



JP0650600

保障措置のためのネオジムを内標準物質とした 吸光光度法による高放射性廃液中の プルトニウムの定量

Determination of Plutonium in Highly Radioactive Liquid Waste
by Spectrophotometry using Neodymium as an Internal Standard
for Safeguards Analysis

田口 茂郎 駿河谷 直樹 佐藤 宗一 黒澤 明
綿引 優 檜山 敏明

Shigeo TAGUCHI, Naoki SURUGAYA, Soichi SATO, Akira KUROSAWA
Masaru WATAHIKI and Toshiaki HIYAMA

東海研究開発センター
核燃料サイクル工学研究所
再処理技術開発センター
施設管理部

Technical Services Department
Tokai Reprocessing Technology Development Center
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories
Tokai Research and Development Center

July 2006

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA
Technology

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp/index.shtml>)
より発信されています。このほか財団法人原子力弘済会資料センター*では実費による複写頒布を行つ
ております。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920

* 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 日本原子力研究開発機構内

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5901

保障措置のためのネオジムを内標準物質とした吸光光度法による
高放射性廃液中のプルトニウムの定量

日本原子力研究開発機構東海研究開発センター
核燃料サイクル工学研究所再処理技術開発センター施設管理部
田口 茂郎, 駿河谷 直樹, 佐藤 宗一⁺¹, 黒澤 明, 綿引 優, 檜山 敏明

(2006年5月19日受理)

再処理施設から発生する高放射性廃液中に含まれる、プルトニウムの保障措置のための分析法として、ネオジムを内標準物質とした吸光光度法による定量手法を開発した。本法では、ネオジムを、プルトニウム濃度を算出するための内標準物質として利用する他、オーセンティケーションを得るために、分析操作や測定装置の健全性を確認する指標として利用する。さらに本法は、同位体希釈質量分析法と比較して、より迅速な測定が可能であることから、保障措置上の適時性を確保できることが特徴である。本法は、測定試料に内標準物質のネオジムを既知量添加した後、Ce(IV)によりプルトニウムをPu(VI)に酸化してNd(III)とPu(VI)の吸収ピークを対象として780 nm～850 nmの吸光度を測定し、両ピークの吸光度比とモル吸光係数比の関係からプルトニウム濃度を算出する。プルトニウム濃度が173 mg L⁻¹の高放射性廃液試料に対する評価として、分析結果の不確かさ(n=5)は±15 mg L⁻¹(信頼区間95%)であり、定量下限は6 mg L⁻¹(10 σ)であった。また、本法と同位体希釈質量分析法による比較分析を行った結果、両者の分析値は良好に一致し、東海再処理施設において査察側が現場で行う高放射性廃液中のプルトニウムの保障措置のための分析法として適用が可能であることを確認した。

核燃料サイクル工学研究所: 〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

+1 核燃料サイクル工学研究所 再処理技術開発センター 技術開発部

Determination of Plutonium in Highly Radioactive Liquid Waste by Spectrophotometry using
Neodymium as an Internal Standard for Safeguards Analysis

Shigeo TAGUCHI, Naoki SURUGAYA, Soichi SATO ⁺¹,
Akira KUROSAWA, Masaru WATAHIKI, and Toshiaki HIYAMA

Technical Services Department
Tokai Reprocessing Technology Development Center
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories
Tokai Research and Development Center
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received May19, 2006)

A spectrophotometric determination using neodymium as an internal standard has been developed for safeguards verification analysis of plutonium in highly radioactive liquid waste which is produced by the reprocessing of spent nuclear fuel. The method offers reduced sample preparation and analysis time compared to isotope dilution mass spectrometry. It uses neodymium as an internal standard, which allows for determining an index for the authentication of the analytical operation and the instrument conditions. The sample was mixed with a known amount of neodymium as an internal standard. Subsequently, plutonium was quantitatively oxidized to Pu(IV) by the addition of Ce(IV). Plutonium concentration was calculated from a relation between Nd(III)/Pu(VI) molar extinction coefficient ratio and their absorbance ratio. The expanded uncertainty of the repeated analysis of plutonium ($n = 5$) was found to be $\pm 15 \text{ mg L}^{-1}$ (confidence interval 95 %) for a highly radioactive liquid waste sample (173 mg L^{-1}). The determination limit was calculated to be 6 mg L^{-1} (ten fold's the standard deviation). This method was validated through comparison experiments with isotope dilution mass spectrometry. The analytical results of plutonium in highly radioactive liquid waste using this method were agree well with values obtained using isotope dilution mass spectrometry. The proposed method was successfully applied for the independent on-site safeguards analysis at the Tokai Reprocessing Plant.

Keywords: Spectrophotometry, Pu, Internal Standard, Nd, Highly Radioactive Liquid Waste, Safeguards

⁺¹ Technology Development Department, Tokai Reprocessing Technology Development Center, Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories.

目 次

1.はじめに	-1
2.ネオジム内標準法の原理	-2
3.実験	-3
3.1 試薬	-3
3.2 試薬調製	-3
3.3 HALW 試料	-4
3.4 装置	-4
3.4.1 光ファイバー式分光光度計システム概要	-4
3.4.2 システム各部の仕様	-5
3.4.3 その他装置	-5
3.5 分析操作	-5
3.5.1 ネオジム内標準法	-5
3.5.2 同位体希釈質量分析法	-6
4.結果及び考察	-6
4.1 光ファイバー式分光光度計の性能確認と測定の最適化	-6
4.1.1 ベースラインのノイズ及び平坦度	-6
4.1.2 オーバーフロー型セル内の溶液の置換液量	-7
4.1.3 スリット幅の最適化	-7
4.2 前処理条件の最適化	-7
4.2.1 HALW 試料に含まれる残渣中のプルトニウムの溶解に必要なフッ化水素酸添加量	-7
4.2.2 測定試料に残留するフッ化水素酸のプルトニウム測定に及ぼす影響	-8
4.2.3 HALW 試料中のプルトニウムの酸化に必要な Ce(IV)の添加量	-8
4.2.4 Ce(IV)存在下における HALW 試料中のプルトニウム 6 値の安定性	-8
4.2.5 硝酸ネオジム溶液と硝酸プルトニウム溶液の吸収スペクトル	-8
4.2.6 HALW の Pu(VI)及び Nd(III)ピーク高さの評価方法	-9
4.2.7 モル吸光係数比の測定	-9
4.3 ネオジム内標準法による分析結果	-10
4.3.1 内標準物質としてのネオジム(III)の添加量	-10
4.3.2 標準溶液の分析結果	-10
4.3.3 HALW の分析結果	-10
4.3.4 ネオジム内標準法と IDMS の HALW 試料の分析結果の比較	-10
5.まとめ	-11
参考文献	-12
付録 1 ネオジムを内標準物質とした吸光光度法による検認分析 —操作マニュアル—	-31
付録 2 分光光度計の光学系について	-57
付録 3 自動試料希釈分取装置及び電動ビュレットの校正結果	-59
付録 4 ISO-GUM による不確かさの評価	-61

CONTENTS

1. INTRODUCTION -----	1
2. PRINCIPLE of spectrophotometry using Nd as an internal standard-----	2
3. EXPERIMENTAL -----	3
3.1 Reagents-----	3
3.2 Preparation -----	3
3.3 HALW sample -----	4
3.4 Apparatus -----	4
3.4.1 Spectrophotometric system with optical fiber-----	4
3.4.2 Specification of the system -----	5
3.4.3 Other apparatus -----	5
3.5 Sample preparation -----	5
3.5.1 Nd-internal standard method -----	5
3.5.2 IDMS -----	6
4. RESULTS AND DISCUSSIONS -----	6
4.1 Performance of spectrophotometer and optimization of measurement conditions -----	6
4.1.1 Baseline noise and flatness -----	6
4.1.2 Replacement volume of the solution in an optical flow type cell -----	7
4.1.3 Optimization of slit width -----	7
4.2 Optimization of pre-preparation conditions -----	7
4.2.1 Amount of hydrofluoric acid for dissolving sludge in HALW sample -----	7
4.2.2 Effect of hydrofluoric acid that remains in measurement sample -----	8
4.2.3 Amount of cerium(IV) as an oxidant -----	8
4.2.4 Stability of hexavalent state of plutonium in HALW -----	8
4.2.5 Absorption spectra of neodymium(III) and plutonium(VI) -----	8
4.2.6 Evaluation of the peak heights of plutonium(VI) and neodymium(III) -----	9
4.2.7 Determination of molar extinction coefficient ratio -----	9
4.3 Analytical results by Nd-internal standard method -----	10
4.3.1 Analytical results by addition of different amount of neodymium(III) -----	10
4.3.2 Analytical results for standard solution -----	10
4.3.3 Analytical results for HALW -----	10
4.3.4 Comparison of Nd-internal standard method and IDMS -----	10
5. CONCLUSIONS -----	11
REFERENCES -----	12
Appendix 1 Verification analysis using Nd-internal standard method – Operating Manual-----	31
Appendix 2 Optical system of spectrophotometer -----	57
Appendix 3 Calibration of sampling device and automatic burette -----	59
Appendix 4 Evaluation of uncertainty by ISO-GUM -----	61

Contents of Figure

Fig. 3-1	Schematic diagram of spectrophotometric system installed in shielded cell -----	13
Fig. 3-2	Schematic diagram of sample cell -----	16
Fig. 3-3	Analytical procedure of plutonium in HALW using Nd-internal standard method	18
Fig. 4-1	Absorption spectrum of blank for 3 M HNO ₃ ranging from 0 s to 100 s at 830 nm---	19
Fig. 4-2	Absorption spectrum of blank for 3 M HNO ₃ ranging from 850 nm to 780 nm--	19
Fig. 4-3	Recovery of neodymium(III) solution in flow type optical cell -----	20
Fig. 4-4	Preparation procedure of plutonium dissolution in HALW -----	21
Fig. 4-5	Relation between plutonium concentration and hydrofluoric acid concentration -	21
Fig. 4-6	Effect of uranium addition on plutonium measurement with hydrofluoric acid	22
Fig. 4-7	Effect of cerium(IV) on the oxidation of plutonium in HALW -----	22
Fig. 4-8	Stability of the hexavalent state of plutonium in HALW with cerium(IV)-----	23
Fig. 4-9	Absorption spectra of neodymium(III) and plutonium(VI) -----	23
Fig. 4-10	Absorption spectrum of HALW -----	24
Fig. 4-11	Determination of plutonium(VI) absorbance and neodymium(III) absorbance using (a) three-point method and (b) two-point method -----	25
Fig. 4-12	Comparison of absorption spectra of a) 1.3 gL ⁻¹ neodymium(III), b) HALW with cerium(IV), c) 0.025 gL ⁻¹ plutonium(VI) in 3 M HNO ₃ -----	26
Fig. 4-13	First order derivative spectrum of HALW-----	26
Fig. 4-14	Relation between plutonium(VI) / neodymium(III) concentration ratio and plutonium(VI) / neodymium(III) absorbance ratio -----	27

Contents of Table

Table 3-1	Specifications of spectrophotometer -----	13
Table 3-2	Specifications of optical fiber -----	15
Table 3-3	Measurement conditions of spectrophotometer -----	17
Table 4-1	Effect of slit width on plutonium(VI) absorbance and neodymium(III) absorbance in HALW -----	20
Table 4-2	Influence of added amount of neodymium(III) as an internal standard on plutonium concentration in HALW -----	27
Table 4-3	Analysis of variance -----	27
Table 4-4	Analytical results for standard solution using Nd-internal standard method ---	28
Table 4-5	Analytical results of plutonium for HALW using Nd-internal standard method and calibration curve method -----	28
Table 4-6	Comparison of Nd-internal standard method and IDMS-----	29

This is a blank page.

1 はじめに

東海再処理施設 (Tokai Reprocessing Plant; 以下 TRP)において、使用済み核燃料を再処理する際に発生する高放射性廃液 (Highly radioactive liquid waste; 以下 HALW) 中には、数十～数百 mg L⁻¹ のオーダーで微量のプルトニウムが含まれている。国際原子力機関 (International atomic energy agency; 以下 IAEA) は、1990 年代前半より核物質取扱施設で発生する廃棄物に対する保障措置を重要視しており、HALW 中のプルトニウムもその対象となっている。そこで、1993 年より施設で発生する HALW 試料を査察目的で採取 (収去) し、IAEA の保障措置分析所 (IAEA's safeguards analytical laboratory; 以下 IAEA-SAL) に輸送後、分析を実施して HALW 中のプルトニウムの検認を行ってきた。

分析手法としては、核物質の分析において最も信頼性の高い同位体希釈質量分析法 (Isotope Dilution Mass Spectrometry; 以下 IDMS)¹⁾⁻³⁾ を適用し検認を実施してきた。これは、試料とは同位体比の異なるスパイクと呼ばれるプルトニウムの標準物質を施設内で HALW 試料と混合した後、輸送基準を満足するように試料を希釈して IAEA-SAL に送り測定を実施するものである。しかし、IDMS による検認はプルトニウムを高精度に定量できる優れた分析法である反面、分析コストが非常に高価であること、分析工程が煩雑で高度な分析技術が必要であること、さらに輸送を含めると結果を得るまでに数ヶ月を要し保障措置上の適時性を確保できないといった欠点を有している。

これらの問題点を解決するため、本研究では、操作が簡便で、かつ迅速な測定が期待できる吸光度計による定量分析法の検討を行った。プルトニウムは、希薄な溶液中では III, IV, VI 値の酸化状態をとっており、中でも Pu(VI) は可視域において Pu(III) 及び Pu(IV) と比較した場合、鋭い吸収を示しモル吸光係数が大きい⁴⁾。この Pu(VI) の性質を利用した吸光度計による定量分析^{5), 6)} は、再処理施設のプルトニウム分析法として広範に利用されてきた分析法であり、測定精度は IDMS に劣るもの、HALW 中のプルトニウムの検認には十分な手法と考えられる。

IAEA が実施する査察・検認分析においては、厳密に保障措置活動を進めるために、測定装置の健全性、分析法及び測定データの妥当性を常に確認する必要がある。そのためには、真正性の検証 (オーセンティケーション) とよばれる、査察・検認分析で得られたデータに偽りや誤りがないことを確認するための手段が不可欠となる。吸光度法を HALW 中のプルトニウム分析に適用する場合、予め作成した検量線にもとづいてプルトニウムの吸光度と濃度の関係から未知試料のプルトニウム濃度を求めることができる。この検量線法によるオーセンティケーションとしては、プルトニウムの参照試料によるものが考えられる。例えば、プルトニウムの標準試料を査察の都度測定し、その結果を表示値と比較することにより、装置及び手法に問題のないことを確認できる。しかし、この手法では査察側が調製したプルトニウム標準試料を持参する必要があるが、プルトニウムの取り扱いの困難さから査察の都度取り扱う物質としては現実的ではない。そこで、本研究では内標準法に着目し、非放射性元素の内標準物質を用いてプルトニウムを定量する手法を検討した。この方法を用いることで、査察側が内標準物質をブラインド試料として持参し、対象試料と一定量混合した後、プルトニウム及び内標準物質の吸光度測定の結果から、プルトニウム濃度を算出し、さらに内標準物質の測定結果と表示値を比較することにより、オーセンティケーションの確保も可能となる。

内標準物質は、Pu(VI) の吸収ピーク波長 (830 nm 付近) の比較的近傍である 795 nm 付近に吸収ピークを有する Nd(III)⁷⁾ を選択した。

本報告では、Nd(III) を内標準物質とした吸光度法による HALW 中のプルトニウムの定量 (以下ネオジム内標準法) について検討した結果について述べる。また、本法を TRP における HALW 中のプルトニウムの検認分析に適用するための査察手順を付録 1 にまとめた。

なお、本開発は、日本の対 IAEA 保障措置技術支援計画（JASPAS-19）の一環で 1999 年より実施したものである。

2 ネオジム内標準法の原理

本分析法では、Pu(VI)、Nd(III)の吸光度は、それぞれ 830 nm 及び 795 nm 付近の吸収ピークから評価する。HALW 試料中のプルトニウム濃度は、この Pu(VI)と Nd(III)の吸光度比と、標準溶液を用いてあらかじめ決定した Pu(VI)と Nd(III)のモル吸光係数比の関係から算出する。Pu(VI)と Nd(III)のモル吸光係数比は、プルトニウムの標準溶液に、内標準として Nd(III)標準試料を一定量添加し、吸光度計により測定した Pu(VI)と Nd(III)の吸光度比を Pu(VI)と Nd(III)の濃度比に対しプロットし両者の関係から求める。

はじめに、HALW 試料に Nd(III)標準試料を既知量添加した混合試料中の Pu(VI)と Nd(III)吸光度比を測定する。このとき、HALW 試料に Nd(III)標準試料を添加した溶液中の Pu(VI)と Nd(III)の吸光度比 R_B は以下の(1)式で表される。

$$R_B = \frac{(A_{830})_X}{(A_{795})_X + (A_{795})_Y} \quad (1)$$

ここで、 $(A_{830})_X$ 及び $(A_{795})_X$ はそれぞれ HALW 試料の 830 nm 及び 795 nm の吸光度、 $(A_{795})_Y$ は内標準物質である Nd(III)の吸光度を表す。

本分析法の対象としている HALW 試料には、共存元素の吸収が 795 nm に見られる。したがって、これを補正する必要があるため、本法では内標準物質を添加していない HALW 試料の 830 nm と 795 nm の吸光度比を測定する。HALW 試料中の 830 nm と 795 nm の吸光度比 R_X は、以下の(2)式で表される。

$$R_X = \frac{(A_{830})_X}{(A_{795})_X} \quad (2)$$

(1) 式に (2) 式を代入して

$$(A_{830})_X = \frac{R_X \cdot R_B}{R_X - R_B} \cdot (A_{795})_Y \quad (3)$$

Nd(III)及び Pu(VI)の吸光度は、溶液層の厚さに比例し、溶液濃度に比例する Lambert-Beer の法則が成り立つので、それぞれ(4)、(5)式で表される。

$$(A_{795})_Y = \varepsilon_{Nd} \cdot \frac{C_{Nd}}{A.W_{Nd}} \cdot L \quad (4)$$

$$(A_{830})_X = \varepsilon_{Pu} \cdot \frac{C_{Pu}}{A.W_{Pu}} \cdot L \quad (5)$$

ここで、 C_{Nd} 、 C_{Pu} はそれぞれ HALW 中の Nd(III)標準試料濃度、プルトニウム濃度、 ε_{Nd} 、 ε_{Pu} はそれぞれ Pu(VI)、Nd(III)のモル吸光係数、 $A.W_{Nd}$ 、 $A.W_{Pu}$ はそれぞれ Nd と Pu の原子量、 L は光路長を表す。

HALW 試料に加えた Nd(III)標準試料の量を M_{Nd} , HALW 試料量を V_s とすると, (4) 式は次のように表される。

$$(A_{795})_Y = \varepsilon_{Nd} \cdot \frac{M_{Nd}}{V_s \cdot A.W_{Nd}} \quad (6)$$

(3) 式に (5), (6)式を代入するとネオジム内標準におけるプルトニウム濃度は、以下の (7)式で表される。

$$C_{Pu} = \frac{R_X \cdot R_B}{R_X - R_B} \cdot \frac{A.W_{Pu}}{A.W_{Nd}} \cdot \frac{\varepsilon_{Nd}}{\varepsilon_{Pu}} \cdot \frac{M_{Nd}}{V_s} \quad (7)$$

3 実験

3.1 試薬

- ・ 金属プルトニウム CRM 126:
New Brunswick Laboratory (NBL) 99.962 ± 0.018 wt%
- ・ 金属ウラン JAERI-U4:
日本原子力研究所 99.90%
- ・ 金属ウラン NBL CRM 116:
New Brunswick Laboratory (NBL) 99.97%
- ・ 硝酸アンモニウムセリウム(IV):
関東化学 試薬特級 >95% ($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$)
- ・ フッ化水素酸 (HF):
関東化学 試薬特級 46%~48%
- ・ 硝酸 (HNO_3):
関東化学 試薬特級 60·61%
- ・ 酸化ネオジム (Nd_2O_3):
関東化学 >99 %
- ・ 酸化ネオジム (Nd_2O_3) (共同試験で使用):
FLUKA
- ・ 硫酸第一鉄・7水和物 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$):
関東化学 試薬特級 99.0%~102.0%
- ・ アミド硫酸 (HOSO_2NH_2):
関東化学 試薬特級 >99.5%
- ・ 亜硝酸ナトリウム (NaNO_2):
関東化学 試薬特級 >98.5%
- ・ L-アスコルビン酸:
関東化学 試薬特級
- ・ 抽出クロマトグラフィー TEVA-Resin:
Eichrom Technologies, Inc (U.S.A.)
- ・ ^{242}Pu spike
IAEA, ^{242}Pu abundance 99.9057%, $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atomic ratio 1210.0 ± 5.9

3.2 試薬調製

1) セリウム(IV)溶液

プルトニウムの原子価を Pu(VI)に調整するための酸化剤として、セリウム(IV)を用いた。セリウム(IV)溶液は、硝酸アンモニウムセリウム 274.1 g を 3 M 硝酸で 1 L に定容し、0.5 M に調製した。

2) フッ化水素酸・硝酸混合溶液

フッ化水素酸と硝酸を混合し、蒸留水で希釈して 0.025 M フッ化水素酸-8 M 硝酸及び 0.01 M フッ化水素酸-8 M 硝酸を調整した。

3) ウラン標準試料

モル吸光係数の測定用の標準溶液に添加したウラン標準試料は、JAERI-U4, NBL CRM-116 を 8 M 硝酸に加熱・溶解して乾固寸前まで濃縮したのち、3 M 硝酸に溶解して 4 g L^{-1} に調製した。その他の試験に使用したウラン標準試料は、TRP で再処理・精製された三酸化ウラン (82%) を 3 M 硝酸に溶解し、 1 g L^{-1} に調製した。

4) ネオジム(III)標準試料（内標準物質）

約 1.17 g の酸化ネオジムを 3 M 硝酸に溶解した後、メスフラスコを用い 100 mL に定容して 10 g L^{-1} の標準溶液を調製し、この標準溶液を一定量分取して使用した。IAEA, 国との共同試験で使用したネオジム(III)標準試料は、約 2 g の酸化ネオジムを 1 M 硝酸に溶解して 25 mg g^{-1} の標準原液を調製し、この標準原液を 50 mL 三角フラスコに分取し、120 °C で加熱乾固したものを用いた。

5) 硝酸ネオジム溶液

酸化ネオジム 1.171 g を 3 M 硝酸で 100 mL に定容し、約 10 g L^{-1} の標準原液を調製した。硝酸ネオジム溶液は、この標準原液から一定量分取し、3 M の硝酸溶液で希釈し調製した。

6) 硝酸プルトニウム溶液

認証付標準金属プルトニウムをフッ化水素酸共存下で 8 M 硝酸に加熱・溶解したのち、乾固寸前まで濃縮したものを 3 M 硝酸で希釈して調製したもの ($\text{約 } 2 \text{ mgPu g}^{-1}$) を標準原液とした。モル吸光係数の測定に用いたプルトニウム標準溶液は、この標準原液から一定量分取して 3 M の硝酸で希釈し、各プルトニウム濃度の標準溶液を調製した。

