ether), (x), within the range of 30/70~70/30. By means of the method of least squares in the regression analysis it was found that the regression line of y on x was $y=4.794x+0.150$ and that the error variance, $V_{y,x}$, was 0.084. Linear relationships were also obtained between the ratios of styrene/*o*-cresol, styrene/2,4-dimethylphenol, and styrene/2,4,6-trimethylphenol peak areas and the weight ratio of polystyrene/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether).

In practice it is necessary to investigate the effects of the additives and molecular weight of polymers blended on the pyrolysis pattern. It has been reported in the case of polystyrene with molecular weight higher than 20000 that the yield of styrene on the pyrogram is nearly constant under the same conditions. In

this paper two kinds of pure poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether), *i. e.*, $\eta_{inh}=0.63$ and 1.38 in which range commercial ones have their inherent viscosities, were chosen and blended with the same polystyrene (50/50 weight ratio). Differences in the ratios of the peak area were 5 per cent at most in these two cases. On the other hand, the additives showed differences above 10 per cent. It was found possible to determine the composition of polystyrene-modified poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether), the effect of the additives being eliminated and a gas chromatograph being operated continuously to minimize the variation from the elapse of time.

(Received Sept. 25, 1972)

質量分析法によるプルトニウム同位体分析

佐藤 均, 朝倉 祥郎, 鏡 和 巨, 鎌田 正行*

(1972 年 9 月 30 日受理)

表面電離型質量分析計を用いてプルトニウムの同位体測定法の検討を行なった。

上記の検討を行なうにあたり、プルトニウム試料の取り扱いのためグローブボックスと試料塗布装置を試作したのであわせて報告する。

必要なプルトニウム試料量、測定イオン型およびその他の分析条件を確立するため種々検討を行なった。検討の結果、得られた分析精度、その他の成果について報告する。

プルトニウム試料としては 0.2 μg あればじゅうぶんであり、同位体組成が 80~90% (atomic) のものは $\pm 0.1\sim 0.2\%$ 以内の相対精度で分析できた。

1 はじめに

プルトニウムは、原子炉中でウランに中性子を照射することにより生成される人工元素である。生成したプルトニウムの同位体組成は、その燃焼率（原子炉内での照射時間）により変化する。プルトニウムの同位体のなかで ^{239}Pu 、 ^{241}Pu は核分裂性核種であり、 ^{235}U と同等の価値を有する。プルトニウムの同位体組成を明らかにすることは、原子炉および核燃料の設計、その経済的価値を評価するうえで必要不可欠の問題となる。

著者らは、表面電離法で質量分析によりプルトニウムの同位体組成を正確にかつ再現性のよい測定方法を確立することを目的に検討実験を行なった。表面電離方式の

質量分析計を用いたプルトニウム同位体分析法についてはいくつかの報告例がある^{1)~6)}。著者らはこれらの報告を参考にし、独自の分析法を確立するために検討を行なった結果、いくつかの成果が得られたので報告する。

プルトニウムは放射性元素であるとともに、その化合物はすべて化学的毒性の強い物質である。このためその取り扱いは、グローブボックス内で行なうことが必要となる。著者らはこの目的で試料塗布装置および質量分析計用グローブボックスを試作したので、あわせて報告する。

2 使用機器および装置の試作

2.1 質量分析計

Nuclide 社製 12-90-SU 型
型式: Nier 型, 単一収束型。

* 動力炉核燃料開発事業団東海事業所: 茨城県那珂郡東海村村松

イオン源: 表面電離化方式, 三重フィラメント.
 イオン源スリット: 可変.
 コレクタースリット: 可変.
 分解能: 最大 2000, 通常 500.
 電磁石: 最大 10000 ガウス, 可変. 90° 偏向, 半径 12 インチ (30.5 cm).
 加速電圧: 最大 15 kV 可変.
 入力抵抗: 1×10^{12} オーム, 1×10^9 オーム.
 コレクター: シングル, ファラデイカップまたは 16 段二次電子増幅方式.
 Gain: 最大 5×10^7 .
 モニター: 全イオン量の半分捕そく.
 vacuum lock 装置: イオン源がイオン化室上部より導入される方式.
 レコーダー: 二針記録方式 (一針はモニター用).

2.2 試料塗布装置の試作

著者らは, 分析計のイオン源にセットされる試料フィラメント上にグローブボックス中でプルトニウム試料溶液を塗布するための装置を試作した.

