

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
2001. 6. 6
変更する。

[技術情報室]

赤外線分析法によるUF₆中のHFの分析

Infrared Analysis of Hydrogen Fluoride in
Uranium Hexafluoride

1980年8月

動力炉・核燃料開発事業団
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)
2001

1980年8月7日

赤外線分析法による UF_6 中の HF の分析



Infrared Analysis of Hydrogen Fluoride in
Uranium Hexafluoride

実施責任者	大西 絃	一 *
報告者	加藤木 賢	賢 *
	桧山 敬	敬 *
	大内 義房	房 *

期 間 1980年4月～1980年7月

目 的 六フッ化ウラン中の HF の分析方法を確立する

要 旨 濃縮ウランに使われる UF_6 中には不純物として HF が存在する。この HF の分析法として 0.05 wt % 以下を確実に検出できる方法を早急に確立することが受入分析、品質管理分析上最も重要である。

そこで検討した分析方法は UF_6 の試料管を HF 試料調整装置に接続し、 UF_6 ガスを赤外吸収セルに取り出し、規定量の UF_6 を採取する。採取した UF_6 ガスを赤外分光装置を用いて、HF の振動回転吸収スペクトルを測定する。あらかじめ作成した純 HF 検量線より HF 量を算出し定量する。

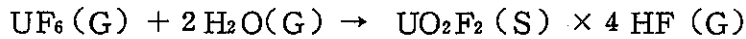
定量限界は HF ガス 0.3 Torr であり、HF 量が約 4.5 Torr のとき C.V % が 3 % の精度で分析が可能である。

目 次

1. 緒 言	1
2. 分析装置	2
2-1 HF 試料調整装置	2
2-2 赤外分光装置	3
3. 分析操作	4
4. 検討実験	6
4-1 従来法よりの改善点	6
4-2 赤外スペクトル	6
4-3 HF の吸着放置時間	8
4-4 純 HF 検量線の作成	8
4-5 くり返し精度および日間変動	11
4-6 UF ₆ ガス共存下における HF 吸光度と純 HF 検量線との比較	13
4-7 実分析試料の分析結果	14
5. 結果および考案	15
6. 参考文献	16

1. 緒 言

現在、人形峠事業所では濃縮パイロットプラントが本格的に運転を開始し、またUF₆転換パイロットプラントの運転開始も真近に控えている。それらの原料及び製品であるUF₆の受入分析および品質管理分析において、主な不純物であるHFは分析方法の確立が急がれていた。

