

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。
2001. 0. 20.

[技術情報室]

再処理分析技術検討報告書(1)

(ウラン分析法)

1990年3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

配 布 限 定
P N C T S N 8410 90-043
1 9 9 0 年 3 月



再処理分析技術検討報告書(1)

(ウラン分析法)

近藤 利幸** 池田 久* 入之内重徳***
照沼 友之* 酒井 敏雄* 秋山 孝夫*

要 旨

分析課では、再処理工場の試験・運転に対応するために、支援部門として各工程の運転情報を探求する立場から、信頼ある分析データを供給する目的で各工程に対応した分析方法、又計量管理を的確に行う等のための各種分析法の検討・開発・試験及び設備・機器の改良・評価等（以下「分析技術開発」と言う）を実施してきた。

本報告書は、分析課における過去の分析技術開発の経緯を開発項目別にとりまとめ、分析法確立の保障、今後の分析技術開発への参考資料及び分析技術開発の歴史として集大成することによって、貴重な資料の活用を図る目的で再処理分析技術検討報告書としたものである。

尚、本報告書（ウラン分析法）は1977年～1983年の期間について実績をまとめたもので、現在使用されている分析マニュアルの基礎となっているものである。

又、本報告書の他に以下に示す「再処理分析技術検討報告書」のシリーズがある。

再処理分析技術検討報告書(2) (プルトニウム分析法)

- " (3) (放射能分析法)
- " (4) (酸・アルカリ分析法)
- " (5) (硝酸根・ヒドラジン等分析法)
- " (6) (金属不純物分析法)
- " (7) (試験)
- " (8) (比較・評価)
- " (9) (装置・器具)
- " (10) (設備)
- " (11) (その他)

*再処理工場 工務部分析課

**環境施設部 処理第1課

***再処理工場 工務部

目 次

1. トリン吸光光度法による有機相中の微量ウラン(IV)の定量検討(1977)	1
2. 微量ウラン(IV)の分析〔トリン吸光光度法〕(1977)	5
3. 有機相中の微量ウラン(IV)の定量 [鉄変換-吸光光度法](1977)	17
4. アルセナゾーⅢによるTBP-n-Dodecane中の 微量ウランの直接吸光光度法結果報告(1977)	20
5. アルセナゾーⅢによるTBP-n-Dodecane中の 微量ウランの直接吸光光度法結果報告(1977)	33
6. 有機相中の微量ウラン(VI)の定量分析検討〔途中経過〕(1977)	40
7. ウランの直接吸光光度法の分析検討(1977)	43
8. 再処理工場溶液中のウランの分析方法〔直接光度法〕(1977)	49
9. ウラン(4価)直接比色法の検討(1977)	54
10. ウラン(4価)直接比色法の検討(1977)	68
11. アルファースペクトル法によるウラン-232の分析法 [ASTM-1977の抄訳](1977)	76
12. TOPO抽出-DBM発色法による微量ウランの定量 [中間報告](1978)	81
13. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -マスキング-過酸化水素添加による $\text{U}^{\cdot}\text{H}^+$ の 同時滴定法に及ぼす Pu^{+4} の影響検討報告(1978)	87
14. 直接DBM発色法および過酸化水素法に及ぼす、 プルトニウム(IV), 鉄(III)の影響(1978)	90
15. Tri-n-Octylphosphine Oxide(TOPO)抽出- DBM発色法によるウランの定量 [検討報告-1](1978)	96
16. 電解液中の U^{\cdot} , U^{+4} の分析方法の検討 (1980)	122
17. 焼却灰中のウランおよびプルトニウムの分析検討報告(1980)	130
18. 焼却灰中のウランの分析方法 [アルカリ過酸化水素吸光度法](1980)	137
19. Pu製品中の微量Uの分析方法 [イオン交換分離法](1980)	142
20. Pu製品中の微量Uの分析 [イオン交換分離法](1980)	165
21. 三酸化ウラン中の微量のウラン ²³² の定量検討(1982)	176
22. ウラン濃縮度測定方法の検討(1982)	189
23. ウラン同位体分析装置の開発(1985)	206

1. トリン吸光光度法による有機相中の
微量ウラン (IV) の定量検討

(1 9 7 7)

1. トリン吸光光度法による有機相中の微量ウラン(IV)の定量検討

(1977)

1.1 緒言

有機相中の微量ウラン(IV)の分析方法は、現在の工程分析に於いてはまだ確立されていない。

今回は前回の検討実験で得られた、水相中の微量ウラン(IV)の分析方法を元に、検討を進めてきた。

今回は特に有機相を除去せずに、直接有機相ベースでウラン(IV)を定量することを目的とて検討を行なった。その結果、直接有機相ベースとして定量を行うと呈色の安定性(T%の減光)が得られず定量が困難であった。しかし水相と同様な分析方法を用いて有機相だけをスポット等により除去することで微量ウラン(IV)の定量は可能である結果が得られた。

1.2 試薬及び装置

- (1) ウラン標準溶液 (96.92 μg/ml)
- (2) トリン
- (3) 0.5 NHNO₃
- (4) プチルセロソルブ (エチレングリコールブチルエーテル)
- (5) 30% TBP-n-ドデカン
- (6) 分光光度計 (日立109型)

1.3 分析方法

水相中の微量ウラン(IV)	有機相中の微量ウラン(IV)
① メスフラスコ(25ml)に試料を採取する。 ② 採取したメスフラスコに、0.5 NHNO ₃ 、トリン5ml、を加え水で25mlとする。 ③ 試料を加えない試薬のみ空操作を同様に行う。	① 同左 ② 採取したメスフラスコに、0.5 NHNO ₃ 、トリン5ml、を加えプチルセロソルブで25mlとする。 ③ 同左

水相中の微量ウラン(IV)	有機相中の微量ウラン(IV)
④ 空操作を対照液として波長505nmで吸光度を測定する。	④ 同左
⑤ あらかじめ求めてある検量線からウラン(IV)量める。	④ 同左

1.4 検討実験

(1) 有機相中の微量ウラン(IV)の標準液作成については、有機相中の微量ウラン(IV)の標準液を作成するのは容易であるが、それを定量するのが困難である。そのため今回は水相中の微量ウラン(IV)を作成し、その適量を用いて検量線を求ることとした。有機相の検量線を作成するためには、水相の適量のUに少量の溶媒(30%TPB-n-ドデカン)を加え、有機相中のウランと仮定し、この溶媒に両性溶媒のブチルセロソルブを用いて、二液相を一液相にし、有機相中の微量ウラン(IV)の検量線を求ることとした。

(2) 呈色の安定について

① 試薬の添加順番による呈色の安定について

- (a) 試料 + 0.5 NHNO₃ + トリン + 30%TPB-n-ドデカン + ブチルセロソルブ
 - (b) 試料 + 30%TPB-n-ドデカン + 0.5 NHNO₃ + トリン + ブチルセロソルブ
- (a)(b)法で呈色の安定性について見てみると、サンプル量に応じて吸光度は一應増加しているが、時間の経過につれて吸光度が減少し、定量性が見られなかった。これより試薬の添加順位には関係ないと思われた。

② 酸(PH)の影響について

強酸、PH=4, PH=10~12の3点について呈色の安定を見た所、強酸及びアカリ側ではトリンが分解することが判明した。これよりPHは、酸性側にする必要である。しかし、呈色の安定には効果が見られなかった。

③ 呈色の安定剤について

呈色の安定剤及び還元剤として用いられる尿素及びスルファミン酸、硝酸ヒドラジンについて検討した結果、呈色の安定には効果が示されなかった。(T%の減少)

④ メスアップについて

両性媒であるブチルセロソルブ及び、アセトン、エチルアルコールについて呈色の安定を見た。その結果を下表に示す。

	溶解度	呈色の安定
ブチルセロソルブ	良好	不安定
アセトン（有機層がない）	"	安定
エチルアルコール	不良	—
ブチルセロソルブ+アセトン（1：2）	"	—
ブチルセロソルブ+アセトン（1：1）	良好	不安定

上の表より呈色の安定にはメスアップ液であるブチルセロソルブが大きく作用しているのが判明した。

1.5 結論

以上の検討実験より有機相中の微量ウラン(IV)を直接定量するためには、メスアップ液のブチルセロソルブを別の両性溶媒に変える必要があると考えられる。もしもこの分析方法を一時的に使用するときは、水でメスアップを行い有機相部をスポット等で除去を行えば使用は可能であると考えられる。

2. 微量ウラン(IV)の分析
(トリン吸光々度法)

(1977)

2. 微量ウラン(IV)の分析 [トリン吸光度法]

(1977)

2.1 要旨

現在、MPから依頼される、ウラン4価の分析はフッ化ナトリム沈澱滴定法で行なつてきたが、分析するウラン4価の濃度は 10 g/l 以上のみが適用できた。

従来より微量ウラン4価の分析法として、トリン吸光度法があった。しかし再処理工程中に適用するにあたつての条件が未検討であった。そのため測定条件の検討、測定試料中の共存元素の妨害、および影響などの検討を行なつた。

この結果、ほぼ良好な結果が得られたので報告する。

2.2 操作手順

- (1) 25mLメスフラスコにウラン4価が $50\sim100\mu\text{g}$ 含まれるようにサンプリングをする。
- (2) 硝酸(1+27)を5mL、トリン溶液(0.1%)を5mL加え、水でメスアップする。
- (3) 10ミリセルに入れ、波長540nm、プランク対象で測定する。

2.3 検量線の作成

ウラン4価 $116\mu\text{g}/\text{mL}$ 標準溶液を、0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0mLと容量25mLメスフラスコにはかりとり先に述べた操作に従つてウラン4価の量と吸光度の関係をグラフにして検量線を作成した。

作成条件は、波長540nm、10ミリセル、プランク対象で使用機器は、日立102型を用いた。その結果直線性を示し良好な結果が得られた。

2.4 ヒドラジン添加希釀液による効果

(1) 目的

0.5N硝酸を希釀液として使用した時は、ウラン4価がウラン6価に酸化されると思われる。このためヒドラジンを添加した希釀液を使用して、酸化を防ぐことができるかという事について検討した。

(2) 方法

0.5N硝酸で希釀の検量線と 5 g/l のヒドラジンを添加した希釀液の検量線の検量線とを比較してヒドラジンによる効果を見た。

(3) 結 果

ヒドラジン添加の検量線は添加してないものと比べて、勾配がゆるやかである。

これは、ヒドラジン添加によりウラン4価が酸化されないためで、添加しないものは、微量ながら酸化される。このため、ヒドラジン添加した場合の方が添加しない場合より安定して、バラツキの少ない検量線になった。

これは、私達が予想したような結果になりました。しかし、時間的な関係やヒドラジンの濃度による影響なども検討する必要があると考えられるので、今後の検討項目としたい。

(4) 備 考

標準溶液

U (IV) 116 $\mu\text{g}/\text{ml}$] 使用
U (T) 155 $\mu\text{g}/\text{ml}$

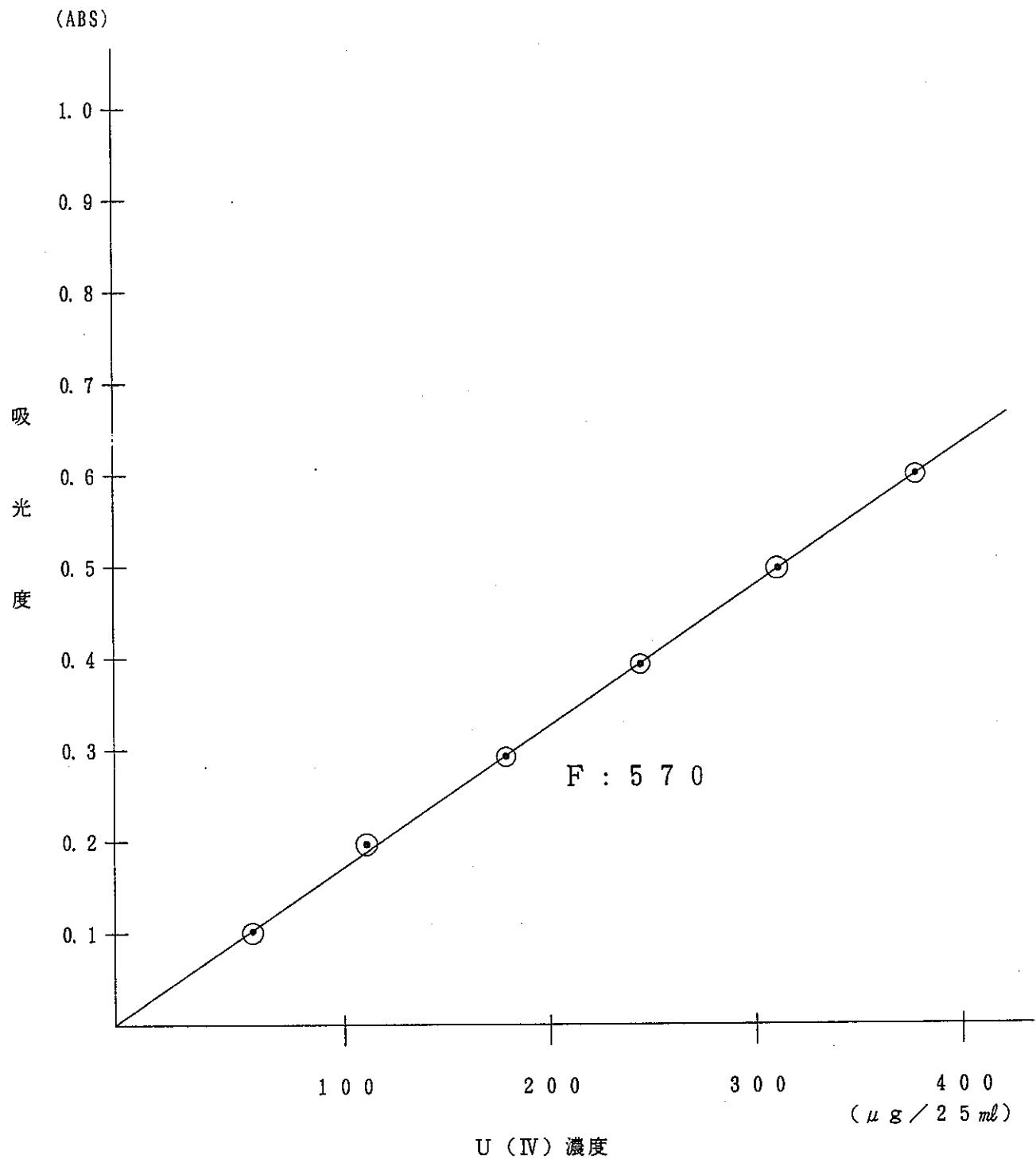


図-1 トリン吸光々光度法検量線
[U (IV)] の分析

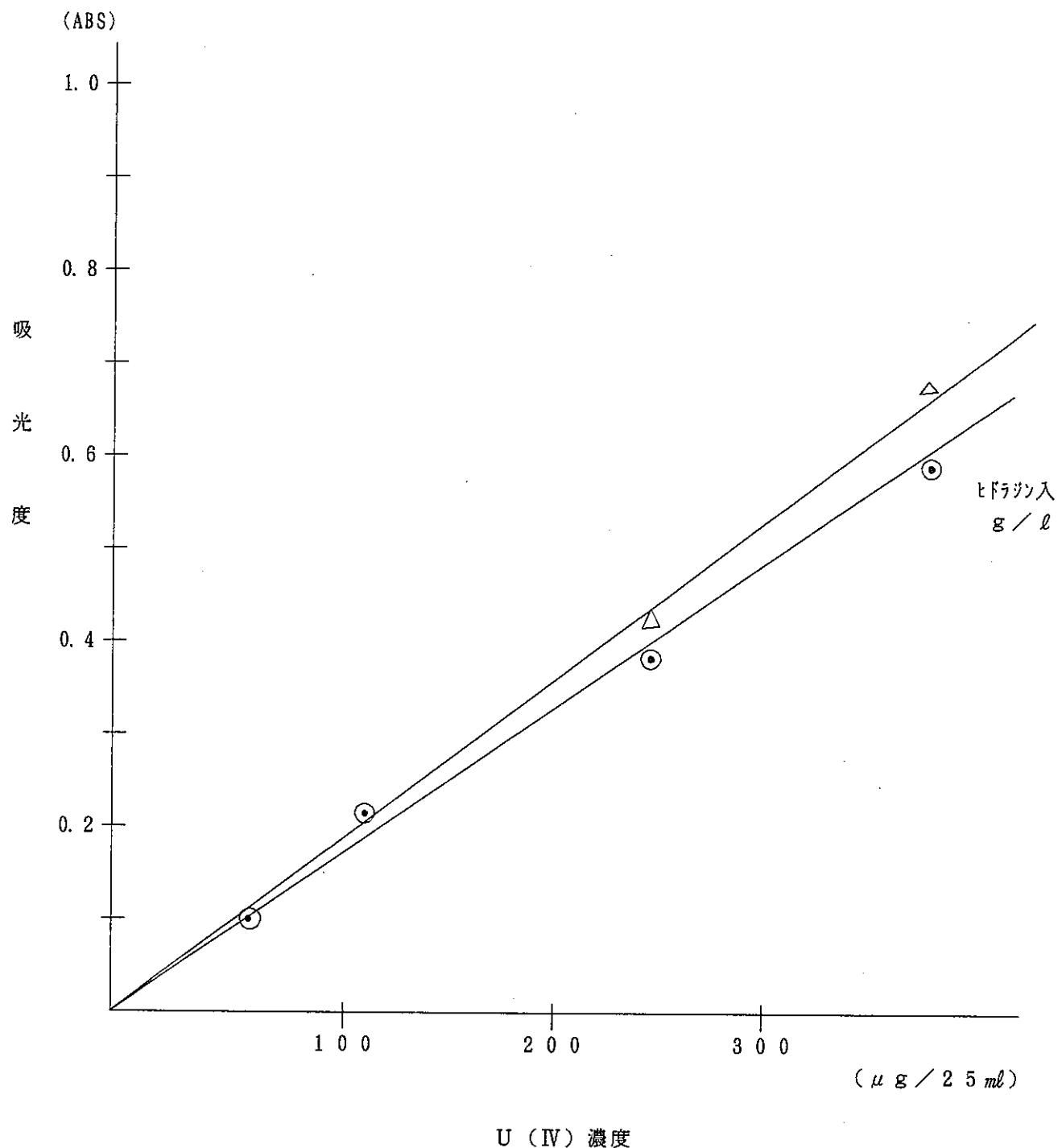


図-2 ヒドラジン入希釀液による効果

2.5 6価ウランの妨害

(1) 目的

MPから依頼されるU(IV)の分析試料の中に、多く含まれると推測されるU(VI)が、分析を行なう上でどの程度妨害を引き起こすかを検討する。

(2) 方法

CACTUS No.51によると、 $U(VI)/U(IV) = 2$ のあたりから妨害が起こる。と報告されているが実際にどの程度から起こるのか。また、それらの妨害がU(VI) 1 mg共存でU(IV) 9.9 μg に相当する影響がでるのかについて、検討する。

(3) 結果及び考察

希釈液 0.5 N HNO₃でU(IV)量を 9.6 μg にしてU(VI)添加量を 50 ~ 500 μg まで行なったが、400 μg 付近でわずかな妨害が見られた。次に添加量を 500 μg まで増やしてみたが、全体的にゆるやかな上昇で、目立った大きな影響は見られなかった。それらのデータは、CACTUS No.51によるデータとは違って、 $U(VI)/U(IV) = 4$ のあたりで影響が起り、U(VI) : 1 mg共存でU(IV) : 8.9 μg (相当)と少々少なめの値であった。

しかしU(IV)量を 192 μg として同様に実験を行なった結果 $U(VI)/U(IV) = 2$ である 400 μg あたりで影響が見られた。だが、現時点ではまだ検討中であり、U(VI)が増せばU(IV)の量が高い値で出てくる傾向がある事が知ったが、それらの妨害が少々小さかった事と、U(IV)の量の違いによって妨害の出始める値が一定せず、引き続き検討して行きたい。

(4) 備考

(1) U(IV)標準溶液の作成

① 原液(以前に作成したもの)

分析結果

$$U(IV) : 96.3 \text{ g/l} (\text{NaF滴定法})$$

$$U(T) : 159 \text{ g/l} (\text{H}_2\text{O}_2\text{比色})$$

② 標準溶液

原液から希釈したもの 1/1000

$$U(IV) : 96.3 \mu \text{g/ml}$$

$$U(T) : 159 \mu \text{g/ml}$$

U(VI)標準溶液

③ 計量グループから譲ってもらったもの

$$U(VI) : 1 \text{ mg/ml}$$

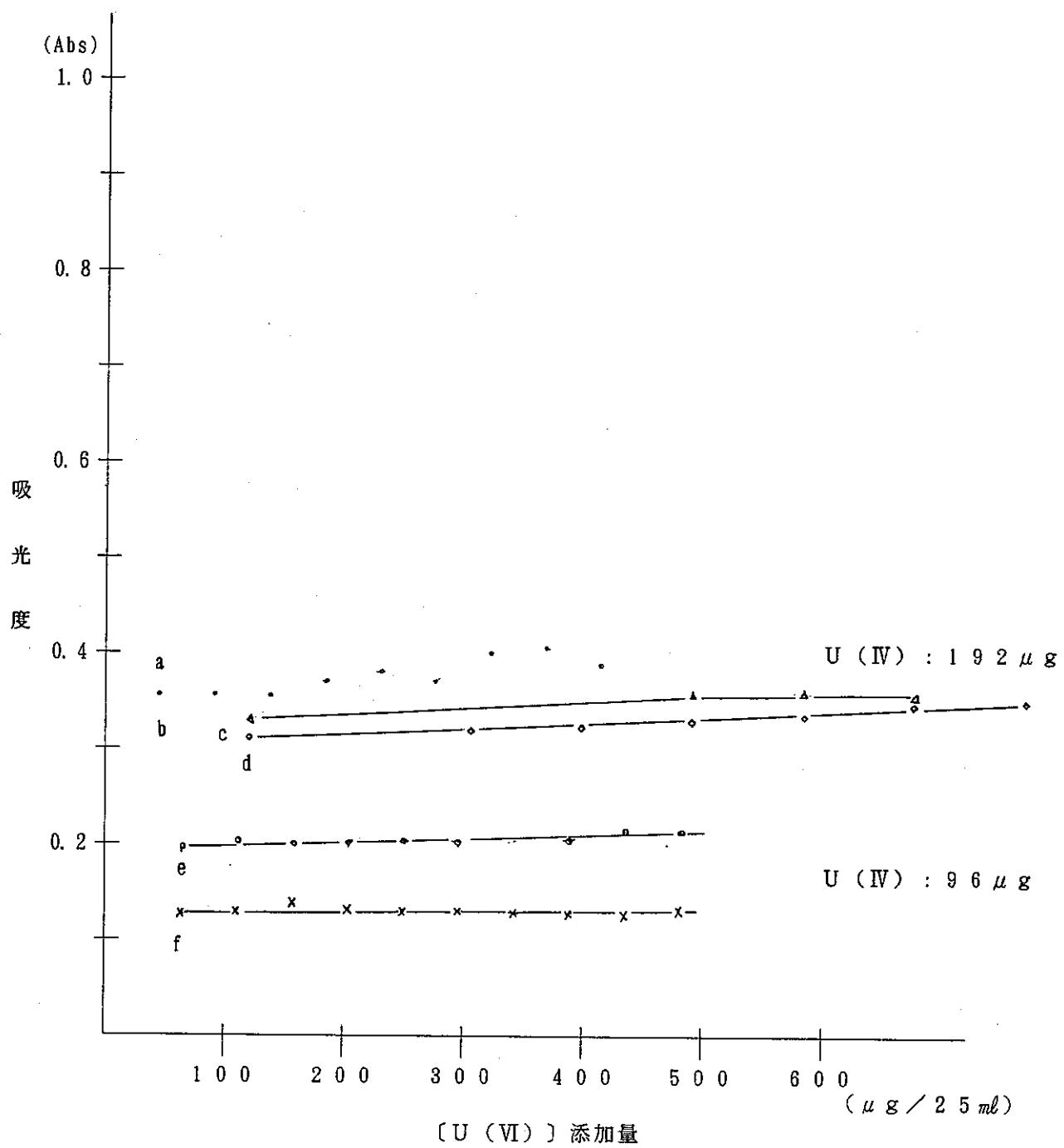


図-3 6価ウランの妨害 (0.5N HNO₃希釈液)

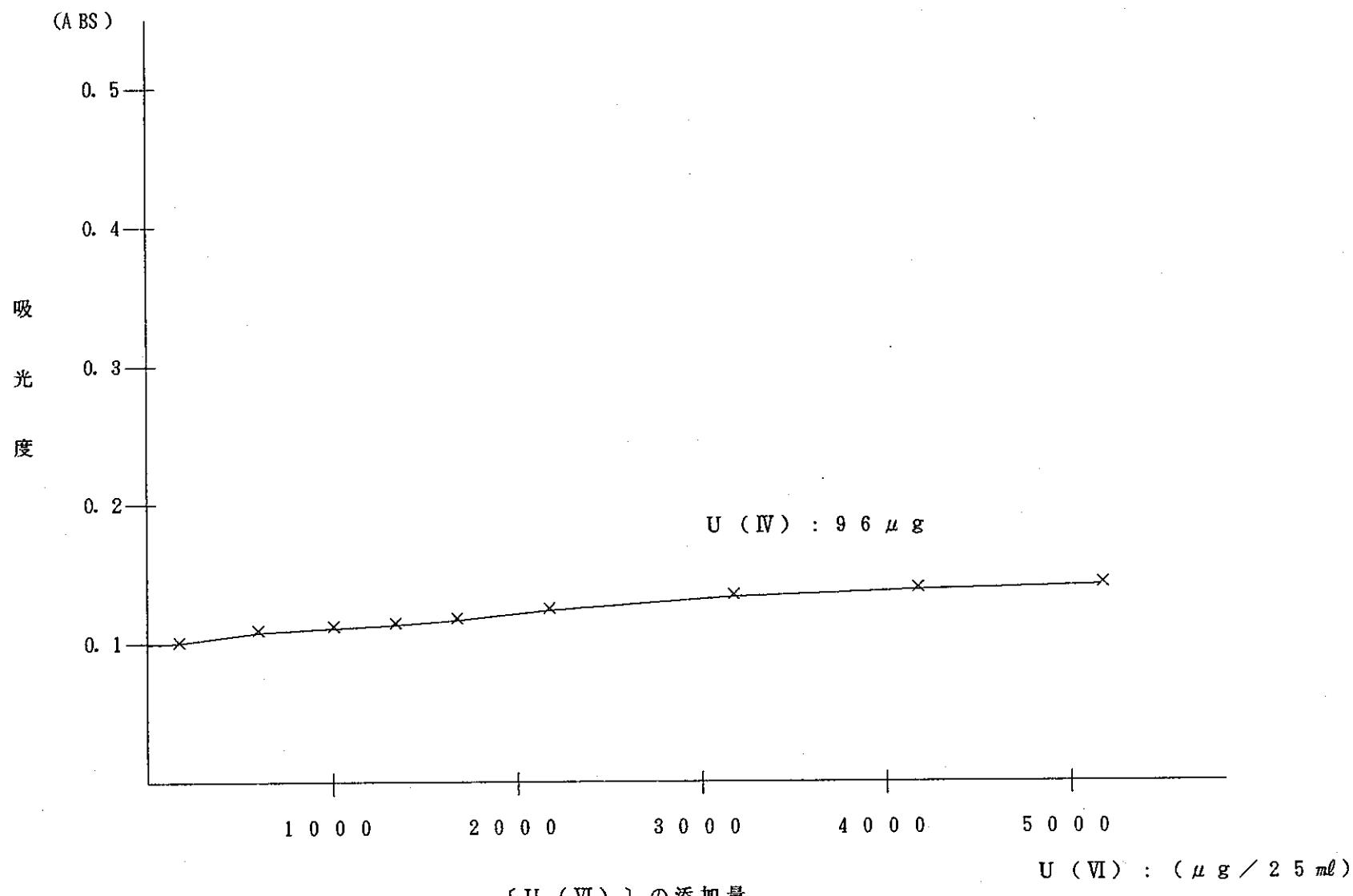


図-4 6価ウランの妨害

2.6 発色後の放置時間による安定性

(1) 目的

発色後の安定性が、時間的にどの程度まで有効であるかを検討する。

(2) 方法

BlankとU(IV)の96 μg 溶液で発色直後、零調整し調整ツマミを固定して放置時間ごとに測定する。

(3) 結果及び考察

15分以後のBlankの値が変わっているが、数字的にも小さく、機器的な誤差とみられる。

大きな変化はなく、比較的安定していた。

全体的に見て、発色後20分位までに測定毎と、Blankに長くW-ランプの光を当てると透過率(%T)が増えて行く傾向があるので、できればSampleの発色ごとにBlank液も、新しく作成する事が望ましい。

放置時間 (min)	0	2.5	5	10	15	20	30	40	50	100
Blank (T%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.2	100.3	100.2	100.2	100.2	100.4
U(IV) =96 μg (T%)	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	75.8	75.7	75.7	76.2

2.7 硝酸濃度による影響

(1) 目的

現在の分析法では、硝酸濃度をすべて0.5Nとして行なっているが、濃度の違いによって実際にどの程度の影響が現われるものかを見る。

(2) 方法

U(VI)量を一定づつ(96 μg)採取し各々のものに硝酸濃度の違ったもの(0.25、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5N)で希釈しそれらの濃度による影響を見る。

(3) 結果及びその考察

現在適用している 0.5 N 付近が一定し良い濃度であり、1.0 Nあたりから影響が現われ高濃度になる程 U (IV) 量として示していた。これは、予想外の結果であり酸濃度が高くなれば U (IV) の酸化が促進され低い値が出ると考えられるが、なぜ逆になったか疑問である。

これらの問題点及び 0.5 N 付近の細かいデータと、それに一時間放置後の測定値の減少率が硝酸濃度の上昇と共に、しだいに増えている事など、これからもひき続き検討する。

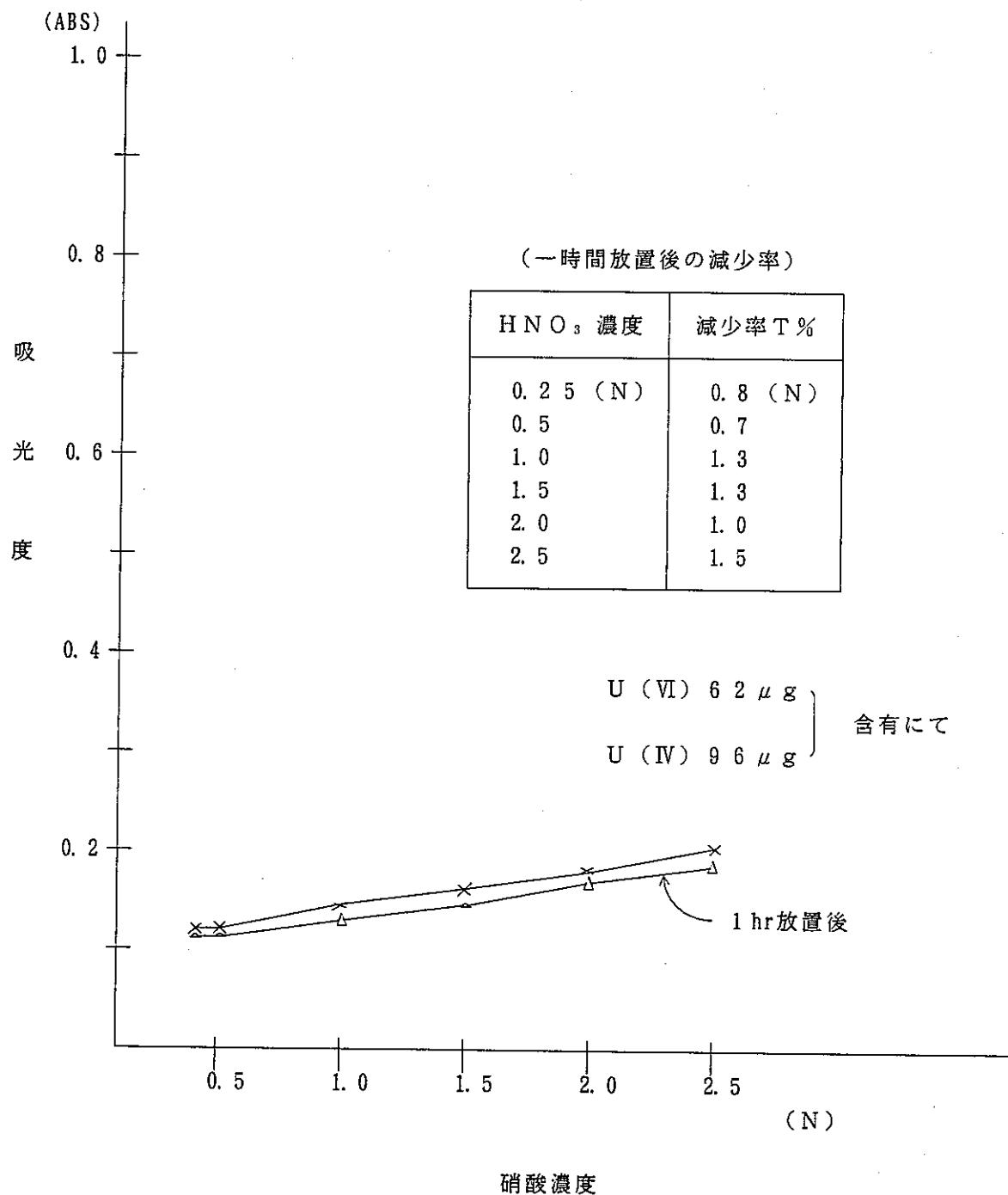


図-5 硝酸濃度による影響

2.8 滴定分析との比較

以上の結果よりMPから依頼された4価ウラン10g/l程度のものについて、フッ化ナトリウム滴定法との比較分析した結果をまとめた。

これらの結果は、サンプル数も少なく、はっきりした結論は出せないが参考データとした。

表からわかる様に比較的同じ位の値の結果が出た。また、いくつかTotal-Uよりトリン比色で得た4価ウランの値が高く出たが、希釈率などのサンプリング誤差程度と考えられる。以上の結果から、微量ウラン4価のトリン吸光度法による分析法は、工程分析に適用できると考えられる。

滴定分析との比較データ

Sampling No	Total U量	NaF滴定法	トリン比色法	希釈率
A-002609	11.6	10.6	11.6	1/50
2618	13.2	<1.0※	12.6	"
2623	11.5	11.1	11.3	"
2625	4.24	—	4.83	"
2626	4.21	3.5	5.31	"
2630	5.60	—	5.96	"
2636	9.68	<1.0※	7.33	"
2604	12.9	12.6	12.9	1/100
2606	11.3	10.6	11.6	"
2646	16.8	15.7	16.5	"

(※ サンプルにはU(IV)の色がみられた)

3. 有機相中の微量ウラン(IV)の定量
(鉄変換-吸光度法)

(1 9 7 7)

3. 有機相中の微量U(IV)の定量（鉄変換-吸光度法）

(1977)

3.1 (実験-1)

最初に次のような分析方法に従って、検量線が引けるか、一連の操作を行なってみた。

塩酸第二鉄(0.27 g / l) + 酢酸ナトリウム + Sample U(IV)として(96.92 μg / ml) + 0-フェナントロリン
2 ml 1 ml 0, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 ml採取 2 ml

+ 30% TBP n-デカン + ブチルセロソルブ
1 ml メスアツブ

この結果、発色はしたが吸光度を測定すると、増色の呈を示した。そこで、なぜ増色するかという疑問についてSample中のヒドラジンが影響しているためではないかと考えられる。

3.2 (実験-2)

塩酸第二鉄(0.27 g / l) + ヒドラジン(6 g / l) + 塩酸ヒドキシリジン + 酢酸ナトリウム +
1.0 ml 2 ml 1 ml

0-フェナントロリン + 水
2 ml メスアツブ

この方法で、ヒドラジンの量を0, 1.0, 2.0 mlと変えて加えて吸光度を測定した。その結果、3つの吸光度は変化しなかった。

よって、この実験でヒドラジンの影響ではなかったことがわかった。

次に発色時のPHによって影響を受けるではないかと考え、いろいろとPHを変えて行なったが、発色した液(PH 2 ~ 9以外は発色せず)からはみな増色現象が現われた。

次にリン酸系、硫酸系、塩酸系で鉄とウラン(IV)を変換させて行なったが、やはり時間がたつにつれて増色現象が現われた。

次に考えた事は、加剤に加えた3価の鉄が緩衝液の影響によって、2価の鉄に変わっていくため、増色現象をおこすのではないかと考え、緩衝液をクエン酸アンモニウムと酢酸アンモニウムに置き換えて、水相で実験を行なってみた。

結果は、酢酸一酢酸アンモニウムでは、増色現象を現わしたが、クエン酸アンモニウムでは、呈色安定していたため、クエン酸アンモニウムに変えて行なう事にした。

緩衝液をクエン酸アンモニウムに変えて、まず水相中で、Sample (ウラン(IV)として
9.6. 9.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 0, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 ml 採取して、検量線を引いたところ、2.0 ml まで直線性を示し、3.0 ml から少しねる傾向を示した。有機相中でも2.0 ml までは、直線性を示すのではないかと考えて、TBPを加えてブチルセロソルブでメスアップをしてみたが、クエン酸とブチルセロソルブは、溶け合わないため白濁してしまった。

以上の結果から、この方法で有機相中の微量ウラン(IV)の定量はないものと考え、検討中止することにした。

4. アルセナゾⅢによるTBP-n-
dodecane中の微量
ウランの直接吸光光度法結果報告

(1 9 7 7)

4. アルセナゾⅢによるTBP-n-dodecane中の微量 ウランの直接吸光光度法結果報告

(1977)

4.1 要旨

TBP-n-dodecaneの中の微量ウランの分析では試料にブチルセロソルブを加えTBP-n-dodecane-水-ブチルセロソルブの4成分系の均一相をつくり、この系中で UO_2^{2+} -アルセナゾⅢ錯体を形成、発色し、波長653nmでの吸光度を測定し、検量線からウラン量を定量する。

4.2 目的

この分析法に於いて混合試薬とTBP-n-dodecaneパーセント範囲の二項目に主眼をおき実験を行なった。

4.3 方法

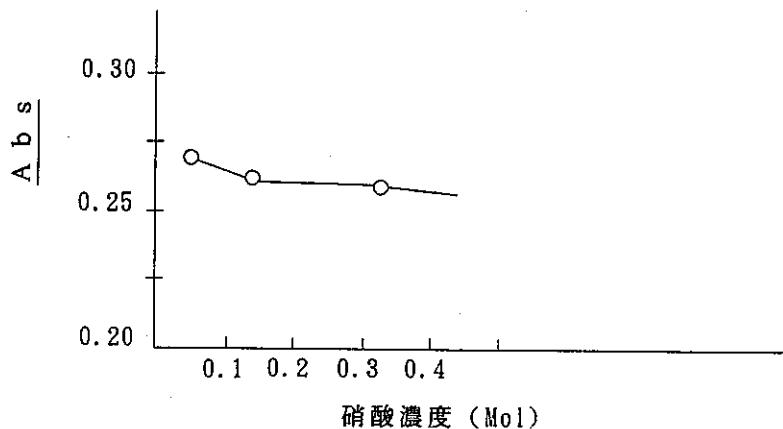
- (1) 吸収曲線
- (2) 各試薬添加量
- (3) 混合均一相における定量可能範囲
- (4) 錯体の組成と共存物質
- (5) TBP-n-dodecaneパーセント範囲と対照液溶媒
- (6) 混合試薬 (No.1、No.2)
- (7) フローシート
- (8) 解説、その他

4.4 結果と成果

(1) 吸収曲線

自記録計で試薬ブランクと試料+試薬の吸収曲線を描いた結果、各々653nmのところに最大吸収がみられた。従って実験では波長を653nmで行なった。

(2) 硝酸濃度

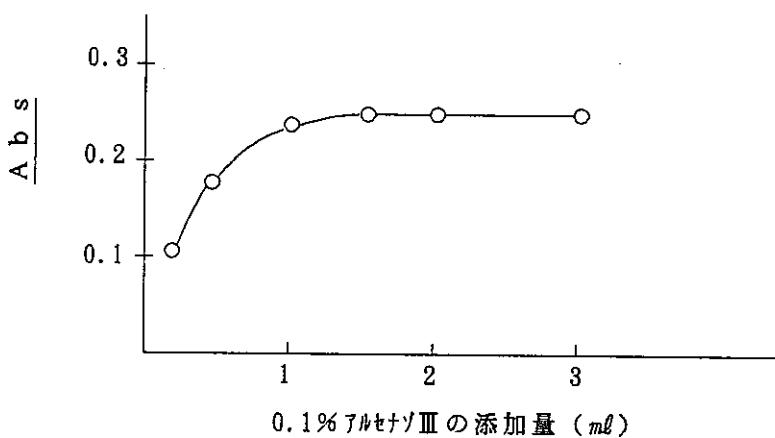


〔図-1 硝酸濃度の影響〕

図-1から硝酸 $0.12\sim0.30\text{ Mol}$ までは直線性を示し 0.12 Mol 以下では吸光度が高く、 0.30 Mol 以上になると吸光度は低くなる。従って実験では硝酸 $(1+9)$ を $2.5\text{ ml}/25\text{ ml}$ (0.14 mol) 添加した。ピューレックスプロセスにおける試料の硝酸濃度は 0.10 N 以下であるため問題とならない。

(3) アルセナゾⅢ水溶液の添加量

ウラン(VI) $50\text{ }\mu\text{g}$ に対し 0.1% アルセナゾⅢ水溶液の量のみを変化させ、吸光度を測定した結果を図-2に示す 0.1% アルセナゾⅢの添加量が 1.5 ml 以上で吸光度が一定となる為、以下の実験では全て 2 ml 加えることにした。



〔図-2 アルセナゾⅢ添加量〕

(4) 呈色の安定性

発色剤であるアルセナゾⅢの亜硝酸による分解を防ぐ為に安定剤として塩酸ヒドロキシルアミン 1 ml を添加した。

呈色の安定は発色後 15 分から吸光度が一定となったので放置時間を 15 分とした。

(5) 混合均一相における定量可能範囲

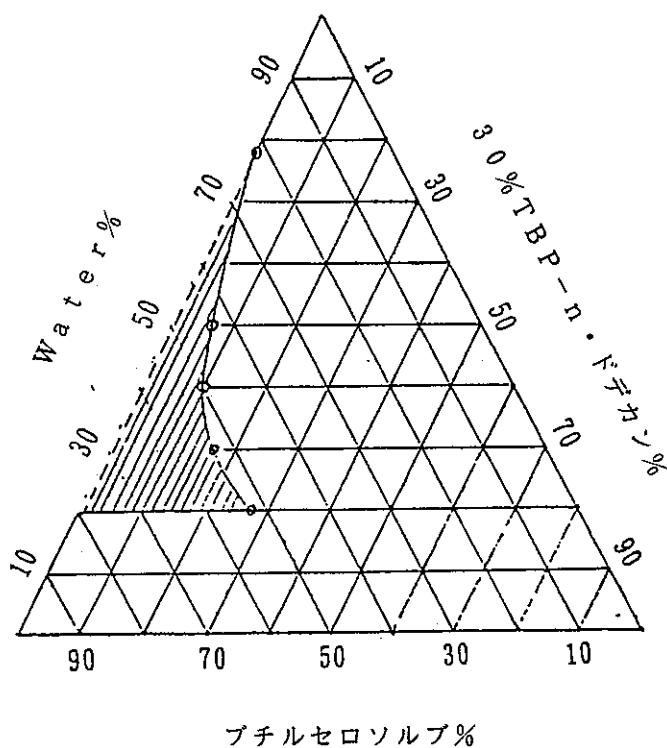


図-3 30% - TBP-nドデカン、ブチルセロソルブ、水媒体中のウラン六価の相互溶解度と範囲の決定

(6) 錯体の組成の共存物質

- ① TBP-nドデカン中の UO_2^{2+} とアルセナゾⅢ (0.1%) の結合は 1 対 1 のモル比で成立する。

② 共存物質の影響

〔表-1 共存物質の影響〕

Ion	Added	U · taken	U · found	%
Fe	0 μ g	51 μ g	51 μ g	100
	6	"	47	92
	16	"	49	96
	32	"	48	94
	80	"	51	100
Ni	6	"	50	99
	16	"	51	100
	32	"	49	96
	80	"	49	96
Cr	6	"	50	99
	16	"	50	99
	32	"	49	96
	80	"	50	99
Ti	0 μ g	"	46	90
	0.32	"	49	96
	3.2	"	50	99
	6.4	"	47	92
	16.0	"	49	96
	32	"	50	99
	80	"	50	99
Zr	0 μ g	"	49	96
	0.2	"	46	90
	2	"	49	96
	4	"	50	99
	10	"	54	106
	20	"	67	131
	50	"	95	186
	100	"	138	271

各々の不純物について鉄は $80 \mu\text{g}$ 、ニッケル μg 、クロムは $80 \mu\text{g}$ 、チタンは $80 \mu\text{g}$ 、ジルコニウムは $10 \mu\text{g}$ 含有していても影響はない。

※ [鉄はウラン同程度の吸光度を示すが、比較的分配係数も小さくプロセスで逆抽出されるため完全に洗浄される。]

ニッケル、クロムについては TBP に対する分配係数が極めて低く問題とならない。セリウム、ジルコニウム、プルトニウム、亜硝酸は TBP に抽出され、セリウム、ジルコニウムは FP として存在する。亜硝酸は抽出工程の TBP が分解して DBP に変っても妨害しない。

(7) TBP - n - dodecane パーセント範囲と対照液溶媒

① TBP - n - dodecane パーセント範囲

TBP - n - dodecane パーセントを 20% ~ 30% に変化させ、それにウランを加えて吸光度を測定したところ全く変化はなく 20% ~ 30% における有機試料については定量できる。表-2 に結果を示す。

表-2 TBP-n-dodecane 濃度と対照液溶媒の吸光度の比較

各 TBP-n-dodecane T%	20 % (U:180)	25% (U : 17.8)	30% (18.7)
Blank	T %	T %	T %
20% TBP-n-dodecane	78.8	75.6	80.5
25%	78.1	75.0	80.5
30%	78.5	75.3	80.4
	20% (U:40.1)	25% (U:53.3)	30% (U:51.7)
20%	60.2	51.0	50.2
25%	59.8	50.7	51.0
30%	60.4	50.8	50.1

(8) 混合試薬 (No. 1) による分析操作検討

① 試薬添加による分析操作との比較

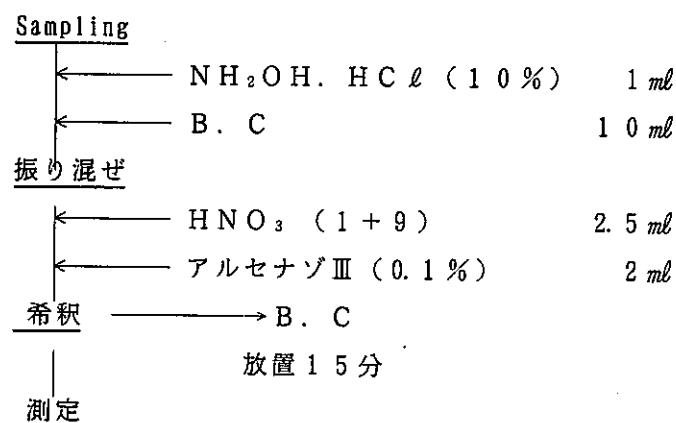


表-3 試薬添加による分析効果

TBP-n-dodecane	Sampling	$U \mu \text{g}$	T %	A b s	対照液
20% (U : 40.1)	0.2 ml	8.0	90.5	0.0434	20% TBP-n-
"	0.5	20.0	77.2	0.1124	dodecane 1 ml
"	1.0	40.1	60.2	0.2204	+試薬
"	1.5	60.0	42.7	0.3696	印.....●
"	2.0	80.2	31.7	0.4989	
25% (U : 53.3)	0.2	10.7	87.4	0.0585	25% TBP-n-
"	0.5	26.7	70.7	0.1506	dodecane 1 ml
"	1.0	53.3	51.0	0.2924	+試薬
"	1.5	80.0	32.5	0.4881	印.....×
"	2.0	106.6	22.0	0.6576	
30% (U : 51.7)	0.2	10.3	86.7	0.0620	30% TBP-n-
"	0.5	25.9	70.1	0.1543	dodecane 1 ml
"	1.0	51.7	50.2	0.2993	+試薬
"	1.5	77.6	32.9	0.4828	印.....○
"	2.0	103.4	22.0	0.6576	

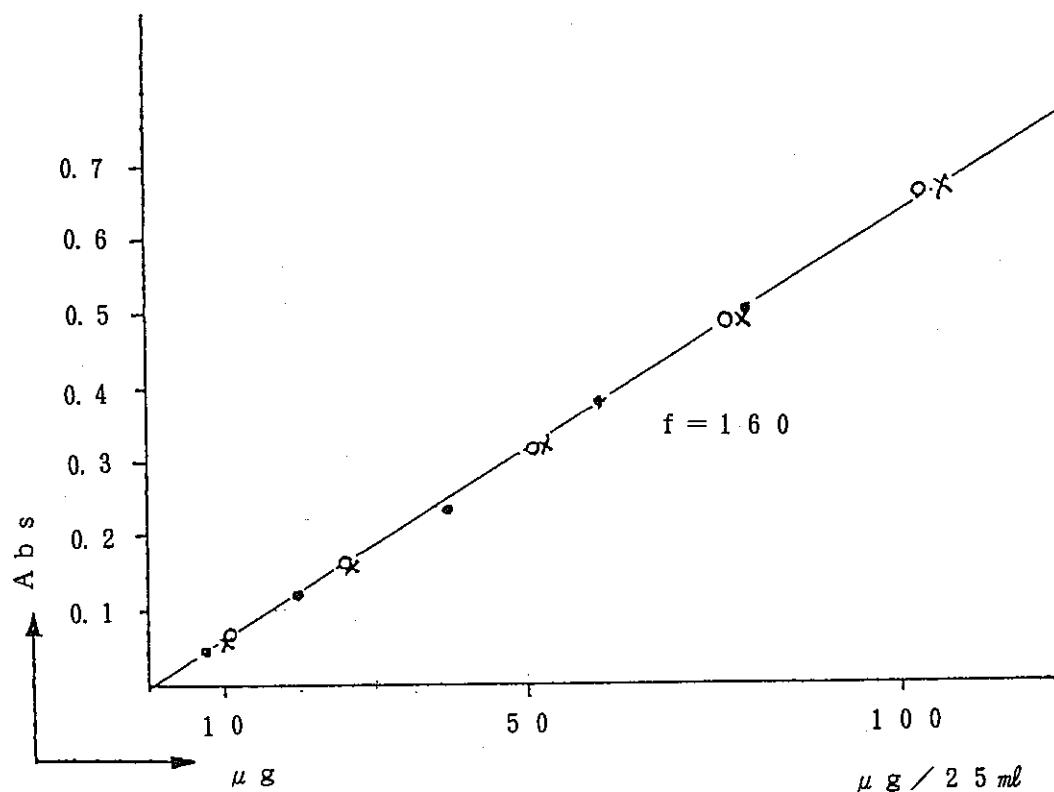


図-4 試薬添加による分析結果の関係

② 混合試薬 (No. 1) による定量

<u>Sampling</u>	<u>※</u>	<u>※</u>		
← 混合試薬		NH ₂ H. HCl (10%)	… 1 ml	40 ml
<u>希釀</u> → B. C		B. C	… 10 ml	400 ml
放置 15分		NHO ₃ (1+1)	… 0.5 "	20 "
		アルセナゾⅢ (0.1%)	… 2 "	80 "
				540 "
<u>測定</u>				

結果を表-4に示す。

表-4 混合試薬 (No.1) による分析結果

TBP-n-dodecane	Sampling	U μ g	T %	A ds	対照液
20% (U : 40.1)	0.2 ml	8.0	90.7	0.0424	20% TBP-n-
"	0.5	20.1	76.2	0.1180	dodecane 1 ml
"	1.0	40.1	55.1	0.2588	+混合液
"	1.5	60.2	45.5	0.3420	印……○
"	2.0	80.2	30.7	0.5129	
25% (U : 53.3)	0.2	10.7	87.3	0.0590	25% TBP-n-
"	0.5	26.7	69.0	0.1612	dodecane 1 ml
"	1.0	53.3	47.2	0.3261	+混合液
"	1.5	80.0	34.8	0.4584	印……×
"	2.0	107.0	22.0	0.6576	
30% (U : 51.7)	0.2	10.3	87.6	0.0575	30% TBP-n-
"	0.5	25.9	71.5	0.1457	dodecane 1 ml
"	1.0	51.7	48.7	0.3125	+混合液
"	1.5	77.6	32.8	0.4841	印……○
"	2.0	103.4	25.1	0.6003	

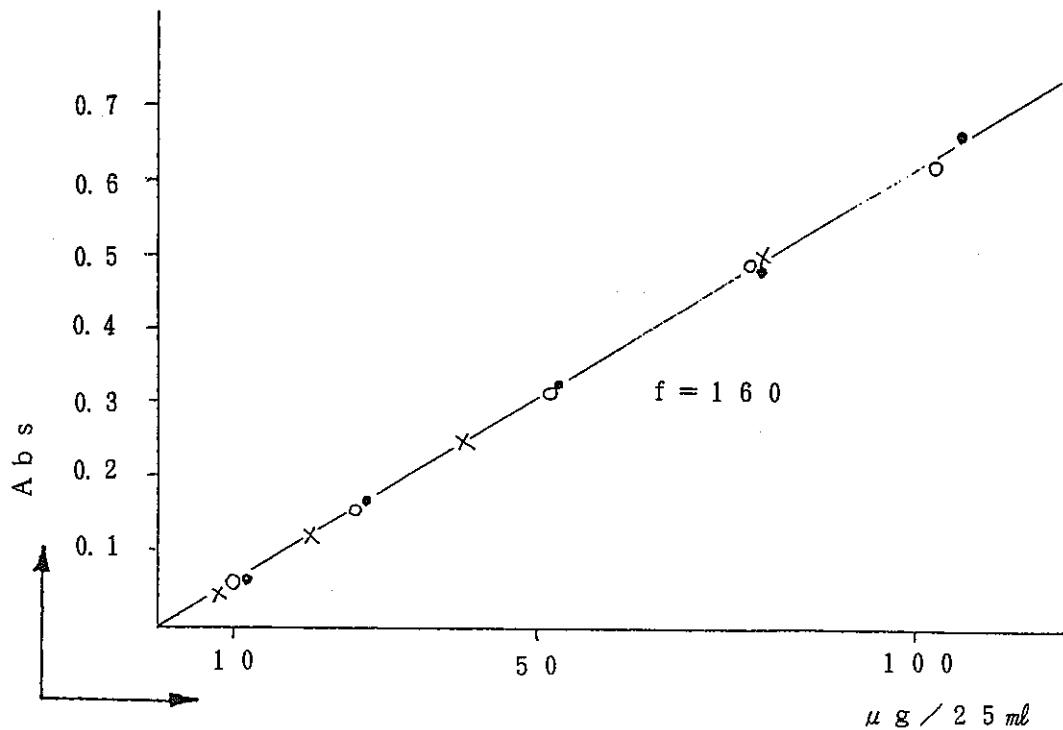


図-5 混合試薬 (No.1) による分析結果の関係

③ 混合試薬 (No. 2) による定量

(No. 1) ではブチルセロソルブで希釈するのでこの操作を省く為、試料採取量 1.0 ml の時の試薬添加を基準とした混合試薬 (No. 2) を作製、これについてウラン量 3.6 μg ~ 106.6 μg、試料採取量 0.2 ~ 2.0 ml、TBP-n-dodecane 20% ~ 30% まで適用できるかを検討した。

Sampling	混合試薬 (No. 2)		
混合試薬	NH ₂ OH·HCl (10%)	1.0 ml	40 ml
希釈	HNO ₃ (1+9)	2.5 "	100 "
放置	アルセナゾⅢ (0.1%)	2.0 "	80 "
15分	ブチルセロソルブ	18.5 "	740 "
			960 "
測定	対照液	混合試薬 + TBP-n-dodecane	1 ml

表-5 混合試薬 (No. 2) による分析結果(1)

	TBP, n. dodecane	U : μg	Sampling	U : μg	T%	Abs
1	20%	"	18.0	0.2	94.3	0.0255
2	25	"	17.8	"	93.0	0.0315
3	30	"	18.7	"	93.8	0.0277
4	20	"	18.0	0.5	88.6	0.0526
5	25	"	17.8	"	87.1	0.0600
6	30	"	18.7	"	86.9	0.0610
7	20	"	40.1	0.2	89.1	0.0501
8	25	"	53.3	"	85.0	0.0706
9	30	"	51.7	"	85.3	0.0691
10	20	"	18.0	1.0	77.9	0.1085
11	25	"	17.8	"	76.9	0.1141
12	30	"	18.7	"	76.5	0.1163
13	20	"	40.1	0.5	76.6	0.1158
14	25	"	53.3	"	67.7	0.1694
15	30	"	51.7	"	69.0	0.1612
16	20	"	18.0	1.5	69.8	0.1561
17	25	"	17.8	"	67.8	0.1688
18	30	"	18.7	"	67.2	0.1726
19	20	"	18.0	2.0	62.2	0.2062
20	25	"	17.8	"	60.0	0.2218
21	30	"	18.7	2.0	60.3	0.2197
22	20	"	40.1	1.0	57.3	0.2418
23	25	"	53.3	"	45.2	0.3449
24	30	"	51.7	"	45.4	0.3429
25	20	"	40.1	1.5	43.0	0.3665
26	25	"	53.3	"	31.2	0.5058
27	30	"	51.7	"	31.5	0.5017

2 8	2 0	"	4 0. 1	2. 0	8 0. 2	3 2. 3	0. 4 9 0 8
2 9	2 5	"	5 3. 3	"	1 0 6. 6	2 1. 4	0. 6 6 9 6
3 0	3 0	"	5 1. 7	"	1 0 3. 4	2 1. 7	0. 6 6 3 5

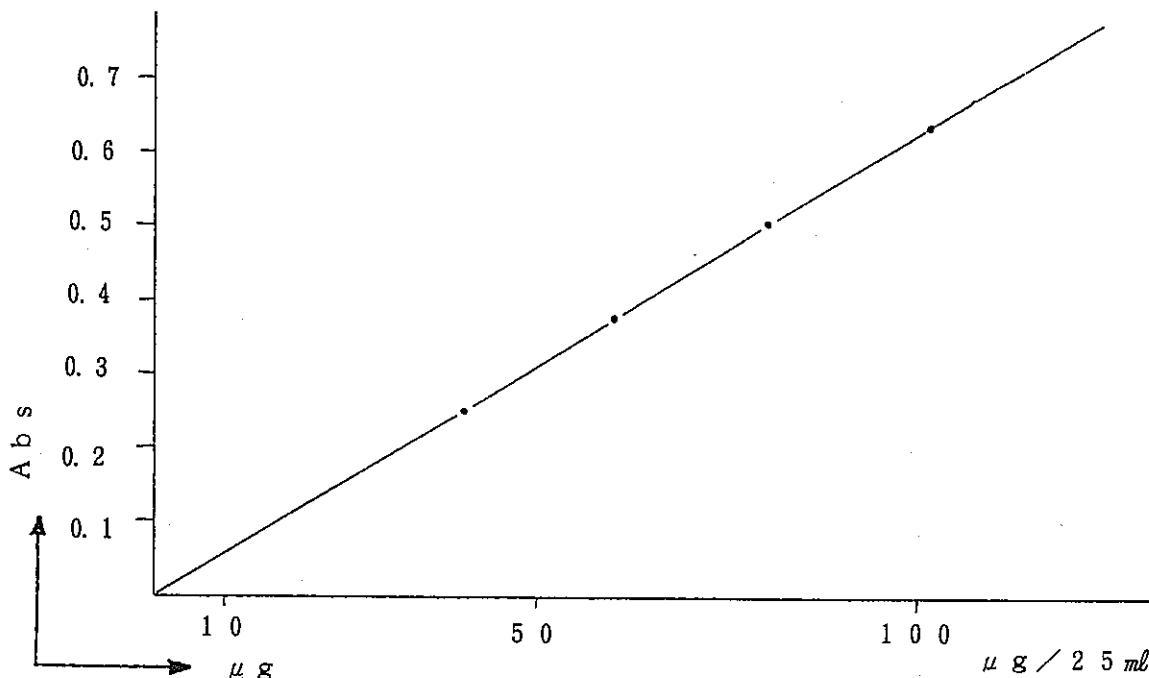


図-6 混合試薬 (No. 2) による分析結果の関係(1)

④ 混合試薬 (No. 2) による定量

これまでの実験では対照液に試薬 + TBP - n - dodecane 1.0 mlを使用したが TBP - n - dodecaneを加えず混合試薬だけを対照液として定量できるかを検討した。

表-6 混合試薬 (N O. 2) による分析結果(2)

	TBP-n-dodecane	U : μg	Sampling	U : μg	T%	A b s
1	3 0 % " "	1 8. 7	0. 2	3. 7	9 3. 5	0. 0 2 9 2
2	" " "	"	0. 5	9. 4	8 6. 2	0. 0 6 4 5
3	" " "	"	1. 5	2 8. 1	6 5. 8	0. 1 8 1 8
4	" " "	5 1. 7	0. 2	1 0. 3	8 4. 7	0. 0 7 2 1
5	" " "	"	0. 5	2 5. 9	6 7. 3	0. 1 7 2 0
6	" " "	"	1. 0	5 1. 7	4 5. 0	0. 3 4 6 8
7	" " "	"	1. 5	7 7. 6	3 0. 2	0. 5 2 0 0
8	" " "	"	2. 0	1 0 3. 4	2 0. 3	0. 6 9 2 5
9	2 5 % " "	1 7. 8	0. 2	3. 6	9 4. 0	0. 0 2 6 9
10	2 0 " "	4 0. 1	1. 0	4 0. 1	5 3. 9	0. 2 6 8 4
11	2 5 " "	5 3. 3	1. 0	5 3. 3	4 5. 2	0. 3 4 4 9
12	2 0 " "	4 0. 1	2. 0	8 0. 2	2 8. 7	0. 5 4 2 1
13	2 5 " "	1 0 1. 9	1. 0	1 0 1. 9	2 2. 1	0. 6 5 5 6

以上により試薬を单品で加えた場合と、混合試薬で行なっても同様の結果が得られたので TBP - n - dodecane 中の微量ウランは次の操作により定量できる。

但し試料採取量は 2 mlまでとし、これ以上では層分離が生じる為、定量できない。

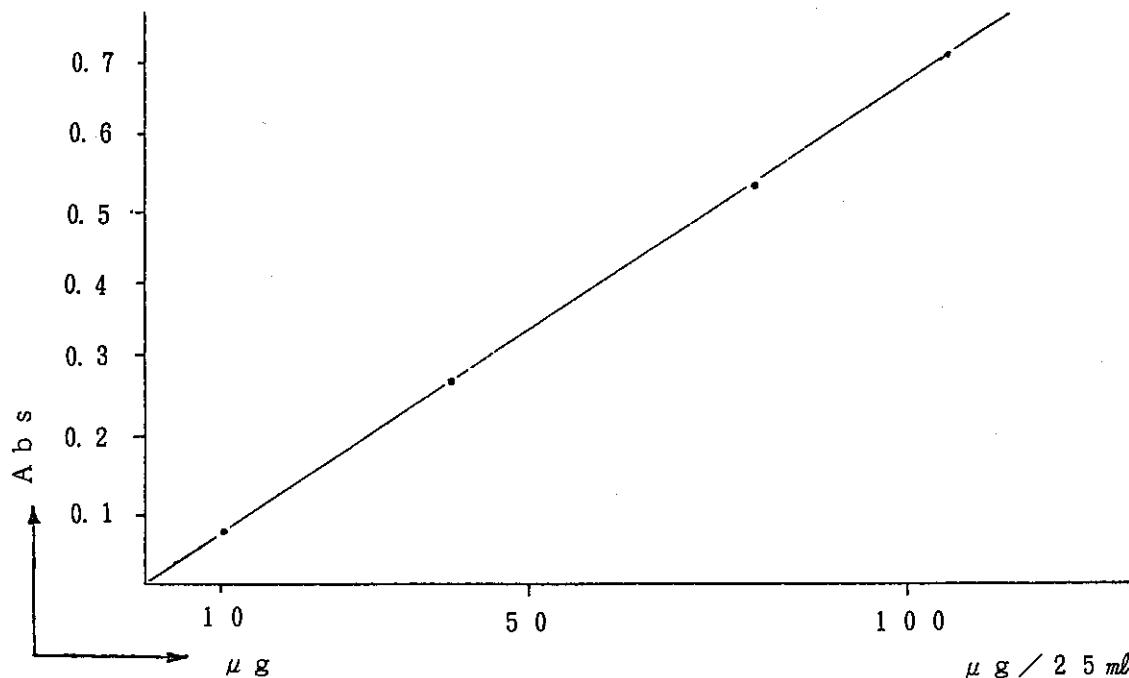


図-7 混合試薬（No.2）による分析結果の関係(2)

4.5 分析法

(1) 適用範囲

ウラン(VI)として5~100 μgの定量に適用できる。

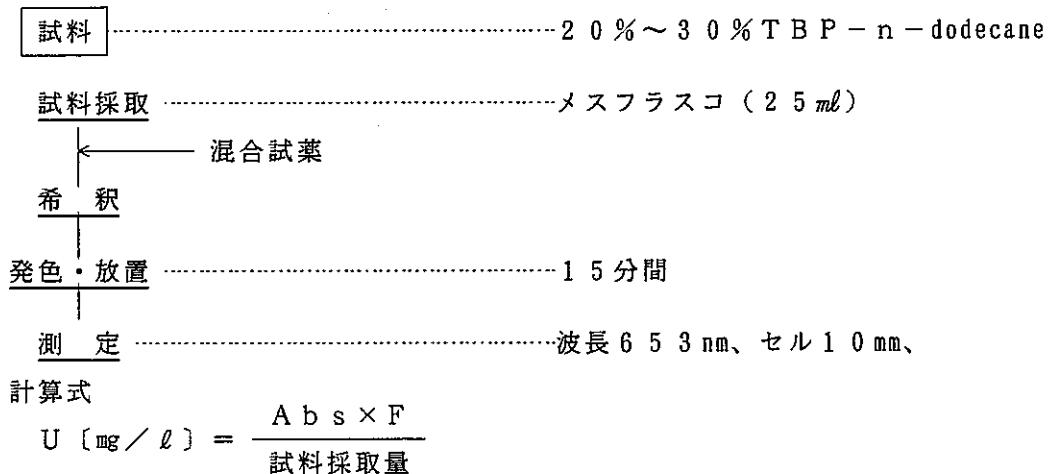
(2) 試薬装置

- ① 塩酸ヒドロキシルアミン：(10%)
- ② プチルセロソルブ（エチレングリコールモノブチルエーテル）
- ③ 硝酸：(1+9)
- ④ アルセナゾⅢ：(0.1%)
- ⑤ 混合試薬：塩酸ヒドロキシアミン(10%) 40 ml
 ブチルセロソルブ 740 ml
 硝酸(1+9) 100 ml
 アルセナゾⅢ(0.1%) 80 ml
- ⑥ 分光光度計：日立139型

(3) 操作

- ① メスフラスコ(25 ml)に試料を0.2~2.0 mlの範囲内で採取する。（ウラン量として5~100 μg含むようにする）
- ② 混合試薬を加え定量とする。
- ③ 発色 15分間以上放置
- ④ 測定 日立139型分光光度計、波長653 nm、セル10 mm
- ⑤ 対照液 混合試薬

(4) フロー シート



4.6 解説

本法は、JAERI-memo 3365号を参考にして作成した。

5. アルセナゾⅢによる
TBP-n-dodecane中の
微量ウラン吸光光度法結果報告

(1 9 7 7)

5. アルセナゾⅢによるTBP-n-dodecane中の 微量ウラン吸光光度結果報告

(1977)

5.1 要旨

TBP-n-ドデカン中の微量ウランの分析では試料に、ブチルセロソルブを加えTBP-n-ドデカン、水、ブチルセロソルブの4成分系の均一相をつくり、この液中で UO_2^{2+} -アルセナゾⅢ錯体を形成、発色し、波長653nmでの吸光度を測定し、検量線からウランを定量する。

5.2 目的

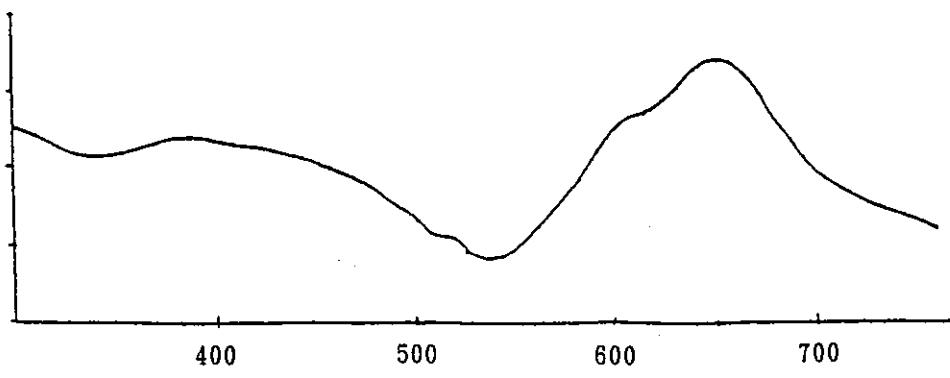
現在DBM法は、0.01g/ℓまで、これ以下は固体蛍光法又は、αカウンティングで定量している。そこでアルセナゾⅢにより、この中間の定量法を確立するため実験を行なった。

5.3 方法

- (1) 吸収曲線
- (2) 各試薬添加量
- (3) 混合均一相における定量可能範囲
- (4) 共存物質の影響
- (5) 単品試薬添加法と混合試薬法との比較
- (6) フローシート

5.4 結果と成果

- (1) 吸収曲線

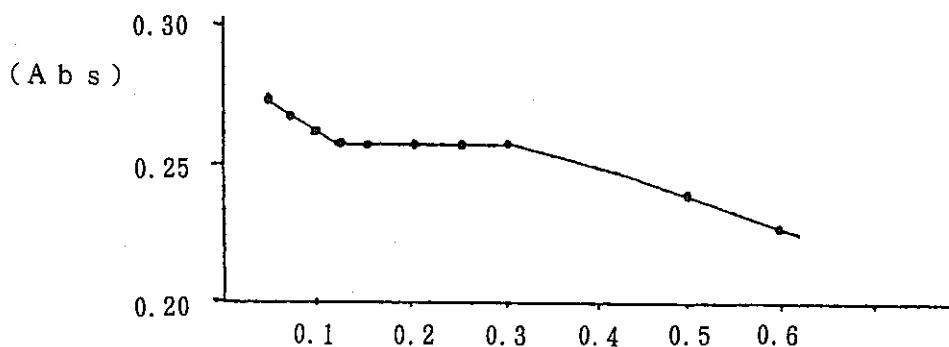


※島津MPS5000で測定 波長 (nm)

図-1 吸収曲線の一例

自記録で吸収曲線を描いた結果、653 nmのところに最大吸収がみられた。従って実験では、波長653 nmで行った。

(2) 硝酸濃度

図-2 硝酸濃度の影響 ($\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mo}$)

図から硝酸0.12～0.30 M o lまでは直線性を示し、0.12以下では吸光度が高く、0.30以上になると、吸光度は低くなる。従って実験では硝酸(1+9) 2.5 ml / 25 ml (0.14 M o l) 添加した。抽出工程における有機相の硝酸濃度は、0.10 N 以下である為硝酸(1+9) 2.5 ml / 25 ml 加えても発色による酸濃度は影響ない。

(3) アルセナゾⅢの添加量

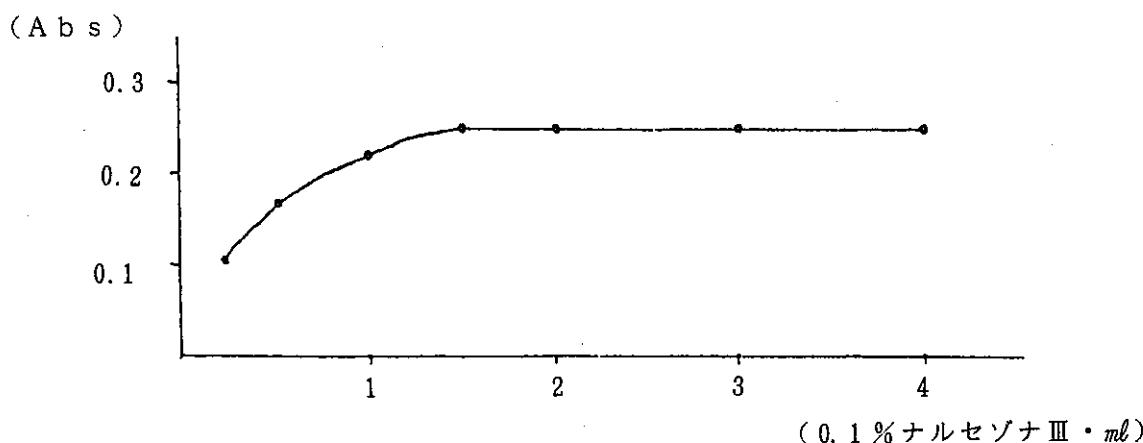


図-3 アルセナゾⅢの添加量

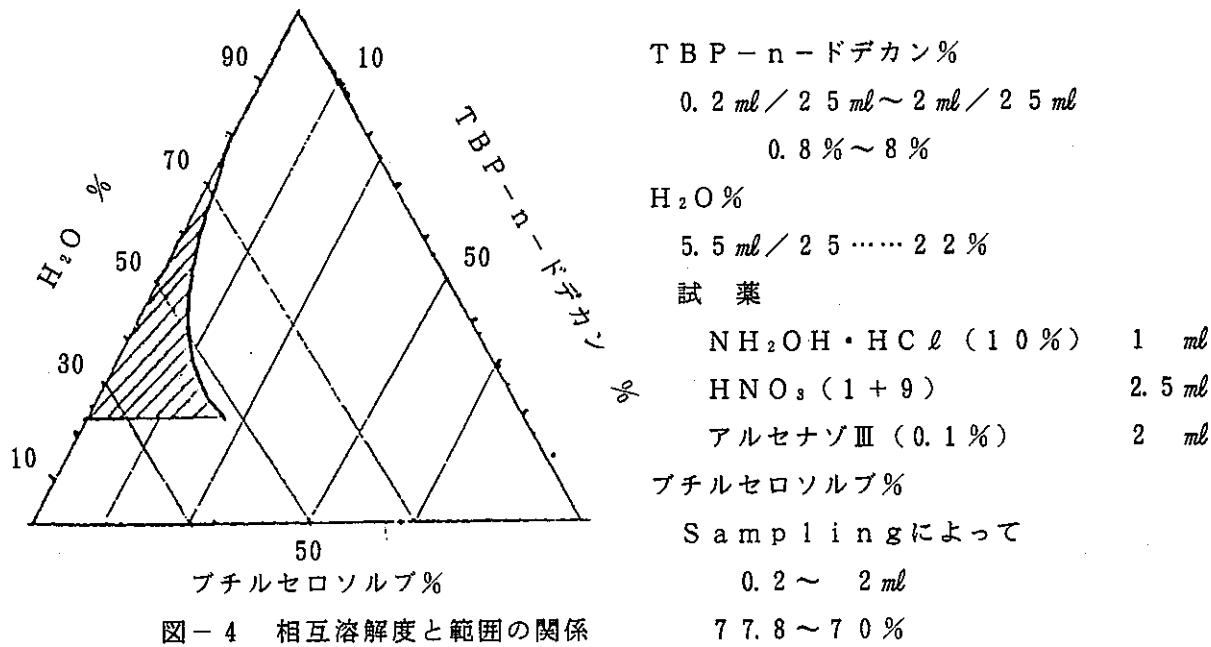
ウラン溶媒に対し、0.1%アルセナゾⅢの量のみを変化させ、吸光度を測定した結果を図-3に示す。