試料としては, 硝酸プルトニウム溶液とし, キャピラリーを用いて $10 \mu\text{l}$ の溶液が塗布でき, フィラメント装置の取り付け, 取りはずしが容易であること, キャピラリーの先端とフィラメント面との接触角度を自由に変えることができ, フィラメント面に電流が通せグローブポートから入れることのできる大きさであることが必要条件と考えた.

Fig. 1 に質量分析計のイオン源に取り付けるフィラ

Fig. 1 Filament assembly

(a) Mount; (b) Filament holder; (c) Sample filament; (d) Ionizing filament

メント装置を示した. このフィラメント装置は, マウントにより固定されており, マウントより 6 本の支持棒が出ている. 塗布装置のフィラメント装置取付部は, この 6 本の支持棒とマウントの両方を固定する方式とした. 2 本の支持棒間のフィラメントには, 試料乾燥用の電流を通せるようにした. またこの取付部は塗布装置の台上を前後方向に動かすことができる. キャピラリーはガラス管で作ることにした. キャピラリーの固定はホルダーでしめつける方式とした.

塗布装置の概要図を Fig. 2 に示す. 装置の主要な部分の寸法および可動の方向とその距離をあわせて示した. 塗布用ピペットの回転角は 140° 度, ホルダーは上下, 水平方向に 60 mm 移動できる. またフィラメント取付部はホルダーに対し直角方向に移動できる. ピペットは直径 5 mm のガラス管を細工して作る (Fig. 3). 使用する前にあらかじめマイクロピペットを用いて検定しておく.

Fig. 2 Sample-loading apparatus

Unit : mm

Fig. 3 Loading pipet

Unit : mm

2.3 質量分析計用グローブボックス

質量分析計のイオン源にフィラメント装置の取り付け, 取りはずし, 分析計の vacuum lock 装置の取り付け, 取りはずしのためのグローブボックスを試作した (Fig. 4). 上から見ると L 字型をしており, グローブは 2 双あり, Fig. 中の右側のものはフィラメント交換用, 左側のものは vacuum lock の取り付け, 取りはずし用である. ボックス内への通気は, プレフィルターを通し

Fig. 4 Glove box for mass spectrometer

- ① To absolute filter, 230 ϕ ; ② Glove ports, 210 ϕ ;
③ Prefilter; ④ Vacuum lock; ⑤ Entrance port, 220 ϕ

て送気し、上部のダクトを通し排気する。排気ダクトの先には2段のアブソリュートフィルターがあり、他のプルトニウム実験室の排気といっしょになり、外気中に放出される。ボックス内は常時水柱で20 mm 実験室内の気圧より負圧に保たれている。

3 分析方法の検討

3.1 試料の前処理法

表面電離方式によるプルトニウム同位体の分析はウランの場合に準じて行なえる。しかし、プルトニウムの放射性および毒性の関係から前処理、試料塗布、イオン源の組み立てのすべてをグローブボックス中で行なうことが必要となる。

プルトニウムの同位体はすべて放射性であり、時間とともにその同位体組成は変化していく^{7)~10)}。このなかで²⁴¹Puは、²³⁹Pu、²¹⁰Pu、²⁴²Puに比較してその半減期は短く、 β 崩壊して²⁴¹Amに変化していく。それゆえ、時間がたつにつれプルトニウム試料中にアメリシウムが生成する。精製分離した試料でも時間の経過したものは質量分析する直前に前処理を行なう必要がある。

プルトニウム試料の前処理法には陰イオン交換法を用いた。用いたカラムはパイレックスのガラス製で、樹脂柱は内径8 mm、高さ5 cmであり樹脂はDowex 2 $\times$ 10 (100メッシュ)である。

処理する溶液は、4価にあらかじめ調整した8Mの塩酸プルトニウム溶液20 ml (この中にプルトニウムは約100 μ g含まれているようにする)を塩酸型にしてある樹脂柱に注ぐ。濃塩酸20~30 mlをカラムに通し²⁴¹Am

を溶離する。ついで3M塩酸20~30 mlを通しプルトニウムを溶離する。このプルトニウム溶液を加熱蒸発し、0.5 ml以下にしたのち3M硝酸で0.1~0.2 μ g Pu/10 μ l程度に希釈する。この試料溶液を前述した塗布装置を用いてフィラメント上にプルトニウムを0.2~0.4 μ g塗布する。フィラメント上で試料は乾燥させ酸化物に変換させる。