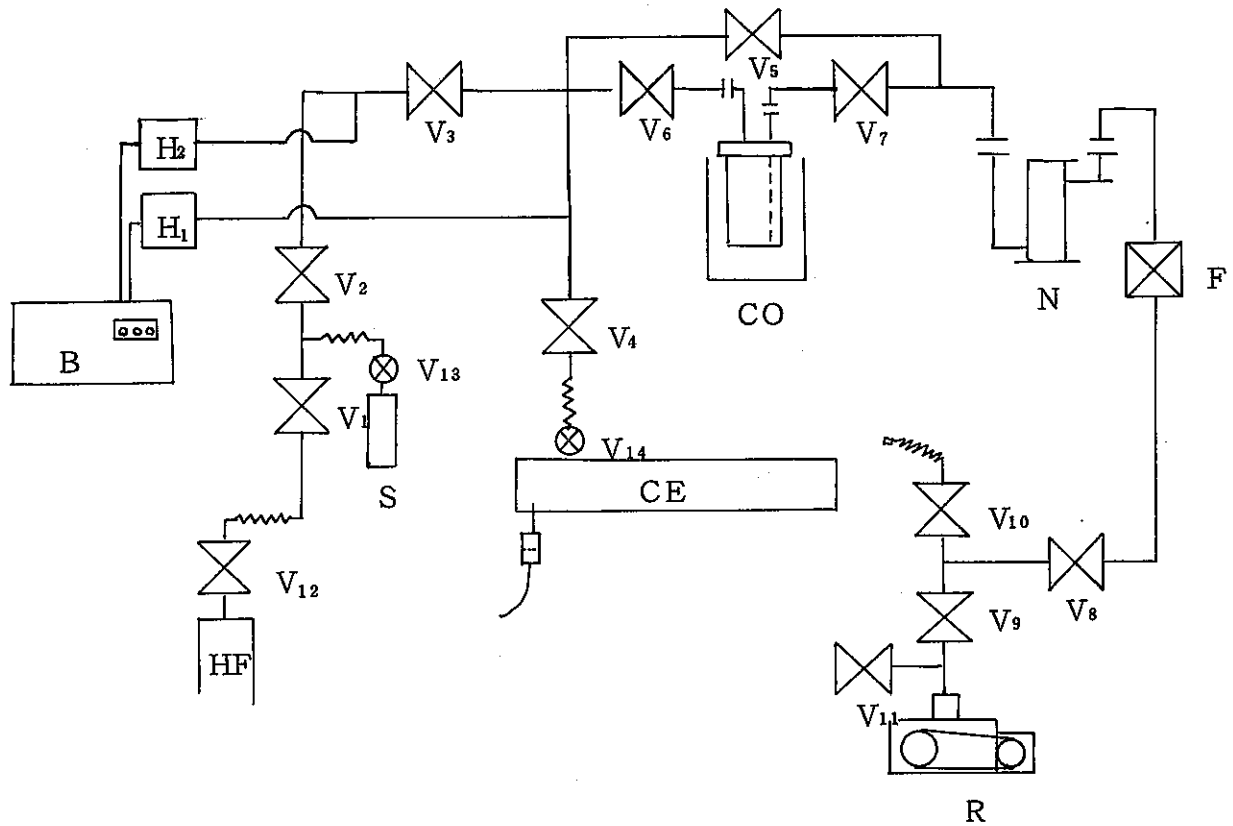


周知のように、HFは非常に腐食性が強く、その上いろいろな物質表面への吸着性も大きい。これらの性質がHFの定量分析を困難にしている。現在までに行なわれたHFの直接定量法のうち有望と思われるものとしては、ガスクロマトグラフ法、質量分析法および赤外線分析法があげられる。これらの分析方法のうち最後に上げた方法は、分析操作そのものも非常に簡単であり、かつ耐HF材料として優れているCaF₂を赤外セルの窓板として使用できるという大きな利点がある。すでにこの方法は、「原子力学会誌Vol. 17, No. 2 (1975) 赤外線分析法によるUF₆中のHFの分析」としても紹介があり、著者らも同様な方法で検討を重ねてきた。しかしながら安定な測定ピークでもって低い定量下限を得ることはむずかしく、必要条件を満たすことはできなかった。そこで赤外分光装置や吸収セルに改良を加え、定量下限を低くすることにより、実際のUF₆試料中のHFを定量できるようにした。

2. 分析装置

2-1 HF 試料調整装置

本装置は前面開閉型フード（高さ 2 m，幅 1.5 m，奥ゆき 0.6 m）内に、図 1 に示すように上下段に分れて組み込まれている。赤外吸収セル（以下セルという）の加熱は、赤外分光装置から配線し、アダプターをもうけて取りはずしのきくようにしてある。又 V₁₂ から NaF トラップまでの系はリボンヒーターで常時 30 ~ 40°C に加熱している。



- | | |
|--|---------------------------------------|
| S ; UF ₆ サンプル | V ₁ ~V ₁₄ ; バルブ |
| CO ; コールドトラップ | N ; NaF トラップ |
| CE ; 赤外吸収セル (40°C 保持) | F ; 粉じんろ過器 |
| H _{1,2} ; バラトロン真空計ヘッド
(H ₁ ; 100 Torr用 H ₂ ; 10,000 Torr用) | R ; ロータリーポンプ |
| B ; バラトロン真空計 | HF ; HF ポンペ |

図 1 HF 試料調整装置

- ロータリーポンプ； アルカテル直結型（排気速度 50 ℓ/min）
真空計； 隔膜型バラトロン真空計（100 Torr用, 10,000 Torr用）
バルブ； NUPRO社製, Hoke社製
導管； SUS-316 $\frac{1}{2}$ or $\frac{1}{4}$ インチ
HFガス； Matheson社製 99.9%
赤外吸収セル； SUS-316製, 内面テフロンコーティング 窓板； CaF₂,
径； 10 cm, 長さ； 50 cm, 容積； 約 4 ℓ

2-2 赤外分光装置

本装置は Sampling した HF を測定するものであり, 次の装置から成立っている。

赤外分光器； 日本分光製 IRA-2B 改良型

増幅器； 日本分光製

記録計； 日立レコーダー 056

赤外分光器には, 温度調節ができる加熱装置が付いており常時セルを加熱している。又 Reference 側も同様に加熱し, 測定を開始する 2 時間前には真空ポンプで真空 (10^{-3} Torr 以下) に引いておく。

3. 分 析 操 作

作 業 手 順	備 考
<p><HF 試料調整></p> <p>(1) $V_{10\sim 14}$ のバルブ以外のバルブを開けて、10^{-3}Torr 以下に真空引きする。</p> <p>(2) $V_{6\sim 7}$ を閉じ、セルを取り付けて同様にセル内を排気する。</p> <p>(3) V_2 を閉じ、V_{12} を開けてHFを取出しすぐ閉める。</p> <p>(4) V_5 を閉じ、V_2 を開けて必要とするHFを真空計の値を読みながら加える。</p> <p>(5) 1時間放置後、真空計の圧力 (Torr) を読みとり、V_{14} と V_8 を閉じ V_2 および V_5 を開けて導管内の HF を NaF にトラップする。V_8 を除々に開けて引き、完全にHFを取り除く。</p> <p>(6) V_4 を閉じて、セルを装置から取りはずし、赤外分光装置でHFを測定する。</p>	<p>(1) 一番真空のよい所で真空計の目盛を 0 に合わせる。</p> <p>(4) 手早く何回かに分けて入れるとよい。</p> <p>(5) $V_{12} \sim V_2$ の系は後で引いてもよい。</p>
<p><UF₆ 試料調整></p> <p>(7) 3-(1)~(2)の操作を行ない、UF₆ サンプルを取付ける。</p> <p>(8) V_1 と V_5 を閉じてから V_{13} を開けてUF₆ サンプルをセル内に充填する。</p> <p>(9) 20~30分放置後、真空計の圧力 (Torr) を読みとり、V_{14} と V_8 を閉じてから V_6 を開けて導管内のUF₆ をコールドトラップ内に補集し、V_7 を開けてHFをNaFトラップに吸収させ、V_8 を除々に開けて完全に導管内のUF₆ およびHFを取除く。</p> <p>(10) V_4 を閉じてセルを装置から取りはずし、赤外分光装置でHFを測定する。</p>	<p>(7) コールドトラップに液体窒素を充填しておく。</p> <p>(8) この時の圧力が80~100TorrになるようにSamplingしてもらおう。</p> <p>(9) Samplingをしている間、V_7 を開けてコールドトラップ内を真空に引いておく。 この時の圧力を T_2 とする。</p>
<p><HF 測定></p> <p>(11) セルを赤外分光装置にセットし、波長 $4100^{-1} \sim 4000^{-1}$ までの間を3回くり返して測定する。</p>	<p>(11) Reference側のセルはあらかじめ、真空引きしておく。</p>

