

JAERI-M
88-122

高レベル放射性廃液の分析(I)
—ICP発光分光分析法による模擬廃液の分析—

1988年7月

馬場 恒孝・富樫 喜博

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）
あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1988

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 山田軽印刷所

高レベル放射性廃液の分析 (I)
— ICP発光分光分析法による模擬廃液の分析 —

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

馬場 恒孝・富樫 喜博

(1988年6月8日受理)

ICP発光分光分析法の高レベル放射性廃液の成分分析への適用性を調べるために、調製した模擬廃液を使って主要20元素の最適分析条件の設定およびその条件での分析精度の検討を行った。その結果、200~300 Ci/lの放射能濃度を持った実際の廃液をグローブボックス内で取扱うことのできる十分低い濃度にまで希釈(10,000倍)し、大部分の元素の分析を精度(相対標準偏差)5%以内で行えることがわかった。しかし、Te, Pr, Pの元素濃度はそれぞれ、0.34, 0.74, 0.25 g/lと比較的低く、しかもICP発光分光分析の感度が良くないため、5%以内の精度を得るためには1,000倍希釈溶液を使う必要のあること、また、Naなどのアルカリ金属元素の分析はICP発光分光分析の感度が著しく悪いので他の分析法(例えば、原子吸光分析法)の適用を考えなければならないこと等も明らかにした。

Elemental Analysis of High-Level Radioactive Liquid Waste (I)
- Analysis of Simulated High-Level Liquid Waste by ICP-AES -

Tsunetaka BANBA and Yoshihiro TOGASHI

Department of Environmental Safety Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received June 8, 1988)

In order to investigate the applicability of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) to elemental analysis of high-level radioactive liquid waste (HLLW), 20 elements in a simulated HLLW prepared for this study were analyzed by ICP-AES under the suitable operating conditions and the accuracy of analysis was discussed. Sixteen elements could be measured within 5% of the relative standard deviation with the 1/10000 dilute solution. In cases of the analysis for actual HLLW having a high concentration of radioactivity (200 - 300 Ci/l), this dilution should be essential for the glove box treatment. Tellurium, Pr and P, because of the low concentration in HLLW (Te: 0.34g/l, Pr: 0.74g/l, P: 0.25g/l) and the high detection limits (DL) of ICP-AES, required the 1/1000 dilute solution to obtain the values within 5% of the relative standard deviation. For Na and the other alkali metal elements, the other analytical methods (for example, Atomic Absorption Spectroscopy) would be recommended.

Keywords: High-level Radioactive Waste, ICP-AES, Wavelength,
Observation Height, Detection Limit, Relative Standard
Deviation, S/B Ratio

目 次

1. はじめに	1
2. 実験方法	2
2.1 模擬高レベル廃液の調製	2
2.2 分析方法	2
3. 結果と考察	3
3.1 分析元素の最適測定条件の検討	3
3.1.1 分析スペクトル線の選択	3
3.1.2 最適測光高さの決定	3
3.2 模擬廃液の元素分析	4
4. まとめ	5
謝 辞	6
参考文献	6

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental Procedure	2
2.1 Preparation of Simulated High-Level Liquid Waste	2
2.2 Analytical Method	2
3. Results and Discussion	3
3.1 Optimum Operating Condition for Each Element	3
3.1.1 Selection of Analytical Lines	3
3.1.2 Determination of Observation Height	3
3.2 Elemental Analysis of Simulated High-Level Liquid Waste	4
4. Conclusions	5
Acknowledgements	6
References	6

1. はじめに

使用済核燃料の再処理プロセスから発生する高レベル放射性廃液には核分裂によって生じた数十種類にも及ぶ元素のみならず、再処理プロセスで混入して来る種々の化学成分が含まれる。高レベル放射性廃棄物処理処分の技術開発、および安全性に関する研究において、この廃液の特性特に構成成分がいかなるもので、どの程度の割合で存在しているか（廃液組成）のデータが出発点となる。従来、高レベル廃液はその組成を、再処理する核燃料の原子炉内での燃焼条件などを使用して計算で推定し、それに腐食生成物等の推定量を加えて決めて来た¹⁾。この組成をもとに必要な化学薬品を調合し、模擬高レベル廃液と称して実験に使用している。しかし、この組成は推定値であるので、実際の廃液を分析して確かめる必要がある。近年、高レベル放射性廃液の処理が現実のものとなるにつれ、実際の高レベル放射性廃液（以下では実廃液と呼ぶことにする）の組成に関するデータが報告されるようになって来た²⁾。しかし、廃棄物という性質上、その発生場所、発生条件等でその組成は大きく変わる。それゆえ、実廃液の元素分析はいかなる実験においても不可欠である。

原研においても、実廃液を使ったガラス固化処理、およびその固化体の安全性に関する実験を開始しようとしている。このため、実廃液の元素分析法を確立することが急務である。

このような背景のもとで、本報告では実廃液の実験に先立ち、原子スペクトル分析法の1つであるICP発光分光分析が高レベル放射性廃液の元素分析に適用可能かどうかを模擬廃液を使って検討した。ICP発光分光分析法の一般的な特長としては、

- (a) 広範な元素（Pを含むすべての金属元素）の高感度分析（ppb～pptレベル）ができる。
- (b) 検量線の直線範囲が4～5桁と広いため、主成分から微量成分まで同時に分析が可能である。
- (c) 共存元素による化学干渉やイオン干渉がない。
- (d) 分析精度が高い。

等が挙げられる³⁾。それ故、高レベル廃液のように多くの元素を種々の割合で含有する溶液の分析に最も適した分析法であると言える。さらに、分析の迅速性においても、従来の分析法（目的元素の分離とケイ光X線法、比色法、原子吸光法等の機器分析の組み合わせ）に比べ、はるかに有利である。この分析の迅速性は放射性物質を含有する溶液の分析において放射線安全上、きわめて大きな利点である。

本実験の目的は、ICP発光分光分析法を使って放射能濃度0.2～0.3 Ci/mlの実廃液⁴⁾をグローブボックス内で安全に取り扱える50 μ Ci/ml以下の放射能濃度までに希釈した溶液で目的とする元素の定量分析を可能にすること、もしくは分析の困難な元素を明らかにすることである。このために、まず、① 分析に使用する発光スペクトル線を共存する元素間でのスペクトル線の重なり（分光干渉）の観点から検討すること、② 各元素の検出限界に大きく影響すると指摘されている⁵⁾ プラズマ中での発光スペクトル線の検出位置（プラズマワークコイルからの高さ＝測光高さで表わす）の最適な場所を決め、検出感度を上げること、を実施した。これらの他にもICP

発光分光分析では、試料溶液の酸濃度がプラズマ中への試料導入量に影響を与え、発光スペクトル線強度の低下を起すとの報告がある⁶⁾。しかし、これは0.5 mol/l以上の高濃度の場合であり、本実験で検討する溶液の酸濃度は最大でも0.002 mol/lであるので、その影響は少ないとして無視した。

次に、以上の分析条件設定に関する検討後、1,000倍、および10,000倍に希釈した模擬廃液（これらの希釈率を実廃液に適用すれば、放射能濃度はそれぞれ、200~300 $\mu\text{Ci/ml}$ 、20~30 $\mu\text{Ci/ml}$ となる。）の分析を実施し、各目的元素の定量の可能性を論じた。

2. 実験方法

2.1 模擬高レベル廃液の調製

使用した模擬廃液組成をTable 1に示す。この模擬廃液は従来、原研で使用して来た廃液組成、JW-A¹⁾を基本に化学添加物の一部（Alの追加、Zr、およびNaの増量）、およびアクチノイド元素含有率、即ちアクチノイド元素を模擬したCe含有率を変更した組成で、JW-AMと命名する。

模擬廃液の調製に際しては、Table 1に示した試薬を用いて、硝酸濃度を2 mol/l、および全酸化物濃度を44 g/lにした。

2.2 分析方法

本実験に使用した分析装置はセイコー電子工業社製のシーケンシャル型ICP発光分光分析装置、SPS-1200Aで、そのブロックダイアグラムをFig. 1に示す。分析を目的とする元素は高レベル廃液中に多量に含有される（Table 1参照）Sr, Y, Zr, Mo, Mn, Ru, Rh, Pd, Te, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Na, P, Al, Fe, Cr, Niの20元素である。（ICP発光分光分析ではCsの分析が困難であるため除いた。）

まず、これらの元素の最適測定条件を決めるために標準溶液、および模擬廃液試料を使って、各元素の発光スペクトル線とそのスペクトル線に対する測光高さを検討した。

次に、それぞれの元素の最適測定条件のもとで、1,000倍および10,000倍に希釈した模擬廃液試料を検量線法で定量分析した（Naの測定には100倍希釈液も使用した。）。検量線用標準溶液には市販の原子吸光分析用標準試薬を用い、それらの液性上、次の4つのグループに分けて所定の濃度に標準溶液を調製した。

