

本資料は 年 月 日付けて登録区分、

変更する。 2001. 6. 20

[技術情報室]

核燃料サイクルにおけるウランおよびプルトニウム分析法

1976年1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

N 851-76-01

1976年1月



核燃料サイクルにおけるウランおよびプルトニウム分析法

訳 者 坪谷 隆夫 鎌田 正行
和田 幸男 弁井 仁一
山田 一夫 和田 勉
加藤木 賢 高橋 信二

目 的：核燃料分析法を紹介し、日常用いている分析法との比較や改良をはかる上で、現場分析技術者の参考に資する。

要 旨：TID-7029 (2nd edition) / Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle, Second Edition (C.J. Rodden 編集) (1972) の抜粋訳である。本訳著にはウランの湿式分析法、ウランおよびプルトニウムの同位体測定法（質量分析法、放射化学分析法）、同位体測定に必要な前処理技術、および同位体希釈質量分析法によるウランおよびプルトニウムの定量法を含んでいる。分析法毎に当分析所の手法に照らして訳注を付した。

訳者序

本訳はTID-7029(2nd edition) ' Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle, Second Edition, (O.J.Rodden編集)' (1972)からの抜粋である。本書は400頁余にわたり核分析法に関するマニアルを掲載している。これらのマニアルは米国の諸分析所が実用している手法であるので実際に分析に従事している者にとっては格好の指導書でもある。もちろん、各分析所の“好み”が各マニアルにみられるので参考に資するに当っては十分そのへんをわきまえる必要がある。そこで訳に当り、当分析所の手法と照らし合せ必要に応じ注を加えた。

なお、マニアルを提供した分析所は以下の通りである。

Union Carbide Corp. ORGDP

Y-12 Plant

New Brunswick Lab. (NBL)

Goodyear Atomic Corp.

Argonne National Lab. (ANAL)

General Electric Co ; Knolls Atomic Power Lab.

Nuclear Materials and Equipment Corp.

Westinghouse Electric Corp. Atomic Power Div.

Oak Ridge National Lab.

Idaho Nuclear Corp.

Los Alamos Scientific Lab.

E.I.du Pont de Nemours & Co., Inc., Savannah River Plant (SRP)

目 次

第1部 概 論

第1章 序 論

1. 1 測 定 系	1
1. 2 保健・安全・臨界	2
1. 3 用語の定義	2
1. 4 分析方法についての記述方法	3
1. 5 原子量の計算における質量の用法	3

第2部

1. 0 0 0 ウラン系

1. 1. 1. 4 リン酸中での硫酸第一鉄還元一重クロム酸滴定による ウランの分析(N B L)	7
--	---

1. 1. 2. 5 多重フィラメント型表面電離質量分析法によるウラン およびプルトニウムの同位体組成分析(A N A L)	9
---	---

2. 0 0 0 プルトニウム系

2. 1. 2. 1 プルトニウム同位体分析のための試料調製(N B L)	15
2. 1. 2. 4 α 線波高分析法によるプルトニウム中のPu-238 の分析法(S R P)	18

3. 0 0 0 照射後燃料溶解液

3. 1. 1. 3 同位体希釈法によるウラン・プルトニウムの濃度決定	21
3. 1. 1. 5 同位体希釈法によるウランおよびプルトニウムの分析 法(A N A L)	35

第 1 章 序 論

1.1 測 定 系

核燃料サイクルにおける“核原料および核燃料物質”(ss materials)を定量するための測定系は相互に関連する三つの分類、即ち全量測定、採取、および分析について配慮すればよい。

1. 全量測定とは対象物質の全容、全重量および正味の重量、個数の計測、および全体量に関するその他の測定、についていう。
2. 採取とは対象物質を代表する試料をとりだすための方法および技術についていう。
3. 分析とは核燃料サイクルにおける種々の物質中のウラン、プルトニウム、およびそれらの同位体の測定をいう。

このマニアルではこれら三つの分類のすべてにわたる情報(Information)を提供する。

第3章と第4章に述べる採取および全量測定のところで特定の物質の性質に合う分析方法の開発のための指標として用いることのできる一般的性質についてふれる。

残章では核燃料サイクルで用いられる物質中のウランおよびプルトニウムの分析方法について述べる。不純物の規格値に関する手法についてはウランまたはプルトニウム含量を求めるために必要な場合以外は述べていない。

任意の物質に対する測定結果は、これら三つに分類された測定系の各々から得られた結果から求められる。

各々の測定系から得られた結果は最終結果に対して明確な数学的関係を生ずる。分析方法、採取方法、および全量測定に伴なう不確実さは最終結果における不確実さに帰結することを考慮する必要がある。これらに加えて、各分類において二・三の要素が最終結果の不確実さに寄与する。例えば、工程容器内の溶液中の²³⁵U量の測定において(1)液容を求めるために補正式を用いることによる容器中の液レベルの測定、(2)液のかきませ(homogenization)と採取、(3)試料調製およびウランの濃度および同位体比の測定が必要である。これら各ステップから生ずるシステムチックエラー(バイアス)およびランダムエラー(精度)は最終の計算結果における誤差と相關がある。

最適測定系を確立するためには系の構成要素に存在する不確実さを物理的・経済的に可能な限り小さくしなければならぬ。経費については予期される不確実さを考慮し、また関連づけられねばならぬ。経費の増大は測定系の信頼性の向上と関連づけられなければならない。

最適測定系が確立されたら、系の精度およびバイアスを十分維持できる統計的Q.C.プログラムを作成すべきである。かようなQ.C.プログラムは合成試料および標準試料の分析、統計的Q.C.図表、“outlier”検定の使用等を用いた結果の統計解析が含まれる。

本来は Q.C. プログラムにおいて分析技術者を補助するのに有効な統計解析手法は種々の方法があるために統計学に明るくない分析技術者をきわめて困惑させる。測定系の統計解析手法に明るくない分析技術者はその手法を熟知するか、あるいは専門家の援けをかりるべきである。多くの統計手法については文献 1.ないし 4. を参照されたい。

本者で述べる分析方法の中で、ある種の分析手法に注目するとき分析所毎の精度の値を比較してわかることは一つの分析所の値が明らかに異なることである。これは一般に見出されることで、それは多くの場合、その方法を開発した分析技術者により、最適条件で分析される結果と、他方、他の分析所のいくつかはその分析法になれない分析技術者によって得られる結果によるのである。また、明らかのように、分析所間の精度より、一分析所内の精度の方がよいことは事実である。

1.2 保健・安全・臨界

このマニアルでは保健・安全・臨界について十分な考慮をはらっていない。各分析所は核物質の入手に先立ちこれらの管理手法をつくるべきである。文献 5.から 11. を参照されたい。

1.3 用語の定義

精度 (precision) と正確度 (accuracy) という言葉が多くの場合に用いられる。これらの用語が統計的にどのような意味に用いられているか時折り不確実なことがあるので次のように本著では用いることにする。

精度：同じ手法の測定をくりかえした時の結果の一一致の度合いをいう。精度の表示は一連の測定で与えられる標準偏差から導かれた変動係数として示される。

標準偏差：一連の結果の値の平均値からの個々の結果の差異の二乗の和を測定回数から 1 を差引いた値で割った数値の $\sqrt{}$ として表わされる。一連の結果の値の平均値からの分散をいう。それは次式のように計算される。

$$S = \sqrt{\sum (X - \bar{X})^2 / n - 1}$$

これは次式と等しい。

$$S = \sqrt{(\sum X^2 - (\sum X)^2 / n) / n - 1}$$

ここで、 S : 一連の結果の標準偏差

X : 各測定値

\bar{X} : 結果の平均値 (算術平均値)

n : 測定回数

変動係数（相対標準偏差）：標準偏差を平均値で割った値で相対標準偏差をいう。100倍して%で表示する。

$$C.V = \text{標準偏差} \times 100 / \text{平均値}$$

正確度：実測値と標準値との間の一一致をいう。この用語には精度とバイアスが関与する。

$$A = D \pm 9.5\% \text{信頼限界}$$

ここで、A：正確度

D：標準値からのへだたりを表示部(±)つきで相対値(%)で表示した数値

信頼限界 $\approx s t / \sqrt{n}$, ここでsは標準偏差, nは測定回数, tは文献2のA-4表に示すstudentのt値である。A-4表に用いるdfはn-1に等しい。

バイアス：システムチックエラー。ランダムエラーに対する用語。これは標準値に対し平均値が常に正または負の差異を示す。

製品：再処理工場，スクラップ処理，金属製錬，カスケード分離など種々の処理工場の製品物質。それらは単体，化合物，溶液などである。純粹なる語はここでは単体や化合物が他の物質と混合あるいは合金を形成しておらず，製造工程において除かれるべき不純物を含んでいない場合をさす。

燃料要素物質：燃料要素の主体をなすウランあるいはプルトニウム金属，合金，分散体，または化合物をいう。照射済あるいは未照射のいずれにも適用する。

1.4 分析方法についての記述方法

分析方法についての記述方法は基本的にはASTM Standard Methods for Chemical Analysis of Metalsに従がっており，一般に概要，方法の要旨，妨害，装置，試薬方法，計算，信頼性，文献の順に述べられている。

各々の分析に必要な装置と試薬は方法の記述と区別されている。装置，標準試薬，およびその他の試薬で二種類以上の分析法に用いられるものは番号を付しPart 2, Series 4000の装置と試薬の項を参照するようにした。

試薬の濃度はASTM E50-70(Part 32, 1970)(Apparatus and Reagents for Chemical Analysis)に述べられた方法に従っている。

国際的な現状では希釈を示す場合に比率のかわりに“+”の表示を用いる。即ち，HCl(1+19)とは濃塩酸(比重1.19)1容を19容の水で希釈することを示す。

1.5 原子量の計算における質量の用法

同位体組成の変動に伴う原子量の変化についてはウラン，プルトニウムの分析結果を求⁽¹²⁾

める場合に考慮をはらうべきである。計算に用いるべき原子量は対象試料中の同位体組成から求められる。ここで用いる原子量と質量は ^{12}C の原子量を 1.2 と規定して求められた数値である。

原子量計算の基礎は次の様である。

1. ウラン(天然ウランを含む)およびプルトニウムは同位体の混合物である。
2. 試料中のウランまたはプルトニウムの原子量は試料中のウラン同位体、プルトニウム同位体の質量と存在率から計算される。
3. 計算に用いられる質量は König, Mattauch, Wapstra⁽¹³⁾により与えられている。ウランおよびプルトニウムの質量は表 1 に示されている。
4. 原子量は以下により求める。

- (a) 同位体比が重量%で与えられている場合

$$\text{At. wt.} = 100 / [(\text{wt.\% isotope A} / \text{A の質量}) + (\text{wt.\% isotope B} / \text{B の質量}) + \dots]$$

