

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]

# フローインジェクション法による自動分析システムの開発(I)

## — 基礎試験報告 —

1994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

載、  
今

社 内 資 料

PNC 8410 94-067

1 9 9 4 年 4 月



## フローインジェクション法による自動分析システムの開発 (I)

### － 基 礎 試 験 報 告 －

八木沼龍治\*，檜山 徹\*\*，菅沼 隆\*\*  
岡本 文敏\*\*，富樫 昭夫\*\*

### 要 旨

プロセス・分析開発室では、分析の自動化による被ばくの低減・廃液の低減、迅速化、高精度化などを目指してフローインジェクション分析法 (F I A) の核燃料サイクル分野での適用性について検討を進めている。

その一貫として、試料採取、試薬の添加、反応温度の制御、呈色反応の安定時間保持など測定までに長時間を必要とし、また複雑な前処理など熟練を必要とする従来の吸光光度法による湿式化学分析への適用を試みた。

本報告では、F I Aに関する基礎的知見を得るためコールドによりジルカロイ中の鉄、水相試料中の硝酸ヒドロキシルアミンおよび全リンなどの分析について吸光光度法の適用性について検討した。また I C P 発光分光分析法との組合せや将来のホット施設への適用化に向け、グローブボックス型 F I A の概念についても検討したので報告する。

---

\* 検査開発株式会社

\*\* 再処理技術開発部 プロセス・分析開発室

## 目 次

1. ま え が き .....	1
2. フローインジェクション分析法の原理と特長 .....	2
3. 主 要 装 置 .....	4
4. ジルカロイ中の鉄分析 .....	5
4.1 分析システム .....	5
4.2 試 薬 .....	8
4.3 p H 調整 .....	9
4.4 反応温度および流速 .....	9
4.5 ジルコニウムの影響 .....	10
4.6 検量線作成 .....	10
4.7 ま と め .....	12
5. 水相試料中の硝酸ヒドロキシルアミン分析 .....	15
5.1 分析システム .....	15
5.2 試 薬 .....	15
5.3 ループデザイン .....	15
5.4 検量線作成 .....	15
5.4.1 反応温度, 流速の影響 .....	15
5.4.2 定量範囲 .....	19
5.4.3 共存成分の影響 .....	21
5.4.4 検出限界および定量下限 .....	22
5.4.5 分析精度 .....	24
5.5 ま と め .....	25
6. 水相試料中の全リン分析 .....	28
6.1 分析システム .....	28
6.2 測定波長 .....	28
6.3 試 薬 .....	29
6.4 ループデザイン .....	31

6.5	検量線作成 .....	32
6.5.1	流速と反応温度 .....	32
6.5.2	繰り返し精度, 定量下限 .....	34
6.5.3	定量範囲 .....	34
6.6	共存成分の影響 .....	35
6.7	模擬ガラス浸漬液の比較分析 .....	44
6.8	ま と め .....	45
7.	グローブボックス (G・B) タイプF I Aの概念検討 .....	47
8.	I C P法との組合せ .....	49
9.	結 言 .....	50
10.	参 考 文 献 .....	51

## 1. ま え が き

再処理施設等核燃料サイクル分野の分析において、還元剤として用いられるヒドロキシルアミン分析はオキシソルミン吸光光度法で、またヒドラジン分析はp-ジメチルアミノベンズアルデヒド吸光光度法で行われている。またプルトニウム、鉄などを含む水相試料中のウランもTOPO・酢酸エチル抽出-ジベンゾイルメタン吸光光度法にて分析しており、その他にも吸光光度法は各種成分の分析に広く用いられることから、核燃料サイクル施設の工程運転、試験研究に極めて重要な役割を担っている。ただし、ホット施設ではグローブボックス作業、マニプレータ操作での分析のため種々の制約条件や廃棄物、被ばく、分析に長時間を要するなどの欠点がある。これらの欠点を補う方法としてフローインジェクション分析法に着目した。

フローインジェクション分析法は、1975年デンマーク工科大学のJ. Růžička とE. H. Hansenによって提唱された新しい連続流れ分析法である。この分析法の開発により、ほとんどの湿式化学分析の自動化が可能となり、試料採取・希釈・反応温度・測定時間などの分析条件の分野にこのフローインジェクション分析法が適用されつつある。しかし、まだ環境水試料への分析法適用が多く、再処理施設等の分析への応用例はない。

プロセス・分析開発室では、技術を取得しつつ分析法を開発してフローインジェクション分析の適用範囲を拡大し、将来ホット試料の分析自動化・迅速化に向けて基礎的データを取得する必要があった。ここでは、試料の前処理に時間を要し自動化の効果の大きい吸光光度法で行う炉材料（ジルカロイ）中の鉄分析、水相試料中の硝酸ヒドロキシルアミン、水相試料中のリン分析等についてコールドで検討を行い結果をまとめた。本報告書が今後フローインジェクション法による分析開発を実施する場合の一助となればと考える。

## 2. フローインジェクション分析法の原理と特長<sup>1)・2)</sup>

フローインジェクション分析法（以下「Flow Injection Analysis」をFIAという。）とは、連続流れ分析法の一種で、定流量ポンプによって細管チューブ内に試薬を流し（Flow）、この流れの途中に注入部を設け試料などを注入し（Injection）する。試薬と試料は、連続した流れの中で分散、混合され反応して化学種が生成される。これが検出器に導かれ、その物理的パラメーターの変化を連続的に測定することにより目的元素または成分を分析する方法である。

図-1にFIAの最も単純なフロー系を示す。

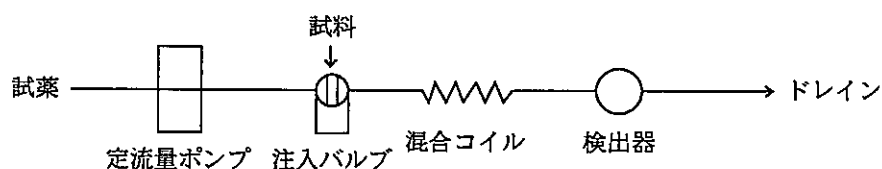


図-1 FIAのフローダイアグラム

FIAは以下に示すような特長を有している。

### (1) 再現精度が良い

これは、キャリアーのポンプとして定流量性のプランジャーポンプを使用することや、試料の採取量が常に一定にできることによるものであるが、その他マニュアル分析法（手分析法）と異なり、同一条件下で分析が可能であることに起因する。

### (2) 分析精度が高く、迅速化が図れる

同一条件下での測定であるため反応が平衡に到達している必要がなく、また呈色安定時間まで測定を待つ必要もない。よってこれらの反応時間を節約することができ迅速分析が可能である。また手操作による前処理がほとんどないために個人誤差が少なく分析精度が高くなる。

### (3) 経済的である

手分析法に比べ限られた時間内に多数の試料の分析が可能であり人件費を安くできる。

また手分析では試薬の添加、試料採取および測容時に分析器具などを必要とするが、細管がピペットやメスフラスコなどの計量器具の代用となるため器具の洗浄から開放され、洗浄廃液の低減化が可能となる。また、これらの器具を置くスペースも必要なくなり実験室の有効利用が図れる。

(4) 分析過程で汚染がない

一連の分析過程が細管中の密閉系で行われるため、反応段階における分析器具との接触による汚染や、環境中からの汚染を完全にコントロールできる。

以上4点はFIAの長所であるが、使用上の注意点も下記に述べておく。

・留意事項

FIAでは試料採取量が一定であるために、目的元素の濃度が定量範囲から外れるものについては、事前に希釈する必要がある。また、細管チューブ内での反応であるため、結晶析出等によるチューブ閉塞などについては、十分に留意する必要がある。



### 3. 主要装置

今回の分析検討に使用した主な装置は以下のものである。

- FIA本体 : 日立製K-1000
- オートサンプラー : 日立製X-Yサンプラー P/N155-0830
- 脱気装置 : 昭和電工製溶存ガス除去装置 Shodex DEGAS KT
- フローセル : 日本分光製マイクロフローセル MFC-338
- 検出器 : 日本分光製可視紫外分光光度計 UVIDEC660
- データ処理装置 : 島津製クロマトパック C-R5A

上記の他に、抽出装置を組み込んだ溶媒抽出や原子吸光装置、発光分光装置などの光学的検出器及びイオン電極などの電気化学的検出器など分析の目的に応じ多様な組合せが可能である。

4. ジルカロイ中の鉄分析<sup>3)~6)</sup>

## 4.1 分析システム

分析方法は、1, 10-フェナントロリン吸光光度法を基本としており、本システムでは、純水をキャリアとして流し、途中に試料 (S ; Sample) を反応試薬 (R ; Reagent) でサンドイッチ状にして注入する。その後、反応コイルを加温して反応させ、フローセルに導き分光光度計で吸光度を測定する分析システムとした。

この分析システムを図-2に示す。

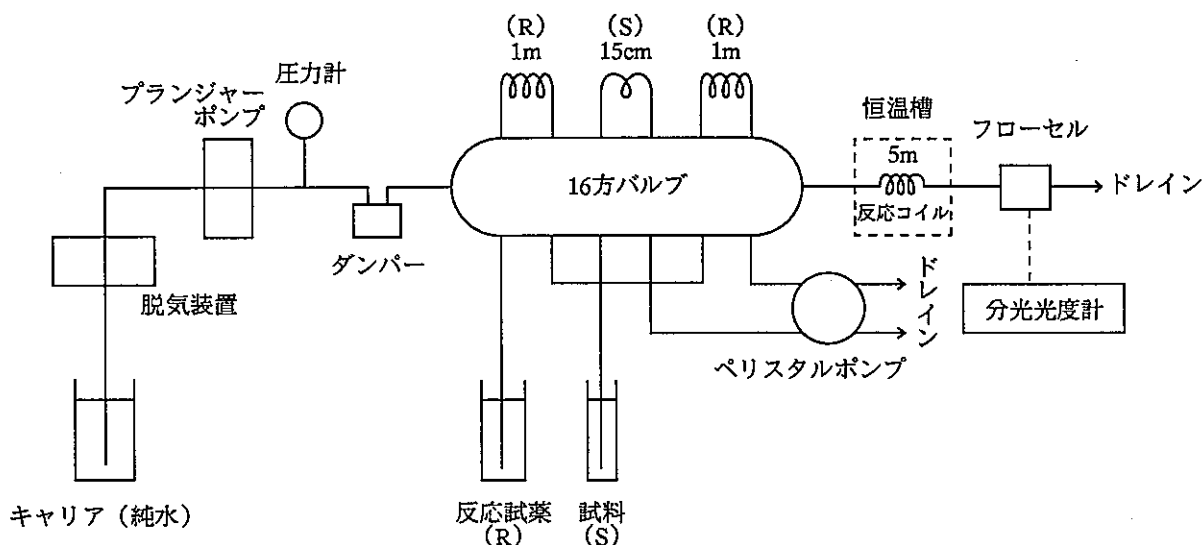


図-2 分析システム図

また、本システムでは16方バルブによるサンドイッチフロールーブデザインとしているが、16方バルブについて簡単に説明する。

16方バルブは、流路切替様に(株)日立製作所が独自で開発したもの（実用新案特許申請中）であり、切替流路数が多く、種々の応用が可能である。その中でサンドイッチ法は試料と試薬を分析流路内に直列に導入するもので、それらは必ず同じ状態で混合・反応する。そのため、合流のタイミング調整などは全く不要で、熟練を必要とせず再現性の良いデータを得られる信頼性の高い方式である。

16方バルブは、図-3に示すとおり、本体前面に露出している切替え部と、内部にあり、これを回転させる駆動部より構成されている。切替え部には、ねじ穴のある金属外被中に固定さ

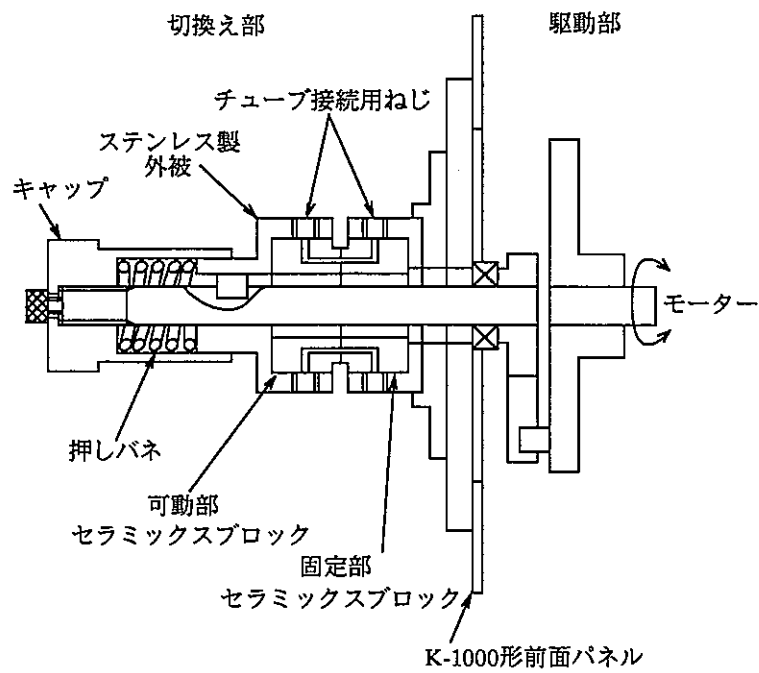


図-3 切換バルブの構造

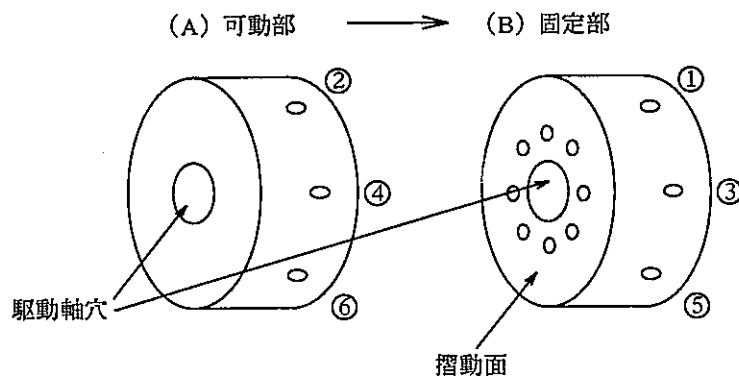


図-4 切換ブロック (アルミナセラミック製)

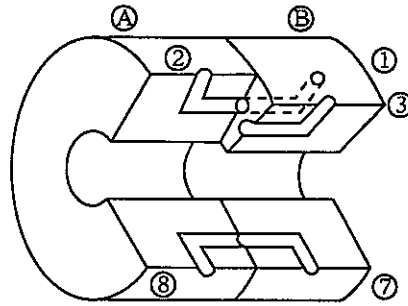


図-5 切換えブロック内部構造

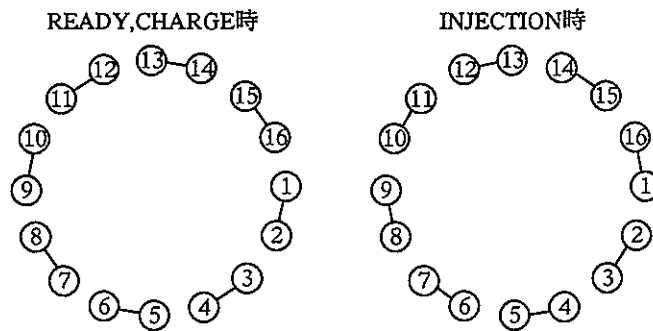


図-6 流路接続図

れたセラミック製ブロックが2個対向して置かれており、内側のブロックは本体に固定されている。前面側のブロックが中央の軸により所定の角度（45°）だけ左右に摺動される。この固定部と可動部との関係は図-4に示す。固定部穴には、時計廻りに①～⑮までの奇数番号が、またこれに対応する可動部には②～⑯の偶数番号が付いている。内部は図-5に示すとおり鉤形の流路になっており、これが摺動面において互いに突き合わされた状態で接続している。READY及びCHARGEの状態では①-②、③-④、・・・が互いに接続しているが、可動部が45°時計方向に回転しINJECTIONの状態になると、対向する穴の組合せが変わり、①-⑯、③-②、⑤-④、・・・となり接続する流路が切り換わる。この様子を図-6に表すが、実線で結ばれたPort同志が接続されていることになる。