7) TEVA-Resin

TEVA-Resin はエコノカラムに 0.5 mL 充填し、3 M 硝酸を 10 mL 以上添加してコンディショニングした。

3.3 HALW 試料

再処理工程における HALW 試料は残渣（不溶解な物質）を含む。そのため、分析試料は不溶解物をできるだけ均一に採取するため試料を攪拌し、攪拌後直ちに、採取したものを使用した。

3.4 装置

3.4.1 光ファイバー式分光光度計システム概要

本研究で使用した光ファイバー式分光光度計システムの構成を Fig. 3-1 に示す。本システムは、光源、分光器（モノクロメーター）、検出器、試料セル、対照セル、分光光度計の制御及びスペクトル解析用のコンピュータにより構成されている。光源、分光器、検出器は日本分光製の分光光

度計 V-550 を用いた。測定する HALW 試料は高放射性の試料であるため、遮蔽を施した、分析セル内で遠隔で取り扱う必要がある。そこで試料セルは分析セル内に設置し、光源からの光は、ミラーで反射させ光路を調整し光ファイバーを経由することにより、分析セル内の試料セルへ導入した。なお、本実験に使用した分光光度計の光学系について付録 2 に示す。

3.4.2 システム各部の仕様

3.4.2. (1) 分光光度計

分光光度計の仕様を Table 3-1 に示す。

3.4.2. (2) 光ファイバー

光ファイバーの仕様を Table 3-2 に示す。

3.4.2. (3) 試料セル

試料セルの概要を Fig. 3-2 に示す。光学系への水分の侵入による透過率の低下を防ぐため、試料セルは完全な密閉構造とした。また光ファイバーは、光学セルに対して横方向に差しこみ、光学セルを透過した入射光は、集光レンズを介することで光のロスの少ない構造とした。材質は耐硝酸性を考慮し、ステンレス鋼製とした。また試料セルは、遠隔操作による取り扱いにおいて光学セル内への試料の入れ替えを容易にするため、試料を一定量以上加えることにより光学セル内の溶液を置換するオーバーフロー型を採用した。また、遠隔操作用の機器（マニプレーター）を用いる操作では、細かい動作が制限され、かつ、力の微調整が困難であるため、分析セル内への試料セル設置時や試料添加時に、試料セルに強い衝撃が加わることがある。そのため、光学セルとステンレス鋼製の配管は、耐放射性の O-リングを使用したシリコン製のコネクタで接続することにより衝撃を吸収させ、光学セルとステンレス鋼製の配管の接続部の破損を防ぐ構造とした。集光レンズ及び光学セルの材質は、耐放射線性を考慮し石英製とした。また、試料セルの流路内へ空気が流入し、試料溶液の流路内の循環に影響がでると考えられることから、光学セル内にステンレス鋼製の配管を設け、試料添加時に混入した空気を排出できる構造とした。

3.4.3 その他装置

吸光光度計の試料の採取には綱川エンジニアリング製の自動試料希釈分取装置 (TD-2S) を、試薬の添加にはメトロームシバタ製の電動ビュレット (665 型) を使用した。自動試料希釈採取装置及び電動ビュレットの校正結果を付録 3 に示す。比較分析に使用した同位体希釈質量分析法 (IDMS) のプルトニウム同位体比の測定には、Finigan 製の表面電離型質量分析計 (TIMS) MAT262 を用いた。

3.5 分析操作

3.5.1 ネオジム内標準法

HALW 試料は、自動試料採取希釈装置を用いてネオジム(III)標準試料の入った 50 mL 三角フラスコと空の三角フラスコに、それぞれプルトニウム濃度に応じて 2 mL～4 mL 採取した。この 2 つの三角フラスコに採取した HALW 試料の前処理操作は、以下同様に行った。HALW 試料中の残渣に含まれるプルトニウムは、0.025M フッ化水素酸と 8 M 硝酸からなる混酸を 2 mL 添加した後、約 150 °C に加熱したヒーター上で乾固寸前まで加熱することにより溶解した。放冷後、3 M 硝酸を 14 mL 添加し試料を再溶解した。これに 0.5 M セリウム(IV)溶液を 2 mL 添加 (全量 16 mL に定容) して 1 分間攪拌を行った後、5 分間放置しプルトニウムを Pu(VI) に酸化した。測定前の試料に残る懸濁物は、ろ紙 (ADVANTEC No. 5 C) を用いて除去した。なお試薬は、全てホットセルの外側より電動ビュレットを使用して添加した。

試料前処理操作後の測定試料を、3 M 硝酸で満たされている試料セルへ添加し、光学セル内の溶液を置換した。光学セル内の溶液は、5分間放置し室温に達した後、スペクトルを測定してPu(VI)及びNd(III)の吸光度を求めた。

Table 3-3 に吸光光度計の測定条件を、Fig. 3-3 に測定フローをそれぞれ示す。

3.5.2 同位体希釈質量分析法

HALW 試料は、ホールピペットを用いて ^{242}Pu スパイクの入ったバイアル瓶と、同位体測定用のバイアル瓶に、それぞれ 1 mL 採取した。これら 2 つのバイアル瓶に採取した HALW 試料の前処理操作は、それぞれ以下の手順に従い同様に行った。

はじめに、HALW 試料に含まれる残渣中のプルトニウムは、0.01 M フッ化水素酸と 8 M 硝酸からなる混酸 3 mL を添加後、バイアル瓶を約 150 °C に加熱したヒーター上で乾固寸前まで加熱して溶解した。試料は、放冷後 3 M 硝酸を 5 mL 添加し再溶解した。再溶解後の溶液は、スターラーにより 1 分間攪拌した。次に、残留する残渣はバイオラド製のクロマトグラフィーカラムを用いて分離し、ろ液は自動試料採取希釈装置を用いて 50 mL 三角フラスコに採取し、3 M 硝酸を添加して全量を 40 mL に希釈した。定容後、溶液はスターラーで、1 分間攪拌した。この試料を、10 mL バイアル瓶に 0.1 mL 採取し、プルトニウムを III 値に還元するため 0.2 M 硫酸第一鉄・0.5 M アミド硫酸溶液を 0.2 mL 添加した。その後、95 °C に加熱したヒーター上で、10 分間加熱した。さらに、1 M 亜硝酸ナトリウムを 0.5 mL 添加してプルトニウムを IV 値に酸化した後、乾固寸前まで濃縮した。これに、3 M 硝酸を 1 mL 添加して再溶解した。TEVA-Resin 0.5 mL を充填したカラムに再溶解液を通し、プルトニウムを抽出した。その後、3 M 硝酸を 2 mL ずつ 8 回添加し、ウラン及び核分裂生成物 (FP) を溶離した。最後に、0.1 M 硝酸 + 5.7×10^{-2} M アスコルビン酸を 0.5 mL ずつ 3 回添加し、プルトニウムを分離・回収した。回収したプルトニウム溶液に濃硝酸を 1 mL 添加し、アスコルビン酸の分解を行った後、加熱、乾固を行い、1 M 硝酸 1 mL で再溶解した。この溶液 1 μL を質量分析計 (MAT 262) 用フィラメントに塗布した。0.7 A で通電し、試料を脱水後、2.0 A で試料を焼き付けた。このフィラメントを質量分析計にセットし、同位体組成の測定を行った。

4. 結果及び考察

4.1 光ファイバー式分光光度計の性能確認と測定の最適化

4.1.1 ベースラインのノイズ及び平坦度

分光光度測定において、ベースラインのノイズや平坦度は、分析精度に影響を及ぼす因子の一つである。本実験で使用した分光光度計では、光源から出た光は光ファイバーを経由して試料セルに入射する。試料を透過した光は、さらに光ファイバーを経由し、検出器に照射される。このため、光が光ファイバーを通過する過程で光量が低下し、十分な強度が得られずベースラインが不安定となることが予想される。そこで、吸光光度測定性能の指標となるノイズレベルとベースライン平坦度を評価することとした。

この光量低下に伴うノイズレベルを確認するために、830 nm における吸光度 0 付近の時間変化を 120 秒測定した時の吸光度の振れ幅 (ノイズレベル) は、 $\pm 0.0003 \text{ Abs}$ であった (Fig. 4-1 参照)。次に、ベースライン平坦度測定として測定セルに 3 M 硝酸を入れ、スリット幅 5 nm でベースライン補正を行い、直後に波長走査を行って、その時得られたスペクトルの平坦度 (ベースラインの平坦度) は $\pm 0.0005 \text{ Abs}$ であった (Fig. 4-2 参照)。

これらの値は、本装置の仕様であるノイズレベル、ベースライン平坦度と同等であり、光ファイバーを用いることによるノイズレベルやベースライン平坦度の顕著な悪化は見られなかった。

4.1.2 オーバーフロー型セル内の溶液の置換液量

本実験で使用している吸光光度計の試料セルは高放射性分析用の分析セル内に設置するため、遠隔操作性を考慮しオーバーフロー型を採用している。オーバーフロー型セルは、光学セル部分に、測定試料を一定量以上導入することによって、光学セル部分に入っていた溶液を押し出して置換する構造である。そこで、このオーバーフロー型セル内の試料を置換するのに必要な液量について検討した。

本検討の模擬試料として、硝酸ネオジム溶液を用いた。濃度は、HALW 試料に内標準物質を添加した時の Nd(III) の最大濃度を想定して、 2.5 g L^{-1} とした。はじめに、オーバーフロー型セル内に 3 M 硝酸を 20 mL 添加し、次に硝酸ネオジム溶液を添加した。この時の Nd(III) の吸収極大波長における吸光度を測定し、オーバーフロー型セル内の溶液置換率を算出した。オーバーフロー型セル内の溶液置換率は、硝酸ネオジム溶液を 30 mL 通液した時の吸光度に対する比と定義した。Fig. 4-3 に添加した硝酸ネオジム溶液の液量と置換率の関係を示す。その結果、添加液量 14 mL 以上において溶液置換率は 99% 以上となった。従って、以後の実験では、オーバーフロー型セルに 14 mL 以上の試料を添加することとした。

4.1.3 スリット幅の最適化

HALW 中の Pu(VI) の吸光度の測定における、分光光度計のスリット幅の最適化を検討した。スリット幅により、光の強度とスペクトルバンド幅が変化する。スペクトルバンド幅を狭くすると分解能は向上するが光の強度が減少するため、測定感度は向上するが測定精度は低下する傾向となる。今回は、スリット幅として 0.2 nm, 1.0 nm, 5.0 nm を選択し、HALW 試料を測定した。Table 4-1 に HALW 試料の各スリット幅における Pu(VI) の吸光度の測定結果及びその相対標準偏差を示す。その結果、スリット幅が小さいと分解能向上に伴い測定感度も向上するが、測定精度が悪化する傾向が認められ、スリット幅 5.0 nm の時の相対標準偏差は、Pu(VI), Nd(III) 共にそれぞれ 1.2%, 5.4% で最も小さい値を示した。

本研究の目的である保障措置分析においては、測定精度が重要視されるため、以下の実験においてはスリット幅 5.0 nm で測定することとした。

4.2 前処理条件の最適化

4.2.1 HALW 試料に含まれる残渣中のプルトニウムの溶解に必要なフッ化水素酸添加量

TRP から発生する HALW は不溶解の核燃料物質、白金族等を含む核分裂生成物及び被覆管せん断片粉末等からなる不溶解性の残渣を含んでいる。したがって、この残渣中に含まれているプルトニウムを溶液中のプルトニウムと併せて評価するため、残渣中のプルトニウムを溶解する必要がある。残渣中のプルトニウムの溶解は、6.3 M 硝酸中にフッ化水素酸を添加し、加熱することにより行った。

不溶解性のプルトニウムの溶解には、フッ化水素酸の添加が有効であり、残渣中のプルトニウムの溶解に必要なフッ化水素酸の添加量を決定するため、フッ化水素酸濃度を $0 \sim 3 \times 10^{-2} \text{ M}$ の範囲で変化させたときの、プルトニウム濃度を測定した。Fig. 4-4 に測定フローを、Fig. 4-5 に測定結果を示す。その結果、残渣を分離した HALW 試料のプルトニウム濃度は 30.6 mg L^{-1} であったのに対して、残渣を含む試料を 6.3 M の硝酸中で加熱した時のプルトニウム濃度は 32.8 mg L^{-1} となり、約 7% 増加した。これは、硝酸中で加熱することにより、残渣中のプルトニウムの一部が溶解することを示している。またフッ化水素酸が $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ 以上の時、プルトニウム濃度は平均 40 mg L^{-1} となり、さらに約 20% 増加し、フッ化水素酸を添加した時のプルトニウム濃度は添加量に関わらず一定の値を示した。

以上の結果から、スラッジ中のプルトニウムの溶解には、フッ化水素酸を $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ 以上に調整することとした。

4.2.2 測定試料に残留するフッ化水素酸のプルトニウム測定に及ぼす影響

本研究では、HALW 試料中に含まれる残渣中のプルトニウムの溶解のために、フッ化水素酸を添加し、加熱を行っている。フッ化水素酸はプルトニウムと錯体を形成⁸⁾することが知られている。そこで、フッ化水素酸の添加、加熱の操作がプルトニウム濃度に与える影響について検討した。

プルトニウム標準溶液を用いて、3.5.1 の操作に従って HALW 試料と同様の前処理を行い、プルトニウム濃度を測定した。その結果、プルトニウム濃度は調整値に対して約 40% の低値を示した。これは、前処理で添加したフッ化水素酸が、加熱では完全に揮発せずに一部が残留し、このフッ化水素酸との錯体形成により Pu(VI) の吸光度が変化し、プルトニウム濃度が低値を示したと推測される。

フッ化物との錯体生成反応については、U(VI) が Pu(VI) と比較してより安定な錯体を生成する⁹⁾ことから、加熱後に残留するフッ化水素酸は、U(VI) を添加することによりプルトニウムとの錯体形成を抑制できると予想される。そこで、プルトニウム標準溶液にウランを段階的に添加し、フッ化水素酸共存下におけるプルトニウム濃度を測定した。結果を Fig. 4-6 に示す。ウラン濃度 5.25×10^{-5} M 以上の時、プルトニウム濃度は調製値と -0.2% ~ -2.5% の差で良好に一致する結果が得られた。これは、プルトニウムのモル数の 0.65 倍に相当し、これ以上ウランを添加すれば、加熱後に残留するフッ化水素酸は Pu(VI) の吸光度測定を妨害しないことがわかった。

本研究の対象とする HALW は、この条件を満たす濃度のウランを含むことから、加熱後に残留するフッ化水素酸の妨害はないといえる。また、モル吸光係数比の決定でプルトニウム標準試料の測定が必要な場合は、フッ化水素酸の影響を防止するため、プルトニウムのモル数の 0.65 倍のウランを添加することとした。

4.2.3 HALW 試料中のプルトニウムの酸化に必要な Ce(IV) 添加量

本法では、測定に先立ち HALW 中の III, IV, VI の酸化状態をとっているプルトニウムを全量 IV 価に酸化する必要がある。そこで、HALW 試料中のプルトニウムを全量 VI 価に酸化するのに必要な Ce(IV) 量について検討した。Ce(IV) の添加量と Pu(VI) の吸光度の関係を Fig. 4-7 に示す。Ce(IV) の添加量が 6.7×10^{-7} mol 以上において、Pu(VI) の吸光度は一定となった。したがって、Ce(IV) を 6.7×10^{-7} mol 以上（化学量論比でプルトニウムの 1.5 倍以上）添加することによって、HALW 中のプルトニウムを全量 Pu(VI) に酸化でき、かつ過剰の Ce(IV) を添加しても測定に影響することがないことがわかった。

以後の実験においては、HALW を構成する元素の組成の変動等を考慮して、プルトニウムを十分に酸化できる Ce(IV) の量として、 1×10^{-3} mol の添加量を設定した。

4.2.4 Ce(IV) 存在下における HALW 試料中のプルトニウム 6 価の安定性

1×10^{-3} mol の Ce(IV) 添加時の、HALW 中における Pu(VI) の安定性について調べた。Fig. 4-8 に、HALW 中の Pu(VI) の吸光度の経時変化を示す。その結果、Ce(IV) を添加後、140 分まで測定を行ったが、Pu(VI) の吸光度の相対標準偏差は 1.1% 以下であり、Pu(VI) の吸光度の変化は見られなかった。

HALW 試料の測定においては、Ce(IV) を添加後 30 分以内に測定を開始することから、Pu(VI) の安定性の点では問題がないことを確認した。

4.2.5 硝酸ネオジム溶液と硝酸プルトニウム溶液の吸収スペクトル

Pu(VI) と Nd(III) の吸収が相互に干渉しないことを確認するため、両元素のみを含む試料の吸収スペクトルを測定した。硝酸ネオジム溶液は、核分裂生成物として含まれている Nd(III) が 10 g L^{-1} の HALW 試料に内標準物質である Nd(III) を 15 mg ~ 50 mg の範囲で添加した時を仮

定し、 0.65 g L^{-1} ～ 4.23 g L^{-1} に調整した。硝酸プルトニウム溶液は、Pu(VI)が 26.8 mg L^{-1} に調整した。Fig. 4-9 に硝酸ネオジム溶液と、硝酸プルトニウム溶液の吸収スペクトルの比較を示す。その結果、Pu(VI)の吸収極大波長位置に、Nd(III)の吸収は干渉しないことを確認した。

4.2.6 HALW の Pu(VI)及び Nd(III)ピーク高さの評価方法

Fig. 4-10 に HALW の吸収スペクトルを示す。HALW は核分裂生成物等多くの共存元素を含んでおり、可視領域に連続した吸収が見られる。Pu(VI)を測定する 830 nm 近傍には、 795 nm に Nd(III)の吸収が認められる。また、HALW 試料の Pu(VI)の吸収ピークは、核分裂生成物の吸収の影響をけるため、バックグラウンドとしての吸収が見られるとともに、左右対称のピークが得られない。そのため、吸収極大波長における吸光度を、Pu(VI)の正味の吸光度として用いることは適切ではない。

そこで、Pu(VI)の正味の吸光度を評価する方法を検討した。方法は、Pu(VI)の吸収ピークの両端を結びベースラインとする 3 波長法と、ある特定の波長を基準として X 軸に平行な直線をベースラインとする 2 波長法の 2 方法について、比較検討を行った。Fig. 4-11 (a) に 3 波長法の概念図を示す。3 波長法における Pu(VI)の吸光度は、 830 nm における Pu(VI)の吸収ピークの高波長側の変曲点 838 nm (F) と低波長側の変曲点 825 nm (E) の両端を結んだ線(EF)をベースラインとし、Pu(VI)の吸収極大波長における高さ(CD)を求め、これを吸光度とする方法である。Fig. 4-11 (b) に 2 波長法の概念図を示す。2 波長法は、 830 nm における Pu(VI)の吸収ピークの高波長側の変曲点 838 nm (E) を始点として、X 軸に平行なベースラインを引き、Pu(VI)の吸収極大波長における高さ(CD)を求め、これを吸光度とする方法である。

Fig. 4-12 に、HALW と Nd(III)標準溶液及び Pu(VI)標準溶液の吸収スペクトルの比較を示す。これから、Pu(VI)の低波長側の変曲点 825 nm は Nd(III)や Pu(VI)以外の吸収の重なりが見られる。HALW の吸収スペクトルの一次微分解析をした結果を Fig. 4-13 に示す。 503 nm ¹⁰⁾ に振幅が観察され、HALW は核分裂生成物として Am を含む可能性を考慮すると、この振幅は Am(III)起因するものであると考えられる。報告されている Am(III)の吸収ピーク¹⁰⁾ は、Pu(VI)の吸収極大波長である 830 nm 付近において、僅かながら、Am(III)の吸収のテーリングが見られる。しかし、HALW 中の Am(III)の共存量を考慮すると、Pu(VI)の吸収極大波長における Am(III)の吸収は Pu(VI)の吸光度に有意に影響するものではない。また 830 nm 付近から Pu(VI)の吸収ピークの高波長側の変曲点 838 nm の範囲においては、Am(III)の吸収は観察されなかた。Fig. 4-10 において、 500 nm 付近に U(VI)及び Ce(IV)の吸収が観察されるが、これらは、Pu(VI)の吸収極大波長付近に吸収を持たず、Pu(VI)の吸光度測定を妨害しない。

したがって、HALW 中の Pu(VI)のピーク高さは、Fig. 4-11(b) に示す 2 波長法を用いて評価するのが妥当であるといえる。また Nd(III)のピーク高さについても、Pu(VI)と同様に 2 波長法により評価した。

4.2.7 モル吸光係数比の測定

本法において、プルトニウム濃度は (8) 式から算出される。したがって、Pu(VI)と Nd(III)のモル吸光係数比 $\varepsilon_{\text{Pu}} / \varepsilon_{\text{Nd}}$ を予め決定しておく必要がある。そこで、Pu(VI)と Nd(III)の混合標準溶液を 3.5.1 の操作に従い HALW と同様の前処理を行った後、Pu(VI)と Nd(III)の吸光度比を測定し、Pu(VI)と Nd(III)の濃度比に対してプロットした。その結果、Fig. 4-14 に示すとおり相関係数が 0.999 以上の良好な直線性を示す関係が得られた。

この直線の傾きはモル吸光係数比 $\varepsilon_{\text{Pu}} / \varepsilon_{\text{Nd}}$ を示しており、測定日を変えて 6 回測定した結果、 $\varepsilon_{\text{Pu}} / \varepsilon_{\text{Nd}}$ の平均は 34 であり相対標準偏差は約 3.1% と良好な精度が得られた。

4.3 ネオジム内標準法による分析結果

4.3.1 内標準物質としてのネオジム(III)の添加量

内標準物質であるネオジムの添加量の変動がプルトニウム濃度分析に与える影響について調べた。平均的な HALW として、プルトニウム濃度が 142 mg L^{-1} の試料について、Nd(III)を 15 mg, 30 mg, 50 mg をそれぞれ添加した時のプルトニウム濃度を Table 4-2 に示す。各 Nd(III)添加量におけるプルトニウム濃度の母平均間の有意差について、一元配置法による有意差検定を行った結果(Table 4-3), 各分析値の母平均間に有意水準 5%で有意差があるとは言えなかった。

したがって、本法においては、Nd / Pu 比で 70~236 の範囲で問題なくプルトニウム濃度を測定できることを確認した。

4.3.2 標準溶液の分析結果

測定期時のプルトニウム濃度が 3.67 mg L^{-1} ~ 18.36 mg L^{-1} の試料を調製し、本分析法により測定を行い、調製値との比較を行った。結果を Table 4-4 に示す。その結果、プルトニウムが低濃度の場合、相対誤差は 7.6% であったが、 9.18 mg L^{-1} 以上においては、相対誤差が 2% の良好な測定が可能であった。

4.3.3 HALW の分析結果

HALW 試料を用いた、本法と絶対検量線法による結果を Table 4-5 に示す。その結果、本法と絶対検量線法の分散には大きな差は認められなかったものの、本法の精度が絶対検量線法に勝った。また、本試料の 5 回の並行分析結果の標準偏差の 10 倍を定量下限として評価した結果 6 mg L^{-1} (HALW; 173 mg L^{-1}) であった。したがって、希釈倍率を 4 倍と仮定すると、HALW 原液の定量下限は 24 mg L^{-1} と計算された。さらに、ISO-GUM^{11), 12)}に基づき本試料の不確かさを算出(付録 4 参照)したところ、信頼区間がおよそ 95 % を示す包含係数 $k=2$ として計算した相対拡張不確かさは 8.9% であった。また、本法による分析時間は前処理を含めて約 4 時間であった。

