

垂直照射型蛍光エックス線分析装置の
ウラン・プルトニウム濃度分析への適用
(技術報告)

2000年5月

核燃料サイクル開発機構
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2000

垂直照射型蛍光X線分析装置の ウラン・プルトニウム濃度分析への適用 (技術報告)

実方 秀^{*2}, 沼田光央^{*2}, 稲田 聡^{*1}
佐藤宗一^{*1}, 庄司和弘^{*1}, 池田 久^{*1}

要 旨

垂直照射型蛍光X線分析装置の導入に伴い、ウラン・プルトニウム濃度分析検討を実施した。本装置は、測定部がグローブボックス内に設置され、試料の下部からX線を照射するタイプである。

基本条件の検討を実施した。測定に必要な試料量は、容器の形状及び検出効率から3mLとした。励起エネルギーの最適化を図ったところ、繰り返し精度とフィラメントへの負荷を考慮してウラン、プルトニウムともに50kV-30mAと設定した。測定時間については、安定した測定結果が得られた60秒とし、1回の測定は60秒×2回(合計120秒)の測定を実施し、その平均を測定結果とすることとした。

水相中のウラン、プルトニウム混合試料の測定は、マトリクス効果の補正を行うことで誤差4%以内で正確に測定できることを確認した。また、単体試料測定における検出限界値はウランが0.4mg/L、プルトニウムが6.7mg/Lと計算された。定量上限濃度は、蛍光X線分析装置にて分析するために調製した後の測定試料においてウラン、プルトニウムともに9g/Lとした。

有機相中のプルトニウム濃度分析は、標準添加を行う希釈法及び試料を直接測定する直接法について検討した。両方ともに良好な結果を示し、検出限界値はそれぞれ、5.3mg/L、0.2mg/Lであった。ただし、直接法においては標準溶液の調製方法に問題が残り、今後の検討課題とした。

*1 核燃料サイクル開発機構 再処理センター 分析第一課

*2 常陽産業(株)

May, 2000

Measurement of U and Pu concentration by X-ray fluorescence spectrometry using vertical irradiation system.

S. Jitsukata, M. Numata, S. Inada,
S. Sato, K. Syoji, H. Ikeda

ABSTRACT

Measurement of U and Pu concentrations by wavelength dispersion type X-ray fluorescence spectrometry was studied. Sample holder was installed inside of glove box and other instruments, X-ray tube, monochromator and detectors were set out side of the glove box. X-rays was irradiated to sample though Be window. Fluorescent X-rays form sample were also passing though the same Be window and detected outside.

Analytical conditions were optimized as follows. Sample thickness is 8 mm, which is 3ml of sample volume by the sample holder. Voltage and current for X-ray tube is 50kV and 40 mA, respectively. Measurement was done twice, 60 seconds each, and averaged X-ray intensity was used to calculate elemental concentrations. Matrix correction was necessary to measure U and Pu concentration within 10% accuracy. Detection limits were calculated to 0.4 mg/L for U and 0.7mg/L for Pu. Calibration curve was liner up to 9 g/L for U and Pu.

Two calculation methods, calibration curve method and standard addition method, were studied to measure Pu concentration in organic solution. Detection limit was 5.3mg/L and 0.2mg/L, respectively.

目 次

1. はじめに.....	1
2. 原理.....	2
3. 装置及び試薬.....	3
3-1 装置概要.....	3
3-1-1 蛍光X線分析装置.....	3
3-1-2 取扱い上の注意点.....	5
3-2 試薬.....	11
3-2-1 標準溶液.....	11
3-2-2 その他の溶液.....	11
4. 実験及び結果.....	12
4-1 測定条件の検討.....	12
4-1-1 測定時間の検討.....	13
4-1-2 試料採取量の検討.....	14
4-1-3 管電圧／管電流の検討.....	16
4-1-4 波高分析器(PHA)の設定.....	19
4-2 水相中のウラン、プルトニウム濃度分析検討.....	21
4-2-1 濃度分析へのコンプトン散乱線モニター法の適用検討.....	21
4-2-2 硝酸濃度の影響調査.....	22
4-2-3 日内併行精度及び日間再現精度評価.....	23
4-2-4 マトリクス効果の補正方法の検討(1).....	25
4-2-5 マトリクス効果の補正方法の検討(2).....	31
4-2-6 検出限界値の算出.....	38
4-3 有機相中のプルトニウム濃度分析検討.....	40
4-3-1 希釈法による測定検討.....	40
4-3-2 直接法による測定検討.....	42
4-4 試料容器劣化試験.....	43
5. まとめ.....	44
6. 参考文献.....	45

図目次

図 2-1	X線と物質の相互作用	2
図 3-1	蛍光X線分析装置の構成	6
図 4-1	測定時間別の繰り返し精度	14
図 4-2	液量とRSD, 相対X線強度との関係.....	15
図 4-3	Rh ターゲットの kV-mA の限界.....	16
図 4-4	管電圧と感度の関係	17
図 4-5	管電流と繰り返し精度の関係	18
図 4-6	ウランピーク ($L\alpha_1$) 位置における微分曲線.....	19
図 4-7	プルトニウムピーク ($L\alpha_1$) 位置における微分曲線.....	20
図 4-8	鉛ピーク ($L\alpha_1$) 位置における微分曲線.....	20
図 4-9	ウラン, プルトニウム濃度と相対X線強度の関係	21
図 4-10	酸濃度別ウランの測定結果	22
図 4-11	マトリクス効果概念図	25
図 4-12	マトリクス補正フロー(1)	29
図 4-13	ウラン単体の検量線	30
図 4-14	プルトニウム単体の検量線	30
図 4-15	マトリクス補正曲線	31
図 4-16	ウランに対するプルトニウムのマトリクス効果	34
図 4-17	プルトニウムに対するウランのマトリクス効果	34
図 4-18	ウランの検量線(二次曲線)	35
図 4-19	プルトニウムの検量線(二次曲線)	35
図 4-20	マトリクス補正フロー(2)	37
図 4-21	ブチルセロルブ希釈法によるプルトニウム検量線	41
図 4-22	直接法によるプルトニウム検量線	42

表目次

表 4-1	測定時間別の測定結果	13
表 4-2	液量別のウラン測定結果	15
表 4-3	各管電流/管電圧別の測定結果	17
表 4-4	管電圧 50kV における繰り返し精度	18
表 4-5	分析結果	23
表 4-6	吸収係数	26
表 4-7	マトリクス補正方法確証試験結果	28
表 4-8	ウラン・プルトニウム混合サンプル測定結果	33
表 4-9	マトリクス補正結果	36
表 4-10	直接法と希釈法のメリット・デメリット	40
表 4-11	試料容器劣化試験結果	43

写真目次

写真 3-1	電源装置	7
写真 3-2	冷却水循環装置	7
写真 3-3	制御/データ処理装置	8
写真 3-4	X線発生部及びゴニオメータ	8
写真 3-5	試料室(扉閉)	9
写真 3-6	試料室(扉開)	9
写真 3-7	試料容器	10

別添資料目次

別添資料 1	ウラン標準溶液の調製方法	46
別添資料 2	プルトニウム標準溶液の調製方法	48
別添資料 3	T B P 標準溶液(30%)の調製方法	49
別添資料 4	n-ブチルセロルブ(2+1)溶液の調製方法	50
別添資料 5	硝酸(X+Y±0.1N)の調製方法	51
別添資料 6	蛍光X線分析結果補正表	52
別添資料 7	水相中のウラン, プルトニウム濃度分析フロー	53
別添資料 8	有機相中のプルトニウム濃度分析フロー(直接法)	54
別添資料 9	有機相中のプルトニウム濃度分析フロー(希釈法)	55

1. はじめに

蛍光X線分析法は、従来から再処理工程中のウラン・プルトニウムの濃度分析に適用され、多くの分析実績を残している信頼性のある分析法である。工程管理分析に蛍光X線分析法を取り入れてから約25年経過し、この間X線を側面から照射するタイプ、上面から照射するタイプの装置を使用してきた。現在まで使用していた装置は平成3年に設置したものであるが、長年の連続使用により、装置が老朽化したことから、装置を更新することとなった。新しい装置は、X線を下面より照射するタイプであり、少量の試料での測定が可能となっている。

近年、核物質管理の観点から主工程より依頼される分析試料中のプルトニウムの回収が強く求められるようになった。分析試料に発色剤、酸化剤等を添加する前処理操作がある場合、試料中のプルトニウムの形態変化や不純物混在の理由により、回収・主工程への返却が不可能となる。さらに、返却できない分析残試料については中間貯槽への廃棄またはイオン交換等による回収を余儀なくされる。前者は、貯槽管理の障害となるためこのような処理方法は好ましくない。後者は、時間を費やすことや作業員の被ばくにつながることから現状では実施されていない。このようなことから、非破壊分析法として本法へ移行することが求められた。ウラン・プルトニウムの分析法を本法に移行するに伴い、必然的に検出限界値(D.L.)を下げることで、ダイナミックレンジの拡大が求められる。このため、マトリクス補正等の面倒な手法を使わざるを得ない。

本法は、多元素同時測定が短時間で行え、測定試料の状態(固体、液体、気体、粉体、結晶質、非結晶質等)を選ばず、化学的性質(価数、結合状態)の影響を受けにくい分析方法であることから、幅広い分野で適用されている。本法を工程管理分析で多くの試料の分析に適用できれば、ここに記したような多くの項目が改善されることとなる。

本報告書は、以下に示す種々の検討を行い、測定条件を確立したので報告する。

- 1) 水相中のウラン・プルトニウム濃度分析への適用
- 2) 有機相中のプルトニウム濃度分析への適用
- 3) マトリクス補正検討

2. 原理

物質とX線の相互作用を図2-1に示す。

X線管球で発生した一次X線を試料に照射すると、一次X線の一部は透過し、残りは散乱・吸収される。吸収された一次X線エネルギーを二次X線に変換するもののうち、固有X線と呼ばれるものが蛍光X線である。

蛍光X線は光電効果により発生される。光電効果とは、一次X線エネルギーが原子のK、L殻の電子をはじき飛ばす作用である。ある値以上のエネルギーを吸収した電子をはじき飛ばされた原子は励起状態になり、基底状態に緩和する過程ではじき飛ばされた電子より外殻の電子が落ち込み、このときのエネルギー差に相当する二次X線(蛍光X線)が放射される。蛍光X線強度と試料濃度が比例することを利用したものが蛍光X線分析法である。

K吸収を例にたとえ、放出された蛍光X線の波長は次式によって決まる。

$$\lambda_L = \frac{hc}{E_n - E_K} \dots \dots \dots (2.1)$$

λ : 波長

E_K : K殻電子のエネルギー

E_n : L, M, N...殻電子のエネルギー

h : プランク定数

c : 光速度

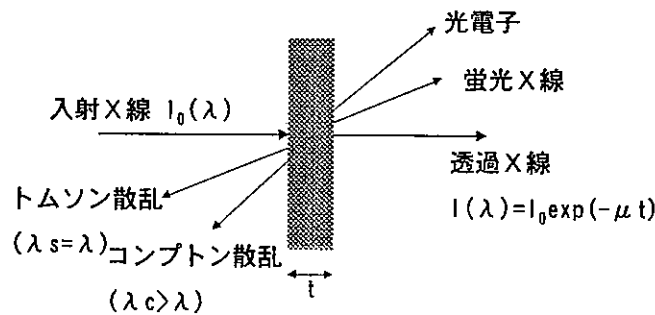


図 2-1 X線と物質の相互作用

3. 装置及び試薬

3-1 装置概要

本装置は、試料測定部を分析所低放射性試料分析室(CB G116)のグローブボックス内に設置し、硝酸溶液(以下水相という)中のウラン・プルトニウム及び30%TBPドデカン溶液(以下有機相という)中のプルトニウムの濃度分析を行うものである。

3-1-1 蛍光X線分析装置

蛍光X線分析装置は、大きく分けてX線発生装置、分光検出部、同時計数回路部、冷却式送水装置、装置制御/データ処理部より構成される。(写真3-1, 2, 3)

X線発生装置で発生したX線は、試料室にセットされた試料に照射され、一部は透過し残りは吸収される。吸収されたX線エネルギーは、二次効果の光電子、X線及び熱に変換される。二次効果のX線は、特性X線もしくは蛍光X線とよばれ、物質に固有な波長を持つ。この蛍光X線はゴニオメータで分光され、シンチレーションカウンタ(SC)で計数される。計数值、すなわち蛍光X線強度が物質濃度に比例することを利用したものが蛍光X線分析装置である。

①X線発生装置(写真3-4)

X線発生装置は、X線管球、電圧器・電流計及び制御回路等から構成され、X線管に高電圧を供給する装置である。

- (1) X線管球：Rh ターゲット
- (2) 管電圧設定範囲：20～60 kV(5kV Step)
- (3) 管電流設定範囲：5～80mA(5mA Step)
- (4) 連続定格：3kW

②分光検出部

(1)ゴニオメータ(写真3-4)

ゴニオメータは、成分元素の特性X線を入口スリットを通して結晶面に入射させ、特定のX線のみを反射させ検出するものである。

- ・固定型ゴニオメータ：ウラン、プルトニウム、鉛用各1台
- ・走査型ゴニオメータ：チタン～ウラン用1台

(2) 分光結晶：LiF(200)

(3) X線シャッター機構

(3) 窒素ガスパージ機構：50mL/min

(4) 試料室(写真3-5, 6)

- ・X線照射方式：下面照射方式
- ・試料容器(写真3-7)
材質：ポリエチレン(照射面の厚さ0.5mm以上)
寸法：26.5mmφ×21.5mmh

容量：8mL 以下

・ Be 窓

材質：SUS304

寸法：50mmφ×30mm

厚さ：125μm

③同時計数回路部

(1)検出器

・シンチレーションカウンタ(SC)：(841Vにて使用)

(2)波高分析器

(3)計数制御装置

④冷却式送水装置

電気定格：200V-12A

冷却能力：5560kcal/h

タンク容量：60L

送水量：6.3~6.8L/min

温度調節：0~40℃

⑤データ処理装置(写真3-3)

(1)CPU：32bit, HDD：540MB

(2)FDD：3.5inch×1

(3)ディスプレイ：カラー15inch

(4)プリンタ：15inch幅ドットマトリクスインパクト

(5)OS：Microsoft OS2

⑥インターロック機構

インターロック一覧を以下に示す。

管球冷却水導電率		2μs/cm
断水リレー	水量	最低 2.8L
	圧力	4kg/cm ²
異常低電圧		18kV
異常高電圧		63kV
過負荷		設定値の 1.05 倍
試料室蓋開閉と X線間		X線照射時