次に、本分析検討で採用した16方バルブ回路デザインを図-7に示す。

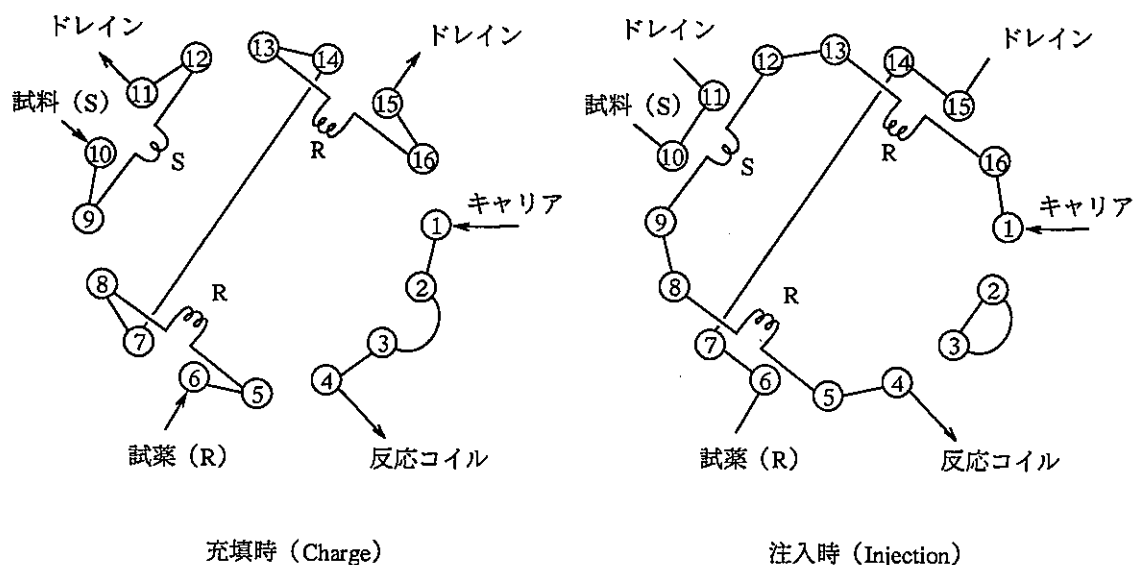


図-7 16方バルブ回路デザイン

## 4.2 試薬

試薬はクエン酸三ナトリウム、アスコルビン酸、1,10-フェナントロリンの三種混合溶液とし、混合比は、分析マニュアル（PNC N852-83-21）<sup>3)</sup>での試料溶液との混合時における濃度と同一となるよう計算により求めた。

### 三種混合溶液調製法

- ① クエン酸三ナトリウム溶液（6.25W/V%）

クエン酸三ナトリウム二水和物6.25gを水30mlに溶解する。

## ② アスコルビン酸溶液 (0.10W/V%)

L-アスコルビン酸0.10gを水30mlに溶解する。この溶液は使用の都度作製する。

## ③ 1,10-フェナントロリン溶液 (0.02W/V%)

1,10-フェナントロリン(別名：0-フェナントロリン) 0.02gを水30mlに溶解する。上記の溶液を混合し、水で100mlとする。W/V%は三種混合溶液中の濃度である。

## 4.3 pH調整

分析マニュアル (PNC N852-83-21) では1,10-フェナントロリン溶液を添加する前に呈色前溶液のpHを3.5~4.0に調整するようになっている。これは、1,10-フェナントロリンがpH 2~9の範囲でFe(II)と反応し錯体を生成するが、pH 3~5が適当であり、pH 7以上では呈色するのに1時間程度を必要とするためである。

しかし、FIAでは試料ごとのpH調整はできないためpH調整を削除した条件での呈色反応の状態をビーカーテストにより確認した。試料と混合試薬の混合比はFIAでの混合比(試料ループ30 $\mu$ l : 混合試薬ループ400 $\mu$ l)と同様とし、pH計で測定した結果、pHは4.0~4.6の範囲であり沈澱生成もなく良好な呈色反応を示した。このことから上記の混合比であれば事前にpH調整を必要としないことが分かった。

## 4.4 反応温度および流速

1,10-フェナントロリン吸光光度法では加熱すれば呈色を速くすることが分かっている。また流速は呈色反応時間との関係があり、これらの関係について調査した。

なお、ここでの反応温度とは恒温槽(空気浴)温度であり、また流速はキャリア流速のことである。

反応温度は、室温、50 $^{\circ}$ C、75 $^{\circ}$ Cで、また流速については、1.5ml/min、5.0ml/minとし、鉄50ppmの吸光度を測定した。その結果を表-1に示す。

表-1 反応温度と流速の関係

(単位: Abs)

温度( $^{\circ}$ C) 流速(ml/min)	室 温	5 0	7 5
	1. 5	—	1. 0 9 0
5. 0	0. 9 2 3	0. 9 6 8	1. 0 5 0

表-1の結果から、温度は75°C、流速は1.5ml/min付近で最も高い吸光度が得られた。また表-1から温度を上昇させることにより吸光度が高くなると推定されたが、気泡の発生や反応生成物による細管チューブ、マイクロフローセルの閉塞の可能性が考えられたため、75°C以上の高温条件では実験を実施しなかった。

#### 4.5 ジルコニウムの影響

ジルカロイ中の主成分であるジルコニウムの影響を調べるため検量線溶液にPure Zr 1.0gを添加したものと添加しない2種類の検量線を作成した。これらの検量線により、表示値が示されているジルカロイ-2標準試料(ZR-3, ZR-9)をFIAで測定し、評価した。その結果を表-2に示す。

表-2 ジルコニウムの影響調査

試料名	Zr添加の有無 (検量線)	分析値 (wt%)	表示値 (wt%)
ZR-3	無	0.119	0.171
	有	0.151	
ZR-9	無	0.111	0.169
	有	0.150	

この結果、Pure Zrを添加しない検量線による定量値は、Pure Zrを添加した検量線による定量値に比べ低値であった。また、いずれの結果でも、ZR-3, ZR-9の表示値より低値であった。

#### 4.6 検量線作成

原子吸光用鉄標準溶液により作成した検量線を用いたZR-3及びZR-9中の鉄分析値は、表-2に示すように同標準試料の表示値より低値であり、ジルコニウムの他にも妨害する元素があると推察した。そこで共存元素の組成値がほぼ同等のジルカロイ標準試料により検量線を作成しZR-9を並行分析した。

ジルカロイ標準試料は、ZR-2, ZR-3, ZR-4, ZR-5を用い、これらの鉄の表示値は表-3に、検量線は図-8に、ZR-9の並行分析値は表-4に示す。

表-3 標準試料の鉄表示値

試料名	ZR-2	ZR-3	ZR-4	ZR-5
表示値 (Wt%)	0.119	0.171	0.214	0.083

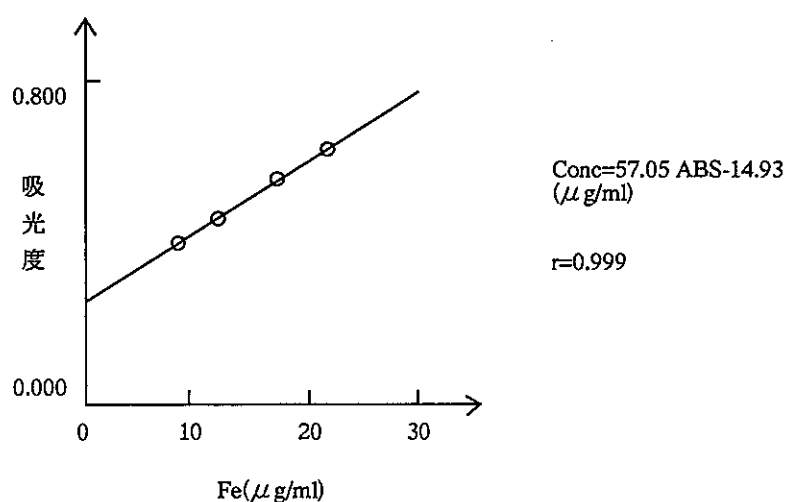


図-8 標準試料による検量線

表-4 ZR-9 並行分析結果

n	分析値 (Wt%)
1	0.1694
2	0.1688
3	0.1686
4	0.1681
5	0.1701
平均値	0.1690
標準偏差	0.0008
変動係数 (%)	0.46



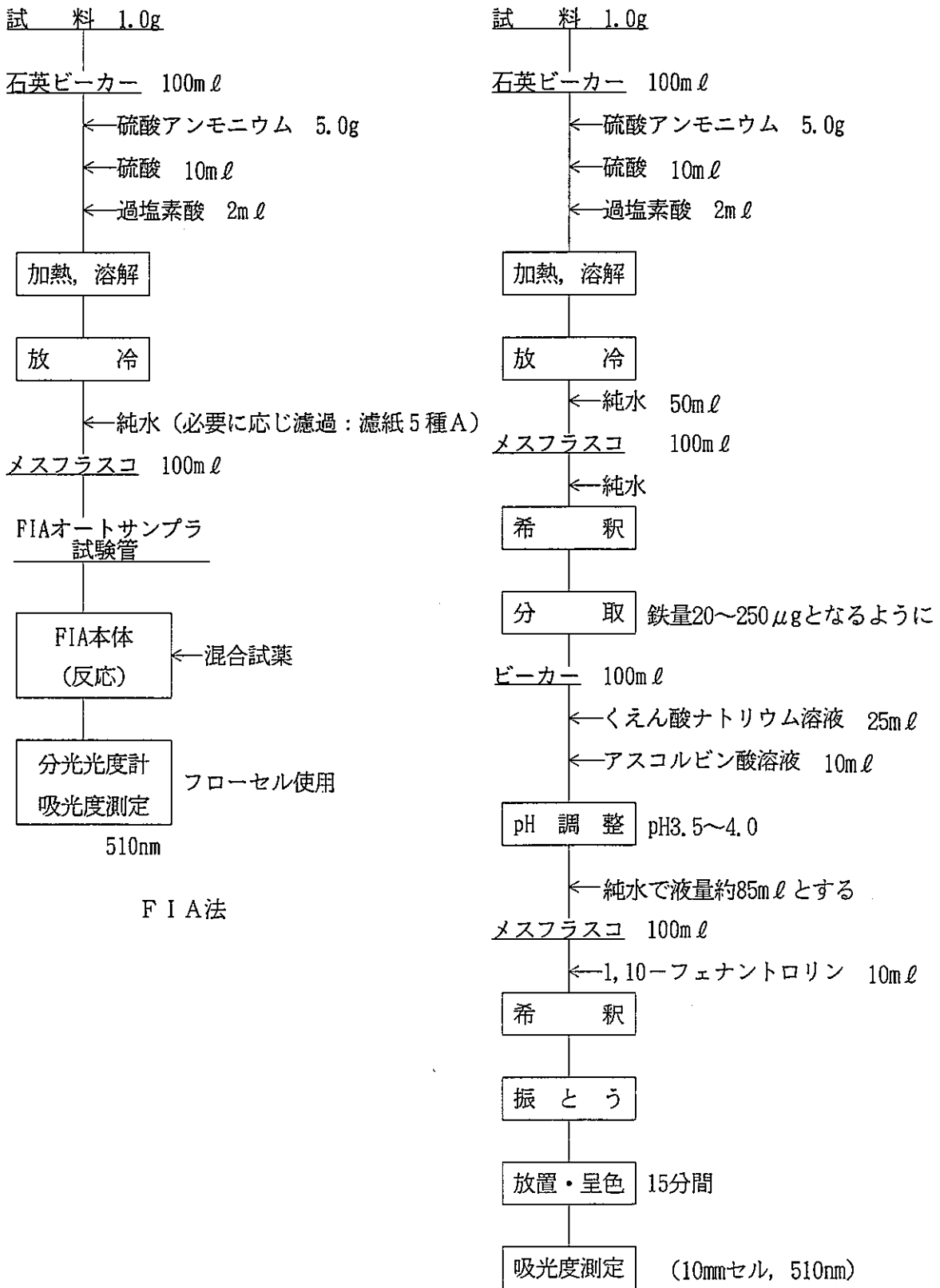
上記ZR-9の並行分析結果は表示値と一致し、また分析精度の良いデータが得られることが分かった。

#### 4.7 まとめ

本検討の結果、従来の鉄標準溶液による検量線を用いての分析では、共存元素等の影響で分析値が表示値より低値を示すことが分かった。これは、共存元素により試料中の鉄の還元反応が不完全であったか、または1,10-フェナントロリンとの錯塩形成により試薬の不足が生じたことによるものと推察された。しかし、ここでは試料と同程度の共存元素を含有し、かつ鉄含有率が既知のジルカロイ標準試料による検量線を作成し、共存元素の影響を同じように受けさせるようにして試料を分析した。その結果、試料の表示値と一致する値が得られることが分かった。

また、本分析法（FIA法）は湿式化学分析法と比べ使用する分析器具も少なく分取・pH調整・呈色安定時間を必要とせず分析の迅速化につながることを確認した。

図-9にFIA法と湿式化学分析法の工程比較図、表-5に測定条件を示す。



湿式化学分析法

図-9 工程比較図

表-5 測定条件

配管	0.5mm ID テフロン製
試料ループ	15cm (約30 $\mu$ l)
試薬ループ	1m $\times$ 2 (約400 $\mu$ l)
反応コイル	5 m
ループデザイン	-R-S-R-
反応温度	70 $^{\circ}$ C
キャリア流速	1.5ml/min
Charge Time	0.5min
Injection Time	0.5min
測定波長	510nm
セル	10mmマイクロフローセル (光路長)
検量線用試料	ZR-2, ZR-3, ZR-4, ZR-5

## 5. 水相試料中の硝酸ヒドロキシルアミン分析<sup>7), 8)</sup>

### 5.1 分析システム

分析フローは、オキシシン吸光光度法を基本とし、ループデザインは前記ジルカロイ中の鉄分析（図-2）と同様であるが、呈色反応時間を長くとるため反応コイルを10mとした。

### 5.2 試薬

試薬はCPF法<sup>7)</sup>に準拠し、下記の3種の調製溶液を等量に混合したものを使用した。

① トリス（ヒドロキシルメチル）アミノメタン溶液（0.2M）

トリス（ヒドロキシルメチル）アミノメタン2.43gを水に溶解後、硝酸でpHを7.5に調整し100mℓにする。（以下トリスバッファーと記す）

② オキシシン溶液（0.5%）

オキシシン0.5gを0.1N硫酸に溶解し100mℓとする。

③ 炭酸ナトリウム溶液（1.0M）

炭酸ナトリウム10.6gを水に溶解し100mℓとする。

上記の溶液を50mℓずつ混合した三種混合溶液を用いてヒドロキシルアミンとの呈色反応の有無をビーカーテストにより確認した。その結果、呈色を示し、かつ結晶析出等の異常もないことから、この混合溶液が使用可能であることを確認した。

### 5.3 ループデザイン

上記の3種混合溶液が使用可能であることをビーカーテストで確認したので、図-7に示すループと同様の試料を混合溶液でサンドイッチにする方法で吸光度を測定した。その結果十分な感度が得られたため、図-7と同じループデザインとした。

### 5.4 検量線作成

本法では呈色時の反応温度および流速が分析精度のパラメータとなる。そこで検量線作成において反応温度、流速をパラメータとして詳細に検討した。同時に定量範囲、定量下限および分析精度についても検討した。

#### 5.4.1 反応温度、流速の影響

恒温槽の温度を40℃～135℃の範囲で変化させ吸光度を測定した。その結果、図-10に示すとおり50℃で最も高い吸光度が得られた。

次に、温度を50℃に固定し、流速を0.5ml/min~2.5ml/minの範囲で変化させ吸光度を測定した結果、図-11に示すとおり流速の0.5ml/minで最も高い吸光度が得られた。

以上のデータより測定条件である恒温槽温度(反応温度)を50℃、流速を0.5ml/minとした。

なお、吸光度測定において、本分析法検討からデータ処理装置(島津製クロマトパックC-R5A)を導入し、可視紫外分光光度計(日本分光製UVIDEC660)から電気信号を受信しPeak Height(単位 $\mu V$ )を打出せるようにしたので吸光度の単位が $\mu V$ 又はmVとなっているものがある。

