

	≡
	13 7 31

ナトリウム中の⁹⁰Sr分析法

1995年7月



動力炉・核燃料開発事業団
大洗工学センター

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)

複製、
転載



ナトリウム中の ^{90}Sr 分析法

曾根 徹

要 旨

高速炉の冷却材に用いられるナトリウム中の不純物の分析法として、 ^{90}Sr の放射化学分析方法のマニュアルを整備した。

目 次

1. 概 要	1
2. 適用範囲	1
3. 試薬及び装置	1
3.1 試薬	1
3.2 装置及び器具	2
4. 安全対策	2
5. 分析操作	2
6. ^{90}Sr 濃度の計算	5
7. ^{90}Y 標準線源の調製	6

1. 概 要

ナトリウムの水蒸気分解試料からシュウ酸塩としてCaおよびSrを補集する。次に、クロム酸バリウム共沈法によりラジウムを除去した後、炭酸塩として精製し、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Fe^{3+} を加えてスカベンジを行う。 $^{90}Sr-^{90}Y$ が永続平衡の関係にあることから、この溶液を10~14日の期間放置して ^{90}Y の成長を待った後、溶液にY担体を加えて ^{90}Y をミルキングし、シュウ酸イットリウム($Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9 H_2O$)沈殿として β 線計測を行い ^{90}Sr を定量する。

2. 適用範囲

本法は、ナトリウム中の ^{90}Sr の分析に適用する。B.G 1cpm, 測定限界 3 cpm, 50%とすると、検出限界値は0.1Bq/試料である。ナトリウム試料 5 g 採取した場合、検出限界は0.02Bq/g となる。

3. 試薬及び装置

3.1 試 薬

- 1) Sr担体溶液 (0.1gSr/ml) : 硝酸ストロンチウム $Sr(NO_3)_2$ 243.94gを0.3M硝酸で溶解して1000mlにする。
- 2) Ba担体溶液 (10mgBa/ml) : 結晶塩化バリウム $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 17.8g を0.5M塩酸で溶解して1000mlにする。
- 3) Y担体溶液 (10mgY/ml) : 塩化イットリウム $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 6.894gを0.2M 塩酸に溶解して正確に 200mlにする。なお、この塩化イットリウムは無放射能の試薬であること。
- 4) La担体溶液 (10mgLa/ml) : 硝酸ランタン $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 31.2gを0.5M硝酸で溶解して1000mlにする。
- 5) Fe担体溶液 (20mgFe/ml) : 結晶塩化第2鉄 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 96.8gを0.5M塩酸で溶解して1000mlにする。
- 6) 6M酢酸アンモニウム溶液 : 酢酸アンモニウム CH_3COONH_4 462.5gを水で溶解して1000mlにする。
- 7) 1%炭酸アンモニウム溶液 : 炭酸アンモニウム $(NH_4)_2CO_3$ 10gを水で溶解して1000mlにする。
- 8) 0.6%酢酸アンモニウム溶液 : 酢酸アンモニウム CH_3COONH_4 6g を水で溶解して1000mlにする。
- 9) 0.1%シュウ酸アンモニウム溶液 : シュウ酸アンモニウム $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 1gを水で溶解して1000mlにする。
- 10) 1.5Mクロム酸カリウム溶液 : クロム酸カリウム K_2CrO_4 291.3g を水に溶解して1000mlにする。

- 11) アンモニア水 NH_4OH : アンモニア水、アンモニア水 (1 + 100)、炭酸イオンを含まない開栓直後のアンモニア水を使用すること。
- 12) 塩化アンモニウム NH_4Cl
- 13) 水酸化ナトリウム NaOH : 50%
- 14) 炭酸ナトリウム Na_2CO_3
- 15) 硝酸 HNO_3
- 16) 塩酸 HCl : 塩酸, 塩酸(1 + 1)
- 17) シュウ酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- 18) 過酸化水素水 H_2O_2 (30%)
- 19) 炭酸アンモニウム NH_4CO_3
- 20) 酢酸 CH_3COOH

