

高感度吸光光度法を用いた高放射性廃液中の 微量プルトニウム分析方法の開発

(技術報告)

2000年12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製・複製・転写する場合は、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4-49
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

高感度吸光光度法を用いた高放射性廃液中の 微量プルトニウム分析方法の開発

(技術報告)

実方 秀^{*3}, 新津好伸^{*4}, 久野剛彦^{*1},
佐藤宗一^{*1}, 黒沢 明^{*2*4}

要 旨

再処理施設から発生する高放射性廃液 (High Active Liquid Waste : 以下 HALW と略記) 中の微量プルトニウム分析法として、従来の吸光光度法よりも低濃度域における測定に優れ、査察側検認分析法としての応用が期待される高感度吸光光度法 (High Performance Spectrophotometry : 以下 HPSP と略記) を検討した。

コールド試験では、プルトニウム代替物質としてプルトニウム (VI) の吸収波長近傍に吸収ピークを示すネオジウムを用いてピーク強度算出方法の検討を行ったところ、3波長法が本法において有効であった。

硝酸プルトニウム溶液の測定では、0~11 mgPu/L において信号強度との間に良好な直線関係を有することがわかった。さらに実際の HALW の組成を模擬してマトリクスを複雑にした溶液 (模擬 HALW) にプルトニウムを添加した試料の測定を行ったところ、同様に 0~11 mgPu/L について良好な直線関係が得られた。また、HALW にプルトニウムを標準添加した場合も同様に良好な直線関係が得られた。

本法は、サンプル中の硝酸濃度、スラッジ及び共存元素による影響を受けることから、それぞれの依存性について調査したところ、硝酸濃度 2~4 mol/L で測定値が約 14%変動することがわかった。またスラッジについては、ろ過による除去が必要であり、共存元素については光学調節によるベーススペクトルのバランス調整によって影響を排除することができた。

低濃度プルトニウム試料を測定する場合については、ピーク強度とノイズ成分の比 (S/N 比) が相対的に小さくなることから、積算平均化法、単純移動平均法、フーリエ解析法によるスペクトルの S/N 比向上を検討した。検討結果から、積算平均化法と単純移動平均法を組み合わせる用いることが本法の特性上最適であり、硝酸プルトニウム溶液測定時における検出限界値は 0.07 mgPu/L となった。また、プルトニウム含有模擬 HALW 溶液を測定した時の検出限界値は 0.2 mgPu/L であった。さらに、実際の HALW を用いた場合についても、検出限界値は 0.2 mgPu/L であることが予想される。

*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 核燃料サイクル開発機構 再処理センター 分析第二課

*3 常陽産業(株)

*4 現日本原燃(株)

Development of Analytical Method for Plutonium in High Active
Liquid Waste Solution by High Performance Spectrophotometry

Syu Jitsukata*³, Yoshinobu Niitsu*⁴, Takehiko Kuno*¹,
Soichi Sato*¹, Akira Kurosawa*^{2,*4}

ABSTRACT

It was required from IAEA to determine a small amount of plutonium in the high active liquid waste solutions (HALW) in the tokai reprocessing plant. High performance spectrophotometer (HPSP), which could be obtained lower detection limit than conventional spectrophotometer, is studied to be applied to the inspection and verification analysis by the IAEA.

-Cold Test-

Neodymium, showing an absorption peak near the absorption wavelength of plutonium (VI), was used as an alternative element to plutonium, in order to review the calculation method of the peak intensity. As a result, the three-point correction method was found to be simple and effective.

-Hot Test-

Plutonium nitrate solution was used the fundamental test of this method. Since the method is known to be influenced by acidity, suspended sludge and coexistent elements in a sample, each dependency was examined. It was found that measurement results varied about 14% at a nitric acid concentration of 2-4 mol/L. Sludge should be removed by filtration before the measurement. The effect of coexisting elements could be eliminated adjusting the optical balance between reference and sample beam intensity.

In the case of measuring a low concentration plutonium solution sample, a ratio of the peak intensity to the background intensity (S/B ratio) is relatively small. Therefore a method should be improved the S/B ratio by analyzing the obtained spectra. Accumulated average method, moving average method and Fourier transform method was tested. The results showed that a combination of the accumulated average method and the moving average method was the optimum method for the purpose.

Linearity of the calibration curve was found between 0-11 mgPu/L. Synthetic sample solution, which simulated the actual constituents of the HALW with plutonium showed a good linear relation at 0-11 mgPu/L. The detection limit for plutonium concentration was 0.07 mgPu/L. When the synthetic HALW solution containing plutonium was measured, the detection limit was 0.2 mgPu/L.

Measurement of the actual HALW to which added known amount of plutonium was also indicated a good linear relation. The detection limit was expected to be 0.2 mgPu/L if the actual HALW is measured.

*1 Process Control Analysis Section, Tokai Reprocessing Center, JNC

*2 Material Control Analysis Section, Tokai Reprocessing Center, JNC

*3 Joyo Industries, Co., Ltd.

*4 Japan Nuclear Fuel Ltd.

目 次

1.	はじめに.....	1
2.	測定原理.....	3
3.	HPSP 装置.....	6
3-1	装置概要.....	6
3-2	システム各部の仕様.....	9
3-3	本装置の汎用機器 (LB 膜評価用) からの改良点.....	9
3-4	HPSP 装置操作手順.....	10
3-5	光学調節によるベーススペクトルのバランス調整について.....	11
4.	試薬及び測定試料.....	12
5.	結果及び考察.....	14
5-1	ネオジム溶液による装置性能試験.....	14
5-1-1	ネオジムスペクトル測定.....	14
5-1-2	ベースライン補正方法の検討.....	15
5-1-3	フルスケール検討.....	16
5-2	プルトニウム溶液の測定.....	19
5-2-1	硝酸プルトニウム溶液の測定.....	19
5-2-1. a	HPSP スペクトル.....	19
5-2-1. b	硝酸濃度の影響.....	21
5-2-2	模擬 HALW 中のプルトニウム測定.....	23
5-3	演算処理によるスペクトルの S/N 比向上検討.....	28
5-3-1. a	積算平均化法.....	28
5-3-1. b	単純移動平均法.....	28
5-3-1. c	フーリエ解析法.....	29
6.	実試料への適用検討.....	44
6-1	測定スキーム.....	44
6-2	ベースライン補正.....	46
6-3	検量線法による定量.....	49
6-4	標準添加法による定量.....	51
7.	IAEA に対するデモンストレーション.....	53
8.	まとめ.....	57
9.	今後の予定.....	57

目 次

図 2-1	検出器からの出力波形の比較図.....	4
図 2-2	HPSP 電気処理回路ブロック図.....	5
図 3-1	高感度吸光光度計の外観.....	7
図 3-2	高感度吸光光度計の本体概要図.....	7
図 3-3	フロー型サンプルセルの外観.....	8
図 3-4	フロー型サンプルセルの概要図.....	8
図 3-5	光学調節によるバランス調整イメージ.....	11
図 5-1	ネオジム (III) のスペクトル.....	14
図 5-2	3 波長法の概念図.....	16
図 5-3	各感度毎におけるネオジム濃度と強度の関係.....	17
図 5-4	フルスケール別測定可能領域.....	18
図 5-5	プルトニウム (VI) のスペクトル〔フルスケール:10%, 硝酸:2.2 mol/L〕.....	20
図 5-6	酸濃度とピーク強度の関係 〔プルトニウム濃度:4.5 mgPu/L, フルスケール:10%〕.....	22
図 5-7	模擬 HALW 中のプルトニウム (VI) スペクトル 〔フルスケール:10%, リファレンス:模擬 HALW〕.....	25
図 5-8	模擬 HALW 中のプルトニウム (VI) スペクトル 〔フルスケール:10%, リファレンス:3M-HNO ₃ 〕.....	26
図 5-9	模擬 HALW 中のプルトニウム検量線 〔フルスケール:10%, リファレンス:3M-HNO ₃ 〕.....	26
図 5-10	一次微分曲線〔1 mgPu/L〕.....	27
図 5-11	一次微分曲線〔2.5 mgPu/L〕.....	27
図 5-12	各演算法によるスペクトル解析結果〔硝酸溶液系; Blank〕.....	32
図 5-13	各演算法によるスペクトル解析結果〔硝酸系; 1.11 mgPu/L〕.....	33
図 5-14	各演算法によるスペクトル解析結果〔硝酸系; 2.78 mgPu/L〕.....	34
図 5-15	各演算法によるスペクトル解析結果〔硝酸系; 5.56 mgPu/L〕.....	35
図 5-16	各演算法によるスペクトル解析結果〔硝酸系; 11.1 mgPu/L〕.....	36
図 5-17	各演算法によるスペクトル解析結果〔模擬 HALW 系; Blank〕.....	37
図 5-18	各演算法によるスペクトル解析結果〔模擬 HALW 系; 2.78 mgPu/L〕.....	38
図 5-19	各演算法によるスペクトル解析結果〔模擬 HALW 系; 5.56 mgPu/L〕.....	39
図 5-20	各演算法によるスペクトル解析結果〔模擬 HALW 系; 11.1 mgPu/L〕.....	40
図 5-21	各演算処理後のプルトニウム濃度と強度の関係〔硝酸系〕.....	41

図 5-22	各演算処理後のプルトニウム濃度と強度の関係〔模擬 HALW 系〕	42
図 6-1	HALW 測定フローシート	45
図 6-2	プルトニウム STD のスペクトルと一次微分曲線	46
図 6-3	HALW のスペクトルと一次微分曲線	47
図 6-4	硝酸溶液中のプルトニウム(VI)の検量線	50
図 6-5	HALW 中の Pu(VI)スペクトル	50
図 6-6	標準添加法における各スペクトル	52
図 6-7	標準添加法による HALW 中のプルトニウム定量結果	52
図 7-1	サンプル調製スキーム	54
図 7-2	HPSP スペクトル(1.3mgPu/L)	56
図 7-3	SP スペクトル(6.7mgPu/L)	56

表 目 次

表 3-1	高感度吸光光度装置の仕様	9
表 4-1	模擬 HALW の組成	13
表 5-1	各フルスケール毎の測定精度	18
表 5-2	硝酸溶液中のプルトニウムの検出限界値と定量下限値	43
表 5-3	模擬 HALW 中のプルトニウムの検出限界値と定量下限値	43
表 6-1	HALW 中の Pu 測定結果	49
表 6-2	標準添加法による HALW 測定結果	51
表 7-1	IAEA デモンストレーション用サンプル	53

別添資料目次

別添資料 1	測定感度について	59
別添資料 2	高感度吸光光度装置(HPSP)のキャリブレーション設定方法	60
別添資料 3	検出限界値の求め方	61
別添資料 4	実際のデータを使ったフーリエ解析手法	62
別添資料 5	Dixon の棄却検定方法	65

1. はじめに

近年、保障措置の強化に伴い再処理施設から発生する廃棄物中のプルトニウムが注目されてきている。東海再処理施設においては、施設内にて一時的に保管されている高放射性廃液 (High Active Liquid Waste: 以下 HALW) 中の微量プルトニウムの把握が IAEA より求められ、これに対応すべく査察検認分析法の開発を進めてきている。

本件は、対 IAEA 保障措置技術開発計画 (JASPAS : Japan Support Programme for Agency Safeguards) の一環として、HALW 中の微量プルトニウムを迅速かつ正確に分析可能な査察検認分析技術の確立を目的に実施しているものである。既に平成 5 年より高輝度レーザーを用いた光音響法 (LIPAS : Laser Induced Photo Acoustic Spectrometry) の検討を JASPAS として実施し、保障措置分析法としての有効性を評価している¹⁾。

従来 of 代表的な分析法としては同位体希釈質量分析法 (Isotope Dilution Mass-Spectrometry : 以下 IDMS) や蛍光 X 線分析法 (X-ray Fluorescence : 以下 XRF) が用いられている。IDMS は高精度な反面、分析結果を得るためには煩雑な前処理操作が必要であり、かつ分析に長時間を要するため、現場における査察分析には適さないと考える。XRF については、即時性があり、再処理工程のプルトニウムストリームのような高濃度域 (1gPu/L 以上) に優れているものの、共存元素の影響が大きく、その補正も困難であるため、HALW の分析には適さない。その他既存の HALW 中のプルトニウム濃度分析法としては TTA 抽出- α 線計測法があげられるものの、溶媒抽出といった複雑な前処理作業が必要であり、かつプルトニウムの同位体組成が既知でなければならないことから本検討のニーズに沿わない。

プルトニウムは硝酸溶液中において Pu (III), Pu (IV), Pu (VI) の酸化状態をとり、この中でも Pu (VI) は可視 (近赤外) 域に高感度でシャープな吸光ピークを有することが知られている²⁾。この性質を利用した分析方法として吸光光度法があるが、HALW 中のプルトニウム濃度は、この方法の検出限界値 (約 10^{-2} Abs) を下回ることが予測され、既存の吸光光度計では測定が困難であった。

本検討を進める上で、HALW 中の微量プルトニウム分析に際して共存元素の影響を受けずに測定可能であり、迅速性と単純性を兼ね備えた装置が必要となる。調査の結果、これらの条件を満たすものとして高感度吸光光度法 (High Performance Spectrophotometry : 以下 HPSP) の適用が考えられた。

HPSP は原理的には吸光分析であるが、一般のダブルビーム型吸光光度計 (以下吸光光度計) とは異なる方法で信号検出及び処理を行う。光の透過率がゼロと 100% 光をカットした信号を検出せずに直接参照光 (I_R) と試料光 (I_D) の光量差 ($I_R - I_D$) を厳密なブランク補正により測定するものである。この原理からすると、通常測定困難な吸光度範囲 (0.02~0.0002

Abs, プルトニウムとして $10\sim 0.1$ mgPu/L 程度)の測定が理論上可能となる。この測定原理は、日本分光㈱により装置化されており³⁾、適用例としてはLB膜の特性評価などがある。

本件では、この原理を初めて溶液系に応用し、さらに高放射性溶液サンプル測定が可能な装置に改造した。対象である高放射性サンプルは、遮蔽付き気密ボックス(以下インナーボックスという)内でマニプレータ等の遠隔操作機器を用いて取り扱われるため、本装置はサンプルセルをインナーボックス内に設置し、入射光と透過光の伝送に光ファイバーを採用した。

今回この高感度吸光光度法を用いて、より簡便で迅速なHALW中のプルトニウム濃度分析法の検討を行ったので報告する。また、IAEAに対してデモンストレーションを実施したのでその結果についても併せて報告する。

2. 測定原理

本法は、通常の吸光光度法の測定原理とは異なり、透過光の絶対量を測定するのではなく、参照光との比をとることにより、極微量な光量の変化を測定するものである。

図 2-1 に検出器からの出力波形の比較図を示す。 V_R は参照光強度 R に対する検出器からの出力レベル、 V_S は試料光強度 S に対する出力レベルを表している。一般の吸光光度計(以下従来法)は、リファレンス、ブラック、サンプルの信号強度を交互に測定するため、絶対的な吸光度を測定することが可能であるが、測定レンジが大きいため微弱な光量差を検出することは困難である。一方 HPSP はリファレンスとサンプルの光量差($V_R - V_S$)を直接測定することから、微弱な光量差を検出することが可能となる³⁾。

図 2-2 には本装置の電気回路ブロック図を示す。測定試料と参照試料を通過した光は、セクタミラーにより交互に積分球内に設置した Si 検出器により検出される。図中において検出器④からの出力信号は増幅器⑥で増幅され、信号成分分離器⑧により時間的に不変な直流成分と種々の周波数を持つ交流成分に分離される。直流増幅器⑦で増幅された直流成分($V_R + V_S$)/2 と、交流増幅器⑨で増幅された交流成分($V_R - V_S$)とが割算器⑩において比率演算される。

ここで、濃度測定原理である Lambert-Beer の法則は入射光を I_0 、透過光を I 、装置定数を k 、物質濃度を c としたとき

$$I = I_0 e^{-kc}$$

と表すことができる。

本装置では、 I_S は入射光 I_0 、 I_R は透過光 I に相当し、図 2-2 より $I_R \propto V_R$ 、 $I_S \propto V_S$ であるので、割算器⑩における比率計算(交流成分($I_R - I_S$)と直流成分($I_R + I_S$)/2 の比)は

$$\begin{aligned} \frac{\frac{I_R - I_S}{2}}{\frac{I_R + I_S}{2}} &= 2 \times \frac{1 - e^{-kc}}{1 + e^{-kc}} \\ &= 2 \times \frac{e^{\frac{1}{2}kc} - e^{-\frac{1}{2}kc}}{e^{\frac{1}{2}kc} + e^{-\frac{1}{2}kc}} \\ &= 2 \tanh \left(\frac{1}{2} kc \right) \end{aligned} \quad (2.1)$$

$kc \ll 1$ のとき、つまり試料において光の吸収がほとんどなされていないとき
 $\cong kc$

よって

$$\text{const} \cdot \frac{I_R - I_S}{I_R + I_S} \cong kc \quad (2.2)$$

すなわち、 $(I_R - I)$ と $(I_R + I_S)$ の比率演算結果が吸光度に対応した値となり、物質の濃度に比例するため定量分析が可能となる。

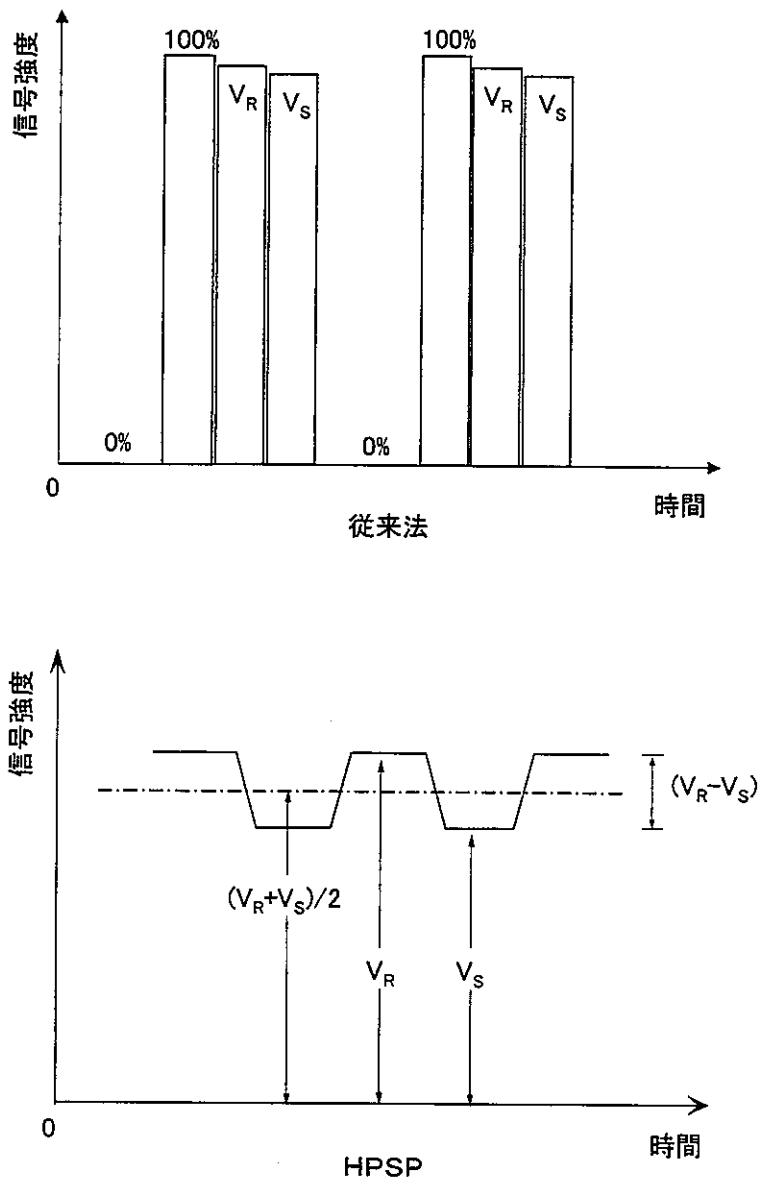


図2-1 検出器からの出力波形の比較図

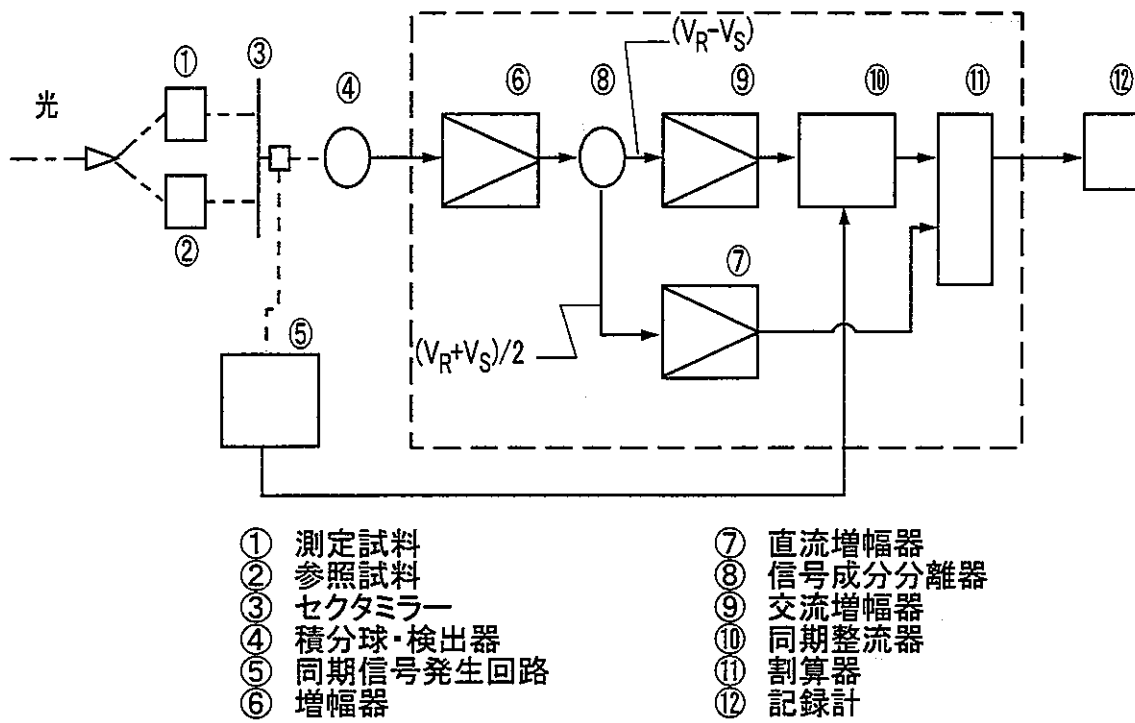


図2-2 HPSP 電気処理回路ブロック図

3. HPSP 装置

3-1 装置概要

システムの外観及び本体部の構成を図 3-1, 2 にそれぞれ示す。本システムは、大きく分けて本体 (測定) 部・信号処理部・制御部から構成される。

図 3-2 より光源部は、可視光から近赤外域を放射するハロゲンランプ①と光源集光系②から成り、高次光カットフィルタ③を経てモノクロメータ⑥の入射スリット④に集光する。

分光部内のモノクロメータで分光された単色光は、レンズを経て 2 分岐ファイバーの一端⑧に集光される。1 分岐側⑪は、インナーボックス内に設置されたフロー型サンプルセル⑩に導かれる。フロー型サンプルセルの外観及び断面図を図 3-3, 4 にそれぞれ示す。

