

JAERI-Tech

2004-005



JP0450271



NUCEFにおけるウラン系臨界実験 に関する分析の現状

2004年2月

芳賀 孝久・軍司 一彦・深谷 洋行・蘭田 曜
坂爪 克則・境 裕・新妻 泰・富樫 喜博
宮内 正勝・佐藤 猛・井上 猛・白橋 浩一

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、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。

入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2004

編集兼発行 日本原子力研究所

NUCEFにおけるウラン系臨界実験に関する分析の現状

日本原子力研究所東海研究所安全性試験研究センター安全試験部

芳賀 孝久・軍司 一彦・深谷 洋行・蘭田 曜

坂爪 克則・境 裕・新妻 泰・富樫 喜博

宮内 正勝・佐藤 猛⁺・井上 猛・白橋 浩一

(2004年1月6日受理)

燃料サイクル安全工学研究施設（NUCEF）の定常臨界実験装置（STACY）及び過渡臨界実験装置（TRACY）においては、硝酸ウラニル溶液を用いた臨界実験が実施されている。NUCEF の分析設備では、臨界実験、溶液燃料の調製、管理及び保障措置に必要な溶液燃料の分析を実施している。分析試料数は年間約 300 程度であり、分析項目は、ウラン濃度分析、遊離酸濃度分析、ウラン同位体組成分析、核分裂生成物（FP）核種濃度分析、リン酸トリプチル（TBP）濃度分析、不純物濃度分析等となっている。

本報告書は、これまでのウラン系臨界実験に適応してきた分析方法と分析の品質管理についてまとめたものである。

Present Status of Chemical Analysis of Uranyl Nitrate Solution
Used for the Criticality Experiments in NUCEF

Takahisa HAGA, Kazuhiko GUNJI, Hiroyuki FUKAYA, Takashi SONODA
Yoshinori SAKAZUME, Yutaka SAKAI, Yasushi NIITSUMA, Yoshihiro TOGASHI
Masakatsu MIYAUCHI, Takeshi SATO⁺, Takeshi INOUE and Koichi SHIRAHASHI

Department of Safety Research Technical Support
Nuclear Safety Research Center
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 6 , 2004)

Criticality experiments using uranyl nitrate solution fuel are being conducted at STACY (the Static Experiment Critical Facility) and TRACY (the Transient Experiment Critical Facility) in NUCEF (the Nuclear Fuel Cycle Safety Engineering Research Facility). Chemical analyses of the solution have been carried out to take necessary data for criticality experiments, for treatment and control of the fuel, and for safeguards purpose at the analytical laboratory placed in NUCEF. About 300 samples are analyzed annually that provide various kinds of data, such as uranium concentration, isolation acid concentration, uranium isotopic composition, concentration of fission product (FP) nuclides, tri-butyl phosphoric acid (TBP) concentration, impurities in the solution fuel and so on.

This report summarizes the analytical methods and quality management of the analysis for uranyl nitrate solution relating to the criticality experiments.

Keywords: Chemical Analysis, NUCEF, Uranyl Nitrate Solution, Uranium Concentration
Criticality Experiments

+ Office of Safety and Control

目次

1.はじめに	1
2.分析設備の概要	1
3.分析試料	2
4.ウラン系臨界実験に関する分析方法	3
4.1 ウラン濃度	3
4.2 遊離酸濃度	4
4.3 ウラン同位体組成	4
4.4 核分裂生成物(FP)核種濃度	4
4.5 TBP 濃度	4
4.6 その他	5
5.分析の品質管理	5
5.1 トレーサビリティと標準物質	5
5.2 分析方法	7
5.3 分析機器の管理	9
5.4 誤差評価	10
6.おわりに	10
謝辞	11
参考文献	11
付録 分析マニュアル	21

Contents

1. Introduction.....	1
2. Outline of Analytical Laboratory.....	1
3. General Description of Analytical Samples.....	2
4. Analytical Methods of Uranyl Nitrate Solution Relating to the Criticality Experiments.....	3
4.1 Uranium Concentration.....	3
4.2 Isolation Acid Concentration.....	4
4.3 Uranium Isotopic Composition.....	4
4.4 Concentration of Fission Product(FP) Nuclide	4
4.5 TBP Concentration.....	4
4.6 Others.....	5
5. Quality Management of Analysis.....	5
5.1 Traceability and Standard Materials.....	5
5.2 Analytical Methods.....	7
5.3 Control and Maintenance of Analytical Equipments.....	9
5.4 Error Evaluation.....	10
6. Conclusion	10
Acknowledgments	11
References	11
Appendix Analysis Manual	21

1. はじめに

燃料サイクル安全工学研究施設(Nuclear Fuel Cycle Safety Engineering Research Facility: NUCEF)の分析設備は、主に定常臨界実験装置(Static Experiment Critical Facility: STACY)及び過渡臨界実験装置(Transient Experiment Critical Facility: TRACY)、の運転にともなう実験データ取得及び実験の解析に関わる分析、臨界実験装置の燃料を調製する燃料調製設備及び廃棄物処理設備等の運転や状態確認及び把握のための工程管理分析、核燃料物質の在庫量を把握、管理するための燃料管理分析、計量管理分析等の化学分析を行う設備である。

これらの分析のため、平成6年9月にSTACY及びTRACY原子炉施設でのウランの使用が許可された直後から、臨界実験に使用する燃料溶液の調製、臨界実験のデータの取得、計量管理等に適応する硝酸ウラニル溶液中のウラン濃度、遊離酸濃度、ウラン同位体組成、FP核種濃度、不純物濃度、等に関する各種分析方法の確認実験を行った。これらの分析方法は、燃料調製設備での燃料溶解の開始までに確立し、マニュアルとして整備した。このマニュアルを基本分析マニュアルとし燃料調製設備の運転や臨界実験等に関わる分析に対応した。分析方法の確立後も方法の改良、精度の向上を進め、これまで約3000試料の分析を実施した。また、これらの定常分析業務の他に、国の要請によりJCO臨界事故の調査支援として、沈殿槽内の硝酸ウラニル溶液等の各種分析、東海再処理工場アスファルト固化処理施設の火災爆発事故に伴う低レベル放射性廃棄物の分析等を行ってきた。

本報告書は、これまでのウラン系臨界実験に適応してきた分析方法と分析の品質管理についてまとめたものである。

2. 分析設備の概要

分析設備⁽¹⁾は、NUCEF実験棟Bの2階の分析室に整備されている。この分析室は、分析室(I)、分析室(II)、分析室(III)及び分析室(IV)の4室で構成される。分析室(I)の設備・分析機器は原子炉施設に附属する設備であり、分析室(II)～(IV)に設置されている設備・分析機器は、原子炉施設と核燃料使用施設との共用設備である。これら分析設備に設置されている分析機器はグローブボックス内に据え付けられ、ほとんどの分析作業はグローブ操作によって行われる。

分析設備の構成は、分析試料受入れ装置、前処理装置、後処理装置、分析機器(原子炉施設専用、原子炉・核燃料使用施設共用)、グローブボックス及びフードから成っている。原子炉施設として設置されている主要分析機器と原子炉施設・核燃料使用施設共用として

設置されている主要分析機器を表 1 に示す。

分析機器の性能維持及び分析条件の維持管理の観点から、分析室内の温度及び湿度条件が重要である。平成 13 年度における分析室内の温度及び湿度を図 1 に示す。NUCEF では、分析室を含めた建家内の温度及び湿度は一括して調整されており、分析室内の温度は 20～25°C の範囲内に、湿度は 20～70% の範囲内に維持されている。

3. 分析試料

NUCEF の施設及び設備の運転状況とそれに付随する分析試料について述べる。STACY では、平成 7 年 2 月の初臨界以降、 ^{235}U 濃縮度（以下、「濃縮度」という。）10%の硝酸ウラニル溶液を用いてウラン濃度、反射体条件等をパラメータとした円筒炉心、平板炉心及び相互干渉炉心体系における臨界量の測定等を実施してきた。TRACY では、平成 7 年 12 月の初臨界以降、濃縮度 10%の硝酸ウラニル溶液を用いて超臨界実験を行い、溶液燃料の核熱特性、放射性核種の閉じ込め及び線量評価に係わる実験等を実施してきた。これらの実験にともない燃料調製設備では、STACY 及び TRACY の運転のため濃縮度 10%の硝酸ウラニル溶液の調製を行うとともに、STACY での非均質炉心体系における実験のための濃縮度 6%の硝酸ウラニル溶液を調製してきた。また、廃棄物処理設備では、NUCEF 内で発生する種々の形態及び放射能レベルの廃棄物処理、保管等を行ってきた。

これらの施設及び設備の運転にともなう分析項目は、STACY 及び TRACY の実験解析及び計量管理分析では密度測定、ウラン濃度分析、ウラン同位体組成分析、硝酸濃度分析、不純物濃度分析、FP 核種濃度分析等があり、燃料調製設備及び廃棄物処理設備の運転管理に係わる工程管理分析では、先に挙げた項目に加え水酸基濃度分析、TBP 濃度分析、DBP 濃度分析、全放射能分析等がある。表 2 に、平成 6 年度からの年度別の分析試料数及び分析項目数を示す。本分析試料の特徴は、表 2 に示すように試料数が多いこと及び試料の濃度範囲が広いことであり、硝酸濃度では 0.01～10M、ウラン濃度では 3mg/L～400g/L、不純物濃度では 10～400mg/L、TBP 濃度については 10ppm～30% となっている。また、性状に関しても水系及び有機系など常に異なっている。さらに試料の分析は、目的に応じて要求される分析精度を確保するとともに、指定された期間内に対応することが必要となっている。主なサンプリングポイントの分析項目及び要求精度を表 3 に示す。

4. ウラン系臨界実験に関する分析方法

NUCEF で依頼分析に対応している分析方法は、約 30 種類あり、これらの分析方法は、全てマニュアル化されている。このうち 11 種類の分析方法が通常のウラン系臨界実験に関する分析方法として実施している。これらの分析方法は分析試料の性状や共存物質、依頼先から要求される分析精度、分析期間、廃棄物発生量の低減化等の観点から選定したものである。分析項目別の分析方法及び使用分析装置を表 4 に示す。

ここでは、実験データ取得及び実験の解析に関わる分析、工程管理分析、燃料管理分析、計量管理分析等に必要な分析方法について概要を説明する。また、それぞれの分析方法のマニュアルを付録として示す。

4.1 ウラン濃度

ウラン濃度の分析は、臨界実験データの精度、計量管理並びに燃料の安全管理の観点から高精度分析を必要としている。また、運転条件によっては、試料採取日の当日あるいは、翌日に分析値を必要とされる事例もあり、迅速分析が必要となることもある。

NUCEF では、鉄 (II) 還元一二クロム酸カリウム酸化滴定法、硫酸アンモニウム・過酸化水素添加一遊離酸・ウラン逐次定量法及びアルセナゾⅢ発色吸光光度法を用いている。

鉄 (II) 還元一二クロム酸カリウム酸化滴定法²⁾ は、リン酸溶液中で 2 倍の鉄を用いてウランを 4 倍に還元後二クロム酸カリウムを用いてウランを 6 倍に酸化する酸化還元滴定法であり分析精度が高いためにウランの計量管理分析等で広く用いられる。但し、欠点としてリン酸等を含有した廃棄物が発生し、その処理が煩雑になることが挙げられる。

硫酸アンモニウム・過酸化水素添加一遊離酸・ウラン逐次定量法³⁾ は、遊離酸とウランを逐次定量するものである。まず、硫酸アンモニウムを添加してウランの可溶性錯体を形成し、遊離酸を水酸化ナトリウム溶液による酸塩基滴定で定量する。終点に達した後、過酸化水素を添加してウランを沈殿させ解離してくる硫酸を酸塩基滴定で定量し、間接的にウラン濃度を求める。鉄 (II) 還元一二クロム酸カリウム酸化滴定法より精度では劣るが、1 回の滴定操作でウランと遊離酸の双方を定量できることから、分析時間及び廃棄物発生量の低減化の観点で優れており、高精度を必要としない工程管理分析等に用いている。

アルセナゾⅢ発色吸光光度法⁴⁾ は、発色試薬アルセナゾⅢを用いて微量ウランを吸光光度法で定量するもので検出感度に優れているため洗浄廃液等の mg/L オーダーの低濃度ウランの定量に適応している。また、ウラン燃料の精製工程等で用いられる TBP-n-ドデカン等の有機溶媒にも適用可能である。

4.2 遊離酸濃度

遊離酸濃度は、臨界実験データの精度に影響を及ぼすほか、溶液燃料の調製時においても必要とされる分析データである。

遊離酸の定量には、水酸化ナトリウム溶液による酸塩基中和滴定を用いている。燃料中に含有するウランが妨害するため、過酸化水素を用いてウランを沈殿させてから、酸塩基滴定を行っている。この場合の酸濃度は全酸濃度（ウラン沈殿前の遊離硝酸濃度とウランの沈殿により遊離する硝酸濃度の合計）となるため、別途ウランを定量してウランの沈殿により遊離する硝酸濃度を差し引いて、遊離酸濃度を算出している。

工程管理分析等で高精度を必要としない分析においては、4.1 で述べた硫酸アンモニウム・過酸化水素添加一遊離酸・ウラン逐次定量法により遊離酸を定量している。

4.3 ウラン同位体組成

溶液燃料中のウラン同位体組成分析は、ウラン濃度と同様に高精度分析が必要とされる。この同位体組成分析には多重検出器を備えた表面電離型の質量分析計を使用している。イオン源部は、試料の蒸発と電離を別々に行う二重フィラメントによるイオン化方式で、フィラメントにはレニウムを用いており、滴定分析等によるウラン濃度の測定結果からフィラメントへの試料塗布量を毎回おおよそ一定 (200ng^{u}) に管理している。ウラン同位体には、 ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{236}U 、 ^{238}U 等があり、ウラン同位体の原子数比 ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$) を測定して、これより原子数百分率及び重量百分率での同位体組成を算出している。測定時には試料と同様の条件で、同位体作業用標準試料の測定を行い測定条件に問題がないことを確認している。

4.4 核分裂生成物 (FP) 核種濃度

核分裂生成物核種濃度は、臨界実験装置の出力校正及び出力評価に用いられており、STACY 及び TRACY では ^{143}Ce 、 ^{140}Ba 、 ^{140}La 、 ^{95}Zr 、 ^{103}Ru 及び ^{99}Mo を対象としている。

STACY 及び TRACY における出力評価のための分析は、溶液燃料を繰り返し使用するため運転の前後に上記の核種を測定し、差分を炉出力校正に使用している。測定対象核種については、臨界実験装置運転の頻度が週 1、2 回と短いサイクルで行うことから、半減期が数日～数十日の核種を選定している⁵⁾。

分析装置には、同軸型 Ge 半導体検出器を用いた γ 線スペクトロメトリ法を用いている。なお、JCO 臨界事故時における臨界出力評価のための分析も同様の手法で実施した⁶⁾。

4.5 TBP 濃度

TBP 濃度分析は、溶液燃料の精製に用いられる TBP-n-ドデカン有機溶媒中の TBP 濃度分析と精製後の溶液燃料中に残留する TBP 濃度分析に大別される。精製後の溶液燃料の濃縮運転時においては、爆発事故を防止するために TBP 濃度の上限値が 50ppm に制限され

ていることから、定量下限を 50ppm 未満にする必要がある。

有機溶媒中の高濃度 TBP (30%程度) については、10N 硝酸との振とうにより TBP により抽出された有機溶媒中の硝酸を酸塩基滴定で定量し、間接的に TBP 量を求める酸平衡－アルカリ滴定法を用いている。

精製後の溶液燃料及びその他、溶液中の低濃度 TBP (50ppm 未満) に対しては、TBP を四塩化炭素に抽出して、TBP のアルキル基の赤外吸収ピークを測定する赤外分光光度法を用いている。この分析方法の定量下限値は 10ppm である。

4.6 その他

溶液燃料中の不純物元素については、装置材料の腐食に起因する 1～100ppm 程度の Fe、Ni、Cr、Mn、Cu、Nb 等が分析対象となり、誘導結合プラズマ発光分光分析法（以下、「ICP 発光分光分析法」という。）により定量している。有機溶媒中に含有する TBP の劣化生成物 DBP の分析にはイオンクロマトグラフィを用いている。

