

二次微分スペクトル法による硝酸溶液中の Am(III)分析法の開発

1995年8月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

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

二次微分スペクトル法による硝酸溶液中の Am(III)分析法の開発

実施責任者 上村 勝一郎*
報告者 菅谷 伸一*
早乙女 晴朗**
影山 十三男*
檜山 敏明*

要 旨

硝酸溶液中においてAm(III)が単独で存在する場合、503nmにおける鋭敏な吸収ピークを用いた吸光光度法によるAm(III)定量が可能である。しかし硝酸溶液中にPu, U等が共存する場合、これらの元素の吸収が妨害となるため、Am(III)の直接定量には、イオン交換あるいは溶媒抽出等の試料の前処理操作等が必要である。

微分スペクトル法は、従来の吸光光度法により得られた吸収スペクトルのデータに対してコンピュータによる微分処理を行なうもので、分析操作自体、ノイズ成分の発生に注意を要する以外は、従来の吸光光度法と何ら変わることなく、高い情報選択性と多元素による吸収の除去が可能であることがその大きな特徴と言える。そこで著者らは微分スペクトル法がPu、U等が共存するAm(III)の直接定量法として有効な手段と考え検討を実施した。

その結果、検量線（Am(III)濃度—微分振幅関係曲線）は良好な直線性を示した。また共存元素の影響を調べるため、一定量のAm(III)に対しPu及びU量を変化させて添加し、Am(III)の定量を行なったところ、それぞれPu/Am比で690及びU/Am比で730倍までの範囲で定量値に大きな影響は認められなかった。さらにPu、U共存系においてはPu/U/Am = 360/140/1の範囲で大きな影響は認められなかった。

本法の相対標準偏差は3.768%、検出限界(3σ)及び定量下限(10σ)はそれぞれ0.33mg/l及び1.1mg/lである。

* 核燃料技術開発部 プルトニウム燃料開発室

** 検査開発株式会社

目 次

1. 緒言	1
2. 実験	3
2.1 試薬	3
2.2 装置及び器具	4
2.3 原理	6
2.4 方法	8
2.4.1 実験試料の調製方法	8
2.4.2 微分スペクトル法によるAm(III)の定量操作	10
3. 結果及び考察	11
3.1 Am試験溶液の吸収スペクトル	11
3.2 Am(III)吸光度に与える硝酸濃度の影響	11
3.3 データ読み取り方法の検討	11
3.4 微分スペクトルに与えるスキャン速度の影響	12
3.5 検量線	12
3.6 Am(III)定量値に与えるPu共存の影響	12
3.7 Am(III)定量値に与えるU共存の影響	13
3.8 Am(III)の定量値に与えるPu,U共存の影響	13
3.9 実試料の測定	14
3.10 分析精度	14
4. 結言	15
参考文献	16

図表リスト

図- 1.	測定原理	17
図- 2.	装置概要	18
図- 3.	実験フロー	19
図- 4.	イオン交換フロー	20
図- 5.	Pu試験溶液の吸収スペクトル	21
図- 6.	Am試験溶液(I)の吸収スペクトル	21
図- 7.	U試験溶液の吸収スペクトル	22
図- 8.	測定フロー	23
図- 9.	Am(III)吸光度に与える硝酸濃度の影響	24
図- 10.	微分スペクトルからのデータ読み取り方法	25
図- 11.	データ読み取り方法の検討	26
図- 12.	微分振幅値に与えるスキャン速度の影響	27
図- 13.	検量線	28
図- 14.	Am(III)2次微分振幅に与えるPu共存の影響	29
図- 15.	Am(III)の2次微分スペクトル	30
図- 16.	Pu, Am共存下の2次微分スペクトル	31
図- 17.	Am(III)2次微分振幅に与えるU共存の影響	32
図- 18.	Am(III)2次微分振幅に与えるPu、U共存の影響	33
表- 1.	Pu共存の影響	34
表- 2.	U共存の影響	35
表- 3.	Pu、U共存の影響	36
表- 4.	実試料の測定結果	37

1. 緒 言

硝酸溶液中においてAmが単独で存在する場合、Amの原子価はAm(III)で安定であり、503nmに於ける鋭敏な吸収ピークを有していることから、吸光光度法によるAm(III)定量が可能である¹⁾。しかし硝酸溶液中においてPu,U等が共存した場合、これら元素の吸収が妨害となるため、Amの直接定量を行なうにはAmの吸収に対してベースラインの補正等、測定した吸収スペクトルに対して何らかの操作が必要となる。また通常の工程におけるAmの存在形態は、Puに対して0.2~1%であり、Am/Pu比が小さいため、Amの直接定量はかなり難しいものと考えられる。従って吸光光度法によるPu,U共存下でのAmの定量には、イオン交換、溶媒抽出等による試料の前処理操作によるAmの分離が必要となる。このためAmは一般的に α スペクトル法あるいは γ スペクトル法により定量分析が行われてきた。しかしこれらの方法の定量下限はngオーダーと感度が高いために、Am濃度によっては試料を数万倍以上に希釈する必要があり、分析値に与える希釈誤差の影響も無視できない。さらに工程分析のように試料が連続して供給される場合、グローブボックス内において分析操作が煩雑となることは、安全性確保、放射線被ばく、作業効率等の観点から極力避けるべきである。これらの理由により簡便かつ迅速なAm分析法の開発は、特に工程試料中のAm含有量分析において非常に有意義と考えられる。

従来、混合物中の目的成分を分析するには、これら成分を抽出分離して測定する方法が一般的であったが、近年、生体系の研究をはじめ、各種分野においても抽出分離を行わずに試料を測定し、より正確な情報を得ようとする試みや、省力化のため直接分析する方法が盛んになりつつある^{2,3)}。またアクチニド化学の分野においても、コンピュータによる実験データの自動処理の発達により、種々試料中のPu、Np等MA元素の直接定量が発展してきている^{4,5)}。

微分スペクトル法は1950年代中頃から理論ならびに装置の発展がなされてきた⁶⁾。微分スペクトル法の特徴は、その高い情報選択性にあり、特にバンド幅の広い吸収バンドと狭い吸収バンドが重なっている場合の狭いほうのバンドを抽出するのに適している。この特徴はPu,Uに対し存在比の小さいAmの微分スペクトル法による情報抽出、さらにはAmの直接定量が可能であることを示唆している。微分スペクトル法の応用例としては、臨床化学、薬理学分析、アミノ酸、タンパク質等の有機化学及び環境分析等の分野

に多く見受けられる²³⁾。またTanら⁷⁾は、これまで不完全にしか定義されていなかった紫外領域において、薬剤中の同時、多化合物定量法を報告している。アクチナイド化学の分野では、Kurodaら⁴⁾のアルセナゾIII発色による2次微分スペクトル法を用いたU,Thの同時定量、あるいはKusら⁵⁾のアルセナゾIII発色による3次微分を用いたU、Th、Zrの直接定量等が報告されている。

測定方法は従来の吸光光度法により得られた吸収スペクトルのデータ信号に対し、コンピューターによるデータ処理を行なう方法が現在の主流であり、分析操作自体、ノイズ成分の発生に注意を要する以外は、従来の吸光光度法と何ら変わることは無く、得られたスペクトルの大きさも目的元素の濃度に比例する。ベースラインの取り扱いも、2次微分では原点を通る直線 $Y=0$ をベースラインとすることで常に平坦となる。また2次微分ではトラフの波長が通常(0次)の吸収スペクトルのピーク波長に対応するためピークの検出が容易である^{2,3)}。

