- Wahrhaftig and H. Eyring, Proc. Natl. Acad. Sci., **38**, 667 (1952).
 2) W. A. Chupka, J. Chem. Phys., **30**, 191 (1959).
 3) A. B. King and F. A. Long, **29**, 374 (1958).
 4) 大村・森戸・中嶋・津山, 質量分析, **15**, 51 (1960).
 5) 野田・小池, 日立評論, **41**, 7 (1959).
 6) M. B. Wallenstein, University of Utah (1951).
 7) D. P. Stevenson and J. A. Hipple, Jr., T. Am. Chem. Soc., 1588 (1942).

同位体希釈法によるウラン濃度の測定

Determination of Uranium Concentration by Isotope Dilution Method

小 森 卓 二*・田 村 修 三*

Takuji Komori and Shuzô Tamura

(1961年1月23日受理)

The uranium concentration of the fuel solution in the Water Boiler Type Reactor, which is now in operation at the Japan Atomic Energy Research Institute, was measured by the application of the isotope dilution method using natural uranium as spike isotopes. After mixing completely, the spike solution with the fuel solution, uranium was separated from fission products by the extraction method using tetrapropylammonium nitrate-methyl, isobutyl ketone system. The isotopic composition of uranium was then measured by means of a surface ionization type mass spectrometer (CEC 21-702B), while the concentration of uranium was calculated from the result of the isotopic assay.

It has been found that this method can be applied with the satisfying reproducibility to the determination of the uranium concentration in the presence of highly radioactive materials.

1. 緒 言

原子力研究所において運転されているウォーターボイラー型原子炉(JRR-1)の燃料溶液中のウラン濃度変化の有無を確認するため、天然ウランをスパイクとした同位体希釈法によりウラン濃度の測定を行つた。同位体希釈法をとりあげた理由としては、

i) JRR-1 原子炉燃料ウランの同位体濃度は約 20 %²³⁵Uであるから、スパイクとして天然頻度のウランが使えること。

ii) 燃料溶液中のウラン濃度が高くて(初めの臨界時には燃料溶液中のウラン濃度は 183 mg であつた)、スパイクの量を増すことによつて測定が可能となること、

iii) はじめに燃料溶液の試料とスパイクとの混合さえ均一に行なえば、あとの抽出分離は定量的である必要はないから、この場合のように高い放射能の溶液の処理には適していること

などであつて、その結果はきわめて良好であつた。

2. 実 験 操 作

2・1 方法の概要

ウラン濃度未知の燃料溶液(約20%²³⁵U)の一定量に、濃度既知の天然ウラン溶液(約0.7%²³⁵U)の一定量を加えて均一に混合し、この混合溶液中のウランを溶媒抽出法で分離し、その同位体組成を固体専用質量分析計(CEC21-702 B M. S.***)で測定し、その結果から、(1)式を用いて燃料溶液中のウラン濃度を算出する。

$$x_g = y_g \cdot \frac{B_{ik} - C_{ik}}{C_{ik} - A_{ik}} \cdot \frac{b_k}{a_k} \cdot \frac{M_x}{M_y} \quad (1)$$

ここに、 x_g および y_g はそれぞれ試料溶液およびスパイク溶液中のウラン 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 ²³⁵U/²³⁸U, 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 ²³⁸U の atom %, 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。

2・2 予 備 実 験

強放射性物質共存下の試料中よりウランを抽出分離する方法は、2, 3 報告^{1) 2)} されているが、ここでは

* 日本原子力研究所化学部(茨城県東海村)
 Japan Atomic Energy Research Institute (Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken).

** CEC21-702 B M. S. については本誌14号, 117 (1960) に簡単な機器紹介がある。

tetrapropylammonium nitrate 試薬を用いて、ウランを錯化合物として、methyl isobutyl ketone 層に抽出する方法²⁾をとった。そこで、本実験に先立つて、実際に、核分裂生成物（以下 FP と略す）を含んだ試料について、この抽出法を用い FP の除去される割合を検討するとともに、別にウランの抽出率の確認も行った。

2・2・1 FP 除去の検討——1 ml の FP (約 $0.2\mu\text{C}$) をとり、塩析剤として硝酸アルミニウムを添加した 0.1% tetrapropylammonium nitrate 水溶液（以下 TPAN 溶液と略す）8 ml を加え、4 ml の methyl isobutyl ketone（以下 MIBK と略す）とマグネチックスターラーにより 3 分間かきまぜ、有機層を滲別した。その約 2 ml をとり、ポリエチレン管に入れて、シンチレーションカウンターにより主として γ 線を計数した。この抽出操作を 1 回の場合と、2 回くり返した場合について比較した結果、2 回の抽出操作でほとんどの FP を除くことができ、おおむねバックグラウンドの程度まで放射能を下げられることが判明した。

2・2・2 ウラン抽出率の確認——ウラン標準濃度

溶液を用いて、その一定量に TPAN 溶液を加え、MIBK とふつて MIBK 層に抽出し、この層から硫酸アンモニウム水溶液でふたたび水層に逆抽出し、有機層をのぞく。つぎに、この水層に緩衝溶液を加えて pH を調節し、30%の過酸化水素を加えて発色させ、水で 100 ml にうすめ、スペクトロフォトメーターを用い、380 m μ の吸光度を測定してウランを定量した。その結果はウランの抽出率は 99% 以上であることが確認された。

2・3 本 実 験

2・3・1 スパイク溶液の調製——スパイク溶液として天然ウラン（NBS 分析用標準試料）の一定量をとつて、900°C にて 1 時間加熱したのち放置して秤量、2N-硝酸で溶解し、さらに蒸留水でうすめて溶液の全重量を秤量して標準濃度溶液を作った。

2・3・2 スパイクおよび燃料溶液中の ウラン 同位体組成の測定——これらの測定は CEC21-702B M. S. を用いて行なつた。このさい、燃料ウランの同位体組成の測定は、正確には現在（1960年 7 月）における燃料中のウランについて行うべきであるが、現在までの

Fig. 1. Schematic diagram of the extraction process.

