

本資料は 年 月 日付けで登録区分、  
変更する。 2001.6.20

[技術情報室]

# 再処理確性試験のための分析法

1972年7月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001

## 再処理確性試験のための分析法



実施責任者 佐藤 均\*  
報告者 長沢 規矩夫\* 大峰 守\*  
上田 和隆\* 入之内 重徳\*  
沖田 正俊\* 宮原 顕治\*\*  
大内 与志郎\*\*

期間 1967年4月1日～1972年3月31日

目的 動燃において、再処理工程確立のために行なり各種確性試験試料を分析する方法を開発し、これを確立する。

要旨 昭和42年以来、東海事業所では再処理工程確立のための確性試験を実施してきている。当分析課ではこの試験に関連した試料の分析法確立のために種々な方法の検討を行なってきた。その結果、標準作業法としての一連の分析方法を確立したので報告する。

本報は4章からなり、第一章には分析のために必要な各試薬類の調製法を解説し、第二章には共通の分析器具についてふれ、第三章には3種の試料についての分析法、第四章にはこれらの分析結果を整理するためのデータ処理についてそれぞれ記述してある。

本報に報告した分析法は、いずれも日常分析法としてすぐに使用できる。

\* 技術部分析課

\*\* プルトニウム燃料部品質管理課

## 目 次

## 第一章 試薬調製法

1. 一般試薬の調製法	1
2. 水酸化ナトリウム標準溶液の調製法	5
3. 重クロム酸カリウム //	6
4. 硫酸第一鉄 //	7
5. 硫酸第二セリウム //	8
6. ヒドラジン //	9
7. ウラン(Ⅳ) //	10
8. 過マンガン酸カリウム //	10
9. 亜硝酸 //	12
10. Zr-95溶液	12

## 第二章 分析器具

1. イオン交換カラム	14
2. 放射能皿加熱装置(加熱リング)	15
3. 抽出容器	15

## 第三章 分析法

1. 硝酸ウラン中のウラン(Ⅳ)の分析方法 (重クロム酸カリウム直接滴定法)	16
2. 硝酸ウラン中のウラン(Ⅵ)の分析方法 (三塩化チタン還元-重クロム酸カリウム滴定法)	17
3. ウラン(Ⅳ)の分析方法 (フッ化物沈殿-重クロム酸カリウム滴定法)	18
4. ウランの分析方法 (鉄(Ⅱ)還元・重クロム酸カリウム滴定法)	19
5. 硝酸ウラン中のウラン(Ⅵ)の分析方法 (チオシアン酸塩-光度法)	22
6. 有機層中のウランの分析方法 (チオシアン酸塩光度法)	24

7.	有機層中のウラン(IV)の分析方法	25
	(鉄変換—吸光光度法)	
8.	ウランの分析方法	28
	(ジベンゾイルメタン吸光光度法)	
9.	ウラン(IV)の分析方法	30
	(トリン—吸光光度法)	
10.	ウランの分析方法	31
	(アルカリ過酸化水素—吸光光度法)	
11.	硝酸ウラン溶液中のウラン, および遊離酸の分析方法	33
	(中和滴定—過酸化水素沈殿アルカリ中和滴定法)	
12.	有機層(TBP)中の酸の分析方法	36
	(水酸化ナトリウム—中和滴定法)	
13.	硝酸溶液中の遊離酸の分析方法	37
	(シュウ酸ナトリウム—アルカリ中和滴定法)	
14.	TBPの分析方法	39
	(酸平衡法)	
15.	ジブチルリン酸(DBP)の容量分析	41
16.	微量DBPの分析方法	43
	(Zr*分配率測定法)	
17.	ヒドラジンの分析方法	46
	(パラジメチルアミノベンズアルデヒド—光度法)	
18.	ヒドラジンの分析方法	47
	(水酸化ナトリウム—滴定法)	
19.	イオン交換によるプルトニウムの分離方法	48
	(硝酸系—強塩基性陰イオン交換樹脂)	
20.	有機層中の微量プルトニウムの分析方法	50
	(塩酸ヒドロキシルアミン逆抽出—直接 $\alpha$ 計測法)	
21.	微量プルトニウムの分析方法	52
	(直接 $\alpha$ 計測法)	
22.	微量プルトニウムの分析方法	54
	(TTA抽出— $\alpha$ 計測法)	
23.	ウラン共存中での有機層中の微量プルトニウムの分析方法	56
	(還元逆抽—TTA抽出— $\alpha$ 計測法)	

24. プルトニウムの分析方法	5 8
(三塩化チタン還元—硫酸第二セリウム滴定法)	
25. プルトニウムの分析方法	5 9
(過酸化銀酸化—鉄還元, 硫酸第二セリウム滴定法)	
26. プルトニウム中のプルトニウム・238の定量	6 1
( $\alpha$ -波高分析法)	
27. 亜硝酸の分析方法	6 5
(過マンガン酸カリウム滴定法)	
28. 亜硝酸の分析方法	6 7
(T B P抽出—光度法)	
29. 微量亜硝酸の分析方法	6 9
(吸光光度法)	
30. 有機層中の微量亜硝酸の分析方法	7 0
(吸光光度法)	
31. ネプツニウムの定量	7 2
(T T A抽出— $\alpha$ 計測法)	
32. 全 $\gamma$ 線の測定法	7 5
33. 金属プルトニウムの溶解法	7 6

#### 第四章 データ処理法

1. プルトニウムの放射能データ	7 8
2. 比放射能の求め方	7 8
3. 平均原子量の求め方	8 0
4. 計数誤差計算法	8 0
5. 標準偏差の求め方	8 2
6. キュリー数—壊変数の変換計算	8 3
7. $\alpha$ 放射能のエネルギー	8 4
8. $\text{Am}^{241}$ , $\text{Cm}^{244}$ , $\text{Np}^{237}$ の比放射能	8 5
9. 滴定曲線の終点の求め方	8 6

## 第一章 試薬調製法

### I 範囲

この試薬調製法は分析課の日常分析で一般的に調製し用いられる試薬について記述する。

しかし、調製後標定を要する標準溶液についてはⅢ-2以下で規定する。

### II 試薬の純度

全ての試薬調製に用いる試薬は特に記述しない限り分析用試薬以上の純度を有するものを使用すること。水はイオン交換水又は蒸留水を使用するものとする。

### III 試薬の調製方法

#### 1. 一般試薬の調製法

- (1) ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液 (0.1%) ; ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム 0.1 g を水に溶解して 100 ml に希釈して使用する。
- (2) 硫酸一硝酸一スルファミン酸溶液 (1M-1M-10g/l) ; ビーカ (容量 1ℓ) に水約 500 ml, 硫酸 (1+1) 56 ml, 硝酸 71 ml, スルファミン酸 10 g を加え溶解後, 水を加えて 1ℓ とする。
- (3) 塩化第 1 スズ溶液 (15.9%) ; 塩化第 1 スズ 15.9 g を塩酸 20 ml, スズ 1 粒を加え, 加温して溶解する。溶解後, 水を加えて全量を 100 ml とする。塩化第 1 スズ溶液は日時の経過とともに還元の効果を減少するため, 約 1 週間毎に再調整する必要がある。
- (4) フェロイン溶液 ; 硫酸 (1+9) 100 ml に硫酸第 1 鉄アンモニウム 1.0 g を溶解した後, O-フェナンスロリン 1 水塩 1.5 g を加えて溶解する。
- (5) チオシアン酸アンモニウム・アスコルビン酸・ブチルセロソルブ溶液 ; ブチルセロソルブ (11+4) 110 ml にチオシアン酸アンモニウム 45 g を加え溶解する。冷たい内にアスコルビン酸 0.5 g を加え溶解する。溶液が経時とともに黄色になった場合は更新すること。約 1 週間毎に調整することが望ましい。
- (6) フェノールフタレシアルコール溶液 (0.1%) ; フェノールフタレン 0.1 g をエチルアルコール (95%) 100 ml に溶解する。
- (7) 塩化第 2 鉄溶液 (d = 1.26) ; 塩化第 2 鉄 60 g を少量の塩酸と水を加えて溶解する。全量を 100 ml に希釈する。ボックス内で使用するときは滴びんに入れて使用すると便利である。
- (8) 硝酸 (1+27) - フッ化水素酸 (0.01M) ; 試薬びん (容量 1ℓ・ポリエチレン製) に硝酸 (1+27) 1ℓ を入れ, フッ化水素酸 (48%) 8 滴をポリエチレン製駒込ピペットを用いて加え, 良く振りまぜて用いる。(フッ化水素酸は皮膚を侵すから取扱いには注意を

要する)

- (9) 硝酸(1+27)―塩酸ヒドロキシルアミン(0.15%) ; 硝酸(1+27) 1ℓに塩酸ヒドロキシルアミン1.5gを加えて溶解する。
- (10) イオン交換樹脂(Dowex 1×4) ; 強塩基性陰イオン交換樹脂Dowex 1×4またはAmberlite IRA-400などのR-C1型の樹脂を水中で24時間放置したのち、樹脂をカラムに充填し、硝酸(15+13) 1CVを1~2 ml/min・cm<sup>2</sup>の流速で3回洗浄する。さらに硝酸(1+27) 1CVを1~2 ml/min・cm<sup>2</sup>の流速で3回洗浄する。使用に先だち硝酸(15+13) 2CVを1~2 ml/min・cm<sup>2</sup>の流速で洗浄して使用する。
- (11) 鉄標準溶液(10 μg/ml) ; 鉄(標準級・純度99.9%以上のもの) 0.100gをメスフラスコ(容量1ℓ)に正しくはかり取り、塩酸(1+1) 20 mlを加えて溶解する。溶解後水を加えて希釈して全量を正しく1ℓとし、この溶液をストック溶液とする。  
このストック溶液10 mlを正しく容量フラスコ(容量100 ml)に取り、水を加えて標線まで正しく希釈する。この溶液1 mlは鉄10 μgを含有する。
- (12) オーフェナントロリ溶液(0.2%) ; オーフェナントロリン塩酸塩1.0gを水500 mlに溶解する。
- (13) 酢酸ナトリウム緩衝溶液 ; 酢酸ナトリウム8.4gを水に溶解したのち、氷酢酸20 mlを加え、さらに水を加えて1ℓに希釈する。
- (14) 塩化第2鉄溶液(0.270 g/ℓ) ; 塩化第2鉄6水塩0.135gに塩酸3.2 mlを加え、水で500 mlに希釈する。
- (15) 過酸化銀 ; ビーカ(容量1ℓ)に過硫酸カリウム溶液(3%) 1ℓを取り、これに硝酸銀溶液(10%) 100 mlを攪拌しながら滴加して沈澱(黒色)を生じさせたのち冷暗所で約1時間放置して沈澱を熟成させる。上澄液を捨けたのち、ブナー戸斗(ガラス製、直径7 cm)を用いて沈澱を水で洗浄しながら沈澱を分離する。分離した沈澱は乾いた戸紙の間に入れて水分を除いた後、デシケータ中で乾燥し、使用に先だちメノウ乳鉢で軽く粉砕して使用する。過酸化銀は分解しやすく、文献によっては古いものは使用できないと報告されている。
- (16) TBP―ドデカン標準溶液 ; 共栓付三角フラスコ(容量200 ml) 2ケの各々にTBP及びドデカンを別々に約100 mlを入れ、恒温槽(25±0.5°C)で2時間浸たし恒温とする。例えばTBP(30%)を調製する場合はTBP 3 ml, ドデカン7 mlをメスピペットで正しくはかりとり混合して10 mlとする。
- (17) ジベンゾイルメタン溶液 ; ジベンゾイルメタン1.0gをピリジン500 mlに溶解する。別に硝酸マグネシウム10.9gを水約40 mlで溶解したものに、EDTA-2ナトリウム塩12.5gを水約200 mlで溶解した溶液を加える。さらに先に調製したジベンゾイルメタン溶液を加え、水を加えて全量を1ℓにする。



- (18) シュウ酸ナトリウム溶液 (pH 5.6) ; シュウ酸ナトリウム 13.4 g を約 800 ml の水で溶解したのち、硫酸 (1+160) を pH が 5.6 になるまで加える。全量を水で 1 ℓ に希釈する。
- (19) ホルムアルデヒド溶液 (pH, 5.6) ; ホルムアルデヒド (30%) に硫酸 (1+160) を加え、pH メータを用い pH 5.6 になるまで加える。
- (20) パラジメチルアミノベンズアルデヒド溶液 ; パラジメチルアミノベンズアルデヒド 5 g をエチルアルコール (95%) に溶解し、硫酸 28 ml を加え、さらにエチルアルコール (95%) を加え 1 ℓ とする。
- (21) 硝酸 (4+10) - スルファミン酸 (15%) 溶液 ; 硝酸 288 ml に水約 500 ml を加え、さらにスルファミン酸 150 g を加え溶解する。水を加えて全量を 1 ℓ とする。
- (22) モリブデン酸アンモニウム溶液 (1%) ; モリブデン酸アンモニウム 10 g を温水約 250 ml に溶解し、冷却後水を加えて 1 ℓ とする。
- (23) 硫酸第 1 鉄溶液 (28%) ; 水 750 ml に硫酸 100 ml を注意深く加える。この温硫酸に硫酸第 1 鉄 7 水塩 280 g を加えて溶解する。冷却後水を加えて 1 ℓ とする。
- (24) ウラン標準溶液 (1 mg/ml) ; 金属ウランをメチルアルコール、エーテルの順で洗浄、乾燥する。硝酸 (1+1) で酸化被膜を除去したのち水で洗う。再びエチルアルコール、エーテルの順で洗浄、乾燥する。
- 脱脂した金属ウラン 1,000 g を天びんで秤量しビーカ (容量 200 ml) に取り、硝酸 (1+1) 30 ml を加え、ビーカを時計皿で覆ったのち加熱して溶解する。溶解後少量の水で時計皿を洗い、加熱を続け軽く乾固する。残査を硝酸 (1+27) で溶解し、メスフラスコ (容量 1 ℓ) に移し、硝酸 (1+27) を標線まで加える。この溶液 1 ml はウラン 1 mg を含有する。
- (25) 硝酸 (1+6) - 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (1%) ; 硝酸 (1+6) 1 ℓ に塩酸ヒドロキシルアミン 10 g を溶解する。
- (26) トリン溶液 ; 塩酸ヒドロキシルアミン 10 g, トリン 0.2 g を水で溶かして 100 ml として用いる。
- (27) 水酸化ナトリウム原液 ; 三角フラスコ (硬質ガラス製, 容量 500 ml) に水酸化ナトリウム 200 g と水 200 ml を入れて溶解する。スズハクで包んだ共栓で密栓して数日放置したのち、沈澱物を底に沈ませて、その上澄み液を用いる。
- (28) 炭酸ガス不含水 ; 使用直前に加熱煮沸を 30 分間行ない、水中の炭酸ガスを追い出し、水で冷却して直ちに使用する。
- (29) スルファミン酸標準溶液 (0.1N) ; スルファミン酸 (JIS 標準試薬) を真空硫酸デシケータ中で 48 時間乾燥し、その 9.7 g を天秤を用いてメスフラスコ (容量 1 ℓ) に秤り取り、少量の水で溶解したのち、水を加えて正しく 1 ℓ に希釈する。その場合の力価の計算

法は次式の通り

$$\left[ \begin{array}{l} \text{スルファミン酸溶液} \\ (0.1\text{N}) \text{ の力価} \end{array} \right] = \frac{[\text{スルファミン酸の採取量 (g)}]}{9.710}$$

- (30) 硫酸第1鉄アンモニウム溶液 (0.02N) ; 硫酸第1鉄アンモニウム・6水塩 8g を硫酸 (1+17) で溶解したのち, 硫酸 (1+17) を加えて 1ℓ とする。
- (31) 硫酸第2セリウム溶液 (0.02N) ; 水約 500ml を入れたビーカー (容量 1ℓ) にかきまぜながら硫酸約 28 ml を加える。それに硫酸第2セリウム 8.6g 加え溶解する。もし不溶分があれば戸過する。その溶液に水を加えて全量を 1ℓ とする。この溶液は N/50 になる。
- (32) シュウ酸ナトリウム標準溶液 (0.02N) ; シュウ酸ナトリウム (JIS・標準試薬・含量 99.97% 以上) を 120±3°C の電気乾燥器中で 1時間乾燥する。デシケータ中で 30分間放冷したのちその 1.261g を 0.1mg の精度で秤取する。このシュウ酸ナトリウムをメスフラスコ (容量 1ℓ) に移し、まず 500 ml の水を加えて溶解したのち、さらに水を標線まで正しく加えて 1ℓ とする。力価は次式に従って計算する。

$$\left[ \begin{array}{l} \text{シュウ酸ナトリウム標準溶液} \\ (0.02\text{N}), \text{ 力 価} \end{array} \right] = \frac{[\text{シュウ酸ナトリウム採取量 (g)}]}{1.2607}$$

- (33) 硝酸ヒドラジン溶液 (10g/ℓ) ; 硝酸ヒドラジン 10g を水で溶解し、水で希釈して 1ℓ とする。
- (34) TBP-ドデカン液 (30%) ; TBP-ドデカン (30%) を硝酸 (1+3) 50 ml で振りまぜ、静置し、有機層と水層を分離して有機層を使用する。
- (35) 鉄(III)逆抽出液 ; 硝酸 (1+13) 1ℓ に硝酸第2鉄 1g, 塩酸ヒドロキシルアミン 5g を加えて溶解して使用する。
- (36) 硫酸第1鉄溶液 (0.001M) ; 硫酸第1鉄アンモニウム,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  40mg, 硫酸 1滴, 水 5 ml を加え溶解後, 水を加えて 100 ml に希釈する。この溶液は毎日調製する。
- (37) 亜硝酸ナトリウム溶液 (0.1M) ; 亜硝酸ナトリウム 0.69g, 水酸化ナトリウム 0.2g を水 50 ml に溶解後, 水を加えて 100 ml とする。
- (38) DBP-ドデカン標準溶液 ; DBP (標準試薬, 含量 95% 以上) を天秤で採取して, ドデカンで正確に希釈する。次の濃度に希釈する。  
 $1 \times 10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-1}$ ,  $5 \times 10^{-1}$ ,  $1 \times 10^0$  mg/ml のものを調製する。
- (39) 亜硝酸ナトリウム標準溶液 ; ( $10^{-2}$  M) ; 亜硝酸ナトリウム  $\text{NaNO}_2$  0.69g, 水酸化ナトリウム  $\text{NaOH}$  0.40g を水で溶解し, 防腐剤としてクロロホルム  $\text{CHCl}_3$  1ml を加え, 水

で正しく 1 ℓ に希釈して用いる。

- (40) スルファミン酸第 1 鉄溶液；スルファミン酸  $\text{HOSO}_2\text{NH}_2$  35 ㍶ を水 200 ml に溶解し、金属鉄 6.7 ㍶ を加え溶解して水で 400 ml とする。

この溶液はスルファミン酸 0.9 M / ℓ，金属鉄 0.3 M / ℓ となる。

2. 水酸化ナトリウム標準溶液 ( 0.1 N ) の調製法

(1) 範 囲

本法は分析課の再処理試験工程関係の分析法で使用する水酸化ナトリウム標準溶液の調製方法について規定する。

(2) 試 薬

- 1) 水酸化ナトリウム原液；Ⅲ-1-(27)
- 2) 炭酸ガス不含水；Ⅲ-1-(28)
- 3) スルファミン酸標準溶液 ( 0.1 N )；Ⅲ-1-(29)
- 4) フェノールフタレン溶液 ( 0.1 % )；Ⅲ-1-(6)

(3) 標準溶液の調製法

水酸化ナトリウム原液 6.5 ml を炭酸ガス不含水で 1 ℓ に希釈する。

(4) 標準溶液の標定方法

作 業 手 順	備 考
1) スルファミン酸標準溶液 ( 0.1 N ) 25 ml をホールピペットを用いてビーカー ( 容量 300 ml ) に取り、炭酸ガス不含水約 150 ml を加える。	
2) フェノールフタレン溶液 ( 0.1 % ) 3 滴を加えたのち、(3) で調製した水酸化ナトリウム標準溶液 ( 0.1 N ) で滴定する。終点は赤色となる点である。	
3) 次式に従って力価を求める。	

$$\left[ \begin{array}{l} \text{水酸化ナトリウム標準} \\ \text{溶液 ( 0.1 N ) 力 価} \end{array} \right] = \frac{\left[ \begin{array}{l} \text{スルファミン酸標準} \\ \text{溶液 ( 0.1 N ) 力 価} \end{array} \right] \times \left[ \begin{array}{l} \text{スルファミン酸標準溶液} \\ \text{( 0.1 N ) 採取量 ; ( ml )} \end{array} \right]}{\left[ \begin{array}{l} \text{水酸化ナトリウム標準溶液 ( 0.1 N )} \\ \text{消 費 量 ; ( ml )} \end{array} \right]}$$

## (5) 保存法

水酸化ナトリウム標準溶液は空気中の炭酸ガスを吸収して力価が変動するので、保存はソーダライム管を通して溶液びん中の空気と外気とを接触する様にすること。力価の変動があるので適当な時期に再標定することが必要である。

## 3. 重クロム酸カリウム標準溶液

## (1) 範囲

本法は分析課の再処理試験工程関係の分析法で使用する重クロム酸カリウム標準溶液(0.05N)の調製方法について規定する。

## (2) 試薬

1) 重クロム酸カリウム; JIS標準試薬の結晶粉末を140~150°Cで60分間乾燥する。その後デシケータ中で30分間冷却する。

## (3) 調製法

重クロム酸カリウム2.45g附近を化学天秤で秤量する(秤量は0.1mgの桁まで行なり)。その全量をメスフラスコ(容量1ℓ)に移し、少量の水で溶解し、水を加えて正しく1ℓとする。

## (4) 力価の計算方法

$$\left[ \begin{array}{l} \text{重クロム酸カリウム標準} \\ \text{溶液 (0.05N) 力 価} \end{array} \right] = \frac{\left[ \text{重クロム酸カリウム採取量 (g)} \right]}{2.4516}$$

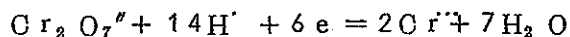
一般的に使用する滴定系によりその元素の当量 [Me (mg/ml)] を求めるには

$$\left[ \begin{array}{l} \text{重クロム酸カリウム標準溶液} \\ \text{(0.05N) 1 ml に相当する被} \\ \text{滴定元素の当量 (mg/ml)} \end{array} \right] = \frac{\left[ \text{被滴定元素の原子量} \right] \times \left[ \begin{array}{l} \text{重クロム酸カリウム標準} \\ \text{溶液 (0.05N) 力 価} \end{array} \right]}{20 \times \left[ \text{被滴定元素の電子変換数} \right]^*}$$

\*; (5) 解説 2) を参照のこと。

## (5) 解説

1) 重クロム酸カリウムはJISの標準試薬に採用され、また、分析課ではウランの定量のために用いられている。その理由としては容易に純品を得ることができ、その化合物の安定性が良いためである。酸溶液中では次の反応をする。



この反応の当量はM/6で重クロム酸カリウム2.4516gが1当量となる。

2) 滴定される元素と滴定の系によって電子変換数及び重クロム酸カリウム標準溶液(0.05N)1mlに相当する被定量元素の当量(mg/ml)が異なる。第1表にその参考となるもの

を掲げる。

第 1 表 滴定系と標準溶液の関係

滴 定 系	電子変換数	重クロム酸カリウム標準溶液(0.05N) 1mlに相当する被定量元素の当量※※	備 考
Fe(II) → Fe(III)	}	2.7925 mg/ml	原子量239の場合
Pu(III) → Pu(IV)		1.1950 "	
U(IV) → U(VI)		5.9518 "	

※※ 標準溶液の力価は正確に1.0000の場合、実際の日常分析の力価ではこの数値を用いる。

4. 硫酸第1鉄標準溶液(0.02N)の調製法

(1) 範 囲

本法は分析課の再処理試験工程関係の分析法で使用する硫酸第1鉄標準溶液(0.05N)の調製方法について規定する。

(2) 試 薬

- 1) 硫酸(1+17)
- 2) ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液(0.1%) ; III-1-(1)
- 3) 重クロム酸カリウム標準溶液(0.05N) ; III-3
- 4) 硫酸第1鉄アンモニウム溶液(8g/l) ; III-1-(30)

