

本資料は 2001. 6. 6 年 月 日付で登録区分、
変更する。

[技術情報室]

遠隔操作型発光分光分析システムの開発

Development of remote handling type emission spectrometric
analysis system.

1982年11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

に配布す
お、この

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

遠隔操作型発光分光分析システムの開発

Development of remote handling type emission
spectrometric analysis system.



実施責任者 大 西 紘 一 *

報 告 者 菅 沼 隆 * 岡 本 文 敏 *

園 部 次 男 ** 加藤木 賢 *

大 内 義 房 *

期 間 1979年7月 日～1982年3月 日

目 的 高レベル放射性物質研究施設(CPF)の分析セルラインにおける分析対象元素の大巾な
拡大と、分析作業能率の向上を図るため、セル内において遠隔保守が可能な、遠隔操作
型発光分光分析システムを開発する。

要 旨 高レベル放射性物質取扱い施設における分析は、ホットセルを使用した遠隔操作による
分析を余儀なくされる。従来の湿式分析法は、分析操作が複雑なうえに分析対象範囲が
狭く、またセル内においては使用できる試薬類も極度に制限されるため、湿式分析法を
セル内分析法に適用できる範囲は極めて狭い。そこで我々は、各種検討および装置の改
造を実施し、ホットセルにおいて遠隔保守可能な発光分光分析システムを実用化した。
本報告書は、検討および改造の経過と得られた成果について記述した。

改造に使用した装置は、米国 SMI 社製の直流プラズマ発光分光分析装置であり、発光
部である直流プラズマジェットをセル内に設置し、セル外の分光検出部との間に高純度
石英系光ファイバを配設することによりセル内発光部の光情報を伝送可能とした。本シ
ステムの実用化によりホットセル内における多元素同時分析が可能となった。

また直流プラズマ発光法によるガラス固化体中の成分分析法を検討し、アルカリ溶融-
重量希釈法によるセル内分析法を確立した。

* 技術部分析課

** 技術部技術課

目 次

1. 結 言	1
1.1 開発の経緯	1
1.2 概 要	10
2. 直流プラズマ発光分光法	13
3. 高純度石英系MRTファイバ	16
4. 発光分光用ファイバシステムの検討と製作	18
4.1 基礎試験	18
4.2 MRTファイババンドルシステムおよびイメージガイドファイバの検討	23
4.3 直流プラズマ用ファイバスコープシステムの製作と評価	36
5. 遠隔操作型直流プラズマ発光分光分析システムの開発	60
5.1 改造の概要とシステム各部の機能	61
5.2 直流プラズマジェット改造	62
5.3 遠隔操作型直流プラズマジェット（実機）およびジェット用可動式 カバーの製作	104
5.4 直流プラズマジェット周辺機器の製作	115
5.5 セル内分析用機器類の製作	125
6. 総合評価試験	129
6.1 装置および操作条件	129
6.2 模擬廃液（SW-8）の分析	129
6.3 ガラス固化体（FX-5）の分析	131
7. ガラス固化体分析法の検討	133
7.1 ガラス固化体のアルカリ溶融試験	133
7.2 直流プラズマ発光法によるガラス固化体分析法の検討	146
7.3 まとめ	152
8. 遠隔操作型発光分光分析システム操作マニュアル	153
8.1 装 置	153
8.2 準備操作（電極交換）	155
8.3 発光操作	156
8.4 分析操作（マルチチャンネル）	156
8.5 プラズマ停止	160
8.6 ステータスメッセージ（STAT点灯）	161
8.7 トラブルと対策	162
9. 結 語	164

1. 緒 言

1.1 開発の経緯

1.1.1 動 機

昭和 55 年 7 月 CPF 施設建設の途上において、高速炉燃料再処理工程（A ライン）およびガラス固化工程（B ライン）の運転に必要な分析項目と CPF の分析施設における分析設備および分析法を比較検討した結果、ガラス固化工程（B ライン）が必要としている分析項目（安定同位体 Cr, Fe, Ni, Co 希土類元素等）のうち放射能分析を除きほとんど分析が不可能であり、また高速炉燃料再処理工程（A ライン）が必要としている分析項目については、主なものは分析可能であるが、非常に能率の悪い分析法であることが明らかとなった。

(1) ガラス固化工程の分析がほとんど不可能であると判断した理由

ガラス固化工程の分析が放射能分析のみであれば分析は一応可能であるが、この工程でも重要であり、又特徴的な安定同位体（Na, B, Fe, Ni, Cr 希土類元素, 貴金属元素等）の分析は全く分析手段を持たない。またガラス固化体試料の分析を行なう場合、ガラスの溶解は、一般的にフッ化水素酸、過塩素酸、王水等で溶解することになるが、セル内でのフッ化水素酸およびその他ハロゲン化合物はその使用を完全に禁止されている。このためガラスの溶解は困難である。

高レベル放射性廃液の性状は今の所明らかではなくはたして完全な溶液であるかどうか、又スラッジ状のものを含んでいないか等の問題がある。分析を実施する場合は均一な溶液を対象としており、この様な不均一な試料の分析には対応出来ない。

以上の様な問題を総合的に見るかぎり、放射線測定による以外全く分析不可能と判断した。

(2) 高速炉燃料再処理工程の分析上の問題点

全体工程の中ではプルトニウム、ウラン濃度、酸濃度、F.P 濃度等が主な分析対象であり、分析手段として滴定分析、比色分析、けい光 X 線分析、放射線分析により対応することになる。F.P 濃度の低い Pu, U 濃度分析はけい光 X 線分析により分析可能であるが、高レベル廃液ほどではないにしろ、F.P 濃度の高い試料（溶解液等）については F.P 元素の γ 線に妨害されて測定困難と思われる。又けい光 X 線分析装置は現状ではメンテナンスも非常に困難な形状になっているため、もし使用不可能となれば、全ての分析を湿式滴定分析に頼る以外に方法はない。すなわち分析作業の能率は非常に悪く、その上大量の分析廃液を出し、その廃液中には多種類の試薬を含むことになるため、廃液貯槽に余裕がない点を考えると問題が多いと判断した。

1.1.2 対応策

前項(1), (2)の判断結果から至急何らかの対応策を必要とするため、次の様な検討条件を設定した。

- (1) ガラス固化処理工程，高速炉燃料再処理工程から依頼される分析元素の全部を満足することは不可能であるが，可能なかぎり広い範囲の分析元素をカバー出来る装置を検討し，選定する。
- (2) 分析に使用する試薬は，硝酸を基本とし，可能な限り他の試薬を使用しない。
- (3) 現時点ではCPF施設のホットセルの壁はほとんど完成しているため，セルの構造を変更することは不可能である。このため現時点で完成しているセル内に設置することを条件とする。
- (4) 分析セル(CA-5)の内部空間を考えると分析機種は一種類で一台設置以上は考えない。
- (5) 分析装置の検討，改造，製作，設置までをCPFホットテストまでに完了させるものとし，1.5ケ年をタイムリミットとする。

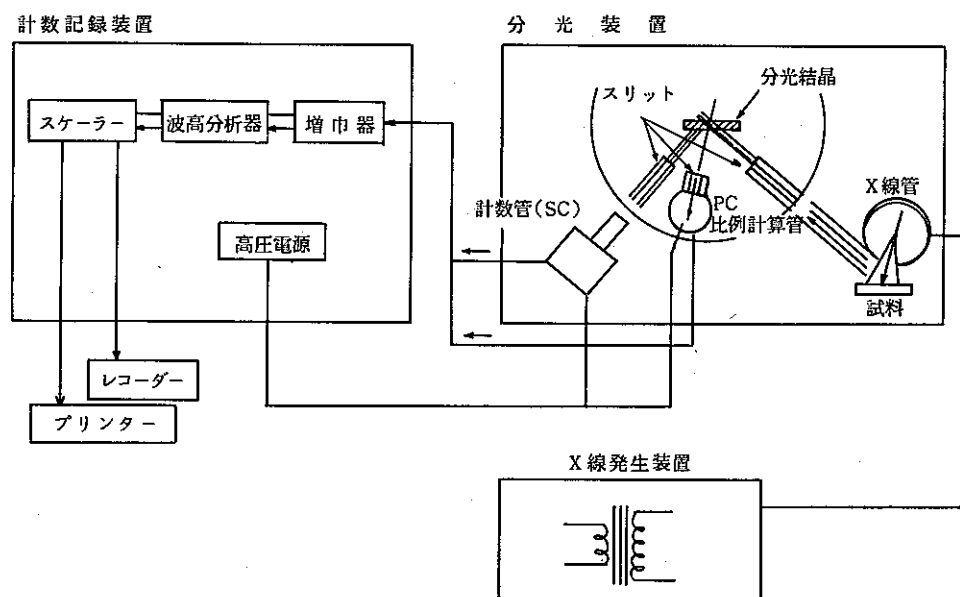
1.1.3 分析装置の選定

上記の様な条件に従って次の様な検討を行った。

検討の対象として，現状の機器分析装置のうち，けい光X線分析装置，原子吸光分析装置，発光分光分析装置を選定した。

(1) けい光X線分析装置

本装置はこの時点でCPF分析セルCA-5に一台設置されている。この分析法は，X線発生装置により発生したX線を分析試料に照射し，励起された試料中の元素から発生する低



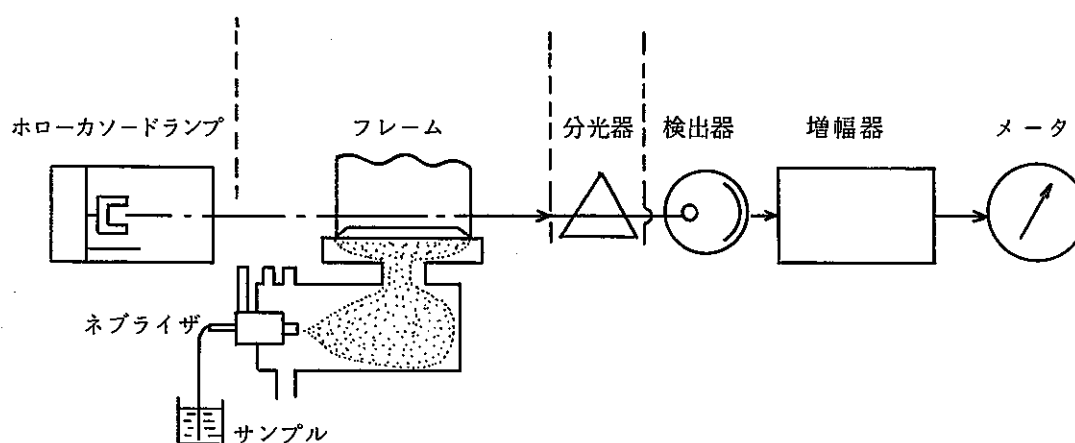
けい光X線分析装置

エネルギー特性X線を検出することにより分析することを原理としている。しかし、ホットセル内の分析対象試料は、ほとんどが高放射性物質であり、本分析原理に対して当然大きな分析妨害要因となる。特にガラス固化工程の要求である低原子番号の対象元素はけい光X線のエネルギーが特に低いため分析不可能と判断した。

(2) 原子吸光分析装置

原子吸光分析装置は、現在の再処理工場分析課においてグローブボックスに設置し分析を実施している。この分析法は高温で金属元素を蒸発させて原子化し、特定波長の光の吸収量を測定して分析するため、けい光X線のような放射線による妨害はない。しかし原子吸光分析法は原理的に単元素を順次に分析するため、多元素を分析するには長時間を必要とし能率が悪い。又原子吸光分析法は非常に分析感度が高く、一般分析には有効であるが、セル内分析では試料の希釈倍率が大きくなり、希釈による誤差、および試料間のクロスコンタミネーション等の問題が有る。

最も重要な問題として、セル内に装置を改造して設置する場合、不可能ではないが、CPF内の分析セルが完成している時点では非常に困難である。また超ウラン元素等の分析も不可能である。これらを考え合わせた結果次に示す発光分光分析法が有利であると判断した。



原子吸光分析装置

(3) 発光分光分析装置

発光分光分析法は試料を高温（5,000°K以上）にして励起発光させ、分光器により発光スペクトルを測定し、そのスペクトル線およびスペクトル線強度から目的元素を分析する方法である。発光分光分析法は原子吸光分析法と同様に放射線による妨害を考える必要がない。また試料中の多元素を同時に分析することが可能であり分析作業能率が非常に良い。

原子吸光分析では超ウラン元素の分析が原理的に不可能であるが、発光分光分析の場合同

位体効果のような問題点が残るにしても原理的には分析可能と考えられる。また、ホットセル内で発光分光分析を実施することが可能ならば、各種の試薬を含み、取扱の最も困難な分析廃液量を極度に少なく出来る等の大きな利点がある。しかしホットセル内に設置した発光分光分析装置の実績はこれまでほとんど報告されていないため装置の改造の可能性およびセル内発光部からの光の取出し方法、ガラス試料をハロゲン化合物を用いなくて溶解することの可能性等多数の問題点がある。

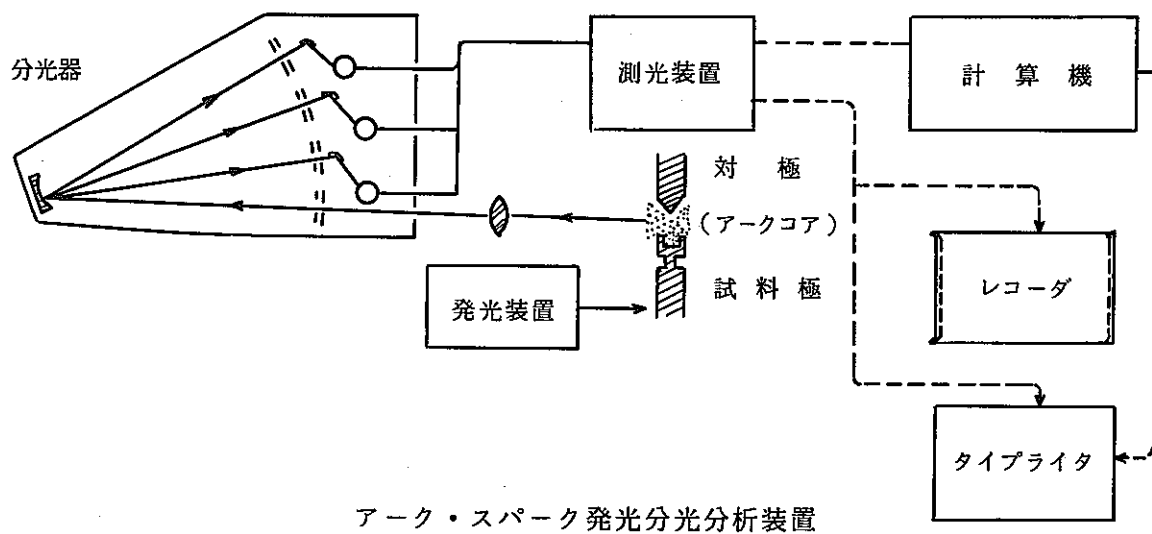
以上の様な結果から総合的に考えると発光分光分析法に大きな利点があると判断して、発光分光分析装置をCPF ホットセルに設置する方針で検討を開始した。

1.1.4 発光分光分析装置の機種選定

(1) アーク・スパーク発光分光分析装置

最も古くから使用されている発光分光分析装置であり鉄鋼分野をはじめ原子力分野における核燃料、炉材料の分析にも広く利用されている。原理は2本の電極のうち1本は試料電極であり、この2極間に放電を発生させ、試料から蒸発して励起発光した各元素の発光スペクトルを測定して分析する方法である。

この装置は、グローブボックスでの使用実績もあり、比較的改造が簡単であると判断されたため、せめてガラスだけでも直接分析が出来れば分析範囲を大きく広げることが可能であると考えて実験を重ねた。しかしガラスは非電気伝導性のため各種の工夫を行ったが分析精度があまりにも低く、また溶液試料の分析は極度に検出感度が低いため利用価値がないものと判断した。



(2) 誘導結合高周波アルゴンプラズマ発光分光分析装置

この装置は高周波電場により励起し形成したアルゴンプラズマ中(約 10,000°K)に分析試料となる溶液を霧状にして噴霧し、分析対象元素を励起発光させ、この発光スペクトルを

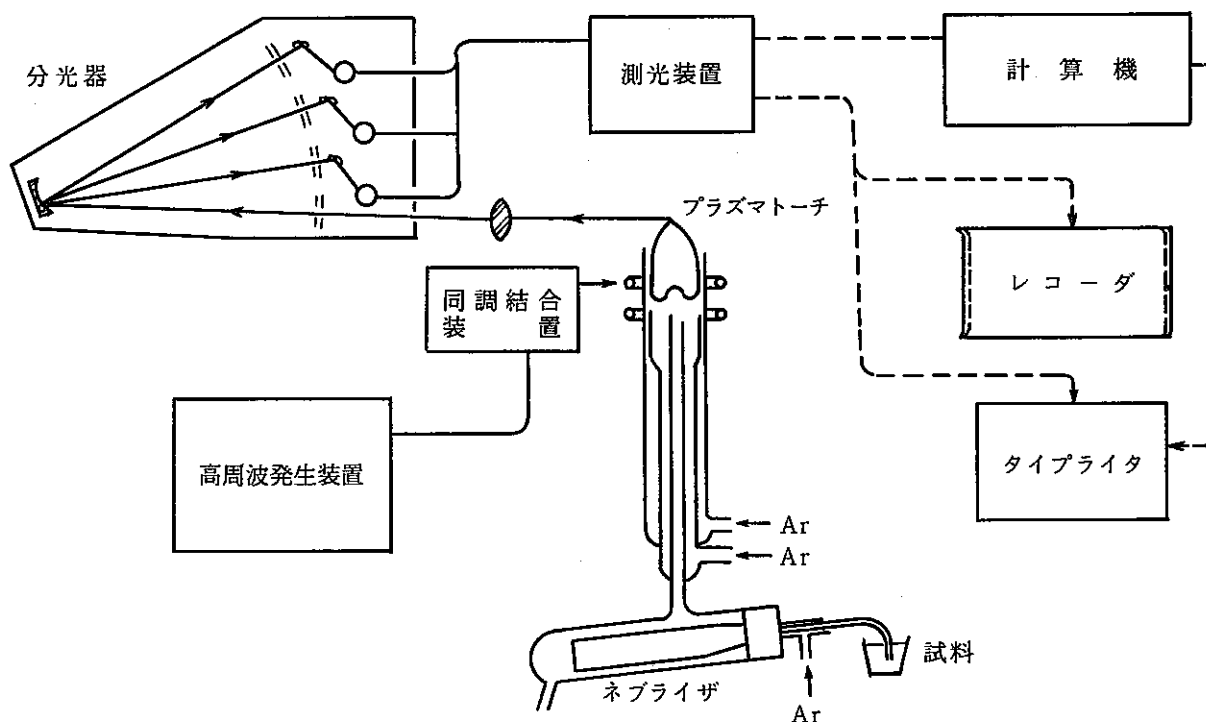
測定することにより目的元素を分析する方法である。

この分析法は当分析課において現実に溶液試料としたガラスの分析，その他日常分析に広く利用しており分析装置としては最も良いと考えた。しかし大きな問題は，ホットセル内に設置するための改造が可能であるかどうかである。この装置を改造してホットセル内に設置するためには主な問題点として次の2点が考えられた。その一点は，プラズマ発光部（セル内設置）の故障等により廃棄の必要が生じた場合，付属しているインピーダンス整合回路を分離できないためセル内廃棄物キャスクに収納できない。また現時点においてインピーダンス整合回路の分離設置は技術的に困難である。

次に試料を霧状にして噴霧するためのネブライザは，非常に微細な穴から試料を噴出させる構造になっているため試料溶液中に沈澱物やごみ等が少しでも含まれるとネブライザが詰まり使用不能となる可能性がある。

特にホットセル内の分析試料については完全な溶液であることを保証することは困難であり，ネブライザの改造を考えるとすれば，本装置の基本的問題にもなるため非常に難しいと思われた。

本装置のメーカーである島津製作所技術者に検討を依頼したが残念ながら不可能とのことであった。

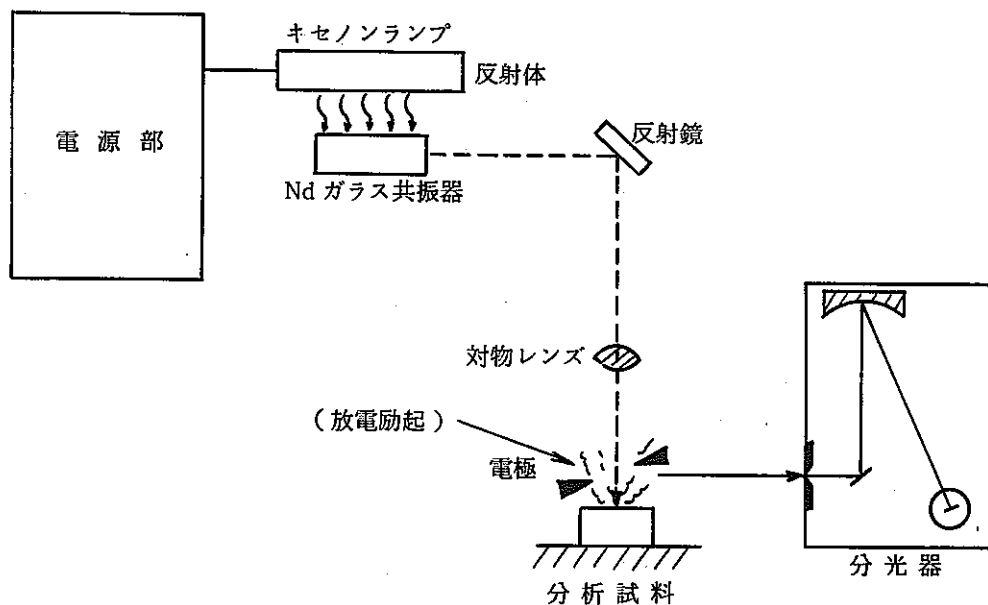


高周波プラズマ発光分光分析装置

また我々自身も本装置の改造は現時点において難しいと判断し断念した。島津製作所技術者から今回の高周波プラズマ発光分光装置の改造は不可能であるが、輸入品であるレーザー発光分光分析装置については可能性があるとのアドバイスを頂いた。

(3) レーザー発光分光分析装置

レーザー発光分光分析装置は東ドイツのカール・ツァイス、イエナ社のみが発売している。原理は、試料をガラスと仮定すれば、ガラスを部分的に蒸発させて、その蒸気をスパーク法で放電発光させる方法である。本装置は国内に数台輸入された実績が有ることがわかった。これらの納入会社はほとんどセラミック関係の工場であり、本装置は試料を溶解する必要がなく非破壊分析が可能であるため作業の能率化を図り導入したようである。島津製作所の紹介により、本装置を利用している民間工場にガラス試料を持参し分析して頂いた結果、分析精度の点で問題はあるが使用不可能ではないと判断した。しかし問題点としては、我々が本装置を所有していないため使用実績がなく、問題点のすべてを摘出するには至らなかった。また本装置の構造、装置仕様等から判断すると問題点がいくつか考えられた。この方法はガラスをレーザー光線で蒸発させるが、その蒸発量が直径、深さともに数10 μ であるため、非常に狭い範囲を分析することになり、ガラスの均一性が問題になる。その上本装置は溶液試料には全く適用出来ないため分析対象範囲が狭い。一方本装置は東独から輸入するため改造に長時間を要すると判断し導入を断念した。しかし今後長期的に見てセラミック（ガラス固化体の様な）試料を対象とする分析においては困難な溶解を必要としないため、場合によっては再検討する必要があると考える。

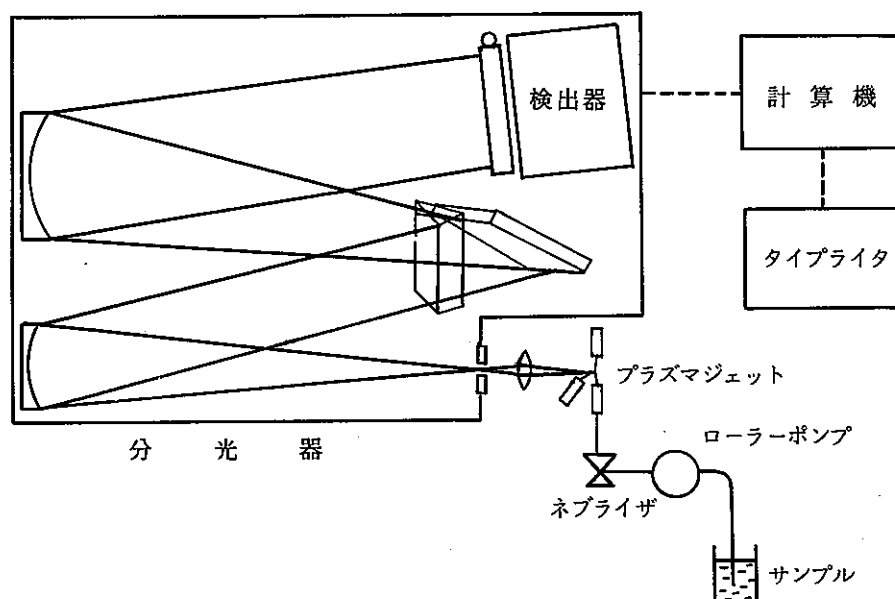


レーザー発光分光分析装置

(4) 直流アルゴンプラズマ発光分光分析装置

直流アルゴンプラズマ発光分光分析法は、アーク放電によりアルゴンガスを電離し、プラズマを形成させ、そのプラズマの中心に分析試料溶液を噴霧し、励起発光した光のスペクトルを測定して分析する方式である。先に述べた高周波アルゴンプラズマ発光分光分析装置と比較すると、いくつかの利点、欠点が考えられるが、プラズマ発光部の構造が単純である点が最も大きな利点であると考えた。本装置は米国スペクトラ・メトリクス社（SMI社）が製造しているものであり、国内には数十台導入されていた。しかし我々には使用経験がないため、取扱商社から約2週間装置を借用し、可能なかぎりの分析試験を実施した。その結果改造のためには多く問題点を含んでいるが、次の様な理由で本装置が最も改造の可能性が高いと判断し、これまで調査した各種装置の中から本装置を選定した。

- ① 溶液試料の分析結果は、高周波アルゴンプラズマ発光分光分析による結果と比較して本装置は問題となるほど悪くない。
- ② 試料噴霧器であるネブライザの構造が単純であり、また試料溶液はローラーポンプで移送するため、試料溶液中に粉末、スラッジ等が存在しても問題を起さない。
- ③ 電気系統が単純であり、メーカーに全面協力を依頼しなくても、我々独自で相当部分の改造が可能である。
- ④ セル内に設置する発光部分が小さく取扱が単純である。
- ⑤ 高周波アルゴンプラズマ発光分光法と比較して溶液組成（硝酸系、アルカリ系、溶液粘度、比重等）の影響が少いため作業能率が良い。



直流プラズマ発光分光分析装置

1.1.5 改造に関する問題点

前項の様な理由で直流アルゴンプラズマ発光分光装置をセル内に設置するための改造を開始することとしたが、改造には次の様な問題点を解決する必要がある。

- (1) 毎日消耗品として交換を必要とする黒鉛電極交換機構の改造が最も困難である。本装置に使用する黒鉛電極は細長く脆いため、通常の実験室においてさえ取扱い中に折損しやすく、セル内で取扱うことは不可能である。また黒鉛電極を装填する部分は非常に狭く、この作業をマニプレータで行なうことは不可能である。
- (2) 試料溶液を移送するローラーポンプに使用するプラスチックパイプは、たえずローラーで圧迫されるため、定期的な交換が必要であり、この交換方法を考案する必要がある。
- (3) プラズマ制御部は何らかの改造により、セル内に設置する部分とセル外に設置する部分に分割する必要がある。
- (4) システム全体はセル内のマニプレーターで取扱える方式とし、装置の寿命又は修理不可能な場合に新しい装置と交換可能な方式とする必要がある。

以上の様な問題点を解決するため、約1年間のタイムリミットで、直流アルゴンプラズマ発光分光分析装置の輸入元である安部商事の協力を得て改造を開始した。

1.1.6 分析装置改造に伴うその他の開発

- (1) セル内で発光した光のセル外への取出し方法

① 従来の方式を適用した場合

従来の発光分光分析装置において、発光部により得られた光は集光レンズあるいは反射鏡を用いて空气中を送り、発光スペクトルを測定するための分光器へ導入する。セル内に発光部を設置する場合は、セル内で発光した光をセル外の分光器まで非常に長い距離を伝送する必要がある。しかし、セルの遮蔽壁に光取出し用のストレートな穴をあけることは放射線防護上不可能であり、またこの時点ではすでにセルの遮蔽壁は完成していたため、光取出し用の穴を新設することは不可能であった。但しセルの遮蔽壁には予備貫通プラグが用意されているが、場所が限定されているため発光分光分析装置を設置する場所から十数メートルの光路となる。この場合、最も問題となるのはセル壁内の最低2個所に反射鏡およびレンズ系を設置する必要がある。この反射鏡やレンズが曇った場合、あるいは振動で光路の光軸が変動した場合の対策は不可能に近い。これらの問題に対して発光分光分析装置のメーカーに相談したが具体的な返答は得られなかった。

② 光ファイバを用いた光の取出し方式

光ファイバを発光スペクトル伝送系に用いた発光分光分析装置に関しては、現在のところ文献には報告されていない。発光分光分析装置の国内、外のメーカーに検討を依頼した

が、全く未知の分野であり協力は得られなかった。

このため我々は各種の光ファイバに関する文献を調査した結果、光を空气中で送る場合と比較して吸収領域等の問題はあるが、使用上のメリットが非常に多いことが確認されたため、至急光ファイバの製造メーカーである大日本電線とコンタクトして協力を得ることとした。光ファイバを発光分光分析装置のスペクトル伝送系に使用した場合の特徴は次の様なものである。

- ㊦ 最も大きな利点はセルの遮蔽壁にストレートな穴を通す必要がなく、レンズ、反射鏡を使用しないため保守性が非常に良い。
- ㊧ 万一光ファイバを交換する場合でも簡単に交換が可能である。
- ㊨ 長い距離光を送る場合の吸収損失は、空気中の場合よりも光ファイバの方が小さく有利である。
- ㊩ 不利な点としては光ファイバーの材質を高純度石英で構成したとしても、基本的な光の吸収領域が赤外部と紫外部に有り、この吸収領域内の波長を分析に利用出来ない。このため分析元素の波長選択範囲が狭くなる。

光ファイバは、以上の様な特徴を有するが、使用上の利点が大きいため開発利用することとし、各種実験を開始した。

(2) ガラス固化体試料の溶解法の開発

直流アルゴンプラズマ発光分光分析装置を改造してガラス固化体を分析することを確定した時点で直ちにセル内でガラスを溶解する方法を検討する必要性が生じた。

すなわちホットセル内で使用出来る酸は硝酸のみであり、ガラスは硝酸に対して最も強い。一般的にガラスの溶解はフッ化水素酸を使用して行ない、現在高レベル廃液固化モックアップ施設で造られているガラス固化体の分析は、ほとんどフッ化水素酸で溶解している。しかしホットセル内でのフッ化水素酸の使用は最もきびしく禁止されているためセル内でガラス固化体を溶解出来ない。その上対象となるガラス固化体には一般的なガラスと異なり希土類元素や白金族元素を大量に含むため益々溶解は困難である。我々は最近ではほとんど使用されることのなくなったアルカリ溶融法によるガラスの溶解法を検討し、いくつか問題は有るもののガラス固化体の溶解に成功した。

以上の様な開発経緯によりホットセル内で発光分光分析法を適用出来る様になった。以後に個々の開発の詳細について報告する。

1.2 概 要

高レベル放射性物質研究施設（CPF）の高レベル放射性廃液ガラス固化工程、および高速炉燃料再処理工程から要求される分析試料は、ほとんどが高放射性物質であるためホットセルを使用した遠隔操作による分析を余儀なくされる。しかし分析技術は年々進歩しているものの、現在ホットセル用の分析機器はほとんど商品化されておらず、これらの機器の開発は動燃独自で解決しなければならない。しかも高放射線環境下での分析であり、分析原理に対しても放射線の妨害を考慮する必要がある。そこで本報告書で金属元素分析用システムとして選定し、開発したのがアルゴンプラズマを励起源とした発光分光分析装置である。

アルゴンプラズマ発光法の最大の特徴は、高い検出感度、広い測定濃度範囲、さらに化学的干渉が極めて少い点にあり、高分散度の分光器と接続することにより、多元素を同時に分析できる利点を有する。プラズマ発光法については、誘導結合高周波プラズマ（ICP）、直流プラズマ（DCP）、マイクロ波トーチ放電（MTD）、低電カマイクロ波トーチ放電（LMD）等が研究されているが、現在は高周波プラズマ、および直流プラズマを発光光源とした分析装置が溶液試料分析の最良のシステムとして評価を受けている。

高周波プラズマは、アルゴンガスを高周波電場により、より励起し、ドーナツ状のプラズマを形成させるものであり、プラズマの安定性、および熱容量の点からも優秀な光源と言える。国内では、島津製作所、柳本、第二精工舎が各社独特の分光器と組合せて市販している。しかし高周波プラズマは、光源部構成物質のほとんどがガラスであり、（白金製ネブライザ、テフロン製トーチもあるが、実績がない）また複雑なインピーダンス整合装置、高周波発振器を必要とし、ホットセル用に改造するためには多くの問題点があり時間を必要とする。

直流プラズマは、黒鉛陽極とタングステン陰極間の直流アークによりアルゴンガスを励起し、逆Y字形のプラズマを形成させるものであり、ツエルニターナ型エッセル回折格子分光器と組合せ、多元素同時分析装置として米国SMI社から市販されている。直流プラズマジェットは、小型なうえにプラズマ制御部も直流電源部とガス制御部の簡単なものであり、改造に適した装置と判断した。

我々が開発した遠隔操作型発光分光分析システムのセル内発光部として改造した直流プラズマジェットは、全て手動方式とし故障の発生しにくい機構とした。セル内の付属機器はユニット式とし部分的な交換を可能とした。最大の問題点とされた黒鉛電極、タングステン電極の交換は、回転ラチェット式電極ブロック、および希土類磁石を利用した電極チャッキング法を考案したことにより解決された。その他改造箇所は、20数箇所に及んだ。改造にあたっては、本装置の国内代理店である安部商事（株）の協力を受けた。

セル外への発光スペクトルの伝送方法については、ミラー法、プリズム法等が提案されたが、両者共に伝送距離による発光スペクトルの大巾な減衰が想定され、また光学系の腐食、および光軸変動時の対応等で問題点が指摘されたため光ファイバによる発光スペクトルの伝送法を検討し、

実用化した。使用したファイバは、伝送特性、および耐放射線特性に優れた大日本電線（株）製高純度石英系MRT(Modified Rod in Tube)ファイバである。直流プラズマ用ファイバスコープシステムにより、B (2496.78 Å)～K (7698.98 Å)の波長範囲内の元素分析を可能とした。またガラス固化体の分析法として、アルカリ溶融—直流プラズマ発光法を検討し、セル内分析法として適用できることを確認した。遠隔操作型発光分光分析システムの構成図を図1.1に示す。

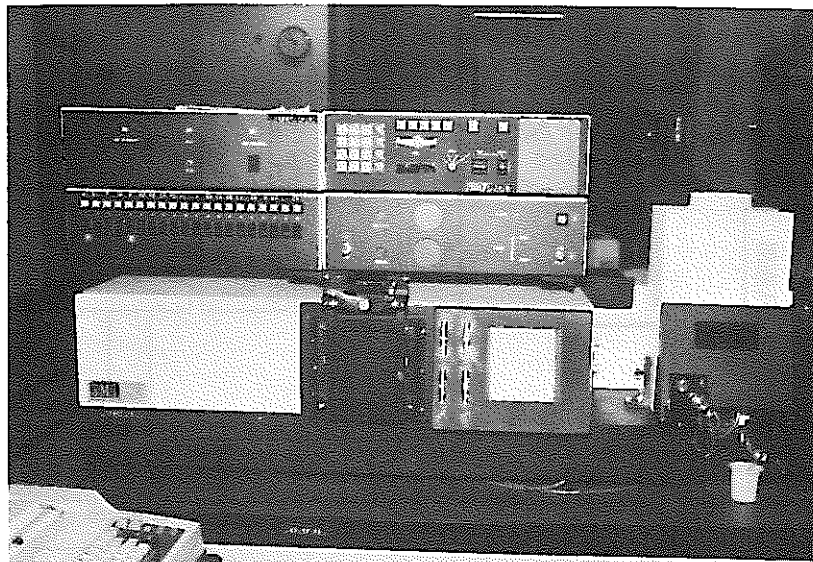


写真 1.1 直流プラズマ発光分光分析装置（改造前）

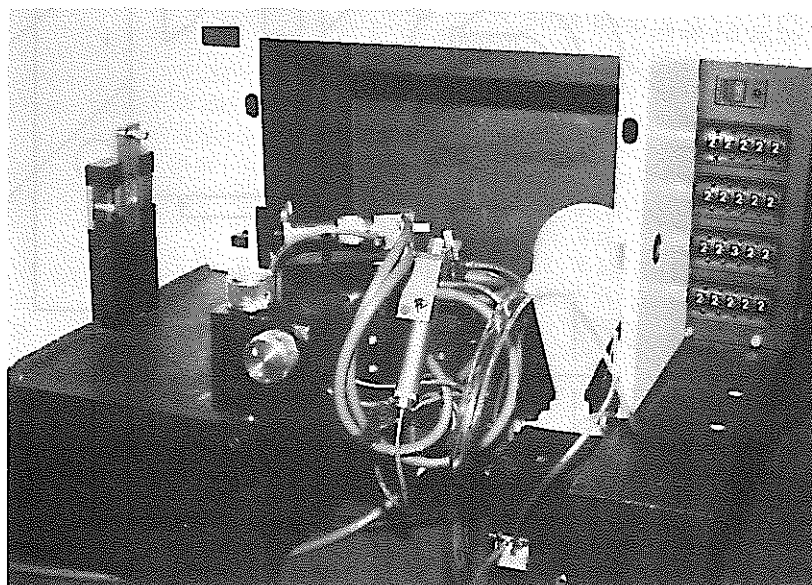


写真 1.2 直流プラズマ発光部（改造前）

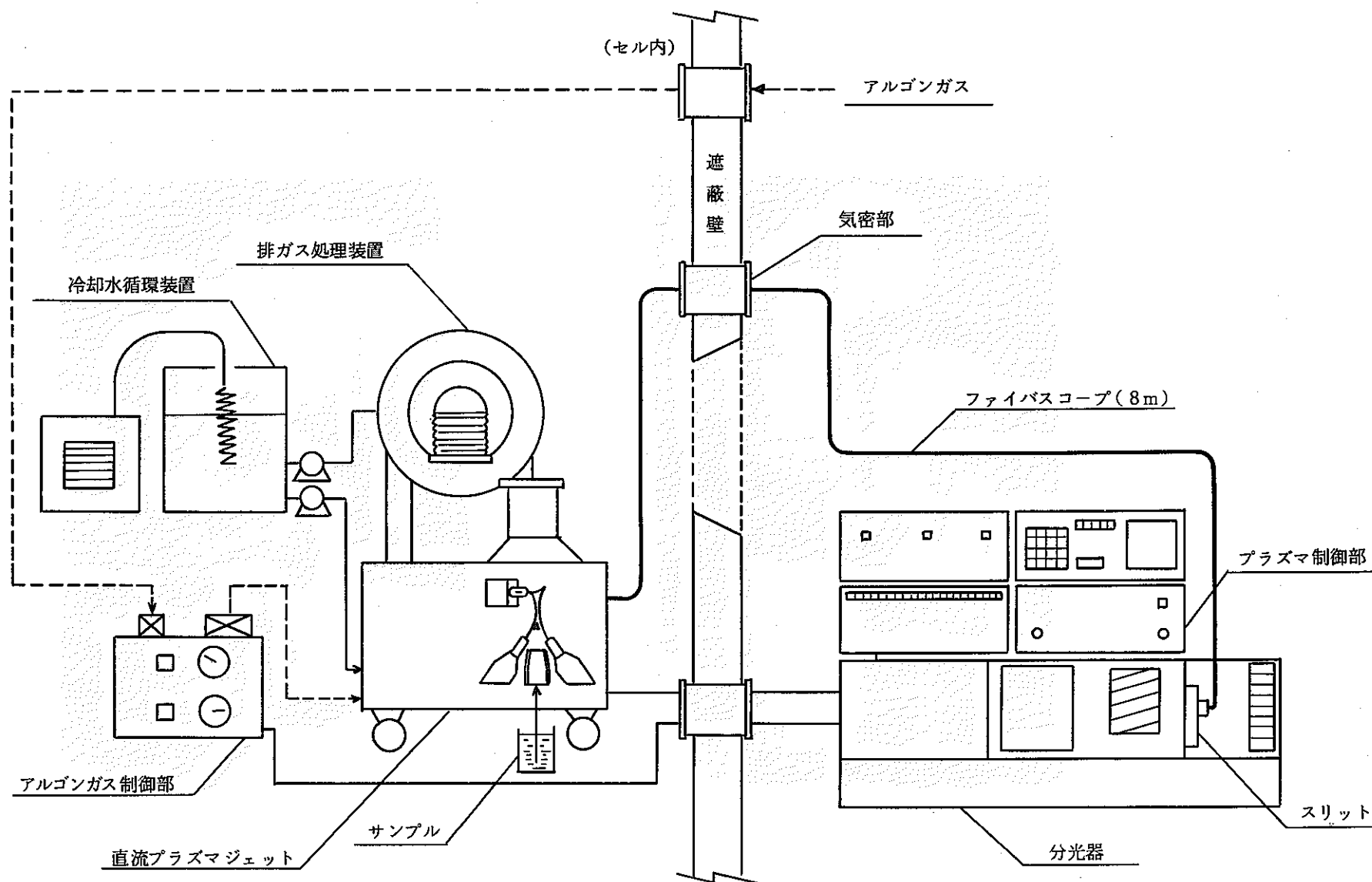


図 1.1 遠隔操作型発光分光分析システム構成図

2. 直流プラズマ発光分光法

直流プラズマジェット (Direct Current Plasma) は、1920 年代に発明され、その後 NBS の研究者である M. Margoshes, B. F. Scribner とロシアの科学者である V. V. Korolev, E. E. Vainshtein らにより開発が進められ、現在一般的なフレイムやアークの類似物として分光化学の分野で広く認められている。

直流プラズマジェットは、図 2.1 に示すように対称形に置かれた 2 本の黒鉛陽極とタングステン陰極から構成され、電極は逆 Y 字形に配置されている。各電極ブロックにアルゴンガスを通す構造となっており、この二極間の直流アークによりアルゴンガスを電離し、逆 Y 字型のプラズマを形成させるのである。直流プラズマの最大の特徴は、プラズマの中心部より離れた位置に最高の励起領域を生じるため、観測点が明確であり、しかもアルゴンスペクトルの干渉を受けないことである。通常得られる温度は、アークコアで $10,000^{\circ}\text{K}$ 、励起領域では $6,000 \sim 7,000^{\circ}\text{K}$ と言われ原子化温度が極めて高いため、共存元素の影響、および化学的妨害が少ない光源である。この高温のアルゴンプラズマ中に溶液試料を噴霧し励起発光させ、この発光スペクトルを分光器に導きスペクトル線およびスペクトル線強度を測定し、目的元素を分析するのである。直流プラズマジェットに接続される分光器 (Spectra Span III B) は、図 2.2 に示すように焦点距離 0.75m のツェルニターナ型エッセル回折格子分光器で、回折格子とプリズムを組合わせたエッセルグレーティングによりスペクトルを焦点面に 2 次元に広げることにより、逆線分散 $0.6 \sim 2.4 \text{ \AA/mm}$ を得ることができる (これは従来の分光器の 5~10 倍の分散度である)。検出部は、最大 20 個の光電子増倍管を配置でき、20 元素の同時分析が可能である。装置全体が小型でありセルラインに適した分析装置である。

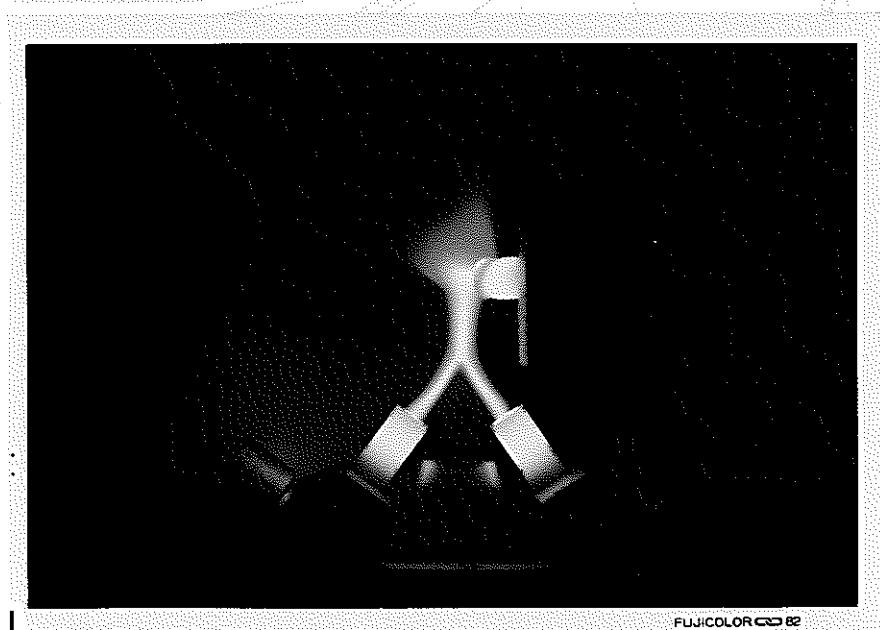


写真 1.3 直流アルゴンプラズマ

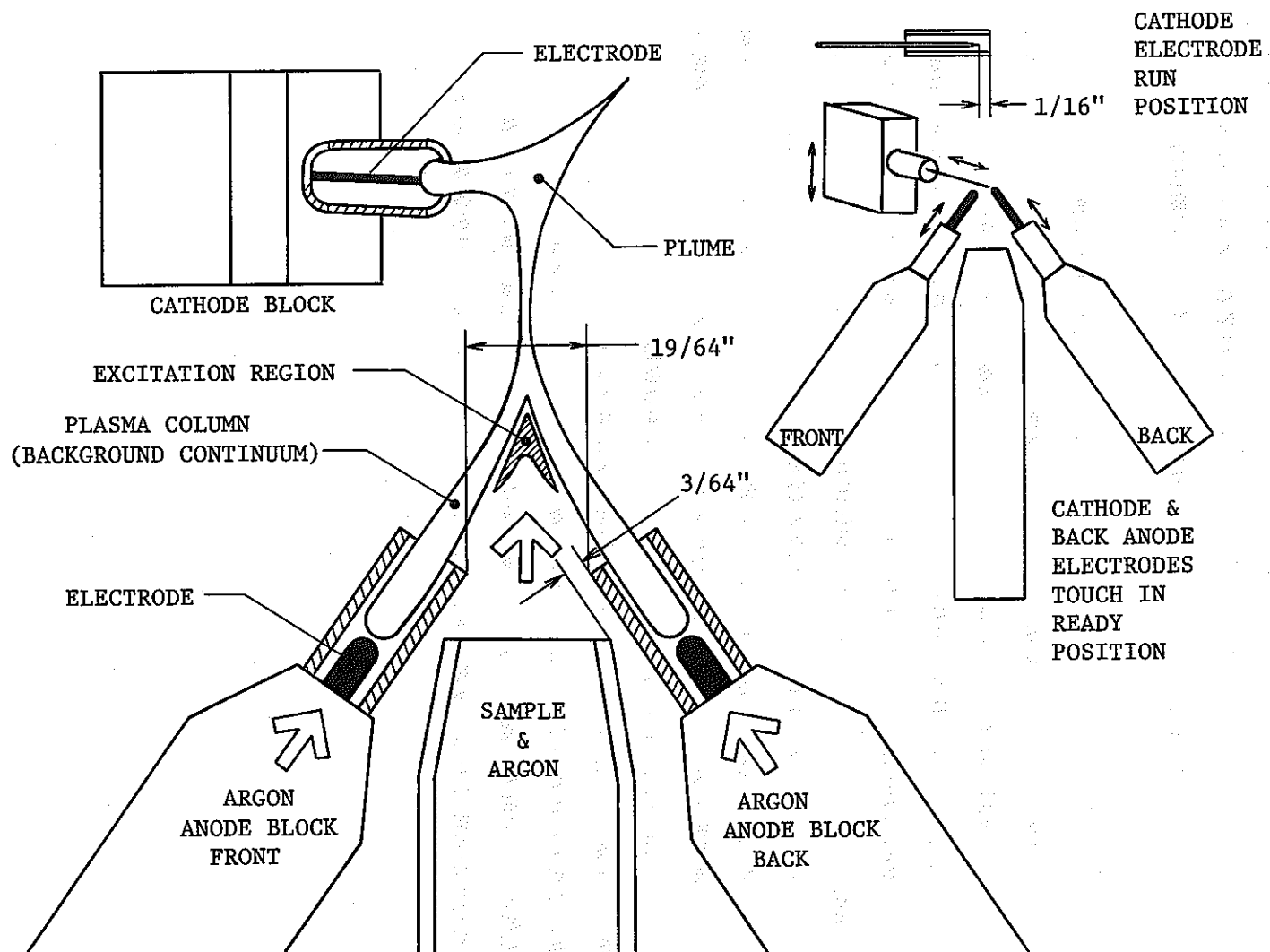
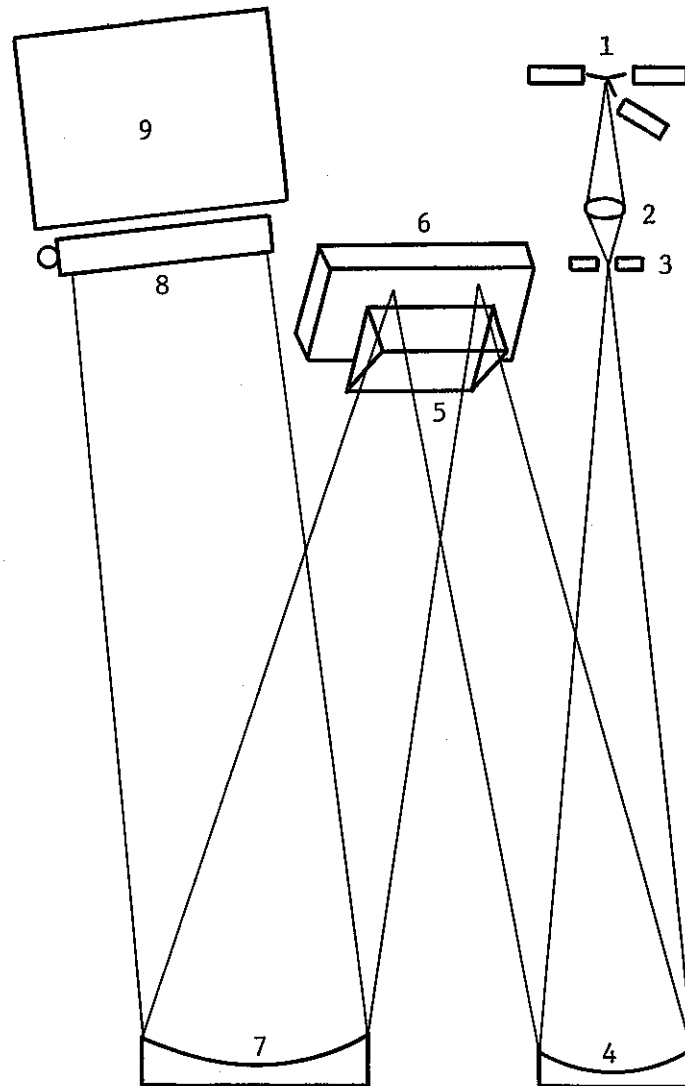


図 2.1 直流プラズマジェット



ECHELLE GRATING SPECTROMETER

- | | | |
|-----------------------|------------------------|------------------|
| 1.) PLASMA JET | 4.) COLLIMATING MIRROR | 7.) FOCUS MIRROR |
| 2.) LENS | 5.) PRISM | 8.) CASSETTE |
| 3.) ENTRANCE APERTURE | 6.) ECHELLE GRATING | 9.) DETECTOR |

図2.2 エシェール分光器光学系

3. 高純度石英系MRTファイバ

高純度石英系光ファイバは、多成分ガラスファイバ、複合材料系ファイバ等と比べ、光特性、機械特性に優れ、光通信用ファイバとして中心的地位を確立しつつある。一般的に石英系ファイバの製造は、母材の製造方法で分類され、CVD法、VAD法、ロッドインチューブ法が知られ、それぞれ特徴のあるファイバが得られている。

MRT法 (Modified Rod in Tube) は、従来のロッドインチューブ法の欠点を改善するために開発されたものであり、大日本電線 (株) の特許製法である。MRT法の特徴は、光ファイバのコアを高純度合成石英ガラスで形成できる点にあり、不純物をほとんど含まない石英の低損失性と相まって耐放射線特性が他の製法の石英系ファイバと比較して圧倒的に優れており、放射線環境下でのファイバ応用に適している。

ファイバには、図 3.1 に示すように単にコアを束ねたファイババンドルと直径十数ミクロンの細いファイバコア数千ないし数万本を両端面で配列が正しく対応するように整然と束ね画像を伝送できるファイバ스코ープ (イメージガイドファイバ) がある。

図 3.2, および図 3.3 にMRTファイバ스코ープの耐放射線特性、光伝送特性を示す。

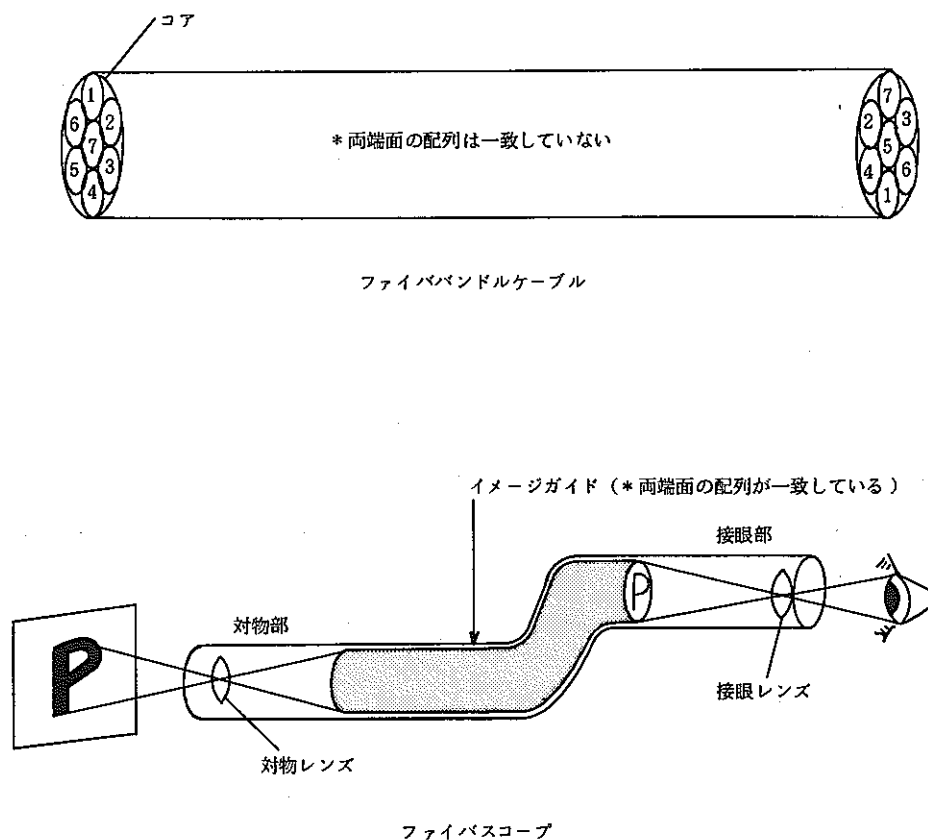


図 3.1 ファイバの構成

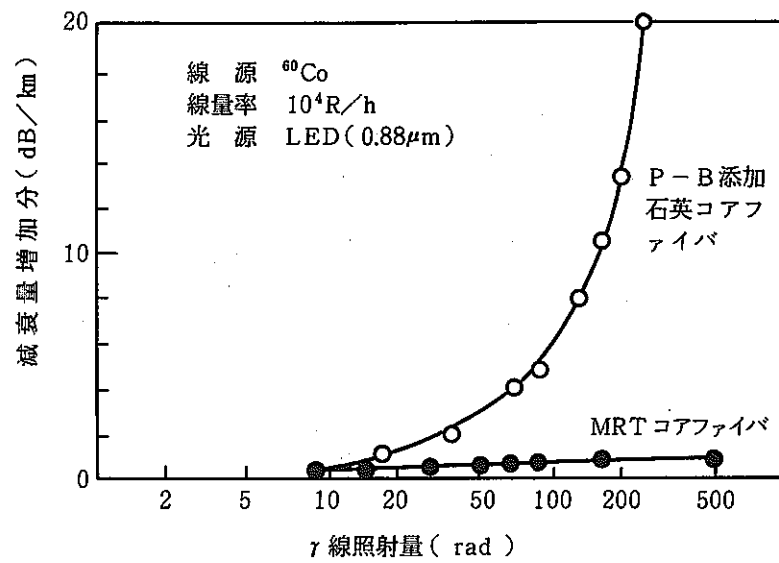


図 3.2 耐放射線特性 (大日本電線資料)

