資 料

燃料溶液を中心としたJRR-1の総合試験, (Ⅱ)

化 学 分 析

本島健次*, 橋谷 博*, 小森卓二*,
坂東昭次**, 山本忠史*, 田村修三*, 石渡良志*

*Studies on the JRR-1 with Special Reference to the Fuel Solution, (Ⅱ)**Chemical analysis*

By Kenji MOTOJIMA, Hiroshi HASHITANI, Takuji KOMORI, Shoji BANDO,
Tadashi YAMAMOTO, Shuzo TAMURA and Ryoshi ISHIWATARI

As a part of the extensive study of the JRR-1, the following chemical analyses were made of the fuel solution, the recombiner water, and the solution that remained in the drain tank.

The volume change of the fuel solution was confirmed by the measurements of the density and the uranium concentration. The isotope dilution method and the oxine extraction-photometry were used for the determination of uranium.

The corrosion products and metals added to the fuel solution, i.e., iron, nickel, chromium, and copper were determined. The extraction-photometric methods that had been developed in this laboratory were modified and applied to the determination of iron and copper with oxine, nickel with dimethylglyoxime, and chromium with 2-methyl-oxine. The extraction was carried out in a lead-shielded cave, whereas absorbance measurement was made in an ordinary manner because of negligible radioactivity of the extract.

The amounts of uranium and sulfate, which had been transferred from the core tank, and corrosion products in the recombiner water were determined. The amounts of uranium and corrosion products in the drain tank were estimated from the determination of these elements in the washings of the tank. Because of low radioactivity of these samples, the determinations of uranium, iron, nickel and chromium were made by the extraction-photometry without special shielding. The sulfate was determined photometrically by means of barium chromate.

本報の第Ⅰ報に述べられている諸種の問題点を解明するための一手段として化学分析試験を行なった。それらの方法ならびに得られた結果について報告する。

試験は燃料溶液, 再結合器水およびドレイン・タンクを洗浄した水について行なった。

燃料溶液については, まずその濃度低下の有無を知るために密度の測定を行ない, ついで同位体希釈法⁽¹⁾ならびにオキシシン抽出光度法⁽²⁾によりウラン濃度を測定した。つづいて炉心タンクのステンレス鋼の腐食の程度を知るために, 燃料溶液中に溶けこんだ鉄をオキ

シン抽出光度法⁽³⁾で, ニッケルをジメチルグリオキシム抽出光度法⁽⁴⁾で, クロムを2-メチルオキシシン抽出光度法⁽⁵⁾で定量した。なお, 銅のオキシシン抽出光度定量⁽⁶⁾もあわせ行なっている。これらの分析法はすべて

* 日本原子力研究所 分析化学研究室
(Anal. Chem. Lab., Japan Atomic Energy Res. Inst.)

** 日本原子力研究所 研究炉業務課
(Res. Reactor Services Sec., Japan Atomic Energy Res. Inst.)

当研究所で研究されたものであり、強放射性の燃料溶液に適用するためにそれぞれ詳細に検討した。また、使用した装置、器具類は新たに製作するかもしくは既成のものを改装した。操作はきわめて順調に進み、装置、器具などについてはなお改良の余地は少なからずあったが、さしたる事故もなくきわめて良好な結果が得られた。

再結合器水については炉心よりの燃料の移行が問題となったので、ウランおよび硫酸イオンの定量を行なった。ウランはその存在量が予想していたよりはるかに少なかったので高感度のオキシソ抽出光度法で、硫酸イオンはクロム酸イオン置換光度法で定量している。また腐食の問題に関連して鉄、ニッケル、クロムをそれぞれの抽出光度法で定量している。

さらにドレイン・タンク洗浄水のウラン、鉄、ニッケル、クロムおよび銅の定量を行ない、最初の燃料注入時にドレイン・タンク内に残留したウラン量および溶液量などを推定した。

なお、以上の諸検討ならびに試験において燃料溶液の分割、ヒョウ取および化学分析における抽出などに必要な諸器具の製作、調整および操作は主として山本、石渡が、同位体希釈法によるウランの定量は小森、田村が、その他の化学分析の検討、実施は主として橋谷、坂東が分担して行なっている。

I. 燃料溶液の分取、ヒョウ量、希釈

1. 装置および器具

第I報で述べられた方法で採取された燃料溶液は約10 mlで、全重量は12.10 gであった。種々の分析のための試料の分取、ヒョウ量および希釈は、JRR-1 セミホットラボラトリー付属のホットケープで行なった。ケープ内の概略を第1図に示す。

第1図 ホット・ケープ内概略図

- A: 天秤 島津製作所L-2型を用い、ハンドルおよびつまみをマニプレータで扱いやすくし、目盛刻線を濃くした以外はそのままである。目盛の読取りはケープ外から双眼鏡を用いて行なった。
- B: ピペット 通常のガラス製1 ml ピペットを垂直に固定し、上端に細いビニール管をつなぎ、ビニール管の他端はケープ外のピストンにつないだ。標線の読取りおよびピストンによる液面の調節は容易であった。
- C: 試料ビン交換台 第2図に示すように電動機などを収めた台と支軸にとりつけられた移動板とからなり、移動板は水平に10 cm、水平移動の両端で上下に6.5 cm 移動する。柳本製作所に依頼して製作した。

第2図 試料ビン交換台

- D: スターラ 島津製作所MS-3型を改装してケープ外より回転速度を調節できるようにした。
- E: 一時貯蔵部 5 cm 厚の鉛ブロックを50cmの高さまで二重に積み、その陰に試料ビン立てを置いて試料の一時保管に利用した。ケープ内に立ち入る必要が生じた場合は、放射性物質をこの遮蔽の陰に移動させた。
- F: コンテナ 分割した試料をケープ外に持ち出すには鉛5 cm 厚のコンテナを用いた。第3図に示すように試料ビンの出し入れをマニプレータで簡単に行なえるように引出し形にした。燃料溶液の約1 mlを入れた場合のこのコンテナの表面線量率は数 mr/hr 程度であった。

第3図 コンテナ

2. 操作

燃料溶液の分取ならびにヒヨウ量はつぎのようにして行なった。

燃料溶液を入れたポリエチレン製広口ビン(容量25 ml)を試料ビン交換台の左のビン立てにおき、移動板を上げて固定してあるピペットの先端を試料溶液に浸す。ついで右のビン立てにあらかじめヒヨウ量したポリエチレン製試料ビン(容量25 ml, 径3 cm)をおく。ピストンを動かして溶液を吸い上げ、移動板を下向き—左向き—上向きの順に動かして右側の試料ビンをピペットの下にもってゆく。この場合ピペットの先端はビン中にわずかに入るように調整しておく。ピストンを押して溶液を流下させ、移動板を逆に動かして初めの位置に戻したのち試料ビンを取りヒヨウ量した。燃料溶液分取の記録を第1表に示す。

第1表 燃料溶液の分取

試料番号	分取した量 (g)	分析目的
1	1.3098	Niの定量†
2	1.3070	Crの定量†
3	1.0587	Niの定量
4	1.0100	Crの定量
6	1.0630	Cuの定量
7	1.0449	Cuの定量
8	0.6517	Feの定量
9	0.6028	Feの定量
10	0.6369	Niの定量
11	0.6696	Cuの定量
12	0.7240	Uの定量††
13	0.5227	Uの定量††
14	1.3145	Uの定量†,†††