以上のことから微分スペクトル法は、マトリクス吸収の除去が可能であり、多元素の同時定量の手段として幅広い応用が期待できる分析法であるとともに、短時間での取り扱いを要求されるAmの定量法としても有効な手段の一つと考えられる。

本報告は、イオン交換、溶媒抽出等の煩雑な前処理操作を必要としない簡便かつ迅速な硝酸溶液中におけるAm分析法の開発を目的として、2次微分スペクトル法によるAm(III)の直接定量法について種々の検討を実施した結果をまとめたものである。

2. 実 験

2.1 試 薬

(1) U試験溶液

UO₂粉末を硝酸で加熱溶解後、電位差滴定法⁹⁾によりU濃度を確認し、試験溶液とした。

(2) Pu試験溶液

PuO₂粉末を硝酸で加熱溶解後、陰イオン交換法によりAmを分離し、さらに電位差滴定法⁹⁾によりPu濃度を確認し、試験溶液とした。

(3) Am試験溶液

PuO₂粉末を硝酸で溶解後、陰イオン交換法によりPuと分離し、 γ スペクトル法⁹⁾及び α スペクトル法⁹⁾よりAm濃度を確認し、試験溶液とした。PuO₂溶液からのAm分離フローを図-4に示した。

(4) 二クロム酸標準溶液 (0.05meq/g)

120℃で3時間乾燥した二クロム酸カリウム約2.5gを0.01mgまで精確に秤量し、重量既知のメスフラスコ(1ℓ)に水を用いて全量を移し、さらに水を加えながら溶解し全量を1Kgとする。重量を精確に秤量し、調製した溶液の重量モル濃度を計算により求めた。

(5) イオン交換樹脂 : Bio-Rad AG 1-X8 (100~200mesh)

(6) 硝酸 (0.25、1、3及び8M)

(7) 硝酸銀水溶液 (5wt%)

(8) 過酸化水素水 (30vol%)

(9) ふっ化水素酸

(10) Pu電位差滴定分析試薬

①0.05N硫酸第一鉄溶液

②0.05N硫酸セリウムアンモニウム溶液

③過硫酸アンモニウム

④スルファミン酸

⑤硝酸銀

⑥3M硫酸

(11) U電位差滴定分析試薬

- ①硫酸第一鉄・スルファミン酸混液
- ②モリブデン酸アンモニウム・硝酸・スルファミン酸混液
- ③硫酸バナジル溶液
- ④リン酸
- ⑤3M硫酸

上記の試薬はすべて特級を使用した。溶液の調製には、ヤマト科学製オートスチル(WG25型)により精製した蒸留水を使用した。

2.2 装置及び器具

(1)分光光度計 : 日立120-50型 ダブルビーム分光光度計

(2)吸収セル : 1cm石英セル

(4)データ処理装置 : 日立120-50型

(5)γスペクトル分析装置

マルチチャンネル波高分析装置 : NAIG製 Eシリーズ

検出器 : NaI(Tl)ウェル型シンチレーション検出器

γ線標準線源 : 日本アイソトープ協会製 (0.042×10^4 , 0.165×10^4 , 0.388×10^4 ,
 0.783×10^4 及び 1.520×10^4 Bq ^{241}Am 線源)

(6)αスペクトル分析装置

マルチチャンネル波高分析装置 : NAIG製 Eシリーズ

検出器 : シリコン表面障壁型半導体検出器

真空容器 : 大阪電波社製

α線標準線源 : 日本アイソトープ協会製 ^{241}Am 線源

(7)電位差滴定装置 : 平沼産業製 COMTITE-7型及び8型自動滴定装置

(8)電極 : メトローム社製 銀-塩化銀複合電極

(9)マイクロピペット : エッペンドルフ社製 1~0.1ml可変

- (10)イオン交換用カラム：容積20ml（ガラス製）及び5ml（ポリエチレン製）
- (11)電子天秤：メトラー社製
- (12)ホットプレート：100V 300W（外部の可変抵抗により出力を調節）
- (13)ステンレス製試料皿 (1inch)

2.3 原 理

微分スペクトル法は吸光光度法が発展した手法であり、基本原理は吸光光度法に従うものである。スペクトルデータに対する微分処理の原理は、例えば二つの微分できる波長(λ)の関数の和あるいは差の関数の微分は、各々の関数の微分の和あるいは差に等しいことを利用したものである。微分処理の方法は光学的方法及び出力信号処理法の2つの方法に大別できる。光学的方法は分光器により機械的に微分処理を行なうもので、「隣接波長差法」及び「波長変調法」が知られている³⁾。出力信号処理法は「シフト記憶法」、「アナログ微分法」及び「コンピュータによる微分法」のように、通常のスぺクトルデータに対し電氣的に微分値に変換する方法である。これら微分法はそれぞれが長所、短所をもつが、理論的なS/N比は出力信号処理法が優れている³⁾。今回のAm(III)の定量分析ではコンピュータによる微分法を用いた。ここでは個々の装置関数には触れずに、通常吸収スペクトルを一次関数及びガウス関数に近似し、微分スペクトル法の原理及び特徴を簡潔に説明する。

強度 I_0 の単色光が試料溶液を透過して強度 I となるときの、試料溶液の吸光度(Abs)は(1)式で示され、 ϵ , c 及び l をそれぞれモル吸光係数、溶液のモル濃度及び溶液層の厚さとすれば、(2)式のLanbert-Beerの法則が成立する。

$$\text{Abs} = -\log I / I_0 \quad \cdots(1)$$

$$\text{Abs} = \epsilon \cdot c \cdot l \quad \cdots(2)$$

また吸収スペクトルは、試料溶液のモル吸光係数 ϵ が波長によって変化するため、波長 λ の関数 $A(\lambda)$ とすれば、(2)式により(3)式が得られる。

$$A(\lambda) = c \cdot l \cdot \epsilon(\lambda) \quad \cdots(3)$$

ここで吸収スペクトルの n 次微分を考えると、数学的に $\epsilon(\lambda)$ のみが波長の関数となり(4)式が導かれ、吸収スペクトルを微分してもスペクトルの大きさは濃度に比例することが分かる。

$$\frac{d^n A(\lambda)}{d\lambda^n} = c \cdot l \frac{d^n \epsilon(\lambda)}{d\lambda^n} \quad \cdots(4)$$

ここで測定試料溶液中にモル吸収係数がほぼ等しく、吸収帯も近接するようなA及びBの2種類の物質が含まれ、物質Bの含有量が微量である場合を考える。吸収スペクトルが

物質Aの吸収と重なる時、広い肩を持つ物質Aの吸収 a を(5)式に示す1次関数、また波長 λ_0 にピークをもつ物質Bの小さな吸収ピーク b を、(6)式のようなガウス関数と仮定すると、物質A及びBの吸収が重なり合ったスペクトルは、図-1(a)に示す様に(5)及び(6)式の合成関数(7)式で表せる。

$$Y = -1/2X + C \quad \cdots(5)$$

$$Y = \exp(-X^2) \quad \cdots(6)$$

$$Y = \exp(-X^2) - 1/2X + C \quad \cdots(7)$$

ここで(7)式に対し1次微分を行うと(8)式となり、図-1(b)に示すように振幅の中心が λ_0 を通る曲線が得られる。また2次微分においては図-1(c)及び(9)式から明らかのように、トラフが λ_0 に対応する曲線となり、1次微分と比較してピークがさらに強調されることが分かる。

$$Y' = -2X \cdot \exp(-X^2) - 1/2 \quad \cdots(8)$$

$$Y'' = (4X^2 - 2) \cdot \exp(-X^2) \quad \cdots(9)$$

大きな変化に対する微小な変化が強調される傾向は、理論的に微分回数に比例するが、これはノイズ成分が十分に少ないことが前提となる。しかし、実際には目的成分の信号よりも高い周波数成分をもつノイズがスペクトル中に存在するため、高次微分（一般的に2次、3次あるいは4次微分が利用されている）になると目的成分よりもノイズの方が強調されることになる。従って測定に際してはノイズの発生を極力抑さえなければならない。次に2次微分における吸収 a に着目すると定数項が0となるため、吸収 a に対応する曲線は原点を通る直線 $Y=0$ となり、実際の測定においてこの直線をベースラインとみなすことができる。