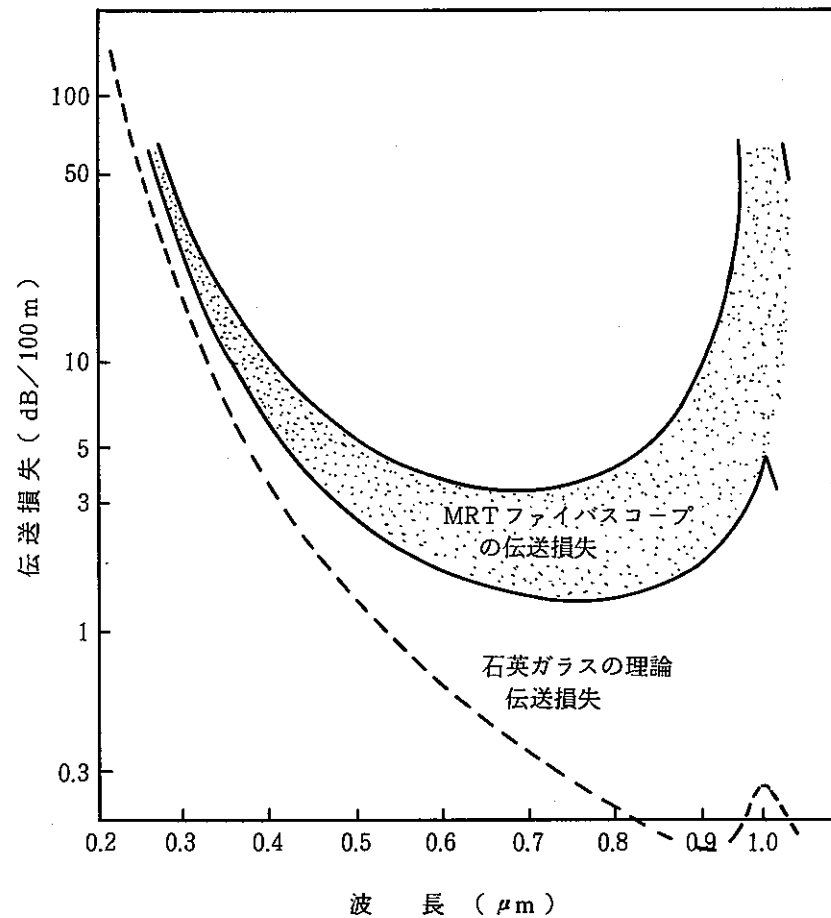


図 3.3 ファイバスコープの伝送損失 (大日本電線資料)

4. 発光分光用ファイバシステムの検討と製作

4.1 基礎試験

発光分光分析法への石英系光ファイバの適応性を確認するため 2.7 mm ϕ ファイババンドルを使用して発光スペクトルの伝送損失、およびファイバ接続による光損失等の基礎試験を実施した。

4.1.1 装 置

図 4.1 に実験装置の略図を示す。

(1) 石英系ファイババンドルケーブル

藤倉電線製 2.7 mm ϕ $\times$ 5 m (2本), 2.7 mm ϕ $\times$ 1 m (1本)

(2) 高周波プラズマ装置

島津製作所製 ICPS-100

(3) 直流プラズマ装置

Spectra Metrics 社製

(4) 分光器

島津製作所製 GEW-170 形

(5) 測光装置

島津製作所製 RE-7 形

(6) 測定条件

スリット幅 ; 30 μ

積分時間 ; 20 sec

4.1.2 測定元素および波長

Cd (2288.02 $\text{\AA}$) Fe (2599.40 $\text{\AA}$)

Si (2881.58 $\text{\AA}$) Ni (3050.82 $\text{\AA}$)

Zn (3345.02 $\text{\AA}$) Ru (3498.94 $\text{\AA}$)

Al (3961.53 $\text{\AA}$) Sm (4424.34 $\text{\AA}$)

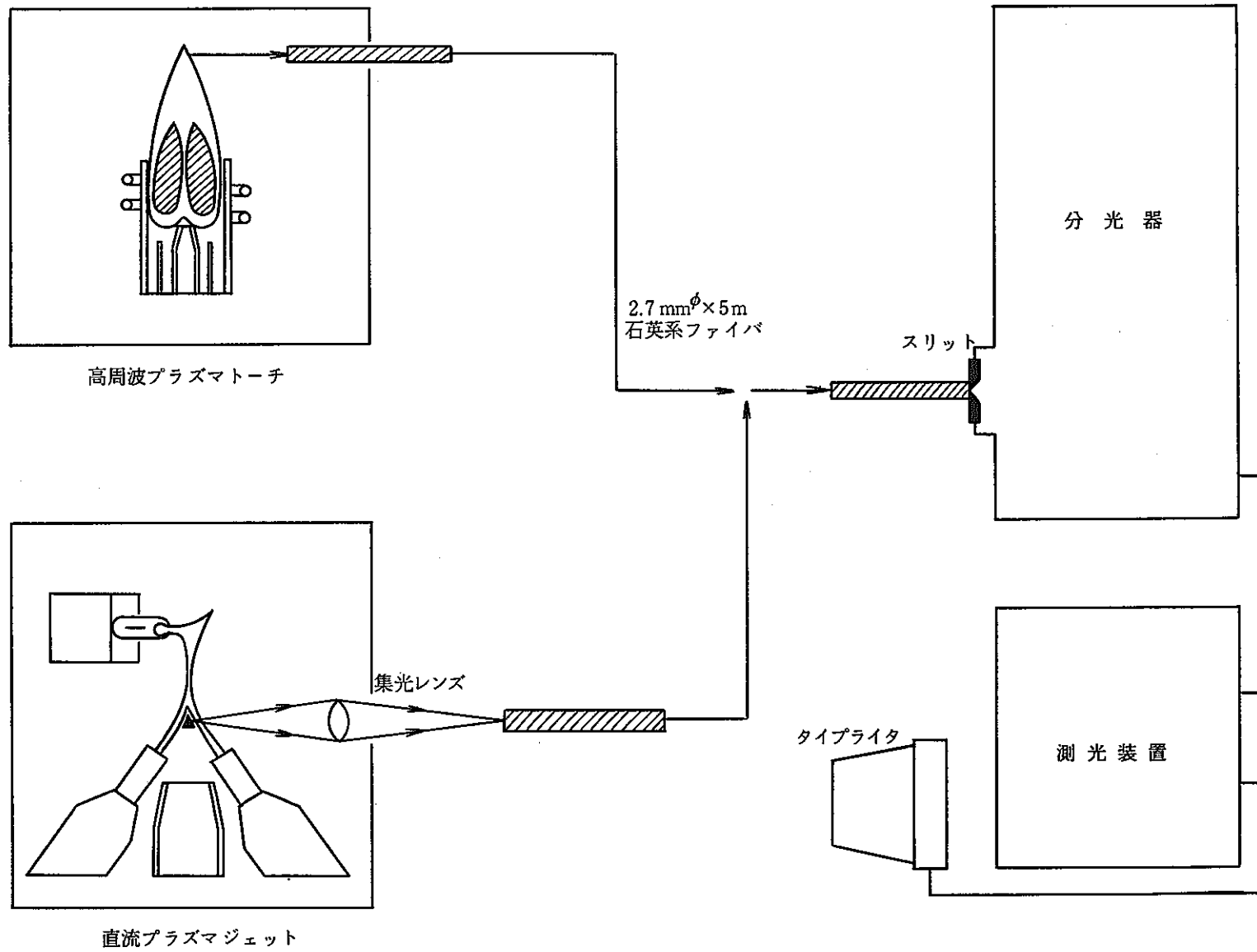


図 4.1 発光分光用ファイバ実験装置

4.1.3 実験と結果

(1) 発光スペクトルの伝送損失

高周波プラズマと直流プラズマの発光スペクトルを $2.7\text{ mm}\varnothing \times 5\text{ m}$ の石英系ファイババンドルケーブルにより伝送し、上記 8 元素のスペクトル強度を測定した。図 4.2 に示すように $\text{Fe} (2599.40\text{ \AA})$ 以下の短波長域については紫外部吸収損失により検出不可能であった。 $\text{Si} (2881.58\text{ \AA}) \sim \text{Sm} (4424.34\text{ \AA})$ の波長範囲内では、スペクトル強度が極端に低下するが伝送可能である。この実験結果はファイバを使用しない場合のスペクトル強度との比較であるが、入射効率の相違もありファイバ単独の伝送損失ではない。

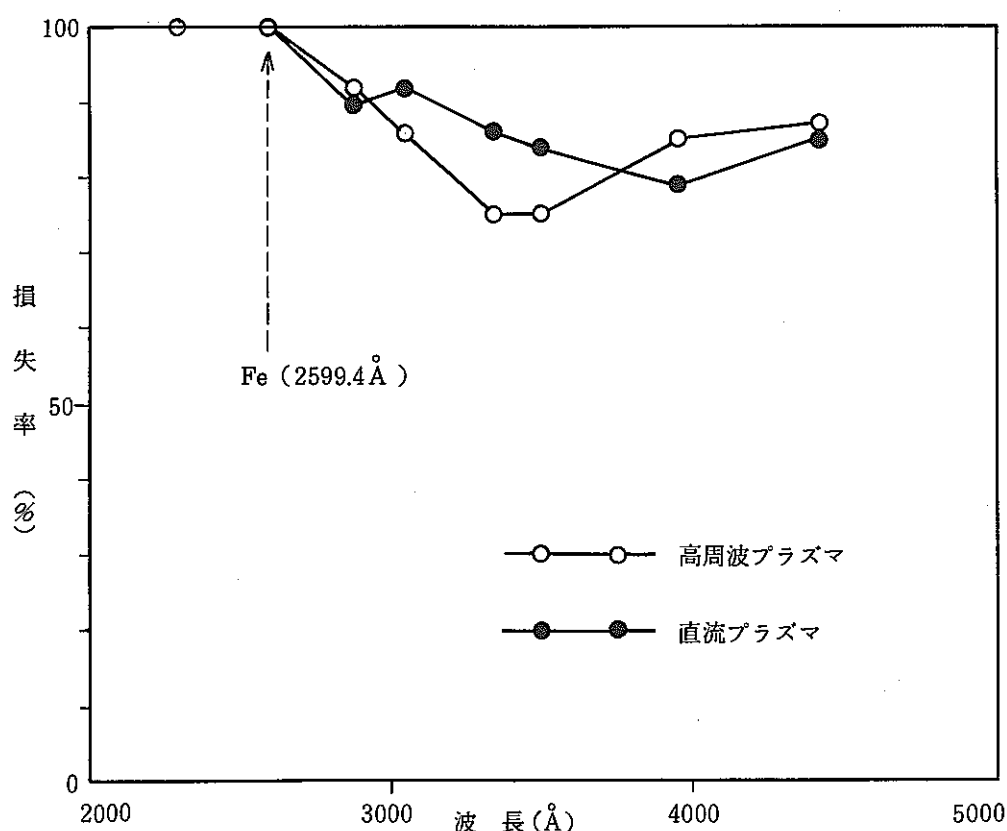


図 4.2 光ファイバによる伝送損失

(2) 定量性

各元素を 0 ~ 100 ppm 含む標準溶液を高周波プラズマにより励起発光させ、発光スペクトルを石英系ファイバを介して分光器へ導き各元素のスペクトル強度を測定した。各元素の検量線を作成し、定量性について検討した。図 4.3 に示すようにファイバを使用した場合、感度が極端に低下するが検出器（光電子増倍管）の印加電圧を上げることによって S/N 比は低下するものの検量線の勾配は改善された。入射効率および集光方法を検討することにより十分定量可能であることを確認した。

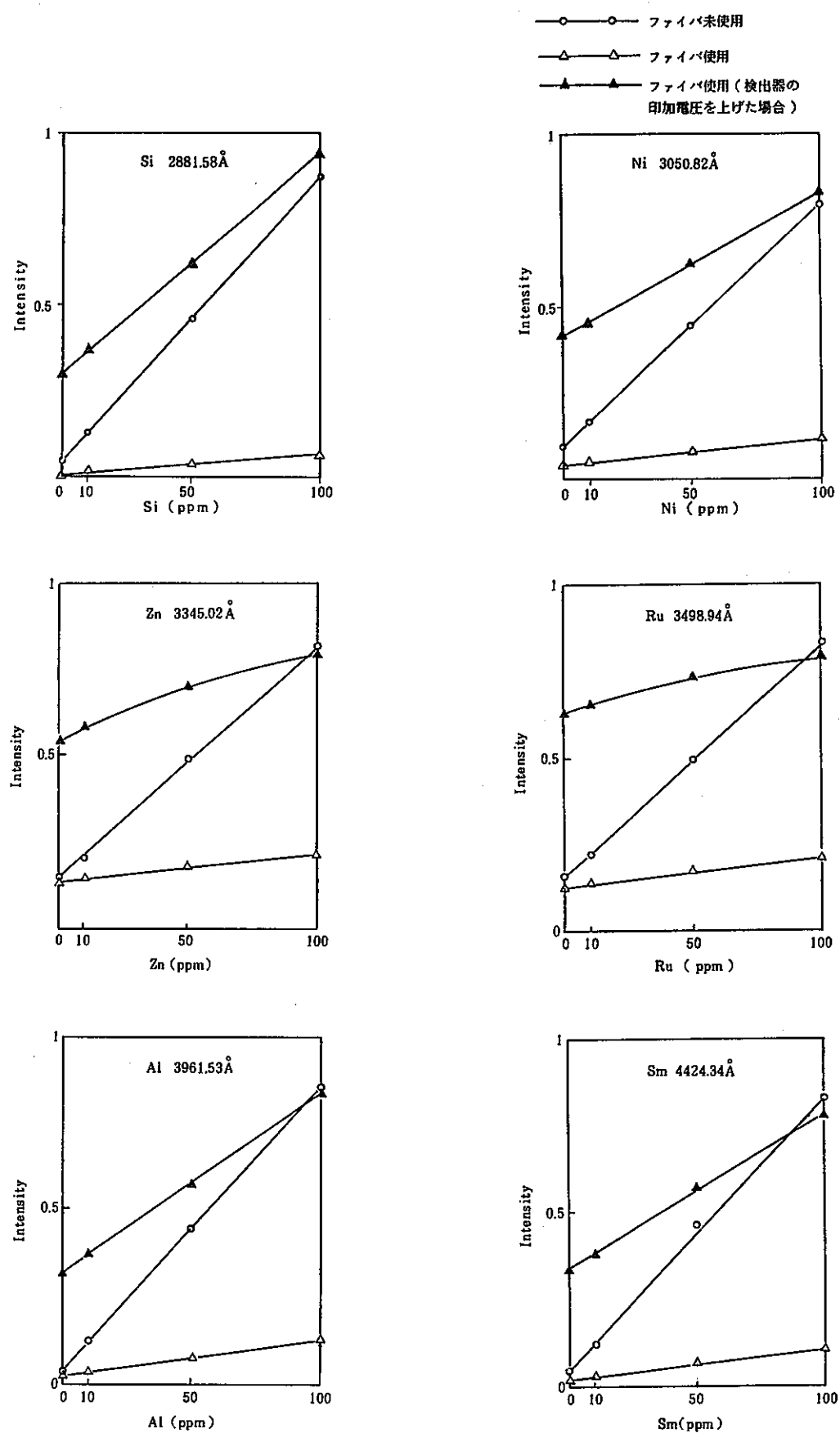
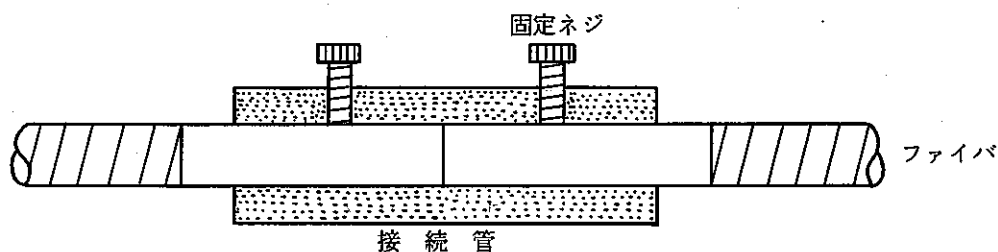


図 4.3 検 量 線

(3) 光ファイバの接続による光損失

下図に示す方法で5 mのファイバ2本を接続し各元素のスペクトル強度を測定した結果、約20～50%の強度減少が見られた。これはファイバ両端面のコアの配列が不会合であるために生じた光損失と考えられる。従ってファイバの接続は光損失の原因となり、好ましくない。



4.1.4 ま と め

プラズマ発光法への石英系光ファイバの適応性について基礎試験を実施し、実用可能であることを明らかにした。Fe (2599.40 Å) 以下の短波長域に分析線を有するCd, B, P等は石英系ファイバの紫外吸収損失により伝送不可能と思われる。ファイバの接続は光損失の原因となり好ましくないが、ファイバの保守交換を考慮するとファイバコネクタの検討が必要である。

4.2 MRT ファイババンドルシステムおよびイメージガイドファイバの検討

高純度石英系 MRT ファイバについては本文 3. で解説した。本項では基礎試験での知見を基に直流プラズマ発光分光分析装置用ファイバシステムを試作し、実用化へ向けての検討を行なった。試作したファイバシステムは、入口集光系を MRT ロッドファイバ（単芯ファイバ）とし、10 m のファイババンドルケーブルと接続する。出口側には集光レンズ装置を設けスペクトルを分光器の入射スリット面に 0.5 mm ϕ に集光できるようにした。また MRT イメージガイドファイバ（ファイバスコープ）についても同時に検討を行ない、両者の比較を試みた。

4.2.1 装 置

図 4.2 に実験装置の略図を、図 4.3 ～図 4.6 に MRT ファイババンドルシステムの製作図面を示す。

(1) MRT ファイババンドルケーブル

5 mm ϕ $\times$ 10 m（素線数：833 本）

表 4.1 MRT ファイバ素線特性

項 目	標 準 値
コ ア 屈 折 率	1.452
開 口 数	0.18
減衰量 (0.85 μ m)	標 準 10 dB / km

(2) MRT ロッドファイバ（入口側集光用）

6 mm ϕ $\times$ 200 mm

(3) 集光レンズ装置（出口側集光用）

分光器入射スリット面で 0.5 mm ϕ に集光する。

(4) 光軸調整用 XYZ 微動台

(5) ファイバ接続アダプタ

(6) MRT イメージガイドファイバ

1.6 mm ϕ $\times$ 6 m（素線数：8,000 本）

(7) 直流プラズマ装置

Spectra Metrics 社製

(8) 高周波プラズマ装置

島津製作所製，ICPS-100

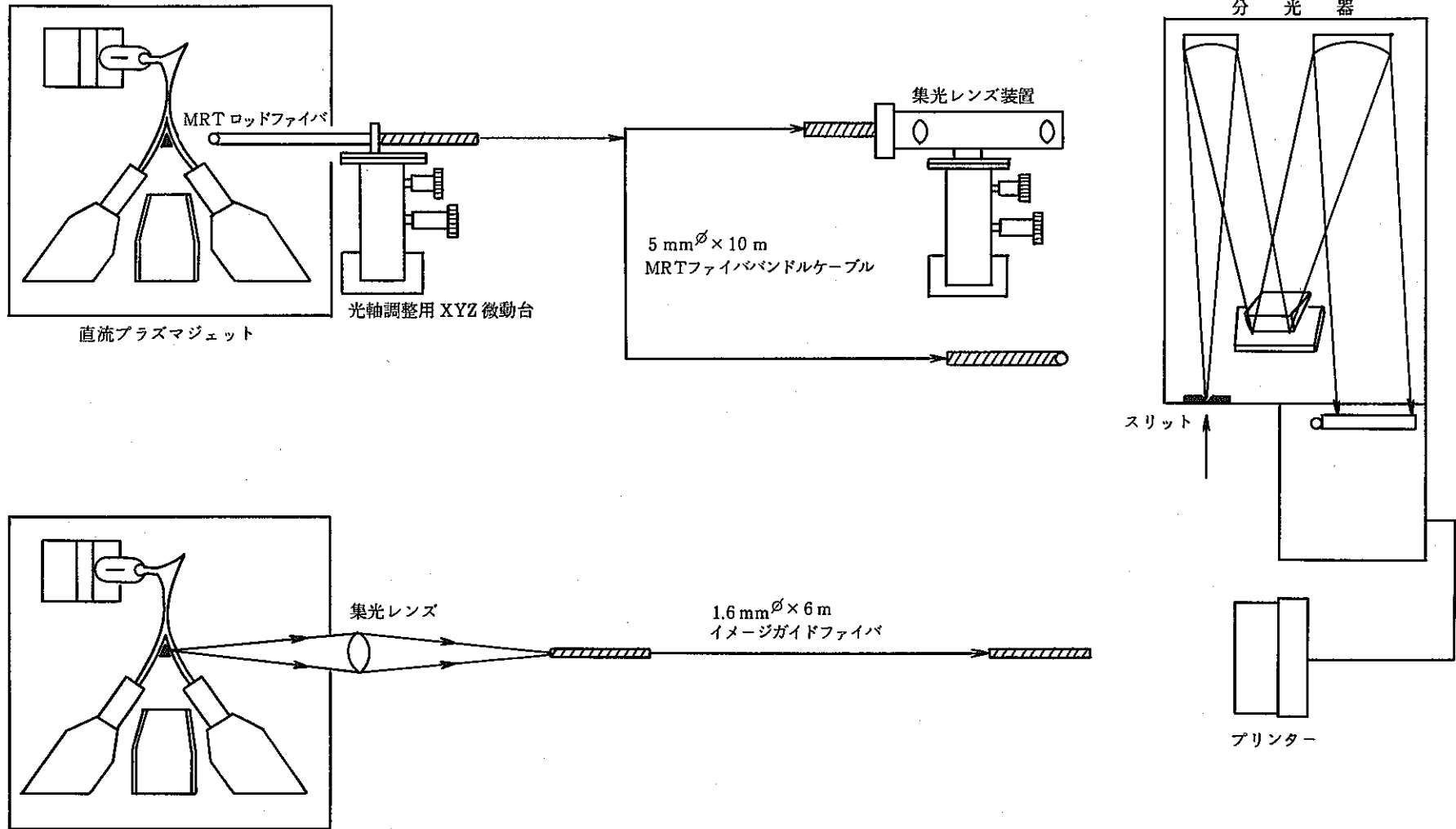


図 4.2 MRT ファイバシステム試験装置

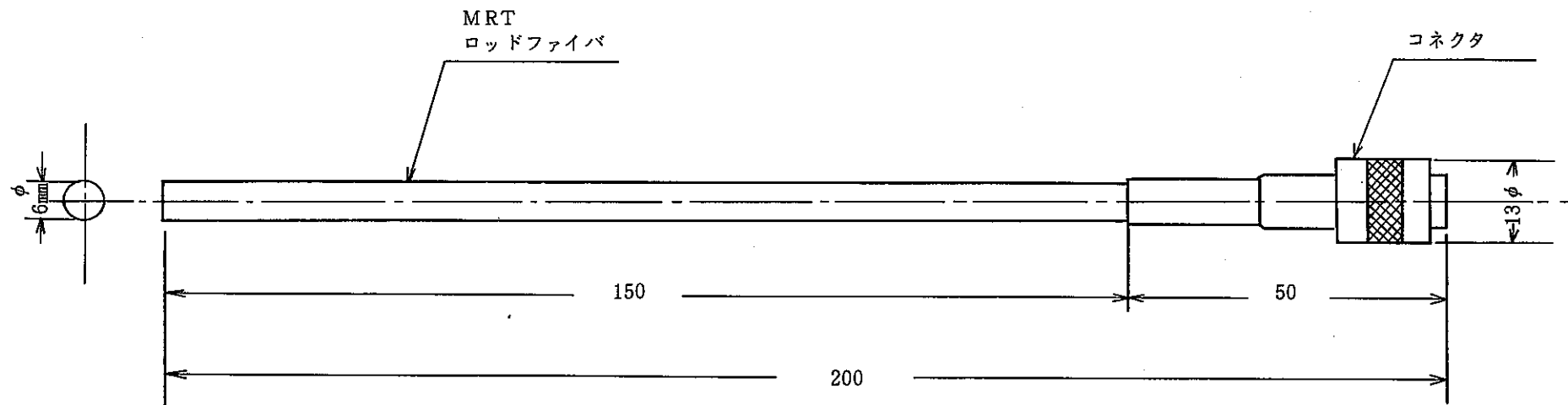
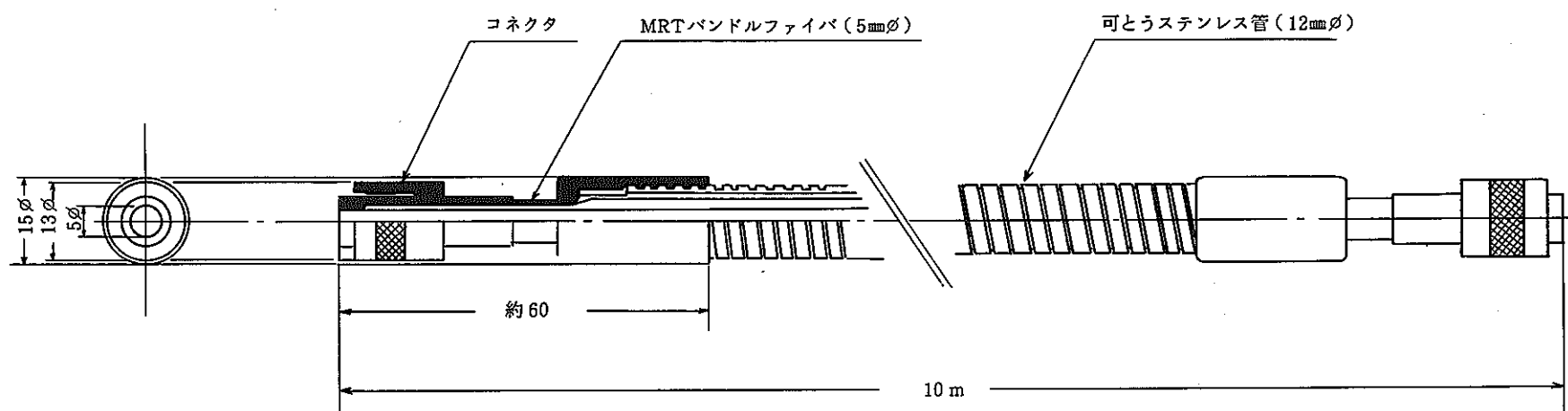


図 4.3 MRT ロッドファイバ



ファイバ素線

項 目	数 値
コ ア 径	100 μ m
ファイバ径	150 μ m
NA	0.18

図 4.4 5 mm ϕ MRTバンドルファイバケーブル (両端コネクタ付)

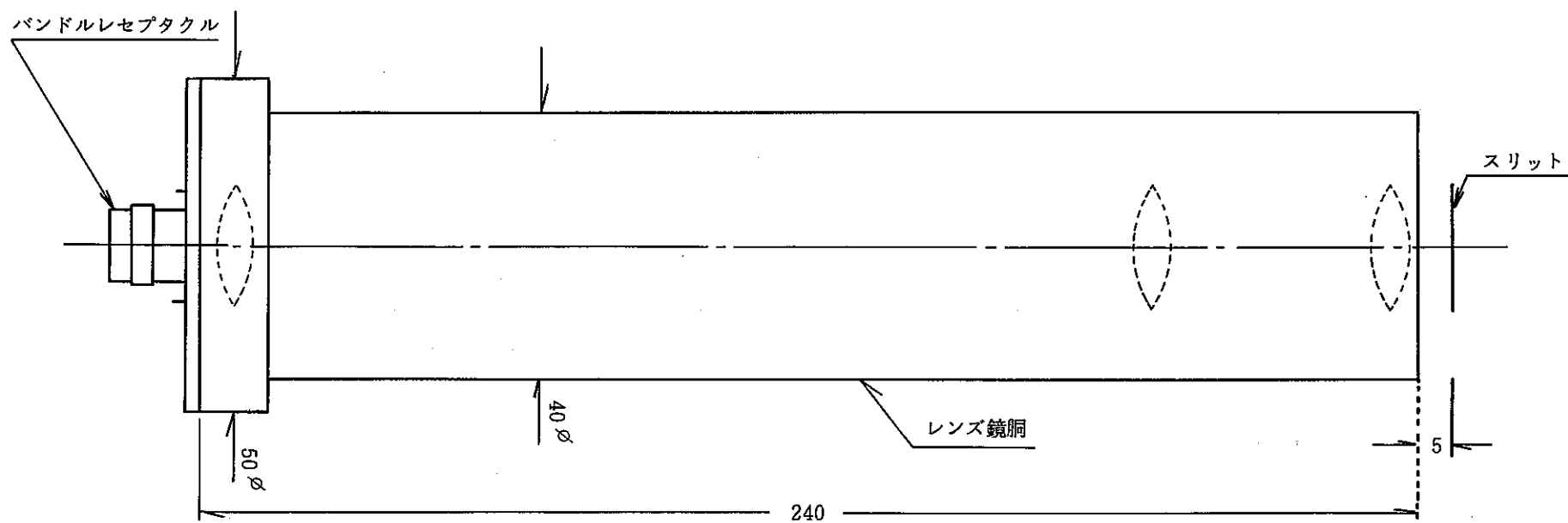


図 4.5 0.5mm × 0.5mm 集光レンズ装置

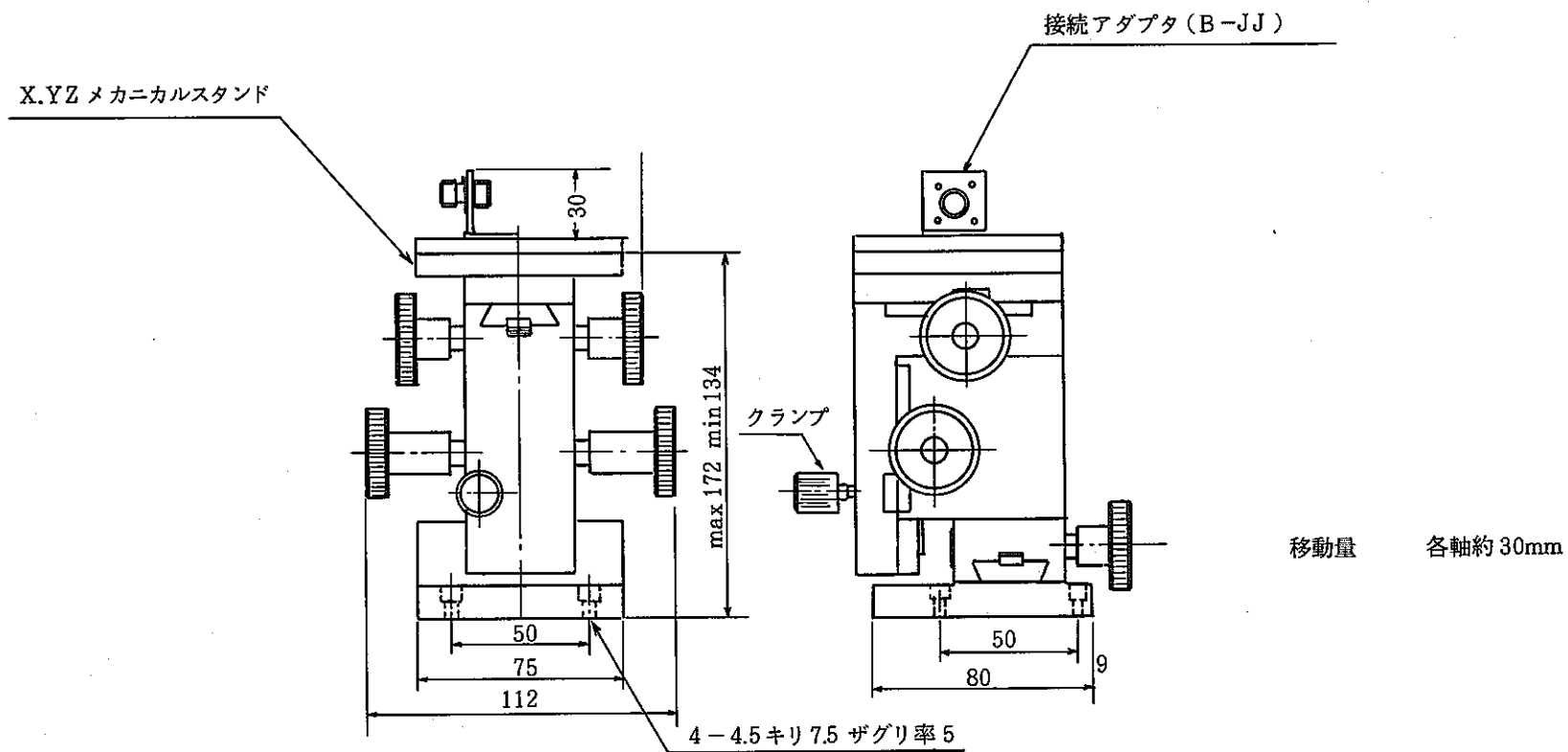


図 4.6 光軸調整用XYZ 微動台 (接続アダプタ付)

(9) 分光検出器

Spectra Metrics 社製, Spectra Span III B

島津製作所製, GEW-170 形, RE-7 形

(10) 測定条件

スリット幅 : 50 μ

積分時間 : 20 sec

4.2.2 実験と結果

(1) 集光レンズ装置 (出口側) の検討

分光検出器への伝送スペクトル入射効率を向上させるため集光レンズ装置を製作し検討した。図 4.7 に示すように集光レンズ装置を介することによってスペクトル強度が減少し、期待していた結果が得られなかった。原因として短焦点のレンズ系を使用したため分光器内で光の拡散が生じたこと、および石英系レンズを使用しなかったため光の吸収損失が起こったと考えられる。この結果から以下のファイババンドルシステムの実験は、集光レンズ装置を使用しないで行なった。

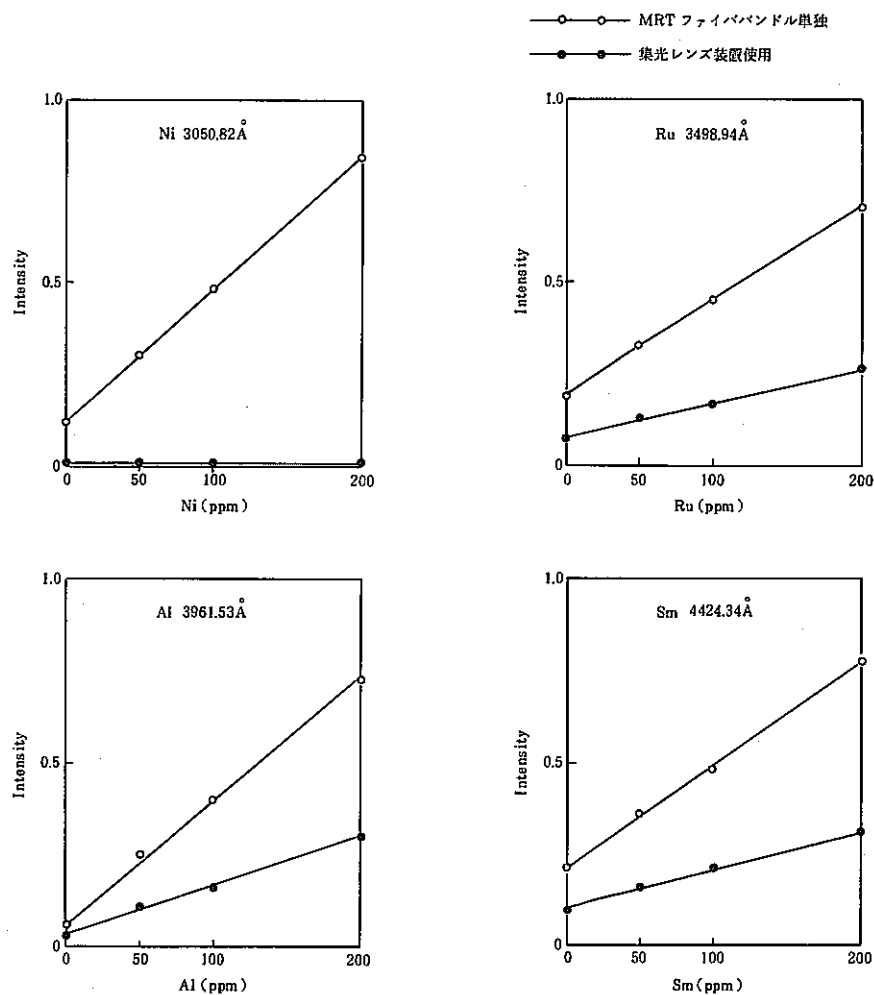


図 4.7 集光レンズ装置の検討

(2) ロッドファイバの設置位置

MRT ファイババンドルの入口集光系に使用するロッドファイバ（プリフォームロッド）の設置位置とスペクトル強度の関係を図 4.8 に示す。ロッドファイバをプラズマに接近させることによりスペクトル線強度は増加するが、輻射熱によるロッドファイバの損傷を防止するため設置位置は 20 mm とした。輻射熱を測定した結果 20 mm の位置で約 40℃であった。

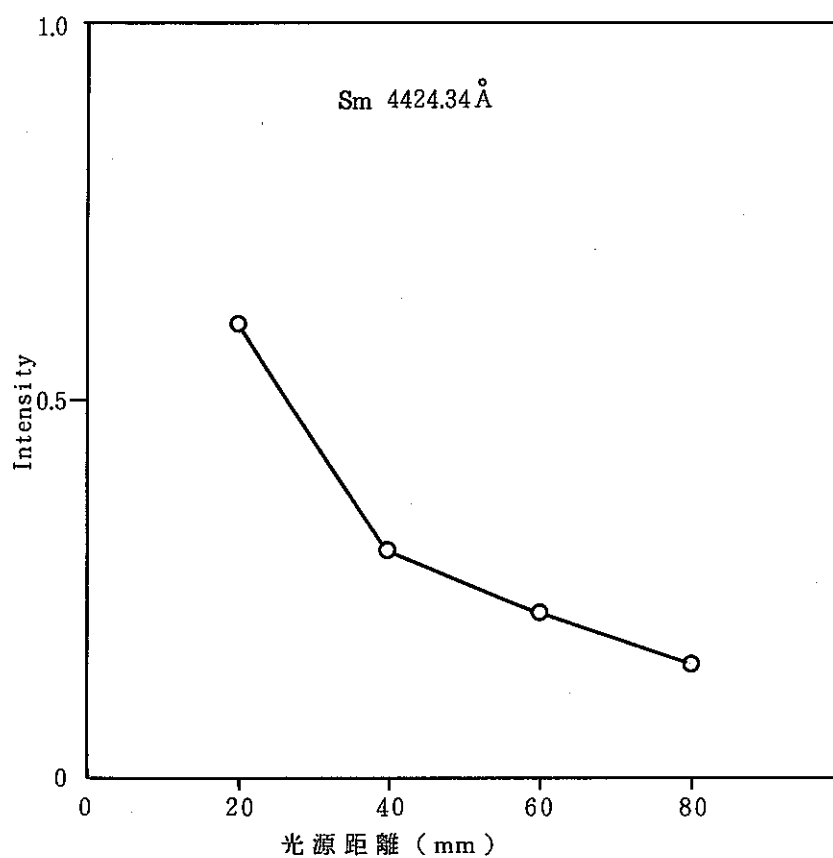
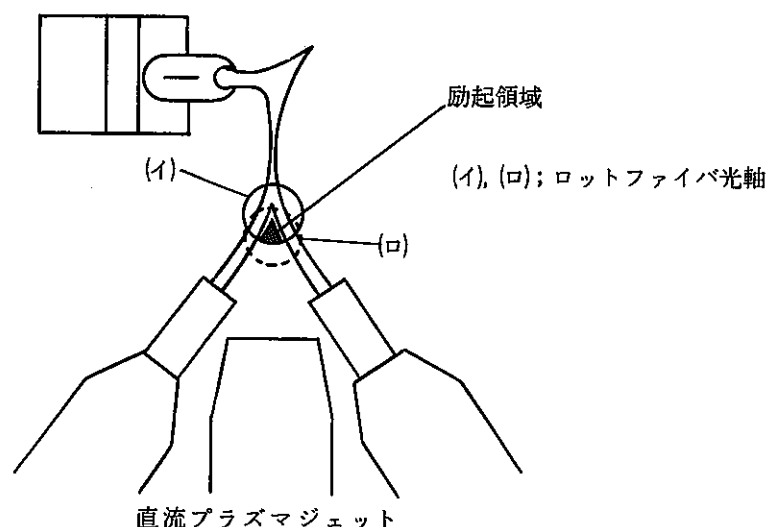


図 4.8 ロッドファイバの位置による発光強度の変化

(3) 光軸による強度の変化

直流プラズマは下図に示す位置に最高の励起領域を生じる。この領域は約 2.6 mm^2 の三角形であり、それ以外はバックグラウンドとなるアルゴンスペクトルである。(イ)(ロ)に示す位置にロッドファイバの光軸を調整し、スペクトル強度の変化を測定したが両者共に有意差は認められなかった。



(4) MRT ファイババンドルシステムとMRT イメージガイドファイバの比較

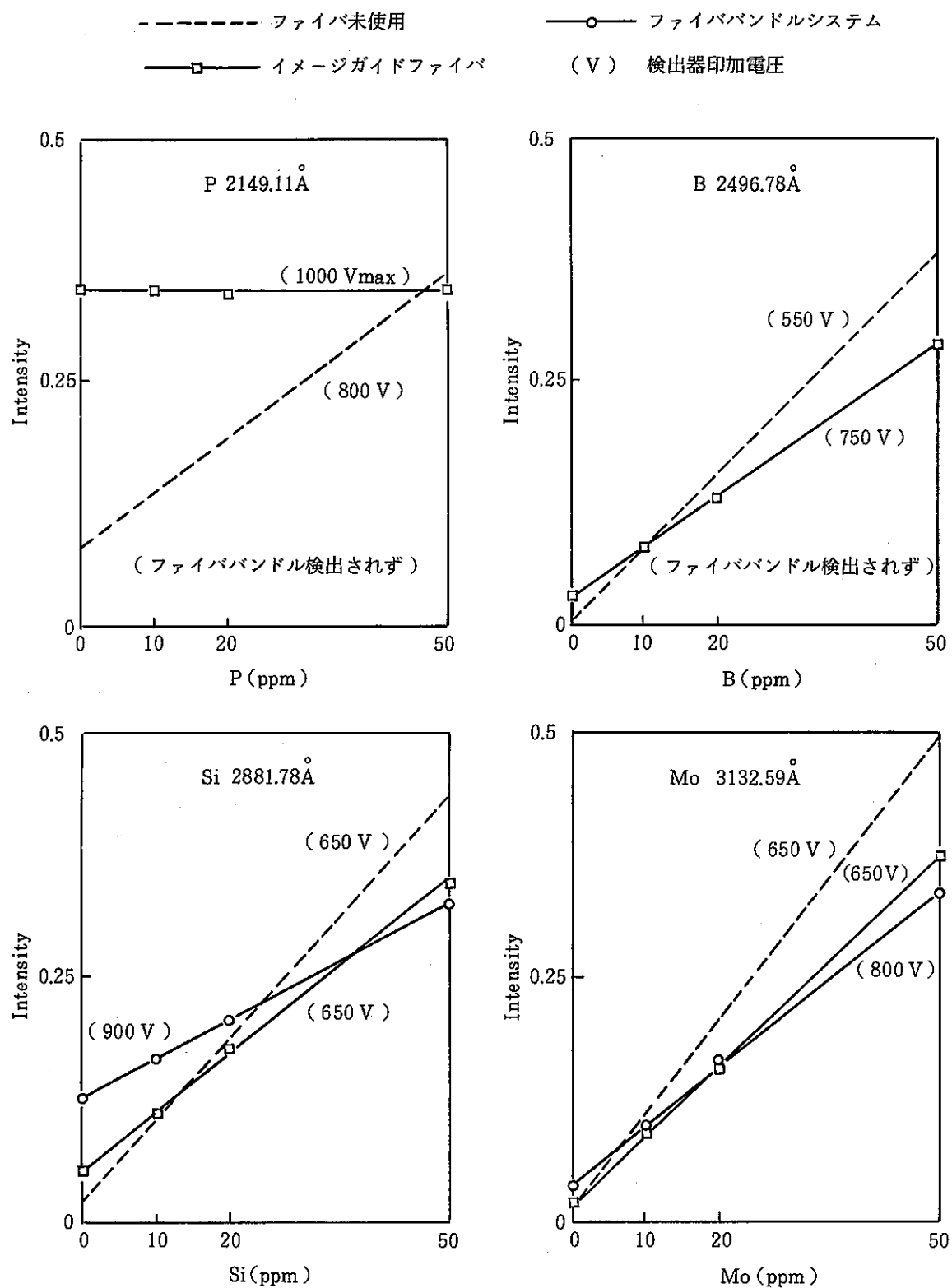
各元素を $0 \sim 50 \text{ ppm}$ 含む標準溶液を直流プラズマにより励起発光させ、発光スペクトルをMRT ファイババンドルケーブルとイメージガイドにより伝送し、同一測定条件によりP ($2149.11 \text{ \AA}$) $\sim$ K ($7698.98 \text{ \AA}$) の波長範囲内の数元素についてスペクトル強度を測定した。図4.9に検量線を示す。MRT ファイババンドルを使用した実験においては前回同様B ($2496.78 \text{ \AA}$)、P ($2149.11 \text{ \AA}$) を伝送できなかった。Si ($2881.78 \text{ \AA}$) $\sim$ K ($7698.98 \text{ \AA}$) の波長範囲内については、S/N 比が低下するが伝送は可能であった。イメージガイドファイバを使用した実験では、レンズ系を使用して光源から約 600 mm の位置にY字プラズマを結像させ、励起領域のみを選択的に伝送した。その結果B ($2496.78 \text{ \AA}$) も測定可能であり、全波長域にわたって感度およびS/N 比が向上し好結果を得た。

測定条件

分光器 ; Spectra Span III B

スリット幅 ; $50 \mu \times 500 \mu$

積分時間 ; 20 sec



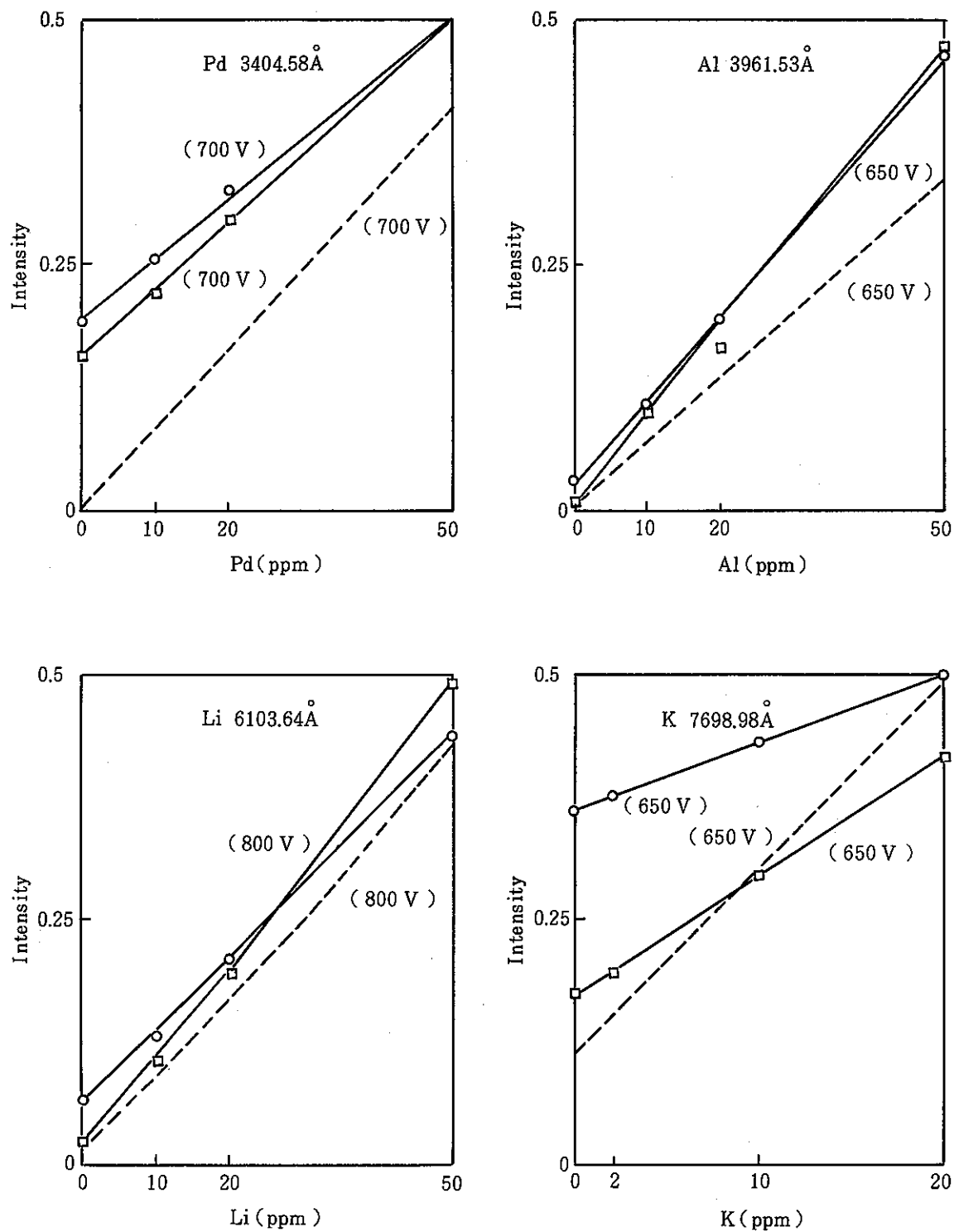
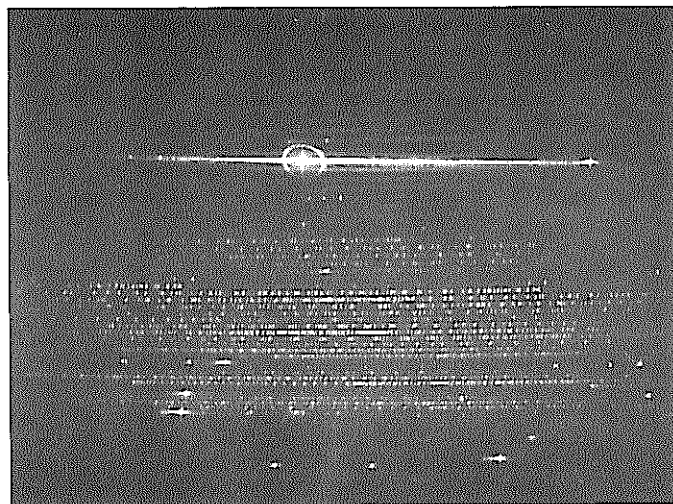


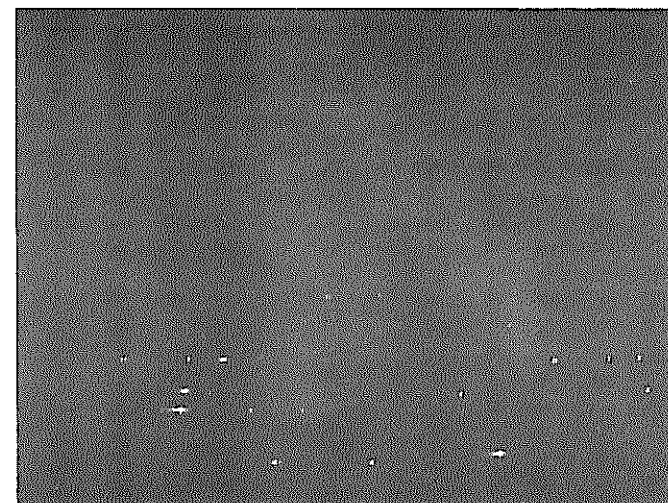
図 4.9 MRTファイババンドルとイメージガイドファイバの比較

4.2.3 ま と め

検討の結果、直流プラズマ用ファイバシステムとしては、アルゴンスペクトルの干渉を除去できるファイバシステムが検出感度、S/N比の両面で優れていることを確認した。ファイババンドルとイメージガイドファイバは両者共にMRT法による高純石英コアを使用しており、ファイバ素線の特性に差は無いと考えられる。ファイババンドルシステムは、6 mm ϕ のロッドファイバをプラズマに近接させ集光しており高効率であるが、プラズマの励起領域のみを正確に入射させることができず、バックグランドとなるアルゴンスペクトルも同時に伝送するためS/N比が低下した。また出口側で集光できなかったため分光器への入射効率が低下し、期待の検出感度が得られなかった。イメージガイドファイバを使用した実験は、レンズ系によりY字プラズマを結像させ励起領域を選択的に伝送したため検出感度、S/N比共に好結果が得られ、B(2496.78 Å)の測定も可能であった。写真 4.1 に各ファイバシステムにより伝送した発光スペクトル写真を示す。



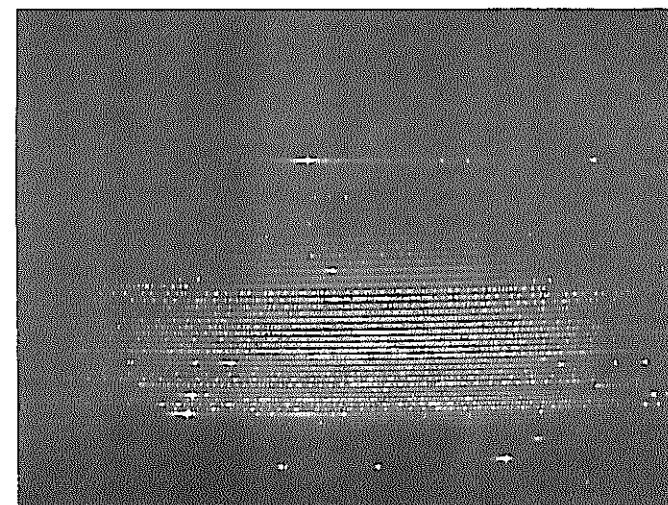
ファイバ未使用



5 mm ϕ $\times$ 10 m ファイババンドルシステム (出口側集光)



5 mm ϕ $\times$ 10 m ファイババンドルケーブル (集光無)



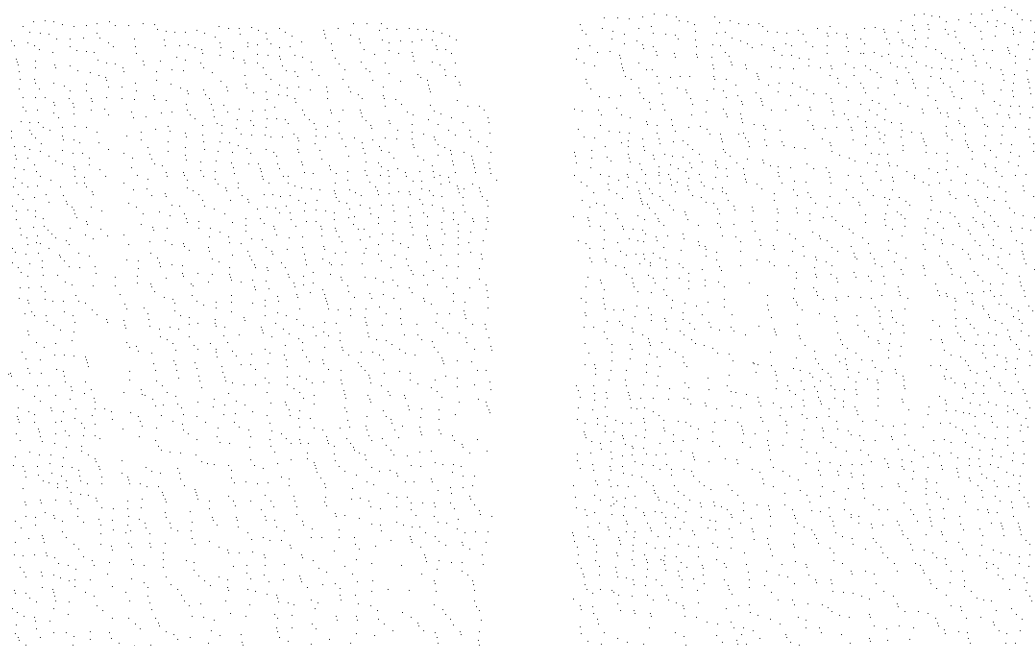
1.6 mm ϕ $\times$ 6 m MRTイメージガイドファイバ

写真 4.1 各ファイバシステムにより伝送した発光スペクトル写真

4.3 直流プラズマ用ファイバ스코ープシステムの製作と評価

4.1 項および 4.2 項の検討結果から、直流プラズマ発光分光分析装置用ファイバシステムとしては、イメージガイドを使用したファイバ스코ープシステムが発光スペクトルの伝送効率および操作性の両面で優れていることが確認された。そこでホットセルへ設置するファイバシステム（実機）の設計、製作を開始し、直流プラズマ用ファイバ스코ープシステムを完成させた。本システムの開発により B (2496.8 Å) ~ K (7698.9 Å) の発光スペクトル伝送に成功し、この波長範囲内の元素分析を可能とした。