ウランおよび超ウラン元素や核分裂生成物の少量は、いっている試料も上記の手順でプルトニウムを精製することができた。

3.2 測定イオン型と試料量の検討

プルトニウム同位体分析に使用するイオン型と試料量を定めるために次のような検討を行なった。

フィラメント装置を付けたイオン源を分析計内にセットし、イオン源内の真空度を 1×10^{-7} Torr以下に保つよう注意しながらイオン化フィラメント、試料フィラメントに加える電流量を徐々に増加させる。約30~60分後にイオン化フィラメント4A (材質レニウム幅0.001", 厚さ0.03"), 試料フィラメント3A (材質タンゲステン幅0.001", 厚さ0.03")とし電磁電流、加速電圧を調整しながら発生してくるイオン型とイオン量との関係調べた。

フィラメント上より発生するプルトニウムのイオンとしては、1価のイオンでは PuO_2^+ 、 PuO^+ 、 Pu^+ が見いだされた。このうち上記の条件下では PuO_2^+ 型は非常に少なく測定イオンとしては不適当であり、 PuO^+ 型は PuO_2^+ 型よりも発生量は多いが、 Pu^+ 型に比較するとはるかに少なく、かつその発生状況が非常に不安定である。フィラメントに供給する電流を増加させた直後は PuO^+ 型は急激に増大するが、以後急激に減少する。一方、 Pu^+ 型は遅れて発生するが、その発生量はじゅうぶんに大きく、安定であり、一定時間内は一定量発生し続けている。以上の検討結果から著者らは、測定イオン型として Pu^+ 型を選定することにした。Hallら¹¹⁾によると試料フィラメント (タンゲステン) の温度一定下でイオン化フィラメント (タンゲステン) の温度を上げていくと Pu^+/PuO^+ 比が増加していくとの報告がある。著者らの検討結果とも一致した。

この検討実験と並行して、試料量の定めるための検討を行なった。2 μ gのプルトニウム量から開始した。プルトニウム取扱上の問題からできるだけ少量の試料量で分析を行なうのが望ましいので、以下順次1, 0.5, 0.2 μ gと塗布量を少なくして、安定なピークが得られる最低必要量を求めた。この検討での最小塗布量は0.05 μ g

であったが, この量ではフィラメントへの供給電流のわずかな変化でもピーク量の変動が激しく, 測定可能なピーク対も 5 対分程度得られるのがやっとであった. $0.1 \mu\text{g}$ の量でも測定できるが, 著者らは測定ピークの安定性上の見地から $0.2 \mu\text{g}$ の量を最低必要量とすることにした.

3.3 分析条件の決定

前述の検討結果に基づいて分析条件を Table I のように決定した. この条件で測定した記録チャートの例を Fig. 5 に示した.

Table I Analytical condition

Analytical ion	Pu ⁺
Measuring peak numbers	21 pairs
Filament currents	
sample filament (tungsten)	3A
ionization filament (rhenium)	4A
Quantity of plutonium	0.2 μg
Sample solution	Plutonium nitrate
Resolving power	500 M/e
Accelerating voltage	10 kV
Magnet condition	Currents 210 mA (about 8,000 gauss)

Fig. 5 Mass spectrum of Pu sample

(a) Scan down; (b) Scan up; (c) Grid collector signal

3.4 ウランと共存している試料

ウランとプルトニウムの混合溶液試料を前述の分析条件で分析した. この試料は, ウラン: プルトニウム = 10:1 のものである. Maeck らは¹²⁾, 再処理工場での使用済燃料溶解液からウランとプルトニウムを同時抽出し, さらに化学分離によりウラン: プルトニウム = 10~25:1 のものを調製し, これを質量分析して一つの試料からウランとプルトニウムの同位体組成を同時に分析した報告をしている.

著者らはプルトニウム試料にどれくらいのウランが混入していてもプルトニウム同位体測定に影響を与えないかの点を確認するのが目的として検討した. U^+ , Pu^+ のそれぞれの発生状況は, 試料フィラメントの電流を増加させるにつれ, 3A 以下の領域では U^+ のほうが Pu^+ よりさきに発生してくる. 電流をさらに増加させると U^+ は減少し, Pu^+ が現われ Pu^+ の安定化した条件下では U^+ の発生量ははるかに少なくなる. 1 価の U^+ , Pu^+ の各イオンの発生状況を Fig. 6 に示す. Fig. 6 から Pu^+ , U^+ のイオンが PuO^+ , UO^+ , PuO_2^+ , UO_2^+ の各イオンよりもはるかに多く発生していることがわかる. また U^+ , Pu^+ の測定チャートを Fig. 7 に示した.