5. 分析の品質管理

NUCEF で行う分析方法は、参考文献を基に検討実験を繰り返し選定したものである。要求される分析精度及び分析期間、廃棄物の発生量等を考慮し、これらを満たす分析方法を選定しマニュアル化しているが、分析精度を維持するためには、標準物質、分析方法及び分析機器の管理が重要となる。

5.1 トレーサビリティと標準物質

分析結果を保証する上で標準物質の選定と管理が重要である。NUCEF では、ウラン濃度のように精度保証を必要とされる分析については、公的機関で認証された標準物質を使用することを原則としている。また、その他の分析については、試薬会社により値付けされた標準物質を使用している。

5.1.1 ウラン

ウランの標準物質として、JAERI-U4⁷⁷金属を用いている。JAERI-U4 は当研究所で精密分析を行い純度 (99.99%) を保証している標準物質であり、滴定分析や質量分析、紫外可視吸光光度分析などのウラン濃度分析における一次標準試料として用いている。

ウラン標準溶液の調製は JAERI-U4 を硝酸で表面の酸化膜を取り除いた後、風乾して秤量する。秤量後、加熱溶解して定容とするが、調製操作は、全て重量ベースによるものである。調整後は、試薬保存瓶に移し入れ密栓するが、水の蒸発による濃度変化が見

られるため、年1回または必要に応じて調製を行っている。図2にJAERI-U4から調整した各標準溶液の鉄(II)還元ニクロム酸カリウム酸化滴定法による定量結果を示す。ウラン標準溶液の濃度は、蒸発によるとみられるわずかな増加が認められるが、増加率は使用期間中で0.05%未満であり、分析精度に影響を与えるものではない。

5.1.2 ニクロム酸カリウム

鉄(II)還元ニクロム酸カリウム酸化滴定において使用しているニクロム酸カリウムは、JIS K8005に定められている容量分析用標準物質であり、JIS K8005に従って溶解・調製したものである。標定は、JIS K8005ではニクロム酸カリウムの重量秤量値を用いることとされているが、NUCEFではJAERI-U4一次標準溶液の表示値を基準値と定めJAERI-U4一次標準溶液の測定を行い、測定値と基準値が管理基準値(誤差±0.2%)以内であることを確認の上で、JAERI-U4一次標準溶液の測定結果を正としてニクロム酸カリウムの標定値を補正している。なお、管理基準値を逸脱している場合は、再調製することとしている。標定結果を図3に示す。評定誤差はランダムに分布しており、評定値に係わる系統的な誤差は認められない。

5.1.3 ウラン同位体比

NUCEFで用いている硝酸ウラニル溶液の濃縮度は、6%及び10%である。また現在保有している同位体標準試料は、米国・国立標準局(National Bureau of standard, USA : NBS、現在のNIST)製のウラン同位体標準試料であり、濃縮度1%, 5%, 10%, 20%, 50%(それぞれNBS-U010, 050, 100, 200, 500)等である。濃縮度6%のウラン溶液の同位体比測定時には、管理用試料(作業標準試料)にNBS-U050を、濃縮度10%のウラン溶液の同位体比測定には、管理用試料(作業標準試料)にNBS-U100をそれぞれ用いている。また、NBS-U500は、作業標準試料としての使用だけではなく、装置の質量校正や各検出器位置の調整等、さらに、5.2.4項に後述する測定時に生じるバイアスを補正するための標準試料としても使用している。これらの校正及び管理は、測定の都度又は必要に応じて行っている。

5.1.4 標準溶液線源

γ 線放出核種測定における γ 線スペクトロメトリの校正には、仏国・放射能測定研究所(LABORATOIRE DE MESURE DES RAYONNEMENTS IONISANTS : LMRI)製の γ 線核種標準溶液と10%濃縮ウラン溶液を混合した溶液を使用している。ウラン濃度は、鉄(II)還元ニクロム酸カリウム酸化滴定法で評定している。

校正には、 γ 線核種標準溶液の ^{241}Am (59.54 keV), ^{137}Cs (661.66 keV), ^{60}Co (1173.0 keV, 1332.5 keV)及びウラン溶液の ^{235}U (143.76, keV, 185.72 keV, 205.31 keV), ^{234}Th (63.29 keV)の γ 線を使用している。

校正用溶液として、溶液量を一定とし、溶液中のウラン濃度を段階的に変化させた UR シリーズと、溶液中のウラン濃度を一定として溶液量を段階的に変化させた VU シリーズを作成し、測定効率に関するウラン濃度依存性及び溶液量依存性を確認している。この UR シリーズ及び VU シリーズ標準線源の調製方法を図 4 に示す。

5.1.5 その他

遊離酸濃度の滴定分析に用いる水酸化ナトリウム溶液は、JIS K8005 に定められた容量分析用標準物質であるアミド硫酸で標定している。溶液の調製等も JIS K8005 に従っている。不純物分析対象元素並びに TBP 及び DBP 等は、市販の標準試薬を使用している。

5.2 分析方法

分析方法については、文献あるいは分析条件等を踏まえて分析誤差の低減を図っている。

5.2.1 ウラン濃度 (鉄 (II) 還元-ニクロム酸カリウム酸化滴定法)

鉄 (II) 還元-ニクロム酸カリウム酸化滴定法における妨害元素には、F、Cl、V、Mn、As、Br、Tc、Ru、Pd、Ag、Sn、Sb、I、Os、Ir、Pt、Au、Hg 等がある。これらは分析試料中のウランに対し 15%程度存在すると、一般的に 0.1%以上のバイアスを生じるとされている。現状の NUCEF における分析試料では、これらの妨害元素の含有率はかなり低く、分析に影響を与えない。

誤差要因としては、標準物質の標定誤差、電極の劣化、試料の分取・希釀時の誤差、分注器の誤差等が挙げられる。このうち、試料の分取・希釀誤差については、天秤を用いて重量ベースで密度測定を行い、容量換算することで誤差を低減化している。秤量データは、前処理装置を用いてデータ転送することにより、転記ミスなどを無くしている。また、滴定時のニクロム酸カリウム標準溶液の消費量（終点）を試料予想濃度から予測し、各試料ともほぼ一定の消費量で終点が検出できるように希釀・分取操作で試料濃度調整することにより、滴定装置の分注器のバイアスを低減している。これらの対策を講じることにより誤差を少なくしている。

NUCEF では、実験解析及び計量管理の分析結果報告値として採用しているのは、分析の繰り返し測定結果から統計処理を行い、求めた変動係数が 0.3%以下であることを条件とし、繰り返し測定の平均値と変動係数を報告値としている。STACY 及び TRACY 燃料ウラン濃度分析時の変動係数を図 5 に示す。

5.2.2 遊離酸濃度 (硫酸アンモニウム・過酸化水素添加-全酸滴定法)

本法による全酸濃度定量は後述の硫酸アンモニウム・過酸化水素添加-遊離酸・ウラン逐次定量法による遊離酸濃度定量法と比較して精度が高く遊離酸濃度を求めるために

必要なウラン濃度は、上述の鉄（II）還元一二クロム酸カリウム酸化滴定法を用いて定量している。誤差要因は、5.2.1と同じであり、同様の対応をしている。

5.2.3 ウラン濃度及び遊離酸濃度（硫酸アンモニウム・過酸化水素添加－遊離酸・ウラン逐次定量法）

本法では、全酸濃度から遊離酸濃度を差し引いた値をウラン化合物から遊離した硝酸量とし、ウラン濃度を計算している。従って、遊離酸濃度の定量誤差はウラン濃度にも影響するため、硫酸アンモニウムを添加して遊離酸濃度を定量する際の定量誤差が問題となる。このため、遊離酸濃度定量時の滴定終点を確実に精度良く検出する必要がある。自動滴定装置における滴定終点検出方法は、電位の飛躍点（微分値； $\Delta E / \Delta mV$ ）を求めるものであり、微分値の変化が大きいことが望ましい。微分値の変化を大きくするには、標準溶液の濃度を高く設定する必要があるが、ここでは試料使用量及び分析精度を考慮した0.1Nの水酸化ナトリウム標準溶液を使用している。装置のハード面においては、過酸化水素水の不用意な滴下を防ぐため、過酸化水素水配管の途中にT字管を設置し試薬分注後、空気追い出しにより配管内の試薬を全量排出させている。その他の誤差要因と対応は5.2.1と同じである。

5.2.4 ウラン同位体組成（質量分析法）

同位体比の測定では、一般に試料中に同重体が存在すると、測定結果に誤差を与える原因となるため、化学分離操作が必要になる。しかし現状のNUCEFの溶液燃料では、 ^{238}Pu 等の該当するウランの同重体が含有されていないために化学分離操作は行っていない。

従来は、試料の一定量を塗布したフィラメントを使用して一定時間測定する方法を用いてきた。この測定法は、質量差別効果によるバイアスを有するために、試料と同一の測定条件で同位体標準試料（NUCEFではNBS-U500を使用）を測定し、その結果と同位体標準試料の認証値との差を係数として算出して補正を行うものである。質量差別効果は誤差の要因であり、それを補正するための作業には相当の労力を必要としていたが、近年、これらの影響を排除することが可能な方法であるトータルエバボレーション法⁸⁾が普及しており、NUCEFでも本法を導入、適用し現在に至っている。トータルエバボレーション法は、フィラメントに塗布した全試料を蒸発させ、検出した各同位体のイオン電流量比から同位体比を算出するために、質量差別効果によるバイアスの補正を必要としない。これによって、従来法の大きな課題であった質量差別効果の影響を抑え、分析精度及び作業性の向上を図ることが可能となった。この他、質量分析における安定した測定を実施するために、フィラメントへの試料塗布量、焼付け条件等も一定に管理している。

5.2.5 FP 核種分析（ γ 線スペクトロメトリー法）

FP 核種分析は種々のエネルギーの γ 線放出核種を含有した標準試料を用いて、 γ 線スペクトロメータにおける γ 線エネルギーに対する効率（エネルギー効率曲線）を求め、溶液燃料を測定している。しかし、溶液燃料中のウラン濃度は実験毎に異なるため、密度も試料毎に異なり、密度差による自己吸収が測定誤差要因となる。

この影響を軽減するため、エネルギーの高い γ 線核種を選定するとともに、異なる密度の標準試料を作成して試料に応じて選択し、標準試料と溶液燃料との自己吸収差の軽減を図っている。

5.2.6 その他

低濃度ウランを対象とするアルセナゾⅢ発色吸光光度法における妨害元素は Pu、Am、Np 等であり、現状の分析試料では、これら元素の含有率が低いため、特別の前処理を行っていない。ICP 発光分光分析法による不純物元素の分析では、試料中のウラン濃度が高い場合は、分析時にバックグラウンド値の上昇による誤差を生じることから、イオン交換分離または抽出分離によりウランを除去した後に分析を実施している。

5.3 分析機器の管理

分析精度を維持する上で、分析機器の健全性の維持と定期的な校正が重要である。NUCEF では標定した標準試料を分析時に並行測定して分析機器の健全性を確認するとともに、各機器については定期的な点検を実施している。

5.3.1 自動滴定装置

自動滴定装置は、ウラン濃度及び遊離酸濃度の定量に使用している。本装置については、分析時に標準試料を並行して測定し、測定値が標定値と誤差範囲 $\pm 0.3\%$ 以内で一致することを確認することで、本装置及び使用する試薬など滴定分析を行う上で異常が無いことを確認している。ウラン濃度分析においては、作業用標準試料(WSD)を作成して、JAERI-U4 を用いた標準溶液による標定を行い、通常の分析における標準試料としている。平成 13 年度の WSD 測定誤差を図 6 に示す。酸濃度分析では、5.1.5 に記載したアミド硫酸標準溶液を使用している。滴定装置の電極については、上記の機能確認時に異常があった場合、適宜交換している。

5.3.2 質量分析計

質量分析計については、年一回の定期点検を実施しており、真空系、磁場、検出部及び解析部に異常がないことを確認している。また、定常的な試料測定時には、5.1.3 項で述べた同位体標準試料を測定試料と同一連内で測定することで測定結果の健全性を確認している。トータルエバボレーション法の導入後は、同位体標準試料の認証値と測定値

の主同位体における相対誤差で±0.2%程度を目安としている。現時点ではトータルエバポレーション法における測定の評価は行っていないため、上記の値で管理しているが、今後、明確な基準設定を行う方向で検討を進める予定である。

5.3.3 ギ線スペクトロメータ

NUCEF で行う FP 核種分析用の試料は、ウラン濃度が 200~450g/L の硝酸溶液であり、測定試料中でのギ線の減衰は無視できない。このため RI とウラン溶液を混合した標準溶液線源を用いて、ギ線の減衰率及び検出効率についての校正を行っている。この校正頻度は、3 ヶ月に 1 度、または必要に応じて測定の都度行っている。

5.3.4 その他

天秤については、週毎に計量法に基づく標準分銅と内部標準分銅による校正を行っている。密度計についても、週毎に精製水を用いて校正あるいは機能確認を行っている。

誘導結合プラズマ発光分析装置については、年 1 回の定期点検を行い装置の健全性を確認している。赤外分光光度計については月 1 回波長校正及び装置の健全性確認を行っている。

5.4 誤差評価

NUCEF における分析は、対象及び目的に応じて必要とされる精度も異なっている。このうち、ウラン濃度及び同位体組成分析は臨界データの精度向上及び核物質計量管理の観点から、高精度分析が必要とされる。また、FP 核種分析も、臨界実験データの評価の観点から、精度の向上が必要とされている。この 3 種類の分析についての誤差要因と誤差を表 5 に示す。

核物質計量管理の観点から、国際原子力機関 (IAEA) では、計量管理に係わる各分析方法に対して目標とする分析精度 (国際目標値 ITV) を示している^{9,10)}。IAEA が示した ITV のうち、ウラン濃度及び同位体組成分析に関する値を表 6 に示す。誤差評価の対象手法が異なるため単純に比較はできないが、現状での NUCF における分析精度は、この国際目標値を満たしていると認められる。

6. おわりに

NUCEF の分析設備では、STACY 及び TRACY による硝酸ウラニル溶液燃料を用いた臨界実験のための実験解析分析、燃料の調製のための工程管理分析、保障措置のための計量管理分析を実施しており、これまでに約 5000 件の試料を分析した。対応にあたっては、分

析方法の確立や分析方法の改良、分析精度の向上及び廃棄物の低減化に努めた。また分析精度の維持、向上のためには、分析の品質管理、設備の維持管理も重要な要素であり、これらのこととを管理し遂行することにより、必要な分析精度を維持している。

今後は、技術の継承と分析精度の維持、向上及び分析廃液のさらなる低減化、並びに品質保証システムの確立等を図っていくことが重要と考える。

謝辞

本報告書を作成するにあたり、長年に亘るデータ収集、分析設備の運転及び保守点検を行ってきた安全試験部 NUCEF 管理課各分析担当者及び東京ニュークリア・サービス(株)の分析担当者の皆様に深く感謝致します。

また、本レポートの作成に対しご指導頂いた環境科学研究部分析科学研究グループ伊藤光雄氏、査読及び貴重なコメントを頂いた環境科学研究部分析化学研究グループ渡部和男グループリーダーに深く感謝致します。

参考文献

- 1) 宮内正勝、他：JAERI-Tech 96-007”NUCEF 分析設備”(1996).
- 2) ISO-7097 (1983).
- 3) K. Motojima, K. Izawa: Anal. Chem., 36, 733 (1964).
- 4) 大西寛、樋田行雄：分析化学, 18, 592 (1969).
- 5) 岡崎 修二 : RADIOISOTOPES, 45, 597 (1996).
- 6) G. Uchiyama, et al: J. Radiat. Res., 42, 11 (2001).
- 7) 橋谷博、星野昭、安達武雄：JAERI-M5343, ”純分定量用金属ウラン標準試料 JAERI-U4” (1973).
- 8) CALLIS, E.L: Int. J. Mass Spectrometry and Ion Processes. 103, 93 (1991).
- 9) KUHN, E. et al: "1993 International Target Values for Uncertainty Components in Fissile Isotope and Element Accountancy for the Effective Safeguarding of Nuclear Materials", IAEA STR-294, IAEA, Vienna (1993).
- 10) H. Aigner, et.al; "International Target Values2000 for Measurement Uncertainties in Safeguarding Nuclear Materials", IAEA STR-327, IAEA Vienna (2001).