† 密度の測定もあわせ行なった。

†† 同位体希釈法。

††† オキシンの抽出光度法。なお一部を用いて燃焼率の測定を行なっている(別に報告の予定)。

燃料溶液の希釈はつぎのようにして行なった。

あらかじめマグネチックスターラの回転子を入れたポリエチレン製広口ビン(容量200 ml)に約100 mlの蒸留水を入れ、その重量を測ってケープ内に入れる。これに上記の操作に従ってポリエチレン製棒ビン(径1.5 cm, 長さ4 cm)にはかりとった燃料溶液をビンごと投入し、マグネチックスターラを用いて攪拌した。後述の同位体希釈法によるウランの定量の場合も同様の操作を行なった。なお、さらに希釈する場合も同じ操作に従った。実際の希釈結果はつぎのようである。

(i) 約100倍希釈溶液

蒸留水の採取量: 99.0129 g

燃料溶液の採取量: 1.3145 g

この希釈溶液の1 g中には燃料溶液の $1.310_2 \times 10^{-2}$ gが含まれていることになる。

(ii) 約1,000倍希釈溶液

蒸留水の採取量: 90.0222 g

(i)の溶液の採取量: 10.0004 g

この希釈溶液の1 g中には燃料溶液の $1.310_6 \times 10^{-3}$ gが含まれていることになる。

II. 密度の測定

炉心タンクにガス再結合器から水が移行して、燃料溶液が希釈されているか否かを知る一方法として、燃料溶液の密度を測定した。燃料溶液を分取するのに用いた1 mlのホールピペットは、あらかじめピクノメータで密度を正確に求めてある模擬燃料溶液を使用して、その排出重量を測っておいた。したがって、燃料溶液の排出重量と模擬燃料溶液の密度とから燃料溶液の密度を求め得る。なお、模擬燃料溶液の組成を第2表に示す。

第2表 模擬燃料溶液の組成

UO ₂ SO ₄ · 3H ₂ O	87.5 g
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.276 g
CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.037 g
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	0.020 g
H ₂ SO ₄ (比重1.84)	4.2 ml
以上の試薬をとかし200 mlとした。	

測定の結果はつぎのようであった。

模擬燃料溶液の密度(20℃) 1.3596 g/cm³

模擬燃料溶液の排出重量(5回平均) 1.355 g

燃料溶液の排出重量(3回平均) 1.310 g

上記の結果から燃料溶液の密度は1.31₅ g/cm³となる。

III. ウラン濃度の測定

1. 同位体希釈法⁽¹⁾

燃料溶液のウラン濃度を測定するために、その一定量にスパイク溶液として天然ウラン溶液の一定量を加えて均一に混合したのち、ウランを溶媒抽出法により分離し、その同位体組成の測定結果からウラン濃度を算出した。この同位体希釈法をとりあげたのはつぎの理由による。

(1) 燃料中のウランは²³⁵U約20%であるので、スパイクとして天然ウラン(²³⁵U約0.7%)が使える。

(2) はじめの混合さえ均一に行なえば、放射性核分裂生成物よりウランを抽出分離する場合に、かならずしも定量的である必要はなく、操作が簡単になる。

(3) この場合のように試料中のウラン濃度が高くて、スパイクとして使用する天然ウランの量を多くすることによって、正確な定量が可能である。

なお、ウランの同位体組成の測定に用いた質量分析計は表面電離によるトリプルフィラメント型のイオン源で、固体専用の CEC 21-702B M.S. である。

(1) 実験

ウランを抽出分離する方法として、tetrapropyl ammonium nitrate (TPAN)—methylisobutyl ketone 抽出法⁷⁾を用いたが、実験に先きだち、この方法を用いて核分裂生成物の除去される割合およびウランの抽出率をそれぞれ検討した。その結果、2回の抽出操作により放射能がバックグラウンドの程度になるまで放射性核分裂生成物が除去でき、またウランの抽出率は99%以上であって、この方法が充分適用できることが判明した。

スパイクに用いた天然ウラン標準溶液は八三酸化ウラン(U_3O_8 -NBS標準試料)を硝酸に溶かして正確に調製し、その同位体組成を質量分析計で測定した。

また、燃料溶液中のウラン同位体組成測定は予備として保存してある燃料ウランについて行なった。正確には、現在(1960年7月)の燃料溶液中のウランについて測定すべきであるが、現在までの燃焼率ではウランの同位体組成変化は無視してよい。

実際の操作はつぎのようにして行なった。あらかじめ一定量のスパイク溶液をケープ内に用意し、これに燃料溶液を正確にはかりとって加えて、均一に混合する。ついで、この溶液の約1 ml (数mgのウランを含む)をとり出し、これに塩析剤として硝酸アルミニウムを添加した TPAN 水溶液を加え methylisobutyl ketone とふりまぜてウランを有機層に抽出する。抽出液は上記の TPAN 水溶液で数回洗浄して核分裂生成物を除去したのち、0.1 N 硝酸とふりまぜてウランを水層に逆抽出した。ともなってきたアルミニウムは炭酸アンモニウムで沈殿分離し、ふたたび硝酸酸性にしたのち同位体組成を測定した。

(2) 実験結果

以上の同位体組成の測定結果より、次式を用いて燃料溶液中のウラン濃度を算出した。

$$x_0 = y_0 \cdot \frac{B_{ik} - C_{ik}}{C_{ik} - A_{ik}} \cdot \frac{b_k}{a_k} \cdot \frac{M_x}{M_y}$$

ここに x_0 および y_0 はそれぞれ試料溶液およびスパイク溶液中のウランのg数、 A_{ik} , B_{ik} および C_{ik} はそれぞれ試料、スパイクおよび混合溶液中の $^{235}U/^{238}U$, a_k および b_k はそれぞれ試料およびスパイク溶液中のウランの ^{238}U mol %, また M_x および M_y はそれぞれ試料およびスパイク中のウランの原子量である。

実験結果を第3表に示す。2回の測定結果はきわめてよく一致している。

第3表 同位体希釈法による燃料溶液中のウランの定量

試料番号	12	13
燃料溶液重量(g)	0.724 ₀	0.522 ₇
スパイク溶液中のウラン重量(g)	0.320 ₇	0.155 ₉
混合溶液中の $^{235}U/^{238}U$	0.0658	0.0840
燃料溶液中のウラン重量(g)	0.124 ₈	0.090 ₀
1 g 燃料溶液中のウラン重量(g)	0.171	0.172

なお、スパイクおよび燃料溶液中のウラン同位体組成はつぎのとおりであった。

$$\begin{aligned} \text{スパイク} \quad & \begin{cases} ^{235}U/^{238}U = 0.00740 \\ ^{238}U \text{ mol \%} = 99.26 \end{cases} \\ \text{燃料溶液} \quad & \begin{cases} ^{235}U/^{238}U = 0.2534 \\ ^{238}U \text{ mol \%} = 79.50 \end{cases} \end{aligned}$$