3-1-2 取扱い上の注意点

- ① X線使用記録に必要事項を必ず記載してから使用すること。
- ② 試料室に設置してある Be 保護カバーは取り外さないこと。
- ③ グローブボックスⅢ-3にて試料の移し替えは行わないこと。また、同グローブボックス内で試料容器の蓋を開けないこと。
- ④ 同グローブボックスの廃水口に試料を廃棄しないこと。
- ⑤ 試料室の扉は丁寧に開閉すること。
- ⑥ 試料容器の運搬は、専用の運搬容器にて行うこと。
- ⑦ X線照射時は、試料室に触れないこと。インターロックにてX線がシャットダウンされ、測定が中断される。
- ⑧ 装置立ち上げ時は、安定するまで30分程度待機すること。
- ⑨ 測定終了後は、30分程度冷却水及び窒素ガスをパージして装置を冷却すること。

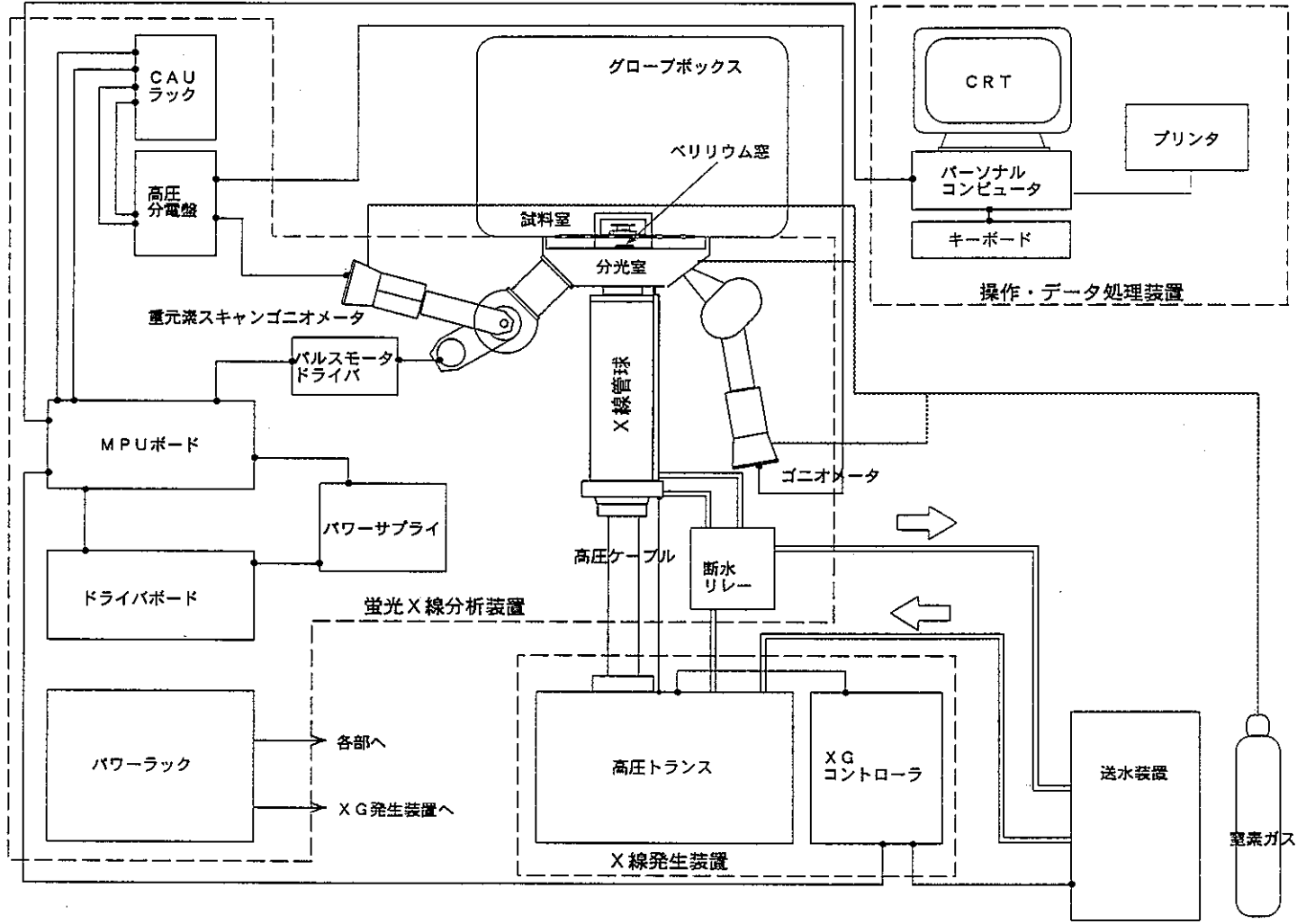


図 3-1 蛍光 X 線分析装置の構成



写真 3-1 電源装置



写真 3-2 冷却水循環装置



写真 3-3 制御/データ処理装置

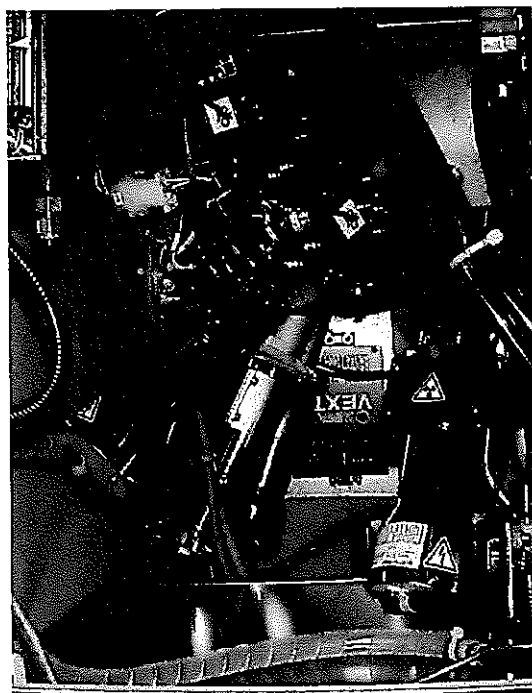


写真 3-4 X線発生部及びゴニオメータ

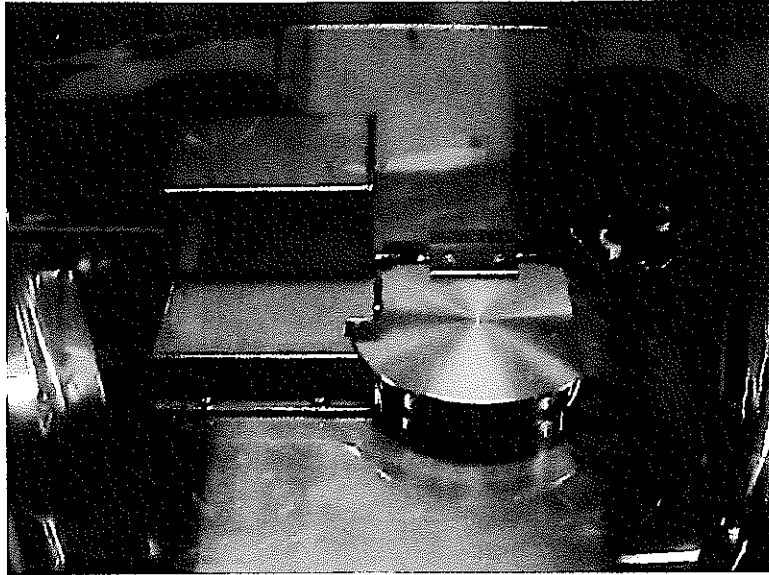


写真 3-5 試料室(扉閉)

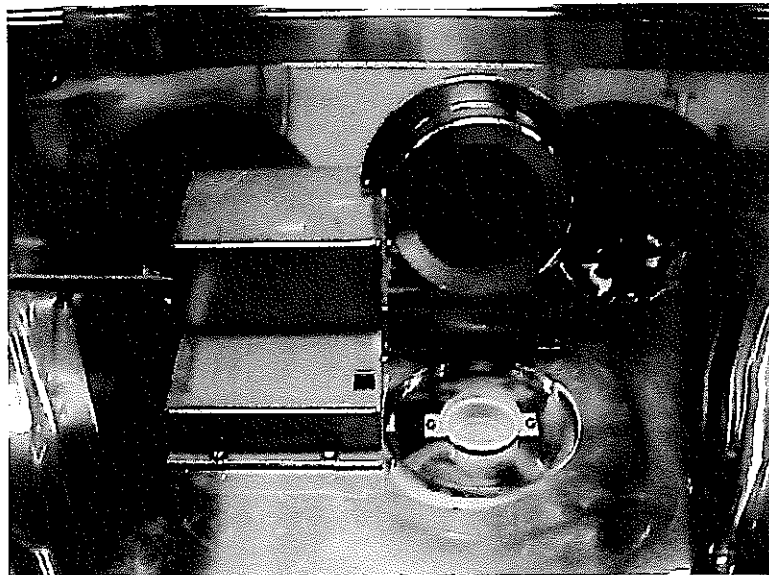


写真 3-6 試料室(扉開)

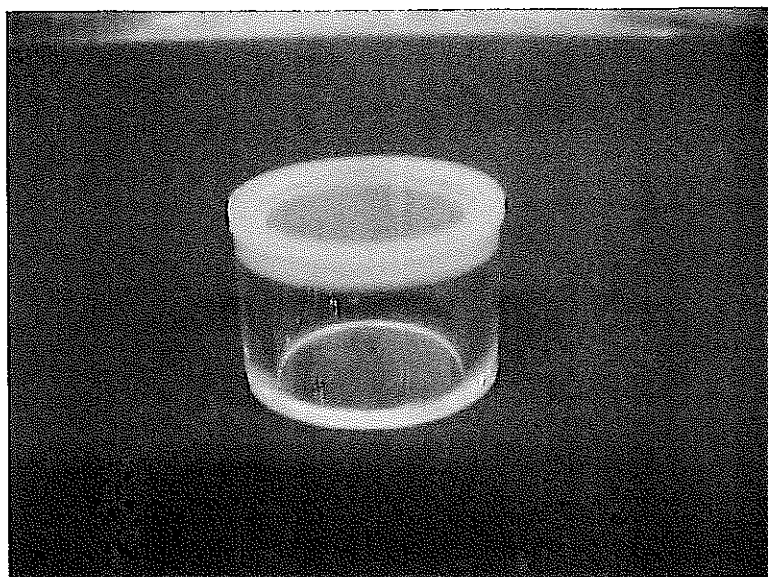


写真 3-7 試料容器

3-2 試薬

3-2-1 標準溶液

①ウラン標準溶液(別添資料1参照)

『分析マニュアルー工程分析編ー 2.2.2 ウラン第1標準溶液の調製方法』に準じて調製した標準試料を使用した。ただし、希釈操作には硝酸(1+13)溶液を使用した。

②プルトニウム標準溶液(別添資料2参照)

『分析マニュアルー工程分析編ー 2.2.20 プルトニウム第2標準溶液(Xmg/mL)の調製方法』に準じて調製した標準試料を使用した。ただし、希釈操作は水相標準溶液では硝酸(1+13)溶液、有機相標準溶液ではブチルセロルブ(2+1)溶液を使用した。

③30%TBP標準溶液(別添資料3参照)

『分析マニュアルー工程分析編ー 2.1.18TBP標準溶液(30%)の調製方法』に準じて調製を行った。

3-2-2 その他の溶液

①ブチルセロルブ(2+1)溶液(別添資料4参照)

『分析マニュアルー工程分析編ー 2.1.18 n-ブチルセロルブ(2+1)溶液の調製方法』に準じて調製を行った。

②硝酸(1+13)溶液(別添資料5参照)

『分析マニュアルー工程分析編ー 2.1.9 硝酸溶液(X+Y±0.1N)の調製方法』に準じて調製を行った。

③硝酸鉛(0.5g/L)溶液

硝酸鉛粉末を40.0mg秤量採取し、硝酸(1+13)溶液で50mLに溶解したものを使用した。

4. 実験及び結果

4-1 測定条件の検討

下記に示す各項目について検討を行い、ウラン、プルトニウムの測定条件の確認及び最適化を図った。X線強度の算出には、照射X線強度の変動を補正するために、内標準法の一つで散乱線モニター法¹と呼ばれる固有X線(X線管球の散乱線)のコンプトン散乱を利用する手法を採用した。散乱線モニター位置は、ウラン(L α_1)とプルトニウム(L α_1)に近いエネルギーを持ち、ベースラインに傾きを持たない鉛(L α_1)を用いた。

－基本条件－

測定エネルギー：U L α_1 13.61keV (0.911Å)

Pu L α_1 14.28keV(0.868Å)

X線強度算出方法：散乱線モニター法(U/Pb, Pu/Pb)

－検討内容－

- ・ 励起エネルギー
- ・ 測定時間
- ・ 測定試料量
- ・ 波高値

*散乱線モニター法¹

X線管から試料に照射された一次X線が試料と相互作用し発生した散乱線をモニターし、共存元素等の影響を補正する方法である。

測定スペクトルと近傍するバックグラウンドの比をとると、バックグラウンドも共存元素の影響を受けているためそのマトリクス効果を補正できる。また、各々の測定元素スペクトルに対応したバックグラウンドを測定するかわりにX線管からの固有X線のコンプトン散乱線を利用する方法もある。前者に関しては、微量重金属分析において共存元素の影響を補正できたという報告例がある。本検討では後者を採用し、Pb(L α_1)ピーク位置での強度をモニターとして使用する。X線強度計算式は次式の通りである。

$$X_U = \frac{x_U}{x_{Pb}} \dots \dots \dots (4.1)$$

$$X_{Pu} = \frac{x_{Pu}}{x_{Pb}} \dots \dots \dots (4.2)$$

X_U, X_{Pu} :ウラン, プルトニウムの相対X線強度

x_U, x_{Pu} :ウランピーク, プルトニウムピーク位置のX線強度

x_{Pb} :鉛ピークのX線強度

4-1-1 測定時間の検討

方法

測定時間を 20～120 秒の間で任意に設定し、各々の条件にて繰り返し測定 (n=5) を行い、そのときの精度から測定時間を決定した。測定した試料は、ウラン 0.47g/L である。

結果

表 4-1 に測定時間別の繰り返し測定結果を示し、図 4-1 に RSD をグラフ化したものを示す。

グラフからわかるように測定時間が 60 秒においての RSD が良好であり、これ以上測定時間を長くしてもあまり精度が向上しなかった。このことから、1 回の測定時間を 60 秒とし、今後の測定においては 60 秒×2 回 (合計 120 秒) の測定を実施し、その平均値を測定結果として使用することとした。

