研究論文

132. Die Radiochemische Bestimmung des Plutoniums in dem in JRR-1 Bestrahlten Uran

Von Kenju WATANABE*

Small amounts of plutonium were determined radiochemically after separating plutonium from uranium and fission products by the ion exchange methods.

Seven normal nitric acid solution of irradiated uranium target was passed through the anion exchange resin, Dowex 1. Uranium and fission products were washed out with 7 N nitric acid, while nitrate complex of plutonium (IV) was adsorbed on the resin bed. Plutonium was eluted with 5 % hydroxylamine hydrochloride solution. The solution containing both plutonium and hydroxylamine was passed through the cation exchange resin, Dowex 50, in order to remove the hydroxylamine. After washing the resin with 0.3 N nitric acid, plutonium was eluted with 7 N nitric acid.

The synthetic samples containing 2~200 mg of uranium besides 0~4,500 dpm of ^{239}Pu were treated by the above method in order to determine the interference of uranium content on the recovery of plutonium. The recovery of plutonium is not affected practically with less than 200 mg of uranium. The recovery of plutonium is about 92% in this method.

Amounts of plutonium in the uranium samples irradiated for 66.5 hr in the experimental hole No. 2N of JRR-1 and for 194 hr in the experimental hole No. 13 were 79 dpm ^{239}Pu /mg ^{238}U and 73 dpm ^{239}Pu /mg ^{238}U , respectively. 4,890 dpm Pu/mg ^{238}U was found in the uranium irradiated for 50,000 kWh in JRR-1.

EINLEITUNG

Wie in der vorigen Mitteilung⁽¹⁾ gezeigt war bei den Abtrennungsprozessen des Plutoniums aus dem in JRR-1 bestrahlten Uran die Bestimmung geringer Mengen von Plutonium erforderlich, um die Mengen des im bestrahlten Uran produzierten Plutoniums und das Verhalten des Plutoniums auf verschiedenen Stufen der Prozesse zu prüfen. Die Mengen des Plutoniums in dem in JRR-1 bestrahlten Uran sind klein, weil der Neutronenflux dieses Kernreaktors niedrig ist ($10^{11}\text{n/cm}^2\cdot\text{sec}$). Zur Bestimmung von Plutonium sind viele Methoden bekannt, aber für die Bestimmung geringer Mengen dieses Elementes ist die radiometrische Methode nach Trennung des Plutoniums von Uran und Spaltprodukten durch Solventextraktionen^{(2)~(5)} oder Ionenaustauschmethoden⁽⁶⁾⁽⁷⁾ häufig angewandt worden. Die Trennung dieses Ele-

mentes durch Ionenaustauscher beruhte in den Arbeiten von Phillips und Foster⁽⁶⁾⁽⁷⁾ darauf, dass Plutonium (IV)-ion in Salpetersäure-Lösung einen negativ geladenen Komplex bilden kann, der an dem Anionenaustauscherharz adsorbiert wird, während Uran und Spaltprodukte im Effluent zu finden sind.

In der vorliegenden Arbeit wird die radiometrische Bestimmung des mit JRR-1 erzeugten Plutoniums beschrieben, das durch die Anionenaustauschmethode von Uran und Spaltprodukten getrennt wurde.

EXPERIMENTELLER TEIL

Ionenaustauscher: Anionenaustauscher Dowex 1 X 8, 100~200 mesh, wurde mit 3,6 sowie 12 N Salzsäure nacheinander mehrmals durchgerührt und mit dest. Wasser säurefrei

* 渡辺賢寿。Chem. Div., Japan Atomic Energy Res. Inst. (日本原子力研究所 化学部)

gewaschen. Die mit diesem Anionenaustauscherharz hergestellte Austauschersäule wurde verwendet, nachdem das Harz mit 3 sowie 7 N Salpetersäure zur NO_3^- Form verändert wurde. Kationenaustauscher Dowex 50 X 8, 100~200 mesh, wurde mit ~6 N Salzsäure mehrmals durchherügrt und nach Waschen mit dest. Wasser verwendet. Beim Anionenaustausch wurden $5\text{ mm}\phi \times 65\text{ mm}$ -Säulen verwendet, während beim Kationenaustausch $8\text{ mm}\phi \times 50\text{ mm}$ -Säulen verwendet wurden.