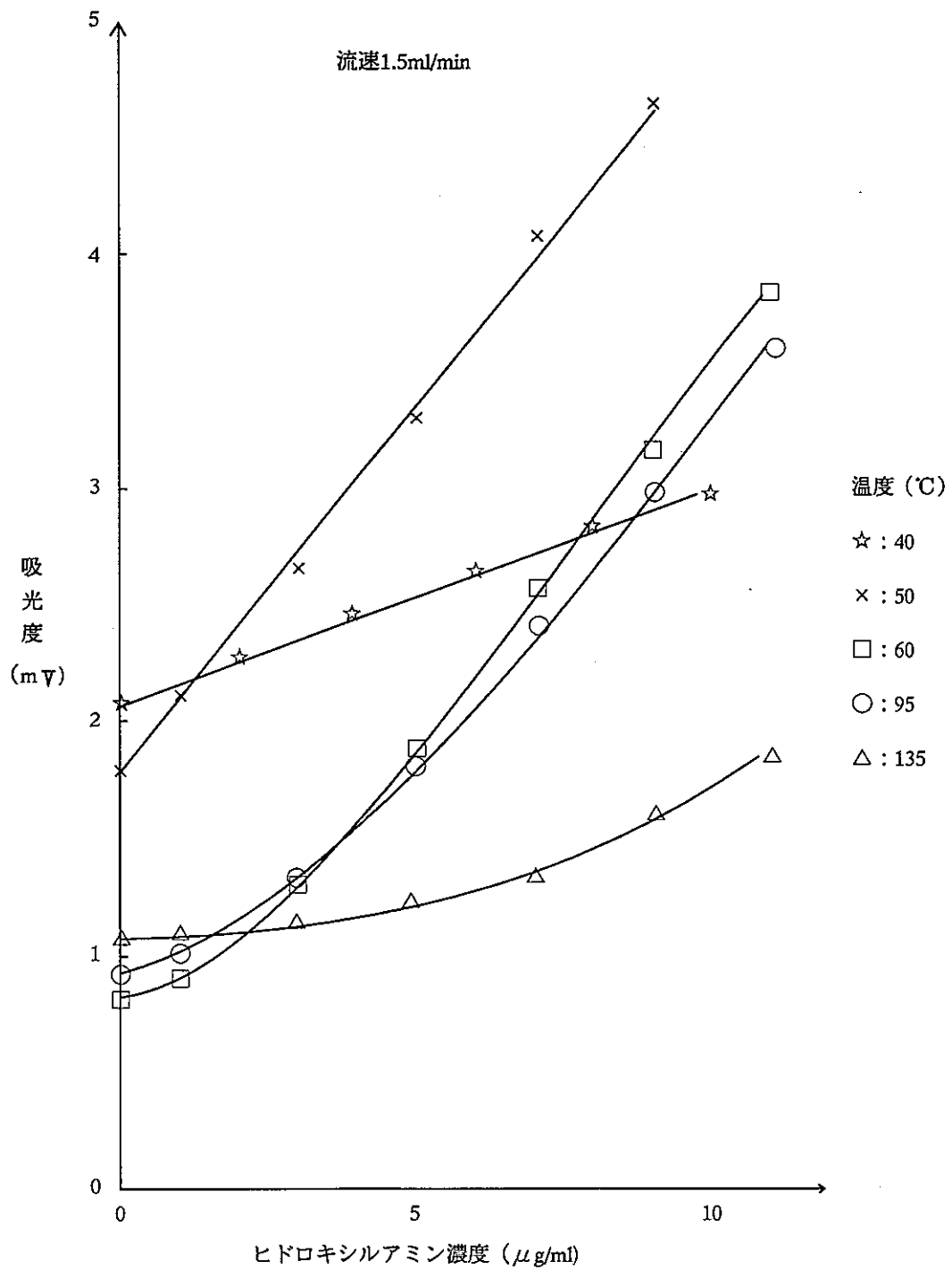


図-10 反応温度の影響

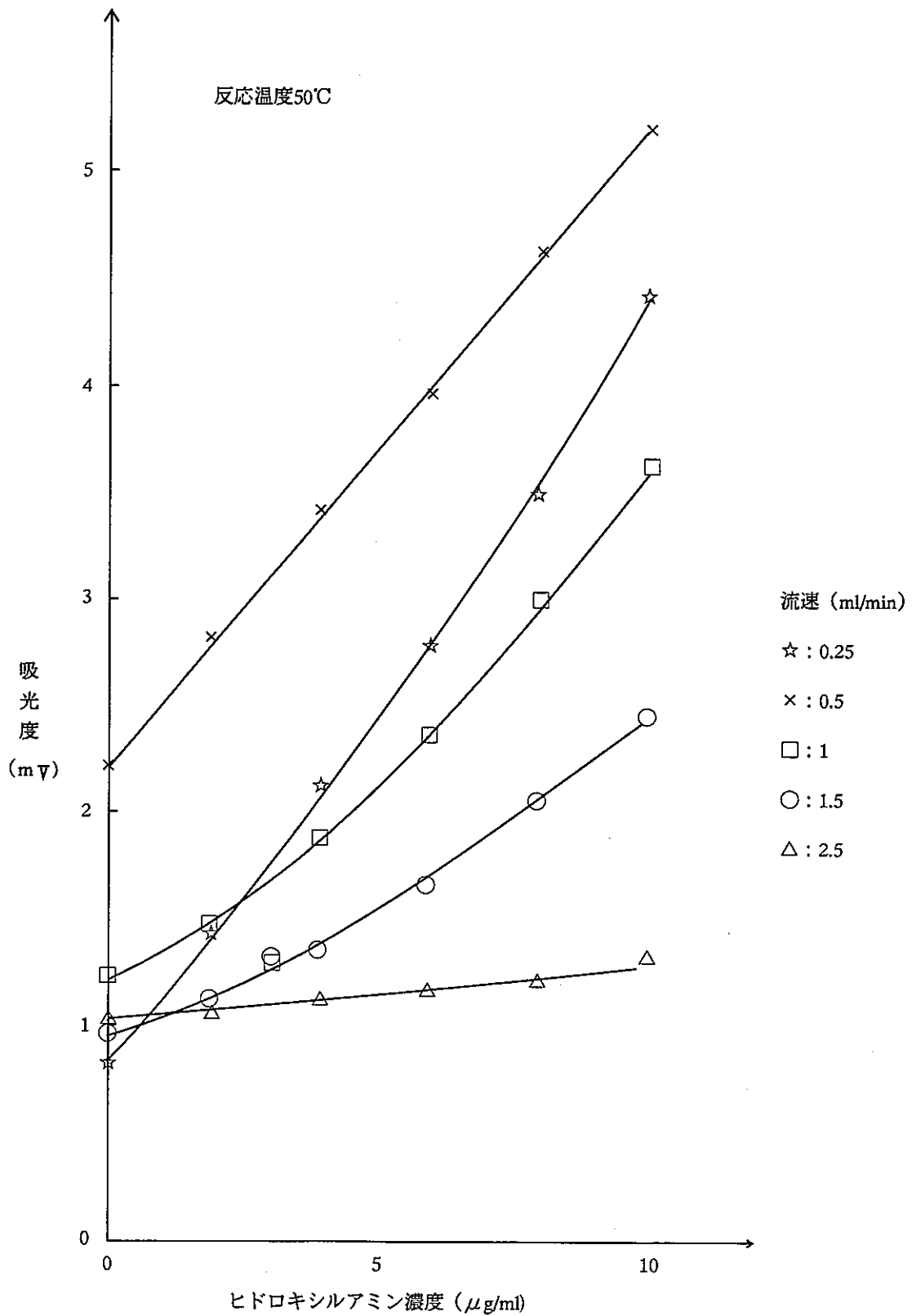


図-11 流速の影響

#### 5.4.2 定量範囲

定量範囲を調べるためにヒドロキシルアミン濃度と吸光度の関係線（検量線）を作成した。濃度はヒドロキシルアミンとして0～200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲とした。その結果、図-12に示すように高濃度域で曲線となるが、図-13に示す低濃度域の0～10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲で直線性が得られることが分かった。

よって本法によるヒドロキシルアミンの定量分析において高精度を得るには、ヒドロキシルアミンの濃度を10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下にするための分取操作を事前に行っておく必要がある。

なお、図-10、図-11、図-13で流速、温度が同じ条件であっても吸光度が異なっているのは、データ処理装置（C-R5A）でのゼロ調整を測定の都度行っているために、ベースラインが違うことと試料注入時間（Injection Time）が異なったことによるものである。

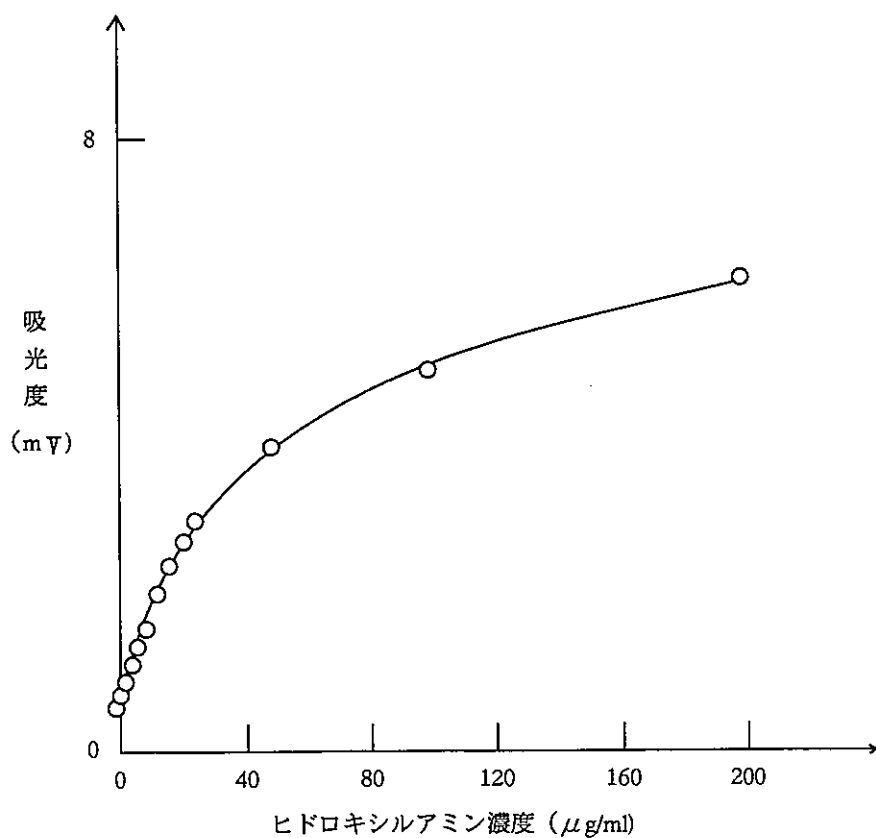


図-12 ヒドロキシルアミン濃度と吸光度の関係（0～200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）



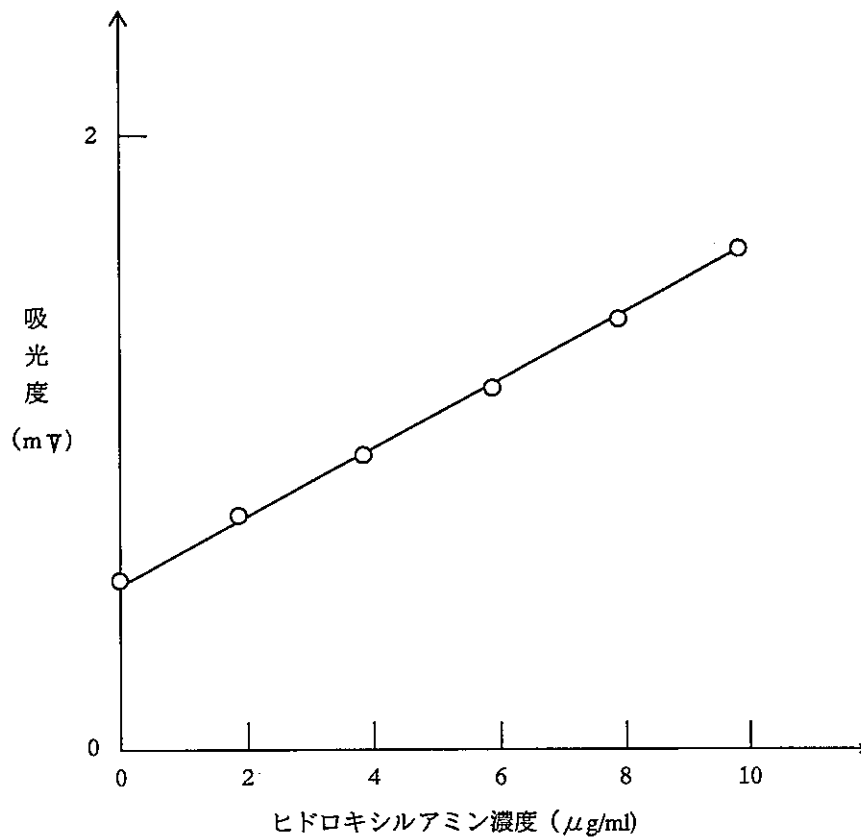


図-13 ヒドロキシルアミン濃度と吸光度の関係

## 5.4.3 共存成分の影響

ヒドロキシルアミン分析は高レベル放射性物質研究施設（CPF）でのFBR再処理試験関連の分析に応用することを考慮し、その工程試料中に含まれると想定されるヒドラジンおよび硝酸の影響について調査した。その結果を表-6に示す。

この結果、ヒドロキシルアミン濃度  $5 \mu\text{g}/\text{m}\ell$  に対し、測定溶液のヒドラジン濃度は  $30 \mu\text{g}/\text{m}\ell$  まで影響はないが、硝酸濃度は  $0.5\text{M}$  以上で負の影響があることが分かった。したがって、測定溶液の硝酸濃度は  $0.3\text{M}$  以下の低濃度にする必要がある。

表-6 共存成分の影響

添加物および濃度		分析値 ( $\mu\text{g}/\text{m}\ell$ )
ヒドラジン	$4.3(\mu\text{g}/\text{m}\ell)$	5.1
	$9.4(\mu\text{g}/\text{m}\ell)$	5.0
	$30(\mu\text{g}/\text{m}\ell)$	4.9
硝 酸	0.05M	5.0
	0.1M	5.0
	0.3M	4.7
	0.5M	3.3
	1M	2.5

5.4.4 検出限界および定量下限

検出限界値は空試験試料（ブランク）を5回測定し、検量線から算出したブランクの分析値の標準偏差値（ $\sigma$ ）を3倍した値とした。その結果、本法によるヒドロキシルアミンの検出限界値は表-7に示すとおり $0.48 \mu\text{g}/\text{ml}$ であった。

表-7 ヒドロキシルアミンの検出限界値

単位 $\mu\text{g}/\text{ml}$	
分 析 値	0.27
	0.56
	0.64
	0.30
	0.51
平均値 $\bar{x}$	0.45
標準偏差 $\sigma$	0.16
検出限界値 $3\sigma$	0.48

次に、計算上の検出限界値と定量下限値との整合性をみるためにヒドロキシルアミンとして $0.3 \mu\text{g}/\text{ml} \sim 10 \mu\text{g}/\text{ml}$ の試料を5回分析し変動係数（CV%値）を求めた。結果を表-8に示す。これより変動係数とヒドロキシルアミン濃度の関係線（図-14）を作成した結果、ヒドロキシルアミンとして検出限界値 $0.48 \mu\text{g}/\text{ml}$ では、変動係数が10%以上となるため、定量下限値は変動係数が10%以下となる $2 \mu\text{g}/\text{ml}$ とした。

表-8 各ヒドロキシルアミン濃度における分析値の変動係数

ヒドロキシルアミン 調製濃度( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	0.3	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10
分析値 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	0.16	0.39	0.82	1.64	3.60	5.78	8.20	9.99
	0.67	0.86	1.19	1.96	3.74	5.74	8.14	9.86
	0.63	0.84	1.18	1.85	3.69	5.79	8.13	9.80
	0.22	0.37	0.76	1.62	3.62	5.59	8.07	9.84
	0.63	0.84	1.08	1.97	3.75	5.81	8.10	9.75
平均値 $\bar{x}$	0.46	0.66	1.00	1.80	3.68	5.74	8.12	9.84
標準偏差 $\sigma$	0.25	0.26	0.20	0.16	0.06	0.08	0.04	0.08
変動係数 CV%	54.1	38.8	20.2	9.37	1.85	1.54	0.59	0.91