表1 原子炉施設専用分析室(I)と原子炉施設・核燃料使用施設共用分析室(II)、(III)、(IV)の主要分析機器

	分析機器名	主要用途
分析室(I)	前処理装置	試料瓶開封、密度測定、分析試料の希釀・分取、試料データ管理
	自動滴定装置	U、Pu濃度、硝酸濃度測定等
	ハイブリットK吸収端/蛍光X線濃度計	U、Pu濃度測定等
	紫外可視分光光度計	微量U、Pu濃度、不純物測定等
	赤外分光光度計	TBP、TBP分解生成物、水相中油分濃度測定
	γ線放射能測定装置	γ線放射能濃度測定
	イオンクロマトグラフ	無機陰・陽イオン、有機酸測定
	ICP発光分光分析装置	不純物元素濃度測定
分析室(II) (III) (IV)	自動滴定装置	U、Pu、硝酸濃度測定等
	紫外可視分光光度計	微量元素濃度測定
	赤外分光光度計	TBP、TBP分解生成物、水相中油分濃度測定
	質量分析計	同位体比測定、U、Pu濃度測定等
	ICP発光分光分析装置	不純物元素濃度測定、毒物濃度測定
	γ線スペクトロメータ	FP核種測定等

表2 平成6年からの分析実績

年度	平成6年度	平成7年度	平成8年度	平成9年度	平成10年度	平成11年度	平成12年度	平成13年度	平成14年度	総数
分析試料数	149	382	325	189	297	351	438	322	275	2728
分析項目数	291	787	592	423	611	769	761	862	641	5737

表3 主なサンプリングポイントの分析項目及び要求精度

分析目的	サンプリングポイント	性状	分析項目と予想濃度	要求精度	分析目的
実験解析・計量管理	ダンプ槽	水系・硝酸性	密度 U濃度: 200~500g/L 硝酸濃度: 0.5~3mol/L 同位体組成 不純物濃度: 10~200mg/L 核分裂生成物(FP)核種濃度	±10 ⁻⁴ g/cm ³ ±0.3% ±3% ±0.1% impurity5% activity5%	・臨界実験用燃料組成確認 ・U計量管理
	U溶解液計量槽 U溶液貯槽	水系・硝酸性	密度 U濃度: 200~500g/L 硝酸濃度: 0.5~3mol/L 同位体組成 不純物濃度: 10~200mg/L	±10 ⁻⁴ g/cm ³ ±0.3% ±3% ±0.1% impurity5%	・U計量管理
工程管理	U濃縮缶	水系・硝酸性	U濃度: ~500g/L 硝酸濃度: 0.5~3mol/L	±3% ±3%	調整設備 精製工程(濃縮缶性能)確認
	U溶液受槽	水系・硝酸性	U濃度: 50~360g/L 硝酸濃度: 0.5~3mol/L TBP濃度: 1~50mg/L	±3% ±3% ±10%	調整設備 精製工程の管理
	U溶媒槽	有機系(TBP-NDD)	U濃度: ~50g/L 硝酸濃度: 0.5~3mol/L TBP濃度: ~30% 放射能濃度: Gross γ、αβ、FP	±3% ±3% ±10% activity5%	精製設備性能確認
	廃溶媒槽	有機系	U濃度: ~50mg/L 硝酸濃度: ~0.1N TBP濃度: ~30% DBP濃度: ~100ppm	±5% ±5% ±5% ±10%	精製設備性能確認
	蒸発缶給液槽	水系・硝酸性	U濃度: ~50mg/L 硝酸濃度: 1~3mol/L TBP濃度: 1~50mg/L 不純物濃度: 10~50mg/L 放射能濃度: Gross γ、αβ、FP	±5% ±5% ±10% impurity5% activity5%	燃取補助設備 臨界管理、濃縮前性状確認

表4 分析方法及び使用分析装置

分析項目		分析法	分析装置	
ウラン濃度	数 g/L 数 100g/L	鉄(II)還元-ニクロム酸カリウム酸化滴定法 硫酸アンモニウム・過酸化水素添加-遊離酸・ウラン逐次定量法	自動滴定装置	
	数 mg/L~ 数 100mg/L	吸光光度法(アルセナゾⅢ発色吸光度法)		
酸濃度	酸塩基中和滴定法		自動滴定装置	
	硫酸アンモニウム・過酸化水素添加-遊離酸・ウラン逐次定量法			
	硫酸アンモニウム・過酸化水素添加-全離酸滴定法			
核分裂生成物	γ 線スペクトロメトリ		γ 線スペクトロメータ(Ge半導体検出器)	
全 γ 線	全 γ 線分析法		γ 線放射能測定装置(NaI(Tl)シンチレーション検出器)	
TBP	数 10mg/L~ 数 1000mg/L	分光光度法(溶媒抽出法)	赤外分光光度計	
	数%~ 数 10%	酸平衡-アルカリ滴定法	自動電位差滴定装置	
DBP	イオンクロマトグラフィ		イオンクロマトグラフ	
不純物	発光分光分析法		ICP発光分光分析装置	
ウラン同位体組成	質量分析法		表面電離型質量分析計	
溶液密度	振動式		前処理装置(振動式密度計)	

表5 分析操作における誤差要因と誤差

分析方法	誤差要因	誤差		
			総合誤差	
(鉄(II)還元-二クロム酸カリウム酸化滴定法)	系統誤差	JAERI-U4濃度	<0.01%	<0.10%
		JAERI-U4調整	<0.03%	
		二クロム酸カリウム標準	<0.10%	
	偶然誤差	希釈分取	<0.03%	<0.09%
		滴定終点	<0.08%	
		溶液密度	<0.01%	
(硫酸アンモニウム添加-全酸滴定法)	系統誤差	アミド硫酸純度	<0.01%	<0.50%
		水酸化ナトリウム標準	<0.50%	
	偶然誤差	滴定終点	<0.60%	<0.60%
		ウラン分析	<0.05%	
		希釈分取	<0.03%	
		溶液密度	<0.01%	
ウラン同位体分析 (質量分析法)	系統誤差	装置(検出部)検出効率	<0.10%	<0.14%
	偶然誤差	試料測定(汚染)	<0.10%	
(FP核種測定) (γ線スペクトロメトリ)	系統誤差 (検出効率測定)	標準線源	<2.5%	<2.74%
		効率曲線近似	<1%	
		計数誤差	<0.5%	
	偶然誤差 (試料測定)	希釈分取	約1%	<2.45%
		計数誤差	<1%	
		試料測定位置	<2%	
		ウラン濃度	<0.2%	

*1 ウラン濃度は、1試料当たり、約20mgのウランを含むように純水で希釈し5回繰り返し測定した。

*2 硝酸濃度は、硫酸アンモニウム及び過酸化水素水を加えアルカリ中和滴定法により全酸当量値から*1で得られたウラン当量値を差し引く方法を採用した。測定は、5回繰り返した。

*3 FP核種測定には、γ線スペクトロメトリによる¹⁴³Ce、¹⁴⁰Baなどの短寿命FP核種分析法を適用し、極短半減期核種の与える影響を避けるため、臨界実験後のウラン溶液燃料を5日間にわたり繰り返し測定した。

表 6 分析項目別の国際目標値 ITV1993 及び ITV2000

対象	手法	誤差（相対標準偏差、%）			
		偶然誤差 $u(r)$		系統誤差 $u(s)$	
		ITV2000*1	ITV1993*2	ITV2000	ITV1993
密度	振動式密度計	<0.05	N.D.*3	<0.05	N.D.
硝酸 U 溶液中の U 濃度	滴定	0.10	N.D.	0.10	N.D.
U,Pu 混合物中の U 濃度	同位体希釈質量分析 (GB 環境)	0.15	0.20	0.1	0.20
使用済燃料溶液中の U 濃度	ハイブリッド K 吸収端/蛍光 X 線濃度計	0.2	0.20	0.15	0.20
同位体組成	表面電離型質量分析計 DU (<0.3wt% ²³⁵ U)	0.5	N.D.	0.2	N.D.
	U (0.3%< ²³⁵ U<1%)	0.2	N.D.	0.2	N.D.
	LEU (1%< ²³⁵ U<20%)	0.1	0.20	0.1	0.20

*1 : 2000 年に示された国際目標値⁹⁾*2 : 1993 年に示された国際目標値⁸⁾

*3 : 検出限界以下

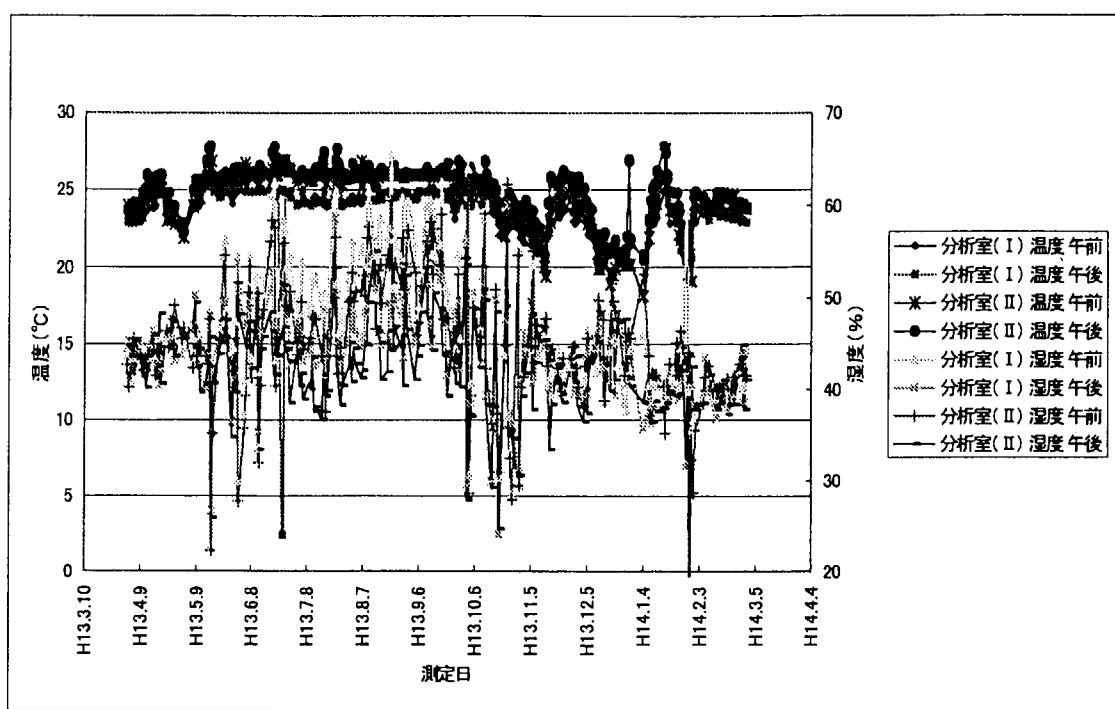


図1 分析室室温と湿度

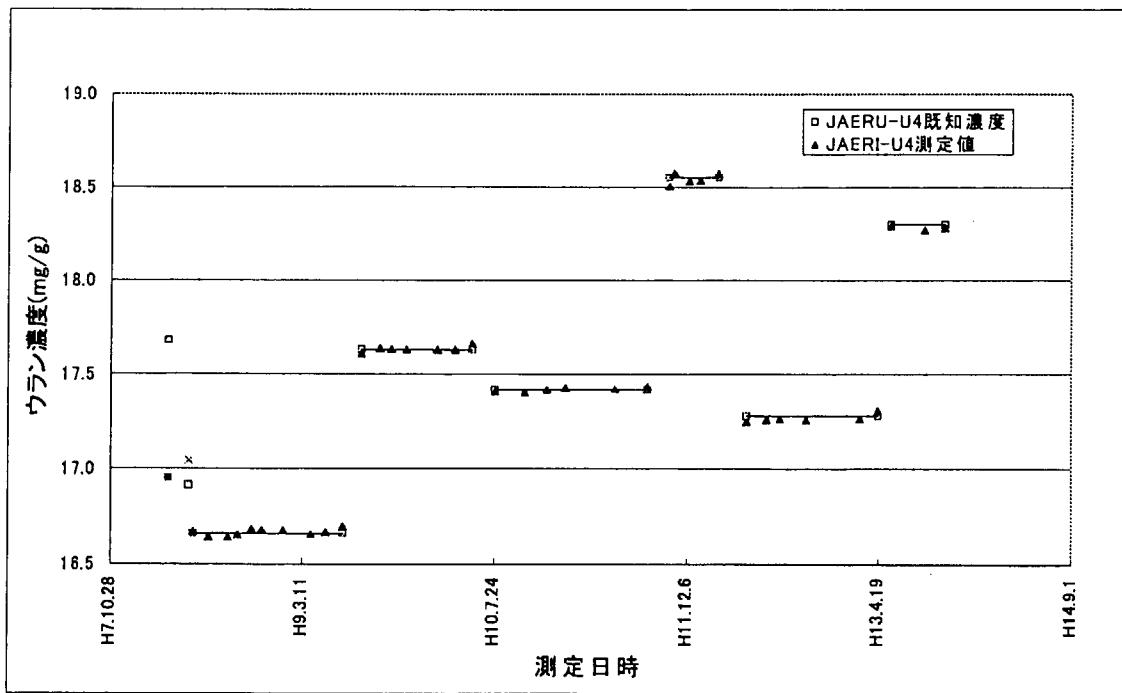


図2 鉄(II)還元ニクロム酸カリウム酸化滴定法による
ウラン標準溶液のウラン定量

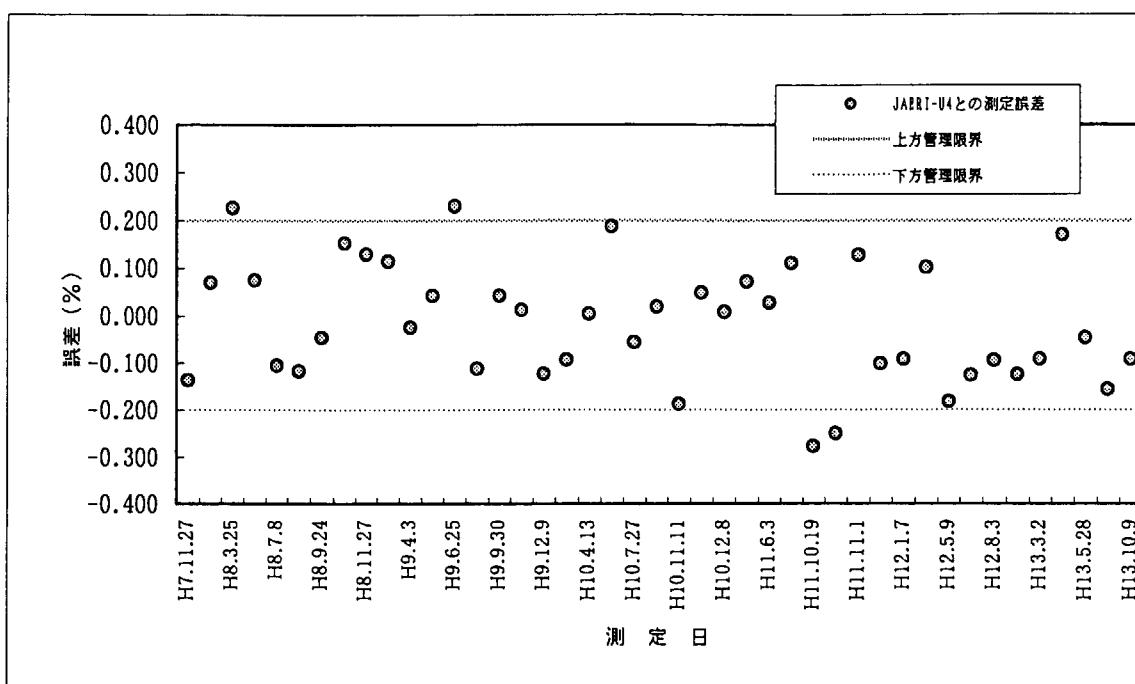
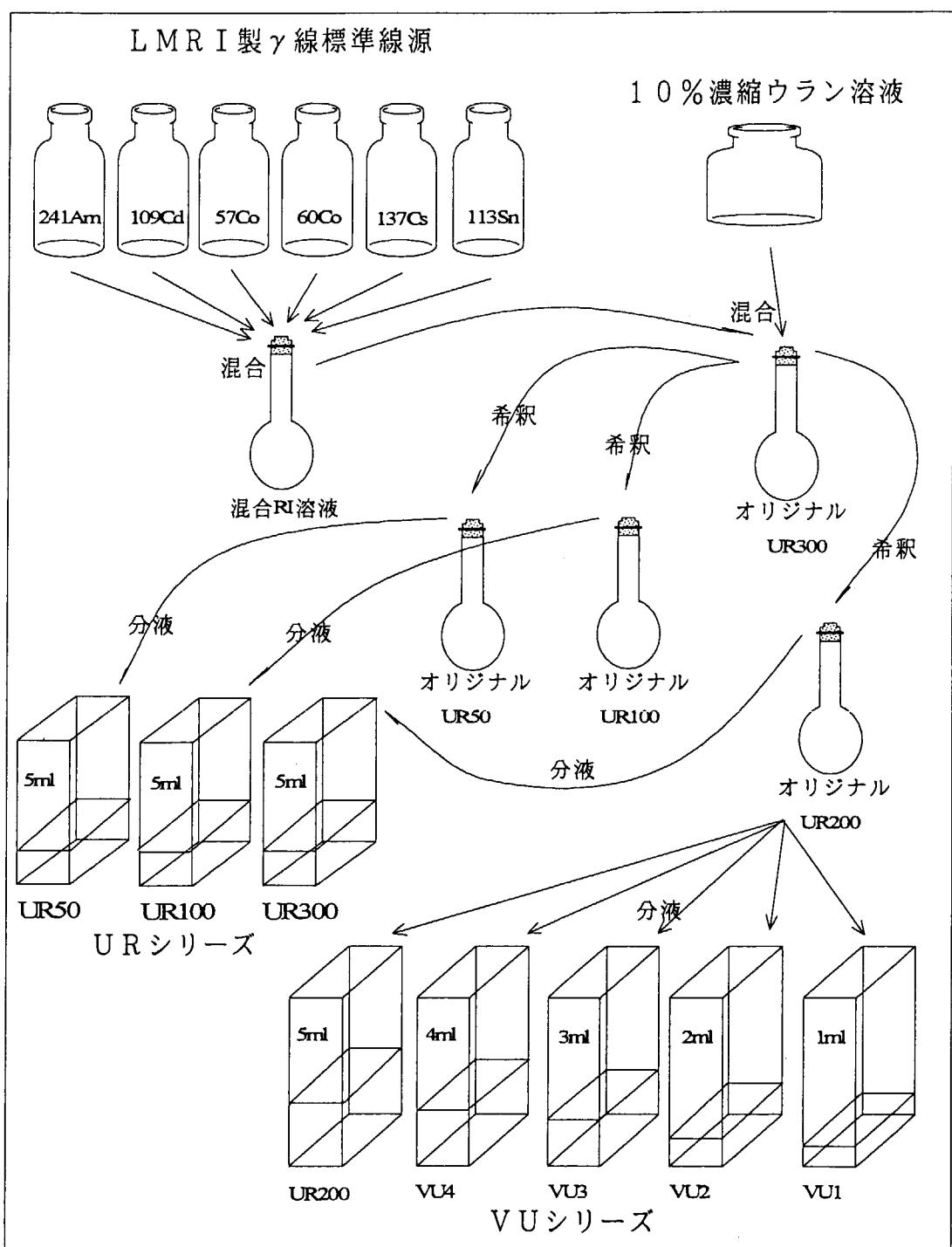