作 業 手 順	備 考
(12) 求めた検量線から試料中のHF分圧を算出する。	(12) この時の圧力を T_1 とする。

UF₆ 中のHF含有量 (wt%)

$$A = \frac{20 T_1}{352 T_2 - (352 - 20) T_1} \times 100$$

A ; UF₆ 中のHF含有量 (wt%)

T_1 ; HF分圧

T_2 ; 全圧

20 ; HF分子量

352 ; UF₆ の分子量

4. 検 討 実 験

4-1 従来法よりの改善点

赤外分光装置 (IRA-2B) を 50 cm セルを組み込める様に改造し、検討を進めてきたが、ノイズや吸収ピークがあり不適當であるため、低い濃度の HF を測定することが困難であった。よってこれらの装置やセルを工場にて改造し、良好な結果が得られたのでその概要を記す。

(1) SN比の改善

ノイズが大き過ぎるので Time Constant をつけ電気系のレスポンスを多少悪くする。そのかわりに回析格子を 200 本/mm から 300 本/mm にし、分解能を上げると同時に感度も良くした。

(2) 4000 cm^{-1} 付近の吸収ピーク

HF 測定最適ピークのある 4000 cm^{-1} 付近にフィルターの吸収があり最適な HF のピークが得られなかった。よってフィルターの位置を 3000 cm^{-1} 付近につらし、装置を HF 測定専用とするため、測定波数範囲を 2000 cm^{-1} ~ 5000 cm^{-1} に合わせた。

(3) ベースライン下降補正

光学系の再調整によりベースラインの下降を補正した。

(4) セル加熱ヒーターの取付

セルの回りにヒーターを取付け、常時 40°C に加温し UF_6 ガスがセル内の一部に吸着しないよう活性化させる。また赤外分光装置から試料調整装置までリード線を引き、取外しのできる様にした。

(5) コールドトラップの改良

SUS-316 製のコールドトラップを、中の見える樹脂製に変えトラップの状態が観察できるようにした。また取外しも簡単なようにゴムパッキングによるシメ付方法にした。

4-2 赤外スペクトル

代表的な HF 分子のスペクトルを図 2 に示す。この図には 11 本の振動回転吸収帯が示されているが実際にはこれらの吸収帯以外に、さらに高・低両波数側に数本ずつの吸収帯が観測される。2 原子分子の性質から吸収帯中心 3961.64 cm^{-1} に Q 枝は存在しない。観測されている吸収帯は R 枝と P 枝である。

各吸収帯の吸光度は図 3 に示す方法でベースラインを引き高さ h を決定した。

測定するピークは P 枝については水分等の影響を受け易く、又ベースラインも安定しないので除外し、R(0) (4006 cm^{-1})、R(1) (4040 cm^{-1})、R(2) (4080 cm^{-1}) のピークについて検討を行なった。

