

JAERI - M  
90-015

発光分光分析法による核燃料中の金属  
不純物元素の定量の現状 (調査報告書)

1990年2月

半田 宗男・平田 勝・塩沢 憲一・福島 奨

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。  
入手の間合わせは、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, 1990

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 いばらき印刷(株)

発光分光分析法による核燃料中の金属不純物  
元素の定量の現状 (調査報告書)

日本原子力研究所東海研究所燃料・材料工学部  
半田 宗男・平田 勝<sup>+</sup>・塩沢 憲一・福島 奨<sup>+</sup>

(1990年1月23日受理)

発光分光分析法による核燃料中の金属不純物の定量の現状について調査した。第1章のまえがきでは、発光分光分析法の発展の経緯について簡単に紹介した。第2章では、Puの閉じ込めに焦点を合せて直流アーク発光分光分析(DCA-AES)及び誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)装置について概説した。第3章では、ASTM(American Society for Testing and Materials) Standardsに基づいて、種々な核燃料中の金属不純物濃度限度について解説した。第4章では、担体蒸留法を適用したDCA-AESについて、各種燃料の分析例、米国15研究所における $U_3O_8$ 標準試料の分析結果等について述べた。第5章では、U及びPuの化学分離を行った後DCA-AESによる希土類元素の定量について記述した。第6章では、ICP-AESによるU燃料中の金属不純物の定量、第7章ではICP-AESによるPu燃料中の金属不純物の定量について取りまとめたが、特に新しく開発されたTRUの抽出剤であるDHDECMP等の適用について報告した。第8章では、ICP-AESによるAmの定量について言及した。第9章では、各種微量分析法の検出下限値について、レーザー励起蛍光分析(LIF)及びレーザー励起加速イオン化分析(LEI)等最新技術を含めて相互比較を行った。第10章のあとがきでは、今度大洗研究所燃料研究棟に整備したDCA-AES及びICP-AES装置を用いた実験計画について説明した。

Present Status for the Determination of Metallic Impurities  
in Nuclear Fuels by Atomic Emission Spectroscopy  
(Review Report)

Muneo HANDA, Masaru HIRATA<sup>+</sup>, Ken-ichi SHIOZAWA  
and Susumu FUKUSHIMA<sup>+</sup>

Department of Fuels and Materials Research  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 23, 1990)

Present status for the determination of metallic impurities in nuclear fuels by atomic emission spectroscopy (AES) is reviewed. In the first chapter of introduction, brief progress of the developments of AES is described. In the second chapter, emission spectrograph with direct current arc (DCA) or inductively coupled plasma (ICP) source is shown with the emphasis on the confinement of plutonium. In the third chapter, impurity elements and maximum concentration limits in various nuclear fuels and equivalent boron content factors are given on the base of ASTM (American Society for Testing and Materials) standards in 1987. In the fourth chapter, examples of the analyses of nuclear fuels by DCA-AES and carrier distillation method, and the results of standard uranium oxide analysis conducted by 15 AEC-connected laboratories in U.S.A. are presented. In the fifth chapter, the determination of rare earth elements by DCA-AES after the chemical separation of U and Pu by solvent extraction, ion-exchange and so on. In the sixth and seventh chapters, the determination of U and Pu, and metallic impurities in U and Pu fuels by ICP-AES are described, respectively. In the eighth chapter, the determination of Am by

---

<sup>+</sup> Department of Administrative Services, Oarai Research Establishment

ICP-AES is explained. In the ninth chapter, a comparison of the detection limits in aqueous solutions for various spectrometric techniques including recently developed laser-induced atomic fluorescence spectroscopy (LIF) and laser-enhanced ionization spectroscopy (LEI) are given. In the last chapter, experimental plan using DCA-AES and ICP-AES installed this time at Plutonium Fuel Research Laboratory of Oarai Research Establishment is introduced.

Keywords: Atomic Emission Spectroscopy, Direct Current Arc, Inductively Coupled Plasma, Nuclear Fuels, Uranium, Plutonium, Americium, Metallic Impurities, Equivalent Boron Content Factor, Chemical Separation, Carrier Distillation

## 目 次

1. まえがき	1
2. プルトニウム燃料用発光分光分析装置	4
2.1 サバンナリバープラントのDCA発光分光分析装置	4
2.2 ICP発光分光分析装置	4
2.2.1 ICP発光分光スタンドからのTRU含有高温排ガスの処理	4
2.3 発光分光分析実験室	5
3. $\text{UO}_2$ , $\text{PuO}_2$ , $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ 及び $\text{UF}_6$ 中の金属不純物最大濃度限度	15
3.1 原子炉級, 高焼結性 $\text{UO}_2$ 粉末	15
3.2 焼結 $\text{UO}_2$ ペレット	15
3.3 原子炉級, 高焼結性 $\text{PuO}_2$ 粉末	15
3.4 プルサーマル用焼結 $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ ペレット	16
3.5 高速炉用焼結 $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ ペレット	16
3.6 5% $^{235}\text{U}$ 以下まで濃縮した $\text{UF}_6$	16
3.7 再濃縮用 $\text{UF}_6$	16
3.8 考 察	17
4. 直流アーク発光(DCA)担体蒸留法による核燃料中の金属不純物の定量	24
4.1 Scribner と Mullin の業績	24
4.2 アークプラズマ内での担体の働き	25
4.3 酸化物( $\text{U}_3\text{O}_8$ , $\text{PuO}_2$ )への転換	26
4.3.1 $\text{UO}_2$ の $\text{U}_3\text{O}_8$ への転換	26
4.3.2 $\text{UF}_6$ の $\text{U}_3\text{O}_8$ への転換	26
4.3.3 $\text{Pu}$ 金属, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ , $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ の $\text{PuO}_2$ への転換	26
4.3.4 $\text{PuO}_2$ の担体蒸留分析に与える粒子の大きさの影響	27
4.4 酸化物燃料中の金属不純物の定量	27
4.4.1 $\text{U}_3\text{O}_8$ 中の不純物の定量	27
4.4.2 $\text{UO}_2$ 中の不純物の定量	27
4.4.3 $\text{PuO}_2$ 中の不純物の定量	28
4.4.4 $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ 中の不純物の定量	28
4.4.5 $\text{UF}_6$ 中の不純物の定量	28
4.4.6 LANLにおける $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ 及び原料材料中の不純物の定量	28
4.4.7 光電測光法による不純物の定量	28
4.5 $\text{U}_3\text{O}_8$ 中の耐火性不純物の定量	29
4.6 米国 15 研究所による $\text{U}_3\text{O}_8$ 中の 65 不純物の定量	29

5. U及びPuの化学分離—DCA及びスパーク発光法による	
核燃料中の希土類元素等の定量	50
5.1 銅及び黒鉛スパーク発光法	50
5.2 化学分離—DCA及びスパーク発光法による	
U系核燃料中の希土類元素等の定量	51
5.2.1 セルローズ吸着分離—銅スパーク法	51
5.2.2 TBP抽出分離—DCA発光法	52
5.2.3 フッ化物沈澱分離—DCA発光法	52
5.2.4 各種分離法—各種発光法の組合せによる希土類元素の定量下限値	52
5.2.5 米国15研究所における化学分離—発光分光法による $U_3O_8$ 中の 54不純物の定量	52
5.3 化学分離—スパーク及びDCA発光法によるPu系核燃料中の 希土類元素等の定量	53
5.3.1 アミン抽出分離—銅スパーク及びDCA発光法	54
5.3.2 イオン交換分離—DCA発光法	54
5.3.3 イオン交換分離—DCA発光法による希土類元素以外の不純物の定量	55
6. ICP—AESによるUの定量及びU中の金属不純物定量	65
6.1 ICP—AESによるUの定量	65
6.1.1 TTA抽出分離による微量Uの定量	66
6.2 ICP—AESによるU中の金属不純物定量	66
6.2.1 TBPの応用例	66
6.2.2 TNOAの応用例	67
6.2.3 TEHPの応用例	68
6.2.4 セルローズカラムの応用例	69
7. ICP—AESによるPuの定量及びPu中の金属不純物定量	99
7.1 ICP—AESによるPuの定量	99
7.2 Pu中の金属不純物のICP—AESによる定量	100
7.2.1 TNOAの応用例	100
7.2.2 DHDECMPの応用例	100
7.2.3 陰イオン交換法の応用例	102
8. ICP—AESによるAmの定量	121
9. 各種分光分析法の検出下限	127
10. あとがき	134

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Atomic emission spectrograph (AES) for Pu fuels .....	4
2.1 DCA-AES at Savannah River Plant .....	4
2.2 ICP-AES .....	4
2.2.1 Treatment of high temperature off-gas from ICP light stand .....	4
2.3 Laboratory for AES .....	5
3. Maximum concentration limits of metallic impurities in $UO_2$ , $PuO_2$ , $(U,Pu)O_2$ .....	15
3.1 Reactor grade, sinterable $UO_2$ powder .....	15
3.2 Sintered $UO_2$ pellet .....	15
3.3 Reactor grade, sinterable $PuO_2$ powder .....	15
3.4 Sintered $(U,Pu)O_2$ pellet for LWR .....	16
3.5 Sintered $(U,Pu)O_2$ pellet for FBR .....	16
3.6 $UF_6$ enriched less than 5% $^{235}U$ .....	16
3.7 Reenriched $UF_6$ .....	16
3.8 Discussion .....	17
4. Determination of metallic impurities by DCA-AES with carrier distillation method .....	24
4.1 Scribner and Mullin's achievement .....	24
4.2 Action of carrier in arc plasma .....	25
4.3 Conversion to oxide .....	26
4.3.1 Conversion of $UO_2$ to $U_3O_8$ .....	26
4.3.2 Conversion of $UF_6$ to $U_3O_8$ .....	26
4.3.3 Conversion of Pu metal, $Pu(NO_3)_4$ , $Pu(C_2O_4)_2$ to $PuO_2$ ....	26
4.3.4 Effect of particle size of plutonium oxide .....	27
4.4 Determination of metallic impurities in oxide fuels and raw materials .....	27
4.4.1 $U_3O_8$ .....	27
4.4.2 $UO_2$ .....	27
4.4.3 $PuO_2$ .....	28
4.4.4 $(U,Pu)O_2$ .....	28
4.4.5 $UF_6$ .....	28
4.4.6 $(U,Pu)O_2$ at LANL .....	28
4.4.7 Direct reading AES .....	28
4.5 Determination of refractory impurities in $U_3O_8$ .....	29



## 1. ま え が き

近年原子分光分析法の進展は目覚ましく、ブレイクスルー事象が続出しており検出限界は、年々大幅に改善されている。この究極は、数種の元素 (Ag, Cd, Pb, Tl) についてフェムトグラム ( $10^{-15}$  g) 量の検出が可能となったレーザ励起蛍光分光分析法 (Laser Induced Atomic Fluorescence Spectroscopy : LIF) であろうか<sup>1-1)</sup>。検出感度は放射化分析法に近く、原子密度に換算すると  $10^5 \sim 10^6$  原子/cm<sup>3</sup> に相当している。

1946年に米国のScribnerとMullinは<sup>1-2)</sup>、直流アーク発光(Direct Current Arc: DCA)法で、試料に2 wt. %のGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加して不純物元素の励起効率を大幅に高める担体蒸留法(Carrier Distillation Method)を考案して、非常に複雑な発光スペクトルを有するU基材中の33元素の同時定量に成功した。これは、それまで化学的に不純物金属をUから分離することが必要であると考えられていた常識を覆すものであった。その後本法は、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に加えて、試料からの不純物元素の蒸発を加速させる塩化物(AgCl, NaCl等)及びフッ化物(SrF<sub>2</sub>, LiF, AgF等)担体等の改良研究は進んだが、発光分析法の本質的改良は1960年代まで停滞をよぎなくされた。

1953年にオーストラリアのWalshは<sup>1-3, 1-4)</sup>、それまで全く注目されていなかった吸光線を分析化学に利用する原子吸光分光分析法(Atomic Absorption Spectroscopy : AAS)を提唱した。本法は装置が単純であり、鋭波長幅を有した光源の利用による低い分光干渉、バックグラウンド補償が可能などの特長を備えており、検出下限も多くの元素についてDCAよりも優れている。小型黒鉛抵抗炉及び高周波加熱炉の開発と相まって1960年以降世界的に普及した。一方弱点は原則として測定元素ごとに光源ランプを取替えることが必要で、多くの工夫が試みられているが現在まで不成功に終わっている。

1964～65年に、米国のFassel<sup>1-5)</sup>及び英国のGreenfield<sup>1-6)</sup>によって高周波誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma: ICP)発光分光法が開発された。吸光分光法が全盛の時代であったが、本法は5000 °K以上のプラズマ内に液体状試料を連続的に注入するもので、同時に多元素の定量ができ、検出下限もほとんどの元素についてAASと同程度かまたはそれ以上である。ICP発光分光法が実用化されたのは1970年代半ばであるが、装置の改良、分析法の応用も広範囲に及んでいる。さらにICP発光ではプラズマ中でほとんどの元素が90%以上イオン化されているので、このイオンを四重極質量分析計(Mass Spectrometer : MS)に直接導入するICP-MSが1980年代に発表された<sup>1-7, 1-8)</sup>。本法の検出下限は通常のICPに比べて1～2桁程度良い上に同位体比の測定も可能で今後の成果が待たれている。

以上に原子分光分析法の歴史について簡単にレビューしたが、各分光分析法の開発、実用化の現状を考慮して、高速炉用新型燃料であるU・Pu混合炭化物、窒化物及び金属燃料中の金属不純物元素の定量、高速炉燃料サイクルへの分光法の利用を目的に、DCAとICPの両発光部を備えたPu燃料用発光分光装置を燃料研究棟に今度整備した<sup>1-9)</sup>。ICP-MSについては、現在開発中であり、Pu燃料への適用にはなおしばらくの時間が必要であると判断した。

本報告書は、発光分光装置の整備を機に、各種燃料（U, Pu, U・Pu混合酸化物, 炭化物, 窒化物, 金属, フッ化物, 硝酸塩）中の不純物金属のDCA及びICP発光法（一部分についてはスパーク発光法を含む）による定量法に焦点を合せて取りまとめたものである。

次章では、世界の主要研究所で稼働中の同種の装置について、特にPuの閉じ込めに留意して調べた。第3章では、 $UO_2$ ,  $U_3O_8$ ,  $UF_6$ , Pu金属,  $PuO_2$ , (U, Pu) $O_2$ 等の核燃料粉末及びペレットに許容される金属不純物の最大濃度限度について、ASTM（1987年版, Annual Book of American Society for Testing Materials）Standardsを中心に整理した。第4章では、DCA担体蒸留法で定量可能な金属不純物元素の種類及びその測定範囲, 精度, 正確さ等について詳しく調査した。第5章では、担体蒸留法では定量が困難で、U, Puと化学分離が要求される耐火性元素及び希土類元素のDCA発光法による定量法について記述した。第6章から第8章ではICP発光法によるU及びPu燃料中の金属不純物元素の定量の現状について、また、U, Pu, Np, Am等のTRU元素自身の定量について概説した。最後の第9章ではDCA, ICP, ICP-MS, AAS, LIFに加えてスパーク発光法について検出下限値の相互比較を行った。

文 献 ( 1 章 )

- 1-1) N. Omenetto, *Spectrochimica Acta*, 44B, 131 (1989).
- 1-2) B.F. Scribner and H.R. Mullin, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 37, 379 (1946).
- 1-3) A. Walsh, Australian Patent 23041 (1953).
- 1-4) A. Walsh, *Spectrochimica Acta.*, 7, 108 (1955).
- 1-5) R.H. Wendt and V.A. Fassel, *Anal. Chem.*, 37, 920 (1965).
- 1-6) S. Greenfield, L.L. Jones and C.T. Berry, *Analyst*, 713 (1964).
- 1-7) R.S. Houk, V.A. Fassel et al., *Anal. Chem.*, 52, 2283 (1980).
- 1-8) A.R. Date, A.L. Gray, *Analyst*, 106, 1255 (1981).
- 1-9) 福島, 半田, 塩沢, 平田, 水上, プルトニウム燃料用微量金属不純物定量装置の設計・製作および性能試験, JAERI-M 90-062 (1990).

## 2. プルトニウム燃料用発光分光分析装置

担体蒸留法を適用したDCA発光分光分析法は、通常の $\alpha$ 放射性物質の閉じ込め(Confinement)技術を用いることで十分に対応することができる。一方、ICP発光法では、Puまたはその他のTRU(Np, Am等)のエアロゾルを含有した高温排ガスが放出されるので新たな閉じ込め対策が要求される。DCA発光法は固体試料をそのまま担体と混合することにより分析することが可能であり、一方、ICP発光法は液体試料を直接分析することができるのが特徴である。また、DCA発光法の改良として、液体試料を銅または黒鉛電極上で乾燥して、スパーク放電による発光法も広く使用される等発光源は多様化する傾向にある。さらに、第3章及び第5章で詳しく述べるように、核燃料中の希土類元素の定量は、これらの元素の熱中性子吸収断面積が大きいため0.01 ppm程度までの測定が要求され、これを満たすために、試料からU, Pu等を前もって化学分離を行い分光干渉を防止した上で測定することが必要とされている。

本章では、はじめにDCA発光分析装置として30年以上の実績を有する米国のSavannah River Plantの例を紹介する。続いて、ICP発光スタンドから放出される $\alpha$ 放射性物質を含有した高温排ガスの閉じ込め対策について概説するとともに、発光源の複数化及びU, Pu等の化学分離用グローブボックス設置に備えた発光分光分析用実験室の配置について言及する。

### 2.1 サバンナリバープラントのDCA発光分光分析装置<sup>2-1)</sup>

1980年まで25年間使用されたサバンナリバープラントのDCA発光分光分析装置用グローブボックス18台は木製であり、TRU( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{PuO}_2$ ,  $\text{NpO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Am}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CmO}_2$ )が木目に溶けこんでバックグラウンドが高くなったほか、防火の観点から金属製の新しいグローブボックス群に更新された。その際、実験室内のグローブボックスの配置をU字型からFig. 2.1のように改めた。グローブボックスの大きさは、奥行き0.6 m×幅1.06 m×高さ0.8 mであり、各ボックスには温度センサが取付けてあり、異常時には6~10%のハロンガスが自動的に供給されるよう設計されている。

### 2.2 ICP発光分光分析装置

Puを含むTRU用ICP発光分光分析装置が整備されたのは1980年代に入ってからである。米国のAmes Lab.<sup>2-2,2-3)</sup>、西独のKfK<sup>2-4)</sup>、英国のAERE<sup>2-5)</sup>、日本の島津製作所<sup>2-6)</sup>、原研<sup>2-7)</sup>等から装置整備に関する論文が公表されている。

#### 2.2.1 ICP発光スタンドからのTRU含有高温排ガスの処理〔TRUの閉じ込め〕

ICP用トーチは、通常煙突付きの箱内に格納されてグローブボックス内に据付けられている。Fig. 2.2はAmes Lab.<sup>2-2)</sup>、Fig. 2.3は動燃事業団と島津製作所<sup>2-6)</sup>が共同開発したグローブボッ

クス内に収納した ICP 発光スタンドの設計図及び写真である。前者では、高周波のマッチング装置をグローブボックス後面外側に設置し、高周波ワークコイルとの間をテフロン製フレキシブル管で囲っている。後者の場合同装置はグローブボックス内の ICP 発光スタンド箱の後部（写真では見えない）に配置している。

次に ICP 発光スタンドからの TRU 含有高温排ガスの処理方法について述べる。Fig. 2.4 は Ames Lab<sup>2-2)</sup> の場合で、廃気はグローブボックス内に排出し、大量のグローブボックス用換気（換気速度 1 回 / 1 分）で冷却し、1 段目の HEPH フィルタ（図中の記号 F-3）（High Efficiency Particulate Air Filter, 効率は  $0.3 \mu\text{m}$  粒子に対して 99.95% 以上）には金属ケース製を採用して昇温に備えている。2 段目は通常の HEPA フィルタ（同 F-4, ケースは木製）で、この 2 段のフィルタを通過した空気をスクラバー（同 SC-1）で洗浄し、3 段目の HEPA フィルタを通して屋外へ放出している。

HERE<sup>2-5)</sup> がグローブボックス内に収納した ICP 発光分光分析装置の写真を Fig. 2.5 に示す。試料溶液は Work Box から ICP トーチへ直接送ることができるよう設計されている。Plasma Box の天井には発光スタンドの直上に 14 cm の穴があり、ICP Box と Filter Box を結合している。この穴は運転しないときには閉鎖される。Filter Box には  $50 \text{ ft}^3 / \text{min}$  の容量の 4 個の HEPA フィルタが並設されており、Filter Box の天井には 4 本のダクトがある。Filter Box には 3 個のグローブポートがありフィルタの交換に使用される。使用済フィルタは、下の Work Box に通常は閉まっているドアを経由して移動する。Plasma Box 及び Work Box ともにそれぞれ  $250 \text{ ft}^3 / \text{min}$  及び  $50 \text{ ft}^3 / \text{min}$  の独自の給気用 HEPA フィルタを備えている。ICP を運転したときの Plasma Box の空気の温度上昇は  $1^\circ\text{C}$  のみである。ICP 発光用電源はグローブボックス外に設置されておりその出力は 2 kW であるが通常連続運転時は 1.6 kW である。プラズマへ熱転換される効率はその半分であるので Plasma Box の換気による除熱は 1 kW で設計されている。ICP トーチを格納した箱表面の温度は  $55^\circ\text{C}$  以下に保持されている。

ICP で発生したエアロゾルの濃度及び粒子の分布を HEPA フィルタの入口側で測定した結果を Table 2.1 に示す<sup>2-5)</sup>。試料溶液としては  $1 \text{ M HNO}_3 + 1.26 \text{ MU}$  及び  $1 \text{ M HNO}_3$  を用いている。DOP (Diocetyl Phtalate) を用いた HEPA フィルタの効率測定で 99.95% 以上であることが確認されている。

以上述べたように欧米では、グローブボックスに供給される大量の空気で ICP から放出される高温排ガスを冷却し、Pu を含む TRU エアロゾルは HEPA フィルタで除去する方法が採用されている。この場合、分析に供した TRU は HEPA フィルタに蓄積されその回収はむずかしいと判断される。一方、島津製作所と動力炉核燃料開発事業団 (PNC)<sup>2-6)</sup> は ICP 発光スタンドの直上に冷却循環型の吸熱装置を設置し、大部分の TRU エアロゾルを凝縮させて液体として回収すると同時に ICP 排ガスの温度を  $25^\circ\text{C}$  以下に下げること成功している。原研で整備した装置も本法を採用している<sup>2-7)</sup>。

### 2.3 発光分光分析実験室

DCA 発光分析用実験室の配置については Fig. 2.1 で紹介したが、Ames Lab. の ICP 発光分

析用実験室の例を Fig. 2.5 に示す<sup>2-2)</sup>。両図から分るように発光用グローブボックスに加えて、分光器、電源、解析装置と多くの付属品があり、かなりのスペースが必要である。

Fig. 2.6 は、西独KfKにおけるDCA及びICP発光法を用いた場合の配置図である<sup>2-4)</sup>。DCA及びICP発光源用に専用のグローブボックスを設けており、分光器への信号の導入はミラーで切替えている。

原研が整備したDCA及びICP発光の両光源を備えた分光分析装置の配置を Fig. 2.7 に示す<sup>2-7)</sup>。また、両光源のグローブボックス内部の配置を Figs. 2.8 及び 2.9 に示す。両発光源を直線上に設置することで専有面積を大幅に縮小することに成功したが、ICP発光スタンドはもともと酸溶液の取扱いに耐える材質が使用されているのに対して、DCA発光スタンドは本来固体用に設計されているために、両者を同一グローブボックスに設置した場合、DCA発光部の装置の歯車等の機械部分の腐食が進むことが分った。この問題は、グローブボックスへの給気の一部を直接DCA発光スタンドに導き、機械部分を収納した場所を常時フラッシングすることで解決された。

## 文 献 ( 2 章 )

- 2-1) C.R. Goergen, A.J. Lethco, G.B. Hosken and D.R. Geckeler, "Improved Emission Spectrographic Facility", Trans. Am. Nucl. Soc., 35, 622 (1980).
- 2-2) M.C. Edelson and V.A. Fassel, "An Extended Work Plan for the Simultaneous Assay of Uranium and Plutonium, and Their Isotopes by Optical Emission Spectroscopy", IS-4774, UC-15 (1981).
- 2-3) idem, "A New Facility for High Resolution Inductively Coupled Plasma-Atomic Multielement Emission Spectroscopy of Radioactive Materials", W.S. Lyon (Editor), Analytical Spectroscopy, p.227 (1984).
- 2-4) E. Mainka, "Chemical Assay as an Element of Quality Control of Light Water Fuels", D. Vollush (Editor), KfK-3777, p.431 (1984).
- 2-5) T. Berry and C. Macleod, "Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) Source Housed in a Glove Box for Alpha-active Material Containment", Analytical Proceedings, 24, 18 (1987).
- 2-6) 島津科学器機ニュース, 「グローブボックスに配置したICP光源」, p.19 (1982).
- 2-7) 福島, 塩沢, 平田, 水上, 半田, プルトニウム燃料用発光分光分析装置の設計製作, 日本原子力学会, 1989年秋の大会, K66 原研東海研 (1989).

Table 2.1 Particle Size Distribution from ICP Operations

Particle size/ $\mu\text{m}$	Number of particles per $\text{m}^3$ air		Particle size/ $\mu\text{m}$	Number of particles per $\text{m}^3$ air	
	1 M HNO <sub>3</sub> , 1.26 M U	1 M HNO <sub>3</sub>		1 M HNO <sub>3</sub> , 1.26 M U	1 M HNO <sub>3</sub>
0.3	137 678	8 704	7.5	19 896	560
0.4	430 232	25 614	8.0	33 064	924
0.5	376 592	20 768	9.0	19 192	490
0.6	123 344	6 436	10	43 730	1 032
0.7	296 184	14 962	12	32 472	208
1.4	161 376	7 786	13	32 196	200
1.5	72 232	3 420	14	24 502	138
1.6	65 596	3 224	15	8 216	44
1.7	63 732	2 892	16	4 930	16
1.8	136 206	6 132	17	6 634	44
2.0	96 426	4 234	18	3 114	44
2.2	104 300	4 474	19	3 434	46
2.4	72 840	3 004	20	2 248	16
2.6	80 842	3 350	22	3 848	44
2.8	56 488	2 244	24	2 930	28
3.0	151 374	5 610	26	2 412	24
3.5	109 966	3 982	28	1 646	10
4.0	48 074	1 672	30	1 294	8
4.5	56 866	1 876	35	1 984	10
5.0	99 332	3 194	40	1 326	8
6.0	30 888	936	45	744	2
6.5	30 546	846	50	762	6
7.0	28 384	884	55	1 396	8



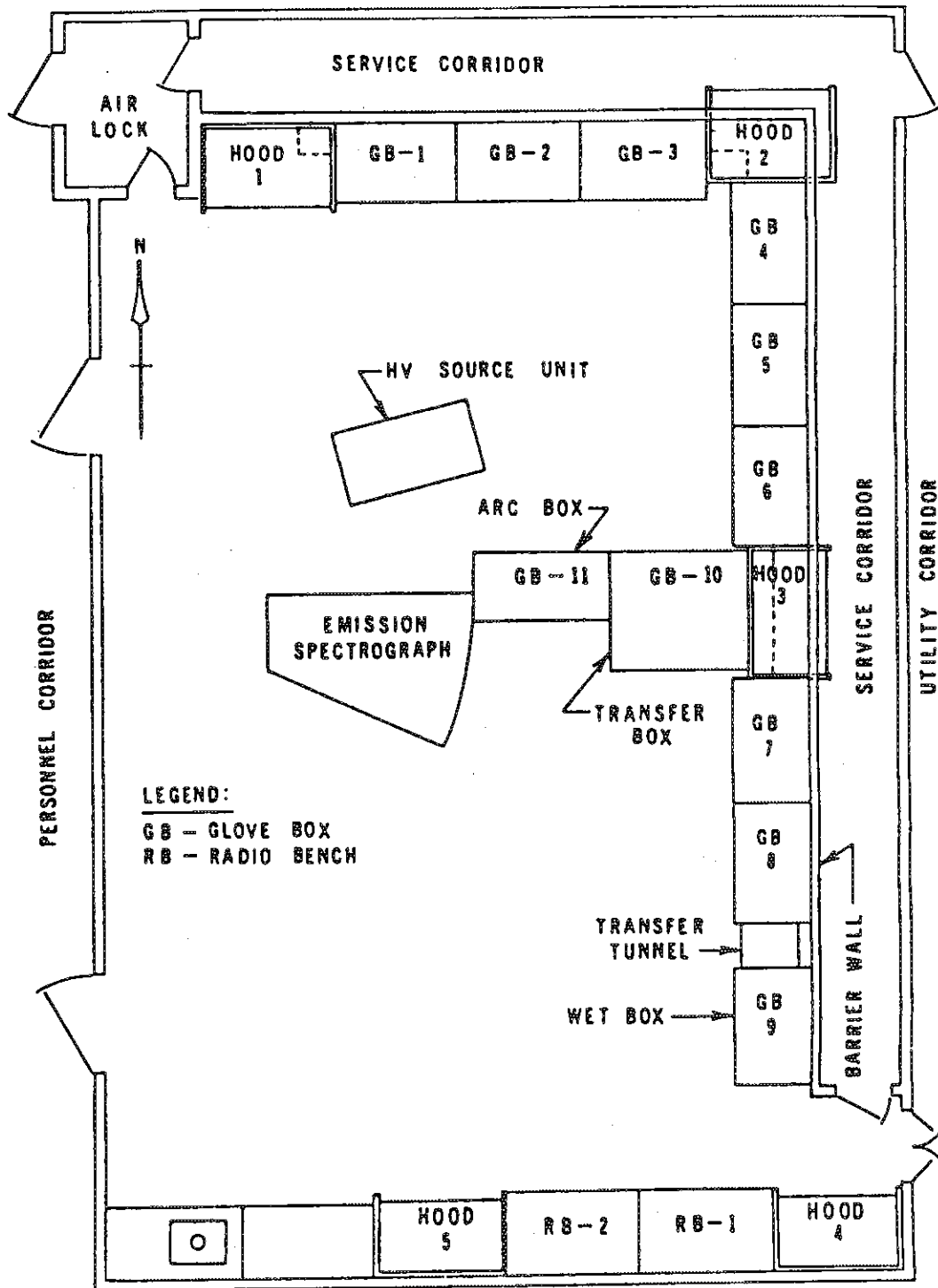


Fig. 2.1 New Laboratory Facility

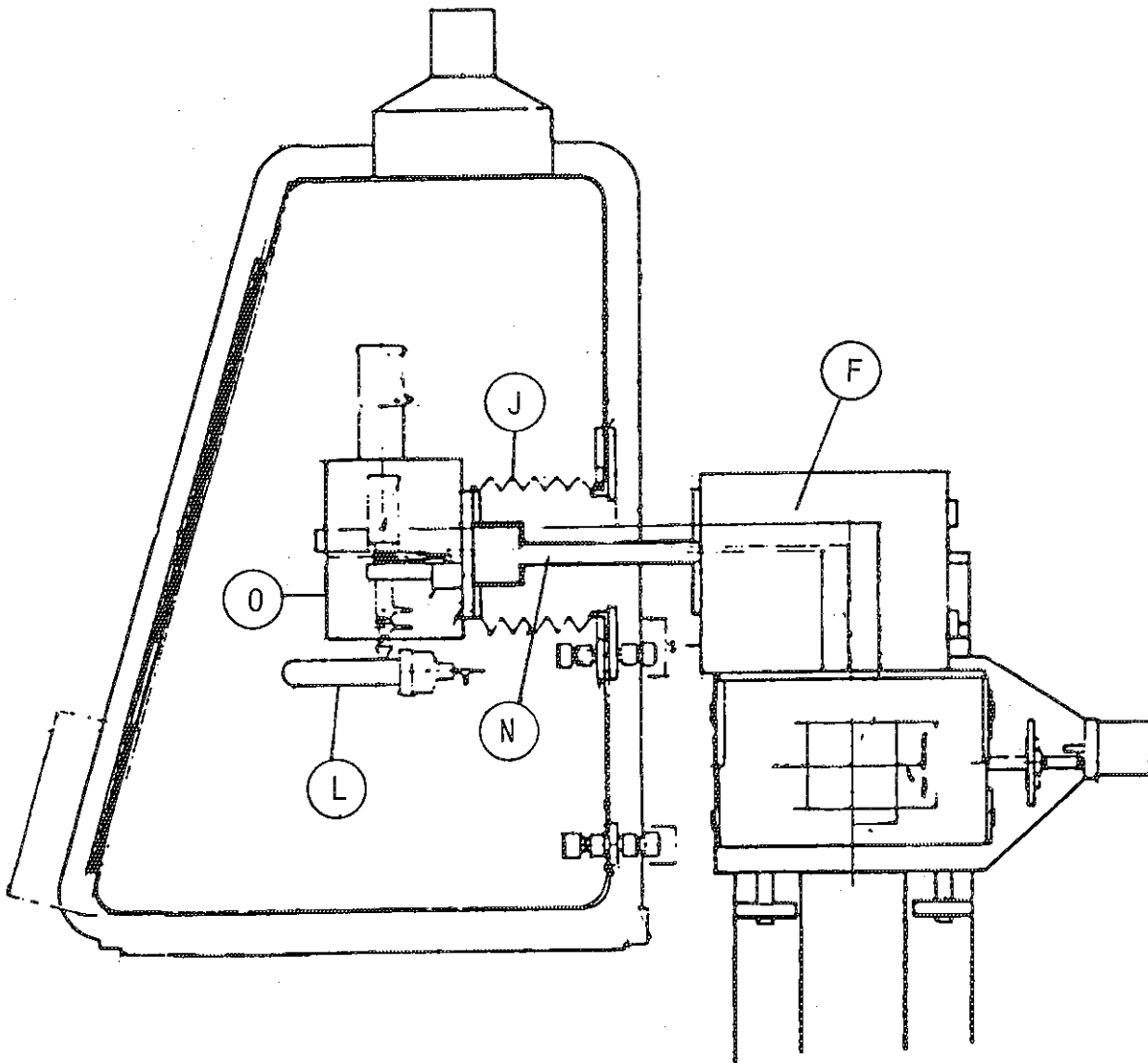


Fig. 2.2 Overview of Plan for Proposed Glovebox Installation of ICP Torch Housing

- Partial key: F = RF matching network (external to glovebox)  
J = Teflon bellows, permits 4" vertical (Z-axis) and 4" horizontal (X-axis) positioning of the torch assembly.  
L = Solution nebulizer  
N = Plasma torch support  
O = Plasma torch enclosure

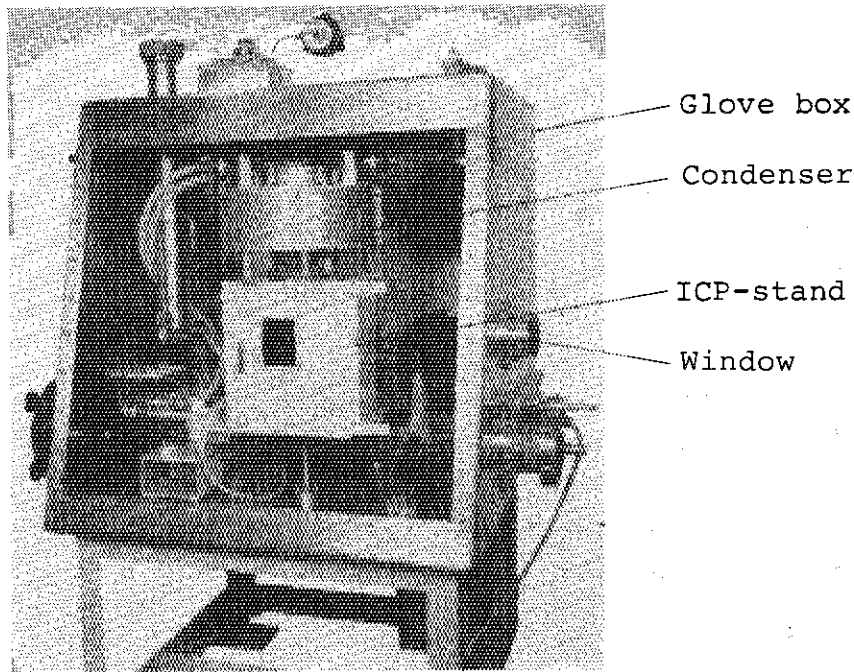


Fig. 2.3 External View of Glove Box

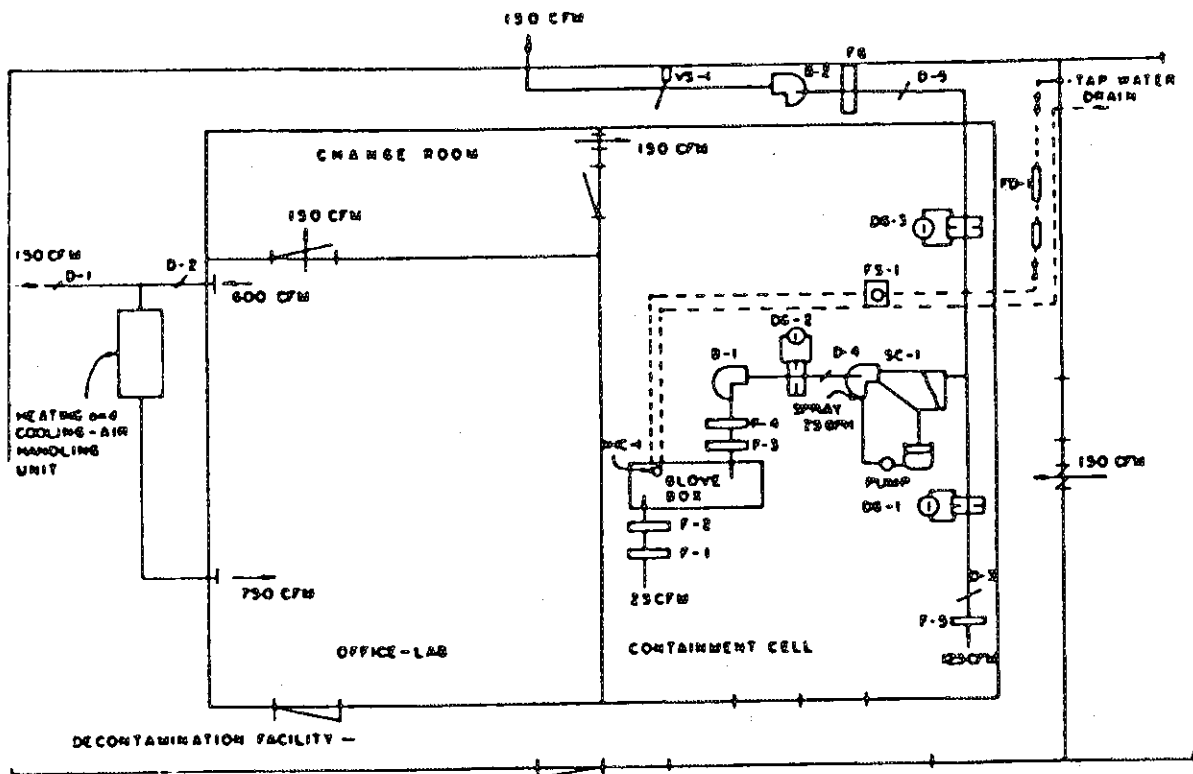


Fig. 2.4 Air Handling Plan for the ACF B=blower, D>manual damper, DG=draft gauge with orifice, F-1=prefilter, F-2,3=HEPA filter (metal cased), F-4=20×20×15 cm HEPA filters, F-5=60×60×10 cm HEPA filter, FD-1=water demineralizer cartridge, FS-1=water flow switch (0.8 lpm), LHC-1=ICP load coil, SC-1=scrubber, VS-1=vane type air flow switch.

