

本資料は 年 月 日付で登録区分、
変更する。
2001. 6. 6

[技術情報室]

セル内操作型黒鉛カップ直接導入 I C P 発光分光分析装置の開発

(ガラス固化体中のナトリウム分析法の開発－Ⅱ)

1993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

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

限 定 資 料
PNC SN8410 93-081
1 9 9 3 年 4 月



セル内操作型黒鉛カップ直接導入 ICP 発光分光分析装置の開発 (ガラス固化体中のナトリウム分析法の開発－II)

長谷 文昌* 吉沼 明彦** 青瀬 晋一*
菅沼 隆* 岡本 文敏* 富樫 昭夫*

要 旨

ホットセル内における ICP 発光分光分析装置の適用範囲の拡大を図るために、固体試料を直接プラズマ内に導入して分析する黒鉛カップ直接導入 ICP 発光分光分析装置の開発に着手した。これは、固体試料（微粉末状）を黒鉛カップに採取した後、これを ICP のプラズマ内に直接挿入して、励起・発光させ、目的元素の発光強度を測定する分析法である。分析対象試料としては、ガラス試料や不溶解残渣などへの適用が考えられるが、開発上のニーズから、ガラス固化体中のナトリウムを分析対象とした。

これまでの基礎試験（ガラス固化体中のナトリウム分析法の開発：PNC SN 8410 90-076）により、本分析法の適用性及び測定条件に関する知見を得たが、今回、セル内での操作性を考慮した ICP 発光分光分析装置及びその周辺機器（ガラス粉碎装置、微量試料サンプリング装置）を設計・製作し、そのコールド評価試験を実施した。

試験項目として、遠隔操作性試験、性能評価試験及び耐放射線性試験を行ったが、おおむね良好な結果が得られ、本分析装置をホットセル内で実用できる見通しを得た。

目 次

1. はじめに	1
2. ICP発光分光分析法の原理	3
2.1 発光分光分析の原理	3
2.2 ICP発光分光分析装置の概要	4
2.3 黒鉛カップ直接導入 ICP発光分光分析装置	4
3. 試験装置及び構造	10
3.1 セル内操作型黒鉛カップ直接導入 ICP発光分光分析装置	10
3.2 ガラス粉碎装置	12
3.3 微量試料サンプリング装置	12
4. 遠隔操作性試験	17
4.1 試験目的	17
4.2 試験方法	17
4.3 試験結果	18
4.4 摘出された問題点の改良	19
5. 性能評価試験	44
5.1 試験目的	44
5.2 試験方法	44
5.3 試験結果及び考察	45
5.4 摘出された問題点の改良	50
6. 耐放射線性確認試験	70
6.1 試験目的	70
6.2 試験方法	70
6.3 試験結果及び考察	73
7. まとめ	84
8. 今後の課題	85
9. 参考文献	86

1. はじめに

再処理施設等のホットセル内分析には、分析作業の省力化・迅速化、廃棄物の低減化及び分析値の信頼性向上などが要求される。近年、多種多様の分析装置が開発されているが、その中でも、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置（I C P-A E S）は、分析操作が比較的簡単であり、かつ、ほとんどの元素を高感度で同時分析できる優れた分析装置である。したがって、当開発室では、この装置をホットセル内に適用するため遠隔操作性及び耐放射線性等を考慮したセル内操作型 I C P 発光分光分析装置の開発を行い、実用化の見通しを得た。しかし、この装置の試料導入系は溶液試料を対象としたものであり、ガラス固化体や不溶解残渣等の固体試料分析には煩雑な前処理（溶液化）が必要であり、分析精度の低下の原因にもなっていた。

一方、開発上のニーズとして、セル内におけるガラス固化体のナトリウム分析技術の開発が至急の課題となっていた。ガラス固化体中のナトリウム含有率は、高温粘性及び浸出性に大きな影響をおよぼすことから、最適な濃度で管理^{*1}することが必要とされているが、従来技術では、腐食性試薬の使用制限からセル内でのガラス固化体中のナトリウム分析を行うことができなかった。^{*2}

そこで、新たな分析技術として、試料を化学的に分解することなく粉体のままで直接分析できる黒鉛カップ直接導入 I C P 発光分析法の開発に着手した。この分析法は、一定量の固体試料（微粉末状）を黒鉛カップに採取したのち、これを I C P のプラズマ内に直接挿入して励起・発光させ、そのスペクトル強度からナトリウムを定量する方法である。この分析法を適用する場合、 $\mu\text{ g} \sim \text{m g}$ オーダーの固体試料を黒鉛カップに正確にサンプリングすることが要求されるが、この問題点に対し、当開発室では、微粉末状に粉碎したガラス試料を液体中に分散させ、液体中の分散希釈効果を利用して微少量の試料をピペットでサンプリングする溶液分散法を考案し、本分析法のセル内での適用可能性を見出した。

これまでの基礎試験(PNC SN 8410 90-076)により、本分析法の分析精度、測定範囲及び測定条件に関する知見を得たが、本法をセル内分析法として、実用化するためには、セル内に設置する発光装置やピッティング装置の改造などのハード的な検討課題が残されていた。そこで、今回、セル内型の黒鉛カップ直接導入型 I C P 発光分光分析装置及びその周辺機器（ガラス粉碎装置、微量試料サンプリング装置）を設計・製作し、これらがセル内分析機器として、実用できることを確認するため、遠隔での分析・保守操作性試験及び本装置の性能評価試験（分析値の信頼性確認コールド試験）並びに耐放射線性試験を行うこととした。

- *1 ガラス固化技術開発施設(Tokai Vitrification Facilities:TVF)では、ガラス固化体中の酸化ナトリウム含有率を $10.0 \pm 2.0\text{wt\%}$ で管理することになっている。
- *2 一般的なガラス試料の分析では、ふっ化水素酸－塩酸混合液で溶解処理を行うが、ガラス固化体中の成分分析の場合、セル内での腐食性試薬の使用制限から、ナトリウム系融剤による酸化融解によってガラス試料を分解し、溶液化したのち、発光分析法で定量している。この分析法によって、ガラス固化体中のほとんどの成分については定量できるようになったが、ナトリウム系融剤を添加するためガラス固化体中のナトリウムの分析を行うことができなかった。

2. ICP 発光分光分析法の原理

2.1 発光分光分析の原理

発光分光分析法は、試料に電気的または熱的エネルギーを与えることにより、原子を励起・発光させ、放射された光を分光器によって元素特有のスペクトル線に分け、そのスペクトル線の有無と強度を測定することにより、試料に含まれる元素の定性・定量分析を行うものである。

原子は、原子核とそれを取り巻いて固有の軌道に運動している電子からなっており、この原子に外部からエネルギーを与えると、軌道電子はそのエネルギーを吸収して、定常状態から高いエネルギー準位 (E_2) に移るが、この電子は、 $10^{-5} \sim 10^{-8}$ 秒程度の短い時間にのうちに、より低いエネルギー準位の軌道に移る。この際に軌道間のエネルギー差 (ΔE) が光として放出される。（図2-1参照）

このエネルギー差 (ΔE) は光の振動数 ν とすると、次式で表される。

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

ここで、 h はプランク定数

また、光の振動数 ν と波長 λ とは

$\lambda = c/\nu$ の関係がある。

ここで、 c は、光速 ($3 \times 10^{10} \text{ cm/sec}$)

このように放出された光を分光器（プリズムや回折格子）で分光すれば、元素特有のスペクトル線^{*3}を観測することができる。ある物質を発光させ、そのスペクトル線中に目的元素のスペクトル線を見出せば、物質中にその元素が存在することを確認することができる。また、物質中に含まれている目的元素の量が変化すると、その物質が発光した場合のスペクトル線の強さも変化する。このスペクトル線の強弱によって物質中に含まれる目的元素の濃度を知ることができる。

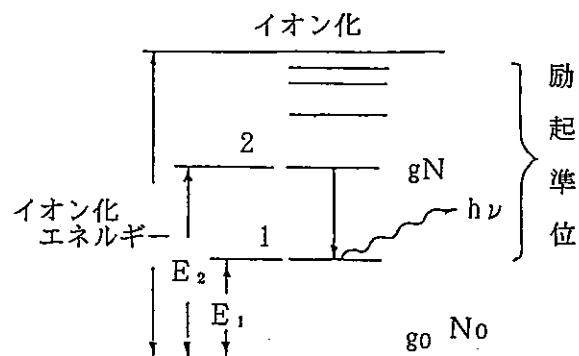


図2-1 エネルギー準位図

*3 このスペクトル線は希土類元素やウランの場合、数千本あるが、アルカリ金属元素の場合、数十本程度である。

2.2 ICP発光分光分析装置の概要

高周波誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma : ICP) 発光分光分析装置は、図2-2に示すように大別すると発光部、分光部及び測光部から構成される。原子を励起・発光させる発光部には、高周波磁界の時間変化による電磁誘導によって発生する高周波誘導結合プラズマが用いられている。発光部で放出された光は、分光部でそれぞれ波長別にその強度が測定され、測光部で分析値として出力される。

プラズマ発生用トーチは、図2-3に示すように、三重の石英管からなり、中心部の細管には、溶液試料を噴霧したキャリアガス（アルゴンガス）、中間の管には、プラズマ生成用アルゴンガス、そして外側の管には、冷却用のアルゴンガスを流している。中間の管を流れるアルゴンガスを弱い高周波スパークによってイオン化すれば、この電導性を持ったアルゴンガスは、トーチ上端に到達した時に高周波コイルによる誘導電流によって、強力な加熱作用を受け、プラズマ炎が発生する。このプラズマ炎の特徴は、炎の中心部がプラズマ密度が低くドーナツ状の構造をしていることにある。霧化した溶液試料を含むキャリアガスは、トーチの中心細管を流れ、ドーナツ型プラズマ炎の中心部に供給され、つぎにプラズマ炎の環状高温外壁部領域へ流れて励起・発光する。このドーナツ型プラズマ炎は、ICP独特のものであって高周波電流による表皮効果によるものと言われている。

2.3 黒鉛カップ直接導入ICP発光分光分析装置

黒鉛カップを用いて、プラズマ中に試料を直接導入する方法は、1979年にSalinとHorlick⁽¹⁾によって最初に報告され、その後、国内では、原口ら⁽²⁾や梅本ら⁽³⁾⁻⁽⁵⁾によって検討が行われている。市販のICP発光分光分析装置との相違点は、図2-4に示すように、発光部の試料導入法のみである。黒鉛カップ直接導入ICP発光分光分析装置で用いられるトーチは、図2-5に示すように、下部が開いた管状トーチであり、ここから黒鉛カップをプラズマ内に挿入できる構造になっている。

試料を入れる黒鉛カップは、図2-6に示すような外径5mm、高さ38mmのネック電極であり、黒鉛カップの上部には、内径3mm、深さ5mmの穴があり、ここに試料を注入することができる。黒鉛カップを利用する理由は、黒鉛（炭素）の発光スペクトル線の数が極めて少ないと、高純度の市販品が入手可能であること、成型加工が容易であることなどによる。この試料を注入した黒鉛カップを、ホットプレート上で溶媒を乾燥・放出させた後、リフトアームの先端に装着し、プラズマ内に挿入するが、黒鉛カップ中の全量を発光させることができるために、感度、S/B比^{*4}の向上が期待される。

プラズマ内で加熱される黒鉛カップの温度は、2500～3000度と推定されているが、アーク放電等を利用する固体発光法にみられるような分別蒸発（化学形態による蒸発気化速度の変動）やプラズマの不安定化などを考慮する必要がある。

この黒鉛カップ直接導入 I C P 発光分光分析法の主要な特徴として、以下がある。

- (1) 高温で解離エネルギーの大きい炭化物を生成する元素 (Mo, Ta, Zr) 等を除けば、一般にネブライザーを用いた溶液導入型に比べて高感度が得られる。
- (2) 本分析法では、高塩濃度試料や有機溶媒試料^{*5}を分析するときに生じるネブライザーの目詰まり、粘性の相違による試料導入効率の変動等の問題がない。
- (3) 固体試料を溶液化する過程で揮発性元素の損失を生じる恐れのある場合、本分析法は極めて有効である。
- (4) 少ない試料量でも分析が可能である。
- (5) 試料を直接導入するため、輸送過程での損失及びメモリー効果がない。
- (6) 固体と液体の両方に適用できるので標準溶液による検量線作成が可能である。

本分析法の固体試料分析への適用例としては、環境試料（海洋堆積物等）をはじめ、金属や鉱物等^{(6) - (17)}が報告されている。ほとんどの試料前処理法は、過塩素酸や硝酸を用いて試料を分解し、溶液として採取しているが、金属試料や有機物を直接挿入することを検討した文献⁽¹⁵⁾も報告されている。

*4 スペクトル信号対バックグラウンドの比

*5 有機溶媒試料を直接分析できれば、再処理施設内における工程管理分析等の迅速化に大きなメリットが得られると期待される。

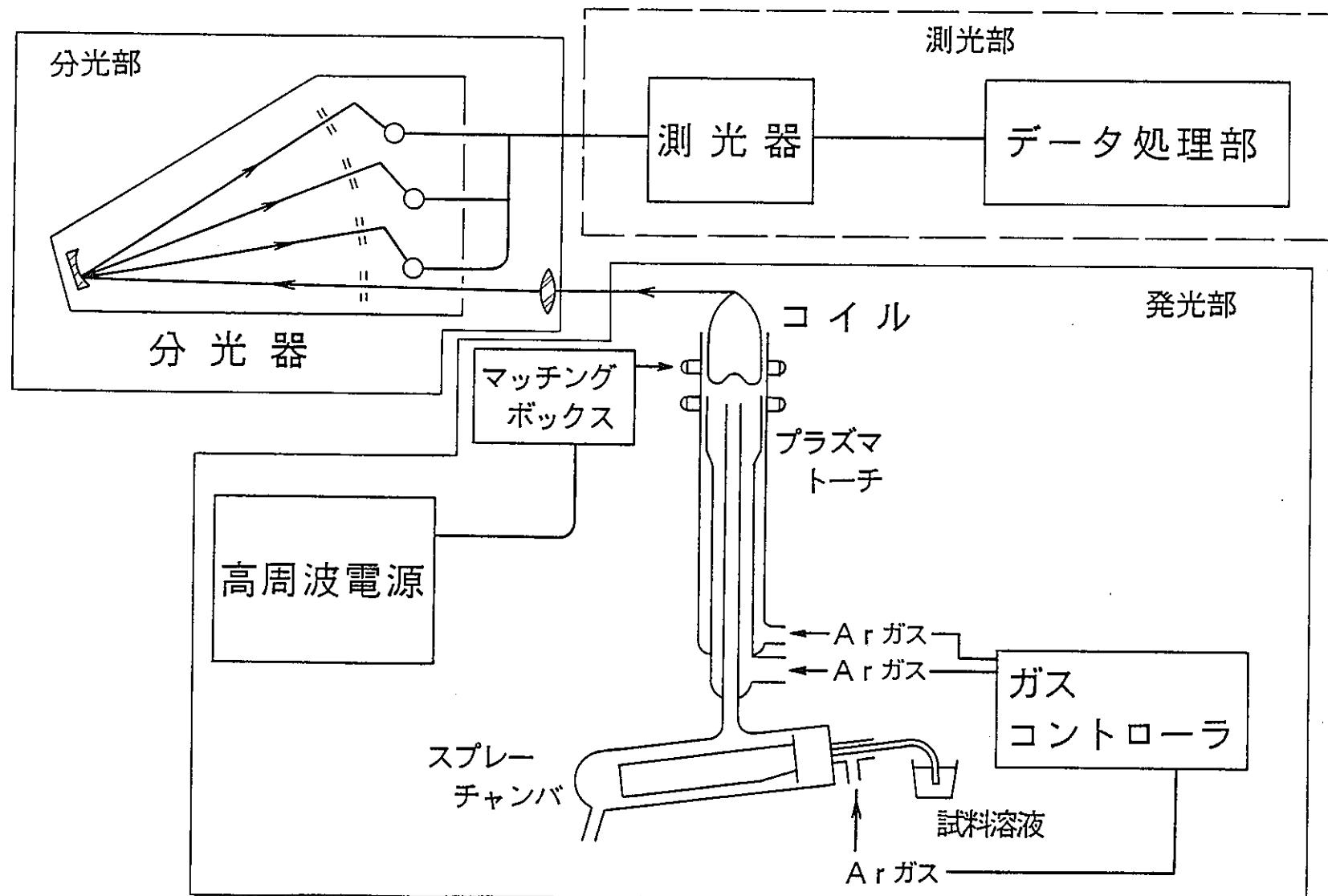


図 2-2 I C P 発光分析装置基本構成図

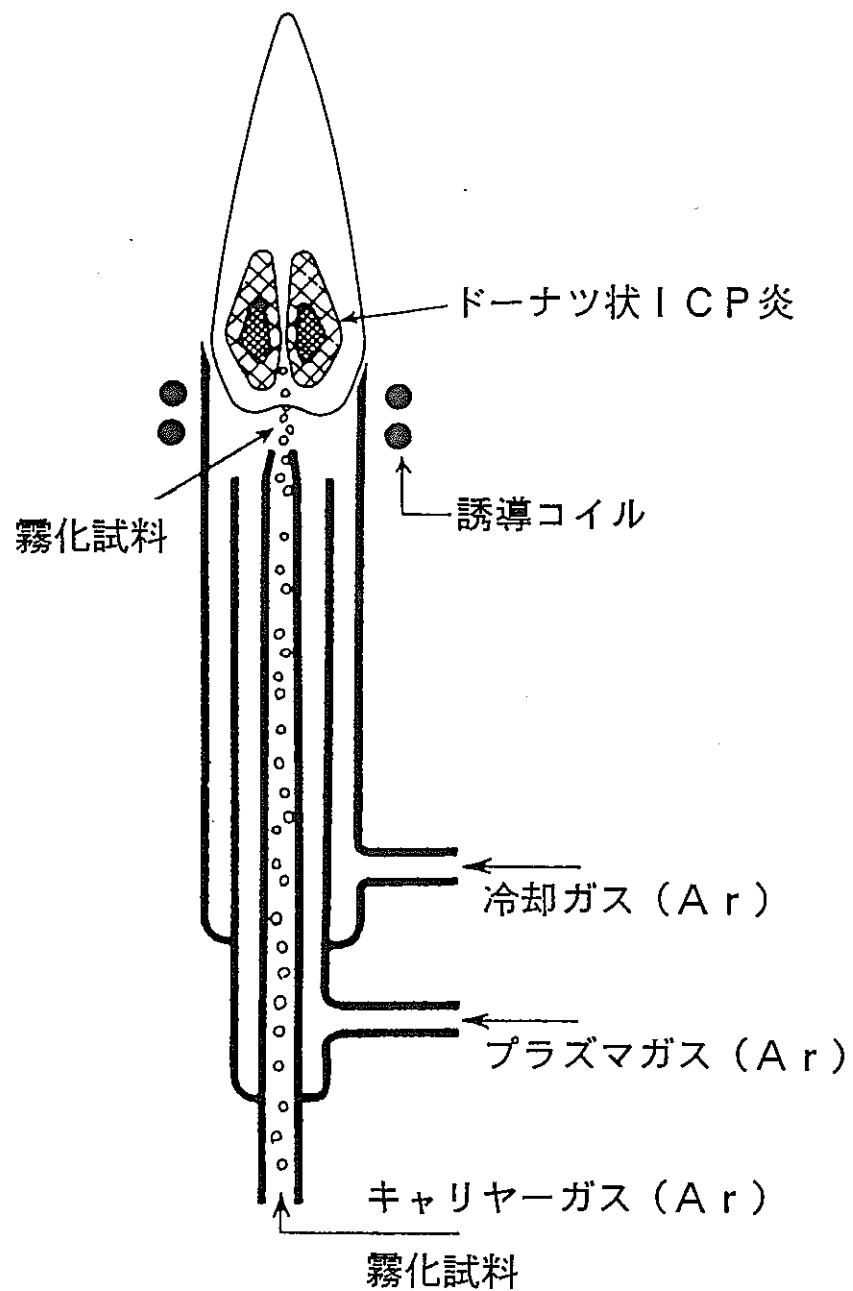


図2-3 ICPトーチとプラズマ炎

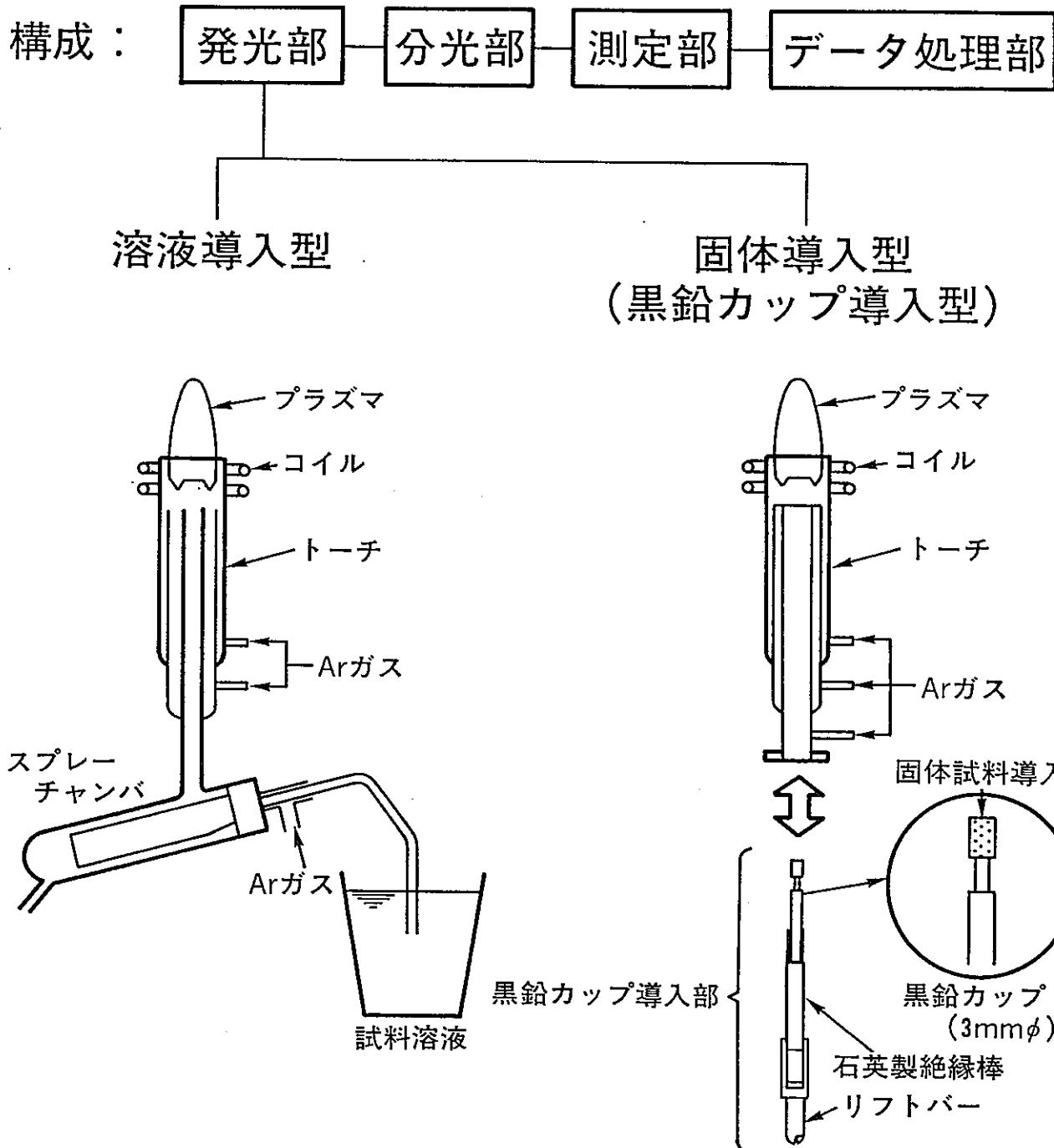


図 2-4 溶液及び固体の試料導入法

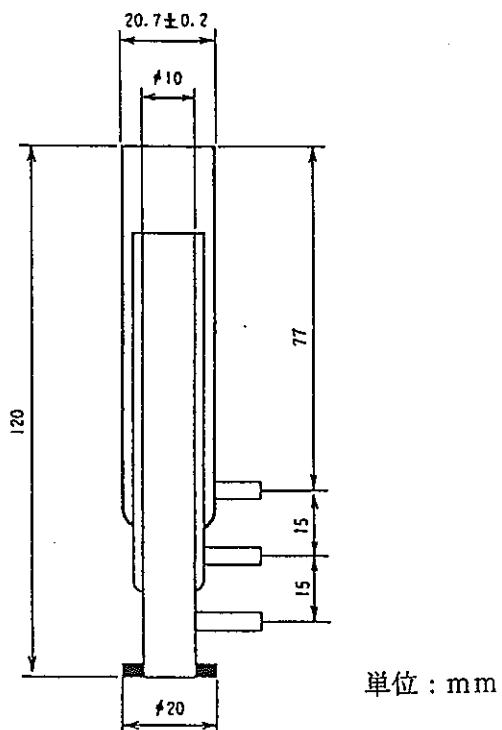


図 2-5 石英トーチ（黒鉛カップ導入用）

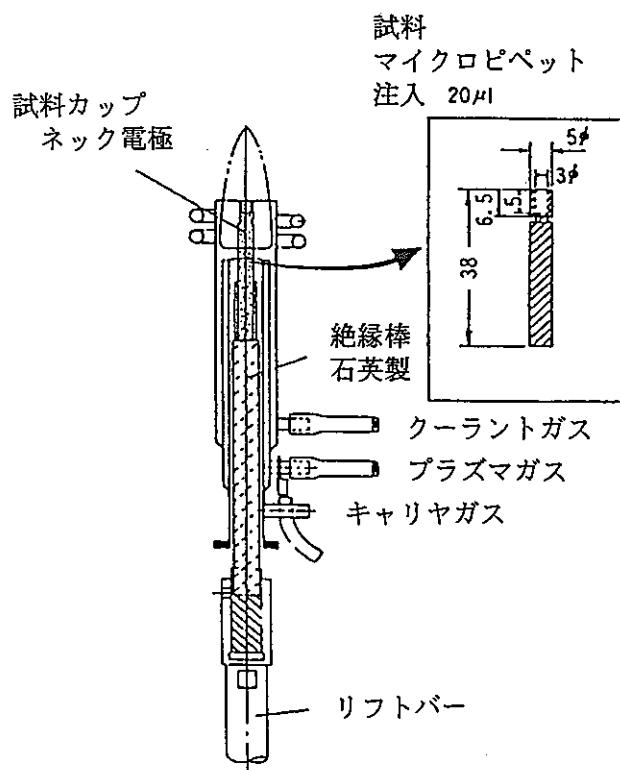


図 2-6 黒鉛カップ導入部

3. 実験装置及び構造

3.1 セル内操作型黒鉛カップ直接導入 ICP 発光分光分析装置

黒鉛カップ直接導入発光分光分析装置は、D I (Direct Insertion) – ICP 発光装置、分光器、測光装置及びデータ処理装置等から構成されるが、この装置をセル内型分析機器として使用する場合、遠隔操作性・保守性を考慮した改造が必要である。

セル内に設置する部分については、放射線による損傷・劣化が生じないこと及びMS マニプレータを用いた遠隔条件で分析・保守操作がスムーズに行えることが要求される。さらに、装置が使用不能となり廃棄する必要が生じた場合、廃棄物量が少なくなるように、できる限り装置構成ユニットの分離をはかり、セル内に設置する機器を最小限にする必要がある。

これらの設計方針で、図3-1に示すように D I – I C P 発光装置のみをセル内に設置し、光源からの発光スペクトルは、光ファイバを通してセル外に設置した分光器に伝達できる構造に改造した。なお、以下の各装置の概略を示す。

(1) D I – I C P 発光装置 (図3-2参照)

本装置は、ICP 発光部及び黒鉛カップ導入駆動部から構成される。ICP 発光部は、これまで当開発室で開発した溶液試料を対象とするセル内操作型の ICP 発光装置をベースに設計・製作したものである。本体は、高周波コイル、プラズマトーチ、マッチングボックス、イグニッションコイル、テスラーコイル、冷却水ユニット等から構成される。各構成部分は、故障時の修理・交換等の保守性を考慮し、MS マニュプレータを用いた遠隔操作で着脱ができるように改造されている。

また、本装置を作動させるのに必要な高周波電源、イグニッション電源及びアルゴンガス（プラズマガス、キャリアガス、冷却ガス）等のユーティリティは、セル外のコントローラで制御することができる構造を有している。

黒鉛カップ導入駆動部は、黒鉛カップを装着したリフトバーを上下作動させ、プラズマトーチ内へ試料を導く装置である。マニプレータによる黒鉛カップの着脱操作を容易にするため、装置本体を回転移動し、黒鉛カップを差し込むリフトバーを手前に引き出せるように改良されている。また、駆動装置は、耐放射線性を考慮し、従来のDCモータから、圧縮ガスを利用したガスシリング方式に変更した。

(2) 分光器

Spectra Metrics社製

形 式	:	Spectra Span III B
光学系	:	ツエルニ・ターナ型
分散素子	:	エシェル型回折格子
焦点距離	:	750 mm
逆線分散	:	0.06 nm/mm (200 nm) 0.24 nm/mm (800 nm)

(3) 光ファイバ

三菱電線工業株式会社製光ファイバ

形 式	:	バンドルファイバ
材 質	:	合成石英
ファイバ径	:	コア径 (100 μm), クラッド径 (125 μm)
ファイバ素線数	:	48本
ファイバ長さ	:	10 m

(4) データ処理装置

(株)島津製作所製クロマトパック

形 式	:	CR-4A
入力電圧	:	-0.5 mV ~ 1 V
波形処理	:	ピーク面積及びピーク高さの同時測定
可検ピーク幅	:	0.04 s (半値幅)

(5) 中空陰極ランプ

浜松ホトニクス(株)製中空陰極ランプ

形 式	:	L233
最大電流値	:	20 mA
使用電流値	:	10 mA

(6) 黒鉛カップ

ウルトラカーボン社製 AGKSP 001270-11

外 径	:	4.6 mm
長 さ	:	38 mm
カップ内径	:	3.0 mm
カップ深さ	:	5.0 mm

(7) リフトバー及びアダプタ

材 質	:	マコール(セラミック)
-----	---	-------------

外 径	:	8 mm
長 さ	:	11.1 mm (リフトバー)
	:	2.0 mm (アダプタ)

3.2 ガラス粉碎装置 (図3-3参照)

