチ式で6時間以上接触させ、ホウ酸塩を吸着させた。樹脂に吸着しない放射性元素を水で数回デカントして十分に除去してから、希硫酸を溶離液として加え、24時間放置、ホウ酸塩の脱着を行った。この溶液に少量のグリセリンを添加し、溶融シリカ製蒸留フラスコで蒸発減容後、メタノールを加え、ホウ酸メチルとして蒸留分離した。留出受液は水に少量のグリセリンおよび炭酸ナトリウムを添加した組成の溶液を用い、これを蒸発乾固して質量分析の試料とした。

分離ステップにおけるホウ酸塩の回収率および、主な放射性核分裂生成物核種の除染係数を予備実験により調べた。未照射の類似試料中のホウ素含有率は不均一であることが示された。

Isotope-dilution mass-spectrometric analysis of Boron in
Highly-irradiated U-Al-B alloy fuel-element specimens

Shuzo TAMURA, Yukio TOIDA, Chushiro YONEZAWA
and Kimiko TAMURA

Division of Chemistry, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received May 28, 1982)

Analytical procedures for determining boron contents and boron isotopic compositions in highly-irradiated U20-Al80-B0.05 alloy fuel specimens were investigated. Sample specimens (0.3g, 0.1 Ci) were decomposed in 10 ml of 1.8M sulfuric acid. The aliquoted solutions were used to determine boron contents by isotope-dilution mass-spectrometry, to measure isotope ratios of boron, and to evaluate the burnup by ^{137}Cs method and $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotopic ratio method. Chemical-separation procedures included separation of Al and U by precipitating with aqueous ammonia, the anion exchange (batch technique) of boron by using a boron-specific resin (IRA-943) and methyl borate distillation. Recoveries of boron in the separation procedures were checked. Decontamination factors for total gamma-rays radioactivities, for ^{137}Cs and ^{106}Ru (^{106}Rh) were observed in detail. Inhomogeneity of boron content in pre-irradiated analogous fuel-element specimens was regrettably found.

Keywords: Chemical Separation, Boron, Highly-irradiated, U-Al-B Alloy,
Isotope-dilution Mass-spectrometry, Chemical Recovery
Decontamination Factors.

目 次

1. はじめに	1
2. 試薬および機器	1
2.1 試薬	1
2.2 機器	2
3. 分析方法	2
3.1 試料の秤量	2
3.2 試料の分解	2
3.3 水酸化物沈殿分離（アルミニウムおよびウランの除去）	3
3.4 イオン交換（バッチ法）	3
3.5 ホウ酸メチル蒸留	3
3.6 ホウ素同位体比の測定（表面電離質量分析）	3
4. 分析結果と考察	4
4.1 水酸化物沈殿分離におけるホウ素の回収率	4
4.2 イオン交換（バッチ法）におけるホウ素回収率	4
4.3 代表的な放射性核分裂生成物の除染係数	4
4.4 未照射燃料板試料の分析（ホウ素含有率の均一性）	5
4.5 照射済み試料の分析結果	5
5. むすび	6

Contents

1. Introduction	1
2. Reagents and apparatus	1
2.1 Reagents	1
2.2 Apparatus and instruments	2
3. Analytical procedure	2
3.1 Weighing of samples	2
3.2 Decomposition of samples	2
3.3 Separation of U and Al by precipitation with aqueous ammonia	3
3.4 Ion exchange (batch-wise) using a boron-specific resin	3
3.5 Methyl borate distillation	3
3.6 Surface-ionization mass spectrometry	3
4. Result and discussion	4
4.1 Recovery of boron from precipitation with aqueous ammonia	4
4.2 Recovery of boron from ion exchange	4
4.3 Decontamination factors of some fission-product nuclides	4
4.4 Homogeneity analysis of pre-irradiated fuel-plate samples	5
4.5 Result obtained for post-irradiated samples	5
5. Conclusion and Acknowledgements	6

1. はじめに

JRR-2の燃料管理計画に基づく高濃縮度ウラン燃料の高燃焼化を目的とするホウ素添加燃料の試作と使用試験に関しては、島ら¹⁾により報告されている。その際、未照射燃料板中のホウ素の定量は当分析センターでメチレンブルー分光光度法²⁾で行われた。

今回の分析は照射後燃料の燃焼度測定 (Cs-137法, 燃開室担当), ウランおよびホウ素の同位体比測定, ならびにホウ素含有率の定量 (質量分析法, 分析センター担当), ウラン含有率の定量 (電量法, 燃開室担当) という項目を含んでいた。このうち, とくにホウ素の分析については高放射性試料に関する知見や経験が少なく, いろいろな観点からの予備検討が必要であった。すなわち, 除染係数が大きく, かつホウ素ブランクが低く, 個々の分離操作ステップが迅速・容易であり, 質量分析 (表面電離) で妨害をしないような化学的に高純度に単離されたホウ素測定試料が得られる分離系統操作の検討が重要な課題であった。高放射性試料片 (1個当たり約0.3g, 比放射能0.3Ci/g) の鉍酸分解を行った後, たゞちに1回ないし数回のホウ酸メチル蒸留を行う方法も原理的には有力な分離法であると考えられたが, 高価な溶融シリカ製蒸留器を多数使用できないこと, また高放射性物質の取扱いの安全上の問題 (器具の破損の可能性, 揮発生FPの留出など) の点などを考慮し, こゝに報告するアンモニア沈殿-イオン交換-ホウ酸メチル蒸留のステップを含む分離法が最善であろうと判断された。

2. 試薬および機器

2.1 試薬

硫酸: 溶融シリカ製蒸発器に特級硫酸および特級46%フッ化水素酸を20対1の割合でとり, 硫酸白煙が生ずるまで加熱し, ホウ素ブランクを低減したものを水で希釈して用いた。

硝酸および塩酸: 特級試薬

アンモニア水: 25~28%アンモニア (試薬特級)