4.3.4 ネオジム内標準法と IDMS の HALW 試料の分析結果の比較

本分析法により、TRP の各高放射性廃液貯槽より採取された 5 種類の HALW 試料の分析を行い、IDMS による定量結果と比較した。各方法によって得られた分析値の相対拡張不確かさ(包含係数 $k=2.0$)を算出した。

試料 No. 1~No. 3 及び No. 5 については $n=2$ で、No. 4 については $n=3$ で分析し、それぞれ別々に前処理を行った。結果を Table 4-6 に示す。本分析法による分析値は、IDMS に対して、-8.9%~9.8% の範囲で一致した結果が得られた。高濃度の試料については、本法と IDMS による濃度差が 34 mg L^{-1} と若干大きかったが、これは他の試料より残渣の量が多いことにより生じる試料の不均質性が原因と考えられる。

5. まとめ

以下に本試験によって得られた結果を要約する。

- 1) HALW 試料中のプルトニウムは、化学量論比でプルトニウム量の 1.5 倍以上の Ce(IV)を添加することにより、プルトニウムの全量を 6 倍に酸化することが可能である。また Ce(IV)添加後、140 分まで測定したが、Pu(VI)の吸光度に変化はみられなかった。
- 2) HALW 試料の Pu(VI)の吸光度は、Pu(VI)の吸収ピークの高波長側の変曲点 838 nm を基準に x 軸に平行な直線をベースラインとし Pu(VI)の吸収極大波長におけるピーク高さを評価することが適当である。
- 3) Pu(VI)と Nd(III)の濃度比に対して、両者の吸光度比をプロットした結果、良好な直線性が得られ、この関係からモル吸光係数比を評価し、プルトニウム濃度を求めることができた。
- 4) 内標準物質である Nd(III)の添加量を 15 mg~50 mg の範囲で変化させても分析値への影響はなかった。
- 5) プルトニウム標準溶液を本法により測定したところ、調整値と測定値は 2.0%~7.6% の範囲で一致した。
- 6) 本法による HALW 試料(173 mg L^{-1})の分析結果の相対拡張不確かさ($n = 5$)は 8.9% (信頼性区間 95 %) であり、HALW 試料測定時におけるプルトニウム濃度の定量下限を標準偏差の 10 倍として評価した結果 6 mg L^{-1} であった。
- 7) 本分析法による分析値は、IDMS に対して、-8.9%~9.8% の範囲で一致した。

本研究では、操作が簡便で、迅速な測定が可能な、Nd を内標準物質とした吸光光度法による HALW 中のプルトニウムの定量法を開発した。この方法は、査察側が供給した内標準物質と混合した試料を用いてプルトニウム濃度を算出し、さらに測定結果と内標準物質の測定結果と表示値を比較することにより、オーセンティケーションを確保することができる。また、分析に要する時間は前処理を含めて 4 時間であり、IDMS に比べて精度は劣るが迅速に分析結果を得ることができ、核物質管理上の適時性が格段に向上する。従来法である IDMS との比較分析の結果、両者の分析値は良好に一致し、東海再処理施設において査察側が現場で行う高放射性廃液中のプルトニウムの分析法として適用が可能であることを確認した。

参考文献

- (1) W. Beyrich, W. Golly, G. Spannagel, P. De Bievre, W.H. Wolters and W. Lycke: "The assay of uranium and plutonium in reprocessing input solutions by isotope dilution mass spectrometry", Nucl. Technol., 75 73(1986).
- (2) P. De Bievre and J. Van Audenhove: "Proceeding of IAEA Int. Symp. on Safeguarding of Fissile Material", Wien, Oct. 1975, IAEA SM 201 108 (1976).
- (3) W. Lické, M. Gallet, F. Peetermans, R. Damen, E. Bouwmeester, P. De Bievre and J. Van Audenhove: "Measurements Technology and Material Control", American Nuclear Society Topical Meeting, Charleston (USA), Nov. 1979. NBS Special Publication No. 582.
- (4) Fritz Weigel, Joseph J Katz and Glenn T. Seaborg: "The Cemistry of The Actinide Elements Second Edition", ed. Joseph J. Katz, Glenn T. Seaborg, Lester R. Morss, Vol.1, Chapman and Hall, p787 (1986).
- (5) 武藤博, 他: "Pu(VI)-吸光光度法による硝酸溶液中プルトニウム定量", JAERI-M 86-032 (1986).
- (6) ISO 9463: "Nitric acid feed solutions from reprocessing plants-Spectrophotometric determination of plutonium after oxidation to plutonium(VI)" First edition, 1990-12-15, (1990).
- (7) N.E TOPP: "希土類元素の化学", 塩川二朗, 足立吟也訳, 1版, 東京化学同人, p140 (1974).
- (8) Fritz Weigel, Joseph J Katz and Glenn T. Seaborg: "The Cemistry of The Actinide Elements Second Edition", ed. Joseph J. Katz, Glenn T. Seaborg, Lester R. Morss, Vol.1, Chapman and Hall, pp. 797-798 (1986).
- (9) Sten Ahrlund: "The Cemistry of The Actinide Elements Second Edition", ed. Joseph J. Katz, Glenn T. Seaborg, Lester R. Morss, Vol.2, Chapman and Hall, p1498 (1986).
- (10) Fritz Weigel, Joseph J Katz and Glenn T. Seaborg: "The Cemistry of The Actinide Elements Second Edition", ed. Joseph J. Katz, Glenn T. Seaborg, Lester R. Morss, Vol.1, Chapman and Hall, pp. 926-927 (1986).
- (11) ISO: "Guide To The Expression Of Uncertainty In Measurement.", Geneva, Switzerland, ISBN 92-67-10188-9 (1993).
- (12) EURACHEM: "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement", Laboratory of the Government Chemist, London ISBN 0-948926-08-2 (1995).

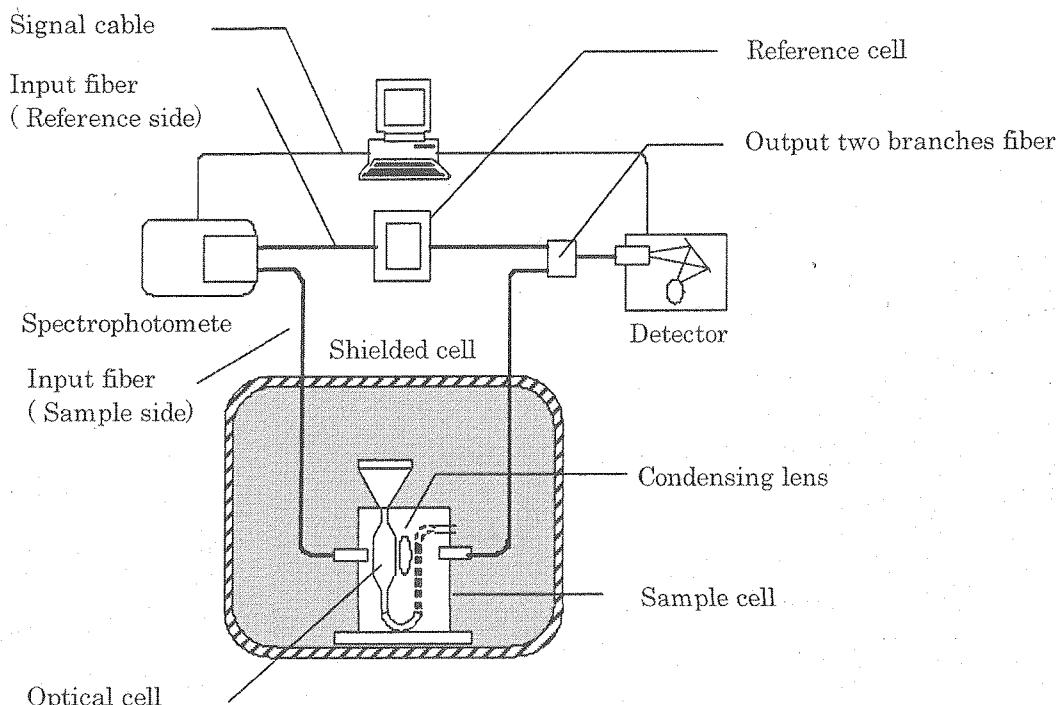


Fig.3-1 Schematic diagram of spectrophotometric system installed in shielded cell.

Table 3-1 Specifications of spectrophotometer

Model	V550 UV/VIS Spectrophotometer (JASCO)
Optical system	Single monochromator double beam type UV/VIS region: 1200 lines/mm plane grating Czerny-Turner mount
Resolution	0.1nm
Light source	Deuterium lamp: 190 to 350 nm Halogen lamp: 330 to 900 nm
Light source changeover wavelength	Any wavelength between 330 and 350 nm can be selected
Wavelength range	190 nm~900 nm
Wavelength repeatability	± 0.1 nm (at a spectral bandwidth of 0.5 nm)
Wavelength accuracy	± 0.3 nm (at a spectral bandwidth of 0.5 nm)
Spectral bandwidth	0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 nm L2, L5, L10nm (low stray-light mode)

Response Stray light	0.015 %T (220 nm: NaI 10 g/L aqueous solution) (340 nm: NaNO ₂ 50 g/L aqueous solution)
Photometric mode	Abs, %T, %R, Sam, Ref
Photometric range	-2~3 Abs 0~200 %T
Photometric repeatability	± 0.001 Abs. (0 to 0.5 Abs.)
Photometric accuracy	± 0.002 Abs. (0.5 to 1 Abs.), ± 0.002 Abs (0 to 0.5 Abs.), ± 0.004 Abs. (0.5 to 1 Abs.), ± 0.3 %T
Response	Quick, Fast, Medium, Slow
Wavelength scanning	4000, 2000, 1000, 400, 200, 100, 40, 20, 10 nm/min
Wavelength moving speed	8000 nm/min
Data pitch	0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 nm/data
Baseline flatness	± 0.001 Abs. (value obtained after baseline correction when temperature variation is within 5 °C, wavelength: 200 to 850 nm, response: Medium, spectra band width: 2 nm, and wavelength scanning: 100 nm/min)
Baseline stability	± 0.004 Abs/hour (value obtained more than one hour after turning ON the power when temperature variation is within 5 °C, wavelength: 250 nm; response: Slow, and spectral bandwidth: 2 nm)
Detector	Photomultiplier tube

Table 3-2 Specifications of optical fiber

Model	Quartz optical fiber (MITUBISHI CABLE INDUSTRIS)
Optical fiber	ST230D Core diameter: 230 μm , Fiber diameter: 250 μm N A: 0.2 ± 0.02
Rate of disconnection	Within 2 %
Heat resistance	A section of sleeve: 120 °C Others: 80 °C
Permission curve R	Over 80 mm
The number of fiber core	Sample cell → Detector Reference cell → Detector 164 core Spectrophotometer → Sample cell Spectrophotometer → Reference cell 108 core

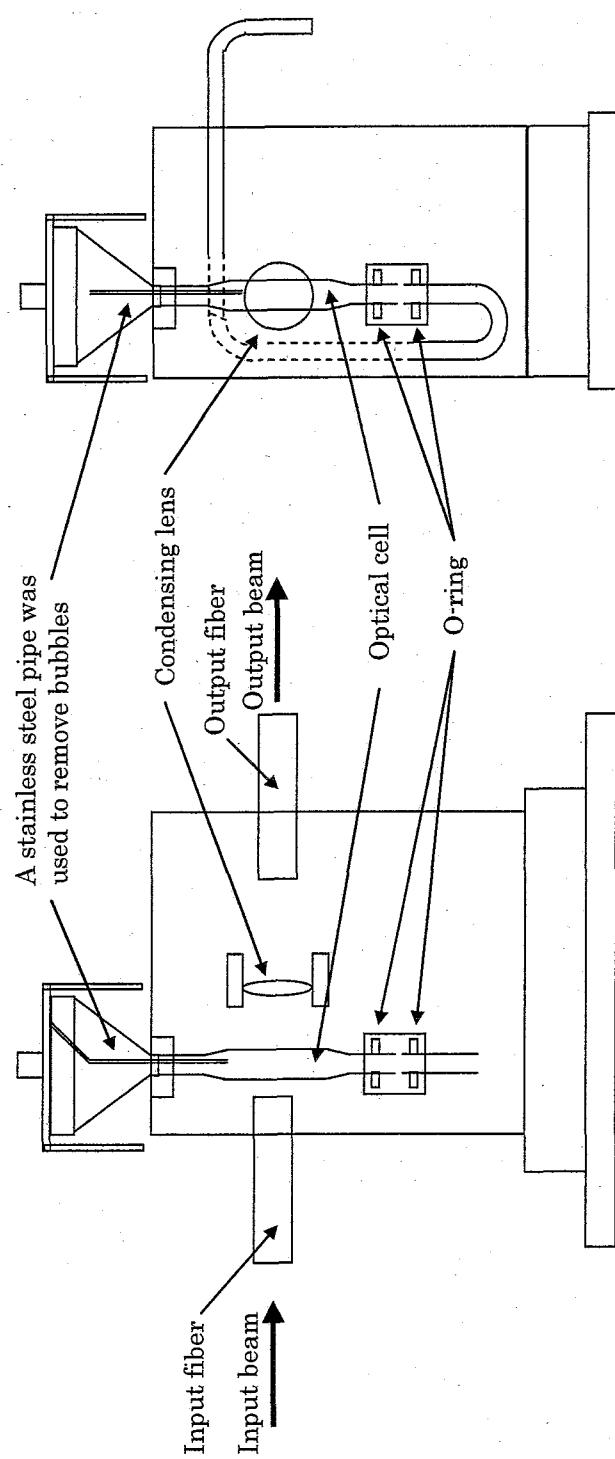


Fig. 3-2 Schematic diagram of sample cell

Table 3-3 Measurement conditions of spectrophotometer.

Model	JASCO V-550
Band width	5.0 nm
Response	Medium
Measurement range	850 - 780 nm
Data pitch	0.2 nm
Scanning speed	40 nm min ⁻¹
No. of cycle	1
Reference	3 M HNO ₃

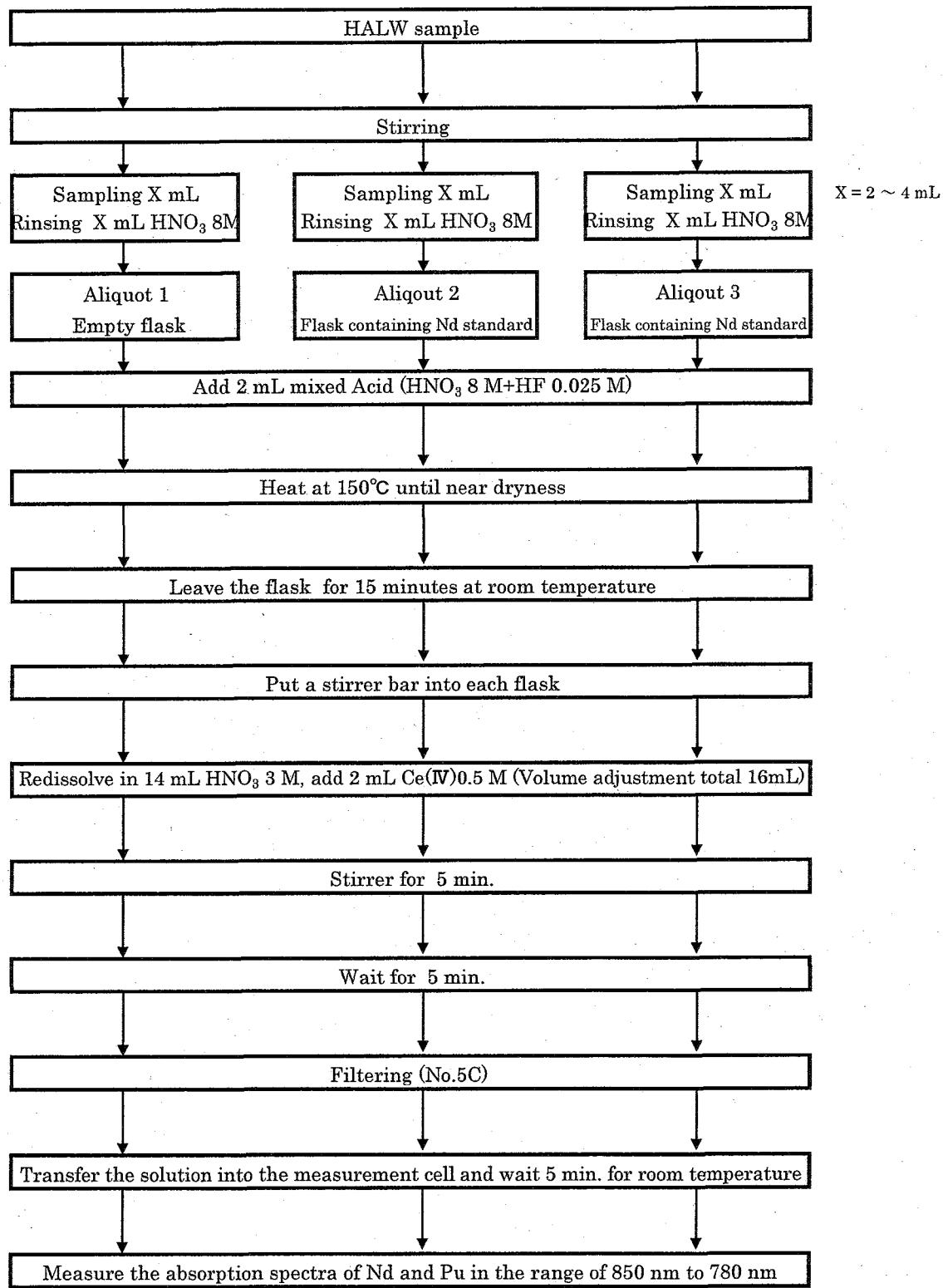


Fig.3-3 Analytical procedure of plutonium in HALW using Nd internal standard method.

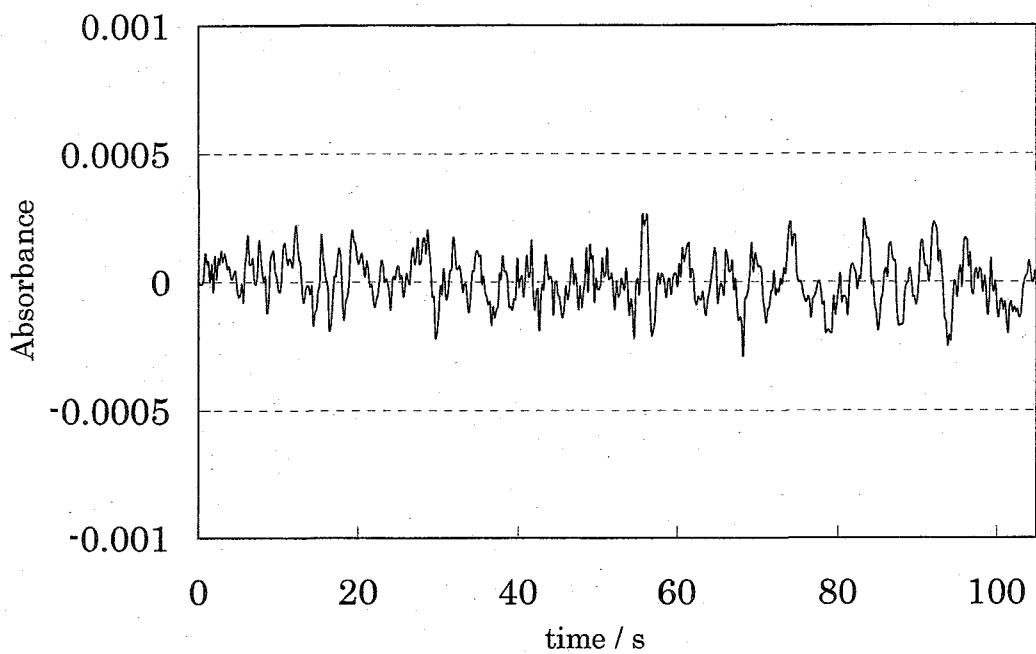


Fig. 4-1 Absorption spectrum of blank for 3 M HNO_3 ranging from 0 s to 100 s at 830 nm. Slit width: 5.0 nm, Data interval: 0.2 s.

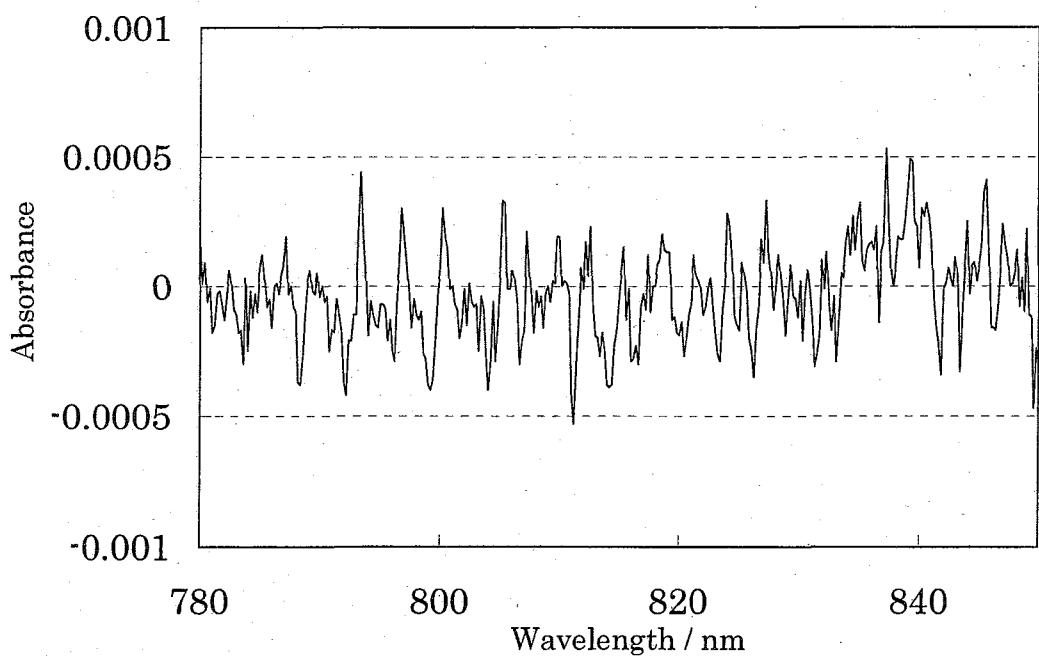


Fig. 4-2 Absorption spectrum of blank for 3 M HNO_3 ranging from 850 nm to 780 nm. Slit width: 5.0 nm, Scanning speed: 40 nm min^{-1} .