2. オキシシン抽出光度法

前述の約1,000倍に希釈した燃料溶液1gあたりの表面線量率は3 mr/hr程度であったので、通常のおキシシン抽出光度法⁸⁾によるウランの定量を試みた。

結果を第4表に示す。また、これらの平均値から求めた燃料溶液1g中のウラン量は173 mgとなり、前述の同位体希釈法による定量結果とよく一致している。

第4表 オキシシン抽出光度法による燃料溶液中のウランの定量

試料†採取量 (g)	定 量 値	
	μg	$\mu g/g$
0.980	223	227
1.985	445	224
0.962	218	227
1.976	453	229
		平均 227

† 試料番号14

IV. 各種不純物および添加物の化学分析

鉄, ニッケル, クロム, 銅の定量

炉心タンクステンレス鋼の腐食の程度を知る必要上燃料溶液中の鉄, ニッケル, クロムの定量が要望された。また, 燃料溶液は第5表に示すような化学組成であり, 鉄と銅が触媒として添加されているが, 銅はステンレス鋼には無視しうる程度しか含まれていないので増加することは考えられず, したがってこのものを定量することにより, ある程度まで燃料溶液の濃度変化を知りうるものと考えてその定量を試みた。

なお, 保存燃料溶液中に不純物として存在する鉄, ニッケル, クロム, 銅についても定量を行なった。

第5表 燃料溶液の化学組成 (1 ml 中)

U	248 mg
Fe	275 μ g
Cu	45.8 μ g
Al	7.6 μ g
(H ₂ SO ₄)	約 0.4 M

均質炉燃料中の同様な化学分析は諸外国でも行なわれており, Milner は Harwell 研究所における分析について概説している⁽⁸⁾。この燃料は硫酸ウラニルと硫酸銅の混合溶液であるが, ウラン濃度が低い点(約 5 gU/l), 銅含量の多い点(0.32 g Cu/l), 硫酸酸性度が低い点(0.02 M)で JRR-1 燃料とはなはだしく異なっている。銅については試料が放射性でない場合には高感度ポーラログラフ法がとられているが, 放射性試料には遮蔽下の分析操作が容易であるとの理由から, ジベンジルジチオカルバミン酸錯塩—四塩化炭素抽出光度法を用いている。また, ウランはチオシアン酸錯塩光度法で, ニッケルは銅を抽出分離した残りの水溶液からジメチルグリオキシム光度法で, 鉄は α -フェナントロリン光度法で, クロムはジフェニルカルバジド光度法あるいは電位差滴定法で, それぞれ定量している。なお, この報告では試料の採取法や分析操作の詳細は明らかでないが, 試料量はできるだけ少なくして(0.1 ml 程度)定量を行なっているようである。

著者らは鉄⁽³⁾, ニッケル⁽⁴⁾, クロム⁽⁵⁾, 銅⁽⁶⁾の定量にそれぞれウラン中の不純物の定量法としてすでに分析化学研究室で開拓し, 日常分析にも用いている抽出光度法を選んだ。その概要については後述する再結合器水の分析試験のなかで述べる。これらを放射性試料の分析に用いる場合, もちろん全操作を遮蔽のなかで行なうことができればよいが, 吸光度の測定を遠隔操作

で正確に行なうことは容易なことではない。そこで著者らはこれらの方法を適用するについて,

- (1) 目的元素が他の妨害なしに定量的に抽出されること
- (2) 吸光度測定を行なう抽出溶液に移行する放射能を可及的に小さくすること
- (3) 遮蔽のなかでの遠隔操作が簡潔, 容易であることなどの条件を種々検討した。その結果このいずれをも満足させ得るそれぞれの定量法を確立し, 安全, 正確かつ簡単に放射性試料の分析を行ない得た。

試料のヒョウ量, 分取はホットケープ内で, 抽出ならびに抽出液の洗浄の操作はジュニアケープ内で, 吸光度の測定はケープ外で行なった。ケープ内での抽出および洗浄の操作を簡略にするために, 試薬の混合などはできる限りあらかじめケープ外で行なった。

応急的に試作して用いた諸器具類のなかには, なお操作上改良の余地のあるものも多く, 現在研究開拓が進められつつある。

1. 装置

ジュニアケープ: 抽出洗浄操作は鉄製架台においたジュニアケープ内で行なった。遮蔽は 5 cm 厚の鉛を積み上げ, 3 個のトングス用ボールソケットおよび 5 cm 厚の鉛に相当する遮蔽ガラス(20 cm $\times$ 20 cm)を組み込んだ。この遮蔽は 20 mc の放射能に対し安全である。

ジュニアケープの概略を第4図に示す。

第4図 ジュニア・ケープ概略図

- A: 試料ピン立て コンテナから取出された試料ピンをおく。
- B: 遮蔽壁 クサビ形鉛ブロック(5 cm 厚)を高き 30 cm, 奥行 30 cm に積み上げ, ケープ内に器具を出し入れする場合に放射性試料およびそれらの入った器具をかくす。
- C: 給水装置 先を細くしたガラス管にビニール

パイプをつなぎ、他端をガラスビン(D)につなぐ。ガラスビン内の圧力を上げて洗浄などに要する水をケーブ内へ送る。なお、調節はケーブ外のコックで行なう。

E: マグネチックスターラ I-1 で用いたものと同じ。

F: クロロホルム採取ピペット 5, 10, 20 ml

G: ピペット取付具 ピペットの取りはずしが容易に行なえるようにした。ピペットの上端に真鍮製のリングをビニール管でとりつけてある。

トングスでハンドルを1/4回転するとゴムパッキングがついたパイプがリングをおさえ気密となる。ハンドルを逆回転するとパイプのおさえは簡単にはずれてピペットは容易にとりはずせる(第5図参照)

第5図 ピペット取付具

H: ピストン ケーブ外で操作しピペット内に液を吸い上げ、また排出させる。

I: ジャッキ 15 cm 上下動し、抽出ビーカーをピペットの位置に動かすのに用いる。

J: 抽出ビーカー 第6図に示したように底に突起をつけた三角フラスコおよび首部がすり合わせとなった漏斗よりなる。

第6図 抽出ビーカー

試料溶液は漏斗から入れる。この漏斗があ

るためにはげしく攪拌しても液が外部へ飛散することはない。有機相の取出しはつぎのように行なう。攪拌後約1分間放置のうち、抽出ビーカーをジャッキの上にのせ、ジャッキをあげる。ピペットの先端がビーカー底部の凹部に入ったらジャッキをとめ、ピストンで有機相を吸い上げる。

分光光度計: 島津製 QR-50型, すべて10 mm セルを用いた。

pHメータ: 堀場製 M-3 型ガラス電極 pH メータ

256マルチチャンネル波高分析器: RCL製

シンチレーション計数器: Tracer Lab.製井戸型

サーベイメータ: 東芝製電離槽型(10mr/hr 以上)

および神戸工業製 SM-102型(10 mr/hr 以下)のものをを用いた。

2. 試薬

クロロホルム: 市販一級品を精製して用いた。

フッ化ナトリウム溶液: 特級フッ化ナトリウムの22.1 gをとかして1 lとした。この1 mlは10.0 mgのフッ素イオンを含む。

アンモニア水: 純水にアンモニアガスを通じたものを用い、その他の試薬はすべて特級品を用いた。

模擬燃料溶液: 密度の測定の項で述べたものと同じものを用いた。

核分裂生成物: 硫酸ウラニルを JRR-1 No.13 実験孔で194時間断続照射し、炉の運転停止と同時に取り出して溶解した。この溶液1 mlの γ 放射能は 1×10^5 cpm程度であった。