メタノール: 水酸化ナトリウムを少量加え, 試薬特級品を溶融シリカ製蒸留器で蒸留精製して用いた。

0.2M水酸化ナトリウム: 試薬特級品で調製。

酢酸-硫酸 (1+1): 特級酢酸100mlに硫酸100mlを冷却しながら少量ずつ加えた。

クルクミン溶液: クルクミン (東京化成, 植物性) 0.313gを酢酸250mlに溶解した。

エタノール: 試薬特級 (99.5容量%)

ホウ素標準溶液 (光度定量用): ホウ酸 H_3BO_3 0.5716gを水に溶かし, 正確に100mlに希釈し, 必要に応じ, 硫酸 (1+1) でうすめ $1.00\mu gB/ml$ の溶液を調製した。

0.1w/v%炭酸ナトリウム: 西独メルク社Suprapur®試薬を再蒸留水に溶かして用いた。

1v/v%グリセリン: 試薬特級グリセリンで2v/v%溶液をつくり, 強酸性陽イオン交換樹脂カ

1. はじめに

JRR-2の燃料管理計画に基づく高濃縮度ウラン燃料の高燃焼化を目的とするホウ素添加燃料の試作と使用試験に関しては、島ら¹⁾により報告されている。その際、未照射燃料板中のホウ素の定量は当分析センターでメチレンブルー分光光度法²⁾で行われた。

今回の分析は照射後燃料の燃焼度測定 (Cs-137法, 燃開室担当), ウランおよびホウ素の同位体比測定, ならびにホウ素含有率の定量 (質量分析法, 分析センター担当), ウラン含有率の定量 (電量法, 燃開室担当) という項目を含んでいた。このうち, とくにホウ素の分析については高放射性試料に関する知見や経験が少なく, いろいろな観点からの予備検討が必要であった。すなわち, 除染係数が大きく, かつホウ素ブランクが低く, 個々の分離操作ステップが迅速・容易であり, 質量分析 (表面電離) で妨害をしないような化学的に高純度に単離されたホウ素測定試料が得られる分離系統操作の検討が重要な課題であった。高放射性試料片 (1個当たり約0.3g, 比放射能0.3Ci/g) の鉍酸分解を行った後, たゞちに1回ないし数回のホウ酸メチル蒸留を行う方法も原理的には有力な分離法であると考えられたが, 高価な溶融シリカ製蒸留器を多数使用できないこと, また高放射性物質の取扱いの安全上の問題 (器具の破損の可能性, 揮発生FPの留出など) の点などを考慮し, こゝに報告するアンモニア沈殿-イオン交換-ホウ酸メチル蒸留のステップを含む分離法が最善であろうと判断された。

2. 試薬および機器

2.1 試薬

硫酸: 溶融シリカ製蒸発器に特級硫酸および特級46%フッ化水素酸を20対1の割合でとり, 硫酸白煙が生ずるまで加熱し, ホウ素ブランクを低減したものを水で希釈して用いた。

硝酸および塩酸: 特級試薬

アンモニア水: 25~28%アンモニア (試薬特級)

メタノール: 水酸化ナトリウムを少量加え, 試薬特級品を溶融シリカ製蒸留器で蒸留精製して用いた。

0.2M水酸化ナトリウム: 試薬特級品で調製。

酢酸-硫酸 (1+1): 特級酢酸100mlに硫酸100mlを冷却しながら少量ずつ加えた。

クルクミン溶液: クルクミン (東京化成, 植物性) 0.313gを酢酸250mlに溶解した。

エタノール: 試薬特級 (99.5容量%)

ホウ素標準溶液 (光度定量用): ホウ酸 H_3BO_3 0.5716gを水に溶かし, 正確に100mlに希釈し, 必要に応じ, 硫酸 (1+1) でうすめ $1.00\mu g B/ml$ の溶液を調製した。

0.1w/v%炭酸ナトリウム: 西独メルク社Suprapur®試薬を再蒸留水に溶かして用いた。

1v/v%グリセリン: 試薬特級グリセリンで2v/v%溶液をつくり, 強酸性陽イオン交換樹脂カ

ラム（ダイアイオンSK#1）に通して精製し、1 v/v%の濃度に希釈した。

ホウ素用イオン交換樹脂：“Boron-Specific”のアンバーライトIRA943（XE-243またはIRA-743，同一品）^{3,4)}（約30メッシュ）をポリエチレンびんにとり、水、1.8M硫酸、1.5Mアンモニア水で逐次十分に洗滌し、OH型にして用いた。

タンタルリボン・フィラメント：ホウ素同位体比測定（質量分析）に用いるタンタルリボン・フィラメント（0.025×0.75×14，mm）は真空中（ $< 1 \times 10^{-6}$ Torr）で10VAC，3Aの通電加熱を60分行って用いた。

ホウ素同位体標準：NBS SRM952および951を使用。

2.2 機器

溶融シリカ製試料分解フラスコ：50mlの標線を刻んだ球形フラスコの上部に直径40mmの空冷球を2個もうけた首ながフラスコ（全長270mm）を使用した。

溶融シリカ製蒸留器：100ml容量の蒸留器を用いた。

遠心分離器：回転速度3000rpm以上の性能を有するもので、50ml遠沈管（ポリエチレンまたはテフロン製，キャップつき）を使用。

放射線測定器：ガンマ線の測定はORTEC WIN-15型Ge(Li)検出器とORTEC 6240型4096チャンネル波高分析器を用いた。

分光光度計：日立139形。1cmセルを使用。

質量分析計：CEC21-702B形。イオン加速電圧6.9KVの一定電圧下でステップスキャンの磁場走査により、 Na_2BO_2^+ イオンの質量スペクトルを250mm巾チャート記録計にとり同位体比を測定した。検出器はファラデーカップ・振動容量型電位計（CARY 401M）を用いた。

ホットセルおよびドラフト：燃料試片の処理，放射性廃棄物の貯蔵などには燃開室のホットセルおよび分析センターのドラフトを使用した。分析試片は1個ずつ取扱いドラフト前面に鉛ブロックを積み，作業中の線量率は10mR/hr以下とした。

3. 分析方法

3.1 試料の秤量

ホットセル（燃開室）で放射性物質運搬容器からとり出された試料片（0.3g，約0.1Ci）を，前面に鉛ブロック（5cm厚み）を積み重ねた目視天秤により，溶融シリカ製100mlビーカーに1個ずつ0.01mgの秤量精度ではかりとった。