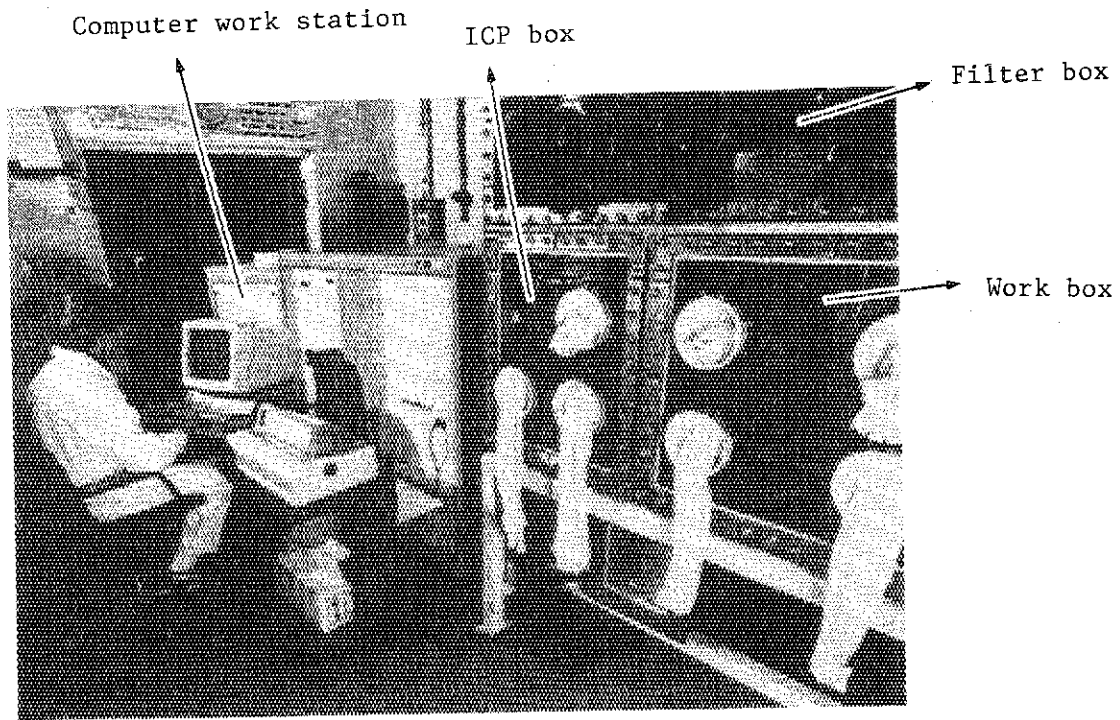


Fig. 2.5 General View of the Equipment Showing the Work Box, ICP Box, ARL 3520 and RF Generator

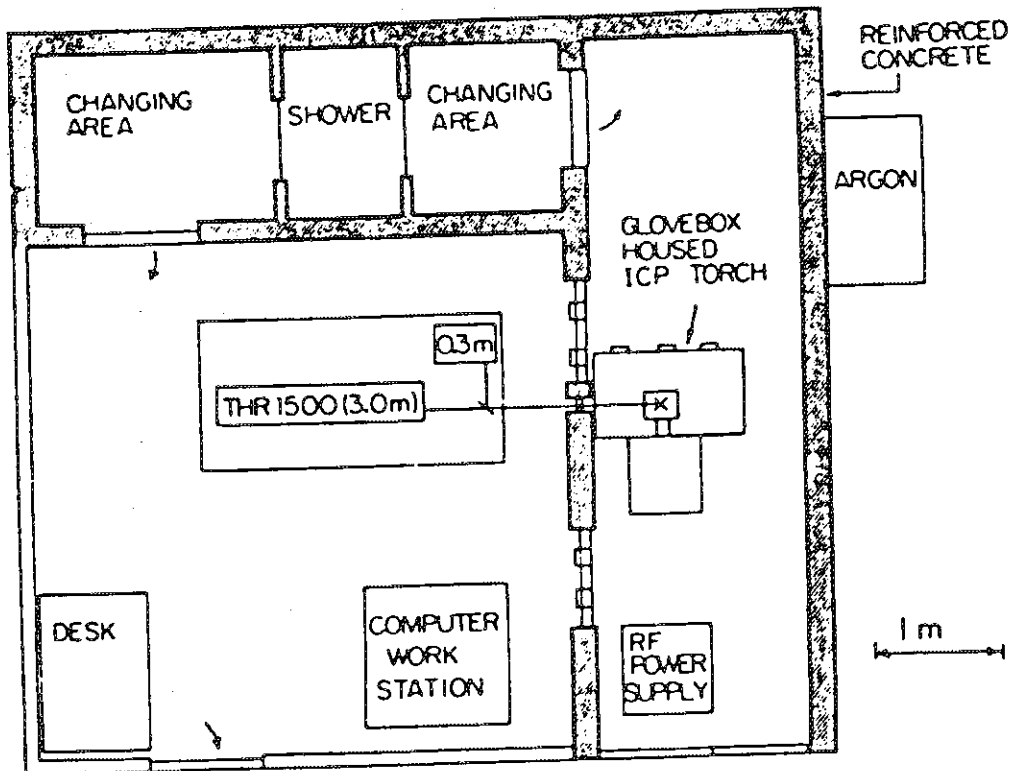


Fig. 2.6 Plan of the ACF. This Facility is Located 3 km from the Main Ames Laboratory Campus Site

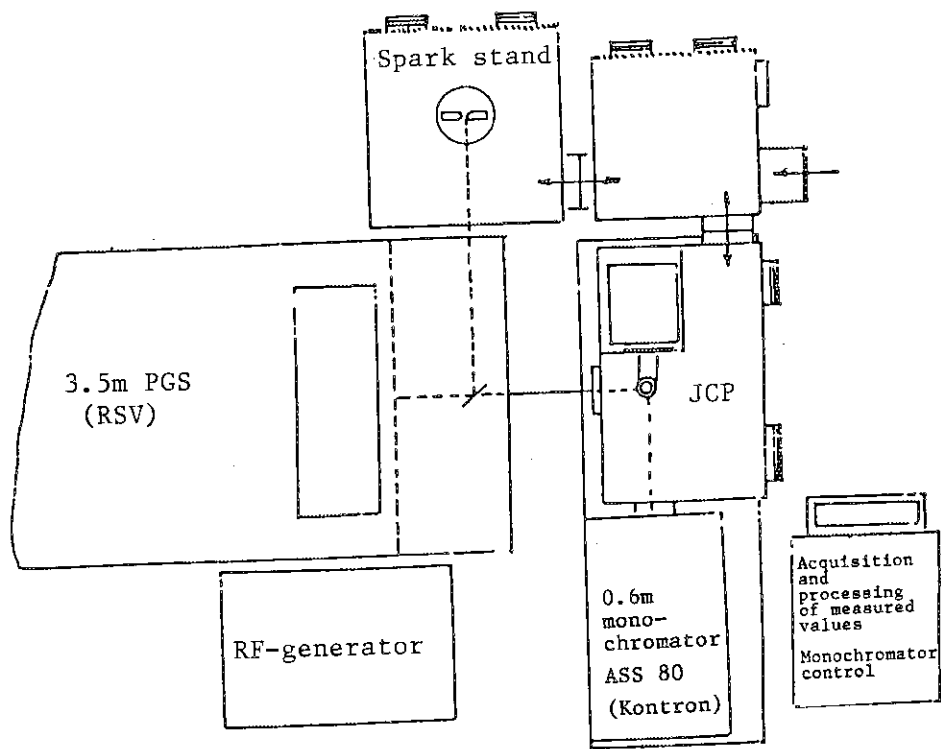


Fig. 2.7 Layout of Spark and ICP Emission Spectrometer System

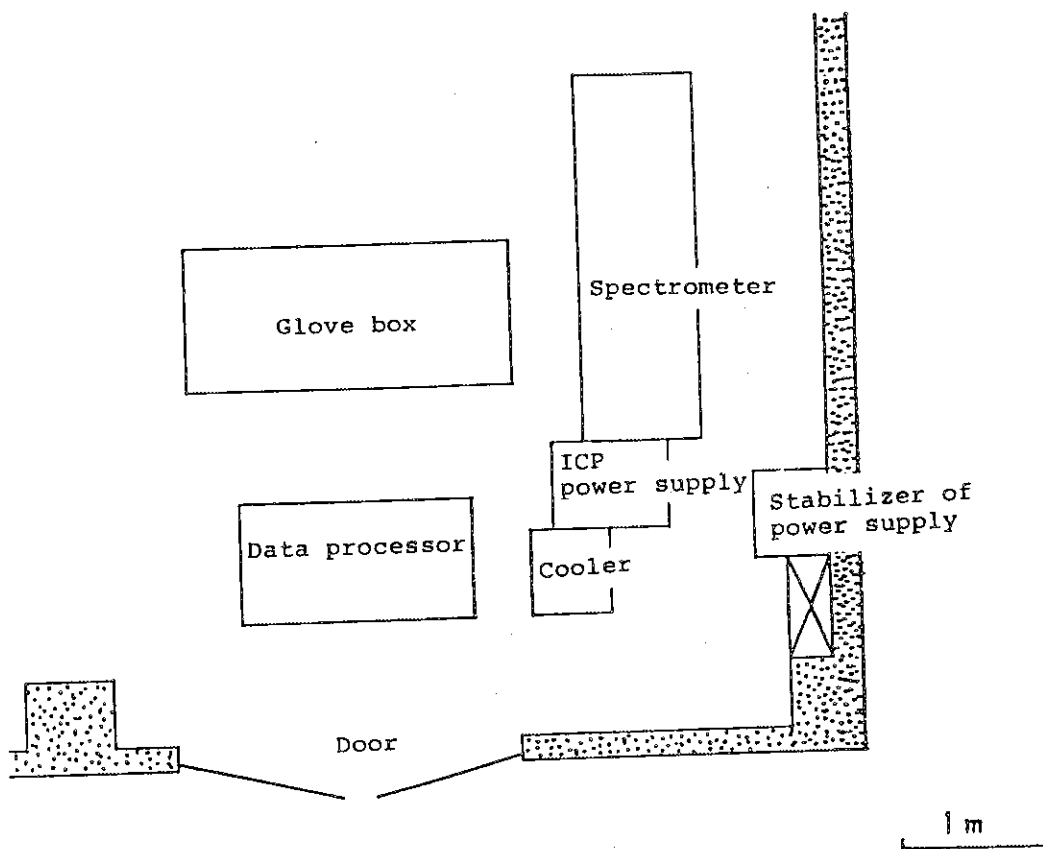


Fig. 2.8 Layout of DCA-ICP-Atomic Emission Spectrometer

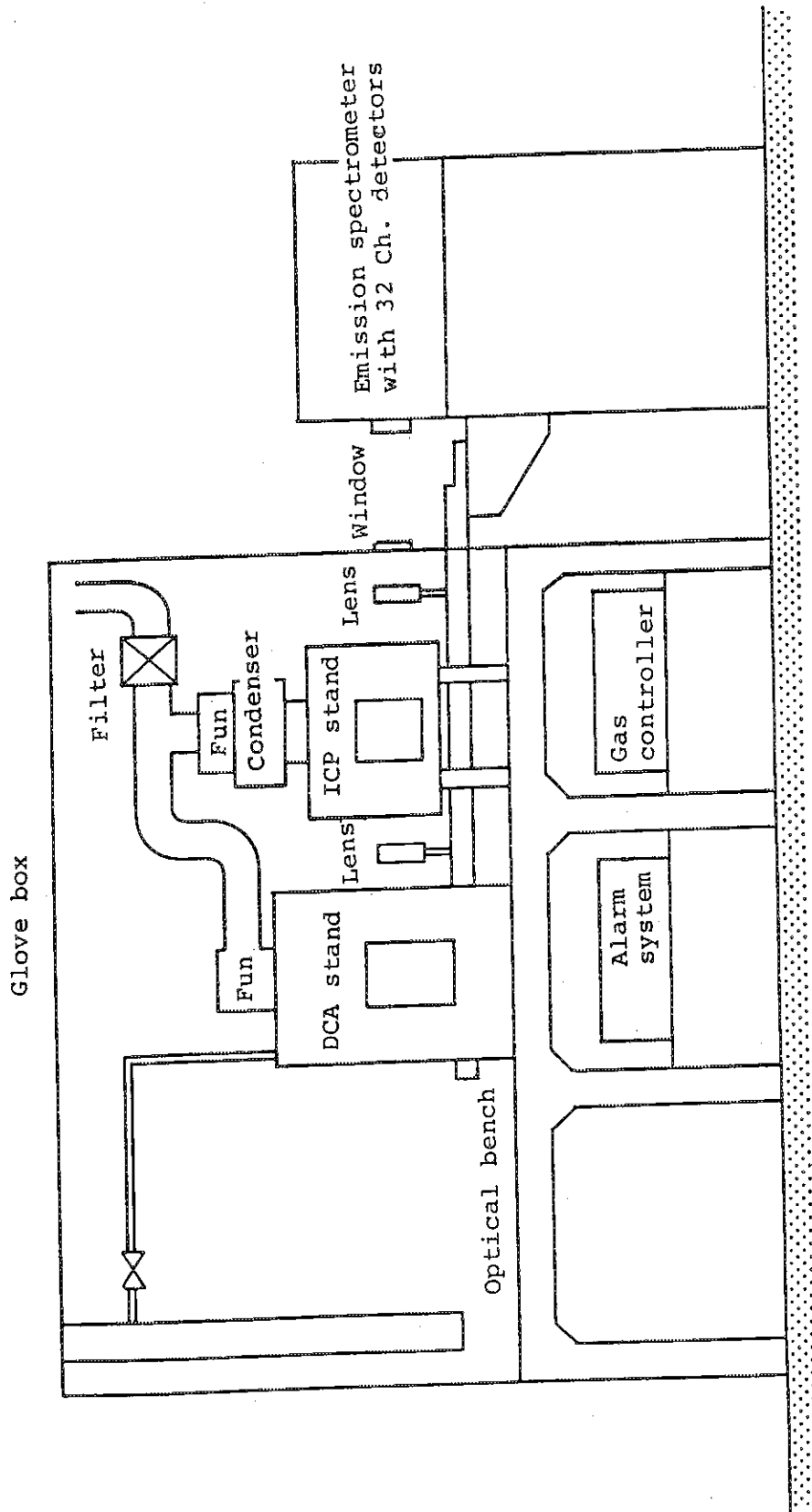


Fig. 2.9 Arrangement of DCA and ICP Emission Stands in Glove Box and Spectrometer

### 3. $\text{UO}_2$ , $\text{PuO}_2$ , $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ 及び $\text{UF}_6$ 中の金属不純物最大濃度限度

酸化物及びフッ化物に許容される金属不純物含有量については、Annual Book of ASTM (American Society for Testing and Materials) Standards に詳しく述べられている。核物質の種類、形状(粉末, ペレット)及び原子炉(LWR, FBR)により各元素の最大濃度限度が定められているほか、金属不純物全量の最大値も決められている。また、LWR用燃料については、熱中性子吸収断面積の大きい元素について次式で与えられるボロン含有量当量, EBC (Equivalent Boron Content) が各元素に定められている。

$$\text{EBC} = \frac{(\text{atomic weight boron}) \times (\sigma_a \text{ impurity})}{(\sigma_a \text{ boron}) \times (\text{atomic weight impurity})} \times \mu\text{g/g impurity}$$

ここで、 $\sigma_a$  は、2200 m/s の熱中性子に対する断面積 (barn) である。

#### 3.1 原子炉級, 高焼結性 $\text{UO}_2$ 粉末<sup>3-1)</sup>

全金属不純物量は、1500  $\mu\text{g/g U}$  以下であり、不純物元素及び最大濃度限度は Table 3.1 に示したとおりである。主要な元素の EBC Factor を Table 3.2 に示す<sup>3-2)</sup>。Total EBC は次式で与えられるが、その値は 4  $\mu\text{g/g U}$  と定められている。

$$\text{Total EBC of impurity} = (\text{EBC Factor}) \times (\mu\text{g of impurity/g U})$$

なお、Table 3.2 は  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  ペレットに示された最新の EBC Factor であり、この値はすべての LWR 燃料に適用されている。

#### 3.2 焼結 $\text{UO}_2$ ペレット<sup>3-3)</sup>

不純物元素及び最大濃度限度を Table 3.3 に示す。Total EBC は  $\text{UO}_2$  粉末と同様に 4  $\mu\text{g/g U}$  で全金属不純物量は 1500  $\mu\text{g/g U}$  以下である。

#### 3.3 原子炉級, 高焼結性 $\text{PuO}_2$ 粉末<sup>3-4)</sup>

Fe + Cr + Ni の総量が 1000  $\mu\text{g/g U}$  を超えないこと。下記の元素について定量し、その合計量が 5000  $\mu\text{g/g U}$  以下であること。熱中性子炉で使用する場合は、Total EBC は 10  $\mu\text{g/g U}$  以下とする。

aluminum	calcium	cobalt
beryllium	cadmium	chromium
carbon	chlorine	copper
fluorine	molybdenum	silicon
iron	nitrogen	tin
lithium	nickel	tantalum
magnesium	phosphorus	titanium
manganese	sulfur	

### 3.4 プルサーマル用焼結 (U, Pu) O<sub>2</sub> ペレット<sup>3-5)</sup>

各不純物元素含有量が Table 3.4 に示した値を超えないこと及び全不純物量は 1500 μg/gU 以下とする。また、Total EBC は 4.0 μg/μU 以下を満足すること。

### 3.5 高速炉用焼結 (U, Pu) O<sub>2</sub> ペレット<sup>3-6)</sup>

各不純物元素の最大濃度限界は、Table 3.5 に示すとおりであり、全不純物元素量は 3000 μg/g (U+Pu) 以下とする。高速炉用燃料については Table 3.2 に示した EBC Factor 及び Total EBC は規定されていない。

### 3.6 5% <sup>235</sup>U 以下まで濃縮した UF<sub>6</sub><sup>3-7)</sup>

不純物含有量は、下記に示した元素について最大濃度限度が与えられている。

Element	Permissible Content
B	8.0 μg/gU
Mo	50.0 μg/gU
Si	50.0 μg/gU
Cr	50.0 μg/gU
Th	10.0 μg/gU

### 3.7 再濃縮用 UF<sub>6</sub><sup>3-8)</sup>

300 °C で蒸気圧が 1 atm (101.3 kPa) またはそれ以下の非揮発性フッ化物を生成する元素の合計が、下記に示す元素を含めて 300 μg/gU 以下とする。



aluminum	iron	silver
barium	lead	sodium
bismuth	lithium	strontium
cadmium	magnesium	thorium
calcium	manganese	tin
chromium	nickel	zinc
copper	potassium	zirconium

また、Table 3.6 に示した不純物元素の最大濃度限度を満していること。

### 3.8 考 察

Tables 3.1~3.6から、核燃料中の金属不純物濃度限度について、次に述べる結論が得られる。

- 1) 熱中性子吸収断面積のあまり大きくないAl, Ba, Ca, Cr, Cu, Te, Mo, Si, Sn, Zr等 (EBC Factor が0.001以下, Table 3.2参照)の濃度限度は、LWR燃料(プルサーマルを含む)では100  $\mu\text{g/gU}$ 程度と非常に緩やかな値である (Tables 2.1, 2.3, 2.4参照)。金属不純物の全量も $\text{UO}_2$ で1500  $\mu\text{g/gU}$ ,  $\text{PuO}_2$ で5000  $\mu\text{g/gPu}$ ,  $(\text{U, Pu})\text{O}_2$ で3000  $\mu\text{g/g (U+Pu)}$ 程度であることから判断して、これらの元素の定量は10  $\mu\text{g/g (U+Pu)}$ まで行えば十分ある。Thは原子炉内で $^{238}\text{U}$ が生成されることから10  $\mu\text{g/g (U+Pu)}$ に抑えられているので1  $\mu\text{g/g U}$ の定量が必要である。
- 2) 熱中性子吸収断面積の大きいB, Cd, Dy, Eu, Gd, Li, Sm (EBC Factor が0.01以上, Table 2.2参照)は、非常に厳しい値が採用されている。LWR燃料では各元素の濃度限度は定められていないが、Total EBCは10  $\mu\text{g/g (U+Pu)}$ であるので、例えばB (EBC Factor = 1)でその1/10まで定量を行うとすると0.1  $\mu\text{g/g (U+Pu)}$ の測定が要求される。同じ正確さをその他のEBC Factorの大きい元素について比較すると、Cdで0.01  $\mu\text{g/g (U+Pu)}$ , Smで0.1, Euで0.1, Gdで0.1等の定量が必要である。
- 3) FBR用 $(\text{U, Pu})\text{O}_2$ 燃料の金属不純物濃度限度は、速中性子吸収断面積が一般的に小さいので、LWR燃料のようなTotal EBCの尺度は設けられていない。中性子吸収断面積の大きいBe, B, Cd, Co, Li, Mg等の濃度限度がLWR燃料よりも低い10~25  $\mu\text{g/g (U+Pu)}$ に抑えられている。
- 4)  $\text{UF}_6$ 中の金属不純物濃度限度は、 $\text{UF}_6$ が核燃料の原料物質であり、燃料中への不純物の移行という観点からの制限(第3.6節)に加えて、U濃縮工程におけるフッ化物不純物の機器及び輸送ポンペ内への析出・残留を防止する観点から非揮発フッ化物を生成する29元素及びその合計量を300  $\mu\text{g/gU}$ と定めており、これに伴って各元素について10  $\mu\text{g/gU}$ 程度の定量が要求されている。

## 文 献 ( 3 章 )

- 3-1) Standard Specification for Nuclear-Grade, Sinterable Uranium Dioxide Powder, 1987 Annual Book of ASTM Standards, vol. 12.01 Designation: C753-81, p.265 (1987).
- 3-2) Standard Specification for Sintered (Uranium-Plutonium) Dioxide Pellets, *ibid.*, Designation: C833-16, p.486 (1987).
- 3-3) Standard Specification for Sintered Uranium Dioxide Pellets, *ibid.*, Designation: C776-83, p.400 (1987).
- 3-4) Standard Specification for Nuclear-Grade Plutonium Dioxide Powder, Sinterable, *ibid.*, Designation: C757-83, p.270 (1987).
- 3-5) Standard Specification for Sintered (Uranium-Plutonium) Dioxide Pellets, *ibid.*, Designation: C833-86, p.486 (1987).
- 3-6) Standard Specification for Sintered (Uranium-Plutonium) Dioxide Pellets - Fast Reactor Fuel, *ibid.*, Designation: C1008-84, p.733 (1987).
- 3-7) Standard Specification for Uranium Hexafluoride Enriched to Less Than 5%  $^{235}\text{U}$ , *ibid.*, Designation: C996-83, p.619 (1987).
- 3-8) Standard Specification for Uranium Hexafluoride for Enrichment, *ibid.*, Designation: C787-76, p.412 (1987).

Table 3.1 Impurity Elements and Maximum Concentration Limits for Sinterable Uranium Dioxide Powder

Element	Maximum Concentration Limit (Uranium, $\mu\text{g/g}$ )
Aluminum	250
Carbon	100
Calcium + magnesium	200
Chlorine + fluorine	350
Chromium	200
Cobalt	100
Copper	250
Iron	250
Lead	250
Manganese	250
Molybdenum	250
Nickel	200
Nitrogen	200
Phosphorus	250
Silicon	250
Tantalum	250
Thorium <sup>A</sup>	10
Tin	250
Titanium	250
Tungsten	250
Vanadium	250
Zinc	250

<sup>A</sup> Thorium is primarily of concern because of the reactor production of <sup>238</sup>U.

Table 3.2 Equivalent Boron Content Factors

Element	Neutron Absorption Cross Section <sup>A</sup> (barns) at 2200 m/s	Atomic Weight <sup>B</sup>	EBC Factor
Aluminum	0.23	26.98	0.0001
Barium	1.2	137.33	0.0001
Boron	764 <sup>C</sup>	10.81	1.0000
Cadmium	2520	112.41	0.3172
Calcium	0.43	40.08	0.0002
Cesium	29	132.91	0.0031
Chlorine	33.5	35.45	0.0134
Chromium	3.07	52.00	0.0008
Cobalt	37.2	58.93	0.0089
Copper	3.78	63.54	0.0008
Dysprosium	940	162.50	0.0818
Europium	4565	151.97	0.4250
Gadolinium	48890	157.25	4.3991
Hafnium	104	178.49	0.0082
Iron	2.56	55.85	0.0006
Lithium	70.6 <sup>D</sup>	6.94	0.1439
Manganese	13.3	54.94	0.0034
Molybdenum	2.55	95.94	0.0004
Nickel	4.49	58.69	0.0011
Nitrogen	1.90	14.01	0.0019
Phosphorus	0.17	30.97	0.0001
Samarium	5670	150.36	0.5336
Silicon	0.17	28.09	0.0001
Silver	63.3	107.87	0.0083
Tantalum	20.6	180.95	0.0016
Tin	0.63	118.71	0.0001
Titanium	6.1	47.88	0.0018
Tungsten	18.4	183.85	0.0014
Vanadium	5.08	50.94	0.0014
Zinc	1.11	65.39	0.0002

<sup>A</sup> Holden, N. E., "Neutron Cross Sections, Parts A and B," Vol 1, Academic Press, New York, 1981 and 1984.

<sup>B</sup> Holden, N. E., and Martin, R. L., Pure and Applied Chemistry 56, 653, 1984.

<sup>C</sup> Cross section is primarily due to a single isotope, whose isotopic abundance is variable in nature. Value can vary between 733 and 779 barns depending upon the source. (See Holden, N. E., "Neutron Capture Cross Section Standards for BNL-325," Fourth Edition, BNL-NCS-51388, Jan. 1981.)

<sup>D</sup> Cross section is primarily due to a single isotope, whose isotopic abundance is variable in nature. Value can vary between 69 and 72 barns depending upon the source. (See Holden, N. E., "Neutron Capture Cross Section Standards for BNL-325," Fourth Edition, BNL-NCS-51388, Jan. 1981.)

Table 3.3 Impurity Elements and Maximum Concentration Limits for Sintered Uranium Dioxide Pellets

Element	Maximum Concentration Limit ( $\mu\text{g/g U}$ )
Aluminum	250
Carbon	100
Calcium + magnesium	200
Chlorine	25
Chromium	250
Cobalt	100
Fluorine	15
Hydrogen (total from all sources)	2
Iron	500
Nickel	250
Nitrogen	75
Silicon	250
Thorium	10

Table 3.4 Impurity Elements and Maximum Concentration Limits for Sintered (Uranium-Plutonium) Dioxide Pellets-Plutonium Thermal Utilization

Element	Maximum Concentration Limit ( $\mu\text{g/g of U + Pu}$ )
Aluminum	250
Carbon	100
Calcium + magnesium	200
Chlorine	25
Chromium	250
Cobalt	100
Fluorine	15
Hydrogen (total from all sources)	2
Iron	500
Nickel	250
Nitride/nitrogen	75
Silicon	250
Thorium	10

Table 3.5 Impurity Elements and Maximum Concentration Limits for Sintered (Uranium-Plutonium) Dioxide Pellets-Fast Reactor Fuel

Elements	Maximum Concentration Limit ( $\mu\text{g/g}$ of U + Pu)
Aluminum	500
Beryllium	20
Boron	20
Cadmium	20
Calcium	250
Carbon	150
Chlorine	20
Chromium	250
Cobalt	20
Fluorine	10
Iron	500
Lithium	10
Magnesium	25
Nickel	500
Nitride nitrogen	200
Phosphorus	100
Potassium	200
Sodium	500
Sulfur	300
Tantalum	400
Tungsten	100
Vanadium	500
The sum of copper, zinc, silicon, and titanium	800
The sum of silver, manganese, molybdenum, lead, and tin	200
The sum of samarium, europium, gadolinium, and dysprosium	100

Table 3.6 Impurity Elements and Maximum Concentration Limits  
for Uranium Hexafluoride Containing Uranium  
Isotopes 232 through 238

Element	Maximum Concentration Limit (Uranium, $\mu\text{g/g}$ )	Unit
Antimony	1	$\mu\text{g/g U}$
Boron	8	$\mu\text{g/g U}$
Bromine	5	$\mu\text{g/g U}$
Chlorine	100	$\mu\text{g/g U}$
Chromium, soluble in $\text{UF}_6$	10	$\mu\text{g/g U}$
Chromium, insoluble in $\text{UF}_6$	1	$\mu\text{g/g U}$
Niobium	1	$\mu\text{g/g U}$
Phosphorus	50	$\mu\text{g/g U}$
Ruthenium	1	$\mu\text{g/g U}$
Silicon	100	$\mu\text{g/g U}$
Tantalum	1	$\mu\text{g/g U}$
Technetium	4	$\mu\text{g/g U}$
Titanium	1	$\mu\text{g/g U}$
Molybdenum	200	$\mu\text{g/g U-235}$
Tungsten	200	$\mu\text{g/g U-235}$
Vanadium	200	$\mu\text{g/g U-235}$
Uranium-232	0.300	$\mu\text{g/g U-235}$
Uranium-233	500	$\mu\text{g/g U-235}$

## 4. 直流アーク発光(DCA)担体蒸留法による 核燃料中の金属不純物の定量

Scribner と Mullin<sup>4-1)</sup> によって考察された担体蒸留法は、非常に先駆的なものであり、現在においても揮発性の比較的高い不純物元素の定量にそのまま使用されている。このため、本章でははじめに直流アーク発光法の基本的な事象を含めて Scribner と Mullin の論文の概要を紹介する。続いて、 $\text{UO}_2$ 、 $\text{UF}_6$ 、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 、Pu 金属、 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ 、 $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  等を  $\text{U}_3\text{O}_8$  または  $\text{PuO}_2$  へ転換する方法及び試料調製時に留意すべき項目について述べる。

Scribner と Mullin によって、U の蒸発を抑え、不純物金属の分別蒸留 (Fractional Distillation) を促進させる目的で試料に添加された  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  担体は、その後の研究で不純物の蒸発を加速させる作用はほとんどなく、アークプラズマ中での不純物の励起効率の改善及びプラズマ中の不純物原子の濃度の増加に寄与していることが明らかにされ、担体という用語が混乱を招くことになった。しかし、その後、耐火性 (Refractory) で高沸点を有する不純物の定量に塩化物 ( $\text{AgCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{PdCl}_2$  等) やフッ化物 ( $\text{NaF}$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{LiF}$  等) が担体として有力に作用することが解明され、この歴史的用語が現在も使用されている<sup>4-2)</sup>。この担体のアークプラズマ内での作用についても簡単に解説する。

担体蒸留法は現在ではほぼ確立された技術と見なすことができるが、1967年に同法のレビューを行った Pepper<sup>4-3)</sup> は、核燃料中の金属不純物の定量法に確定的、汎用的な方法は世界に存在せず、個々の分光分析者が目的を達成できるように分析条件を工夫改良することが必要であると指摘している。従って、本調査報告書においても、比較的蒸発性の高い一般的な不純物の定量を個々の核燃料及び担体の組合せについて ASTM standards<sup>4-4)</sup>、LANL<sup>4-5)</sup> 及び National Lead Company の報告<sup>4-3)</sup> ( $\text{UF}_6$  中の不純物の定量が主目的で最も厳しい検出限界が要求される) を中心に概説し、続いて耐火性の不純物定量に関する最近の成果を記載する。DCA 担体蒸留法は、試料の調製が容易で、分析に要する労力及び時間も短く、かつ同時に多元素の定量を行うことができ、燃料製造工程等の品質管理には最適の方法である。しかし、耐火性の不純物及び高感度での定量が要求される希土類元素全般については一般的に U からの化学分離及び不純物の濃縮作業が必要となるので、この項目については、次章で詳しく述べる。この章の最後では、ORNL が行った DCA-担体蒸留法による  $\text{U}_3\text{O}_8$  中の 65 微量元素の定量を米国の 15 研究所で行った結果を紹介する<sup>4-4)</sup>。

### 4.1 Scribner と Mullin の業績<sup>4-1)</sup>

U 及び Pu は、アクチノイド系列に属し、希土類元素と同様に中性及びイオン化した原子の電子配置の多様さから由来する複雑なスペクトルを有しており、定量しようとする不純物元素のスペクトル線の測定を妨害する (分光干渉と呼ばれている)。さらに、イオン化電圧が約 4eV と低いためにアーク中でも容易にイオン化されるので、イオン化の段階でスペクトルを区別すること



もむずかしい。また、耐火性酸化物に特有な固体粒子による連続スペクトルの放射及び原因不明の弱いスペクトル線によるバックグラウンドの上昇は、不純物の定量感度を著しく低下させる。

この問題を解決するために彼等は次に述べる三つの方法を提案した。(1) U母材を低い揮発性を持った  $U_3O_8$  へ転換する。(2) 不純物の分別蒸留を助ける担体を少量添加するとともにアーク発光条件を十分に制御する。(3) Fig. 4.1 に示した深いカップを有した陰極及び傾斜を持った陽極を組合せた特別形状の黒鉛電極を用い、陰極の外表面で  $2800^\circ\text{C}$  で、底部で  $2300^\circ\text{C}$  の高温に、かつ均一に試料を加熱する。

担体としては、中ぐらいの揮発性及びイオン化電位を持ち、化学的に安定で吸湿性がなく、U中の不純物として重要でない元素であること等の条件を備えていることが必要であったが、最初に試みた高純度の  $Ga_2O_3$  がすべての条件を満たしていた。担体の含有量は2%が最適で、試料とは小さな乳鉢内で手で混合した。

Fig. 4.2 で、A) は担体を添加せず  $U_3O_8$  を直接発光させたもの、B) は担体蒸留法で500ppmのAl及び50ppmのCu不純物、c) は同様に担体蒸留法で50ppmのAl及び5ppmのCu不純物を含有した試料の発光スペクトルである。使用した  $U_3O_8$  試料の重量は100mgである。Scribner らは、揮発性の高い33元素の定量に成功しているが各元素の定量限界濃度(ppm)をTable 4.1 に示す。

以上1946年のNational Bureauの研究報告書に基づいてその成果を概説したが、続いて、本章のこれ以降に述べる事項を理解するために必要な発光分光分析の最小限の基礎を記述する。発光分光法については、多くの優れた本が発行されているので詳しくは文献を参照されることを願う<sup>4-7, 8, 9)</sup>。

## 4.2 アークプラズマ内での担体の働き

Rusanov<sup>4-10)</sup> は、黒鉛電極からの金属及び酸化物の蒸発のしやすさを測定した。蒸発しやすい順に並べた結果をTable 4.2 に示す。この順序は、元素の沸点及び電極のクレータ内で高温における蒸気圧の低い炭化物の形成に依存する。金属の場合、クレータ内での合金の生成にも左右される。金属と酸化物によってその順序に大きな差異が見られないことからクレータ内で両者ともに大部分の元素は炭化物に転換されていると結論づけることができる。MoやWなど酸化物の蒸気圧が比較的高い元素も、炭化物へ還元されるので蒸発性は後の方になっている。

多くの研究者<sup>4-11~14)</sup> が、 $Ga_2O_3$  担体2%を試料と混合した場合、及びFig. 4.3のように、クレータの内にさらに小さなクレータを設けて、この中に  $Ga_2O_3$  を入れた場合及び  $Ga_2O_3$  担体を加えない場合について、不純物元素を放射性核種でラベルしておき、発光分析後クレータ内に残存する不純物元素量を測定した。その1例をTable 4.3 に示すが、 $Ga_2O_3$  が発光プラズマ内に存在することにより不純物元素の励起効率が改善され、スペクトル線の強度が大幅に増大するが、 $Ga_2O_3$  担体がScribner らが当初想像していたように不純物元素の分別蒸留速度を増大させることはないことが分る。

一方、AgCl が担体としての作用があることは、Scribner ら<sup>4-1)</sup> の論文にすでに述べられているが、Pszonicki ら<sup>4-2)</sup> はAgCl 担体を試料と混合した場合及び試料と分離して蒸発させ

た場合について、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ と比較した実験を行った。その結果、As, Bi, Mn, In等については、相違はほとんど認められなかったが、Be, Ni, Mo, VではFig. 4.4の通りで、これらの元素についてはAgClを試料と混合した場合、スペクトルの強度はAgClの添加量とともに増大するが、試料と担体を分離した条件ではMo及びVについては担体の作用は観測されず、Be及びNiについても混合した場合ほどの効果はない。すなわち、AgCl担体は励起過程でなくて蒸発過程で不純物の蒸発を促進していると結論づけられる。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 担体の挙動は、励起過程への寄与ですべて説明できる。AgClはBの蒸留にはあまり効果がなく、Belgisanin<sup>4-15)</sup>はフッ化物( $\text{NaF}$ )が有効であることを示した。さらに、最近では各種の担体を混合して利用する場合が多く、担体の混合量、プラズマ温度の選定等ますます分析条件は多様化する傾向にある。

#### 4.3 酸化物 ( $\text{U}_3\text{O}_8$ , $\text{PuO}_2$ )への転換

U,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{UF}_6$ , UC, UN,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 等の化合物はすべて $\text{U}_3\text{O}_8$ へ転換した後、発光分光分析に供せられる。Pu化合物は $\text{PuO}_2$ へ転換する。試料調製で特に留意しなければならないことは粒度である<sup>4-16)</sup>。

##### 4.3.1 $\text{UO}_2$ の $\text{U}_3\text{O}_8$ への転換<sup>4-17)</sup>

10 mlの白金製ルツボを硝酸(sp. gr. 1.42)及び蒸留水で洗浄後乾燥する。3~5gの $\text{UO}_2$ 試料をルツボに移し、マッフル炉で800~900°Cで30分加熱する。炉から取出した後、デシケーター内で冷却する。本法はU, UC, UN等へそのまま適用できるが、使用するルツボ材は、 $\text{SiO}_2$ または $\text{Al}_2\text{O}_3$ に変更する必要がある。

##### 4.3.2 $\text{UF}_6$ の $\text{U}_3\text{O}_8$ への転換<sup>4-18)</sup>

$\text{UF}_6$ ガスを水で冷却した蒸留水で加水分解させ、生成した $\text{UO}_2\text{F}_2$ 溶液を蒸発させて乾燥する。 $\text{UO}_2\text{F}_2$ は加熱分解させて $\text{U}_3\text{O}_8$ へ転換する。この $\text{U}_3\text{O}_8$ を2M  $\text{HNO}_3$ に溶解しろ過する。 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液は、新しく調製した $\text{NH}_4\text{OH}$ でpHを1に調整する。これに $\text{HNO}_3$ でpHを1に調整した $\text{H}_2\text{O}_2$ を徐々に添加して $\text{UO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を沈澱させる。沈澱が沈降した後、デカンテーションで洗浄、ろ別し、焙焼して $\text{U}_3\text{O}_8$ へ転換する。

##### 4.3.3 Pu金属, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ , $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ の $\text{PuO}_2$ への転換

$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ 溶液を白金ルツボに移し、室温から加熱して、最高125°Cで乾燥させる。この塩をマッフル炉で800±25°Cで加熱分解させて $\text{PuO}_2$ へ転換する<sup>4-19)</sup>。Pu金属塊の表面を $\text{HNO}_3$ (sp. gr. 1.42)で洗浄して酸化物を除去する。大気中でPu金属を950±25°Cに加熱して $\text{PuO}_2$ へ転換する<sup>4-20)</sup>。焙焼温度に大きな差異があるが、Pu金属、硝酸塩、シュウ酸塩の焙焼機構についてのWaterburyらの研究<sup>4-21)</sup>によると850°C程度で焙焼した $\text{PuO}_2$ を1250°Cまで加熱すると重量減が観測され、この原因は酸素に関係したものでなくて残留する塩の分解とされている。また、Pu金属、シュウ酸塩の焙焼で生成する $\text{PuO}_2$ のO/Pu比は2.01~2.02程度であるのに対して、硝酸塩の焙焼で得られる $\text{PuO}_2$ のO/Pu比は1.989である。この亜化学量論組成の酸化物

の生成原因はまだ十分に解明されていない。この  $\text{PuO}_2$  の化学量論性の相違は、発光分光分析法による不純物金属の定量の精度から考えて問題とならない。

#### 4.3.4 $\text{PuO}_2$ の担体蒸留分析に与える粒子の大きさの影響

スペクトル線の濃度を肉眼で観測する場合の定量精度は +100 ~ -50 % 程度とされている<sup>4-22)</sup>。これに対して、写真測光器を用いて黒化度を測定する方法 (Densitometric Method) を採用すると定量精度は  $\pm 10 \sim \pm 30 \%$  へ改善される<sup>4-22)</sup>。この場合、試料ごとの不純物濃度の相違に伴う発光条件の変動の補償、フィルムの現像条件の補正等を行うために一定量の内部標準元素を添加する手段が広く用いられている。

LANL の Martell は、 $\text{PuO}_2$  中の不純物の定量を  $\text{Co}_2\text{O}_3$  を内部標準物質に用いて行った際、試料と  $\text{Co}_2\text{O}_3$  の混合手順を変えると定量値が  $\text{PuO}_2$  の粒子径により Fig. 4.5 に示すように 100 ~ 200 % も変動することに気付いた<sup>4-16)</sup>。結論だけを紹介するが、粒径の大きい  $\text{PuO}_2$  粒子表面の割れに、微粒子の  $\text{Co}_2\text{O}_3$  が取り込まれ、 $\text{PuO}_2$  粒子径によって不純物と内部標準の  $\text{Co}_2\text{O}_3$  の比が大きく変化することが原因と判明した。正しい結果を得るためには、試料の  $\text{PuO}_2$  粉末を No. 325 mesh のフルイを通過する 45  $\mu\text{m}$  径以下に前もって粉碎した後、標準物質と混合することが必要であり、一度は分析に供する試料の粒度を実測することを奨めている。

### 4.4 酸化物燃料中の金属不純物の定量

担体蒸留法により各種核燃料について定量可能な不純物元素、定量範囲、使用する発光スペクトル線の波長、担体及びその添加量等について説明する。

#### 4.4.1 $\text{U}_3\text{O}_8$ の不純物の定量<sup>4-22)</sup>

Scribner らが用いた 2 wt. %  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  担体が ASMT Standards に現在でも採用されている。内部標準元素としては  $\text{Co}_2\text{O}_3$  または  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を担体中に 1 wt % 添加する。本法で定量可能な 32 の不純物元素及びその定量範囲を Table 4.4 に示す。1回の分析に使用する試料の重量は、通常 100 mg である。また、電極の黒鉛棒の外径も特別な場合を除いて 6 mm  $\phi$  である (Fig. 4-1 参照)。

#### 4.4.2 $\text{UO}_2$ 中の不純物の定量<sup>4-17)</sup>

担体として 16.4 mol % の  $\text{SrF}_2 + \text{AgCl}$ 、添加量 10 wt % を推奨している。 $\text{AgCl}$  は光にあたると分解するので試料と担体の混合等は暗室で安全ライト下で行う必要がある。Table 4.5 に定量可能な元素等をまとめて示す。この担体では  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  に比べて Al, Zr, Ti, Nb 等の感度が改善される。定量可能な不純物等を Table 4.5 に示す。

さて、本表と第 3 章に示した  $\text{UO}_2$  核燃料に許容されている不純物量 (Tables 3.1 及び 3.2 参照) を比べてみるとほとんどの元素の定量は本法ではほぼ十分であると判断される。中性子吸収断面積の大きい、EBC Factor が問題となる Cd, B, 希土類元素については、もう 1桁程度低い定量感度が要求されている。これらの元素の定量については次章で説明する。

4.4.3 PuO<sub>2</sub> の不純物の定量<sup>4-23)</sup>

担体として、2 wt % Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - NaF を試料の 5 wt %、Mo, V, W の定量には 0.2 wt % PdCl<sub>2</sub> - AgCl を試料の 40 wt % を用いている。前者の場合、内部標準として Al, Cr, Ga, Fe, Ni 等が使用されている。Pu の飛散を防止するために試料を直径 12.7 mm × 厚さ 0.762 mm のペレットにプレス (最大圧力 27.6 MPa) して、その塊を電極に装填する方法を採用している。定量可能な不純物等を Table 4.6 に示す。

4.4.4 (U, Pu) O<sub>2</sub> 中の不純物の定量<sup>4-17)</sup>

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体 5.6 wt %, NaF 担体 5 wt %, 内部標準を用いるときは NaF · Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50 : 1) を用いる。定量可能な不純物等を Table 4.7 に示す。

4.4.5 UF<sub>6</sub> 中の不純物の定量<sup>4-18)</sup>

UF<sub>6</sub> 中の不純物は、原子炉燃料としての特性のほか、U 濃縮工程における不純物の析出等から最も厳しい仕様が要求されている (Table 3.6 参照)。このため、Table 4.8 に示すように 4 つの分析法が採用されており、各々の分析条件及び使用されている担体をまとめて Table 4.9 に示す。定量限界は多くの元素で改善されているが、これは使用する装置、担体の純度、試料調製時の汚染防止の度合い等に影響されるので一概に判断することはできない。しかし、Table 3.6 とこれらの表を対比してみると Ti, Ta 等の耐火性 (Refractory) の高い元素について、さらに感度の高い分析法が必要であると言える。この項目については 4.5 節で再度取上げる。

4.4.6 LANL における (U, Pu) O<sub>2</sub> 及び原料材料中の不純物の定量<sup>4-5)</sup>

25 種類の不純物について、核燃料の仕様に定められている 1/10 から 2 倍の範囲の定量を定常的に行っている。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体が主に用いられているが、Co, Mo, Ta, Ti, W 等の定量には AgCl 担体が採用されている。25 の全不純物の定量には、数種類の分析法が採用されているので、分析条件をまとめて Table 4.10 に示す。基本的には ASTM Standards と類似しているが、LANL 流の担体蒸留分析法も確立されている。

## 4.4.7 光電測光法による不純物の定量

写真乾版に代えて、あらかじめ決められた波長領域に光電子増倍管を設置しておいて、得られた信号をマイクロコンピュータで処理すれば多元素の同時定量が可能である。発光を開始後、信号を入力する時間も任意に設定することが可能である。National Lead Company の Pepper 等<sup>4-24)</sup> が 2 m の分光器、10 % AgCl - LiF (1 : 1) 担体を用いた U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 中の不純物の定量条件及び定量限界をそれぞれ Tables 4.11 及び 4.12 に示す。定量限界は写真測光法に比べて少し悪くなっているが、定常的な品質管理のための分析には十分耐える精度を備えており、データ整理の労力は大幅に軽減される。

#### 4.5 $U_3O_8$ 中の耐火性〔Refractory〕不純物の定量

Ta, Hf, Nb, Th, W等の揮発性の低い耐火性酸化物の定量感度を改善する方法として、1) 担体の改良研究と2) 分析試料重量の増大(100 mg → 600 mg)が検討されている。

Dalvi<sup>4-25)</sup>らはAgCl, LiF及びNaFの各種を組合せた担体を用いてW, Nb, Hf, Ta, B及びThの発光スペクトル線の強度比を測定した。得られた結果をFig. 4.6に示す。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体ではこれらの元素は全く検出されなかった。この担体組成の研究から1% NaF-9% AgClを試料中に10 wt%添加した結果が最適であり、100 mg 試料を用いたとき、Table 4.13に示したように1~10 ppmの最小検出限界値を得た。また、定量精度はTable 4.14に示すように16%以下であった。

Pepper<sup>4-26)</sup>は、担体の改良に加えて、試料重量を通常の100 mg(電極外径、6 mm)から600 mg(同、8 mm)へ増大させた。彼等の使用した太径の電極の形状をFig. 4.7に示す。使用する担体についての研究では、20% AgCl-SrF<sub>2</sub>(5:1)が最適であり、約1 ppm含有量のTa及びWの定量でTable 4.15に示すように、変動係数18%を得ている。Ta, Wの他に、本法では1 ppmレベルのMo, Nb, Sb, Ti及びVの定量にも成功している。これらの論文から、担体の工夫、試料重量の増量等により、1 ppm程度のW, Ta等の耐火性の高い不純物の定量が可能であると結論づけられる。

#### 4.6 米国15研究所による $U_3O_8$ 中の65不純物の定量

担体蒸留法により $U_3O_8$ 中の65不純物元素の定量を米国の15研究所で行った結果をまとめてTable 4.16に示す。使用した担体及び結果の概略を下記に述べる。

ANL (Argonne National Laboratory)

担体, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。Al及びTiの値が少し低い。

BMI (Batelle Memorial Institute)

担体, AgCl 6%, 100 mg 試料。

BNW (Batelle ... Northwest)

担体はほとんどの元素についてGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al, Ca, TiについてNaF, WにはAgCl。

DC (DOW Chemical Co.)