- (b) 同位体比が原子%で与えられている場合

$$\text{At. wt.} = (\text{A の質量} \times \text{A の原子数分率}) + (\text{B の質量} \times \text{B の原子数分率}) + \dots$$

5. 原子量は 6 桁の数字に丸められる。

ウランの定量における多くの計算では原子量 238.03 を有する天然ウランを基礎にしたウランについての滴定液の当量重量またはそれに基づく係数を使用する。この値は表 1 に示す同位体のうち天然に存在する同位体の質量と存在率から求められる。分析試料のウランが天然ウランと異なる場合には同位体組成を求め当量重量に補正を加える。当量重量に乗せられる補正係数は次式で求める。

$$\text{同位体補正係数} = \text{試料中のウランの原子量} / 238.03$$

試料中のウランの原子量は直接上述した質量を用いて求める。プルトニウムについては天然の原子量は存在しないので、プルトニウム定量計算に用いる適切な原子量計算は本章の文献を参照されたい。

表1. NUCLIDIC MASSES OF URANIUM AND PLUTONIUM ISOTOPES *

Nuclide	Nuclidic mass [†]	Nuclide	Nuclidic mass [†]
²²⁷ U	227.030920	²³² Pu	232.041080
²²⁸ U	228.031278	²³³ Pu	233.042690
²²⁹ U	229.033200	²³⁴ Pu	234.043290
²³⁰ U	230.033926	²³⁵ Pu	235.045330
²³¹ U	231.036330	²³⁶ Pu	236.046072
²³² U	232.037167	²³⁷ Pu	237.048277
²³³ U	233.039498	²³⁸ Pu	238.049520
²³⁴ U	234.040900	²³⁹ Pu	239.052161
²³⁵ U	235.043933	²⁴⁰ Pu	240.053974
²³⁶ U	236.045733	²⁴¹ Pu	241.056711
²³⁷ U	237.048581	²⁴² Pu	242.058710
²³⁸ U	238.050760	²⁴³ Pu	243.061990
²³⁹ U	239.054320	²⁴⁴ Pu	246.070230
²⁴⁰ U	240.056700		

*Based on data from Ref. 13.

[†]Based on ¹² C = 12.

参 考 文 献

1. C.A.Bennett and N.L.Franklin, Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry. PP.108-110, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954.
2. M.G.Natrella, Experimental Statistics, Superintendent of Documents, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1963
3. Use of the Terms, Precision and Accuracy, as Applied to Measurement of a Property of a Material, in Book of ASTM Standards, Part 30, General Test Methods, ASTM Designation E-177-68T, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1969.
4. W.J.Youden, Statistical Methods for Chemists, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1951.

5. C.F.Metz, Analytical Chemical Laboratories for the Handling of Plutonium, in Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958. Vol. 17, pp.681-690, United Nations, New York, 1959.
6. H.F.Henry, A.J.Mallet, C.E.Newlon, and W.A.Pryor, Criticality Data and Nuclear Safety Guide Applicable to the Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, USAEC Report K-1019(5th Rev.), Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, May 22, 1959.
7. American Standards Association Sectional Committee N6 and American Nuclear Society Standards Committee, Nuclear Safety Guide, USAEC Report TID-7016(Rev.1), Goodyear Atomic Corp., 1961.
8. A.D.Gallihan, Nuclear Safety in Processing Reactor Fuel Solutions, Nucleonics, 14(7) : 38(July 1956).
9. C.J.Rodden, Operating Practices Used in Plutonium Analytical Laboratories, USAEC Report NBL-243, New Brunswick Laboratory, April 1968.
10. O.J.Wick(Ed.), Plutonium Handbook - A Guide to the Technology, Vol. II, Sec.VII, pp.785-936, Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., New York, 1967.
11. R.B.Fenninger and R.J.Hale, Design of Laboratories for Radiochemical Work, in Treatise on Analytical Chemistry, Pt.3, Analytical Chemistry in Industry, Vol.1, pp.213-268, I.M.Kolthoff and P.J.Elving with F.H. Stross(Eds.), John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.
12. J.C.Barton, The Use of Atomic Weights in Uranium Measurement, in Analytical Chemistry in Nuclear Reactor Technology, Gatlinburg, Tenn., Oct.12-14, 1960, pp.382-403, USAEC Report TID-7606, January 1961.
13. L.A.Konig, J.H.E.Mattauch, and A.H.Wapstra, 1961 Nuclidic Mass Table, Nucl. Phys., 31 (4) : 18-42(1962).

1.000 ウラン系

1.1.1.4 リン酸中の硫酸第一鉄還元一重クロム酸滴定によるウランの分析 (NBL)

A 適用範囲

この方法は不純物を前もって分離することなしに、色々なタイプの試料中のウラン測定に適用できる。

B 概 要

- ウラン6価を4価に還元するのにスルファミン酸を含む濃リン酸溶液中で過剰の硫酸第一鉄を使用する。
(1)
- 過剰の第一鉄イオンは触媒としてモリブデン(6価)を含む硝酸によって酸化する。
- バナジウム(4価)を含む希硫酸を加えたのち、重クロム酸カリウム標準溶液で滴定して電位差の終点を測定して定量する。

C 妨 害

銀と水銀が妨害するが、通常分離を必要とするほどは、製品試料中に存在しない。ブルトニウムは影響しない。

D 装 置

- 50 ml又は100 mlビューレット(装置3)
- pHメーター(白金ーカロメル電極)
- マグネットスターラー

E 試 薬

- スルファミン酸(1.5M)：冷水1lにスルファミン酸150gを溶解する。
- リン酸(85%)(ACS)
- 硫酸第一鉄溶液(1.0M)：水750mlに硫酸100mlを注意して加える。温溶液に硫酸第一鉄($\text{Fe}_2\text{S}_3\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)2.80gを加え溶けるまでかくはんする。
- 8M硝酸-0.15Mスルファミン酸-0.4%モリブデン酸アンモニウム混合溶液：水400mlにモリブデン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)4gを溶解する。硝酸500mlを加えて混合し1.5Mスルファミン酸100mlを加えて混合する。
- 硫酸(1M)
- 硫酸バナジル溶液(0.05M)：水500mlに硫酸バナジル($\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)4.88gを加える。
- 重クロム酸カリウム標準溶液(0.027N)

調 製

水に $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (110°Cで1時間乾燥したものの)の2647.8gを溶解して2lに薄める。

標 定

U_3O_8 (NBS 950a) 又は金属ウランから作ったウラン溶液の量で本操作により標定した。標定は加えた $K_2Cr_2O_7$ の重量より力価を求め精密に合せる。

8. 重クロム酸カリウム標準溶液 (0.05N)

調 製

水に $K_2Cr_2O_7$ (110°Cで1時間乾燥したもの) の 2.4516 g を溶解して 1 ℥ に薄める。

標 定

計算で求めた力価を用いることができるが、予期せぬプランクの存在を検出するためにも力価を確かめるのにも本操作により U_3O_8 (NBS 950a) 又は金属ウランを対照にして標定するのが最良である。

F 操 作

1. 製品試料からウランまたは(1.1.1.)で得られた U_3O_8 をウランとして 200 ~ 300 mg を含むように適当に容量または重量をはかりとり、400 ml のビーカーに移す。
2. 硝酸 5 ml を加え、時計皿をして加熱しサンプルを溶解する。
3. ビーカーの壁と時計皿を洗い温浴上で溶液が乾固するまで蒸発させる。
4. 水 10 ml で残渣を溶解する。(最終液量が 15 ml を越えないこと)。つぎに回転子を入れる。
5. スルファミン酸 (1.5 M) 5 ml, リン酸 40 ml を加え、硫酸第一鉄溶液 (1.0 M) 5 ml, そして 8 M 硫酸 - 0.15 M スルファミン酸 - 0.40 % モリブデン酸アンモニウム混合溶液 10 ml を直接ペットで加える。かくはんして良く混合する。
6. 溶液中でできた暗かっ色が消えるまで待ち、(2分以内である)。次いで 3 分間余計に放置しておく。
7. H_2SO_4 (1 M) 100 ml と硫酸バナジル (0.05 M) 10 ml をそれぞれ加えてかくはんする。
8. 白金一カロメル電極を入れスターラーでかくはんし 0.027 N か 0.05 N の重クロム酸カリウム標準溶液で 590 mV 近くでの急激な電位変動が起こるまで滴定する。(滴定液は 500 mV の電位までは早く加え、それからは徐々に加える。5 分以内に終点に達する。)

表 10 (Apparatus 3) で滴定温度の 25°C からのずれによる滴定液容の補正をする。

G 計 算

サンプル中のウラン濃度計算

$$u (\%) = \frac{100TV}{W}$$

ここで V : 滴定液消費量 (ml)

T : 滴定液 1 ml に相当する u 量 (g)

W : サンプル容量 (ml) 又は重量 (g)

この計算は天然ウランに基づき、もしもサンプル中のウランが別の同位体混合物であるならば第 1 部 1.5 章で示すように修正しなければならない。

H 信頼度

電位差滴定において 13.42 mg/g ウラン溶液の 6 個の分析値について 1 分析所で 0.07 % の変動係数が報告されている。

正確度は $+0.0012 \pm 0.070\%$ であった。

参考文献

1. W.Davies and W.Gray, United Kingdom Atomic Energy Authority,
TRG-Report-716, January 1964.

(訳注) 本分析法は開発以来、優れたウラン分析法として評価され、すでに ASTM の標準法として 1972 年以来採用されている (ASTM-C 696-72)。当分析所でも本法を取り入れており 100 mg のウランの場合、変動係数は 0.1 % 以下である。

1.1.2.5 多重フィラメント型表面電離質量分析法によるウランおよびプルトニウムの同位体組成分析 (ANAL)

A 適用範囲

この方法はウラン ($10^{-4} \sim 10^{-7} \text{ g}$) とプルトニウム ($10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ g}$) の同位体組成の測定に適用される。この方法は $1 \mu\text{g}$ 以上のアルカリ金属を含まぬ条件では 100 mg 以下の他の物質が存在している系でも合金および溶液中のウランとプルトニウムにも適用できる。

一般にこの方法はアルミニウム・ジルコニウム・ステンレススチールのような主成分から、ウランとプルトニウムを分離したのち用いることを推奨する。

本法は文献 1. における方法 2500 と 4500 の改訂版であり分析時間の短縮と正確度の改善がなされている。

B 要旨

この方法では 0.5 N ~ 2.0 N の硝酸溶液からウラン又はプルトニウムが多重フィラメントの一方のサイドフィラメントに塗布される。

ウラン又はプルトニウム同位体の相対強度はデジタルレコーダ法を用いるセミオートマチックスマスキャンニングシステムを使用することにより正確に測定される。種々の同位体比は既知のウラン同位体用標準試料を用いて装置の固有の質量差別係数を用いて補正される。