プルトニウムについては検討を実施していないが、ウランの $L\alpha$ 線とプルトニウムの $L\alpha$ 線のエネルギーは非常に近いので、プルトニウムについても同様の結果が得られることが予想される。

表 4-1 測定時間別の測定結果

測定時間 測定回数	20秒	40秒	60秒	90秒	120秒
1	3.712	3.730	3.723	3.724	3.726
2	3.720	3.724	3.726	3.719	3.720
3	3.720	3.719	3.730	3.726	3.726
4	3.720	3.731	3.722	3.725	3.725
5	3.721	3.723	3.726	3.728	3.728
Average	3.719	3.725	3.725	3.724	3.726
STDEV	0.0037	0.0045	0.0022	0.0034	0.0018
RSD (%)	0.100	0.121	0.058	0.090	0.049

単位 : U(kcps)/散乱線(kcps)

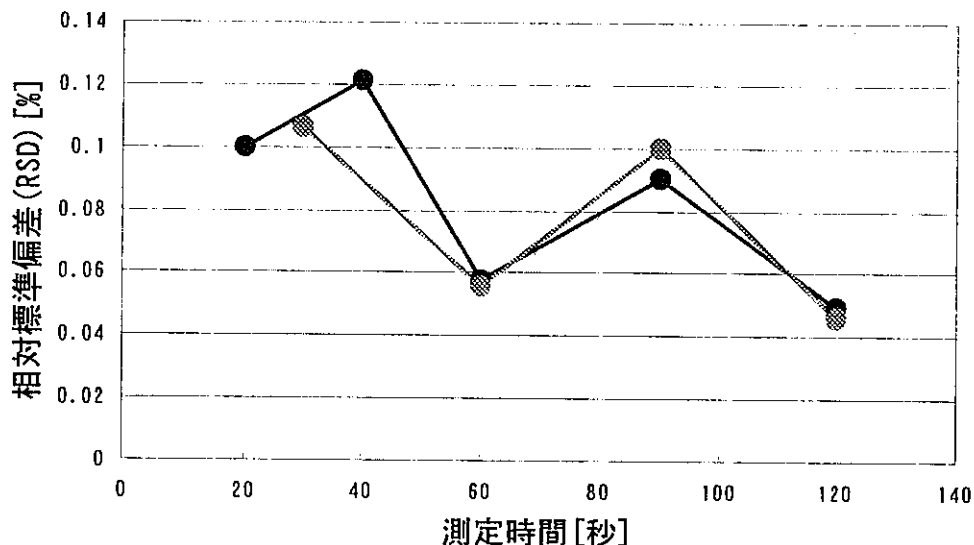


図 4-1 測定時間別の繰り返し精度

4-1-2 試料採取量の検討

方法

蛍光X線分析法においては、測定する試料の液層が薄いと十分な係数が得られず、逆に液層が厚いと自己吸収が大きくなることから計数効率が低下してしまう。このようなことから、測定で使用する容器に最適な液量を設定する。

液量を1~6mLの範囲で任意に設定し、各々の条件における相対X線強度から高い計数効率で精度良く測定できる条件を選定した。測定した試料は、ウラン0.5g/Lである。

結果

表4-2に液量別の繰り返し測定結果を示し、図4-2に測定値とRSDをグラフ化したものを示す。

本検討で使用している試料容器(写真3-7参照)は、ポリエチレン製 ID23mmφ×15mmh であり、最大液量は8mLである。一般的には、固体試料を測定する際の試料の厚さは半減層(透過X線強度が半減する物質の厚さ)の2倍以上あるのが望ましい¹⁾とされており、一方液体試料の場合5~10mmは必ず必要である⁽¹⁾とされている。試料容器の内寸法から計算すると、測定に必要な液量は2mL(約5mm)を超え4mL(約10mm)以下となった。

表4-2及び図4-2から、液量3mLまでは相対X線強度が上昇傾向(計数効率の上昇)にあったが、3mLを境に値の変化がみられなくなった。さらに、液量3mLにおける繰り返し精度が最良であり、安定した測定が期待できることから今後の検討において試料量を3mLとすることとした。この結果は上記計算結果に一致する結果であった。また、プルトニウムに

についても同様とすることとした。

表 4-2 液量別のウラン測定結果

液量	1mL	2mL	3mL	4mL	5mL	6mL
測定回数						
1	2.691	3.041	3.148	3.119	3.193	3.194
2	2.694	3.037	3.147	3.123	3.193	3.189
3	2.697	3.04	3.15	3.118	3.19	3.192
4	2.693	3.041	3.148	3.115	3.187	3.200
5	2.693	3.044	3.149	3.120	3.189	3.194
Average	2.6936	3.0406	3.1484	3.119	3.1904	3.194
STDEV	0.0022	0.0025	0.0011	0.0029	0.0026	0.0040
RSD (%)	0.081	0.083	0.036	0.093	0.082	0.126

単位：U(kcps)/散乱線(kcps)

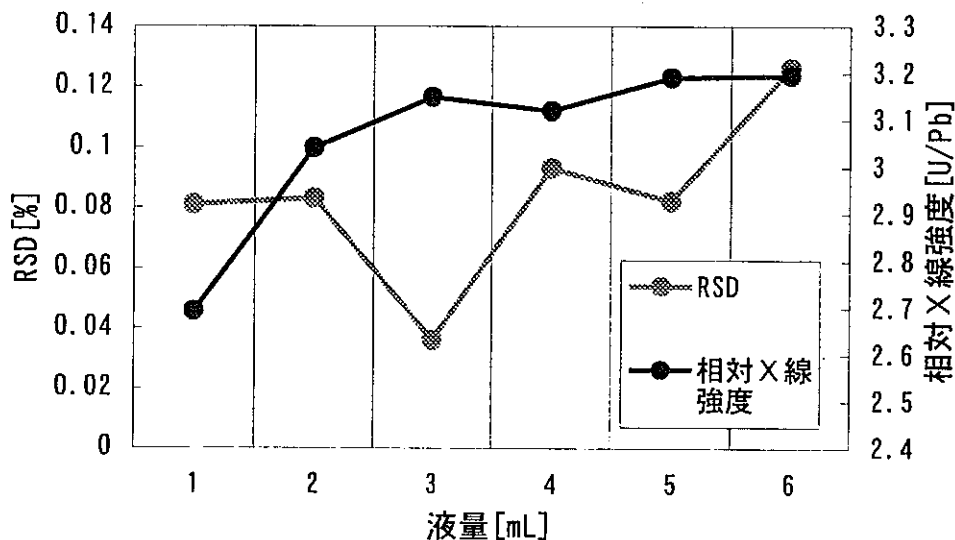


図 4-2 液量と RSD, 相対X線強度との関係

4-1-3 管電圧／管電流の検討

方法

本装置のX線管球にはRhターゲットを使用しており、その定格出力は3kWである(図4-3参照)。その定格出力を越えない範囲で管電圧と管電流を任意に設定し、各々の条件でのX線強度比から励起エネルギーを設定した。

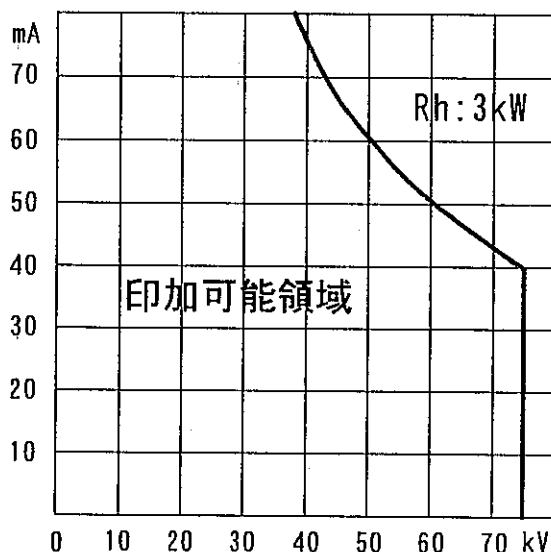


図 4-3 Rh ターゲットの kV-mA の限界

結果

表 4-3 に各設定における測定結果を示す。図 4-4 に管電圧と感度の関係をグラフ化したものを示す。

ハード的に管電圧は 60kV 以下、管電流は 50mA 以下という前提で各値の設定を行った。設定した全ての条件において測定可能であることが確認できた。低濃度域での測定を優先的に考え、管電圧の設定は試料測定値(U/Pb, Pu/Pb)とブランク測定値の差、つまり測定感度から決定することとした。

図 4-4 より、管電圧の設定値と比例するような形で感度が大きくなっていることがわかり、フィラメントへできるだけ負荷を掛けないという観点から、管電圧は 50kV が最適であると考えられた。

管電流については、表 4-4 及び図 4-5 に示す繰り返し測定精度から決定した。全ての設定において 0.2%以下の精度が得られ、30mA 以上に設定したとしても大きな精度の向上がみられなかった。また、フィラメントになるべく負荷を掛けないようにするため管電流は 30mA が最適であると考えられた。よって励起エネルギーは 50kV-30mA とすることとした。

表 4-3 各管電流/管電圧別の測定結果

管電圧(kV)	30	40	50	40	50
管電流(mA)	ウラン(1g/L)			プルトニウム(1g/L)	
10	2.736 (2.017)	3.628 (2.141)	4.281 (2.250)	3.238 (2.399)	3.748 (2.521)
20	2.740 (1.997)	3.650 (2.142)	4.298 (2.254)	3.249 (2.402)	3.740 (2.523)
30	2.746 (2.009)	3.657 (2.159)	4.345 (2.265)	3.259 (2.423)	3.777 (2.532)
40	2.749 (2.012)	3.639 (2.165)	4.386 (2.286)	3.236 (2.431)	3.790 (2.574)
50	2.753 (2.023)	3.644 (2.161)	4.346 (2.293)	3.237 (2.408)	3.781 (2.579)
60	2.746 (2.014)	3.644 (2.166)		3.225 (2.412)	

単位：U(kcps)/散乱線(kcps), Pu(kcps)/散乱線(kcps)

*カッコ内は、ブランク値

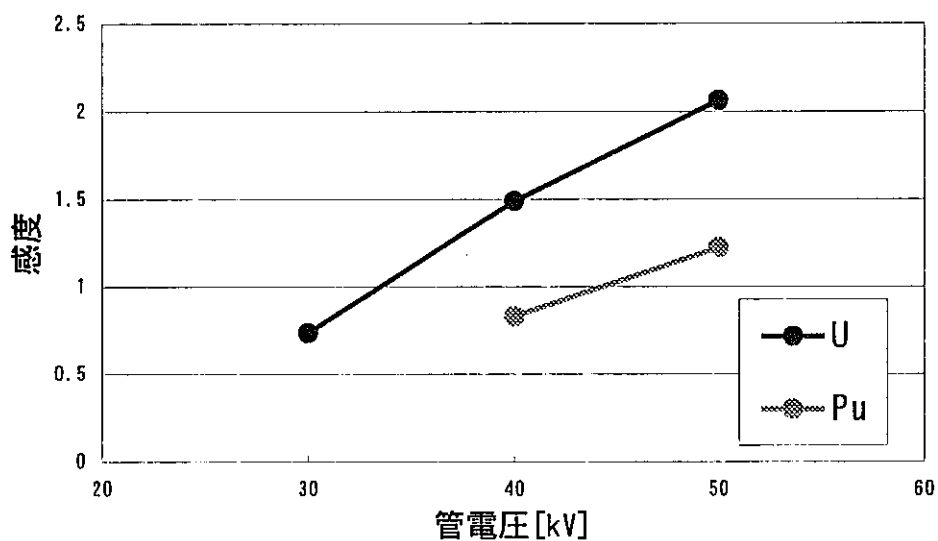


図 4-4 管電圧と感度の関係

表 4-4 管電圧 50kV における繰り返し精度

管電流 測定回数	10mA	20mA	30mA	40mA	50mA
1	4.347	4.337	4.341	4.344	4.353
2	4.348	4.344	4.340	4.354	4.359
3	4.331	4.342	4.340	4.358	4.350
4	4.338	4.336	4.351	4.346	4.360
5	4.331	4.341	4.347	4.354	4.360
Average	4.3388	4.3401	4.3436	4.3512	4.3563
STDEV	0.00812	0.00325	0.00502	0.00560	0.00456
RSD (%)	0.1871	0.0748	0.1155	0.1287	0.1048

単位：U(kcps)/散乱線(kcps)

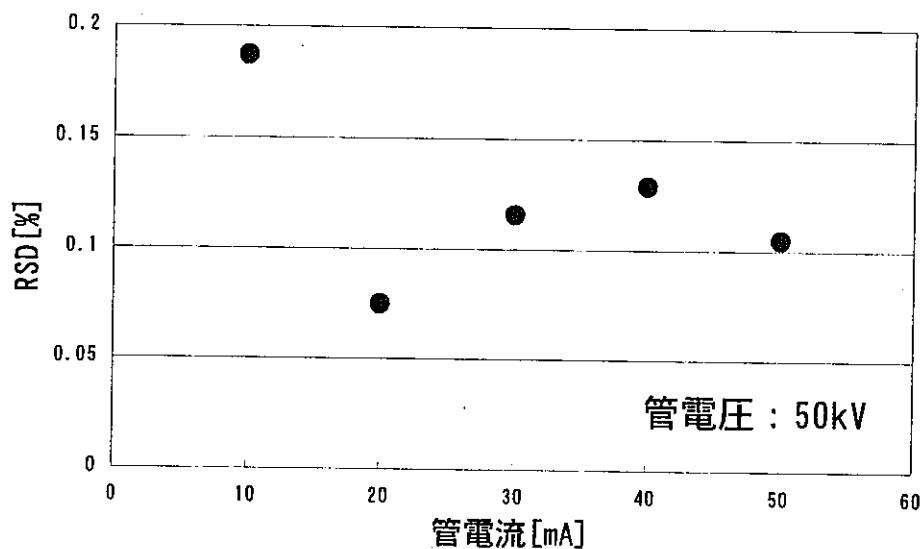


図 4-5 管電流と繰り返し精度の関係

4-1-4 波高分析器(PHA)の設定

試料から発生した蛍光X線は、ブラッグの条件 $2d\sin\theta = n\lambda$ を満足する波長のみが分光結晶によって分光され、計数管で検出される。ここで、 $\lambda = n\lambda'$ を満足する1次線 ($n=1$) 以外の高次線が検出器に入射するため、X線のエネルギーの違いを利用して電氣的に高次線を分離するのが波高分析器である。