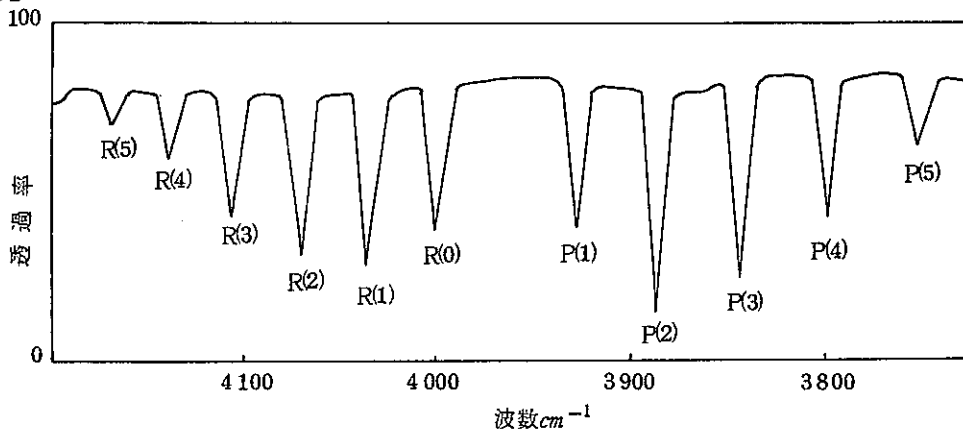


図2 スペクトルピーク

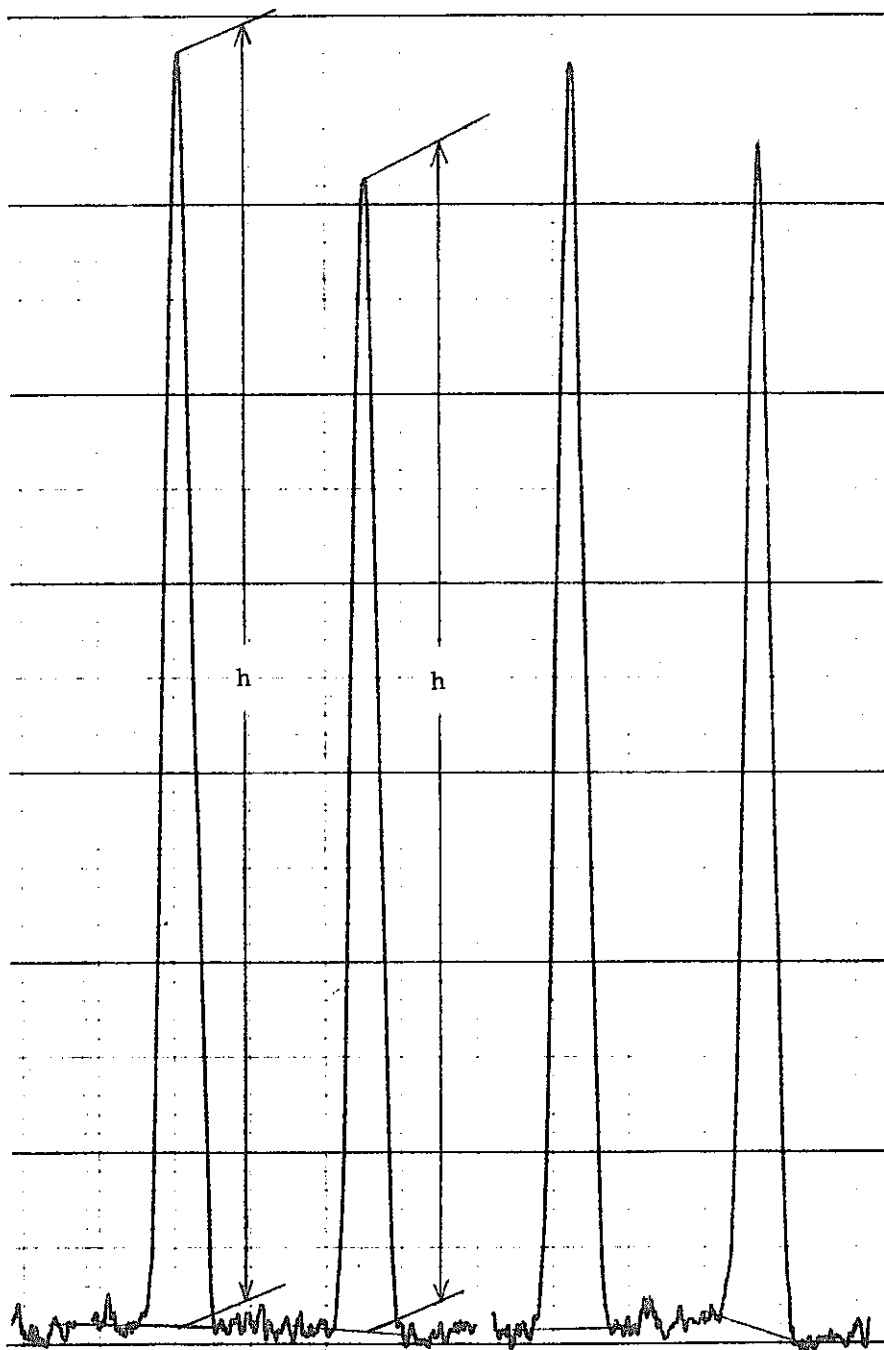


図3 スペクトルピーク高さ

4-3 HFの吸着放置時間

セル内にHFを充填する際、HFは時間とともに導管内やセル内に吸着して減少していく。図4に放置時間と吸着減少圧の関係を示した。図からわかるように時間とともに減少カーブはゆるくなる。よって放置時間は1時間と決定した。尚、UF₆中のHFについても同様なカーブをえがく事を確認している。