図3 ニクロム酸カリウム標準溶液の標定結果

図4 γ 線スペクトロメータ標準線源調製方法

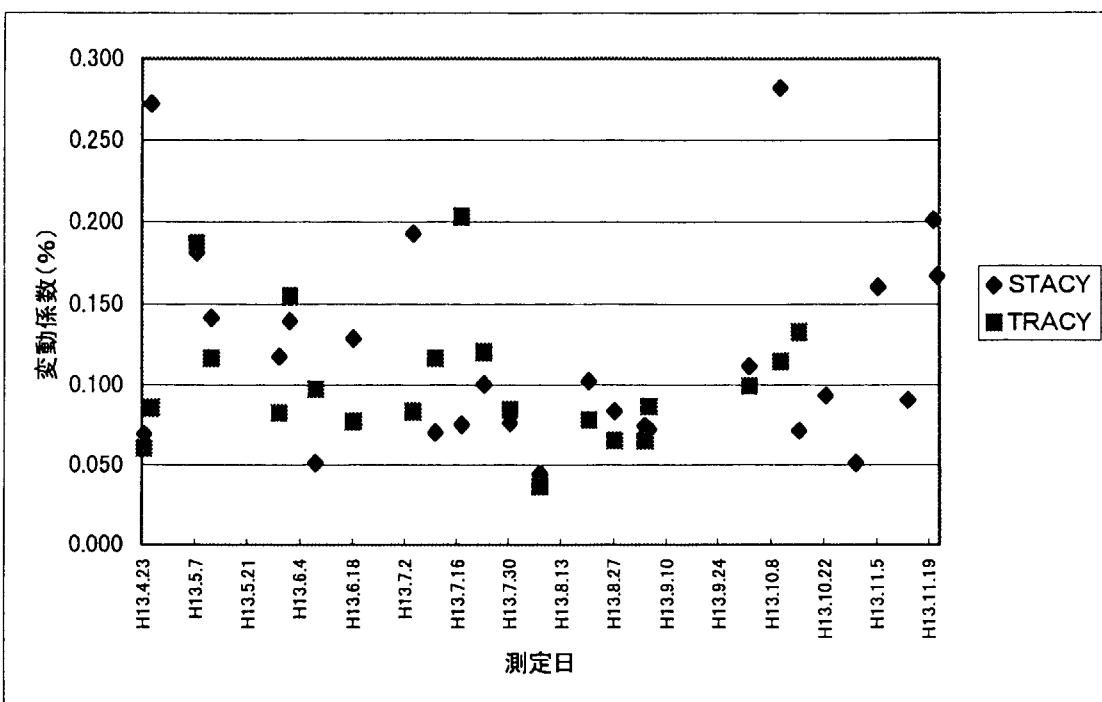


図5 STACY・TRACY 燃料ウラン濃度分析時の変動係数

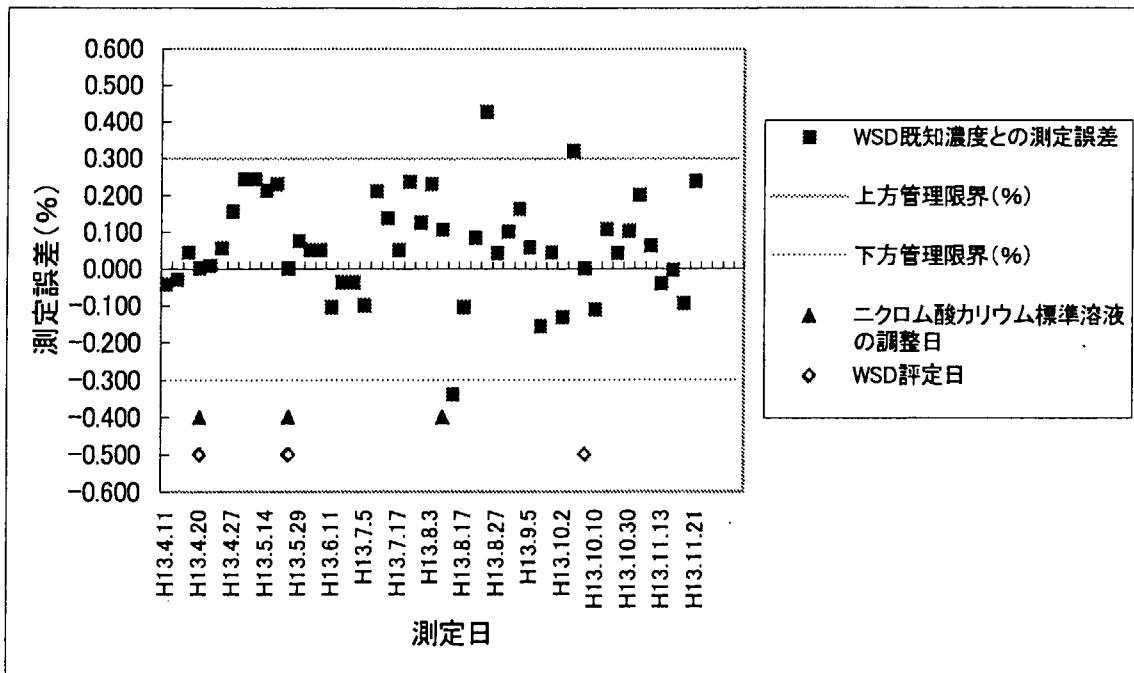


図6 WSD測定誤差と分析室の温湿度

付録 分析マニュアル

目次

1. ウラン濃度	
1-1 鉄(II)還元ニクロム酸カリウム酸化滴定法	23
1-2 アルカリ滴定法 (硫酸アンモニウム・過酸化水素添加-遊離酸・ウラン逐次定量)	28
1-3 アルセナゾIII発色吸光光度法(I)	32
1-4 アルセナゾIII発色吸光光度法(II)	35
2. 遊離酸濃度	
2-1 酸塩基中和滴定法 (硫酸アンモニウム・過酸化水素添加-全酸滴定法)	38
3. ウラン同位体組成	
3-1 質量分析法	41
4. TBP濃度	
4-1 赤外分光光度法	45
4-2 酸平衡-アルカリ滴定法	48
5. 放射能測定	
5-1 γ 線スペクトロメトリ	51

This is a blank page.

1. ウラン濃度

1-1 鉄(II)還元ニクロム酸カリウム酸化滴定法

1. 方法の概要

9.8M 以上のリン酸溶液中で鉄(II)により、ウラン(VI)をウラン(IV)に還元する。過剰の鉄(II)をモリブデン(VI)を触媒として硝酸で酸化する。次に硫酸バナジル(IV)を加えてニクロム酸カリウム標準溶液で電位差滴定してウラン量を求める。¹⁾

2. 適用範囲

本法は試料中に共存するプルトニウム、鉄などの影響を受けないので、ウラン-プルトニウム混合溶液中のウラン濃度分析に適用できる。²⁾

ニクロム酸カリウム標準溶液(0.03N)と5mL容量ビュレットを用いた場合、ウランとして10~35mgが適当である。

3. 装置

- 1) 電位差滴定装置：平沼産業製 COMTITE-980型 自動滴定装置
- 2) 電極：白金電極-飽和カロメル電極

4. 試薬及び調製方法

1)ウラン標準溶液(20mg/g)

金属ウラン標準試料(JAERI-U4)約2gを硝酸(1+1)に浸し、5~10分間加温して表面酸化物を除き金属光沢を出す。水で洗浄しアセトンで脱水し風乾後、シリカゲル入りデシケータ中で30分間乾燥する。この表面の酸化被膜を除いた金属ウラン片約2gを正しく秤量し、溶解用ビーカーに移して硝酸(1+1)10mLを加え加熱溶解する。溶解した後、全液量が100mL程度になるように水で希釈し秤量する。秤量後、試薬保存瓶等に移し入れ保存する。

2)ニクロム酸カリウム標準溶液(0.03N)

ニクロム酸カリウム標準試薬(99.99%以上)約1.8gを量り取り、めのう乳鉢ですりつぶし、電気乾燥器(150°C)で1時間乾燥する。つづいてシリカゲル入りデシケータ中で45分間放冷後、約1.6gを正確に秤り取り、0.5M硫酸10mLで溶解したのち、1Lメスフラスコに移し、0.5M硫酸で希釈、定容とする。備考[1]

本分析法で用いるニクロム酸カリウムは、1分子量でウラン3原子(6当量)の酸化力を有することから、ニクロム酸カリウム濃度は、次の式から算出される。

$$\text{ニクロム酸カリウム濃度 (N)} = W \times P / 100 / 49.031$$

W : ニクロム酸カリウム採取量 (g)

P : 容量分析用標準物質の認証値 (純度、%)

49.031 : U 当量補正值 (294.185/6)

3) 0.5M 硫酸鉄 (II) 溶液

硫酸鉄 (II)・7水和物 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 7g とアミド硫酸 (HOSO_2NH_2) 0.5g を電子天秤で量り取り 0.5M 硫酸 100mL に溶解する。備考[2]

4) リン酸

H_3PO_4 、濃度 85%、比重 1.7

5) 硫酸 (9M)

ビーカー (1L) に水 500mL を採取し、これに硫酸 500mL を少量ずつ攪拌しながら加える。

6) 1.5M アミド硫酸 (スルファミン酸)

アミド硫酸 (HOSO_2NH_2) 14.6g を水に溶解し 100mL とする。

7) 4M 硝酸-0.1M アミド硫酸-1%モリブデン酸アンモニウム溶液

モリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1g を水 300mL に溶解し、次にアミド硫酸 (HOSO_2NH_2) 4.9g を加え、完全に溶解する。さらに硝酸 143mL を加え、良く攪拌した後、水で 500mL とする。

8) 0.01% (W/V) 硫酸バナジル (IV) 溶液

硫酸バナジル水和物 ($\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 0.05g を 0.5M 硫酸 50mL に溶解し、純水で 500mL とする。

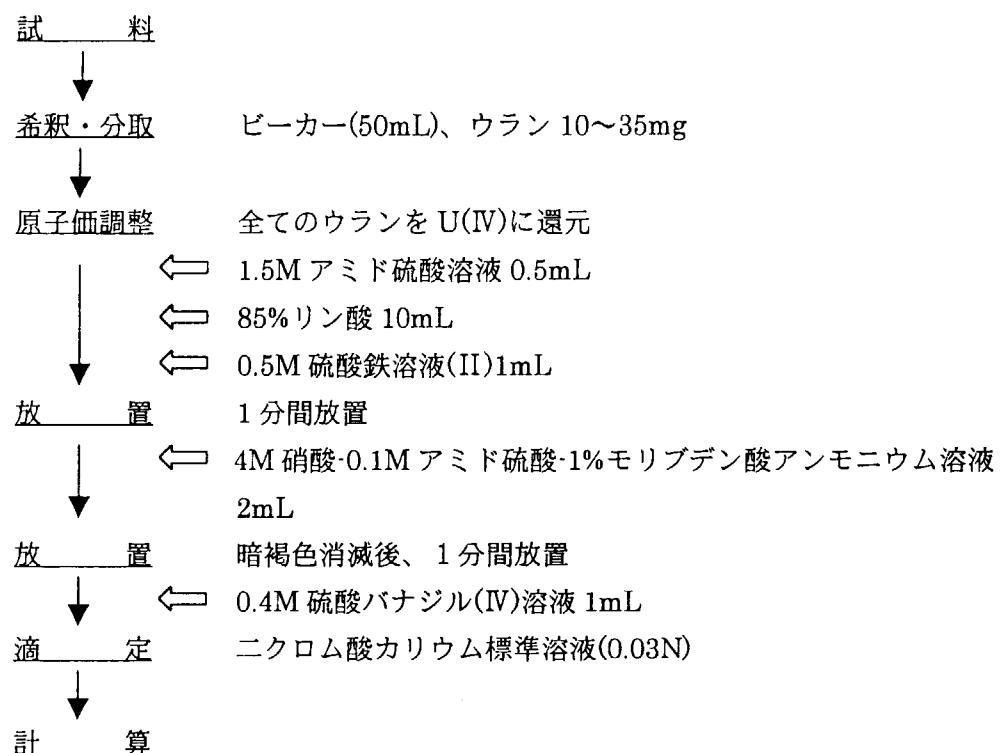
5. 分析操作

- 1) ウラン 10~35mg を含むように試料溶液をビーカー (50mL) に分取する。
- 2) 試料溶液が 3mL 以下になるまで加熱濃縮する。
- 3) 1.5M アミド硫酸溶液 0.5mL を加える。備考[3]
- 4) リン酸 10mL を加え、マグネチックスターラを用いて攪拌する。備考[4]
- 5) ビーカーを自動滴定装置にのせる。
- 6) 0.5M 硫酸鉄 (II) 溶液 1mL を加え、1 分間放置する。
- 7) 4M 硝酸-0.1M アミド硫酸-1%モリブデン酸アンモニウム溶液 2mL を加える。
備考[5]
- 8) 溶液が暗褐色になるまで溶液をよく混合する。備考[6]
- 9) 溶液の暗褐色が消滅してから、さらに 1 分間放置する。備考[7]
- 10) 0.4M 硫酸バナジル (IV) 溶液を 1mL 加える。備考[8]
- 11) 少量の水でビーカーの器壁を洗い、試料溶液を約 20mL に調節する。備考[9]
- 12) ビーカーを滴定装置にのせ、白金電極-カロメル電極を浸し、溶液をかき混ぜ、ニク

クロム酸カリウム標準溶液(0.03N)で滴定する。備考[10]、[11]、[12]