- I. 塩酸酸性溶液：Mn, Te, Ba, Al, Fe, Cr, Ni
- II. 硝酸酸性溶液：Sr, Y, Zr, Ru, Rh, Pd, La, Ce, Pr, Nd
- III. 水溶液：P, Mo
- IV. その他：Na

標準溶液の酸濃度はグループI, IIともに0.002 mol/l以下になるように調製した。

発光分光分析では、試料溶液の酸濃度がプラズマ中への試料導入量に影響を与え、発光スペクトル線強度の低下を起すとの報告がある。⁶⁾しかし、これは0.5 mol/l以上の高濃度の場合であり、本実験で検討する溶液の酸濃度は最大でも0.002 mol/lであるので、その影響は少ないとして無視した。

次に、以上の分析条件設定に関する検討後、1,000倍、および10,000倍に希釈した模擬廃液（これらの希釈率を実廃液に適用すれば、放射能濃度はそれぞれ、200~300 $\mu\text{Ci/ml}$ 、20~30 $\mu\text{Ci/ml}$ となる。）の分析を実施し、各目的元素の定量の可能性を論じた。

2. 実験方法

2.1 模擬高レベル廃液の調製

使用した模擬廃液組成をTable 1に示す。この模擬廃液は従来、原研で使用して来た廃液組成、JW-A¹⁾を基本に化学添加物の一部（Alの追加、Zr、およびNaの増量）、およびアクチノイド元素含有率、即ちアクチノイド元素を模擬したCe含有率を変更した組成で、JW-AMと命名する。

模擬廃液の調製に際しては、Table 1に示した試薬を用いて、硝酸濃度を2 mol/l、および全酸化物濃度を44 g/lにした。

2.2 分析方法

本実験に使用した分析装置はセイコー電子工業社製のシーケンシャル型ICP発光分光分析装置、SPS-1200Aで、そのブロックダイアグラムをFig. 1に示す。分析を目的とする元素は高レベル廃液中に多量に含有される（Table 1参照）Sr, Y, Zr, Mo, Mn, Ru, Rh, Pd, Te, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Na, P, Al, Fe, Cr, Niの20元素である。（ICP発光分光分析ではCsの分析が困難であるため除いた。）

まず、これらの元素の最適測定条件を決めるために標準溶液、および模擬廃液試料を使って、各元素の発光スペクトル線とそのスペクトル線に対する測光高さを検討した。

次に、それぞれの元素の最適測定条件のもとで、1,000倍および10,000倍に希釈した模擬廃液試料を検量線法で定量分析した（Naの測定には100倍希釈液も使用した。）。検量線用標準溶液には市販の原子吸光分析用標準試薬を用い、それらの液性上、次の4つのグループに分けて所定の濃度に標準溶液を調製した。

- I. 塩酸酸性溶液：Mn, Te, Ba, Al, Fe, Cr, Ni
- II. 硝酸酸性溶液：Sr, Y, Zr, Ru, Rh, Pd, La, Ce, Pr, Nd
- III. 水溶液：P, Mo
- IV. その他：Na

標準溶液の酸濃度はグループI, IIともに0.002 mol/l以下になるように調製した。

3. 結果と考察

3.1 分析元素の最適測定条件の検討

3.1.1 分析スペクトル線の選択

目的元素の分析に使用する最適発光スペクトル線の決定に際しては、まず各元素の最強スペクトル線（発光強度/バックグラウンド(S/B)比が最大)を第一候補として取り上げ、それに装置の性能、分光干渉(分析試料溶液中の共存元素等のスペクトル線との重なり)の有無を考慮して、もっとも分析感度の高いスペクトル線を選択する。ここでは、元素に対する発光スペクトル線をS/B比で整理したFasselらの波長表⁷⁾に基づいて検討した。その結果、以下に述べる7元素(Rh, Pr, Na, P, Al, Fe, Cr)を除くすべての元素で最強スペクトル線が最適分析線であることを確認できた。

Rhの最強、および第2スペクトル線はそれぞれ233,477nm, 249,077nmである。しかし、前者はブランク溶液(蒸留水)の測定で観察された2つのピーク(O-H結合による発光スペクトル線と推定される)と重なること、また、後者は1,000倍希釈廃液の測定から近接するFeのピーク(249,065nm)の影響を受けることがわかったので(Fig. 2参照)、他のピークの妨害のないRhの第3スペクトル線(343,489nm)を選らんだ。

Prは最強スペクトル線(390,844nm)がブランク溶液で観察されたピークと重なるため(Fig. 3参照)、第2スペクトル線(414,311nm)を採用した。

Naについては、本装置の使用波長範囲が175~500nmであるので、この範囲内での最強スペクトル線(330,237nm)を使用した。

Fasselらの波長表では、Pの発光スペクトル線、213,618nmおよび214,914nmの両者にS/B比の差がない。それゆえ、ここではFig. 4に示す両者のプロファイルからピーク位置でのバックグラウンドが比較的安定している214,914nmのスペクトル線を選らんだ。

Alに関しては、最強および第2スペクトル線ともに溶液中のOH結合によるピーク⁷⁾と重なるため(Fig. 5参照)、干渉スペクトル線のない第3スペクトル線(396,152nm)を使用した。

また、Fe, Crの2元素については第3スペクトル線までのS/B比にほとんど差がないので、本装置で使用している光電子増倍管(浜松ホトニクス社製, R306)の高度波長減である250nm近傍の259,940nm(Fe)、および267,716nm(Cr)を選択した。

以上の検討により選択した各元素の分析線波長をTable 2に示す。

3.1.2 最適測光高さの決定

ICP発光分光分析において、プラズマ操作条件の要素の中でもっとも分析結果に影響を与えるものとして、高周波出力、キャリアーガス流量、および測光高さの3つがあげられる。前者の2つについては、使用した装置の水溶液試料に対する従来の分析経験からTable 3に示す条件とした⁸⁾。ここでは各目的元素の最適な測光高さについて検討した。

一般に ICP 発光分光分析では、最高の感度を得るためにプラズマの中でもっとも S/B 比の高い部分を測光する必要がある。このような部分は元素の種類はもちろん、各発光スペクトル線ごとに調べなければならない。一般的な元素に対する最適な測光高さに関するデータとしては、Boumans らの報告^{5,9)}がある。しかし、この値は装置、および高周波出力、キャリアーガス流量等のプラズマ操作条件が異なれば変化するものなので、彼らの報告値をそのまま使うことには問題がある。そこで、前節で選択した各目的元素の発光スペクトル線に対する最適な測光高さを求めた。Fig. 6 に各目的元素について S/B 比とプラズマワークコイルからの高さで表わした測光高さとの関係を示した。グラフには各元素の $1 \mu\text{g}/\text{ml}$ (ppm)、または $0.5 \mu\text{g}/\text{ml}$ (ppm) 標準液、およびブランク溶液の各発光スペクトル線強度も示した。これらのプロファイルから S/B 比が高く、かつ発光強度の高い位置を選択して各目的元素の測光高さとした。その結果を Table 2 に示す。表には各スペクトル線の最適測光高さでの検出下限値 (DL 値) -バックグラウンド強度の標準偏差 σ の 3 倍を濃度に換算した値¹⁰⁾も表示した。これらの DL 値は、Fassel らがそれぞれの元素の同一発光スペクトル線で得た値⁷⁾に比べ、数倍から 10 倍程度低くなった。これは最適測定条件の設定がねらい通りにできたことを意味している。

3.2 模擬廃液の元素分析

Table 4 に模擬廃液中の目的元素の目標濃度 (g/ℓ)、および分析結果として 1,000 倍希釈液、および 10,000 倍希釈液の分析で得た目的元素の濃度 (g/ℓ) とその精度 (相対標準偏差) を % 表示で示す。ここでの精度は各元素の分析線ピークを積分時間 2 秒で 5 回繰り返し測定した結果で得た相対標準偏差である。Na の分析値には 100 倍希釈液で測定した結果も示した。

全般的にみて、目標濃度に非常に近く、良い分析結果が得られたと判断できる。1,000 倍希釈液の分析結果に注目してみると、数元素を除くすべての元素が相対標準偏差、2% 以下の高精度で測定できており、比較的精度の悪い Te, Pr, および P についても 5% 以下であるので、この希釈度での分析を問題なく行えることがわかる。一方、10,000 倍希釈液の分析では、相対標準偏差は 1,000 倍希釈液の分析に比べて大きくなった。しかし、相対標準偏差が 20% 以上の Te, Pr, P, および分析できなかった Na を除けば、この希釈度でも十分分析可能であると言える。