0.1%アルセナゾⅢの添加量が1.5 ml以上で吸光度が一定となる為、実験では2.0 ml加えることにした。

(4) 呈色の安定性

安定剤としては、塩酸ヒドロキシルアミン、塩酸ヒドラジン、尿素、スルファミン酸、硝酸ヒドラジンがある。安定剤としての顕著な差はないが、塩酸ヒドロキシルアミンの他は、発色後の安定時間、添加量に多少異なる為、本実験では発色後15分間以上で呈色の安定性を示す塩酸ヒドロキシルアミン(10%) 1mlを用いることとした。

(5) 混合均一相における定量可能範囲



範囲外：相分離
アルセナゾⅢの不溶
エマルジョンの形成あるいは、濁りなどを生じる。

(6) 共存物質の影響

Fe, Ni, Cr, Ti, Zrについて検討した結果、Fe, Ni, Cr, Ti, 8 μg 含有していてもUに対して99~100%得られ、Zrについては、4 μg までである。

(7) 单品試薬添加法と、混合試薬との比較

① 分析操作

〔单品試薬添加法〕

Sampling	25ml × メスフラスコ
← NH ₂ OH · HCl (10%)	1 ml
← プチルセロソルブ	10 ml
振り混ぜ	
← HNO ₃ (1+9)	2.5 ml
アルセナゾⅢ(0.1%)	2 ml
希釈 … プチルセロソルブ	
放置 … 15分間以上	

〔混合試薬法〕

Sampling	25ml × メスフラスコ
← 混合試薬	
希釈	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl (10\%)} \\ \text{HNO}_3 (1+9) \end{array} \right. \begin{array}{l} 40 \text{ ml} \\ 100 \end{array}$
放置	$\left\{ \begin{array}{l} \text{アルセナゾⅢ(0.1\%)} \\ \text{プチルセロソルブ} \end{array} \right. \begin{array}{l} 80 \\ 740 \end{array}$
測定	

測定 日立139 653nm

10mmセル

② 検量線の比較

〔单品試薬添加法〕

Sampling	U μg	Abs
0.2	10.3	0.062
0.5	25.9	0.154
1.0	51.7	0.299
1.5	77.6	0.483
2.0	103.4	0.658

〔混合試薬法〕

Sampling	U μg	Abs
0.2	10.3	0.072
0.5	25.9	0.172
1.0	51.7	0.347
1.5	77.6	0.520
2.0	103.4	0.693

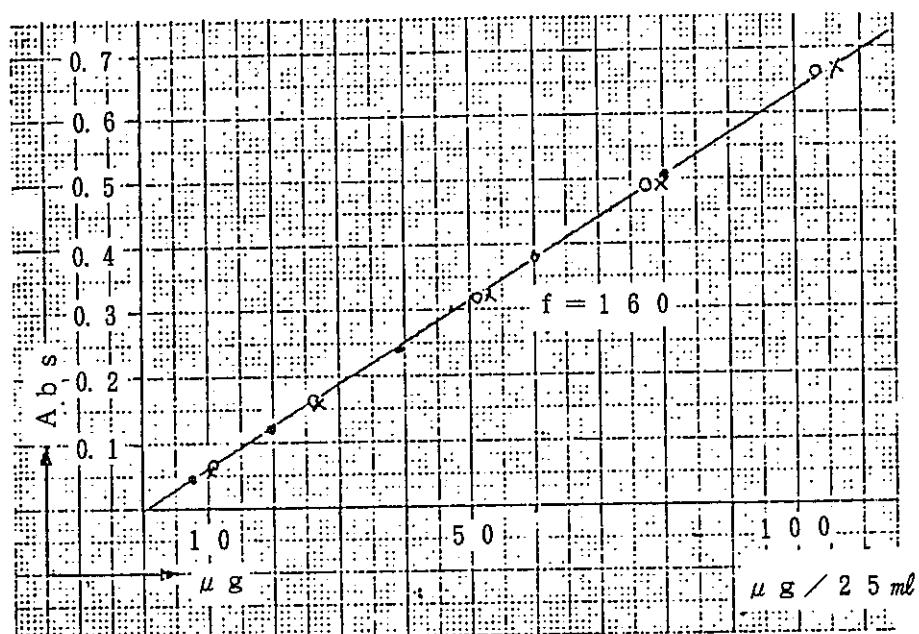


図-5 単品試薬添加法による検量線

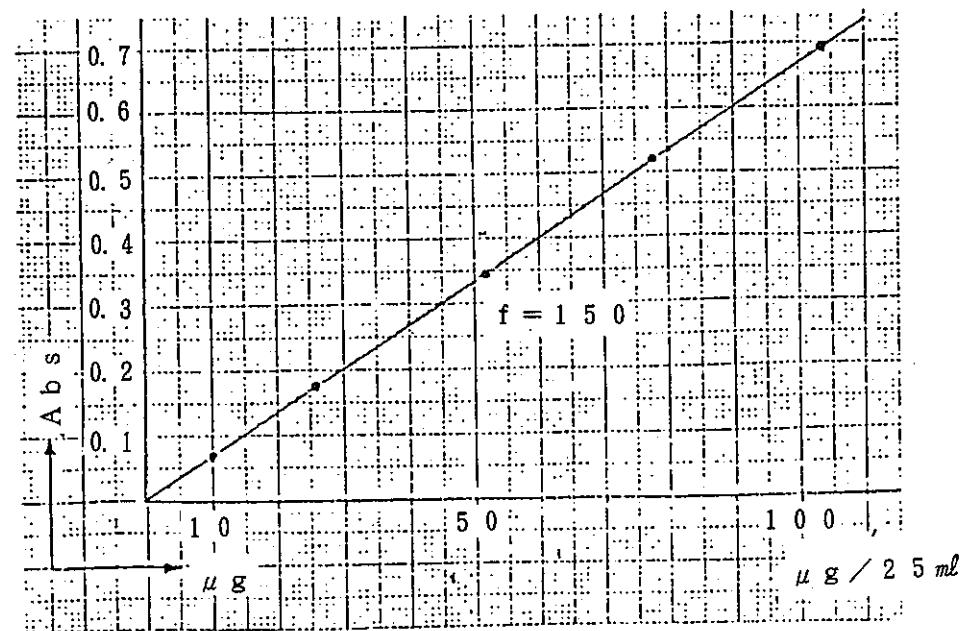


図-6 混合試薬法による検量線

※ 以上により試薬を単品で加えた場合と、混合試薬で行なっても、ほぼ同様の結果が得られたので、有機相中の微量ウランは、次の操作により定量できる。

5.5 分析法

(1) 適用範囲

ウラン(IV)として5~100 μg の定量に適用できる。

(2) 試薬・装置

① 塩酸ヒドロキシルアミン(10%)

② プチルセロソルブ(エチレングリコールモノブチルエーテル)

③ 硝 酸 : (1+9)

④ アルセナゾⅢ : (0.1%)

⑤ 混 合 試 薬 : 塩酸ヒドロキシルアミン(10%) 40 ml

ブチルセロソルブ	740 ml
----------	--------

硝酸(1+9)	100 ml
---------	--------

アルセナゾⅢ(0.1%)	80 ml
--------------	-------

⑥ 分光光度計 : 日立139型

(3) 操作

① メスフラスコ(25 ml)に試料を0.2~2.0 mlの範囲内で採取する。(ウラン量として5~100 μg 含むようにする)

② 混合試薬を加え定量とする。

③ 発 色 15分間以上放置

④ 測 定 日立139型分光光度計、波長653 nm、セル10 mm

⑤ 対照液 混合試薬

(4) フローシート

試 料 : TBP-n-ドデカン

試料採取 …メスフラスコ(25ml)		計算式 $U (\text{mg}/\ell) = \frac{\text{Abs} \times F_1}{\text{試料採取量}}$
希 釀	← 混合試薬	
放 置		… 15分間以上
測 定		日立139型 653 nm 10 mmセル

6. 有機相中の微量ウラン (VI) の
定量分析検討途中経過

(1 9 7 7)

6. 有機相中の微量ウラン(VI)の定量分析検討 [途中経過]

(1977)

6.1 目的

有機相中(TBP-n-ドデカン)に含まれるウラン(VI)価を定量するマニュアルを作成する。

6.2 試薬及び装置

(1) 標準ウラン溶液

NBS-950 U₃O₈を溶解して 2.5 g/l in 1N-HNO₃ 溶液を調製し、それから有機相、水相のウラン標準溶液 200 μg/ml と 20 μg/ml を調製した。

但し有機相標準溶液は 30% TBP-n-ドデカン (3N-HNO₃により 1対1で振る) でウランを抽出して調製した。

(2) TBP

(3) n-ドデカン

(4) 3N-HNO₃

(5) 30% TBP-n-ドデカン

(6) 10% 塩酸ヒドロキシルアルミニン

(7) プチルセロソルブ(エチレングリコール、モノプチルエーテル) B.C

(8) 硝酸 (1+1), (1+9)

(9) メスフラスコ (25 ml, 200 ml, 250 ml)

(10) 日立 139型分光光度計 10 mmセル

6.3 追加検討結果

(1) 30% TBP-n-ドデカン, B.C, 水媒体中のウラン6価の相互溶解度の範囲の決定

各相 25 mlあたり、TBP-n-ドデカン, B.C, 水媒体中の含有率は、それぞれ 0.4%~28%, 52%~79.6%, 20%~78%となり、この範囲内であれば定量可能となる。

(2) 不純物の影響 Ca(NO₃)₂, NaNO₃等

Fe, Ni, Cr, Ti, Sr については前回で結果はわかっているが Ca(NO₃)₂, NaNO₃についてはまだ行なっていない。

(3) 混合試薬による定量検討

混合試薬を使用しても何ら影響なく定量できる。

(4) 吸収波長の確認

653nmのところで最大吸収波長の示していることがわかった。

(5) TBP-n-ドデカン溶液の5%~40%中に入ってくる微量ウラン(VI)価の定量
これについてはこれから検討事項

(6) 実試料の分析

実試料については行なっていない。

(7) マニュアル作成

6.4 その他

(1) 試料乾固法による分析検討(不純物を飛ばしてアルセナゾⅡでウラチンを発色する)

- ・水相は一応良い結果が得られた。
- ・有機相はバラツキがあった。

いずれにしても乾固という操作が入ってくる為に分析時間が長くなるという点で適当な方法ではない。

(2) MIBK抽出-アルセナゾⅢ分析法

ウラン濃度(0.2~4μg)の水相ウラン分析法である為実験台規模となりうるがその定量操作はほぼ確立されていると言つてよい。

(3) 水相中のウランの分析

この方法は未実施である。

6.5 備考

水相、有機相中の微量ウランの6価の定量が同方法でできる操作を確立する必要がある。

7. ウランの直接吸光度法の分析検討

(1 9 7 7)

7. ウランの直接吸光度法の分析検討

(1977)

7.1 目的

ウラン濃度の比較的高い分析法として現在三塩化チタン→重クロム酸カリウム滴定法、硫酸アンモニウム法が用いられているが、前者は廃液排水の制限等に問題があり、これに変わる方法として、ウランの有色イオンを直接吸光度を測定してウランを定量する方法に着目し、種々の検討をした。

7.2 検討項目

- (1) 硝酸濃度の影響
- (2) リン酸の添加量
- (3) 不純物の影響
- (4) 吸収曲線の作成
- (5) 検量線の作成

7.3 結果

- (1) ウランの直接比色法は「原子燃料公社」分析課の標準作業法すでに生産課の工程分析に用いられている。ただし塩酸系での方法であることと再処理工程分析に適用する観点で検討を行った。この結果、次の結果が得られた。
 - ① 吸収曲線については415 nmに最大吸収波長があり使用にあたっては他分析法との関係で420 nmを使用することにした。
 - ② 硝酸濃度についてはウランの吸光度に影響があり、試料の採取量に注意する必要がある。
 - ③ リン酸、過酸化水素については、過酸化水素15 ml (1+9) ナトリウム150 mgまで吸光度に影響はない。鉄は塩化第1スズで2価に還元するか、リン酸を加えることによって妨害を除きうる。Feは40 mg存在しても影響はないが黄色の有機物は正の誤差を与える。

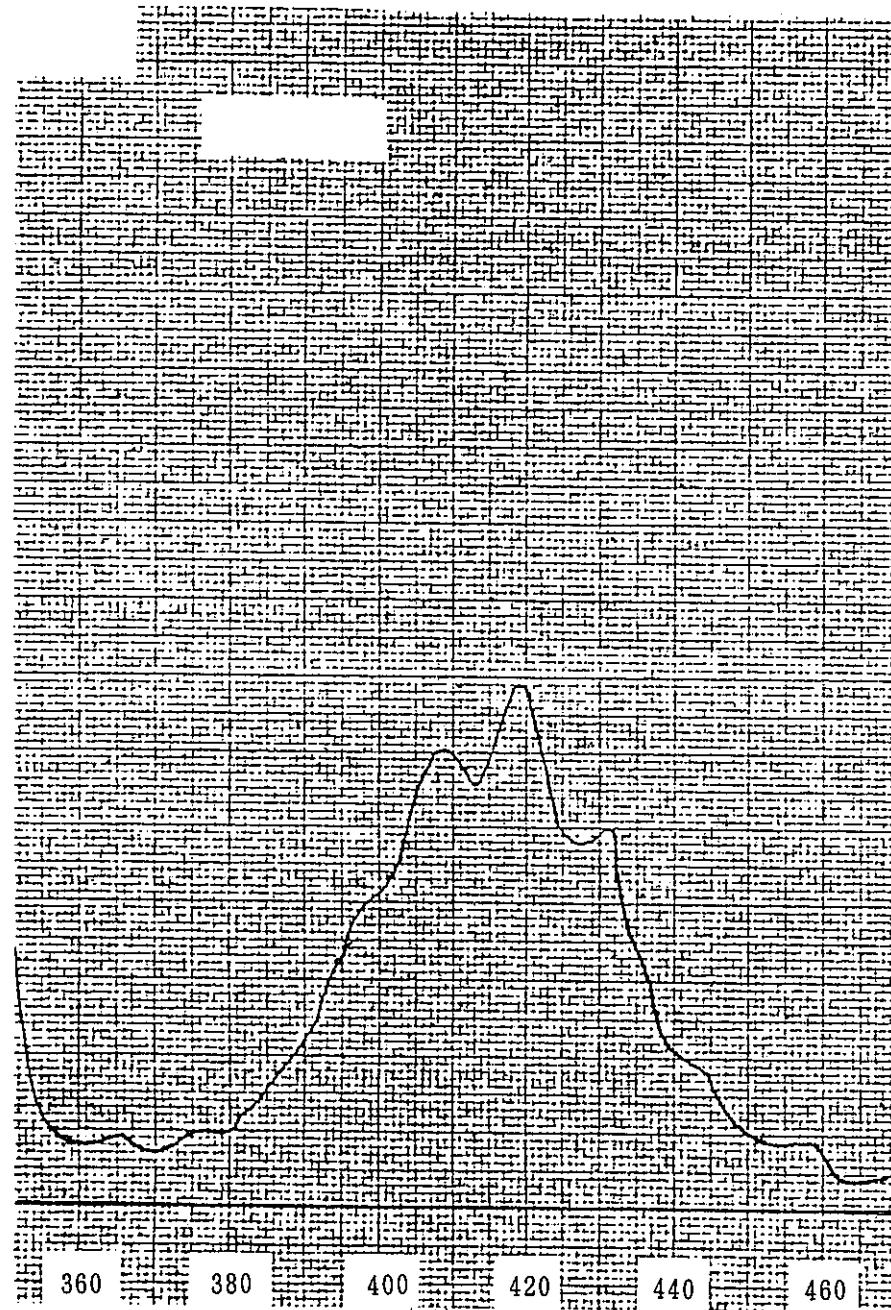


図-1 吸収曲線の一例

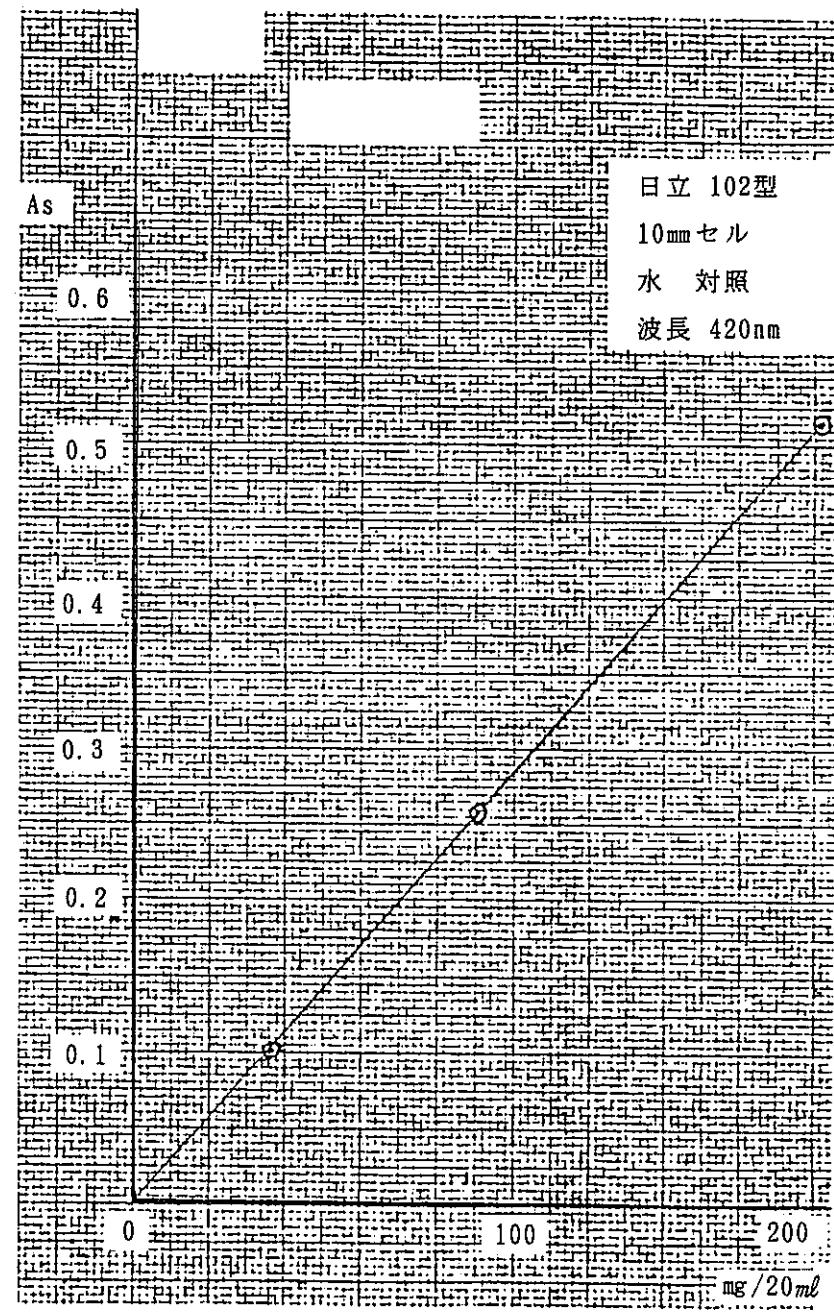
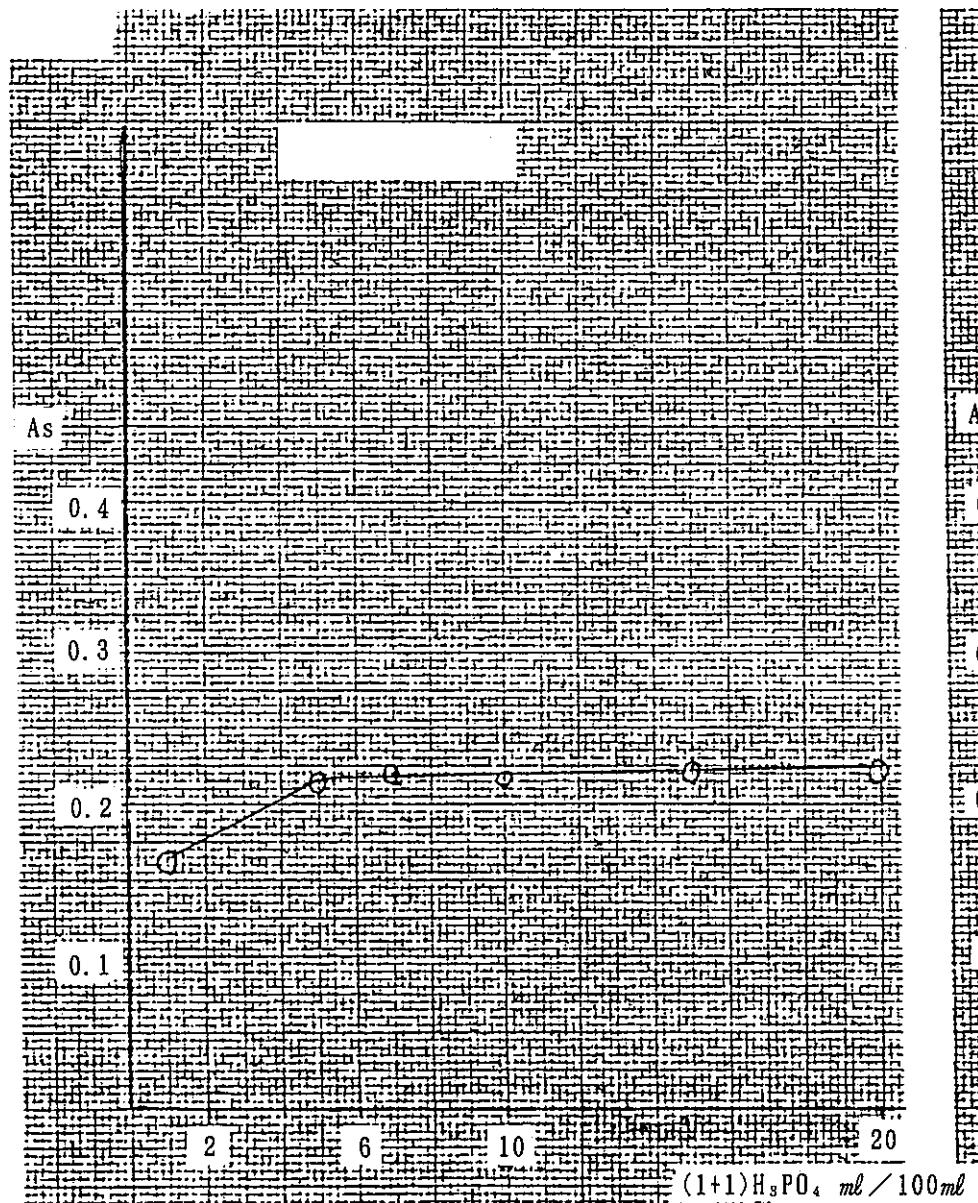
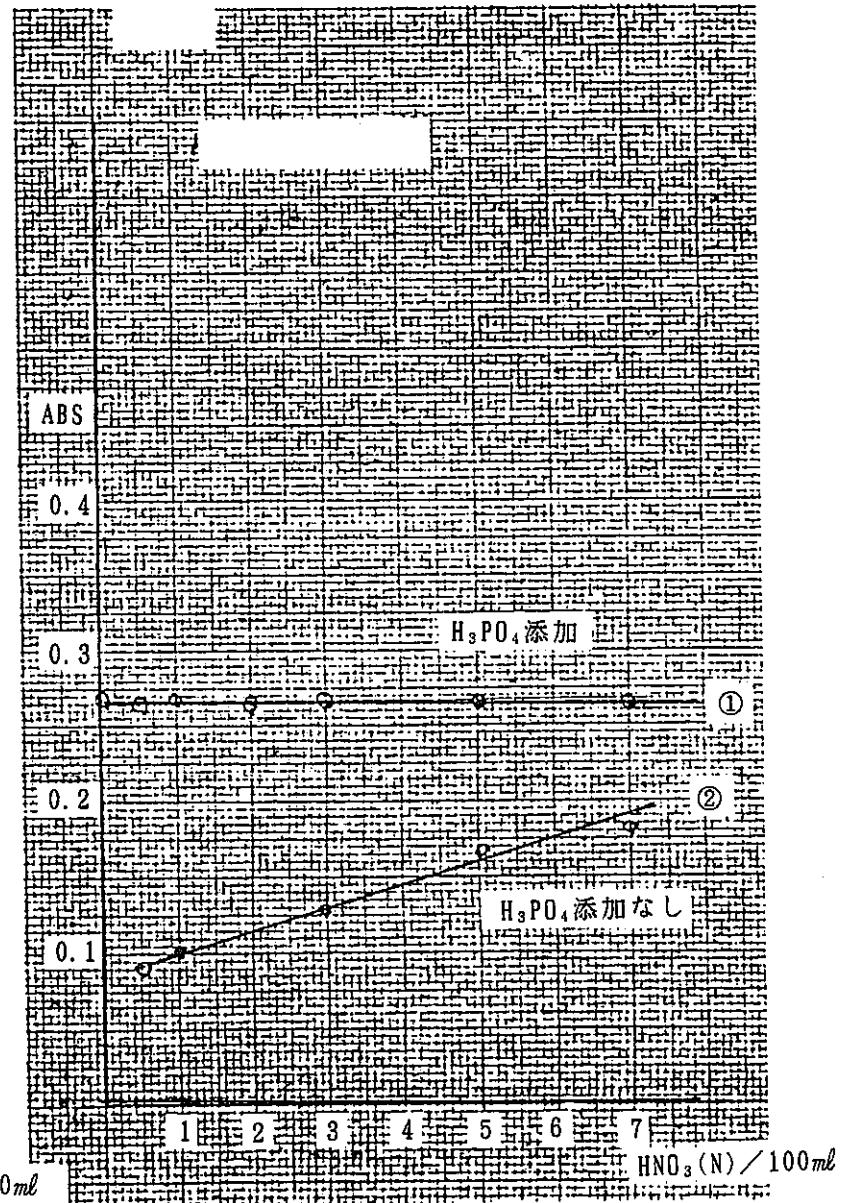


図-2 検量線の一例

図-3 H_3PO_4 添加量の検討図-4 H^+ 濃度の影響

- 4 7 -

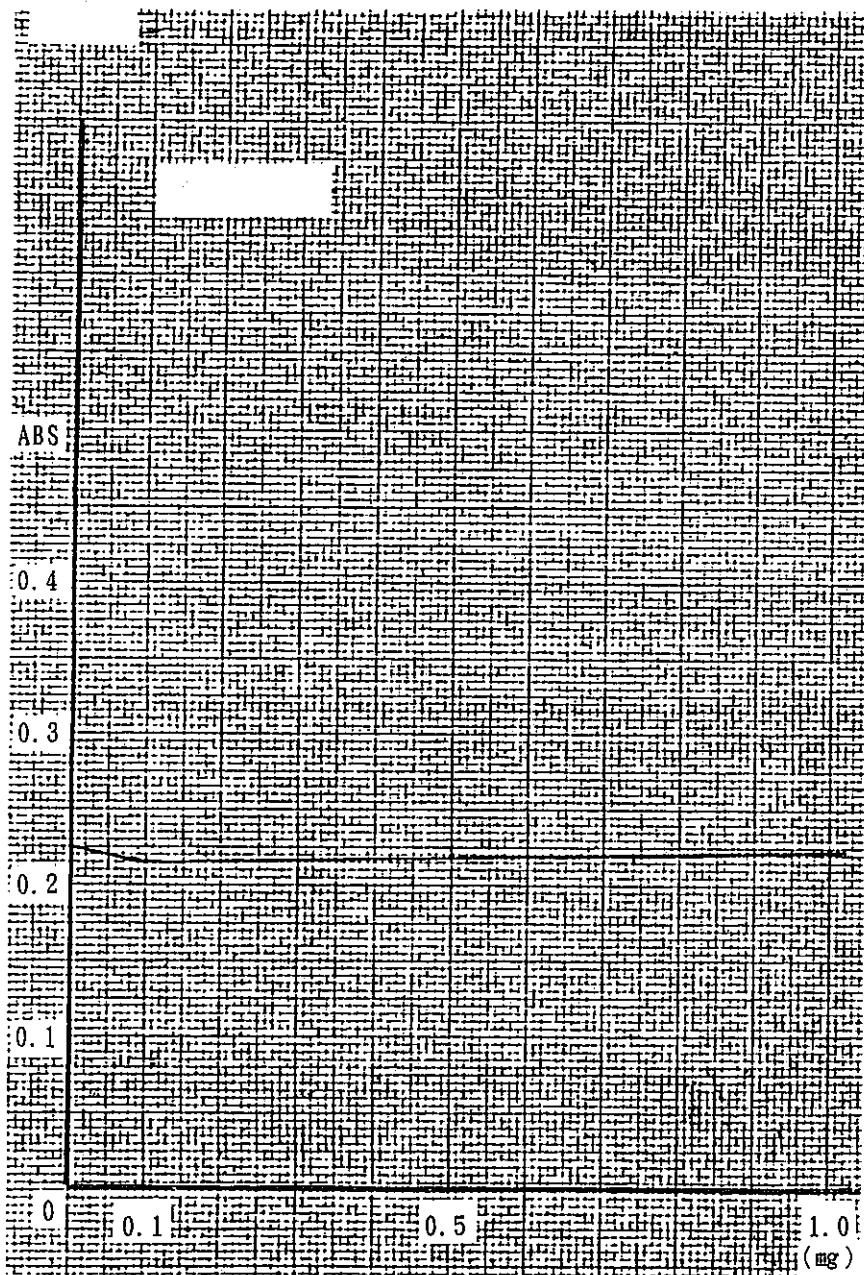


図-5 共存元素の影響 (C r)

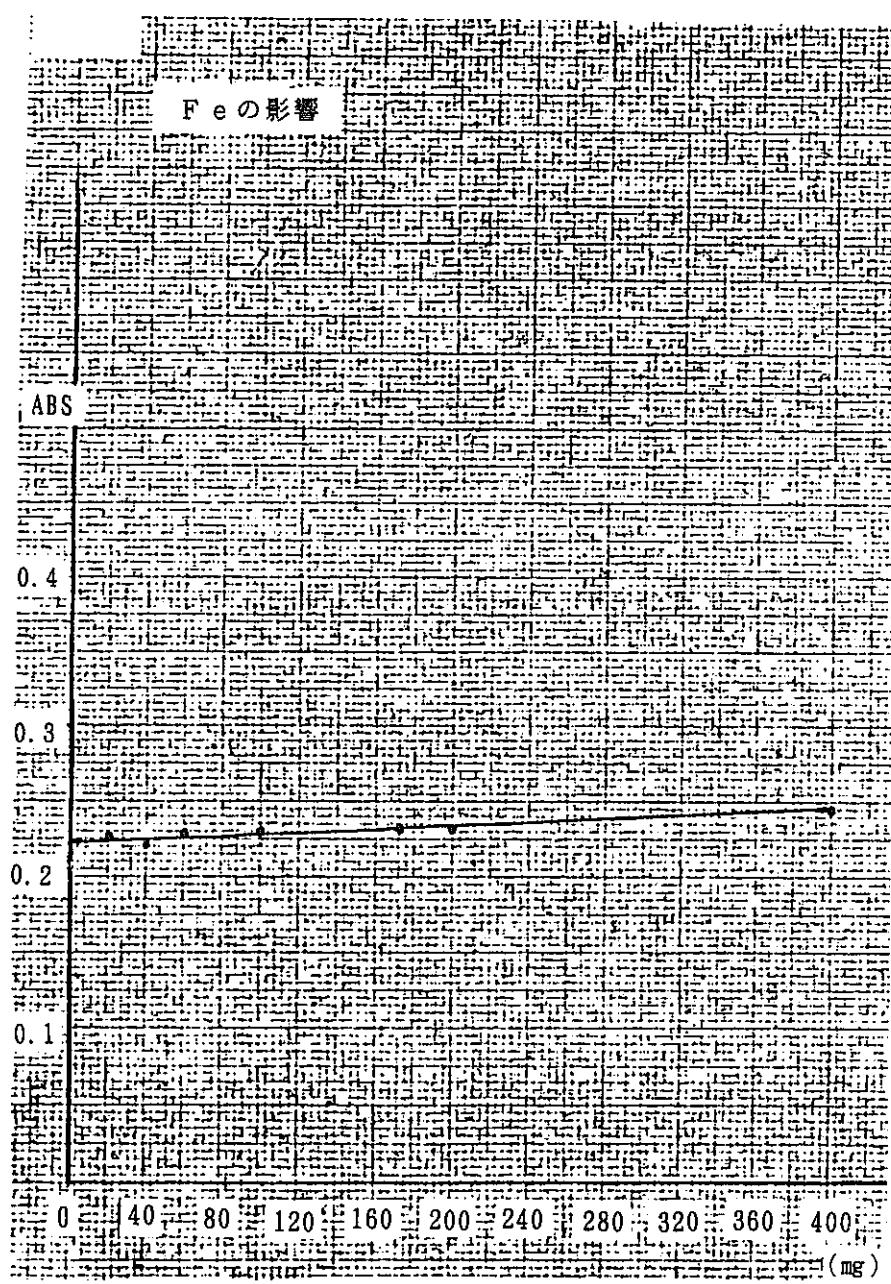


図-6 共存元素の影響 (F e)

- 48 -

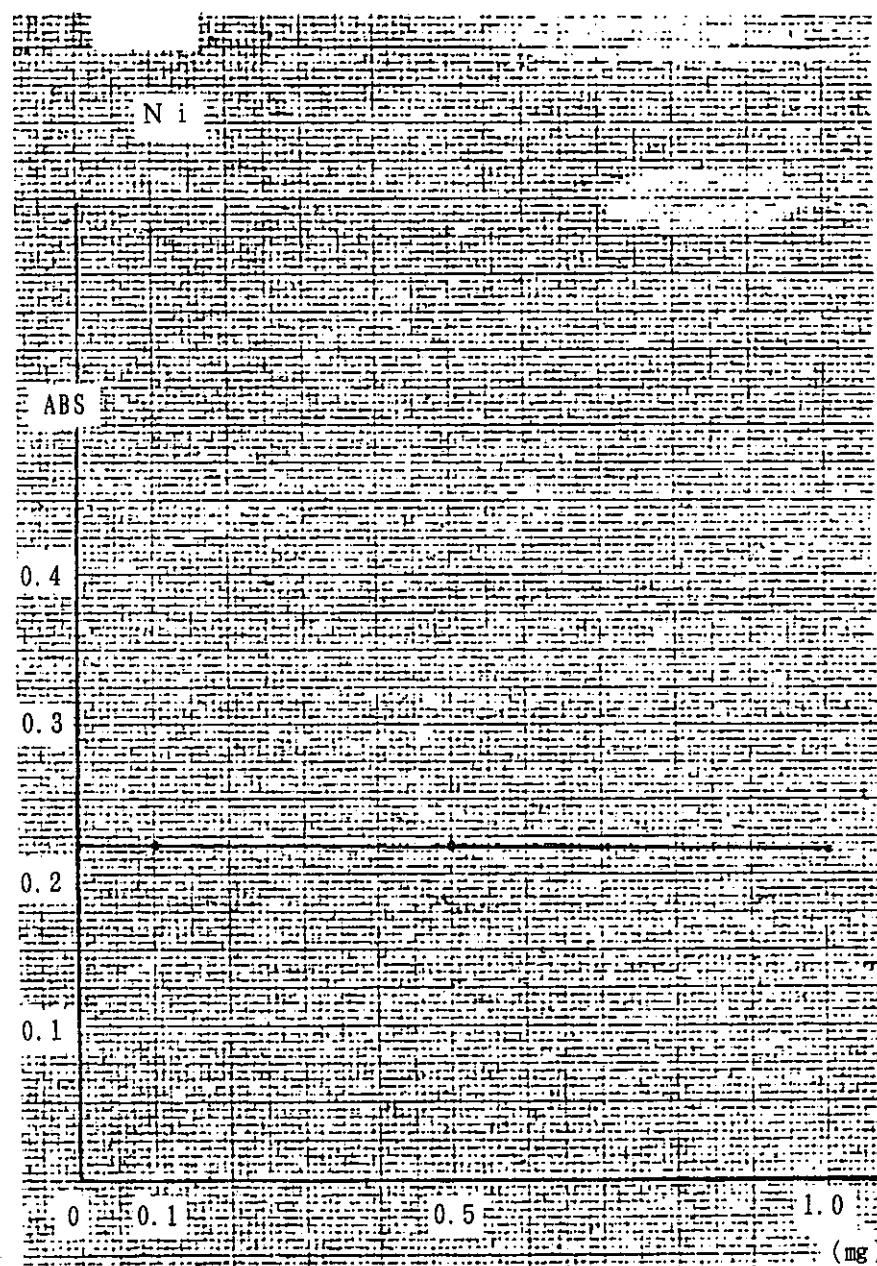


図-7 共存元素の影響 (N i)

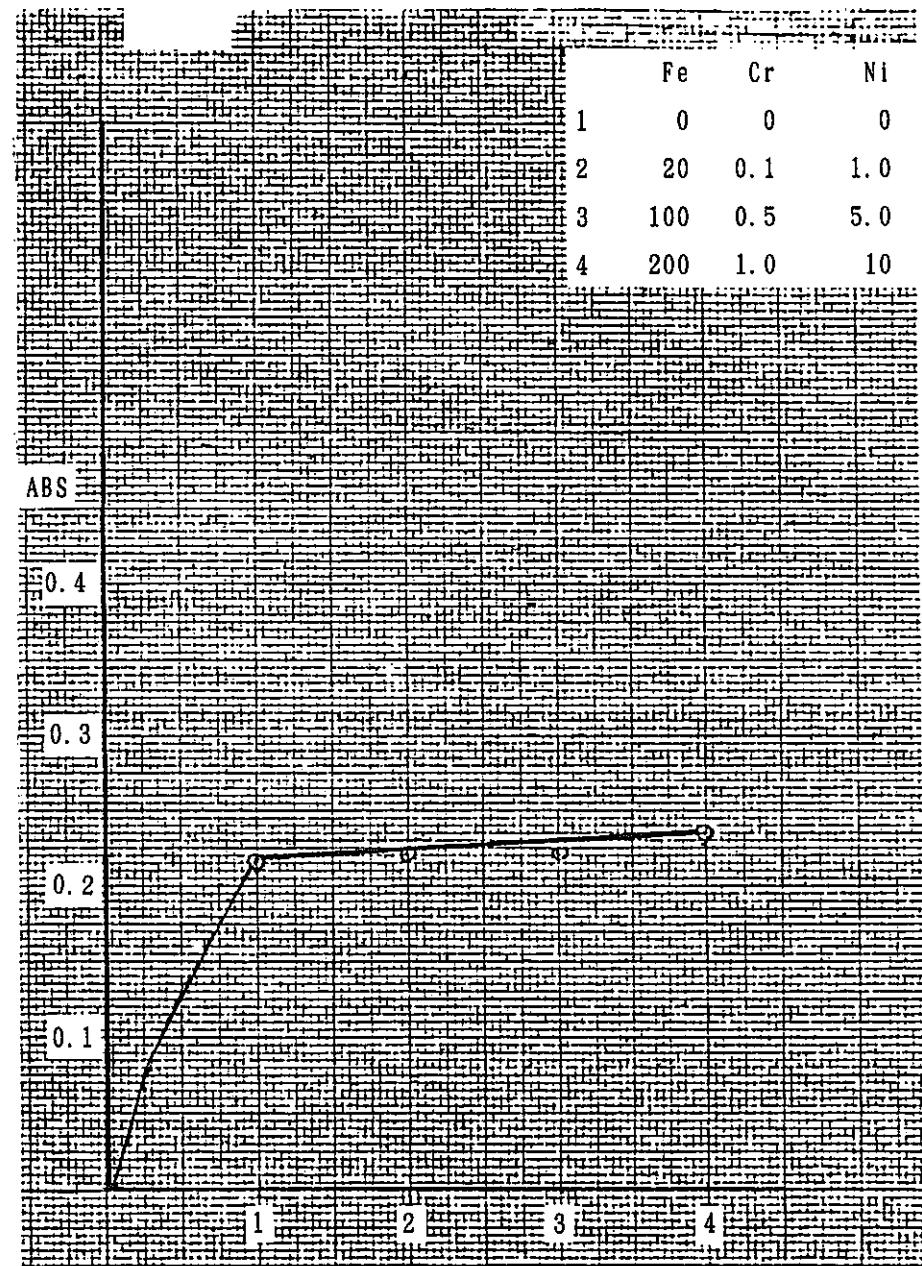


図-8 共存元素の影響 (F e, C r, N i 混合液)

	Fe	Cr	Ni	
1	0	0	0	(mg)
2	20	0.1	1.0	
3	100	0.5	5.0	
4	200	1.0	10	

8. 再処理工場溶液中のウランの
分析方法（直接光度法）

(1 9 7 7)

8. 再処理工場溶液中のウラン分析方法（直接光度法）

(1977)

8.1 要 旨

試料にリン酸を加え、波長420nmで吸光度を測定してウランを定量する。

8.2 適用範囲および精度

再処理工場より分析依頼されるウラン溶液の定量に適用する。

定量範囲は、U 10～500g/lである。

分析精度は、U 100g/lの場合±1.6g/lである。

8.3 試 薬

- (1) リン酸 (1+1)
- (2) 過酸化水素水 (1+9)
- (3) ウラン標準溶液 (U 0.1g/ml)
- (4) 分光光度計 日立139型

8.4 操 作

- (1) U量20～250mgの範囲で試料を、エッペンドルフマイクロピペットでメスフラスコ（容量20ml）にとる。
- (2) ウラン(IV)が含まれている場合は、過酸化水素水(1+9)2mlを加える。
- (3) リン酸(1+1)2mlを加える。
- (4) 水を標線まで加え、よくふりませる。
- (5) 溶液の一部を分光光度計の吸収セル(1.0cm)にとる。
- (6) 波長420nmにて、水を対照として吸光度を測定する。
- (7) あらかじめ作成してある、検線量を用いてウラン量を求める。

(備考) 試料がにごっている場合は、乾燥口紙(No.2)を用いて乾燥したビーカーに、口過したのち採取する。

8.5 検量線の作り方

ウラン標準溶液 ($0.1 \text{ g}/\text{ml}$) $0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 2.5 \text{ ml}$ をそれぞれ 20 ml のメスフラスコにとり、リン酸 2 ml を加え、硝酸 ($1+49$) を用いて正しく 20 ml とし、作業手順(5)～(6)に従って、吸光度を測定し、ウラン量と吸光度の関係線を作成して検量線とする。

8.6 解説

- (1) 測定試料中、過酸化水素水 ($1+9$) 3 ml , 硫酸 1 mg , ナトリウム 30 mg , アンモニウム 20 mg まで吸光度に影響はない。リン酸 ($1+1$) 2 ml を加えた場合、鉄 40 mg , ニッケル・クロム 0.4 mg まで影響はない。
- (2) 検量線の一例を図-1に吸収曲線を図-2に示した。

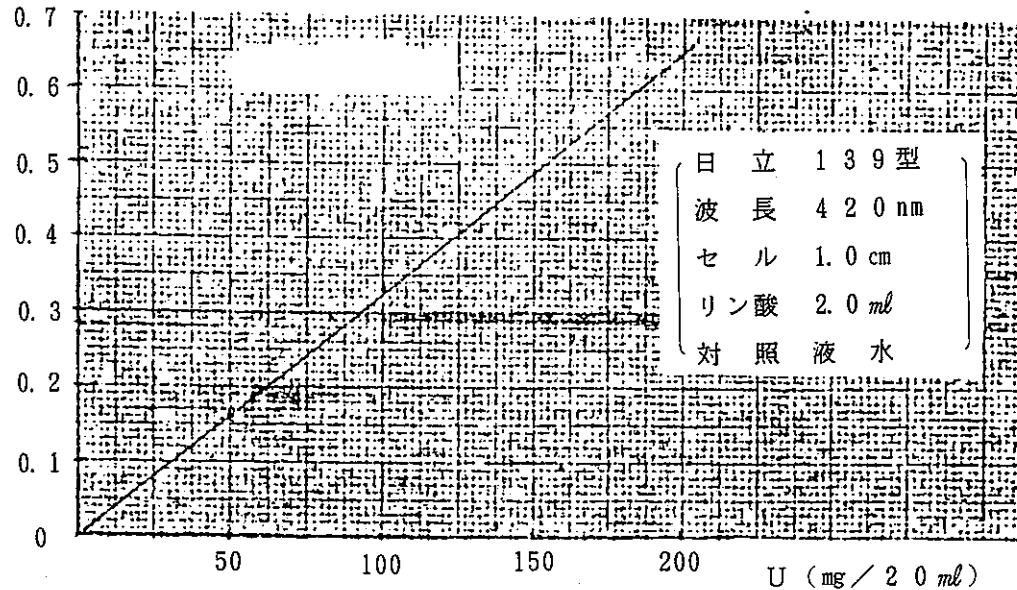


図-1 検量線の一例

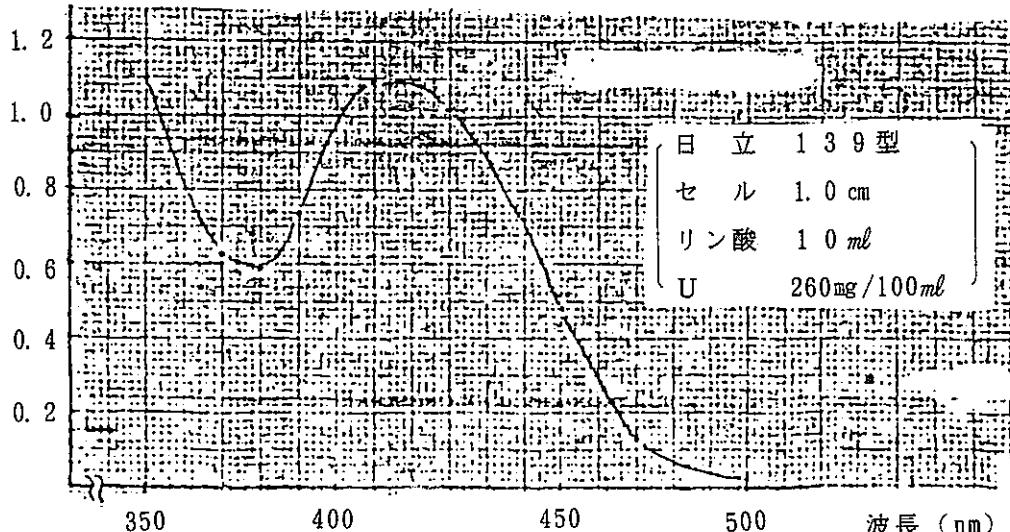


図-2 吸収曲線の一例

8.7 追加検討

実験(I)

この分析は、ウラン(6価)の有色イオンにリン酸を加えて、直接測定する方法である。これに先立ち、硝酸、リン酸濃度、不純物の影響等を検討した。

① 硝酸濃度(U 33.25 g/l 使用)

HNO_3 は、0.5N～7.0Nまで測定したところ濃度が高くなるにしたがって吸光度も高くなるが、これはFe(III)を安定で低い電位の錯体とし、またFe(III)の有色イオンの色を消すため H_3PO_4 を加えることにより、解消する。

② H_3PO_4 濃度

上記のことから、 H_3PO_4 濃度を変えて見た。 $(\text{H}_3\text{PO}_4 (1+1) \text{U} 33.25 \text{g/l } \text{HNO}_3 0.5 \text{N})$

$\text{H}_3\text{PO}_4 (1+1) 1 \text{ml} \sim 20 \text{ml}$ 段階的に加えた結果、5ml～20mlで安定して結果が得られた。

③ Fe, Ni, Crの影響

Feについては、 H_3PO_4 濃度を加えることによって、300mg/100mlまで殆ど影響がみられない。

Ni, Crについても、1.0mg/100mlまで同じであった。

実験(II)

分析精度

	直接比色分析値		直接比色分析値
試料 A 3.36 g/l (Talanta)	32.5 g/l 34.8 33.8 33.7 34.1	試料 B 138.7 g/l (Talanta)	137.9 g/l 141.6 137.5 138.4 139.0
	33.8		138.9

	直接比色分析値		
試料C U (IV) 1 1 5 8.3 g / ℥ 2 (Talanta) 3 4 5	1 5 7.0 g / ℥ 1 5 8.6 1 5 8.9 1 5 6.1 1 5 6.7		
	1 5 7.5		

9. ウラン（4価）直接比色法の検討

(1 9 7 7)

9. ウラン(4価)比色法の検討

(1977)

9.1 要旨

ウラン4価は、現在フッ化沈殿重クロム酸滴定法で分析を行っている。この方法は、分析時間、精度等に問題が多い。

今回上記に変わるものとしてウラン4価直接比色法を検討した。

試料の依頼されるユニットとしては201系が中心である。濃度はU(IV)約150g/l、酸濃度3~4Nである。

9.2 試薬、器具

- (1) 試料 U(IV) 122g/l 硝酸2.22N(分析課所有のもの)
- (2) 電解用試料
- (3) 硝酸(1+1) 市販硝酸に水を加え1対1とした。
- (4) ヒドラジン 硝酸ヒドラジン約50gを500mlの水に溶解しNaF・シュウ酸Na法でヒドラジン量を求めた。32g/lであった。
- (5) 島津自記光度計 MPS5000 1cmガラスセル
- (6) 日立吸光光度計 102型 1cmガラスセル

9.3 検討項目

- (1) 測定波長の選定
- (2) 酸及びヒドラジン添加の影響
- (3) 検量線
- (4) ウランVIの影響

9.4 分析法の検討

- (1) 測定波長の選定
U(IV) 122g/l 1mlを20mlメスフラスコに希釈。この液を1cmガラスセルで水対照にMPS5000で吸収曲線を描いた。
- (2) 検量線
U(IV) 122g/lの液を0.02~1.5ml取り、20mlメスフラスコに希釈、この液を水を対照に日立102吸光光度計で吸光度計を測定した。測定波長は(1)の結果から600~650、860~900nmを用いた。

(3) 酸添加の影響

U(IV) 122 g/l 1 mlに硝酸(1+1) 0.02~1 mlを加え 20 mlメスフラスコに希釈する。この液を水を対照に 102 吸光光度計で吸光度を測定した。測定波長は(2)に準じた。

(4) ヒドラジン添加の影響

U(IV) 122 g/l 1 mlを取り、ヒドラジン 32 g/l 液を 0~5 ml 加えた後、硝酸(1+1) 1 mlを加え 220 mlメスフラスコに希釈。この液を対照に吸光度を測定した。

(5) 電解還元〔ウラン(VI)の影響〕

電解用試料として調整した U(IV) 溶液 1 l を電気分解逐時約 20 mlをサンプリングして、これを試料とし、1 mlを 20 mlメスフラスコに希釈し吸光度を測定した。

9.5 結果、考察

- (1) 吸収曲線を図-1に示す。吸収曲線からみて測定波長 600~650 及び 850~900 nmを適當と判断した。酸を添加することにより、ピーク位置の吸光度が増加する。
- (2) 上記の各波長で描いた検量線を表-1及び図-2に示す 600~630 nmでは直線性を示すが、感度が低い。640~670 nmでは希釈の影響と思われるが曲線となる感度は 600~630 nmに比べると高くなる。また、U(IV) 各濃度の波長の動きを、図-3に示す。850~950 nmでの検量線は 900 nmを中心として、850 nmで中央部の下がった曲線に、950 nmで中央部の上がった曲線になる。感度は 610 nmと同程度である。図1, 2 に示す。
- (3) 酸添加の影響を表-2及び図-4に示す。620~630 nmで最も影響が低い。酸濃度が高くなるに従って溶液は茶色を呈する。
- (4) ヒドラジン添加の影響。硝酸添加による吸光度への影響をおさえるためヒドラジン 32 g/lを段階的に加えたが、吸光度は添加後漸次減少し、測定不能であった。
- (5) 電解後の U(IV) 各濃度の試料を 1 ml取り 20 mlに希釈して測定し、検量線を描いた。測定波長は 620 nmを用いた。この検量線と(1)で得た検量線を比較するとファクターにして 10%程度の誤差が現れた。表-3及び図-5に示す。
- (6) (1)(2)の結果から、測定波長を 610, 620 nmに設定し、U(IV) 122 g/lを用いて n=10 で測定を行い精度を求めた。表-4に示す。
- (7) 希釈後の経時変化を(1)(2)を検討した液で調べた。波長は、620 nmを用いた。試料採取量が大きいほど誤差が生じる。1 ml採取で 1 時間後 3%程度の誤差を生じた。図-6に示す。

表-1 U(IV) 濃度の影響

U(IV) 120 g/l

600 nm

610 nm

620 nm

U(IV)量(mℓ)	T %	Abs	U(IV)量(mℓ)	T %	Abs	U(IV)量(mℓ)	T %	Abs
0.05	98.9	0.0048	0.05	98.9	0.0048	0.05	98.3	0.0074
0.1	96.8	0.0141	0.1	95.6	0.0195	0.1	94.0	0.0268
0.2	92.0	0.0362	0.2	88.3	0.0540	0.2	84.4	0.0736
0.5	81.0	0.0915	0.5	72.2	0.1123	0.5	63.3	0.1985
1	65.4	0.1844	1	51.3	0.2898	1	38.2	0.4179
1.5	55.2	0.2580	1.5	38.3	0.4168	1.5	24.7	0.6073

↓
600 nm 上記測定 15 分後↓
620 nm 同

U(IV)量(mℓ)	T %	Abs
0.05	99.1	0.0039
0.1	97.0	0.0132
0.2	92.3	0.0347
0.5	81.2	0.0904
1	65.4	0.1844
1.5	55.2	0.2580

U(IV)量(mℓ)	T %	Abs
0.05	98.7	0.0056
0.1	94.5	0.0245
0.2	85.1	0.0700
0.5	63.7	0.1958
1	38.4	0.4156
1.5	24.9	0.6038

630 nm

640 nm

650 nm

U(IV)量(mℓ)	T %	Abs	U(IV)量(mℓ)	T %	Abs	U(IV)量(mℓ)	T %	Abs
0.05	98.3	0.0074	0.05	98.5	0.0065	0.05	98.7	0.0056
0.1	94.3	0.0264	0.1	95.5	0.0199	0.1	96.6	0.0150
0.2	85.2	0.0695	0.2	87.9	0.0560	0.2	90.3	0.0433
0.5	62.1	0.2069	0.5	64.0	0.1938	0.5	65.1	0.1864
1	32.9	0.4828	1	30.8	0.5114	1	27.2	0.5654
1.5	18.1	0.7423	1.5	14.9	0.8268	1.5	10.8	0.9665

↓
630 nm

660 nm

670 nm

U(IV)量(mℓ)	T %	Abs	U(IV)量(mℓ)	T %	Abs	U(IV)量(mℓ)	T %	Abs
0.05	98.6	0.0061	0.05	98.6	0.0061	0.05	98.5	0.0065
0.1	94.6	0.0241	0.1	97.2	0.0123	0.1	97.3	0.0118
0.2	85.6	0.0675	0.2	94.1	0.0264	0.2	95.6	0.0195
0.5	62.4	0.2048	0.5	77.7	0.1095	0.5	85.7	0.0670
1	33.1	0.4801	1	44.4	0.3526	1	60.0	0.2218
1.5	18.2	0.7399	1.5	24.2	0.6161	1.5	40.2	0.3957

表-2 酸濃度の影響 (硝酸(1+1)添加)

600 nm

610 nm

620 nm

(1+1)量(mℓ)	T %	Abs	(1+1)量(mℓ)	T %	Abs	(1+1)量(mℓ)	T %	Abs
0.05	65.3	0.185	0.05	50.3	0.298	0.05	38.1	0.419
0.1	67.8	0.168	0.1	52.9	0.276	0.1	40.0	0.397
0.2	70.0	0.154	0.2	55.1	0.258	0.2	41.5	0.381
0.5	72.1	0.142	0.5	57.4	0.241	0.5	43.6	0.360
1	76.1	0.118	1	61.5	0.211	1	46.3	0.334
1.5	78.9	0.102	1.5	64.6	0.189	1.5	48.6	0.313

630 nm

640 nm

(1+1)量(mℓ)	T %	Abs	(1+1)量(mℓ)	T %	Abs
0.05	33.6	0.473	0.05	32.4	0.489
0.1	33.6	0.473	0.1	30.0	0.522
0.2	33.2	0.478	0.2	27.7	0.557
0.5	32.6	0.486	0.5	25.5	0.593
1	31.8	0.497	1	22.2	0.653
1.5	33.0	0.481	1.5	22.1	0.655

表-3 ヒドラジンの影響

U₁mℓヒドラジン 32 g / ℓ

(1+1)量(mℓ)	T %	Abs
0	28.0	0.5528
0.2	28.5	0.5451
0.5	28.8	0.5400
1	28.9	0.5391
2	28.9	0.5391
5	29.7	0.5272

* 硝酸 0 mℓ

(1+1)量(mℓ)	T %	Abs
0	11.0	0.9580
0.2	10.8	0.9665
0.5	11.3	0.9469
1	16.7	0.7772
2	11.5	0.9393
5		

硝酸(1+1)1mℓ

表-4 U(IV) 直接比色法における精度

日立102 波長620nm f=290.6 メスフラスコ20ml

Std122g/l (5/23測定 116.6g/l)

	0.2 ml		0.5 ml		1.0 ml	
	T %	U(g/l)	T %	U(g/l)	T %	U(g/l)
1	83.9	110.7	62.3	119.4	38.8	119.4
2	84.2	108.5	63.0	116.6	39.6	116.9
3	84.1	109.2	62.7	117.8	39.9	115.9
4	84.6	105.5	62.7	117.8	39.6	116.9
5	84.1	109.2	62.8	117.4	39.8	116.2
6	84.9	103.2	62.9	117.0	39.8	116.2
7	83.4	114.5	63.4	115.0	40.3	114.6
8	84.3	107.7	63.0	116.6	39.8	116.2
9	84.6	105.5	62.8	117.4	40.1	115.3
10	84.0	110.0	62.8	117.4	40.0	115.6
\bar{x}	108.4 g/l		117.2 g/l		116.3 g/l	
σ	1.058		0.379		0.428	
CV	0.97%		0.32%		0.37%	

日立102 波長610nm f=406.2 メスフラスコ20ml

Std122g/l (5/23測定 116.6g/l)

	0.2 ml		0.5 ml		1.0 ml	
	T %	U(g/l)	T %	U(g/l)	T %	U(g/l)
1	87.2	120.8	70.3	124.3	51.7	116.3
2	86.9	123.8	70.5	123.3	52.3	114.3
3	87.4	108.8	70.4	123.8	51.6	116.7
4	87.5	107.8	70.5	123.3	52.4	114.0
5	87.6	106.7	70.8	121.8	52.6	113.3
6	87.4	108.8	70.5	123.3	52.2	114.6
7	87.2	110.8	70.8	121.8	52.3	114.3
8	87.1	101.8	70.9	121.3	52.1	115.0
9	87.7	105.7	70.8	121.8	52.1	115.0
10	87.7	115.7	71.0	120.8	52.6	113.3
\bar{x}	119.1 g/l		122.6 g/l		114.7 g/l	
σ	0.9165		0.4097		0.3764	
CV	0.769		0.334		0.328	

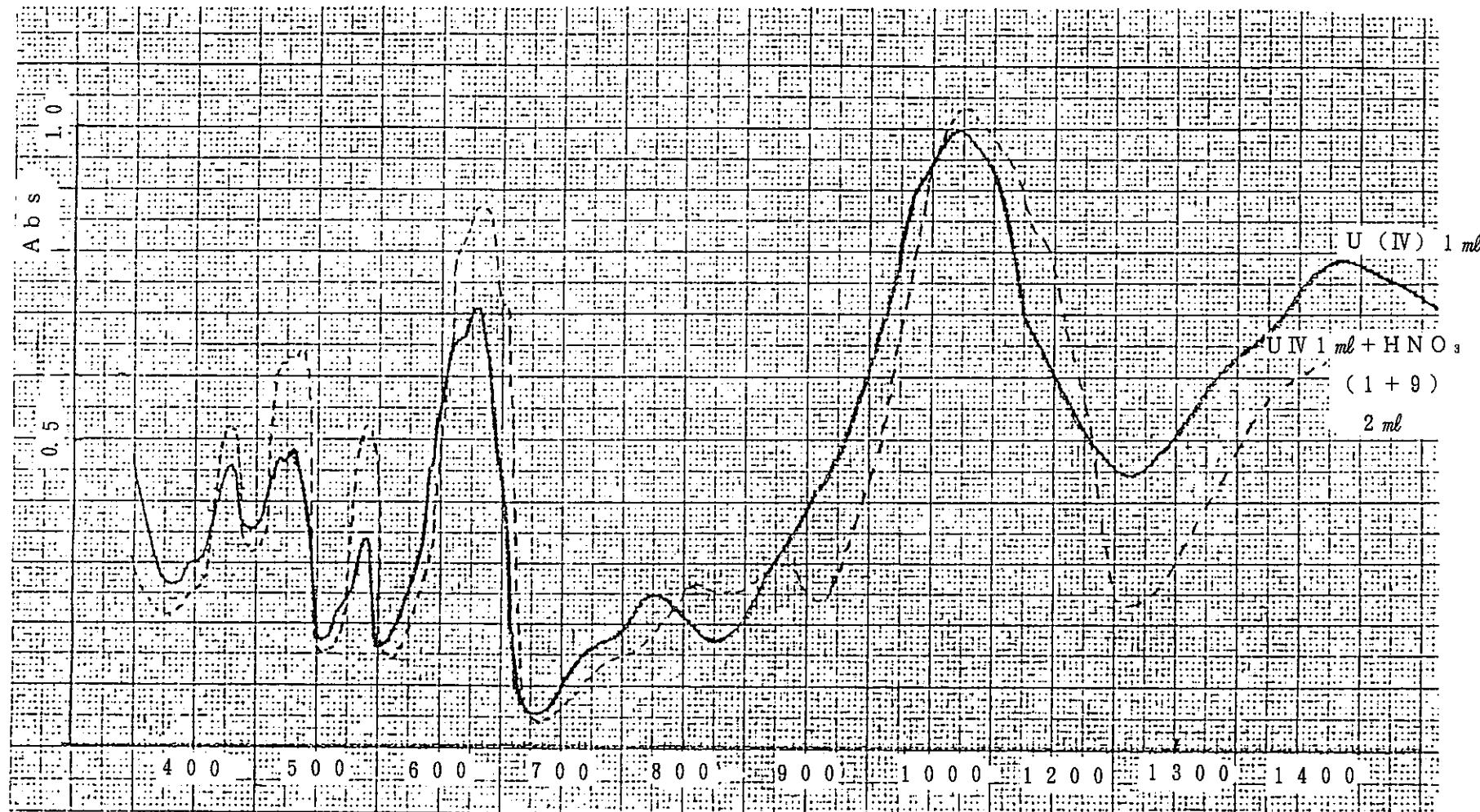


図-1 U (IV) 吸収曲線

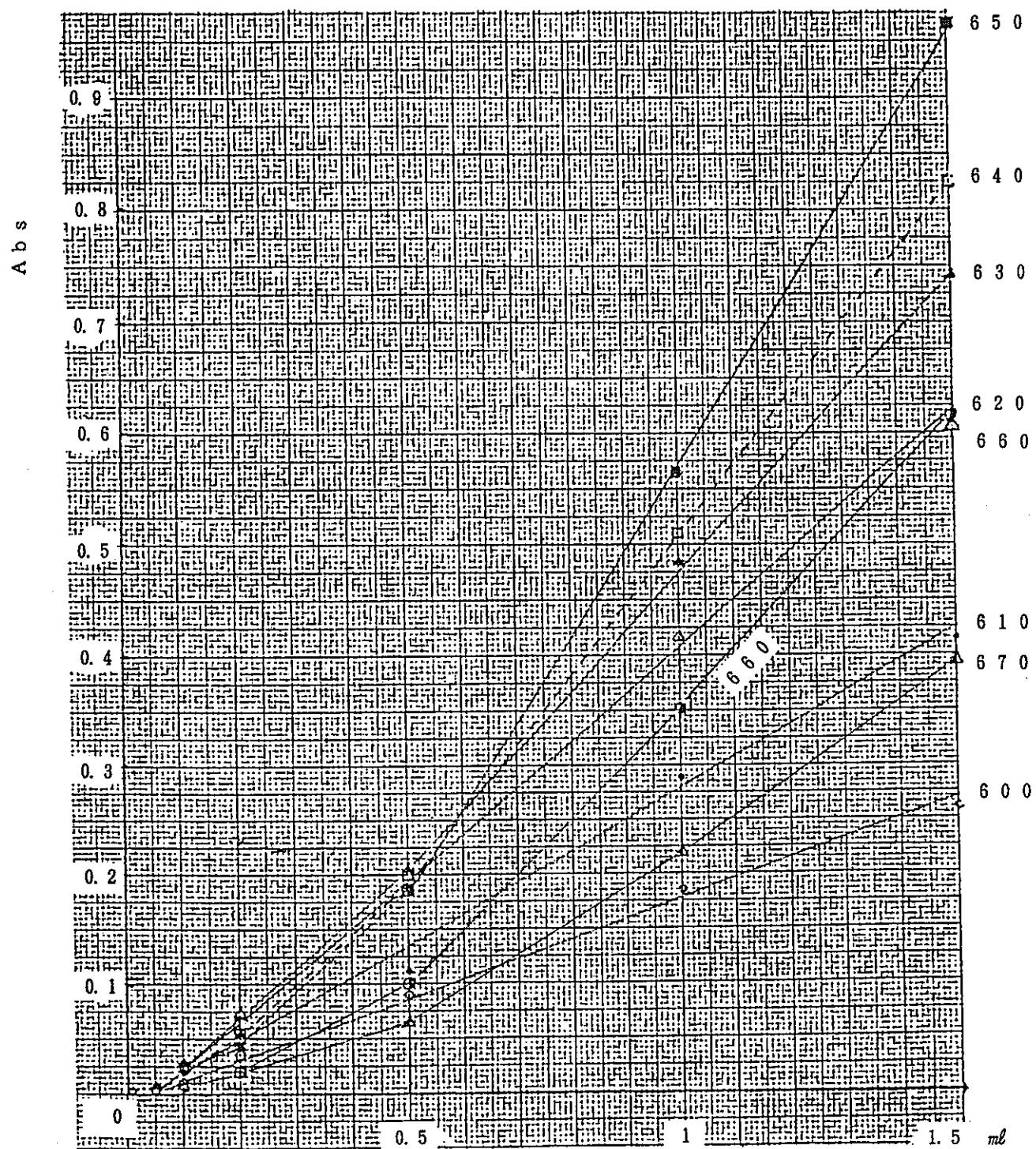


図-2 検量線 (600~670 nm)

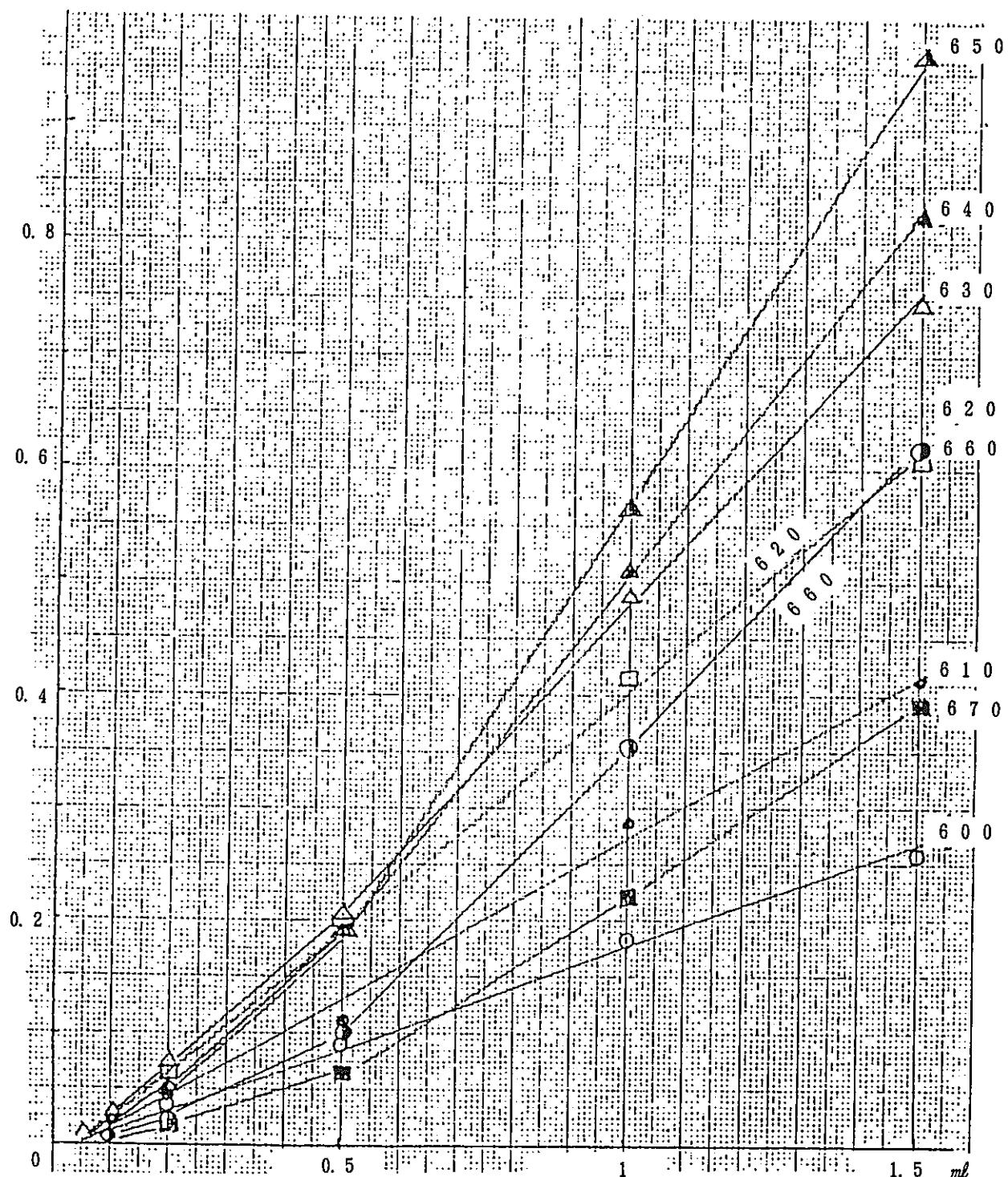


図-2 検量線 (600~670 nm)

U (IV) 122 g/l

サンプリング量 (ml)

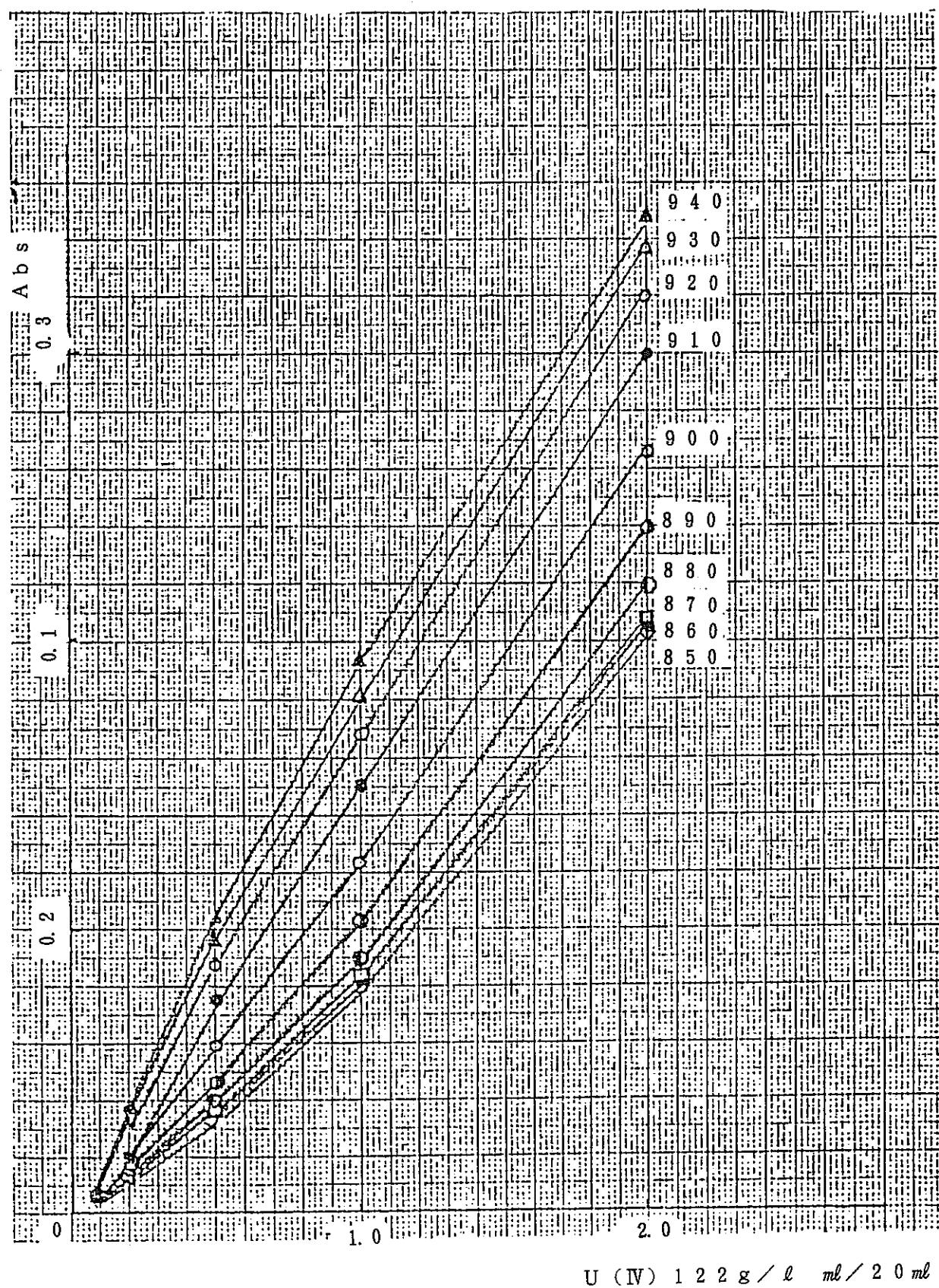


図-2 U (IV) 検量線 (840 ~ 940 nm)