サンプルセルを透過した光は、ファイバーを経て検出部⑬に導かれる。一方、長さ 1m の他分岐側ファイバー⑨を通過した光は、試料光との光量差を 1% 以内に保つために設置されたバランス調整フィルタ⑫を通過する。

バランス調整フィルタを通過した光は参照セル⑬を透過後さらに光量の微調整を行うために ND フィルタ⑭を通過して検出部⑬へと導かれる。

ここでの ND フィルタは、波長全域で吸収を示す多元素混在試料の影響によるベースラインの変動を補正しての測定を可能とするため、透過率 0-10 %, 0-100 % の 2 種類用いている。

試料光と参照光はセクタミラー⑮によって交互に積分球 (40 mm φ) ⑯に導かれる。入光した光は積分球内壁で拡散反射を繰り返し、積分球の内面に設置した窓から検出器で測定する。

検出器には、受光面に対して安定した測定を優先させるため、測定波長領域 (近赤外) で高い分光感度特性を有する Si フォトセル^{4), 5)}を使用した。Si フォトセルで検出された光は、電気処理回路にて信号処理され、インターフェースを経てパーソナルコンピュータ (以下 PC) に取りこまれる。PC はモノクロメータの波長駆動、検出器からの信号の取り込み及びスペクトル表示等のデータ処理を行う。

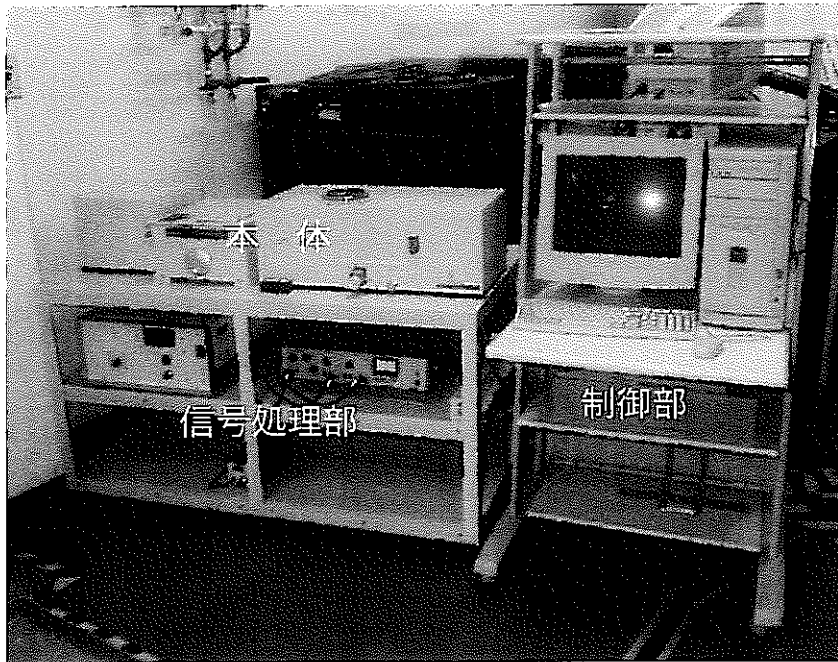


図3-1 高感度吸光光度計の外観

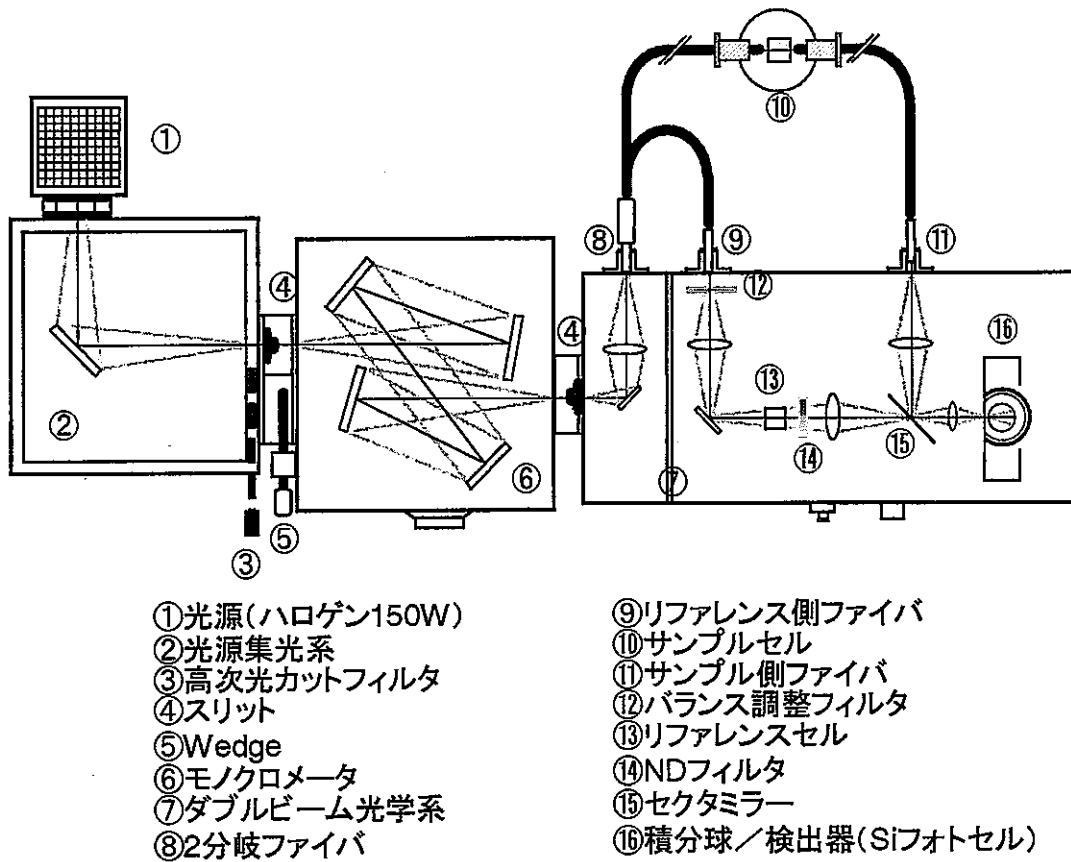


図3-2 高感度吸光光度計の本体概要図

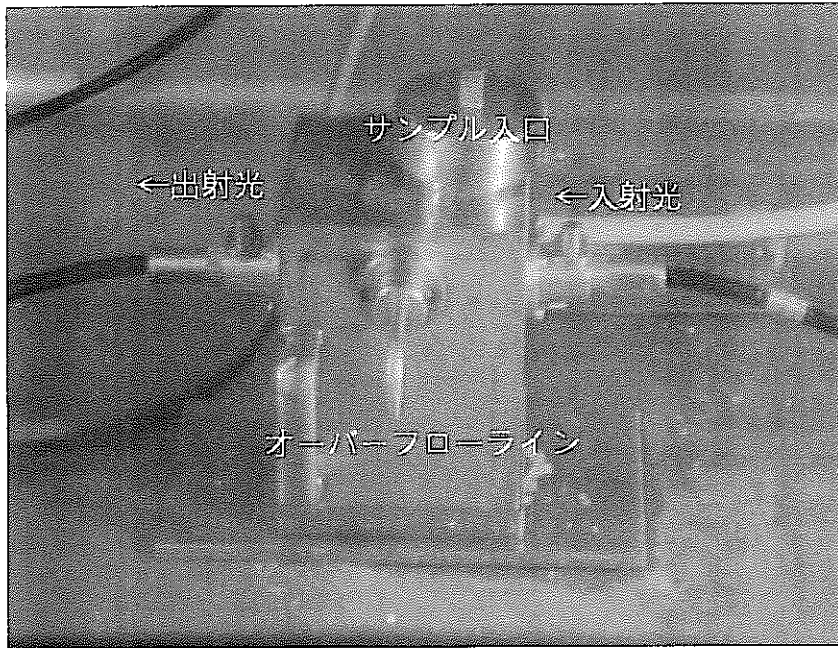


図3-3 フロー型サンプルセルの外観

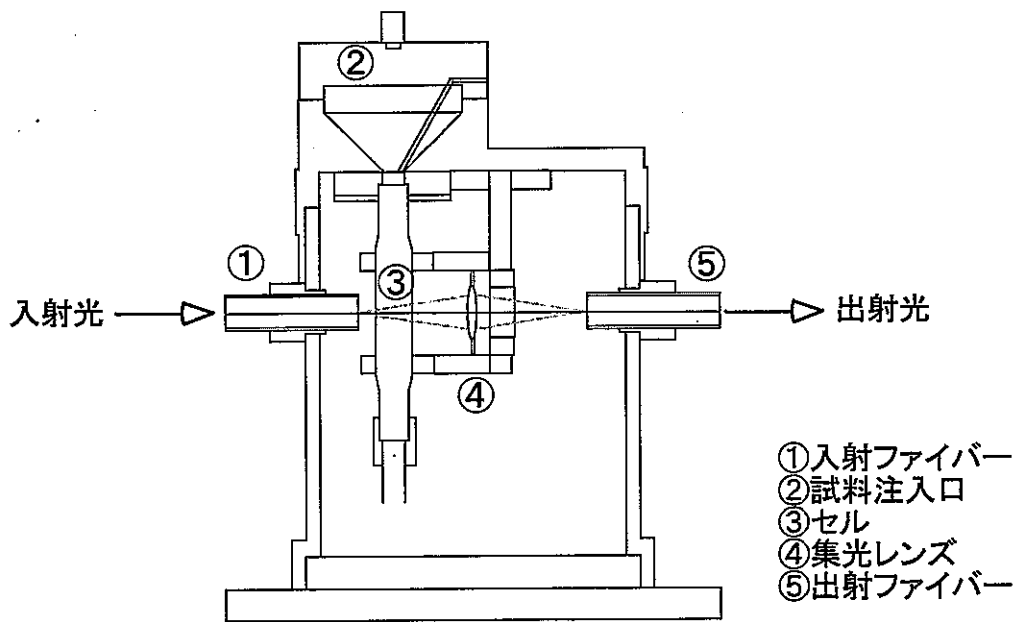


図3-4 フロー型サンプルセルの概要図

3-2 システム各部の仕様

本システムの仕様を表 3-1 示す。

表3-1 高感度吸光光度装置の仕様

項目	仕様
測定波長範囲	750 nm ~ 860 nm (800~860 nm 範囲保証)
測定方式	ダブルビームロックイン方式
測定項目	透過測定
測光範囲	2×10^{-2} ~ 4×10^{-4} Abs 相当
光源	ハロゲン (150 W)
モノクロメータ	焦点距離 : 25 cm 回折格子 : 600 本/1000 nm, 1 μ m プレーズ 波長分解能 : 0.2 nm (半値幅)
光ファイバー, 2 分岐ファイバー	石英製 内径 3 mm ϕ
試料セル	フロー式石英ガラス 光路長 : 10 mm
積分球	内径 40 mm ϕ
検出器	電子冷却式 Si フォトセル 受光面積 : 25 mm ²
交流増幅器	アナログ型ロックイン
データ処理	吸収率 (%)

3-3 本装置の汎用機器 (LB 膜評価用) からの改良点

- ① 放射性物質の測定に適用するために (遠隔操作), 試料光の伝達手段として石英製光ファイバーを用いた。また, 参照光側にも光ファイバーを用いることによって試料光との光量差を補正する方式を採用した。
- ② ハロゲンランプは高出力 (150 W) のものを使用することで, 光ファイバー使用による光量のロスをカバーしている。
- ③ 受光面に対して安定した測定を優先させるため測定波長域 (近赤外域) で高い分光感度特性を有する Si フォトセル検出器を使用した。
- ④ 硝酸系試料を取り扱うため, 装置本体部内の光学系部品の腐食保護を目的として参照セルホルダを密閉型とした。
- ⑤ 試料光と参照光の極微量な光量差をさらに厳密に調節するために, 波長依存性がなく光量を容易に調節可能な可変型 ND フィルタを採用した。

3-4 HPSP 装置操作手順

以下に本装置の操作 (測定) 手順を記載する。

① HPSP 装置のキャリブレーション

電源を投入後、装置本体のキャリブレーション*を行う。キャリブレーション手順は別添資料 2 に記載した。

*キャリブレーションは、長期間 (2~3 ヶ月) 停止後の起動時に実施する。

② 測定条件の設定

PC に測定感度、測定波長範囲、掃引速度等の測定条件を入力する。測定感度を変更した場合は、ロックインアンプの [SENSITIVITY] の値も変更する。

③ ベーススペクトルの測定

参照セル及び試料セルにブランクとなりうる溶液をセットする。

例えば、硝酸プルトニウム溶液の測定を行うのであれば、試料と同濃度の硝酸の硝酸溶液を、HALW の測定を行うのであれば、模擬 HALW 溶液をそれぞれ用いる。

PC の測定モードを [Reference] に設定した後、測定を開始する。

②項で入力した感度の範囲内でベーススペクトルが測定できていれば④項へ進み、測定できなければ②項へ戻り測定感度を再入力する。このとき、すでに入力した値よりも大きな値を入力する。

④ スペクトルの測定

参照セルは 4-1.3 項でセットした溶液をそのままにしておき、サンプルセルに測定対象試料をセットする。PC の測定モードを [Sample] に設定し、リファレンスとして使用するスペクトルファイルを選択した後、測定を開始する。

⑤ 結果解析

測定で得られたスペクトルに対して各種解析法 (3 波長法⁶⁾、積算平均化法⁷⁾、単純移動平均法⁷⁾、必要に応じてフーリエ解析法⁷⁾⁻⁹⁾により、ピーク強度算出を行う。

⑥ 濃度計算

あらかじめ作成しておいた検量線から目的物質の濃度を求める。

3-5 光学調節によるベーススペクトルのバランス調整について

本装置では、既述した測定原理のとおりリファレンスとサンプルの光量差を測定するので、双方の光量のバランスを維持する必要がある。バランス調整イメージは図 3-5 に示される。

サンプル側の光量が大幅に小さくなる（試料溶液が不透明に近い）とこのように吸収ピークがフルスケールから逸脱してしまうため、光学調節でリファレンス側の光量を落とすことによりベースライン全体を下げ（逆の場合もある）測定可能な状態とする。このため、前述した2種類のNDフィルタを用いることにより光量の微調整を行えるようにした。

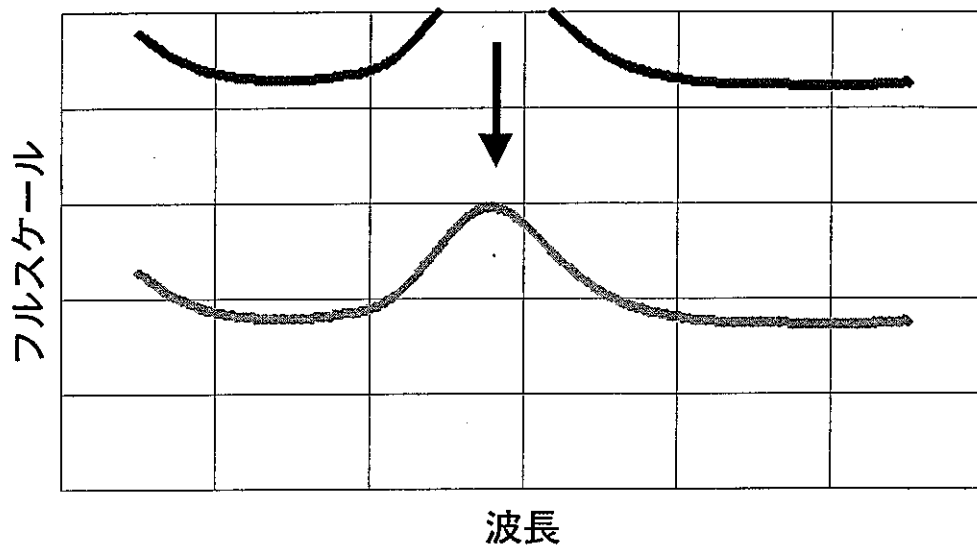


図3-5 光学調節によるバランス調整イメージ

4. 試薬及び測定試料

①ネオジム溶液

コールド試験におけるプルトニウム代替物質としてネオジム溶液を用いた。ネオジムは、プルトニウム (VI) の吸収波長近傍に鋭い吸収ピークを示し、吸光係数はプルトニウムの約 1/25 倍で、ネオジム 25 g/L の吸光度がプルトニウム 1 g/L に相当する¹⁰⁾。そのため、吸光度法の検討においてプルトニウム (VI) を模擬したコールド物質として最適である。

各種基礎評価や影響試験に使用したネオジム溶液は、硝酸ネオジムを 1 mol/L 硝酸溶液に溶解し、25 g/L の母液を必要に応じて 1 mol/L 硝酸溶液にて各濃度に希釈調製した。

なお、検量線作成時の標準溶液には、原子吸光用標準溶液 (1000 mg/L) を希釈したものを使用した。

②セリウム (IV) 溶液

プルトニウムの価数を VI 価に統一するための酸化剤にセリウム (IV) を用いた^{1), 10), 11)}。セリウム (IV) 溶液は、2.2 mol/L 硝酸溶液に硝酸二アンモニウムセリウムを溶解し、0.05 mol/L のセリウム (IV) 溶液とした。添加量は、試料 8 ml に対して 2 ml (0.1 mmol/L) とした。この添加量は、HALW 中のプルトニウムの価数を完全に VI 価に統一できるだけの量である¹⁰⁾。

③硝酸プルトニウム溶液

プルトニウム溶液は、認証付標準金属プルトニウム (CRM-126) を重量法により調製したものの (5.018 mgPu/g) を母液とした。母液より容量分取したプルトニウムは 2.2 mol/L の硝酸溶液で希釈し、279.4 mgPu/L の液とした。この溶液をさらに同濃度の硝酸で希釈し、各プルトニウム濃度の測定溶液を調製した。

また、HALW 測定に用いたプルトニウム標準溶液は、IDMS で標定済みの溶液を母液とし、各濃度に調製した。

④模擬 HALW プルトニウム溶液

東海ガラス固化処理施設 (Tokai Vitrification Facility; 以下 TVF と略記) にて HALW を模擬して調製した溶液 (以下模擬 HALW と略記) に③項で調製したプルトニウムの母液より容量分取して添加した混合溶液をプルトニウム含有模擬 HALW 溶液として用いた。

模擬 HALW の組成を表 4-1 に示す。

表4-1 模擬 HALW の組成

元素名	濃度 [10^{-2} mol/L]	元素名	濃度 [10^{-2} mol/L]
Na	100	R.E	25.8(g-oxide/l)
P	1.63	Zr	0.87
Fe	17.4	Mo	0.94
Cr	2.5	Co	0.84
Ni	3.91	Ag	0.05
Rb	0.48	Cd	0.056
Cs	2.14	Sn	0.039
Sr	1.14	Se	0.08
Ba	1.53	Te	0.37

⑤HALW サンプル

東海再処理工場から発生する HALW は、スラッジ、核分裂生成物、腐食生成物等が含まれている。これらの共存物質はプルトニウム (VI) のスペクトル測定に、乱反射や広波長域吸収によるベースライン変動等の影響を与えることが考えられたため、除去もしくは補正する必要がある。スラッジはろ過することによりその影響を除去し、核分裂生成物、腐食生成物等については ND フィルタによるバランス調整で影響を排除する方法が考えられる。

本検討内で測定した HALW はスラッジを含んでいないと確認され、ろ過操作を省略した。②項で調製したセリウム (IV) 0.05 mol/L 溶液を試料 8mL に対して 2 mL (0.1 mmol/L) 添加し、試料中のプルトニウムの価数を VI 価に統一したものを HPSP 用 HALW サンプルとして用いた。

5. 結果及び考察

5-1 ネオジム溶液による装置性能試験

5-1-1 ネオジムスペクトル測定

任意の濃度に調製したネオジム溶液をそれぞれスペクトル測定を行った。その結果を図5-1に示す。

図に示した各スペクトルから、ネオジム濃度と HPSP Intensity との間に濃度依存性があることが確認でき、本法を定量分析に適用できることがわかった。

しかしながら、これらのスペクトルは連続して測定したものであるが、ベースラインが安定していないことからピークトップの読み値をそのまま測定値として用いることは適切ではない。ベースラインの変動は本法の原理に由来するためハード的に補正することは不可能である。そこで、ソフト面での補正を5-1-2項で検討した。

ここで、HPSP Intensity の単位であるが、本装置は参照光と試料光との差つまり吸収率を測定しているものであるが、絶対的な吸光度に対応しない値であるため任意単位とし『HPSP Intensity [-]』と記述することとした。

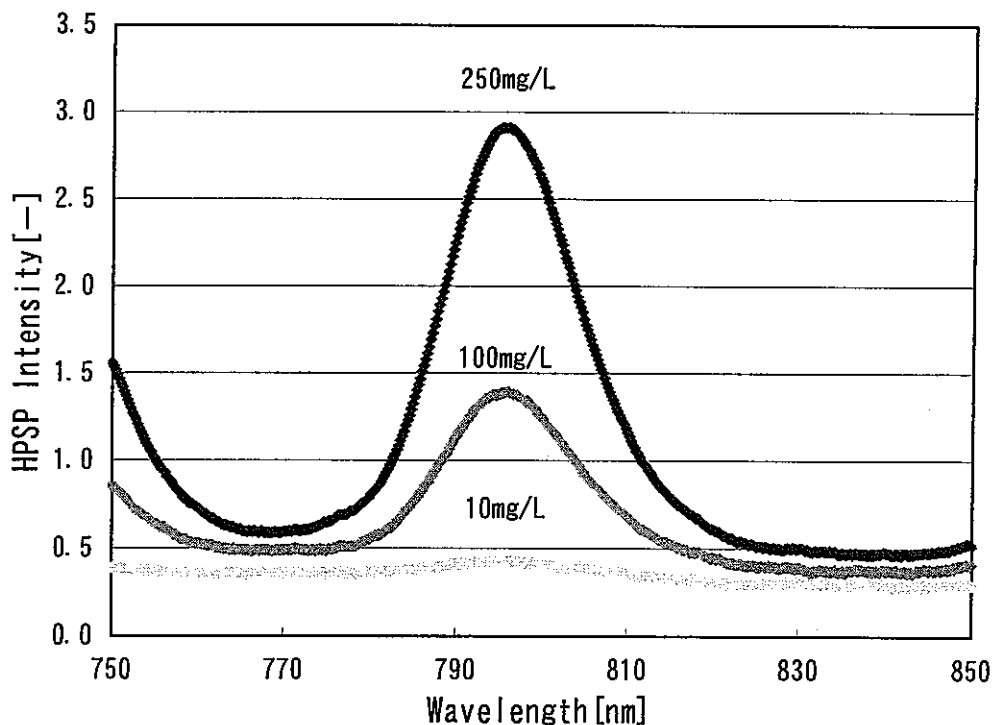


図5-1 ネオジム(III)のスペクトル
〔フルスケール5%〕

5-1-2 ベースライン補正方法の検討

本法は 3 項で既述した原理よりゼロ基準となる点(一般の吸光度計でいうところのブラック)の測定を行わないため、ゼロ点補正もしくはベースライン補正が必要となる。実 HALW 中のプルトニウムを測定した場合、共存する元素の影響でベースラインが大きく変動し、かつ傾きを持つことは、これまでの検討結果より明らかである。そのため HPSP スペクトルについてベースラインを補正してピーク強度 (HPSP Intensity) を算出する方法として 3 波長法⁶⁾ (図 5-2) の適用を検討した。