担体, 5 AgF + 1 NaF。Na定量にはAgCl。

GAC (Good Year Corp.)

担体, 11 AgCl + 1 LiF, 50 mg 試料に6%担体。

B, Ba, Be, Cd, Sbには70 mg 試料で短い露光時間。

Ag, K, Li, NaにはGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体, 試料50 mgへ3%担体添加。

LASL (Los Alamos Scientific Laboratory)

Sc, Ti, V, Ge, Y, Zr, Hf, Ta, W, TlにはAgCl(100 mg 試料に15%)。その他の元素にはGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体。

LRL (Lawrence Radiation Laboratory)

担体,  $\text{AgCl} - \text{LiF}$  (100 mg 試料に 7.5%)

MCW (Mallinckrodt Chemical Works)

担体, 6 : 1  $\text{AgCl} - \text{SrF}_2$ , 10% 100 mg 試料。

MRC (Monsanto Research Corp.)

担体,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , 2% 50 mg 試料。

NBL (New Brunswick Laboratory)

担体,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , 2%, 100 mg 試料。内部標準, Co。

NLC (National Lead Co.)

担体, ほとんどの場合 11 : 1  $\text{AgCl} - \text{LiF}$ , 試料の 10 wt %。

ORD (Union Carbide Corp. ORGD Plant)

担体, Cr, Fe, Mo, Ni, Sb, V については  $\text{AgCl}$  (10% - 100 mg 試料), 内部標準  
Co。W には  $\text{AgCl}$  (50% - 100 mg 試料)。Sr には  $\text{NaCl}$ 。

PKY (Union Carbide Corp. Paducah)

担体, 5 : 1  $\text{AgCl} - \text{SrF}_2$  (6% - 100 mg 試料)

PPC (Phillips Petroleum Co.)

報告なし。

SRL (DuPont Chemical Co. Savannah River Plant)

担体,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , 4% - 100 mg 試料, 内部標準, Co。

UCY (Union Carbide Corp. Y-12 Plant)

担体, 4 : 1  $\text{AgCl} - \text{AgF}$  (16.7% - 50 mg 試料)。

## 文 献 ( 4 章 )

- 4-1) B.F. Scribner and H.R. Mullin, J. Res. Nat. Bur. Stand., 37, 379 (1946).
- 4-2) L. Pszonicki and J. Minczewski, Spectrochimica Acta, 18, 1325 (1962).
- 4-3) C.E. Pepper, "A Review of Spectrochemical Emission Method and Associated Problems for the Determination of Impurities in Nuclear Grade Uranium", NLCO-999 (1967).
- 4-4) 1987 Annual Book of ASTM Standards, vol. 12.01, Nuclear Energy(1) (1987).
- 4-5) J.E. Rein et al. Eds. "Method of Chemical Analysis for FBR U-Pu Oxide Fuel and Source Materials, LA-4622 (1971).
- 4-6) C. Feldman, "A Survey of Sensitivity Limits for the Spectrographic Determination of Trace Impurities in  $U_3O_8$ ", ORNL-TM-1590 (1966).
- 4-7) 多田格三, 永池 敦編著, 超微量成分分析 2, 産業図書発行 (1971).
- 4-8) 村山精一, 高橋 務編, 日本分光学会測定法シリーズ 2, 固体試料分析のためのプラズマ発光法, 学会出版センター発行 (1982).
- 4-9) 日本分析化学会編, 原子スペクトル分析, 丸善株式会社発行 (1974).
- 4-10) A.K. Rusanov, Izvest. Akad. Nauk. USSR, Ser. Fiz., 4, 145 (1940), and 5, 235 (1941).
- 4-11) A.N. Zaidel, N.I. Kaliteevski et al., Optika i Spektropiya, 2, 28 (1957).
- 4-12) E.E. Vainshtein et al., Zhur. Anal. Khim., 13, 388 (1958).
- 4-13) V.M. Vukanovic, Rev. universelle mines., 15, 390 (1959).
- 4-14) idem., 8th Coll. Spetr. Inst. Lucern 1959, p.62, Sauerländer, Aarau, Schweiz (1960).
- 4-15) N. Belgisanin, Rec. Trav. Inst. Recherches Structure Matiere (Belgrade), 2, 27, (1953).
- 4-16) C.J. Martell, "The Effect of Particle Size on the Carrier-Distillation Analysis of  $PuO_2$ ", LA-54 54 (1974).
- 4-17) 1987 Annual Book of ASTM Standards, vol. 12.01, C-696, "Standard Methods for Chemical Mass Spectrometric, and Spectrochemical Analysis of Nuclear-grade Uranium Dioxide Powders and Pellets", p.74-117 (1987).
- 4-18) ibid., C761-83, "Standard Methods for Chemical, and Radiochemical Analysis of Uranium Hexafluoride", p.316-399 (1987).

- 4-19) *ibid.*, C-759-79, "Standard Methods for Chemical, Mass Spectrometric, Spectrochemical, Nuclear, and Radiochemical Analysis of Nuclear Grade Plutonium Nitrate Solutions", p.287-309 (1987).
- 4-20) *ibid.*, "Standard Methods for Chemical, Mass Spectrometric, Spectrochemical, Nuclear and Radiochemical Analysis of Nuclear-grade Plutonium Metal", p.275-285 (1987).
- 4-21) G.R. Waterbury, R.M. Douglass and C.F. Metz, *Anal. Chem.*, 33, 1018 (1961).
- 4-22) 1987 Annual Book of ASTM Standards, vol. 3.06, E402-70, "Standard Methods for Spectrographic Analysis of Uranium Oxide ( $U_3O_8$ ) by Gallium Oxide-Carrier Technique", p.242 (1987).
- 4-23) *ibid.*, "Standard Methods for Chemical, Mass Spectrometric, and Spectrochemical Analysis of Nuclear-grade Plutonium Dioxide Powder and Pellets", C-697-86, p.118-165 (1987).
- 4-24) C.E. Peller, G.R. Blank, C.E. Duff and A.J. Pardi, "A Direct Reading Spectrometric Method Using a AgCl-LiF Carrier to Determine Impurities in Nuclear-grade  $U_3O_8$  Samples", NLCO-1071 (1970).
- 4-25) A.G.I. Dalvi, C.S. Deodhar, T.K. Sheshagiri, M.S. Khalap and B.D. Joshi, "Determination of Refractory Elements in  $U_3O_8$  by Carrier-Distillation Emission Spectrography", *Talanta*, 25, 665 (1978).
- 4-26) C.E. Pepper and G.R. Blank, "Spectrochemical Determination of 1 ppm of Ta and W in  $U_3O_8$  Using a Carrier Distillation Method", NLCO-1105 (1973).



Table 4.1 Lower Limit of Routine Spectrographic Determination of Impurities in Uranium Oxide

Element	Concentration	Element	Concentration
	ppm		ppm
Ag-----	0.05	K-----	2
Al-----	5	Li-----	0.1
As-----	5	Mg-----	.5
Au-----	0.3	Mn-----	1
B-----	.08	Mo-----	1
Ba-----	10	Na-----	0.5
Be-----	0.1	Ni-----	2
Bi-----	.5	P-----	50
Cd-----	.07	Pb-----	1
Co-----	1	Rb-----	1
Cr-----	3	Sb-----	10
Cs-----	8	Si-----	3
Cu-----	0.3	Sn-----	1
Fe-----	1	Tl-----	3
Ge-----	0.2	V-----	5
Hg-----	10	Zn-----	20
In-----	0.5		

Table 4.2 Volatility Series of Samples from Cathode

---

1. (Metal)

Hg, As, Cd, Zn, Te, Sb, Bi, Pb, Tl, Mn, Ag, Cu, Sn, Au, In, Ga, Ge, Fe, Ni, Co, V, Cr, Ti, Pt, U, Zr, Hf, Nb, Th, Mo, Re, Ta, W, B.

---

2. (Oxide)

Hg, As, Cd, Zn, Bi, Sb, Pb, Tl, Sn, Mn, Mg, Cu, Ge, In, Ga, Fe, Co, Ni, Ba, Sr, Ca, Si, Al, V, Be, Cr, Ti, U, Sc, Mo, Re, Zr, Hf, R.E.\* , Th, Nb, Ta, W, B.

---

\* R.E. ... Rare Earth Elements

Table 4.3 Effect of Carrier on Volatility

Sample	Residual activity in sample after 30 sec emission			
	<sup>60</sup> Co	<sup>65</sup> Zn	<sup>114</sup> In	<sup>124</sup> Sb
Without carrier	94.3	68.7	79.0	41.6
Mixed with Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70.8	41.5	63.5	44.8
Separate carrier and sample	59.0	61.7	64.3	34.2

Table 4.4 Elements and Analytical Ranges<sup>A</sup>.

Element	Concentration Range, ppm	Element	Concentration Range, ppm	Element	Concentration Range, ppm
Antimony	1 to 200	Arsenic	10 to 200	Gold	1 to 100
Beryllium	1 to 200	Barium	10 to 200	Indium	1 to 100
Chromium	1 to 200	Cesium	10 to 200	Manganese	1 to 100
Cobalt	1 to 200	Phosphorus	10 to 200	Rubidium	1 to 100
Lead	1 to 200	Vanadium	10 to 200	Tin	1 to 100
Nickel	1 to 200	Zinc	10 to 200	Molybdenum	2 to 100
Potassium	1 to 200	Lithium	0.5 to 100	Thallium	5 to 100
Sodium	1 to 200	Magnesium	0.5 to 100	Silver	0.1 to 50
Aluminum	5 to 200	Copper	0.5 to 100	Cadmium	0.1 to 10
Iron	5 to 200	Bismuth	1 to 100	Boron	0.2 to 10
Silicon	5 to 200	Germanium	1 to 100		

<sup>A</sup> ppm on uranium basis.

Table 4.5 Recommended Analytical Spectral Lines and Concentration Range of Trace Elements

Element	Analytical Line, °A <sup>A</sup>	Concentration range, μg/g of U
Ag <sup>B</sup>	3280.68	0.1 to 50
Al	2367.06	10 to 200
As	2349.84	5 to 50
B	2497.73	0.10 to 5
Ba	4554.04	10 to 300
Be	2348.61	0.1 to 3
Bi	3067.72	5 to 50
Ca	4226.73	1 to 50
Cd	2288.02	0.15 to 5
Co	3453.51	5 to 50
Cr	2843.25	10 to 100
Cu	3247.54	1 to 10
Fe	2462.64	10 to 300
In	3256.09	5 to 50
Mg	2779.83	10 to 100
Mn	2605.69	5 to 50
Mo	3132.59	0.5 to 10
Na	3302.32	80 to 400
Ni	3050.82	5 to 100
P	2553.28	50 to 500
Pb	2833.07	5 to 50
Sb	2598.05	1 to 50
Si	2435.16	10 to 200
Sn	3175.02	5 to 50
Ti	3361.26	1 to 100
V	3183.41	1 to 100
Zn	3345.02	20 to 300
Zr	3438.23	25 to 300

<sup>A</sup> All of the above lines are photographed in the second order, except barium and calcium which are first order lines.

<sup>B</sup> A gallium oxide carrier must be used for silver.

Table 4.6 Impurity Elements, Lines, and Concentration Limits

Element	Wavelength, Å	Concentration Range, ppm
Al	2567.99 <sup>A</sup>	10-500
Al	3082.68 <sup>A</sup>	
Ag	3280.68	1-250
As	2349.84	10-250
Au	2427.95	2.5-50
B	2497.73	1-50
Ba	4554.03	2.5-100
	(first order)	
Be	2348.61	0.5-25
Bi	3067.72	2.5-100
Ca	3933.67	10-1000
Cd	2288.02	1-100
Co	2407.25	10-1000
Co	3044.00	
Cu	3247.54	1-250
Cr	2835.63 <sup>A</sup>	5-500
Fe	2983.57 <sup>A</sup>	10-1000
Ga	2450.07 <sup>A</sup>	1-500
Ga	2943.64	
In	3039.36	2.5-100
K	7664.91	3-1000
	(first order)	
Mg	2802.70	1-1000
Mn	2798.27	5-250
Mo <sup>B</sup>	3132.59	5-250
Ni	3002.49 <sup>A</sup>	10-1000
P	2553.28	100-1000
Pb	2614.18	5-100
Pd	3242.70	2.5-100
Sb	2598.05	2.5-100
Si	2514.32 <sup>A</sup>	10-300
Sn	2863.33	2.5-100
Sr	4607.33	5-100
	(first order)	
Ti	3223.52	5-100
V <sup>B</sup>	3183.98 <sup>A</sup>	5-100
W <sup>B</sup>	2724.35 <sup>A</sup>	20-200
Zn	3345.02	10-250
Zr	3438.23	5-100

<sup>A</sup> These elements are determined with the aid of a microphotometer.

<sup>B</sup> These elements are analyzed by using a AgCl carrier and PdCl<sub>2</sub> as an internal standard. Mix 20 mg of PdCl<sub>2</sub> with 10.0 g of AgCl. Add 80 mg of this mixture to 120 mg of PuO<sub>2</sub> sample- blend before loading 50-mg charges in a graphite electrode ASTM-Type-S-4.

Table 4.7 Impurities in Uranium-Plutonium Oxide

Element	Carrier	Concentration, ppm	Wavelength, Å
Ag	a <sup>A</sup>	0.5 to 25	3280.68
Al	a or b <sup>B</sup>	10 to 500	2567.99 <sup>C</sup> , 3082.16 <sup>C</sup> , 3092.71
B	a	0.5 to 25	2496.78, 2497.73
Ba	b	1 to 50	4554.04 <sup>D</sup>
Bc	b	0.5 to 25	2348.61
Bi	a	0.5 to 25	3067.72
Ca	b	5 to 250	4226.73
Cd	a	4 to 40	2288.02, 3261.06
Co	a	2 to 100	2407.25, 2519.82, 3044.00
Cr	a or b	5 to 500	4254.35, 4274.80, 4289.72, 2835.63 <sup>A</sup>
Cu	a or b	1 to 250	3247.54, 3273.96
Fe	a or b	10 to 500	2483.27, 3020.64 <sup>C</sup>
Mg	a	5 to 250	2795.53, 2802.69, 2852.13
Mn	a or b	2 to 100	2798.27, 2801.06
Mo	a	5 to 250	3170.35, 3193.97, 3132.59
Na	a	2 to 100	5889.95, 5895.92 <sup>D</sup>
Ni	a or b	10 to 500	3052.82 <sup>A</sup> , 3002.49 <sup>A</sup> , 3003.63 <sup>A</sup> , 3414.76
P	a	50 to 250	2553.28, 2554.93 <sup>E</sup>
Pb	a	2 to 100	2833.07, 2614.18
Si	a or b	10 to 500	2516.12 <sup>A</sup> , 2881.58, 2514.32 <sup>C</sup>
Sn	a	2 to 100	2839.99, 3175.02, 3262.33, 2863.33
Ti	b	10 to 500	3349.03, 3234.52
V	b	2 to 100	3183.41, 3183.98, 3187.71
Zn	b	2 to 100	3345.02, 3302.59, 3282.33
Zr	b	100 to 500	3391.97, 3348.23

<sup>A</sup> a = Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>B</sup> b = NaF - Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>C</sup> These lines may be used for microphotometric comparison with an internal standard.<sup>D</sup> Use Eastman Kodak 1 N film.<sup>E</sup> Both times must be observed to confirm the presence of phosphorus.

Table 4.8 Wavelengths and Limits of Detection for Various Carrier Procedures

Element	Limit of Detection, ppm	Suggested Wave-length, nm	Element	Limit of Detection, ppm	Suggested Wave-length, nm	Element	Limit of Detection, ppm	Suggested Wave-length, nm
Procedure A								
Aluminum	0.1	308.22 309.27	Copper	0.5	324.75 327.40	Phosphorus	20	253.40 253.57 255.33 255.50
Arsenic	2	228.81 234.98 278.02	Iron	5	248.33 248.82 271.90 302.06 302.11	Lead	0.5	280.20 283.31
Gold	0.5	242.80 267.60	Germanium	0.5	265.12 265.16 303.91	Antimony	1	259.81 287.80
Barium	1	230.42 233.53 307.16 455.40	Indium	0.5	303.94 325.61 325.86	Tin	0.5	284.00 303.41 317.50 326.23
Beryllium	0.01	234.86 313.04 313.11	Magnesium	0.5	279.55 280.27 285.21	Thallium	2	276.79 291.83
Bismuth	1	289.80 306.77	Manganese	0.5	279.49 279.83 280.11	Vanadium	0.5	318.34 318.40 318.54
Cadmium	0.1	228.80 326.11	Molybdenum	0.5	313.26 317.04 319.40	Zinc	20	330.26 334.50 334.56
Cobalt	1	240.73 241.16 242.49 251.98	Nickel	0.5	300.25 300.36 305.08 310.16 310.19			
Chromium	2	283.56 284.33						
Procedure B								
Calcium	1	393.37 396.85 422.67	Sodium	1	589.00 589.59	Strontium	1	407.77 460.73
Procedure C								
Cesium	5	852.11	Lithium	0.2	610.36 670.78	Rubidium	2	780.02 794.76
Potassium	2	766.49 769.90						
Procedure D								
Silver	0.1	328.07 338.29						

Table 4.9 Spectrograph Operating Conditions for Various Carrier Procedures

	Procedure			
	A	B	C	D
Element sought	see Table 4.8	see Table 4.8	see Table 4.8	see Table 4.8 Ag
Wavelength range, Å	2250 to 3500	3750 to 6250	6050 to 8550	2250 to 3500
Current, dc A	11	12	11	11
Preburn, s	5	5	5	5
Exposure, s	60	60	60	35
Photographic plate	SA No. 1	1-N	1-N	SA No. 1
Carrier	(6 + 1 AgCl-SrF <sub>2</sub> ), 10 %	(11 + 1 AgCl-LiF), 10 %	NaCl, 7 %	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2 %
Internal standard	none	none	none	none
External Optics:				
Step filter, %	100-43	100-27	100-43	100-27
Filter	none	glass	Corning 3384	none
Slit width, μm	14	14	14	20
Slit height, mm	3	2	2	3
Arc gap, mm	4	4	4	4
Electrode charge, mg	100	100	100	100

Table 4.10 Summary of the Analytical Conditions

Material Analyzed	Elements Determined	Carrier	Internal Electrode Standard Charge, mg	Arc Chamber Atmosphere	Current, A	Plate Emulsion
Ceramic Grade Uranium Dioxide and Uranium Dioxide Insulator Pellets	Ag, Al, B, Be, Ca	4% Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2.4% graphite	100	Air	12	SA-3 SA-1
	Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sn, Zn					
Ceramic Grade Plutonium Dioxide	K, Li, Na <sup>[a]</sup>	4% Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2.4% graphite	100	Air	12	I-N HIR-417
	Co, Mo, Ts, Ti, V, W					
Ceramic Grade Plutonium Dioxide	Co, Mo, Ts, Ti, V, W	15% AgCl	130	O <sub>2</sub>	7	SA-3
	Ag, Al, B, Be, Cs, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sn, Zn					
Ceramic Grade Plutonium Dioxide	Ag, Al, B, Be, Cs, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sn, Zn	4% Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	O <sub>2</sub>	18	SA-1 SA-3
	K, Li, Na <sup>[a]</sup>					
Ceramic Grade Plutonium Dioxide	K, Li, Na <sup>[a]</sup>	4% Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	O <sub>2</sub>	10	I-N
	Co, Mo, V, W					
Ceramic Grade Plutonium Dioxide	Co, Mo, V, W	40% AgCl	50	O <sub>2</sub>	7	103-0
	Ta, Ti					
Ceramic Grade Plutonium Dioxide	Ta, Ti	15% AgCl	120	O <sub>2</sub>	6	SA-1
	Ag, Al, B, Be, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sn, Zn					
Ceramic Grade Plutonium Dioxide	Ag, Al, B, Be, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sn, Zn	6.4% Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	O <sub>2</sub>	18	SA-1
	K, Li, Na <sup>[a]</sup>					
Ceramic Grade Plutonium Dioxide	K, Li, Na <sup>[a]</sup>	6.4% Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	O <sub>2</sub>	10	I-N
	Co, Mo, V, W					
Ceramic Grade Plutonium Dioxide	Co, Mo, V, W	40% AgCl	50	O <sub>2</sub>	7	SA-3
	Ta, Ti					
Ceramic Grade Plutonium Dioxide	Ta, Ti	15% AgCl	120	O <sub>2</sub>	6	SA-3
	Ag, Al, B, Be, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sn, Zn					

[a] These three elements are determinable simultaneously with the elements listed above them with some spectrographs.



Table 4.11 PCQ Calibration Conditions for Determining Impurities in U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

Element	Wavelength	Attenuator Setting	Channel Control Settings		Timer Settings (Seconds)		Analytical Reporting Range (ppm)*
			Zero	Sensitivity	Pre	Total	
Al	3961.53 X2	6	10.00	5.65	4	50	1 - 200
As	2349.84 X2	16	1.41	8.38	2	40	5 - 50
B	2497.73 X2	18	7.45	8.93	2	20	0.1 - 1.00
Ba	4934.09	3	10.00	2.14	4	75	1 - 50
Be	3130.42	5	8.78	2.91	2	50	1 - 10
Bi	3067.72 X2	7	8.58	2.45	2	50	1 - 50
Ca	4226.73 X2	17	6.53	7.18	4	60	1 - 50
Cd	2288.02	20	3.70	8.72	4	40	0.1 - 1.00
Cr	4274.80 X2	10	9.89	6.63	4	65	1 - 100
Co	3453.50 X2	5	8.02	4.85	4	60	1 - 50
Cu	3273.96 X2	0	10.00	0.09	4	60	1 - 100
Fe	2522.85 X2	0	10.00	8.75	4	65	1 - 100
Fe	2598.37 X2	4	3.25	4.65	4	70	80 - 240
K	7664.91	34	10.00	10.00	4	75	1 - 50
Mg	2852.13 X2	2	2.95	9.02	4	75	1 - 50
Mn	2798.27 X2	0	10.00	5.04	4	65	1 - 100
Mo	3132.59 X2	7	2.51	8.28	4	65	1 - 25
Na	5889.95	0	6.51	7.44	4	60	1 - 50
Ni	3414.72 X2	0	10.00	4.72	4	60	1 - 200
Nb	3094.18 X2	10	7.15	5.15	4	75	1 - 100
Pb	2833.06 X2	8	9.73	3.44	2	50	1 - 100
Si	2435.16	8	1.67	7.73	4	30	70 - 260
Si	2881.60 X2	0	10.00	6.19	2	30	1 - 100
Sn	3175.05 X2	10	10.00	1.90	4	60	1 - 100
Sr	4607.33	2	8.65	6.01	4	60	1 - 50
Tl	3372.80 X2	4	10.00	0.31	4	70	1 - 100
V	3183.98	0	10.00	0.89	4	60	1 - 50
Zn	2138.56	10	6.29	8.71	2	40	1 - 200
Zr	2438.23 X2	15	1.92	9.68	4	60	20 - 135

\* Ranges not limited to those shown

Table 4.12 Analyses of AgCl and Lif Carriers \*

Element	Limit of Detection (%) **	Element	Limit of Detection (%) **
Al	.0005	Na	.03
As	.01	Nb	.004
B	.002	Ni	.002
Ba	.002	P	.03
Be	.0005	Pb	.002
Bi	.0005	Sb	.015
Ca	.004	Si	.001
Cd	.004	Sn	.002
Co	.001	Ta	.03
Cr	.002	Te	.06
Cu	.0005	Ti	.0005
Fe	.002	Tl	.03
Ge	.001	V	.0005
Hg	.015	W	.125
Mg	.0005	Zn	.01
Mn	.0005	Zr	.001
Mo	.001		

\* No spectral response detected for any of the 33 elements listed.

\*\* 4 mg sample + 6 mg Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Graphite (1:2 by wt), 12 amp ac, 120 seconds.

Table 4.13 Comparison of Detection Limits

Element	Pepper	Estimation limit, ppm			
		Feldman (LASL)	Feldman (UCY)	Pepper	Dalvi <sup>4-25)</sup>
Hf	100	300	100	—	5
Nb	4	25	4	—	10
Ta	10	30	10	1	2
Th	—	—	—	—	10
W	10	100	100	1	1

Table 4.14 Precision and Accuracy

Element (analysis line, A)	Amount added, ppm	Amount found, ppm*	Coeff. of variation, %
Hf (2940.7)	50	51	15
Hf (2638.7)	50	53	12
Nb (2733)	100	104	14
Nb (2716)	100	104	16
Nb (2899)	100	96	15
Ta (2646.4)	20	21	14
Ta (2653)	20	21	14
Th (2688)	50	52	15
W (2681.4)	10	10	8
W (2946.98)	10	10	12

\* Average for ten replicate samples.

Table 4.15 Precision Data C-1 Control

Element	$\bar{X}$ (ppm)*	LE <sub>x</sub> (ppm)	% LE <sub>x</sub>
Ta	1.2	0.2	19
W	1.1	0.2	17
Sb	1.2	0.5	46
V	1.1	0.2	16
Ti	1.0	0.2	15
Nb	1.2	0.5	47
Mo	1.0	0.2	19

\*n = 14

LE<sub>x</sub> - Limit of error of individual analysis  
at 95% C.L.

% LE<sub>x</sub> - Limit of error of individual analysis  
expressed at % of the average.

Table 4.16 Limit of Detection for Trace Elements in Uranium Compounds  
(Carrier Distillation Spectrographic Technique)

Element	Laboratory Identification Symbol														
	ANL	BMI	BNW	DC	GAC	LASL	LRL	MCW	MRC	NBL	NLC	ORD	PKU	SRL	UCY
Ag	0.5		0.1		1.	1.			0.2	0.1	0.5	0.1	0.4	0.5	
Al	10.	10.	2.	10.	1.	1.	1.	10.	3.	5.	5.	1.	1.	10.	1.
As	20.		2.						5.	10.	5.	30.	5.		10.
Au						10.					1.	1.	1.		1.
B	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.5	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
Ba			100.		1.	5.	2.	10.			3.	10.	10.		2.
Be	0.5		0.1	0.02	0.6	0.1	0.5	0.5		1.	0.5	1.	0.1	0.5	0.01
Bi	1.		0.5		2.		1.	5.	2.	1.	1.	1.	0.3		1.
Ca	50.	1.	2.	2.	5.	2.	10.				1.	1.	5.		10.
Cd	0.2	0.2	0.1	0.5	2.	0.5	1.	0.1	1.	0.1	0.1	0.2	0.2	2.	0.1
Co			10.	1.	1.	5.	2.	5.		1.	1.	1.	1.		1.
Cr	2.	3.	2.	5.	1.	1.	5.	5.	8.	1.	1.	1.	1.	5.	2.
Cs											1.	10.			100.
Cu	1.	0.5	0.1	1.	1.	1.	1.	1.	1.	0.5	1.	0.1	0.2	2.	1.
Fe	2.	10.	10.	10.	2.	1.	5.	20.	10.	5.	5.	1.	3.	10.	10.
Ga															1.
Ge						1.						1.	0.3		0.4
Hf						300.									100.
Hg												1.			
In			2.			1.		5.					0.3		2.
K	50.			5.	6.					1.	6.	5.	3.		6.
Li	5.	0.5	5.	0.2	6.	0.1		1.		0.5	1.	1.	0.3		0.2
Mg	1.	2.	1.	1.	1.	1.	1.	10.	3.	0.5	1.	0.1	1.	2.	2.
Mn	1.	1.	1.	5.	1.	1.	2.	5.	1.	1.	4.	1.	1.	5.	1.
Mo	10.	2.	5.	10.	1.	5.	5.	0.2	4.	2.	0.5	0.1	1.	10.	4.
Na	5.	10.	2.	1.	6.	1.		10.		1.	1.		1.	5.	1.
Nb				100.		25.					6.				4.
Ni	5.	1.	5.	1.	1.	2.	2.	5.	12.	1.	2.	1.	1.	10.	1.
Os												20.			
P	100.	100.	50.			30.		20.	20.	10.	40.	30.	50.	100.	100.
Pb	1.	1.	0.5	2.	1.	1.	1.	5.	5.	1.	1.	3.	1.	5.	1.
Pd						10.						4.			1.
Rb											10.	10.	10.		20.
Re													50.		
Rh						500.									40.
Ru						100.									
Sb	5.				2.	5.	10.	10.		1.		15.	1.		2.
Sc						30.									10.
Si	20.	10.	10.	10.	1.	1.	10.	10.	6.	5.	2.	1.	2.	10.	10.
Sn	2.	1.	0.5	2.	1.	1.	2.	5.	2.	2.	1.	0.5	1.		1.
Sr						10.					1.	5.			20.
Ta						30.									10.
Ti	200.		1.		4.	1.	10.	2.			4.				4.
Tl						1.					6.		1.		4.
V	100.	3.	50.	10.	1.	2.	2.	0.5	50.	10.	0.5	15.	1.	25.	1.
W		50.	50.			100.					100.	10.			100.
Y						100.									
Zn	50.	30.	51.	20.	20.	25.	20.	10.	46.	10.	20.	20.	10.	50.	10.
Zr				100.		100.		25.			20.				20.

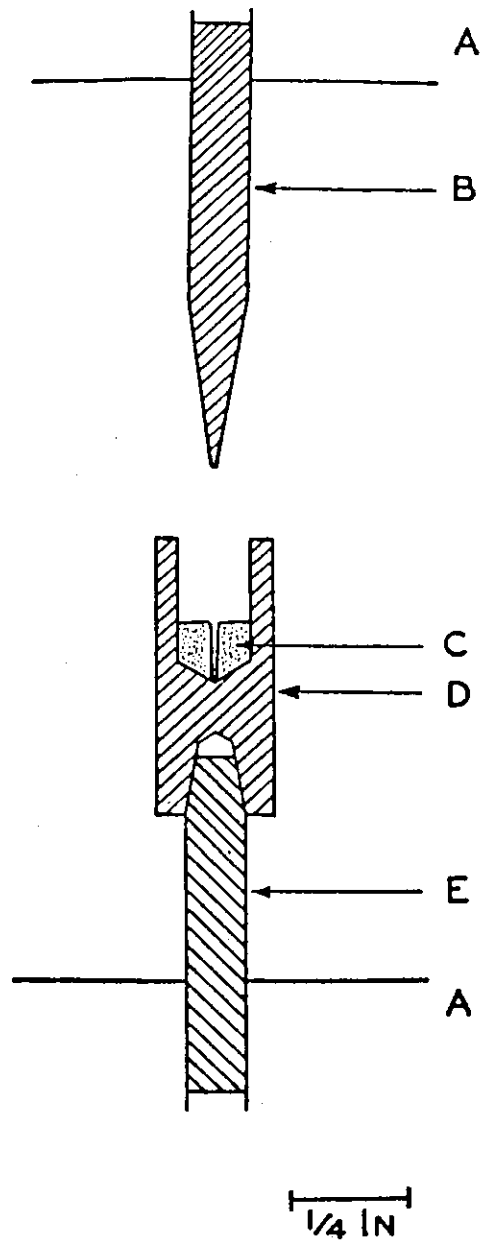


Fig. 4.1 Electrode Assembly  
A, Holder, B, cathode; C, sample charge;  
D, anode; E, pedestal

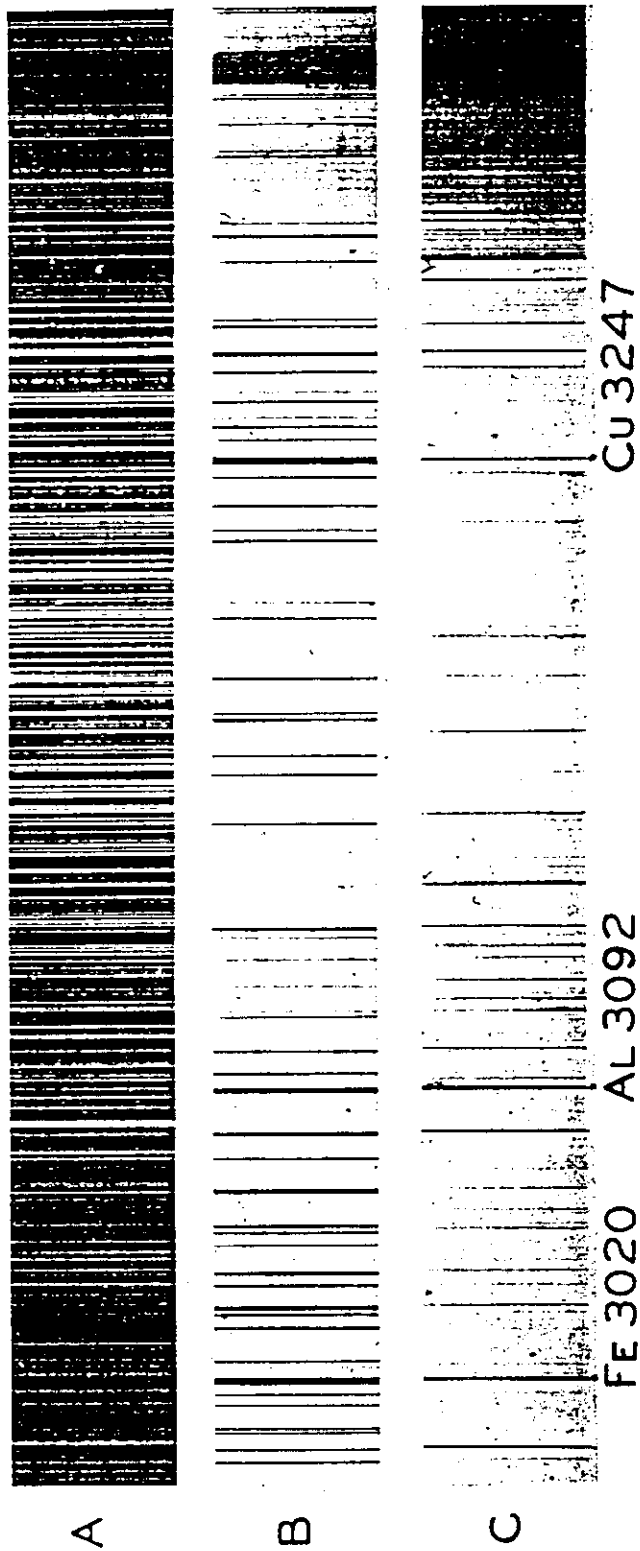


Fig. 4.2 Arc Spectrograms in the Region 3000 to 3350 A  
A, spectrum of 1 mg of  $U_3O_8$  by direct arcing; B, spectrum obtained from 100 mg of  $U_3O_8$  by the carrier-distillation method; C, same as B, except that the uranium sample is of higher purity.

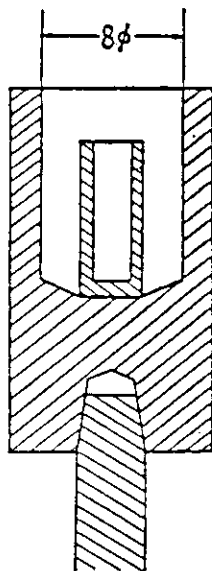


Fig. 4.3 Electrode for Separately Introduction of Sample and Carrier into Plasma

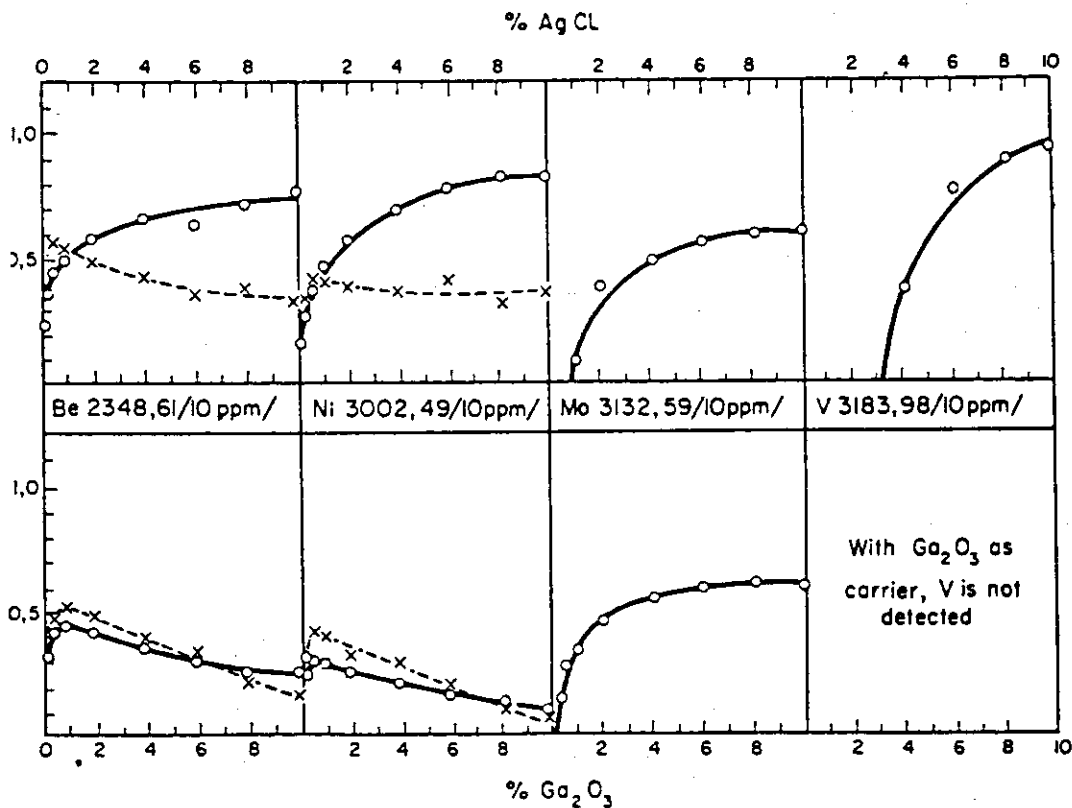


Fig. 4.4 Density of Be, Ni, Mo and V Lines as a Function of Carrier Quantity Upper curves AgCl carrier; lower curves Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier.  
 ○—○— Direct distillation of sample mixed with a carrier  
 ×—×— Separated distillation of sample and carrier

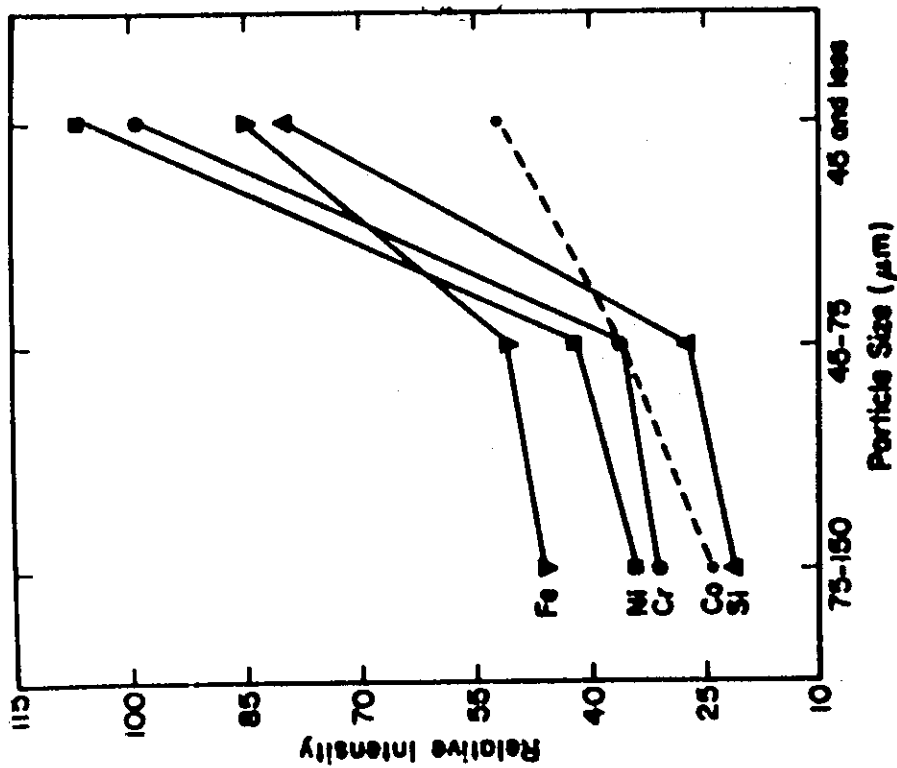


Fig. 4.5 The relative intensity of the impurity elements and the internal standard, Cobalt, as a function of the PuO<sub>2</sub> Particle Size