以上のことから、吸収スペクトルを波長について微分する手法である微分スペクトル法は、絶対値の大きな吸収に対する微小な吸収ピークの強調により、共存する物質の影響除去に有効な手段であることが分かる。同時に2次微分スペクトル法の場合、ベースラインの取り扱いが簡便であるという利点がある。

2.4 方 法

2.4.1 実験試料の調製方法

(1) イオン交換法によるPu、Amの分離操作

① イオン交換樹脂の調整

本実験に用いた陰イオン交換樹脂Bio-Rad AG 1-X8はCl⁻型であるため、調整は、あらかじめビーカー中で蒸留水により十分洗浄したものをカラムに充填し、3M、8M硝酸を順次3カラム容積以上流し、NO₃⁻型に調整し使用した。流出液に硝酸銀水溶液を滴下し、塩化銀が生成しない事を確認した。

② PuO₂粉末の溶解及び原子価調整

PuO₂粉末 (BNFL) 約2gを数個の50mlビーカーに採り、8M硝酸と少量のふっ化水素酸で加熱溶解し乾固した後、さらに8M硝酸2~3mlを加え再溶解し蒸発乾固した。再溶解、蒸発乾固の操作は、イオン交換においてPu(IV)の樹脂への吸着の際、妨害となるふっ化水素酸を除去するために行なう。次に8M硝酸10mlで溶解後、30%過酸化水素水1mlを加え、Pu(IV)に原子価調整した。過剰な過酸化水素は加熱分解し、さらにシロップ状になるまで加熱濃縮後、8M硝酸10mlを加え酸濃度の調節を行った。

③ Pu及びAmの分離操作

②で調製した8M硝酸のPu(IV)溶液を20mlカラムに流し樹脂に吸着させ、さらに8M硝酸500mlで洗浄した。なお洗浄開始から200ml分の洗液はAm(III)試験用として保存した。続いて3M硝酸を流し、Puの吸着しているグリーンベルトをカラム底まで下げ、最後に0.25M硝酸によりPuを溶離した。

(2) U、Pu、Am試験溶液の調製

① U試験溶液の調製

UO₂粉約2gを100mlビーカーに採り、8mol硝酸20mlを徐々に加え加熱溶解する。この溶液を乾固直前まで加熱濃縮し、1mol硝酸10mlで溶解しながら全量を50mlメスフラスコに移し、1M硝酸で標線まで希釈しU試験溶液とした。この溶液の一部を強りん酸下においてFe(II)によりU(VI)からU(IV)に原子価調整し、二クロム酸カリウムを標準とした電位差滴定法⁹⁾によりU濃度を定量した (n=3)。このときU濃度は35.28g/lであった。

② Pu試験溶液の調製

イオン交換法によりAmを分離した硝酸Pu溶液を乾固直前まで加熱濃縮し、1M硝酸溶

液10mlで溶解後50mlメスフラスコに移し1M硝酸溶液で標線まで希釈しPu試験溶液とした。この溶液の一部を硫酸系において過酸化銀によりPu(IV)からPu(VI)に原子価調整し、二クロム酸カリウムを1次標準とした電位差滴定法⁸⁾によりPu濃度を定量した(n=2)。このときのPu濃度は20.02 g/lであった。

③ Am試験溶液の調製

イオン交換法により分離した硝酸Am溶液200mlを乾固直前まで加熱濃縮し、1M硝酸溶液10mlで溶解後、25mlメスフラスコに移し1M硝酸溶液で標線まで希釈し、 γ スペクトル法によりAm濃度を求めAm試験溶液(I)とした。また実試料の測定の際には、新たにPuO₂粉末(BNFL)約0.5gを使用し、上述の方法に準じてAmを分離し、 α スペクトル法により濃度を求めAm試験溶液(II)を調製した。Am濃度の定量方法及び定量結果をそれぞれ以下に述べる。

(a) Am試験溶液(I)

分離、定容後のAm溶液1mlをマイクロピペットによりスチロール製棒状ビン(5ml)にとり、NaI(Tl)ウェル型シンチレーション検出器に装荷後60秒間測定し、マルチチャンネル波高分析装置により²⁴¹Amの γ スペクトルを解析しピーク面積を求め、あらかじめ作成した検量線により²⁴¹Amを定量したものをAm試験溶液(I)とした(n=3)。このときAm濃度は579.4 mg/lであった。検量線に用いた²⁴¹Am標準線源の放射能は、それぞれ 0.042×10^4 , 0.165×10^4 , 0.388×10^4 , 0.783×10^4 及び 1.520×10^4 Bqである。

(b) Am試験溶液(II)

(a)とは別に分離、定容したAm溶液1mlをマイクロピペットにより試料皿に採り、ヒータ上で焼き付けた後、真空容器中のシリコン表面障壁型半導体検出器に装荷後60秒間測定する。次にマルチチャンネル波高分析装置により²⁴¹Amの α スペクトルを解析しピーク面積を求め、²⁴¹Am標準線源の計数効率から²⁴¹Am濃度を求めAm試験溶液(II)とした。このときの²⁴¹Am濃度は178.5mg/lであった。

3) 実試料溶液の調製

FMS及びMGP2種類の特種燃料用ペレット粉碎粉を0.1mgまで秤量し、硝酸及び少量のフッ化水素酸で過熱溶解する。次に溶液の全量を25mlメスフラスコに移し、1M硝酸により標線まで希釈し試料溶液とした。各試験溶液の²⁴¹Am濃度は、測定試料のイオン交

換前後の α スペクトルを測定し、Pu同位体組成比（受け入れ時の質量分析データによる）から計算により求めた。

2.4.2 微分スペクトル法によるAm(III)の定量操作

本実験におけるAm(III)定量の操作手順を以下に、さらに操作フローを図-8に示す。

- (1)試料溶液の一部を1cm石英セルに移し、分光光度計の試料室に装荷する。
- (2)掃引速度50nm/minで波長450～550nmの吸収スペクトルを測定する。
- (3)得られた吸収スペクトルに対し、データ処理装置により2次微分を行なう。
- (4)スペクトルチャート（フルスケール： $\pm 3 \times 10^3$ あるいは $\pm 5 \times 10^3$ Abs）を出力する。
- (5)チャート紙上から微分振幅値をmm単位で読み取る。
- (6)予め作成した検量線からAm量を求める。

吸収スペクトル測定から微分処理までの実質的な測定時間は約5分、また希釈分取操作を含めた1件当たりの分析時間は約10分である。微分振幅値と吸光度Absの関係は、チャートのフルスケールが $\pm 3 \times 10^3$ 及び $\pm 5 \times 10^3$ Absの場合、1mmはそれぞれ 4×10^5 Abs及び 4×10^5 Absに相当する。

なお測定に先立ち、1M硝酸を試薬ブランクとして手順(1)～(4)に従い測定し、チャート上のノイズレベルが十分小さいことを確認後（フルスケール： $\pm 3 \times 10^3$ の場合 ± 1 mm程度）、データ処理装置RAMにバックグラウンドとして記憶させた。