3.2 装置及び器具

- 1) 低バックグラウンド放射能測定装置
テネレック社製
 $\alpha \cdot \beta$ counting system LB 5100 型
- 2) pHメータ
- 3) 原子吸光分析装置
- 4) 電気炉 : 自動制御式1000℃用
- 5) アスピレータ
- 6) ガラスフィルタ(25G-4)
- 7) ホットプレート (350℃用)
- 8) ろ過ビン
- 9) ガラス製ロート
- 10) 吸引ろ過装置

4. 安全対策

過酸化水素水、塩酸、硝酸、水酸化ナトリウム溶液あるいはアンモニア水などの皮ふ、眼への飛散、または濃厚ガスの吸入などのないよう注意する。

5. 分析操作

- 1) Na 5 g を水蒸気分解後、塩酸を加えて弱酸性にし、 Sr 担体溶液10mlを加えた後、水を加え700mlとし、50%水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを10.5に調整する。
- 2) 炭酸ナトリウム 50gを加え、十分攪拌して炭酸塩の沈殿を生成させて3～5時間加熱熟成させ、一晚放置する。
- 3) 沈殿は、ガラスフィルタ(25G-4)でろ過し、1%炭酸アンモニウム溶液で3回洗浄

する。ろ液洗液は捨てる。

ガラスフィルタに残った沈殿に塩酸10mlを加え沈殿を溶解したのち、水で3回洗浄する。洗液は1ℓビーカーに入れる。

- 4) 水を加えて液量を700mlにし、シュウ酸30gを加え、アンモニア水でpHを4.0 ~ 4.2に調整してシュウ酸塩の沈殿を生成させる。沈殿は、3~5時間加温・熟成後一晩放置する。
- 5) 沈殿をメンブランフィルタ(8μm, 47mmφ)でろ過し、0.1%シュウ酸アンモニウム溶液で3回洗浄する。ろ液、洗液は捨てる。
- 6) 沈殿をろ紙ごと磁製るつぼに入れ、砂浴上で乾燥後、電気炉で600℃、3時間焼く。
- 7) 放冷後沈殿を500mlコニカルビーカーに移し、少量の水で沈殿を湿めしてから、硝酸を少量ずつ滴下して溶解する。
- 8) 磁製るつぼに硝酸10mlを加え、加温溶解し、500mlコニカルビーカーに合わせる。磁製るつぼを水で洗浄し、洗液も500mlコニカルビーカーに合わせる。
- 9) Fe担体溶液2mlと水を加え全量を150mlとした後、煮沸して炭酸ガスを完全に追い出す。
- 10) 攪拌しながらアンモニア水を少量ずつ加え、pHを約8とし水酸化物の沈殿を生成させる。沈殿は約10分加温熟成する。
- 11) 沈殿をろ紙(5A, 11cmφ)でろ過し、温アンモニア水(1+100)で3回洗浄する。ろ液、洗液は500mlビーカーに受け、沈殿は捨てる。
- 12) ろ液を十分に攪拌してから砂浴上で煮沸した後、Ba担体溶液2ml、6M酢酸アンモニウム2mlを加え、水で全量を250mlにする。
- 13) 放冷後アンモニア水と酢酸溶液でpHを5.0 ~ 5.5に調整する。
- 14) 溶液を約60℃まで加温し、攪拌しながら1.5Mクロム酸カリウム溶液を1ml加え、クロム酸バリウムの沈殿が生成するまでガラス棒で攪拌する。沈殿は、3~5時間加温熟成する。攪拌しても沈殿が生成しない場合は、Ba担体溶液、6M酢酸アンモニウム溶液各1mlを加えた後、1.5Mクロム酸カリウム溶液0.5mlを加えて攪拌する。これでも沈殿が生成しない場合は、上記操作を繰り返す。
- 15) 沈殿をメンブランフィルタ(0.45μm, 47mmφ)でろ過し、0.6%酢酸アンモニウム溶液で3回洗浄する。ろ液、洗液は1ℓビーカーに受け、沈殿は捨てる。
- 16) ろ液に水を加え全量を700mlにし、水酸化ナトリウム水溶液(1+1)を滴下して約pH10とし、炭酸ナトリウム30gを加え、ガラス棒で攪拌して炭酸塩の沈殿を生成させる。沈殿は3~5時間加温熟成する。
- 17) 沈殿をガラスフィルタ(25G-4)でろ過し、1%炭酸アンモニウム溶液で3回洗浄する。ろ液、洗液は捨てる。
- 18) 沈殿を硝酸で溶解(沈殿の量に応じて硝酸の量を調整する。硝酸は、時計皿で覆うようにして少量ずつ加える。)し、500mlコニカルビーカーに入れる。ガラスフィルタ