直流プラズマ用ファイバ스코ープシステムは、1.6 mm ϕ × 8 m の MRT イメージガイドファイバ、石英集光レンズ、接眼レンズ、マニプレータ操作用微動台により構成される。本システムはプラズマ光源より約 50 mm の位置に設置された石英レンズにより集光結像した逆 Y 字形プラズマ像をイメージガイドファイバを介してセル外に伝送し、プラズマの励起領域を選択的に分光器へ入射させることのできるシステムである。またセル外のファイバ端部にフィルター付の接眼レンズ（アイピース）を装着することにより、目視によるプラズマの観察、および焦点、光軸調整が可能である。光軸調整用微動台はマニプレータ操作用に改造し、操作ノブを十字型ハンドルとした。また微動台先端部にはファイバの脱着機構が装備され、メンテナンス時のファイバのワンタッチ脱着が可能である。分析中に直流プラズマから放出される、塩類を含んだ腐食性ミストによる石英レンズの劣化を防止するため、ファイバの先端部に交換可能な石英保護マスクを設けた。図 4.10 に直流プラズマ用ファイバ스코ープシステムの概略図を示す。また写真 4.2 ~ 写真 4.7 に完成したファイバ스코ープシステムの写真を示す。



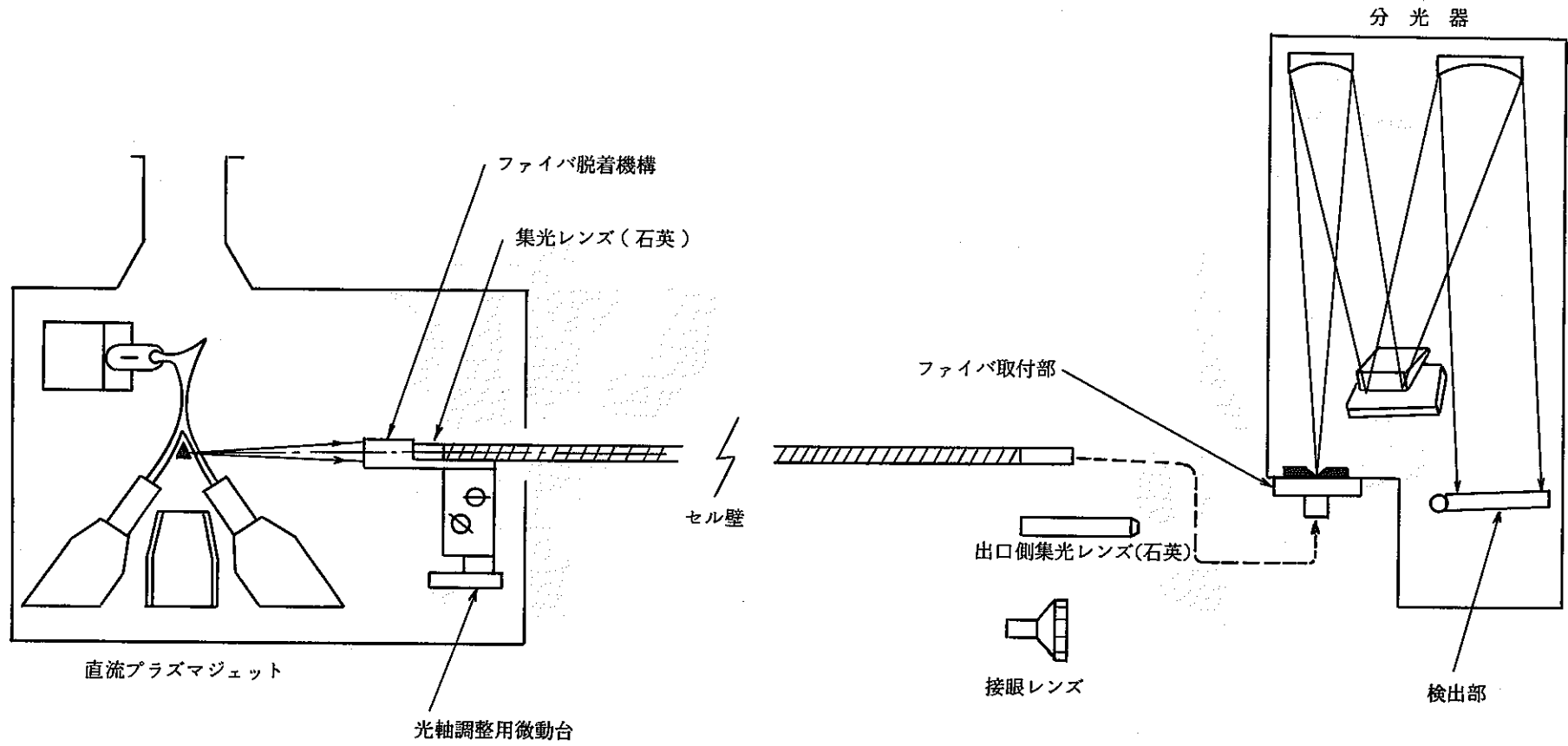


図4.10 直流プラズマ用ファイバスコープシステム

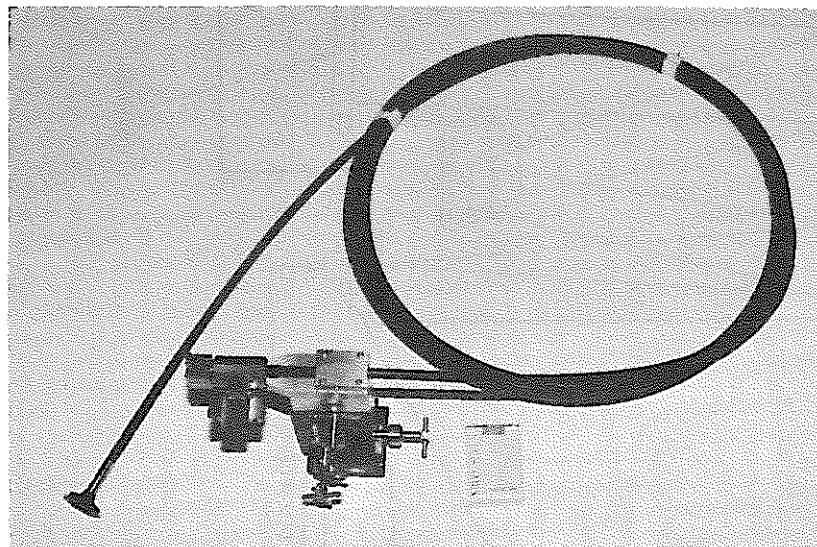


写真 4.2 MRT ファイバスコープシステム

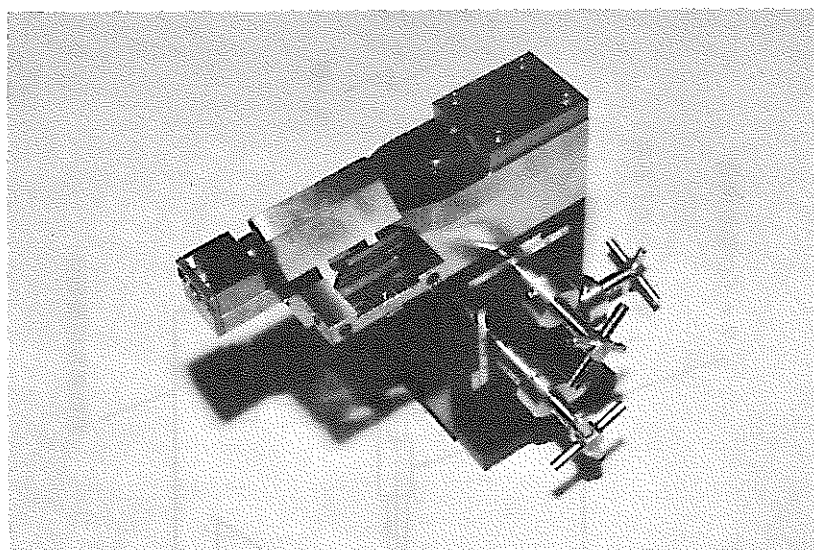


写真 4.3 光軸調整用微動台

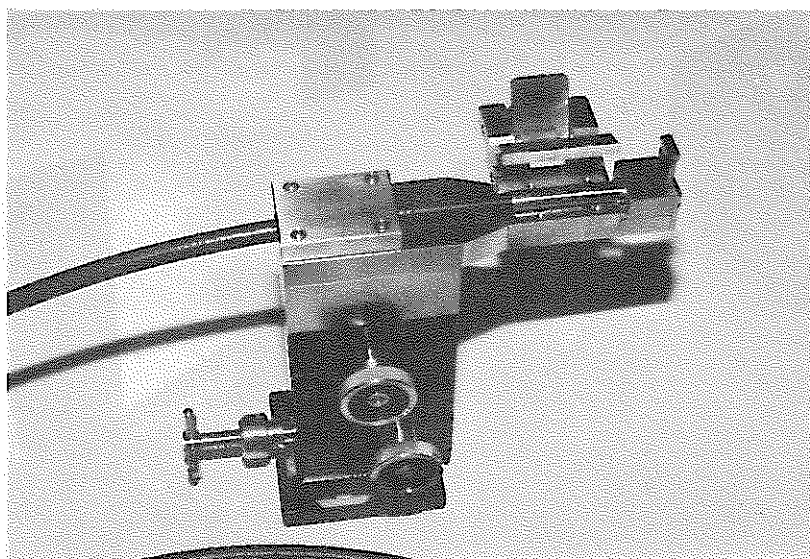


写真 4.4 微動台先端部のファイバ脱着機構
および石英保護マスク

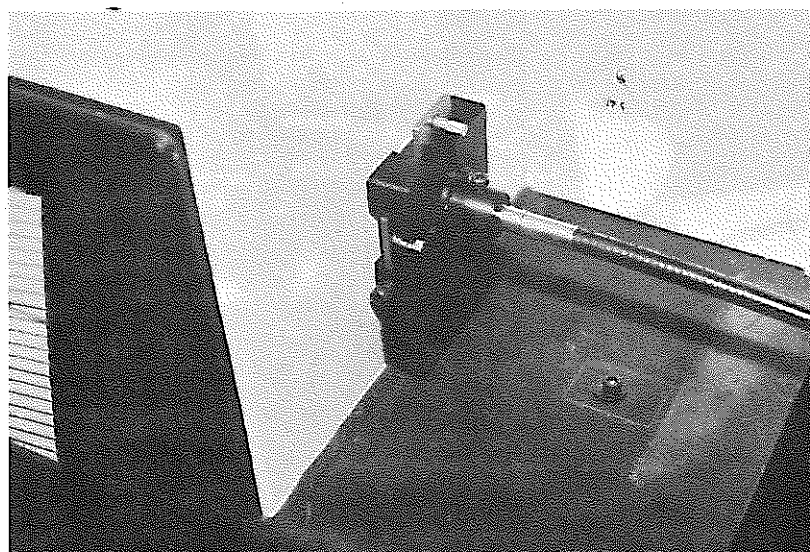


写真 4.5 分光器入射スリット部のファイバ取付枠

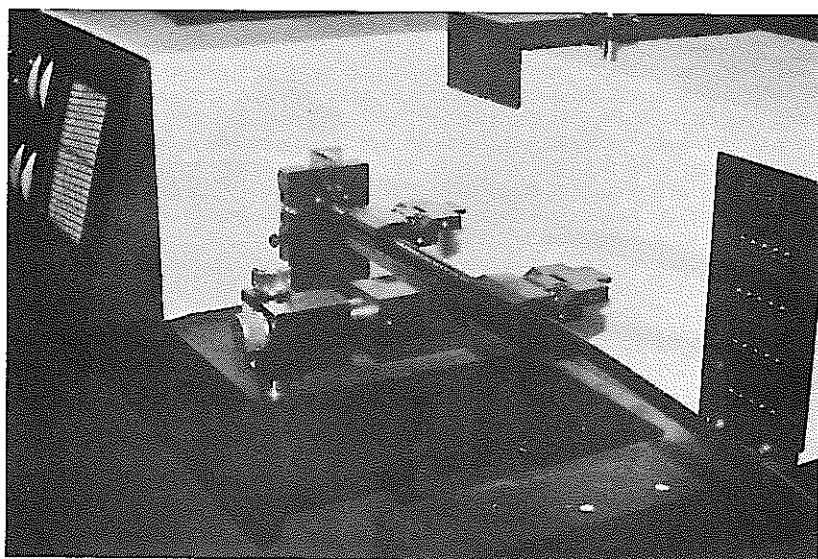


写真 4.6 受光部用微動台

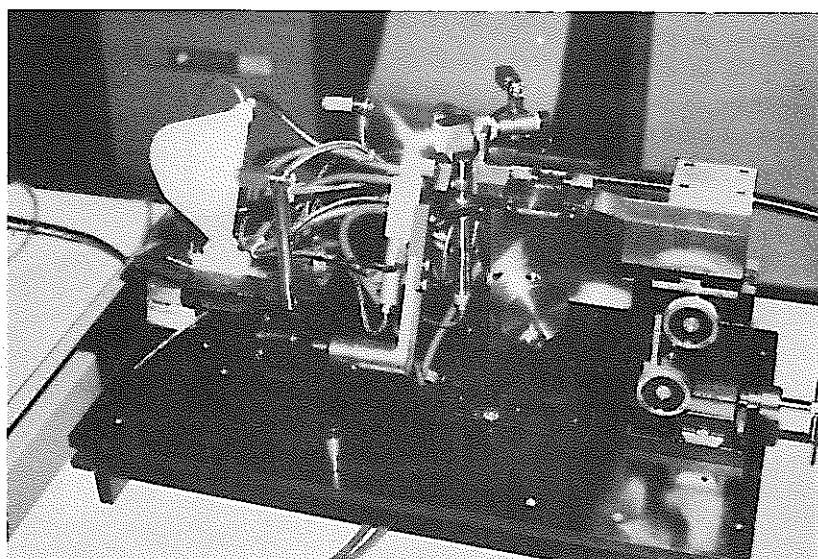


写真 4.7 ファイバースコープシステム試験中

4.3.1 概略仕様（大日本電線製）

- (1) MRTイメージガイドファイバ（図 4.11）
1.6 mm $\varnothing$ × 8 m, （画素数 8,000 本）
セミフレキシブル型（アナコンダチューブ, PE 被覆, 外径約 9 mm $\varnothing$ ）
- (2) 石英集光レンズ（図 4.11）
 $f = 17$ mm（プラズマより 50 mm の位置で視野 3 mm $\varnothing$ ）
 $f = 10$ mm（プラズマより 50 mm の位置で視野 6 mm $\varnothing$ ）
- (3) 接眼レンズ（図 4.11）
目視観察用, フィルター付
- (4) 光軸調整用微動台（図 4.12）
ファイバ脱着機構, 石英保護マスク用ホルダ付, 移動量 30 mm（X, Y, Z 方向）
- (5) 石英保護マスク（図 4.13）
13.5 × 30 × 3 mm, 15 mm 厚石英, マニプレータによる脱着可能
- (6) 中間気密部（図 4.13）
セル壁貫通部気密用, ウィルソンシール方式
- (7) 受光部用微動台（図 4.14）
ファイバ脱着機構付

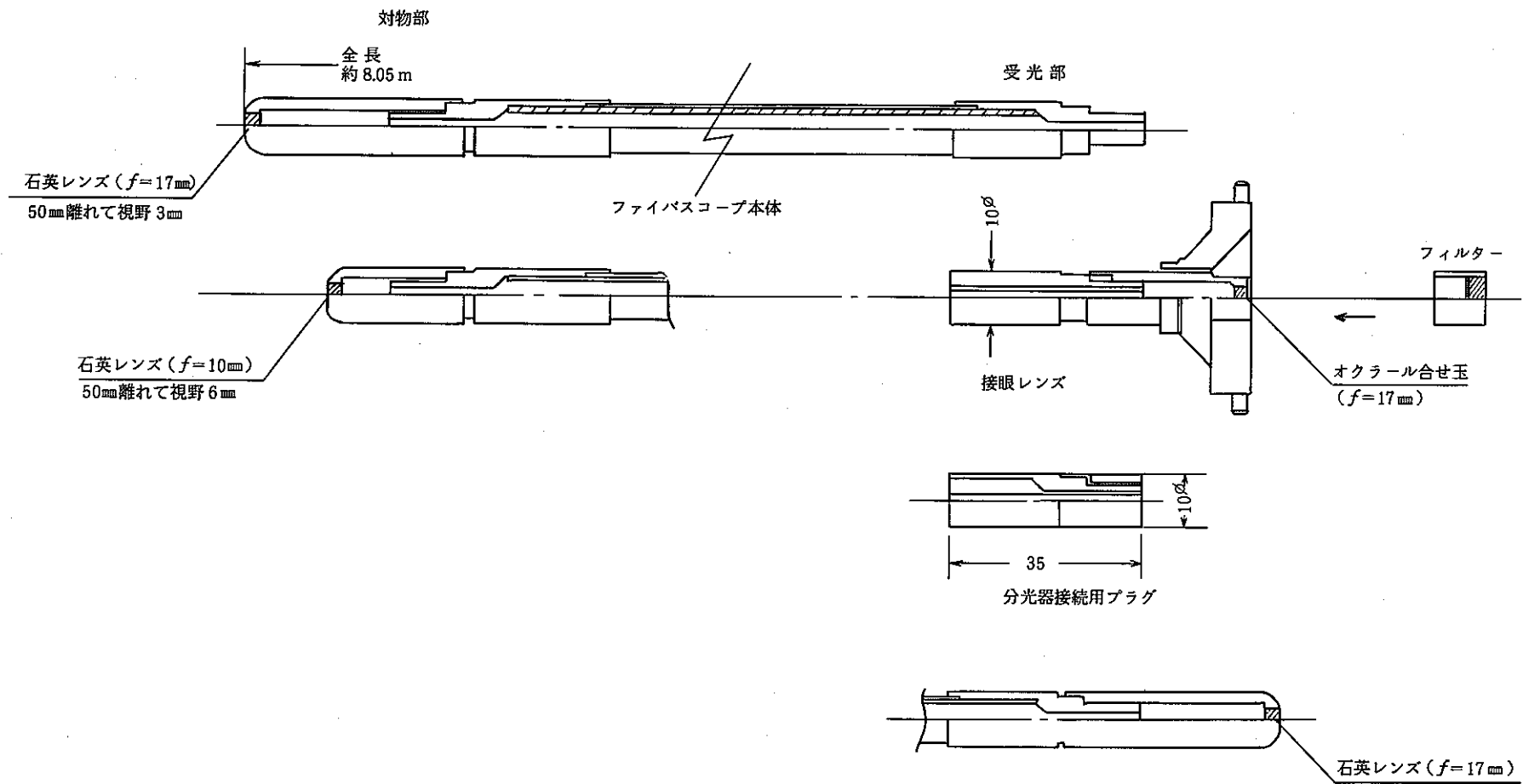


図 4.11 直流プラズマ用 MRT ファイバースコープ

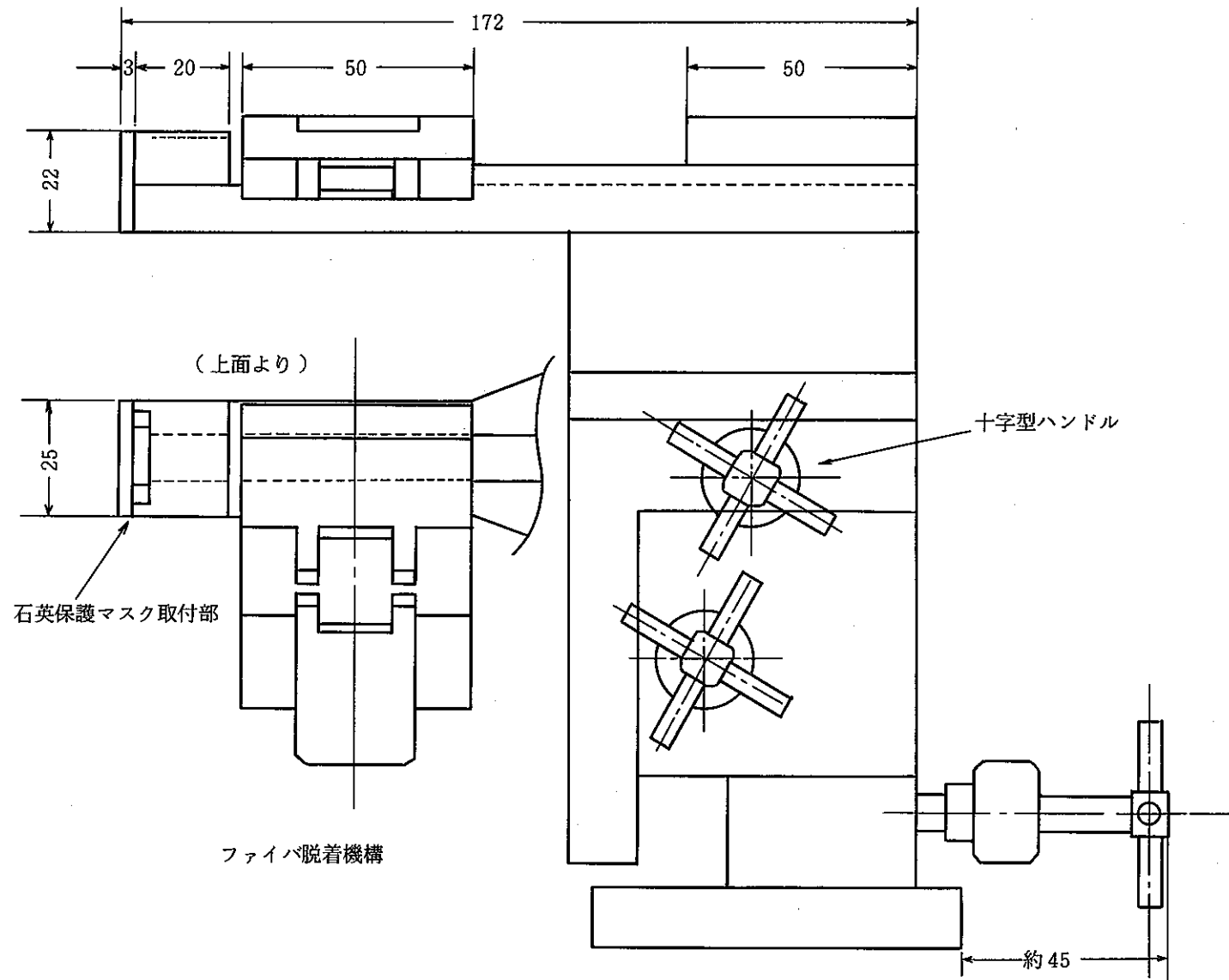


図 4.12 光軸調整用微動台

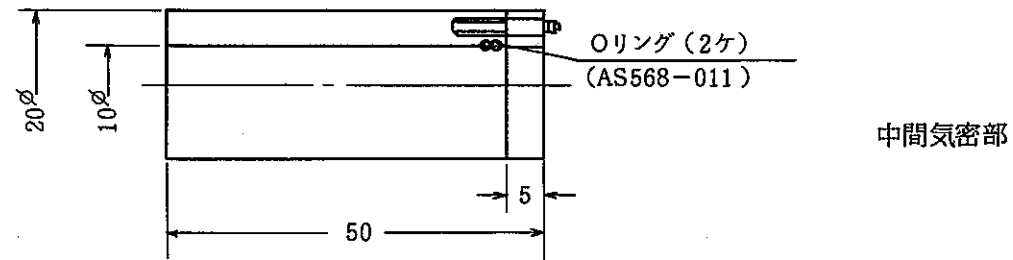
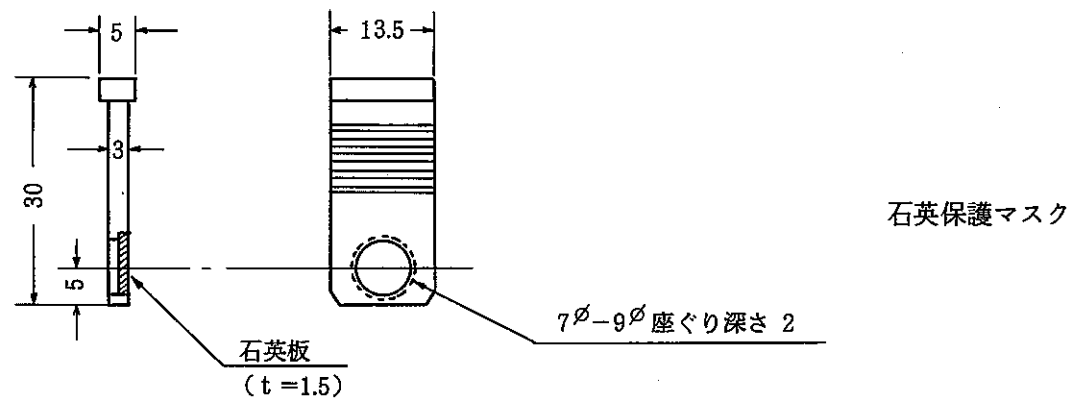


図 4.13 石英保護マスク・中間気密部

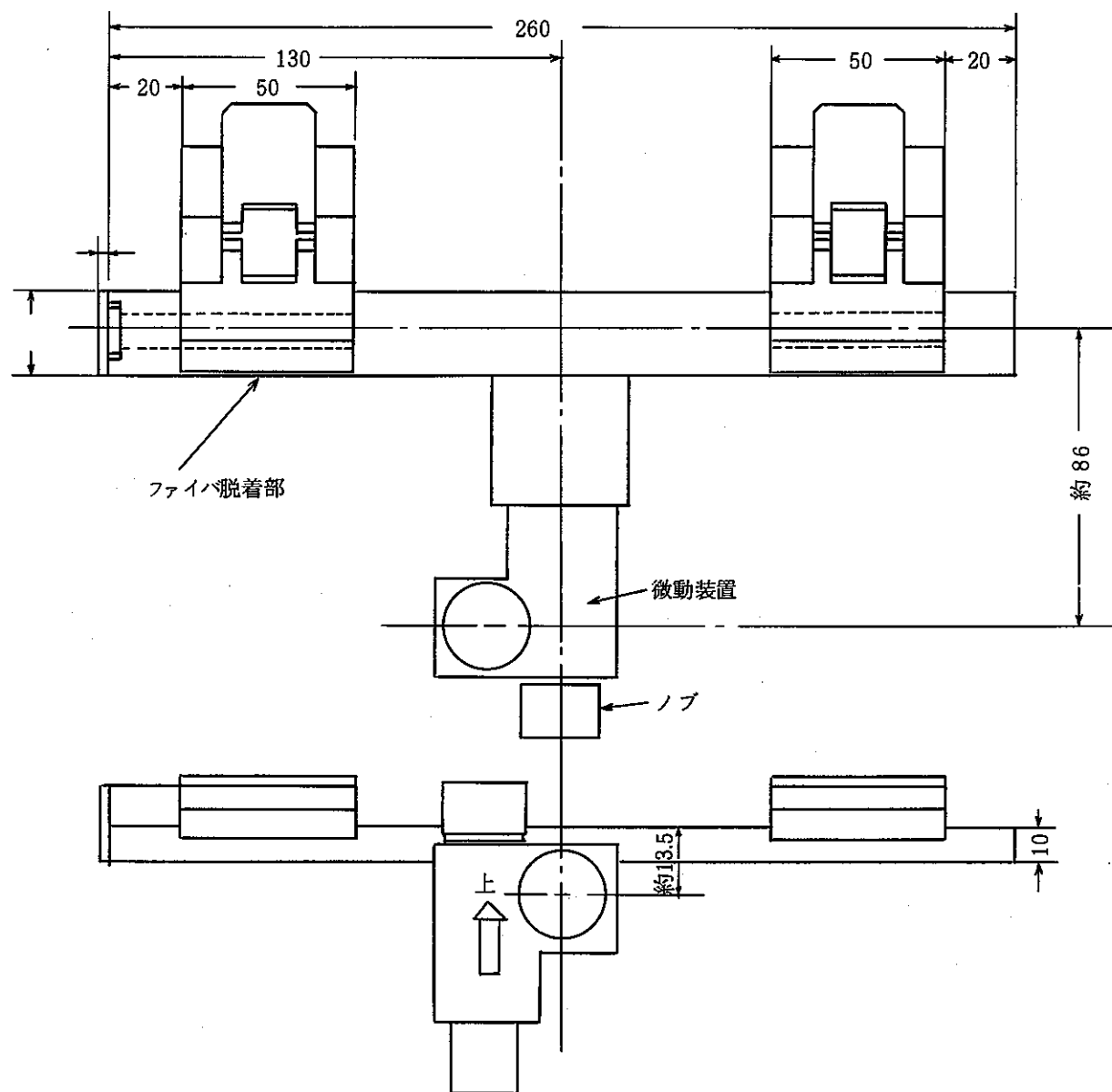


図 4.14 受光部用微動台

4.3.2 実験と結果

製作した直流プラズマ用MRTファイバスコープシステムに使用する石英集光レンズの選定と、本システムの性能評価を行なうため以下の実験を行なった。

(1) 装置および測定条件

イ. 改造型直流プラズマジェット（試作装置）

ロ. MRTファイバスコープシステム

1.6 mm ϕ $\times$ 8 m イメージガイドファイバ

ハ. 分光検出器

Spectra Metrics 社製, Spectra Span III B

ツエルニターナ型エ歇尔回析格子分光器

ニ. 測定条件

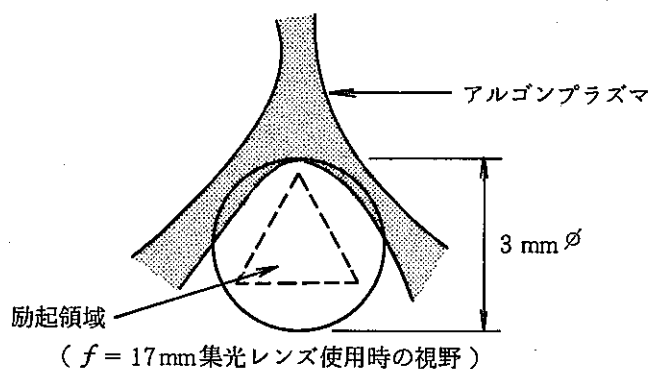
入射スリット巾: 50 $\times$ 500 μ

積 分 時 間: 20 sec, 10 sec

(2) 集光レンズの選定

本ファイバスコープシステムの入射側に使用する最適な集光レンズを決定するため, $f = 10$ mm および $f = 17$ mm 集光レンズを準備し次の実験を行なった。実験は各元素を 0 ~ 50 ppm 含む標準溶液を使用し, 検量線を作成し両者の比較を行なった。

(A 法) 図に示すように, 直流プラズマ光源から 50 mm の位置で約 3 mm ϕ のエリアを $f = 17$ mm の石英レンズで集光し, イメージガイドファイバで伝送する。受光部側は, 直接分光器の入射スリットに接続する。



(B 法) 図に示すように, 光源から 50 mm の位置で約 6 mm ϕ のエリアを $f = 10$ mm の石英レンズで集光し, イメージガイドファイバで伝送する。受光部側も同一レンズを装着し, 分光器入射スリット面に 6 mm ϕ のプラズマを結像させ, 励起領

域を入射させる。

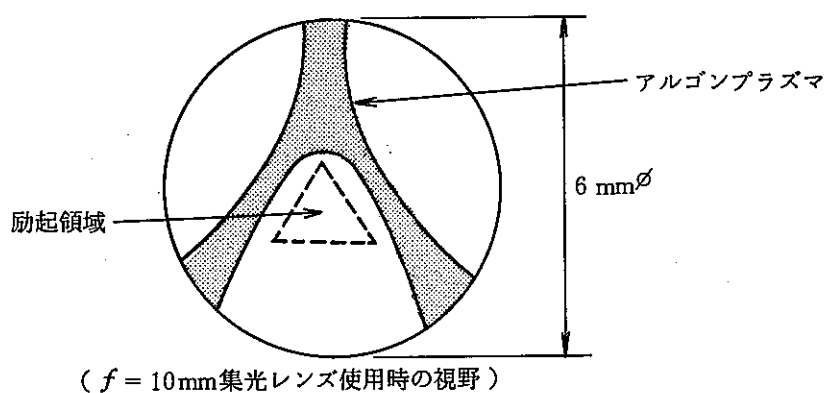


図 4.15 に A 法，B 法により作成した検量線の比較を示す。B 法は，セル内での光軸微調整を省略でき，分光器入射スリット面で励起領域を調整できる利点を有するが，特に短波長域および長波長域で感度，S/N 比共に低下した。A 法は，光軸調整に個人差を生じやすいが，感度，S/N 比共に良好であり，A 法が本ファイバシステムに適した集光法と判断した。

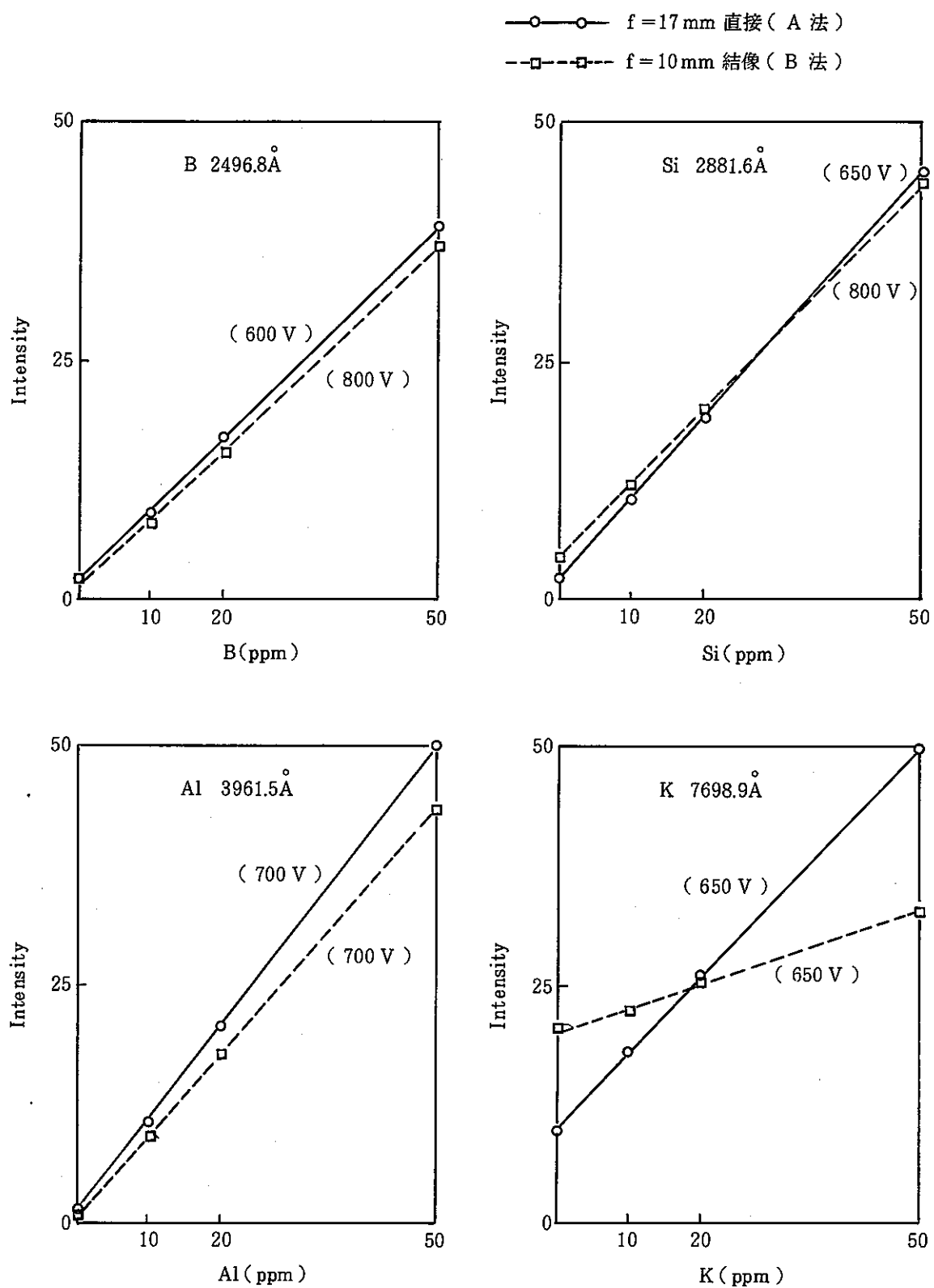


図 4.15 集光レンズの比較

(3) 分析試験

MRTファイバースコープシステムの性能評価を行なうため、分析試験を行ない $2496.8 \text{ \AA}$ $\sim 7698.9 \text{ \AA}$ の波長範囲内元素の検量線を作成した。標準溶液は、ガラス固化体の分析を想定して、0.1 % - Na, K をマトリックスとした。(ただし, Na, K 用標準溶液は, 0.1 N - HNO_3 とした。) 集光方法は, A 法 ($f = 17 \text{ mm}$) とした。図 4.16 ~ 図 4.24 に各元素の検量線を示す。 $2496.8 \text{ \AA} \sim 7698.9 \text{ \AA}$ の範長範囲内元素について, 良好な検量線を作成できることを確認した。また MRT ファイバースコープシステムが, 直流プラズマ発光分光分析装置のスペクトル伝送系に十分実用できることを確認した。