13) 計算式によりウラン量を求める。

5. 分析フローシート



7. 計 算

試料溶液のウラン濃度は次の式から算出する。

$$\text{ウラン}(\text{mg/mL}) = (V \times N \times (A/2)) \times Q \times \rho/W$$

V : 滴定に要した二クロム酸カリウム標準溶液(mL)

N : 二クロム酸カリウム標準溶液規定度(N)

A : ウラン平均原子量 天然ウランの場合 ; 238.029

濃縮度 6% の場合 ; 237.866

濃縮度 10% の場合 ; 237.744

Q : 希釀率 (希釀重量(g)/試料採取量(g))

W : 試料採取量(g)

ρ : 密度(g/cm³)

8. 備 考

- [1] プルトニウムを含まない試料の場合、二クロム酸カリウムを水に溶解して調製しても良い。

- [2] 調製してから約 2 週間経過した溶液は鉄（II）の一部が空気酸化されるので廃棄し、再調製する。
- [3] 試料溶液中の硝酸が分解して亜硝酸が生成していると、滴定値に誤差を与えるので、存在する亜硝酸をアミド硫酸で酸化する。
- $$\text{HNO}_2 + \text{HO}(\text{SO}_2\text{NH}_2) \rightarrow \text{N}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
- [4] 9.8M 以上のリン酸溶液中で Fe (II) により U (VI) が U (IV) に定量的に還元される。
- $$\text{U (VI)} + 2\text{Fe (II)} \rightarrow \text{U (IV)} + 2\text{Fe (III)}$$
- [5] 過剰の鉄 (II) を硝酸で酸化するために触媒としてモリブデンを加える。
- $$2\text{Fe (II)} + \text{HNO}_3 + 2\text{H} + \text{MO} \rightarrow 2\text{Fe (III)} + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- [6] 操作 5)で加える過剰の鉄 (II) の量が試料に含まれるウランの当量より僅かに多い場合は暗褐色にならない。ウランの当量以上に鉄(II)を加えてあれば、暗褐色にならなくとも良い。
- [7] 1 分間放置すれば過剰の鉄 (II) は完全に酸化される。操作 8)で暗褐色を呈しなかった場合、溶液中に小さな気泡が発生し始めてから 1 分間放置する。
- [8] ウラン (IV) とニクロム酸カリウムとの反応を促進する。
- $$\text{U (IV)} + 2\text{Fe (III)} \rightarrow \text{U (VI)} + 2\text{Fe (II)}$$
- $$3\text{Fe (II)} + \text{Cr (VI)} \rightarrow 3\text{Fe (III)} + \text{Cr (III)}$$
- $$\text{U (IV)} + 2\text{V (IV)} \rightarrow \text{U (VI)} + 2\text{V (III)} \quad (\text{反応は早い})$$
- $$3\text{V (III)} + \text{Cr (VI)} \rightarrow 3\text{V (IV)} + \text{Cr (III)}$$
- [9] 滴定時にリン酸濃度が高いと正の誤差を与える。ビーカー容量、電極寸法、攪拌速度等から液量を調整する。液量を調整後、直ちに滴定を開始する。
- [10] 50mL 容量のビーカーを使用する場合、液量が制限されるので、細型白金-飽和滴定カロメル複合電極を用いることが望ましい。滴定誤差を小さくするために、電極とニクロム酸カリウム標準溶液滴下用チップの相互位置、かき混ぜ速度を一定にする。回転子を用いて試料溶液をかき混ぜた時、滴加用チップは電極対の上流側に置く。滴加用チップと電極対の間隔はあまり離れないようにする。試料溶液が飛び散らないように注意しながら、なるべくかき混ぜ速度を早くする。
- [11] 新品の白金電極あるいは長期間空气中に放置された白金電極を用いた時、電位差滴定の終点が不明瞭あるいは電位変化幅が小さい場合がある。この様なとき、鉄 (II) を含むリン酸溶液又は本法の試料溶液の滴定を繰り返すと改善される場合がある。
- [12] 試料溶液の液温が 15°C よりも低いと反応が遅くなり、滴定誤差が大きくなる。冬季、暖房のない部屋で本操作を行うと問題となる場合があるが、通常はリン酸の希釈熱により、試料の液温は 20°C 以上となる。

9. 参考文献

- 1) W.Davies, W.Gray: *Talanta*, 11,1203(1964).
- 2) 加藤義春, 山本忠史, 武藤博, 木原壯林: *分析化学*, 23,672(1974).

1 - 2 アルカリ滴定法

(硫酸アンモニウム・過酸化水素水添加一遊離酸・ウラン逐次定量)

1. 方法の概要

硫酸アンモニウムで、ウランの可溶性錯体を形成した後、水酸化ナトリウム標準溶液で遊離酸を滴定する。つぎに過酸化水素水を加え、遊離してくるウランと当量の酸を水酸化ナトリウム標準溶液で滴定し、ウラン量を求める。

2. 適用範囲

本法は遊離酸として 0.1N 以上、ウラン濃度 10~500mg/mL の試料に適用できる。また、同一試料溶液中の硝酸濃度及びウラン濃度を求める場合に適する。

3. 装 置

- 1) 電位差滴定装置：平沼産業製 COMETITE-900 型自動滴定装置
- 2) 電極：ガラス比較複合電極

4. 試薬及び調製方法

- 1) ウラン標準溶液 (20mg/g)

金属ウラン標準試料 (JAERI-U4) 約 2g を硝酸 (1+1) に浸し、5~10 分間加温して表面酸化物を除き金属光沢を出す。水で洗浄しアセトンで脱水し風乾後、シリカゲル入りデシケータ中で 30 分間乾燥する。この表面の酸化被膜を除いた金属ウラン片約 2g を正しく秤量し、溶解用ビーカーに移して硝酸(1+1) 10mL を加え加熱溶解する。溶解した後に全液量が 100mL 程度になるように水で希釈し秤量する。秤量後、試薬保存瓶等に移し入れ保存する。

- 2) 過酸化水素水 (30%)

- 3) 硫酸アンモニウム溶液 (10%)

硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 100g を 700mL の水に溶解し、水で 1L に希釈する。

- 4) 0.1N 水酸化ナトリウム標準溶液

水酸化ナトリウム (NaOH) 約 5g をポリエチレン製ビーカーに量り取り、二酸化炭素を含まない純水 (30 分以上沸騰させて炭酸ガスを除いた水) で表面を洗浄後、二酸化炭素を含まない純水で溶解し、1L に希釈する。空気中の二酸化炭素を吸収しないようソーダ石灰管を付けて保存する。

- 5) 0.1N 水酸化ナトリウム標準溶液の標定

アミド硫酸標準溶液(0.04g/g)1mL をビーカーに重量ベースで採取し、二酸化炭素を

含まない純水を加えて約40mLとし、調製した水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する。
次式により水酸化ナトリウム標準溶液濃度（力価）を求める。

$$\text{水酸化ナトリウム標準溶液濃度 (N)} = W \times C \times F/V$$

W : アミド硫酸標準溶液採取量(g)

C : アミド硫酸濃度(g/g)

F : アミド硫酸標準溶液の力価(1000/97.095)

V : 水酸化ナトリウム標準溶液消費量(mL)

6) アミド硫酸（スルファミン酸）標準溶液(0.04g/g)

アミド硫酸標準試薬 (HOSO_2NH_2 99.9%) をシリカゲルの入った減圧デシケータに入れ、デシケータの内圧を 2.0kPa 以下 (15mmHg) にして約 48 時間乾燥後、約 4g を正確に量り取り、純水で溶解した後、100mL とし重量を測定する。

次式によりアミド硫酸標準溶液濃度（力価）を求める。

$$\text{アミド硫酸標準溶液濃度 (g/g)} = W \times P/100/Q$$

W : アミド硫酸採取量 (g)

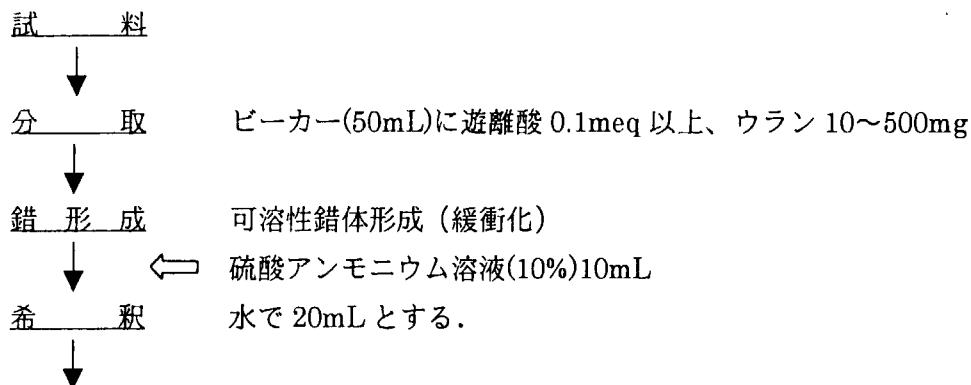
P : 容量分析用標準物質の認証値（純度）(%)

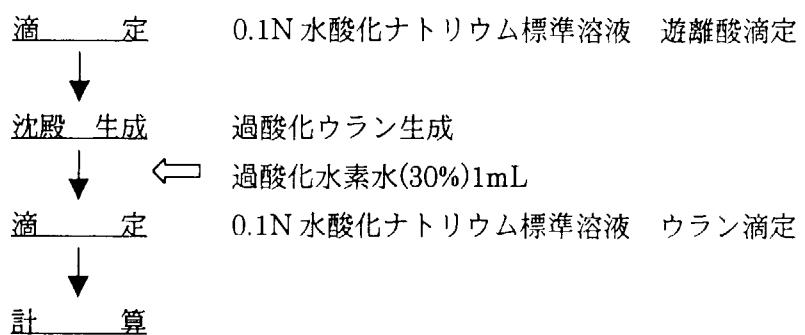
Q : 希釀重量 (g)

5. 分析操作

- 1) 試料溶液に硫酸アンモニウム溶液(10%) 10mL を加えた後、純水で約 20mL とする。
- 2) ピーカーを滴定装置にのせ、攪拌しながら 0.1N 水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する。備考[1]
- 3) 終点は滴定曲線の飛躍点とする。
- 4) 過酸化水素水 (30%) 1ml 加える。
- 5) 0.1N 水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する。
- 6) 終点は滴定曲線の飛躍点とする。
- 7) 計算式によりウラン量を求める。

6. 分析フローシート





7. 計 算

試料溶液中のウラン濃度及び遊離酸濃度は次の式から算出する。

$$\text{ウラン濃度 (mg/mL)} = (V \times N \times (A/2)) \times Q \times \rho / W$$

N : 水酸化ナトリウム標準溶液濃度(N)

V : 第一飛躍点から第二飛躍点までに消費した水酸化ナトリウム標準溶液消費量(mL)

A : ウラン平均原子量 天然ウランの場合 ; 238.029

濃縮度 6% の場合 ; 237.866

濃縮度 10% の場合 ; 237.744

W : 試料分取量(g)

Q : 希釀率 (希釀重量(g)/試料採取量(g))

ρ : 密度 (g/cm³)

$$\text{遊離酸濃度(N)} = N \times V / W \times Q \times \rho$$

N : 水酸化ナトリウム標準溶液濃度(N)

V : 第一飛躍点までに消費した水酸化ナトリウム標準溶液消費量(mL)

W : 試料分取量(mL)

Q : 希釀率 (希釀重量(g)/試料採取量(g))

ρ : 密度 (g/cm³)

8. 備 考

- [1] ガラス電極は長時間使用すると、電極の表面に皮膜を生じ、電極の指示が不正確となり、定量値に誤差を生じる。このような場合、希硝酸に約5分間程浸すことにより、再び正確な指示を得ることができる。

9. 参考文献

- 1) K.Motojima, K.Izawa: Anal.Chem., 36, 733(1964).
- 2) JIS K 8001-1992.
- 3) JIS K 8005-1992.

1 - 3 アルセナゾⅢ発色吸光光度法 (I)

1. 方法の概要

試料に尿素溶液、アルセナゾⅢ-尿素飽和硝酸溶液を加えて発色した後、波長 660nm における吸光度を測定し、ウランを定量する。備考 [1] [2]

2. 適用範囲

本法は水溶液中のウラン濃度 5~90 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の試料に適用できる。

3. 装 置

1) 分光光度計：日立製作所(株)製 U-3210 型分光光度計

島津製作所(株)製 UV-1600 型分光光度計

島津製作所(株)製 UV-3100 型分光光度計

2) セル：1cm 石英またはガラス製セル

4. 試薬及び調製方法

1) ウラン標準溶液 (20mg/g)

金属ウラン標準試料 (JAERI-U4) 約 2g を硝酸 (1+1) に浸し、5~10 分間加温して表面酸化物を除き金属光沢を出す。水で洗浄しアセトンで脱水し風乾後、シリカゲル入りデシケータ中で 30 分間乾燥する。この表面の酸化被膜を除いた金属ウラン片約 2g を正しく秤量し、溶解用ビーカーに移して硝酸(1+1) 10mL を加え加熱溶解する。溶解した後に全液量が 100mL 程度になるように水で希釈し秤量する。秤量後、試薬保存瓶等に移し入れ保存する。

1)-1 ウラン標準溶液 (200 $\mu\text{g}/\text{g}$)

ウラン標準溶液 (20mg/g) を約 1mL を重量ベースで採取し、硝酸約 1mL と純水約 99mL を重量ベースで加え攪拌する。

1)-2 検量線用ウラン標準溶液

ウラン標準溶液 (200 $\mu\text{g}/\text{g}$) から 2.5mL、5mL、25mL 及び 45mL を段階的になるように、別々の共栓付きフラスコに重量ベースで分取し、それぞれ全重量が 100g となるように純水を加え希釈する。ここで調製する検量線用ウラン標準溶液のウラン濃度は、5、10、50、90 $\mu\text{g}/\text{g}$ である。

2) 尿素溶液 (3%)

尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 30g を水で溶解し、1L とする。

3) アルセナゾⅢ-尿素飽和硝酸溶液

① アルセナゾⅢ ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$) 発色試薬 0.25g を純水 200mL に溶解する。

②濃硝酸 500mL に尿素 12.5g を加え溶解する。①の溶液 120mL と②の溶液 500mL をそれぞれメスフラスコ (1L) に移し、純水で標線まで希釈し、良く混合する。

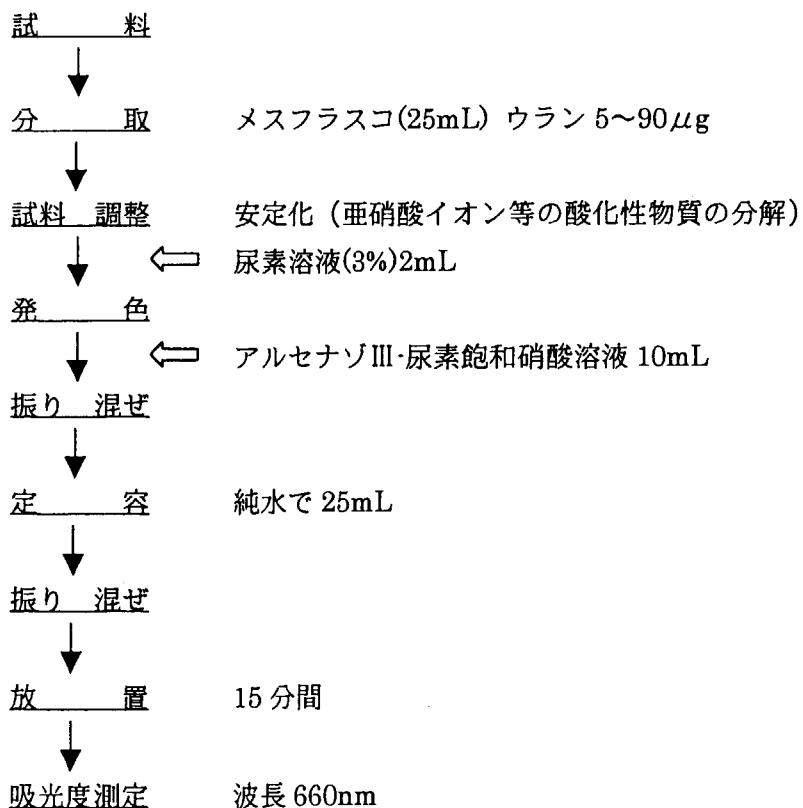
5. 分析操作

- 1) ウラン 5~60 μg を含む試料溶液をメスフラスコ (25mL) に正確に採取する。
- 2) 尿素溶液 (3%) 2mL を加え、1分間振り混ぜる。
- 3) アルセナゾIII-尿素飽和硝酸溶液 10mL を加えたのち、純水で標線まで希釈する。
- 4) 2~3分間振り混ぜたのち、15分間放置する。
- 5) 溶液の一部をセルに移し、空試験溶液を対照にして波長 660nm における吸光度を測定する。
- 6) あらかじめ作成してある検量線からウラン濃度を求める。

6. 検量線の作成

- 1) メスフラスコ (25mL) に、各濃度の検量線用ウラン標準溶液それぞれ約 1g を正確に秤取る。
- 2) 分析操作 2)~5)に従って、吸光度を測定し、ウランと吸光度との関係線を作成して検量線とする。
- 3) 検量線から、吸光度当たりのウラン量 F (μg) を求める。

7. 分析フローシート



↓
計 算

8. 計 算

試料溶液のウラン濃度は次の式から算出する。

$$\text{ウラン濃度}(\mu\text{g/mL}) = \text{abs} \times F/S$$

abs : 吸光度

F : 検量線から求めた吸光度当たりのウラン量(μg)

S : 試料採取量(mL)

9. 備 考

[1] 共存元素の影響としては、Zr、Th、Pu、希土類元素が妨害となる。

[2] アルセナゾIIIを用いてウランを定量する方法には、大別して次の三つがある。①ウランを還元して、4価とし塩酸溶液¹⁾²⁾で発色させる。②過塩素酸³⁾または、硝酸溶液⁴⁾でウラン(VI)と反応させる。③pH 1.5~2.0でウラン(VI)と反応させる。⁵⁾

①は最も感度が高く微量ウランの定量に適している。

②は①に比べて感度は低いが、めんどうな還元が不要であるため操作が簡単で再現性も良い。

③は①、②に比べてあまりすぐれた特徴がない。

10. 参考文献

- 1) S.B.Savvin: Talanta, 8, 673(1961).
- 2) 大西 寛, 橋田行雄: 分析化学, 14, 1141(1965).
- 3) 本島健次, 山本 忠, 加藤義春: 分析化学, 18, 208(1969).
- 4) A.A.Nemodruk, L.P.Glukhova: Zh. Anal.Khim, 18, 93(1963).
- 5) 大西 寛, 橋田行雄: 分化化学, 18, 592(1969).