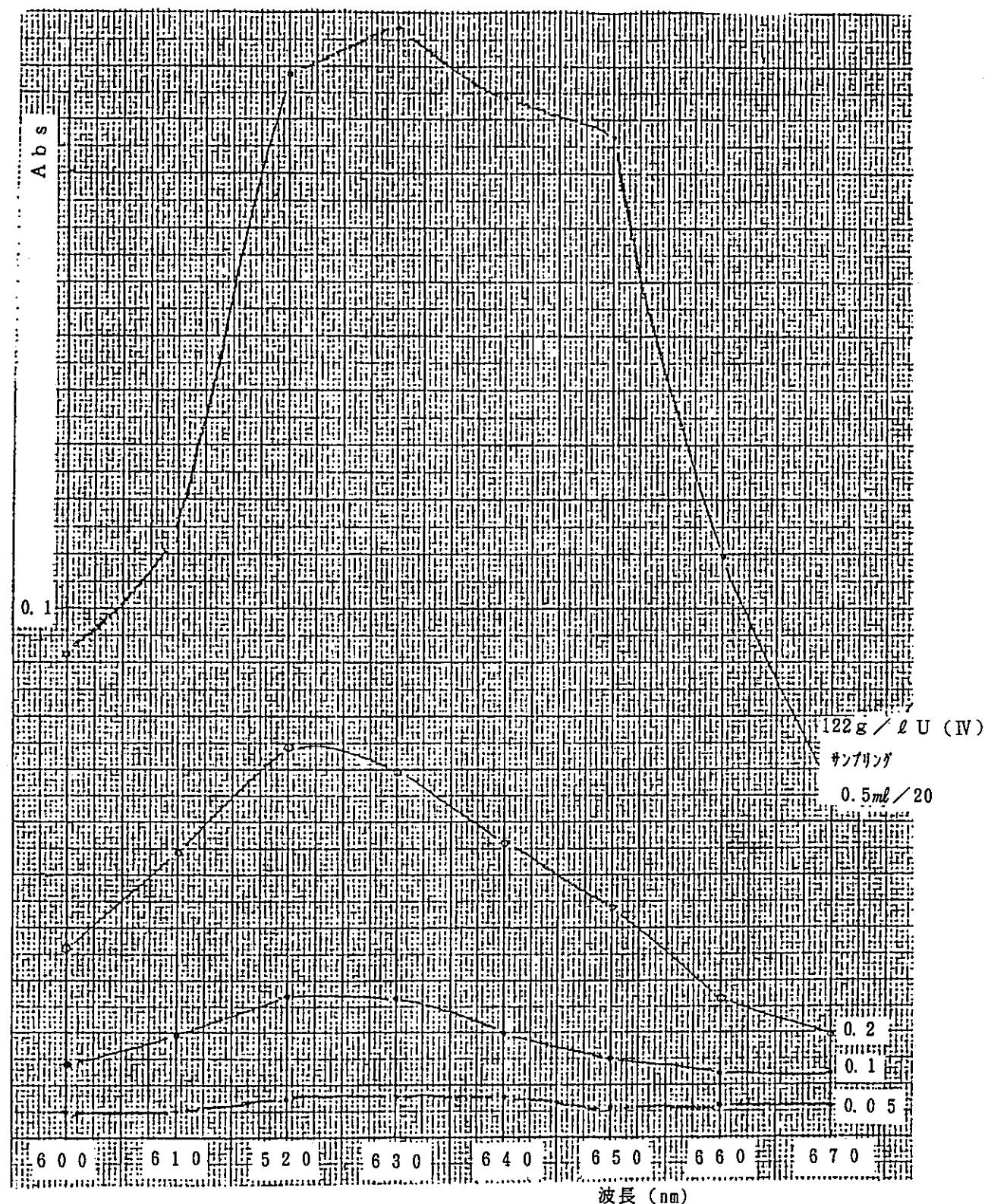


図 - 3 U (IV) - 波長の動き

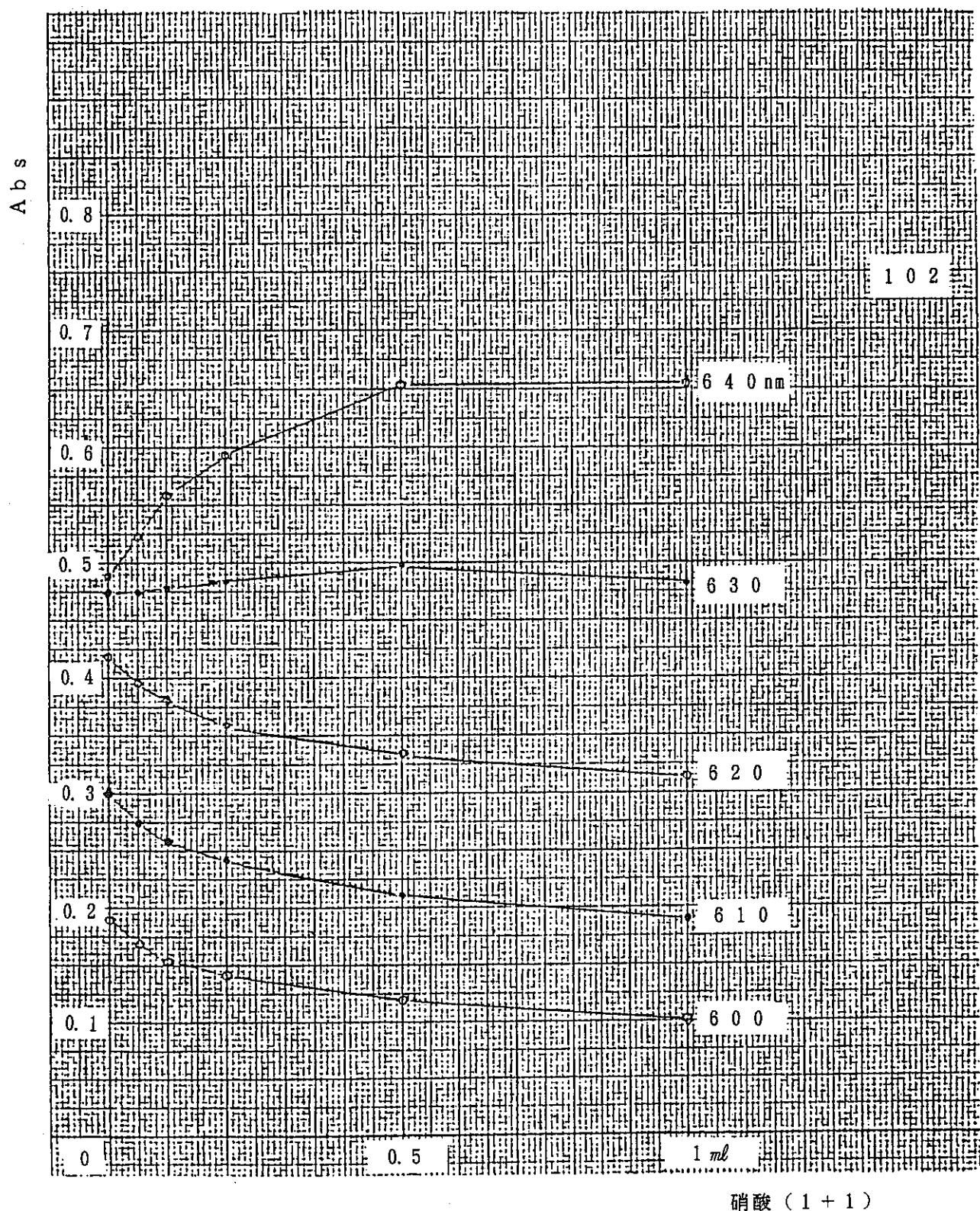


図-4 硝酸添加の影響 [U(IV) 120 g/l → 1 ml]

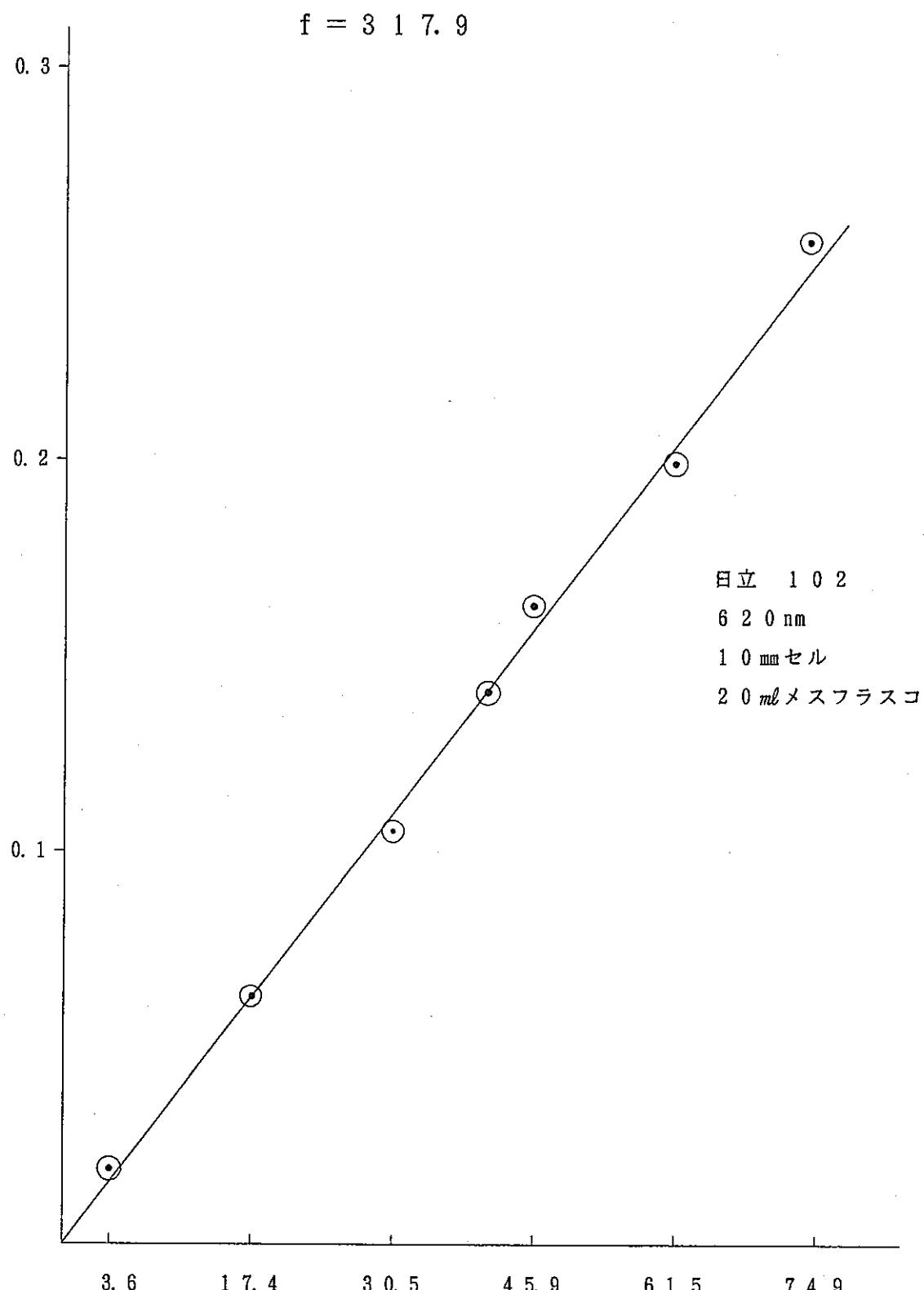


図-5 電解によるU(IV)検量線

A b s

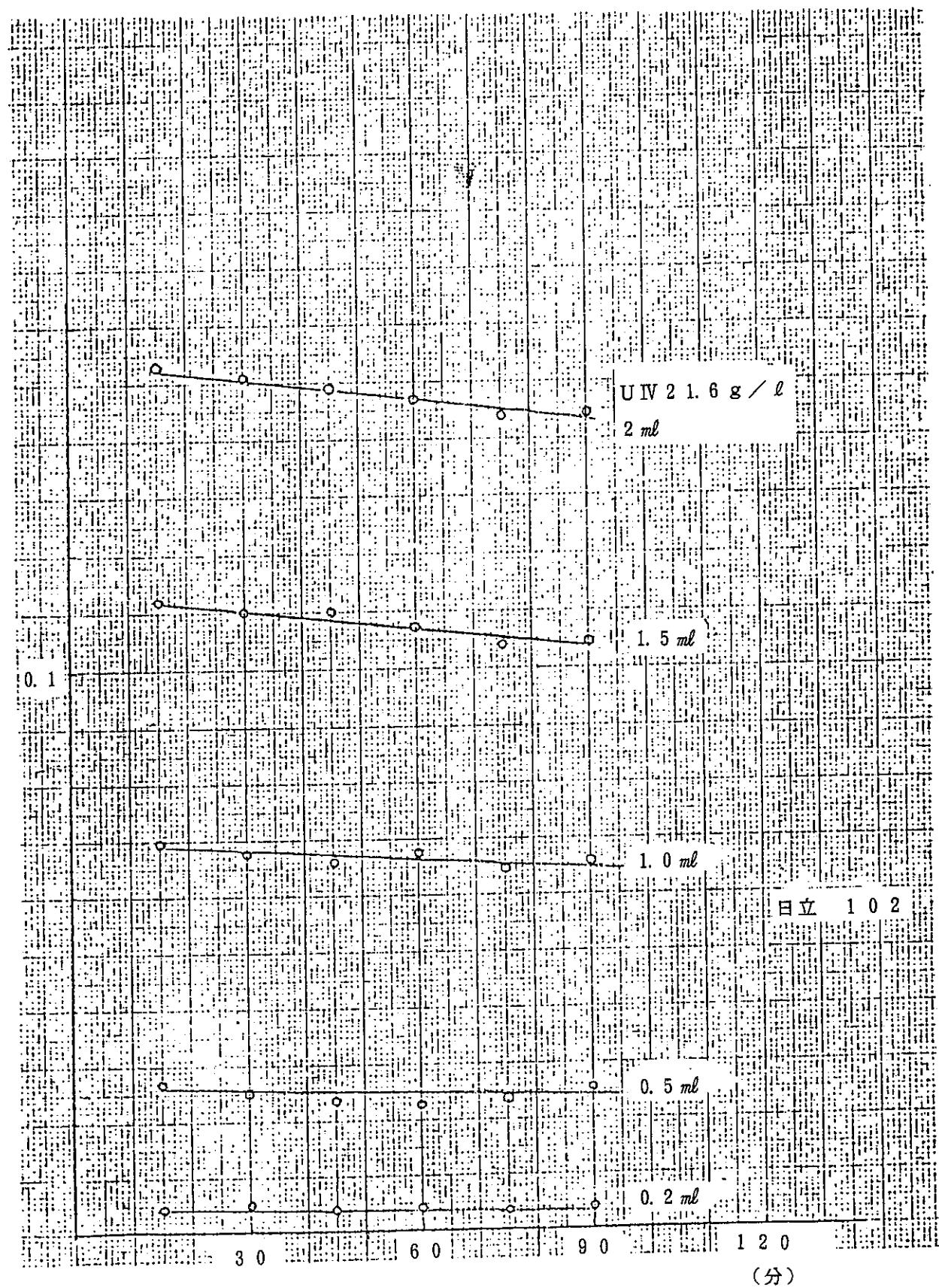


図-6 U(IV) 直接比色経時変化

10. 4 値ウランの直接分析検討

(1 9 7 7)

10. 4 値ウランの直接滴定分析検討

(1977)

10. 1 目的

現在MPから依頼されているU(VI)の分析は、NaF沈殿K₂Cr₂O₇滴定で行なっているが、分析時間が短縮されかつ、操作が簡単である直接滴定法が有効であるかを検討する。

10. 2 方法

NaF-滴定法と比較分析し、N₂H₄などの影響を見る。

10. 3 結果

表-1, 2, 3 及び図-1に示すように、滴定の際に存在するヒドラジンの量に比例してU(VI)の分析値が高くなる。しかも、滴定の終点が不明確であるためにバラツキも大きい。これらのバラツキが、どの程度の誤差に相当するかを、以下に検討した。

(1) 滴定の際に存在するヒドラジンの重量をN (mg) ヒドラジンによって、生じるU(VI)の真の値からのへだたりをY (mg) とし、試料採取量をS (ml) とすると、図-1に示すように、1個の測定値を除き以下の結果を満足する。

$$Y \leq 0.142 N + 0.36 \quad \dots \dots \dots \quad ①$$

通常の試料は、ヒドラジン0.2M/l (= 6.4 mg/ml) を目標に調整されており、ヒドラジンの分解反応のために、0.2M/l 近辺の濃度がそれ以下になっている。したがって、ヒドラジン濃度を0.2M/l としても、U(IV) の濃度分析値の増加は、これよりも大きくはならない。

$$N = 6.4 S \quad \dots \dots \dots \quad ②$$

これを①に代入すると、

$$Y \leq 0.909 S + 0.36 \quad \dots \dots \dots \quad ③$$

U(VI)の真の濃度をU (mg/ml) とすると、誤差率Eは

$$E = \frac{Y}{U S} \times 100 \quad (\%)$$

これに③を代入すると、

$$E = \frac{Y}{U S} \times 100 \leq \frac{100}{U S} (0.909S + 0.36)$$

$$E \leq \frac{1}{U S} (90.9S + 36)$$

誤差率を 5 %以下にするためには、

$$E \leq \frac{1}{U S} (90.9S + 36) \leq 5$$

ここで S は、限られた値を用いるので、通常用いられる値を代入してみると以下の結果が得られる。

i) $S = 0.2$ のとき

$$\frac{1}{U \times 0.2} (90.9 \times 0.2 + 36) \leq 5$$

$$\therefore U \geq 54.2$$

ii) $S = 0.5$ のとき

$$U \geq 32.6$$

iii) $S = 1.0$ のとき

$$U \geq 25.4$$

iv) $S = \infty$ のとき

$$U \geq 18.2$$

上記の範囲を満足すれば、補正をしなくても誤差を 5 %以下になる。この結果から、 $U \geq 2.5$ ならば、上記の条件を満足すれば、補正なしに測定できる。しかし、 $U < 2.5$ に関しては、誤差が 5 %以上になると考えられる。

(2) ヒドラジンの濃度が既知であれば図-1より、ある程度の補正が可能である。図-1の直線 $Y = 0.142N + 0.36$, $Y = 0.142N - 0.36$ の中間を通る直線 $Y = 0.142N$ を補正值とするのが妥当であるが、補正值 Y は ± 0.36 のバラツキを示すので、このバラツキがどの程度であるかを以下に検討した。

(1)と同様にして

$$E \leq \frac{3.6}{u_s} \leq 5$$

$\therefore u_s \geq 7.2$ (ただし、 $E \leq 5$ とする)

i) $S = 0.2$ のとき

$$U \geq 36.0$$

ii) $S = 0.5$ のとき

$$U \geq 14.4$$

iii) $S = 1.0$ とき

$$U \geq 7.2$$

以上のようにヒドラジンの濃度が既知であるか、ヒドラジンの濃度を分析する試料であれば、 $U \geq 7$ の範囲で、この方法が適用できると考えられる。しかし、 $U < 7$ の試料は、測定できない。

実際に、このような補正を行なう場合には、補正值を変形して

$$Y_s = 0.142 N_s$$

とすれば、

$$[\text{真の値}] = [\text{分析濃度}] - 0.142 [\text{ヒドラジン濃度}]$$

として、使用できる。

(3) 実際に、試料をNaF法と直接滴定法で分析した結果を表-4に示す。

この結果は、(1), (2)の結果とあまりよく一致しない。この理由として表-1, 2, 3の結果は同一人物が注意深く分析した値であり、表-4のNaFは多数の人が分析した結果をまとめたものであるので、表-4の法が分析誤差が大きいためと考える。

したがって、(1), (2)を容易に達成することができるかどうか問題がある。

以上の結果から、直接滴定法は、 U の濃度が高い場合には、注意深く分析すれば、比較的精度よく分析できるが、濃度が低い場合は適用できない。しかも、ヒドラジンが5g/ ℓ 以上の試料ではNaF法にくらべて滴定の終点がはっきりしない。

したがって直接滴定法は、操作が簡単であるという長所はあるが、NaF法のようにすべての試料に適用できるわけではなく、分析精度も問題があり、実用には適さない。

$K_2Cr_2O_7$ f : 5.9353表 - 1 直接滴定による N_2H_4 の影響分析結果(1)

図 1 : ○

N_2H_4 添加量 (mg)	0.64	1.24	2.44	3.64	4.84	6.64
$K_2Cr_2O_7$	4.22	4.19	4.25	4.27	4.23	4.29
消費量(mℓ)	4.20	4.21	4.26	4.27	4.24	4.30
$U^{(IV)}$ 量 (mg)	24.99	24.93	25.25	25.34	25.14	25.49
NaF法との 誤差 (mg)	+0.39	+0.33	+0.65	+0.74	+0.54	+0.89
增量 %	1.6	1.3	2.6	3.0	2.2	3.6

 $K_2Cr_2O_7$ f : 5.9507表 - 2 直接滴定による N_2H_4 影響分析結果(2)

図 1 : △

N_2H_4 添加量 (mg)	0.64	1.9	3.14	4.4	56.4	6.9	9.4	10.64
$K_2Cr_2O_7$	4.18	4.21	4.25	4.35	4.27	4.33	4.34	4.44
消費量(mℓ)	4.18	4.23	4.26	4.32	4.28	4.38	4.33	4.43
$U^{(IV)}$ 量 (mg)	24.87	25.11	25.32	25.80	25.44	25.92	25.80	26.39
NaF法との 誤差 (mg)	+0.27	+0.51	+0.72	+1.20	+0.84	+1.32	+1.20	+1.79
增量 %	1.1	2.1	2.9	4.9	3.4	5.4	4.9	7.3

$K_2Cr_2O_7$ f : 5.9507表-3 直接滴定による N_2H_4 の影響分析結果(3)

図1 : ×

N_2H_4 添加量 (mg)	0.64	4.95	8.89	12.9
$K_2Cr_2O_7$ 消費量(mℓ)	4.16	4.25	4.36	4.40
$U^{(IV)}$ 量 (mg)	4.15	4.27	4.35	4.38
$U^{(IV)}$ 量 (mg)	24.73	25.35	25.92	26.12
NaF法との 誤差 (mg)	+0.13	+0.75	+1.32	+1.52
增量 %	0.5	3.0	5.4	6.2

注

 $U^{(IV)}$: 24.6 mgStandard $U^{(IV)}$ 溶液の分析 $U^{(IV)}$ (NaF法)

$$\begin{aligned} 4.15 \text{mℓ} / 0.2 \text{mℓ} \times 5.9353 \text{g/ℓ} &= 123.1 \text{g/ℓ} \\ 4.16 \text{mℓ} / 0.2 \text{mℓ} \times 5.9353 \text{g/ℓ} &= 123.4 \text{g/ℓ} \end{aligned} \quad \left. \right\} 123.3 \text{g/ℓ}$$

 N_2H_4

$$\begin{aligned} 0.95 \text{mℓ} / 1 \text{mℓ} \times 0.1058 \times 3.2 &= 3.22 \text{g/ℓ} \\ 0.94 \text{mℓ} / 1 \text{mℓ} \times 0.1058 \times 3.2 &= 3.18 \text{g/ℓ} \end{aligned} \quad \left. \right\} 3.20 \text{g/ℓ}$$

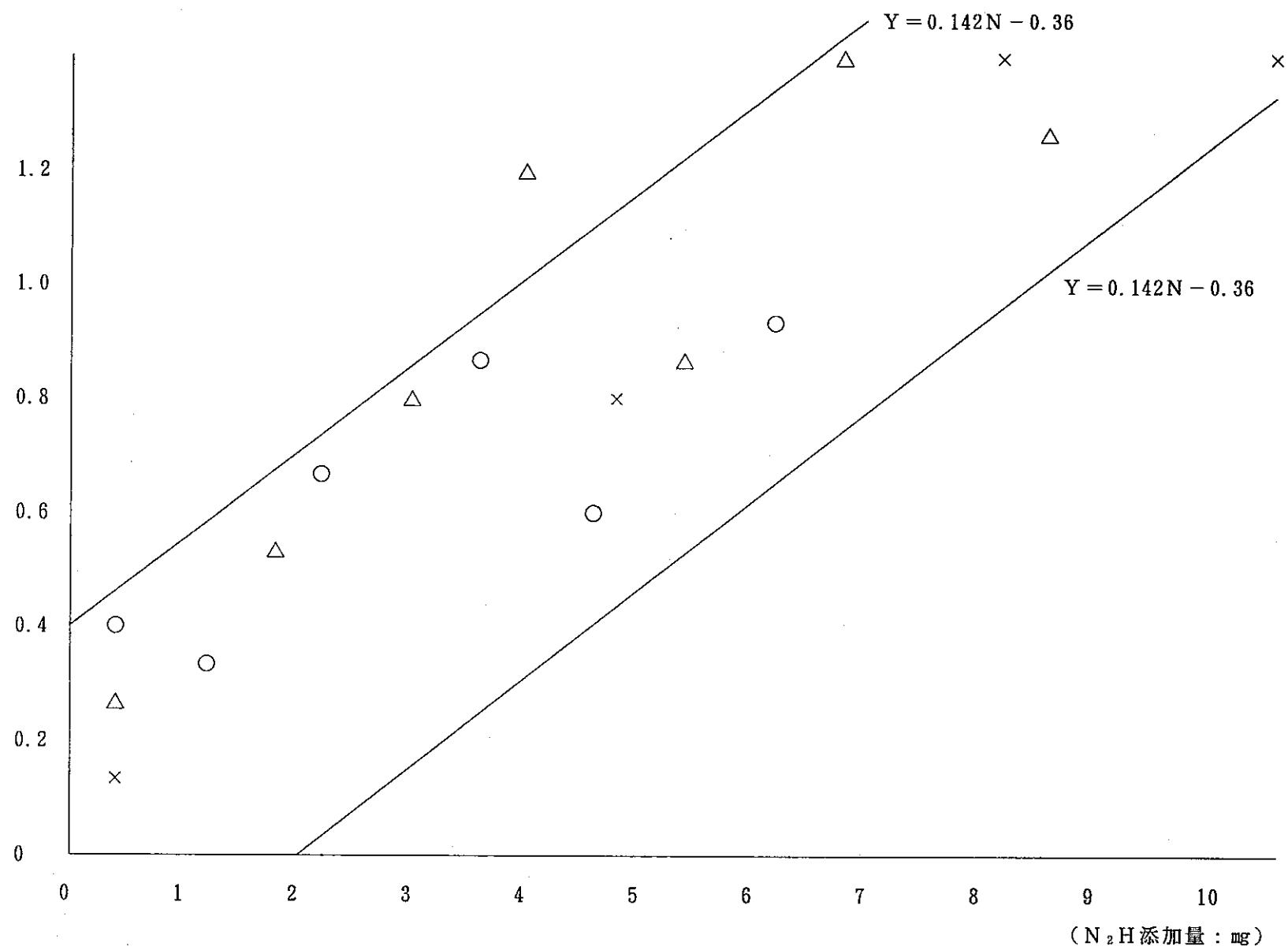
図-1 (U⁽¹¹³⁾: 直接滴定による見かけの増量: mg)

表-4 通常試料によるNaF法と直接法の比較分析結果

Sample No.	N ₂ H ₄	U ^(IV) [A] (直接法) (g/l)	U ^(IV) [B] (NaF 法) (g/l)	N ₂ H ₄ [C] (mg)	[A]-[B] (g/l)	[A]-[B] [C]	[A]-[B] (%) [A]
5450	5.74	11.3	11.1	5.74	0.2	0.03	1.8
5462	3.6	8.3	9.0	—	—	—	—
5463	2.0	10.0	9.0	2.0	1.0	0.50	11.1
5466	5.0	11.8	13.0	—	—	—	—
7893	3.23	103.6	94.4	3.23	9.2	2.85	9.7
7905	5.2	11.2	11.0	5.2	0.2	0.04	1.8
7869	3.9	118.3	124.0	—	—	—	—
5479	2.3	8.9	7.4	2.3	1.5	0.65	20.3
5478	4.8	9.2	5.7	4.8	3.5	0.73	61.4
5480	8.1	14.2	12.0	8.1	2.2	0.27	18.3
5404	4.54	8.7	7.9	4.54	0.8	0.18	10.1
8070	4.7	10.2	9.9	4.7	0.3	0.06	3.0
9525	5.0	10.5	1.8	5.0	0.7	0.14	7.1
9527	5.9	6.6	6.0	5.9	0.6	0.10	10.0
5445	7.03	12.0	9.4	7.03	2.6	0.37	27.7

11. アルファースペクトル法による
ウラン-232の分析法
(ASTM, 1977の抄訳)

(1977)

11. アルファースペクトル法によるウラン-232の分析法
(ASTM, 1977の抄訳)

(1977)

11. 1 測定範囲

ここに示す方法は、硝酸ウラン溶液中のウラン-232量を求める測定法で、濃度にして $0.05 \text{ ng}^{232}\text{U}/\text{g}^{235}\text{U}$ 程度のものに応用出来る。

11. 2 方法の概要

定容した硝酸ウラン溶液を、ステンレス円盤上に電着する。 ^{232}U の 5.28 MeV と 5.32 MeV の α 線及び、 ^{228}Th の 5.34 MeV と 5.42 MeV の α 線が測定出来る。測定装置は、表面障壁型検出器と波高分析器を用いる。 ^{232}U の 2 つのピークは、分離出来ずにひとつの一峰となってしまい、さらに ^{228}Th の α 線 (5.34 MeV) も分離出来ずにピークに重なって検出される。

円盤上の ^{232}U 量は、まず係数値を崩壊数に変換し、さらに崩壊数を ^{232}U の比放射能値 (c i/g) で割ることにより求める。試料中の自己吸収については、標準試料と測定試料の電着の厚さを同一にすることによって、避ける。

11. 3 装置

- (1) 電着装置 - 装置は四連のセルを持ち、それぞれ独自に操作することが出来る。電流は、D. C 35 V, 3 A に印加する。それぞれのセルで電流は、独自に自動制御することが出来る。攪拌器のスピードは、約 500 rpm である。
- (2) シリコン (Si) 表面障壁型検出器
- (3) 波高分析器

11. 4 試薬と器具

- (1) シュウ酸アンモニウム溶液 - 56.8 g ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を温かい蒸留水に溶かし、1 l に希釈する。
- (2) 電着用円盤 - 直径 5.2 mm, 表面を研磨したニッケル板または、表面研磨のステンレス円盤
- (3) ウラン標準試料 - 直径 5.0 mm の円盤上に天然ウラン 0.5 mg を電着したもの。

11. 5 操作手順

(1) 試料の前処理

- ① ウラン 2.5 mgを計り、 500 mlに希釀する。
- ② 電着用円盤を電着セルとガラス管（セル部）または、 fluoro Hene 上のゴム製Oリングの凹部中心に置く。
- ③ セル等とガスケットを一体にして、 円盤上に置く。この時円盤はセル低として、 電着セルの陰極として働く。
- ④ セル管と円盤間を気密させながら、 セル管を底部に締めつける。
- ⑤ セル中に、 0.4 Mのシュウ酸アンモニウム溶液 10 mlを加える。次にウラン 0.5 mgを含む試料を加える。
- ⑥ 蒸留水を加え、 試料の液量を 25 mlにする。
- ⑦ 電着セルを装置にある水浴（ウォーターバス）中、 (75~85 °C) にして置く。
- ⑧ 電着装置に電源を入れる。次に、 白金の陽極を溶液中に下げ、 円盤上 10 mmの所にする。
- ⑨ 電着している間、 水が蒸発するので蒸留水を補充する。
- ⑩ 45 分後、 電着装置からセルを取り出し、 すばやく電解液を流し出す。
- ⑪ 約 15 mlのエタノールをセルに入れて洗い、 電着を乾かす。
- ⑫ セル管をはずし、 425 °Cの電機炉に 10 分間入れて円盤上のウランを加熱する。

(2) 測 定

- ① 表面障壁型検出器のもとに、 ウラン標準試料（崩開数が既知のもの。）を置く。真空槽を真空にし、 バイアス電圧を印加する。検出器の検出効果を求めるため、 20 分間、 α 測定を行う。
- ② 次に、 検出器下にウラン試料を置く。真空にし、 バイアス電圧を印加する。40 分間測定する。もし、 試料の ^{232}U の α 線ピークが十分強い時は、 測定時間を短縮してもよい。
- ③ 5.3 MeV ピークのカウント数（積分値）を求める。このピークは、 ^{232}U の 5.32 MeV と 5.28 MeV の他に、 ^{228}Th の 5.34 MeV ピークも重なっている。同時に、 ^{228}Th の 5.42 MeV ピークも測定することが出来る。

11. 6 計 算

(1) ^{232}U の c p m は、次式より求める。

$$^{232}\text{C} = \frac{(C_{5.3} - B_{5.3}) - 0.394 (C_{5.42} - B_{5.42})}{t}$$

ここで

 ^{232}C : ^{232}U の c p m $C_{5.3}$: 5.3 MeV ピークのカウント数（積分値）。このピークは、 ^{232}U の 5.32 MeV と 5.28 MeV 及び ^{228}Th の 5.34 MeV ピークが重なり合っている。 $C_{5.42}$: ^{228}Th の 5.42 MeV ピークのカウント数（積分値） $B_{5.3}$: 5.3 MeV ピーク位置のバックグラウンド数 $B_{5.42}$: 5.42 MeV ピーク位置のバックグラウンド数 t : $C_{5.3}$ 及び $C_{5.42}$ の測定時間（分）0.394 : ^{228}Th について、5.42 MeV のカウント数に対する 5.34 MeV のカウント数の比である。

(2) 計数効率 (E) は、次式より求める。

$$E = ^{235+238}\text{C} / A$$

ここで

 C : ウラン標準試料の c p m A : ウラン標準試料の崩壊数(3) 試料中の ^{232}U の崩壊率 (D) は、次式より求める。

$$D = ^{232}\text{C} / E$$

ここで

 D : 試料中の ^{232}U の d p m E : 計算効率(4) 試料中の ^{235}U グラム当りの $^{232}\text{U} + 1$ グラム量は、次式より求める。

$$^{232}\text{U} / ^{235}\text{U} \text{ n g/g} = \frac{D}{4.65 \times 10^4 (W) (F)}$$

ここで

 4.65×10^4 : $^{232}\text{U} + 1$ グラム当り及び分当りの ^{232}U の α 崩壊率 W : 円盤上の試料重量 (g) D : 試料中の分当りの崩壊率 F : 試料中の ^{235}U の重量パーセント

C 799

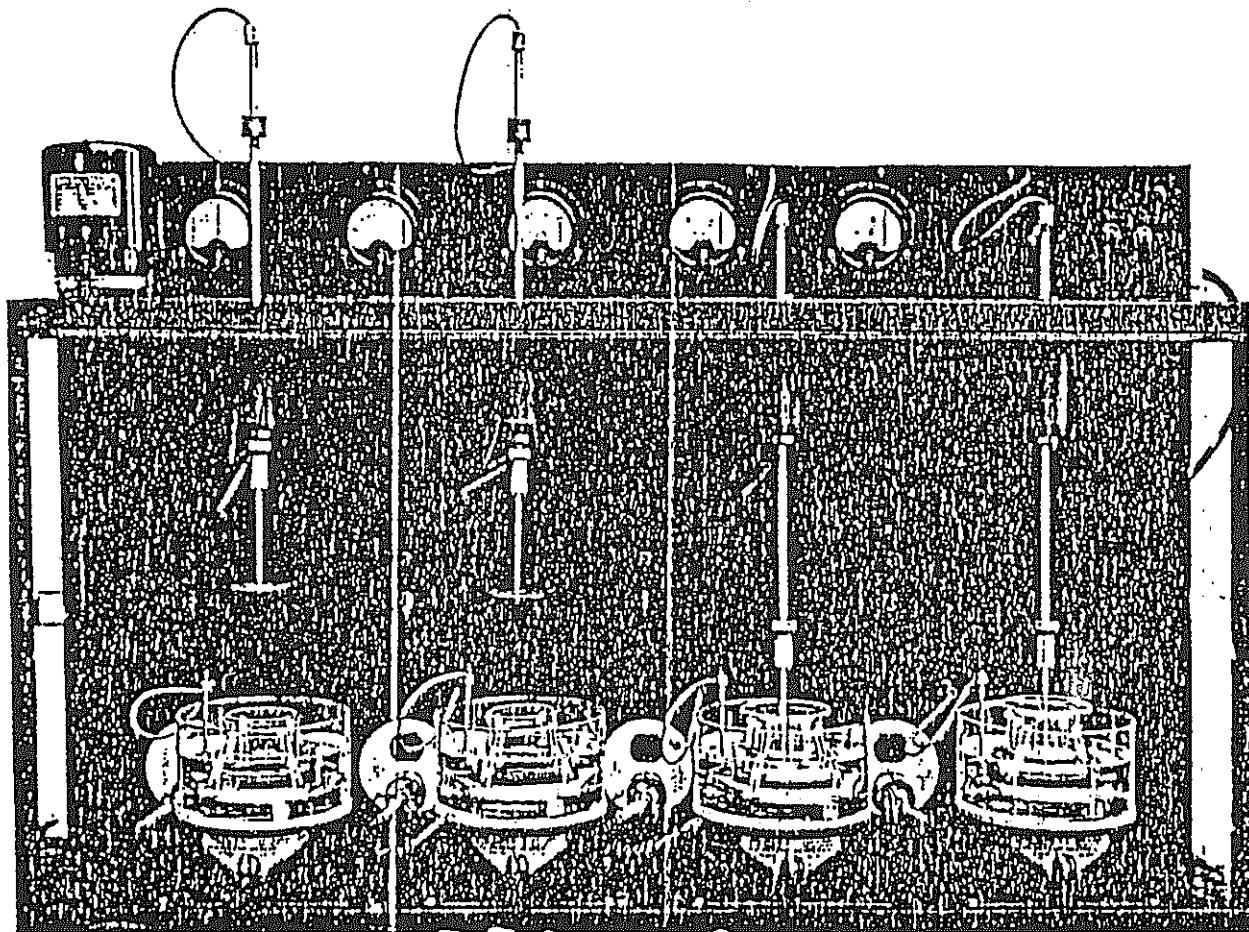


FIG. 2 Multiple-Cell Electroplating Apparatus.

12. T O P O 抽出 - D B M 発色法による
微量ウランの定量 「中間報告」

(1 9 7 7)

12. T O P O 抽出 - D B M 発色法による微量ウランの定量
(中間報告)

(1977)

12. 1 目的

D B M 法に与える Fe の影響を除去するため。

12. 2 実験及び結果

(1) T O P O 溶剤の選択

シクロヘキサン、ベンゼン、酢酸エチル、n-dodecane、で検討したが、酢酸エチル D B M と完全に均一混合相になった。他はならない。

(2) 抽出酸濃度の影響

有機相・水相を 5 ml : 5 ml で 1 分抽出し、有機相から 1 ml Sampling し、D B M で発色した。
・水相は、0.5 N ~ 5 N に調整し行なった。

結果；0.5 N ~ 3 N の間で満足できる抽出率が得られた。（図-1）

(3) 検量線の作成

従来の検量線とはほぼ同一の係数がえられた。（図-2）

(4) Fe³⁺の影響

Fe が抽出され妨害した。（図-3）

対策 ① Fe³⁺ → Fe²⁺ 変換（抽出前）（図-3）

Fe³⁺より Fe²⁺の抽出率が良く効果なし

② マスキング（トリエタノールアミン）・・・抽出前（図-3, 4）

・若干効果がありそうだが効果は少ない。

・トリエタノールアミンを増加しても効果がなかった。

12. 3 結論

- (1) ウランがほとんど含まれていない所では、本法でも影響が大きい。
- (2) 塩酸ヒドロキシリルアミン添加 (Fe³⁺ → Fe²⁺) 法と同じような効果しか得られない。

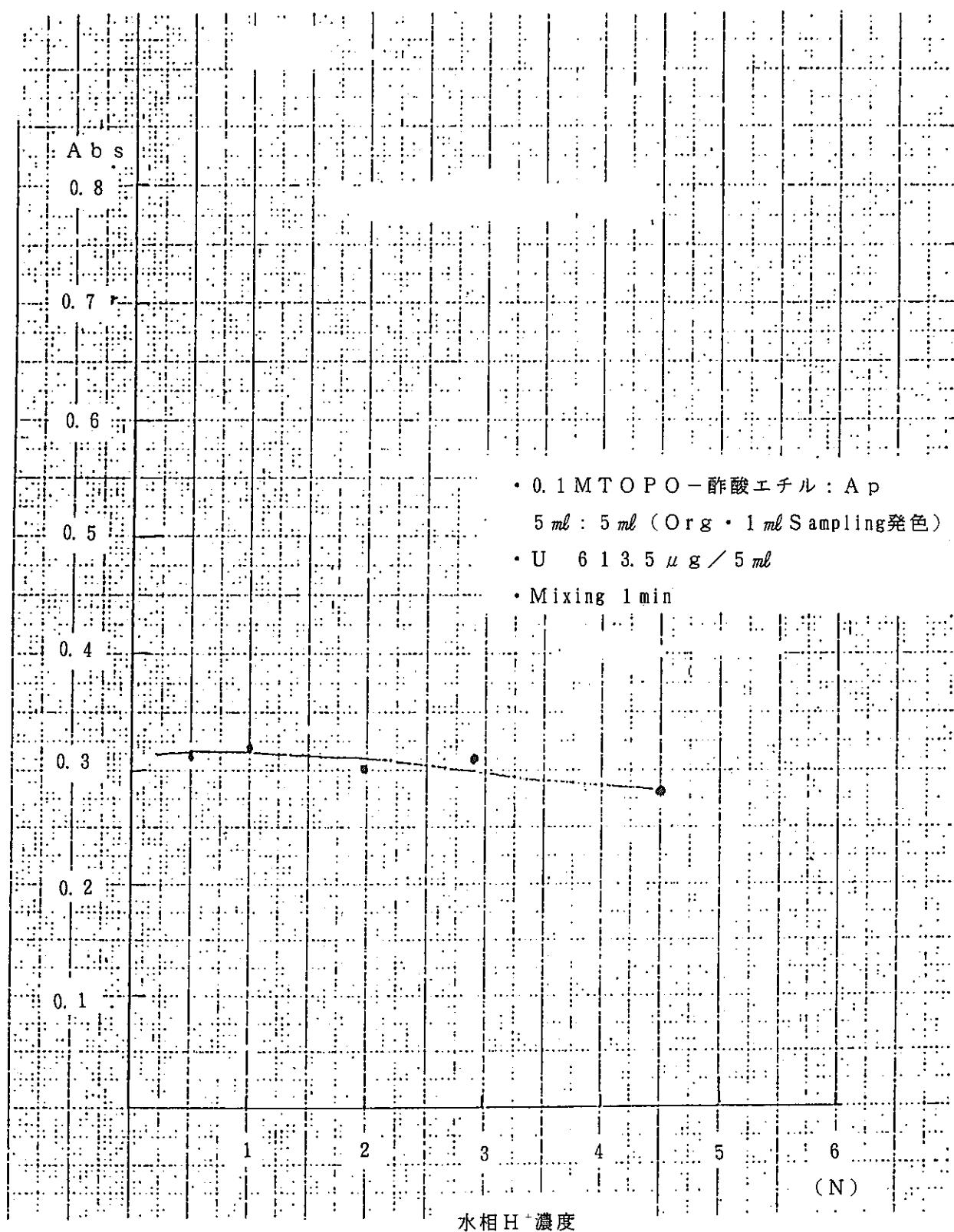


図-1 抽出酸濃度の影響

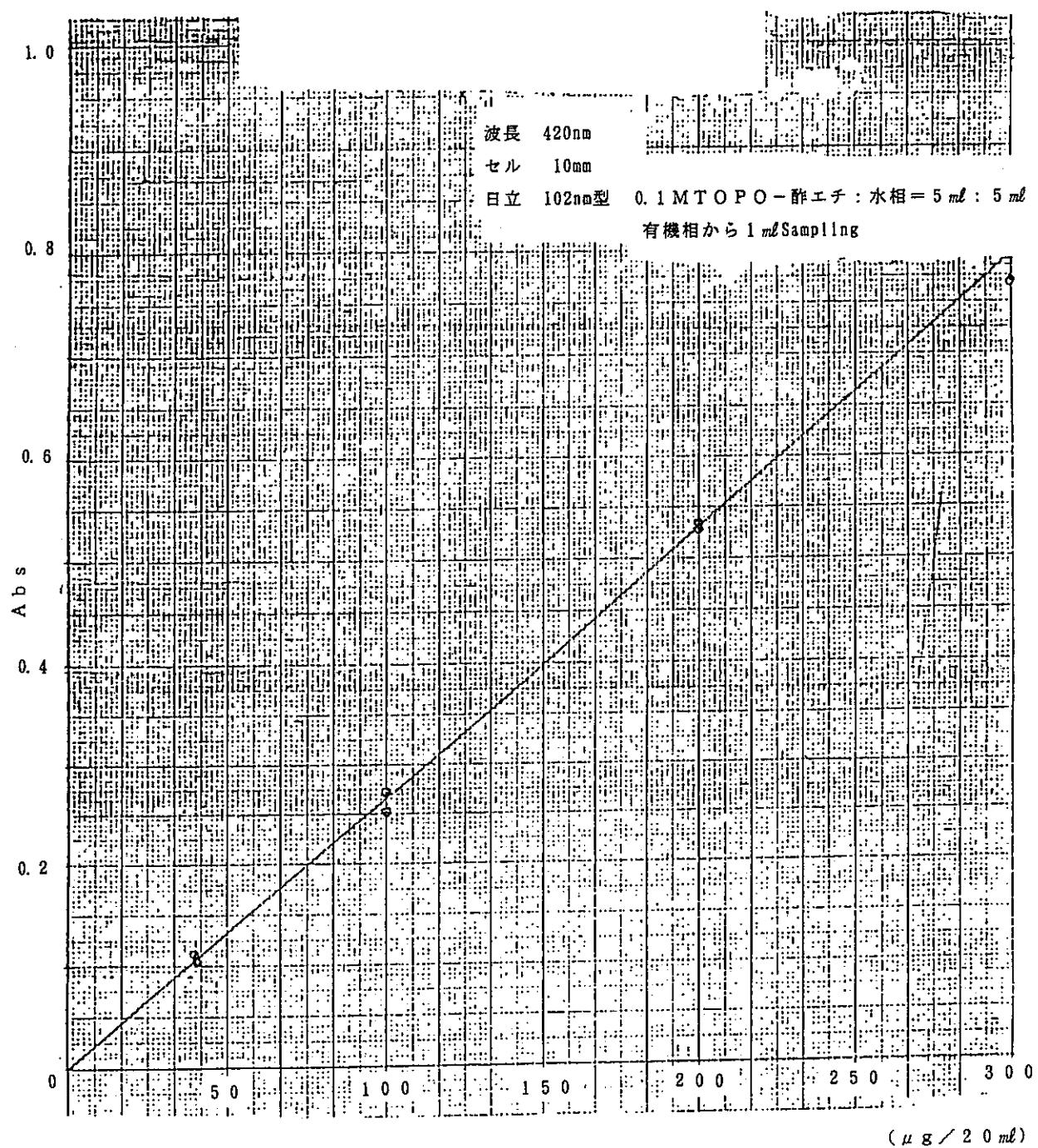
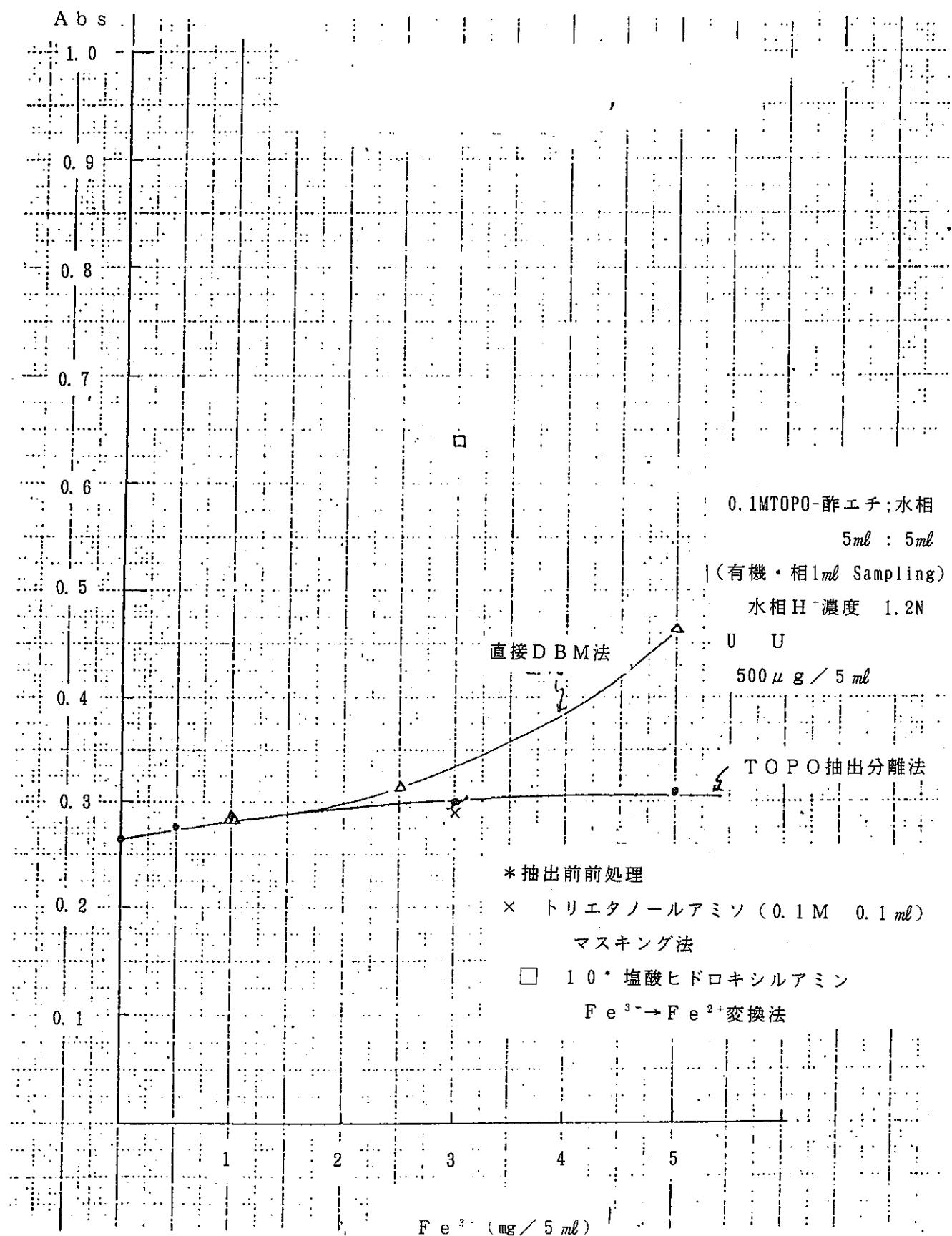


図-2 TOPO抽出-DBM発色法による検量線の一例(酸濃度1N)

図-3 TOPO抽出-DBM発色法に対するFe³⁺の影響

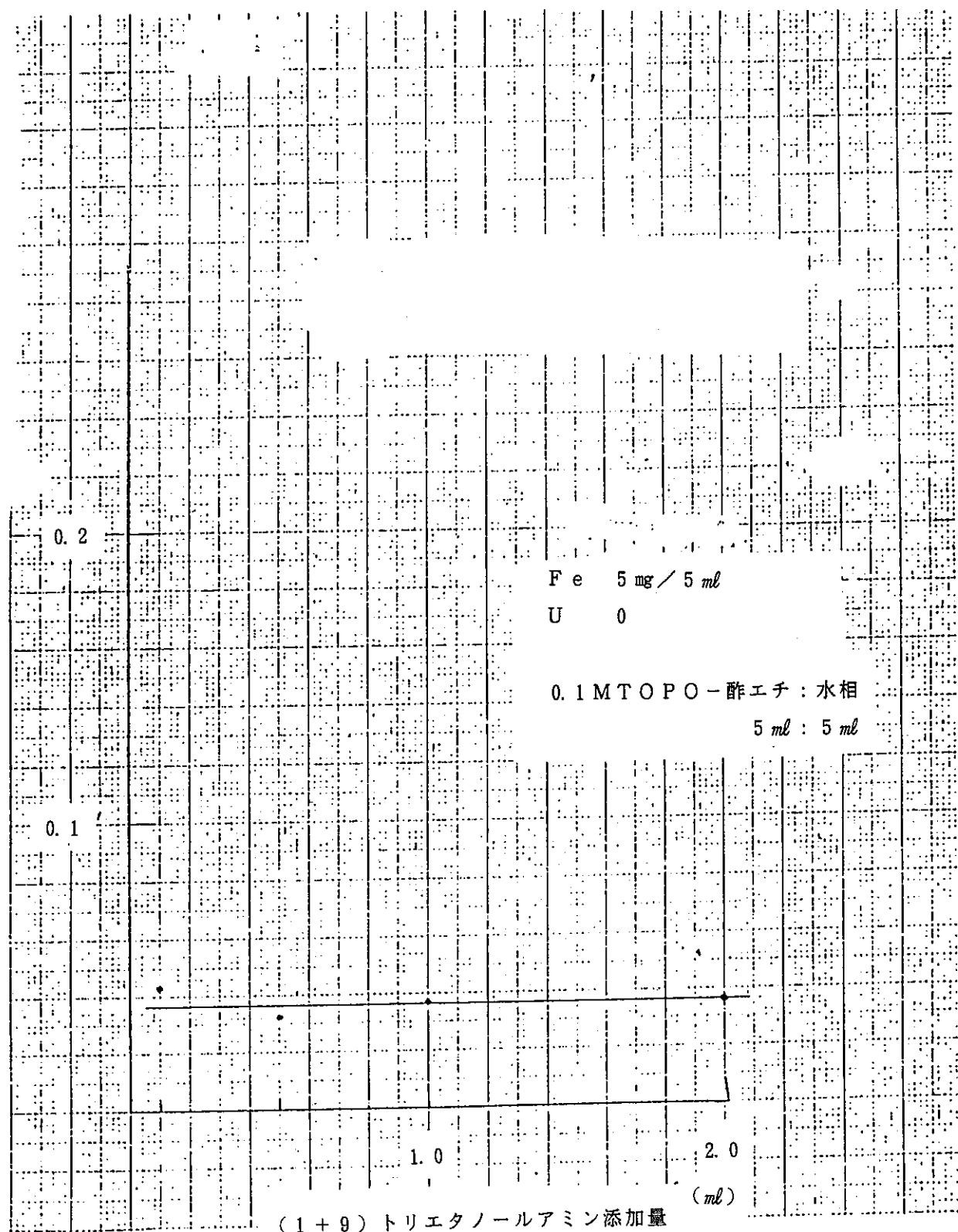


図-4 トリエタノールアミンによる Fe^{3+} のマスキング
(抽出前・前処理)

13. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ マスキング -
過酸化水素添加による $\text{U} \cdot \text{H}^+$ の
同時滴定法に及ぼす Pu^{4+} の
影響検討報告

(1 9 7 8)

13. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ マスキングー過酸化水素添加による U・H⁺の同時滴定法に及ぼすPu⁴⁺の影響検討報告

(1978)

13. 1 目的

U・H⁺同時滴定法に及ぼすPu⁴⁺の影響を検討する。

13. 2 実験および結果

ウラン溶液(48.57 g/l, 0.66) 0.5 mlをビーカに採取し、プルトニウム溶液(17.02 g/l, 3N)の添加量を、0, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 mlと変化させ、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ マスキングー過酸化水素添加によるU, H⁺の同時滴定法でウランを分析した。

その結果図-1に示すように、プルトニウム添加量の増加により、明らかにウラン分析値が上昇する結果を得た。プルトニウム添加量に対するウラン分析値の上昇率は、およそ2段階になっており、プルトニウム添加量10 mgまでは、U : 1 g/l / Pu : 1 mgであり、添加量が10~30 mgの範囲は、U : 0.6 g/l / Pu : 1 mgであった。

13. 3 考察

上記2の結果から、ウランとプルトニウムの存在比が、1近くあることが予想される。OTL等の試料のウランの分析方法として、首題の方法が適用できないことを確認した。

現再処理マニュアルでこれらの試料に対処するには、酢酸エチル抽出法でプルトニウムとウランを分離した後、DBM法に適した濃度範囲に希釈し、ウランを分析することが望ましいと考えます。

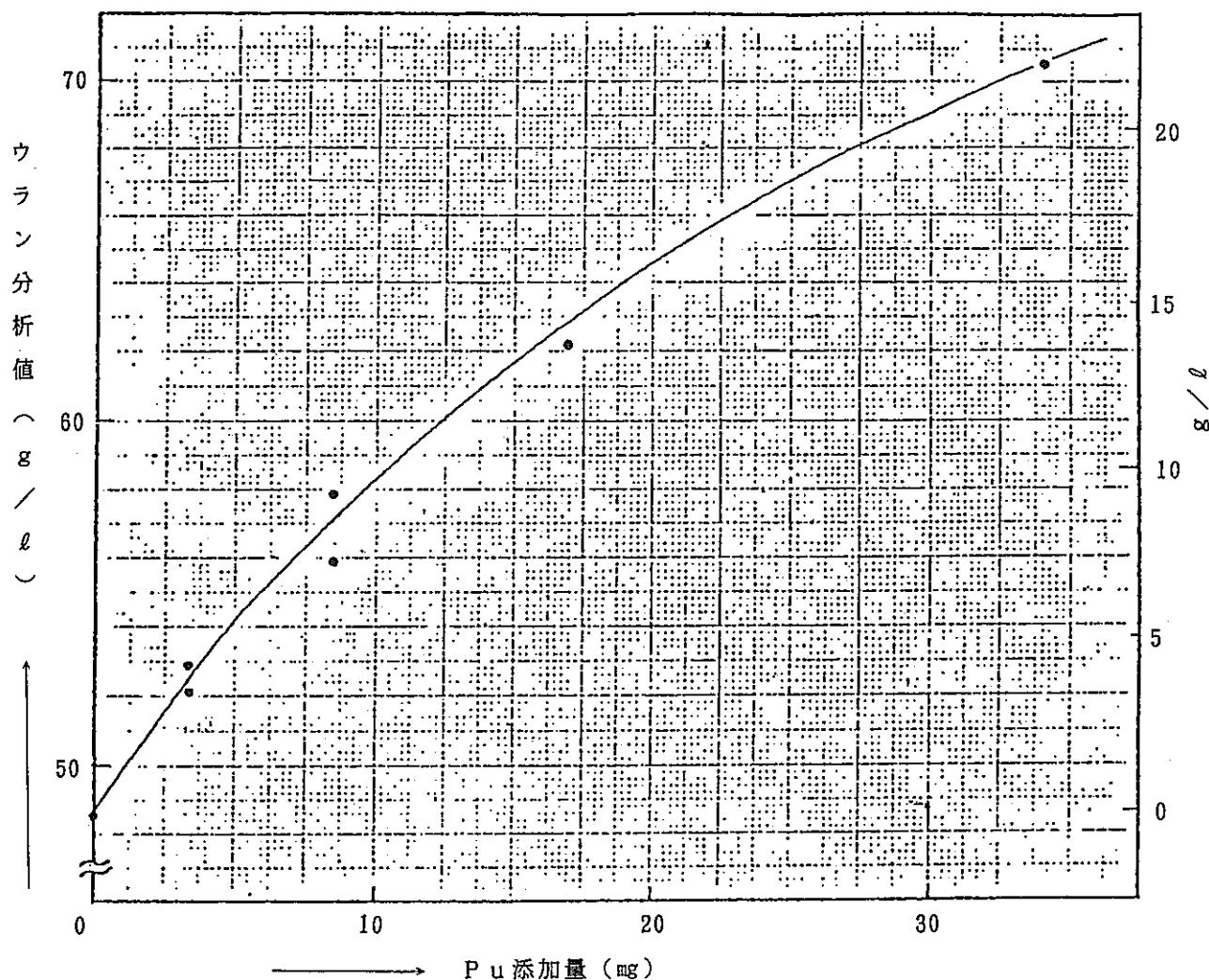


図-1 同時滴定法（ウラン）に及ぼすPu影響

分析方法： $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ マスキング - 過酸化水素添加による U, H⁺ 同時滴定法

U 溶液 : $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.66 \text{ NHNO}_3$ (48.57 g/l) 溶液 0.5 ml 一定

Pu 溶液 : $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3 \text{ NHNO}_3$ (17.02 g/l) 溶液

(0.2, 0.5, 1.0, 2.0 ml) 添加

滴定試薬 : NaOH · (0.1953 N)

滴定装置 : ラット (SET 使用)

14. 直接 D B M 発色法および過酸化水素
法に及ぼす、プルトニウム (IV)
鉄 (III) の影響

(1978)

14. 直接DBM発色法および過酸化水素法に及ぼす、
プルトニウム(IV), 鉄(III)の影響

(1978)

14. 1 直接DBM発色法

(1) プルトニウム(IV)の影響

ウラン溶液($270 \mu\text{g}/\text{ml}$) 0.5 ml をメスフラスコ(容量 20 ml)に採り、硝酸プルトニウム溶液($3.8 \text{ g}/\text{l}$)を 0 ml , 0.1 ml , 0.2 ml , 0.5 ml を加え、DBM溶液で定容した後良く攪拌し、直ちにフローセルに移し、DBM溶液を対照に、波長 420 nm における吸光度を測定した。

その結果図-1に示すように、時間と共に吸光度が減少し、経過時間15分頃から吸光度が安定した。また、図-2に吸光度が一定した時のプルトニウム添加量と吸光度の関係を示した。その結果、プルトニウム 4 mg 採取した場合、吸光度で $+0.1$ の妨害があった。

(2) 鉄(III)の影響

硝酸第2鉄溶液($1 \text{ g}/\text{l}$) 0.05 ml , 0.1 ml , 0.2 ml , 0.5 ml , をメスフラスコ(容量 20 ml)に採り、DBM溶液で定容した後、DBM溶液を対照に波長 420 nm における吸光度を測定した。

その結果図-3に示すように、鉄 0.13 mg 採取で、吸光度 $+0.1$ の妨害があった。

14. 2 過酸化水素法

ウラン溶液($9 \text{ g}/\text{l}$) 0.5 ml をメスフラスコ(容量 50 ml)に採り、硝酸プルトニウム溶液($3.8 \text{ g}/\text{l}$)を、 0 ml , 0.1 ml , 0.2 ml , 0.5 ml を加え、過酸化水素混合溶液で定量した後、良く攪拌した。この時点でプルトニウムが多くなるにしたがい、プルトニウムの加水分解物が液表面に浮いてきた。これをあらかじめコマゴメピペットで除去した後、フローセルに移し、水を対照に波長 420 nm とおける吸光度を測定した。

その結果、経時変化による吸光度の変化はなかった。

また、図-4にプルトニウム添加量と吸光度の関係を示した。

プルトニウム 1 mg 添加で吸光度 $+0.02$ の妨害があった。

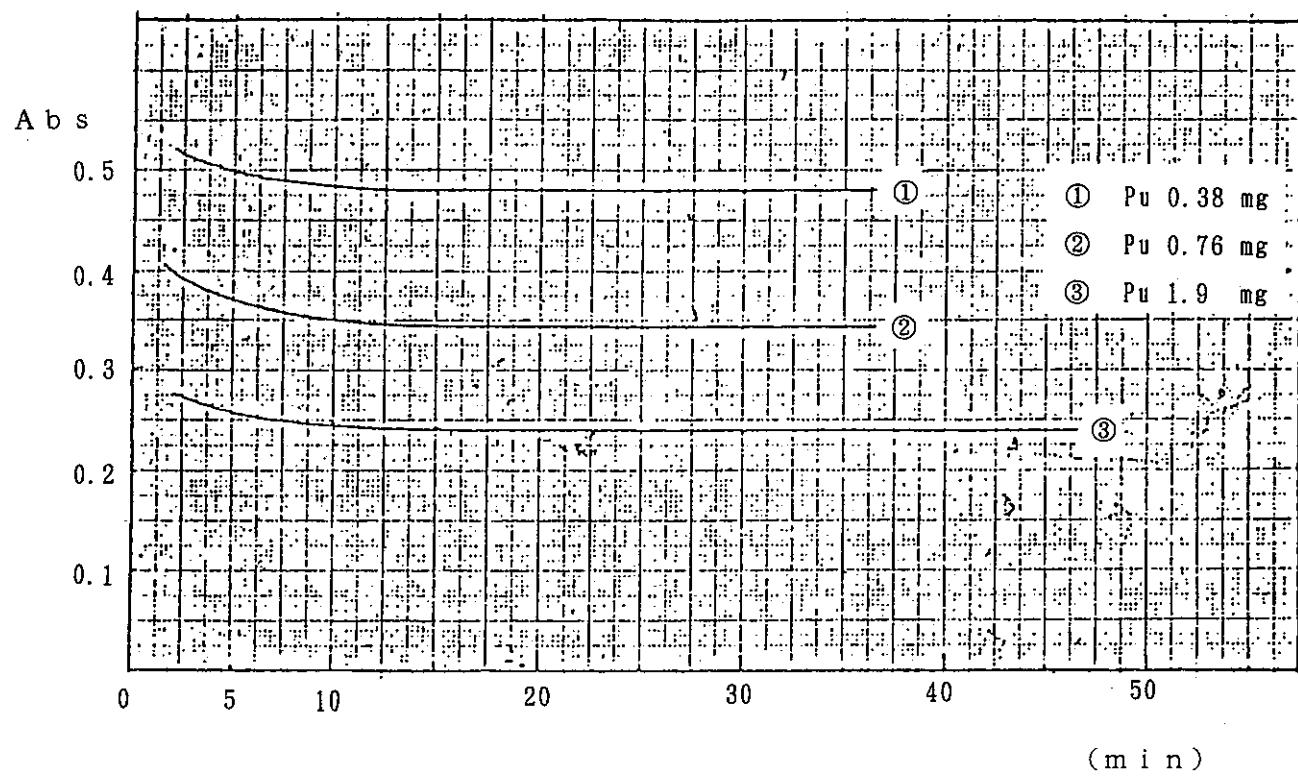


図-1 直接DBM法に与えるPuの影響

— ウラン溶液 ($270 \mu\text{g}/\text{ml}$) : 0.5 ml
 — 硝酸プルトニウム溶液 ($3.8 \text{ g}/\text{l}$) : 0.1 ml , 0.2 ml , 0.5 ml 添加
 — DBM 20 ml 定容

— 波 長 420 nm
 — セ ル 10 mm
 — DBM 対 照
 — 日立 120型フローセル

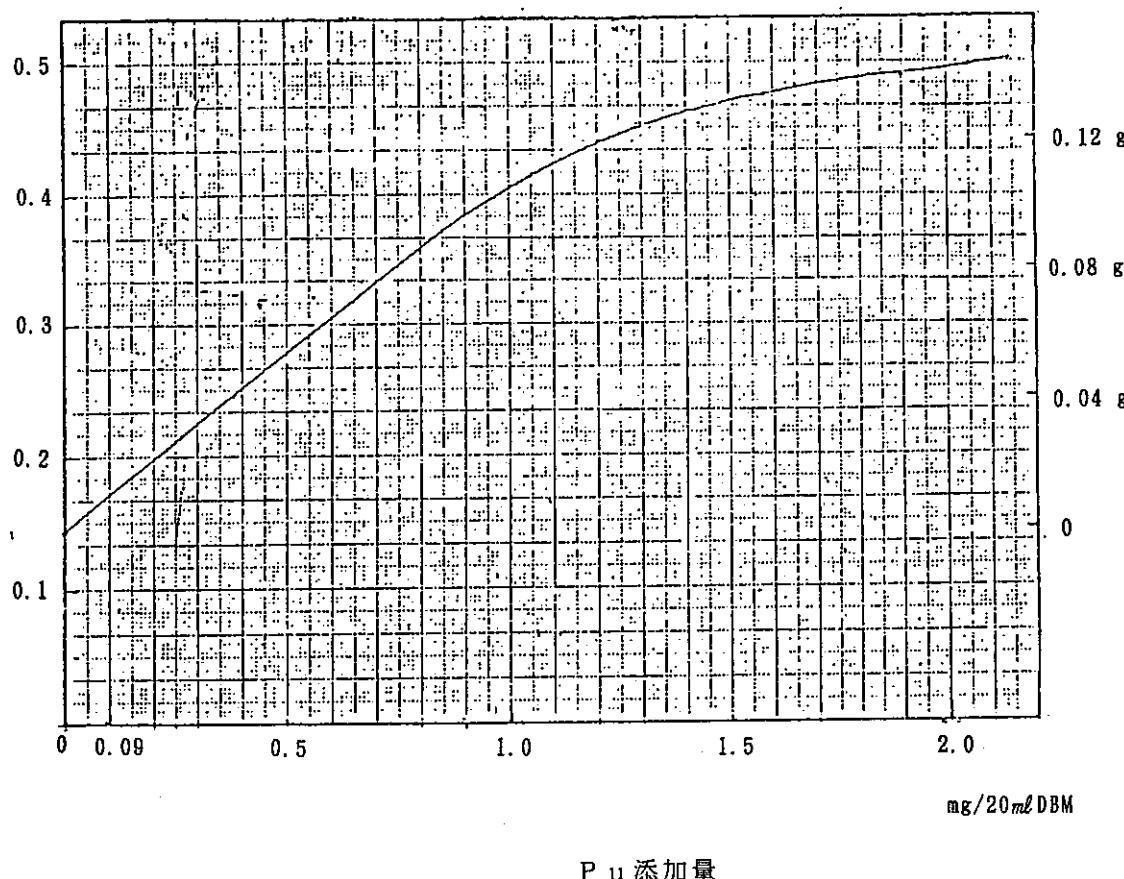


図-2 直接DBM法に与えるPuの影響

- ウラン溶液 ($270 \mu\text{g}/\text{ml}$) : 0.5 ml一定
- 硝酸プルトニウム溶液 ($3.8 \text{ g}/\ell$) : 0.1 ml, 0.2 ml, 0.5 ml添加
- DBM 20 ml定容

- 波 長 420 nm
- セ ル 10 mm
- DBM 対 照
- 日立120型フローセル

A b s

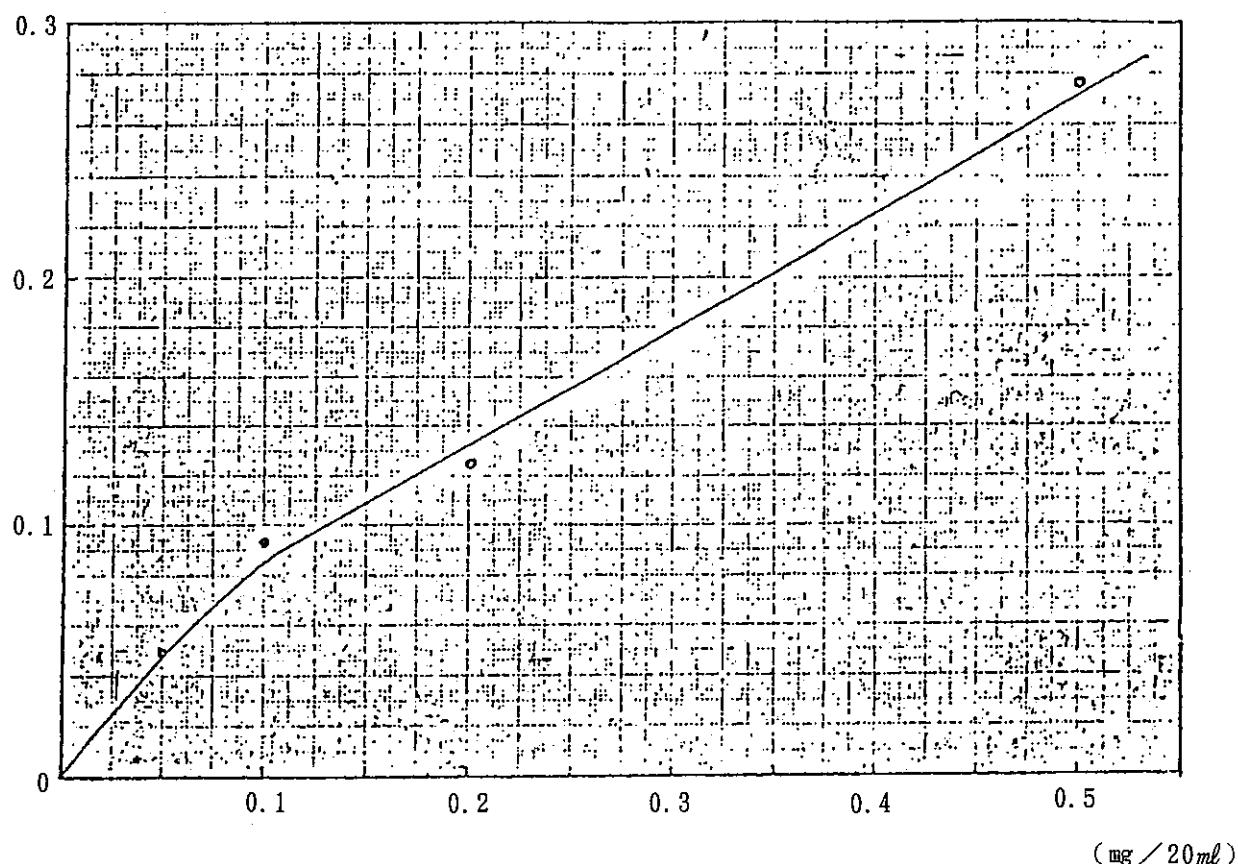
Fe³⁺-添加量

図-3 鉄の直接DBMに及ぼす影響

鉄の化学形: Fe (NO₃)₃

□ Fe³⁺ (1 g / ℥ in 2 NH₄NO₃) : 0.05 mℓ, 0.1 mℓ, 0.2 mℓ, 0.5 mℓ 添加
 □ DBM 20 mℓ 定容