鉄抽出用試薬混合溶液: 約50 mlの水に1 M 過硫酸アンモニウム溶液 3 ml, 氷酢酸 4 ml, フッ化ナトリウム溶液の一定量(No.8は3.1 ml, No.9は2.9 ml), 1%オキシニ酢酸溶液 3 mlを加え、アンモニア水でpHを3.6に調節する。使用の際は抽出ビーカー中で調合し、正確に20 mlのクロロホルムおよび攪拌用回転子を入れておく。

ニッケル抽出用試薬混合溶液: 約50 mlの水に1 M 酸性亜硫酸ナトリウム溶液 1 ml, 20%クエン酸溶液 5 mlを加えたのちpHを9.5に調節し、ついで1%ジメチルグリオキシム・アルコール溶液 1 mlを加える。使用の際は抽出ビーカー中で調合し、正確に20 mlのクロロホルムおよび攪拌用回転子を入れておく。

クロム抽出用試薬混合溶液: 約50 mlの水に1 M 酸性亜硫酸ナトリウム溶液 1 ml, 氷酢酸 5 ml, 2% 2-メチルオキシニ酢酸溶液 3 mlを加え、アンモニア水でpHを5.5に調節する。使用の際は抽出ビーカー中で調合し、

直前に約85℃に加温して攪拌用回転子を入れておく。

クロム洗浄溶液： 分液漏斗中で約2 M 炭酸アンモニウム溶液 20 ml, 1 M シアン化カリウム溶液 10 ml, 1 M 硫酸ヒドロキシルアミン溶液 20 ml を混合し、液量を 100 ml とする。約10 ml のクロロホルムとふりまぜ、有機相を分離したのちぬれた濾紙で濾過しクロロホルムを飽和しておく。使用の際は上述の混合溶液の 50 ml を抽出ビーカーにとり、回転子を入れておく。

銅抽出溶液： 約 50 ml の水に 1 M 酸性亜硫酸ナトリウム溶液 1 ml, 氷酢酸 5 ml, 1 % オキシソ 酢酸溶液 3 ml を加えてアンモニア水で pH を 3.3 に調節する。使用の際は抽出ビーカー中で調合し、正確に 20 ml のクロロホルムおよび攪拌用回転子を入れておく。

銅洗浄溶液： 分液漏斗中でクロロホルムとふりまぜ、有機相を分離した後ぬれた濾紙で濾過した水 100 ml に冷却しながら 20 g の水酸化ナトリウムを溶解する。使用の際は上記の溶液の 50 ml を抽出ビーカーにとり、攪拌用回転子を入れておく。

3. 定量操作

ホットケーブル内でヒョウ量、分取した試料は鉛コンテナに入れて1つずつジュニアケーブルへ運び、つぎに述べるそれぞれの操作に従って定量を行なった。

(1) 鉄

あらかじめケーブル内に用意したビュレットより試料ビン中へ 1 M 酸性亜硫酸ナトリウム溶液 2 ml を加えたのち、鉄抽出用試薬混合溶液を入れた抽出ビーカー中へ注ぎ込む。少量の水で洗い落したのちビーカーの標線まで水を加えて水溶液量を 100 ml とする。マグネチックスターラの上にビーカーをのせ 2 分間攪拌して抽出を行なう。ついで抽出ビーカーはジャッキの上において上昇させ、クロロホルム層を 5 ml のピペットで吸い上げる。ここで抽出した残りの溶液の入ったビーカーをケーブル内の遮蔽域に移したのち、吸い上げた 5 ml のクロロホルム溶液をあらかじめ 1 g の無水硫酸ナトリウムを入れた小形ビンにとる。ついでこれをケーブル外へ持ち出し表面線量率を測定したのち、通常の操作に従いクロロホルムを対照として 580 mμ の吸光度を測定して鉄量を求める。なお、あらかじめ求めた鉄 1 μg あたりの吸光度は 0.00349 であり、ブランクの吸光度は 0.000 であった (定量範囲 10~300 μg)。

一方、抽出残液はケーブル内で抽出ビーカーよりガラスビンに移し、ただちに遮蔽したキャリアーで保管庫へ運び、つぎの定量操作に支障をきたさないようにする。

(2) ニッケル

ニッケル抽出用試薬混合溶液を入れた抽出ビーカーへ

試料を移したのち、鉄の場合と同様に操作して抽出を行なう。ケーブル外へ取り出されたクロロホルム相の 375 mμ の吸光度を測定し、あらかじめ求めた検量線よりニッケルを求める。ニッケル 1 μg あたりの吸光度は 0.00287 であり、ブランクの吸光度は 0.000 であった (定量範囲 10~400 μg)。

(3) クロム

使用直前に約85℃に加温したクロム抽出用試薬混合溶液を入れた抽出ビーカー中に試料を注ぎ込み、氷冷ののち鉄の場合と同様にしてクロムを抽出する。抽出溶液の 10 ml をクロム洗浄溶液を入れた別の抽出ビーカーへ移し、抽出のときと同様にして 5 分間攪拌して洗浄を行なう。洗浄したクロロホルム層の 5 ml をケーブル外へとり出し、クロロホルムを対照として 410 および 580 mμ の吸光度を測定する。残留する鉄を補正するため 580 mμ の吸光度に 0.70* をかけた値およびブランク値として 0.018 を 410 mμ の吸光度から差し引いて検量線からクロム量を求める。クロム 1 μg あたりの吸光度は 0.00675 であった (定量範囲 5~150 μg)。

(4) 銅

銅抽出用試薬混合溶液を入れた抽出ビーカーへ試料を移したのち鉄の場合と同様にして攪拌抽出を行ない、抽出溶液の 10 ml をクロムの場合と同様に銅洗浄溶液で攪拌洗浄する。抽出液の 5 ml をケーブル外に取り出し、クロロホルムを対照として 410 および 580 mμ の吸光度を測定する。残留する鉄を補正するため 580 mμ の吸光度に 0.94** をかけた値およびブランク値として 0.006 を 410 mμ の吸光度から差し引き、検量線より銅量を求める。銅 1 μg あたりの吸光度は 0.00465 であった (定量範囲 10~200 μg)。

2. 諸検討

JRR-1 は約 2,100 時間運転され、総出力は約 50,000 kWh であり、この数字から算定された 1960 年 7 月末現在の燃料溶液 1 ml あたりの放射能は約 15 mc である。また 1 ml あたり 0.01 mc 以上の放射能をもつ核分裂生成物は ^{89}Sr , ^{90}Sr - ^{90}Y , ^{91}Y , ^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{103}Ru - ^{103}Rh , ^{106}Ru - ^{106}Rh , ^{137}Cs - ^{137}Ba , ^{141}Ce , ^{144}Ce - ^{144}Pr , ^{147}Nd - ^{147}Pm などと推定された。このような強放射性試料溶液を用いて直接光度定量することは現在のところきわめて困難である。さきに述べたように著者らは抽出光度法によりほとんどの放射性核種を分離するとともに、その抽出溶液を用いて遮蔽の外で光度定量を行なうべく検討を進めた。