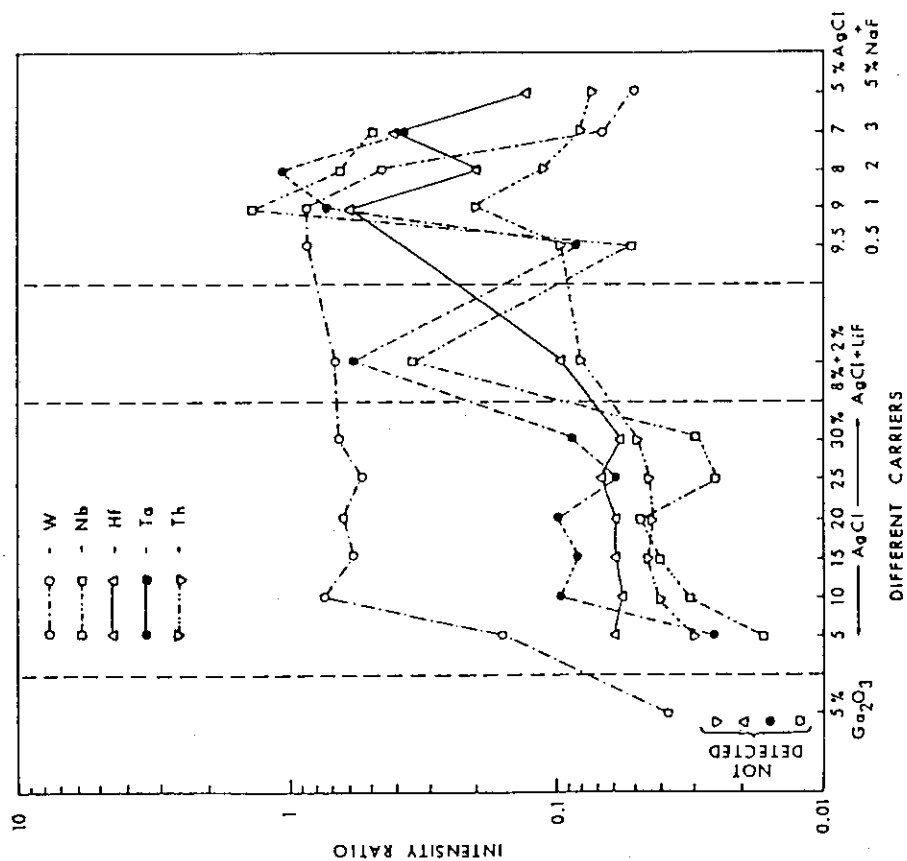


Fig. 4.6 Effect of Carriers on Intensity Ratios



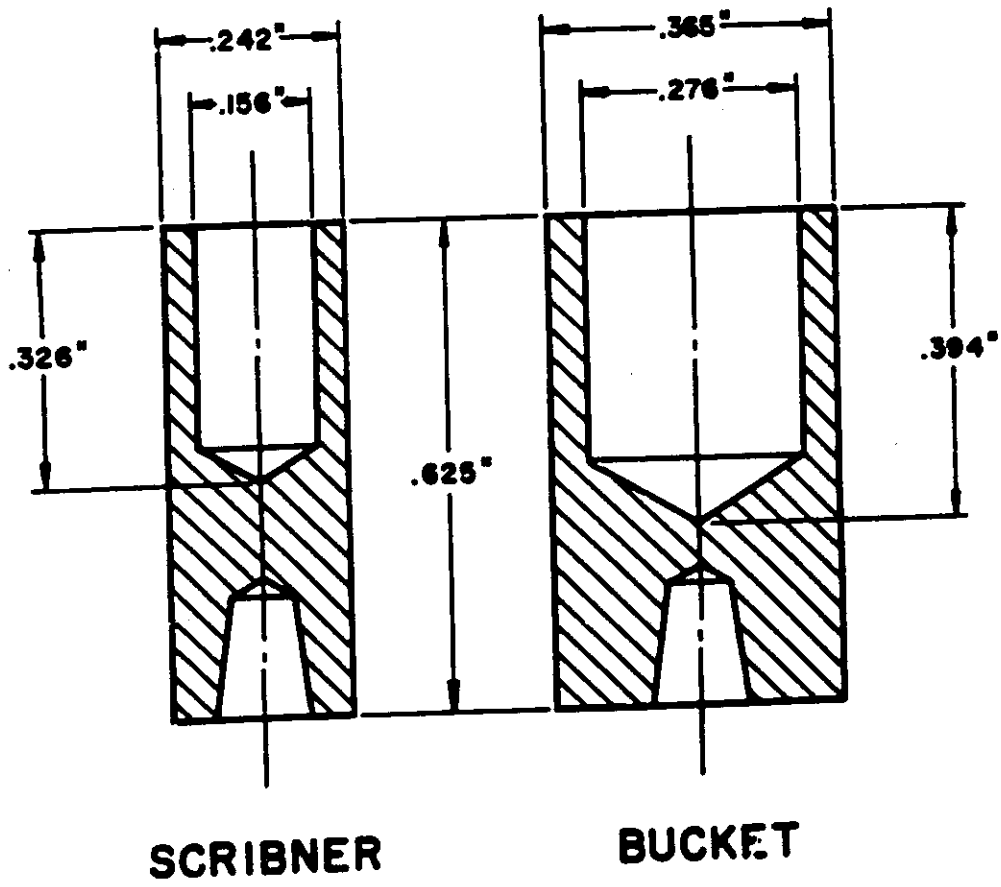


Fig. 4.7 Carrier Electrodes (Dimensions in inches)

## 5. U及びPuの化学分離—DCA及びスパーク発光法による 核燃料中の希土類元素等の定量

前章で述べたように担体蒸留法を適用した直流アーク発光分析法は、第3章に示した核燃料に許容されているほとんどの金属不純物の濃度限度に対して十分な感度を有している。しかし、希土類元素は例外で、Tables 4.4～4.16 まですべての核燃料中の金属不純物の対象からはずされている。これは、Table 4.2 に示したように、希土類元素が蒸発しにくいことに加えて、熱中性子断面積が非常に大きく、第3章の8節で述べたように0.01 ppm程度までの定量が要求され、担体蒸留法ではこれに対応することがむずかしいためである。

希土類元素の定量感度を改善する方法として、一般的に1～50 g程度の試料を溶解し、分光干渉をさけるためにU及びPuを分離して、希土類元素を濃縮した後に発光分光分析を行う方法が採用されている。U及びPuの分離法としては、イオン交換法、溶媒抽出法、沈澱法等が良く用いられている。U及びPuを分離して、希土類元素を濃縮した水溶液の分析法としては、溶液を電極に浸みこませて乾燥し、DCA発光を行う場合と銅または黒鉛電極を用いたスパーク放電発光法とがある。

本章では、はじめにこのスパーク発光法の特徴について簡単に紹介したあと、U及びPu系核燃料に分けて化学分離法の概要及び希土類元素の検出下限について述べる。また、米国の15研究所で実施されたU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>の共通試料の化学分離法を用いた不純物の発光分光分析についても説明する。

### 5.1 銅及び黒鉛スパーク発光法

銅または黒鉛電極間に高圧(2200～4400 V)で1～5 Aの交流電流を流してスパーク(火花)放電を行う高圧スパーク法が広く用いられている。本法はアーク発光(DCA)に比べて電流密度は約 $10^5$  A/cm<sup>2</sup> (DCAは $10^2$  A/cm<sup>2</sup>程度)と大きく、かつ放電時間も $10^{-6}$ ～ $10^{-7}$ 秒と非常に短い時間に起り、 $10^6$ ～ $10^7$  ergのエネルギーが放出される。スパーク放電で得られるスペクトルは、中性原子線よりもイオン化された原子からのイオン化スペクトルの強いのが特徴である。スパーク光源を分光法に利用することを発案したのはFred, Nachtrieb, Tumkinsである<sup>5-1)</sup>。彼等は直径約6 mmの銅電線に0.1 mlの試料溶液をのせ、赤外線ランプ等で蒸発乾固し、これを電極に用いて高圧スパーク放電を行っている。本法は、その後Nautra<sup>5-2)</sup>によって、試料電極を回転させて順次放電を行う回転盤銅スパーク法へと改良されている。

銅スパーク法は、銅電極と反応する酸溶液系へ適用することがむずかしいので、この問題を解決できる黒鉛スパーク法をMorrisとPink<sup>5-3)</sup>が開発した。この場合、黒鉛電極内部への試料溶液の浸みこみを防止するためにパラフィン、コロジオン等の有機溶剤で電極表面を処理することが必要である。このため、黒鉛スパーク電極は繰返して使用することはできない。

銅及び黒鉛スパーク法は、多くの元素について $10^{-9}$  g程度の検出感度を有しているが、検出感度の詳しい考察は第9章で行う。なお、スパーク発光法自体はかなり完成された技術であり、詳

しくは文献<sup>5-4, 5-5)</sup>を参照されたい。

## 5.2 化学分離—DCA及びスパーク発光法によるU系核燃料中の希土類元素等の定量

試料からUの化学的分離は、水溶液系で行われるので固体試料は、酸を用いて溶解する。Uの場合、硝酸及び塩酸が一般的に使用されている。化学分離法としては、イオン交換法、溶媒抽出法、フッ化物沈澱法等が挙げられる。これらの分離法の中から、どの方法を採用するかということが問題となるが、それは目標とする検出限界値、分離作業に要する時間、核燃料物質の放射能強度、廃棄物の発生量等から必然的に定まる。すなわち、化学分離によって、不純物元素の濃縮を行う場合、1回の発光分光分析に使用する濃縮液量は決っているので、最初に溶解しなければならないU試料重量は算出できる。上に述べた分離法で一般的に処理することができる試料容量の大きさは、沈澱法、溶媒抽出法、イオン交換法の順である。それでは、沈澱法で最初に溶解する試料量を増大すれば、定量下限はどこまでも上るかとなると、溶解に使用する酸等に含有されている不純物があるので必然的に限度がある。最大取扱量は50～100gで、普通は1～10gである。

化学分離法にも分析溶液からUを選択的に分離する場合と、希土類元素を選別的に分離する方法がある。イオン交換法及び溶媒抽出法では一般的に前者が、沈澱法では後者の例が多い。イオン交換法に分類できるかも知れないが、希土類元素の分離法としてセルローズパルプを用いた同元素の選択分離法が開発され現在も用いられているので、本法についても概説する。ASTM Standards {第4章の文献17)～20)及び23)}では溶媒抽出法が推奨されているが、これは分析所要時間が短いことが考慮されたためである。

さて、Uを分離濃縮した水溶液の分析法には、上述したDCA及びスパーク発光法以外に、第6章以下で紹介するICP発光法がある。本法は、濃縮液をそのまま高周波プラズマ内に噴出することができるほか、定量感度も優れている。このため、ICP発光源が整備されていれば、Uの化学分離を行った濃縮液の分析はICP発光法が望ましい。ICP発光法とDCA及びスパーク発光法の定量下限及び精度等を比較検討することも重要であるので本節では後者のみを対象とする。しかし、この制約を設けた場合でも、化学分離法と発光法の組合せは多数になる。また、実際には、イオン交換法でUを分離した後、濃縮液中の希土類元素を抽出法で精製する等種々な方法が併用されている例も多い。このため、ここでは代表的な数種のU分離法について概説し、全体的な輪郭は最後の要約で把握していただきたいと思う。

### 5.2.1 セルローズ吸着分離—銅スパーク法<sup>5-6)</sup>

酸化物の場合は、約20gを硝酸に溶解し、Di-n-propyl ether-HNO<sub>3</sub> (5-100 vol %) 混合液を調製する。これに2gのセルローズパルプを添加して希土類元素を吸着分離する。この溶液を0.5MのThenoyl-trifluoroacetone-Xylene (TTA)で処理して残留Uを抽出除去する。続いて、pHを4.5に上げてTTAで希土類元素を抽出する。希土類元素以外は水溶液中に残留する。1MHClで希土類元素を有機相から逆抽出する。この水溶液中には希土類元素のみが含有されているので、これに内部標準元素のPd及びバッファ剤のZn(発光分析試料当り30r含有)を加えて、銅スパーク発光法で希土類元素の定量を行う。本法による希土類元素の定量下限

及び範囲を Table 5.1 に示すが、Y も同時に定量できる。

### 5.2.2 TBP抽出分離—DCA発光法<sup>5-7)</sup>

U化合物をHClに溶解して、酸濃度を6.5 Mに調整する。担体としてYを添加した後、UをTri-n-butylphosphate (TBP) - kerosineで抽出分離する。希土類その他不溶性の水酸化物をNH<sub>4</sub>OHで沈澱させる。残留Uは2度目のNH<sub>4</sub>OH処理時に希土類元素と可溶性の錯塩を形成するEthylenediamine tetraacetic acid (EDTA)を加えておき、沈澱として除去する。希土類元素は修酸を多量に加えて修酸塩として沈澱させた後、焙焼して酸化物へ転換する。内部標準にNd等を用いてDCA発光法で希土類元素の定量を行う。本法による各希土類元素の定量の絶対値をTable 5.2に示す。Vogelら<sup>5-1)</sup>によれば1gの試料を用いたとき1 ppb ~ 100 ppmの定量が可能とされているので10~100gの燃料を用いたことになるが、一般的に溶媒抽出分離であることから10gを用いたと仮定すると検出下限値は0.01 μg/g Uと判断される。なお、測定精度は、95%信頼度で変動係数は22%である。

### 5.2.3 フッ化物沈澱分離—DCA発光法<sup>5-8)</sup>

U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>約3gを8 M HNO<sub>3</sub>に溶解する。担体のY 4 mg, 内部標準のDy 1 μgを添加した後、濃HFを加えて、80℃で40分加熱して沈澱を熟成させた後、直ちにろ別する。沈澱を700℃で20分間焙焼し、これに黒鉛粉末を混合して、DCA発光法により希土類元素を定量する。本法による各希土類元素の定量下限及び範囲をTable 5.3に示す。なお、定量精度は30%である。

### 5.2.4 各種分離法—各種発光法の組合せによる希土類元素の定量下限値

Joshi及びPatel<sup>5-9)</sup>のデータにその他の文献データを加えたセルローズ吸着法、イオン交換法、溶媒抽出法及び沈澱法と銅スパーク法、黒鉛スパーク法及びDCA発光法の各種組合せによる希土類元素の絶対定量値(μg)をTable 5.4に示す<sup>5-10, 5-11, 5-12, 5-13, 5-14, 5-15)</sup>。この表に示した数値は、U試料1gを使用したとき、希土類元素濃度をppmで表示した値に相当するので、試料重量を10gとすれば1桁感度が増大する。使用した装置及び薬品の純度等がそれぞれ異っている訳であるが、結論としてUの化学分離を行い、希土類元素の濃縮を行った後、どの発光法を用いて定量を行っても、すべての希土類元素について0.1 μg程度の定量を精度20~30%で行うことが可能である。従って、必要に応じて試料重量を増大すれば、第3章で述べたU系燃料中の希土類元素の仕様値を十分に満した定量を実施することができると判断される。

### 5.2.5 米国15研究所における化学分離—発光分光法によるU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>中の54不純物の定量<sup>5-16)</sup>

化学分離を行えば不純物の濃縮ができるので希土類元素以外の金属不純物についても検出感度は増大する。米国15研究所で実施した結果をTable 5.5にまとめて示す。以下に各研究所で行った化学分離法及び採用した発光法を簡単に紹介する。研究所の略号については第4章4.6項ですでに紹介した。また、分析に使用した試料重量も同表に記載されている。

ANL: 試料をHClに溶解して陰イオン交換カラムを通過させる。(Nb, Ta, またはWを定量するときはHCl-HFを使用)カラム流出液を1 mlに濃縮し、その0.1 mlを銅スパーク

- ク法で分析する。Al, Ca, K, Mg 及び Na の感度はブランク値によって制約される。
- BMI : Bi 担体を用いたクペロン沈澱-DCA発光法。
- GAC : 不純物は  $\text{CHCl}_3$  に溶解した N-benzoyl phenyl-hydroxylamine を用いて抽出する。この有機相を乾固して、残留物を溶解、採取して回転盤銅スパーク発光法で分析した。スペクトル線の判定は写真投影法を用いた。
- LRL : Zr, Y, Y, Er, Tm 及び Lu については、U を陰イオン交換カラムで分離した。微量元素は La と共沈させて DCA 発光法で定量した。
- MCW : Hf, Mo, Nb, Ta, Ti, V, W 及び Zr については、Fe 担体 5 mg を添加してクペロンで抽出し、蒸発、残渣を焙焼し、DCA 発光法を採用した。Ru については Au を担体に用いて Zr で還元して定量した。希土類元素は TBP で U を抽出分離した後、水溶液から TTA で抽出した後、水溶液で逆抽出、修酸塩で沈澱させ、焙焼して酸化物に転換して DCA 発光法で励起した。
- NLC : 希土類元素は、試料 5 g から U をイオン交換で分離、または 100 g では溶媒抽出を用いた。流出液から La を担体として沈澱させ、残渣を DCA 発光法で分析した。Hf 及び Zr については、6M HCl 溶液から 0.5 M の TTA-Xylene で抽出し、濃 HCl で逆抽出した。Ti を加え、Hf 及び Zr を 8-ヒドロキノリンで沈澱させ、残渣を  $\text{BaF}_2 + \text{C}$  と混合、DCA 発光法で分析した。
- ORD : As はモリブデン酸と As の複塩を生成させてブタソールで抽出し、蒸発、黒鉛を添加して DCA で励起した。Nb, Ca, Hf, Mo, Ta, Ti, V, W 及び Zr は、クペロンで抽出、残渣を蒸発、焙焼、溶解して回転盤で定量した。希土類元素及び Th は、陽イオン交換樹脂、樹脂の焙焼、DCA で定量した。Ir, Pd, Pt, Rh 及び Ru は Au を担体に用いて Zr で還元、DCA で励起した。Zr 及び Sc は、TBP で U を除去し、蒸発乾固して DCA で励起した。
- PKY : Mo, Nb, Ta, Ti, W, Zr 及び V は、クペロンで抽出、DCA で定量した。Ru は Au 担体で Zr 還元、DCA 発光法を用いた。
- UCY : 希土類元素は、La を担体としてフッ化物沈澱、DCA 発光法を採用した。

### 5.3 化学分離-スパーク及び DCA 発光法による Pu 系核燃料中の希土類元素等の定量

Pu 系燃料 {  $\text{PuO}_2$ , (U, Pu)  $\text{O}_2$  及び金属、炭化物、窒化物、硝酸塩等を酸化物へ転換した試料) 中の希土類元素の定量を行うために、Pu 及び U を試料から化学分離する方法としては、Los Alamos Molten Plutonium Reactor Experiment (LAMPRE) プロジェクトにおいて、Ce 及び La をフッ化物として沈澱分離する方法等<sup>5-17), 5-18)</sup> が報告させているが、主流は抽出法とイオン交換法である。本節では抽出法及びイオン交換法による U 及び Pu の分離手順及び定量範囲について述べる。最後に、イオン交換法による希土類元素以外の不純物の定量について概説する。

### 5.3.1 アミン抽出—銅スパーク及びDCA発光法

General Electric Co., Hanford Laboratory のKoはPu中のTa<sup>5-19)</sup>及びTa, Ti, W, Zr<sup>5-20)</sup>の定量を行うために, Puを酸溶液系でTri-n-octylamine (TNOA)により抽出分離した後, 銅スパーク発光法で定量を行った。この方法を希土類元素の定量に応用し, 1965年にCe, Sm, Eu, Cd及びDyの定量結果を<sup>5-21)</sup>, また1970年に全希土類元素の定量<sup>5-22)</sup>について報告している。このKoの方法を少し修正した方法がLANLにおいてFFTF (Fast Flux Test Facility)燃料中の希土類元素の定量に適用されている<sup>5-23)</sup>。また, BARC (Bhabha Atomic Research Centre)のJoshi等<sup>5-24), 5-25)</sup>もPu及び(U, Pu)O<sub>2</sub>中の希土類元素の定量にアミン抽出法を用い, 発光法にDCA—担体蒸留法を適用した結果を報告している。以下その概要を述べる。

数gのPuO<sub>2</sub>または(U, Pu)O<sub>2</sub>を少量(約0.05M)のHFを含んだ濃硝酸で溶解する。0.01M以上のHFは, TNOAによるU及びPu抽出率を減少させる。このため, Ko<sup>5-19, 5-20, 5-21, 5-22, 5-23)</sup>は少量のH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を添加してHFと錯塩を形成させることでHFの影響を防止した。すなわち, HNO<sub>3</sub>-HF系に0.7MHClを加えて, 6MHCl-1.5MHNO<sub>3</sub>-0.005MHF系からU及びPuを20% TNOA (Tri-n-octylamine)-Xylene有機相と2回接触させて99.9%以上のU及びPuを抽出する。LANLではさらにもう1回TNOA抽出を追加している。さらに, スペクトル強度を減少させるBと有機物を蒸発乾固(400°C)して除去(Bはmethyl borateで揮発する)した後, 少量(1ml)の1MHClに溶解した溶液を銅スパーク発光に供している。本法では, 希土類元素を含めて不純物元素はTNOA有機相へほとんど抽出されないほか, 2400 µg/gのAmの存在は分光干渉上問題ないことが確認されている。

一方, Joshiら<sup>5-24, 5-25)</sup>はPuO<sub>2</sub>をHF-HNO<sub>3</sub>に溶解した後, 6MHCl添加—乾固を3回繰返すことによりHFを除去した後に数滴のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加してPuの原子価を(V)価に調整し, TNOA抽出5回でU及びPuを分離している。希土類元素を含んだ水溶液に, HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>(1:1)を少量加えて乾固して有機物を完全に分解除去している。最後に少量の3MHClに溶解し, LiF-AgCl担体を用いてDCA発光法で希土類元素を含量している。共有する不純物の影響について調べた結果をTable 5.6及びFig. 5.1に示す。Table 5.6に示した標準試料3, 3-1及び3-2までは妨害はないが, 3-3及び3-4では問題があることがFig. 5-1より分る。

以上に紹介したアミン抽出分離—銅スパークまたはDCA発光法による希土類元素の定量下限値をまとめてTable 5.7に示すが, すべての希土類元素について0.1 µg定量が可能であり, 試料1gを用いたとき, この値は濃度で0.1 µg/g燃料に相当している。なお, ASTM standardsでも, PuO<sub>2</sub><sup>5-26)</sup>, (U, Pu)O<sub>2</sub><sup>5-27)</sup>, Pu金属<sup>5-28)</sup>, 及びPu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>5-29)</sup>中の希土類元素の定量には本法が推奨されている。

### 5.3.2 イオン交換分離—DCA発光法<sup>5-30, 5-31, 5-32)</sup>

イオン交換法は, 前に述べたように溶媒抽出分離法に比べて, 分離時間が長いのが欠点であるので, 簡単に紹介する。

Pu及びUを溶解した7.2MHNO<sub>3</sub>溶液に数滴のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を加えてPuの原子価をN価に調整し, 沸騰させて残留H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を除去した後, 陰イオン交換樹脂(Dowex 1-×4, 50-100 mesh)を充

填したカラム（1 cm直径，15 cm長さ）を10滴／分の速度で通過させる。Puは樹脂に保持されるが，その他の不純物は希土類元素を含めてほぼ定量的にカラムから溶出することが放射性同位元素を用いた実験で確認されている。樹脂の容量の7倍量の硝酸を用いれば十分である。Pu 100 mgを用いたとき樹脂から流出するPu量は0.006%<sup>5-30)</sup>，5 gの場合0.02%<sup>5-31)</sup>と報告されている。溶出溶液を，ほぼ乾固させて，これに少量の濃HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub>を添加して完全に乾固してカラムからの有機物を分解除去する。残渣を3M HClに溶解し，再度乾固した後200 μlの3M HClに溶解させて分析試料とする。内部標準元素としてはTm等が用いられているが，これはHNO<sub>3</sub>溶解原液に必要量を添加する。μg量のPu及びAl, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, U及びZrの13不純物元素が希土類元素の定量に与える影響について調査されている。

イオン交換分離—DCA発光法による希土類元素の定量下限をまとめてTable 5.7に示す。同表には分析に使用した試料重量も合せて記載したが，溶媒抽出分離法とほぼ同等の結果が得られると結論づけられる。

### 5.3.3 イオン交換分離—DCA発光法による希土類元素以外の不純物の定量<sup>5-33)</sup>

5.3.2項で述べたイオン交換法によりU及びPuを分離した後，溶出液をDCA発光—担体蒸留法で希土類元素以外の不純物を定量した結果をTable 5.8に示す。用いたPu試料重量は100 mgである。化学分離を行わないDCA発光—担体蒸留法による定量下限値（Table 4.6及びTable 4.7）と比較してみると多くの元素で約1桁下限値が低くなっている。

## 文献 (5 章)

- 5-1) M. Fred, N. Nachtrieb and F. Tomkins, *J. Opt. Soc. Am.*, 37, 279 (1947).
- 5-2) E. Nauta and I. Perman, *J. Stefn. Int. Reports*, 4, 151 (1957).
- 5-3) J.M. Morris and F.X. Pink, "Symposium on Spectrochemical Analysis for Trace Elements", *ASTM Sp. Tech. Pub.*, No.221, p.39 (1957).
- 5-4) 多田格三, 水池敦, 「超微量成分分析 2」産業図書, p.132 (1971).
- 5-5) 日本分析化学会編, 原子スペクトル分析 (上) 丸善株式会社, p.100 (1979).
- 5-6) C. Feldman and J.Y. Ellenburg, "Certain Rare Earths in Purified Thorium and Uranium Preparations—Chemical Isolation and Spectrographic Determination", *Anal. Chem.*, 30, 418 (1958).
- 5-7) R.S. Vogel, T.F. Dubowski, J.R. Nelms and A.L. Sheller, "A Spectrochemical Method for the Determination of Individual Rare Earth Elements in Uranium Ore Concentrates and High-Purity Uranium Compounds", MCW-1498 (1966).
- 5-8) J.D. Johnson and J.E. Scott, "Spectrochemical Determination of Rare Earth Elements in Uranium", TID-7029 (2nd Ed.), p.40 (1972).
- 5-9) B.D. Joshi and B.M. Patel, "Chemical Separation and Spectrographic Determination of Trace Amount of Rare Earths in Uranium Using LiF-AgCl Carrier", *Appl. Spectrosc.*, 24, 573 (1970).
- 5-10) R.R. Hirt and M.H. Nachtrieb, *Anal. Chem.*, 20, 1077 (1948).
- 5-11) J.P. Faris, *Appl. Spectrosc.*, 12, 157 (1958).
- 5-12) A.M. Zaidel, N.I. Kaliteevskii, A.A. Lipovskii, A.N. Razumovskii and P.P. Yakimova, USAEC-tr-5745, 499 (1960).
- 5-13) J.A. Carter and J.A. Dean, *Appl. Spectrosc.*, 14, 50 (1960).
- 5-14) C.A. Berthelot, S. Herrmann, K.F. Lauer and R.A.A. Muzzarelli, EUR-587e (1964).
- 5-15) N.S. Wing, ISO-SA-13 (1966).
- 5-16) C. Feldman, "A Survey of Sensitivity Limits for the Spectrographic Determination of Trace Impurities in  $U_3O_8$ ", ORNL-TM-1590 (1966).
- 5-17) G.W. Boyes Jr., J.B. Ramsay and R.T. Phelps, "Spectrochemical Analysis of 'Fission' for Cerium and Lanthanum", *Talanta*, 6, 209 (1960).
- 5-18) M.E. Smith, LA-1995 (1956).
- 5-19) R. Ko, "Amine Extraction—Spectrographic Determination of Tantalum in Plutonium", *Anal. Chem.*, 36, 1290 (1964).



- 5-20) idem., "Amine Extraction-Spectrographic Determination of Tantalum, Titanium, Tungsten, and Zirconium in Plutonium", *ibid.*, 36, 2513 (1964).
- 5-21) idem, BNWL-CC-239 (1965).
- 5-22) idem, "Determination of Rare Earths in Plutonium-Uranium Mixed Oxides", WHAN-SA-44 (1970).
- 5-23) Edited by J.E. Rein et al., "Methods of Chemical Analysis for FBR U-Pu Oxide Fuel and Source Materials", LA-4622, p.117 (1971).
- 5-24) R.K. Dhumwad, M.V. Jeshi and A.B. Patwardhan, "Spectrographic Methods for the Determination of Rare Earths in Plutonium-Use of Trilaurylamine", *Analytica Chimica Acta*, 50, 237 (1970).
- 5-25) A.G.I. Dalvi, C.S. Deodhar and B.D. Joshi, "Chemical Separation and Spectrographic Estimation of Rare Earths and Yttrium in PuO<sub>2</sub> and (U,Pu)O<sub>2</sub>", *Talanta*, 24, 143 (1977).
- 5-26) 1987 Annual Book ASTM Standards, "Standard Method for Chemical, Mass Spectrometric, and Spectrochemical Analysis of Nuclear-grade Plutonium Dioxide Powders and Pellets", Vol.12.01, C-697-86, p.148 (1987).
- 5-27) *ibid.*, "Standard Method for Chemical, Mass Spectrometric, and Spectrochemical Analysis of Nuclear-grade Mixed Oxides (U,Pu)O<sub>2</sub>", C698-80a, p.197 (1987).
- 5-28) *ibid.*, "Standard Methods for Chemical, Mass Spectrometric, Spectrochemical, Nuclear and Radiochemical Analyses of Nuclear-grade Plutonium Metal", C758-79, p.275 (1987).
- 5-29) *ibid.*, "Standard Methods for Chemical, Mass Spectrometric, Spectrochemical, Nuclear, and Radiochemical Analysis of Nuclear-grade Plutonium Nitrate Solutions", C-759-79, p.287 (1987).
- 5-30) B.D. Joshi, B.M. Patel and A.G. Page, "Anion-exchange Separation and Spectrographic Determination of Rare Earths in Plutonium with Lithium Fluoride-Silver Chloride Carrier", *Analytica Chimica Acta*, 57, 379 (1971).
- 5-31) B.D. Joshi, R.N. Sayena, B.M. Patel, T.R. Bangia and A.G. Page, "Spectrographic Analysis of Some Rare-earths and Actinides in Plutonium", BARC-383 (1968).
- 5-32) J.P. Faris, TID-17655, p.193 (1962).
- 5-33) R.K. Dhumwad, M.V. Joshi and A.B. Patwardhan, "The Spectrographic Analysis of Plutonium for Twenty-two Trace Impurities by the D.C. Arc Method", *Anal. Chim. Acta*, 42, 334 (1968).

Table 5.1 Analytical Lines and Useful Ranges  
for Spectrographic Determination  
of Rare Earths

Rare-Earth Element	Spectral Line, A	Useful Range ( $\gamma$ or R.E. on Electrodes) in Presence of 30 $\gamma$ of Zn
Ce	3801.53	0.2-2.0
Dy	3531.71	0.03-0.25
Eu	4129.74	0.03-0.25
Gd	3422.47	0.03-0.25
La	3265.67 <sup>a</sup>	0.2-1.0
La	3249.35	0.5-2.0
Nd	3951.15	0.5-2.0
Nd	4061.09	0.2-2.0
Sm	3568.26	0.2-2.0
Y	3600.73 <sup>a</sup>	0.005-0.04
Sc <sup>b</sup>	3642.79	0.005-0.04
Pd(int. std.)	3424.70	(Int. std.)
	3421.24	
	3553.08	

a Not most sensitive line of this element.

b Will not be present if rare earths have been purified by TTA procedure.

Table 5.2 Analytical Lines and Concentration Ranges

Analytical Line Å	Concentration Range micrograms
Nd 3134.90	Internal Standard
C 3234.16	1. - 100.
Dy 3407.80	0.2 - 100.
Er 2904.47	0.3 - 100.
Eu 2813.95	0.1 - 100.
Gd 3100.51	0.1 - 100.
Ho 3428.13	0.3 - 100.
La 3303.11	1. - 100.
Lu 3077.60	0.1 - 100.
Pr 3219.55	1. - 100.
Sm 3211.76	0.1 - 100.
Tb 3324.40	0.2 - 100.
Tm 3131.26	0.2 - 100.
Yb 2970.56	0.1 - 100.

Table 5.3 Spectral Lines for Estimation of Elements

Element	Wavelength, Å	Concentration range, ppm of U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Sc	4023.69	0.01 - 5.0
La	3949.11	0.01 - 5.0
Ce	4186.60	0.05 - 5.0
Pr	4225.33	0.01 - 5.0
Nd	4451.57	0.02 - 5.0
Sm	4433.88	0.01 - 5.0
Eu	4129.74	0.001 - 2.0
Gd	3422.47	0.01 - 5.0
Tb	3509.17	0.02 - 5.0
Dy	4049.98	0.01 - 5.0
Ho	3891.02	0.01 - 5.0
Er	3372.75	0.01 - 5.0
Tm	3462.20	0.01 - 5.0
Yb	3289.85	0.001 - 2.0
Lu	4184.25	0.01 - 5.0

Table 5.4 Comparison of the Detection Limits in Micrograms Reported for Rare Earths in Uranium or Thorium

Element	Copper spark			Graphite spark			dc arc			
	Ref. 5-10	Ref. 5-11	Ref. 5-6	Ref. 5-12	Ref. 5-13	Ref. 5-14	Ref. 5-15	Ref. 5-7	Ref. 5-8	Ref. 5-9
Ce	0.2	0.03	0.2	...	...	0.1	0.2	1.0	0.05	0.25
Sm	0.5	0.05	0.2	0.3	0.5	0.1	1.0	0.1	0.01	0.1
Eu	...	0.002	0.03	0.01	0.5	0.04	0.1	0.1	0.001	0.01
Gd	0.05	0.02	0.03	0.03	0.5	0.1	0.5	0.1	0.01	0.01
Dy	0.05	0.02	0.03	...	0.5	0.04	0.2	0.2	0.01	0.025
Ho	...	0.02	...	...	...	0.1	0.2	0.3	0.01	0.05
Er	...	0.01	...	...	0.5	0.04	0.2	0.3	0.01	0.01
Yb	...	0.001	...	...	0.1	0.01	0.1	0.1	0.001	0.002
Lu	...	0.001	...	...	...	0.1	0.5	0.1	0.01	0.025
Separation method	Ether extraction	...	Cellulose adsorption	Ether extraction	Ion exchange	Cellulose	TBP ext.	TBP ext.	Precipitation	Cellulose adsorp.

Table 5.5 Limits of Detection for Trace Elements in Uranium Compounds  
(Chemical pre-concentration + Spectrographic Determination)

Element	Laboratory Identification Symbol Sample Size in Grams													
	ANL 1	BMI 2	GAC 5	LRL 0.5	MCW 3	MCW 10	NLC 5	NLC 10	NLC 100	ORD 1	ORD 5	ORD 10	PKY 10	UCY 1
Ag	0.5													
Al	0.5													
As										3.				
Ba	0.1													
Be	0.002													
Ca	1.													
Cd											0.4			
Ce	0.3					0.01	0.2		0.01					0.6
Cr	0.2													
Cs	5.													
Cu	1.													
Dy	0.2					0.005	0.05		0.01		0.2			0.1
Er	0.1			1.		0.005	0.05		0.01		0.2			0.1
Eu	0.02					0.005	0.05		0.01		0.2			0.1
Ga											1.			
Gd	0.2					0.005	0.05		0.01		0.2			0.03
Hf	0.5					0.2		0.5			1.			
Ho	0.2					0.005	0.05		0.01		0.2			0.1
Ir											1.			
K	0.5													
La	0.02			1.	0.	0.01					0.2			
Li	0.001													
Lu	0.01					0.005	0.05		0.01		0.2			0.1
Mg	0.5													
Mn	0.05													
Mo						0.2						0.1	0.1	
Na	1.													
Nb	5.	2.	0.5			0.2						0.2	0.1	
Nd	0.3										0.2			0.3
Ni	0.2													
P	20.										3.			
Pb	0.5													
Pd												0.5		
Pr	0.3					0.01	0.05		0.01		0.2			1.
Pt											1.			
Rb	0.3													
Rh											1.			
Ru					0.5						1.		0.3	
Sb											1.			
Sc	0.01										1.			
Sm	0.5					0.005	0.05		0.01		0.2			0.1
Sr	0.002													
Ta	1.	50.				0.5						0.5	0.3	
Tb	1.					0.005	0.05		0.01		0.4			0.3
Th	0.5										1.		5.	
Ti	0.05	2.				0.5						0.3	0.3	
Tl			0.5											
Tm	0.02			1.		0.005	0.05		0.01		0.2			0.03
V	0.1					0.5						0.3	0.1	
W	1.					0.5						0.5	0.3	
Y	0.005			1.			0.05		0.01					0.03
Yb	0.01			1.		0.005	0.05		0.01		0.2			0.01
Zn											2.			
Zr	0.1	2.	0.5	1.		0.5		0.5			1.		0.1	

Table 5.6 Concentration of Impurities Added to Rare Earth Standard 3  
(All values in p.p.m. on Pu, on the basis of a 100-mg Pu sample)

Element	RE-STD				
	3	3-1	3-2	3-3	3-4
Gd	25	25	25	25	25
Sm, Dy, Er	50	50	50	50	50
Ce	100	100	100	100	100
Ca		500	1000	2000	5000
Fe		500	1000	2000	5000
Zn		50	100	200	500
Al, Sb, Ag, Ba, Be, Bi, B, Cd, Cr, Co, Cu, In, La, Mg, Mn, Mo, Ni, Sr, Th, Ti, U, V, Zr		5	10	20	50

Table 5.7 Comparison of Detection Limits of Rare Earths in Plutonium

Element	Copper spark method			DCA arc method			
	Ref. 5-32	Ref. 5-21	Ref. 5-22	Ref. 5-31	Ref. 5-24	Ref. 5-30	Ref. 5-25
Ce	0.03	2.0	0.30	1.0	2.0	0.10	0.1
Pr	0.03	---	0.20	---	---	0.10	---
Nd	0.03	---	0.30	---	---	0.05	0.1
Pm	0.1	---	---	---	---	2-05	0-2
Sm	0.05	0.2	0.03	0.1	1.0	0.05	0.04
Eu	0.002	0.05	0.05	0.1	---	0.01	0.01
Gd	0.02	0.5	0.05	0.1	0.2	0.01	0.01
Tb	0.1	---	0.15	---	---	0.1	0.1
Dy	0.02	0.1	0.03	0.1	0.1	0.05	0.06
Hf	0.02	---	0.15	---	---	0.05	0.06
Er	0.01	---	0.10	0.1	0.1	0.025	0.06
Tm	0.02	---	0.10	---	---	0.025	0.06
Yb	0.001	---	0.03	---	---	0.001	0.004
Lu	0.001	---	0.03	0.5	---	0.025	0.01
Sample weight (g)	1	1.5	1.5	5	0.1	0.1	1
Separation method	Ion ex.	Extraction	Extraction	Ion ex.	Extraction	Ion ex.	Extraction

Table 5.8 Line Pairs, Concentration Range and Reproducibility

Line pair*		Concn. range (p.p.m.)		S.d. at 67% confidence level	
Impurity element	Internal standard				
Al(I)	3082.16Å	Pd(I)	3242.70Å	0.25-1	13
Ba(I)	3071.59	Pd(I)	3242.70	6.0-50	14
Ca(II)	3179.33	Pd(I)	3242.70	0.5-10	18
Cr(II)	2835.63	Pd(I)	3242.70	1.25-10	20
Cu(I)	3247.54	Pd(I)	3242.70	0.10-2.5	18
La(II)	3337.49	Pd(I)	3242.70	2.5-20	15
Mo	3132.59	Pd(I)	3242.70	0.5-10	14
Ni(I)	3050.82	Pd(I)	3242.70	0.60-5	14
Cb	3130.79	Pd(I)	3242.70	5.0-20	15
Ti(II)	3252.91	Pd(I)	3242.70	0.5-20	17
V(I)	3185.40	Pd(I)	3242.70	0.5-10	18
Zr(II)	3391.98	Pd(I)	3242.70	1.0-20	23
Sb(I)	2598.06	Sn(I)	2839.99	6.0-50	14
Bi(I)	3067.72	Sn(I)	2839.99	0.5-10	14
B(I)	2497.73	Sn(I)	2839.99	2.5-25	14
Cd(I)	3261.06	Sn(I)	2839.99	2.5-50	14
Fe(I)	2599.57	Sn(I)	2839.99	1.0-20	19
Pb(I)	2833.07	Sn(I)	2839.99	2.5-20	12
Mg	2779.83	Sn(I)	2839.99	0.5-20	18
Mn(II)	2605.69	Sn(I)	2839.99	0.5-5	13
In(I)	3256.09	Sn(I)	2839.99	0.5-10	17
Zn(I)	3345.02	Sn(I)	2839.99	5.0-20	22

\*M.I.T. Wavelength Tables<sup>10</sup>.