Te, Pr, および P に関しては、それぞれの元素の検出下限, DL (Te : $0.038 \mu\text{g}/\text{ml}$, Pr : $0.043 \mu\text{g}/\text{ml}$, P : $0.036 \mu\text{g}/\text{ml}$) と 10,000 倍希釈液での目標濃度 (Te : $0.0339 \mu\text{g}/\text{ml}$, Pr : $0.0736 \mu\text{g}/\text{ml}$, P : $0.025 \mu\text{g}/\text{ml}$) との比較から、10,000 倍希釈液での分析が困難であろうとの予想はでき、結果においてもそれぞれの元素の相対標準偏差は 20.5%, 20.0%, 26.6% と他の元素に比較して明らかに精度の落ちることがわかった。Fig. 7 にこれら 3 元素について、 $1 \mu\text{g}/\text{ml}$ (ppm) の標準溶液、ブランク溶液 (蒸留水)、廃液の 10,000 倍希釈液、それぞれのプロファイルを示した。Te, および P の DL 値が高い理由はそれらのスペクトル線がブランク溶液で表われるピークと重なるためであることがわかる。また、Pr はブロードなスペクトル線にその原因があり、今後、ピーク面積の積分法、バックグラウンド補正法の改良等により、精度向上の可能性のあるものと思われる。

Na の分析では、その DL 値が $2.1 \mu\text{g}/\text{ml}$ と極端に高いため、1,000 倍希釈液でも十分な精度

が得られず（相対標準偏差：10.3%）、100倍希釈液を使用する必要があることがわかった。Fig. 8にNaの20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 標準液、ブランク溶液、1,000倍希釈廃液、それぞれのスペクトル線（330.237 nm）プロファイルを示す。前記の元素と同様、バックグラウンドの不安定性が分析感を悪くしているものと推察できる。

実廃液の分析においては、現在対象としている廃液の放射能濃度が200~300 Ci/ ℓ ⁴⁾と非常に高いものと予想されるので、分析操作中の放射線安全上の面から可能な限り希釈して、分析溶液の放射能濃度を低くすることが望ましく、本実験の結果から一部の元素（Te, Pr, P, Na）を除けば、廃液を10,000倍に希釈、調製した溶液で目的元素の分析が可能であることが明らかとなった。これにより、分析溶液の放射能濃度を20~30 $\mu\text{Ci}/\text{ml}$ にすることができ、ICP発光分光分析におけるプラズマへの溶液導入量、1ml/minを考慮に入れても通常のグローブボックス内操作で分析が可能になるものと考えられる。さらに、この10倍の放射能濃度での分析を可能にできれば、Te, Pr, Pの分析も相対標準偏差、5%以内で実施できる。

Naに関しては、満足できる分析精度を得るためには100倍希釈での測定が必要であるとの結果を得た。しかし、これは試料液の放射能濃度、2~3 mCi/mlを考えると、ホットセル内での分析操作を行わない限り困難である。それゆえ、Naの定量にはもっと感度の良い他の分析法の適用を考える必要がある。ICP発光分光分析法で分析感が悪い元素には、Naと同一族（アルカリ金属族）に属するRb, Csがある。（この両元素はあらかじめ本実験の分析対象から除いていた。）著者らは、廃液中のこれらアルカリ金属元素の定量を目的として、フレイムレス原子吸光分光装置による分析法の検討も進めている。

4. ま と め

高レベル放射性廃液の成分分析を実施するにあたり、この種の多種類の元素を含有する溶液の分析に適していると思われるICP発光分光分析法の適用性を、模擬廃液（JW-AM）を使って検討した。その結果、次のことが明らかになった。

- (1) 各元素に対する最適な条件（分析線、測光高さ、元素濃度等）で分析すれば、廃液中に含まれる主要20元素の定量が精度（相対標準偏差）、5%以内で可能である。
- (2) 実際の高レベル放射性廃液の分析を想定した場合、操作中の放射線安全上の理由から廃液の希釈が必要となる。放射能濃度が20~30 $\mu\text{Ci}/\text{ml}$ となる10,000倍希釈液を使ったとしても、Te, Pr, P, Naを除く16元素の定量分析が精度、5%以内で実施できる。
- (3) Te, Pr, Pの3元素については、5%以内の精度を得るためには、1,000倍希釈液による分析が必要である。
- (4) Naの分析は、他のアルカリ金属元素（Cs, Rb）と同様、ICP発光分光分析では感度が悪く、他の分析法の検討が必要である。

が得られず（相対標準偏差：10.3%），100倍希釈液を使用する必要のあることがわかった。Fig. 8にNaの20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 標準液，ブランク溶液，1,000倍希釈廃液，それぞれのスペクトル線（330.237 nm）プロファイルを示す。前記の元素と同様，バックグラウンドの不安定性が分析感を悪くしているものと推察できる。

実廃液の分析においては，現在対象としている廃液の放射能濃度が200~300 Ci/ ℓ ⁴⁾と非常に高いものと予想されるので，分析操作中の放射線安全上の面から可能な限り希釈して，分析溶液の放射能濃度を低くすることが望ましく，本実験の結果から一部の元素（Te，Pr，P，Na）を除けば，廃液を10,000倍に希釈，調製した溶液で目的元素の分析が可能であることが明らかとなった。これにより，分析溶液の放射能濃度を20~30 $\mu\text{Ci}/\text{ml}$ にすることができ，ICP発光分光分析におけるプラズマへの溶液導入量，1ml/minを考慮に入れても通常のグローブボックス内操作で分析が可能になるものと考えられる。さらに，この10倍の放射能濃度での分析を可能にできれば，Te，Pr，Pの分析も相対標準偏差，5%以内で実施できる。

Naに関しては，満足できる分析精度を得るためには100倍希釈での測定が必要であるとの結果を得た。しかし，これは試料液の放射能濃度，2~3 mCi/mlを考えると，ホットセル内での分析操作を行わない限り困難である。それゆえ，Naの定量にはもっと感度の良い他の分析法の適用を考える必要がある。ICP発光分光分析法で分析感が悪い元素には，Naと同一族（アルカリ金属族）に属するRb，Csがある。（この両元素はあらかじめ本実験の分析対象から除いていた。）著者らは，廃液中のこれらアルカリ金属元素の定量を目的として，フレイムレス原子吸光分光装置による分析法の検討も進めている。

4. ま と め

高レベル放射性廃液の成分分析を実施するにあたり，この種の多種類の元素を含有する溶液の分析に適していると思われるICP発光分光分析法の適用性を，模擬廃液（JW-AM）を使って検討した。その結果，次のことが明らかになった。

- (1) 各元素に対する最適条件（分析線，測光高さ，元素濃度等）で分析すれば，廃液中に含まれる主要20元素の定量が精度（相対標準偏差），5%以内で可能である。
- (2) 実際の高レベル放射性廃液の分析を想定した場合，操作中の放射線安全上の理由から廃液の希釈が必要となる。放射能濃度が20~30 $\mu\text{Ci}/\text{ml}$ となる10,000倍希釈液を使ったとしても，Te，Pr，P，Naを除く16元素の定量分析が精度，5%以内で実施できる。
- (3) Te，Pr，Pの3元素については，5%以内の精度を得るためには1,000倍希釈液による分析が必要である。
- (4) Naの分析は，他のアルカリ金属元素（Cs，Rb）と同様，ICP発光分光分析では感度が悪く，他の分析法の検討が必要である。

謝 辞

標準液の調製，および廃液の調製，希釈操作を援助していただいた額賀清氏に感謝致します。
また，田代晋吾氏と中村治人氏の有益なご助言を感謝致します。

参 考 文 献

- 1) T. Banba, et al. ; JAERI-M 82-088 (1982)
- 2) A. Jouan, et al. ; Advances in Ceramics, Vol. 20, p. 105 (Eds) D. E. Clark, W. B. White, and A. J. Machiels, American Ceramic Society (1986)
- 3) 原口 ; 化学工業, 749 (1987)
- 4) 馬場, 他 ; 未発表資料 (1988)
- 5) P. W. J. M. Boumans and F. J. DeBoer ; Spectrochim. Acta, **27 B**, 391 (1972)
- 6) S. Greenfield, et al. ; Anal. Chim. Acta, **84**, 67 (1976)
- 7) R. K. Winge, V. J. Peterson, and V. A. Fassel ; Applied Spectroscopy, **33**, 206 (1979)
- 8) 松原, 他 ; セイコー電子工業アプリケーション ブリーフ No. 15 (1986)
- 9) P. W. J. M. Boumans and F. J. DeBoer ; Spectrochim. Acta, **30 B**, 309 (1975)
- 10) 河口 ; ぶんせき, **36** (1982)