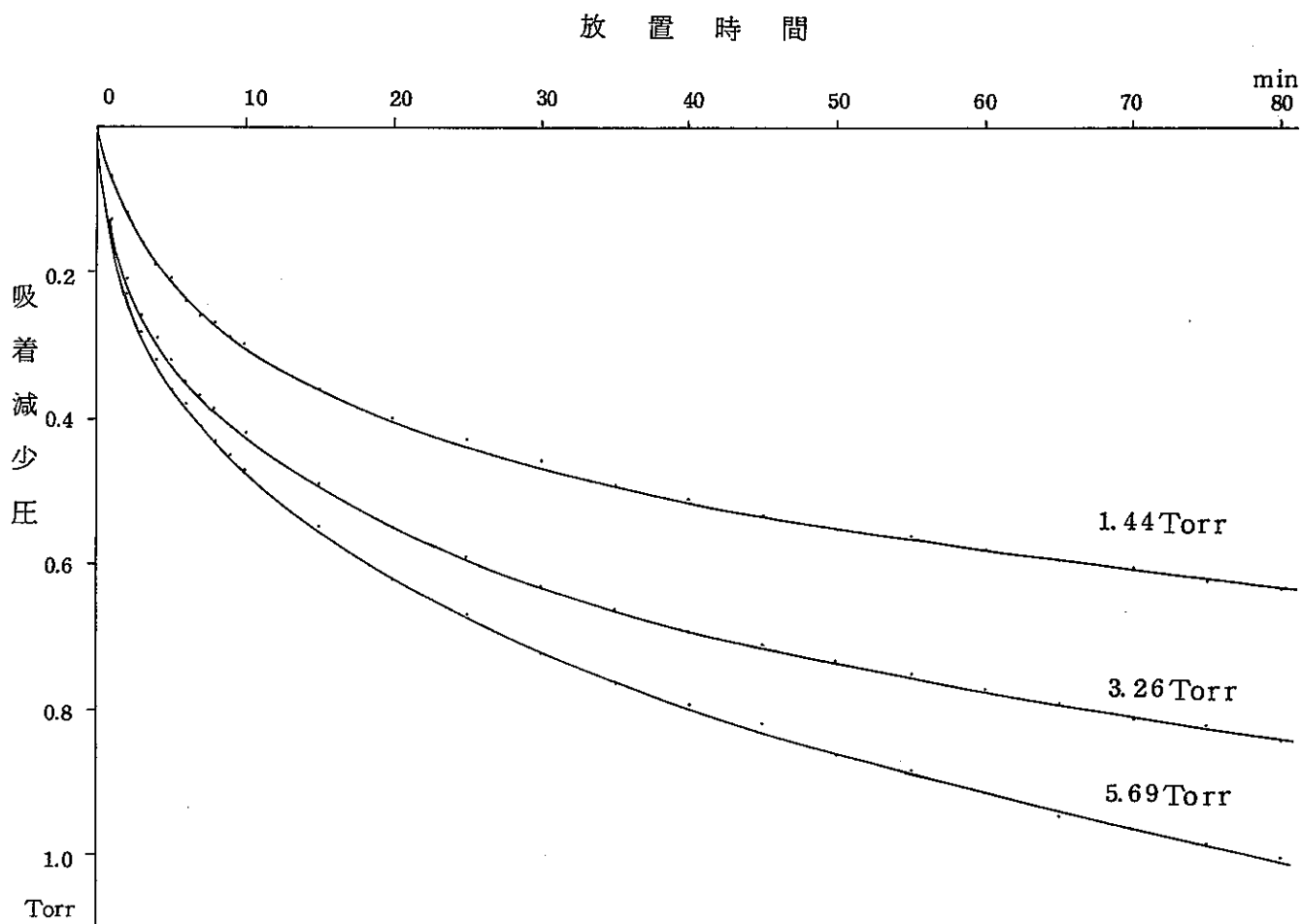


図4 吸着放置時間

4-4 純HF検量線の作成

分析操作の作業手順に従って検量線を作成した。HFの圧力範囲は、実分析試料の必要性から9 Torrまでとしたが、約30 Torrまでは直線性を示す事が確認されている。検量線の1例を図5~6に示す。R枝の0, 1, 2のピークともそれぞれ直線関係が成立していることがわかる。各測定点は3 or 6回のくり返し測定の平均値で、範囲は信頼率99%の値である。