は水で3回洗浄し、洗液も500mlコニカルビーカに合わせる。

- 19) 溶液を砂浴上で200mlまで濃縮する。
- 20) 過酸化水素水を1~2滴加えクロム酸を還元した後、La 0.5ml, Y0.5ml, Fe 2 mlの各担体溶液を加え、煮沸してからアンモニア水を加えて水酸化物の沈殿を生成する。沈殿は約10分加温熟成後、ろ紙(5A, 11cmφ)でろ過し、温アンモニア水(1+100)で3回洗浄する。ろ液、洗液は500mlコニカルビーカに受け沈殿は捨てる。
- 21) ろ液をよく攪拌してから砂浴上で約150mlまで濃縮し、アンモニアを追い出す。放冷後、硝酸7ml、Y担体溶液1mlを加え250mlメスフラスコに移し水を加えて250mlにする。
- 22) よく攪拌したのちメスフラスコより1mlを100mlフラスコに取り、水を加えて100mlに希釈し回収率測定用の試料とする。
- 23) 250mlメスフラスコ中の試料は10~14日間保存し、 ^{90}Y の成長を待つ。 $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ が放射平衡に達するまで2週間を要する。保存期間が短い場合には、 ^{90}Y の成長補正を行う。
- 24) 試料を500mlコニカルビーカに移し、塩化アンモニウム10gを加え煮沸して炭酸ガスを追い出したのち、アンモニア水を加えpHを約8とし水酸化イットリウムの沈殿を生成させる。沈殿は約10分加温熟成する。
- 25) 沈殿をろ紙(5A, 11cmφ)でろ過し、温アンモニア水(1+100)で3回洗浄する。ろ液、洗液は500mlコニカルビーカに受ける。この時間を記録しておく。 ^{90}Y の減衰の開始時刻である。ろ液は再測定用として濃縮した後、硝酸10mlを加え元の500mlメスフラスコに戻し保存する。
- 26) 沈殿を温塩酸(1+1)8mlで溶解し、温水でろ紙を十分洗浄する。ろ液は25)の500mlコニカルビーカに受ける。
水、塩化アンモニウム10gを加え煮沸して炭酸ガスを追い出した後、アンモニア水を加えて再び水酸化イットリウムの沈殿を生成させる。沈殿は約10分加温熟成する。
- 27) 沈殿をろ紙(5A, 11cmφ)でろ過し、温アンモニア水(1+100)で3回洗浄する。ろ液、洗液は捨てる。
- 28) 沈殿を温塩酸(1+1)8mlで溶解し、温水でろ紙を2回洗浄する。この操作を再度行う。溶液、洗液は27)の500mlコニカルビーカに受ける。
- 29) 溶液を100mlビーカに移し、シュウ酸2gを加え溶解する。
- 30) アンモニア水を加えてpHを1.5に調整し、シュウ酸イットリウムの沈殿を生成する。沈殿は約1時間加温熟成する。
- 31) 分離型ろ過器を用い沈殿をメンブランフィルタ(0.45μm, 24mmφ)でろ過し、水で1回洗浄する。ろ液、洗液は捨てる。放射能測定皿とメンブランフィルタの重量をあらかじめ秤量しておく。
- 32) 沈殿は放射能測定皿にろ紙ごと移し、赤外線ランプで乾燥する。完全に乾燥させた