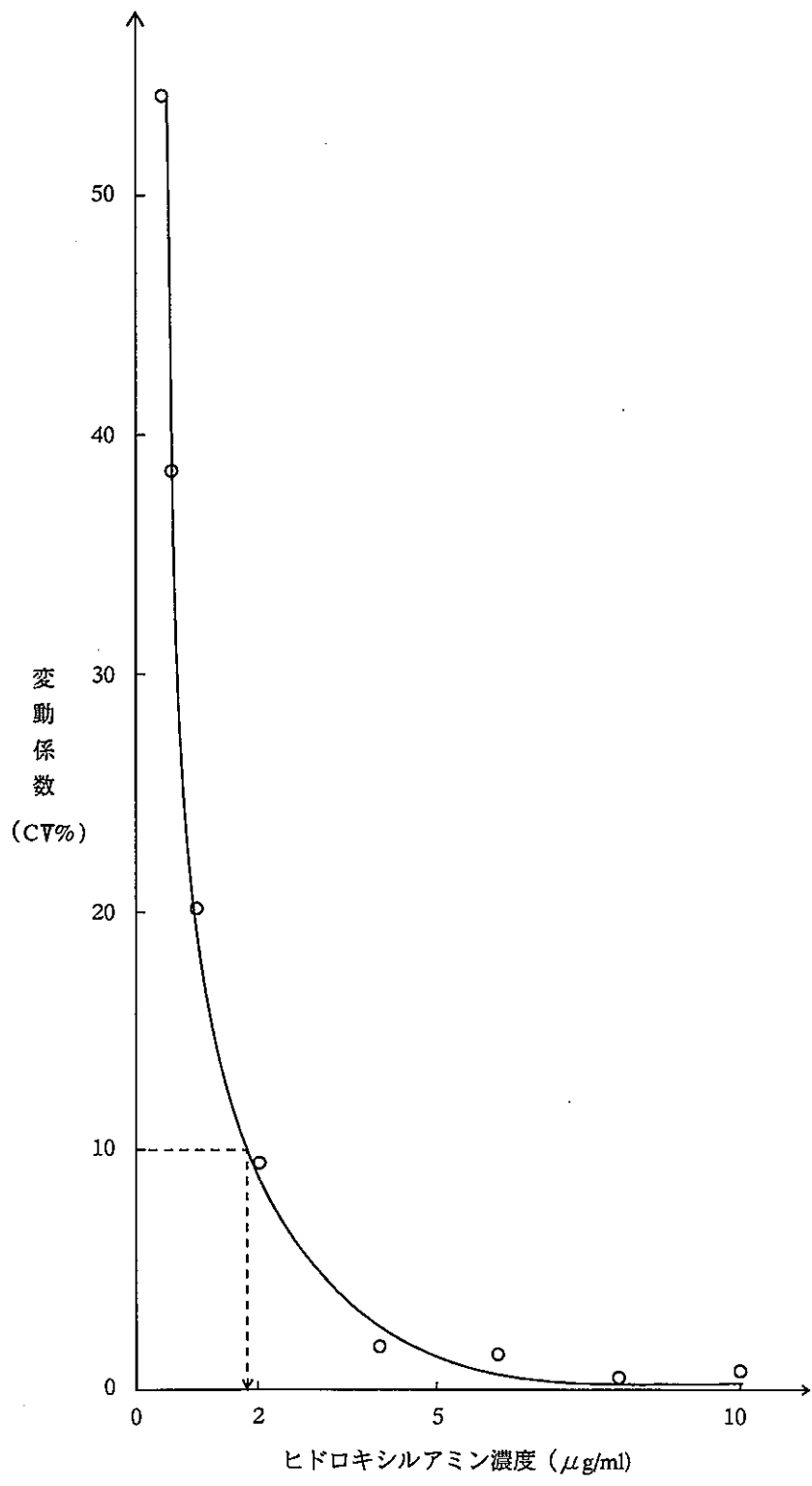


図-14 ヒドロキシルアミン濃度と変動係数の関係

## 5.4.5 分析精度

本法での分析精度を調査するためにヒドロキシルアミン濃度として2~10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の各試料について再現精度 (Reproducibility)\*<sup>1</sup>とピークの繰り返し精度 (Repeatability)\*<sup>2</sup>の測定を行った。その測定データは表-9, -10に示す。

※1： 同一方法で同一の測定対象を測定者、装置、測定場所、測定時期のすべて、または、いずれかが異なった条件で測定した場合、個々の測定値が一致する性質または度合い。(JIS-Z-8103)

※2： 同一の方法で同一の測定対象を同じ条件で比較的短い時間に繰り返し測定した場合、個々の測定値が一致する性質または度合い。(JIS-Z-8103)

再現精度は、各ヒドロキシルアミン濃度に調製した試料を5回ずつ測定し、それぞれの検量線より算出した分析値から変動係数CV%を求めた結果ヒドロキシルアミンとして2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ で9.40%、4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ で1.85%、6 $\mu\text{g}/\text{ml}$ で1.54%、8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ で0.59%、10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ で0.91%であった。

ピークの繰り返し精度は、各濃度に調製した試料を並行して6回連続繰り返し測定し、その信号のピーク値( $\mu\text{V}$ )から変動係数CV%を求めた。その結果、ヒドロキシルアミンとして2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ で0.9%、4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ で0.2%、6 $\mu\text{g}/\text{ml}$ で0.7%、8 $\mu\text{g}/\text{ml}$ で0.3%、10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ で0.4%であり、2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ~10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度範囲での変動係数CV%は1%以下という良好な精度が得られた。この信号ピークを図-15に示す。

表-9 再現精度

調製濃度( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	2	4	6	8	10
分析値 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	1.64	3.60	5.78	8.20	9.99
	1.96	3.74	5.74	8.14	9.86
	1.85	3.69	5.79	8.13	9.80
	1.62	3.62	5.59	8.07	9.84
	1.97	3.75	5.81	8.10	9.75
平均値 $\bar{x}$	1.80	3.68	5.74	8.12	9.84
標準偏差 $\sigma$	0.16	0.06	0.08	0.04	0.08
変動係数 CV%	9.40	1.85	1.54	0.59	0.91

表-10 繰り返し精度

調製濃度( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	2	4	6	8	10
信号ピーク ( $\mu\text{V}$ )	2010	2497	3037	3597	4167
	2007	2493	3008	3606	4163
	1997	2501	2995	3589	4151
	1964	2497	2977	3607	4132
	1978	2501	2994	3586	4162
	2002	2508	3012	3589	4134
平均値 $\bar{x}$	1993	2500	3004	3596	4152
標準偏差 $\sigma$	18.1	5.1	20.4	9.2	15.3
変動係数 CV%	0.9	0.2	0.7	0.3	0.4

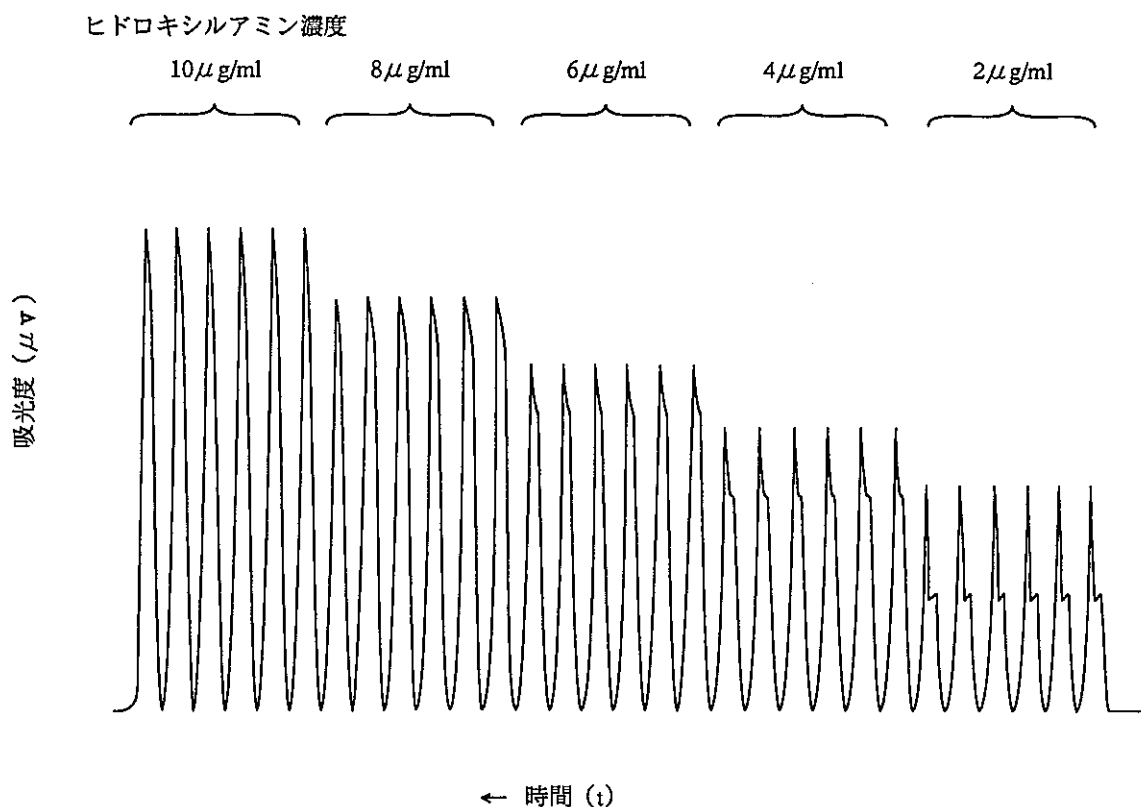


図-15 繰返し精度 (信号ピーク)

### 5.5 まとめ

本検討の結果、図-13に示すように検量線はヒドロキシルアミン濃度が $10\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下で良好な直線性が得られた。また再現精度はCV値10%以下であった。この結果から試料をヒドロキシルアミンとして $2\sim 10\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度に分取調製することにより、水相試料中のヒドロキシルアミンの分析をFIA法で、より精度良く行うことが可能である。ただし、この場合試料中の硝酸濃度を $0.3\text{M}$ 以下とする必要がある。

なお、CPF法<sup>7)</sup>では硝酸 $0.1\text{M}$ 以上で定量値に対して負の影響が生じることが確認されている。

また、本法での廃液発生量は、CPFでの手分析の $10\text{ml}/\text{検体}$ に比べ、約 $4\text{ml}/\text{検体}$ であり、器具の洗浄廃液も含めると廃液発生量は大幅に低減できることが確認された。

また呈色安定時間についてもCPFでの手分析の約30分に対し、本法では約2分であることから迅速分析が可能となることが明らかとなった。

表-11に測定条件、図-16にFIA法と湿式化学分析法の工程比較図を示す。

表-11 測定条件

配管	0.5mm ID テフロン製
試料ループ	15cm (約30 $\mu$ l)
試薬ループ	1m $\times$ 2 (約400 $\mu$ l)
反応コイル ループデザイン	10m -R-S-R-
反応温度	50 $^{\circ}$ C
キャリア流速	0.5ml/min
Charge Time	0.5min
Injection Time	0.5min
測定波長	700nm
セル	10mmマイクロフローセル (光路長)

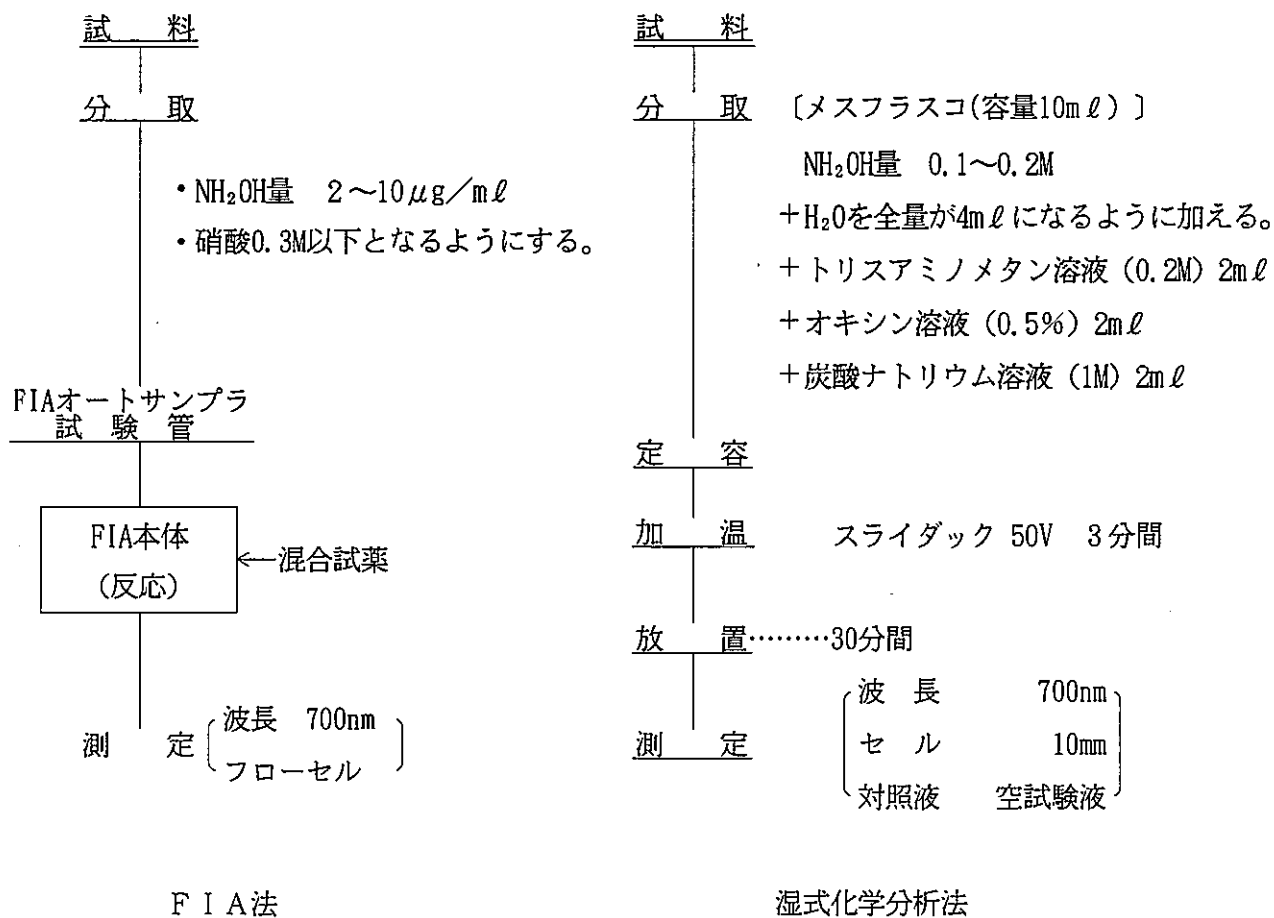


図-16 工程比較図



## 6. 水相試料中の全リン分析<sup>1), 10), 11), 12)</sup>

### 6.1 分析システム

分析の基本フローは、モリブデン青（アスコルビン酸）法としている。今回の分析システムは図-17に示すが、ループデザインは試薬（R）を試料（S）でサンドイッチにする -S-R-S- に変更している。その変更した理由は6.4項で述べる。

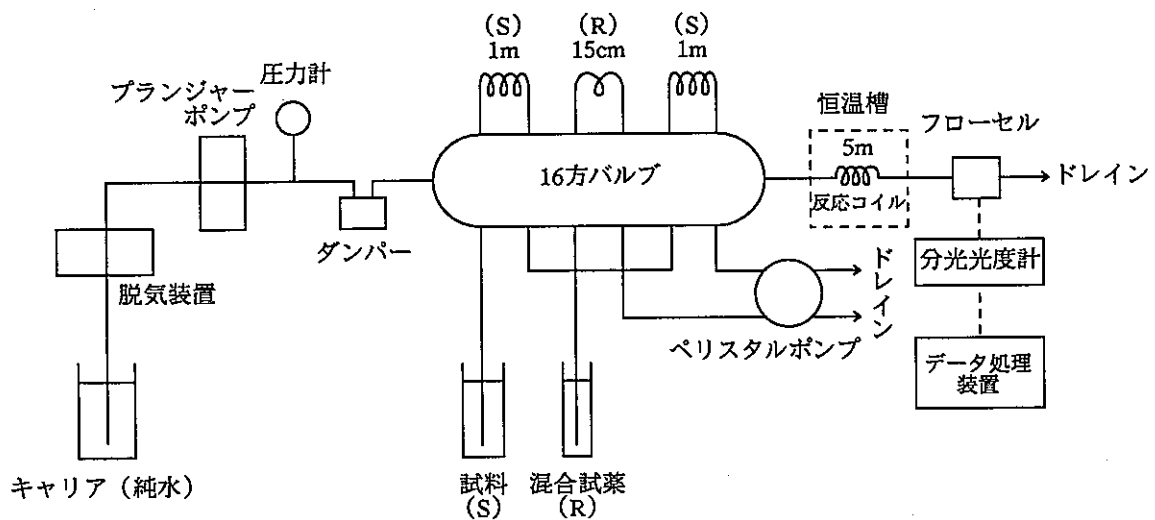


図-17 分析システム

### 6.2 測定波長

JIS-K-0102モリブデン青（アスコルビン酸）吸光光度法<sup>9)</sup>によるリン分析での測定波長は、710nmまたは880nm付近となっている。よって最大吸収波長を確認する目的で、手分析により発色させたモリブデン青の吸光スペクトルを測定した。そのスペクトルを図-18に示す。その結果、吸光度の高い871.6nmをFIAでの測定波長とした。