微量の試料を正確に黒鉛カップにサンプリングする手法として、溶液分散法を適用するためには、ガラス試料を325mesh 以下の微粉末に粉碎することが要求される。そのため、ガラス固化体を微粉末状（約325mesh以下）に粉碎するために使用する装置を製作した。この装置は、SPEX社製の試料粉碎器（No.5100Mixer/Mill）をセル内操作用に改良したものであり、粉碎用ボールの入った容器を高速度衝突振動（S字旋回型）させることによって試料を迅速に粉碎することができる。マニプレータによる遠隔操作ができるように、粉碎容器や粉碎容器保持スタンドに改良を施した。

なお、主要構成機器は以下のとおりである。

粉碎容器	:	SUS316	内径 25 mm , 高さ 55 mm
粉碎ボール	:	SUS316	φ10 mm

3.3 微量試料サンプリング装置

溶液中に分散させた微粉末ガラス試料から一定量を黒鉛カップに採取するために使用する装置である。操作法は固体試料をビーカーに採取した後、1%エタノール水を注入し、スターラーで攪拌させながら、一定量の液体を気圧差式のオートディスペンサー（分注器）で黒鉛カップに採取するものである。セル内で使用するため図3-4に示すように、分注器及びコントローラ部をセル外に設置し、サンプリング部をセル内に設置し、両者をテフロンチューブで連結している。

このサンプリング部は、MSマニプレータによる遠隔操作ができるように、以下に示す機能を有する。

- (1) 固体微粉末試料を分散した溶液を採取するサンプリングノズルはマニプレータによる昇降操作を容易にするため、カウンターウェイトで荷重バランスをとるリフト方式とした。
- (2) 黒鉛カップは、スライド式テーブル（スライドパック）の上に整列させ、サンプリングノズル真下位置にそれぞれの黒鉛カップを移動・停止できるようにした。

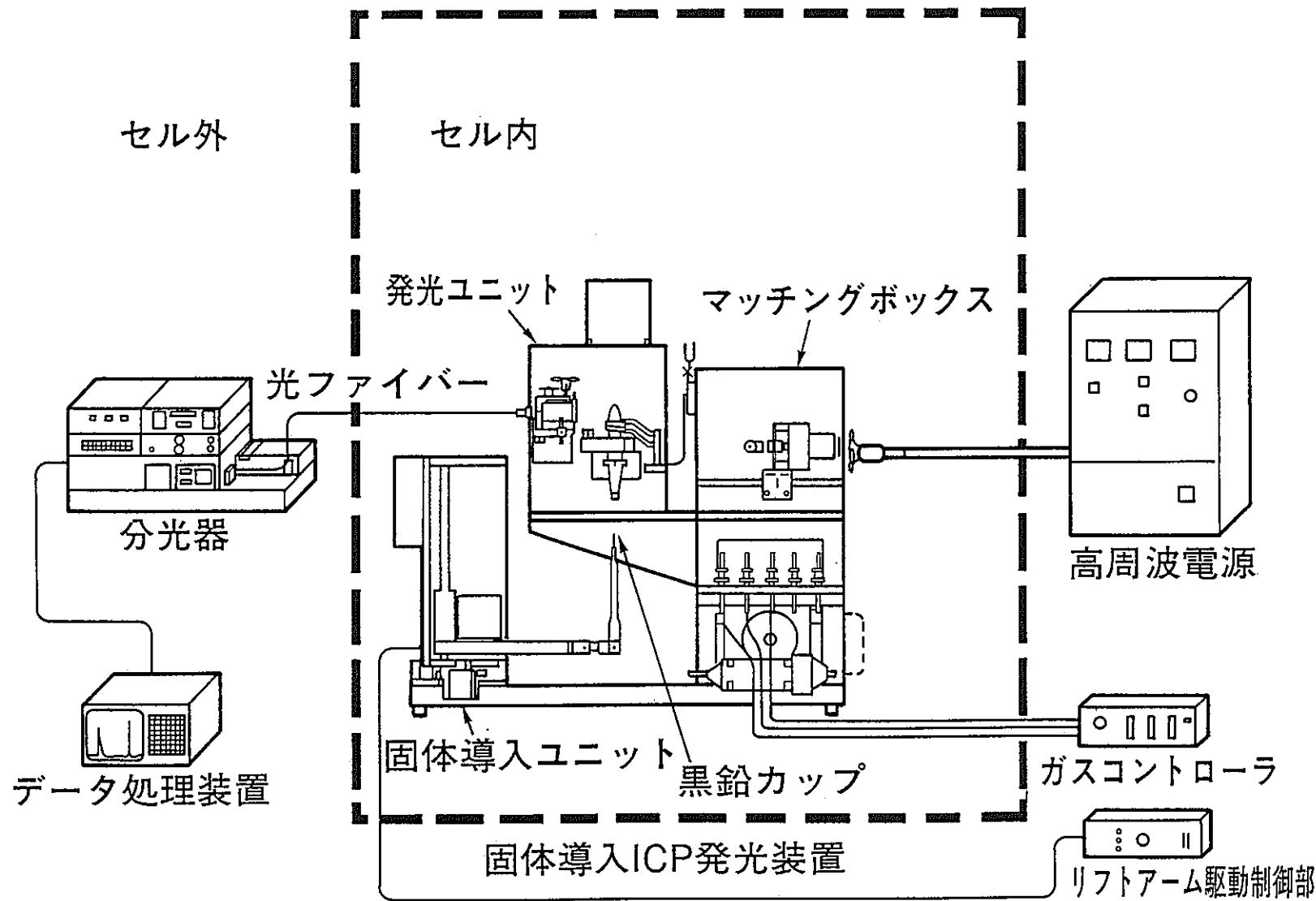


図3-1 DI-ICP発光分光分析装置の構成

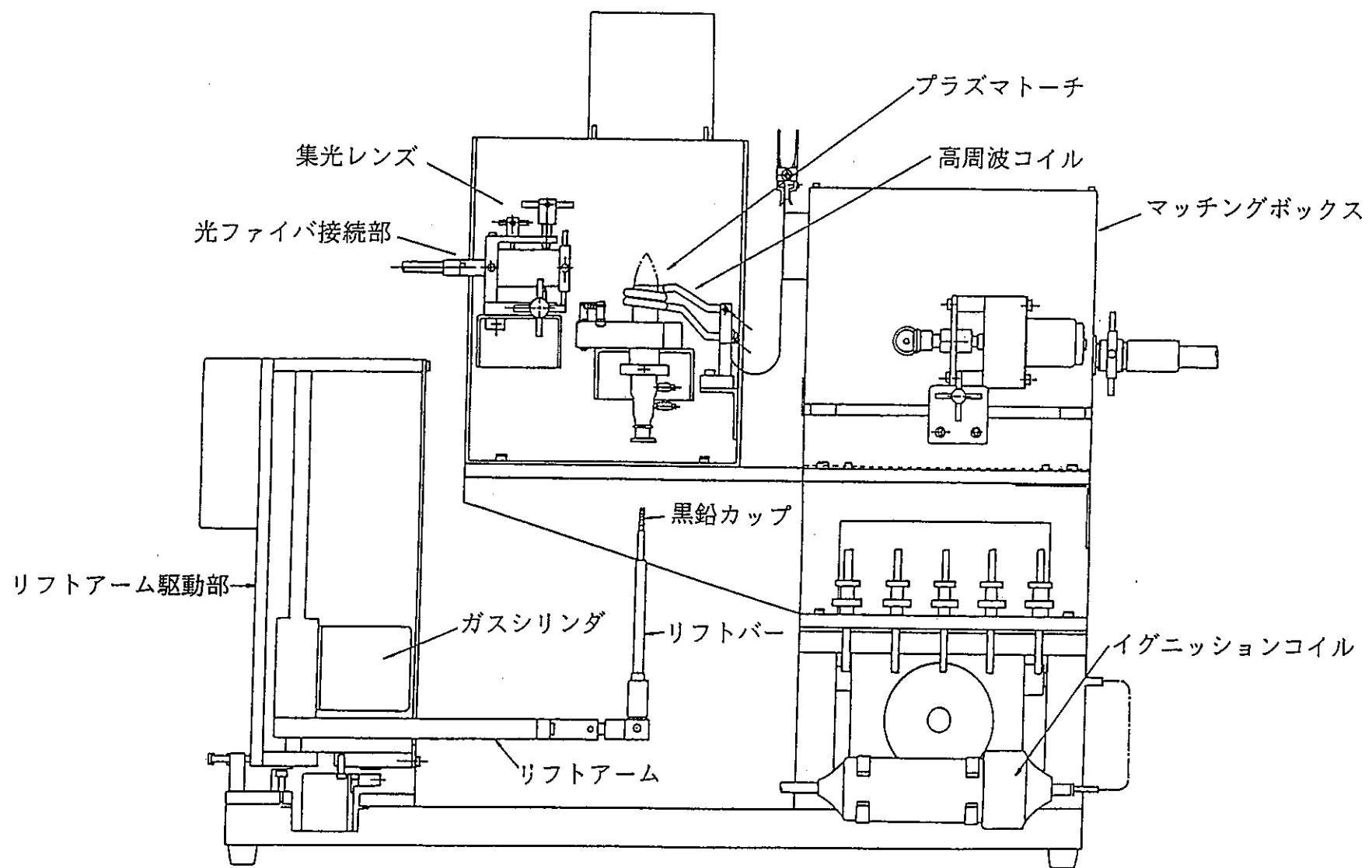


図3-2 DI-ICP発光装置（セル内操作型）

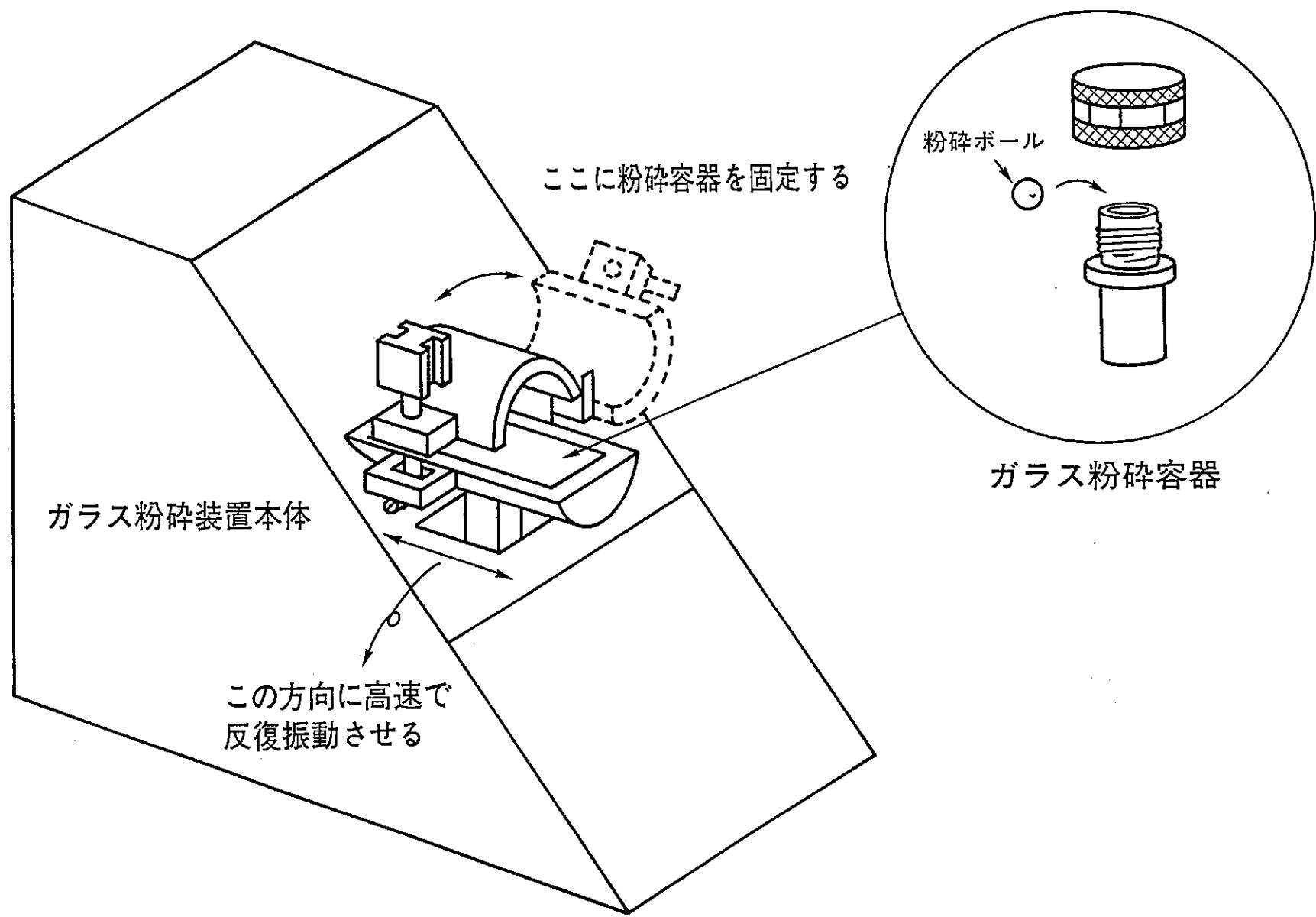


図3-3 ガラス粉碎装置の概略図

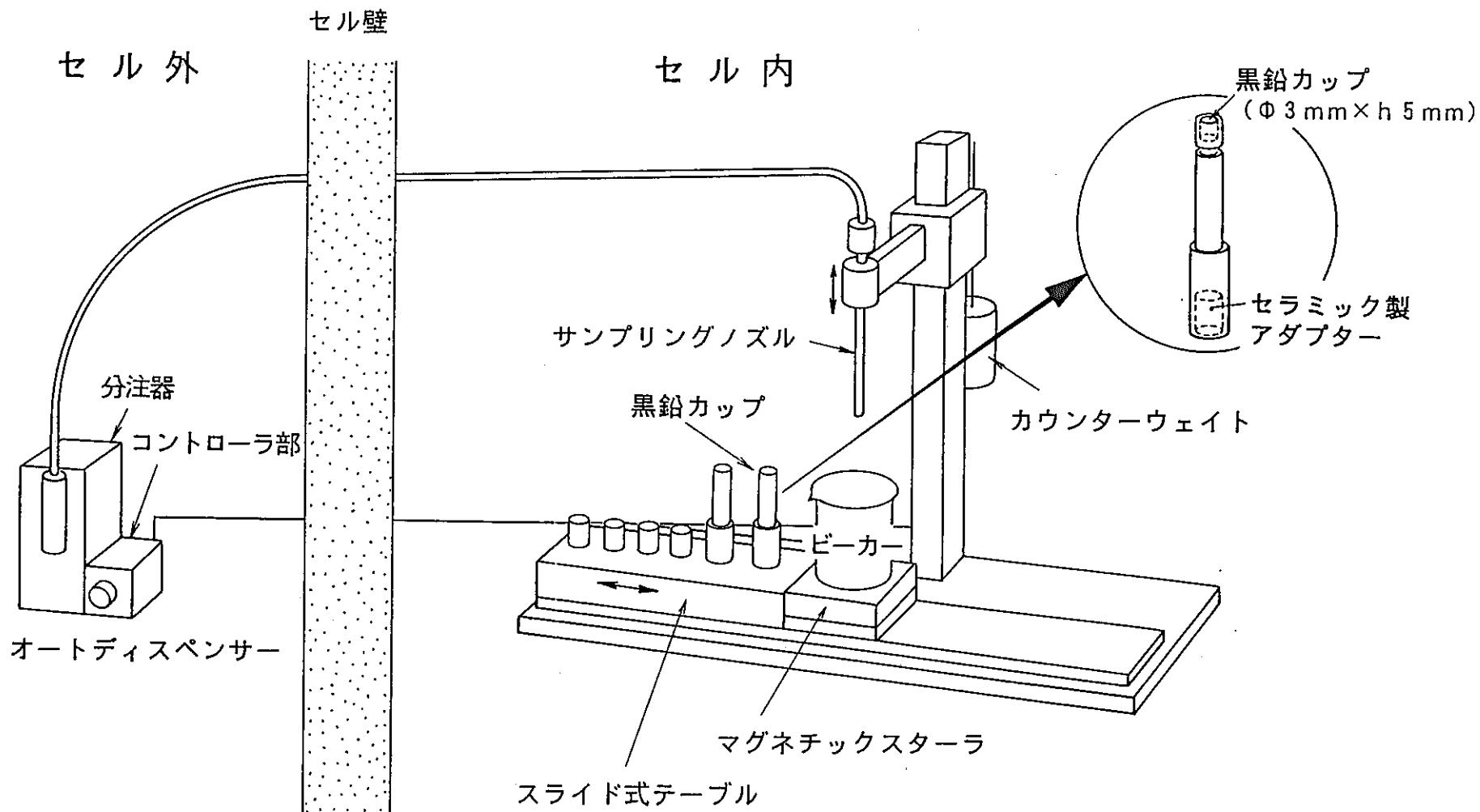


図3-4 微量試料サンプリング装置の概略図

4. 遠隔操作性試験

4.1 試験目的

本分析法をセル内で適用するためには、マニプレータを用いた遠隔操作で、ガラス固化体試料の前処理、サンプリング及び測定に関わる一連の分析操作がスムーズに行えること並びにセル内に設置した装置の調整及び交換等の保守操作が確実に行えることが要求される。したがって今回、新たに製作したガラス粉碎装置、微量試料サンプリング装置及び改良を加えた I C P 発光装置について、マニプレータを用いた遠隔条件で分析操作及び保守操作が十分可能であることを確認する試験を行った。

4.2 試験方法

遠隔操作試験には、第二応用試験棟 3 F の M S マニプレータを用いた。試験項目は、セル内で想定される遠隔操作をリストアップし、各装置について、分析操作性、微調整や構成ユニットの交換等の保守性、作業時間について評価を行った。

(1) ガラス粉碎装置

遠隔操作条件での秤量操作や粉碎容器の装着操作等を中心に11項目のチェックを行った。

(2) 微量試料サンプリング装置

サンプリング時の操作性やテフロンチューブの交換・保守等を中心に20項目のチェックを行った。

(3) D I - I C P 発光装置

セル内に設置する黒鉛カップ直接導入型 I C P の発光装置を改良するに当たってはマニプレータを用いた遠隔条件でスムーズに分析操作が行えることのほかに、万一構成機器が使用不能になった場合、その構成機器のみを交換することができるよう設計・製作を行っている。そのため、D I - I C P 発光装置は、以下に示す構成ユニットに分割されている。（写真4-1-1～4-1-2 及び4-2-1～4-2-8 参照）

①リフトアーム駆動部 ②トーチ部（トーチ、トーチ固定台、ガスチューブ含む）③高周波コイル部 ④マッチングボックス ⑤イグニッションコイル ⑥テスラーコイル
⑦チューブコネクタプレート部 ⑧集光レンズ ⑨本体フレーム
⑩光ファイバー ⑪発光部カバー ⑫発光部固定台 ⑬冷却水循環ポンプ

したがって、分析操作が遠隔条件でスムーズに行えること及び上記の構成ユニットの交換が遠隔操作で確実に行えることを確認するために、66項目についてチェックを行った。

4.3 試験結果

セル内で想定される遠隔操作をリストアップし、これらの操作がマニプレータを用いて行えることを確認した試験結果及び各操作ごとに洗い出された問題点を表4-1～4-6に示した。ここで、操作性の評価基準は、以下に示すとおりとした。

また、遠隔での分析・保守作業の時間把握及び今後の時間短縮化のために各操作の所要時間を調査した。

- 遠隔操作が可能である。
- △ 熟練者が時間をかけければ、遠隔操作が可能である。
- × 現時点では、遠隔操作が不可能で、改良が必要である。

(1) ガラス粉碎装置（写真4-3-1～4-3-6）

ガラス粉碎装置の遠隔操作試験結果を表4-1に示したが、遠隔操作条件での秤量操作や粉碎容器の装着操作等は、おむね良好に実施できることを確認した。

なお、使用した粉碎容器及び粉碎ボールの洗浄について、MSマニプレータによるハンドリングが難しく、改良すべき問題点として摘出された。

(2) 微量試料サンプリング装置

微量試料サンプリング装置の遠隔操作試験結果を表4-2～4-3に示した。

この試験結果から、サンプリング時の操作性については、問題なく行えることを確認した。（写真4-4-1～4-4-6 参照）

しかし、テフロンチューブの交換・保守作業及びサンプリングノズル部の位置微調整は、遠隔での操作が難しく、改良すべき問題点として、摘出された。

(3) D I - I C P 発光装置

D I - I C P 発光装置の遠隔操作試験結果を表4-4～4-6に示した。

黒鉛カップのリフトバーへの着脱等の分析時の遠隔操作は、良好に行えることを確認した。（写真4-5-1～4-5-4 参照）

また、各構成ユニットの交換作業等の遠隔保守操作は、一部を除き、概ね良好に行えることを確認した。（写真4-6-1～4-6-8 参照）

しかし、以下に示すような問題点も摘出され、セル内で適用するためには、これらを改良する必要がある。

① <トーチの着脱が難しい。>

トーチの着脱時にトーチが落下する危険があることやトーチの締めつけ具合が分からないなどの問題がある。また、トーチ固定台の着脱もできない。

② <黒鉛カップをトーチの中心位置に挿入するための微調整が難しい。>

前後方向の微調整は、セル窓からの視点では、判別することが不可能である。また、左右方向の微調整も、リフトバーがトーチ中心に挿入されたことを確認しにくい。

ガラス粉碎装置、微量試料サンプリング装置及びD I - I C P 発光装置に関する遠隔操作性試験結果から一連の分析作業については、良好に行えることを確認できた。また、装置の微調整及び交換等の保守作業についても、一部を除きおおむね良好に行えることを確認できた。

なお、摘出された問題点については、次項4.4で検討を行った。

4.4 摘出された問題点の改良

今回の遠隔操作試験で摘出された問題点について、以下の検討を行い改良した。

(1) トーチ着脱方式の改良

溶液型 I C P のトーチ着脱方式は、図4-1に示すように、トーチをトーチ受け板にセットし、バネ式トーチ押さえ板で挟み込んで固定している。さらに、スプレーチャンバーと連結することによって、固定の確実性を担保している。

しかし、黒鉛カップ直接導入 I C P の場合、トーチ下部から黒鉛カップを挿入する機構上、トーチは高周波コイルの中心位置に頑丈に固定する必要がある。（黒鉛カップ挿入時の接触によってトーチ位置がずれてはならない）

そのため、図4-2 に示すように、トーチをネジ止め式のトーチ固定板（シリコン製）で挟みつけて固定していたが、この方式では、MS マニプレータを用いた着脱が難しいことが分かった。そこで、その対策案として、図4-3に示すように、トーチ（チューブ含む）及びトーチ固定板を一つのユニットとし、これをトーチ固定台に着脱するソケット方式とした。

この改良を行った後、MS マニプレータを用いた着脱操作試験を行った結果、問題なく操作できることを確認した。（写真 4-7-1～4-7-2参照）

(2) 黒鉛カップ及びトーチの位置調整機能の検討

黒鉛カップをトーチの中心位置に正確に挿入することは、分析精度を担保するために不可欠である。そのため、図4-4に示すようにリフトアーム駆動部本体に、前後及び左右方向に微調整できるスライド調整ネジを設置している。

今回の遠隔操作試験結果から、このスライド調整ネジを用いて前後方向の微調整ができないことが指摘されたが、この対策として、保守作業用のセル内型マイクロカメラを利用し、トーチ上部方向からの画像を見ながら位置の微調整を行う方法を検討する予定である。

その他の位置調整機能に関する問題点として、土台フレームの板金が柔らかいため床の傾斜によっては、黒鉛カップとトーチの垂直方向の位置関係が若干ずれ、黒鉛カップ及びリフトバーがトーチと接触することが分かった。

この接触によって、トーチ位置がずれ、分析精度の低下及びトーチの破損等が懸念されるため、図4-5に示すように、リフトアーム駆動部とトーチ固定台を同一の鋼板上に設置する構造に改良した。このことにより、黒鉛カップとトーチの垂直方向の位置関係は、確実に固定できるようになった。

また、将来、溶液型のトーチと黒鉛カップ導入型のトーチを同じ発光装置で併用する場合、トーチ交換操作が頻繁に行われることが予想される。

従来の交換は、トーチ高さ微調整ネジを回してトーチを高周波コイルの下部に引き出し、そこでトーチの着脱を行う方式であった。しかし、この方式では、MSマニプレータによるトーチの交換作業が難しいこと及び交換前と同じ状態に再現することが困難である等の問題があった。そこで、図4-6に示すようなトーチ固定台を昇降させる治具を設置した。この治具は、バネ式蝶番を利用したもので、トーチを容易に高周波コイルの下部に引き出すことができる。また、トーチ高さ微調整ネジを回していないため、トーチ高さは交換前と同じ状態に再現することができる。

MSマニプレータを用いた遠隔操作性試験を行った結果、この操作は良好に行えることを確認した。（写真 4-8-1～4-8-2参照）

(3) サンプリングノズルーテフロンチューブの接続方式の改良

微量試料サンプリング装置は、セル外のシリングを作動させることで、試料の吸引及び吐出を行うが、このセル外のシリングとセル内のサンプリングノズルを接続するのにテフロンチューブを用いている。このテフロンチューブは良好な耐薬品性を有するが、放射線劣化によって、脆化し、折れやすくなる性質がある。したがって必要に応じて、交換しなければならない。^{*6}

このテフロンチューブ交換のために、図4-7に示すコネクタを製作した。このコネクタの上部は、テフロンチューブを差し込みやすくするため、すり鉢状の構造とした。また、ネジ回し操作を容易にするために四方向に割りピンを取りつけた。

MSマニプレータを用いた遠隔操作性試験を行った結果、このサンプリングノズルーテフロンチューブの接続は良好に行えることを確認した。

*6 高レベル放射性物質研究施設（CPF）の分析セルでは、試薬供給ラインのテフロンチューブは、六ヵ月ごとに交換している。

表4-1 ガラス試料粉碎装置の遠隔操作試験

操作項目	操作性	操作時間	コメント
1. 一定量のガラス試料を粉碎容器に計り取ることができる。	○	3分	特になし。
2. 粉碎用の鋼鉄球を粉碎容器に入れることができる	○	1分以下	特になし。
3. 粉碎容器の蓋を閉めることができる。	○	1分	ネジ山を少なくしたほうが良い。
4. 粉碎装置のカバーを開け閉めすることができる	○	1分以下	マニプレータでつかみ難い。→カバーの下端部に把手をつける。
5. 粉碎容器着脱用スペーサーを所定の位置に差し込むことができる。	○	1分以下	特になし。
6. 粉碎容器を固定用金具で振とう器に取りつけることができる。	○	1分以下	固定用金具のつまみを大きくし、掴み易くしたほうが良い。
7. 粉碎容器を振とう器から取り外すことができる	○	1分以下	特になし。
8. ケーブルコネクタを取りつけることができる。	△	3分	ケーブルコネクタを大きくし、掴み易くしたほうが望ましい。
9. 粉碎したガラス試料を正確に一定量ビーカーに計り取ることができます。	○	2分	従来法どおり誤差1%程度で計り取り可能。
10. 使用した粉碎容器及び粉碎ボールを洗浄することができます。	×	—	微粉末が粉碎容器の内面及び粉碎ボールの表面に付着しており、水による洗浄では完全に落ちない。→粉碎容器について、素材、コスト、重量、硬度等の観点より検討する。
11. ガラス試料粉碎装置を移動させることができます	○	—	アイボルトを設置する。

表4-2 微量試料サンプリング装置の遠隔操作試験（その1）

操作項目	操作性	操作時間	コメント
(1) 黒鉛カップ（アダプタ装着）をスライドテーブルのスタンドバーにスムーズに差し込むことができる。	○	1分以下	特になし
(2) スターラーを所定の位置に設置することができる。	○	1分以下	特になし
(3) スターラーのケーブル端子を取り外すことができる。	○	1分以下	特になし
(4) スターラーのケーブル端子を取り付けることができる。	○	1分以下	特になし
(5) 試料採取ノズル（本体）をアームに垂直に取り付けることができる。	○	1分以下	特になし
(6) 試料採取ノズル（本体）をアームから取り外すことができる。	○	1分以下	特になし
(7) テフロンチューブを試料ノズルに接続することができる。	×	—	現状の0リング一締めつけ金具方式ではマニプレータ操作が困難である。
(8) テフロンチューブを試料ノズルから切り離すことができる。	○	1分以下	特になし
(9) 試料採取ノズルの下端を正常な位置に調整することができる。	×	—	ノズル固定金具方式ではマニプレータ操作が困難。→下端の位置にストッパーを設置する。
(10) スライドテーブルをスムーズに移動させることができる。	○	1分以下	①動き始めが若干かたい。 ②強く動かすとビーカーが落ちることがある。→スターラーにビーカー滑り止めを設置する。
(11) スライドテーブルを正常な位置に停止させることができる。	○	1分以下	特になし。
(12) スライドテーブルが固定レールからはずれることがないこと。	○	—	外れる可能性はない。 (乱暴な操作を行っても問題なし)
(13) アームの昇降操作をスムーズに行なうことができる。	○	—	テフロンチューブがアームの上端ストッパーに挟まることがある。→チューブガイドを付ける。
(14) アームの上下作動を行うワイアーガはずれることはないか。	○	—	外れる可能性はない。 (乱暴な操作を行っても問題なし)
(15) 試料採取ノズルの先端がマニュプレータ操作ミスにより曲がることはないか。	△	—	試料採取ノズルが細長いため、マニプレータとの接触で曲がることがある。
(16) 試料採取ノズルの先端が曲がった場合の補修は可能か。	×	—	取り替える以外にない。→ただし、現状の構造では試料採取ノズルを交換することができない。
(17) 振動等によるテフロンチューブ-試料ノズル接続部からの漏洩はないか。	○	—	特になし。

表 4 - 3 微量試料サンプリング装置の遠隔操作試験（その 2）

(18)	黒鉛カップをアダプタに差し込むことができる。	<input type="radio"/>	1分以下	特になし。
(19)	黒鉛カップを試料乾燥用試料台に差し込むことができる。	<input type="radio"/>	1分以下	特になし。
(20)	マイペンサーを用いて一定量を正確に黒鉛カップに注入することができる。	<input checked="" type="checkbox"/>	—	表面張力によってノズル先端で水滴が膨らむため、正確に注入することができない。