SN841-80-51

S 55. 6. 30 ~ 7. 3

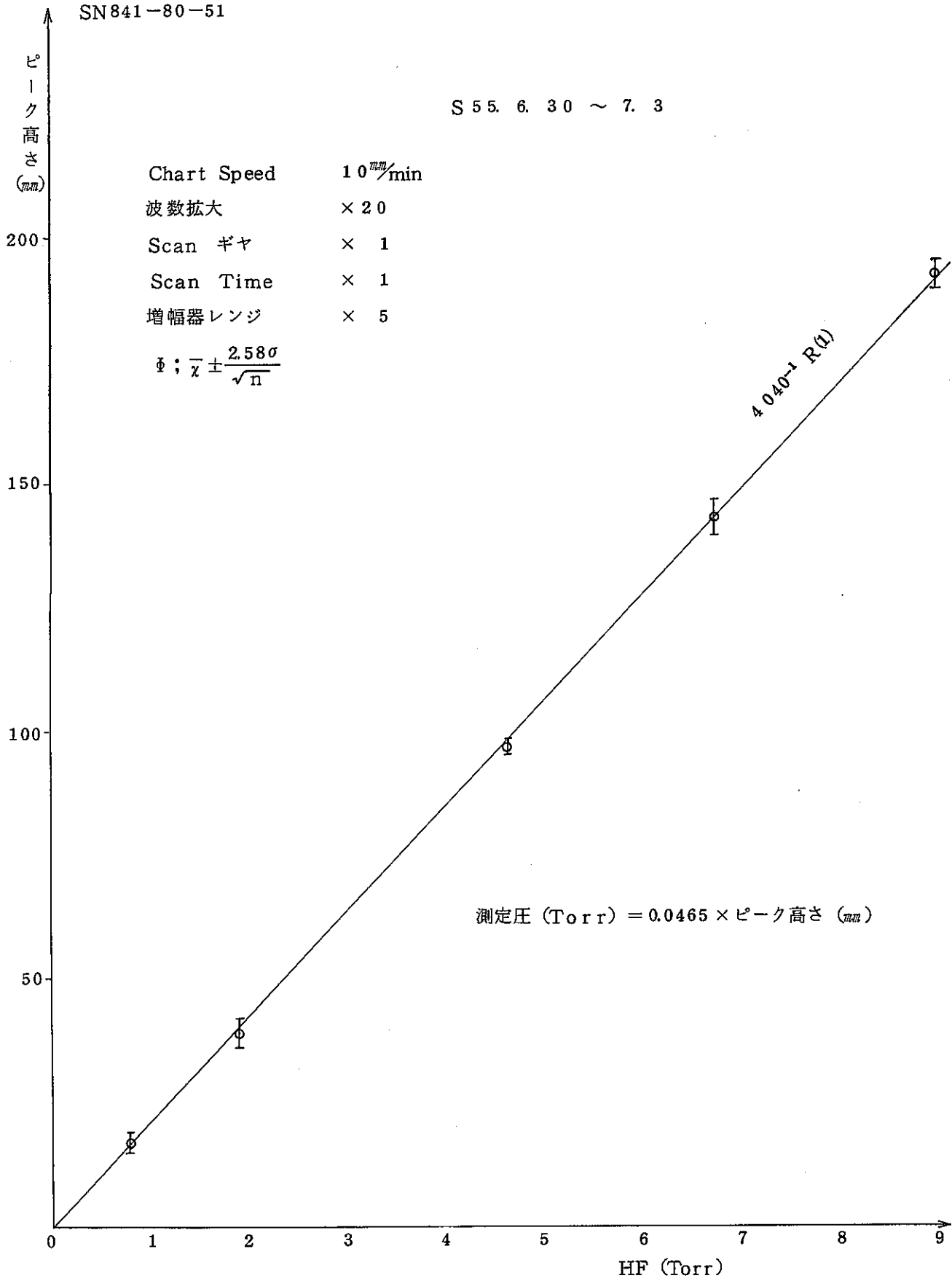


図5 HF 検量線

SN841-80-51

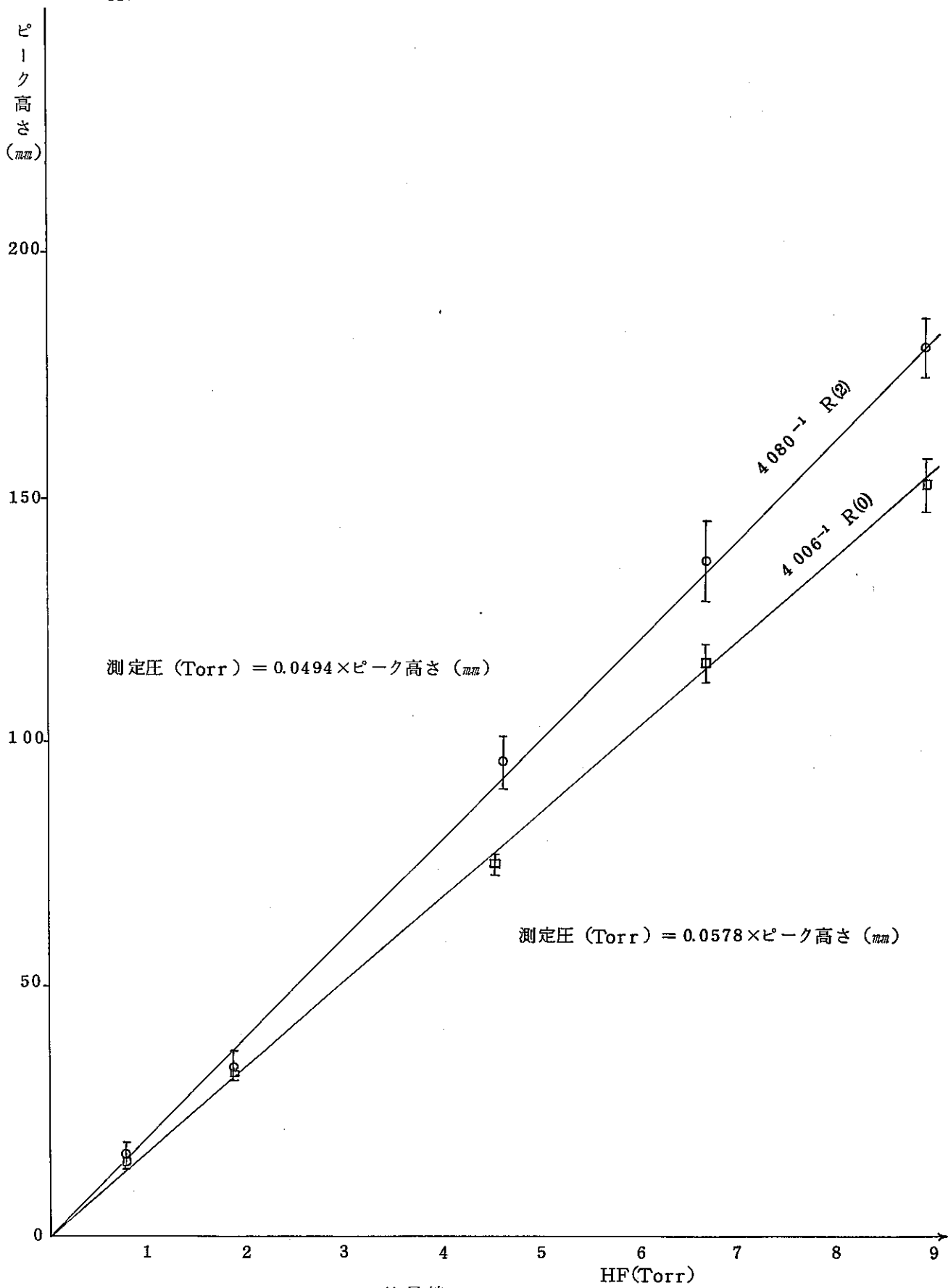


図6 HF検量線

4-5 くり返し精度および日間変更

HF濃度の異なる測定ピークについて、くり返し測定したときの測定精度を表1に示した。これから最も大きいR(1)のピークでの標準偏差は測定ピークの高さが約15~90 mmのとき2~3.5の範囲内に入る。

検量線が経過時間によって変化するか否かを調べたのが表2である。始めに約8.5 TorrのときのR(1), (2), (0)枝のピークを測定し、4日後および9日後に同様な測定を行ない、圧力補正した値を分散分析した。分散分析表よりR(1), R(0)のピークについては信頼率95%で有意差はなく、R(2)枝については信頼率99%で有意差はなかった。この結果からどのピークについても日間による有意な変動はなく、同一検量線をつづけて使用することが可能である。

表1 くり返し精度

測定圧 (Torr)	測定 ピーク	測定ピーク高さ (mm)					\bar{x}	σ	C.V (%)
0.76	R(1)	20 17	17	16	14	18	17.0	2.0	11.8
	R(2)	16 17	16	19	19	13	16.7	2.3	13.5
	R(0)	14 14	15	17	16	14	15.0	1.3	8.4
3.05	R(1)	64 66	64	72	63	66	64.5	3.5	5.4
	R(2)	60 61	58	63	57	56	57.9	3.0	5.1
	R(0)	53 54	53	51	49	52	52.6	2.6	5.0
8.88	R(1)	193 192	196	189	195		192.3	2.9	1.5
	R(2)	188 175	187	177	177		180.0	5.9	3.3
	R(3)	156 145	157	151	157		152.2	5.3	3.5

表 2 日 間 変 動

R (1)枝			INPUT DATA			
A 1	193	196	189	195	192	189
A 2	195	206	193	197	191	199
A 3	197	202	192	203	199	196