C 装 置

この方法では分解能 600 (FWTM) 以上、10% 以上のイオン伝導率、20,000 以上の感度を有する質量分析計が要求される。加えて二次電子増倍管又はそれと同等の物が使われることが好ましい。

この方法は、セミオートマチックスマスキャンニングとデジタルレコーダを用いるデータ処理システムを備えている装置のために記述されている。

アナログレコーダを用いる装置では、記録データを文献 1 に述べられている計算方法を用い計算すべきである。また'expanded-scale' - アナログレコーダを用いる装置については文献 3 を参照されたい。

D 補 正

1. 質量差別

ウランとプルトニウムの双方に関する質量差別係数は適当な NBS 同位体用標準試料を分析することにより求められる。

一般的方法としては標準試料の塗布した数個のフィラメントを分析してえられる同位体比と計算し、質量差別係数 B を求める。

$$B = \frac{1}{C} [\left(\frac{R}{R_s} - 1 \right)]$$

B : 質量差別係数

C : $\Delta M/M = U^+ \text{ イオンに関する } (238-235)/238$

R_s: 標準試料の $^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$ の表示値

\bar{R} : データのすべての対からの $235/238$ の平均値

2. 直線性

二次電子増倍管、增幅器、データ記録系を含むイオン電流測定系の直線性はウラン同位体用標準試料 NBS U-930 を使用し通常使用するイオン強度のレンジより大きな $^{234}\text{U} / ^{235}\text{U}$ を測定することによりチェックされる。

E 前処理 (サンプル調製)

1. ウラン

ウランは、約 $0.1 \sim 1.0 \text{ mg}/\text{ml}$ ($0.5 \text{ N} \sim 2.0 \text{ N HNO}_3$) の硝酸ウラニル溶液としてサンプルを調製する。

そのサンプルはアルカリ金属についてはウランに対して 10% 以下とする以外ウランの 10 倍の量まで不純物として他の元素を含んでいても良いであろう。

サンプルの精製に関しては方法 1. 1. 2. 1 と 1. 2. 2. 1 を参照されたい。

2. プルトニウム

プルトニウムは、約 $0.01 \sim 0.1 \text{ mg}/\text{ml}$ ($0.5 \sim 2.0 \text{ N HNO}_3$) の溶液としてサンプルを調製する。そのサンプルはアルカリ金属についてプルトニウムに対し 100% 以下とするほか $100 \sim 1000$ 倍のプルトニウム濃度まで不純物として他の元素を含んでいても良い。

サンプルの精製に関しては方法 2. 1. 2. 1 を参照されたい。

F 方法

1. フィラメントの準備：多重フィラメントに油脂又は塩分が付着していないことを確認する。

フィラメントはピンセット又は綿手袋を用いて取扱うべきである。 NaCl の様なアルカリハロゲン不純物は表面電離のメカニズムとイオン強度の減少そしてイオン化効率などに對して大きな妨害となる。

2. フィラメント塗布：調製したウラン、プルトニウムの少量を乾固近くまで蒸発し、 0.05 NHNO_3 に調整する。そしてウランは $1 \sim 10 \mu\text{g}$ になるまで、プルトニウムは $0.01 \sim 0.1 \mu\text{g}$ になるまで準備された多重フィラメントのレニウムサイドフィラメント ($0.0012'' \times 0.030''$) 上に乾固近くまで蒸着させる ($1.5 \sim 1.8 \text{ A}$ をフィラメントに通電する。)

溶液は蒸発させたのち、フィラメントを 2.5 A で数秒間加熱する。

3. 質量分析計の操作

質量分析計のイオンソースにフィラメントをとりつける。 $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下の真空までソース部を引く。

センターフィラメント 5.0 A 、サンプルフィラメント 1.0 A で 10 分間通電して脱ガスするかまたはイオンソース部の圧力が $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ そして分析管が $5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 以下に脱ガスする。

センターフィラメントを 2500°K (約 5.0 A) サンプルフィラメントを 1.5 A で加熱することによって U^+ イオン、 Pu^+ イオンになる。

以上述べたフィラメント電流は、 $0.0012'' \times 0.030''$ のレニウムフィラメントに對するものである。 focus (集束) を調整する。

最少の量の同位体の濃度が $1 \sim 2 \times 10^{13} \text{ A}$ を得るまでサンプルフィラメントの電流を上げる。

サンプルフィラメント電流は $1.6 \sim 2.0 \text{ A}$ の間であろう。

次の考察に従って、focus を調整する。

(注)：質量差別係数の再現性をうるための重要な条件はすべてのサンプルに対してソースの入口スリットから分析管に導入されるイオンビームが同じ通路であることである。

この条件は、イオンビームが加速電極と入口スリット間の第二の基礎電位でスリット集束されることにより満足される。もし、ビームデフレクションプレート又は収束電極が照準レンズと入口スリット間であるならば、それらのプレート電圧は、すべてのサンプルに対して同じでなければならない。

そして、加速電圧は 10 kV あるとき変動が上 100 V より少ない方が好ましい。

最大強度をうるためのビームの放射位置の調整はフィラメントと照準スリット間でスプリットビームデフレクションプレートを用いてなされるであろう。

それらのプレート間の電位差は ± 100 V 以下とすべきである。デフレクションプレート間を低くい電位差にすることはイオンソースのレンズの良好な配置をもたらし最少の変動となることを約束する。

これらの制限電圧のもとでは、ラジアルデフレクションプレートにかかる電圧は電圧変化による Massscanning によっても加速電圧と比例しない一定の値になる。

たとえ最大強度が得られない場合でもそれらの条件下では最大強度に集束されるであろう。

シリンドータイプのバキュームロック装置に関して、放射方向におけるキャリッジの位置はサンプルを交換ごとに正確に置かれるべきである。

最適な調整は最大強度を生ずるはずである。

4. 記録

この手法は相対強度をデジタルレコーダを用いて記録する方法で種々の同位体に対しては自動電圧ステップ装置を有する装置のため述べるものである。

各々の同位体について強度が 3 回読まれる。

バックグランド零の読み（アンプの零点 + 散乱のバックグランド）は 6 回くりかえしのスペクトル採取の前後に各同位体について 1/2 質量だけ上と下の質量で測定することにより得られる。各々のピークに対する電圧のセットはピナクの両側 5.0 % の強度にダイヤルをセットしその平均値にマスセレクターコントロールをセットすればピークの中央値に合せられる。

(注) ピーク頂部が平坦であることがこの方法で正確な結果を得るために必要である。

その他の方法としては、各々の質量位置で磁場に鋸歯状のスイープを使う。最大値を通過するとき強度を記録する。

G 計 算

1. ピーク強度は各々のセットのピークの3つの読みの平均からバックグラウンドの読みの平均を差し引くことによって得られる。U-235とU-238についてはバックグラウンド値の平均値は低質量側と高質量側の最初と最後の読みの平均である。

低存在率の同位体U-234, U-236, Pu-240, Pu-241のバックグラウンドはU-235およびPu-239の散乱のテーリングがあるので次のように近似する。

$$LMZ + \frac{1}{5} (HMZ - LMZ)$$

LMZ : 低質量の零点, HMZ : 高質量の零点

2. 未補正同位体化の平均値は適切な同位体との比率として計算する。

それらは次のようである。

$$U-235 / U-238 = \bar{\bar{R}}_{58}$$

$$U-234 / U-238 = \bar{\bar{R}}_{45}$$

$$U-236 / U-235 = \bar{\bar{R}}_{65}$$

3. 最終的な同位比は次のように質量差別係数に対して補正される。

$$\bar{R}_{ij} = \frac{\bar{\bar{R}}_{ij}}{(1 + CB)}$$

$\bar{\bar{R}}$: 生の比の平均

C : $\Delta M/M$

B : D-1章で求めた質量差別係数

4. 原子%と重量%は次の様にすべての同位体に対して計算される。

$$A\% = \frac{100 \bar{R}_{ij}}{1 + \bar{R}_{48} + \bar{R}_{58} + \bar{R}_{68}}$$

$$W\% = \frac{100 M \bar{R}_{ij}}{238.05 + 234.04 \cdot \bar{R}_{48} + 235.04 \cdot \bar{R}_{58} + 236.05 \cdot \bar{R}_{68}}$$

\bar{R}_{ij} : U-238 同位体に対する求める同位体の補正されたイオン電流比の平均。

U-238 については \bar{R}_{ij} は 1 である。

$$\bar{R}_{48} = \bar{R}_{45} \times \bar{R}_{58}$$

$$\bar{R}_{68} = \bar{R}_{65} \times \bar{R}_{58}$$

M = 求める同位体の質量

H 信 賴 度

分析精度は同位体の存在量に依存する。

表4は種々の濃度範囲における5回の繰返しスペクトルからなる1回の分析に対する標準

偏差の値である。

これらの値は各々の同位体の分析で発生する全イオン数に対するポアソンの統計誤差より 0.1%~0.2% 大きな値である。

表 4 EXTERNAL VARIANCE AT VARIOUS ISOTOPIC CONCENTRATION RATIOS FOR A SINGLE ANALYSIS OF URANIUM OR PLUTONIUM

Isotopic concentration ratio	External* standard deviation, %
0.1	0.2
0.01	0.5
0.001	1.2

* Measurement on repeat analyses of the same material.

参考文献

1. R.J.Jones (Comp and Ed.), Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle, USAEC Report TID-7029, p.207, Superintendent of Documents, U.S.Government Printing Office, Washington, D.C., 1963.
2. P.E.Moreland, G.M.Stevens, and D.B.Walling Rev.Sci.Instrum., 38:760 (1967).
3. W.R.Shields, National Bureau of Standards Technical Note No.277, p.11, 1966.