* $a_{395}^{\text{Fe}}/a_{580}^{\text{Fe}}=0.70$

** $a_{410}^{\text{Fe}}/a_{580}^{\text{Fe}}=0.94$

ジメチルグリオキシムはニッケルに対して特性的でありこの点で大いに期待された。オキシムあるいはその誘導体の2-メチルオキシムを用いる抽出光度法で有機相に抽出されてくることが考えられるものは、前述の核種のうちセリウム、ルテニウム、ジルコニウム、ニオブであるが、適当なマスキング剤、抽出 pH の選択あるいは抽出液の洗浄によりこれらを除くことができると考えられた。これらの検討は核分裂生成物および模擬燃料溶液を用いて行ない、目的元素の光度定量を試みると同時に有機相、水相の放射能を計数して核分裂生成物の分配を検討した。

検討の結果確立された前述の定量操作に従って行なった実験結果は第6表に示すように満足すべきものであった。

第6表 模擬燃料による検討結果⁽¹⁾

定量元素	定量値 ⁽³⁾ (μg)	有機相 5 ml 中の γ 放射能 ⁽⁴⁾	
		cpm	汚染率 (%)
Fe	290	133 74	<0.1
Ni ⁽²⁾	76.2	0 20	<0.1
Cr ⁽²⁾	50.2	51 99	<0.1
Cu	46.1	66 38	<0.1

(1) 模擬燃料 1 ml を使用 (第5表参照)

(2) Ni は 75.0 μg , Cr は 50.0 μg をそれぞれ添加

(3) いずれも3回の定量値の平均

(4) 添加した核分裂生成物の γ 放射能は $9.8 \times 10^4 \text{ cpm}$

模擬燃料溶液はいずれも 1.35 g をヒヨウ取し、そのなかに含まれていないニッケル、クロムはそれぞれ添加して光度定量を行ない、測定に用いる有機相の 5 ml について γ 放射能の計数を行なった。鉄の定量値が燃料溶液中の含量より大きいのは模擬燃料をつくる時に用いた試薬中の不純物と考えられる。

燃料溶液中には水の放射線分解のために過酸化水素が生成されていることも考えられ、もしこのものがかなり存在するとこれらの抽出光度法に影響を与えるので、この影響を避けるために亜硫酸ナトリウムを加えることにした。

そのほか抽出を行なう時に目的金属が定量的に抽出される条件、検量線などの詳細な検討を行なった。

(1) 鉄

鉄、バナジンを除くすべてのオキシ錯塩のクロロホルム抽出液は 400 m μ 前後に吸収極大をもち、500 m μ 以上での吸収は無視しうる程度である。したがって、オキシ抽出光度法で鉄を定量する場合、かなりの量

の他金属が共存しても 580 m μ で吸光度を測定するならばそれらの影響をうけない⁽⁹⁾。しかし燃料溶液の分析の場合には、前述のように核分裂生成物が同時に抽出されると吸光度の測定が困難となるので、核分裂生成物が抽出されずにしかも鉄が定量的に抽出される条件を求める必要があった。

鉄オキシ錯塩は pH 2.4 から強アルカリ性に至る広い pH 範囲から定量的に抽出される⁽⁹⁾。酢酸でウランをマスクして抽出を行なう方法では、抽出 pH が高いほど鉄とともに抽出されてくる核分裂生成物が多くなり、pH 5.3 では約 18% も抽出された。したがって pH は低いほどよいわけであるが、鉄錯塩は酢酸の影響をうけて pH 4.0 以上でないと定量的に抽出することができず、過硫酸アンモニウムを添加することにより酢酸の影響は除きえたが、pH 3.0 で抽出を行なってもなお 10% 程度の放射能が有機相へ移ってくることがわかった。これは γ 線エネルギーから⁹⁵Zr-⁹⁵Nb と推定された。そこでこれらを除くためにマスキング剤として過酸化水素あるいはシュウ酸を用いたり、抽出溶液をアルカリ溶液 (pH 12.5)、塩化カリウム-塩酸溶液 (pH 2.7) あるいは EDTA 溶液で洗浄するなどの試みを行なったが、いずれもさしたる効果はみられなかった。シュウ酸をマスキング剤として用いた場合の詳細な検討は⁹⁵Zr と⁹⁵Nb との分離に関連して別に報告する予定であるが、この方法でなお除去できない放射性核種は⁹⁵Nb であることが確認された。

著者らはさきにフッ素イオンでウランをマスクし、オキシ抽出光度法によりウラン中のニオブの定量を行なったが⁽³⁾、このとき得た知見によれば、オキシ錯塩の抽出に及ぼすフッ素イオンの影響は、鉄<ニオブ<ジルコニウムの順に大きかった。そこでこの性質を利用して、ニオブ、ジルコニウムは抽出されずにしかも鉄が定量的に抽出される pH 範囲を検討した。その結果は第7図に示すように、ウラン 200 mg に対しフッ素イオンを 50 mg の割合で加えた場合 pH 3.3~3.7 から抽出を行なえばよいことがわかった。前述の定量操作に従って放射能の分配を検討した結果を第6表に示す。抽出溶液中の γ 放射能は微々たるものであった。

この場合添加するフッ素イオンの量は、定量的に鉄が抽出される pH 範囲に影響を及ぼすので、ウランの存在量に対して常に一定 ($\pm 5\%$ の誤差は許される) にする必要があり、これは分析試料の採取量からあらかじめ計算により求めることにした。

亜硫酸イオンは pH 5 以下では鉄錯塩の抽出に影響

U 200 mg, F' (NaF) 50 mg, 1MNaHSO₃ 2 ml,
1M(NH₄)₂S₂O₈ 3 ml

第 7 図 鉄、ニオブオキシシ錯塩の抽出に及ぼす
フッ素イオンの影響

を及ぼすので、これを分解するために過硫酸アンモニウムを加えることにした。なお、過剰のこの試薬の影響はない。また、pH の調節を容易にするために氷酢酸 4 ml を加えることにし、燃料溶液 (0.4 M 硫酸酸性) 約 0.6 g が加わったときの pH が 3.5 ± 0.05 になるように混合溶液の pH は 3.6 に調節することにした。

(2) ニッケル

ジメチルグリオキシムによるウラン中の微量ニッケルの抽出光度法⁽⁴⁾をそのまま用いた。ジメチルグリオキシムはニッケルに対して特性的であり、燃料溶液中の核分裂生成物は有機相に抽出されてくることが考えられず、前述の定量操作に従って検討した結果も、第 6 表に示したように有機相中には核分裂生成物はほとんど移行してしない。また、実際の試料の定量を終ったあとのクロロホルム相についても放射能は無視しうる程度であった。なお、この定量法では銅錯塩が抽出されて妨害となるといわれているが⁽¹⁰⁾、著者らの検討した結果では、100 μ g 程度までは影響しない。また亜硫酸イオンは影響しなかった。

(3) クロム

2-メチルオキシシによるウラン中の微量クロムの抽出光度法⁽⁶⁾を適用した。はじめ亜硫酸ナトリウムを加えずに行なった核分裂生成物の分配の検討結果では、20%近い γ 放射能が有機相に移り、この放射性核種は γ 線エネルギーから ¹⁰³Ru と推定された。このものは亜硫酸ナトリウムを添加することにより抽出されなくなり、移行してくる放射能はきわめて少なかった。ルテニウムの挙動はその原子価状態によって複雑であり、そのオキシシあるいは 2-メチルオキシシ錯塩の性質