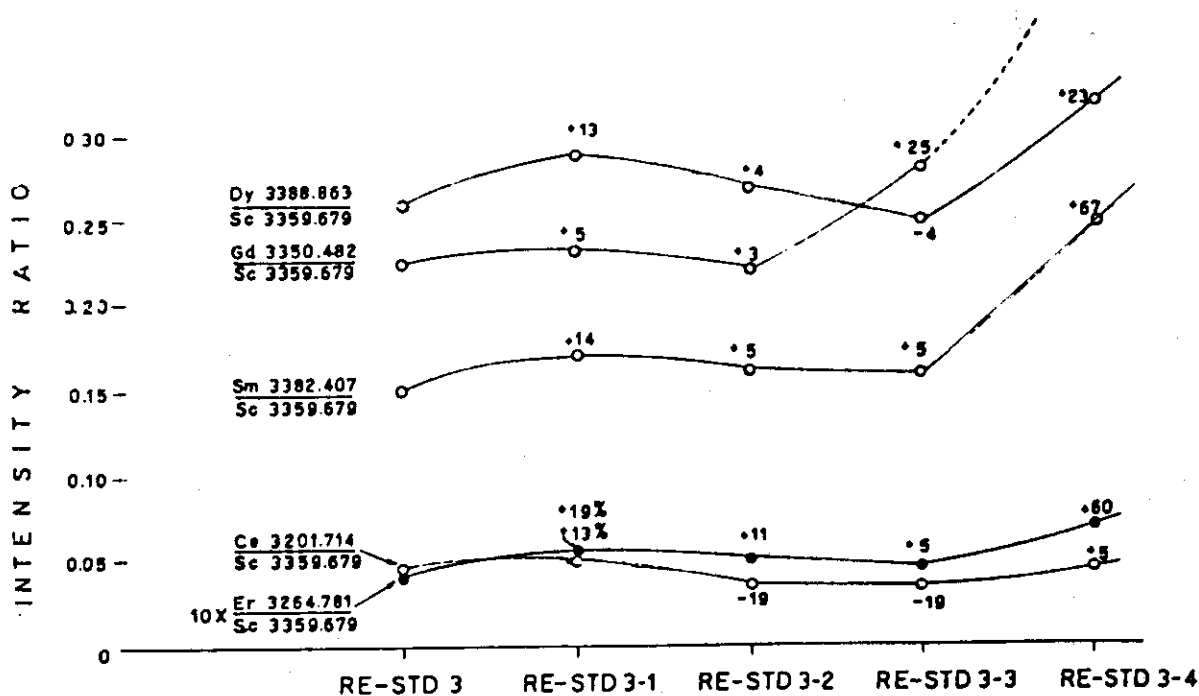


Fig. 5.1 The Effect of Calcium and Iron on the Line Intensity Ratios Rare Earth/Scandium



## 6. ICP-AESによるUの定量及びU中の金属不純物定量

ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry, 誘導結合プラズマ発光分光分析法) は、これまでのアーク及びスパーク発光分光分析法や原子吸光分光分析法に代わる高感度な定量法として開発当初より注目されてきた。これは原子力の分野でも同様であり、1989年6月5日から4日間、西ドイツのカールスルーエで開かれた "Second Karlsruhe International Conference on Analytical Chemistry in Nuclear Technology" では、ICP-AESに関連した数多くの報告がなされた<sup>6-1)</sup>。なかでも再処理関係の報告が多く、高レベル廃液の組成、回収されたU、Pu酸化物中の金属不純物の定量、再処理不溶解性残渣の研究への応用など対象は多岐にわたっており、ICP-AESの核燃料管理に関する分野での有用性を改めて認識させられた。

本章では、U中の金属不純物のICP-AESによる定量法について調査した結果をまとめた。これまでに、K. Katoにより、放射性物質の分析へのICP-AESの応用に関するレビューが発表されている<sup>6-2)</sup>。このため、本報告書では、代表的な論文について詳細に内容を紹介することとした。

U中の金属不純物元素を精度をよく定量するということは、定量対象となる金属不純物からU濃度をどの程度まで低減できるかに依存している。これは、Uの発光スペクトルが非常に複雑であるために、連続したバックグラウンドの上昇や分光干渉をもたらすためである。このため、ICP-AESによるU中の金属不純物の定量研究の主題はこれらの金属不純物とUとの相互分離に向けられている。

ここ数年に発表されたU中の金属不純物定量のための前処理法としては、溶媒抽出によるものが多く、対象となる金属不純物元素も希土類元素や、他のアクチノイド元素を含むものまであり、適宜目的にあった分離法が推奨されている。

### 6.1 ICP-AESによるUの定量

金属不純物の定量に先立ち、UのICP-AESによる定量法について概観する。U定量のための測定波長としては、M. L. Parsonらの文献<sup>6-3)</sup>に検出限界とともに記載されている。また、BARC (Bhabha Atomic Research Centre) のA. G. Pageらは、U定量時の金属不純物の影響について報告している<sup>6-4)</sup>。A. G. PageらがU定量のために使用している測定波長は、385.96 nmと409.01 nmの2本であり、409.01 nmについてはM. L. Personsらの文献には記載されていない。M. L. Personsらの推奨している測定波長とその検出限界ならびに分光干渉による影響をTables 6.1及び6.2に示した。

A. G. Pageらの報告では、385.96 nmがFeにより分光干渉を受けるとしている。A. G. Pageらが使用した測定条件をTable 6.3に、また、その結果として得られた各々の波長における検出限界、感度、測定範囲ならびに精度をTable 6.4に示す。また、各々の測定波長における分光干

渉の影響を調べるために、代表的な18の金属不純物元素を用いて添加回収実験ならびにNBL (New Brunswick Laboratory)の標準試料の定量を実施している。その結果をTable 6.5に示す。

### 6.1.1 TTA抽出分離による微量Uの定量

A. G. Pageらは、前処理を行わずにUを定量していたが、一方で微量Uの定量のためにはUのみの選択的分離濃縮が必要である。Government Industrial Research Institute NagoyaのE. Kamataらは、石炭中に含まれる微量U及びThを、TTAで抽出したのち、 $\text{HNO}_3$ で逆抽出して定量している<sup>6-5)</sup>。E. Kamataらは、UをEDTA共存下のpH 3.5から0.16M-TTA-ベンゼンで、また、Thをアスコルビン酸共存下のpH 1.2から0.25M-TTA-ベンゼンで各々抽出し、U、Thを2M- $\text{HNO}_3$ で逆抽出してから水相をICP-AESにより、U、Thを定量している。E. Kamataらの使用した装置ならびにその使用条件をTable 6.6に示す。U抽出の際には、FeとAlの濃度に応じてEDTAを添加し、pHは、4Mの酢酸アンモニウムで3.5から4.0に調整する。0.16M-TTAによるU抽出時のpH依存性は高く、pH 3以下、及びpH 4.5以上では、極端に抽出率が低下する。

TTA抽出時のU、Thの抽出率のpH依存性をFig. 6.1に示す。Th抽出の場合は、pH1.0以上では、pHによる抽出率の変化は認められない。また、各種金属不純物のU、Th定量に及ぼす影響を定量時の許容濃度としてTable 6.7に示した。この方法での、U及びThの測定波長、検出限界、BEC (Background Equivalent Concentration) 値をTable 6.8に、また、石炭中及びNBS (National Bureau of Standards)の標準試料中のU及びThの定量結果とその相対標準偏差をTable 6.9に示した。

## 6.2 ICP-AESによるU中の金属不純物の定量

すでに、第4章及び第5章で述べた通り、U試料中から分光干渉の原因となるUを分離除去する方法としては、溶媒抽出法が推奨されている。また、本章のまえがきにも述べているように、最近の論文のほとんどが溶媒抽出法を応用している。本節では、ICP-AESによるU中の金属不純物の定量のための前処理法として、溶媒抽出法を採用している代表的な例について報告する。

### 6.2.1 TBPの応用例

TBP (Tributyl phosphate)の応用例としては、Union Carbide社のOak Ridge Y-12 PlantのG. F. Larsonらが、U金属及びU酸化物中の金属不純物 (Table 6.10に示す) 36元素を定量している<sup>6-6)</sup>。

G. F. Larsonらは、U金属、U酸化物2.5gを $\text{HNO}_3$ に溶解し、 $\text{HNO}_3$ に溶解しにくいHf, Nb, Si, Sn, Ta, W, Zrは、少量のHFを加えて完全溶解して試料を調製している。これをTBP- $\text{CCl}_4$ によりUを抽出除去したのち、水相に残存する金属不純物をICP-AESにより定量している。その際の装置の使用条件をTable 6.11に示す。G. F. Larsonらは、TBPの希釈剤として $\text{CCl}_4$ を使用しているが、その理由については述べていない。このため、TBP抽出時の希釈剤の影響を文献<sup>6-7)</sup>より引用し、Table 6.12に示した。また、TBP抽出時のU分配比に及ぼす

HNO<sub>3</sub> 濃度の影響について原子価別に、それぞれ、Figs. 6.2~6.4 に示した。

測定対象としている金属不純物は36元素であり、定量時に使用した各元素の測定波長、検出限界は Table 6.10 に示している。また、本法での信頼性を確認するために、U 溶液に各種金属不純物を添加して行う添加回収実験、また、NBLの標準U金属及び標準U酸化物中の金属不純物の定量値と保証値との比較を行っている。これらの結果を Tables 6.13~6.16 に示す。

この方法での分析精度は、測定する金属不純物の濃度に依存し、検出限界の2から5倍の濃度範囲では、相対標準偏差が10から30%程度であるが、検出限界の5倍以上の濃度の場合には、相対標準偏差は10%以下となり、測定精度の向上が認められる。

### 6.2.2 TNOAの応用例

Uの抽出分離にTNOA (Tri-n-octylamine) を応用している例としては、BARC (Bhabha Atomic Research Centre) の T. K. Seshagiri ら<sup>6-8)</sup> と、動力炉・核燃料開発事業団の福島覚ら<sup>6-9)</sup> の例がある。

TNOAは、アクチノイド元素のIV価及びVI価を抽出する。TNOAによるアクチノイド元素の分離に関する研究は、W. E. Keder ら<sup>6-10)</sup> によってなされている。アクチノイド元素の各原子価別の分配比を Table 6.17 に、また、TNOAの濃度依存性を Table 6.18 に示した。Table 6.17 のうち、10% TNOA-キシレンによるIV価アクチノイド抽出時のHNO<sub>3</sub>依存性を Fig. 6.5 に、VI価アクチノイドのそれを Fig. 6.6 に示した。

一方、T. K. Seshagiri ら、福島らは、ともにHCl酸性溶液から前者は20% TNOA-キシレン、後者は、30%-TNOA-キシレンにより、Uの抽出除去を行っている。福島らは、TNOA-キシレンによるU抽出時のHCl濃度依存性について検討しており、その結果を Fig. 6.7 に示す。

T. K. Seshagiri らは、U 5g 中の Dy, Eu, Gd, Sm 及び Th の定量を行っている。本法の有用性を確認するために、純粋なU溶液に既知量の希土類元素及び Th を添加して Table 6.19 に示す A から D までの4種類の試料を金属不純物元素の濃度が0.1から2 ppmの範囲になるように調製して添加回収実験を実施している。この結果、低濃度の金属不純物元素の定量の際には、相対標準偏差が大きくなる (Sample A 及び B では10%程度) のに対し、その濃度が1 ppm以上では、3%以下 (Sample C 及び D) となり、十分に本法が有効であることがわかる。

また、抽出しきれなかったUによる影響を調べるために1 mg/mlのU溶液を用いて各金属不純物元素の測定波長での測定を実施している。Uによる分光干渉の影響は、EuとDyで最も少なく、100 µg/mlのU濃度まで許容することができる。これに対し、GdとSmでは、各々の検出限界のそれぞれ20倍と7倍に相当する。これは、Gd及びSmの測定波長が379.64 nm及び442.43 nmであり、各々の測定濃度に対し、Uの379.62 nmと442.37 nmの発光線が妨害するためである。

T. K. Seshagiri らによる、Dy, Eu, Gd, Sm, 及び Th の検出限界、感度、定量範囲を Table 6.20 に示す。検出限界は、ブランク試料測定時の標準偏差の3倍に相当する濃度をもって表示している。実際的な定量下限濃度を検出限界の3倍に相当する濃度として表示すれば、Dy, Eu については、0.02 µg/ml, Gd については、0.05 µg/ml, Sm では、0.1 µg/ml そして Th は、0.2 µg/ml である。

これに対し、福島らは、希土類以外の金属不純物元素も含め、UF<sub>6</sub> 中の14種類の元素 (Ti,

Ta, Mo, Nb, Zr, W, V, Th, Sr, Cr, Gd, Dy, Sm, Eu)の定量法に、BPA(N-Benzoyl-N-Phenyl Hydroxylamine)と、TNOAの2つの抽出剤を応用している。福島らの分析方法のフローシートをFig. 6.8に示す。本法では、UF<sub>6</sub> 2g中に含まれる14元素のうち、あらかじめ、0.5% - BPA-CHCl<sub>3</sub>を用いて、Ti, Ta, Mo, Nb, Zr, W, Vの7元素をUを含むHCl溶液より選択的に抽出して分離しておき、次に、30% - TNOA-キシレンにより、Uを抽出除去している。BPA-CHCl<sub>3</sub>抽出時の場合もFig. 6.7に示したTNOAの場合と同様、HCl濃度依存性が高い。BPA-CHCl<sub>3</sub>抽出時のHCl濃度の影響を、Fig. 6.9に示す。本法で、各元素の測定に使用した測定波長をTable 6.21に示す。本法のフローシートに従い、U 2gに対し、14元素の標準溶液を各々1.0 μgから0.2 μg添加した場合について7回の添加回収実験を実施している。その結果をTable 6.22に示す。本法では、BPAを用いてあらかじめ数種の元素をUより分離することを特徴としているが、14元素を含む溶液から直接、TNOAのみでUを抽出除去した場合との比較がなされていないために、BPAを用いる利点が不明瞭である。

### 6.2.3 TEHPの応用例

Union Carbide社, Oak Ridge Gaseous Diffusion PlantのM.A. Floydらは、UF<sub>6</sub>中の金属不純物の定量時の前処理法として、Uの抽出除去にTEHP [Tri-(2-ethylhexyl) Phosphate]-ヘキサン系を応用している<sup>6-11)</sup>。M.A. Floydらの使用している装置の性能、使用条件をTable 6.23に、また、各元素の測定波長を、Table 6.24に示した。抽出は、50% - TEHP-ヘキサンで3回実施し、水相を希釈定容してからICP-AESにより測定している。検出限界は、バックグラウンドの標準偏差の3倍に相当する濃度として、Table 6.25に示した。この検出限界は溶液の測定時に得られた値を10倍してU中の濃度に換算している。また、この方法の有用性を確認するため、5試料について5回ずつの測定を行う添加回収実験を実施して平均回収率を求めている。この結果をTable 6.26に示す。実際の試料の分析に先立ち、標準試料による定量性の確認を行っている。しかし、UF<sub>6</sub>の標準試料がないため、ここでは、推奨値のあるU中の金属不純物7元素の定量を実施している。これらの結果をTable 6.27に示すが、M.A. Floydらの定量値は、推奨値の偏差内に含まれている。また、実際のUF<sub>6</sub>中の金属不純物をICP-AESで測定した場合と、DCアークもしくは吸光光度法により測定した場合との比較をTable 6.28に示す。この結果、ICP-AESによる相対標準偏差は1から数%程度であり、他の分析法との比較的良好一致が認められる。

また、TEHPをKel F (ポリトリクロロモノフロエチレン)樹脂に保持させた抽出カラムを用いてUを抽出除去したのち、U中に含まれる40種類の金属不純物を定量する方法について中国のState-run Jianguo Machine PlantのP. Fuxingらは報告している<sup>6-12)</sup>。

U 200 mgを含む3N-HNO<sub>3</sub>溶液をTEHP-Kel F抽出クロマトカラムに通過させると、Uのみがカラムに吸着保持され、定量すべき金属不純物元素はカラムを通過する。5 mlの通過液を集め、直接、End-onタイプのICP-AESで定量する。使用している装置の主要性能及び使用条件をTable 6.29に示す。ここでは、LaとRbを内部標準元素として添加して、44元素についての検出限界を求めている。これらの値をTable 6.30に示す。Uの分離のために使用した抽出カラムの概要は、Fig. 6.10に示した通りであり、カラム充填剤の調整法の概要は以下の通

りである。まず、1.5 g の TEHP-Kel F (110 から 150 mesh) の粉末をヘキサンであらかじめ洗浄したのち、TEHP-Kel F 2.5 ml を 2 ml のエーテルと混合し、加温してエーテルを気化させる。これを蒸留水の中に加え、気泡が入らないように加圧充填する。分離時の流速は、0.33 ml/min 程度で、Fig. 6.10 の右側に示した方法で測定試料を採取する。この方法で、200 mg の硝酸ウラニルに既知量の不純物元素を添加した場合の添加回収実験を行っている。その結果を Table 6.31 に示す。

#### 6.2.4 セルローズカラムの応用例

前章、5.2.1 にも述べているセルローズ吸着分離法の ICP-AES への応用について、University of Massachusetts の P. S. Murty らが報告している<sup>6-13)</sup>。使用している装置の使用条件および測定条件を Table 6.32 に示す。

希土類元素 (Ce, Sm, Eu, Gd, Dy) は、ジエチルエーテルと HNO<sub>3</sub> の混合溶液を浸透させたセルローズカラムにより、U 溶液から吸着分離することができる。カラムに 10 g U を含む溶解液を通過させたのち、ジエチルエーテルと HNO<sub>3</sub> の混合溶液でカラムが白色になるまで洗浄し、U を完全に除去してからカラムを乾燥させる。これを白金のつぼに移して 600 °C に加熱する。この残渣を HNO<sub>3</sub> に溶解したのち蒸留・脱イオン水で希釈定容することにより、酸濃度を 0.2 M - HNO<sub>3</sub> にする。希土類の定量に使用した測定波長、検出限界、BEC 値、LQD (Lowest Quantitatively Determinable Concentration) 値を P. W. J. M. Boumans の検出限界<sup>6-14)</sup>とともに Table 6.33 に示す。

また、定量時に問題となる微量の U や、Fe, Ca, Al などの元素による分光干渉を評価するために、IEC (Interference Equivalent Concentration) の値の測定を行っている。この結果を Table 6.34 に示す。各々の希土類元素 (0.5 μg/ml) に、干渉元素 (Fe, Ca, Al, U) を添加した場合の正味の信号値の変化を Table 6.35 に示す。Table 6.34 の場合、分光干渉が起こりうると考えられるが、Table 6.35 に示す正味の信号値では、U 以外については、干渉元素による影響が認められない。しかし、U の場合は、Fig. 6.11 に示すように明らかに分光干渉が認められる。また、測定している希土類元素のうち、Eu のみが U による分光干渉を受けないことも、Table 6.35 より明らかである。本法の再現性実験では 9 回測定時の各々の相対標準偏差は、Ce で 4.3 %、Sm で 1.2 %、Eu で 2.2 %、Gd で 1.4 %、Dy で 1.4 % であり、回収率の実験では、平均回収率が 96 から 102 % の範囲にある。

## 文 献 ( 6 章 )

- 6-1) Conference Abstracts, "Second Karlsruhe International Conference on Analytical Chemistry in Nuclear Technology", ICP Information Newsletter, V.15, N.3, 172 (August 1989).
- 6-2) K. Kato, "Application of Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry to Analysis of Radioactive Materials, Review", Atomic Spectroscopy, Vol.7, No.5, (1986) p.129-147.
- 6-3) M.L. Persons, A. Forster and D. Anderson, "An Atlas of Spectral Interferences in ICP Spectroscopy", Plenum Press (1980) New York, U.S.A., p.517-524.
- 6-4) A.G. Page, S.V. Godbole, K.H. Madraswala, M.J. Kulkarni, V.S. Mallapurkar, B.O. Joshi, "Determination of Ultra-trace Amounts of Uranium", Analytical Letters, 16 (A13), p.1005-1012 (1983).
- 6-5) E. Kamata, R. Nakashima, M. Furukawa, "Determination of Trace Amounts of Thorium and Uranium in Cool Ash by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry after Extraction with 2-Thenoyl-trifluoroacetone and Back-extraction with Dilute Nitric Acid", J. of Anal. Atomic Spectrometry, Vol.2 (1987) 321.
- 6-6) G.F. Larson, R.E. Slagle, "Contribution to ASTM C-26.05 Task Group: Determination of Impurities in Uranium by ICP-AES after Separation with TBP", Y/DK--357, DE-83-017867, (1983).
- 6-7) Z. Kalarik, in F. Keller Ed., "Handbook on the Physics, Chemistry of the Actinides", Vol.3, Ch.12.
- 6-8) T.K. Seshagiri, Y. Babu, M.L.J. Kumar, A.G.I. Dalvi, M.D. Sastry, B.D. Joshi, "Application of ICAP-AES for the Determination of Dy, Eu, Gd, Sm and Th in Uranium after Chemical Separation", Talanta Vol.31, No.10A, pp.773-776 (1984).
- 6-9) 福島覚, 湯沢昭市, 野村光生, "高周波誘導結合型プラズマ発光分光分析装置を用いた UF<sub>6</sub> 中の不純物分析法の開発" 動燃技報 No.65 (1988, 3) p.121. 資料番号: 65-10.
- 6-10) W.E. Keder, J.C. Sheppard, A.S. Wilson, "The Extraction of Actinide Elements from Nitric Acid Solutions by Tri-n-Octylamine", J. Inorg. Nucl. Chem., (1960) Vol.12, pp.327-335.
- 6-11) M.A. Floyd, R.W. Morrow, R.B. Farrar, "Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry: The Determination of Trace Impurities in Uranium Hexafluoride", Spectrochimica Acta, Vol.38B, Nos.1/2, pp.303-308 (1983).

- 6-12) P. Fuxing, Y. Suling, H. Qinghua, W. Xiaoping, M. Heying, H. Yanmin, X. Yuxin, X. Yi, W. Tingfang, "Determination of Forty Trace Impurity Elements in Uranium Compounds using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrography with End-on Viewing of the ICP and a Medium-size Spectrograph", *Spectrochimica Acta*, Vol.41B, No.11, pp.1211-1216 (1986).
- 6-13) P.S. Murty, R.M. Barnes, "Determination of Trace Rare Earth Elements in Uranium by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", *J. Anal. Atomic Spectrometry*, Vol.1, (1986) p.145.
- 6-14) P.W.J.M. Bouman, "Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", Vols.1 and 2, Pergamon Press, Oxford, (1980).

Table 6.1 Analytical Lines

Element	Wavelength (Angstrom)	Detection Limit (ng/ml)	
* U II	3859.580	250	1.5
* U II	3670.072	300	
U II	3782.841		300

Table 6.3 Experimental Parameters for Estimation of Uranium by ICP.

R.F. Power	: 1.08 kW
Coolant Argon gas flow	: 22 lpm
Plasma Argon gas flow	: 1.0 lpm
Height of observation above load coil	: 10 mm
Lateral viewing position	: Centrally symmetric
Exposure	: 10 sec.
Uranium wave lengths	: 3859.6 Å, 4090.1 Å

Table 6.4 Results of Estimation of Uranium by ICP-AES

Analytical Line (Å)	Detection Limit (ug/ml)	Sensitivity (Counts/ng)	Estimation Range (ug/ml)	Precision (% RSD)	Major Interferent
3859.6	0.05	0.2	0.05 - 100	1.7	Fe
4090.1	0.05	0.1	0.05 - 100	1.5	-



Table 6.2 U II 3859.580 A

Element	Wavelength (Angstrom)		Intensity Spark		Intensity Plasma		Element	Wavelength (Angstrom)		Intensity Spark		Intensity Plasma		Element	Wavelength (Angstrom)		Intensity Spark		Intensity Plasma		
	Wavelength (Angstrom)	Wavelength (Angstrom)	Arc	Spark	Arc	Spark		Wavelength (Angstrom)	Wavelength (Angstrom)	Arc	Spark	Arc	Spark		Wavelength (Angstrom)	Wavelength (Angstrom)	Arc	Spark	Arc	Spark	Wavelength (Angstrom)
TA	3858.608		10	2			U II	3854.655	20	32			V I	3859.341	20	8					
U	3858.682		3	6			OS	3854.705	32	13			*U II	3859.580	20	32					
V I	3858.685		50	16			CR	3854.788	20	16			ND	3859.670	25	25					12 VAF
RU	3858.686		4	4			LA II	3854.910	40	40			RU	3859.712	6	16					
SM	3858.741		20				PR II	3854.963	79	32			FE I	3859.913	1000	630					
KR II	3858.780				5		CR I	3855.286	32	32			W	3859.983	16	32					
CA	3858.810			2			V I	3855.370	50	50			CU I	3860.472	32	6					
MO	3858.840			16			NB	3855.500	50	50			SM	3860.619	25	10					
W	3858.846		5	6			CR I	3855.571	32	32			CE	3860.626	8	16					
CR I	3858.891		32	20			RU	3855.578	4	16			V	3860.628	20						
NB	3858.950		20	50			SC	3855.620	16	16			U	3860.630		16					
U	3859.014		8	4			V I	3855.841	200	200			RU I	3860.723	20	4					
PR	3859.142		4	4			SM II	3855.894	5	16			CO I	3861.165	320	16					
MG I	3859.211		2				RE	3855.935	20				EU	3861.180	32	32					
FE I	3859.216		100	100			IR I	3856.072	25	4			FE	3861.342	79	50					
EU	3859.220		2				CR I	3856.281	20	16			HO	3861.680	40	20					
W	3859.294		10	13			FE I	3856.373	500	320			CU I	3861.746	50	2					
AL II	3859.330				10		RU	3856.459	50	8			V I	3862.223	79	20					
V I	3859.341		20	8			RH I	3856.515	50	20			ND	3862.487	20	13					
AU II	3859.370			3			MN	3856.535	16	32			CR	3862.548	25	20					
PR	3859.416		3	3			V	3856.669	20				RU	3862.646	2	63					
ND	3859.422		10	13			NB	3856.678	20	5			TI I	3862.826	32	4					
EU	3859.520		4				CO	3856.800	79	2			NB	3863.052	3	20					
*U II	3859.580		20	32			ND	3856.950	20	16			ND II	3863.327	10	4					23 VAF
ND	3859.670		25	25			OS I	3857.089	160	16			TH	3863.391	20	20					
CA	3859.675		6	5			ND	3857.140	32	20			U	3863.403	5	20					
RU	3859.712		6	16			MO	3857.203	63	63			ND II	3863.409	20	20					
CE	3859.792		3				RU	3857.551	50	25			CO I	3863.607	32	20					
TA	3859.798		10	2			CR I	3857.631	50	25			FE I	3863.742	63	32					
TH	3859.832		5	10			ND	3857.850	20	20			V II	3863.866	25	16					
FE I	3859.913		1000	630			TI I	3858.144	40	6			V I	3863.866	25	16					
CE	3859.942		3	5			PR	3858.256	20	8			ZR I	3863.874	20	6					
W	3859.983		16	32			CO	3858.299	20	4			MO I	3864.110	1000	500					
SM	3860.144		5				NI I	3858.301	790	63			BI	3864.200		160					
S II	3860.150				8		V I	3858.685	50	16			V I	3864.300	32						
CE	3860.178		2	4			SM	3858.741	20				ZR I	3864.335	50	20					
SM II	3860.280		4	5			MO	3858.840	32	16			LA II	3864.488	100	160					
LA II	3860.310		2	2			CR I	3858.891	32	20											
CE	3860.401		6	3			NB	3858.950	20	50											
CU I	3860.472		32	6			FE I	3859.216	100	100											

Table 6.5 Uranium Estimation in Spiked and Reference Samples

Interferents		U-3859.6 Å		U-4090.1 Å	
Elements	Concn. (µg/ml)	Estimate (µg/ml)	% RSD	Estimate (µg/ml)	% RSD
<u>SPIKED SAMPLES</u>					
Ag, Th	0.01	9.97	1.6	10.13	1.7
	0.1	10.10	2.0	10.79	3.7
	1.0	10.21	1.4	10.58	3.4
Mo, Si, B	0.01	10.77	1.7	11.04	1.2
	0.1	10.52	0.7	11.51	3.9
	1.0	10.45	1.5	11.20	1.8
Al, Ca, Cd,	0.01	9.29	1.7	10.15	2.5
Cr, Cu, Dy,	0.1	9.34	1.9	10.26	2.9
Eu, Fe, Gd	1.0	8.92	1.2	10.34	2.3
Mg, Mn, Ni, Sm					
<u>REFERENCE SAMPLES</u>					
NBL No.	U-Concn. (µg/ml)				
98-3	1.0	1.31	2.0	0.78	2.2
	10.0	8.93	1.7	9.80	1.2
	100.0	98.6	0.2	102.1	0.2
98-2	1.0	1.33	2.8	0.94	2.7
	10.0	8.94	0.9	10.24	2.0
	100.0	99.3	1.0	101.8	0.6
98-1	1.0	1.3	2.6	1.02	1.5
	10.0	8.92	1.6	10.46	3.4
	100.0	96.7	0.5	101.9	0.4

Table 6.6 Instruments and Operating Conditions

Spectrometer	.. ..	Seiko I & E Model JY 38 P II, 100 cm focal length; 3600 g nm <sup>-1</sup> holographic grating; range of optimum efficiency 200-500 nm; entrance and exit slit widths, 35 and 55 nm, respectively
R.f. generator	.. ..	Plasma-Therm Type HFP 2500F, 27.12 MHz; incident power, 1300 W; reflected power, 3 W
Coolant gas	.. ..	Ar, 16 l min <sup>-1</sup>
Plasma gas	.. ..	Ar, 3.5 l min <sup>-1</sup>
Carrier gas	.. ..	Ar, 0.2 l min <sup>-1</sup>
Nebuliser	.. ..	Glass, concentric, with spray chamber; uptake of aqueous solution, 1.3 ml min <sup>-1</sup>
Data acquisition	.. ..	Microcomputer, Oki Electric Model IF 800 with electronic console (Seiko I & E Model C 20) and chart recorder (Nippon Denshi Kagaku Model U-228)
Integration time	.. ..	5 s
Wavelength/nm	.. ..	Th II, 401.913; U II, 409.014

Table 6.7 Tolerance Limits of Major Elements for Th (0.5 mg l<sup>-1</sup>) and U (1 mg l<sup>-1</sup>) in Aqueous Solution (2 M HNO<sub>3</sub>)

		Tolerance limit*/mg l <sup>-1</sup>						
		Al	Fe	Ca	Mg	Ti	K	Na
For Th	.. ..	20	500	50	200	50	100	100
For U	.. ..	500	100	50	500	50	50	50
		Synthetic solution†/mg l <sup>-1</sup>						
NBS SRM 1633a		700	470	55.5	22.8	40	94	8.5

\* The tolerance limits given correspond to the concentration level at which the interference causes an error in the determination of Th and U of more than ±2%.

† The composition is based on the certificate of analysis for NBS 1633a coal fly ash (0.5 g in 100 ml of 2 M HNO<sub>3</sub>). The values are shown for comparison with the tolerance limit of each matrix element.

Table 6.8 Detection Limits and Background Equivalent Concentrations

Element	Wavelength/ nm	Detection limit*/ µg l <sup>-1</sup>	BECl/ mg l <sup>-1</sup>
Th	401.913	11	0.66
U	409.014	29	3.50

\* Concentration giving a signal equal to three times the standard deviation of the background.

† Background level expressed as analyte concentration equivalent.

Table 6.9 Results for the Determination of Th and U in Coal Ash  
RSD=relative standard deviation; LOD=limit of detection

Ash	Th*/ $\mu\text{g g}^{-1}$	RSD, %	U*/ $\mu\text{g g}^{-1}$	RSD, %	Al/ $\text{g g}^{-1}$	Fe/ $\text{g g}^{-1}$
E .. .. .	38	5.6	15	4.3	0.150	0.043
D .. .. .	15	8.6	6	4.0	0.127	0.039
W .. .. .	24	6.3	8	3.9	0.112	0.021
NBS SRM 1633a† .. .. .	25	3.0	10	3.9	0.14	0.094
Cinder .. .. .	16	8.1	LOD	—	0.100	0.048

\* Mean of five replicate determinations.

† NBS certified values:  $24.7 \pm 3 \mu\text{g g}^{-1}$  for Th;  $10.2 \pm 0.2 \mu\text{g g}^{-1}$  for U.

Table 6.10 Method Detection Limits [mg/kg(U)]

Element	Analysis Line (nm)	Detection Limit	Element	Analysis Line (nm)	Detection Limit
Al	308.2	1.8	Mn	257.6	0.9
As	197.2	1.2	Mo	204.6	0.9
B	209.0	0.3	Na	589.0	3.0
Ba	493.4	0.15	Nb	316.4	0.6
Be	313.1	0.15	Ni	231.6	0.3
Ca	317.9	3.0	Pb	220.4	1.2
Cd	226.5	0.3	Sc	361.4	0.06
Ce	446.0	1.2	Si	251.6	3.0
Co	228.6	0.2	Sn	190.0	1.5
Cr	267.7	0.45	Sr	421.6	0.03
Cu	324.7	0.45	Ta	228.9	—
Fe	259.9	1.2	Th	283.7	9.0
Ga	417.2	1.2	Ti	334.9	0.9
Hf	239.3	2.0	V	292.4	1.5
K	766.4	15	W	224.9	3.0
La	412.3	0.3	Y	371.0	0.06
Li	670.7	0.9	Zn	213.9	2.4
Mg	280.3	1.2	Zr	339.2	0.9

Detection Limit = Three times the standard deviation of eight analyses of high purity uranium [ $<10 \text{ mg/kg(U)}$  of each impurity]. 50,000 mg(U)/L solutions.

Table 6.11 Instrument Operating Parameters

Argon Gas Flows	Plasma : 20 L/min Auxiliary : 0.2 L/min Sample Carrier : 0.88 L/min
RF Power	Forward : 1200 W
Observation Height	14 mm above Load Coil
Integration Time	4 × 7 sec on Line 2 × 7 sec on Each bkgd.
Nebulizer	Fixed Cross Flow

Table 6.12 Diluent Effects on the Extraction of Actinides(IV,VI):  
 (1) trace Bk(IV) nitrate by 19% TBP from 4 M HNO<sub>3</sub> + 0.5 M KBrO<sub>3</sub> (Malikov et al., 1983); (2) trace Pu(IV) nitrate by 20% TBP from 3 M HNO<sub>3</sub> (kerosene: Best et al., 1957, other diluents: Shevchenko et al., 1960); (3) initially 0.0224 M Th(IV) nitrate by 50% TBP from 4.4 M HNO<sub>3</sub> (Saleh, 1969); (4) trace Th(IV) nitrate by 5% TBP from 4 M HNO<sub>3</sub> (Siekierski, 1962); (5) initially 0.013 M Th(IV) chloride by 5% TBP from 10 M HCl (Sato, 1966); (6) trace U(VI) nitrate by 10% TBP from 3 M HNO<sub>3</sub> (Shevchenko et al., 1960); (7) initially 0.015 M U(VI) chloride by 10% TBP from 6 M HCl (Sato, 1966).

Diluent	$D_{Bk4}$ (1)	$D_{Pu4}$ (2)	$D_{Th4}$ (3)	$D_{Th4}$ (4)	$D_{Th4}$ (5)	$D_{U6}$ (6)	$D_{U6}$ (7)
n-Hexane	-	-	6.64	0.070	3.88	8.0	1.34
n-Heptane	0.156	4.72	-	0.075	-	8.25	-
n-Nonane	-	5.46	-	-	-	-	-
Kerosene	-	6.8	8.01	0.080	3.17	-	1.02
Cyclohexane	0.198	-	-	0.075	3.93	-	1.12
CCl <sub>4</sub>	0.364	-	6.20	0.040	1.04	13.6	0.53
Benzene	0.290	14.1	7.31	0.048	0.43	24.8	1.84
Toluene	0.054	-	7.30	0.035	0.39	12.4	1.27
Xylene	0.021	-	6.27	-	-	11.7	-
Mesitylene	-	6.4	-	-	-	6.7	-
Chloroform	0.037	-	-	0.0026	0.01	0.96	0.09

Table 6.13 Recovery of Spike of 50 GM(U)/L Solution

Element	Conc. mg/kg(U)	Recovery %	Element	Conc. mg/kg(U)	Recovery %
Al	100	115	Mn	100	102
As	100	104	Mo	100	102,88
B	100	110	Na	200	102
Ba	8.5	106	Nb	100	103
Be	10	101	Ni	100	100
Ca	100	97	Pb	100	95
Cd	100	101	Sc	100	98
Ce	100	103	Si	200	81,88
Cd	100	101	Sn	100	96
Cr	100	101	Sr	100	99
Cu	100	104	Ta	100	99,29
Fe	100	102	Th	100	100
Ga	100	101	Ti	100	104
Hf	100	100	V	100	96
K	500	104	W	100	101
La	100	89	Y	100	102
Li	100	105	Zn	100	96
Mg	100	101	Zr	100	100

Table 6.14 Results for NBL 112 Uranium Metal Standard [mg/kg(U)]

Element	Plasma Result	Certified Value	Element	Plasma Result	Certified Value
Al	16.3 +/-1.2	19.3 +/-1.4	Na	5.2 +/-1.5	
Ca	12.2 +/-3.5	NC	Ni	27.6 +/-1.4	31.8 +/-1.
Co	0.95 +/-0.06	NC	Pb	3.5 +/-0.8	2.3 +/-0.
Cr	10.9 +/-0.4	9.3 +/-0.3	Si	54.7 +/-5.4	49.4 +/-2.
Cu	6.2 +/-0.4	5.9 +/-0.2	(Si*1.19)	(65.1 +/-6.4)	
Fe	136 +/-3.3	134 +/-1.0	Sn	1.2 +/-0.6	NC
Mg	2.4 +/-0.5	NC	Ti	1.1 +/-0.2	NC
Mn	10.6 +/-0.3	10.6 +/-0.7	W	3.8 +/-0.2	NC
Mo	1.4 +/-0.2	NC	Zn	3.7 +/-0.7	NC

Limits are one standard deviation of nine determinations.

Table 6.15 Results for NBL Uranium Oxide Standards  
[mg/kg(U)]

Element	123-1		123-2		123-3	
	Plasma	Diff.	Plasma	Diff.	Plasma	Diff.
Al	203	-1	105	1	52	-2
B	5.0	0.0	2.9	0.4	1.3	0.2
Cd	5.0	0.0	2.5	0.0	1.0	0.0
Ca	195	-5	104	4	54	4
Cr	98	-7	52	-3	22	-3
Cu	53	3	27	2	10	0
Fe	212	3	116	7	66	6
Mg	97	-3	52	2	21	1
Mn	48	-2	25	0	10	0
Mo	85	-15	45	-5	18	-2
Na	365	65	175	-25	83	-17
Ni	190	-10	100	0	50	0
Pb	53	3	25	0	10	0
Si	167	-33	86	-14	43	-7
(Si*1.19)	(199	-1)	(102	2)	(51	1)
Sn	43	-7	21	-4	9	-1
V	48	-2	24	-1	9	-1
Zn	219	19	112	12	56	6
Zr	283	83	148	48	72	50

\* Diff. = (Plasma) - (Best Estimate of 13-April-1983)

Si correction factor of 1.19 determined from average recovery for sample with assigned Si concentration of 332 mg/kg(U).

Table 6.16 Results for NBL Uranium Oxide Standards  
[mg/kg(U)]

Element	123-4		123-5		123-6	
	Plasma	Diff.	Plasma	Diff.	Plasma	Diff.
Al	22	-2	14	0	7	-2
B	0.8	0.1	0.4	0.0	0.5	0.2
Cd	0.5	0.0	0.26	0.01	1.0	0.0
Ca	26	6	22	2	8	3
Cr	13	-2	7	-3	5	-2
Cu	6	1	2.8	0.3	1	0
Fe	38	10	17	-1	16	3
Mg	21	1	6	1	3	1
Mn	5	0	2.5	0.0	1	0
Mo	10	0	4	-1	2	0
Na	36	6	19	9	10	0
Ni	22	2	11	1	7	2
Pb	5	0	2.9	0.4	2	1
Si	20	0	11	1	5	0
(Si*1.19)	(24)	(4)	(13)	(3)	(6)	(1)
Sn	5	0	3.0	0.5	2	1
V	5	0	2.4	-0.1	1	0
Zn	22	2	13	3	7	2
Zr	29	9	15	5	7	2

\* Diff. = (Plasma) - (Best Estimate of 13-April-1983)

Si correction factor of 1.19 determined from average recovery for sample with assigned Si concentration of 332 mg/kg(U).

Table 6.17 Distribution Ratios for Extraction of Actinides from Nitric and with 10 v/o Tri-n-octylamine

Molarity of HNO <sub>2</sub>	Th(IV)	Pa(V)	U(IV)	U(VI)	Np(IV)	Np(V) × 10 <sup>3</sup>	Np(VI)	Pu(III)	Pu(IV)	Pu(VI)	Am(III) × 10 <sup>4</sup>
1.0	0.24	0.20	—	0.2	—	3.6	2.0	0.006	140	0.9	3.6
2.0	0.48	0.28(0.45)*	0.6-1	0.50	45	9.8	2.8	0.032	210	1.7	6.3
3.0	—	0.38	—	0.69	—	6.7	3.5	0.038	210	—	4.4
4.0	0.53	0.38	—	0.99	66	15	5.0	0.077	250	3.8	4.5
5.0	—	0.52	—	0.95	60	—	4.7	0.060	190	—	—
6.0	0.66	0.57	—	1.17	58	29	5.3	0.092	260	4.9	4.5
7.0	—	0.65	—	1.2	55	—	—	0.095	100	—	—
8.0	0.39	0.47	—	0.78	37	48	4.6	0.062	80	5.0	25
9.0	—	0.44	—	0.83	28	—	—	—	31	—	—
10.0	0.33	0.45	—	0.63	14	55	2.4	—	22	4.2	10
11.0	—	—	—	0.40	—	—	—	—	8	—	—
12.0	—	—	—	0.26	—	—	—	—	4	1.7	14
14.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.9	—

\* From Table 2.



Table 6.18 Distribution Ratios for Extraction of Actinides from 4 M Nitric Acid as a Function of Amine Concentration

Vol. per cent TOA in xylene	Th(IV)	Pa(V)*	Fa(V)	U(VI)	Np(IV)†	Np(IV)	Np(VI)	Pu(III)	Pu(IV)*	Pu(VI)	Am(III) × 10 <sup>3</sup>
0.1	0.0013	0.00010	0.00026	0.0018	—	0.012	0.0094	—	0.18	—	—
0.5	0.010	—	0.0035	0.018‡	0.14	0.12	0.083	0.00055	0.64	0.081	—
1.0	0.041	0.0058	0.013	0.066‡	0.58	0.43	0.187	0.00028	2.20	0.24	—
2.0	0.168	—	0.039	0.10	2.3	1.74	0.66	0.0027	9.4	0.42	1.6
3.0	—	—	—	0.21	5.10	—	—	—	18.4	—	—
4.0	0.66	—	—	0.47	—	—	1.88	0.007	—	1.06	1.8
5.0	—	0.075	0.16	0.50	11.8	14	—	—	78	—	—
7.0	1.53	—	—	0.69	—	—	3.94	0.025	—	2.26	1.9
8.0	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—
10.0	2.88	0.18	0.45	1.2‡	37	53	5.32	0.048	2.5 × 10 <sup>2</sup>	3.68	5.6
20.0	10.2	0.37	1.37	2.7‡	106	175	15.4	0.080	8.5 × 10 <sup>2</sup>	9.5	7.6
30.0	21.7	—	2.5	4.4‡	—	306	19.6	0.23	—	16.0	12.0
50.0	—	1.62	3.5	—	284	—	—	—	1.39 × 10 <sup>3</sup>	—	—
100.0	—	2.36	—	—	720	—	—	—	2.71 × 10 <sup>3</sup>	—	—

\* 2 M HNO<sub>3</sub> solutions.

† 8 M HNO<sub>3</sub> solutions.

‡ Average of U<sub>233</sub> extraction results and natural uranium extraction results determined by X-ray photometry and fluorimetry

Table 6.19 Results for Synthetic Samples

Sample	Element	Wavelength, $\lambda$	Amount added,* ppm	Amount found,		RSD† %
				$\mu\text{g/ml}$	ppm	
A	Dy	3531	0.100	0.022	0.088	9.0
	Eu	4205	0.100	0.022	0.088	2.2
B	Dy	3531	0.500	0.123	0.49	1.7
	Eu	4205	0.500	0.125	0.50	2.5
	Gd	3796	0.500	0.154	0.62	13.3
	Sm	4424	0.500	0.129	0.52	11.5
C	Dy	3531	1.00	0.49 <sub>3</sub>	0.99	0.9
	Eu	4205	1.00	0.47 <sub>3</sub>	0.95	0.7
	Gd	3796	1.00	0.50 <sub>8</sub>	1.02	0.8
	Sm	4424	1.00	0.50 <sub>7</sub>	1.01	1.1
	Th	4019	1.00	0.55 <sub>2</sub>	1.10	2.6
	Dy	3531	2.0	0.92 <sub>6</sub>	1.85	0.3
D	Eu	4205	2.0	0.88 <sub>3</sub>	1.77	0.4
	Gd	3796	2.0	0.93 <sub>6</sub>	1.87	1.2
	Sm	4424	2.0	0.95 <sub>1</sub>	1.90	0.6
	Th	4019	2.0	0.92 <sub>4</sub>	1.85	1.3

\*Based on a 5-g uranium sample. For samples A and B, the final volume after separation of impurities from uranium was 20 ml of 1M HCl, while for samples C and D, the final volume after separation was 10 ml of 1M HCl.

†Based on 12 replicate measurements.

Table 6.20 Detection Limits and Estimation Ranges

Element	Analytical line, $\lambda$	Detection limit, ( $X_L = \bar{X}_M + 3\sigma_M$ ) $\mu\text{g/ml}$	Sensitivity, counts/ng	Estimation range, $\mu\text{g/ml}$
Dy	3531	0.006	0.58	0.02-10
Eu	4205	0.006	2.39	0.02-10
Gd	3796	0.015	1.79	0.05-10
Sm	4424	0.035	0.68	0.10-10
Th	4019	0.063	3.92	0.20-10

Table 6.21 Wavelength for Measurement

element	wavelength (Å)	element	wavelength (Å)
Ti	3349.4 Å	Mo	2816.1 Å
Ta	2685.1 Å	V	3093.1 Å
W	2397.1 Å	Nb	3163.4 Å
Zr	3392.0 Å		

element	wavelength (Å)	element	wavelength (Å)
Cr	2055.2 Å	Th	4019.1 Å
Sr	4077.7 Å	Gd	3422.4 Å
Dy	3531.7 Å	Sm	3592.6 Å
Eu	3819.6 Å		

Table 6.22  $\chi$ ,  $\sigma$ , C.V.