写真 4.8 および写真 4.9 に伝送した発光スペクトル写真を示す。

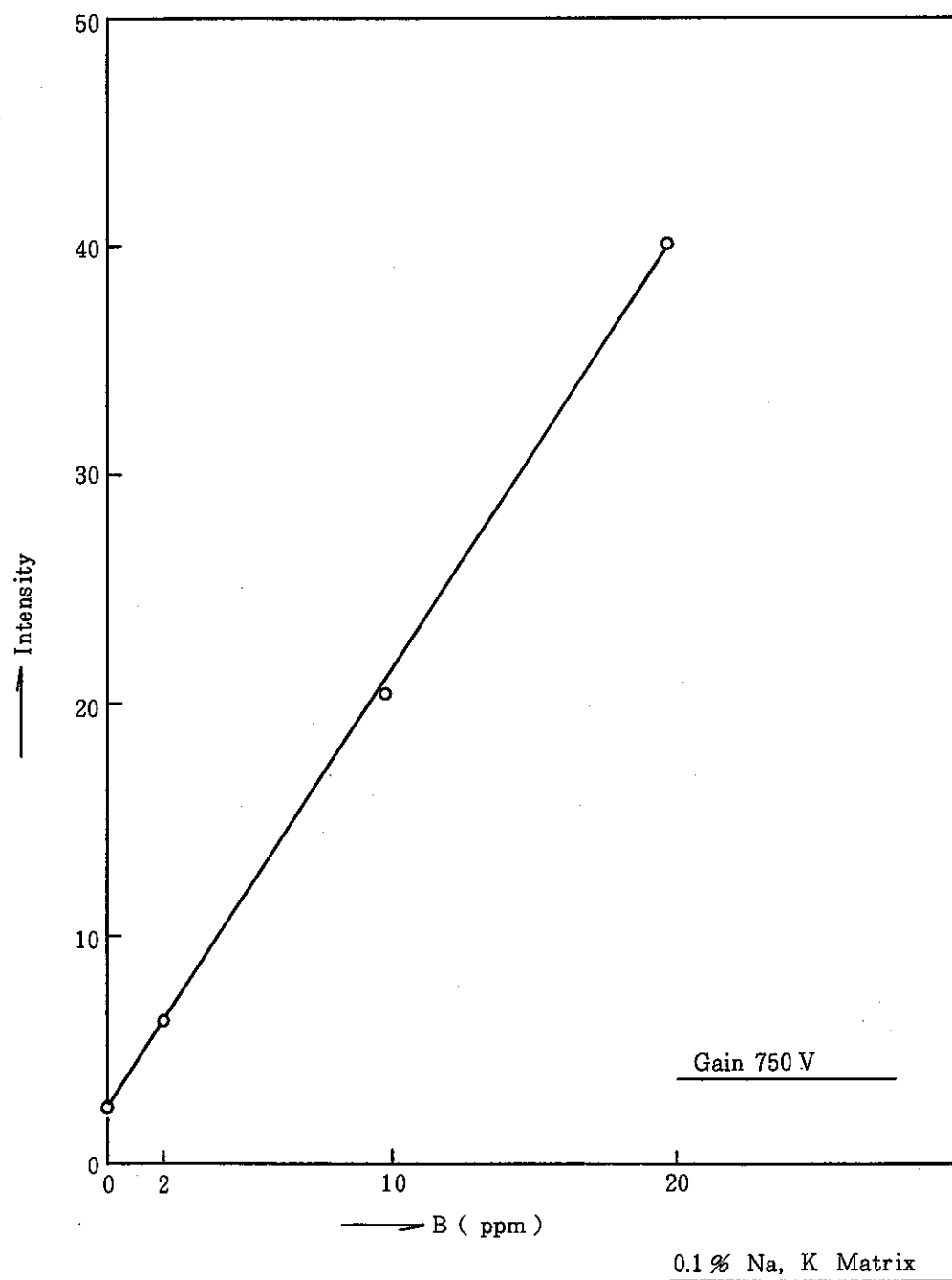


图 4.16 B 2496.8 Å

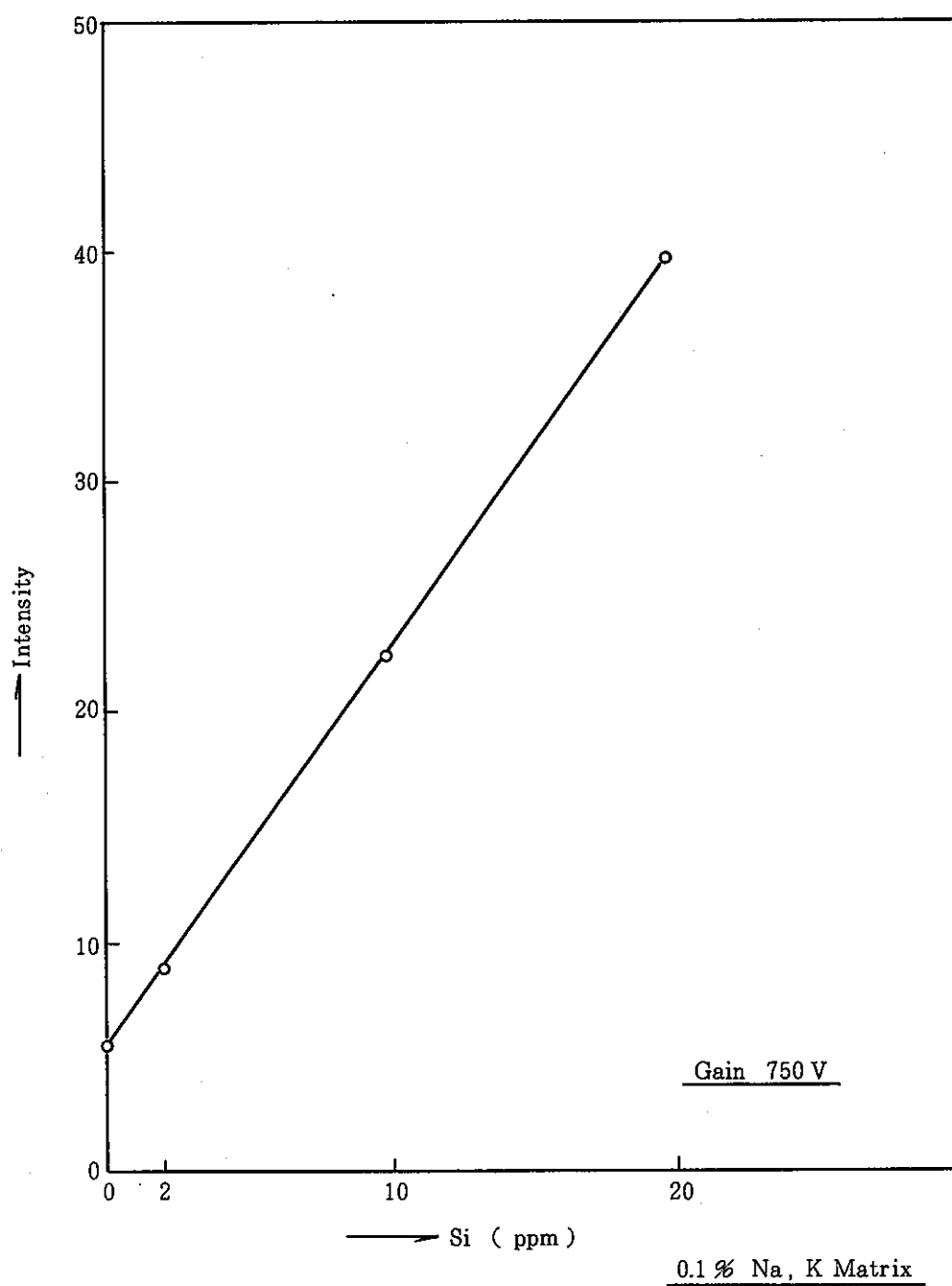


图 4.17 Si 2881.6 Å

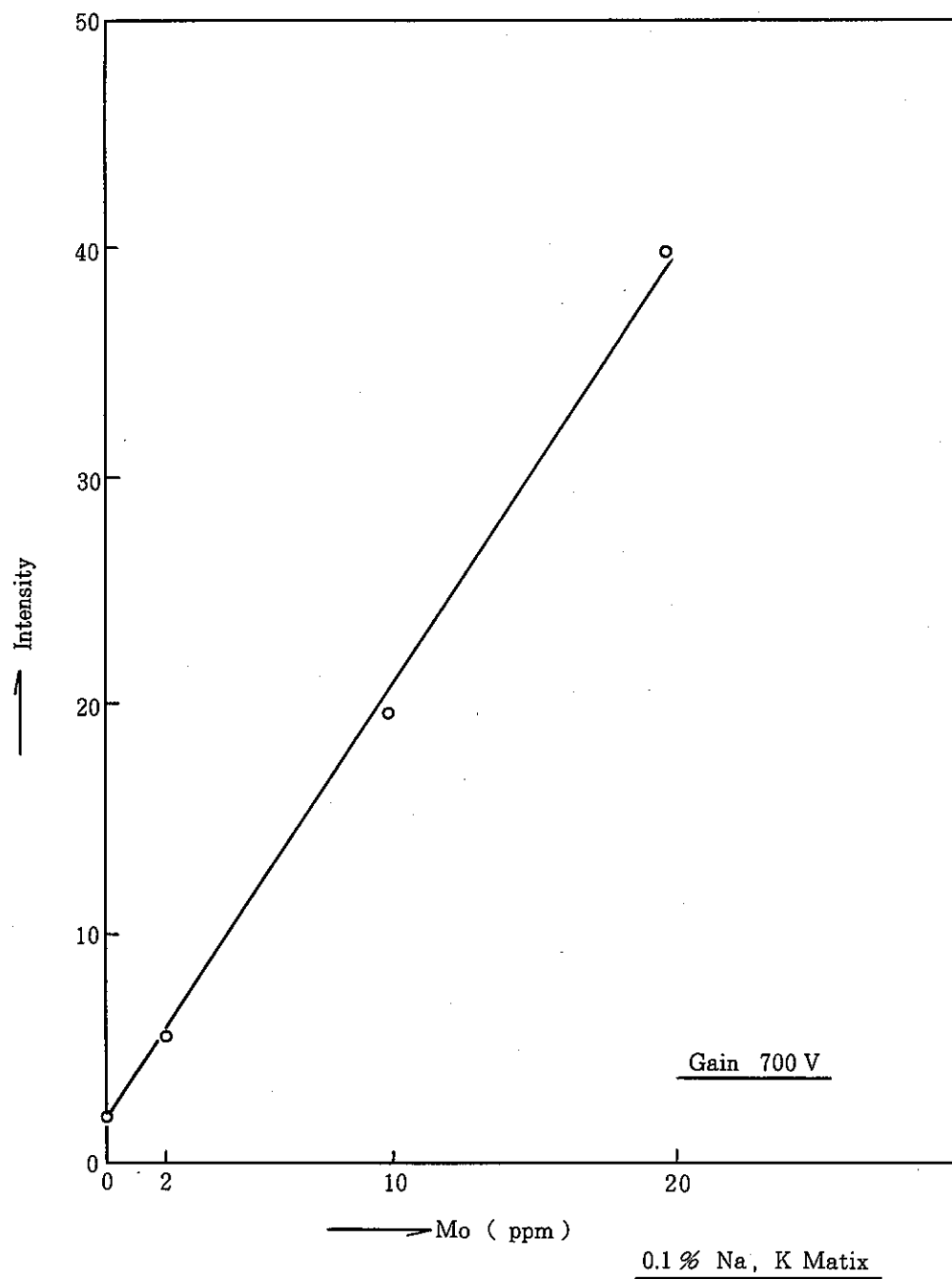


图 4.18 Mo 3132.6Å

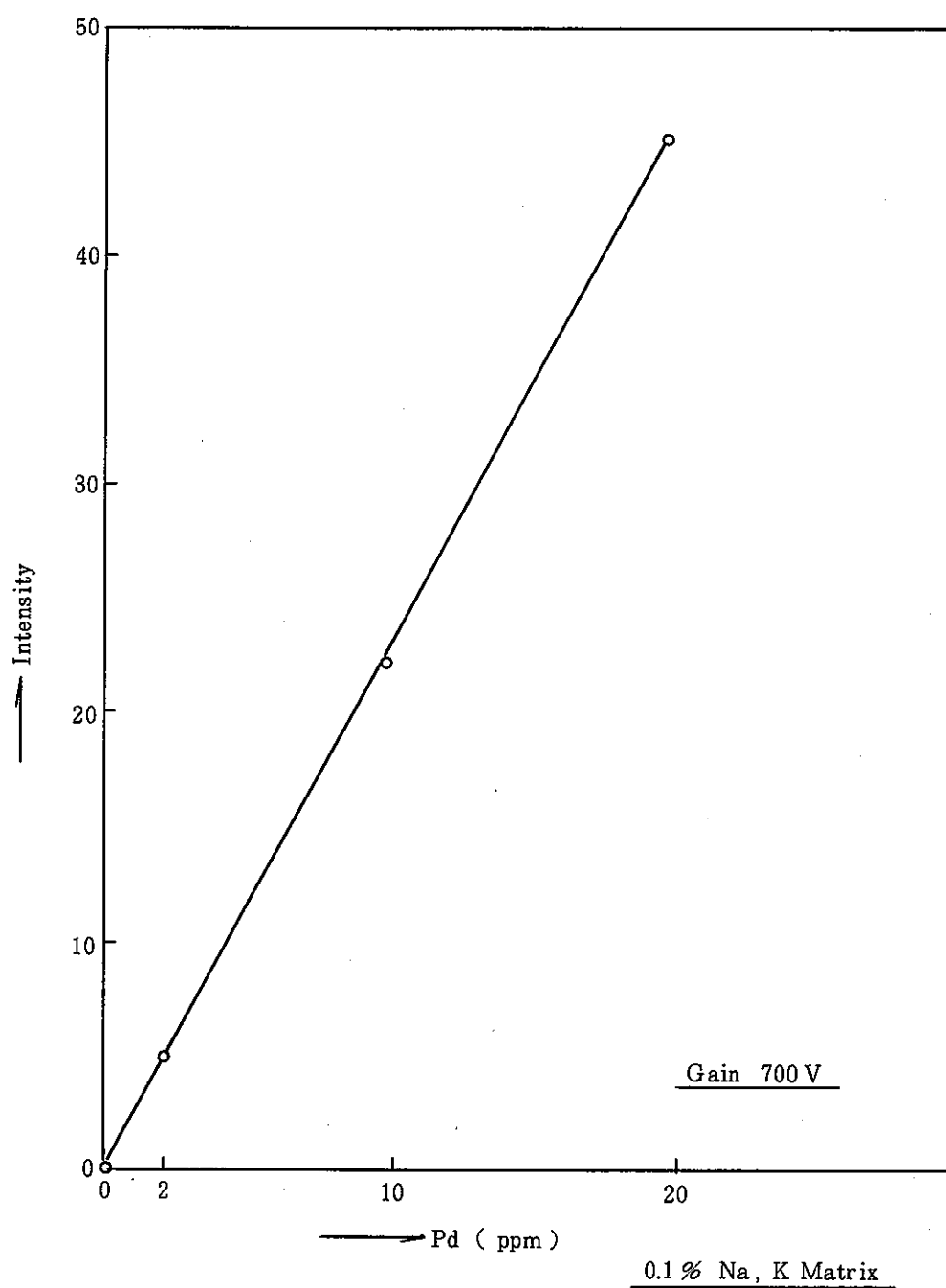


图 4.19 Pd 3404.6 Å

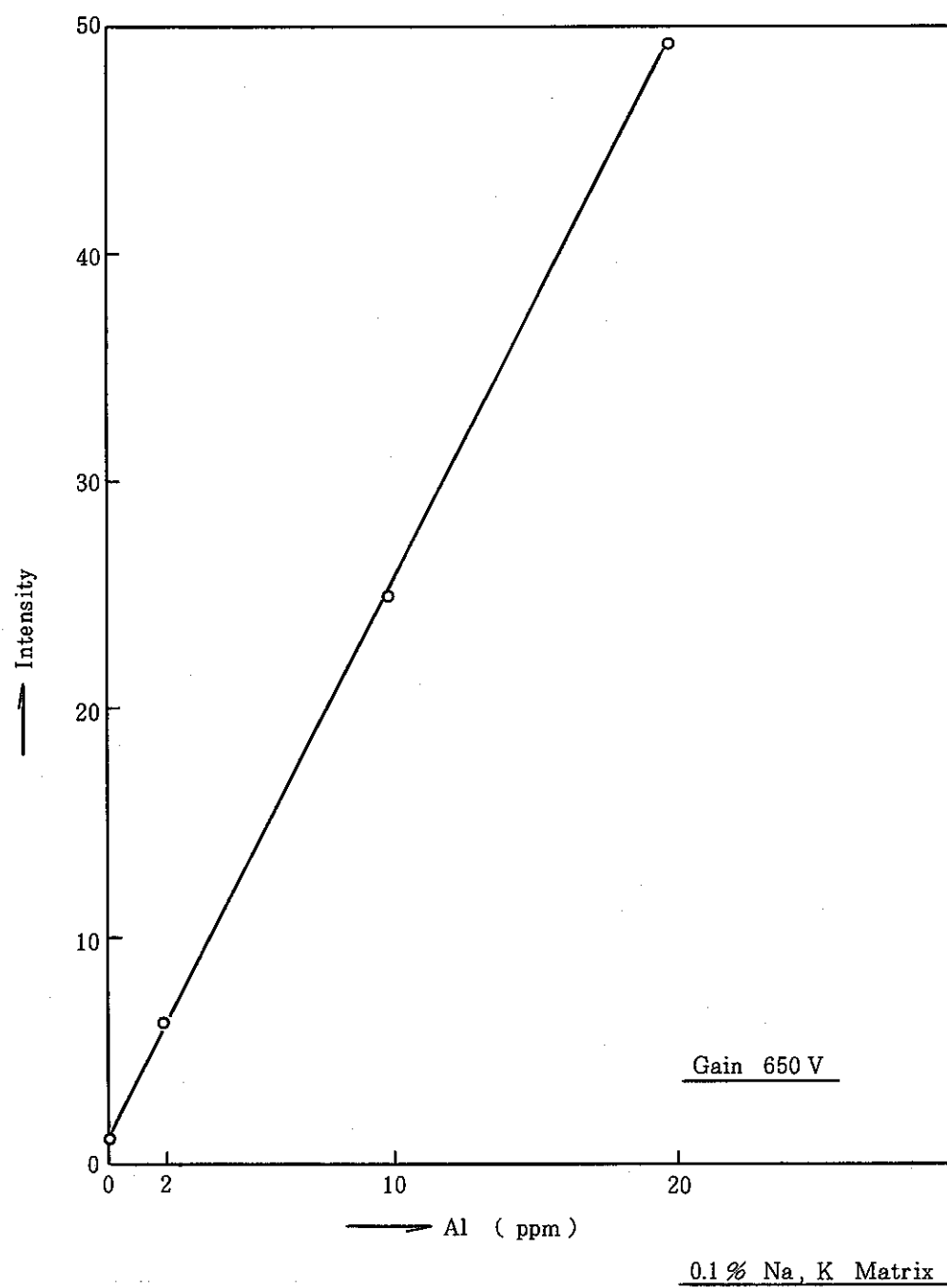


图 4.20 Al 3961.5Å

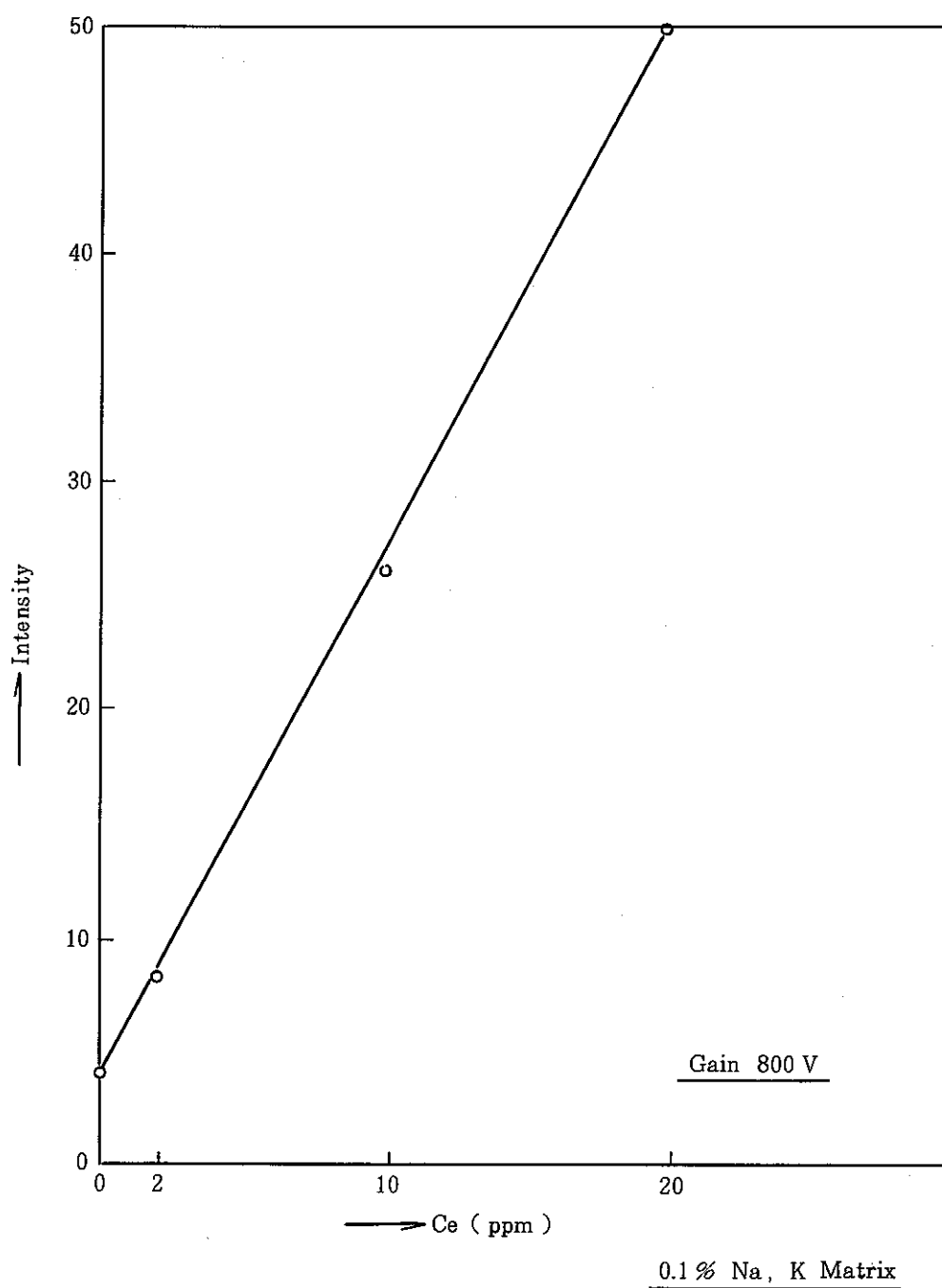


図 4.21 Ce 4186.6 Å

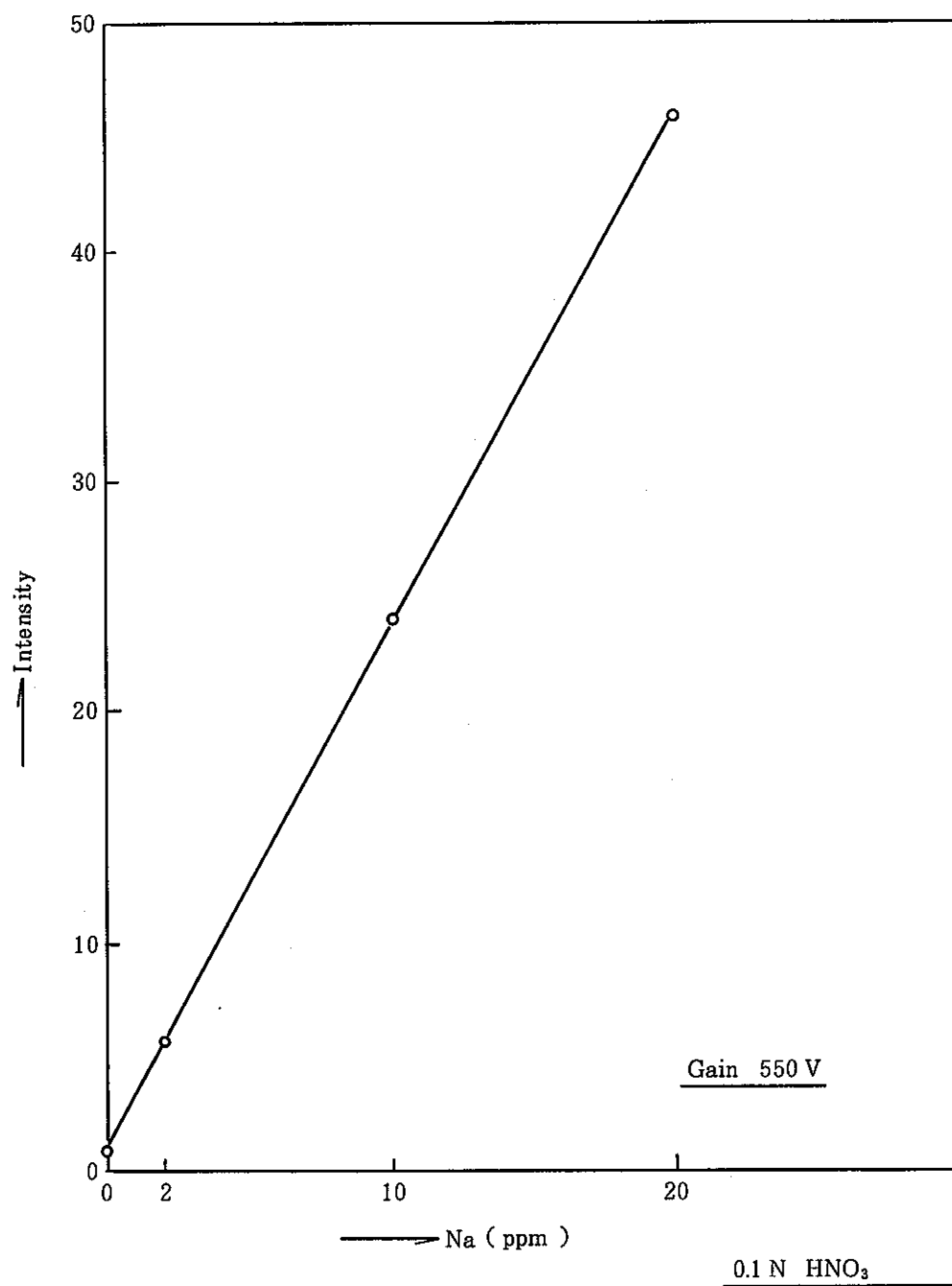


図 4.2.2 Na 5889.9 Å

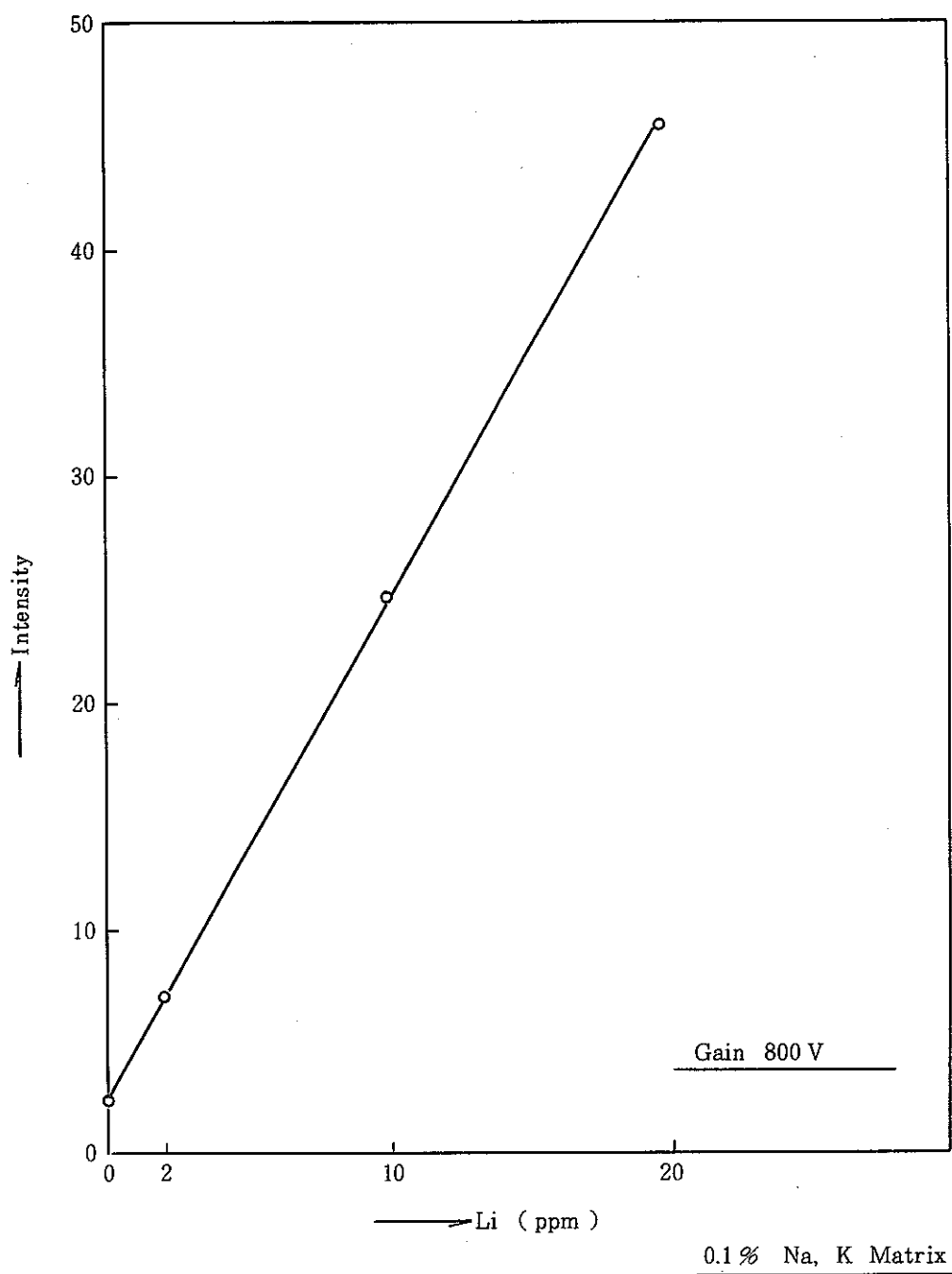


图 4.23 Li 6103.6 Å

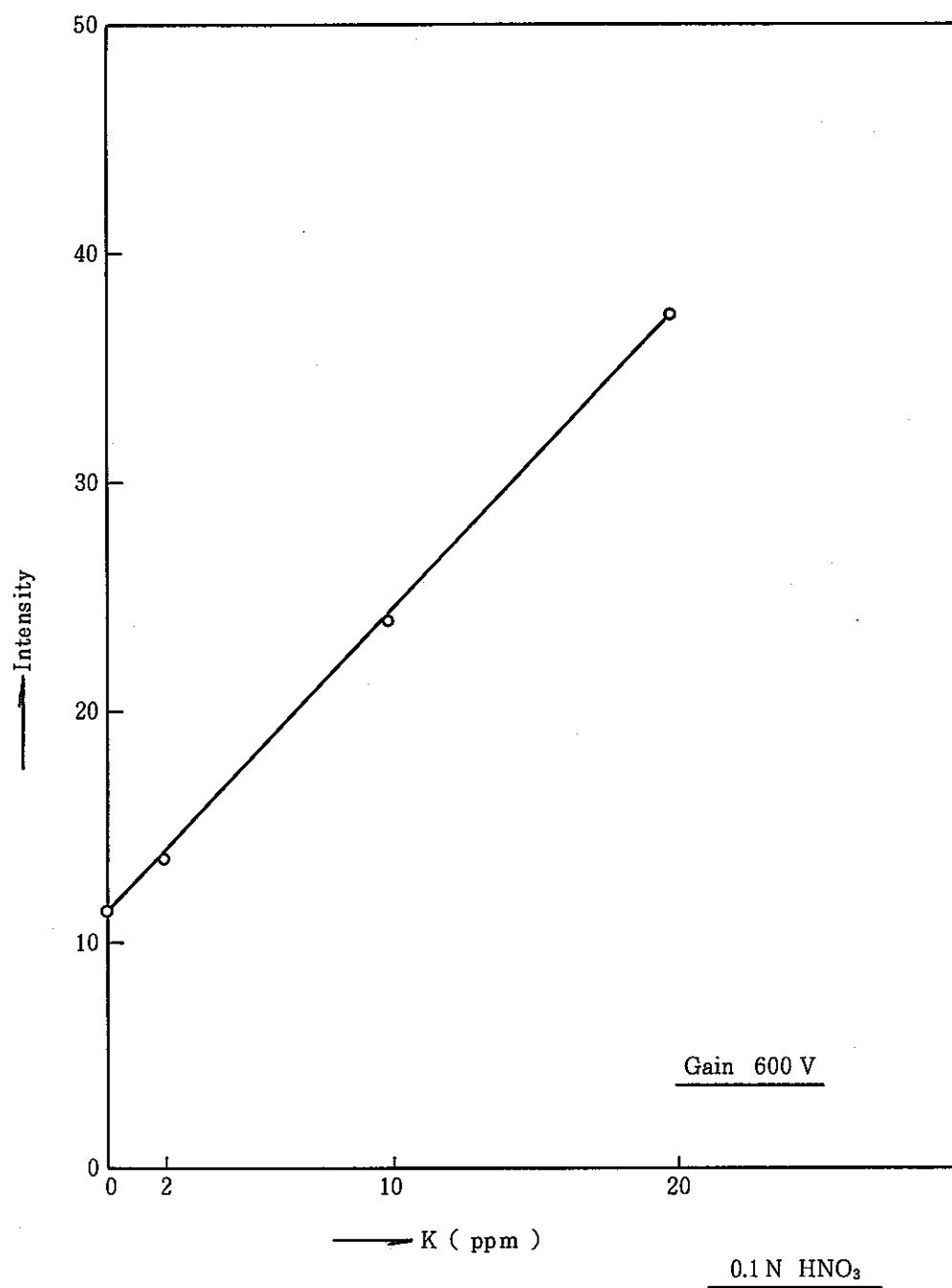


図 4.24 K 7698.9 Å

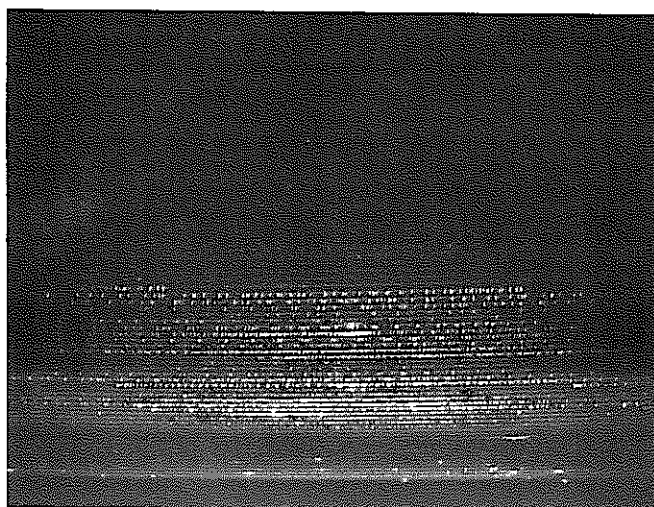


写真 4.8 0.1 N硝酸溶液

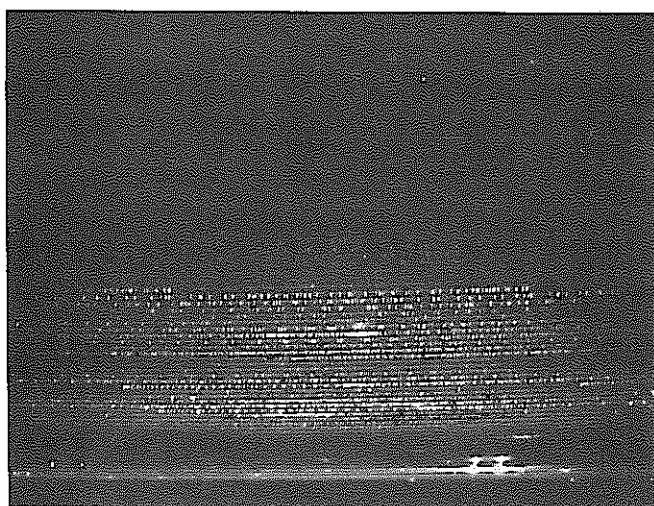


写真 4.9 0.1 % Na , K 溶液

撮 影 条 件

1.6mm ϕ $\times$ 8 m MRT ファイバースコープシステム ($f = 17$ mm)

入射スリット : 50 $\times$ 500 μ

露 光 時 間 : 30 sec

5. 遠隔操作型直流プラズマ発光分光分析システムの開発

直流プラズマ分析装置の発光部（直流プラズマジェット）をホットセル内に設置し，マニプレータで分析操作および装置の保守を行なうためには，次の問題点が解決されなければならない。

(1) 電極等消耗部品類の交換

電極等消耗部品の交換は，直流プラズマ分析装置を運転するために必要不可欠であり，これらの交換方法が確立されない限り装置のセル内設置は不可能である。

(2) プラズマの遠隔制御

プラズマ制御装置（レギュレータ）は，直流電源部とアルゴンガス制御部から構成されるが，特に電気系部分を酸雰囲気下のセル内に設置することは，故障の原因となるため分離設置を検討する必要がある。

(3) 熱源の包蔵，排ガスの処理

直流プラズマは，極部的に約 10,000°K のプラズマ温度を有し，また分析中は高放射性物質を含む酸ヒュームを発生するため，熱源の包蔵および排ガスの処理を行なう必要がある。

(4) 電極ブロックの冷却

直流プラズマ点灯中電極ブロックは高温に加熱されるため冷却を必要とする。

(5) アルゴンガス配管の脱着方法

直流プラズマは，圧力を調整した 8 系統のアルゴンガスで制御さるため，これらのセル内脱着法を確立しなければならない。

(6) 故障時の対応，装置の更新方法

セル内装置の修理，保全は技術的に困難であるため故障部分の更新で対応する必要がある。またセル外搬出可能な構造，寸法としなければならない。

(7) ローラーポンプおよびサンプルチューブの交換方法

直流プラズマ中への分析試料の導入はローラーポンプにより行なうが，これに使用するサンプルチューブおよびローラーポンプの交換方法を確立する必要がある。

5.1 改造の概要とシステム各部の機能

5.1.1 直流プラズマジェット

直流プラズマジェットの改造にあたっては、実験装置を試作し、セル内での操作性試験および改良を重ね最終製品（実機）の設計に反映させた。

- (1) 各電極ブロックを可動方式とし、電極およびセラミックスリーブの交換に必要なスペースと位置を確保した。
- (2) 黒鉛電極のチャッキング機構に希土類磁石を応用し、マニプレータによる黒鉛電極の交換を可能とした。
- (3) タングステン電極装填用治具を開発し、電極装填および間隙の調整を可能とした。
- (4) ローラポンプの脱着を可能とした。
- (5) ジェット部遮蔽カバーは、車輪による可動方式とし、マニプレータによる開閉操作を可能とした。
- (6) 電源およびガス配管は全てワンタッチコネクタで接続し、ジェット部単独の移動、廃棄に対応した。

5.1.2 プラズマ制御装置

プラズマ制御装置の直流電源部とアルゴンガス制御部を分離し、アルゴンガス制御部をセル内に設置することにより、セル外からのプラズマ制御を可能とした。

- (1) アルゴンガス制御部のバルブ類は電磁弁とし、プラズマの制御は全てセル外からの電気信号により行なえるように改造した。
- (2) ガス圧調整ツマミを、マニプレータ操作可能な形状に改造した。
- (3) ガス系、電気系はワンタッチコネクタで接続し、本ユニットの単独交換等に対応できる。

5.1.3 排ガス処理装置

テフロン製熱交換器を使用した排ガス処理装置を製作した。フレキシブルダクトは脱着可能とした。

5.1.4 冷却水循環装置

冷却水の代用として圧搾空気を利用した冷却方法を検討したが十分な冷却効果が得られなかったため、小型冷凍機を利用した冷却水循環装置を製作した。配管はワンタッチコネクタで接続し、脱着交換を可能とした。

5.2 直流プラズマジェットの改造

直流プラズマジェットは、図 5.1 に示すように逆 Y 字形に配置された電極ブロックと石英トーチ、セラミックネブライザ、スプレーチャンバ、ローラーポンプにより構成される。2 本の陽極ブロックは、約 56 度の角度で対向し、陰極ブロックは、その上部に設置してある。この三電極ブロックの位置は、プラズマ形成上重要であり、プラズマの安定性にも直接影響をおよぼす。ローラーポンプは、試料溶液を加圧しセラミックネブライザに移送する装置であり、セラミックネブライザとスプレーチャンバは、試料溶液を霧化し、一定量をプラズマ中に導入する装置である。

- (1) 電極部に使用する黒鉛電極、タングステン電極、およびセラミックススリーブは、プラズマ点灯中に消耗するため定期的に交換する必要がある。しかし電極部は 30 mm ϕ 程度の狭いスペースであり、マニプレータにより交換作業を行なうことは困難である。ましてデリケートな黒鉛電極の着脱は不可能に近い。そこで電極ブロック駆動機構、黒鉛電極のチャッキング法、およびタングステン電極装填法の検討を行ない、セル内での電極およびセラミックススリーブの交換法を確立した。
- (2) ローラーポンプに使用するシリコン系のチューブは、ローラーによる応力と高放射線の影響で急激な劣化が考えられる。チューブの交換は、市販のローラポンプを一部改造することにより解決された。
- (3) 熱源の包蔵、排ガス処理、セル内照明からの迷光を遮蔽するためにジェット部をカバーする必要がある。数種類のカバーを考案試作し、操作性等について検討した結果、カバーボックスに車輪を取付け、架台上を移動させて開閉する機構が最もセル内での操作に適していることが確認された。

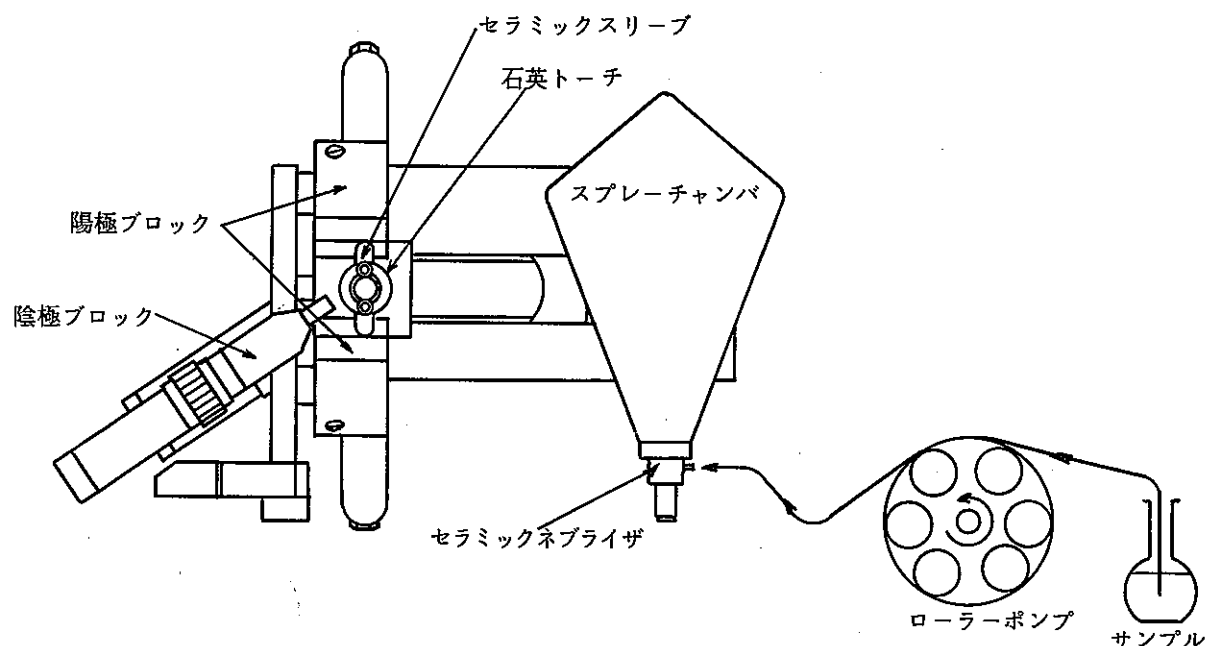


図 5.1 直流プラズマジェット

5.2.1 黒鉛電極チャッキング機構の改造

陽極ブロックは、図 5.2 に示すようにクーリングブロック、シリンダ、コイルスプリング、ピストンにより構成される。クーリングブロックはアルゴンガスおよび冷却水を通す構造になっている。黒鉛電極をチャッキングするピストンはコイルスプリングと共にシリンダ内に収納され、このシリンダがクーリングブロックに接続される。ピストンはプラズマ点灯時にアルゴンガス圧およびスプリングの力によりシリンダ内で上下動する機構になっている。点線部分が黒鉛電極とピストンの接続部分であるが、電極を約 90 度回転させることにより、電極尾部の切込み部分とピストン先端部で接続が行なわれる。取外しも同様の操作で行なう。通常実験室での黒鉛電極の着脱は、専用の治具を用いて行なうが、訓練を必要とする作業であり、電極折損の確率が高く、また折損電極の取外しは電極ブロックの分解が必要である。この 2.3 mm ϕ × 46.6 mm の脆い黒鉛電極をセル内のマニプレータで着脱することは不可能であり、電極のチャッキング機構（方法）を改良する必要がある。そこでピストンを改造し、導電性ゴムおよび希土類磁石を応用した電極のチャッキング法を検討し実用化した。

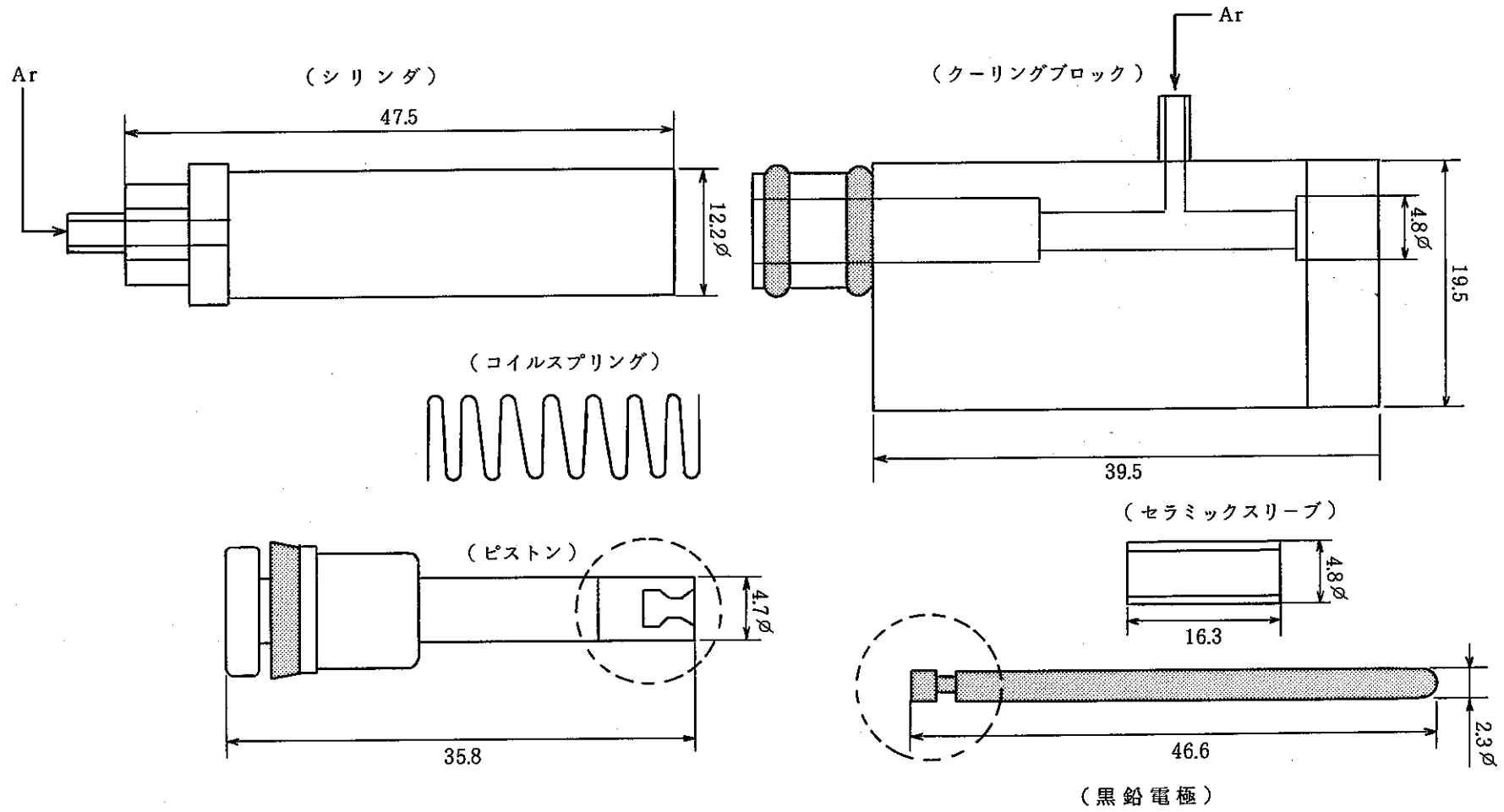


図 5.2 陽極ブロックの構造

(1) 導電ゴムピストン

このピストンは、ピストン先端の黒鉛電極チャッキング部に導電性特殊ゴム（異方性導電ゴム）を取付けたものであり、ゴムの持つ弾性と摩擦係数により電極をチャッキングするものである。図 5.3 に導電ゴムピストンの略図を示す。発光試験の結果は良好であり、電極の装填は押し込み操作で良いので実験室で使用する場合は利用価値の高いものであることがわかった。しかしマニプレータによる試験においては、脱着時に黒鉛電極を折損させる確率が非常に高く、作業には高度の熟練を必要とすることがわかった。また、導電性ゴムの長期耐用性等未知の部分が多く、今回は、導電ゴムピストンの使用を断念した。

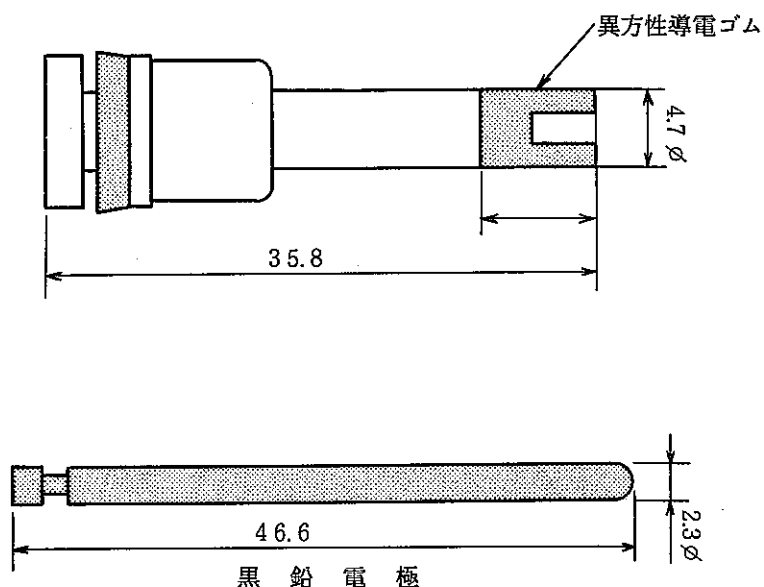


図 5.3 導電ゴムピストン

(2) マグネットピストン

黒鉛電極を磁力によりチャッキングする方法を考案検討し、好結果を得た。

一般的なフェライト系磁石は、熱減磁特性により直流プラズマ等の発熱部には使用できない。最近ハードフェライトの開発により耐熱性磁石の製造も可能となったが、フェライトはセラミックの一種であり電気比抵抗が大きく、導電性を必要とする直流プラズマの電極部分には使用できない。その点、希土類磁石（レア・アースマグネット）は、キュリー点（耐熱温度）が高く、電気比抵抗もステンレスや真鍮と同程度である。しかもフェライト系磁石の2～5倍のエネルギー積を有するため、微細部分の磁石応用に適している。表 5.1 にハードフェライトと希土類磁石の特性比較を示す。

表 5.1 磁石の特性比較

	ハードフェライト	希土類磁石 (R-18A)	備 考
最大エネルギー積 (BH) _{max} [MGOe]	2.0 ~ 4.1	16.0 ~ 20.0	
キュリー点 [°C]	450	780	ソフトフェライト 100 °C
電気比抵抗 [Ω・cm]	> 1	0.84×10^{-4}	SUS $0.83 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$

マグネットピストンは、図 5.4 に示すようにピストン先端部に希土類磁石（信越化学製，レアネット R18-A）を埋め込んだものである。磁石をチャッキング機構に応用するため黒鉛電極は尾部を鉄で構成した鉄尾部電極に改造した。先端部の黒鉛の長さは、発光試験およびマニプレータによる操作試験の結果から 10 mm が最適と判断した。本機構については、分析試験，およびセル内操作性試験を繰返し十分実用可能であることを確認した。またマグネットピストンは、分析課の直流プラズマ発光分光分析装置に取付けて 30 日間のライフテストを実施したが異常は認められなかった。本機構の考案により次の利点を確認された

- イ) マニプレータによる黒鉛電極の着脱が可能となった。
- ロ) 落下させるだけで電極が確実にチャッキングされるので、電極の折損が激減した。
- ハ) 電極の黒鉛構成部分を短くしたことにより、万一電極が折損した場合でも、折損電極の取外しが可能となった。
- ニ) 交換作業に要する時間が短縮された。

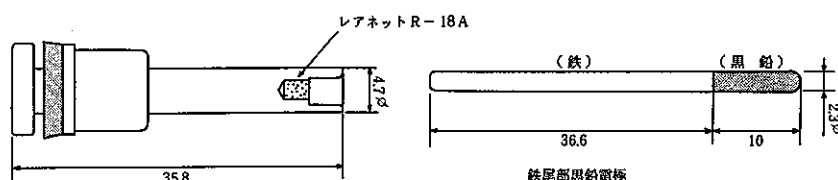


図 5.4 マグネットピストン

(3) 鉄尾部黒鉛電極の検討

図 5.4 に示す鉄尾部黒鉛電極の黒鉛先端部の長さを 10 mm，15 mm，20 mm とした電極を試作して検討したが、発光強度，S/N 比共に有意差は認められなかった。黒鉛先端 20 mm の場合は、折損時にピストンからの取外しが不可能であるため操作性の点から黒鉛先端は、10 mm に決定した。

イ) 鉄の影響

鉄尾部黒鉛電極の母体となる鉄の分析への影響について検討した。黒鉛電極および鉄尾部黒鉛電極により形成した直流プラズマ中に各濃度の鉄標準溶液を噴霧し、鉄の発光強度を測定した。表 5.2 に 10 回の平均測光強度とバラツキの比較を示した。この検討結果から鉄の影響は無視できるものと判断した。

表 5.2 鉄 の 影 響

n = 10

Fe濃度(ppm)	黒 鉛 電 極		鉄尾部黒鉛電極	
	I (強度)	CV (%)	I (強度)	CV (%)
100	0.7703	1.27	0.8032	1.21
10	0.0905	1.65	0.0879	0.91
0	0.0182	0.55	0.0146	0.68

ロ) 分析試験

従来の黒鉄電極および改造した鉄尾部黒鉛電極を使用して同一の試料を分析し、両電極による分析値の比較を行なった。その結果を表 5.3 に示した。また、図 5.5 に両電極を使用した場合の Si (2881.8 Å) の検量線を示す。表 5.3 および図 5.5 に示すように両電極による分析値の差はほとんど認められず、鉄尾部黒鉛電極は分析上問題ないと判断した。写真 5.1 ~ 写真 5.4 に関連した写真を示す。

表 5.3 分析値の比較

元 素	分析試料 理論値 (ppm)	分 析 値 (ppm)	
		黒 鉛	鉄尾部黒鉛
Si	1.0	1.0	0.95
	10	10	10
Zn	1.0	1.0	1.0
	10	9.9	10
B	0.50	0.36	0.49
	1.0	1.1	0.88
Mo	0.50	0.50	0.48
	1.0	0.96	1.0
Ca	0.20	0.23	0.20
	5.0	4.9	5.0
Ce	0.50	0.51	0.51
	5.0	4.7	4.7

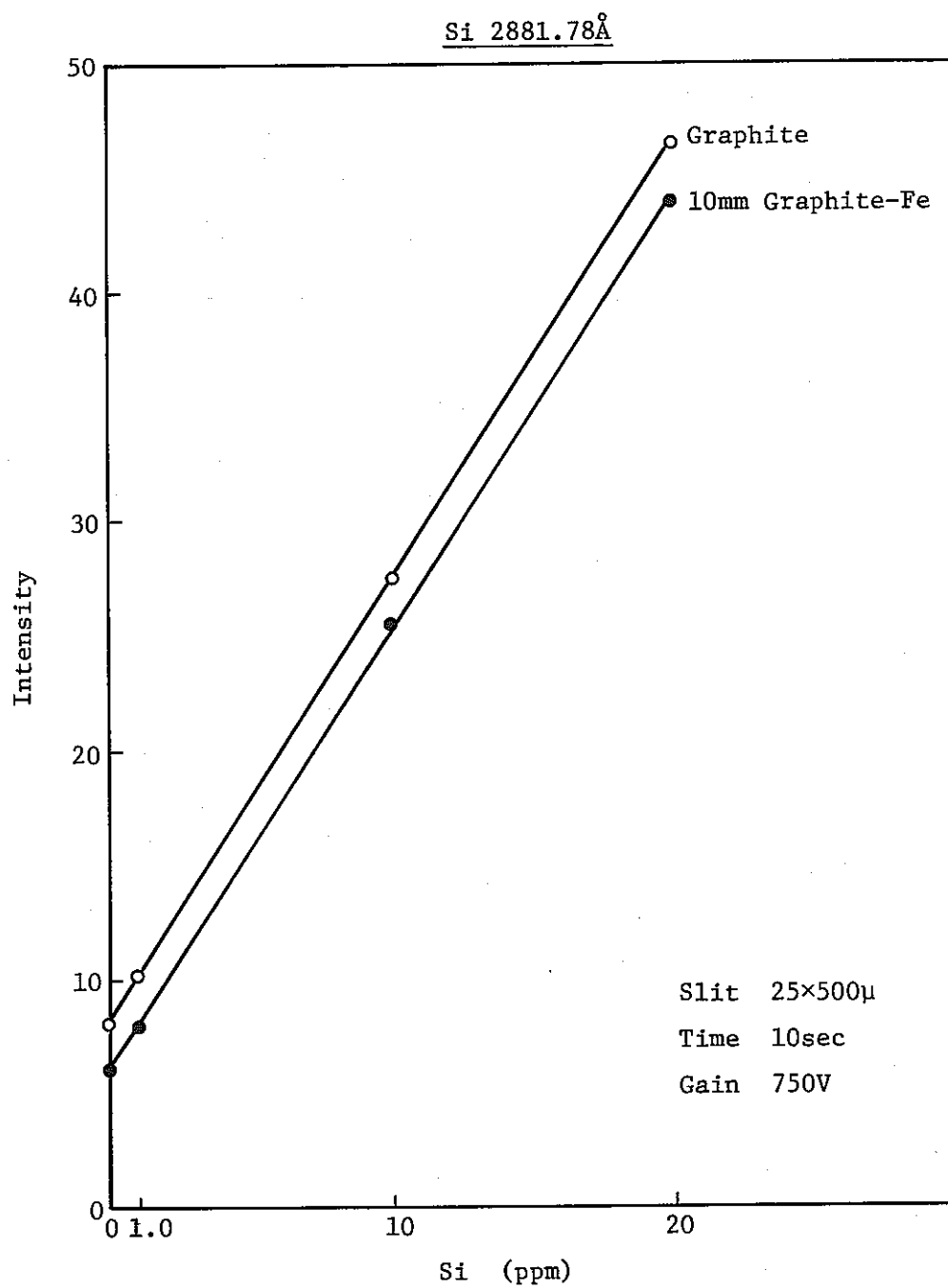


図5.5 検量線の比較

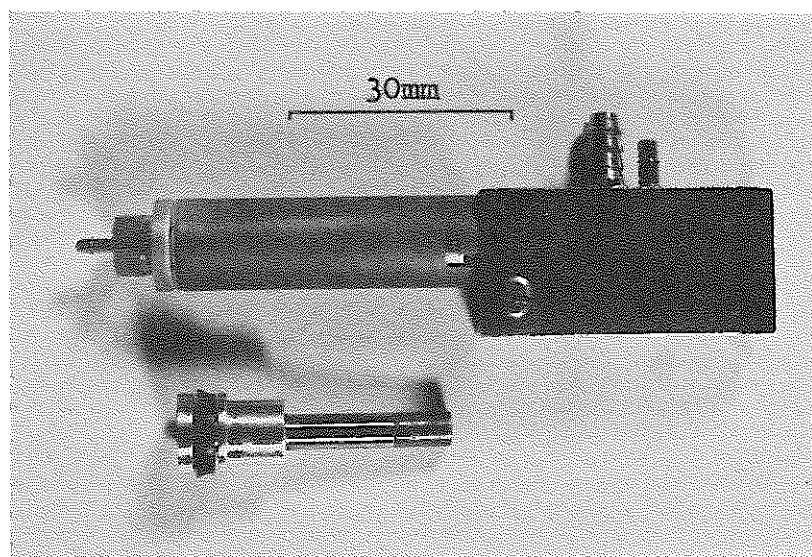


写真 5.1 陽極ブロック，ピストン（改造前）

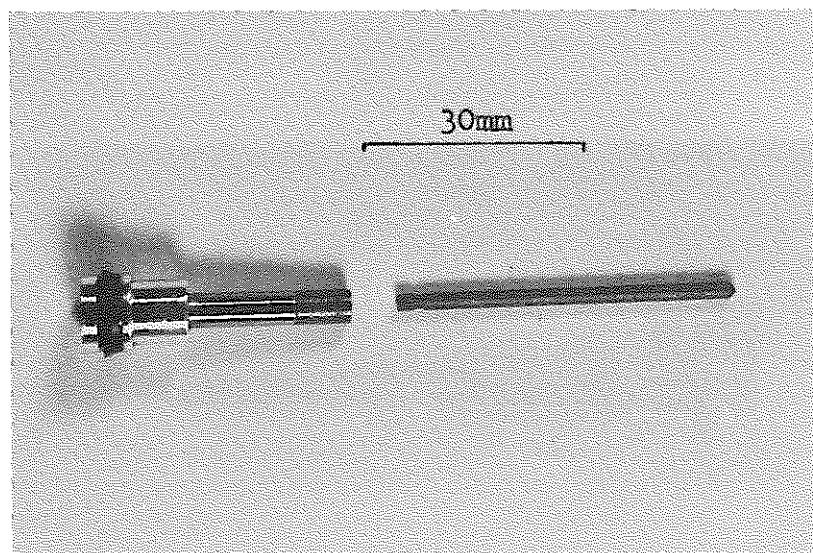


写真 5.2 ピストン，黒鉛電極（改造前）

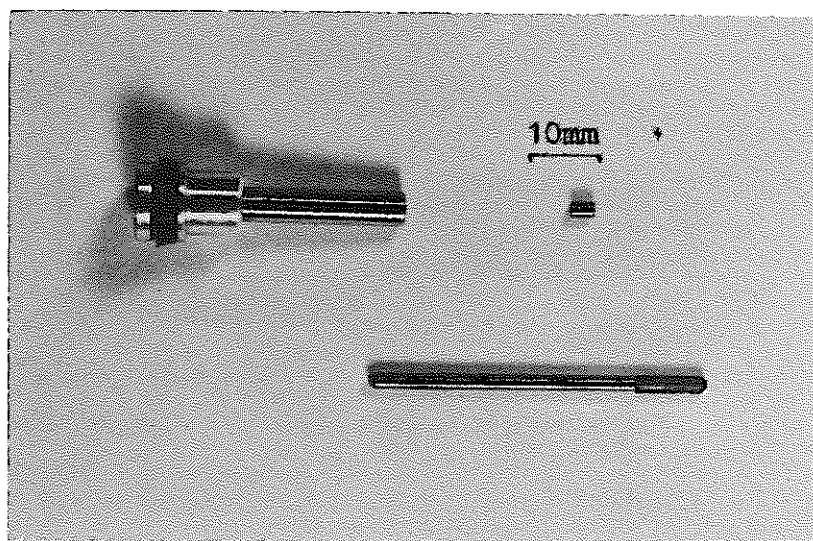


写真 5.3 マグネットピストン，鉄尾部黒鉛電極（改造後）

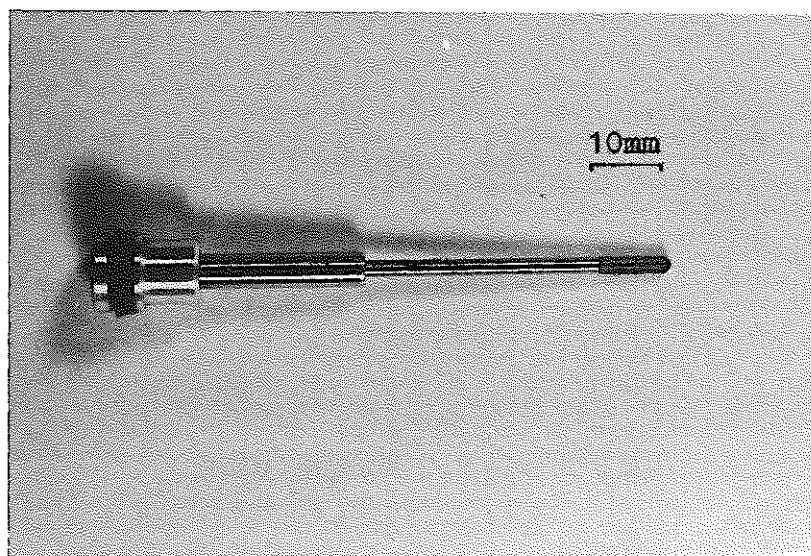


写真 5.4 マグネットピストン（電極装着状態）

5.2.2 タングステン電極装填方法の検討

陰極ブロックは、図5.6に示すようにクーリングブロック、シリンダ、ジョイントから構成される。クーリングブロックは、冷却水およびアルゴンガスを通す構造となっており、アルゴンガスは、中間に取付けられた多孔板により流路を調整される。タングステン電極は、この多孔板の中心孔に通し、シリンダ内のプッシャーに固定する。プッシャーは、アルゴンガス圧によりシリンダ内をスライドする構造となっている。

タングステン電極の取付け作業は、通常、実験室で行なう場合も訓練を必要とし、しかも黒鉛電極との間隙調整を行なわなければならない。そこで、これらの作業をマニプレータで確実に実行するため、専用の治具を試作検討し、実用化した。

装填治具に要求される性能

- イ) 多孔板を通し、プッシャーに固定できること。
- ロ) 黒鉛電極との間隙(6.5 mm)を調整できること。
- ハ) 熟練を必要としないこと。

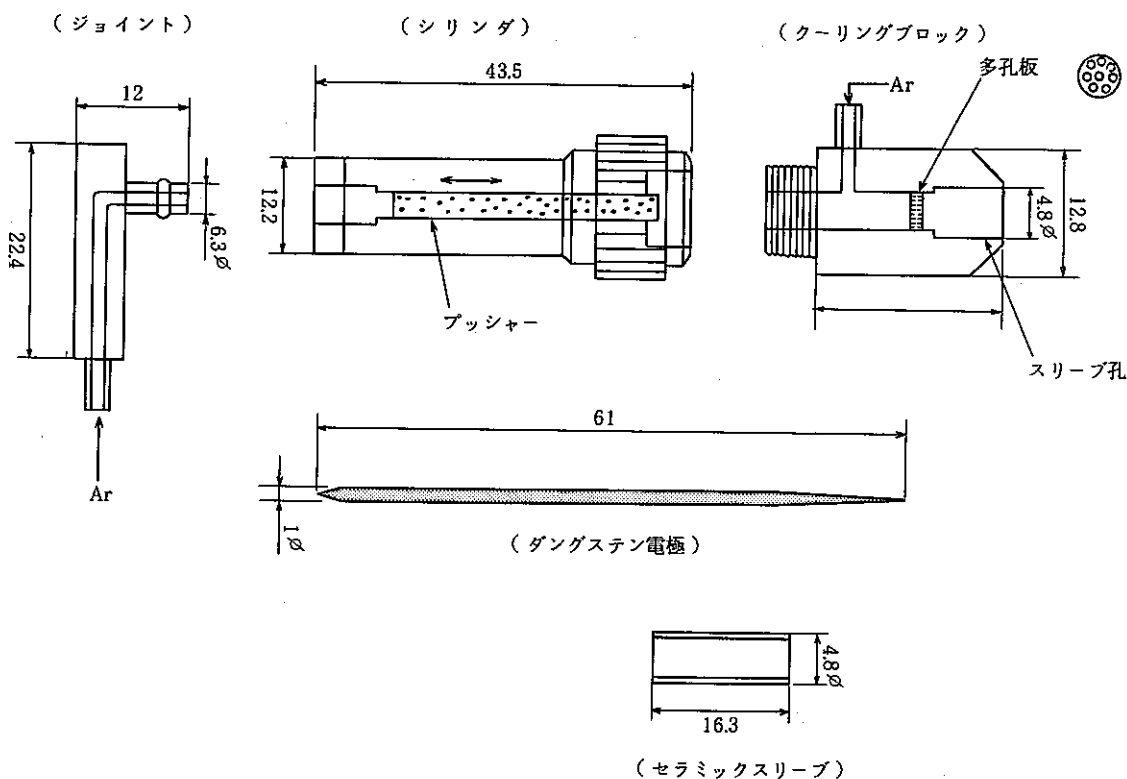


図5.6 陰 極 ブ ロ ッ ク

(1) 陰極装填治具 1 型

1 型は、図 5.7 に示す構造のものであり、材質は硬質ナイロンである。操作方法は、あらかじめタングステン電極を装着した陰極挿入治具を陰極ブロックのスリーブ孔に取付け、挿入棒を押し込むだけの簡単な機構である。挿入棒の終点で電極の間隙が調整される設計になっており、電極は、プッシャーおよび多孔板の摩擦で電極ブロック内に保持され、治具を取外せば装填が完了する。

この陰極装填治具（1 型）を使用してマニプレータによるハンドリングを行なった結果、次の欠点が明らかにされた。

- イ) 治具が丸形のため、マニプレータで操作しにくい。
- ロ) スライド部分が短いため、電極にフラツキが起り、直線的な押し込みが難しい。
- ハ) 押し込み時に負荷を生じると、挿入棒に電極先端が食い込み、治具と共に電極も外れる。
- ニ) 電極が治具から脱落しやすい。

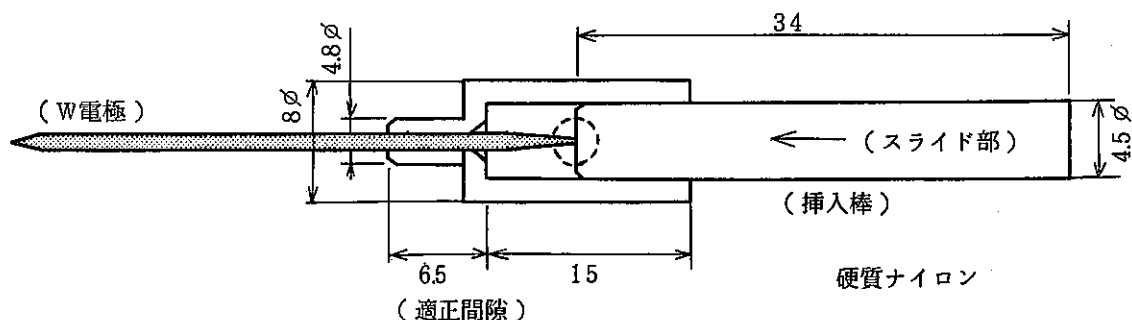


図 5.7 陰極装填治具 1 型

(2) 陰極装填治具 2 型

1 型の欠点を改良したものが 2 型であり、構造を図 5.8 に示す。基本的機構は、1 型と同様であるが改良点を次に示す。

- イ) マニプレータ操作部を角形とした。
- ロ) スライド部を長くし、押し込みやすくした。
- ハ) 挿入棒の電極取付部を特殊加工し押し込み時の電極の食い込みをなくした。
- ニ) 挿入棒の脱落を防止するため、Oリングを取付けた。

マニプレータによるハンドリングの結果、操作性は向上したが、1 型と同様にマニプレータによる押し込み操作が難しく、作業には熟練を必要とすることがわかった。この治具は、電極ブロックと治具の摩擦係数の差を利用したものであり、押し込み時に負荷が生じると、挿入棒にタングステン電極が食い込み、電極装填が不可能となる。挿入棒の材質を変えて検討したが好結果は得られなかった。したがって本治具の使用を断念した。

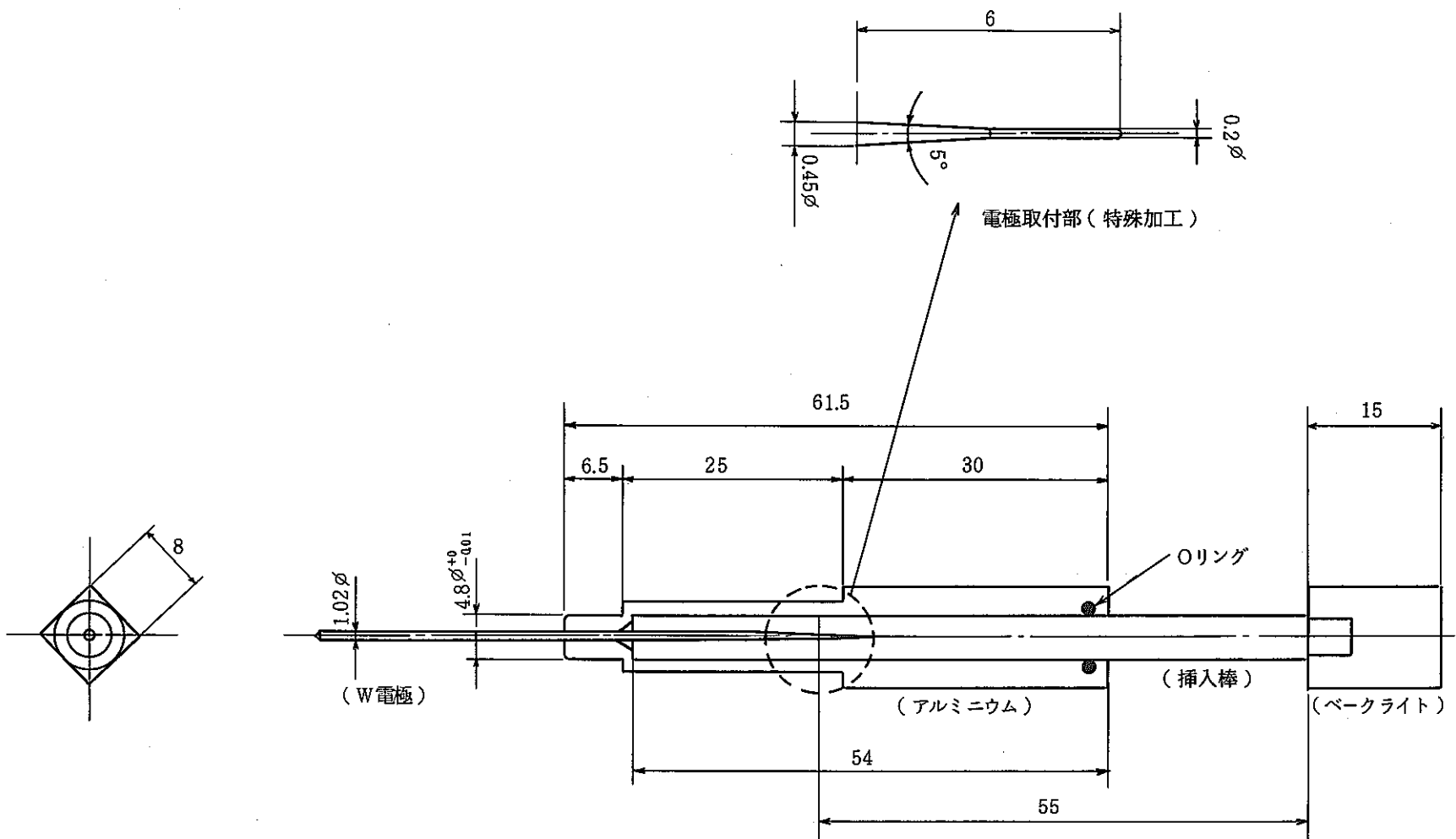


図 5.8 陰極装填治具 2 型

(3) 陰極装填治具 3 型 (カソードスペーサ)

タングステン電極装填のポイントは、電極を多孔板に通すための位置決めと、間隙の調整である。そこで図 5.9 に示すカソードスペーサを試作し、検討した結果、好結果が得られた。カソードスペーサは、 $10 \times 10 \times 6.5$ mm の凸形のステンレス製ブロックであり、中心にタングステン電極を通すため入口を 60 度のスリバチ形に加工した 1 mm の貫通孔がある。また、カソードスペーサを陰極ブロックに装着した状態の高さが、電極間隙 (6.5 mm) に調整してある。操作は、①カソードスペーサを陰極ブロックに取付け、タングステン電極を挿入する。②電極は、自重により多孔板を通過する。③マニプレータハンド部、または平板で電極先端をカソードスペーサの上部まで押し込むことにより、電極装填および間隙調整が完了する。セル内操作性試験においても満足できる結果が得られた。カソードスペーサは、リサイクルして使用でき、小型であるため廃棄物の問題も解消された。表 5.4 にカソードスペーサを使用した場合の間隙調整の繰返し精度を示す。