などについてはまだ解明されていないが、おそらく亜硫酸イオンによって還元され錯塩を生じなくなるためであろうと考えている。

クロムの 2-メチルオキシシ錯塩を定量的に抽出するには加温して熟成する必要がある、このためにクロム抽出用試薬混合液にあらかじめクロロホルムを加えておくことはできないので、熟成ののちにケープ内で一定量を加えることにした。また熟成は試薬混合溶液をあらかじめ 85℃ に加温しておき、試料を加えてから 10 分間放置すれば充分であり、その後水冷してから抽出を行なうことにした。

(4) 銅

オキシシによるウラン中の微量銅の定量法⁽⁶⁾を適用した。酢酸でウランをマスクして pH 3.5 から抽出した場合、クロロホルム相にはなお 5% 程度の放射能が残っているが、同時に抽出されてくる鉄を除去するために 20% 水酸化ナトリウム溶液で洗浄を行なえば、第 6 表のようにそれらは 0.1% 以下になることがわかった。

4. 定量結果

燃料溶液の分析は鉄、ニッケル、銅、クロムの順で行なった。それらの定量結果とともに抽出溶液の表面線量率を第 7 表に示す。

第 7 表 燃料溶液中の鉄、ニッケル、クロム、
銅の定量結果

試料 番号	定 量 元 素	燃料溶液 採 取 量 (g)	定 量 値		測定溶液の 表面線量率 (mr/hr)
			μ g	μ g/g	
8	Fe	0.6517	404	622.	1.2
9		0.6028	366	608.	1.5
1	Ni	1.3098	151.6	116.	0.2
3		1.0587	133.2	126.	0.3
10		0.6369	81.0	127.	0.2
2	Cr	1.3070	96.8	73.4	0.5
4		1.0100	74.8	74.0	0.7
7	Cu	1.0449	61.4	58.7	0.5
11		0.6696	39.7	59.2	0.3

またそれぞれの吸光度を測定し終ったクロロホルム溶液の 1 ml をポリエチレン棒ビンにとり、256 チャンネル波高分析器で測定した γ 線スペクトルを第 8 図 (a)~(e) に示す。

第8図(a) 燃料溶液の放射能(No. 14)
(原液 $\times 1.31 \times 10^{-3}$) 1 ml

第8図(b) 抽出溶液の放射能
鉄の定量 (No. 8)

(1) 鉄

試料No. 8, 9で定量を行なった。はじめに予想した以上に鉄が多く、定量範囲をはるかに超えていたようであったので、抽出溶液の 5 ml をクロロホルムで 2 倍に希釈したのち吸光度を測定した。

(2) ニッケル

試料No. 1, 3で定量を行なったが、No. 1は抽出が不完全のようであったので予備にとってあった試料No. 10で再分析を行なった。

第8図(c) 抽出溶液の放射能
ニッケルの定量 (No. 3)

第8図(d) 抽出溶液の放射能
クロムの定量 (No. 2)

第8図(e) 抽出溶液の放射能
銅の定量 (No. 7)

(3) クロム

試料No. 2, 4を用い、なんら問題なく予定通り定量を行ない得た。

(4) 銅

試料No. 7, 11を用いて定量を行なった。なお、はじめはNo. 6を用いる予定であったが、試薬の添加を誤り定量し得なかった。

5. 保存燃料溶液の分析

燃料溶液の分析に関連して保存燃料溶液中に不純物として存在している鉄、ニッケル、クロム、銅の定量を行なう必要が生じた。保存溶液*は Bottle No. 8₀のものをを用いてヒヨウ量採取した。このものの1 g中には302 mgのウランを含む。定量はいずれも後に述べる抽出光度法を用いて行なった。定量結果を第8表に示す。

第8表 保存燃料溶液†の分析結果

定 量 元 素	試 料 採 取 量 (g)	ウ ラ ン 量 (mg)	定 量 値 (μg)	ウ ラ ン 183.1 mg中†† (μg)
Ni	0.6488	195.9	7.7	7.2
	0.6433	194.3	7.3	6.9
Fe	0.6442	194.5	27.4	25.8
	0.6470	195.4	27.6	25.8
Cu	0.2431	73.4	<0.3	< 0.5
	0.2147	64.8	<0.3	< 0.5
Cr	0.6750	203.9	7.1	6.4
	0.6426	194.1	6.7	6.4

† Bottle No. 8₀ (JAERI-1003-C参照)。

†† はじめの臨界時の燃料溶液 1 g 中のウラン量は 183.1 mg であった(同上)。

燃料溶液中の銅の定量値は燃料の溶解時に添加された量の2倍近くであり、保存燃料中にはかなり多量の銅が存在するものと予想されたので、試料採取量を少なくしたが、予想に反して銅は少なく定量下限以下であった。

これらの分析値から硫酸ウラニル中の不純物として換算し、Mallinckrodt の分析値と比較したものを第9表に示す。

第9表 硫酸ウラニル中の不純物† (ppm)

元 素	ス ペ ッ ク	M 社†† 分 析 値	本 分 析 値
Fe	200	60	85.4
Ni	50	30	23.5
Cr	-	-	21.1

† U in $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} = 0.6057$ として換算(JAERI-1003-C参照)

†† Mallinckrodt 社

V. 結果の総括

燃料溶液についての以上の諸分析結果を、まとめて第10表に示す。なお、臨界時の燃料溶液についてのそれぞれの値もあわせ掲げる。この値は添加量と保存燃料中の不純物の分析結果より算出したものである。

第10表 試験時の燃料溶液と臨界時の燃料溶液との比較

元 素	燃料溶液 1 g 中の存在量			
	試験時	臨界時	添加量 ⁽³⁾	UO ₂ SO ₄ 中の不純物 ⁽⁴⁾
U (g)	0.171 ₅ ⁽¹⁾ 0.173 ⁽²⁾	0.1831	0.1831	-
Fe (μg)	615	228	202	25.8
Ni (μg)	127	7.1	-	7.1
Cr (μg)	74	6.4	-	6.4
Cu (μg)	59	33.7	33.7	<0.5
密 度 (g/cm ³)	1.32	1.35		

(1) 同位体希釈法による定量値

(2) オキシソ抽出光度法による定量値

(3) JRR-1 臨界実験 (JAERI-1003-D) より計算

(4) 保存燃料中の不純物の分析結果よりウラン 0.1831g に相当する量を算出

ウラン濃度の低下ならびに密度の減少は明らかであり、ウランが再結合器内にほとんど移行していないこと(後述の再結合器水の化学分析参照)、ならびに再結合器水が減少していた事実(第I報参照)より、燃料溶液が再結合器水の移行によって希釈されていると考え、その水の量をウランの濃度および密度の変化より計算すると第11表のようになる。

第11表 混入した水の量の推定

	臨 界 時	試 験 時	臨 界 時 燃 料 溶 液 1 g に 混 入 し た 水 の 量 (g)	混 入 し た 水 の 全 量 †† (kg)
燃料溶液 1 g 中のウラン量 (g)	0.1831	→ 0.171 ₅	0.069 ₄	2.4 ₆
	0.1831	→ 0.173	0.060 ₁	2.1 ₃
密 度 (g/cm ³)	1.35	→ 1.32	0.069 †	2.5