ピーク強度を求めるための波長 (3 点) は図 5-2 に示したスペクトルから評価した。ネオジウムは 795 nm に吸収を示し、そのピークより短波長側では、高濃度になるに従い 770 nm 以下において吸収を示すようなスペクトル変化がみられたことから、濃度に依存せず安定した測定値が得られた 770 nm をピーク下位点として選択した。長波長側では、3 箇所 (820, 830, 840 nm) を候補としたが、低濃度試料においては 3 箇所ともほとんど値に差はないものの、高濃度試料では 820, 830 nm の点でスペクトルのすそが有意でblankとならないと判断して 840 nm をピーク上位点として選択した。3 波長 (770, 795, 840 nm) を用いたピーク強度算出方法は式 (5. 1) の通りである。

$$A_{Nd} = A_{795} - \left\{ \frac{(840 - 795) \cdot A_{770} + (795 - 770) \cdot A_{840}}{(840 - 770)} \right\} \quad (5. 1)$$

$$= A_{795} - B_{795} \quad (5. 2)$$

A_{770} , A_{795} , A_{840} : 各波長 (770 nm, 795 nm, 840 nm) における信号強度

B_{795} : 795 nm におけるバックグラウンド信号強度

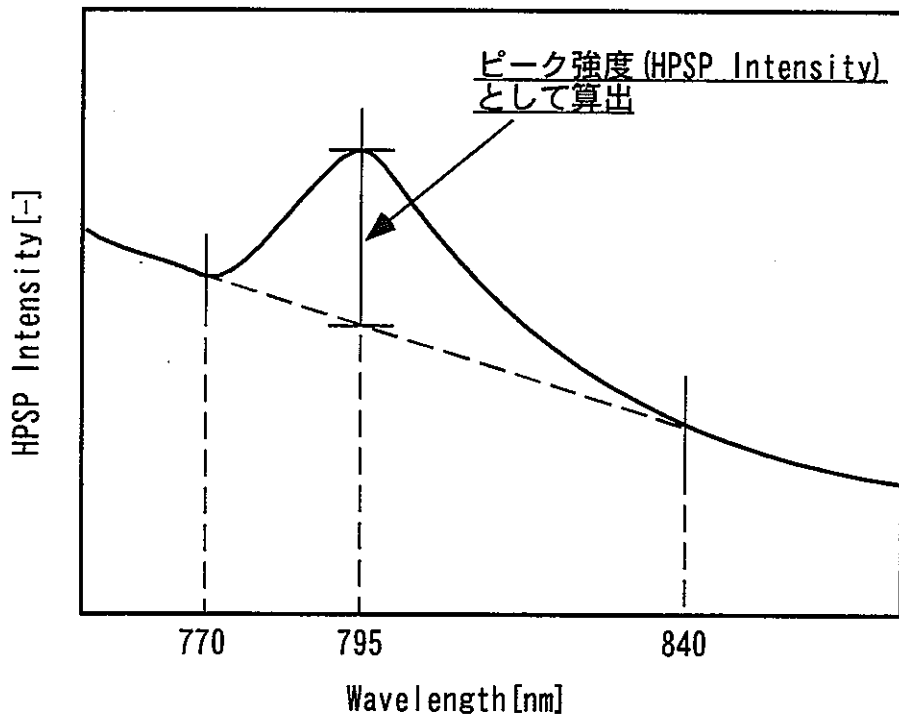


図5-2 3波長法の概念図

5-1-3 フルスケール検討

5-1-2 項の 3 波長法に基づき、フルスケール (詳細説明は別添資料 1 を参照) の違いによって、測定結果や条件等にどのような変化が観察されるか調査した。ネオジム標準溶液を 0~250 mg/L の範囲で調製して各測定感度で測定を行い、その結果から各々の項目について比較検討を行った。測定条件は以下のとおりである。

- フルスケール : 1, 2, 5%
- 測定試料 : Blank, ネオジム標準溶液 (10, 50, 100, 200, 250 mg/L)
- 測定回数 : 5 回 (Blank のみ 10 回)

検出限界値の算出は IUPAC の定義 (1976 年勧告)¹²⁾ に従った (別添資料 2 参照)。フルスケールを変えた際の検量線を図 5-3 に、測定結果を表 5-1 にそれぞれ示す。

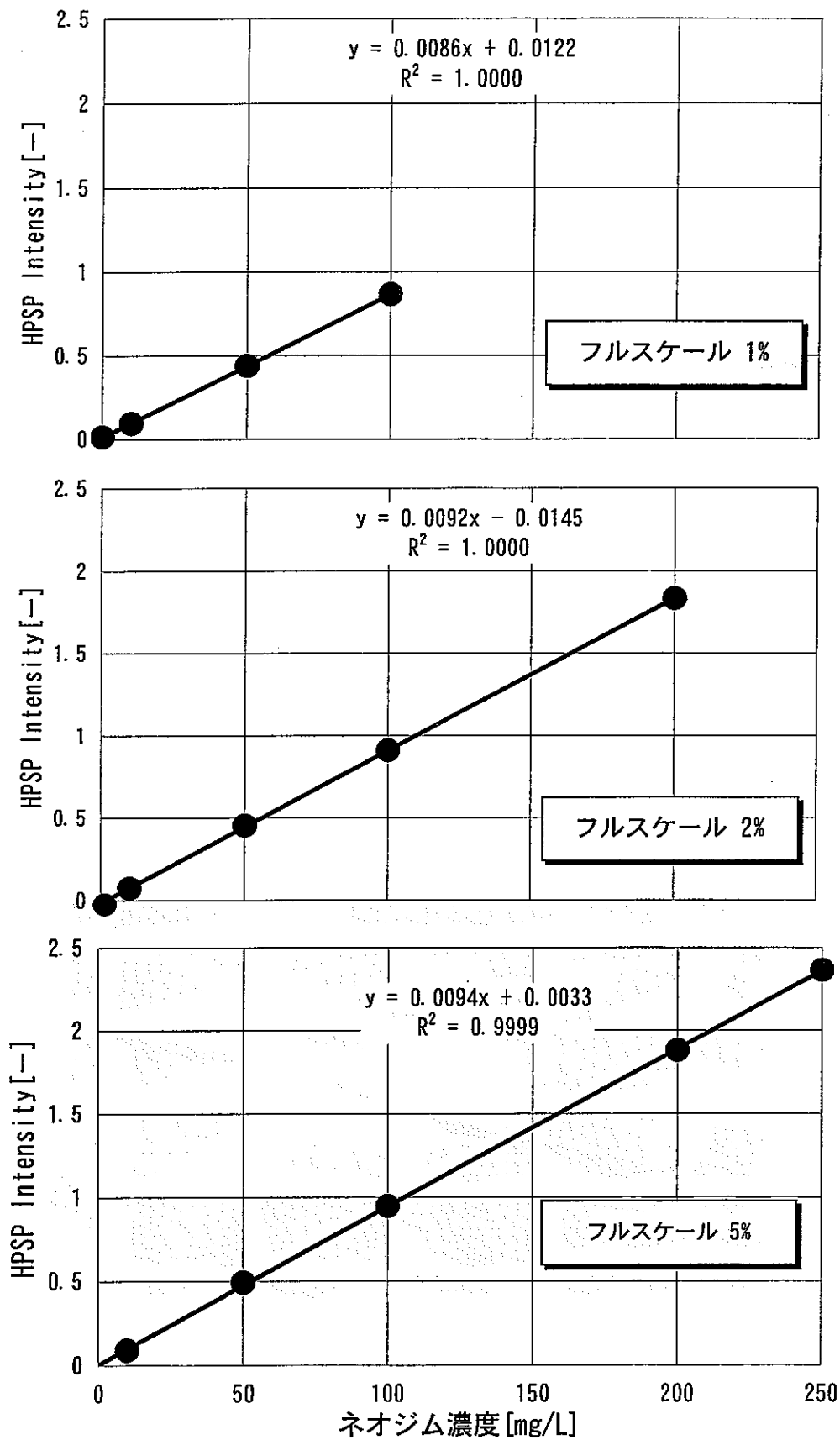


図5-3 各感度毎におけるネオジム濃度と強度の関係

表5-1 各フルスケール毎の測定精度

フルスケール	5%	2%	1%
測定感度	低 ←————→ 高		
測定濃度範囲 [mg/L]	0 - 250	0 - 200	0 - 100
測定波長範囲 [nm]	850 - 750	850 - 750	820 - 780
ピーク上位点/下位点 [nm]	840/770	840/770	820/780
標準偏差 (Blank)	0.03	0.03	0.04
検量線感度 (dy/dx)	0.0414	0.0405	0.0394
検出限界値 [mgPu/L]	2.20	2.22	3.27

上記結果から、測定した全てのフルスケールに対応する濃度範囲においては信号強度との間に良好な相関が得られ感度良く測定が可能であった。ただし、フルスケール1%では測定可能な波長範囲が狭く、また 100 mg/L 以上の試料については測定が不可能であった。

3-4 項に示した測定手順③のベーススペクトル測定において、本項では硝酸をリファレンスとして用いた。硝酸のベーススペクトルは傾きを持っていることからフルスケール1%では測定波長の両端が逸脱してしまうため、波長 780 nm~825 nm までの測定に限定されることとなった。(図 5-4 参照)

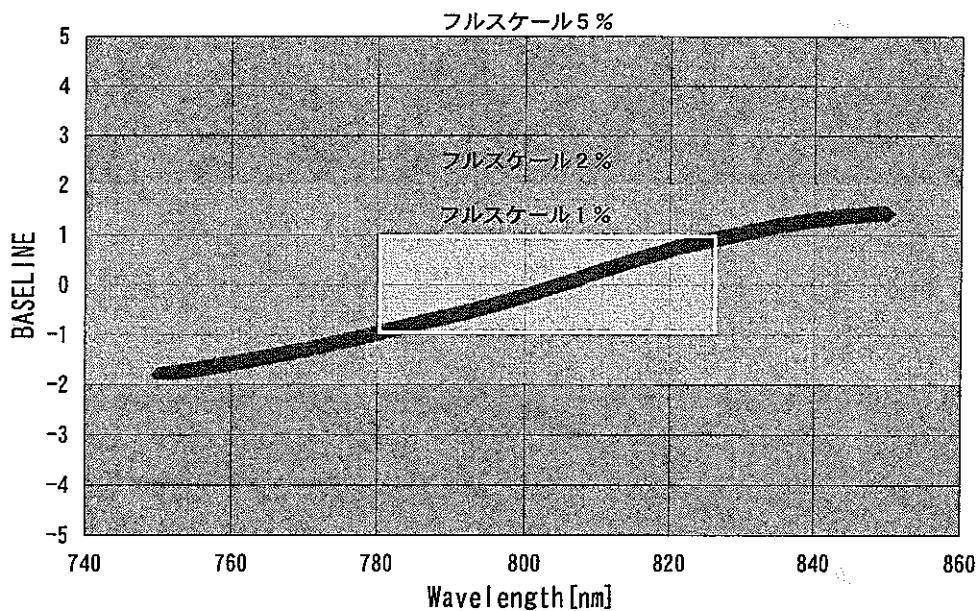


図5-4 フルスケール別測定可能領域

フルスケールを高感度に設定することは、測定可能波長範囲とダイナミックレンジを狭くするといったデメリットを持ち合わせる。しかしながら、ピーク形状からすると波長範囲が狭くなることによるベース波長の変動はなく、測定には大きく影響しないと考えられる。

フルスケール 5%測定時の検出限界値をプルトニウム濃度に換算すると約 0.1 mgPu/L となった。

5-2 プルトニウム溶液の測定

5-2-1 硝酸プルトニウム溶液の測定

5-2-1.a HPSP スペクトル

4-2. ③項で調製したサンプルを 4-1. ①～⑤項の手順に従いプルトニウム (VI) の測定を行った。プルトニウム (VI) のピーク強度計算にネオジム測定時と同じ 3 波長法を用い、ピークトップを 830.6 nm, ベースライン補正に 840.6 nm, 820.6 nm とした。このときのピーク強度 (HPSP Intensity) 計算式は (5.3) 式のようなになる。

$$A_{Pu} = A_{830.6} - \left\{ \frac{(840.6 - 830.6) \cdot A_{770} + (820.6 - 830.6) \cdot A_{840}}{(840.6 - 820.6)} \right\} \quad (5.3)$$

$$= A_{830.6} - B_{830.6} \quad (5.4)$$

$A_{830.6}$, $A_{820.6}$, $A_{840.6}$: 各波長 (830.6 nm, 820.6 nm, 840.6 nm) における信号強度
 $B_{830.6}$: 830.6 nm におけるバックグラウンドの信号強度

測定試料 : Blank, 1.11, 2.78, 5.56, 11.1 mgPu/L
 酸濃度 : 2.2 mol/L
 測定回数 : 各 10 回
 測定感度 : フルスケール 10%
 測定波長範囲 : 800~860 nm (0.2 nm/Step)

測定で得られたスペクトルの一例を図 5-5 に示す。

グラフからプルトニウム濃度と強度との間に相関が得られていることが確認できたが、全ての波長域において周期的なノイズ成分がスペクトル上に観察された。本装置は通常の

吸光度法では測定不可能な吸光度領域を測定するため、このような周期的なノイズ成分の除去はS/N比向上のために必要不可欠である。周期的な信号を発信することが考えられるモーター等の点検・交換するなどのハード面の対策を実施しても、測定時のノイズ除去が不可能であったため、測定後の解析にて除去する方法を検討することとした。

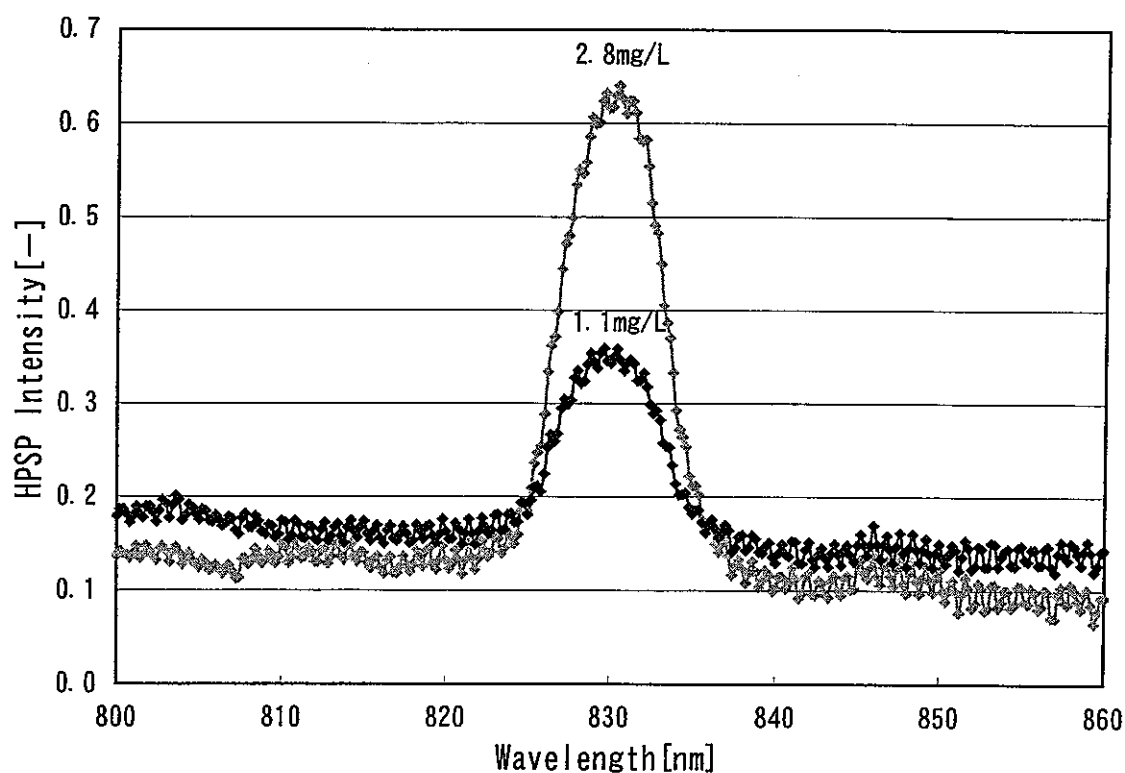


図5-5 プルトニウム (VI) のスペクトル
 [フルスケール:10%, 硝酸:2.2 mol/L]

5-2-1. b 硝酸濃度の影響

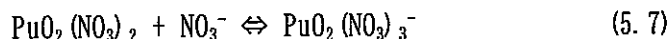
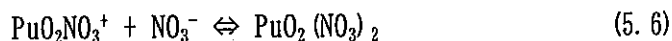
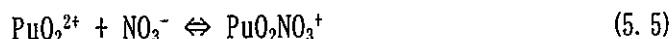
モル吸光係数は光の波長、溶媒（本件では酸濃度）及び温度に依存して変化することから、硝酸濃度に依存するピーク強度への影響を調査した。あらかじめプルトニウム濃度を一定（4.5 mgPu/L）とし、硝酸濃度を 2.0～4.0 mol/L の範囲で調製した試料を測定してプルトニウム (VI) のピーク強度を算出した。測定条件は以下の通りである。

測定試料	: 4.5 mgPu/L
酸濃度	: 2.0, 2.6, 3.3, 4.0 mol/L
測定回数	: 各 10 回
測定感度	: フルスケール 10%
測定波長範囲	: 800～860 nm (0.2 nm/Step)

測定結果を図 5-6 に示す。

グラフから、硝酸濃度が増加するにつれてプルトニウム (VI) のピーク強度が減少することが確認され、酸濃度 2～4 mol/L の変化で約 14% のバイアスを生じさせることがわかった。したがって、酸濃度 3 mol/L の条件で作成した検量線をもとにするとプルトニウム濃度 (4.5 mgPu/L) にして約 0.1～0.2 mgPu/L の誤差範囲を持つ計算になる。

プルトニウム (VI) は硝酸溶液中において、硝酸イオンと $\text{PuO}_2\text{NO}_3^+$, $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ の形態をとることが知られている²⁾。プルトニウム (VI) の存在形態は溶液の硝酸濃度に依存し、硝酸濃度が高くなることで溶液中のプルトニウムは NO_3^- イオンを多く配位することになる。



酸濃度が 4 mol/L までは $\text{PuO}_2\text{NO}_3^+$ 及び $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ のイオンとして存在する。4 mol/L 以上では、 $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ が形成され、10 mol/L では $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ が主のイオンとなる。 $\text{PuO}_2\text{NO}_3^+$ と $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ は 830 nm で吸収を示し、 $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ は 812 nm で吸収を示す。このように、硝酸濃度の変化によってプルトニウム (VI) の存在形態比が変わるため、830 nm における見かけ上の吸収が小さくなると考えられる。

HALW (271E10, 20) の硝酸濃度は過去の運転実績から 3.0 ± 0.3 mol/L 程度であると予測でき、 ± 0.3 mol/L 変動したときの不確かさは $4.5 \text{ mgPu/L} \pm 0.07 \text{ mgPu/L}$ であった。また、硝酸濃度が約 3 mol/L における繰り返し測定精度より求めた不確かさは $4.5 \text{ mgPu/L} \pm 0.04 \text{ mg/L}$ であった。これらを合成すると硝酸濃度の変化に寄与する不確かさは次式で求めることができる。

$$u(HNO_3) / C_{Pu} = \sqrt{(0.07^2 / 4.5) + (0.04^2 / 4.5)} = 0.018 \tag{5.8}$$

$$u(HNO_3) = C_{Pu} \times 0.018 = 4.5 \times 0.018 = 0.08$$

したがって不確かさは、

$$4.5 \text{ mgPu/L} \pm 0.08 \text{ mgPu/L}$$

と表すことができる。

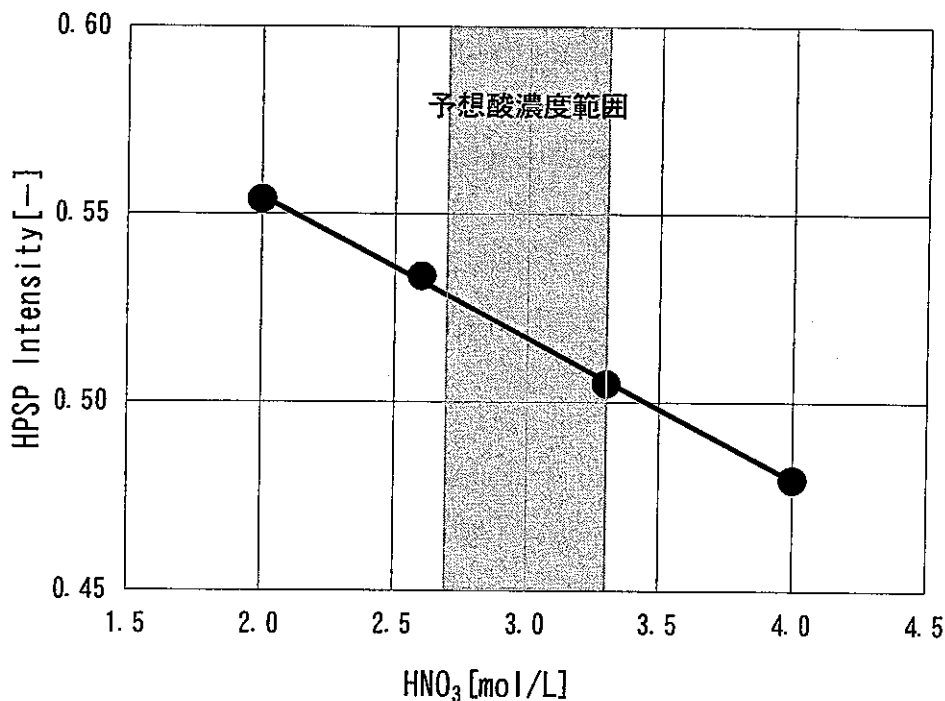


図5-6 酸濃度とピーク強度の関係
〔プルトニウム濃度:4.5 mgPu/L, フルスケール:10%〕

5-2-2 模擬 HALW 中のプルトニウム測定

実際の HALW 中にはスラッジ、核分裂生成物 (FP) 及び工程機器材質の溶出からの腐食生成物等が含まれている。これら共存物質がプルトニウム (VI) のスペクトル測定へ与える影響を調査するため、模擬 HALW 溶液にプルトニウムを添加した試料の測定を実施した。測定条件は以下の通りである。

測定試料	: Blank (模擬 HALW), 1.11, 2.78, 5.56, 11.1 mgPu/L (in 模擬 HALW)
酸濃度	: 2.2 mol/L
測定回数	: 各 10 回
フルスケール	: 10%
測定波長範囲	: 810~860 nm (0.2 nm/Step)
リファレンス	: 模擬 HALW

HPSP の測定上重要であるベーススペクトルのバランス調整に使用される参照側溶液 (以降リファレンス) には、より正確に共存物質の影響を排除するため模擬 HALW を用いた。上記条件におけるベーススペクトルのバランス調整はフルスケール 10% のレンジで可能であった。測定で得られたスペクトルの一例を図 5-7 に示す。