表 5.4 カソードスペーサ繰返し精度

		間 隙 (mm)
測 定 結 果	1	6.6
	2	6.4
	3	6.3
	4	6.5
	5	6.5
	6	6.8
	7	6.3
	8	6.3
	9	6.5
	10	6.8
$\bar{X}$		6.5
σ		0.2
CV (%)		2.9

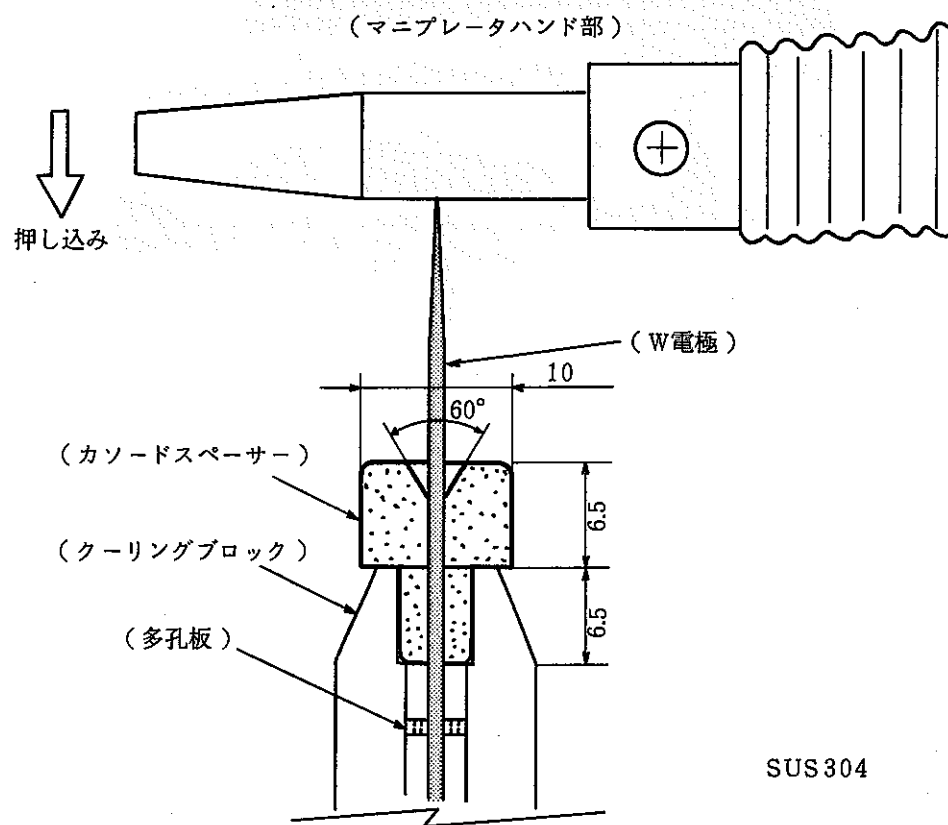


図 5.9 カ ソ ー ド ス ペ ー サ ー

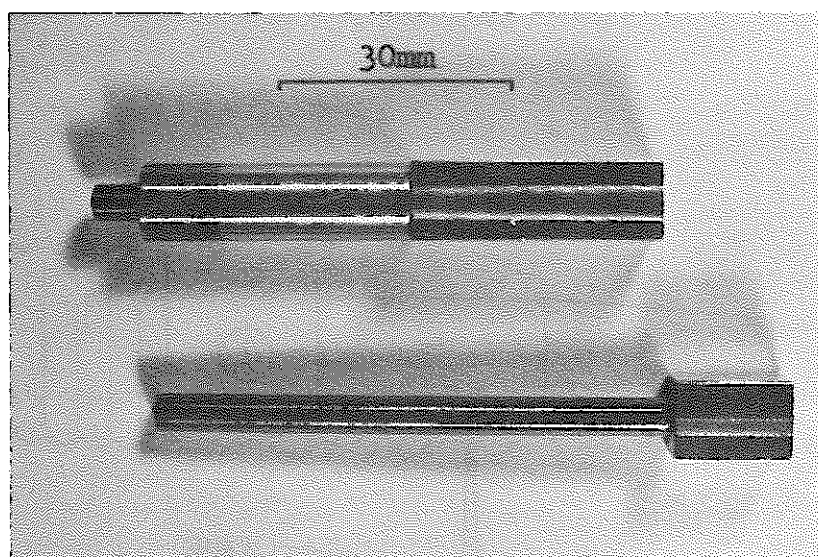


写真 5.5 陰極装填治具 2 型

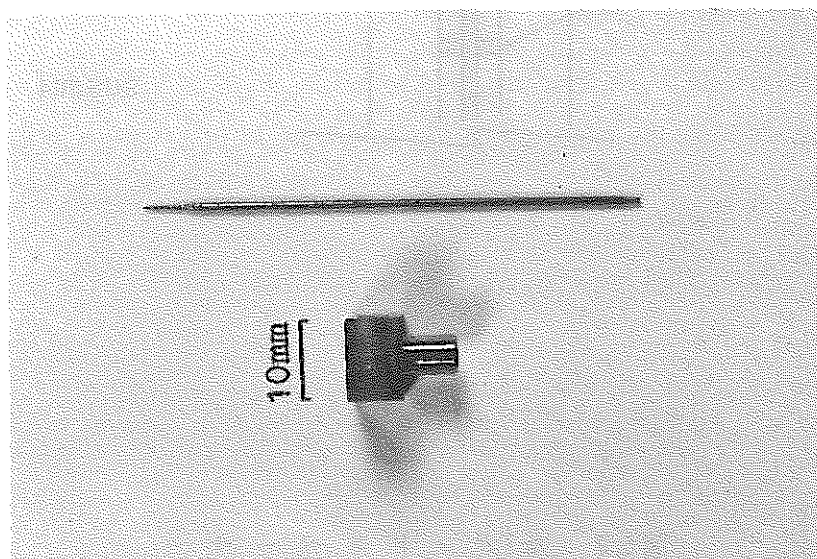


写真 5.6 カソードスペーサ

5.2.3 電極ブロック可動機構の検討

セル内のマニプレータにより直流プラズマジェットのエレクトロード、セラミックスリーブ等の交換を行なうためには、電極部分の作業空間を確保する必要があるが、前述したように直流プラズマジェットの三電極間は、6 mm ϕ 程度の間隔であり、この空間でマニプレータにより作業を行なうことは技術的に不可能である。そこで各電極ブロックを可動構造とし、作業に必要な空間を確保する方法を検討した。改造は次の様に行なった。

- ① 可動機構は故障を減少させるため全て手動方式とした。
- ② 装置各部の構造、寸法等の詳細仕様は、試作装置を使用した数回のセル内操作性試験結果により決定した。
- ③ 装置の寸法は、セル内廃棄物キャスクに収納可能な寸法とした。
- ④ 試作装置は、手直し改造を含め1型から3型まで製作した。(2型, 3型は, 1型をベースとして改良したものである。)

以下に改造の経過を示す。

(1) 試作装置1型の主な機能(図5.10～図5.12参照)

イ) 陽極ブロック可動機構

陽極ブロックは、水平および垂直方向の回転機能を持つ、水平方向の回転機能は、陽極回転盤であり固定ノブを操作して90度回転させることにより図5.11に示すように2本の陽極ブロックをオペレータの操作面に移動できる。また固定ノブにより発光位置と電極交換位置とに固定できる。垂直方向の回転機能は、陽極回転機構であり2本の陽極ブロックにそれぞれ装備される。この機構は、図5.11および図5.12に示すようにアノードアームを操作することにより陽極ブロックを33.5度回転させ直立させることができる。また固定方式はラチェット方式とした。

ロ) 陰極可動機構

陰極ブロックの可動方式は、スライド機構であり、スライドバーの操作により陰極ブロックを図5.11のように水平方向に約100 mm移動できる。

ハ) 寸 法

450 (巾) × 250 (奥行) × 315.5 (高) mm

写真5.7, 写真5.8に試作装置1型の写真を示す。

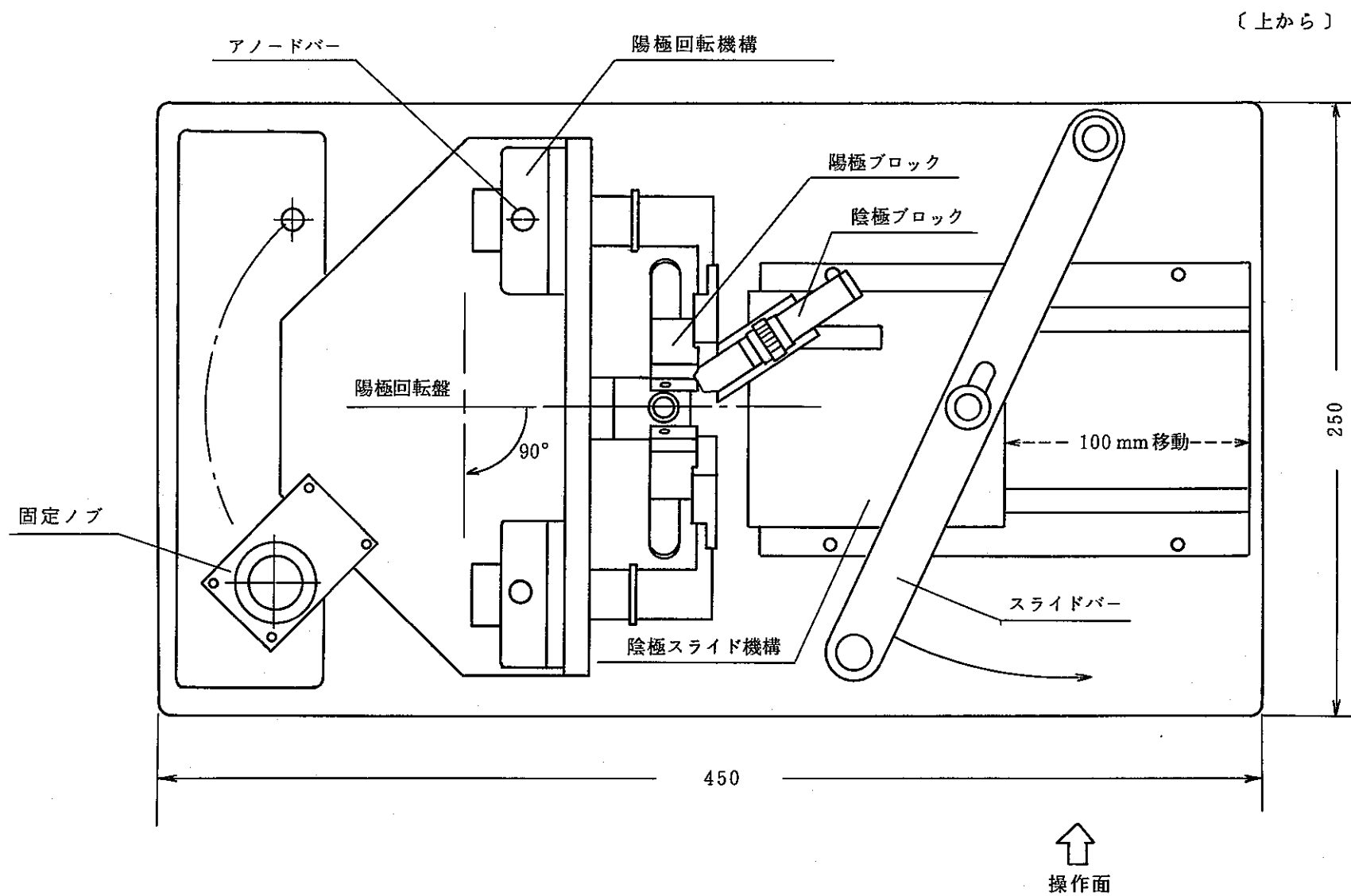


図 5.10 試作装置 1 型 (発光位置)

〔上から〕

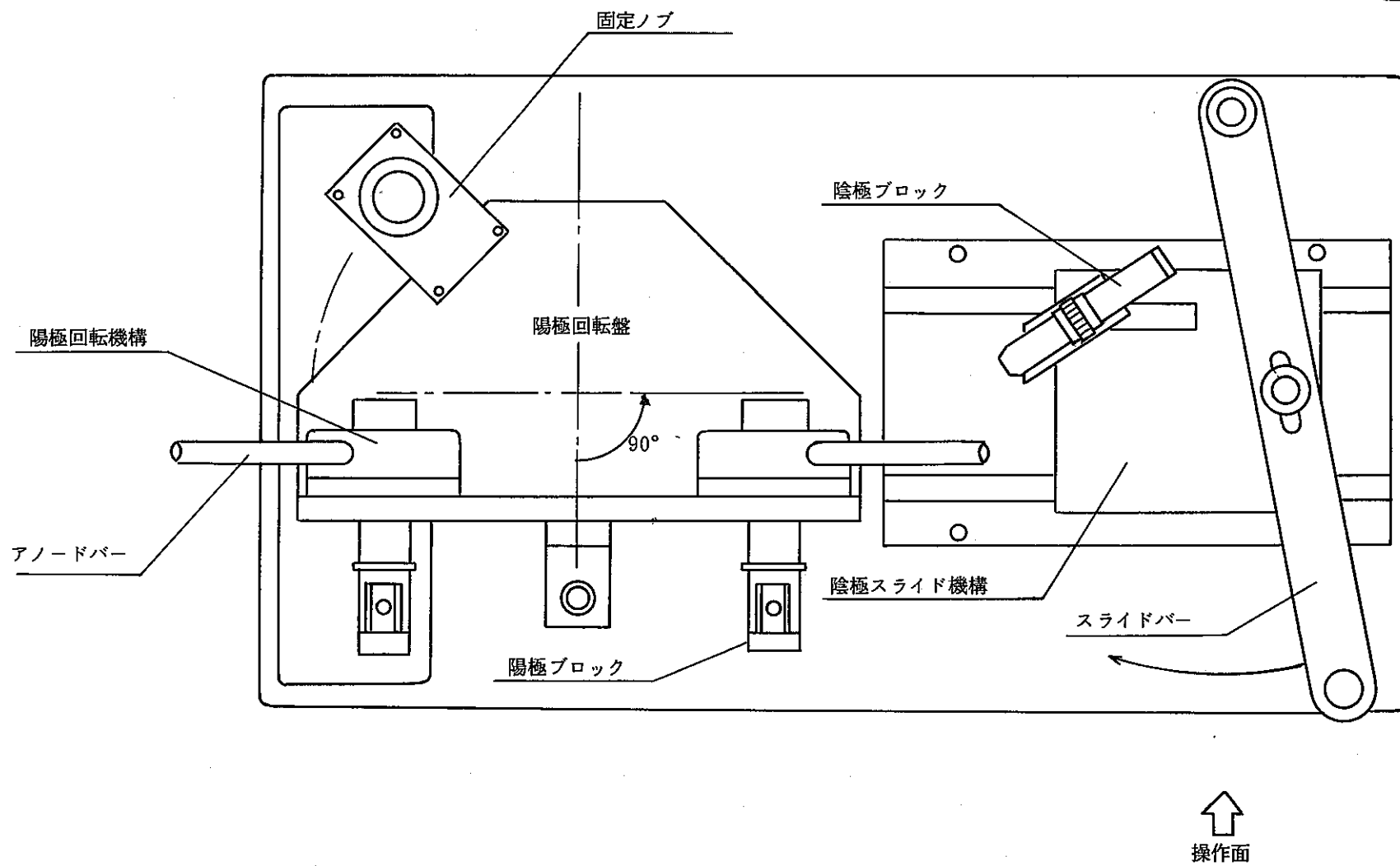


図 5.11 試作装置 1 型（電極交換位置）

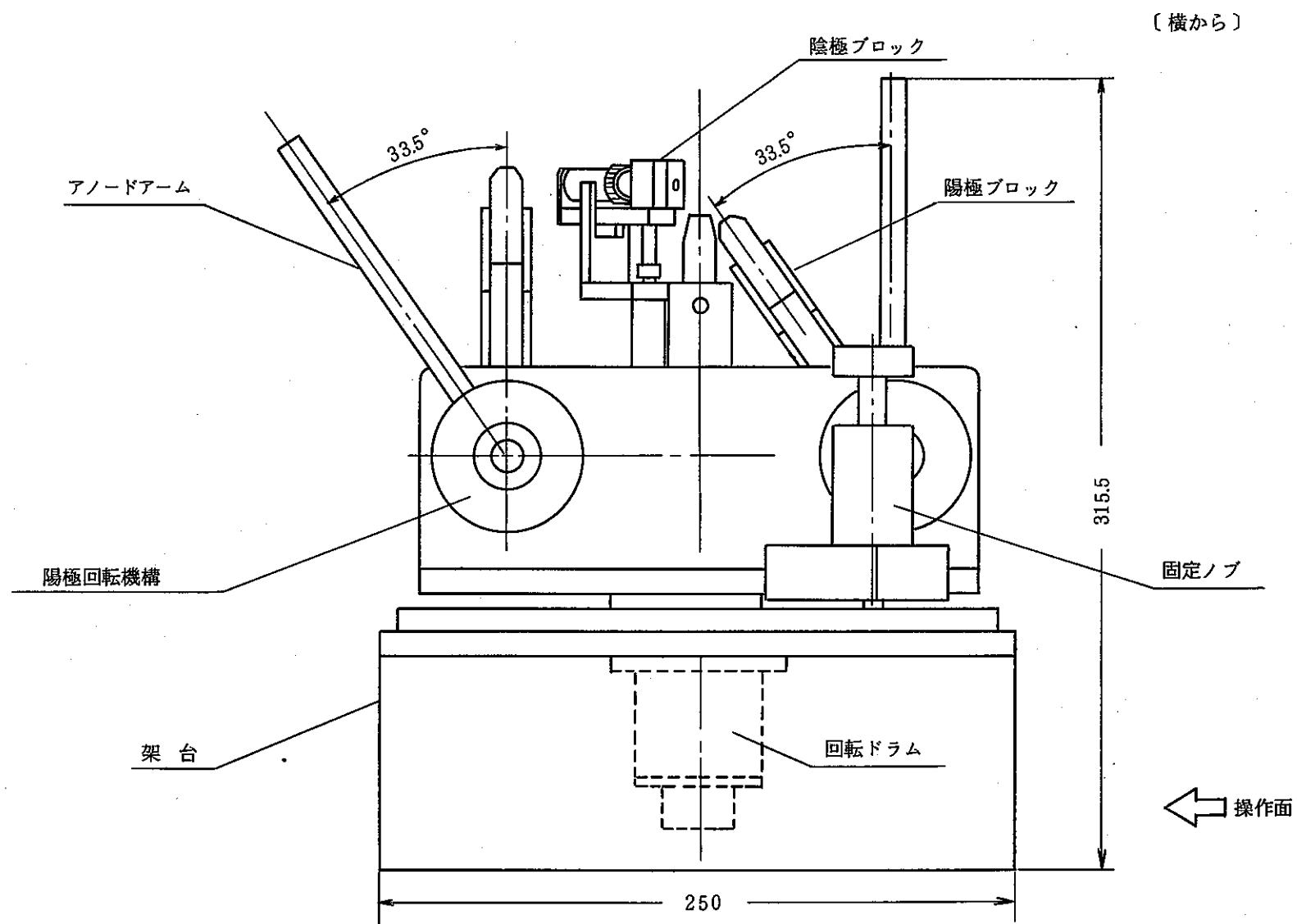


図 5.12 試作装置 1 型 (陽極回転機構)

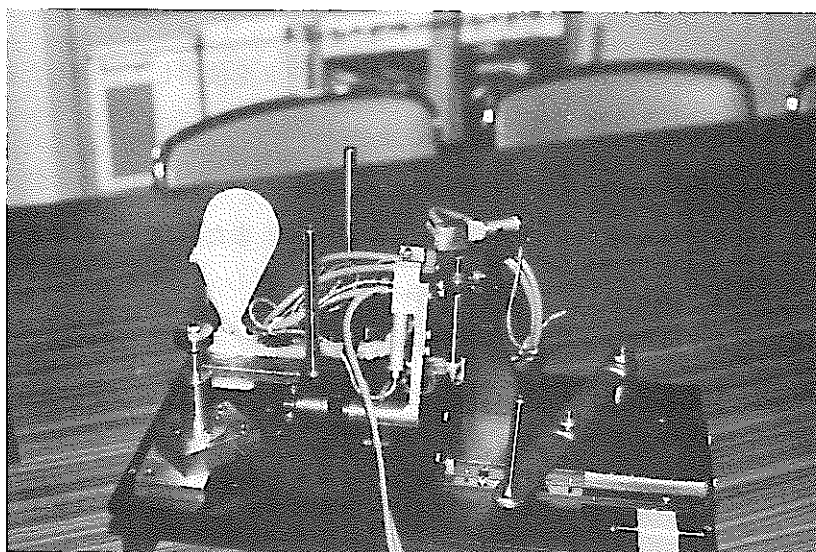


写真 5.7 試作装置 1 型（発光位置）

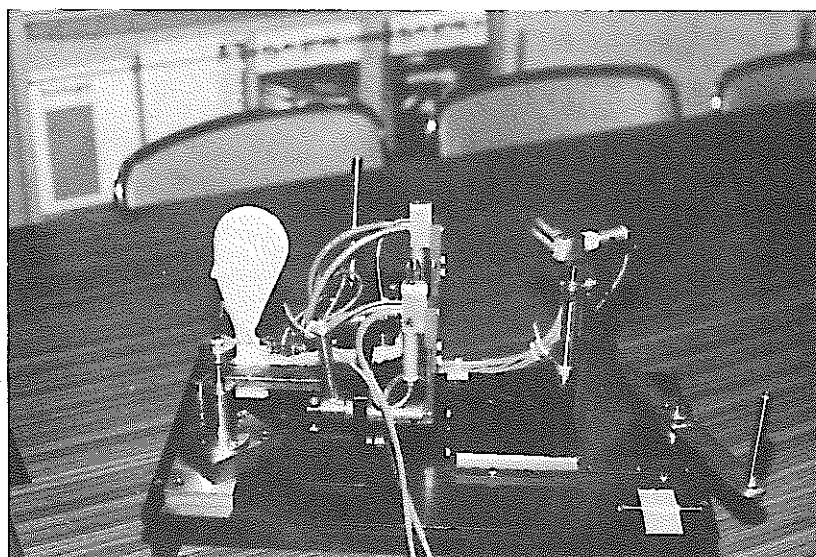


写真 5.8 試作装置 1 型（電極交換位置）

(2) 試作装置 1 型の操作性試験結果

試作装置 1 型を実験室およびセル内のマニプレータを使用して試験した結果、次の利点および欠点を確認された。

- イ) 各可動部の動作状態は良好であった。
- ロ) 陽極ブロックは、オペレータの操作面に対向し、また直立するためセラミックスリーブおよび黒鉛電極の脱着が容易である。
- ハ) 陰極スライド機構は、作業空間は確保されるが、マニプレータによるセラミックスリーブおよびタングステン電極の脱着操作が水平方向となり、これらの操作は高度の熟練を必要とし電極ブロックを破損される恐れがあることが判った。

1 型の操作性試験で得られた知見をもとに、一部改良を加え試作装置 2 型とした。

(3) 試作装置 2 型の主な改良点と機能 (図 5.13, 図 5.14 参照)

イ) 陽極ブロック可動機構

1 型と同機構

ロ) 陰極ブロック可動機構

1 型の問題点に対応するため、陰極ブロックに回転機構を増設し、陰極ブロックを回転スライド機構とした。本機構により陰極ブロックを水平方向に約 100 mm 移動でき、さらにカソードアームを操作し 90 度回転させることにより図 5.16 に示すように陰極ブロックを直立させることができる。

ハ) 寸 法

450 (巾) × 250 (奥行) × 278.5 (高) mm

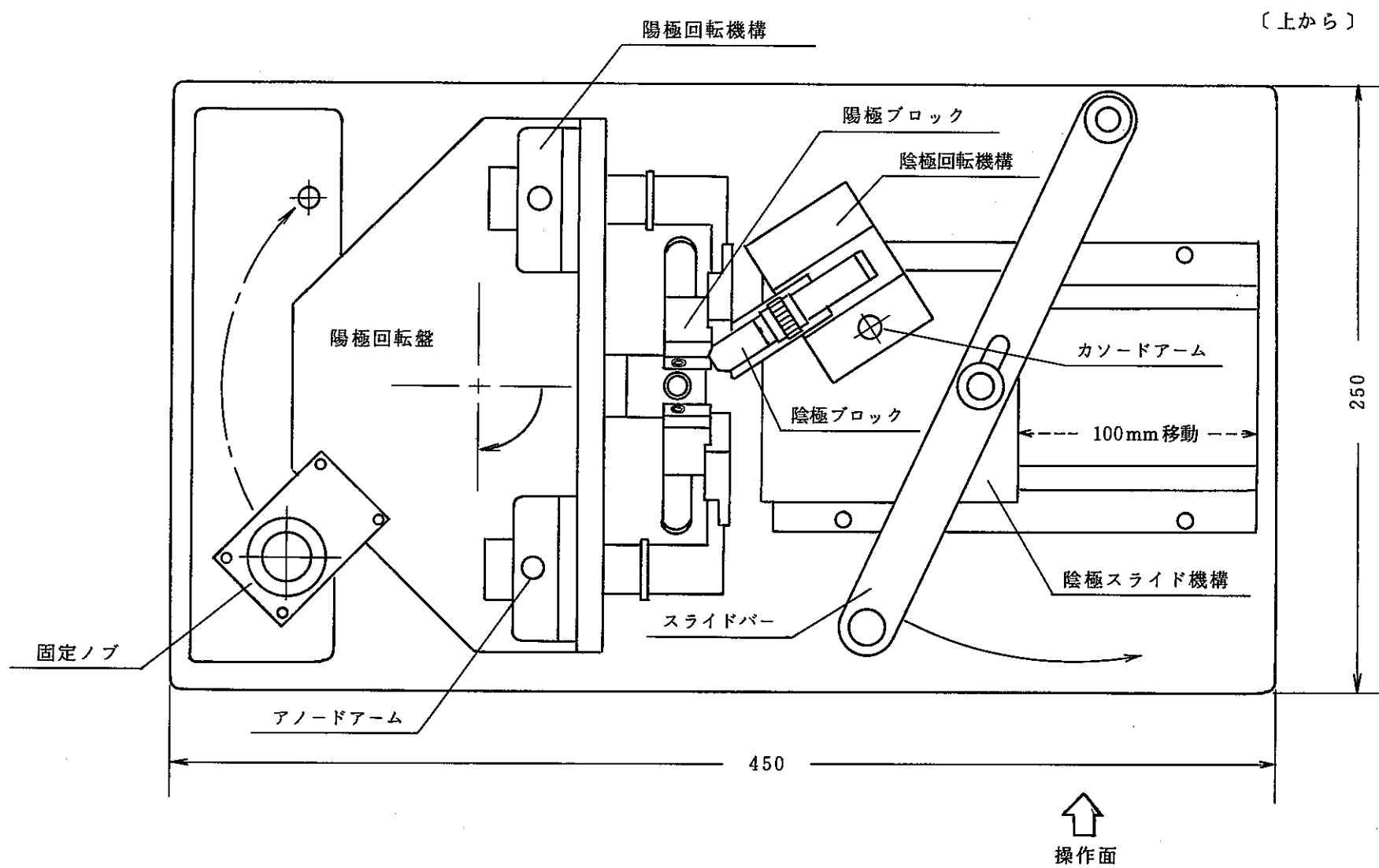


図 5.13 試作装置 2 型 (発光位置)

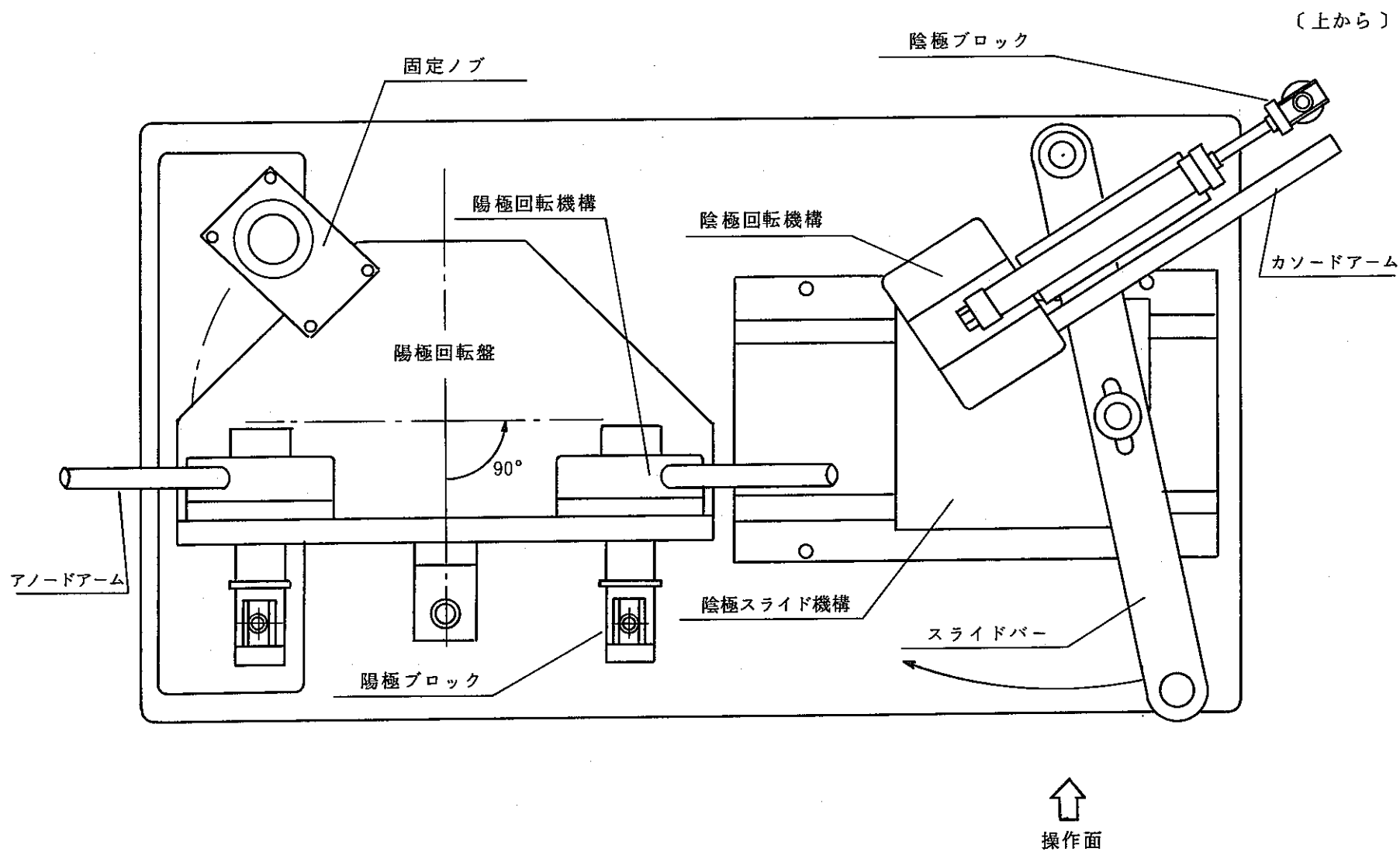


図 5.14 試作装置 2 型 (電極交換位置)

(4) 試作装置 2 型の操作性試験結果

試作装置 2 型を使用したセル内操作性試験の結果、次の点が確認された。

- イ) 陽極回転盤は作業上不必要であり、またオペレータの誤操作により陰極ブロックに衝突させる可能性がある。
- ロ) 陰極回転機構の増設により、陰極ブロックも直立し、タングステン電極およびセラミックスリーブの交換が可能となった。また試験の結果、陰極スライド機構は不要であることが確認された。
- ハ) 光ファイバを設置した場合、陰極ブロックが死角となるのでオペレータの操作面を反対側に変更する必要がある。
- ニ) アノードアームとカソードアームの先端は、マニプレータによる操作を容易にするため取手を取付ける。

(5) 試作装置 3 型の主な改良点と機能（図 5.15 ～図 5.17 参照）

試作装置 2 型のセル内操作性試験結果で得られた知見をもとに試作装置 2 型を改良し、3 型とした。

- イ) 操作面を反対側に変更した。
- ロ) 陽極回転盤を撤去した。
- ハ) 陰極スライド機構を撤去した。
- ニ) カソードアームの取付位置を操作面に変更した。
- ホ) カソードアームおよびアノードアーム先端に回転式の角形取手を取付け、アームの操作を容易にした。

ヘ) 寸 法

450 (巾) × 250 (奥行) × 278.5 (高) mm

写真 5.9 ～写真 5.14 に試作装置 3 型の動作機構およびセル内操作性試験の様子を示す。

(6) まとめ

ホットセル用直流プラズマジェットの検討を行ない、各電極ブロックに回転可動機構を設置することにより、セル内のマニプレータ操作でセラミックスリーブおよび電極等の交換作業が可能であり、また作業に必要な空間も確保できることを確認した。1 型で使用した陰極スライド機構および陽極回転盤は、陰極に回転機構を取付けたことにより不必要となり、また 2 系統の機構を各電極ブロックに設置することは、電極ブロックの位置精度を確保するうえで不利と判断し、3 型においてこれらを撤去した。3 型のセル内操作性試験の結果、十分実用可能であることが確認されたため、3 型を最終仕様とし、各動作機構、寸法等を実機の設計、製作に反映した。CPF 施設 CA-5 セルに設置した遠隔操作型直流プラズマジェット（実機）の詳細は 5.3 項で述べる。

〔上から〕

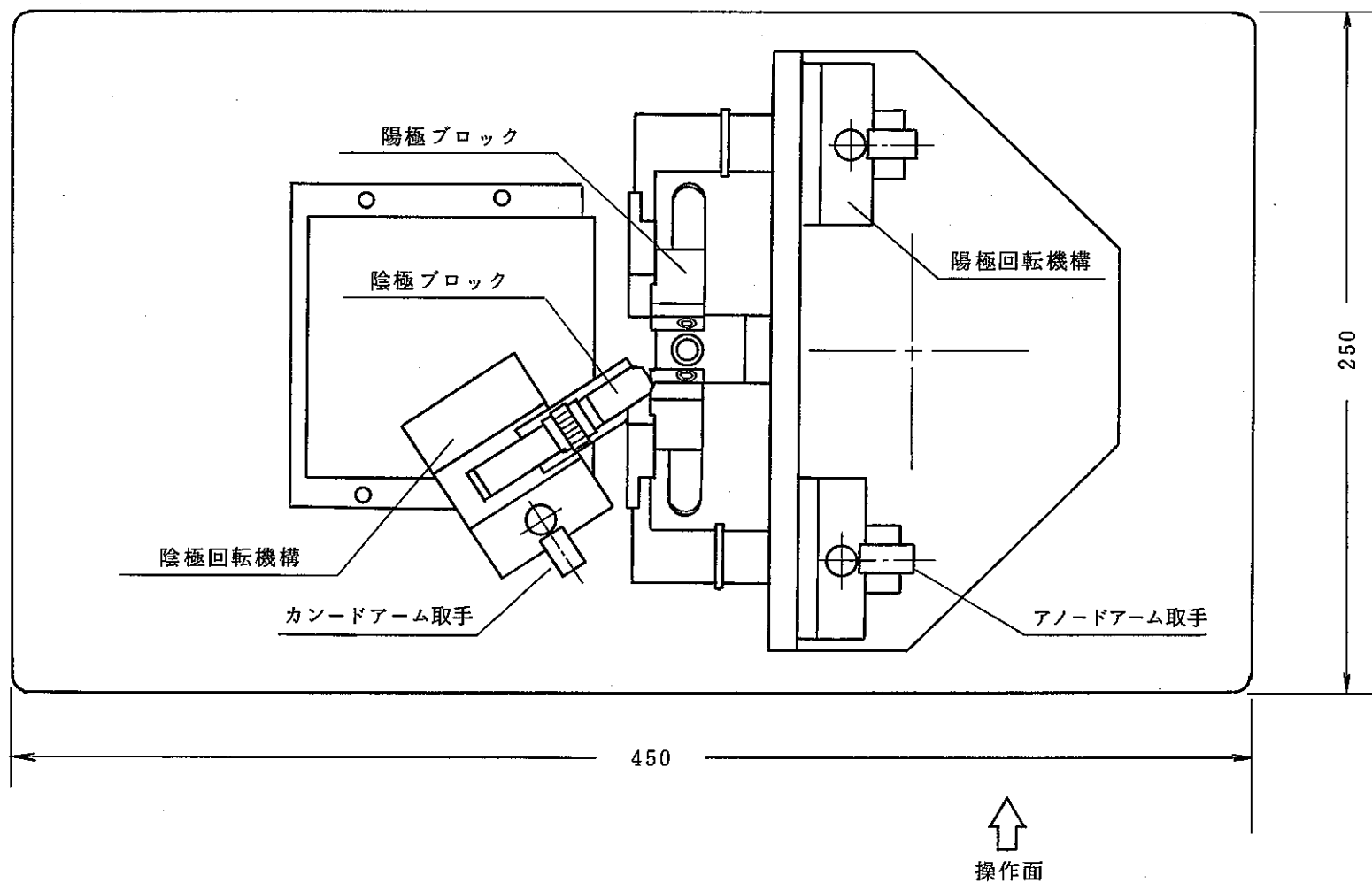


図 5.15 試作装置 3 型 (発光位置)

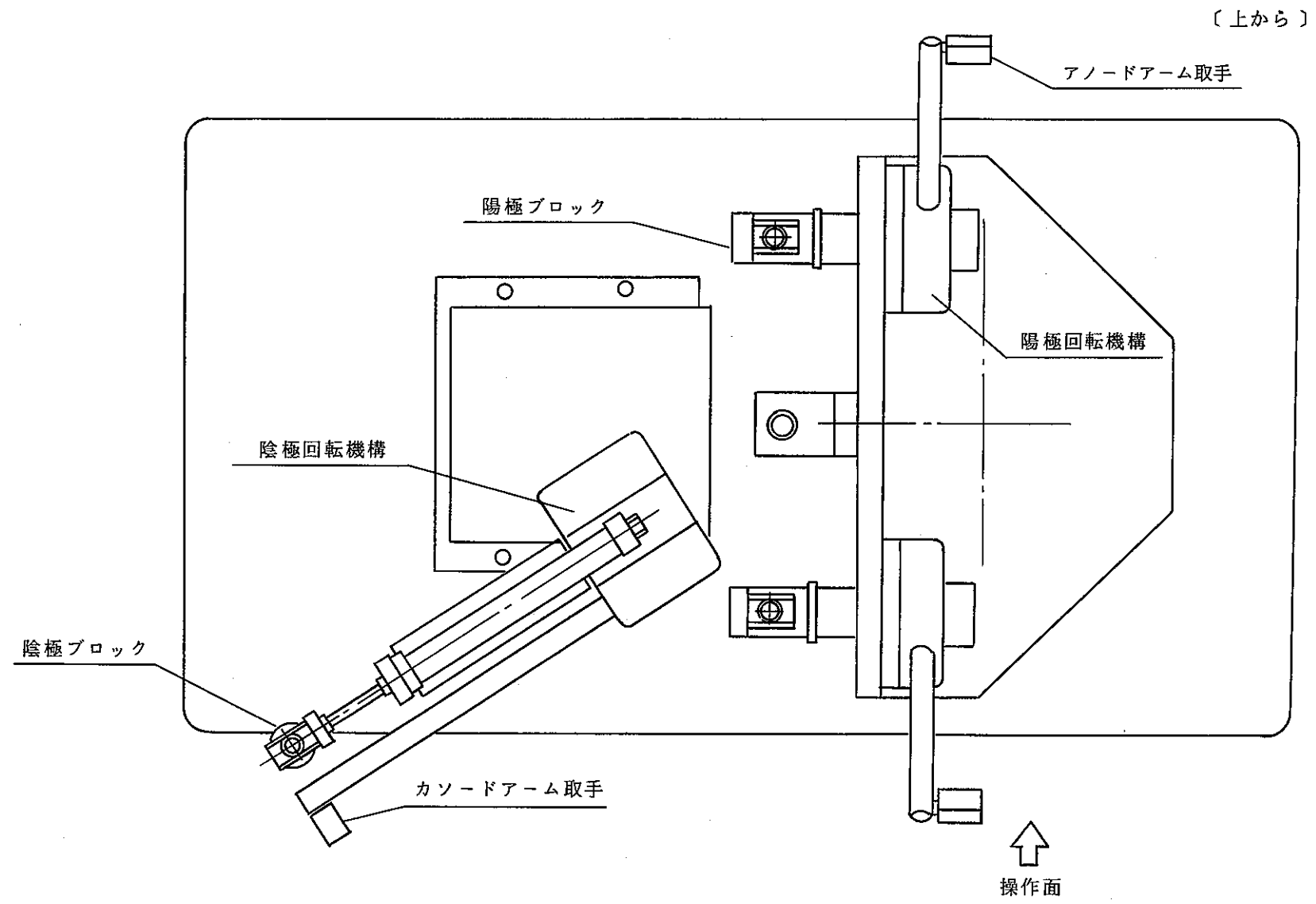


図 5.16 試作装置 3 型 (電極交換位置)

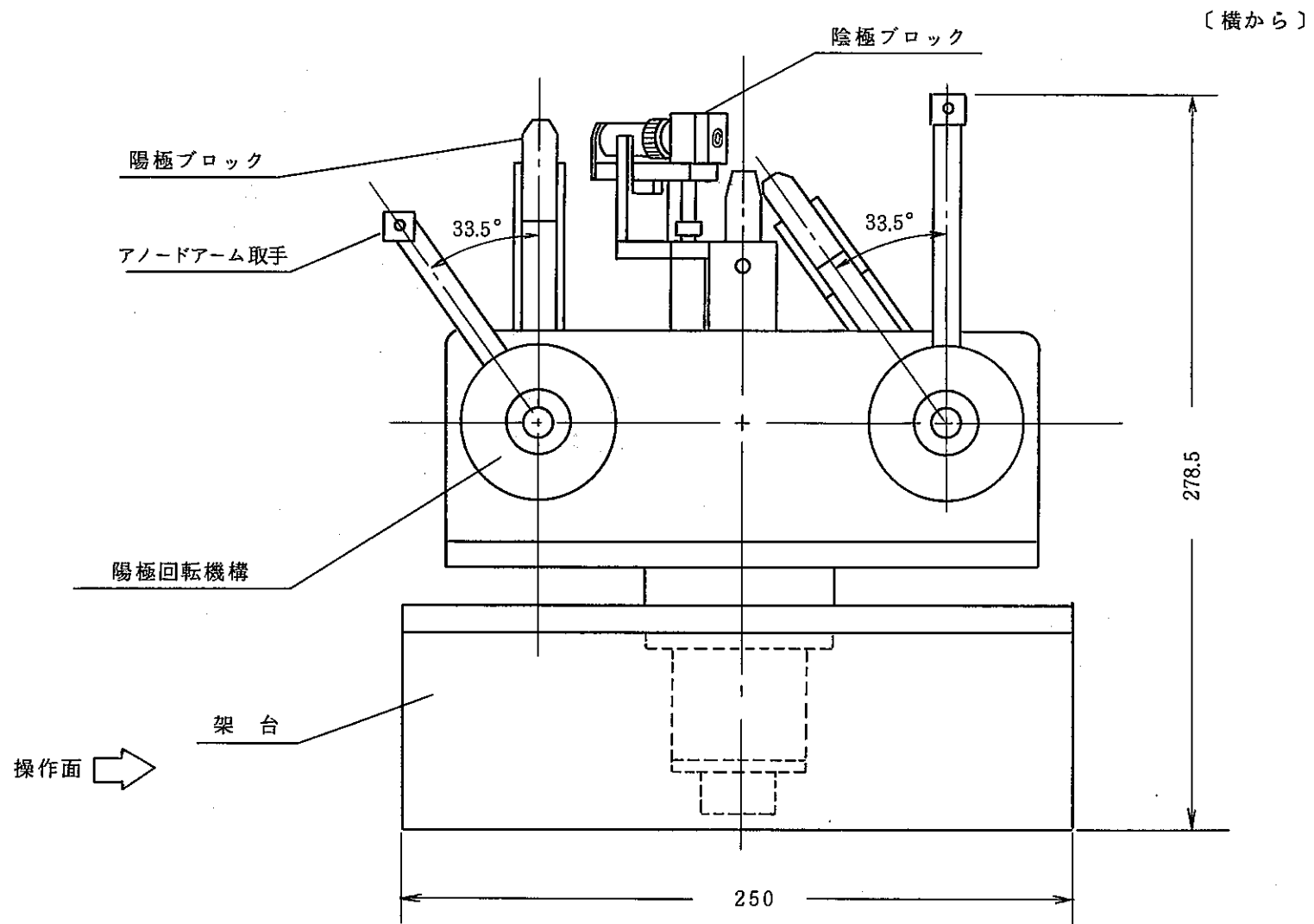


図 5.17 試作装置 3 型 (陽極回転機構)

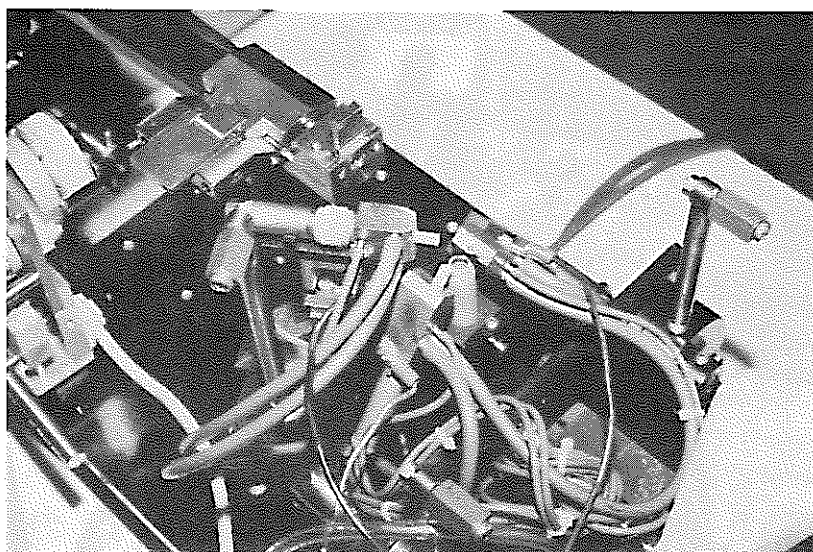


写真 5.9 試作装置 3 型（発光位置）

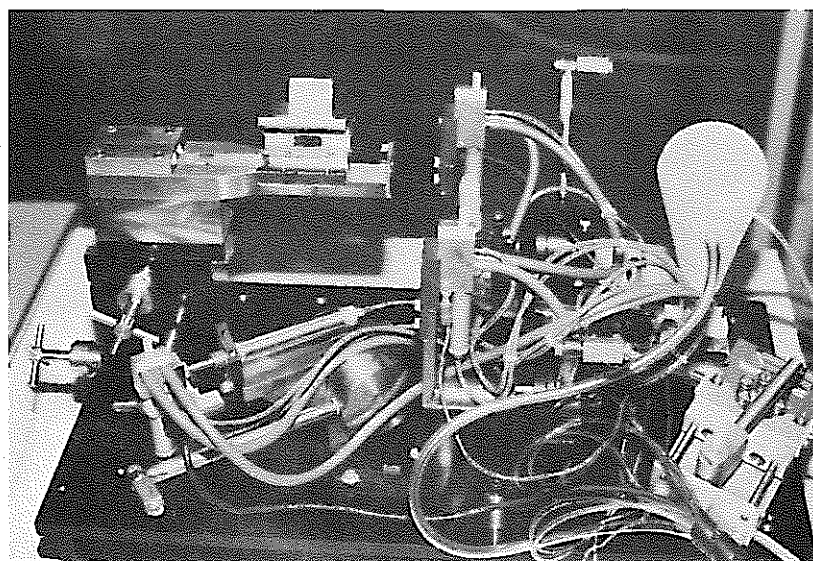


写真 5.10 試作装置 3 型（電極交換位置）

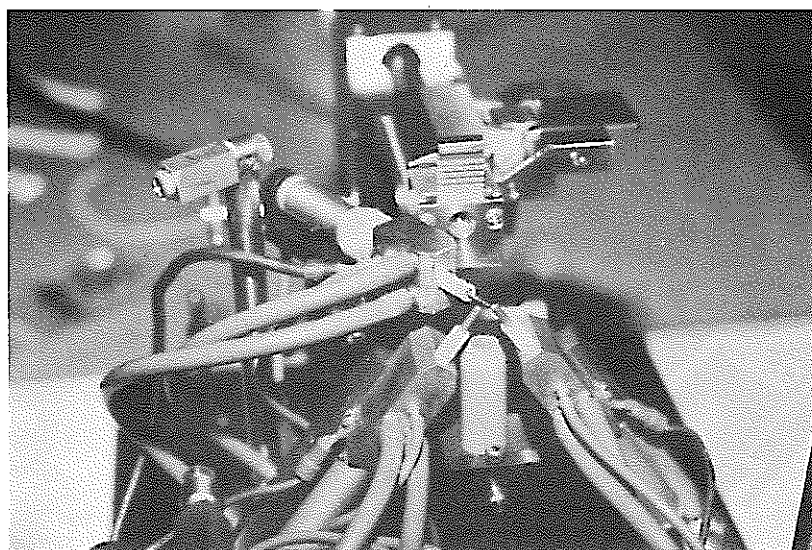


写真 5.11 試作装置 3 型（発光試験）

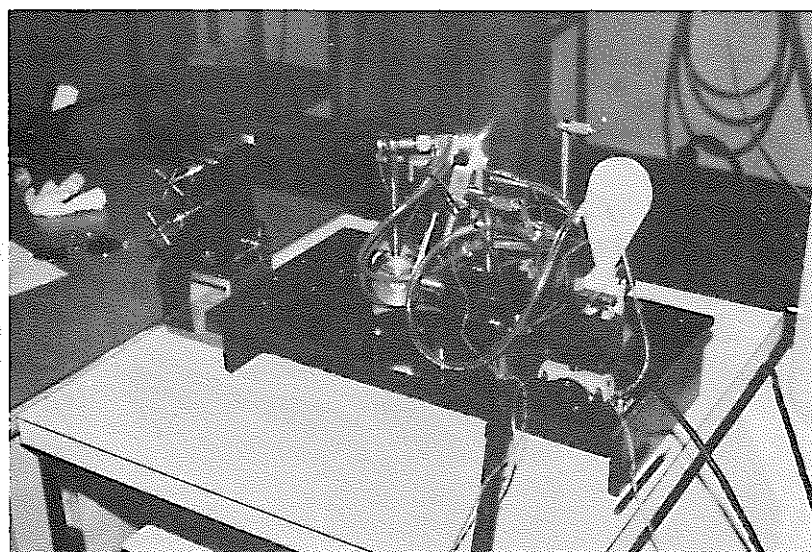


写真 5.12 試作装置 3 型（発光試験）

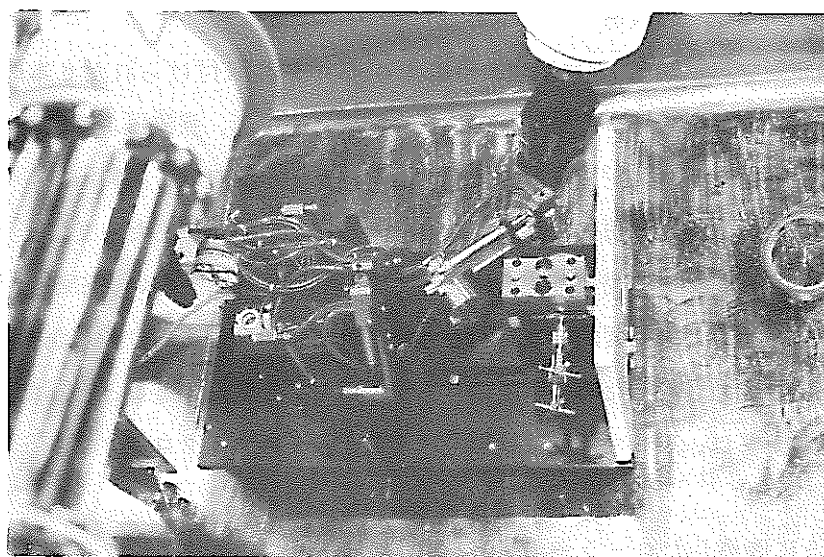


写真 5.13 試作装置 3 型（セル内操作性試験）

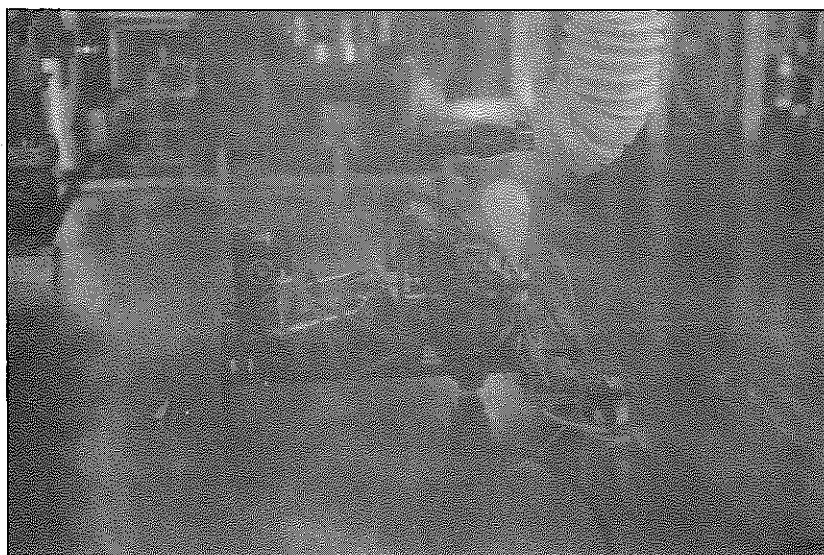


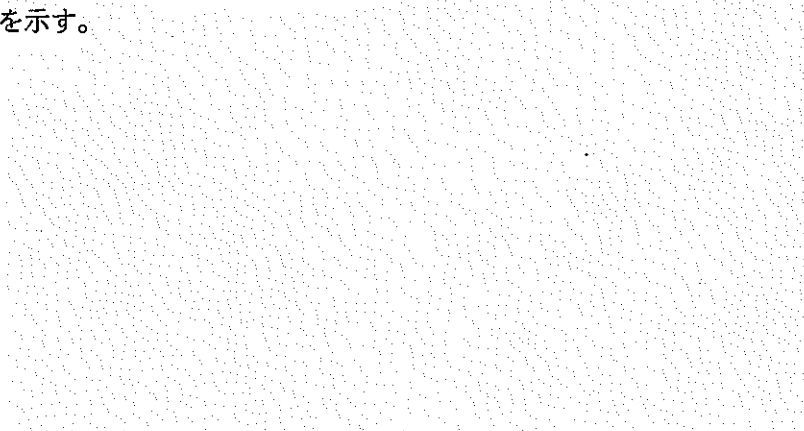
写真 5.14 試作装置 3 型（セル内操作性試験）

5.2.4 ローラーポンプの改造

ローラーポンプは、図 5.18 に示すようにミニモータに取付けられた 6 本のローラーで約 3 mm ϕ のサンプルチューブ（シリコン系）を順次に圧迫し、脈流により試料溶液を移送する装置である。直流プラズマジェットに使用するローラーポンプは、試料溶液を一定流速でプラズマ中に導くために必要不可欠の装置であり、セル内での使用にあたっては、サンプルチューブおよびローラーポンプの交換方法を確立しておかなければならない。SMI 社製ローラーポンプは、8 ローラー型で精度的には有利と考えられるが、高価であり、しかも機構が複雑で改造に適さないと判断されたため、市販のローラーポンプを改造することとした。改造に使用したローラーポンプは、イスマテック社製（スイス）、ミニマイクロポンプ（6 ローラー型）である。

写真 5.15 に改造したローラーポンプを示す。チューブホルダは、クランプカムの回転により上下動する機構とした。またチューブの交換を容易にするため、チューブホルダは、サンプルチューブと一体で製作し、脱着交換可能とした。モックアップ試験の結果、操作性は良好であったが、ローラーとチューブホルダ間の負荷により回転ムラが生じ、改造は失敗に終わった。原因としては、支点をチューブホルダの中心にできないこと、およびクランプカムの加工精度によるものと考えられる。

検討の途中、同一製品でサンプルチューブの脱着機構がセル内使用に適した構造に改良されたローラーポンプを入手できたので、ローラーポンプの交換に対応するための脱着機構を取付けて使用することとした。写真 5.16 に改良型ローラーポンプを、写真 5.17 にローラーポンプの脱着部を示す。