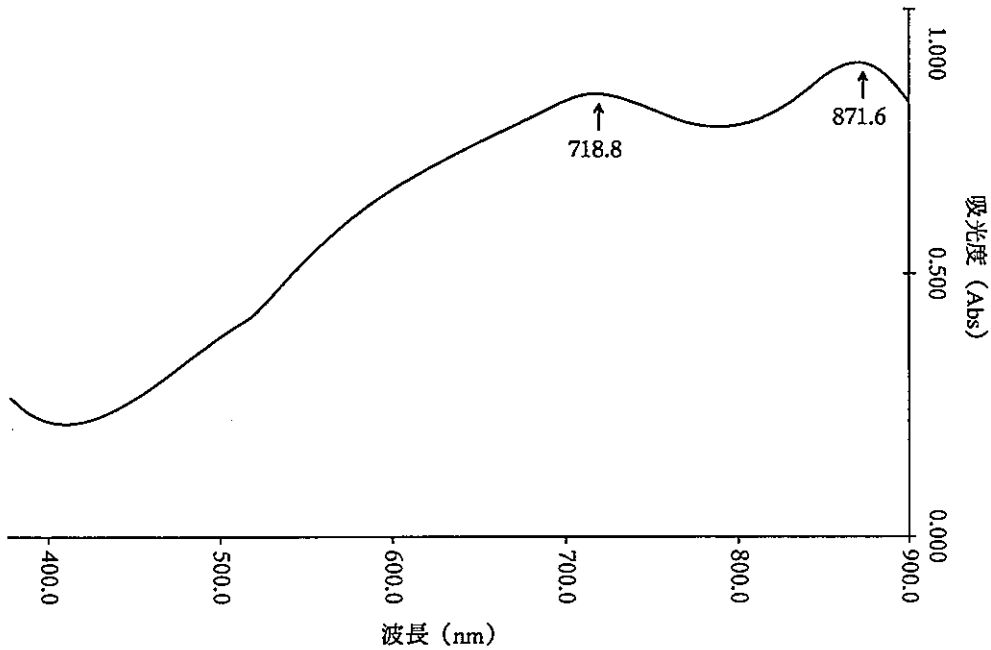


図-18 吸光スペクトル (モリブデン青)

### 6.3 試薬

試薬は下記の混合試薬を使用した。

- I液 {
- ① モリブデン酸アンモニウム0.4135gを純水に溶かす。
  - ② タルトラトアンチモン酸(Ⅲ)カリウム0.0189gを純水に溶かす。
  - ③ 硫酸2.4mℓ

①液と②液を混合し、硫酸を添加する。その後、純水で100mℓにする。

II液 アスコルビン酸1gを純水で20mℓにする。

I液とII液を混合して使用する。

ただし、この混合試薬は経時変化があるため、試薬調製後7日間まで放置した混合試薬とリン500ppbを反応させ、その吸光度を調査した(図-19)。その結果、1日放置した混合試薬との反応で最も吸光度が高くなり、その後は徐々に吸光度が低下することが分かった。また、試薬調製後32時間までの吸光度についても調査した(図-20)が、この結果からも24~32時間で吸光度が高くなりこの混合試薬は、調製後1日放置した方が良いことが判明した。

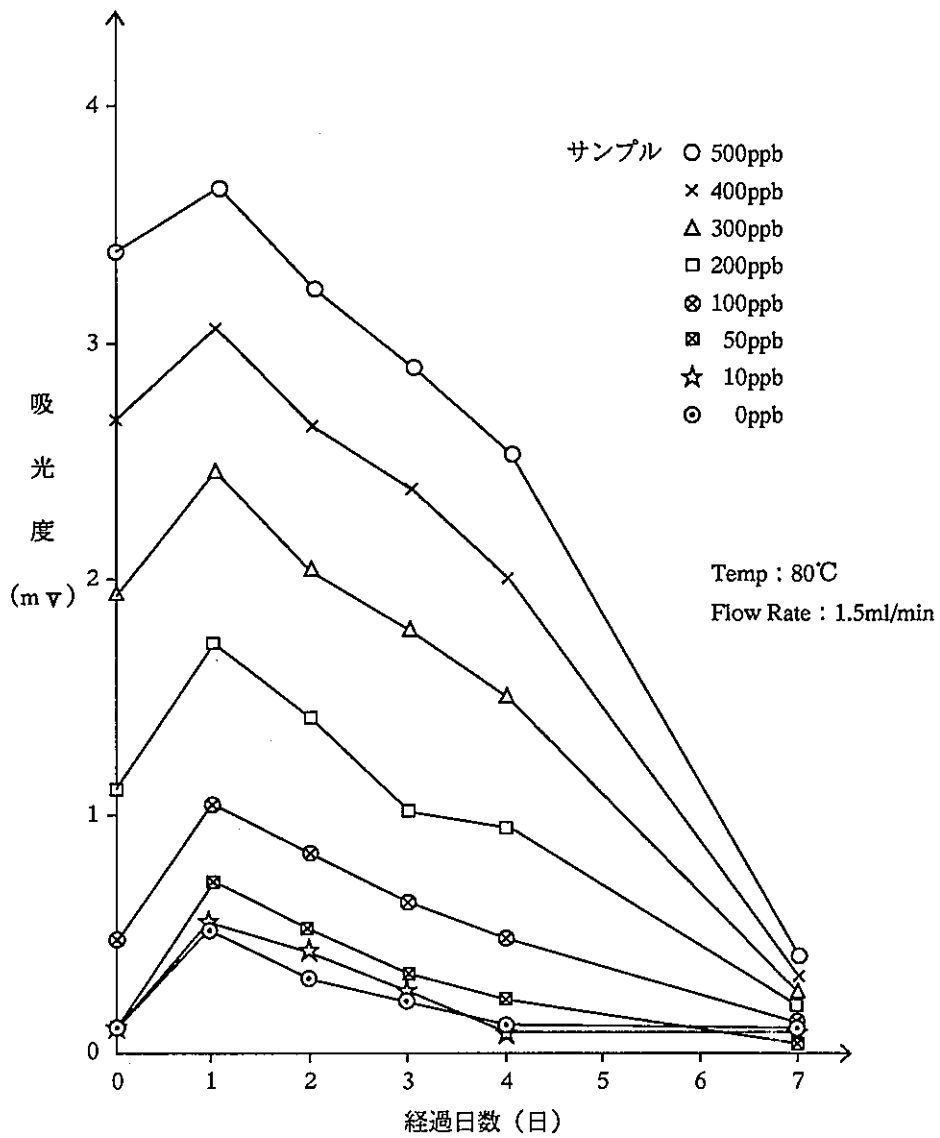


図-19 混合試薬の経時変化 (7日間実施)

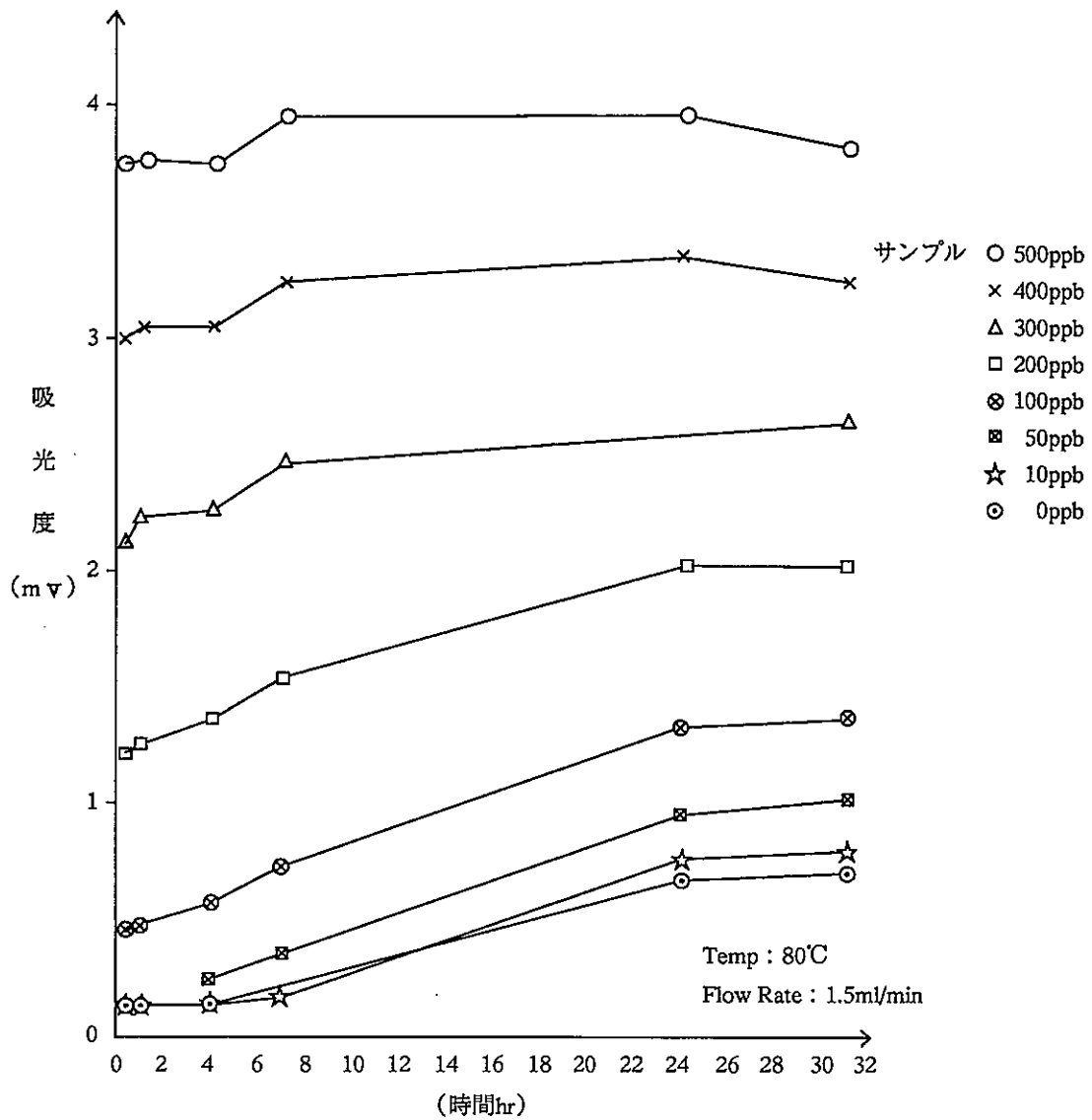


図-20 混合試薬の経時変化 (32時間実施)

#### 6.4 ループデザイン

ループデザインについては、はじめに試薬で試料をサンドイッチにするループ (-R-S-R-) で、検量線溶液を測定した。その結果、図-21に示すようにピークが双頭ピークとなった。またS/N比が小さいために、次に試料で試薬をサンドイッチにするループ (-S-R-S-) で同溶液を測定したところ、双頭ピークもなく、かつS/N比も大きくなることが分かった。

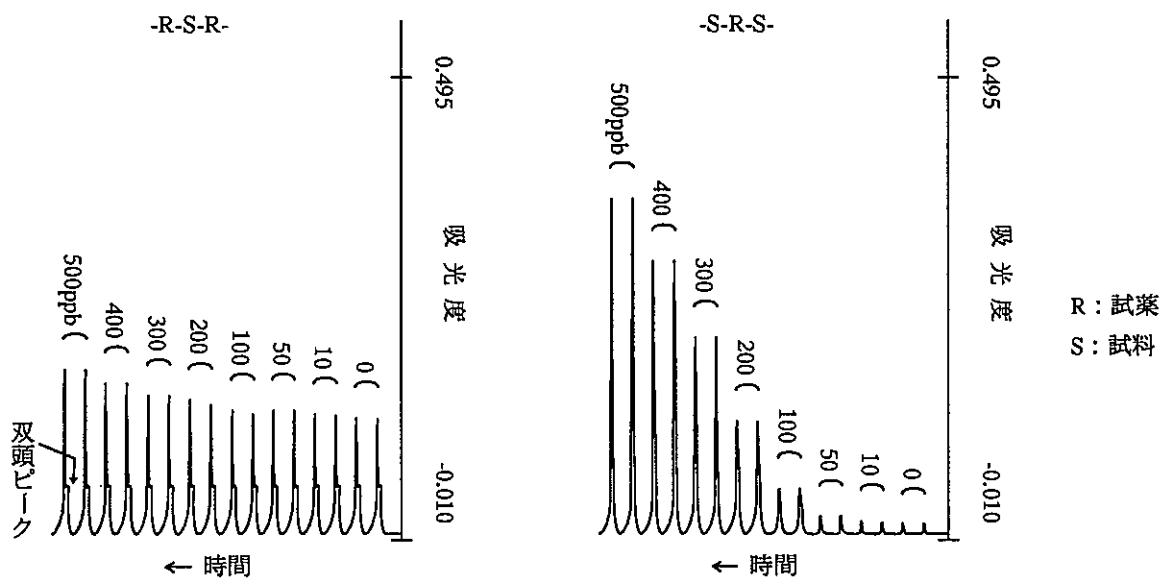


図-21 ループデザインの違いによる反応ピーク

これらのことから、ループデザインは、図-17に示すように試料で試薬をサンドイッチにするループ（-S-R-S-）とした。

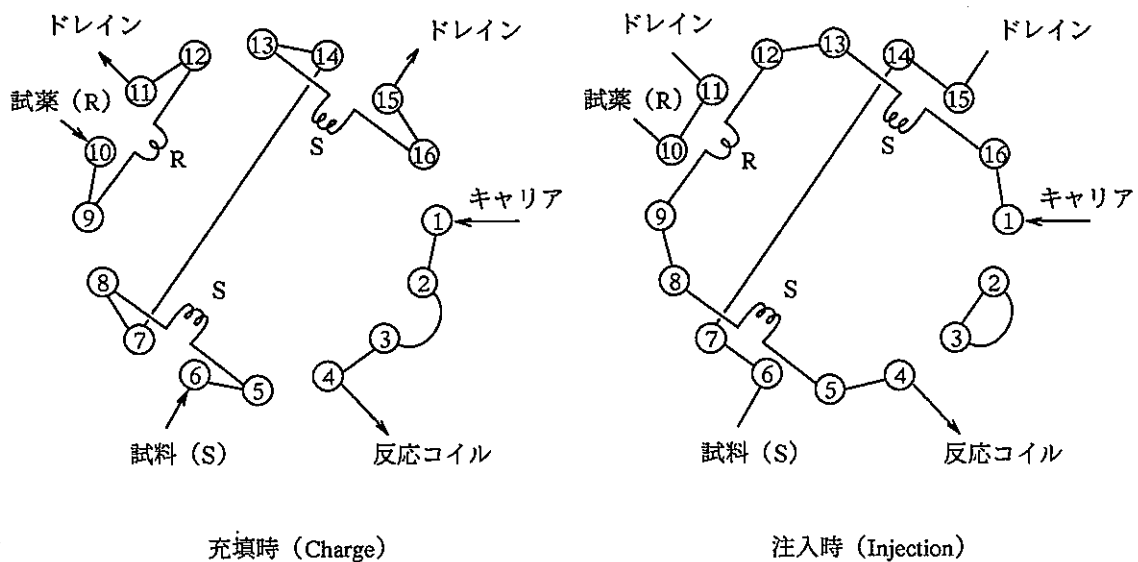


図-22 16方バルブループデザイン

## 6.5 検量線作成

### 6.5.1 流速と反応温度

分析条件である流速（キャリア流速）と反応温度について調査した。

流速は0.5ml/min~3.0ml/min, 反応温度は室温~90℃の範囲でリンの濃度500ppbの吸光

度を測定した結果、流量は低くなるに従い、また反応温度は高温になるに従い吸光度が高くなる傾向にあることが分かった。(図-23)

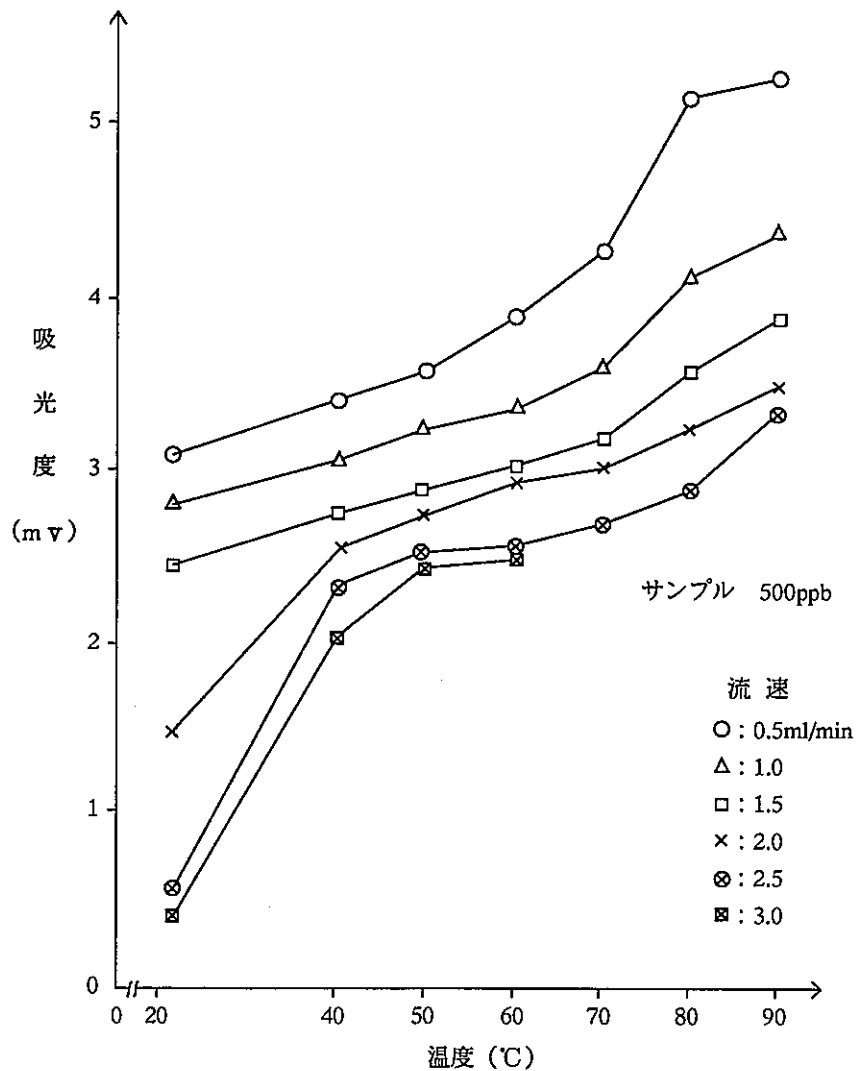


図-23 流速・反応温度と吸光度との関係

上記のデータをもとに感度の高い条件範囲（反応温度60°C～90°C、流速0.5ml/min～2.5ml/min）でリン濃度と吸光度との関係を調査した。これらの関係が直線性を示す条件を決定するために最小二乗法による相関係数で判断した結果、表-12に示すように流量は約1.5ml/min、反応温度は約80°Cが最適条件であることが分かった。