この溶液を標定する。

(3) 標準溶液の標定

作 業 手 順	備 考
1) 三角フラスコ(容量500ml)に硫酸第1鉄アンモニウム標準溶液(8g/l)50mlをホールビペットを用いて採取する。 2) 硫酸(1+17)約150ml, ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液(0.1%)0.5mlを順次加える。 3) 重クロム酸カリウム標準溶液(0.05N)を用いて, 紫青色を30秒間保持する点まで滴定する。 4) 次式に従って硫酸第1鉄アンモニウム溶液の力価を計算する。 $F'' = \frac{N \times F \times V}{N' \times V'}$	

- F ; 重クロム酸カリウム標準溶液の力価  
 V ; " の消費量, ( ml )  
 N ; " の規定度, ( N )  
 F' ; 硫酸第 1 鉄アンモニウム標準溶液の力価  
 V' ; " の採取量, ( ml )  
 N' ; " の規定度, ( N )

(4) 解 説

- 1) 硫酸第 1 鉄アンモニウム標準溶液中の鉄 ( II ) は空気酸化を受けて鉄 ( III ) に酸化される。そのため使用する毎に標定する必要がある。
- 2) 本法の標定で指示薬による標定を行なっているが、自動電位差滴定装置を用いて滴定を行っても良い。

5. 硫酸第 2 セリウム標準溶液 ( 0.0 2 N ) の調製法

(1) 範 囲

本法は分析課の再処理試験工程関係の分析法で使用する硫酸第 2 セリウムの調製方法について規定する。

(2) 試薬・装置

- 1) 硫 酸 ( 1 + 17 )
- 2) 硫酸第 2 セリウム溶液 ( 0.1 N ) ; III-1-(31)
- 3) シュウ酸ナトリウム標準溶液 ( 0.0 2 N ) ; III-1-(32)
- 4) 自動滴定装置 ; 平沼精器 RAT-1 型及びメトローム E-336 型などの自記録式滴定装置, 電極はメトローム社製 EA-216 型複合電極を使用する。また使用するビュレットは 10 ml のものを使用する。

(3) 標 定

作 業 手 順	備 考
1) ビーカ ( 容量 50 ml ) にシュウ酸ナトリウム標準溶液 ( 0.0 2 N ) 5 ml をホールピペットで秤り取る。 2) 硫酸 ( 1 + 17 ) 25 ml を加え希釈し, 75 ~ 80°C に加熱する。回転子を 1ヶ加える。 3) 白金-カロメル電極を浸たし, マグネチックスターラで溶液を攪拌する。	

作 業 手 順	備 考
4) 調製した硫酸第 2 セリウム溶液 (0.02 N) で滴定する。 5) 次式に従って力価を計算する。	
$F_{Ce} = \frac{N_{Na} \times F_{Na} \times V_{Na}}{N_{Ce} \times V_{Ce}}$	
F <sub>Ce</sub> ; 硫酸第 2 セリウム標準溶液 (0.02 N) 力 価 N <sub>Ce</sub> ; " ( " ) 規定度 (N) V <sub>Ce</sub> ; " ( " ) 消費量 (ml) N <sub>Na</sub> ; シュウ酸ナトリウム標準溶液 (0.02 N) 規定度 (N) F <sub>Na</sub> ; " ( " ) 力 価 V <sub>Na</sub> ; " ( " ) 採取量 (ml)	
6) 一般的に使用する滴定系によりその元素の当量 [Me (mg/ml)] を次式に従って求める。	
$\left[ \begin{array}{l} \text{硫酸第 2 セリウム標準溶液 (0.02 N)} \\ 1 \text{ ml に相当する被定量元素の当量} \\ \text{(mg/ml)} \end{array} \right] = \frac{\left[ \begin{array}{l} \text{硫酸第 2 セリウム標準溶液 (0.02 N)} \\ \text{の力価} \end{array} \right] \times \left[ \begin{array}{l} \text{被滴元素の原子量} \end{array} \right]}{50 \times \left[ \begin{array}{l} \text{被滴定元素の電子変換数} \end{array} \right]}$	

(4) 解 説

1) セリウム (IV) は滴定の際強力を酸化反応を示し、その反応は



で、その当量は 1 である。

セリウム化合物で標準物質になる物は入手困難で、標準溶液の調製はセリウムの硫酸塩、硝酸塩、アンモニア錯塩の化合物の強酸性溶液を用いる。そして一次標準としてシュウ酸ナトリウム、金属鉄、亜ヒ酸などを用いて標定する。また文献によってはプルトニウム定量的の場合、金属プルトニウムを一次標準として用いている方法もある。

6. ヒドラジン標準溶液 (1 μg/ml)

(1) 範 囲

本法は分析課の再処理試験工程関係の分析法で使用するヒドラジン標準溶液 (1 μg/ml) の調製方法について規定する。

(2) 試薬・装置

- 1) シュウ酸ナトリウム溶液 (pH 5.6) ; III-1-(18)
- 2) ホルムアルデヒド (pH 5.6) ; III-1-(19)

- 3) 水酸化ナトリウム標準溶液 ( 0.1 N ) ; III-2
- 4) 硝酸ヒドラジン溶液 ( 10 g / ℓ ) ; III-1-(33)
- 5) pH計

(3) 標準溶液の調製方法

硝酸ヒドラジン溶液 ( 10 g / ℓ ) を(4), 標定方法で標定したのち水で正確に希釈して 1 μg / ℓ 程度のヒドラジンを正しく存在する標準溶液を調製する。

(4) 標定方法

作 業 手 順	備 考
1) 硝酸ヒドラジン溶液 ( 10 g / ℓ ) 20 ml をビーカー ( 容量 100 ml ) に正しくはかり取る。 2) 第三章分析法, 18, (4) 操作 2) 項以下に従ってヒドラジン含有量を定量する。	

7. ウラン ( IV ) 標準溶液 ( 10 μg / ml ) の調製法

(1) 範 囲

本法は分析課の再処理試験工程関係の分析法で使用するウラン ( IV ) 標準溶液 ( 10 μg / ml ) の調製方法について規定する。

(2) 試 薬

- 1) 硝酸希釈溶液 ( 1 + 13 ) ; 硝酸 ( 1 + 13 ) に硝酸ヒドラジンを 5 g / ℓ の割合を加える。
- 2) ウラン ( IV ) 溶液 ; 硝酸ウラニル溶液を電気分配して U ( IV ) 約 100 g / ℓ 程度の溶液を第三章, 1. の方法で標定して U ( IV ) 量を定める。

(3) 標準溶液の調製方法

ウラン ( IV ) 溶液を硝酸希釈溶液で希釈して正しく U ( IV ) 10 μg / ml に希釈する。

(4) 参 考

このウラン標準溶液は第三章9法に使用する場合, 多量の U ( VI ) の共存は妨害するので U ( IV ) / U ( T ) は 0.90 以上であることが望ましい。

8. 過マンガン酸カリウム標準溶液 ( 0.1 N ) の調製方法

(1) 範 囲

過マンガン酸カリウム標準溶液 ( 0.1 N ) の調製方法について規定する。



## (2) 試薬・器具

- 1) 硫 酸
- 2) シュウ酸ナトリウム標準溶液 ( 0.1 N ) ; III-1-(32)
- 3) 過マンガン酸カリウム ( JIS 特級 )
- 4) ガラス濾過器 ; 1 G 4

## (3) 調製方法

過マンガン酸カリウム約 3.2 g を採取し、1 ℓ の水で溶解する。約 1 週間カッ色びんに入れ冷暗所に放置するか、約 15 分間静かに煮沸し室温に放冷後 2 日間放置する。次いで清浄したガラス濾過器で濾過する。

## (4) 標定方法

シュウ酸ナトリウム標準溶液 ( 0.1 N ) 25 ml を正確にコニカルビーカ ( 容量 500 ml ) に採取し、水 100 ml、硫酸 5 ml を加え、水浴上で 80°C に温めた後、調製した過マンガン酸カリウム溶液で 15 秒間淡紅色を呈する点まで滴定する。次式に従って力価を計算する。

$$F_{Mn} = \frac{N_{Na} \times F_{Na} \times V}{N_{Mn} \times t}$$

$F_{Mn}$  ; 過マンガン酸カリウム溶液の力価

$N_{Mn}$  ; " の規定度, N

$t$  ; " の消費量, ml

$N_{Na}$  ; シュウ酸ナトリウム標準溶液 ( 0.1 N ) の規定度, N

$F_{Na}$  ; " ( " ) の力 価

$V$  ; " ( " ) の添加量, ml

## (5) 標準溶液取扱の注意

過マンガン酸は 99.8% 以上の純品は入手不能なため一次標準物質として用いられないため、標準溶液は必ず標定が必要である。

過マンガン酸カリウムは光分解をして二酸化マンガンとなり不純物として夾雑する。また通常のイオン交換水、蒸留水は還元性有機物質の微量を含み同様に二酸化マンガんに分解する。この二酸化マンガンは過マンガン酸カリウムの自家分解の触媒として働くので共存は望ましくない。

またビュレットはコック付きを用い、入れた溶液は感光分解するから長く入れ放しにせず、一度入れた溶液は元のびんに戻さないこと。

9. 亜硝酸標準溶液の調製方法

(1) 範 囲

本法は分析課の再処理試験工程関係の分析法で使用する亜硝酸標準溶液 (1 mg/ml, as NO<sub>2</sub>) の調製方法について規定する。

(2) 試 薬

- 1) 硫 酸 ( 1 + 1 )
- 2) 水酸化ナトリウム溶液 ( 1 g/l )
- 3) 亜硝酸ナトリウム ; JIS特級
- 4) 過マンガン酸カリウム標準溶液 ( 0.1 N ) ; III-8

(3) 標準溶液の調製方法

亜硝酸ナトリウム 3.0 g を水酸化ナトリウム溶液 ( 1 g/l ) 1 l に溶解する。この溶液 1 ml は亜硝酸として約 2 mg を含有する。

(4) 標準溶液の標定方法

作 業 手 順	備 考
1) コニカルビーカ (容量 500 ml) に過マンガン酸カリウム標準溶液 ( 0.1 N ) 50 ml を正しく秤取し、水 100 ml, 硫酸 ( 1 + 1 ) 10 ml を加える。 2) (3) で調製した標準溶液試料 2.5 ml をホールビペットで分取して、ビペットの先端を溶液中に浸たしながら試料を放流する。 3) 第三章, 27, (4), 3) 以下に従って操作する。 計算も同様とする。	

10. Zr-95 溶液の調製方法

(1) 範 囲

Zr-95 溶液の調製方法について規定する。

(2) 安 全

本法は Zr トレーサーを使用する関係上、操作は全てヒュームフード内で行なうものとする。

(3) 試薬・器具

- 1) 塩 酸 ( 10 + 2 )
- 2) # ( 13 + 11 )

- 3) 塩酸 (1+119)
- 4) TBP-ドデカン (1%)
- 5) イオン交換樹脂柱; III-1-(10) Dowex 1×8, 100~200 mesh
- 6) Zr<sup>\*</sup>-Nb<sup>\*</sup>; 未精製 Zr<sup>\*</sup>-Nb の購入したものを使用する。再処理化学工程管理分析関係では英国 Radio Chemical Centre 製のものをを使用した。

## (4) 作業手順

作業手順	備考
<ol style="list-style-type: none"> <li>1) 分液漏斗 (容量 50 ml) に TBP-ドデカン (1%) 2.5 ml, 未精製 Zr-Nb 溶液約 0.3 μCi を加える。</li> <li>2) 5 分間振とうして有機層に抽出する。水層は棄てる。</li> <li>3) 塩酸 (1+119) 2.5 ml を加え、水層に Zr<sup>*</sup> を逆抽出する。</li> <li>4) 水層を別の分液漏斗に移し、ベンゼン 10 ml を加え、振とう洗浄する。水層はビーカー (容量 50 ml) に移す。</li> <li>5) 塩酸 30 ml を加え、塩酸濃度を (13+11) とする。</li> <li>6) 塩酸 (13+11) でコンデショニングしたイオン交換カラム柱を通過させる。流出液は蒸発皿 (容量 100 ml) に受ける。</li> <li>7) 赤外線ランプ (電球表面より 20 cm 以上) の下で蒸発乾固する。</li> <li>8) 硝酸 2 ml を入れ、再び蒸発乾固する。もう一度繰返す。</li> <li>9) 硝酸 7 ml で溶解して、全量をメスフラスコ (容量 50 ml) に移し、水で標線まで希釈する。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) 放射能の身体被曝に気を付けること。</li> <li>2) 水層棄てる場所は所定の容器に入れる。</li> <li>6) 使用済みカラムは十分水で洗浄したのち、放射性廃棄物不燃性として廃棄する。</li> </ol>

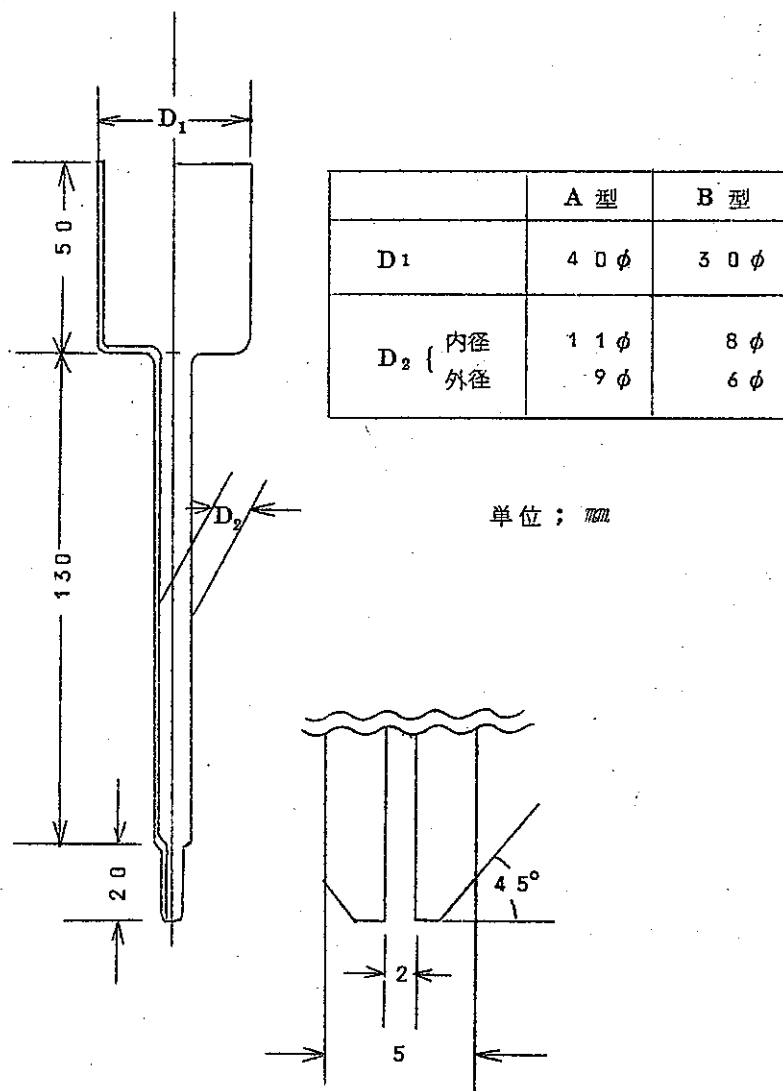
\* トレーサー

## 第二章 分 析 器 具

### I 範 囲

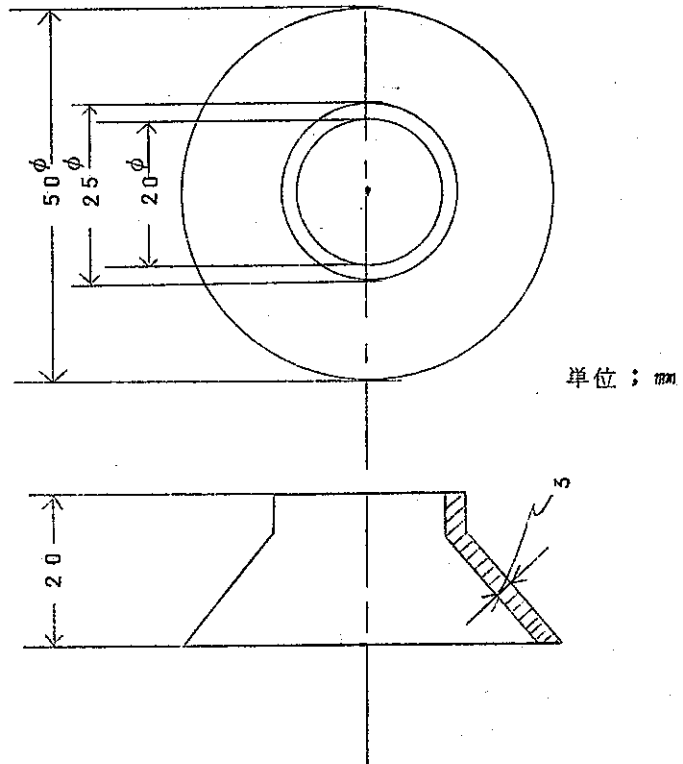
この分析基準は分析課再処理試験日常分析で一般的に使用される分析器具について規定する。

1. イオン交換カラム；パイレックスガラス製，先端はコックなし，寸法については第1図に示す。イオン交換樹脂は100～200 meshのものを使用する。使用する場合はイオン交換樹脂の上と下に石英ウールを用いてイオン交換樹脂の漏出と浮上を防ぐ。



第1図 イオン交換カラム図

2. 放射能皿加熱装置（加熱リング）；材質は真ちゆう，寸法は第2図に図示する。電熱器上にアルミ板を敷きその上に加熱リングを乗せる。電熱器は直接100Vを入れずスライダックで電圧調節可能として加熱の調節をする。ボックス，フードで使用する際は火災に注意し，底面にアスベストなど不燃性のものの上に電熱器を乗せて使用する。



第2図 放射能皿加熱装置

3. 抽出容器

- 1) 抽出容器；全量30 mlのバイレックスガラス製，共通摺合せ共栓付，回線目盛を10，20，30 mlの位置に付ける。
- 2) 抽出容器（Ⅱ）；外径2.6 mm，高さ65 mm，口内径13 mmのペニシリン瓶を用いる。攪拌はマグネチックスターラーで行なり。

### 第三章 分 析 法

1. 硝酸ウラン中のウラン (IV) の分析方法

(重クロム酸カリウム直接滴定法)

(1) 要 旨

試料に硫酸—硝酸—スルファミン酸混液, および塩化鉄を加え, ウラン (IV) と鉄 (III) とを置換し, 生成した鉄 (II) を重クロム酸カリウム標準溶液で滴定し, ウランを間接的に定量する。

(2) 適用範囲, および分析精度

再処理工程のウラン溶液中のウラン (IV) の定量に適用する。

適用範囲; ウラン (IV) として 5 ~ 300 mg の分析に適用する。

(3) 試 薬

1) 硫酸—硝酸—スルファミン酸溶液 (1M—1M—10g/l); 第一章, III-1-(2)

2) 塩化第二鉄溶液; (d = 1.26); 第一章, III-1-(7)

3) ジフェニルアミンスルフォン酸ナトリウム溶液 (0.1%); 第一章, III-1-(1)

4) 重クロム酸カリウム標準溶液 (0.05N); 第一章, III-3

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
1) 三角フラスコ (容量 500 ml) に試料を正しくはかりとり, 混酸 150 ml を加える。 2) 塩化第二鉄溶液 3 滴, ジフェニルアミンスルフォン酸ナトリウム溶液 (0.1%) 0.5 ml を加える。 3) 重クロム酸カリウム標準溶液 (0.05 N) を用いて滴定する。終点は紫青色に変色し, 紫青色を 30 秒間保つ点とする。 4) 次式に従ってウラン量を計算する。	1) 試料はウランとして 5 ~ 300 mg を採取する。  3) 終点は電位差滴定法で定量しても定量可能である。

$$U (g/l) = \frac{F \times \left[ \frac{\text{重クロム酸カリウム標準溶液}}{(N/20) \text{消費量 (ml)}} \right]}{\text{試料採取量 (ml)}}$$

ただし, F; 重クロム酸カリウム標準溶液 (0.05 N) の力価 U mg/ml

(5) 解 説

- 1) 本法は、CACTUS: No. 3 (1964) に基づき作成した。
- 2) 本法に、鉄(II)、プルトニウム(III)は妨害する。

2. 硝酸ウラン溶液中のウラン(VI)の分析方法

(三塩化チタン還元-重クロム酸カリウム滴定法)

(1) 要 旨

試料に硫酸-硝酸-スルファミン酸混液を加え、次に三塩化チタンを加えてウランを四価に還元し、過剰の三塩化チタンを空気を吹き込んで酸化したのち、鉄(III)溶液を加えてウラン(IV)と置換し、生成した鉄(II)を重クロム酸カリウムで滴定してウランを定量する。

(2) 適用範囲、および分析精度

再処理工程の硝酸ウラン溶液(IAF, IA)中のウラン分析に適用する。

適用範囲; ウランとして10~300 mgを含む試料に適用する。

(3) 試 薬

- 1) 硫酸-硝酸-スルファミン酸溶液(1M-1M-10 g/l); 第一章, III-1-(2)
- 2) 三塩化チタン溶液; 含量15%以上のもの。
- 3) 塩化第二鉄溶液; (d=1.26), 第一章 III-1-(7)
- 4) ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液(0.1%); 第一章, III-1-(1)
- 5) 重クロム酸カリウム標準溶液(0.05N); 第一章, III-3

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考								
1) 三角フラスコ(容量500 ml)に試料を正しくはかりとり、混酸150 mlを加える。	1) 試料はウランとして5~300 mg程度を採取する。								
2) 三塩化チタン溶液をウラン量に応じて加え、軽くかきまぜる。約3分間放置する。	2) 三塩化チタン溶液の添加量は次のとおりとする。 <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th style="text-align: center;">ウラン採取量</th> <th style="text-align: center;">TiCl<sub>3</sub> (15%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">~ 50 mg</td> <td style="text-align: center;">3 ml</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">50 ~ 100 mg</td> <td style="text-align: center;">4 ml</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">50 mg増加毎に</td> <td style="text-align: center;">1 mlずつ増加する</td> </tr> </tbody> </table>	ウラン採取量	TiCl <sub>3</sub> (15%)	~ 50 mg	3 ml	50 ~ 100 mg	4 ml	50 mg増加毎に	1 mlずつ増加する
ウラン採取量	TiCl <sub>3</sub> (15%)								
~ 50 mg	3 ml								
50 ~ 100 mg	4 ml								
50 mg増加毎に	1 mlずつ増加する								
3) 溶液に空気(2~3滴/秒)を5分間通じて過剰の三塩化チタンを酸化する。	3) 空気を吹き込むかわりにマグネチックスターラで5分間攪拌してもよい。								
4) 塩化第二鉄溶液3滴, ジフェニルアミンスルホン									

作 業 手 順	備 考
酸ナトリウム溶液 (0.1%) 0.5 ml を加える。 5) 重クロム酸カリウム標準溶液 (0.05 N) を用いて滴 定する。終点は紫青色に変色する点とする。 6) 次式に従ってウラン量を計算する。	5) 終点は電位差滴定法で定量しても定量 可能である。
$U \text{ (g/l)} = \frac{F \times [\text{重クロム酸カリウム標準溶液消費 (ml)}]}{\text{試料採取量 (ml)}}$	
ただし F; 力価, U mg/ml	

## (5) 解 説

- 1) 本法は, CACTUS : No. 1 (1964) に基づき作成した。
- 2) 本法には, プルトニウムなどのように三塩化チタンにより還元され, 重クロム酸カリウムを消費するものは妨害する。
- 3) ウランが微量の場合は, 0.02 N 程度の重クロム酸カリウム標準溶液で Pt-SCE 電極を用い, 電位差滴定してもよい。

## 3. ウラン (IV) の分析方法

(フッ化物沈澱—重クロム酸カリウム滴定法)

## (1) 要 旨

試料にフッ化ナトリウムを加え, ウラン (IV) を四フッ化ウランとして沈澱させて分別し, この沈澱を硫酸—硝酸—スルファミン酸の混液で溶解したのち, 重クロム酸カリウム溶液で滴定する。