1 - 4 アルセナゾⅢ発色吸光光度法 (II)

1. 方法の概要

試料を硝酸酸性溶液とし、アルセナゾⅢ溶液を加えて発色させた後、ブチルセロソルブで定容し、波長 660nm における吸光度を測定し、ウランを定量する。備考 [1] [2]

2. 適用範囲

本法は水溶液及び有機溶媒中のウラン濃度 5~90 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の試料に適用できる。

3. 装 置

- 1) 分光光度計：日立製作所製 U-3210 型分光光度計
島津製作所(株)製 UV-1600 型分光光度計
島津製作所(株)製 UV-3100 型分光光度計
- 2) セル：1cm 石英またはガラス製セル

4. 試薬及び調製方法

1) ウラン標準溶液 (20mg/g)

金属ウラン標準試料 (JAERI-U4) 約 2g を硝酸 (1+1) に浸し、5~10 分間加温して表面酸化物を除き金属光沢を出す。水で洗浄しアセトンで脱水し風乾後、シリカゲル入りデシケータ中で 30 分間乾燥する。この表面の酸化被膜を除いた金属ウラン片約 2g を正しく秤量し、溶解用ビーカーに移して硝酸(1+1) 10mL を加え加熱溶解する。溶解した後に全液量が 100mL 程度になるように水で希釈し秤量する。秤量後、試薬保存瓶等に移し入れ保存する。

1)-1 ウラン標準溶液 (200 $\mu\text{g}/\text{g}$)

ウラン標準溶液 (20mg/g) を約 1mL を重量ベースで採取し、硝酸約 1mL と純水約 99mL を重量ベースで加え攪拌する。

1)-2 検量線用ウラン標準溶液

ウラン標準溶液 (200 $\mu\text{g}/\text{g}$) から 2.5mL、5mL、25mL 及び 45mL を段階的になるように、別々の共栓付きフラスコに重量ベースで分取し、それぞれトータル重量が 100g となるように純水を加え希釈する。ここで調製する検量線用ウラン標準溶液のウラン濃度は、5、10、50、90 $\mu\text{g}/\text{g}$ である。

2) 硝酸 (1+1)

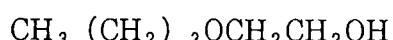
硝酸 (HNO_3 濃度 60%、比重 1.38) と純水を等量で混合する。

3) アルセナゾⅢ溶液 (0.125%)

アルセナゾⅢ発色試薬 ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$) 0.125g を純水 100mL に溶解する。

4) ブチルセロソルブ溶液(98%)

ブチルセルソルブ(エチレングリコールモノ・n・ブチルエーテル)



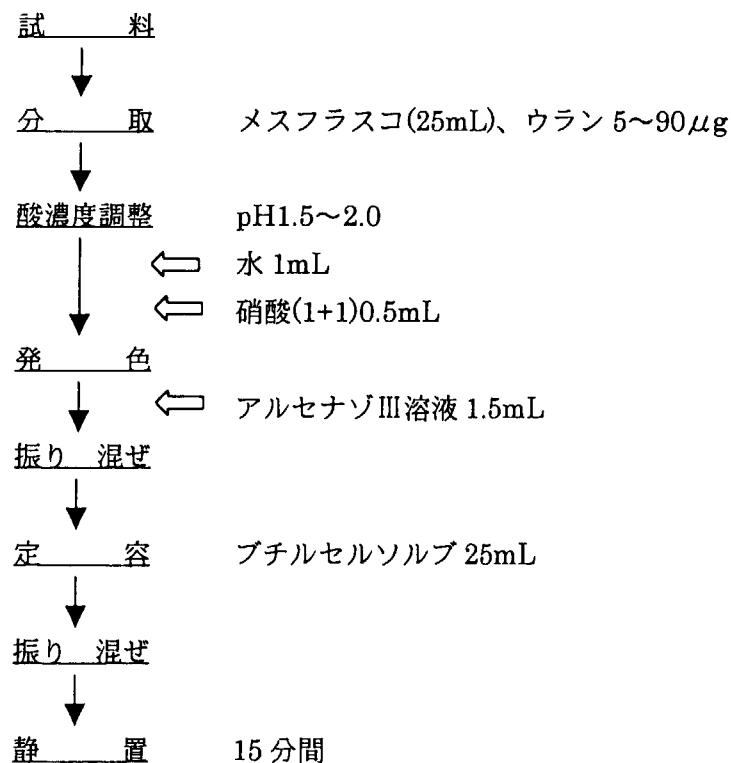
5. 分析操作

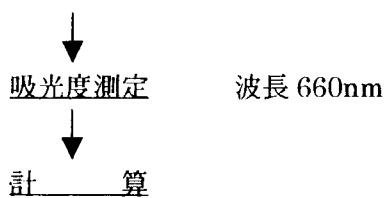
- 1) 試料溶液をメスフラスコ(25mL)に正確に分取する。
- 2) 純水1mL、硝酸(1+1)0.5mL、アルセナゾIII溶液1.5mL、次にブチルセロソルブ溶液を加え、標線まで希釈する。
- 3) 振り混ぜたのち、15分間静置する。
- 4) 溶液の一部をセルに移し、空試験溶液を対照として波長660nmの吸光度を測定する。
- 5) 検量線からウラン濃度を求める。

6. 検量線の作成

- 1) メスフラスコ(25mL)に、各濃度の検量線用ウラン標準溶液それぞれ約1gを正確に秤取る。
- 2) 分析操作2)～5)に従って、吸光度を測定し、ウランと吸光度との関係線を作成して検量線とする。
- 3) 検量線から、吸光度当たりのウラン量F(μg)を求める。

7. 分析フローシート





8. 計 算

試料溶液のウラン濃度は次の式から算出する。

$$\text{ウラン濃度}(\mu\text{g/mL}) = \text{abs} \times F/S$$

abs : 吸光度

F : 検量線から求めた吸光度当たりのウラン量(μg)

S : 試料採取量(mL)

9. 備 考

- [1] 共存元素の影響としては、Zr、Th、Pu、希土類元素が妨害となる。
- [2] アルセナゾIIIを用いてウランを定量する方法には、大別して次の三つがある。①ウランを還元して、4価とし、塩酸溶液^{1,2)}で発色させる。②過塩素酸³⁾または、硝酸溶液⁴⁾でウラン(VI)と反応させる。③pH 1.5~2.0でウラン(VI)と反応させる。⁵⁾
①は最も感度が高く微量ウランの定量に適している。②は①に比べて感度は低いが、めんどうな還元が不要であるため操作が簡単で再現性も良い。③は①、②に比べてあまりすぐれた特徴がない。

10. 参考文献

- 1) S.B.Savvin: Talanta, 8, 673(1961).
- 2) 大西 寛, 樋田行雄: 分析化学, 14, 1141(1965).
- 3) 本島健次, 山本 忠, 加藤義春: 分析化学, 18, 208(1969).
- 4) A.A.Nemodruk, L.P.Glukhova: Zh. Anal.Khim, 18, 93(1963).
- 5) 大西 寛, 樋田行雄: 分析化学, 18, 592(1969).

2. 遊離酸濃度

2-1 酸塩基中和滴定法（硫酸アンモニウム・過酸化水素添加－全酸滴定法）

1. 方法の概要

試料に硫酸アンモニウム及び過酸化水素水を加えて過酸化ウランとして沈殿させた後、試料中の遊離酸及びウラン化合物中の酸を水酸化ナトリウム標準溶液で滴定して全酸濃度を求める。

2. 適用範囲

本法はウランを含む硝酸溶液中の全酸濃度 0.1N 以上の定量に適用できる。

3. 装 置

- 1) 電位差滴定装置：平沼産業製 COMTITE-900 型自動滴定装置
- 2) 電極：ガラス比較複合電極

4. 試薬及び調製方法

- 1) 過酸化水素水 (30%)
- 2) 硫酸アンモニウム溶液 (10%)

硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 100g を 700mL の水に溶解し、水で 1L に希釈する。

3) 0.1N 水酸化ナトリウム標準溶液

水酸化ナトリウム (NaOH) 約 5g をポリエチレン製ビーカーに量り取り、二酸化炭素を含まない純水 (30 分以上沸騰させて炭酸ガスを除いた水) で表面を洗净後、二酸化炭素を含まない純水で溶解し、1L に希釈する。空気中の二酸化炭素を吸収しないようにソーダ石灰管を付けて保存する。

4) 0.1N 水酸化ナトリウム標準溶液の標定

アミド硫酸標準溶液(0.04g/g)1mL をビーカーに重量ベースで採取し、二酸化炭素を含まない純水を加えて約 40mL とし、調製した水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する。次式により水酸化ナトリウム標準溶液濃度 (力価) を求める。

$$\text{水酸化ナトリウム標準溶液濃度 (N)} = W \times C \times F/V$$

W : アミド硫酸標準溶液採取量(g)

C : アミド硫酸濃度(g/g)

F : アミド硫酸標準溶液の力価(1000/97.095)

V : 水酸化ナトリウム標準溶液消費量(mL)

5) アミド硫酸(スルファミン酸)標準溶液(0.04g/g)

アミド硫酸標準試薬(HOSO_2NH_2 99.9%)をシリカゲルの入った減圧デシケータに入れ、デシケータの内圧を 2.0kPa 以下 (15mmHg)にして約 48 時間乾燥後、約 4g を正確に量り取り、純水で溶解した後、100mL とし重量を測定する。

次式によりアミド硫酸標準溶液濃度(力値)を求める。

$$\text{アミド硫酸標準溶液濃度 (g/g)} = W \times P / 100 / Q$$

W : アミド硫酸採取量 (g)

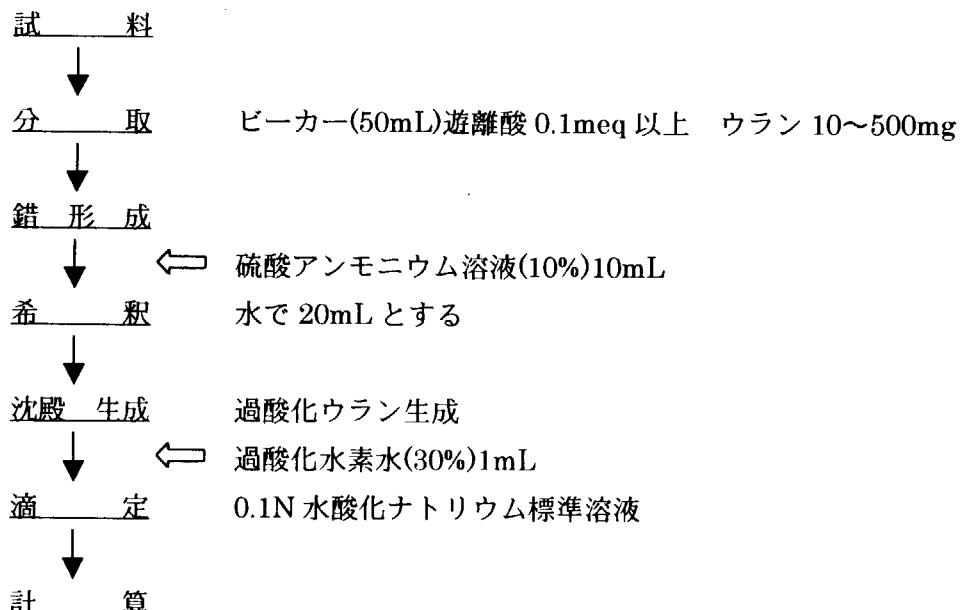
P : 容量分析用標準物質の認証値(純度) (%)

Q : 希釀重量 (g)

5. 分析操作

- 1) 試料をビーカー(50mL)に正確に分取する。
- 2) 硫酸アンモニウム溶液(10%)10mLを加えた後、純水で約 20mL とする。
- 3) 過酸化水素水(30%)を 1mL 加える。
- 4) ビーカーを滴定装置にのせ、攪拌しながら 0.1N 水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する。備考[1]
- 5) 終点は滴定曲線の飛躍点とする。
- 6) 計算式により全酸濃度を求める。

6. 分析フローシート



7. 計 算

試料中の遊離酸及びウラン化合物中の酸を全酸濃度として測定し、当量関係であることを利用し、別法で求めたウラン濃度からウラン化合物より遊離した硝酸濃度を算出し、それを差し引き遊離酸濃度を求めるので、試料溶液の全酸濃度は次の式になる。

$$\text{全酸濃度}(N) = \left[\{V - (U \times W) / N \times Q \times \rho \times (A/2)\} \times Q \times \rho \times N \right] / W$$

V : 0.1N 水酸化ナトリウム標準溶液消費量 (mL)

U : 鉄(II)還元ニクロム酸カリウム酸化滴定法における
ウラン濃度 (g/L)

N : 水酸化ナトリウム標準溶液濃度 (N)

A : ウラン平均原子量 天然ウランの場合 ; 238.029

濃縮度 6% の場合 ; 237.866

濃縮度 10% の場合 ; 237.744

Q : 希釀率 ((希釀重量 (g) / 試料採取量 (g))

ρ : 密度 (g/cm³)

W : 試料採取量 (g)

8. 備 考

- [1] ガラス電極は長時間使用すると、電極の表面に皮膜を生じ、電極の指示が不正確となり、定量値に誤差を生じる。このような場合、希硝酸に約 5 分間程浸すことにより、再び正確な指示を得ることができる。

9. 参考文献

- 1) K.Motojima, K.Izawa: Anal.Chem., 36, 733(1964).