謝 辞

標準液の調製，および廃液の調製，希釈操作を援助していただいた額賀清氏に感謝致します。
また，田代晋吾氏と中村治人氏の有益なご助言を感謝致します。

参 考 文 献

- 1) T. Banba, et al. ; JAERI-M 82-088 (1982)
- 2) A. Jouan, et al. ; Advances in Ceramics, Vol. 20, p. 105 (Eds) D. E. Clark, W. B. White, and A. J. Machiels, American Ceramic Society (1986)
- 3) 原口 ; 化学工業, 749 (1987)
- 4) 馬場, 他 ; 未発表資料 (1988)
- 5) P. W. J. M. Boumans and F. J. DeBoer ; Spectrochim. Acta, **27 B**, 391 (1972)
- 6) S. Greenfield, et al. ; Anal. Chim. Acta, **84**, 67 (1976)
- 7) R. K. Winge, V. J. Peterson, and V. A. Fassel ; Applied Spectroscopy, **33**, 206 (1979)
- 8) 松原, 他 ; セイコー電子工業アプリケーション ブリーフ No. 15 (1986)
- 9) P. W. J. M. Boumans and F. J. DeBoer ; Spectrochim. Acta, **30 B**, 309 (1975)
- 10) 河口 ; ぶんせき, **36** (1982)

Table 1 Composition of simulated high-level liquid waste, JW-AM.

Component	Content (wt%)	Elemental concentration(g/l)	Waste compound used
SeO ₂	0.08	0.0261	SeO ₂
Rb ₂ O	0.53	0.209	RbNO ₃
SrO	1.47	0.535	Sr(NO ₃) ₂
Y ₂ O ₃	0.86	0.294	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
ZrO ₂	9.06	2.90	ZrO(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O
MoO ₃	7.54	2.17	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O
MnO ₂	1.12	0.306	Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
RuO ₂	4.24	1.39	RuCl ₂
Rh ₂ O ₃	0.87	0.306	Rh(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O
PdO	1.89	0.709	Pd(NO ₃) ₂
Ag ₂ O	0.13	0.0508	AgNO ₃
CdO	0.17	0.0650	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
SnO ₂	0.08	0.0282	SnCl ₄ ·5H ₂ O
Sb ₂ O ₃	0.03	0.0094	SbCl ₃
TeO ₂	0.98	0.339	H ₆ TeO ₆
Cs ₂ O	4.24	1.73	CsNO ₃
BaO	2.71	1.05	Ba(NO ₃) ₂
La ₂ O ₃	2.20	0.811	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
CeO ₂	6.85	2.41	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Pr ₆ O ₁₁	2.06	0.736	Pr(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Nd ₂ O ₃	6.86	2.54	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Sm ₂ O ₃	1.41	0.527	Sm(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Eu ₂ O ₃	0.26	0.0988	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Gd ₂ O ₃	0.16	0.0615	Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Na ₂ O	19.22	6.16	NaNO ₃
P ₂ O ₅	1.34	0.252	H ₃ PO ₄
Al ₂ O ₃	7.00	1.60	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
Fe ₂ O ₃	12.70	3.84	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
Cr ₂ O ₃	2.19	0.647	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
NiO	1.75	0.594	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
HNO ₃	—	(2 moles)	HNO ₃
Total	100.00	32.395	

Table 2 Wavelength, observation height above load coil and detection limit of elements measured by SPS-1200A.

Element	Wavelength (nm)	Optimum observation height (mm)	Detection limit ($\mu\text{g/ml}$)
Sr	407.771	12	0.00018
Y	371.030	13	0.0016
Zr	343.823	14	0.0031
Mo	202.030	11	0.0054
Mn	257.610	11	0.00051
Ru	240.272	12	0.023
Rh	343.489	14	0.024
Pd	340.458	13	0.018
Te	214.281	11	0.038
Ba	455.403	14	0.00033
La	379.478	15	0.0052
Ce	413.765	14	0.021
Pr	414.311	14	0.043
Md	401.225	13	0.014
Na	330.237	13	2.1
P	214.914	10	0.036
Al	396.152	14	0.013
Fe	259.940	12	0.0024
Cr	267.716	12	0.0038
Ni	221.647	10	0.0060

Table 3 Experimental instrument and operating conditions.

Plasma source	SEIKO ICP SPS-1200A
Frequency	27.12 MHz
RF power	1.3 KW
Reflected RF power	5 W
Plasma gas flow rate	0.4 l/min
Coolant gas flow rate	16 l/min
Carrier gas flow rate	0.5 l/min
Nebulizer	Concentric glass nebulizer
Sample uptake rate	1.0 ml/min
Spectrometer	SEIKO ICP SPS-1200A
Grating	3600 grooves/mm
Focal length	1 m
Dispersion	0.22 nm/mm

Table 4 Results of chemical analysis of simulated high-level liquid waste (JW-AM) by ICP-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)

Element	Concentration* (g/l)	1/1000 Dilute JW-AM		1/10000 Dilute JW-AM	
		Analyte concentration (g/l)	Rel. standard deviation (%)	Analyte concentration (g/l)	Rel. standard deviation (%)
Sr	0.535	0.545	0.57	0.61	0.52
Y	0.294	0.326	0.46	0.37	1.19
Zr	2.90	2.77	0.55	2.6	1.06
Mo	2.17	2.14	0.42	2.0	0.18
Mn	0.306	0.293	0.51	0.33	0.46
Ru	1.39	1.27	0.91	1.4	1.66
Rh	0.306	0.291	1.31	0.31	5.84
Pd	0.709	0.643	0.33	0.84	4.69
Te	0.339	0.338	4.21	0.34	20.5
Ba	1.05	1.06	1.06	1.1	0.83
La	0.811	0.897	0.28	0.97	0.13
Ce	2.41	2.56	0.17	2.7	1.79
Pr	0.736	0.737	3.62	0.73	20.0
Nd	2.54	2.60	0.75	2.8	1.37
Na	6.16	6.70 (6.78)	10.3 (1.22)**	—	—
P	0.252	0.236	4.72	0.38	26.6
Al	1.60	1.61	0.64	1.7	1.56
Fe	3.84	3.76	0.35	3.9	1.22
Cr	0.647	0.700	0.28	0.78	1.47
Ni	0.594	0.630	0.10	0.63	1.32

* : This concentration was calculated from the assumption that the waste compounds are soluble in solution.

** : These values were obtained from the measurement of 1/100 dilute JW-AM.

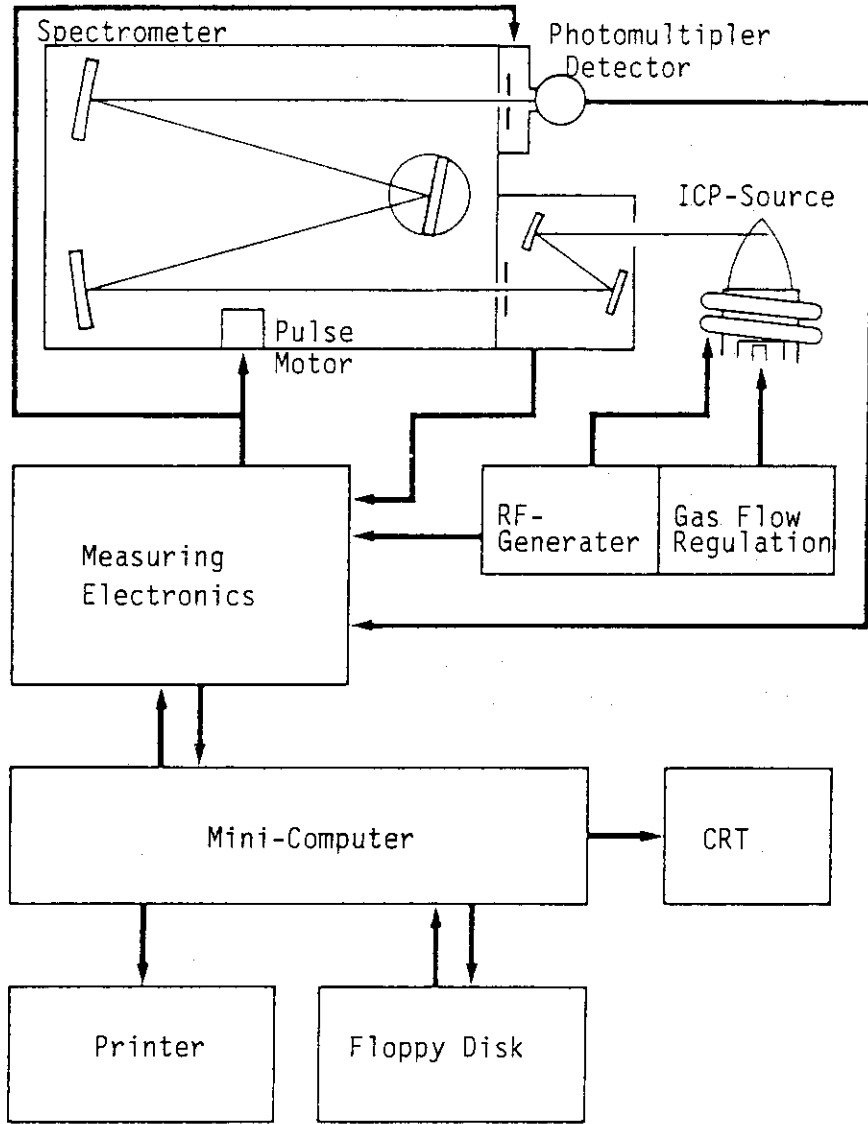


Fig.1 Block-diagram of ICP-AES instrument, SPS-1200A (SEIKO Instrument Inc.)