□ 波長 420 nm
 □ セル 10 mm
 □ 日立120型フローセル
 □ DBM 対照

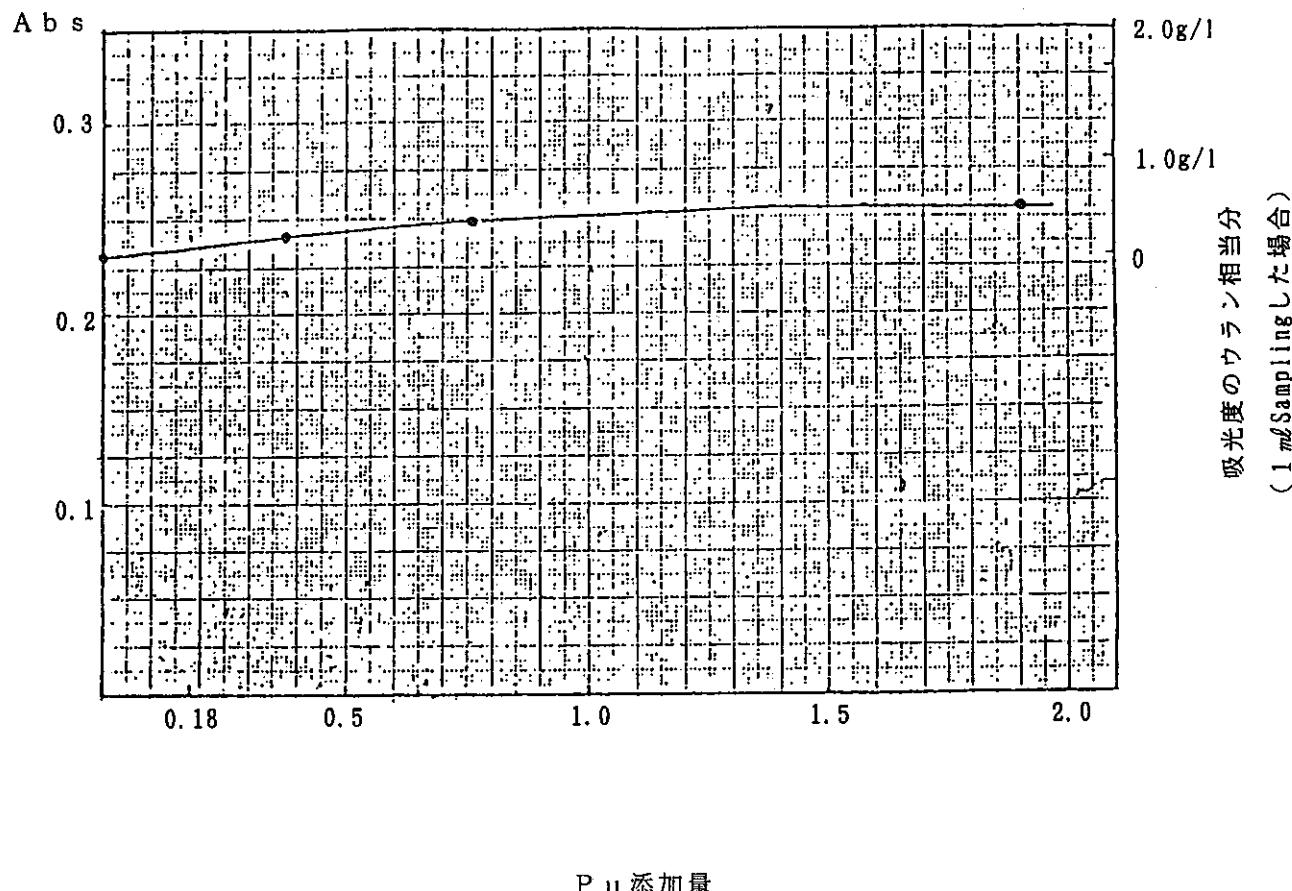


図-4 過酸化水素法に与えるPuの影響

- ウラン溶液 (9 g/l) : 0.5 ml一定
- 硝酸プルトニウム溶液 (3.8 g/l) : 0.1 ml, 0.2 ml, 0.5 ml添加
- 過酸化水素混合溶液 : 50 ml定量

- 波 長 420 nm
- セ ル 10 mm
- D B M 対 照
- 日立120型フローセル

15. Tri-n-Octylphosphine Oxide (TOPO) 抽出-
D B M発色法によるウランの定量
(検討報告-1)

(1978)

15. Tri-n-Octylphosphine Oxide (TOPO)
 抽出-D BM発色法によるウランの定量（検討報告-1）
 (1978)

15. 1 はじめに

直接D BM発色によるウランの分析法は、妨害元素としてプルトニウム、鉄、ジルコニウム等があり比較的妨害を受けやすい分析法である。これらの妨害を除去する方法として、酢酸エチル抽出-D BM発色法（以下酢エチ法と略す）があり、すでに当課でも実用されているが、HA、MAルーチンラインでは実用されていない。

フランスのラ・アーグでは、酢酸エチルが消防法の規定により使用が禁止されているため、Tri-n-Octylphosphine Oxide (TOPO) - シクロヘキサン抽出-D BM発色法を採用し、鉄を含む試料等に実使用している。

日本では、酢酸エチルが消防法の規定を受けていないため使用できる。また、酢エチ法を実施しようとするセル及びG. Box内では、火気を使用していないため問題ないと思われる。

しかし、現在の酢エチ法をセルラインで実施する場合、塩析剤、および酸濃度の調整、試薬添加ラインの本数等の問題がある。そこで、TOPO抽出-D BM発色法をセルライン中のウランの分析法として採用できるかどうか、従来の酢エチ法と比較しながら検討したので報告する。

15. 2 試薬および装置

- (1) ウラン標準溶液；計量グループで標定したワーキング・スタンダードを希釈して使用した。
- (2) 0.1M TOPO ; Tri-n-Octylphosphine Oxide (TOPO)
 - 酢エチ溶液 38.6 g を酢酸エチル 1 l に溶解する。
- (3) D B M 溶液；従来通り
- (4) 塩酸ヒドロキシ；塩酸ヒドロキシルアミン溶液 100 g を水 1 l に溶解する。
 ルアミン溶液 (10%)
- (5) 分光光度計；日立 102 形分光光度計

15. 3 定量操作

- (1) ウラン量として、40 μ g ~ 200 μ g を抽出容器に採取し、酸濃度が 0.1 N ~ 3 N になるように調整しながら全量を 10 ml に調整する。

- (2) プルトニウムを含む試料に対しては、塩酸ヒドロキシルアミン溶液(10%) 1mlを滴加し良く攪拌する。
- (3) 0.1M T O P O - 酢酸エチル溶液 10mlを加え、2分間攪拌抽出する。
- (4) 5分間静置後、酢酸エチル相からメスフラスコ(容量20ml)に採取し D B M 溶液で20mlに定溶する。
- (5) 十分攪拌した後約10分間放置後、適量を10mmセルに移し、波長420nmで試薬ランクを対照に吸光度を測定する。あらかじめ作成してある検量線よりウラン含有量を求める。

15. 4 予備実験

(1) T O P O 溶解溶剤の選択

T O P O 溶解溶剤として、ラ・アーグではシクロヘキサンを用いているが検討した所、シクロヘキサン相はD B M 発色法と混合均一相にならず2相に分離し、さらにシクロヘキサン相で発色するという減少があった。D B M 発色法溶液で発色した後そのままの形で測定するのが遠隔操作性上好ましいため、シクロヘキサンは、T O P O の溶解溶剤として滴していない。

そこで、T O P O の溶解溶剤として酢酸エチルを用い先に検討し、良好な結果が得られているが、0.1M T O P O をn-dodecane、ベンゼン、トルエン、n-ブチルアルコール、キシレンに溶解し、ウラン溶液(0.2g·U/l、1N HNO₃) 5mlと1:1で攪拌し、5分間放置後、水相、有機相から各々1ml採取し D B M 溶液で発色し20mlに定溶した後、その吸光度およびD B M 発色法溶液との混合状態の観察を行なった。その結果を表-1に示す。

表-1 TOPO溶解溶剤の選択

TOPO溶解溶剤	抽出操作後の 水相吸光度	抽出操作後の溶媒		備 考
		DBMとの混合状態	吸光度	
シクロヘキサン	0.003	2層分離 水相側 0.003 溶媒側 0.121		溶媒相が黄色に発色
n-dodecane	0.005	" 0.169		溶媒相が黄色に発色
ベンゼン	0.003	" 0.195		約 1/2が DBMに溶解した
トルエン	0.003	" 0.048		溶媒相が黄色に発色
V-ブチルアルコール	0.078	均一相 0.446		
キシレン	0.007	2相分離 0.056		溶媒相が黄色に発色
酢酸エチル		均一相		

表-1に示すように、0.1M TOPOを各溶媒に溶解することにより、それぞれ100%ウランを抽出していると思われるが、溶媒相がDBM溶液相にストリップされないため、両相で発色しているものと思われる。したがって、TOPOの溶解溶剤としては、DBM相と完全に混合均一相となることが要求されるため、検討した溶媒の中では、n-ブチルアルコールと酢酸エチルがこの条件を満たすことになる。

また、n-ブチルアルコールで、水相酸濃度による吸光度の変化および鉄の影響を検討した。

その結果図-1および2に示すように、水相酸濃度による吸光度の変化が大きく、実用面で問題がある。鉄については、溶媒相に抽出されるが酸で洗浄することにより、その妨害を除去することができる。しかし、HA等の遠隔分析において抽出した溶媒をさらに洗浄することは、操作性および迅速性から適当でない。

次に、TOPO溶解溶剤として酢酸エチルを用いたところ、良好な結果が得られたので本報5.以降に詳細を報告する。

15. 5 実験および結果

(1) 吸収曲線の作成

ウラン標準溶液（ウラン濃度 0.31%、硝酸濃度 1N）1mlを抽出容器に採取し、水相酸濃度が 1N になるように調整しながら全量を 5ml に調整した。0.1M TOPO-酢酸エチル溶液 5ml を加え、2分間攪拌抽出後 5分間静置し、酢酸エチル相から 1ml 採取 DBM 溶液で 20ml に定容した。十分攪拌し、30分以上放置後適量を 10mm セルに移し、DBM 溶液を対照に波長 390nm～520nm 間の吸収曲線を作成した。また、直接 DBM 発色法を比較するためにウラン標準溶液（ウラン濃度 0.31g/l）0.2ml 採取後 DBM 溶液で 20ml に定容したのち、同様に吸収曲線を作成した。

その結果図-3 に示すように直接 DBM 発色法におけるピークトップは、波長 404nm 付近にあり、本法におけるそれは波長 407nm 付近にあった。両法におけるピークトップの位置に若干のズレがあったが、吸光度の高さとしては共に同値であり、感度は両法とも同一であった。

波長設定は、ピークトップで測定するのが感度が良く好ましいと思われるが、当分析課における他ウラン比色分析法（直接 DBM 法、アルカリ H₂O₂ 法、H₃PO₄ 直接比色法）は、波長統一のため全て波長 420nm に設定している関係上、本法も実用性の面から、波長 420nm に設定することにした。

(2) 水相酸濃度による吸光度の変化

再処理工程中の酸濃度は、0.02N～1.0N と広い範囲であり、その酸濃度による抽出率への 0.068N、0.104N、0.519N、0.983N、1.80N、2.69N、4.80N、9.45N に、ウラン濃度を 0.20% に調整した溶液 5ml と、0.1M TOPO-酢酸エチル溶液 5ml を抽出容器に採り、5 分間攪拌抽出後、有機相から 1ml をメスフラスコ（容量 20ml）に採取し、DBM 溶液で定容した後、DBM 溶液を対照に 420nm における吸光度を測定した。さらに、TOPO を含まない酢酸エチルのみによる操作も同様に行ない、吸光度を測定した。

その結果図-4 に示す様に、水相酸濃度が 0.1N～3N の間ではほぼ同一の吸光度が得られた。水相酸濃度がそれよりも高くなったり低くなったりすると、吸光度が定下した。また、水相酸濃度が、9.45N の場合は、TOPO と硝酸が反応し、亜硝酸ガスを発生し測定不可能であった。

酢酸エチルのみによる抽出では、酸濃度の上昇と共に吸光度も上昇した。これは、硝酸が塩析剤として働いているためと思われる。

以上の結果から、水相酸濃度により酢酸エチルのみでは吸光度に変化があるが、0.1M

のTOPOを溶解することにより0.1N～3Nの間において同一の吸光度（抽出率100%）が得られた。実際の分析では、水相酸濃度に特別の配慮をせずに分析することができる。（酢エチ法は、水相酸濃度を0.5Nに調整する必要がある。）

また、酢エチ法における硝酸アルミニウムのような特別の塩析剤を必要とせず、硝酸溶液のまま抽出できるため、HAライン等における試薬添加ラインの本数を減らすことができる。

本法における注意的は、水相酸濃度が9.45Nというように高濃度になると、TOPOと激しく反応し、亜硝酸ガスを発生するため好ましくない。また、長時間に渡り、TOPOと酸を接触させておくと微小ながらTOPOと硝酸が反応し抽出率に影響をおぼすため、手順通り直ちに操作を進める必要がある。

(3) TOPO添加量の検討

TOPO最適添加量を決めるため次の実験を行なった。

ウラン濃度0.10g/l、0.20g/l、0.31g/l、各々硝酸濃度1Nの溶液を調整し、TOPO濃度を変化させたTOPO-酢酸エチル溶液5mlと、ウラン溶液5mlを5分間攪拌抽出し、5分間放置後、有機相から1mlをメスフラスコ（容量20ml）に採取し、DBM溶液で定容し、DBM溶液を対照に波長420nmにおける吸光度を測定した。その結果を図-5に示す。さらに、ウラン濃度0.31g/lについては、水相についても1ml採取し、同様に吸光度を測定した。その結果を図-6に示す。

この結果図-5に示すように、TOPO濃度とウラン量の関係は、ウラン濃度に関係なくTOPO濃度が 1×10^{-3} Molまでは除々に吸光度が増し、それをすぎると急激に吸光度が上昇する。 2.5×10^{-2} MolをすぎるとDBM溶液と反応し白濁した。

[考察]

図-5からウランとTOPOの当量関係を考察した。

図-5の吸光度が一定になる点の[TOPO(M)/U(M)]を求めると、

0.10g/lでは、59.5、0.20g/lでは、35.7、0.31g/lでは、19.2となり、科学的当量性がない。

同じ様に吸光度が急激に上昇する点の[TOPO(M)/U(M)]を求めてみると、0.20g/lでは、1.19、0.30g/lでは、0.92となり、ほぼウランとTOPOの比が1:1の所から先が急激に吸光度が上昇していることになる。

この原因として、次の2つの仮設を立てた。

① TOPOとUが1:1で結合されるとすると、急激に吸光度が上昇する点でウランが100%抽出されることになる。しかし、TOPOとUの結合が強く、DBM-U錯塩が生成しにくいため吸光度が低い。

また、TOPO 2×10^{-2} M_{ol}を1ml採取しDBMを加えると白濁するが、TOPOがDBMで加水分解されるためと思われる。したがって、吸光度が急激に上昇するのは、TOPOが加水分解し、Uが生成し、DBM-U錯塩が生成しやすくなるためである。さらに、TOPOが 2.5×10^{-2} M_{ol}以上では、全てのUがfreeになり吸光度が一定する。TOPOが 2×10^{-1} M_{ol}をすぎると、加水分解が目で観察できるようになる。

以上、TOPOとUは、1:1で結合し、TOPOが加水分解するために見かけの吸光度が、図-5のようになるという仮設である。

② TOPO相のTOPOが水相にストリップされ、 2.5×10^{-2} M_{ol}をすぎると、TOPOが塩折剤として作用し、ウランが全て抽出されるようになり、一定の吸光度を示す。

という、TOPOが塩折剤として働くという仮設である。

仮設①に乗っとり実験した結果が図-6である。水相中のウラン濃度は、TOPO 1×10^{-3} M_{ol}でゼロにならず、 2.5×10^{-2} M_{ol}でゼロになっている。TOPOとUが1:1で結合するというこの仮設は妥当ではない。

仮設②に乗っとり、水相へのTOPOの溶解度を試験した。TOPO、0.039g、3.869gに水100mlを加え(TOPO、 1×10^{-3} M_{ol}、 1×10^{-2}) 4時間以上攪拌したがまったく溶解しなかった。(目視)

この結果から、TOPOが水相にストリップされ塩折剤として働くという、この仮説も妥当ではない。

以上の様にTOPOとUの当量関係を正確に把握できなかったが、実際面として、0.1MTOPO-酢酸エチル溶液を用いれば、問題なく分析できることから、以後の操作では、0.1MTOPO-酢酸エチル溶液を用いることにする。

(4) 抽出時間の検討

ウラン溶液($630 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、1NHNO₃) 2mlに1NHNO₃ 8mlを加え全量を10mlに調整した後、0.1MTOPO-酢酸エチル溶液10mlを加えたもの4個を用いし、10秒、30秒、1分、3分、攪拌し、5分間放置後有機相から1mlをメスフラスコ(容量20ml)に採り、DBM溶液でDBMした後、DBM溶液を対照に波長420nmにおける吸光度を測定した。

その結果図-7に示すように、10秒から3分攪拌まで一定の吸光度を示し、素早くウ

ランが平衡になることを示している。

以後の操作では、一分以上攪拌するようにした。

(5) 抽出による吸光度の変化

ウラン溶液 ($630 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、 1N HNO_3) 1ml に 1N HNO_3 を添加し、全量を 1ml 、 3ml 、 5ml 、 10ml 、 15ml に調整した後、 $0.1\text{M TOP O}-\text{酢酸エチル溶液}$ 10ml を加え、約 2 分間攪拌した後、 $0.1\text{M TOP O}-\text{酢酸エチル溶液}$ 10ml を加え、約 2 分間攪拌した。5 分間放置後有機相から 1ml をメスフラスコ (容量 20ml) 採り、DBM 溶液で定容した後、定容溶液を対照に波長 420nm における吸光度を測定した。

その結果図-8 に示すように、水相容量の増加に伴い吸光度が上昇している。これは、酢酸エチルが水相に溶解し、有機相の容量が減少しているが、ウラン量が 100% 抽出されているため、容量あたりのウラン量が変化し吸光度の上昇が生じているためと思われる。

水相容量が 1ml と 15ml の場合の吸光度の差を求めてみると、 0.02 であり、大きな誤差にはならない。しかし、精度保持の意味から抽出比は $1:1$ ($10\text{ml} : 10\text{ml}$) とし、 $\pm 5\text{ml}$ 以内に制御するのが好ましい。

以上の結果から、以後の操作は、抽出比を $1:1$ ($10\text{ml} : 10\text{ml}$) とすることにした。

(6) DBM 錯塩の安定性

ウラン溶液 ($630 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、 1N HNO_3) 2ml に 1N HNO_3 8ml を添加し、 $0.1\text{M TOP O}-\text{酢酸エチル溶液}$ 10ml を加え、約 2 分間攪拌した。5 分間放置後、有機相から 1ml をメスフラスコ (容量 20ml) に採り、DBM 溶液で定容した後、DBM 溶液を対照に波長 420nm における吸光度を測定した。

その結果図-9 に示すように経過時間 15 分までは吸光度が上昇しているが、その後 120 分までは、同一の吸光度を示した。

以上の結果から、以後の操作では、15 分以上放置した後吸光度を測定することにした。

15. 6 検量線の作成

(1) 検量線の作成

ウラン溶液 ($630 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、 1N HNO_3) 0.5ml 、 1.0ml 、 2.0ml 、 3.0ml 、 4.0ml 、 5.0ml 、 6.0ml を採り、 1N HNO_3 を水相全量が 10ml になるように加えた。

$0.1\text{M TOP O}-\text{酢酸エチル溶液}$ 10ml を加え約 2 分間攪拌した。5 分間静置後有機相 1ml をメスフラスコ (容量 20ml) に採り DBM 溶液で定容した。DBM 溶液および空試験液を対照に、波長 420nm における吸光度を測定し、ウラン量と吸光度の関係を求めた。

D B M 溶液を対照液とした検量線を図-10に、空試験液を対照液とした検量線を図-11に示す。その結果共に吸光度が0.5までは直線性が得られたが、それ以上では曲がっている。（抽出率は100%になっているが曲がっている。）

以上の結果から、両対照液とも吸光度におおきな差異がないため、日常分析においては、D B M 溶液を対照液とした検量線を用いることにした。

(2) 測定可能範囲の確認

ウラン溶液 (1.0 g/l) 0.5 ml 、 1.0 ml 、 2.0 ml 、 5.0 ml 、 10.0 ml を採り、 1 N HNO_3 を水相全量が 10 ml になるように加えた。 $0.1 \text{ M T O P O}-\text{酢酸エチル溶液}$ 10 ml を加え約2分間攪拌後、5分間静置した。有機相 1 ml を酢酸エチルで10倍および100倍に希釈した希釈液から 1 ml をメスフラスコ（容量 20 ml ）に採り、D B M 溶液で定容した後、D B M 溶液を対照に波長 420 nm における吸光度を測定し、上記1)で求めた検量線から、添加した全ウラン量を求めた。

その結果図-12に示すように、ウラン 100 mg 添加まで添加両と分析値が直線関係にあった。

したがって、未知試料を分析し、吸光度が0.5以上であっても希釈することにより、最大 100 mg まで本法で分析できる事を確認した。

15. 7 共存元素の影響

(1) 鉄の影響

ウラン溶液 (0.31 g/l 、 1 N HNO_3) 1 ml に、硝酸第2鉄溶液 (1 g/l 1.6 g/l) から、Fe (III) として、 0 mg 、 1 mg 、 3.2 mg 、 4.8 mg 、 8.0 mg 、 12.8 mg 、 19.2 mg を添加し、水相酸濃度が 1 N になるように調整しながら全量を 5 ml に調整した。 $0.1 \text{ M T O P O}-\text{酢酸エチル溶液}$ 5 ml を加え、約5分間攪拌抽出し、5分間放置した。有機相から 1 ml をメスフラスコ（容量 20 ml ）に採り、D B M 溶液で定容した後、D B M 溶液を対照に波長 420 nm における吸光度を測定した。さらに、抽出後の有機相と 1 N HNO_3 を $1:1$ で攪拌し、溶媒を洗浄した後有機相から 1 ml 採取し、同様に吸光度を測定した。

その結果図-13に示すように、Fe (III) 添加量が増加するにしたがい吸光度が増加し、Fe (III) 19 mg 添加で吸光度が 0.009 増加した。さらに、溶媒を 1 N HNO_3 で洗浄した場合は、逆に洗浄前より吸光度が高くなかった。これは、酢酸エチルが硝酸に溶解したため容量が減少し、吸光度が高くなったと思われる。

以上の結果から、再処理工程中に含まれるFe (III) の影響は、無視できる事を確認した。

また、溶媒を洗浄することは、吸光度の増加を招くため好ましくない。

(2) プルトニウムの影響

① プルトニウム(IV)の影響

ウラン溶液($630 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、 1N HNO_3) 1ml に、硝酸プルトニウム(IV)溶液(17.02%、 3N HNO_3)を 0 、 0.05ml 、 0.1ml 、 0.2ml 、 0.5ml 加え、全量が 10ml になるように 1N HNO_3 を加えた。 $0.1\text{M T O P O}-\text{酢酸エチル溶液}$ 10ml を加え、約3分間スターラで攪拌した。5分間放置後、有機相 1ml をメスフラスコ(容量 20ml)に採り、DBM溶液で定容した後、DBM溶液を対照に波長 420nm における吸光度を測定した。

この一連の操作は、全てG. Box内で行なった。

② プルトニウム(III)の影響

上記(1)のプルトニウム添加を、あらかじめ硫酸ヒドロキシルアミンで還元した溶液(3.5 g/l)を 0.1ml 、 0.5ml 、 1.0ml 、 3.0ml 、 5.0ml 添加し、後の操作は同じ。その結果図-14に示すように、プルトニウム(IV)の場合、添加量と共に吸光度が上昇し、プルトニウム(IV) 5mg添加で吸光度に、+0.27の影響を受けた。

(3) その他の共存元素の影響(Cr、Ni、Ti、Zr)

ウラン溶液($630 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、 1N HNO_3) 2ml に、各 1g/l の硝酸溶液に調整した、Cr、Ni、Ti、Zrを 0.5ml 、 1.0ml 、 2.0ml 添加し、水相酸濃度が 1N になるように全量を 10ml に調整した。 $0.1\text{M T O P O}-\text{酢酸エチル溶液}$ 10ml を加え約1分間攪拌し、5分間放置した。有機相 1ml をメスフラスコ(容量 20ml)に採り、DBM溶液で定容した後、DBM溶液を対照に、波長 420nm における吸光度を測定した。

(4) その結果を図-15に示すように、ジルコニウムは3mg添加で吸光度に+0.04、チタンは3mg添加で、吸光度に+0.02、ニッケルは3mg添加で吸光度に、-0.05、クロムは3mg添加で、吸光度に、-0.01の妨害があった。

再処理工程中に含まれるこれらの元素の存在比は、数ppmオーダ～数 10 mg/l オーダであり、本法に及ぼす影響は、無視できると思われる。

15. 8 まとめ

再処理工程試料中の微量ウランの分析法として、TOP-O・酢酸エチル抽出-D B M発色法を確立した。

(1) 検討結果の概要は、

- ① 酢酸エチルを酢酸エチルに溶解し、良好な結果が得られた。
- ② TOP-Oを含んだD B M-U錯塩の吸収曲線は、直接D B M法と変わらなかった。
- ③ 水相酸濃度0.1N～3Nで抽出率100%が得られた。
- ④ TOP-OとUの当量関係を正確に把握できなかったが、0.1M TOP-O-酢酸エチル溶液を用いることにより、ウラン100mgまでは、100%抽出できることを確認した。
- ⑤ 抽出時間は、10秒で平衡になった。
- ⑥ 抽出比により、吸光度に大きな差は生じなかったが、1:1で抽出することにした。
- ⑦ TOP-Oを含むD B M-U錯塩は、非常に安定であった。
- ⑧ 検量線は、ウラン量40μg～200μg、吸光度で0.5まで直線関係が得られた。
- ⑨ 共存元素の影響は、鉄、ニッケル、クロム、チタンは妨害しない。

プルトニウム(IV)は妨害する。プルトニウム(III)は、5mg添加で吸光度+0.02の妨害がある。

ジルコニウムは、3mg添加で吸光度+0.04の妨害がある。

(2) 本法とTOP-O抽出-D B M発色法と比較し、すぐれている点は、

- ① 水相酸濃度が0.1N～3Nと広い範囲で抽出率100%が得られる。
- ② 塩折剤を必要としない。

ことである。

欠点としては、

プルトニウム(III)であっても吸光度でプラスの妨害があり、高濃度プルトニウム試料中のウラン分析には、適用できない。

(3) 本法の応用として、以上の検討結果を基にして、

- ① 本法をHA、MAラインに応用し、PWR Runで実施する。
- ② LAラインにおいては、酢酸エチル抽出-D B M発色法を採用し本法は適用しないとした。

最後に、本検討で正確に把握できなかったTOP-Oとウランの関係、およびウラン(IV)、Fp等の影響などについて、次の機回に追加検討試験を実施する。

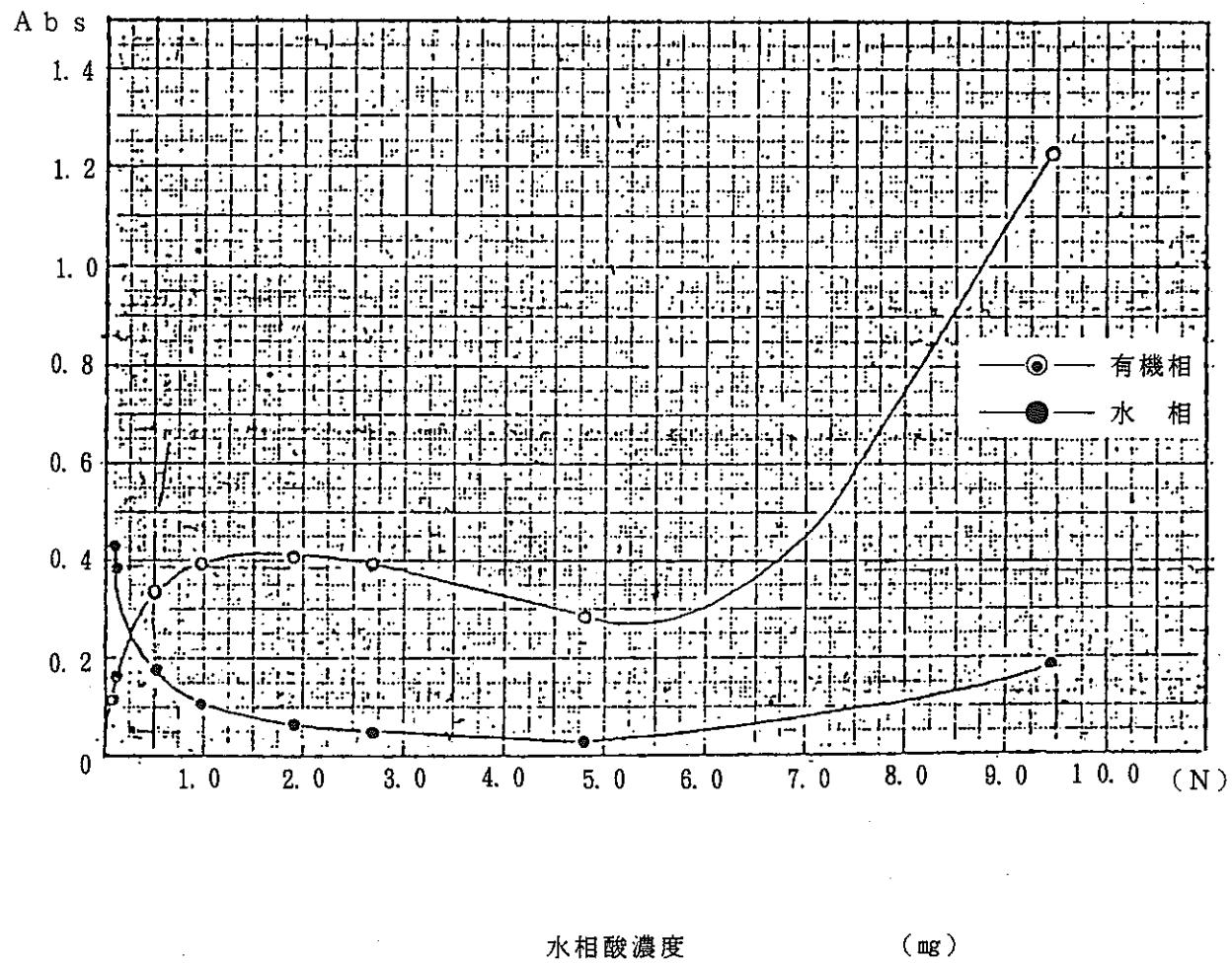


図-1 水相酸濃度による吸光度の変化

0.1 M T O P O - n プチルアルコール ; 5 ml
 U (0.2 g / l) ; 5 ml
 抽出比 ; 1 : 1
 3 分攪拌抽出後 酢エチ相 } 共 1 ml Sampling 分析 → D B M 20 ml 定容
 水 相
 波長 420 nm
 セル 10 mm
 日立 102型分光光度計
 D B M 対照

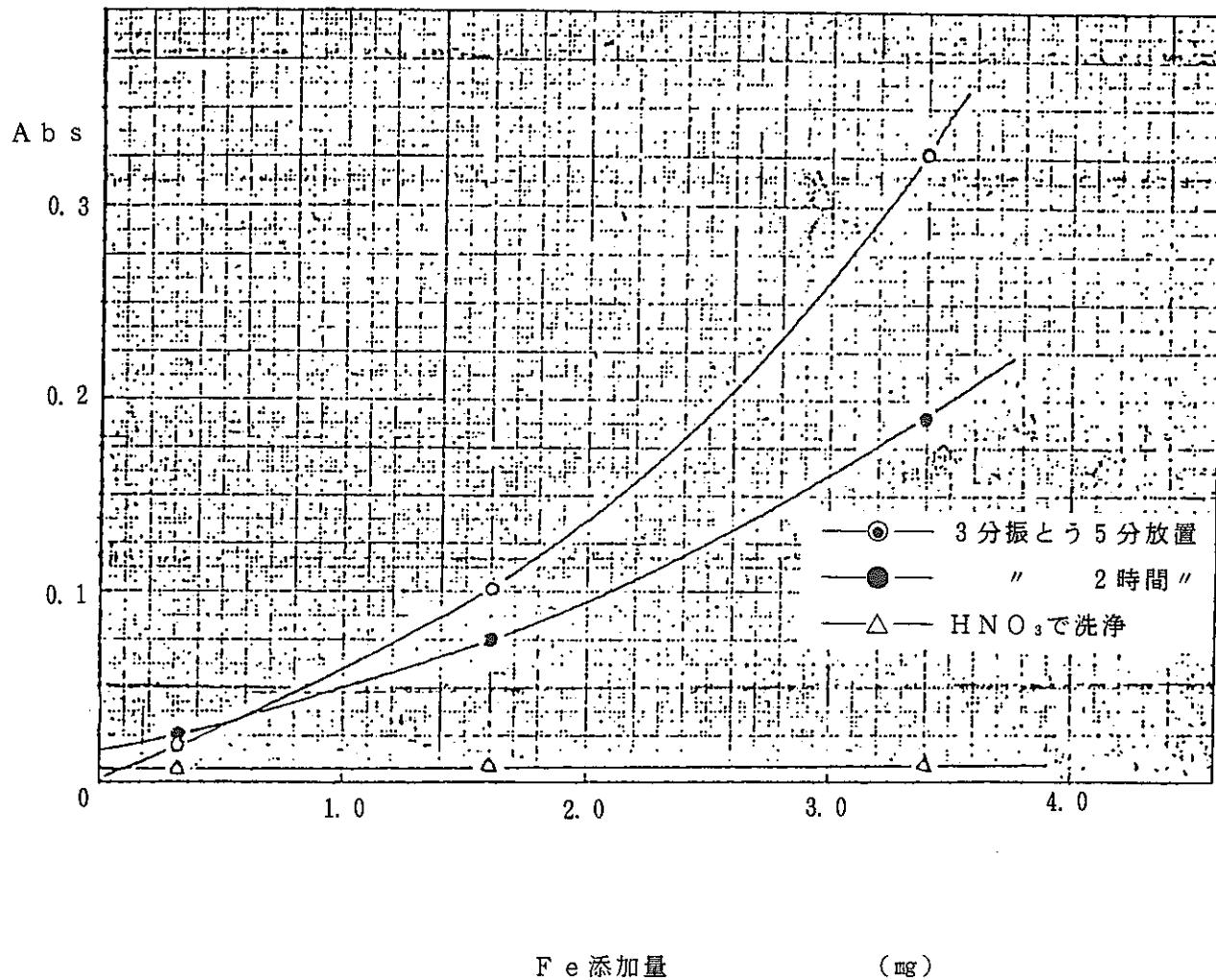


図-2 鉄の影響

鉄の科学形; Fe (NO₃)₃

— 0.1 M T O P O - n プチルアルコール ; 5 ml

Fe³⁺; Fe (NO₃)₃ 16 g/l in 4 N · HNO₃

抽出比 ; 1 : 1

— 3 分攪拌抽出後 酢エチ相 1 ml Sampling 分析 → D B M 2 0 ml 定容

— 波長 420 nm

セル 10 mm

日立 102型分光々度計

D B M 対照

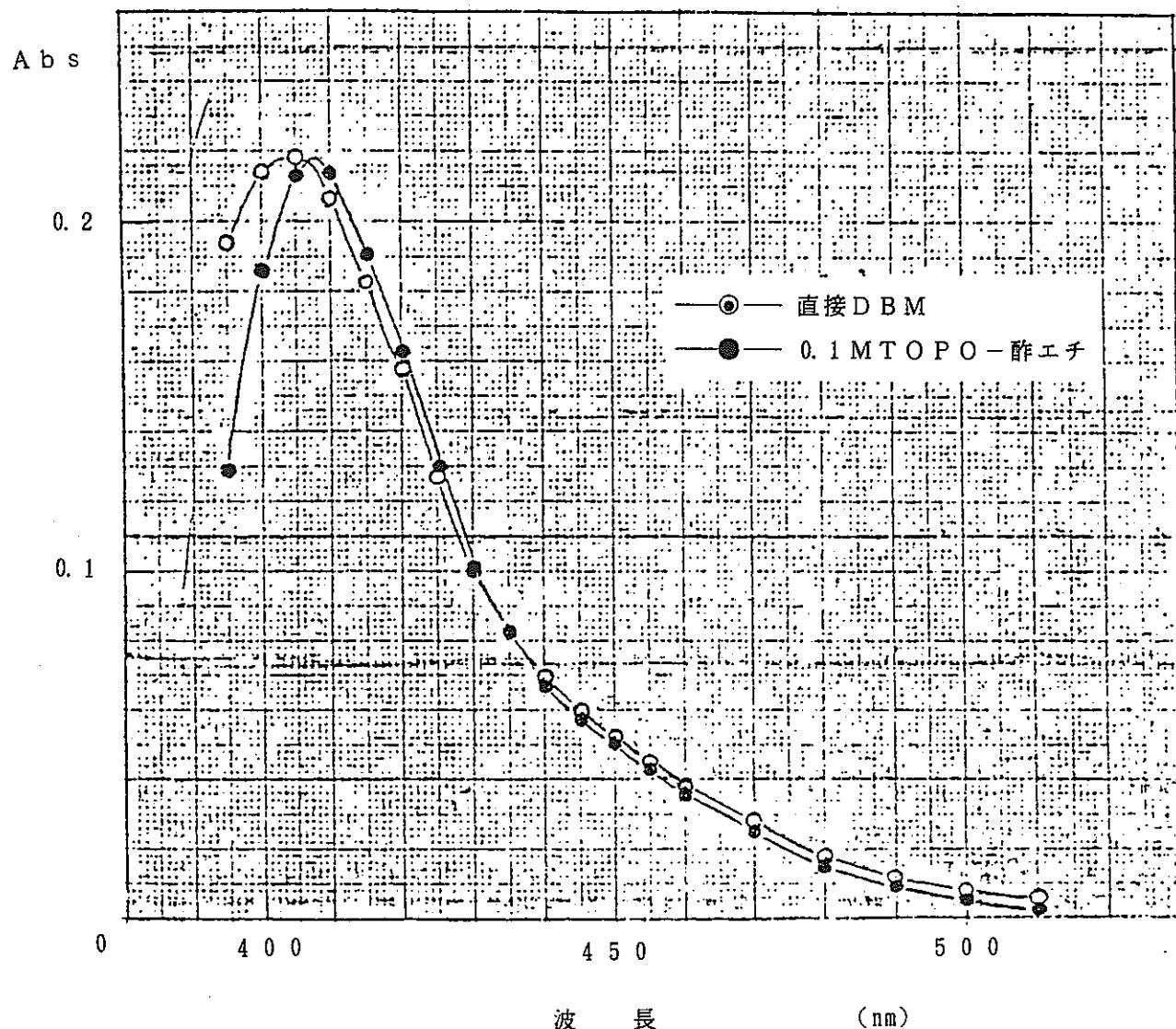


図-3 吸収曲線

0.1 M TOPO-酢エチ : 5 ml
 U (0.3081 g/l) ; 1 ml → 水相濃度が 1 N になる様 5 ml に調整
 抽出比 ; 1 : 1
 3 分攪拌抽出後 酢エチ相 1 ml Sampling 分析 → DBM 2.0 ml 定容
 直接DBMは U : 6.1.6 μg Sampling

波長 420 nm
 セル 10 mm
 日立 102型分光度計
 DBM対照

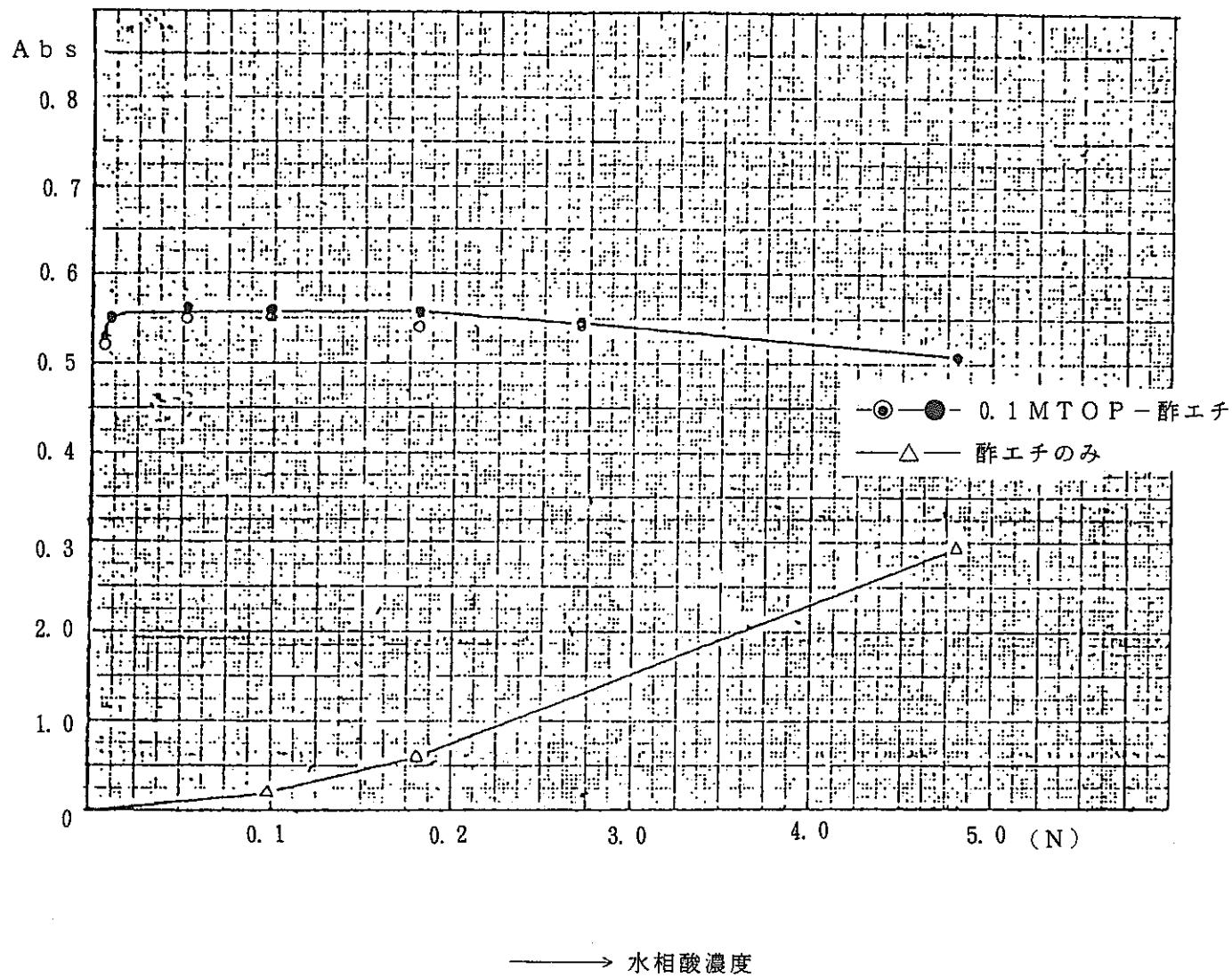
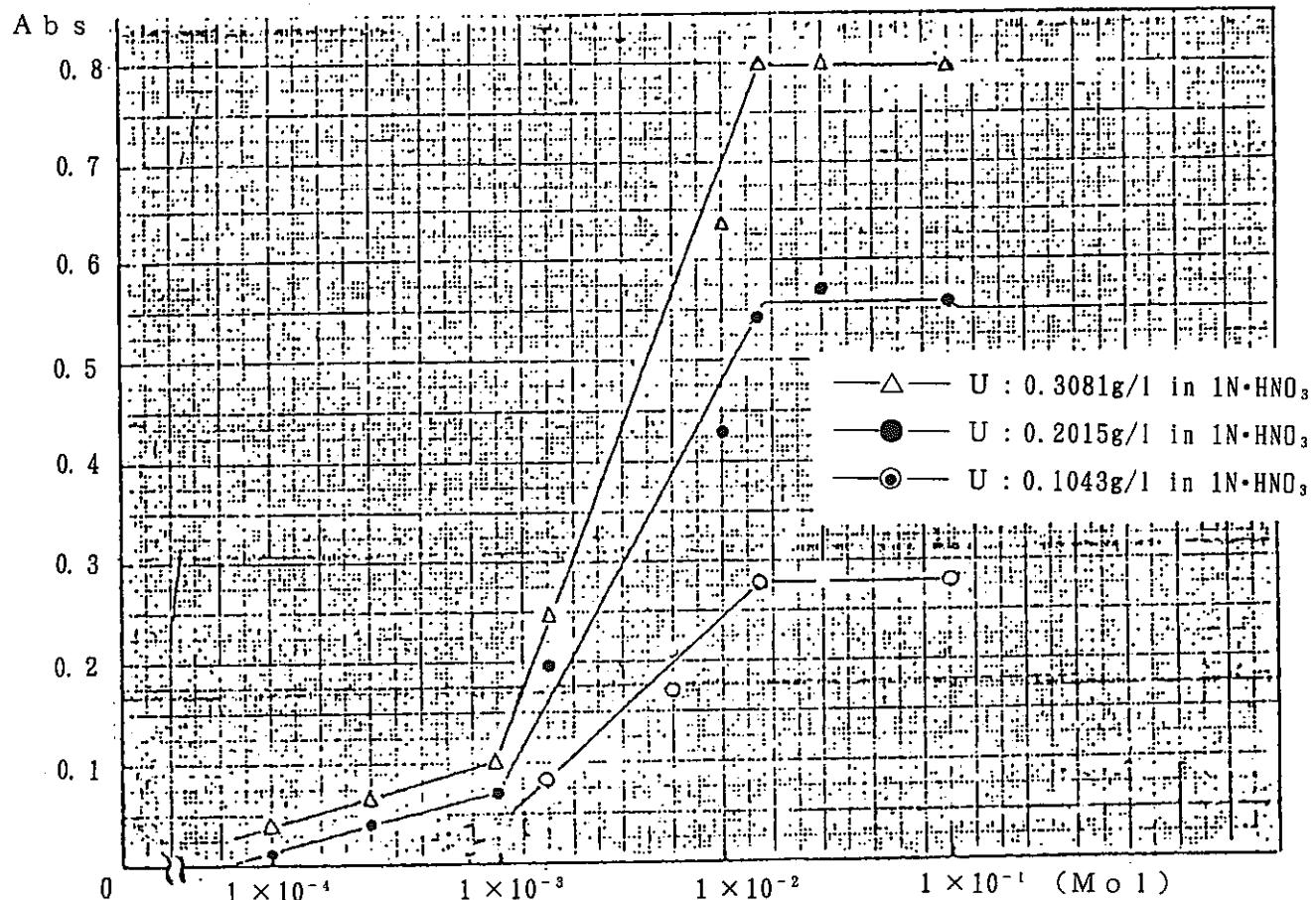


図-4 水相酸濃度による吸光度の変化

□ 0.1 M T O P O - 醋エチ ; 5 ml
 U (0.2 g / l) ; 1 ml → 水相濃度が 1 N になる様 5 ml に調整
 抽出比 ; 1 : 1
 3 分攪拌抽出後 醋エチ相 1 ml Sampling 分析 → D B M 2 0 ml 定容

□ 波長 420 nm
 セル 10 mm
 日立 102型分光光度計
 □ D B M 対照



TOPO・Mo1 濃度

図-5 TOPO・Mo1濃度による吸光度の変化

TOPO-酢エチ ; 5 ml
 U (0.3081 g / l in 1N HNO₃) ; 5 ml
 抽出比 ; 1 : 1
 3分攪拌抽出後 酢エチ相 1 ml Sampling分析 → D B M 20 ml 定容

波長 420 nm
 セル 10 mm
 日立 102型分光光度計
 D B M 対照

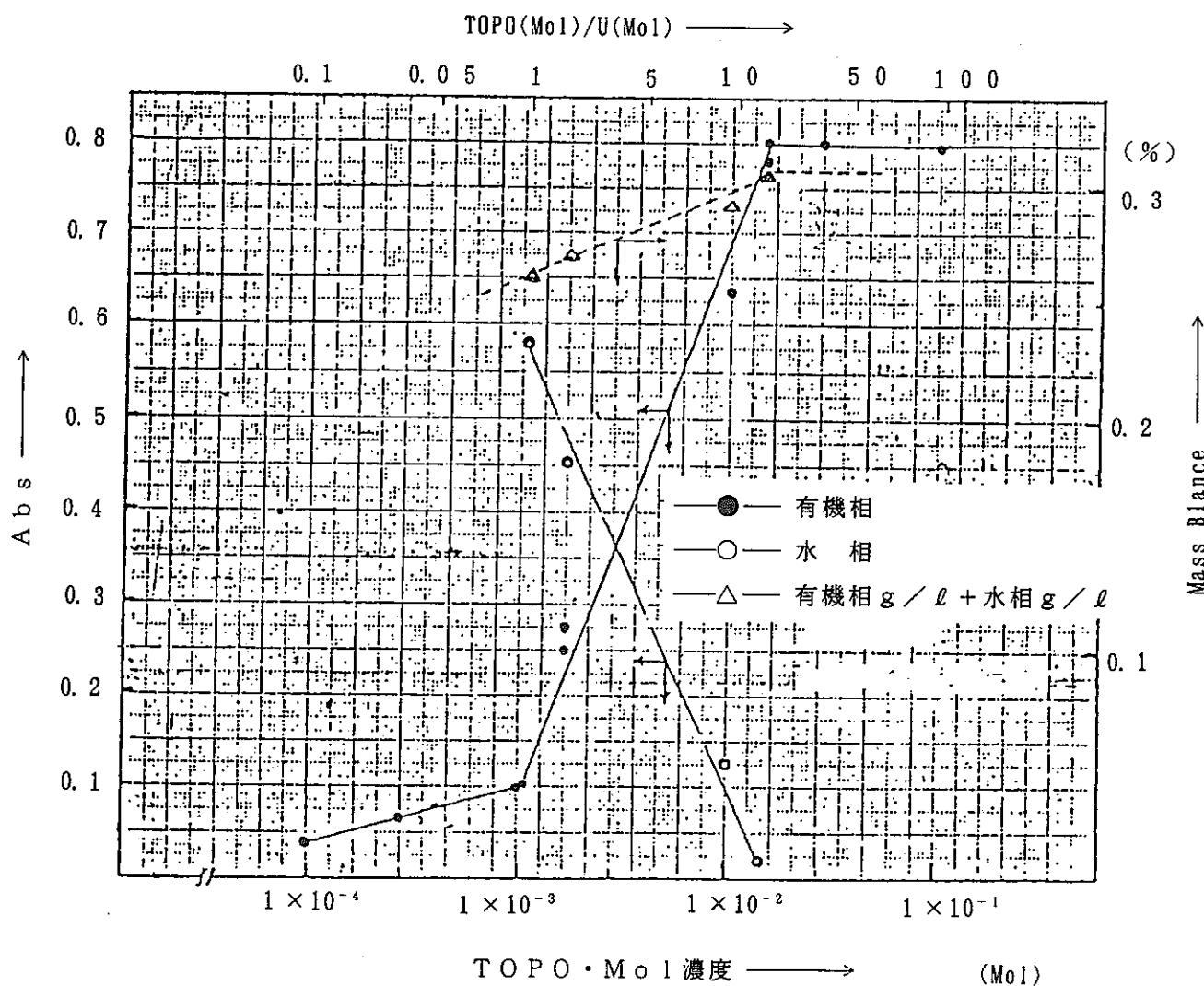
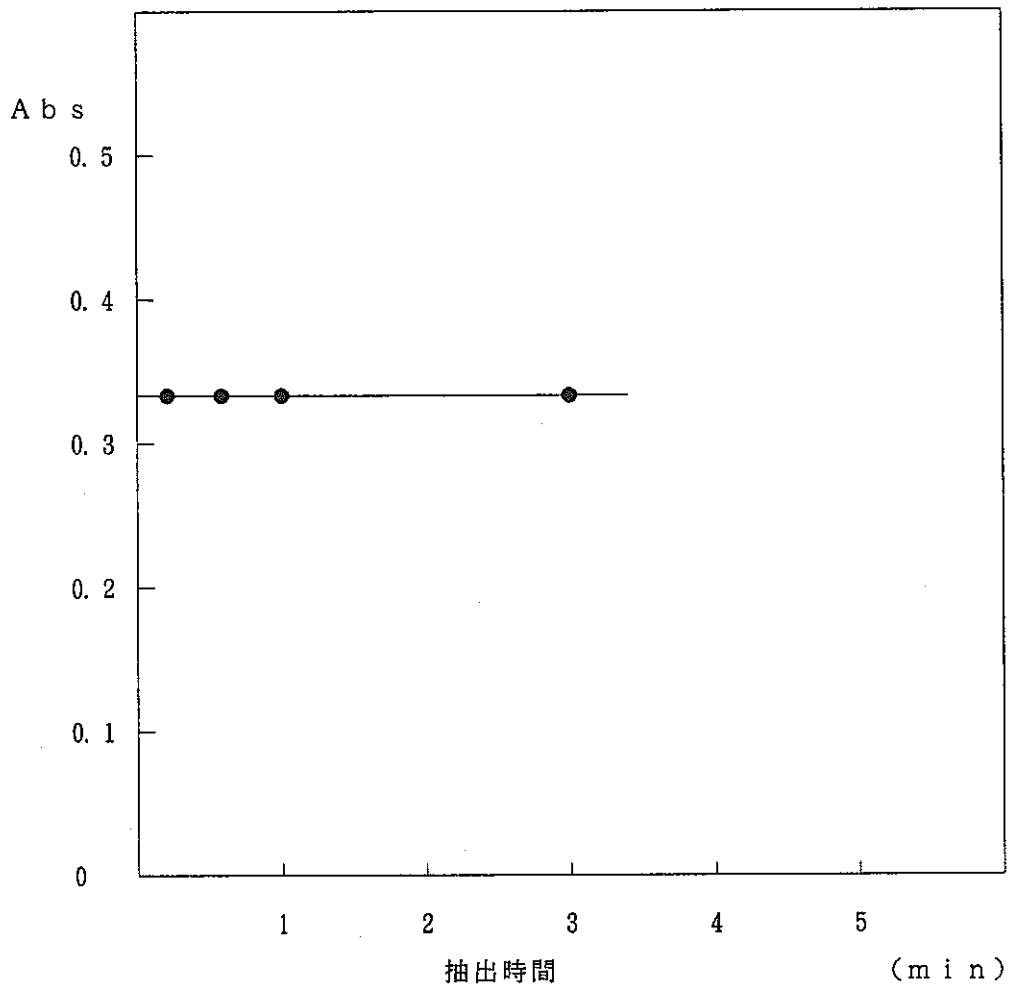


図-6 TOPO・Mol濃度とU分析値の関係

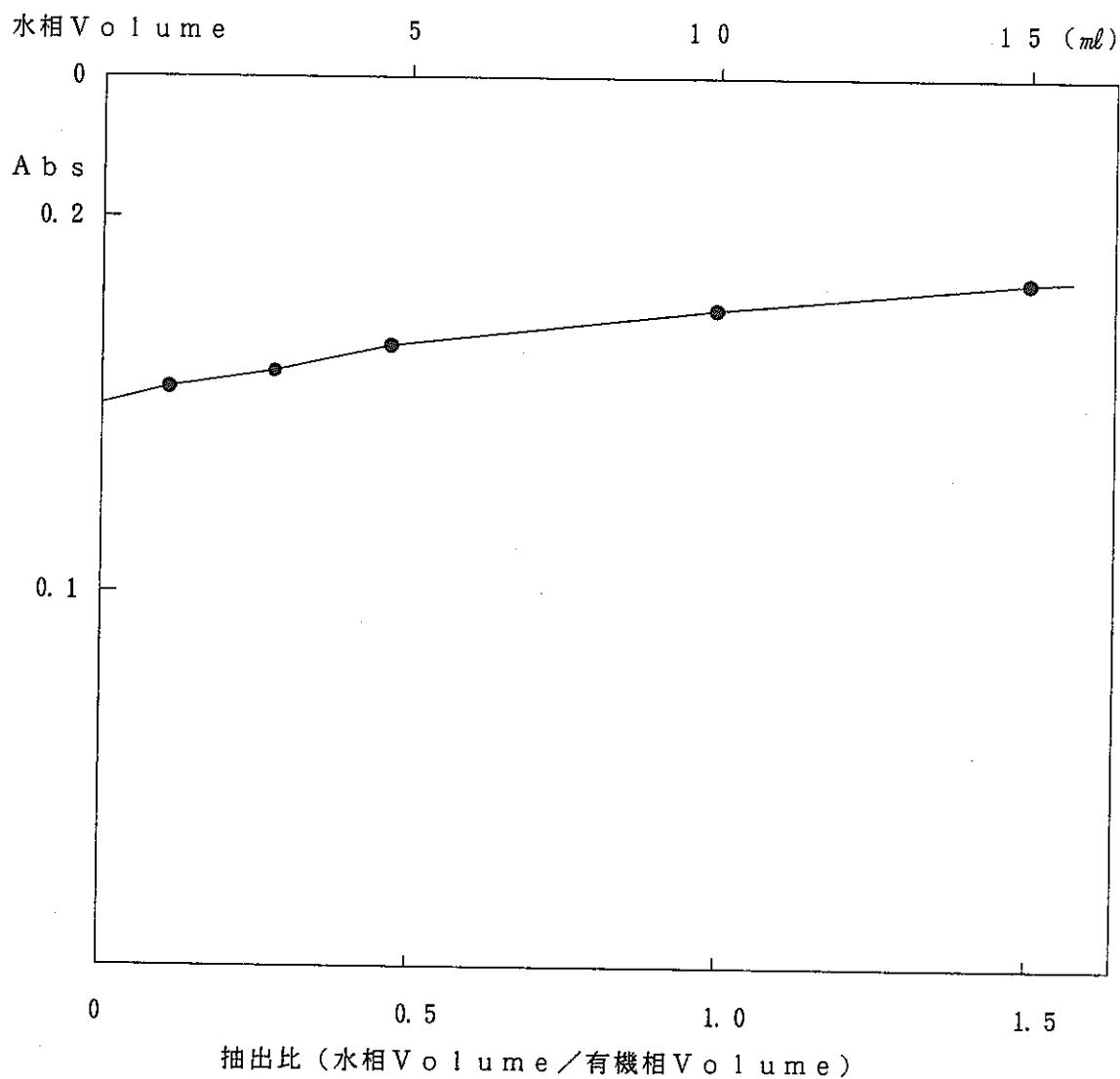
TOPO-酢エチ ; 5 ml
 U (0.3081 g/l in 1N・HNO₃) ; 5 ml
 抽出比 ; 1 : 1
 3分攪拌抽出後 酢エチ相 1 ml Sampling分析 → D B M 20 ml 定容

波長 420 nm
 セル 10 mm
 日立 102型分光光度計
 D B M 対照

図-7 抽出時間による吸光度の変化

0.1 M T O P O - 酢エチ ; 10 ml
 U (630 μ g/ml) ; 2 ml + 1 NHNO₃ 8 ml
 抽出比 ; 1 : 1
 抽出後静置時間 ; 5 min

分析時 酢エチ相	1 ml Sampling	DBM 20 ml 定容
波長 ; 420 nm		
セル ; 10 mm		
対照 ; DBM 溶液		
日立 ; 102型分光々度計		

図-8 抽出比による吸光度の変化

0.1 M T O P O - 酢エチ ; 10 ml
 U (630 μ g/ml) ; 1 ml 水相酸濃度が 1 N になる様所定の容量に調整
 3 分攪拌抽出後 酢エチ相 ; 1 ml Sampling 分析 D B M 20 ml 定容

波長 ; 420 nm
 セル ; 10 mm
 日立 102 形比色計
 D B M 対照

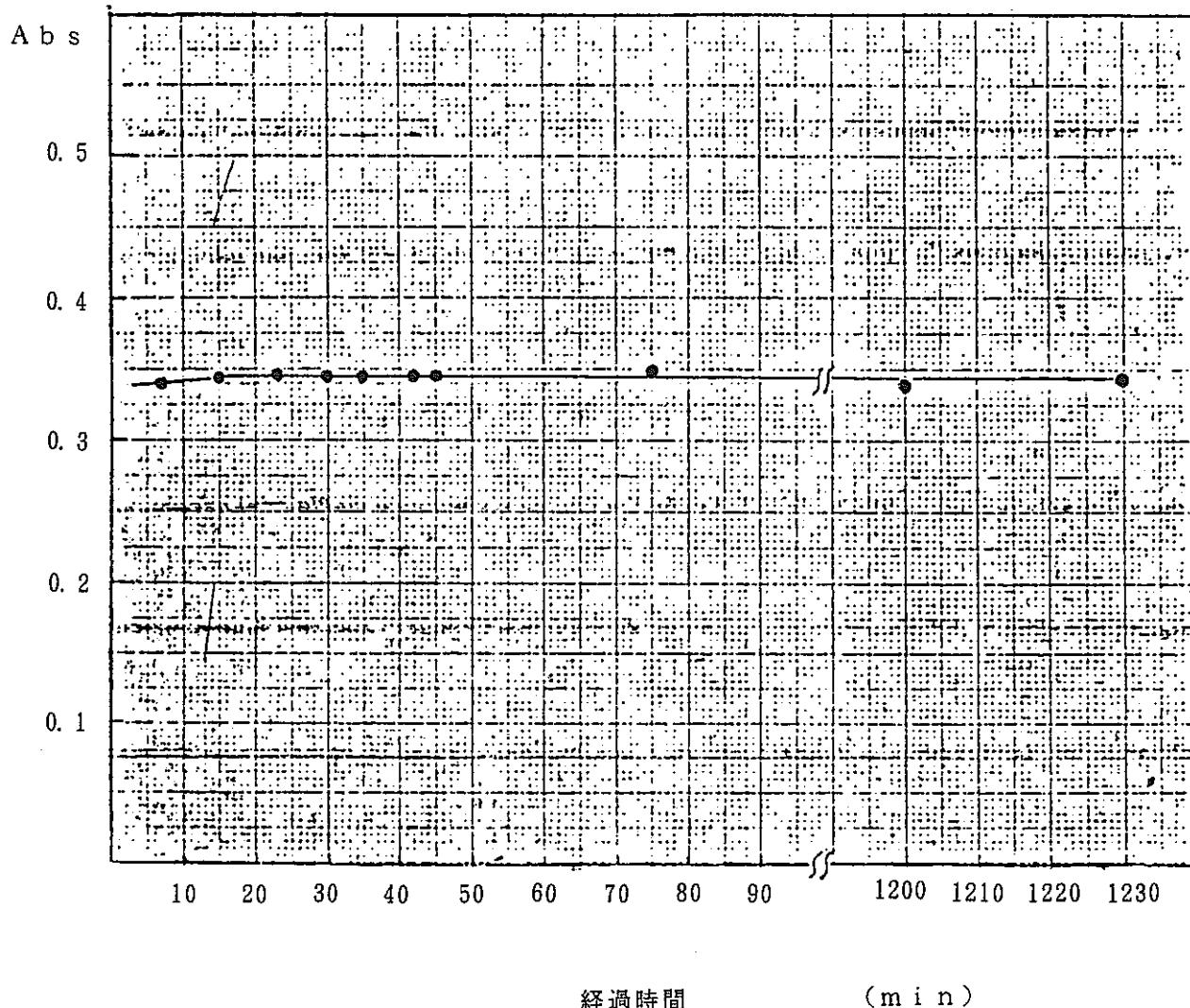
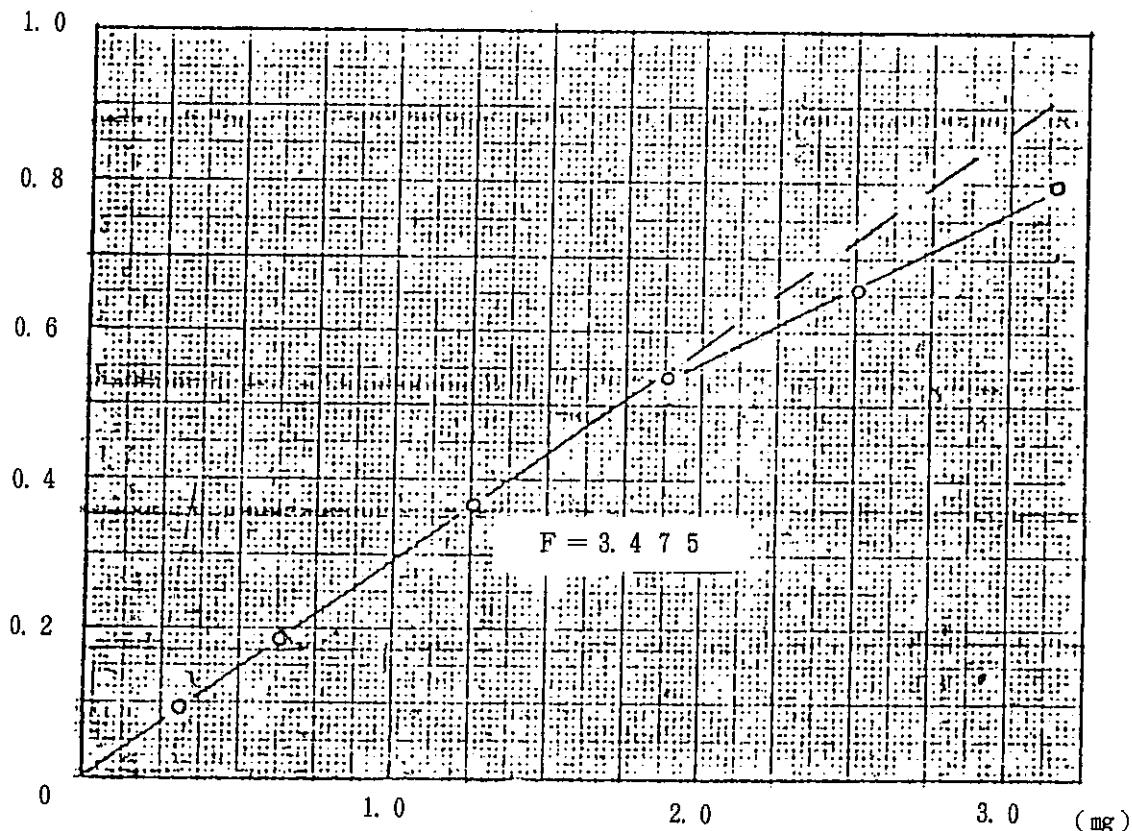


図-9 DBM錯塩の安定性

┌──┐
 └── 0.1 M T O P O - 酢エチ ; 10 ml
 U (630 μ g/ml) ; 2 ml + 1 N HNO₃ 8 ml
 抽出比 ; 1 : 1
 抽出時間 ; 1 min

┌──┐
 └── 分析時 酢エチ相 1 ml Sampling 分析 → DBM 20 ml 定容
 波長 420 nm
 セル 10 mm
 日立 102型分光度計

A b s



U 添加量 (mg)

図-10 検量線 (D B M ブランク)

0.1 M T O P O - 酢エチ ; 10 ml
 U (630 μ g/ml)
 抽出比 ; 1 : 1
 2 分攪拌抽出後 酢エチ相 1 ml Sampling 分析 → D B M 20 ml 定容

波長 420 nm
 セル 10 mm
 日立 102型分光光度計
 D B M 対照

A b s

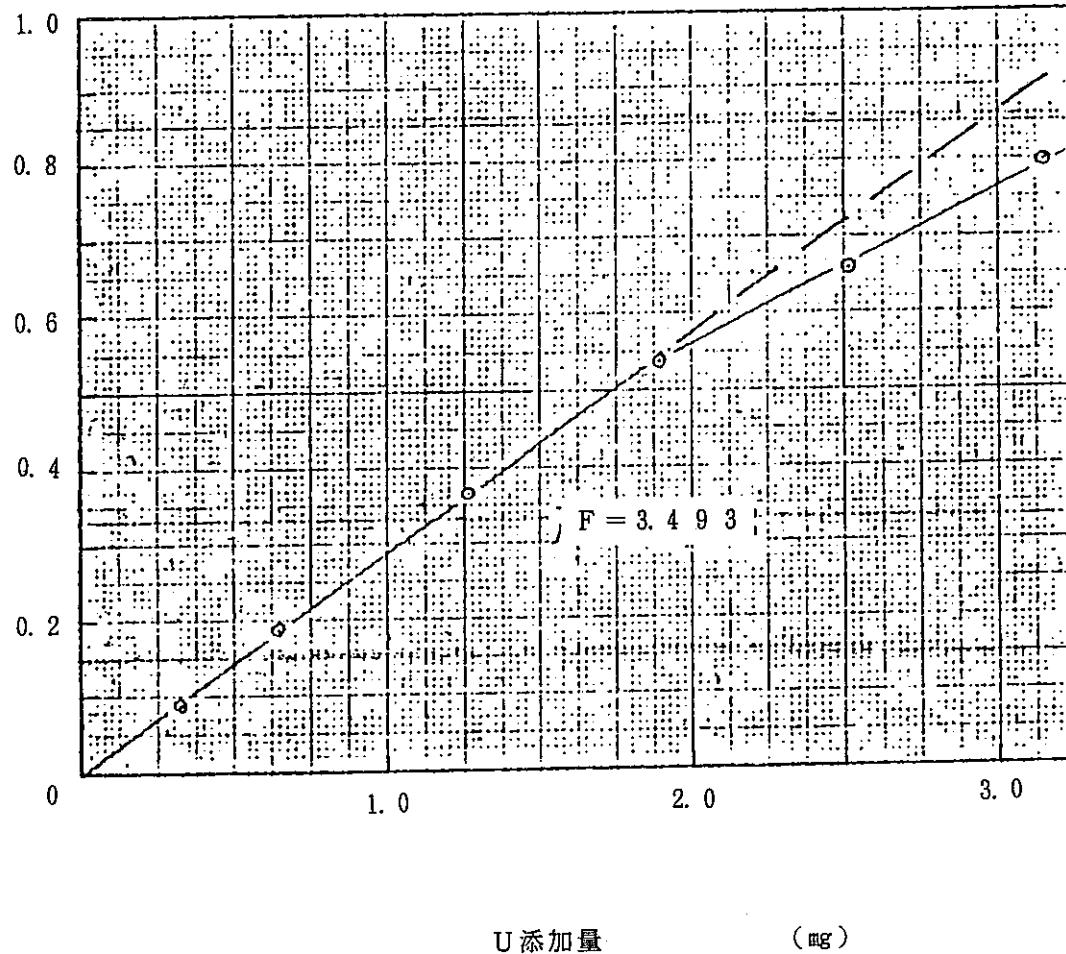
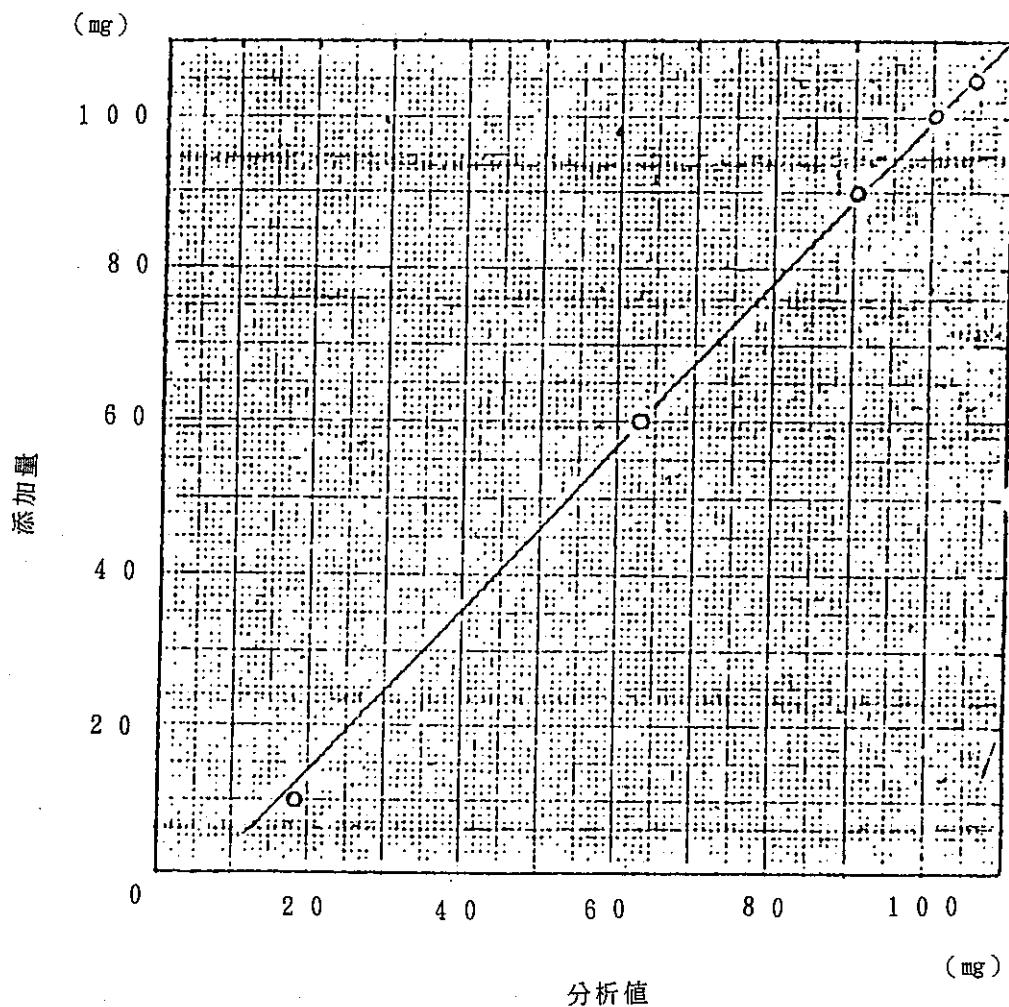


図-11 検量線 (試薬プランク)

┌── 0.1 M T O P O - 酢エチ ; 10 ml
 ┌── U (630 μg/ml)
 ┌── 抽出比 ; 1 : 1
 ┌── 2分攪拌抽出後 酢エチ相 1 ml Sampling 分析 → D B M 20 ml 定容

┌── 波長 420 nm
 ┌── セル 10 mm
 ┌── 日立 102型分光々度計
 ┌── D B M 対照

図-12 測定上限の確認

— 0.1M T O P O - 酢エチ ; 10 ml

U (10 μ g/ml)