Reagenzien: Durch Verdünnen von konz. Salpetersäure *p.a.* mit dest. Wasser wurden 0.3 und 7 N Salpetersäure hergestellt. Fünfprozentige Hydroxylaminhydrochloridlösung wurde durch Auflösen von 5 g kristallisiertem Hydroxylaminhydrochlorid in 100 ml dest. Wasser bereitet. Durch Auflösen von Uranyl-nitrat in 7 N Salpetersäure wurden die Uraneichlösungen von 40, 4 sowie 0.4 mg U/ml 7 N Salpetersäure hergestellt. Als Radioaktivindikator des Plutoniums wurde das aus bestrahltem Uran abgetrennte $^{239}\text{Pu}^{(1)}$ verwendet.

1. Arbeitsweise

Eine zu untersuchende bestrahlte Uranlösung wurde zum Trocknen eingedampft und der Rückstand in 7 N Salpetersäure gelöst. Die Bestimmung der Urankonzentration wurde mit einem lichtelektrischen Colorimeter durch die Perhydrol Methode⁽⁸⁾ durchgeführt.

Ein gleicher Teil dieser Uranyl-nitratlösung wurde auf das vorbehandelte Anionenaustauscherharzbett durchgeflossen. Nach beendeter Sorption wurde das Harz solange mit 7 N Salpetersäure gewaschen, bis der Effluent uranfrei wurde, wozu normalerweise 100 ml Säure ausreichte. Gleichzeitig mit der Elution von Uran wurde auch der grösste Teil der Spaltprodukte aus dem Harz entfernt, während das Plutonium(IV)-nitratcomplex am Harz blieb⁽⁹⁾. Nach Waschen des Harzes mit 2 ml 0.3 N Salpetersäure wurde das Plutonium durch Reduktion zu Plutonium(III) mit 5% Hydroxylaminhydrochloridlösung eluiert. Die Elution des Plutoniums wurde mit 10 ml 5% Hydroxylaminhydrochloridlösung vollständig ausgeführt, wie aus Abb. 1 hervorgeht.

Abb. 1 Elutionkurve des Plutoniums mit 5% Hydroxylaminhydrochloridlösung aus Anionenaustauscher

Als Plutoniumfraktion wurden die Eluate von 10 ml Hydroxylaminhydrochloridlösung und 2 ml 0.3 N Salpetersäure gesammelt. Die Plutoniumfraktion wurde auf das Kationenaustauscherharz zur Entfernung des Hydroxy-

Abb. 2 Elutionkurve des Plutoniums mit 7 N Salpetersäure aus Kationenaustauscher

lamin durchgeflossen. Nach beendeter Sorption von Plutonium (III) wurde das Harz mit 20 ml 0.3 N Salpetersäure gewaschen. Schliesslich wurde das Plutonium durch Bildung eines Nitratcomplexes mit 25 ml 7 N Salpetersäure eluiert (Abb. 2).

Zählung der α -Strahlen: Der Eluat des Plutoniums wurde unter einer Infrarotlampe zum Trocknen eingedampft, und der Rückstand wurde in einem bestimmten Volumen der 7 N Salpetersäure gelöst. Ein gleicher Teil der gewonnenen Plutoniumlösung wurde an ein Platinblech pipettiert und durch Induktionsheizung eingedampft. Die Bestimmung der α -aktivität von Plutonium wurde mit einem 2π Innerproportionalzähler durchgeführt. Die α -Aktivität der zu versuchenden Messpräparate wurden durch Vergleichung mit den Eichpräparaten des ^{239}Pu bekannter

α -Aktivität normalisiert.

2. Aufstellung einer Eichkurve

Das in α -Aktivität bekannte ^{239}Pu , das 0~4,500 dpm enthielt, wurde als Radioaktivindikator in gleichen Teilen den Uraneichlösungen, die 2~200 mg Uran enthielten, zugesetzt. Die uran- und plutoniumhaltigen 7 N Salpetersäurelösungen wurden, wie unter Abschnitt 1 angegeben, durch die Anionen- und Kationenaustauscher durchgeflossen und dann die α -Aktivitäten des in Endfraktionen vorhandenen Plutoniums gemessen.