(訳注) 当分析所で現在行なっている質量分析データの収集方法はイオン強度をストリップチャート上へアナログカーブで記録する方法である。磁場のスキャンをする質量分析計では本法のようにアナログピーク値の得られる磁力を予め求めその磁力に到達するとスキャンを中断しイオン強度(ピーク値)を読み取り記録(デジタル…通常6桁)する方法である。読み取りののち次の磁力設定点にまでスキャンし再び記録する。本法によれば、アナログ値をデジタル化する手間が省ける長所が得られる一方、分析計の調整や周辺温度の影響(操作中にピークが設定点からずれる)に一層留意する必要がある。

2.0.0.0 プルトニウム系

2.1.2.1 プルトニウム同位体分析のための試料調製（NBL）

A 適用範囲

この方法は、プルトニウム同位体分析のために質量分析を妨げる不純物を取り除くのに使用する。

質量分析法にのみ使用するので残料は少量でよい。

α 線波高分析による ^{238}Pu 分析法も少量の試料でよいので本法が適用できる。

B 概 要

プルトニウム溶液は8N HNO₃中でH₂O₂を用いて4価の状態になる。

プルトニウムをミクロカラム中の陰イオン交換樹脂に吸着させ、妨害元素を（例アメリシウムやウラン）8N HNO₃を用いてカラムから洗浄除去する。^{(1), (2)}

次いでプルトニウムは、希薄HCl-HF溶液を用いて樹脂から溶離したうえ、質量分析のフィラメントと α 線波高分析機の皿に採取する。

C 装 置

1. ミクロイオン交換カラム

図47に示すようにカラムに約2cmの長さに湿ったAG-1、陰イオン交換樹脂をつめる。

樹脂は使用する前、8N HNO₃、6mlを用いて洗浄する。

2. マイクロピペット

先端が毛細管になるように管を引くか、市販品でもよい。

（注）すべてのガラス器具は、一度使用したら廃棄する。

D 試 薬

1. 陰イオン交換樹脂

使用するBio-Rad, AG-1（高精製度のDowex-1樹脂）は100~200mesh×2タイプ、硝酸型を使う。水中に貯える。

2. 試薬

100mlの水中に48%HFを1滴とHCl, 6mlを加える。

水を用いて200mlにこの溶液を希釈し、ポリエチレンびんに貯える。

E 操 作

- 10mlビーカーに約100 μg のプルトニウムを含む溶液を移す。そして、約8N HNO₃溶液を作る。
- 30%H₂O₂を2滴加える。そして、約0.1mlの量にその溶液を濃縮する。
- ビーカーに8N HNO₃, 2mlを加え、その溶液をより完全に混ぜる。

4. AG-1陰イオン樹脂カラムに、その溶液を移し、カラム先端の溶液を流し出す。
5. ウランやアメリシウムや他の妨害元素を除去するのに 8N HNO₃, 8mlづつを用いて二度カラムを洗浄する。カラム上部を十分洗浄する。
30 ml ピーカーの中に洗液を集め廃棄する。
6. HCl-HF 溶離試薬 6ml を用いてカラムからプルトニウムを溶離し、10 ml のピーカーに集める。
7. ピーカーに 8N HNO₃ 1ml を加え、0.5 ml 以下に蒸発する。
8. HClO₄, 1滴と 8N HNO₃, 1ml を加え、有機物を取り除くのに蒸気が発しなくなる迄その液を加熱する。
9. 0.2N HNO₃, 0.2ml にその残渣を溶解する。
電子増倍管を有しない装置については、フィラメント上に約 10mg (20 μl) のプルトニウムを塗付する。
2.1.2.2 と 2.1.2.3 又は 3.1.1.3 の方法によってプルトニウム同位体分析に、このサンプルを使用する。
10. α線波高分析法 (2.1.2.4 の方法) によって ²³⁸Pu の濃度を測定するために電解研磨したステンレススチールの皿の上に 5000~7000 dpm を含むよう溶液の一滴を滴下する。そして、赤外線ランプの下でその液をかわかす。

F 考 察

本法は、原液中のプルトニウムを完全に回収する必要はないが検討の結果 99% 以上のプルトニウムが回収されることがわかった。

²⁴¹Am-Pu 分離についてはアメリシウムは 0.18 から 0.0013% 遠減少することがわかった。

U-Pu 分離の効率については U/Pu の比率が 100 倍程度では 99.9% 以上のウランが除去されることを示した。

それにもかかわらず、少量のウランが、質量分析計によって ²³⁸Pu を測定するとき、妨害原因となるのをきわめて低い ²³⁸Pu 濃度は α 線波高分析法が必要である。

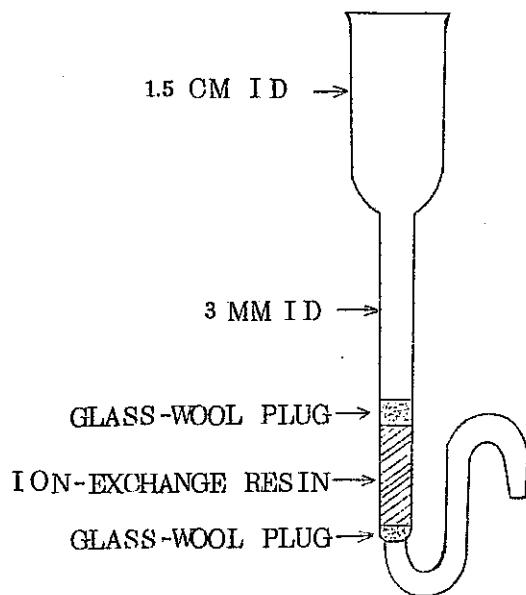


図47 Micro ion-exchange column.

参考文献

1. I.K.Kreasin and G.R.Waterbury. The Quantitative Separation of Plutonium from Various Ions by Anion Exchange, Anal.Chem., 34:1598 (1962).
2. C.E.Pietri,A.W.Wenzel, L.J.Jasper, Jr., H.O.Finley, and L.C.Nelson, Analysis of Reactor Fuel Element Solutions, USAEC Report NBL-238, New Brunswick Laboratory, May 1967.

(訳注) 本法は質量分析あるいは α 線波高分析により、プルトニウムの同位体分析を行なうためのきわめて標準的な手法といえる。プルトニウムの各同位体の原子価状態は溶液中で言全には一致しておらずイオン交換法による前処理においてそれらの吸着性の相違から原液と精製液とで同位体組成が異なることがある。本法では H_2O_2 を用いて原子価調整をしている。一方、質量分析用フィラメントは有機物をきらうので、前処理において HCl と O_2 により有機物を分解している。

2. 1. 2. 4 α 線波高分析法によるプルトニウム中のPu-238の分析法(SRP)

A 適用範囲

本法は、Pu-238と同じかまたは、高いエネルギーの他の α 放射体がトレーサー量以下のPu溶液中のPu-238の測定に応用できる。 α 線波高分析法はU-238の妨害がないので質量分析の補足として使用できる。

B 概 要

分離後⁽¹⁾、Pu溶液の一定量を計数皿に塗る。そして α 放射線によりPu-238の計算と総計数との比によりPu-238を測定する。

C 装 置

1. α スペクトロメーター

構成は、 α イオン化チャンバー(フレッシュグリッドチャンバー)、または表面障壁型半導体検出器、できればゼロディブレッシングのポストアンプがついている増幅システムおよび波高分析器から成る。

2. 計 数 皿

ステンレス製のものを用い、できれば表面を電解研磨する。大きさはイオン化チャンバー、半導体の真空容器にあらものとする。

3. 抽出容器

ガラス製、3ドラム(約5ml)または同等品で内ぶた付のネジふたのもの。

4. シューカー

Vortex-Genie(Scientific Industries Inc.)または同等品。

5. 計数皿加熱器

サバンナリバー型加熱器、または同等品

6. 抽出容器加熱器

Lab-Line Inc., Temp-Blok module heaterまたは同等品

D 試 薬

1. コロジオン溶液

0.5%のコロジオンをエーテル-95%エタノール(1+1)1lに溶かす。

2. 5M 塩酸ヒドロキシルアミン溶液

NH₂OH·HCl, 34.75gを1lの水に溶かす。

3. 1M 硝酸第2鉄溶液

Fe₂(NO₃)₃·6H₂O 35.0gを1lの水に溶かす。

4. 0.5M テノイルトリフロロアセトン(TTA)溶液

TTA, 111gを1lのキシレンに溶かす。

5. 1.5M 亜硝酸ナトリウム溶液

NaNO_2 10.4 g を 100 ml の水に溶かす。この溶液は不安定なので毎日の使用直前に用意する。

E 調 整

1. 調 整

もしボストアンプが装置にあれば、ゼロチャンネルを 5 MeV IC 最後のチャンネルを 6 MeV IC なるように調整する。別の方針としては、 $\text{Pu}-239$ の標準線源のピークが中央チャンネルより左側になるように調整する。

2. 分解能

$\text{Pu}-239$ 標準線源を計数してピークの高さの 1/2 のエネルギー巾を測定する。半値巾エネルギーと $\text{Pu}-239$ のエネルギーの割合に 100 を乗じて分解能を測定する。分解能が 2 % 以下なら申し分ない。

3. バックグラウンド

使用する装置で、清浄な計算皿をチェンバーに入れて 30 分間計測しておく。

F 操 作

照射燃料かまたは他の高放射性物質を溶解した溶液の場合は、この操作の最初の段階はしゃへい設備の中で行うか、また試料の放射能に応じた適当なしゃへいをして遠隔で行なわれなければならない。溶液中の主な α 放射体が Pu の同位体だけで不必要的 FP が除去されていることがわかっている時は操作 1 ~ 9 をぬかすことができる。

1. サンプル溶液 100 μl を 10 ml のメスフラスコに分取し 1 N HNO_3 で標線まで希釈しよく混合する。
2. 希釈した溶液から 500 μl を 2 N HNO_3 1 ml の入った抽出用バイアルに入れ混ぜる。
3. 約 20 μl の 5 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液を加えて混ぜる。
4. 50 μl の 0.1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 溶液を加えて混ぜる。
5. 溶液を 80 °C で 20 分間暖ためて、5 分間冷やす。
6. 1.5 M NaNO_2 溶液約 1 ml を激しい反応を予防するためかきまぜながらゆっくりと滴下する。
7. 反応が終ったらバイアルにふたをして静かに 10 分間振る。
8. 飛散しないように注意深くバイアルのふたをあけて 0.5 M TTA 溶液 1.00 ml を較正したビペット（溶液とりだし量で）で加える。ふたをして激しく 15 分間振る。
9. 有機相が分離したら 3 ml の試験管に移し入れ、コルクでふたをしてしゃへい設備の外にあるヒュームフードに移す。水相はしゃへい設備の中に残しておく。
10. 計数皿を計数皿ヒーターにのせて 1 分間まつ。
11. 軟正されたマイクロビペットを使って一定量の有機相を採取する（500 μl をこえない）

ようとする)。できれば 5000~7000 dpm になるようにする。キシレンで 2 回ピペットを洗浄する。洗液は計数皿にのせる。それを加えるごとに計数皿上の溶液を蒸発乾固する。分離をしない場合は原液の一定量を採取して 2N HNO₃ で 2 回ピペットを洗浄する。それぞれの溶液を加えるごとに計数皿上の溶液を蒸発乾固する。(計数皿ヒーターは有機相や水相を蒸発する際に飛散するので防ぐために温度調節が必要である)

12. 加熱器で乾燥した計数皿を暗赤色に加熱する。
13. 室温まで計数皿が冷えた後、2滴のコロジオン溶液を皿の中央に加える。
14. サンプルを α 線波高分析器で累積総計で 50000 カウント以上計数する。
15. Pu-239 ピークと Pu-238 ピークに相当するチャンネルから手動または電動積分器により総計のカウント数を得る。
16. 全計数値を得るために両ピーク値を和する。

G 計 算

1. Pu-238 の α 放射能の割合は次の式で計算する。

$$\alpha_s = \frac{A - BC}{D - EC}$$

α_s = Pu-238 の α 放射能比

A = Pu-238 のカウント総計

B = Pu-238 のチャンネルのバックグラウンド (cpm)

C = サンプルの計数時間 (min)

D = 両ピークの総和の計数値

E = 両ピークチャンネルのバックグラウンドの総和 (cpm)

2. 次の式から Pu-238 の重量比を計算する。

$$W_s = \frac{\alpha_s (W_9 S_9 + W_0 S_0 + W_1 S_1 + W_2 S_2)}{S_s (1 - \alpha_s)}$$

W_9, W_0, W_1, W_2 = Pu 同位体 238, 239, 240, 241, 242 のそれぞれの重量比

S_9, S_0, S_1, S_2 = Pu 同位体 238, 239, 240, 241, 242 の比放射能 (dpm/g)

α_s = ²³⁸Pu の α 放射能比

参 考 文 献

1. F.L.Moore and J.E.Hudgens, Separation and Determination of Plutonium by Liquid-Liquid Extraction, Anal.Chem. 29:1767-1770 (1957).