表4-4 DI-ICP装置の遠隔操作試験（その1）

操作項目	操作性	操作時間	コメント
1. 光学部 (1) 光ファイバー ① 光ファイバー固定ネジをゆるめる。 ② 光ファイバーを取り外す。 ③ 光ファイバーを取り付ける。 ④ 光ファイバー固定ネジを締めつける。 ⑤ 光ファイバーのX軸を調整する。 ⑥ 光ファイバーのY軸を調整する。	○ ○ ○ ○ ○ ○	— 1分 1分 — — —	液体型ICPと同型の調整ネジとする。
(2) レンズ ① レンズを取り外す。 ② レンズを取り付ける。	○ ○	1分 3分	ネジ山を少なくしたほうがよい。
2. 発光部 (1) 発光部カバー ① カバー上部の埋突を取り外す。 ② カバー上部の埋突を取り付ける。 ③ カバーを取り外す。 ④ カバーを取り付ける。	○ ○ ○ △	1分以下 1分以下 1分 —	マニプレータで掴み易いように、発光部カバーの把手を大きくした方が良い。 DI-ICP装置の背面部に発光部カバーの固定金具があり、正面からは正しく装着できたか判別しにくい。
(2) チューブ（冷却水用及びアルゴンガス用） ① チューブコネクタを取り外す。 ② チューブコネクタを取り付ける。 ③ チューブコネクタプレートを取り外す。 ④ チューブコネクタプレートを取り付ける。	○ ○ ○ ○	1分 1分 1分以下 1分以下	フックでとめるだけとし、ネジで固定しない。 同上
(3) イグニッションコイル ① イグニッションコイルケーブルをトーチに取り付ける／取り外す。	○ ○	1分 1分	
(4) トーチ ① トーチ固定ネジをゆるめる。 ② トーチ固定ネジをしめる。 ③ トーチを取り付ける。 ④ トーチを取り外す。 ⑤ トーチの垂直方向を調整する。 ⑥ トーチの高さ位置を調整する。	× × × × × ×	— — — — — —	・トーチが落下する危険がある。・トーチの締め付け具合が分からぬ。・トーチ固定ネジが小さく、回しにくい。→ トーチとトーチ固定台を一体化する。
(5) トーチ固定台 ① トーチ固定台のネジをゆるめる。 ② トーチ固定台のネジをしめる。 ③ トーチ固定台を本体フレームに取り付ける ④ トーチ固定台を本体フレームから取り外す	○ ○ × ×	1分 1分 — —	・スペースがなく、左右のマニプレータを同時に使えない。 ・下部から差し込む構造であるため、着脱が困難であった。→ 正面から差し込む構造とし、バインダー式の固定方法を考える。
(6) 高周波コイル ① コイル電極の接続金具を取り外す。 ② コイル電極の接続金具を取り付ける。 ③ コイルベース固定ネジを緩める。 ④ コイルベース固定ネジをしめる。 ⑤ コイルを取り付ける。 ⑥ コイルを取り外す。	○ ○ ○ ○ ○ ○	1分以下 1分以下 1分 1分 1分 1分	

表4-5 DI-ICP装置の遠隔操作試験（その2）

操作項目	操作性	操作時間	コメント
3. マッチングボックス (1) 高周波ケーブル ① 高周波ケーブルを取り付ける。 ② 高周波ケーブルを取り外す。	△ △	5分 3分	コネクタが右側の側面にあるため、左マニプレータが使いにくく、着脱に時間を要した。
(2) マッチングボックス本体 ① マッチングボックス固定ネジを緩める。 ② マッチングボックス固定ネジを締める。 ③ マッチングボックスを取り外す。 ④ マッチングボックスを取り付ける ⑤ マッチングモーター-コネクタを接続する。 ⑥ マッチングモーター-コネクタを取り外す。	○ ○ ○ ○ ○ ○	1分 1分 1分以下 1分以下 3分 3分	・把手が小さいため、マニプレータの爪先が奥まで挿入できず、掴みづらい。→把手を大きくする。
4. イグニッション電源 ① イグニッションコイルを取付ける ② イグニッションコイルを取り外す。 ③ イグニッションコイル-テスラコイルの接続ケーブルを着脱する。 ④ テスラコイル電源コネクタを取り付ける。 ⑤ テスラコイル電源コネクタを取り外す。 ⑥ テスラコイルを取り出す。	○ ○ ○ ○ ○ ○	1分 1分 1分 3分 3分 1分以下	・イグニッションコイルをフックでとめるだけとしネジで固定しない。 ・マッチングボックス下部に設置し、ネジ止めによる固定はしない。
5. 黒鉛カップ導入駆動部 (1) 駆動部本体 ① 駆動部固定ネジを緩める ② 駆動部固定ネジを締める。 ③ 駆動部本体を取り外す。 ④ 駆動部本体を取り付ける。	○ ○ ○ ○	1分 2分 — —	・黒鉛カップ導入駆動部上部のアイボルトにフックの付いた紐を掛け、インセルクレーンで吊り上げる。
(2) リフトバー接続部 ① アームにリフトバーを取り付ける。 ② アームからリフトバーを取り外す。	○ ○	1分以下 1分以下	
(3) 圧空ライン（コントローラ～駆動部） ① 圧空ライン（駆動部側）を取り付ける。 ② 圧空ライン（駆動部側）を取り外す。 ③ 圧空ライン（吸引側）を取り付ける。 ④ 圧空ライン（吸引側）を取り外す。	○ ○ ○ ○	1分以下 1分以下 1分以下 1分以下	・駆動部側のコネクタは操作面から見て、裏側にあるため若干見づらい。
(4) リフトバー先端 ① 黒鉛カップ（アダプタ付き）をリフトバーの先端に差し込む。 ② 黒鉛カップ（アダプタ付き）をリフトバーの先端から取り外す。	○ ○	1分以下 1分以下	・リフトバー本体から抜けることがあった。

表4-6 D I - I C P装置の遠隔操作試験（その3）

操作項目	操作性	操作時間	コメント
(5) リフトバー—トーチの位置調整機能 ① アームを回転させ、リフトバーをプラズマトーチの真下に停止することができる。 ② アーム駆動部のスライド調整ネジにより、左右方向の微調整ができる。 ③ リフトバー固定部のスライド調整ネジにより、前後方向の微調整ができる。	○ △ ×	— — —	・概ねの位置は調整することができるが、視点からの距離があるため、微調整は難しい。（セル窓からはリフトバーがトーチの中心に挿入されたことを確認しにくい。） ・前後方向については、セル窓からの視点では判別することは不可能である。
(6) 圧空制御電源 ① 手前側コネクタの着脱 ② 奥側コネクタの着脱	○ ○	2分 4分	・2個のコネクタが平行に設置されているため、奥側のコネクタは着脱がやや難しい。
6. D I - I C P本体フレーム ① D I - I C P本体フレームを移動させることができる。	○	—	・四隅のアイボルトにフックの付いた紐を掛け、インセルクレーンで吊り上げる。

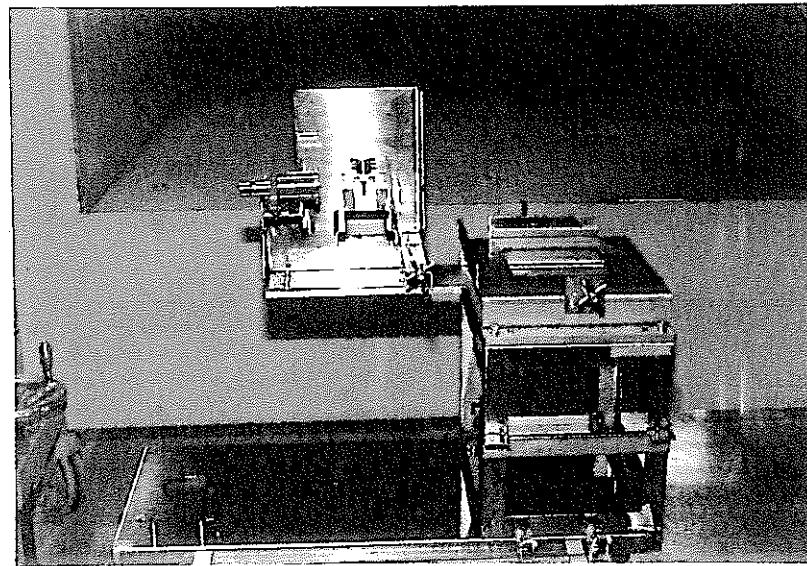


写真 4-1-1 本体フレーム

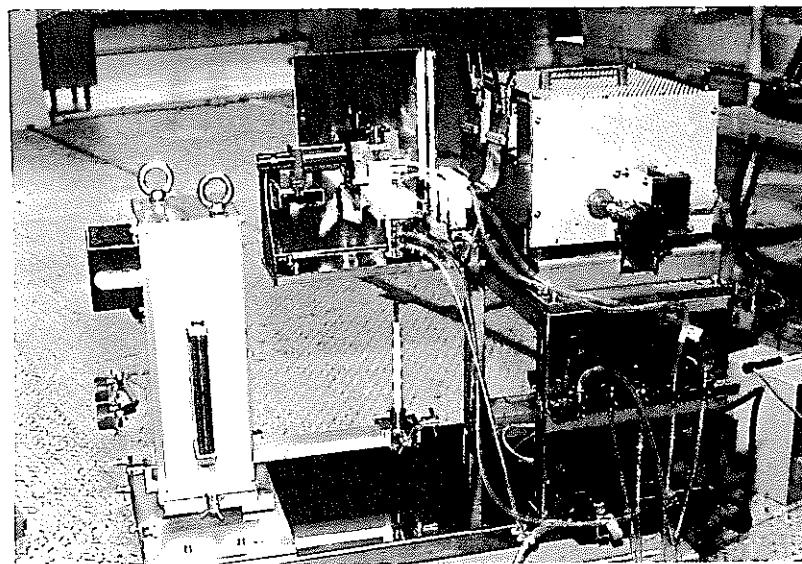


写真 4-1-2 D I - I C P 装置（組立後）

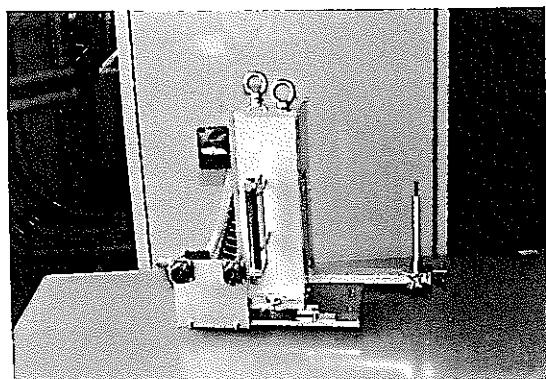


写真4-2-1 ①リフトアーム駆動部

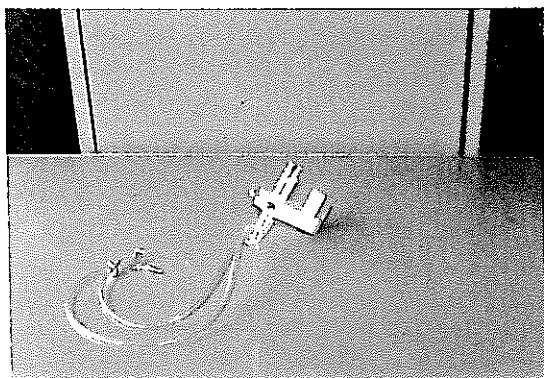


写真4-2-2 ②トーチ部

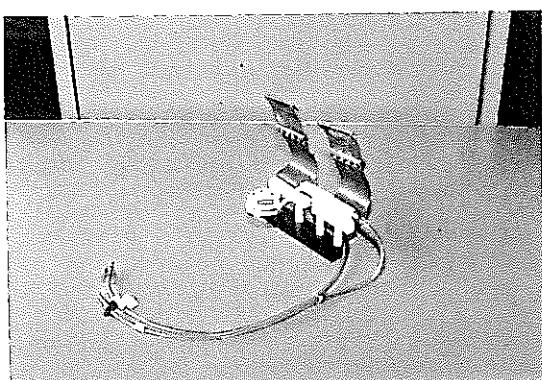


写真4-2-3 ③高周波コイル部

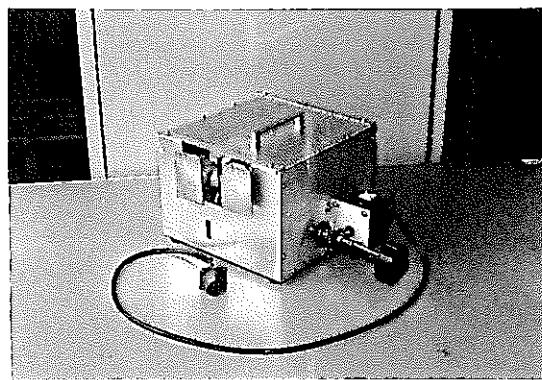


写真4-2-4 ④マッチングボックス

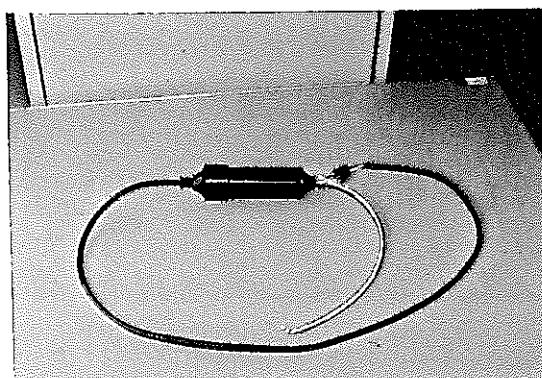


写真4-2-5 ⑤イグニッションコイル

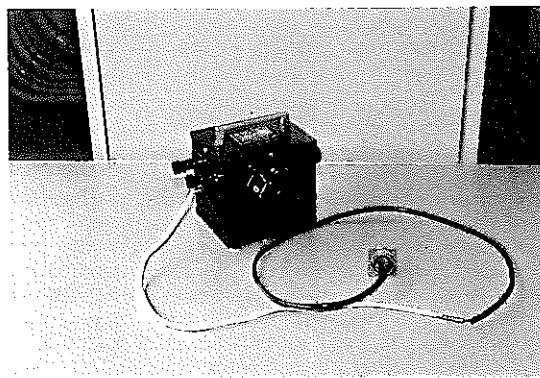


写真4-2-6 ⑥テスラコイル

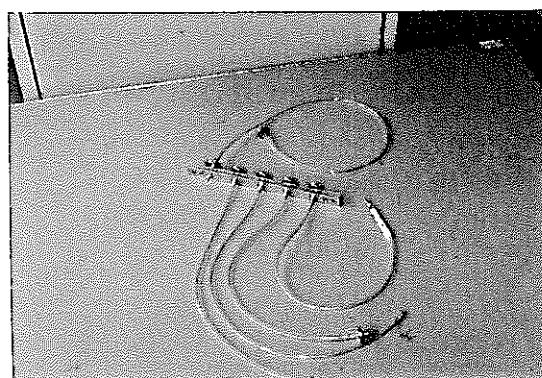


写真4-2-7 ⑦チューブコネクタプレート部

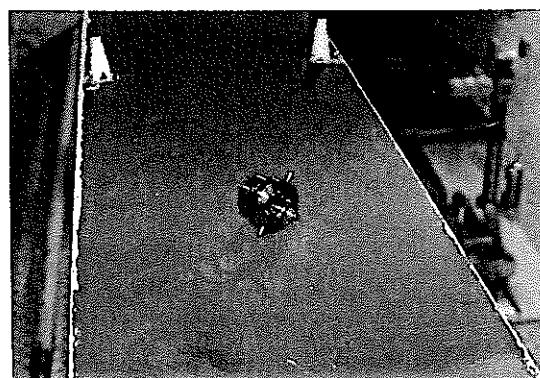
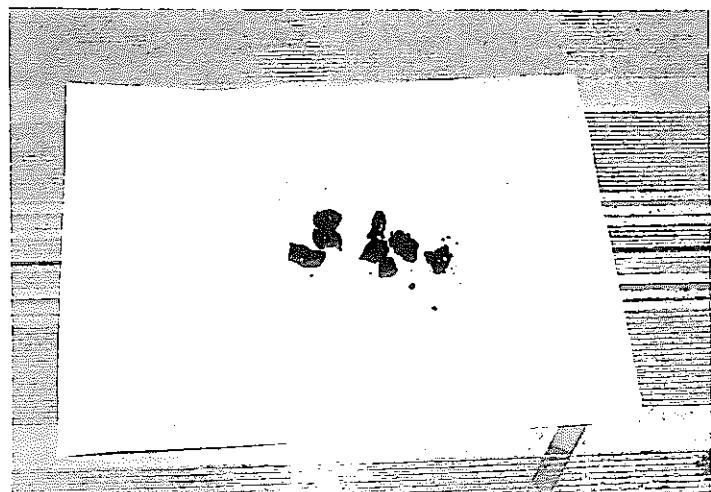


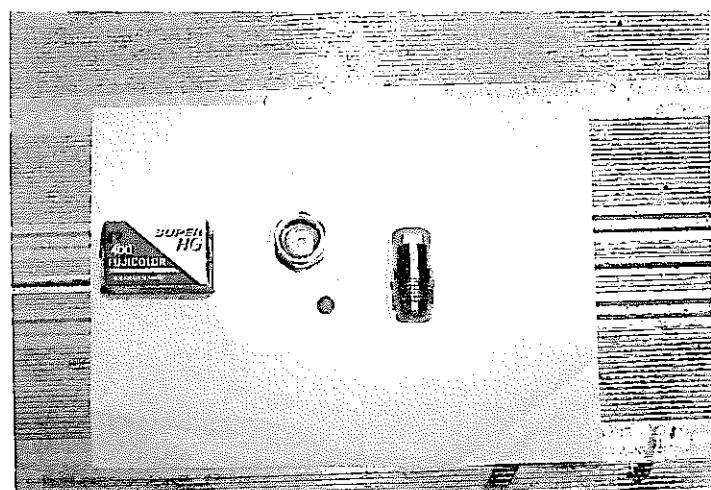
写真4-2-8 ⑧集光レンズ

ガラス粉碎装置

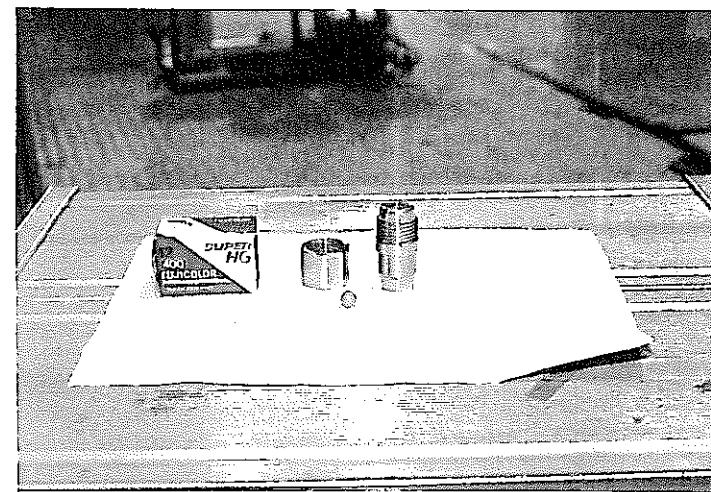
① ガラス試料
(写真 4 - 3 - 1)



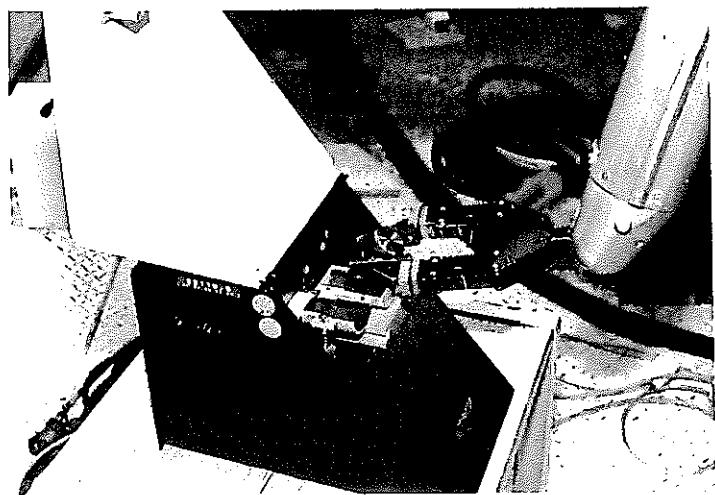
② ガラス粉碎容器, 粉碎ボール
(写真 4 - 3 - 2)



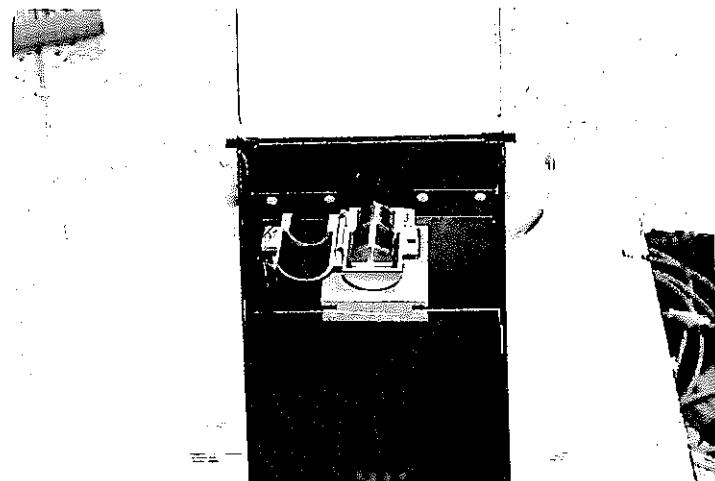
③ ガラス粉碎容器, 粉碎ボール
(写真 4 - 3 - 3)



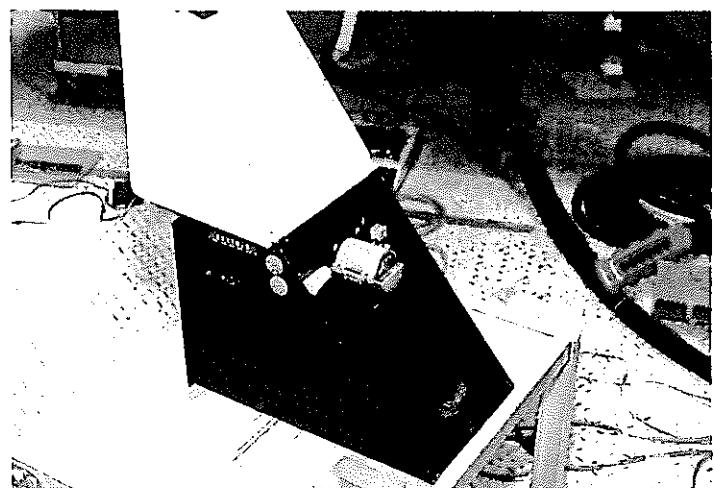
- ④ ガラス粉碎容器を保持スタンドに設置する。
(写真 4 - 3 - 4)



- ⑤ ガラス粉碎容器及び保持スタンド
(写真 4 - 3 - 5)

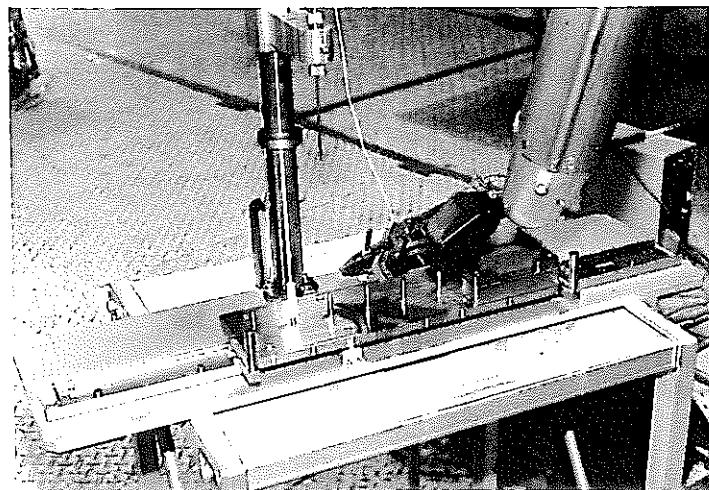


- ⑥ 保持スタンドの固定金具を閉める。
(写真 4 - 3 - 6)

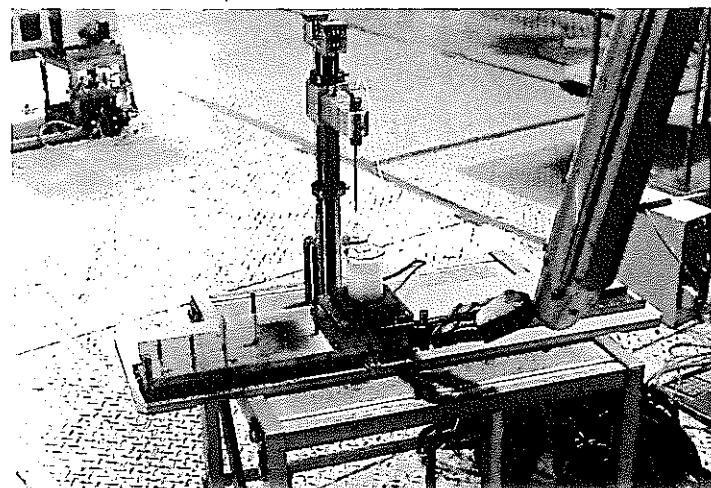


微量サンプリング装置の操作手順

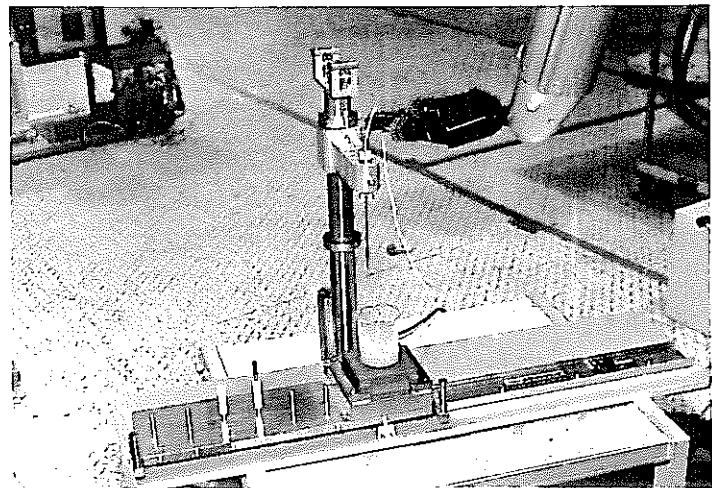
- ① 黒鉛カップをスライドテーブルのスタンドバーに差し込む。
(写真 4-4-1)



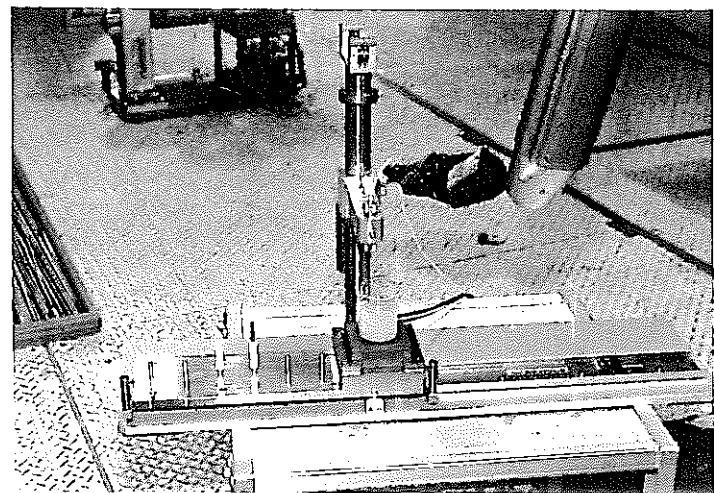
- ② スライドテーブルを移動し、試料溶液をサンプリングノズルの真下におく。
(写真 4-4-2)



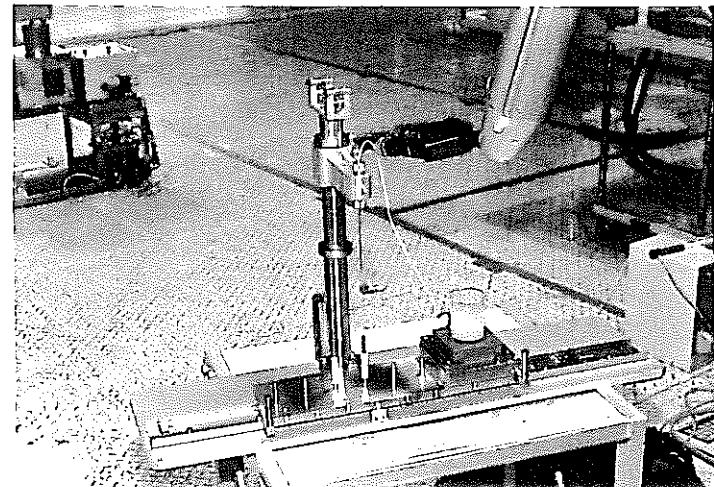
- ③ 升降アームを下げる。
(写真 4-4-3)



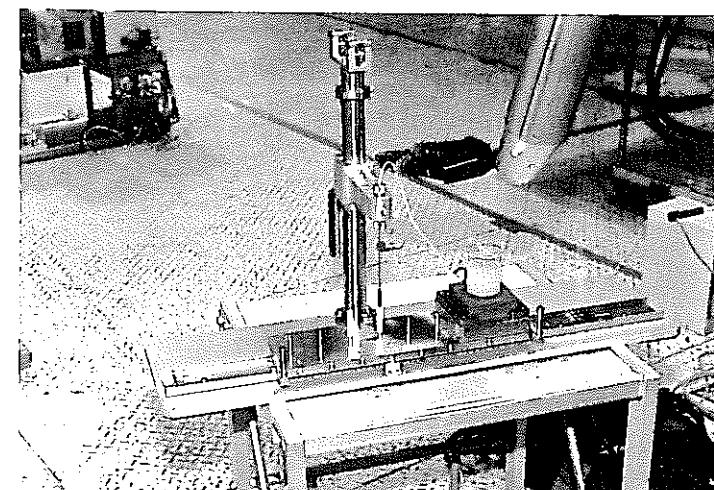
- ④ 昇降アームを下げ、試料溶液をサンプリングする。
(写真 4 - 4 - 4)



- ⑤ 昇降アームを上げた後、スライドテーブルの移動により、黒鉛カップをサンプリングノズルの真下に設置する。
(写真 4 - 4 - 5)



- ⑥ 試料溶液を黒鉛カップに注入する。
(写真 4 - 4 - 6)