3. ウラン同位体組成

3-1 質量分析法

1. 方法の概要

試料溶液を質量分析用フィラメントに塗布し、表面電離型質量分析計でウランの同位体比 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ または $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 、 $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ を測定し、同位体組成を算出する。備考[1]

2. 適用範囲

本法は、ウランの同位体組成の測定に適用する。本法の測定には、1.バイアス補正法 2.トータルエバボレーション法の2通りがあり、どちらを適用しても問題はないが、通常は操作性に優れたトータルエバボレーション法を用いることを薦める。

本法では、同重体が存在しない限り同位体比測定が可能であるが、ウラン以外の不純物が多い場合には予め化学分離等で不純物を除去しておく必要がある。

3. 装 置

- 1) 表面電離型質量分析計 : Finnigan MAT 社製 MAT 262
- 2) 試料塗布装置 : Finnigan MAT 社製

4. 試薬及び調製方法

- 1) ウラン同位体標準

同位体組成の認証値を有した各種の濃縮同位体標準。これをそれぞれ硝酸(1+1)に溶解する。バイアス補正法での測定や装置の校正に使用する場合は、濃度を約2gU/Lに、トータルエバボレーション法での測定に使用する場合は約0.2gU/Lに硝酸(1N)で調製する。調製量は数mL程度で良い。備考[1]

- 2) 硝酸(1N)

硝酸76mLをメスシリンダーで量り取り、純水で1Lに希釈する。

5. 分析操作

- 1) 試料溶液を以下に述べる濃度に調製する。

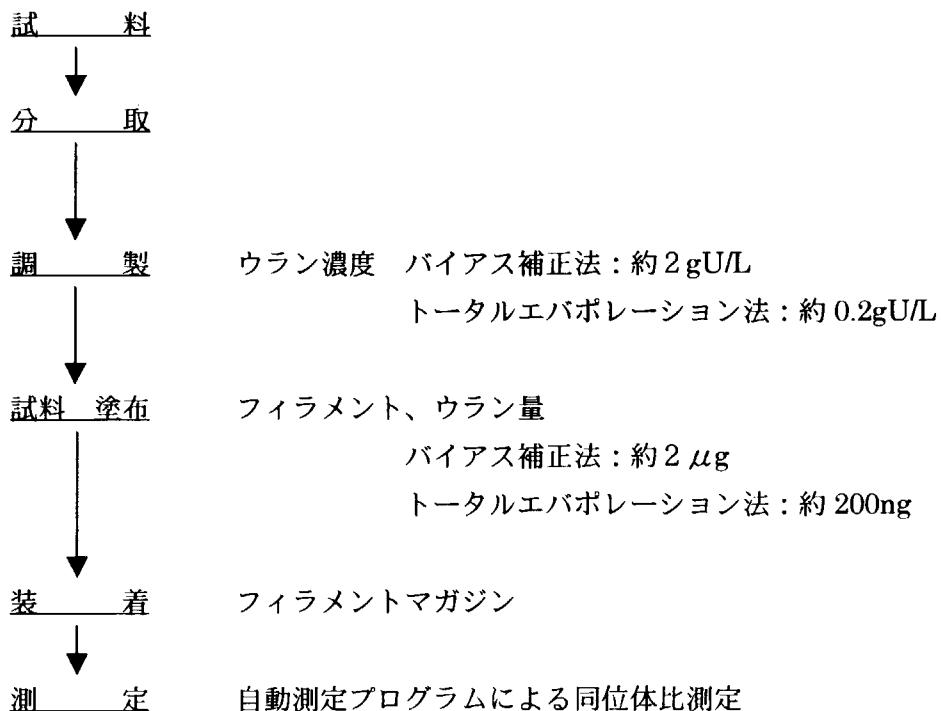
- a) バイアス補正法による測定

試料溶液を分取し、濃度約2gU/Lになるように硝酸(1N)を用いて希釈する。調製量は数mL程度で良い。

b) トータルエバボレーションによる測定

- 試料溶液を分取し、濃度約 0.2gU/L になるように硝酸(1N)を用いて希釈する。調製量は数 mL 程度で良い。
- 2) フィラメントを試料塗布装置にセットし、1 μL 固定容量のマイクロピペットを用いて試料溶液をフィラメントに 1 μL 塗布する。備考[2]
 - 3) フィラメントに電流を通じて溶液を蒸発させ、さらに電流を上げて試料を焼付ける。備考[3]
 - 4) 試料の同位体組成に近い値を持った同位体標準を、2)3)と同様の手順でフィラメントに塗布し、焼付ける。
 - 5) フィラメント、シールドプレートをサンプルマガジンに取り付ける。備考[4]
 - 6) オペレーションマニュアルの手順に従ってサンプルマガジンを質量分析計イオン源に装着する。
 - 7) オペレーションマニュアルの手順に従って真空排気する。備考[5]
 - 8) 自動測定プログラムによってウランの同位体比を測定する。続いて測定データの解析、統計処理、集計及び結果表示を行う。

6. 分析フローシート



7. 計 算

測定で得られた同位体比から同位体組成(atom%)は以下の式によって求められる。

$$iU = Ri/8 \cdot 100/P$$

ここで、

iU : 質量数 i の同位体組成(atom%)

$Ri/8$: 質量数 238 に対する質量数 i の同位体比

バイアス補正法を用いた場合は、備考[5]に述べた補正值を用いる。

$$P : 1 + (R4/8 \cdot B4/8) + (R5/8 \cdot B5/8) + (R6/8 \cdot B6/8)$$

また、wt%での同位体組成を求めるには、それぞれの同位体比に原子質量を乗じて同様に計算すれば良い。ただし、これらの計算は自動プログラムを用いて測定する限り質量差別係数の補正も含めてコンピュータで処理され、最終的な結果を得ることができる。

8. 備 考

- [1] 同位体組成の測定において、バイアス補正法を用いる場合は、同位体標準を測定して予め装置固有の質量差別効果を補正する必要がある。使用する同位体標準には、米国ニューブランズウィック研究所（NBL）製の CRM U500 が一般的に用いられる。質量差別効果は、次式で定義される質量差別係数 (Mass discrimination bias factor) B を求めて補正する。

$$B = (1/c)[(Ri/j - Rs) - 1]$$

Ri/j : 同位体比 i/j の測定値

Rs : 同位体比 i/j の標準値

C : $\Delta \text{mass}/\text{mass}$

補正後の同位体比(Ri/j)は、 $Ri/j' = Ri/j/(1+c B)$ で求める。

質量差別係数はファラデーカップ検出器及び二次電子倍増管を用いた検出器それについて求める。

- [2] フィラメントユニットはダブルフィラメント方式である。イオン化及び蒸発化フィラメントから構成され、どちらもレニウムを用いている。
- [3] 蒸発化フィラメントを試料塗布装置に取り付け、マイクロピペットを用いて試料溶液 $1 \mu\text{L}$ をフィラメントの中央に塗布する。フィラメントに約 0.7A の電流を通じて溶液を蒸発させた後、約 2A で 30 秒間保持し、試料を焼付ける。
- [4] 質量分析計 MAT262 の操作は、Finnigan MAT 社より提供されている MAT262 オペレーションマニュアルに従って行う。
- [5] 質量分析計イオン源の圧力が $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 以上の場合、測定イオン U^+ は、 UO^+ に比べて少なくなり同位体比の測定精度に影響を与えることがあるため、測定時のイオン源の圧力 $5 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 以下に保つことが必要である。

9. 解 説

磁場型質量分析計の原理

磁場 B 中で、質量 m 、電荷 ze (z は電荷数) のイオンを加速電圧(V)中で運動させたときの軌道半径を r とすると、

$$r = m/z = er^2/2V \times B^2$$

という関係が成り立つ。 加速電圧、軌道半径を一定にした場合、質量数 m/z は磁場 B の二乗に比例することを利用し、 B を掃引することにより m/z によりイオンを分離する。通常用いられる質量分析計は、扇形の一様磁場を用いたもので、イオン源はなるべく一様なエネルギーの粒子ができるように工夫してある。高真空中のイオン源で発生したイオンは加速電圧で加速され、磁場に入って、

$$r = [(2F/H^2) \cdot (m/e)]^{1/2} \text{ で与えられる半径で円を描く。}$$

ここで、

r : イオン軌道半径(cm)

F : 磁場強度(gauss)

m : イオン質量(g)

H : イオン加速電圧(V)

e : イオンの価数

スリット S1 を通過したイオンは磁場の方向収束性によって再び一点に集まるので、スリット S2 を通してイオン検出器で検出する。 F あるいは H を変えることによって(F を連続的に変えるのが一般的)イオン検出器は固定したままで m の異なる同位体イオンを検出し同位体比を求めることができる。

10. 参考文献

- 1) ASTM E267-70, E321-75.

4. TBP濃度

4-1 赤外分光光度法

1. 方法の概要

水溶液中のTBPを四塩化炭素で抽出分離した後、赤外線吸収スペクトルを測定し、波数 1028cm^{-1} における吸光度からTBP濃度を求める。

2. 適用範囲

本法は水溶液中のTBP濃度 $10\sim7000\text{ppm}$ の試料に適用できる。

3. 装置

1) 赤外分光光度計：日立製作所製1·2000型分光光度計

4. 試薬及び調製方法

- 1) りん酸トリプチル(TBP) $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}]_3\text{PO}$
- 2) 硝酸 (HNO_3 、濃度60%、比重1.38)
- 3) 四塩化炭素 (CCl_4)
- 4) 無水硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)

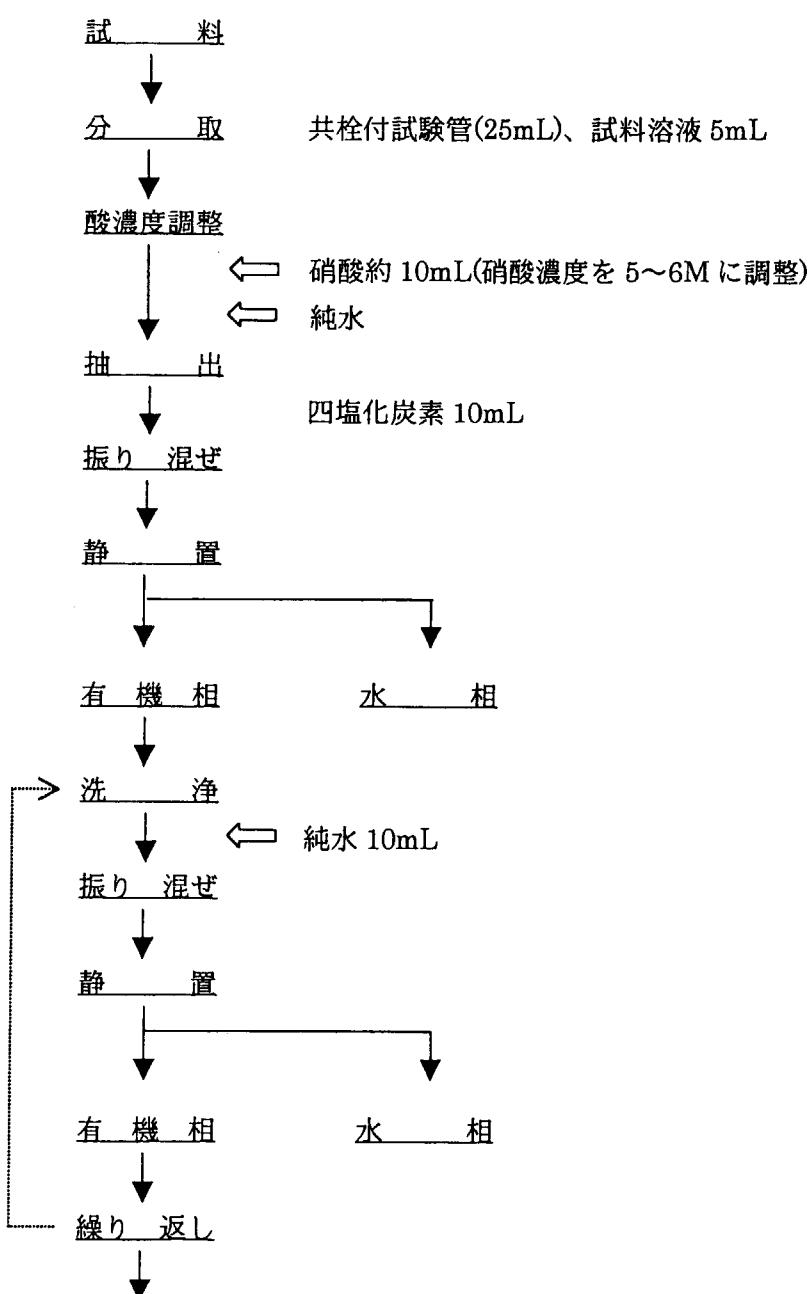
5. 分析操作

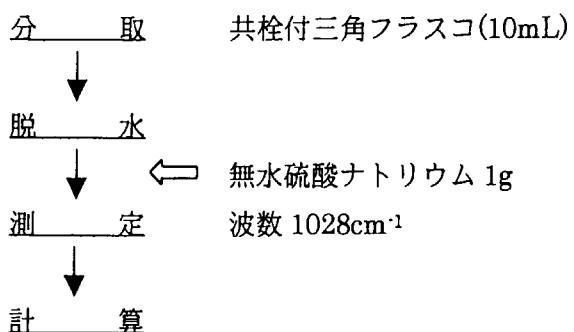
- 1) 試料を共栓付試験管(25mL)に正確に分取する。
- 2) 純水及び硝酸を加えて約10mLとする。備考[1]
- 3) 四塩化炭素を正確に10mL加える。
- 4) 2分間激しく振り混ぜた後、静置する。備考[2]
- 5) 有機相と水相が完全に分離した後、水相をピペットを用いて抜き取り捨てる。
- 6) 純水10mLを加え、2分間激しく振り混ぜた後、静置する。備考[3]
- 7) 5)~6)の操作を繰り返す。
- 8) 有機相を共栓付三角フラスコ(10mL)に移し、無水硫酸ナトリウム約1gを加えて軽く振り混ぜる。備考[4]
- 9) 有機相を測定セルに入れ四塩化炭素を対照とし、波数 $1200\sim600\text{cm}^{-1}$ の範囲の赤外線スペクトルを測定する。
- 10) 波数 1028cm^{-1} の吸光度を求める。
- 11) 計算によりTBP濃度を求める。

6. 検量線の作成

- 1) TBP 濃度が、それぞれ 10、30、50mg/L となるように n-ドデカンで希釈調製し、試料分取量と同じ 5mL を共栓付試験管（25mL）に正確に採取する。
- 2) 分析操作 2)～11)に従い、吸光度を測定し、TBP 濃度と吸光度との関係線を作成して検量線とする。
- 3) 検量線から、吸光度当たりの TBP 量 F (μL) を求める。

7. 分析フローシート





8. 計算

試料溶液の TBP 濃度は次の式から算出する。

$$\text{TBP (mg/L)} = \text{abs} \times F \times Q/S$$

abs : 吸光度

F : 検量線から求めた吸光度あたりの TBP 量 (μL)

Q : $10 \div$ 試料採取量 (mL)

S : 試料採取量 (mL)

9. 備考

- [1] 硝酸濃度を 5~6M に調整する。
- [2] TBP 及びウランは四塩化炭素相に移る。
- [3] 四塩化炭素中のウランは水相に移る。
- [4] 四塩化炭素中の水分を除く。

10. 解説

TBP、DBP 及び MBP は、波数 $950 \sim 1100\text{cm}^{-1}$ 領域に P—O—C (アルキル) による強い吸収帯を持ち、いずれも 1028cm^{-1} に最大ピークがある。

TBP の定量は、DBP 及び MBP が共存しない場合に限り、上記波数領域に吸収帯を持たない四塩化炭素中に抽出し、吸光度を測定することにより可能となる。

11. 参考文献

- 1) W.W.Schulz, J.D.Navratil, A.E.Talbot: "Science and Technology of Tributyl Phosphate", vol.1, CRC Press, Inc.Boca Raton, Florida. (1984).