(訳注) 照射燃料溶解液を用いてそこに含まれるPu中のPu-238を測定する場合にはFPの除去など高度な精製操作が要求される。しかしPuの同位体測定は同位体比を求める方法であるから精製操作時のPuの回収率は厳密でなくてもよい。なお、本法におけるG-2で述べられるPu-239からPu-242の重量比は別途、質量分析により求められる。測定精度は1%程度が得られる。

3.000 照射後燃料溶解液

3.1.1.3 同位体希釈法によるウラン、プルトニウムの濃度決定*

A 適用範囲

この方法は照射前のまたは照射後の核燃料を溶解した溶液中のウランおよびプルトニウム濃度および同位体組成の決定に適用される。

この方法はU-235を0.1%~90%以上含んでいる物質に用いられてきた。周囲のウランによるクロスコンタミネイションの影響を無視でき、測定に十分な量のプルトニウムを含む最小の試料量として試料中に10~50mgのウランを含む必要がある。この方法はプルトニウム、アルミニウム、ステンレススチールあるいはジルコニウムを含んでいるウラン燃料の溶解液にも適応する。

しかし、他の合金成分からの妨害については実験されてなく、また²³²Th-²³³U燃料サイクルに利用される燃料については考慮していない。これらの物質については、3.1.1.4と3.1.3.2の方法を参照されたい。

本法は主に計量管理、およびウラン燃料の燃焼率(atom% fission)を求めるための同位体比とウラン同位体存在率測定(ASTM E 244-67T⁽¹⁾)さらにはウラン濃度測定(ASTM E 219-67T⁽²⁾)を目的として溶解液中のウランおよびプルトニウムの濃度と同位体比の分析に使用する。

ソースフィラメント上に塗布される分離された重元素は高純度でなければならない。必要とされる量は装置の検出系の感度による。

(3)
もし、シンチレータ又はマルチブライヤ検出器を用いるならば、数ナノグラムだけで十分である。もしファラディーカップが用いられるならば数ミリグラム必要である。

サンプル量をへらせば減らすほど、サンプルの化学的純度がより重要になってくる。それはイオン放射が不純物によって妨害されるからである。

B 概要

分析される溶液を既知量の²³³Uと²⁴²Puでスパイクする。^{(4)~(8)}ウランとプルトニウム

脚注 *) 本法はAPED-4527(1964), ASTM-E267-67Tに基づいて作成された。

はイオン交換樹脂又は3.1.1.4の方法で分離され、質量分析計で分析される。

O 装 置

1. しゃへい

高放射燃料を扱う作業なので、しゃへいは溶解液の最初の希釈の分離の間、人間を保護するために必要である。しゃへいの撰択は取扱うサンプルの放射能レベルと形状による。

2. ガラス器具

クロスコンタミネイションをさけるために、(1+1) HNO₃ 中で約1~2 hr 煮沸し、表面からウランを取除いたガラス器具を使用する。

ガラス器具を浸出液から取除き、蒸留水で洗浄する。

ウランや周囲のほこりでの汚染を防ぐために、使用のときまでカバーをする。アルミニウムはくや、プラスチックはくできれいなガラス器具をつつむとほこりからの汚染を防げる。

この操作中におけるスパイク又はサンプルの 500 μl の正確な分取は Kirk 型 (9)
(lambda 分取ピペットとして知られている。) のマイクロピペットが必要である。

このピペットでは、500 μl ± 0.2% の精度で計算することができ、その中に残っている溶液は回収するためにうすい酸ですすぎ出されることが必要である。

容量測定で他の形のピペットでは、スパイク又はサンプルの容量測定には十分な精度が得られない。

3. 質量分析計

この分析方法で使用するための質量分析計は、この方法と ASTM-E 137-65 の中に述べられている試験法により検定する必要がある。使用する質量分析計は次の様な性能をもっていなければならない。

- (a) レニウムのシングル又は多重フィラメントを備えた熱イオン化ソース。
- (b) 質量／電荷すなわち U⁺ イオンでは $m/e = 233$ から 238 又は UO₂⁺ イオンにおいては $m/e = 265$ から 270 などと知られている範囲において、近接する質量を分別するのに十分な分析管分解能は、²³⁵U と ²³⁸U の比が 250:1 の場合でも十分測定できること。
- (c) 最小一段の磁気偏向。分解能には影響はないので、偏向角は装置の形によって変つてよい。
- (d) サンプル交換の機構
- (e) 直流電流エレクトロンマルチブイヤ、シンチレーション又は半導体検出器。これらは各々のイオンを計数するため IC、バイブレイティングーリード電流計又は高速計数

システムの様な高感度の電流増幅器をもっていること。

(f) ソース部, 分析管部, 検出部において $2 \sim 3 \times 10^7$ Torr の真空度を達成するための排気系。

(g) マグネット電流又は加速電圧を変えることによって目的の質量数をスキャンさせる機構。

D 試薬

1. 分析級, 強アルカリ性, 陰イオン交換樹脂: Dowex-1, (AG-1, X8型, 200 ~ 400 メッシュ) は十分に使用に耐えるものである。

2. 硝酸 (比重 1.42) : ウランや溶解塩の低い 1.6M 試薬を得るために蒸留する。さらに 8M, 3M, 0.05M 濃度を得るために蒸留水で希釈する。

3. 塩酸, ガラスウールフィルタを通った HCl とガスでポリエチレン容器中において再蒸留水を飽和させることによって, 低ウラン, 低溶解塩の試薬を準備する。

再蒸留水で 6M, 1M, 0.5M HCl に希釈する。

酸の 1 滴をきれいな顕微鏡用のスライドカバーガラスで蒸発させたとき, 目で見える残渣が残っていてはならない。ガラス容器中の市販の濃 HCl (分析試薬級) はあまりにも多くの残渣を含んでいることが知られているが, それはイオン放射を妨害する。

4. 第 1 鉄溶液 (0.01M) : 19.6 g の特級硫酸第 1 鉄アンモニウム塩 [Fe(NH₄)₂(SO₄)₂, 6H₂O] と 1.8M H₂SO₄ の 1 ml と 1 g の硫酸ヒドロキシルアミンを 50 ml の再蒸留水中に加える。再蒸留水で 100 ml に希釈し混合する。使用する直前に再蒸留水で 5.0 倍に希釈する。

5. 亜硝酸溶液 (0.02M の 8M HNO₃ 溶液) : 特級の NaNO₂ 6.9 g と 0.2 g の NaOH を 50 ml の再蒸留水中に加える。そして再蒸留水で 100 ml に希釈し混合する。

使用する直前に 8M HNO₃ で 50 倍 (0.1 ml を 5 ml) に希釈する。

6. しょ糖溶液 (0.002M) : 0.34 g の特級しょ糖を 100 ml の再蒸留水に溶解する。

7. ブルトニウム-239 標準溶液。グローブボックス中で約 0.5 g のブルトニウムを含む (実際の重量は個々に標準化されている。ブルトニウム標準金属 (NBS-949b) を開封し, 1 l のメスフラスコ中に入れる。アンプルを洗浄し, フラスコ中にその洗浄液を集め。小量の 0.5M HCl 中でブルトニウムを溶解し, 8M HNO₃ で正確に 1 l に希釈する。そして溶液を十分に混合する。

²³⁹Pu 1 次標準 溶液 1 ml 当りの ²³⁹Pu のアトム (K₉) は採取したブルトニウムのグラム数, NBS で保証しているブルトニウムの原子量と純度および F-2 の中の 5 式で決定される ²³⁹Pu のアトム比 (A₉) を用いて次のように計算される。

(A_8) を用いて次のように計算される。

$$K_8 = \frac{g \text{Pu}}{100 \text{ml soln}} \times \frac{\% \text{ purity}}{100} \times \frac{6.025 \times 10^{23} \text{ atoms}}{\text{Pu 原子量}} \times A_8$$

8. U-238 標準溶液

ウラン酸化物(天然)標準試料(NBS 950a)の U_3O_8 をフタのないルツボ中で900°C, 1時間加熱する。

標準試料についている証明書に従ってデシケータ中でそれを放冷する。

約6gの U_3O_8 を正確に0.1mgまで秤量し、それを100mlのメスフラスコに入れる。その酸化物を8M HNO₃中に溶解し、8M HNO₃で100mlの標線まで希釈して激しく混合する。U-238の1次標準溶液の1ml当たりのU-238のアトム数(K_8)を、秤量した U_3O_8 のグラム数、NBSの証明書に与えられている純度とF-1の2式で与えるU-238のアトム比(A_8)を用いて、次の様に計算する。

$$K_8 = \frac{2 \text{U}_3\text{O}_8}{100 \text{ml soln}} \times \frac{\% \text{ purity}}{100} \times \frac{0.8480 g \text{U}}{1 g \text{U}_3\text{O}_8} \times \frac{6.025 \times 10^{23}}{238.03} \times A_8$$

9. Pu-239, U-238 混合標準溶液

次の様な約0.25mg/mlの²³⁹Puと2.5mg/mlの²³⁸U 8M HNO₃溶液を準備する。新しい清浄を較正したKirk型マイクロビペットで、²³⁹Pu 1次標準溶液(D-7)の500μlをとり、較正した1lメスフラスコ中に加える。8MHNO₃溶液で3回そのフラスコ中にマイクロビペットをすすぎ洗う。同様にして²³⁸Uの1次標準溶液500μl(前述8項)を加え、8MHNO₃で1lの標線まで正確に希釈し、激しく混合する。

標準標準溶液1mlの²³⁹Puのアトム数(C_9)は次の式から計算される。

$$C_9 = \frac{ml \text{ } ^{239} \text{Pu soln}}{1000 ml \text{ calibration standard}} \times K_8$$

標準標準溶液1ml中の²³⁸Uのアトム数(C_8)は次の式から計算される。

$$C_8 = \frac{ml \text{ } ^{238} \text{U soln}}{1000 ml \text{ calibration standard}} \times K_8$$