† 水が加わったために生ずる容量変化に加成性が成立するものとして計算

†† 臨界時の全燃料溶液量は35,556 gである (JAERI-1003-D参照)

この結果より、約2.5 kgの水が混入して臨界時の約35.5 kgの燃料溶液は、約38.0 kgとなっていることに

* JAERI-1003-C 参照

なり、したがって第10表の数値より臨界時ならびに試験時における全燃料溶液中の鉄、ニッケル、クロムおよび銅の全量ならびにその増加量を算出すると第12表のようになる。鉄、ニッケル、クロムの増加は炉心タンクの腐食によるものと考えてよく、銅の増加についての原因は明らかでない。

第12表 鉄、ニッケル、クロムおよび銅の増加量

元 素	臨界時燃料溶液中の全量 (g)	試験時燃料溶液中の全量 (g)	増 加 量 (g)
Fe	8.0 ₉	23.4	15.3
Ni	0.25 ₂	4.8 ₃	4.5 ₈
Cr	0.22 ₇	2.8 ₁	2.5 ₈
Cu	1.2 ₀	2.2 ₄	1.0 ₄

Ⅶ. その他の分析試験

燃料試験に関連して、再結合器水について炉心タンクより移ったウランおよび容器の腐食により生じたニッケル、クロムの定量を行なう必要があった。これらの分析にはすでに分析化学研究室で開拓された抽出光度法をそのまま用いた。なお、これら諸金属の他に硫酸イオンの定量も行なった。

また、ドレイン・タンク内の残留液あるいはその器壁に付着しているウラン、鉄、ニッケルの定量を再結合器水の分析とはほぼ同様の方法で行なった。

1. 再結合器水の化学分析

JRR-1の反応度の低下は燃料溶液の濃度の低下に起因することも考えられ、再結合器内の水のなかにはかなりの燃料溶液が移行し、相当量のウランが存在することも予想された。したがって、その放射能もかなり強いものと考えられ、試料量が少なくてすむ点、複雑な処理操作を必要としない点などから、ポーラログラフ法によるウランの定量を行なうべく、詳細に検討準備を行ないその定量を試みたが、ウラン量は予想外に少なく、また放射能の強さもあまり大きくはなかった。ウラン存在量がポーラログラフ法による定量範囲のほとんど下限であり、定量値の信頼性が乏しかったので、感度、正確さ、再現性などですぐれているオキシニ抽出光度法⁽²⁾を用いて定量を行なった。その他、ステンレス鋼から腐食によって入ってきた鉄はオキシニ抽出光度法⁽³⁾で、ニッケルはジメチルグリオキシム抽出光度法⁽⁴⁾で、クロムは2-メチルオキシニ抽出光度法⁽⁵⁾で、また硫酸イオンはクロム酸イオン置換光度法⁽¹¹⁾で、それぞれ定量した。これらの定量の場合、試料

の採取はケープの中で、抽出などの操作は鉛レンガを積んで前面を遮蔽したフードの中で行ない、とくに試料が散逸しないように注意した。

試料は2種あり、6月10日に静かにとり出したものは無色透明であったが、6月14日にもう1度元へ戻してかきまぜたのち取り出したものは黄色で、コロイド性沈殿があった。前者を試料A、後者を試料Bと呼ぶ。なお、試料Bは分析後1昼夜放置したとき沈殿物は沈降し、溶液は無色透明になっていた。また、試料のpHは3.43であった。試料Aは200ml、試料Bは500mlをとり、いずれもNo.5 A 濾紙で濾過し、濾液は濃塩酸1mlを加えて酸性としたのち、濾過残分は塩酸で加熱溶解し、分液してそれぞれのウラン、鉄、ニッケルおよびクロムの定量を行なった。また硫酸イオンは試料Bの濾液について定量を行なった。

(1) 定量法の概略

ウラン、鉄、ニッケル、クロムの定量法の詳細はそれぞれの原報にゆずり、ここではその概略を述べる。なお、試薬および機器はいずれも原報で用いているものと同じものを用いた。

a. ウランおよび鉄の定量⁽²⁾⁽⁹⁾

約50mlにした酸性試料溶液に2%オキシニ硫酸溶液を加え、アンモニア水でpHを8.6±0.2に調節する。分液漏斗に移して液量を100mlとしたのち、正確に20mlのクロロホルムを加えて1分間ふりまぜ、ウランおよび鉄などのオキシニ錯塩を抽出する。クロロホルム相の約半分を別の分液漏斗に用意した0.5M炭酸アンモニウム溶液の20ml(クロロホルム飽和)とふりまぜてウランを逆抽出し去る。それぞれのクロロホルム相は1gの無水硫酸ナトリウムを入れた小形ビンにとり脱水する。ブランクを対照とした後者の580mμの吸光度から鉄を、後者を対照とした前者の380mμの吸光度からウランを定量することができる。

b. ニッケルの定量⁽⁴⁾

約50mlにした試料溶液に30%クエン酸アンモニウム溶液5mlを加え、アンモニア水を加えてpHを8.8~10.5に調節する。分液漏斗に移して1%ジメチルグリオキシムアルコール溶液1mlを加え、液量を100mlとする。正確に10mlのクロロホルムを加え、1分間はげしくふりまぜてニッケル錯塩を抽出する。クロロホルム相は無水硫酸ナトリウムを用いて脱水したのち375mμの吸光度をブランクを対照として測定し、あらかじめ求めた検量線よりニッケルを定量する。

c. クロムの定量⁽⁵⁾

約50mlにした試料溶液に2%2-メチルオキシニ

酢酸溶液 3 ml を加えて pH を 5.3~6.0 に調節する。1M 酸性亜硫酸ナトリウム溶液 1 ml を加え、60°~70℃ に 5 分間加温して放冷ののち分液漏斗に移す。液量を 100 ml としたのち、正確に 10 ml のクロロホルムを加えてふりまぜてクロム錯塩を抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水ののち 410 および 580 m μ の吸光度を測定し、伴ってくる鉄の補正を行なってクロムを定量する。この場合、鉄がクロムの 10 倍程度ならば、鉄による 580 m μ の吸光度を測定し、補正を行なってクロムを定量することができる。しかしクロムにくらべて鉄がはなはだしく多い場合、またはより正確にクロムを定量するには鉄の大部分を除去すべきであり、このためには抽出したクロロホルム相を別の分液漏斗に移し、炭酸アンモニウム-シアン化カリウム-ヒドロキシルアミン混合液とふりまぜればよく、この洗浄により 2 mg 程度までの鉄の大部分を逆抽出除去することができ、残留するわずかの鉄の補正を行なえばよい。

d. 硫酸イオンの定量

硫酸バリウム沈殿の肉眼観察による半定量的な予備試験で、硫酸イオンは試料溶液 1 ml 中に 10~20 μ g 存在することがわかったので、加藤ら⁽¹¹⁾のクロム酸イオン置換光度法を用いることにした。しかし本試料の場合、ウラン、鉄の妨害も考えられたので、標準添加法によって定量を行なった。定量法の概略はつぎのとおりである。