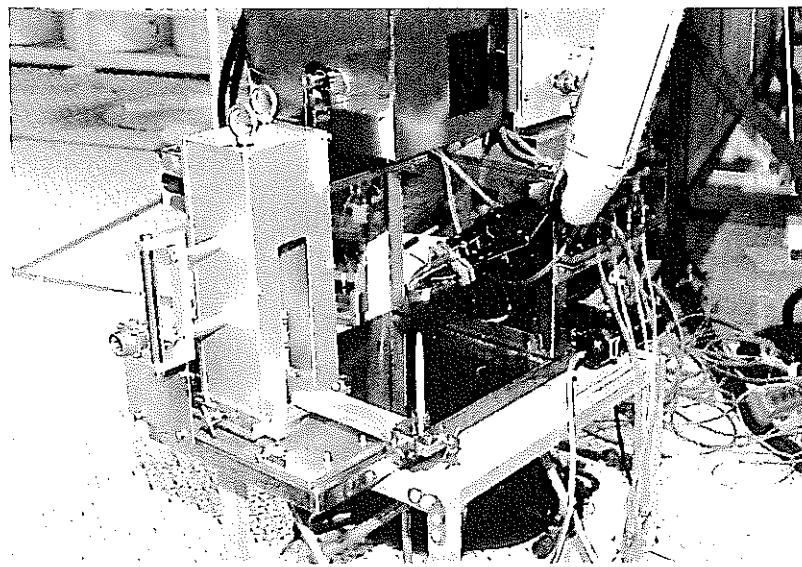


写真 4-5-1 ①黒鉛カップをリフトバーに装着する。

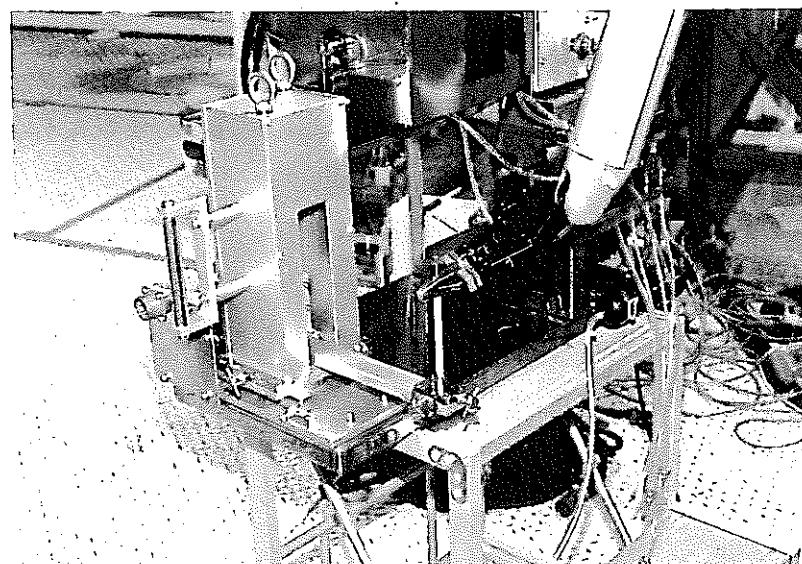


写真 4-5-2 ②黒鉛カップ装着（完了後）

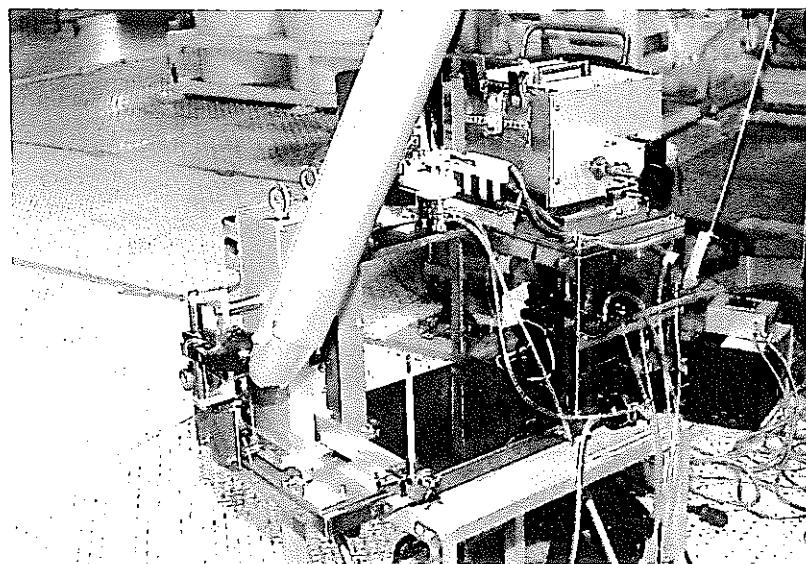


写真 4－5－3 ③黒鉛カップをトーチ下部へ移動する。

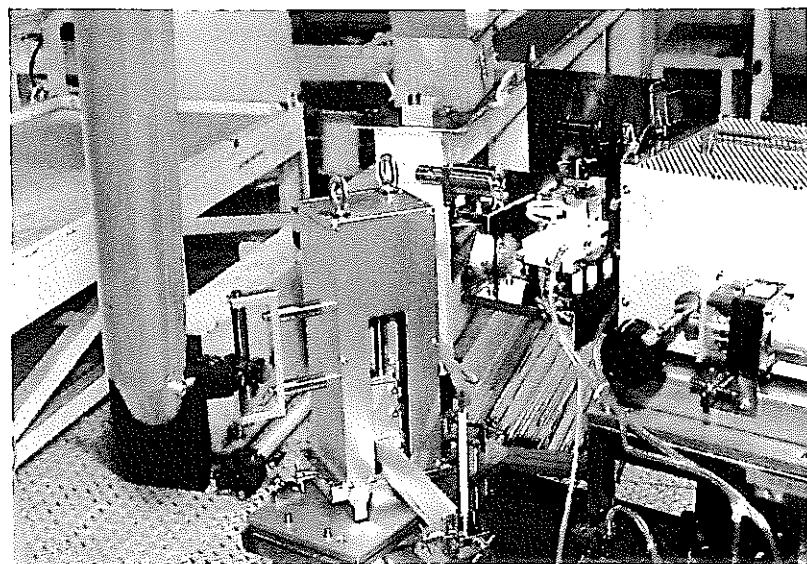


写真 4－5－4 ④黒鉛カップをトーチ下部へ移動する。

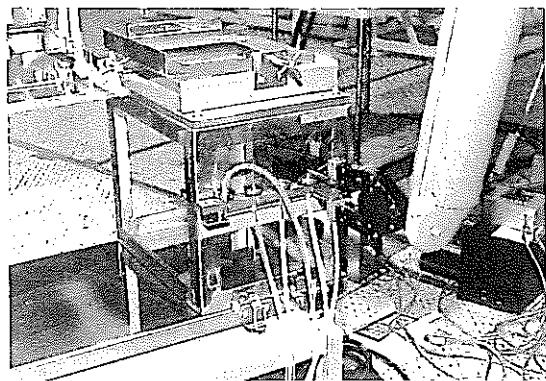


写真4-6-1 チューブコネクタプレートの取付け

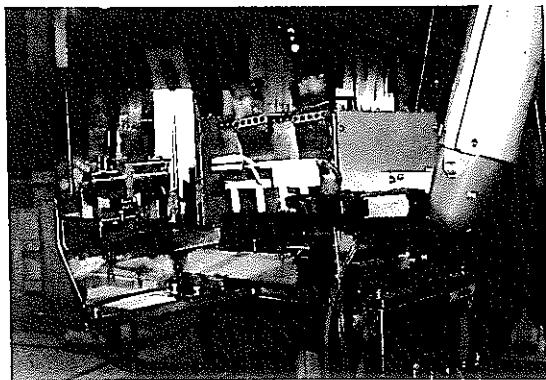


写真4-6-2 マッチングボックスの取付け

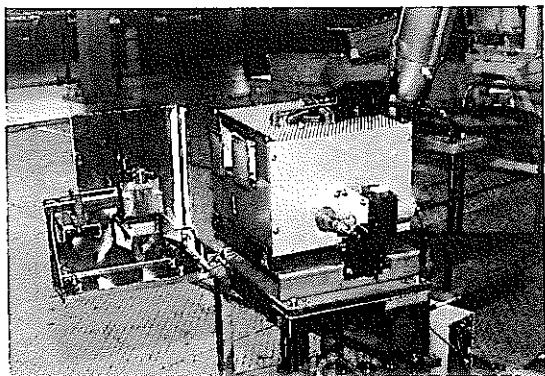


写真4-6-3 マッチングボックスの固定

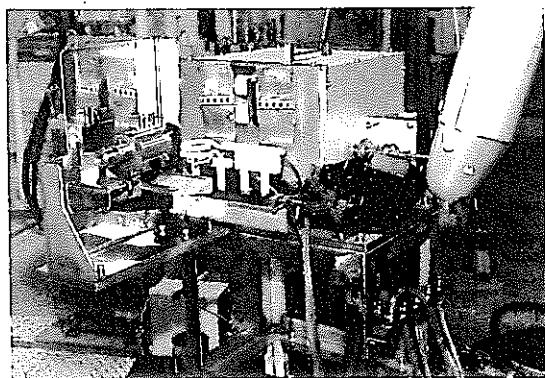


写真4-6-4 テスラコイルの取付け

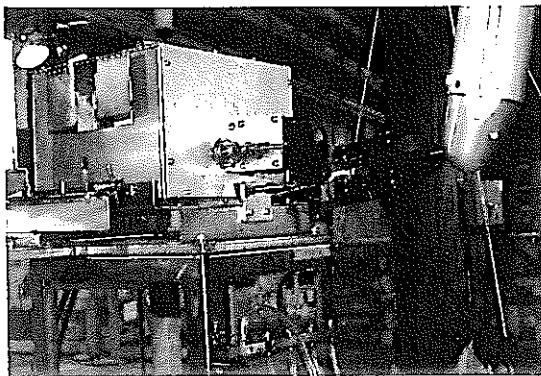


写真4-6-5 高周波コイルの取付け

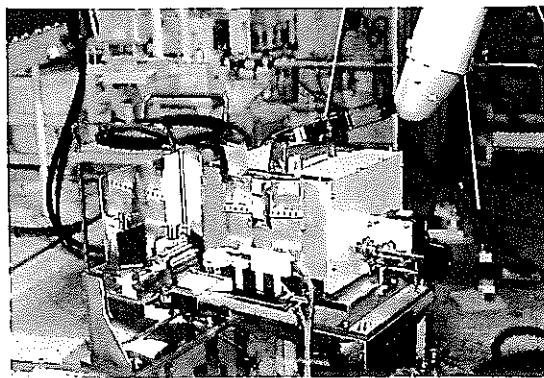


写真4-6-6 高周波コイルの固定

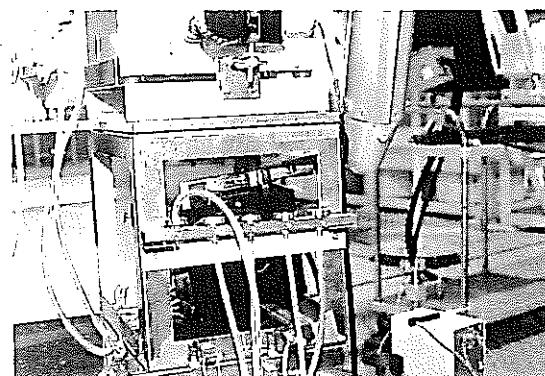


写真4-6-7 高周波電力接続銅板の固定

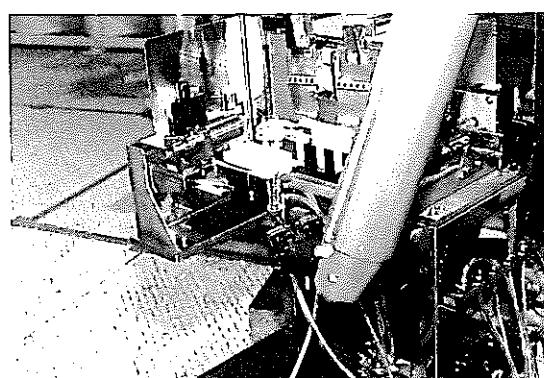


写真4-6-8 イグナイター（クリップ部）の設置

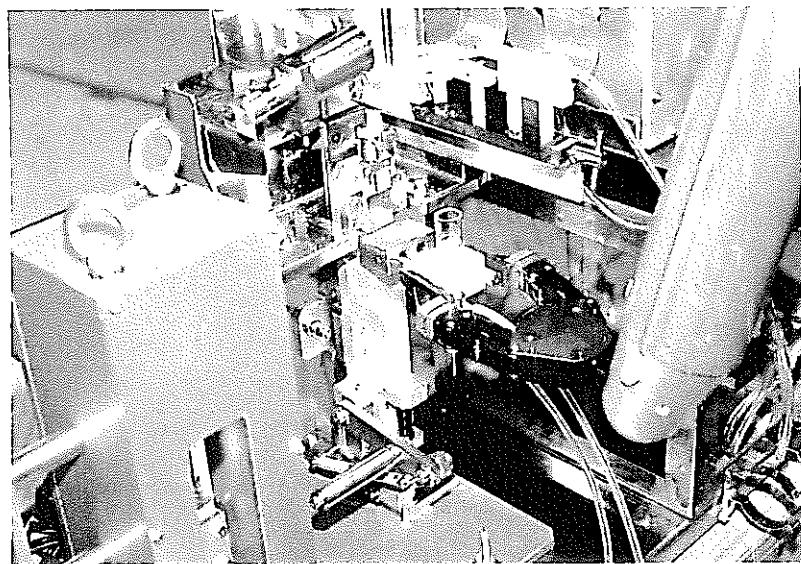


写真 4－7－1 トーチの着脱（その1）

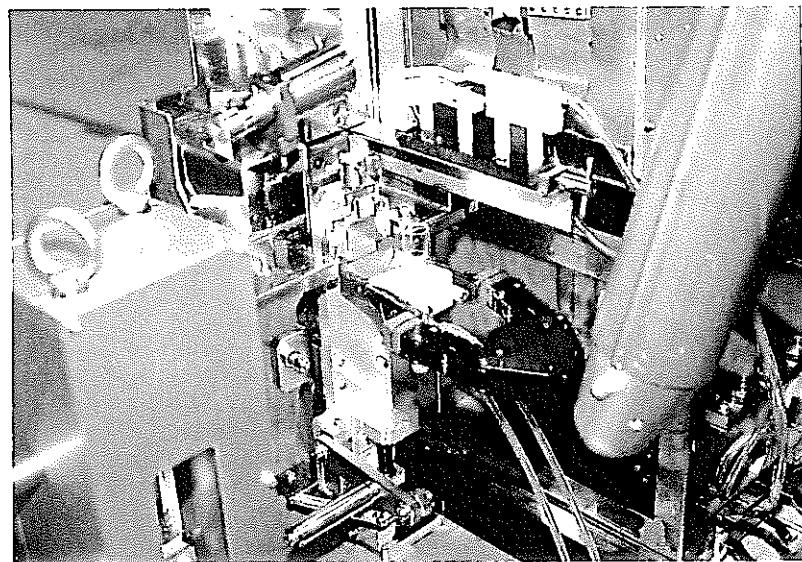


写真 4－7－2 トーチの着脱（その2）

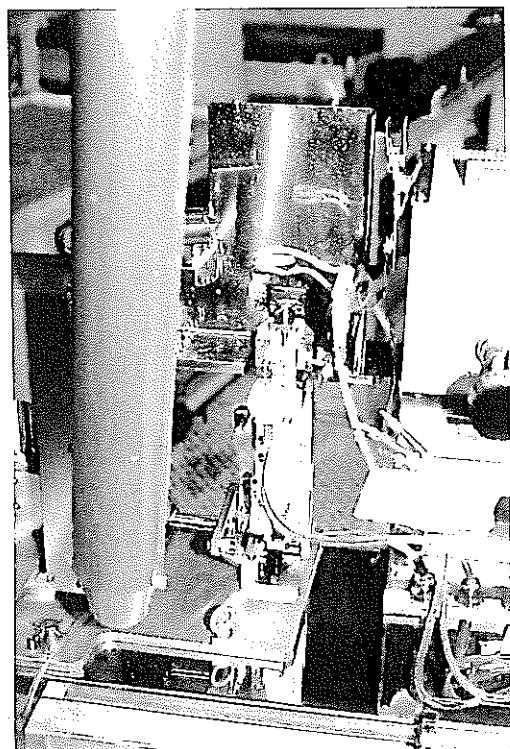


写真 4－8－1 トーチ固定台の昇降治具（その 1）

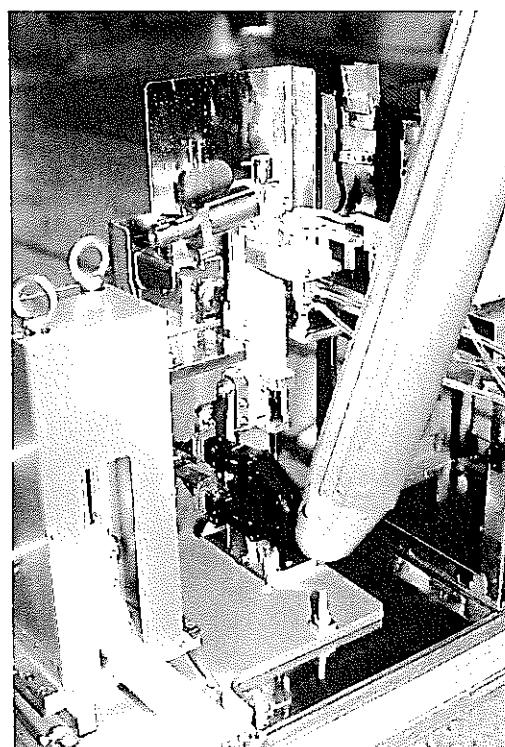


写真 4－8－2 トーチ固定台の昇降治具（その 2）

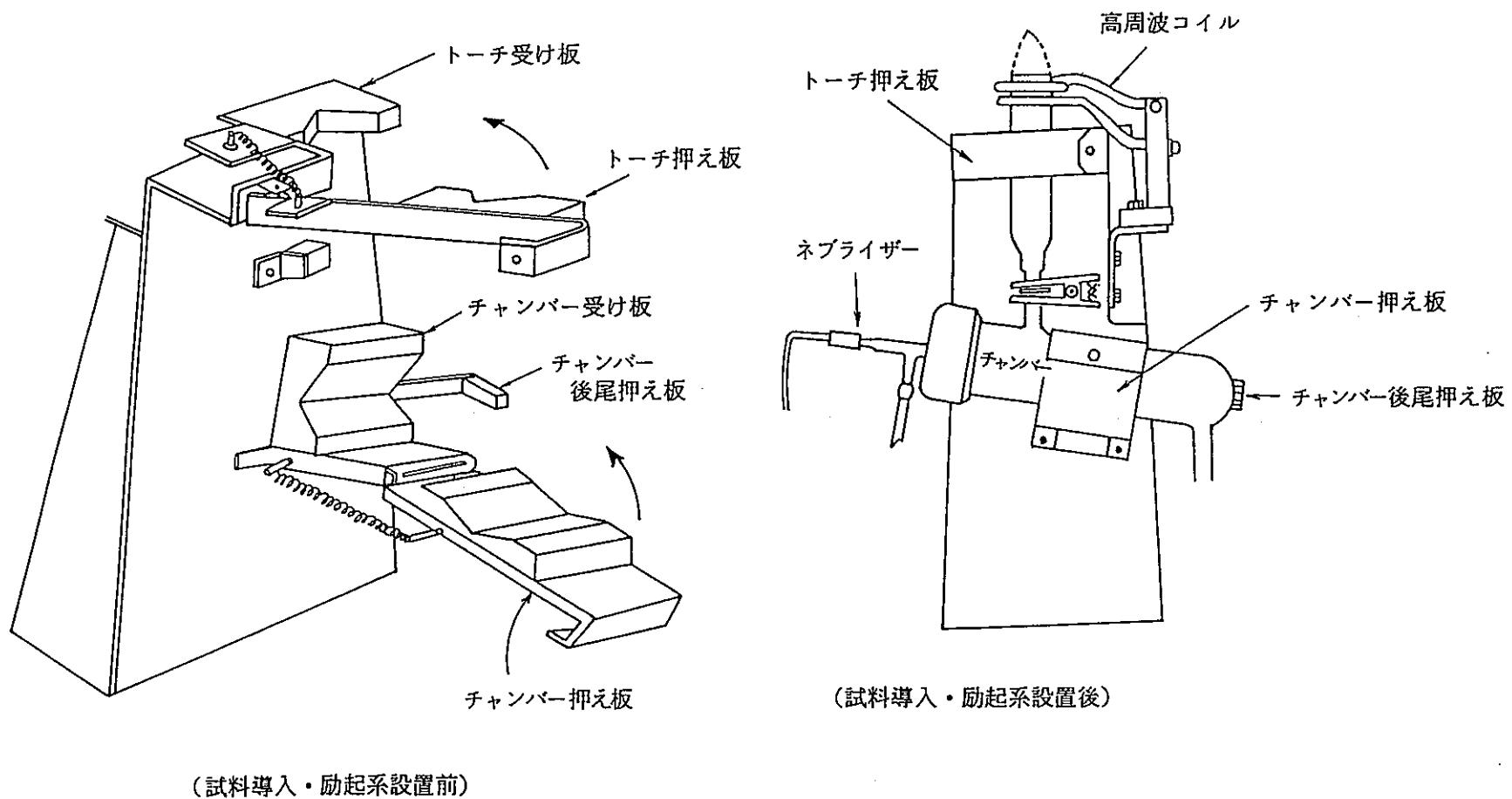


図4-1 試料導入・励起系取り付け台（溶液型）

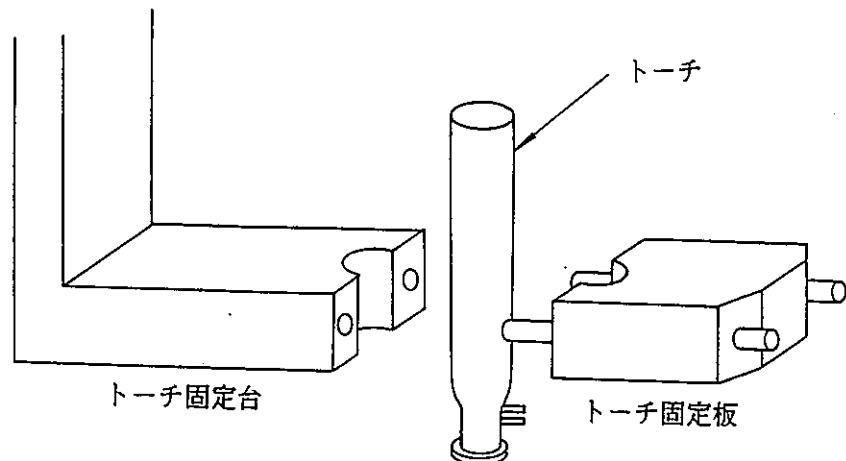


図4-2 改良前のトーチ固定治具

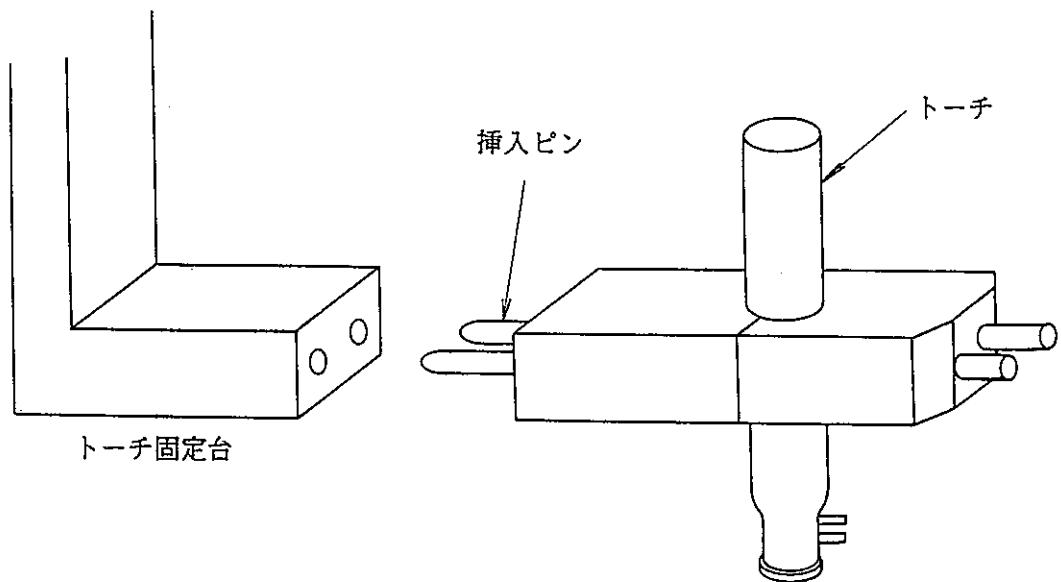


図4-3 改良後のトーチ固定治具

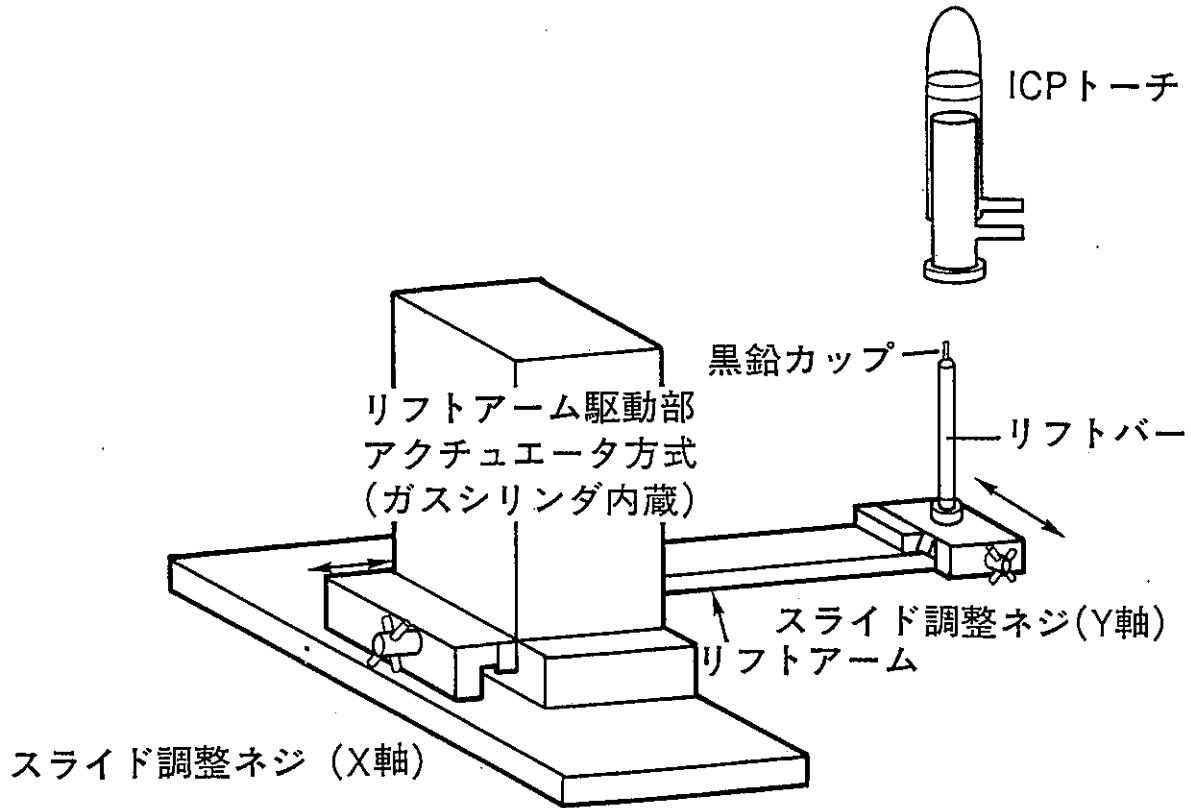


図 4-4 リフトアーム駆動部 (改良前)