後、秤量し、ろ紙、放射能測定皿の重量を差し引いて沈殿の重量を求める。または、測定終了後の測定試料を酸で溶解しICP-MS法で測定する。

33) 試料を低バックグラウンド放射能測定装置で測定する。

6. ^{90}Sr 濃度の計算

$$C = \left[\frac{S}{t_s} - \frac{B}{t_b} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{60} \times D_0 \times D_1 \times D_2 \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{0.998}$$

$$\sigma C = \sqrt{\frac{S}{t_s^2} + \frac{B}{t_b^2}} \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{60} \times D_0 \times D_1 \times D_2 \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{0.998}$$

$$(1\text{Bq} = 27\text{pCi})$$

ここで

C : ^{90}Sr 放射能濃度(Bq/g)

σC : Cの標準偏差(1 σ)

S : 試料の計数値

B : バックグラウンドの計数値

t_s : 試料の計測時間(分)

t_b : バックグラウンドの計測時間(分)

E : 測定器の計数効率(%)

$$R : \text{回収率}(\%) = \frac{\text{原子吸光による全Sr回収量}(g)}{\text{担体Sr量}(g) + \text{試料中安定Sr量}(g)} \times \text{Y担体回収率}(\%)$$

D_0 : スカベンジ後からY分離までの間における ^{90}Y の成長補正

D_1 : 計測時間中の減衰補正

D_2 : Y分離後測定開始までの減衰補正

W : 供試料(g)

(半減期 ^{90}Sr :28.8y ^{90}Y :64.1h)

7. ^{90}Y 標準線源の調製

- 1) 500 ml のコニカルビーカーに ^{90}Sr 溶液線源を約 1KBq 分取する。5 試料について行う。
- 2) Y 担体溶液 (Y : 10mg/ml) を正確に 1 ml 加える。
- 3) 蒸留水 200 ml と硝酸 10ml を加えた後、サンドバス上で十分に沸騰させる。
- 4) 沸騰した後、開栓直後のアンモニア水を加えて中和し、水酸化イットリウムの沈殿を生成させる。沈殿は、ホットプレート (100 °C) 上で約 10 分間加熱熟成する。
- 5) 沈殿をろ紙 (5A, 11cmφ) でろ過し、温アンモニア (1+100) で 3 回洗浄する。ろ液及び洗浄液は 500ml コニカルビーカーに受ける。この時間を記録しておく。 ^{90}Y の減衰の開始時刻である。
- 6) 沈殿を温塩酸 (1+1) 20ml で溶解し、温水でろ紙を 3 回洗浄する。溶液及び洗浄液は、100 ml ビーカーに受ける。
- 7) シュウ酸 2 g を加え、スターラで攪拌しながら溶解する。
- 8) 攪拌しながらアンモニア水を加えて pH 1.5 に調製し、シュウ酸イットリウムの沈殿を生成させる。沈殿は、約 1 時間加温熟成させる。
- 9) 放冷後、ろ過棒を用いて沈殿をメンブランフィルター (0.45 μ, 24mmφ) でろ過し、少量蒸留水で 1 回洗浄する。ろ液及び洗浄液は、捨てる。メンブランフィルター及びステンレス製試料皿は、あらかじめデシケータ内で乾燥させ、秤量しておく。
- 10) ステンレス製試料皿にろ紙を移し、赤外線ランプで乾燥する。完全に乾燥した後、電子天秤を用いて秤量し、ろ紙とステンレス製試料皿の重量を差し引いて沈殿の重量を求める。
- 11) 沈殿の重量から Y (イットリウム) の回収率を求める。
- 12) 線源の放射能測定を行い、5 試料の計数率の標準偏差を計算し、平均 ± 1 % 以内に入るデータをもとに計数効率を計算し、測定器の計数効率を求める。

注) Y (イットリウム) の回収率は次式により求める。

$$\text{Y 回収率}(\%) = \frac{\text{沈殿量}(\text{mg}) \times 100}{33.96(\text{mg})}$$