表-12 相関係数

流量 (ml/min) 温度 (°C)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
60	0.999*	0.999*			
70	0.993*	0.999*	0.999*		
80	0.985	0.997	0.998	0.990	
90	0.979	0.995	0.995	0.993	0.990

※：検量線はリンの濃度として0, 10, 50, 100, 200, 300, 400, 500ppb を使用したが、※印については、0, 10, 50ppbのピークを検出できず、100~500ppbの検量線としたため良好な相関係数が得られたものである。

### 6.5.2 繰り返し精度, 定量下限

繰り返し精度は、表-13に示す各濃度について5回測定した。この結果、リンの濃度10ppb以上でCV値は10%以下であったが、ブランク (0 ppb) の  $3\sigma = 11.7\text{ppb}$  であることから定量下限は50ppbとすることにした。

表-13 繰り返し精度

単位ppb

濃度 回	0	10	50	100	200	300	400	500
1	28.4	25.7	60.5	113.5	218.9	323.8	414.0	504.9
2	20.8	28.3	59.4	126.5	224.4	323.8	419.7	507.5
3	26.0	33.2	62.6	126.7	221.3	331.3	412.7	498.4
4	25.2	27.1	56.8	120.1	227.0	324.8	419.7	495.5
5	18.8	27.9	67.0	121.1	227.2	329.3	426.2	497.1
$\bar{x}$	23.8	28.4	61.2	121.5	223.7	326.6	418.4	500.6
$\sigma$	3.9	2.8	3.8	5.4	3.6	3.4	5.3	5.2
CV%	16.5	9.9	6.3	4.4	1.6	1.0	1.2	1.0

### 6.5.3 定量範囲

リンの濃度として0~1000ppb の溶液を調製し、これらの吸光度とリンの濃度との関係を調査した。

そのデータを図-24に示す。

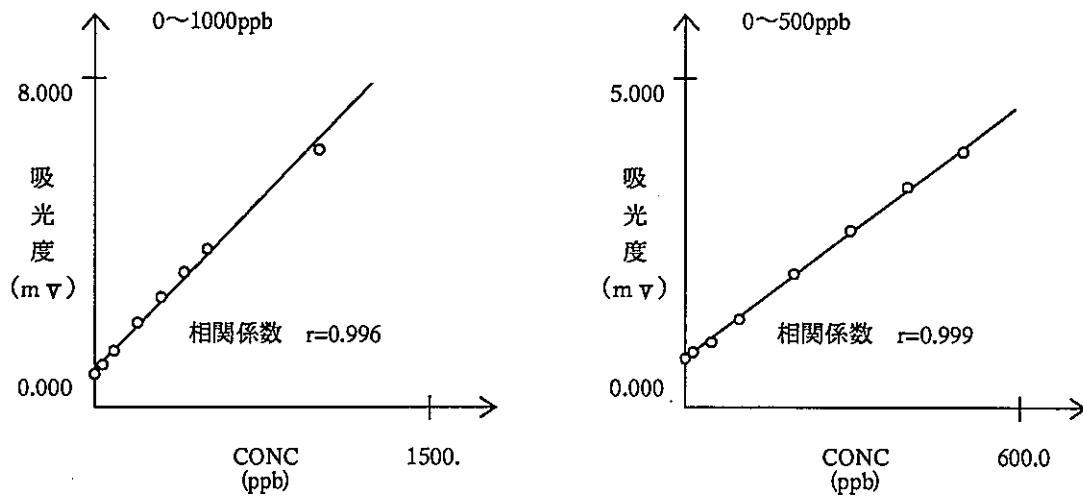


図-24 定量範囲

この結果、リンの濃度 0～1000ppb よりも 0～500ppbの方が直線性が良好であることが分かった

よって定量下限および上限を考慮し、本法によるリンの定量範囲は、50～500ppbとした。

### 6.6 共存成分の影響

共存成分の影響調査は、地層処分関連のガラス浸出試験で共存すると推定される元素と酸についてリン濃度300ppbに対して調査した。

これらの結果を表-14, 15に示す。

表-14 共存元素の影響

単位ppb

共存元素 濃度(ppm)	Si	B	K	Na	Fe
0.01					316(105%)
0.05	311(104%)				314(104%)
0.1	311(104%)				314(104%)
0.5	340(113%)				261( 87%)
1.0	346(115%)		309(103%)	312(104%)	176( 58%)
10	458(153%)	300(100%)	307(102%)	308(103%)	238( 79%)
100	1093(364%)	307(102%)	299( 99%)	297( 99%)	221( 73%)

( ) 内は収率



表-15 酸の影響

単位ppb

共存成分 濃度(mM)	HCl	HNO <sub>3</sub>
0.1	309(103%)	314(105%)
0.5	305(101%)	312(104%)
1	278( 92%)	305(102%)
10	247( 82%)	238( 79%)
50		226( 75%)
100	200( 66%)	201( 67%)
500		76( 25%)
		104( 34%)
1000	98( 32%)	114( 38%)
	183( 61%)	158( 52%)
5000		304(101%)
		449(149%)
6000	342(114%)	
	663(221%)	

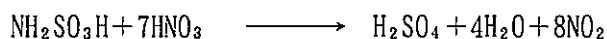
双頭ピーク

( ) 内は収率

上記の結果、リンの濃度300ppbに対し、ホウ素、カリウム、ナトリウムはそれぞれ100ppmまで、ケイ素、鉄は0.1ppm以下、塩酸は0.5mM以下で共存成分として影響を受けないことが分かった。

硝酸については、1mM以上で負の影響があり、また各種の試験等では硝酸を使用することが多いため、その影響除去について検討した。

最初に硝酸を分解する目的でアミド硫酸アンモニウム（スルファミン酸アンモニウム）を添加する方法で検討した。アミド硫酸アンモニウムによる硝酸の分解は以下の反応式となる。



混合試薬(360ml) 中にアミド硫酸アンモニウム1, 2, 3, 4, 5, 10 gをそれぞれ添加混合した試薬を調製し, リンの濃度300ppbに対し, 硝酸濃度10mM~5 Mの影響について調査した。その結果アミド硫酸アンモニウムの添加量に関係なく負の影響があった。また硝酸1 M以上で双頭ピークとなる現象が確認され, 硝酸の影響はアミド硫酸アンモニウムの添加では除去することができなかった。図-25~図-30にアミド硫酸アンモニウムの添加量を変えて測定したときのデータを示すが, 硝酸濃度が高くなるに従い吸光度が低値を示す傾向があるが, 硝酸5 Mでは逆に吸光度が急に高値を示している。これはフローセルを通過する5 M硝酸溶液の屈折率が急に変化し吸光度が高くなったと推察される。また混合試薬に10 g以上のアミド硫酸アンモニウムを添加すると黄色から緑色に変色し, 混合試薬の変質が懸念されたため, これ以上のアミド硫酸アンモニウム添加による影響除去検討については中止した。