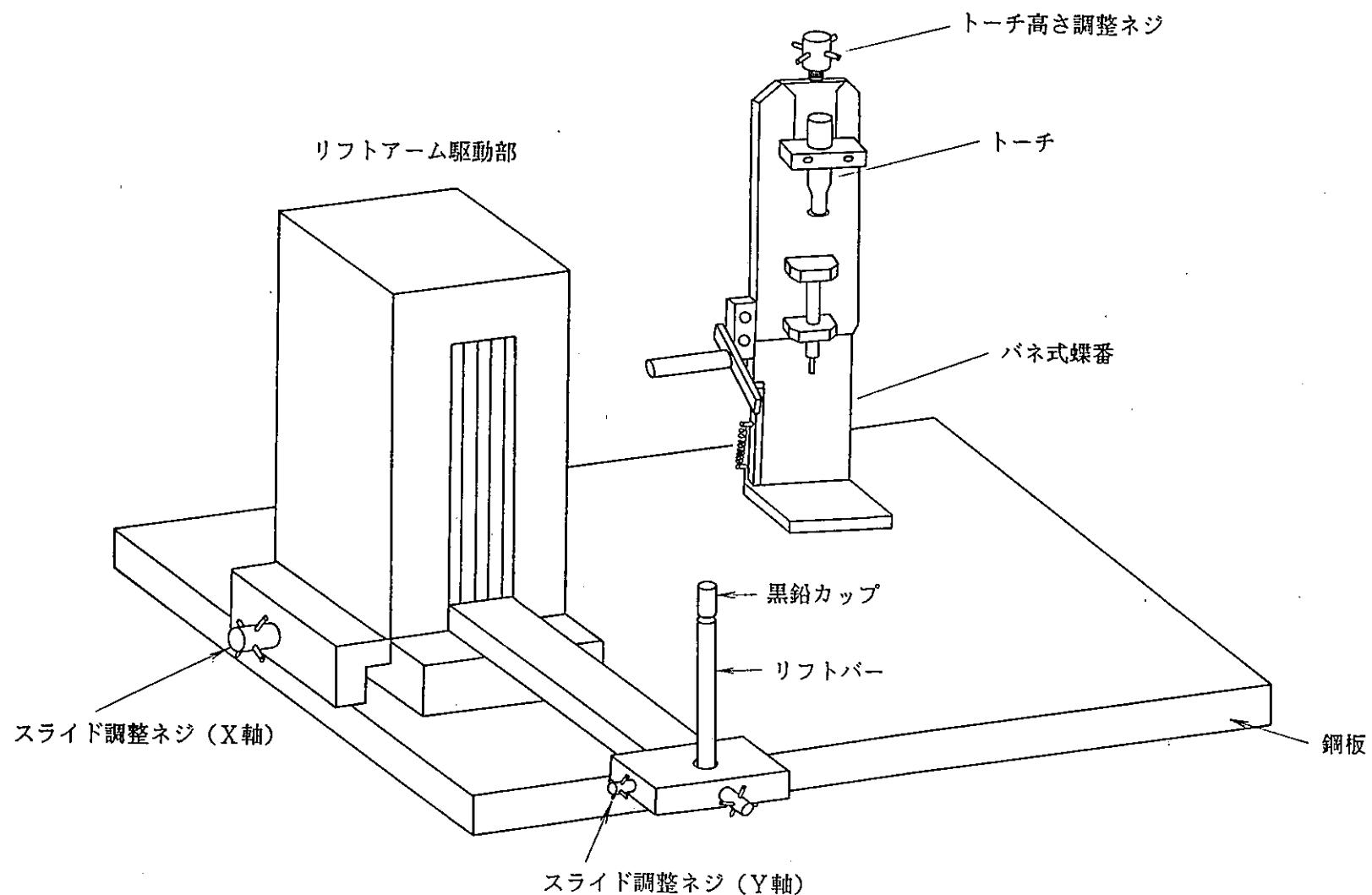


図4-5 改良型リフトアーム駆動部

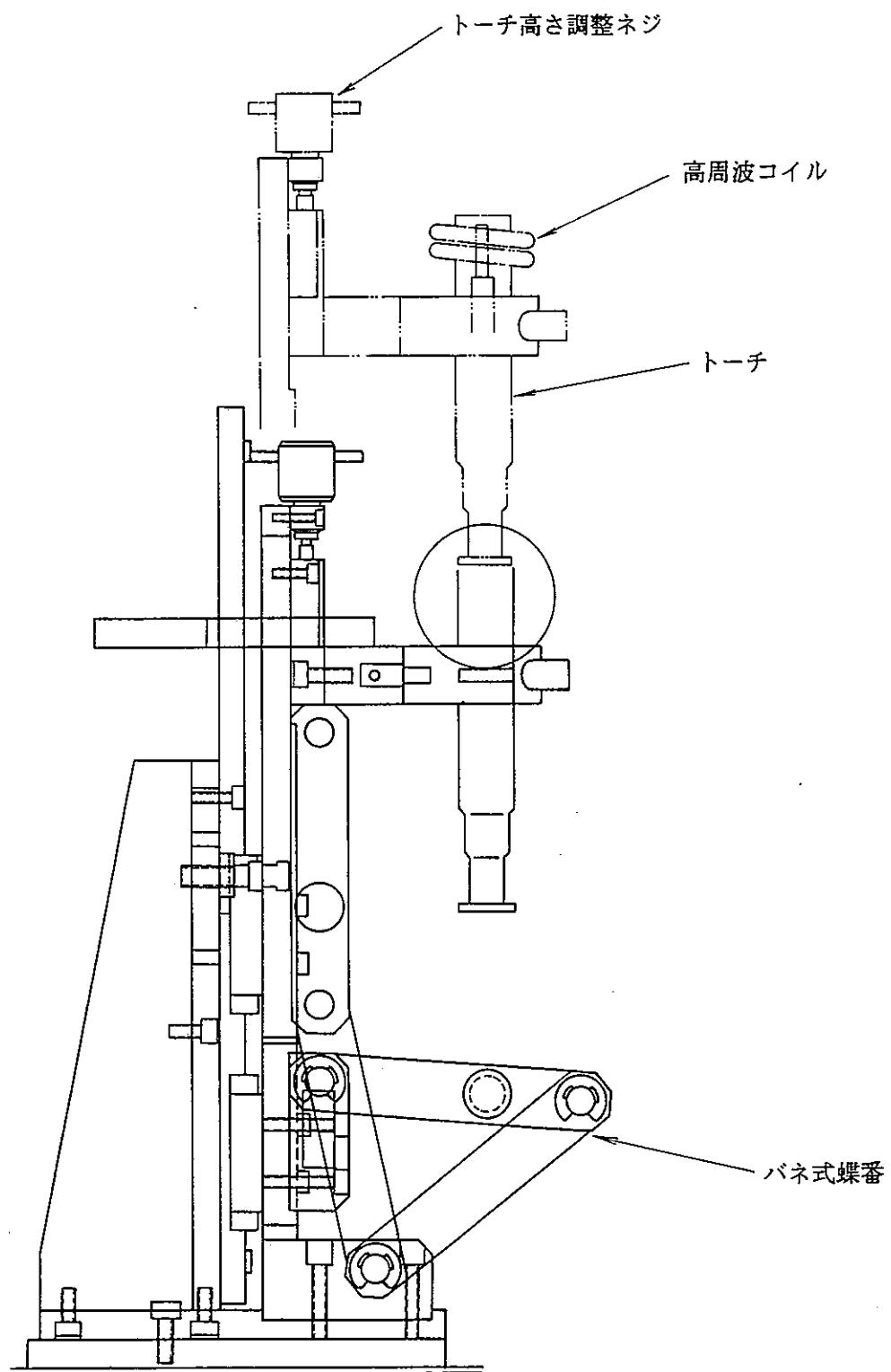


図4-6 トーチ固定台の昇降治具

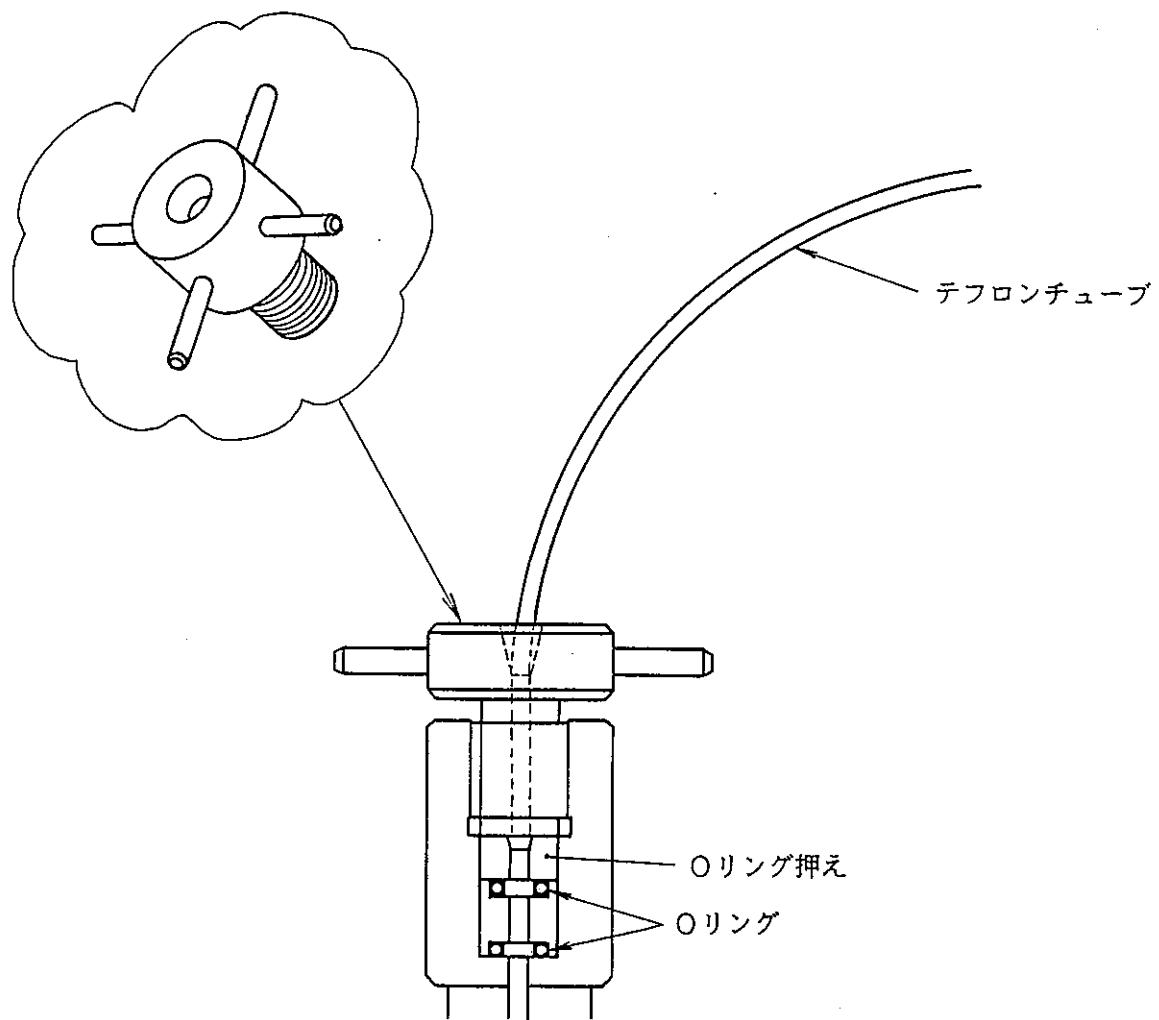


図4-7 改良型チューブ接続用コネクタ

5. 性能評試験

5.1 試験目的

これまでの基礎試験（ガラス試料中のナトリウム分析）により、本分析法の原理及び測定条件についての知見を得ているが、今回、セル内操作用に改良した装置を用いて分析する場合の操作条件及びその時の性能について以下の検討を行った。

- (1) セル内用分析前処理装置（ガラス粉碎装置、サンプリング装置）の操作条件の検討
- (2) 遠隔操作条件での分析値の信頼性確認（一般分析との比較）

5.2 試験方法

(1) ガラス粉碎装置の性能試験

試料を溶液中に均一に分散できる粒径に粉碎するまでの操作条件を検討した。まず、ガラス小片（0.8g程度）及び粉碎ボール（径10φSUS製）を粉碎容器に入れこれを高速（約3000rpm）で振動させることでガラス小片を微粉末に粉碎させた。この微粉末のガラスをふるい分け法で各粒径ごとに分類し、振動時間と粒径分布の関係を調べた。

(2) 微量試料サンプリング装置の性能試験及びサンプリング条件の検討

本微量試料サンプリング装置は、10mのテフロンチューブを介してサンプリングを行うが、その性能を確認するため、1%エタノール溶液をサンプリング量を変化させて採取し、そのサンプリング精度を調べた。

また、本装置を用いたサンプリング条件を設定するために、スターラの攪拌速度及びサンプリングノズルの位置（ビーカ底面からの高さ）を変化させて、分散溶液を採取し、その分析値の変動を調査した。

(3) 遠隔操作条件での分析値の信頼性確認試験

遠隔操作条件での分析値の信頼性及び分析条件を検討するため、ガラス標準試料を用いて定量を行った。なお、分析条件は、前検討資料（ガラス固化体中のナトリウム分析法の開発 PNC SN8410 90-076）のデータを基本とした。

① 実験操作手順（図5-1参照）

以下に示す操作手順で試料の前処理を行った。

- (a) 模擬ガラス固化体標準試料（微粉末状）を325メッシュ以下にふるい分ける
- (b) ふるい分けした試料（0.2g）をビーカに計り採り、これに1%エタノール溶液50mlを加える
- (c) スターラで攪拌し、ガラスの微粉末試料を1%エタノール中に分散させる。

- (d) サンプリング装置を用いて、一定量（ $20 \mu\ell$ 程度）を黒鉛カップに計り取る。
- (e) サンプリングした試料を専用のホットプレートの上で、加熱・乾燥させる。
- (f) 黒鉛カップを D I - I C P 装置のスタンドバーに差し込み、自動操作にて黒鉛カップを I C P のアルゴンプラズマ中に挿入する。
- (g) 分光器から出力されるナトリウムの発光強度信号をデータ処理装置でリアルタイムに計測する。

② D I - I C P 発光分光分析装置の試験条件

(a) D I - I C P 発光装置

・高周波電力	:	1. 2 kW
・冷却ガス流量	:	1 8 ℥ / min
・プラズマガス流量	:	1. 8 ℥ / min
・キャリアガス流量	:	0. 8 ℥ / min
・黒鉛カップ高さ	:	± 0 mm

（I C P トーチ上部端面からと黒鉛カップ上部との位置関係）

・測光高さ	:	1 5 mm
-------	---	--------

(b) 分光器測定条件

・入口スリット幅	:	$50 \times 200 \mu\text{m}$
・出口スリット幅	:	$25 \times 200 \mu\text{m}$
・ホトマル電位	:	550 V
・測定波長	:	589. 59 nm

(c) 試料前処理条件

・試料粒径	:	3 2 5 m e s h 以下
・試料採取量	:	0. 2 g
・分散溶媒添加量	:	5 0 ml
・分散方法	:	マグネチックスター
・乾燥方法	:	小型ホットプレート

5. 3 実験結果及び考察

(1) ガラス粉碎装置の性能試験

これまでの検討結果(PNC SN8410 90-076)によれば、ガラス微粉末試料を 3 2 5 m e s h 以下に微粉碎すれば、ガラス試料を溶液中に均一に分散できることを確認している。したがって、ガラス試料を粉碎・ふるい分けを行って、試料を 3 2 5 m e s h 以下の微粉末に調整するが、粉碎装置でより微細にすることが望まれる。そこで、ガラス粉碎装置の振動時間及びその時の粉碎率を調査・検討した。

その結果、図5-2に示すように約6分振動すれば、挿入したガラス小片の約40%が325mesh以下に粉碎されていることが分かった。^{*7}

また、それ以上長く振動させても、指数的に収束し、増加の傾向は見られなかった。
(各振動時間におけるガラス微粉末の粒径分布を表5-1に示す)

この原因は、粉碎容器と粉碎ボールの衝突面以外の部分に微粉末が堆積することによると考えられる。微粉末化されたガラス試料は粉碎容器の底面または上部面の円周部に集まり、粘土状に固まる現象が生じた。

325mesh以下の微粉末を多量に得るためにには、粉碎容器に入るガラス小片の量を増やすことが考えられるが、粉碎容器に1g以上のガラス小片を挿入した場合、粉碎ボールが十分に反復運動を行うことができず、極端に粉碎能力が低下し、小片が残留する傾向がみられた。

また、今回使用した粉碎容器及び粉碎ボールは、繰り返し使用することによって衝突面の損傷が著しくなり、粉碎能力に影響を与えることが分かった。

したがって、今後、ルーティン分析で使用していくためには、粉碎容器の形状及び粉碎ボールの大きさ等による影響を評価し、適切な粉碎条件を把握する必要がある。

*7 ふるい分け操作を簡略化するためには、さらに粉碎能力を向上させることが望まれる。また、325mesh以上の粉末とそれ以下の微粉末における成分の偏りはないと考えられるが、今後、確認する必要がある。

(2) 微量試料サンプリング装置の性能試験及びサンプリング条件の検討

① 性能試験

微量試料サンプリング装置は、前述のとおり、分注器及びコントローラ部をセル外に、サンプリング部をセル内に設置している。したがって、両者を接続するテフロンチューブが非常に長くなること(約10m)，セル内外の気圧に差があること(約35mmH₂O)及びサンプリングノズル部の形状によって、サンプリング精度が低下することが考えられる。そこで、10mのテフロンチューブを装着した状態で本装置を作動させ、電子天秤によるサンプリング量の検量を行った。その結果、表5-2に示すようにサンプリング量によって、サンプリング精度が異なることがわかった。

この原因は、溶液試料がサンプリングノズル部から吐出される時、水滴状に膨張して、吐出される現象がみられるが、水滴の一部がノズルの外壁部への付着すること等によって、誤差が生じると考えられる。この水滴1滴あたりの容量は、約33μlであり、この値に近いほどサンプリング精度は向上する傾向が見られた。

なお、30μlのサンプリング精度はCV値で約1%であり、一般の微量分析に用い

られるマイクロピッパーのサンプリング精度（約0.4～1%）と同程度であることから、本装置でのサンプリング量を、 $30 \mu l$ に設定し、その他の測定条件を検討した。

② サンプリング条件の検討

(a) スターラの攪拌速度による影響

スターラの攪拌速度による分析精度の変動を調べるために、標準試料を分散させた溶液のスターラ回転速度を変化させ、そのサンプリングにおける分析値及び分析精度を比較した。その結果、表5-3に示すように、各攪拌速度（スターラの目盛りで2～5の範囲）における分析値は一定しており、325 m e s h以下の微粉末であれば攪拌速度によらず、均一に分散できていることが分かった。

また、図5-3は、スターラの回転を停止した後にサンプリングした試料のナトリウム分析値（経時変化）を示したものであるが、攪拌停止後のサンプリングは分析値に負の誤差を与えることが分かった。このように、スターラの回転を停止した場合、微粉末試料が均一に分散できないため、サンプリングは、スターラを回転させながら行う必要がある。

なお、本検討試験では、スターラの速度目盛り3（中央に渦ができる程度）で行うこととした。（回転子の回転速度は約200rpm 推定）

(b) サンプリングノズルの位置による影響

攪拌している溶液の上層部及び下層部におけるサンプリングを行い、サンプリングノズルの位置による分析値の変動の有無を調べた。その結果、表5-4に示すように溶液の上層部及び下層部からサンプリングした試料の分析結果は、ほぼ一致しており、現状の攪拌条件でガラス微粉末は溶液中に均一に分散しており、サンプリングノズルの位置によって影響を受けないことがわかった。

(3) 遠隔操作条件での分析値の信頼性確認試験

① 微量試料サンプリング装置を用いた分析結果

微量試料サンプリング装置は、セル内において、微量の試料を微細な黒鉛カップ（内径3mmφ）に正確に注入するために作製したものである。セル内における実用性は先の遠隔操作性試験で確証されているが、今回、この微量試料サンプリング装置を用いた場合の分析精度を確認する実験を行った。

表5-5に微量試料サンプリング装置を用いた場合の分析結果及びその比較のために、市販のマイクロピッパー（エッペンドルフ）を使用した場合の分析結果を示した。その結果、微量試料サンプリング装置を用いた場合の変動係数（CV値）は、5.5%であり、エッペンドルフを用いて分析した値（CV値=2.9%）と比べると大きいことが分かった。

また、微量試料サンプリング装置及びエッペンドルフを使用してサンプリングを行

ったガラス標準試料の検量線を図5-4 及び図5-5 に示した。エッペンドルフを使用して作成した検量線は、ほぼ直線性を示したが、微量試料サンプリング装置を使用して作成した検量線は、ばらつきが大きいことが分かった。なお、両者の相関係数は、微量試料サンプリング装置 0.776 (図5-4 参照) , エッペンドルフ 0.979 (図5-5 参照) であった。

微量試料サンプリング装置のサンプリングノズルは、SUS製の内径 1 mm ϕ の細長い管であるが、表面張力によって、試料溶液が水滴状に広がり、黒鉛カップからはみ出ることがしばしば見られることから、相関係数低下の原因は、サンプリングノズル先端の材質及び形状によると考えられる。

この問題点の対応策として、エッペンドルフ用のプラスチック製チップを本装置のサンプリングノズルの先端に装着した状態（シールで仮留めした状態）でサンプリングを行い、検量線を作成した結果を図5-6 に示したが、良好な分析値を得ることができた。（検量線の相関係数は0.9542）

したがって、エッペンドルフのチップをサンプリングノズルの先端に装着する構造に改良することとし、次節5.4 項で記述する

② 固体試料（ガラス試料）と溶液試料との分析比較

D I - I C P 発光分光分析法では、固体試料及び液体試料に兼用できるが、溶液試料を標準試料として用いることができれば、分析作業の効率化に大きなメリットがある。そこで、微粉末を溶液に分散した試料と溶液に溶解した試料とを、黒鉛カップに採取し、D I - I C P 発光分光分析装置で測定することで、両者の発光シグナル及び分析精度を比較検討した。

今回のコールド試験では、塩化ナトリウム溶液を用い、ガラス試料分析と同様な操作手順でナトリウムの分析を行った。

図5-7 は、ガラス試料と液体試料の発光シグナルを表したものである。固体試料の場合、黒鉛カップを挿入後、数秒程経過後に、発光シグナルが現れるが、溶液試料の場合、黒鉛カップ挿入と同時に発光シグナルが現れることがわかる。これは、ガラス試料の場合、ガラスの溶融・蒸発の過程で、物性変化を経るため、発光シグナルの起点が経時的に遅れると考えられる。^{*8}

ガラス標準試料 (STD 1~5) と液体試料の両者を用いて、検量線を作成した結果を図5-8 に示した。データ処理法は、発光ピークが表れてから消えるまでの発光ピーク面積を全積分したものである。その結果、両者の検量線は、ほぼ一致しており、試料形態に依らず、定量的に分析できることが分かった。このことから、黒鉛カップに採取した試料は、全量が蒸発し、そのマトリック効果も少ないと考えられる。

また、ガラス試料及び溶液試料中のナトリウムを定量した値の変動係数は、両者と

も3～4%程度であり、ほとんど相違はなかった。

*8 ガラス試料の主成分は、SiO₂で、その融点は1730度である。したがって、プラズマ内に導入されたガラス試料は約1730度で液状化し、その後、各成分の沸点温度によって分別的に気化するものと考えられる。これに対し、液体試料(NaCl)の場合融点801度、沸点1413度であり、ガラス試料中の含有されるナトリウムに比べて気化しやすいと考えられる。

(4) D I - I C P 装置の使用に関する問題点

① 高周波による他の分析機器への影響

D I - I C P 発光装置をセル内で適用する場合、I C P 光源部から放出される高周波による他の分析機器への影響が懸念されるため、本装置と同実験室に設置してある水素分析装置及び酸素／窒素分析装置（何れもLECO社製）について、その影響を調査した。その結果、プラズマ点灯による高周波の影響で、図5-9に示すようにバックグラウンドが上昇し、安定性が低下する現象がみられた。

この問題点に対し、D I - I C P 発光装置をアルミニウム箔等で覆う等の対策を実施したが、高周波ノイズをなくすことはできなかった。この原因としては、プラズマの下部方向の十分な遮蔽ができず、高周波を完全に閉じ込めることができなかつたためと考えられる。したがって、この問題を解決するため、D I - I C P の発光部に、高周波を完全に囲いこむカバー等を設置する必要がある。

② トーチの異常放電

D I - I C P のプラズマを点灯させたとき、プラズマがトーチ下方に波及する異常放電が生じて、プラズマガス及びキャリアガスのチューブが加熱・劣化する現象が見られた。通常の液体型 I C P 発光分光装置では、トーチの下部は、スプレーチャンバーに接続されているが、D I - I C P 発光分光装置では、トーチ下部から黒鉛カップを挿入するため、トーチ下部が開放されている。このため、トーチ上部のプラズマから熱流がこの管を通ってトーチ下部に伝達されやすく、トーチ全体が加熱されていると考えられる。この対策として、プラズマガス及びキャリアガスの流量を増加させることでチューブが加熱・劣化する現象はなくなったが、プラズマのトーチ下方への異常放電は解決することができなかった。現有的トーチでは、キャリアガスのほとんどがトーチ下部から抜けだし、プラズマ方向には流れる量が少ないためと考えられる。

この異常放電による分析値への著しい影響は、確認されていないが、今後、長期運転安定性試験で装置全体に対する影響を確認する。また、必要に応じてトーチの改良（キャリアガスの注入方向の改善、トーチ下部に開閉扉の設置）を検討する。

③ トーチの損傷

トーチの三重管の内、最も内側の石英管（キャリアガス用）が失透化する現象が生じた。液体型のICP発光分光装置では、見られない現象である。この原因は、前述の異常放電と同様にキャリアガスがトーチ上部側に十分流れていないこと及び黒鉛カップ挿入時に黒鉛カップリフトバー部と接触すること等により、極度に加熱されるためと考えられる。この対応策として、キャリアガスを多めに流す等の試みを行ったが目立った効果は得られなかった。

トーチ損傷による分析値への著しい影響は現在見られていないが、今後、データを蓄積し、その経時変化を調査する予定である。

5.4 摘出された問題点の改良

(1) ガラス粉碎容器の改良

今回の性能評価試験から、現在の粉碎容器では、6分程度振動させれば、約40%が325mesh以下の微粉末に粉碎できるが、振動時間をそれ以上長くしても、粉碎率は増加しないことがわかった。さらにガラス粉碎容器の両端の衝突面は、繰り返し使用した場合、しだいに衝突面が損傷し、粉碎率の低下をまねくことがわかった。また、この粉碎容器については、前述の遠隔操作試験において、MSマニプレータを用いた粉碎容器の洗浄操作は、難易度が高く、十分な洗浄ができない等の問題点が摘出された。

そこで、図5-10に示すように粉碎容器の内側にステンレス製の容器を入れる二重構造とし、内側容器のみを取り替えて使用することとした。内側容器の上下面是、粉碎ボールとの衝突により、損傷を受けやすいため、内側容器の蓋（材質はSKS-3）は、焼き入れを行って硬度を高める等の改良を行った。

なお、二重構造とすることで粉碎容器重量が増加し、振動用モータに負荷が掛かり過ぎることが懸念されるため、粉碎容器（外管）の材質をアルミニウムとした。

この改良型のガラス粉碎容器を用いて、ガラス小片を粉碎した時の粒径分布を図5-11に示す。その結果、6分間振動させた時の325mesh以下の微粉末の割合は、約70%であり、従来の粉碎容器（6分間振動させた時の325mesh以下の微粉末の割合は、約40%程度：図5-2参照）に比べて大きく改善することができた。

(2) サンプリングノズル部の改良

微量試料サンプリング装置の性能評価試験を行った結果、5.3(3)に示すように、エッペンドルフを用いてサンプリングした場合に比べて、分析精度及び定量性が劣っていることが分かった。

この原因として、従来のステンレス製のサンプリングノズルでは、試料を吸引し、黒鉛カップに吐出する場合、表面張力によって、試料溶液がサンプリングノズル先端で水

滴状に膨張し、黒鉛カップから溢れること及びサンプリングノズルの外壁面にも若干溶液が残留することなどが考えられる。したがって、ステンレス製のサンプリングノズルをエッペンドルフのチップを装着する方式に変更することを検討した。

図5-12は、改良したサンプリングノズル部を示したものである。ステンレス製のノズルにテープ加工を施し、チップが装着しやすいようにした。

この改良型のサンプリングノズルを用いて採取した試料を分析した値を表5-6 に示したが、その再現性は、変動係数(CV)で3～5%程度であった。また、ガラス標準試料を用いて作成した検量線を図5-13に示したが、相関係数は、0.986で、改良前(図5-4参照：相関係数0.776)に比べると定量性を向上させることができた。この値は、手分析で定量した場合とほぼ同程度であり、本装置による分析値は、セル内分析として十分な分析信頼性を有すると考える。