測定スペクトルから、5-2-1 項の測定結果と同様に、規則的な周期をもつノイズ成分がスペクトル上に重なっていることがわかった。このため HPSP による HALW 測定においても、データ解析によりノイズ成分の除去が必要である。

また、実 HALW サンプルはバッチ毎で共存元素濃度が異なってくることが予測されるため、バランス調整は一種類の模擬 HALW で行うことは困難である。そこで、フレキシブルにバランス調整が行えるようリファレンスに硝酸溶液を用い、光学系の調節のみでバランス調整を行う方法について検討を実施した。

リファレンスに硝酸溶液を用いるメリットは、測定波長範囲内における硝酸のスペクトルが比較的フラットであり、種々の試料のバランス調整に光学系の調節のみで対応可能な点である。リファレンスに硝酸を用いることができれば、試料毎に専用のブランクを必要としないため操作上の簡略化を図れる。

そこで、従来の装置に改造を施した。改造の内容は、参照側の光の光量を調節するために、0-100% の範囲で透過率を調節できる ND フィルタを取り付けた。これにより、吸収の大きなベースラインを持つ試料やベースラインの変動が大きい試料に合わせたバランス調整が可能となった。また、微少な光量の調節は従来から使用していた 0-10% の透過率を調節できる ND フィルタを用い、2 段階調節型の構造とした。そこで再度模擬 HALW にプルトニ

ウムを添加した試料の測定を行った。

測定条件は以下の通りである。

測定試料 : Blank (模擬 HALW), 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 mgPu/L (in 模擬 HALW)
 酸濃度 : 2.2 mol/L
 測定回数 : 各 10 回
 フルスケール : 10%
 測定波長範囲 : 810~860 nm (0.2 nm/Step)
 リファレンス : 硝酸 3.0 mol/L

図 5-8 にリファレンスを硝酸とし光学的にバランス調整したときのスペクトルを示す。

図 5-8 より、得られたスペクトルはプルトニウムの吸光ピークが凸のベースライン上にのった形状となった。硝酸プルトニウム溶液の測定と同じ波長位置による 3 波長法でピーク強度を算出し、グラフにプロットして回帰計算により検量線を作成した (図 5-9) とところ、濃度とピーク強度の相関が硝酸プルトニウム溶液測定時と比較して悪いことがわかった。

この点については、3 波長法のベースラインの取り方がスペクトルに対して適切でない可能性があったため、得られたスペクトルを一次微分して従来から用いてきたベース位置の波長の再評価した。1, 2.5 mgPu/L のスペクトルに対して行った結果を図 5-10, 11 に示す。

2.5 mgPu/L のスペクトルの一次微分曲線は、ピークがはっきりと現れている。一方 1 mgPu/L ではピーク形状は極小ながら検出できるが、ベースラインの取れる位置 (波長) が不明瞭である。詳細に 2.5 mgPu/L の一次微分曲線を見ると、830 nm をピークとしピーク下位点を 823 nm, ピーク上位点を 837 nm に設定することが最良と思われる。これらの波長で 3 波長法を適用したときのピーク強度計算結果は以下のようなになる。

$$A_{Pu} = A_{830} - \left\{ \frac{(837 - 830) \cdot A_{823} + (823 - 830) \cdot A_{837}}{(837 - 823)} \right\} \quad (5.9)$$

$$= A_{830} - B_{830} \quad (5.10)$$

A_{830} , A_{823} , A_{837} : 各波長 (830 nm, 823 nm, 837 nm) における信号強度

B_{830} : 830 nm におけるバックグラウンドの信号強度

上記式から算出したピーク強度をグラフにプロットして回帰計算により検量線を作成し、そのときの相関係数を求めた結果 $R^2=0.9946$ であり、若干ではあるが相関は良くなった。したがって、今後の検討において、このようにベースラインが変動またはピークが規定値からシフトするような試料を測定する場合は、ピーク及び上下位点の波長は実測定値に則して設定することが必要となる。

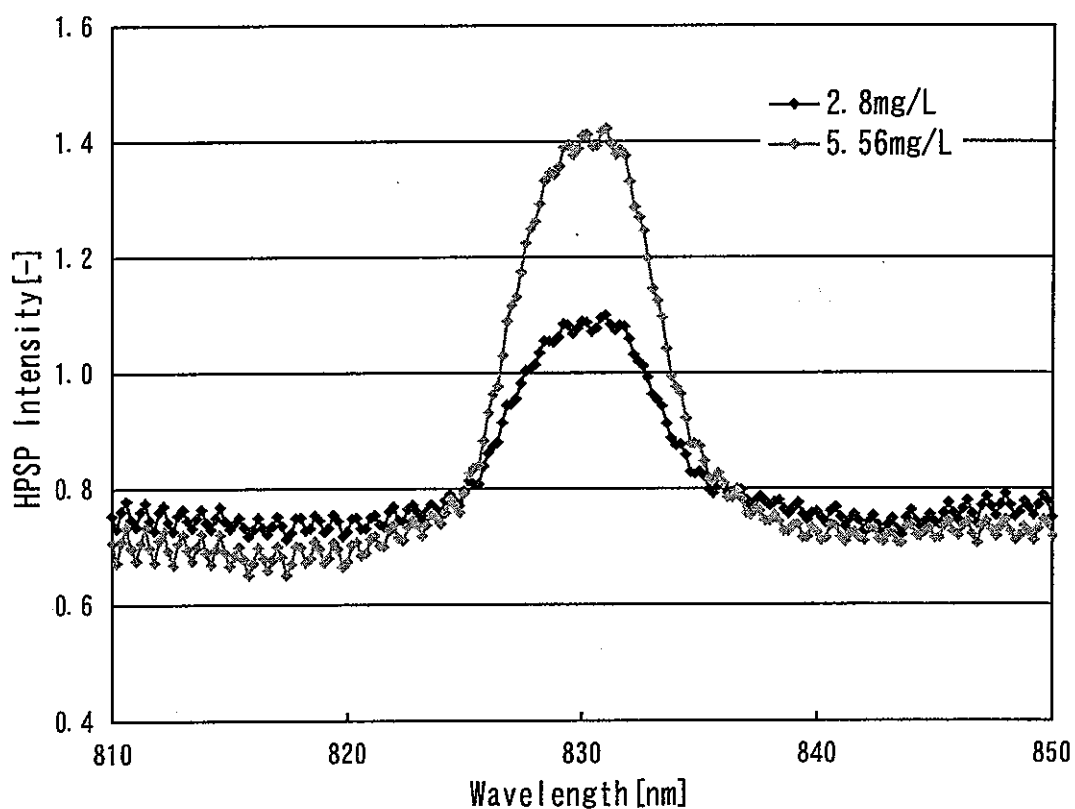


図5-7 模擬 HALW 中のプルトニウム (VI) スペクトル
〔フルスケール:10%, リファレンス:模擬 HALW〕

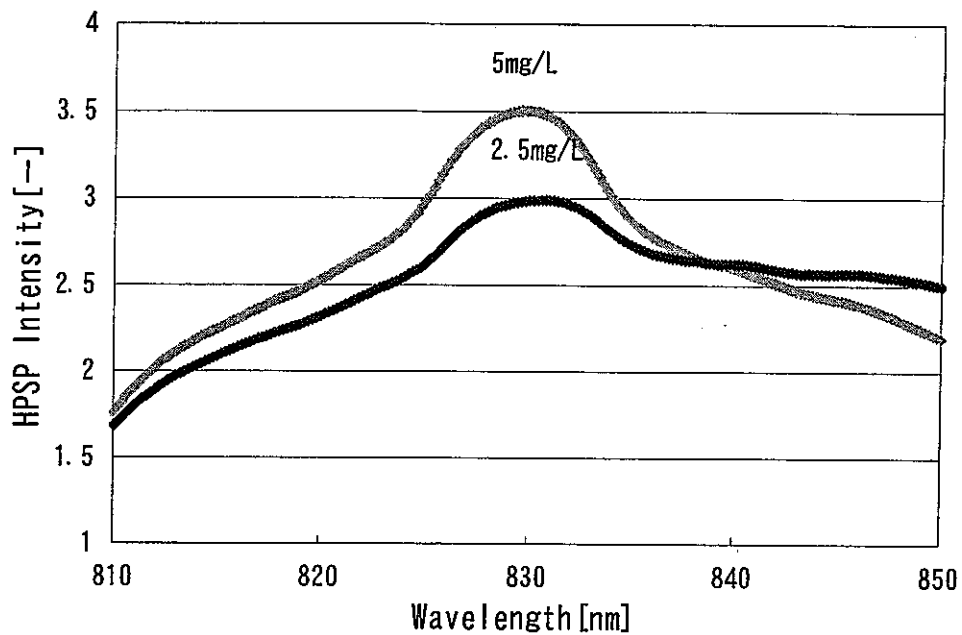


図5-8 模擬 HALW 中のプルトニウム (VI) スペクトル
 [フルスケール:10%, リファレンス:3M-HNO₃]

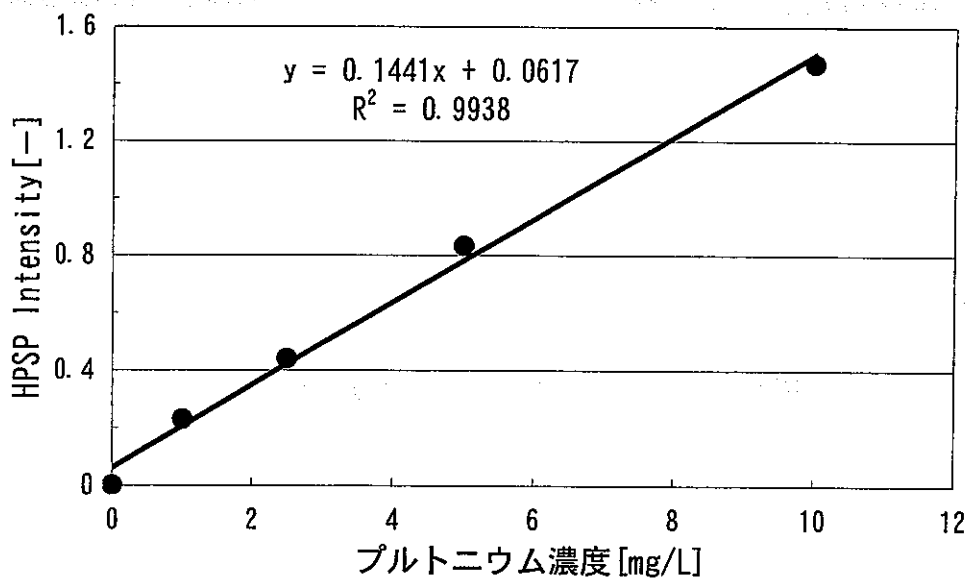


図5-9 模擬 HALW 中のプルトニウム検量線
 [フルスケール:10%, リファレンス:3M-HNO₃]

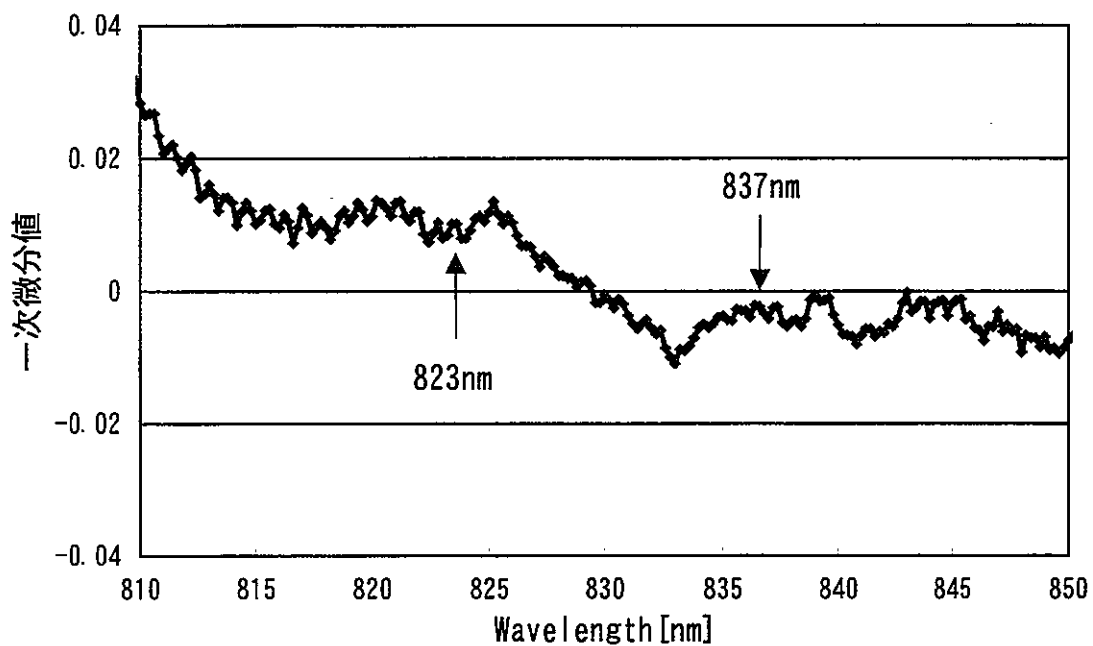


図5-10 一次微分曲線 [1 mgPu/L]

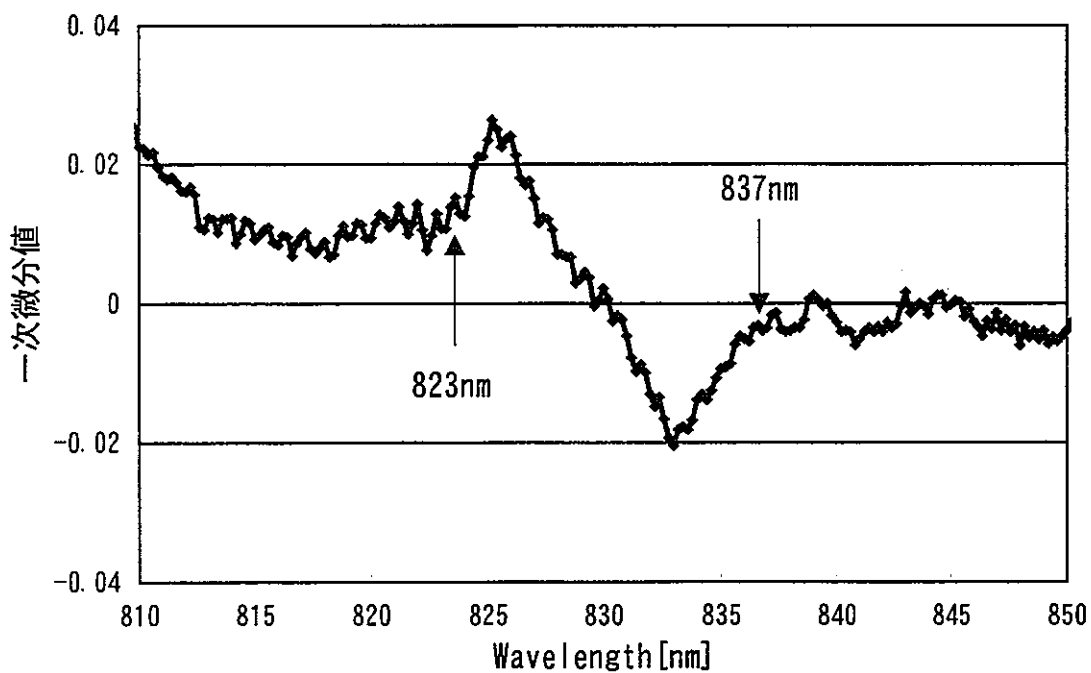


図5-11 一次微分曲線 [2.5 mgPu/L]

5-3 演算処理によるスペクトルの S/N 比向上検討

模擬 HALW 中のプルトニウムの測定で得られたスペクトルには規則性を持ったノイズ成分が重なる。これは mg/L オーダー以下の極低濃度試料を測定した場合、S/N 比の悪化を招き、測定精度の低下を生じる。このノイズは、系時的に変化するものではなかったことから試料の対流、揺らぎ等に起因するものではなく、装置特有のものであり、測定時に除去が不可能であったためスペクトルデータ解析による除去を試みた。方法としては積算平均化法、単純移動平均法及びフーリエ解析法による演算処理を行った。

それぞれの演算処理後のスペクトルを図 5-11~5-19 に示す。また、演算処理後の HPSP Intensity と濃度の関係を図 5-20, 21, 各方法を組み合わせて評価した検出限界値を表 5-2, 3 にそれぞれ示す。(フーリエ解析については、実際のデータを使った解析手法を別添資料 4 に記載)

5-3-1. a 積算平均化法⁷⁾

積算平均化法とは、繰り返し走査(測定)を多数回行い、得られた波形を各走査点(波長)ごとに平均化する方法である。この方法では、信号と雑音との周波数特性の差を必要とせず、信号の抽出能力も高いが、繰り返し走査の可能な測定のみが対象となる。この方法を用いると、理論的には N 回の積算平均化法により SN 比が \sqrt{N} 倍向上することになる。

積算平均化法は、スペクトル解析の分野では一般的で複雑な作業を必要としない手法であるが、今回の測定結果に関してはノイズが規則的であり、再現性もあったため、十分な効果が得られず、実測値からの S/N 比向上は認められなかった。また、積算回数についても 10 回以上の操作は無効であった。

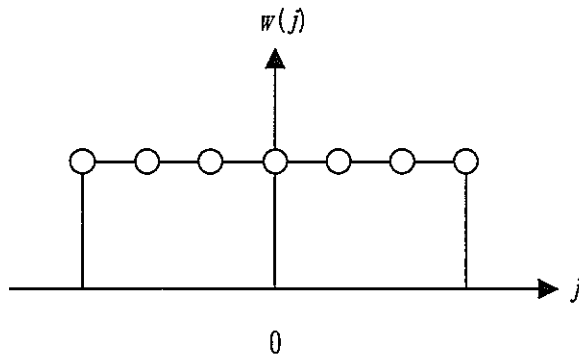
5-3-1. b 単純移動平均法⁷⁾

単純移動平均法とは、得られた波形に矩形の重み関数を用いて平滑化する方法である。入力信号を n 個の離散値 $x(i)$ (ただし、 $i=-m, \dots, -1, 0, 1, \dots, m$) とし、 $N(=2m+1)$ 個の離散点からなる「重み関数」 $w(i)$ (ただし、 $i=-m, \dots, -1, 0, 1, \dots, m$) を用いて、平滑値 $y(i)$ は次のようになる。

$$y(i) = \frac{1}{W} \sum_{j=-m}^m w(j) \cdot x(i+j) \quad i = m+1, m+2, \dots, n-m \quad (5.11)$$

$$W = \sum_{j=-m}^m w(j)$$

また、単純移動平均の「重み関数」は次の模式図で表すことができる。



離散点を5とした場合の演算式は次のようになる。

$$X_m = \frac{x_{m-2} + x_{m-1} + x_m + x_{m+1} + x_{m+2}}{5} \quad (5.12)$$

単純移動平均法は簡単な作業で演算処理が行える手法であり、ノイズ除去(減少)に関して良好な結果が得られた。積算平均化法と比較すると、全ての濃度域においてノイズ成分が減少していることがはっきりと確認できた。さらに、低濃度域において繰り返し精度を大幅に向上する結果が得られた。また、その他の濃度域においても明らかに精度が向上しており、HPSP スペクトルを解析する手法として有効な手法であることが確認できた。

5-3-1. c フーリエ解析法⁷⁾⁻⁹⁾

一般にフーリエ変換といわれているものは、得られたスペクトルが時間軸において変化する様子を周波数軸において周期的な見方でとらえたものである。

源関数を $f(x)$ 、像関数を $F(u)$ とすると、

$$f(x) \rightarrow F(u) \quad \text{または} \quad F(u) = FT [f(x)] \quad (5.13)$$

のように記す。

ここで用いたフーリエ変換は、デジタル処理計算法である離散フーリエ変換の処理能力を高速化した高速フーリエ変換 (fast Fourier transform ; FFT) である。

以下に離散フーリエ変換の定義について簡単に説明する。

N 個のデータ数列 $[X(m) = X(0), X(1), X(2), \dots, X(N-1)]$ に対して、離散フーリエ変換 (discrete Fourier transform ; DFT) を次のように定義する。

$$Y(k) = \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} X(m) \cdot e^{-i2\pi km/N} \quad k=0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (5.14)$$

ここで

$$W = e^{-i2\pi/N} \tag{5.15}$$

であり、 W は位相因子と呼ばれ、

$$W = e^{-i2\pi/N} = \cos \frac{2\pi}{N} - i \sin \frac{2\pi}{N} \tag{5.16}$$

である。

また次の略記法を用いる。

$$X(m) \rightarrow Y(k) \quad \text{または} \quad Y(k) = FT[X(m)]$$

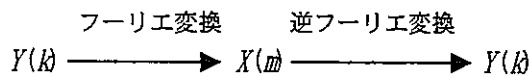
式(1), (2)から

$$\begin{aligned} Y(k) &= \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} X(m) \left(\cos \frac{2\pi km}{N} - i \sin \frac{2\pi km}{N} \right) \quad k=0, 1, 2, \dots, N-1 \\ &= A(k) - iB(k) \end{aligned} \tag{5.17}$$

$$A(k) = \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} X(m) \cdot \cos \frac{2\pi km}{N} \tag{5.18}$$

$$B(k) = \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} X(m) \cdot \sin \frac{2\pi km}{N} \tag{5.19}$$

式(3)からわかるように、DFTを求めた結果は実数部と虚数部が含まれるデータ系列となる。また、 $Y(k)$ から逆に $X(m)$ を求めることは逆離散フーリエ変換によって可能である。



高速フーリエ変換とは、1965年にCooleyとTurkeyにより開発された、大幅に計算時間を短縮する計算法である。データ数 N が2のべき乗であれば、データを2つに分割し、それぞれについての計算をさらに2つに分割したデータで行い、最後にデータ数2にまで還元する。このように以前の結果を次々に利用し、再帰的に計算することによって従来の計算法($N \times N$)に較べて大幅に計算時間を短縮できるようになったものである。

フーリエ変換は以上のような特性を有する。

フーリエ変換の演算処理はHPSPスペクトルのノイズ成分を減少することができS/N比の向上につながった。さらに、濃度と演算処理後のピーク強度の相関は良好であり、フーリエ変換は信号成分とノイズ成分を分離する手法として優れていることが確認できた。しかしながら、現状では読み込み、入力等の人為的操作箇所が多く、演算に多くの時間を要してしまい、入力ミス等の人為的誤差を生じることが懸念される。このようなことからルーチン作業に適用させるためにはプログラム化が必要である。

図 5-12~5-20 より、硝酸プルトニウム試料と模擬 HALW プルトニウム試料の測定結果は共に、各濃度のスペクトルに対して、積算平均化法と単純移動平均法を組み合わせた演算処理方法が HPSP スペクトル解析に有効である。

3 つの解析方法について IUPAC (1976 年勧告)¹²⁾に従い検出限界値を算出した。検出限界値の算出を行う際のブランクの測定回数は、IUPAC (1976 年勧告) では 20 回が推奨されているが、本測定では 10 回の測定データを採用した。また、その中に疑わしいデータが一つ存在したことから、そのデータに対して Dixon の方法¹³⁾で棄却検定を行った。その結果、危険率 1%で棄却できると判断できたため、ブランク値は $n=9$ として標準偏差の計算を行った。(Dixon の方法については別添資料 5 参照)