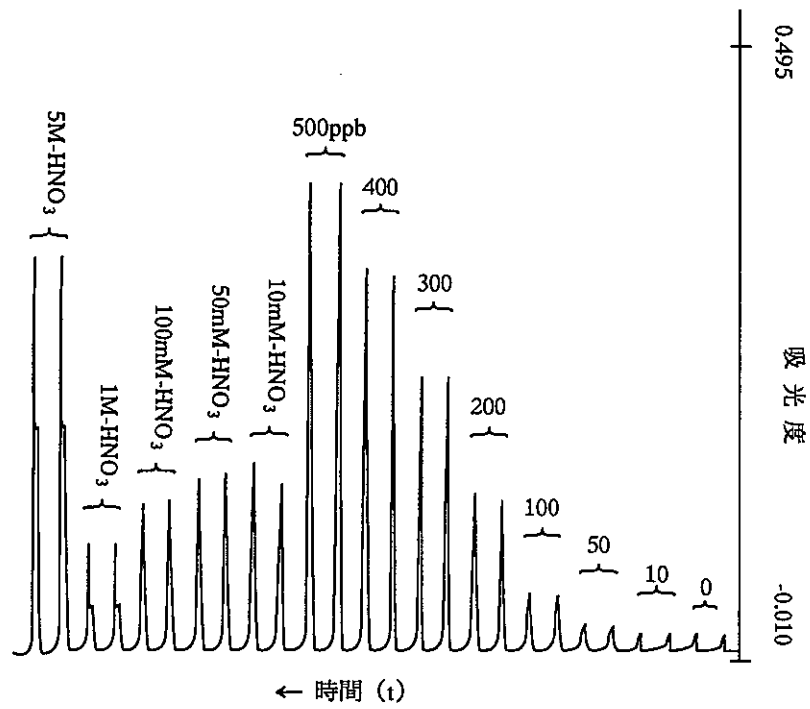


図-25 アミド硫酸アンモニウム添加 1 g

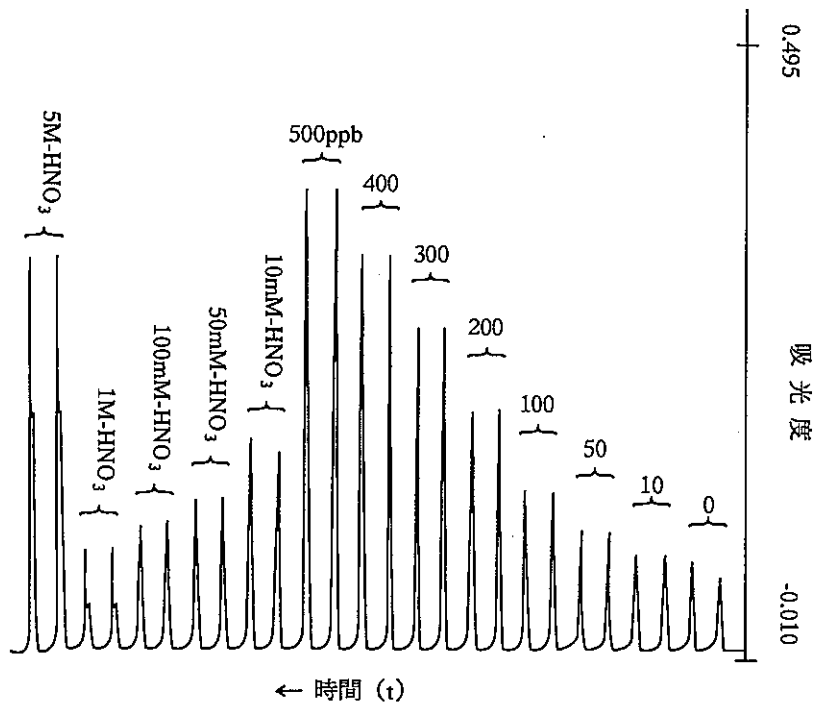


図-26 アミド硫酸アンモニウム添加 2 g

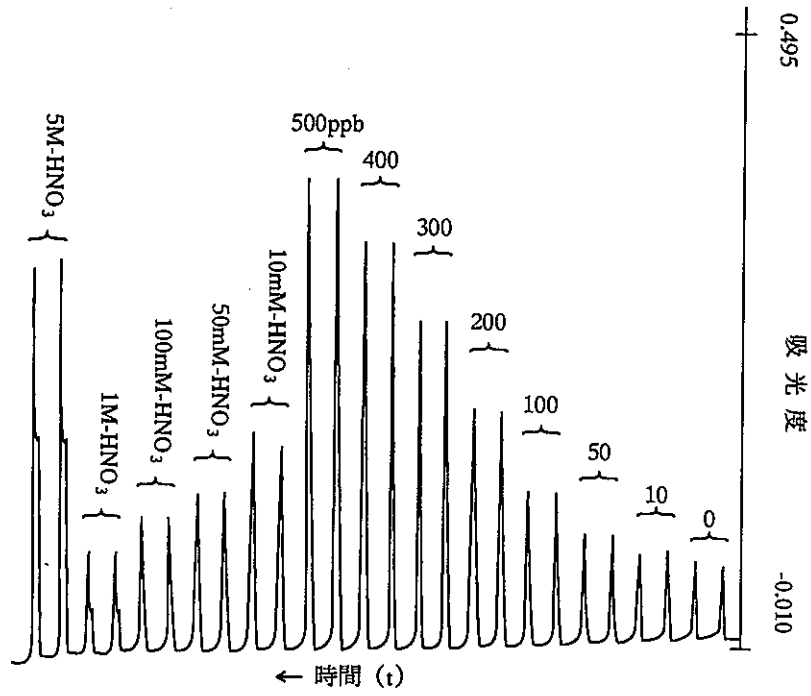


図-27 アミド硫酸アンモニウム添加 3 g

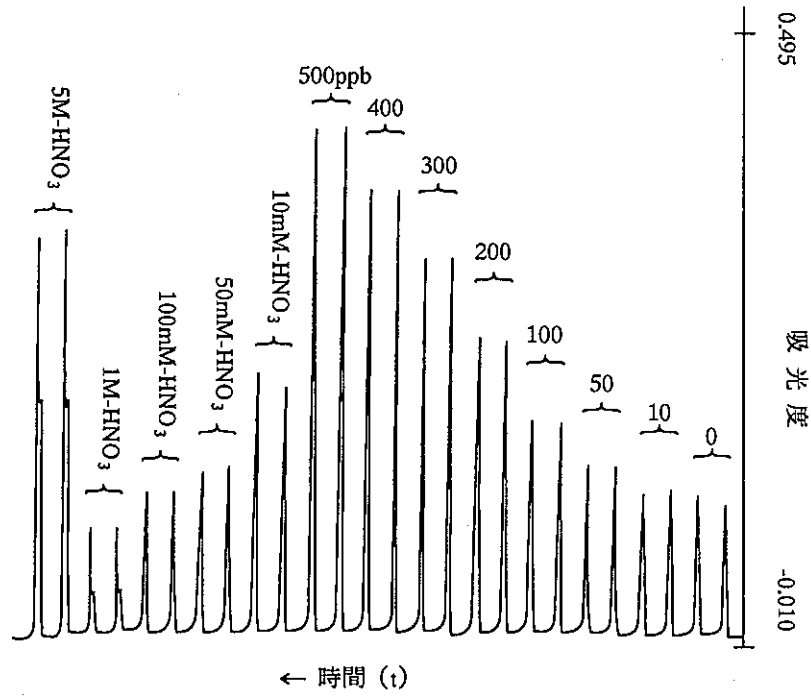


図-28 アミド硫酸アンモニウム添加 4 g

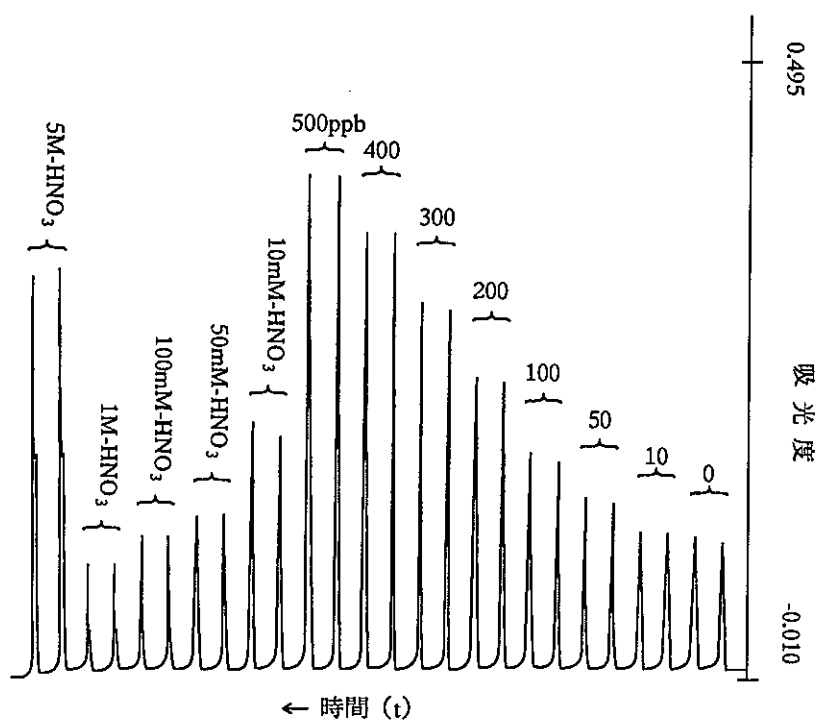


図-29 アミド硫酸アンモニウム添加 5 g

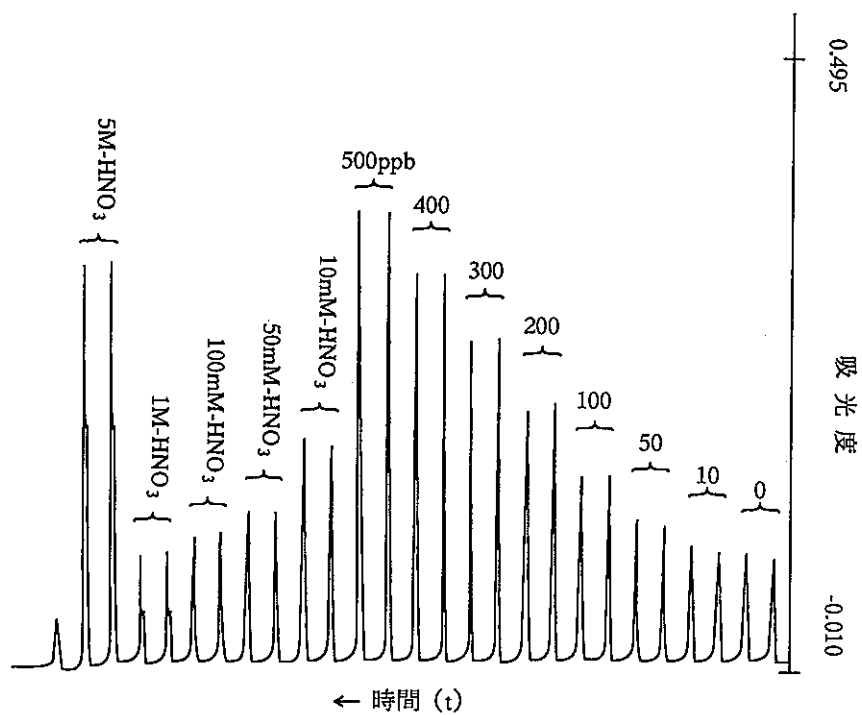


図-30 アミド硫酸アンモニウム添加10 g

次に、硝酸は亜硝酸イオンを生成しその亜硝酸イオンの酸化作用によりアスコルビン酸の還元作用を弱めていると考え硝酸 1 mM～1 M についてアスコルビン酸を10倍に増量し、試料はリン濃度300ppbに調製したもので調査した。また同時に鉄は0.1ppm～10ppm, 塩酸は0.5mM～100mMについても調査した。

データは図-31に示すがリン300ppbに対して硝酸 1 mM～1 M, 鉄0.1ppm～10ppm, 塩酸0.5mM～100mMの共存においていずれも負の影響を受けアスコルビン酸の増量によってこれら共存成分の影響を除去することはできなかった。

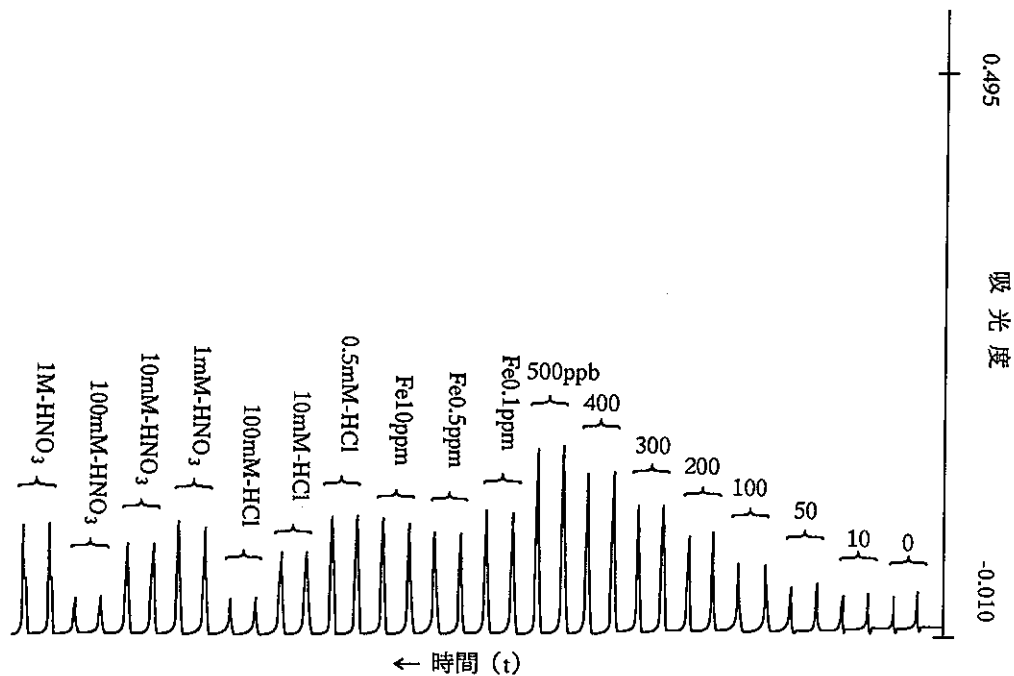


図-31 アスコルビン酸増量による共存成分影響除去

JIS-K-0102<sup>9)</sup> 工場排水試験方法 リン酸イオン( $PO_4^{3-}$ ) 及びリン化合物 モリブデン青〔塩化すず(Ⅱ)〕法の備考6.では、よう化カリウム-亜硫酸ナトリウム溶液(以後 KI- $Na_2SO_3$  溶液という)の添加は、鉄(Ⅲ)の他に硝酸イオン、亜硝酸イオンの影響も除去するとの記載がある。そこで混合試薬120mℓに対し、KI- $Na_2SO_3$ 溶液を1, 10, 50mℓ添加混合した試薬にて、鉄、塩酸、硝酸の影響除去を試みた。

なおKI- $Na_2SO_3$  溶液は、よう化カリウム2gおよび亜硫酸ナトリウム10gをそれぞれ水に溶かして100mℓにしたものを用いた。このうちKI- $Na_2SO_3$ 溶液を50mℓ添加した時のデータを図-32に示す。試料は全てリンの濃度を300ppbとし、鉄0.1ppm～10ppm, 塩酸0.5mM～100mM, 硝酸1mM～1Mを共存させた。

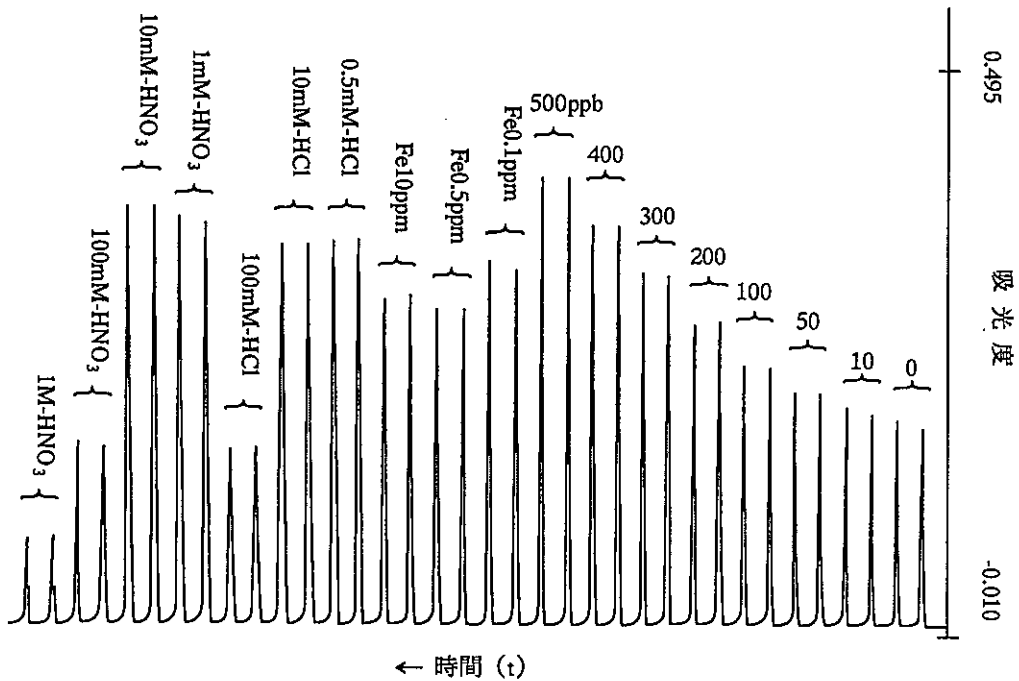


図-32 KI-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液による共存成分影響除去

これらの結果、共存成分の濃度によりリンの分析値にバラツキを生じ、KI-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液による鉄、塩酸、硝酸の影響除去効果はなかった。また、このKI-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液を混合試薬に添加すると変色するため、KI-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液を単独で合流させるシステム（図-33参照）に組み換えて測定したが検量線（0～500ppb）のピークが検出されなかった。これはKI-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液の合流により検量線溶液が希釈され過ぎたためにピークが現れなかったものと考えられる。従って、この合流法では、高濃度もしくは、試料（S）を試薬（R）でサンドイッチにする方法（-R-S-R-）、試料と試薬の注入コイルの長さ（採取量を増やす）を変える方法などが考えられた。

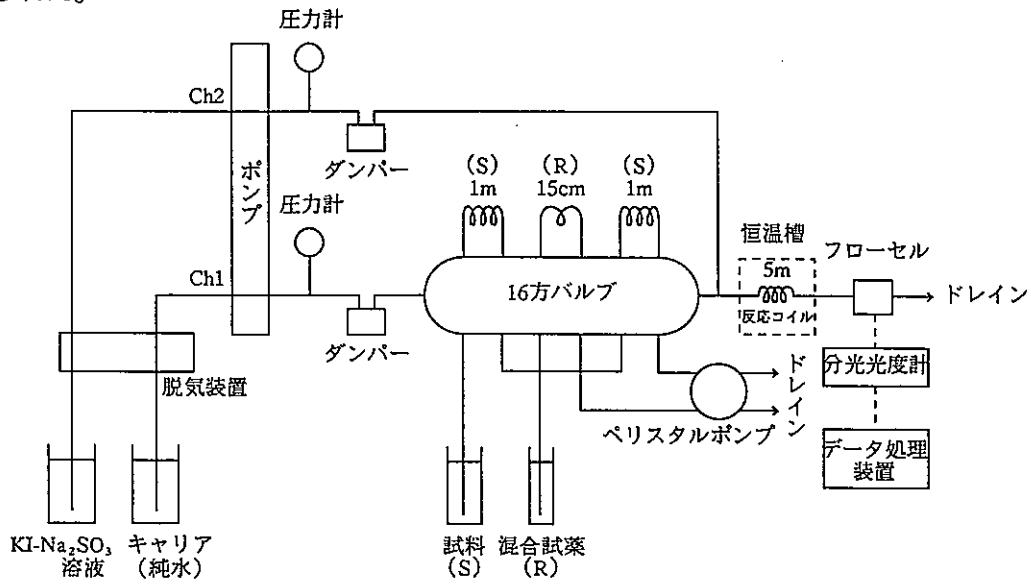


図-33 分析システム（合流法）

しかし上記の合流法で追検討するよりも、KI-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液をキャリアとして流す方が簡便であり、有効なシステムであると考え、検量線溶液を測定した。しかし、吸光度とリン濃度との相関性も得ることができなかった。キャリアとしてKI-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液を用いたときの測定データを図-34に示す。

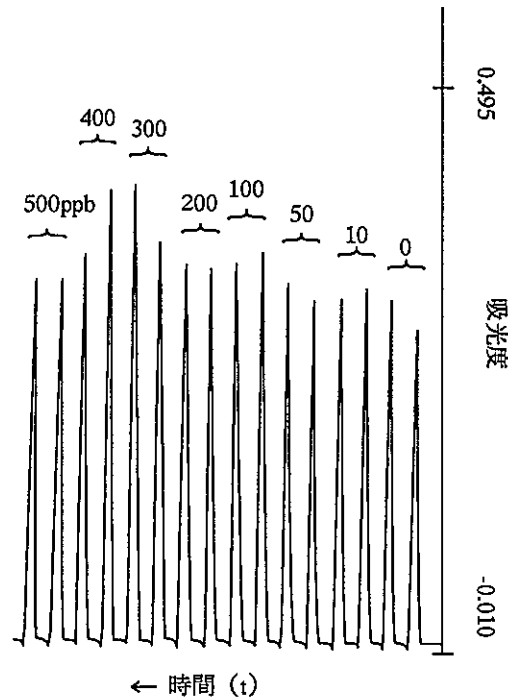


図-34 KI-Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液キャリアによる吸光度測定

これまで、硝酸、鉄、塩酸、の影響除去を目的にアミド硫酸アンモニウム、アスコルビン酸、よう化カリウム-亜硫酸ナトリウムを用いて調査してきた。これらの試薬はすべて還元剤であるが、硝酸は分解できてもFIA では配管内反応であるため系外に分解生成物が放出されず、リン分析に影響を与えているものと推察する。鉄についてJIS-K-0102でリン酸イオン0.005 ~0.13mgの濃度範囲において鉄(III) 30mg以上はモリブデン青を退色させるため、アスコルビン酸の添加量を増やせば妨害を抑制できることとなっているが、FIA では鉄(III)の還元に必要な時間がとれなかったためと推察する。塩酸については、アスコルビン酸の添加量を増やしても残存する塩素は還元されず妨害は除かれないが、よう化カリウム-亜硫酸ナトリウムでも還元されないためにモリブデン青(モリブドアンチモニルリン酸)の生成を妨害していると推察する。



6.7 模擬ガラス浸漬液の比較分析

高レベル廃液処理処分研究開発において模擬ガラス浸漬液の分析は必要不可欠である。そこで、この数元素が共存する模擬ガラス浸漬液のリン分析にFIA が適用可能かどうか判断するために、ガラス標準試料STD-5 を用いて浸漬液を作製し、その浸漬液を誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP）とFIAでリンを分析し比較した。

表-16にSTD-5の目標組成値、図-35に模擬ガラス浸漬液の作製フロー、表-17にICPとFIAのリン分析値比較表を示す。

この分析値比較の結果、ICPでの定量下限値が0.2ppmであることから有効数字2桁までの解析しか得られなかったが、ICPとFIAでの分析値は、ほぼ同様のデータが得られ模擬ガラス浸漬液中のリン分析にFIA が適用できることが分かった。

表-16 ガラス標準試料（STD-5）目標組成値

(Wt%)

ガラス成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	ZnO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SnO <sub>2</sub>
	50.00	2.00	11.40	5.00	5.00	1.00	1.00	1.00	0	1.00	0
ウェスト成分	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CrO <sub>3</sub>	CoO	ZrO <sub>2</sub>	Rb <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	SrO	BaO	MoO <sub>3</sub>	TeO <sub>2</sub>
	8.55	0.77	0.47	0.12	2.08	0.16	1.06	0.43	0.70	2.06	0.27
	MnO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	
	0.30	0.26	0.60	0.59	1.95	0.42	0.07	0.03	1.71	0	