方法

ウラン、プルトニウム各々の波長のX線を検出器に入射させる。ウィンドウを狭くして、ベースラインを高い方に単位ステップごとに送り、そのX線強度を記録することで微分曲線を得る。その微分曲線から各々のPHAを設定する。ここで使用した試料は U:0.5g/L, Pu:0.5g/L, Pd:0.5g/L である。

結果

図 4-6, 7, 8 に各ピーク位置における微分曲線を示す。

各々の微分曲線からウラン、プルトニウム及び鉛のPHAは以下のように設定した。

ウラン ($L\alpha_1$)	: BASE : 120	WINDOW : 150
プルトニウム ($L\alpha_1$)	: BASE : 120	WINDOW : 150
鉛 ($L\alpha_1$)	: BASE : 120	WINDOW : 150

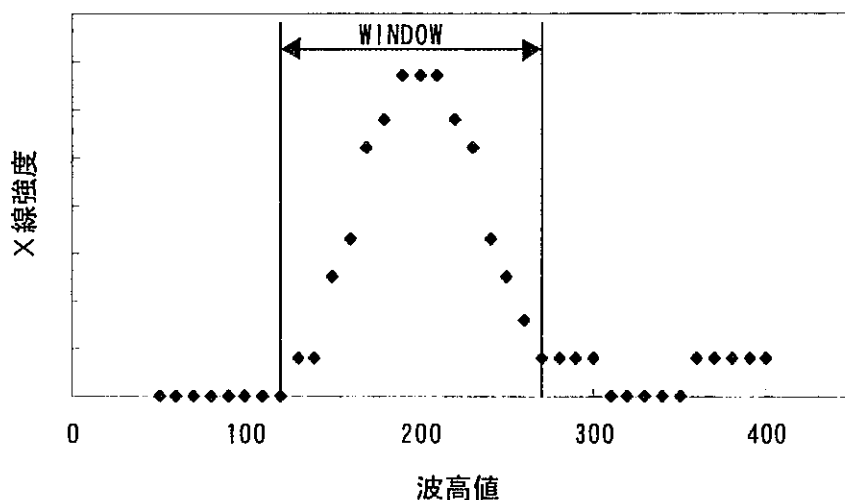


図 4-6 ウランピーク ($L\alpha_1$) 位置における微分曲線

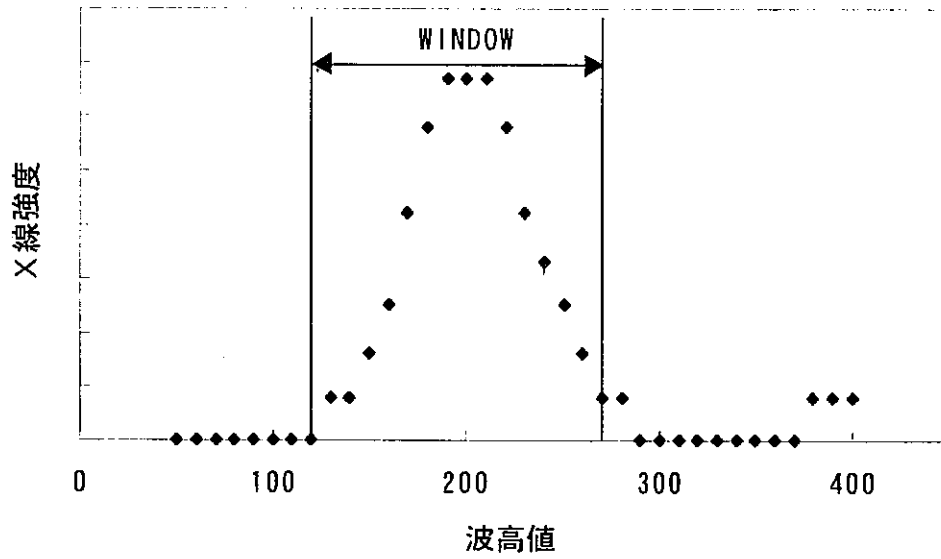


図 4-7 プルトニウムピーク ($L\alpha_1$) 位置における微分曲線

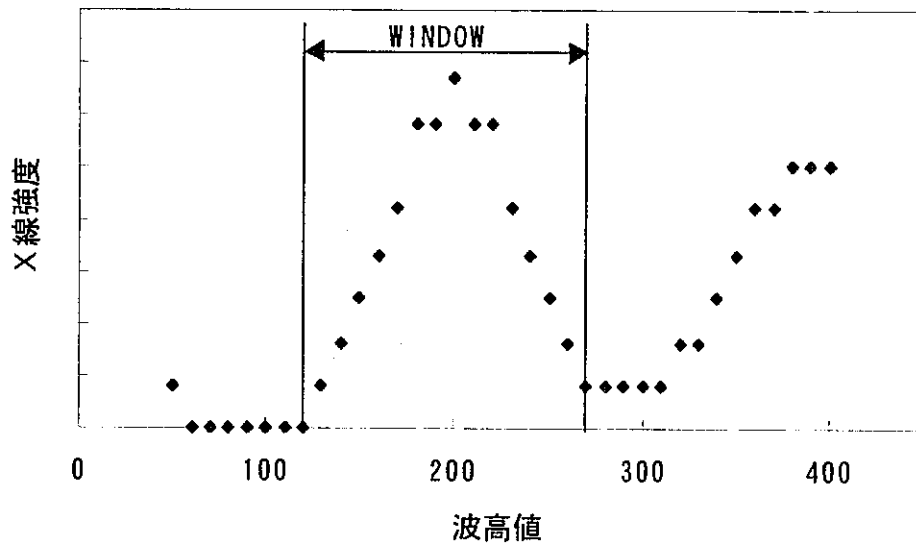


図 4-8 鉛ピーク ($L\alpha_1$) 位置における微分曲線

4-2 水相中のウラン，プルトニウム濃度分析検討

4-2-1 濃度分析へのコンプトン散乱線モニター法の適用検討

方法

4-1 項で説明した固有X線のコンプトン散乱線モニター法を定量分析に適用するため，ウラン，プルトニウム濃度と相対X線強度(コンプトン散乱線モニターとして鉛(L α)ピーク強度を測定)の関係を調査した。ウランは0~47g/L，プルトニウムは0~10g/Lの範囲内で任意に濃度を調製して測定を行った。

結果

図4-9にウラン，プルトニウム濃度と相対X線強度の関係を示す。

ウラン及びプルトニウムの濃度と相対X線強度との間には1g/Lまで一次の相関が得られているが，高濃度域ではこの相関関係が変化することがわかった。これはマトリクス効果によるウラン及びプルトニウムの自己吸収が原因となる。マトリクス効果の概要と補正方法については4-2-4項に詳しく述べる。

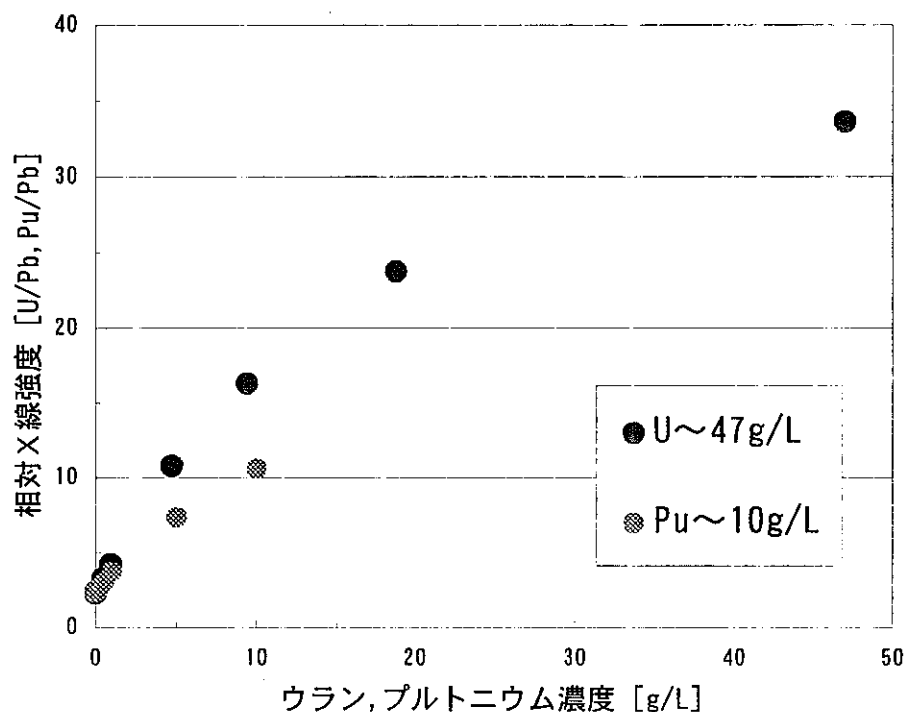


図 4-9 ウラン，プルトニウム濃度と相対X線強度の関係

4-2-2 硝酸濃度の影響調査

方法

実試料は主に硝酸系であり、その硝酸濃度はほとんど変化しないことが予測される。硫酸及び塩酸系試料の測定ではその濃度によってマトリクスの影響が現れると報告されていた⁽¹⁾。硫酸及び塩酸においては、含有する S, Cl の原子番号が大きいことがあり、その濃度に対するマトリクスの影響は大きい。硝酸については含有される元素としては N であることからそのマトリクスの影響は比較的小さいと考えられるが、硝酸濃度の影響について調査した。ウラン濃度 4.7g/L 溶液の硝酸濃度を 1~6M の範囲内で任意に調製し、各々の測定値から評価を行った。

結果

図 4-10 に硝酸濃度と相対 X 線強度の関係を示す。

この結果を見ると、硝酸濃度の上昇に伴い若干測定値が減少傾向にあり、実試料の酸濃度範囲内(1~4mol/L)でのバイアスは約 4%であった。さらにブランク(ウランなし)についても同じ酸濃度に調製後、ウランピーク(L α_1)の X 線強度を測定した。その結果、硝酸濃度に依存する有意な測定差は見られなかった。ブランク測定時のバイアスは 1%以下であった。

プルトニウムについては酸濃度の影響を調査していないが、ウランと同様な結果が得られると考えられる。

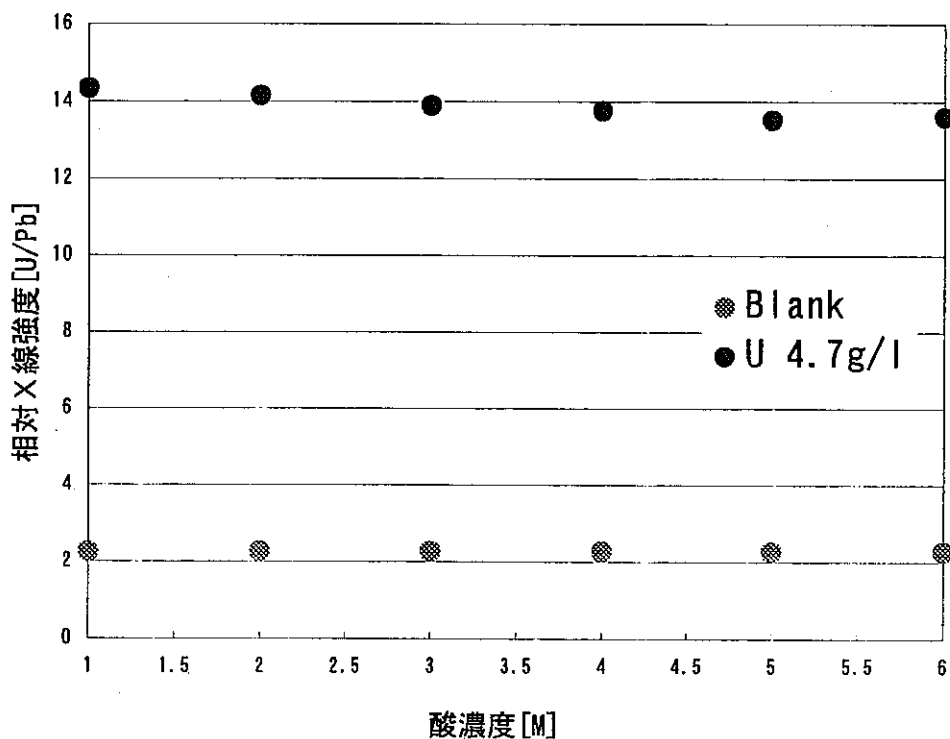


図 4-10 酸濃度別ウランの測定結果

4-2-3 日内併行精度及び日間再現精度評価

方法

本装置の精度評価を行うため、低濃度試料(U:0.1g/L)を3日間で5回、一回に各5回ずつ、計15回測定した。この結果をもとに分散分析⁽²⁾を行い、併行精度(位置再現精度) σ_r と日間の再現精度 σ_{RW} を求めた。

結果

測定結果を検量線法にて濃度換算した結果が表4-5のようになった。精度評価結果、日内併行精度は4.0%、日間再現精度は13.8%であった。

表 4-5 分析結果

8月27日 AM	8月28日 PM	8月30日 AM	8月30日 PM	8月31日 AM
0.0801	0.0629	0.0997	0.0830	0.0800
0.0826	0.0667	0.0940	0.0857	0.0736
0.0807	0.0682	0.0930	0.0791	0.0732
0.0748	0.0650	0.0930	0.0845	0.0686
0.0776	0.0639	0.0904	0.0860	0.0727
Ave.0.0791	0.0653	0.0940	0.0837	0.0736

単位：g/L

手順1)データを一元配置の分散分析で解析する。

分散分析結果

変動要因	変動 S	自由度 ϕ	分散 V	F_0	$E(V)$
グループ間(B)	0.002314	4	0.000579	57.82831	$\sigma_r^2 + 5\sigma_{RW}^2$
グループ内(#)	0.0002	20	1E-05		σ_r^2
計	0.002514	24			

手順 2) 日内分析精度(併行精度) σ_r 推定する。

$$\sigma_r^2 = V_w = 0.00001$$

$$\sigma_r = 0.00316(g/l)$$

日内精度を相対標準偏差で表すと、

$$RSD(\%) = \frac{\sigma_r}{\bar{x}} \times 100 = \frac{0.00316}{0.0791} \times 100 = 4.0$$