図 5-21, 22 より各演算処理後のプルトニウム濃度と強度との間に良好な相関が得られている。また、積算平均化法と単純移動平均法を組み合わせた解析方法で検出限界値が 0.074 mgPu/L (約 1.5×10^{-4} abs 相当) であり、用いた方法の中では最良の結果であった。この値は、一般の吸光光度法よりも約 2 桁低い値である。また、積算平均化法とフーリエ解析法を組み合わせた解析方法でも、表 5-2 より積算平均化だけの値と比較して約 30%低い検出限界値が得られた。

一方、模擬 HALW をマトリクスとしたプルトニウム試料では、共存元素の影響があったため硝酸プルトニウム試料と相当の精度やピーク強度は得られず、検出限界値は 0.2 mgPu/L であった。

同濃度の硝酸プルトニウム試料と模擬 HALW プルトニウム試料測定時のピーク強度が異なる理由は、HPSP 測定原理 (2. 測定原理参照) から、交流成分 ($I_p - I_d$) は同じ値として得られるが、ベースライン測定時の基本的な条件 (ND フィルタ等) でリファレンス信号強度が異なるため、直流成分 ($I_p + I_d$) / 2 の値が変化する。さらに本装置は、交流成分と直流成分の比率演算を行い、その結果を出力することから、模擬 HALW プルトニウム試料測定時にリファレンスに模擬 HALW 溶液を用いたことで、測定範囲全般でリファレンス側の光量が減少し、その結果、測定値 (ピーク強度) が小さくなったものと考えられる。

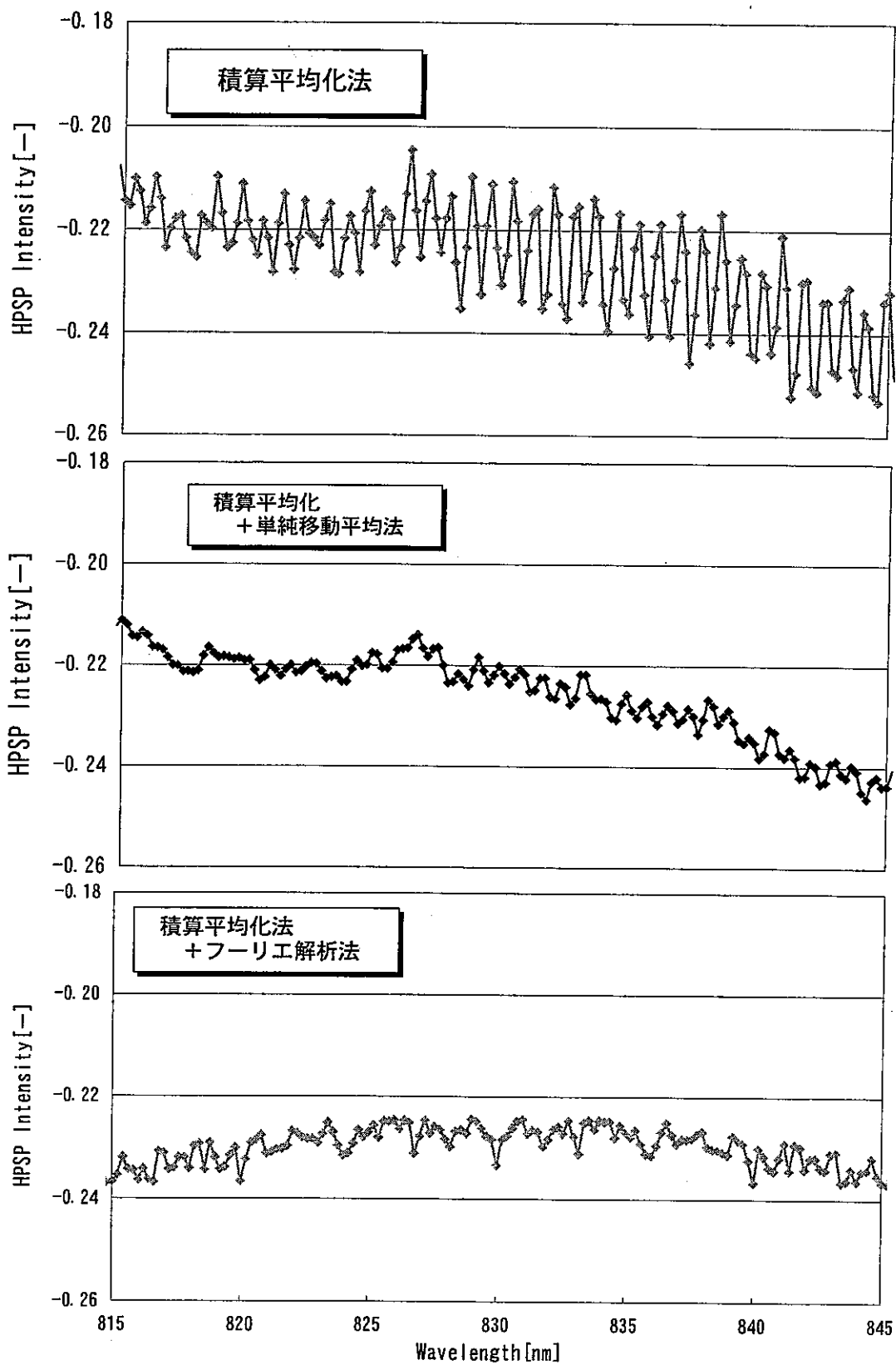


図5-12 各演算法によるスペクトル解析結果
〔硝酸溶液系；Blank〕

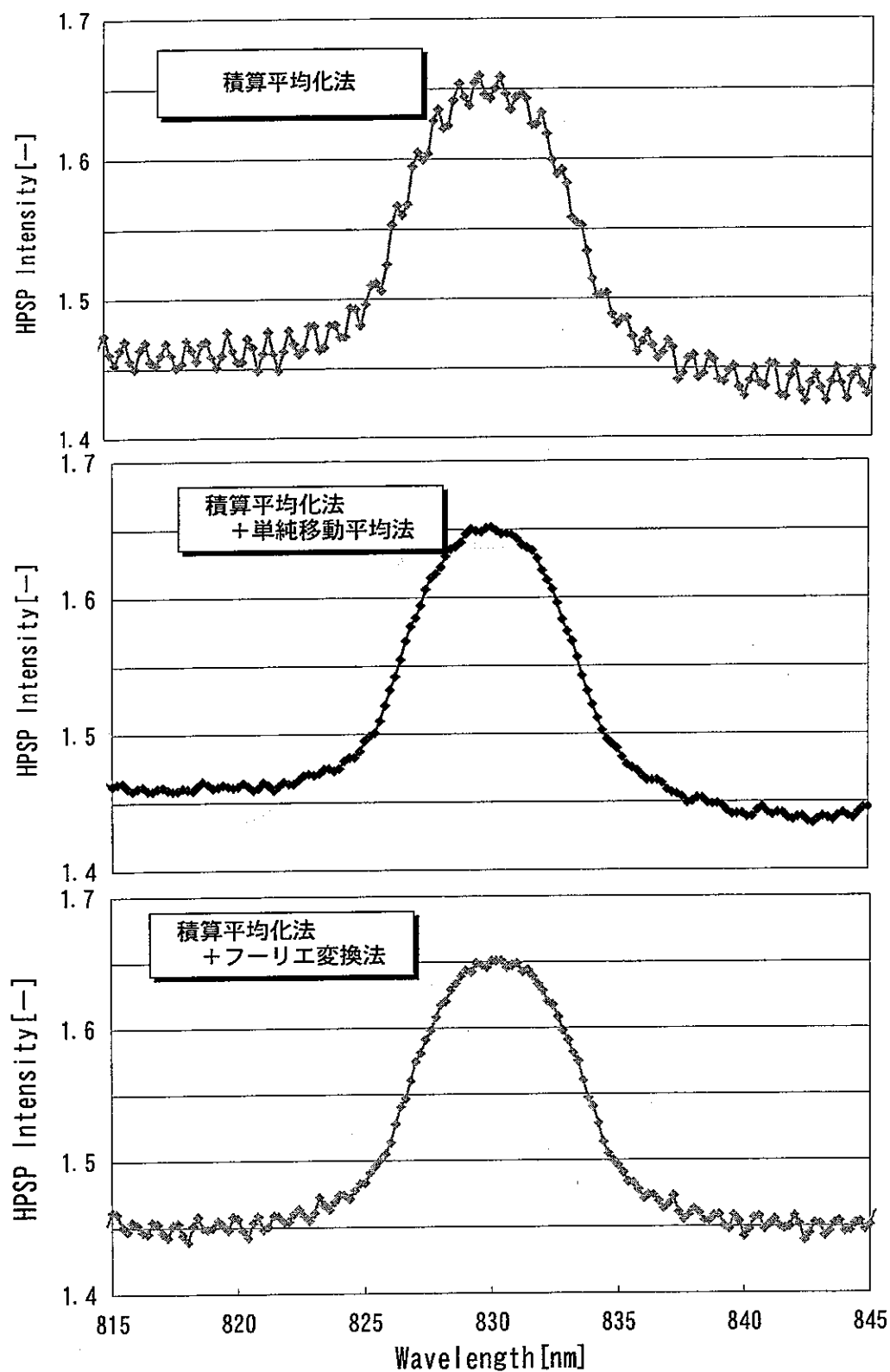


図5-13 各演算法によるスペクトル解析結果

〔硝酸系；1.11 mgPu/L〕

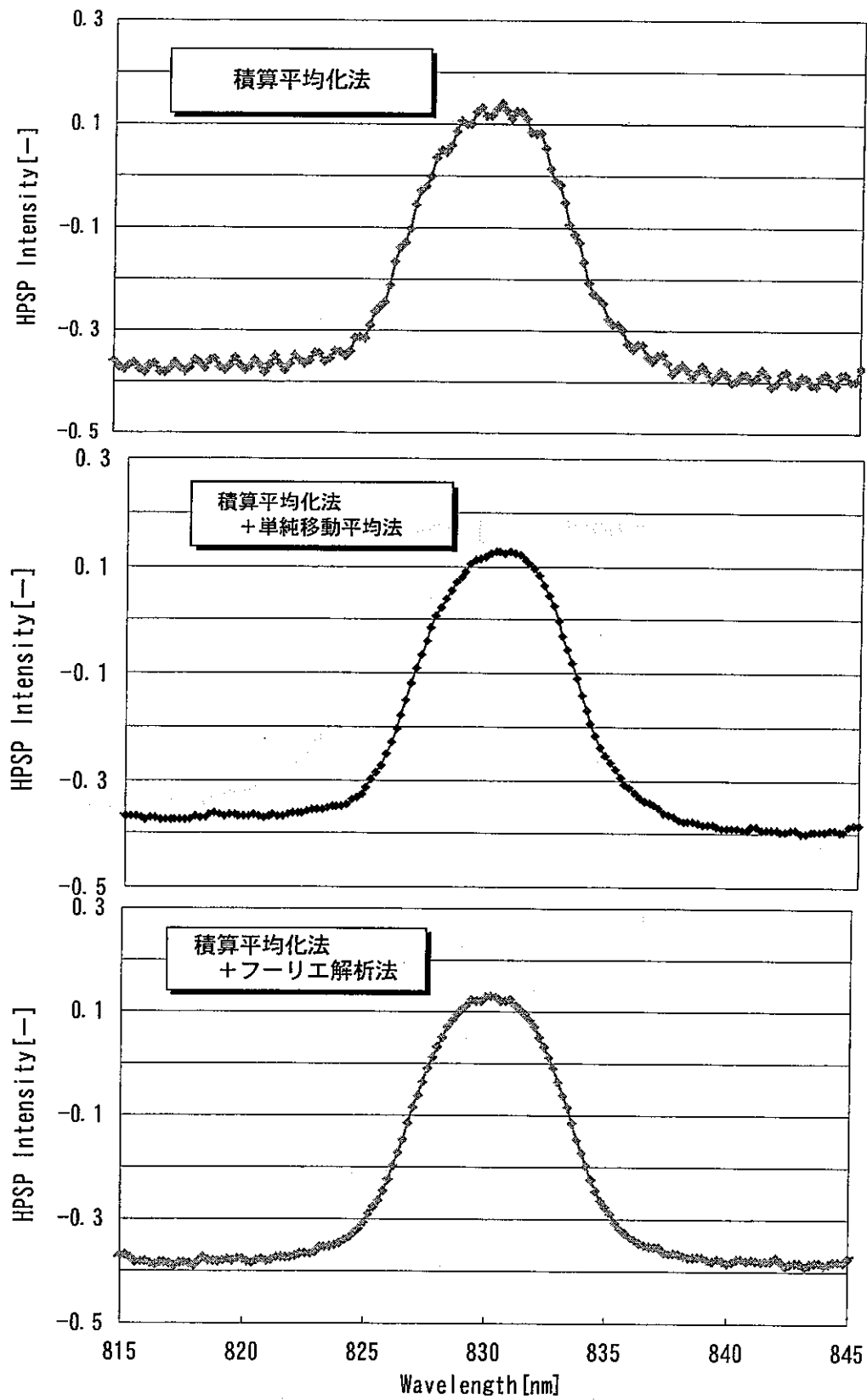


図5-14 各演算法によるスペクトル解析結果

[硝酸系 ; 2.78 mgPu/L]