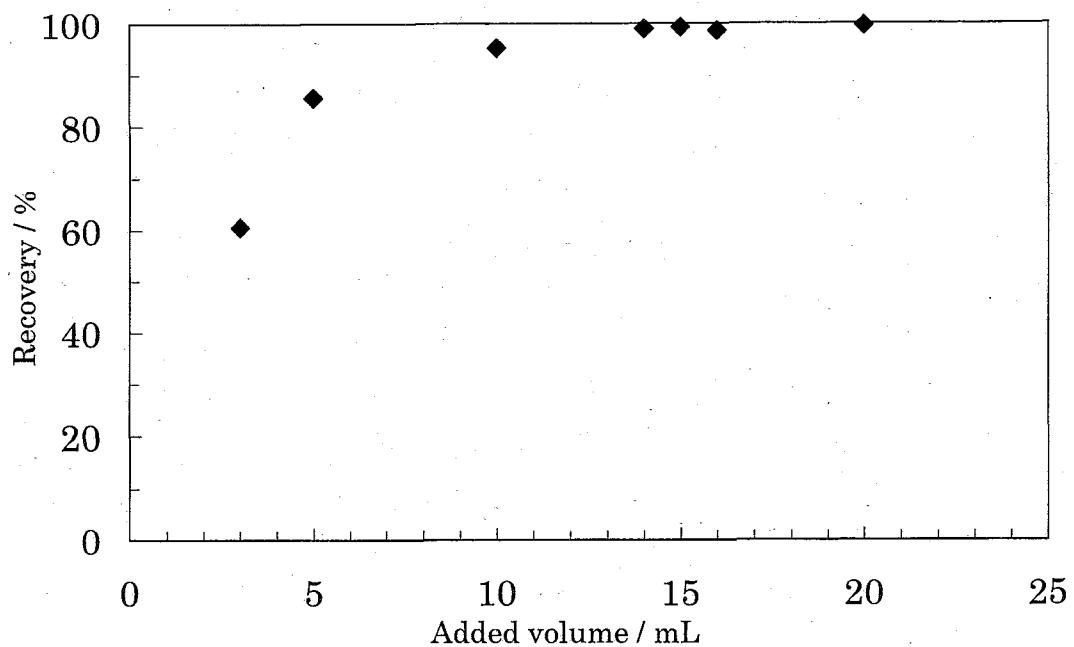


Fig. 4-3 Recovery of neodymium(III) solution in flow type optical cell. Recovery/% = [Measured absorbance at 795 nm when a certain volume of neodymium(III) solution was added to the sample cell] / [Measured absorbance at 795 nm when 30 mL of neodymium(III) solution was added to the sample cell] × 100. Neodymium(III) solution was 2.5 g L⁻¹.

Table 4-1 Effect of slit width on plutonium(VI) absorbance and neodymium(III) absorbance in HALW.

Slit width	0.2 nm	1.0 nm	5.0 nm
Pu(VI) absorbance	0.0110 ± 0.0001	0.0076 ± 0.0007	0.0067 ± 0.0001
RSD % 1), 2)	(24.7 %)	(8.6 %)	(1.2 %)
Nd(III) absorbance	0.0115 ± 0.0018	0.0049 ± 0.0004	0.0042 ± 0.0002
RSD % 1), 2)	(15.4 %)	(8.0 %)	(5.4 %)

1) Relative standard deviation; 2) n = 3

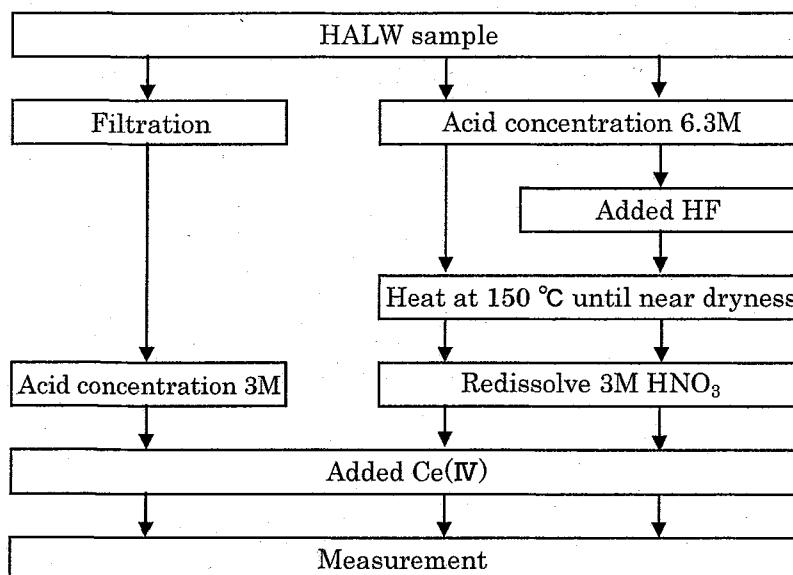


Fig. 4-4 Preparation procedure of plutonium dissolution in HALW.

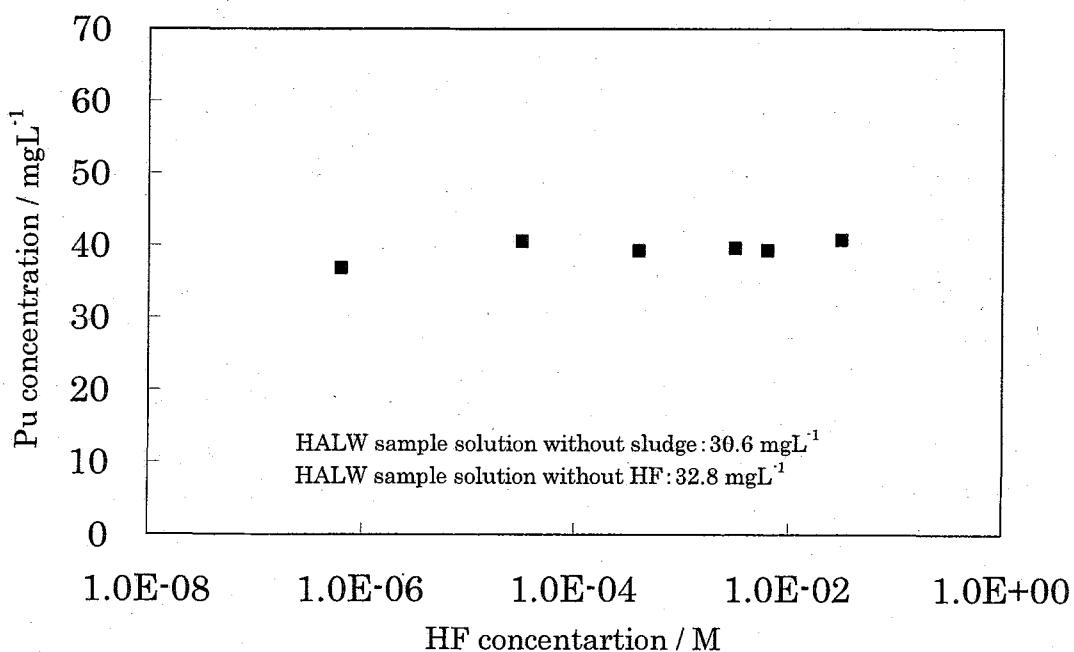


Fig. 4-5 Relation between plutonium concentration and hydrofluoric acid concentration. Nitric acid concentration was 6.3 M. The sample was heated at 150 °C to near-dryness after addition of hydrofluoric acid.

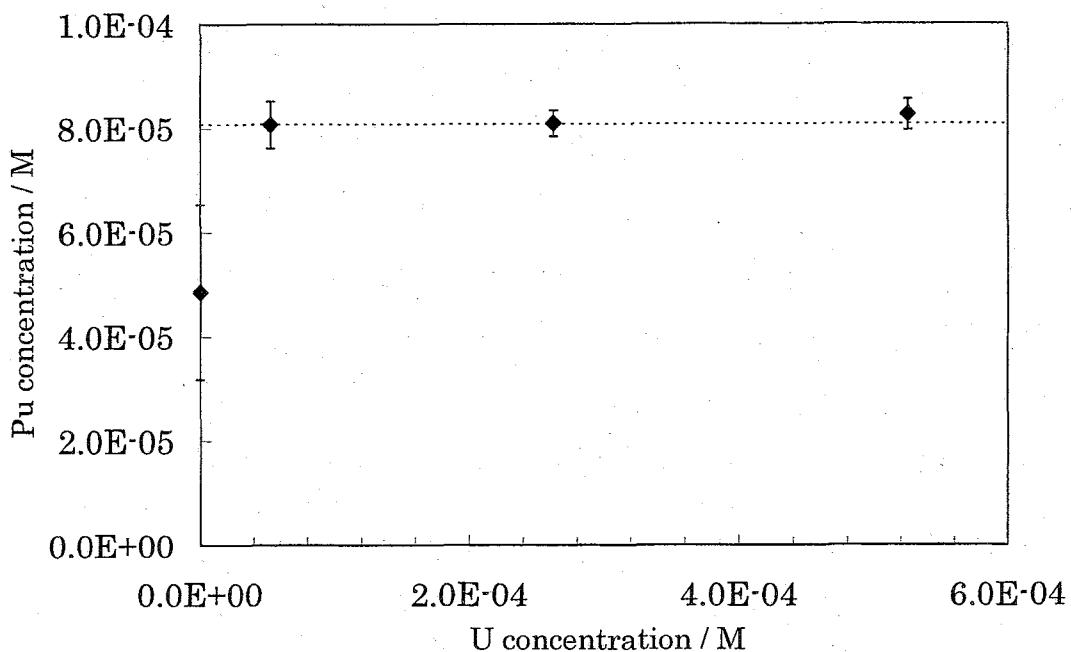


Fig. 4-6 Effect of uranium addition on plutonium measurement with hydrofluoric acid. The dotted line shows the taken value of plutonium concentration. The sample solution was heated to near-dryness after the hydrofluoric acid concentration was adjusted to 3×10^{-3} M.

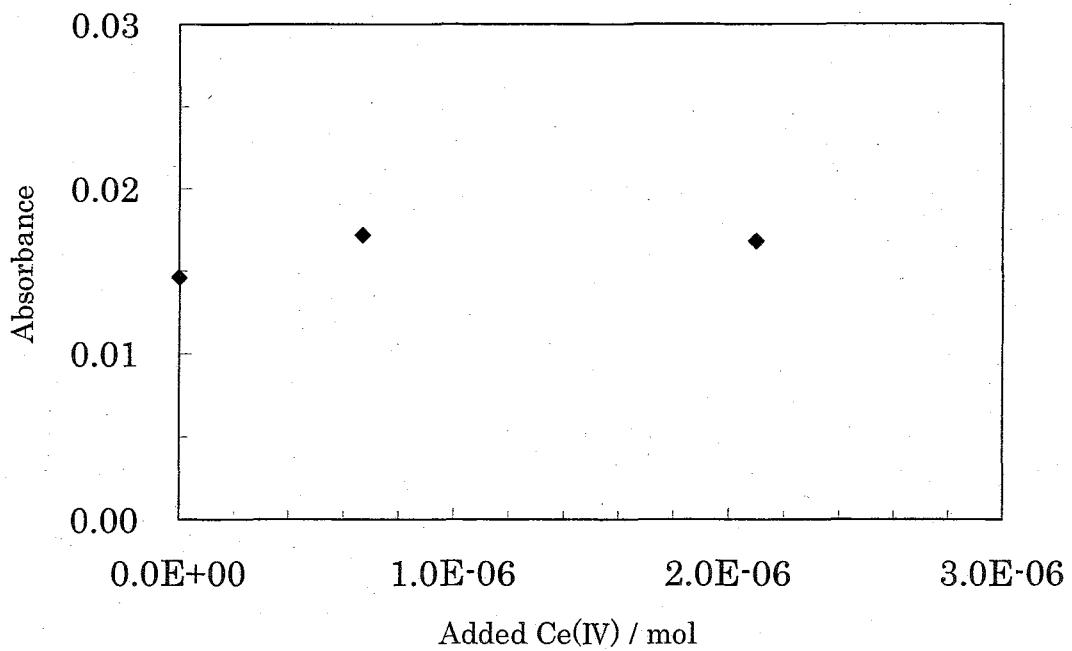


Fig.4-7 Effect of cerium(IV) on the oxidation of plutonium in HALW. Measurement wavelength was 830 nm.

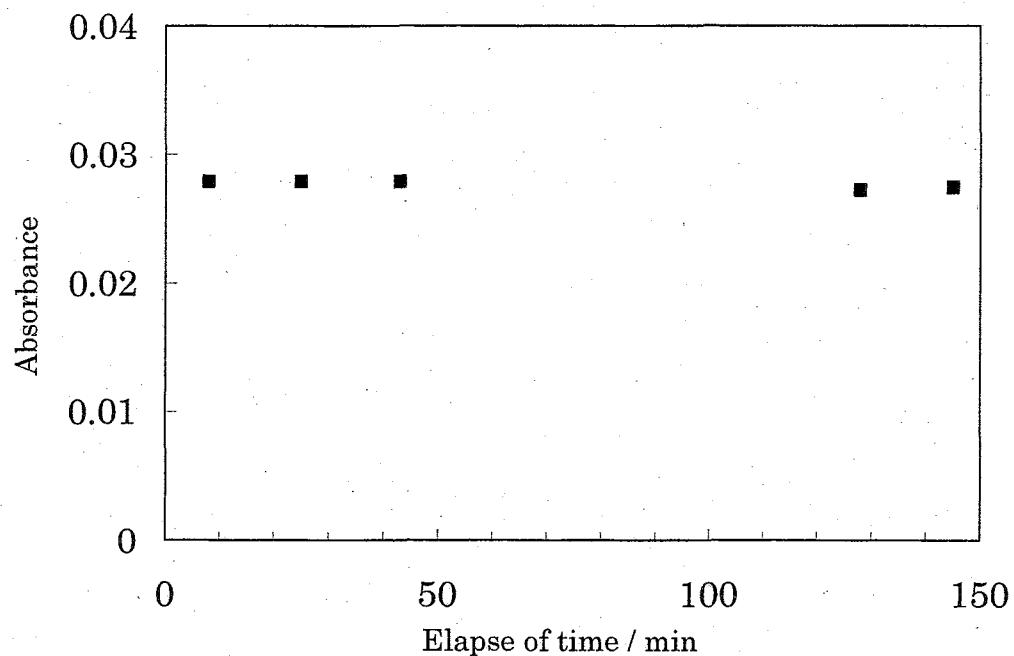


Fig.4-8 Stability of the hexavalent state of plutonium in HALW with cerium(IV).

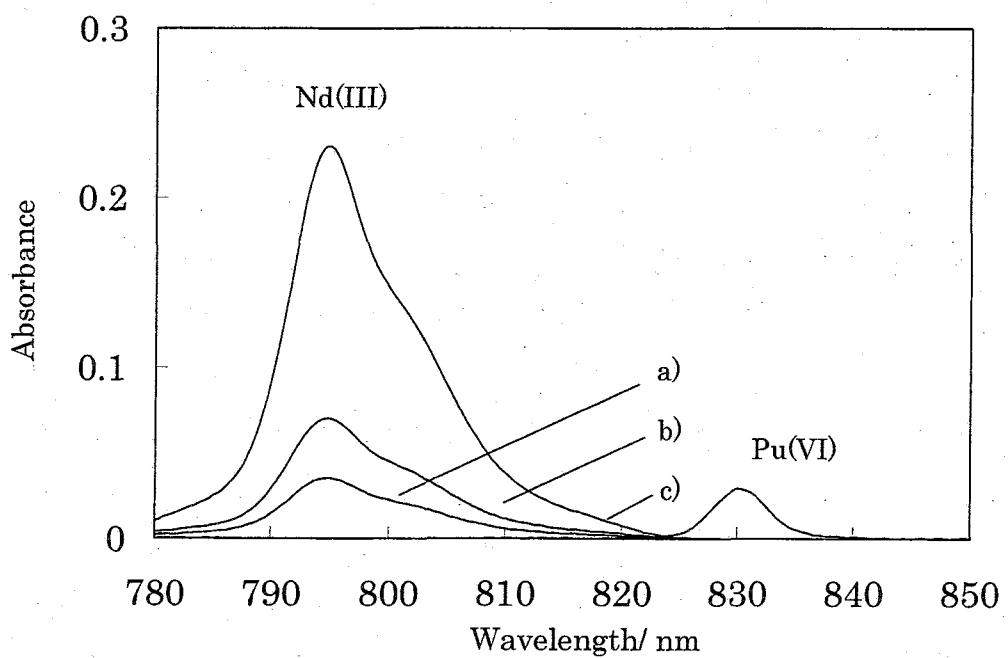


Fig.4-9 Absorption spectra of neodymium(III) and plutonium(VI). Neodymium(III) concentration: a) 0.65 g L^{-1} , b) HALW 1.30 g L^{-1} , c) 4.23 g L^{-1} ; plutonium(VI) concentration of 26.8 mg L^{-1} .

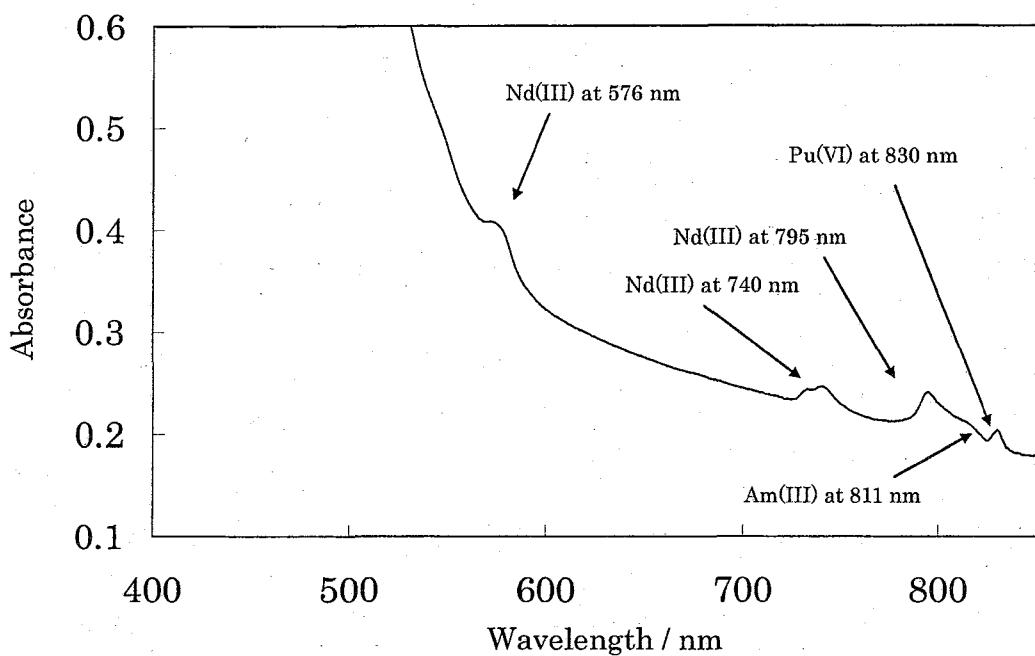


Fig. 4-10 Absorption spectrum of HALW. Plutonium was oxidized to plutonium(VI) with 1 mmol cerium(IV).

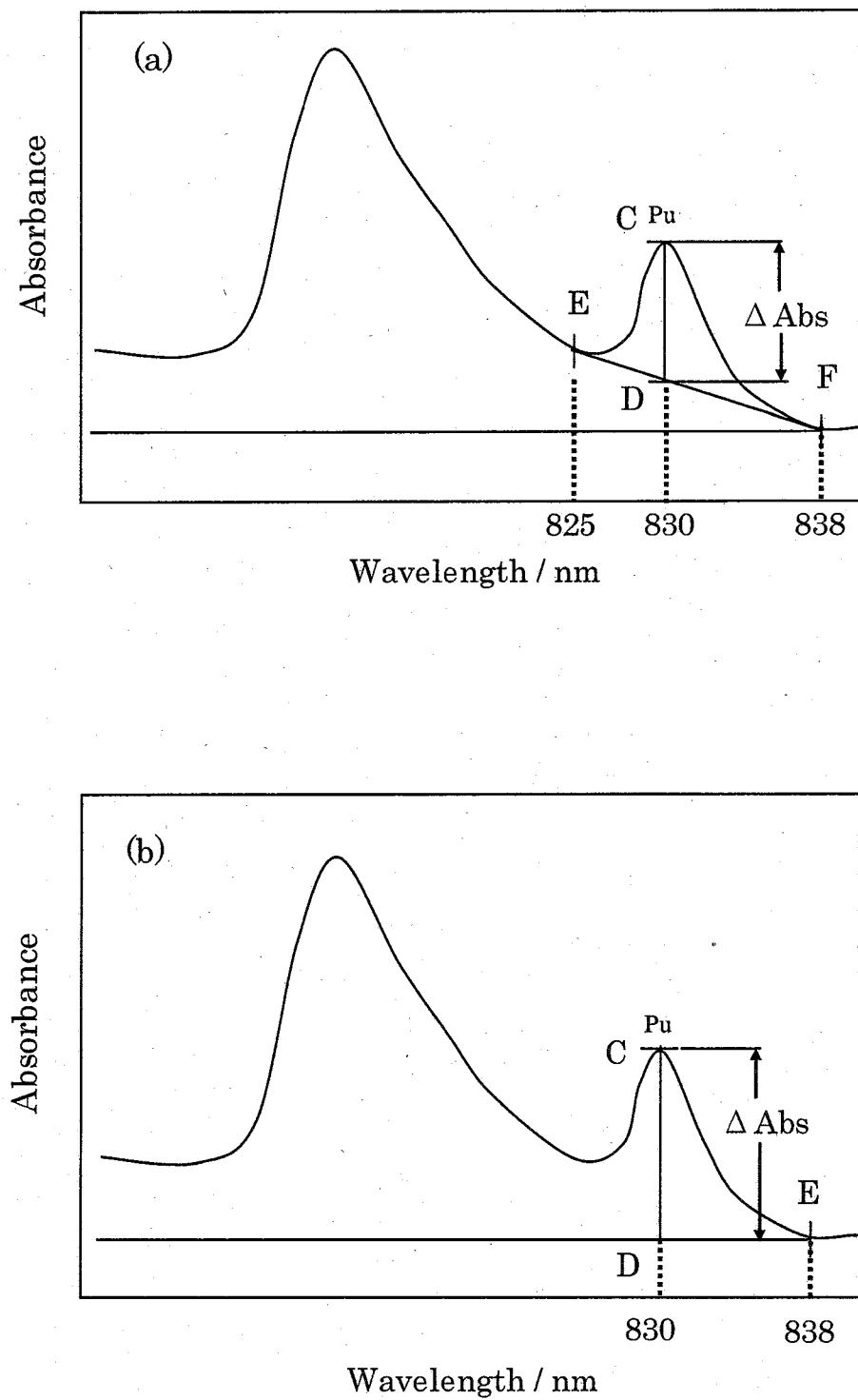


Fig.4-11 Determination of plutonium(VI) absorbance and neodymium(III) absorbance using (a) three-point method and (b) two-point method.
Three-point method designates 3 points to determine the baseline and two-point method designates 2 points to determine the baseline.