## (2) 適用範囲, および分析精度

再処理工程のウラン (VI), およびヒドラジンの共存下の硝酸溶液中のウラン (IV) を分析するのに適用する。

適用範囲; ウラン (IV) 100 mg 以上の場合に適用する。

分析精度;

## (3) 試薬・器具

- 1) 硫酸—硝酸—スルファミン酸溶液 (1M—1M—10 g/l); 第一章, III—1—(2)
- 2) フッ化ナトリウム溶液 (35%)
- 3) 塩化第二鉄溶液 (d = 1.26); 第一章, III—1—(7)
- 4) ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液 (0.1%); 第一章, III—1—(1)
- 5) 重クロム酸カリウム標準溶液 (0.05 N); 第一章, III—3
- 6) 遠沈管; ポリエチレン製, 容量 50 ml



(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
1) 試料を遠沈管に正しくはかりとる。 2) フッ化ナトリウム溶液(35%) 10 mlを加え、ポリエチレン製攪拌棒で攪拌し、攪拌棒を少量のフッ化ナトリウム溶液(35%)で洗浄する。 3) 5分間放置したのち、遠心器で3,000 rpmで3分間遠沈する。 4) 上澄み液を駒込ビベット(ポリエチレン製)で除去する。 5) 混酸50 mlを用いて沈澱をビーカ(容量10 ml)に移し入れ、かきまぜて溶解する。 6) 塩化第二鉄溶液3滴、ジフェニルアミノスルホン酸ナトリウム溶液(0.1%) 0.5 ml加える。 7) 重クロム酸カリウム標準溶液(0.05 N)で滴定する。終点は紫色が30秒間持続する点とする。 8) 次式よりウラン(V)量を求める。	1) 試料はウランとして100~300 mgを取る。
$U (g/l) = \frac{\left[ \begin{array}{l} \text{重クロム酸カリウム標準} \\ \text{溶液力価 (U g/l)} \end{array} \right] \times \left[ \begin{array}{l} \text{重クロム酸カリウム標準} \\ \text{溶液滴定量 (ml)} \end{array} \right]}{\text{試料採取量 (ml)}}$	

(5) 解 説

- 1) 本法は、CACTUS : No. 4に基づき作成した。
- 2) 妨害元素は、特にプルトニウム(III)、鉄(II)である。

4. ウランの分析方法

(鉄(II)還元—重クロム酸カリウム滴定法)

(1) 要 旨

硝酸、スルファミン酸を含む強リン酸溶液に鉄(II)を加えて、ウラン(VI)をウラン(IV)に還元する。過剰の鉄(II)はモリブデン(VI)を触媒として硝酸で酸化し、水を加えて希釈しジフェニルアミノスルホン酸ナトリウムを指示薬として重クロム酸カリウムで滴定する。

(2) 適用範囲, および分析精度

再処理工程管理分析で、高放射性物質の共存する試料中のウランの分析に適用する。

適用範囲；ウランとして6~300mgを含む試料の分析に適用できる。

分析精度；ウラン100mgで±0.5%

(3) 試 薬

- 1) リン酸；Sp. gr, 1.75
- 2) 硫酸（1+1）
- 3) スルファミン酸（15%）
- 4) 硝酸（4+10）—スルファミン酸混液；第一章，Ⅲ—1—(21)
- 5) モリブデン酸アンモニウム溶液（1%）；第一章，Ⅲ—1—(22)
- 6) 硫酸第一鉄溶液（28%）；第一章，Ⅲ—1—(23)
- 7) ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液（0.1%）；第一章，Ⅲ—1—(1)
- 8) 重クロム酸カリウム標準溶液（0.05N）；第一章，Ⅲ—3
- 9) 硫酸第一鉄標準溶液（0.02N）；第一章，Ⅲ—4

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
1) 三角フラスコ(容量500 ml)に試料を正しくとる。	1) 試料はウランとして300 mg以下を採取する。この場合、試料採取容積は1.5 ml以下であるようにする。
2) スルファミン酸（15%）5 ml，リン酸40 ml，硫酸第一鉄溶液（28%）5 ml，硝酸（4+10）—スルファミン酸混液5 ml，モリブデン酸アンモニウム溶液（1%）をつぎつぎに加え、内容物をよくかきまぜ混合する。	
3) 暗茶色になるまで放置し、さらに2~5分間放置する。	3) 放置時間は長すぎるといけない。
4) 硫酸（1+1）25 ml，水200 ml，ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液（0.1%）0.5 mlを加え、混合する。	
5) 水を添加後、10分以内に重クロム酸カリウム標準溶液（0.05N）で、紫青色を1分間消失しなくなる点まで滴定する。	
6) 試料を加えずに、全操作1)~5)を行なり。ただし、重クロム酸カリウム標準溶液で滴定する前に、硫酸第	6) 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液（0.02N）0.5 mlを添加するのは終点を

作業手順	備考
<p>一鉄アンモニウム標準溶液(0.02 N) 0.5 mlを正しく加え操作する。</p> <p>7) 次式に従って計算する。</p> $U \text{ (mg/ml)} = \frac{(f) \times (A - B + C)}{S}$ <p>A: 重クロム酸カリウム標準溶液(0.05 N)消費量, [(操作5)で得た値] (ml)</p> <p>B: 操作6で述べた空試験重クロム酸カリウム標準溶液(0.02 N)の消費量(ml)</p> <p>C: 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液(0.02 N) 0.5 ml当りの重クロム酸カリウム標準溶液(0.05 N)の当量,(5)解説6)を参照のこと。</p> <p>F: 使用した重クロム酸カリウム標準溶液の力価 (U mg/ml)</p> <p>S: 試料採取量 (ml)</p>	<p>明確にするためである。</p>

(5) 解説

1) 本法は,

i) W. Davies, and W. Gray : Talanta 11, 1203 (1964)

ii) G. Gopala Rao 他 : Talanta 9, 715 (1962)

に基づき作成した。

2) 本法は, サンゴバン社より再処理管理分析法として提示された分析方法で, 本法の特長は高放射性物質共存下で, リン酸基礎液の中においてリン酸基礎液中で鉄(II)によりウラン(VI)を還元する方法であり, 従来の三塩化チタン法などの還元方法では水の放射性の分解を受け使用できなかった欠点を補った方法である。しかし, かなり高濃度のリン酸を使用しているので廃液からのプルトニウムの回収を考えると有利な方法ではない。

3) Talanta 11, 1203 (1964)によればAl(III), Cu(II), Fe(III), Pb(II), Hg(II), Ni(II), W(VI)の200mg以下, Pu(IV), Ti(III)の100 mgの共存では妨害せずに適用できる。TBP(35%) 5 ml, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 mgは妨害しない。Br, Iが共存すると終点が得られなくなり妨害する。V(IV), (V), Sn(II), Ag(I)はウラン定量値を高値とし, Cr(III)の共存は終点の検出を困難とする。

4) Mo(VI) 10 mg以下の場合では妨害しないが, 10 mg以上共存して硝酸(14N)に換算して3.6 ml以上共存する場合妨害してウラン定量値を低くする。

5) RaO, Sagiによってリン酸濃度1.0~1.35 Mの範囲でウラン(VI)を直接鉄(II)で滴定する方法を1962年に発表した。

この方法をDavies, Grayにより改良して1964年に本法を発表した。

6) 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液(0.02N)と重クロム酸カリウム標準溶液(0.05N)

の当量の求め方は、硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液 (0.02 N) 50 ml をホールピペットで三角フラスコ (容量 500 ml) にはかりとり、硫酸 (1+17) 約 100 ml, ジフェニルアミノスルホン酸ナトリウム溶液 (0.1%) 0.5 ml を加え、重クロム酸カリウム標準溶液 (0.05 N) で滴定する。計算は硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液 (0.02 N) 0.5 ml につき重クロム酸カリウム標準溶液の消費量を算出する。次式により求める。

$$C = \frac{[\text{重クロム酸カリウム標準溶液 (0.05 N) 消費量 (ml)}]}{[\text{硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液 (0.02 N) 採取量 (ml)}]} \times 0.5$$

5. 硝酸ウラン溶液中のウラン (VI) の分析方法

(チオシアン酸塩—光度法)

(1) 要 旨

試料に塩化第一スズ、チオシアン酸アンモニウム溶液を加え、ウランのチオシアン酸塩を波長 420 mμ で吸光度を測定してウラン量を定量する。

(2) 適用範囲及び分析精度

本法は再処理工程の水溶液中の微量ウラン (VI) の分析方法に適用する。

適用範囲：ウランとして 0.2 ~ 4 mg

分析精度

(3) 試薬・器具

- 1) 硝酸 (1+27)
- 2) 塩化第一スズ溶液；第一章，III-1-(3)
- 3) チオシアン酸アンモニウム溶液 (60%)
- 4) ウラン標準溶液；U 1 mg/ml のもの，第一章 III-1-(24)
- 5) 光電比色計；波長 420 mμ 1 cm セル使用

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
1) 試料をビーカー (500 ml) に正しくはかりとる。	1) 試料はウランとして 0.5 ~ 4 mg を採取する。
2) 砂浴上で加熱して軽く乾固する。	
3) 硝酸 (1+27) 10 ml を加え残渣を溶解する。	
4) メスフラスコ (容量 50 ml) に少量の水を用いて移す。全量を 25 ml 以内になる様に操作する。	
5) 塩化第一スズ溶液 2 ml, チオシアン酸アンモニウム	

作 業 手 順	備 考
溶液(60%) 20 mlを加え, 標線まで水を加える。 6) 良く混合して10分間放置する。 7) 溶液の適量を吸収セル(10 mm)に移し, 波長 420m $\mu$ での吸光度を測定する。 8) あらかじめ作成してある検量線からウラン含有量を 算出する。 9) 全操作を通じブランク操作を行ない定量値を補正す る。	

(5) 検量線の作り方

ウラン(VI)標準溶液(1mg/ml) 0, 1, 2, 3, 4, 5 mlを別々のメスフラスコ(容量50 ml)に取り, 以下本文(4)3)に従って操作し, 吸光度とウラン量の関係線を作成して検量線とする。

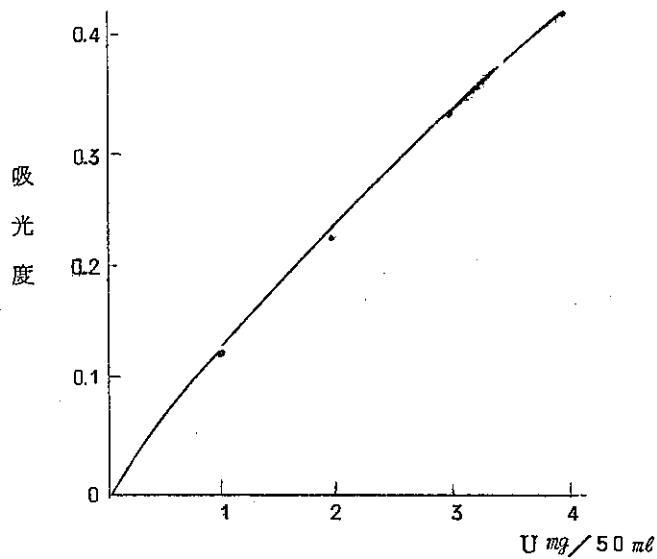
(6) 解 説

1) 本法は

CACTUS : No. 53 に基づき作成した。

2) 本法はMoが妨害する。

3) 検量線の一例を第1図に示す。



第1図 検量線例

フィルター : 420 m $\mu$

セル : 1 cm

日立光電比色計

6. 有機層中のウランの分析方法

(チオンシアン酸塩光度法)

(1) 要 旨

試料にアスコルビン酸、チオンシアン酸アンモニウムを加え、ブチルセロソルブで一定量に希釈したのち、波長  $420\text{ m}\mu$  で吸光度を測定してウランを定量する。

(2) 適用範囲及び分析精度

本法は再処理工程の有機層中のウランの分析方法に適用する。

適用範囲：

分析精度：

(3) 試 薬

- 1) チオンシアン酸アンモニウム溶液；第一章，Ⅲ-1-(5)
- 2) ブチルセロソルブ (11+4)；第一章，Ⅲ-1-(5)
- 3) TBP-ドデカン混液 30%；第一章，Ⅲ-1-(34)
- 4) ウラン標準溶液 ( $1\text{ mg/ml}$ )；第一章，Ⅲ-7

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
1) 試料 $1\text{ ml}$ 以下 (有機層試料) をメスフラスコ (容量 $20\text{ ml}$ ) に正しくはかりとること。	1) 試料はウランとして $1\text{ mg}$ 以下とする。
2) 試料採取量 ( $\text{ml}$ ) に TBP-ドデカン混液 (30%) を加え全量を $1\text{ ml}$ とする。	2) 試料採取量が $1\text{ mg}$ 以下の場合には、TBP-ドデカンを加え、有機層が $1\text{ ml}$ になるようにする。
3) チオンシアン酸アンモニウム溶液 $10\text{ ml}$ を加え、正しく標線までブチルセロソルブ (11+4) を加え希釈する。	
4) 溶液をかきまぜたのち $5\sim10$ 分間放置し、溶液の適量をセルに移しブランク溶液を対照として波長 $420\text{ m}\mu$ での吸光度を測定する。	
5) あらかじめ作成してある検量線からウラン量を計算する。	

(5) 検量線の作り方

ウラン標準溶液 (約  $1\text{ mg U/ml}$  で濃度の正確な有機層) 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8,  $1.0\text{ ml}$  をメスフラスコ (容量  $20\text{ ml}$ ) に正しく別々にはかりとる。ウラン標準溶液が  $1\text{ ml}$  以下の場合には、TBP-ドデカン (30%) を加え、有機層が  $1\text{ ml}$  になるように調製する。

本文(4), (3)以下に従って操作を行なう。得た測定値から吸光度—ウラン含有量直線を作成して検量線とする。

(6) 解 説

1) 本法は

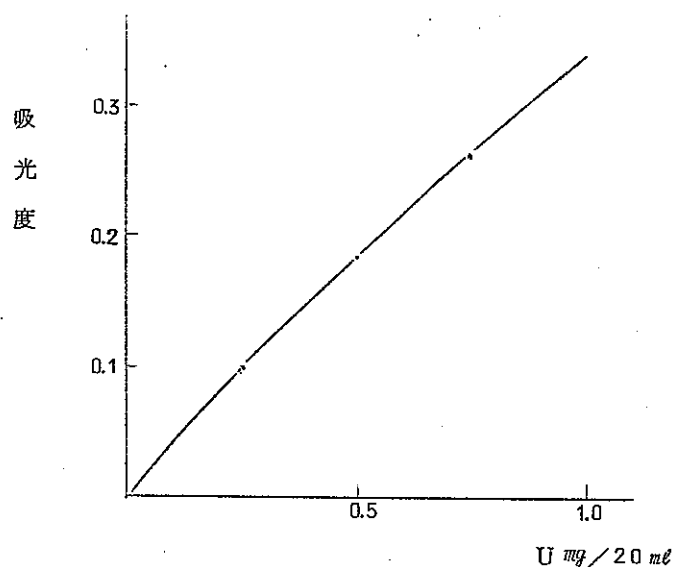
CACTUS ; №52に基づき作成した。

2) ウランの程色は1時間安定である。

3) フィルター式比色計を使用すると検量線が曲る。回折格子式比色計を使用することが望ましい。

4) 検量線例を第1図に示す。

第1図 検量線例



フィルター : 420 mμ

セル : 1 cm

日立光電比色計

7. 有機層中のウラン(IV)の分析方法

(鉄変換—吸光度法)

(1) 要 旨

試料に塩化第二鉄溶液を加え、ウラン(IV)と置換して生じた鉄(II)にO-フェナンスロリンを加え、506 mμで吸光度を測定する。得られた鉄量から間接的にウラン(IV)を求める。

(2) 適用範囲・および分析精度

再処理工程の有機層( IBU, IBO )中の微量ウラン(IV)の分析に適用する。

適用範囲；ウラン（Ⅳ）として 10  $\mu\text{g}$  以上の試料に適用する。

分析精度；

(3) 試薬

- 1) 塩化第二鉄溶液 ( 0.27  $\text{g}/\ell$  ) ; 第一章, III-1-(14)
- 2) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 ( 20 % )
- 3) 酢酸ナトリウム溶液 ( 8.4 % ) ; 第一章, III-1-(13)
- 4) O-フェナンスロリン溶液 ( 0.2 % ) ; 第一章, III-1-(12)
- 5) 鉄標準溶液 ( 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$  ) ; 第一章, III-1-(11)

(4) 操作

作業手順	備考
<ol style="list-style-type: none"> <li>1) メスフラスコ ( 容量 25 <math>\text{ml}</math> ) に塩化第二鉄溶液 ( 0.27 <math>\text{g}/\ell</math> ) 2 <math>\text{ml}</math>, 酢酸ナトリウム緩衝溶液 1 <math>\text{ml}</math>, O-フェナンスロリン溶液 ( 0.2 % ) 2 <math>\text{ml}</math> を採取する。</li> <li>2) 試薬を加えたメスフラスコに試料を加える。メスフラスコに栓をし, 転倒し試料と溶液を振りまぜる。</li> <li>3) 水位を有機層の下部に合せながら, 水を加えて正しく 25 <math>\text{ml}</math> とする。よく振りまぜて溶液を攪拌する。</li> <li>4) フラスコ内の溶液を速沈して水層と有機層を分離する。</li> <li>5) 試料を加えない試薬のみの空操作を同様に行なう。</li> <li>6) 溶液の適量を吸収セルに移し, 空操作を対照液として, 波長 506 <math>\text{m}\mu</math> で吸光度を測定する。</li> <li>7) あらかじめ求めてある検量線から, ウラン (Ⅳ) 量を計算する。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>2) 試料は, ウラン (Ⅳ) として 5~100 <math>\mu\text{g}</math> 程度を正しく加える。</li> </ol>

(5) 検量線の作り方

鉄標準溶液 ( 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$  ) 0, 2, 4, 6, 8, 10  $\text{ml}$  の各々をメスフラスコ ( 容量 25  $\text{ml}$  ) に正しくはかりとり, 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 ( 20 % ) 2  $\text{ml}$ , 酢酸ナトリウム緩衝溶液 1  $\text{ml}$ , O-フェナンスロリン溶液 ( 0.2 % ) 2  $\text{ml}$  を加え, 標線まで水を加え溶液を振りまぜる。約 10 分間放置後, 溶液の適量を吸収セルに移し, 鉄 0  $\mu\text{g}$  のものを対照溶液として波長 506  $\text{m}\mu$  で吸光度を測定する。

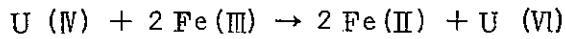
鉄 (  $\mu\text{g}$  ) と吸光度の関係曲線を作成して検量線とする。ただし, ウラン量は鉄 (  $\mu\text{g}$  ) に 2.131 を乗じたものである。



(6) 解 説

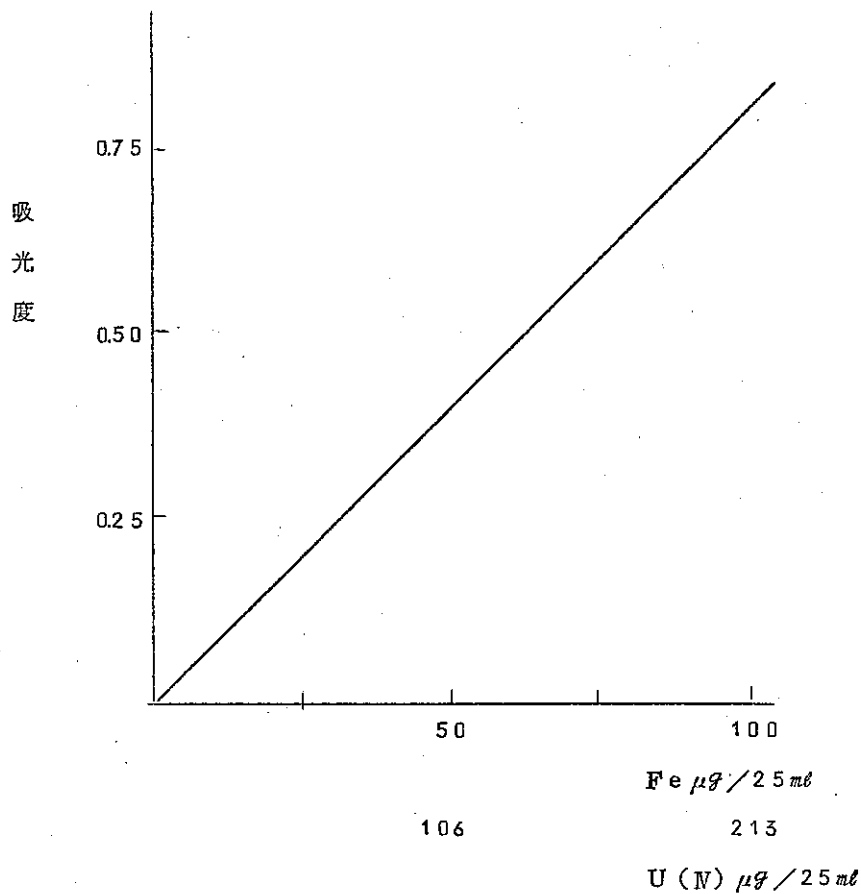
1) 本法は、R. J. W. Streeton ; AERE-R-3938 にもとづき作成した。

2) 本法は操作中に



となるから鉄 1mg を検出したとき、ウラン (IV) は 2.131mg に相当する。

3) 検量線の 1 例を第 1 図に示す。



第 1 図 検 量 線 例

波長 ; 506  $m\mu$

セル ; 1 cm

島津 QR-50

## 8. ウランの分析方法

(ジベンゾイルメタン吸光光度法)

### (1) 要 旨

試料に硝酸アルミニウムを加え、酢酸エチルでウランを抽出し、有機層をジベンゾイルメタンで発色し、波長 410m $\mu$  で吸光光度を測定し、ウランを定量する。

### (2) 適用範囲, および分析精度

再処理工程中の試料 (1AW, 1A, 2B, 2BP, 2AF, 2A, 2AW, 2B, 2BP) 中の微量ウランの分析に適用する。

適用範囲: ウランとして 10~400 $\mu$ g を含む試料に適用できる。

分析精度: ウラン 200 $\mu$ g のとき  $\pm 5\mu$ g

### (3) 試薬・器具

1) 硝酸 (5+7)

2) 硝酸アルミニウム

3) 酢酸エチル

4) ジベンゾイルメタン溶液: 第一章 III-1-(17)

5) ウラン標準溶液 (0.2mg/ml): 第一章 III-1-(24) の 1mg U/ml ウラン標準溶液 20ml をメスフラスコ (容量 100ml) に正しくはかりとり, 硝酸 (1+27) で標線まで正しく希釈する。この溶液 1ml は, ウラン 200 $\mu$ g を含有する。

6) 抽出容器: 試験管 (18 $\phi$  mm, 容量 30ml) にポリエチレン布 (60 $\times$ 60 mm) を液との接触面とゴム栓の間に入れる。この試験管の 10ml のところに, あらかじめ印をしておく。

### (4) 操 作

作 業 手 順	備 考
1) 抽出容器に硝酸アルミニウム 9.5g を入れる。	
2) 試料を正しくはかりとり加える。硝酸 (5+7) 適量と水を加えて全量を 10 ml とする。振りまぜ硝酸アルミニウムを溶解する。	2) 10 ml に希釈したとき, 硝酸濃度 0.6 N になるように調節する。
3) 酢酸エチル 10 ml を加え, 30 秒間はげしく振りまぜ, 5 分間放置する。	
4) あらかじめ棒びん (容量 25 ml) にジベンゾイルメタン溶液 15 ml をとり, これに上記の有機層 5 ml を加える。	
5) 軽く振りまぜ, 15 分間放置する。	
6) 溶液の適量を吸収セル (厚さ 1 cm) に移し, 試薬ブランク	