抽出比 ; 1 : 1

— 2分間攪拌抽出後

ウラン添加量 20 mgまでは、酢酸エチルで 10 倍希釈

" 50 mg, 100 mgは、" で 100 倍希釈

} \longrightarrow 20 ml 定容

— 波長 420 nm

セル 10 mm

日立 102型分光光度計

DBM 対照

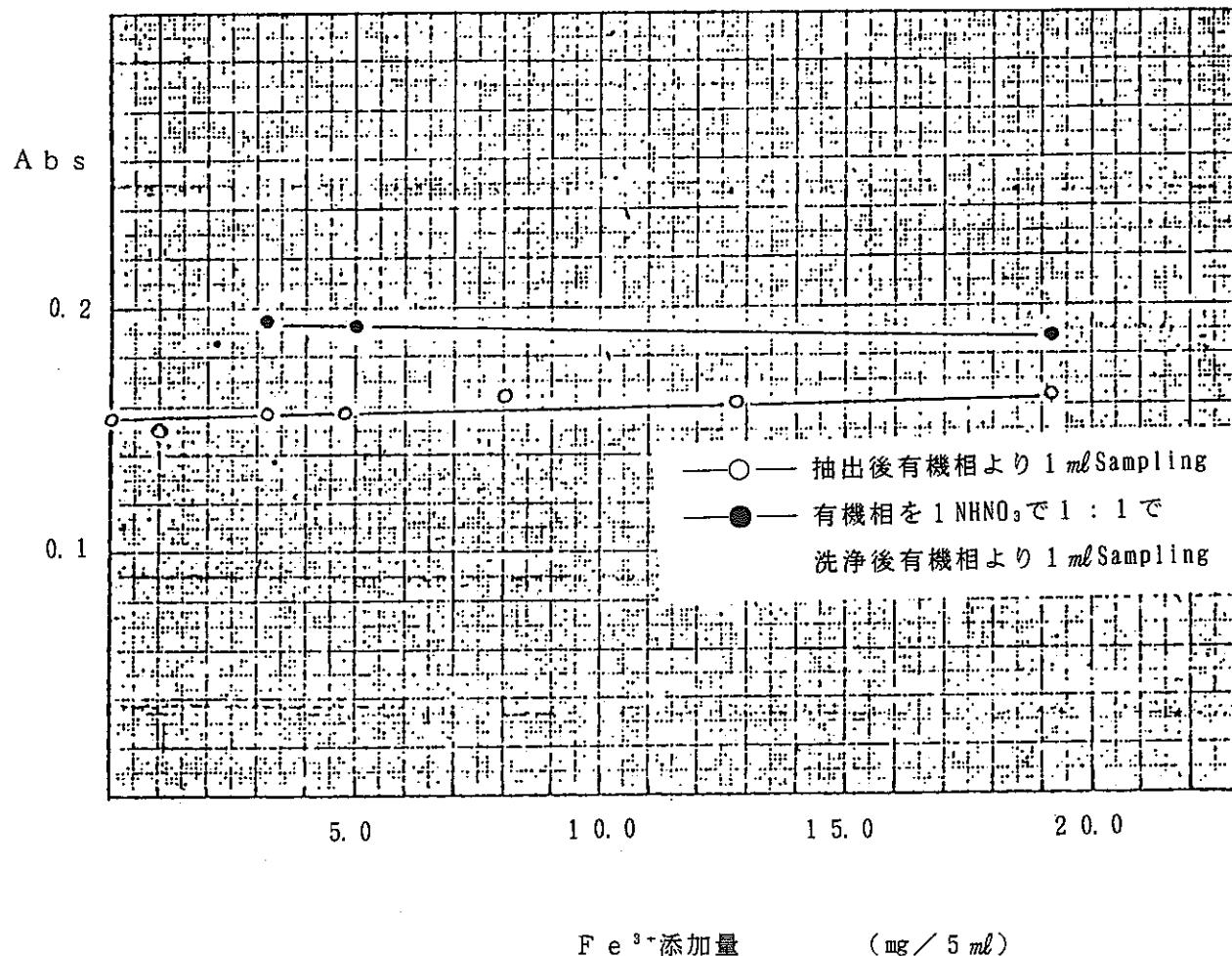


図-13 鉄の影響

鉄の化学形; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

- 0.1 M T O P O - 酢エチ ; 5 ml
- U (0.3081 g / l) ; 1 ml —> 水相酸濃度が 1 N になる様 5 ml に調整
- 抽出比 ; 1 : 1
- 3 分攪拌抽出後 酢エチ相 1 ml Sampling 分析 —> D B M 2 0 ml 定容
- 波長 420 nm
- セル 10 mm
- 日立 102型分光々度計
- D B M 対照

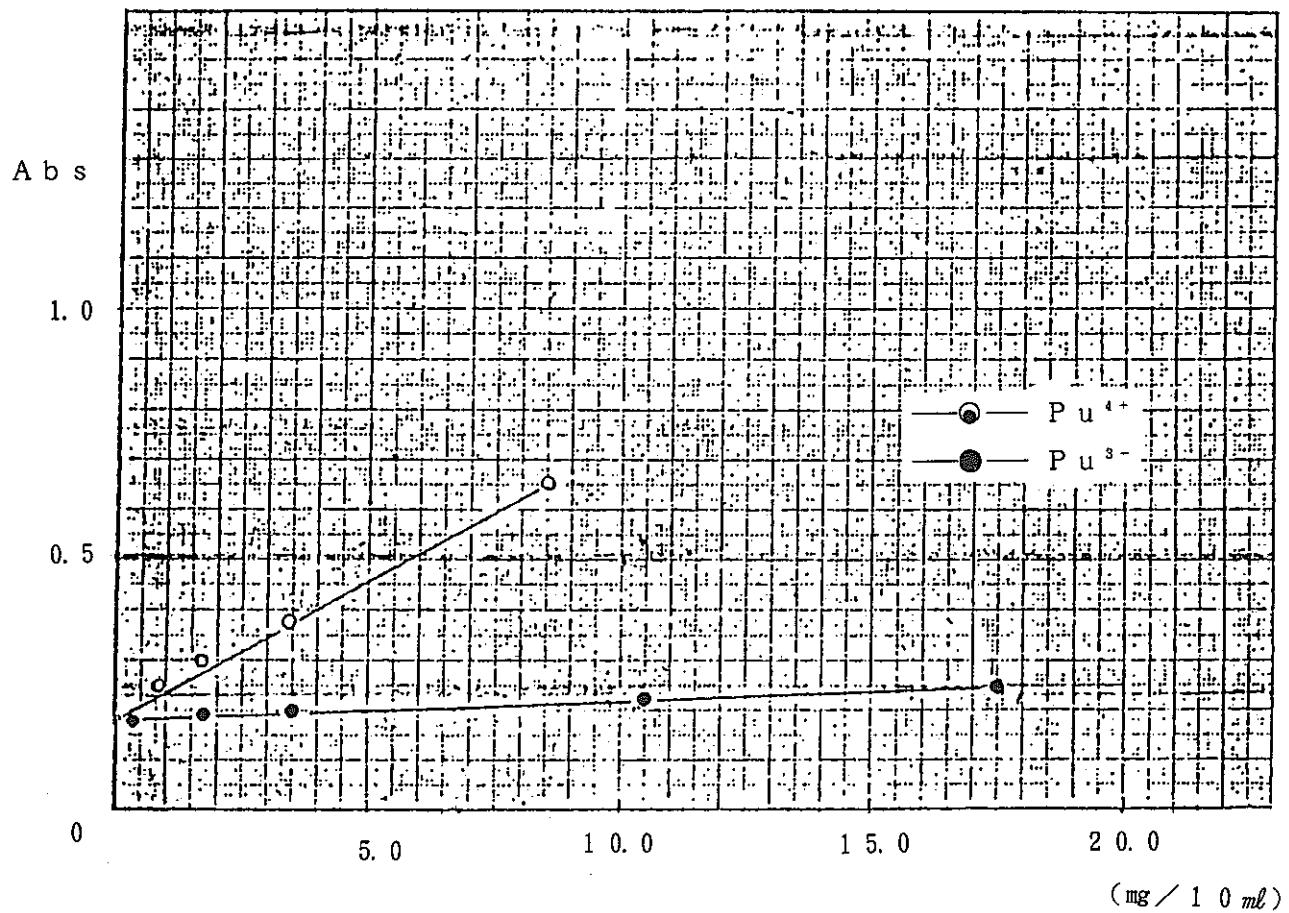


図-14 Puの影響

┌── 0.1 M T O P O - 酢エチ ; 10 ml
 U (630 μg/ml) ; 1 ml → 水相酸濃度が 1 N になる様 10 ml に調整
 抽出比 ; 1 : 1
 ┌── 3 分攪拌抽出後 酢エチ相 1 ml Sampling 分析 → D B M 20 ml 定容

┌── 波長 420 nm
 ┌── セル 10 mm
 ┌── 日立 102 型分光々度計
 ┌── D B M 対照

──○─ Pu⁴⁺
 ──●─ Pu³⁺

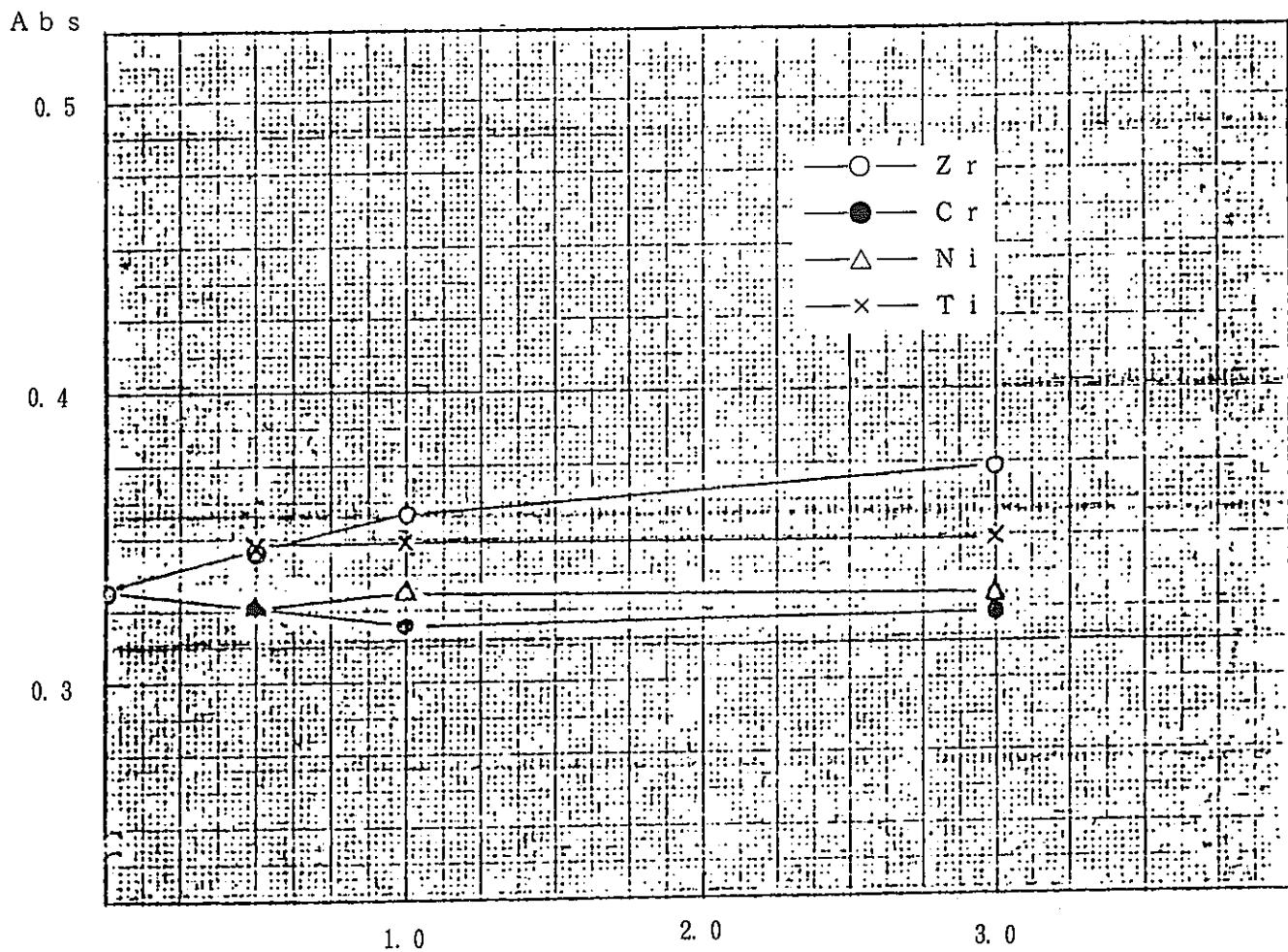


図-15 共存元素による吸光度の変化

用いた元素の化学形の変化：硝酸塩

┌──┐
 ┌ 0.1 M T O P O - 酢エチ ; 5 ml
 ┌ U (630 μg/ml) ; 2 ml → 水相酸濃度が 1 N になる様 10 ml に調整
 ┌ 抽出比 ; 1 : 1
 ┌ 1 分攪拌抽出後 酢エチ相 1 ml Sampling 分析 → D B M 20 ml 定容

┌──┐
 ┌ 波長 420 nm
 ┌ セル 10 mm
 ┌ 日立 102型分光光度計
 ┌ D B M 対照

16. 電解液中の U^+ , U^{+4} の
分析方法の検討

(1980)

16. 電解液中の U^+ , U^{+4} の分析方法の検討

(1980)

16. 1 要 旨

C_1 キャンペーン (S 5 5 本 4 月～7 月) 中の電解液中の U^+ , U^{+4} の分析結果は、 U^+ , U^{+4} がほぼ同じ値を示し、電解率が表-I のような結果となった。
この原因追求のために、今回 U^+ , U^{+4} の分析方法の検討を行なった。

16. 2 C_1 キャンペーン中の U^+ , U^{+4} の分析結果からの電解率

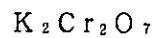
表-I 分析結果からの電解率

電解率 (%)	分析結果 (件)	分析結果 (%)
6 0 ~ 6 5	1	1. 2 5
6 6 ~ 7 0	0	0
7 1 ~ 7 5	2	2. 5 0
7 6 ~ 8 0	2	2. 5 0
8 1 ~ 8 5	6	7. 5 0
8 6 ~ 9 0	1 9	2 3. 7 5
9 1 ~ 9 5	2 8	3 5. 0
9 6 ~ 1 0 0	2 2	2 7. 5

16. 3 検量線の作成

(1) U^+ の検量作成 (リン酸直接比色法)

U^+ のSTD (計量STD : 180.005 g/l) を三塩化チタン還元一重クロム酸カリウム滴定法で定量した。



$$F = 5.9491 \text{ (U mg/ml)}$$

試料採取量 (ml)	$K_2Cr_2O_7$ 滴定量 (ml)	U^+ (g/l)
0.2	6.00	178.47
"	5.97	177.58
"	6.07	180.55
"	6.03	179.36

$$\bar{x} : 178.99 \text{ g/l}$$

STD (178.99 g/l) を 0.2, 0.5, 1.0 ml 採取して U^+ の検量線を作成した。

採取量 (ml)	U^{+4} (mg/20 ml)	Ab s
0.2	35.798	0.102
		0.103
0.5	89.495	0.259
		0.261
1.0	178.990	0.514
		0.515

この検量線より $U^+ : F = 347.206$

(2) U^{+4} の検量線作成（硫酸直接比色法）

電解液をフッ化物沈殿一重クロム酸カリウム滴定法で U^{+4} を定量した。

試料採取量 (mL)	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定量 (mL)	U^{+4} (g/ℓ)
0.2 mL	5.88	174.90
"	5.89	175.20
"	5.89	175.20
"	5.87	174.61

$$\bar{x} : 174.98 \text{ g}/\ell$$

定量した電解液を0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5 mL 採取して検量線を作成した。

採取量 (mL)	U ($\text{mg}/20 \text{ mL}$)	Abs
0.1	17.498	0.167
		0.169
0.2	34.996	0.335
		0.332
0.5	87.490	0.790
		0.792
1.0	174.980	0.417
		0.417
1.5	262.470	0.417
		0.417

検量線 (0.1, 0.2, 0.5 mL) : $\text{U}^{+4} : F = 109.544$
 (0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5) : $\text{U}^{+4} : F = 119.639$

電解液を1.0, 1.5 ml採取した場合 A b s = 1.417 で変わらない。

これは、日立102型分光度計が高濃度を測定する場合、A b s が1.417を越えると A b s = 1.417 で頭打ちとなり真のA b s を示さないためである。

このため、U⁺⁴の検量線のFは、F = 109.544とした。

16. 4 検量線 (U⁺, U⁺⁴) と K₂Cr₂O₇ 滴定による再確認

(1) U⁺ の再確認

電解液を三塩化チタン一重クロム酸滴定法と、リン酸直接比色法で分析した結果を比較し、検量線の再確認を行なった。

電解液をK₂Cr₂O₇ 滴定法は、0.2 ml採取し、H₃PO₄法は、1.0 ml採取して分析を行なった。

K ₂ Cr ₂ O ₇ 滴定量(ml)	U ⁺ (g/l)	A b s (H ₃ PO ₄ 法)	U ⁺ (g/l)
6.75	200.8	0.589	204.5
6.77	201.4	0.583	202.4
6.78	201.7	0.584	202.8
6.82	202.9	0.587	201.7
6.79	202.0		
F = 5.9491	X : 201.7	F = 347.206	X : 202.8

三塩化チタン一重クロム酸滴定法のU⁺は、201.7 g/l リン酸直接比色法のU⁺は、202.8 g/lであり、ほとんど同じ分析結果を示した。

この結果から、リン酸直接比色法のF = 347.206を確認した。

(2) U^{+4} の再確認

電解液をフッ化物沈殿一重クロム酸滴定法と、硫酸直接比色法で分析した結果を比較し、検量線の再確認を行なった。

電解液を $K_2Cr_2O_7$ 滴定法は、0.2 ml採取し、 H_2SO_4 法は、0.2 ml, 0.5 ml採取して分析を行なった。

$K_2Cr_2O_7$ 滴定量(ml)	U^{+4} (g/l)	A b s (H_2SO_4) 0.2 ml採取	U^{+4} (g/l)	A b s (H_2SO_4) 0.5 ml採取	U^{+4} (g/l)
5.88	174.9	0.331	181.3	0.798	174.8
5.89	175.2	0.331	181.3	0.791	173.3
5.89	175.2	0.330	180.8	0.799	175.1
5.87	174.6	0.332	181.8	0.800	175.1
F=5.9491	X=175.0	F=109.544	X=181.3	F=109.544	X=174.6

フッ化物沈殿一重クロム酸滴定法の U^{+4} は、175.0 g/l 硫酸直接比色法の U^{+4} は、試料を 0.2 ml 採取した場合は、181.3 g/l, 0.5 ml の場合は、174.6 g/l となつた。

硫酸直接比色法の 0.2 ml の場合は、若干の差を生じたが、0.5 ml の場合は、 $K_2Cr_2O_7$ 滴定法とほとんど同じ分析値を示した。

この結果から、F = 109.544 に決定した。また、 U^{+4} の分析を行う場合は、試料を 0.5 ml 採取する方が分析誤差が生じにくいと思われる所以、0.5 ml 採取する方がよいと考える。

16. 5 考 察

1) C₁ キャンペーン中の U⁺, U⁺⁴ の分析異常値の原因

(1) U⁺ について

① C₁ キャンペーン中使用したリン酸直接比色法のファクターは、F = 3 3 3.8 であったが、今回の検討では、F = 3 4 7.2 となった。

この F = 3 3 3.8 を使用したために、U⁺ の分析値が低く出たと考えられる。

(2) U⁺⁴ について

① C₁ キャンペーン中使用した硫酸直接比色法のファクターは、F = 1 1 5.4 であったが、今回の検討では、F = 1 0 9.5 となった。

この F = 1 1 5.4 を使用したため U⁺⁴ の分析値が高く出たと考える。

この C₁ キャンペーン中の F = 1 1 5.4 と、今回の F = ファクターの違う原因是、F = 1 1 5.4 の検量線の作成において、A_bs が 1.4 1 0 という値を用いて作成したためである。

F = 1 1 5.4 の検量線で、A_bs = 1.4 1 0 を除いて検量線を作成しなおすと、F = 1 0 9.4 となり、今回の検量線のファクターとほぼ同じ値を示した。

(1) (2) の結果から、U⁺ の分析値が低く、U⁺⁴ は高く出たため、U⁺ と U⁺⁴ の分析値の差が少なく、電解率も高く出たと考える。

今回の U⁺, U⁺⁴ の検量線を用いて、C₁ キャンペーン中の分析値を再計算すると次のような結果となる。

電解率 (%)	C ₁ キャンペーン中の分析値		今回ファクターを用いて再計算	
	分析結果(件)	%	分析結果(件)	%
60～65	1	1.25	0	0
66～70	0	0	2	2.50
71～75	2	2.50	3	3.75
76～80	2	2.50	12	15.00
81～85	6	7.50	27	33.75
86～90	19	23.75	31	38.75
91～95	28	35.00	5	6.25
96～100	22	27.50	0	0

(2) 今後のU⁺, U⁺⁴の検量線の作成及び分析の注意点

① 検量線の作成について

③ U⁺の検量線の作成では、常に同じSTDを用いるようにするため、工程グループでSTDを調整管理する。

④ U⁺⁴の検量線の作成では、Absが1.0以上の値は用いない。

⑤ U⁺, U⁺⁴の検量線は、定期的に、STDを用いて検定する。

② U⁺⁴の分析について

⑥ 試料の採取量は、分析誤差をできるだけ小さくするために、0.5mlとする。

17. 焼却灰中のウランおよび
プルトニウムの分析検討報告

(1 9 8 0)

17. 焼却灰中のウランおよびプルトニウムの分析検討報告

(1980)

17. 1 要 旨

AAFから依頼される焼却灰中のウランとプルトニウムの分析において、従来法の「鉱石中のウラン分析」および「プルトニウムの分析」について、時間の短縮を主としたマニュアルの見直しを行ない簡略法として、ウラン分析については第三金属元素を除去する操作を省いた方法、プルトニウム分析については原子価調整を行なう方法を採用し検討した結果、ウランおよびプルトニウムの分析値で従来法と大きな差はなく定量でき、簡略法の適用が可能であることを確認した。

この簡略法を適用すると従来要した分析日数7日間（10試料につき）が半分弱の3日間に短縮できる。

17. 2 目 的

AAFから依頼される焼却灰試料の分析成分にはウランとプルトニウムがある。ウランの分析には従来「鉱石中のウラン分析法」を採用してきたが、分析操作が複雑で長時間を要した。さらに限られたインター・キャンペーン内での分析作業であり、他の業務との兼ねあいもあり円滑に進まなかったのが現状であった。このため分析法の改善、すなわち時間の短縮が必要となった。

17. 3 試薬および装置

〔ウランの分析〕

- (1) 硝酸 (1 + 1)
- (2) 硫酸 (1 + 1)
- (3) 硝酸 - 硝酸ナトリウム溶液
- (4) TBP - n - dodecane (3 + 7)
- (5) 炭酸ナトリウム混合液
- (6) 過酸化水素水 (1 + 9)
- (7) 電気炉
- (8) ホットプレート
- (9) シェーカー
- (10) 分光度計
- (11) ウラン標準溶液

〔プルトニウムの分析〕

- (1) 硝酸 (1 + 1 3)
 - (2) 硝酸第二鉄溶液 (3.5%)
 - (3) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (3.5%)
 - (4) 亜硝酸ナトリウム溶液 (10%)
 - (5) TTA - キシレン溶液 (11.1%)
 - (6) 加熱装置
 - (7) 試料皿
 - (8) ガスバーナ
 - (9) α - 測定装置
 - (10) 抽出器
- ※ 硝酸 (1 + 1)、硫酸 (1 + 1)、電気炉はウラン分析と同じ

17. 4 検討方法

(1) ウランの分析

従来のウラン分析法ではろ過、移しかえ、濃縮等の操作が多く分析所要時間は10試料につき約7日間を要した。所要日数短縮の解決策として試料形態の違いに着目し基本操作は変えないものとして分析法の各々の試薬添加量、ろ過および濃縮などの単一操作の時間について見直し、これを「改訂法」とした。

さらに「簡略法」は最も時間のかかる第3金属類の除去操作を省いたもので、実試料には除去しなければならない金属類(Al, Fe)の含有は、ほとんどないという前提にたち沈殿、ろ過、および濃縮操作を省いたもので、これら従来法、改訂法、簡略法についてまとめたものを分析フローシートとして表-1に示す。

(2) プルトニウムの分析

従来のプルトニウム分析法はプルトニウムの原子価調整を行なわずに直接TTAに抽出し放射能量を求める方法であり、分取量、抽出容量および焼付け量が多かった。この方法はプルトニウムを四価に原子価調整をしないために分析に誤差を生じる恐れがあった。

このため従来当分析で実施しているTTA- α 計測法を採用した。

この方法で特に注目した点はTTAの容量を少くして有機相へのプルトニウムの濃縮系数を上げること、また焼付け量を0.5mlから0.1mlにすることにより焼付け時間を短縮して希釈倍数をかえることなく分析を可能とした。分析フローシートを表-2に示す。

17. 5 検討および結果

実際に依頼された試料を対象に、おのおのの方法についての分析所要日数を表-3に示す。

表-3 分析所要日数

	分析法	所要日数
U	従来法	7日間
	改訂法	5日間
	簡略法	3日間
Pu	従来法	5日間
	簡略法	5日間

以上の結果、ウラン分析においては従来法の7日間が改訂法では単一操作の時間を短縮したため5日間となった。さらに簡略法では3日間と半分以下の日数で分析が可能となり、簡略の効果がでた。尚、プルトニウムについては5日間と同じであった。

17. 6 従来法と簡略法の分析値の比較

簡略法のマニュアルが適用できるか否か、依頼試料をもとにして従来法、改訂法、簡略法について比較検討した。結果を表-4に示す。

(1) ウランの分析値

従来法と簡略法の分析値において簡略法は従来法と比較して10%程度の高値を示した。原因として考えられるのは、従来法の分析においては試料にアンモニア水を添加することにより重ウラン酸アンモニウムの沈殿を生成させU, Fe, Alと第3金属元素を分離し塩析剤を加えTBP-n-ドデカンにウランを抽出する方法となっていたが、簡略法では、重ウラン酸アンモニウムの沈殿を生成させることなく直接塩析剤を加えTBP-n-ドデカンにウラン等を抽出した。

この操作の違いの結果から簡略法では、ウランと同じ挙動を示すFe, AlがTBP-n-ドデカン中に抽出され分析値に正の誤差を与えたものと推察される。

しかし結果が全てプラス側で、その度合いも10%前後におさまっていること、また試料特有の形態から試料自身に偏析があり同一試料でも分析値に差が出ることから、特に問題となる差ではないと考える。

(2) プルトニウムの分析値

従来法と簡略法の分析値において、簡略法は従来法と比較して低値を示した。これはアメリシウムの影響をなくしたためである。当分析課ではアメリシウムの影響を除く操作に統一しているのでプルトニウムの分析にはTTA- α の計測法を採用した。

17. 7 まとめ

以上の結果から分析値で若干の差は出るが、それほど問題となる値ではなく焼却灰試料のウランおよびプルトニウムの分析に簡略法を適用できると考える。

17. 8 今後の予定

今回の報告内容は、簡略法を採用した場合に分析が可能であるかを重点に進めたものである。従ってルーチンおよび検討との分析操作で検討日数を費したため、精度的な点ではデータ不足であった。

今後は簡略法を適用しながら焼却灰特有の試料形態に注目し偏析や精度について検討する予定である。

表-2 燃却灰分析フローシート(プルトニウム)

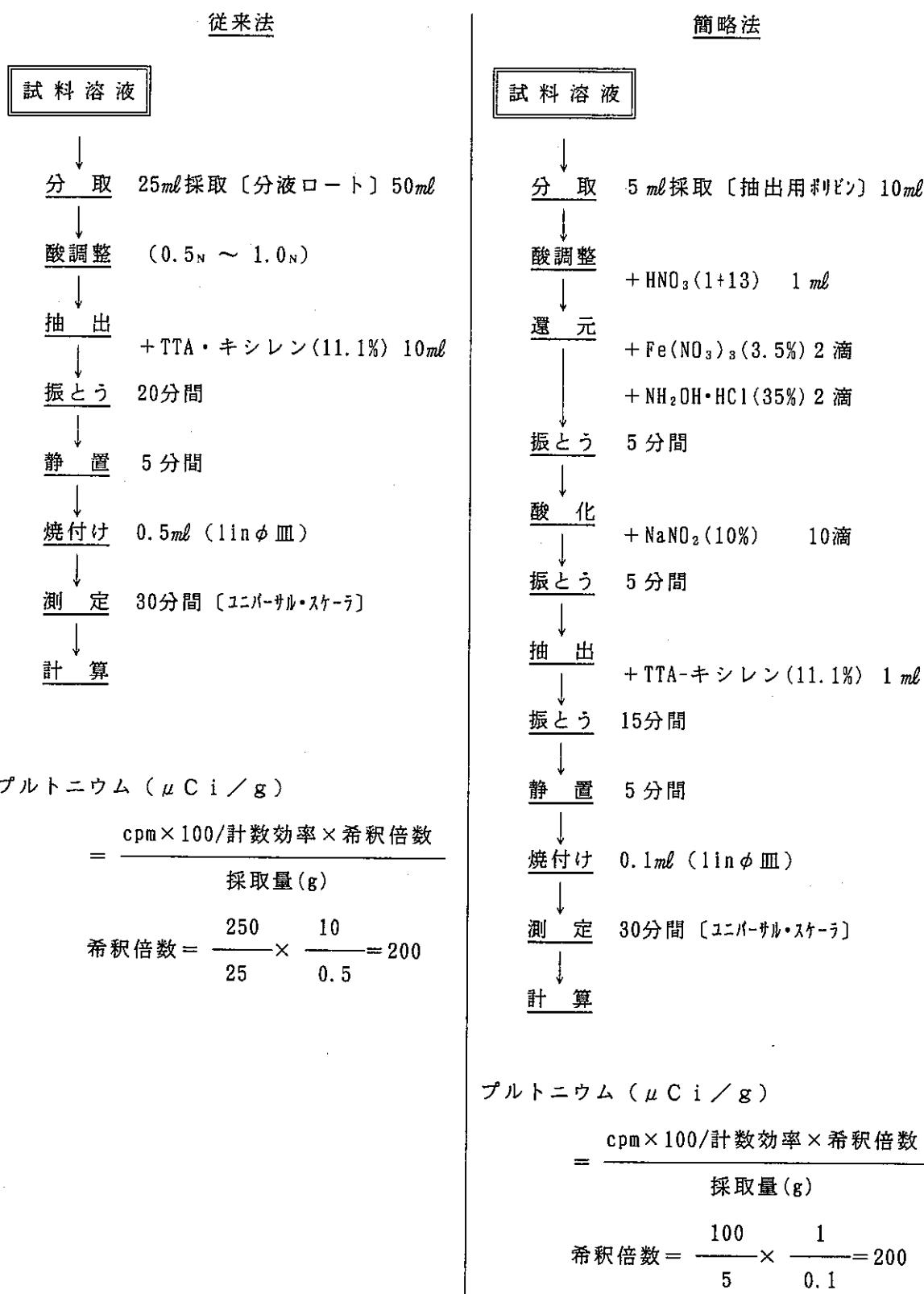


表-1 焼却灰分析フローシート(ウラン)

	従来法	改訂法	簡略法
試料		試料	
採取	[磁製ルツボ] 2 g	採取	[磁製ルツボ] 2 g
灰化	[電気炉800°C 2hr]	灰化	[電気炉800°C 2hr]
溶解	+HNO ₃ (1+1) 10mℓ +H ₂ SO ₄ (1+1) 20mℓ 硫酸白煙発生	溶解	+HNO ₃ (1+1) 10mℓ +H ₂ SO ₄ (1+1) 10mℓ 硫酸白煙発生
蒸発乾固		蒸発乾固	
溶解	+HNO ₃ (1+1) 10mℓ +HOT. H ₂ O 20mℓ	溶解	+HNO ₃ (1+1) 10mℓ +H ₂ O 20mℓ
口過	NO.5C 口紙	口過	NO.5C 口紙
定容	250mℓ メスフラスコ	定容	100mℓ メスフラスコ
分取	25mℓ	分取	10mℓ
加温煮沸	CO ₂ 追い出し	加温煮沸	CO ₂ 追い出し
沈殿	+NH ₄ OH(1+1) 20mℓ	沈殿	+NH ₄ OH(1+1) 沈殿後 過剰に 1mℓ
熟成		熟成	15分間
口過	NO.5A 口紙	口過	NO.5A 口紙
洗浄	+HOT. H ₂ O × 3回	洗浄	+H ₂ O × 3回
移しかえ	+HOT. H ₂ O +HNO ₃ (1+1) 10mℓ	移しかえ	+H ₂ O +HNO ₃ (1+1) 10mℓ
濃縮	約10mℓ位まで	濃縮	約5mℓ位まで
移しかえ	[分析口→100mℓ] 液量25mℓに調整	酸調整	+NaOH(30%) 適量
塩析剤	+NaNO ₃ 結晶13g	塩析剤	+HNO ₃ -NaNO ₃ 溶液15mℓ
抽出	+TBP-カロシン(3+7) 25mℓ	抽出	+TBP-n-Dodecane (3+7) 25mℓ
振とう	5分間	振とう	5分間
洗浄	+洗净液10mℓ × 2回	洗浄	+HNO ₃ -NaNO ₃ 溶液 10mℓ × 2回
逆抽出	+Na ₂ CO ₃ (10%) 15mℓ +NaOH(10%) 5mℓ	逆抽出	+Na ₂ CO ₃ 混液 20mℓ
洗浄	+Na ₂ CO ₃ (10%) 10mℓ × 2回	洗浄	+Na ₂ CO ₃ 混液 5mℓ × 2回
濃縮	約10mℓ位まで	定容	[メスフラスコ50mℓ]
定容	[メスフラスコ50mℓ] +NaOH(10%) 5mℓ +H ₂ O ₂ (3%) 3mℓ	定容	+H ₂ O ₂ (1+9) 3mℓ
口過	NO.5C 口紙	口過	NO.5C 口紙
測定	[波長 420nm] [吸収セル 10mm] [スリット巾 1.0] [対照液 水]	測定	[波長 420nm] [吸収セル 10mm] [スリット巾 1.0] [対照液 水]
計算	検量線よりウラン量を求める ウラン(%) = $\frac{F \times Abs}{採取量(g)}$	計算	検量線よりウラン量を求める ウラン(%) = $\frac{F \times Abs}{採取量(g)}$
	前処理は全て改訂法に順ずる		

表-4 実試料における従来法と簡略法の比較

ウラン			ウランおよびプルトニウムの共通項目			プルトニウム	
従来法 (%)	改訂法 (%)	簡略法 (%)	ユニットNo.	伝票No.	採取量 (g)	従来法 ($\mu\text{Ci/g}$)	簡略法 ($\mu\text{Ci/g}$)
0.826 0.846	0.820 0.838	0.91 0.92	341	B1420	2.0240 2.0749	8.05 7.66	7.9×10^{-5} 4.7×10^{-5} 4.60
3.128 3.121	3.106 3.102	3.50 3.39	341	B1421	2.1301 2.0505	1.62 1.08	1.4×10^{-4} 8.1×10^{-5} 0.65
0.342 0.369	0.352 0.348	0.39 0.41	341	B1422	2.0148 1.9811	3.62 4.34	4.0×10^{-5} 2.3×10^{-5} 2.42
3.913 3.652	3.722 3.786	3.78 3.90	341	B1423	2.0454 2.1402	4.01 5.06	4.5×10^{-2} 2.8×10^{-2} 3.16
4.546 4.730	4.603 4.587	5.06 5.12	341	B1424	2.1012 2.0794	2.80 2.87	2.8×10^{-2} 1.7×10^{-2} 1.75
5.197 4.778	5.014 4.882	5.94 5.94	341	B1425	2.0885 2.0389	1.91 1.64	1.8×10^{-2} 1.1×10^{-2} 1.01
0.171 0.162	0.182 0.168	0.20 0.22	341	B1426	2.0045 1.9897	1.13 1.06	1.1×10^{-3} 6.5×10^{-4} 0.63
0.334 0.380	0.342 0.358	0.40 0.42	341	B1427	2.0270 2.0163	1.77 0.78	1.3×10^{-2} 7.5×10^{-3} 0.47
1.455 1.534	1.476 1.514	1.65 1.73	341	B1428	2.0598 2.1415	1.35 0.76	1.1×10^{-3} 6.3×10^{-4} 0.48
4.797 4.370	4.730 4.442	5.32 5.09	341	B1429	2.0896 2.1039	2.68 2.68	2.7×10^{-3} 1.7×10^{-3} 1.73

18. 焼却灰中のウランの分析方法
(アルカリ過酸化水素吸光度法)

(1980)

18. 焼却灰中のウランの分析方法 (アルカリ過酸化水素吸光度法)

(1980)

18. 1 要 旨

試料を灰化し溶解した後、硝酸および硫酸を加え、有機物を分解したのち、TBPでウランを抽出した後、炭酸ナトリウムで逆抽出する。この溶液に過酸化水素水を加え発色させ波長420nmで吸光度を測定してウランを定量する。適用範囲はウランとして5%以内である。

18. 2 適用範囲

本法は、再処理工程から発生する焼却灰中のウランの分析に適用する。

18. 3 試薬および装置

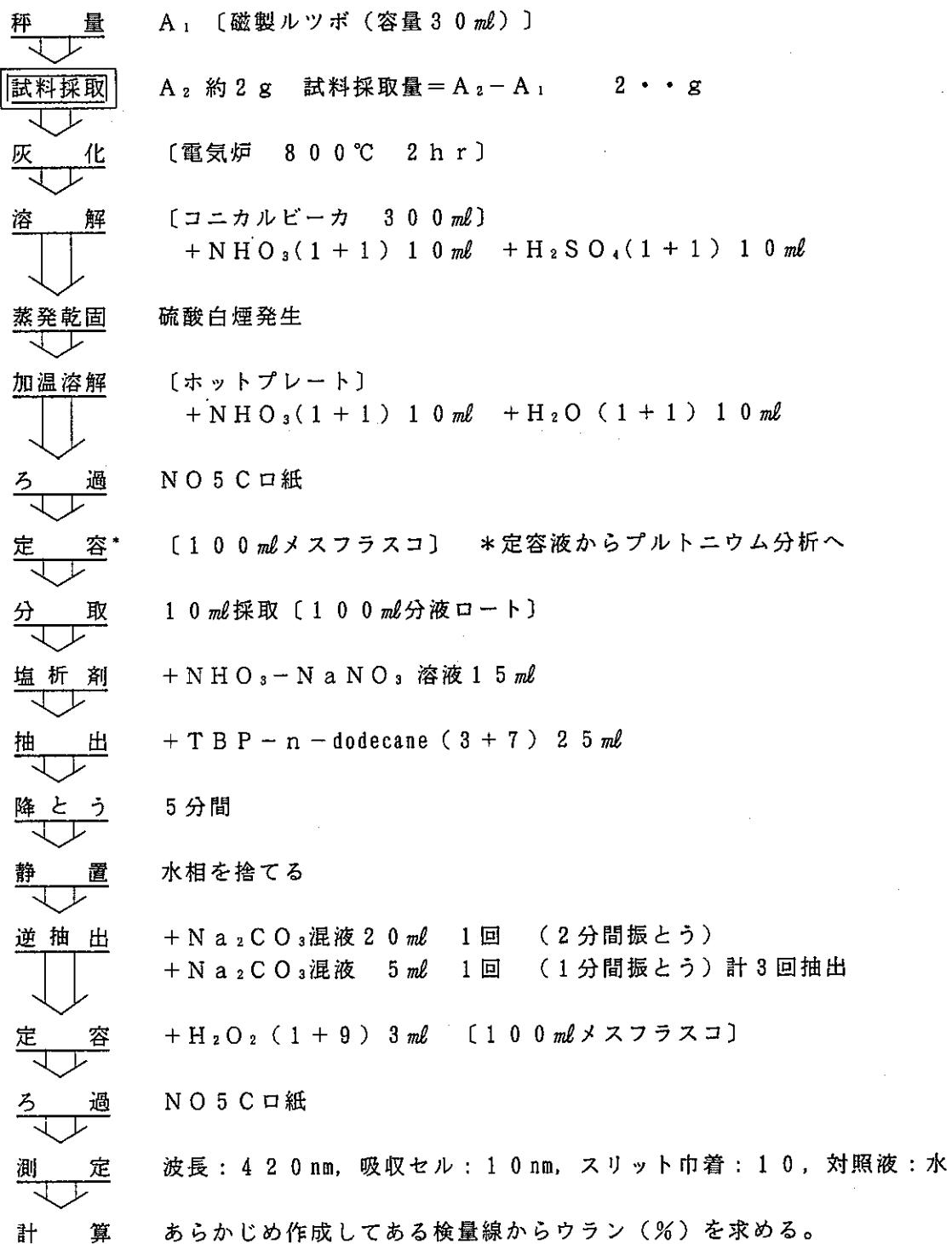
- (1) 硝酸 (1+1)
- (2) 硫酸 (1+1)
- (3) 硝酸-硝酸ナトリウム溶液：硝酸ナトリウム520gに濃硝酸70mlを加え水で1lとする。
- (4) TBP-n-dodecane (3+7)
- (5) 炭酸ナトリウム混合液：炭酸ナトリウム溶液(10%)と、水酸化ナトリウム溶液(10%)を3対1の割合で混合する。
- (6) 過酸化水素水 (1+9)
- (7) 電気炉
- (8) ホットプレート
- (9) シェーカー
- (10) 分光度計：日立102型、吸収セル：10mm
- (11) ウラン標準溶液：硝酸ウラニル溶液[(5g/l, 硝酸濃度3N(検量線作成用))は酸化ウランを5.89811gを正しく秤り取り、硝酸(1+1)400mlを加えて加熱溶解する。これに水を加えて硝酸(3+11)になるように1lに定容する。この溶液1mlは、ウラン5.0mgを有する。]

18. 4 操 作

操 作 手 順	備 考
<p>(1) 試料 2 g をあらかじめ秤量した磁製ルツボ（容量 30 ml）に秤りとる。</p> <p>(2) 試料を電気炉に入れ 800 °C で約 2 時間灰化する。</p> <p>(3) 放冷した後、試料をコニカルビーカ（容量 300 ml）に少量の水を用いて移したのち硝酸（1+1）10 ml と硝酸（1+1）10 ml を加えホットプレート上で加熱溶解する。</p> <p>(4) 加熱を続け硫酸白煙を十分発生させ蒸発乾固する。</p> <p>(5) 放冷後、硝酸（1+1）10 ml と水 20 ml を加えホットプレート上で加温溶解する。</p> <p>(6) 溶液を口紙（No. 2, 直径 12.5 cm）を用いてメスフラスコ（容量 100 ml）に口過する。</p> <p>(7) 口紙を水で 3 ~ 4 回洗浄し放冷後、水で標線まで薄める。</p> <p>(8) 試料溶液 10 ml をホールピペットを用いて分液ロート（容量 100 ml）へ採取する。</p> <p>(9) 硝酸 - 硝酸ナトリウム溶液を約 15 ml 加えて容量を 25 ml に調整する。</p> <p>(10) TBP - n-dodecane (3+7) を 25 ml 加え、シェーカーで 5 分間振とうする。</p>	<p>(1) 試料採取量 (g) = (試料 + ルツボ) - (ルツボ)</p> <p>(2) 試料中に炭化物の黒片が混入していない場合は、灰化操作を省いてよい。</p> <p>(4) 有機物の黒色が残っているときは、過塩素酸 2 ml および硫酸（1+1）2 ml を加え、加熱分解する。</p> <p>(9) 硝酸 - 硝酸ナトリウム溶液は、塩析剤として用いる。</p>

操作手順	備考
<p>(11) 静置後、水相を捨てる。</p> <p>(12) 硝酸-硝酸ナトリウム溶液 10 mlを加え 1分間振とうし、有機相を洗浄する。水相 は捨てる。この操作を2回くり返す。</p> <p>(13) 炭酸ナトリウム混合液 20 mlを加え軽く 振り混ぜガス抜きした後、2分間振とうす る。</p> <p>(14) 水相をメスフラスコ(容量 100 ml)へ 移し入れる。</p> <p>(15) 炭酸ナトリウム混合液 5 mlを分液ロート (容量 100 ml)に加え1分間振とうし、 放置後メスフラスコ(容量 100 ml)へ水 相を移し入れる。この操作は、水相が無色 になるまで繰り返す。</p> <p>(16) メスフラスコ(容量 100 ml)に過酸化 水素水(1+9)を3 ml加え発色させ水で メスアップする。</p> <p>(17) 溶液の一部を口紙(No.5 C・直径 12.5 cm)を用いて口過し、口液の適量を吸収セ ル(厚さ 10 mm)に移しいれ、水を対照に して、波長 420 nmでの吸光度を測定する。</p> <p>(18) あらかじめ作成してある検量線から量を 求める。</p> <p>計算式</p> $\text{ウラン} (\%) = \frac{F \times A b s}{\text{採取量 (g)}}$	<p>(13) ウランをアルカリ性として水相側へ逆 抽出する。ガス抜き操作は注意深く行な い、完全にガスを抜く。</p>

焼却灰中のウランの分析



19. Pu 製品中の微量 U の分析方法
(イオン交換分離法)

(1980)

19. Pu製品中の微量Uの分析方法
(イオン交換分離法)

(1980)

19. 1 目的

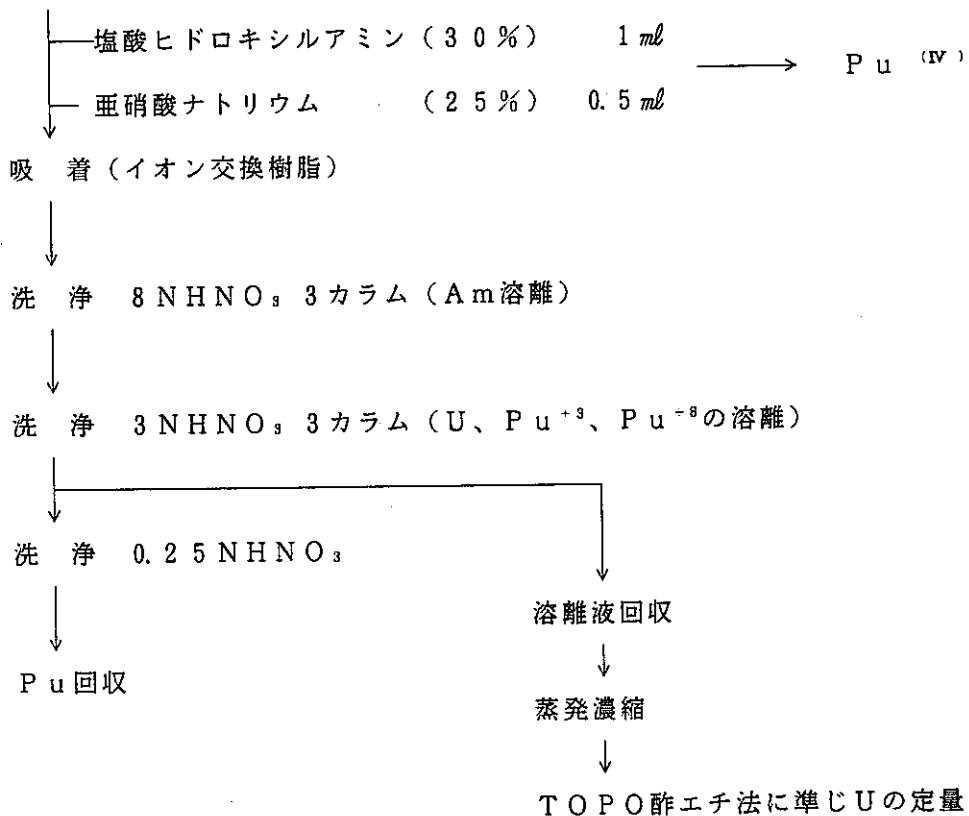
現在、Pu製品として分析依頼される266V23のU分析は、TOP-O酢酸エチル抽出-DBM比色法にて行っているが、Pu濃度がMAXで250g/lと高く、従来の分析法では、Uの分析下限値0.01g/lは非常に困難であり、計量グループで用いているイオン交換分離法を用いてUとPuを分離し、Puの妨害を除いて容易にUの分析を行えるようにする。

19. 2 分析方法

(1) イオン交換分離操作方法

以下に示すTASTEX用計量分析方法に準じる。

試料採取 (2ml)



(2) イオン交換樹脂の調整法

本交換樹脂は、Biorad AG-MPI Cl⁻ Type 100~200 meshでありCl⁻ Typeのため、NO₃ Typeに変えてから使用する。

- | | |
|-----------------------------|--|
| 洗浄（水） | 水にて洗浄し、上澄み液がある程度澄んでくるまで行う。
↓
(ビーカーにて3~4回) |
| 洗浄（硝酸） | 徐々に硝酸濃度を上げながら洗浄し、上澄み液にAgNO ₃ 溶液を加えてもAgCl（白色）の沈澱が生成しなくなるまで数回洗浄する。
↓ |
| 調整
(8NHNO ₃) | 8N硝酸にて洗浄し、AgClの沈澱が生成しないことを確認したならば、2~3回同じ操作にて洗浄し、使用する。 |

(3) イオン交換樹脂の使用量

TASTEX用計量分析法によると、“Pu 1g吸着に必要な樹脂量は31mlである。Pu製品のPu濃度が最高で約250g/lであり、実際のU分析に必要な試料量を2mlとすると、Puの量が500mg程度となる。

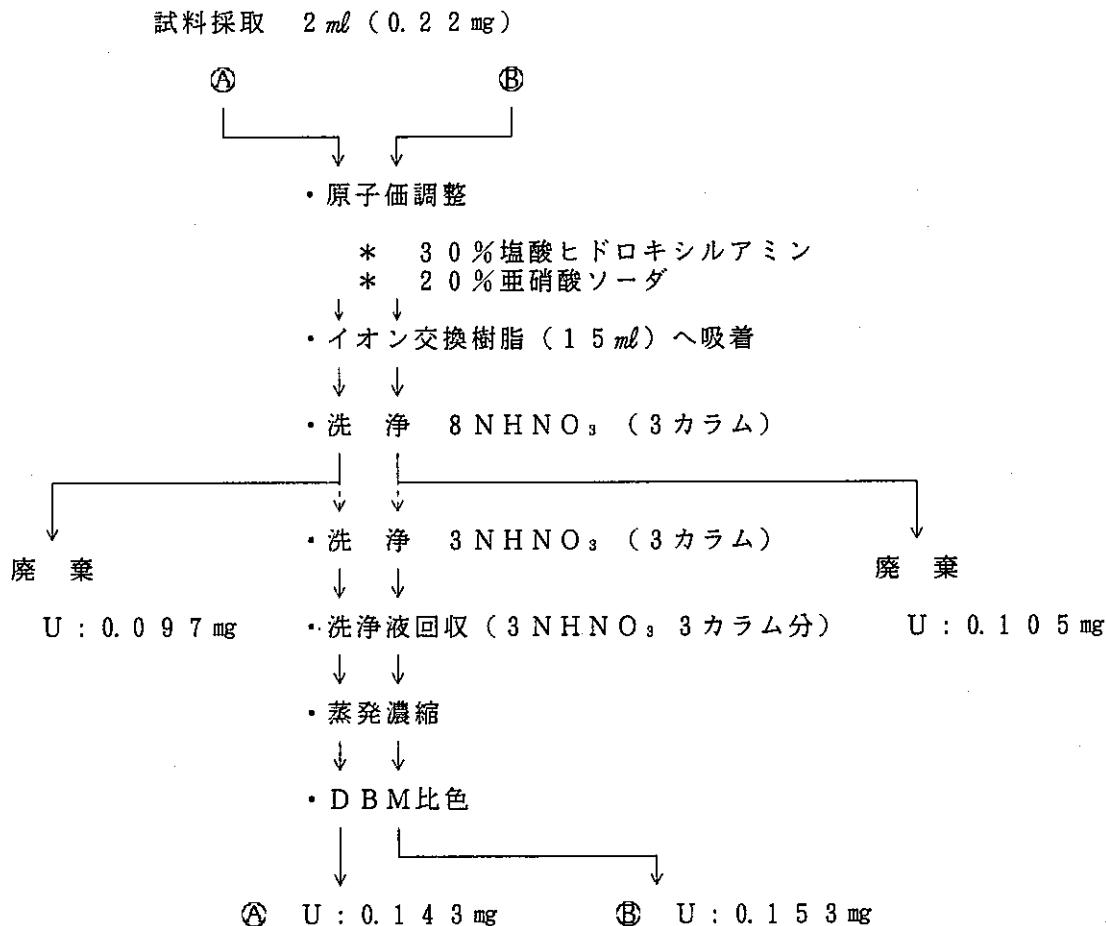
故に、本法でのPuの吸着に必要な樹脂量が15ml程であり、以後の検討は全て15mlとして行う。

19. 3 [実験1] イオン交換樹脂15mlでの検討

本検討は、先に述べたTASTEX用計量分析法と全く同一の方法で、Ⓐ、Ⓑの2件で行ったもので、結果を以下に示す。

なお、本検討はCB上で行ったもので、Uだけを用い、Uの吸着、溶離についての確認試験を行った。

Std U : 0.11g/l



実験 1 結果

上記結果より計量 G の分析法で一つの問題点が出た。それは、Am の溶離用に 8N HNO₃ を 3 カラム分流して、廃棄している洗浄液中に溶離されなければならない U が溶離されていることで、TOTAL 回収量の 40% 程が損失することになる。

故に、本法については、U の溶離について問題があり、以後 U の溶離曲線の作成を行い一部分析操作の変更を行った。

なお、本実験での U 回収率が 100% を超えているのは、TOPO 酢酸エチル抽出 - D B M 法の検量線がなかったため、直接 D B M 法にて U の定量をしたため、回収液量が多く、イオン交換樹脂等の妨害によりやや高めの値になったものと思われる。

(1) Uの溶離曲線の作成

本検討は、Amの洗浄・溶離用8N HNO₃とUの溶離用3N HNO₃の2つのものについて行った。

① 8N HNO₃-U溶離曲線

本操作方法は、Std U: 1.04 g/lを2ml(2.08 mg)をイオン交換樹脂(15ml)に吸着させ、8N HNO₃ 10mlを流してから2mlづつ流し、その都度2mlの洗浄液を回収してUの定量を行った。

U (2.08 mg) (溶離曲線は別添図参照)

No.	回収液量 (ml)	t %	U量 (mg)
1.	2 ml (1 2 ml)	—	< 0.01 mg
2.	2 (1 4 ml)	—	"
3.	2 (1 6 ml)	—	"
4.	2 (1 8 ml)	—	"
5.	2 (2 0 ml)	—	"
6.	2 (2 2 ml)	—	"
7.	2 (2 4 ml)	—	"
⋮	⋮	⋮	⋮
11.	2 (3 2 ml)	—	< 0.01
12.	2 (3 4 ml)	88.9 %	0.021
13.	2 (3 6 ml)	65.3	0.076
14.	2 (3 8 ml)	37.0	0.177
15.	2 (4 0 ml)	19.6	0.290
16.	2 (4 2 ml)	14.4	0.345
17.	2 (4 4 ml)	16.0	0.327
18.	2 (4 6 ml)	21.7	0.272
19.	2 (4 8 ml)	31.8	0.204
20.	2 (5 0 ml)	43.7	0.147
21.	2 (5 2 ml)	55.7	0.104
22.	2 (5 4 ml)	67.4	0.070
23.	2 (5 6 ml)	78.4	0.043
24.	10 (6 6 ml)	74.8	0.051
25.	2 (6 8 ml)	—	< 0.01

T O T A L 回収量 2.133 mg 回収率 102%

以上の結果から解るように、8N HNO₃においては30ml位からUが少しずつ溶離し始め、前に述べた計量用分析法の8N HNO₃ 3カラム(45ml)の洗浄では、当然Uの損失があるはずである。

故に、8N HNO₃での洗浄液量を30ml以下に抑える必要があり、一度に洗浄液を加えることを考慮すれば本検討よりも流速が若干早くなることも考えられ、8N HNO₃の洗浄効果と安全性を考え10mlであれば十分であると考えられる。

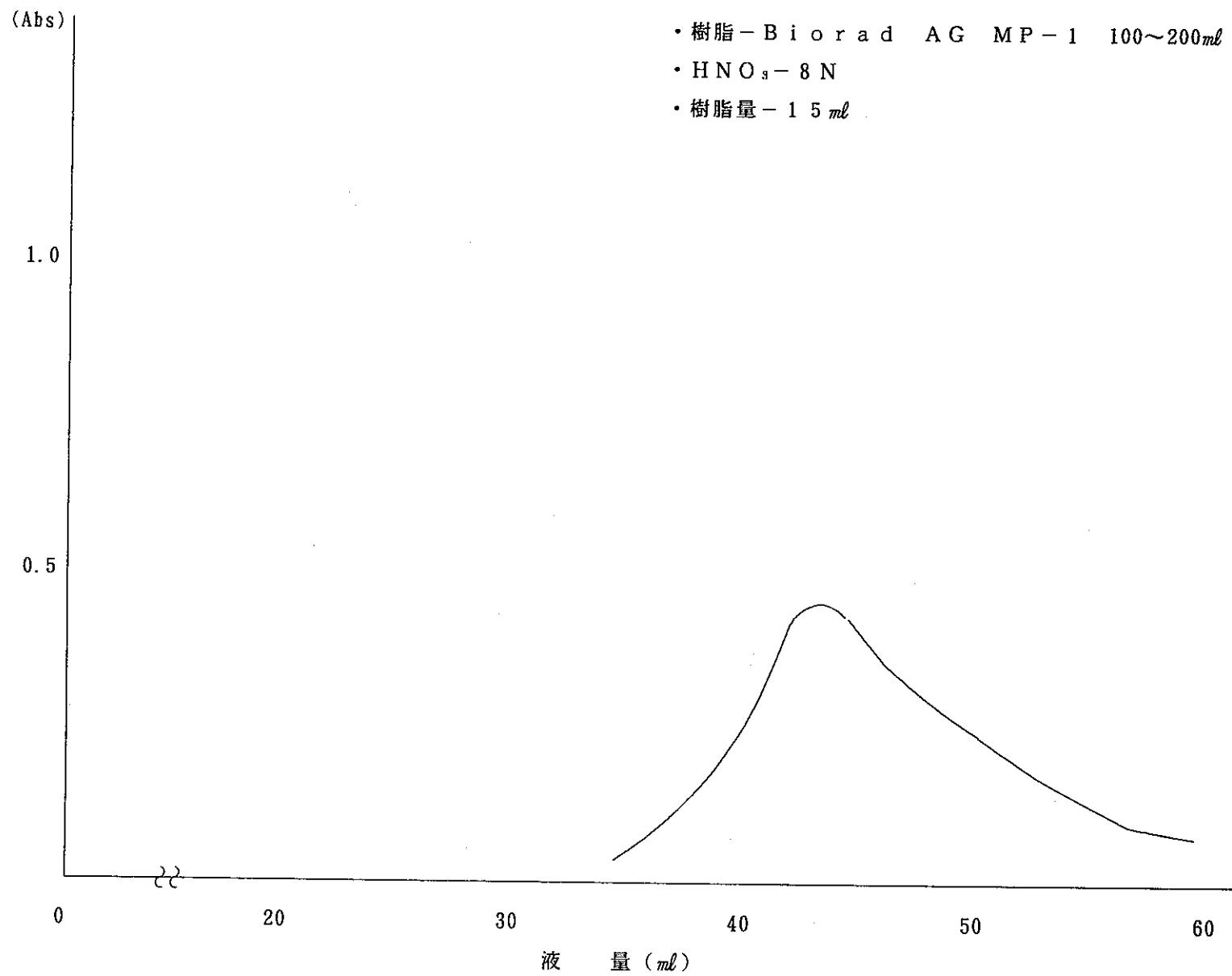


図-1 U溶離曲線

② 3 N H N O₃-U溶離曲線

本操作も、8 N H N O₃と同様U:2.08mgをイオン交換樹脂に吸着させてから3 N H N O₃を2mlずつ流し、その都度2mlの洗浄液を回収してUの定量をした。

U (2.08mg) (溶離曲線は別添図参照)



カラム (15ml)



3 N H N O₃



No.	回収液量 (ml)	t %	U量 (mg)
1.	2 ml (2 ml)	—	< 0.01 mg
2.	2 (4 ml)	—	< 0.01
3.	2 (6 ml)	—	< 0.01
4.	2 (8 ml)	—	< 0.01
5.	2 (10 ml)	—	< 0.01
6.	2 (12 ml)	—	< 0.01
7.	2 (14 ml)	—	< 0.01
8.	2 (16 ml)	—	< 0.01
9.	2 (18 ml)	60.9%	0.088 (希釈倍)
10.	2 (20 ml)	20.2	0.571 ← 2倍
11.	2 (22 ml)	16.0	0.817 ← 2.5倍
12.	2 (24 ml)	59.6	0.461 ← 5倍
13.	2 (26 ml)	72.6	0.142 ← 2.5倍
14.	2 (28 ml)	85.8	0.027
15.	2 (30 ml)	97.2	0.005
16.	2 (32 ml)	—	< 0.01

TOTAL回収量 2.09mg 回収率 101%

以上の結果から、3 N H N O₃でのU溶離は鋭く18ml当たりから始まり、14ml位で全て溶離を完了している。

故に、次の検討項目(3)では、(1)の8 N H N O₃洗浄後の3 N H N O₃でのU溶離曲線の作成を行った。

③ 8 N HNO₃及び3 N HNO₃でのUの洗浄・溶離

本操作についても前項と同じように3 N HNO₃を2 mlづつ流し、その都度液を回収してUの定量をした。

```

U
↓
カラム      (15 ml)
↓
8 N HNO3   10 ml
↓
3 N HNO3   10 ml
↓
3 N HNO3

```

No.		回収液量 (ml)	A b s	U量 (mg)
1.	2 ml	(12ml)	—	
2.	2	(14ml)	0.015	0.006
3.	2	(16ml)	0.313	0.120
4.	2	(18ml)	1.065	0.408
5.	2	(20ml)	1.416	0.543
6.	2	(22ml)	1.213	0.465
7.	2	(24ml)	0.704	0.270
8.	2	(26ml)	0.262	0.100
9.	2	(28ml)	0.062	0.023
10.	2	(30ml)	—	
11.	2	(32ml)	—	

以上の結果より、8 N HNO₃の洗浄後の3 N HNO₃によるUの溶離は、14 ml～28 mlの14 mlで終了していることが分かる。

よって、本条件にて連続的に操作をし、確認を行ったので次に示す。

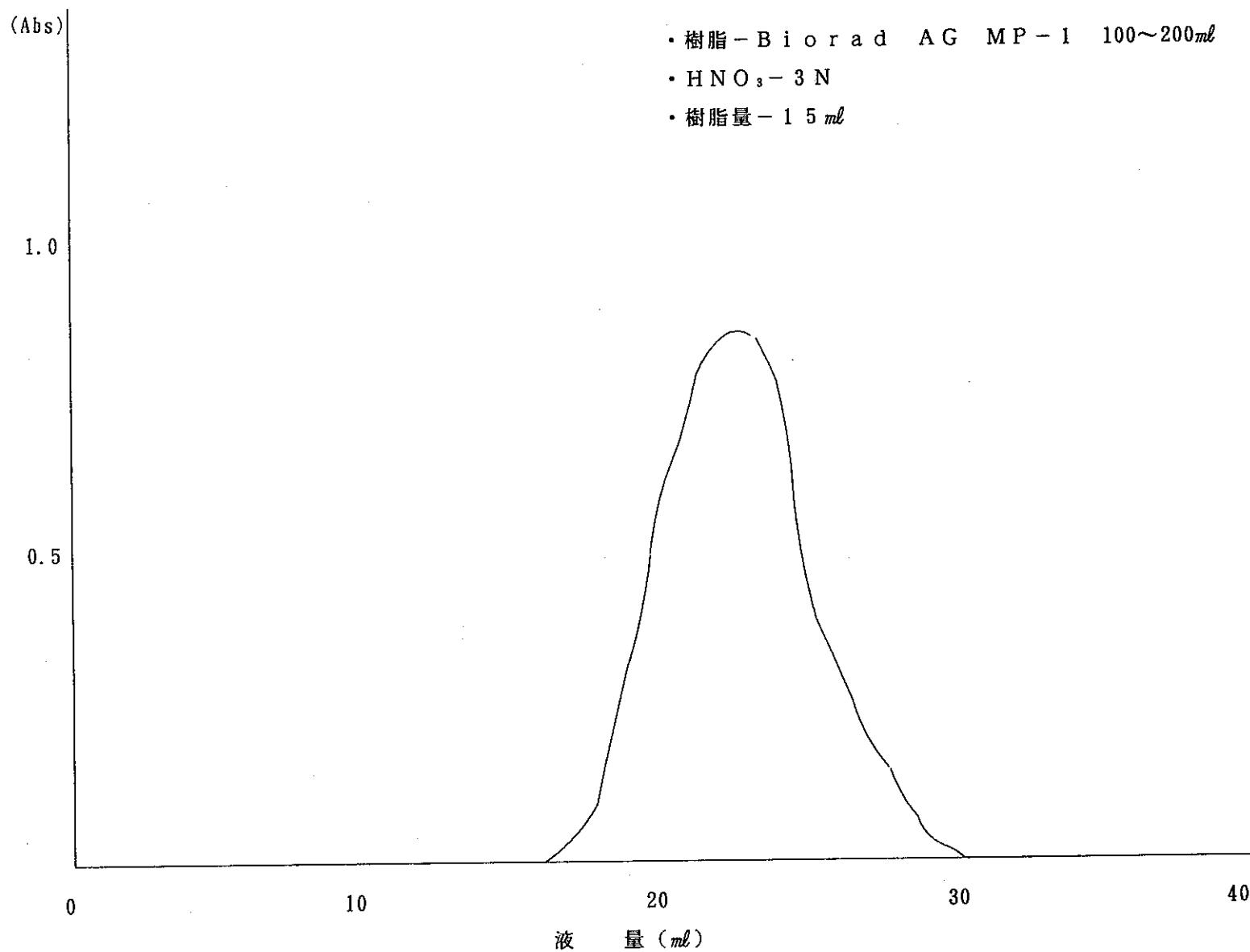


図-2 U溶離曲線

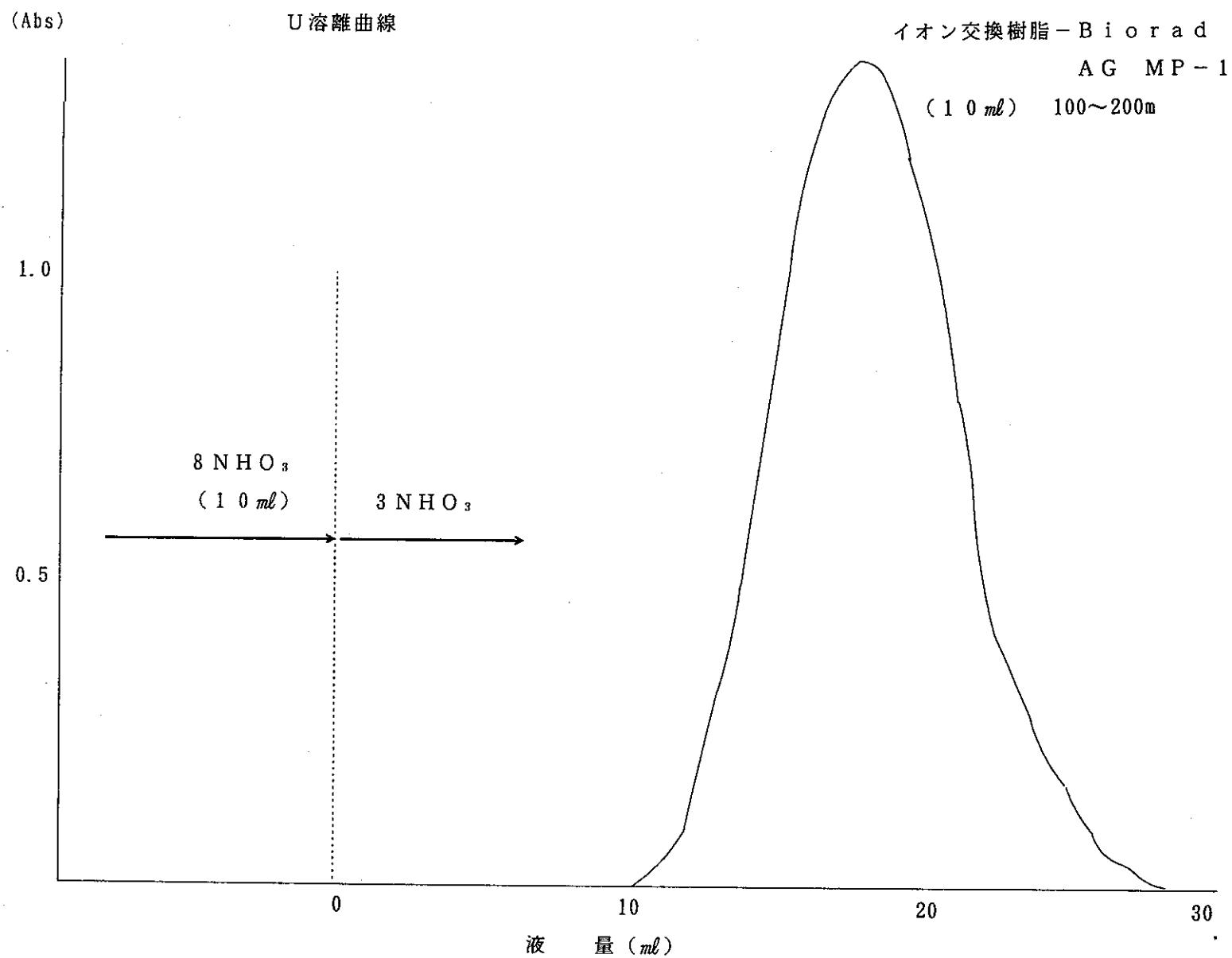
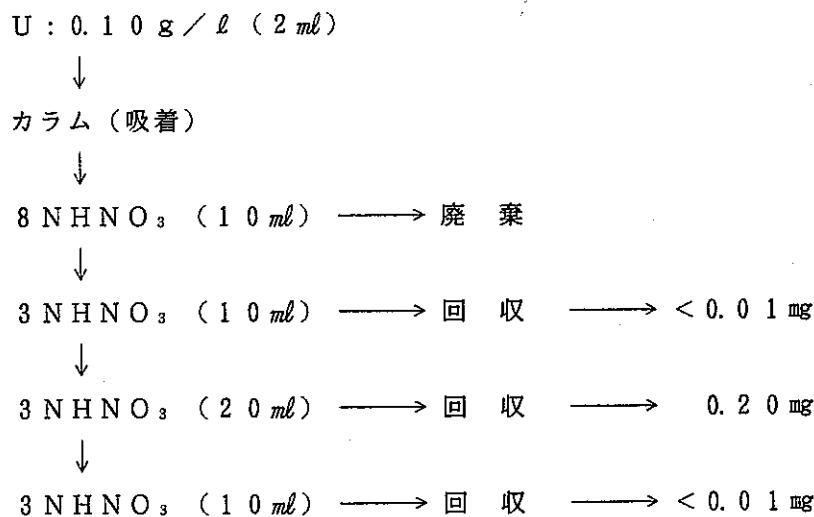


図-3 U溶離曲線



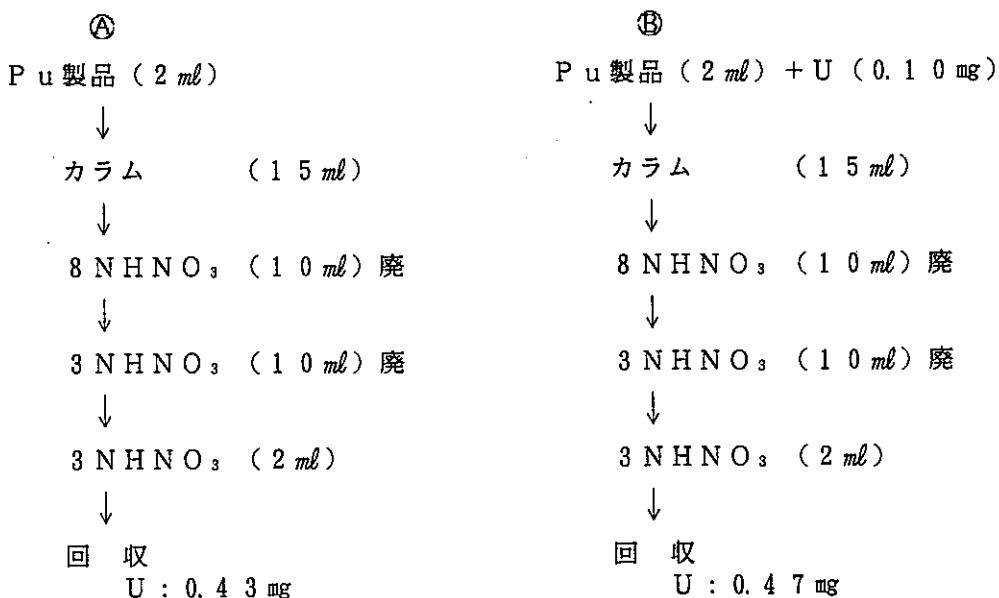
以上のように確認試験においても、前項のU溶離曲線を満足させるような結果が得られた。

そこで、これらによって得た条件にて266V23の実試料を用いて行なったので次に示す。

(2) 266V23実試料でのU分離

本検討は、前項で得た条件にて実試料の分析を行なったもので、原液が100%近くPu(IV)であったため、Puの原子価調整の必要がないため省略した。（工程分析上は必要になるであろう。）

また、既知濃度の実試料がない事とPu比色分析ができないため、Pu濃度が200～300 g/lという事と、問題のU濃度が未知のため、実試料のみ及び実試料に既知量のUを加えたものの2つのものについて分析を行なった。



以上の検討結果より分かったことは、Uの吸着・溶離が完全であれば、Ⓐ試料よりもⒷ試料の方が添加したU量(0.10mg)の分だけ多く検出されるはずであるが、その差が0.04mgと少ない事と、回収されたTotal U量が予想以上に高かった。

また、分析所要時間が非常に長いということが言える。しかし、本操作を行なって言えることは、イオン交換樹脂の使用量が多いようである。目視による観察でも、U溶離後の状態でもPu吸着に必要なイオン交換樹脂は10ml程度あれば充分であるようだった。

これらを総括して言えることは、イオン交換樹脂15ml使用での分析では試験件数が少なかったこともあるが、予想された結果が得られなかつた事と、分析所要時間が長く試薬の使用量が多く、イオン交換樹脂量を10mlに減量し、使用可能であるならば、これらの点がもっと効率良く行えるため、使用イオン交換樹脂量を10mlに移行するのが得策であるように思われる。