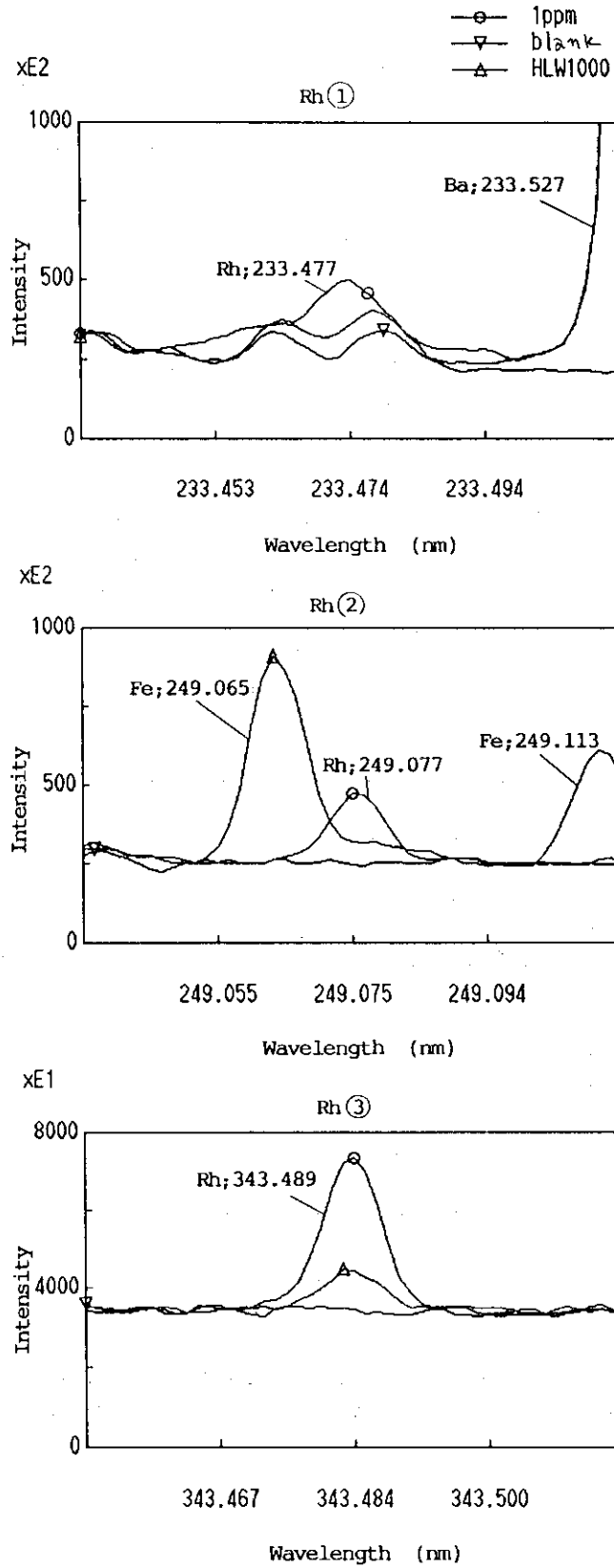


Fig.2 Profiles of three lines of Rh (233.477, 249.077, 343.489 nm) for 1 ppm standard solution, blank solution and 1/1000 dilute solution of HLLW.

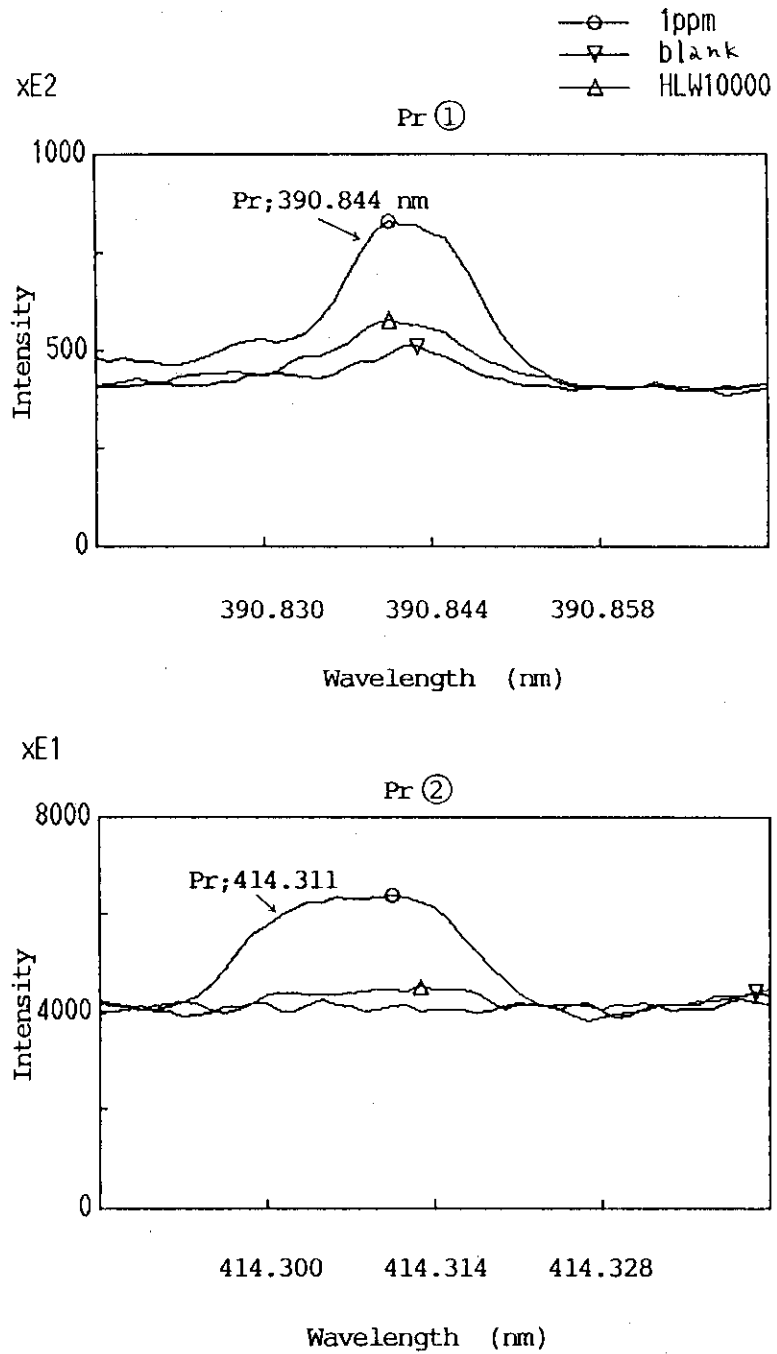


Fig.3 Profiles of two lines of Pr (390.844, 414.311 nm) for 1 ppm standard solution, blank solution and 1/10000 dilute solution of HLLW.