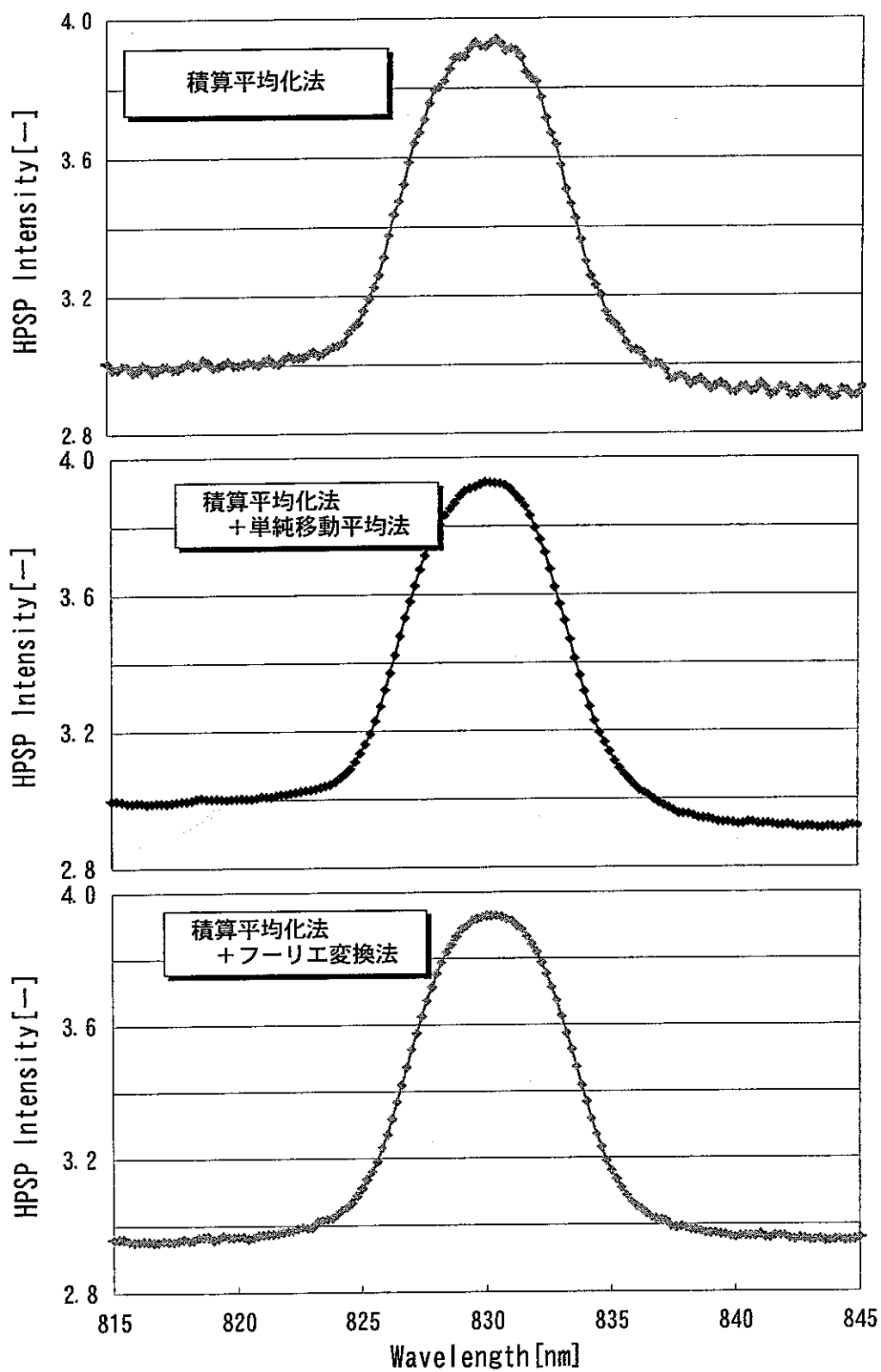


図5-15 各演算法によるスペクトル解析結果
〔硝酸系 ; 5.56 mgPu/L〕

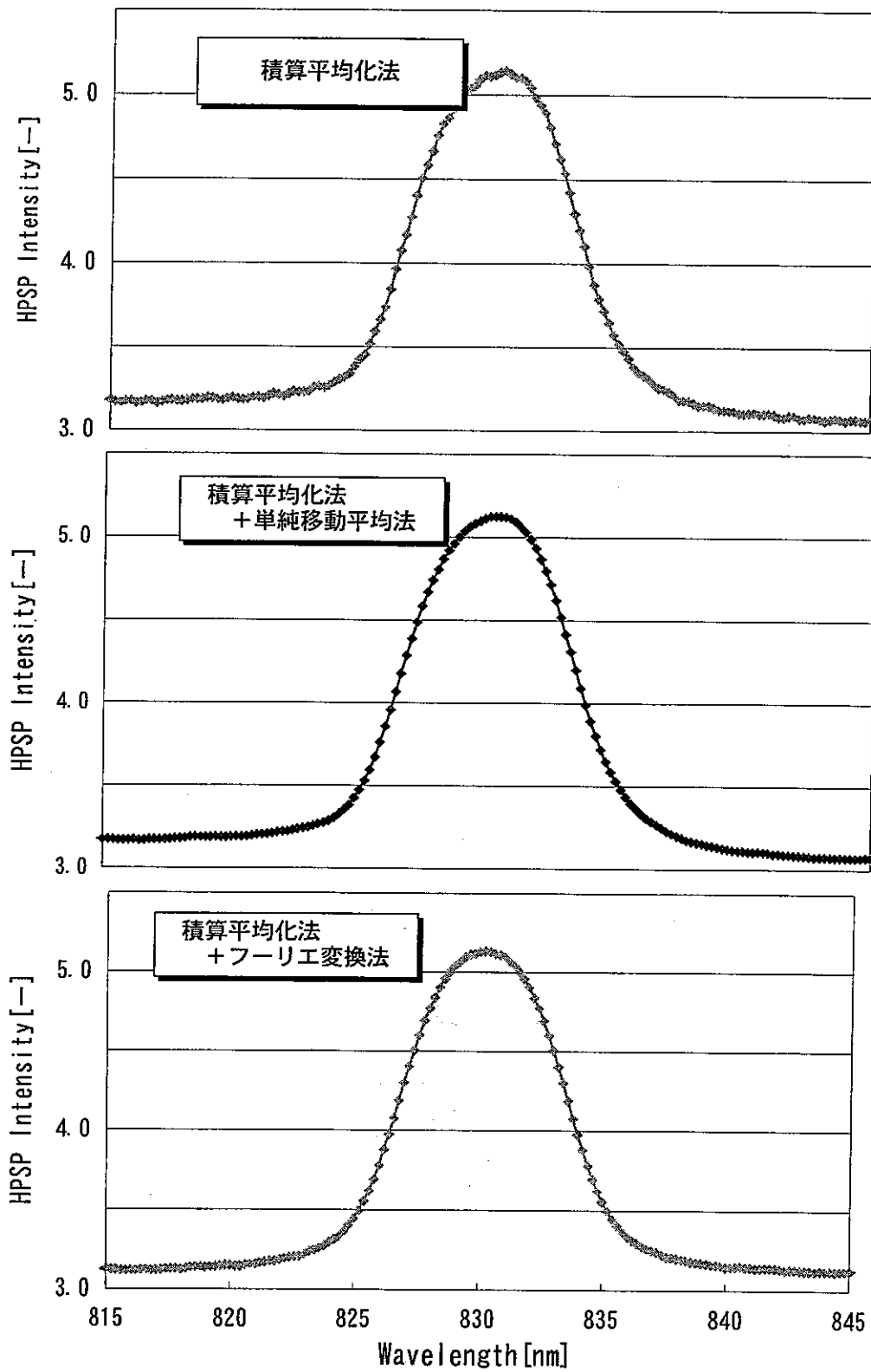


図5-16 各演算法によるスペクトル解析結果
〔硝酸系；11.1 mgPu/L〕

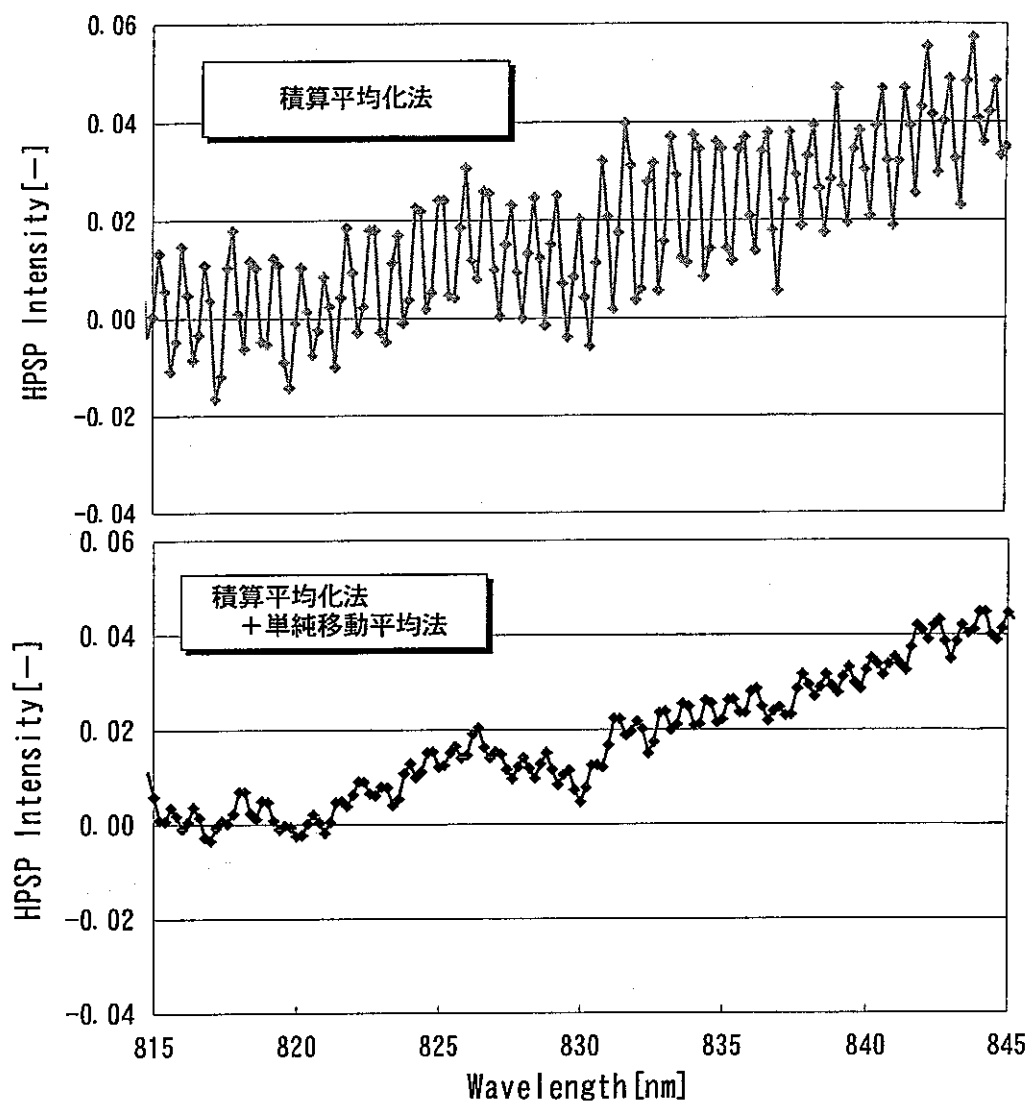


図5-17 各演算法によるスペクトル解析結果
〔模擬 HALW 系 ; Blank〕

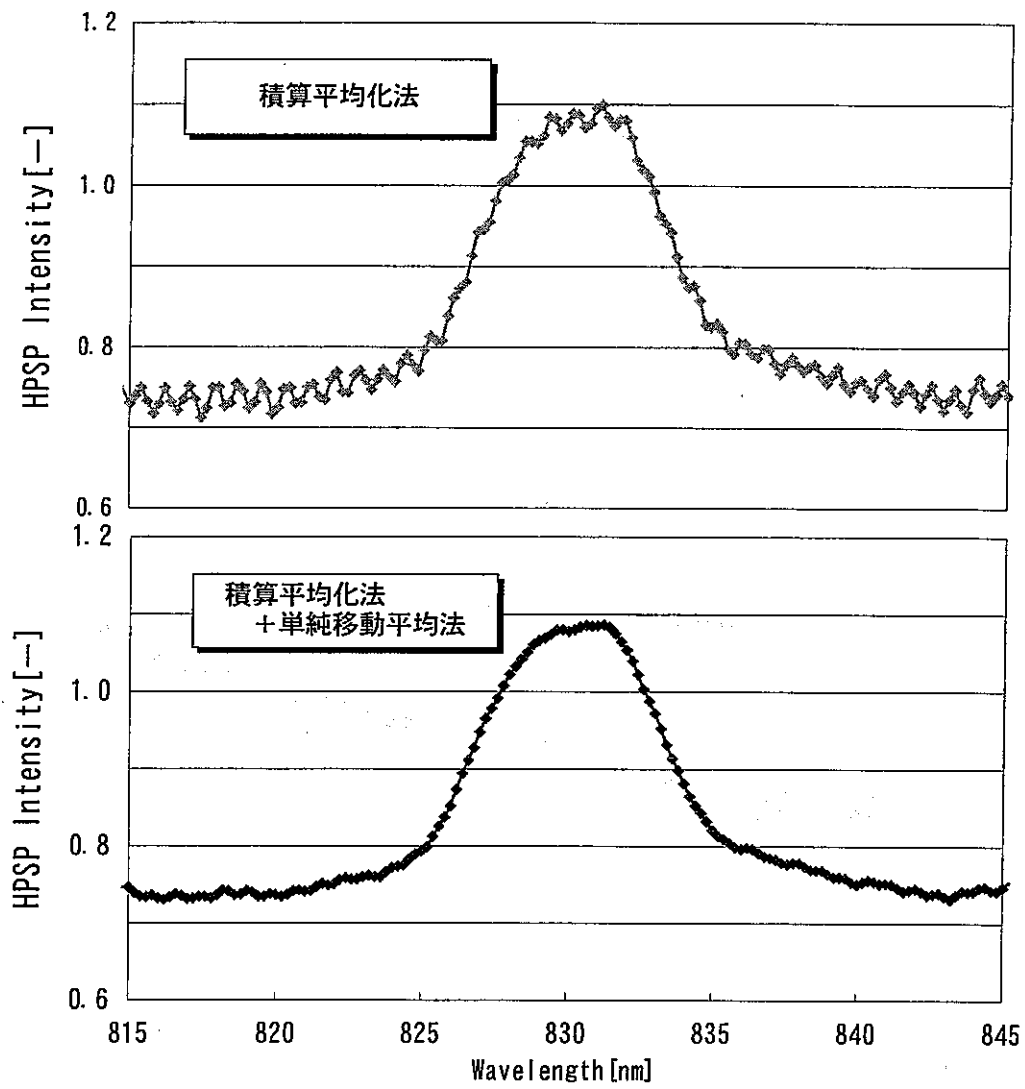


図5-18 各演算法によるスペクトル解析結果
〔模擬 HALW 系 ; 2.78 mgPu/L〕

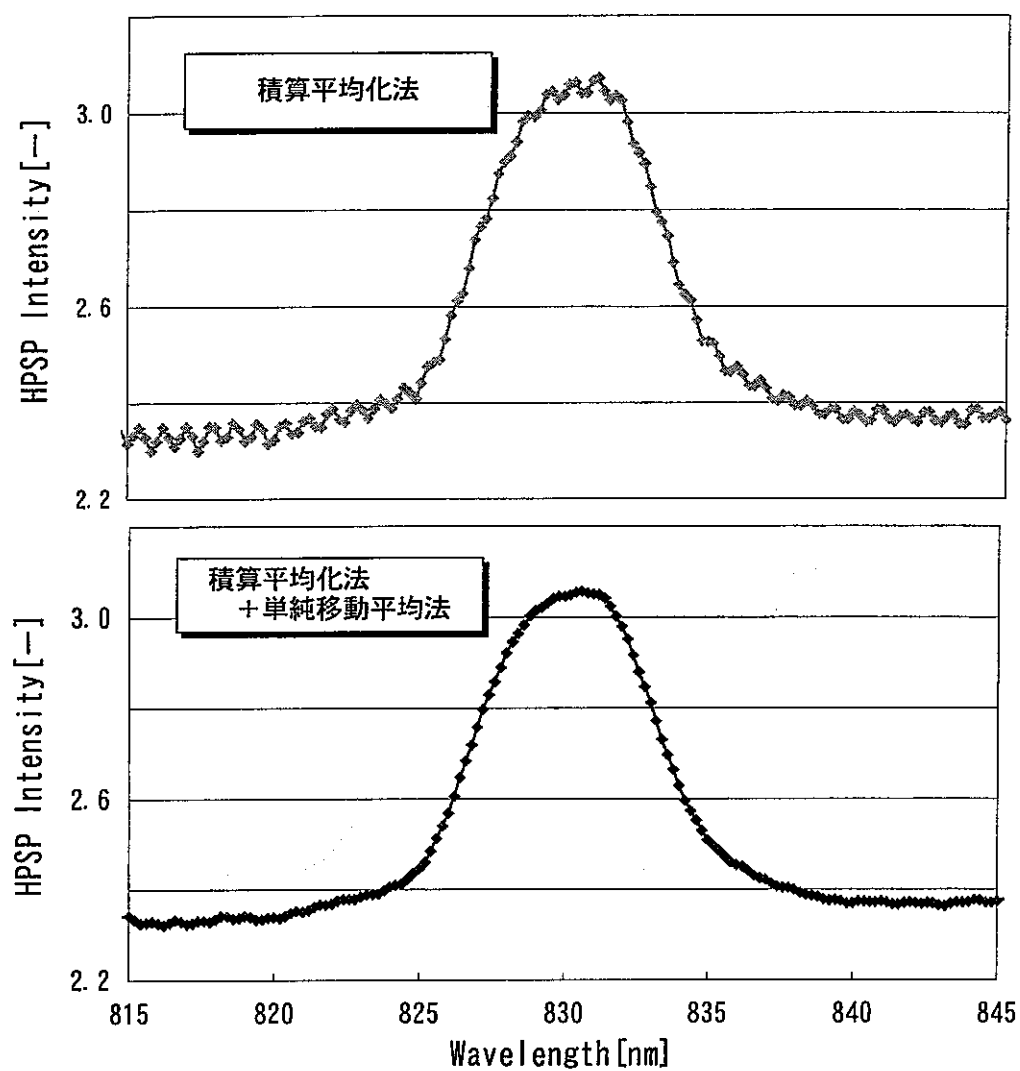


図5-19 各演算法によるスペクトル解析結果

[模擬 HALW 系 ; 5.56 mgPu/L]

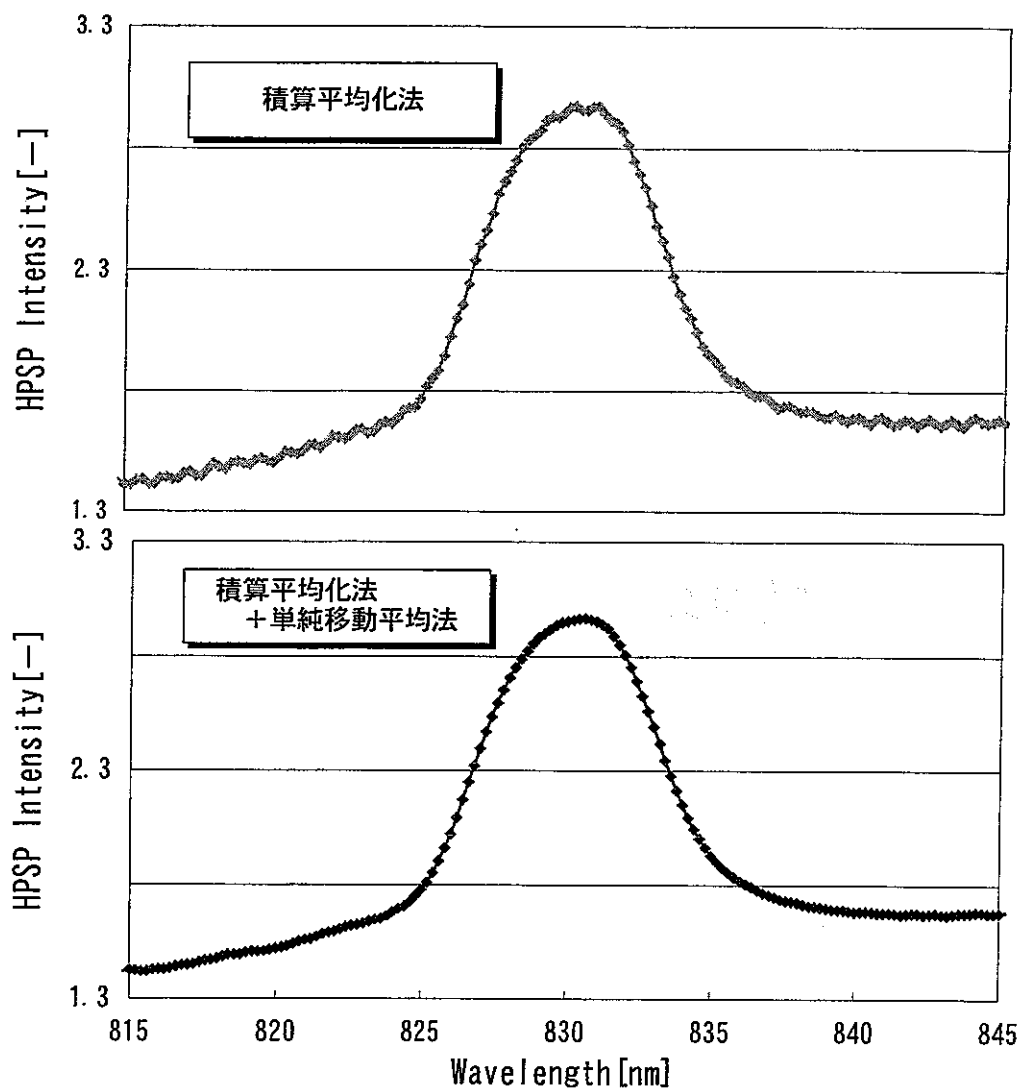


図5-20 各演算法によるスペクトル解析結果
〔模擬 HALW 系 ; 11.1 mgPu/L〕

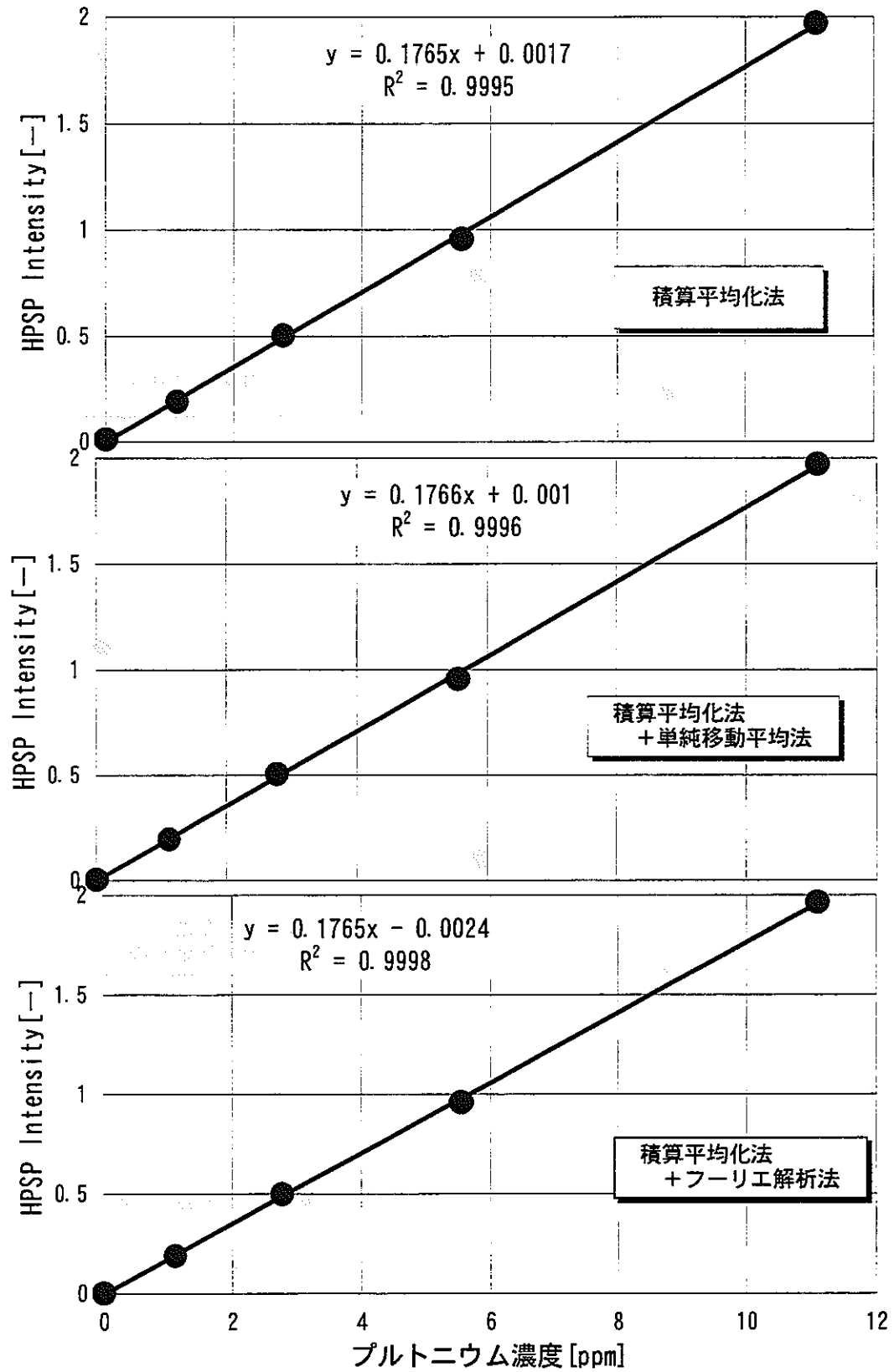


図5-21 各演算処理後のプルトニウム濃度と強度の関係
〔硝酸系〕

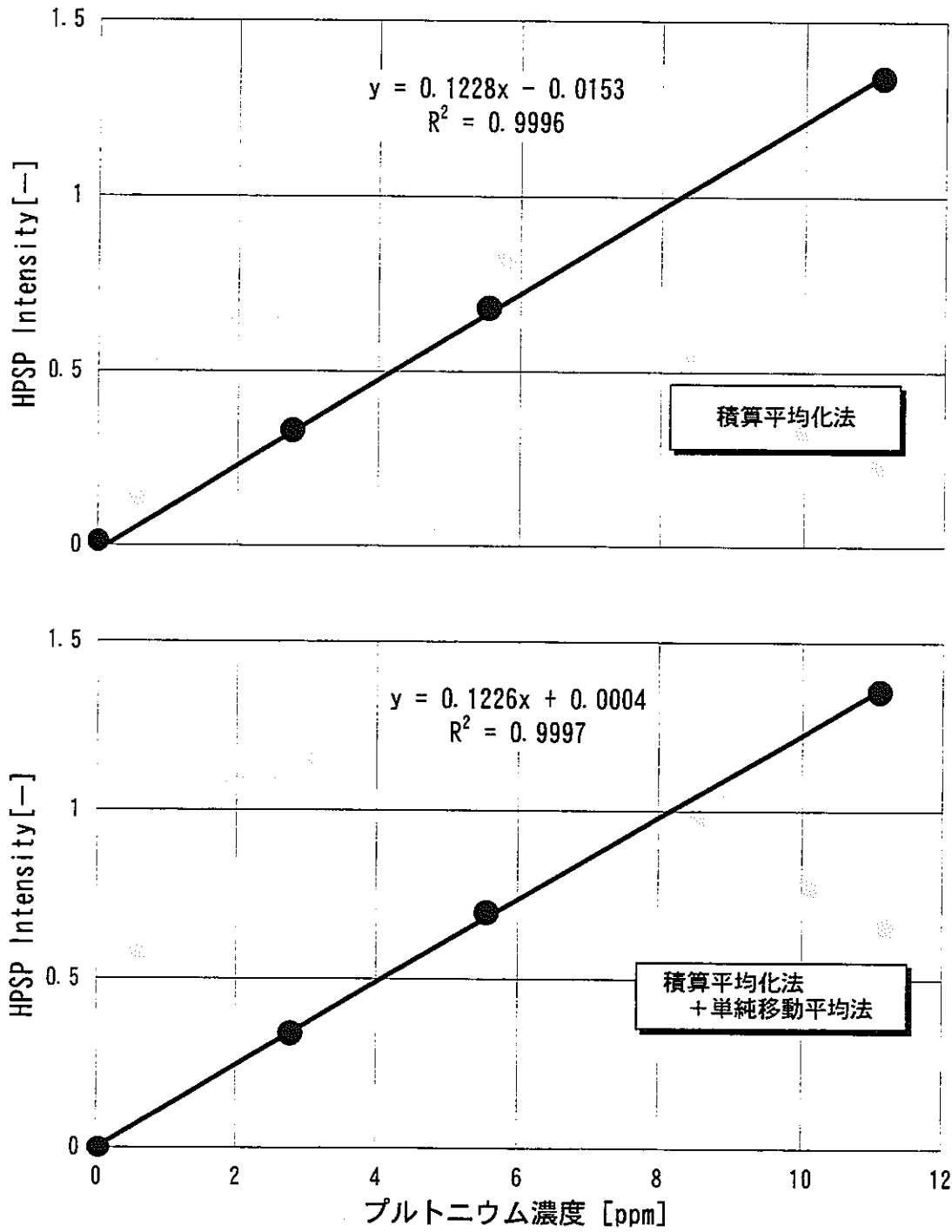


図5-22 各演算処理後のプルトニウム濃度と強度の関係
 [模擬 HALW 系]

表5-2 硝酸溶液中のプルトニウムの検出限界値と定量下限値

	積算平均化法	積算平均化法 +単純移動平均法	積算平均化法 +フーリエ解析法
標準偏差(s)	1.03E-02	4.35E-03	7.24E-03
3*s	3.09E-02	1.30E-02	2.20E-02
10*s	1.03E-01	4.35E-02	7.24E-02
感度(S)	1.76E-01	1.77E-01	1.77E-01
検出限界値	0.175 mgPu/L	0.074 mgPu/L	0.123 mgPu/L
定量下限値	0.584 mgPu/L	0.246 mgPu/L	0.410 mgPu/L

表5-3 模擬 HALW 中のプルトニウムの検出限界値と定量下限値

	積算平均化法	積算平均化法 +単純移動平均法
標準偏差(s)	1.33E-02	7.50E-03
3*s	3.99E-02	2.24E-02
10*s	1.33E-01	7.50E-02
感度(S)	1.23E-01	1.23E-01
検出限界値	0.325 mgPu/L	0.183 mgPu/L
定量下限値	1.083 mgPu/L	0.609 mgPu/L

6. 実試料への適用検討

6-1 測定スキーム

東海再処理工場で発生する HALW 中のプルトニウム濃度は、本装置のダイナミックレンジを越えると考えられたことから、希釈操作後測定を行った。図 6-1 に測定手順を示す。

HALW のサンプリング及び標準添加には分注器、DWA による定容にはオートビューレットを使用した。いずれも工程管理分析で使用しているものである。

HALW (今回は 272V14) を試料ジャグから 1mL サンプリングする。標準添加としてプルトニウム標準溶液 (0.1g/L) を 0.5 または 1.0mL 添加する (標準添加しない試料については省略)。検量線法は標準添加量 0mL と同等として調製・測定する。酸化剤としてセリウム (IV) を 2mL ($0.1 \times 10^{-3} \text{mol}$) 添加する。DWA で全量を 10mL に定容し、静置した後フロー型サンプルセルに充填して測定を開始する。HALW の最終的な希釈倍率は、セリウム (IV) 添加量を考慮しないので 8 倍となる。

測定時の装置条件を以下に示す。

測定試料：HALW (272V14)

測定感度：フルスケール 10%

ロックインアンプ感度：220mV

測定回数：5 回

スペクトル演算処理法：積算平均化法 + 単純移動平均法

測定波長範囲：800~860 nm (0.2 nm/Step)