手順 3) 日間分析精度(再現精度) σ_{RW} を推定する。

$$E(V_B) = \sigma_r^2 + n \sigma_{RW}^2$$

$$\sigma_{RW}^2 = \frac{(V_B - V_w)}{5} = \frac{0.000579 - 0.00001}{5} = 0.000114$$

$$\sigma_{RW} = 0.0107(g/l)$$

ここでいう係数 n は、一日内の併行測定数である。

手順 4) 1日1回測定したときの日内、日間の誤差を含めた分析精度を推定する。

$$\sigma_x^2 = \sigma_{RW}^2 + \sigma_r^2 = 0.000114 + 0.00001 = 0.000124$$

$$\sigma_x = 0.0111(g/l)$$

手順 5) 1日2回測定したときの日内、日間の誤差を含めた分析精度を推定する。

$$\sigma_{\bar{x}}^2 = \sigma_{RW}^2 + \frac{\sigma_r^2}{2} = 0.000114 + 0.000005 = 0.000119$$

$$\sigma_{\bar{x}} = 0.0109(g/l)$$

日間分析精度を相対標準偏差で表すと、

$$RSD(\%) = \frac{\sigma_{\bar{x}}}{\bar{x}} \times 100 = \frac{0.0109}{0.0791} \times 100 = 13.8$$

4-2-4 マトリクス効果の補正方法の検討(1)

マトリクス効果とは

マトリクス効果とは、ウラン及びプルトニウムが放出した蛍光X線が自身もしくは共存元素によって吸収され、計数値が実際よりも落ち込むことである。厳密に言えば、共存元素の励起もあるが、ここでは省略する。図4-11にマトリクス効果の概念図を示す。このように、検出される蛍光X線は、実際の放出された蛍光X線よりも減少する。

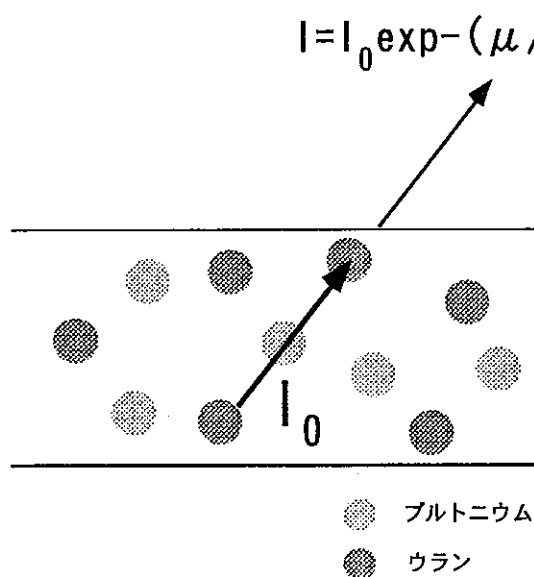


図 4-11 マトリクス効果概念図

ここで、試料の厚さを t として物質の表面からの距離を x とし、物質から発生した蛍光X線 (I_0) が外部に到達したときの強度 (I) は Beer の法則から次式で表すことができる。

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu \cdot x) \quad \dots \dots \dots (4.3)$$

ここで、 x は深さ、 μ は線吸収係数である。

ρ を密度とすると質量吸収係数は μ/ρ となり (1) 式は

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho x\right) \quad \dots \dots \dots (4.4)$$

と表すことができる。

よって、全体から発生するX線強度に対する、取り出されたX線強度の比は、厚さ l の積分によって求めることができる。

$$\frac{\int_0^l \mu \exp(-\mu/\rho \cdot \rho x) dx}{\int_0^l \mu dx} = \frac{1 - \exp(-\mu/\rho \cdot \rho l)}{\mu/\rho \cdot \rho l} \dots \dots \dots (4.5)$$

ここで、 $\mu/\rho = x$ (cm²/g)、 $\rho l = m$ (g/cm²)とおくと(3)式は、

$$\frac{1 - \exp(-mx)}{mx} \dots \dots \dots (4.6)$$

となる。

ウラン、プルトニウム混合試料を測定する場合、(4.2)式から質量吸収係数を求めることができる。

$$(\mu/\rho) = (\mu/\rho)_U W_U + (\mu/\rho)_{Pu} W_{Pu} \dots \dots \dots (4.7)$$

W_U , W_{Pu} : ウラン, プルトニウムの重量

表 4-6 にウランとプルトニウムの吸収係数⁽³⁾を示す。

表 4-6 吸収係数

エネルギー (keV)	U (13.61)	Pu (14.28)
U	102.7	90.7
Pu	112.6	99.3

単位 : cm²/g

方法

ウランとプルトニウムは原子番号が近いことから、表 4-6 のように同じような吸収係数を持つ。この性質を利用し、次のような手順によって補正可能であると考えられた。

また、各種混合試料の調製・測定を行い、本補正方法の妥当性を評価した。

マトリクス補正手順は基本的に単体試料と混合試料ともに同じ操作とした。以下にその手順と適用濃度範囲を記する。

図 4-12 に補正手順を示す。まず未知試料を蛍光 X 線分析装置で測定し、ウラン、プルトニウム、鉛それぞれのピーク位置での X 線強度を求める。図 4-12, 13 に示したウラン、プルトニウム単体の検量線から以下の式によって濃度を算出する。ここまでは、制御装置にて自動的に計算される。

$$c_U(g/L) = X_U \times F_1 + F_2 \quad \dots \dots \dots (4.8)$$

$$c_{Pu}(g/L) = X_{Pu} \times F_3 + F_4 \quad \dots \dots \dots (4.9)$$

c_U, c_{Pu} :ウラン, プルトニウム濃度
 X_U, X_{Pu} :ウラン, プルトニウムの X 線強度
 F_1, F_2, F_3, F_4 :検量線ファクタ

式(4.6), (4.7)より求めた C_U, C_{Pu} から全 Metal 濃度を計算する。

$$TotalMetal(g/L) = c_U + c_{Pu} \quad \dots \dots \dots (4.10)$$

実験値より求めた図 4-15 に示す補正曲線からこの全 Metal 濃度に対応する補正係数 (F) を求める。補正係数一覧表を別添資料 6 に示したのでこれを活用すると良い。小数点第 2 桁は四捨五入する。ここで求めた補正係数 (F) を式(4.6), (4.7)より求めた濃度に乗じる。

$$C_U = c_U \times F \quad \dots \dots \dots (4.11)$$

$$C_{Pu} = c_{Pu} \times F \quad \dots \dots \dots (4.12)$$

補正適用範囲は 4-2-1 項の結果結果と実試料濃度を想定した検量線範囲から、

$$1g/L \leq U \leq 4.7g/L \quad , \quad 1g/L \leq Pu \leq 5.0g/L$$

とした。

結果

表 4-7 に本補正方法の妥当性確認試験結果を示す。

Sample No. ①～③の全てにおいて、表示値に対して補正済み分析結果は低い値を示し、その誤差はウランで最大 10%、プルトニウムで最大 12%であった。10%の誤差を評価する上で、工程管理分析を考慮した場合、許容範囲であると判断できる。しかしながら本検討の主旨として正確な濃度分析を掲げているため、さらにこの誤差について突き詰めていかなければならない。このためには、ウランとプルトニウムの濃度比を変化させたときのマトリクス効果を把握することが重要であると考えられたことから、次の項で検討を実施した。

表 4-7 マトリクス補正方法確認試験結果

Sample No.	分析結果 (g/L)		全 Metal 濃度 (g Metal/L)	補正係数 F	補正值 (g/L)		表示値との誤差	
	U	Pu			U	Pu	U	Pu
①	3.54	3.62	7.16	1.315	4.66	4.76	-0.9%	-4.8%
②	3.67	1.93	5.60	1.178	4.32	2.27	-8.0%	-9.2%
③	3.78	0.79	4.57	1.112	4.20	0.88	-10.6%	-12.0%

*各サンプルの表示値

①4.7gU/L, 5.0gPu/L ②4.7gU/L, 2.5 gPu/L ③4.7gU/L, 1.0gPu/L

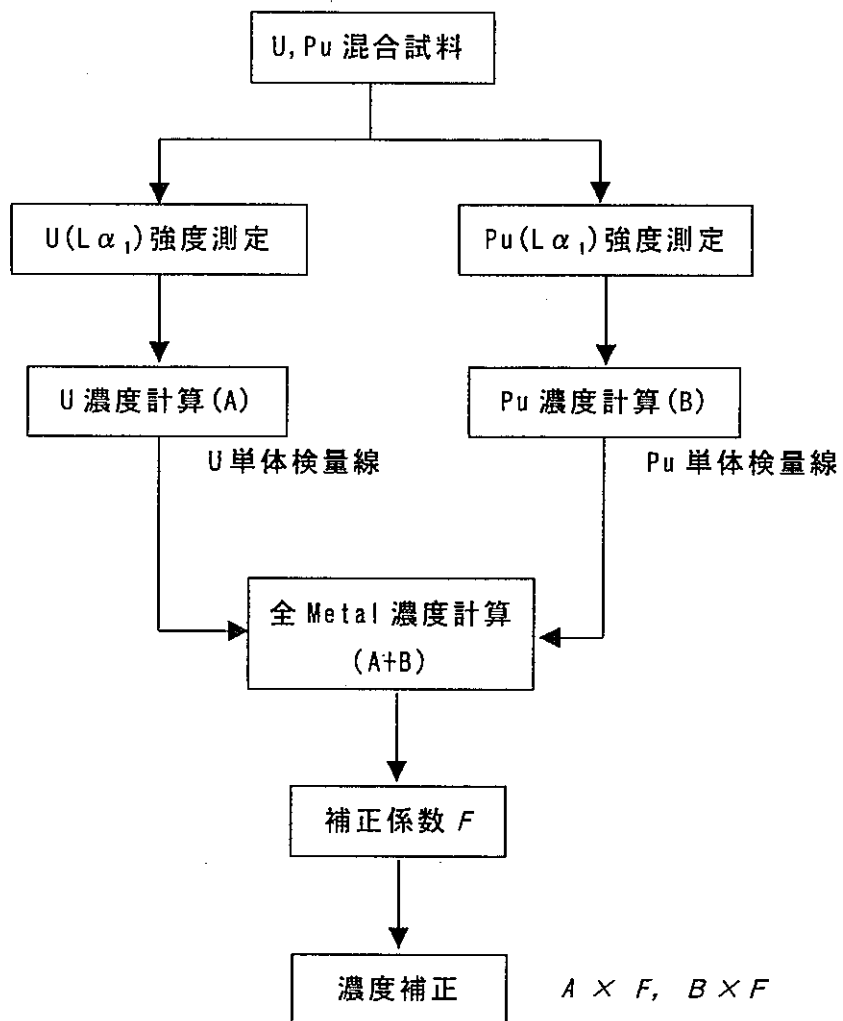


図 4-12 マトリクス補正フロー(1)

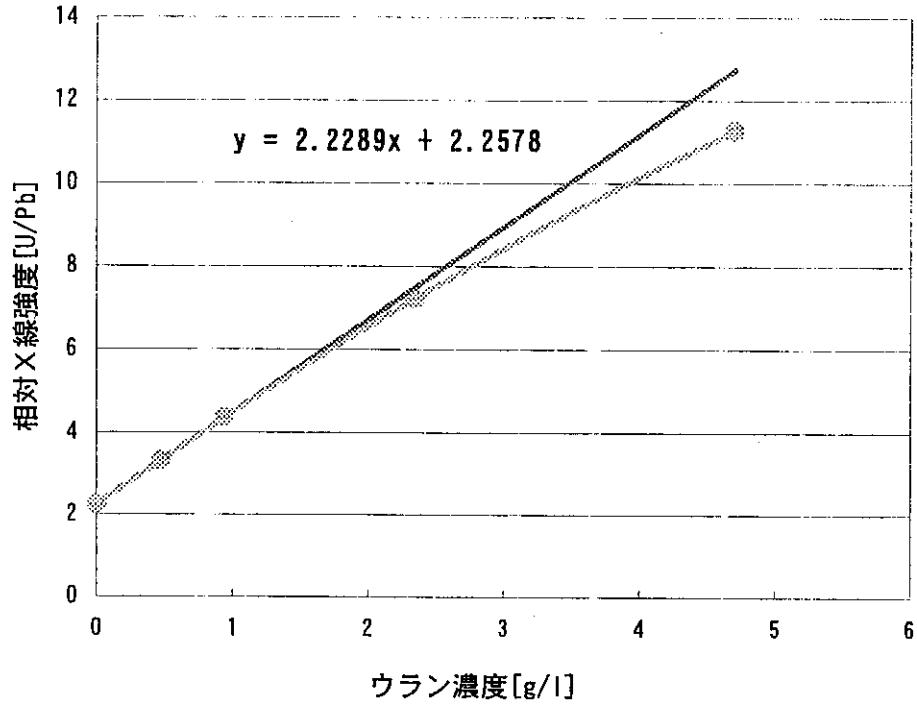


図 4-13 ウラン単体の検量線

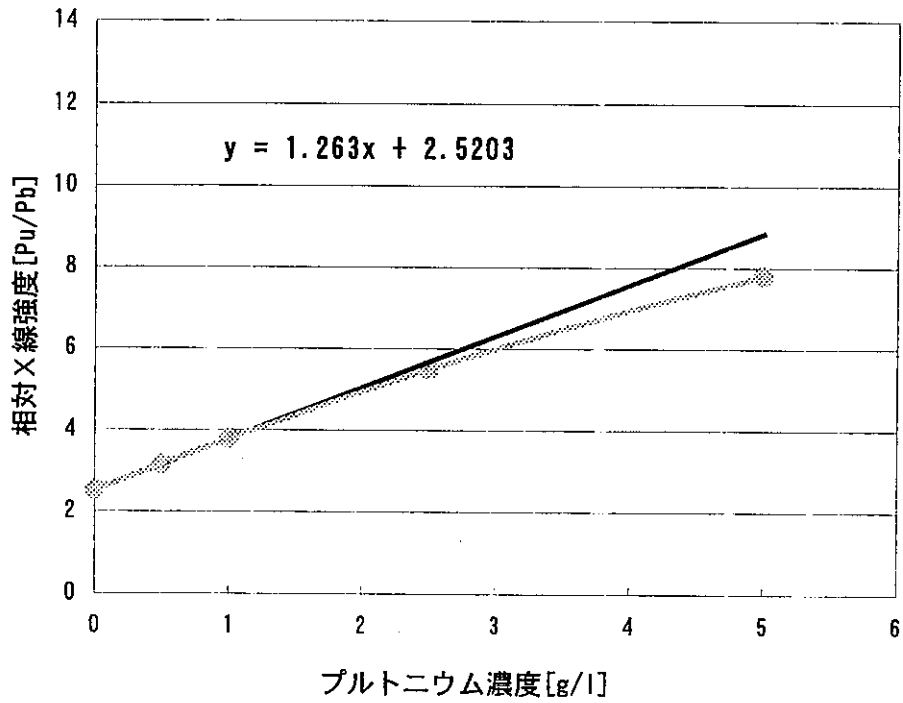


図 4-14 プルトニウム単体の検量線

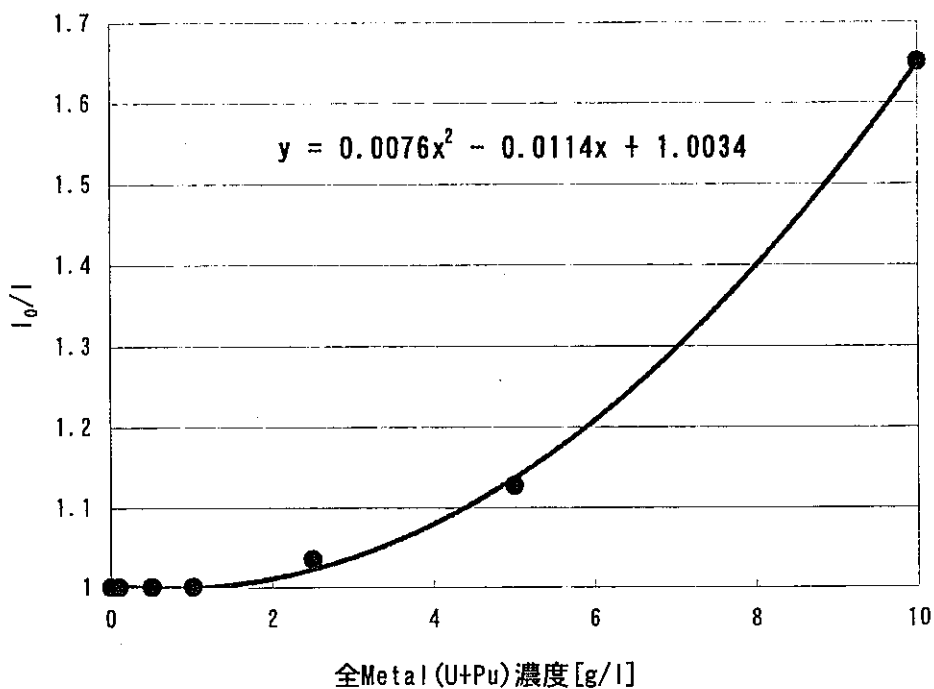


図 4-15 マトリクス補正曲線

4-2-5 マトリクス効果の補正方法の検討(2)