を対照に波長  $410 m\mu$  での吸光度を測定する。

7) あらかじめ作成してある検量線からウラン量を計算する。

(5) 検量線の作り方

硝酸アルミニウム  $9.5 g$  を入れた抽出容器に、ウラン標準溶液 ( $U 200 \mu g/ml$ )  $0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0 ml$  を別々にはかりとる。硝酸 (1+27) を加えて全量を  $10 ml$  にする。本文(4)-3)以下の操作法に従って操作する。ウラン量と吸光度の関係曲線を作成して検量線とする。

(6) 解 説

1) 本法は、

i) CACTUS №50

ii) 辻, 中山, 藤井: 分析課研究報告, 未発表 (1967)

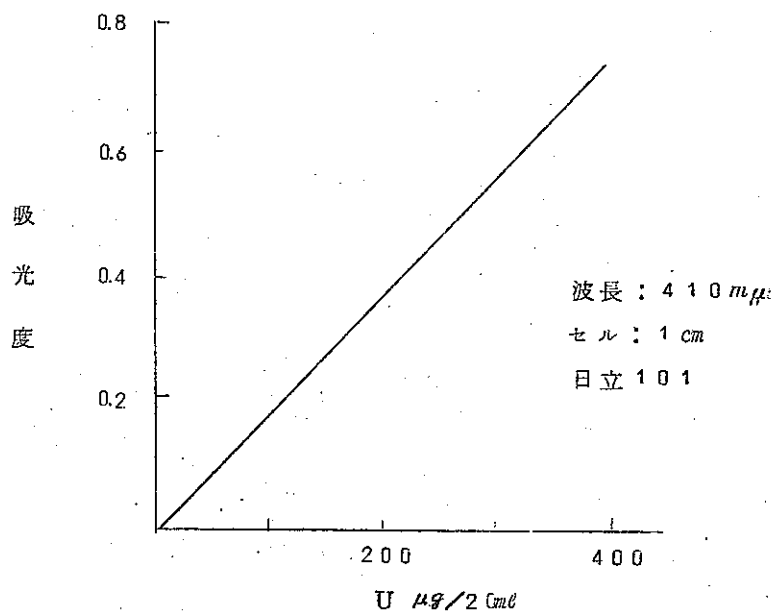
iii) 1DO-14437

に基づき作成した。

2) 本法は、グローブボックス作業の方法として書かれたものであるが、放射線の汚染のない場合は、メスアップを棒びんで行わず、抽出した有機層の  $5 ml$  をメスフラスコ (容量  $20 ml$ ) に正しく取り、次にジベンゾイルメタン溶液で標線まで希釈すればよい。この場合、検量線は別に作成すること。

3) 検量線の一例を第1図に示す。

ただし、この検量線は、本文(6)-2)の方法により作成したものである。



第1図 検量線例

9. ウラン (IV) の分析方法

( トリン-吸光光度法 )

(1) 要 旨

硝酸溶液でトリンを加え、ウラン (iv) と錯塩を生成させる。波長 540m $\mu$  で吸光度を測定してウラン (iv) を定量する。

(2) 適用範囲、および分析精度

再処理工程の試料 (1BX', 1BX) 中のウラン (iv) の分析に適用する。

適用範囲 : ウラン (iv) として 5~100 $\mu$ g を含む試料の分析に適用できる。

分析精度 :

(3) 試薬・装置

1) 硝酸 (1+27)

2) トリン溶液 : 第一章 III-1-(26)

3) 希釈溶液 : 硝酸 (1+13) - 硝酸ヒドラジン (50%)

4) ウラン (iv) 標準溶液 : 第 1 章 III-7

(4) 操 作

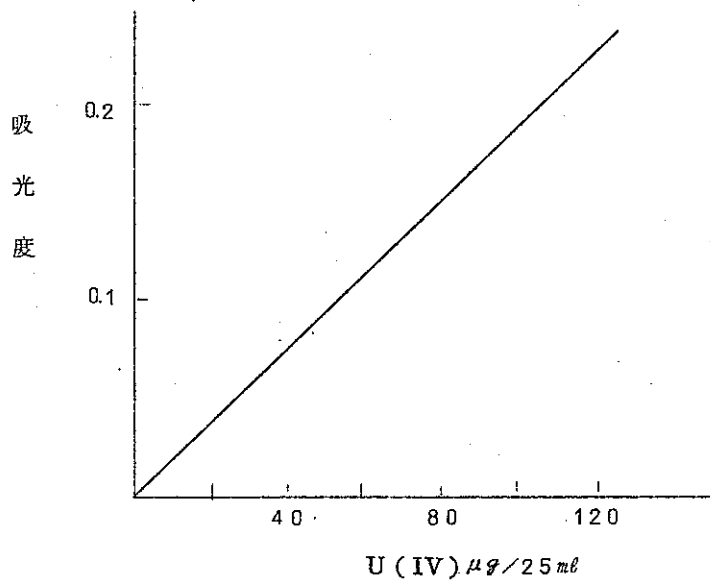
作 業 手 順	備 考
1) 試料を容量フラスコ (容量 25ml) に正しくはかりとる。	1) ウラン (iv) として 50~100 $\mu$ g をはかりとる。試料中のウラン (iv) の濃度が濃い場合は硝酸 (1+13) - 硝酸ヒドラジン (50%) で希釈して適当量を試料とする。
2) 硝酸 (1+27) 5ml, トリン溶液 (0.1%) 5ml を正しく加える。水を正しく標線まで加える。	
3) 溶液の適量を吸収セルに移し、波長 540m $\mu$ での吸光度を測定する。	
4) あらかじめ作成してある検量線からウラン (iv) 量を求める。	

(5) 検量線の作り方

ウラン (iv) 標準溶液 [U(iv) 10 $\mu$ g/ml] の 0, 2, 4, 6, 8, 10ml をメスフラスコ (容量 25ml) にはかりとり、以下、本文(4)-2) 以下に従って操作し、ウラン (iv) 量と吸光度の関係をグラフにして検量線とする。

(6) 解 説

- 1) 本法は、CACTUS №51 に基づき作成した。
- 2) 本法で、次の場合妨害される。
  - i) Ce (iv), Th (iv), Zr (iv),  $SO_4^{2-}$  3mg 以上共存する場合
  - ii) 酸濃度が 2 N 以上の場合
  - iii) U (vi) の共存, U (vi) 1mg の共存は、吸光度で U (iv) 9.9  $\mu$ g に相当の影響をする。そのため検量線の作成時、試料中の U (vi) の共存量により補正の必要がある。しかし、CACTUS №51 によると U (vi)/U (iv) は、2 以上の場合に妨害するとしている。
  - iv) Fe (iii), Pu (iv) は、塩酸ヒドロキシルアミンを共存させることにより影響を除去できる。
- 3) 使用するウラン (iv) 標準溶液は U (iv)/U (T) は、0.9 以上含有することが望ましい。
- 4) 検量線の一例を第 1 図に示す。



第 1 図 検 量 線 例

波長：540  $m\mu$   
 セル： 1cm  
 日立 101

10. ウランの分析方法

(アルカリ過酸化水素—吸光度法)

(1) 要 旨

試料を炭酸ナトリウムで中和し、水酸化ナトリウム、および過酸化水素を加え、波長 420  $m\mu$  での吸光度を測定してウランを定量する。

(2) 適用範囲、および分析精度

再処理工程の試料 (1BX, 1BX)中のウランの分析に適用する。

適用範囲：ウランとして 0.5~20mg を含む試料の分析に適用できる。

分析精度

(3) 試 薬

- 1) 水酸化ナトリウム溶液 (10%)
- 2) 炭酸ナトリウム溶液 (10%)
- 3) 過酸化水素水 (1+9)
- 4) ウラン標準溶液 (1mg/ml) : 第一章 III-1-(24)

(4) 操 作

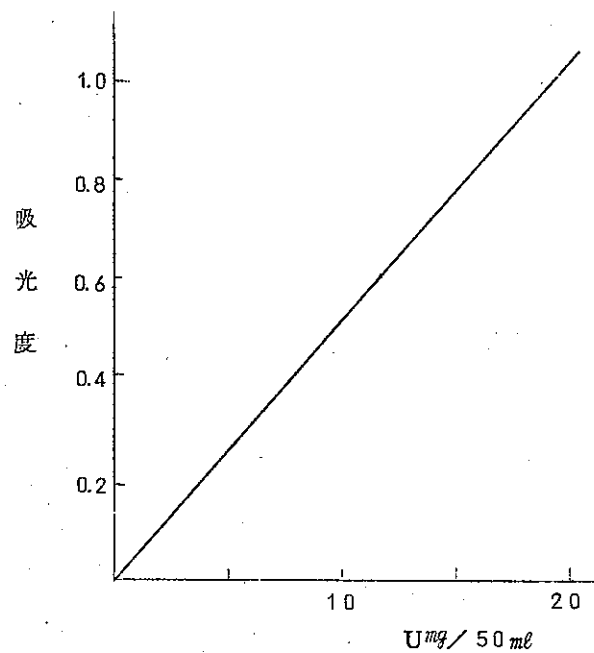
作 業 手 順	備 考
1) 試料をホールピペットでメスフラスコ (容量 50ml) にはかりとる。 2) 炭酸ナトリウム溶液 (10%)を滴加して、泡の出なくなるまで中和し、さらに過剰に 5ml を加える。 3) 水酸化ナトリウム溶液 (10%) 5ml, 過酸化水素水 (1+9) 3ml を加える。 4) 標線まで水を加えてよく混合する。 5) 溶液の適量を吸収セルに移し、空実験を対照として、波長 420m $\mu$ での吸光度を測定する。 6) あらかじめ作成してある検量線からウラン量を求める。	1) 試料は、ウランとして 1~20mg をはかりとる。

(5) 検量線の作り方

ウラン標準溶液 (U 1mg/ml) 0, 5, 10, 15, 20ml をそれぞれメスフラスコ (容量 50ml) にとり、本文(4)-2)~5) に従って操作し、吸光度とウラン量との関係線を作成して検量線とする。

(6) 解 説

- 1) 本法は、分析標準作業法 0608 U2 に基づき作成した。
- 2) 検量線の一例を第 1 図に示す。



第1図 検量線例

波長：420 m $\mu$

セル：1 cm

日立 101

## 11. 硝酸ウラン溶液中のウラン，および遊離酸の分析方法

(中和滴定—過酸化水素沈殿アルカリ中和滴定法)

### (1) 要 旨

試料を硫酸アンモニウム共存下で，アルカリ溶液で滴定して遊離酸を求め，次に過酸化水素を加えてウランを沈殿させ，遊離した酸根をふたたびアルカリ溶液で滴定して，この遊離した酸量からウランを定量する。

### (2) 分析精度，および定量範囲

再処理工程の試料中のウラン，遊離酸の同時定量に適用する。

定量範囲：ウラン10mg以上，遊離硝酸0.1meq 以上を含む試料の分析に適用できる。

### (3) 試薬・装置

1) 硫酸アンモニウム溶液 (50%)

2) 過酸化水素水 (30%)

3) 水酸化ナトリウム標準溶液 (0.1N)：第一章 III-2

4) 自動滴定装置：電極は，ガラス—カロメル複合電極を使用する。たとえば，日立掘場 6026-15T，または，メトローム EA-120をセットする。

## (4) 操 作

作 業 手 順	備 考
<p>1) 試料をビーカ (容量 100ml) に正しくはかりとる。</p> <p>2) 硫酸アンモニウム溶液 (50%) 5ml を加え、さらに水を加えて全量を約 25ml に希釈する。</p> <p>3) 回転子を 1 個入れる。ガラス電極を浸たして、マグネチックスターラを回転したのち、水酸化ナトリウム標準溶液 (0.1N) で滴定する。終点はグラフの飛躍点より求める。(T<sub>1</sub>)</p> <p>終点を過ぎたら、ただちに滴定を中止する。</p> <p>4) 過酸化水素水 (30%) 2ml を加え、ウランを沈殿させる。</p> <p>5) ふたたび、水酸化ナトリウム標準溶液 (0.1N) を用いて滴定する。終点は自記録グラフの飛躍点とする。(T<sub>2</sub>)</p> <p>6) 全操作を通してブランクを測定し、滴定値を補正する。</p> <p>7) 次式に従って酸 (規定度) およびウラン量を求める。</p> $\text{酸} \cdot \text{規定度 (N)} = \frac{N \times F \times T_1}{S}$ <p>T<sub>1</sub> : 水酸化ナトリウム標準溶液消費量 (ml)</p> <p>N : 使用した水酸化ナトリウム標準溶液の規定度</p> <p>F : 使用した水酸化ナトリウム標準溶液の力価</p> <p>S : 試料採取量 (ml)</p> $\text{ウラン量 (g/l)} = \frac{NF \times 119 \times T_2}{S}$ <p>T<sub>2</sub> : 第 1 の飛躍点から第 2 の飛躍点までの水酸化ナトリウム標準溶液消費量 (ml)</p>	<p>1) 試料採取量は、解説 2) を参考にして採取する。</p> <p>4) ウラン量の増加により過酸化水素水を増加する。</p> <p>5) ウラン量は (T<sub>2</sub>) - (T<sub>1</sub>) である。</p>

## (5) 解 説

- 1) 本法は、JAERI-memo-2101 に基づき作成した。
- 2) 本法は、使用する水酸化ナトリウム標準溶液の濃度を変えて滴定することにより定量範囲を変えることができるので、第 1 表を参考にしてウランの試料採取量を定めるとよい。



第1表 NaOH濃度とウラン量の関係

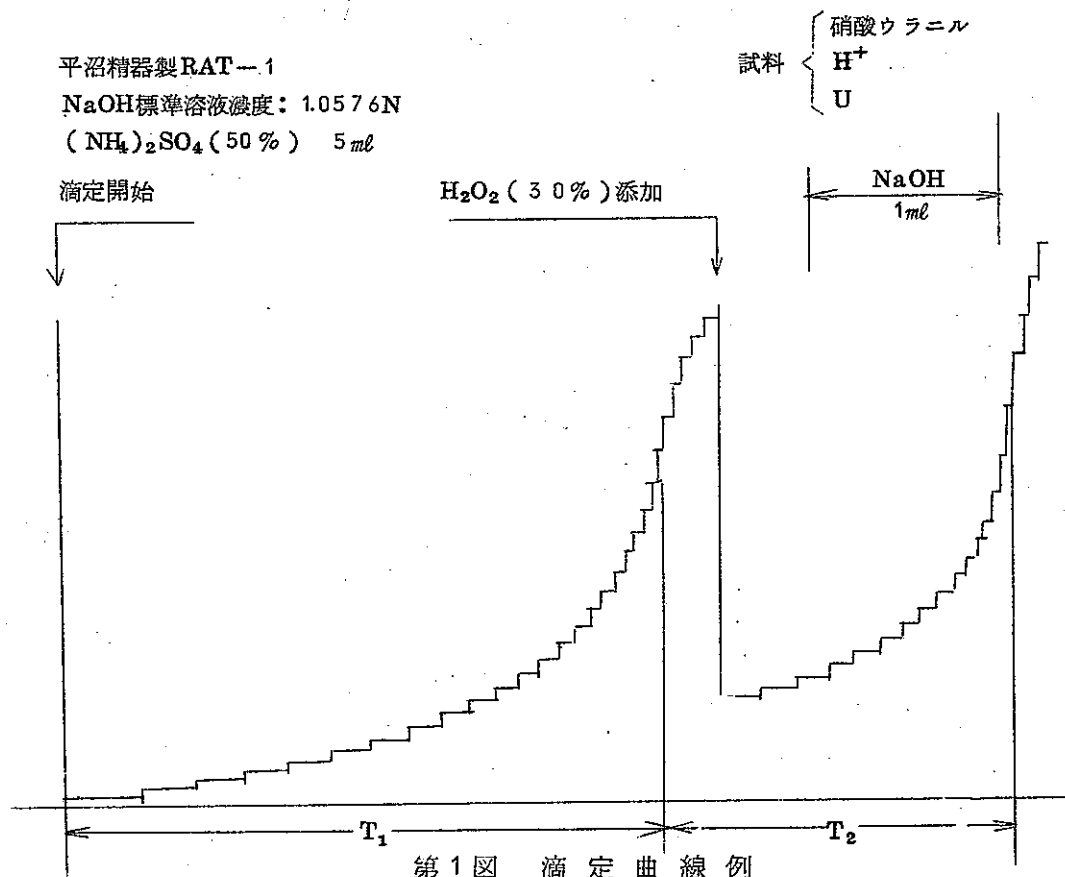
使用するNaOH標準溶液の濃度	NaOH標準溶液 1ml当りのウラン量
0.1N	119.0 U <sup>mg/ml</sup>
0.5N	59.5 "
0.1N	11.9 "

また、試料中の遊離酸が消費する水酸化ナトリウム標準溶液量は、次式に従って計算される。

$$\left[ \begin{array}{l} \text{水酸化ナトリウム標準} \\ \text{溶液消費量 (ml)} \end{array} \right] = \frac{\left[ \text{試料中の遊離酸濃度 (N)} \right] \times \left[ \text{試料採取量 (ml)} \right]}{\left[ \text{使用する水酸化ナトリウム標準溶液濃度 (N)} \right]}$$

試料中のウラン量と遊離酸の濃度により計算して、使用するビュレットの適量の容量に従うように、試料を採取することが望ましい。

- 3) たびたび使用すると、電極の表面に被膜を生じ、電極の指示が不正確となり、定量値に誤差を生ずる。この場合、被膜を塩酸(1+13)で約5分間浸出すると、ふたたび正確な指示を得ることができる。
- 4) 第1図に滴定曲線の一例を示す。



12. 有機層 ( T B P ) 中の酸の分析方法

( 水酸化ナトリウム中和滴定法 )

(1) 要 旨

試料にアルコールを加えたのち、フェノールフタレンを指示薬として水酸化ナトリウムで滴定する。

(2) 適用範囲、および分析精度

再処理工程のウラン、およびプルトニウムを含まない有機層中の遊離酸の試料に適用する。

適用範囲：遊離酸 0.1 meq 以上を含む有機層試料の分析に適用できる。

分析精度：

(3) 試薬・装置

1) エチルアルコール ( 95% )

2) フェノールフタレインアルコール溶液 ( 0.1% ) : 第一章 III - 1 - (6)

3) 水酸化ナトリウム標準溶液 ( 0.1N ) : 第一章 III - 2

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
<p>1) ビーカーに試料を正しくはかりとる。</p> <p>2) エチルアルコール約 20ml を加え、さらにフェノールフタレインエチルアルコール溶液 3 滴を加える。</p> <p>3) 水酸化ナトリウム標準溶液 ( 0.1N ) で、赤変する点を終点とし滴定する。</p> <p>4) 試料を加えない空試験を行ない、滴定値を補正する。</p> <p>5) 次式より酸濃度計算する。</p> $\text{酸濃度 (N)} = \frac{N' \times f \times (V - B)}{S}$ <p>N' = 水酸化ナトリウム標準溶液規定度 (N)</p> <p>f = 水酸化ナトリウム標準溶液力価</p> <p>V = 水酸化ナトリウム標準溶液消費量 (ml)</p> <p>B = 空試験値 (ml)</p> <p>S = 試料採取量</p>	<p>1) 試料採取量は使用する水酸化ナトリウム標準溶液の濃度より逆算すること。</p>

13. 硝酸溶液中の遊離酸の分析方法

(シュウ酸ナトリウム-アルカリ中和滴定法)

(1) 要 旨

試料にシュウ酸ナトリウムを加え、ウラン、およびプルトニウムを錯塩としたのち、水酸化ナトリウム標準溶液で滴定して遊離酸を求める。

(2) 適用範囲, および分析精度

再処理工程の試料中の遊離酸の分析に適用する。

適用範囲 : 遊離酸 0.1mg 以上を含む試料の分析に適用できる。

分析精度

(3) 試薬・装置

1) シュウ酸ナトリウム溶液 (3.7%)

2) 水酸化ナトリウム標準溶液 (0.1N) : 第一章 III-2

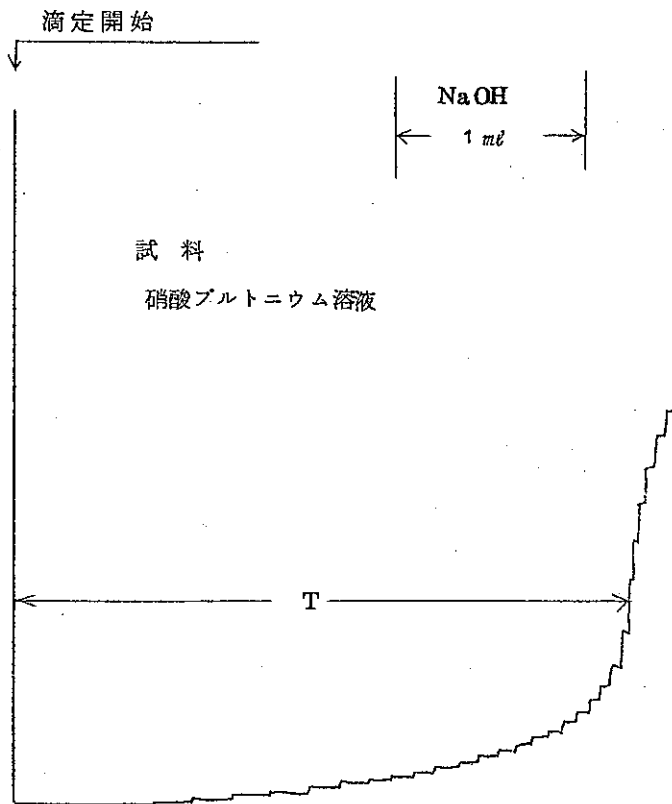
3) 自動滴定装置 : 電極はガラス-カロメル複合電極を使用する。たとえば, 日立堀場 6026-15T, またはメトローム EA-120 など。

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
<p>1) 試料をビーカー (容量 50ml) に正しくはかりとる。</p> <p>2) シュウ酸ナトリウム溶液 (3.7%) 40ml を加える。</p> <p>3) 攪拌しながら水酸化ナトリウム標準溶液 (0.1N) を加え, 滴定する。終点は電位差滴定装置の記録する飛躍点とする。(T)</p> <p>4) 試料のみを加えないもので全操作を通し空試験を行なう。(B)</p> <p>5) 次式に従って酸 (規定度) を求める。</p> $\text{酸 (規定度) (N)} = \frac{N' \times F \times (T - B)}{S}$ <p>ただし,</p> <p>T : 水酸化ナトリウム標準溶液消費量 (ml)</p> <p>B : 空試験時の水酸化ナトリウム標準溶液消費量 (ml)</p> <p>N' : 使用した水酸化ナトリウム標準溶液の規定度 (N)</p> <p>F : 使用した水酸化ナトリウム標準溶液の力価</p> <p>S : 試料採取量 (ml)</p>	

(5) 解 説

- 1) 本法は、CACTUS : №18 (1964) , および NP-7637 : 1958 に基づき作成した。
- 2) 本法の試料採取量は、使用する水酸化ナトリウム標準溶液の濃度により異なる。
- 3) 本法による滴定曲線の例を第1図に示す。



第1図 滴定曲線例

平沼精器製 RAT-1  
NaOH 標準溶液濃度 ; 0.9892 N  
Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (3.7%) ; 40 ml

14. TBPの分析方法

(酸平衡法)

(1) 要 旨

試料を硝酸と振とう後、有機層と水層を分離して、この有機層の一定量を分取して、水酸化ナトリウムで滴定してTBP含量を求める。

(2) 適用範囲、および分析精度

再処理工程の有機層(1AX, 1BS, 2AX)中のTBPの定量に適用する。

適用範囲: 5~40%のTBPを含む試料の分析に適用する。

分析精度: ±0.5% (TBP含量30%のとき)

(3) 試薬・装置

1) 硝酸(10 ± 0.1N)

2) エチルアルコール

3) フェノールフタレイン・アルコール溶液(0.1%) : 第一章 III-1-(6)

4) TBP - Dodecane 標準溶液 : 第一章 III-1-(16)

