

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]

インライン微量Pu、U濃度分析装置の評価試験（I）

Pu基礎試験

1988年4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

関係者だけ
行わない
その旨通
下さい。

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



インライン微量Pu、U濃度分析装置の評価試験 (I)

Pu基礎試験

檜山 敬* 鈴木 康夫* 和田 幸男*
秋山 孝夫*

要 旨

高速炉燃料再処理施設に於ける抽出第1サイクルの抽出残液中の微量Pu、U濃度をインラインで分析する装置を開発することを目的として、Puの蛍光及び吸光に関する基礎試験を行った。実験は、硝酸溶液を用い、Puの3種類の原子価(III、IV、VI)について、蛍光の有無を確認すると共に各々濃度を変化させ、吸光強度を測定した。この際、分光器の光源としてはXeランプを用いた。

その結果、Puの蛍光は今回の試験条件下では、3種類の原子価とも確認できなかった。また、吸光分析における検出限界は、3種類の原子価とも約10mg/lであった。

* 東海事業所技術開発部分析計装技術開発室

目 次

1. はじめに	1
2. 実 験	2
2.1 測定装置	2
2.2 試料調製	4
(1) Pu原液試料調製	4
(2) Pu(III), Pu(IV), Pu(VI) 試料調製	4
3. 結果と考察	9
3.1. Pu蛍光の有無確認	9
(1) Pu(III) の蛍光の有無確認	9
(2) Pu(IV) の蛍光の有無確認	11
(3) Pu(VI) の蛍光の有無確認	11
3.2. Puの吸光測定及び検出限界	12
4. ま と め	16
5. 今後の検討課題	17
6. 謝 辞	18
7. 参考文献	19

Appendix I, II, III

図、表 一 覧

- 図 1 - 1 分析システムのご概念図
- 図 2 - 1 測定装置
- 図 2 - 2 試料セルボックスの構造
- 図 2 - 3 光ファイバーの構造
- 図 2 - 4 分光螢光光度計試料セル室 (改造部) の構造
- 図 2 - 5 硝酸ウラニル溶液の螢光スペクトル (励起波長 340nm)
- 図 2 - 6 硝酸ウラニル溶液の螢光スペクトル (励起波長 410nm)
- 図 2 - 7 フローケーロメータの構成
- 図 2 - 8 フローケーロメータ検出器
- 図 2 - 9 フローセル形吸光光度計
- 図 2 - 10 Pu (III) 試料の吸収スペクトル (還元直後)
(0.977 g / ℓ in 0.4M HNO_3)
- 図 2 - 11 Pu (III), Pu(VI) 試料調製後の吸光度の経時変化
- 図 2 - 12 Pu (IV) 試料の吸収スペクトル
(0.977 g / ℓ in 3M HNO_3)
- 図 2 - 13 Pu (VI) 試料の吸収スペクトル
(1.22 g / ℓ in 5M HNO_3)
- 図 2 - 14 Pu (III) 分析操作手順フローシート
(硝酸ヒドロキシルアミン還元-Pu (III) 直接吸光光度法)
- 図 2 - 15 Pu (VI) 分析操作手順フローシート
(過酸化銀酸化-Pu (VI) 直接吸光光度法)
- 図 3 - 1 励起側シャッター閉状態の測定スペクトル
(光ファイバー等を用いず、850形分光螢光光度計の通常使用状態で測定)
- 図 3 - 2 Pu (III) 試料の測定スペクトル (励起波長 340nm)
- 図 3 - 3 Pu (III) 試料の測定スペクトル (励起波長 570nm)
- 図 3 - 4 Pu (III) 試料の測定スペクトル (励起波長 603nm)
- 図 3 - 5 不均化反応中の硝酸Puの螢光強度 / ラマン光強度の経時変化
- 図 3 - 6 励起側シャッター閉状態の測定スペクトル
(5 回測定 の平均)

- 図 3-7 Pu (IV) 試料の測定スペクトル (励起波長 370nm)
- 図 3-8 Pu (IV) 試料の測定スペクトル (励起波長 476nm)
- 図 3-9 Pu (VI) 試料の測定スペクトル (励起波長 370nm)
- 図 3-10 Pu (VI) 試料の測定スペクトル (励起波長 830.6nm)
- 図 3-11 Pu (III) の吸収スペクトル
- 図 3-12 Pu (IV) の吸収スペクトル
- 図 3-13 Pu (VI) の吸収スペクトル
- 図 3-14 Pu (VI) の吸収スペクトル (拡大図)
- 図 3-15 吸光分析によるPuの検量線

Appendix III

- 図A III-1 Pu (IV) の透過光スペクトル (0.977 g / ℓ)
- 図A III-2 3 モル硝酸の透過光スペクトル
- 図A III-3 Pu (IV) の吸収スペクトル (0.977 g / ℓ)

付 録

- 付図 1 Pu (IV) 試料の測定スペクトル (励起波長 350 nm , 一段蒸留水希釈)
- 付図 2 3 モル硝酸の測定スペクトル (励起波長 350 nm , 一段蒸留水希釈)
- 付図 3 一段蒸留水の測定スペクトル (励起波長 350 nm)
- 付図 4 二段蒸留水の測定スペクトル (励起波長 350 nm)
- 付図 5 3 モル硝酸の測定スペクトル (励起波長 350 nm , 二段蒸留水希釈)
- 付図 6 Pu (IV) 試料の測定スペクトル (励起波長 350 nm , 二段蒸留水希釈)
- 付図 7 Pu (IV) 試料の測定スペクトル (励起波長 350 nm)

- 表 2 - 1 分光蛍光光度計（日立 850形）の仕様一覧
- 表 2 - 2 吸光分析におけるU、Puの検出限界
- 表 2 - 3 蛍光、吸光分析による UO_2^{2+} の検出限界（今回の実験装置使用）
- 表 3 - 1 吸光分析によるPuの検出限界
- 表 3 - 2 Puのモル吸光係数

1. はじめに

将来の実用再処理施設においては、安全性、信頼性を確保した上での施設稼働率の向上、運転の効率化やコストの低減化等の合理化、経済性が要求されている。これらの要求を受けて、再処理の各工程に係わる遠隔自動化を考慮したインライン分析装置の開発、セル内分析機器の開発、及び遠隔ラックシステムに対応したセル内計装機器開発等の分析計装の研究開発を積極的に進めている。特に、分析のインライン化については、分析廃液がほとんど出ないこと、自動運転による分析作業員の削減と同時に被爆低減化が見込まれること、及び分析データをリアルタイムにプロセス運転へフィードバックすることにより、分析時間の短縮と共に、プロセス運転の効率化が図れること等多くの利点を有しているため、その開発が急務である。

再処理・抽出工程における抽出残液は、FPが多量に含まれ、極めて放射線の高い溶液であるため、その中に含まれる微量のPu、Uの濃度を測定することは、試料の取り扱い、被爆の観点から困難な分析である。しかし抽出残液へのPu、Uのリーク等抽出状態の監視上重要な分析であり、しかもプロセス監視の意味からタイムリーな情報を提供することが要求される。このため、この工程における従来のオフライン分析に替わるインライン分析装置の開発を行っている。

今迄に、分析法として蛍光分析法を主とし、溶液状態により吸光分析法も使用できるように選択し、分析システムを構築した。その概念図を図1-1に示す。また、分析システムの主要部（試料セル部、遠隔継手等）を試作すると共に、Puの基礎試験を行うための測定装置の設計・試作を行い、ウラン溶液により市販装置に劣らない性能を有していることを確認した。

今回、今迄の成果を踏まえ、測定装置の試料セル部分をグローブボックスに設置し、Puについて蛍光及び吸光の基礎試験を行ったので、報告する。

硝酸溶液中のPuの蛍光については、これまで報告例がないため、蛍光の有無の検討を行い、吸光については、濃度をパラメータに検量線を作成し、検出限界を算出した。

2. 実 験

2.1 測定装置

本装置は、グローブボックス内で試料を取扱うため、分光蛍光光度計を改造し、試料セル部分をグローブボックス内に設置し、その他の光源及び分光器等本体は外部とし、その間の光伝送に光ファイバーを使用する構造とした。

測定装置の構成図、及び構成部分として試料セルボックス、光ファイバー及び分光蛍光光度計改造部の各構造図を図2-1～図2-4に示す。¹⁾ また、分光蛍光光度計（日立850形）の仕様を表2-1に示す。

分光蛍光光度計本体のXeランプからの光は、励起光送光用光ファイバーにより試料セルボックスに送られる。試料セルボックスは、蛍光と吸光の両方共測定ができ、蛍光測定の場合は、蛍光用セルホルダに試料をセットし、励起光方向と垂直面から測定する蛍光（以下側面蛍光という）を分析光送光用光ファイバーに取込むようにファイバーの位置をセットし、吸光測定の場合は、セルホルダを吸光用に交換し、透過光を取込むように分析光送光用光ファイバーの取付け位置を変えることにより測定するようになっている。

本装置で実験を行う前に、本装置が、試作時に用いた蛍光光度形（日立650-40形）と機種が異なるために起こる機能上の問題点のない事を確認した。試料として硝酸ウランニル溶液（ウラン濃度200mg/l, 硝酸3モル）を用いて蛍光を測定した結果、励起波長 340nm, 410nmにおける蛍光スペクトルは、図2-5、図2-6に示すようになり、ウラン蛍光のスペクトル形状、ピーク位置等が、試作時と相違のないことを確認した。尚、蛍光強度は試作時の結果より小さくなった（約40%）が、これは、両装置とも励起光モニターによる励起光強度に対する蛍光強度の比をとっており、両装置で励起光モニターの強度が異なることが原因と考えられるため、以降の実験に支障とはならないと判断した。

表2-1 分光蛍光光度計（日立850形）の仕様一覧

測 光 方 式	比測光方式による光源変動補正（単色光モニタ）	
光 源	150W Xeランプ（オゾン自己解消機能有）	
分 光 器	励 起 側	グレーティング・グレーティング式ダブルモノクロメータ 前置分光器：600 ℓ/mm 大口径無収差凹面回折格子 主分光器：1200 ℓ/mm 平面回折格子 ツェルニターナマウント
	螢 光 側	1200 ℓ/mm 平面回折格子 ツェルニターナマウント
波 長 範 囲	0次および200 ~ 930nm	
バ ン ド パ ス	0.15nm~20nm 連続可変	
分 解 能	0.15nm以下	
波 長 精 度	±0.2nm以下	
感 度	水のラマンをS/N 20以上で測定可 条件；バンドパス5nm, レスポンス2秒（0-98%）, 励起波長350nm	
波 長 走 査 速 度	1nm/min より 480nm/min まで任意の整数値	
ピ ーク 自 動 検 知	高速波長走査で最大ピーク位置を自動検知	
レコーダレンジ 自動設定	上記高速走査でピーク高さも検知し、レコーダスケールを自動調整する。	
Photo Multiplier Gain	LOW, NORM, HIGH, 3段階	
レ ス ポ ン ス	LOW（6秒）, NORM（2秒）, HIGH（0.5秒）3段階 0-98%の応答時間で定義	

2.2 試料調製

(1) Pu原液試料調製

Pu (III), Pu (IV), Pu (VI) 試料を調製するため、まずPuの原液を作製した。

Puの原液は、プルトニウム標準試料 (SRM-946 : Standard Reference Material 946, 硫酸塩) を8モル硝酸で溶解し、原子価調整後イオン交換してAm-241を分離し、定容にしたものである。本溶液の正確な濃度を同位体希釈-質量分析法によって求めた結果、 $24.43 \pm 0.04 \text{ g/l}$ であった。

尚、上記プルトニウム標準試料の同位体組成をAppendix Iに示す。

(2) Pu (III), Pu (IV), Pu (VI) 試料調製

Puの原液から蛍光、吸光実験用のPu (III), Pu (IV), Pu (VI) 試料を下記の要領で調製した。

① 蛍光用試料

蛍光の有無を検討するには、測定するのに十分な濃度のPuが必要であり、その濃度を推定することにより、試料を調製した。濃度の推定に際し、吸光分析と蛍光分析を比較すると以下に示すことがわかっている。

- ・一般に蛍光分析は吸光分析に比べ、高感度である。(吸光光度法では、感度が 10^{-6} モル程度であるのに対し、蛍光光度法では $10^{-10} \sim 10^{-11}$ モル程度の試料まで測定可能である。)²⁾
- ・実験によると UO_2^{2+} の蛍光分析の検出限界は、吸光分析より低い。³⁾

これらから、Puの場合も同様な傾向があるとし、吸光分析の検出限界から求める方法が考えられ、本報では、この方法を用いて、以下のように濃度を推定した。

Uの吸光分析と蛍光分析による検出限界を比較するため、まずUの吸光分析の検出限界を他元素による妨害がないと仮定して算出した。算出結果を表2-2に示す。この値は、分析装置のノイズレベル(試料セルを空状態とした場合の吸光度検出値)を1万分の1とし、光路長1cmの吸収セルを用いた時に得られる値であり、検出限界としてS/N比が2の時の濃度を求めている。(詳細はAppendix II参照) 表に示すように UO_2^{2+} の検出限界は、 6.0 mg/l となった。一方、 UO_2^{2+} の蛍光分析による検出限界を実験して求めると 0.2 mg/l

ℓとなり³⁾、吸光分析の検出限界より低い値であることがわかった。

また、実際に本測定装置（分光蛍光光度計は、日立650-40形）で検出限界を求めても表2-3に示す結果が得られ蛍光分析の検出限界の方が低くなった¹⁾。

次にPuについて、Uの場合と同様、上記計算により、吸光分析による検出限界を算出すると表2-2に示す通り1 mg/ℓのオーダーとなった。従って、数 mg/ℓ以上の濃度があれば、蛍光分析が可能と推定したが、蛍光スペクトルの上で、蛍光ピークを明確にするため、過剰量のPu濃度として約1 g/ℓを調製することにした。また、この濃度で蛍光が確認できなければ、本実験の目的である微量測定装置の開発の主旨に適合しないし、かつ通常の蛍光分析において濃度が高過ぎると消光作用により返って強度が減少することが知られており、この程度の濃度が妥当と考えた。

(a) Pu(Ⅲ) 試料の調製

Pu原液は、Pu(Ⅳ) 溶液であり、これを希釈して硝酸濃度を低くする方法では、不均化反応でPu(Ⅲ)、Pu(Ⅵ) が生成し、純粋なPu(Ⅲ) を得ることはできない。Pu(Ⅲ) を純粋に生成させる方法として、試薬（ヒドロキシルアミン、ヒドラジン等還元剤）を加える方法と、フロークロメータを用いて電解還元する方法が考えられた。蛍光の有無を検討する実験では、試薬混入による試薬自体または試薬中の不純物による蛍光が現れる可能性があるため、できるだけ試験溶液への試薬添加を避ける必要がある。よって、今回は当室で実績のあるフロークロメータによる方法を採用した。使用したフロークロメータの構成及び検出器部を図2-7、図2-8に示す。

Pu原液を希釈定容後、フロークロメータにより一定条件（電位0.3V、流量1 ml/min）で電解還元し、濃度0.977 g/ℓのPu(Ⅲ) 試料（硝酸0.4モル）を調製した。

試料の一部をとり、フローセル形自記分光光度計（図2-9参照）で吸光度の経時変化を測定し、Pu(Ⅲ) の吸光度が3時間経過後も若干の減少のみであり、PuはほとんどPu(Ⅲ) として存在することを確認した。フロークロメータで還元した直後の吸収スペクトル及び経時変化を図2-10、図2-11に示す。

表2-2 吸光分析におけるU, Puの検出限界

	モル吸光係数 ⁴⁾ ϵ (mol ⁻¹ , cm ⁻¹)	吸収波長 ⁴⁾ λ (nm)	吸光度 E (濃度10mg/lの時)	検出限界 (mg/l)
Pu (VI)	280	830	0.012	0.2
Pu (IV)	50	476	0.002	1.0
Pu (III)	35	600	0.001	1.4
U (VI)	8	416	0.0003	6.0
U (IV)	20	660	0.0008	2.4

注. 吸光度E及び検出限界の求め方の詳細は、Appendix II参照

表2-3 蛍光, 吸光分析によるUO₂²⁺の検出限界 (今回の実験装置使用)

分 析 法	励起波長 (nm)	検出限界 (mg/l)
蛍 光 分 析	340	2.67
	410	4.24
吸 光 分 析	—	56.1

(b) Pu (IV) 試料の調製

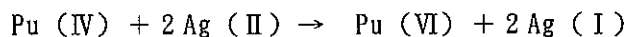
Pu原液を希釈定容して0.977 g/lのPu (IV) 試料を調製した。

また、この試料中のPu (IV) 以外の原子価の存在状態を(a)項に述べたと同じフローセル形自記分光光度計で確認し、他価数の吸収波長にピークが見られないことから、Pu (IV) のみ存在していることを確認した。本試料の吸収スペクトルを図2-12に示す。尚、Pu (IV) の吸収波長(476nm)における吸光度は、1時間経過後も変化なく安定であった。

(c) Pu (VI) 試料の調製

Pu (III) 試料と同様に、純粋なPu (VI) 試料を調製する方法を考えた。Pu (VI) を生成する方法として、試薬(例: 過酸化銀等酸化剤)を加える方法と、フロックローメータによる方法が考えられる。フロックローメータでは、酸素発生が開始する電位で行うため難しいと思われたが、試薬添加の妨害がない良い方法であるので、試みに実験したが、Pu (VI) は生成しなかった。このため、試薬添加による方法とした。酸化剤としては、種々なものが考えられるが、再処理工程のPu (VI) の吸収を利用した、吸光光度法によるPuの定量に過酸化銀が使われていることからこの試薬に絞った。尚、過酸化銀を使用する方法として、過酸化銀粉末をそのまま使用する方法と、試料に過硫酸アンモニウムと硝酸銀を加えて溶液中で過酸化銀を生成させる方法とがあるが、今回の実験では、できるだけ不純物を混入させたくないという観点から過酸化銀粉末をあらかじめ作製し、粉末を試料に添加する方法とした。尚、過酸化銀は、本実験条件では、蛍光ピークが観察されなかった。試料の調製手順を以下に示す。

Pu原液を1.22 g/lに希釈した。この溶液に過酸化銀粉末をマイクロスポチュラ1杯分(約60mg)添加し、Pu (VI) 試料を調製した。Pu (IV) を全量Pu (VI) に酸化するのに必要な過酸化銀粉末の量は、以下の反応式によると25mgであり、約2倍量添加したことになる。



試料の一部を採り、フローセル形自記分光光度計で吸収スペクトルを測定し、Pu (VI) が生成していること及び他の原子価が存在していないことを確認した。また、Pu (VI) の吸光度は、約 4 時間では経時変化がなく、極めて安定であった。試薬添加直後の吸収スペクトル及び経時変化を図 2-13、図 2-11 に示す。

② 吸光用試料

Pu (IV) 試料は、① (b) と同一手順で、Pu 原液から希釈定容し $0.977 \text{ g} / \ell$ の Pu (IV) 溶液をまず調製し、これを順次希釈して Pu 濃度の異なる試料 6 種を調製した。

Pu (III) 及び Pu (VI) 試料は、① (a), (c) に示したように、その生成法には、① 試薬添加による方法 ② フロークーロメータによる方法があるが、今回は、再処理工程において既に定常分析になっている方法^{6), 7)} を使った。操作手順を図 2-14, 図 2-15 に示す。

3. 結果と考察

3.1 Pu蛍光の有無確認

蛍光の有無確認の実験を行う際、以下の条件を考慮して、励起波長を350nm付近とした。

- ① 硝酸の吸収が短波長側で大きい。
- ② 励起光送光用ファイバーの損失は、短波長ほど大きい。
- ③ 短波長ほどエネルギーは、大きい。
- ④ 蛍光は、励起波長より長波長側に現われる。

また、以下に示すPuの各原子価の吸収波長も励起波長とした。

Pu (III) …… 570 , 603 nm

Pu (IV) …… 476 nm

Pu (VI) …… 830.6 nm

以上の実験条件により得られた結果を以下に述べる。

尚、蛍光測定を行う場合、使用する溶媒の種類及び装置の特性上、蛍光スペクトルに必ず現れる以下のピークがあり、これらは、試料の蛍光ピークではないため、除外して考える必要がある。

(i) 水のラマン光ピーク

励起波長の隣に現れるピークは、溶媒である水のラマン光ピークである。

(ii) 励起光及び水のラマン光の2次光ピーク

励起波長及び水のラマン光の波長の2倍の波長位置には、回折格子で分光しているための2次光ピークが現れる。

(iii) 832nmピーク

光ファイバーが設置できるように製作した改造試料セル室をセットせず、元の分光蛍光光度計のままで励起光側シャッターを閉じた状態で測定しても観測されることから、分光蛍光光度計本体に起因するピークであることを確認した。励起光側シャッターを閉じた状態での測定スペクトルを図3-1に示す。

(1) Pu (III) の蛍光の有無確認

Pu (III) 試料の測定スペクトルを図3-2～図3-4に示す。図3-2は、励起波長340nmの場合であり、図3-3及び図3-4は、Pu (III) の吸収波長を励起波

長とした場合の測定スペクトルである。

その結果、幾つかのピークは観測されたが、いずれのピークも以下に述べるようにPu(III)のピークではなく、Pu(III)の蛍光は確認できなかった。

(i) 400nmピークの付近のブロードなピーク (340nm励起時)

水のラマン光の長波長側にショルダーとして400nm付近にブロードなピークが観測された。このピークについて、以下のような原因追求を行った。

まず、Pu(III)試料を調整する時のフローケーロメータが原因と考え、硝酸0.4モルをフローケーロメータに通流し、蛍光を測定したところ、蛍光強度は小さいが、同波長位置にピークが観測された。フローケーロメータに通流しない硝酸0.4モルの蛍光測定では、同波長にピークが現れないことから、フローケーロメータに起因するピークと考えられた。しかし、同タイプの別なフローケーロメータで上記試験を行った結果、通流後の溶液にピークは現れないので、本ピークは、グローブボックス内に設置してある装置に固有なものと考えられた。

また、フローケーロメータで電解還元することにより、硝酸から亜硝酸が発生し、これによるピークとも考えられたので、確認のための実験を行った。イオンクロマトグラフ装置により、硝酸0.4モル中に数十ppmの亜硝酸が多少増加していることを確認したが、電解還元前後の溶液の蛍光スペクトルを測定すると、両液共400nm付近にピークがないことから、亜硝酸のピークではないことがわかった。

以上から400nm付近に現れるピークの原因として、

- ・ グローブボックス内のフローケーロメータに起因するもの
- ・ Pu(III)試料を調製する時のPu原液中の不純物
- ・ Puの蛍光

が考えられ、各々が重畳しているとも思えたが、何の蛍光かを明確にすることはできなかった。

そこで、Puの蛍光であるかどうかのみを確認するため、フローケーロメータでPu(III)試料を生成する時と同様に、Pu原液を低濃度硝酸で希釈し、不均化反応を起こし、Pu(IV)からPu(III)及びPu(VI)を生成させている過

程で蛍光測定を行い、400nm付近のピークの変化を観測した。励起光強度変化の影響を除去するため、水のラマン光ピークに対する400nm付近のピークの蛍光強度の比をとることにより補正を行った結果、その強度比に経時変化がないことから、本ピークは、Puの蛍光ピークでなく、試料に混入した不純物によるものとわかった。400nm付近の波長における強度比の経時変化を、不均化反応開始後の各Pu原子価の吸光度の経時変化と共に図3-5に示す。

(ii) 770nmピーク (570nm励起時)

このピークは、励起光側シャッターを閉じた状態でも現れることから、分光蛍光光度計に起因するピークであることがわかった。励起光側シャッターを閉じたまま測定した図を図3-6に示す。この図は、強度が小さい(縦軸のフルスケール0.006)ため、ピークがノイズに隠れないように5回測定の平均をとったものである。尚、603nm励起では、水のラマン光ピークと重なりこのピークを確認することはできなかった。

(2) Pu (IV) の蛍光の有無確認

Pu (IV) 試料の測定スペクトルを図3-7及び図3-8に示す。図3-7は、370nmで励起した場合、図3-8は、励起波長476nmの場合の測定スペクトルである。

その結果、幾つかのピークは観測されたが、いずれのピークもPu (IV) のピークではなく、Pu (IV) の蛍光は確認できなかった。

(i) 600nmピーク (476nm励起時)

励起光側シャッターを閉じて蛍光測定をしても本ピークは現れないので、分光蛍光光度計本体に起因するものではないことがわかった。次に、試料セルボックスの分析光送光用ファイバーを蛍光側から透過光測定側に付け替え、蛍光セルのない状態で測定を行った結果、600nmにピークが現れたので、このピークは、ファイバーに起因するものと判明した。