方法

ウランとプルトニウムの混合比の異なるサンプルを数種類調製し、ウラン・プルトニウム濃度を測定する。得られた結果を表及びグラフにまとめ、ウランに対するプルトニウムのマトリクス効果及びプルトニウムに対するウランのマトリクス効果を把握する。また、最小自乗法による回帰分析により、このときの結果からマトリクス表を作成して補正時に適用する。

U(g/L) \ Pu(g/L)	Pu(g/L)		
	1.3	2.6	5.1
1.2	⑫	⑧	④
2.4	⑪	⑦	③
4.8	⑩	⑥	②
9.5	⑨	⑤	①

*枠内数値は試料番号

結果

各サンプルの測定結果を表 4-8 に示す。それをグラフ化したものを図 4-16, 17 に示す。また、今回使用した検量線を図 4-18, 19 に示す。

検量線を二次式とした理由は、本法においては測定対象元素の自己吸収があり、特に高濃度域において顕著に現れ、これを補正するためである。ウラン・プルトニウム混合サンプル測定時のマトリクス効果で少なくとも自己吸収についてこの時点で補正できる。

表 4-8 に示す測定結果から補正係数のマトリクス表を作成した(別添資料 6)。作成手法は最小自乗法による回帰分析より補正係数を算出した。また、補正係数は以下の式から求めることができる。

$$F_{Umatrix} = 0.036256 \times C_U + 0.001868 \times C_{Pu} + 0.979882$$

$$F_{Pumatrix} = 0.008644 \times C_U + 0.027936 \times C_{Pu} + 0.954559$$

$F_{Umatrix}$: プルトニウムに対するウランの補正係数

$F_{Pumatrix}$: ウランに対するプルトニウムの補正係数

C_U, C_{Pu} : 測定で得られたウラン, プルトニウム濃度

実際に測定で得られた結果に対してこの補正係数を適用した結果を表 4-9 に示す。

表 4-9 から、マトリクス補正後の値は表示値に対して誤差が 10%以内であり、良好な結果が得られた。また、誤差について正負の偏りがないことから適切に補正できているものと考えられる。この方法で良好な結果が得られたことから、今後においては本手法を採用することとした。

表 4-8 ウラン・プルトニウム混合サンプル測定結果

Pu (g/L) U (g/L)	Pu (g/L)			
	0	1.3	2.6	5.1
0	0	0	0	0
	0	1.21	2.60	5.09
1.2	1.23	1.16	1.12	1.12
	0	1.30	2.46	5.02
2.4	2.4	2.41	2.30	2.17
	0	1.27	2.45	4.77
4.8	4.72	4.73	4.55	4.15
	0	1.16	2.26	4.34
9.5	9.53	9.2	8.77	7.96
	0	0.95	1.93	3.75

上段：ウラン濃度測定結果

下段：プルトニウム濃度測定結果

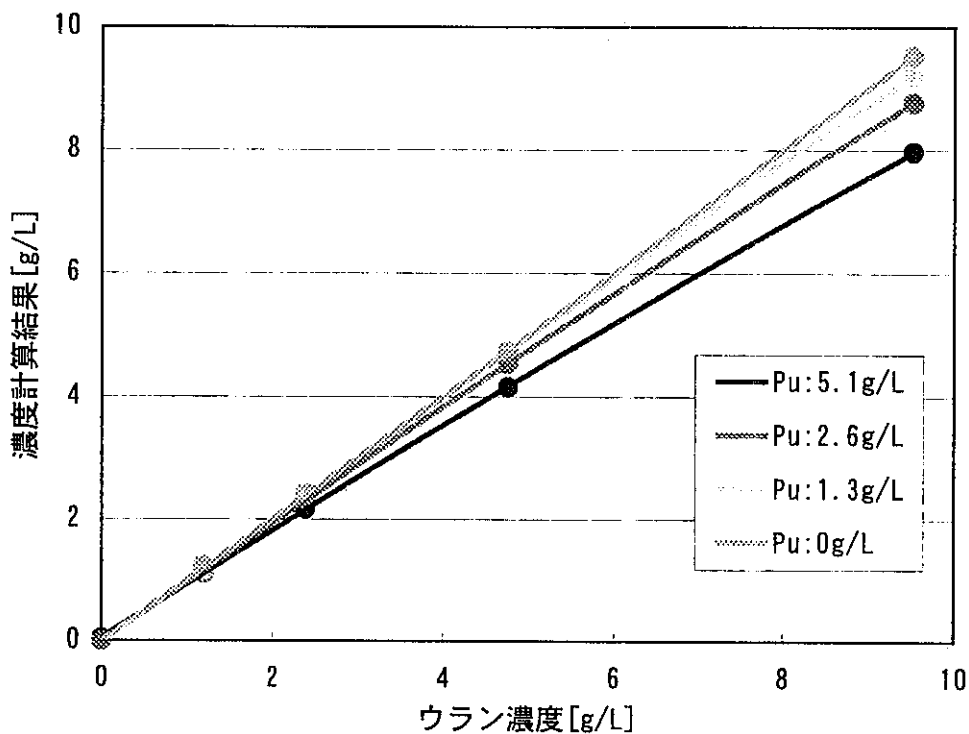


図 4-16 ウランに対するプルトニウムのマトリクス効果

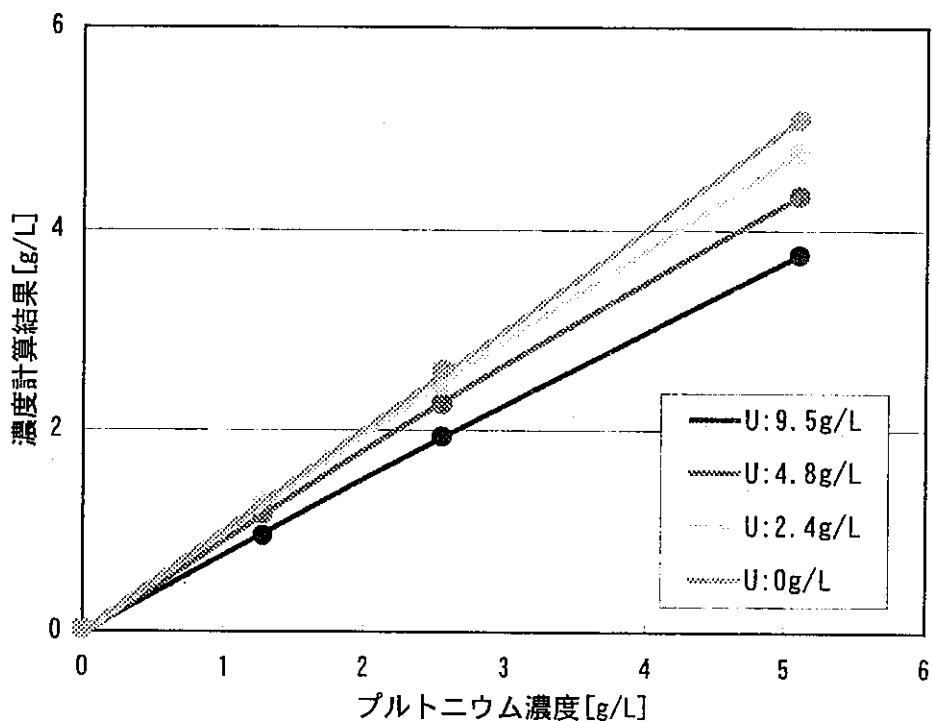


図 4-17 プルトニウムに対するウランのマトリクス効果

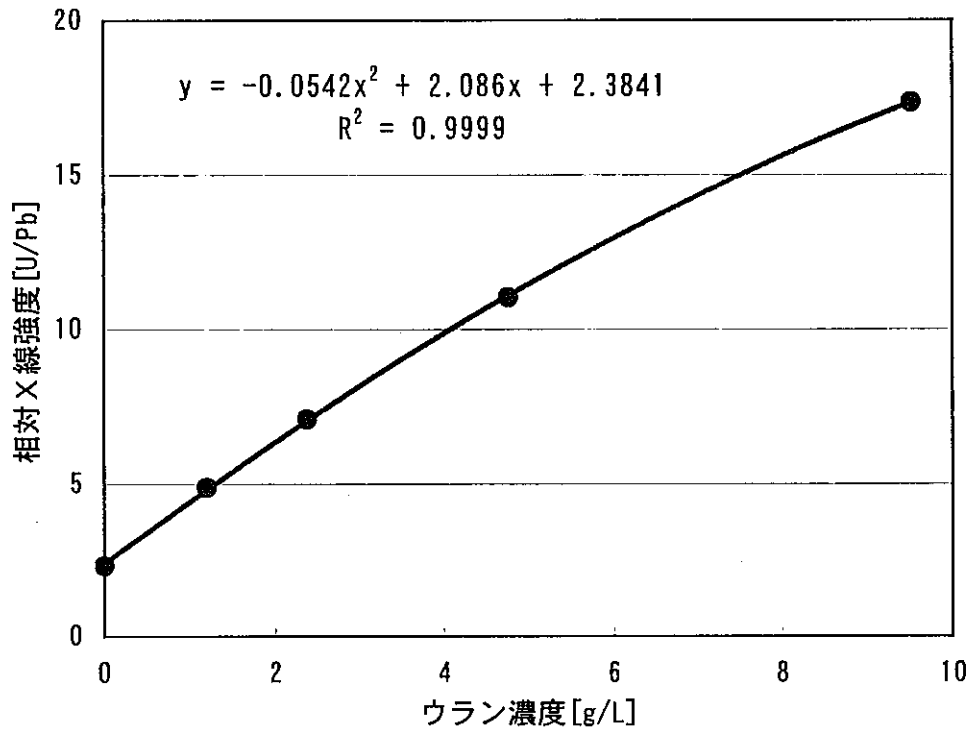


図 4-18 ウランの検量線(二次曲線)

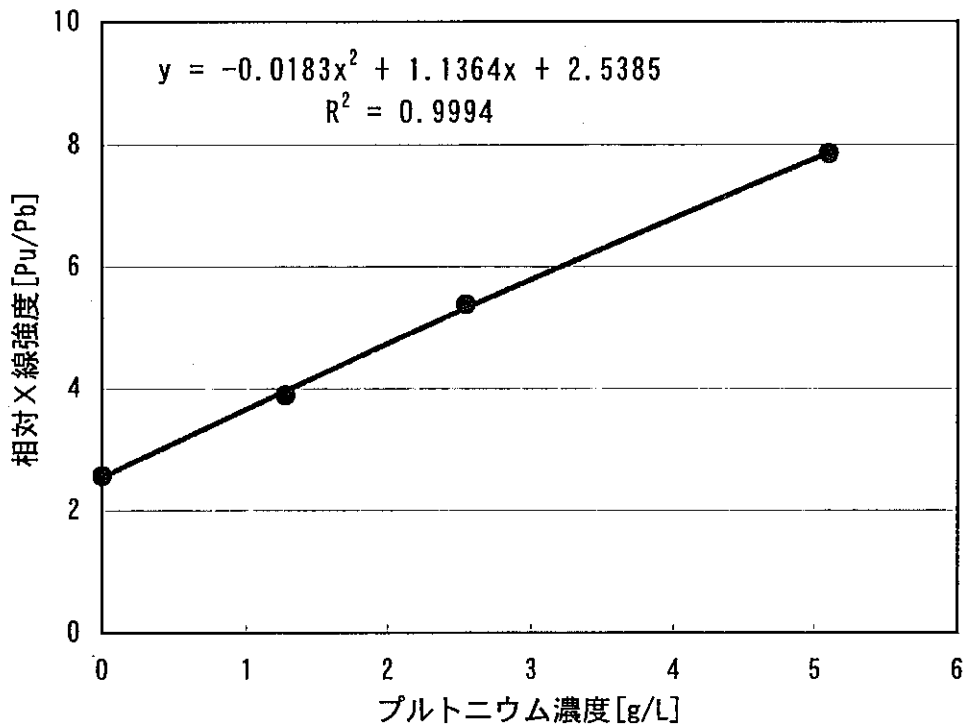


図 4-19 プルトニウムの検量線(二次曲線)