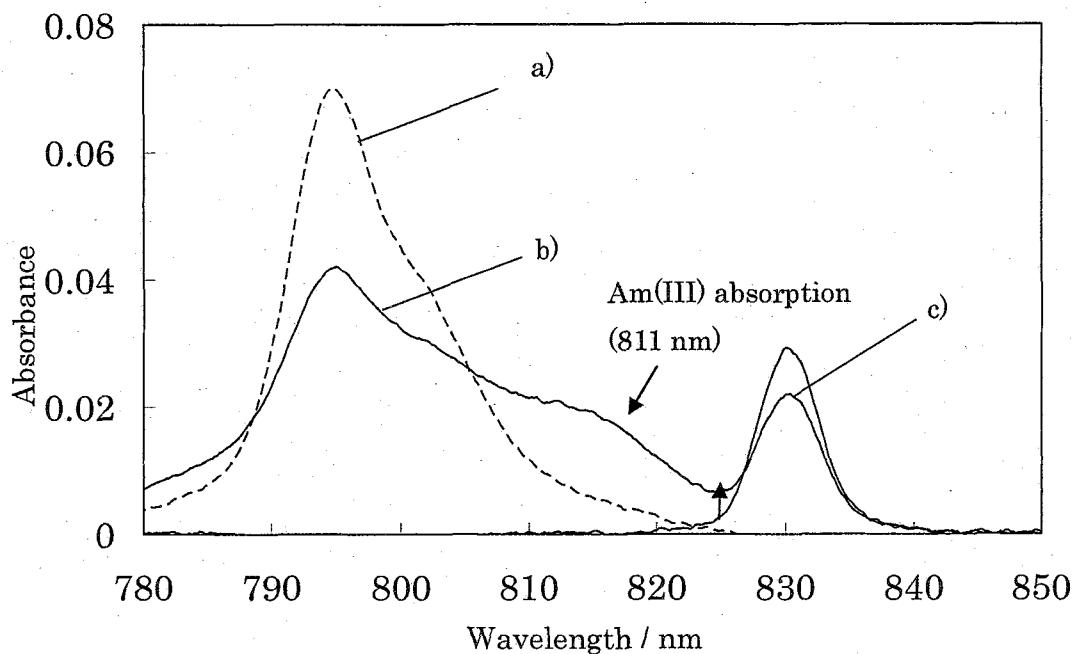


Fig.4-12 Comparison of absorption spectra of a) 1.3 g L^{-1} neodymium(III), b) HALW with cerium(IV), c) 0.025 g L^{-1} plutonium(VI) in 3 M HNO_3 .

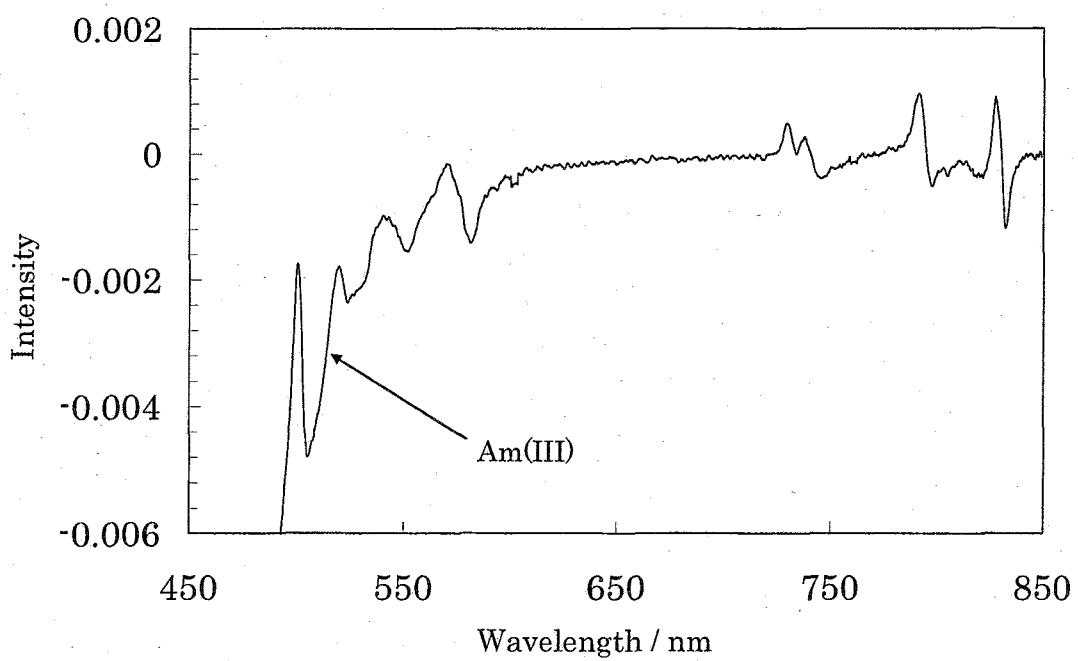


Fig.4-13 First order derivative spectrum of HALW. Plutonium was oxidized to plutonium(VI) with 1 mmol cerium(IV).

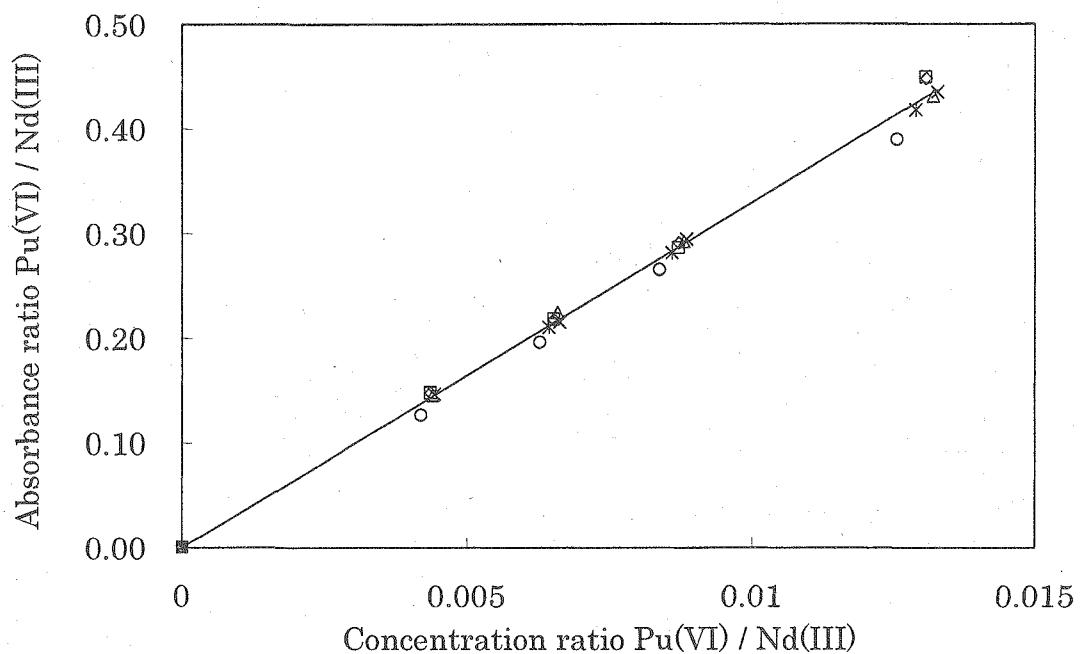


Fig.4-14 Relation between plutonium(VI) / neodymium(III) concentration ratio and plutonium(VI) / neodymium(III) absorbance ratio.

Table 4-2 Influence of added amount of neodymium(III) as an internal standard on plutonium concentration in HALW.

Taken neodymium(III) / mg	Found plutonium ¹⁾ / mg L ⁻¹	SD ²⁾ / mg L ⁻¹	RSD ³⁾ / %
15	13.3	0.51	3.8
30	13.0	0.02	0.1
50	13.3	0.17	1.3

1) n = 3; 2) Standard deviation; 3) Relative standard deviation

Table 4-3 Analysis of variance.

Factor of variation	Variation	Degrees of freedom	Variance	Observed variance ratio	F (Significance level: 0.05)
Factor	0.2221	3	0.0740	0.9264	4.0662
Error	0.6392	8	0.0799		
Total	0.8613	11			

Table 4·4 Analytical results for standard solution using Nd-internal standard method.

Sample No.	Taken plutonium ¹⁾ / mg L ⁻¹	Found plutonium ^{2), 3)} / mg L ⁻¹	Difference ⁴⁾ / %
1	3.67	3.96	7.6
2	9.18	9.00	2.0
3	18.36	18.00	2.0

1) Neodymium(III) concentration was 0.01 M in each samples; 2) n=2;

3) neodymium(III) as an internal standard concentration was 0.01 M; 4)

Difference% = |(Found)-(Taken)| / (Taken) × 100

Table 4·5 Analytical results of plutonium for HALW using Nd-internal standard method and calibration curve method.

Sample No.	Determination method	
	Calibration curve method	Neodymium-internal standard method ¹⁾
n = 1	19.6	21.1
n = 2	21.2	22.3
n = 3	20.8	21.3
n = 4	20.2	22.1
n = 5	20.4	20.9
Average / mg L ⁻¹	20.6	21.5
SD ²⁾ / mg L ⁻¹	1.0	0.6
RSD ³⁾ / %	4.7	2.9

1) Amount of neodymium(III) as an internal standard was 20 mg; 2) Standard deviation;

3) Relative standard deviation;

Table 4-6 Comparison of Nd-internal standard method and IDMS.

Sample No.	Nd-internal standard method 1), 2) (X)		IDMS (Y)		Difference	
	Pu found 3) / mg L ⁻¹	U _c (y) 5) / %	Pu found 4) / mg L ⁻¹	U _c (y) 5) / %	X-Y / mg L ⁻¹	(X-Y)/Y / %
1	52.4	10	54.2	0.7	-1.8	-3.2
2	68.5	10	62.4	0.2	6.1	9.8
3	66.9	10	69.7	0.3	-2.8	-4.0
4	161.5	7	152.0	0.6	9.5	6.3
5	345.5	5	379.3	0.9	-33.8	-8.9

1) Two-point method; 2) The taken neodymium(III) standard was 20 mg; 3) Sample No.1, N0.2, No.3 and No.5 : n = 2; 4) Sample No.4: n = 3; 5) Coverage factor $k = 2$

This is a blank page.

付録 1

Verification analysis using Nd-internal standard method

-Operating Manual-

**Tokai Reprocessing Plant
JAEA**

This is a blank page.

CONTENTS

1. General	35
1.1 Scope	35
1.2 Principle and Outline of the Procedure	35
2. Apparatus and Reagents	35
2.1 Instruments	35
2.2 Reagents	35
2.3 Measurement conditions	36
3. Sample preparation	37
3.1 Standard solutions containing known amount of Nd and Pu for the determining the calibration factor	37
3.2 HALW Sample	39
4. Spectrum Measurement	41
4.1 Procedural overview	41
4.2 [Spectra Manager] start up	42
4.3 [Spectrum measurement] program start up	43
4.4 Setting measurement parameters	44
4.5 Setting the baseline	46
4.6 Save baseline spectrum	48
4.7 Sample measurement	49
4.8 Save sample spectrum	49
5 Spectra Analysis Program	50
5.1 Peak Find	50
5.2 Peak height	51
6 Calculation of calibration factor and Pu concentration	55
7 References	55

This is a blank page.

1. general

1.1 Scope

This procedure describes the determination of the plutonium concentration in HALW by spectrophotometry.

The procedure applies to the analysis of solutions containing less than 400 mg/L and more than 50 mg/L of plutonium.

1.2 Principle and Outline of the Procedure

Plutonium concentration in HALW sample is determined using Nd as an internal standard, so called Nd-internal standard method. Sludge in HALW sample is dissolved in mixture of HNO₃ and HF. Subsequently plutonium is quantitatively oxidized to plutonium (VI) in 3M HNO₃ using a Ce(IV) nitrate solution before spectrophotometric measurement. The plutonium concentration in HALW can be calculated using the molar extinction coefficient ratio of Nd (III) and Pu (VI), $\varepsilon_{Nd}/\varepsilon_{Pu}$, and the absorbance ratio of Pu (VI) and Nd (III), $(A_{Pu})_y/(A_{Nd})_y$ in HALW sample that a known quantity of Nd is being added. The amount of Nd initially existing in HALW is corrected with the absorbance ratio, $(A_{Pu})_x/(A_{Nd})_x$, in HALW sample without Nd spike.

2 Apparatus and reagents

2.1 Instruments

- Spectrophotometer – Jasco V-550 single monochromator
- LAP TOP Computer
- Evaluation Software – Jasco V series spectra manager Ver.1.53N
- Measurement cell, flow type, quartz, 1cm
- Bundle optical fibers (core diameter 230 μm, cladding diameter 250 μm)
- Thermometer
- 50 mL Erlenmeyer flask
- Automatic burette
- Sampling device to take HALW aliquot
- Hot plate
- Filter paper (No.5C) and funnel

2.2 Reagents

- A plutonium stock solution (0.2 gL⁻¹) prepared by dissolving a large size dry spike (LSD) containing 2 mgPu in 3 M HNO₃

- 0.5 M Cerium nitrate - $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ in 3 M HNO_3
- 3 M HNO_3
- 8 M HNO_3
- Nd_2O_3
- 8 M $\text{HNO}_3 + 0.025$ M HF

2.3 Measurement Conditions

- Band width : 5.0 nm
- Scanning speed : 40 nm/min
- Data pitch : 0.2 nm
- Scanning wavelength- range : 780 -850 nm
- No. of cycle : 1

3 Sample Preparation

3.1 Standard solutions containing known amount of Nd and Pu for the determining the calibration factor

Operator (JNC) activities	Inspector (IAEA, JSGO) activities	Location
1) Write down LSD spike No. and Nd spike flasks No.	Prepare a LSD spike and a set of four Nd spikes.	
2) Introduce the LSD spike into G.Box No.1 (Bag in). Introduce the Nd spike flasks into hot cell No.5C (bag in).	Check the LSD spike No. Check the Nd spike No.	G105 No.1 G.Box G105 No.5C Cell
3) Transfer the Nd spikes flasks to No.4.		G105 No.5C – No.4
4) Remove aluminum cap from the LSD spike.	I/O (Inspector Observation)	G105 No.1 G.Box
5) Transfer the LSD spike by pneumatic tube to No.5C and transfer to No.5B.		G105 No.1 – No.5C – No.5B
6) Remove rubber cap from the LSD vial.		G105 No.5B
7) Put a stirrer bar into the LSD vial.		G105 No.5B
8) Transfer the LSD vial to No.4.		G105 No.5B – No.4
9) Add 10 ml 3 M HNO ₃ by dispenser (Automatic burette). (Red Line).		G105 No.4
10) Transfer the LSD vial to No.5A.		G105 No.4 – No.5A
11) Stir for 5 min. to completely dissolve the LSD spike.	Check the completeness of the dissolution	G105 No.5A
12) Transfer the LSD spike solution to No.4.	I/O	G105 No.5A – No.4
13) Add 0.5 mL, 1.0 mL, 2.0 mL and 4.0 mL of the solution to each Nd spike flask by sampling device (White line).		G105 No.4

14) Add 2 mL of HNO ₃ 8 M + HF 0.025 M using dispenser. (Green Line).		
15) Heat them on a hot plate at 150° C until near dryness.	Check the temperature > 150 ° C.	
16) Stop heating and leave the flasks for a few minutes.	Check the dryness.	G105 No.4
17) Put a stirrer bar into the flask.	I/O	
18) Add 14mL HNO ₃ 3M by dispenser (Automatic burette). (Red Line).	Check the dissolution.	
19) Add 2 mL Ce(NH ₄) ₂ (NO ₃) ₆ 0.5 M by dispenser. (Yellow Line).	I/O	
20) Stir for 5 min.		G105 No.4 – No.5A
21) Wait for 5min.		G105 No.5a – No.4
22) Filter the solution through a filter paper (No.5C).	Check the flask No.	
23) Transfer the filtered solutions in flask to Cell No.5A for spectrophotometric measurement. Pu peak top (around 830 nm) Nd peak top (around 795 nm)	I/O	G105 No.4 – No.5A

3.2 HALW sample

Operator (JNC) activities	Inspector (IAEA, JSGO) activities	Location
1) Transfer the flask containing HALW sample to No.4.	Check the sample No.	G105 No.1 – No.4
2) Take HALW sample 2 to 4 mL (Sampling volume depends on the sample conditions such as Pu concentration.) into a flask containing Nd spike (n=2) by sampling device. Take HALW sample 2 to 4 mL into an empty flask (n=1) by sampling device. (White Line). Taken immediately after mixing.	Check the flask No. I/O (Inspector Observation)	G105 No.4
3) Add 2 mL of HNO ₃ 8 M + HF 0.025 M by dispenser. (Green Line).		
4) Heat them on a hot plate at 150° C until near dryness.	Check the temperature >150 ° C.	
5) Stop heating and leave the flasks for 15 minutes.	Check the dryness.	G105 No.4
6) Put a stirrer bar into each flask.	I/O	
7) Add 14mL HNO ₃ 3M by dispenser (Automatic burette). (Red Line).	Check the dissolution.	
8) Add 2 mL Ce(NH ₄) ₂ (NO ₃) ₆ 0.5 M by dispenser. (Yellow Line).		
9) Stir for 5 min.	I/O	
10) Wait for 5 min.		
11) Filter the solution through a filter paper (No.5C) to remove particles.	Check the flask No.	
12) Transfer the filtered solutions	I/O	G105 No.4 – No.5A

in flask to cell No.5A for spectrophotometric measurement. Pu peak top (around 830 nm) Nd peak top (around 795 nm)		
--	--	--

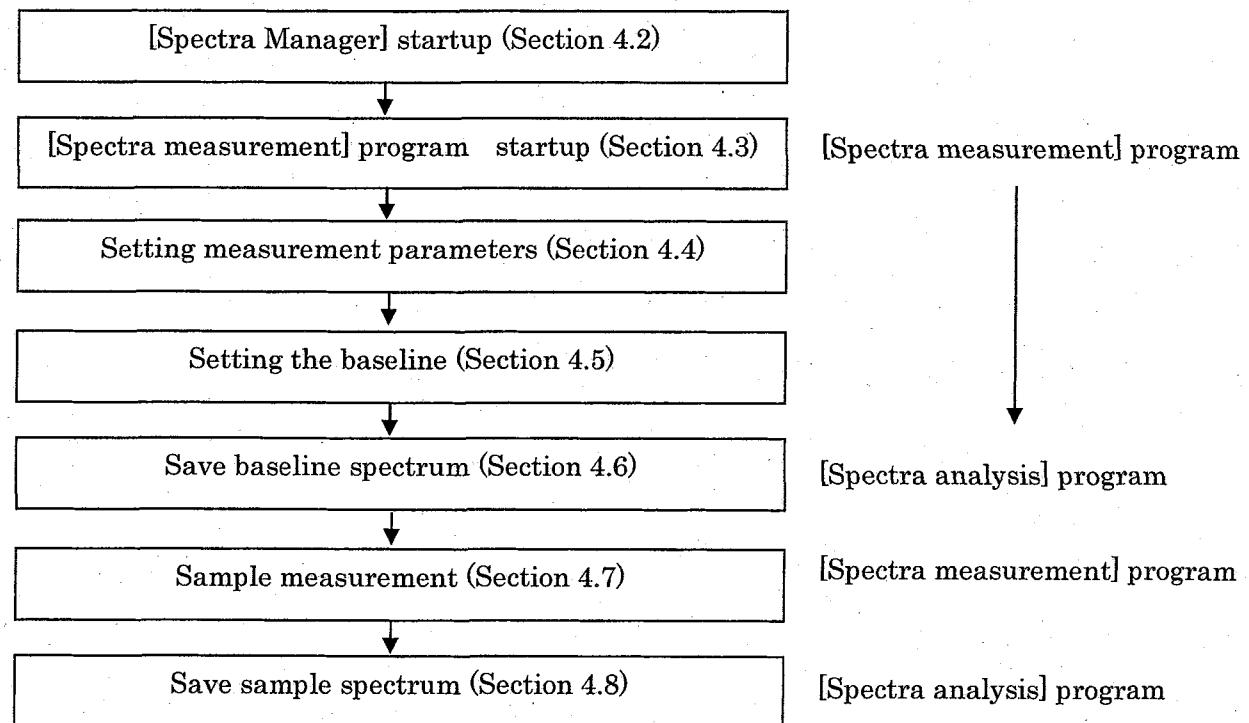
4. Spectrum Measurement

This section describes the procedures for starting the "Spectrum Measurement program", measuring standard samples, saving measured spectra.

4.1 Procedural overview

The [Spectrum measurement] program measures sample spectra for a set of measurement parameters. It also does baseline measurement for correcting sample spectra. Spectra cannot be printed or saved in the [Spectrum Measurement] program. [Spectrum measurement] automatically starts the [Spectra Analysis] program and the spectra are displayed in the active view. Spectra can be saved and printed in the [Spectra Analysis] program.

<Procedural overview>



4.2 [Spectra Manager] startup

- 1) Select [Jasco]-[Spectra Manager] (or double-click )

The [Spectra Manager] dialog box appears.

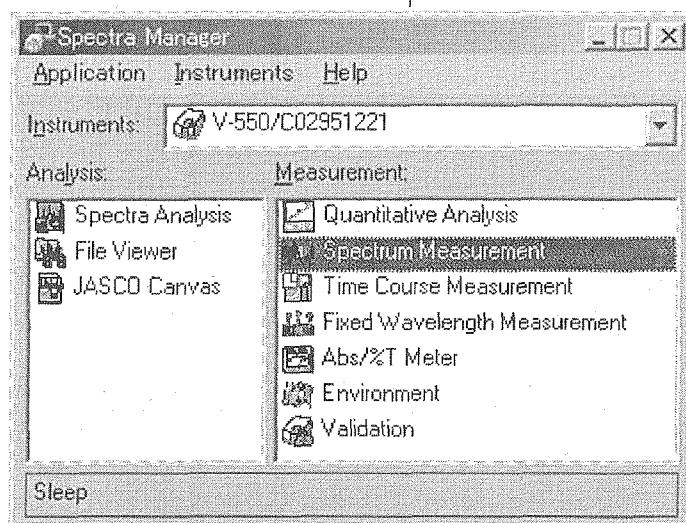


Fig. 4.1 [Spectra Manager] dialog box

4.3 [Spectrum measurement] program startup

- 1) Double-click [Spectrum Measurement] in the [Spectra Manager] dialog box.

The program starts and the following dialog box appears.