3. 結果及び考察

3.1 Am試験溶液の吸収スペクトル

Amは硝酸溶液中においてAm原子価は3価で安定であり、可視領域の吸収スペクトルにおいて503及び811nmに特徴的なピークを有する¹⁾。本試験で調製したAm試験溶液の吸収スペクトルを測定した結果、503.5及び811.4nmに特徴的なピークを有するとともに、他の吸収は認められないため、Am試験溶液中のAm原子価はAm(III)であることを確認した。図-6にAm試験溶液 (I) のスペクトルを示す。

3.2 Am(III)の吸光光度に与える硝酸濃度の影響

微分スペクトル法はスペクトルの微細な変化の増幅に優れている反面、ノイズ成分も同時に強調するという欠点を持つ。従って測定に際してはノイズの発生を極力抑さえることが必要となる。しかし今回の試験で使用した機器は、グローブボックス内で使用するために改造を加えており、ノイズ対策のために何らかの方法でS/N比を改善する必要があった。このため、Am(III)吸光度の絶対値を増加させ、相対的にノイズの影響を小さくする目的で、Am(III)の吸光光度に与える硝酸濃度の影響を調べた。結果を図-9に示す。Am試験溶液 (I) の503.5nmにおける吸光度は、硝酸濃度を0.25～8Mの範囲で変化させたとき、硝酸濃度の増加に伴い大きくなることが分かった。以上の結果から、本実験においてPu、U、Am各試験溶液の硝酸濃度をすべて1Mとした。

3.3 データ読み取り方法の検討

測定で得られた微分スペクトルからのデータ読み取り方法として、一般に以下の3つの方法が用いられている²⁾。(図-10参照)

- (1) ピークとトラフの差(図-10a及びb)を利用する方法。
- (2) ピーク(トラフ)とベースラインとの差(図-10d)を利用する方法。
- (3) 隣接するピークの比(図-10a/c)を測定する方法。

本実験においては、ベースラインが平坦な場合に有効である(1)及び(2)の方法に着目するとともに、両者の微分振幅値について比較を行なうため、Am試験溶液 (I) 濃度を1.9～11.7mg/lの範囲で徐々に変化させ微分スペクトルを測定し、それぞれの方法で微分振幅

値を読み取った。その結果、図-11に示したように、それぞれの方法において微分振幅値とAm試験溶液(I)濃度の間には良好な直線性が得られた。このため本実験でのデータの読み取り方法は、簡便性を考慮し(2)のトラフとベースライン間の距離を測定する方法とした。

3.4 微分振幅値に与える掃引速度の影響

微分振幅値に与える掃引速度の影響について調べるため、掃引速度を50、100及び200nm/minと変化させ、濃度10mg/lのAm試験溶液(I)の微分スペクトルを測定した。その結果、図-12に示す様にスキャン速度は50~200nm/minの範囲で微分振幅値に大きな影響を与えないが、200nm/minにおいて微分振幅値のバラツキが大きくなる傾向が認められた。これは光学系に起因するノイズ成分の増加が原因と考えられる。以上の結果から本実験におけるスキャン速度は50nm/minとした。

3.5 検量線

Am試験溶液からマイクロピペットにより、0、0.1、0.2、0.5及び1mlをそれぞれ10mlメスフラスコに採り、1M硝酸により標線まで希釈し測定試料とする。これら試料の一部を1cm石英セルに移し、試料室に装荷した後、掃引速度50nm/minで波長範囲450~550nmにおける吸収スペクトルを測定する。さらに得られたスペクトルに対し2次微分を行い、原点から503.5nmにおけるピークまでの振幅をチャート紙上から読み取り、Am(III)濃度—微分振幅関係曲線を作成し検量線とした。図-13に示すように、検量線は良好な直線性を示し、本法においても吸光光度法と同様にLambert—Beerの法則が成立することを確認した。なおAm試験溶液(I)による検量線の1次回帰は次式で示される。

$$X = -0.022 + 0.334Y \quad (r=1.000) \quad \dots(10)$$

ここでX=Am(III)濃度(mg/l)

Y=微分振幅(mm)

3.6 Am(III)の定量値に与えるPu共存の影響

通常の核燃料を取り扱う工程中で見いだされるAmは、その殆どが²⁴¹Pu(半減期14.4年)のβ崩壊による娘核種²⁴¹Amであるため、Amが単独で存在することは稀で、一般的に多

量のPuとの共存形態をとる。製品ペレット中におけるAmの存在比は、『もんじゅ』の場合Puに対して約1%程度である。このため一定濃度のAm溶液に0~690倍量（Am濃度は5.8mg/l）の範囲でPu量を徐々に変化させ添加し、本法によるAm定量を行ない、Pu共存の影響について調べた。その結果を図-14及び表-1に示す。また微分スペクトルの一例を図-15、16に示す。同一試料を3回測定した際、Pu濃度がPu/Am比（モル比）で0~124倍量の範囲において、Amの微分振幅値に大きな影響は認められなかった。しかしこれ以上の範囲では高値を示した。なお図中の破線は γ スペクトル法による ^{241}Am 分析における分析誤差である $\pm 10\%$ を示している。

3.7 Am(III)の定量値に与えるU共存の影響

通常工程におけるAmのUに対する存在比は、『もんじゅ』及び『ふげん』のPu富化度を30%及び2%とした場合、それぞれ0.33%及び0.02%程度と推定できる。そこでU共存の影響について調べるため、一定濃度のAm溶液にU量を徐々に変化させ5000倍量の範囲において添加し、Am濃度を本法により同一試料について3回測定した。その結果、図-17及び表-2に示すようにAm3.9mg/lに対しU添加量U/Am比（モル比）で730倍までの範囲ではAmの微分振幅値に大きな影響は認めらず、1200倍以上では低値を示した。なお図中の破線は γ スペクトル法による ^{241}Am 分析における分析誤差である $\pm 10\%$ を示している。

3.8 Am(III)の定量値に与えるPu、U共存の影響

製品中のAm分析を想定し、実試料に近い組成において本法の適用範囲を調べるために、一定濃度のAm溶液にU,Pu量を徐々に変化させ添加し、本法によるAm定量を行ない、U,Pu共存の影響について調べた。Am5.8mg/lに対しU及びPu添加量U/Pu/Am比（モル比）で190/70/1の範囲において、同一試料を3回測定した結果、図-18及び表-3に示すように730倍までの範囲ではAmの微分振幅値に大きな影響は認めらず、これ以上では高値を示した。なお図中の破線は γ スペクトル法による ^{241}Am 分析における分析誤差である $\pm 10\%$ を示している。

3.9 実試料の測定

先に述べた2種の実試料について、微分スペクトル法と α スペクトル法によりAm含有率分析した結果を表-4に示す。微分スペクトル法の α スペクトル法に対する相対誤差は、FMS及びMGP試料において、それぞれ+3.29%及び+8.25%であった。

3.10 分析精度

本法の精度を求めるため、Am試験溶液(I)をもとに調製した2.90mg/lのAm(III)硝酸溶液について、10回繰り返し分析を行なった。その結果、平均値(\bar{x})=2.924mg/l、標準偏差(σ_{n-1})=0.1102、相対標準偏差(R.S.D.)=3.768%であった。また本法の検出限界(3σ)及び定量下限(10σ)はそれぞれ0.33mg/l及び1.1mg/lである。