5) 水酸化ナトリウム標準溶液(0.1N) : 第一章 III-2

6) 恒温槽

25 ± 0.5°C の性能のもの

7) 抽出容器

全容30mlのガラス製、共栓・目盛付試験管

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
1) 抽出容器に試料約15mlを入れ恒温槽中で25 ± 0.5°Cで1時間浸す。	1) 温度が一定であれば25°Cでなくてもよい。ただし検量線操作も同温度で行なえばよい。
2) 別の抽出容器に恒温とした試料を正確に10mlをはかりとる。	
3) 硝酸(10 ± 0.1N) 10mlを加えて2分間振とうする。 その後恒温槽中で1時間放置する。	
4) 上層の有機層から5mlを正確にコニカルピーカー(容量100ml)にはかりとる。	
5) これにエチルアルコール20ml, フェノールフタレイン(0.1%) 3滴を加える。	

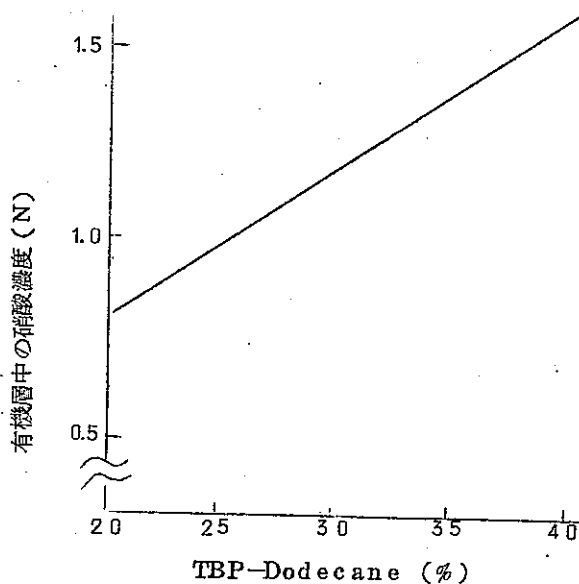
- 6) 水酸化ナトリウム標準溶液 (0.1N) で滴定する。
- 7) あらかじめ作成してある検量線から TBP 含有率を求める。

(5) 検量線の作り方

試料中の予想 TBP 濃度の ± 10% 程度の範囲で 5% ごとに TBP-Dodecane の標準溶液 5~6 点を別々の抽出容器にはかりとり、以下本文 (4), (3) の操作に従って行なう。水酸化ナトリウム標準溶液 (0.1N) の消費量と TBP 含量の関係直線を作成して検量線とする。

(6) 解 説

- 1) 本法は、CACTUS № 35 に基づき作成した。
- 2) CACTUS № 35 の分析方法では、有機層の酸量のみ求めず、水層の酸濃度も同時に求め、それより酸の分配係数を計算し TBP 含量を算出するのであるが、分配係数から求めたものと、本法を比較したところ、両法に差は認められなかったので、酸濃度は有機層のみで分析値を求めることとした。
- 3) 使用する硝酸濃度、恒温槽の温度は、それぞれ ± 0.1 N, ± 0.5 °C を守る必要がある。この条件の片寄りはあるが、検量線を作成した条件を試料にも適用しなくてはならない。
- 4) 検量線の一例を第 1 図に示す。



第 1 図 酸平衡法の検量線例

有機層：TBP-Dodecane 10 ml  
 水層：HNO<sub>3</sub> (1.26N) 10 ml

15. ジブチルリン酸 (DBP) の容量分析

(1) 要 旨

TBP-dodecane中のDBPを定量するのに硫酸により共存するウランを除去後フッ素イオンの存在でDBPを塩基性水溶液に逆抽出し、これを塩酸共存下でベンゼン溶液に抽出後指示薬を用いて水酸化ナトリウム標準溶液でベンゼン相を滴定する。

(2) 適用範囲および精度

再処理工程の有機相試料中のDBPの分析方法に適用する。

1mg以上のジブチルリン酸の定量が可能である。分析精度は非常に放射能の強い溶液の場合は採取量が少ないので±5%であるが採取量を多くしうる場合にはさらに精度は上がる。

(3) 試薬・器具

- 1) 塩 酸
- 2) 硫酸 (1+17)
- 3) 水酸化ナトリウム標準溶液：第一章 III-2
- 4) メチルレッド溶液：0.05%アルコール溶液
- 5) ブロムクレゾールグリーン溶液：0.1%アルコール溶液
- 6) 抽出用混液：リン酸二ナトリウム50gおよびフッ化ナトリウム30gを水に溶かして1lにする。
- 7) ベンゼン
- 8) エチルアルコール
- 9) 分液ロート (50ml)

(4) 分析操作

作 業 手 順	備 考
1) DBP 1mg相当量の試料溶液を採取する。	
2) ウランが共存する場合は試料は $C_6H_6$ 約 10 ml を加え分液ロート (50 ml) に移し入れウランが完全に抽出されるまで硫酸 (1+17) で抽出する。	2) 通常 2~3 回で充分。この水溶液はすてる。
3) 抽出用混合溶液 5 ml を分液ロートにとり攪拌して相の分離後水相を集める。これをつづけて 3 回行う。最後の抽出を行なった水相について塩基性反応を検査する。塩基性にならないときにはこの反応がえられるまで抽出をつづける。	3) 塩基性反応検査は PH 試験紙による。
4) 分液ロートに水相を集め塩酸 5 ml を加える。この溶液について酸性反応を検査する。	4) 酸性反応検査は PH 試験紙による。

- 5) ベンゼン 20ml を加えこれを攪拌し 5 分間放置後、デカンテーションを行なって、有機相を集める。これをつづけて 2 回行なう。
- 6) ベンゼン溶液を集め少量の水の混入をさけるためあらかじめベンゼンに浸したろ紙でろ過する。ベンゼンでろ紙を洗う。
- 7) エチルアルコールを等量加えてベンゼン溶液を希釈する。
- 8) メチルレッド 4 滴加えさらにブロムクレゾールグリーン 4 滴を加える。  
強く攪拌して NaOH 標準溶液で滴定し変色するまで行い。
- 9) ベンゼン 10ml を分取し同一条件でブランクテストを行なう。ブランクテストに必要とする NaOH の標準溶液の量は 0.06ml 以下でなければならない。
- 10) 試料中のジブチルリン酸の含有量は次式により算出する。

$$\text{DBP (g/l)} = 210 \times \frac{(V_1 - V_2)}{a} \cdot t$$

$V_1$  : 定量に要する NaOH 標準溶液の量 (ml)

$V_2$  : ブランクテストに要する NaOH 標準溶液の量 (ml)

$a$  : 採取した試料量 (ml)

$t$  : NaOH 標準溶液の規定度

#### (5) 解 説

- 1) 妨害元素はない、U は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中に抽出され、 $Z_r$  は抽出溶液中の NaF と錯塩を形成する。
- 2) 本法は、CACTUS : No. 25 (1964) に基づき作成した。



16. 微量DBPの分析方法

(Zr<sup>95</sup>分配率測定法)

(1) 要 旨

水層試料中のDBPはC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>相に抽出し、炭酸ナトリウムで水層に逆抽出する。この逆抽液を分取して、一定量のドデカン、Zr-95<sup>※</sup>と共に振とうし、各々の有機層、水層の放射能強度を測定して分配比を求め、この分配比からDBP量を算出する。

(2) 適用範囲および分析精度

本法は再処理工程分析での水層試料、有機層試料中のDBP (dibutyl phosphrate) の定量に適用する。

適用範囲：

分析精度：

(3) 試薬、器具

- 1) 硫酸：(1+17)
- 2) 炭酸ナトリウム溶液(2.7%)
- 3) ベンゼン
- 4) TBP-ドデカン(1%)
- 5) Zr-95溶液：第一章 III-10
- 6) DBP-ドデカン標準溶液：第一章 III-1-(38)
- 7) γ-計測器：NaI (TI) ウェルタイプシンチレータ
- 8) 抽出容器：ポリエチレンビン(容量10ml)にガラス玉(5mmφ)3ヶ入れたもの。

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
<p>[有機層試料]</p> <p>1) 試料を分液ロート(容量50ml)に正しくはかり取り、硫酸(1+17)10mlで10分間振りまぜてUを水層に逆抽する。水層は棄てる。</p> <p>2) さらに1)の手順を反復する。以後の操作は5)以下に続く。</p> <p>[水層試料]</p> <p>3) 試料を分液ロート(容量50ml)に正しく入れる。</p> <p>4) ベンゼン25mlを加え、10分間振とうする。</p>	<p>1) 試料10ml中のDBPは0.1~2mg程度にする。 2mg以上のときは正確にドデカンで希釈する。</p> <p>2) DBPは有機層中に残る。</p> <p>3) 酸性の水層試料にはDBPが少ないので、25mlを採取する。</p>

以後の操作は5)以下に続く。

〔分配率の測定操作〕

- 5) 分液ロートに炭酸ナトリウム溶液 (0.27%) 5ml を加え、10分間振とうする。水層のPHをPH試験紙を用いて測定し、アルカリ性であることを確認する。
- 6) 水層は三角フラスコ (容量20ml) に移し栓をして保管する。
- 7) 5)6)の操作を2度反復する。…… $C_1$
- 8) 炭酸ナトリウム溶液で逆抽出した回数分の抽出容器を用意しそれぞれの抽出器に6)および7)で得た溶液の1ml を正しく移す。

以後各抽出容器は別々に操作する。…… $C_2 \sim C_n$

- 9) ドデカン2ml, Zr-95 溶液1ml を正しく加える。3分間強く振とうする。
- 10) 静置後、有機層および水層から正しく1ml を棒びん (容量5ml) に採取する。
- 11) 放射能強度を測定する。
- 12) 各抽出容器別の分配率を次式に従って計算する。

$$\text{分配率 (Kd)} = \frac{[\text{有機層の放射能強度 (cpm)}] - [\text{B}\cdot\text{G (cpm)}]}{[\text{水層の放射能強度 (cpm)}] - [\text{B}\cdot\text{G (cpm)}]}$$

- 13) あらかじめ作成してある検量線からDBP含量を抽出容器別に求め、これを積算する。

$$\text{DBP (mg)} = C_1 + C_2 + \dots + C_n$$

ただし、C : DBP (mg)

- 14) 次式に従って含有率を計算する。

$$\text{DBP (mg/ml)} = \frac{A \times (x_1 + x_2 + \dots + x_n)}{5 \times S}$$

ただし、A :  $C_6H_6$ 採取量 (ml)

S : 試料採取量 (ml)

$x_1 + x_2 + \dots + x_n$  : 作業手順13) で得たDBPの量 (mg)

- 5) DBPは水層に逆抽出する。

- 9) 酸濃度は約1Nとなる。

- 10) 棒びんは薄いポリエチレン袋かビニール袋でシールする。

(5) 検量線の作り方

DBP標準溶液 (DBP  $10^{-2} \sim 5 \times 10^0$  mg/ml) 2ml を各濃度別に抽出容器に分取する。各々にZr-95溶液2mlをホールピペットで加え、3分間はげしく振とうする。静置後、有機層および水層から正確に1mlを採取して、 $\gamma$ -放射能強度を測定する。有機層および水層の放射能強度から分配率(Kd)を測定してKdとDBP濃度の関係線を作成して検量線とする。

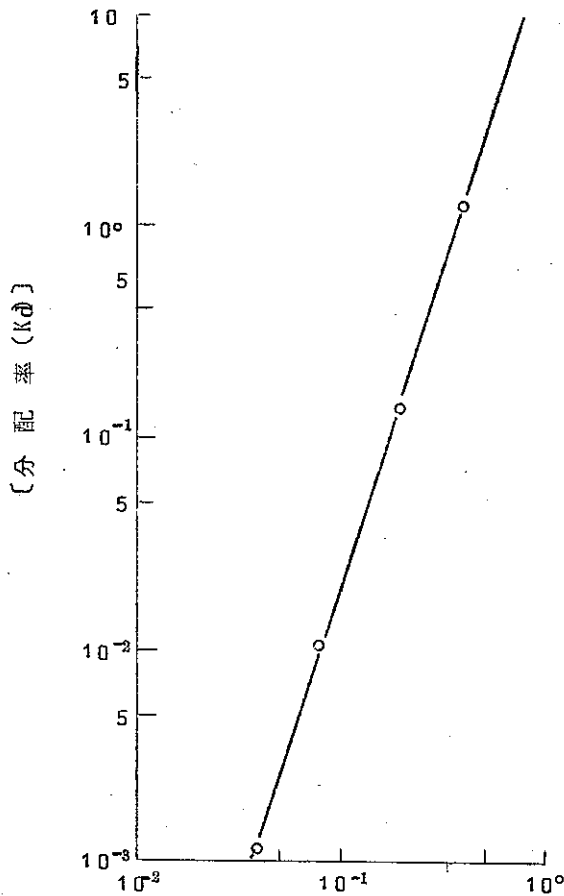
(6) 解説

1) 本法は

原研、石森富太郎、上野馨：Purex法でTBP相より逆抽出したウラン溶液に混入したTBP、DBPの定量、にもとづき作成した。

2) 本法は微量DBPの定量法を目的としている。さらに多量含有する試料の場合は滴定法(15-DBP)を使用する。

3) 本法の検量線の一例を図に示す。



第1図 DBP 検量線

[DBP 濃度 (mg/2 ml)]

17. ヒドラジンの分析方法

(パラジメチルアミノベンズアルデヒド-光度法)

(1) 要 旨

硝酸酸性溶液中でパラジメチルアミノベンズアルデヒドとヒドラジンを反応させ、波長460mμで吸光度を測定してヒドラジンを定量する。

(2) 適用範囲、および分析精度

再処理工程の水層試料(1BX, 1BX)中の微量ヒドラジンの分析方法に適用する。

適用範囲：ヒドラジンとして1~10μgを含む試料の分析に適用する。

分析精度

(3) 試薬・器具

- 1) 硝酸(1+13)
- 2) 硫酸(1+35)
- 3) パラジメチルアミノベンズアルデヒド溶液：第一章Ⅲ-1-20
- 4) ヒドラジン標準溶液：第一章Ⅲ-6

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
1) メスフラスコ(容量50ml)にパラジメチルアミノベンズアルデヒド溶液40mlを入れる。 2) 試料の適量を正しく加え、硫酸(1+1)を標線まで正しく加える。 3) 攪拌し、10分間放置後、溶液の適量を吸収セルに移し、波長460mμでの吸光度を測定する。 4) あらかじめ作成してある検量線からヒドラジン量を算出する。	2) ヒドラジンとして2~10μgを加える。

(5) 検量線の作り方

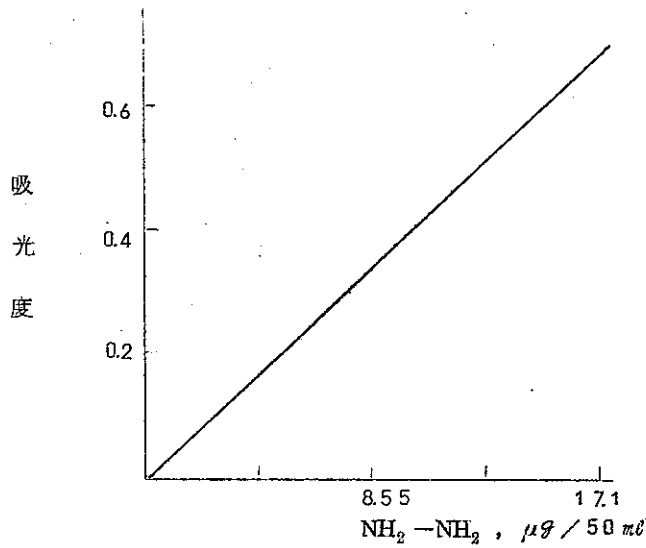
メスフラスコ(容量50ml)6個にパラジメチルアミノベンズアルデヒド溶液40mlをそれぞれのメスフラスコに加え、さらに硝酸(1+13)を標線まで正しく加える。溶液の適量を吸収セルに移し、波長460mμでの吸光度を測定する。ヒドラジンの添加量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。

(6) 解 説

- 1) 本法はCACTUS №58に基づき作成した。
- 2) 妨害元素としては、CACTUSによるとウラン(IV), (VI)が10mg以上共存する場合

影響がみられ、亜硝酸も妨害する。スルファミン酸は妨害しない。

3) 検量線の一例を第1図に示す。



第1図 検量線例

波長：460 mμ

セル：1 cm

日立 101

## 18. ヒドラジンの分析方法

(水酸化ナトリウムー滴定法)

### (1) 要 旨

試料にホルムアルデヒドを加え、ヒドラジンに結合している酸を遊離させ、その遊離酸を水酸化ナトリウム標準溶液で滴定して定量する。

### (2) 適用範囲、および分析精度

再処理工程中の硝酸ヒドラジンの分析に適用する。

適用範囲：ヒドラジンとして～3mg を含む試料の分析に適用する。

分析精度

### (3) 試薬・器具

1) シュウ酸ナトリウム溶液 (PH5.6) : 第一章 III-1-(18)

2) ホルムアルデヒド溶液 (PH5.6) : 第一章 III-1-(19)

3) 水酸化ナトリウム標準溶液 (0.1N) : 第一章 III-2

4) PH計：電極はガラスーカロメル系を使用する。PH計を使用する際はマグネチックスターラを用いて攪拌する。

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
1) 試料をビーカー (容量 100ml) に正しくはかりと 2) シュウ酸ナトリウム溶液 50ml を加える。 3) PH計を用い、水酸化ナトリウム標準溶液 (0.1N) を加えて PH を 5.6 に調整する。 4) ホルムアルデヒド 3ml を加え、次に水酸化ナト リウム標準溶液 (0.1N) で PH 5.6 になるまで滴定 する。 5) 次式に従ってヒドラジン含有量を算出する。  $\text{ヒドラジン (g/l)} = 32 \times \frac{T \times 0.1 \times f}{S}$	1) 試料はヒドラジンとして 3mg 以上をとる。
T : 水酸化ナトリウム標準溶液 (0.1N) 消費量 (ml) ..... 操作 4) の滴定値 f : 水酸化ナトリウム標準溶液 (0.1N) の力価 S : 試料採取量 (ml)	

(5) 参 考

- 1) 本法は CACTUS № 32 に基づき作成した。
- 2) ヒドラジンは有毒であるので取扱いに注意を要する。

19. イオン交換によるプルトニウムの分離方法

(硝酸系-強塩基性陰イオン交換樹脂)

(1) 要 旨

プルトニウムにスルファミン酸第一鉄を加えプルトニウムを三価に還元したのち、亜硝酸ナトリウムを加え、プルトニウムを四価に酸化して原子価を調整したのち、硝酸溶液 (7N) で強塩基性陰イオン交換樹脂に吸着し、これを硝酸 (1N) で溶離してプルトニウムを分離する方法である。

(2) 適用範囲

再処理工程試料中のプルトニウムを共存元素から分離精製する場合に使用する。

(3) 試薬・器具

- 1) 硝酸 (15+13)

2) 硝酸 ( 1 + 1 3 )

3) 溶離液

i) 硝酸 ( 1 + 2 7 ) - フッ化水素酸 ( 0.0 1 M ) : 第一章 III - 1 - ( 8 )

ii) 硝酸 ( 1 + 2 7 ) - 塩酸ヒドロキシルアミン ( 0.1 5 % ) : 第一章 III - 1 - ( 9 )

4) イオン交換樹脂 ( Dowex 1 × 4 ) : 第一章 III - 1 - ( 1 0 )

5) イオン交換カラム : 第二章 I - 1

6) スルファミン酸第一鉄 : 第一章 III - 1 - ( 4 0 )

7) 亜硝酸ナトリウム : 第一章 III - 1 - ( 3 7 )

( 4 ) 分析操作

作 業 手 順	備 考						
〔原子価の調整〕							
1) 試料にスルファミン酸第一鉄の適当量を加え、プルトニウムを還元し、さらにやゝ過剰になるよう加え攪拌する。	1) スルファミン酸第一鉄はプルトニウム 1mg を還元するのに約 0.9mg を要する。この割合で加え、さらにやゝ過剰に加える。(プルトニウムは還元され三価となり青色を呈する。)						
2) 溶液中にスルファミン酸第一鉄と等量の亜硝酸ナトリウムを加える。さらにやゝ過剰に加える。	2) スルファミン酸第一鉄 1mg は亜硝酸ナトリウム 0.35mg と等量である。プルトニウムは三価から酸化され四価となる。						
3) 溶液に硝酸を加えて、硝酸濃度を ( 1 5 + 1 . 3 ) に調節する。15 分間静置する。							
〔吸 着〕							
4) あらかじめ作製してあるイオン交換カラムに 1 ~ 2 ml / min · cm <sup>2</sup> の流速で通過させる。							
〔洗 浄〕							
5) 硝酸 ( 1 5 + 1 3 ) を 1 ~ 2 ml / min · cm <sup>2</sup> の流速で洗浄する。	5) 硝酸 ( 1 5 + 1 3 ) の使用量は、						
	<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>分離する元素</th> <th>洗浄液量</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Am, Fe, Mo</td> <td>3 CV</td> </tr> <tr> <td>U</td> <td>10 CV</td> </tr> </tbody> </table>	分離する元素	洗浄液量	Am, Fe, Mo	3 CV	U	10 CV
分離する元素	洗浄液量						
Am, Fe, Mo	3 CV						
U	10 CV						
6) 最後に硝酸 ( 1 + 1 3 ) 1 / 2 CV の量で樹脂を洗浄する。							

〔溶 離〕

7) 溶離液 2CV をカラムに通じ、プルトニウムを定量的に回収する。

7) 溶離液は

使用する溶離液	溶離Puの原子価
硝酸 (1+27) —フッ化水素酸 (0.01M)	IV
硝酸 (1+27) —塩酸ヒドロキシルアミン (0.02N) 溶液	III

であるので後の操作を考え、適当な溶離液を用いる。

(5) 解 説

- 1) 本法は、CACTUS : №80に基づき作成した。
- 2) 本法は、溶離液を2法示してあるが、溶離後の利用の方法により溶離法を選択する。硝酸 (1+27) —塩酸ヒドロキシルアミン (0.15%) の場合、プルトニウムは三価で溶離するので、溶離液を一定量に希釈したのち比色用の試料になる。

20. 有機層 (TBP) 中の微量プルトニウムの分析方法

(塩酸ヒドロキシルアミン逆抽出—直接 $\alpha$ 計測法)

(1) 要 旨

有機層 (TBP) 試料を塩酸ヒドロキシルアミン—硝酸溶液で振りまぜ、プルトニウムを三価に還元し、水層に逆抽出し、水相中のプルトニウムを $\alpha$ —計測し定量する。

(2) 適用範囲、および分析精度

再処理工程の有機層試料 (1AO, 1AP, 1BU, 1BO, 2BO, 2AP, 2BW) 中のプルトニウムの分析方法に適用する。

適用範囲：プルトニウムとして $\sim 100 \text{ dpm}/0.1 \text{ ml}$  のものの定量に適用する。

分析精度：

(3) 試薬・装置

- 1) 逆抽出溶液：第一章 III-1-(25)
- 2) TBP—ドデカン溶液 (20%)
- 3) 計測装置：2 $\pi$ ガスフロー、ZnS シンチレーターで直径 25mm の試料皿を収容できるもの。
- 4) 加熱装置：第二章 I-2
- 5) 試料皿：SUS製、直径 25 mm, 厚 0.3 mm
- 6) 高周波加熱炉：試料皿加熱用



7) 逆抽出容器：2, 5, 10, 20, 50, 100ml ポリエチレン製棒びんでプルトニウム量との関係で選択使用する。

8) ウルトラマイクロピペット

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
<p>1) 逆抽出容器の大きさに従い、解説 2) に示す量の逆抽出溶液、TBP-ドデカン溶液 (20%) をはかりとる。</p> <p>2) 試料 100<math>\mu</math>l を正しく逆抽出容器にはかり、さらにガラス玉 (直径 7mm) 1 個を入れる。</p> <p>3) はげしく約 3 分間振りまぜる。静置して有機層と水層とを分離する。</p> <p>4) 水層 25~100<math>\mu</math>l をウルトラマイクロピペットで正しく分取し、加熱器上であらかじめ加熱してある試料皿の中央点に滴下して乾固する。</p> <p>5) 試料皿を高周波加熱炉を用いて 30 秒間赤熱程度で加熱する。</p> <p>6) 試料をガスフローカウンタに装置し、PR ガスを急激に 140 秒間流す。</p> <p>7) 遅く PR ガスを流したまま試料を計数する。</p> <p>8) 次式に従って試料 1ml 当りの壊変数 (dpm) を求める。</p>	<p>4) 試料採取量は解説 3) を参照</p> <p>6) ZnS シンチレータで計測してもよい。</p>
$dpm/ml = \frac{\text{実測計数率 (cpm)}}{\text{試料採取量 (ml)}} \times \frac{\text{逆抽出溶液量 (ml)}}{\text{分取量 (ml)}} \times \frac{100}{\text{計数効率 (\%)}}$	
<p>※ 計数効率をあらかじめ求めておく。</p>	
<p>9) 次式に従って dpm/ml から Pu (<math>\mu</math>g/ml) 量を計算する。</p> $Pu (\mu g/ml) = \frac{\text{試料 1ml 当りの壊変数 (dpm/ml)}}{\text{比放射能 (dpm/\mu g)}}$	