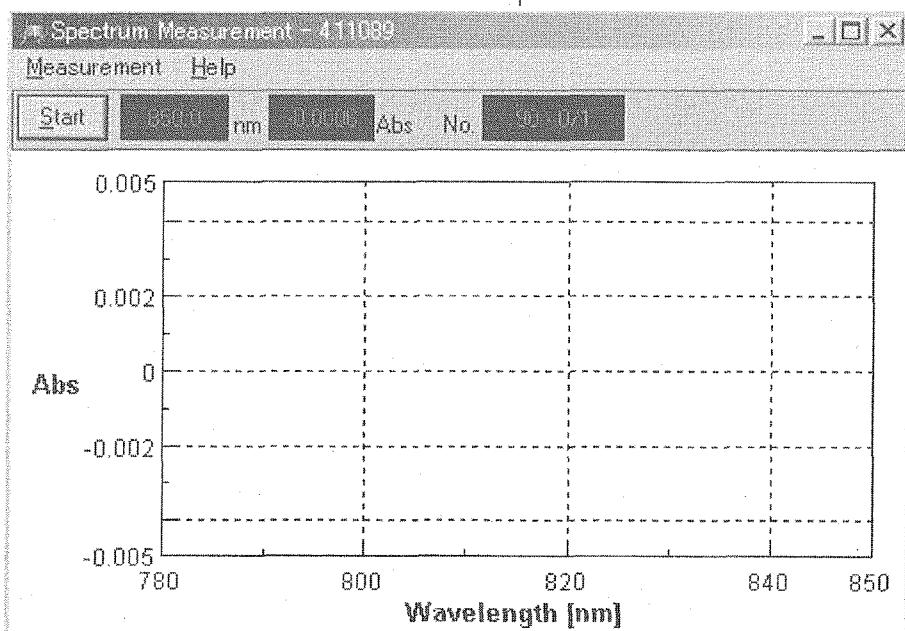


Fig. 4.2 [Spectra Measurement] dialog box

4.4 Setting measurement parameters

- 1) Select [Measurement]-[Parameters] in the [Spectra Measurement] dialog box. The following dialog box appears.

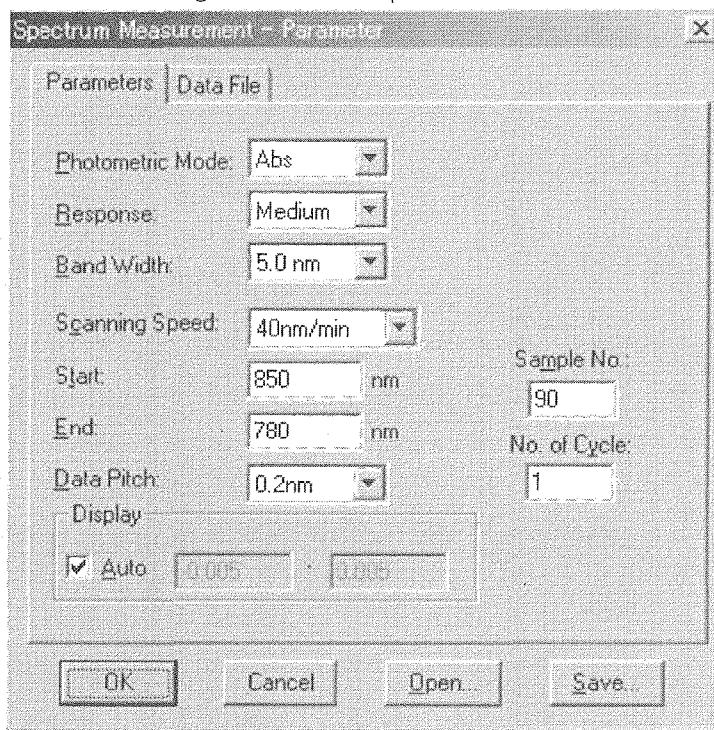


Fig. 4.3 [Spectra Measurement-Parameter] dialog box

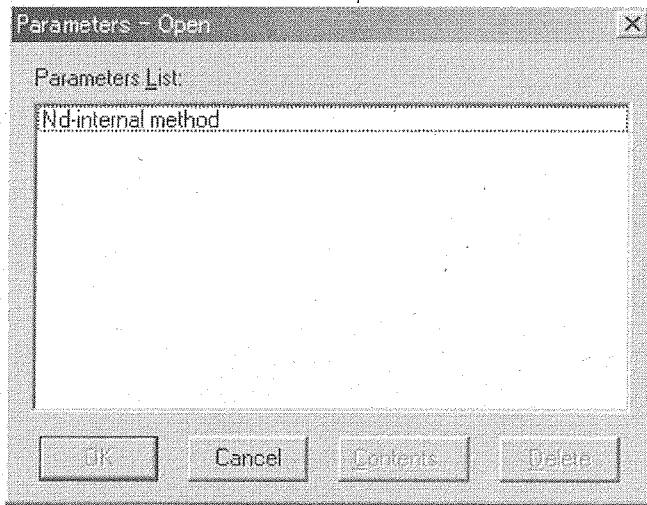
- 2) Input parameters (①) or reload parameters from parameters list (②).

① Input following measurement

Parameters in the [Spectrum measurement-Parameter] dialog box.

[Parameters]

Photometric Mode	:Abs.
Response	:Medium
Band Width	: 5.0 nm
Scanning Speed	: 40 nm/min
Start	: 850 nm
End	: 780 nm
Data Pitch	: 0.2 nm
No. of Cycle	: 1
Display	:Auto

<p>② Reload the parameters from parameter list in the [Parameters-Open] dialog box.</p>	<p>The parameters in the [Parameters-Open] dialog box was inputted and saved in advance.</p>
<p>a) Click <Open> in the [Spectra Measurement-Parameter] dialog box.</p>	<p>The following dialog box appears.</p>
	
<p>Fig. 4.4 [Parameters-Open] dialog box</p>	
<p>b) Select parameter name (e.g. [Nd-internal method]) from "Parameters List" in the [Parameters-Open] dialog box.</p>	
<p>c) Click <OK> in the [Parameters-Open] dialog box.</p>	<p>Closes the [Parameters-Open] dialog box.</p>
<p>3) Click <OK> in the [Spectra Measurement-Parameter] dialog box.</p>	<p>The parameters transfer to the spectrophotometer.</p>

4.5 Setting the baseline

The baseline defines the "0" absorbance level. The baseline value is subtracted from the measured data in order to determine the correct spectrum of sample. The baseline is inherent to each instrument. In order to maximize the accuracy of the spectra, the baseline must be measured under the same conditions as those used for measuring the spectra.

- 1) Select [Measurement]-[Baseline] to start the baseline measurement in the [Spectrum Measurement] dialog box. The following dialog box appears.

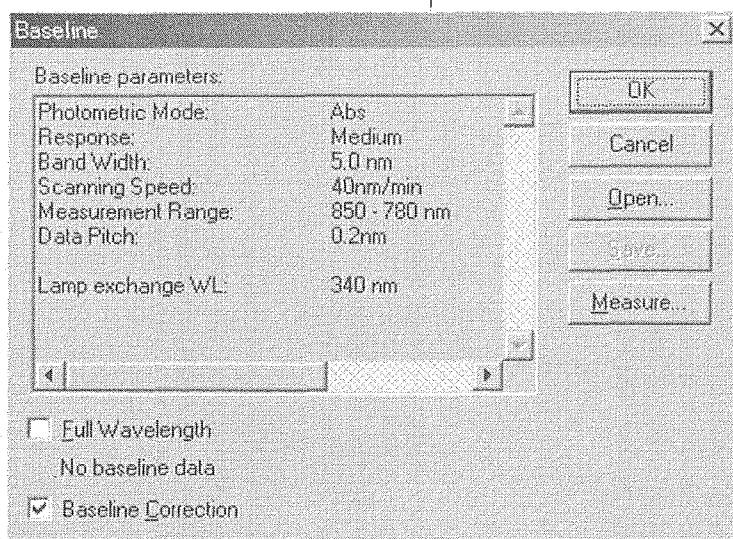


Fig. 4.5 [Baseline] dialog box

- 2) Remove the check mark from [Full Wavelength] check box. Put a check mark in the [Baseline Correction] check box in the [Baseline] dialog box.

- 3) Click <Measure> in the [Baseline] dialog box. The baseline measurement starts.

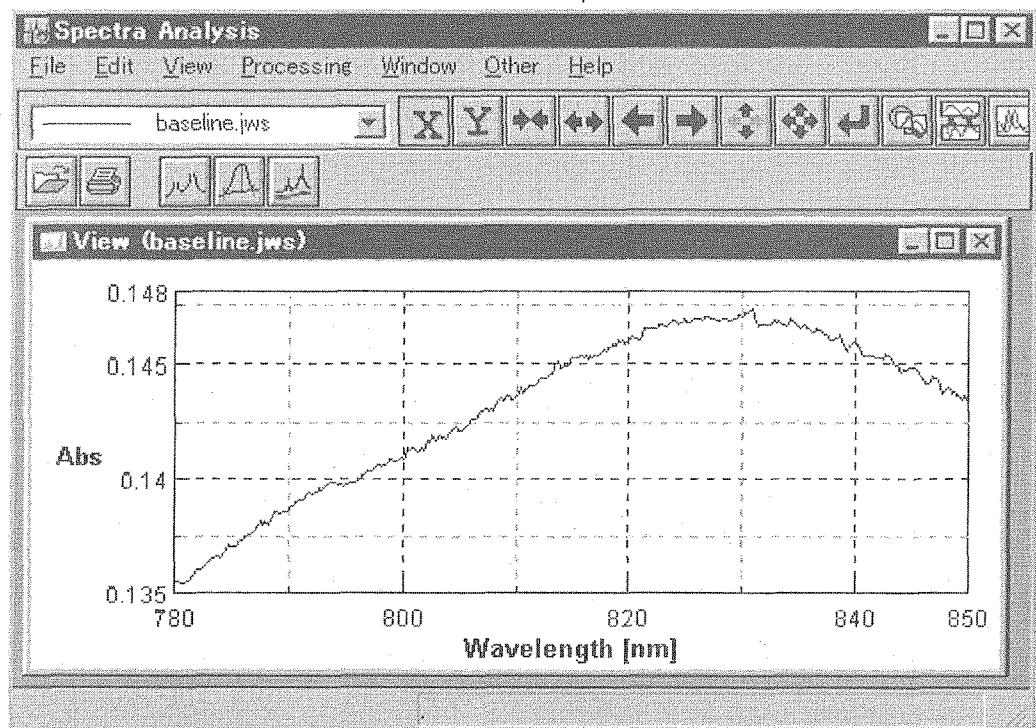


Fig. 4.6 Baseline spectrum

- 4) When measurement finished, the [Parameters Save] dialog box opens. Input parameter name you want. Baseline data is automatically transferred to the [Spectra Analysis] program and is displayed on the view.

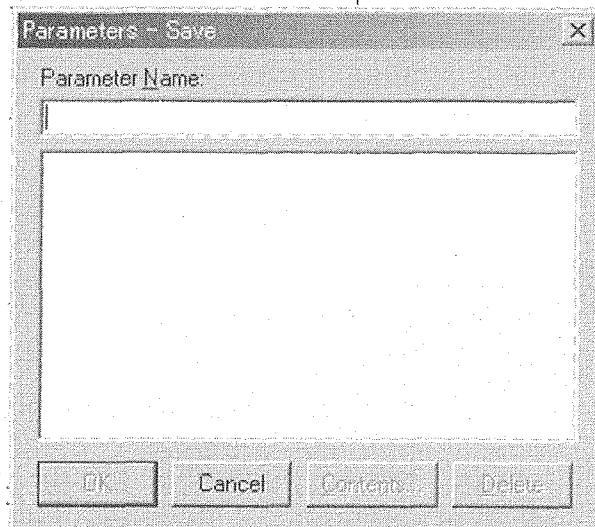


Fig. 4.7 [Parameters Save] dialog box

- | | |
|--|--|
| 5) Click <OK> in the [Parameters-Save] dialog box. | |
|--|--|

4.6 Save baseline spectrum

When baseline measurement is finished, the [Spectra Analysis] program starts automatically and baseline spectrum is displayed in the active view.

- | | |
|--|---|
| 1) Select [File]-[Save As] to display the [Save As] dialog box in the [Spectra Analysis] dialog box. | Saves the active spectrum in the active view under a new filename and location. |
| 2) Select drive or directory from [save in] drop down list. | |
| 3) Input the filename you want in the [File name] text box. | |
| 4) Click <Save> to save spectrum. | |

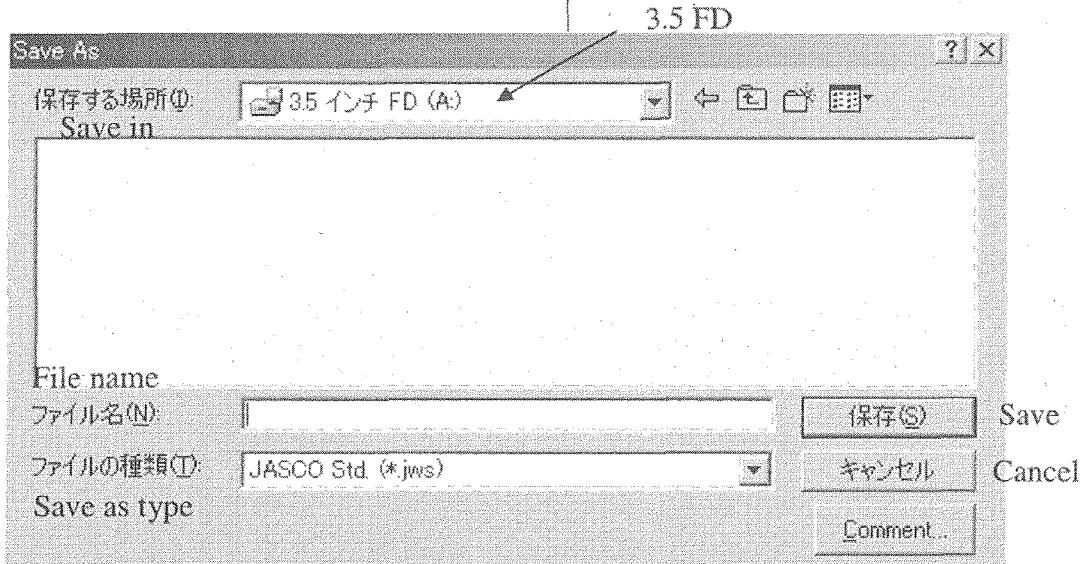


Fig. 4.8 [Save As] dialog box

4.7 Sample measurement

1) Place the sample in the measurement cell	
2) Select [Measurement]-[Auto Zero] in the [Spectra Measurement] dialog box.	Sets the observation value of the current wavelength to zero.
3) Click [Measurement]-[Start] (or click on the <start> button.)	The sample is measured and the measurement progression appears. When measurement is finished, the [Spectra Analysis] program stars automatically and spectrum is displayed in the active view.

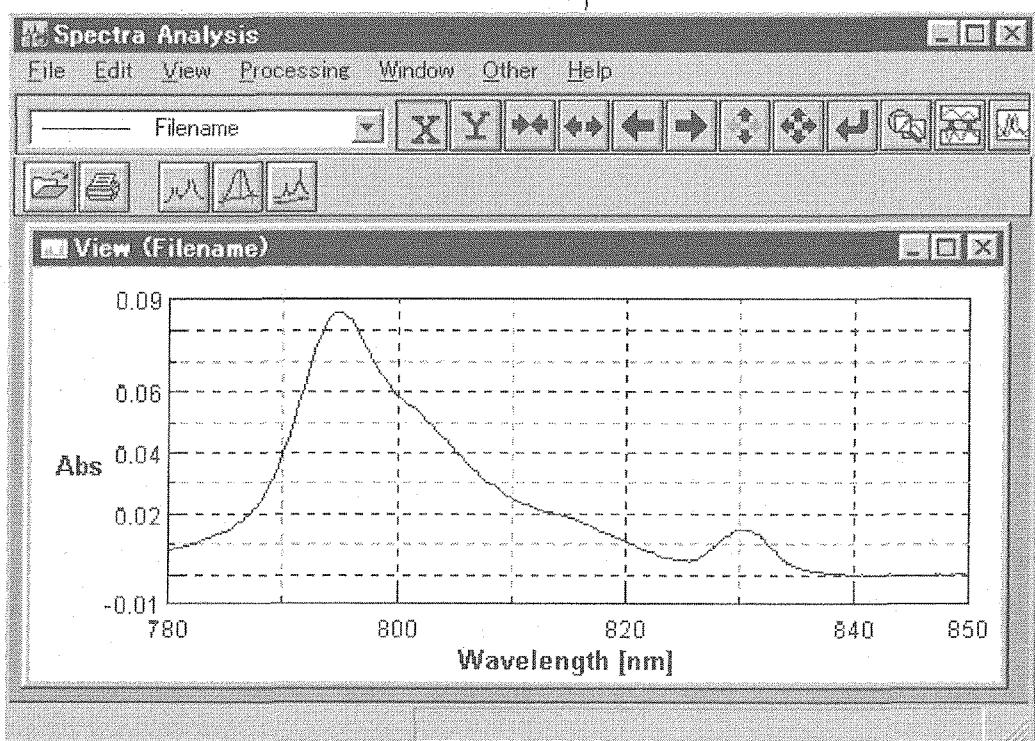


Fig. 4.9 [Spectra Analysis] dialog box (spectrum view)

4.8 Save sample spectrum

When sample measurement is finished, the [Spectra Analysis] program stars automatically and sample spectrum is displayed in the active view.

1) Repeat step 1)-4) in "4.6 Save baseline spectrum".	
---	--

5. Spectra Analysis Program

5.1 Peak Find

This function finds spectrum peaks positions.

- | | |
|---|--|
| 1) Select [Processing]-[Peak Process]-[Peak Find] (or click the  button on the tool bar) to display the [Peak Find] dialog box in the [Spectra Analysis] dialog box. | Displays the [Peak Find] dialog box used to detect wavelength of spectrum peaks. |
|---|--|

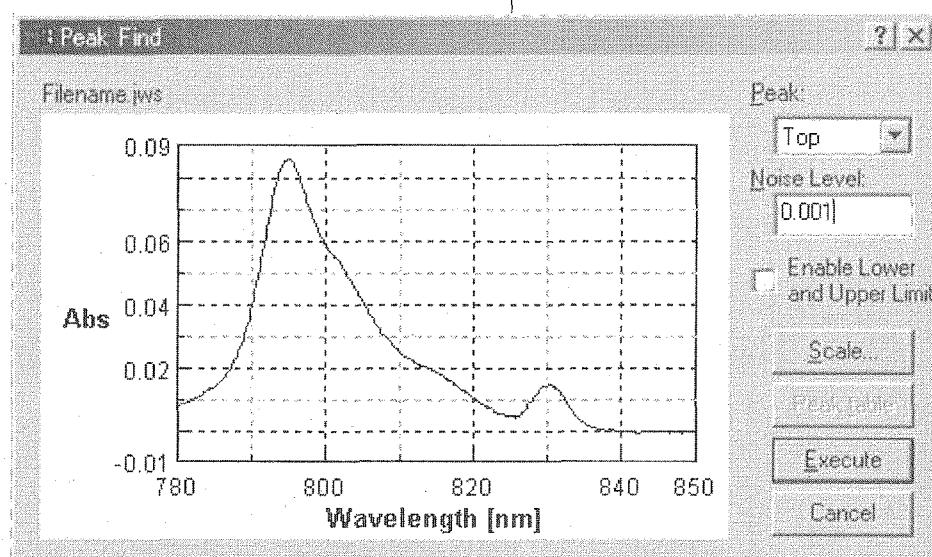
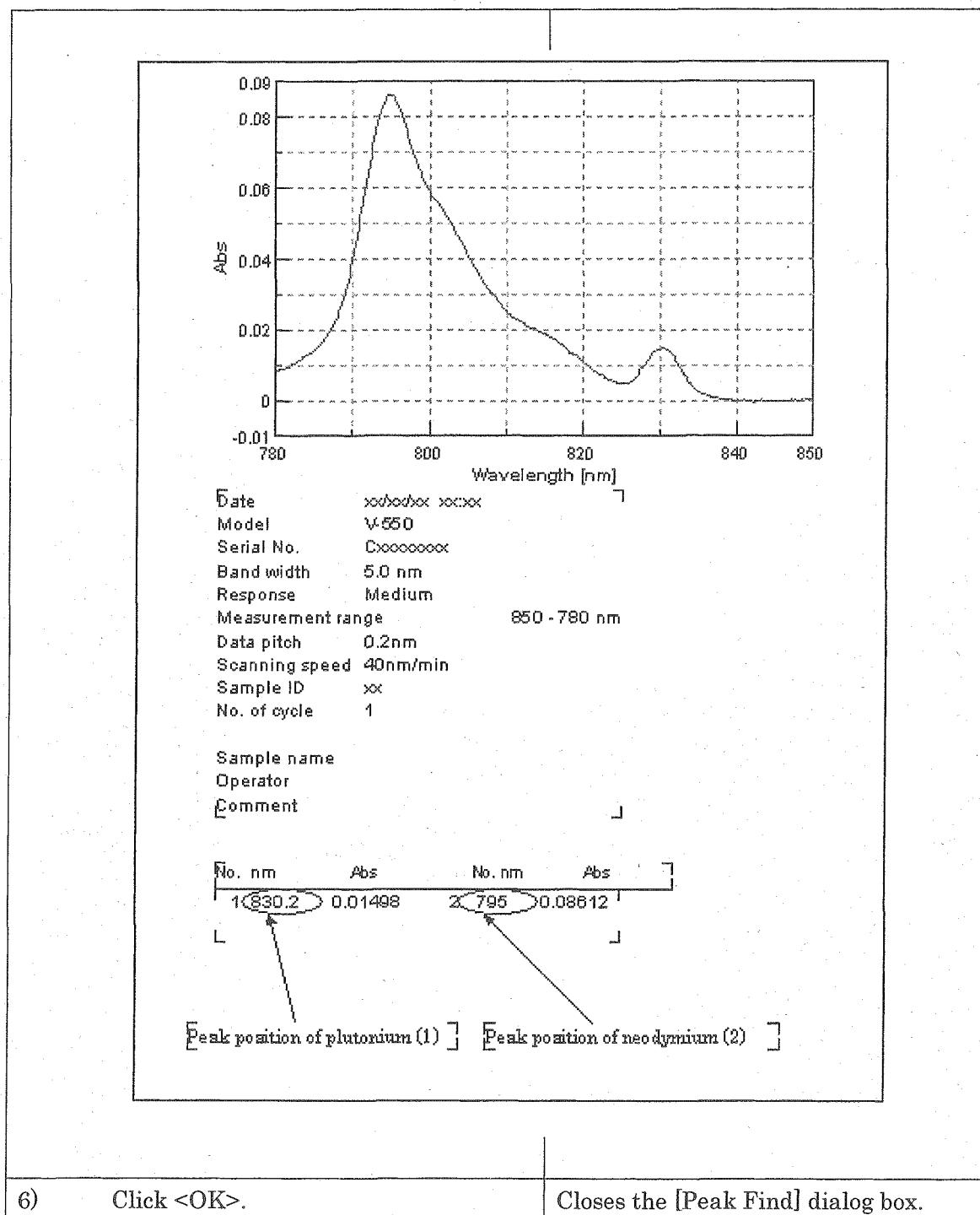


Fig. 5.1 [Peak Find] dialog box

2) Select [Top] from peak drop-down list.	Lists available modes for detecting peaks/valleys.
3) Input a value 0.001 into [Noise Level] text box.	Input a threshold value used to recognize a peak. When the difference between the start of a peak to its apex does not exceed this value, the peak will not be recognized. The units are the same as those used in the active spectrum.
4) Click <Execute>.	Finds plutonium and neodymium peaks . The dialog box closes and the results of the search are displayed.
5) Click <Print>.	Prints out the peak table (Fig. 5.2).