表 4-9 マトリクス補正結果

ウラン

サンプル NO.	U計算値 (g/L)	Pu計算値 (g/L)	定量結果 (g/L)	補正係数	補正結果 (g/L)	計算値との 誤差(%)
①	9.5	5.1	7.96	1.13	8.98	5.58
②	4.8	5.1	4.15	1.11	4.61	3.05
③	2.4	5.1	2.17	1.11	2.40	0.72
④	1.2	5.1	1.12	1.10	1.24	3.69
⑤	9.5	2.6	8.77	1.08	9.51	0.13
⑥	4.8	2.6	4.55	1.06	4.81	1.01
⑦	2.4	2.6	2.3	1.04	2.40	1.03
⑧	1.2	2.6	1.12	1.03	1.16	2.88
⑨	9.5	1.3	9.2	1.06	9.76	2.58
⑩	4.8	1.3	4.73	1.03	4.86	2.29
⑪	2.4	1.3	2.41	1.01	2.44	2.23
⑫	1.2	1.3	1.16	1.00	1.16	2.58

プルトニウム

サンプル NO.	U計算値 (g/L)	Pu計算値 (g/L)	定量結果 (g/L)	補正係数	補正結果 (g/L)	表示値との 誤差(%)
①	9.5	5.1	3.75	1.28	1.28	6.11
②	4.8	5.1	4.34	1.13	1.14	3.19
③	2.4	5.1	4.77	1.06	1.07	0.23
④	1.2	5.1	5.02	1.03	1.03	1.38
⑤	9.5	2.6	1.93	1.31	1.30	1.37
⑥	4.8	2.6	2.26	1.14	1.15	1.90
⑦	2.4	2.6	2.45	1.07	1.07	2.53
⑧	1.2	2.6	2.46	1.03	1.03	0.95
⑨	9.5	1.3	0.95	1.33	1.32	2.09
⑩	4.8	1.3	1.16	1.14	1.15	5.30
⑪	2.4	1.3	1.27	1.07	1.07	6.85
⑫	1.2	1.3	1.30	1.03	1.02	4.22

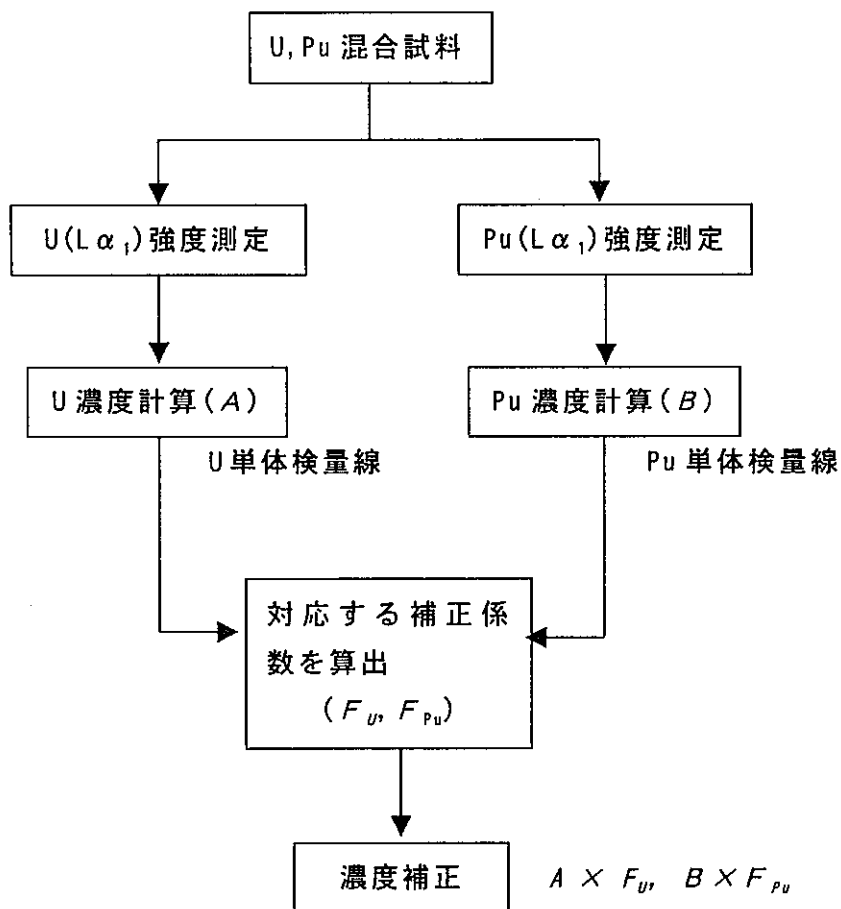


図 4-20 マトリクス補正フロー(2)

4-2-6 検出限界値の算出

方法

ウラン、プルトニウム標準溶液の測定結果から求めた検量線とブランクの繰り返し測定結果(標準偏差)をもとに、IUPACの定義(1978年勧告)⁽¹⁾に従って検出限界値を求めた。

定量目的物質の濃度を c 、ピーク強度を x とした場合、以下の関係式が得られる。

$$x = g(c) \quad \dots \dots \dots (4.6)$$

検量線が直線の範囲で、感度 S は c の変化量に対する x の割合とされ、

$$S = \frac{dx}{dc} \quad \dots \dots \dots (4.7)$$

として定義される。

目的物質の検出できる最小値を c_L とすると、その値は十分な確からしさと測定できる x の最小値 x_L

$$x_L = \bar{x}_b + 3s_b \quad \dots \dots \dots (4.8)$$

によって決まる。ここで、 \bar{x}_b はブランク値 x_b の平均値、 s_b は x_b の標準偏差である。感度 s が測定濃度範囲内で直線であれば、検出限界 c_L は

$$c_L = \frac{x_L - \bar{x}_b}{S} = \frac{3s_b}{S} \quad \dots \dots \dots (4.9)$$

で得られる。

*二次検量線においては、解を求める方程式を $ax^2+bx+3\sigma_b=0$ として c_L を求める。

結果

ウラン

ブランクの測定結果は、平均値 2.30 に対して標準偏差 2.53×10^{-3} であり、相対標準偏差が 0.1% であった。このときの検出限界値は 0.4(mg/L) と計算された。

検量線式： $y = -0.0542x^2 + 2.086x + 2.3841$

プルトニウム

ブランクの測定結果は、平均値 2.53 に対して標準偏差 2.45×10^{-3} であり、相対標準偏差が 0.1% であった。このときの検出限界値は 6.7(mg/L) と計算された。

検量線式: $y = -0.0183x^2 + 1.1364x + 2.5385$

4-3 有機相中のプルトニウム濃度分析検討

ブチルセロルブによる希釈法及び TBP 溶媒系のまま測定する直接法について検討を実施した。表 4-8 に両分析法のメリット、デメリットを示す。

表 4-10 直接法と希釈法のメリット・デメリット

	メリット	デメリット
直接法	①廃液量の減少 ②操作性が良い(被爆の低減) ③作業者による測定誤差がない	①マトリクス効果の影響あり ②標準試料の調製が困難
希釈法	①マトリクス効果の影響なし ②分析操作が統一される	①廃液量の増加 ②希釈操作による誤差 ③低濃度試料の測定が困難

4-3-1 希釈法による測定検討

方法

本法は、両性溶媒であるブチルセロルブにて試料を 10 倍希釈し、マトリクス効果が影響しない低濃度域で測定を実施するものである。

標準試料は水相標準溶液をブチルセロルブにて 10 倍希釈したものを使用した。測定結果から検量線を作成し、水相試料と同様に検出限界値を算出した。

結果

図 4-16 に検量線を示す。0~1g/L の濃度範囲で良好な相関が得られ、このときの相関係数は 0.9996 であった。ブランクの測定結果は、標準偏差 2.55×10^{-3} に対して相対標準偏差が 0.1% であり、このときの検出限界値は 5.3 (mg/L) と計算された。

希釈法は、標準試料の調製は容易であるが希釈操作を伴うため、低濃度試料の測定を困難としている。上記検出限界値から、濃度 0.05g/L 以下の試料については通常希釈では、測定時の試料濃度が検出限界値を下回ることから、希釈倍率を変更する必要がある。また、10g/L 以上の試料についても希釈倍率を変更して測定する必要がある。

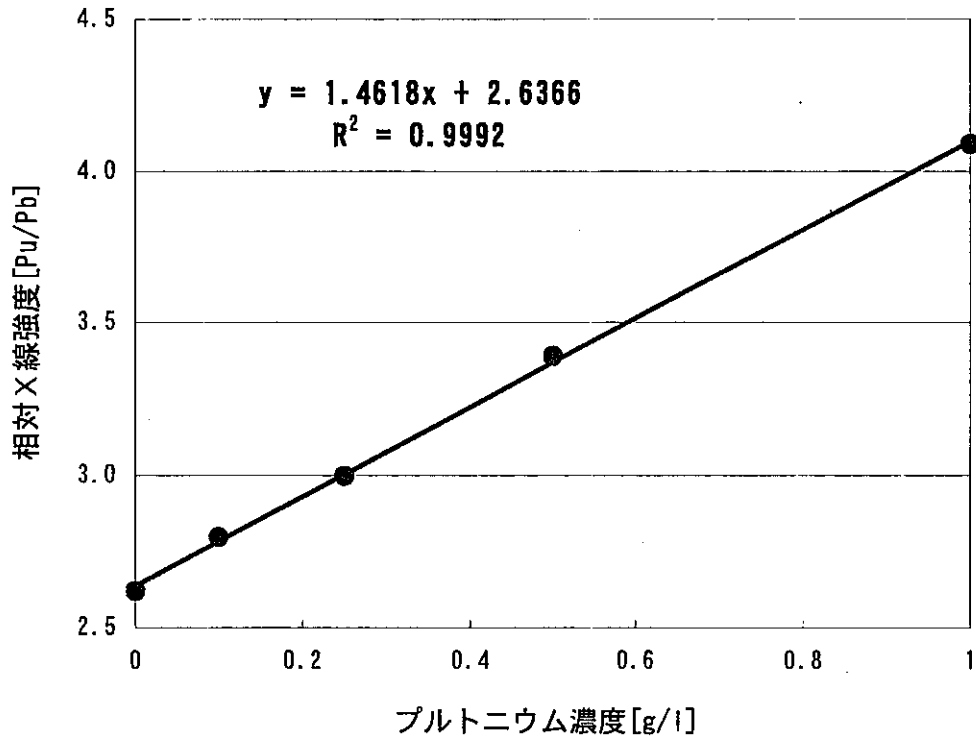


図 4-21 プチルセルロルフ希釈法によるプルトニウム検量線

4-3-2 直接法による測定検討

方法

直接法とは、希釈操作を必要とせず、TBP 溶媒系のままで測定を行うものである。標準溶液は、水相標準溶液と 30%TBP ドデカンを攪拌させ、プルトニウムを抽出した有機相を標準試料として使用した。標準試料の値付けは、逆抽出-吸光度分析にて得られた結果をもとにした。測定結果から検量線を作成し、水相試料と同様に検出限界値を算出した。

結果

各標準試料の測定結果は、水相試料と同様な傾向を示し、高い濃度域において一次の相関が得られなくなっている。これは自己吸収によるものであり、定常有機相試料中にはウランは含まれないことから検量線を 2 次式とすることで補正を行うこととした。図 4-17 に検量線を示す。

ブランクの測定結果は、標準偏差 9.8×10^{-4} に対して相対標準偏差が 0.04% であり、非常に測定結果が安定していることが確認できた。このときの検出限界値は 0.2 (mg/L) であった。

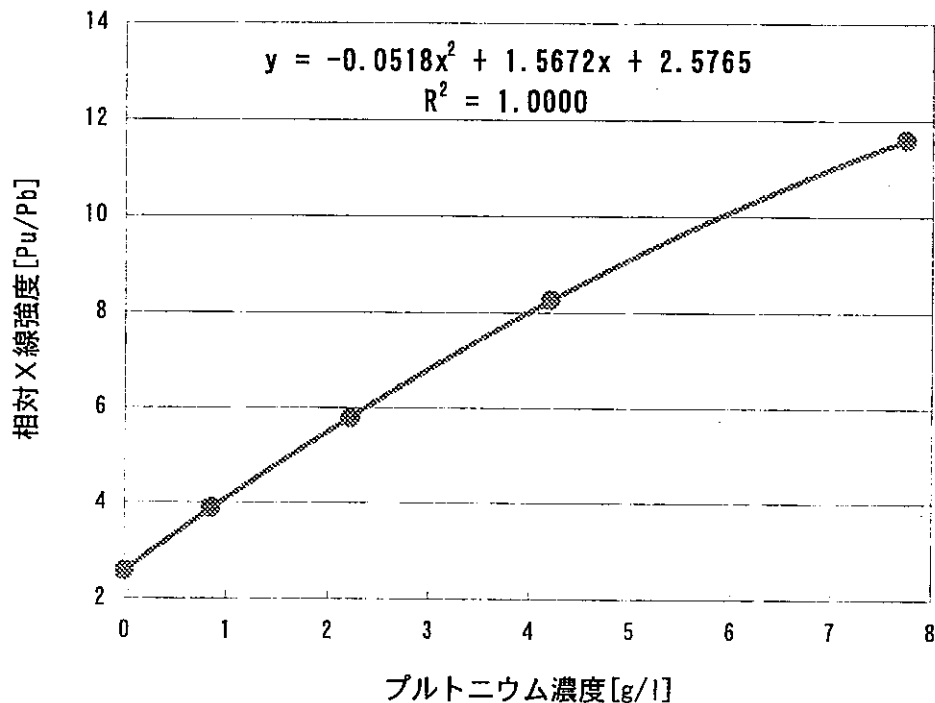


図 4-22 直接法によるプルトニウム検量線

4-4 試料容器劣化試験

測定に使用している試料容器の長期使用によって、容器表面に着色が生じたことから耐久性について確認した。本容器の材質はポリエチレンであり、酸に対して耐久性はあるが、この着色は硝酸によるものであると考えられたことからその影響について調査した。

方法としては、試料容器を約1週間硝酸溶液中に浸し、その容器と新品容器でウラン溶液とプルトニウム溶液の測定を行った。その結果を表4-9に示す。

新容器と劣化容器との測定差はプルトニウムとウランがそれぞれ0.012gPu/L, 0.016gU/Lであった。4-2-3項で示した日内併行精度(RSD)は4%であり、ここでの結果は4%(標準偏差として0.024g/L)以内に含まれることから、1週間硝酸に浸す程度では測定に影響を与えないことが確認できた。実際には、測定時のみ容器へ試料を移し替えることから、ルーチン分析においては1ヶ月以上にわたり繰り返し使用できると推測できる。また、使用限度の見極めは、標準物質を測定することで判断することとした。

表 4-11 試料容器劣化試験結果

	劣化容器	新容器
Pu 測定結果	0.594	0.582
U 測定結果	0.544	0.560

単位：g/L

5. まとめ

本検討結果から、本装置による水相試料中のウラン・プルトニウム濃度の同時測定が可能であった。また、有機相中のプルトニウム濃度測定も問題なくできた。以下に測定条件を記す。