よって、以下はイオン交換樹脂量を10mlとして同様に検討を行なった。

19. 4. [実験2] イオン交換樹脂10mlでの検討

イオン交換樹脂の必要量が、前項までの検討で10ml程度で良いことが確認できたため、分析の操作及びイオン交換時間等の短縮のため、以下の検討を実施した。

(1) Uの溶離曲線の作成

Uの溶離曲線については、8N HNO₃ 10mlの洗浄後の3N HNO₃についてだけ行った。

① U量 2 mgでの溶離曲線

U 2 ml (2.00 mg)

↓

8 NHNO₃ 10 ml

↓

3 NHNO₃ 5 ml

↓

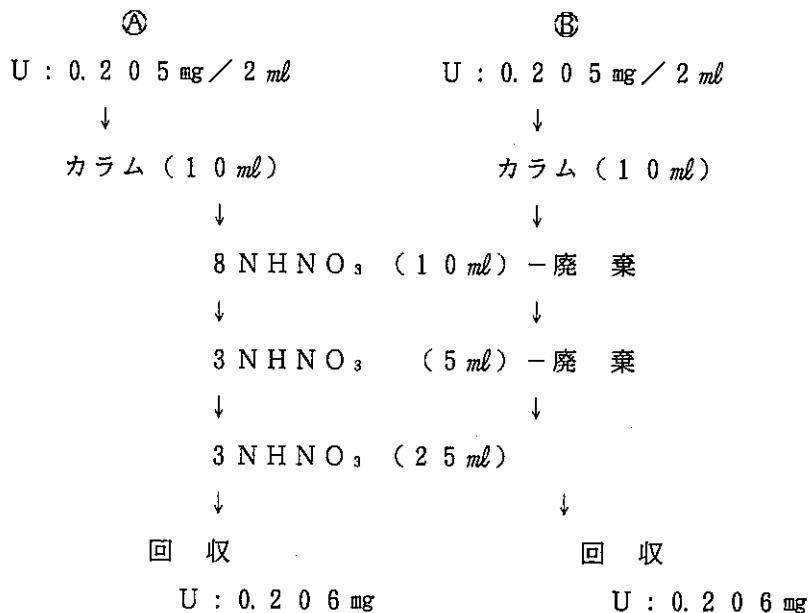
3 NHNO₃

A b s	U量 (mg)
1. 2 ml (7 ml)	—
2. 2 ml (9 ml)	—
3. 2 ml (11ml)	0.058
4. 2 ml (13ml)	0.462
5. 2 ml (15ml)	0.615 × 2
6. 2 ml (17ml)	0.762 × 2
7. 2 ml (19ml)	0.488 × 2
8. 2 ml (21ml)	0.430
9. 2 ml (23ml)	0.129
10. 2 ml (25ml)	0.035
11. 2 ml (27ml)	—
12. 2 ml (29ml)	—
	T O T A L 回収量
	1.907 mg

以上の結果から、8 NHNO₃ 洗浄後の3 NHNO₃によるUの溶離は11～25 mlの14 ml位で終了しており、イオン交換樹脂量15 mlの場合と同じ硝酸の消費量であるが、溶離開始が若干早くなっている。TOTAL量でいくと消費量は少なくなった。

次にこれらの条件において連続的な操作にて2つのカラムを用いてUの吸着・溶離試験を行ったので以下に示す。なお、溶離液の回収量については、周囲の温度等の条件変化によって溶離特性の変化が考えられるので、溶離開始、終了をオーバーラップし、3 NHNO₃の溶離液の6～29 ml（溶離曲線参照）の約25 mlとした。

(2) U量 0.2 mgでの溶離曲線



以上のように、結果はたいへん良好であったので、引き続き G-Box 内での実試料を用いた試験を行った。

なお、上記結果は Uだけの溶離試験であるため、実試料測定の前に Pu-U混合液にて U の溶離特性が上記の条件を満たすことを確認したが問題がなかった。

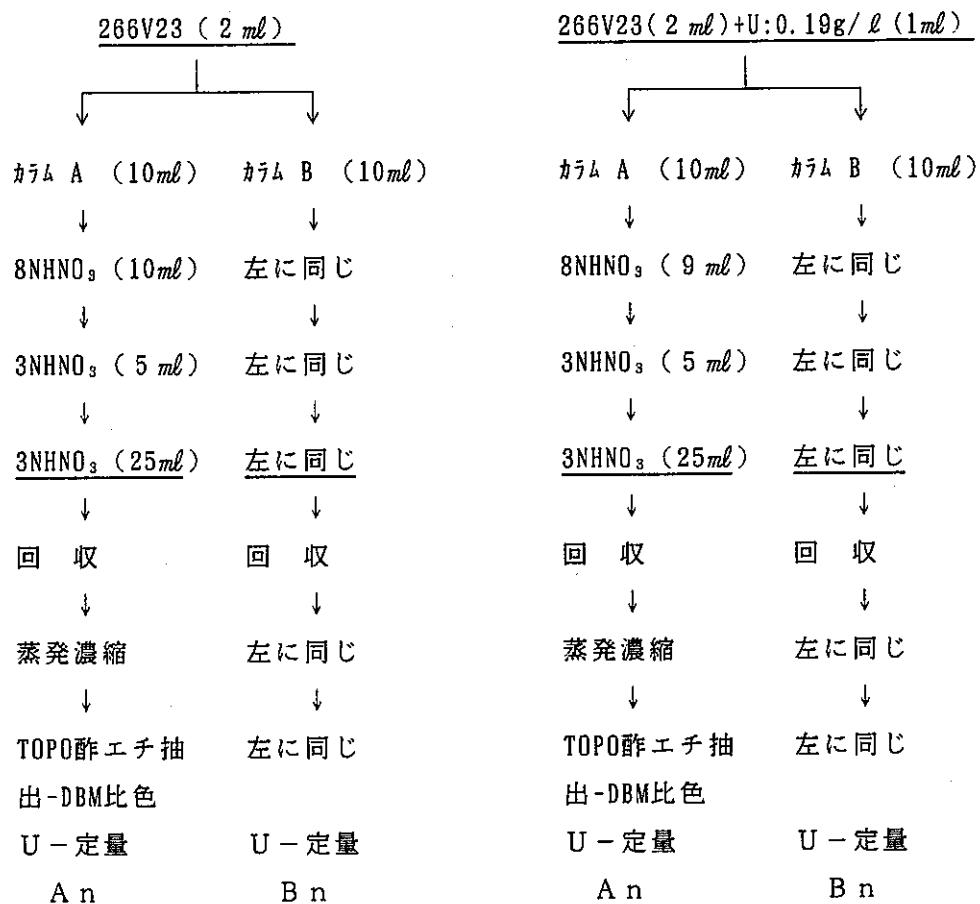
(2) 266V23 実試料でのU分離及び測定

本法も、イオン交換樹脂 15 mLの場合と同様、プルトニウムの標準溶液がないため、266V23 試料だけのものと、266V23 試料に U (0.19 mg) を加えたものの比較をカラム A、B の 2 本で行った。また、従来の方法であった直接 T O P O 酢酸エチル抽出-D B M 比色法による測定結果とも比較検討した。

操作条件については、次に示す。

* 266V23 Sample

* 266V23 Sample+U(0.19mg)



U定量値は次の表に示す。

表-1 266V23-Sample分析結果

	A b s	U量 (mg)	U濃度 (g/l)
カラムA	A ₁ 0.046	0.043	0.021
	A ₂ 0.049	0.046	0.023
カラムB	B ₁ 0.049	0.046	0.023
	B ₂ 0.043	0.040	0.020

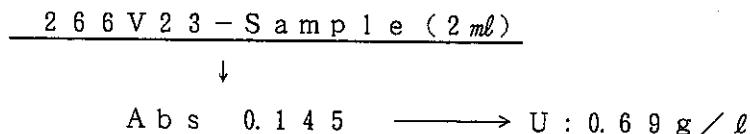
266V23-Sample + U : 0.19 mg

	A b s	U量 (mg)
カラムA	A ₁ 0.245	0.232
	A ₂	
カラムB	B ₁ 0.243	0.231
	B ₂	

以上の結果を見ても分かるように、試験件数が少ない事はあるが、たいへん良好な結果が得られた。

266V23-SampleだけのU分析結果だけでは、分析値の判断はつけられないが、それらと同一の試料にUの既知量(0.19 mg)を加え行った結果がU: 0.04 mg + 0.19 mg → 0.23 mgと得られたことは、266V23-SampleでのUの結果を正しいと証明できる。

また、従来の直接TOP-O酢酸エチル抽出-DBM比色法と比較するため、それらの方法でUの測定を行ったので以下に示す。



以上のように、同一試料でもPu濃度が高いため、Puの妨害によりかなり高い値を示しているようだ。

これらの検討結果から、試験件数が少ないと今後も何件かの検討を行っていかなければならないが、一応Pu製品中の微量Uの分析法として本法が適用できると判断できるので、今後C-2 キャンペーンでの依頼試料を確保しておき本分析法と従来の分析法を参考データとして比較してみたい。

(3) C-2 キャンペーン依頼試料における分析値の比較

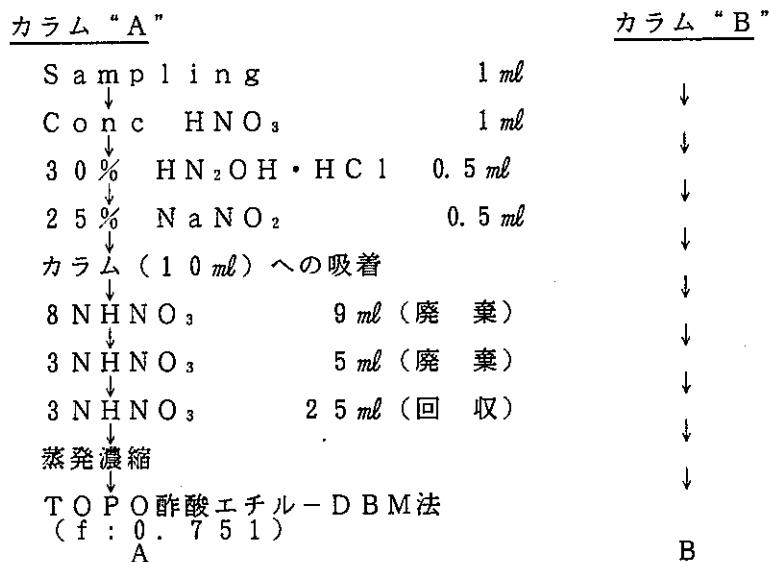
C-2 キャンペーンにおいて266V23 Pu製品の依頼分析は、8バッチ分の依頼があり、それらのうち4バッチ分についての試料の確保ができたので分析を行った。

なお、試料量の都合により試料採取量を1 mlとした。

また、試料状態が100% Pu(IV)ではなくPu(VI)が20~30%含まれているため、Puの原子価調整を行ったので以下、基本的操作法と分析結果について示す。

〔266V23-Sampleの分析〕

操作方法



Sample No.	Abs	U量	
480	{ A 0.059 B 0.061	{ 0.044 (mg) 0.045 (mg)	0.04 g / l
498	{ A 0.071 B 0.061	{ 0.053 (mg) 0.045 (mg)	0.05 g / l
920	{ A 0.237 B 0.234	{ 0.177 (mg) 0.175 (mg)	0.18 g / l
419	{ A 0.048 B 0.046	{ 0.022 (mg) 0.021 (mg)	0.02 g / l

以上の結果の通り、試料採取量1 mlにて行っても、2つのカラム間での分析結果のバラツキも全くなく、たいへん良好な結果が得られ、前項2の検討結果を含め、本分析法を適用するについては、なんら問題がないことが証明できると考えられる。

なお、本項は試料採取量1 mlで行ったが分析結果にも全く問題がなく、前項までの2 mlと比較すると、イオン交換樹脂の使用量を大分少なくすることが可能であり、それらに伴って試薬の使用量の減少と分析所要時間が改善されることを確信することができた。

(4) 分析結果の比較

〔直接T O P O 酢酸エチル抽出-D B M法とイオン交換分離法の比較〕

Bach	伝票No.	U(g/ℓ)	Pu(g/ℓ)	H ⁺ (N)	DATA
1.	A. 073754	0.09	206	7.72	9/12
2.	76565	0.31	232	8.85	9/13
3.	73932	0.18	252	8.89	9/14
4.	76419	0.28 (0.02)	197	8.91	9/17
5.	76480	0.27 (0.04)	217	9.23	9/18
6.	76498	0.67 (0.05)	229	8.27	9/19
7.	76913	0.54	259	7.00	9/21
8.	76920	0.33 (0.18)	118	9.49	9/22

↑
— () 内は本分析法による分析値

以上の通り、4バッチ分についてのみ、分析値の比較を行ったが、両者の値の相対性が全然見られなかった。

これらは、従来の分析法においてはPuの妨害が大きく、信頼性のないことを示していると思われるので、Pu製品中の微量Uの分析方法に従来の分析法を使用するのは適当でないと考える。

19. 5. まとめ

以上で本分析法の検討は一段落したわけであるが、工程分析としては、分析所要時間に少し問題が残るが、それらの検討は後の問題として次のキャンペーンにすぐ適用する必要があるため、最後に分析操作マニュアルを作成した。

Pu製品中の微量Uの分析方法 (イオン交換分離法)

1. 要 旨

試料中のプルトニウムを4価に原子価調整したのち、ウランとイオン交換分離し、回収したウラン溶液からTOPO酢酸エチルにてウランを抽出してDBM比色法にてウランの定量をする。

2. 適用範囲

本法は、再処理工程におけるプルトニウム製品(266V23)のウランの定量に適用でき、適用範囲としては、TOPO酢酸エチルDBM比色法に準じる。

3. 試薬及び装置

(1) イオン交換樹脂

- BIORAD AG-MP1 C1⁻Type 100~200 mesh
- C1⁻ → NO₃⁻ Typeに変え、8NHNO₃でコンディショニングしてから使用

(2) 塩酸ヒドロキシルアミン(30%)

(3) 亜硝酸ナトリウム(25%)

(4) 硝 酸(0.25N)

(5) 硝 酸(3N)

(6) 硝 酸(8N)

(7) 硝 酸(Conc.)

(8) イオン交換カラム(コック付)

(9) エピラディア・ツール

(10) 凝縮器

(11) その他(TOPO酢酸エチル抽出DBM比色法に準ずる)

4. 操作

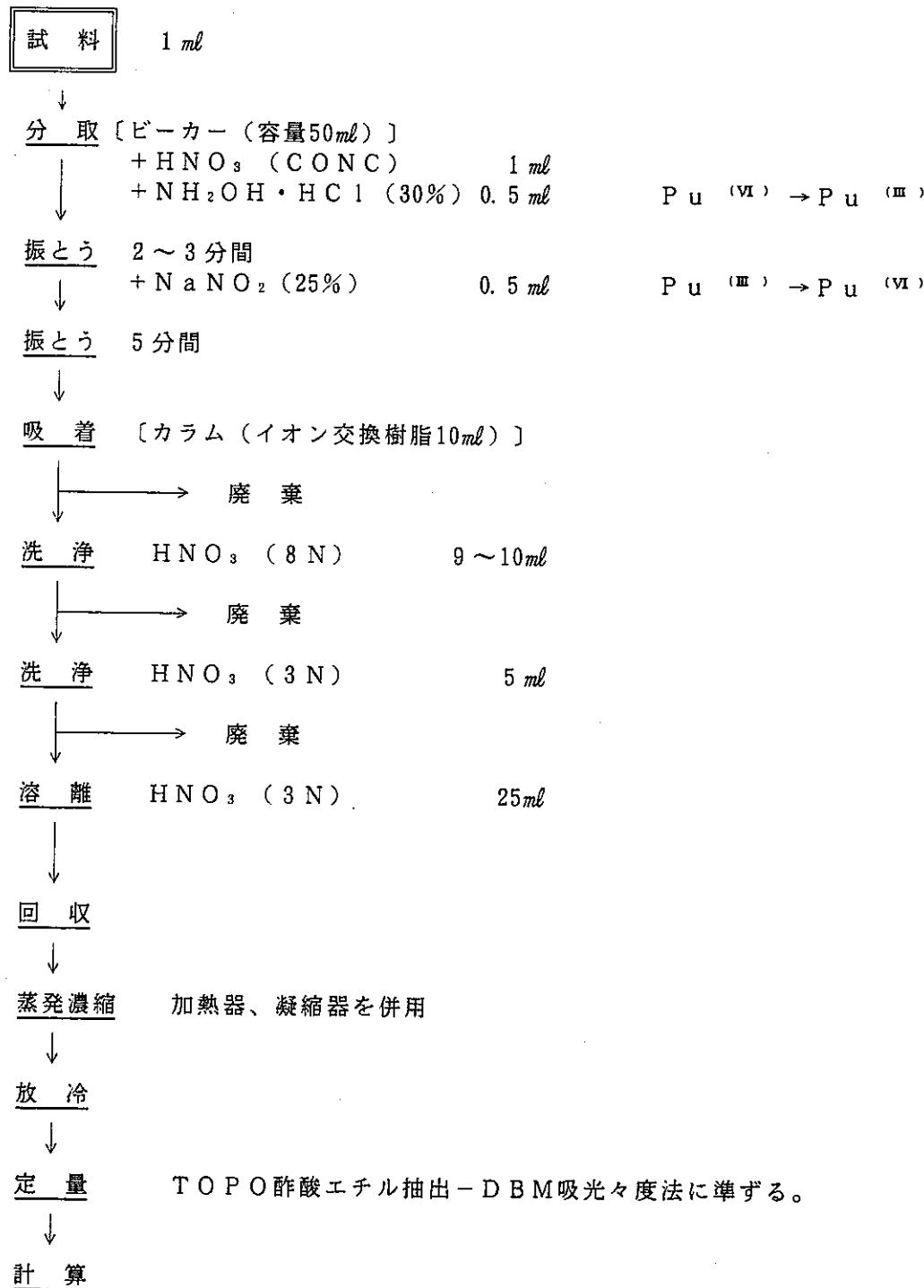
イオン交換樹脂の調整法

操作手順	備考
(1) ビーカーにイオン交換樹脂を適当量取り、水にて洗浄し上澄液を捨てる。これらの操作を2~3回繰り返す。	(1) 上澄液がある程度澄んでくるまで続ける。
(2) 徐々に硝酸濃度の高いもので、洗浄して行き、Cl ⁻ 基のなくなるまで洗浄していく。	(2) 時々、上澄液を採取しAgNO ₃ 溶液を加えてAgClの沈殿(白色)にて確認する。
(3) Cl ⁻ 基が抜けたならば、8NH ₄ NO ₃ にて同様に2~3回洗浄する。	(3) 調整された樹脂は8NH ₄ NO ₃ に浸して、いつでも使用できる状態で保存し、絶対乾燥状態にしないようとする。
(4) 調整された樹脂をコマゴメにてカラムへ10mL分取し、2カラム分の8NH ₄ NO ₃ で洗浄し使用する。	

ウランのイオン交換分離

操作手順	備考
(1) 試料をビーカ(容量50mL)に正しく1mL採取する。	
(2) 硝酸(CONC)1mLを加え、塩酸ヒドロキシルアミン(30%)0.5mLを加えて2~3分間攪拌する。	(2) Pu(VI) → Pu(III)
(3) 亜硝酸ソーダ(25%)0.5mLを加えて4~5分間攪拌する。	(3) 亜硝酸ガスが完全に発生しなくなるまで。 Pu(III) → Pu(VI)
(4) あらかじめ調整されたカラムへ調整された	(4) カラム内の8NH ₄ NO ₃ 調整液

操 作 手 順	備 考
試料を静かに流し、イオン交換樹脂に吸着させる。	は空にしておき、試料の吸着の際は、樹脂表面を崩さないよう丁寧に加える。
(5) 試料が全て吸着したならば 8 N HNO ₃ 2~3 mlでビーカー内を洗浄し、(4)同様にカラムへ流す。	
(6) ビーカー洗浄液が樹脂内に吸収されたなら 8 N HNO ₃ 6~7 mlカラムへ流す。	(6) 8 N HNO ₃ 量は、(5)のビーカー洗浄液を含めて全量 9~10 mlを越えないようにすること。
(7) 8 N HNO ₃ が全てカラムから落ち切ったならば、3 N HNO ₃ 5 mlをカラム内へ流し込む。	(7) ここまでカラム内を通過した 8 N 及び 3 N HNO ₃ の回収液は廃棄する。
(8) (7)で流した 3 N HNO ₃ が全てカラムから落ち切ったならば、カラム下に液回収用ビーカー（容量50 ml）をセットする。	(8) ウランの溶離液を回収するのでビーカーはきれいに洗浄しておく。
(9) 3 N HNO ₃ 25 mlをカラムへ流し込む。	(9) HNO ₃ を流し込むときは樹脂が舞上らないように丁寧に加える。
(10) 溶離液を全て回収したならば、ビーカーを加熱器に乗せ、凝縮器を併用して乾回直前まで加熱する。	(10) カラム内プルトニウムは、0.25 N HNO ₃ にて溶離回収し、その後は 8 N HNO ₃ をカラム内へ流し、樹脂の洗浄、調整をして浸しておく。
(11) ビーカーを加熱器からビーカー専用台に降ろし、時計皿で蓋をして放冷する。	(11) HNO ₃ フュームが発生しているので迅速に行う。
(12) ビーカー内濃縮液が冷たなら 0.5 N HNO ₃ にて、それらの液を抽出ビンへ洗い流し、以下TOP-O酢エチ抽出DBM吸光度法に準ずる。	



プルトニウム製品中の微量ウランの分析方法

(イオン交換分離 - T O P O 酢酸エチル抽出 - D B M 吸光度法)

2 0 . P u 製品中の微量 U の分析
(イオン交換分離法)

(1 9 8 0)

20. Pu製品中の微量Uの分析
(イオン交換分離法)

(1980)

20. 1 目的

前回の本法報告書は、イオン交換樹脂量10mlでの検討であった、まだ分析所要時間等についての問題があったため、イオン交換樹脂量を5mlとして引き続いて追検討を行なった。

これから結果がイオン交換樹脂量5mlでも良好な分析結果が得られ。また、分析所要時間についても、短縮されたので報告する。

20. 2 Uの溶離曲線の作成

本検討は、イオン交換樹脂5mlにおける8N-HNO₃と3N-HNO₃の2つのUの溶離について行った。

(1) 8N-HNO₃-U溶離曲線

本操作方法は、U:1.0g/l, H: + 8Nの標準溶液をNH₂OH・HCl l及びNaNO₂で試料調整した後、イオン交換樹脂(5ml)に流し、継いで8N HNO₃・2mlのビーカ洗浄液を流してUを吸着させてから、同じ8N HNO₃を1mlづつ流して行き、その都度溶離液を回収してUの定量を行なった。

U (1.0 g/l)	1 ml
NH ₂ OH・HCl (35%)	0.5 ml
NaNO ₂ (10%)	0.5 ml
NH ₄ NO ₃ (CONC)	1 ml



8N HNO₃ ビーカ洗浄液 (2ml)



No 回収量 Abs

1	1 ml	—
2	1 ml	—
3	1 ml	—
4	1 ml	—
5	1 ml	—

6	1	<i>ml</i>	0.001	*
7	1	<i>ml</i>	0.007	
8	1	<i>ml</i>	0.022	↓
9	1	<i>ml</i>	0.050	
10	1	<i>ml</i>	0.095	
11	1	<i>ml</i>	0.142	
12	1	<i>ml</i>	0.185	
13	1	<i>ml</i>	0.208	
14	1	<i>ml</i>	0.205	
15	1	<i>ml</i>	0.179	
16	1	<i>ml</i>	0.144	
17	1	<i>ml</i>	0.104	

以上の結果から 8 N H N O₃ においては、ビーカ洗浄後、6 ml当たりからゆるやかに溶離している。

なお、8 N H N O₃ は、Uの溶離液ではなくビーカ洗浄用として用いるもので、本項は参考データとしたものである。

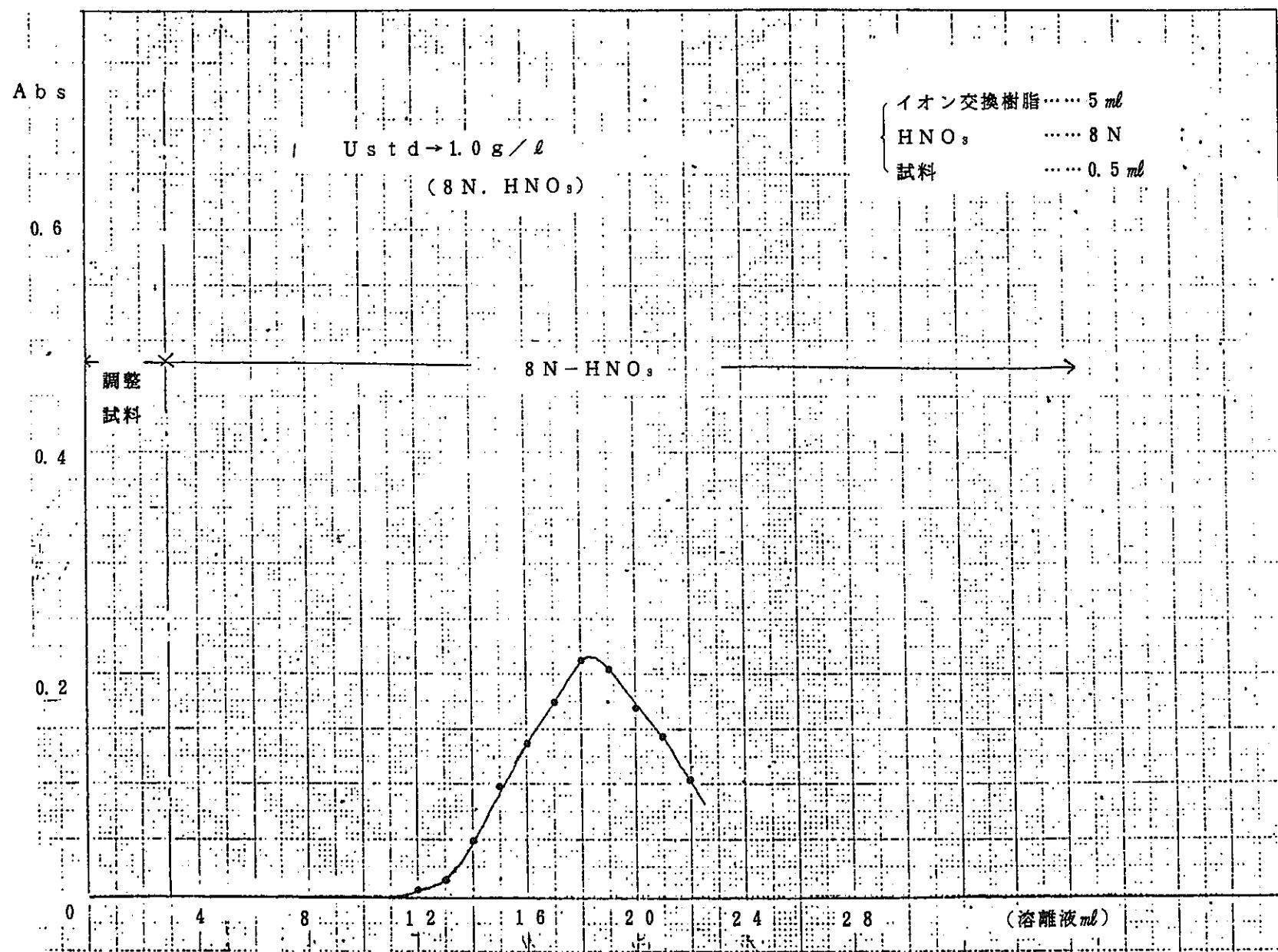


図-1 U溶離曲線

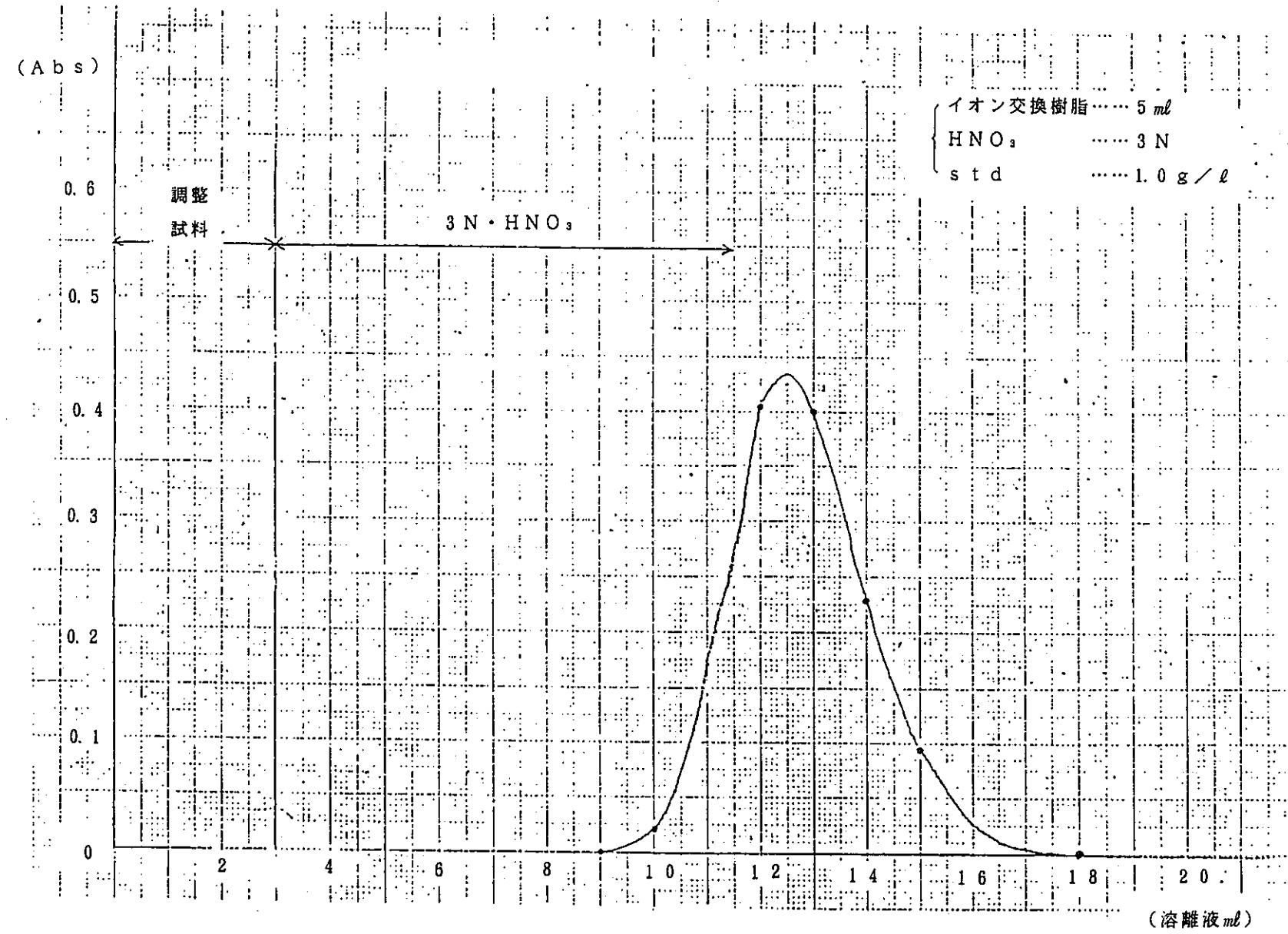


図-2 U溶離曲線

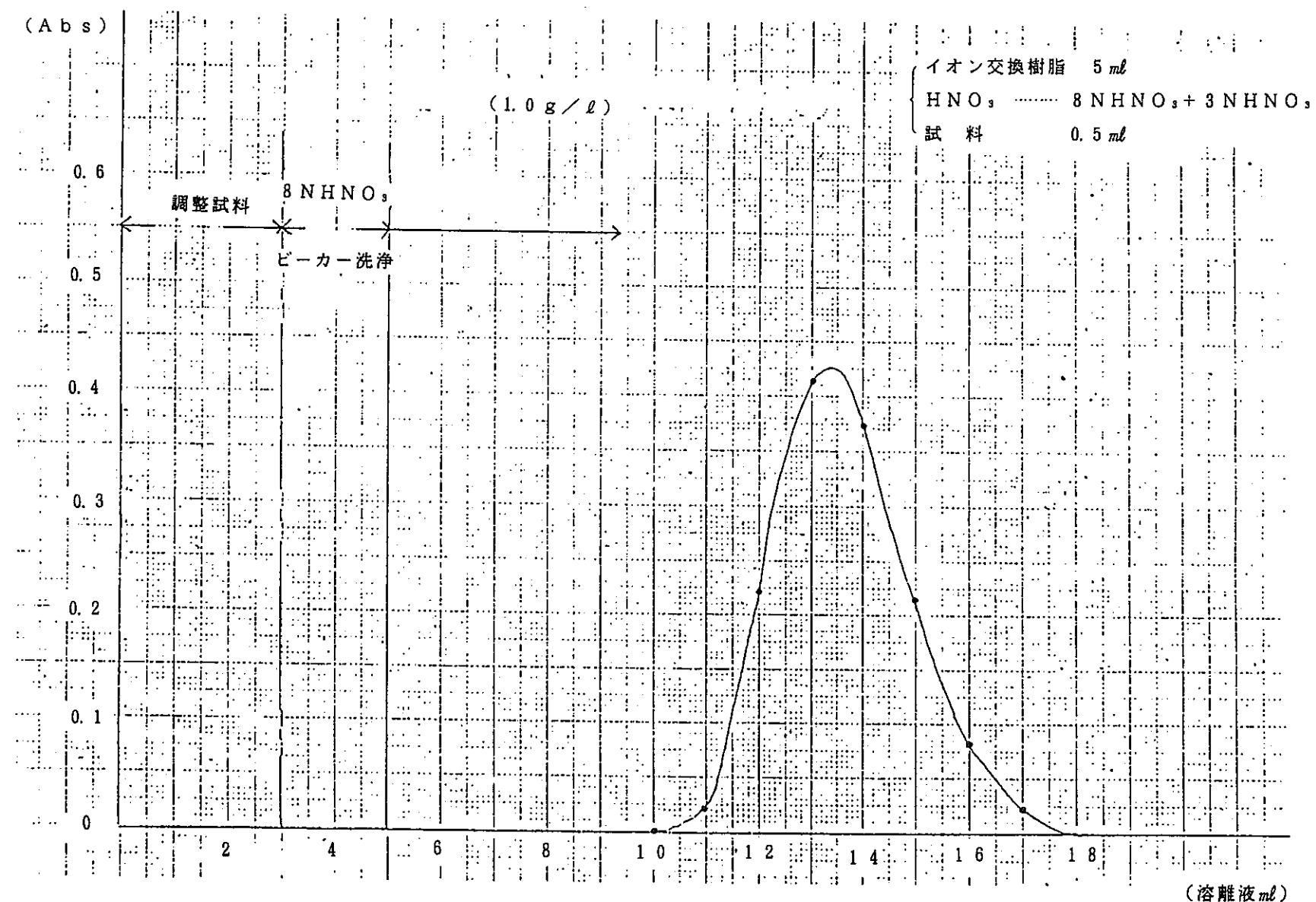


図-3 U 溶離曲線

(2) 3 N H N O₃+Uの溶離曲線

本操作方法も前項の 8 N H N O₃と同様に、U 1.0 g / ℓ H⁺ 8 N の標準溶液を N H₂O H · H C ℓ 及び N a N O₂ で試料調整した後、イオン交換樹脂に U を吸着させてから、3 N H N O₃ でビーカ洗浄して吸着させてから 3 N H N O₃ で 1 ml づつ流して、その都度溶離液を回収して U の定量を行なった。

U (1.0 g / ℓ)	1 ml
N H ₂ O H · H C ℓ (35%)	0.5 ml
N a N O ₂ (10%)	0.5 ml
N H O ₃ (C O N C)	1 ml



3 N H N O₃ ビーカ洗浄液 (2 ml)



3 N H N O₃



No 回収量 Abs

1	1 ml	-
2	1 ml	-
3	1 ml	-
4	1 ml	0.001
5	1 ml	0.022
6	1 ml	0.185
7	1 ml	0.408
8	1 ml	0.401
9	1 ml	0.231 *
		(溶離曲線は別添参照)
10	1 ml	0.093
11	1 ml	0.027
12	1 ml	0.006
13	1 ml	0.001
14	1 ml	-

以上の結果から 3 N H N O₃ での溶離は、速くビーカ洗浄後 4 ml 当りから始まり、13 ml 目で全量 10 ml 位で溶離を完了した。

(2) $8\text{ NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{ NH}_4\text{NO}_3 + \text{U}$ の溶離曲線

本操作方法も前項までのデータをもとに、実際の Pu 製品分析の条件設定のための試験であり、 Pu^{IV} の原子価を損なわないために、ビーカ洗浄については、 $8\text{ NH}_4\text{NO}_3$ を用い、以後 $3\text{ NH}_4\text{NO}_3$ による U の溶離を前項と同様に行い U の定量をした。

U (1.0 g / ℥) 1 ml

$\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ℥ (35%) 0.5 ml

NaNO_2 (10%) 0.5 ml

NH_4O_3 (CONC) 1.0 ml



$8\text{ NH}_4\text{NO}_3$ ビーカ洗浄液 (2 ml)



$3\text{ NH}_4\text{NO}_3$



No 回収量 Abs

1	1 ml	—
2	1 ml	—
3	1 ml	—
4	1 ml	—
5	1 ml	0.001
6	1 ml	0.020
7	1 ml	0.222
8	1 ml	0.414 *
9	1 ml	0.378
10	1 ml	0.213
11	1 ml	0.081
12	1 ml	0.024
13	1 ml	0.007
14	1 ml	0.001
15	1 ml	—

以上の結果により、 $8\text{ NH}_4\text{NO}_3$ の洗浄後 $3\text{ NH}_4\text{NO}_3$ による U の溶離は、5 ml から始まり 14 ml の全量 10 ml で終了することがわかった。

以降は、Pu 製品について U の溶離試験を行なうが、以上の結果をもとに、ビーカ洗浄

を 8 N H N O₃ 2 ml で行ない、3 N H N O₃ 2 ml で空洗浄した後、3 N H N O₃ 13 ml を U 溶離液として流すこととする。

20. 3 P u 製品試料でのU分離及び測定

本法は、プルトニウムの標準溶液がないため、266V23試料に S t d U を加えたもの比較を行なった。

結果を下の表に示す。

S t d U T O P T 酢酸エチル抽出-D B M 法 f = 0.750

	S a m p l i n g	A b s	U量 (mg)
1	0.2 ml	0.213	0.159
2	0.2 ml	0.211	0.158
3	0.2 ml	0.210	0.157
4	0.2 ml	0.206	0.154

$$\bar{X} \quad 0.16 \text{ mg}$$

P u 製品

	S a m p l i n g	A b s	U量 (mg)
1	1.0 ml	0.120	0.090
2	1.0 ml	0.126	0.094
3	1.0 ml	0.119	0.089
4	1.0 ml	0.132	0.099
5	1.0 ml	0.114	0.085
6	1.0 ml	0.115	0.086

$$\bar{X} \quad 0.09 \text{ mg}$$

Pu製品 + Std

	Sampling	Abs	U量 (mg)
1	1.0 ml	0.334	0.250
2	1.0 ml	0.335	0.251
3	1.0 ml	0.345	0.258
4	1.0 ml	0.348	0.261

$$\bar{X} = 0.26 \text{ mg}$$

以上の結果を見てもわかるように、多少のバラツキは認められるが、たいへん良好な結果が得られた。本項は、Pu製品の分析結果だけでは、Uの真値が未知濃度であるため、分析値の判断がつけられない。そこで、既知濃度のU試料をPu製品試料に一定量加えたものと、Pu製品試料だけのものとの分析値の比較を行い、その差が加えたU量として得られればよいわけであり、次式から解けるように、0.01 mg高い値を示しているが、工程分析上問題なく、良い結果であろう。

- Std U : 0.16 mg
- Pu製品中のUの分析値 : 0.09 mg
- (Pu製品 + Std U) の分析値 : 0.26 mg

$$\begin{aligned}
 \text{Std U} &= (\text{Pu製品} + \text{Std U}) \text{ の分析値} - \text{Pu製品中のUの分析値} \\
 &= 0.26 \text{ mg} - 0.09 \text{ mg} \\
 (0.16 \text{ mg}) &\approx 0.17 \text{ mg}
 \end{aligned}$$

20. 4 分析精度

本法の分析精度については、本報の分析操作手順に示す方法に従がい行ったが、分析所要時間等により、分析者間精度及び日間精度の各々のものについてはできなかったため、分析日数が2~3日間、分析者2名で行なったので、それらを含めた精度として検討した。

Sample : 266V23 Pu製品

(Pu: 約200g/l
H⁺: 約 8N)

	採取量	Abs	U量 (mg)
1	1.0 ml	0.202	0.151
2	1.0 ml	0.202	0.151
3	1.0 ml	0.188	0.141
4	1.0 ml	0.186	0.139
5	1.0 ml	0.189	0.141
-			
X			0.145 mg
σ			0.005
CV			3.638 %

以上の結果のように、ウランの分析値0.145mgの場合での精度は、0.005mg、変動係数で3.64%であったが、分析操作の習熟度によりもっと分析精度を改善することができると考えられる。

20. 5 まとめ

- (1) Uの吸着・溶離試験を行なってきた結果、溶離液の回収量については、周囲の温度等の条件変化によって、溶離特性の変化などが考えられるので、溶離開始、終了をオーバーラップし、3NHNO₃の溶離液は、3~16ml(溶離曲線参照)の13mlを回収量とした。
- (2) イオン交換樹脂量5mlで検討試験を行なってきた結果、たいへん良好な結果が得られた。

前回のイオン交換樹脂量10mlと比較して分析所要時間も2時間とたいへん短縮され、試薬等の使用量も、たいへん少なく効率よく分析ができるようになった。

21. 三酸化ウラン中の微量の
ウラン-232の定量検討

(1982)

2.1. 三酸化ウラン中の微量のウラン-232の定量検討

(1982)

21. 1 概要

UO_3 中に含まれている微量のウラン-232 [$T_{1/2} : 72.1 \text{y}$ • α 線, 5.32 MeV (6.8%) 5.27 MeV (3.2%)] の定量分析が可能かどうか、微量のウラン溶液を電着法により、SUS製 (1 in ϕ) の試料皿に電着し、 α ・スペクトル測定により、分析を行ないウラン-232の確認を行なう。

又、 α ・スペクトル分析の中でトリウム-228 (α 線, 5.34 MeV) とウラン-232のピークが重ってしまい分離が不可能であり、又 UO_3 中には、NP-237, Pu-239, Am-241等が微量に含まれており、 α ・スペクトル分析において影響があるため、陰イオン交換法において妨害元素を分離後の試料についても検討を行なった。

21. 2 分析機器および分析方法

(1) 分析機器

- ① 電着装置 : 協和科学製 3連式 1 in ϕ 試料皿用
白金電極 電着セル 図-6
- ② 波高分析装置 : 検出器 SSB (キャンベラ社製) 4式
PHA S-40 ("")
データ処理装置 DEC製 PDP-11-03

(2) 分析方法

UO_3 を一定量採取し溶解後、mg/l程度に希釈する。一定量分取し、HCl系にし、陰イオン交換樹脂 (Dowex 1×8 100~200 mesh) により、Th, F, P等を分離する。分離後硫酸系に調整後、硫酸アンモニウム (1.8%) を加え、PH 2~3にし、電着法によりSUS製 1 in ϕ の試料皿に、0.5 A 2時間で電着する。

試料皿をガスバーナーで焼付後、 α ・スペクトル装置により測定し、分析を行なう。

21. 3 検討

- (1) α ・スペクトル分析装置の調整とウラン-232のピークの確認、標準線源 (^{238}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm) により、 α ・スペクトル分析装置の調整を行ない、エネルギー較正、および効率を決定した。

電着試料 (SUS製 1 in ϕ 環境用試料、既知濃度ウラン-232を含む) を同一条件で測定し、ウラン-232のピークの確認と定量を行なった。

(図-1を参照) 3回の測定により以下の様な結果を得た。なお、ウラン-232の添加量は、 $1.04 \times 10^{-6} \mu\text{Ci}$ である。

- ① $1.25 \times 10^{-6} \mu\text{Ci}$
- ② $1.27 \times 10^{-6} \mu\text{Ci}$
- ③ $1.20 \times 10^{-6} \mu\text{Ci}$

添加量に比べて10%強高めの結果は、測定器等の誤差によるものと思われる。
測定回数が少ないため、さらに詰める必要があるが、 α ・スペクトルによるウラン-232のピークの確認と、定量が出来ることがわかった。

(2) 電着装置の電着効率の確認

電着条件を硫酸系、電着液(硫酸アンモニウム1.8%)PH-3.20mℓ, PH2.5±0.5, 電着時間2時間に設定、ウラン-232溶液、天然ウラン溶液を電着し、 α ・スペクトル分析を行ない、以下の様な結果を得た。

ウラン-232添加量 : 70 dpm, 天然ウラン添加量 : 100 μg

図-2 (^{232}U 溶液の α ・スペクトルグラム) 参照

ウラン-232

- ① 66 dpm
- ② 79 "
- ③ 70 "
- ④ 68 "
- ⑤ 75 "

$$\bar{X} = 71.6 \text{ dpm} \quad \sigma = 10.8 \quad \text{cv} = 15.1\%$$

天然ウラン

- ① 86 dpm
- ② 87 "
- ③ 67 "

$$\bar{X} = 80 \text{ dpm} \quad \sigma = 18.4 \quad \text{cv} = 23.0\%$$

上記の結果より、ウラン-232の電着効率は、ほぼ100%の効率が得られた。

天然ウランについては、正確を量がわからないため効率は計算しない。

(3) イオン交換分離後の回収率

塩素系で T h, A m, P n 等の妨害元素をイオン交換法により分離し、電着を行ない、 α ・スペクトル分析を行なった。その結果スペクトルグラムより、ウラン以外のピークは認められず分離は良好であった。ウラン-232添加量：70 dpm 天然ウラン添加量は、 ≈ 80 dpm

ウラン-232の回収率

$$\begin{array}{rcc}
 ① & 59 & \text{dpm} \\
 ② & 56 & " \\
 ③ & 58 & " \\
 \bar{X} & 58 & 80.1\%
 \end{array}$$

図-3 (^{232}U の α スペクトルグラム) 参照

天然ウラン(ウラン-238)の回収率

$$\begin{array}{rcc}
 ① & 88 & \text{dpm} \\
 ② & 72 & " \\
 ③ & 78 & " \\
 \bar{X} & 79 \text{ dpm} & 90.9\%
 \end{array}$$

上記の結果より回収率は、(イオン交換-電着-測定) 80%~90%程度であったが、測定試料がまだ少ないため、さらに詰める必要があるが、ほぼ満足する結果であり、実試料は本法に従って行なうこととする。

21. 4 実試料の測定

UO_3 製品 No-1 ~ No-3 (SHIMANE) を一定量採取、溶解し、それぞれ No-1 (M-86) : 0.551 g/l, No-2 (M-88) : 0.799 g/l, No-3 (M-89) : 0.748 g/lとした。

それぞれ分取後、イオン交換電着 α ・スペクトル分析を行なった結果を以下に示す。

〔イオン交換なし〕

試料番号	ウラン - 232 の結果			
M-86	0.73 dpm (0.86)	1.33×10^4 dpm/g (1.56×10^4 ")	$(6.00 \times 10^{-3}) \mu\text{ci/g}$	
M-88	1.10 dpm (1.29)	1.38×10^4 dpm/g (1.62×10^4 ")	$(6.22 \times 10^{-3}) \mu\text{ci/g}$	
M-89	0.67 dpm (0.79)	8.95×10^3 dpm/g (1.05×10^4 ")	$(4.03 \times 10^{-3}) \mu\text{ci/g}$	

図-4 (イオン交換なしの α ・スペクトルグラム) 参照

() 内は、回収補正值

〔イオン交換後〕

試料番号	ウラン - 232 の結果			
M-86	0.44 dpm (0.52)	7.99×10^3 dpm/g (9.40×10^3 ")	$(3.6 \times 10^{-3}) \mu\text{ci/g}$	
M-88	0.30 dpm (0.35)	3.75×10^3 dpm/g (4.41×10^3 ")	$(3.75 \times 10^{-3}) \mu\text{ci/g}$	
M-89	0.09 dpm (0.11)	1.20×10^3 dpm/g (1.41×10^3 ")	$(5.40 \times 10^{-4}) \mu\text{ci/g}$	

上記の結果より、イオン交換なしの試料は、イオン交換後の試料より高い測定結果となっているが、 ^{228}Th の混入によるものと考える。

21. 5 UO₃中のウラン-232の含有率の推定

実試料の測定結果より、ウラン-232の含有率は、 $10^3 \text{ dpm/g} \sim 10^4 \text{ dpm/g}$ と推定される。

ウラン-232の比放射能を半減期：72y $4.62 \times 10^7 \text{ dpm}/\mu\text{g}$ とする。

1 PPb = $1/10^9$ とすると、

$$(1) M-86 \quad 9.4 \times 10^3 \text{ dpm/g} = 2.03 \times 10^{-4} \mu\text{g} (2.0 \times 10^{-10} \text{ g})/\text{g} \\ (1.5 \times 10^3 \quad " \quad) = (3.4 \times 10^{-4} \mu\text{g}) \\ = 0.20 \text{ PPb} \\ (0.34 \text{ PPb})$$

$$(2) M-88 \quad 4.4 \times 10^3 \text{ dpm/g} = 9.55 \times 10^{-5} \mu\text{g} (1.0 \times 10^{-10} \text{ g})/\text{g} \\ (1.62 \times 10^4 \quad " \quad) = (3.51 \times 10^{-4} \mu\text{g}) \\ = 0.10 \text{ PPb} \\ (0.35 \text{ PPb})$$

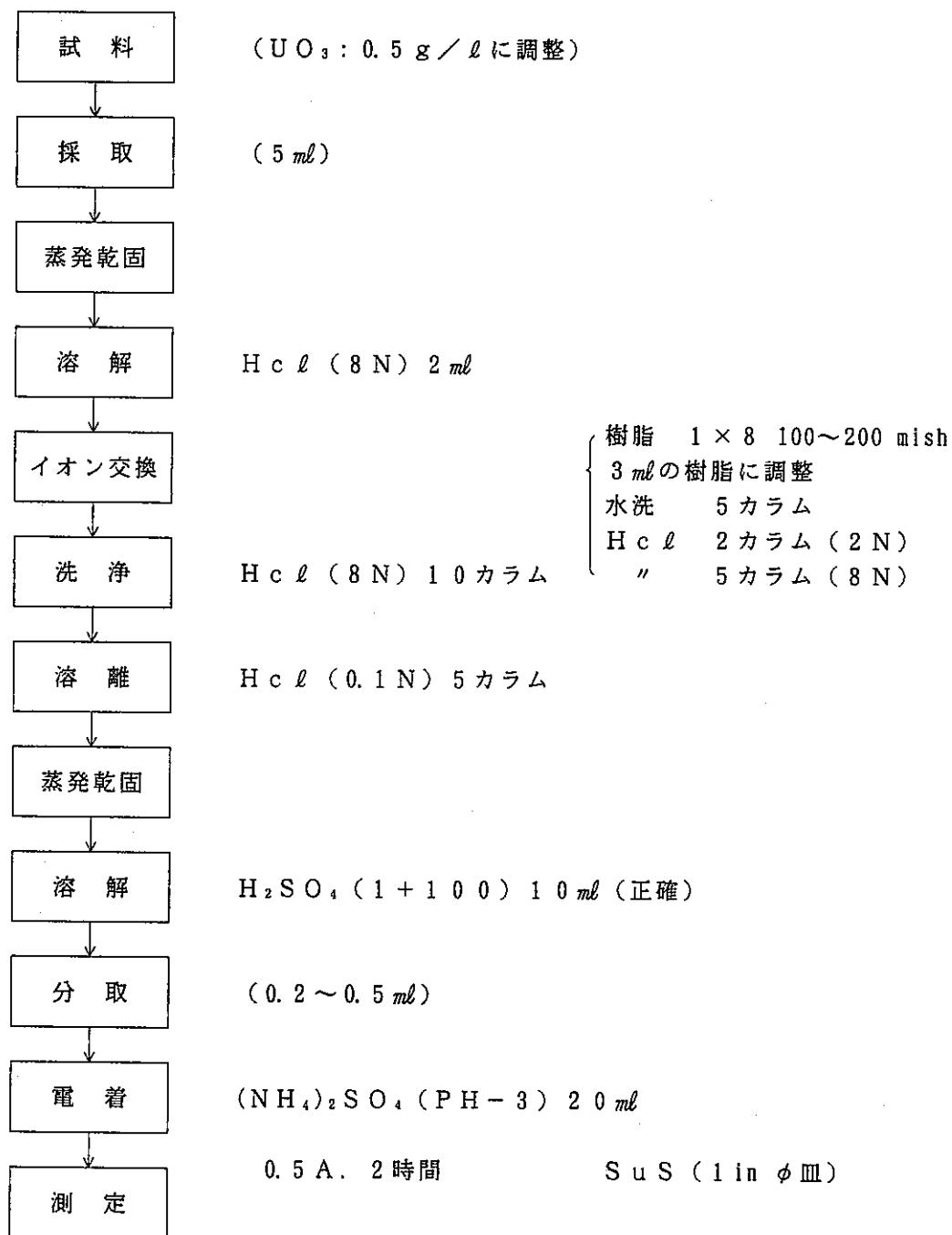
$$(3) M-89 \quad 1.41 \times 10^3 \text{ dpm/g} = 3.1 \times 10^{-5} \mu\text{g} (0.3 \times 10^{-10} \text{ g})/\text{g} \\ (1.05 \times 10^4 \quad " \quad) = (2.3 \times 10^{-4} \mu\text{g}) \\ = 0.03 \text{ PPb} \\ (0.23 \text{ PPb})$$

() 内は、イオン交換なしのデータ

上記の計算結果より、0.1～0.3 PPbの含有率となっているが、試料の測定回数が少ないこと、又ウラン溶液中のウラン-232のα・スペクトルに対するウラン-238, 235, 234の比率が非常に大きく、解析する上でむずかしい面もあり正確な定量が困難である。

現時点でのウラン-232の含有率は、1 PPb以下であることは、確証できるがさらに測定回数を多く、さらに検討の必要があり、継続検討して行きたい。

21. 6 分析手順



PNC SN8410 90-043

HEWLETT
PACKARD

TAG NO. # 9
CH# 0

SERIES 40 V- 2.3
MEMORY = 3/4 VFS 1 256

09:10 5 MAR. 1982
CH# 255
CANBERRA

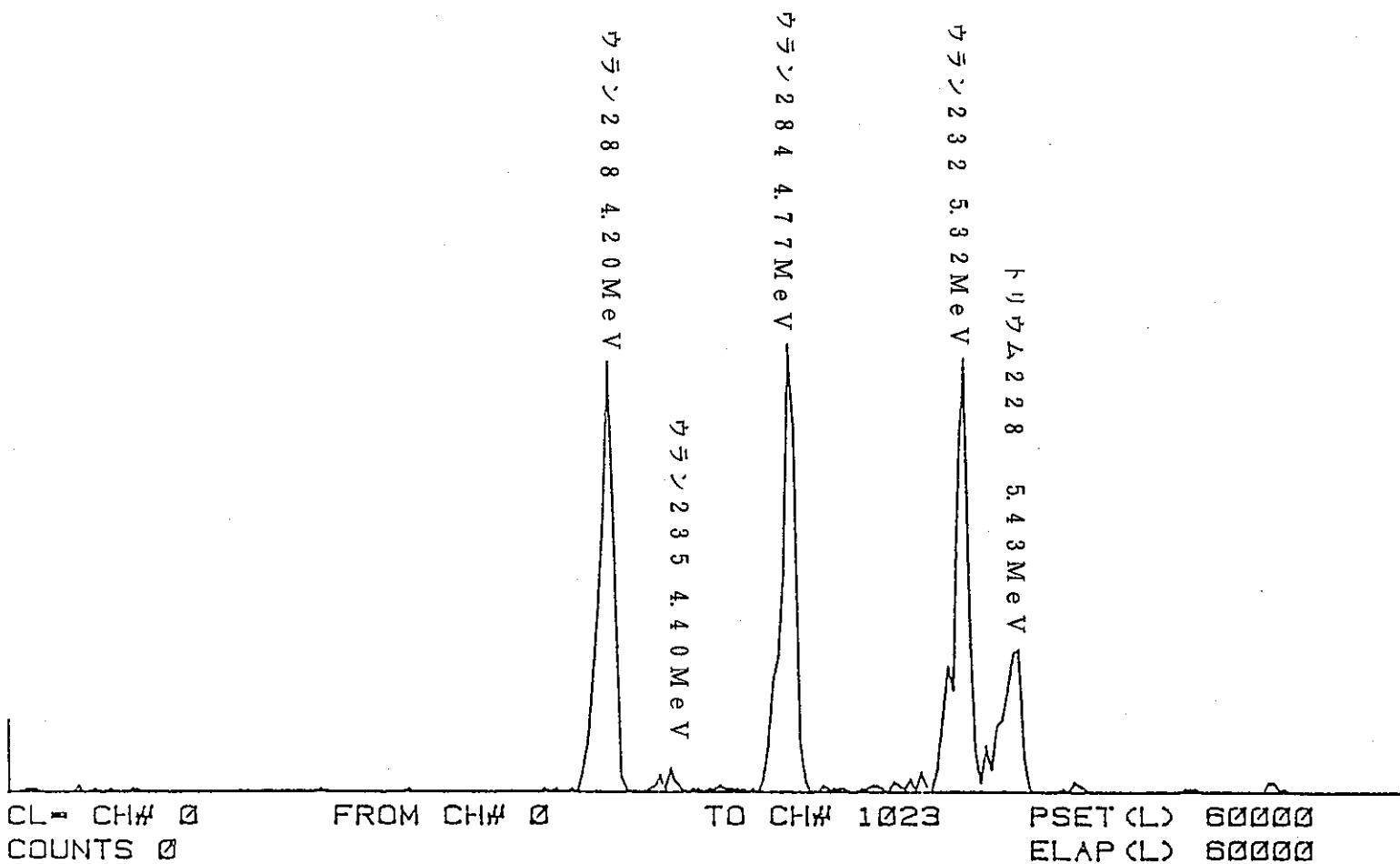


図-1 環境用試料の α ・スペクトルグラム ^{232}U の添加

PNC SN8410 90-043

HEWLETT
PACKARD

TAG NO. = 31
CH# 0

SERIES 40 V- 2.3
MEMORY = 2/4 VFS = 256

14:34 9 MAR 1982
CH# 255
CANBERRA

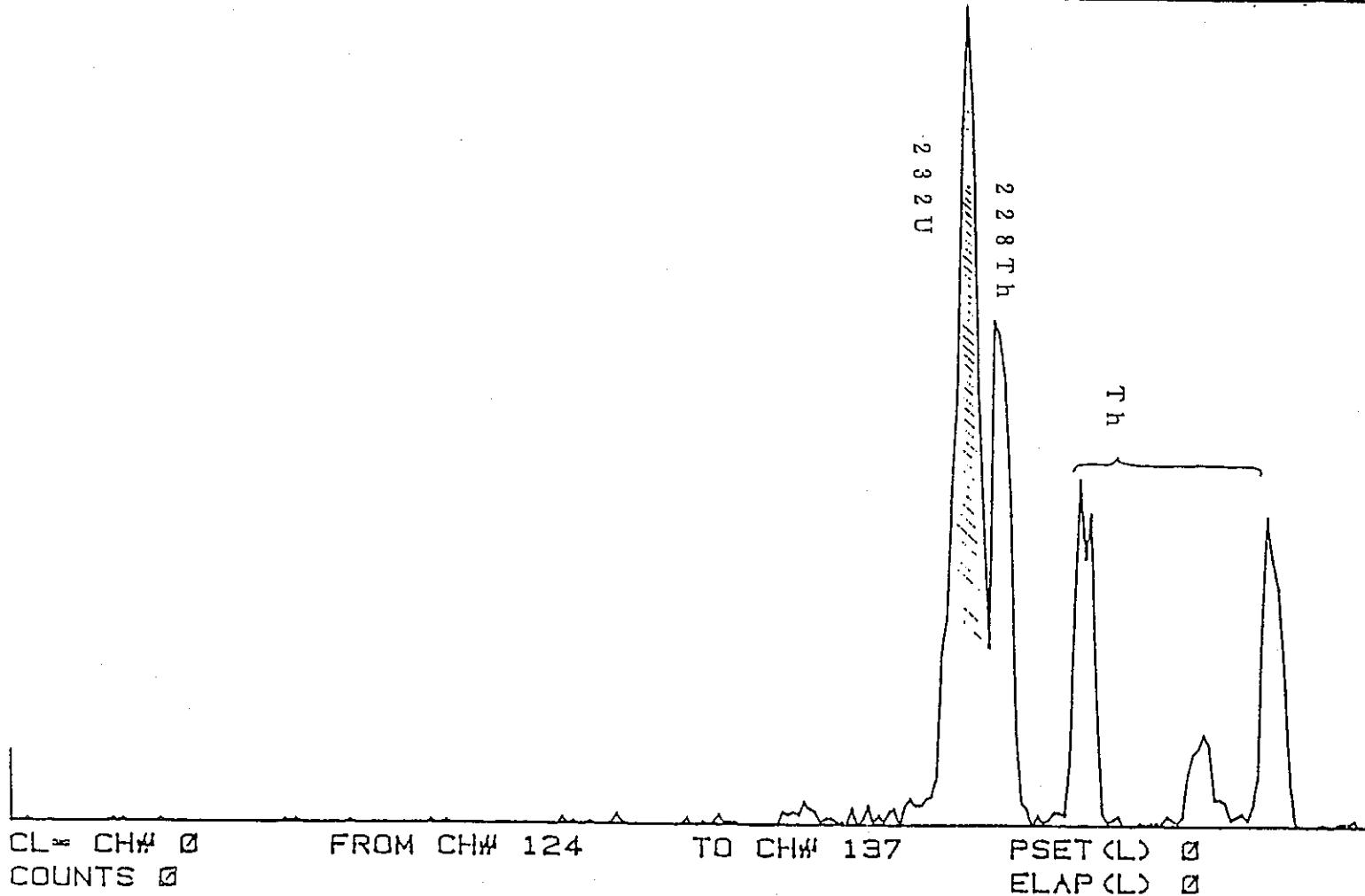


図-2 イオン交換前の ^{232}U 溶液の α ・スペクトルグラム

PNC SN8410 90-043

TAG NO. = 39 SERIES 40 V- 2.3
CH# 0 MEMORY = 1/4 VFS = 1K
09:06 11 MAR 1982
CH# 255
CANBERRA

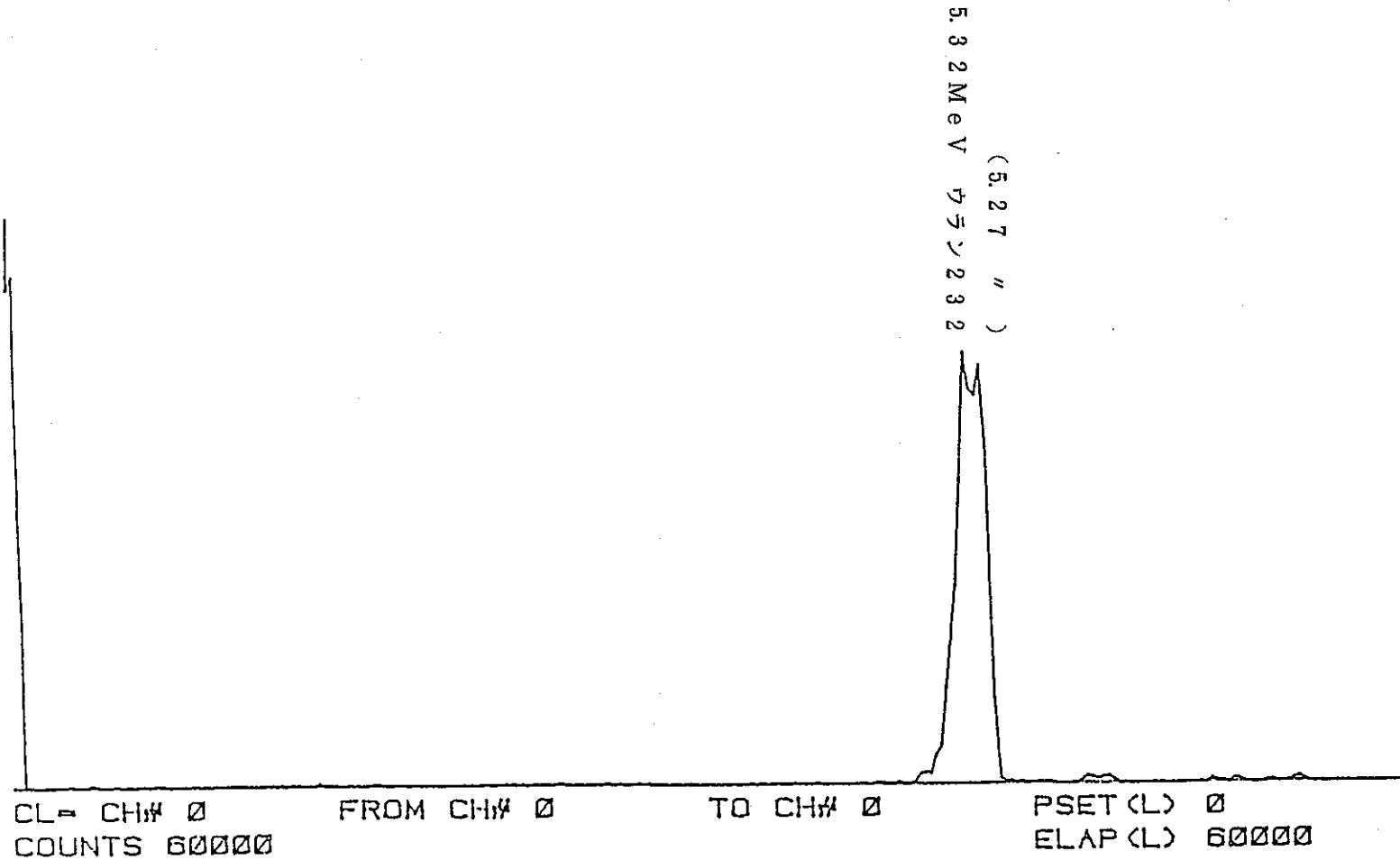


図-3 イオン交換後の ^{232}U 溶液の α ・スペクトルグラム

PNC SN8410 90-043

TAG NO. = 56 SERIES 40 V- 2.3
CH# 0 MEMORY = 3/4 VFS = LOG
09:40 16 MAR 1982
CH# 255
CANBERRA

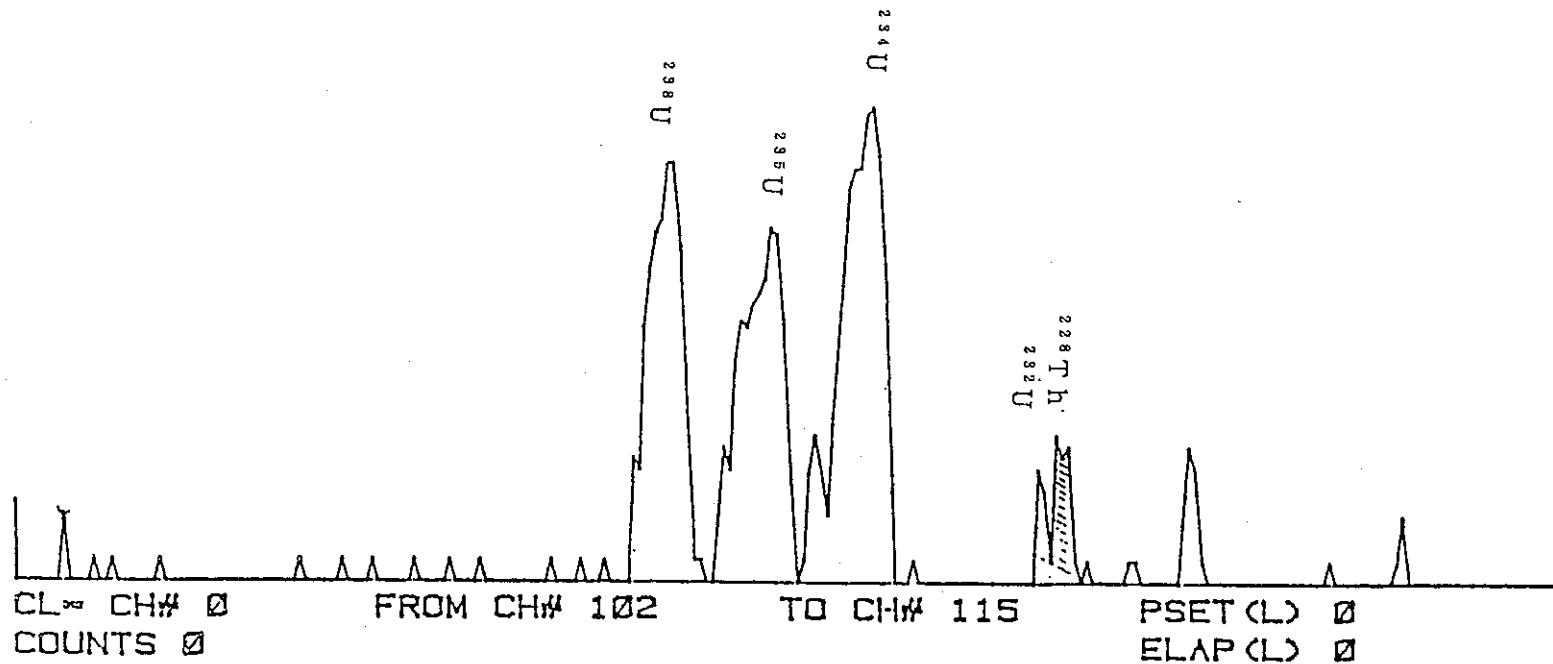
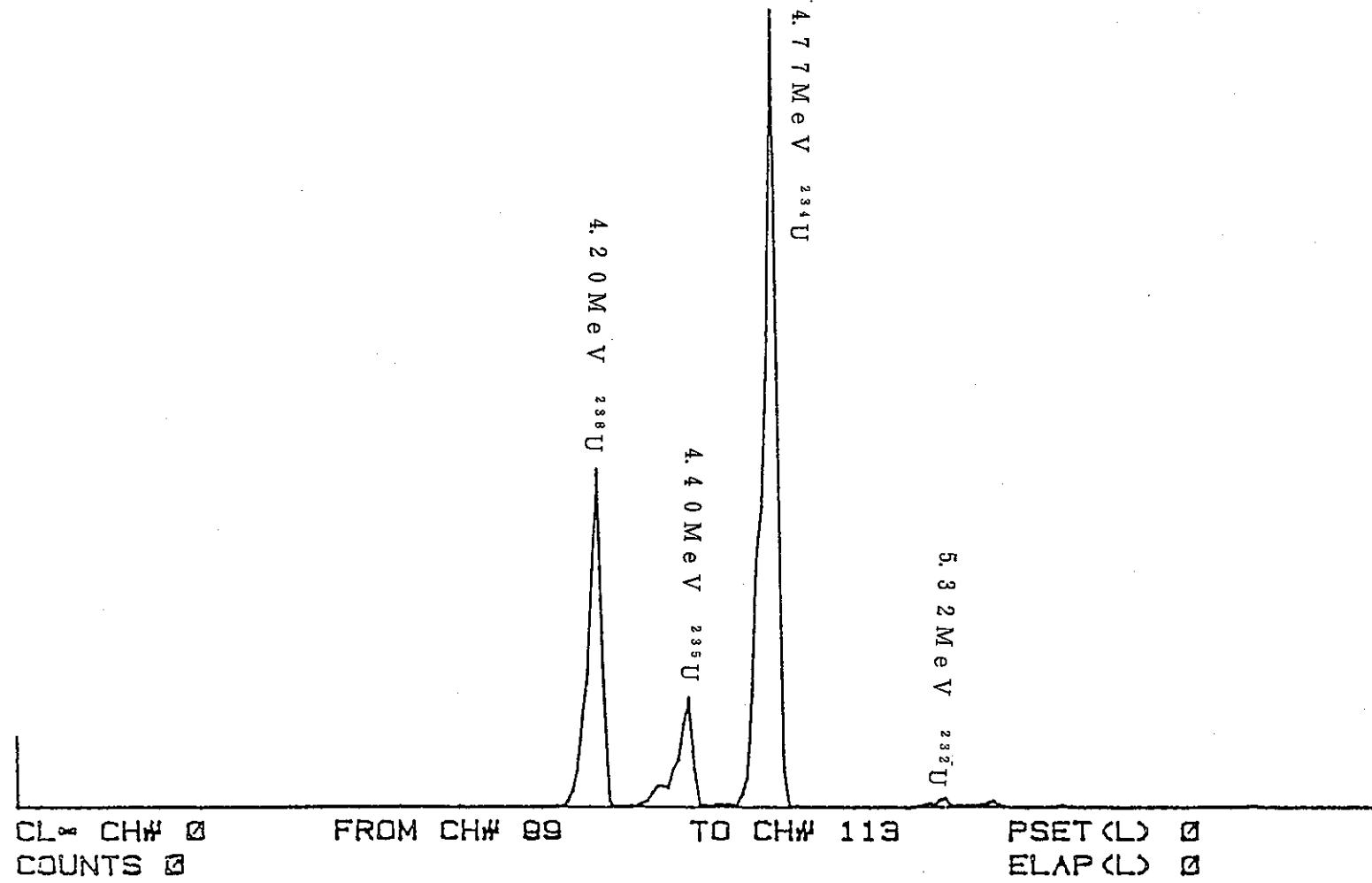