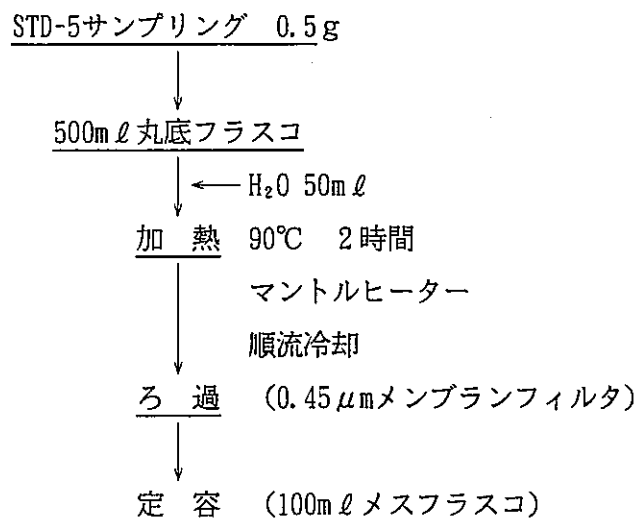


図-35 模擬浸漬液作製フロー

表-17 浸漬液の分析値比較表

試料名	ICP分析値 (ppm) ※	FIA分析値 (ppm)
STD-5-1	0.2	0.26
STD-5-2	0.2	0.20

※ ICPのリンの下限値 0.2ppm

6.8 まとめ

本検討の結果、定量範囲はリンの濃度として 50ppb~500ppbであり、この濃度範囲では繰り返し精度CV値は10%以下である。

共存成分の影響としてリン300ppbに対しホ素、カリウム、ナトリウムは100ppmまでは影響はない。またケイ素、鉄は0.1ppm以下、塩酸は 0.5mM、硝酸は 1mM以下で影響はないが、測定溶液がこれらの濃度より高い場合はケイ素は正の影響が、鉄、塩酸、硝酸は負の影響がある。また、それらの影響除去について検討してきたが、有効な除去法を見出すことはできなかった。別法として試料測定溶液中の共存成分と同濃度になるよう検量線溶液にも影響を与える成分を添加する方法（マトリックスマッチング）が考えられるが試料中の影響成分すべてを正確に分析したのち、その試料にあわせた検量線を作成しなければならず定常分析法としては不合理となるため検討を実施しなかった。

図-36にFIA法と湿式化学分析法の工程比較図、表-18に測定条件を示す。

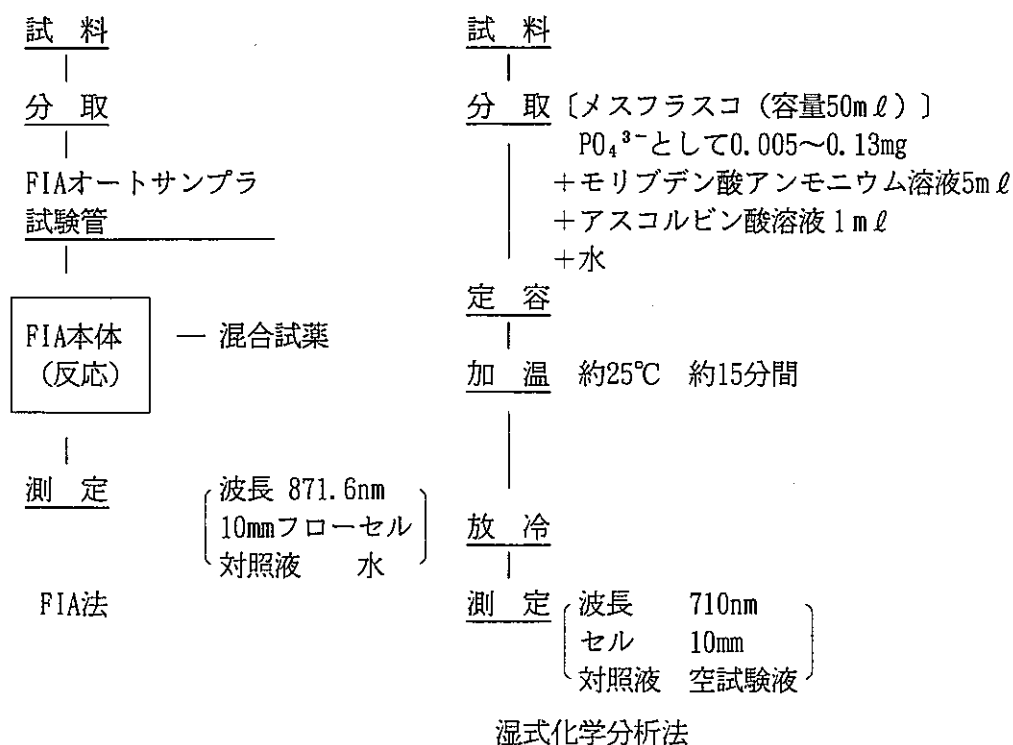


図-36 工程比較図

表-18 測定条件

1. FIA本体 (日立製K-1000)	
配管	0.5mmIDテフロン製
試料ループ	1 m × 2 (約400 μ l)
試薬ループ	15cm (約30 μ l)
反応コイル	5 m
ループデザイン	サンドイッチ法 (-S-R-S-)
反応温度	80°C (OVEN スイッチ80°C~150°C)
キャリア流速	1.5 ml/min
Charge Time	0.5min
Injection Time	1.0min
INTERVAL TIME	目盛り 0
2. 分光光度計 (日本分光製UVIDEC 660)	
セル	10mmマイクロフローセル (日本分光製MFC-338)
測定法	METHOD 2 (波長固定時間経過による変化の記録)
測光モード	ABS
BAND WIDTH	2.00nm
TIME CONST	1 sec
GO TO λ	871.6nm
CYCLE NO	1
t SET	999' 0"
CHART SPEED	2mm/min
ABS SCALE	-0.010~1.000ABS
3. データ処理装置 (島津製クロマトパックC-R5A)	
WIDTH	5
SLOPE	1000
DRIFT	0
MIN・AREA	10
T. DBL	0
STOP. TM	655
ATTEN	3
SPEED	2
METHOD\$	3001
FORMAT\$	0
SPL. WT	100
IS. WT	1

## 7. グローブボックス (G・B)タイプFIAの概念検討

FIAをホット試料の分析に適用する場合は、ホットセルあるいはG・B内での操作性が確保されなければならない。しかしスペース的に本装置をすべて搬入することは困難であり、また腐食性、保守性からホット試料が通過するラインのユニットを対象としてG・B内へ搬入するユニットは最小限とし、かつ搬出入が可能な寸法としなければならない。よってオートサンプラではアーム部、FIA本体では切替バルブ・ペリスタルポンプ・恒温槽、検出部では吸光光度法の場合は分光光度計用光ファイバーを組合わせたフローセルをそれぞれ本体と分割してG・Bに設置する方式が考えられる。

また操作・制御部はG・B外に設置し、G・B内部品はステンレス鋼やテフロン製などの耐蝕性材料を用い、配管接続部等はワンタッチ継手を使用し、ユニット交換ができるようにすることが必要である。

本検討で使用したフローセルは、エアーが混入すると抜き出せない欠点があった。よってホット用フローセルは、G・B内でもエアー抜きが簡単にできるもの、または既にCPFで開発したエアー溜まりの発生しない構造のものとする必要がある。

図-37にG・B内外の分析システム構成を、また図-38にその概念図を示す。

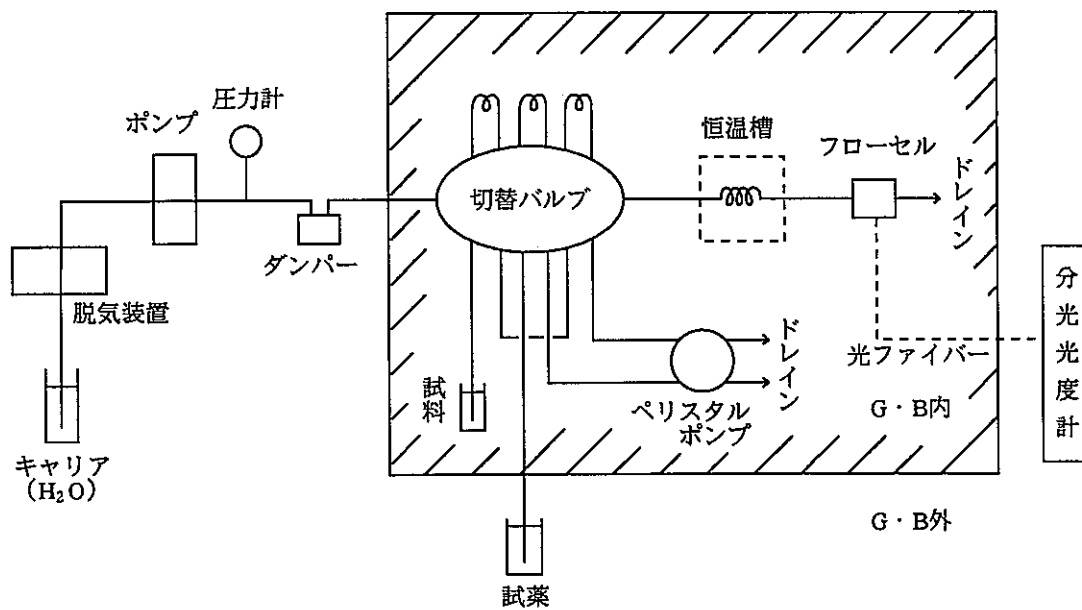


図-37 G·B用FIA

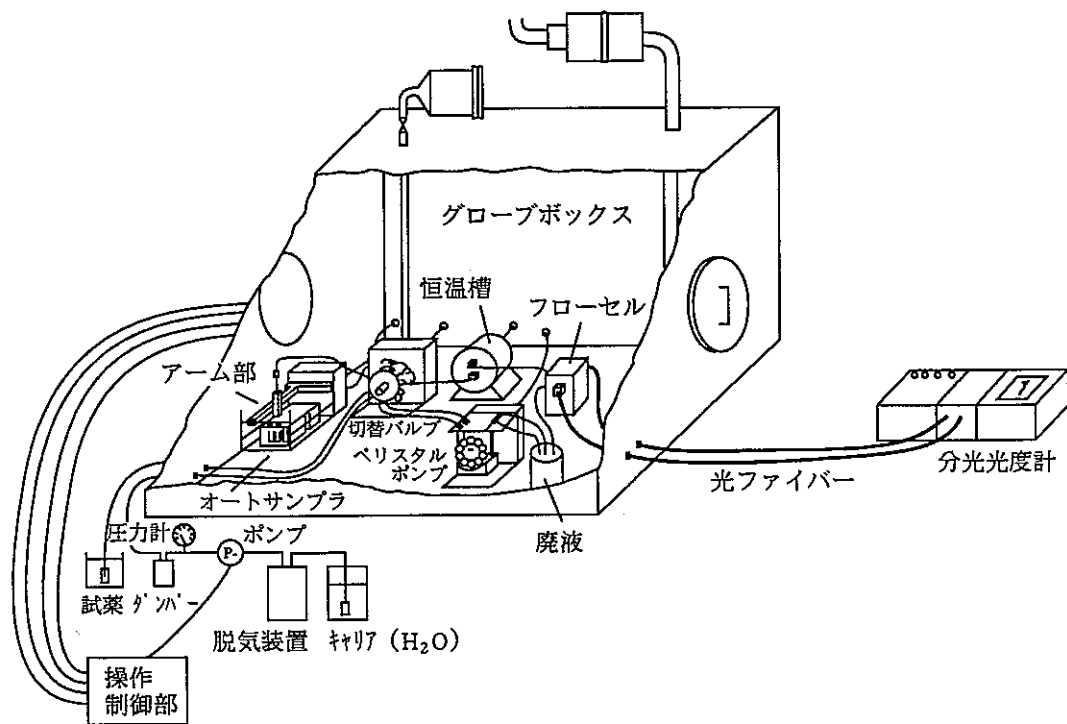


図-38 G·BタイプFIA概念図

## 8. ICP法との組合せ

すでに述べてきた分析検討は、吸光度法に準拠した FIAとの組合せたものであったが、高周波誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP)との組合せでも実施したのでその他の分析法応用として、ここに簡単に報告する。

ICP-FIA法で実施したのは微量Ruの定量分析であり、従来の ICP分析法における定量下限は200ppb程度であるが、分析依頼側からの要求で数ppbのRu分析法を開発する必要があった。

そこでICP 法におけるRuの増感手法として、Ru試料溶液にCe (IV) を添加し、その酸化作用で揮発性のRuO<sub>4</sub>を効率的に生成させ、ICP のプラズマ発光部へのRuの導入効率を高め分析感度を上昇させる方法がある。この増感手法での試料の採取、Ce (IV)の添加、混合拡散及びICP分析装置への導入等一連の操作にFIAを適用した。

Ce (IV) によるRuの増感手法で従来の定量下限200ppbから5ppbにまで分析感度を約40倍向上させ、またFIAにより分析の自動化・省力化に向けて十分な適用性を確認した。

図-39に上記のRu分析検討時のICP-FIA分析システム概念図を示す。

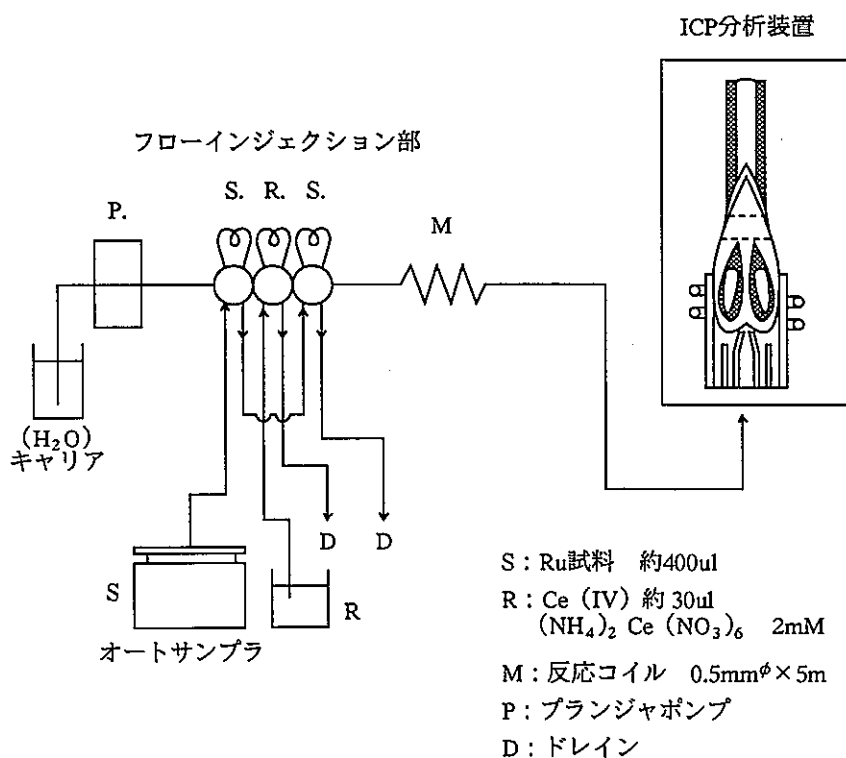


図-39 ICP-FIA分析システム概念図

## 9. 結 言

検討結果は本報告書で既に述べてきたが、簡単にまとめるとジルカロイ中の鉄分析では、1, 10-フェナントロリン吸光光度法を基本としたジルカロイ標準試料による検量線を作成することで鉄含有率が0.083~0.214Wt%の試料に適用でき、変動係数CV値は0.5%以下であった。水相試料中の硝酸ヒドロキシルアミン分析では、オキシシアン吸光光度法を基本とし定量範囲2~10ppm, 変動係数CV値は10%以下であった。また水相試料中の全リン分析では、モリブデン青(アスコルビン酸)吸光光度法を基本とし定量範囲50~500ppb, 変動係数CV値は10%以下であった。

これらの結果から、従来の複雑な操作を必要とする湿式化学分析に代わり、FIAが核燃料サイクル分野の分析にも適用できることを確認したとともに、このシステムはホット試料へも適用可能であろうと推察される。また本試験で得られた結果からホット試料に適用するグローブボックス型 FIAの概念を検討しシステム構成を構築した。さらに吸光検出器以外の検出器の組合せとしてFIAとICP(高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置)の組合せも可能であることを確認した。

今後はFIA をホット試料の分析へ適用させるために、さらに基礎的データを取得するとともに分析法開発および装置等の改良を積み重ね FIAによる自動分析システムの技術を完成させる必要があると考える。

なお、当室では本報告書の概念検討に基づいて試作したグローブボックス型 FIAによる開発試験を鋭意進めているところである。

## 10. 参考文献

- 1) 上野景平, 喜納兼勇; フローインジェクション分析法入門, 講談社
- 2) Hitachi Scientific Instrument News VOL27 No1 (1984)
- 3) 動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所 標準分析作業法 (PNC N-852-83-21, 1983)
- 4) JIS H 1654-1989 (ジルコニウム及びジルコニウム合金中の鉄定量方法)
- 5) 日立 TECHNICAL DATA UV-VIS No57
- 6) JAERI 4050 (1969)
- 7) 動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所 運転要領書-CPF分析マニュアル-1983
- 8) Osajima, et al., chem., 61. 2483C (1964)
- 9) JIS K 0102-1981 (工場排水試験方法)
- 10) 日本規格協会 詳解 工場排水試験方法 (1982)
- 11) 日立 TECHNICAL DATA UV-VIS N036
- 12) 日立 TECHNICAL DATA UV-VIS N043