使用する時までの蒸発を防止するために3~5mlをガラスのアンプル中に封入する。

その溶液を使用するときには、アンプルの先端を切離し、必要な適当量を分取し、使用しない残りの溶液はする。

10. 混合²⁴²Puと²³⁸U スパイク溶液

約0.25mg/mlの²⁴²Puと0.25mg/mlの²³⁸U 8M HNO₃溶液を用意する。99%以上の同位体純度をもったこれらの同位体はthe Division of Research (AEC)を

通し, Isotopes Division, (Oak Ridge National Laboratory) から希硝酸溶液として得ることができる。各試料とも以下の手法に従って標準化する。

- (a) 5 ml ピーカ中に約 0.5 ml の第 1 鉄溶液(前述 4 項)と正確に 500 μ l のスパイク溶液を入れる。(前述 10 項), 第 2 のピーカには約 0.5 ml の第 1 鉄溶液とスパイクのない標準溶液 1 ml を入れる。

時計皿で各々のピーカのフタをし, プルトニウムの同位体交換反応が進むように, 約 70 °C にして 30 分間すべてのプルトニウムを 3 値に還元する。

- (b) E に述べる操作 2 (b) から 6 (g) に従って, 同位体組成を決定する。

プルトニウムを含むピーカーでは, 標定標準溶液中の $^{242}\text{Pu} / ^{239}\text{Pu}$ の同位体比 $C_{2/9}$ (前述 9 項), スパイク溶液中の $S_{2/9}$ (前述 10 項), および標準 スパイク混合液中の $M_{2/9}$ を記録する。ウランについては同様に $^{233}\text{U} / ^{238}\text{U}$ の同位体比 $C_{3/8}$, $S_{3/8}$, および $M_{3/8}$ を記録する。

- (c) 1 ml 中のスパイク中の ^{242}Pu のアトム数 (S_2) を次の式から計算する。

$$S_2 = C_9 \left[\frac{M_{2/9} - C_{2/9}}{1 - M_{2/9}/S_{2/9}} \right]$$

- (d) 1 ml 中のスパイク中の ^{233}U のアトム数 (S_3) を次の式から計算する。

$$S_3 = O_8 \left[\frac{M_{3/8} - C_{3/8}}{1 - M_{3/8}/S_{3/8}} \right]$$

- (e) スパイク中の ^{233}U のアトム数に対する ^{242}Pu のアトム数比 ($S_{2/3}$) は次の式から計算する。

$$S_{2/3} = \frac{S_2}{S_3}$$

- (f) 使用する時までの蒸発を防ぐためにガラスアンプルの中に 3 ~ 5 ml 封入する。その溶液を使用しようとするとき, アンプルの先端を切り離し, 必要量を適当に分取し, 使用しない残りはする。

E 操作

周囲のウランによるサンプルのコンタミネイションをさけるために十分な注意が払わなければならない。

ウランのコンタミネイションの程度はプランクとして 8M HNO₃ 溶液の 1 部を分析することと, それが含むウランの量を計算することによって測定される。

ウランのプランクは通常全ウランで 0.2 ng である。0.5 ng 以上のプランクは無視できない。なぜならば高濃縮ウラン 10 μ g 中の 1 ng 以上の天然ウランのコンタミネイションは $^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$ の比を 93.3 / 6.70 から 93.3 / 6.71 (13.925 から 13.905) に又は 0.15 % 变化させる。

燃料の中性子照射による $^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$ 比において 10 % の減少が測定されるところにおいては, そのようなコンタミネイションは測定間において 1.5 % の誤差を生じさせる。大きなプランク又は少量の試料は受入られないということは明らかである。少量の試料の分析において周囲のウランのコンタミネイションは最も大きな単一の誤差源となる。方法 3.1. 1. 4 はまた照射済燃料試料の分析試料の調製にも利用される。

1. 溶解液の希釈操作

ウラン溶解液から 20 ~ 200 mg U / l の濃度を得るために 2M HNO₃ で希釈し, 良く混合する。

2. ウランとプルトニウムの分離

(a) 5 ml のビーカー中に約 0.5 ml の第 1 鉄溶液（前述 D-4）を入れ、スパイク溶液 500 μl (D-10)，および、ウラン約 10~100 μg 含む希釈された試料溶液 500 μl を正確に入れる。

第 2 のビーカーに 0.5 ml の第 1 鉄溶液を入れ、スパイク液の入っていない 1 ml の試料溶液を入れる。3つ目のビーカーには 0.5 ml の第 1 鉄溶液と試料溶液の入っていない 1 ml のスパイク液を入れる。各々のビーカーに時計皿をかぶせる。そして約 70 °C で 30 分間ビーカーを加熱し、同位体交換を促進するようにすべてのプルトニウムを 3 倍に還元する。

(b) 約 1 ml の亜硝酸溶液 (D-5) をプルトニウムを 4 倍に酸化させるために加え、液量を少なくするために乾固近くまで溶液を蒸発させる。8 M HNO₃ 250 μl で残査を溶解する。残査が完全に溶解されていることを確認するように注意する。

(c) 直径 5 mm, 1 cm 長の陰イオン交換カラムを準備する。その様なカラムを準備する 1 つの方法は、5 cm (5 mm ID) 管の端を引き出し、先端にガラスウールをつめる。1 cm のしめった樹脂（前述 D-1）をキャピラリビペットで加える。1 M HCl 2 ml でカラムを洗浄してから 8 M HNO₃ で洗う。

(d) キャピラリビペットで試料溶液をカラムに移す。注意深くカラムの壁を数滴の 8 M HNO₃ で洗浄し、すべての試料溶液がカラムに吸着されることを確実にする。

(e) 鉄や核分裂生成物質を 8 M HNO₃ 1 ml で溶離し、それらをすてる。

(f) 3 M HNO₃ 2 ml で 5 ml のビーカー中にウランを溶離する。さらにこのウランを別に述べる 3 つの操作で精製する。

(g) 3 M HNO₃ 5 ml でカラムを洗浄し、洗浄液をすてる。5 ml のビーカー中に 1 M HCl 2 ml でプルトニウムを溶離する。さらにプルトニウム溶液を以下に述べる 4 の操作で精製する。

3. ウラン精製

(a) 前述 2(C) と同じように直径 5 mm、長さ 5 mm の陰イオン交換カラムを用意する。カラムを 1 M HCl 2 ml と 1.2 M HCl 2 ml で洗浄する。

(b) ウラン溶液 [2(f)] を乾固まで蒸発させる。HCl を数滴加えふたをひ乾固する。

(c) 0.5 ml, 1.2 M HCl 中に再溶解し、それをカラムに通す。6 M HCl 3 ml でカラムを洗浄する。洗浄液はすてる。

(d) 0.5 M HCl 1 ml でウランを 5 ml の遠心分離管中に溶離し、口過された空気の蒸氣で乾固まで溶液を蒸発させる。1 M HCl 1 滴でウランを溶解し、それをレニウムの質量分析フィラメント上に塗布する。その溶液をフィラメントに小電流を通しながらおだやかに乾燥させる。

(1.5 A以下で6V以下)。

もしも UO_2^+ イオンの代りに U^+ イオンを分析するときは、0.002Mのしょ糖1滴をサンプル上にたらし、サンプルを乾固する。⁽¹⁾ 電流を少しづつ上げ、しょ糖を炭化する。

以上でフィラメントは質量分析計の中に装入できる準備を終了する。(以下6)

4. プルトニウムの精製

- 前述2(C)の様に直径5mm、長さ5mmの陰イオン交換カラムを用意する。カラムを2ml 1M HClで次に8M HNO₃ 2mlで洗浄する。
- プルトニウム溶液を乾固近くまで蒸発させる。数滴のHNO₃を加え、そして除々に蒸発させて、塩化物を除く。再溶解を容易にするため硝酸塩を分解させねようとする。
- 5滴づつ2回8M HNO₃で再溶解する。それをカラムに通す。3M HNO₃ 5mlでカラムを洗浄する。洗浄液は廃棄する。1M HCl 1mlで5mlの遠心分離管中にプルトニウムを溶解する。
- その溶液をウォーターバス中で乾固するまで蒸発させる。0.25M HCl 1滴でプルトニウムを溶解し、レニウムの質量分析計用フィラメント上に置く。フィラメント上に小電流を流して、フィラメント上で溶液を乾固まで蒸発させる。(6又はそれ以下のボルトで1.5A以下)もしも PuO_2^+ の振りに Pu^+ を分析することが望まれるならば、0.002Mのしょ糖1滴(P-6)をサンプル上で乾固させる。電流を除々に上げ(6Vで2.5A以下)、しょ糖を炭化する。

以上で質量分析計中に装入できる準備を終了する。

5. 装置の補正

- 質量分析計のウランやプルトニウム分析のための補正において、装置のバイアス測定および補正是正確なそして矛盾のない結果を得るために重要な要素である。

装置のバイアスは235-U/238-U比について質量数で約1.3%差のある天然ウランまたは目的の範囲のNBSの同位体標準を用いる。

装置のバイアスは次の様に計算される。

$$B = \frac{1}{C} \left(\frac{\bar{R}_i/j}{R_s} - 1 \right)$$

R_i/j = 同位体 i の同位体 j に対する原子比測定値の平均。

R_s = 測定された原子比の既知量、たとえば天然ウランの235-U/238-U比は

$$R_s = 0.007258$$

$$C = \Delta \text{Mass}/\text{mass}$$

いろいろな比やイオン種に対する \bar{J} の値は以下の通りである。

Ratio	U^* or Pu^*	UO_2^* or PuO_2^*
$^{235}U / ^{238}U$	+3/238	+3/270
$^{236}U / ^{235}U$	-1/238	-1/267
$^{233}U / ^{238}U$	+5/238	+5/270
$^{234}U / ^{235}U$	+1/235	+1/267
$^{242}Pu / ^{239}Pu$	-3/239	-3/271
$^{240}Pu / ^{239}Pu$	-1/239	-1/271
$^{241}Pu / ^{239}Pu$	-2/239	-2/271

装置のバイアスに対する各々の測定値平均 (\bar{R}_i/j) は次のように補正される。

$$R_i/j = \frac{\bar{R}_i/j}{1+OB}$$

R_i/j は同位体 i の同位体 j に対する補正された原子比の平均値である。

補正係数が合理的に矛盾がないことを確認するために、測定系の直線性を NBS のウラン同位体標準 U-930 とプルトニウムの同位体標準 NBS 948 を用いてチェックし、また、通常用いられているイオン強度の範囲の $^{234}U / ^{235}U$ 比を測定する。パルス計数法を適用するときは、装置のバイアス補正是 (1.1.2.7) を用いる。