Element	$\chi$ (%)	$\sigma$ (%)	C.V. (%)
Ti	97.68	1.07	1.10
Ta	91.73	1.82	1.98
Mo	97.40	1.50	1.54
Zr	97.26	2.04	2.10
W	98.45	1.95	1.98
V	90.20	3.29	3.65
Nb	98.70	1.28	1.30
Th	90.83	1.36	1.50
Sr	90.91	1.87	2.06
Cr	95.66	2.27	2.37
Dy	91.62	1.33	1.45
Sm	93.67	1.33	1.42
Gd	88.65	1.12	1.26
Eu	90.22	1.18	1.31

Table 6.23 Experimental Facilities and Operating Conditions

Monochromator	McPherson Model 2051. 1 m focal length. 1800 g mm <sup>-1</sup> holographic grating. "range of optimum efficiency" 200-700 nm. Entrance and exit slit widths were 10 $\mu$ m.
Plasma	
r.f. generator	Plasma-Therm Type HFP 2500D. 27.12 MHz
Incident power	2000 W
Reflected power	5 W
Plasma argon flow rate	18 min <sup>-1</sup>
Auxiliary flow rate	1 l min <sup>-1</sup> used only for starting plasma. otherwise this flow is turned off for normal operation.
Vertical observation zone	Zone height of 4 mm centered at 15 mm above the load coil.
Nebulizer	Ultrasonic nebulizer with desolvation as described by Olson <i>et al.</i> [15]. Operated at 1.4 MHz.
Aerosol carrier air flow rate	1 l min <sup>-1</sup>
Sample uptake rate	3 ml min <sup>-1</sup>
Data Acquisition System	
Scan controller	McPherson Model 786-A.
A-D converter	Analog Technology Corp. Model 151 current to frequency converter.
Computer	Digital Equipment Corporation PDP 11/34 minicomputer with 128K memory and dual drive RL01 hard disk.
Interface	Designed and constructed by Ames Laboratory, Iowa State University.
Integration period	3.0 s/data point.

Table 6.24 Analyte Emission Lines Used for Analysis

Element	Wavelength (nm)	Element	Wavelength (nm)
Al	308.22	Mo	202.03
Ba	455.40	Nb	316.34
Ca	315.89	Ni	231.60
Cd	214.44	Sr	407.77
Cr	267.72	Ta	226.23
Co	228.62	Ti	334.94
Cu	324.75	V	310.23
Fe	238.20	W	207.91
Mg	279.55	Zn	213.86
Mn	257.61	Zr	343.82

Table 6.25 Detection Limits

Element	Detection limit ( $\mu\text{g g}^{-1}\text{U}$ )	Element	Detection limit ( $\mu\text{g g}^{-1}\text{U}$ )
Al	0.05	Mo	1.0
Ba	0.08	Nb	5.0
Ca	0.01	Ni	0.5
Cd	0.10	Sr	0.02
Co	0.10	Ta	12.0
Cr	0.10	Ti	0.05
Cu	0.10	V	0.10
Fe	0.05	W	3.0
Mg	0.01	Zn	0.05
Mn	0.04	Zr	0.05

Table 6.26 Analysis of Laboratory Prepared Synthetic Samples

Element	Concentration range ( $\mu\text{g g}^{-1}\text{U}$ )	Average recovery <sup>a</sup> (%)
Al	0.1-10	95
Ba	0.1-10	99
Ca	0.1-10	99
Co	0.1-10	98
Cr	0.1-10	95
Cu	0.1-10	98
Mg	0.1-10	99
Mn	0.1-10	98
Mo	0.1-10	92
Nb	0.1-10	103
Ni	0.1-10	98
Sr	0.1-10	99
Ti	0.1-10	99
V	0.1-10	95
W	0.1-10	103
Zn	0.1-10	98
Zr	0.1-10	99

<sup>a</sup>Average percent recovery for five synthetic samples prepared in same manner as reference solutions. Each of the five samples was analyzed a minimum of five times.

Table 6.27 Analysis of Laboratory Control Sample (uranium metal)

Element	Result (ICP) <sup>a</sup> ( $\mu\text{g g}^{-1}\text{U}$ )	Accepted value <sup>b</sup> ( $\mu\text{g g}^{-1}\text{U}$ )
Al	48.0	50 ± 17.2
Cr	7.1	6 ± 1.9
Cu	26.6	26 ± 3.6
Fe	135	149 ± 28.3
Mn	34.2	31 ± 6.7
Mo	81.0	73 ± 25.6
Ni	34.1	36 ± 8.4

<sup>a</sup>Values represent the average of three separate determinations.

<sup>b</sup>Values represent the average of hundreds of determinations by d.c. arc emission spectroscopy, spark source mass spectrometry, and atomic absorption.

Table 6.28 Analysis Results of Process UF<sub>6</sub> Samples

Element	Concentration (ICP) <sup>a</sup> ( $\mu\text{g g}^{-1}\text{U}$ )	Concentration (d.c. Arc) <sup>b</sup> ( $\mu\text{g g}^{-1}\text{U}$ )
Sample 1.		
Ca	1.2	1.5
Cu	8.9	13.5
Fe	3.0	2.6
Mg	1.3	2.3
Mo	1.8	1.5 <sup>c</sup>
Ni	13.8	16.0
Sample 2.		
Ca	1.4	1.1
Cu	5.5	6.7
Fe	9.7	11.6
Mg	0.4	1.0
Mo	2.3	2.5 <sup>c</sup>
Ni	10.9	10.7
Sample 3.		
Ca	1.3	1.5
Cu	6.7	8.8
Fe	6.8	6.6
Mg	1.3	1.4
Mo	0.8	1.4 <sup>c</sup>
Ni	10.4	12.8

<sup>a</sup>Values represent the average of three separate determinations of the same aliquot.

<sup>b</sup>Values represent average of two aliquots.

<sup>c</sup>Analyzed by visible-spectrophotometry.

Table 6.29 Instrumentation and ICP Operating Conditions

Spectrometer	Medium-size quartz spectograph, model HCM 28; reciprocal linear dispersion: 0.35–11.0 nm/mm; ICP imaged with unit magnification on slit using a single condenser ( $f = 75$ mm); three-step filter (steps: 10, 50 and 100%) in front of entrance slit
Rf generator	Type GP3.5-DI; anode current: 1.1 A; grid current: 160 mA; frequency: 27 MHz
Load coil	6 mm dia. copper tube, 2 turns, coil dia. 25 mm
Torch	Fassel torch, positioned horizontally with axis coincident with optical axis
Air stream for lens protection	See Fig. 1; Glass device with slit-shaped orifice (0.5 mm $\times$ 25 mm); air gauge pressure: 0.5 kg/cm <sup>2</sup> ; flow rate: 30 l/min
Gas	Argon
Flow rates:	
outer	16 l/min
intermediate	0.75 l/min
carrier	0.2 l/min
Nebulizer	Pneumatic, concentric type
Aerosol desolvation	Temperature of heating chamber: 200°C; double-walled condenser cooled with tap water
Liquid uptake rate	0.5–1.5 ml/min
Photographic plate	TIANJIN u.v. III plate plus TIANJIN Red Super Hard plate (or i.r. 750 plate); exposure time 50 s; i.r. 750 plate for simultaneous coverage of Li, Na and K; for short wavelengths AGFA-Gevaert 34B50 was also used; exposure time 30 s
Analysis lines	See Table 2

Table 6.30 Analysis Lines and Determination Limits

Spectral line (nm)	Determination limit (ppm)*	Spectral line (nm)	Determination limit (ppm)
Zn I 213.856	2.7	Mo II 281.615	0.75
Bi I 223.061	5.6	Mg I 285.21	0.25
Sn I 224.605	0.7	Al II 308.22	0.7
Cd I 228.802	0.15	Al I 396.152	0.7
Sb I 231.147	0.7	Ca II 317.933	1.5
Ni II 231.604	0.5	Cu I 327.396	0.37
Ba II 233.527	0.17	V II 327.612	0.75
Be I 234.861	0.04	Ag I 328.068	0.15
Co II 238.892	0.25	Gd II 336.223	0.05
W II 239.709	0.62	Ti II 337.280	0.17
Ta II 240.063	0.7	La I 337.63	internal standard
Ru II 240.272	0.7	Dy II 353.17	0.1
B I 249.773	0.2	Sm II 360.949	0.1
Si I 251.611	0.5	Sc II 364.279	0.5
P I 253.565	17	Th II 401.913	0.85
Fe II 259.940	0.17	Eu II 412.970	0.05
Mn II 260.569	0.063	Ce II 413.765	0.5
La II 261.034	internal standard	Sr II 421.552	0.022
Pb I 266.316	0.17	Na I 589.592	0.82
Cr II 267.716	0.28	Li I 670.784	0.15
Nb II 269.706	0.7	K I 766.491	10
Zr II 272.261	0.2	Rb I 780.0	internal standard

\* Achieved in sampling 200 mg.

Table 6.31 Results of Recovery Tests and Relative Standard Deviations (RSD)

No.	Element	Added (ppm)	Blank (ppm)	Found (ppm)	Recovery* (%)	RSD (±%)
1	Zn	5.4	9.1	12.75	88	21
		21.6	9.1	31.25	102*	9
2	Bi	11.2	not found	11.47	102	9
		44.8	not found	46.0	103	6
3	Sn	1.4	-	1.6	114	8
		5.6	-	5.68	101	7
4	Cd	0.6	-	0.62	103	6
		2.4	-	2.44	102	4
5	Sb	1.4	-	1.43	102	9
		5.6	-	6.2	111	6
6	Ni	2.0	-	2.0	100	9
		8.0	-	7.87	98	3
7	Ba	0.7	0.67	1.42	104	28
		2.8	0.67	3.17	91	7
8	Be	0.1	not found	0.11	110	6
		0.4	not found	0.41	103	9
9	Co	0.5	-	0.51	102	8
		2.0	-	2.0	100	4
10	W	2.5	-	2.79	112	7
		10.0	-	10.8	108	8
11	Ta	1.4	-	1.16	83	18
		5.6	-	3.8	68	7
12	Ru	1.4	-	1.52	109	9
		5.6	-	5.5	98	6
13	B	0.4	-	0.42	105	13
		1.6	-	1.62	101	4
14	P	34	-	32.33	95	9
		136	-	131.89	97	8
15	Fe	1.35	1.10	2.89	118	14
		5.4	1.10	6.7	103	7
16	Mn	0.25	0.1	0.32	91	17
		1.00	0.1	1.06	105	7
17	Pb	1.4	not found	1.44	103	7
		5.6	not found	5.4	96	4
18	Cr	9.0	-	9.8	109	3
		36.0	-	38.6	107	8
19	Nb	1.4	-	1.55	111	14
		5.6	-	5.34	95	12
20	Zr	1.0	-	1.01	101	10
		4.0	-	4.13	103	9

No.	Element	Added (ppm)	Blank (ppm)	Found (ppm)	Recovery* (%)	RSD (±%)
21	Mo	3.0	-	3.11	104	18
		12.0	-	10.6	88	10
22	Mg	5.0	-	5.92	118	8
		20.0	-	17.4	87	7
23	Al	2.8	3.27	5.98	99	9
		11.2	3.27	13.7	95	11
24	Ca	12.5	not found	12.39	99	22
		50.0	not found	48.1	96	10
25	Cu	3.0	-	2.8	93	13
		12.0	-	12.1	101	6
26	V	3.0	-	3.04	101	11
		12.0	-	11.9	99	8
27	Ag	0.6	-	0.6	100	10
		2.4	-	2.47	103	8
28	Gd	0.3	-	0.27	90	11
		1.2	-	1.36	113	15
29	Dy	0.3	-	0.3	100	10
		1.2	-	1.22	102	8
30	Sm	0.3	-	0.34	113	24
		1.2	-	1.05	88	13
31	Ti	0.7	-	0.73	104	8
		2.8	-	2.9	104	8
32	Th	3.4	14	16.5	95	11
		13.6	14	29.5	107	28
33	Eu	0.3	-	0.34	113	10
		1.2	-	1.23	103	8
34	Sr	0.088	0.02	0.094	87	9
		0.352	0.02	0.370	99	7
35	Na	1.64	not found	1.53	93	5
		6.56	not found	6.43	98	9
36	Li	0.6	-	0.6	100	6
		2.4	-	2.4	100	7
37	K	20.0	-	22.83	114	14
		80.0	-	73.5	92	6
38	Si	5.0	-	5.15	103	10
		20.0	-	16.84	84	7
39	Ce	6.25	-	6.26	100	8
		25.0	-	22.75	91	4
40	Sc	2.5	-	2.62	105	4
		10.0	-	10.46	105	5

\* Recovery = 100 x (total concentration found)/(added + blank concentration).



Table 6.32 Instrumentation and Operating Condition for ICP-AES for the Determination of Rare Earth Elements

RF generator	.. ..	Plasma Therm Model HFS-5000D, 40.68 MHz
Load coil	.. ..	Three-turn copper tubing (1/8 in o.d.)
Torch and nebuliser	.. ..	Quartz torch (18 mm i.d.) with 1.5-mm injector orifice. Babington nebuliser with Scott double-barrel spray chamber (volume 200 ml). 100 $\mu$ l sample injected with Eppendorf Digital Pipette Model 4710
Spectrometer and detection	.. ..	1-m Czerny - Turner monochromator (Minuteman Model 310-SMP) with 1200 line $\text{mm}^{-1}$ grating, slit widths 50 $\mu\text{m}$ , slit height 5 mm. 1:1 image formed by quartz lens (Oriel No. A-11-661-37) 50 mm diameter and 200 mm focal length. RCA 4832 photomultiplier tube (-1100 V), Keithley 411 picoammeter
Data acquisition and processing	.. ..	DEC PDP 11/23 computer
Observation zone	.. ..	16 mm above top of induction coil

Element	R.f. power/kW	Aerosol gas flow-rate*/ $\text{l min}^{-1}$
Ce .. ..	0.50	0.65
Sm .. ..	0.60	0.55
Eu .. ..	0.55	0.55
Gd .. ..	0.60	0.65
Dy .. ..	0.55	0.55

\* Argon outer gas and intermediate gas flow-rates were  $15.5 \text{ l min}^{-1}$  and  $0.10 \text{ l min}^{-1}$ , respectively.

Table 6.33 Analytical Lines, Limits of Detection, Background Equivalent Concentration (BEC) and Lowest Quantitatively Determinable Concentrations (LQD)

Element line	Wavelength/nm	Detection limit/ng ml <sup>-1</sup>		Literature†	BEC‡/ µg ml <sup>-1</sup>	LQD§/ µg g <sup>-1</sup>
		Measured*	Measured*			
Ce II	413.77	73	32	32	0.14	0.07
	413.38	87	33	33	0.11	0.09
Sm II	359.26	31	29	29	0.12	0.03
	442.43	39	36	36	0.14	0.04
Eu II	381.97	4.2	1.8	1.8	0.01	0.004
	420.50	5.6	2.9	2.9	0.02	0.006
Gd II	342.25	26	9.3	9.3	0.05	0.03
	335.05	41	14	14	0.08	0.04
Dy II	353.17	17	6.7	6.7	0.04	0.02
	400.04	28	23	23	0.05	0.03

\* Calculated from three times the standard deviation of the background and using 100 µl of sample in 0.2 M HNO<sub>3</sub> for injection.

† Literature values taken from reference 12.

‡ BEC, the background equivalent concentration, is the analyte concentration equivalent to the background level at the analyte wavelength.  
§ LQD, the lowest quantitatively determinable concentration calculated from five times the detection limit and for REEs contained in 2 ml of aqueous sample after separation from 10 g of uranium.

Table 6.34 Spectral Interference Values for Ce, Sm, Eu, Gd and Dy in the Presence of Fe, Ca, Al and U

IE*	Concentration of IE/ μg ml <sup>-1</sup>	IEC†/μg ml <sup>-1</sup>				
		Ce (413.765 nm)	Sm (359.26 nm)	Eu (381.97 nm)	Gd (342.247 nm)	Dy (353.17 nm)
Fe ..	10	0.21	0.13	0.13	0.13	0.09
Ca ..	10	0.18	0.13	0.09	0.06	0.04
Al ..	10	0.21	0.13	0.13	0.06	0.07
Fe + Ca + Al ..	10 + 10 + 10	0.21	0.15	0.13	0.13	0.06
U ..	20	0.23	0.13	0.03	0.13	0.04
U ..	50	0.33	0.37	0.03	0.31	0.06

\* IE, interfering element.

† IEC, the interference equivalent concentration value corresponding to the concentration equivalent of the analyte causing interference. Potentially interfering wavelengths<sup>12</sup> include Ce (none), Sm (U 359.30 and 359.32 nm), Eu (U 381.94 and Fe 382.04 nm), Gd (U 342.17, 342.23 and 342.30 nm; Fe 342.27 nm) and Dy (U 353.11 and 353.16 nm).

Table 6.35 Net Signal Data (arbitrary units) for the 0.5 μg ml<sup>-1</sup> REE Standard after the Addition of Fe, Ca, Al and U

IE added	Concentration of IE/ μg ml <sup>-1</sup>	Net signal				
		Ce (413.765 nm)	Sm (359.26 nm)	Eu (381.97 nm)	Gd (342.247 nm)	Dy (353.17 nm)
None*	Nil	0.30	0.46	3.82	0.90	1.50
Fe ..	10	0.29	0.45	3.80	0.89	1.45
Ca ..	10	0.28	0.46	3.83	0.88	1.45
Al ..	10	0.30	0.46	3.81	0.90	1.40
Fe + Ca + Al ..	10 + 10 + 10	0.31	0.46	3.84	0.88	1.34
U ..	20	0.36	0.50	3.80	0.97	1.29
U ..	50	0.46	0.64	3.78	1.20	1.29

\* Net signal data for the 0.5 μg ml<sup>-1</sup> REE standard, when no interfering element was added.

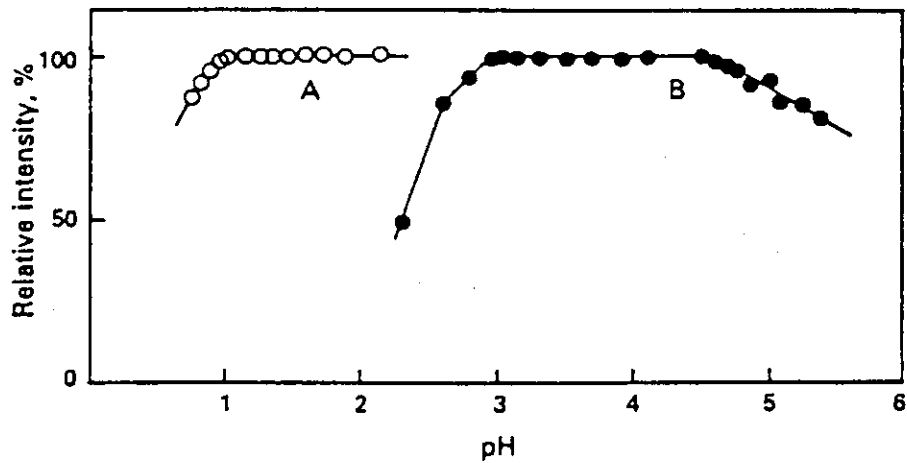


Fig. 6.1 Effect of pH on the Extraction of Th(A) and  $U^{VI}$ (B) with TTA in Benzene TTA: 0.25 M for Th; 0.16 M for  $U^{VI}$ . Th added, 5  $\mu$ g;  $U^{VI}$  added, 10  $\mu$ g. Volume of aqueous phase, 20 ml; volume of organic phase. 10 ml. Back-extract, 10 ml of 2 M  $HNO_3$ .

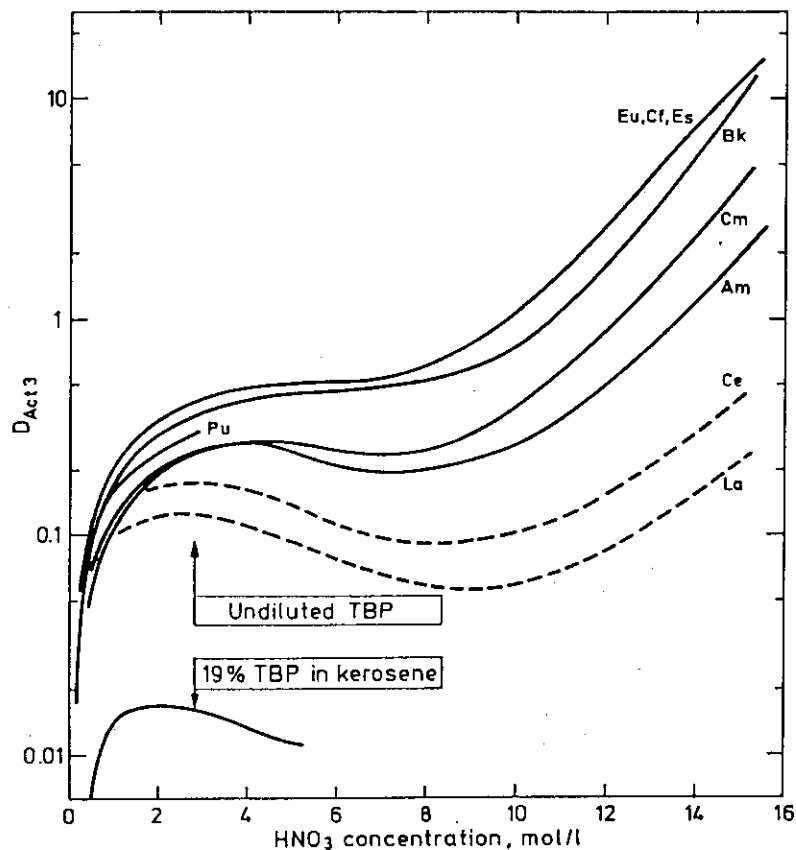


Fig. 6.2 Extraction of Some Actinide (III) and Lanthanide (III) Nitrates from Solutions of Nitric Acid at 25°C Taken from: Pu(III) by 19% TPB--Best et al. (1957), actinides (III) by neat TBP--Best et al. (1959), lanthanides (III)--Scargill et al. (1957).

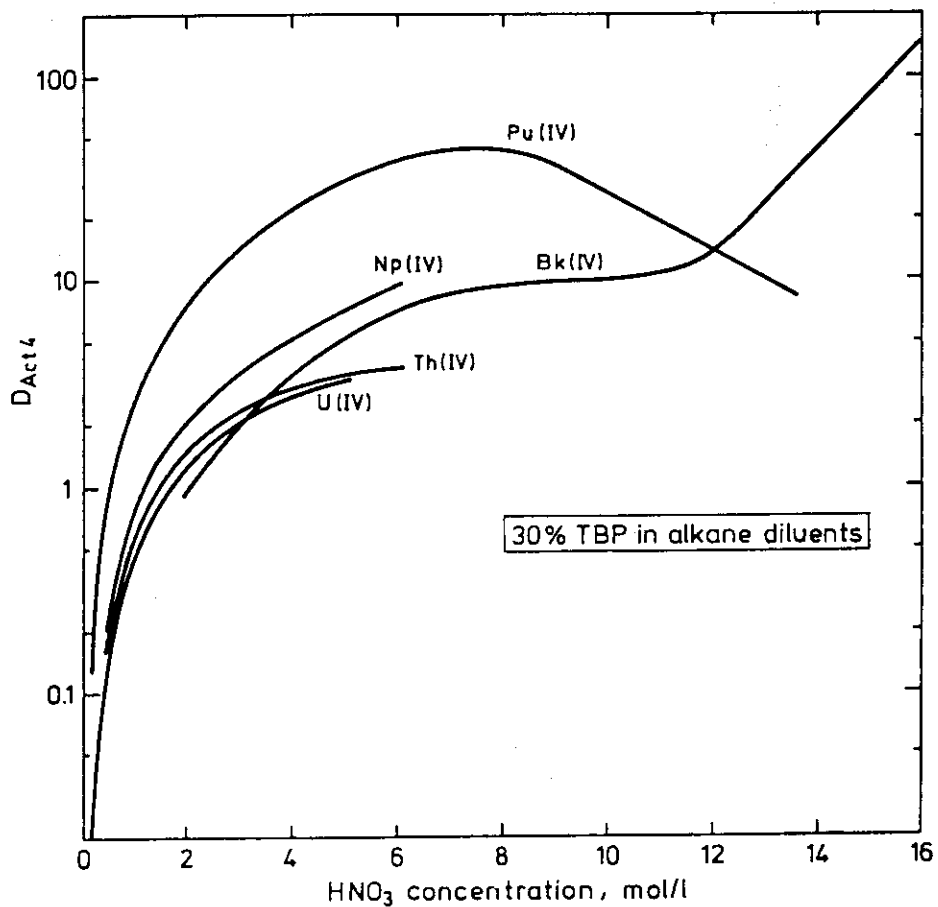


Fig. 6.3 Extraction of Trace Actinide (IV) Nitrates from Solutions of Nitric Acid at 22-25°C The diluent is decane (Bk) or dodecane (other actinides). The curves were constructed from data given in the following sources: U(IV)--Tachimori et al. (1983), Pu(IV) at  $<6 M HNO_3$ --Petrich and Kolarik (1981), Bk(IV) and Pu(IV) at  $>6 M HNO_3$ --Yakovlev et al. (1982), Th(IV) and Np(IV)--Germain et al. (1970).

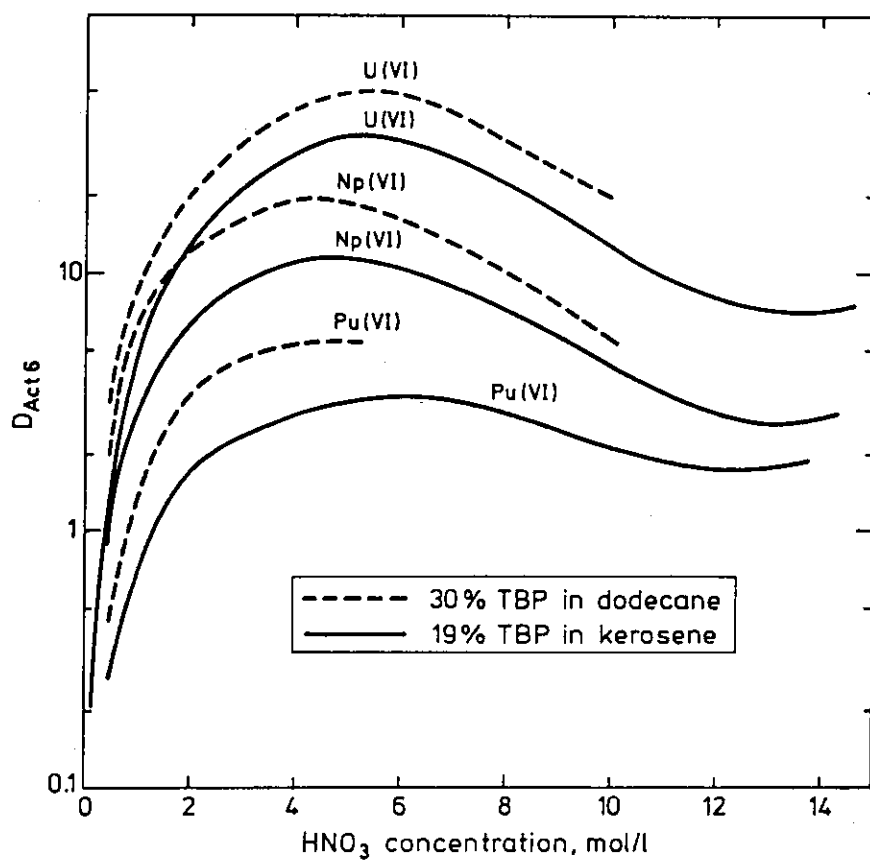


Fig. 6.4 Extraction of Trace Actinide (VI) Nitrates from Solutions of Nitric Acid at Room Temperature Taken from: 19% TBP--Alcock et al.(1958), 30% TBP--U(VI) and Np(VI), Petrich and Kolarik (1981) and Pu(VI), Vergnaud (1966).

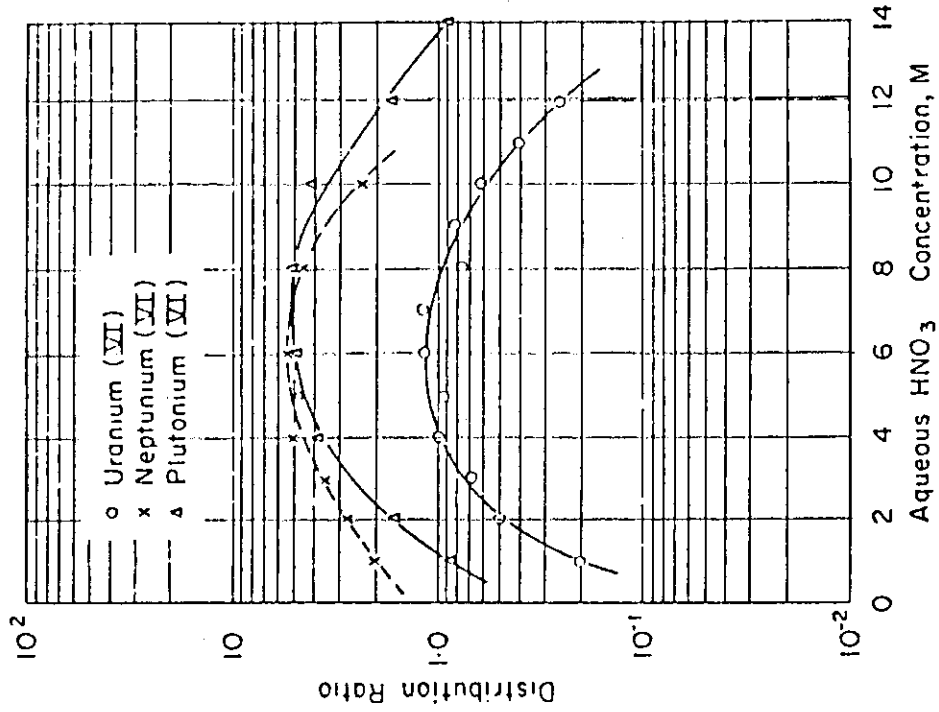


Fig. 6.6 The Extraction of the Hexavalent Actinide Nitrates by 10 v/o TOA in Xylene

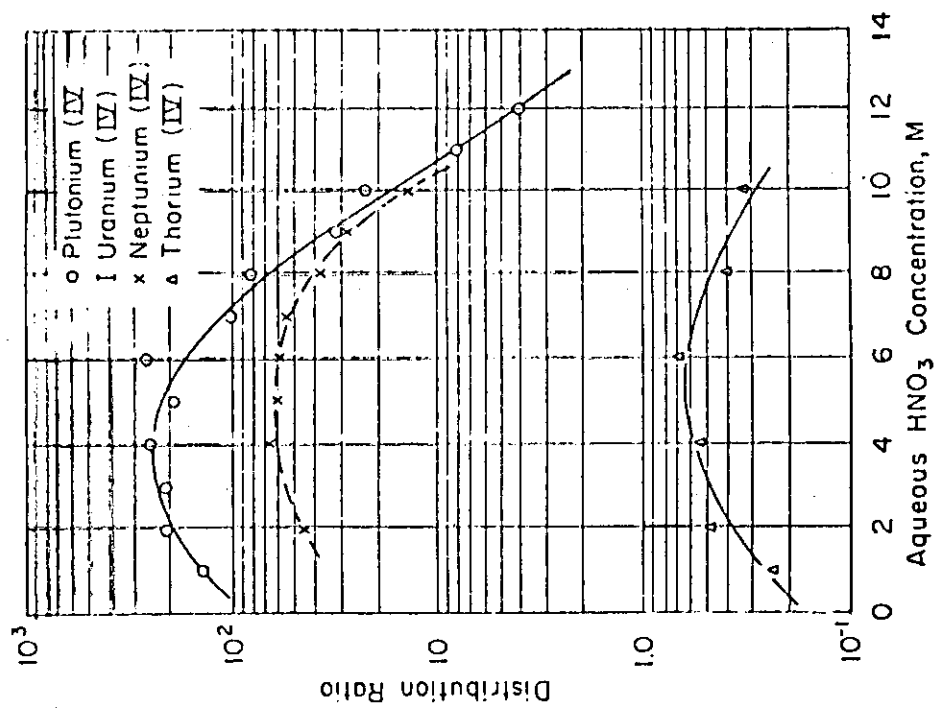


Fig. 6.5 The Extraction of the Quadrivalent Actinide Nitrates by 10 v/o TOA in Xylene

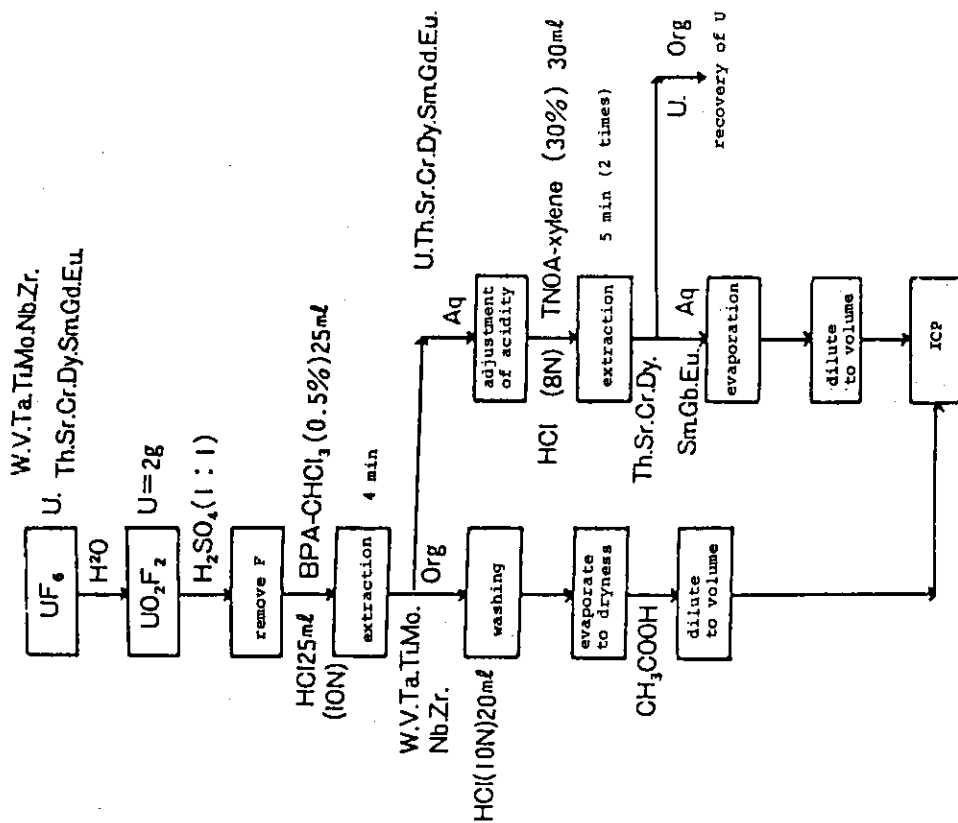


Fig. 6.8 Flowchart for Impurity Analysis in U by BPA - TNOA Extraction and ICP-AES

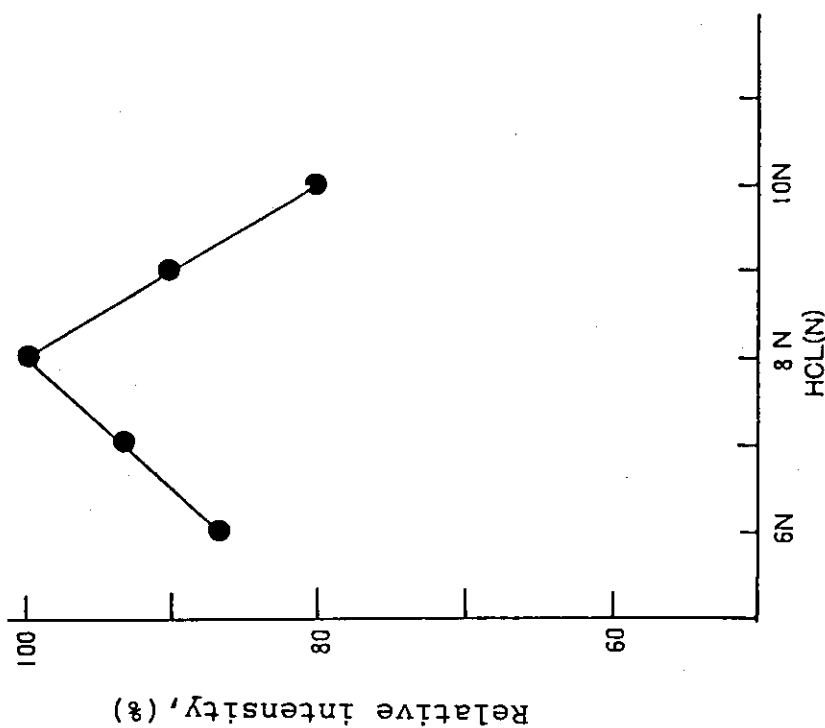


Fig. 6.7 Effect of HCl(N) Concentration on the Extraction of U with TNOA in Xylene



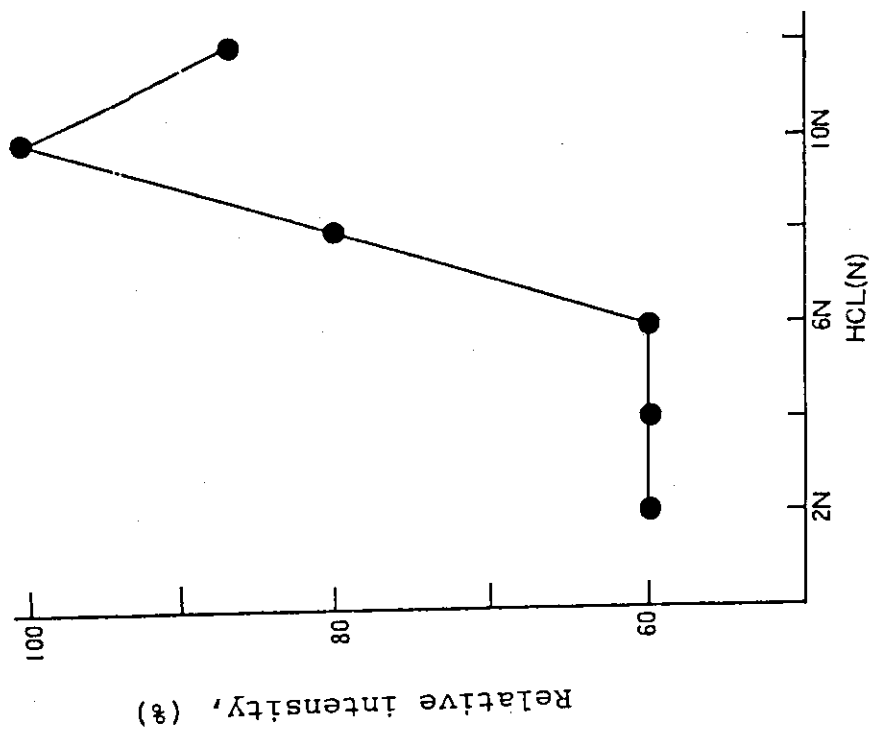


Fig. 6.9 Effect of HCl(N) Concentration on the Extraction of U with BPA-CHCl<sub>3</sub>

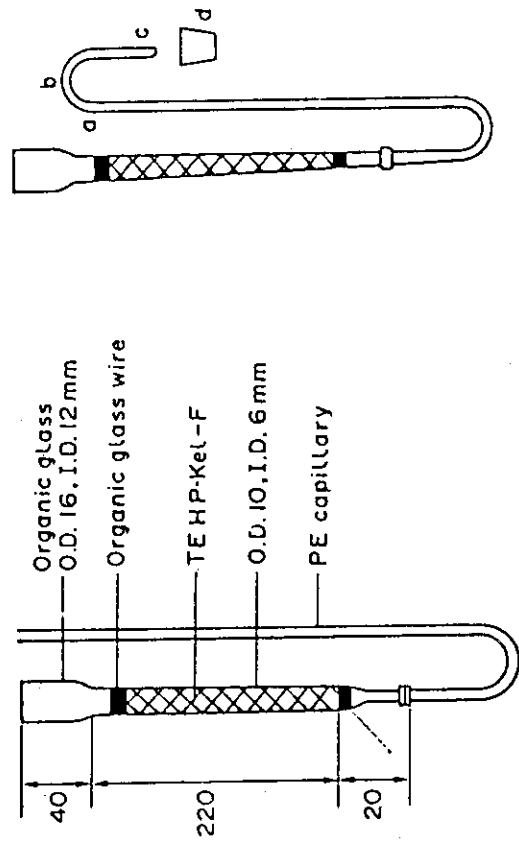


Fig. 6.10 Specification of the Column and the Effluent Collection Method

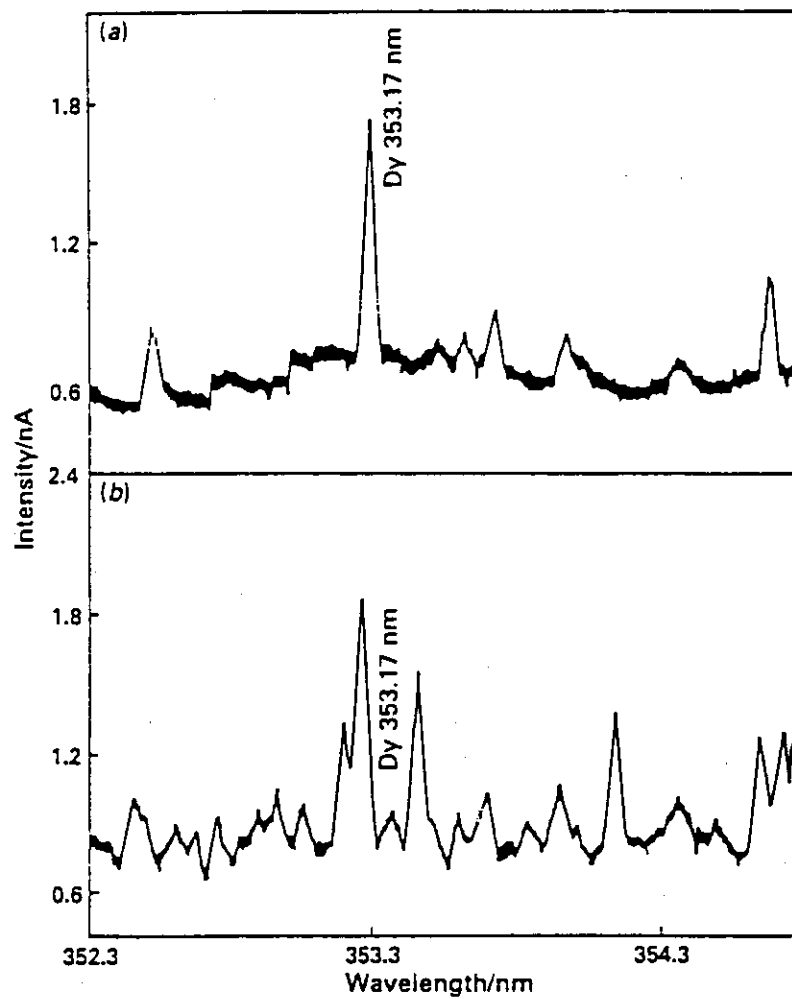


Fig. 6.11 Spectral Scan around Dy II 353.17 nm  
(a)  $0.5 \mu\text{g ml}^{-1}$  RE standard and  
(b)  $0.5 \mu\text{g ml}^{-1}$  RE standard +  $50 \mu\text{g ml}^{-1}$   
uranium. Continuous nebulisation used  
to obtain spectra.