Die Ergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt. In Abb. 3 sind als Abszisse die Plutoniumzusätze in dpm ^{239}Pu und als Ordinate die Plutoniumfunde eingetragen. Die acht Messungswerte ergaben eine Gerade, die durch den Originalpunkt geht.

Abb. 3 Eichkurve zur Bestimmung der Ausbeute des Plutoniums und des Einflusses des Urangehaltes

Das Ergebnis zeigt folgenden Inhalt;

(a) Bei Behandlung der 200 mg uranhaltigen Lösung, die keinen Radioaktivindikator des Plutoniums enthielt, wurde keine α -Aktivität in der letzten Fraktion gefunden. Das heisst, das Uran wird bei 200 mg Urangehalt und darunter bei Anwendung der oben beschriebenen Arbeitsweise vom Plutonium vollstän-

dig abgetrennt, oder zumindest übt das Uran auf die radiometrische Bestimmung des Plutoniums keinen wirklichen Einfluss aus.

(b) Trotz Änderungen der gebrauchten Uramengen, ergaben alle gemessenen Werte eine Gerade. Daraus geht hervor, dass der Urangehalt für die Bestimmung des Plutoniums unter hier vorliegenden Bedingungen und

Arbeitsweise ohne Einfluss ist. Mit anderen Worten; die Ausbeute des Plutoniums bleibt konstant unabhängig vom Urangehalt. Das zeigt auch, dass die Ionenaustauschmethode eine gute Übereinstimmung hat.

Aus Abb. 3 wird die allgemeine Ausbeute des Plutoniums von $92 \pm 2.5\%$ berechnet. Tabelle 1 zeigt die Ausbeute des Plutoniums auf den Anionen- und Kationenaustauschersstufen. Tabelle 1 und Abb. 3 zeigen, dass der grösste Verlust des Plutoniums bei der Anionenaustauschung entsteht.

Tabelle 1 Ausbeuten des Plutoniums bei Ionenaustauschen

	Beigefügt ^{239}Pu (cpm)	Gefunden ^{239}Pu (cpm)	Ausbeuten (%)
Anionenaus- tausch	2,250 500	2,100 460	93.3 92.0
Kationen- austausch	2,050 785	2,040 790	99.5 100.

3. Bestimmungen des Plutoniums im bestrahlten Uran

Nach vorstehender Arbeitsweise wurde das Plutonium in dem in JRR-1 bestrahlten Uran bestimmt. Drei Ergebnisse sind in Abb. 4

Abb. 4 Bestimmungen des Plutoniums in dem in JRR-1 bestrahlten Uran

dargestellt. In Abb. 4 trägt man auf der Abszisse die gebrauchten bestrahlten Uranmengen in mg ein, während die Ordinate in gefundene Plutoniumaktivität, dpm, eingeteilt ist. Jeder Gradabteilung, A, B sowie C an der Abszisse und Ordinate entsprechen ihre Messungswerte für drei Proben, A, B sowie C. Der Charakter jeder Uranprobe war wie folgt; A-Probe wurde in der No. 2N Bestrahlungshöhle des JRR-1 66.5 Stunden bestrahlt. B wurde in der No. 13 Bestrahlungshöhle des JRR-1 194 Stunden bestrahlt. C war das in JRR-1 50,000 kWh bestrahlte Uran.

In jeder bestrahlten Uranprobe wurden die Plutoniumgehalte in einigen verschiedenen Uranmengen analysiert. Wie die Ergebnisse in Abb. 4 zeigt, ergeben die Analysenwerte des Plutoniums in jeder Uranprobe eine Gerade, die durch den Originalpunkt geht. Das bestätigen auch die in Abschnitt 2 beschriebenen Ergebnisse der Analysenmethode. Nach der aus Abb. 3 gewonnenen Ausbeute $92 \pm 2.5\%$, wird jeder Plutoniumgehalt wie folgt berechnet; $79 \text{ dpm } ^{239}\text{Pu}/\text{mg } ^{238}\text{U}$ in A-Probe und $73 \text{ dpm } ^{239}\text{Pu}/\text{mg } ^{238}\text{U}$ in B-Probe. Das mit JRR-1 erzeugte Plutonium besteht nur aus ^{239}Pu unter den Bedingungen, wie für Neutronenbestrahlungen der A- und B-Uranproben genommen wurden⁽¹⁾. Während der Plutoniumgehalt in der C-Uranprobe $4,890 \text{ dpm Pu}/\text{mg } ^{238}\text{U}$ ausmacht. Abb. 5 ist ein α -Strahlspektrum der Plutoniumfraktion aus der C-Probe. Wie in Abb. 5 gezeigt,