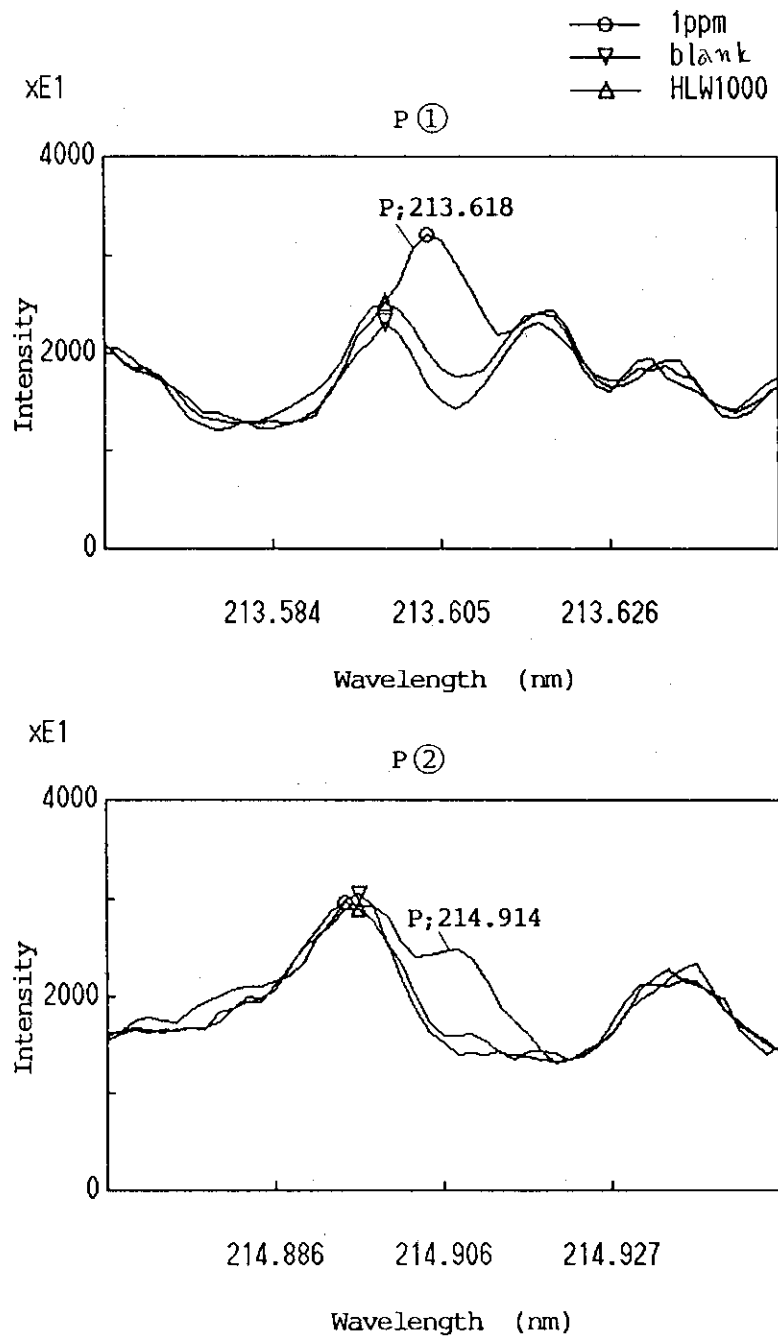


Fig.4 Profiles of two lines of P (213.618, 214.914 nm) for 1 ppm standard solution, blank solution and 1/1000 dilute solution of HLLW.

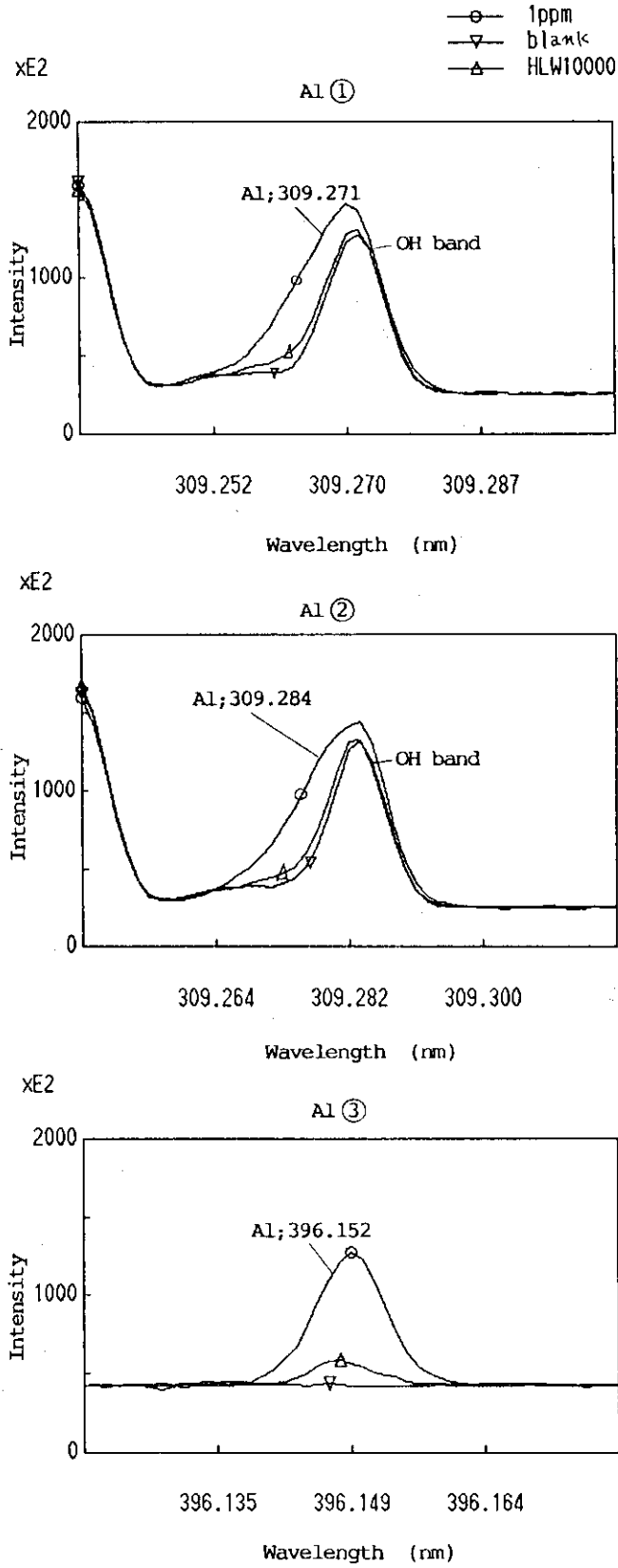


Fig.5 Profiles of three lines of Al (309.271, 309.284, 396.152 nm) for 1 ppm standard solution, blank solution and 1/10000 dilute solution of HLLW.