6. 質量分析

- (a) サンプルが塗布されているイオンソース部のフィラメントをバキュームロックや迅速サンプル交換方式または装置の一部を開く方式などを用いて装入する。
- (b) ソース部の真空度が 3×10^{-6} Torr 以下に達したとき、徐々にサンプルフィラメントを脱ガスするため、うす赤く熱せられるまで (500~700°C) 加熱する。これらは 5~30 分要するであろう。脱ガスが終わったら、イオンを放出するまでフィラメント温度を上昇させる。典型的な放射温度はプルトニウムに対しては 1450~1650°C でウランに対しては 1650~1850°C である。
- (c) 単一フィラメントソースについては、 U^+ または UO_2^+ どちらかを検出するために 加速電圧とマグネット電流をセットし、目的の範囲をスキャンさせる。

三重フィラメントソースについては、センターフィラメントのみからの放射されたイオンを検出するため、ソースコントロールを調整する。そして、 U^+ か UO_2^+ のいずれかを検出するために 加速電圧とマグネット電流をセットし、分析するときのレベルまでセンターフィラメントの温度をゆっくり上昇させ、いっぽう目的の質量範囲をスキャンさせる。ウランイオンであることは、バックグラウンドからのとびだしと成長

から決定される。ソース部圧は良好な U^+ イオン放射のために $2 \sim 3 \times 10^{-7}$ Torr かそれより良いことが望まれる。 UO_2^+ イオン放射の場合はわずかに高い圧で十分である。

(d) 加速電圧をゆっくり必要な値まで増加させ、 U^+ 又は UO_2^+ イオンを検出器上に集中させる。

(e) 大部分の同位体イオンビームが検出器上に集中させられたとき、各々のスリット電極電圧を最大のビーム強度を得るために最良の分解能、ピークの形を得るためにセットする。このビーム強度は迅速応答 (1 sec かそれよりよい) アナログレコーダに記録される。フィラメント電流 (AC または DC) の調整はイオンビームの強度によって決まる。この強度はイオン存在について統計的にすぐれた測定を行なえるように、また、他よりも少い存在度の同位体との比較を良い精度で行なえるように選ぶ。

一番大きなビーム強度は要求する強度の安定な放射が達成されたとき、目的のイオンピークの相対強度をマグネット電流又は加速電圧を変えることによって測定する。バイアス補正係数とサンプル分析の各々に対しても 1 つの (同一の) 方法が選らばれなければならない。

同位体の対の繰返し測定は統計的な良い精度をもたらすことができる。調整はスペクトルのスイープ又は同位体比の測定の前にビームのしほり又は、フィラメント電流をかえてなされる。もしもアナログ記録計が用いられるならば、読みの感度が大きく変化する存在度の質量数に対して、比較できるように出力感度を切り換える。もしもビーム強度がゆっくり変化するならば、時間における外そう方法がこの変化の補正に必要である。一般に短かい時間 (< 1 分) では変化の直線性が仮定される。

(g) 満足する精度で十分なデータが得られたならば、フィラメント電流を切り、分析を終了する。もしも UO_2^+ イオンを測定するならば天然酸素の同位体の色々な質量の影響を考慮しなければならない。

(h) 下の F の計算で必要とされるスパイクされていない試料中の i 番目の核種の j 番目の核種に対する同位体比 (R_{ij}) を記録し、補正する。同様にスパイク (S_{ij}) とサンプル+スパイクの混合物の M_{ij} を記録する。

F の中で同位体 ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{237}U , ^{238}U , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu の符号を各々 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 0, 1, 2 と略する。この命名法で、サンプル中、スパイク中、サンプルとスパイクの混合 (R_{ij} , S_{ij} , M_{ij}) 中の測定された $^{238}U / ^{235}U$ 比は $R_{8/3}$, $S_{8/3}$, $M_{8/3}$ に各々なる。

F 計 算

- 1 式からスパイクされていないウラン分液の ^{235}U の原子比を計算する。 $R_{8/3}$ が

1 に等しいのは明らかである。

$$A_5 = \frac{R_{5/8}}{R_{4/8} + R_{5/8} + R_{6/8} + R_{8/8}} \quad (1)$$

次に、2式から ^{238}U の原子比を計算する

$$A_8 = \frac{R_{8/8}}{R_{4/8} + R_{5/8} + R_{6/8} + R_{8/8}} \quad (2)$$

これらの式の中では ^{238}U は主な同位体であると仮定されている。 ^{235}U が主な同位体である高濃縮ウランでは、 $R_{4/8}, R_{5/8}, R_{6/8}, R_{8/8}$ の代りに $R_{4/5}, R_{5/5}, R_{6/5}, R_{8/5}$ を用いるように ^{238}U の代りに ^{235}U に対する各同位体の比を用いる。

最終的には、3, 4式から原子百分率 N_5, N_8 を計算する。

$$N_5 = 100 A_5 \quad (3)$$

$$N_8 = 100 A_8 \quad (4)$$

必要に応じて、 N_4, N_6 は同様に各同位体に対する原子比を式1, 2に示されているように4つの他の値の合計で割り、計算し、また式3, 4に示されているように原子パーセントを得るために、結果として得られた原子比に100を掛けて計算する。

2. 5, 6の式からスパイクされていないプルトニウムの原子比、原子百分率を計算する。

$R_{9/9}$ が1に等しいことは明らかである。

$$A_9 = \frac{R_{9/9}}{R_{9/9} + R_{0/9} + R_{1/9} + R_{2/9}} \quad (5)$$

$$N_9 = 100 A_9 \quad (6)$$

必要に応じて、 N_0, N_1, N_2 は同様に各同位体に対する原子比を順に5式に示されている様に4つの比の合計でまた、6式の様に原子パーセントを得るために、100を掛けて計算する。

3. 7, 8式から各々低又は高 ^{235}U 濃縮試料のウラン原子数/ mL を計算する。また、9式から mL 当りのプルトニウムの原子数を計算する。

$$U = \frac{\text{mL Spike}}{\text{mL Sample}} \times \frac{S_3}{A_8} \left(\frac{M_{8/3} - R_{8/3}}{1 - M_{8/3}/R_{8/3}} \right) \quad (7)$$

$$U = \frac{\text{mL Spike}}{\text{mL Sample}} \times \frac{S_3}{A_5} \left(\frac{M_{5/3} - S_{5/3}}{1 - M_{5/3}/R_{5/3}} \right) \quad (8)$$

$$Pu = \frac{\text{mL Spike}}{\text{mL Sample}} \times \frac{S_2}{A_9} \left(\frac{M_{9/2} - S_{9/2}}{1 - M_{9/2}/R_{9/2}} \right) \quad (9)$$

4. $R_9/8$, $R_{10}/8$, $R_{11}/8$, $R_{12}/8$, $R_{13}/8$, $R_{14}/8$, $R_{15}/8$ は各々 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 から計算する。

$$R_9/8 = S_{2/3} \left\{ \frac{(M_{9/2} - S_{9/2}) / (1 - M_{9/2} / R_{9/2})}{(M_{8/3} - S_{8/3}) / (11 - M_{8/3} / R_{8/3})} \right\} \quad (10)$$

$$R_{10}/8 = S_{2/3} \left\{ \frac{(M_{10/2} - S_{10/2}) / (1 - M_{10/2} / R_{10/2})}{(M_{8/3} - S_{8/3}) / (11 - M_{8/3} / R_{8/3})} \right\} \quad (11)$$

$$R_{11}/8 = S_{2/3} \left\{ \frac{(M_{11/2} - S_{11/2}) / (1 - M_{11/2} / R_{11/2})}{(M_{8/3} - S_{8/3}) / (11 - M_{8/3} / R_{8/3})} \right\} \quad (12)$$

$$R_{12}/8 = \frac{R_{9/8}}{R_{2/9}} \quad (13)$$

$$R_{13}/8 = \frac{N_5}{N_8} \quad (14)$$

$$R_{14}/8 = \frac{N_6}{N_8} \quad (15)$$

$$R_{15}/8 = \frac{N_6}{N_5} \quad (16)$$

5. 同位体存在度は原子百分率で、百分率燃焼 (atom % fission) のための濃度は ml 当りの原子数で表わされているが、計量管理上、しばしば、同位体存在度は重量パーセントで、また濃度は、 mg/ml で報告する必要がある。

次の様に 17, 18 式から ^{235}U と ^{239}Pu の重量パーセントを計算する。

$$Wt.\% {}^{235}U = \frac{100W_5}{W_4 + W_5 + W_6 + W_8} \quad (17)$$

$$\text{ところで } W_4 = A_4 \times 234.04$$

$$W_5 = A_5 \times 235.04$$

$$W_6 = A_6 \times 236.05$$

$$W_8 = A_8 \times 238.05$$

$$Wt.\% {}^{239}Pu = \frac{100W_9}{W_9 + W_0 + W_1 + W_2} \quad (18)$$

$$\text{ところで } W_9 = A_9 \times 239.05$$

$$W_0 = A_0 \times 240.05$$

$$W_1 = A_1 \times 241.06$$

$$W_2 = A_2 \times 242.06$$

^{234}U , ^{236}U , ^{238}U の重量パーセントは同様に W_4 , W_6 , W_8 を順に $(W_4 + W_5 + W_6 + W_8)$ で割り、重量パーセントを得るために、得られた重量比を 100 を掛けて計算をする。

^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu の重量パーセントは同様に W_0 , W_1 , W_2 を順に $(W_4 + W_5 + W_6 + W_8)$ で割り、重量パーセントを得るために得られた重量比を 100 を掛けて計算する。

ウランの重量濃度は U (ml 当りのウラン原子数) (7, 8 式) にウランのミリ分子量 (すなわち $W_4 + W_5 + W_6 + W_8$) を掛け、次の様にミリモル当りの原子数で割ることにより計算する。

$$Mg \ U/ml = U \left(\frac{\text{ウランのミリ分子量}}{6.025 \times 10^{20} \text{ 原子数/ミリモル}} \right) \quad (19)$$

同様にプルトニウムに対しては

$$Mg \ Pu/ml = Pu \left(\frac{\text{プルトニウムのミリ分子量}}{6.025 \times 10^{20} \text{ 原子数/ミリモル}} \right) \quad (20)$$

G 信頼性

同位体存在度測定の精度は問題となる同位体の存在度ばかりでなく平均される測定回数によっても変化する。

次の様な存在度において、8回測定（比又はスキャン）の平均に対して、精度は同一分析所において標準偏差が 0.5~1% の範囲であることがわかった。

Isotopic abundance, %	Precision, relative % standard deviation
90 to 100	0.05
80 to 90	0.1
50 to 80	0.2
10 to 50	0.4
5 to 10	0.5
1 to 5	0.6
0.1 to 1	1.0

濃度測定において精度と正確度はスパイクとサンプルの分取の正確さにそしてスパイクの標準化と標準化後の蒸発防止に対する注意に大きく影響される。

± 1% の精度と正確度は得られるものではある。

似かよった操作を用いた 7 分析所からの結果を次に示した。⁽¹²⁾

- 443 μg U/ml 程度のウラン濃度決定においては 1.3 % の変動係数と -0.2 ± 5.5 % (偏り (%) ± 9.5 % 信頼限界) の正確度を示した。
- ^{235}U 2 % のウラン同位体濃度決定においては次に示した。