著者らはウラン: プルトニウム = 10:1 の組成のものしか測定しなかったが, Fig. 7 から明らかなように, 約 10 倍までのウランの混入は, プルトニウムの同位体測定には影響を与えないことがわかった. この検討に用いた試料は, Fig. 5 と同一のもので, その分析値も一致した. この結果, 前述の前処理の段階で, ウランとプ

Fig. 6 Mass spectrum of Pu+U samples

Fig. 7 Mass spectrum of Pu+U samples

(a) Scan up; (b) Scan down; (c) Grid-collector signal

トニウムとを完全に分離しなくても、プルトニウムの同位体測定には影響を与えないことが確かめられた。また同時測定の行なえることも判明した。

4 測定値の補正

表面電離方式による同位体組成分析の場合、質量分析計特有の質量差別効果 (mass discrimination effect) がある。この効果は、測定チャート上の各同位体のピーク高が真値よりずれて測定される効果である。それぞれの分析計および時間の経過により効果の度合いも多少変化する。したがってこの効果を補正し、真値を求めるためには適時標準試料を分析する必要がある。

プルトニウム同位体分析用の標準試料として、米国の NBS (National Bureau of Standards) より 1 種類が市販されている。その同位体組成は次のとおりである¹³⁾。

$^{238}\text{Pu}=0.011$, $^{239}\text{Pu}=91.477$, $^{240}\text{Pu}=7.910$, $^{241}\text{Pu}=0.569$, $^{242}\text{Pu}=0.0330$ (単位 atom%)

この標準試料を分析して補正係数を求め、係数を用いて未知試料の測定値を補正し真値を得ることができる。しかし、プルトニウム各同位体の半減期がそれぞれ違うことから、標準試料自身の同位体組成も時間とともに変化していく。 ^{239}Pu と ^{240}Pu は他の同位体に比較して半減期が長く、その同位体比 ($R_{09}=^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$) の時間的変化は無視することができる。したがって標準試料の R_{09} を測定することにより、以下に述べる手順により他の同位体比 $R_{19}=^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $R_{29}=^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ の測定値も補正することができる。

質量差別係数 B は式 (1) で示される。

$$B = \frac{M}{\Delta M} \left(\frac{\bar{R}_{ij}}{R_{ijT}} - 1 \right) = \frac{1}{C} \left(\frac{\bar{R}_{ij}}{R_{ijT}} - 1 \right) \quad \dots\dots (1)$$

ただし、 ΔM は測定する同位体 ij 間の質量差、 M は同位体比の分母側にある同位体の質量、 C は $\Delta M/M$, $\bar{R}_{ij}$ は測定チャート上より得られた ij 同位体比の平均値、 R_{ijT} は ij 同位体比の真値である。

式 (1) を変形し m を次のように定義すれば式 (2) が導かれる。

$$m = \frac{\bar{R}_{ij}}{R_{ijT}} = (1 + CB) \quad \dots\dots (2)$$

未知試料の同位体 ij 間の同位体比平均測定値を $\bar{R}_{ij}$ としたとき、その真値 R_{ijT} は標準試料を分析して式 (1) または (2) で求めた B , m を用いて次式より算出することができる。

$$R_{ijT} = \frac{1}{m} \cdot \bar{R}_{ij} = \frac{1}{(1 + CB)} \cdot \bar{R}_{ij} \quad \dots\dots (3)$$

また、 K を次のように定義すれば

$$K = \frac{1}{m} = \frac{1}{1 + CB} \quad \dots\dots (4)$$

式 (3) に代入すると次式が得られる。

$$R_{ijT} = K \cdot \bar{R}_{ij} \quad \dots\dots (5)$$

この式 (5) を用いても真値を求めることができる。

実際の測定例として、NBS 標準試料を分析した結果 $\bar{R}_{09}=8.611$ が得られた。

一方、標準試料の R_{09T} は 8.674 であることから、 $m=0.9958$, $B=1.004$ が求められる。よって、 $K_{09}=1.0042$, $K_{19}=1.0084$, $K_{29}=1.0127$ が得られた。この K を用いて式 (5) より未知試料の各同位体比の真値を求めることができる。