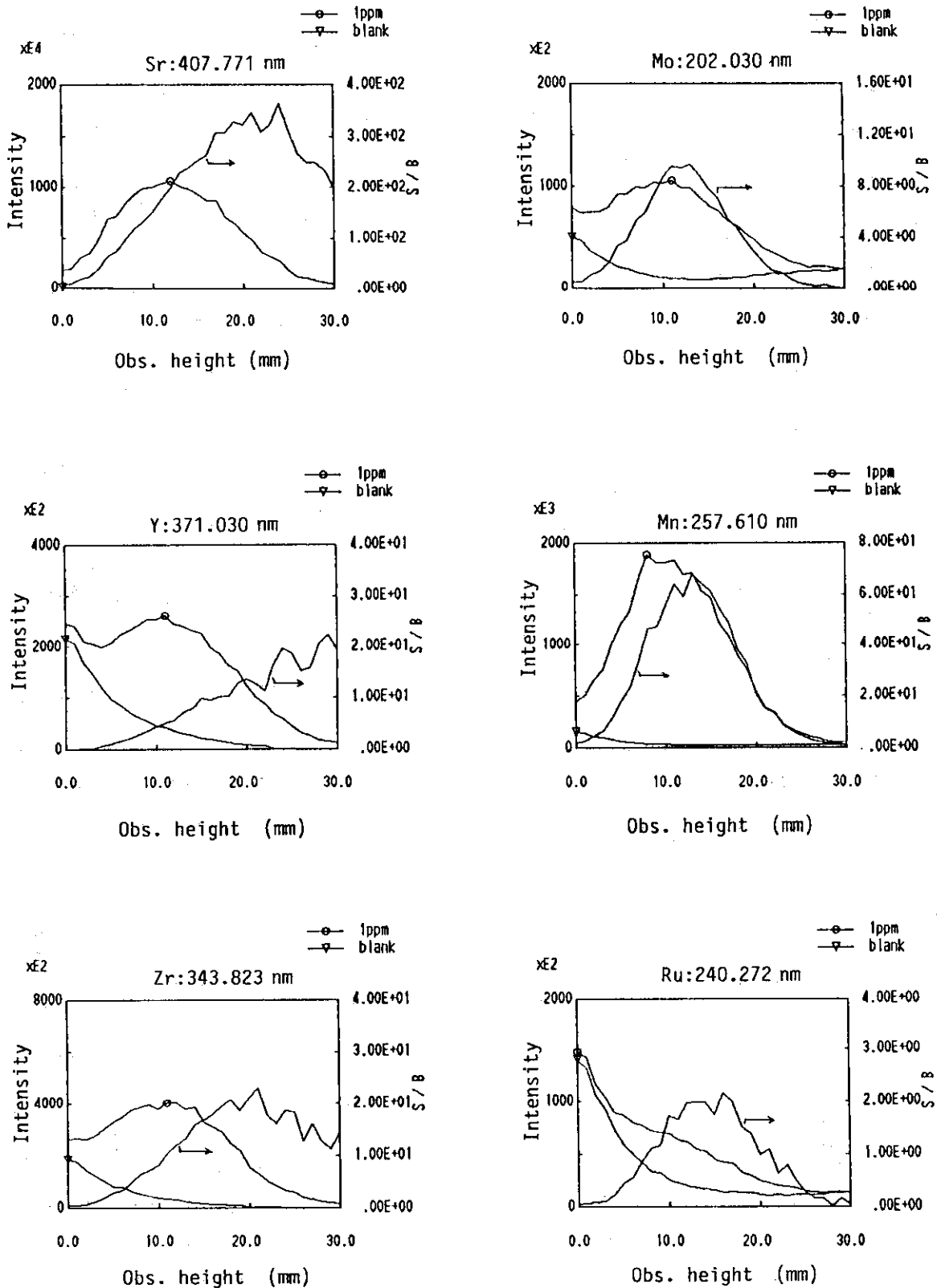


Fig.6 (1) Effect of observation height above load coil on intensities of standard solution (1 ppm or 0.5 ppm) and background, and signal/background ratios (S/B) for each element.

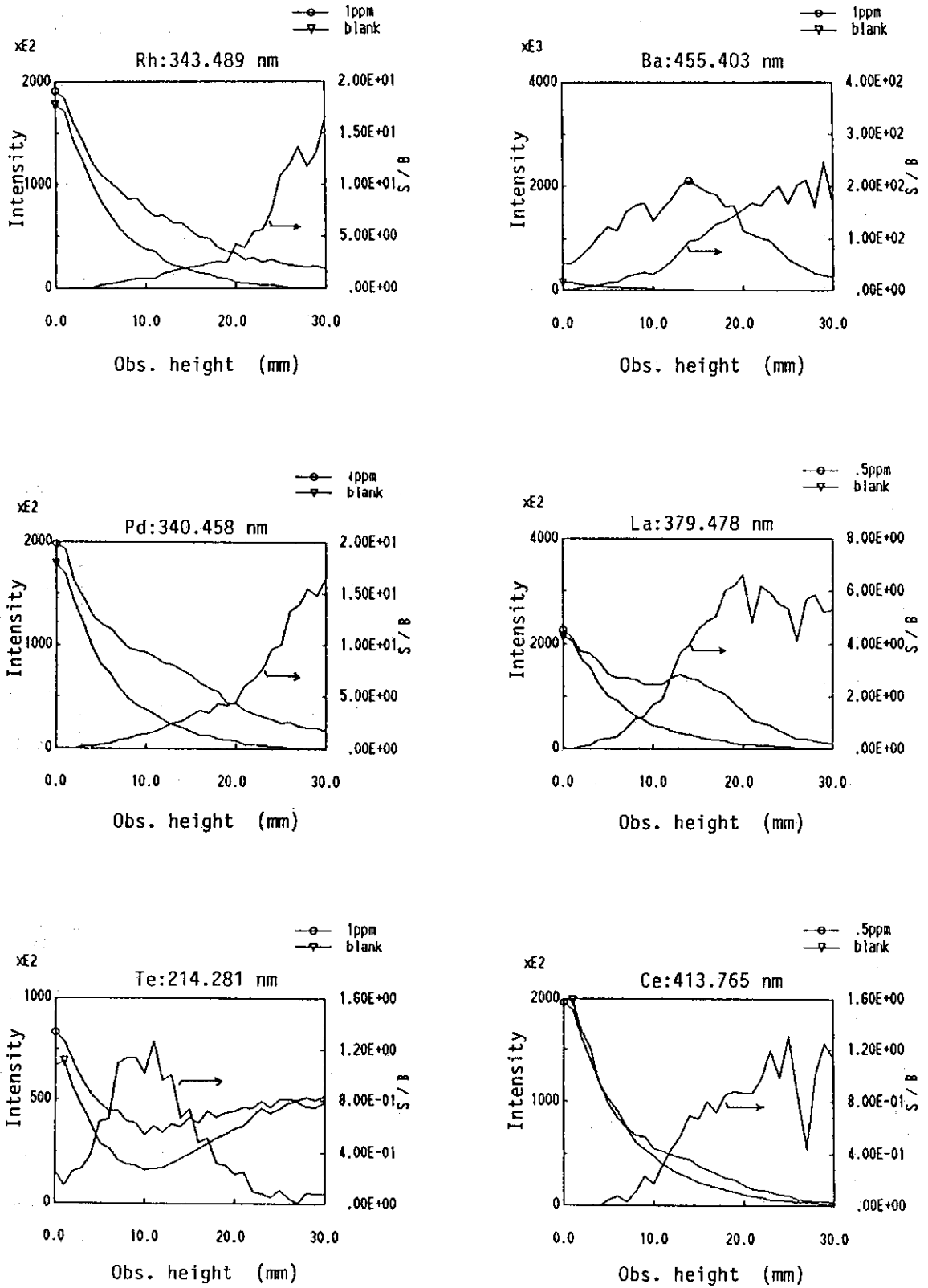


Fig. 6 (2)

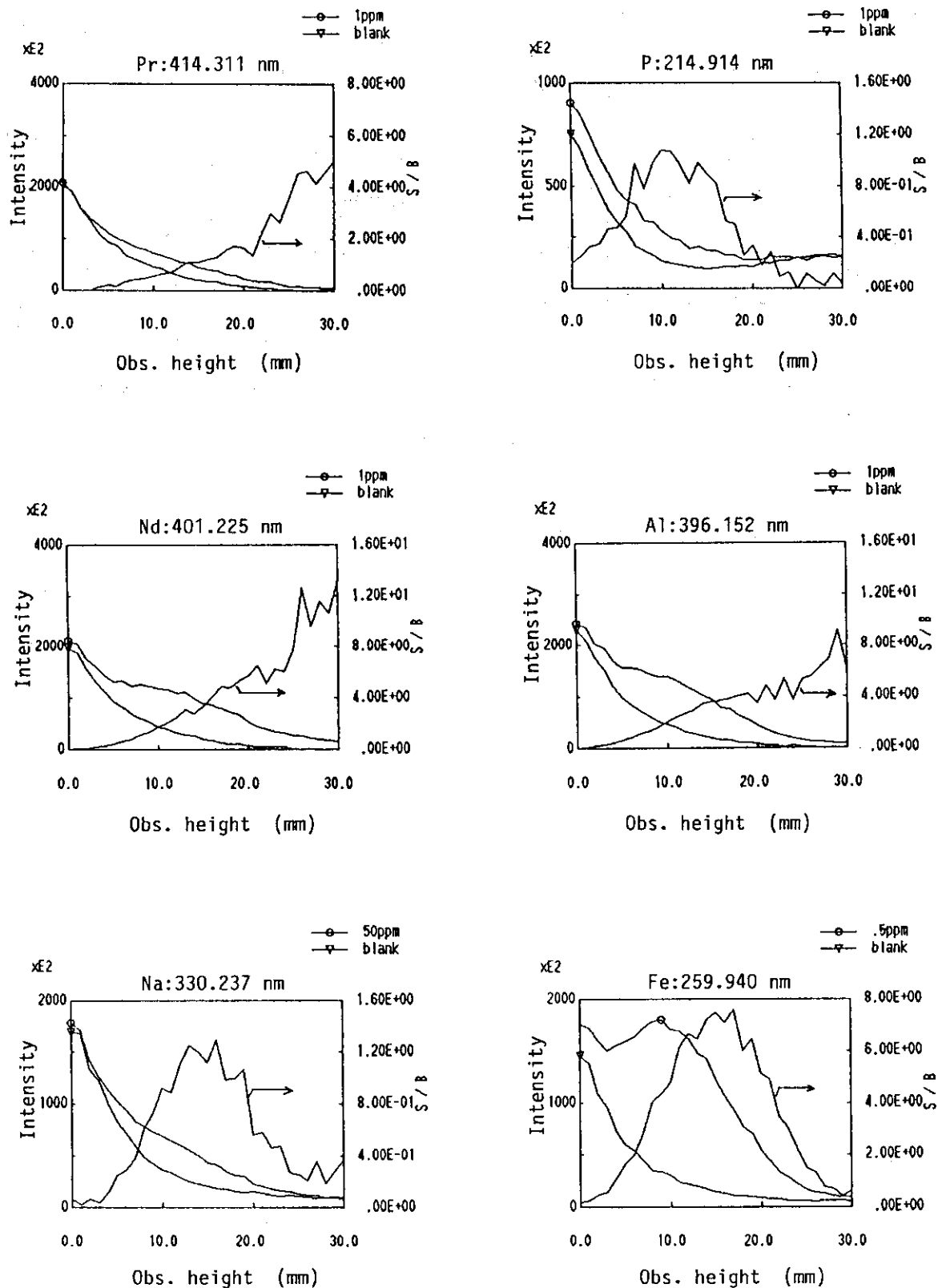


Fig. 6 (3)