3.2 試料の分解

50mlの首なが分解フラスコに試料片を移し，1.8M硫酸10mlを加え，マントルヒータ上で65

ラム（ダイアイオンSK#1）に通して精製し、1 v/v%の濃度に希釈した。

ホウ素用イオン交換樹脂：“Boron-Specific”のアンバーライトIRA943（XE-243またはIRA-743，同一品）^{3,4)}（約30メッシュ）をポリエチレンびんにとり、水、1.8M硫酸、1.5Mアンモニア水で逐次十分に洗滌し、OH型にして用いた。

タンタルリボン・フィラメント：ホウ素同位体比測定（質量分析）に用いるタンタルリボン・フィラメント（0.025×0.75×14，mm）は真空中（ $< 1 \times 10^{-6}$ Torr）で10VAC，3Aの通電加熱を60分行って用いた。

ホウ素同位体標準：NBS SRM952および951を使用。

2.2 機器

溶融シリカ製試料分解フラスコ：50mlの標線を刻んだ球形フラスコの上部に直径40mmの空冷球を2個もうけた首ながフラスコ（全長270mm）を使用した。

溶融シリカ製蒸留器：100ml容量の蒸留器を用いた。

遠心分離器：回転速度3000rpm以上の性能を有するもので、50ml遠沈管（ポリエチレンまたはテフロン製、キャップつき）を使用。

放射線測定器：ガンマ線の測定はORTEC WIN-15型Ge(Li)検出器とORTEC 6240型4096チャンネル波高分析器を用いた。

分光光度計：日立139形。1cmセルを使用。

質量分析計：CEC21-702B形。イオン加速電圧6.9KVの一定電圧下でステップスキャンの磁場走査により、 Na_2BO_2^+ イオンの質量スペクトルを250mm巾チャート記録計にとり同位体比を測定した。検出器はファラデーカップ・振動容量型電位計（CARY 401M）を用いた。

ホットセルおよびドラフト：燃料試片の処理、放射性廃棄物の貯蔵などには燃開室のホットセルおよび分析センターのドラフトを使用した。分析試片は1個ずつ取扱いドラフト前面に鉛ブロックを積み、作業中の線量率は10mR/hr以下とした。

3. 分析方法

3.1 試料の秤量

ホットセル（燃開室）で放射性物質運搬容器からとり出された試料片（0.3g，約0.1Ci）を、前面に鉛ブロック（5cm厚み）を積み重ねた目視天秤により、溶融シリカ製100mlビーカーに1個ずつ0.01mgの秤量精度ではかりとった。

3.2 試料の分解

50mlの首なが分解フラスコに試料片を移し、1.8M硫酸10mlを加え、マントルヒータ上で65

℃以下で加熱分解した（延べ12時間以上）。殆んど分解してから、塩酸1ml、硝酸1ml、過酸化水素水（30%）0.5mlを加え、さらに6時間以上、6.5℃で加熱分解する。室温に冷却後、水で50.0ml（精度±0.1ml）に希釈した。

3.3 水酸化物沈殿分離（アルミニウムおよびウランの除去）

試料溶液10ml（同位体希釈用、¹⁰Bスパイク添加）および20ml（同位体比測定用、スパイク無添加）をメスピペットでそれぞれ、50ml遠沈管に分取し、濃アンモニア水7mlを加え、水で30mlとし、溶融シリカ棒でよくかきまぜた後、毎分3000回転で15～20分間遠沈分離した。上澄液を前処理済みのイオン交換樹脂（OH形）IRA-943 1.5ml（乾量約1g）が入っている100mlポリエチレン細口びんにデカントした。

3.4 イオン交換（バッチ法）

6時間以上放置し、上記ポリエチレンびん中の溶液をデカントし、次に夫々、30mlの水で樹脂を8回洗滌して、最後に1.8M硫酸30mlを加え24時間放置し、ホウ素を溶離させた。溶離液を100ml溶融シリカ製蒸留フラスコにデカントし、5v/v%グリセリン0.5mlを加えて約10mlになるまで蒸発濃縮した。

3.5 ホウ酸メチル蒸留

上記の濃縮液にメタノール50mlを加え、85～90℃で温浴上で加熱しホウ酸メチルを蒸留した。留出液は100ml溶融シリカ製蒸発器さらに1v/v%0.1ml、0.1w/v%炭酸ナトリウム0.1ml、水40mlを加えた受液に捕集して、赤外線ランプ下で約0.1mlまで蒸発濃縮し、質量分析用試料とした。

3.6 ホウ素同位体比の測定（表面電離質量分析）

タンタルリボンを用いるシングル・フィラメント表面電離質量分析法⁵⁾によりホウ素同位体比を測定した。

なお、同位体希釈定量の計算は次式に従った。

$$x(g) = y(g) \times \frac{M_x}{M_y} \times \frac{b_k}{a_k} \times \frac{B_{ik} - C_{ik}}{C_{ik} - A_{ik}}$$

ここで、 $x(g)$ 、 $y(g)$ はそれぞれ試料、スパイク中のホウ素重量(g)、 a_k 、 b_k は試料、スパイク中のホウ素同位体¹¹Bの原子分率、 M_x 、 M_y は試料、スパイク中のホウ素の原子量（測定値）、そして A_{ik} 、 B_{ik} 、 C_{ik} は試料、スパイク、混合物中のホウ素の同位体比（¹⁰B/¹¹B、¹⁷O補正済み）である。試薬・分離操作に起因するブランク値を求めて、ホウ素検出量 $x(g)$ から差引き、試料重量・分取量から換算し、含有率（ppmB）を算出した。

4. 分析結果と考察

前節で述べた分析操作は本節各項の検討の後に定めたものである。この予備検討におけるホウ素の定量には簡便さの高いクルクミン光度定量法⁶⁾を多く用い、試料としては後述の照射前の類似試料ならびにウラン、アルミニウム、ホウ酸の希硫酸溶液の混合溶液を調製して使用した。