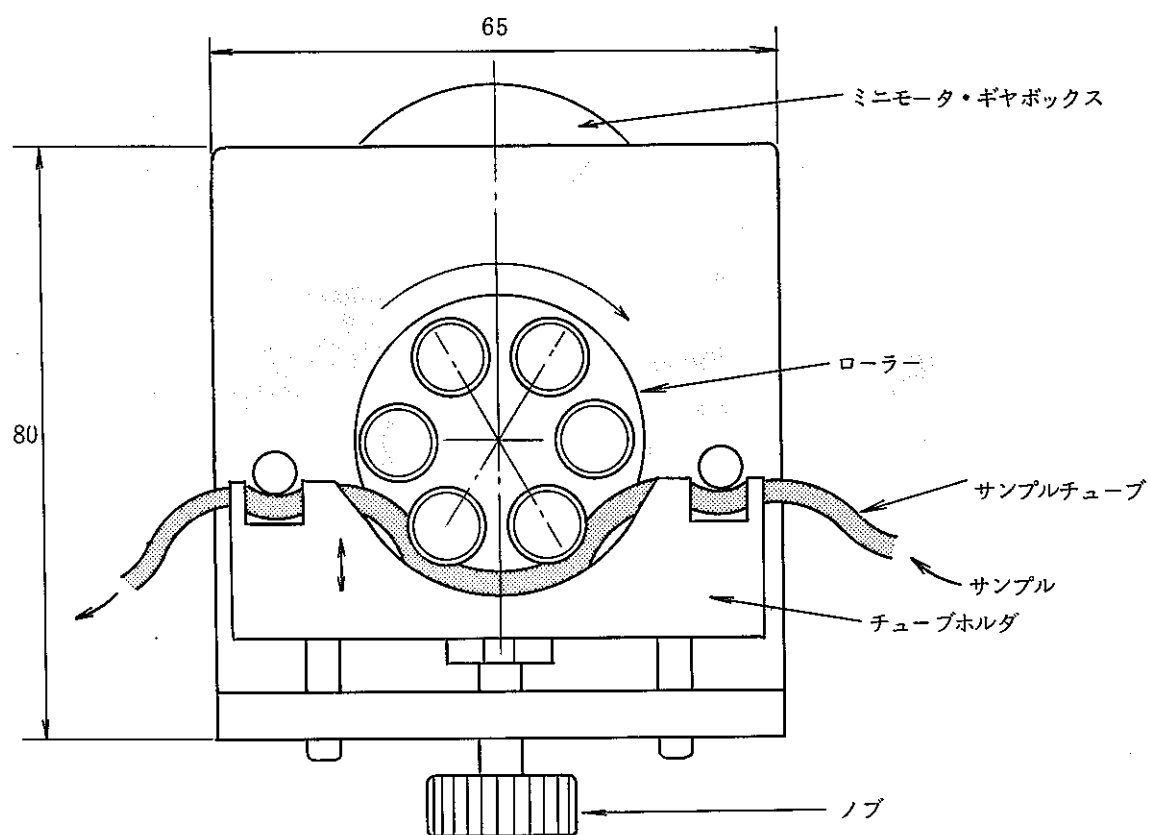


図 5.18 ローラーポンプ

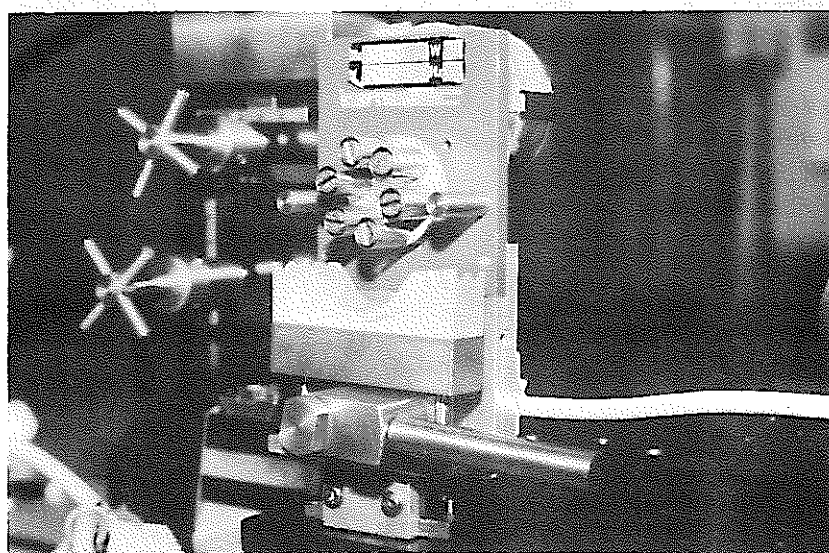


写真 5.15 改造したローラーポンプ

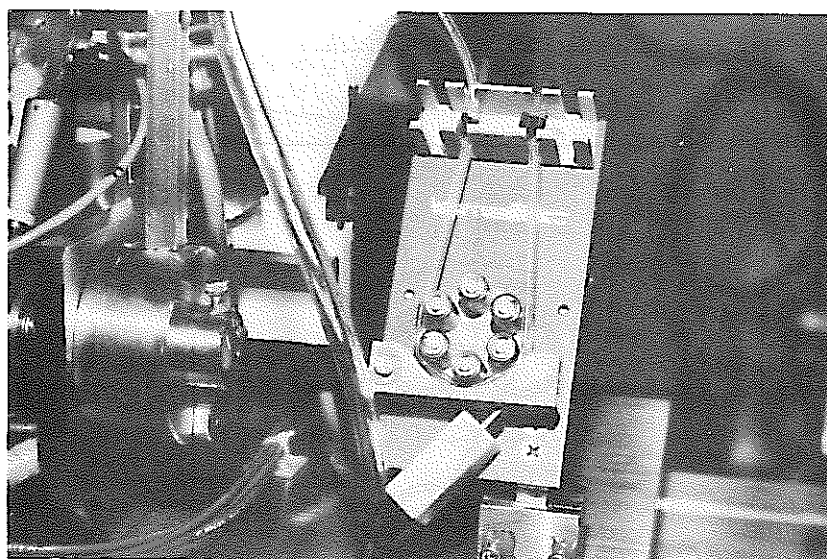


写真 5.16 改良型ローラーポンプ

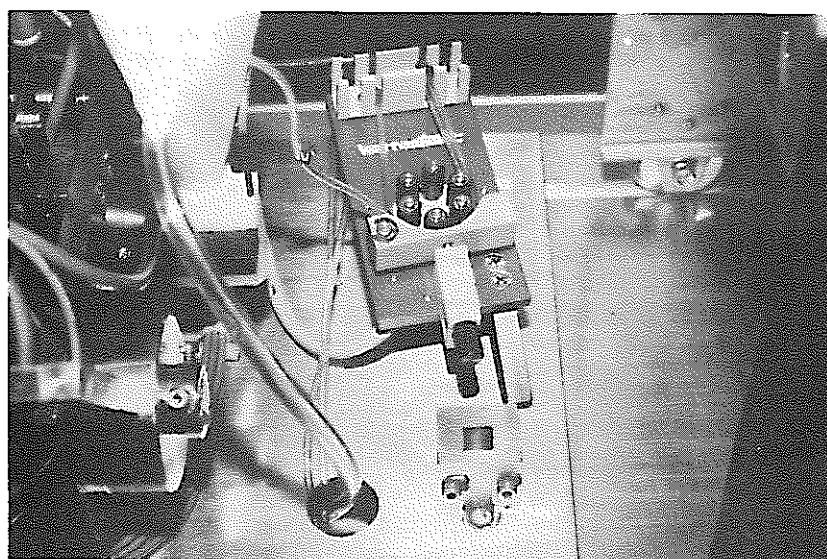


写真 5.17 ローラーポンプ脱着部

5.2.5 直流プラズマジェット用カバーの製作

直流プラズマは、極部的に約 10,000°K の高温を有し、またホットセル内での分析中は、高放射性物質を含む酸ヒュームを発生する。そこで熱源の包蔵、高放射性物質のセル内飛散防止、さらにセル内照明からの迷光を遮蔽するため直流プラズマジェットのカバーを設置する必要がある。

カバーの構造については、①吊下げ式カバー、②回転式カバーが提案された。吊下げ式カバーは、付属設備に要する物理的スペースの問題があり、セル内設置は困難と判断し、回転式カバーを選定し、製作した。試作したカバーについて、セル内で試験した結果、操作性が悪く、セル内での使用は危険であると判断されたため、手直し改造を行ない、車輪による可動式カバーを製作した。可動式カバーの考案により、マニプレータによるカバーの開閉操作が容易になり、また直流プラズマジェットの確実な遮蔽が可能となった。以下に検討内容を示す。

(1) 回転式カバー

回転式カバーは、図 5.19 に示すように直流プラズマジェット架台の端部を支点として回転動作により開閉するものである。試験の結果、マニプレータによる操作は熟練を必要とし、また開閉操作中にカバーを落下させ、電極部あるいは光ファイバを破損させる可能性が極めて高いことがわかった。写真 5.18、写真 5.19 に回転式カバーを示す。

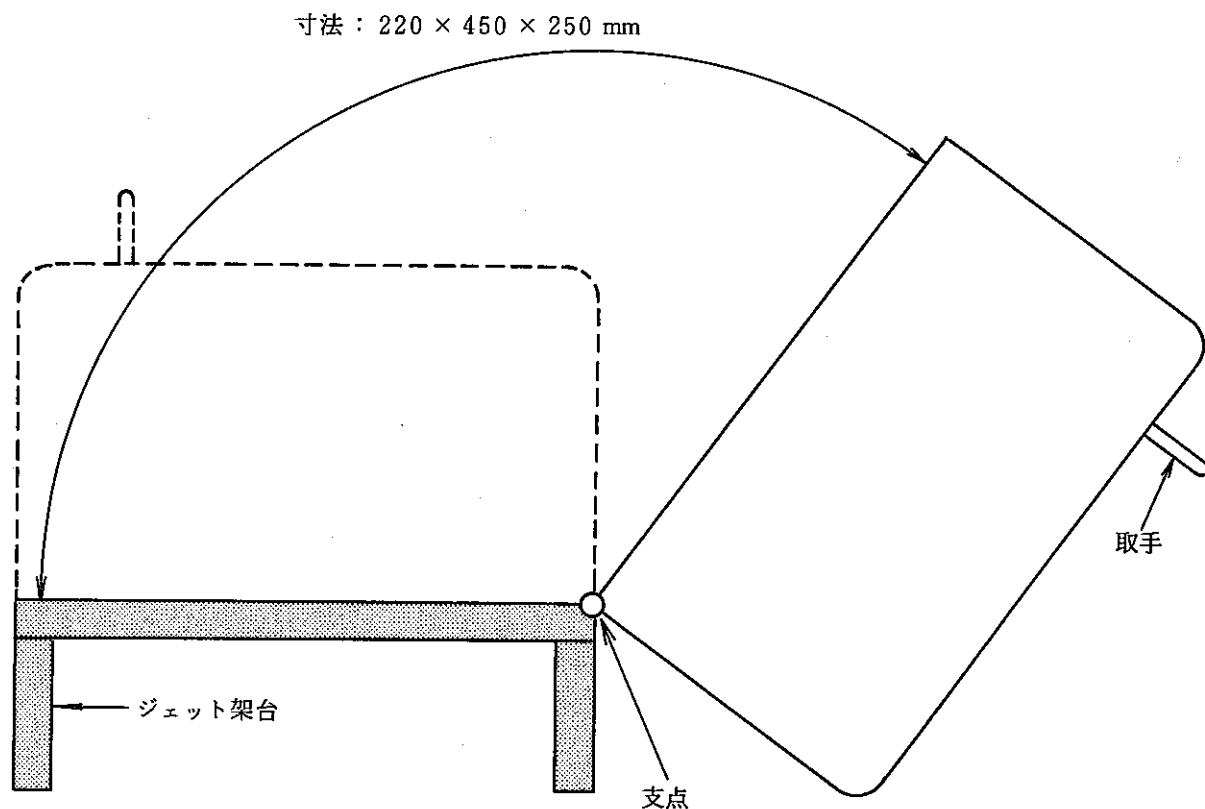


図 5.19 回転式カバー（試作）

(2) 可動式カバー

回転式カバーは、セル内操作性試験の結果、セル内での使用には適さないことが確認されたため、回転式カバーを改造し、車輪による可動式カバーに変更した。

可動式カバーは、図 5.20 に示すように開閉を可能とするため、カバーの左端面を切断し、下部に 4 個の車輪を取付けたものである。また、カバーには光ファイバの光軸調整用微動台を操作するための開閉扉を設けた。カバー左端の開放部は、ジェット架台に固定した遮蔽板により密閉される。セル内試験の結果、機構、操作性共に満足でき、実用できることを確認した。写真 5.20、写真 5.21 に可動式カバーを示す。

可動式カバーを使用する場合、車輪の走行する床面は水平でなければならないが、セルの床面は、部分的に湾曲しており、またジェットを設置する場所には段差がある。これらの問題を解決するため、セル内設置用可動式カバー（実機）は、水平調整可能な定盤面に刻んだ、V 溝上を走行させることとした。

寸法：220 × 450 × 250 mm

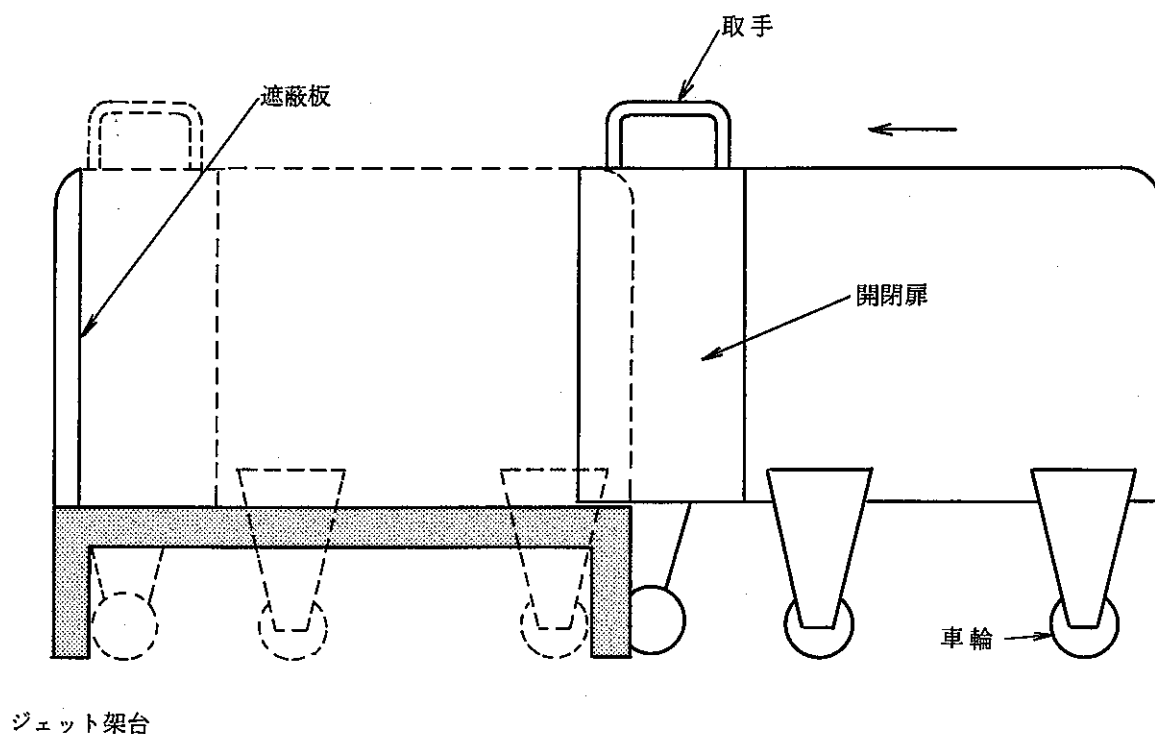


図 5.20 可動式カバー（試作）

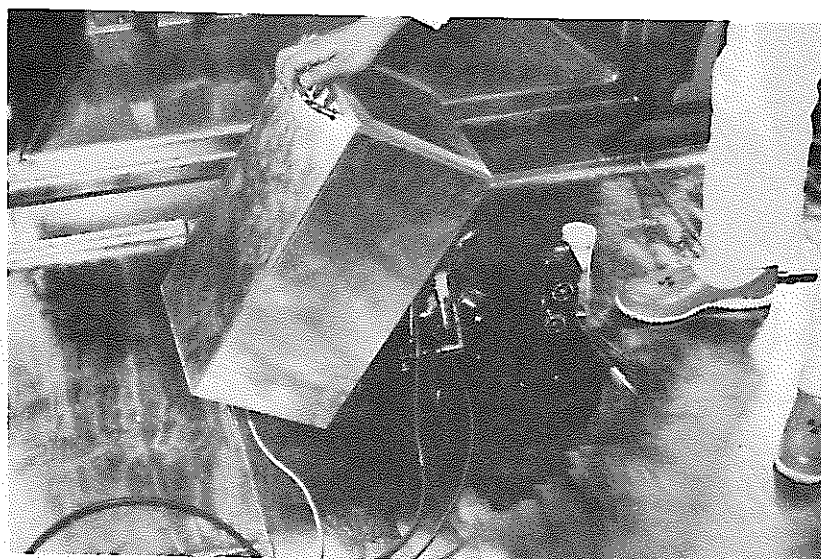


写真 5.18 回転式カバー

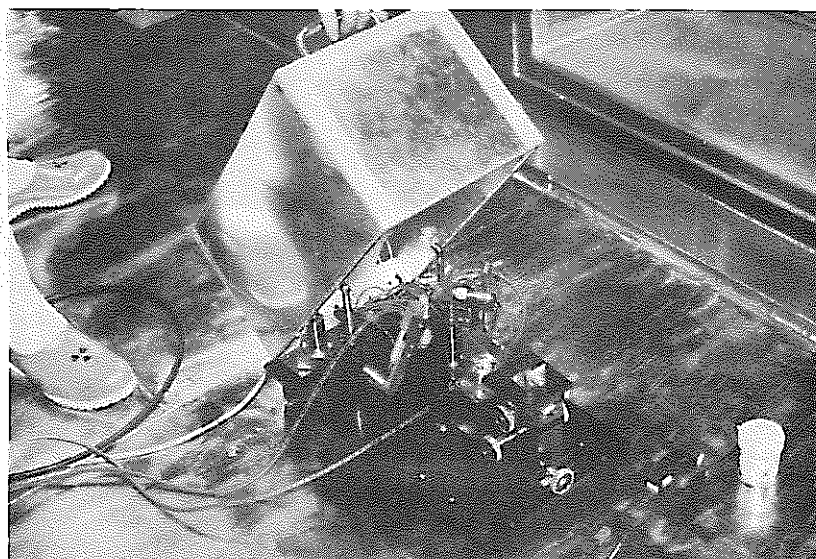


写真 5.19 回転式カバー

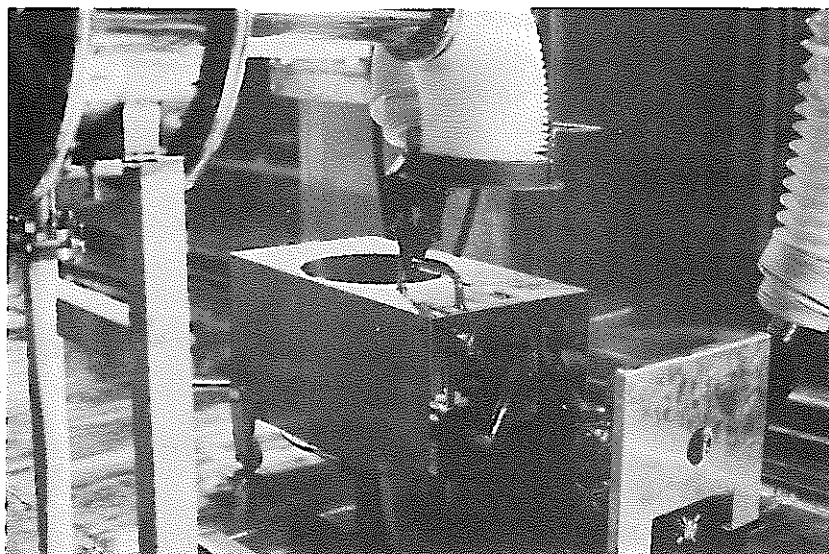


写真 5.20 可動式カバー

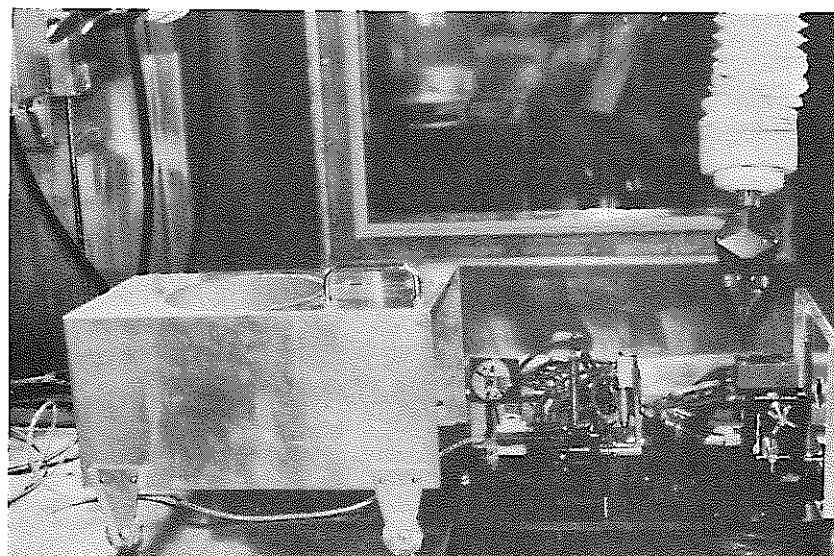


写真 5.21 可動式カバー

5.2.6 プラズマ制御装置の改造

プラズマ制御装置は、直流電源部とアルゴンガス制御部から構成され、また直流プラズマは、直流 40 V、7 A 電源と、圧力を 20 psi および 50 psi に調整した 8 系統のアルゴンガスにより運転される。このプラズマ制御装置を高温多湿のセル内に設置することは、故障の原因となり好ましくない。特に電気系部分には冷却のためのファンが設置しており、外気を強制的に取込む構造となっている。このため酸蒸気等による電気系統の急速な劣化が考えられる。

プラズマ制御装置の設置について、当初は、プラズマ制御装置をセル外に設置し、電源ケーブルおよびアルゴンガス配管をセル内に引込む計画で進めたが、この場合ガス配管の接続個所が多くなり、また 8 m 以上の配管長となるため圧力損失が心配された。そこでプラズマ制御装置を分解して詳しく内部を調査した結果、直流電源系とガス制御系が完全に独立しており、両者の分離改造が可能であると判断されたため、直流電源部をセル外にガス制御部をセル内に分離設置することとした。プラズマ制御部の改造は、次のように行なった。（図 5.21 および写真 5.22～写真 5.26 を参照。）

- イ) 腐食による接触不良、漏電等の可能性のある直流電源部をセル外に設置し、圧力損失を防止するためアルゴンガス制御部をセル内に設置した。
- ロ) アルゴンガス制御部の機械式バルブを全て電磁弁に変更し、セル外からの電気信号によりガス制御を行なえるようにした。
- ハ) アルゴンガス制御部のガス配管は、全てワンタッチコネクタで接続し、マニプレータにより脱着可能とした。
- ニ) アルゴンガス制御部のガス圧調整バルブは、マニプレータで操作可能な構造に改造した。
- ホ) アルゴンガス制御部は、シール構造とした。

試験運転の結果、プラズマの遠隔制御、ガス系の脱着機構共に良好であった。ガス制御部出口側のマルチコネクタは、硝酸に対して腐食性を示したのでシリコングリースによる表面処理およびカバーを取付けたが、今後早急に材質等の検討が必要である。またネブライザ配管用のワンタッチコネクタは、マニプレータでの装着は可能であるが、取外しが困難であるためネブライザ交換時は古いワンタッチコネクタのチューブを切断することにより取外し、新しいコネクタをあらかじめ装着してあるネブライザを接続する方法をとった。図 5.22 にその方法を図示する。

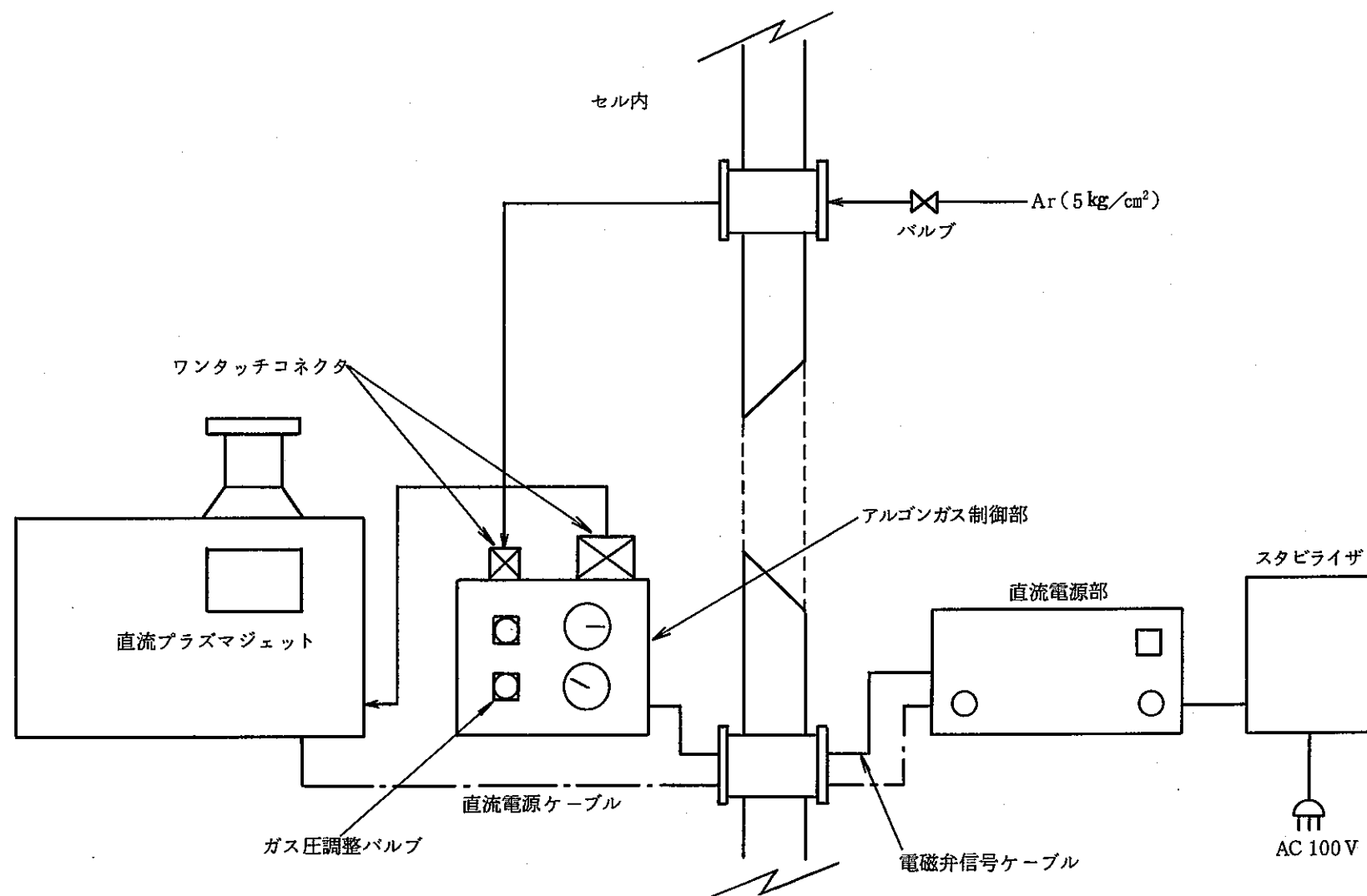


図 5.21 プラズマ制御装置配置図

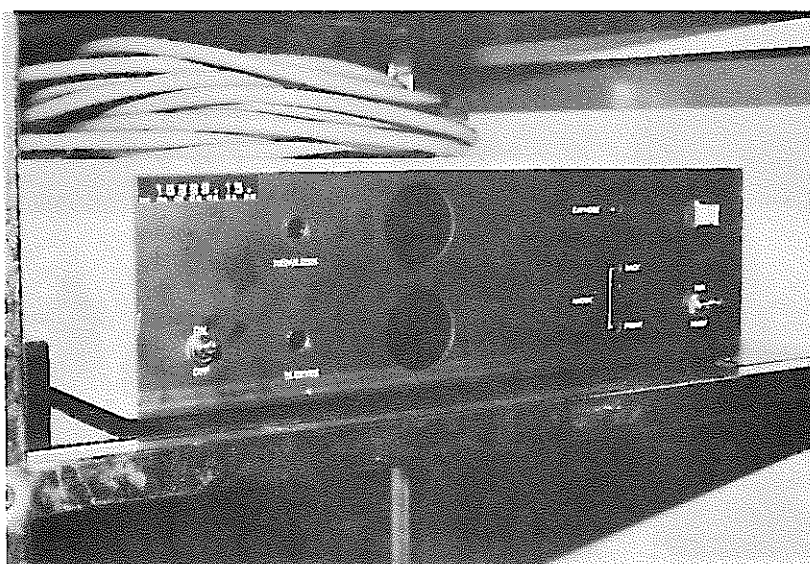


写真 5.22 直流電源部（セル外）

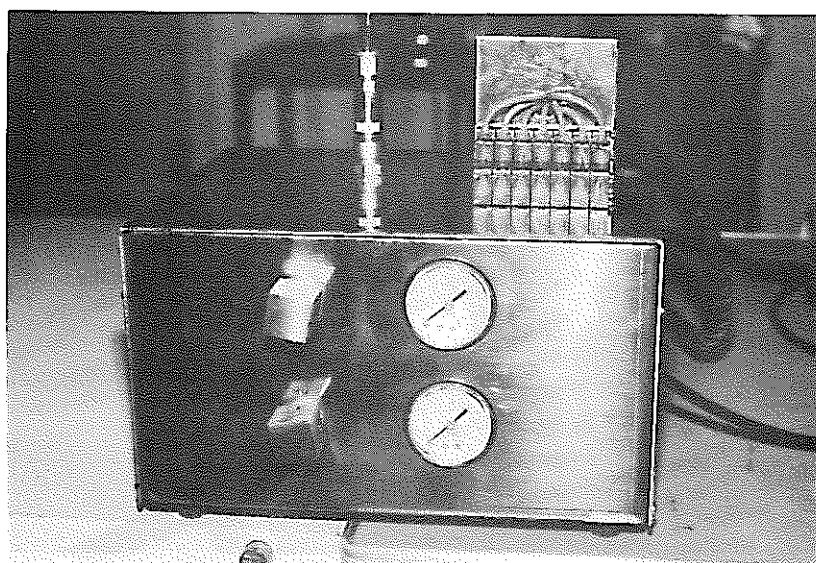


写真 5.23 アルゴンガス制御部（セル内）

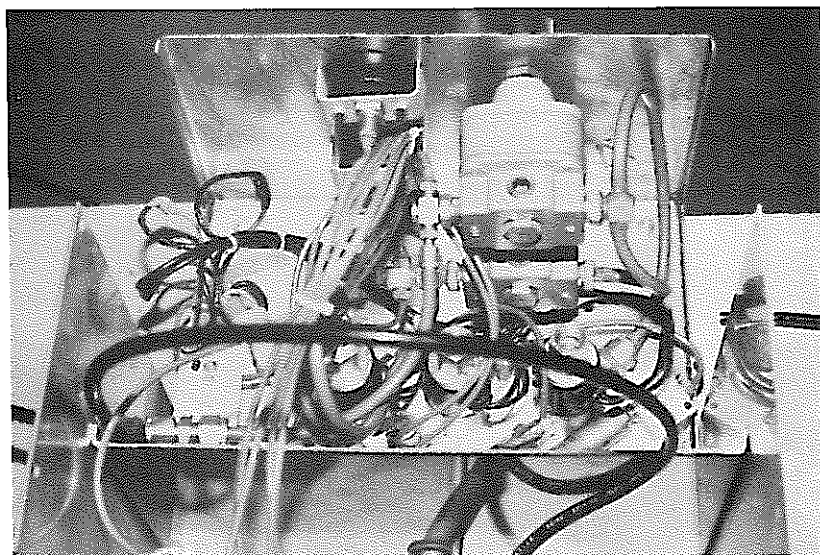


写真 5.24 アルゴンガス制御部（内部）

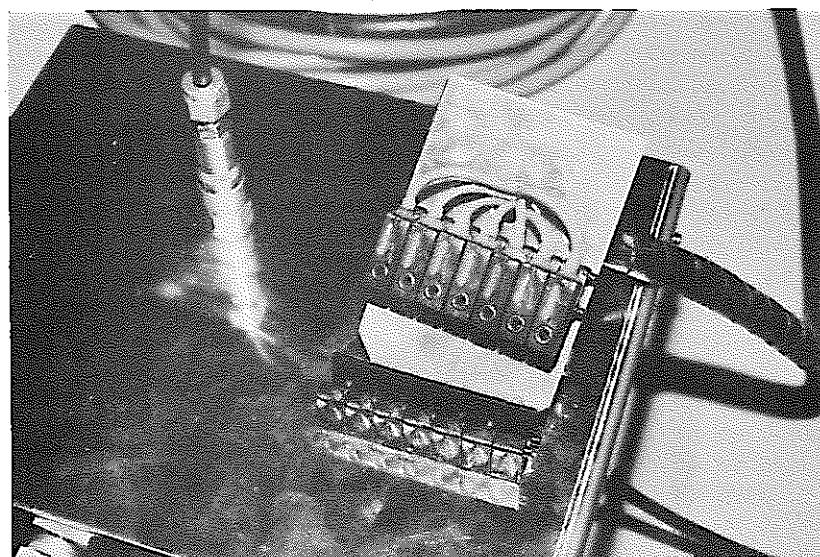


写真 5.25 スリーブ系配管マルチコネクタ

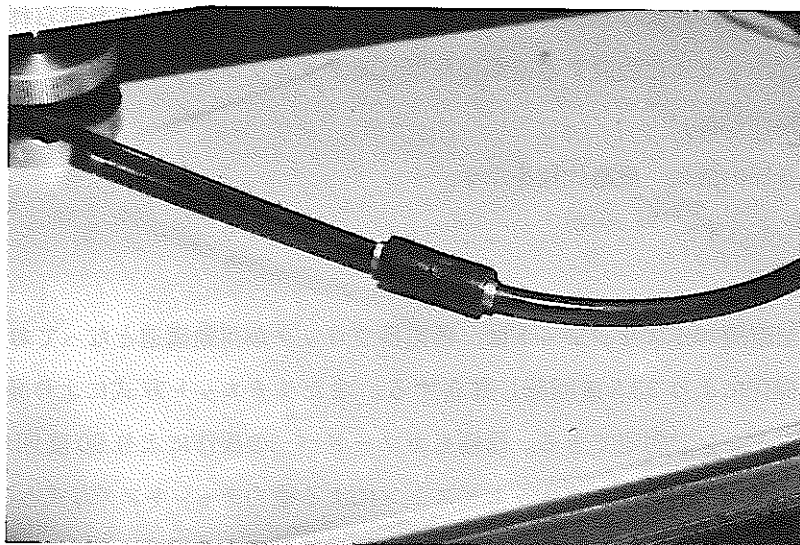


写真 5.26 ネブライザ配管用ワンタッチコネクタ

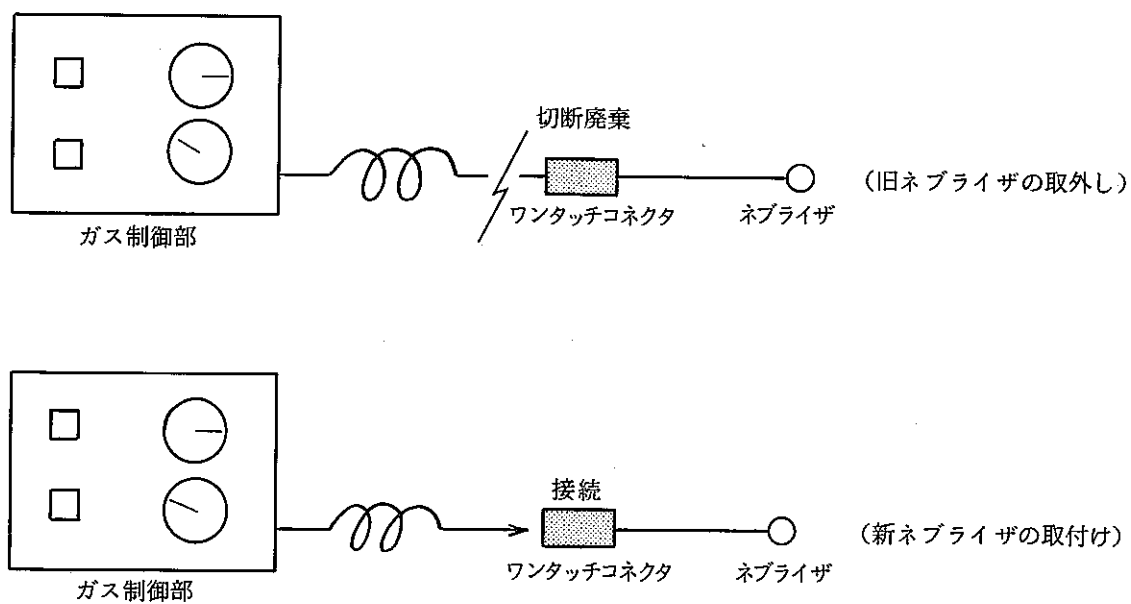


図 5.22 ネブライザの交換方法

5.3 遠隔操作型直流プラズマジェット（実機）およびジェット用可動式カバーの製作

前 5.2 項の各種検討および試作装置を使用したセル内操作性試験により得られたデータを基に CPF 施設の CA-5 セルに設置する遠隔操作型直流プラズマジェットおよびジェット用可動式カバーを設計し製作した。

以下に装置各部の構造，概略仕様を示す。

5.3.1 構 造

遠隔操作型直流プラズマジェットは，各電極ブロックが可動構造となっており，陽極はアノードバーの操作により 33.5 度回転し直立する。またラチェット方式により発光ポジションと電極交換ポジションで固定できる。陰極もカソードバーの操作により 90 度回転し，直立する。陽極のチャッキング機構はマグネットピストンによる磁力チャッキング方式とした。ローラーポンプは脱着できる構造とした。またジェット本体は移動できる構造とした。

ジェット用カバーは車輪による可動方式とし，固定ベンチの V 形レール上を走行する構造とした。固定用ベンチはジェット本体の設置およびジェット用カバーを走行させるためのものであり，セル内床面の凹凸部分の影響を回避するため 3 点方式による水平微調整可能な構造とした。

5.3.2 装置各部の仕様および性能

(1) 遠隔操作型直流プラズマジェット（図 5.23 ～図 5.25，写真 5.27 ～写真 5.30 参照）

イ) 材 質

架台および可動機構：ステンレス（SUS-304）

電極ブロック絶縁部：ベークライト

ロ) 寸 法

450（巾）× 250（奥行）× 246（高）mm

ハ) 性 能

陽 極：回転ラチェット機構，移動量 33.5 度

陰 極：回転機構，移動量 90 度

陽極のチャッキング方式：磁力チャッキング方式，信越化学製希土類磁石 R-18A 使用

ニ) そ の 他

ローラーポンプ脱着可能。ジェット架台の脚部は V 形加工され，ベンチ上の V 形溝（図 5.27）に固定される。

(2) ジェット用カバーおよび固定ベンチ（図 5.26 ～図 5.27，写真 5.31 ～写真 5.34 参照）

イ) 材 質

ジェット用カバー：ステンレス（SUS-304）

排ガス処理装置接続部：ステンレス（SUS-304）テフロン内張り

ロ) 寸 法

カバー本体：450（巾）×260（奥行）×330（高）mm

排 気 筒：100 ϕ ×124 mm

開 閉 扉：150（門口）×290（高）mm

固定ベンチ：1,000（全長）×360（巾）×10（厚）mm

ハ) 性 能

カバー本体：車輪による可動方式，移動量490 mm。光ファイバ微動台操作用扉，観察窓付。

固定ベンチ：水平微調整可能。ジェット架台固定用V形溝，ジェットカバー用V形レール敷設。移動用取手付。

〔上から〕

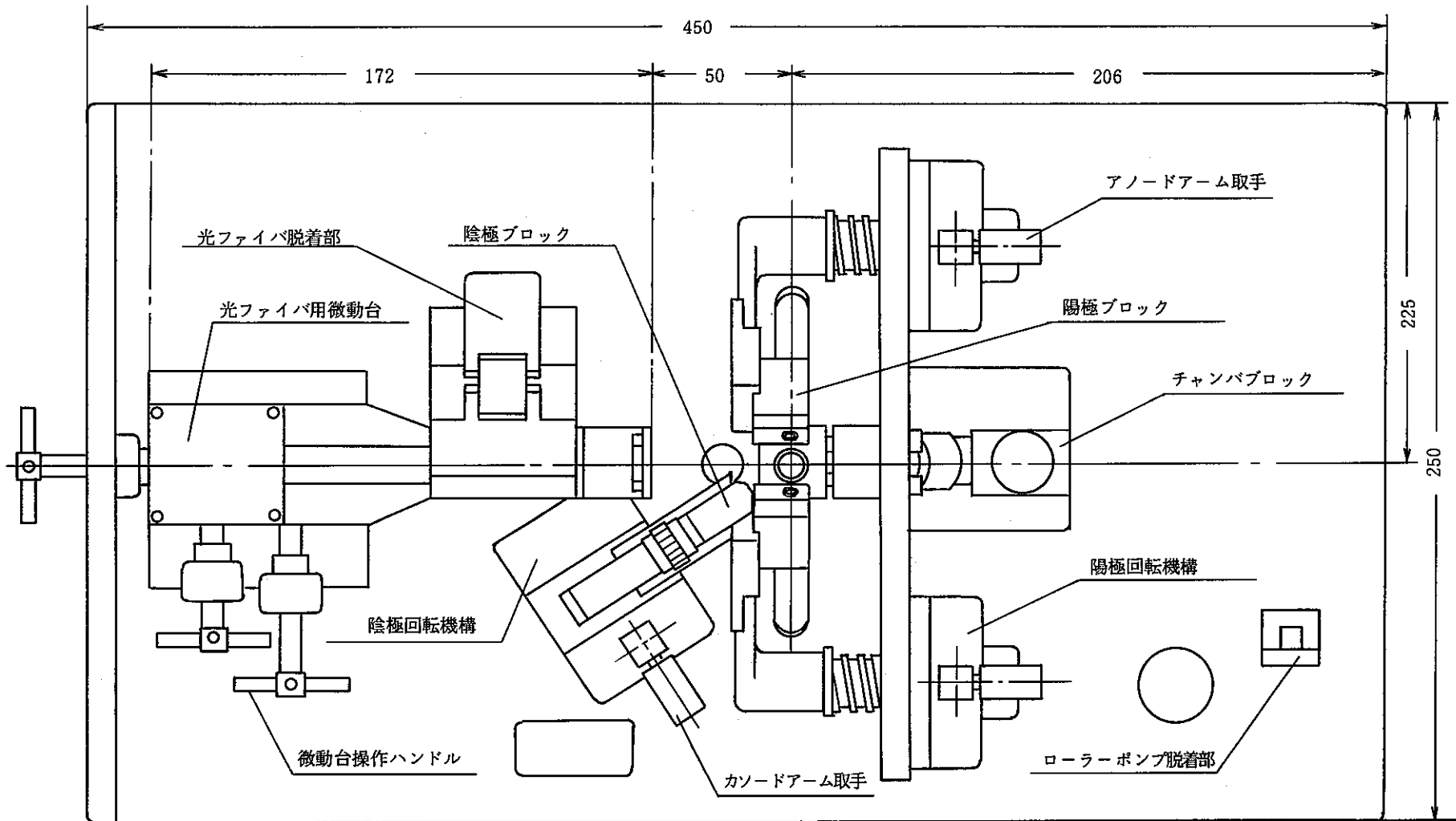


図 5.23 遠隔操作型直流プラズマジェット（発光ポジション）

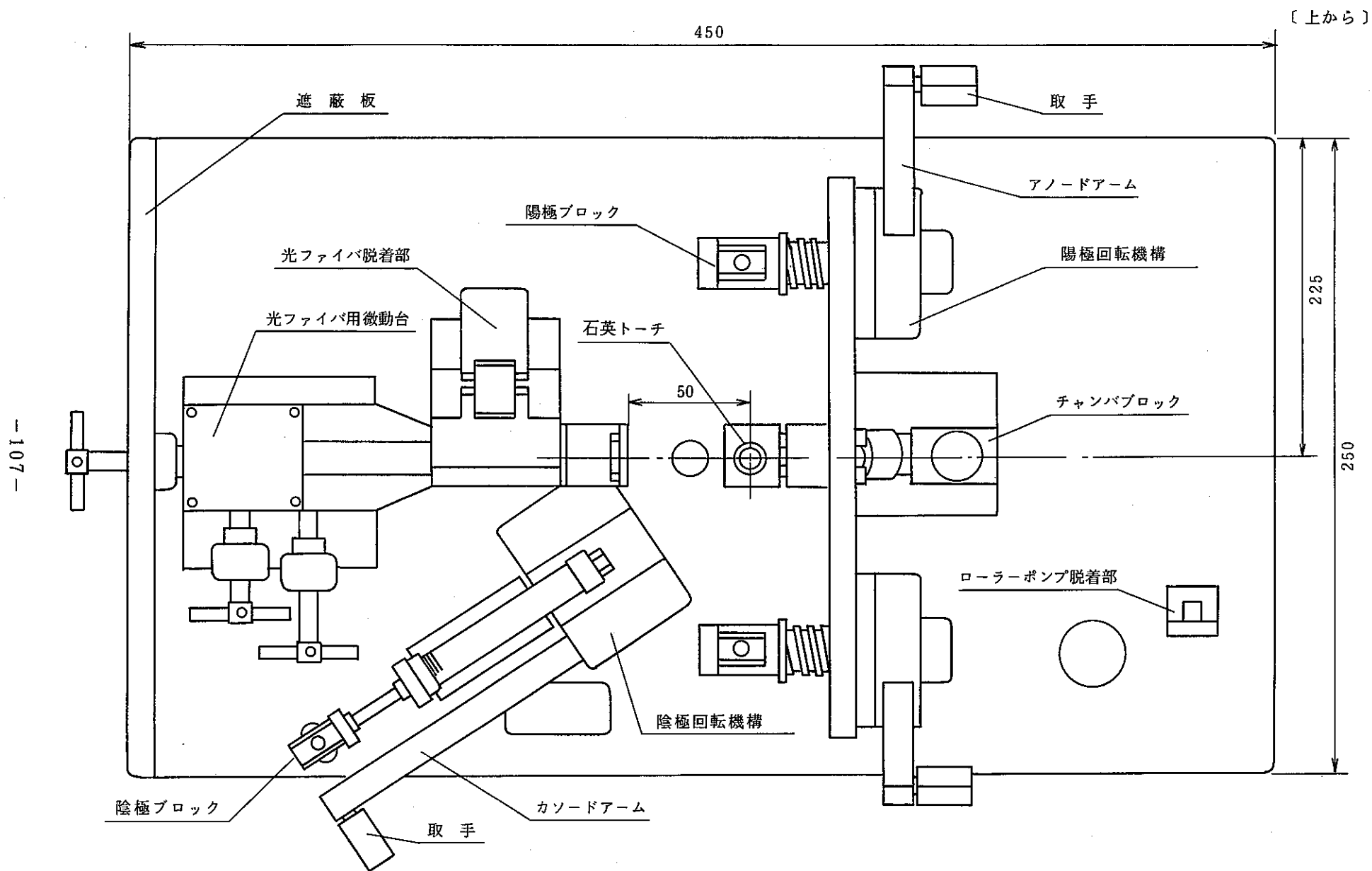


図 5.24 遠隔操作型直流プラズマジェット（電極交換ポジション）

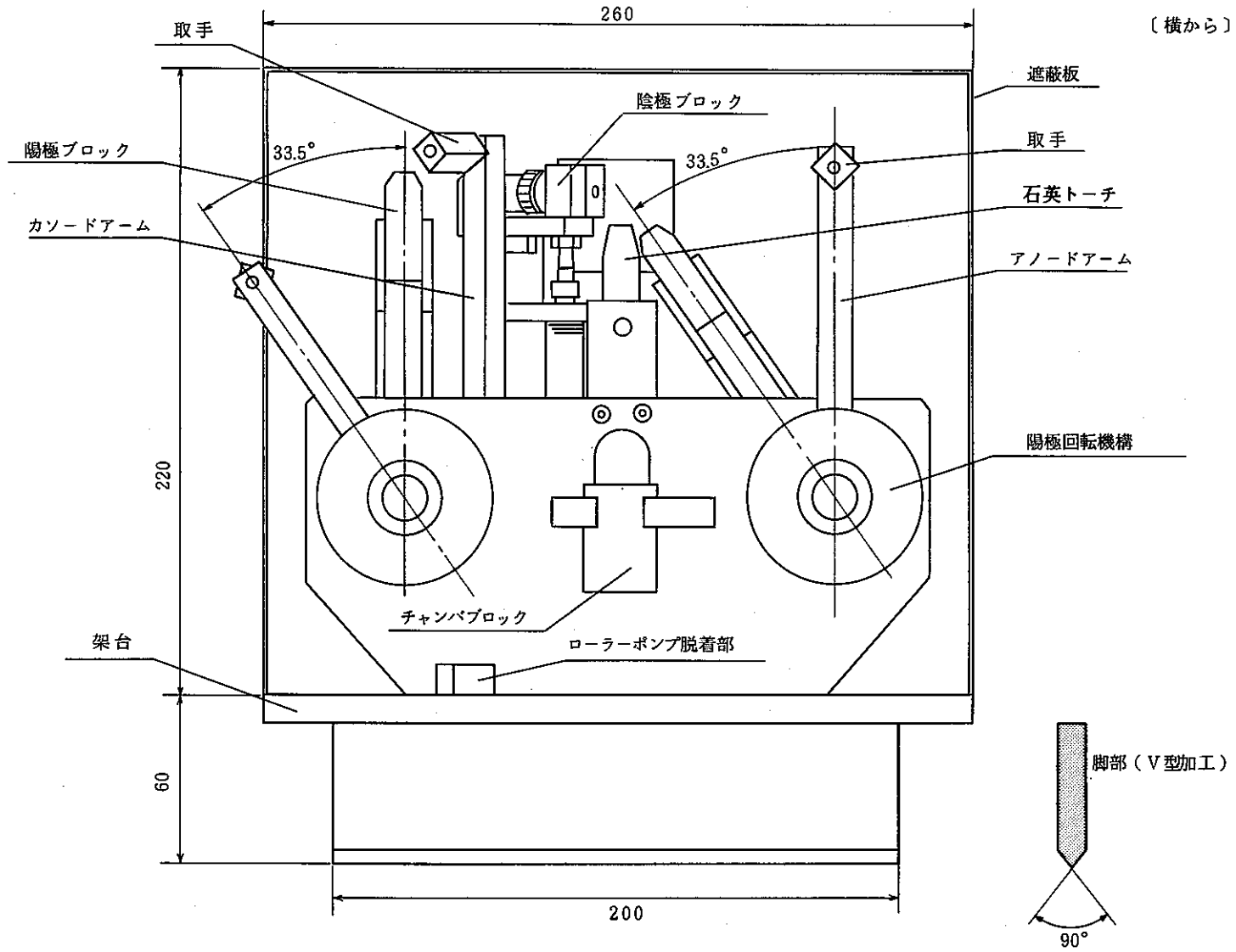


図 5.25 遠隔操作型直流プラズマジェット (陽極可動機構)