5.2 Peak Height

This function detects the peak height and calculates the height ratio.

- | | |
|---|--|
| 1) Select [Processing]-[Peak Process]-[Peak Height]
(or click the button on the tool | |
|---|--|

bar) to display the [Peak Height] dialog box in the [Spectra Analysis] dialog box.

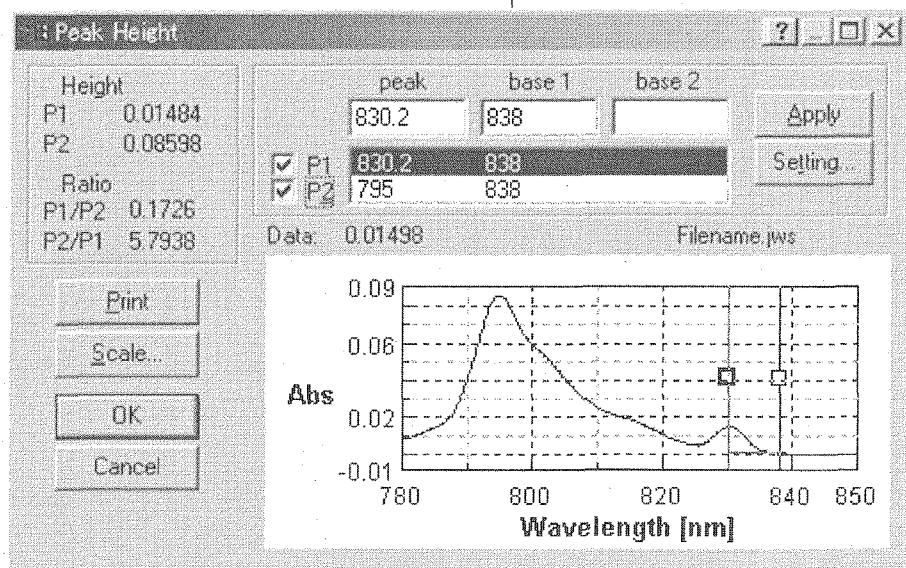


Fig. 5.3 [Peak Height] dialog box

- | | |
|---|---|
| 2) Check [P1] checkbox.
Check [P2] checkbox. | Select the peak to calculate peak height.
P1: Pu
P2: Nd |
| 3) Click <setting...>. | Open the [Peak Height-Set] dialog box.
Set the peak height detecting parameters. |

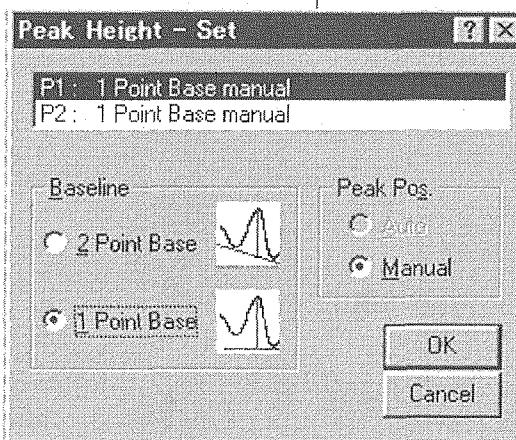
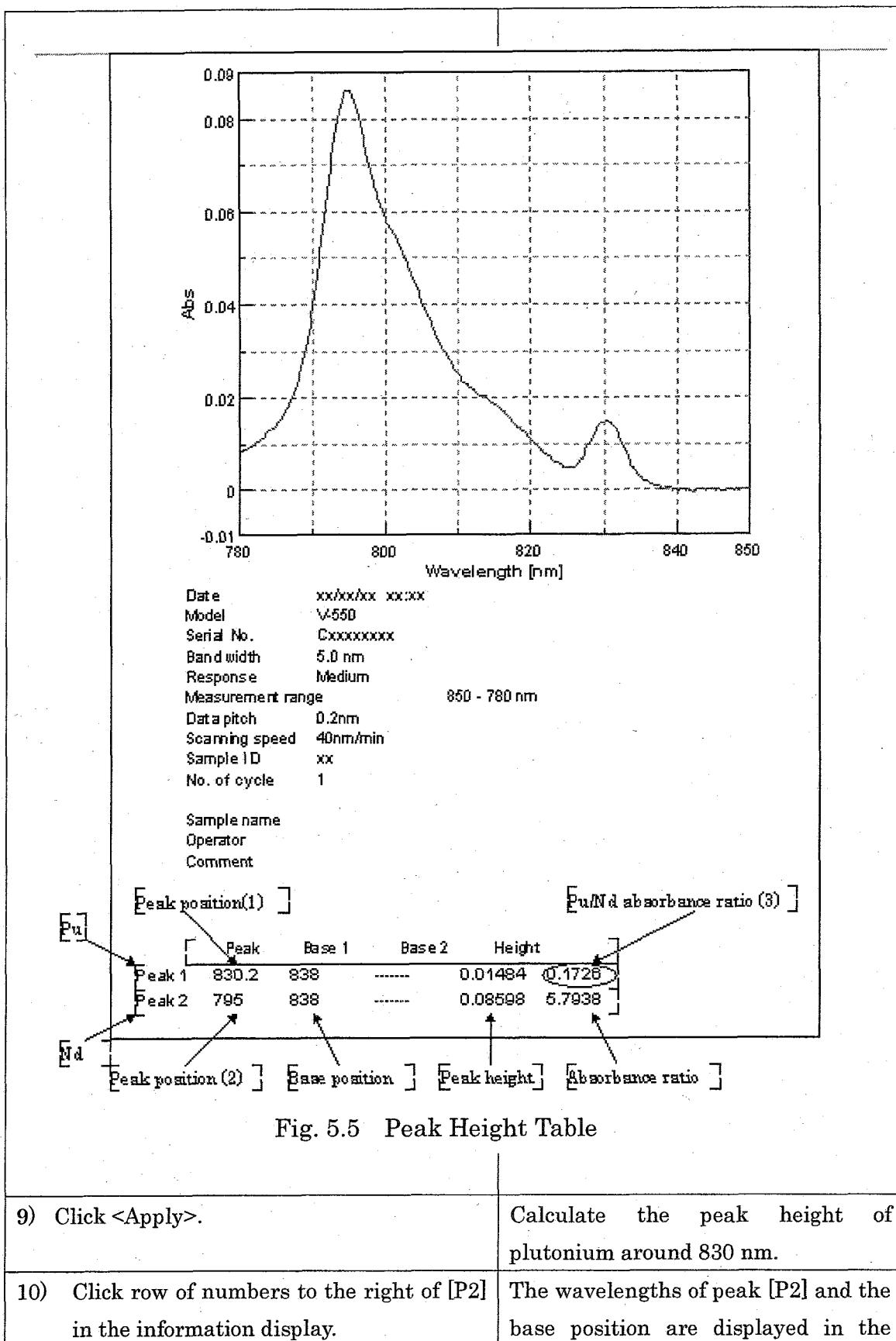


Fig. 5.4 [Peak Height-Set] dialog

4) Click [P1] in the parameter display field. Select [1 Point Base] option button in the [Baseline] group.	Set the parameter for [P1].
5) Click [P2] in the parameter display field. Select [1 Point Base] option button in the [Baseline] group.	Set the parameter for [P2].
6) Click <OK>.	Closes the [Peak Height Set] dialog box.
7) Click row of numbers to the right of [P1] in the information display in the [Peak height] dialog box.	The wavelengths of peak [P1] and the base position are displayed in the wavelength setting fields, allowing the wavelength to be changed.
8) Input a value into text box in the wavelength setting fields. Input a plutonium peak position into the <peak> text box. Plutonium peak position is shown in the peak find table (1) (Fig. 5.5). Input 838 into the <base1> text box. Input a blank into the <base2> text box.	Set the base wavelength for Peak 1. The wavelength can be set by directly inputting a value into text box



	wavelength setting fields, allowing the wavelength to be changed.
11) Input a value into text box in the wavelength setting fields. Input a neodymium peak position into the <peak> text box. Neodymium peak position is shown in the peak find table ② (Fig.5.5). Input 838 into the <base1> text box. Input a blank into the <base2> text box.	Set the base wavelength for Peak 2. The wavelength can be set by directly inputting a value into text box.
12) Click <Apply>.	Calculate the peak height of neodymium around 794.6 nm.
13) Click <Print>.	Prints out spectra, peak and base positions, peak heights and peak ratios (Fig.5.5).
14) Click <OK>.	Closes the [Peak Height]-dialog box.

6. Calculation of calibration factor and Pu concentration

- 1) Input parameters and results of absorbance ratio to the EXCEL format to calculate calibration factor and Pu concentration.
- 2) After inputting parameters and results of absorbance ratio, print out this EXCEL format.

7. References

- 1) JASCO Corporation: "V-5 3 0/550/560/570 Spectrophotometer Instruction Manual V-500 for Windows"
- 2) JASCO Corporation: "Spectra Analysis Program Instruction Manual Jasco Spectrometers for Windows "

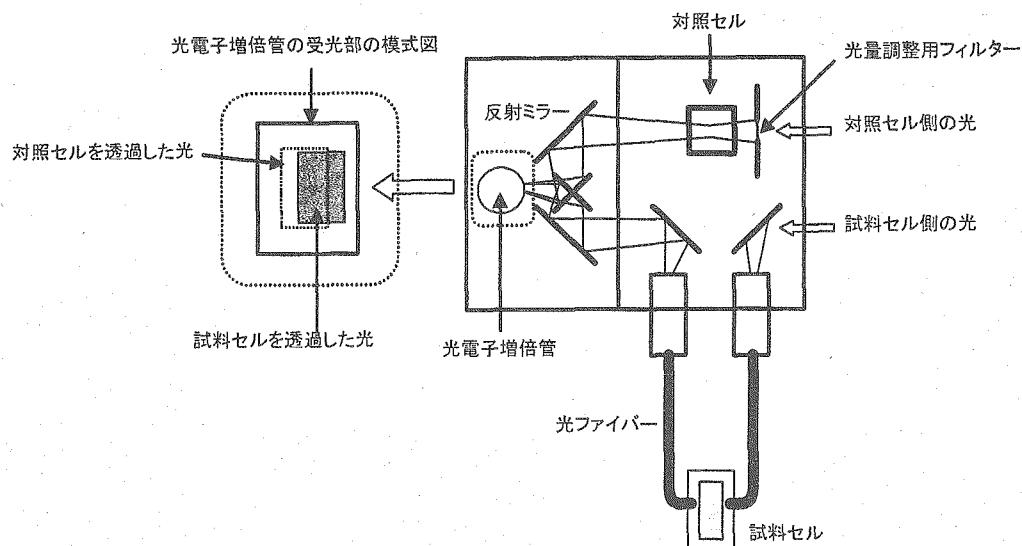
This is a blank page.

付録2 分光光度計の光学系について

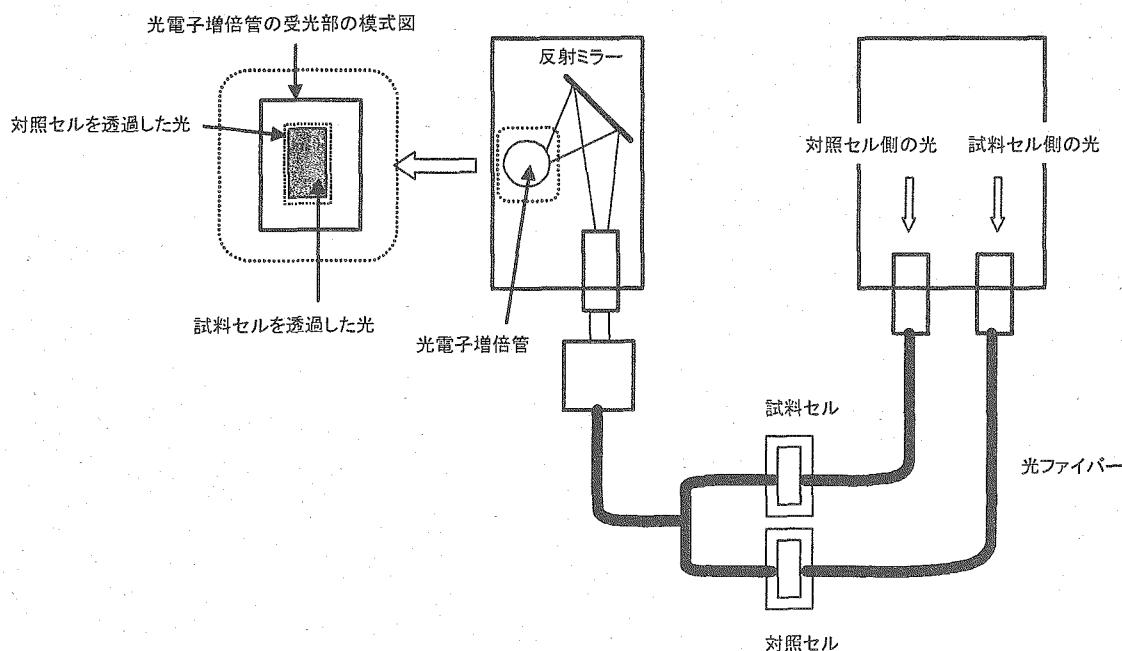
分光光度計に使用している検出器（光電子増倍管）は、受ける光の強度によって、最適な印加電圧が異なり、光のある位置の違いによって感度に差が生じる。そのため、試料セル側の光と、対照セル側の光の強度差や、照射される位置の差は、ノイズの要因となる。そのため、試料セル側の光と、対照セル側の光は、強度差をより小さくし、かつ光電子増倍管の同じ位置へ照射されることが望ましい。試料光に光ファイバーを使用した分光光度計の構成図を図1(a)に、本研究で使用した分光光度計の構成図を図1(b)に示す。

図1(a)に示す分光光度計において、試料側の光は、光ファイバーを通して伝えられるのに対して、対照セル側の光は、光ファイバーを経由しない。そのため、試料セル側と対照セル側の光の強度差を調節するために、対照セル側の光は、フィルターを透過させることによって、試料セル側の光の強度に近づけている。一方、図1(b)に示す分光光度計は、対照セル側の光も光ファイバーを経由されることによって、試料セル側と対照セル側の光の強度差をより小さくする構造とした。

図1(a)に示す分光光度計は、試料セル側の光と対照セル側の光で、反射ミラーによる光路の調整が異なるため、これらの光を、光電子増倍管の同じ位置に照射させることは困難である。一方、図1(b)に示す分光光度計は、試料セル側の光と対照セル側の光を一本の光ファイバーに集めことにより、同一の光路とし、光電子増倍管への照射位置を等しくする構造とした。



(a) 試料セル側の光の光路に光ファイバーを使用



(b) 試料セル側と対照セル側の光路の両方に光ファイバーを使用

図 1 分光光度計の光学系の模式図

付録3 自動試料希釈分取装置及び電動ビュレットの校正結果

自動試料希釈分取装置及び電動ビュレットの校正は、蒸留水を、50 mL 三角フラスコに、それぞれ採取及び添加した時の重量を秤量することにより算出した。自動試料希釈分取装置の校正は、0.5 mL 及び 1.0 mL について行った。電動ビュレットの校正は、2.0 mL または 14 mL について行った。自動試料希釈分取装置及び電動ビュレットの校正結果を、それぞれ表 1、表 2 に示す。

表 1 自動試料希釈分取装置の校正結果

回数	採取量 (0.5 mL)		採取量 (1.0 mL)	
	重量 / g	体積 ^{*1} / mL	重量 / g	体積 ^{*2} / mL
1	0.4923	0.4936	1.0033	1.0068
2	0.5025	0.5039	1.0039	1.0074
3	0.4973	0.4986	1.0043	1.0078
4	0.4969	0.4982	1.0019	1.0054
5	0.4968	0.4981	1.0015	1.0050
6	0.4974	0.4987	1.0013	1.0048
7	0.4971	0.4984	1.0049	1.0084
8	0.4990	0.5004	1.0021	1.0056
9	0.4967	0.4980	1.0008	1.0043
10	0.4970	0.4983	1.0046	1.0081
11			1.0031	1.0066
12			1.0024	1.0059
13			1.0007	1.0042
14			1.0040	1.0075
平均	0.4973	0.4986	1.0028	1.0063
標準偏差	0.0025	0.0025	0.0014	0.0014
相対標準偏差 / %	0.50		0.14	

*1 密度: 0.997296 g/cm³ at 24.0°C

*2 密度: 0.996512 g/cm³ at 27.0°C

表2 電動ピュレットによる校正結果

回数	希釈量 (2.0 mL)		採取量 (14.0 mL)	
	重量 / g	体積 ^{*1} / mL	重量 / g	体積 ^{*1} / mL
1	1.9746	1.9800	13.9204	13.9581
2	1.9640	1.9693	13.9277	13.9655
3	1.9674	1.9727	13.9483	13.9861
4	1.9674	1.9727	13.9502	13.9880
5	1.9730	1.9783	13.9508	13.9886
6	1.9636	1.9689	13.9525	13.9903
7	1.9765	1.9819	13.9330	13.9708
8	1.9650	1.9703	13.9518	13.9896
9	1.9667	1.9720	13.9548	13.9926
10	1.9666	1.9719	13.9595	13.9973
平均	1.9685	1.9738	13.9449	13.9827
標準偏差	0.0046	0.0046	0.0130	0.0131
相対標準偏差 / %	0.23		0.09	

密度: 0.997296 g/cm³ at 24.0°C

付録 4

ISO-GUM による不確かさの評価

This is a blank page.

	Evaluation of uncertainty of Pu determined by spectrophotometry using Nd as an internal standard.	
--	---	--

Evaluation of uncertainty of Pu determined by spectrophotometry using Nd as an internal standard.

Model Equation:

$$R = 1 / (((C_1 - C_a) * (A_1 - A_a) + (C_2 - C_a) * (A_2 - A_a) + (C_3 - C_a) * (A_3 - A_a) + (C_4 - C_a) * (A_4 - A_a)) / ((C_1 - C_a)^2 + (C_2 - C_a)^2 + (C_3 - C_a)^2 + (C_4 - C_a)^2));$$

$$C_1 = C_{sPu1} / C_{sNd1};$$

$$C_2 = C_{sPu2} / C_{sNd2};$$

$$C_3 = C_{sPu3} / C_{sNd3};$$

$$C_4 = C_{sPu4} / C_{sNd4};$$

$$C_a = (C_1 + C_2 + C_3 + C_4) / 4;$$

$$A_1 = A_{sPu1} / A_{sNd1};$$

$$A_2 = A_{sPu2} / A_{sNd2};$$

$$A_3 = A_{sPu3} / A_{sNd3};$$

$$A_4 = A_{sPu4} / A_{sNd4};$$

$$A_a = (A_1 + A_2 + A_3 + A_4) / 4;$$

$$C_{sPu1} = C_{stdPu} * V_{10} / V_5 / AW_{Pu};$$

$$C_{sPu2} = C_{stdPu} * V_1 / V_5 / AW_{Pu};$$

$$C_{sPu3} = C_{stdPu} * V_1 * 2 / V_5 / AW_{Pu};$$

$$C_{sPu4} = C_{stdPu} * V_1 * 4 / V_5 / AW_{Pu};$$

$$C_{sNd1} = C_{stdNd} * (V_1 + V_{10}) / AW_{Nd} / V_5;$$

$$C_{sNd2} = C_{stdNd} * V_1 * 2 / AW_{Nd} / V_5;$$

$$C_{sNd3} = C_{stdNd} * V_1 * 3 / AW_{Nd} / V_5;$$

$$C_{sNd4} = C_{stdNd} * V_1 * 4 / AW_{Nd} / V_5;$$

$$C_{stdPu} = m_{Pu} / V_6;$$

$$m_{Pu} = m_{Pu\text{ sampling}} * H / 100;$$

$$C_{stdNd} = AW_{Nd} * 2 / AW_{Nd2O3} * M_{Nd2O3} * f / V_2;$$

$$S_{Pu1\text{ final}} = ((R_x * R_y 1) / (R_x - R_y 1)) * AW_{Pu} / AW_{Nd} * R * M_{Nd} / (V_5 / 1000);$$

$$S_{Pu2\text{ final}} = ((R_x * R_y 2) / (R_x - R_y 2)) * AW_{Pu} / AW_{Nd} * R * M_{Nd} / (V_5 / 1000);$$

$$S_{Pu3\text{ final}} = ((R_x * R_y 3) / (R_x - R_y 3)) * AW_{Pu} / AW_{Nd} * R * M_{Nd} / (V_5 / 1000);$$

$$S_{Pu4\text{ final}} = ((R_x * R_y 4) / (R_x - R_y 4)) * AW_{Pu} / AW_{Nd} * R * M_{Nd} / (V_5 / 1000);$$

Date: 10/29/2005	File: Results of Pu in HALW	Page 1 of 14
------------------	-----------------------------	--------------

	Evaluation of uncertainty of Pu determined by spectrophotometry using Nd as an internal standard.	
--	---	--

$$S_{Pu5\text{final}} = ((R_x * R_y 5) / (R_x - R_y 5)) * AW_{Pu} / AW_{Nd} * R * M_{Nd} / (V_5 / 1000);$$

$$S_{Pu\text{final}} = (S_{Pu1\text{final}} + S_{Pu2\text{final}} + S_{Pu3\text{final}} + S_{Pu4\text{final}} + S_{Pu5\text{final}}) / 5;$$

$$C_{Pu\text{original}} = S_{Pu\text{final}} * V_5 / 2 * V_1;$$

$$R_x1 = A_{Pu}x_1 / A_{Nd}x_1;$$

$$R_y1 = A_{Pu}y_1 / A_{Nd}y_1;$$

$$R_x2 = A_{Pu}x_2 / A_{Nd}x_2;$$

$$R_y2 = A_{Pu}y_2 / A_{Nd}y_2;$$

$$R_x3 = A_{Pu}x_3 / A_{Nd}x_3;$$

$$R_y3 = A_{Pu}y_3 / A_{Nd}y_3;$$

$$R_x4 = A_{Pu}x_4 / A_{Nd}x_4;$$

$$R_y4 = A_{Pu}y_4 / A_{Nd}y_4;$$

$$R_x5 = A_{Pu}x_5 / A_{Nd}x_5;$$

$$R_y5 = A_{Pu}y_5 / A_{Nd}y_5;$$

$$R_x = (R_x1 + R_x2 + R_x3 + R_x4 + R_x5) / 5;$$

$$V_5 = V_3 + V_4;$$

$$M_{Nd} = C_{Nd1} * V_1 * 2;$$

$$C_{Nd1} = AW_{Nd} * 2 / AW_{Nd2O3} * m_{Nd2O3} * f / V_2;$$

List of Quantities:

Quantity	Unit	Definition
V_{10}	mL	Sampling volume by sampling device (0.5 mL).
V_1	mL	Sampling volume by sampling device.
V_3	mL	Adding volume of Ce(IV) solution by Dosimat.
V_4	mL	Adding volume of HNO ₃ by Dosimat
$m_{Pu\text{sampling}}$	mg	Sampling weight of Pu standard solution.
H	wt%	Pu weight % in Pu standard solution.
M_{Nd2O3}	mg	Sampling weight of Nd ₂ O ₃ for calibration curve.
m_{Nd2O3}	mg	Sampling weight of Nd ₂ O ₃
A_{sPu1}		Pu absorbance in standard solution.
A_{sNd1}		Nd absorbance in standard solution.
A_{sPu2}		Pu absorbance in standard solution.
A_{sNd2}		Nd absorbance in standard solution.