Abb. 5 α -Spektrum für Plutonium-Fraktion der C-Probe

besteht diese Plutoniumfraktion aus dem α -Emittenten, 5.1~5.2 MeV. Es ist schwer den Gehalt des ^{240}Pu , 5.16 MeV, aus Abb. 5 zu bestimmen, weil die Energie nahe der Energie des ^{239}Pu , 5.15 MeV ist.

Die merkliche Verschiedenheit zwischen den gebildeten Plutoniummengen pro Zeiteinheit in den A- und B-Uranproben beruht vermutlich auf Verschiedenheit des Neutronenfluxes in den verwendeten Bestrahlungshöhlen. Der Neutronenflux in No. 2N ist grösser als in der No. 13 Bestrahlungshöhle⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾. Infolgedessen werden die annähernd gleichen Plutoniummengen pro mg Uran durch beide Neutronenbestrahlungen in No. 2N 66.5 Stunden und in No. 13 194 Stunden hergestellt.

Den Herrn DDr. Tomitaro Ishimori und Keiji Naito, Chemische Abteilung, JAERI, danke ich für ihre hilfreichen Hinweise und Diskussionen. Herrn Prof. Dr. Tadayoshi Dōke, St. Paul's Univ., Tokyo, danke ich für die α -Strahlenspektrographie.

(Eingegangen März 17, 1961)

—LITERATUR—

- (1) K. KIMURA, T. ISHIMORI, K. NAITO, H. UMEZAWA, K. WATANABE: *dieses Journal*, **2**, 328 (1960).
- (2) K. KIMURA, E. MINAMI, N. SAITO, Y. SASAKI, N. KOKUBU: *A/Conf.*, **7**, P/1059, 44 (1956), United Nations, New York.
- (3) F. L. MOORE, J. E. HUDGENS, Jr.: *Anal. Chem.*, **29**, 1767 (1957).
- (4) J. KOOI, U. HOLLSTEIN, M. SCHLECHTER:

B/Conf., **28**, P/550, 565 (1958), United Nations, Geneva.

- (5) E. L. GEIGER: *Health Phys.*, **1**, 405 (1959).
- (6) G. PHILLIPS, E. FOSTER: *AERE-R-2878*, (1959).
- (7) E. FOSTER, G. PHILLIPS: *ibid.*, 3147, (1960).
- (8) E. B. SANDELL: "*Colorimetric Determination of Traces of Metals*", 915 (1959), Interscience Publishers, Inc., New York.
- (9) R. F. BUCHANAN, J. P. FARIS: *RICC/173*, (1960).
- (10) T. KAMBARA, K. KAKIHARA, *et al.*: *JAERI-1003-E*, (1958).
- (11) K. TAKAHASHI, M. IMAI, Y. KATOH: *ibid.*, 1004, (1958).

JRR-1 で照射したウラン試料中の プルトニウムの放射化学分析

渡 辺 賢 寿

照射ウラン試料中の微量のプルトニウムをイオン交換樹脂により, ウランや核分裂生成物から分離し, α 線計数により定量した。試料の 7 N 硝酸溶液を陰イオン交換樹脂に通してプルトニウムを吸着させ, ウラン, 核分裂生成物から分離した。プルトニウムは 5% ヒドロキシルアミン溶液で溶離した。

つぎに, 陽イオン交換樹脂に Pu(II) を吸着させてヒドロキシルアミンを分離した。プルトニウムは 7 N 硝酸で溶離された。この方法でのプルトニウムの収率は約 92% であり, ウラン含量の影響はウラン 200 mg 以下では認められなかった。JRR-1 の実験孔 No. 2N で 66.5 時間照射したウランについては, 79 dpm²³⁹Pu/mg²³⁸U, No. 13 で 194 時間照射したウランについては, 73 dpm²³⁹Pu/mg²³⁸U の値が得られた。

また, JRR-1 の 50,000 kWh の照射で生成したプルトニウムは 4,890 dpmPu/mg²³⁸U であった。