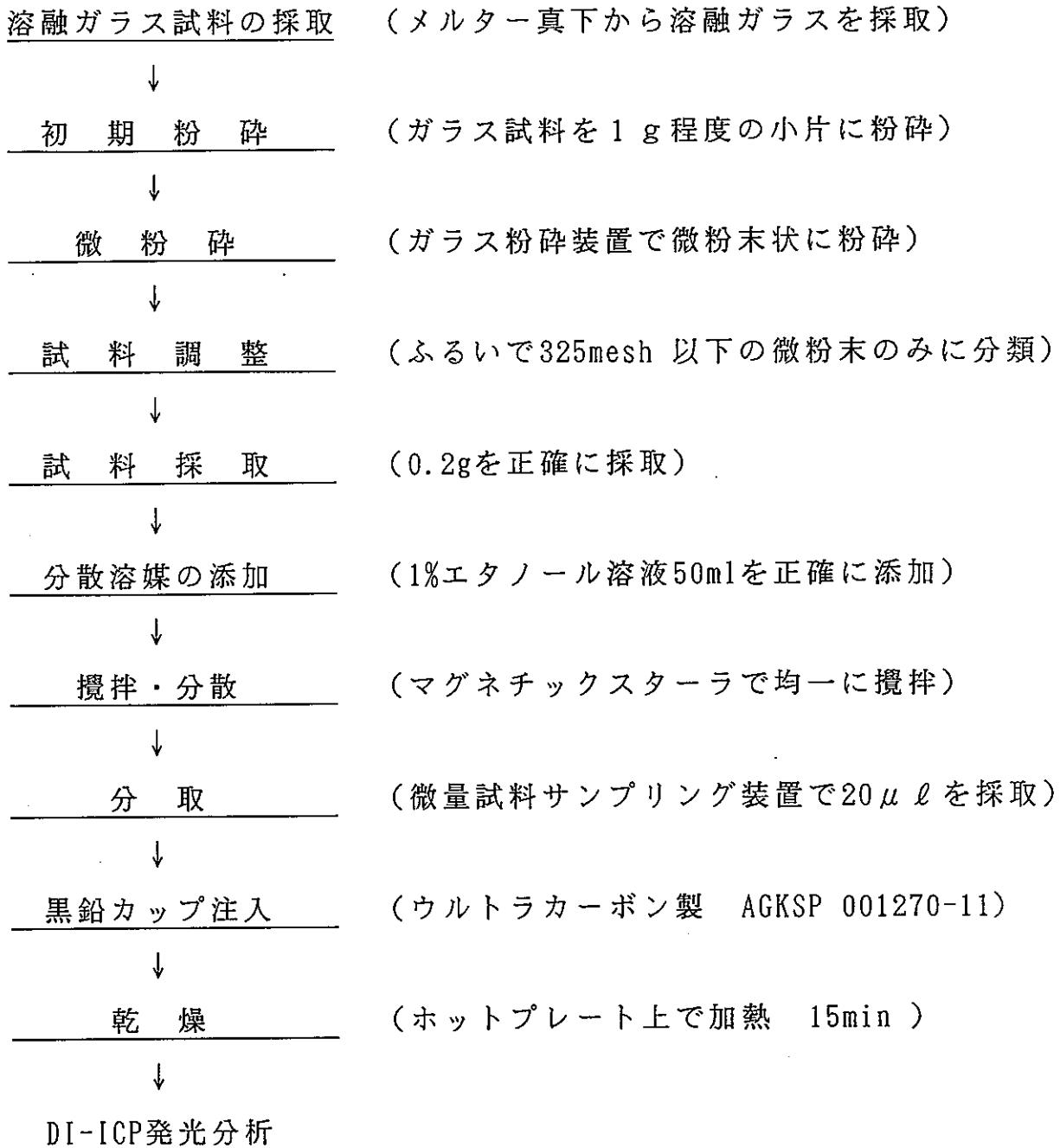


図5-1 DI-ICPによるガラス試料の分析フロー

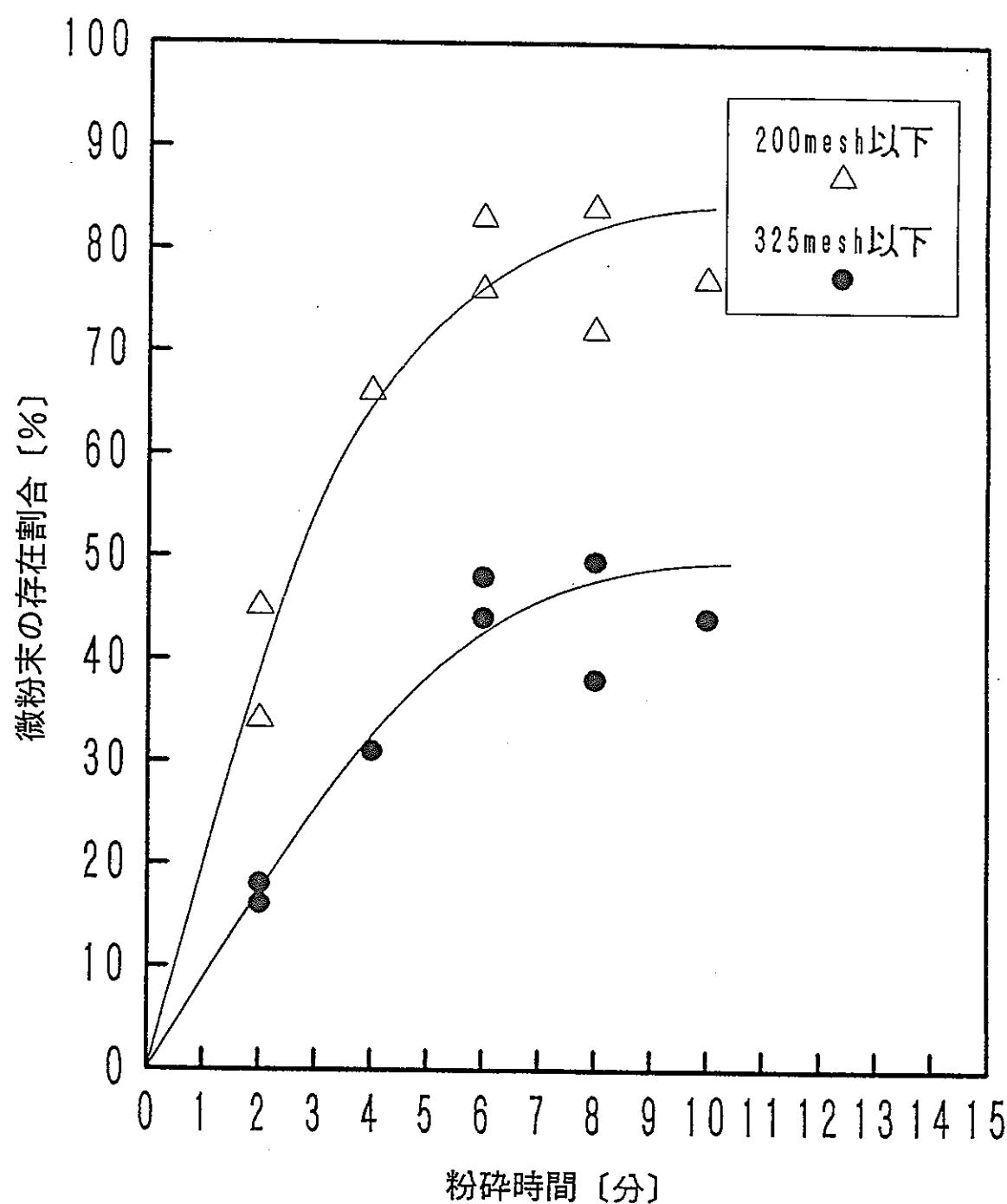


図5-2 微粉末の存在割合と粉碎時間の関係

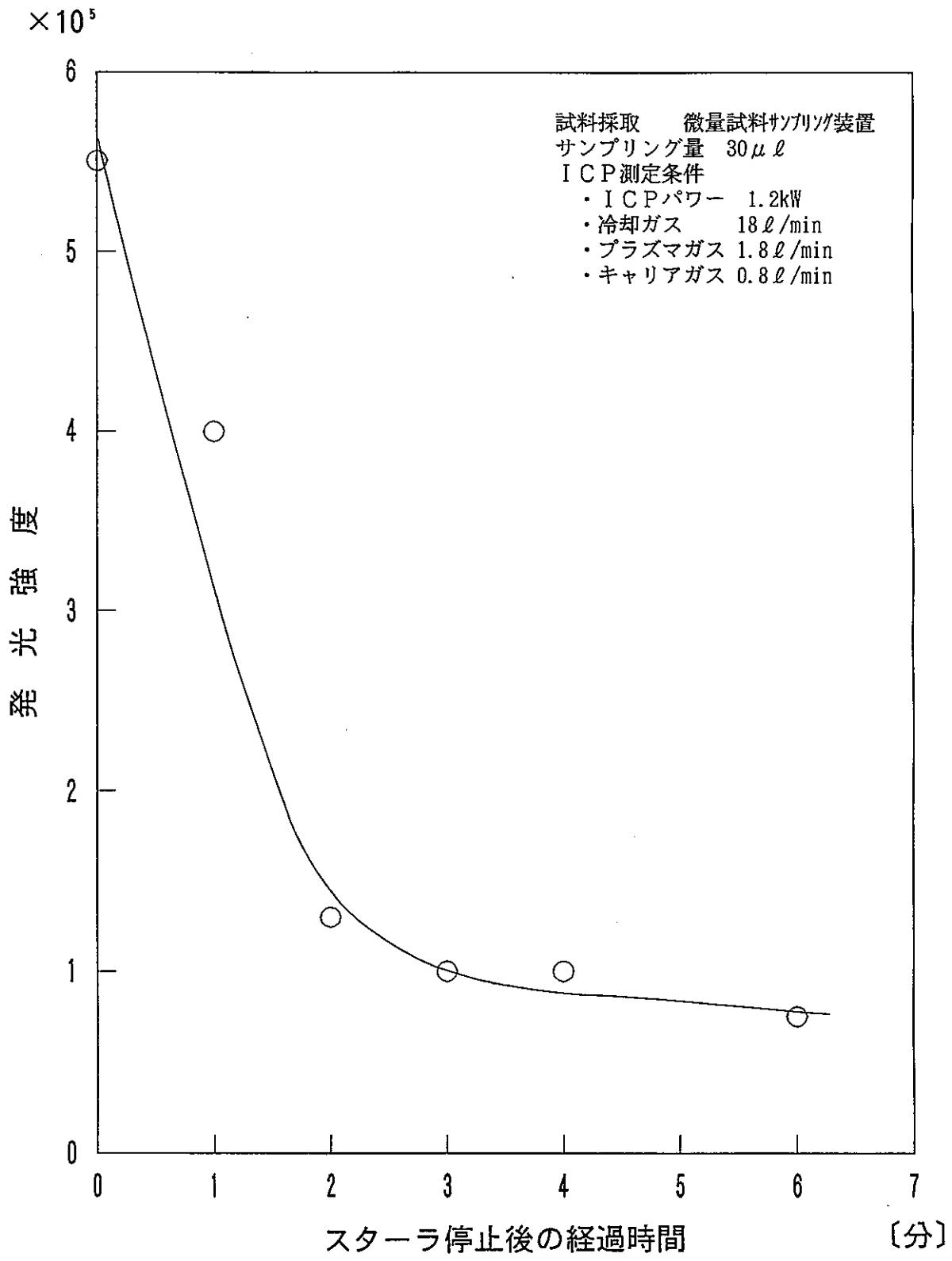


図 5-3 沈降速度と発光強度の関係

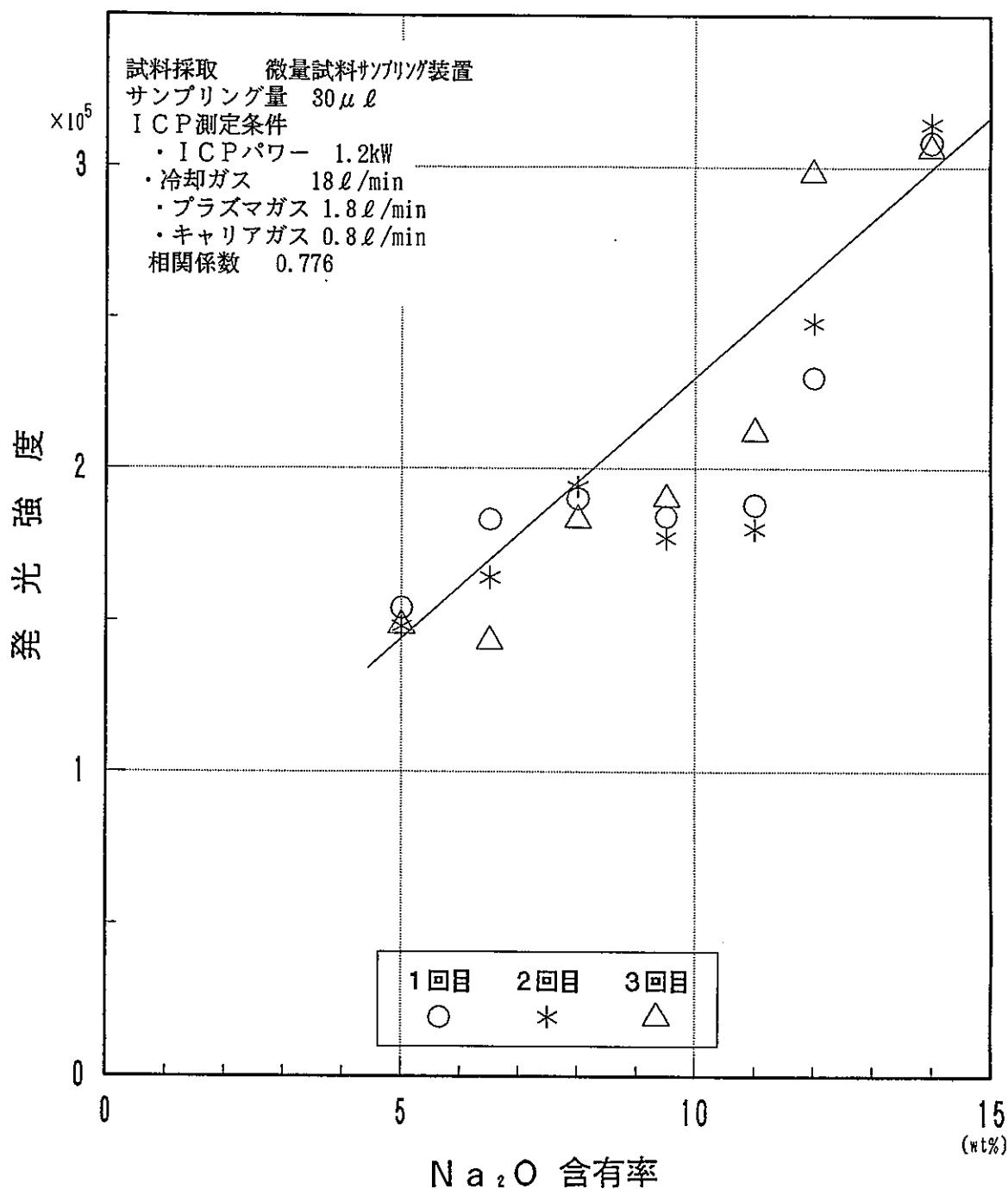


図 5-4 ガラス標準試料を用いたナトリウムの検量線
(微量試料サンプリング装置によるサンプリング)

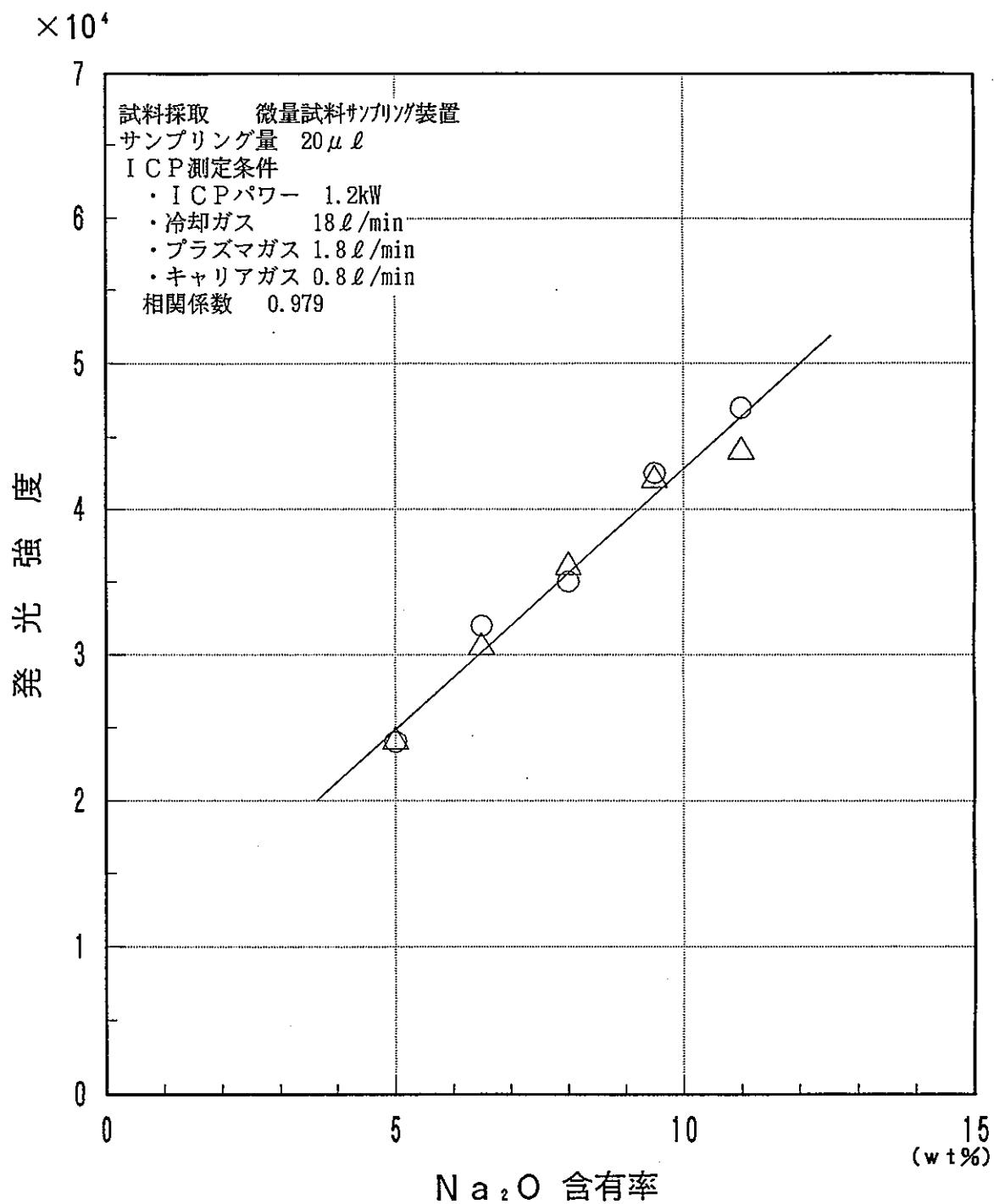


図5-5 ガラス標準試料を用いたナトリウムの検量線
(エッペンドルフによるサンプリング)

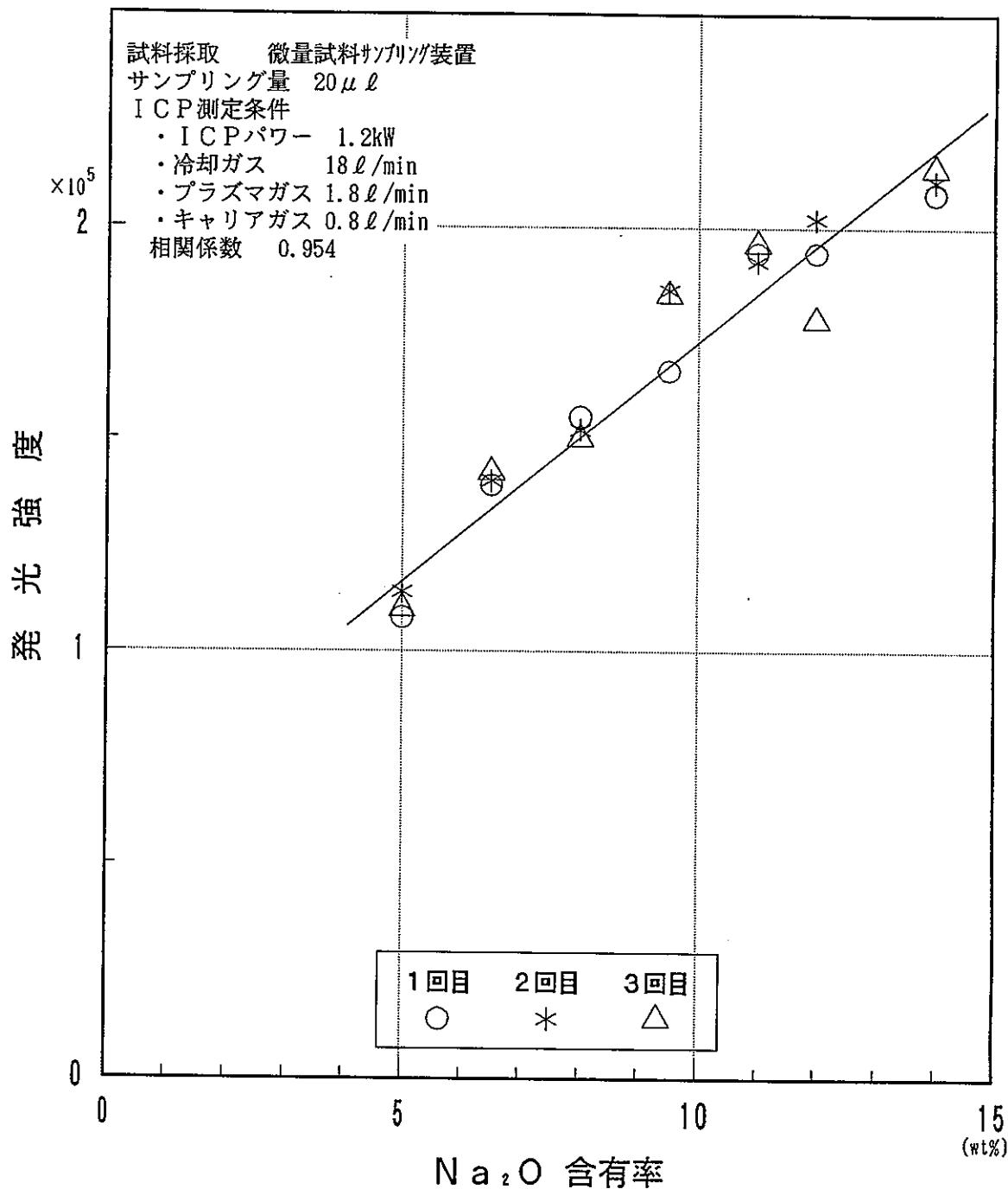


図5-6 ガラス標準試料を用いたナトリウムの検量線
(サンプリングバル部にチップを装着した微量試料サンプリング装置によるサンプリング)

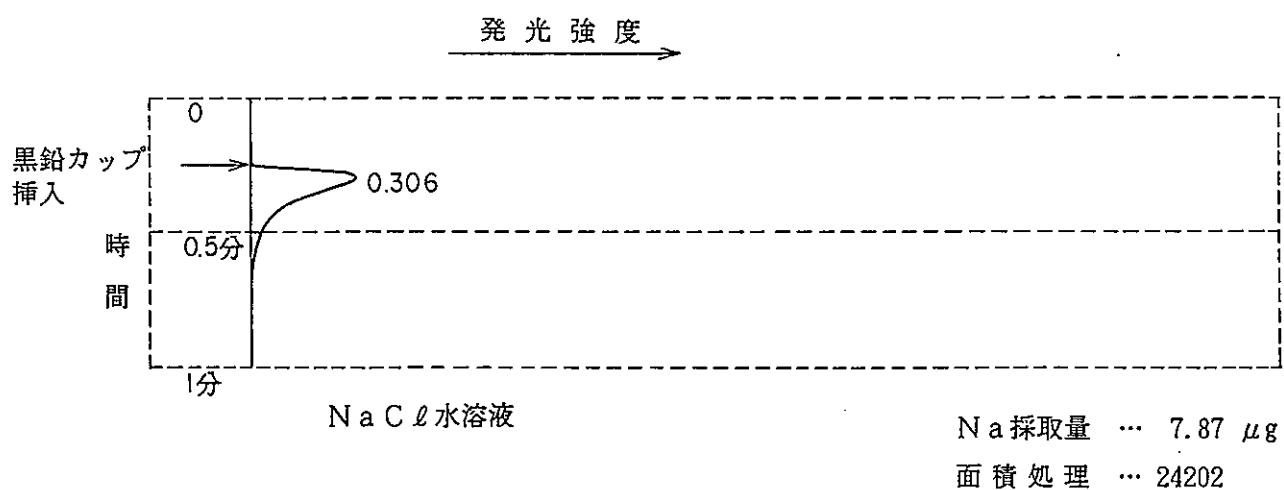
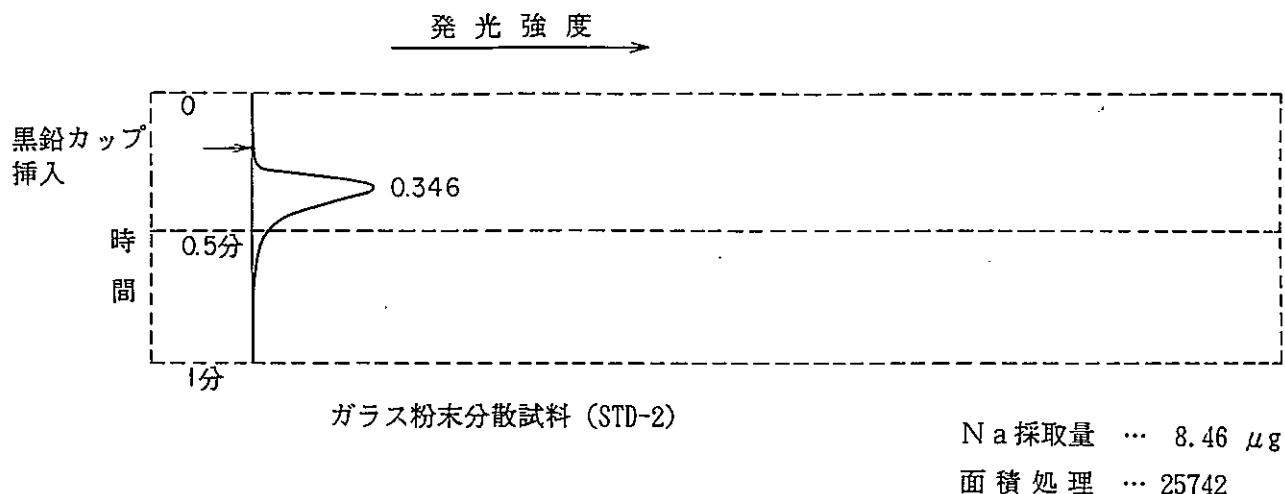