燃焼率では、その同位体組成の変化はきわめて小さく、質量分析計の精度で測定できないから、初めの臨界時に使用した燃料の残すなわち保存燃料について測定し、強放射性物質存在下の燃料ウランを抽出分離する操作を省略した。

2・3・3 抽出操作——攪拌用の回転子を入れた250 ml の広口ポリエチレン試薬びんにスパイクとして秤量した天然ウラン標準溶液を入れ、あらかじめセミホットラボのケープ内に用意しておく。つぎに、燃料溶液を風袋の秤量してある10 ml のポリエチレンびんに入れて化学天秤で秤量したのち、ただちにスパイクを入れた試薬びんに容器もろとも入れる。中でたおして両者を混合し、さらにマグネチックスターラーを用いて均一に混合した。ここまでの操作はすべて、セミホットラボのケープ内で遠隔操作により行なつた。

このさい、燃料溶液中のウランは硫酸ウラニル(UO_2SO_4)の形であるが、スパイクとして加えた大量の硝酸ウラニル($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$)との間で、ウランの同位体組成が均一に混合するものと仮定した。

つぎに、これをセミホットラボのケープより鉛容器に入れて取り出し、そのうち約1 ml (ウランにして数mg程度)をとつて、TPAN-MIBK抽出法によつてウランをFPから抽出分離した。すなわち、TPAN溶液8 mlを上記述べた混合溶液1 mlに加えてよくふりまぜ、MIBK 4 mlとふつてウランの錯化合物を有機層に抽出し、水層と分別する。この有機層をさらに8 mlのTPAN溶液とふつて、FPを、水層に抽出してのぞいたのち、有機層について放射能(γ 線)を測定したところ、まだバックグラウンド数百倍のカウント数があつたので、さらにTPAN溶液によるFPの抽出除去を4回繰返した。このようにしてFPをのぞいた有機層中(MIBK)のウランを0.1N-硝酸で水層に逆抽出した。このさい、えられたウランの硝酸溶液にはかなり大量のアルミニウムがふくまれていたので、この溶液に炭酸アンモンを加えてアルミニウムを沈澱せしめ、これを分別したのち滲液は硝酸酸性となしウォーターバス上で濃縮した。この溶液をマイクロペットでフィラメントにつけ、その同位体組成を測定した。

この場合の抽出操作を Fig. 1 に示す。

3. 実験結果

Table 1 に実験結果を示す。

Table I. Experimental Results.

Experimental number	1	2
Sample weight (g)	0.7240	0.5227
Spike weight (U) (g)	0.3207	0.1599
$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ in mixture	0.0658	0.0840
U in sample (g)	0.1248	0.0901
U in 1 g sample (g) (by isotope dilution method)	0.1715	0.1723
U in 1g sample (by spectrophotometric method)	0.173	
<div>$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ in spike (B_{lk}): 0.00740</div> <div>^{238}U atom % in spike (b_k): 99.26</div> <div>$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ in sample (A_{lk}): 0.2534</div> <div>^{238}U atom % in sample (a_k): 79.50</div>		

誤差をおさえるために、2つのスパイク溶液を用意しおのおの別々に燃料溶液を加えて実験を行つたが、その結果はきわめてよく一致した。

2回だけの実験結果からであるが、この方法の再現性は非常によく、この誤差は(1)式からもわかるように、主として質量分析計の誤差によつて支配されるが、分析対象のウランがかなりひろい濃度範囲にわたる場合でもおおむね1%以下(相対誤差)となると思われる。

なお、参考のために試料を約1000倍に希釈したのち、オキシソ抽出光度法³⁾でウラン濃度を求めた結果をあわせ示した。この方法の精度は5%程度であるが、両者の一致から考えても、この方法の測定に信頼がおけることは明らかである。

この結論から、炉心の燃料溶液に約2.5 lの水が再結晶器から混入し、ウラン濃度が初めの臨界時に比べて低下していることが判明した⁴⁾。

終りに、この研究を行うにあつて、全般的に有益な助言をいただいた分析化学研究室の本島健次室長に感謝いたします。

(1960年11月 質量分析研究会年会にて発表)

文 献

- 1) P. Goris, W. E. Duffy and F. H. Tingey, Anal. Chem., **29**, 1590 (1957).
- 2) W. J. Maeck, G. L. Booman, M. C. Elliott and J. E. Rein, Anal. Chem., **30**, 1902 (1958).
- 3) K. Motojima, H. Yoshida and K. Izawa, Anal. Chem., **32**, 1083 (1960).
- 4) 本島, 他, 日本原子力学会誌 **3**, 55 (1961).