4.1 水酸化物沈殿分離におけるホウ素の回収率

試料中の主成分であるアルミニウムとウランを分離する迅速で簡単な操作としてアンモニアによる沈殿法を採用した。しかしホウ酸塩も多量のアルミニウム・ウラン水酸化物沈殿に吸着または包蔵（ホールドアップ）されるので、この段階におけるホウ素の化学収率（回収率）を調べた。Table 1およびFig. 1に溶液組成ならびにAl, Fe量に依存する回収率、Fig. 2にアンモニア沈殿・再溶解回数と回収率の関係をそれぞれ示す。極高放射性試料でない場合には、沈殿・再溶解の操作回数を増やせば回収率を高めることができるが、本操作では同位体希釈法を採用するので回収率50～60%（1回沈殿・酸溶解）でも十分である。

4.2 イオン交換（バッチ法）におけるホウ素の回収率

陽、陰イオン交換樹脂を単独または混合して用いるカラム法によるホウ素の分離に関しては、いくつかの報告がある^{7, 4)}。しかし、これらの場合、一般にホウ素ブランクが高く、かつそのバラツキの大きいこと、さらに溶離液量が多いことなどが本報告の目的に沿わないものと考えられた。そこで農業灌漑水の脱ホウ素用などに開発された工業用の“Boron-specific”イオン交換樹脂IRA-943^{3, 4)}の使用を試みた。数10g以上の樹脂を水・硫酸・アンモニア水で前処理した場合のホウ素ブランクは予想外に低く、0.1 μg B/g（樹脂）以下であった（試薬・操作によるブランクを含める）。樹脂量2gを用いてのホウ素吸着および脱着の割合を1～48時間にわたって測定した結果をFig. 3に示す。反応時間3時間以上での溶離率および残留率の差はそれぞれ約10%であるが、これは樹脂層に吸蔵された残液によるものと考えられ、数回の洗滌を行えば各回収率は100%に近づくと考えられる。

4.3 代表的なF P 核種の除染係数

水酸化物沈殿分離・イオン交換・溶離液のデカンテーション・脱着・メタノール蒸留の全操作における除染係数（ガンマ放射能）をいくつかの核分裂生成核種につき測定した結果をTable 2に示す。また、各分離操作ステップにおける全ガンマ放射能、¹³⁷Cs, ¹⁰⁶Ru (¹⁰⁶Rh) の挙動をFig. 4～6に示す。なお、照射済み燃料の化学分離後の試料（質量分析用）について、アルファおよびベータ放射能の測定を行ない、バックグラウンド・レベルであることを確認した。除染係数の測定は、各測定試料液の正確な希釈比を有する溶液を調製し、相対的な比較が可能であるように測定液量を2.5 mlに定

めて行った。以上のデータから本報告の分離操作が放射能除染の点で秀れていたことがわかる。

4.4 未照射燃料板試料の分析（ホウ素含有率の均一性）

照射済み試料に対応する未照射試料は残念ながら保存されていなかったが、ほぼ同時期に製作されたU-Al-B合金の試料片3個があったので、ホウ素含有率の均一性と照射前試料中のホウ素の同位体比を確かめる分析を行った。試料の形状とサンプリング位置をTable 3（注）に示す。ホウ素同位体比の均一性については当然ながら、測定精度内で有意差は検出されなかった（Table 4）。ホウ素含有率（Table 3）については、クルクミン光度定量法の場合は検量範囲が小さく（ $0 \sim 3 \mu\text{gB}/100\text{ml}$ ）、従って溶液の希釈率が大きくなり測定精度が3～5%（CV%）程度になるので、この方法による結果は参考程度にとどまる。しかし、同位体希釈質量分析法による定量の精度は1%以下と高いので、この分析試料片（F3161-01-B）の均一性に関しては有意差があるものと判断された。これは照射後試料の分析結果の解釈に際しても重要な示唆を与えるものと考えられた。

4.5 照射済み試料片の分析結果

以上の予備検討後、照射済み燃料の試験試料片の分析に着手した。3で述べた分析方法に従って得られた結果をまとめてTable 5に示す。試験試料片の採取位置をFig.7に示す（ホットラボ管理室で実施）。Table 5には参考のために ^{137}Cs 一法による燃焼率（燃開室）および $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比の測定値を記した。

一連の化学分離ステップを通してのホウ素ブランクは予想以上に低く、 $0.1 \mu\text{gB}$ 以下であった。同位体希釈定量の試料分取量約 0.06g に含まれるホウ素量は $30 \sim 40 \mu\text{gB}$ であったので、このブランク値は無視できる程度であった。U-Al-B合金燃料の製造加工はかなり難しいらしく、燃料部分およびアルミニウム被覆の肉厚の許容誤差はFig.7に示されているように相当大きい。また炉心内の位置により、燃焼度の差が $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ 同位体比（ ^{10}B の燃焼）— ^{137}Cs 燃焼率— $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比の相関に影響を与えるようであり、以上の各測定値をプロットすると幾つかのグループに分れる。しかし、詳細な解明を行うには試料数が少なすぎたと考えられる。ホウ素の定量法についてはより簡便で多数の試料を処理できる非破壊法^{11~13)}などの研究開発を行ない、照射前燃料板のホウ素含有率の均一性等に関する十分な検討があらかじめ実施できることが望ましいと考える。

5. む す び

表面電離質量分析によるホウ素の同位体希釈定量では、同位体比測定に数 μgB の試料があれば1%以内の変動係数で定量結果が得られる(検出下限 $0.01\mu\text{gB}$)。しかし、試薬、操作、実験室環境などからのホウ素の汚染は μgB レベルに達することが多い。今回の対象試料はホットラボのセルでサンプリング(パンチング)されたものを未洗滌のまま分析したが、懸著な汚染はなかったと推定される。またステップの多い化学分離操作を用いたにもかかわらず、ブランクは低く、他の不純物混入もみられなかった。

しかし、ここに報告した分離法は多数の試料を、多少精度を犠牲にしてもより迅速に分析し、全体としてより総合的な判断を下せるデータを提供し得る方法とは云えず、他法の校正に用いる場合に有効であると考えられる。