得られた真値より、原子数分率、重量分率はそれぞれ次式より求めることができる。

原子数分率を α で示し、重量分率を ω で示すと、

$$\alpha_{239} = \frac{1}{1 + R_{09T} + R_{19T} + R_{29T}} \quad \dots\dots (6)$$

$$\alpha_{240} = \frac{R_{09T}}{1 + R_{09T} + R_{19T} + R_{29T}} \quad \dots\dots (7)$$

$$\alpha_{241} = \frac{R_{19T}}{1 + R_{09T} + R_{19T} + R_{29T}} \quad \dots\dots (8)$$

$$\alpha_{242} = \frac{R_{29T}}{1 + R_{09T} + R_{19T} + R_{29T}} \quad \dots\dots (9)$$

$$\omega_{239} = \frac{^{239}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu} \cdot R_{09T} + ^{241}\text{Pu} \cdot R_{19T} + ^{242}\text{Pu} \cdot R_{29T}} \quad \dots\dots (10)$$

$$\omega_{240} = \frac{^{240}\text{Pu} \cdot R_{09T}}{^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu} \cdot R_{09T} + ^{241}\text{Pu} \cdot R_{19T} + ^{242}\text{Pu} \cdot R_{29T}} \quad \dots\dots (11)$$

$$\omega_{241} = \frac{^{241}\text{Pu} \cdot R_{19T}}{^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu} \cdot R_{09T} + ^{241}\text{Pu} \cdot R_{19T} + ^{242}\text{Pu} \cdot R_{29T}} \quad \dots\dots (12)$$

$$\omega_{242} = \frac{^{242}\text{Pu} \cdot R_{29T}}{^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu} \cdot R_{09T} + ^{241}\text{Pu} \cdot R_{19T} + ^{242}\text{Pu} \cdot R_{29T}} \quad \dots\dots (13)$$

ただし、 $i\text{Pu}$ = プルトニウム i 同位体の原子質量、 $\alpha_i \times 100$ = 原子数百分率 (atomic %), $\omega_i \times 100$ = 重量百分率 (weight %)。

^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu の四つの同位体のみの原子数分率、重量分率は上記の式 (6) ~ (13) を用いて求めることができるが、 ^{238}Pu の量が無視できない場合も

Table II Plutonium isotopic composition of irradiated fuels (JRR-3 reactor of JAERI) (atomic %)

		²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu	²⁴² Pu
A	1	97.95	2.00	0.051	N. D.
	2	97.96	1.99	0.050	N. D.
	3	97.94	2.00	0.053	N. D.
	Av.	97.95	2.00	0.051	N. D.
B	1	97.86	2.09	0.054	N. D.
	2	97.83	2.11	0.053	N. D.
	3	97.84	2.10	0.056	N. D.
	Av.	97.84	2.10	0.055	N. D.
C	1	97.13	2.78	0.096	N. D.
	2	97.14	2.78	0.096	N. D.
	3	97.16	2.74	0.095	N. D.
	Av.	97.14	2.77	0.096	N. D.
D	1	96.87	3.01	0.115	N. D.
	2	96.87	3.00	0.119	N. D.
	3	96.84	3.05	0.115	N. D.
	Av.	96.86	3.02	0.116	N. D.
E	1	96.72	3.15	0.125	N. D.
	2	96.70	3.16	0.129	N. D.
	3	96.76	3.10	0.128	N. D.
	Av.	96.73	3.14	0.127	N. D.
F	1	98.36	1.61	0.036	N. D.
	2	98.33	1.64	0.040	N. D.
	3	98.37	1.60	0.037	N. D.
	Av.	98.35	1.62	0.038	N. D.
G	1	96.51	3.36	0.137	N. D.
	2	96.46	3.41	0.144	N. D.
	3	96.51	3.35	0.140	N. D.
	Av.	96.49	3.37	0.140	N. D.
H	1	95.97	3.85	0.173	N. D.
	2	95.97	3.84	0.174	N. D.
	3	95.97	3.85	0.174	N. D.
	Av.	95.97	3.85	0.174	N. D.

Table III Plutonium isotopic composition of irradiated fuels (TOKAI reactor of JAPCO) (atomic %)