試料溶液の一定量ずつを 100 ml メスフラスコにいくつかとり、それぞれに種々の量の硫酸イオンを添加したのち緩衝溶液(4N 酢酸-1N 酢酸ナトリウム混合溶液) 2 ml および 2%クロム酸バリウム溶液(5%過塩素酸溶液) 3 ml を加えて pH を 1.1~4.4 に調節する。2 分間はげしくふりまぜたのち 6N アンモニア水 2 ml を加えて標線までうすめる。5 分間放置ののち乾燥濾紙でクロム酸バリウムの沈殿を濾別し、濾液のクロム酸イオンの 370 m μ における吸光度を測定する。添加量に対するそれぞれの吸光度をプロットし、外挿して硫酸イオン量を求める。

(2) 定量結果

ウランおよび鉄の定量結果を第 13 表に示す。試料 A, B ともコロイド状の水酸化鉄を含んでおり、このものの大部分は濾液中に移っていた。ウランは両試料とも濾過残分中にはほとんど検出できなかった。また、試料 A のウラン定量値は試料 B よりやや低い値が得られている。同様に試料 A, B について前述の操作に従ってニッケルおよびクロムの定量を行なった結果を第 14, 15 表に示す。硫酸イオンの定量は試料 B の濾

第 13 表 再結合器水中のウラン、鉄の定量結果

試料	定 量 値 (μ g)		定 量 値 (μ g/ml)	
	U	Fe	U	Fe
A 濾液 (ml) 10	129	11.8	12.9	1.2
20	264	23.6	13.2	1.2
30	405	33.9	13.5	1.1
200ml の 濾過残分 $\frac{1}{5}$	9	17.1	0.2	0.4
$\frac{1}{2}$	16	40.6	0.2	0.4
B 濾液 (ml) 5	73	16.8	14.6	3.4
10	144	32.8	14.4	3.3
20	288	65.0	14.4	3.3
500ml の 濾過残分 $\frac{1}{5}$	9	181.	0.1	1.8
$\frac{1}{5}$	8	181.	0.1	1.8

液について行なった。40 ml の試料にそれぞれ 400, 500, 700, 800, 1,000, 1,200 μ g の硫酸イオンを添加して前述のように操作して定量を行なった結果、40 ml 中に 650 μ g の硫酸イオンが検出された。

第 14 表 再結合器水中のニッケルの定量結果

試料	Ni 定 量 値	
	μ g	(μ g/ml)
A 濾液 (ml) 20	21.5	1.07
50	52.9	1.06
200ml の濾過残分 -	-	-
B 濾液 (ml) 10	13.5	1.35
20	27.1	1.35
500ml の濾過残分 $\frac{1}{5}$	7.3	0.074

第 15 表 再結合器水中のクロムの定量結果

試料	クロム 定 量 値	
	μ g	(μ g/ml)
A 濾液 (ml) 40	10.0	0.25
200ml の濾過残分 $\frac{1}{10}$	2.3	0.11
B 濾液 (ml) 20	5.8	0.29
30	9.1	0.30
500ml の濾過残分 $\frac{1}{5}$	4.0	0.04

以上の検討結果より、再結合器水中には若干の沈殿物が存在することがわかった。したがって、静かに取り出された試料 A より、攪拌したのち取り出された試料 B の方が再結合器水を代表できるものであると考え、その分析結果をまとめて第 16 表に示す。炉心タンク

より再結合器に移行したウランは少量で 120 mg 程度と推定され、その約 3 倍当量の割で硫酸イオンが移行しているようである。なお、定量された鉄、ニッケル、クロムはいずれも再結合器の腐食によるものと考えられる。

第 16 表 再結合器水の分析結果総括

定 量 元 素	$\mu\text{g/ml}$			mM		
	母液	残分	全量	母液	残分	全量
U	14.4	0.1	14.5	0.061	-	0.061
Fe	3.27	1.81	5.08	0.059	0.032	0.091
Ni	1.35	0.07	1.42	0.024	0.001	0.025
Cr	0.30	0.04	0.34	0.006	0.001	0.007
SO_4^{2-}	16.1	-	16.1	0.168	-	0.168

2. ドレイン・タンク洗浄水の分析

ドレイン・タンクはその構造上約 60 ml の燃料溶液が残留しているといわれ、内壁には付着したウラン、ステンレス鋼の腐食による鉄、ニッケルの存在が考えられた。燃料溶液の取り出しに先立ちその洗浄を行なうとともに、このなかの全ウラン量を定量することにした。

洗浄は 1 l ずつの純水で 5 回行なったあと、約 30 l の水を注入、満水したのち取り出した。これらを順次試料 No. 1 ~ 6 とする。

ウランは全試料について、ニッケル、鉄は No. 1, 5, 6 について、それぞれ再結合器水の分析と同じ方法で定量した。

定量結果をまとめて第 17 表に示す。No. 6 試料の分

第 17 表 ドレイン・タンク洗浄水の分析結果 ($\mu\text{g/ml}$)

試料 No.	U	Fe	Ni
1	236.	25.8	6.29
2	140.	-	-
3	29.6	-	-
4	8.8	-	-
5	11.6	0.76	0
6	4.86	<0.1	<0.05

析結果より洗浄は充分であると考えてよい。なお、ウランの全量は 2.7 g となる。

また、試料の No. 1 ~ 5 のウラン定量値からドレイン・タンクのホールドアップ (残留液量) の算出を試みた。

すなわち、はじめの残留液量 V (ml) と各回の洗浄ののちの残留液量が等しく、しかもタンク内では常に均一になるとし、各回にとり出された洗浄水中のウラン濃度をそれぞれ $a_1, a_2, \dots, a_n, a_{n+1}$ ($\mu\text{g/ml}$) とすると、1,000 ml ずつの洗浄ではつぎの一般式が成立する。

$$\frac{a_n \cdot V}{V + 1,000} = a_{n+1}$$

1 回、2 回の洗浄水の分析結果から計算して得られた残留液量は 63 ml となり、別の方法で推定された約 60 ml (第 I 報参照) とよく一致したが、3 回以後の分析値より計算した値は 268,423 ml となり、はなはだしく大きくなってしまった。これは器壁にウランがかなり多量に付着しており、洗浄液注入時にそれらが洗い落されたためであろうと推定される。

(1960年 12月12日 受理)

— 参 考 文 献 —

- (1) 小森卓二, 田村修三: 質量分析, (投稿中).
- (2) K. MOTOJIMA, H. YOSHIDA, K. IZAWA: *Anal. Chem.*, **32**, 1083 (1960).
- (3) K. MOTOJIMA, H. HASHITANI: *ibid.*, **33**, 48 (1961).
- (4) 本島健次, 橋谷博, 勝山和夫: 本誌, (投稿中).
- (5) K. MOTOJIMA, H. HASHITANI: *Anal. Chem.*, (近く印刷の予定).
- (6) 本島健次, 橋谷博, 吉田秀世: 分析化学, **10**, 79 (1961).
- (7) W. J. MAECK, G. L. BOOMAN, M. C. ELLIOTT, J. E. REIN: *Anal. Chem.*, **30**, 1902 (1958).
- (8) G. W. C. MILNER: *TID-7568*, (Part 1), 24 (1959).
- (9) 本島健次, 橋谷博: 分析化学, **9**, 152 (1960).
- (10) 鈴木正巳: 同上, **8**, 432 (1959).
- (11) 加藤武, 野溝靖璋, 新良宏一郎: 日化, **76**, 373 (1955).