## 7. ICP-AESによるPuの定量及びPu中の金属不純物定量

Pu及びPuを含有する試料中に含まれる金属不純物をICP-AESにより定量することは、Uの場合と同様、定量対象となる金属不純物中のPu濃度をどの程度まで低減できるかに依存している。本章では、Puの定量例について述べた後、Puと金属不純物との相互分離について、最近注目されているPuの抽出剤であるDHDECMPの応用例に重点を置いて紹介する。

### 7.1 ICP-AESによるPuの定量

KfKのE. Mainkaらは<sup>7-1)</sup>、焦点距離3.5m、逆線分散 $0.2 \text{ \AA/mm}$ のシーケンシャルスペクトロメータを用いて純粋なPu(濃度 $100 \mu\text{g/ml}$ )の発光スペクトルを波長294nmから346nmの範囲で測定し、各発光線での最小検出限界を、P. W. J. M. Boumansらの方法<sup>7-2)</sup>により決定している。各々の波長における最小検出限界( $\mu\text{g/ml}$ )をTable 7.1に示す。また、E. Maiakaらは、U及びPuの発光スペクトル中の同位体シフトについても報告している。U及びPu各々の同位体波長( $\lambda$ )及び同位体シフト幅( $\Delta\lambda$ )を、それぞれTables 7.2及び7.3に示す。

Puの同位体スペクトル(高分解能スペクトル)については、Iowa State University, Ames LaboratoryのM.C. Edelsonらが詳細に研究している<sup>7-3)</sup>。M.C. Edelsonらが使用した装置及び使用条件をそれぞれTables 7.4及び7.5に示す。また、装置ならびに光学系の配置をFig. 7.1に示す。これらの条件で、Table 7.6に示す波長におけるPuの検出限界を $0.01 \text{ mg/ml}$ のPu-242溶液を用いて次式により算出している。

$$D. L. (\text{ng/ml}) = 3 * SD_b * C_o / I_n$$

$SD_b$  …… バックグラウンドの標準偏差(カウント)

$C_o$  …… 試料溶液の濃度( $\text{ng/ml}$ )

$I_n$  …… 正味の信号強度(カウント)

表中の\*印は、ANLのJ. Blaiseら<sup>7-4)</sup>のデータを参照している。また、†{ }で与えられている値は、 $0.1 \text{ mg Pu/ml}$ の溶液を用いて写真測光法により得られた値であり、KfKのE. Mainkaら<sup>7-1)</sup>の値を参考にしている。4列目†( )の値は、Pu-239(99.9%)の $0.1 \text{ mg/ml}$ の溶液を用いて測定した値であり、<>内の値は分離できなかったスペクトルの半値幅を示している。そして、それ以外の値は、L. A. Korostylevaら<sup>7-5)</sup>やC. Bauche-Arnoultら<sup>7-6)</sup>の値を掲げている。

また、U, Puを含めた高分解能スペクトロスコープ全般については、A. MontaserとD. W. Golightlyらによって編集された“Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry”の中に、M. C. Edelsonの総説<sup>7-7)</sup>が著されている。

## 7.2 Pu中の金属不純物のICP-AESによる定量

### 7.2.1 TNOAの応用例

Westinghouse Hanford Company の R. Ko は<sup>7-8)</sup>, Purex 再処理施設での Pu 硝酸溶液中の金属不純物定量のために TNOA (Tri-n-Octylamine) を用いて Pu を抽出除去している。

TNOA を用いた Pu の抽出分離に関する研究は、古くから実施されており、前章の U のところで述べた、W. E. Keder ら<sup>6-10)</sup> の Pu の分配比に関するデータ (Fig. 6.5 及び 6.6) を R. Ko も引用している。

測定用試料の調製法の概要は以下の通りである。

- ① 25 ml のバイアル瓶に、Pu 濃度 20 g/l の 4 M-HNO<sub>3</sub> 酸性溶液 5 ml を入れ、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 滴を加えて加温する。
- ② 溶液が褐色に変化したら冷却し、20% TNOA のキシレン溶液 10 ml を加えて約 3 分間攪拌する。
- ③ 次に、約 3 分間遠心してから有機相を除去して、再び、5 ml の TNOA 溶液を加えて同様の操作を繰り返す。
- ④ 2 度目の抽出終了後、水相を ICP-AES で測定する。

測定対象とした金属不純物元素の測定波長、Pu 中に含まれている各元素の濃度及び 20 g/l の Pu 溶液中での各々の元素の検出限界を Table 7.7 に示す。

$\alpha$  放射能測定による Pu の抽出率は、2 回の抽出操作を繰り返すことにより、約 99.5% となる。また、目的とする金属不純物元素は抽出されず、陰イオン交換法により精製した Pu に対する目的元素の添加回収実験では、平均回収率は約 102% であり、各々の測定に対する相対標準偏差は 6% 以内である。これらの結果を Table 7.8 に示す。20 g/l の Pu 溶液から TNOA を用いて、Pu を 99.5% の抽出率で抽出した場合、水相に残存する Pu の濃度は、約 0.1% になる。この程度まで Pu 濃度を下げれば分光干渉は相当低減させることができる。

### 7.2.2 DHDECMP の応用例

Pu 中の金属不純物の ICP-AES による定量のための前処理に DHDECMP (dihexyl-N,N-diethyl-carbamoyl methylene phosphonate) が応用されている例は多い。

Rockwell International Rocky Flats Plant の C. E. Michel と G. E. Brown は、抽出分離法について<sup>7-9)</sup>、また、Los Alamos National Laboratory の S. F. Marsh と O. R. Simi は、DHDECMP 抽出クロマトグラフィの応用例について報告している<sup>7-10)</sup>。さらに、Argonne National Laboratory の E. A. Huff と E. P. Horwitz は DHDECMP や O $\phi$ D [iB] CMPO (n-Octyl phenyl)-N,N-diisobutyl carbamoyl-methyl phosphine oxide) の廃棄物管理への応用<sup>7-11)</sup>について報告している。

DHDECMP は、Idaho Falls の L. D. McIsaac ら<sup>7-12)</sup>、Hanford の W. W. Schulz ら<sup>7-13)</sup>、Rocky Flats の J. D. Navratil ら<sup>7-14)</sup> によって広く研究されているアクチノイド抽出剤であり、III 価、IV 価及び VI 価のアクチノイドを抽出し、周期表の第 1 族、第 2 族元素及び多くの遷移元素は抽出しない。

C. E. Michel らは、Pu 金属を溶解し、Pu 及び Am を DHDECMP 抽出により分離したのち、水相に残存する金属不純物を ICP-AES により定量している。Pu 金属の溶解とその溶解液からの Pu 及び Am の抽出分離の手順を以下に示す。

- 1) 50 ml のスクリーキャップ付ポリエチレン製の遠心管の中に Pu 金属試料を入れる。
- 2) 必要最小量の塩酸（おおよそ 0.5 g の Pu 金属に対して 2 N-HCl が 4 ml 程度）を加えて溶解する。
- 3) 溶解終了後、8 M-HNO<sub>3</sub> を 10 ml 加えて約 1 時間放置し、Pu を M 値に調整する。
- 4) 30% - DHDECMP + 70% - キシレンを 10 ml 加える。
- 5) 約 30 分混合する。
- 6) 2 相に分離したのち、有機相を吸い取る。
- 7) 4) から 6) までの操作を 5 ml の 30% - DHDECMP + 70% - キシレンを用いて実施する。
- 8) 10 M-HF, 0.1 ml を水相に加えて、よく混合してから約 1 時間放置する。  
(ここで、水相に HF を加えることにより SiO<sub>2</sub> やその他の難溶性元素を溶解する。)
- 9) 水相を ICP-AES により測定する。

DHDECMP による Pu 及び Am の抽出率は、30 秒程度の振とうを 2 回繰り返すことにより、Pu で 99.95% Am の場合では 90 から 95% 程度である。

C. E. Michel らは、有機相からの Pu の回収と DHDECMP の再利用法についても報告している。これらのフローシートを Fig. 7.2 に示す。ここに示した方法は、有機相と同量の 0.75 M-シュウ酸 + 2 M-HNO<sub>3</sub> をスターラで攪拌しながら 50 °C に加温し、これに 50 °C に加温した有機相を徐々に加える。50 °C に加温して Pu のシュウ酸塩を沈殿させるのは、室温の場合よりも過しやすいためである。Pu 及び Am の濃度が各々、33 g/l, 5 × 10<sup>-3</sup> g/l である場合、1 回の沈殿操作で、99.5% の Pu と 98% の Am を有機相より回収することができる。過した沈殿には、少量の有機相が混入する。この有機相を分離回収したのち、有機相に 1 M-炭酸ナトリウムを加えて有機相を洗浄する。これにより、有機相に残存する Pu 及び Am と多くの放射線分解生成物を除去することができる。このアルカリ洗浄後は、1 M-HNO<sub>3</sub> で洗浄することにより残存する炭酸ナトリウムを除去することができる。有機相は再利用可能になる。本法による DHDECMP の回収率は約 90% であった。10% 程度の有機相は水相側への溶解や相分離の際の損失である。

一方、LANL の S. F. Marsh<sup>7-10)</sup> らは、クロモゾルブ-102 に DHDECMP を吸着させたカラムを用いた抽出クロマトグラフィの応用例を報告している。S. F. Marsh らが使用したカラム充填剤の調製法の概要は以下の通りである。DHDECMP (純度 95% 以上) を Amberlite A-26 (OH タイプ) のイオン交換カラムに通すことにより、酸分解生成物である、りん酸ジヘキシルエステル等を除去する。この DHDECMP 33 g を純度の高いヘキサンで希釈して 120 ml とし、50 g のクロモゾルブ-102 をゆっくりと加える。次に、ヘキサンを加温蒸発させ、さらに減圧蒸発させることにより、DHDECMP-クロモゾルブ-102 充填剤を調製する。

DHDECMP による各種イオンの抽出率は水相の酸の種類及び濃度に大きく依存する。抽出率の酸濃度依存性を Fig. 7.3 (塩酸系), Fig. 7.4 (過塩素酸系) 及び Fig. 7.5 (硝酸系) に示す。塩酸系では、DHDECMP の水相への溶解度が高く、過塩素酸系では、鉄などのアクチノイド以外の元

素の抽出率も高いために、硝酸系が最もよく研究されている。硝酸系での、DHDECMPの水相に対する溶解度は、 $0.4 \text{ g/l}$ と低く<sup>7-15)</sup>、4 Mから8 M硝酸酸性からのPu(IV)、U(VI)、Am(III)の分配比は100以上であり、6 M以下の硝酸酸性下では、Fe(III)はほとんど抽出されない。また、5.5 Mの硝酸酸性からDHDECMP抽出カラムにより抽出される元素とされない元素をFig. 7.6に示す。

次に、アクチノイド(希土類)からの不純物分離法のフローシートをFig. 7.7に、希土類からアクチノイドの分離のフローシートをFig. 7.8に示す。

また、Argonne National LaboratoryのE. A. Huffら<sup>7-11)</sup>は、再処理模擬廃液中に含まれる各種元素のICP-AESによる定量のための前処理に、DHDECMP、HHDECMP、O $\phi$ D(iB)CMPO抽出剤(Table 7.9に示す)応用した例を報告している。E. A. Huffらが使用している装置の性能及び測定条件をそれぞれTables 7.10及び7.11に示す。対象とした元素は、再処理工程での混入物であるAl, Cr, Fe, Niと核分裂生成物であるBa, Cd, Ce, Eu, La, Mo, Nd, Pd, Pr, Rh, Ru, Sm, Sr, Y, Zrである。調製した模擬廃液の組成をTable 7.12に示す。また、各々の元素の測定波長をTable 7.13(ポリクロメータ測定)及びTable 7.14(モノクロメータ測定)に示す。これらの表には、各測定波長における各元素の検出限界: $C_L$  (ng/ml)及び定量範囲( $\mu\text{g/ml}$ )が併記されている。

抽出分離の際の実験方法の概要は次のとおりである。模擬廃液4~5 mlを等量の有機相と一定温度下で振とうする。水相を3~4 ml取り0.2 M-HNO<sub>3</sub>酸性になるように定容したのち測定し、有機相は、1.5 M-HNO<sub>3</sub>+0.1 M-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、水、0.5 M-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+0.01 M-Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>で洗浄したのちの水相側を測定している。

各元素の抽出挙動に関する実験結果をTable 7.5に示す。PdとRhの回収率の低い理由として、一部の還元ないしはそれに伴う沈殿が生じたためであると推定している。また、各抽出剤での各々の元素の分配比は、E. P. Horwitzらの<sup>7-16)</sup>データを参照している。希土類元素以外の分配比をTable 7.16に、希土類元素及びAm, Cmの分配比をTable 7.17に示す。表中のDEBはジエチルベンゼンを、\*印は放射化学的手法による測定であることを示している。これらの結果から、DHDECMPが最もアクチノイドIII価に対する選択性がよいことがわかる。しかしながら他の抽出剤と比較して、Am, Cmに対する分配比が低いために、抽出回数を増やす必要がある。最後に、DHDECMP抽出の際の各希土類元素の分配比をICP-AESと他の化学的手法(放射能分析もしくは吸光度法)とで比較した結果をTable 7.18に示す。本法では、有機相中の各元素の定量のために逆抽出、有機相洗浄を行うために操作が煩雑である。このため、有機相のICPへの直接導入法等を今後の検討課題として挙げている。

### 7.2.3 陰イオン交換法の応用例

前述のArgonne National LaboratoryのE. A. HuffとD. L. Bowersは<sup>7-17)</sup>、金属Pu中の金属不純物32元素を陰イオン交換樹脂を用いて分離したのちICP-AESにより誤差1~10%の範囲で定量する方法を開発している。E. A. Huffらが使用している装置の主要性能をTable 7.19に示す。また、使用条件をTable 7.20に示す。

ここで使用している陰イオン交換樹脂は、Bio-Red Laboratories Richmond, CA社製

の AGMP-1, 50~100 mesh であり, 樹脂に残存する不純物を除去するために, 使用前にあらかじめ 8M-HNO<sub>3</sub> で洗浄溶離している。また, 標準試料は, 市販の単元素 (1000 μg/ml) と多元素混合標準溶液 (Table 7.21 に示す) を適宜希釈し, 0.3M-HCl 酸性に調製して使用している。

実験のフローシートを Fig. 7.9 に示す。試料調製法の概要は以下のとおりである。0.3~0.8 g の Pu 金属を 10M-HCl 10 ml に溶解後, 8M-HNO<sub>3</sub> 0.5 ml を加えることにより Pu の原子価を IV 価に酸化する。この溶液を冷却後, 10M-HCl であらかじめコンディショニングしておいたイオン交換カラムに加える。金属不純物は 8M-HNO<sub>3</sub> を 10 ml ずつ 60 ml 加えて溶離する。これらの溶液を 2~5 ml 程度になるまで蒸発濃縮して, 蒸留水で希釈定容して分析試料とする。また, カラムに吸着した Pu は, 0.2M-HCl で溶離し, 10M-HCl で洗浄して再度コンディショニングを実施する。

実試料の分析は, 2点検量線法 (試薬ブランクと1点の標準試料) により実施している。各測定元素の波長, 検出限界を Table 7.22 に示す。各元素の波長決定に際して, 測定波長付近で, アクチノイド標準溶液 (1.4 μg/ml, Am 及び 5.5 μg/ml Pu) を用いて分光干渉のないことをあらかじめ確認している。また, 分離効率を測定するために, いくつかのフラクションについて α線スペクトロメトリにより Pu を定量し, 0.01 μg/ml 以下のレベルであることを確認している。本法の評価のために添加回収実験を行っている。その結果を Table 7.23 に示す。また, 測定精度の評価のために相対標準偏差の値を Table 7.24 に示す。ただし, 表中の Am の値は, α線スペクトロメトリによる定量値である。

## 文献 (7 章)

- 7-1) E. Mainka, H.G. Müller, F. Geyer, "Versuche zur Pu-Bestimmung mit Hilfe der ICP-Methode", KfK 3578, p.175-187 (1983).
- 7-2) P.W.J.M. Boumans, F.J. de Boer, "Studies of flame and plasma torch emission for simultaneous multi-element analysis-I, preliminary investigations", Spectrochimica Acta, Vol.27B, pp.391-414 (1972).
- 7-3) M.C. Edelson, E.L. DeKalb, R.K. Winge, V.A. Fassel, "Analytical atomic spectroscopy of plutonium I. High resolution spectra of plutonium emitted in an inductively coupled plasma", Spectrochimica Acta, Vol.41B, No.5, pp.475-486 (1986).
- 7-4) J. Blaise, M. Fred, R.G. Gutmacher, "The Atomic Spectrum of Plutonium", ANL-83-95 (1984).
- 7-5) L.A. Korostyleva, A.R. Striganov, Opt. Spectros., 20, 309 (1966).
- 7-6) G. Bauche-Annoult, S. Gerstenkorn, J. Verges, F.S. Tomkins, J. Opt. Soc. Amer., 63, 1199 (1973).
- 7-7) M.C. Edelson, "High-Resolution Plasma Spectrometry", in A. Montaser, D.W. Golightly Eds., "Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry" p.239-266, VCH Publishers, Inc., (1987).
- 7-8) R. Ko, "The Determination of Impurities in Plutonium Nitrate Solutions by Amine Extraction and ICP Analysis", Applied Spectroscopy, V.38, No.6, p.909-910 (1984).
- 7-9) C.E. Michel, G.E. Brown, "Plans for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) Analysis of Impurities in Plutonium Materials at Rocky Flats", RFP-3600 (1983).
- 7-10) S.F. Marsh, O.R. Simi, "Application of DHDECMP extraction chromatography to nuclear analytical chemistry", LA-UR-81-2583 (1981).
- 7-11) E.A. Huff, E.P. Horwitz, "Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) in support of nuclear waste management", Spectrochimica Acta, Vol.40B, Nos.1/2, pp.279-286, (1985).
- 7-12) L.D. McIsaac, J.D. Baker, J.F. Krupa, R.E. LaPointe, D.H. Heikrantz, N.C. Schroder, "Study of Bidentate Compounds for Separation of Actinides from Commercial LWR Reprocessing Waste, ICP-1180 (1979).



- 7-13) W.W. Schulz, L.D. McIsaac, "Bidentate Organophosphorus Extractants: Purification, Properties, and Application to Removal of Actinides from Acidic Waste Solutions", ARH-SA-263 (1977).
- 7-14) J.D. Navratil, W.W. Schulz (Eds), "Actinide Separations", ACS Symposium Series, 117 (1980).
- 7-15) L.D. McIsaac, J.D. Baker, J.W. Tkachyk, "Actinides Removal from ICPP Waste", Idaho National Engineering Laboratory Report, ICP-1080 (1975).
- 7-16) E.P. Horwitz, H. Diamond, D.G. Kalina, "Carbamoylmethylphosphoryl Derivatives as Actinide Extractants", in W.T. Cornall, G.R. Choppin Ed., "Plutonium Chemistry", p.433, American Chemical Society, Washington, D.C. (1983).
- 7-17) E.A. Huff, D.L. Bowers, "The Determination of Impurities in Plutonium Metal by Anion Exchange and ICP/AES", Applied Spectroscopy, V.43, N.2, p.223 (1989).

Table 7.1 Pu Lines Identified in the Spectral Range from 294 to 346 nm and Detection Sensitivity ( $\mu\text{g/ml}$ )

$\lambda$ (nm)	Detection sensitivity ( $\mu\text{g/ml}$ )
297.23	0.0188
300.04	0.020
299.63	0.035
298.00	0.051
299.39	0.051
298.81	0.062
295.0	0.104
296.45	0.108
309.33	0.200
340.10	0.403
319.83	0.456
294.52	0.586
346.50	0.629

Table 7.2 Analytical Lines for Uranium Isotope Analysis

Analysenlinien		
Isotop	$\lambda$ ( $\text{\AA}$ )	$\Delta \lambda$
U-233	4243,977	0,063
234	4244,040	0,082
235	4244,122	0,104
236	4244,226	0,147
238	4244,373	

Table 7.3 Analytical Lines for Plutonium Isotope Analysis

Isotop	$\lambda$ ( $\text{\AA}$ )	$\Delta \lambda$
Pu-238	4021,422	0,050
239	4021,472	0,073
240	4021,545	0,102
242	4021,647	

Table 7.4 Instrumentation

<b>A. Power and Nebulizer System</b>		
Generator	Type HFS 3000D	(Plasma-Therm)
Nebulizer	TR-50-C0.5	(Meinhard)
Torch	T 1.5	(Plasma-Therm)
Spray chamber	-	(Plasma-Therm)
Peristaltic pump	Minipuls 2	(Gilson Med. Elec.)
Mass flow controllers	(3-channel)	(MKS)
<b>B. Spectrometers</b>		
High resolution	1.50 m, f/14 THR 1500 (Jobin-Yvon) (Double-Pass)	
Gratings	2400 and 3600 groove/mm (Jobin-Yvon) (Master holographic gratings)	
Reference Monitor	0.32 m, f/4 HR-320 (Instruments SA)	
Grating	2400 groove/mm (Replica holographic grating)	
<b>C. Signal detection electronics</b>		
OMA	Model 1450 (EG&G/PARC)	
PDA detector	Model 1453 (EG&G/PARC)	
PMT detectors	THR1500: 9813QA (EMI) Cooled (0°C) HR-320: 9804QA (EMI) Cooled (0°C)	
Photon counting:		
Preamplifier	Model 1763 (PRA) (> 100 MHz)	
Amplifier	Model 1762 (PRA) (100 MHz)	
Discriminator	Model 1762 (PRA) (100 MHz)	
Counter	5316A (Hewlett Packard) (100 MHz)	
<b>D. Computer system</b>		
CPU	11/73	(Digital Equipment)
Graphics terminal	Model 550	(Visual Technology)
Operating system	RT-11 V.5.1c	(Digital Equipment)
Software	Ames Laboratory	

Table 7.5 ICP Operating Conditions

Forward rf power	900 W
Reflected power	< 5 W
Argon flow rates	
outer gas	17 l/min
intermediate gas	For ignition only
nebulizer gas	0.95 l/min
Sample uptake rate	0.25 ml/min
Observation height	15 mm above load coil
Integration time	
OMA detection	1.0 s × 160 measurements
PMT detection	0.25 s

Table 7.6 Prominent Pu ICP Emission Lines

Wavelength (nm)*	Detection limit (ng/ml)†	239-240 isotope splitting (pm)*	Pu-239 hyperfine splitting (pm)‡	Transition assignment (wavenumbers)*
453.61461	15	-1.8	5.1, 0.95	22038-0
363.22100	25	0.4	(2.8)	27523-0
358.58665	45	0.2 <sup>^</sup>	(~ 3)	27879-0
340.10960	50 {403}	-0.9	(3.0)	29393-0
340.10960	50	-0.1 <sup>^</sup>	"	33363-3969
450.49165	52	-1.4	3.3	24206-2014
300.05716	54 {20}	-0.6 <sup>^</sup>	-	35332-2014
381.01876	54	-0.4 <sup>^</sup>	(1.8)	28252-2014
397.54246	56	-0.4	(1.2)	27162-2014
397.54246	56	-1.2	1.9	30865-5717
299.40455	57 {51}	-0.4 <sup>^</sup>	<6.2>	33389-0
390.72145	58	-4.0	<4.8>	34296-8709
296.46435	61 {108}	0.3 <sup>^</sup>	-	33721-0
402.15421	66	-7.6	1.2	33057-8198
449.37819	66	-2.6 <sup>^</sup>	0.8	30956-8198
297.24995	68 {18.8}	-	-	43339-9707
346.51002	69 {629}	-0.6 <sup>^</sup>	-	32820-3969
427.33368	72	-0.2 <sup>^</sup>	2.0	32032-8638
295.00552	76 {104}	0.2 <sup>^</sup>	-	35902-2014
319.84467	81 {456}	-0.1 <sup>^</sup>	-	31255-0
299.64065	81 {35}	-0.6 <sup>^</sup>	-	39081-5717
447.27884	83	-2.7	3.3	24366-2014
435.27081	97	-2.5	-	31677-8709
476.71698	118	-0.5 <sup>^</sup>	1.1	24206-3235
298.02268	122 {51}	-	-	43252-9707

Table 7.7 Specification Maximum Concentration in Purex Plutonium and Recommended Wavelength for Analysis

Impurity	Wavelength(nm)	$\mu\text{g/g Pu}$	$\mu\text{g/mL in 20g/L Pu}$
P	214.914	400	8
Pb	220.353	100	2
Ni	231.604	1000	20
Ta	226.230	400	8
Fe	238.204	5000	100
Ti	334.941	500	10
Zr	339.198	50	1
Al	396.152	2000	40
Na	589.592	1000	20
Li	670.784	10	0.2

Table 7.8 Recovery through the TnOA Extraction Step

Element	Recovery, (%)
P	106
Pb	102
Ni	109
Ta	103
Fe	105
Ti	103
Zr	101
Al	104
Na	102
Li	90

Table 7.9 Abbreviations, Structures and Nomenclature of CMP and CMPO Extractants

Abbreviation	Extractant	Nomenclature
DHDECMP	$(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_2 \text{P} \begin{array}{l} \parallel \text{O} \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_2 \text{---} \begin{array}{l} \parallel \text{O} \\ \text{---} \end{array} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Dihexyl- <i>N,N</i> -diethylcarbamoyl methylphosphonate
HHDECMP	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \parallel \text{O} \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_2 \text{---} \begin{array}{l} \parallel \text{O} \\ \text{---} \end{array} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Hexyl hexyl- <i>N,N</i> -diethyl carbamoylmethylphosphonate
O $\phi$ D[IB]CMPO	$\begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \phi \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \parallel \text{O} \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_2 \text{---} \begin{array}{l} \parallel \text{O} \\ \text{---} \end{array} \text{N}[\text{CH}_2\text{---CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	<i>n</i> -Octyl(phenyl)- <i>N,N</i> -diisobutyl-carbamoylmethylphosphine oxide

Table 7.10 Instrumentation

<b>A. Power and Nebulizer System</b>	
Generator	Plasma-Therm Model HFP-2500, 27.12 MHz with 3-turn copper load coil.
Nebulizer	Meinhard Model TR-30-02 concentric.
Torch	Conventional Plasma-Therm Model T1.0 quartz, 20 mm o.d.
Spray chamber	Plasma-Therm Model SC-2 double barrel.
<b>B. Spectrometers</b>	
Polychromator	Instruments S. A., Inc. Model J-Y48P 1-m Paschen-Runge with 2550 grooves $\text{mm}^{-1}$ holographic concave grating, 20- $\mu\text{m}$ entrance and 50- $\mu\text{m}$ exit slits. Hamamatsu R300 and R306 photomultiplier tubes, 28 channels.
Monochromator	Instruments S. A., Inc. Model J-Y37 0.64-m Czerny-Turner with stepping motor drive and controller, 1800 grooves $\text{mm}^{-1}$ holographic plane grating, 10- $\mu\text{m}$ entrance and exit slits, Hamamatsu R955 photomultiplier tube.
Purging	Spectrometers and optical interfaces purged with nitrogen at 3 l $\text{min}^{-1}$ .
<b>C. Computer System</b>	
Computer	Digital Equipment Corp. PDP-11/23 with 256K byte of memory, dual RL-02 disks.
Terminals	Digital Equipment Corp. DEC Writer-III hard copy and DEC VT-100 video with graphics capability.
Software	Instruments S. A., Inc. supplied analytical software run by the DEC RT-11 operating system.

Table 7.11 Operating Conditions

Forward r.f. power	1.00 kW
Reflected power	<5 W
Argon flow rates	
Outer gas	14 l $\text{min}^{-1}$
Intermediate gas	0.8 l $\text{min}^{-1}$
Nebulizer gas	0.8 l $\text{min}^{-1}$
Sample uptake rate	2.6 ml $\text{min}^{-1}$
Observation height	16 mm above load coil
Integration time	
Polychromator	10 s
Monochromator	1 s
Slit height	
Polychromator	6 mm
Monochromator	9 mm

Table 7.12 Composition of Synthetic HLLW\*†

Element	Concentration ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )	Element	Concentration ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )	Element	Concentration ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )
Al	16400	Na	5000	Ce	160
Ba	5.4	Pd	110	Eu	11
Cd	5.9	Rh	32	La	77
Cr	710	Ru	110	Nd	260
Fe	8500	Sr	50	Pr	75
Mo	230	Zr	310	Sm	54
Ni	420			Y	29

\*HLLW = High level liquid waste.

†Ag, Cs, Rb, Se and Te were also present at trace concentrations.

Table 7.13 Analytical Conditions (polychromator)

Element	Wavelength (nm)	$C_L^*$ (ng ml <sup>-1</sup> )	Conc. range ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )
Al I	308.215	9	0-4
Ba II	233.527	1	0-4
Cd II	226.502	1	0-4
Cr II	267.716	2	0-4
Fe II	238.204	2	0-4
MoII	202.030	6	0-5
Ni II	231.604	5	0-4
Sr II	407.771	0.2	0-4
Zr II	343.823	1	0-4

\*Detection limit ( $C_L$ ) is defined as 3 times the standard deviation of the baseline noise.

Table 7.14 Analytical Conditions (monochromator)

Element	Wavelength (nm)	$C_L^*$ (ng ml <sup>-1</sup> )	Conc. range ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )
Ce II	413.765	20	0-20
Eu II	381.967	0.9	0-2
La II	398.852	3	0-8
Nd II	406.109	16	0-40
Pd I	324.270	24	0-10
Pd I	342.124	40	0-10
Pr II	414.311	30	0-8
Rh I	343.489	24	0-10
Ru I	349.894	41	0-10
Sm II	359.260	13	0-8
Y II	371.030	0.5	0-4

\*Detection limit ( $C_L$ ) is defined as 3 times the standard deviation of the baseline noise.

Table 7.15 Extraction Experiment Recoveries

Element	Taken ( $\mu\text{g}$ )	Found ( $\mu\text{g}$ )			Recovery (%)
		Aqueous	Organic	Total	
Al	65 600	67 000	25	67 000	102
Ba	21.6	25.2	<1	25.2	117
Cd	23.6	21.7	<1	21.7	92
Cr	2840	2990	<2	2990	105
Fe	34 000	33 200	1580	34 800	102
Mo	920	860	100	960	104
Ni	1680	1740	<2	1740	104
Pd	440	291	97	388	88
Rh	128	103	<5	103	80
Ru	440	316	89	405	92
Sr	200	206	<1	206	103
Zr	1240	1180	168	1350	109
Ce	640	136	545	681	106
Eu	44	9	34	43	98
La	308	89	238	327	106
Nd	1040	189	865	1050	101
Pr	300	56	258	314	105
Sm	216	40	173	213	99
Y	116	45	70	115	99

Table 7.16 Distribution Ratios from Synthetic HLLW 50°C

Element	0.8 M DHDECMP in DEB <sup>†</sup>	0.8 M HHDECMP in DEB <sup>‡</sup>	0.4 M O $\phi$ D[IB]CMPO in DEB <sup>§</sup>
*Rb	<0.001	<0.001	<0.001
Sr	0.006	0.003	0.003
Y	0.56	1.7	1.7
Zr	0.017	0.26	0.19
Mo	0.026	0.89	0.66
*Tc	0.50	1.4	1.2
Ru	0.14	0.26	0.083
Rh	<0.04	0.11	0.10
Pd	0.077	0.62	0.19
Ag	<0.5	—	<0.6
Cd	<0.03	0.057	0.056
*Cs	<0.001	<0.001	<0.001
Ba	<0.007	<0.007	<0.007
Cr	<0.09	<0.09	<0.09
Fe	<0.03	0.08	0.08
Ni	<0.2	<0.2	<0.2

\*Radiochemical measurements.

<sup>†</sup>HLLW—2.9 M HNO<sub>3</sub>, 0.05 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, O/A = 1.0.

<sup>‡</sup>HLLW—2.4 M HNO<sub>3</sub>, 0.05 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, O/A = 1.0.

<sup>§</sup>HLLW—2.4 M HNO<sub>3</sub>, 0.075 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, O/A = 1.0.



Table 7.17 Distribution Ratios from Synthetic HLLW 50°C

Element	0.8 M DHDECMP	0.8 M HHDECMP	0.4 M O $\phi$ D[IB]CMPO
	in DEB <sup>†</sup>	in DEB <sup>‡</sup>	in DEB <sup>§</sup>
La	2.1	6.7	2.4
Ce	1.8	4.9	3.4
Pr	1.8	6.1	4.5
Nd	1.9	6.8	5.6
Sm	1.5	11.0	9.1
Eu	1.3	8.8	8.0
Gd	0.73	2.1	1.9
*Am	2.2	9.1	9.4
*Cm	1.7	6.8	7.2

\*Radiochemical measurements.

<sup>†</sup>HLLW—2.9 M HNO<sub>3</sub>, 0.05 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, O/A = 1.0.

<sup>‡</sup>HLLW—2.4 M HNO<sub>3</sub>, 0.05 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, O/A = 1.0.

<sup>§</sup>HLLW—2.4 M HNO<sub>3</sub>, 0.075 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, O/A = 1.0.

Table 7.18 Comparative Chemical and ICP-AES Distribution Ratios\* for the DHDECMP-LiNO<sub>3</sub> System

Element	Distribution ratio			Element	Distribution ratio		
	Chem. <sup>†</sup>	ICP-AES <sup>‡</sup>	Diff. (%)		Chem. <sup>†</sup>	ICP-AES <sup>‡</sup>	Diff. (%)
La	3.56	3.03	16.1	Dy	0.738	0.754	2.1
Ce	3.33	3.03	9.5	Ho	0.557	0.587	5.2
Pr	2.76	2.84	2.9	Er	0.429	0.431	0.5
Nd	2.34	2.20	6.2	Tm	0.275	0.312	12.6
Sm	1.71	1.61	6.0	Yb	0.241	0.239	0.8
Eu	1.38	1.38	0	Lu	0.151	0.165	8.9
Gd	1.00	1.00		Y	0.302	0.303	0.3
Tb	0.820	0.917	11.2				

\*Normalized on Gd.

<sup>†</sup>DHDECMP dissolved in *p*-diisopropylbenzene.

<sup>‡</sup>DHDECMP dissolved in diethylbenzene.

Table 7.19 Instrumentation

---

A. Spectrometer  
 ARL Model 3520 scanning spectrometer interfaced to a glove-box facility.  
 1-m Paschen-Runge mount with a 1080 grooves/mm concave grating.  
 20- $\mu$ m entrance slit.  
 20- and 50- $\mu$ m exit slits.  
 Order rejection filters.<sup>6</sup>  
 Hamamatsu R106 and R928 photomultiplier tubes.  
 Argon-purged optical interface.

B. Power and nebulizer system  
 ARL 27.12 MHz, 2 kW rf generator.  
 Meinhardt Model TR-30-A3 concentric nebulizer.  
 ARL glass torch.  
 ARL Scott-type spray chamber.

C. Computer system  
 DEC PDP 11/23+ computer with 256 Kbytes of memory.  
 10M byte Winchester and 512 Kbyte floppy disks.  
 DEC VT-241 color graphics terminal.  
 DEC LA-50 receive-only printer.  
 ARL SAS/DPS software controlled by the DEC RT-11 operating system.

---

Table 7.20 Instrument Operating Conditions

---

Forward rf power	1.2 kW
Reflected rf power	<5 W
Argon flow rates	
Coolant gas	12 L/min
Plasma gas	0.9 L/min
Carrier gas	1.0 L/min
Sample uptake rate	2.8 mL/min
Observation height	15 mm above load coil
Integration time	2 s

---

Table 7.21 Standards for Calibration

Standard 1:	4 $\mu$ g/ml	Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn
Standard 2:	5 $\mu$ g/ml	Ni, Pb, Sn, Sr, V, Zn, Zr
Standard 3:	20 $\mu$ g/ml	B, Mo, Ti
	10 $\mu$ g/ml	K
	5 $\mu$ g/ml	Ga, Na
Standard 4:	40 $\mu$ g/ml	Li
	20 $\mu$ g/ml	Nd
	10 $\mu$ g/ml	Ce
	4 $\mu$ g/ml	La, Sm
	2 $\mu$ g/ml	Y
		Eu

Table 7.22 Instrument Detection Limits

Element	Wave-length, nm	DL,* $\mu$ g/L	Element	Wave-length, nm	DL,* $\mu$ g/L
Al(I)	396.152	19	Li(I)	670.784	0.8
Am(II)	288.861	5.4	Mg(II)	279.553	0.4
Am(II)	296.671	5.5	Mn(II)	257.610	0.8
B(I)	208.959	14	Mo(II)	202.030	5.8
Ba(II)	455.403	0.2	Na(I)	589.592	13
Be(II)	313.042	0.8	Nd(II)	406.109	37
Ca(II)	393.366	0.4	Ni(II)	231.604	11
Cd(II)	226.502	2.8	Pb(II)	220.353	41
Ce(II)	413.765	46	Pr(II)	422.293	31
Co(II)	228.616	20	Sm(II)	359.260	10
Cr(II)	267.716	3.7	Sn(II)	189.989	25
Cu(I)	324.754	1.1	Sr(II)	407.771	0.1
Eu(II)	381.967	3.6	Ti(II)	337.280	1.1
Fe(II)	259.940	5.1	V(II)	292.402	2.2
Ga(I)	294.364	14	Y(II)	371.030	1.2
K(I)	766.490	43	Zn(I)	213.856	4.9
La(II)	398.852	7.9	Zr(II)	343.823	1.1

\*Detection limit (DL) is defined as two times the standard deviation of the baseline noise.

Table 7.23 Recovery of Impurities from Plutonium

Element	Impurities, $\mu\text{g/g}$			Recovery, %
	Initial	Added	Found	
Al	486	263	752	101
B	<10	263	237	90 <sup>a</sup>
Ba	<5	263	257	98
Be	<1	263	251	95
Ca	9	263	270	96
Cd	<2	344	341	99
Ce	<30	407	398	98
Co	<15	344	341	99
Cr	718	263	998	106
Cu	<1	263	246	94
Eu	<3	41	40	98
Fe	519	263	758	91
Ga	448	526	981	101
K	<40	407	385	95
La	<5	203	199	98
Li	<1	203	202	100
Mg	2	263	261	98
Mn	4	263	260	97
Mo	<5	344	353	103
Na	21	203	214	95
Nd	<30	813	795	98
Ni	664	263	920	97
Pb	<30	263	263	100
Pr	<20	407	403	99
Sm	<8	203	202	100
Sn	<10	344	350	102
Sr	<1	263	254	97
Ti	<1	263	250	95
V	<2	263	259	98
Y	<1	81	80	99
Zn	7	344	329	94
Zr	<2	263	250	95

<sup>a</sup> Boron volatilization losses could occur during volume reductions.

Table 7.24 Precision of Analytical Data

Element	$n^a$	Conc., $\mu\text{g/g}$	RSD, %
Al	4	$486 \pm 6$	0.1
Am	4	$480 \pm 17^b$	3.5
Cr	4	$718 \pm 23$	3.2
Fe	4	$519 \pm 30$	5.8
Ga	3	$448 \pm 33$	7.4
Ni	4	$664 \pm 14$	2.1

<sup>a</sup> Number of independent determinations.

<sup>b</sup> Am by alpha spectrometry = 472  $\mu\text{g/g}$ .