4. 結 言

本検討で得られた結果を以下に記す。

1. 硝酸濃度0.1～8MにおいてAmの原子価はAm(III)で安定であり、吸光度は酸濃度の増加にともない減少することが分かった。
2. 検量線は、Am濃度0～21mg/lの範囲で良好な直線性を示した。
3. Puが共存した場合、Pu/Am比0～124の範囲でAm定量値に大きな影響は見られなかったが、140倍量以上では高値を示した。
4. Uが共存した場合U/Am比730までは定量値に大きな影響は無かったが、U/Am比1200以上で低値を示した。
5. Pu、Uが共存した場合、U/Pu/Am比190/70/1まではAm定量値に大きな影響は見られなかったが、これ以上の濃度では低値を示した。
6. 実試料における α スペクトル法に対する相対誤差は+3～8%であった。
7. 分析精度は、相対標準偏差=3.768%、検出限界(3σ)=0.33mg/l、定量下限(10σ)=1.1mg/lであった。

参考文献

- 1) J.J.Katz, G.T.Seaborg and L. R.Morss, "The Chemistry of the Actinide Elements Second Edition vol.1" Chapman and Hall (1986).
- 2) 井上頼直,市川哲男 "微小スペクトル変化の測定", 学会出版センター (1983).
- 3) 市川哲男 "微分スペクトル法の理論とその応用", 島津評論, 3, 55 (1980).
- 4) H.Tan and M.Kolmonpunporn, *Analytical Chimica Acta*, 226, 159 (1989).
- 5) R. Kuroda, M. Kurosaki, Y. Hyashibe and S. Ishimaru, *Talanta*, 37,619 (1990).
- 6) T.C.O'Haver and G.L.Green, *Analytical Chemistry*, 48, 312 (1976).
- 7) S. Kus, N. Obarski and Z. Marczenko, *Analytical Sciences*, 8, 213, (1992).
- 8) "標準分析作業法 (プルトニウム燃料編)", PNC SN852-81-64 (1981).
- 9) "標準分析作業法 (工程分析燃料編)", PNC SN8520-86-15 (1986).