(3) Pu (VI) の蛍光の有無確認

Pu (VI) 試料の測定スペクトルを図3-9及び図3-10に示す。図3-9は、励起波長370nmの場合、図3-10は、Pu (VI) の吸収波長を励起波長とした場合の測定スペクトルである。

その結果、各原子価で見られた装置特有のピーク以外のピークは見られなかった。Pu (VI) の蛍光は確認できなかった。

尚、830.6nm励起の測定スペクトルは、長波長側（800nm以上）の検出器の感度が低下すること及び励起光強度モニタの感度低下により測定値のバラツキが大きくなり、有意なデータが得られなかった。

3.2 Puの吸光測定及び検出限界

今回の実験装置は、吸収スペクトル測定が可能であるが、シングルビーム方式であるため、溶媒である硝酸の透過光スペクトル（「参照」と称す）と「試料」であるPu試料の透過光スペクトルを別々にとり、両者の比から吸収スペクトルを次式により求める必要がある。

（詳細は、Appendix III 参照）

$$A(w) = \log_{10} \left[\frac{I_R(w)}{I_S(w)} \right] \quad \dots\dots (1)$$

$A(w)$: 波長 w [nm] での吸光度

$I_R(w)$: 波長 w [nm] での「参照」の透過光強度

$I_S(w)$: 波長 w [nm] での「試料」の透過光強度

実際の測定では、透過光スペクトルのデータは、分光蛍光光度計からデータ処理用パソコンに送られ、(1)式により吸光度に換算されて、吸収スペクトルとしてCRT上に表示される。

得られたPu (III), Pu (IV), Pu (VI) の吸収スペクトルを図3-11～図3-14に示す。各原子価とも、再処理工程の定量分析で通常使用している波長位置 (Pu (III) : 603nm, Pu (IV) : 476nm, Pu (VI) : 830.6nm) 付近に濃度に比例したピークが観測された。

尚、図3-12は、分光蛍光光度計のXe光源の強度変動に起因すると考えられるベースラインの変動が大きいため、550nm～600nmの間の吸光度が最も小さいところで各スペクトルの規格化を行い、ベースラインをそろえたものである。また、図3-14は、Pu (VI) の吸収波長830nm付近に現れるピークが、幅が狭く、各濃度のスペクトルが重なるため、図3-13の波長を拡大したものである。

次に、各原子価の上記吸収波長付近の最大吸光度を用いて、検量線を作成した。検量線作成の際、各濃度でのベースラインの変動の影響を除去するため、最大吸光度か

ら吸光度が最も低くなっている谷の部分の吸光度の値を差引いてバックグラウンド補正を行った。得られた検量線を図3-15に示す。

更に、検量線の傾きと、各濃度での吸光度の検量線に対するバラツキから求めた標準偏差から、次式により検出限界を算出し、その結果を表3-1に示した。

(検出限界の求め方の詳細は、Appendix III参照)

$$C_L = \frac{K \sigma}{a} \quad \dots\dots (2)$$

C_L : 検出限界 (mg/l)

K : 信頼水準によって選ばれる定数

今回は $K = 2$ とした。

σ : 各濃度での吸光度の検量線に対する
バラツキから求めた標準偏差

a : 検量線の傾き (l/mg)

表より、Pu (VI) の検出限界については、Pu (III) , Pu (IV) よりも高い結果となった。Pu (VI) は、他の原子価よりも吸光係数がワンオーダー大きいので、標準偏差を他の原子価と同レベルと考えれば検出限界は最も低くなると思われたが、逆の結果となった。その原因として、Pu (VI) の吸収ピーク波長が830nmで近赤外域にあり、検出器であるフォトマルの感度の波長依存性の大きい領域であるため、測定値にバラツキがでたことが推定できる。従って、感度の波長依存性が小さく、感度の高い検出器を用いることにより、Pu (III) , Pu (IV) と同程度の標準偏差を得ることは可能と考える。また、今仮に、標準偏差をPu (IV) と同程度の 1×10^{-3} とすると検出限界は、約 1 mg/l となる。

表3-1 吸光分析によるPuの検出限界

試料	検量線の傾き a (ℓ / mg)	標準偏差 σ	検出限界 C_L (mg / ℓ)
Pu (III)	1.63×10^{-4}	4.97×10^{-4}	6.1
Pu (IV)	2.96×10^{-4}	1.02×10^{-3}	6.9
Pu (VI)	1.51×10^{-3}	7.45×10^{-3}	9.9

表3-2 Puのモル吸光係数

試料	モル吸光係数 ($\text{mol}^{-1}, \text{cm}^{-1}$)	
	今回の試験	参考値 ³⁾
Pu (III)	39	35
Pu (IV)	71	50
Pu (VI)	361	280

今回得られた検出限界を計算により求めた表 2-2 の検出限界と比較検討する。まず、U について、本実験装置とほぼ同一装置（分光蛍光光度計のみ異なる）での U (VI) の検出限界は、表 2-3 に示す通り、 $56\text{mg}/\ell$ であり、計算によって求めた値と比較すると、実測値の方が約 9 倍となった。次に、Pu については、Pu (III) が約 4 倍、Pu (IV) が約 7 倍、Pu (VI) が約 50 倍であった。前述したように Pu (VI) の検出限界を $1\text{mg}/\ell$ とすると、約 5 倍となり、Pu の 3 種の原子価とも U (VI) より良好な結果となる。以上から、今回得られた検出限界は、Pu (VI) を除き、比較的妥当な値が得られたと考える。

モル吸光係数について、検量線の傾きから、3 種の原子価のモル吸光係数を算出した結果と参考値を表 3-2 に示す。これより、Pu (VI) が高目であるが、Pu (VI) についてのモル吸光係数は文献によっては約 450 という報告⁷⁾ もあり、必ずしも高過ぎる値ではない。従って、3 種の原子価とも比較的妥当な測定値が得られていることがわかった。

4. まとめ

高速炉燃料再処理施設に適用するインライン微量Pu, U濃度分析装置の開発として、Puの蛍光及び吸光の基礎実験を行い、下記の結果を得た。

(1) Puの蛍光の有無確認では、3種類の原子価(Ⅲ, IV, VI)試料を調製し、検討を行った結果、今回の実験条件(分光器の光源は、Xeランプ)においては、3種類の原子価とも蛍光は確認できなかった。

この理由の1つとして、Puは、本来量子収率の極めて低い元素であり、今回の励起光源であるXeランプの強度が低いことが考えられる。

(2) Puの吸光試験については、上記3種類の原子価試料を再処理工程分析と同一の方法で実験を行い、以下の検出限界を得た。

- ① Pu(Ⅲ)の検出限界 …… 6.1 mg/l
- ② Pu(Ⅳ)の検出限界 …… 6.9 mg/l
- ③ Pu(Ⅵ)の検出限界 …… 9.9 mg/l

尚、Pu(Ⅵ)は、若干高目の結果が得られたが、約1 mg/lを測定できる見通しを得た。

以上から、ファイバーを光伝送路とするシステムが、プルトニウム等を分析するためのグローブボックス実験装置として、使用できることはもとより、今後のインライン微量Pu, U濃度分析装置開発の基本的システムとして採用できることを確認した。

5. 今後の検討課題

今回の実験により、Xeランプを励起光源とする実験装置では、Puの蛍光は3種類の原子価とも確認できなかった。

今後、Puの蛍光について継続して実験を行う方法として、蛍光試薬添加による方法がある。Lyster等⁸⁾によれば、蛍光試薬(TTA)がPu(VI)と関与し蛍光を発することが確認されている。この文献では、蛍光測定条件や蛍光を発生するメカニズムは明らかにされていないが、このようにPuを蛍光試薬と反応させ、蛍光を発生させることを利用する方法が考えられる。また、今回のように蛍光の現れない理由として、Puは本来量子収率の極めて低い元素であると考え、励起光源としてXeランプよりも光源強度を強めることのできるレーザー光を利用することも一法と考える。

また、Puの吸光分析については、検出限界が約10mg/lであった。吸光分析の実験は、装置的にはシングルビームで測定する等必ずしも良い条件とは言えないが、Puの他原子価及び妨害元素が共存しない試料であり、試料としては極めて良い条件で測定したものである。従って、得られた検出限界は、小さい値となっていると考えられる。Pu吸光分析については、Puの他原子価の共存時の影響、共存する妨害元素の把握、PHの影響等影響要因の把握と対策が必要となる。また、レーザー光を使った検出限界の低下の可能性等の試験も必要である。

インライン化を図る上では、上述の分析手法に係る検討と共に、耐放射線性、耐薬品性を考慮した材料の検討、試料セル周辺光学部、サンプリング配管、各種モニター、或いは遠隔保守方法の検討を含めインライン化システムとしての詳細な検討が必要である。

尚、現状で得られている検出限界から考え、高速炉燃料再処理試験施設において、Puの比較的高い濃度の箇所では対応可能と思われるが、抽出工程の抽出残液におけるPu予想濃度は更に低い濃度であるので、現状の装置では対応が難しいと考える。しかし、本分析装置を抽出工程監視の意味でインラインモニターと考えれば、多少検出限界が悪くても本手法の適用の可能性はある。

いずれにしても、上記に述べた各種試験・検討の結果をみて、今後の対応を考えていく必要がある。

6. 謝 辞

本実験は、(株)日立製作所との共同研究により実施したものであり、同社エネルギー研究所鈴木主任研究員、松井企画員、日立工場斉藤副参事、土門副参事、渡辺殿に、データ解析等で、御協力をいただきました。ここに深謝いたします。

7. 参考文献

- 1) 広瀬保男他；インライン微量Pu, U濃度分析装置のシステム設計及び基礎試験装置の試作 (Z J 102 85-09, 1986)
- 2) 田中善正, 大倉洋甫編集；分析科学 I
- 3) 広瀬保男他；インライン微量Pu, U濃度分析装置の設計研究 (Z J 102 85-03, 1985)
- 4) J. J. Katz et al, 三宅泰雄他訳；アクチニドの化学 (第1版, 1965)
- 5) 河口広司；入門講座・検出限界と感度 (ぶんせき, 1986, 1月号)
- 6) 朝倉祥郎他；運転要領書 (II) 分析マニュアル工程分析編 (第2報) (S N 852-81-17, 1981)
- 7) 武藤博他；Pu (VI)-吸光光度法による硝酸溶液中プルトニウムの定量 (J A E R I - M 86-032, 1986)
- 8) M. A. Lyster et al ; Search For Plutonium Fluorescence (Report of the U. S. Energy Research and Development Administration, Oak Ridge National Laboratory, 1975)

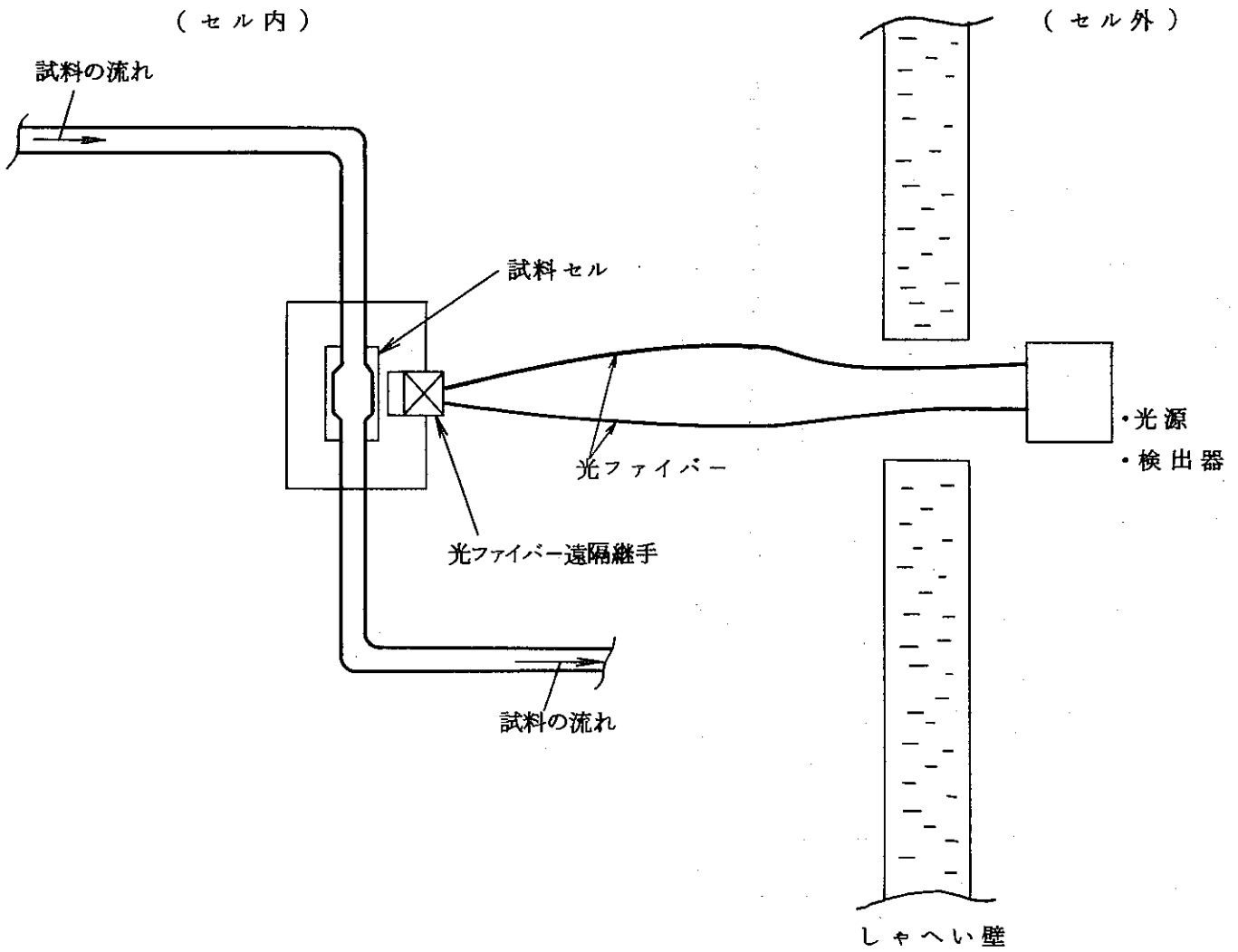


図1-1 分析システムの概念図

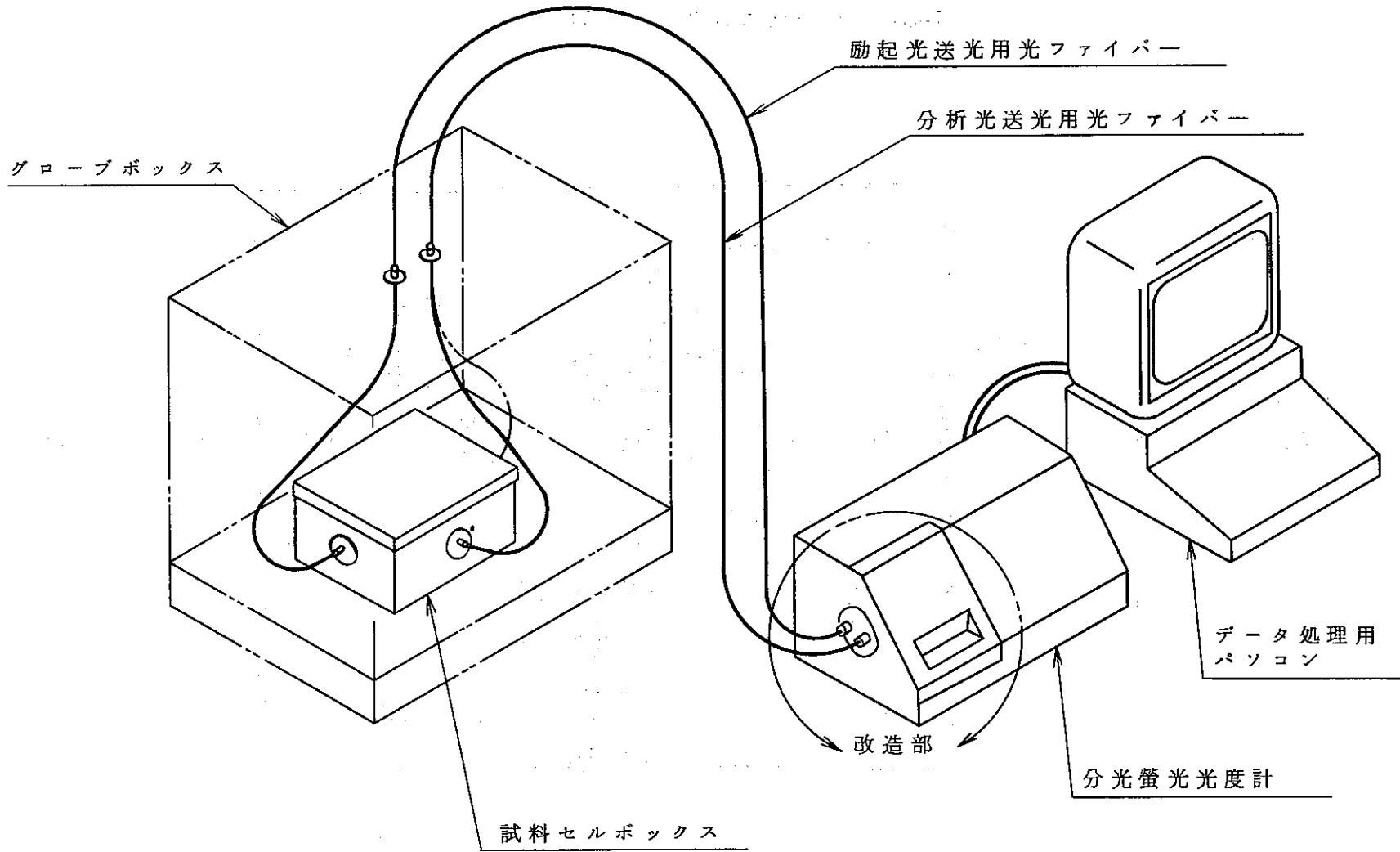


図 2-1 測定装置

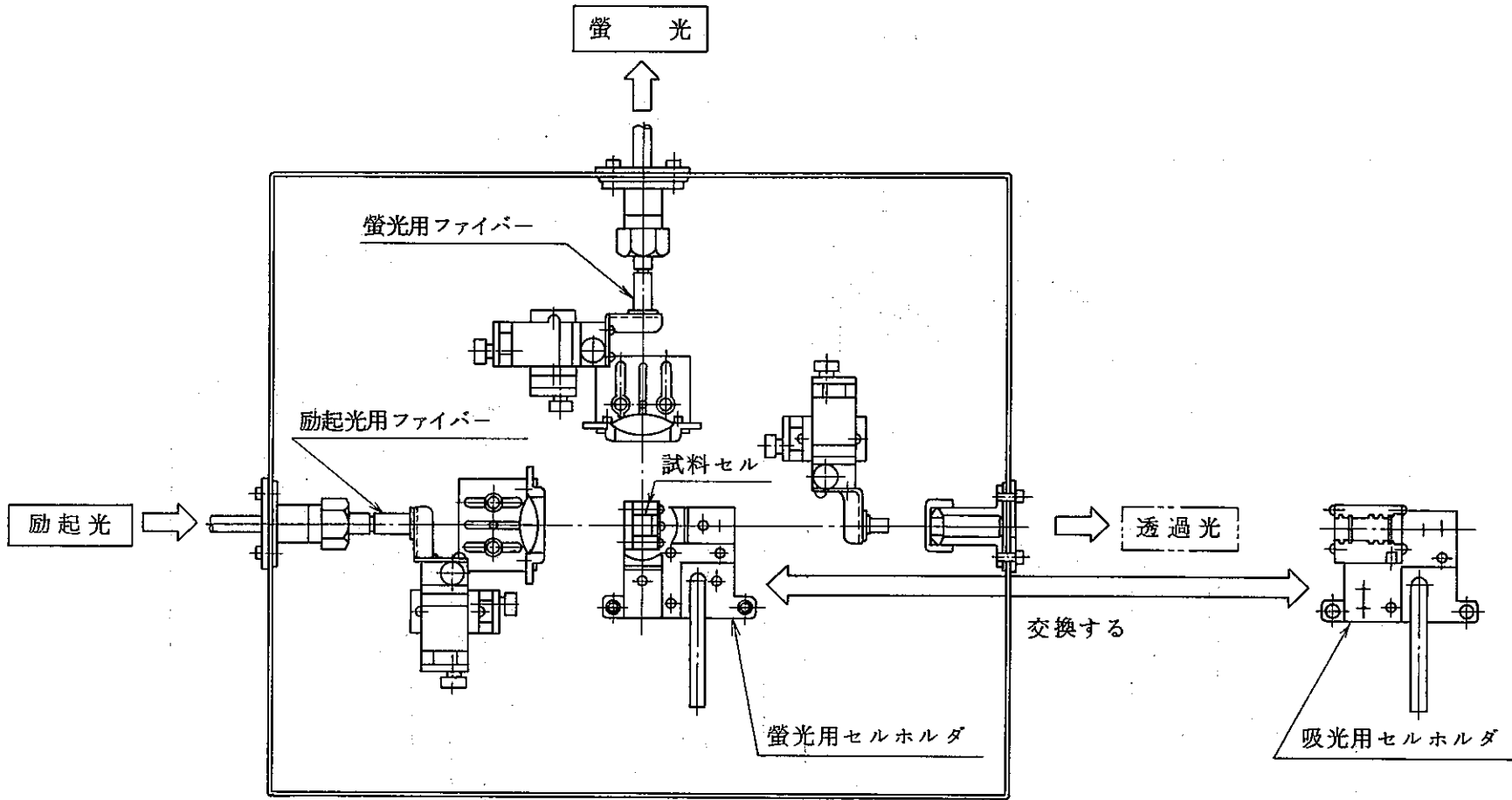
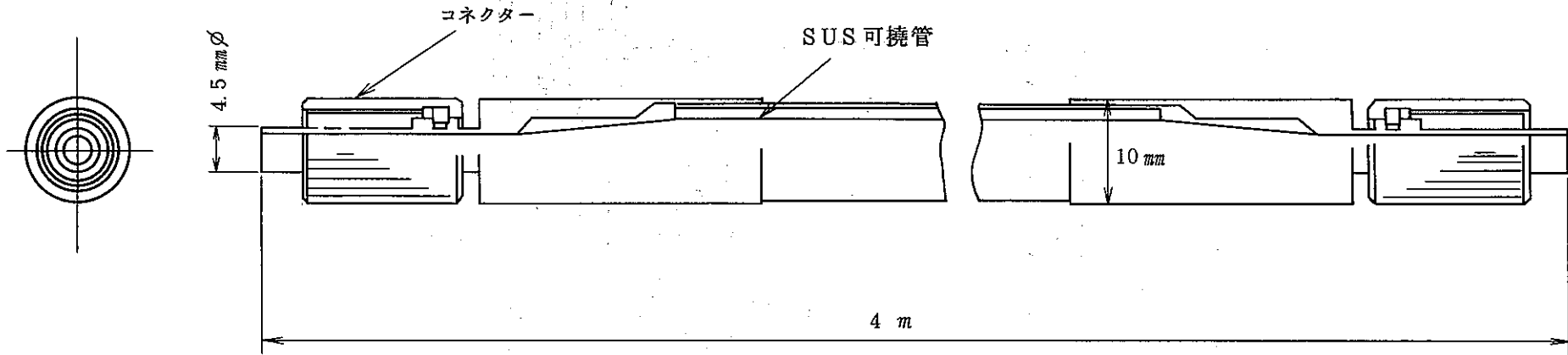


図 2 - 2 試料セルボックスの構造



材 質		口 径			素 線 本 数
コ ア	クラッド	バンドル	コ ア	クラッド	
純粹石英	Fドープ 石 英	3.3 mm	200 μm	240 μm	140本