		²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu	²⁴² Pu
A	1	95.95	3.84	0.196	0.008
	2	95.93	3.87	0.194	0.008
	3	95.90	3.89	0.196	0.008
	Av.	95.93	3.87	0.195	0.008
B	1	91.56	7.67	0.735	0.026
	2	91.59	7.65	0.735	0.026
	3	91.63	7.62	0.729	0.025
	Av.	91.59	7.65	0.733	0.025
C	1	86.09	12.29	1.532	0.095
	2	86.14	12.24	1.525	0.095
	3	85.98	12.38	1.547	0.095
	Av.	86.07	12.30	1.535	0.095
D	1	84.43	13.46	1.951	0.149
	2	84.40	13.50	1.941	0.144
	3	84.36	13.56	1.924	0.141
	Av.	84.40	13.51	1.939	0.145
E	1	86.95	11.49	1.488	0.087
	2	86.87	11.56	1.486	0.087
	3	86.90	11.53	1.477	0.087
	Av.	86.91	11.53	1.484	0.087
F	1	88.89	10.03	1.031	0.046
	2	88.93	10.00	1.023	0.044
	3	88.97	9.97	1.014	0.044
	Av.	88.93	10.00	1.023	0.045
G	1	84.60	13.40	1.869	0.133
	2	84.62	13.40	1.853	0.131
	3	84.58	13.44	1.852	0.132
	Av.	84.62	13.41	1.858	0.132
H	1	92.64	6.87	0.497	0.013
	2	92.64	6.87	0.497	0.014
	3	92.63	6.88	0.495	0.014
	Av.	92.64	6.87	0.496	0.014

ある. その場合は, 質量分析用に調整した試料の一部で α 放射能測定法により ^{238}Pu の重量分率を求める必要がある.

5 分析結果例

以上の検討実験を基礎として, 実際にプルトニウム試料を分析した例を示す. Table II は日本原子力研究所の国産 1 号炉 (JRR-3) の使用済燃料を処理して得られたプルトニウムを分析したものである. Table III は日本原子力発電株式会社の東海炉 (コルダホール型) の使用済燃料を処理して得られたプルトニウム, Table IV は日本原子力研究所の発電用実験炉 (JPDR) の使用済燃料から得られたプルトニウムをそれぞれ分析したものである. いずれも原子数分率 (atomic %) で示してある. Table 中の N.D. は検出不能であったことを示す. 検出限界は原子数分率で 0.001% であった.

以上の結果から, くりかえし分析の精度としては同位体組成で, 80~90% のものは相対精度 ($1\sigma/\bar{m}$) $\pm 0.1 \sim \pm 0.2\%$ 以内, 5~15% のものは $\pm 0.2 \sim \pm 0.4\%$, 1~

Table IV Plutonium isotopic composition of irradiated fuels (JPDR of JAERI) (atomic %)

		²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu	²⁴² Pu
A	1	91.762	7.201	0.999	0.038
	2	91.760	7.198	1.004	0.038
	Av.	91.761	7.200	1.002	0.038
B	1	93.538	5.721	0.720	0.020
	2	93.543	5.717	0.720	0.020
	Av.	93.541	5.719	0.720	0.020
C	1	92.080	6.963	0.921	0.036
	2	92.079	6.963	0.921	0.037
	Av.	92.080	6.963	0.921	0.037
D	1	93.832	5.523	0.628	0.017
	2	93.839	5.500	0.643	0.017
	Av.	93.836	5.512	0.636	0.017
E	1	98.133	1.798	0.069	N. D.
	2	98.133	1.797	0.070	N. D.
	Av.	98.133	1.798	0.070	N. D.
F	1	93.793	5.511	0.679	0.017
	2	93.808	5.497	0.678	0.017
	Av.	93.801	5.504	0.679	0.017
G	1	90.437	8.255	1.298	0.098
	2	90.354	8.208	1.342	0.097
	Av.	90.396	8.232	1.320	0.098
H	1	90.233	8.305	1.373	0.099
	2	90.264	8.265	1.371	0.099
	Av.	90.244	8.285	1.372	0.099
I	1	91.507	7.226	1.177	0.090
	2	91.480	7.252	1.176	0.092
	Av.	91.494	7.241	1.177	0.091
J	1	91.492	7.229	1.188	0.091
	2	91.481	7.252	1.178	0.089
	Av.	91.487	7.241	1.183	0.090
K	1	90.772	7.516	1.538	0.175
	2	90.758	7.515	1.548	0.179
	Av.	90.765	7.516	1.543	0.177
L	1	90.731	7.539	1.556	0.174
	2	90.719	7.569	1.540	0.171
	Av.	90.725	7.554	1.548	0.173

5% のものは $\pm 0.4 \sim \pm 0.6\%$, $0.1 \sim 1\%$ のものは $\pm 0.6 \sim \pm 1\%$, 0.1% 以下のものは $\pm 1 \sim \pm 5\%$ 以内で分析できることがわかった。