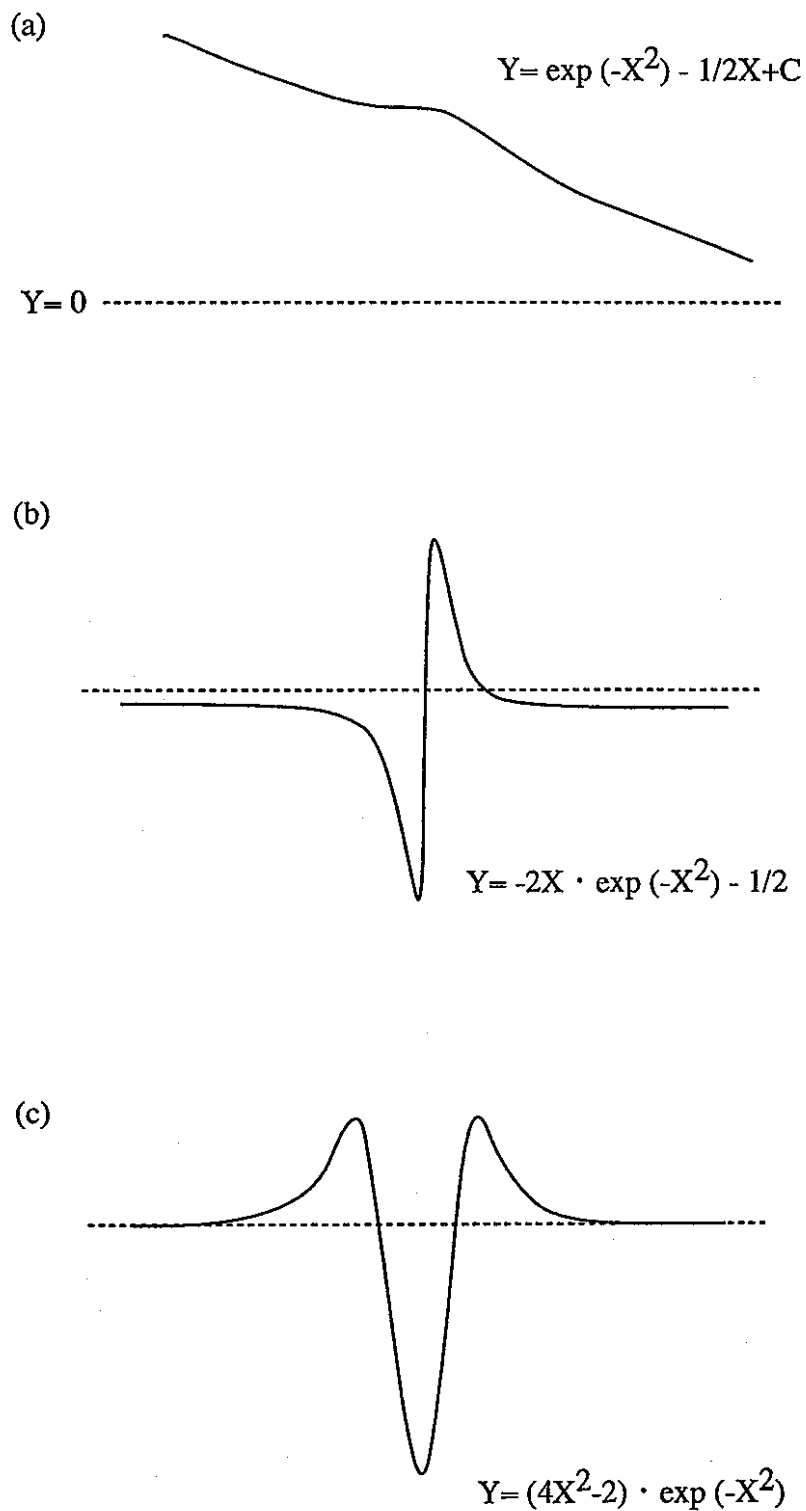


図-1 測定原理

(a): ガウス関数と一次関数の合成関数

(b): 一次微分、(c): 二次微分

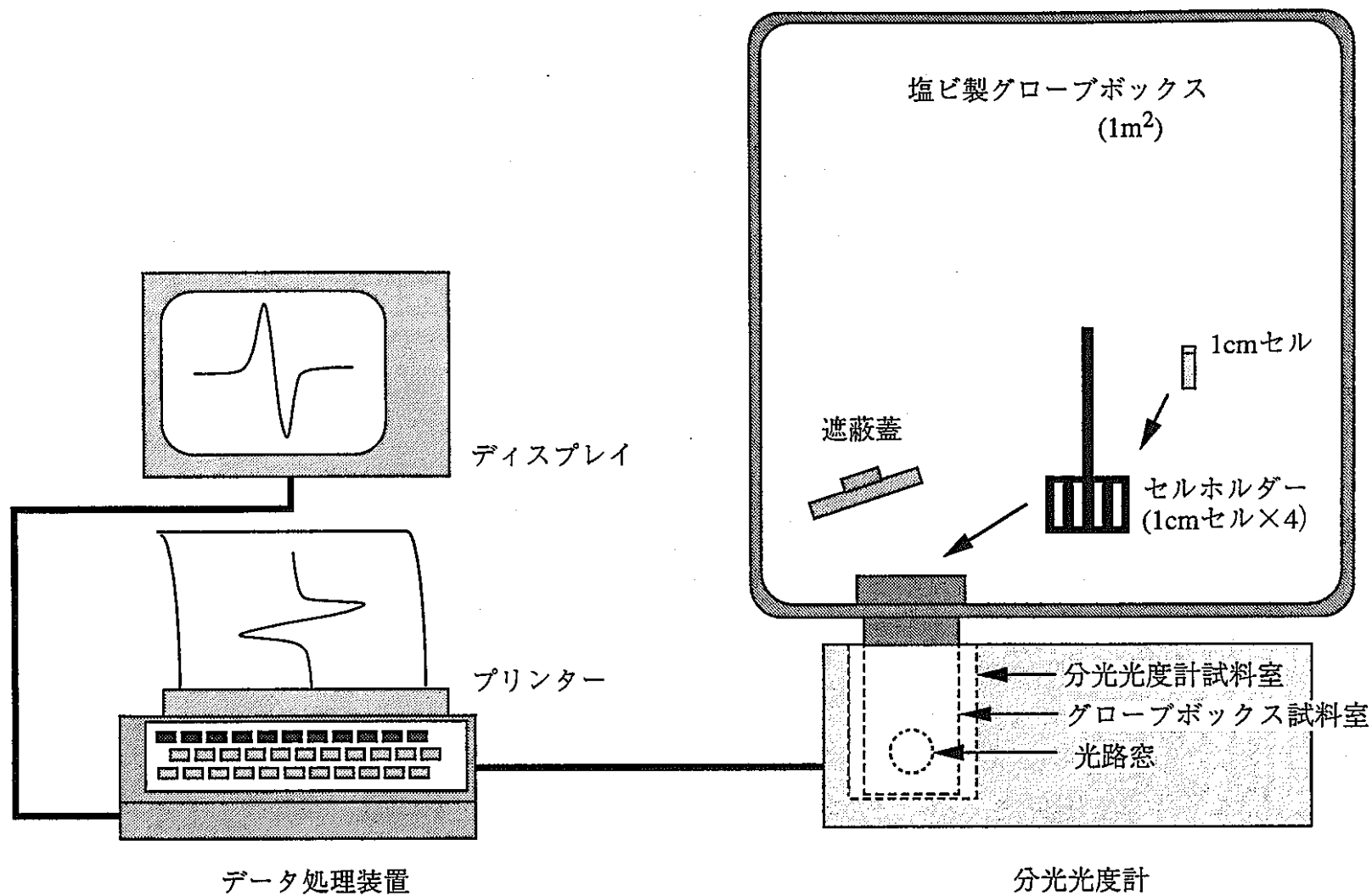


図-2 測定装置概略

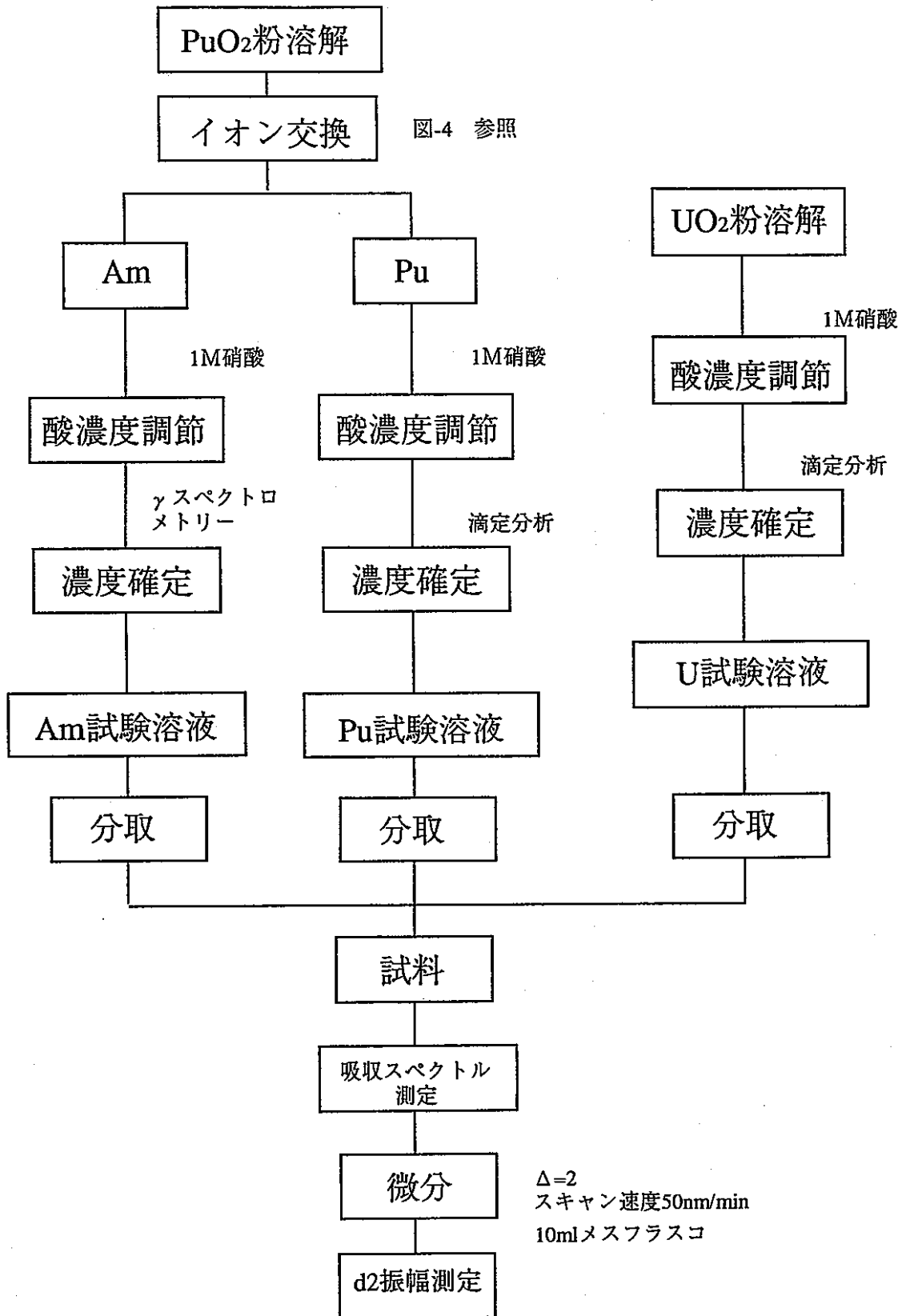