図 2 - 3 光ファイバーの構造

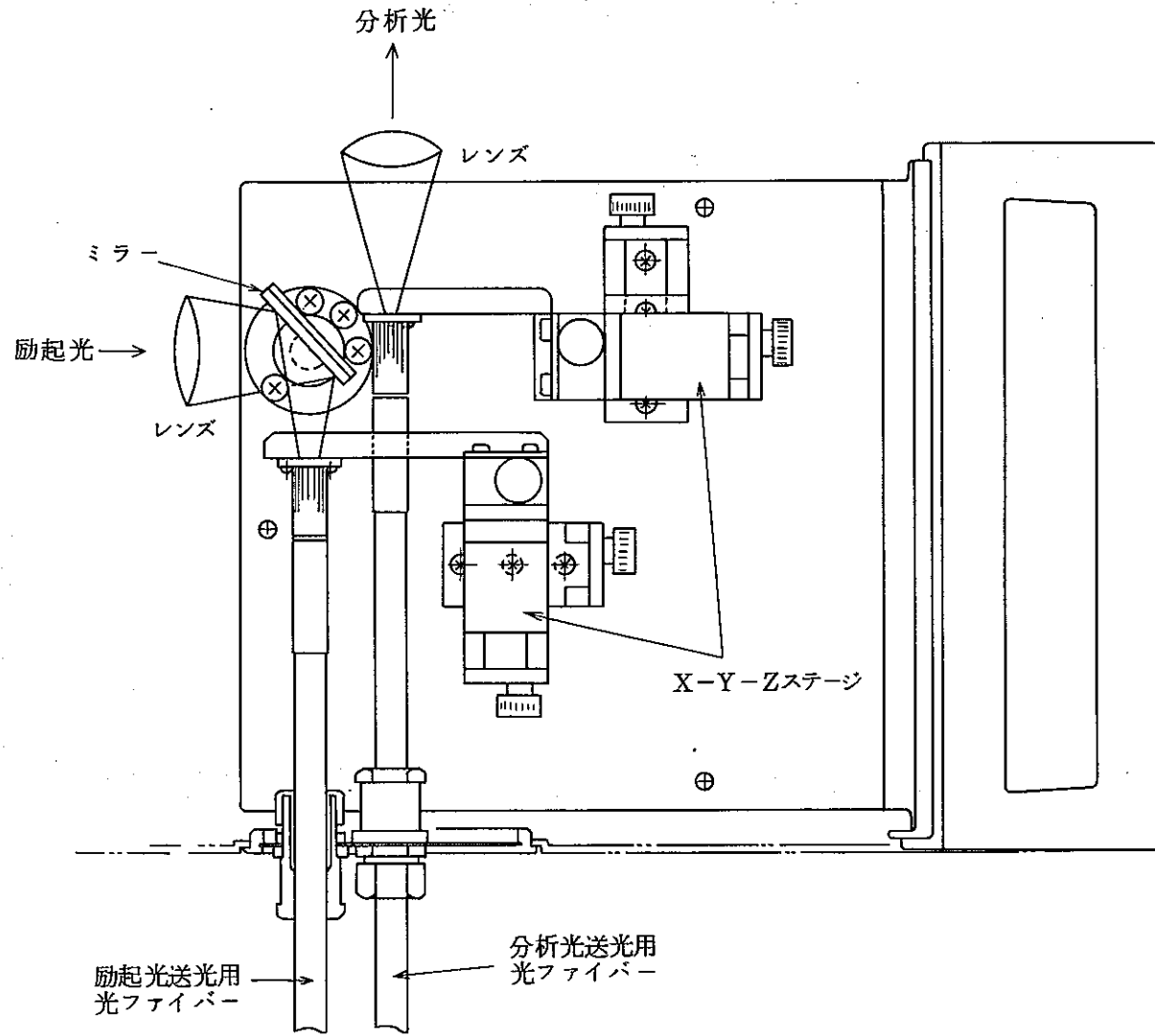


図 2 - 4 分光蛍光光度計試料セル室 (改造部) の構造

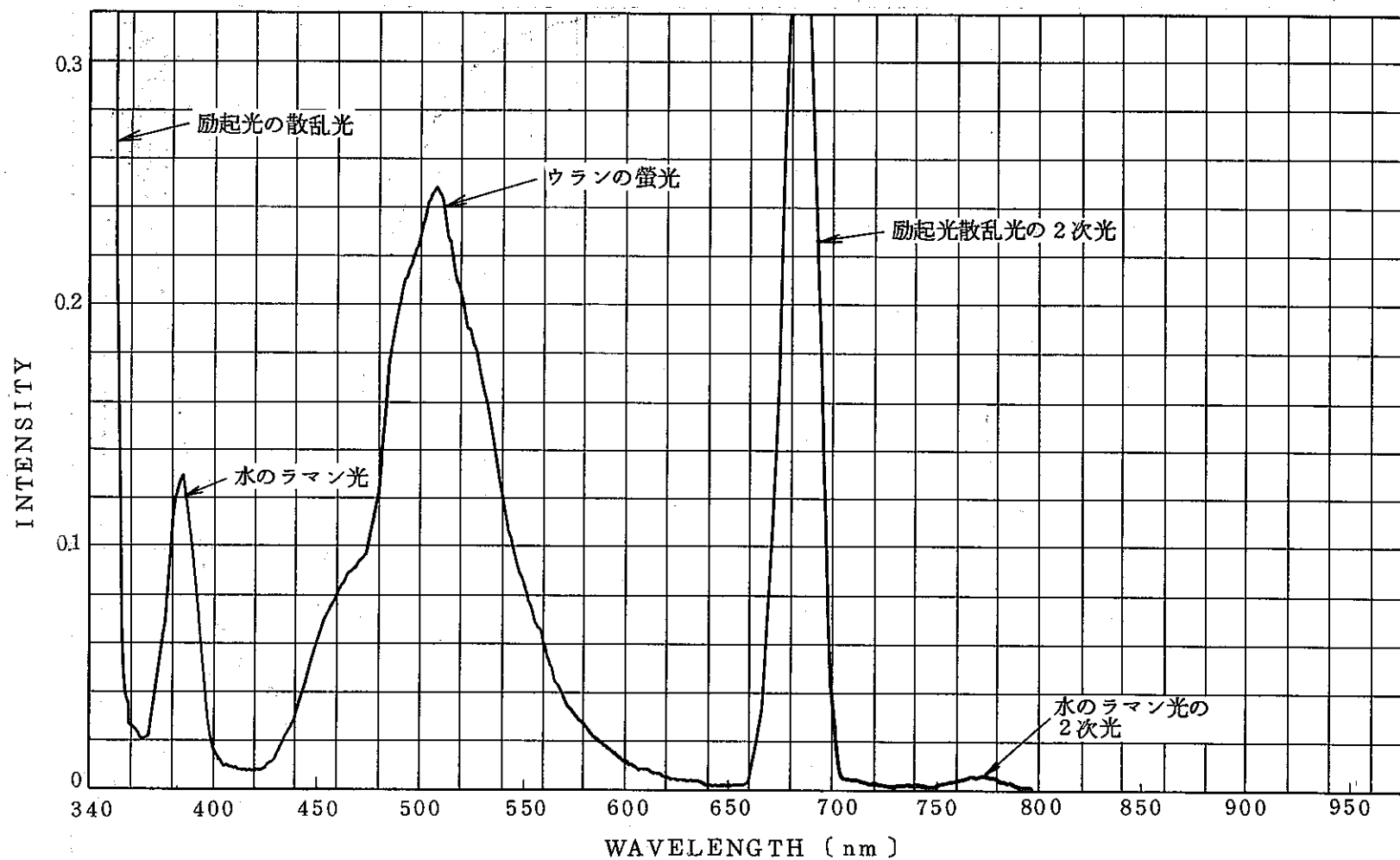


図 2 - 5 硝酸ウラニル溶液の蛍光スペクトル (励起波長340nm)

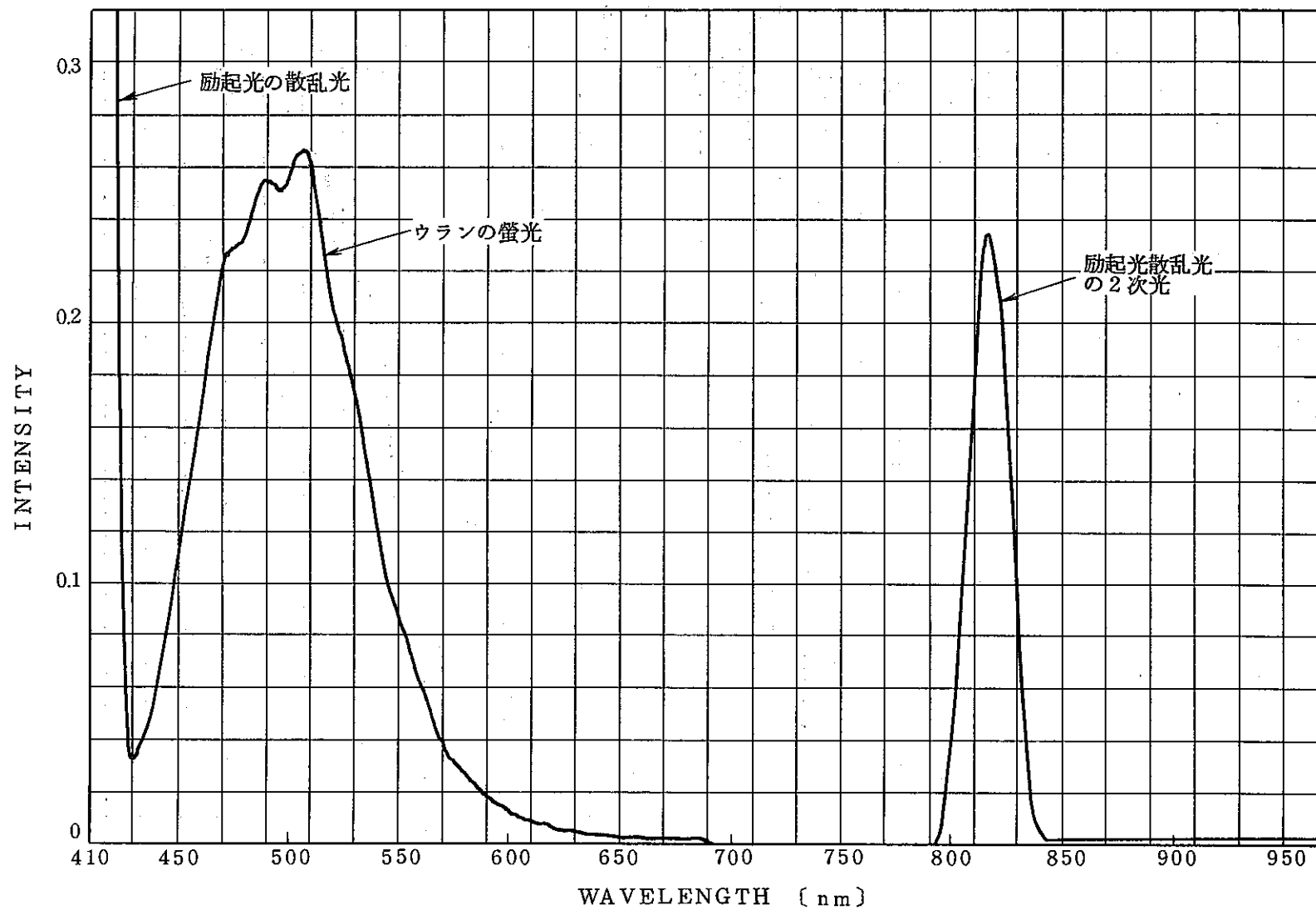


図 2-6 硝酸ウラニル溶液の蛍光スペクトル (励起波長410nm)

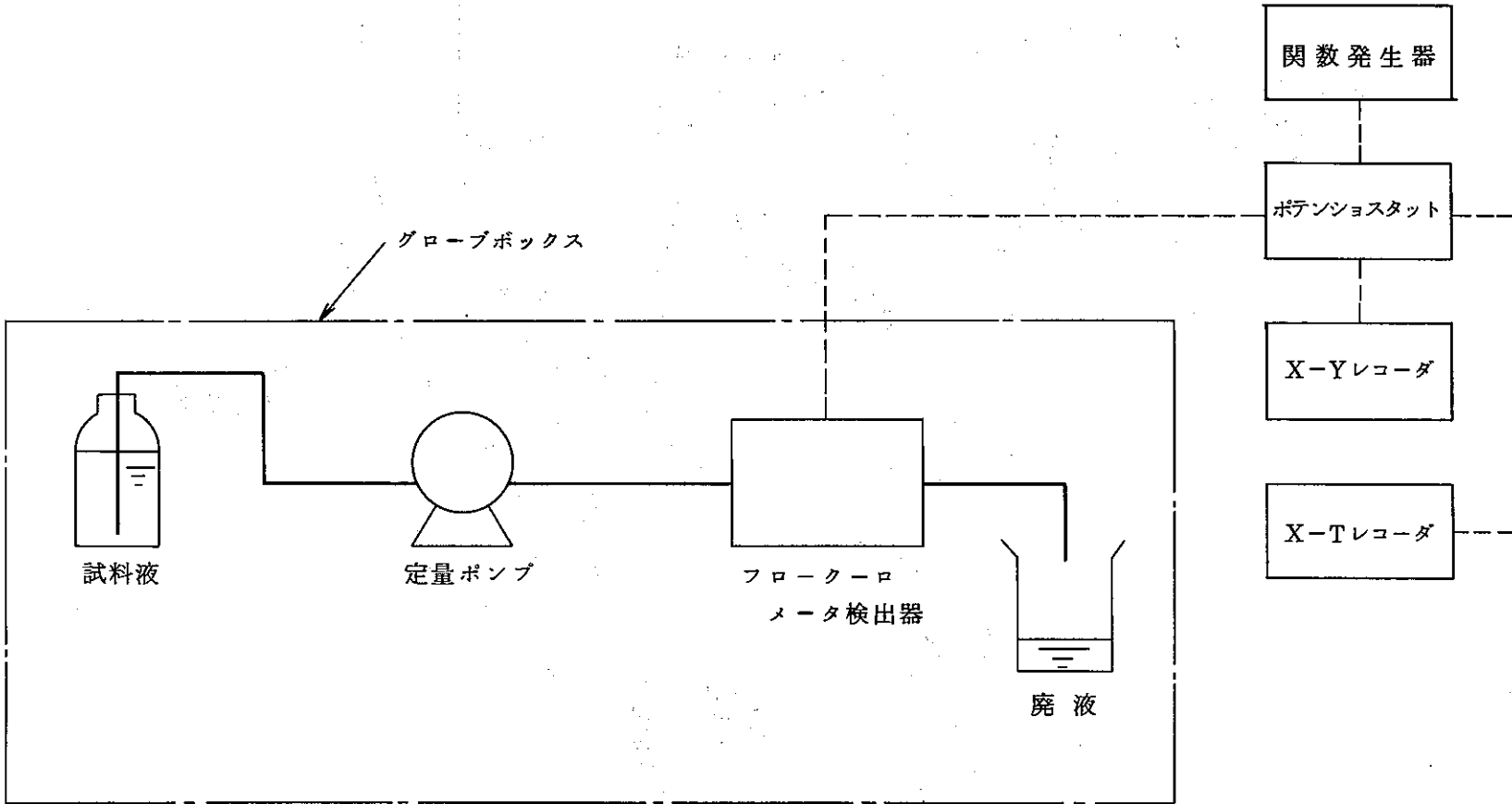


図 2-7 フロークロメータの構成

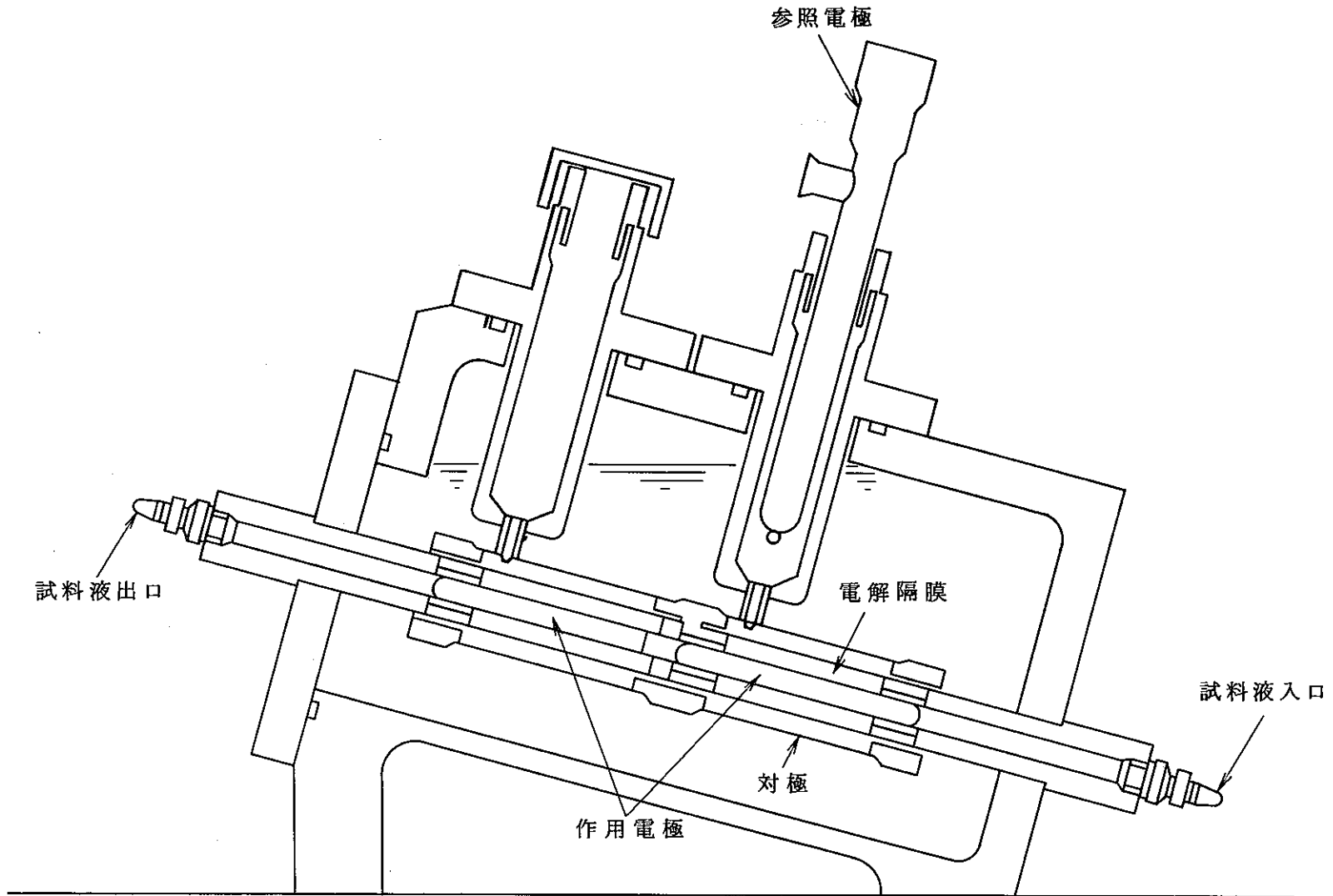


図2-8 フロークーロメータ検出器

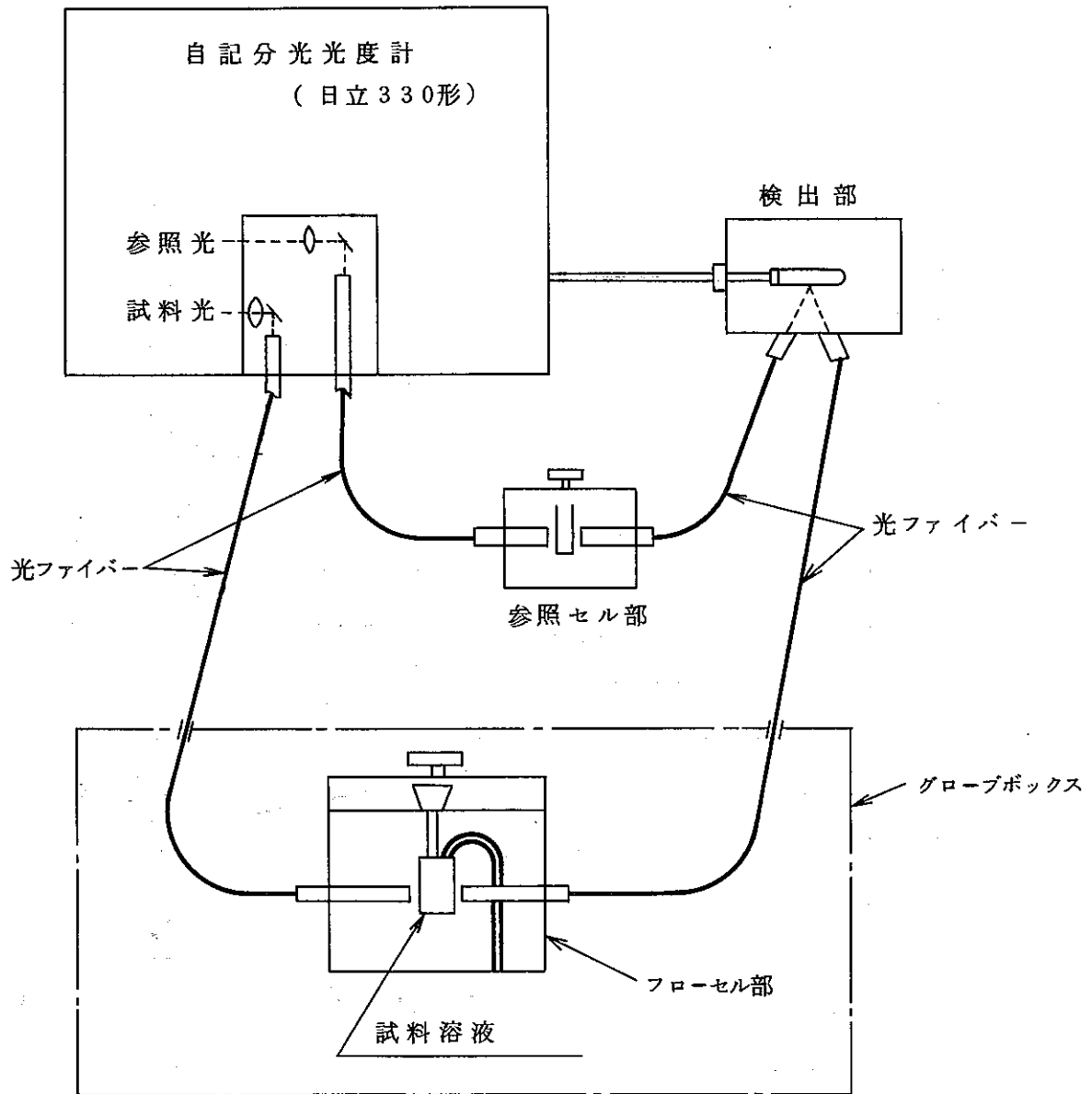


図2-9 フローセル形吸光光度計

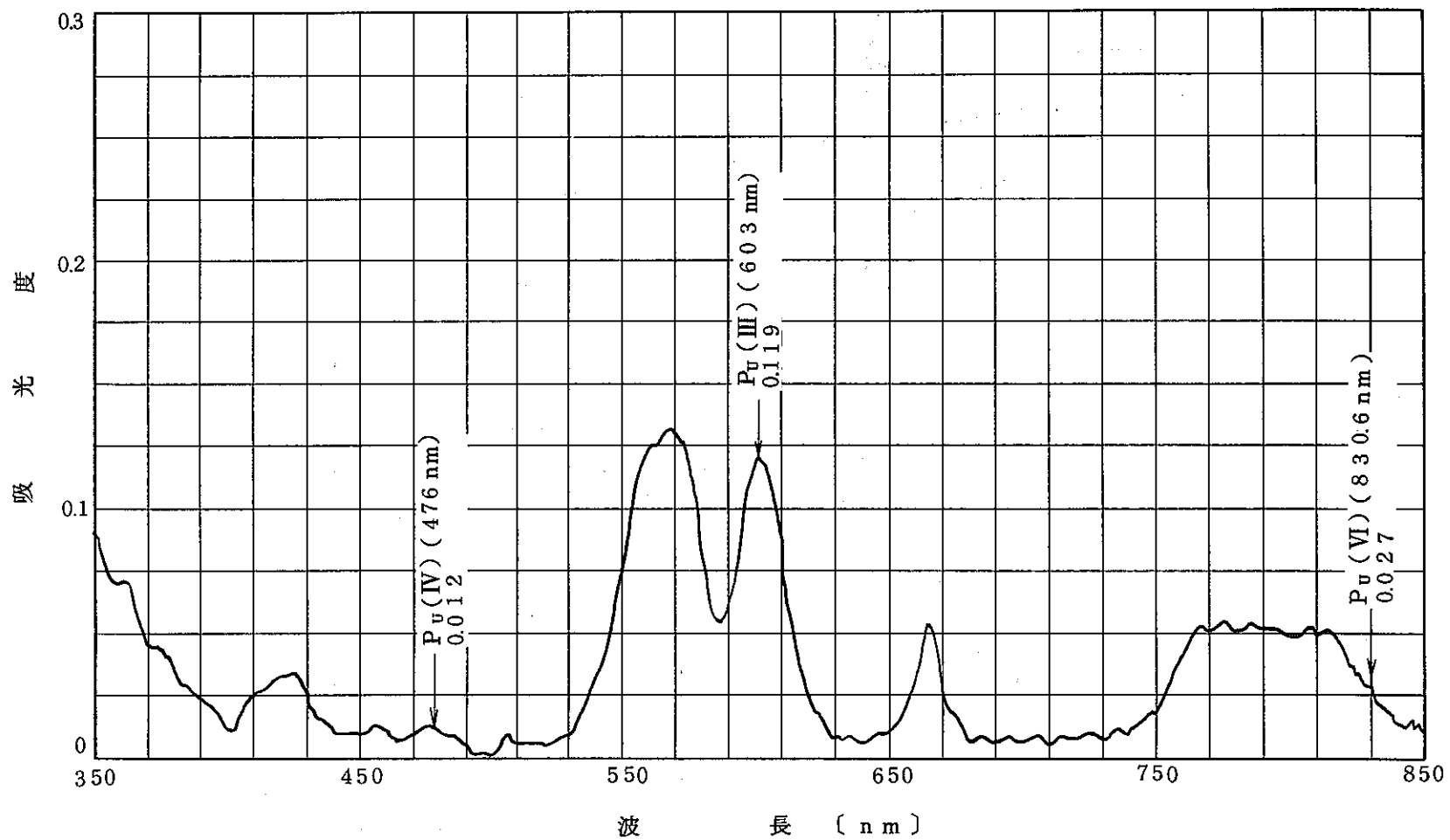


図 2-10 Pu(III) 試料の吸収スペクトル (還元直後)
(0.977 g / ℓ in 0.4M HNO_3)