図 5-7 ナトリウムの蒸発発光特性

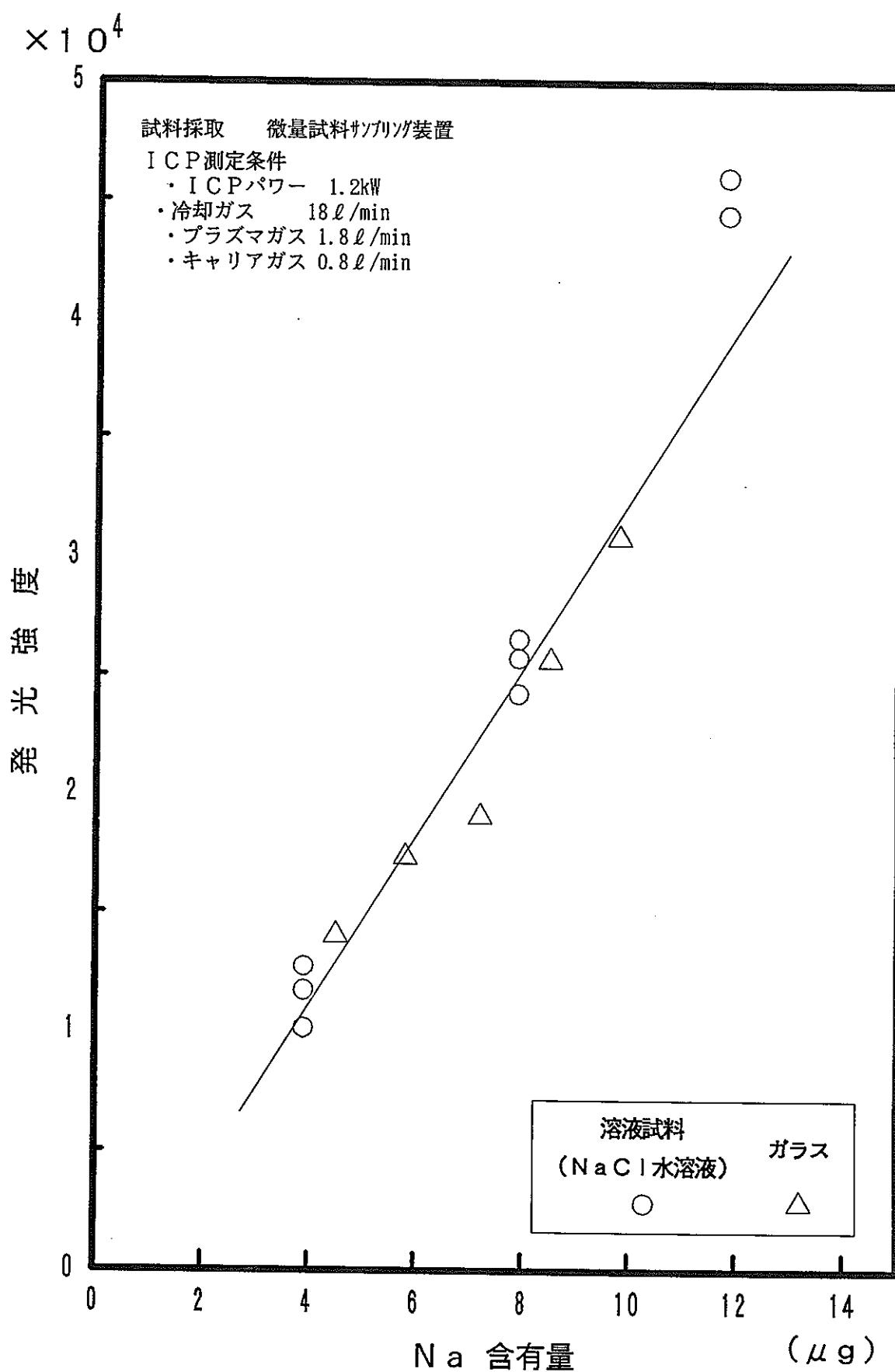


図 5-8 溶液試料と固体試料の発光強度の比較

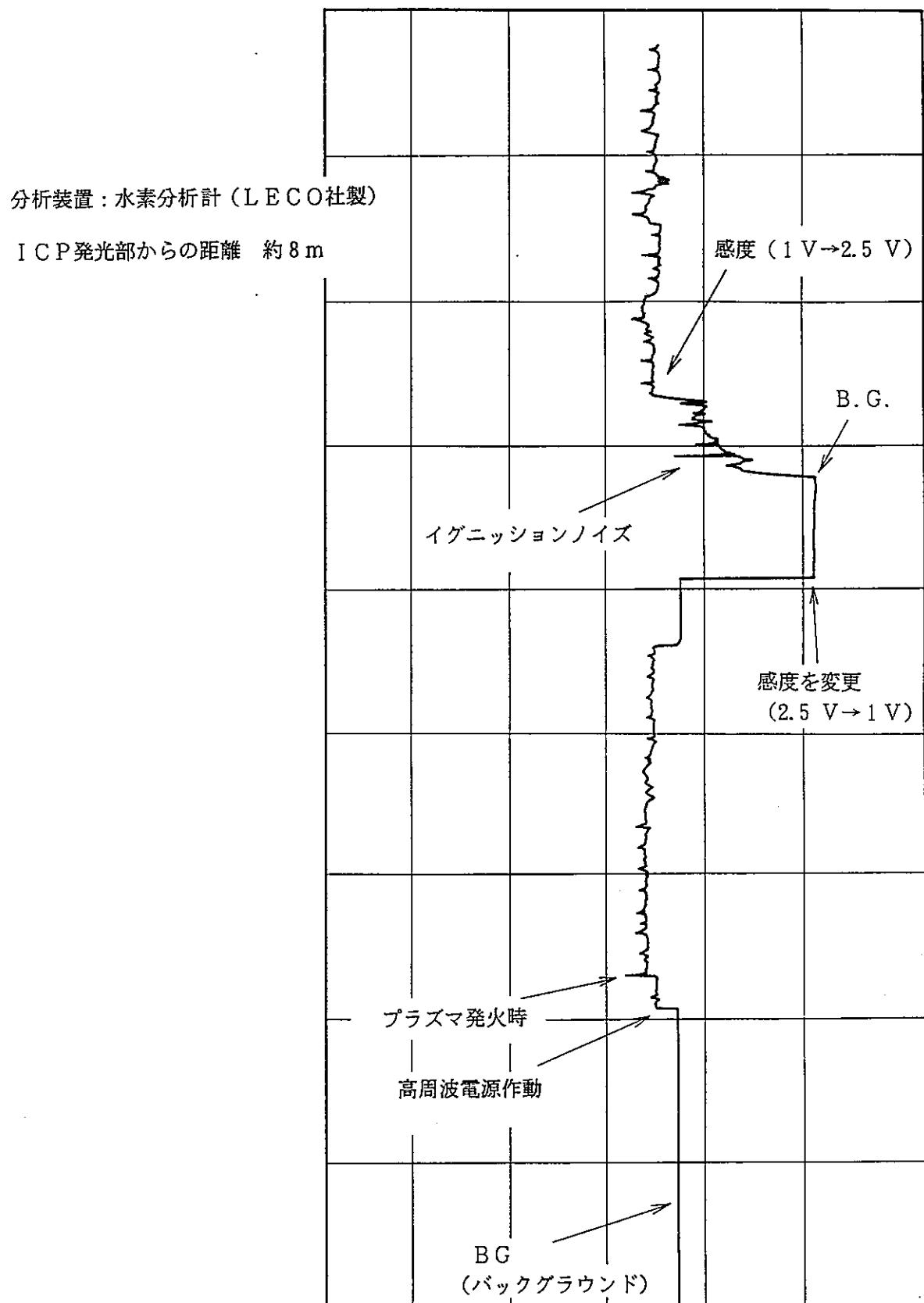


図5-9 高周波による他の分析装置への影響

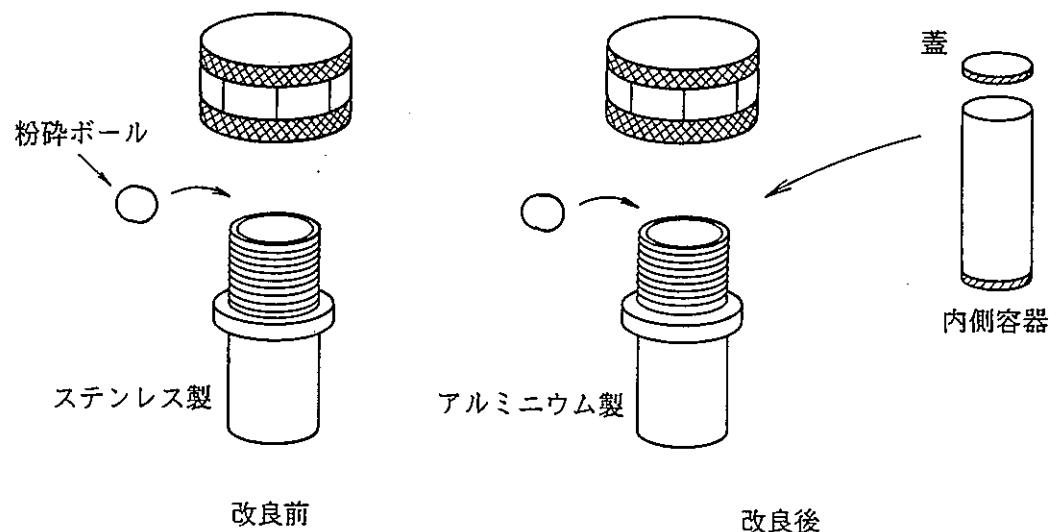


図 5-10 粉碎容器の概略図

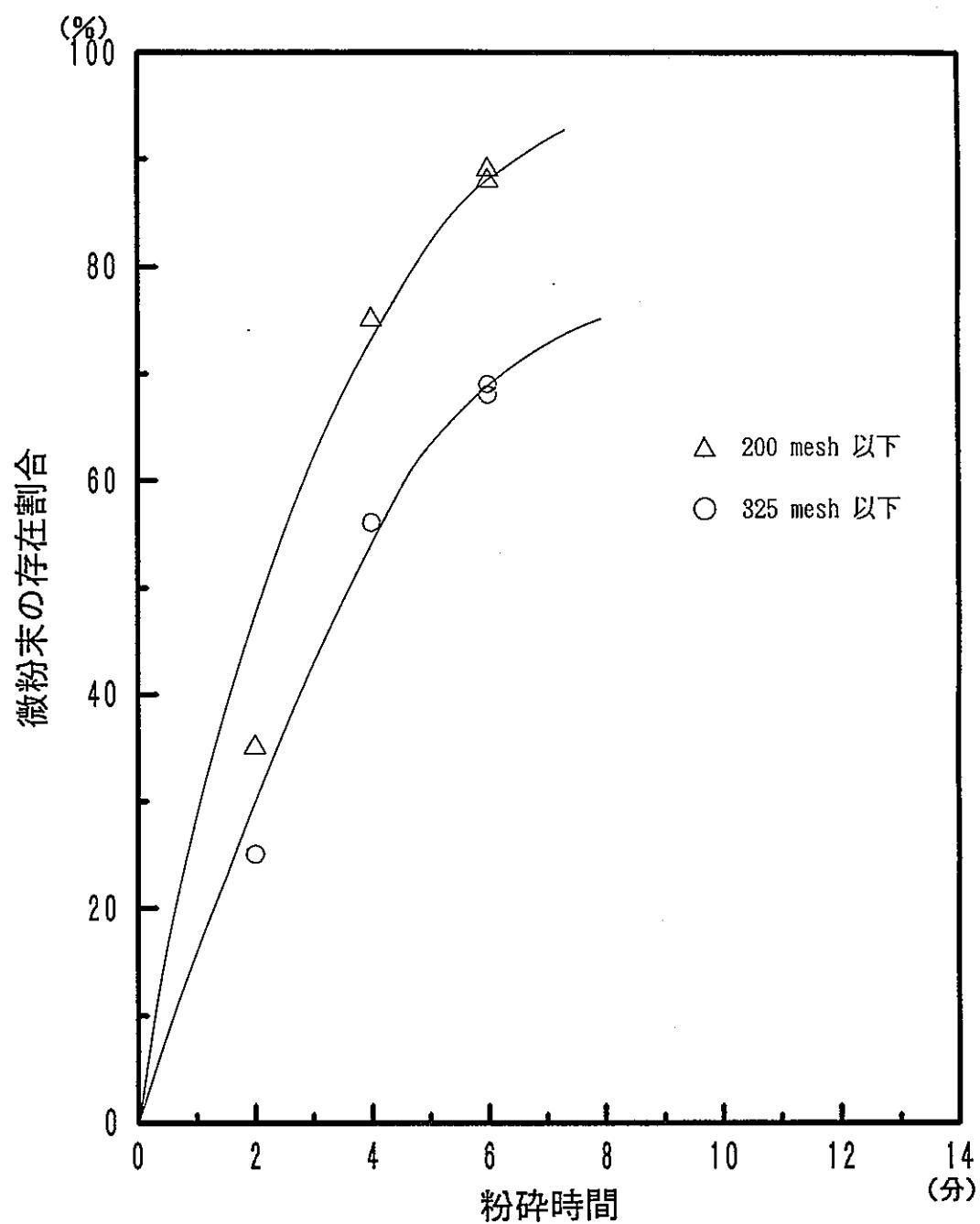


図 5-11 微粉末の存在割合と粉碎時間の関係
(粉碎容器改良後)

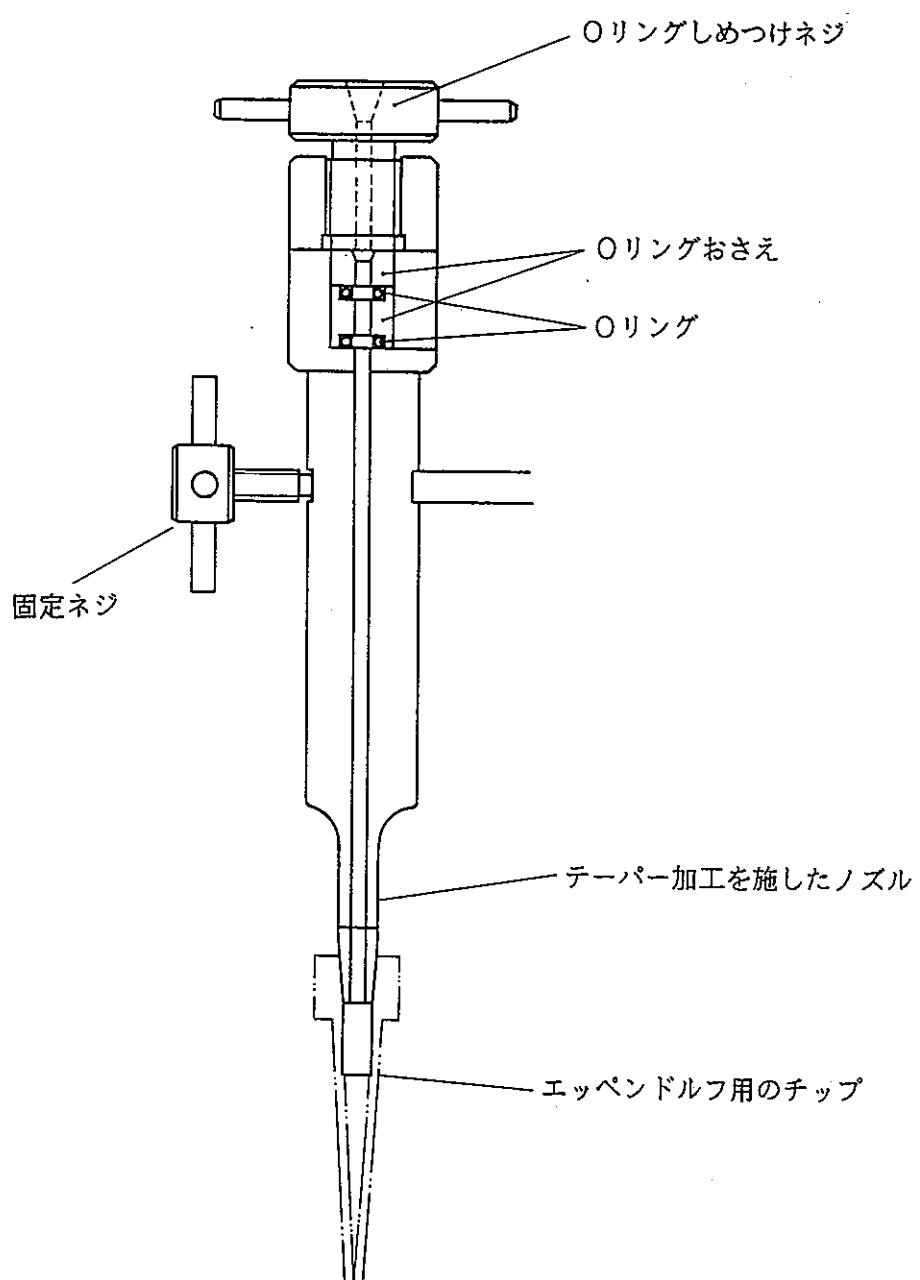


図 5-12 改良型サンプリングノズルの先端

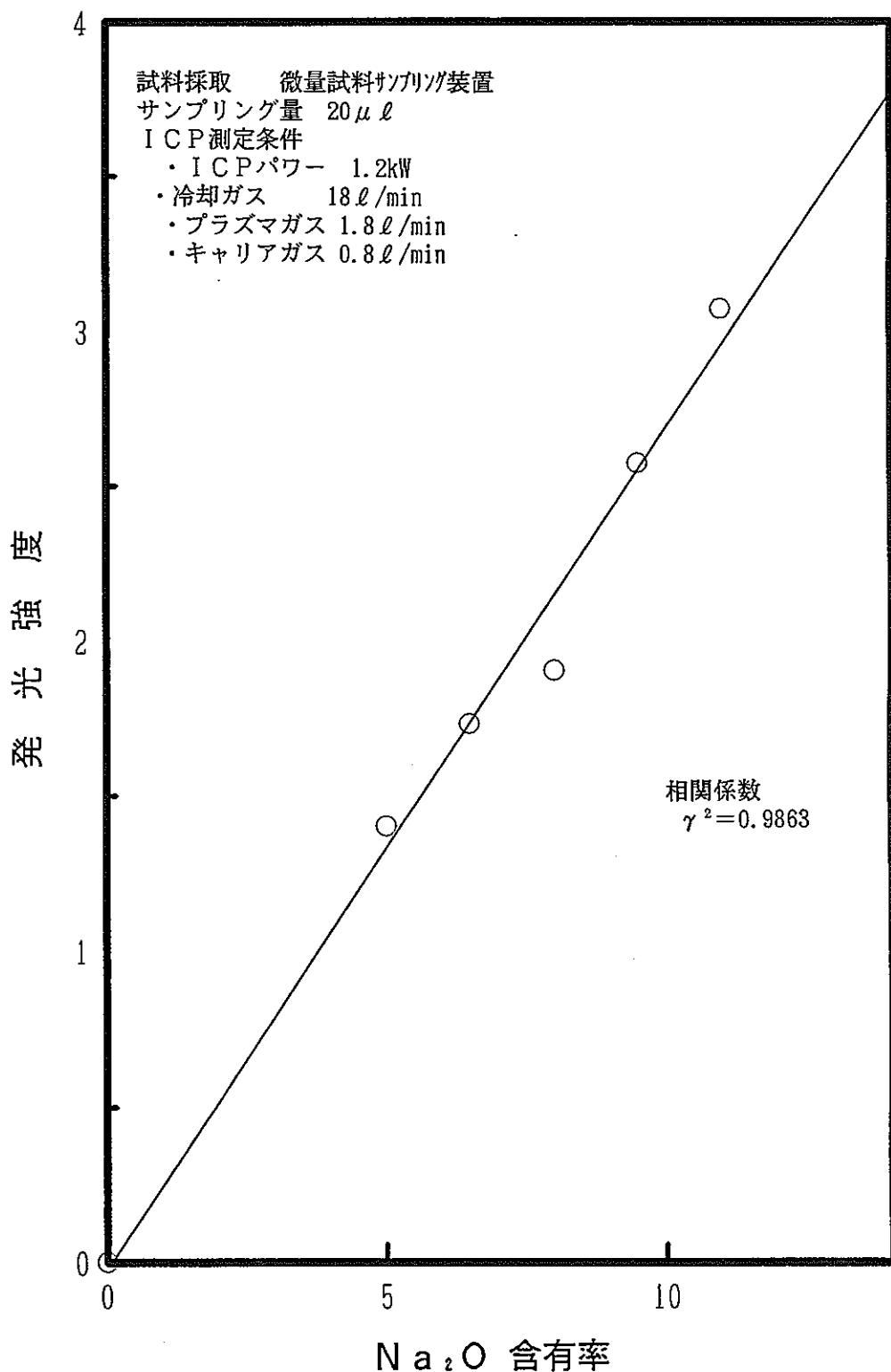


図 5-13 ガラス標準試料を用いたナトリウムの検量線
(改良型微量試料サンプリング装置を使用)

表5-1 ガラス粉碎装置の性能試験
(粉碎時間-微粉末粒径分布)

粉碎時間 (分)	微粉末粒径分布(重量比率)			
	325mesh 以下	250mesh ~ 325mesh	200mesh ~ 250mesh	200mesh 以上
2分	17.8 %	14.5 %	12.4 %	55.3 %
2分	16.1 %	9.6 %	8.0 %	66.3 %
4分	30.8 %	24.8 %	10.5 %	33.9 %
6分	43.9 %	21.6 %	10.2 %	24.3 %
6分	48.3 %	21.2 %	13.9 %	16.5 %
8分	37.8 %	21.9 %	11.4 %	28.9 %
8分	49.5 %	21.4 %	13.3 %	15.6 %
10分	44.0 %	16.2 %	16.9 %	22.9 %

表5-2 微量試料サンプリング装置の性能試験

サンプリング量	測定回数	平均値	標準偏差 (σ_{n-1})	変動係数 (C V値)
$20 \mu l$	20回	$20.08 \mu g$	4.96×10^{-4}	2.47 %
$30 \mu l$	20回	$30.30 \mu g$	3.11×10^{-4}	1.02 %
$35 \mu l$	20回	$35.08 \mu g$	4.66×10^{-4}	1.32 %

表5-3 スターラの回転速度と発光強度の関係

試料No	サンプリング量	スターラの回転速度	発光強度(面積処理)
1	20 $\mu\ell$	2目盛り	1.24×10^5
2	20 $\mu\ell$	3目盛り	1.28×10^5
3	20 $\mu\ell$	4目盛り	1.20×10^5
4	20 $\mu\ell$	5目盛り	1.25×10^5
平均			1.243×10^5
標準偏差 (σ_{n-1})			3.32×10^3
変動係数 (C V値)			2.7 %

注) 試料採取 エッペンドルフ

分散したガラス粉末は、325mesh 以下にふるい分けしたものである。

表5-4 サンプリングノズルの位置による影響

サンプリング位置	溶液上層面より下5mm位置	ビーカ底面より上10mm位置
サンプリング量	20 $\mu\ell$	20 $\mu\ell$
攪拌速度 (3目盛り)	(3目盛り)	(3目盛り)
発光強度 (面積処理)	5.16×10^5	5.71×10^5
	5.47×10^5	5.54×10^5
	5.34×10^5	5.84×10^5
	5.75×10^5	5.03×10^5
平均	5.43×10^5	5.53×10^5
標準偏差 (σ_{n-1})	2.45×10^4	3.55×10^4
変動係数 (C V値)	4.5 %	6.4 %

注) 試料採取法 エッペンドルフ

分散したガラス粉末は325mesh 以下にふるい分けしたものである。

表5-5 微量試料サンプリング装置及びエッペンドルフによる分析結果の比較

サンプリング機器	微量試料サンプリング装置	エッペンドルフ
サンプリング量	30 $\mu\ell$	20 $\mu\ell$
攪拌速度	(3目盛り)	(3目盛り)
発光強度 (面積処理)	1.38×10^5	8.12×10^4
	1.28×10^5	8.38×10^4
	1.35×10^5	7.85×10^4
	1.32×10^5	7.99×10^4
	1.20×10^5	7.77×10^4
	1.22×10^5	7.81×10^4
平均	1.29×10^5	7.99×10^4
標準偏差 (σ_{n-1})	7.14×10^3	2.33×10^3
変動係数 (CV値)	5.5 %	2.9 %

注) 分散したガラス粉末は325mesh 以下にふるい分けしたものである。

表5-6 改良型サンプリングノズルを用いた分析結果

サンプリング量	30 $\mu\ell$
攪拌速度 (3目盛り)	
発光強度 (面積処理)	2.52×10 ⁴
	2.34×10 ⁴
	2.53×10 ⁴
	2.33×10 ⁴
	2.40×10 ⁴
平均	1.29×10 ⁴
標準偏差 (σ_{n-1})	9.36×10 ²
変動係数 (C V値)	3.86%

6. 耐放射線性確認試験

6.1 試験目的

ホットセル内に設置する分析機器及びその周辺機器は、耐放射線性を考慮して製作する必要がある。これまでのセル内型ICP発光分光分析装置の開発において、発光部のみをセル内に設置する構造に改良し、その発光部の主要構成ユニットであるマッチングボックス、イグニッションコイル、テスラコイル等についての耐放射線性確認試験を実施している。

したがって、今回、黒鉛カップ直接導入型ICP発光分光分析装置の開発で新たに改良・製作したリフトアーム昇降駆動部及びその周辺機器（ガラス粉碎装置及び微量試料サンプリング装置）について、 γ 線照射試験を行い、放射線劣化による性能機能への影響の有無を確認した。

6.2 試験方法

(1) 照射試験設備

今回の照射試験は、日本原子力研究所・高崎研究所内のCo-60照射施設を利用して行った。原研高崎のCo-60照射施設の内、共同利用に使用される照射施設は、第6照射室であり、ここのCo線源は、直径12mm、長さ300mmの棒状線源（一本あたり74～222TBqの放射能を持つ密封線源）を約60本使用して幅1800mm、高さ300mmの板状線源に組み立てたものである。照射台は、図6-1に示すように板状線源に相対した両側に設置されており、線源と被照射物品との距離を調節することによって、所定の照射線量を得ることができる。（空間線量率と距離の関係は図6-2に示した）また、図6-3に示すように、線源の中心線から離れるほど線量率は低下し、均一性が保てなくなるため、被照射物品をセットする位置は線源からの距離10～40cm、中心線からの距離50cm以内とした。第6照射室の照射セルは、図6-4に示す構造であり、線源がプール中に水没している間のみ、人が入域し、被照射物品のセッティングを行うことができる。照射中に作動試験を行う場合、照射セル外から電気及び圧縮ガスを供給する必要があるが、今回使用した照射セルには、直径約10cmの貫通管（図6-4のA部分参照）があり、これを利用し、電気を供給した。また、圧縮ガスは、照射セル内外を結ぶ専用ラインが設置されていたので、これを利用した。（図6-4のB部分参照）

照射中の物品は、図6-4のCの部分にあるセル窓から観察することができる。（このセル窓の内側には、鉛遮蔽扉があり、必要時のみ、開放される）

(2) 照射試験

今回の照射は、T V F の分析セル線量率 ($3.61 \times 10^2 \text{C/Kg} \cdot \text{Y}$: ^{60}Co 線源が 1 m の位置にあると仮定した値) を考慮し、 $2.58 \times 10^2 \text{C/Kg} \cdot \text{h}$ の線量率で 1 時間 (集積線量で約 $2.58 \times 10^2 \text{C/Kg}$) 及び $1.60 \times 10^2 \text{C/Kg} \cdot \text{h}$ の線量率で 16 時間 (集積線量で約 $2.58 \times 10^3 \text{C/Kg}$) の 2 回実施した。(写真6-1及び 6-2参照)

なお、今回照射した物品及びその主要構成素材は以下のとおりである。

① D I - I C P のリフトアーム駆動部

ガスシリング方式: SMC 株式会社製ロッドレスシリング CY-1

構成部品 ^{*9}	構成部材
a. 本体(シリング、ピストン等)	ステンレス、アルミニウム合金
b. ダンパ	ウレタンゴム
c. ウェアリング	特殊樹脂
d. マグネット	希土類磁石
e. クッション	両面ラバークッション
f. シリングガスケット	N R
g. 圧空用チューブ	ウレタン
h. トーチ固定部のクッション	油圧式クッション

* 9 耐放射線性を考慮する必要がある部分を選抜して記載した。

② ガラス粉碎装置

S P E X 社製 S 字旋回型ミキサー・ミル改造型 (5100 Mixer Mill)

構成部品 ^{*9}	構成部材(品名)
a. 回転用モーター	Universal electric motor Series CA-85795 MOD JB1R048N# 115/250V 2.0/1.0A 3000RPM
b. モーター用クッション台	ポリ製クッションアブソーバー
c. モーター及びポールミル振動台の連結部	部材は不明

(3) チューブ等(圧空用チューブ、Oリング、スターラ)

リフトアーム駆動部の圧空用チューブ及びサンプリング装置の構成部品について、個々に照射試験を行った。(装置に装着した状態では、正確な線量を照射することができないため、同等品を個別に照射した。)

構成部品 ^{*9}	構成部材
a. スターラ(サンプリング装置用)	希土類磁石
b. Oリング(サンプリング装置用)	テフロン
c. サンプリング用チューブ	テフロン
d. 圧空用チューブ1 (シリンダー—電磁弁)	ウレタン
e. 圧空用チューブ2 (電磁弁—コネクタ部)	ウレタン
f. アルゴンガス用チューブ	タイゴン

(3) 耐放射線性確認試験項目

放射線劣化による性能・機能への影響を調べるため、動特性試験及び静特性試験を行った。動特性試験とは、 γ 線の照射中に所定の作動を行い、 γ 線の照射によって、その作動には、影響がないことを確認する試験である。一方、静特性試験とは、物品に γ 線を照射し、照射後においても、照射前と同様な操作を行うか、また、性能に特異な変化はないか等について、比較調査するものである。

(1) 動特性試験

動特性試験を行う場合、照射セル外から電気及び圧縮ガスを供給する必要がある。今回使用した照射セルには、直径約10cmの貫通管があり、これをを利用して、被照射物品と照射セル外に設置するコントローラ部をケーブルで接続した。

また、圧縮ガスは、照射セル内外を結ぶ専用ラインが設置されていたので、これを利用した。

(1) リフトアーム駆動部

Co-60 γ 線の照射中(集積線量で $2.58 \times 10^2 \text{C/Kg}$ 及び $2.58 \times 10^3 \text{C/Kg}$ の照射試験終了直前)に昇降動作を行い、正常に作動することを確認した。

② ガラス粉碎装置

リフトアーム駆動部と同様の試験を行った。

(2) 静特性試験

① リフトアーム駆動部

集積線量で $2.58 \times 10^2 \text{C/Kg}$ 及び $2.58 \times 10^3 \text{C/Kg}$ のCo-60 γ 線を照射した後の性能・機能を照射前と比較するため、チェックシートに基づき検査した。

② ガラス粉碎装置

Co-60 γ 線の照射前及び集積線量で $2.58 \times 10^2 \text{C/Kg}$ 及び $2.58 \times 10^3 \text{C/Kg}$ を照射した後一定量のガラス小片を粉碎し、その性能の変化を調査した。

③ チューブ等

Co-60 γ 線を集積線量で $2.58 \times 10^3 \text{C/Kg}$ を照射した物品の外観検査及び照射を行っていない物品との比較調査（色、脆さ等）を実施した。

6.3 試験結果及び考察

今回の照射試験により、以下の結果が得られた。

(1) 動特性試験

① リフトアーム駆動部

Co-60 γ 線の照射中に昇降動作を行い、 $2.58 \times 10^2 \text{C/Kg} \cdot \text{h}$ の線量率の放射線環境下でリフトアーム駆動部が正常に作動することを確認することができた。

② ガラス粉碎装置

リフトアーム駆動部と同様の試験を行い、正常に作動することを確認した。

(2) 静特性試験

① リフトアーム駆動部

Co-60 γ 線の照射前及び集積線量で $2.58 \times 10^2 \text{C/Kg}$ 及び $2.58 \times 10^3 \text{C/Kg}$ を照射した後の性能・機能を比較するため、表6-1及び6-2に示すチェックシートに基づき検査した結果、性能・機能には、影響がないことが分かった。

② ガラス粉碎装置

照射前と照射後に一定量のガラス試料を粉碎し、その粉碎率（粒径分布）を調査した結果を図6-5 に示した。照射前及び照射後の粉碎率には、ほとんど変化が見られず、本ガラス粉碎装置は、放射線劣化による性能・機能の低下がないことを確認した。

③ チューブ等（スターラ、圧空用チューブ、Oリング等）

(a) スターラ

Co-60 γ 線を集積線量で $2.58 \times 10^2 \text{C/Kg}$ 及び $2.58 \times 10^3 \text{C/Kg}$ を照射した後、作動試験を行った結果、良好に作動することを確認した。

(b) Oリング

$\text{Co-60 } \gamma$ 線を集積線量で $2.58 \times 10^3 \text{ C/Kg}$ を照射したOリングの外観検査では、ひび割れ及び脆化等の特異な変化は見られなかった。

(c) サンプリング用チューブ

サンプリング用テフロンチューブは、写真6-4に示すように、変色は無かったものの、放射線による脆化・破損がみられ、一定期間ごとに交換する必要があることが分かった。

(d) 圧空用チューブ 1

$\text{Co-60 } \gamma$ 線を集積線量で $2.58 \times 10^3 \text{ C/Kg}$ を照射したチューブの外観検査及び照射を行っていないチューブとの比較調査（色、脆さ等）を実施した結果、ひび割れ及び脆化等の特異な変化は見られなかった。

(e) 圧空用チューブ 2

同 上

(f) アルゴンガス用チューブ

$2.58 \times 10^3 \text{ C/Kg}$ を照射した後のアルゴンガス用チューブ 3 は、写真6-3 に示すように、若干変色していたものの、ひび割れは発生しておらず、エア洩れは生じていないことを確認した。