BUNSAN BUNSEKI TABLE

YOIN	S	f	V	F
A	0.1121E+03	2	0.5606E+02	3.15
E	0.2670E+03	15	0.1780E+02	

R (2)枝			INPUT DATA			
A 1	188	187	177	177	175	176
A 2	184	193	191	186	181	182
A 3	193	187	185	189	188	189

BUNSAN BUNSEKI TABLE

YOIN	S	f	V	F
A	0.2314E+03	2	0.1157E+03	5.32*
E	0.3263E+03	15	0.2176E+02	

R (0)枝			INPUT DATA			
A 1	156	157	151	157	145	147
A 2	158	159	152	162	147	145
A 3	155	160	159	154	154	160

BUNSAN BUNSEKI TABLE

YOIN	S	f	V	F
A	0.7233E+02	2	0.3617E+02	1.28
E	0.4237E+03	15	0.2824E+02	

4-6 UF₆ ガス共存下におけるHF吸光度と純HF検量線との比較

3節の分析操作をもとに、UF₆ ガス共存下におけるHFのR(1)、R(2)、R(0)枝吸収帯の吸光度を測定した。

両者の比較はまずUF₆ 中のHFを測定し、そのピーク高から4-4で求めた各々の検量線より測定圧を求めた。それらの結果を表3に示す。R(1)枝を基準にR(2)、R(0)枝を分散分析し、それらの間に有意差があるかどうか、つまり純HF検量線と同じ比率のピークが得られるか否かを検定した。結果はR(2)枝についてはどれも有意差はなく、R(0)枝について①は信頼率99%で③は信頼率95%で差があり、99%で差がないということがわかった。又①のUF₆ 中に純HFを規定量添加し、各々のピークにおける収率をみたのが表4である。標準添加法によってはどのピークも収率がよかった。

これらの結果からUF₆ ガスがHFと共存することによりR(0)枝のピークにプラスの影響を与えることがわかる。これは標準添加によっては収率がよいので、もともと何らかの影響でピーク上にゲタをはいていることが考えられる。又R(1)とR(2)枝については有意差もなく、純HFで得られた検量線をそのまま、UF₆ 共存下におけるHFの分析に使用できる。