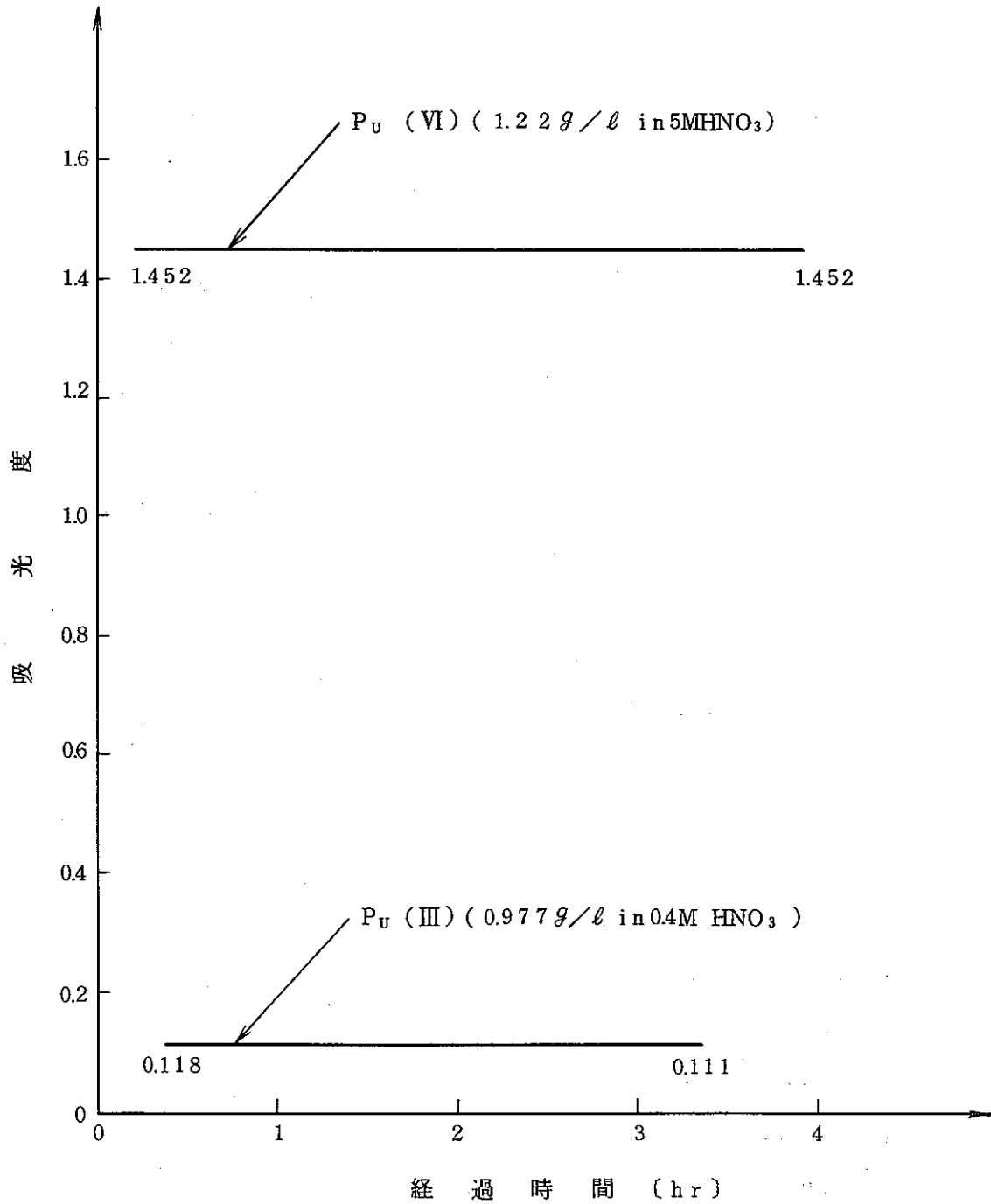


図 2 - 11 $Pu(III)$, $Pu(VI)$ 試料調製後の吸光度の経時変化

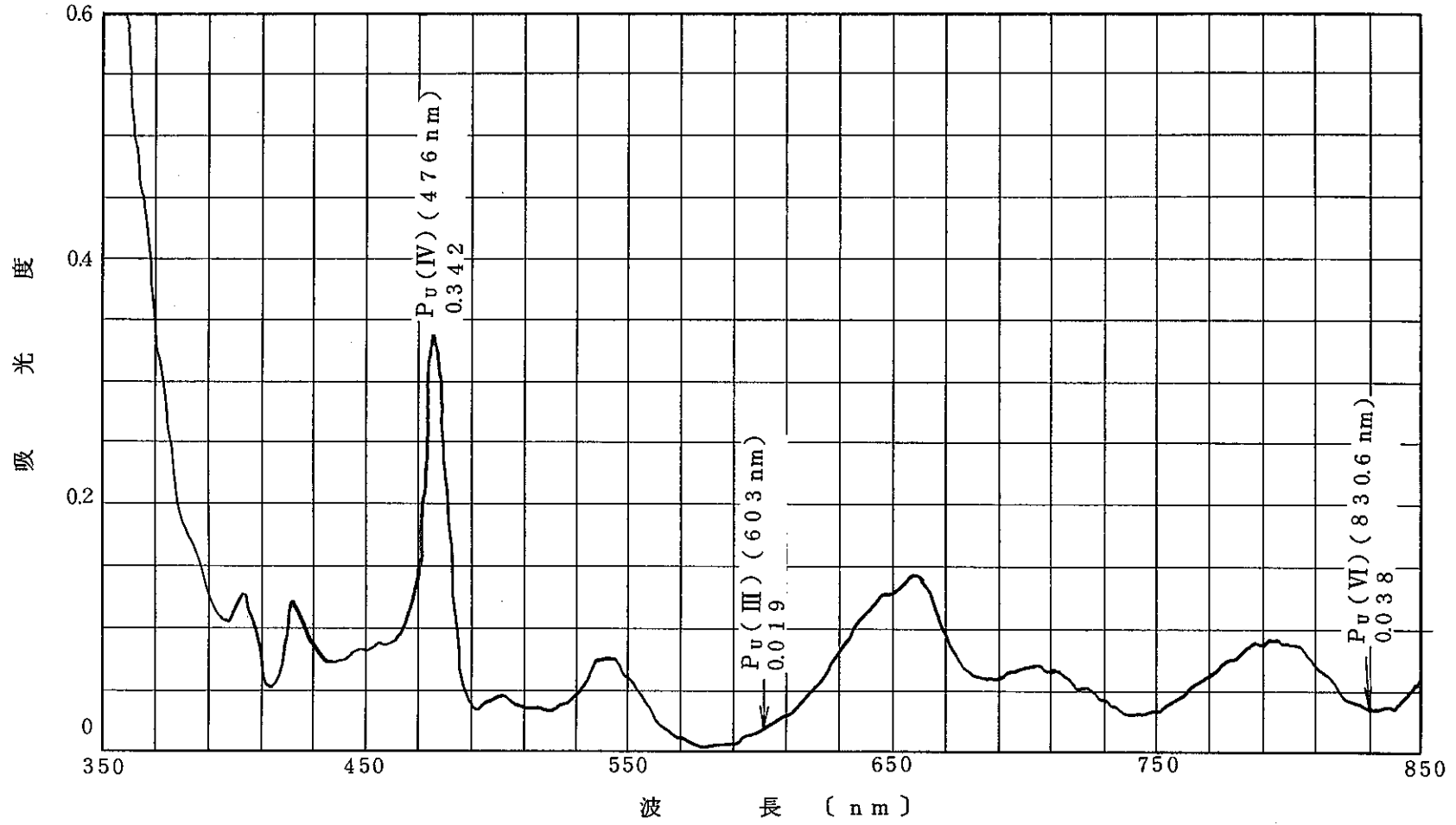


図 2-12 Pu (IV) 試料の吸収スペクトル
(0.977 g/l in 3 M HNO₃)

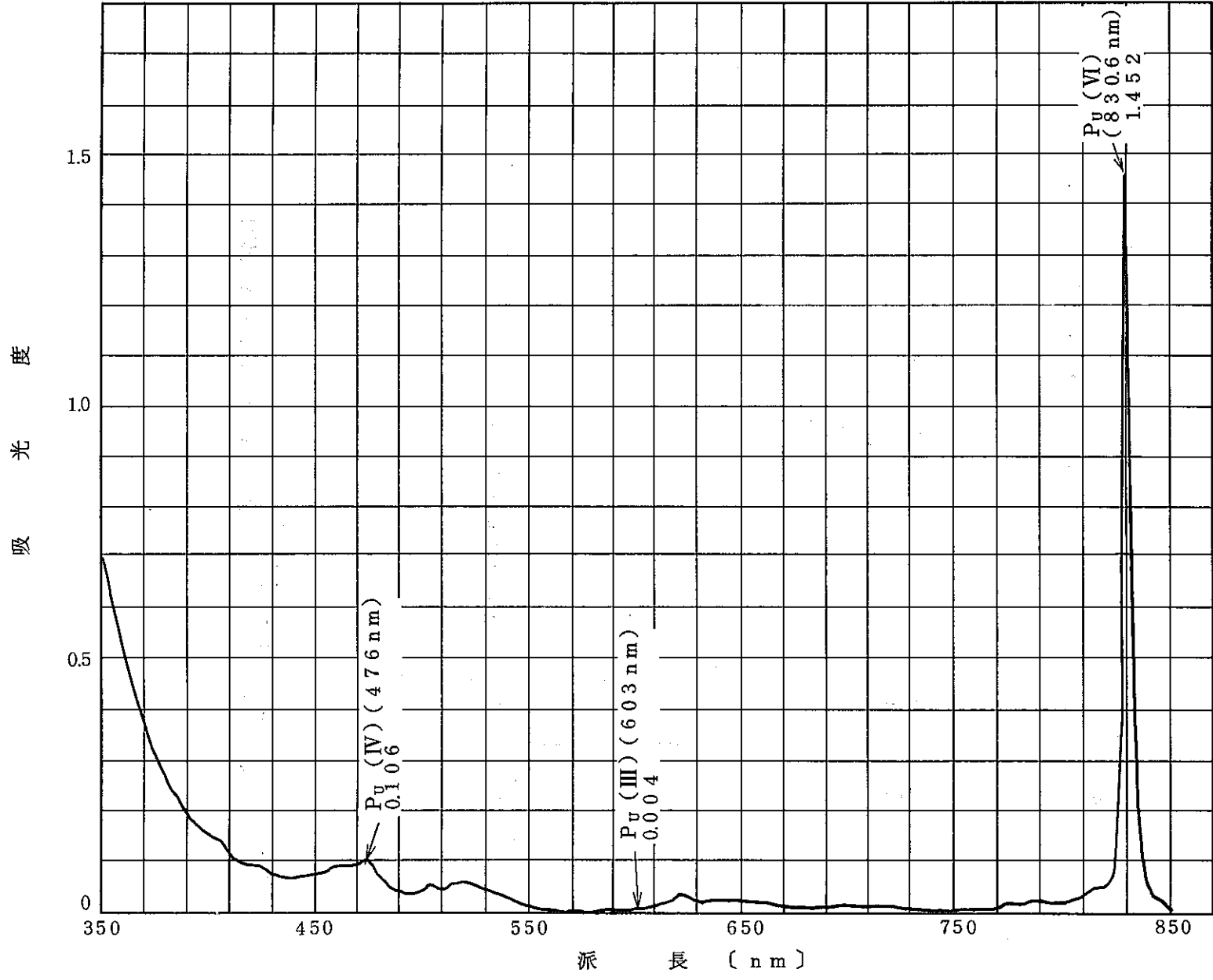


図 2-13 Pu(VI) 試料の吸収スペクトル
(1.22 g/ℓ in 5 M HNO₃)

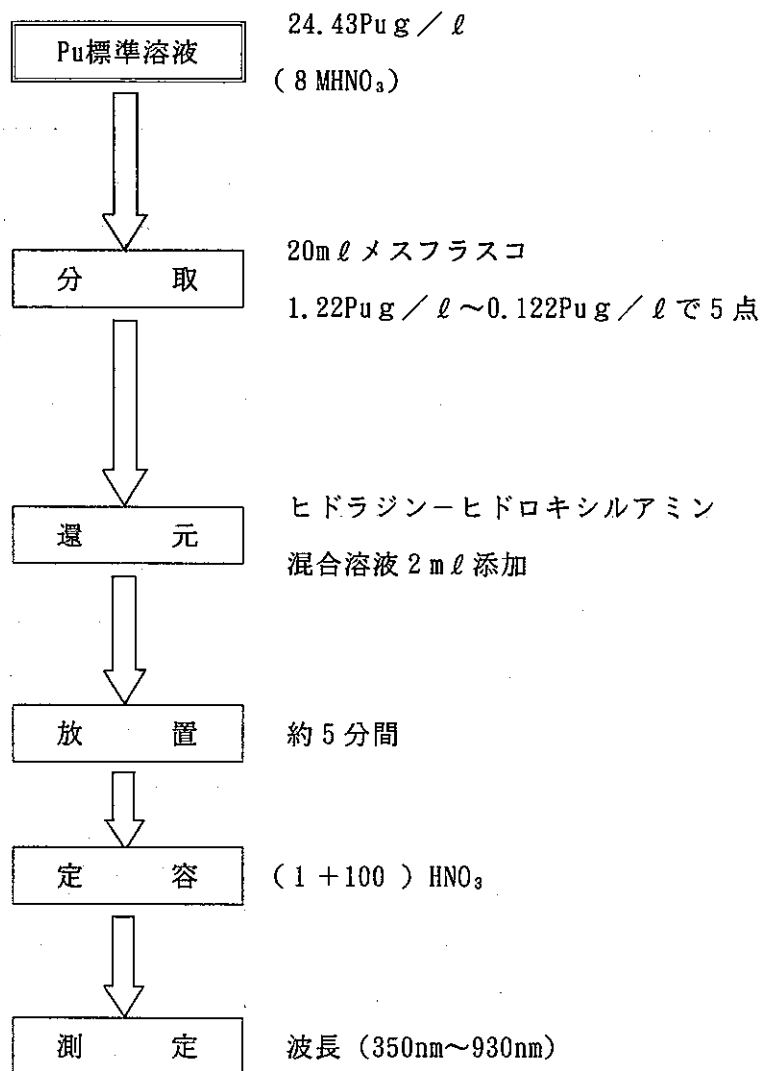


図 2-14 Pu(III) 分析操作手順フローシート
(硝酸ヒドロキシルアミン還元-Pu(III) 直接吸光光度法)

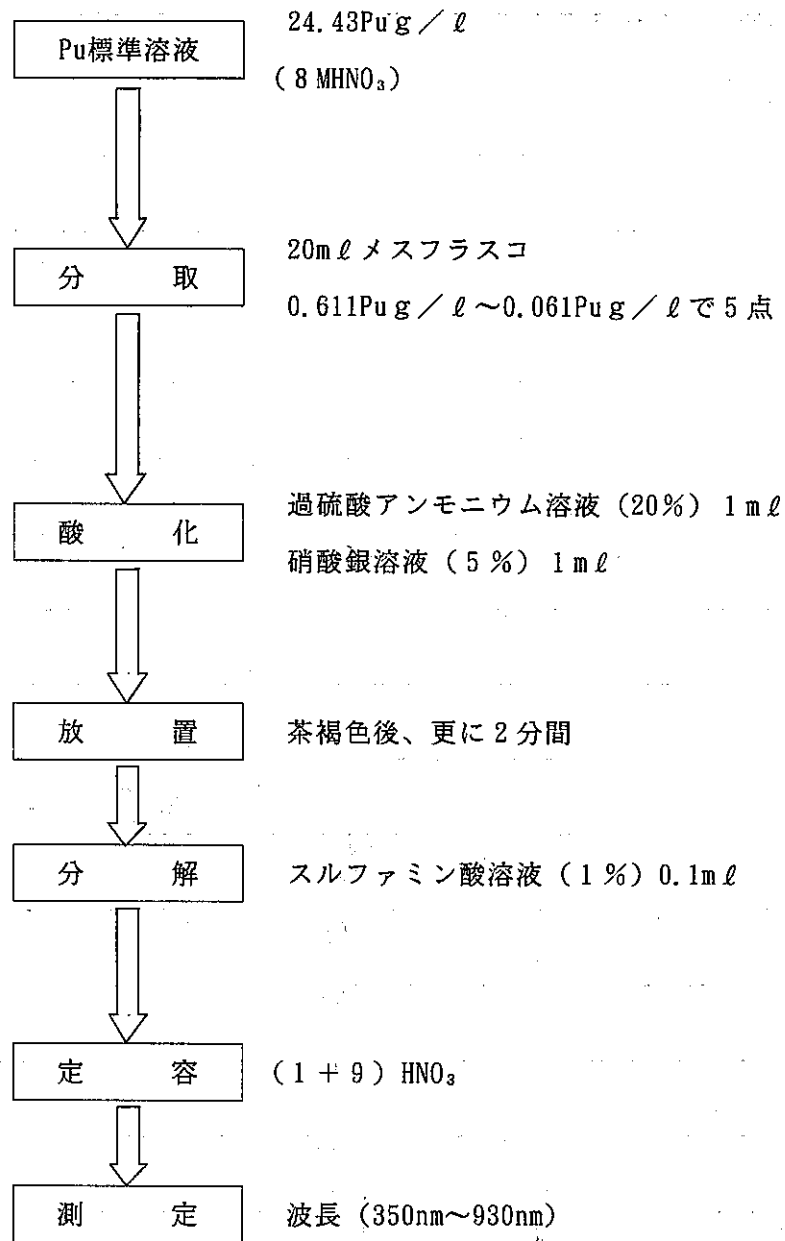


図 2-15 Pu (VI) 分析操作手順フローシート
(過酸化銀酸化-Pu (VI) 直接吸光光度法)

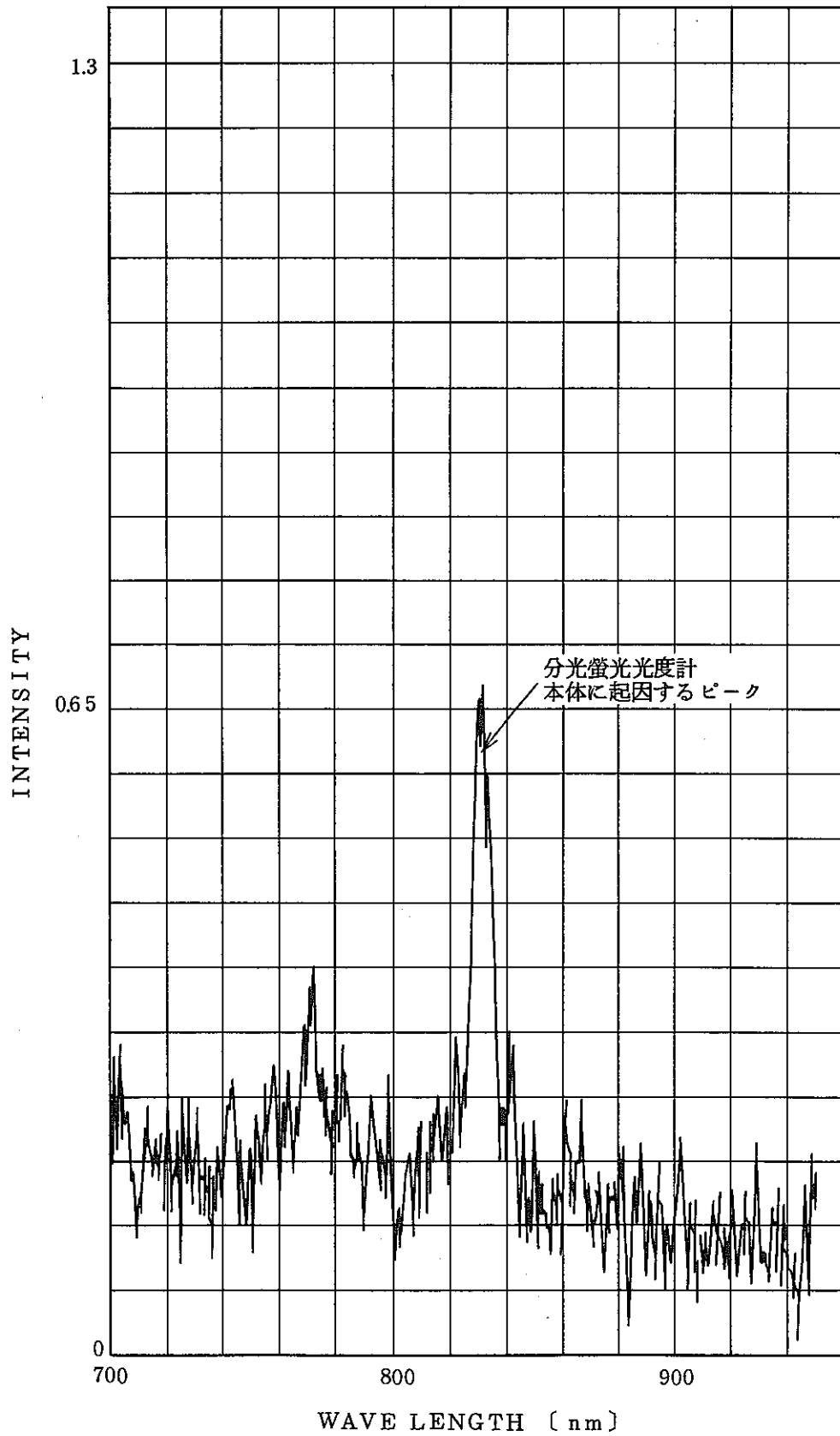


図 3 - 1 励起側シャッター閉状態の測定スペクトル
(光ファイバー等を用いず、850形分光蛍光光度計の
通常使用状態で測定)