末尾ながら、本研究を進めるに当り多くの関係者、とくに分析センターの前室長 大西寛氏(現筑波大学)、燃焼率測定開発室の岡下宏氏(室長)、岡崎修二、園部保の両氏らの助言と協力をいただいたことに深い謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 島敬二郎, 小早川透, 西沢敏, "JRR-2ホウ素添加燃料の試作と使用試験"(1972年12月), 私信。
- 2) 大西寛, 永井斉, *分析化学*, 18, 164 (1969)。
- 3) R. Kunin, A.F. Preuss, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 3, 304 (1964)。
- 4) Rohm & Haas Bull. No. IE-153-68, Oct., 1974.
- 5) 田村修三, *質量分析*, 21, 283 (1973)。
- 6) 樋田行雄, 永井斉, 関根敬一, 大西寛, *JAERI-M 5094* (1973年1月)。
- 7) E. G. Towndrow, H. W. Webb, *Analyst*, 85, 850 (1958)。
- 8) D. L. Calliccoat, J. D. Wolszon, J. R. Hayes, *Anal. Chem.*, 31, 1437 (1959)。
- 9) R. Capelle, *Chim. analytique*, 45, 303 (1963)。
- 10) 深沢力ほか, *分析化学*, 20, 193 (1971)。
- 11) W. R. Thurber, B. S. Carpenter, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 654 (1978)。
- 12) 米沢仲四郎, 東條隆夫, 小森卓二, 「第16回理工学における同位元素研究発表会要旨集」, p20, 1979年6月。
- 13) W. H. Christie, R. E. Eby, R. J. Warmack, L. Landau, *Anal. Chem.*, 53, 13 (1981)。

Table 1 Recovery of borate from precipitation with aqueous ammonia*

Run No.	Elements added **		Borate recovery (%) (Boron found in supernatant sol.)
	A \mathcal{L} (mg)	U(mg)	
1	1 2 0	2 4	3 3.2, 2 4.4, 2 3.8 Mean 2 7.1
2	6 0	1 2	4 5.6, 4 1.4, 4 4.3 4 3.8
3-1	3 0	6	7 4.6, 7 1.2 7 2.9
3-2	3 0	6	6 4.2, 6 0.6 6 2.4
4-1	1 2	2 4	8 2.6, 8 2.9 8 2.8
4-2	1 2	2 4	8 1.4, 7 8.4 7 9.9

* Determined by isotope-dilution mass-spectrometry.

The volume of solution was 37ml, including 7ml of 28 wt.% aqueous ammonia.

** Elements added in 30ml of 0.12M H₂SO₄.

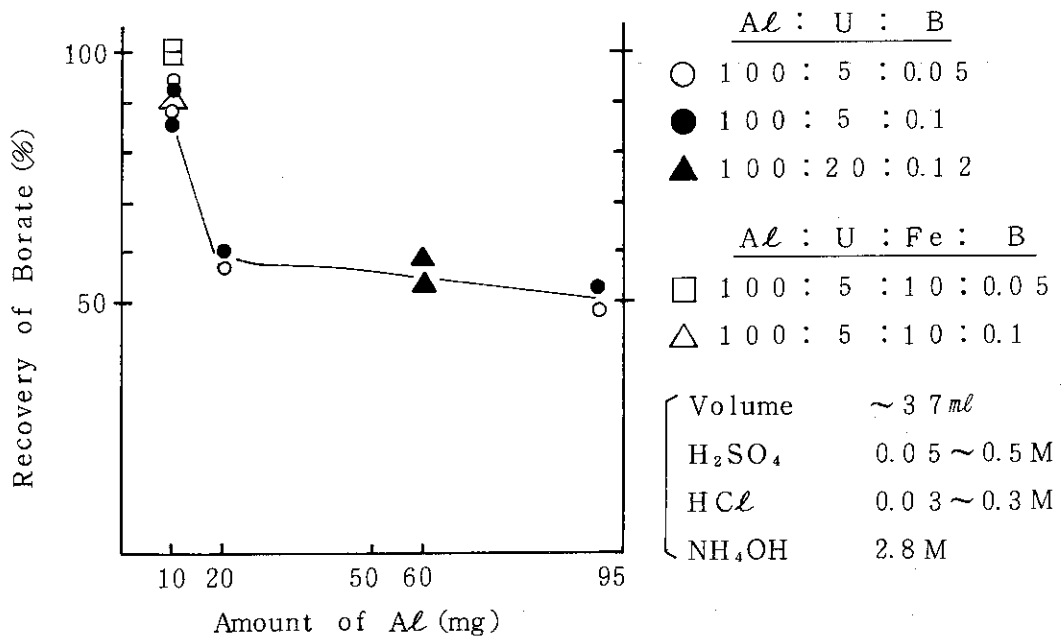


Fig.1 Recovery of borate from precipitation with aqueous ammonia
 —Effect of amounts of aluminum and iron—
 (Centrifuging and decantation)