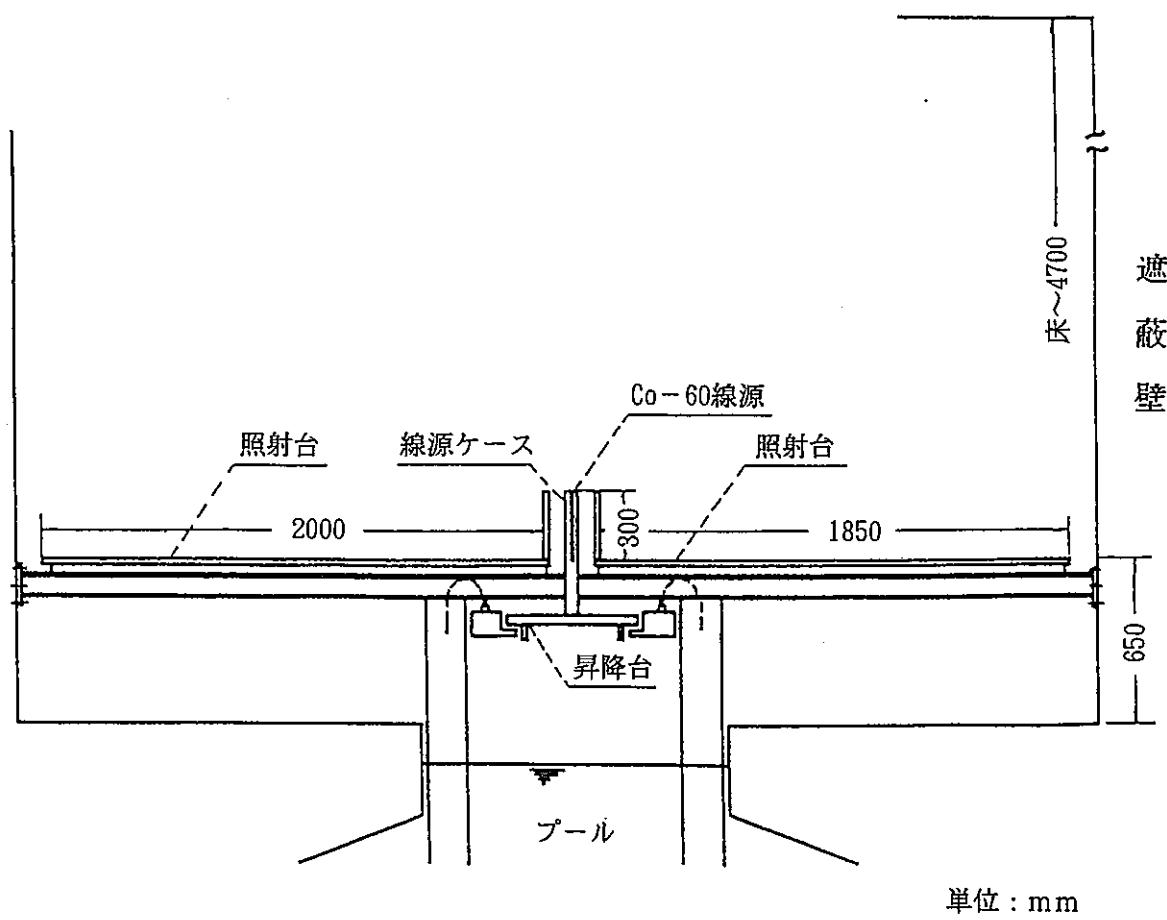


図6-1 照射室内概略図

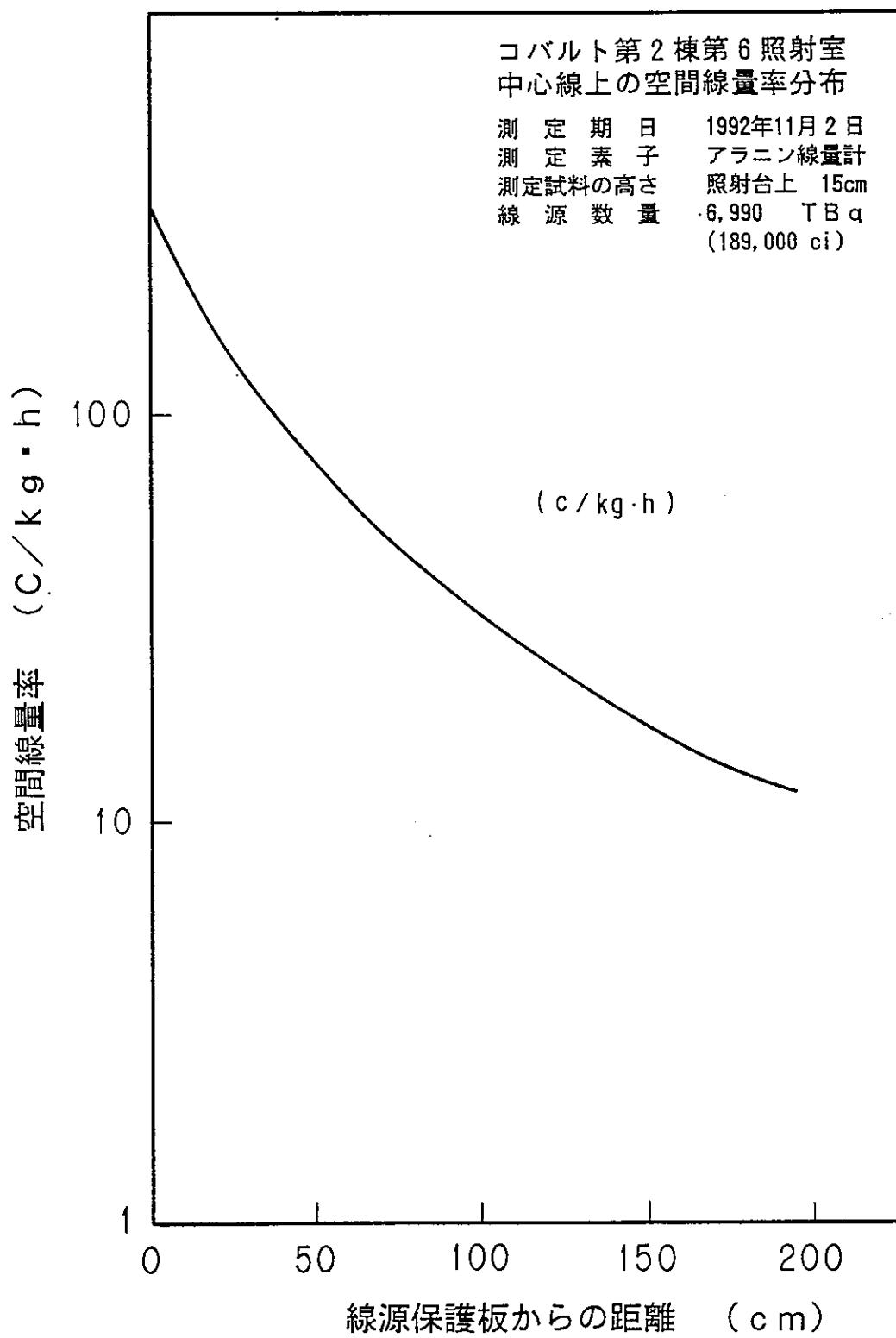


図6-2 空間線量率分布（中心線上）

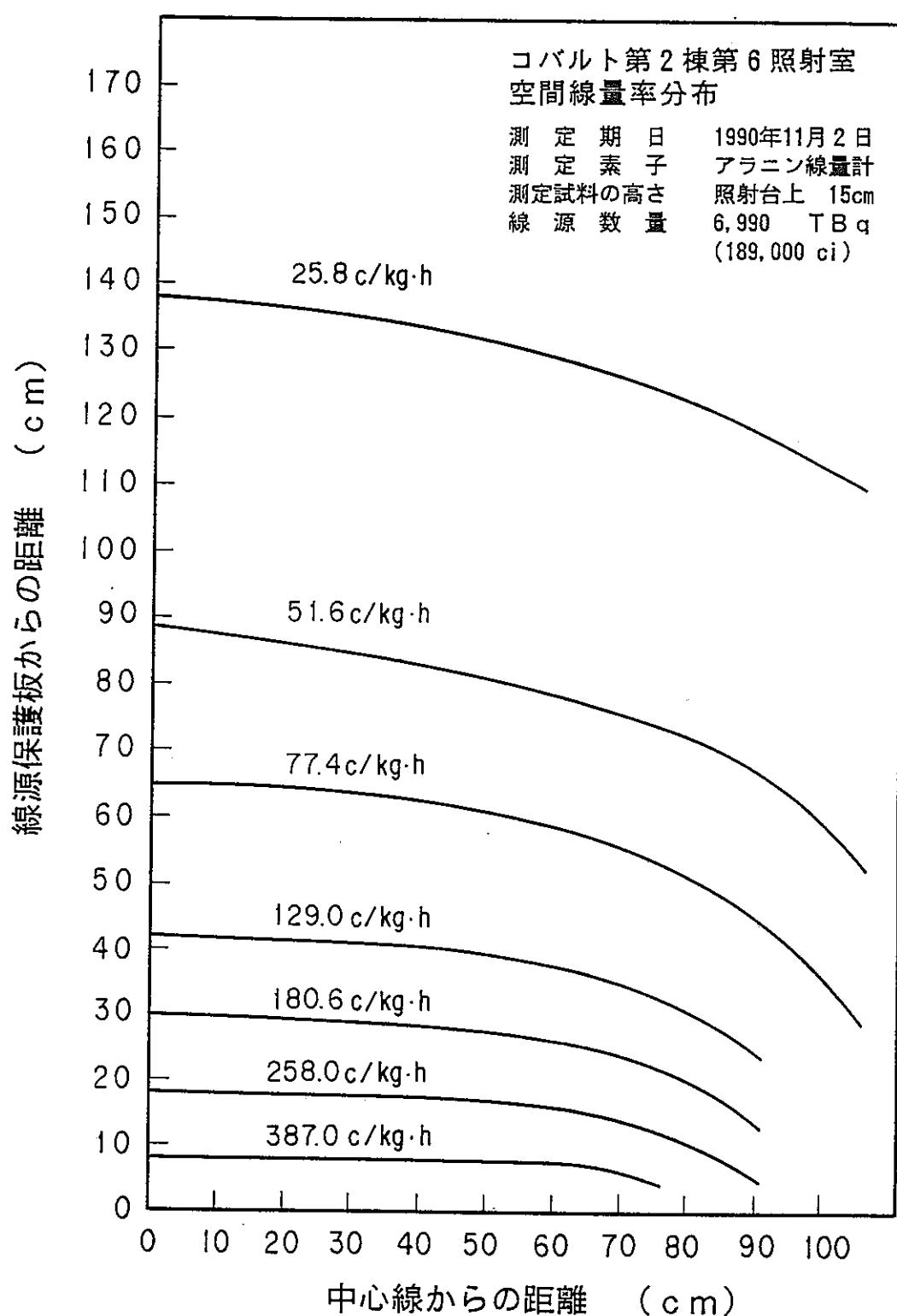
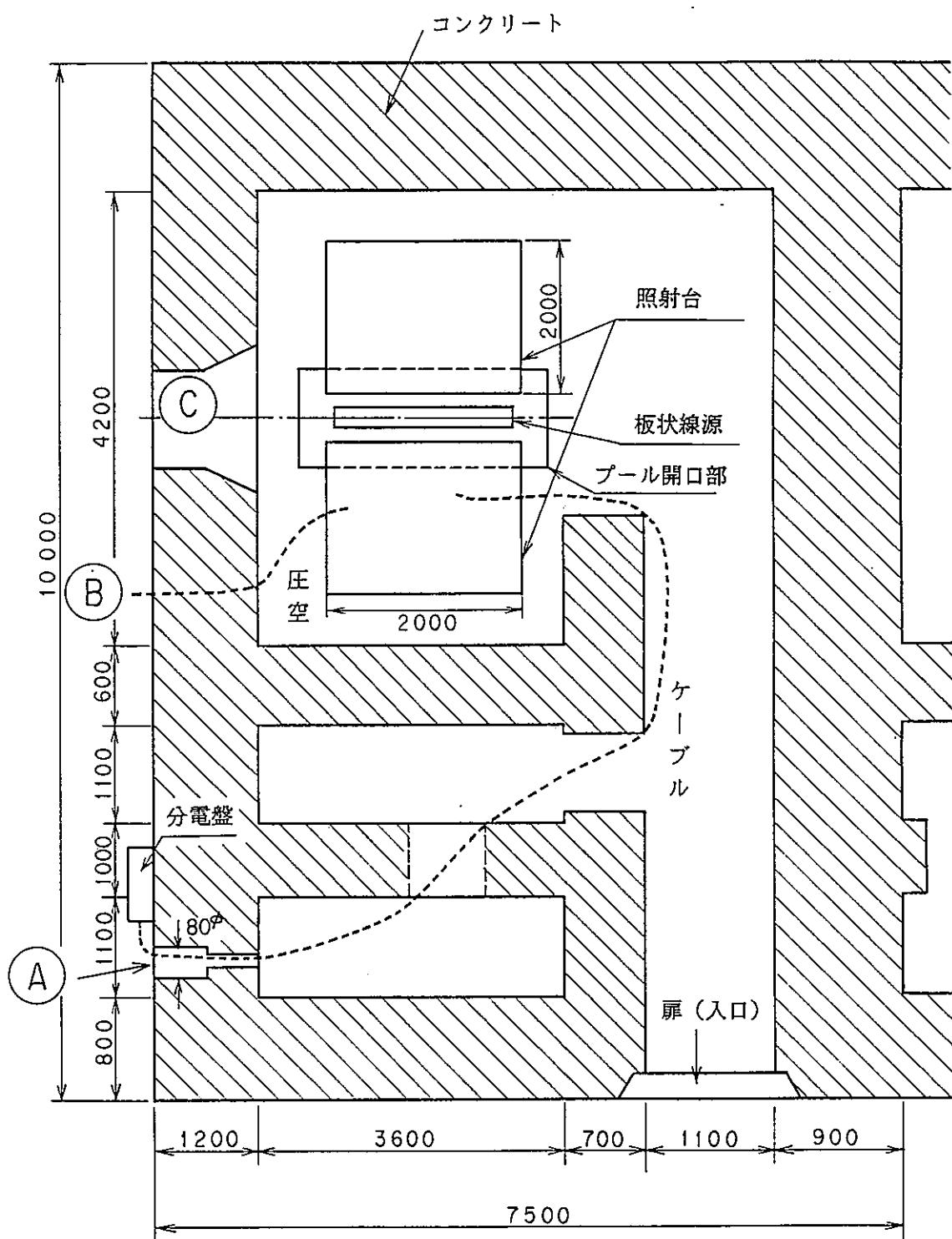


図6-3 空間線量率分布



単位: mm

図 6-4 照射室全体概略図

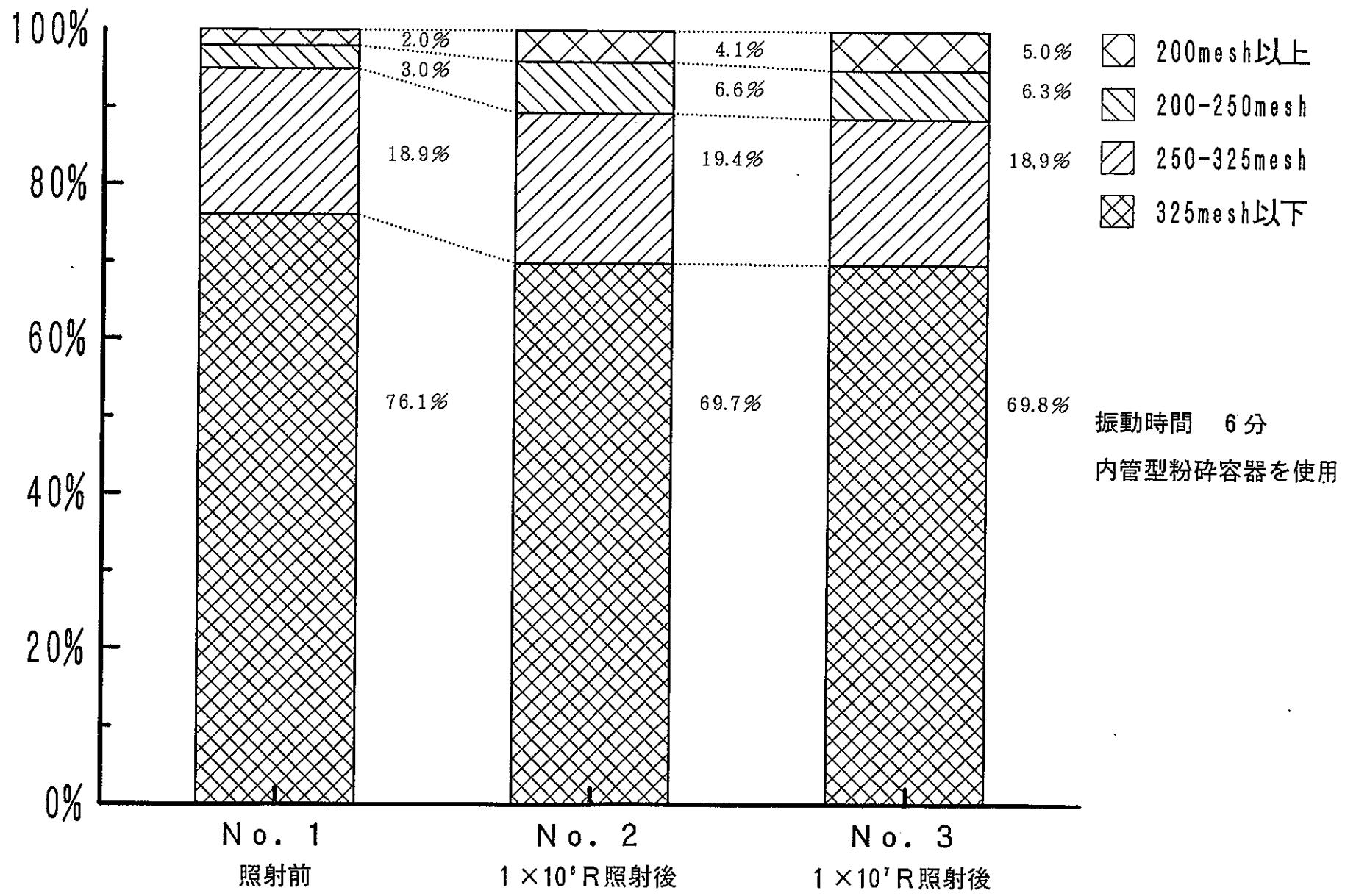


図 6-5 ガラス粉碎装置の耐放射線性試験（粒径分布）

表 6-1 DI-ICP 発光分光分析装置の照射試験チェック項目（静特性試験）

照射線量 1×10^4 R (2.58×10^2 C/Kg)

チェック項目	結果
<p>1. 昇降駆動装置</p> <p>① 外観に異常はないか ② 昇降動作はスムーズに行えるか (照射前の作動時間 4.1秒) ③ シリンダからのエアのもれはないか ④ 電磁弁は正常に作動するか ⑤ クッションアブソーバーは劣化していないか (黒鉛カップ、リフトバーが外れることはないか) ⑥ 圧縮ガス用チューブは劣化していないか (ひび割れ、エアもれはないか) ⑦ その他の構成部品に異常はないか</p> <p>なお、③、⑥については、ガス漏れ検知器（ギュボフレックス）を使用する。</p>	<p>① 特になし ② スムーズに作動。 (照射後の作動時間 4.1秒) ③ エアもれは確認されず。 ④ 正常に作動。 ⑤ 特になし。 黒鉛カップ等が外れて落下することはなかった。 ⑥ ひび割れ、エアもれはなし。 ⑦ 特になし。</p>
<p>2. ガラス粉碎装置</p> <p>① 外観に異常はないか ② 粉碎操作を正常に行えるか ③ その他の構成部品に異常はないか (コネクタ部等)</p>	<p>① 特になし ② 正常に作動 ③ 特になし</p>
<p>3. その他の構成部品</p> <p>① 粉末攪拌用スターラ ・回転子が正常に作動すること。</p>	<p>① 正常に作動</p>

表6-2 DI-ICP発光分光分析装置の照射試験チェック項目（静特性試験）

照射線量 1×10^7 R (2.58×10^3 C/Kg)

チェック項目	結果
<p>1. 昇降駆動装置</p> <p>① 外観に異常はないか ② 昇降動作はスムーズに行えるか (照射前の作動時間 4.1秒) ③ シリンダからのエアのもれはないか ④ 電磁弁は正常に作動するか ⑤ クッションアブソーバーは劣化していないか (黒鉛カップ、リフトバーが外れる事はないか) ⑥ 圧縮ガス用チューブは劣化していないか (ひび割れ、エアもれはないか) ⑦ その他の構成部品に異常はないか なお、③、⑥については、ガス漏れ検知器（ギュボフレックス）を使用する。</p>	<p>① 特になし ② スムーズに作動。 (照射後の作動時間 4.1秒) ③ エアもれは確認されず。 ④ 正常に作動。 ⑤ 特になし。 黒鉛カップ等が外れて落下することはなかった。 ⑥ ひび割れ、エアもれはなし。 (詳細には3項で検討) ⑦ 特になし。</p>
<p>2. ガラス粉碎装置</p> <p>① 外観に異常はないか ② 粉碎操作を正常に行えるか ③ その他の構成部品に異常はないか (コネクタ部等)</p>	<p>① 特になし ② 正常に作動 ③ 特になし</p>
<p>3. その他の構成部品</p> <p>① 粉末攪拌用スター^ラ ・回転子が正常に作動すること。 ② サンプリング装置ノズル部のOリング ・放射線劣化によるひび割れ等が生じないこと。 ③ サンプリング用チューブ ・色、硬化度等に変化がないこと。 ④ 圧縮ガス用チューブ1 ・エア漏れがないこと。 ・色、硬化度等に変化がないこと。 ⑤ 圧縮ガス用チューブ2 ・同上 ⑥ アルゴンガス用チューブ3 ・同上</p>	<p>① 正常に作動 ② 変色なし。ひび割れは生じず。 ③ 硬化度が低下し折れやすくなったり 変色なし。 ④ ひび割れは生じず。 *</p> <p>⑤ ひび割れは生じず。 *</p> <p>⑥ 変色あり。ひび割れは生じず。</p>

* チューブの色が黒のため、変色の有無は明確に識別できなかった。

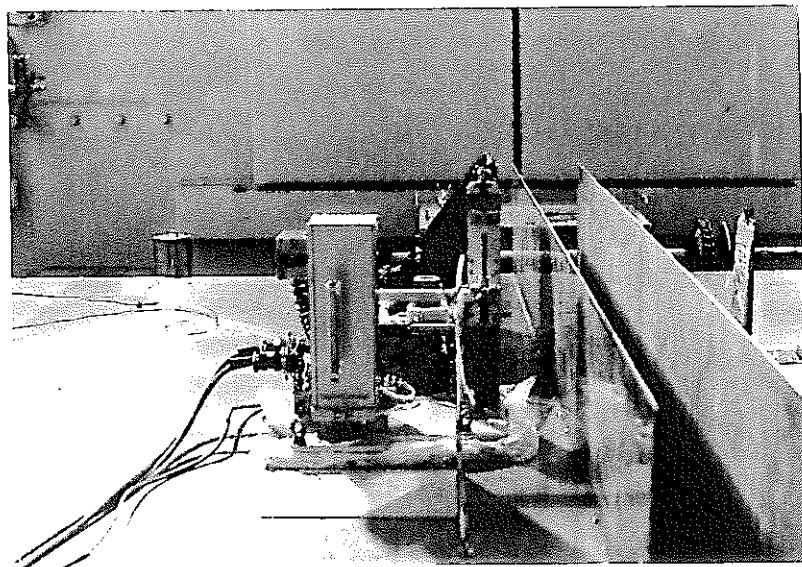


写真 6－1 照射試験（セル内から）



写真 6－2 照射試験（セル窓から）

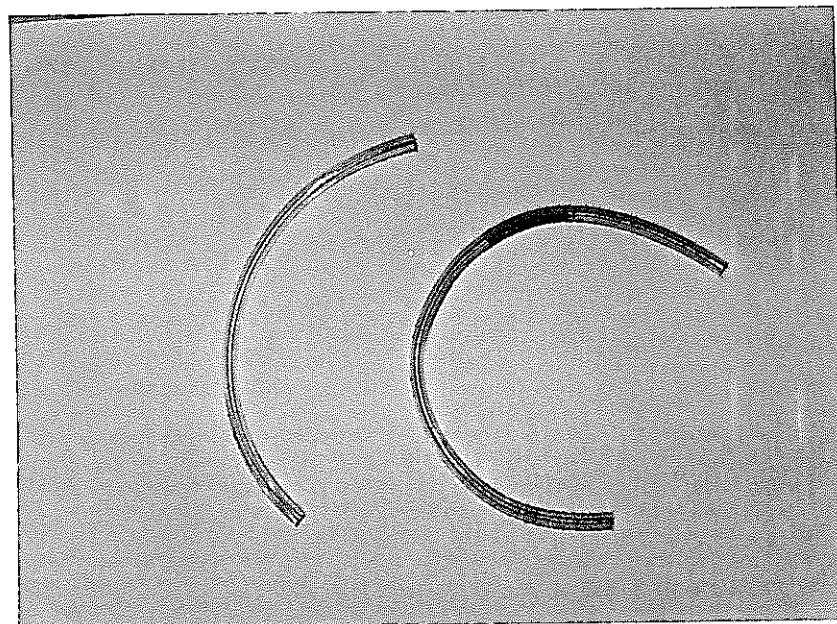


写真 6-3 $2.58 \times 10^3 \text{C/kg}$ を照射したアルゴンガス用チューブ 3
左側：未照射 右側：照射

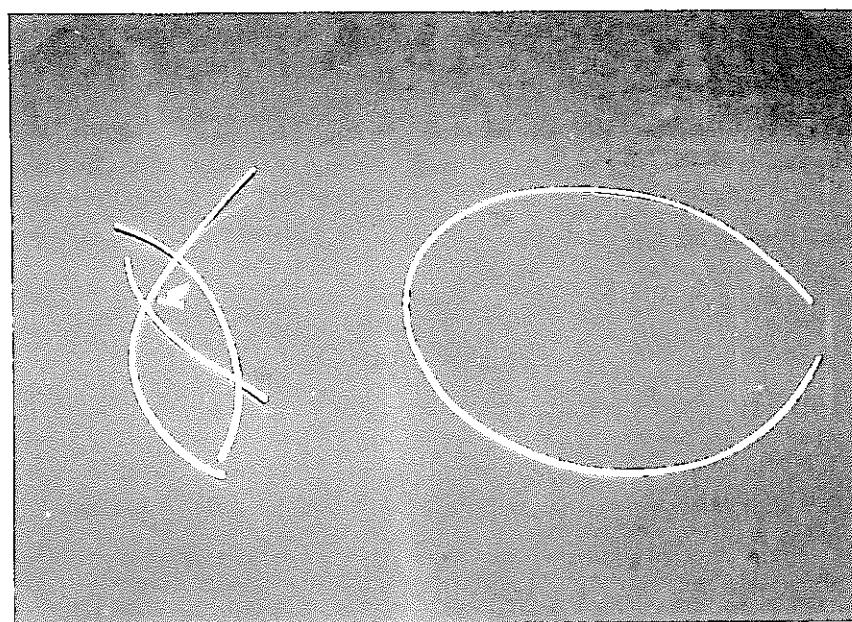


写真 6-4 $2.58 \times 10^3 \text{C/kg}$ を照射したサンプリング用チューブ
左側：照射 右側：未照射

7. ま　と　め

ガラス固化体中のナトリウム分析技術として、黒鉛カップ直接導入 I C P 発光分光分析法を適用するため、セル内での遠隔操作性、耐放射線性等を考慮したセル内操作型黒鉛カップ直接導入 I C P 発光分光分析装置及びその周辺機器の開発を行い、コールド評価試験を行った。その結果、おおむね良好な結果が得られ、本分析法をセル内で実用できる見通しを得た。なお、本検討試験で得られた主要な成果を以下に示した。

- (1) セル内操作型黒鉛カップ直接導入 I C P 発光分光分析装置及びその周辺機器について MS マニプレータを用いた遠隔操作試験を行った結果、分析操作及び故障時のユニット交換等の保守作業は、良好に行えることを確認した。
- (2) 遠隔操作条件での分析信頼性を確認するため、模擬ガラス固化体中のナトリウム定量について、一連の分析操作を遠隔操作条件で実施した結果、酸化ナトリウム含有率4.87～11.0wt%における分析値の変動係数(CV)は、3～5%程度であった。
また、模擬ガラス固化体標準試料を用いて作成したナトリウムの検量線の相関係数は、0.986 であった。これらの値は、同様の分析操作を手分析で行った場合とほぼ同程度であり、今回製作したセル内操作型黒鉛カップ直接導入 I C P 発光分光分析装置及びその周辺機器を用いて得られた分析値は、セル内分析としては、十分な分析信頼性を有することを確認した。
- (3) 今回、新たに製作した黒鉛カップ昇降駆動部及びガラス粉碎装置の耐放射線性試験を実施した結果、 $2.58 \times 10^2 \text{C/Kg.h}$ (10^6R/h) の γ 線環境下において、正常に作動することが分かった。また、集積線量で $2.58 \times 10^3 \text{C/Kg}$ (10^7R) の γ 線を照射した後においても、各構成部品の性能・機能は、照射前と変化が無く、これらの装置は T V F の分析セルで予想されるセル内雰囲気で、十分実用できることを確認した。

8. 今後の課題

これまでの検討結果から、黒鉛カップ直接導入 ICP 発光分光分析装置をセル内でガラス固化体中のナトリウム分析に適用できる見通しを得たが、操作性及び性能の向上のために再改良を必要とする箇所が数ヵ所残されている。これらを克服し、セル内分析機器として完成させる必要がある。

今後は、以下に示す課題について、検討を行う予定である。

- (1) セル内分析装置として完成させるために、次の項目について検討を行う。
 - ① トーチ及び黒鉛カップの位置の微調整を行うため、セル内型マイクロカメラを利用した微調整法を検討する。
 - ② ガラス試料粉碎容器の形状・材質の再検討を行う。
 - ③ ICP 光源から放出される高周波の他分析機器への影響防止対策を検討する。
- (2) 遠隔で分析操作を行うため、サンプリング誤差等による分析精度の低下が考えられるが、分析精度を向上させるために、内部標準物質をベースにして発光強度を補正できるデータ処理プログラムを開発する。（ガラス固化体の場合は、主成分であるケイ素等を内部標準物質とする）
- (3) ガラス固化体中の管理分析では、ナトリウム以外にも多数の分析対象元素 (Si, B, Ca, Ba等) があるが、これらを黒鉛カップ直接導入 ICP 発光分光分析装置で定量するために、多元素の蒸発特性を把握する。
- (4) 本分析法の適用範囲の拡大として、不溶解残渣や有機溶媒中の成分分析への応用を検する。

9. 参 考 文 献

- 1) E. D. Salin, G. Horlick
Direct sample insertion device for inductively coupled plasma emission spectrometry
Anal. Chem. 1979, vol. 51, pp 2284 ~2286
- 2) M. Abdullah, H. Haraguti
Computer-controlled graphite cup direct insertion device for direct analysis of plant samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
Anal. Chem. 1986, vol. 57, pp 2059 ~2064
- 3) 梅本 雅夫 久保田 正明
黒鉛炉直接導入による溶液中鉛, スズ, ビスマスの誘導結合プラズマ発光分光分析
分光研究 第35巻, 第1号(1986)
- 4) 梅本 雅夫 久保田 正明
黒鉛炉直接導入による溶液中のイオウ, リンの誘導結合プラズマ発光分光分析
分光研究 第35巻, 第6号(1986)
- 5) 梅本 雅夫, 林 浩次
黒鉛カップ直接導入／誘導結合プラズマ発光分析法による頭髪試料中のクロム, ニッケル, カドミウム及び鉛の定量
分析化学 Vol. 39, 317-32 (1990)
- 6) 藤本 京子, 岡野 輝雄, 松村 泰治
高周波誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析法による固体試料中微量元素の直接分析
材料とプロセス Vol. 2, pp. 536 (1989)
- 7) 平田 静子
黒鉛カップ直接試料導入－ ICP 発光分析法による微量元素の分析
島津科学計測ジャーナル Vol. 2, No. 1, pp. 15~20 (1990)
- 8) I. B. Brenner, A. Lorber, Z. Goldbart
Trace element analysis of geological materials by direct solids insertion of a graphite cup into an inductively coupled plasma
Spectrochimica Acta Vol. 42B, Nos1/2, pp. 219~225 (1987)
- 9) G. Zaray, J. A. C. Broekaert, F. Leis
The use of direct samples insertion into a nitrogen-argon inductively coupled plasma for emission spectrometry — I. Technique optimization and application to the analysis of aluminium oxide
Spectrochimica Acta Vol. 43B, No. 3, pp. 241~253(1988)
- 10) C. W. Mcleod, P. A. Clarke, D. J. Mowthorpe
Simultaneous determination of volatile trace element in nickel-base alloys using a direct insertion probe and inductively coupled plasma emission spectrometry
Spectrochimica Acta Vol. 41B, Nos1/2, pp. 63~71(1986)

- 11) G. F. Kirkbright, Zhang Li-Xing
Volatilisation of some elements from a graphite rod direct sample insertion device into an inductively coupled argon plasma for optical emission spectrometry
Analyst, June, 1982 vol. 107 pp. 617~622
- 12) Avraham Lorber, Ziv Goldbart
Convenient method for the determination of trace elements in solid samples using an inductively coupled plasma
Analyst, February, 1985 vol. 110 pp. 155~157
- 13) M. J. Cope, G. F. Kirkbright, P. M. Burr
Use of inductively coupled plasma optical emission spectrometry(ICP-OES) for the analysis of doped cadmium mercury telluride employing a graphite rod electrothermal vaporisation device for sample introduction
Analyst, June, 1982 vol. 107 pp. 611~616
- 14) 石塚 紀夫, 上蓑 義則, 柏植 明
炭酸塩融解法と酸抽出法による炭化ケイ素中不純物の誘導結合プラズマ発光分析
分析化学 vol. 33 576~581 (1984)
- 15) 藤本 京子, 岡野 輝雄, 松村 泰治
試料直接挿入誘導結合プラズマ発光分析法による固体試料中微量成分の定量
分析化学 Vol. 41, 609-616 (1992)
- 16) E. D. Salin, M. M. Habib
Electrochemical preconcentration and separation for elemental analysis by inductively coupled plasma emission spectrometry
Anal. Chem. 1984, vol. 56, pp 1186 ~1188
- 17) E. D. Salin, R. L. A. Sing
Microsample liquid analysis with a wire-loop direct sample insertion technique in an inductively coupled plasma
Anal. Chem. 1984, vol. 56, pp 2596 ~2598
- 18) 青瀬晋一、菅沼隆、大内義房、大西紘一
セル内操作型 I C P 発光分光分析装置の開発 (I)
PNC ZN8410 89-055, 1989 年 9月
- 19) 後藤浩仁, 三代弘幸, 菅沼隆, 園部次男, 富樫昭夫
ガラス固化体中のナトリウム分析法開発 (黒鉛カップ直接導入 - I C P 発光分析法)
PNC SN8410 90-076, 1990
- 20) 村山精一他
固体試料分析のためのプラズマ発光法
日本分光学会測定法シリーズ 2 : 学会出版センター
- 21) 原口紘氏
I C P 発光分析の基礎と応用
講談社サイエンティフィク