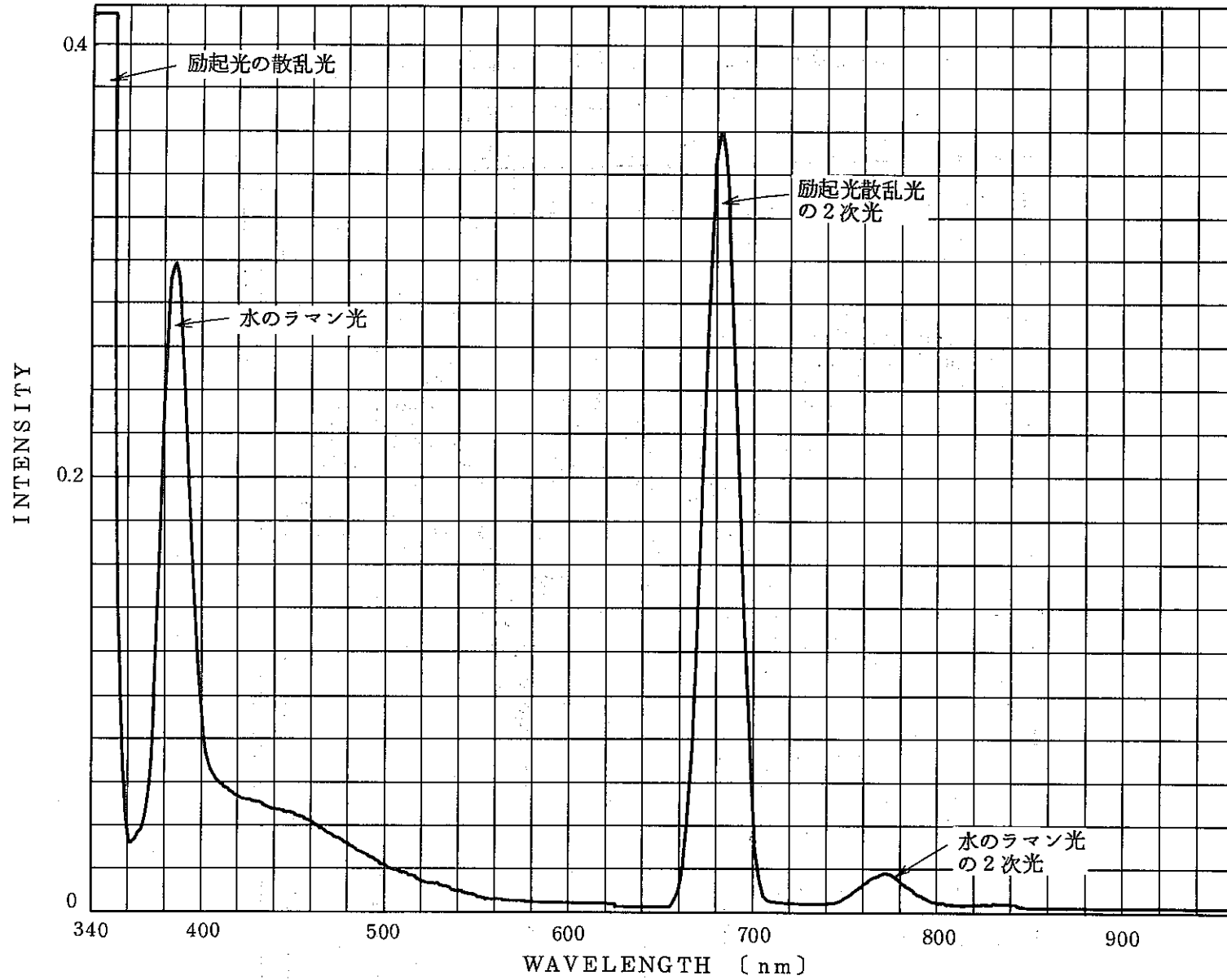


図3-2 Pu(III)試料の測定スペクトル(励起波長340nm)

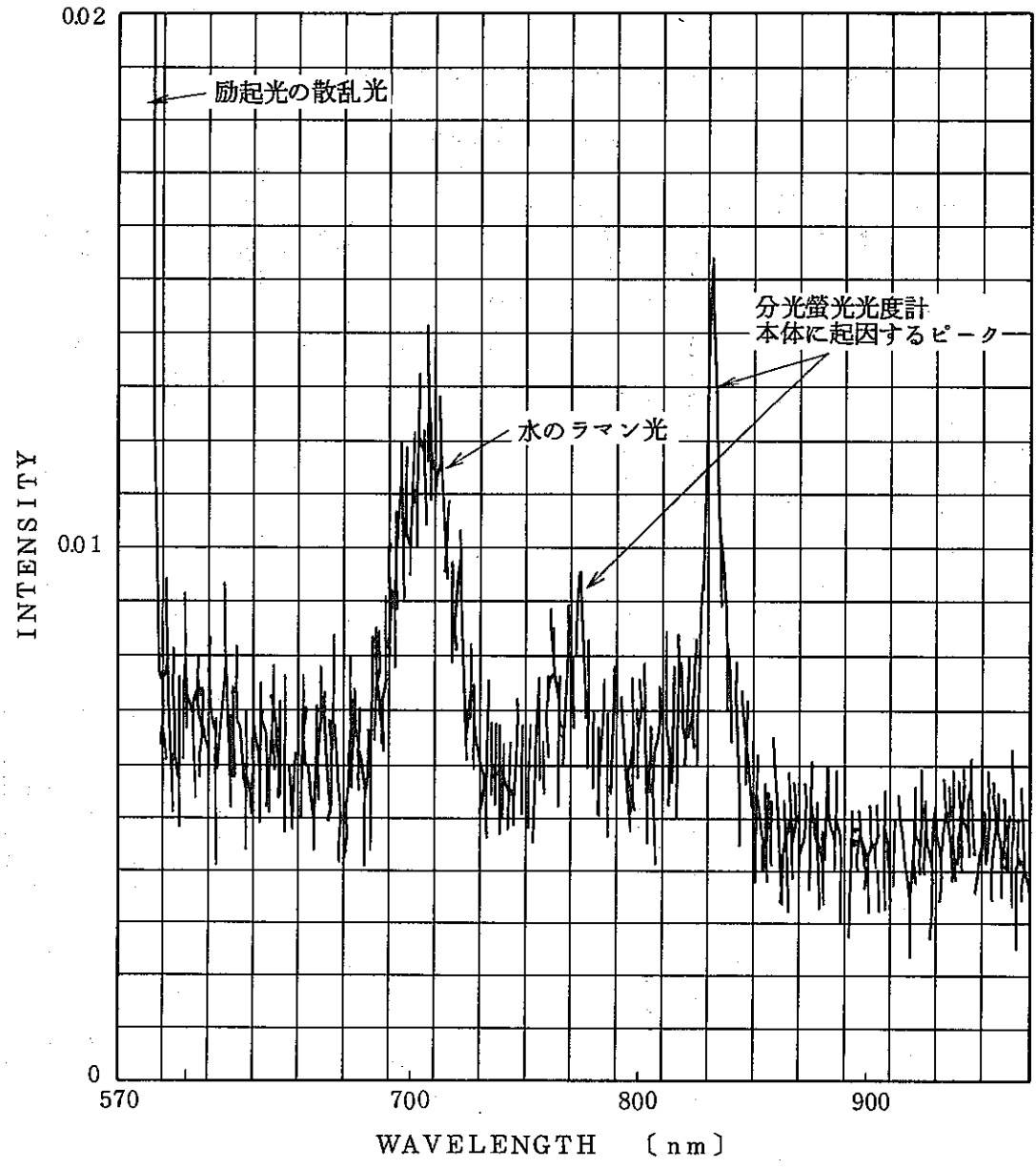


図 3-3 Pu(III) 試料の測定スペクトル (励起波長570nm)

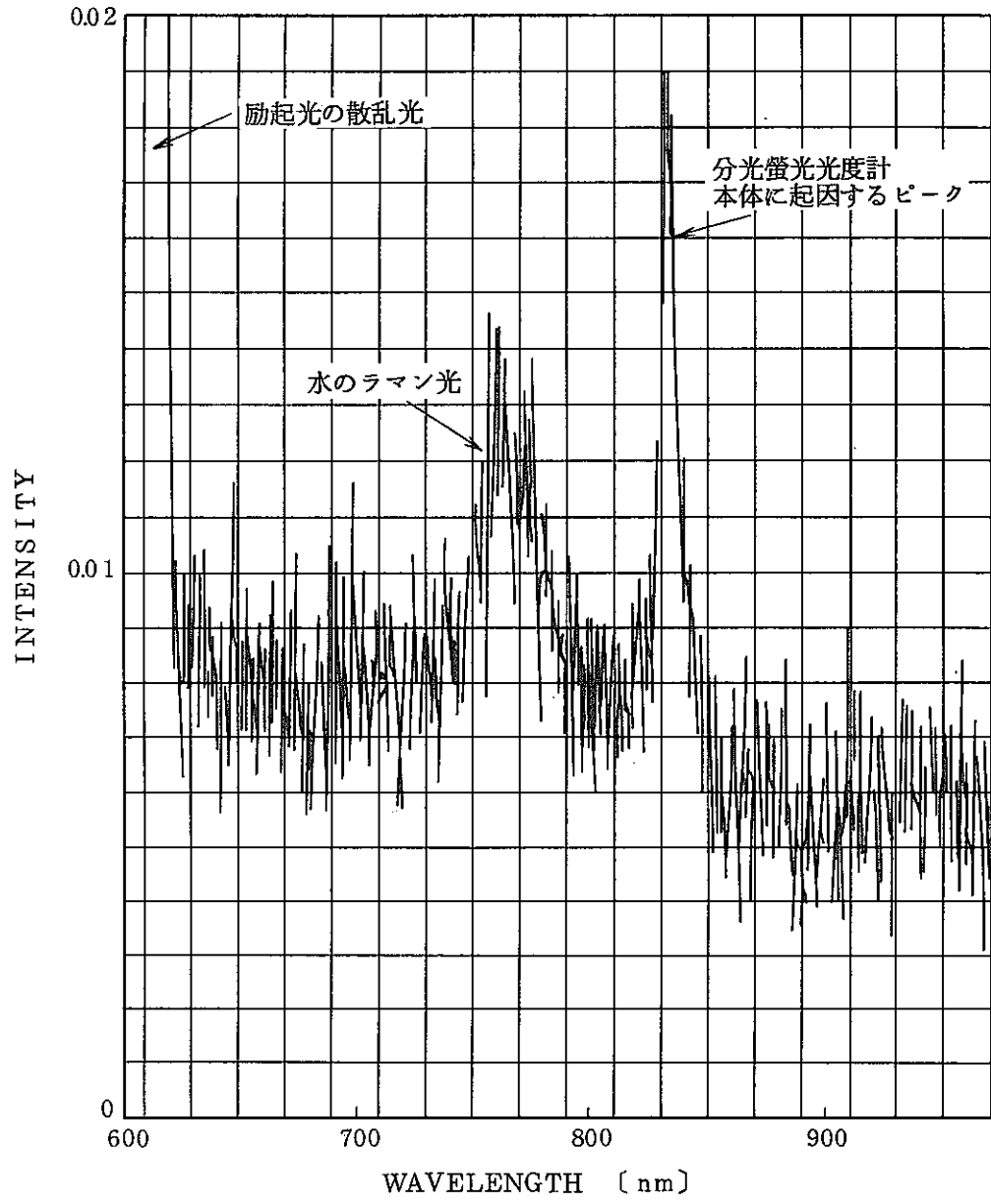


図 3 - 4 Pu (Ⅲ) 試料の測定スペクトル (励起波長603nm)

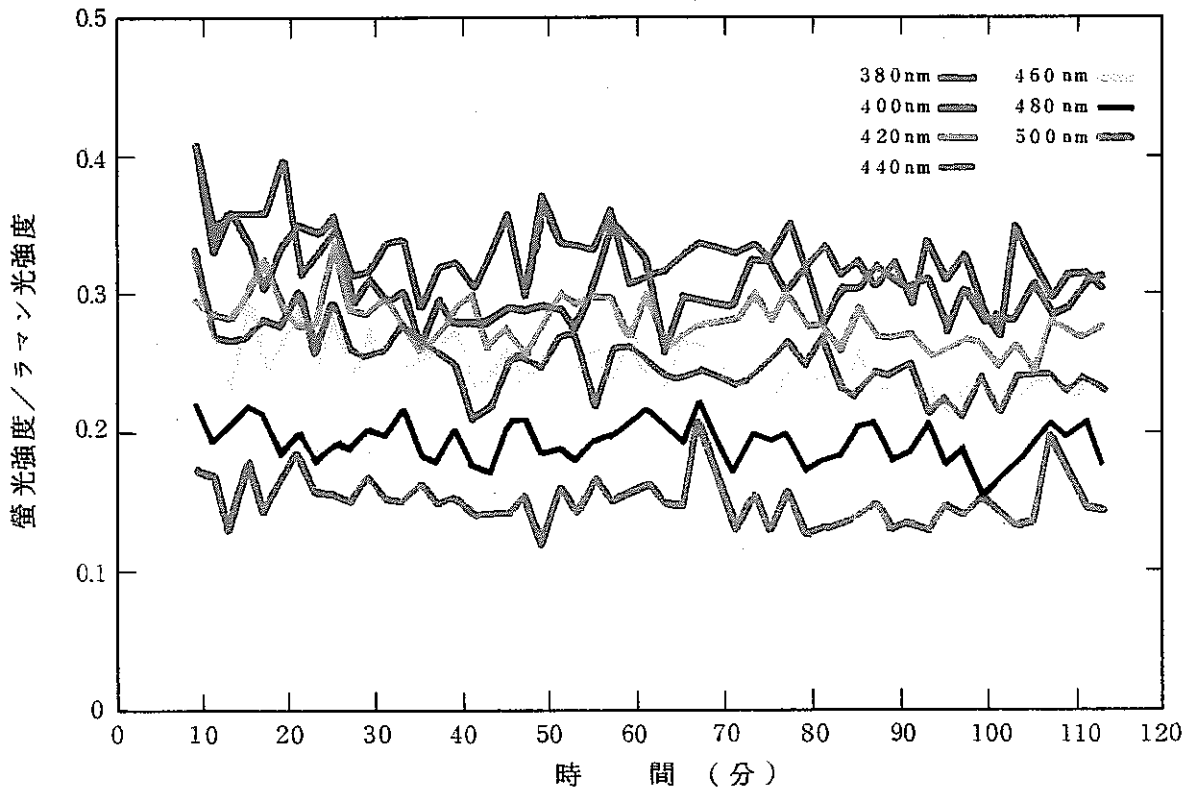
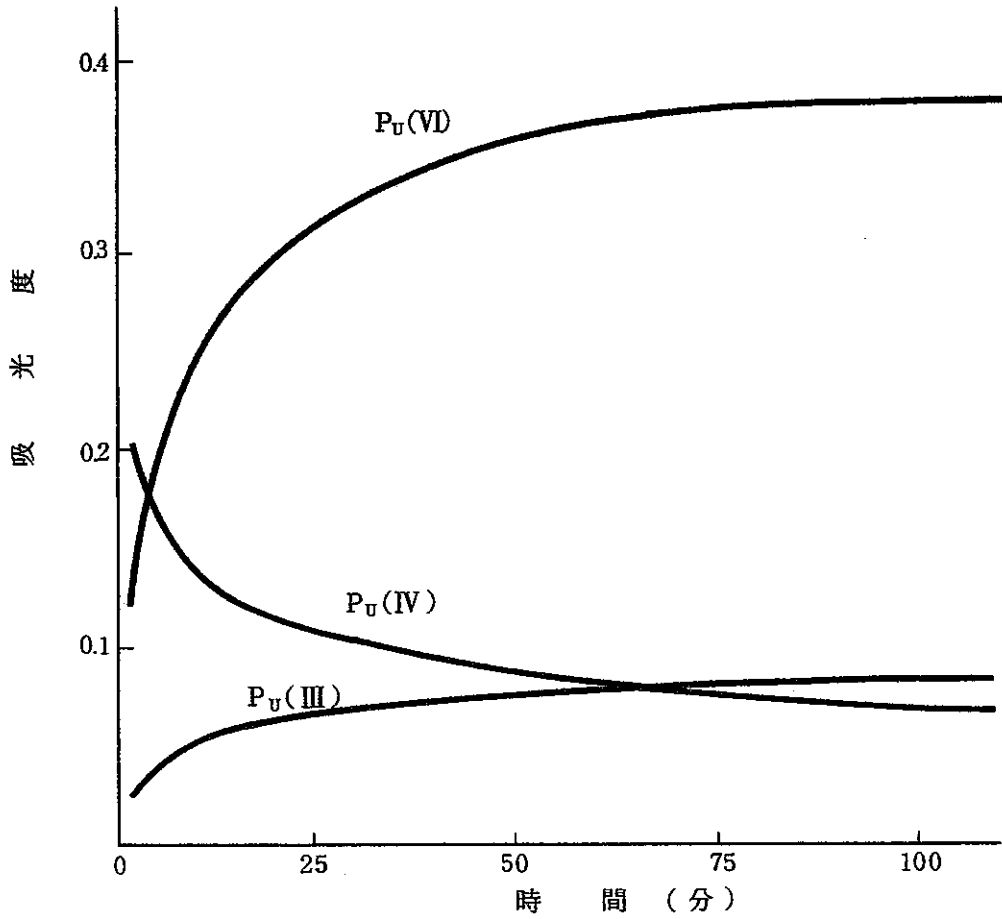


図3-5 不均化反応中の硝酸Puの蛍光強度/ラマン光強度の経時変化

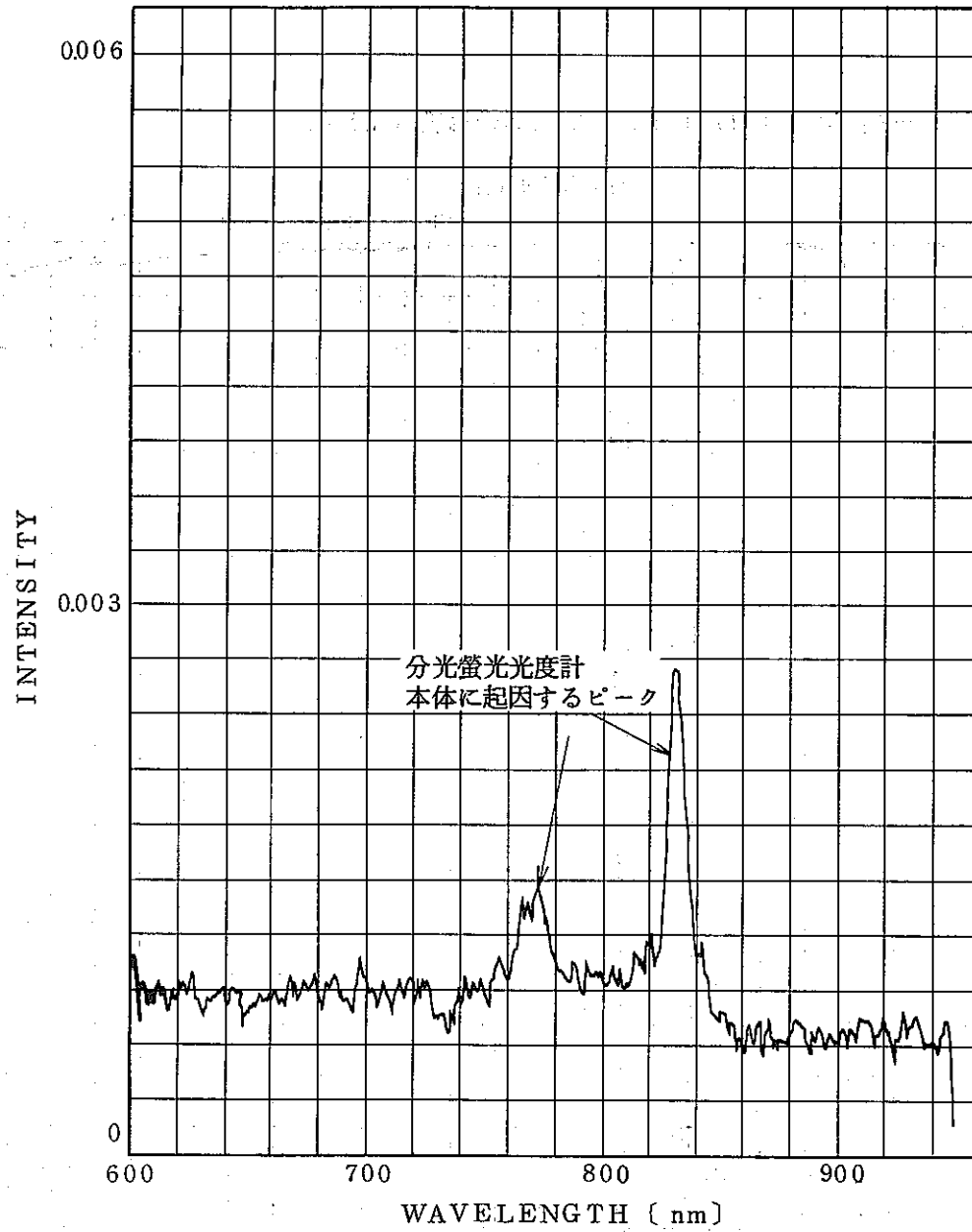


図3-6 励起側シャッター閉状態の測定スペクトル(5回測定の平均)

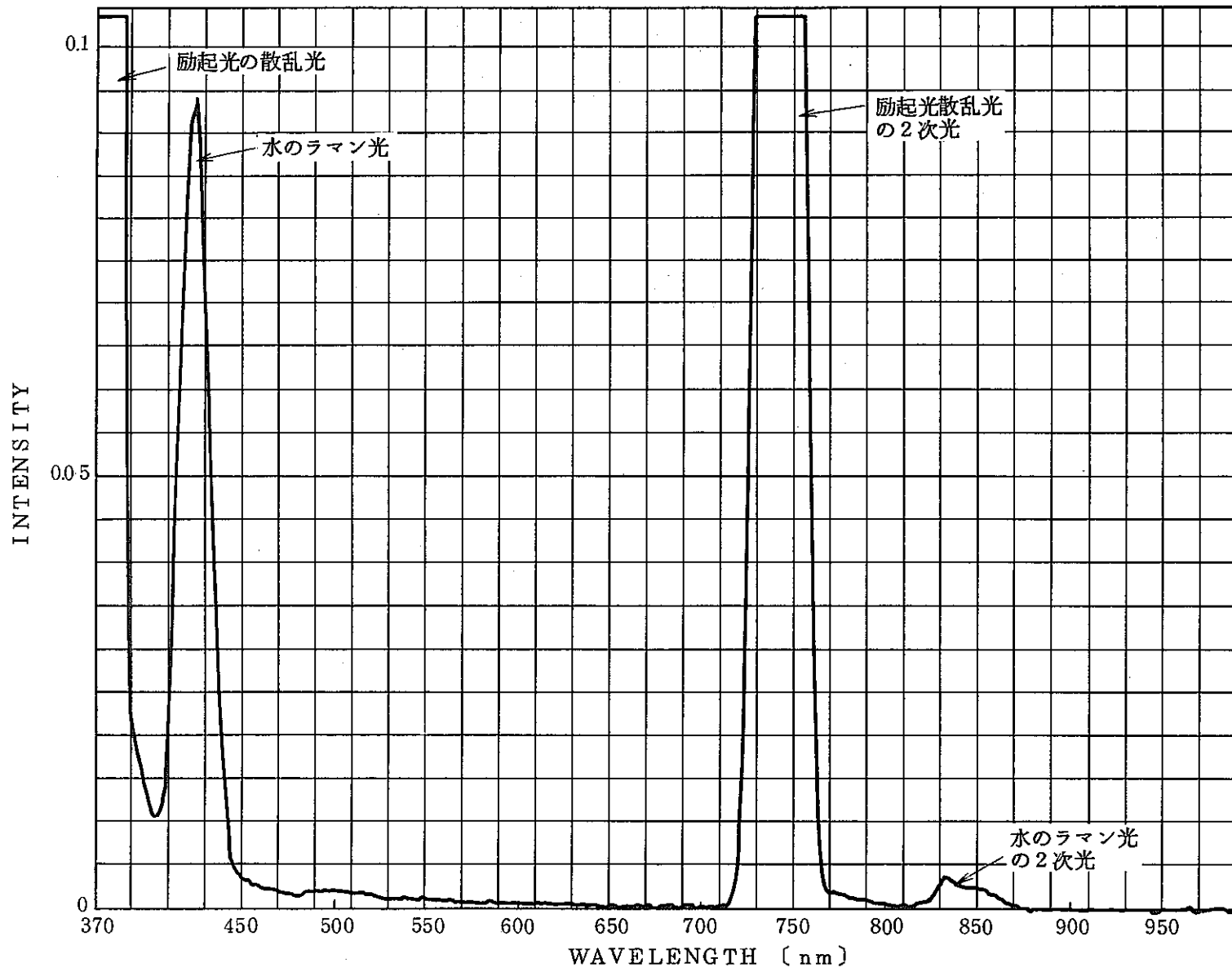


図 3 - 7 Pu (IV) 試料の測定スペクトル (励起波長370nm)