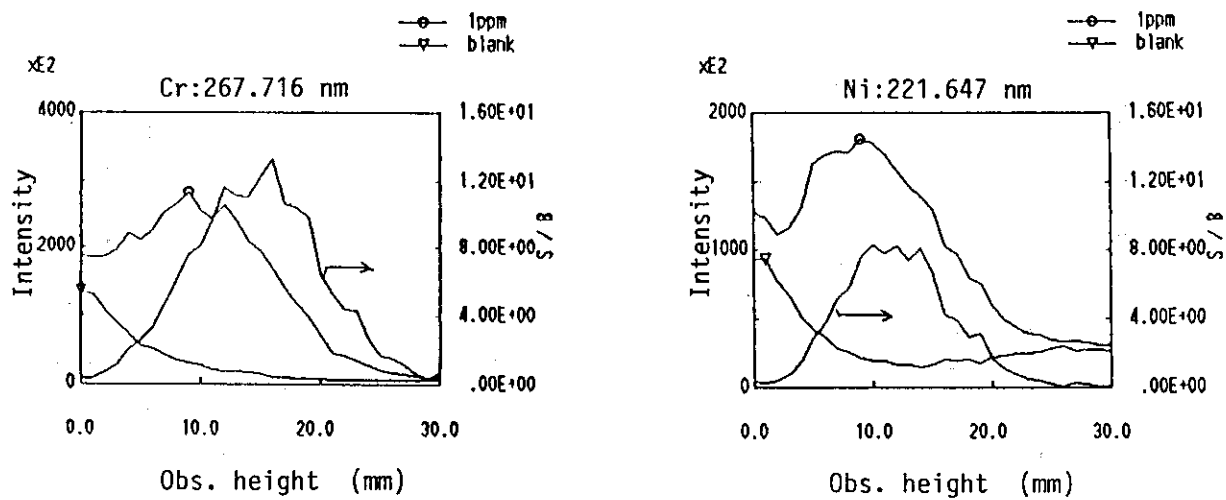


Fig. 6 (4)

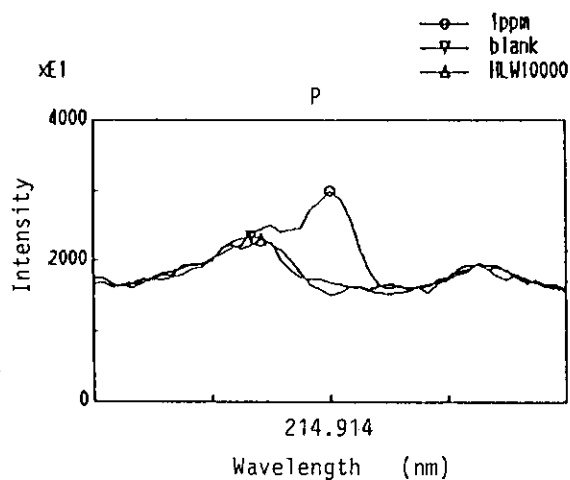
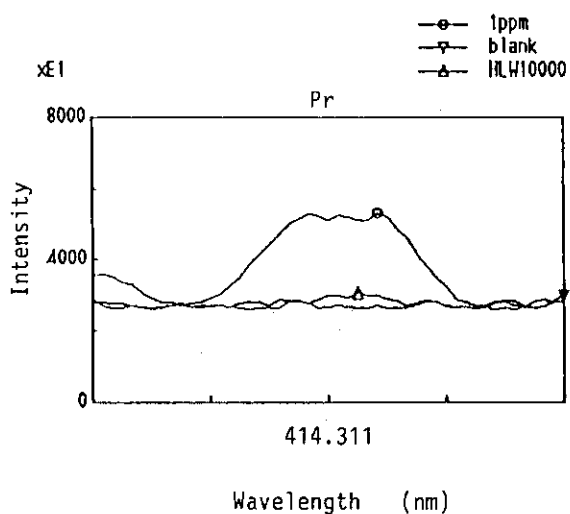
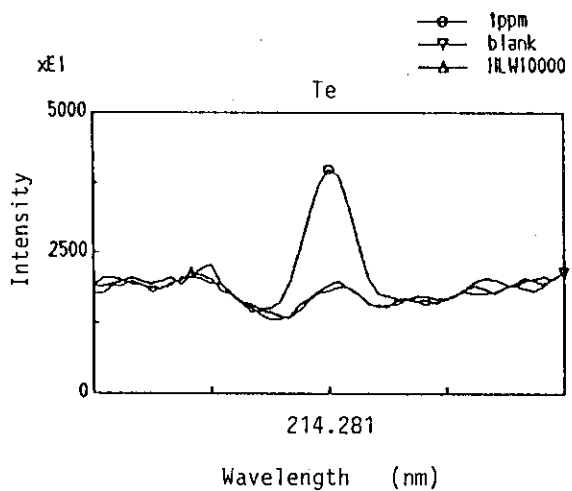


Fig.7 Profiles of Te 214.281 nm line, Pr 414.311 nm line and P 214.914 nm line for 1 ppm standard solution, blank solution and 1/10000 dilute solution of HLLW. Profiles of Te and P illustrate the effect of the complicated background and the profile of Pr shows that Pr has a broadening line.

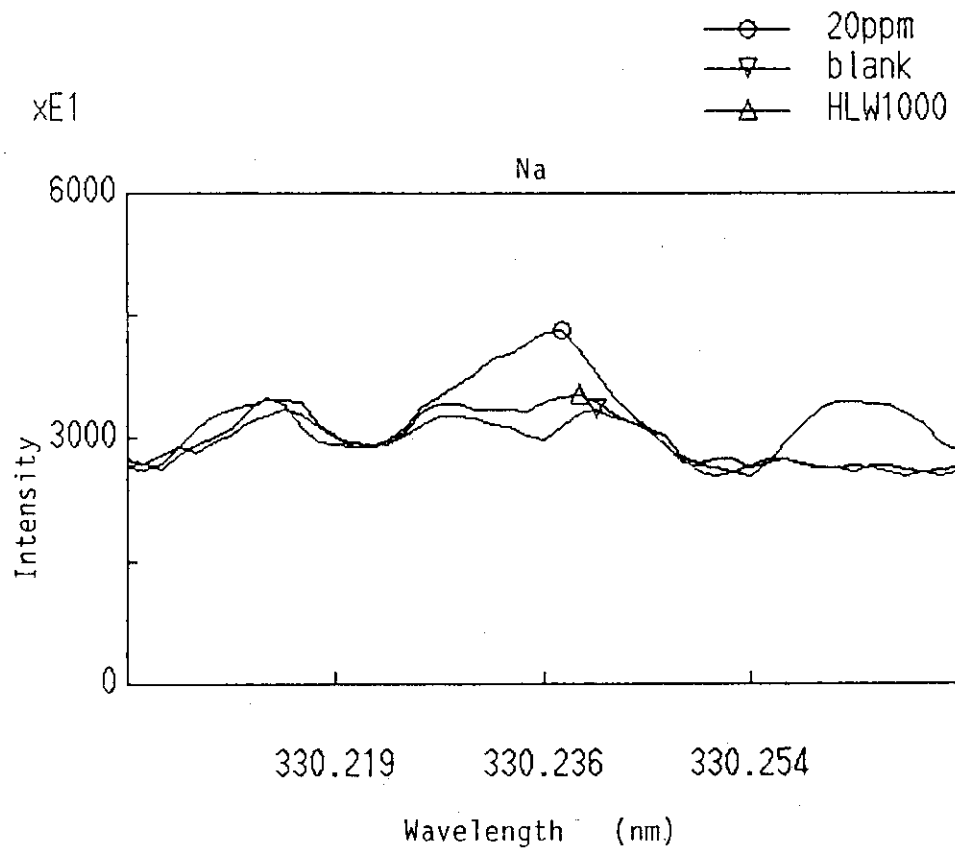


Fig.8 Profiles of Na 330.237 nm line for 20 ppm solution, blank solution and 1/1000 dilute solution of HLLW. The profiles illustrate the effect of the complicated and unstable background.