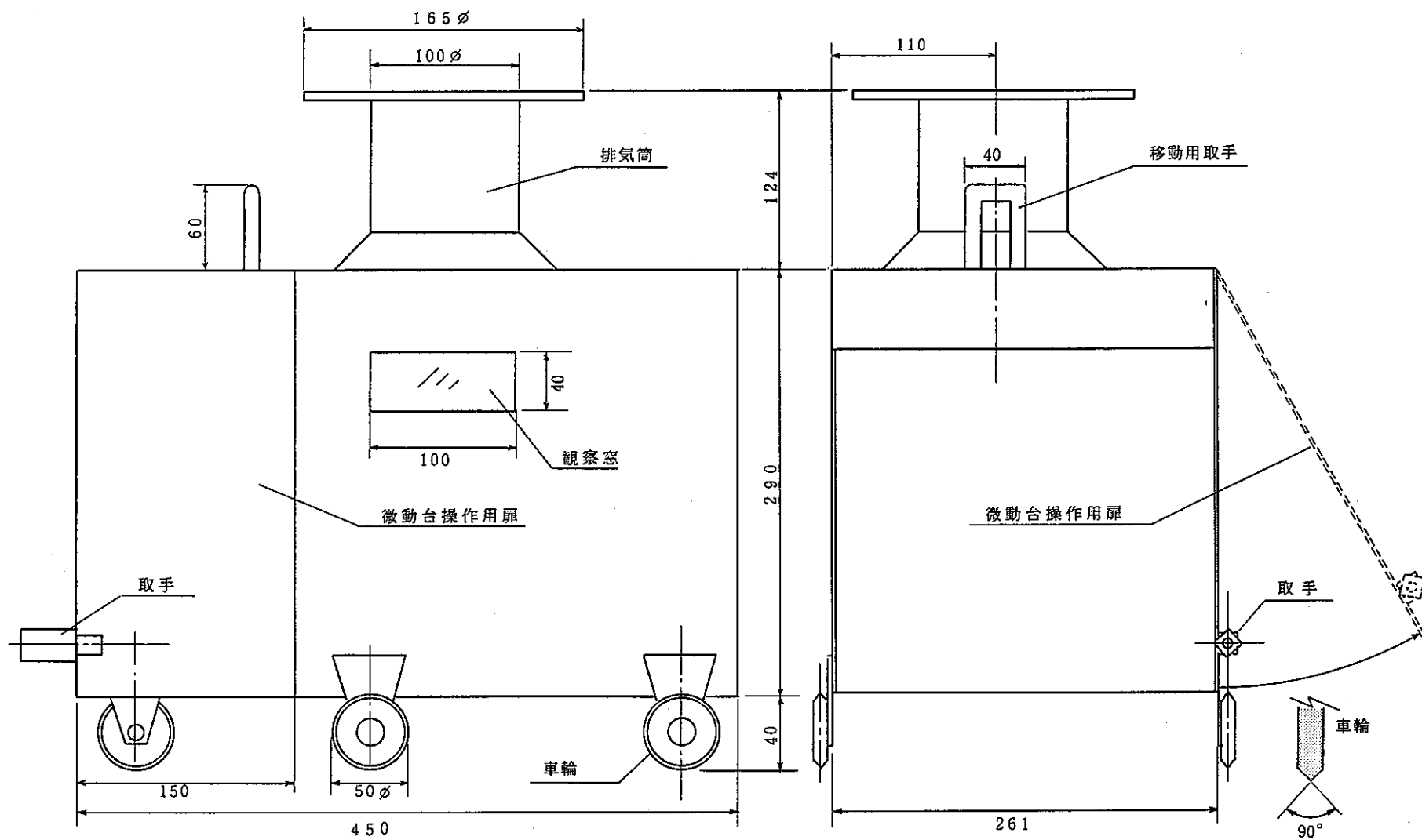


図5.26 ジェット用可動式カバー

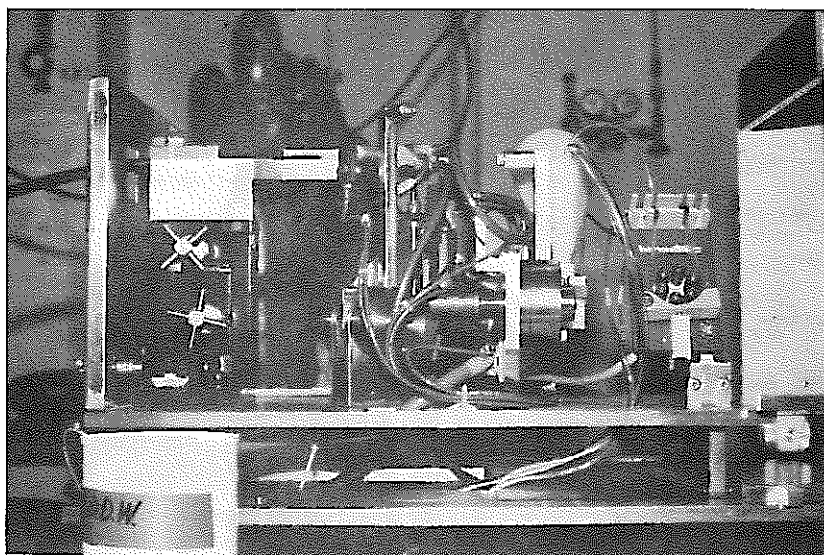


写真 5.27 遠隔操作型直流プラズマジェット

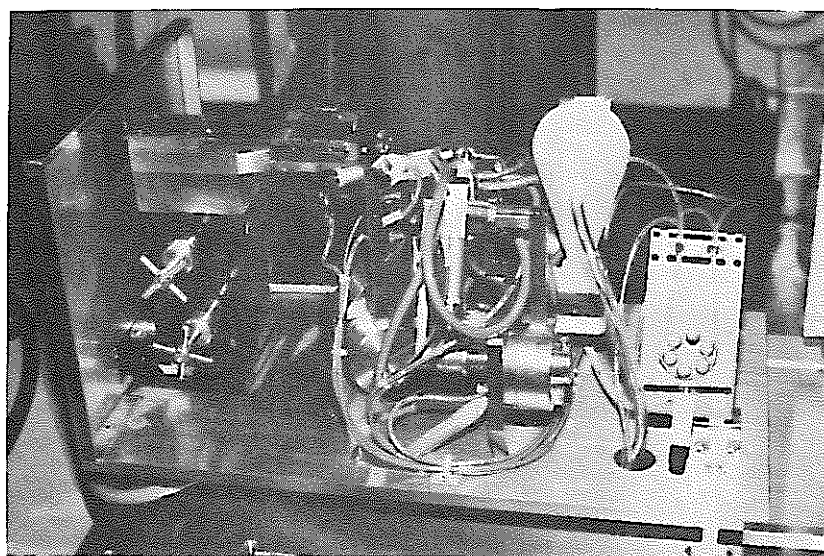


写真 5.28 遠隔操作型直流プラズマジェット

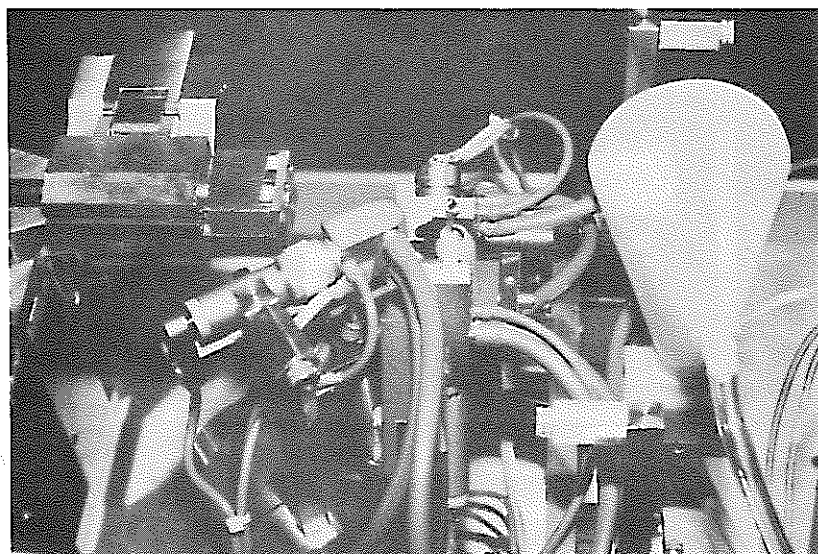


写真 5.29 遠隔操作型直流プラズマジェット（発光ポジション）

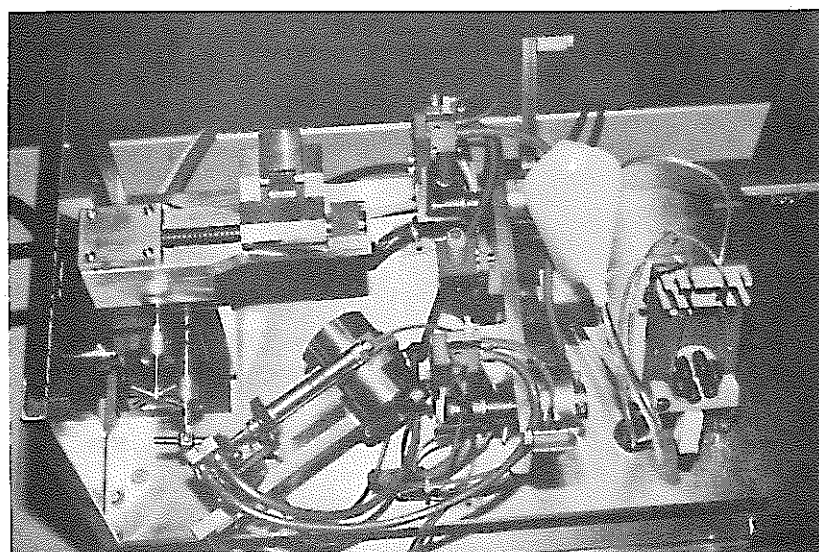


写真 5.30 遠隔操作型直流プラズマジェット（電極交換ポジション）

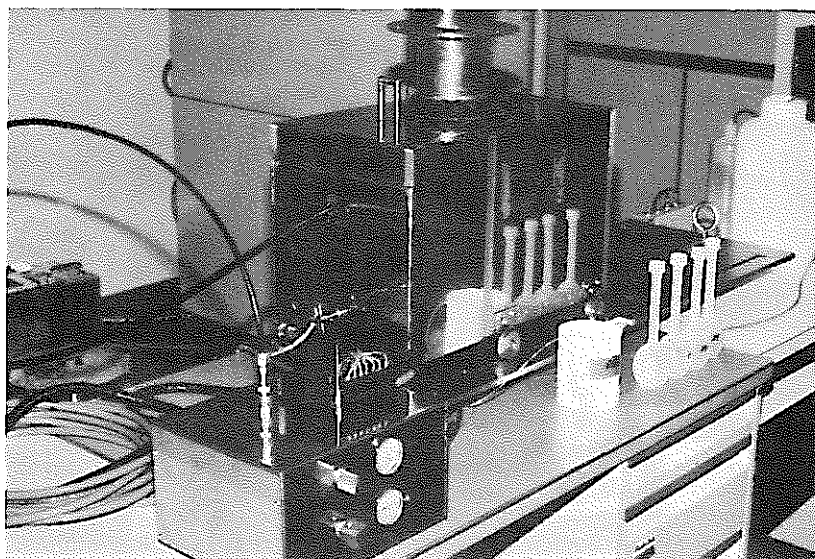


写真 5.31 可動式カバー（閉）

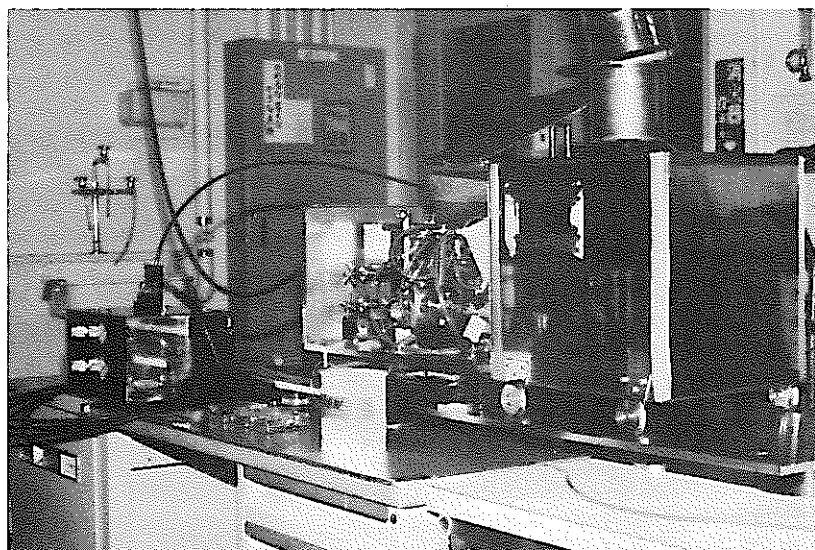


写真 5.32 可動式カバー（開）

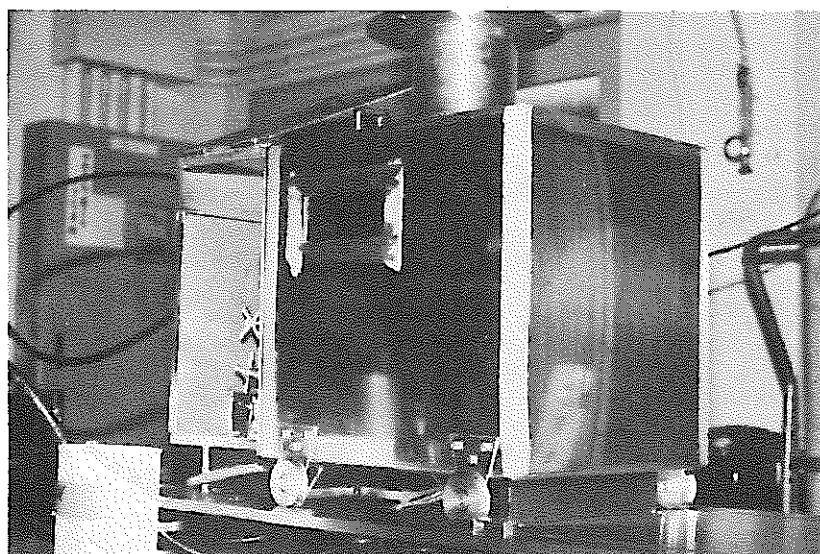


写真 5.33 光ファイバ微動台操作用扉

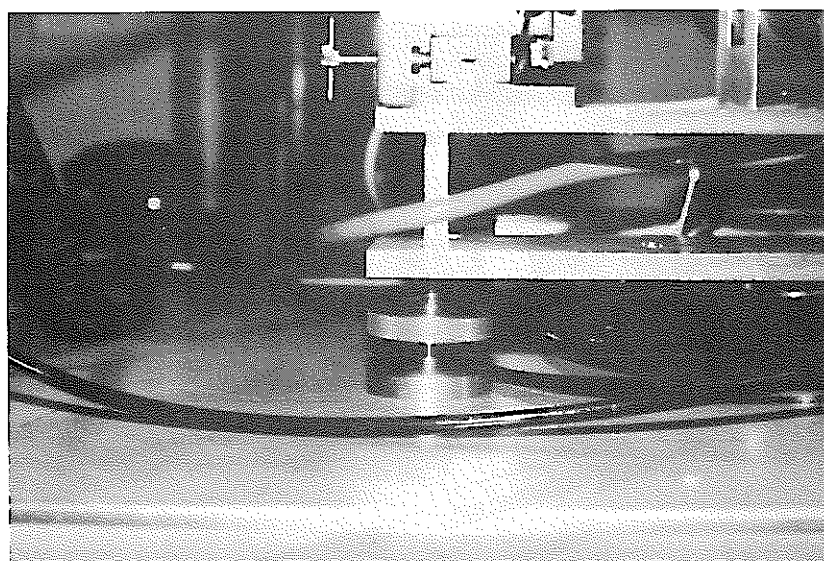


写真 5.34 固定ベンチ水平調整用ノブ

5.4 直流プラズマジェット周辺機器の製作

5.4.1 排ガス処理装置

直流プラズマジェットから発生する高温の排ガスは、前述したように高放射性物質、酸ヒュームを含むため、直接セル内に放出することはできない。そこで、テフロン製熱交換器を利用し排ガスを常温近くまで冷却し、強制的にインセルフィルター内に導入する排ガス処理装置を製作した。

(1) 構造

イ) 直流プラズマジェット上部の空間を確保するため、熱交換器は縦型とし、直流プラズマジェットの後部に設置した。

ロ) ジェット用可動式カバーは、電極交換作業等で頻繁に移動開閉されるため、カバーの排気筒と排ガス処理装置の接続部に磁力による脱着機構を設けた。

図 5.28 に示すように接続部は、伸縮自在のテフロンベローズ管とし、先端にテフロンコーティング処理した鉄製の継手を取付けた。可動式カバーの排気筒上部には希土類磁石を取付け、テフロンベローズ管を磁力で接続できる構造とした。

ハ) 排気ファンは、脱着交換可能な構造とした。

ニ) 排ガス処理装置の排気口は、排ガスを確実にインセルフィルターに導入できるように、インセルフィルターケースに固定できる構造とした。

(2) 概略仕様、性能

イ) 熱交換器本体部（水冷式）

材 質：SUS-304，内面テフロン（PTFE）ライニング加工。

寸 法：400 ϕ （径） $\times$ 135（高）mm

熱交エレメント：10 mm ϕ テフロン蛇管方式，ジャマ板テフロン製

設置方式：縦型設置，SUS-304 脚付

ロ) 風道部

テフロンベローズ管：95 ϕ （内） $\times$ 145 ϕ （外）mm 30 山，先端マグネット付フランジ

直道管：SUS-304，流量調節ダンパー付。

ハ) 送風部

シロッコファン：AC100V，100W モーター熱交換器本体へスライド式脱着可能

ダクトホース：PVC 製，75 ϕ $\times$ 400 mm フレキシブルホース，先端部フック付

ニ) 性能

排ガス流量：約 2 m³/min at 160 °C

ガス冷却熱量：1,400 Kcal/hr

排ガス出口温度：40 °C

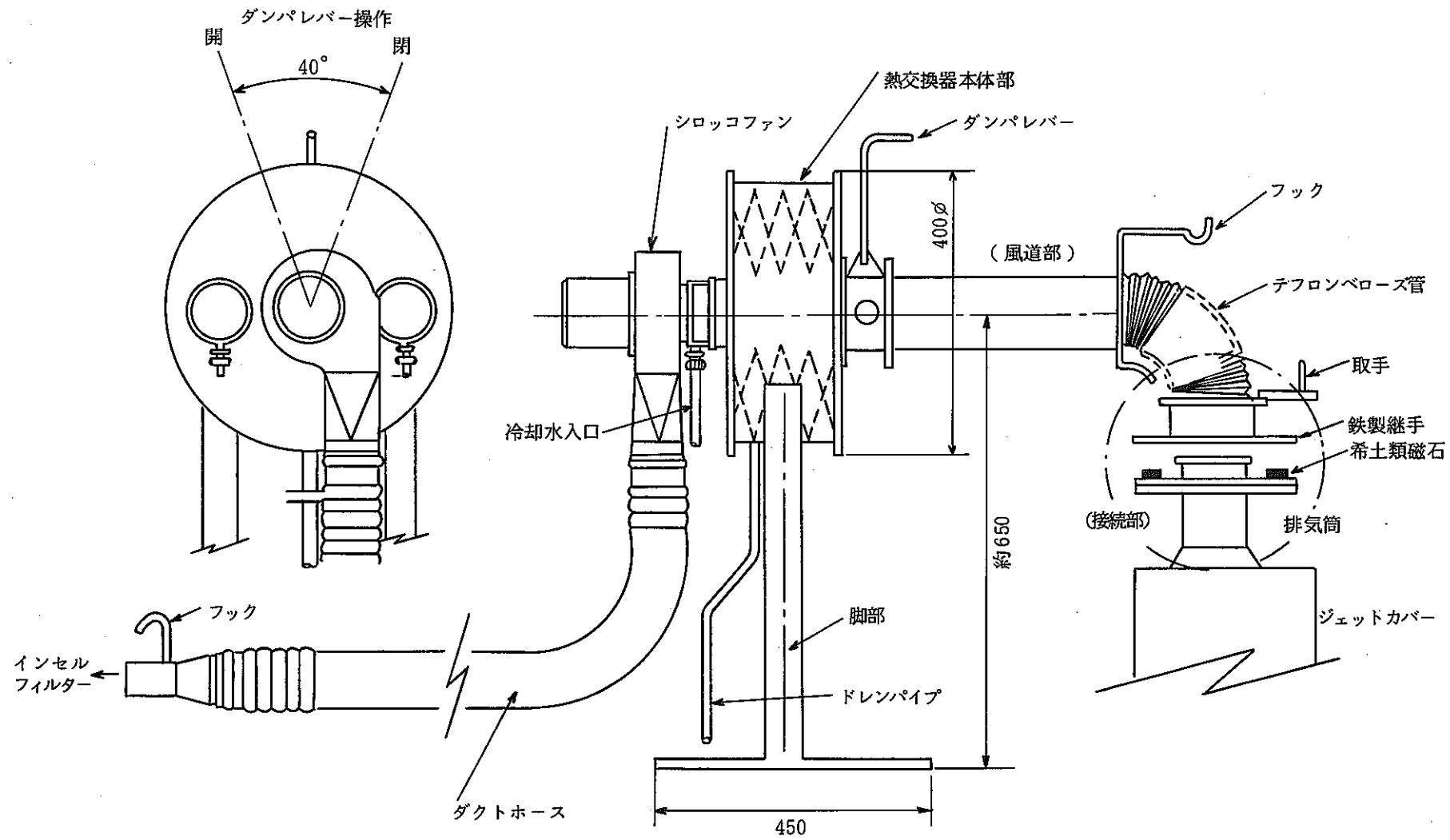


図5.28 排ガス処理装置

5.4.2 冷却水循環装置

直流プラズマ運転中、電極ブロックは高温に加熱され、また高温の排ガスを発生するためこれらも冷却する必要がある。

当初は圧縮空気を利用したコールドエアーガンによる空冷法を検討したが、熱交換効率が悪く、実用化はできなかった。そこで、図 5.29 に示すような容量 16 ℓ の水槽、小型冷凍機、循環ポンプを組合わせた冷却水循環装置を製作し、セル内に装置した。

(1) 構造

- イ) 水槽は、SUS-304 で製作し、水位計を設け水量の監視ができるようにした。冷却水の吐出口に、ワンタッチコネクター（PNC 型）を取付け、配管の脱着を可能とした。
- ロ) 冷凍機は、セル外に設置した温度調節器により制御できる構造とした。
- ハ) 循環ポンプは、ワンタッチコネクター（PNC 型）により接続し、水槽等との脱着分離が可能な構造とした。

(2) 概略仕様

イ) 水 槽

材 質：SUS-304

寸 法：250 × 250 × 300 mm

冷却水量：約 16 ℓ

水 位 計：透明塩ビ製

ロ) 小型冷凍機（投込式）

トーマス科学製 TRL-107 V

寸 法：350 × 260 × 245 mm

冷凍能力：120 Kcal/hr

ハ) 温度調節器

トーマス科学製 TC-107

寸 法：200 × 180 × 160 mm

測 温 体：サーミスタ方式

温度範囲：- 50℃ ~ + 50℃

ニ) 循環ポンプ

イワキマグネットポンプ MD-15 型

流 量：約 5 ℓ/min

図 5.30、図 5.31 にワンタッチコネクターと水槽の略図を、写真 5.32、写真 5.33 にセル内直流プラズマ周辺機器の写真を示す。

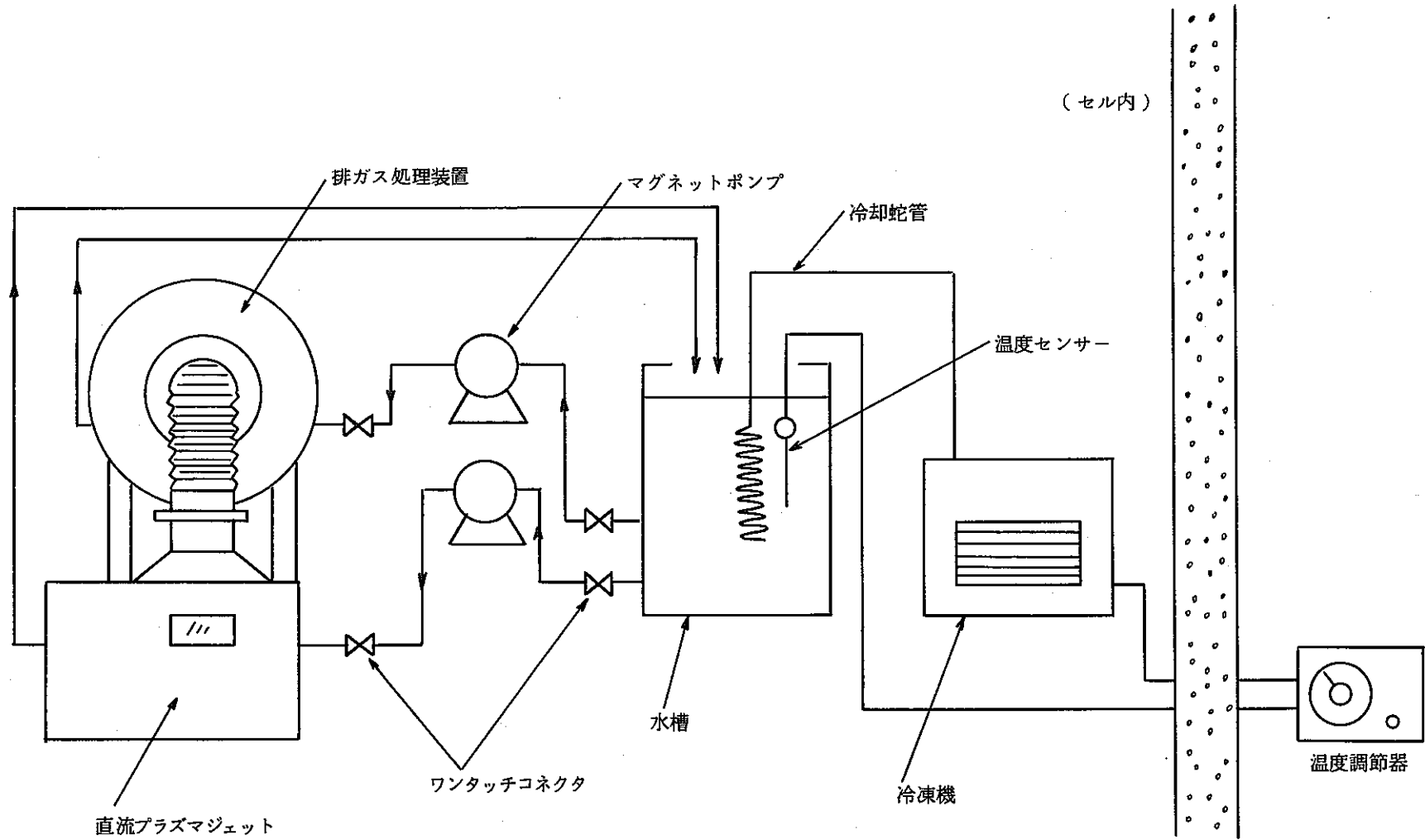


図5.29 冷却水循環装置

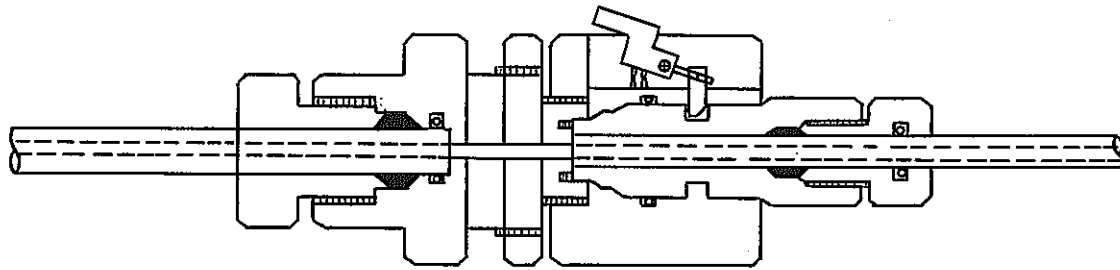


図 5.30 冷却水配管用ワンタッチコネクタ

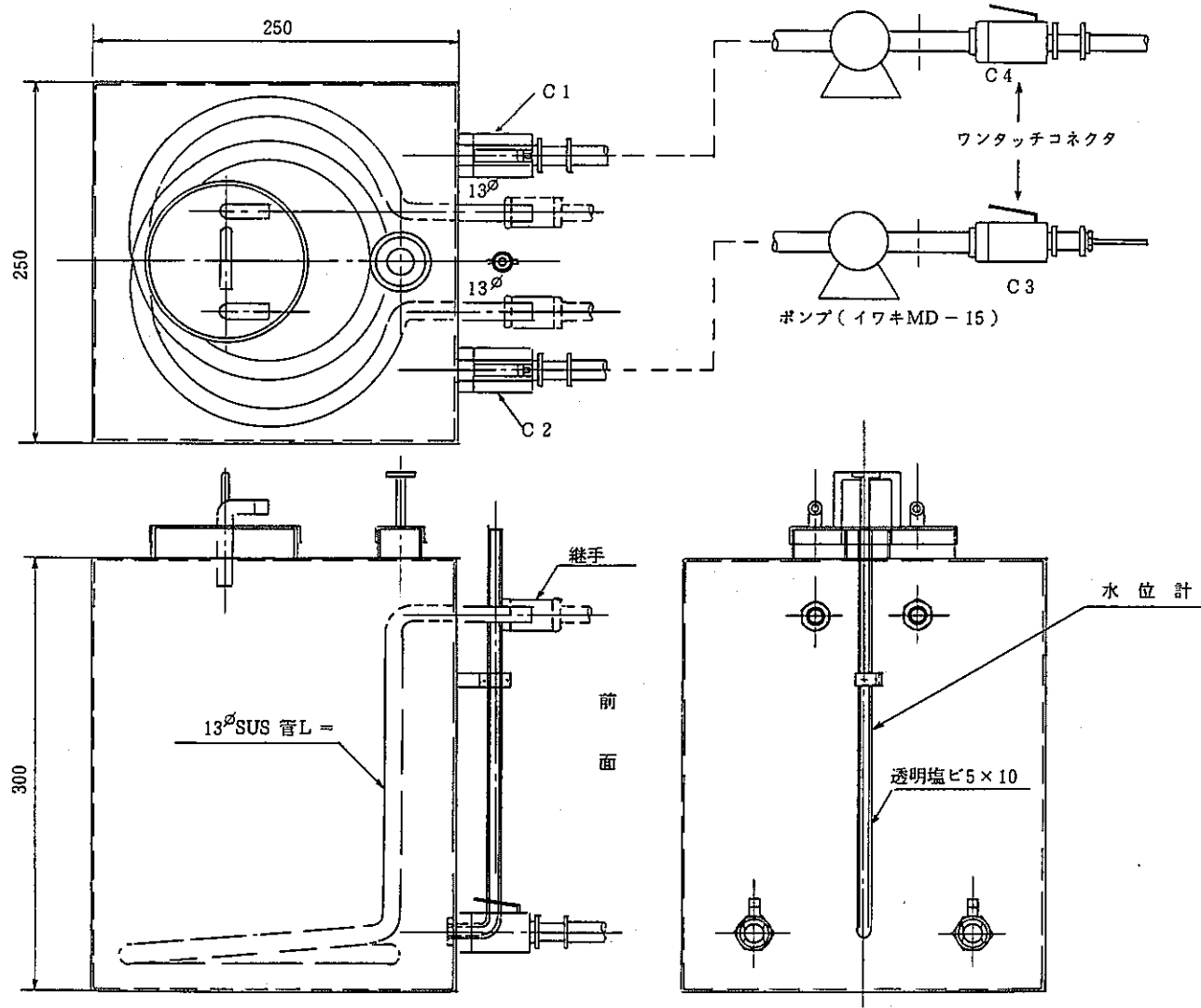


図 5.31 冷却水槽

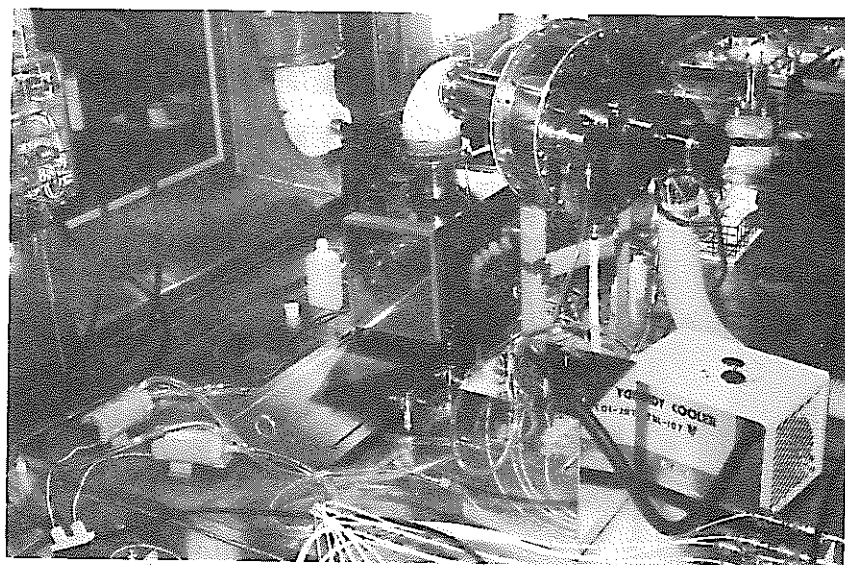


写真 5.35 排ガス処理装置，冷却水循環装置

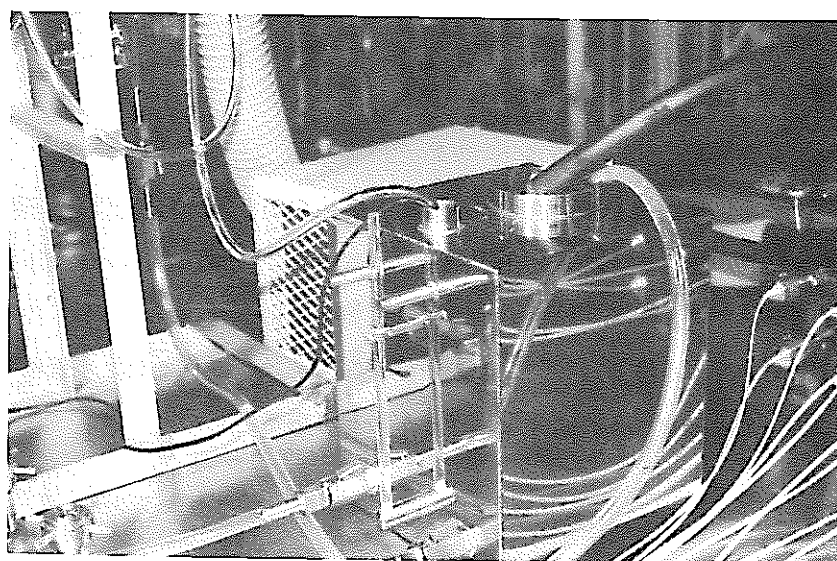


写真 5.36 冷却水槽，冷凍機

5.4.3 スイッチボックス

ローラーポンプ，排ガス処理装置，および冷却水循環ポンプへ供給する電源系は，写真5.34に示すスイッチボックスにより，セル外から集中して制御できる機構とした。スイッチは，主電源用スイッチと，各ユニット用スイッチに分け，押釦式照光スイッチとした。

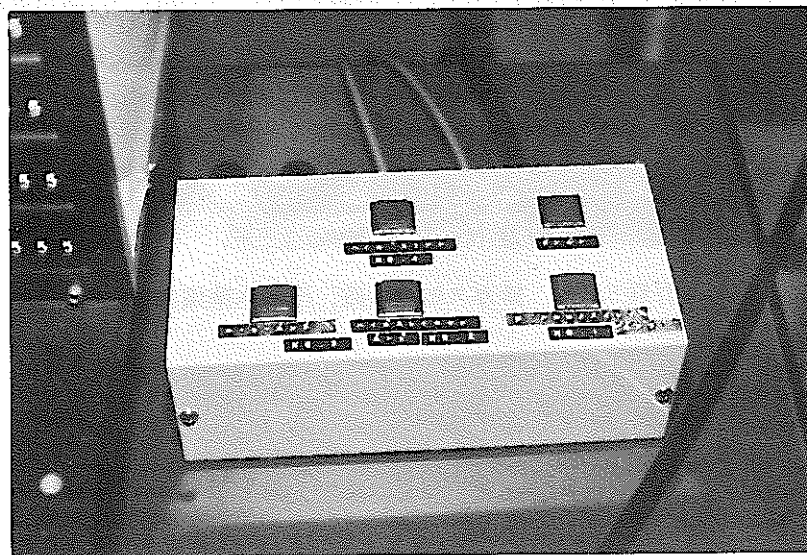


写真5.37 スイッチボックス

5.4.4 アルゴンガス配管

セル内のアルゴンガス制御部へ供給する 5 kg/cm^2 のアルゴンガス配管は，図5.32に示すようにセル壁を貫通させたステンレス配管により行なった。セル外のボンベ減圧弁と配管は，クイックコネクターにより接続される。セル外配管の途中にベローズニードル弁を設け，分析装置使用時に弁を開放する構造とした。セル内配管端末部は，フレキシブル管にクイックコネクターを取付け，マチプレートにより脱着作業が可能な構造とした。

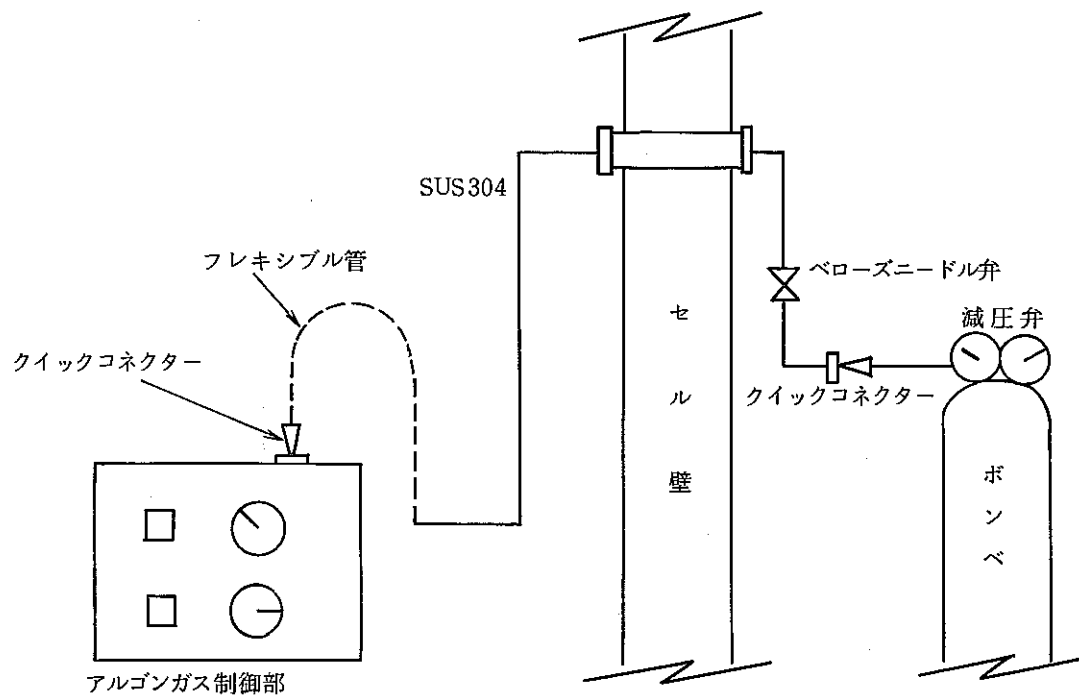


図 5.32 アルゴンガス配管図

5.4.5 電気系結線

セル内機器類とセル外装置の電気結線は、セルに設置されている電気気密コネクターを使用した。写真 5.35 に気密コネクターの写真を、機器の結線を図 5.33 に示す。

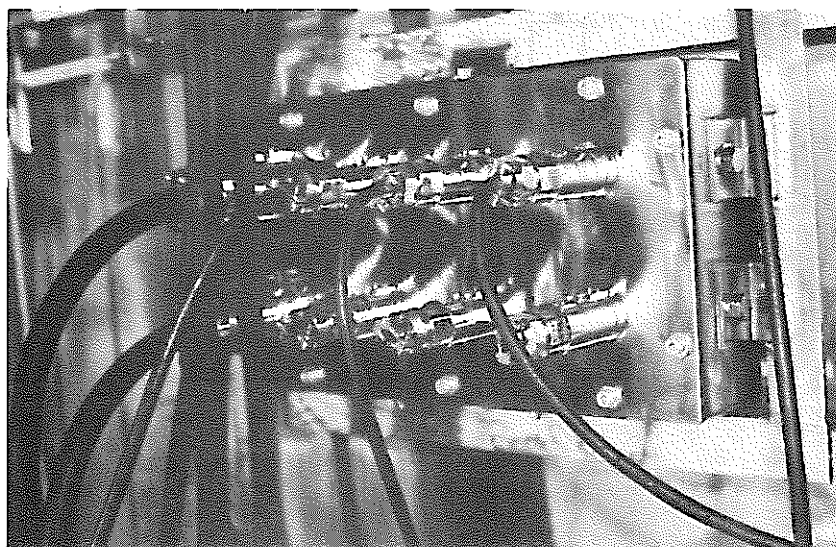


写真 5.38 電気系気密コネクタ

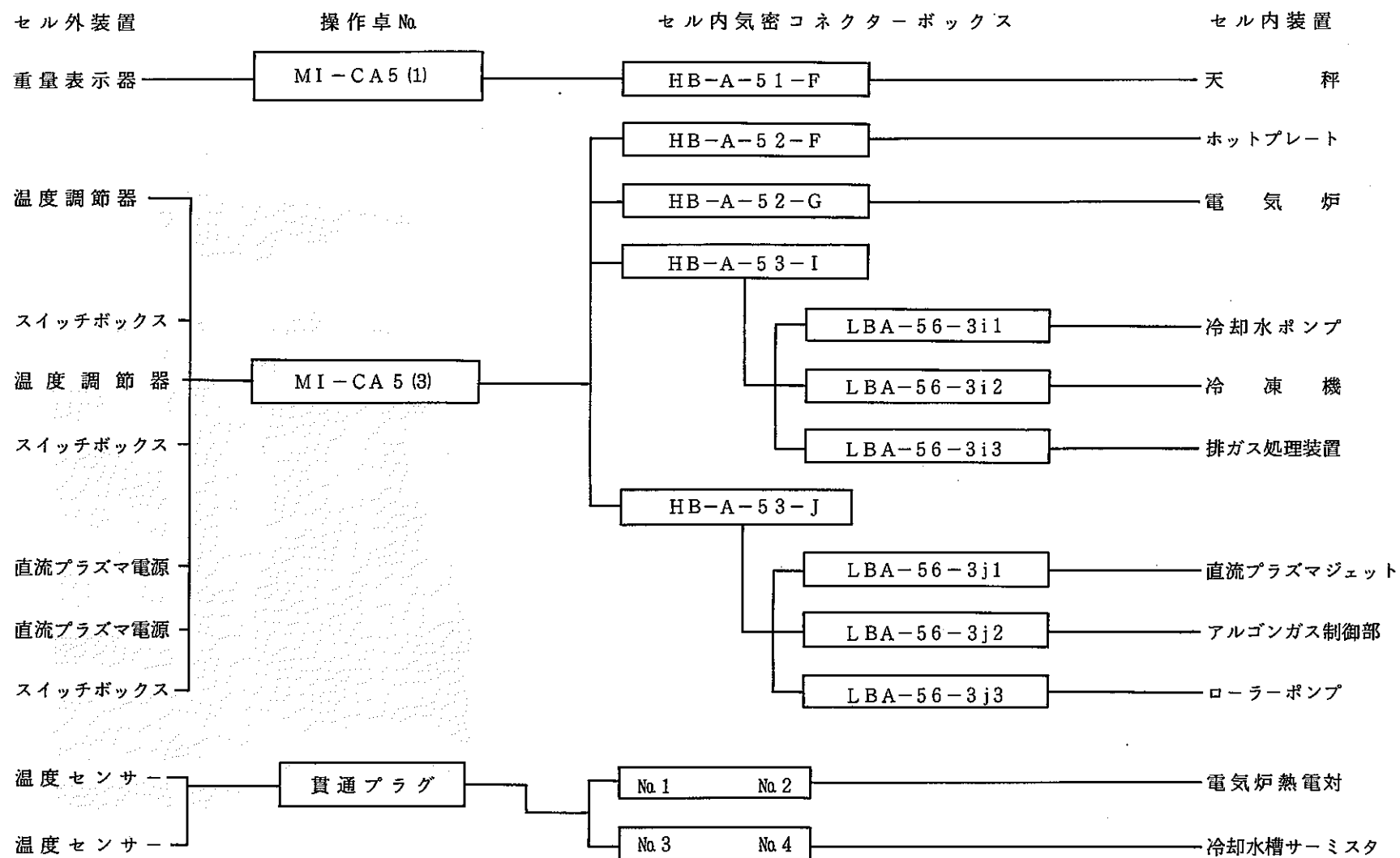


図 5.33 機器結線図

5.5 セル内分析用機器類の製作

セル内において、直流プラズマ発光法によりガラス固化体中の成分分析を行なう場合、試料の分解は、アルカリ熔融法により行なう。また分析操作を簡素化するため浸出、定容のための硝酸、純水の添加は、重量法が適当である。そこで、熔融に使用する白金ルッポ、電気炉の製作および重量測定用電子天秤については、計測部と表示部の分離改造を行なった。

5.5.1 電気炉

(1) 構造

電気炉は、図 5.34 に示すように円筒形であり、マニプレータで操作しやすいように上部開口型とした。炉芯部には容量約 150 ml の白金ルッポ 1 個を収納できる。熱電対により温度を測定し、セル外の温度調節器により電気炉の温度をセル外から制御できる構造とした。また、電気炉使用中に、マニプレータ用ブーツ等の焼損を防止するため、電気炉カバーを設けた。また電気炉の移動、廃棄に対応するため炉上部にフックを設けた。

(2) 概略仕様、性能

イ) 寸法

100 ϕ × 70 ϕ × 300 H_{mm}

ロ) 材質

胴部、架台：SUS - 316

保温材：カオウール

炉芯材：(シャモット質)

ハ) 発熱体

カンタル線

ニ) 電気容量

AC 100 V, 1.8 KVA

ホ) 温度

最高 1,200℃, 常用 900℃

ヘ) 温度調節器

シマデン DSM - 10 - 6106 PI

デジタル温度表示 (0 ~ 1,199℃)

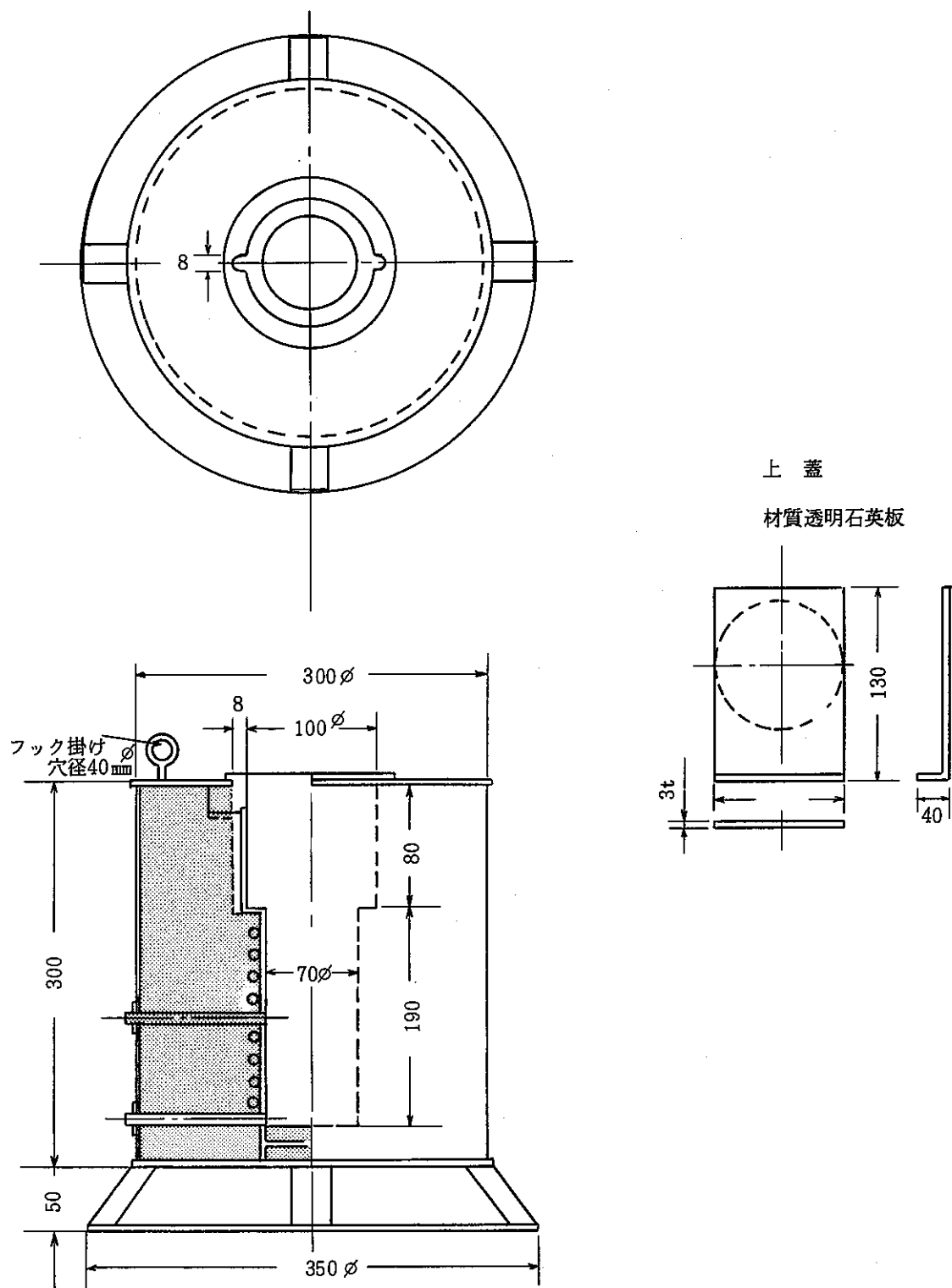


図 5.34 上部開口型電気炉

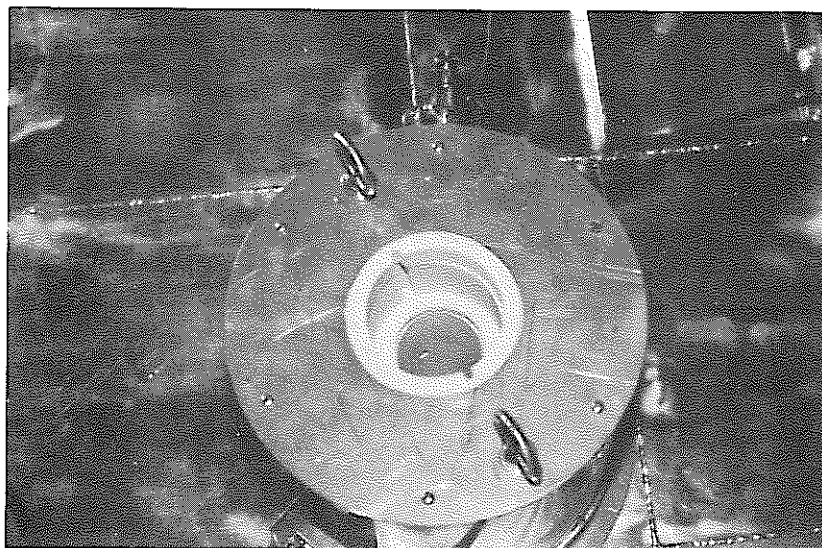


写真 5.39 上部開口型電気炉

5.5.2 白金ルッポ

白金ルッポ中で溶融するガラス試料および融剤は、1 g 以下と極めて少量である。そこで白金ルッポは試料を均一に溶融できるように底部面積を少なくした円錐形とした。また、マニプレータによる取扱いを安全に行なうために上部に吊り輪を取付けた。白金ルッポを図 5.35 に示す。

溶融終了後の加熱されたルッポの取扱いは、専用の治具を使用して行なうこととした。図 5.36 に白金ルッポ用治具の略図を示す。

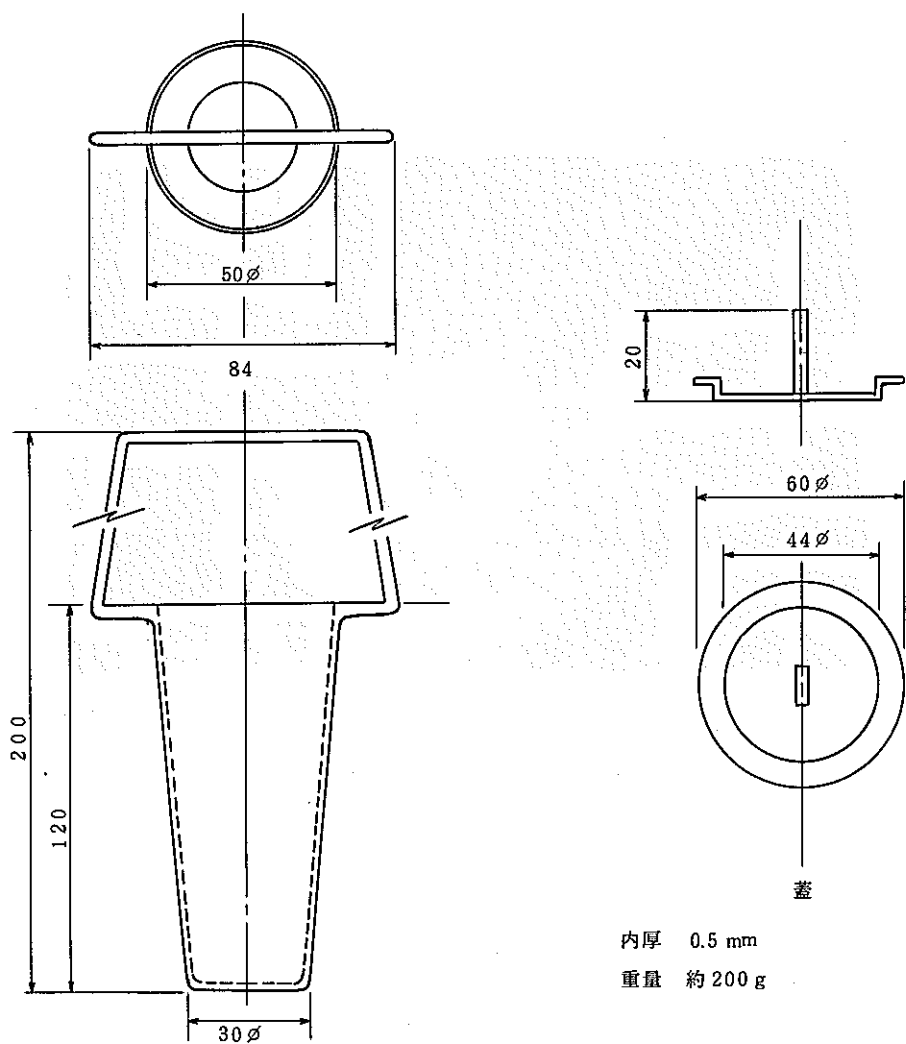


図 5.35 白金ルッポ

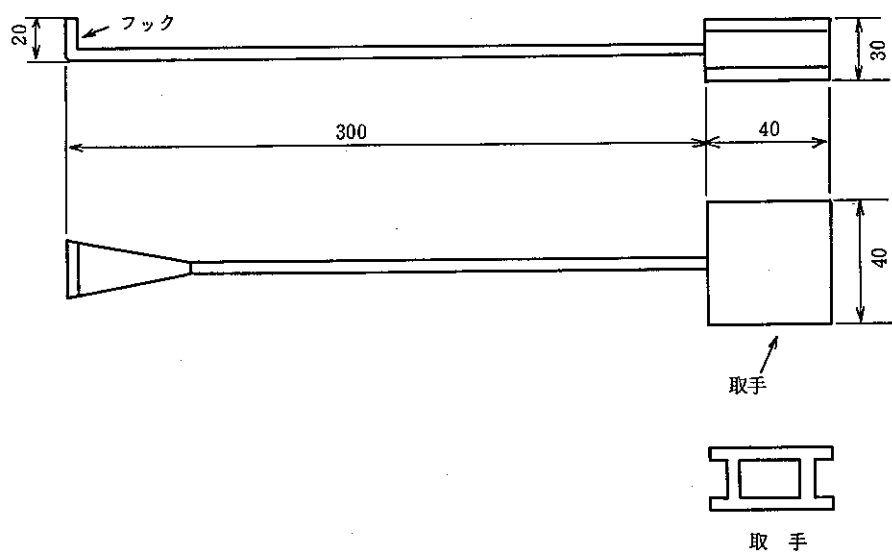


図 5.36 白金ルッポ用治具

6. 総合評価試験

完成した遠隔操作型直流プラズマ発光分光分析システムの性能を評価するため、以下の分析試験を行なった。試験に使用したサンプルは、セル内分析を想定し、模擬廃液（SW-8）および課内ガラス標準試料（FX-5）である。分析結果は、化学分析値（原子吸光法）との比較を行なった。

6.1 装置および操作条件

分析試験に使用した装置および操作条件を表 6.1 に示す。

表 6.1 装置および操作条件

発 光 光 源	改造型直流プラズマジェット
ファイバシステム	大日本電線製, MRT ファイバスコープシステム 1.6 mm ϕ $\times$ 8 m, $f = 17$ mm 集光レンズ使用 (視野 3 mm ϕ)
分 光 器	SMI 製, Spectra Span III B 型 0.75 m ツエルニターナ型エッセル回折格子分光器
波 長 範 囲	2,000 $\sim$ 8,000 $\text{\AA}$
入 口 ス リ ッ ト	50 μ (巾) $\times$ 500 μ (高)
積 分 時 間	10 秒

6.2 模擬廃液（SW-8）の分析

6.2.1 分析操作

容量希釈-直接発光法

試料を一定量採取し、酸濃度を調整したのち 1,000 倍に希釈する。（Cr, Ni 用試料は 10 倍に希釈）希釈した試料を直流プラズマ中に噴霧し、励起発光させる。各元素の発光強度を測定し、検量線法により各元素を定量する。

6.2.2 分析結果

表 6.2 に模擬廃液（SW-8）の分析結果を示す。K は定量下限値以下であった。希釈倍率が大きいため元素によっては、化学分析値との差が見られるものもあるが、ほぼ満足できる結果であった。

表 6.2 模擬廢液 (SW-8) 分析結果

元 素		Na	Fe	Cr	Ni	Mo	Pd	Sr	K
化学分析結果		25.3	23.1	0.42	0.34	7.28	1.87	1.53	※ 3.0
測定値	SW-8-1	22.84	19.45	0.449	0.347	7.012	1.930	1.767	—
	SW-8-2	22.81	19.75	0.436	0.341	6.944	1.887	1.643	—
	SW-8-3	22.38	19.36	0.451	0.350	6.860	1.848	1.562	—
$\bar{x}$		22.67	19.52	0.445	0.346	6.938	1.888	1.657	—
SD		0.25	0.20	0.008	0.004	0.076	0.041	0.103	—
分 析 値		22.7	19.5	0.45	0.35	6.94	1.89	1.66	—

単位: mg/ml ※
 $\mu\text{g}/\text{ml}$

6.3 ガラス固化体(FX-5)の分析

6.3.1 分析操作

アルカリ溶融-重量希釈直接発光法

試料 0.1 g を白金ルツボにとり, (1 + 1) 炭酸カリウム・ナトリウム 0.4 g と硝酸カリウム 0.05 g を加え, 900 °C の電気炉中で 30 分間強熱し, 溶融する。これに 4 N 硝酸 50 g を加え, 砂浴上 (170 ~ 190 °C) で 20 分間加熱し, 溶融物を浸出させる。放冷後, 水を加え溶液全重量を 100 g に調整する。この試料をマグネチックスターラで攪拌しながら直流プラズマ中に導き励起発光させる。各元素のスペクトル強度を測定し, 検量線法により各元素を定量する。
(ガラス固化体の分析操作は, 本文 7 項の検討結果に基づいて実施した。)

6.3.2 分析結果

表 6.3 にガラス試料 (FX - 5) の分析結果を示す。NiO を除いて, 化学分析による表示値と大差なく好結果が得られた。以上の結果から, 本システムはセル内分析システムとして十分実用可能であることを確認した。

表 6.3 ガラス標準試料 (FX-5) 分析結果

元 素		NiO	ZnO	MoO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	SrO	Li ₂ O	Cr ₂ O ₃
FX-5 表示値		0.37	2.18	1.79	0.83	5.16	2.32	0.44	3.29	0.14
測定値	FX-5-1	0.233	2.380	1.680	0.782	5.660	2.351	0.412	3.115	0.119
	FX-5-2	0.302	2.316	1.730	0.781	5.402	2.264	0.432	3.270	0.135
	FX-5-3	0.275	2.470	1.787	0.831	5.863	2.417	0.432	3.717	0.139
$\bar{x}$		0.270	2.389	1.733	0.798	5.642	2.344	0.425	3.367	0.131
SD		0.034	0.077	0.053	0.028	0.230	0.076	0.011	0.312	0.010
分 析 値		0.27	2.39	1.73	0.80	5.64	2.34	0.43	3.37	0.13

単位：%

7. ガラス固化体分析法の検討

高レベル放射性廃液ガラス固化技術の開発に伴ない要求される分析試料は、難溶性のガラス固化体である。ガラス固化体中の成分を直流プラズマ発光法等で分析する場合、試料を溶解する必要がある。通常、実験室で行なわれる溶解方法は、塩酸、硝酸、フッ化水素酸、過塩素酸による酸溶解法であるが、これらの酸類は、セル内のライニング材であるステンレス、および鉛ガラス、フィルター等を著しく腐食する作用があるためセル内で酸溶解法を用いることは禁止されている。そこで酸溶解法に変るガラス固化体の分解方法として、アルカリ熔融法を検討した。また、セル内分析法として、重量希釈-直流プラズマ発光法を検討し、ガラス固化体のセル内分析法を確立した。本項では、アルカリ熔融法によるガラス固化体の溶解試験結果、および重量希釈-直流プラズマ発光法によるガラス固化体の分析試験結果について記述する。

なお、これらの検討実験は、直流プラズマ発光分光分析装置の改造と並行して実施した。

7.1 ガラス固化体のアルカリ熔融試験

7.1.1 熔融条件の検討

最適な熔融条件を得るため、熔融剤、熔融温度、試料採取量等を変えて試験を行なった。熔融方法は、白金ルツボ(30mℓ)に試料と熔融剤を採取し、電気炉内(400℃)に入れたのち、それぞれの設定温度に昇温させて一定時間保持する。熔融後、試料を各々の浸出液に入れて浸出させ、定容としたのち各成分を原子吸光法、化学分析法により分析した。また、酸溶解法により処理した同一試料の分析を行ない、両者の分析結果を比較し、その差(%)を算出した。結果を表7.1～表7.6に示す。

これらの結果から、比較的に酸溶解法と差の小さい次の条件を採用することとした。

- 試料採取量

0.2 g

- 溶 融 剤

$\text{Na}_2\text{CO}_3(0.4\text{ g}) + \text{K}_2\text{CO}_3(0.4\text{ g}) + \text{KNO}_3(0.1\text{ g})$