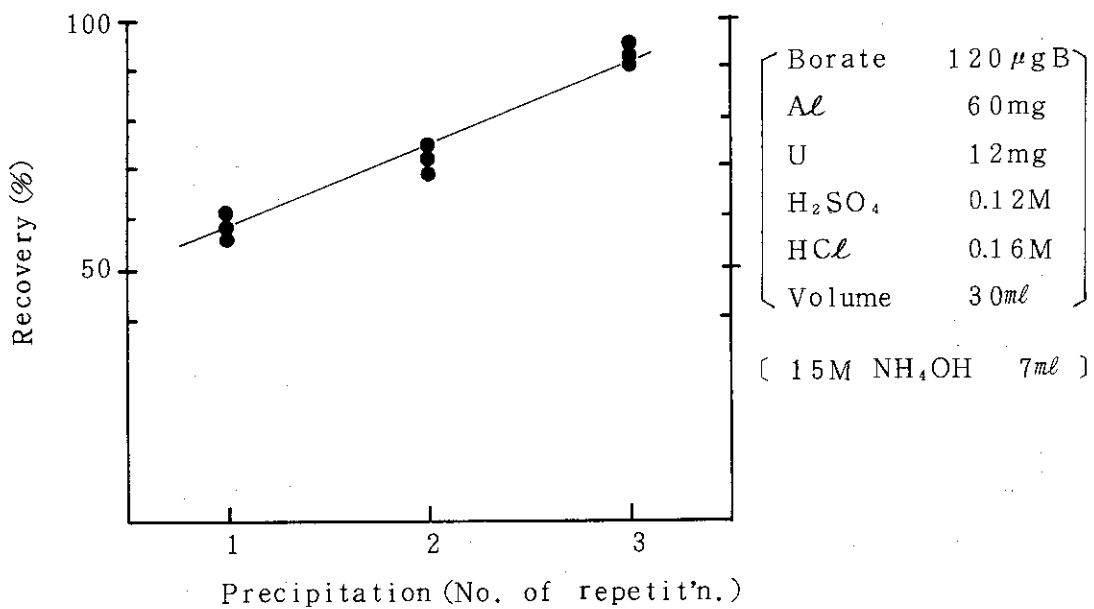


Fig.2 Recovery of borate from precipitation with aqueous ammonia
 (Repetition of precipitation)

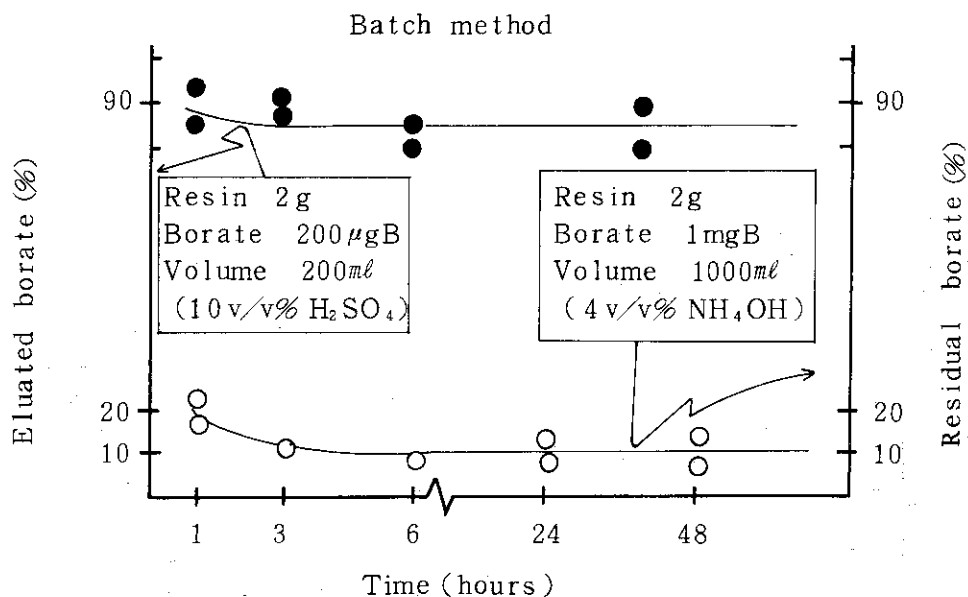


Fig. 3 Adsorption and desorption of borate on a boron-specific resin (IRA-943)

Table 2 Decontamination factors ("D.F.") for some nuclides in the reported chemical procedure

Nuclide	Radioactivity (Relative, cps) *		" D. F. "
	Before separation	After separation	
¹³⁷ Cs	7,405.75	< 0.02	≥ 3.7 × 10 ⁵
¹²⁵ Sb	93.25	< 0.02	≥ 4.7 × 10 ³
(^{125m} Te)	89.52	< 0.02	≥ 4.5 × 10 ³
¹⁰⁶ Ru	360.75	< 0.02	≥ 1.8 × 10 ⁴
(¹⁰⁶ Rh)	346.32	< 0.02	≥ 1.7 × 10 ⁴
¹⁴⁴ Ce	4,432.25	< 0.02	≥ 2.2 × 10 ⁵
(¹⁴⁴ Pr)	4,254.96	< 0.02	≥ 2.1 × 10 ⁵
Total	7,448.6	< 2	≥ 3.7 × 10 ⁴
gamma-rays	7,759.0	< 2	≥ 3.9 × 10 ⁴

* Measuring time : 400 secs for radioactive samples, 40 k secs for B.G. level samples.