水相試料の測定

○水相試料の分析フローを別添資料 7 に記載する。

測定固有 X 線：U L α ₁ 13.61keV, Pu L α ₁ 14.28keV, Pb L α ₁ 10.55keV

X 線強度：コンプトン散乱線モニター法 (U/Pb, Pu/Pb)

試料採取量：3mL

励起エネルギー：50kV-30mA

測定時間：60 秒×2 回 (120 秒)

酸濃度の影響：なし

日間誤差：ウラン 0.1g/L において 0.011g/L

定量範囲：ウラン単体 ~9g/L (D.L.=0.4mg/L)

プルトニウム単体 ~5g/L (D.L.=6.7mg/L)

有機相試料の測定

○有機相試料の分析フローを別添資料 8, 9 に記載する。

測定固有 X 線：Pu L α ₁ 14.28keV, Pb L α ₁ 10.55keV

計算方法：コンプトン散乱線モニター法 (Pu/Pb)

測定法：直接法, 希釈法

試料採取量：3mL

励起エネルギー：50kV-30mA

測定時間：60 秒×2 回 (120 秒)

定量範囲：希釈法；プルトニウム 0.05g/L~10g/L (D.L.=5.3mg/L)

直接法；プルトニウム ~8g/L (D.L.=0.2mg/L)

本検討を通して以下のような結果及び効果が得られた。

- ① 試料量を 3mL に抑えることができた。(従来法と比較して 85%減)
- ② 試薬を添加しないので全て主工程へ返却可能である。
- ③ 希釈法を除く他の分析法は、希釈操作を必要としないため作業員による測定誤差を低減できる。
- ④ マトリクス効果を補正することによって、定量範囲を拡大することができた。
- ⑤ 酸濃度に依存する部分が少ないため、試料形態を選ばない。
- ⑥ 水相試料のウラン・プルトニウム、有機相試料中のプルトニウムともに検出限界値が数 mg/L であり、低濃度試料に関しても問題なく測定できる。
- ⑦ 測定原理から元素の価数に依存しないため、吸光光度法では複雑な前処理を必要と

⑧ 測定原理から元素の価数に依存しないため、吸光光度法では複雑な前処理を必要とする硝酸ウラナス含有試料中の全ウラン濃度測定が容易になった。

⑨ 工程分析では以下に示すようなサンプリングポイントに適用可能である。

サンプリングポイント	予想濃度*	試料形態	備考
2 6 6 V 2 3	200gPu/L	水相	要希釈
2 6 5 R 2 0 1 5	4gPu/L	有機相	直接法
2 6 5 R 2 2 0 1	10gPu/L	水相	
2 6 5 R 2 2 0 6	10gPu/L	水相	
2 6 5 R 1 5 0 1	1gU/L 1gPu/L	水相	MA系(ウラナス)
2 6 5 V 1 4 3	1gU/L 0.5gPu/L	水相	MA系

*予想濃度は通常運転の場合を想定

6. 参考文献

- (1) 理学電気工業株式会社, 「蛍光X線分析の手引」(1993)
- (2) 藤森利美著「分析技術者のための統計的方法 第2版」, 日本環境測定分析協会(1995)
- (3) 佐藤宗一他, 「連続測定型蛍光X線分析装置による再処理工程中のウラン, プルトニウム同時分析法の検討」, PNC ZN8410 91-268(1991)
- (4) 河口広司, 「検出限界と感度」, ぶんせき, No.1, p.2-8(1982)

別添資料 1 ウラン標準溶液の調製方法

1. 使用試薬

- (1) 三酸化ウラン： UO_3 （再処理工程からの UO_3 製品）
- (2) 硝酸溶液(1+1)： HNO_3

2. 調製方法

三酸化ウランを約 212g 採取し、硝酸(1+1)を 400mL 加え加熱溶解する。この溶液に水を加え 1L に定容する。

3. 標定方法

調製した溶液から 1mL 採取し、酸化重量法によりウラン量を標定する。

- (1) 調製したウラン標準溶液(170g/L)を検定済み 5mL オーバーフロー型ホールピペットで精秤した白金ルツボに採取する。
- (2) 150℃ホットプレートで 1～2mL になるまで濃縮する。
- (3) 粉末濾紙を水分がなくなる程度(約さじ一杯)まで添加する。
- (4) 乾固状態の確認のため 2 通りの加熱温度により操作する。
 - ① 150℃ホットプレートで水分がなくなるまで乾固する。
 - ② 250℃ホットプレートで水分がなくなるまで乾固する。
- (5) 150℃～250℃の電気炉で乾燥させる。この時乾固物濾紙、突沸の有無を 10 分間隔で 60 分間観察する。
- (6) 60 分後、950℃に昇温して 1 時間以上強熱する。
- (7) デシケータ内で 20 分間放冷後、白金ルツボを精秤する。
(電子天秤で 0.1mg まで精秤する)
- (8) UNH 同位体分析値より平均原子量を求める。
- (9) ウラン濃度の計算方法

$$U(g/L) = \frac{U_3O_8 \text{重量}(g)}{\text{採取量}(mL) \times 1000} \times 0.848$$

$$* \frac{238 \times 3(U_3)}{842.025(U_3O_8)} = 0.848$$

ウランの平均原子量 : 238.01

酸素の平均原子量 : 15.9994

4. 性状

(1) 三酸化ウラン

再処理工程より製品 UO_3 を使用する。黄色を有し、顆粒状の粉末である。

(2) 硝酸

無色透明な液体で、水に溶け強い一塩基酸である。

5. 試薬の保管方法

核物質であり、放射能に対する防護や汚染の防止に十分考慮し専用容器に密栓をし、FH内に保管し取り扱う。

6. 調製時の注意

ウランは放射性物質なのでR I手袋を着用し、飛散等に注意し安全に心がけて行う。

7. 適用範囲

分析成分	分析方法
U	リン酸直接吸光光度法，DBM吸光光度法の標準溶液
H ⁺ -U	滴定分析用標準溶液

別添資料 2 プルトニウム標準溶液の調製方法

1. 使用試薬

(1) プルトニウム第1標準溶液：10g/L

(2) 硝酸：HNO₃

2. 調製方法

あらかじめ調製されているプルトニウム第1標準溶液(10g/L)より、ホールピペットを用いて必要量をメスフラスコへ採取した後、硝酸(1+4)で定容し、必要とするXmg/mLの濃度の第2標準溶液を調製する。

3. 性状

(1) 硝酸プルトニウム溶液（再処理工程からの製品プルトニウム）
高濃度の硝酸溶液になっておりグリーン色を呈する。

4. 試薬の保管方法

使用の都度調製する。このため長期間の保管は行わない。

5. 適用範囲

分析成分	分析方法
Pu	硝酸セリウム(IV)アンモニウム酸化-プルトニウム(VI)吸光光度法
Pu	蛍光X線によるウラン及びプルトニウムの同時分析法

別添資料 3 T B P 標準溶液(30%)の調製方法

1. 使用試薬

(1) T B P (リン酸トリ-n-ブチル) : $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}]_3\text{P}=\text{O}$

(2) n-ドデカン : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$

2. 調製方法

T B P 30mL を正しく採取し、n-ドデカンで全量を 100mL に定容する。

3. 性状

(1) T B P

無色の液体で比重は 0.979 でエチルアルコール、エーテルに溶ける。

4. 試薬の保管方法

ポリエチレン製の瓶に入れて保管しないこと。

5. 適用範囲

分析成分	分析方法
T B P	酸平衡法

別添資料 4 n-ブチルセロルブ(2+1)溶液の調製方法

1. 使用試薬

(1) ブチルセロルブ : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{OH}$

(2) 硝酸溶液(1+27) : HNO_3

2. 調製方法

n-ブチルセロルブ 2L に硝酸(1+27)を 1L 混合する。

3. 性状(ブチルセロルブ)

無色透明の液体で両性溶媒である。

4. 適用範囲

分析成分	分析方法
U・Pu	蛍光X線によるウラン及びプルトニウムの同時分析法
Pu	直接 α 計測法

別添資料 5 硝酸(X+Y±0.1N)の調製方法

1. 使用試薬

硝酸：HNO₃

2. 調製方法

硝酸 X 容量に対し、水 Y 容量を加えよくかき混ぜる。

3. 性状

無色透明の液体で光にさらすと次第に橙色を呈し、熱すれば飛散する。

4. 試薬の保管方法

直射日光を避け冷所に保管する。

5. 試薬調製時の注意

手に液をつけない様に注意して取り扱う。

6. 適用範囲

分析成分	硝酸	分析方法
Pu	1 + 6	T T A ・ キシレン抽出 - α 計測法
Pu		シュウ酸アンモニウム逆抽出 - α 計測法
Pu		シュウ酸アンモニウム逆抽出 - T T A キシレン抽出 - α 計測法
	1 + 9	蛍光 X 線によるウラン及びプルトニウムの同時分析法
Pu		蛍光 X 線によるウラン及びプルトニウムの同時分析法
	1 + 1 3	D B M 直接吸光光度法
		T O P O - 酢酸エチル抽出 - D B M 直接吸光光度法
		酢酸エチル抽出 - D B M 直接吸光光度法
Pu		硝酸セリウム (IV) アンモニウム酸化 - 直接吸光光度法
		P - ジメチルアミノベンズアルデヒド吸光光度法
		N - (1-ナフチル) エチレンジアミン吸光光度法

別添資料 6 蛍光 X線分析結果補正表

U \ Pu	5	4.5	4	3.5	3	2.5	2	1.5	1	0.5	0
9.5	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.34	1.33	1.00
	1.18	1.16	1.14	1.12	1.10	1.08	1.07	1.05	1.03	1.02	1.00
9	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.32	1.32	1.32	1.30	1.00
	1.18	1.16	1.14	1.12	1.10	1.08	1.07	1.05	1.03	1.02	1.00
8.5	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.29	1.28	1.00
	1.18	1.16	1.14	1.12	1.10	1.08	1.07	1.05	1.03	1.02	1.00
8	1.28	1.28	1.28	1.28	1.28	1.28	1.28	1.28	1.27	1.26	1.00
	1.18	1.16	1.14	1.12	1.10	1.08	1.06	1.05	1.03	1.02	1.00
7.5	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	1.25	1.25	1.24	1.00
	1.18	1.16	1.14	1.12	1.10	1.08	1.06	1.05	1.03	1.02	1.00
7	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.23	1.23	1.23	1.22	1.00
	1.18	1.16	1.14	1.12	1.10	1.08	1.06	1.05	1.03	1.02	1.00
6.5	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22	1.21	1.21	1.21	1.20	1.00
	1.17	1.15	1.13	1.12	1.10	1.08	1.06	1.05	1.03	1.02	1.00
6	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.19	1.19	1.19	1.18	1.00
	1.17	1.15	1.13	1.11	1.10	1.08	1.06	1.05	1.03	1.01	1.00
5.5	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.17	1.17	1.17	1.00
	1.17	1.15	1.13	1.11	1.09	1.08	1.06	1.05	1.03	1.01	1.00
5	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	1.15	1.15	1.00
	1.17	1.15	1.13	1.11	1.09	1.08	1.06	1.04	1.03	1.01	1.00
4.5	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.14	1.13	1.00
	1.16	1.14	1.13	1.11	1.09	1.08	1.06	1.04	1.03	1.01	1.00
4	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.00
	1.16	1.14	1.12	1.11	1.09	1.07	1.06	1.04	1.03	1.01	1.00
3.5	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.10	1.10	1.10	1.00
	1.15	1.13	1.12	1.10	1.09	1.07	1.06	1.04	1.03	1.01	1.00
3	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.08	1.00
	1.14	1.13	1.11	1.10	1.08	1.07	1.05	1.04	1.03	1.01	1.00
2.5	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.00
	1.13	1.12	1.10	1.09	1.08	1.06	1.05	1.04	1.02	1.01	1.00
2	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.05	1.00
	1.12	1.10	1.09	1.08	1.07	1.06	1.04	1.03	1.02	1.01	1.00
1.5	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.00
	1.09	1.08	1.07	1.06	1.05	1.04	1.03	1.03	1.02	1.01	1.00
1	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.00
	1.04	1.04	1.04	1.03	1.03	1.02	1.02	1.01	1.01	1.00	1.00
0.5	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.00
	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

別添資料 7 水相中のウラン，プルトニウム濃度分析フロー

試料



分取 試料容器に 3mL 分取



測定 測定を開始



管電圧：50kV ， 管電流：30mA 測定時間：60 秒×2 回 U L α_1 13.61keV ， Pu L α_1 14.28keV Pb L α_1 10.55keV SC 電圧：841V
--

濃度算出 あらかじめ作成しておいた検量線からウラン，プルトニウム濃度を算出



検量線： $y = ax^2 + bx + c$

$$C_U = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4a(c - x_U)}}{2a}$$

$$C_{Pu} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4a(c - x_{Pu})}}{2a}$$

X_U, X_{Pu} : ウラン，プルトニウム X 線強度

A, b, c : 検量線ファクタ

マトリクス補正 ウランとプルトニウムの濃度に対応した補正係数を別添資料 6 から求めて補正

$$Pu(g/L) = C_{Pu} \times F_{Umatrix}$$

$$U(g/L) = C_U \times F_{Pumatrix}$$

別添資料 8 有機相中のプルトニウム濃度分析フロー(直接法)

試 料



分 取 試料容器に 3mL 分取



測 定 測定を開始



管電圧：50kV ， 管電流：30mA
 測定時間：60 秒×2 回
 Pu L α_1 14.28keV , Pb L α_1 10.55keV
 SC 電圧：841V

濃度算出 あらかじめ作成した検量線(2次式)からプルトニウム濃度を算出

検量線： $y = ax^2 + bx + c$

$$C_{Pu} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4a(c - x_{Pu})}}{2a}$$

x_{Pu} ：プルトニウムのX線強度

a, b, c ：検量線ファクタ

別添資料 9 有機相中のプルトニウム濃度分析フロー(希釈法)

試料



採取 三角フラスコに 2mL 採取



定容 ブチルセロルブ(2+1)溶液にて 20mL に定容



分取 試料容器に 3mL 分取



測定 測定を開始



管電圧：50kV ， 管電流：30mA 測定時間：60 秒×2 回 Pu L α_1 14.28keV Pb L α_1 10.55keV SC 電圧：841V

濃度算出 あらかじめ作成した検量線(1次式)からプルトニウム濃度を算出

検量線： $y = ax + b$

$C_{Pu} = x_{Pu} \times F_1 + F_2$

x_{Pu} : プルトニウムの X 線強度

F_1, F_2 : 検量線ファクタ