- 溶 融 温 度

900℃, 30分

- 浸 出 液

4N-HNO₃

なお、Rh₂O₃、RuO₂は、定常分析法が過酸化ナトリウムによる熔融法であり、比較は難しいので参考値とする。

表 7.1 アルカリ溶融試験結果〔1〕

1. 条 件

- 1) 試 料 1100-1
 2) 採取量 0.1 g
 3) 溶 融 剤 Na_2CO_3 0.8 g
 4) 溶融温度 1200 °C
 5) 溶融時間 30 分
 6) 浸 出 4N- HNO_3

2. 分析結果

No.	元 素	アルカリ溶融法(%)	酸 溶 解 法 (%)	差 (%)*
1	Al_2O_3	3.27	3.40	- 3.8
2	B_2O_3	14.5	14.2	+ 2.0
3	BaO	0.79	0.67	+ 17.9
4	CaO	1.98	1.96	+ 1.0
5	Cr_2O_3	0.25	0.48	- 47.9
6	Cs_2O	0.07	1.11	- 93.7
7	Fe_2O_3	7.98	7.56	+ 5.6
8	Li_2O	2.43	2.97	- 18.2
9	MnO_2	0.27	0.26	+ 3.8
10	MoO_3	1.41	1.97	- 28.4
11	NiO	0.62	0.68	- 8.8
12	Rb_2O	0.15	0.15	0
13	RuO_2	0.39	0.66	- 40.0
14	SiO_2	41.9	43.1	- 2.0
15	SrO	0.38	0.38	0
16	ZnO	2.12	1.96	+ 8.2

* 差(%)は酸溶解法(定常溶解法)を基準とした。

表 7.2 アルカリ熔融試験結果〔2〕

1. 条 件

- 1) 試 料 1100-1
 2) 採取量 0.1 g
 3) 溶 融 剤 K_2CO_3 0.8 g
 4) 熔融温度 1200 °C
 5) 熔融時間 30 分
 6) 浸 出 4 N-HNO₃

2. 分析結果

No.	元 素	アルカリ熔融法(%)	酸 溶 解 法 (%)	差 (%)
1	Al_2O_3	3.25	3.40	- 4.4
2	B_2O_3	9.2	14.2	- 35.0
3	BaO	0.73	0.67	+ 9.0
4	CaO	2.03	1.96	+ 3.6
5	Cr_2O_3	0.35	0.48	- 27.1
6	Cs_2O	0.10	1.11	- 91.0
7	Fe_2O_3	9.15	7.56	+ 21.0
8	Li_2O	2.37	2.97	- 20.2
9	MnO_2	0.30	0.26	+ 15.4
10	MoO_3	0.94	1.97	- 52.3
11	NiO	0.52	0.68	- 23.5
12	Rb_2O	0.12	0.15	- 20.0
13	RuO_2	0.58	0.66	- 9.0
14	SiO_2	43.7	43.1	+ 1.0
15	SrO	0.36	0.38	- 5.3
16	ZnO	2.25	1.96	+ 14.8

表 7.3 アルカリ溶融試験結果〔3〕

1. 条 件

- 1) 試 料 1100 - 1
 2) 採 取 量 0.1 g
 3) 溶 融 剤 Na_2CO_3 (0.4 g) + K_2CO_3 (0.4 g)
 4) 溶融温度 1000 °C
 5) 溶融時間 30 分
 6) 浸 出 4 N - HNO_3 + H_2O_2

2. 分析結果

No	元 素	アルカリ溶融法(%)	酸 溶 解 法 (%)	差 (%)
1	Al_2O_3	3.43	3.40	+ 0.9
2	B_2O_3	13.3	14.2	- 6.0
3	BaO	0.68	0.67	+ 1.5
4	CaO	2.16	1.96	+ 10.2
5	Cr_2O_3	0.26	0.48	- 45.8
6	Cs_2O	0.80	1.11	- 27.9
7	Fe_2O_3	8.35	7.56	+ 10.4
8	Li_2O	2.46	2.97	- 17.2
9	MnO_2	0.27	0.26	+ 3.8
10	MoO_3	0.98	1.97	- 50.3
11	NiO	0.60	0.68	- 11.8
12	Rb_2O	0.10	0.15	- 33.3
13	RuO_2	0.82	0.66	+ 24.0
14	SiO_2	39.0	43.1	- 9.0
15	SrO	0.39	0.38	+ 2.6
16	ZnO	2.11	1.96	+ 7.7

表 7.4 アルカリ溶融試験結果〔4〕

1. 条 件

- 1) 試 料 1100-1
 2) 採取量 0.1 g
 3) 溶 融 剤 Na_2CO_3 (0.4 g) + K_2CO_3 (0.4 g) + KNO_3 (0.1 g)
 4) 溶融温度 900℃
 5) 溶融時間 30 分
 6) 浸 出 4N-HNO₃

2. 分析結果

No.	元 素	アルカリ溶融法(%)	酸 溶 解 法 (%)	差 (%)
1	Al_2O_3	3.31	3.40	- 2.6
2	B_2O_3	14.9	14.2	+ 4.0
3	BaO	0.65	0.67	- 3.0
4	CaO	1.94	1.96	- 1.0
5	Cr_2O_3	0.44	0.48	- 8.3
6	Cs_2O	0.78	1.11	- 29.7
7	Fe_2O_3	8.95	7.56	+ 18.4
8	Li_2O	2.57	2.97	- 13.5
9	MnO_2	0.24	0.26	- 7.7
10	MoO_3	1.66	1.97	- 15.7
11	NiO	0.65	0.68	- 4.4
12	Rb_2O	0.14	0.15	- 6.7
13	RuO_2	0.73	0.66	+ 10.0
14	SiO_2	44.1	43.1	+ 2.0
15	SrO	0.33	0.38	- 13.2
16	ZnO	2.25	1.96	+ 14.8

表 7.5 アルカリ熔融試験結果〔5〕

1. 条 件

- 1) 試 料 ER-5
 2) 採取量 0.2 g
 3) 溶 融 剤 Na_2CO_3 (0.4 g) + K_2CO_3 (0.4 g) + KNO_3 (0.1 g)
 4) 熔融温度 900 °C
 5) 熔融時間 30 分
 6) 浸 出 4 N-HNO₃

2. 分析結果

No.	元 素	アルカリ熔融法(%)	酸 溶 解 法 (%)	差 (%)
1	Al_2O_3	3.82	3.24	+ 17.9
2	BaO	1.04	0.91	+ 14.3
3	CaO	2.02	2.02	0
4	Cr_2O_3	0.43	0.40	+ 7.5
5	Cs_2O	0.60	0.73	- 17.8
6	Fe_2O_3	7.93	7.71	+ 2.9
7	Li_2O	2.97	2.99	- 0.7
8	MnO_2	0.26	0.26	0
9	MoO_3	1.73	1.59	+ 8.8
10	NiO	0.46	0.72	- 36.1
11	PdO	0.07	0.09	- 22.2
12	Rb_2O	0.08	0.13	- 38.5
13	Rh_2O_3	0.02	(0.20)	
14	SrO	0.40	0.33	+ 21.2
15	TeO_2	0.75	0.21	+ 257
16	ZnO	1.97	2.06	- 4.4
17	ZrO_2	0.88	1.75	- 49.7

表 7.6 アルカリ溶融試験結果〔6〕

1. 条 件

- 1) 試 料 ER-5
 2) 採取量 0.2 g
 3) 溶 融 剤 Na_2CO_3 (0.4 g) + K_2CO_3 (0.4 g) + KNO_3 (0.1 g)
 4) 溶融温度 900 °C
 5) 溶融時間 30 分
 6) 浸 出 4N-HCl

2. 分析結果

No.	元 素	アルカリ溶融法(%)	酸 溶 解 法 (%)	差 (%)
1	Al_2O_3	3.70	3.24	+14.2
2	BaO	1.02	0.91	+12.1
3	CaO	2.02	2.02	0
4	Cr_2O_3	0.50	0.40	+25.0
5	Cs_2O	0.70	0.73	-4.1
6	Fe_2O_3	8.08	7.71	+4.8
7	Li_2O	2.98	2.99	-0.3
8	MnO_2	0.27	0.26	+3.8
9	MoO_3	1.77	1.59	+11.3
10	NiO	0.55	0.72	-23.6
11	PdO	0.08	0.09	-11.1
12	Rb_2O	0.09	0.13	-30.8
13	Rh_2O_3	0.02	(0.20)	
14	SrO	0.40	0.33	+21.2
15	TeO_2	0.77	0.21	+267
16	ZnO	2.16	2.06	+4.9
17	ZrO_2	1.05	1.75	-40.0

7.1.2 アルカリ溶融試験

前項で決定した溶融条件により試料を溶解し、現在分析可能な全ての元素について分析を行ない、定常分析法との比較を行なった。分析法は、セル内での分析を想定して高周波プラズマ発光分光法（ICP発光法）を主体に行ない、ICP発光法で不可能な元素については、原子吸光法で分析した。また、ここでは試料採取量による分析値の比較も行ない、その差割合を算出した。結果を表 7.7～表 7.8 に示す。

この結果から、前項、表 7.4、表 7.5 と同様に比較的高値を示す元素と低値を示す元素があるが、これらは、溶融を含めた操作の熟練度、操作中のコンタミ等多くの要因が入り込んでくるため、このデータだけで結論を下すのは難しい。しかし、全体的データから、アルカリ溶融法でも分析は可能であると判断できる。

なお、定常分析法とは、社内資料 N-841-78-58, N-852-80-16, SN-852-81-12 による分析法である。

表 7.7 アルカリ溶融試験結果〔7〕

1. 条 件

- 1) 試 料 GWS-2
- 2) 溶 融 剤 Na_2CO_3 (0.4 g) + K_2CO_3 (0.4 g) + KNO_3 (0.1 g)
- 3) 溶融温度 900 °C (400 °C で試料挿入後 900 °C に上げる)
- 4) 溶融時間 30 分
- 5) 浸 出 4 N- HNO_3 100 mℓ で室温で浸出させ 250 mℓ にメスアップ

2. 分析結果

No.	元素	定常分析法 (%)	溶 融 法 0.1 g (%)	差 %	溶 融 法 0.2 g (%)	差 (%)
1	Y	0.019	0.030	+58	0.024	+26
2	La	1.27	1.13	-11	1.13	-11
3	Pr	0.77	1.08	+40	0.61	-21
4	Nd	2.34	2.00	-15	1.70	-27
5	Sm	0.24	0.25	0	0.23	0
6	Eu	0.014	<0.02	0	0.025	+79
7	Gd	1.36	1.32	-3	1.32	-3
8	Dy	0.017	0.025	+47	0.015	-12
9	Ce	1.16	1.085	-6	1.14	-2
10	Pd	0.27	0.30	+11	0.29	+7
11	Fe	1.32	1.70	+29	1.55	+15
12	Mo	1.70	1.85	+9	1.78	+5
13	Ni	0.43	0.50	+16	0.50	+16
14	Co	0.19	0.23	+21	0.23	+21
15	Al	3.13	3.38	+8	3.23	+3
16	Zn	1.69	1.70	+1	1.68	-1
17	Ru	0.23	0.32	+39	0.30	+30
18	Rb	0.0	0.0	0	0.0	0
19	Rh	0.0	0.0	0	0.0	0
20	Sr	0.53	0.49	-8	0.51	-4
21	Te	0.30	0.29	-3	0.26	-13
22	Zr	1.74	2.03	+17	1.86	+7
23	Cs	0.0	0.0	0	0.0	0

* No.1 ~ 17 マデ ICP 法

表 7.8 アルカリ溶融試験結果〔8〕

1. 条 件

- 1) 試 料 ER-5
 2) 溶 融 剤 Na_2CO_3 (0.4 g) + K_2CO_3 (0.4 g) + KNO_3 (0.1 g)
 3) 溶融温度 900 °C (400 °Cで試料挿入後 900 °Cに上げる)
 4) 溶融時間 30 分
 5) 浸 出 4 N-HNO₃ 100 ml で室温で浸出させ 250 ml にメスアップ

2. 分析結果

No.	元素	定常分析法 (%)	溶 融 法 0.1 g (%)	差 (%)	溶 融 法 0.2 g (%)	差 (%)
1	Y	0.19	0.22	+16	0.22	+16
2	La	0.67	0.51	-24	0.68	+1
3	Pr	0.26	0.30	+15	0.33	+27
4	Nd	2.08	1.52	-27	1.72	-17
5	Sm	0.068	0.075	+10	0.077	+13
6	Eu	<0.02	<0.02	0	<0.02	0
7	Gd	0.56	0.36	-36	0.52	-7
8	Dy	<0.02	<0.02	0	<0.02	0
9	Ce	0.87	0.79	-9	0.99	+14
10	Pd	0.16	0.14	-13	0.17	+6
11	Fe	5.83	6.17	+6	5.79	-1
12	Mo	1.35	1.18	-13	1.39	+3
13	Ni	0.43	0.41	-5	0.48	+12
14	Co	0.08	0.15	+88	0.15	+88
15	Al	1.93	2.37	+23	2.34	+21
16	Zn	3.63	4.08	+12	5.08	+40
17	Ca	1.54	1.87	+21	2.15	+40
18	Ru	0.41	0.36	-12	0.29	-29
19	Cr	0.35	0.41	+17	0.42	+20
20	Zr	1.5	1.5	0	1.5	0
21	Te	0.17	0.17	0	0.18	+6
22	Rb	0.13	0.12	-8	0.12	-8
23	Sr	0.43	0.38	-12	0.39	-9
24	Cs	0.78	0.73	-7	0.72	-8

* No.1～18 マデ ICP 法

7.1.3 粒状ガラス試料の溶融試験

オートセル内でガラス固化体を分析する場合、試料を粉砕せず、粒状のまま溶解が可能であれば分析操作上有利である。そこで粉末試料、および各粒径の粒状試料を同一条件で溶融し、Al, Fe, Mo の三元素について酸溶解法による分析値との比較を行なった。その結果を表 7.9 に示す。粒径 5mm まで実験を行なったが、試料粒径による分析値の差は認められなかった。また、ガラス試料を粉末と粒径 5 mm に分け、希土類元素を含めた元素について同様に試験し、分析値を比較したのが表 7.10 である。この結果から、測定した全元素について、粒径による分析値の差は認められなかった。Ce は、酸溶解法と比較して低値を示しているが、これは本実験において溶融物を 4 N-HNO₃ 溶液に浸出させた際に、不溶性の残渣が認められ、これを汙過して分析するため、残渣中に Ce が残されたと考えられる。なお、本分析結果は ICP 発光法によるものである。

表 7.9 粒径別溶融試験結果〔1〕

元素	酸溶解法(%)	アルカリ溶解法(%)			
	粉 末	粉 末	粒状(2~3mm)	粒状(4mm)	粒状(5mm)
Al	2.34	2.86	2.38	2.12	2.78
Fe	5.59	6.45	5.30	5.32	6.76
Mo	2.22	2.43	2.29	2.60	2.33

表 7.10 粒径別溶融試験結果〔2〕

元素	酸溶解法(%)	アルカリ溶融法(%)	
	粉 末	粉 末	粒状(5mm)
Y	0.024	0.030	0.020
Ni	0.33	0.35	0.36
Ca	1.37	1.34	1.34
Ce	1.37	0.85	0.88
La	1.28	1.20	1.24
Pr	0.47	0.43	0.45
Sm	0.16	0.16	0.16

7.1.4 残査中成分の分析

前項 7.1.3 の実験結果から、Ce は本溶融条件において完全に溶融せず、残査として浸出液中に残ると判断されたため、汙過後の残査を回収し、ICP 発光法および蛍光 X 線法により定性分析を行なった。その結果、ICP 発光法で 9 元素 (Pd, Al, Fe, Mo, Ce, Gd, La, Nd, Pr) 蛍光 X 線法では、他に Pt, Zr, Sr が確認された。そこで、溶融、浸出後の試料を汙液と残査とに分け、各元素を ICP 発光法により分析し、結果を比較した。汙過した残査は、乾燥灰化後、酸溶解法により処理した。表 7.11 に示すように希土類元素のほとんどが残査中に残存しており、特に Ce は、その量が多く 35% が残査中から回収された。これらの結果から、不溶性残査の多くは Pt 等であり、また、Ce 等の希土類元素も多く含まれると思われる。しかし、表 7.7、表 7.8 の結果において Ce は、酸溶解法と変りのない値が得られており、不溶性残査の存在は、溶融、浸出時の条件により変わることが考えられる。従って、これら残査中に残存する元素については今後さらに検討を行なう必要がある。図 7.1 に本実験の分析手順フローシートを示す。

表 7.11 溶融残査の分析結果

元素名	Ce	La	Pr	Al	Fe	Mo	Gd	Nd
酸 溶 解 法	1.34	1.23	0.39	2.34	5.96	2.22	1.25	1.73
アルカリ溶融法 (残査 ^① +汙液 ^②)	1.26	1.37	0.46	2.79	6.78	2.38		
汙液 ^② (回収率)	59	96	105	117	113	105		
残査 ^① (回収率)	35	15	13	—	—	2	18	11
①+② トータル(回収率)	94	111	118	117	113	107		

単位：%

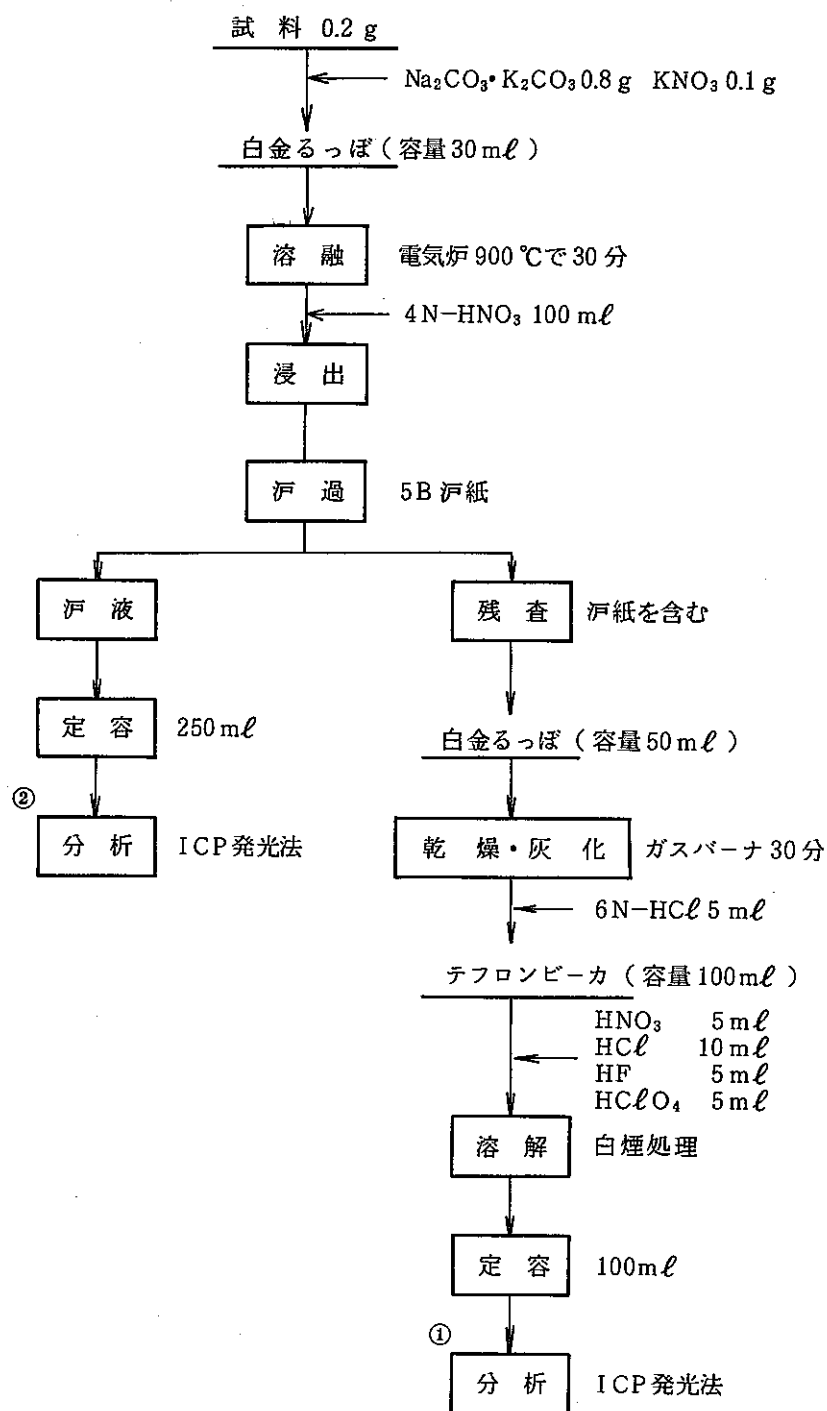


図 7.1 分析手順フローシート(1)

7.2 直流プラズマ発光法によるガラス固化体分析法の検討

ホットセル内におけるアルカリ溶融－直流プラズマ発光法（DCP発光法）によるガラス固化体の成分分析法を確立するため、基礎的な検討を実施した。

前7.1項の試験結果により、一部元素を除きアルカリ溶融法によるガラス試料の溶解が可能であることが確認された。ここではガラス試料の溶解、定容、発光等一連の分析操作をマニプレータで行なうための操作条件の検討、および分析試験を行ない、定常分析法である酸溶解法による分析結果との比較を行なった。

7.2.1 分析装置の違いによる分析結果の比較

従来、当分析課におけるガラス試料の分析は、原子吸光法、あるいはICP発光分光法により実施されているが、今回CPF施設へ設置を計画している分析装置は直流プラズマ発光分析装置であり、発光源および分光器型式を異にしている。そこで分析装置による分析値の比較を行なうため、酸溶解法により調製したガラス標準試料をICP発光法とDCP発光法で分析し、両者の分析値を比較した。その結果を表7.12に示す。ICP発光法による結果ではZnが、DCP発光法ではAlとSrが表示値に対して高値を示しているが、これは共存元素による妨害と考えられる。その他の元素については両者に差はなく、また表示値と比較しても良好な結果であった。なお、ガラス標準試料の表示値は、酸溶解－原子吸光分析法により決定された値である。

表7.12 ICP発光法とDCP発光法の分析結果の比較（酸溶解法）

元 素	Fe ₂ O ₃	MoO ₃	NiO	Al ₂ O ₃	ZnO	CaO	SrO	Li ₂ O
ICP 発 光 法	0.98	2.23	0.47	4.65	3.65	1.99	—	—
DCP 発 光 法	1.03	2.02	0.43	5.74	2.31	2.46	0.62	3.24
表 示 値	0.99	2.25	0.46	4.65	2.15	2.24	0.52	3.31

単位：％

7.2.2 浸出条件の検討

セル内で溶融したガラス試料を4N-HNO₃で浸出させる場合、随時浸出容器の内部を観察しながら浸出操作を行なうことは不可能であり、前もって浸出温度、浸出時間等の条件を決定しておく必要がある。そこで同一条件により溶融したガラス試料に4N-HNO₃ 50mℓを加え、室温および170～190℃の砂浴上で浸出させ、浸出時間と分析値の関係について検討した。室温放置による分析値の変化を図7.2に、加熱浸出時の分析値の変化について図7.3に示す。室温放置については、2、5、24、48時間について測定したが、2時間と5時間の分析値に変化が認められたがその後は、ほぼ平衡に達している。この結果から室温で浸出する場合は、2時以上の浸出時間を必要とすることが判った。加熱浸出については15、30、120分について測定したが分析値に変化は認められなかった。このことから170～190℃で加熱浸出させる場合は、15分以上の加熱時間で浸出が終了すると判断できる。以上の結果から、浸出条件を170～190℃で20分とした。

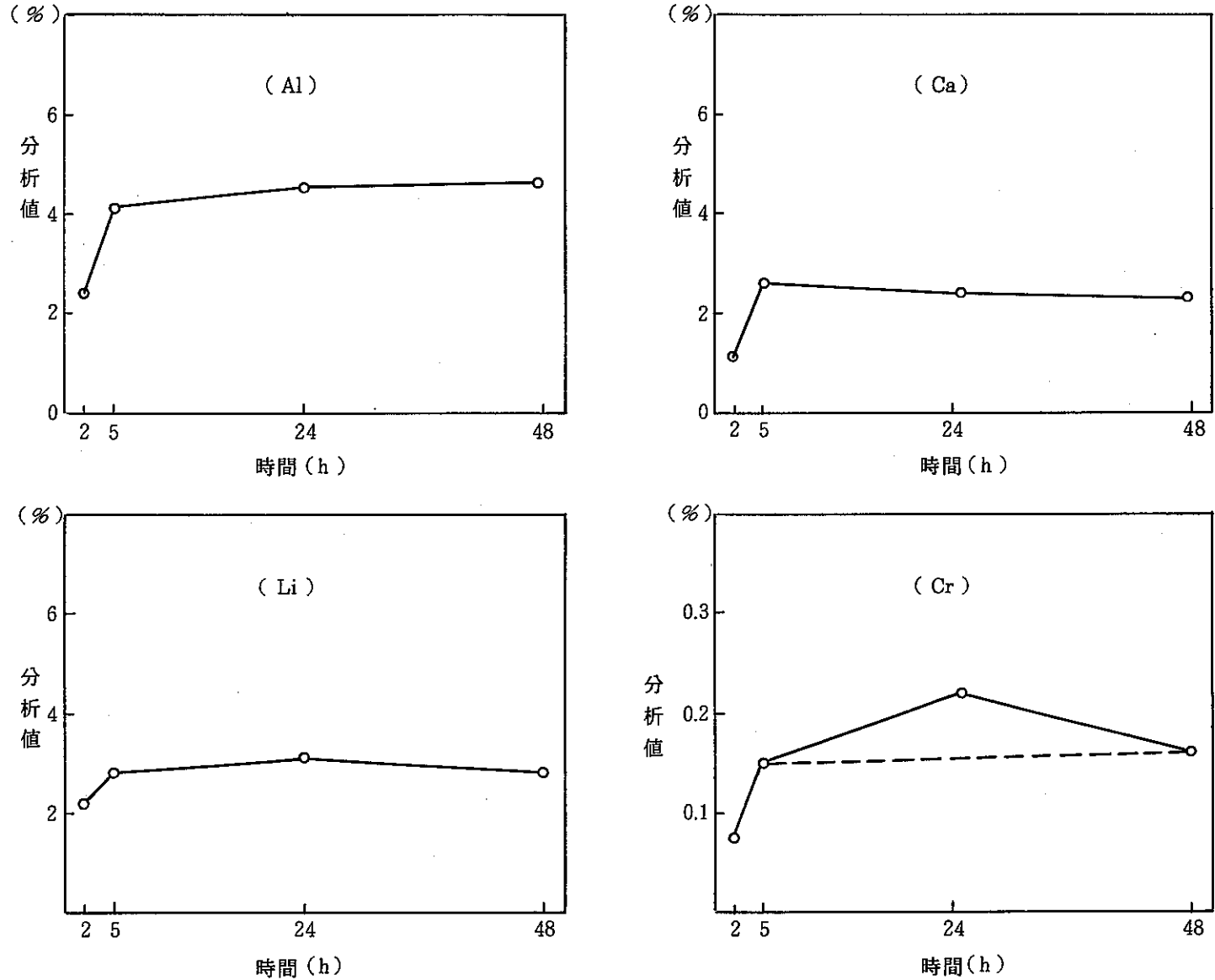


图 7.2 浸出条件(室温放置)

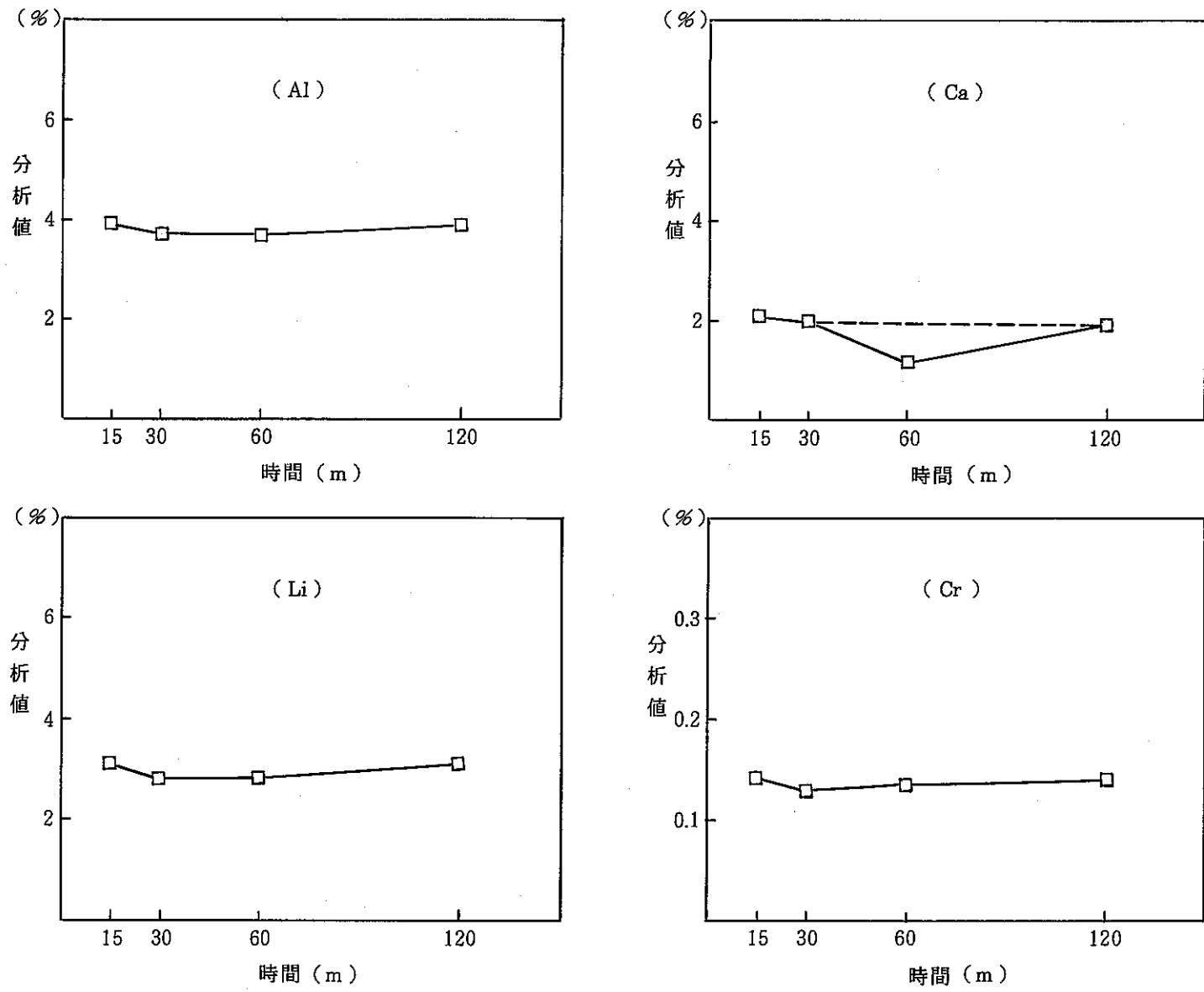


図 7.3 浸出条件 (加熱浸出)

7.2.3 重量希釈法による分析試験

溶融，浸出した試料を直流プラズマ発光法により分析する場合，発光の前に純水を加え一定容量に希釈する必要がある。しかしセル内においてメスフラスコ等への移しかえ，メスアップ操作等を行なうことは溶液の飛散，あるいは誤差を生じやすく極力避けたい操作である。そこで試薬の添加および純水による希釈操作を全て同一容器内で重量法で行なう方法を検討した結果，満足できることを確認した。

(1) 装置および分析条件

発光分光分析装置：SMI製直流プラズマ発光分光分析装置，Spectra Span III B

分 光 器：0.75mツェルニターナ型エシェル回折格子分光器

波 長 範 囲：1900～8000 Å

入射スリット：25(w)×500(H) μ

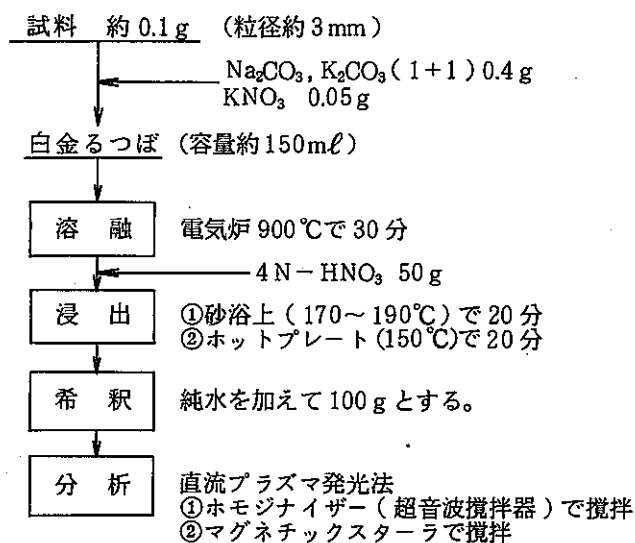
積 分 時 間：10秒

分 析 線：Al (3961 Å) Ca (4226 Å)
 Ce (4186 Å) Fe (3719 Å)
 Li (6103 Å) Mo (3132 Å)
 Ni (3414 Å) Sr (4215 Å)
 Zn (3345 Å)

(2) 分析方法（重量希釈法）

検討した分析手順を図7.4のフローシートに示す。ここでは150℃に設定したホットプレート上での浸出，および発光時の試料溶液の攪拌方法についても検討した。

図 7.4 分析手順フローシート(2)



(3) 分析試験結果

図 7.4 の分析手順に従い、170～190℃の砂浴上で加熱浸出させ、溶液をマグネチックスターラで攪拌しながら分析した結果を表 7.13 に、150℃のホットプレート上で浸出させ、溶液をホモジナイザー（超音波攪拌器）で攪拌して分析した結果を表 7.14 に示す。この結果から一部元素（Ce, Sr）を除き、重量希釈法でも十分分析可能であることが確認された。また熔融物の浸出方法について150℃に設定してあるホットプレート上での浸出について実験したが、150℃でも十分であることが判った。試料溶液の攪拌方法についても、相方にな有意差は認められず、ホモジナイザあるいはマグネチックスターラの使用が可能と思われる。

表 7.13 分析試験結果（砂浴上浸出、マグネチックスターラ攪拌）

単位：%

	Al	Ca	Ce	Fe	Li	Mo	Ni	Pd	Sr	Zn
酸溶解－容量希釈法	4.70	2.23	2.17	7.48	3.09	2.78	0.38	<0.01	0.53	2.13
アルカリ熔融－重量希釈法	4.45	2.20	1.29	7.58	3.41	3.10	0.35	<0.01	0.41	2.17
重量法／容量法（%）	94	98	59	101	110	111	92	—	77	101

表 7.14 分析試験結果（ホットプレート上浸出、ホモジナイザ攪拌）

単位：%

	Al	Ca	Ce	Fe	Li	Mo	Ni	Pd	Sr	Zn
酸溶解－容量希釈法	4.70	2.23	2.17	7.48	3.09	2.78	0.38	<0.01	0.53	2.13
アルカリ熔融－重量希釈法	4.04	2.07	1.58	6.90	3.08	2.45	0.35	<0.01	0.46	2.15
重量法／容量法（%）	86	92	72	92	99	88	92	—	86	101

7.3 ま と め

ガラス固化体中の成分分析法としてアルカリ溶融-直流プラズマ発光法を検討し、セル内分析法として十分実用できることを確認した。以下に検討により得られた知見を示す。

(1) ガラス固化体の溶融条件

溶融剤は、0.2 g のガラス試料に対して (1+1) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ (0.8 g) と KNO_3 (0.1 g) の混合融剤が最も適当であり、溶融温度は 900°C で 30 分間とした。また本条件により 5 mm 径の粒状ガラス試料の溶融も可能であった。Ce, Sr 等の一部不溶性残渣として残る元素が明らかになったが、これらについては今後さらに検討を実施する必要がある。

(2) 溶融試料の浸出条件

浸出液は 4N- HNO_3 適当であり、浸出条件については、室温浸出と加熱浸出について検討した結果、浸出時間の点で加熱浸出が有利と判断し、 150°C 以上の熱板上 (ホットプレート) で 20 分とした。

(3) 直流プラズマ発光法によるガラスの分析

直流プラズマ発光法によるガラス標準試料の分析試験において、検討した元素についてはほぼ満足できる結果を得たが、一部元素について共存元素等の妨害によるものと思われる分析値の差が見られた。これらについては今後、妨害元素の確認、分析波長線の変更等について検討する必要がある。

(4) 重量希釈法

4N- HNO_3 の添加および純水による希釈操作を全て重量測定法によって行なう方法について検討した結果、従来の容量希釈法と比較して十分満足できる結果が得られ、セル内分析操作として実用できることを確認した。

(5) その他

アルカリ溶融法により調整した分析試料は、試料溶液中に多量のアルカリ塩を含むため、直流プラズマによる発光時に電極部のセラミックスリブ (Al_2O_3) を溶かす。このため分析中にプラズマの形状が微妙に変化し、わずかではあるが発光強度の経時変化をきたすので注意を要する。また使用した白金るつぼの洗浄方法についても今後の課題である。

8. 遠隔操作型発光分光分析システム操作マニュアル

8.1 装 置

(1) 遠隔操作型直流プラズマジェット

電極ブロック可動方式

陽極マグネットチャッキング方式

(2) ファイバ스코ープシステム (大日本電線製)

高純度石英系MRTファイバ스코ープ (1.6 mm ϕ × 8 m)

f = 17 mm 集光レンズ, 接眼レンズ付

光軸調整用微動台

(3) 分 光 器

Spectra Span III B型 (SMI 製)

0.75 m ツェルニターナ型エシェル回折格子分光器

単元素掃引分析, 多元素同時分析可能

写真用アタッチメント付

(4) 測定条件

入射スリット: 50 μ × 500 μ

積 分 時 間: 10 sec (任意)

測定波長範囲: 2496 ~ 7698 Å

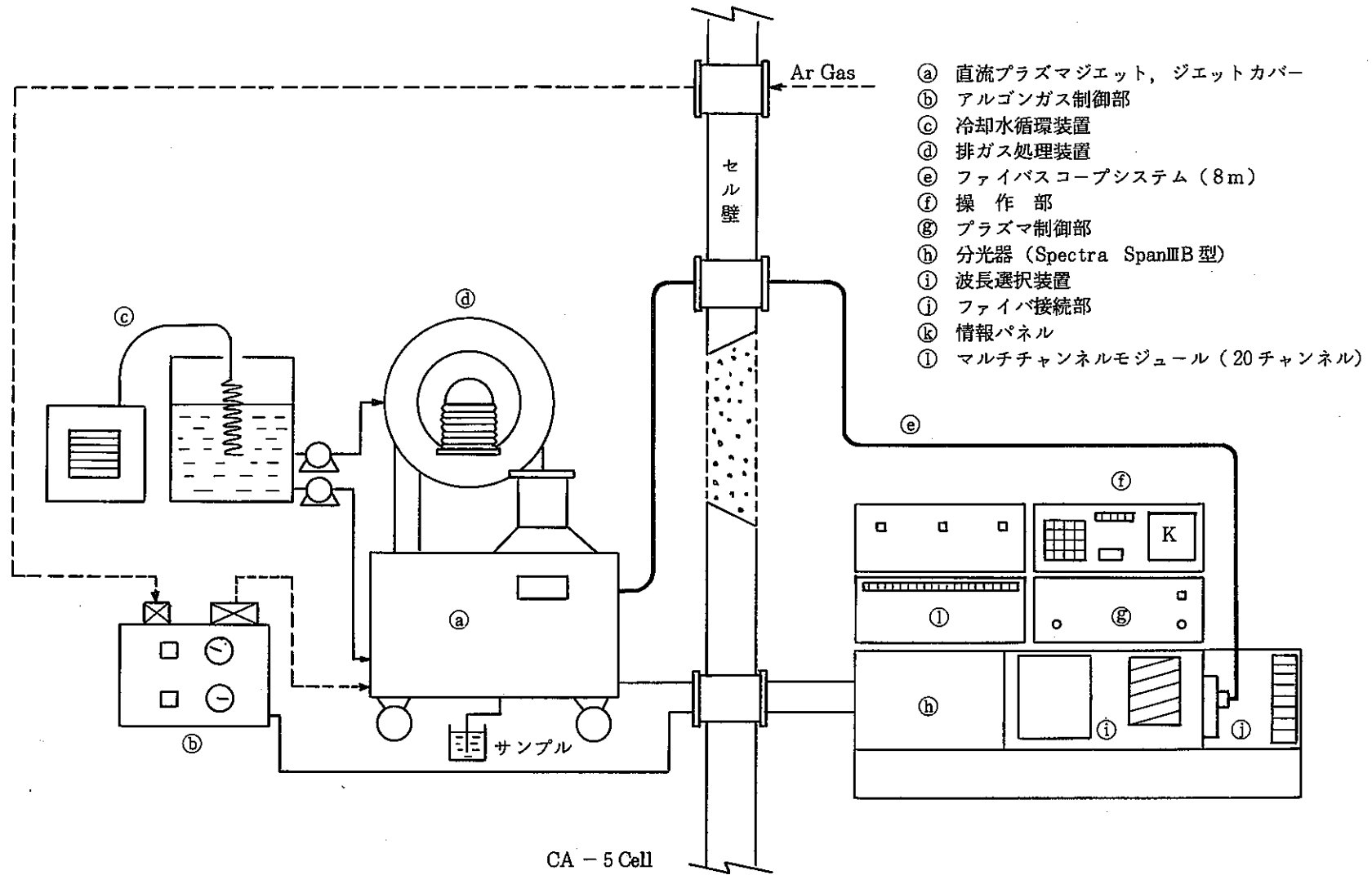


図 8.1 遠隔操作型発光分光分析システム

8.2 準備操作（電極交換）

操 作 手 順	備 考
〔1〕 排ガス処理装置④のフレキシブルホースを取外し、ジェットカバー②をベンチ右端まで静かに移動する。	〔1〕 車止が解除されていることを確認する。
〔2〕 陰極ブロックを電極交換位置まで倒す。	〔2〕 石英製トーチを破損させないように充分注意する。
〔3〕 陽極ブロックを電極交換位置まで回転させる。（前後）	
〔4〕 陽極ブロックのセラミックスリーブを静かに取外し廃棄する。 （前後）	〔4〕 スリーブを破損させないように慎重に行なう。
〔5〕 セル外ジェット制御部⑤のNo.1 Power スイッチをONにしたのち陽極の黒鉛電極を抜き取り廃棄する。（前後）	〔5〕 ローラポンプのチューブストッパーがかかっていることを確認する。
〔6〕 ジェット制御部⑤のNo.1 Power スイッチをOFFにする。	
〔7〕 陽極ブロックにスリーブガイドを挿入したのちセラミックスリーブを通し電極ブロックに静かに押し込む。	〔7〕 マニプレータによる荷重は垂直方向とする。スリーブは破損しやすいので慎重に行なう。
〔8〕 スリーブガイドを抜き取る。	
〔9〕 陽電極ブロックに黒鉛電極を装填する。	
〔10〕 陰極ブロックにカソードスペーサーを取付けタングステンカソードを装填する。	〔10〕 タングステンカソードは先端を破損させないように静かに押し込む。
〔11〕 カソードスペーサーを取外す。	
〔12〕 セラミックスリーブを通し陰極ブロックに押し込む。	
〔13〕 <u>陽極ブロック</u> 、 <u>陰極ブロック</u> の順に発光位置まで復帰させる。	〔13〕 陽極ブロックはラチェット機構により適正位置に固定される。
〔14〕 ファイバ微動台のXY方向ハンドルを操作し矢印位置を調整する。	

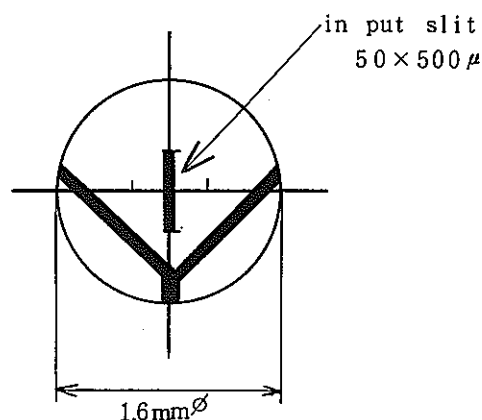
- | |
|---|
| [15] ジェットカバー②を静かに左端まで移動し、排ガス処理装置④のフレキシブルホースを取付ける。 |
|---|

8.3 発光操作

操 作 手 順	備 考
[1] 冷却水循環装置③、排ガス処理装置④の電源を投入する。 [2] ジェット制御部⑤のNo.1 Power スイッチをONにする。 [3] ジェット制御部⑤のNo.2 PLS スイッチをONにし、次にNo.3 RUN/REDY スイッチをON(RUN)にする。 [4] ローラポンプを回転させ、純水をプラズマ中に導く。(液体の注入、排水を確認する。)	[2] セル内のアルゴンガス制御部⑥のガス圧を確認する。 SLEEVES: 50psi NEBULIZER : 20psi [3] 点灯しない場合はガス制御部⑥を操作し、ネブライザー側ガス圧を0psiとしたのち[3]の操作を行ない、点灯確認後20psiに調整する。 [4] 約15分間プラズマを安定させたのち分析を開始する。

8.4 分析操作 (マルチチャンネル)

操 作 手 順	備 考
[1] 分光器のファイバ接続部①からファイバ②を抜き取り、接続管を取外したのちアイピース (フィルター付) を取付ける。 [2] セル内の逆Y字形プラズマを観察しながらファイバ微動台を操作し、下図の位置に光軸を調整する。	[1] 本作業はファイバ端面を傷つける恐れがあるので慎重に行なう。 [2] 微動台のXY方向を矢印に合わせたのちに行なうこと。



- 〔3〕分光器操作部①の情報パネル②が次の指示になっていることを確認する。

PRINT: ON
(印字)

DIAG: ON

XMIT: OFF

INT STD: OFF
(内標準指定)

AVG ONLY: OFF
(分析値平均)

BKGRD: OFF
(バックグラウンド補正)

STD DEV: ON/OFF・OK
(標準偏差)

ALL CHAN: OFF
(マルチチャンネル切換)

CASSETTE: 1
(カセットNo 元素名記憶)

TEST CURRENT: PMT
(テスト電流 システムメンテナンス用No 1, 2, 3)

- 〔4〕操作部情報パネル②のCLR MEMを押す。
記憶消去

- 〔5〕操作部を次の指示にする。

MODE: 1 (プロファイルモード)

TIME: 10

REPEAT: 1

- 〔6〕マルチチャンネルモジュール③のNo 5 (Bチャンネル) スイッチをONにし、ランプを点灯させる。

- 〔7〕操作部の^{リセット}RSTキーを押す。

- 〔8〕波長選択装置④の指示を 2532 Å の▲印にする。

- 〔5〕以下は分光器出口カセットの光軸調整操作である。

- 〔8〕ダイヤル動作は次の通りである。
(2次元)

[9] ジェット⑩に純水が導入されていることを確認したのち操作部の

A/Rキーを押す。
(オートレンジ)

[10] **STAT**キー点灯後, **SMP**キーを押すとバックグラウンドの測光
(ステータス) (サンプル)

強度がピークメータ (アナログメータ, デジタルディスプレイ) に表示される。

[11] ほう素標準液 (B: $30 \mu\text{g}/\text{mL}$) をジェットに導入する。

[12] ピークメータの指示値を見ながら波長選択装置⑪を操作し, 最高強度に調整する。

[13] 純水に交換して強度がバックグラウンドに下降するのを確認する。

[14] **RST**キーを押す。

[15] 操作部⑫を次の指示とする。

MODE: INT (積分モード)

TIME: 10

REPRT: 1

[16] 操作部情報パネル⑬の **ALL CHAN** をONにする。
オールチャンネル

[17] マルチチャンネルモジュール⑭の分析対象元素チャンネルのスイッチをONにする。

[18] 各元素チャンネル毎に標準溶液の上下限濃度をコンピュータに登録する。操作部⑫のテンキーボードを使用し下記の操作を行なう。

上右: 横粗調

上左: 横微調

下右: たて粗調

下左: たて微調

[11] 溶液の置換時間は約90秒である。

[12] 感度不足の場合は受光部のフォトマルゲインを調整する。

Gain: 1 (550 V)

↓

0 (1000 V)

Gainは必ず次の方向とすること。

Up 1 → 0

Down 0 → 9 → 1

[14] 以下は分析操作である。

[18] ランプ点灯中のチャンネルが登録され

(例) Cha. 1 ランプ点灯

上限濃度 ENT HI

下限濃度 ENT LO

Cha. 2 ランプ点灯

上限濃度 ENT HI

下限濃度 ENT LO

[19] テンキーボードの DIS キーを使用して各チャンネル設定値の確認
ディスプレイ
を行なう。

[20] 上限標準溶液をジェット④に導入する。

[21] A/R キーを押す。自動感度調整機構が動作し、自動的に HI
STD ハイスタンダード
キーにステップする。測光が終了すると HI
STD キーが消灯する。

[22] 純水で洗浄後、下限標準溶液をジェットに導入する。

[23] LO
STD キーを押す。測光が終了すると LO
STD キーが消灯し、各元素
ロースタンダード
の検量線が登録される。

[24] REPEAT を指定する。(1~9回)
(分析回数)

る。(全チャンネル
実行する。)

[21] フォトマルのゲイ
ンが適正でない場合
は STAT キーが点
ステータスメッセージ
灯するので情報パネ
ル⑤の DATA ボタ
ンを押しプリンター
でゲインを確認し、
調整する。

適正範囲 (12~50)
≥11 感度オーバー
≥51 感度不足

[23] 測光データを確認
する場合は、次の操
作を行なう。

DIAG - OFF

DATA - 押

DIAG - ON

上記操作を連続的に
行なうことにより各
分析情報がプリント
アウトされる。

[24] 誤って REPEAT

[25] 純水で洗浄後、サンプル溶液あるいは標準溶液をジェットに導入する。 [26] [SMP] キーを押す。指定回数の測定が終了すると次の情報がプリントアウトされる。 TIME (積分時間) REP (測定回数) SAMPLE (サンプルNo.) チャンネルNo. 元素名 分析値 分析値平均 測光強度 他 [27] 純水で洗浄後、次のサンプルをジェットに導入する。 [28] [SMP] キーを押す。 [29] [27], [28] の操作を行ない全試料の測定を行なう。 [30] 標準溶液の測定値より作成した検量線から各元素を求める。	0 に指定した場合は復帰後に [DIAG] スイッチをOFF→ONする。 [27] サンプル、標準溶液を交互に測定することにより装置のドリフトを補正する。 [30] 操作部のコンピュータは上下限Std. 2点の一次式を記憶する。
---	--

8.5 プラズマ停止

操 作 手 順	備 考
[1] 分析終了後は純水を約15分間ジェットに導入し洗浄する。 [2] ローラポンプを停止する。 [3] ジェット制御部⑧のNo.2 [PLS] スイッチをOFFにし、次にNo.3 [RUN/REDY] スイッチをOFF (REDY)にする。	[3] ローラポンプ停止1分後。

〔4〕 ジェット制御部⑧のNo.1 Power スイッチをOFFにする。	
〔5〕 排ガス処理装置④及び冷却水循環装置③を停止する。	
〔6〕 排ガス処理装置④のフレキシブルホースを取外し、ジェットカバー②をベンチの右端まで移動する。	〔6〕 車止を解除したのち行なう。
〔7〕 陰極ブロックを電極交換位置まで倒す。	
〔8〕 陰極ブロックのセラミックスリーブを静かに取外し廃棄する。	〔8〕 スリーブを破損させないように慎重に行なう。
〔9〕 タングステンカソードをゆっくりと引き抜き廃棄する。	〔9〕 カソード先端が挟めない場合は、ジェット制御部⑧No.1 Power スイッチをONにし、カソードを出したのちに行なう。
〔10〕 陰極ブロック先端を十分に清掃する。	
〔11〕 陰極ブロックを発光位置に復帰させる。	〔11〕 ローラポンプのチューブストッパーを解除する。
〔12〕 ジェットカバー②をベンチの左端まで移動し、排ガス処理装置④のフレキシブルホースを取付ける。	
〔13〕 車止をかける。	

8.6 ステータスメッセージ (**STAT** 点灯)

STAT が点灯した場合は、**STAT** キーを押すかプリントアウトすることにより異常内容を確認できる。

STATNo	STATUS(状態)	内 容 (異常)
1	Overrange	チャンネルアンプ入力信号が2倍以上 A/Dコンバータ オーバーフロー 含有量計算不能
2	High Background	バックグラウンド信号が Hi Std. 信号の50%以上(検量線不良) Std. 溶液チェック

3	High Gain	感度不足 (≥ 51) A/R 範囲外, Gain を上げなさい。
4	Improper Sequence	誤操作 Lo Std, 設定の前に SMP サイクルを開始した場合等 計算不能
5	HI STD conc $\leq$ LO STD conc	Std. の設定が適当でない。 Lo Std. 値が Hi Std. 値よりも高い。計算不能。
6	HI STD Int $\leq$ LO STD Int	Hi Std. 溶液の強度信号が Lo Std. 溶液の強度信号より少ない。 Std. 溶液を確認。
7	One or both STD conc not Ent	一方あるいは両方 (上限, 下限) の Std. の含有量を ENT (Enter: 設定) していない。 計算不能。
8	Low Gain; Gain ≤ 11	感度オーバー 入力信号が非常に高い。A/R がマキシマムに近い。フォトマルゲインを下げなさい。

8.7 トラブルと対策

Spectra Span III B については取扱説明書に故障対策が記載されている。

8.7.1 プラズマが点灯しない。

- (1) アルゴンガスの元バルブを開いているか
- (2) ジェット制御部の 100 V 電源が投入されているか
- (3) セル内ガス制御部のガス圧指示は正常か

SLEEVES 50 psi

NEBULIZER 20 psi

上記指示値を示していない場合は, ガス制御部マルチジョイント接続不良が考えられる。

プラズマ点灯操作時は NEBULIZER 側ガス圧を 0 psi に降下させると点灯しやすい。(点灯後は 20 psi に復帰させる。)

- (4) ローラポンプのチューブストッパーはかかっているか

*チューブストッパーが解除の状態では急激に純水が供給されトーチ部からのオーバーフローにより点灯しない場合がある。

- (5) ジェット制御部の **PLS** 操作時に電極部でスパークが確認できるか（ファイバで確認）

* タングステンカソードと黒鉛アノードが接触していない場合はスパークが発生せずプラズマが点灯しない。（カソードスペーサーを使用して再度電極位置を調整すること。）

8.7.2 プラズマが途中で消える

- (1) 冷却水は循環しているか

電極ブロックが冷却されないとインタロック機構により直流電源がシャ断される。

- (2) チャンバブロック内の液が排水されているか

* 排出されないとトーチ部からのオーバーフローによりプラズマは消える。（ローラポンプの調整，あるいはチューブ交換）

- (3) ガス制御部のガス圧指示値は適正か

8.7.3 強度測定または分析ができない

分光器単独の故障についてはSMIの取扱説明書を参照のこと。

- (1) 光軸は適性か

* 3，分析操作〔1〕〔2〕の手順で光軸を調整する。

- (2) ローラポンプが回転し試料が導入されているか

* 導入されていない場合は，チューブストッパーの調整あるいはチューブを交換する。

- (3) 分光器操作部，マルチチャンネルモジュールの設定及び操作は適正か

- (4) 分光器入射スリット部のファイバ取付は確実か

9. 結 語

発光分光分析法を CPF 施設のセル内分析法として適応させるため、直流プラズマ発光分光分析装置の改造および高純度石英系光ファイバによる光情報伝送システムの開発を行ない、遠隔操作型発光分光分析システムを実用化した。本分析システムは、1982年3月に完成し、技術部分分析課において試験運転ののち、CPF 施設 CA-5 セルに設置した。現在は、CPF 施設のホット運転に備え各種の訓練運転を実施中である。

本分析システムの実用化により次の様な効果が得られ、また期待できる。

- (1) ホットセル内における発光分光分析法による多元素同時分析が可能となり、従来の湿式分析法の数十倍の能率で、しかも高い精度のもとでの分析が可能となった。
- (2) 省力化が図られ、分析要員は極力少くでき、また分析時間の短縮により放射線被ばくの低減も図ることができる。
- (3) セル内での湿式分析を少なくできるため、各種試薬を含む取扱い困難な分析廃液を極度に少なくできる。
- (4) 本システムの実用化により広範囲な元素の分析が可能となり、また各工程へ短時間で情報を提供できるため各種試験研究を推進し、支援できる。

以上の様な効果の他に、プラズマ発光法による超ウラン元素の分析に関しての開発検討も可能となり、これらが実現すれば益々分析対象範囲が拡大するものと思われる。本分析システムは、今後の高速炉再処理施設およびガラス固化パイロットプラント等の分析施設に適用でき、分析施設の省スペース化、分析経費の低減化にも大きく貢献できる。また光ファイバを発光分光分析装置に適応させたことにより、発光分光分析法の応用範囲が原子力以外の特殊分野においてもさらに広がると確信する。

最後に、本システムの開発に関してご協力を頂いた安部商事株式会社の臼井、加茂前、和田の各氏ならびに大日本電線株式会社の中島、内海、黒岩の各氏に深く感謝いたします。