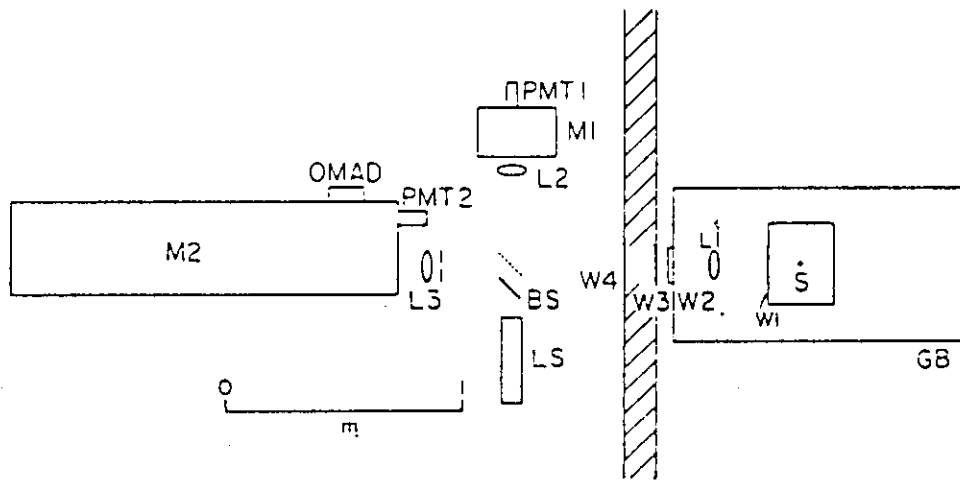
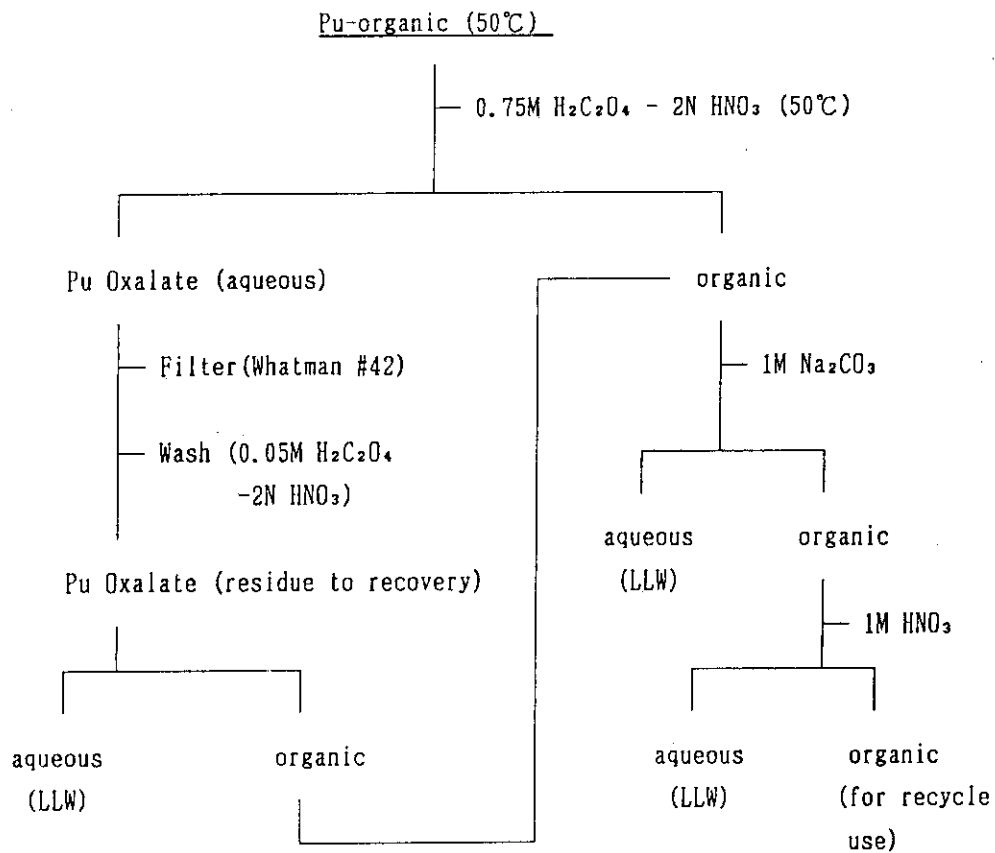


Fig. 7.1 Experimental Lay-out GB=stainless steel glovebox, S=ICP source, W1-W4=fused silica windows, L1-L3=25mm diameter fused silica lenses, LS=He-Ne alignment laser, M1-M2=monochromators, BS=fused silica beamsplitter (R $\approx$ 8%), PMT1-2=photomultipliers, OMAD=optical multichannel analyzer detector



LLW = Low Level Waste

organic = 30% (V/V) DHDECMP in xylene

Fig. 7.2 Recovery of Pu from 30% DHDECMP in Xylene

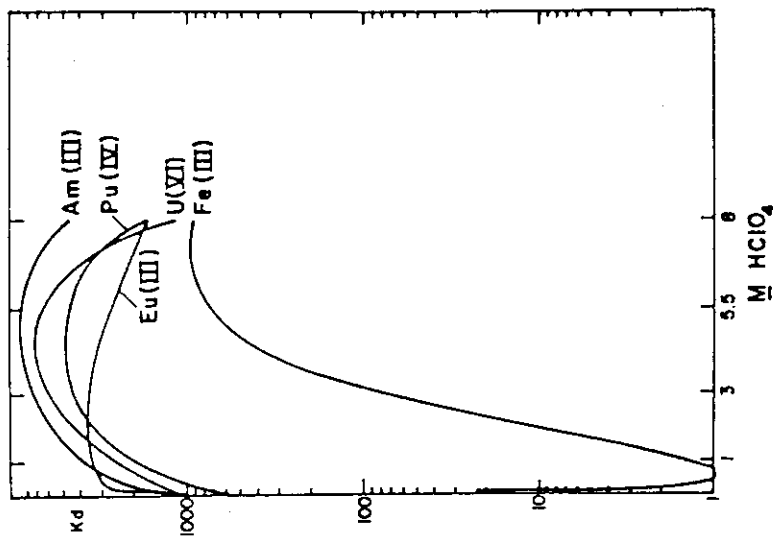


Fig. 7.3 Extraction from HCl into DHDECMP

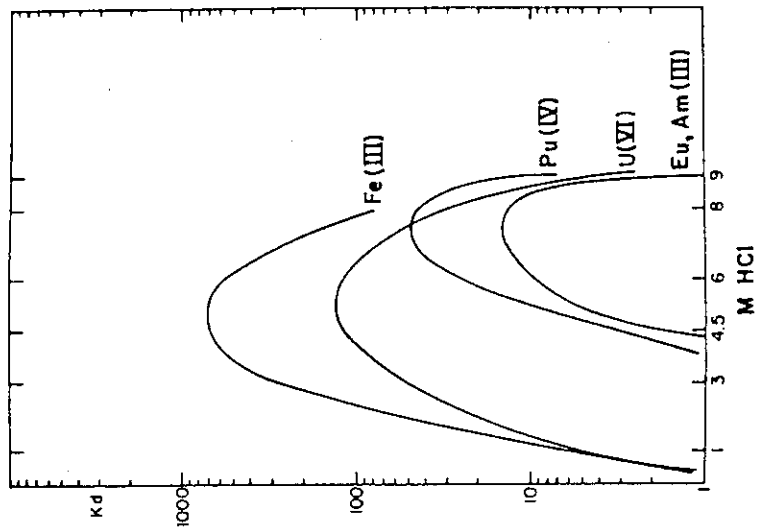


Fig. 7.4 Extraction from HClO4 into DHDECMP

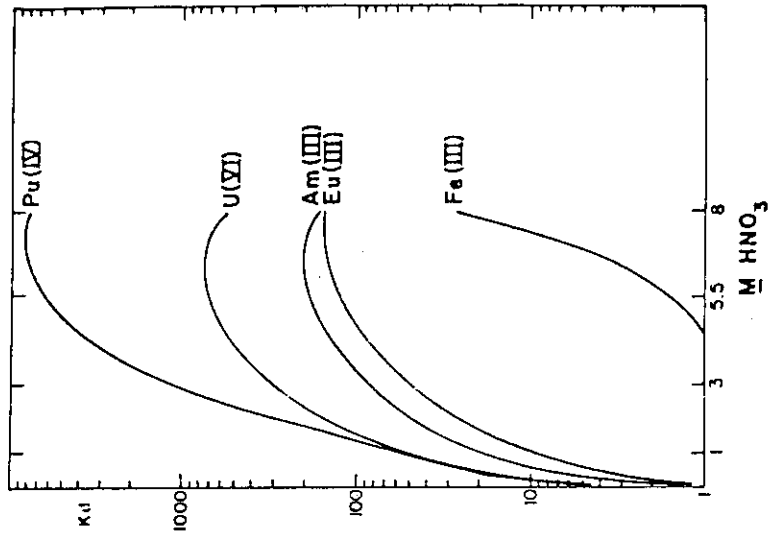


Fig. 7.5 Extraction from HNO3 into DHDECMP

H																
Li	Be											B	C	N	O	F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Fr	Ra	Ac														
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

● RETAINED  
○ ELUTED  
⊙ PARTIAL

Fig. 7.6 Distribution of Elements on DHDECMP Extraction Chromatographic Column from 5.5 M HNO<sub>3</sub>

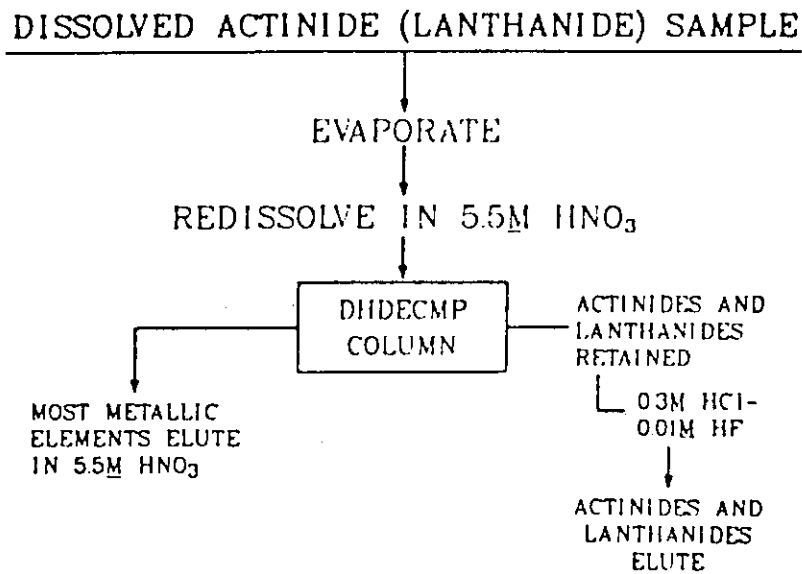


Fig. 7.7 Outline of DHDECMP Extraction Chromatographic Column Separation

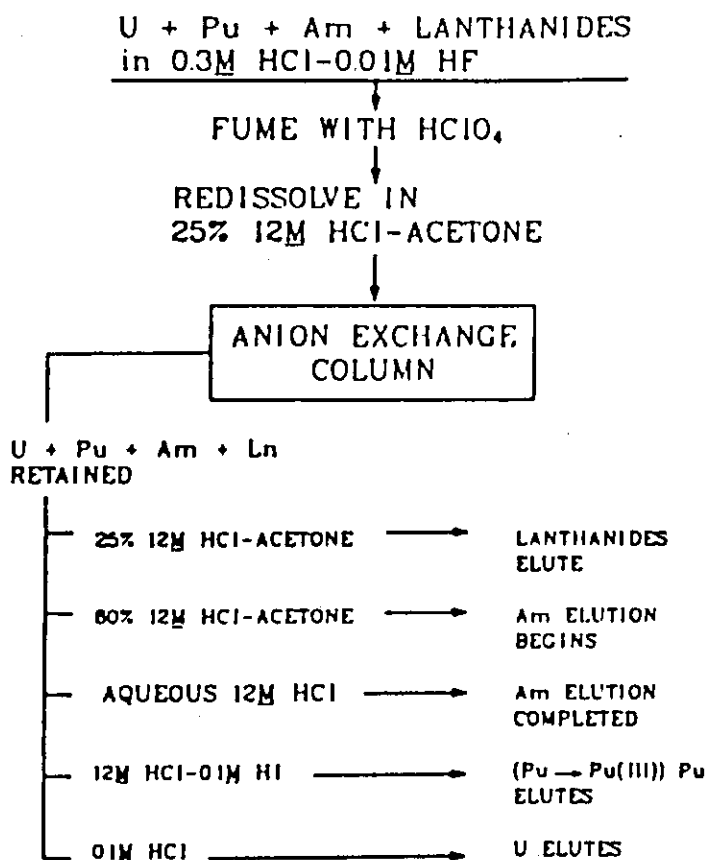


Fig. 7.8 Outline of Anion Exchange Column Separation

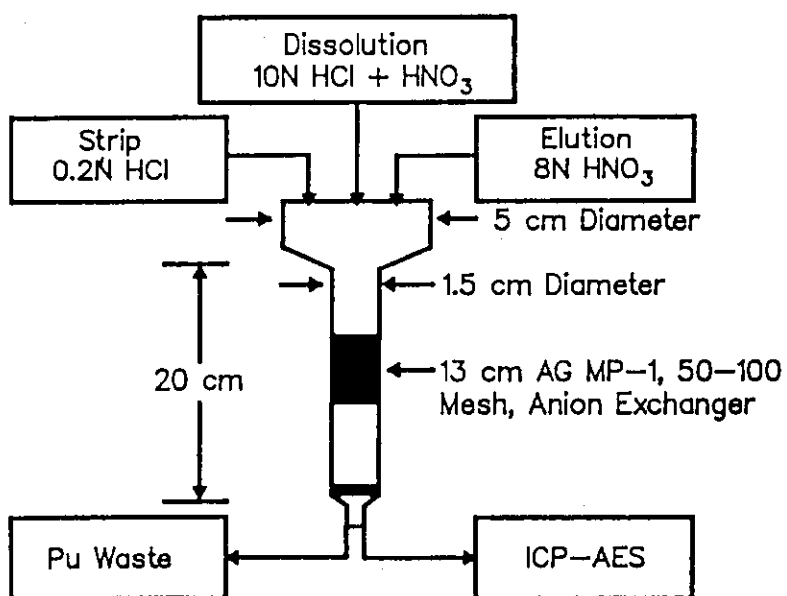


Fig. 7.9 Flow Diagram of Experimental Procedure



## 8. ICP-AESによるAmの定量

$^{241}\text{Am}$ は、 $^{241}\text{Pu}$ の $\beta$ -崩壊によって生成するために $^{241}\text{Pu}$ を含むPu中には必ず存在する主要な不純物元素の1つである。ICP-AESによるPu中のAmの定量は、主として以下に挙げる理由により他の手法での定量が困難である場合に重要である。

- ① 共存するF.P.のために、 $\gamma$ 線スペクトルによる定量が困難である場合。
- ②  $\alpha$ 線スペクトルによる定量の際には、 $^{238}\text{Pu}$ と $^{241}\text{Am}$ とが相互干渉する。
- ③ 質量分析の場合には、 $^{241}\text{Pu}$ と $^{241}\text{Am}$ との分離定量ができない。

Commissariat à l'Énergie Atomique, FranceのX. Claudonら<sup>8-1)</sup>は、中程度の分解能(0.02 nm)を有するICP発光分光分析装置をTable 8.1に示した条件で使用してAmとPuの同時定量法の研究を行っている。Pu及びAmのスペクトル測定のための標準試料は、陰イオン交換(Dowex 1×4, 200~400 mesh)及びD2 EHPA(di-2-ethylhexyl phosphoric acid)を用いた液体クロマトグラフィーにより精製して調製している。Am及びPu濃度を、それぞれ10  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 及び100  $\mu\text{g}/\text{ml}$ に調製し、酸濃度を7M-HNO<sub>3</sub>酸性としてから、波長200~450 nmの範囲で発光スペクトルを測定している。発光源として確認された波長、相対感度及び最小検出限界D.L.(ng/ml)をTable 8.2に示す。最も強い発光線を用いた場合のAm及びPu各々の最小検出限界は、それぞれ10 ng/ml及び100 ng/mlである。

Puの最小検出限界は、Iowa State UniversityのM. C. Edelsonらの報告<sup>8-2)</sup>より、2~14倍程度劣っている。一方、Amの発光スペクトルは、Puより単純であり、その発光線の数は複雑なスペクトルを有するUの約5分の1程度であるために、比較的定量が容易である。

Table 8.2に掲げたAm及びPuの主要な発光線のうちのいくつかは(例えばAmの296.67, 296.93, 297.24 nmとPuの293.93, 297.22, 298.02, 299.40 nm)、相互に分光干渉を起こすために同時定量には不適當である。一方、Amの293.93, 297.22 nmの発光線では、多少分光干渉を起こすが、PuとAmの比が2以下のところでは、干渉補正することなく定量することができる。

これらの波長以外の波長を利用すれば、PuとAmの比が100以下までは同時定量が可能である。しかしながら、Pu濃度が高くなるにつれて連続したバックグラウンドが高くなるために、Amの定量は困難になる。また、複雑な発光スペクトルを有するUが共存する場合では、分光干渉とバックグラウンドの増加によってAm及びPuの定量を困難にする。

Am及びPuの定量に及ぼすU濃度の影響を検討するために、各々10  $\mu\text{g}/\text{ml}$ の標準溶液にU量を変化させながら定量値の相対的な変動を調べている。その結果を、Table 8.3に示す。

Table 8.2に掲げたAm及びPuの相対的な発光強度のうち、最も強い発光線であるAmの283.23 nmとPuの300.06 nmは、Uによる高いバックグラウンドのために、定量誤差が比較的大きくなっている。

Puを例として、U共存時のバックグラウンドの変化をFig. 8.1に示す。Fig. 8.1から明らかのように、Puの300.06 nm付近では、Uによるバックグラウンドの増加が著しく、400 nm以上の波長領域ではUによる寄与が少ない。これらの結果から、U中のAm及びPuを定量するための

最適波長として、それぞれ、408.93 nm, 453.62 nmを選定している。

その他の元素による影響については、MIT波長表<sup>8-3)</sup>を用いて、Am及びPuと分光干渉を起こす可能性のある28元素(Ca, Cd, Ce, Cr, Cs, Dy, Eu, Fe, Hf, Ho, Ir, La, Lu, Mo, Nd, Pb, Pr, Re, Ru, Sc, Sm, Ta, Tb, Ti, Th, V, W及びZr)を選び出し、これらの元素とAm及びPuを各々等量混合した溶液を定量し、干渉元素による定量誤差をTable 8.4にまとめて示す。

ICP-AESによるAmとPuの定量値と、他の分析法( $\gamma$ 線スペクトロメトリー,  $\alpha$ 線スペクトロメトリー, 滴定法及び同位体希釈質量分析)による定量値とのクロスチェックの結果をTable 8.5に示した。測定用試料は、各々の標準試料を適当に希釈することにより調製している。これらの結果から明らかなように、広い濃度範囲で精度よく定量することが可能である。

## 文献 (8 章)

- 8-1) X. Claudon, J.C. Birolleau, M. Lavergne, B. Miche, C. Bergey, "Simultaneous determination of americium and plutonium by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry", *Spectrochimica Acta*, Vol.42B, Nos.1/2, pp.407-411 (1987).
- 8-2) M.C. Edelson, E.L. Dekalb, R.K. Winge, V.A. Fassel, "Analytical atomic spectroscopy of plutonium I. High resolution spectra of plutonium emitted in an inductively coupled plasma", *Spectrochimica Acta*, Vol.41B, No.5, pp.475-486 (1986).
- 8-3) G.R. Harrison, "M.I.T. Wavelength Tables, 2nd Edn", The M.I.T. Press, Cambridge, M.A. (1969).

Table 8.1 Operating Conditions

R. F.	27.12MHz
Plasma Power	1.25kW
Argon Flow Rates	
Outer gas	12 ℓ/min
Intermediate gas	1 ℓ/min
Nublizer gas	1 ℓ/min
Sample uptake rate	1.5 ml/min
Observation Height	18.5mm (above load coil)
Integration time	0 ~ 5 sec

Table 8.2 Selection of Major Am and Pu Emission Lines in the 250-400 nm Range

Am			Pu		
Wavelength (nm)	Relative sensitivity	D.L.* (ng/ml)	Wavelength (nm)	Relative sensitivity	D.L.* (ng/ml)
281.29	65	-	278.47	40	-
283.23	100	6	293.93	55	-
288.85	20	25	295.16	46	250
292.06	47	12	295.45	56	200
			296.46	53	200
296.67	15	30	297.22	95	100
296.93	20	25	298.02	65	
297.24	15	45	299.40	70	150
300.42	10	-	300.06	100	100
312.05	35	40	339.99	41	-
316.18	13	-	346.51	35	-
343.98	16	-	363.22	49	300
356.27	7	-	370.91	35	-
392.63	10	-	402.16	30	
403.64	7	-	406.48	25	-
408.93	14	40	453.62	33	220
432.46	11	-			
457.55	4				

$$* \text{D.L.} = \text{detection limit} = \frac{2 \sigma_{\text{blank}}}{\text{slope } I = f(c)}$$

Table 8.3 Influence of Uranium on Determination of Plutonium and Americium

Ratio of U to either Am or Pu		1	10	50	100
	Wavelength (nm)	Error (%)			
Am	283.23	< 5	< 5	20	D.I.
	292.06	< 5	5	15-20	-
	312.05	< 5	16-20	D.I.	D.I.
	408.93	< 5	< 5	8-12	15-20
Pu	295.16	5	30	D.I.	D.I.
	296.46	5-10	10-20	D.I.	D.I.
	300.06	< 5	10-15	D.I.	D.I.
	453.61	< 5	< 5	20-30	40-50

D.I. = determination impossible.

Table 8.4 Study of Interfering Elements on Americium and Plutonium Wavelengths

Element determined (ED)	Wavelength (nm)	Interfering elements (IE)	Error (%) for $\frac{(IE)}{(ED)} = 1$
Am	283.23	Ti	5
		Th	10
	292.09	Th	8
		V	25
	312.05	Dy	5
		Cr	50
	408.93	Nd	5
Td		4	
Pu	295.16	Ce	200
		Mo	50
	296.46	Hf	20
		Th	35
	300.06	Yb	15
		453.61	Zr
	Ti		25
	Sm	50	
	Pr	75	

Tested elements: Ca, Cd, Ce, Cr, Cs, Dy, Eu, Fe, Hf, Ho, Ir, La, Lu, Mo, Nd, Pb, Pr, Re, Ru, Sc, Sm, Ta, Tb, Ti, Th, V, W, Zr.

Table 8.5 Comparison with Other Analytical Methods

Am (mg/l)		Pu (mg/l)	
ICP-AES	Reference	ICP-AES	Reference
2.3	2,4 ± 0.12*	11	12 ± 4§
3,1	3,42 ± 0.17*	30	30 ± 1†
8,83	8,7 ± 0.2†	239	225 ± 7†
16,1	16,6 ± 0,8*	3990	4150 ± 125‡

\* γ-spectrometry.  
 † Mass spectrometry.  
 ‡ Titrimetry.  
 § α-spectrometry.

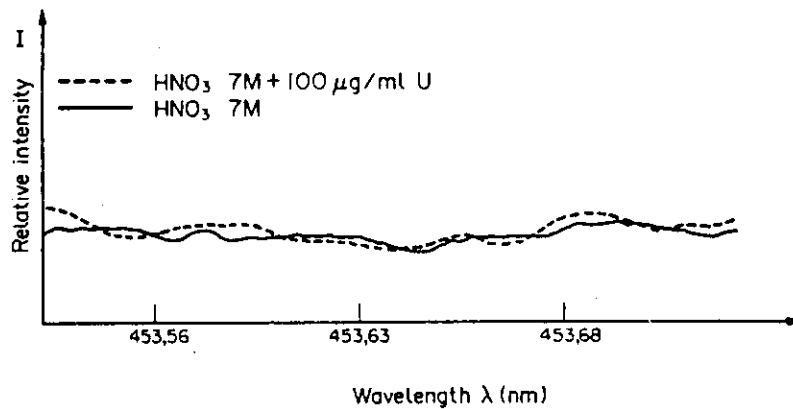
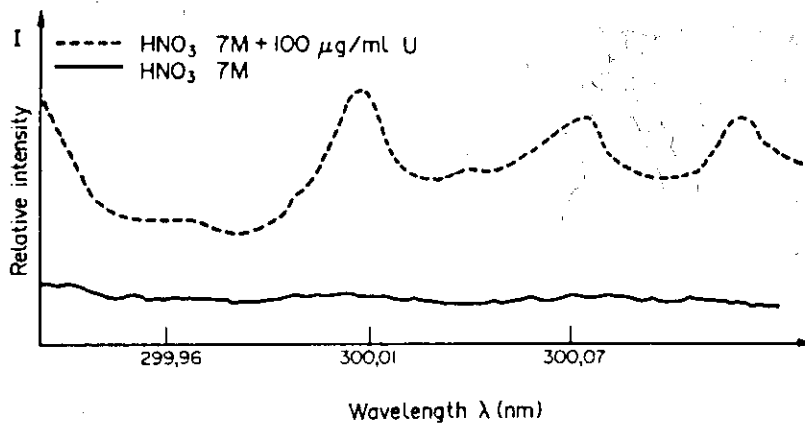


Fig. 8.1 Change in Continuous Background vs Concentration of Uranium

## 9. 各種分光分析法の検出下限

超微量元素の定量技術として、吸光光度分析、原子吸光分析、蛍光分析、中性子放射化分析、発光分光分析、ICP 発光分析、ICP-質量分析、蛍光X線分析、電気化学分析、レーザー誘起-蛍光分析等が挙げられる。

検出下限は、試料からの信号と空試験値との差を有意に区別することが可能な最小値である。Kaiser ら<sup>9-1)</sup>によれば、空試験値の平均値を  $\bar{X}_b$ 、その標準偏差を  $S_b$  とすると、試料の標準値  $\bar{X}$  との差を検出できる最小値は次式で与えられる。

$$\bar{X} - \bar{X}_b = K\sqrt{2} S_b$$

Kは、68.3%、95.0%、99.7%の信頼度のとき、1.00、1.96及び3.00に相当する。標準偏差  $S_b$  は次式から計算できる。

$$S_b = \sqrt{\sum_i (X_i - \bar{X}_b)^2 / n - 1}$$

こゝで、 $n$  は実験回数である。

検出下限値は、元素の絶対量で表示する場合（絶対検出下限）と元素の濃度を用いる場合（相対検出下限）がある。分析試料が固体である場合は前者が、液体である場合は後者（ $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、 $\text{ng}/\text{ml}$ 、 $\text{pg}/\text{ml}$ 等）が便利である。両者の関係は次式で与えられる。

絶対検出下限 = 相対検出可限 × 分析に必要な最小液量

絶対検出下限値の場合は、下限値を試料重量で除して、%、ppm、ppbの単位が使われることが多い。

各種超微量分析法の相対検出下限の現状をまとめて Table 9.1 に示す<sup>9-2)</sup>。本表は、文献9-2に示されたデータに、同表の下部に示した文献(6)~(8)を付加したものである。レーザー誘起原子蛍光分析法については、「まえがき」においても簡単に紹介したが Cup ETA (Electro-thermal Atomization) と Tube ETA の二種類の原子化法が用いられている。レーザー加速イオン化 (LEI : Laser Enhanced Ionization) 分光法はレーザー光により共鳴励起された原子をペニング真空計の原理に基づいて、そのイオン化を加速し、その荷電量を測定することにより原子の定量を行うものである。

一概にどの分析法が高感度であるかは言えないが、レーザー誘起-原子蛍光法、レーザー加速イオン化分光法及びICP-質量分析法が多くの元素について検出下限が小さく、吸光光度分析、フレイムレス原子吸光法、電気化学分析法、ICP-AESが続き、フレイム原子吸光法、DCAは微量分析に分類される。蛍光X線分析はさらに数桁検出下限が悪くなる。参考のために Axner 及び R-Dunlop<sup>9-3)</sup>が整理した各種分析法の検出下限値を Table 9.2 に示す。Table 9.2 と比較するとかなりの差が見られるが整理する研究者の専門分野の相違が反映されているものと思われる。

最後に絶対検出下限値の比較を Table 9.3 に示す<sup>9-4)</sup>。上述の換算式により相互比較を行うことができるので説明は省略する。

文 献 ( 9 章 )

- 9-1) H. Kaiser and H. Specker, Z. Anal. Chem., 149, 46 (1955).
- 9-2) 市川五郎, 「超微量分析技術」未踏科学技術協会レアメタルシンポジウム・プロシーデング, レアメタルの高純度化と新機能の創製, 於半蔵門会館, 昭和62年7月23日, p.83.
- 9-3) O. Axner and H. Rubinsztein-Dunlop, Spectrochimica Acta, 44B, 835 (1989).
- 9-4) 多田格三, 水池敦, 超微量成分分析2, 高純度金属・半導体, 産業図書, 昭和48年5月25日, 第2版, p.7.



Table 9.1 Comparison of Detection Limits for Several Elements by Ultra Trace Analysis Techniques (ng/ml)

element	spectro photometry <sup>1)</sup>	flame AAS <sup>2)</sup>	flameless AAS <sup>2)</sup>	flame AFS <sup>2)</sup>	spark AES <sup>3)</sup>	ICP-AES <sup>3)</sup>	X-ray fluorescence <sup>4)</sup>	electrochemical analysis <sup>5)</sup>	ICP-MS <sup>6)</sup>	LIF-Cup ETA <sup>7)</sup>	LIF-Tube ETA <sup>7)</sup>	LEI One-step <sup>8)</sup>	LEI Two-step <sup>8)</sup>
Ag	1	1	0.01	0.01	20	4	2,000		0.04	0.005	0.0004	1	0.05
Al	0.3	30	0.1	0.6	300	0.2	500,000		0.1	2.2	0.2	0.2	
As	2	30	0.8	100	3,000	20		0.1				3,000	
Au	1	20	0.1	3	20,000	40		2				1.2	1
B	0.06	500	20		500	5							
Ba	4	20	0.6	8	100	0.01	200					0.2	
Be	3	2	0.003	100	20	0.4							
Bi	3	50	0.4	3	1,000	50		0.1	0.06	0.04		0.2	
Ca	2	1	0.04	0.08	10	0.02	10,000	10				0.006	0.03
Cd	0.9	1	0.008	0.001	200	1		0.05	0.07		0.0009	0.2	0.1
Ce	6			500	3,000	2							
Co	1.6	2	0.2	5	500	2		1	0.01	0.003	0.015	0.06	0.08
Cr	1.8	2	0.2	1	100	0.3	3,000	20				0.2	0.3
Cs		50	0.04		15,000							0.002	
Cu	4	1	0.04	0.5	50	0.1	2,000	0.01	0.03	0.003	0.02	3	0.07
Dy		200		300		4							
Er		100		500		1							
Eu		40	0.5	20		1			0.02	1.5			
Fe	2.3	4	1	8	200	0.3	10,000	5	0.2	0.005		0.08	0.1
Ga	3	50	0.1	0.9		0.6		0.1	0.08	3.5	0.5	0.01	
Gd		4,000		800	500	7							
Ge	0.9	100	3	100		4							
Hf	5.5			100,000	5,000	10							
Hg	4.4	500	2	0.2	10,000	1		0.05					
Ho		100		150		10							
In	3.5	30	0.04	0.2		30		0.1	0.01	0.005	0.001	0.001	0.0009
Ir	4	1,000							0.06	0.3	24		
K		3	4									0.1	
La		2,000			1,000	0.4							
Li	1.2	1	0.3	0.5	100	0.3						0.001	0.0002
Lu		2,000		3,000		8							
Mg	1	0.1	0.004	0.1	10	0.05	700,000					0.003	0.001
Mn	0.1	0.8	0.02	0.4	20	0.06	10,000	5	0.04	0.01	0.004	0.04	0.02
Mo	5	30	0.3	12	300	0.2		5	0.08	5		10	
Na		0.8		0.1	20	0.2	1,000,000		0.06	0.03		0.001	0.0006
Nb	1.8	3,000		1,500	200	2							
Nd		2,000		2,000	3,000	10							
Ni	5.2	5	0.9	2	300	0.4		1	0.03	0.05		0.02	0.04
Os	12	400		150,000	700								
P	1.2	21,000	0.3	80,000		40	6,000						
Pb	3.1	10	0.2	10	200	2	6,000	0.1	0.02	0.00004	0.00002	0.2	0.09
Pd	5	10	0.4	40		2			0.06	0.035			
Pr		4,000		100	4,000	30							
Pt	2.9	5	1		500	80			0.08	6		0.09	
Rb		5	0.1										
Re	4.4	600			500								
Rh	6.7	20	0.8	150	700	3			0.02	5	0.5		
Ru	3	60		500	2,000								
Sb	3	30	0.5	50	2,000	200		0.1				50	
Sc	1.5	100	6	10	50	3							
Se	5.4	100	0.9	40		30		0.1					
Si	1.6	100	0.005	600	1,000	10	300,000					40	
Sm		600		150		20							
Sn	1.9	50	20	50	2,000	30	3,000	0.1	0.03	25		0.4	0.4
Sr		5	0.1	0.3	60	0.02						0.003	0.2
Ta	11	3,000				30							
Tb		2,000		500		20							
Te	1	50	0.1	5	10,000	80							
Th	5.7					3							
Ti	2.6	90	4	2	3,000	0.2	2,000					1	
Tl	2.3	20	1	4	3,000	200		10	0.05	0.00003	0.0001	0.006	0.008
Tm		40		100		7							
U	9	20,000				30							
V	2.5	20	0.3	30	200	0.2	3,000	2	0.03	85	120	0.9	
W	9	3,000				10		5				300	
Y		300			100	0.06							
Yb		20	0.07		40	0.04						1.7	0.1
Zn	1.6	1	0.003		4,000	2	5,000	0.01					1
Zr	1.5	4,000			200	0.4	2,000						

JAERI-M 90-015

129 ~ 130

1) 水池, 多田著: "超微量成分分析 2" 産業図書 (1971)  
 2) 不破, 原口編: "ICP発光分析" 南江堂 (1980)  
 3) 広川, 保田著: "高感度原子吸光・発光分析" 講談社 (1976)  
 4) 日本分析化学会編: "原子スペクトル分析 (下)" p.490 丸善 (1979)  
 5) 三菱化成工業機技術サービス資料: "微分パルス陽陰溶出法によるMC I 微量分析装置とその応用"  
 6) Inductively coupled plasma-mass spectrometry: from SCIEX commercial literature (ELAN:ICP-MS Elemental Analysis System), Sciex Corp., Thornhill, Ontario, Canada.  
 7) N. OMENETTO, Spectrochimica Acta, Vol. 44B, No.2, pp. 131-146(1989).  
 8) OVE AXNER and HALINA RUBINSZTEIN-DUNLOP, Spectrochimica Acta, Vol. 44B, No.9, pp. 835-866(1989).  
 AAS: Atomic Absorption Spectrometry  
 AFS: Atomic Fluorescence Spectrometry  
 AES: Atomic Emission Spectrometry  
 ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry  
 LIF: Laser Induced Fluorescence  
 ETA: Electro Thermal Atomization  
 LEI: Laser Enhanced Ionization

Table 9.2 A Comparison of the Detection Limits in Aqueous Solutions (in ng/ml) for Various Spectrometric Techniques\*

Element	Technique†						
	LEI one-step	LEI two-step	AAS in flame	AAS in graphite furnace	LIF in flame	ICP emission	ICP-MS
Ag	1	0.05	0.9	0.005	0.1	1	0.04
Al	0.2		30	0.04	0.6	4	0.1
As	3000		100	0.2		20	0.05
Au	1.2	1	6	0.1		4	0.1
Ba	0.2		8	0.1	8	0.1	0.02
Bi	0.2		20	0.1	3	20	0.04
Ca	0.006	0.03	1	0.05	0.08	0.08	5
Cd	0.2	0.1	0.5	0.003	0.001	1	0.02
Co	0.06	0.08	6	0.01	5	2	0.02
Cr	0.2	0.3	2	0.01	1	2	0.02
Cs	0.002		8	0.05			0.02
Cu	3	0.07	1	0.02	0.5	0.9	0.03
Fe	0.08	0.1	3	0.02	8	1	1
Ga	0.01		50	0.1	0.9	10	0.08
In	0.001	0.0009	20	0.05	0.2	30	0.02
K	0.1		2	0.02		50	10
Li	0.001	0.0002	0.5	0.05	0.5	0.9	0.1
Mg	0.003	0.001	0.1	0.004	0.1	0.08	0.1
Mn	0.04	0.02	1	0.01	0.4	0.4	0.04
Mo	10		30	0.04	12	5	0.08
Na	0.001	0.0006	0.2	0.05	4	0.06	
Ni	0.02	0.04	4	0.1	2	4	0.03
Pb	0.2	0.09	10	0.05	10	20	0.02
Rb	0.09		2	0.05			0.02
Sb	50		30	0.2		60	0.02
Si	40		60	0.4		3	10
Sn	0.4	0.3	100	0.2		40	0.03
Sr	0.003	0.2	2	0.02	0.3	0.05	0.02
Ti	1		50	1	2	0.5	0.06
Tl	0.006	0.008	9	0.1	4	40	0.02
V	0.9		40	0.2	30	2	0.03
W	300		1000	20		20	0.06
Yb	1.7	0.1	5				0.03
Zn		1	0.8	0.01		1	0.08

\* Only determinations without any preconcentration procedures are included.

The AAS, ICP and ICP-MS values are from Ref. *The Guide to Techniques and Applications of Atomic Spectroscopy* Perkin Elmer Corp. Norwalk, U.S.A. p. 5 (1988).

The LIF values are from Ref. S. J. Weeks, H. Haraguchi and J. D. Winefordner, *Anal. Chem.* 50, 360 (1978).

Table 9.2 A Comparison of the Detection Limits in Aqueous Solutions (in ng/ml) for Various Spectrometric Techniques\*

Element	Technique†						
	LEI one-step	LEI two-step	AAS in flame	AAS in graphite furnace	LIF in flame	ICP emission	ICP-MS
Ag	1	0.05	0.9	0.005	0.1	1	0.04
Al	0.2		30	0.04	0.6	4	0.1
As	3000		100	0.2		20	0.05
Au	1.2	1	6	0.1		4	0.1
Ba	0.2		8	0.1	8	0.1	0.02
Bi	0.2		20	0.1	3	20	0.04
Ca	0.006	0.03	1	0.05	0.08	0.08	5
Cd	0.2	0.1	0.5	0.003	0.001	1	0.02
Co	0.06	0.08	6	0.01	5	2	0.02
Cr	0.2	0.3	2	0.01	1	2	0.02
Cs	0.002		8	0.05			0.02
Cu	3	0.07	1	0.02	0.5	0.9	0.03
Fe	0.08	0.1	3	0.02	8	1	1
Ga	0.01		50	0.1	0.9	10	0.08
In	0.001	0.0009	20	0.05	0.2	30	0.02
K	0.1		2	0.02		50	10
Li	0.001	0.0002	0.5	0.05	0.5	0.9	0.1
Mg	0.003	0.001	0.1	0.004	0.1	0.08	0.1
Mn	0.04	0.02	1	0.01	0.4	0.4	0.04
Mo	10		30	0.04	12	5	0.08
Na	0.001	0.0006	0.2	0.05	4	0.06	
Ni	0.02	0.04	4	0.1	2	4	0.03
Pb	0.2	0.09	10	0.05	10	20	0.02
Rb	0.09		2	0.05			0.02
Sb	50		30	0.2		60	0.02
Si	40		60	0.4		3	10
Sn	0.4	0.3	100	0.2		40	0.03
Sr	0.003	0.2	2	0.02	0.3	0.05	0.02
Ti	1		50	1	2	0.5	0.06
Tl	0.006	0.008	9	0.1	4	40	0.02
V	0.9		40	0.2	30	2	0.03
W	300		1000	20		20	0.06
Yb	1.7	0.1	5				0.03
Zn		1	0.8	0.01		1	0.08

\* Only determinations without any preconcentration procedures are included.

The AAS, ICP and ICP-MS values are from Ref. *The Guide to Techniques and Applications of Atomic Spectroscopy* Perkin Elmer Corp. Norwalk, U.S.A. p. 5 (1988).

The LIF values are from Ref. S. J. Weeks, H. Haraguchi and J. D. Winefordner, *Anal. Chem.* 50, 360 (1978).

Table 9.3 A Comparison of the Detection Limits for Various Methods (ng)

各種定量方法の絶対検出下限 (単位: ng)

元素	吸光光度分析	紫外可視分光分析	原子吸光分析	炎光分析	中性子放射化分析	スパークソース質分析	発光分光分析		
							DCアーク	銅スパーク	グラフアイト・スパーク
Ag	5		1	3	0.01	0.2	8	200	0.5
Al	0.5	0.5	100	4	1	0.02	30	20	3
Ar						0.03			
As	10		100	100	0.1	0.06	600	500	100
Au	5		5	50	0.05	0.2	100	40	
B	50	40		5		0.01	30	10	0.3
Ba	100		30	3	5	0.2	4	10	
Be	8	1	10	20		0.008	5	0.2	
Bi	600		8	100	50	0.2	4		5
Br	10				0.5	0.1			
C						0.01			
Ca	100	3	1	0.2	100	0.03	5	20	
Cd	3	2000	0.3	20	5	0.3	100	100	20
Ce	40			200	10	0.1	100	40	
Cl	100				1	0.04			
Co	3	20	2	8	0.5	0.05	100	40	5
Cr	7		2	0.5	100	0.05	80	20	1
Cs			3	0.4	50	0.1	10000	300	
Cu	2	30	0.3	1	0.1	0.08	20	100	0.5
Dy			300	4	0.0001	0.5	50	40	
Er			300	8	0.1	0.5	50	30	
Eu	4000		100	1	0.0005	0.2	30	2	
F	50	1			100	0.02		10	
Fe	200	20	3	3	5000	0.05	30	80	3
Ga	40	1	50	2	0.5	0.09	100	60	
Gd	4000		10000	10	1	0.5	50	20	
Ge	20	2000	200	500	0.5	0.2	100		
H						0.0008			
He						0.003			
Hf		100		4000	100	0.4	300	50	
Hg	5		30	100	1	0.6	100	500	10
Ho			300	4	0.01	0.1	50	20	
I	10			500	0.5	0.1			
In	50	40	20	1	0.005	0.1	100	80	10
Ir	6			5000	0.01	0.3	300	500	
K	200		0.3	0.01	5	0.03	100	20	
Kr						0.1			
La	4000			20	0.1	0.1	10	5	
Li	3	200	0.2	0.01		0.006	8	0.2	
Lu				6	0.005	0.1	100	100	
Mg	2	0.2	0.1	0.8	50	0.03	8	10	
Mn	5		0.5	0.5	0.005	0.05	10	3	0.3
Mo	10		10	20	10	0.3	100	5	

G. H. Morrison, in W. W. Meinke, B. F. Serefner, eds.: Trace Characterization—Chemical and Physical, p. 417 (1967).

Table 9.3 (Continued)

元素	吸光光度分析	紫外可視域光分析	原子吸光分析	蛍光分析	中性子放射化分析	スパークソース質量分析	発光分光分析		
							DCアーク	銅スパーク	グラフアイト・スパーク
N	10					0.01			
Na	8000		0.4	0.01	0.5	0.02	10	30	
Nb	5	100	5000	200	0.5	0.08	300	20	
Nd	4000		5000	10	10	0.4	80	30	
Ne						0.02			
Ni	4		2	5	5	0.07	80	1	1
Np								200	
O		2				0.01			
Os	50			500	5	0.4			
P	100			40	50	0.03	1000	2000	10
Pa								200	
Pb	6		4	0.5	1000	0.3	10	30	
Pd	10		30	5	0.05	0.3	200	50	
Pr	4000		15000	50	0.05	0.1	80	30	
Pt	10		20	60	5	0.5	300	2	
Pu								200	
Rb			2	0.1	5	0.1	30	20	
Re	200		1000	100	0.05	0.2	300	200	
Rh	50		20	10	0.05	0.09	200		
Ru	100	1000	20	10	1	0.03	300		
S	100	200		2000	500	0.03			
Sb	4		10	30	0.5	0.2	100	500	10
Sc	8	100	200	3	1	0.04	30	0.8	
Se	200	2	100	600	500	0.1	10000		
Si	100	80	6000	700	5	0.03	30	10	
Sm	1000	100	1000	10	0.05	0.5	50	40	
Sn	60	100	100	30	50	0.3	10		
Sr	10		2	0.2	0.5	0.09	100	30	
Ta	40			1000	5	0.2	3000	100	10
Tb	1000	3000	6000	10	5	0.1	300	100	
Te	400		20	100	5	0.3	4000	300	
Th	50	20		8000	5	0.2	5000	40	
Ti	10		100	20	5	0.05	20	10	3
Tl	20	30	5	3		0.2	30	200	50
Tm			300	8	1	0.1	50	10	
U	300	0.1		200	0.5	0.2	4000	200	
V	10	2500	100	10	0.1	0.04	80	8	1
W	30	1000	250	200	0.1	0.5	600	80	10
Xe						0.4			
Y	1000	20	1000	10		0.07	3	0.8	
Yb			100	2	0.1	0.5	50	5	
Zn	100	1000	0.3	80	10	0.1	300	200	10
Zr	50	20		500	100	0.1	100	20	3

## 10. あとがき

各種分光分析法による元素の検出下限値は、第9章のTable 9.1に示したとおりである。古典的な直流アーク発光分光分析法(DCA-AES)に比べて発光分析法の革命的技術として1970年代に実用化された高周波透導結合プラズマ発光分光法(ICP-AES)は、多くの元素で高い感度を有している。しかし、前者は固体試料をそのまま分析できる特徴を備えており、燃料製造ラインの品質管理等には、検出下限値さえ満足できれば簡便であり、かつ、放射性廃棄物の発生量も少なく最適な分析法である。

微量分析法としては、ICP-AESに続いて、ICPと質量分析計を組合せたICP-MS、さらにレーザー励起-原子蛍光分析(LIF)、レーザー励起-加速イオン化分析(LEI)と分析下限値の向上は進んでいる。これらの技術革進に加えてもう一つ見のがすことのできない進歩は、第7章で概説したようにTRU(Np, Am, Cm等)に対する新しい抽出剤、CMP(Carbamoyl methylene phosphate)等の開発である。CMP系抽出剤はTRUの分析に加えて、 $\alpha$ 廃棄物からのTRUの回収(例えばANLのTRUEX)等にも適用されている。

今度、大洗研究所燃料研究棟に整備したDCA-AES及びICP-AES装置は、ほぼコールド試験を終了し、今春にはPu試料の分析に着手する予定である。炭素熱置元反応による酸化物から炭化物及び窒化物燃料の製造過程における金属不純物の挙動、 $\text{PuO}_2$ の溶解時に酸化剤として使用したAgの残留量の測定等を行い、将来には高速炉用金属燃料の高温化学再処理工程におけるCd金属と熔融塩化物間のTRU及びFPの分配係数の測定等にも適用したいと考えている。

最後に、本調査報告書の執筆にあたり、種々ご指導いただいた燃料・材料工学部近藤達男部長、同部柴是行次長、大洗研究所管理部プルトニウム技術開発室栗原正義室長にお礼申し上げます。