光学 (ND) フィルタ：測定毎に調整

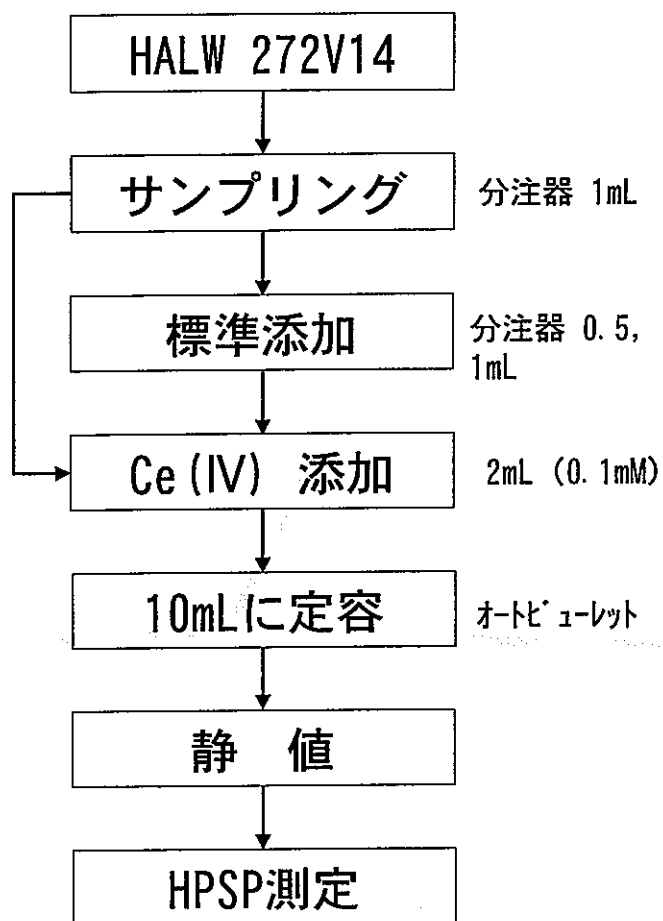


図6-1 HALW 測定フローシート

6-2 ベースライン補正

5-2項において模擬HALW中のプルトニウムを測定する場合のベースライン補正について検討を行ったが、実HALWサンプルは運転状態やバッチ毎で共存する元素濃度(この場合特にネオジム濃度)が異なることからベースラインが不安定である。このため、測定する試料毎に3点法の波長を設定する必要がある。

本検討では、測定したスペクトルからより良い条件でHPSP Intensityを求めるため、得られたスペクトルの一次微分値をプロットした一次微分曲線から3波長を決定することとした。

プルトニウム標準試料

図6-1にプルトニウム標準試料スペクトルとその一次微分曲線を示す。

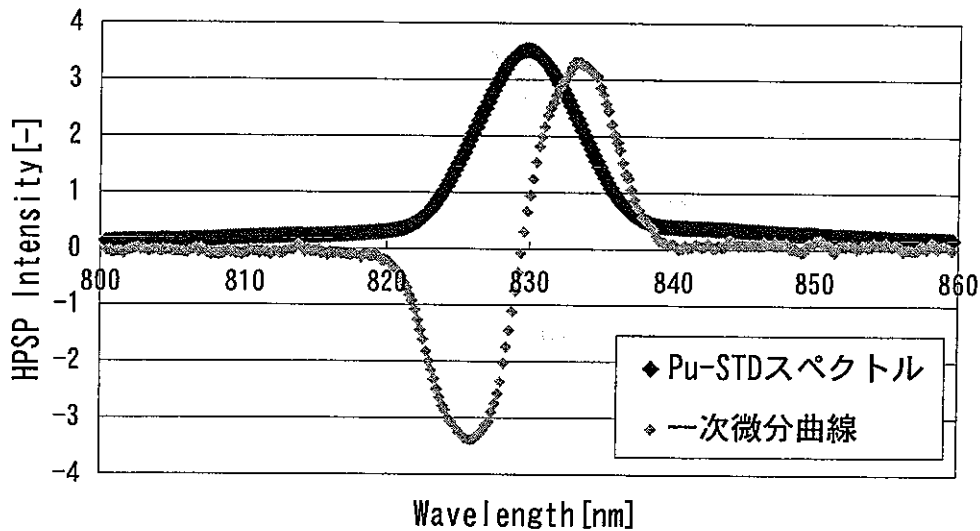


図6-2 プルトニウム STD のスペクトルと一次微分曲線

図6-2よりピークトップは一次微分値が0になるまたは0を通過する波長とし、829.8 nmがこの条件に該当した。ピークトップ前後の2点は一次微分値が0に限りなく近づき、値の変化が一定となる点とし、この場合819.8 nmと839 nmとなった。以下に一次微分曲線で決定された3点法によるHPSP Intensity計算式を示す。

$$A_{Pu} = A_{829.8} - \left\{ \frac{(839.8 - 829.8) \cdot A_{819.8} + (819.8 - 829.8) \cdot A_{839.8}}{(839.8 - 819.8)} \right\} \quad (6.1)$$

$$= A_{829.8} - B_{829.8} \quad (6.2)$$

$A_{829.8}$, $A_{819.8}$, $A_{839.8}$: 各波長 (829.8 nm, 819.8 nm, 839.8 nm) における信号強度
 $B_{829.8}$: 829.8 nm におけるバックグラウンドの信号強度

HALW

図 6-3 に HALW スペクトルとその一次微分曲線を示す。

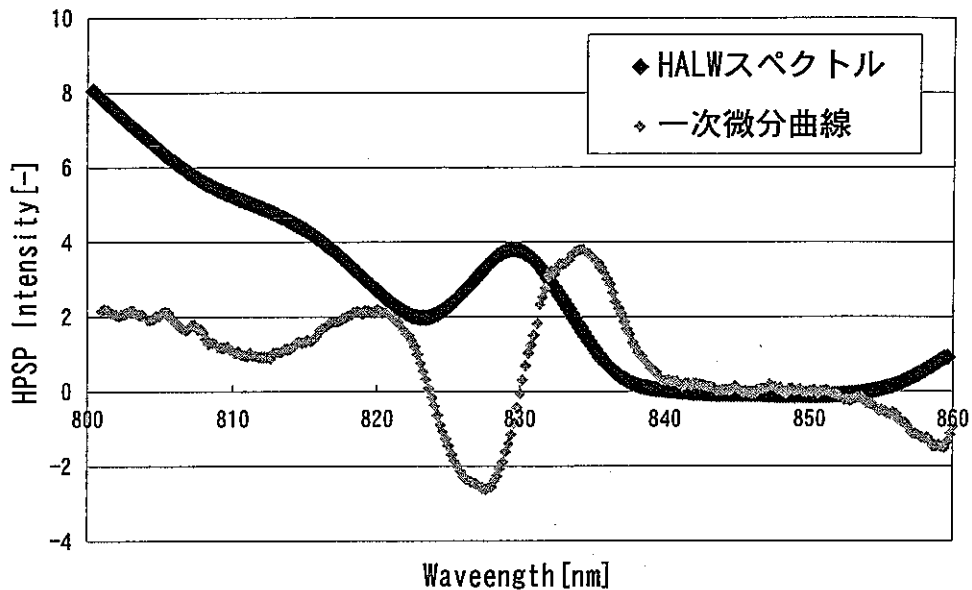


図6-3 HALW のスペクトルと一次微分曲線

図 6-3 よりピークトップは一次微分値が 0 になるまたは 0 を通過する波長とし, 829 nm がこの条件に該当した。ピークトップ前後の 2 点は, 短波長側は 0 点を通る点, 長波長側は限りなく 0 に近づき前後の値の変化が一定となる点とし, この場合 823 nm と 840 nm となった。以下に一次微分曲線で決定された 3 点法による HPSP Intensity 計算式を示す。

$$A_{Pu} = A_{829} - \left\{ \frac{(840 - 829) \cdot A_{823} + (823 - 829) \cdot A_{837}}{(840 - 823)} \right\} \quad (6.3)$$

$$= A_{829} - B_{829} \quad (6.4)$$

A_{829} , A_{823} , A_{840} : 各波長 (829 nm, 823 nm, 840 nm) における信号強度

B_{829} : 829 nm におけるバックグラウンドの信号強度

6-3 検量線法による定量

本装置の測定原理から元素の絶対量測定は不可能であることから、検量線法による HALW 中のプルトニウム量を求めた。本項で使用する検量線は、プルトニウム標準溶液を 0~20 mgPu/L の範囲で任意に調製し測定した結果から作成した。

図 6-4 に検量線、図 6-5 に HALW スペクトルを示す。

検量線は 0~20 mgPu/L の範囲で良好な直線性を示し、相関係数 (R^2) は 0.9999 であった。ブランクを測定した結果がマイナスの値が得られたが、特に測定に対して妨害にはならなかった。

6-2 項で示した 3 点法にて強度計算した結果を表 6-1 に示す。2 回の測定結果にばらつき (Bias 30%) があつたが、その平均値を用いた検量線から求めた HALW 中のプルトニウム濃度は 14.4 mgPu/L であり、希釈倍率を掛け合わせると HALW 原液のプルトニウム濃度は 115 mgPu/L と計算された。

図 6-5 よりスペクトル全体が傾きをもっていることがわかる。この傾きは HALW 中に共存するネオジムが多量に含まれていることによるものである。

表6-1 HALW 中の Pu 測定結果

Sample No.	1	2
823nm	1.27	1.98
829nm	2.63	3.78
840nm	-0.12	0.03
Intensity	1.93	2.60
Pu conc. (mg/L)	12.3	16.5
Average (mg/L)	14.4	

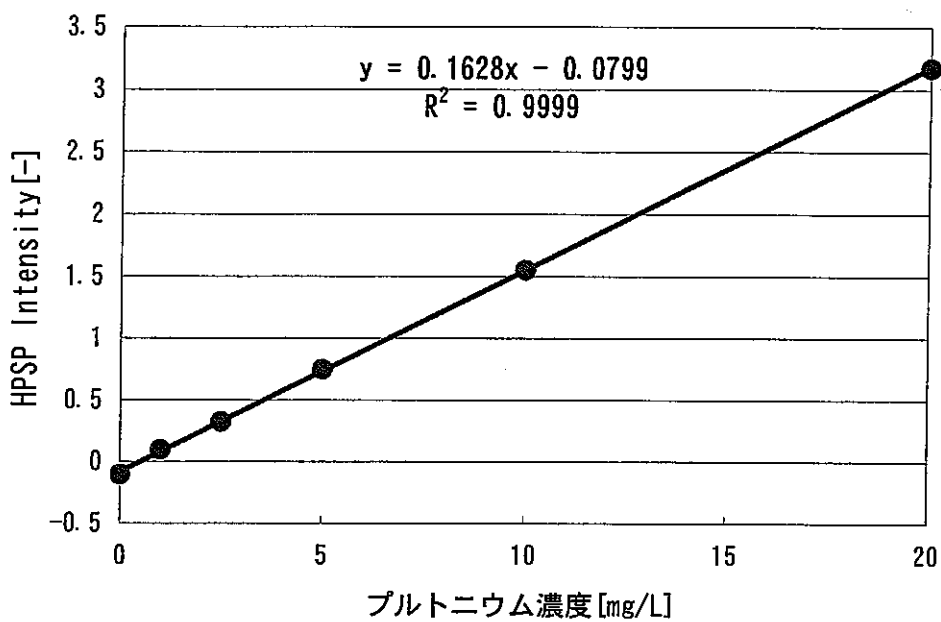


図6-4 硝酸溶液中のプルトニウム (VI) の検量線

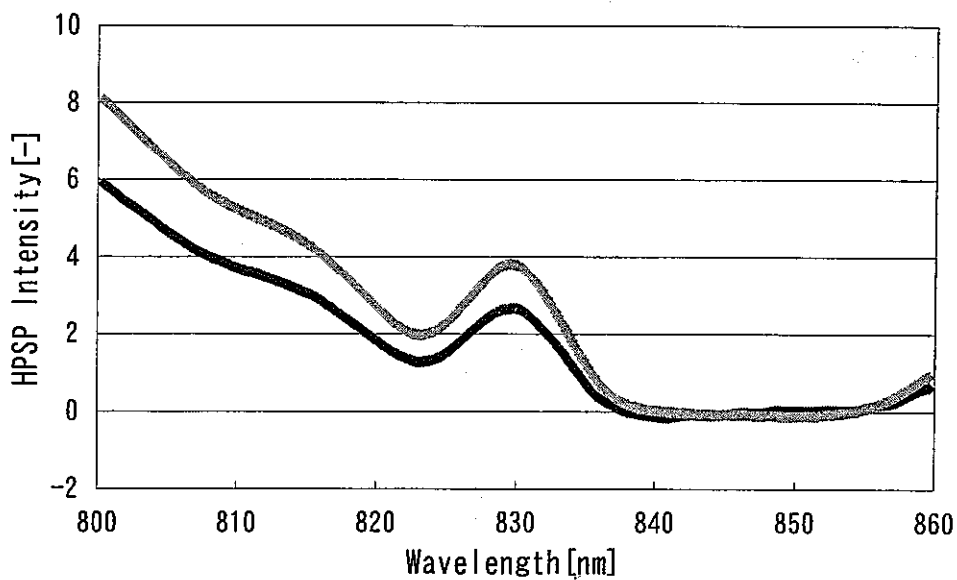


図6-5 HALW 中の Pu (VI) スペクトル

6-4 標準添加法による定量

6-3 項で示した検量線法との比較検討を行うため、HALW にプルトニウム標準溶液を段階的に加えたサンプルについて測定を実施した。

演算処理後の各スペクトルを図 6-6 に示す。また、測定結果を表 6-2、それをプロットしたものを図 6-7 に示す。

図 6-6 よりプルトニウムを標準添加した分に比例してプルトニウム (VI) の吸収が増加していることがわかる。図 6-7 のグラフより求められるプルトニウム濃度は 11.5 mgPu/L であった。希釈倍率を掛け合わせると HALW 原液中のプルトニウム濃度は 92 mgPu/L となった。

測定点で近似した直線の勾配 (傾き) は図 6-5 の検量線と比較すると急になっているが、標準添加をしないサンプルの測定結果は 30%近いバイアスをもっており、これを考慮すれば近似直線の傾きはほぼ同じ値が得られる。

表6-2 標準添加法による HALW 測定結果

標準添加量	0		0.5mL (6.25mg/L)		1.0mL (12.5mg/L)	
Sample No.	1	2	1	2	1	2
823nm	1.27	1.98	2.09	2.46	2.82	2.65
829nm	2.63	3.78	4.84	5.34	6.64	6.48
840nm	-0.12	0.03	-0.16	0.05	0.37	0.28
Intensity	1.93	2.60	3.68	3.88	4.83	4.81
Average	2.26		3.78		4.82	

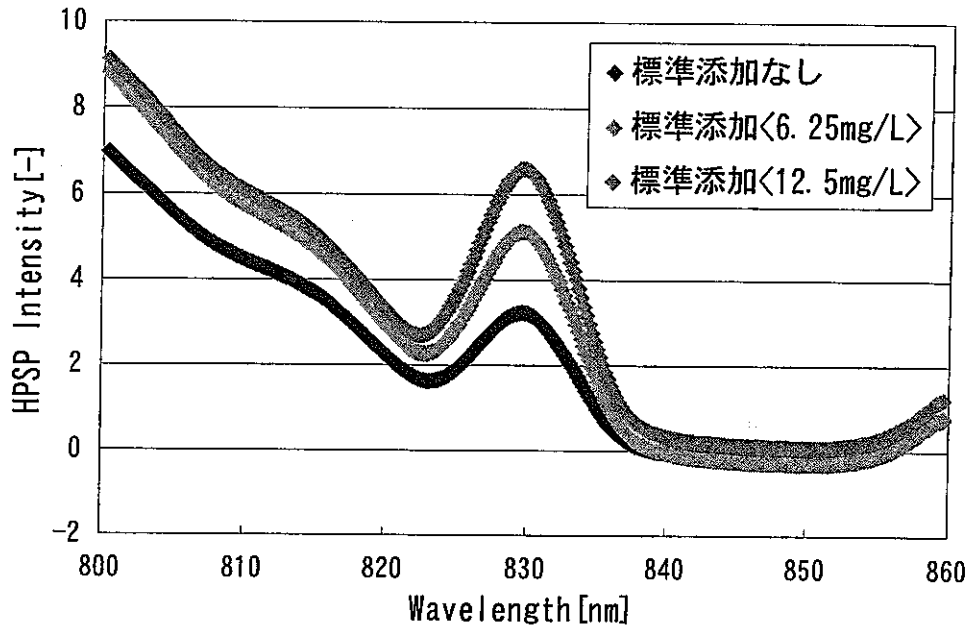


図6-6 標準添加法における各スペクトル

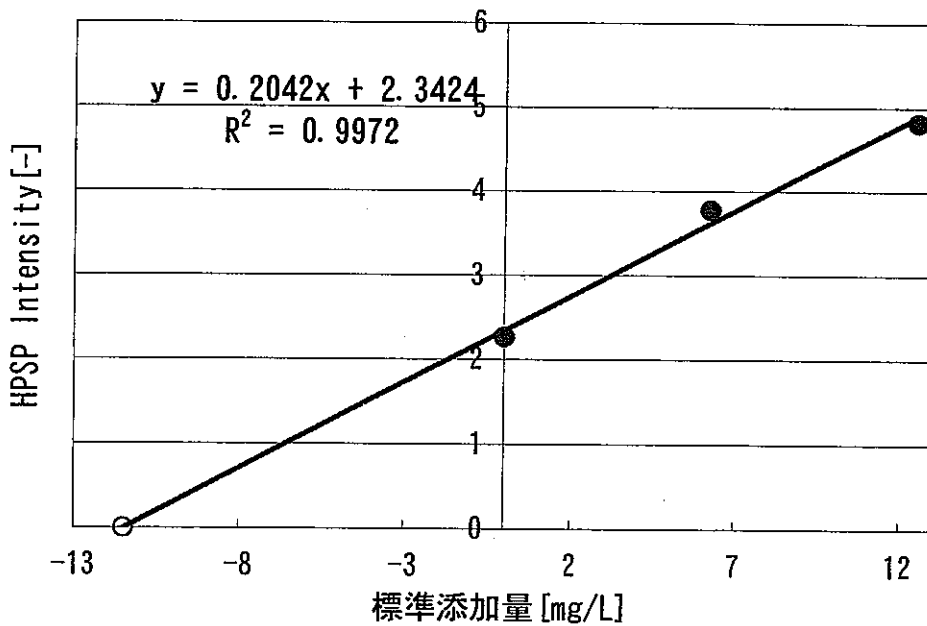


図6-7 標準添加法による HALW 中のプルトニウム定量結果

7. IAEA に対するデモンストレーション

平成 12 年 5 月 12 日に東海再処理センター分析所にて IAEA に対して HPSP のデモンストレーションを実施し、従来型吸光光度計 (以下 SP) とスペクトルを比較したのでその結果について報告する。

内容

表 7-1 に示すサンプルを調製し、HPSP と SP において各々のスペクトルを測定して比較検討を実施した。各々のサンプル調製方法は図 7-1 に示す。

表7-1 IAEA デモンストレーション用サンプル

	1. 3mgPu/L	6. 6mgPu/L
硝酸溶液	○	△
模擬 HALW 溶液	○	△
HALW (Pu 除去済)	○	△

*表記した Pu 濃度は調製後の最終濃度

○ : HPSP 測定用

△ : SP 測定用

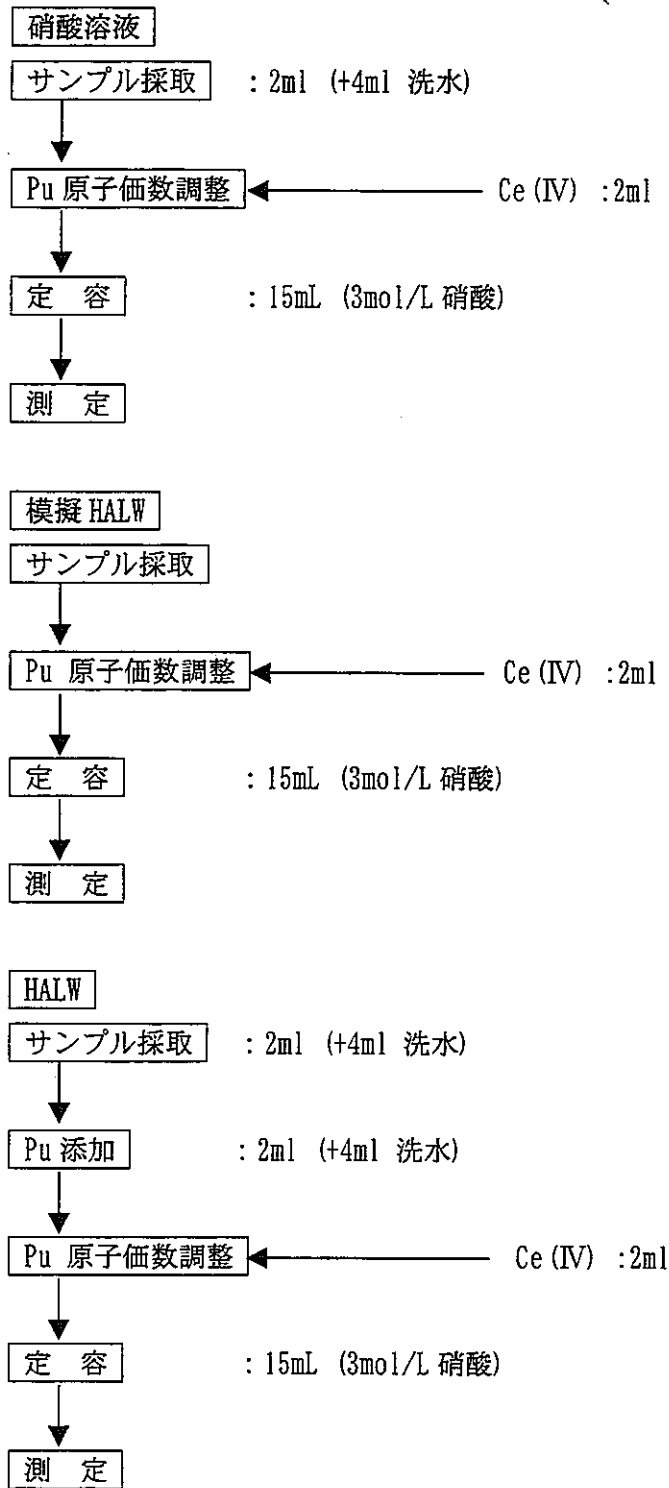


図7-1 サンプル調製スキーム

結果

図 7-2 に HPSP 測定結果を、図 7-3 に SP 測定結果を示す。

HPSP では 3 種 (硝酸溶液, 模擬 HALW 溶液, HALW) に低濃度 (1.3mgPu/L) のプルトニウムを添加したサンプルを測定した。SP では、HPSP と同条件のサンプルを測定したところ、有意なプルトニウム (VI) のピークを検出できなかった。そのため、6.6mgPu/L の濃度のプルトニウムを含む 3 種 (硝酸溶液, 模擬 HALW 溶液, HALW) の試料の測定を実施した。

HPSP 測定においては、硝酸溶液と模擬 HALW 溶液においては有意なピークを確認することができたものの、HALW においては共存元素であるネオジムの影響を受けて有意なピークを検出することができなかった。このことから、HALW 中の 1mgPu/L 以下を検出することは困難であることがわかった。

一方、SP 測定においては、HPSP の約 5 倍濃度サンプル (6.6mgPu/L) の測定を実施し、有意なピークを得ることができた。この結果から、5mgPu/L 程度の濃度まで調製した HALW の測定に適用できると考えられる。