6 結 語

プルトニウムの同位体を分析するためには、各同位体の半減期の違いから、各同位体組成は時間によって変化している。特に ^{241}Pu は比較的短時間 (13.2 年の半減期) で ^{241}Am に変化するため、同位体の分析直前にプルトニウムとアメリカシウムを分離する前処理が必要である。

表面電離法では、質量差別効果 (mass discrimination effect) が生ずる。この測定値と直値のずれを補正するため標準試料を分析する必要があり、その補正の基準となる同位体比は $R_{99} = ^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ である。

著者らは、プルトニウム試料取り扱いのために試料塗布装置と質量分析計用グローブボックスを試作し、プルトニウム試料の質量分析を安全にかつ正確に行なえるようにした。

ウランとプルトニウムが同時に存在しても (ウラン : プルトニウム = 10 : 1) ウランの存在はプルトニウム同位体分析には影響せず、同時分析も可能である。

プルトニウムの試料量としては、フィラメント上に $0.2 \mu\text{g}$ 塗布できれば全同位体の分析ができる。この場合の検出限界は原子数分率で 0.001% であった。

分析精度は、同位体組成で $80 \sim 90\%$ のものは相対精度で $\pm 0.1 \sim \pm 0.2\%$, $5 \sim 15\%$ は $\pm 0.2 \sim \pm 0.4\%$, $1 \sim 5\%$ は $\pm 0.4 \sim \pm 0.6\%$, $0.1 \sim 1\%$ は $\pm 0.6 \sim \pm 1.0\%$, 0.1% 以下は $\pm 1 \sim \pm 5\%$ であることがわかった。

文 献

- 1) J. R. Jones, Ed. : "Selected Measurement Methods for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle", (U. S. A. E. C.).
- 2) W. R. Shields, Ed. : NBS Technical Note 277 (1966).
- 3) L. J. Jasper, Jr., H. O. Finley : NBL, 238 (1967).
- 4) U. K. A. E. A. Production Group : PG Report 865 (W) (1968).
- 5) W. J. Maecck, G. L. Booman, M. E. Kussy, J. E. Rein : *Anal. Chem.*, **32**, 1874 (1960).
- 6) R. K. Webster, A. A. Smales, D. F. Dance, L. J. Slee : *Anal. Chim. Acta*, **24**, 371 (1961).
- 7) L. A. König, J. H. E. Mattauch, A. H. Wapstra : *Nucl. Phys.*, **31**, 18 (1962).
- 8) C. M. Lederer, J. M. Hollander, I. Perlman : "Table of Isotopes", sixth Ed., (1967), (John Wiley & Sons, Inc.).
- 9) M. S. Milyukova, N. I. Gusev, I. G. Sentyurin,

I. S. Sklyarenko : "Analytical Chemistry of Plutonium", (1967), (Israel Program for Scientific Translations Jerusalem).

- 10) G. L. Booman, J. E. Rein, C. F. Metz, G. R. Waterbury (I. M. Kolthoff, Ed.) : "Treatise on Analytical Chemistry", Vol. 9, Part II, (1962), (John Wiley & Sons).
- 11) G. R. Hall, A. J. Walter : *Can. J. Chem.*, **34**, 246 (1956).
- 12) W. J. Maecck, M. E. Kussy, T. D. Morgan, J. E. Rein, M. T. Laug : *Nucleonics*, **20** (5), 80 (1962).
- 13) W. W. Meinke : NBS Certificate of Analysis Standard Reference Material 948 Plutonium Isotopic Standard (1966).

☆

Isotopic analysis of plutonium by mass spectrometry. Hitoshi SATOH, Yoshiro ASAKURA, Kazuomi KAGAMI and Masayuki KAMATA (Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki)

This paper describes the results of a study on the necessary amounts of plutonium in order to make an accurate determination of isotopic composition of plutonium by mass spectrometry.

We made an L-type glove box and a sample-loading apparatus (for trial). The glove box is used to exchange the filament assembly and to set up or remove a vacuum lock of the mass spectrometer. The sample-loading apparatus is used to load a sample solution onto the filament in the glove box. A Nuclide Analysis Associates 12-90-SU mass spectrometer was connected with the glove box.

The glove box has two pair gloves and one port. These gloves and the port are used to exchange the filament assembly, to set up or remove the vacuum lock system, and to carry in or out the materials.