Date: 10/29/2005	File: Results of Pu in HALW	Page 2 of 14
------------------	-----------------------------	--------------

	Evaluation of uncertainty of Pu determined by spectrophotometry using Nd as an internal standard.	
Quantity	Unit	Definition
$A_{sPu}3$		Pu absorbance in standard solution.
$A_{sNd}3$		Nd absorbance in standard solution.
$A_{sPu}4$		Pu absorbance in standard solution.
$A_{sNd}4$		Nd absorbance in standard solution.
$A_{Pu}x_1$		Pu absorbance of sample solution without Nd standard.
$A_{Nd}x_1$		Nd absorbance of sample solution without Nd standard.
$A_{Pu}y_1$		Pu absorbance of sample solution with Nd standard.
$A_{Nd}y_1$		Nd absorbance of sample solution with Nd standard.
$A_{Pu}x_2$		Pu absorbance of sample solution without Nd standard.
$A_{Nd}x_2$		Nd absorbance of sample solution without Nd standard.
$A_{Pu}y_2$		Pu absorbance of sample solution with Nd standard.
$A_{Nd}y_2$		Nd absorbance of sample solution with Nd standard.
$A_{Pu}x_3$		Pu absorbance of sample solution without Nd standard.
$A_{Nd}x_3$		Nd absorbance of sample solution without Nd standard.
$A_{Pu}y_3$		Pu absorbance of sample solution with Nd standard.
$A_{Nd}y_3$		Nd absorbance of sample solution with Nd standard.
$A_{Pu}x_4$		Pu absorbance of sample solution without Nd standard.
$A_{Nd}x_4$		Nd absorbance of sample solution without Nd standard.
$A_{Pu}y_4$		Pu absorbance of sample solution with Nd standard.
$A_{Nd}y_4$		Nd absorbance of sample solution with Nd standard.
$A_{Pu}x_5$		Pu absorbance of sample solution without Nd standard.
$A_{Nd}x_5$		Nd absorbance of sample solution without Nd standard.
$A_{Pu}y_5$		Pu absorbance of sample solution with Nd standard.
$A_{Nd}y_5$		Nd absorbance of sample solution with Nd standard.
V_2	mL	Nd standard solution volume.
AW_{Pu}		Atomic weight of Pu.
AW_{Nd}		Atomic weight of Nd.
V_6	mL	HNO ₃ volume.
$AW_{Nd_2O_3}$		Atomic weight of Nd ₂ O ₃
f		Purity of Nd ₂ O ₃ .
R		Molar extinction coefficient ratio (Nd/Pu)
C_1		Concentration ratio (Pu/Nd) of standard solution.
C_a		Average of concentration ratio (Pu/Nd) of standard solution.
A_1		Absorbance ratio (Pu/Nd) of standard solution.
A_a		Average of absorbance ratio of standard solution.

Date: 10/29/2005	File: Results of Pu in HALW	Page 3 of 14
------------------	-----------------------------	--------------

	Evaluation of uncertainty of Pu determined by spectrophotometry using Nd as an internal standard.		
Quantity			
C ₂		Concentration ratio (Pu/Nd) of standard solution.	
A ₂		Absorbance ratio (Pu/Nd) of standard solution.	
C ₃		Concentration ratio (Pu/Nd) of standard solution.	
A ₃		Absorbance ratio (Pu/Nd) of standard solution.	
C ₄		Concentration ratio (Pu/Nd) of standard solution.	
A ₄		Absorbance ratio (Pu/Nd) of standard solution.	
C _{sPu1}	M	Concentartion of Pu in standard solution for calibration curve.	
C _{sNd1}	M	Concentartion of Nd in standard solution for calibration curve.	
C _{sPu2}	M	Concentartion of Pu in standard solution for calibration curve.	
C _{sNd2}	M	Concentartion of Nd in standard solution for calibration curve.	
C _{sPu3}	M	Concentartion of Pu in standard solution for calibration curve.	
C _{sNd3}	M	Concentartion of Nd in standard solution for calibration curve.	
C _{sPu4}	M	Concentartion of Pu in standard solution for calibration curve.	
C _{sNd4}	M	Concentartion of Nd in standard solution for calibration curve.	
C _{stdPu}	mg/mL	Concetration of Nd standard solution	
V ₅	mL	Dilution volume (HNO ₃ +Ce(VI) solution).	
C _{stdNd}	mg/ mL	Concentartion of Nd original standard solution for calibration curve.	
m _{Pu}	mg	Pu metal weight.	
R _x		Average of absorbance ratio (Pu/Nd) in sample solution without Nd standard.	
R _{y1}		Absorbance ratio (Pu/Nd) in sample solution with Nd standard.	
M _{Nd}	mg	Internal standard weight.	
R _{y2}		Absorbance ratio (Pu/Nd) in sample solution with Nd standard.	
R _{y3}		Absorbance ratio (Pu/Nd) in sample solution with Nd standard.	
R _{y4}		Absorbance ratio (Pu/Nd) in sample solution with Nd standard.	
R _{y5}		Absorbance ratio (Pu/Nd) in sample solution with Nd standard.	
R _{x1}		Absorbance ratio (Pu/Nd) in sample solution without Nd standard.	
R _{x2}		Absorbance ratio (Pu/Nd) in sample solution without Nd standard.	
R _{x3}		Absorbance ratio (Pu/Nd) in sample solution without Nd standard.	
R _{x4}		Absorbance ratio (Pu/Nd) in sample solution without Nd standard.	
R _{x5}		Absorbance ratio (Pu/Nd)in sample solution without Nd standard.	
C _{Nd1}	mg/mL	Concentration of Nd standard solution.	
S _{Pu} final	mg/L	Pu concentration in diluted HALW	
S _{Pu1} final	mg/L	Pu concentration in diluted HALW	
S _{Pu2} final	mg/L	Pu concentration in diluted HALW	
S _{Pu3} final	mg/L	Pu concentration in diluted HALW	

	Evaluation of uncertainty of Pu determined by spectrophotometry using Nd as an internal standard.	
--	---	--

Quantity	Unit	Definition
$S_{Pu4\text{final}}$	mg/L	Pu concentration in diluted HALW
$S_{Pu5\text{final}}$	mg/L	Pu concentration in diluted HALW
$C_{Pu\text{original}}$	mg/L	Pu concentration in HALW

 V_{10} :

Type A

Method of observation: Direct

Number of observation: 10

No.	Observation
1	0.4936
2	0.5039
3	0.4986
4	0.4982
5	0.4981
6	0.4987
7	0.4984
8	0.5004
9	0.4980
10	0.4983

Arithmetic Mean: 0.498620 mL

Standard Deviation: 2.5 ± 10^{-3} mLStandard Uncertainty: 797 ± 10^{-6} mL

Degrees of Freedom: 9

Date: 10/29/2005	File: Results of Pu in HALW	Page 5 of 14
------------------	-----------------------------	--------------

	Evaluation of uncertainty of Pu determined by spectrophotometry using Nd as an internal standard.																															
V _i :	<p>Type A</p> <p>Method of observation: Direct</p> <p>Number of observation: 14</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>No.</th> <th>Observation</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>1.0068</td></tr> <tr><td>2</td><td>1.0074</td></tr> <tr><td>3</td><td>1.0078</td></tr> <tr><td>4</td><td>1.0054</td></tr> <tr><td>5</td><td>1.0050</td></tr> <tr><td>6</td><td>1.0048</td></tr> <tr><td>7</td><td>1.0084</td></tr> <tr><td>8</td><td>1.0056</td></tr> <tr><td>9</td><td>1.0043</td></tr> <tr><td>10</td><td>1.0081</td></tr> <tr><td>11</td><td>1.0066</td></tr> <tr><td>12</td><td>1.0059</td></tr> <tr><td>13</td><td>1.0042</td></tr> <tr><td>14</td><td>1.0075</td></tr> </tbody> </table> <p>Arithmetic Mean: 1.006271 mL Standard Deviation: 1.4 ± 10^{-3} mL Standard Uncertainty: 383 ± 10^{-6} mL Degrees of Freedom: 13</p>	No.	Observation	1	1.0068	2	1.0074	3	1.0078	4	1.0054	5	1.0050	6	1.0048	7	1.0084	8	1.0056	9	1.0043	10	1.0081	11	1.0066	12	1.0059	13	1.0042	14	1.0075	
No.	Observation																															
1	1.0068																															
2	1.0074																															
3	1.0078																															
4	1.0054																															
5	1.0050																															
6	1.0048																															
7	1.0084																															
8	1.0056																															
9	1.0043																															
10	1.0081																															
11	1.0066																															
12	1.0059																															
13	1.0042																															
14	1.0075																															
Date: 10/29/2005	File: Results of Pu in HALW	Page 6 of 14																														

	Evaluation of uncertainty of Pu determined by spectrophotometry using Nd as an internal standard.	
--	---	--

V₃:

Type A

Method of observation: Direct

Number of observation: 10

No.	Observation
1	1.9800
2	1.9693
3	1.9727
4	1.9727
5	1.9783
6	1.9689
7	1.9819
8	1.9703
9	1.9720
10	1.9719

Arithmetic Mean: 1.97380 mL

Standard Deviation: 4.6 ± 10^{-3} mLStandard Uncertainty: 1.45 ± 10^{-3} mL

Degrees of Freedom: 9

V₄:

Type A

Method of observation: Direct

Number of observation: 10

No.	Observation
1	13.9581
2	13.9655
3	13.99681
4	13.9880
5	13.9886
6	13.9903
7	13.9708
8	13.9896
9	13.9926
10	13.9973

Arithmetic Mean: 13.98376 mL

Standard Deviation: 0.014 mL

Standard Uncertainty: 4.36 ± 10^{-3} mL

Degrees of Freedom: 9

m_{Pusampling}:

Type B normal distribution

Value: 505.4 mg

Expanded Uncertainty: 0.35421 mg

Coverage Factor: 1

Date: 10/29/2005	File: Results of Pu in HALW	Page 7 of 14
------------------	-----------------------------	--------------

	Evaluation of uncertainty of Pu determined by spectrophotometry using Nd as an internal standard.	
H:	Type B normal distribution Value: 0.405457 wt% Expanded Uncertainty: 0.00016 wt% Coverage Factor: 1	
M _{Nd2O3} :	Type B normal distribution Value: 1105.0 mg Expanded Uncertainty: 0.35421 mg Coverage Factor: 1	
m _{Nd2O3} :	Type B normal distribution Value: 1172.8 mg Expanded Uncertainty: 0.35421 mg Coverage Factor: 1	
A _{sPu1} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0074 Halfwidth of Limits: 0.001	
A _{sNd1} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0497 Halfwidth of Limits: 0.001	
A _{sPu2} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0141 Halfwidth of Limits: 0.001	
A _{sNd2} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0645 Halfwidth of Limits: 0.001	
A _{sPu3} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0279 Halfwidth of Limits: 0.001	
A _{sNd3} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0958 Halfwidth of Limits: 0.001	
A _{sPu4} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0573 Halfwidth of Limits: 0.001	
A _{sNd4} :	Type B rectangular distribution Value: 0.1280 Halfwidth of Limits: 0.001	
A _{PuX1} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0212 Halfwidth of Limits: 0.001	
A _{NdX1} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0540 Halfwidth of Limits: 0.001	
A _{PuY1} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0228 Halfwidth of Limits: 0.001	
Date: 10/29/2005	File: Results of Pu in HALW	Page 8 of 14

	Evaluation of uncertainty of Pu determined by spectrophotometry using Nd as an internal standard.	
A_{NdY_1} :	Type B rectangular distribution Value: 0.1218 Halfwidth of Limits: 0.001	
A_{PuX_2} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0240 Halfwidth of Limits: 0.001	
A_{NdX_2} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0665 Halfwidth of Limits: 0.001	
A_{PuY_2} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0242 Halfwidth of Limits: 0.001	
A_{NdY_2} :	Type B rectangular distribution Value: 0.1289 Halfwidth of Limits: 0.001	
A_{PuX_3} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0225 Halfwidth of Limits: 0.001	
A_{NdX_3} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0556 Halfwidth of Limits: 0.001	
A_{PuY_3} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0237 Halfwidth of Limits: 0.001	
A_{NdY_3} :	Type B rectangular distribution Value: 0.1292 Halfwidth of Limits: 0.001	
A_{PuX_4} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0218 Halfwidth of Limits: 0.001	
A_{NdX_4} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0556 Halfwidth of Limits: 0.001	
A_{PuY_4} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0227 Halfwidth of Limits: 0.001	
A_{NdY_4} :	Type B rectangular distribution Value: 0.1249 Halfwidth of Limits: 0.001	
A_{PuX_5} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0221 Halfwidth of Limits: 0.001	
Date: 10/29/2005	File: Results of Pu in HALW	Page 9 of 14

	Evaluation of uncertainty of Pu determined by spectrophotometry using Nd as an internal standard.	
A_{NdX5} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0567 Halfwidth of Limits: 0.001	
A_{PuY5} :	Type B rectangular distribution Value: 0.0247 Halfwidth of Limits: 0.001	
A_{NdY5} :	Type B rectangular distribution Value: 0.1353 Halfwidth of Limits: 0.001	
V_2 :	Type B triangular distribution Value: 100 mL Halfwidth of Limits: 0.07 mL	
AW_{Pu} :	Constant Value: 239	
AW_{Nd} :	Constant Value: 144.24	
V_6 :	Constant Value: 10 mL	
AW_{Nd2O3} :	Constant Value: 336.4	
f :	Constant Value: 0.9995	
R :	Interim Result	
C_1 :	Interim Result	
C_a :	Interim Result	
A_1 :	Interim Result	
A_a :	Interim Result	
C_2 :	Interim Result	
A_2 :	Interim Result	
C_3 :	Interim Result	
A_3 :	Interim Result	
C_4 :	Interim Result	
A_4 :	Interim Result	
C_{sPu1} :	Interim Result	
C_{sNd1} :	Interim Result	
C_{sPu2} :	Interim Result	
C_{sNd2} :	Interim Result	
C_{sPu3} :	Interim Result	
C_{sNd3} :	Interim Result	
Date: 10/29/2005	File: Results of Pu in HALW	Page 10 of 14

	Evaluation of uncertainty of Pu determined by spectrophotometry using Nd as an internal standard.	
C_{sPu4} :	Interim Result	
C_{sNd4} :	Interim Result	
C_{stdPu} :	Interim Result	
V_5 :	Interim Result	
C_{stdNd} :	Interim Result	
m_{Pu} :	Interim Result	
R_x :	Interim Result	
R_y1 :	Interim Result	
M_{Nd} :	Interim Result	
R_y2 :	Interim Result	
R_y3 :	Interim Result	
R_y4 :	Interim Result	
R_y5 :	Interim Result	
R_{x1} :	Interim Result	
R_{x2} :	Interim Result	
R_{x3} :	Interim Result	
R_{x4} :	Interim Result	
R_{x5} :	Interim Result	
C_{Nd1} :	Interim Result	
$S_{Pu\text{final}}$:	Interim Result	
$S_{Pu1\text{final}}$:	Interim Result	
$S_{Pu2\text{final}}$:	Interim Result	
$S_{Pu3\text{final}}$:	Interim Result	
$S_{Pu4\text{final}}$:	Interim Result	
$S_{Pu5\text{final}}$:	Interim Result	
Date: 10/29/2005	File: Results of Pu in HALW	Page 11 of 14

	Evaluation of uncertainty of Pu determined by spectrophotometry using Nd as an internal standard.											
Uncertainty Budgets:												
$C_{Pu\text{original}}$: Pu concentration in HALW												
Quantity	Value	Standard Uncertainty	Degrees of Freedom	Distribution	Corr.-Coeff.	Index						
V_{10}	0.498620 mL	797 ± 10^{-6} mL	9	normal	-0.01	0.0 %						
V_1	1.006271 mL	383 ± 10^{-6} mL	13	normal	0.02	0.0 %						
V_3	1.97380 mL	1.45 ± 10^{-3} mL	9	normal	0.0	0.0 %						
V_4	13.98376 mL	4.36 ± 10^{-3} mL	9	normal	0.0	0.0 %						
$m_{Pu\text{sampling}}$	505.400 mg	0.354 mg	50	normal	0.02	0.0 %						
H	0.405457 wt%	160 ± 10^{-6} wt%	50	normal	0.01	0.0 %						
M_{Nd2O3}	1105.000 mg	0.354 mg	50	normal	-0.01	0.0 %						
m_{Nd2O3}	1172.800 mg	0.354 mg	50	normal	0.01	0.0 %						
A_{sPu1}	7.400 ± 10^{-3}	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	0.70	49.1 %						
A_{sNd1}	0.049700	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	-0.10	1.1 %						
A_{sPu2}	0.014100	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	0.23	5.2 %						
A_{sNd2}	0.064500	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	-0.05	0.3 %						
A_{sPu3}	0.027900	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	-0.05	0.3 %						
A_{sNd3}	0.095800	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	0.02	0.0 %						
A_{sPu4}	0.057300	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	-0.35	12.1 %						
A_{sNd4}	0.128000	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	0.16	2.4 %						
A_{PuX1}	0.021200	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	-0.11	1.3 %						
A_{NdX1}	0.054000	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	0.04	0.2 %						
A_{PuY1}	0.022800	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	0.23	5.1 %						
A_{NdY1}	0.121800	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	-0.04	0.2 %						
A_{PuX2}	0.024000	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	-0.09	0.8 %						
A_{NdX2}	0.066500	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	0.03	0.1 %						
A_{PuY2}	0.024200	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	0.22	4.6 %						
A_{NdY2}	0.128900	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	-0.04	0.2 %						
A_{PuX3}	0.022500	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	-0.11	1.2 %						
A_{NdX3}	0.055600	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	0.04	0.2 %						
A_{PuY3}	0.023700	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	0.21	4.2 %						
A_{NdY3}	0.129200	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	-0.04	0.1 %						
A_{PuX4}	0.021800	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	-0.11	1.2 %						
A_{NdX4}	0.055600	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	0.04	0.2 %						
A_{PuY4}	0.022700	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	0.21	4.4 %						
A_{NdY4}	0.124900	577 ± 10^{-6}	infinity	rectangular	-0.04	0.1 %						

		Evaluation of uncertainty of Pu determined by spectrophotometry using Nd as an internal standard.					
Quantity	Value	Standard Uncertainty	Degrees of Freedom	Distribution	Corr.- Coeff.	Index	
A _{PuX5}	0.022100	577±10 ⁻⁶	infinity	rectangular	-0.11	1.2 %	
A _{NdX5}	0.056700	577±10 ⁻⁶	infinity	rectangular	0.04	0.2 %	
A _{PuY5}	0.024700	577±10 ⁻⁶	infinity	rectangular	0.19	3.8 %	
A _{NdY5}	0.135300	577±10 ⁻⁶	infinity	rectangular	-0.04	0.1 %	
V ₂	100.0000 mL	0.0286 mL	infinity	triangular	0.0	0.0 %	
AW _{Pu}	239.0						
AW _{Nd}	144.24						
V ₆	10.0 mL						
AW _{Nd₂O₃}	336.4						
f	0.9995						
R	0.02912	1.09±10 ⁻³	infinity				
C ₁	4.32641±10 ⁻³	6.18±10 ⁻⁶	27				
C _a	8.15446±10 ⁻³	7.53±10 ⁻⁶	130				
A ₁	0.1489	0.0117	infinity				
A _a	0.27660	4.23±10 ⁻³	infinity				
C ₂	6.52880±10 ⁻³	5.95±10 ⁻⁶	130				
A ₂	0.21860	9.16±10 ⁻³	infinity				
C ₃	8.70506±10 ⁻³	7.94±10 ⁻⁶	130				
A ₃	0.29123	6.28±10 ⁻³	infinity				
C ₄	0.0130576	11.9±10 ⁻⁶	130				
A ₄	0.44766	4.94±10 ⁻³	infinity				
C _{sPu1}	26.7908±10 ⁻⁶ M	48.6±10 ⁻⁹ M	14				
C _{sNd1}	6.19238±10 ⁻³ M	4.85±10 ⁻⁶ M	37				
C _{sPu2}	54.0668±10 ⁻⁶ M	50.6±10 ⁻⁹ M	100				
C _{sNd2}	8.28128±10 ⁻³ M	5.32±10 ⁻⁶ M	69				
C _{sPu3}	108.134±10 ⁻⁶ M	101±10 ⁻⁹ M	100				
C _{sNd3}	0.01242193 M	7.97±10 ⁻⁶ M	69				
C _{sPu4}	216.267±10 ⁻⁶ M	202±10 ⁻⁹ M	100				
C _{sNd4}	0.0165626 M	10.6±10 ⁻⁶ M	69				
C _{stdPu}	0.204918 mg/mL	165±10 ⁻⁶ mg/mL	78				
V ₅	15.95756 mL	4.59±10 ⁻³ mL	10				
C _{stdNd}	9.47120 mg/ mL	4.07±10 ⁻³ mg/ mL	160				

	Evaluation of uncertainty of Pu determined by spectrophotometry using Nd as an internal standard.					
Quantity	Value	Standard Uncertainty	Degrees of Freedom	Distribution	Corr.- Coeff.	Index
m_{Pu}	2.04918 mg	1.65 ± 10^{-3} mg	78			
R_x	0.38801	4.84 ± 10^{-3}	infinity			
R_y1	0.18719	4.82 ± 10^{-3}	infinity			
M_{Nd}	20.2307 mg	0.0114 mg	56			
R_y2	0.18774	4.56 ± 10^{-3}	infinity			
R_y3	0.18344	4.54 ± 10^{-3}	infinity			
R_y4	0.18175	4.70 ± 10^{-3}	infinity			
R_y5	0.18256	4.34 ± 10^{-3}	infinity			
R_x1	0.3926	0.0115	infinity			
R_x2	0.36090	9.23 ± 10^{-3}	infinity			
R_x3	0.4047	0.0112	infinity			
R_x4	0.3921	0.0112	infinity			
R_x5	0.3898	0.0109	infinity			
C_{Nd1}	10.05232 mg/mL	4.18 ± 10^{-3} mg/mL	180			
$S_{Pu\text{final}}$	21.533 mg/L	0.957 mg/L	infinity			
$S_{Pu1\text{final}}$	22.13 mg/L	1.40 mg/L	infinity			
$S_{Pu2\text{final}}$	22.25 mg/L	1.36 mg/L	infinity			
$S_{Pu3\text{final}}$	21.28 mg/L	1.30 mg/L	infinity			
$S_{Pu4\text{final}}$	20.91 mg/L	1.30 mg/L	infinity			
$S_{Pu5\text{final}}$	21.09 mg/L	1.25 mg/L	infinity			
$C_{Pu\text{original}}$	172.89 mg/L	7.68 mg/L	infinity			

Results:

Quantity	Value	Expanded Uncertainty	Coverage factor	Coverage
$C_{Pu\text{original}}$	173 mg/L	8.9 % (relative)	2.0	95% (t-table 95.45%)