(5) 解 説

1) 本法は、CACTUS : No 102 に基づき作成した。

2) 逆抽出溶液、およびドデカン溶液(20%)のはかりとり量は逆抽出容器により調節する。

使用する逆抽出容器	逆抽出液量	TBP-dodecane(20%)量
2 ml	1 ml	0.5 ml
5 ml	2 ml	1.0 ml
10 ml	5 ml	2.0 ml
50 ml	10~ml	5.0 ml

3) 試料採取量は試料皿1枚につき  $0.001 \mu\text{g}$  ( $140 \text{ dpm}$ )  $\sim 0.4 \mu\text{g}$  ( $6 \times 10^4 \text{ dpm}$ ) になるように適当に採取する。

4) ウルトラマイクロピペットは  $25 \sim 100 \mu\text{l}$  用を使用して上記の Pu 量にならないときは、(5)解説2)の希釈率を変化して適当量に希釈して採取する。

5) ウランが有機層に多量に存在するときは、試料の自己吸収を起こして妨害する。

## 21. 微量プルトニウムの分析方法

(直接 $\alpha$ 計測法)

### (1) 要 旨

試料(水溶液)を希積分取後、試料皿上で蒸発乾固し、これを $\alpha$ -計測しプルトニウムを定量する。

### (2) 適用範囲、および分析精度

再処理工程の水層試料(1AF, 1A, 1AW, 1B, 1BP, 2AF, 2A, 2AW, 2B, 2BP)中のプルトニウムの分析に適用する。

適用範囲: プルトニウムとして  $\sim 1,000 \text{ dpm}/1\text{ml}$  の試料の分析に適する。

分析精度:

### (3) 試薬・装置

1) 硝酸(1+100)

2) 計測装置:  $2\pi$ ガスフロー, ZnSシンチレーターで直径25mmの試料皿を収容できるもの。

3) 加熱装置: 第二章 I-2

4) 試料皿: SUS製, 直径25 mm, 厚0.3 mm

5) 高周波加熱炉: 試料加熱用

6) ウルトラマイクロピペット

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
<p>1) 試料を正しくはかりとり計測ができる程度に正しく希釈する。希釈は硝酸 (1+100) で行なう。</p> <p>2) 希釈溶液 100<math>\mu</math>l をウルトラマイクロピペットで正しく採取して、加熱装置上であらかじめ加熱してある試料皿の中央付近に漸次滴下し、試料 100<math>\mu</math>l 全部を乾固する。</p> <p>3) 試料皿を高周波加熱炉で 30 秒間赤熱程度で加熱する。</p> <p>4) 試料をガスフローカウンタに装着し、ガスを急激に 140 秒間流す。</p> <p>5) ガス圧を弱くしたのち、最低 2 分間計測する。</p> <p>6) 次式に従って試料 1 ml 当りの壊変数 (dpm) を求める</p> $Pu (dpm/ml) = \frac{\text{計測値 (cpm)} - BG (cpm)}{\text{試料採取量 (ml)}} \times \frac{\text{made up量 (ml)}}{\text{分取量 (ml)}} \times \frac{100}{\text{計数効率 (\%)}}$	<p>1) 希釈した溶液が 100<math>\mu</math>l 当り 140<math>\sim</math>6<math>\times</math>10<sup>4</sup> dpm 程度になるように試料を採取、希釈する。</p> <p>2) 試料を加えるときに飛散しないように気をつける。</p> <p>4) ZnS シンチレーターで計測してもよい。</p>
<p>※ 計数効率をあらかじめ求めておく</p> <p>7) 次式に従って Pu (dpm/ml) から Pu の含有量 <math>\mu</math>g/ml を求める。</p> $Pu (\mu g/ml) = \frac{1 \text{ ml 当りの壊変数 (dpm)}}{\text{比放射能 (dpm/\mu g)}}$	

(5) 解 説

- 1) 本法は、CACTUS: 101 に基づき作成した。
- 2) ウラン、アメリシウム等の $\alpha$ -放射性元素は妨害する。
- 3) ウラン等の塩類が多量に存在する場合は $\alpha$ -放射能の自己吸収が起るのであらかじめ塩類の自己吸収について検討して置く必要がある。

22. 微量プルトニウムの分析方法

( TTA 抽出 -  $\alpha$  計測法 )

(1) 要 旨

プルトニウムの原子価を鉄、塩酸ヒドロキシルアミン、亜硝酸ナトリウムを用いて4価に調整後、TTA-キシレンでプルトニウムを抽出する。プルトニウムを抽出した有機物を試料皿に焼付けて $\alpha$ -計測法試料とし、 $\alpha$ -計測法によってプルトニウム量を定量する。

(2) 適用範囲及び分析精度

本法は再処理工程分析でのウランなどの共存イオンの多い試料から微量プルトニウムの分析に適用する。

適 用 範 囲

分 析 精 度

(3) 試薬・器具

- 1) 硝 酸 ( 1 + 6 )
- 2) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 ( 35% )
- 3) 硝酸第2鉄溶液 ( 3.5% ) :  $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  使用
- 4) 亜硝酸ナトリウム溶液 ( 10% )
- 5) TTA-Xylene溶液 ( 1.1.1% ) : 10日毎に再調製のこと。
- 6) 加熱装置 : 第二章 I - 2
- 7) 試料皿
- 8) 高周波加熱炉
- 9)  $\alpha$  - 測定装置
- 10) 抽出容器 : 第二章 I - 3 - 2)

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
<p>[ 試料のプルトニウム原子価により前処理が異なるので原子価別に次の操作に進む ]</p>	
<p>1) <u>全部4価の場合</u> 抽出容器に試料を正しくはかりとり、硝酸(1+6)か、水を加えて硝酸濃度を0.4~0.7Nに調節する。この際の液量は5mlを越えてはならない。</p> <p><u>3価及び4価の場合</u> 抽出容器に試料を正しくはかりとり、硝酸(1+6)か、水を加えて硝酸濃度を0.5~0.7Nとし、亜硝酸ナトリウム溶液(10%)2滴を加え、5分間攪拌する。</p>	<p>1) プルトニウム原子価を全部4価に調節する。プルトニウム量は0.05~5 <math>\mu g</math> の範囲とする。</p>

6価を含有する場合 抽出容器に試料を正しくはかりとり、硝酸(1+6)か、水を加えて硝酸濃度を0.5~0.7 Nとし、硝酸第2鉄溶液(3.5%) 2滴、塩酸ヒドロキシルアミン溶液(3.5%) 2滴を加え、5分間攪拌する。次に亜硝酸ナトリウム溶液(10%) 5滴を加えて、5分間攪拌する。

[以下の手順は原子価によらず共通とする。]

- 2) TTA-Xylene(1.1%) 2 mlをホールピペットで加え、15分間攪拌してプルトニウムを抽出する。  
5分間放置して有機層と水層を良く分離する。
- 3) 有機層 100  $\mu$ lをウルトラマイクロピペットを用いて採取して、あらかじめ予熱してある試料皿の中央に1滴ずつ滴下し乾固する。
- 4) 試料皿を高周波加熱炉を用いて30秒間赤熱程度で加熱する。
- 5)  $\alpha$ -計測装置で計数を測定する。
- 6) 次に従って試料 1 ml当りの壊変数(dpm/ml)を求める。

$$\text{Pu (dpm/ml)} = \frac{[\text{計数値 (cpm)} - \text{BG (cpm)}]}{[\text{試料採取量 (ml)}]} \times \frac{[\text{TTA} \cdot \text{Xylene 採取量 (ml)}]}{[\text{有機層分取量 (ml)}]} \times \frac{100}{[\text{計数効率 (\%)}]} \quad \text{※}$$

※ 計数効率はあらかじめ求めて置く。

- 7) 試料 1 ml当りの壊変数から、試料 1 ml当りのプルトニウム量(Pu  $\mu$ g/ml)を求める。

$$\text{Pu (\mu g/ml)} = \frac{[1 \text{ ml当りの壊変数 (dpm/ml)}]}{[\text{比放射能量 (dpm/\mu g)}]} \quad \text{※※}$$

※※ 第4章2の方法によりあらかじめ求めて置く。

## (5) 解 説

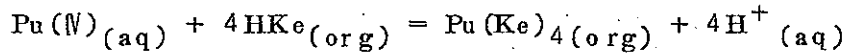
- 1) 本法は

CACTUS, No. 100

R. A. Schnelder, K. M. Harmon: HW 53368

にもとづき作成した。

- 2) TTA 抽出法は高放射性試料及び $\alpha$ 計測法の場合妨害する他の金属イオンなどよりプルトニウムを分離するのに有効である。次の式のような反応式で示され、



TTA は xylene 又は benzene に溶解し使用され、特にプルトニウム(IV)が抽出される。最適抽出硝酸濃度は 0.5~1.0N で、TTA 濃度は 0.5M が良い。Pu の III, VI の共存で原子価を調整しないでこの分析法を適用すると Pu の III, VI は抽出されず誤差を与えるので原子価の調整を要する。

- 3) Pu(III, VI), Fe(III), Am(III), U(VI), Np(V, VI), Al(III), Na などは抽出されないが、有機層中に機械的に混入して $\alpha$ 計測試料調製の際に析出して、自己吸収を起して妨害するので注意を要する。
- 4) Zr(IV), Np(IV)はこの分析方法では挙動が一致して妨害する。

## 23. ウラン共存中での有機層中の微量プルトニウムの分析方法

(還元逆抽-TTA抽出- $\alpha$ 計測法)

### (1) 要 旨

試料を鉄とヒドロキシルアミン溶液で振りまぜプルトニウムを水層に逆抽する。この逆抽液に亜硝酸ナトリウムを加え、プルトニウムを4価に酸化し、これをTTA-Xyleneで抽出し、 $\alpha$ 計測法でプルトニウム量を定量する。

### (2) 適用範囲及び分析精度

本法は再処理工程管理分析で多量のウランを共存する有機層中の微量プルトニウムの分析方法に適用する。

適 用 範 囲

分 析 精 度

### (3) 試薬・装置

- 1) 鉄(II) 逆抽溶液: 第1章III-1-(35)
- 2) 亜硝酸ナトリウム溶液(10%)
- 3) TTA-Xylene 溶液(11.1%)
- 4) 加熱装置: 第II章I-2
- 5) 試料皿
- 6) 高周波加熱炉
- 7)  $\alpha$ -測定装置

8) 抽出容器： 第II章 I-3-2)

(4) 操作

作 業 手 順	備 考
<p>1) 棒びん(容量10ml)に鉄(II)逆抽溶液2~5mlを正しくはかりとり、ガラス玉(直径5mm)3ヶ入れる。</p> <p>2) 試料(有機層)2mlを正しく加える。はげしく3分間振り混ぜたのち、5分間放置する。</p> <p>3) 水層1~2mlを抽出容器に採取する。亜硝酸ナトリウム溶液(10%) 0.5mlを加え、5分間攪拌する。</p> <p>4) TTA-Xylene 溶液(11.1%) 2mlをホールピペットで加え、15分間攪拌する。5分間放置する。</p> <p>5) 有機層100μlをウルトラマイクロピペットを用いて採取して、あらかじめ予熱してある試料皿の中央に一滴ずつ滴下して乾固する。</p> <p>6) 試料皿を高周波加熱炉を用いて30秒間赤熱程度で加熱する。</p> <p>7) α-計測装置で計数を測定する。</p> <p>8) 試料1ml当りの壊変数を次式から求める。</p> $Pu (dpm/ml) = \frac{[計数値(cpm) - BG(cpm)]}{[試料採取量(ml)]} \times \frac{[鉄(II)逆抽出液採取量(ml)]}{[水層分取量(ml)]}$ $\times \frac{[TTA-Xylene 溶液採取量(ml)]}{[TTA-Xylene 溶液分取量(ml)]} \times \frac{100}{[計数効率(\%)]} ※$ <p>※ 計数効率はあらかじめ求めて置く。</p> <p>9) 試料1ml当りの壊変数から、試料1ml当りのプルトニウム量(Pu μg/ml)を求める。</p> $Pu (\mu g/ml) = \frac{[1ml当りの壊変数(dpm/ml)]}{[比放射能(dpm/\mu g)]} ※※$	<p>2) プルトニウムは3価となり水層に逆抽出される。</p> <p>3) プルトニウムは4価に調整される。</p> <p>4) プルトニウムは有機層に抽出される。</p>
<p>第四章. 2の方法によりあらかじめ求めて置く。</p>	

(5) 解 説

本法は CAOTUS: № 100, 102 にもとづき作成した。

24. プルトニウムの分析方法

(三塩化チタン還元-硫酸第二セリウム滴定法)

(1) 要 旨

試料に硫酸-硝酸-スルファミン酸混液と、三塩化チタンを加え、プルトニウムを三価に還元し、これをフェロインを指示薬として硫酸第二セリウム標準溶液で滴定し、プルトニウムを定量する。

(2) 適用範囲, および分析精度

再処理工程のウランを含まない試料 (1BP, 2AF, 2A, 2AP, 2B, 2BP, 3AF) 中のプルトニウムを分析するのに適用する。

適用範囲: プルトニウムとして 10~600mg を含む試料の分析に適用する。

(3) 試 薬

- 1) 硫酸-硝酸-スルファミン酸溶液: 第 I 章 III-1-(2)
- 2) 三塩化チタン溶液: 15% 以上を含む溶液
- 3) フェロイン指示薬: 第 I 章 III-1-(4)
- 4) 硫酸第二セリウム標準溶液 (0.02N); 第 I 章 III-5

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
1) 試料をビーカー (容量 50ml) に正しくはかりとる。 2) 混酸約 35ml を加え, さらに三塩化チタン溶液 (15%) 1ml を加える。 3) 5 分間攪拌して過剰のチタンを酸化する。	1) プルトニウムとして 50mg 程度を採取する。  3) 溶液の飛散を防ぐため, ビーカーを時計皿で蓋をする。また攪拌する代わりに空気を吹きこんで酸化してもよい。
4) フェロイン指示薬 1ml を正確に加え, 硫酸第二セリウム標準溶液 (0.02N) で滴定する。終点は, 溶液の赤色が消失する点とする。 5) 全操作を通じて, ブランク操作を行なう。 6) 次式に従って Pu の含有量を計算する。	
$Pu (\text{g/l}) = \frac{\left[ \frac{\text{硫酸第二セリウム標準}}{\text{溶液力価 (mg/ml)}} \right] \times \left[ \frac{\text{硫酸第二セリウム標準}}{\text{溶液消費量 (ml)}} - \text{ブランク値 (ml)} \right]}{\text{試料採取量 (ml)}}$	



(5) 解 説

- 1) 本法は，CACTUS: № 5 (1962) に基づき作成した。
- 2) 本法には，鉄，ウラン等は妨害する。

25. プルトニウムの分析方法

( 過酸化銀酸化一鉄還元一硫酸第二セリウム滴定法 )

(1) 要 旨

試料に硫酸，過酸化銀を加え，Pu を Pu (VI) に酸化する。過剰の過酸化銀を加熱分解後，第一鉄溶液の一定量を加え，Pu (VI) を Pu (IV) に還元し，過剰の第一鉄を硫酸第二セリウムで電位差滴定法により酸化滴定する。

(2) 適用範囲，および分析精度

再処理工程の試料 (1AF, 1A, 1B, 1BP, 2AF, 2A, 2B, 2BP, 3AF) 中のプルトニウムの分析に適用する。

適用範囲： Pu として 5 mg 程度を含む試料の分析に適用できる。

分析精度

(3) 試薬・装置

- 1) 硫酸 (1 + 1)
- 2) スルファミン酸溶液 (10%)
- 3) 硫酸銀溶液 (10%)
- 4) 過酸化銀： 第 I 章 III - 1 - (15)
- 5) 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液 (0.02N)： 第 I 章 III - 4
- 6) 硫酸第二セリウム標準溶液 (0.02N)： 第 I 章 III - 5
- 7) 電位差滴定装置： 自動記録式，電極は白金-カロメル電極を使用する。
- 8) 滴定容器： パイレックスガラス製，内径 30 mm, 高さ 90 mm, トール型ピーカ
- 9) 加熱装置： 電熱器 (200W) 上にアルミ板を敷いて用いる。電源はスライダックを通じ電圧を調節可能として用いる。

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
1) 滴定カップに試料溶液をはかりとる。	1) 試料はプルトニウムとして 5 mg 程度とする。このときの液量は 6 ml を越えてはいけない。
2) 硫酸 (1 + 1) 1 ml, 硫酸銀溶液 (10%) 3 ml, 水を	

加えて全量を10mlとする。

- 3) 過酸化銀、約25mgを加えかきまぜたのち、5分間放置する。
- 4) 3)の操作をさらに2度繰返す。
- 5) 滴定カップを時計皿で覆い、加熱器上で95°Cで約5分間加熱し、過酸化銀を分解する。加熱時に溶液が煮沸しないようにする。
- 6) 冷却後、約1mlの水で時計皿を洗浄し、硫酸(1+1)5ml、スルファミン酸溶液(10%)1mlを加える。
- 7) 六価に酸化されたプルトニウムを第一鉄で完全に四価に還元し、さらに約2ml過剰に添加されるように硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液(0.02N)を一定量加える。
- 8) 溶液に窒素ガスを5分間通じる。
- 9) 溶液中のガス送尿管を引き上げ、溶液中にビュレットの先端を浸らす。
- 10) マグネチックスターラを用いて溶液をゆっくり攪拌する。硫酸第二セリウム標準溶液(0.02N)で過剰の硫酸第一鉄アンモニウムをゆっくりと電位差滴定する。(B)
- 11) 試料を加えない試料について全操作を行ない、空試験値を測定する。(C)
- 12) 次式に従って試料中のプルトニウム含有量を計算する。

$$Pu(mg/ml) = F \times \frac{(C-B)}{S}$$

ただし

- B : 過剰第一鉄塩の硫酸第二セリウム消費量(ml)
- C : 第一鉄塩の空試験時の硫酸第二セリウム消費量(ml)
- F : 硫酸セリウム溶液の力価(Pu mg/ml)
- S : 試料溶液採取量(ml)

5) 加熱器は、スライダックを通した電圧調節可能な電熱器(200W)を用いる。火災発生には気をつけること。

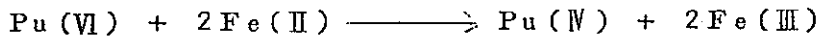
11) この場合、7)の硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液(0.02N)の添加量は本試料に使用したのと同濃度で同量について行なり。

## (5) 解 説

1) 本法は, G. W. C. Milner, A. J. Wood, G. E. Cassie : AERE-R4975 (1965) に基づき作成した。

2) 本法の分析方法の原理の概要は次のとおりである。

- i) 三価, 四価, および六価として混在するプルトニウム試料に硫酸, および過酸化銀を加えると, プルトニウムは六価に全部酸化される。このとき, 過酸化銀は酸化剤として働く。
- ii) 過剰の過酸化銀を加熱して自己分解させる。このときプルトニウムは六価のままである。
- iii) この溶液に第一鉄塩溶液を加えるとプルトニウムは四価に還元され, 当量の鉄は三価となる。



この場合, プルトニウムを定量的に四価とするためには過剰の Fe(II) を加える必要がある。

iv) 過剰の Fe(II) を硫酸第二セリウム標準溶液で滴定する。Pu 含量は Pu を入れない試料で Fe(II) を Pu 還元で使用したときと同量の Fe(II) 溶液をセリウム標準溶液で滴定したものと, 過剰の Fe(II) を滴定したものととの差から計算して求める。

3) 本法の手法では, 鉄, およびウランの妨害はない。この点が三塩化チタン還元法等の Pu(III) → Pu(IV) 系の電位差滴定より優れる。また本法は Pu(VI) → Pu(IV) の反応が 2 電子反応であるのでセリウム標準溶液の消費量が Pu(III) → Pu(IV) 系と比較して 2 倍であるので感度がよい利点がある。

4) 硝酸, 硫酸溶液のいずれからも過酸化銀を用いてプルトニウムを六価に酸化できるが, 過酸化銀を加温して分解する場合, 硫酸溶液の方が硝酸溶液の方より約  $\frac{1}{2}$  の分解時間で分解することができる。

## 26. プルトニウム中のプルトニウム-238 の定量法

( $\alpha$ -波高分析法)

## (1) 要 旨

強塩基性陰イオン交換樹脂を用いて他の  $\alpha$ -放射性核種よりプルトニウムを分離精製したのち, 放射能計数試料皿上に乾固し,  $\alpha$ 波高分析を行ないプルトニウム-238 による  $\alpha$ 放射能を測定する。さらにプルトニウム-238 カウント数とプルトニウム合計カウント数の比から計算しプルトニウム-238 を求める。

## (2) 適用範囲

本法はプルトニウムおよびプルトニウム・ウラン混合物中のプルトニウム-238 の同位体比の測定法として適用する。

(3) 試薬, 器具

- 1) 硝酸 : ( 1 + 1 )
- 2) 硝酸 : ( 1 + 5 )
- 3) 硝酸 : ( 1 + 30 )
- 4) 硝酸 : ( 1 + 500 )
- 5) 硫酸第1鉄溶液 ( 0.001M ) : 第一章第III - 1 - ( 36 )
- 6) 亜硝酸ナトリウム溶液 ( 0.1M ) : 第一章III - 1 - ( 37 )
- 7) イオン交換樹脂 : Dowex 1×2 または 1×4 の 200~400 mesh のものを用いる。
- 8) 標準試料 : (5)解説3)
- 9) 波高分析装置 : 多重波高分析装置で, 検出素子はシリコンサーフェスバリアー型, 真空容器を用いて行う。
- 10) イオン交換カラム : 第二章I - 1
- 11) 試料皿 : 直径 25 mm, 厚さ 0.3 mm, SUS-32 で作製したもの。
- 12) ホットプレート : 小形加熱器, AC100V, 400W
- 13) ヒーティングブロック : 第二章I - 2

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
〔イオン交換カラムの調製〕	
1) イオン交換カラムの先端に石英ウール 0.5 cm, イオン交換樹脂 2 cm を入れる。さらに石英ウールを 0.5 cm 上端に入れる。	1) イオン交換樹脂の部分に気泡が入らないように調製する。
2) カラムを保持台に設置し, 硝酸 ( 1 + 500 ) 2 ml 硝酸 ( 1 + 1 ) 2 ml を順に流す。流出液は棄てる。	
〔分離操作〕	
3) 試料をビーカー ( 容量 25 ml ) に採取し, 第1鉄溶液 ( 0.001M ) 0.1 ml を加えよく振りまぜ, 5 分間放置する。	3) Pu ( VI ) は第 1 鉄イオンにより Pu ( IV ) に還元される。
4) 亜硝酸ナトリウム溶液 1 滴を加え軽く振りまぜる。	4) Pu を Pu ( III ) から Pu ( IV ) に酸化する。
5) ホットプレート上でゆっくり加熱蒸発を乾固しない程度まで行なう。	5) 乾固してはいけない。
6) 残渣に硝酸 ( 1 + 1 ) 250 μl を加え, 残渣を溶解する。	
7) 溶解液はピペットを用いて, 手順 2) で調製してある	7) Pu ( IV ) は樹脂に吸着される。

イオン交換樹脂の上端に移す。受器は別のビーカー(容量 25 ml)を置く。流出液は棄てる。

8) 硝酸(1+1)数滴を用いて、カラム内壁を洗い落とす。流出液は7)と同様とする。

9) 硝酸(1+5) 2.5 ml をカラムに加える流出液は7)と同様とする。

10) 受器に新しいビーカー(容量 25 ml)を置き、カラムに硝酸(1+30) 2.0 ml を加える。溶出液は集める。

11) 溶出液はホットプレート上で蒸発濃縮をする。しかし、乾固してはならない。

[ 試料皿への試料の焼付 ]