The sample-loading apparatus is used to deposit the sample solution on one of the side filaments of the assembly, and about $10 \mu\text{l}$ solution can be treated. A capillary type loading-pipet is drawn from glass tubing which is 5 mm in diameter. The pipet is fixed by a holder in such a way that it can be freely moved up and down, right and left, and around the center. A filament assembly mounting can also be freely moved toward and backward. The most suitable contact angle between the surface of the filament and the outlet of the pipet is 45° . For drying and converting the sample to oxide, the mounting is connected to an electrical lead from D. C. power supply, which can be adjusted from 0 to 5 amp. currents, at an output voltage 3 volts.

A portion of plutonium nitrate solution is loaded onto a filament with the sample-loading apparatus. A current applied to the filament was set at about 1 amp. About $10 \mu\text{l}$ of the solution was automatically deposited on the filament from a small pipet under this condition, and was evaporated to dryness. After the evaporation, the filament current was increased to 2.0 to 2.2 amp. in order to decompose plutonium nitrate to oxide, and then the filament assembly was

set up into the ion source by using the vacuum lock system. All the above procedures were carried out in the glove box.

The plutonium sample was analyzed by surface ionization method under the following conditions.

analytical ion	Pu ⁺
measuring peak numbers	21 pairs
filament currents	3A (sample filament)
	4A (ionization filament)
quantity of plutonium	0.2 μ g
resolving power	500 M/e
accelerating voltage	10 kV

The suitable amount of plutonium was 0.2 μ g under the above conditions. Where, PuO⁺ and Pu₂O⁺ peak are lower than that of Pu⁺; the Pu⁺ peak was

1000 times as high as peaks of other Pu ion, and it was very stable. A mixed solution which consists of a 10 : 1 mixture of uranium and plutonium could be analyzed without any trouble.

The precision of the results under the above conditions was as follows;

atomic % of plutonium isotope	precision (relative)
80~90%	$\pm 0.1 \sim \pm 0.2\%$
5~15%	$\pm 0.2 \sim \pm 0.4\%$
1~5%	$\pm 0.4 \sim \pm 0.6\%$
0.1~1%	$\pm 0.6 \sim \pm 1.0\%$
smaller than 0.1%	$\pm 1 \sim \pm 5\%$

The limit of detection for the isotopic abundance is 0.01% and samples in which the abundance is greater than this can be measured by the present method.

(Received Sept. 30, 1972)

EDTA マスキング-共沈分離法による鉛中の 微量ビスマスと鉄の分離濃縮*

大河内 春乃, 須藤 恵美子**

(1972 年 10 月 5 日受理)

EDTA マスキング-共沈分離法の理論的考察を行なった。キレート生成の平衡式と溶解度積の式より、水酸化物沈殿 pH の EDTA 存在による移行の大きさを求める式を導いた。この式を用いることにより各種金属イオンの EDTA 存在下における水酸化物沈殿 pH を予想することができるため、EDTA マスキング-共沈分離法の可能な目的微量元素、マトリックス元素および担体元素を選択するめやすが得られる。

以上の計算から目的微量元素にビスマス(III)と鉄(III)を、マトリックス元素に鉛を、そして担体元素にマグネシウムを選択し、EDTA でマスキングする場合の共沈分離条件を求めた。

1 緒 言

共沈分離法は放射性核種の無担体分離、海水中の微量元素の分離などの分野に利点が發揮されている。しかし金属の微量成分分析に利用されている例は他の分離法に比較するとはるかに少ない。このおもな理由は多量のマトリックス元素のマスキングが困難であることに基因していると考えられる。共沈分離の選択性の向上にマスキング剤を使用することはよく知られている技術である

が、マトリックス元素を積極的にマスキングする例は少ない。マスキング剤の効果を系統的に研究した例はまったく見られない。著者らは、マスキング剤として EDTA を取り上げ、マトリックス元素をマスキングする場合の共沈分離法について系統的に検討してきた。その結果、すでに鉄鋼中のスズ¹⁾、クロム²⁾、アンチモン³⁾、チタン⁴⁾、およびニッケル中の銅⁵⁾の共沈分離法を確立した。本分離法は従来の共沈分離法に比較するとより多種類のマトリックス元素に適用できるという特徴を持つ。また簡便性、迅速性、後処理の容易さなどの点ですぐれている。

本分離法は、他のマスキング剤を使用したり、2種類以上のマスキング剤を同時に使用したり、沈殿剤を変え

* EDTA マスキング-共沈分離法による微量分析の研究 (第6報)。前報は大河内春乃, 須藤恵美子: 本誌, 20, 683 (1971)

** 金属材料技術研究所: 東京都目黒区中目黒 2-3-12