HPSP 及び SP の測定結果から、低濃度プルトニウムの測定には HPSP を、高濃度プルトニウムの測定には SP を適用することが望ましい。

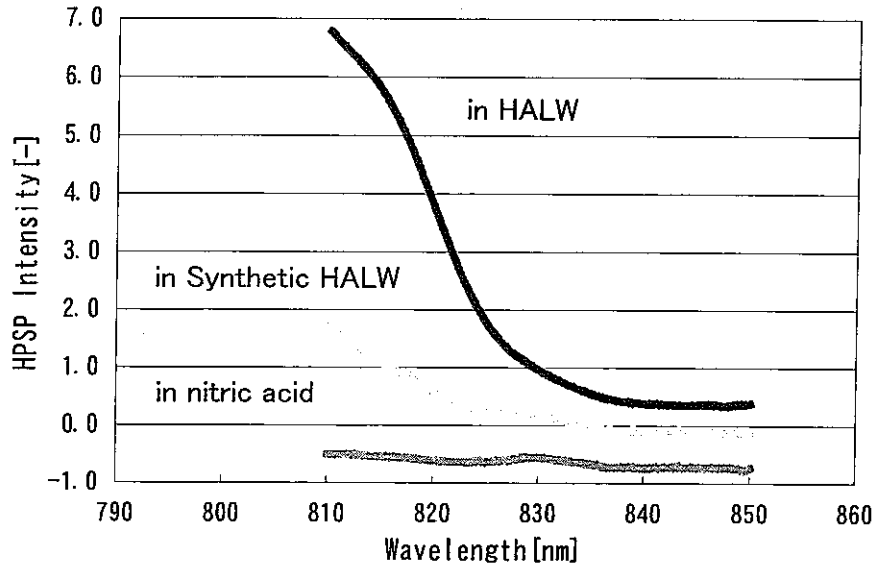


図7-2 HPSP スペクトル (1.3mgPu/L)

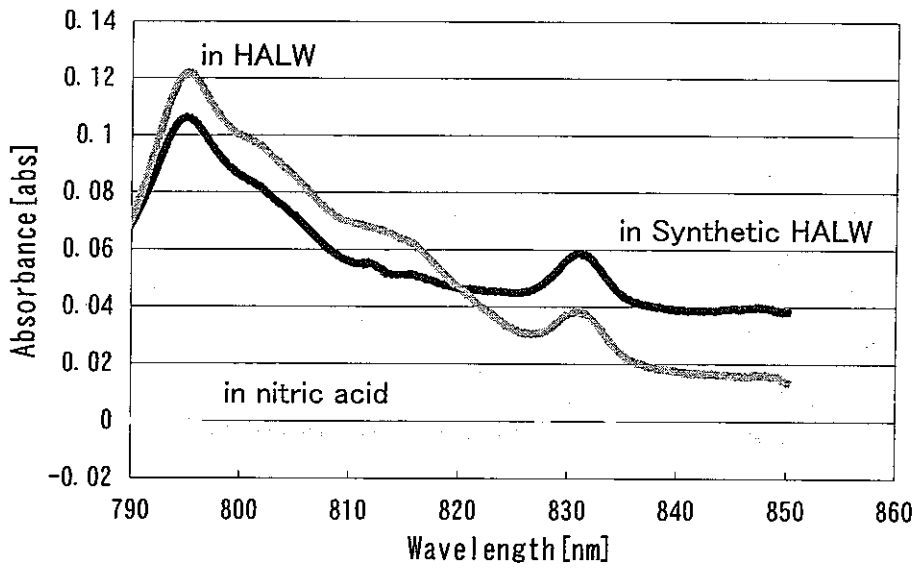


図7-3 SP スペクトル (6.7mgPu/L)

8. まとめ

本検討を通して次のような結果が得られた。

- ・ 本装置を溶液系サンプルの測定に適用可能であった。
- ・ 入射光と透過光の伝送に光ファイバーを用いた構造での遠隔操作・測定が可能であった。
- ・ ロックインアンプの特性を活かして測定感度を高く設定した測定が可能であったが、ダイナミックレンジや測定波長範囲などで制約される部分があった。
- ・ 測定感度は検出限界値に大きく影響しないことが確認できた。
- ・ 検出限界値を算出した結果、硝酸プルトニウム溶液では 0.07 mgPu/L、プルトニウム含有模擬 HALW 溶液では 0.2 mgPu/L であった。
- ・
- ・ 未知試料を測定する場合は、事前に試料の形態や共存物質を確認し、フルスケールを 5%~10% に設定することが望ましい。
- ・ 測定時に発生するノイズ等により S/N 比が相対的に悪いスペクトルに対しては、積算平均化法と移動平均法を併せて用いることで、スペクトルの平滑化が可能となった。
- ・ HALW の測定は共存元素として含まれるネオジムスペクトルの影響があるが、3 波長法を用いることで問題無くピーク強度を計算できた。
- ・ リファレンスに硝酸を用いた場合、光学系のみでバランスの調整が可能であり、随時変化するサンプル形態に対応した測定が可能であった。
- ・ 酸濃度の影響については、実 HALW 試料の酸濃度がほとんど変化しないことから測定への影響は無視できる範囲内であった。
- ・ 査察検認分析としては、操作面で多少複雑な操作が加わるので改善する余地はあるが、極低濃度プルトニウム試料の測定が精度良く測定可能であることから適用可能であると考えられる。
- ・ 光ファイバーの耐放射線性に関するデータがないため、放射線劣化が今後の課題である。

9. 今後の予定

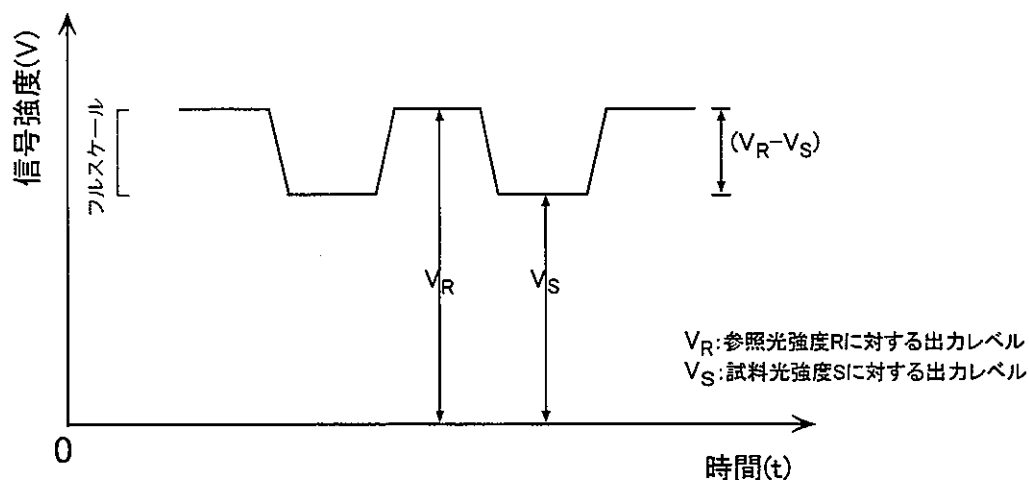
- ・ 再処理工場の運転に併せて HALW の測定を行い IDMS 法とのデータ比較を行う。
- ・ ルーチン業務化へ向けた準備として、操作性の見直し等を行う。

参考文献

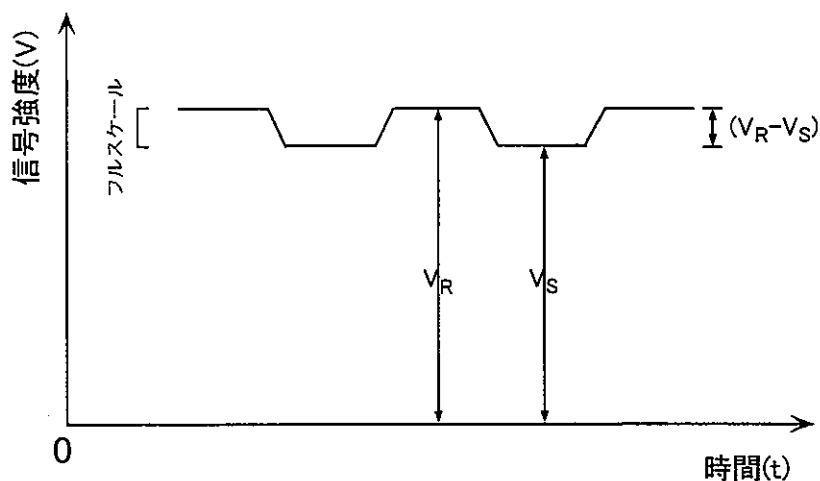
- 1) 佐藤宗一, 実方秀, 駿河谷直樹, 黒沢明, 池田久, 久野祐輔, 「レーザ励起光音響法による高放射性廃液中のプルトニウム分析法の開発 (I)」, PNC ZN8410 96-177 (1996)
- 2) O. J. Wick, "PLUTONIUM HANDBOOK A Guide to the Technology VOLUME" CHAP13, THE AMERICAN NUCLEAR SOCIETY LA GRANGE PARK, ILLINOIS 1980
- 3) 日本分光(株)他「特許公報 平5-77023」, 日本国特許庁(1993)
- 4) 鈴木範人編「光の検出器とその用い方」, 学会出版センター(1991)
- 5) 尾崎幸洋, 河田聡編「近赤外分光法」, 学会出版センター(1996)
- 6) 井上「微小スペクトル変化の測定」, 学会出版センター(1983)
- 7) 南茂夫編「科学計測のための波形データ処理」, CQ出版(1986)
- 8) 間宮眞佐人, 西川利男共著「科学計測のためのフーリエ変換法入門」, 共立出版(1983)
- 9) 日野幹男著「スペクトル解析」, 朝倉書店(1977)
- 10) 阿部勝男, 柳橋勝則, 久野祐輔, 鎌田正行, 黒沢明, 寺門茂, 佐藤宗一, 秋山孝夫, 「内部標準吸光光度法による入量計量槽試料中のプルトニウム濃度分析法の検討(第1報)」, PNC ZN8410 89-058(1989)
- 11) MacDonald, A. H. Kerr, D. J. Sauage, "Operational experience with the ceric oxidation ferrous reduction and dichromate titration method for plutonium in fast reactor fuel reprocessing", IAEA-SM-206/66 (1983)
- 12) 河口広司, 「検出限界と感度」, ぶんせき, 1, 36 (1982)
- 13) 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)

別添資料 1 測定感度について

HPSP 装置における測定感度とは、信号強度測定時の交流増幅器 (図 2-2 中⑨；以下ロックインアンプという) へ取り込まれるデータに割り当てられたフルスケールの値を意味している。フルスケールは、測定時に使用される縦レンジのスケールを表すものであり、測定対象元素の推定濃度からロックインアンプに取り込まれる信号強度 (電圧) を調節し、強度/V が極力小さくなるようにフルスケールを割り当てる。図 2-1 を用いて説明すると以下のようになる。



吸収の大きい (濃度の高い) 試料の測定時には、フルスケールを大きく (低感度に) 設定する。



吸収の小さい (濃度の低い) 試料の測定時には、フルスケールを小さく (高感度に) 設定する。

フルスケールを調節することで、吸収の大小に関係なく同じ分解能でデータを取得することができる。このことにより、微弱な吸収を持つ試料に対しても感度良く測定ができ、従来の吸光光度法では通常測定困難な吸光度範囲の測定が可能となる。

別添資料 2 高感度吸光光度装置 (HPSP) のキャリブレーション設定方法

1. 装置の起動

装置の電源投入後、コントローラを次のように設定する。

HALOGEN : ON

DETECTOR : MODE/MANUAL Si

METER SELECT : DC AMP

MONOCHRO : MODE/FREE

FILTER : -----

2. モノクロメータを波長 [400 nm] に設定する。

3. 光源集光系のシャッターを閉じる。(PULL)

コントローラのデジタルパネルメータの表示が [0V] になるように [DC AMP ZERO ADJ] で調節する。

4. シャッターを開ける。

5. ダブルビーム光学系のサンプル光シャッターを [CLOSE] 側に回す。

6. ND フィルタのカウンタを [00.00] に合わせる。

7. デジタルパネルメータの値が [0.25] になるようにモノクロメータの入出射口に取り付けられたスリットを調節する(目安としてスリット幅は 1~2mm 位)。

8. METER SELECT スイッチを LOCK-IN に切り替える。

9. デジタルパネルメータの値が [5V] になるようにロックインアンプの SENSITIVITY を調節する(目安として 112mV 位)。このときの値を PC に入力する。同時に PHASE も合わせる。

10. サンプル光シャッターを開ける。

11. モノクロメータを波長 [550 nm] に設定する。

別添資料 3 検出限界値の求め方

IUPAC の定義 (1976 年勧告) では, 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。

$$x = g(c)$$

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,

$$S = \frac{dx}{dc}$$

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

$$x_L = \bar{x}_b + 3s_b$$

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

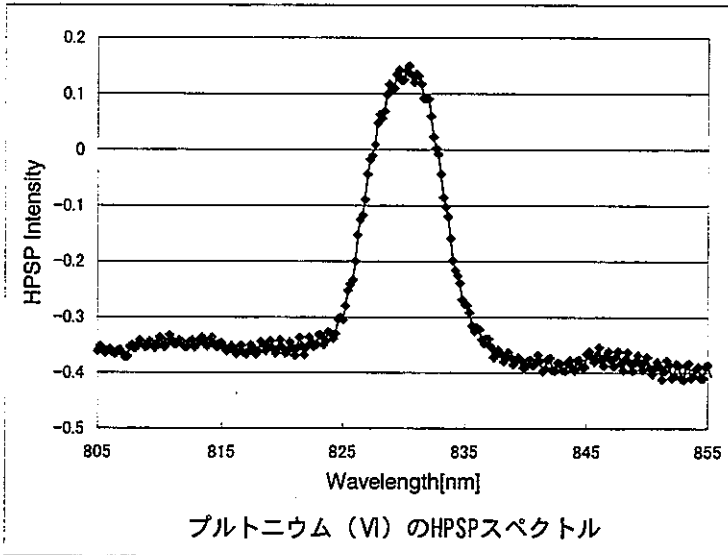
$$C_L = \frac{x_L - \bar{x}_b}{S}$$

で得られる。

別添資料 4 実際のデータを使ったフーリエ解析手法

1. HPSP データを取得する。

波長[nm]	データ
855.8	-0.39101
855.6	-0.38943
855.4	-0.40647
855.2	-0.403
855.0	-0.38596
.	.
.	.
.	.
.	.
.	.
805.6	-0.36418
805.4	-0.35661
805.2	-0.35219
805.0	-0.36103
804.8	-0.3585



2. スペクトルのピークを中心としてデータ数 N を決定する。

$N = 2^n$ *この場合、256 ポイント

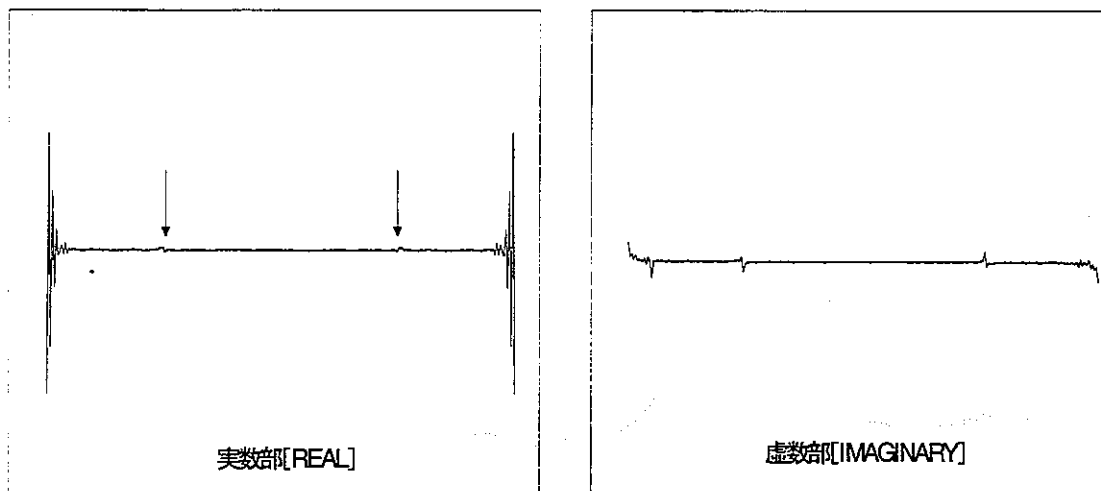
3. 高速フーリエ変換を実施する。

*マイクロソフトエクセルの分析ツールコマンドにて実行。

$Y(k) = A(k) - iB(k)$ の形式で出力される。

高速フーリエ変換 (FFT)
-76.1339890933333
-17.5614585497584+2.22992219906144i
14.2485935263582+0.584212704745982i
-11.761284305286+0.905234458861534i
7.10954204274748+0.281819691058089i
.
.
.
.
.
-4.5171153208858-0.713791910290836i
7.10954204274748-0.281819691058119i
-11.761284305286-0.905234458861467i
14.2485935263582-0.584212704746052i
-17.5614585497584-2.22992219906134i

4. 実数部 ($A(k)$) と虚数部 ($B(k)$) に分けてグラフ化する。



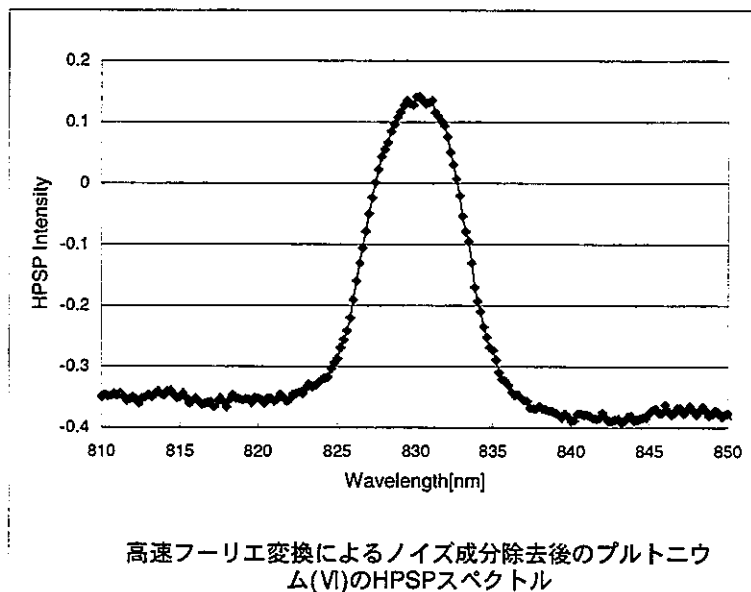
文献¹⁰より、ローレンツ (Lorentzian) 曲線のように原点に対称な図形パターンでは DFT は実数部分だけに現れ、原点に非対称な図形パターンでは実数部分、虚数部分の両方が現れる。今回は、原点对称に近くなるようなデータのサンプリングを行っているので、虚数部分に DFT が現れることはゼロではないにせよ考えにくい。よって虚数部分にノイズ成分が含まれていると考えられる。

また、実数部分の矢印部も不規則に現れることから、ノイズ成分であると考えられる。

5. 上記結果に従い、ノイズ成分を除去する。

高速フーリエ変換 (FFT)		ノイズ成分除去
-76.1339890933333		-76.1339890933333
-17.5614585497584+2.22992219906144i		-17.5614585497584+2.229922199061440i
14.2485935263582+0.584212704745982i	→	14.2485935263582+0i
-11.761284305286+0.905234458861534i		-11.761284305286+0.905234458861534i
7.10954204274748+0.281819691058089i	→	7.10954204274748+0i
.		.
.		.
.		.
.		.
-4.5171153208858-0.713791910290836i		-4.5171153208858-0.713791910290836i
7.10954204274748-0.281819691058119i	→	7.10954204274748-0i
-11.761284305286-0.905234458861467i		-11.761284305286-0.905234458861467i
14.2485935263582-0.584212704746052i	→	14.2485935263582-0i
-17.5614585497584-2.22992219906134i		-17.5614585497584-2.22992219906134i

6. 逆フーリエ変換を行い，グラフ化する。



最後に逆フーリエ変換を行い，元の形に戻した。完全にはノイズを除去することはできなかった。本手順通りに作業を行うと，かなりの時間を費やすため，マクロ等をあらかじめ準備しておく必要がある。

別添資料 5 Dixon の棄却検定方法¹²

適用

疑わしい値が1個（最大値または最小値）だけの場合の検定に適用する。

概要

この方法は、旧 ISO5725-1981 に採用されていたが、改訂 ISO5725-1992 では削除された。理由としては、パソコン等の計算機の普及によりこの方法の計算が簡単というメリットが減少したことにある。しかしながら、この方法は他の検定法との比較検討結果でも大差はないし、現在でも国内外で広く利用されているので、JISZ8402-1991 では削除されていない。

方法

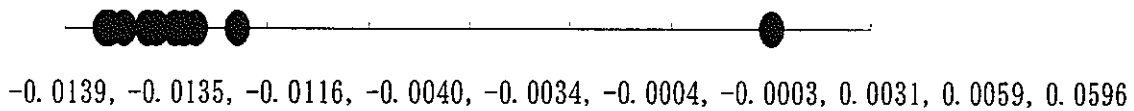
疑わしい値 X_n を検定するためには Dixon の表を用いる。この表の棄却限界値以上ならば疑わしい値を危険率 $\alpha\%$ で捨てることができる。

表 最大値または最小値を検定するときの棄却限界 (Dixon の表)

データ数 n	計 算 式	有意水準		
		0.10	0.05	0.01
3	$r_{10} = (x_2 - x_1)/(x_n - x_1)$: 最小値が疑わしいとき $= (x_n - x_{n-1})/(x_n - x_1)$: 最大値が疑わしいとき	0.886	0.941	0.998
4		0.679	0.765	0.889
5		0.557	0.642	0.780
6		0.482	0.560	0.698
7		0.434	0.507	0.637
8	$r_{11} = (x_2 - x_1)/(x_{n-1} - x_1)$: 最小値が疑わしいとき $= (x_n - x_{n-1})/(x_n - x_2)$: 最大値が疑わしいとき	0.479	0.554	0.683
9		0.441	0.512	0.635
10		0.409	0.477	0.597
11	$r_{21} = (x_3 - x_1)/(x_{n-1} - x_1)$: 最小値が疑わしいとき $= (x_n - x_{n-2})/(x_n - x_2)$: 最大値が疑わしいとき	0.517	0.576	0.679
12		0.490	0.546	0.642
13		0.467	0.521	0.615
14	$r_{22} = (x_3 - x_1)/(x_{n-2} - x_1)$: 最小値が疑わしいとき $= (x_n - x_{n-2})/(x_n - x_3)$: 最大値が疑わしいとき	0.492	0.546	0.641
15		0.472	0.525	0.616
16		0.454	0.507	0.595
17		0.438	0.490	0.577
18		0.424	0.475	0.561
19		0.412	0.462	0.547
20		0.401	0.450	0.535
21		0.391	0.440	0.524
22		0.382	0.430	0.514
23		0.374	0.421	0.505
24		0.367	0.413	0.497
25		0.360	0.406	0.489

実 例

ブランク試料の測定値 (n=10) の中の疑わしい値 X10 (0.0596) を検定する。



この場合, n=10 であるから Dixon の表から次式によって r_{11} を計算する。

$$r_{11} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2} = \frac{0.0596 - 0.00586}{0.0596 + 0.0135} = 0.735$$

この値は Dixon の表の棄却限界値 0.597 ($\alpha=0.01$) より大きいからデータ 0.0596 は危険率 1%で捨てることができる。