12) ホットプレート上にヒータングブロックを置きあらかじめ予熱して置く。その上に試料皿を置く。

13) 試料をピペットで採取し、一滴ずつ試料皿の中央に滴下して乾固する。繰返し操作し全量を乾固させる。

14) 高周波加熱器で試料皿を赤熱程度で15秒間加熱する。

[ 試料の計測 ]

15)  $\alpha$ -波高分析器を用いて、試料中の全 $\alpha$ -放射能の計数が約2000カウントになるまで計測する。

16) プリンターにより各チャンネルのカウント数を打出す。

17) 横軸にチャンネル番号、縦軸にカウント数をプロットし、作図する。

18) 検出器に新しい試料皿を入れ1時間バックグラウンドを計測し、プリンターを用いて記録しておく。

[ 計算 ]

19) 次のように結果の整理を行なう。

i)  $Pu^{238}$ によるカウント数の合計を計算する。

$$A(\text{counts})$$

ii) 1分間当りの $Pu^{238}$ チャンネル範囲のバックグラウンド(B. G.)のカウント数

$$B(\text{counts}/\text{min})$$

流出液にはAm, U,一部のPuが含有する。流出液は廃液びんに貯える。

9) Pu以外のUなどを洗浄する。

10) 硝酸でPuが溶離される。

14) 試料厚みによる自己吸収を防止するため。

15) 計測時間を記録して置く。

III) 試料の計測時間 C (min)

IV) 全チャンネルのカウント数を積算する。

D (counts)

IV) 全チャンネルのB.Gのカウント数の積算

E (counts)

20) 次式により全チャンネルカウント数中のPu<sup>238</sup>チャンネルのカウント比を計算する  $\alpha_8$

$$\alpha_8 = \frac{A - (B \times C)}{D - (E \times C)}$$

21) 次式からPu<sup>238</sup>の重量比の計算を行なう。

$$W_8 = \frac{\alpha_8 (W_9 S_9 + W_0 S_0 + W_2 S_2)}{S_8 (1 - \alpha_8)}$$

ただし、

$W_8, W_9, W_0, W_2 =$  Pu<sup>238</sup>, Pu<sup>239</sup>, Pu<sup>240</sup>,

Pu<sup>242</sup> 各々の重量割合\*

$S_8, S_9, S_0, S_2 =$  Pu<sup>238</sup>, Pu<sup>239</sup>, Pu<sup>240</sup>,

Pu<sup>242</sup> 各々のPu同位体の比 $\alpha$ 放射能\*\*

$\alpha_8 =$  上記操作手順20)で計算した全 $\alpha$ 放射能中のPu<sup>238</sup>放射能の割合

20) A~Eの記号は手順19)の記号による。

21) \*については質量分析の結果を参考にする。

\*\*については第四章-1放射能データを参考にする。

(5) 解 説

1) 本法は

I USAEC: selected measurement methods for Pu & U in nuclear fuel cycle P371 (1693)

II ASTM: E321-67T(1968)

にもとづき作成した。

2) 本方法ではプルトニウムを取扱うため、必ずグローブボックスおよびフード内で操作を行なう。ただしフード内で取扱う場合は必ず手術用ゴム手袋を着用すること。

3) 本操作に用いた標準試料は、

$\alpha$ -放射能標準試料: Radio Chemical Centre (R.C.C.英)製 SUS板(直径25

φ 10 × 0.5 mm) に Am<sup>241</sup>, Cm<sup>244</sup>, Pu<sup>239</sup> を電着したもので、放射線計測の場合のエネルギー較正用として使用する。

計算の場合は次の定数を用いる。

RCC製 Cat No. AMR-33 標準線源

核 種	Am <sup>241</sup>	Cm <sup>244</sup>	Pu <sup>239</sup>
半 減 期	458 y	18 y	24400 y
主なエネルギー (MeV)	5.48 (85)	5.80 (77)	5.15 (72)
と存在比 (%)	5.44 (13)	5.76 (23)	5.13 (17)
			5.10 (11)
比 放 射 能 量	0.135 μCi		

27. 亜硝酸の分析方法

(過マンガン酸カリウム滴定法)

(1) 要 旨

過マンガン酸カリウムの硫酸溶液に試料を加え加温して反応させ、余剰の過マンガン酸カリウムを過剰のシュウ酸ナトリウムの一定量を加えて反応させ、更に過剰のシュウ酸ナトリウムを過マンガン酸カリウムで滴定して亜硝酸を定量する。

(2) 適用範囲及び分析精度

本法は再処理工程分析の亜硝酸の分析方法に適用する。

適用範囲： 0.1 ~ 5 meq

分析精度：

(3) 試 薬

1) 硫 酸

2) シュウ酸ナトリウム標準溶液 (0.1N) : 第一章-III-1-(32)

3) 過マンガン酸カリウム標準溶液 (0.1N) : 第一章-III-8

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
1) コニカルビーカー (容量 500ml) に過マンガン酸カリウム標準溶液 (0.1N) を正しく 50ml, 水 100ml, 硫酸 5ml を加える。	
2) 試料を正確に分取し, 1) の混液中にピペットの先を漬けて放流する。 溶液の入ったビーカーを水浴上で 40 °C に温め, その	2) 試料は NO <sub>2</sub> として 0.1 ~ 5 meq を採取する。

後5分間放置する。

- 3) これにシュウ酸ナトリウム標準溶液(0.1N)25mlをビュレットで加え、水浴上で80°Cに温める。
- 4) 過マンガン酸の残存する場合は更にシュウ酸ナトリウム標準溶液(0.1N)の一定量を正しく加える。水浴上で80°Cに温める。
- 5) 過剰のシュウ酸ナトリウムを過マンガン酸カリウム標準溶液(0.1N)で15秒間淡紅色を呈する点まで滴定する。
- 6) 次式に従って亜硝酸量(g/l)を算出する。

- 4) 過マンガン酸の色は紅色で4)の手順終了後は無色となる。
- 5) 終点の温度は60°Cを下らぬようにすべきである。

$$\text{NO}_2(\text{g/l}) = \frac{[F_{\text{Mn}} \times (50+T) - F_{\text{Na}} \times t]}{S} \times 2,3004$$

$F_{\text{Mn}}$  : 過マンガン酸カリウム標準溶液(0.1N)力価

T : " ( " )の消費量(ml)手順5)の結果

$F_{\text{Na}}$  : シュウ酸ナトリウム標準溶液(0.1N)力価

t : " ( " )の添加量,(ml)手順3),4)の合量

S : 試料採取量, (ml)

(5) 解説

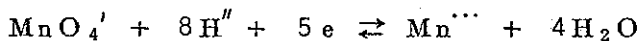
1) 本法は

CACTUS : 16 30

高木誠司: 定量分析の実験と計算, 第2巻(昭和31年)にもとづき作成した。

2) 通常型のビュレットでは過マンガン酸カリウム標準溶液の着色で水際の下端が読み難いため、水際の上縁を読む。

3) 過マンガン酸標準溶液を用いる滴定法であるが、本法は液性が強酸性であるので次式の反応によって酸化作用を呈する。

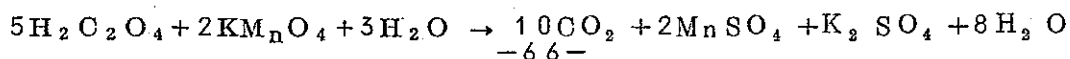


過マンガン酸カリウム1分子は5当量に相当し、1規定の溶液は

$$\frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{158.03}{5} = 31.606 \text{ g}$$

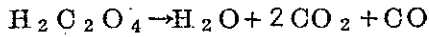
となり、水1ℓに溶解したものである。

過マンガン酸とシュウ酸の反応は





となり，シュウ酸は



に分解する。

28. 亜硝酸の分析方法

( T B P 抽出 - 光度法 )

(1) 要 旨

試料に T B P ，硝酸を加えて振りませ，亜硝酸を T B P 層に抽出する。この有機層を波長 385  $m\mu$  で吸光度を測定して亜硝酸を定量する。

(2) 適用範囲及び分析精度

本法は再処理工程管理分析での亜硝酸の定量に用いる。

適 用 範 囲： 0.2 ~ 5  $mg$

分 析 精 度：

(3) 試薬・装置

- 1) 硝酸 ( 10 + 4 )
- 2) TBP-Dodecane ( 30 % )
- 3) 亜硝酸標準溶液 ( 1  $\text{NO}_2$   $mg/ml$  ) : 第一章 - III - 9
- 4) 抽出容器 : 第二章 - I - 3

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
1) 抽出容器に TBP-Dodecane ( 30 % ) 10 $ml$ をホールピペットで採取し，試料を正しくはかり取り加える。	1) 試料は亜硝酸として 0.2 ~ 5 $mg$ を加える。
2) 水を加えて水層の容積を約 9.5 $ml$ として，硝酸 ( 11 + 4 ) を加えて硝酸濃度を水層で 0.4 N とする。	2) 試料中の硝酸濃度が高く，水層 10 $ml$ に希釈したとき硝酸濃度が 0.5 N を越えるときは試料を減じるか，硝酸 ( 11 + 4 ) 添加量を加減して 0.4 N に調節する。
3) 水を加えて水層の全容を 10 $ml$ とする。	
4) 栓を付け，約 2 分間はげしく振り混ぜ，その後放置して層を分離する。	
5) 上澄みの有機層約 5 $ml$ を遠沈管 ( 容量 10 $ml$ ) に移	

し、毎分1500回転の速度で1分間遠沈する。

6) 溶液の適量を吸収セル(厚さ10 mm)に移し、TBP-Dodecane(30%)を対照液として、波長385 m $\mu$ での吸光度を測定する。

7) あらかじめ作成してある検量線から亜硝酸量を算出する。

(5) 検量線の作り方

本文(4)の操作通り操作する。しかし1)の試料を加える部分で亜硝酸ナトリウム標準溶液( $\text{NO}_2$  1 mg/ml)を6本の抽出容器にそれぞれ0, 1, 2, 3, 4, 5 mlを正しく加える。

亜硝酸量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

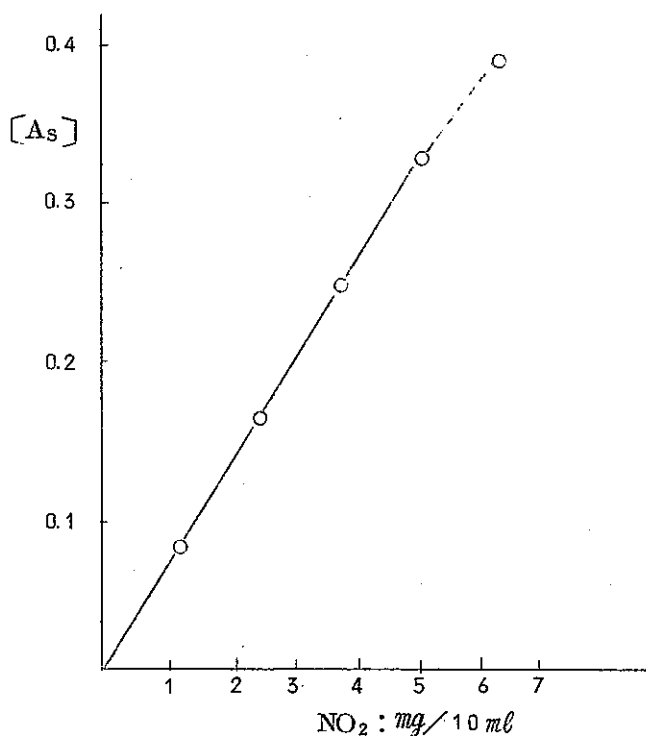
(6) 解説

1) 本法は

宮原, 大内, 入之内: PNCT-3107

にもとづき作成した。

2) 検量線の1例を第1図に示す。



第1図 亜硝酸の検量線

波長 385 m $\mu$

セル 1cm

日立101

29. 微量亜硝酸の分析方法

(吸光光度法)

(1) 要 旨

試料にスルファニル酸，フタル酸水素カリウム溶液， $\alpha$ -ナフチルアミン塩酸溶液を加え，波長520m $\mu$ で吸光度を測定し定量する。

(2) 適用範囲，および分析精度

本法は再処理工程の硝酸溶液(3M溶液)中の亜硝酸の分析に適用する。

適用範囲： 亜硝酸  $1.2 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-5}$  M/l

分析精度：  $\pm 5 \sim 7\%$

(3) 試薬・装置

- 1) スルファニル酸溶液：0.6gのスルファニル酸を70mlの熱水に完全に溶かし濃塩酸20mlを加え水で100mlにする。
- 2)  $\alpha$ -ナフチルアミン塩酸溶液：0.6gの $\alpha$ -ナフチルアミン塩酸を少量のアルコールに溶かし濃塩酸1mlを加え水で100mlにする。
- 3) フタル酸水素カリウム溶液： 0.4M溶液
- 4) 水酸化ナトリウム溶液： 0.03M溶液
- 5) 亜硝酸標準溶液： 第一章-III-1-(39)
- 6) 分光光度計

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
1) 試料50 $\mu$ lを正しくはかりとる。	
2) 0.03Mの水酸化ナトリウムを5ml加える。	
3) スルファニル酸溶液を100 $\mu$ l加える。	
4) 15~45分間放置しジアゾ化を行う。	4) PH1.4に調整しジアゾ化を行う。
5) 0.4Mフタル酸水素カリウム溶液1mlを加える。	
6) $\alpha$ -ナフチルアミン塩酸溶液を100 $\mu$ l加える。	6) 色のついた試薬は使用しないこと。 pH2.5に調整する。
7) 約30分間放置する。	
8) 波長520m $\mu$ で吸光度を測定する。	8) 対照液は試薬ブランクを使用する。
9) あらかじめ作成してある検量線から亜硝酸の含有量を算出する。	

(5) 検量線の作り方

亜硝酸標準溶液の $0.1 \times 10^{-6}$ ,  $5 \times 10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-5}$  M/lのおのおの50 $\mu$ lを取り、

作業手順 2)~8)に従って操作し亜硝酸量と吸光度との関係線を作り検量線とする。

(6) 解 説

1) 本法は、

- ・ JIS-K. 0102-64 工場排水試験方法

- ・ 分析化学便覧 P469, 1961

にもとづき作成した。

2) 濃度の高い溶液 ( $6.4 \times 10^{-2} \sim 6.4 \times 10^{-4}$ ) は 0.03M の水酸化ナトリウム溶液のかわりに水を用い試料も 5  $\mu$ l とする。

3) pH は分析値に影響するので正確に調整する。

4) 検量線の例を図 1 に示す。

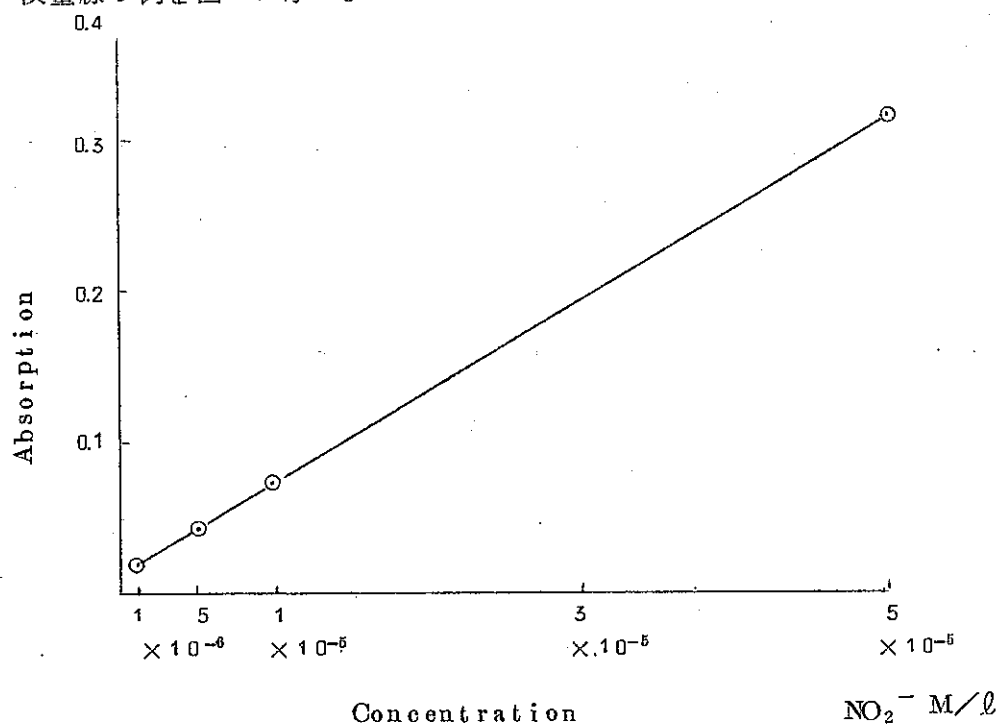


Fig 1. 検量線例

波長 520 m $\mu$

セル 1 cm

日立 101 比色計

30. 有機相中の微量亜硝酸の分析方法

(吸光度法)

(1) 要 旨

試料を水酸化ナトリウムで逆抽出し、スルファニル酸溶液、フタル酸水素カリウム溶液、 $\alpha$ -ナフチルアミン塩酸溶液を加え、波長 520 m $\mu$  で吸光度を測定し定量する。

(2) 適用範囲, および分析精度

本法は再処理工程の有機相中の亜硝酸の分析に適用する。

適用範囲: 亜硝酸  $2 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ M/l}$

分析精度:  $\pm 5 \sim 7 \%$

(3) 試薬, 装置

- 1) スルファニル酸溶液: 0.6 g のスルファニル酸を 70 ml の熱水に完全に溶かし, 濃塩酸 20 ml を加え, 水で 100 ml にする。
- 2)  $\alpha$ -ナフチルアミン塩酸溶液: 0.6 g の $\alpha$ -ナフチルアミン塩酸を少量のアルコールに溶かし, 濃塩酸 1 ml を加え, 水で 100 ml にする。
- 3) フタル酸水素カリウム溶液: 0.2 M 溶液
- 4) 水酸化ナトリウム溶液: 1 N 溶液
- 5) 亜硝酸標準溶液: 第一章-III-1-(39)
- 6) 分光光度計

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
1) 試料 100 $\mu\text{l}$ を正しく測りとる。	
2) 1 N 水酸化ナトリウムを 5 ml 加える。	2) 有機相中の亜硝酸を水相に抽出する。
3) 約 10 分間振とうし, 約 10 分間静置する。	
4) 水相を 100 $\mu\text{l}$ 正しく測りとる。	
5) 水 5 ml を加える。	
6) スルファニル酸溶液を 100 $\mu\text{l}$ 加える。	
7) 約 30 分間放置しジアズ化を行う。	7) PH は 1.4 に調整しジアズ化を行う。
8) 0.2 M フタル酸カリウム溶液 1 ml を加える。	
9) $\alpha$ -ナフチルアミン塩酸溶液 100 $\mu\text{l}$ を加える。	9) PH 2.5 に調整する。
10) 約 30 分間放置する。	
11) 波長を 520 $\text{m}\mu$ で吸光度を測定する。	
12) あらかじめ作成してある検量線から亜硝酸の含有量を算出する。	

(5) 検量線の作り方

亜硝酸標準溶液の  $0.1 \times 10^{-6}$ ,  $5 \times 10^{-6}$ ,  $10^{-6}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ , M/l おのおの 100  $\mu\text{l}$  を取り, 作業手順 4) ~ 11) に従って操作し亜硝酸量と吸光度との関係線を作り検量線とする。

(6) 解 説

1) 本法は

・ JIS-K・0102-64 工場排水試験方法

・ 分析化学便覧 P469, 1961

にもとづき作成した。

2) PHは分析値に影響するので正確に調整する。

3) 検量線の例を図1に示す。

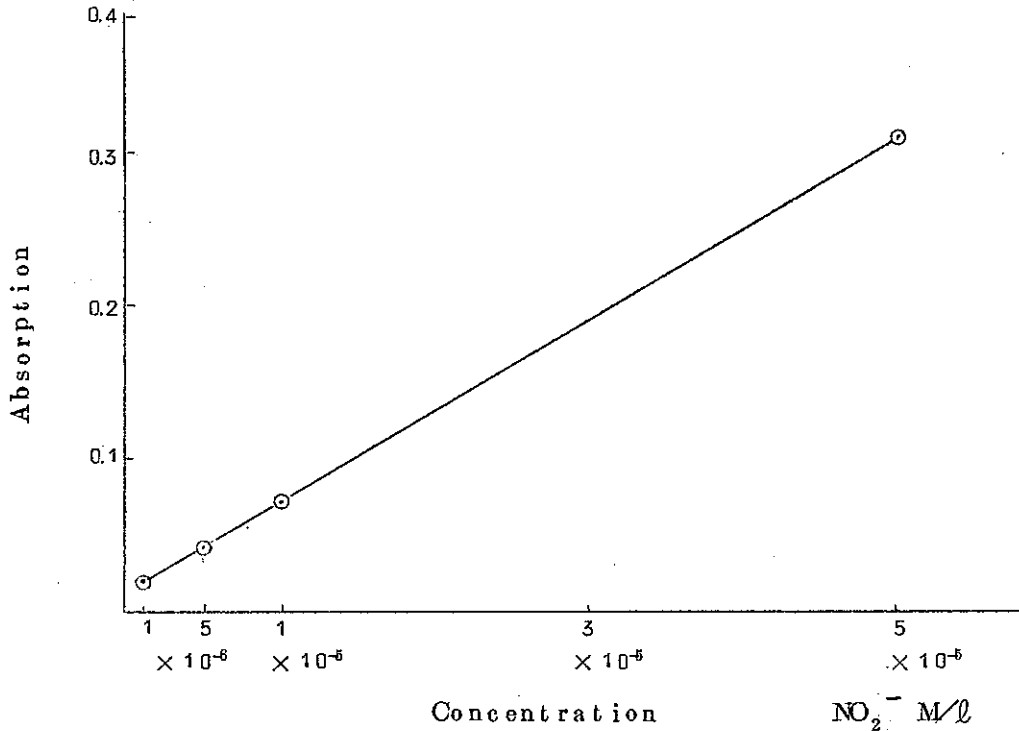


Fig 1. 検量線例

波長 520 m $\mu$

セル 1 cm

日立101比色計

31. ネプツニウムの定量

(TTA抽出- $\alpha$ 計測法)

(1) 要 旨

試料に塩酸ヒドロキシルアミンを加え、プルトニウムをIII価、ウランをIV価にし、スルファミン酸第一鉄溶液を加え、ネプツニウムをIV価に還元して、TTA・キシレンでもって抽出し、 $\alpha$ -スペクトルによりネプツニウムを定量する。

(2) 適用範囲および分析精度

本法は、再処理化学工程試験の試料溶液に適用する。

分析精度： ± 5.3 %

(3) 試薬および器具

- 1) 硝酸：(10+4)
- 2) 硝酸 (1+6)
- 3) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液： 第一章-III-1-(25)
- 4) スルファミン酸第1鉄溶液： 第一章-III-1-(40)
- 5) TTA -キシレン溶液： (5.5 %)
- 6) ポリエチレン製棒びん： (容量10 ml)
- 7) 標準試料： 第三章 26. Pu<sup>238</sup> の定量 (5)解説-3)
- 8) 波高分析装置： 多重波高分析装置で、検出素子はシリコンサーフェスバリアー型、真空容器を用いて行う。
- 9) ホットプレート： 小形加熱器，AC100V，400W
- 10) ヒーティングブロック： 第二章-I-2