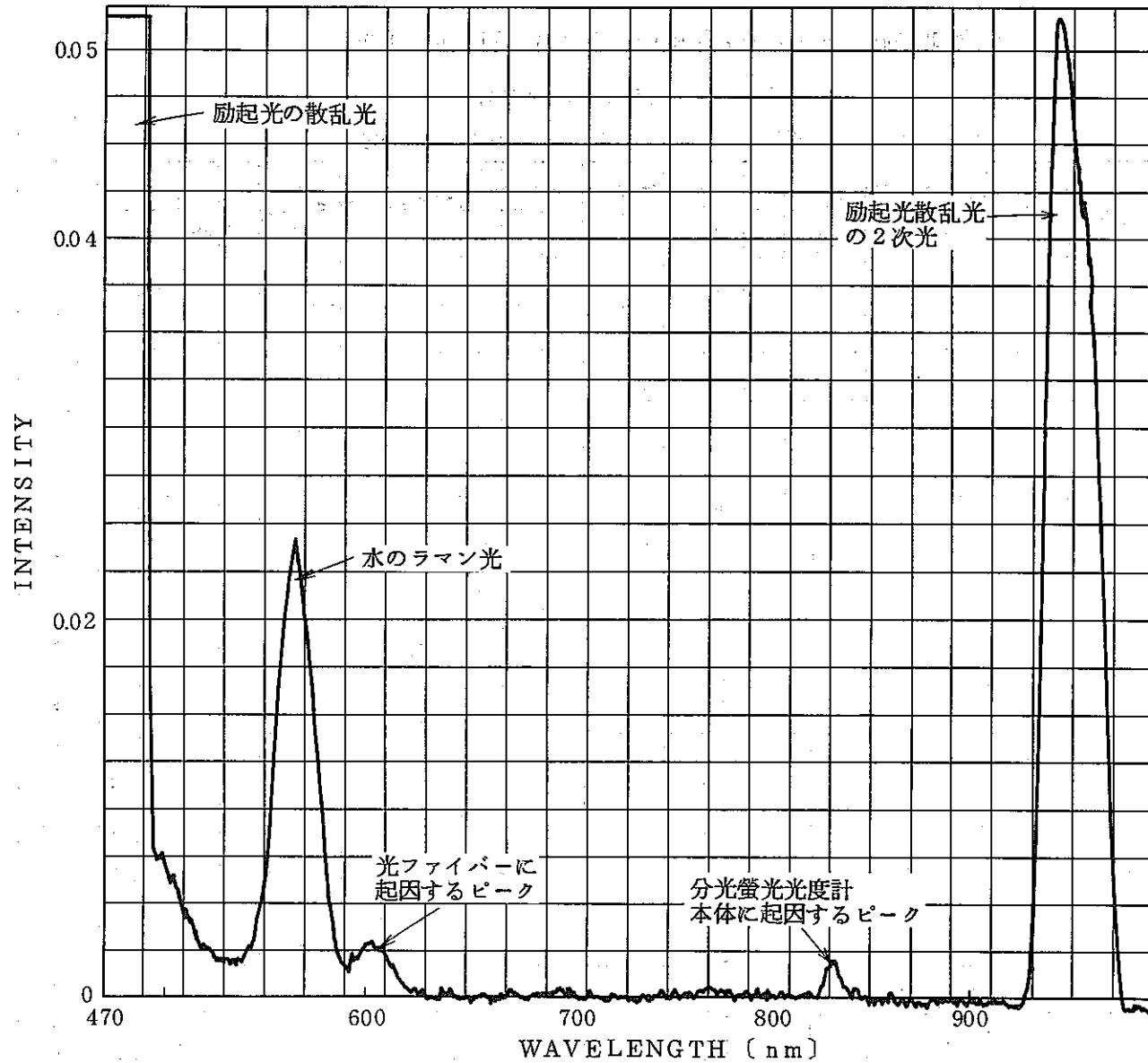


図3-8 Pu(IV) 試料の測定スペクトル (励起波長476nm)

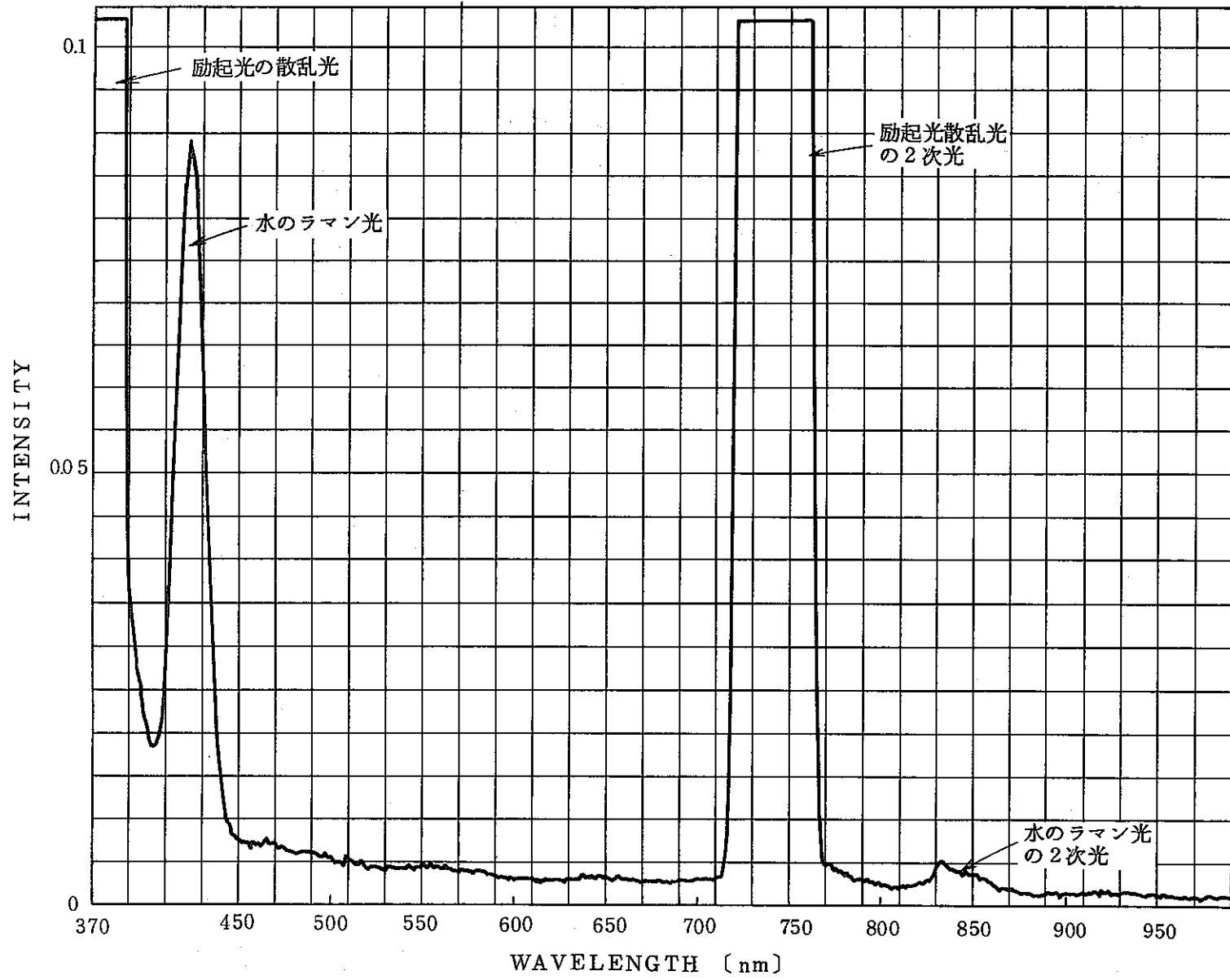


図3-9 Pu(VI) 試料の測定スペクトル (励起波長370nm)

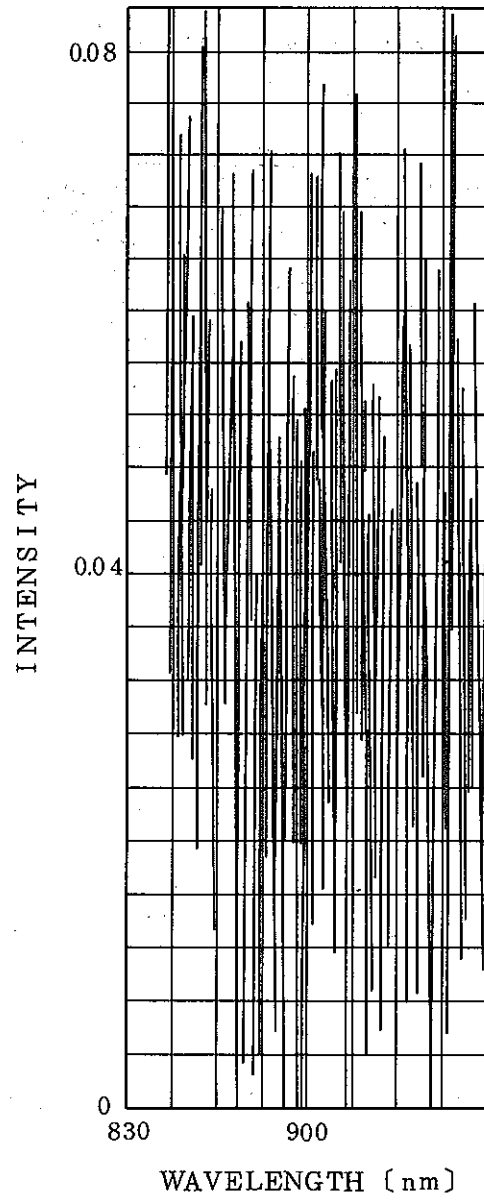


図 3 - 10 Pu (VI) 試料の測定スペクトル (励起波長830.6nm)

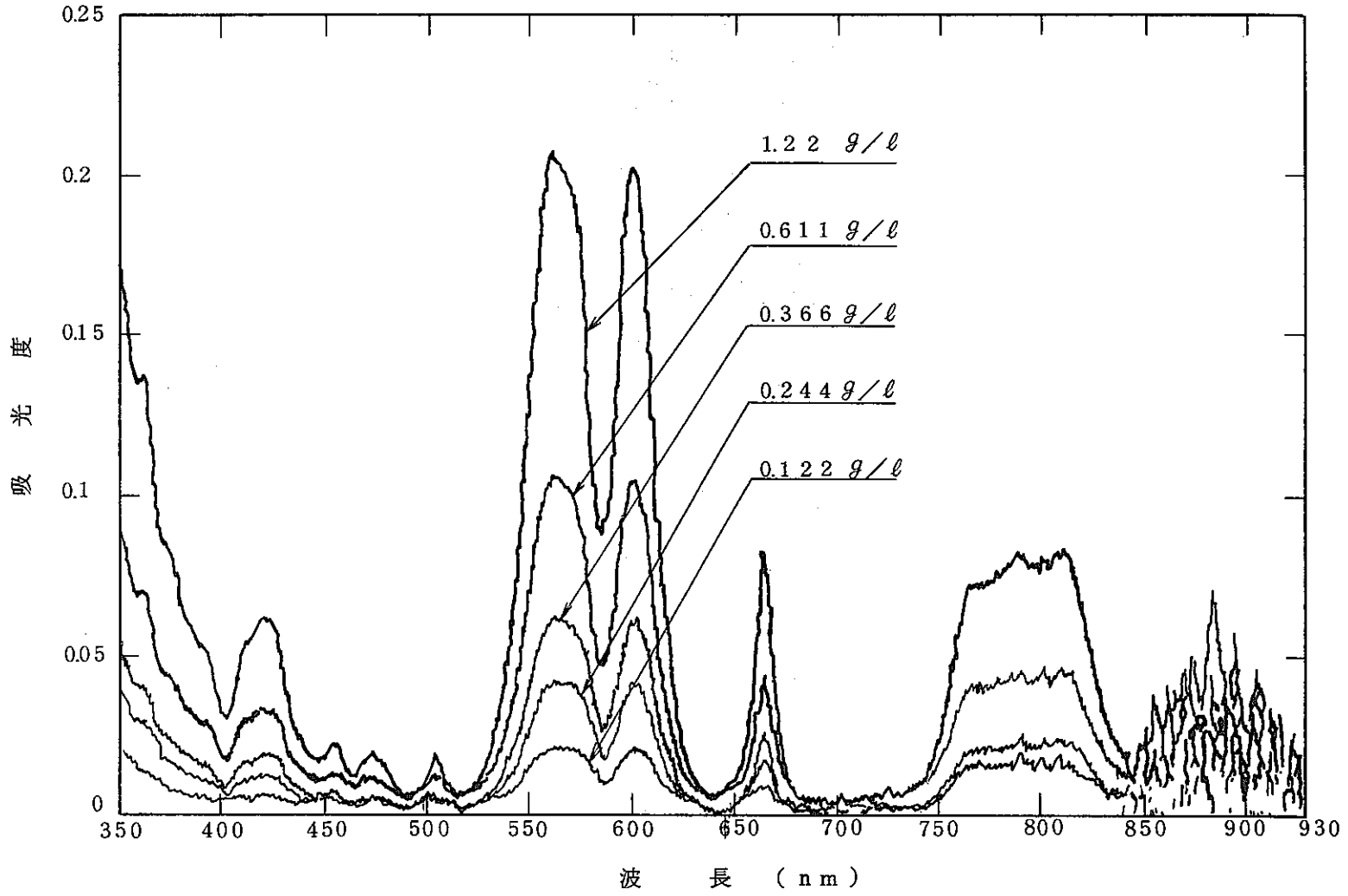


図3-11 Pu(III)の吸収スペクトル

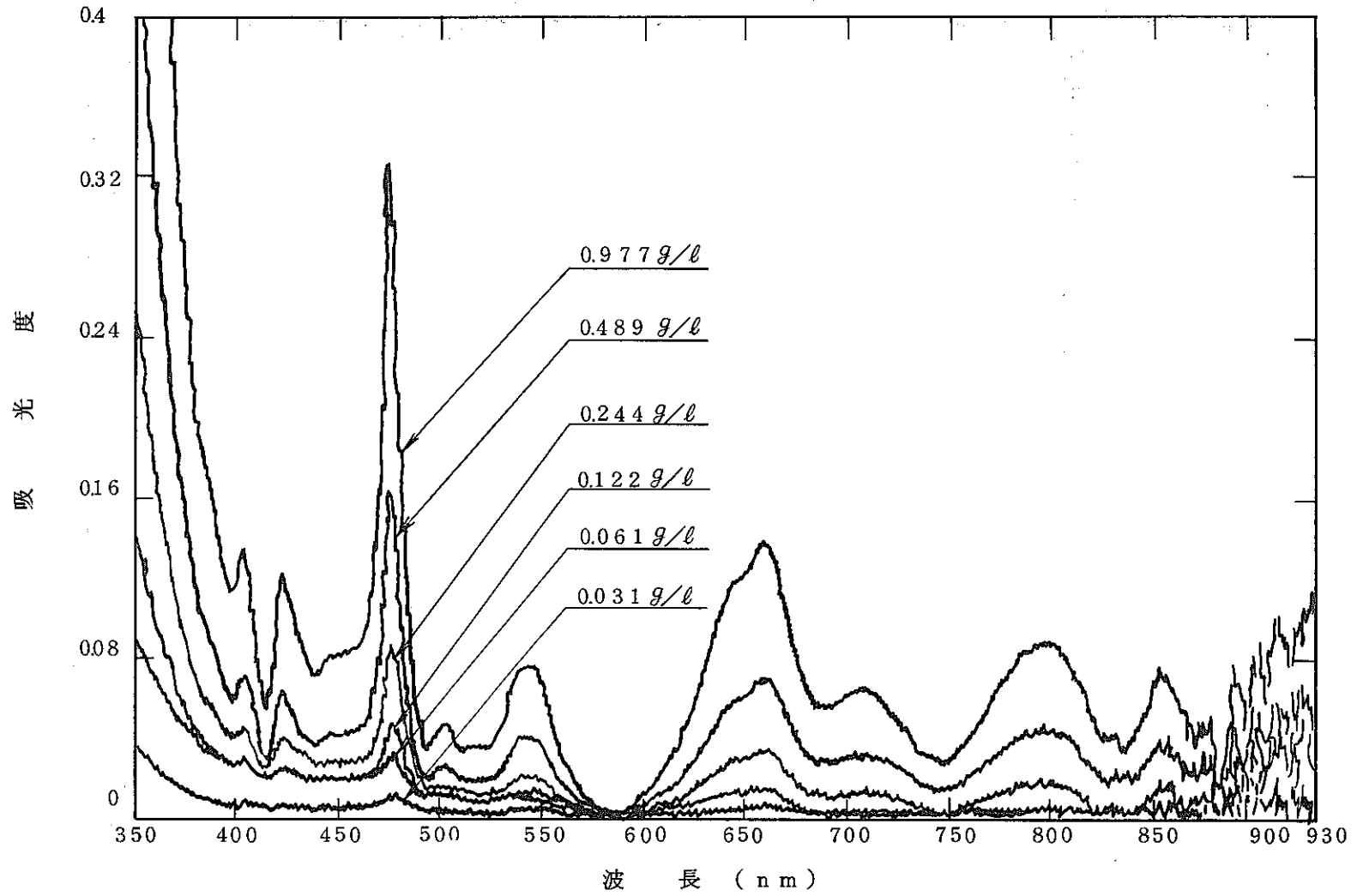


図3-12 Pu(IV)の吸収スペクトル

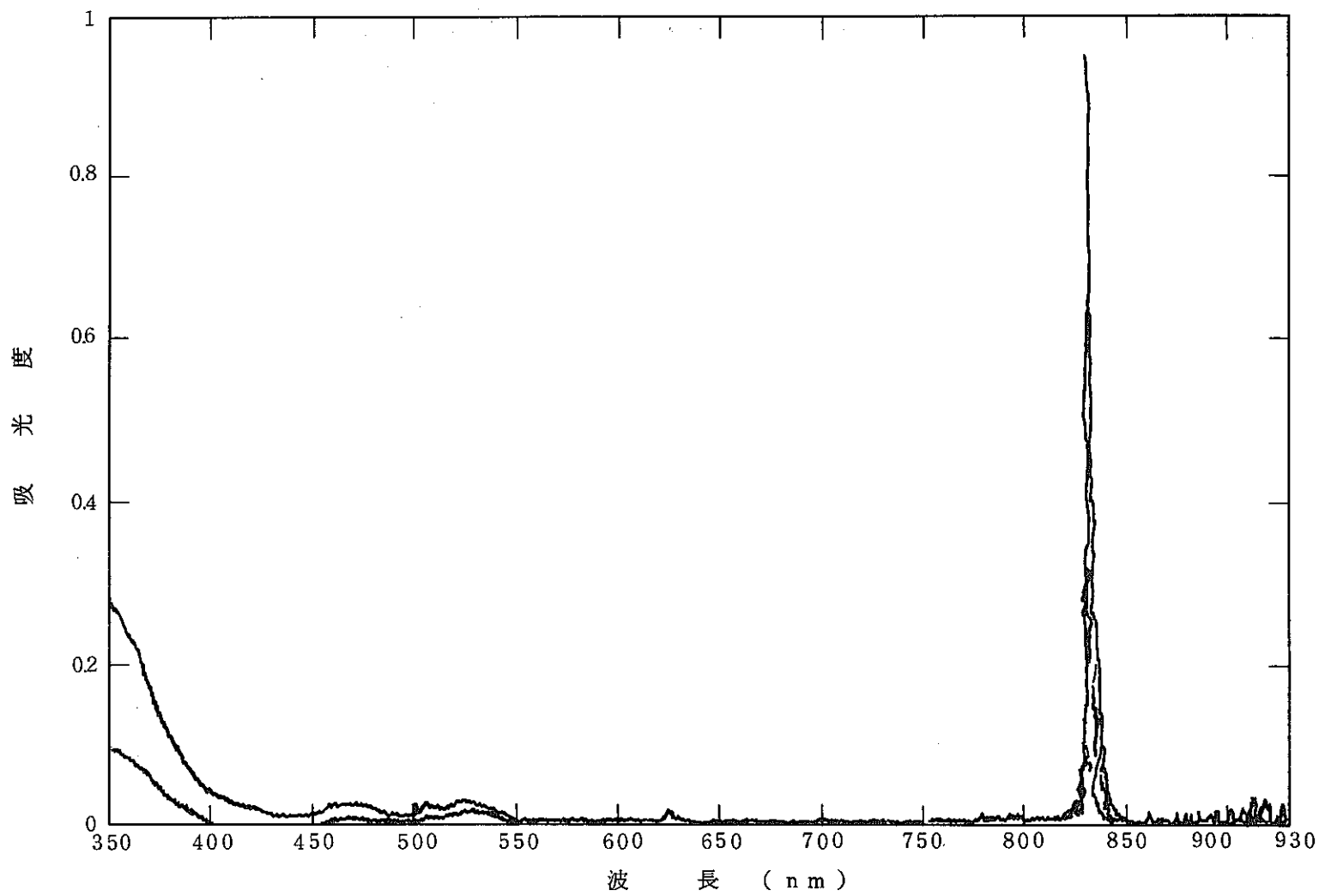


図3-13 Pu(VI)の吸収スペクトル

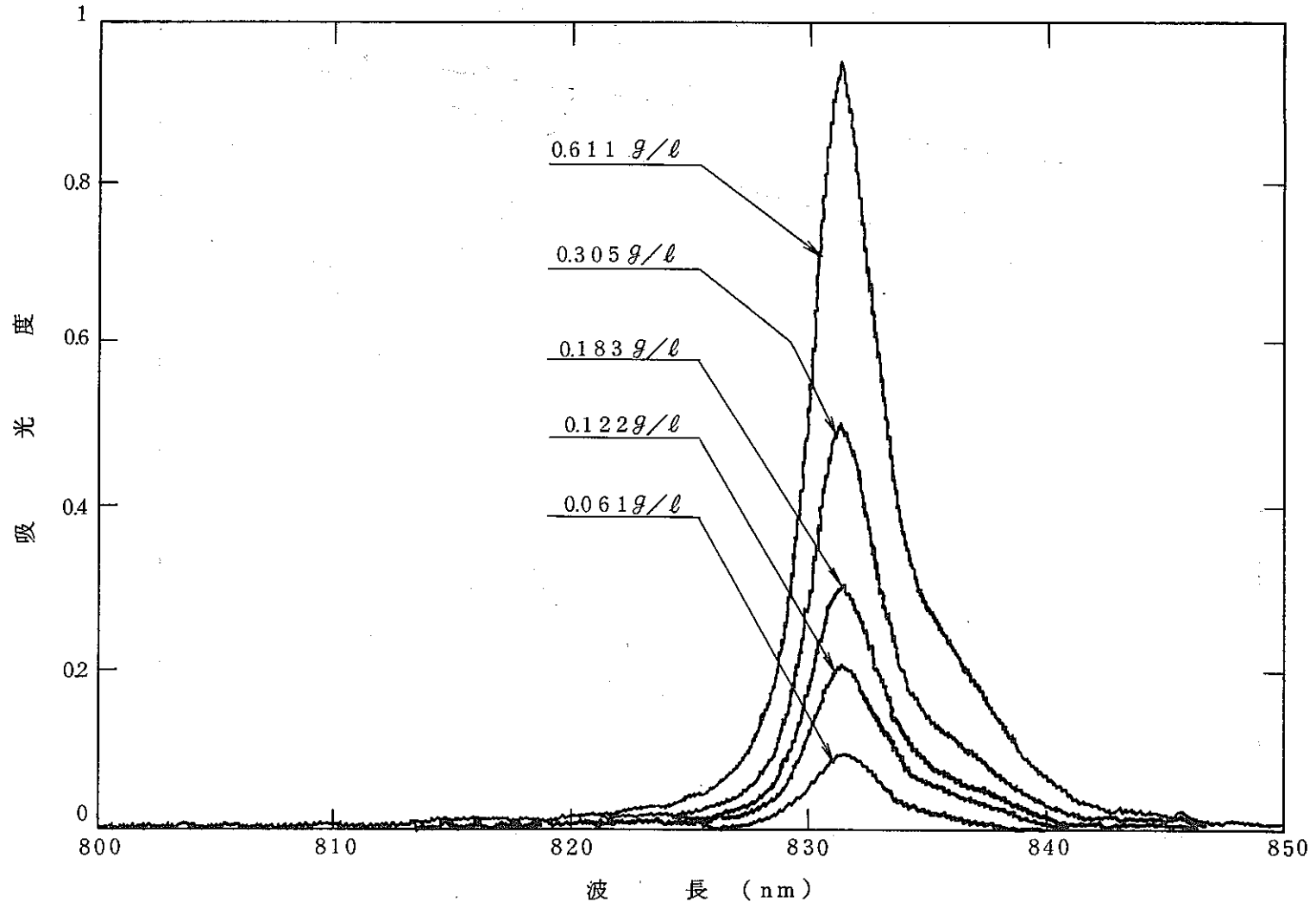


図 3-14 Pu (VI) の吸収スペクトル (拡大図)