図-3 実験フロー

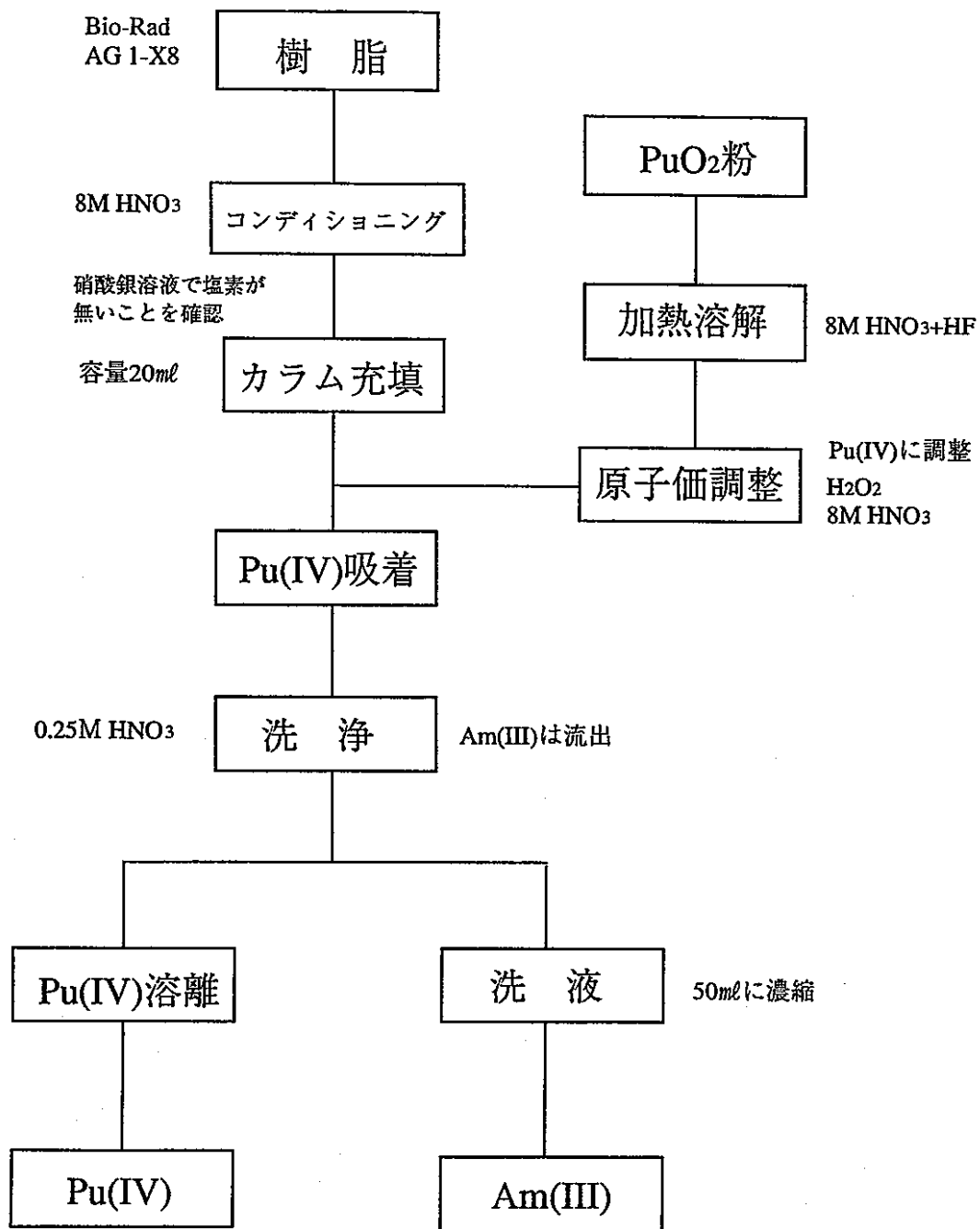


図-4 イオン交換フロー

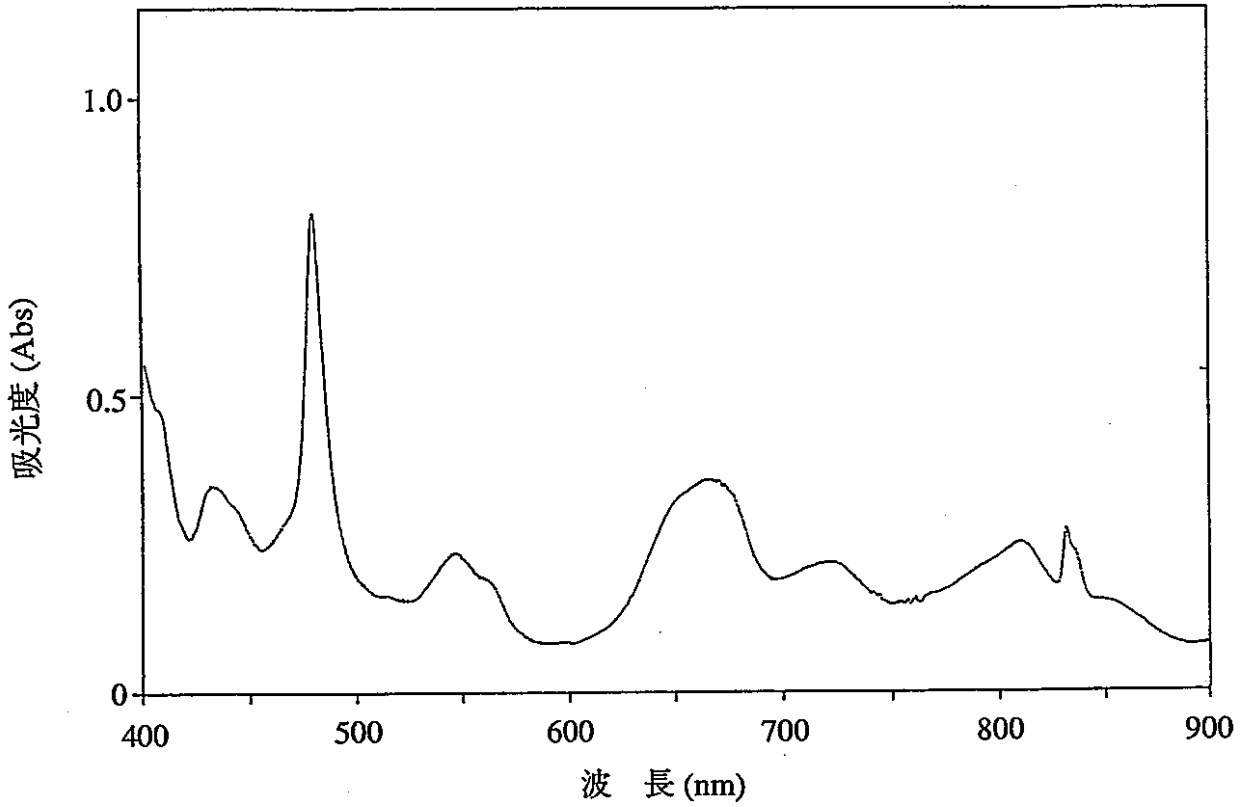


図-5 Pu試験溶液の吸収スペクトル
Pu濃度：2.8g/l、1M HNO₃

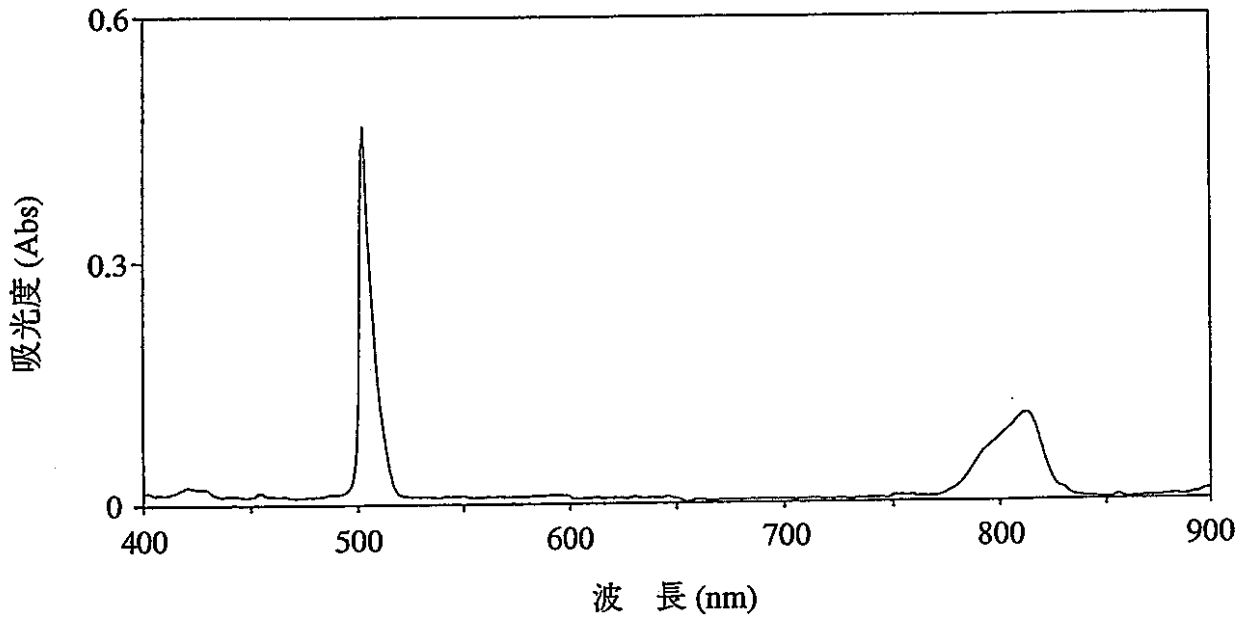