4 - 2 酸平衡－アルカリ滴定法

1. 方法の概要

試料に硝酸を加えて振とうした後、有機相と水相に分離する。この有機相の一定量を分取し、水酸化ナトリウム標準溶液で滴定して酸濃度を求め、検量線からTBP濃度を求める。

2. 適用範囲

本法は有機相中のTBP濃度5～35%の試料に適用できる。

3. 装置

- 1) 平沼産業製 COMITE-900型自動滴定装置
- 2) 電極：ガラス比較複合電極

4. 試薬及び調製方法

1) 20%及び35%TBP-n-ドデカン標準溶液

メスフラスコ(100mL)にTBP(リン酸トリ-n-ブチル[CH₃(CH₂)₃O]PO)20mLを正確に採取し、n-ドデカン[CH₃(CH₂)₁₀CH₃]を標線まで加える。ガラス製の褐色試薬瓶に保管する。同様に、TBP35mLを正確に採取し、n-ドデカンを標線まで加え希釈する。

2) 10N 硝酸

硝酸(HNO₃ 濃度60%、比重1.38)761mlを純水で希釈して1Lとする。

3) 0.1N 水酸化ナトリウム標準溶液

水酸化ナトリウム(NaOH)約5gをポリエチレン製ビーカーに量り取り、二酸化炭素を含まない純水(30分以上沸騰させて炭酸ガスを除いた水)で表面を洗浄後、二酸化炭素を含まない純水で溶解し、1Lに希釈する。空気中の二酸化炭素を吸収しないようにソーダ石灰管を付けて保存する。

4) 0.1N 水酸化ナトリウム標準溶液の標定

アミド硫酸標準溶液(0.04g/g)1mLをビーカーに重量ベースで採取し、二酸化炭素を含まない純水を加えて約40mLとし、調製した水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する。次式により水酸化ナトリウム標準溶液濃度(力値)を求める。

$$\text{水酸化ナトリウム標準溶液濃度 (N)} = W \times C \times F/V$$

W:アミド硫酸標準溶液採取量(g)

C:アミド硫酸濃度(g/g)

F:アミド硫酸標準溶液の力値(1000/97.095)

V : 水酸化ナトリウム標準溶液消費量(mL)

5) アミド硫酸（スルファミン酸）標準溶液(0.04g/g)

アミド硫酸標準試薬 (HOSO₂NH₂ 99.9%) をシリカゲルの入った減圧デシケータに入れ、デシケータの内圧を 2.0kPa 以下 (15mmHg) にして約 48 時間乾燥後、約 4g を正確に量り採り、純水で溶解した後、100mL とし重量を測定する。

次式によりアミド硫酸標準溶液濃度（力価）を求める。

$$\text{アミド硫酸標準溶液濃度 (g/g)} = W \times P / 100 / Q$$

W : アミド硫酸採取量 (g)

P : 容量分析用標準物質の認証値（純度）(%)

Q : 希釀重量 (g)

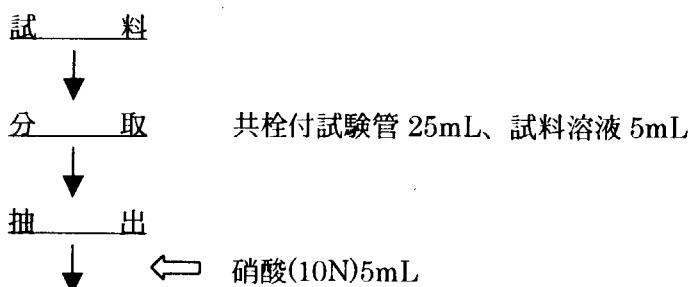
5. 分析操作

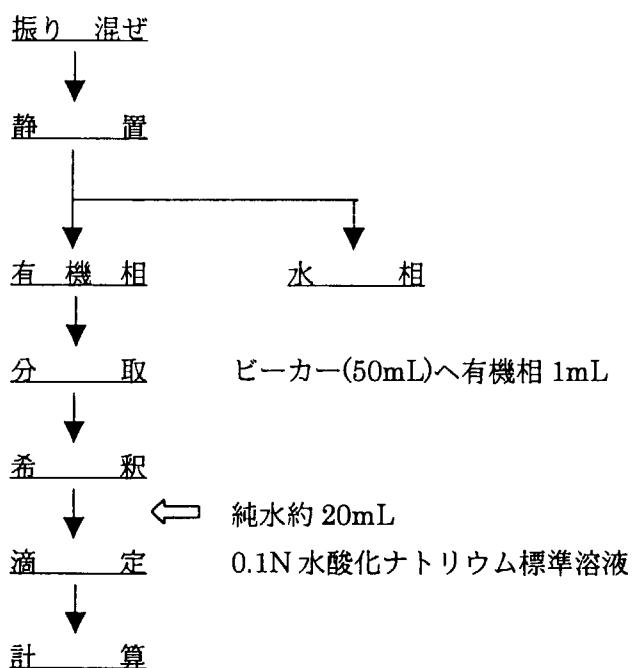
- 1) 共栓付試験管 (25mL) に試料 5mL を正確に分取する。
- 2) 硝酸 (10N) 5mL を正確に加え、2 分間激しく振り混ぜる。備考[1]
- 3) 静置した後、有機相を正確に 1mL 分取し、ビーカー (50mL) に移す。
- 4) 水を加えて全量を 20mL とする。
- 5) 滴定装置にのせ、攪拌しながら 0.1N 水酸化ナトリウム標準溶液で滴定して硝酸濃度を求める。
- 6) 計算式により TBP 濃度を求める。

6. 検量線の作成

- 1) 共栓付試験管 (25mL) に TBP-n-ドデカン標準溶液 (20、35%) 5mL をそれぞれ正確に採取する。
- 1) 分析操作 2)~6)の操作に従い有機相中の酸濃度を求める。
- 2) 酸濃度に対する TBP 濃度の検量線を作成し、酸濃度あたりの TBP 濃度 (%/N) を求める。

7. 分析フローシート





8. 計 算

試料溶液のTBP濃度は次の式から算出する。

$$\text{TBP 濃度}(\%) = N \times V \times A$$

N : 水酸化ナトリウム標準溶液濃度 (N)

V : 0.1N 水酸化ナトリウム標準溶液の消費量 (mL)

F : 検量線より求めた酸濃度あたりのTBP含有率 (%)

9. 備 考

- [1] 本法における溶液調整では試料溶液、TBP-n-ドデカン標準溶液とも硝酸濃度は正確、且つ一定に調製しなければならない。

10. 解 説

本法は、TBPが有機相に硝酸を取り込む性質を持つことを利用している。有機相に抽出される硝酸量は、TBP濃度に依存する。従って、既知濃度のTBPと抽出硝酸量との関係を予め求めておけば、TBPの定量が可能である。

11. 参考文献

- 1) W.W.Schulz, J.D.Navratil, A.E.Talbot: "Science and Technology of Tributyl Phosphate", vol.1. CRC Press, Inc.Boca Raton, Florida.(1984).

5. 放射能測定

5-1 γ 線スペクトロメトリ

1. 方法の概要

試料を測定容器に採取し、 γ 線測定装置で試料中より放出される γ 線のエネルギースペクトル測定する。 γ 線放出核種から放出される γ 線の固有エネルギーを解析して核種分析を行う。また同条件で標準線源を計測し、放射能強度を表す計算値と比較して試料中核種の放射能強度を求める。備考[1]

2. 適用範囲

本法は γ 線放射能強度 0.1Bq 以上有する試料に適用できる。

3. 装置

1) γ 線スペクトル測定解析装置：多重波高分析器

Ge 検出器（セイコーEG&G GMX-20190-P）備考[2]、エレクトロニクス

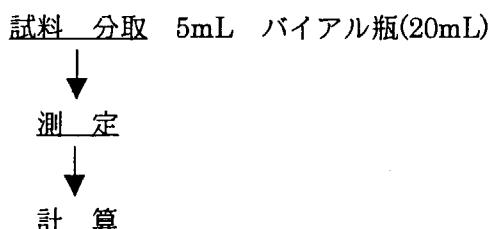
4. 分析操作

1) 試料を測定容器（20ml バイアル瓶）に採取する。備考[3]

2) γ 線スペクトル測定解析装置で測定する。備考[4]

3) 計算式に従い放射能強度を求める。

5. 分析フローシート



6. 計 算

試料溶液中の γ 線放出核種の放射能強度は次の式から算出する。

$$\gamma\text{線放出核種の放射能強度}(\text{Bq}/\text{ml}) = (\text{Ni}/\text{Pi} \cdot \text{Ts}) \times 1/\text{W} \times 100/\text{Y}$$

Ni : エネルギーi のピーク計数

Pi : エネルギーi の γ 線放出率

Ts : 試料計測時間(秒)

W : 試料採取量(mL)

Y : 検出効率(%)

バックグラウンドは、バックグラウンドスペクトルを試料スペクトルと同様に計算し、測定結果から差し引く。

固有エネルギー(i)のスペクトルピーク計数(Ni)は、そのピーク領域チャンネルの合計(面積)である。同一領域に高エネルギー γ 線からのテーリングがある場合はN_bとしてそれを差し引く。

検出効率の求め方

測定試料と同形の γ 線放出核種標準線源(¹⁵²Eu、¹³⁷Cs、⁶⁰Co、¹³³Ba等)を同一の測定位置で測定した γ 線スペクトルから効率曲線を作成し、検出効率を求める。(γ 線スペクトル解析コードには効率曲線の作成機能がある)。備考[5]

計数効率の求め方

試料中の求める核種と同形の放射能強度既知の γ 線放出核種標準線源があれば、同一の条件で計測し、次式により計数効率を求める。

$$Y = (N - N_b) / N_{st} \times 100$$

Y : 計数効率(%)

N_{st} : 標準線源の放射能強度(Bq)

N : 標準線源ピーク領域の計数率の平均値(cps)

N_b : バックグラウンドの計数率(cps)

放射能強度補正

標準線源の放射能強度は常に減衰しているので測定時には次式により補正した値を用いる。

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

A₀ : 元の時刻における放射能強度(Bq)

A : 時刻t後における放射能強度(Bq)

t : 経過時間(sec)

λ : 壊変定数 ($\lambda = 0.693/T$)

T : 半減期(sec)

8. 備考

[1] γ 線放射能分析では以下の要項が計測値に影響する。

- i) 試料の面積
- ii) 試料と検出器との距離(試料容器に厚みのある場合は中心からの距離)
- iii) 放射線遮蔽体
- iv) その他、測定装置の設定条件

ここで、i)は、測定試料調製技術に係わるものであり、ii)～iv)は測定技術に係わるものである。 γ 線射能分析では、これらの要項を常に念頭に置くべきであり、例えば標準線源を用いて計数効率を求める場合、試料と標準線源の測定条件はi)～iv)を同一にすることを原則とする。

[2] 図・1 測定装置例参照。

[3] 標準溶液と同じ容器、容量にする。

[4] 標準溶液と同じ条件で測定する。

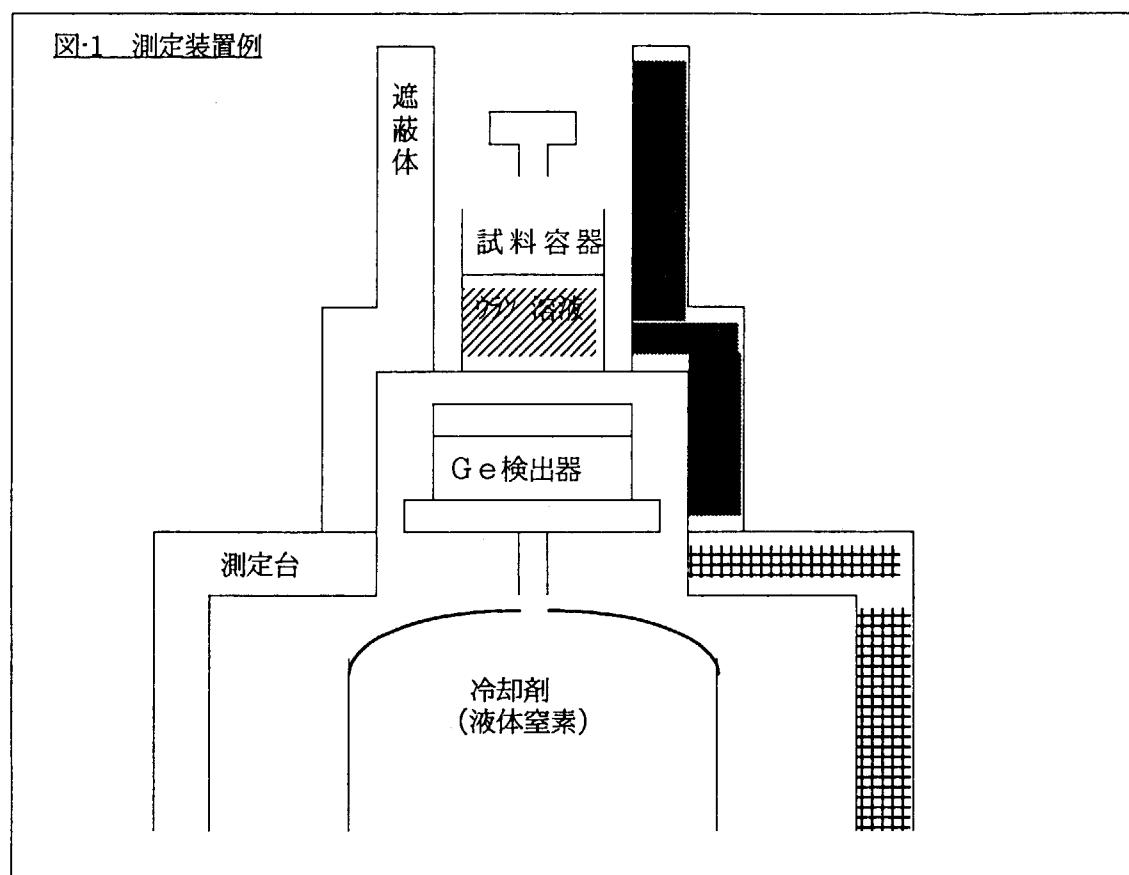
[5] 検出効率は、試料測定と同じ条件で標準線源を測定して求める。 γ 線の場合は、検出効率のエネルギー依存性が大きく、自己吸収がそれに加わるとさらに大きくなるので、標準線源を測定試料と同一の条件で測定する必要がある。

9. 解説

γ 線スペクトロメトリは、 γ 線放出核種特有の γ 線エネルギー及びその放出率を基としたものである。測定装置は、 γ 線放出核種の放出する γ 線がGe検出器に入射した時にそのエネルギーに比例した数の電子・正孔対を生成し、それを電気的パルスとして取りだしてエネルギースペクトルとすることを原理としたものである。標準線源によるエネルギー及び検出効率曲線から試料中核種の定量を行う。

10. 引用文献

- 1) Atomic Data and Nuclear Data Tables, vol.29, No.1, Jul.1983.
- 2) Atomic Data and Nuclear Data Tables, vol.29, No.2, Sep.1983.
- 3) C.M.Ledever, V.S.Shiley, Table of Isotopes 7th Edit. (1978)



国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	N·m
功率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	A·s
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束度	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量等量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	L, l
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクトールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- E C開催理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N(=10 ³ dyn)	kgf	lbf
1	0.101972	0.224809	
9.80665	1	2.20462	
4.44822	0.453592	1	

粘度 1Pa·s(N·s/m²)=10 P(ボアズ)(g/(cm·s))

動粘度 1m²/s=10³St(ストーカス)(cm²/s)

圧力	MPa(=10bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
1	10.1972	9.86923	7.50062×10 ³	145.038	
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322×10 ⁻¹	1.35951×10 ⁻³	1.31579×10 ⁻³	1	1.93368×10 ⁻²
	6.89476×10 ⁻³	7.03070×10 ⁻²	6.80460×10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m		kW·h		cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV	1 cal= 4.18605J (計量法)	
		1	0.101972	2.77778×10 ⁻⁷	0.238889					4.184J (熱化学)	
	9.80665	1	2.72407×10 ⁻⁶	2.34270	9.29487×10 ⁻³	7.23301	6.12082×10 ¹⁹			= 4.1855J (15°C)	
	3.6×10 ⁶	3.67098×10 ⁵	1	8.59999×10 ⁵	3412.13	2.65522×10 ⁶	2.24694×10 ²⁵			= 4.1868J (国際蒸気表)	
	4.18605	0.426858	1.16279×10 ⁻⁶	1	3.96759×10 ⁻³	3.08747	2.61272×10 ¹⁹			仕事率 1 PS(仏馬力)	
	1055.06	107.586	2.93072×10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515×10 ²¹			= 75 kgf·m/s	
	1.35582	0.138255	3.76616×10 ⁻⁷	0.323890	1.28506×10 ⁻³	1	8.46233×10 ¹⁸			= 735.499W	
	1.60218×10 ¹⁹	1.63377×10 ²⁰	4.45050×10 ⁻²⁶	3.82743×10 ²⁰	1.51857×10 ⁻²²	1.18171×10 ¹⁹	1				

放射能	Bq		Ci		吸収線量	Gy		rad
	1	2.70270×10 ⁻¹¹	1	100		1	100	
	3.7×10 ¹⁰	1	0.01	1				

照射線量	C/kg		R		線量当量
	1	3876	1	1	
	2.58×10 ⁻⁴		1		

(86年12月26日現在)

NICEFにおけるウラン系臨界実験に関する分析の現状

R100
古紙配合率100%再生紙を使用しています