図-4 実試料イオン交換なしの α ・スペクトルグラム

TAG NO. = 53 SERIES 40 V- 2.3
 CH# 0 MEMORY = 3/4 VFS = 4K
 09:36 13 MAR 1982
 CH# 255
 CANBERRA

図-5 実試料イオン交換後の α ・スペクトルグラム

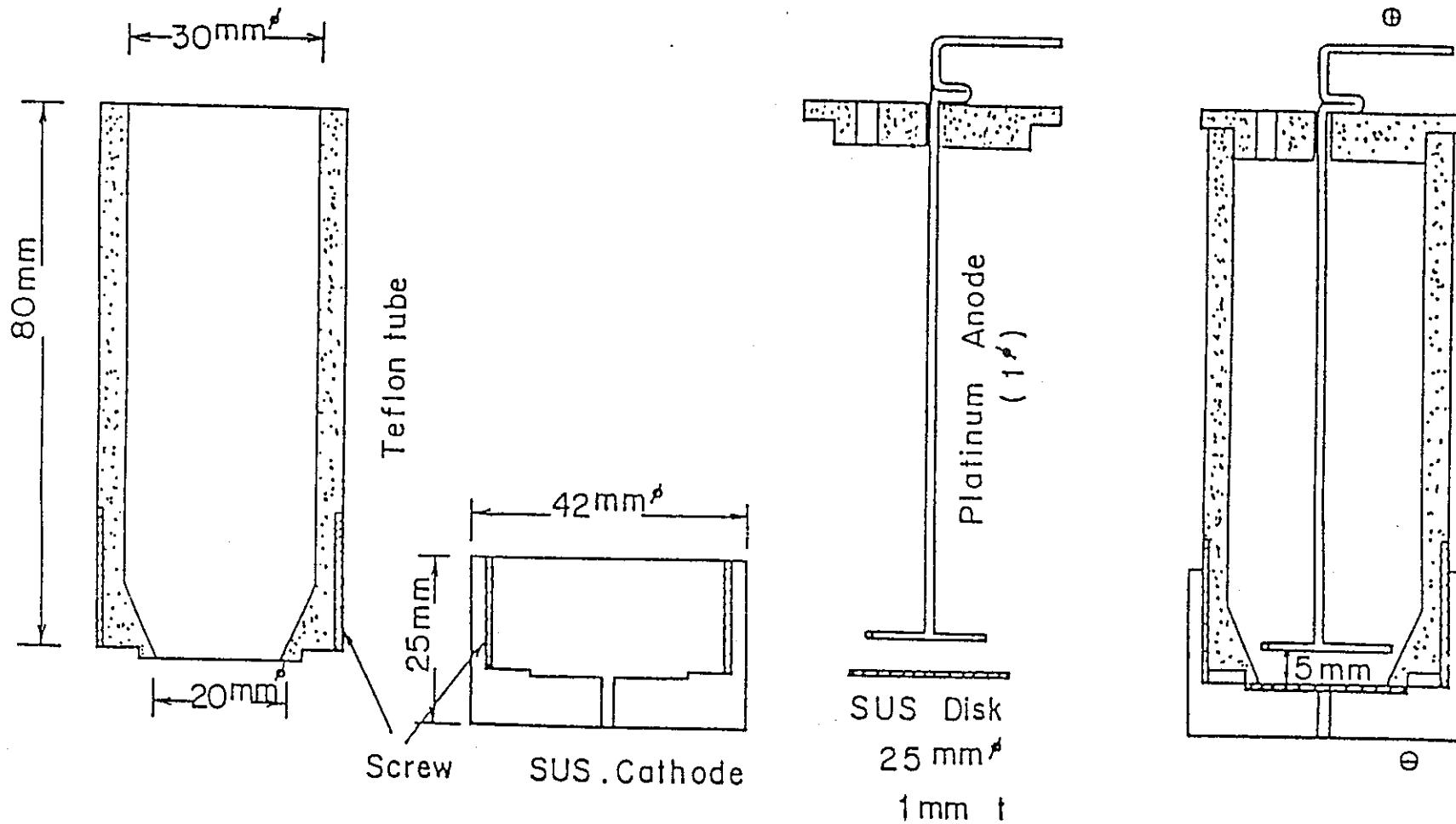


図-6 Electrolytic Cell

2 2 . ウラン濃縮度測定法の検討

(1 9 8 2)

22. ウラン濃縮度測定法の検討

(1982)

22. 1 目的

ウラン濃縮度計を製作するに当たり、放射能法でウラン濃縮度がどの程度測定出来るか検討する。

22. 2 測定法

本法は、ウラン濃度をKエッジ法で測定し、 ^{235}U 量は、 ^{235}U 自身が放出する γ 線(186 KeV)を測定して求める。

Kエッジ法は、 ^{57}Co の122.06KeVの γ 線とウランホイルから発生するUK、の98.44KeVのX線を使用してウラン濃度を求める。この2つの γ (X)線は頂度ウランのKエッジエネルギー(115.61KeV)をはさむエネルギーを持っている。一方 ^{235}U 量は、186KeVの γ 線より求めるが、試料自身の自己吸収率は、Kエッジ法で求めたウラン濃度を使用して計算から求める。

測定は、高純度Ge検出器、Kエッジ用線源(^{57}Co 、ウランホイル)、機器校正用線源(^{109}Cd)、しゃへい体、波高分析器コンピュータを使用した。測定装置を図1~8に示す。

22. 3 試験

試験は、3種類の濃度のウラン溶液を用意した。

それぞれの試料は、ウラン濃縮度も違った値を持っている。

試 料	ウラン濃度	ウラン濃縮度
	(化学分析値)	^{235}U のwt%
No. 1	400.3 g/l	1.269 wt%
No. 2	312.9 g/l	1.225 wt%
No. 3	216.7 g/l	1.135 wt%

測定は、試料を入れない状態で1回とそれぞれの試料について2回づつ測定した。

測定法は、Ge検出器と放射線源の間に、ガラスセル中のウラン溶液を挿入し、50分間測定した。

データ解析は、すべて手計算により実施した。コンピュータのスペクトル中のピーク解析がうまく作用せず、今回はスペクトルデータ値からピーク面積を求めた。

22. 4 結 果

(1) Kエッジ法によるウラン濃度の測定については、約4%以内の偏差になった。

図9にKエッジ法測定値と化学分析値との比較を示す。

図10にKエッジ法測定値と化学分析値との偏差(%)を示す。

図11にKエッジ法の定数と濃度とのグラフを示す。

(2) ウラン濃縮度の測定結果は、質量分析値との偏差で約10%以内となった。ウラン濃度の低いものについては、やや悪い値となった。

図12に質量分析値と放射能法測定値との比較を示す。

図13にウラン濃縮度の偏差を示す。

図14ウラン濃縮度の偏差と濃度とのグラフを示す。

22. 5 考 察

(1) ウラン濃度については、測定装置が簡易でガラスセルががたつたり、検出器、ウラン溶液、RIの幾何的条件がしっかり固定していないわりには、比較的よい値となった。

(2) 装置の機械的、幾何的条件がさらにしっかりしたものにすれば、精度はかなり改善されるであろう。

(3) ^{57}Co の122KeVの γ 線と98KeVのX線の強度は、今回試料なしで1300cps, 600cpsと多少弱かったので、今後この強度を上げれば精度は、改善されるであろう。

(4) ウラン濃縮度については、当初考えていたより悪い値となった。

その最大の原因是、 ^{235}U の γ 線(186KeV)の計数率が低いためである。3種類の試料について、この γ 線強度は、ウラン濃度約400g/l, 約300g/l, 約200g/lでそれぞれ3cps, 25cps, 1.8cpsで、非常に低い。

(5) ^{235}U の γ 線の計数率は、Ge検出器を多少大型(容量2.5cc程度)にすれば約1桁上がるであろう。これによってウラン濃縮度の精度は、改善されるであろう。

(6) ウラン濃縮度の精度には、当然、幾何的条件も影響する。

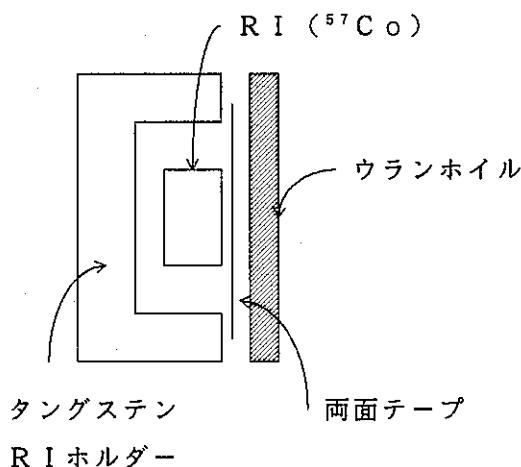
22. 6 結論

この放射能法によウラン濃縮度測定は、十分、第2脱硝施設のウラン濃縮度測定装置として使用出来る方法である。装置の機械的、幾何的条件を良くすれば、測定精度、可精度、正確さとも、C Vで10%以内に維持することは、可能であろう。

22. 7 今回の改良点

(1) 線源とウランホイルの関係

線源 (^{57}Co) とウランホイルは、当初、ウランホイルをホルダーに入れて二者間の距離を3cm位いとる予定であった。しかしウランホイルからの $\text{U K}\alpha 1$, X線の強度が弱く、結局、ウランホイルと ^{57}Co を密着することによって、十分な $\text{K}\alpha 2$, X線強度が得られた。



(2) 検出器分解能

測定当初、検出器の分解能が悪く、製品性能 (600 eV at 122 keV) のところ、800~900 eV であった。原因是、高計数率になった時のアンプ調整が不十分であったためである。特にポールゼロ調整やベースライン調整を十分にやる必要がある。

また、高計数率のため、パルス信号どうしが重なりあった為のパルスが出来、分解能を悪くする。(パイルアップ) このため、このパイルアップを防ぐ回路(パイルアップリジヤクター、今回使用した。)がまたは、電子回路(リニアゲートストレッチャー、ディアルサム アンド インバータ)を使用する。

22. 8 今後の改良点

(1) しゃへい体

検討当初、しゃへい体は、測定妨害のX線の発生が少ないタングステンを使用する予定であった。しかし今回検討した、鉛しゃへい体でも、あまりX線を発生しないめ、新装置ではコリメータ部、R I ホルダー部以外は、鉛のしゃへい体で製作を考えている。

(2) ^{235}U の γ 線(186 KeV)の自己吸収について

^{235}U の γ 線(186 KeV)の自己吸収は、今回の検討では、ウラン濃度を使用して計算より求めている。この計算はかなり理想状態で計算する。このため、ウラン濃縮度の精度が今ひとつ良くならない。この改善策は、2種類ある。

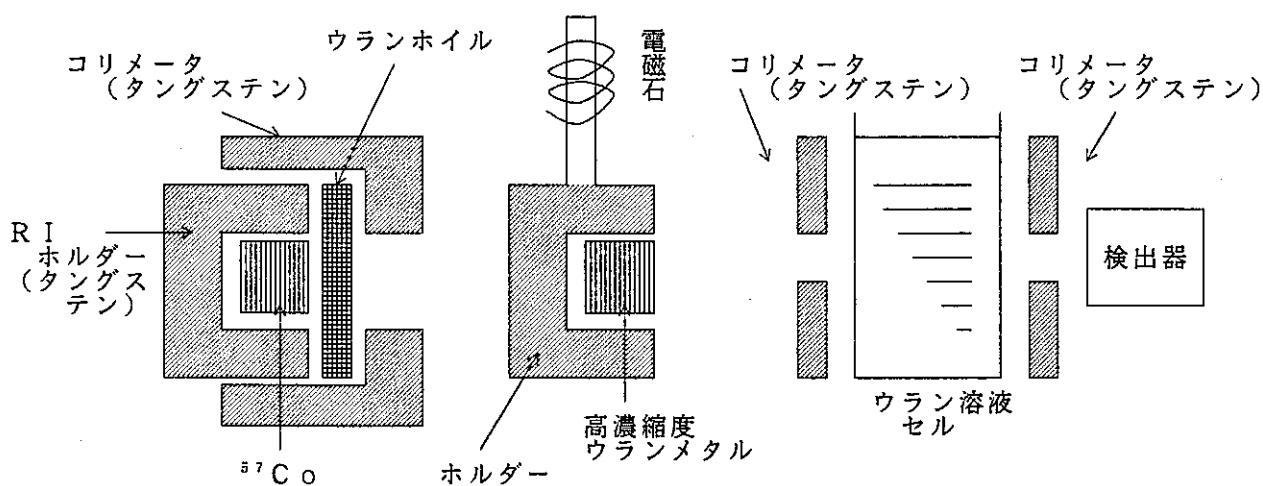
ひとつは、透過線源として、 ^{168}Yb の130, 177, 198 KeVの γ 線から186 KeVのエネルギー位置での自己吸収率を内挿法より求める方法である。この方法は、現在の簡単な測定法と異なり、モータ機構の線源交換機及びインターフェースが必要となる。また ^{168}Yb の半減期が32日と短いため、1~2ヶ月ごとに線源交換が必要となる。

もうひとつの方法は、高濃縮度(90%)の ^{235}U ・メタルを線源とする方法である。メタルは、8mm ϕ × 5mm t のものがあば十分であるが、現実にこの様なメタルは、入手できないであろう。

この方法は、メタルをシャッタ部に付けることが出来るので、 ^{168}Yb 方法よりは単純な方法となるであろう。

今後の装置では、今回検討した方式の装置を製作し、もし、高濃縮度のウランメタルの入手が可能であるならば、しゃへい体の一部に、シャッター部が取付け可能なものにする。

シャッター部は、タングステンの板を上部より電磁石で上下機構で十分であろう。



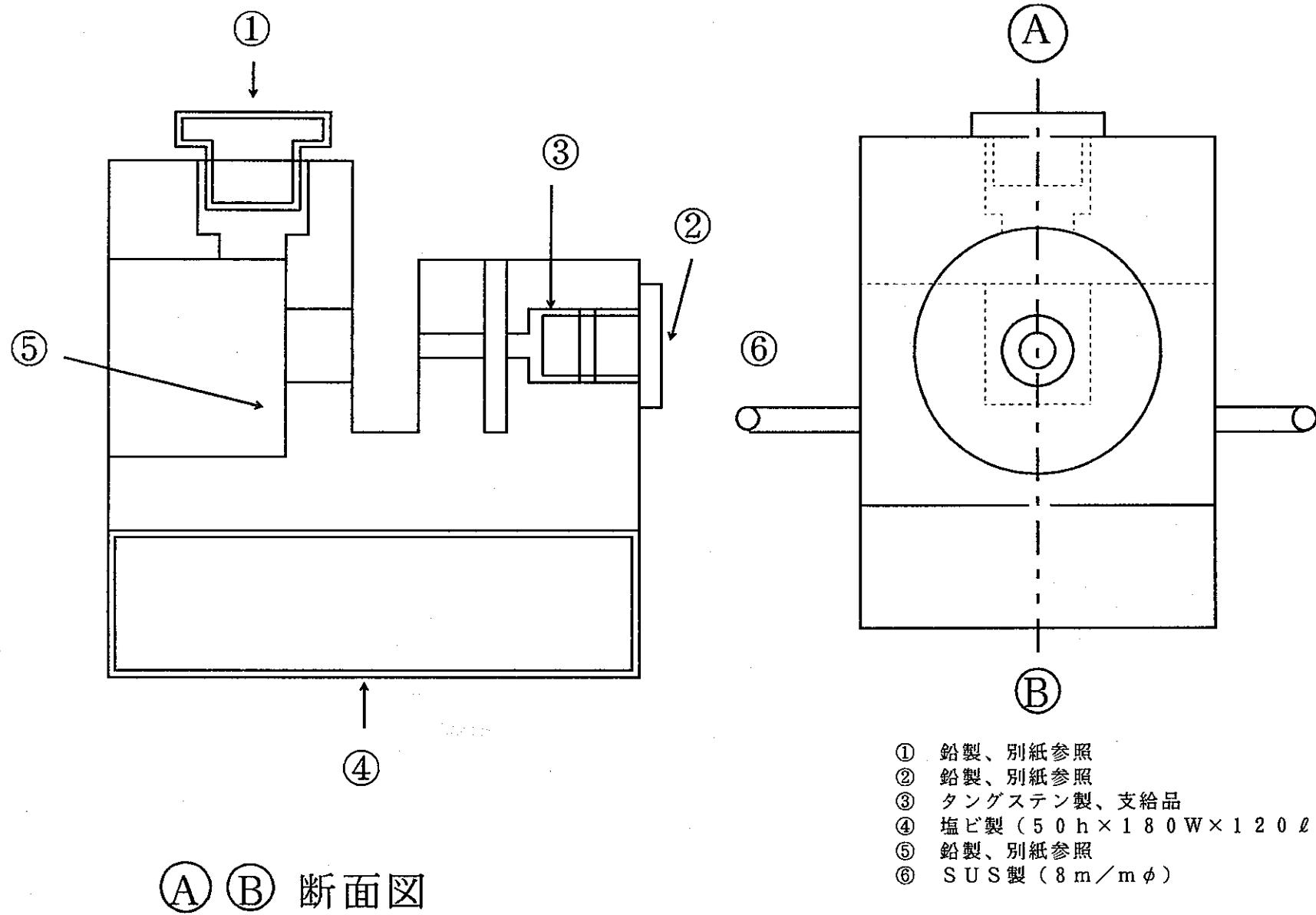


図 1. 遮蔽体本体断面図

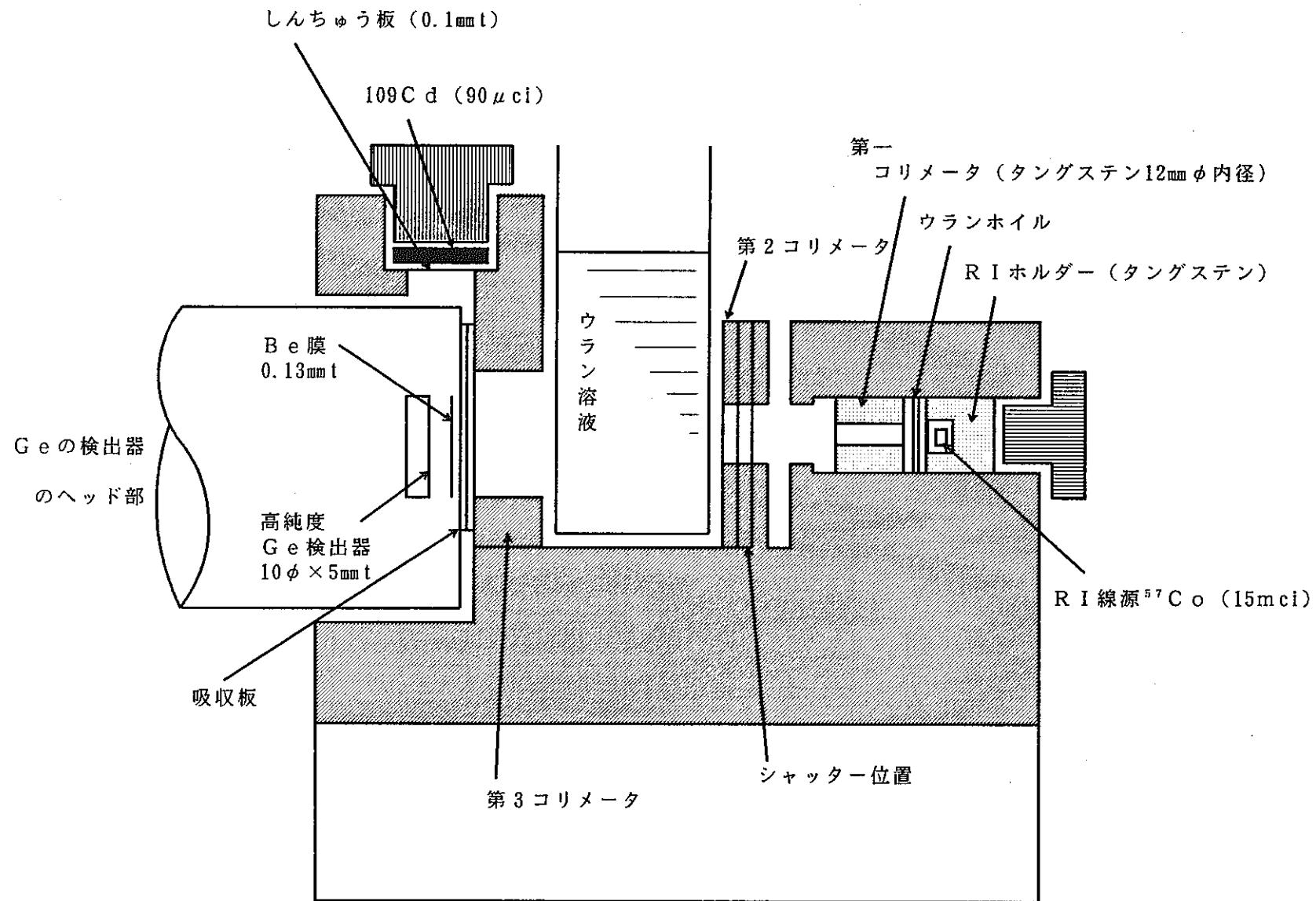


図 7. 測定部

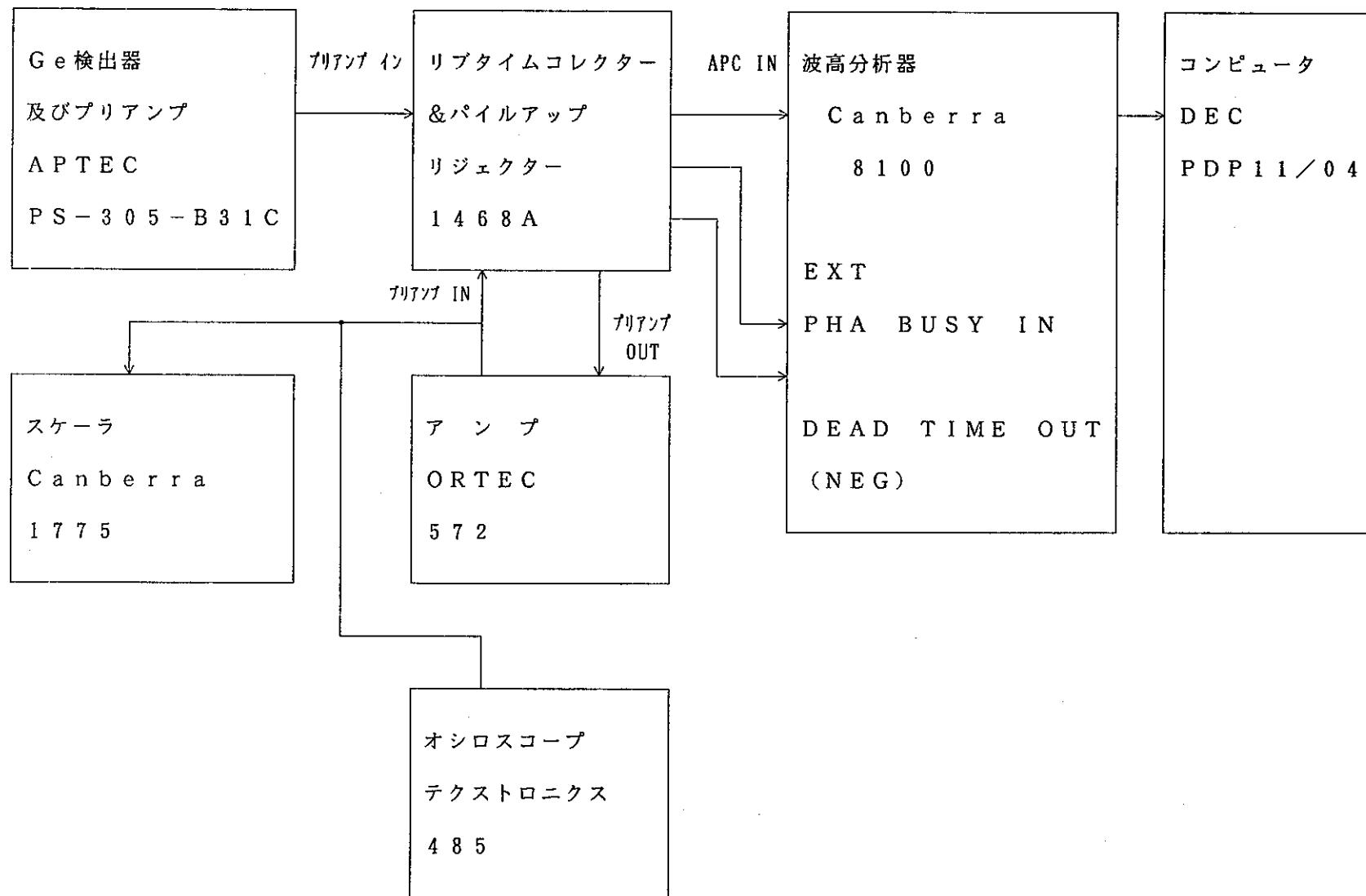


図 8. 測定電子回路の構成図

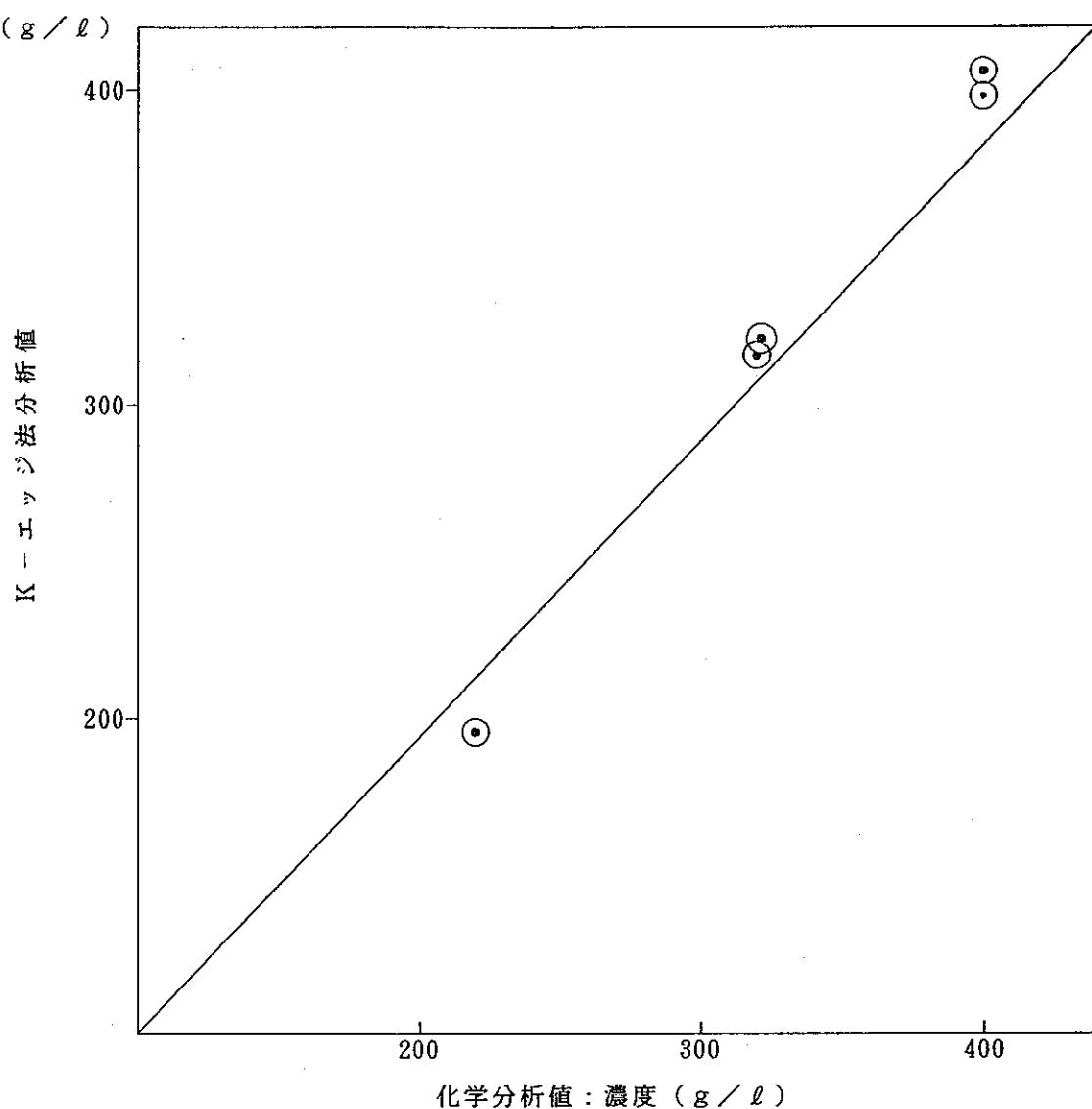


図9. 化学分析値とK-エッジ法測定値との比較

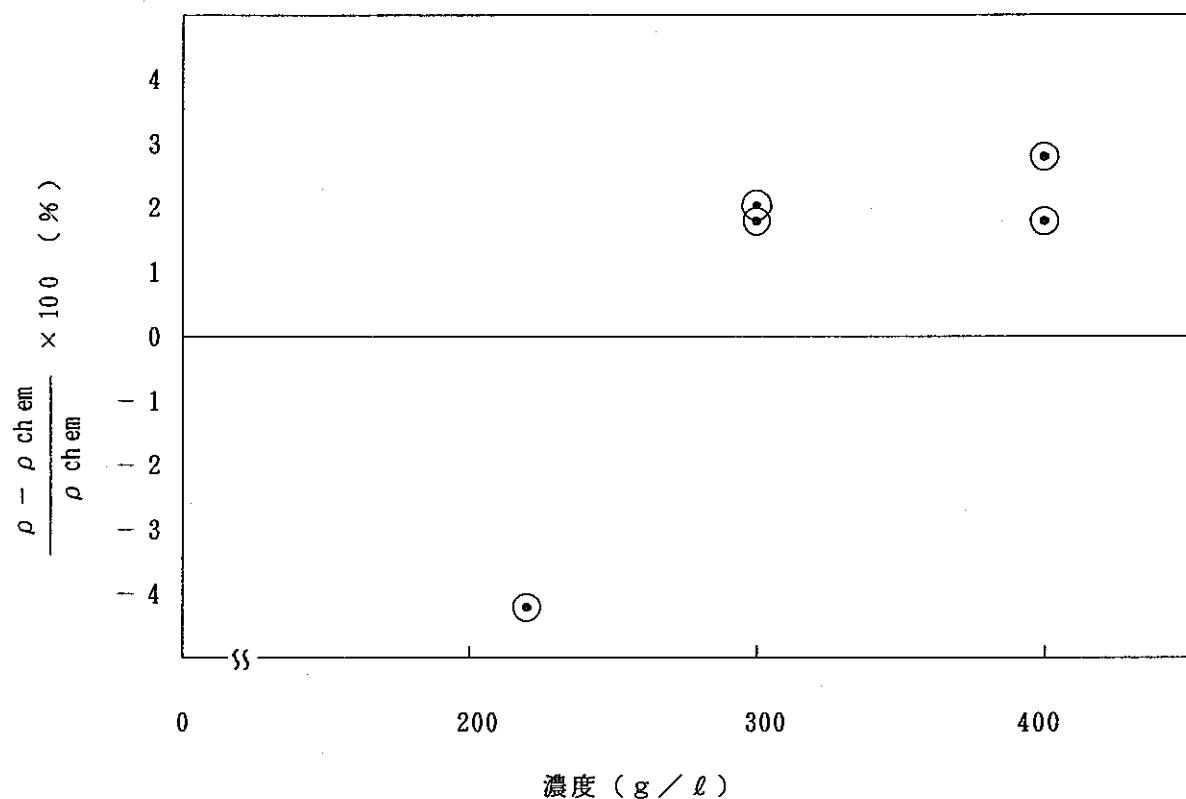


図 10. K-エッジ法と化学分析値との偏差 (%)

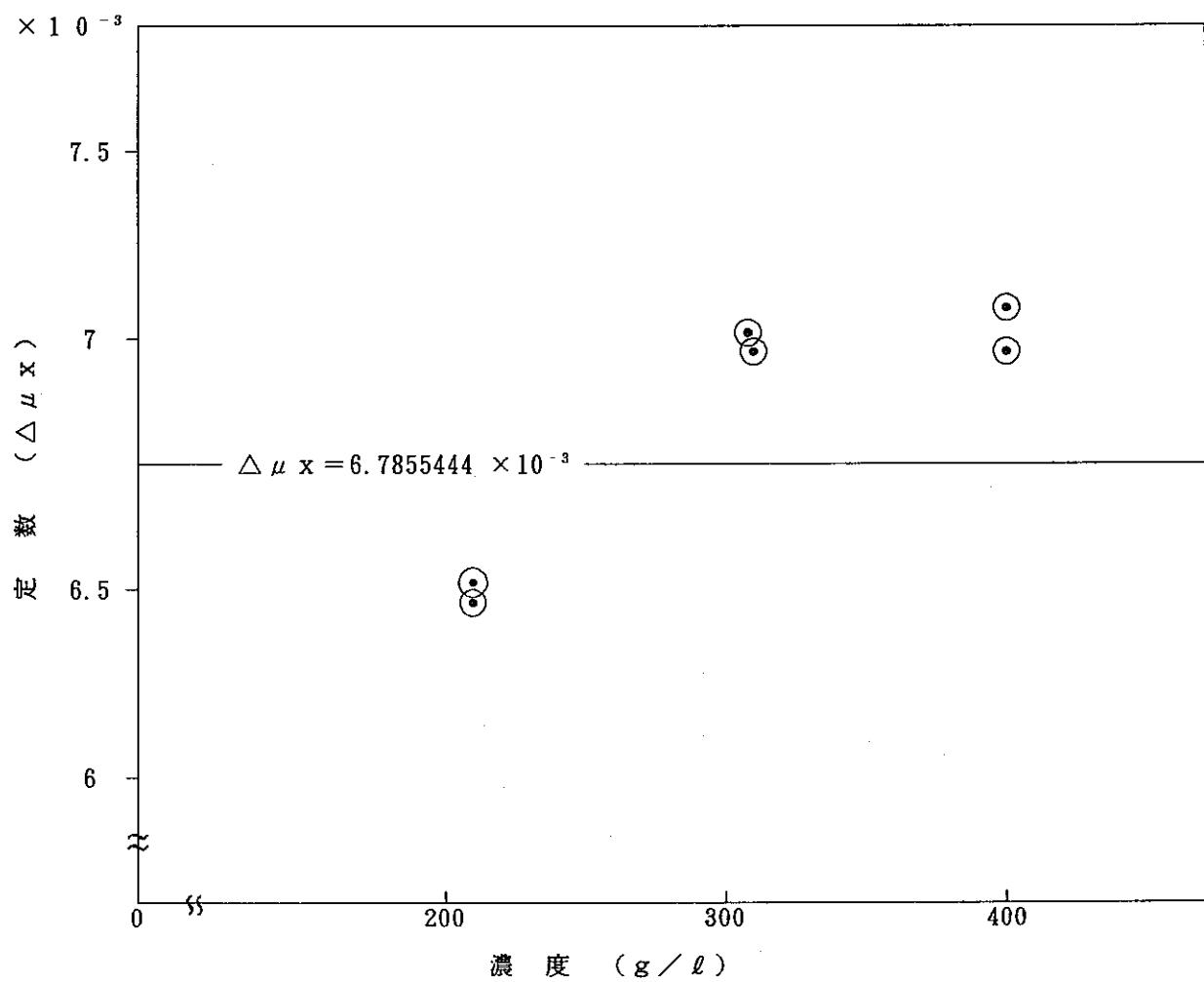


図11. K-エッジ法の定数 ($\Delta \mu_x$) について

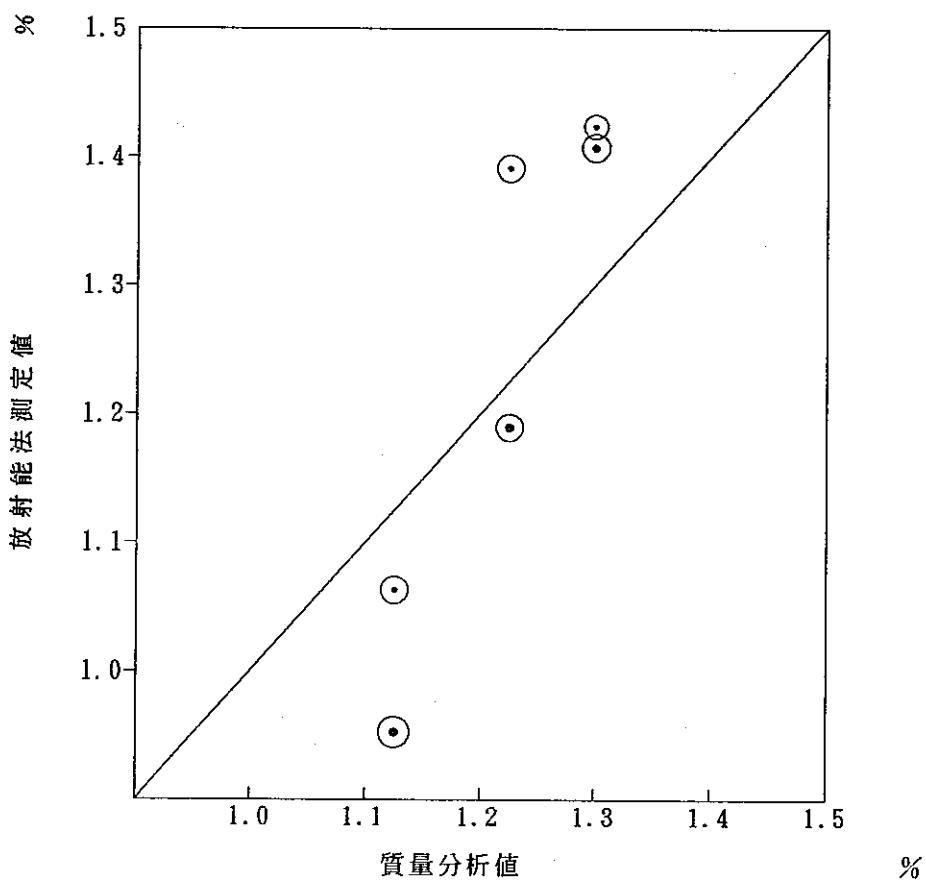


図 1.2. 質量分析値と放射能法測定値との比較

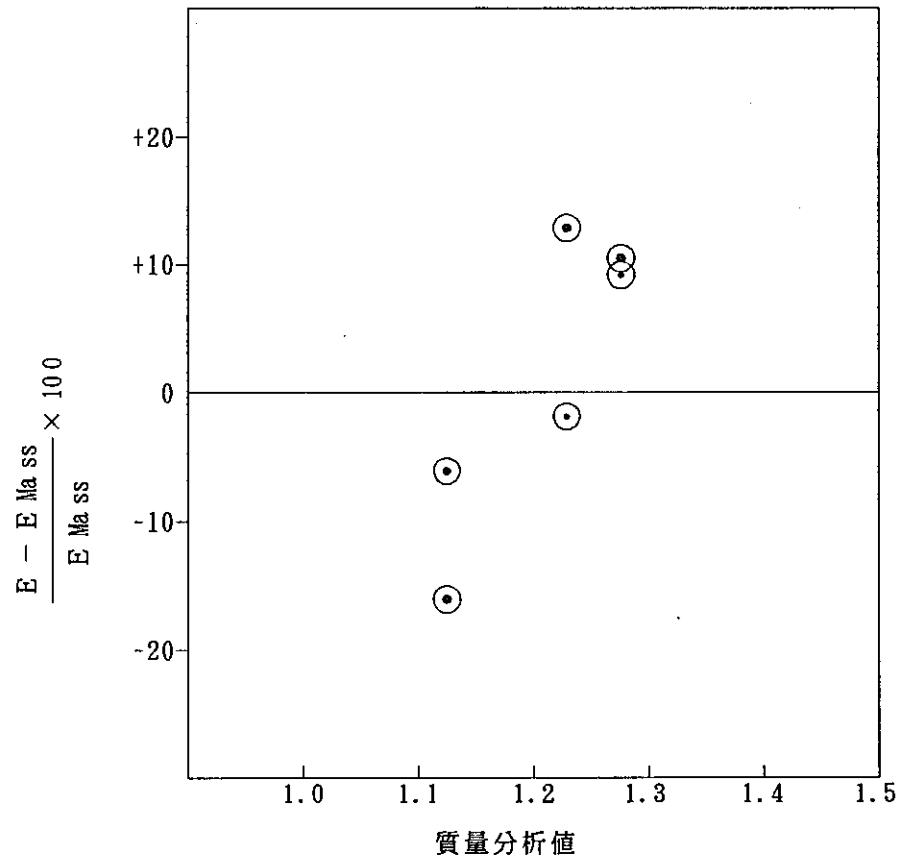


図13. ウラン濃縮度の偏差

$$\left(\frac{[\text{測定値}] - [\text{質量分析値}]}{[\text{質量分析値}]} \times 100 \right)$$

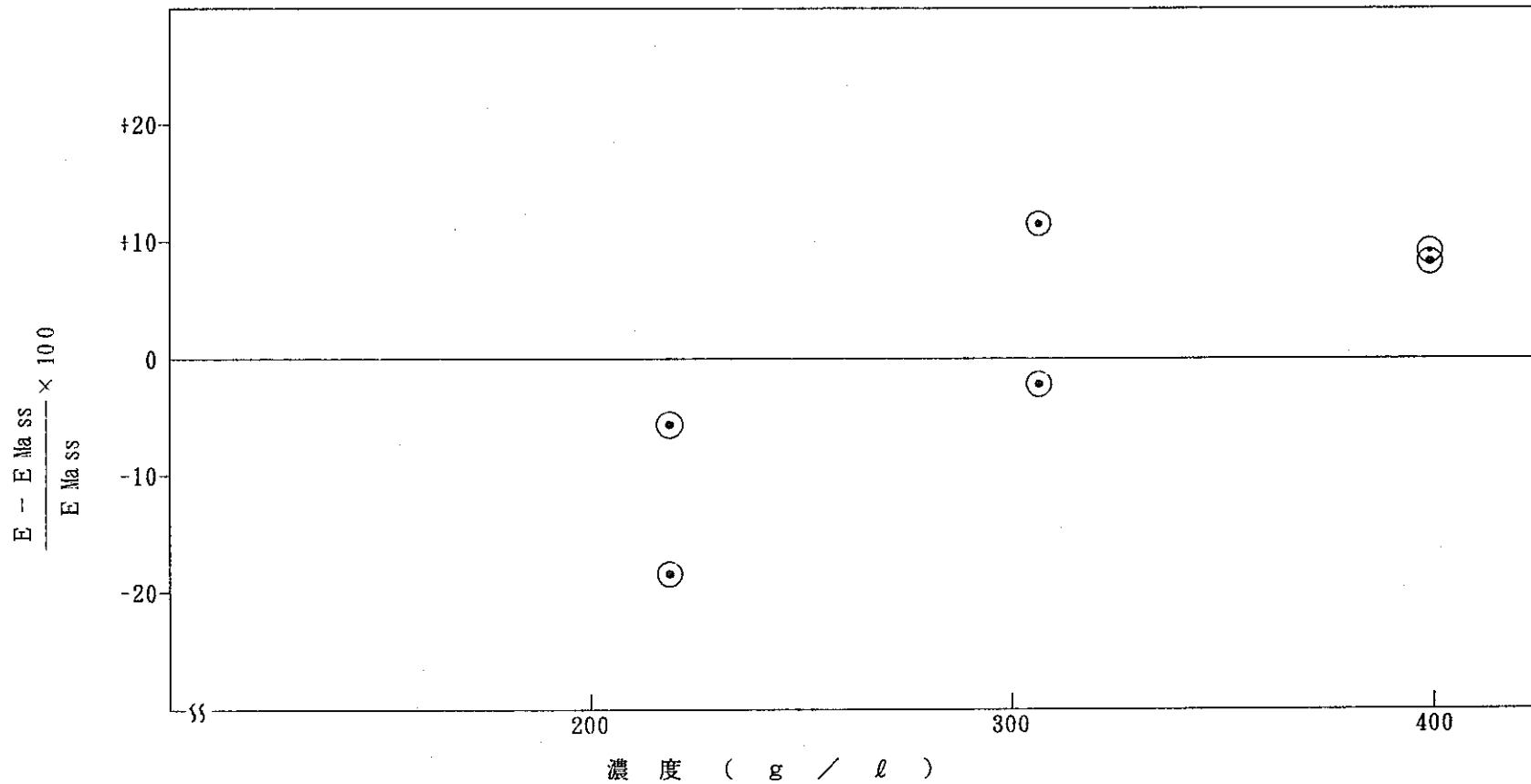


図 14. ウラン濃縮度の偏差

$$\left(\frac{[\text{測定値}] - [\text{質量分析値}]}{[\text{質量分析値}]} \times 100 \right)$$

〔別添1〕

1. 測定原理

ウラン濃縮度は、次式より求める。

$$E = \frac{K \cdot \frac{A(186)}{A(88)} - \frac{1}{CF}}{(-\Delta \mu x) \ln \left[\frac{I(122)/I_0(122)}{I(98)/I_0(98)} \right]}$$

K : 装置定数

$-\Delta \mu x$: Kエッジの装置定数

A(186) : 186 KeV (^{235}U の γ 線) のピーク面積

A(88) : 88 KeV (^{108}Cd の γ 線) のピーク面積

CF : 186 KeV (^{235}U の γ 線) の自己吸収係数

$$CF = \frac{1 - e^{-\mu x}}{\mu x}$$

x : 試料の厚さ (3 cm)

μ : ウラン試料の線吸収係数

酸濃度 0.1 N として計算より求める。

別添2 参照

I(122), I(98) : 試料挿入時のピーク面積比

$$I(122) = \frac{A(122)}{A(88)} = \frac{(122 \text{ KeV のピーク面積})}{(88 \text{ KeV のピーク面積})}$$

$$I(98) = \frac{A(98)}{A(88)} = \frac{(98 \text{ KeV のピーク面積})}{(88 \text{ KeV のピーク面積})}$$

I₀(122), I₀(98) : 試料なし時のピーク面積比

$$I_0(122) = \frac{A_0(122)}{A_0(88)} = \frac{(122 \text{ KeV のピーク面積})}{(88 \text{ KeV のピーク面積})}$$

$$I_0(98) = \frac{A_0(98)}{A_0(88)} = \frac{(98 \text{ KeV のピーク面積})}{(88 \text{ KeV のピーク面積})}$$

〔別添2〕

2.

- (1) 186KeV (^{235}U の γ 線) の自己吸収系数: CF
 186KeV の自己吸収系数は、次式より求める。

$$CF = \frac{1 - e^{-\mu x}}{\mu x}$$

ただし x : 試料の厚さ (cm) (今回は、3 cmを使用した。)

$-\mu$: ウラン試料の 186KeV の線吸収係数

- (2) ウラン試料の 186KeV の線吸収係数: μ

ウラン試料の 186KeV の線吸収係数: μ は次条件から求める。

- ① $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ について

ウラン濃度を C (g/cm^3) とする。

186KeV での質量吸収係数 μ は、

$$u : \mu = 1.48 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$\text{O} : = 0.13 \text{ "}$$

$$\text{N} : = 0.13 \text{ "}$$

従って $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ の μ は、

$$(1.48 \times C) + \left[0.13 \times \frac{16 \times 8}{238} \times C \right] + \left[0.13 \times \frac{14 \times 2}{238} \times C \right]$$

$$= 1.565C$$

- ② 遊離酸 HNO_3 と H_2O について

遊離酸 HNO_3 の濃度を 0.1N 、 H_2O を $1.0\text{ g}/\text{cm}^3$ とする。 186KeV の H (水素) の μ は、 $0.25\text{ cm}^2/\text{g}$ 。

遊離酸 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ の μ は、

$$\left(0.25 \times \left(\frac{0.1}{1000} + \frac{2}{18} \right) \right) + \left(0.13 \times \frac{0.1 \times 14}{1000} \right) \\ + \left(0.13 \times \frac{0.1 \times 16 \times 3}{1000} + \frac{16}{18} \right) = 0.144$$

従って

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_1 + \mu_2 \\ &= 1.565C + 0.144 \end{aligned}$$

今、 $x = 3\text{ cm}$ とすると、

$$\mu x = 4.695C + 0.432$$

ただし、C はウラン濃度 (g/cm^3) で K エッジ法より求めた値を代入する。

TIME(L) = 3000
TIME(T) = 0

GAMMA - SPECTRUM

11:08 10 JUN 82
UNIT# 7 DT= 0%
TAG NO. = 0

0 CH# VFS=LOG(2120)

CRT=(01-08)

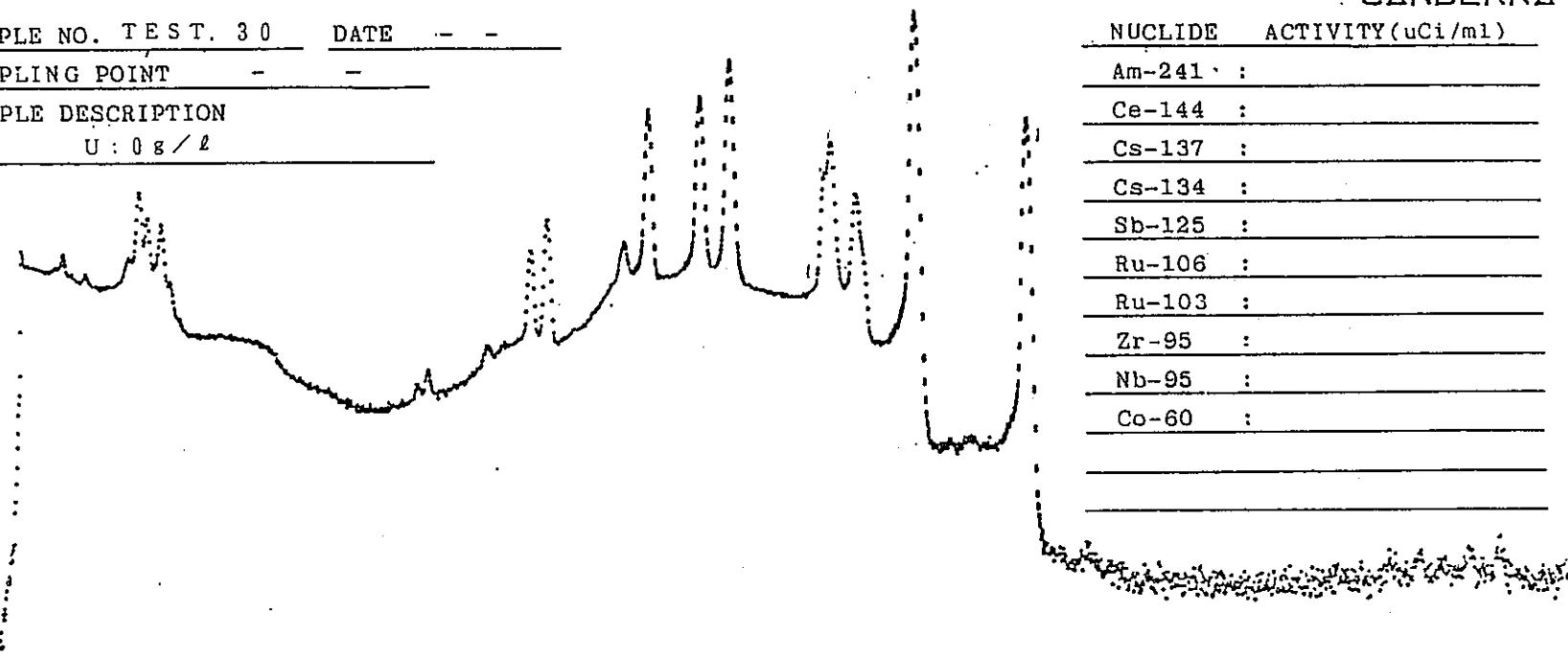
2047 CH#
CANBERRA

SAMPLE NO. TEST. 30 DATE --

SAMPLING POINT --

SAMPLE DESCRIPTION

U : 0 g/l



NUCLIDE	ACTIVITY(uCi/ml)
Am-241 :	
Ce-144 :	
Cs-137 :	
Cs-134 :	
Sb-125 :	
Ru-106 :	
Ru-103 :	
Zr-95 :	
Nb-95 :	
Co-60 :	

LC= 0 CH# INT = 176874.04 CPS = 5895 RC= 2047 CH#
3000 GRC 117 GRC

2 3. ウラン同位体分析装置の開発

(1 9 8 5)

23. ウラン同位体分析装置の開発

(1985)

23. 1 はじめに

再処理工場で分離精製された硝酸ウラニル（U NH）溶液は脱硝され、三酸化ウラン（UO₃）粉末製品となる。

再処理施設内に新設されたウラン脱硝施設に供給される硝酸ウラニル溶液は、再処理工場内分離精製工程からウラン脱硝施設内のU NH受槽に受け入れられ、更にU NH貯槽へ送られるが、この際、U NH貯槽の臨界管理のためU-235濃縮度の分析を実施しなければならなかつた。

そこで、U NH受入液をおもな分析対象として再処理工程中のウラン濃度およびU-235濃縮度の分析法および装置の開発・検討を実施し、工程管理分析法として確立した。

ウラン濃度は、Co-57のγ線とウランのKα,X線を利用したK-エッジ吸収法により測定する。U-235量は、γ線測定法によりU-235固有のγ線を測定して求め、これらの値からU-235濃縮度を算出する。

23. 2 装置開発における経緯

再処理工場で分離精製および濃縮された硝酸ウラニル溶液は、再処理施設内に新設されたウラン脱硝施設に送られる。送られた硝酸ウラニル溶液は、ウラン脱硝施設内のU NH受槽（容量700ℓ）に受け入れられ、更にU NH貯槽（容量30m³）に送られる。この際、U NH貯槽の臨界管理のためU-235濃縮度の分析を実施しなければならない。

ウラン脱硝施設の工程概要図を図-1に、U NH貯槽概要図を図-2に示す。

ウラン脱硝施設の安全審査は昭和55年度から実施されてきたが、この中でU NH貯槽の臨界管理が問題となつた。

再処理工場では、U-235濃縮度が4wt%以内の使用済燃料の処理を実施できる。ウラン脱硝施設のU NH受槽はU-235濃縮度が4wt%までの臨界形状となっているが、U NH貯槽は2wt%までの臨界形状であるため、U NH受槽からU NH貯槽へ送液する場合、正確にU-235濃縮度を把握する必要がある。このため、U NH受槽からU NH貯槽へ送液する際、2種類のU-235濃縮度分析を実施しなければならなくなつた。

ひとつは、U NH受槽内に受け入れた硝酸ウラニル溶液のU-235濃縮度測定用インラインモニターを設置して測定を実施し、測定値が1.6wt%を超えた場合はインターロックが働き、受入液をU NH貯槽へ送液できないようにする方法である。インラインモニターとして使用するウラン濃縮度モニターの概要を表-1に、同装置の測定部概要図を図-3に示す。

もうひとつは、臨界管理のダブルチェックという意味で U N H 受槽の硝酸ウラニル溶液を U N H 肝槽へ送液する前に溶液を採取して分析所へ送り分析する方法である。

従来からの U - 2 3 5 濃縮度分析法である質量分析法は、試料の前処理から測定・解析まで 8 時間以上を必要とするため、迅速性を要求される臨界管理のための分析としては不適当なものであり、1 日あたり 3 回予定されている U N H 受入れに対応できない。

このため著者等は、K-エッジ吸収法と γ 線測定法とを組み合わせた非破壊分析法による U 濃度、U - 2 3 5 濃縮度の同時測定法を開発し、ウラン同位体分析装置を製作した。

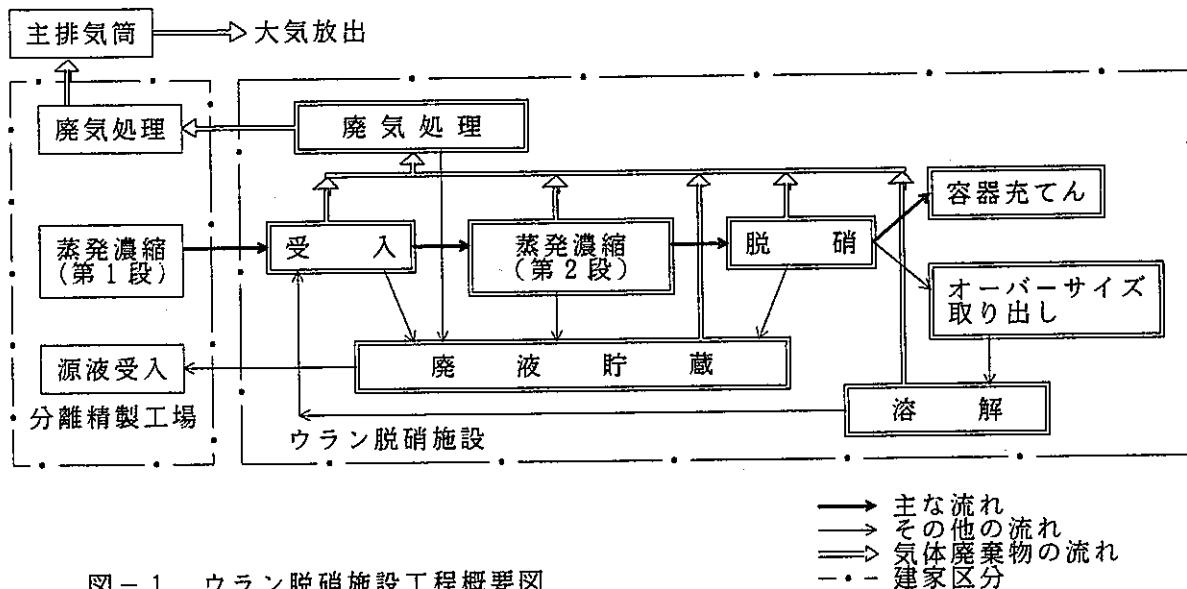


図-1 ウラン脱硝施設工程概要図

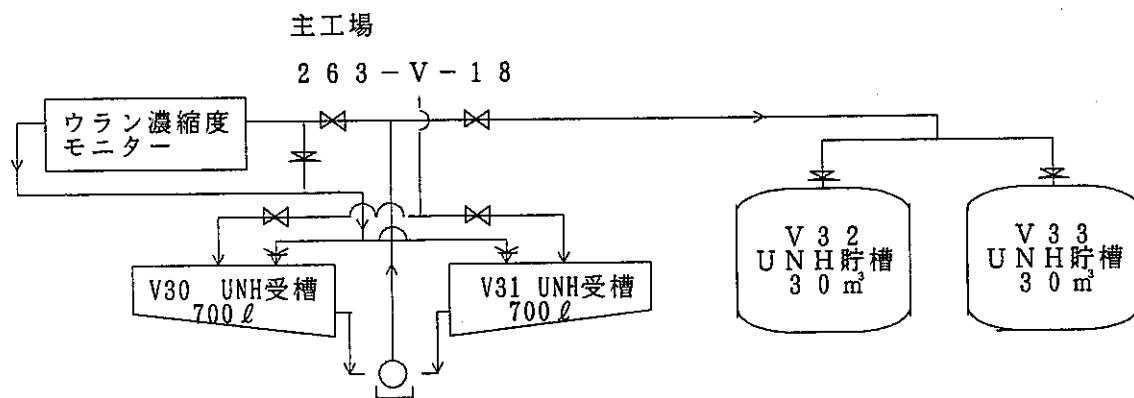
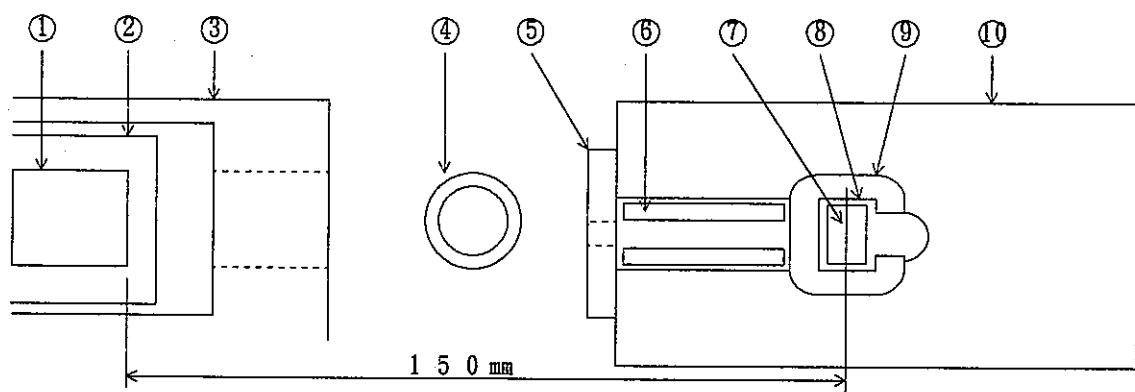


図-2 UNH受入概要図

表-1 ウラン濃縮度モニターの概要

本装置は、配管中の硝酸ウラニル溶液のウラン濃縮度を非破壊測定するもので、インライント測定によって得られたウラン濃縮度の結果が、設定された上限値を越えた場合にはアラーム信号を出力する機能を持つものである。装置の概略仕様は、以下の通りである。	
(1) 放射線検出器	高純度ゲルマニウム半導体検出器 (測定線質は、186 keV、及び356 keVのガンマ線)
(2) 波高分析器	4096 チャンネル波高分析器
(3) データ処理	マイクロコンピュータ (測定の前半と後半の波高分析器出力をそれぞれデータ処理してウラン濃縮度を求め、両者の平均値を出力する。)
(4) データ表示	プリンタ、14" CRT
(5) 測定精度	ウラン濃縮度にて±0.2%以下 (測定時間は、前半、後半各3600秒で計7200秒)
(6) 透過用線源	^{133}Ba



① Ge 結晶 ② カバー ③ しゃへい体 ④ 試料パイプ ⑤ アダプタ 1
⑥ アダプタ 2 ⑦ 線源 ⑧ スペーサ ⑨ 線源ホルダ ⑩ コリメータ

図-3 ウラン濃縮モニター測定部構造図

23. 3 分析法の概要および測定原理

分析法の原理は、U濃度をK-エッジ吸収法で、U-235量をγ線測定法で求め、これによりU-235濃縮度を算出する。

K-エッジ吸収法とは、測定元素のK殻吸収端（K-エッジ）エネルギーの上下をはさむ光子の透過率の差を利用し、濃度を測定する方法である。

硝酸ウラニル溶液に2種類の光子を透過し、ウランの入っていない時に対するウランの入った時の透過率（T）を求める。ウラン濃度は、この2種類の光子の透過率の比（ T_2/T_1 ）と下の関係式から求める。

$$P_u = - \frac{1}{\Delta \mu x} \cdot \ell n \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

ただし x = 試料の厚さ

$\Delta \mu$ = 試料の質量吸収係数の差 $\mu(122) - \mu(98)$

ウランのK-エッジエネルギー（115.6 keV）をはさむ光子として、Co-57のγ線（112. keV）とウランのK α X線（98.4 keV）を使用する。ウランのX線は、Co-57線源の全面に、ウラン薄膜（ホイル）を取付けることにより、線源から放出されるγ線とウランホイルとの相互作用により発生させる。

測定の定数となる $\Delta \mu x$ は、濃度既知の硝酸ウラニル溶液を測定してK-エッジ両側の透過率比 $T_2(Co-57)/T_1(U-X)$ を求め、上の式から算出する。

U-235量はγ線測定法で測定する。この方法は、硝酸ウラニル溶液中のU-235自身が放出する固有のパッシブガンマ線を測定することによりU-235量を求める。

K-エッジ吸収法とγ線測定法は、共にひとつの純Ge半導体検出器で同時に測定されコンピュータにより解析される。

U-235濃縮度は、γ線測定法で求めたU-235量をK-エッジ吸収法で求めたU濃度で除することにより算出する。

実際の分析は、以下に示す4つの測定モードの測定結果により行う。

モード0は、ブランク試料（0.1N硝酸）に透過用線源を照射し、AO（122 keVピーク面積／98 keV面積）を測定する。

モード1は、ブランク試料にU-235メタル線源（シャッター上に埋設）を照射し、A1（186 keVピーク面積）を測定する。

モード2は、測定試料に透過用線源を照射し、A22（122 keVピーク面積／98 keVピーク面積）と、A21（186 keVピーク面積）を測定する。

モード3は、測定試料にU-235メタル線源を照射し、A3（186 keVピーク面積）を測定する。

ただし 186 keV ピーク面積は、検出器上部に取付けられた $\text{Cd}-109$ 線源から放出する 88 keV の γ 線との比 (186 keV ピーク面積 / 88 keV ヒーク面積) を測定する。これは、測定モードにより計数率が大きく異なるため、これによりおきる測定器自身の誤差要因を取り除くためである。

モード 2 での γ スペクトル図を酢エチ法 3-1 に示す。

測定結果は以下の式により解析される。

$$\begin{aligned} \text{ウラン濃度} &= -\Delta \mu x \cdot \ell n \left(\frac{A_{22}}{A_0} \right) \\ U-235 \text{ 量} &= K \cdot A_{21} \cdot \frac{1}{C_F} \end{aligned}$$

K = 解析定数

C_F = 自己吸収補正項

$U-235$ 量は、硝酸ウラニル溶液中に含まれる $U-235$ 自身が一定割合で放出する γ 線は、まわりにあるウランや水等の物質のため測定セル表面に到達する前に吸収、減衰（自己吸収）してしまう。

C_F は自己吸収補正項であり、以下の式により求める。

$$\begin{aligned} I &= I_0 e^{-\mu x} \rightarrow e^{-\mu x} = \frac{I}{I_0} \\ \mu x &= \ell n \left(\frac{A_{31} - A_{21}}{A_1} \right) \\ C_F &= \frac{1 - e^{-\mu x}}{\mu x} \end{aligned}$$

ただし、精製されたウラン試料の自己吸収率はウラン濃度に比例するため、簡便法として

$$\mu x = \text{ウラン濃度} \times A + B$$

A と B は比例係数

の式での自己吸収補正を行えるようになっている。簡便法を使用すると、試料測定がモード 2 だけですむので、測定時間が $1/2$ に短縮できる。（モード 0、モード 1 は毎回測定する必要はない。）

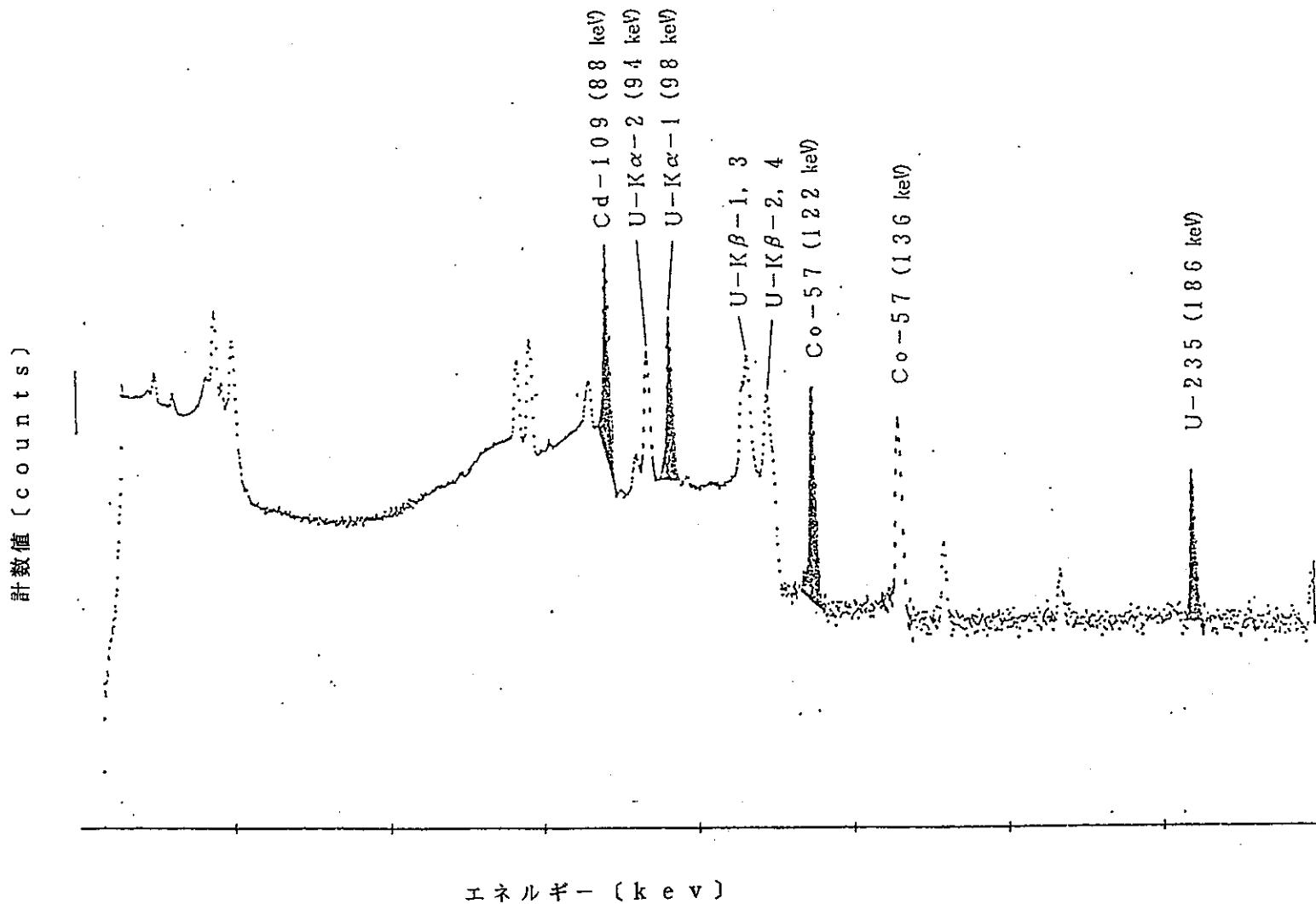


図-4 ガンマスペクトル図

23. 4 予備実験

(1) 概要および方法

ウラン同位体分析装置を製作するにあたり、本法でウラン濃度およびU-235濃縮度がどの程度測定できるかを確認するため、簡易遮蔽体および測定セルを製作し、既設の γ スペクトル分析装置に組み込んで予備実験を実施した。

遮蔽体は鉛ブロックを加工して製作し、線源ホルダーはプルトニウム分析用のK-エッジデンシトメータのものを使用した。また測定セルはガラス製で、セルの形状差による誤差を防ぐため同一のセルを使用して、ウラン溶液を入れ替えながら測定を実施した。

簡易遮蔽体、測定セルおよび検出器等の組合せを表した測定部構造を図-5に示す。また測定用電子回路の構成を図-6に示す。

硝酸ウラニル溶液は、ウラン濃度およびU-235濃縮度が異なる3種類の溶液を準備し、ウラン濃度は化学分析法で、U-235濃縮度は質量分析法で分析し、これらの値を標準値として使用した。

測定は各溶液について50分測定を2回ずつ実施した。データ解析については手計算により実施した。

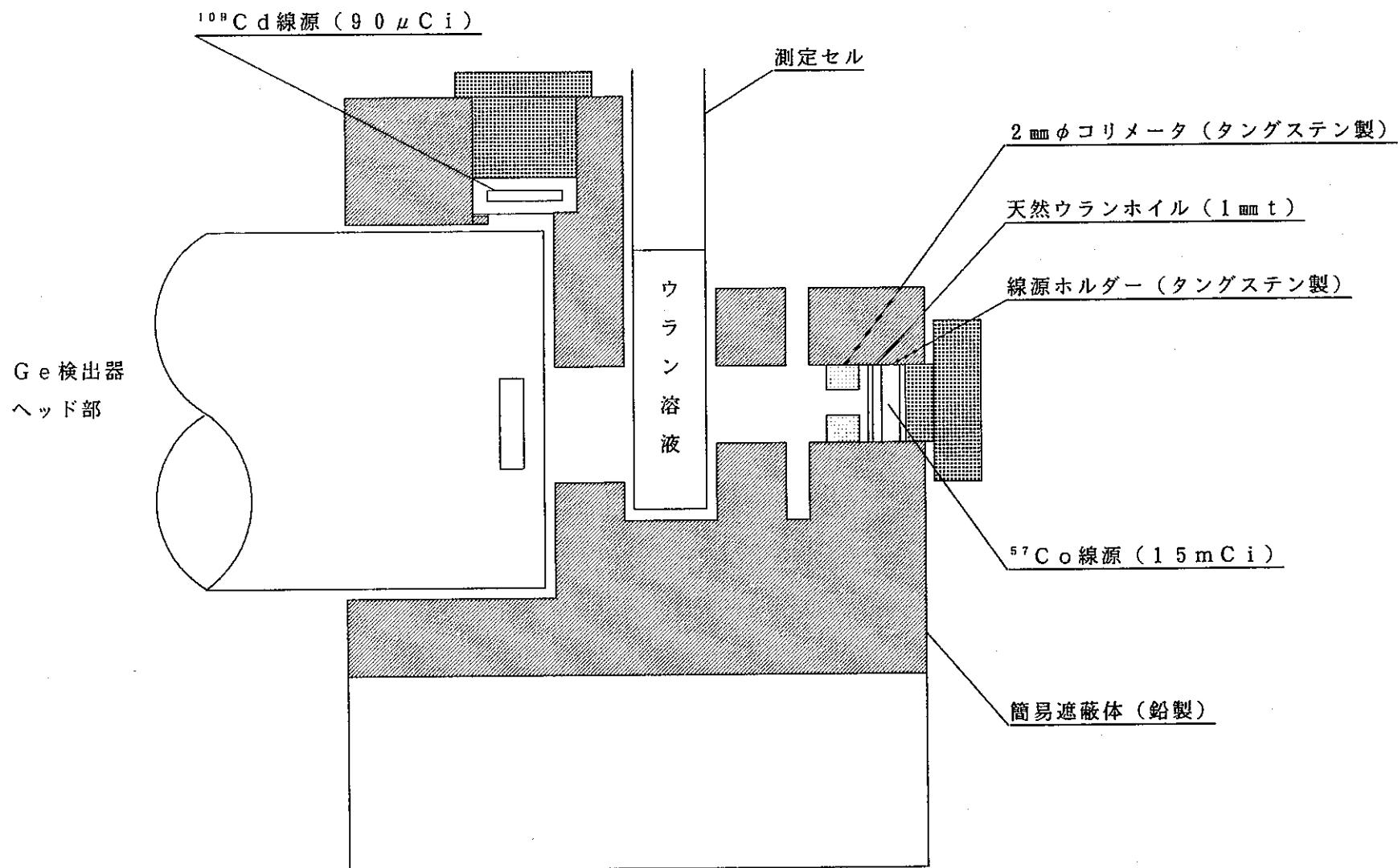


図-5 測定部構造図

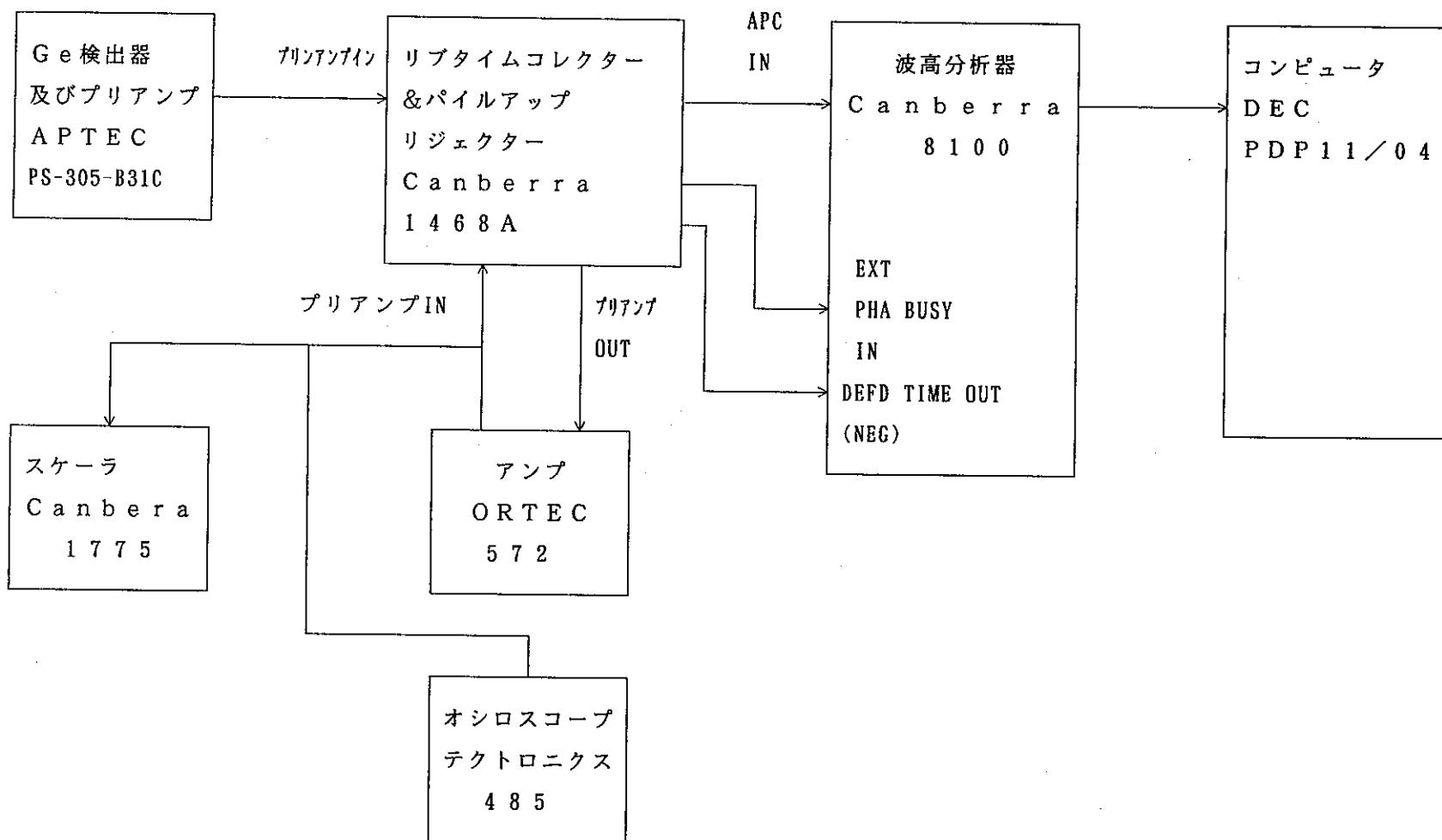


図-6 測定電子回路 構成図

(2) 測定結果

ウラン濃度217~400g/l、U-235濃縮度1.13~1.27wt%の3種類の試料の測定結果を表-2に示す。

ウラン濃度の標準偏差は2.03g/l、U-235濃縮度の標準偏差は0.104wt%であった。これはウラン濃度300g/lで変動係数は0.7C.V%、U-235濃縮度1.2wt%で8.7C.V%となる。