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
<p>[水相試料]</p> <p>1) 試料をポリエチレン製棒びん(容量10 ml)に0.1 ~ 0.5 mlを採取する。</p> <p>2) 以下手順5) に従って操作する。</p> <p>[有機相試料]</p> <p>3) 試料0.1 ~ 2 mlを採取し，スルファミン酸第1鉄溶液1 mlを取り5分間振とうし，有機相のネプツニウムを水相に逆抽出する。</p> <p>4) 逆抽出した水溶液は手順5) 以下に従って操作する。</p> <p>[試料の抽出]</p> <p>5) 試料溶液に硝酸(1+6)あるいは硝酸(1+13)を加え酸濃度を2 N以下に調製する。</p> <p>6) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液の1 mlを加え，よくふりまぜる。</p> <p>7) スルファミン酸第1鉄溶液1 mlを加え，5分間振とうする。</p> <p>8) TTA -キシレン溶液1 mlを加え，10分間振とうしてNp(IV)を抽出する。</p>	<p>1) 試料は酸濃度の調製のため0.1 ~ 0.5 mlにおさえる。</p> <p>3) 鉄イオンによってNp(V)をNp(IV)に還元する。</p> <p>6) Pu(IV)をPu(III)に原子価調製する。</p> <p>7) Np(V)をNp(IV)に原子価調製する。</p>

9) 5分間放置後、有機相の0.5 mlを別のポリエチレン製棒びん(容量10 ml)に取り、硝酸(10+4) 1 mlを用いて逆抽出する。

[ 試料皿への試料の焼付 ]

10) ホットプレート上にヒーティングブロックを置きあらかじめ予熱して置き、その上に試料皿を置く。

11) 逆抽出液の50~100 μl をマイクロピペットで採取し、試料皿の中央に滴下して乾固する。

12) 高周波加熱炉で試料皿を数秒加熱する。

[ 試料の計測 ]

13) α-波高分析器を用いて、試料中のα-放射能を計測する。

14) プリンターにより、各チャンネルのカウント数を打出す。

15) 横軸にチャンネル番号、縦軸にカウント数をプロットし作図する。

16) 検出器に新しい試料皿を入れて1時間バックグラウンドを計測し、プリンターを用いて記録しておく。

[ 計 算 ]

17) 次の式により試料1 ml当りの壊変数(dpm)を求める。

$$N_p (\text{dpm/ml}) = \frac{\text{計測値 (cpm)} - B \cdot G (\text{cpm})}{\text{試料採取量 (ml)}} \times \frac{\text{made up量 (ml)}}{\text{分取量 (ml)}} \times \frac{100}{\text{計数効率(\%)}}$$

18)  $N_p (\text{dpm/ml})$  から  $N_p$  の含有量  $\mu\text{g/ml}$  を求める。

$$N_p (\mu\text{g/ml}) = \frac{1 \text{ ml当りの壊変数 (dpm)} - B \cdot G (\text{dpm})}{\text{比放射能}}$$

ただし

$N_p^{237}$  の比放射能は

$1.52 \times 10^3 \text{ dpm}/\mu\text{g}$  である。

12) 試料厚みによる自己吸収を防止するため

13) 計測時間を記録して置く。



(5) 解 説

1). 本法は,

- ・ TID-7015
- ・ I&EC. Process Design and Development.  
E. K. Dukes and R S Dorsett. Vol 3. No. 4. Oct. 1964.
- ・ PNOT841-71-34 再処理工程におけるネプツニウムの回収, 坪谷, 根本, 星野  
にもとづき作成した。

32. 全  $\gamma$  線の測定法

(1) 要 旨

水溶液または有機溶液の全  $\gamma$  線量を, 水またはエチルアルコールで希釈し,  $C_s-137$  の標準溶液を対象にして計測し求める。

(2) 適用範囲および分析精度

再処理工程における水層および有機層の試料の全  $\gamma$  線の測定に適用する。

適用範囲: 計数範囲は  $500 \sim 10^5$  cpm

分析精度: 最良条件下で  $\pm 3\%$

(3) 試薬, 器具

- 1) 硝酸: (1+13)
- 2) エチルアルコール: 95%
- 3) シンチレーションカウンタ
- 4) ポリエチレン棒状びん  $48\text{mm} \times 12\text{mm} \phi$

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
<p>[ 水溶液試料 ]</p> <p>1) ポリエチレン棒状びん (容量 1 ml) に試料を 0.1 ~ 1.0 ml を採取する。</p> <p>[ 有機溶液試料 ]</p> <p>2) 試料の採取は 1) と同様とする。</p> <p>3) 採取したポリエチレン棒状びんはグローブボックスから一本ずつバックアウトする。</p> <p>4) 試料をウエルタイプシンチレータ内に入れ, 放射線</p>	<p>1. 試料中の計数値が <math>5 \times 10^5</math> cpm を越える場合には硝酸 (1+13) で希釈する。</p> <p>有機溶液試料についてはエチルアルコールで希釈する。</p> <p>4. 試料の放射線強度に応じて計数時</p>

強度を測定する。

5) あらかじめ求めてある計数効率から次式により全  $r$  線量を求める。

$$\text{全 } r \text{ (dpm/ml)} = \frac{C \times F}{S \times T}$$

ただし, S : 試料採取量 (ml)

C : 計数值 (cpm)

F : 計数効率の逆数

T : 測定時間 (min)

間をかえる。

5) 計数の同定は  $Os^{137}$  標準線源を使用する。

(5) 解 説

- 1) 本法は, CACTUS No. 103 にもとづき作成した。
- 2) cactus によると  $\beta$  放射性物質, 特に  $Sr^{90}$  が  $\mu Ci$  以上あると妨害する。
- 3) 試料は細い試料管に入れる関係上 0.5~1.0 ml が望ましく, 1.0 ml 以上では計数率が減少し補正の必要がある。

33. 金属プルトニウムの溶解法

(1) 要 旨

金属プルトニウムをアルゴンガスで空気を置換しながら秤量し氷浴中で塩酸に溶解する。

(2) 適用範囲

再処理工程および質量分析の標準試料の作成に適用する。

適用範囲: 金属プルトニウム 0.1~2.0 g

(3) 試薬, 器具

- 1) 塩 酸 : (1+1)
- 2) 硝 酸 : (1+1)
- 3) フッ化水素酸 : 46% 以上
- 4) 塩化ナトリウム
- 5) 氷
- 6) アルゴンガス
- 7) メスフラスコ (容量 100 ml)
- 8) グリフィンピーカ (容量 50 ml)

9) ポリエチレン製バット

(4) 操 作

作 業 手 順	備 考
1) アルゴンガス中で試料を正確に秤量する。 2) 試料を静かにメスフラスコ (容量 100 ml) 中に入れ、あらかじめ冷やしてある塩酸 (1+1) 10 ml を静かに加え氷浴中で溶解する。 3) 溶解したならば、フッ化水素酸 1 滴と硝酸 (1+1) 40 ml を加えゆっくりかきまぜる。 4) メスフラスコにピーカで蓋をして、最少 8 日間静置する。 5) 硝酸 (1+1) で一定量に希釈する。ゆっくり混合する。	1) アルゴンガスで空気を置換する。 2) 室温では、はげしく溶解するので約 0°C 位に氷浴で冷やす。 4) ガス状の酸化物を追出すために行う。

(5) 解 説

- 1) 本法は、ASTM E321-67T (1968) にもとづき作成した。

## 第四章 データ処理法

このデータ処理法は分析課の再処理試験工程分析で一般的に使用されているデータについて記述する。

### 1. プルトニウムの放射能データ

#### (1) 範囲

プルトニウムの放射能データについて規定する。

元 素	壊 変	娘核種	半 減 期	原子量	比放射能
Pu <sup>238</sup>	α	U <sup>234</sup>	8 6.4 1      year	238. 124	3.89 ×10 <sup>7</sup>
Pu <sup>239</sup>	α	U <sup>235</sup>	2.436×10 <sup>4</sup> "	239. 127	1.372×10 <sup>5</sup>
Pu <sup>240</sup>	α	U <sup>236</sup>	6.580×10 <sup>3</sup> "	240. 129	5.06 ×10 <sup>5</sup>
Pu <sup>241</sup>	β <sup>-</sup>	Am <sup>241</sup>	13.25      "	241. 132	2.53 ×10 <sup>8</sup>
Am <sup>241</sup>	α	Np <sup>237</sup>	457.7      "	241. 132	7.14 ×10 <sup>6</sup>
Pu <sup>242</sup>	α	U <sup>238</sup>	3.79×10 <sup>5</sup> "	242. 134	8.73 ×10 <sup>3</sup>

#### エネルギー, Mev (存在比)

Pu <sup>238</sup>	5.495 (72%)	5.452 (28%)	5.352 (0.09%)
Pu <sup>239</sup>	5.147 (73%)	5.134 (17%)	5.095 (10.7%)
Pu <sup>240</sup>	5.159 (76%)	5.115 (24%)	5.014 (0.1%)
Pu <sup>241</sup>	β <sup>-</sup> > (99%)	α 4.91	
Am <sup>241</sup>	5.482 (85%)	5.439 (12.6%)	β <sup>-</sup> stable
Pu <sup>242</sup>	4.898 (76%)	4.854 (25%)	

### 2. 比放射能の求め方

#### (1) 範囲

比放射能の求め方について規定する。

#### (2) 計算式

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N = \frac{0.693}{T} \times 6.023 \times 10^{23} \text{ ----- (1)}$$

$$\left[ -\frac{dN}{dt} : \text{壊変率 (dps)} \right]$$

- T : 半減期 (秒)
- N : アボカドロ数
- λ : 壊変定数 0.693/T

比放射能を求める式は

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda \frac{W}{MW} N = \frac{0.693}{T} \times \frac{W}{MW} \times 6.023 \times 10^{23} \quad \text{--- (2)}$$

- MW : 原子量
- W : 求める比放射能の g 数

1 秒間当りの壊変数は(2)式から求まるが、1 分当りの壊変数を求めるには

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{0.693}{T} \times \frac{W}{MW} \times 6.023 \times 10^{23} \times 60 = \frac{W}{T \times MW} \times 2.504 \times 10^{25} \quad \text{--- (3)}$$

3) 計算方法

1.に規定されているデータを

- (2)式に代入すれば 1 秒間当りの
- (3) " " 1 分間 " } 壊変数が求まる。ただし壊変数は W に代入した g 数当り

の壊変数が求まる。

4) 計算例

Pu<sup>239</sup> 1 μg の 1 分間当りの壊変数は.....データは 1.にある。

$$\begin{cases} W = 1 \times 10^{-6} \text{ (g)} \\ MW = 239.13 \\ T = 2.436 \times 10^4 \text{ y} = 2.436 \times 10^4 \times 3.156 \times 10^7 \text{ (sec)} = 7.688 \times 10^{11} \text{ (sec)} \end{cases}$$

式(3)に代入

$$\begin{aligned} \text{Pu}^{239} \text{ (dpm/}\mu\text{g Pu}^{239}\text{)} &= \frac{1 \times 10^{-6}}{7.688 \times 10^{11} \times 239.127} \times 2.504 \times 10^{25} \\ &= 1.362 \times 10^5 \text{ dpm/}\mu\text{g} \end{aligned}$$

5) 二つ以上放射性同位元素が存在する場合の比放射能の求め方

- 1) 各放射性同位元素について比放射能を求める。- この場合、各々については μg 当りの比放射能を求めて置く。
- 2) 各々の比放射能に存在比を乗ずる。
- 3) 乗じたものを合計して μg 当りの比放射能を計算する。

この場合の計算例を示す。

同位元素	比放射能(A)	存在比(B)	A × B
Pu <sup>238</sup>	3.89 × 10 <sup>7</sup> dpm/μg	-	-
Pu <sup>239</sup>	1.37 × 10 <sup>5</sup> "	0.91301	1.2508 × 10 <sup>5</sup>
Pu <sup>240</sup>	5.06 × 10 <sup>5</sup> "	0.07884	3.989 × 10 <sup>4</sup>
Pu <sup>242</sup>	8.73 × 10 <sup>3</sup> "	0.00035	3.056
比放射能 α		1.65 × 10 <sup>5</sup> dpm/μg	

3. 平均原子量の求め方

(1) 範囲

平均原子量の求め方について規定する。

(2) 求め方

同位元素存在比に各々の原子量を乗じて、それを加える。

(3) 計算方法

元素	存在比(A)	原子量(b)	(a) × (b)
Pu <sup>238</sup>	-	238.124	-
Pu <sup>239</sup>	9.1301	239.127	2183.53
Pu <sup>240</sup>	7.884	240.129	1891.7
Pu <sup>241</sup>	0.780	241.132	188.1
Pu <sup>242</sup>	0.035	242.134	0.085
平均原子量			239.236

4. 計数誤差計算法 (I)

(1) 範囲

計数誤差の計算法について規定する。

(2) 計算式

$$\sigma = \frac{\sqrt{N}}{t} = \sqrt{\frac{R}{t}}$$

- σ : 標準偏差
- N : t 分間の総計数 (cpm, dpm のいずれか)
- t : 時間
- R : 1 分間当りの計数 (R = N/t)

(3) 計算例

20 分間における試料の計数が 1100 カウント の場合の標準偏差

(σ)は

$$\sigma = \frac{\sqrt{1100}}{20} \doteq \frac{33.2}{20} = 1.6$$

結果として

$$\frac{1100}{20} \pm 1.6 = 55 \pm 1.6 \quad \text{となる。}$$

(4) 参 考

4-2を参照されたい

4-2 計数誤差計算法 (III)

(1) 範 囲

2つの計数の計数誤差(σ, 標準偏差)の計算法について規定する。

(2) 計 算 式

$$(A \pm \sigma_1) + (B \pm \sigma_2) = (A + B) \pm \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} \quad \text{-----(1)}$$

$$(A \pm \sigma_1) - (B \pm \sigma_2) = (A - B) \pm \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} \quad \text{-----(2)}$$

$$(A \pm \sigma_1) \times (B \pm \sigma_2) = (AB) \pm AB \sqrt{\left(\frac{\sigma_1}{A}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_2}{B}\right)^2} \quad \text{-----(3)}$$

$$(A \pm \sigma_1) \div (B \pm \sigma_2) = \left(\frac{A}{B}\right) \pm \frac{A}{B} \sqrt{\left(\frac{\sigma_1}{A}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_2}{B}\right)^2} \quad \text{-----(4)}$$

(3) 解 説

20分間における試料の計数2400カウント, 自然計数が30分間に400カウントの場合の毎分の計数率及びσは

$$\sigma = \frac{2400}{20} - \frac{400}{30} \pm \sqrt{\frac{2400}{20^2} + \frac{400}{30^2}} = 107 \pm 1.78$$

別々に計算すると

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 &= \frac{\sqrt{2400}}{20} = \frac{49}{20} = 2.5 \\ \sigma_2 &= \frac{\sqrt{400}}{30} = \frac{20}{30} = 0.67 \end{aligned} \right\} \text{式(1)に代入}$$

$$\sigma_1 + \sigma_2 = \sqrt{2.5 + 0.67} = \sqrt{3.17} = 1.78$$

計数率 =  $107 \pm 1.78$  となる。

5. 標準偏差の求め方

(1) 範囲

標準偏差の計算法について規定する。

(2) 計算式

$$\sigma (\text{標準偏差}) = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}{n(n-1)}}$$

(3) 手順

1) n個のデータの平均値を求める。(x̄)

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum x_i}{n}$$

2) 各々のデータから平均値を差引く。

$$(x_1 - \bar{x}), (x_2 - \bar{x}), \dots, (x_n - \bar{x})$$

3) 各々の偏差について2乗する。

$$(x_1 - \bar{x})^2, (x_2 - \bar{x})^2, \dots, (x_n - \bar{x})^2$$

4) 偏差の二乗の和を計算する。・・・偏差平方和(S)が求まる。

$$S = (x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2 = \sum (x_i - \bar{x})^2$$

5) 偏差平方和をn-1で割る。・・・不偏分散(V)が求まる。

$$V = \frac{S}{n-1} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$$

6) Vの平方根を求める。・・・標準偏差(σ)を求める。

$$\sigma = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{S}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

(4) 参考

1) 変動係数は(CV)

$$CV = \frac{\sqrt{V}}{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \quad \text{で表わされる。}$$

2) 範囲は(R)

$$R = X_{\max} - X_{\min}$$

$X_{\max}$  : データの最高値       $X_{\min}$  : データの最低値



3) データの位置を示すものとして

中央値： データを大きさの順にならべたときの中央の値，データ数が偶数のときは，中央の二つの平均を取る。

最多値： 度数分布表で度数の最も多い値が最多値

中央値： 一組のデータの最大値と最小値の平均値

(5) 計 算 例

$x_i$	$\bar{x}$	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
65.65	65.53	= 0.12	0.0144
65.75	"	= 0.22	0.0484
65.26	"	= -0.27	0.0729
65.52	"	= -0.01	0.0001
65.64	"	= 0.11	0.0121
65.35	"	= -0.18	0.0324

$\sum x_i$  393.17

$\bar{x}$  65.53

$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 0.1803$  (S)

$n - 1 = 5$  )  $\frac{0.1803}{5} = 0.0361$  (V)

平方根を求めて 0.19 (σ)

(結果) 平均値  $\bar{x}$  65.53

標準偏差  $\sigma$  0.19

(結果 65.53 ± 0.19)

変動係数 CV 0.19 / 65.53

範囲 R 65.75 - 65.26 = 0.49

中央値 65.58

中点値 65.51

6. キュリー数 → 壊変数 } の変換のための計算法  
 壊変数 → キュリー数

(1) 範 囲

キュリー数から壊変数，壊変数からキュリー数の計算法について規定する。

(2) 計算法

1) キュリー数 → 壊変数を求める場合

① Ci 数が Ci のとき:  $Ci \times 2.22 \times 10^{12} =$  (dpm)

② " mCi " :  $mCi \times 2.22 \times 10^9 =$  ( " )

③ Ci 数が  $\mu\text{Ci}$  のとき :  $\mu\text{Ci} \times 2.22 \times 10^6 =$  (dpm)

④ " nCi " :  $\text{nCi} \times 2.22 \times 10^3 =$  ( " )

2) 壊変数  $\rightarrow$  キュリー数を求める場合

① Ci で求めるとき :  $\text{dpm} \times 4.50 \times 10^{-13} = \text{Ci}$

② mCi で " :  $\text{dpm} \times 4.50 \times 10^{-10} = \text{mCi}$

③  $\mu\text{Ci}$  で " :  $\text{dpm} \times 4.50 \times 10^{-7} = \mu\text{Ci}$

④ nCi で " :  $\text{dpm} \times 4.50 \times 10^{-4} = \text{nCi}$

(3) 解 説

この式は

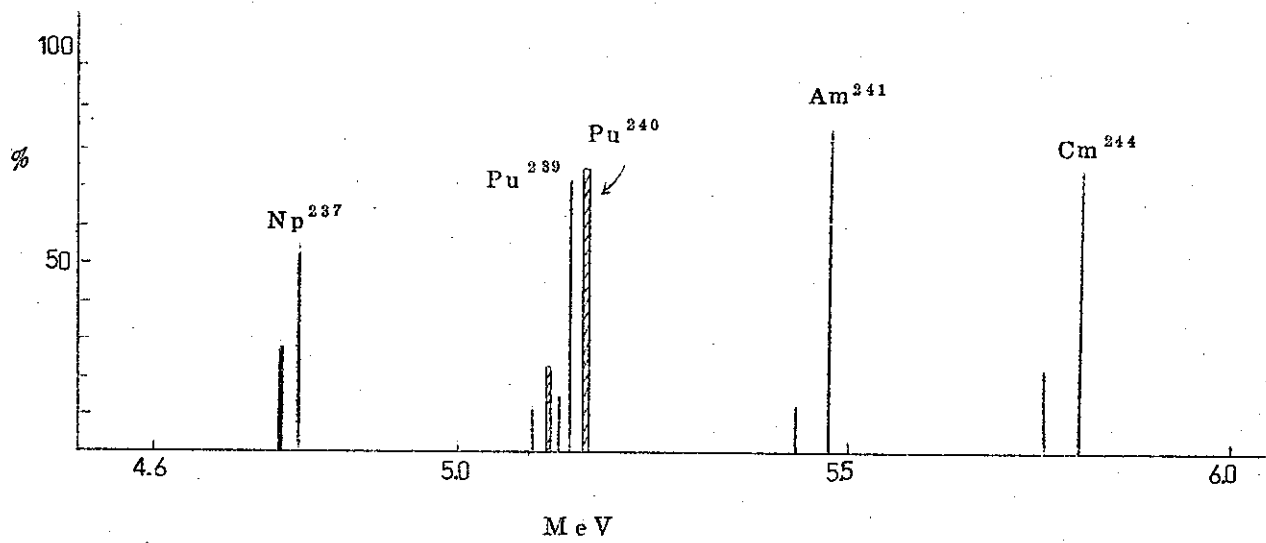
$1 \text{ Ci} = 2.22 \times 10^{12} \text{ dpm},$

$1 \text{ Ci} = 1 \times 10^3 \text{ mCi} = 1 \times 10^6 \mu\text{Ci} = 1 \times 10^9 \text{ nCi}$

にもとづき作成した。

7.  $\alpha$ -放射能のエネルギー

核種	半減期	MeV	存在比	核種	半減期	MeV	存在比
Np-237	$2.20 \times 10^6$ y	4.866	2.5 %	Pu-239	$2.44 \times 10^4$ y	5.147	72.5
		4.799	3.4			5.134	16.8
		4.781	54			5.096	10.7
		4.762	30			5.064	0.037
		4.702	2			4.999	0.013
		others	8			4.917	0.005
Am-241	458 y	5.534	0.35	Pu-240	$6.58 \times 10^3$ y	5.159	76
		5.500	0.23			5.115	24
		5.477	85.			5.014	0.09
		5.435	12.6			4.952	$23 \times 10^{-3}$
		5.378	1.7			4.924	$23 \times 10^{-3}$
		5.311	$1.2 \times 10^{-2}$			4.851	$3 \times 10^{-3}$
Cm-244	17.9 y	5.801	76.7				
		5.759	23.3				
		5.661	0.017				



文 献

1. アイソトープ便覧 (丸善)
2. Radiological Health Handbook (1960) PB-121784R

8.  $Am^{241}$ ,  $Cm^{244}$ ,  $Np^{237}$  の比放射能

(  $1 \mu g$  の 1 分間当りの壊変数 dpm )

Am-241	$7.186 \times 10^6$	dpm/ $\mu g$
Cm-244	$1.817 \times 10^8$	"
Np-237	$1.522 \times 10^3$	"
Pu-239	$1.362 \times 10^5$	"

求め方は2.に従い

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= \frac{0.693}{T} \times \frac{6.03 \times 10^{23}}{M} \times W \times 60 \\ &= \frac{W}{TM} \times 2.504 \times 10^{25} \end{aligned}$$

ここで

W = 求める比放射能の g 数

T = 半減期

M = 原子量

Am-241  $W = 1 \times 10^{-6} g$

$M = 241.13$

$T = 458 y = 1.444 \times 10^{10} sec$

Cm-244  $W = 1 \times 10^{-6} \text{ g}$   
 $M = 244.14$   
 $T = 17.9 \text{ y} = 5.644 \times 10^8 \text{ sec}$

Np-237  $W = 1 \times 10^{-6} \text{ g}$   
 $M = 237.12$   
 $T = 2.20 \times 10^6 \text{ y} = 6.938 \times 10^{13} \text{ sec}$

9. 滴定曲線の終点の求め方

(1) 範囲

電位差滴定，pH 滴定の滴定曲線の終点の求め方について規定する。

(2) 終点の求め方

滴定曲線の形は，一般に図1の曲線のようになる。一般に変曲点を終点とする。図1の曲線の場合は，滴定曲線に変曲点を正確に求め，たとえば，図示するように横軸に45°の傾斜の2接線を引く（A，B線），滴定曲線変曲点附近の勾配の最も急な線上に接線を引く（C）。

A，B線とC線の交点をX，Y点とし，このX，Yの1/2点にPを記録このP点をきる点の横軸の読みを終点とする。

変曲点がめいりようでない曲線の場合には標準溶液添加量に対して，標準溶液単位量当りの電位差変化（ $\Delta E / \Delta v$  たとえば0.01 ml に対する電位差変化分）をプロットする。この場合は図2のような示差曲線を得る。終点は極大点での横軸の読みである。この方法は変曲点がめいりような場合にも用いられる。

(3) 参考

- 1) 本法は，JIS K 0113-1962 にもとづき作成した。
- 2) 本法は，平沼精器製PAT-1型 の場合のように，階段状の記録には使用しない。