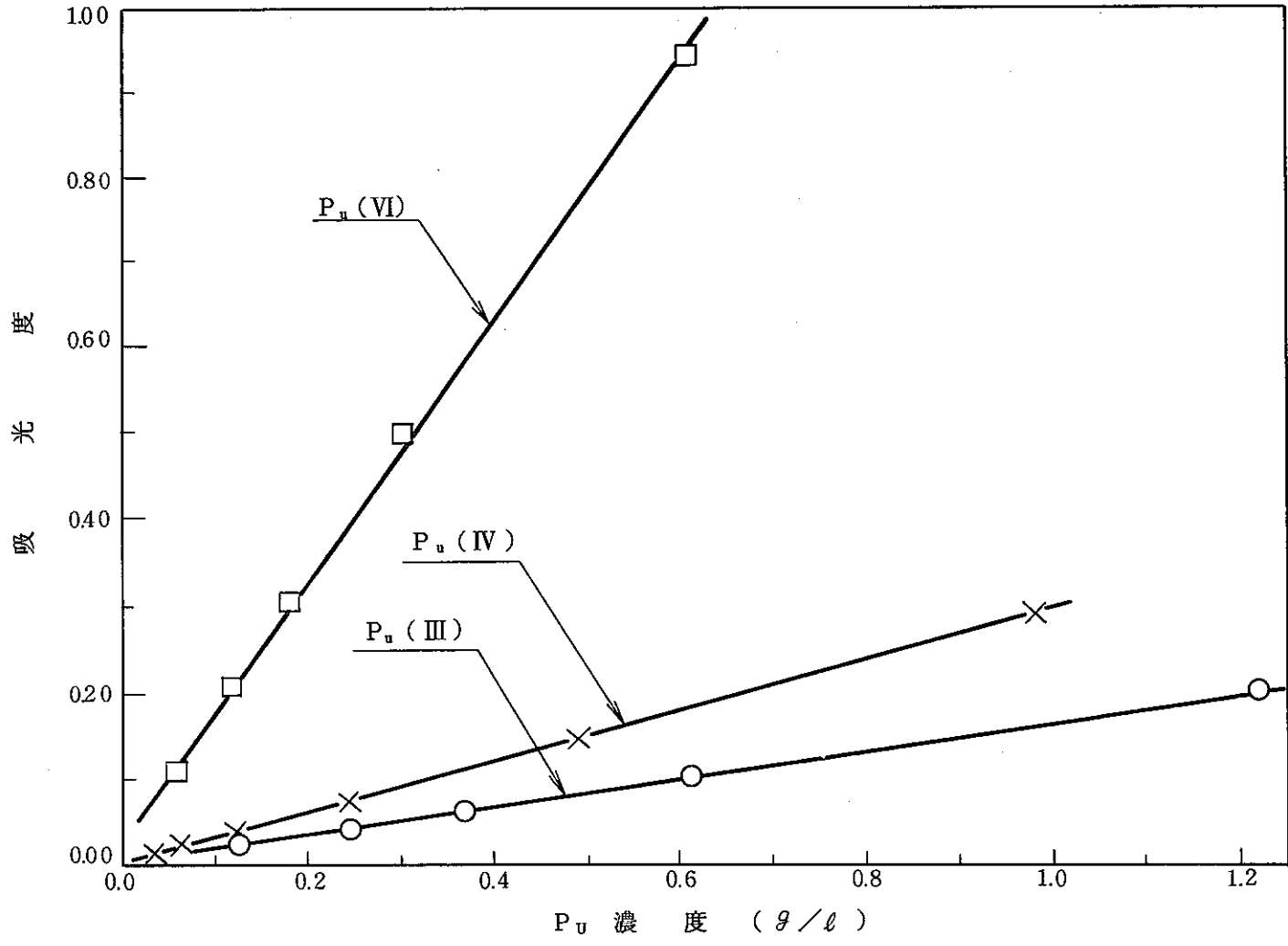


図 3-15 吸光分析によるPuの検量線

Appendix I

プルトニウム標準試料 (SRM-946) の同位体組成を、以下に示す。

同位体	同位体比 ※	
	At %	wt %
²³⁸ Pu	0.247 ± 0.007	0.246
²³⁹ Pu	83.128 ± 0.015	83.052
²⁴⁰ Pu	12.069 ± 0.015	12.109
²⁴¹ Pu	3.991 ± 0.005	4.021
²⁴² Pu	0.565 ± 0.003	0.572

※ …………… 1971, 10, 19現在の表示値

平均原子量 = 239.268

Appendix II

吸光度 E 及び吸光分析法の検出限界の計算による求め方を以下に示す。

1. 吸光度 E の求め方

ランバート=ベールの法則より下記の式を用いて計算する。

$$E = \epsilon c \ell \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\left(\begin{array}{l} \epsilon : \text{モル吸光係数 (mol}^{-1}, \text{cm}^{-1}) \\ c : \text{濃度 (10mg} / \ell = \frac{0.01}{\text{原子量}} \text{ mol} / \ell) \\ \ell : \text{セルの光路長 (1 cm)} \end{array} \right)$$

2. 吸光分析法の検出限界の求め方

測定機器の吸光度のノイズレベル（試料セルを空状態とした場合の吸光度検出値）を 1 万分の 1 とし、検出限界を S/N 比が 2 になる時とすると(1)式より検出限界となる濃度 C_L は、

$$C_L = \frac{E}{\epsilon \ell} = \frac{2 \times 10^{-4}}{\epsilon \ell} \quad \dots\dots\dots (2)$$

例えば、U (VI) の場合 ($\epsilon = 8$)，光路長 1 cm のセルを用いるとすると、

$$C_L = \frac{2 \times 10^{-4}}{8 \times 1} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ (mol} / \ell) \approx 6.0 \text{ (mg} / \ell)$$

となる。

Appendix III

透過光スペクトルから吸収スペクトルに換算し、検出限界を求める方法を以下に示す。

1. 吸収スペクトルの求め方

今、「試料」をPu(IV)溶液0.977g/l(3モル硝酸溶液)、「参照」を3モル硝酸溶液とすると、実測値として得られる吸収スペクトル(すなわち、透過光強度のスペクトル)は、それぞれ図AIII-1, 図AIII-2に示す様なスペクトルである。この実測値から吸光度A(w)を求める式は次式となる。

$$A(w) = \log_{10} \left[\frac{I_R(w)}{I_S(w)} \right] \dots\dots\dots (1)$$

- | | | |
|---|--|---|
| [| A(w) : 波長w(nm) での吸光度 |] |
| | I _R (w) : 波長w(nm) での「参照」の測定値
(透過光強度) | |
| | I _S (w) : 波長w(nm) での「試料」の測定値
(透過光強度) | |

(1)式を用いて図AIII-1, 図AIII-2のデータから、Pu(IV)吸光度を求めると、図AIII-3のような結果が得られる。

2. 検出限界の求め方⁴⁾

吸光分析法においては、求めようとする物質の濃度 C と測定される吸光強度 I の間には、濃度の低い場合直線的な関係がある。この関係を

$$I = a \cdot C \quad \dots\dots\dots (2)$$

で表し、グラフ化したものが検量線である。

検出限界は目的物質の検出できる最小の濃度 C_L であり、その値は吸光分析法において十分な確からしさを測定できる吸光強度の最小値 I_L によってきまる。

I_L は、

$$I_L = \bar{I}_b + K S_b \quad \dots\dots\dots (3)$$

で与えられる。ここで \bar{I}_b はブランク値 I_b の平均値、 S_b は I_b の標準偏差、 K は I_L に対して希望する信頼水準に応じて選ばれた定数であり、値としては 2 または 3 がよく用いられる。今回は、 $K = 2$ とした。ここでブランク値とは、分析の目的物質を全く含まず、かつその組成が目的物質を含まない以外は分析しようとする試料と事実上等しいような試料を用いて測定した吸光強度である。

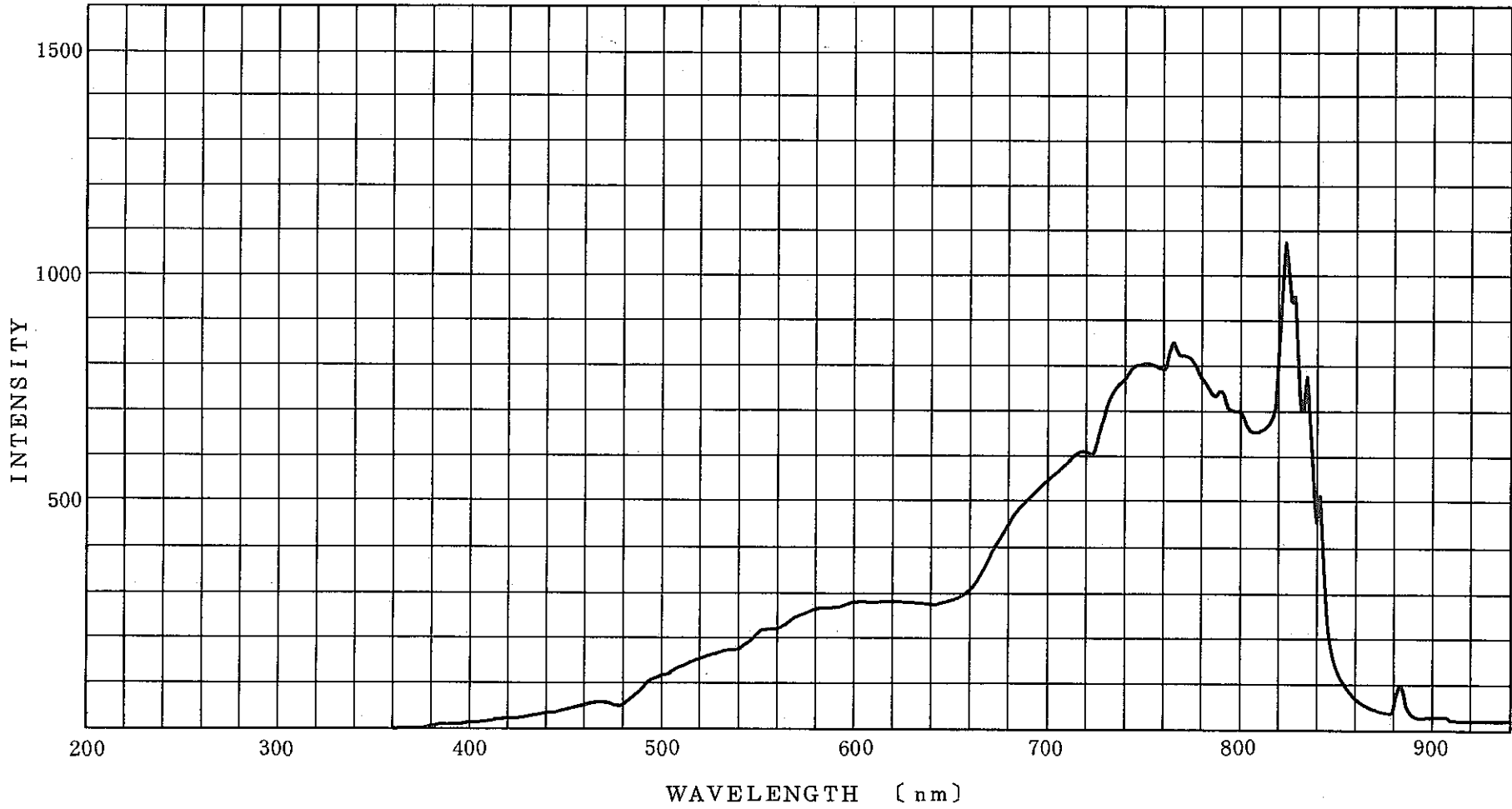
従って(2)、(3)式より検出限界 C_L は、

$$C_L = \frac{I_L - \bar{I}_b}{a} = \frac{K S_b}{a} = \frac{2 S_b}{a} \quad \dots\dots\dots (4)$$

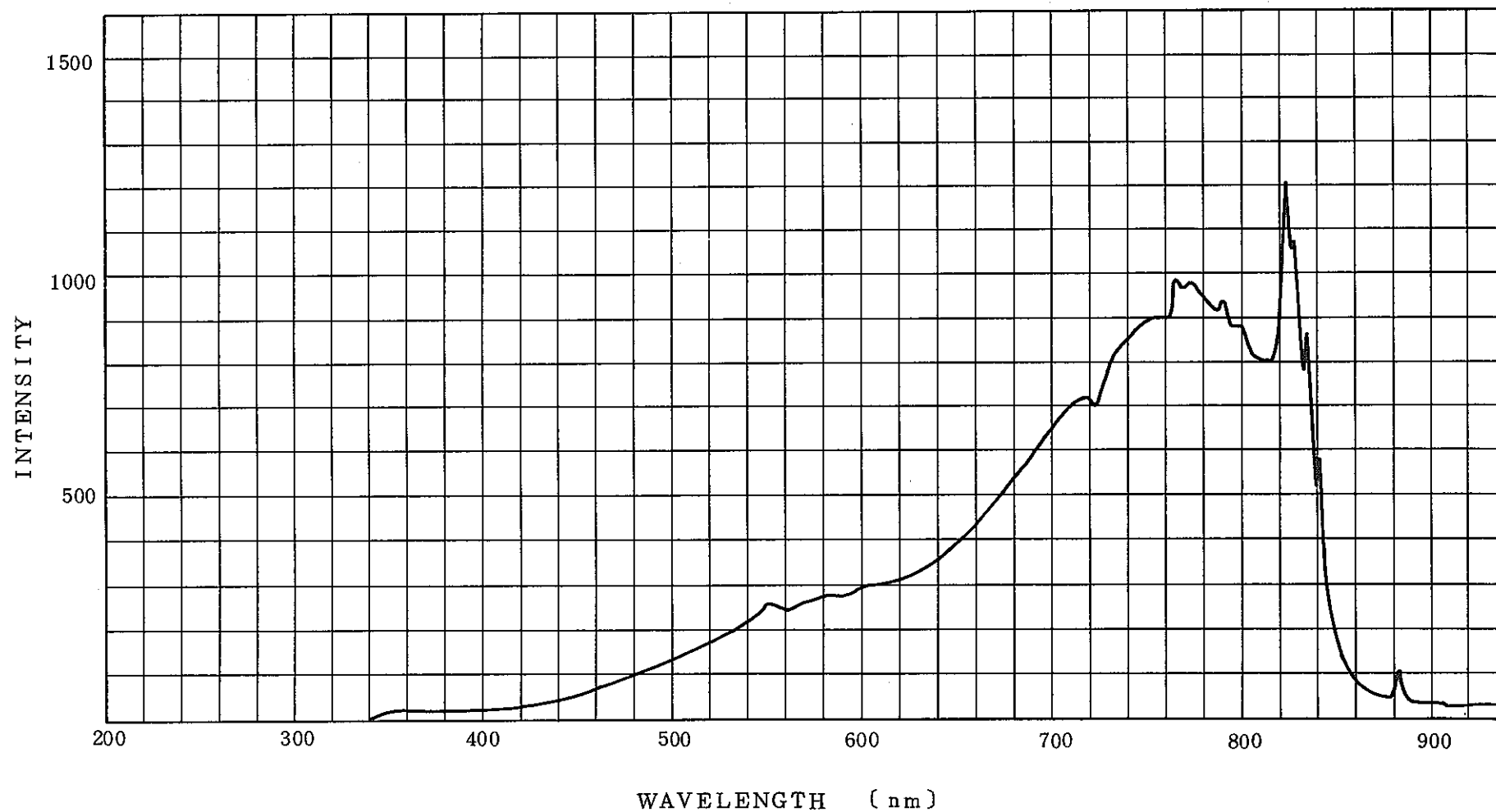
となる。

S_b については、原理的に検量線が原点を通るような分析方法の場合、ブランク試料に対応する吸光強度 I_b は 0 となり、従って I_b の標準偏差である S_b も 0 となる。このような場合には濃度 C と吸光強度の標準偏差 S の関係をグラフにプロットし、 $C = 0$ における S_b を外挿によって求める。一般に S は濃度 C の減少と共に小さくなるが、ある濃度以下ではほぼ一定となることを利用するわけである。

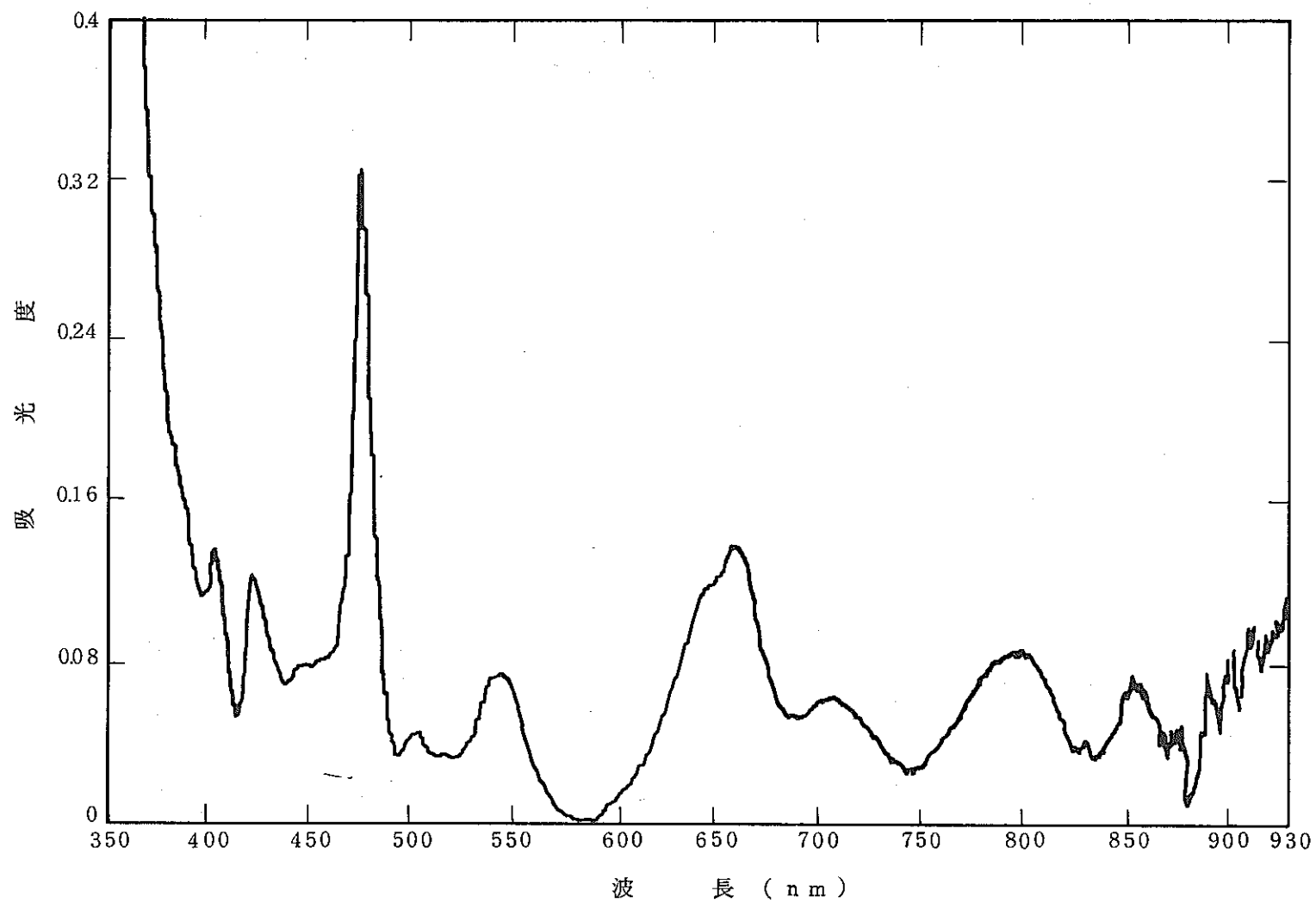
しかしながら、今回の試験の場合、濃度 1 点につき吸光強度は 1 回しか測定していないので、濃度各点の標準偏差は求まらない。従って、各測定点の検量線との偏差から標準偏差を求めこれを S_b とした。



図AIII-1 Pu(IV)の透過光スペクトル(0.977g/l)



図AⅢ-2 3モル硝酸の透過光スペクトル



図AIII-3 Pu(IV)の吸収スペクトル (0.977 g/l)

付 録

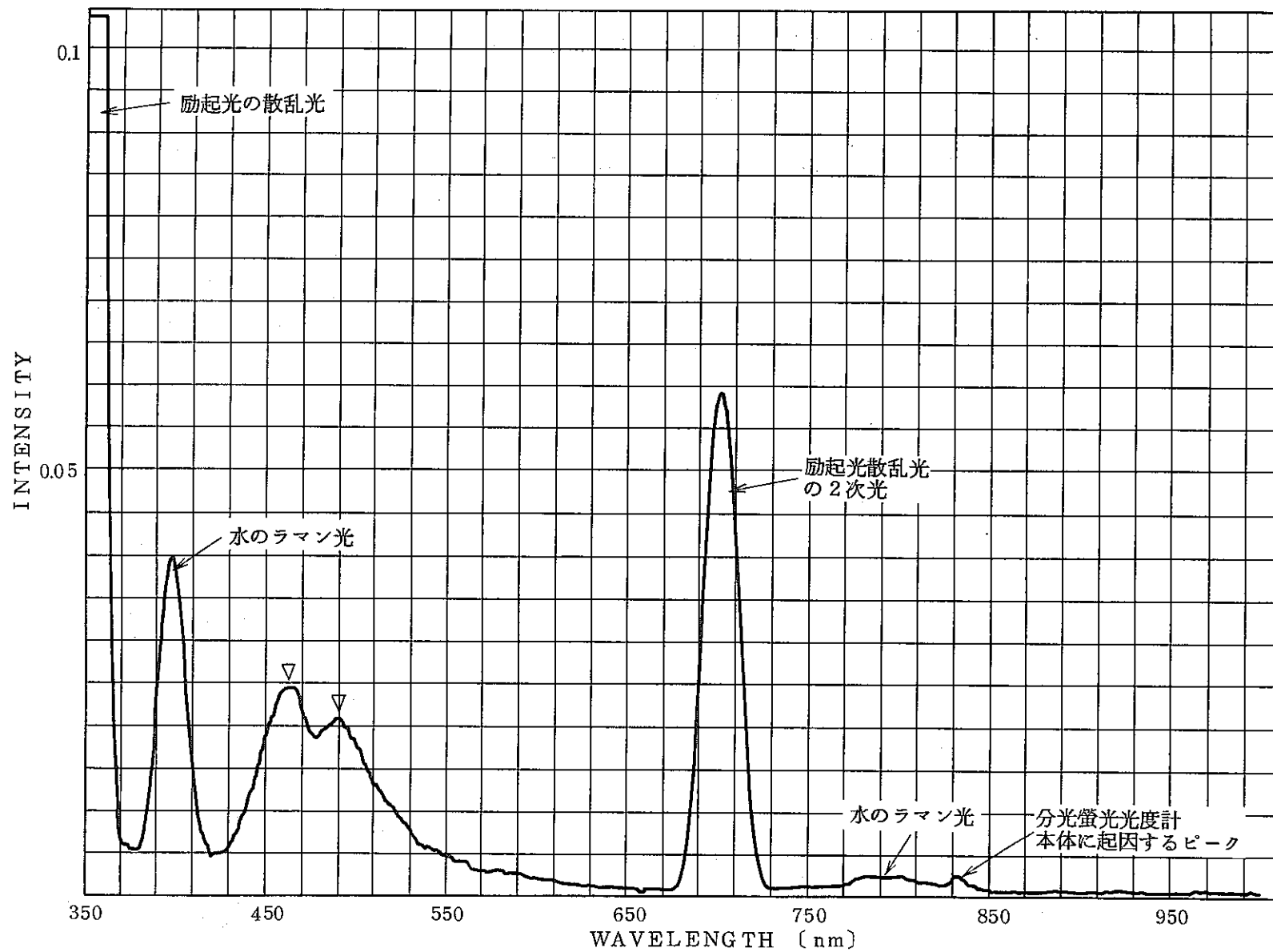
蛍光の有無の確認実験において、最終的には、測定スペクトルのグラフ上は取り除けたが、取り除くまでの過程で、原因追求にかなりの労力を要したピークについて、以下に記す。