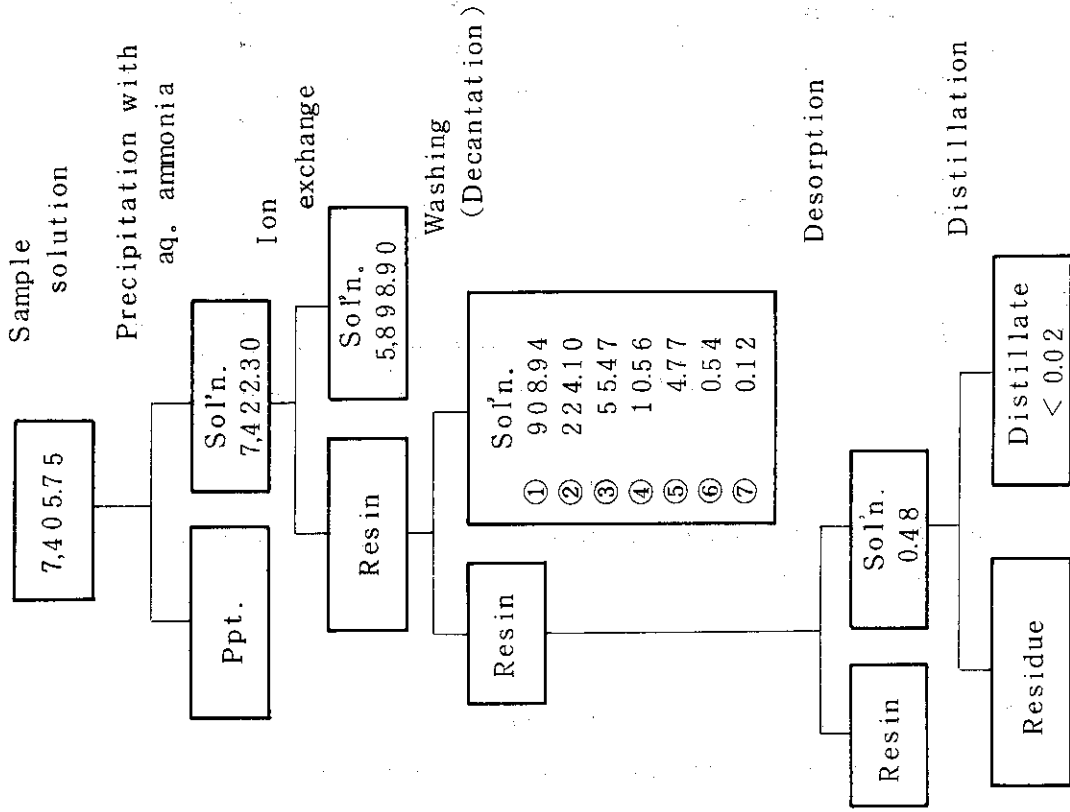


Fig. 5 ¹³⁷Cs decontamination scheme
(Relative γ -activity at 661.6KeV, cps)

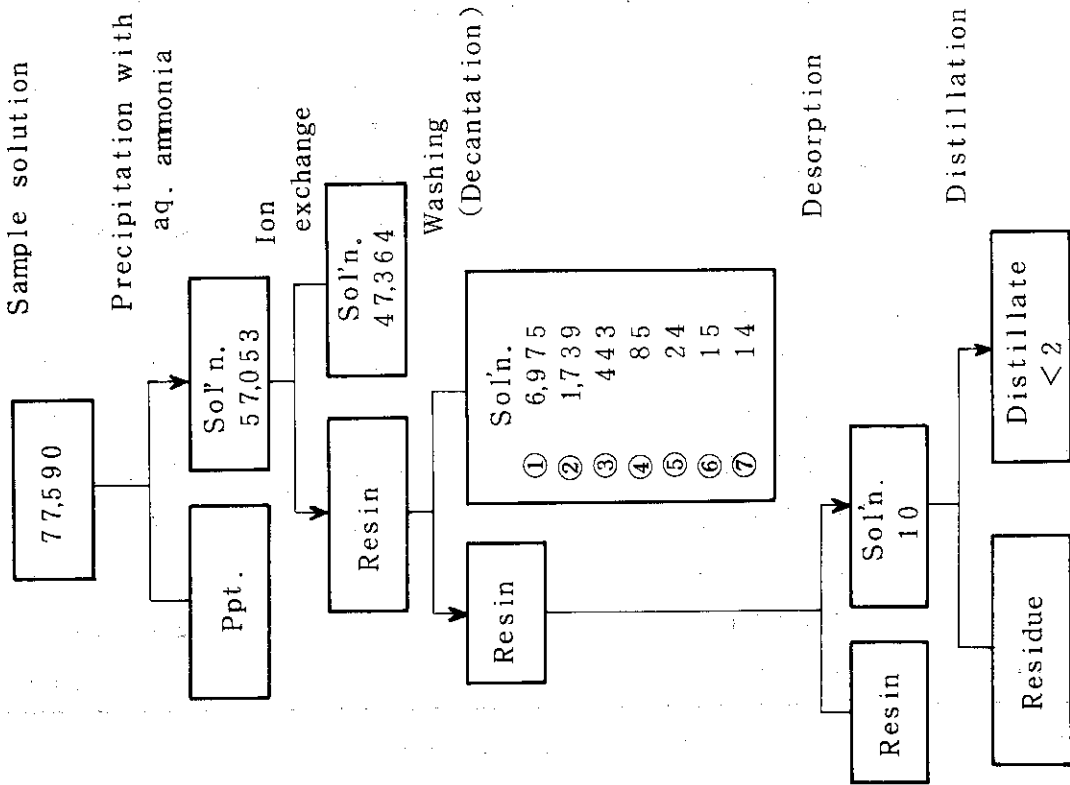


Fig. 4 Decontamination scheme
(Relative total γ -activity, cps)