表3 UF₆ ガス共存下におけるHF測定圧

No	測定ピーク	測定圧 (Torr)			\bar{x}	σ	C.V (%)
①	R(1)	4.14 4.41	4.32 4.46	4.41 4.51	4.38	0.13	3.0
	R(2)	4.30 4.35	4.35 4.40	4.54 4.74	4.45	0.17	3.7
	R(0)	4.80 5.03	4.74 5.09	5.26 5.20	5.02	0.21	4.2
②	R(1)	1.58 1.58	1.49 1.67	1.72 2.00	1.67	0.18	10.7
	R(2)	1.48 1.48	1.78 1.73	1.78 1.68	1.66	0.14	8.5
	R(0)	1.62 1.68	1.79 2.02	1.91 1.97	1.83	0.16	8.8
③	R(1)	1.30 1.35	1.30 1.39	1.16 1.49	1.33	0.11	8.2
	R(2)	1.14 1.38	1.14 1.28	1.24 1.28	1.24	0.09	7.4
	R(0)	1.39 1.56	1.33 1.50	1.62 1.68	1.51	0.13	8.9

表 4 純 HF の標準添加

UF ₆ 試料圧 (Torr) 79.89		計算上のピーク高さ (mm)					
UF ₆ 中の HF 圧 (Torr) R(1) 4.38		R(1) 138.4					
R(2) 4.45		R(2) 131.6					
R(0) 5.02		R(0) 122.3					
添加した HF 量 (Torr) 2.05							
測定ピーク	測定ピーク高さ (mm)			\bar{x}	σ	C.V(%)	収率 (%)
R (1)	140	139	138	140.3	2.6	1.8	101
	144	138	143				
R (2)	129	130	131	131.0	6.4	4.9	100
	129	143	124				
R (0)	125	122	128	124.8	1.9	1.6	102
	125	124	125				

4-7 実分析試料の分析結果

ウラン濃縮部より依頼された UF₆ 試料の、HF の分析結果を表 5 にまとめた。

表 5 実試料分析結果

No.	試料圧 (Torr)	ピーク高 \bar{x} (N=6)	HF 分圧 (Torr)	HF (wt %)
1	35.43	55.2	2.565	0.44
2	22.39	42.7	1.984	0.55
3	76.13	65.7	3.053	0.24
4	89.97	87.2	4.052	0.27
5	93.00	55.5	2.579	0.16
6	91.30	60.0	2.788	0.18
7	44.35	186.2	8.653	1.36
8	14.39	169.2	7.863	6.41
9	30.05	75.5	3.508	0.75

5. 結果および考察

赤外分析法によって、 UF_6 中に共存するHFの定量を検討し、次の結果が得られた。

- (1) HFの振動回転吸収帯のうち、吸光度の大きいR(1)、R(2)枝が定量に好都合である。しかし本法ではより高く、誤差の小さいR(1)枝を使うことにする。
- (2) 純HFの検量線をそのまま UF_6 (1~100 Torr) が共存する場合のHFの定量に利用できる。
- (3) 光路長1 mの赤外セルによるHF圧力の検出限界は0.3 Torrである。これは UF_6 80 Torrで0.02 weight %である。
- (4) くり返し測定による変動係数は、1.33 Torrで8.2%、4.45 Torrで3.0%である。
- (5) 1回の測定に要する時間は約3時間である。

以上のように原研法(原子力学会誌に発表)から、セル10 cm(検出限界0.5~1 Torr)を1 mに変えて検出感度を上げ、又セルを常時40°Cに保持することにより、 UF_6 の偏析をなくして定量できるようにした。しかし、Blankテストの結果、ベースラインが3~5 mmの振幅をもち、定量下限をより小さくする防げになっている。今後この振幅をいかにして小さく出来るかを検討していきたい。

本分析法の改良、検討にあたり、御協力をいただいた日本分光(株)、園城氏、濃縮部開発課、島崎氏に感謝の意を表します。

6. 参 考 文 献

- 1) A. G. Hamlin, et al., "Analysis of Volatile Inorganic Fluoride by Gas-Liquid Chromatography", Anal. Chem. 35, 2037 (1963).
- 2) R. J. Wertz, W. D. Bedge, "The UF_6 -HF Freezing Point Curve and Its Application to a Method of Analysis", K-1418 (1960).
- 3) W. D. Hedge, "Analytical Procedures for Uranium Specifications", K-L-6 40 (1967).
- 4) H. L. Bullard, et al., "Freezing Point Determinations of the UF_6 -HF System", GAT-213 (1957)
- 5) C. J. Rodden, "Current Procedures for the Analysis of UO_3 , UF_4 and UF_6 ", TID-7003 (1956)
- 6) 再処理開発試験室, "乾式再処理防災手引 II 六フッ化ウラン取扱.", JAERI-memo-3662 (1969)
- 7) 堤 健一, " UF_6 取扱上の関連緒問題 " (1970)
- 8) J. Gaunt, "The Infra-red Transmission of Some HF Resistant Materials.", UKAEA AERE-C/M-120 (1951)
- 9) A. M. Deane, "The Estimation of Hydrogen Fluoride in Mixed Gas Systems by Infrared Spectroscopy.", UKAEA AERE-R-3261 (1960)
- 10) D. M. Paphe, "On the use of Infrared for Low Concentration Continuous Fluorine Analysis.", K-1295 (1956)
- 11) 大和田 謙, 曾我 猛, 岩崎又衛, 辻村重男, "赤外分析法による UF_6 中の HF の分析", 日本原子力学会誌, 17 77 (1975)