(1) 蒸留水の違いによるピーク

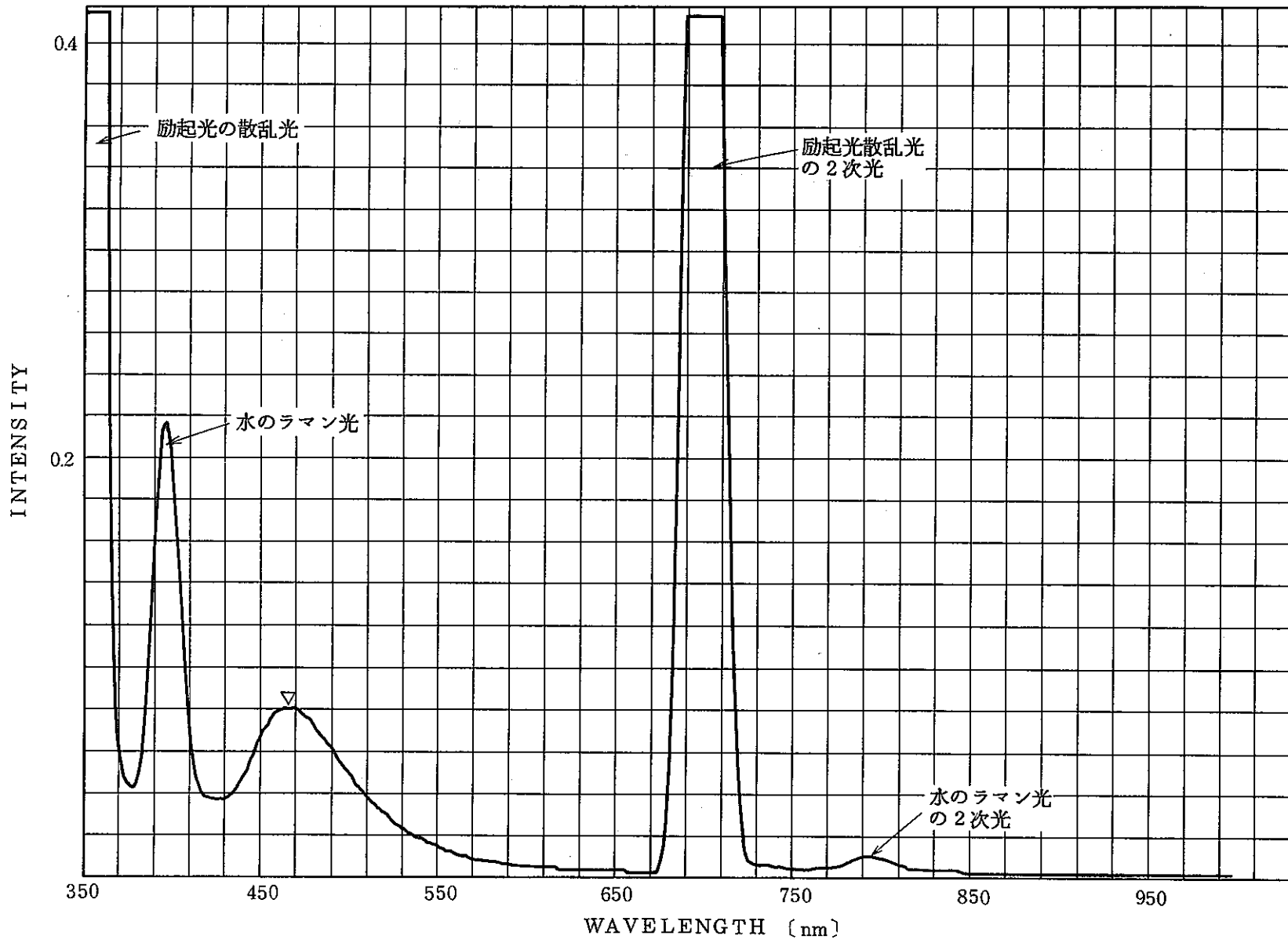
Pu (IV) 試料の蛍光スペクトルを測定した時、460nmと490nm付近に大きなピークが現れた。しかし、Pu (IV) 試料を調製する際に用いる約3モル硝酸の蛍光スペクトルを測定すると470nm付近を中心とし、上記2つのピークが重なってしまうほどのブロードで大きなピークが現れた。この原因を追求すると、約3モル硝酸を希釈する時の希釈水の測定スペクトルにも同様のピークが見られるので、このブロードなピークは、希釈水（以下一段蒸留水と呼ぶ）中の不純物であろうと推定し、二段蒸留水を測定した所、ピークはなくなった。従ってブロードなピークは一段蒸留水中の不純物であることがわかった。次に二段蒸留水を使ってPu (IV) 試料を調製し、蛍光測定を行うと、460nmと490nm付近のピークはなくなった。以上の事から、これら2つのピークは、希釈水中の不純物のピークがPu (IV) の吸収ピーク（476nm）と重なり、あたかも2つのピークであるかのように見えたことがわかった。関係する図を付図1～付図6に示す。また、このように蛍光分析は、感度が非常に高く微量分析に適している反面、一段と二段の蒸留水に含まれる極微量の不純物混入の相違によっても影響されるほど、極めて難しい分析であることをあらためて認識させられた。

(2) 迷光

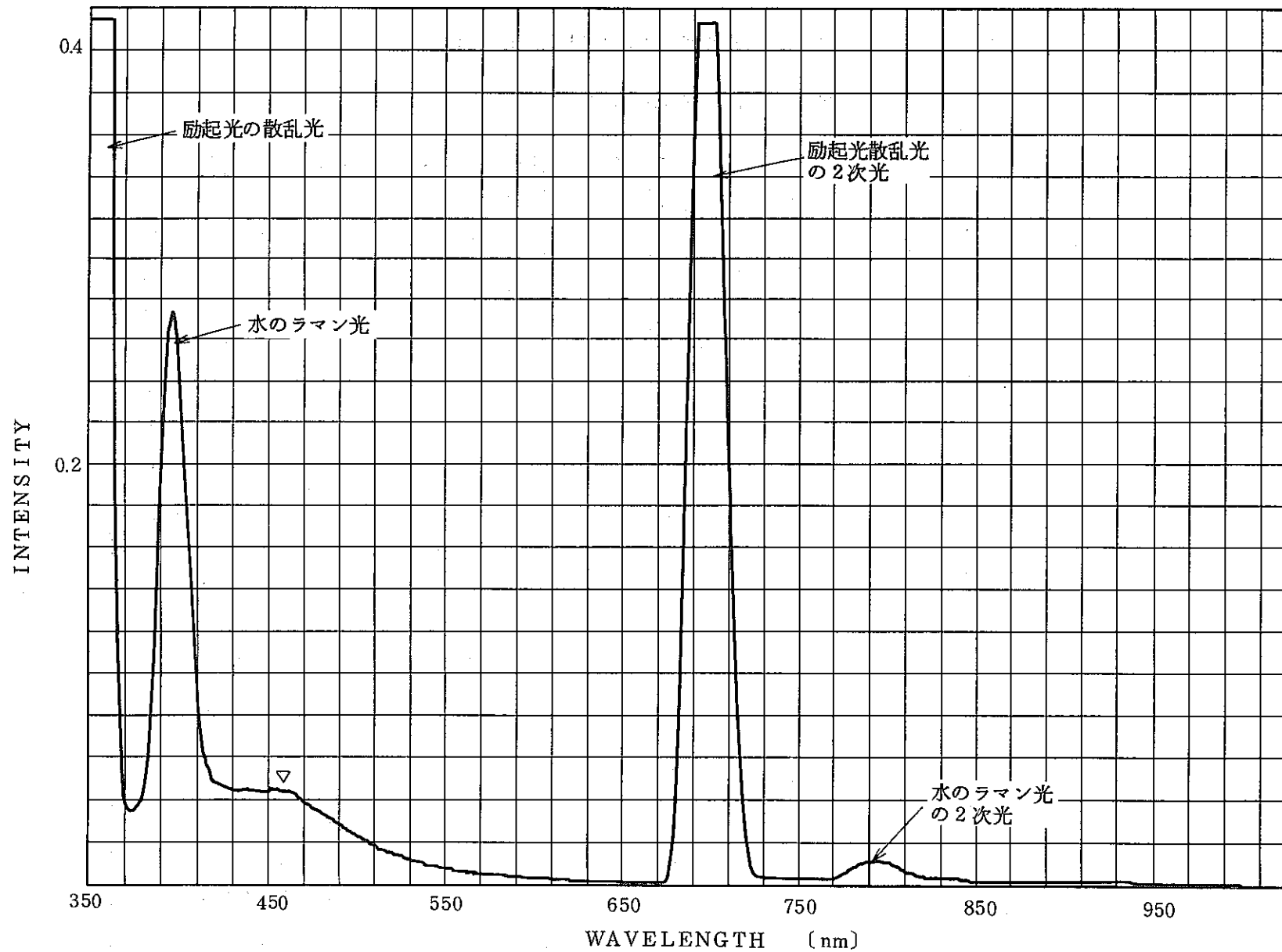
Pu (IV) 試料の蛍光スペクトル測定中に500nm～600nmに若干ベースラインの変動が見られた。変動の様子を付図7に示す。分光蛍光光度計のXe光源を消灯した状態で蛍光スペクトルを測定しても現れること及びグローブボックスの照明を消灯した状態では現れないことから、試料セルボックス内に迷光が入るための現象であることがわかった。試料セルボックスの蓋を確実に締めることによりこの現象は解消されたが、以後の蛍光測定では、試料セルボックスの蓋の位置確認とグローブボックスの照明を消灯して測定することにした。



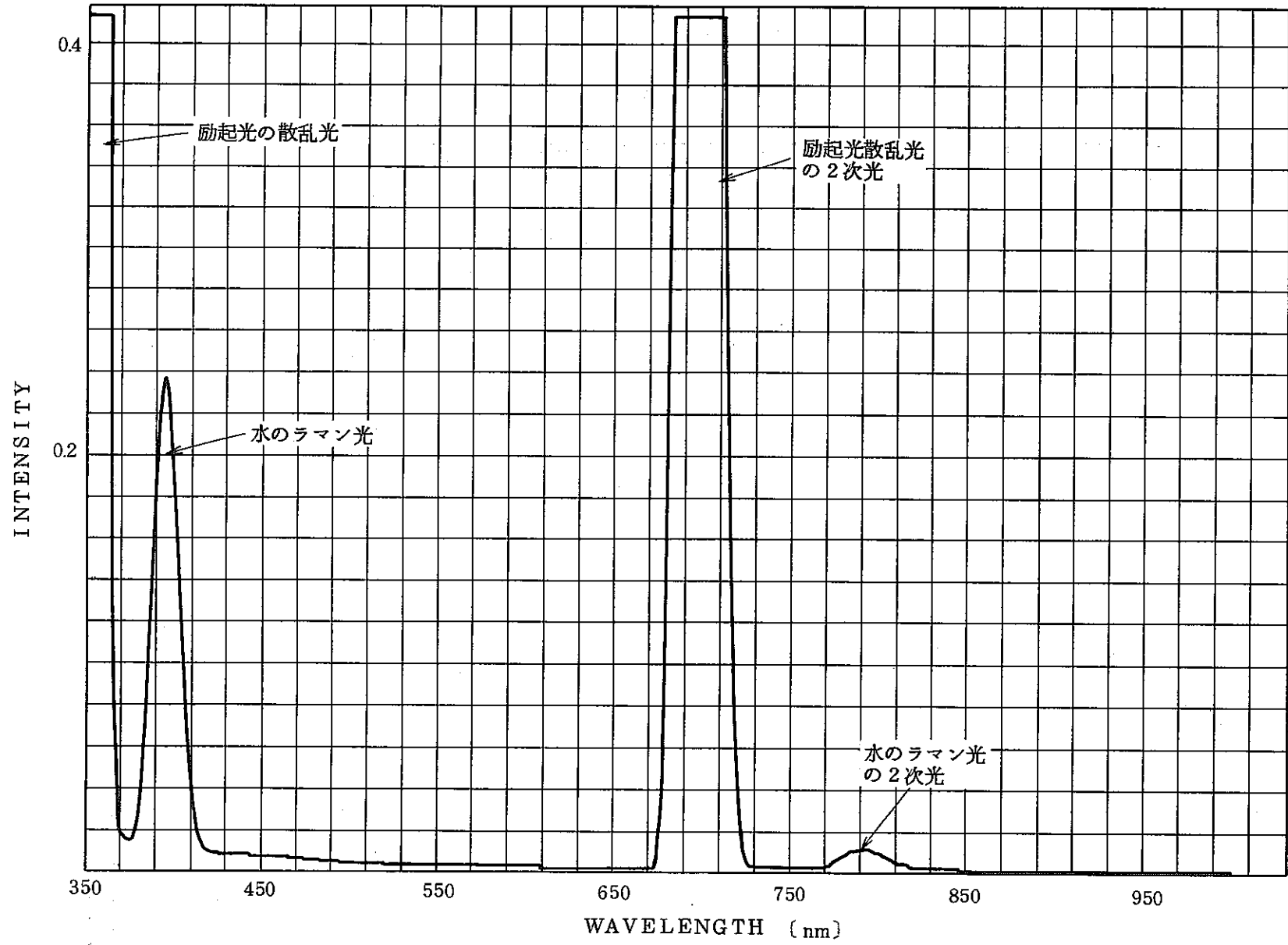
付図1 Pu(IV) 試料の測定スペクトル (励起波長350nm, 一段蒸留水希釈)



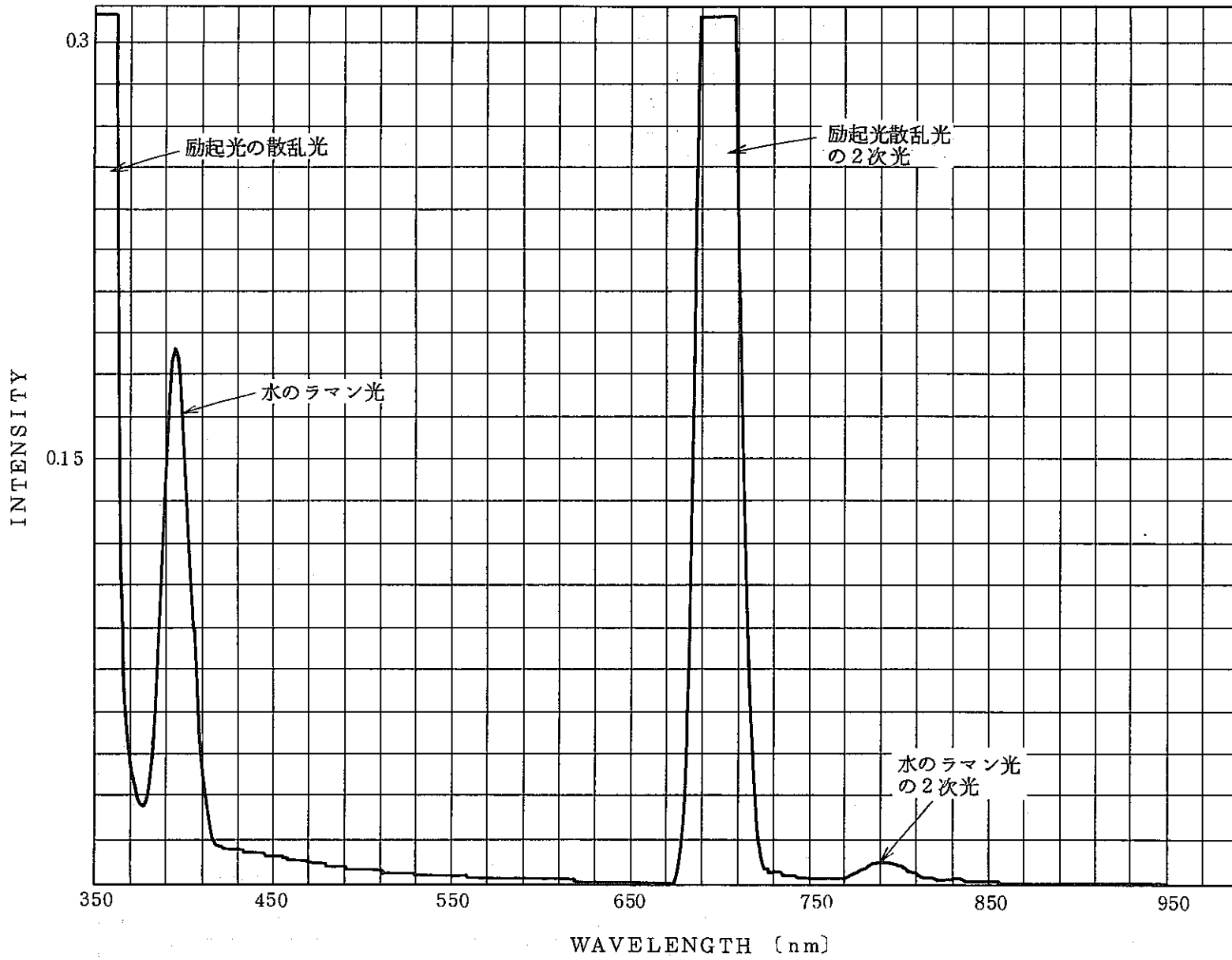
付図2 3モル硝酸の測定スペクトル (励起波長350nm, 一段蒸留水希釈)



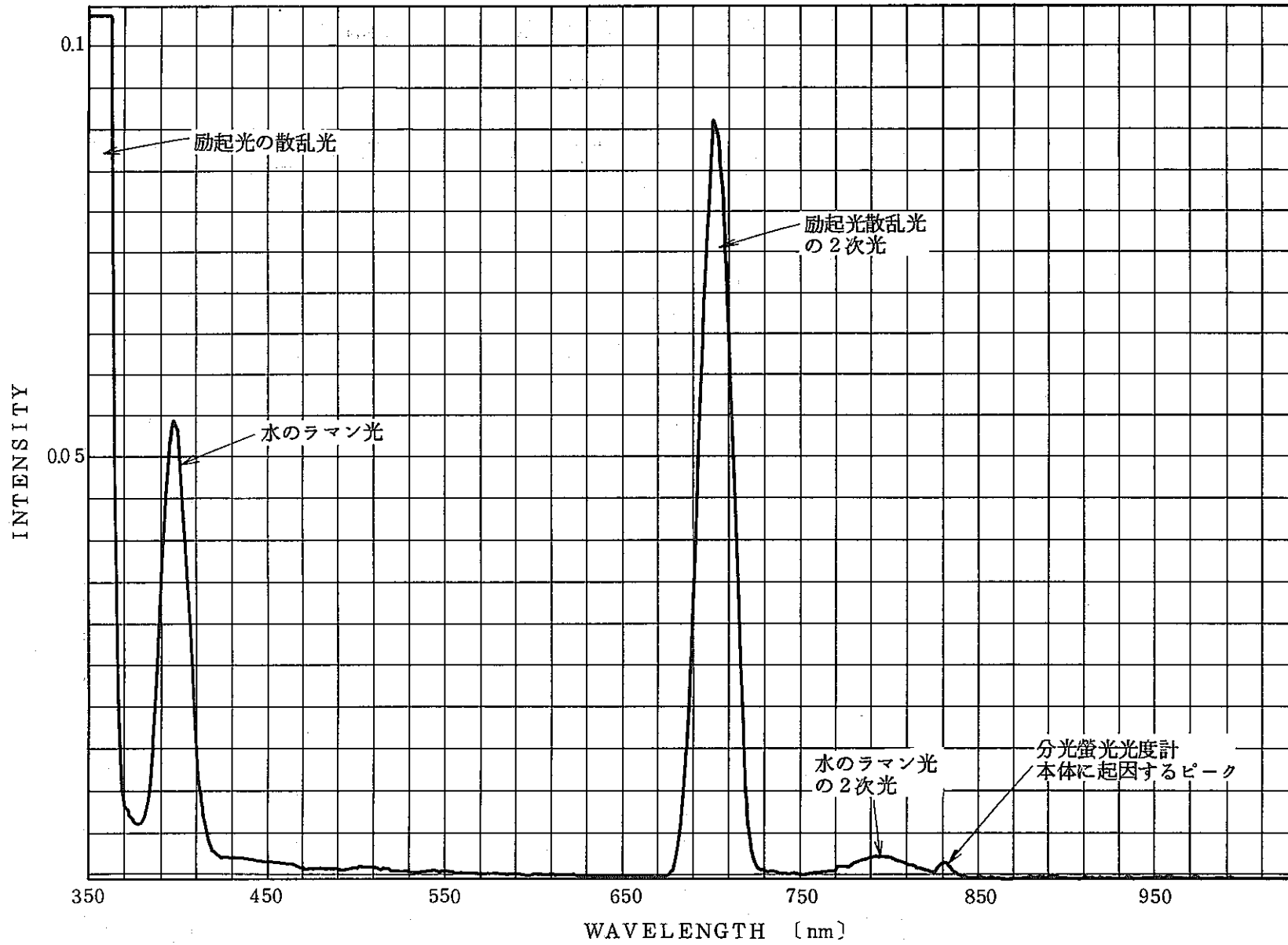
付図3 一段蒸留水の測定スペクトル (励起波長350nm)



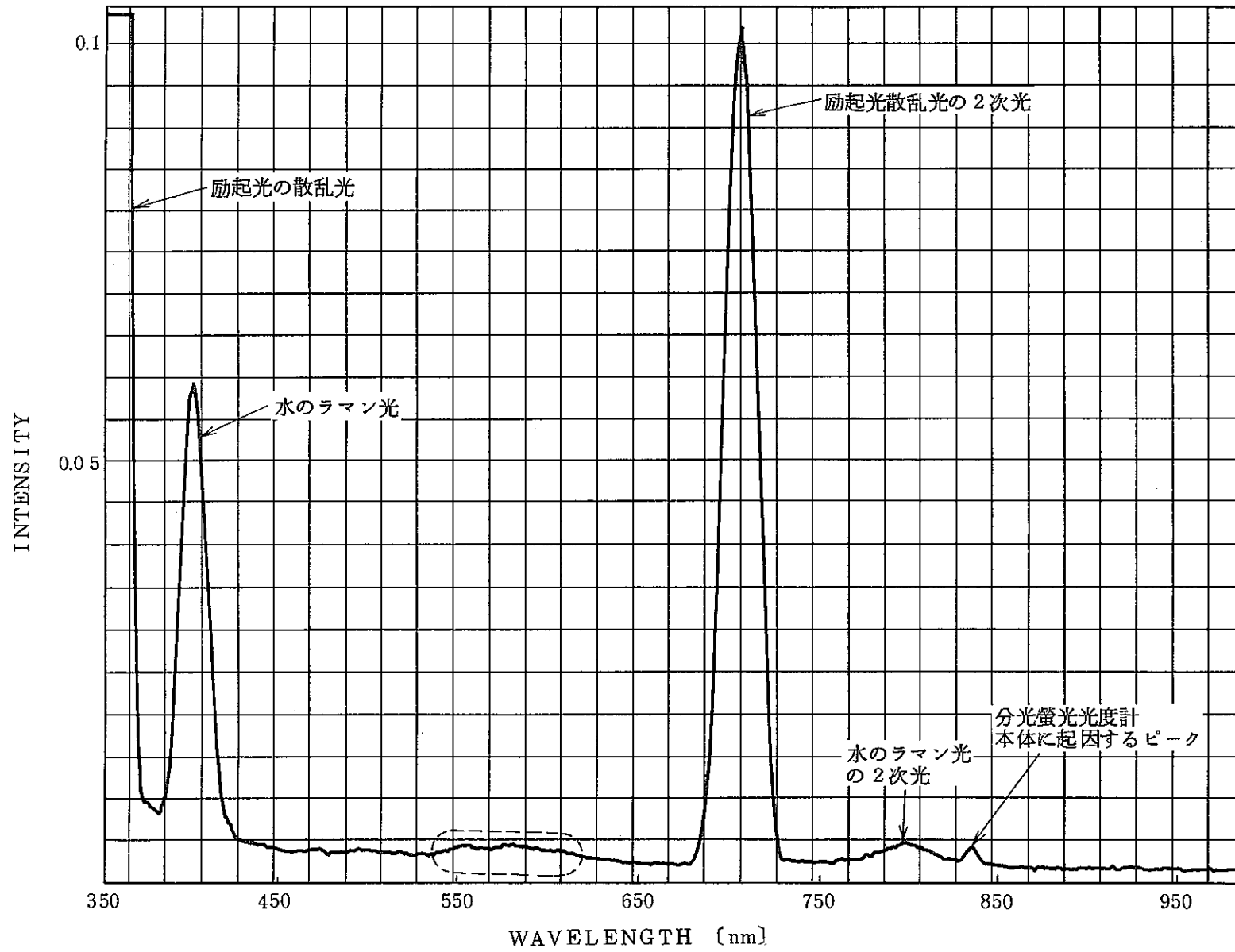
付図4 二段蒸留水の測定スペクトル (励起波長350nm)



付図5 3モル硝酸の測定スペクトル (励起波長350nm, 二段蒸留水希釈)



付図6 Pu(IV) 試料の測定スペクトル (励起波長350nm, 二段蒸留水希釈)



付図7 Pu(IV) 試料の測定スペクトル (励起波長350nm)