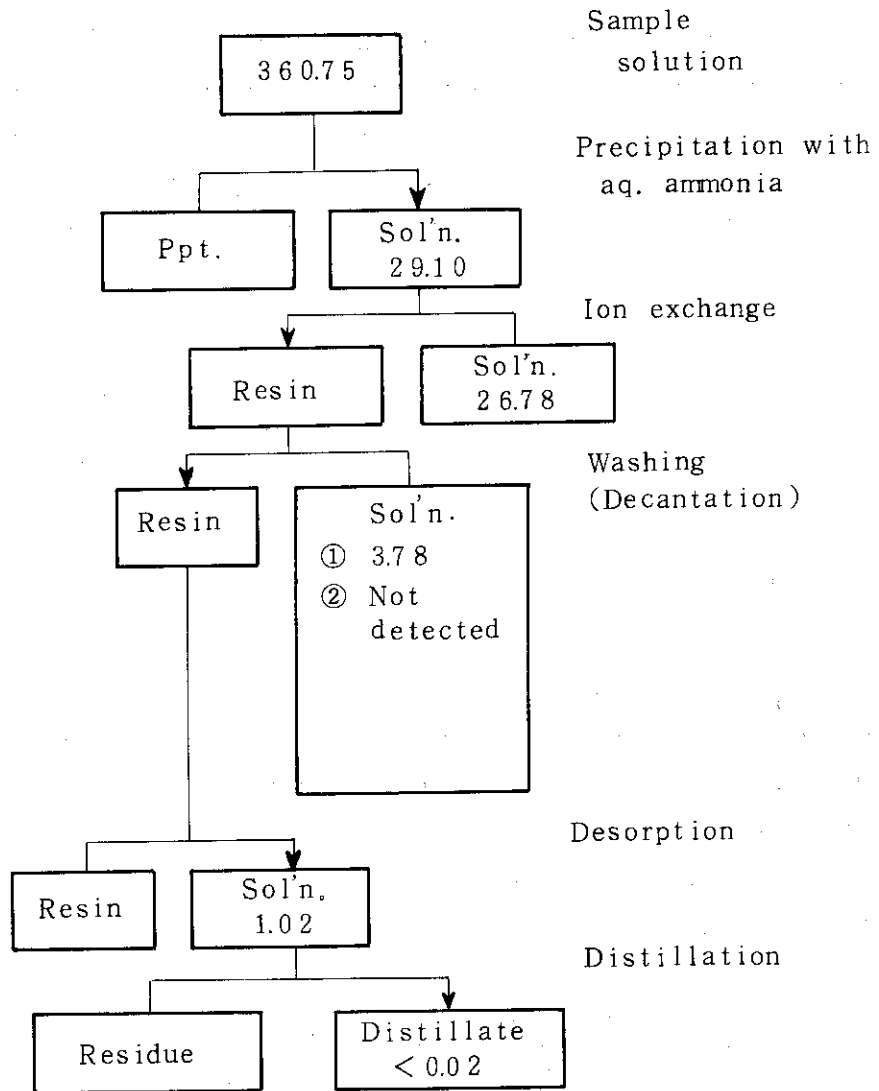


Fig.6 $^{106}\text{Ru} (^{106}\text{Rh})$ decontamination scheme
(Relative γ -activity at 511.9KeV, cps)

Table 3 Determination of boron in unirradiated U-Al-B fuel-plate specimens

Fuel-plate specimens***	Isotope dilution (ppmB)	Curcumin spectrophotometry (wt%B)
(F 3 1 6 1-0 1-B)		
< 1 >	601	—**
< 2 >	521	0.057
< 3 >	562	0.062
	[590, 571, 571] *	
< 4 >	518	—**
< 5 >	—**	0.064
< 6 >	591	—**

* Analyzed by using the whole procedure. The others obtained by methyl borate distillation.

** Not analyzed

*** Sampling position shown below :

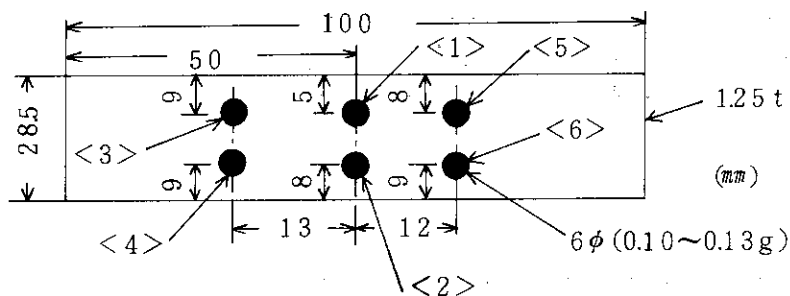


Table 4 Observed isotope ratios of boron in unirradiated U-Al-B samples (Ta single-filament technique)

Sample	¹⁰ B/ ¹¹ B Obs. ratios	
	\bar{x}	(1 σ) (No. of scans)
F3161-01-B I	0.2464 ± 0.0008 ₀	(n = 10)
II	0.2465 ± 0.0005 ₃	(n = 10)
F3161-07-B I	0.2462 ± 0.0004 ₃	(n = 10)
II	0.2477 ± 0.0002 ₁	(n = 10)
Av. of av. & st. dev.	0.2467 ± 0.0006 ₈	(N = 4)

Table 5 Analytical result obtained for irradiated U-Al-B fuel-plate specimens

Specimens number*	B content (I DMS) (ppm)	$^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ Obs. ratio		$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ Obs. ratio		Percent *** burnup (^{137}Cs method)
		Av. (CV%)	(n)**	Av. (CV%)	(n=10)**	
906-16-						
5	497	0.07474	(0.18) (10)	8.041	(0.07)	14.7
4	489	0.06286	(0.18) (8)	7.835	(0.08)	16.4
3	496	0.07351	(0.21) (10)	7.670	(0.07)	16.9
2	499	0.08758	(0.19) (10)	7.955	(0.16)	15.4
906-10-						
2	571	0.1118 _s	(0.20) (8)	8.308	(0.10)	12.8
1	573	0.1154 ₁	(0.16) (10)	8.616	(0.10)	10.2
Blank	(μgB)					
	0.09 ₂					
	0.09 ₆					

- * Sampling position. See Fig.7
- ** No. of peak pairs.
- *** Observed at Nucl. Chem. Lab., JAERI.

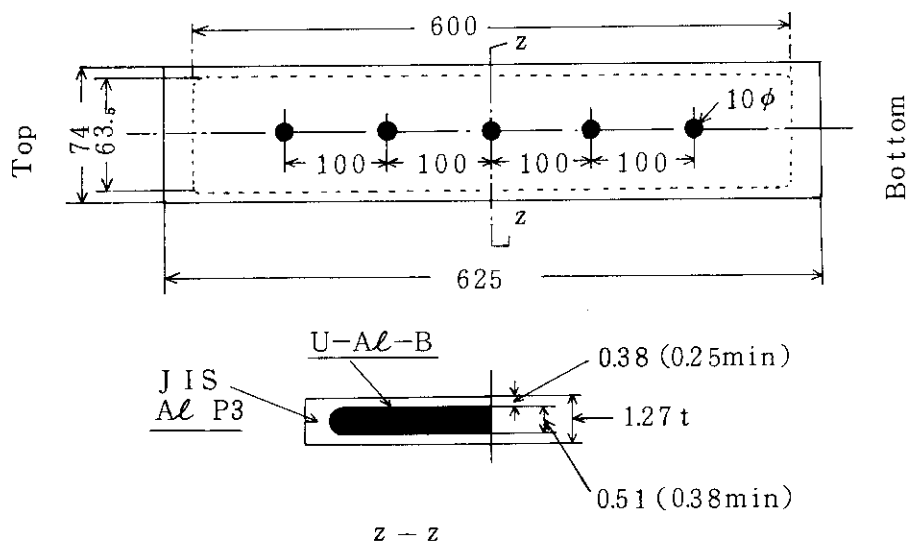


Fig.7 Sampling position of test specimens from irradiated fuel-element plate sample