Isotope	Concentration, %	Coefficient of variation, %	Accuracy, %
^{234}U	0.0121	3.4	0 ± 4
^{235}U	2.0168	0.22	$+0.2 \pm 0.3$
^{236}U	0.0136	2.6	$+2 \pm 3$
^{238}U	9.79574	0.0051	-0.004 ± 0.006

* Relative difference ± 9.5 % confidence limit

H 検討

ある実験室においては、容量ベースのかわりに重量ベースで分析している。この方法は多少要する時間は長いが精度は改善されている。

(訳注) 原文に一部印刷上の誤りと思われる式があるので修正しておく。

$$U = \frac{m\ell_{\text{spike}}}{m\ell_{\text{sample}}} \times \frac{S_3}{A_8} \left[\frac{M_{8/3} - S_{8/3}}{1 - M_{8/3} / R_{8/3}} \right] \quad \text{の式を導く。}$$

$$M_{8/3} = aS_8 + bR_8 / aS_3 + bR_3 \quad \dots \quad (1)$$

$$S_{8/3} = S_8 / S_3 \quad \dots \quad (2)$$

$$R_{8/3} = R_8 / R_3 \quad \dots \quad (3)$$

S_3, S_8, R_3, R_8 : 各々スパイク液又は試料液 1 ml 当りの $U-233$ 又は $U-238$ の原子数

$M_{8/3}$: (sample + spike) 中の $U-238/U-233$ の比

$S_{8/3}$: spike 液中の $U-238/U-233$ の比

$R_{8/3}$: sample 中の $U-238/U-233$ の比

$a \cdot b$: スパイク液の添加量とサンプルの分取量

ところで求めたいのは sample 中の Total U であるから、

$$R_8 = U \times A_8 \quad \dots \quad (4)$$

A_8 : sample 中の $U-238$ の原子比

$U = \text{Total U atoms 数} / m\ell$

2式から

$$S_8 = S_{8/3} \times S_3 \quad \dots \quad (2)'$$

3式から

$$R_3 = R_{8/3} \times U \times A_8 / R_{8/3} \quad \dots \quad (3)'$$

(1)式(2)', (3)', (4)を代入すると

$$M_{8/3} = \frac{a \times S_{8/3} \times S_3 + b \times a \times A_8}{a \times S_3 + b \times U \times A_8 / R_{8/3}} \quad \dots \quad (1)'$$

(1)'を整理すると

$$U = \frac{a}{b} \times \frac{S_3 (M_{8/3} - S_{8/3})}{A_8 (1 - M_{8/3} / R_{8/3})} \text{となる。}$$

参考文献

1. Test for Atom Per Cent Fission in Uranium and Plutonium Fuel (Mass Spectrometric Method) (Tentative), in Book of ASTM Standards, Part 30, General Test Methods, ASTM Designation E 244-67T, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1968.
2. Test for Atom Per Cent Fission in Uranium Fuel (Radiochemical Method) (Tentative), in Book of ASTM Standards, Part 30, General Test Methods, ASTM Designation E 219-67T, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1968.
3. H.W.Wilson and N.R.Daly, Mass Spectrometry of Solids, J. Sci. Instrum., 40:273 (1963).
4. R.J.Jones (Comp. and Ed.), Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle, USAEC Report TID-7029, pp. 207-305, Superintendent of Documents, U.S.Government Printing Office, Washington, D.C., 1963.
5. R.K.Webster, A.A.Smales, D.F.Dance, and L.J.Slee, The Determination of Plutonium by Mass Spectrometry Using a Plutonium-242 Tracer, Anal Chem. Acta, 24:371 (1961).
6. W.J.Meeck, M.E.Kussy, T.D.Morgan, J.E.Rein, and M.T.Laug, Simultaneously Determining Pu and U in Dissolved Samples, Nucleonics, 20(5): 80-84 (1962).

7. P.Goris, W.E.Duffy, and F.H.Tingey, Uranium Determination by Isotopic Dilution Technique, *Anal.Chem.*, 29:1590(1957),
8. B.F.Rider, C.P.Ruiz, and H.W.Alter, Measurement Methods of Burnup and Heavy Element Isotopic Composition in Irradiated Power Reactor Fuels, in Nuclear Performance of Power-Reactor Cores, Topical Meeting of the Northern California Local Section of the American Nuclear Society, San Francisco, Calif., Sept. 26-27, 1963, USAEC Report TID-7672, pp.275-287, 1964.
9. Al Steyermark, H.K.Alber, V.A.Aluise, E.W.D.Huffman, E.L.Jolley, J.A. Kuck, J.J.Morgan, and G.L.Ogg, Report on Recommended Specification for Microchemical Apparatus, *Anal Chem* 30:1702(1958).
10. Recommended Practice for Evaluation of Mass Spectrometer for Use in Chemical Analysis, in Book of ASTM Standards, Part 30, General Test Methods, ASTM Designation E 137-65, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1968.
11. M.H.Studier, E.H.Sloth, and L.P.Moore, The Chemistry of Uranium in Surface Ionization Sources, *J.Phys.Chem.*, 66(1):133-134(1962).
13. M.W.Lerner, Evaluation of the Methods in TID-7029, "Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle," USAEC Report NBL-231, New Brunswick Laboratory, February 1966.

3. 1. 1. 5 同位体希釈法によるウランおよびプルトニウムの分析法(ANAL)

A 適用範囲

この方法は、核燃料サイクルのどの部分においても 0.2~0.5% の正確度で Pu および U が定量できる。

試料調製法は、別項に記す（3.1.1.3と3.1.1.4）が若干の技術の変更について言及する。

この方法は、U に対しては 10^7t まで、Pu に対しては 10^8t までのどんな形状の試料においても適用される。

・多重フィラメントソースを使用する。（1.1.2.5を参照すること）

B 概 要

1. ウラン：秤量された ^{238}U ($\sim 99\%$ 濃縮) スパイク溶液を秤量されたウランの溶解液

に加えるが、スパイクとサンプルの濃度比が 0.1 以下にならないように混合する。

適切な化学分離の後、混合液の約 $1 \mu\text{g}$ を多重フィラメントのサイドフィラメントに塗布する。そして 1.1.2.5 か 3.1.1.3 のいずれかの方法で分析する。

ウランの濃度と同位体比の両方に対し分析は 1 度だけでよい。

2. プルトニウム：秤量した ^{242}Pu スパイク溶液を秤量したプルトニウム溶解液に加えるがスパイクのサンプルに対する比が 0.1 以下にならない様に混合する。

方法 1.1.2.7 か 3.1.1.5 により適当な化学分離ののち、多重フィラメントのサイドフィラメントに約 $0.1 \mu\text{g}$ の混合試料を塗布し分析する。

約 $0.1 \mu\text{g}$ の混合試料を塗布し分析する。プルトニウムの同位体分析には、スパイクしていない試料の分析がさらに必要である。

C 装 置

必要な装置は方法 1.1.2.5 と 3.1.1.3 に記されている。

D 調 整

補正は装置とスパイクの 2 つの部類に分離される。その装置の補正は文献 1 を参照すること。

1. ^{238}U のスパイク調整 ^{238}U のスパイク溶液は、 4M HNO_3 で約 $100 \mu\text{g}^{238}\text{U/g}$ 溶液にする。

新たに高温に熱した（900°C）NBS 950 a U₃O₈ 天然ウランを準備する。溶液 1 g 当り約 1 mg となるようにし標準溶液をつくる。それぞれの溶液を遠心分離管に秤り取り、スパイク液の濃度と天然ウラン溶液の濃度との比が 0.1 以下にならないよう混合する。

混合液は、濃 HNO_3 中で乾固を 2 度繰返し 0.5M HNO_3 で塗布するために分取し、 $1 \mu\text{g}/\text{IC}$ する。

スパイク濃度を決めるために 3 試料が必要である。

2. ^{242}Pu のスパイク調整 ^{242}Pu のスパイク溶液は 6M HCl で約 $10 \mu\text{g/g}$ の溶液にする。

NBS 949 Pu 標準（あらかじめ秤量された金属のカケラがガラスの中に封入されている）を準備し溶液 1 g 当り約 $100 \mu\text{g}$ の既知溶液を調製する。

それぞれの溶液をスパイク濃度と標準濃度との比が 0.1 以下にならない様に 15 ml の遠心分離管に秤り入れ、はげしく混合する。

適当な Pu の化学分離の後（方法 1.1.2.7 か 3.1.1.3）混合溶液は、2 回 HNO_3 中で乾固し 0.5M HNO_3 中に分取し、溶液 1 g 当り約 0.01 mg のプルトニウムの濃度にな

（脚注）（*）：原文は $0.01 \mu\text{g}$ とあるが前後の関係から 1 mg が正しいと思われる。（誤注）

るようとする。

スパイクの濃度決定のためこの方法では少くとも3試料が用意される。

E 特記事項

1. 容量希釈や容量分取よりも秤量をすべきである。
2. 蒸発によるロスを無視するため十分な量が用いられなければならない。
3. ガラス器具（多くの場合バイレックス）は周囲の環境と平衡の状態になるように考慮すべきである。バイレックスは、水分を吸収するのでもし乾燥器から出され、すぐに使用すると、その重量は急速に変化する。
4. スパイク溶液を一定の濃度で貯蔵するのは、むずかしいので、溶液は、新たに用意した標準溶液で補正を行なう必要がある。

F 試料調製

通常の手法は3.1.1.3に記す。方法3.1.1.3と大きな相違点は容量希釈や容量分取より秤量法が採用されている点である。

スパイク濃度とサンプル濃度の比が0.1以上にならぬよう注意する。塗布および分析装置1.1.2.5に記する。

G 計 算

3.1.1.3 F項を参照すること。

H 正 確 度

上記の濃度比でウランとプルトニウムの存在量に対して、0.2%の標準偏差で測定することができる。

一般に質量分析計自体に主な誤差の源がある。

参 考 文 献

1. C.M.Stevens and A.L.Harkness, Mass-Spectrometric Isotopic Analysis of Plutonium Using the Multiple-Filament Surface-Ionization Technique, in Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle, R.J.Jones(Comp. and Ed.), USAEC Report TID-7029, pp.374-377, Superintendent of Documents, U.S.Government Printing Office, Washington, D.C., 1963.

(訳注) 本法は照射燃料溶解液のみならず燃料製造工程などにも適用できる。しかし同位体希釈法は湿式分析法に比べて著しく経費がかかる。3.1.1.3の方法も含めて当分析所においては照射燃料溶液に本法と同様の方法を定期的に使用している。標準偏差はウランおよびプルトニウムについて0.3%である。