表-2 測 定 結 果

試 料	ウラン濃縮 (化学分析値) (g/l)	ウラン濃縮度 (質量分析値) (²³⁵ Uのwt%)	本装置によるウラン 濃度* (g/l) (偏差: %)**	本装置によるU-235 濃縮度* (²³⁵ Uのwt%) (偏差: %)***
No. 1	400.3 g/l	1.269wt%	413.2 g/l (3.2%) 408.2 g/l (2.0%)	1.413wt% (10.6%) 1.394wt% (9.9%)
No. 2	312.9 g/l	1.225wt%	318.7 g/l (1.9%) 318.2 g/l (1.7%)	1.374wt% (12.2%) 1.196wt% (-2.4%)
No. 3	216.7 g/l	1.135wt%	207.3 g/l (-4.3%) 207.2 g/l (-4.4%)	1.053wt% (-7.2%) 0.953wt% (-16.6%)
標準偏差			2.03 g/l	0.104wt%

* 2回の測定値

$$** \frac{(\text{測定値}) - (\text{化学分析値})}{(\text{化学分析値})} \times 100$$

$$*** \frac{(\text{測定値}) - (\text{化学分析値})}{(\text{化学分析値})} \times 100$$

(3) 予備実験考察

① Co-57線源とウランホイルの間隔

当初、Co-57のγ線強度にくらべ、ウランホイルから発生するウランのX線強度が非常に低く問題となつた。ウランのX線発生効率を向上するための方法としてCo-57線源とウランホイル間の間隔を変更した。

最初は間隔約3cmとなつたがCo-57線源とウランホイルを密着させることにより十分なX線強度が得られた。

② 検出器分解能

本測定ではどうしても計数率が高くなるため、検出器の分解能が低下してしまう。

分解能低下を防ぐためアンプのポールゼロ調整や、ベースライン調整を十分実施した。

また、高計数率での測定では、パルス信号どうしが重なりあい偽のパルスが発生し分解能が低下する。（パイルアップ現象）。このため、今回の測定にパイルアップを防ぐ回路（パイルアップリジェクタ）を使用した。

③ U-235濃縮度の測定精度

U-235濃縮度の測定精度が当初の予想よりだいぶ低い値となつた。

この最大の原因は、U-235のγ線(186keV)の計数率が低いためと考えられる。ウラン濃度約400g/l試料での計数率は約3cpsと低いため、ピーク面積の統計誤差が大きくなり、測定精度が低下している。

対策としては、純Ge半導体検出器のGe結晶と大きめのもの（容量2.5cm³程度）にすれば計数率は約1桁上がることが予想できるため、これによりU-235濃縮度の程度精度向上が期待できる。

④ 今回の予備実験での測定精度はウラン濃度で0.70・V% U-235濃縮度で8.70・V%であった。この測定精度は満足できるものではないが、この測定方法が今回の検討したウラン濃度及びU-235濃縮液の範囲内では十分使用できることが確認できた。また測定装置についても、測定精度向上につながる改良点を見つけることができた。これを実用器製作に反影することにより大幅な測定精度向上が計れると考える。

23. 5 装 置

予備実験及び既設のプルトニウム分析用K・エッジデンシトメータ等を参考に、本ウラン同位体分析装置を設計・製作した。

本装置は、線源部、測定試料部からなる試料測定部からなる試料測定部と純Ge半導体検出器、測定用電子回路、測定制御およびデータ解析用コンピュータ、サンプルチェンジャー、そして入出力用機器で構成されてある。

ウラン同位体分析装置の概略図を図-7に構成図を図-8に示す。

(1) 測定部

測定部本体、コリメータ、シャッター、照射線源ホルダーとも、測定を防害するX線の発生が少なく、遮蔽効率の高いタンゲステンで製作した。コリメータは3種類あり、光子の線束をコリメートすることにより散乱線の影響を少なくし、測定精度の向上を計った。

シャッターは、シャッター開部、U-235メタル線源部、シャッター閉部の3つの部分をもち、シャッター位置は測定モードにあわせてコンピュータにより自動的にコントロールされる。

検出器は、低エネルギー型純Ge半導体検出器で窓材はベリリウムを使用している。エネルギー分解能は、122 keVピークでの半値幅が630 eV以下である。

測定セルはアクリル製で、測定部における試料溶液の厚みは約30 mmとした。

測定部構造図-9に、透過用線源部解体図を図-10に測定セルを図-11に示す。

・低エネルギー型純Ge半導体検出器

715001型 : キャンベル社製

有効面積 : 500 mm²

結晶厚 : 10 mm

ベリリウム窓厚 : 0.15 mm

エネルギー分解能 : { 280 eV at 5.9 keV
 (半値幅: FWHM) 628 eV at 122 keV

(2) 電子回路部

検出器で生じたパルス信号は、前置増幅器（プリアンプ）、増幅器（アンプ）で増幅器・波形整形される。またアンプにはパイルアップリジエクタ／ライブタイムコレクタを含み、高計数率測定時に発生するパイルアップ信号の除去、不感時間（デッドタイム）の補正を行う。

そしてパルス信号はアナログ／デジタル変換器（A D C）によりデジタル化され、多重波高分析器（M C A）で γ 線のエネルギーに応じたチャンネルに振り分けられスペクトルを描く。

電子回路外観を図 5 - 2 - 1 に示す。また電子回路の構成は図 5 - 2 を参照のこと。

① スペクトロスコピィアンプ

2020型 キャンベラ社製

ゲインレンジ：3～3900倍

ゲインドリフト： $\leq \pm 0.0075\%/\text{°C}$

D C レベルドリフト： $\leq \pm 10 \mu\text{V}/\text{°C}$ (コンポーラ出力)

パイルアップリジエクタ／ライブタイムコレクタ付

② 5 k V高压電源

3105型 キャンベラ社製

出力：0～ $\pm 5000\text{ VDC}$ (最大 $100 \mu\text{A}$)

出力安定性： $\leq 0.01\%/\text{hr}$ 、 $\leq 0.02\%/\text{8 hr}$

③ 高压バッファ

D-133S型 N A I G 社製

④ L N₂ モニタ

1786型 キャンベラ社製

⑤ スケーラ／タイマ

2071A型 キャンベラ社製

容量： $1 \sim 10^8$ カウント

⑥ シングルチャンネルアナライザ (S C A)

2030型 キャンベラ社製

入力： $+0.01 \sim +10\text{ VDC}$

出力：S C A 信号 ($+5\text{ V}$ パルス)

U L D 信号 ($+5\text{ V}$ パルス)

L L D 信号 ($+5\text{ V}$ パルス)

- ⑦ アナログ／デジタル変換器
8521型 キャンベラ社製
コンバージョンゲイン：8192ch
クロック比：100MHz
- ⑧ デジタルスタビライザ
8200型 キャンベラ社製
ゼロおよびゲイン制御
- ⑨ 多重波高分析器（MCA）
S-85型 キャンベラ社製
メモリ容量：8Kチャンネル
カウント容量： $2^{20} - 1$ (1048575) カウント/ch
表示：30.5cm (12in) CRT

(3) コンピュータ部

コンピュータは、MCAに収集したデータの解析に使用する。また同時に、各測定モードで測定を行うため、サンプルチェンジャーおよびシャッター駆動の制御も行っている。

周辺機器は、2連のフロッピーディスクドライブ、CRTターミナル、リモートターミナルおよびラインプリンタで構成されている。通常の分析ではリモートターミナルから測定パラメータや、測定開始の信号が入力できるようにして作業性の向上を図った。

- ① コンピュータ
PDP-11/23型 DEC社製
語長：16ビット
メモリー容量：128Kバイト
- ② 2ドライブ倍密度フロッピーディスクドライブ
RXV21型 DEC社製
ディスクケットメモリ： $512\text{K} \times 16$ ビット
- ③ CRTターミナル
VT100型 DEC社製
- ④ ラインプリンタ
LA120-RA型 DEC社製
印字速度：180C/S

(4) ガンマ線源

装置には透過用線源としてCo-57 (25mCi) が装着されている。さらに検出器上部には、デッドタイム補正用としてCd-109 (100 μ Ci) が取り付けである。

また、自己吸収補正用線源としてU-235メタルをシャッターに埋設している。

① Co-57 線源

X10/1型 アマシャム社製

強度: 25mCi

② Cd-109 線源

Model No.227, Type M, Grade C

IPL社製

強度: 100 μ Ci

* IPL: Isotope Products Laboratories

1800 N, KEYSTONE STREET, BURBANK

CALIFORNIA 91504

213 (843) 7000

③ U-235メタル線源

REACTOR EXPERIMENTS社製

取扱い: セイコーEG&G社

U-235濃縮度: 93.180wt%

形状: 円盤状金属ウラン (15mm ϕ × 2.5mm t)

重量: 8g

(5) サンプルチェンジャー部

サンプルチェンジャーは12試料を収納でき（ただし2つは標準試料）、測定試料数としては10試料の連続自動測定を行える。サンプルチェンジャー部および測定部は、底部を透明PVCでカバーし、万一、試料セルが転倒してこぼれても汚染を拡大しない構造となっている。

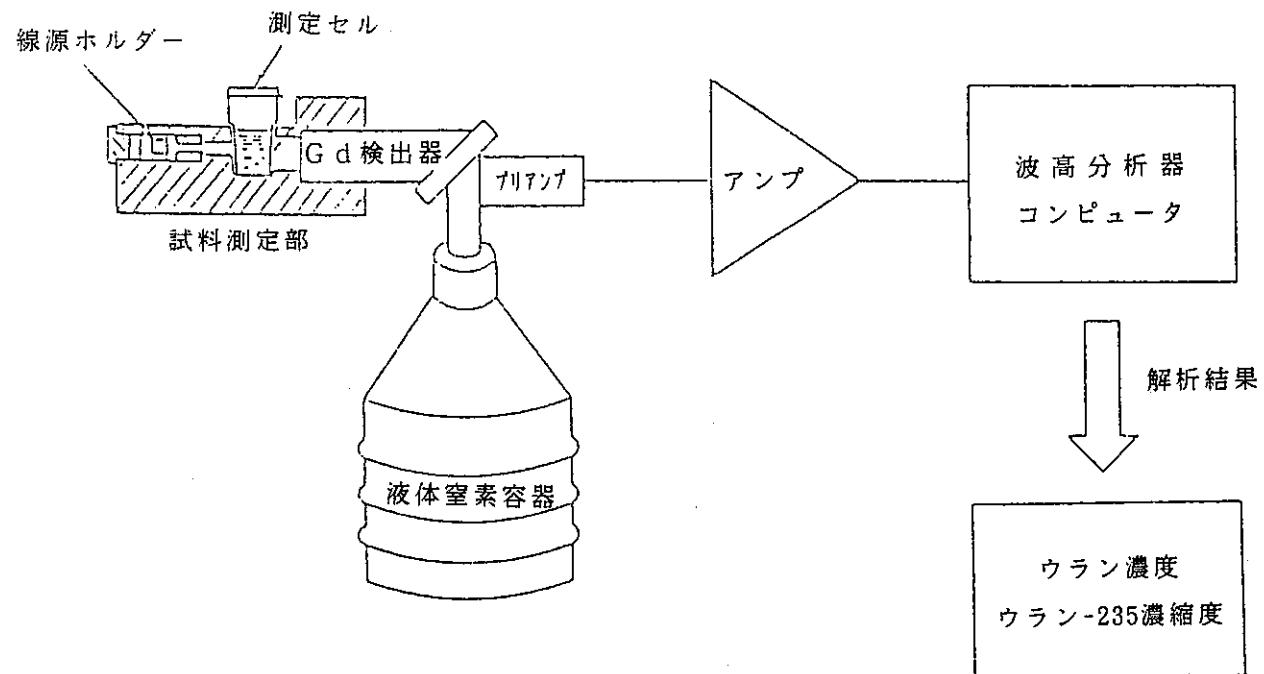


図-7 ウラン同位体分析装置概略図

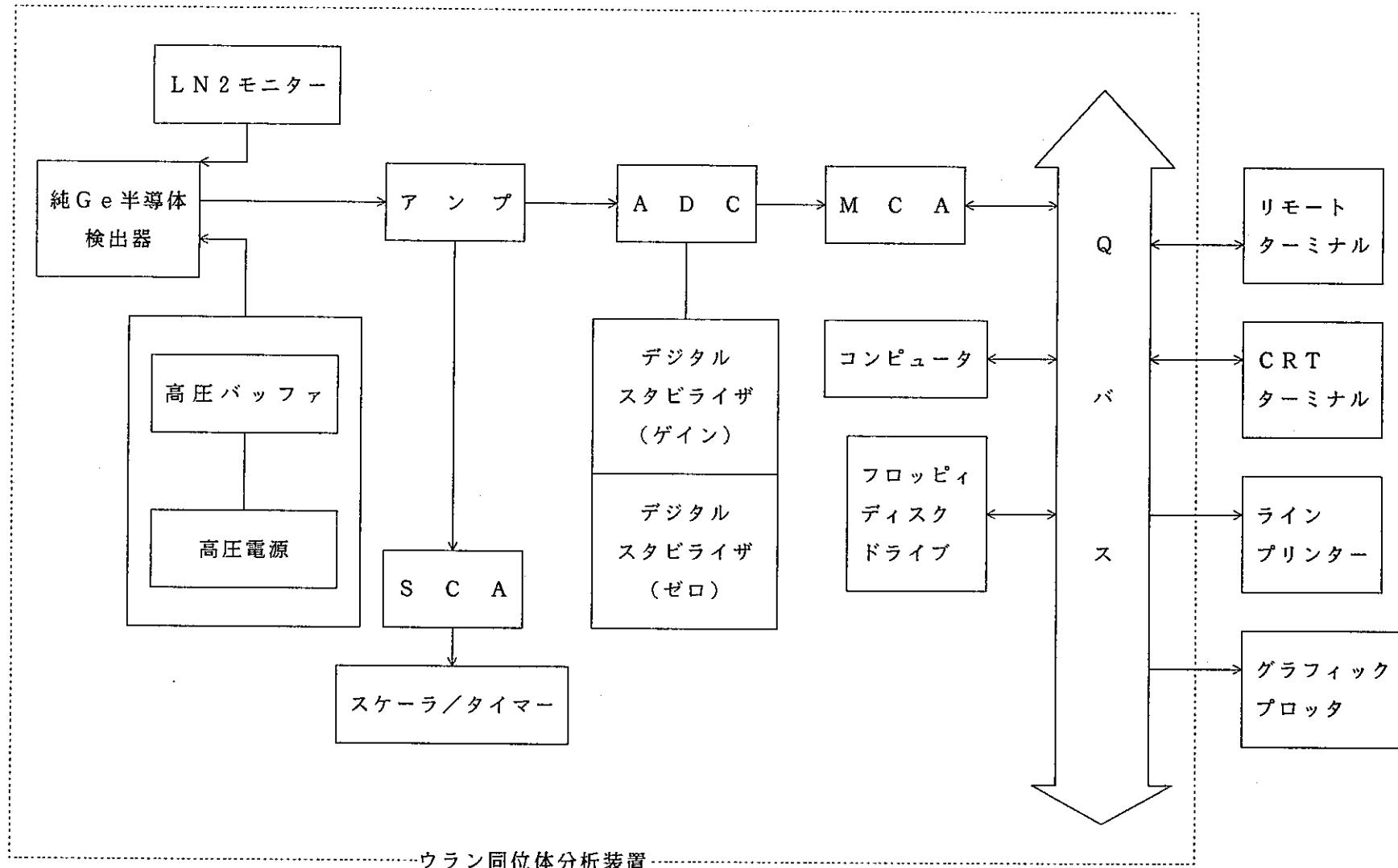


図-8 ウラン同位体分析装置構成図

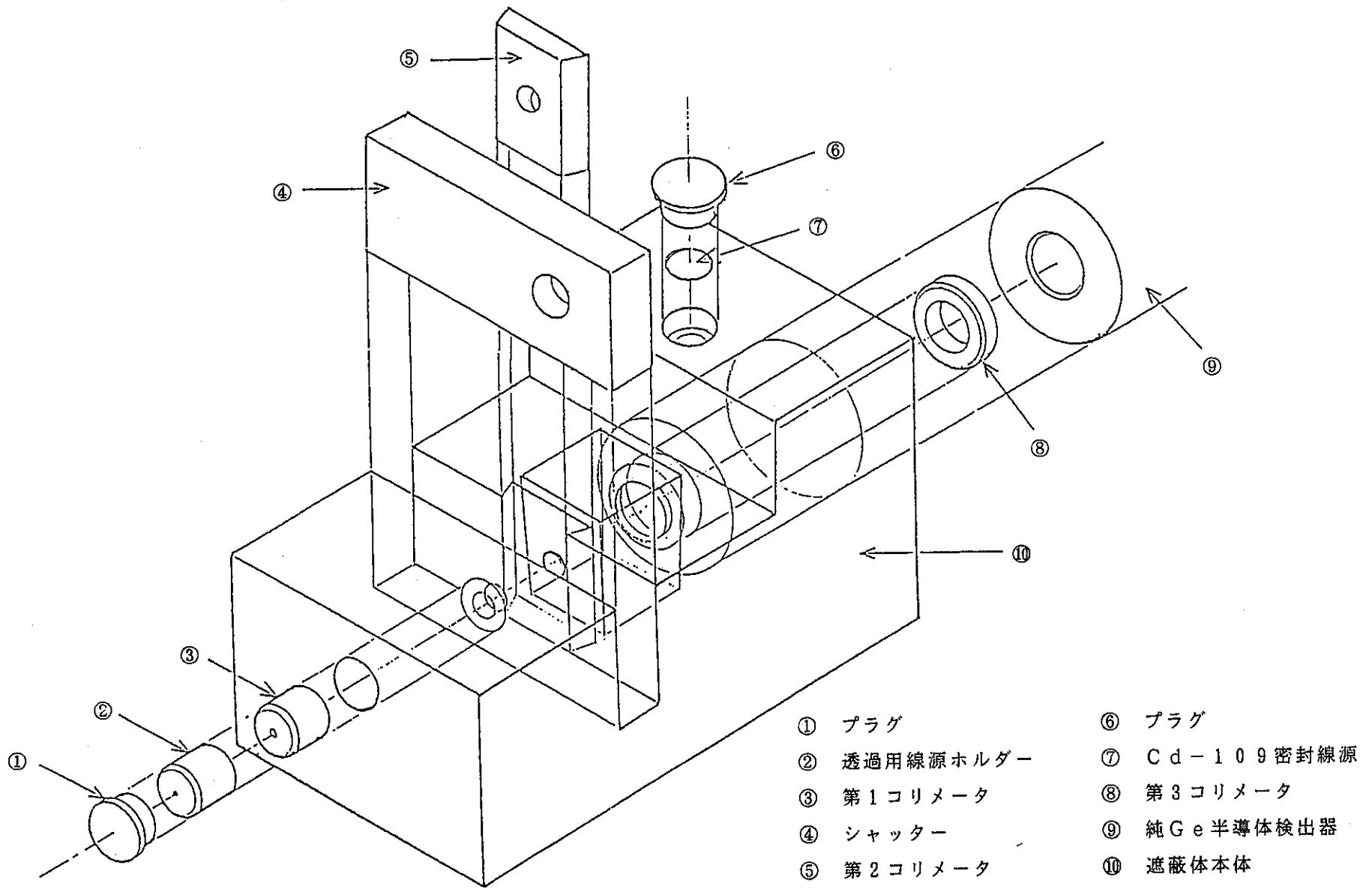
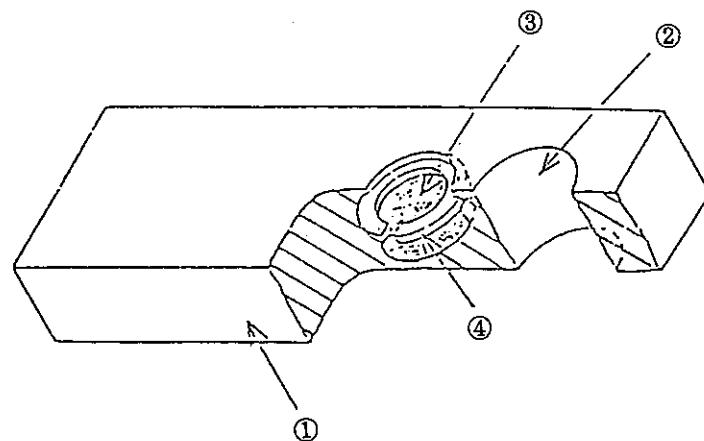
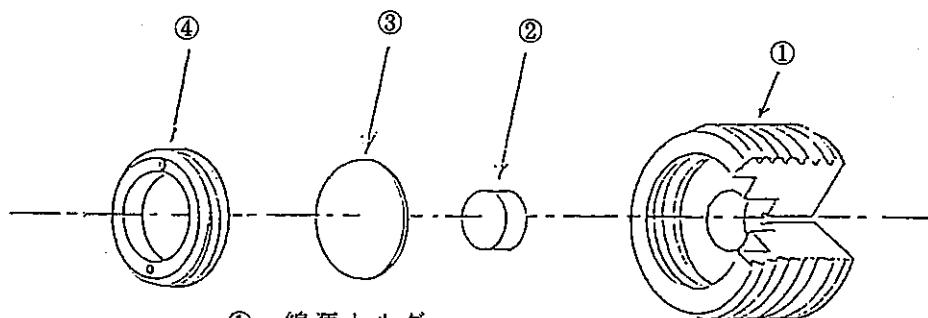


図-9 測定部構造図



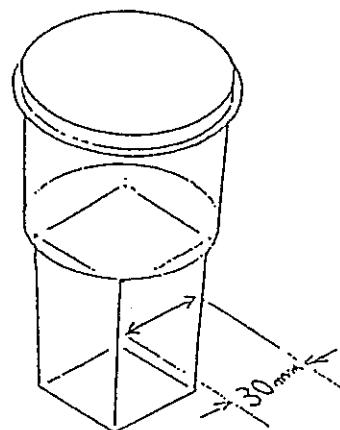
① シャッター本体
② 貫通部
③ ウラン-235メタル線源
④ 線源押さえリング

シャッター構造図



① 線源ホルダー
② CIO-57密封線源
③ 天然ウランオイル
④ 線源押さえナット

図-10 透過用線源部 解体図



透明アクリル製(1mm厚)

図-11 試料測定セル

23. 6 測定条件の設定

(1) プログラム

ウラン同位体分析装置の測定制御、データ解析、およびユーティリティー用プログラムは5種類あり、フォートラン言語で作成されている。

- ① ウラン濃縮およびU-235濃縮度測定プログラム本プログラムは、未知試料の("URAN"プログラム)

ウラン濃度およびU-235濃縮度を測定・解析するためのものでMCAおよびサンプルチェンジャーをコントロールすることにより最大10試料の測定・解析を行える。解析した結果はCRTターミナルの画面上、またはラインプリンタ上に出力されている。

また、本プログラムを起動した後は、すべてのコントロールをCRTターミナルのみでなくリモートターミナルで操作することが可能である。

本プログラムの基本シーケンスは以下のとおりである。

③ 試料を測定位置にセットする。

⑥ モード2の測定を実行し、A21^{*1}、A22^{*2}を算出する。

⑦ 自己吸収補正を測定で行う場合、モード3の測定を実行し、A3^{*1}を算出を算出する。

注 *1～3については本報告書P8を参照。

⑧ 自己吸収補正に固定値を使用する場合、すでに登録されているA3を読み出す。

⑨ ②～⑧で得られた値からウラン濃度、U-235濃縮度を算出し結果を出力する。

⑩ 試料があればサンプルチェンジャーを駆動し、新しい試料をセットして⑨に戻る。

本プログラムのフローチャートを図-12に示す。

リモートターミナル使用法および入出力機器の切り換え方法を以下に示す。

(リモートターミナルでのパラメータ入出力)

リモートターミナルからは、測定試料の数および各試料のIDコードを入力できる(ただしIDコードは入力していくことも可能)。

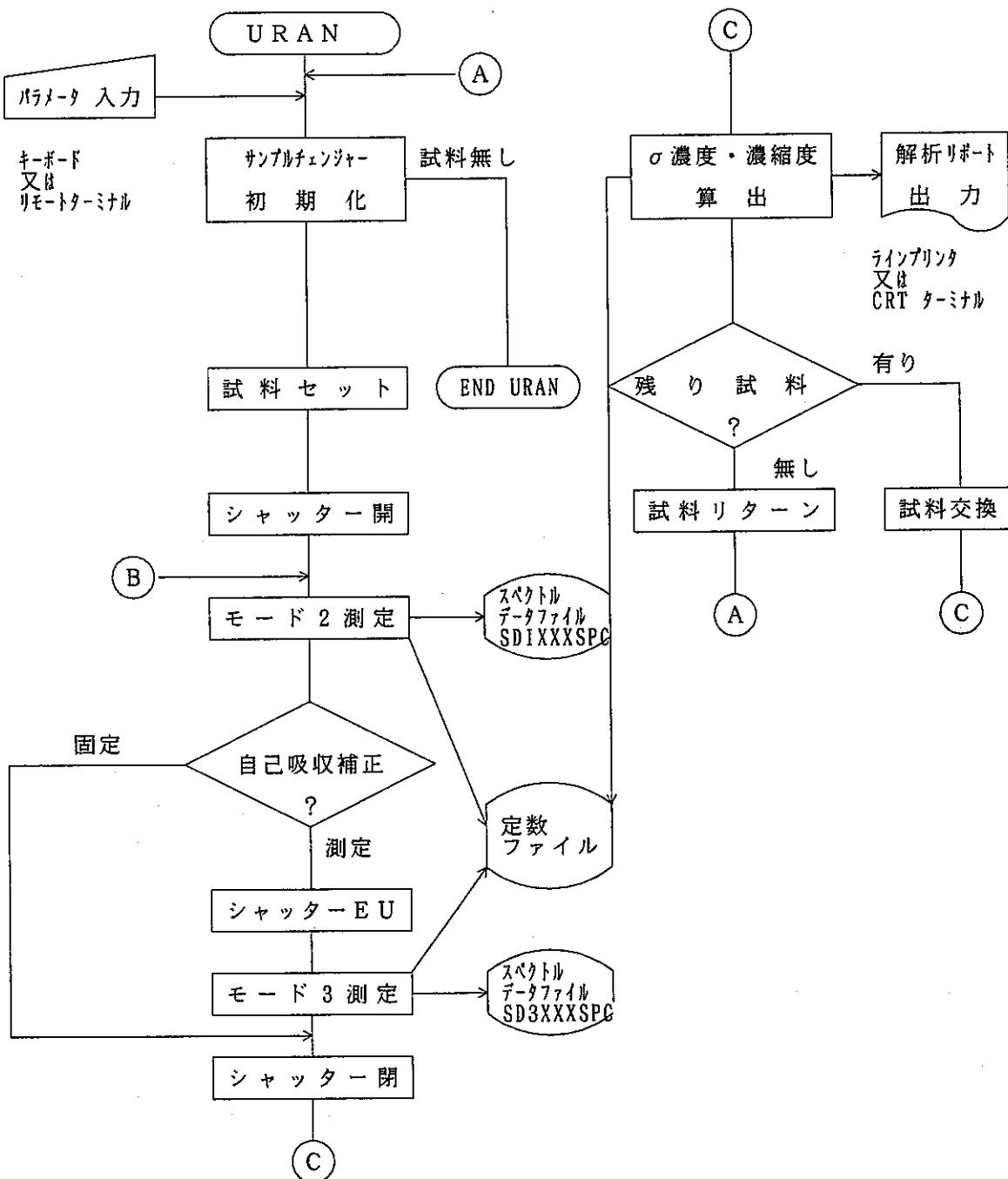
また、各パラメータの入力指示および実行中の表示がリモートターミナル上のLEDに表示される。

(入出力機器およびフォーマットの切り換え)

パラメータ入力はCRTターミナルまたはリモートターミナルで行う。入力はCRTターミナルまたはリモートターミナルで行う。入力フォーマットは2種類(ロング・フォーマットとショート・フォーマット)あり、入力機器およびフォーマット共、“EDTPRM”プログラムで切り換えを実行する。

同様に解析結果出力機器のラインプリンタおよびCRTターミナル、2種類の出力フォーマット(ロング・フォーマットとショート・フォーマット)の切り換えも“EDTPRM”プログラムで実行する。

解析結果の出力例、ロング・フォーマットを図-13にショート・フォーマットを図-14に示す。



Sample no. 20 Sample ID.Uran 20 Mode 2 analisis result Collection started at 1984.10.31 15:48:51

	Nuclide	area(count/sec)	sisma total(count/sec)	sisma back,(count/sec)	sisma energy(kev)	1"	1'	1	pk	h	h'	h"			
Cd-109	329.2	19.00	342.3	18.50	13.08	4.323	88.03		786	792	795	804	814	817	823
U-ka	62.10	8.556	66.67	8.165	4.570	2.555	98.44		881	887	890	899	909	912	918
Co-57	8.760	3.340	9.795	3.130	1.036	1.166	122.1		1094	1101	1105	1114	1125	1129	1136
U-235	7.845	3.030	8.408	2.900	0.5634	0.8802	185.7		1674	1681	1685	1695	1706	1710	1717
	parameter A21= 0.2383E-01														
	parameter A22= 0.1411														

Sample no. 20 Sample ID.Uran 20 Mode 3 analisis result Collection started at 1984.10.31 17:02:49

	Nuclide	area(count/sec)	sisma total(count/sec)	sisma back,(count/sec)	sisma energy(kev)	1"	1'	1	pk	h	h'	h"			
Cd-109	328.4	18.90	340.3	18.45	11.87	4.117	88.03		786	792	795	804	814	817	823
U-235	9.543	3.225	9.987	3.160	0.4445	0.7818	185.7		1674	1681	1685	1695	1706	1710	1717
	parameter A3= 0.2906E-01														

Parameters used :

RK parameter = 94.81	Delta mu x = 132.5
A0 = 2.689	A1 = 0.5078E-01
MUX = 2.274	CF = 0.3945
Preset = 4000. (sec)	

Analisis result :

Total uran = 390.5 G/L Uran enrichment = 1.466 %

図-13 ロングフォーマット出力例

P N C S N 8 4 1 0 9 0 - 0 4 3

Sample no.1 Sample ID, A111111 Collection started at 1985.03.04 18:05:50

Total uran = 393.9 GRAM Uran enrichment = 1.646 %

Sample no.2 Sample ID, A222222 Collection started at 1985.03.04 18:58:05

Total uran = 374.9 GRAM Uran enrichment = 1.129 %

Sample no.3 Sample ID, A333333 Collection started at 1985.03.04 19:50:17

Total uran

Sample no.4 Sample ID, A444444 Collection started at 1985.03.04 20:42:29

Total uran = 393.9 GRAM Uran enrichment = 1.846 %

Sample no.5 Sample ID, A555555 Collection started at 1985.03.04 21:34:44

Total uran = 401.3 GRAM Uran enrichment = 2.030 %

図-14 ショートフォーマット出力例

② パラメータ初期値測定プログラム ("INITUR" プログラム)

本プログラムはブランク試料(0.1N硝酸)のモード0とモード1の測定を実行し、解析用パラメータとなるAO^{*1}、A1^{*2}を算出し保存するためのものである。

基本シーケンスは次のとおりである。

- ③ ブランク試料を測定位置にセットする。
- ④ モード0の測定を実行しAOを算出する。
- ⑤ モード1の測定を実行しA1を算出する。
- ⑥ AO、A1をパラメータ、ファイルURAN、PRMに保存する。

本プログラムのフローチャートを図-15に示す。

③ 解析定数構成プログラム ("CALFAC" プログラム) 本プログラムは解析定数△μxおよびKを校正するためのものである。

基本シーケンスは以下のとおりである。

- ⑦ ブランク試料を測定位置にセットする。
- ⑧ モード0の測定を実行し、A0を算出する。
- ⑨ モード1の測定を実行し、A1を算出する。
- ⑩ ブランクの試料を取り、校正用標準試料を測定位置にセットする。
- ⑪ モード2の測定を実行し、A21、A22を算出する。
- ⑫ モード3の測定を実行し、A3を算出する。
- ⑬ ⑩～⑫で得られた値から以下の式により△μxおよびKを算出する。

$$\Delta \mu x = - U_T c_{a1} / \ln \left(\frac{A22}{A0} \right)$$

$$K = C_F \cdot \frac{U_{235} c_{a1}}{A21}$$

UT ca1 = 校正用標準試料の全ウラン濃度

U₂₃₅ ca1 = 校正用標準試料中のU-235量

- ⑭ △μx、K、A0およびA1を定数ファイルに収納する。

本プログラムのフローチャートを図-16に示す。

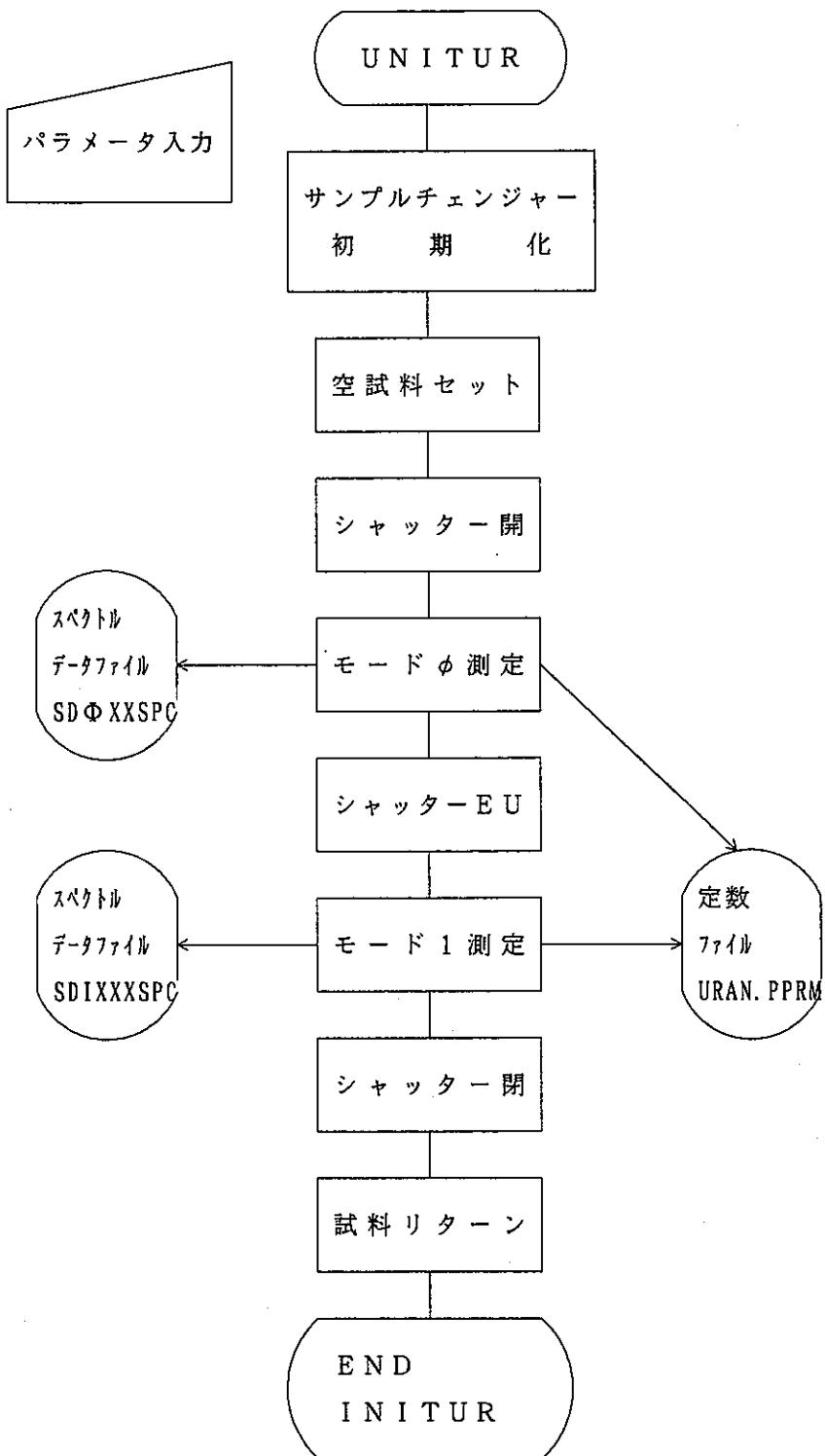


図-15 "INITUR" プログラムフローチャート

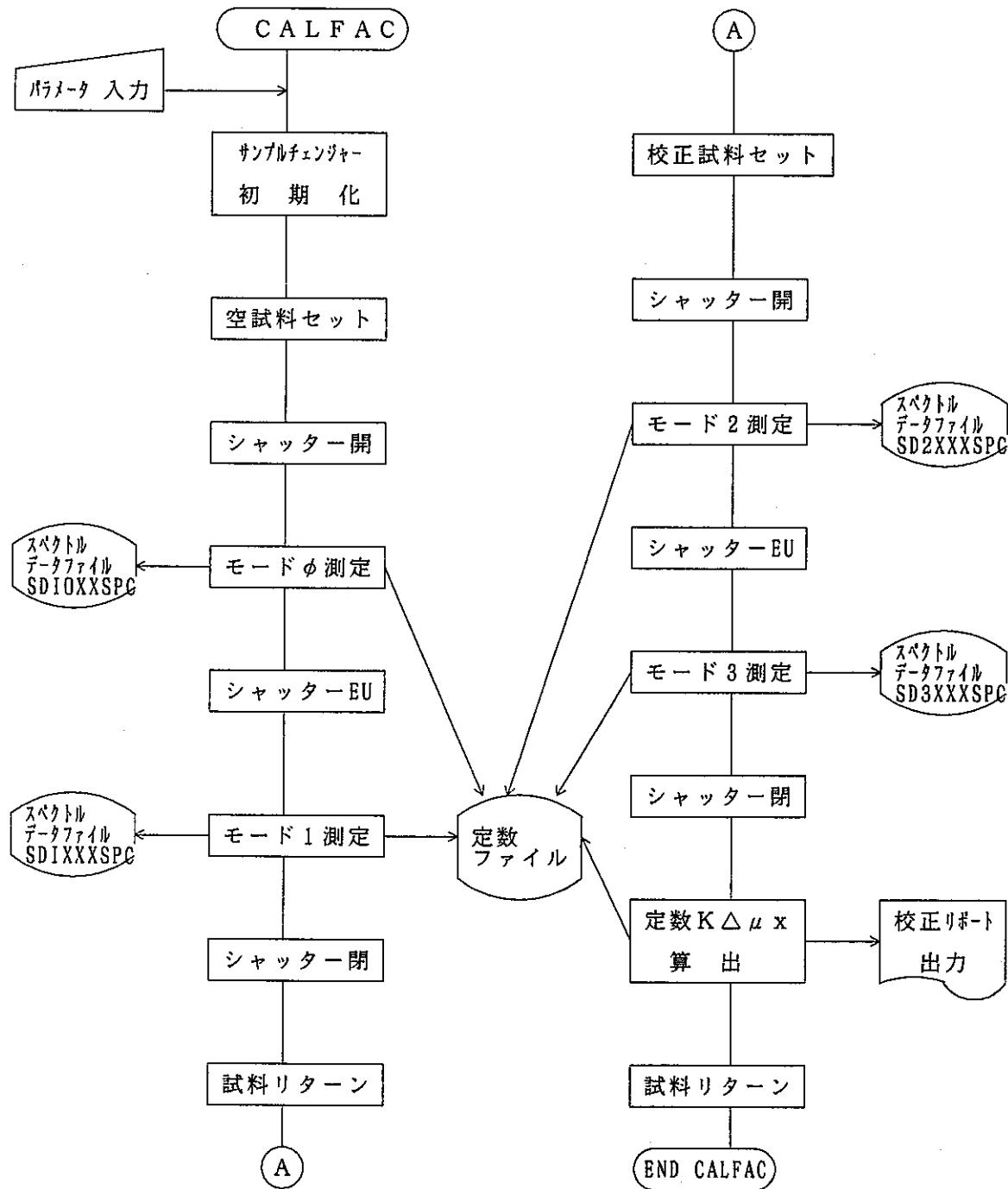


図-16 “CALFAC” プログラムフローチャート

④ パラメータ変更プログラム ("EDTPM" プログラム)

本プログラムは、前記した各プログラム中で使用される各種パラメータをキーボード上から変更するためのものである。現在使用している各種パラメータをリスト（プリントアウトも可）することも可能である。

変更対象パラメータを以下に示す。

- ⑤ 自己吸収補正用係数を測定で求めるか、固定値とするかの選択 (YES/NO)
- ⑥ 自己吸収補正用固定値係数 A^{*1}、B^{*2}の変更
- ⑦ U-235 の γ 線ピーク面積算出に Cd-109 の γ 線ピークとの計数比を使用するか否かの選択 (YES/NO)
- ⑧ MCA のチャンネル対 γ 線エネルギー較正式 (2次式) 係数の変更
例 : γ 線エネルギー (keV) = 0.15 + 0.10 × CH + 0.17 E - 0.06 × CH²
- ⑨ 測定値 A0、A1、解析定数 $\Delta \mu_x$ 、K の変更
- ⑩ 入出力用機器 CRT ターミナル (TT)、リモートターミナル (TM) の選択
*1、*2 については本報告書 P. 9 参照
- ⑪ データ出力用機器、CRT ターミナル (TT)、ラインプリンタ (LS) の選択
- ⑫ 入力フォーマット (ショート、ロング) の選択
- ⑬ 出力フォーマット (ショート、ロング) の選択
- ⑭ 解析対象ピークの解析パラメータ (4 ピーク分) の変更

各種パラメータのリスト例を図-17 に示す。

URAN parameter listins 1984.10.29

1:SYSTEM PARAMETERS

Input device = CRT	Output device = LPTR	Save spectrum = NO
Input format = LONG	Output format = LONG	Sample no. = 1
Do self-absorption collect= YES	Do CD-109 compensation	= YES
Energy(Kev) = 0.125 + 0.109	*CH + 0.176E-06*CH ²	

2:ANALYSIS PARAMETERS

K parameter = 94.8	delta mu × parameter = 132,	
mode 0 A0 = 2.69	mode 1 A1 = 0.508E-01	
ALPHA = 0.470E-02	BETA = 0.432	
Preset time	= 4000, sec	Spectrum = 2048 , channels
Total uran for calib.	= 350, G/L	U-235 for calib. = 1.17

3:CALIBRATION PARAMETERS

CD-109 :	peak energy = 88.0 (Kev)
E1 = 1.50	E2 = 2.00 E3 = 2.00 E4 = 1.00 FWHM = 6.00
U-Ka :	peak energy = 88.0 (Kev)
E1 = 1.50	E2 = 2.00 E3 = 2.00 E4 = 1.00 FWHM = 6.00
CO-57 :	peak energy = 88.0 (Kev)
E1 = 1.50	E2 = 2.00 E3 = 2.00 E4 = 1.00 FWHM = 6.60
U-235 :	peak energy = 88.0 (Kev)
E1 = 1.50	E2 = 2.00 E3 = 2.00 E4 = 1.00 FWHM = 6.80

図-17 各種パラメータのリスト例

⑤ データリトリープログラム (" RETMCA " プログラム)

本プログラムは、" URAN " プログラム等でディスク内にファイルされたスペクトルデータを再び MCA 上に戻すためのものである。

本プログラムのフローチャートを図-18 に示す。

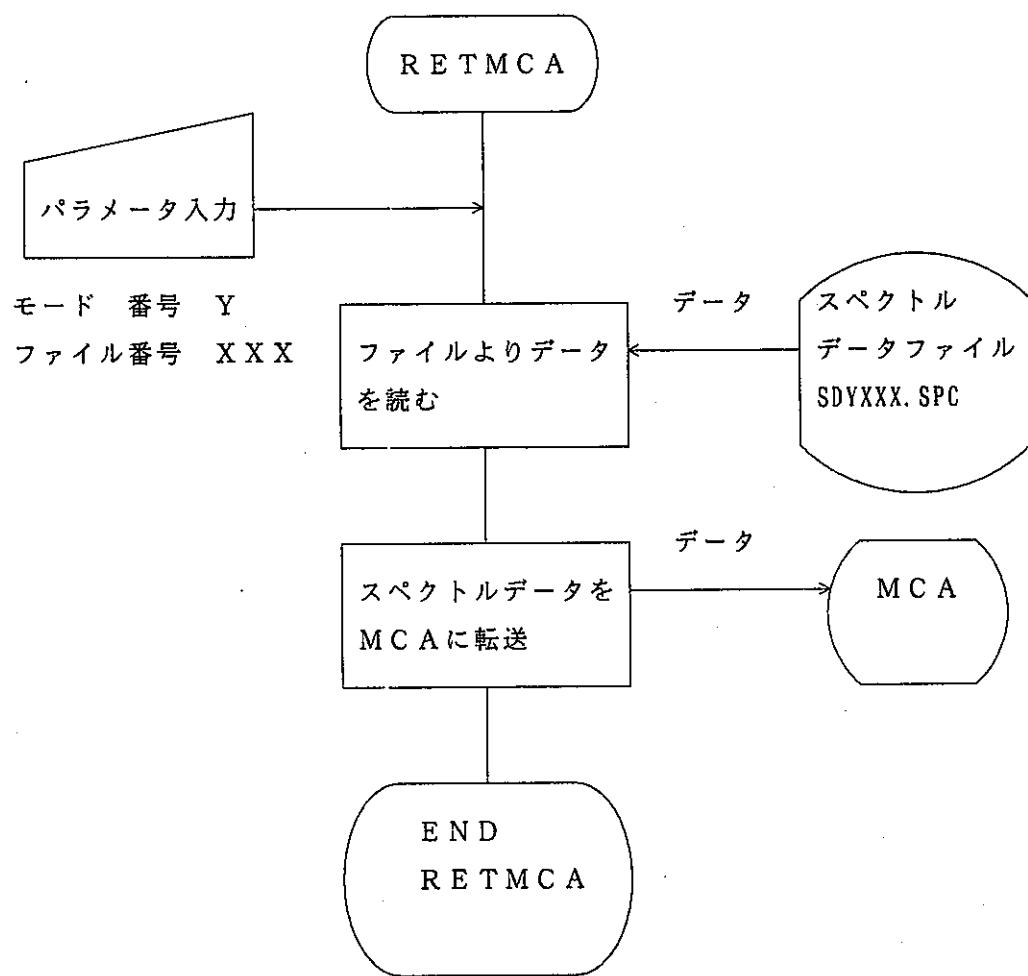


図-18 " RETMCA " プログラムフロー チャート

(2) ピーク解析法

本装置で使用するピーク解析法は、化学技術庁において取りまとめられた”ゲルマニウム半導体検出器を用いた機器分析法”中のスペクトル解析法を参考に作成した。

以下にピーク解析法を示す。

定数ファイルより次の解析対象核種別データを読み取る。

E ， ピークエネルギー

E_1 片側ピーク幅パラメータ [1.5]

E_2 低エネルギー側境界パラメータ [2.0]

E_3 高エネルギー側境界パラメータ [2.0]

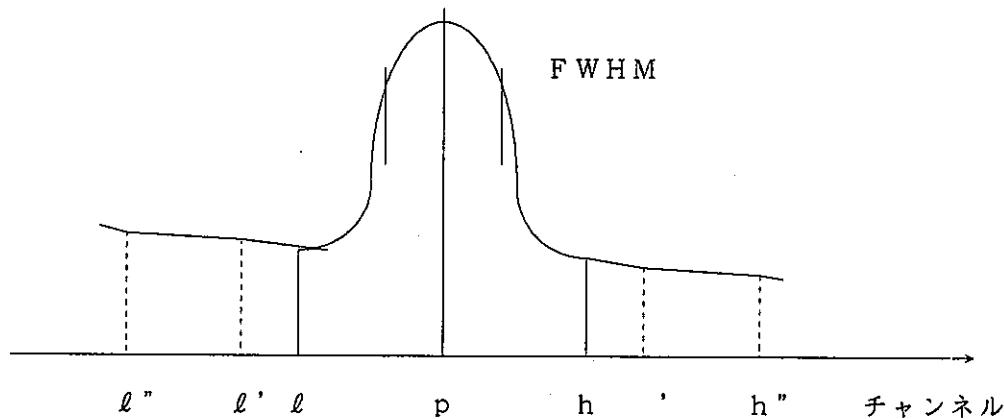
E_4 ベースライン幅パラメータ [1.0]

FWHM ピーク分解能(半値幅) チャンネル数

注) • [] 内は基準値であり、変更可能である。

• 上記各データは、対象ピークごとに保持する。

これらの各データを使用し、下図における各チャンネル値 ℓ'' 、 ℓ' 、 ℓ 、 p 、 h 、 h' 、 h'' を算出する。



$$P_{ch} = \frac{-e_1 + e_1^2 - 4(e_0 - E_p)e_2}{2e_2}$$

$e_0 \sim e_2$: チャンネル対エネルギー較正值パラメータ

$$\ell = P_{ch} - E_1 \times FWHM \quad \text{小数点以下切り捨て}$$

$$h = P_{ch} + E_1 \times FWHM \quad \text{小数点以下切り上げ}$$

$\ell' = P_{ch} - E_2 \times FWHM$	小数点以下切り捨て
$h' = P_{ch} - E_3 \times FWHM$	小数点以下切り上げ
$\ell'' = P_{ch} - E_4 \times FWHM$	小数点以下切り捨て
$h'' = P_{ch} + E_4 \times FWHM$	小数点以下切り上げ

注) • ℓ , h はピーカー領域を決定する。

• ℓ' 、 ℓ'' 、 h' 、 h'' はベースライン領域を決定する。

これらの値を用い、次のようにピーカー領域カウント数を決定する。

$$\text{全カウント数 } T = \sum_{\ell}^h A(i) \pm \sigma_T, \quad \sigma_T = \sqrt{T}$$

バックグラウンドカウント数

$$= L \cdot \frac{h - \ell + 1}{2(\ell' - \ell'' + 1)} + H \cdot \frac{h - \ell + 1}{2(h'' - h' + 1)} \pm \sigma_B$$

$$\sigma_B = \sqrt{L \cdot \left(\frac{h - \ell + 1}{2(\ell' - \ell'' + 1)} \right)^2 + H \cdot \left(\frac{h - \ell + 1}{2(h'' - h' + 1)} \right)^2}$$

$$T = \sum_{\ell'}^{\ell''} A(i), \quad H = \sum_h^h A(i)$$

注) $A(i)$ は i チャンネルのカウント数を表す。

$$\text{ピーカー面積 } A_p = T - B \pm \sigma_{Ap}$$

$$\sigma_{Ap} = \sqrt{\sigma_T^2 + \sigma_B^2}$$

注) 各カウントは単位時間 (SEC)あたりの値とする。

測定パラメータは、各ピーカーとも解析を防げるような接近したピーカーは存在しないため基準値を使用した。

(3) 自己吸収補正法¹

本装置の特徴のひとつとして、自動で自己吸収補正を行えることがあげられる。この方法の長所としては、溶液中の酸濃度や不純物量が大きく変動しても、正しく補正が行えることである。

また、短所としては、

- ① 3つのモードで測定した 186 keV のピーク面積から算出するため、各々のピーク測定時の統計誤差が加算され、精度が低くなる。
- ② 3つのモードで測定を行うため、簡便法と比較するとして測定時間が約 2 倍になる。等の問題がある。

このため今回は、ウラン濃度検定試料を測定することにより、各濃度での自己吸収率を求め、この値から簡便法の補正項を算出して使用することにした。

簡便法で使用する係数は以下により求めた。

簡便法での硝酸ウラニル溶液の線吸収係数 (μ) は、この溶液を構成する各元素の質量吸収係数から算出した。186 keV における各元素の質量吸収係数 μ_m は

$$U : 1.43 \text{ cm}^2 / \text{g}$$

$$O : 0.13 \text{ cm}^2 / \text{g}$$

$$N : 0.13 \text{ cm}^2 / \text{g}$$

$$H : 0.25 \text{ cm}^2 / \text{g}$$

ウラン濃度を C (g/cm³) としたときの硝酸ウラニルの線吸収係数は $\mu_1 = 1.565 \times C$ となる。また遊離酸 0.1N と水の線吸収係数は $\mu_2 = 0.144$ となるため、硝酸ウラニル溶液しては以下のようになる。

$$\begin{aligned}\mu &= \mu_1 + \mu_2 \\ &= 1.565 \times C + 0.144\end{aligned}$$

試料厚 (x) を 3 cm とすると、

$$\mu x = 4.695 \times C + 0.432$$

となる。

また、本装置で自己吸収係数 (μ_x) の測定を行い、ウラン濃度に対する自己吸収係数の変化の直線回帰を求めたところ、以下の値となり、前記の計数値とよく一致した。

$$\mu_x = 4.723 \times C + 0.4494 \quad (\text{相関係数} = 0.9996)$$

本装置での自己吸収係数測定結果と、前記した 2 つの計数値から求めた、ウラン濃度に対する自己吸収係数値を表-3 に示す。

今回の測定検討では自己吸収補正に簡便法を用い、計数式は、 $\mu_x = 4.723 \times C + 0.4494$ を使用して測定を実施した。

表-3 ウラン濃度に対する自己吸収係数値

ウラン濃度 (g/l)	自己吸収係数 (μ_x)		
	測定値	計算式・1 (偏差)	計算式・2 (偏差)
437.8	2.522	2.487 (-0.035)	2.517 (-0.003)
383.1	2.257	2.231 (-0.026)	2.259 (-0.002)
350.2	2.110	2.076 (-0.034)	2.103 (-0.007)
312.7	1.909	1.900 (-0.009)	1.926 (-0.017)
218.9	1.491	1.460 (-0.031)	1.483 (-0.008)

* 偏差 = 計算値 - 測定値

$$\text{計算式} \cdot 1 = 4.695 \times C + 0.432$$

$$\text{計算式} \cdot 2 = 4.723 \times C + 0.4494$$

ただし C = ウラン濃度 (g/ml)

23. 7. 測定結果および分析精度

本装置の分析精度確認のため、10種類の硝酸ウラニル標準溶液と、0.69mm厚の金属ウラン試料（約400g/lの硝酸ウラニル溶液3cm厚と等価）を用いて測定を実施した。

測定法は、硝酸ウラニル標準溶液を測定セルに40ml摂取してサンプルチャンジャーにセットし、測定時間4000秒で各々7回ずつ（1日1回で7日間）繰返し測定を行った。

ウラン濃度およびU-235濃縮度の変化による標準値と測定値の偏差を表-4に示す。また、ウラン濃度変化によるウラン濃度偏差を図-19に、U-235濃縮度変化によるU-235濃縮度偏差を図-20に、そしてウラン濃度変化によるU-235濃縮度偏差を図-21に示す。

日間変動および測定精度確認のため金属ウラン試料を22回（1日1回で約1ヶ月間）繰返し測定を行った結果を表-5に、ウラン濃度測定結果を図-22に、そしてU-235濃縮度測定結果を図-23に示す。

表-4 標準値と測定値の偏差

No.	ウラン濃度 (g / ℥)		U-235 濃縮度 (%)		偏 差 (%)	
	測 定 値	化 学 分 析	測 定 値	質 量 分 析 値	ウラン濃度	U-235 濃縮度
1	445.77	437.8	1.1645	1.166	1.820	-0.129
2	384.13	383.1	1.1679	1.166	0.269	0.163
3	350.20	350.2	1.1686	1.166	0	0.223
4	311.04	218.9	1.1677	1.166	-0.531	0.146
5	217.21	-	1.1645	1.166	-0.772	-0.129
6	374.00	-	0.9031	0.897	-	0.680
7	376.90	-	0.9838	0.989	-	-0.526
8	385.22	-	1.1660	1.166	-	0
9	388.72	-	1.3183	1.323	-	-0.355
10	388.11	-	1.4727	1.480	-	-0.493

$$n = 7 \\ * : \text{偏 差} (\%) = \frac{\text{測 定 値} - \text{標準 値}}{\text{標準 値}} * 100$$

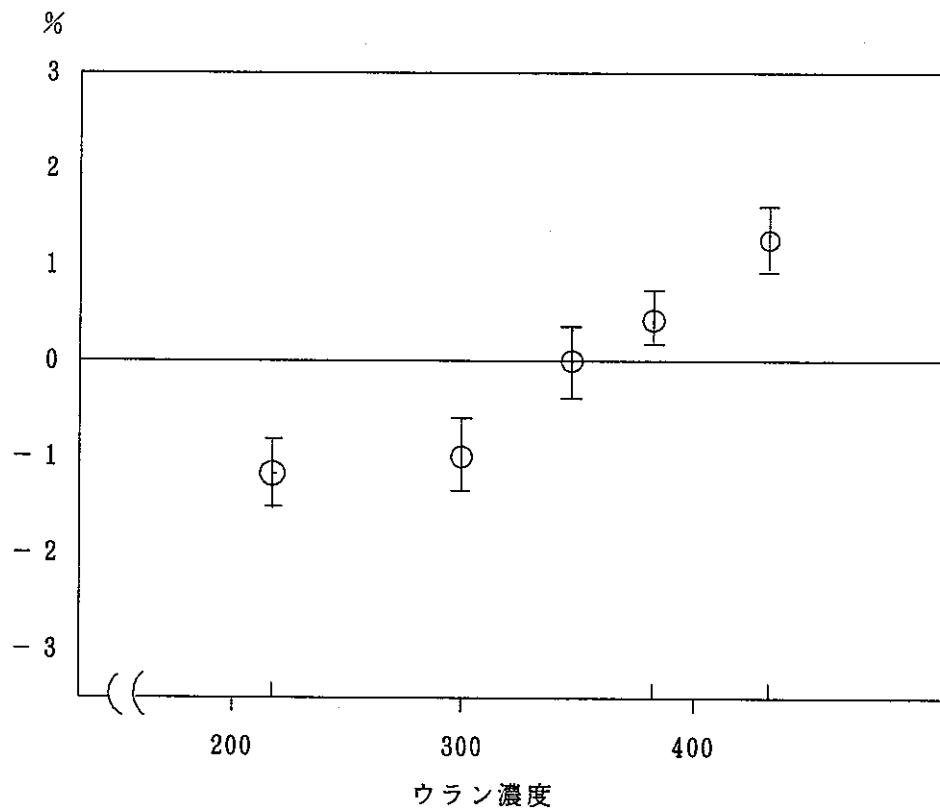


図-19 ウラン濃度変化によるウラン濃度偏差

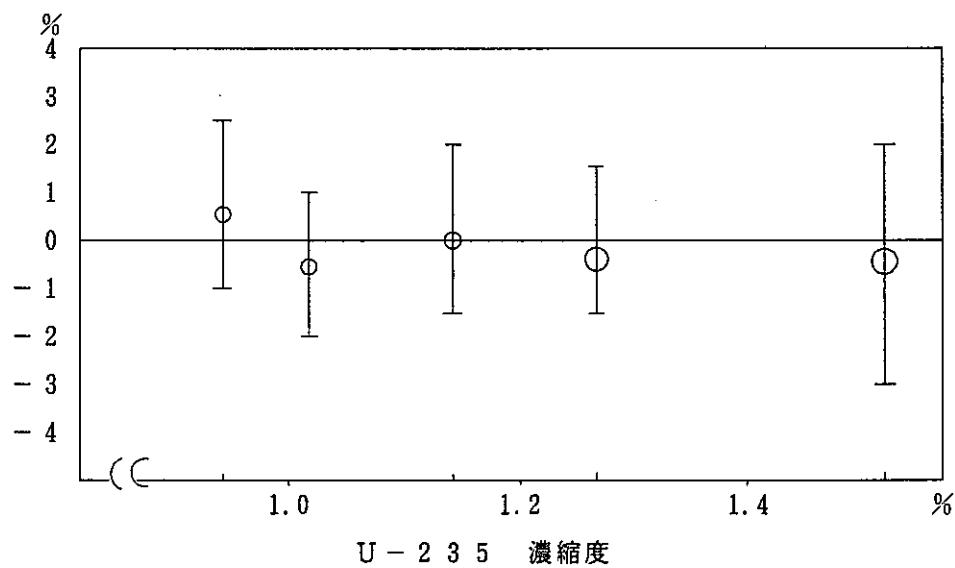


図-20 U-235濃縮度変化によるU-235濃縮度偏差

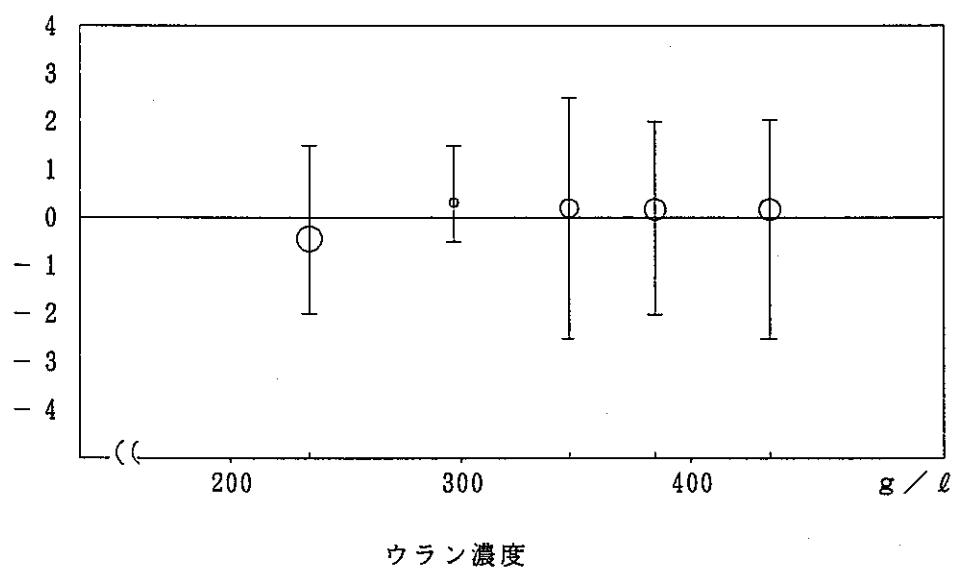


図-21 ウラン濃度変化によるU-235濃縮度偏差

表 - 5 日間変動および測定精度

N o	測定日	ウラン濃度 (g / ℥)		U-235濃縮度 (w t %)	
		測定値	偏 差	測定値	偏 差
1	11/19	390.88	-0.240	1.0161	0.118
2	11/20	392.21	0.099	1.0233	0.828
3	11/21	392.11	0.074	1.0216	0.660
4	11/22	391.16	-0.168	1.0109	-0.394
5	11/24	392.21	0.099	1.0147	-0.020
6	11/26	390.88	-0.240	1.0093	-0.552
7	11/27	390.97	-0.217	1.0055	-0.926
8	11/28	391.73	-0.023	1.0115	-0.335
9	11/29	391.35	-0.120	1.0242	0.916
10	11/30	391.92	-0.025	1.0058	-0.897
11	12/3	392.87	0.268	1.0097	-0.512
12	12/4	391.07	-0.191	1.0147	-0.020
13	12/5	392.49	0.171	1.0187	0.374
14	12/6	391.83	0	1.0188	0.384
15	12/7	392.39	0.145	1.0188	0.384
16	12/8	391.83	0	1.0114	-0.345
17	12/10	391.16	0.168	1.0127	-0.217
18	12/11	393.45	0.416	1.0042	-1.054
19	12/12	392.59	0.197	1.0199	0.493
20	12/13	392.21	0.099	1.0036	-1.113
21	12/14	390.88	-0.240	1.0321	1.695
22	12/17	392.30	0.123	1.0201	0.512
x		391.82		1.0149	
σ		0.728		0.0073	
C. V (%)		0.186		0.717	

$$\text{偏 差} = \frac{\text{測定値} - \text{平均値}}{\text{平均値}} \times 100$$

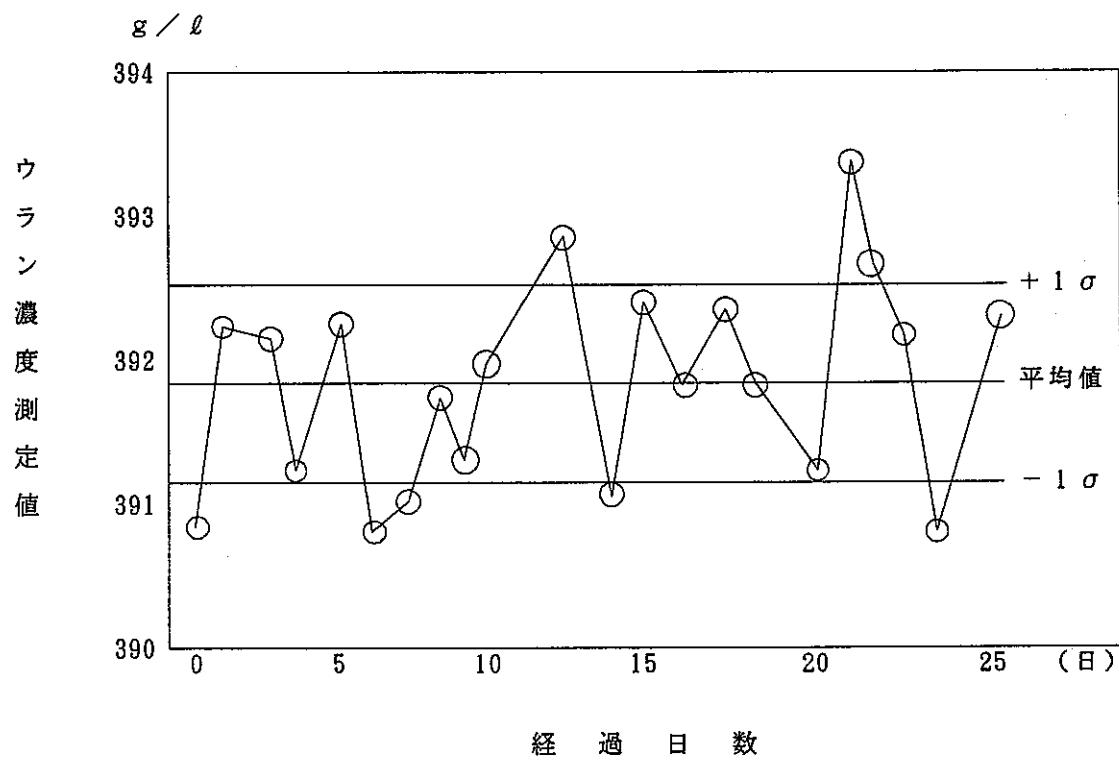


図-22 ウラン濃度測定結果の日間変動

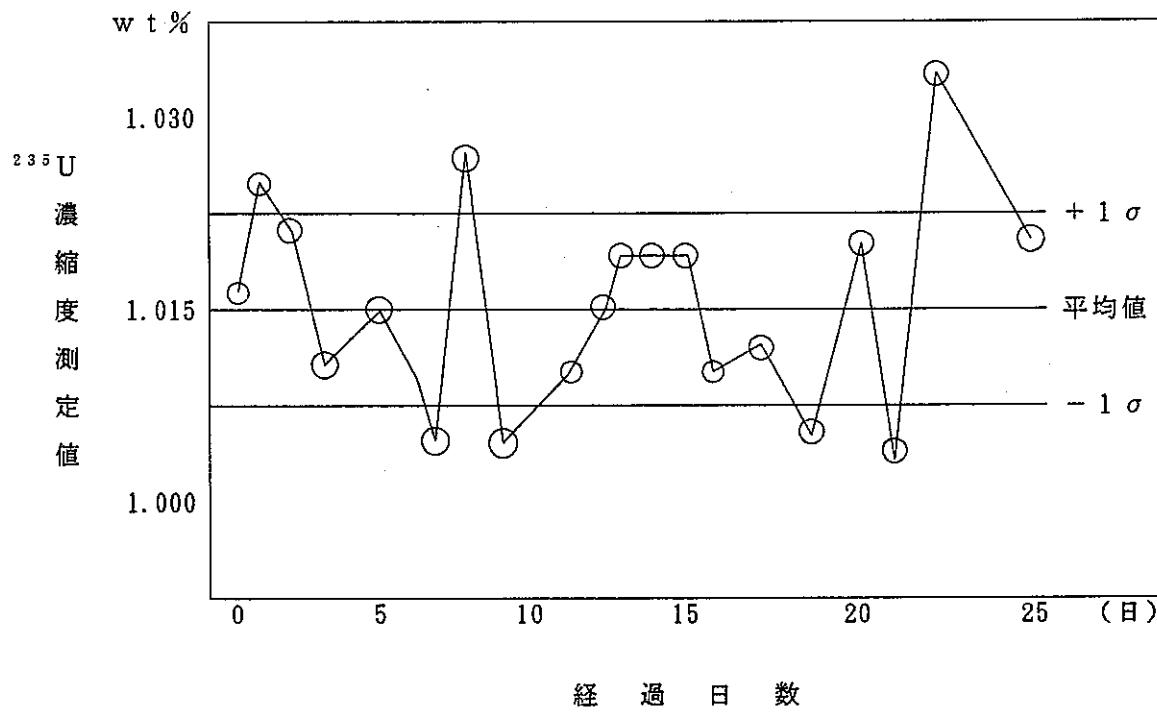


図-23 ^{235}U 濃縮度測定結果の日間変動

23. 8 実試料の測定結果

85-1B キャンペーンから脱硝施設が硝酸ウラニル溶液を使用しての試験運転を開始した。これに伴い、硝酸ウラニル溶液受入れ時にUNH貯槽でのU-235濃縮度測定を、分析所に設置した本ウラン同位体分析装置と、脱硝施設内インライン濃縮度モニタとの並行分析を実施した。また同時に、測定精度および正確度確認のため、質量分析も行い、三方法による比較を行った。

その結果、非破壊分析法としては、精度の良いものと言える。

測定結果の比較を表-6に示す。

測定精度はU-235濃縮度約1wt%に対し、0.025wt% (1σ)、偏差は最大-0.084wt%、平均-0.01wt%であった。

表-6
測定結果の比較

Batch	質量分析値	ウラン同位体分析装置		インライン濃縮度モニタ	
		No.	(標準値)	測定値	偏 差
1	1.244	1.	1.16	-0.084	1.223
2	0.931	0.	0.93	-0.001	0.849
3	0.859	0.	0.86	0.001	0.789
4	0.863	0.	0.86	-0.003	0.780
5	0.883	0.	0.90	0.017	0.804
8	0.914	0.	0.91	-0.004	0.827
11	1.234	1.	1.23	-0.004	1.230
12	1.027	1.	1.01	-0.017	0.981
16	1.110	1.	1.08	-0.03	1.06
19	0.984	0.	0.99	0.006	1.063
20	1.106	1.	1.09	-0.006	1.063
24	1.028	1.	1.02	-0.008	0.992
27	1.156	1.	1.17	0.014	1.101
Σx				-0.129	-0.668
x				-0.0099	-0.0514
σ				0.0246	0.0269

23. 9 まとめ

再処理工程中のウラン濃度、U-235濃縮度の同時分析法としてウラン同位体分析装置を開発するとともに非破壊分析法を確立した。本法はウラン濃度、U-235濃縮度分析法として、下記の特徴を有している。

- (1) 本法はウラン濃度、U-235濃縮度を同時測定できる。
- (2) 分析操作は、測定セルへの試料の移し替えのみと非常に簡単であり、分析結果への個人誤差も発生しない。
- (3) 測定・試料交換（サンプルチェンジャー駆動）、データ解析とも、コンピュータにより自動的にコントロールされる。
- (4) 照射線源にR Iを使用し、装置全体を一体化したため小型化が図られた。
- (5) 分析時間は、試料採取から測定・解析まで、1試料あたり約1時間であり、従来法（質量分析では約8時間）に較べ大幅に短縮できた。
- (6) 本法で得られた分析精度は、ウラン濃度 3.92 g/l に対し変動係数 0.19 C.V\% 、U-235濃縮度 1.0 wt\% に対し変動係数 0.72 C.V\% であった。
また、実試料の測定結果では、U-235濃縮度の偏差の平均が 1 wt\% に対し 0.01 wt\% であった。
臨界管理のための工程分析としては充分な精度が得られたと考える。