図-6 Am試験溶液(I)の吸収スペクトル
Am濃度：0.39g/l、1M HNO₃

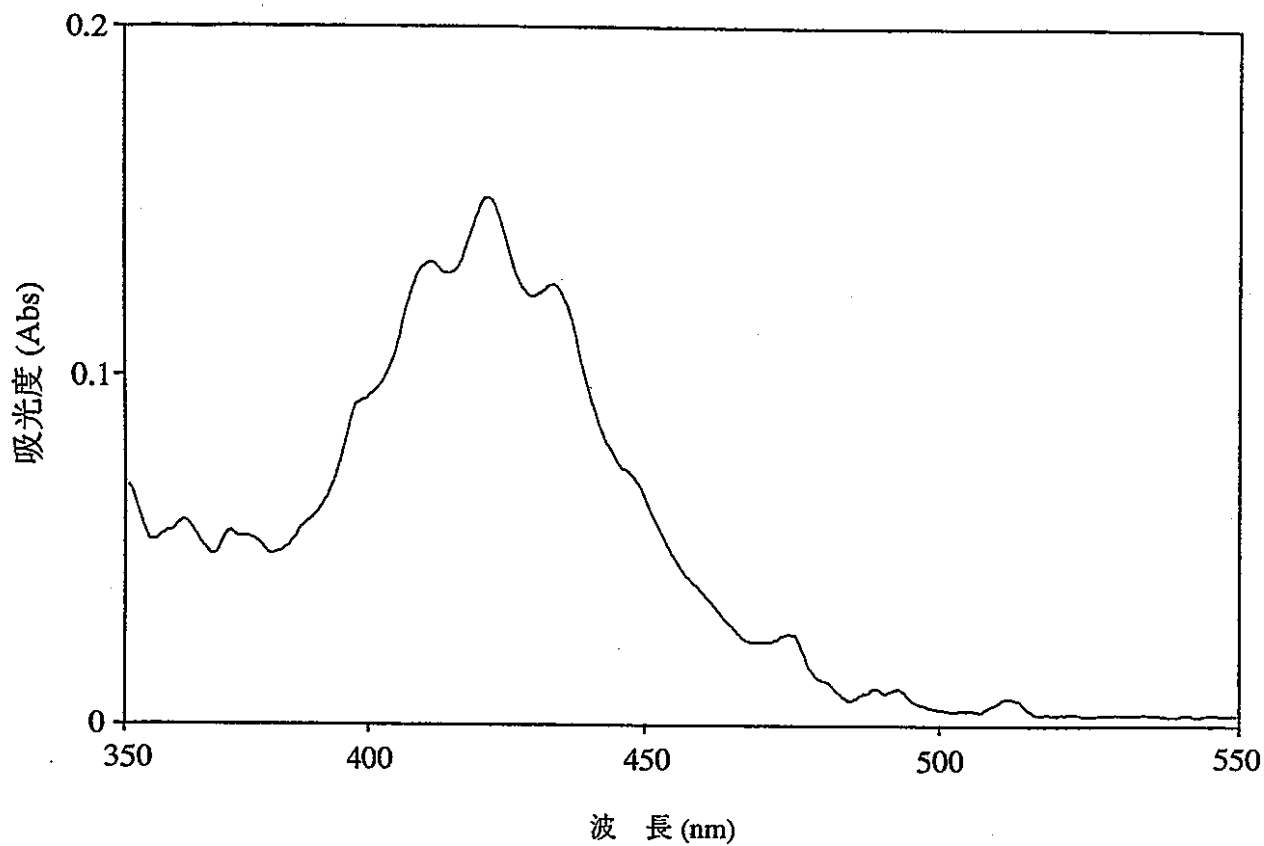


図-7 U試験溶液の吸収スペクトル
U濃度：4.0 g/l、1M HNO₃

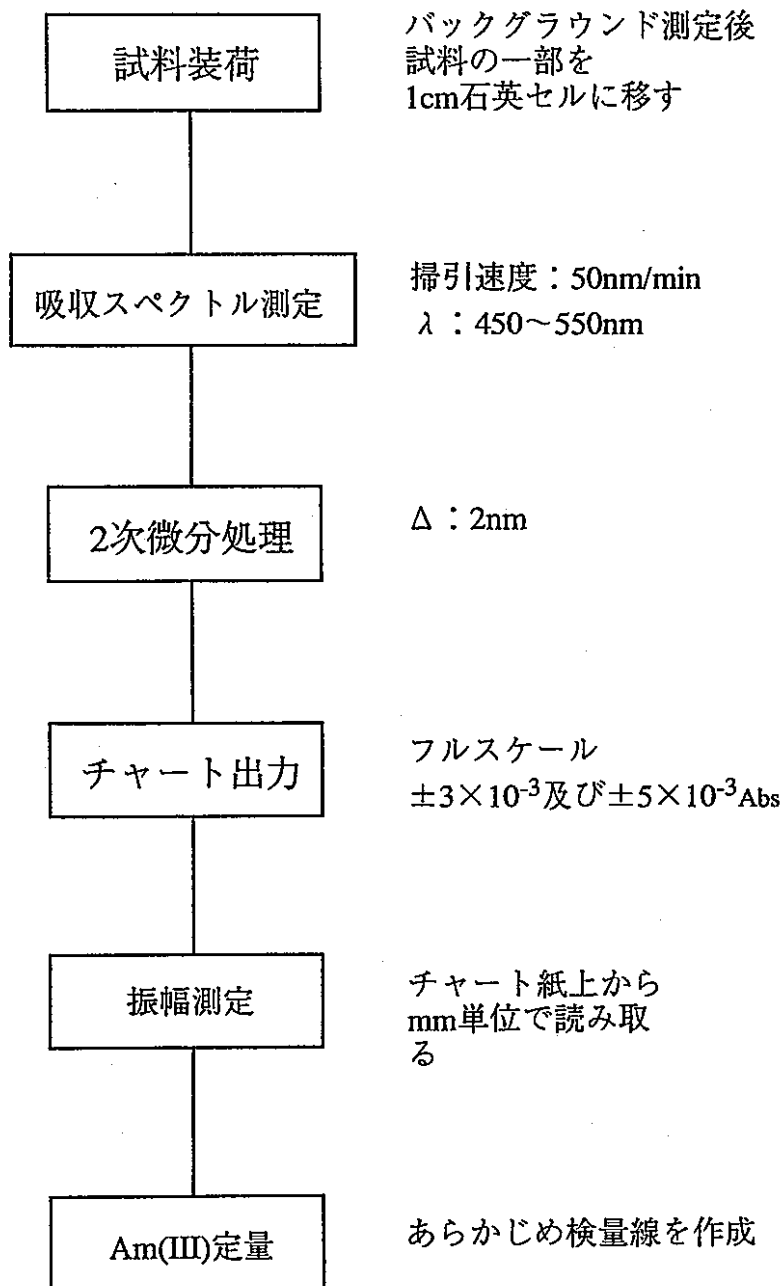


図-8 測定フロー

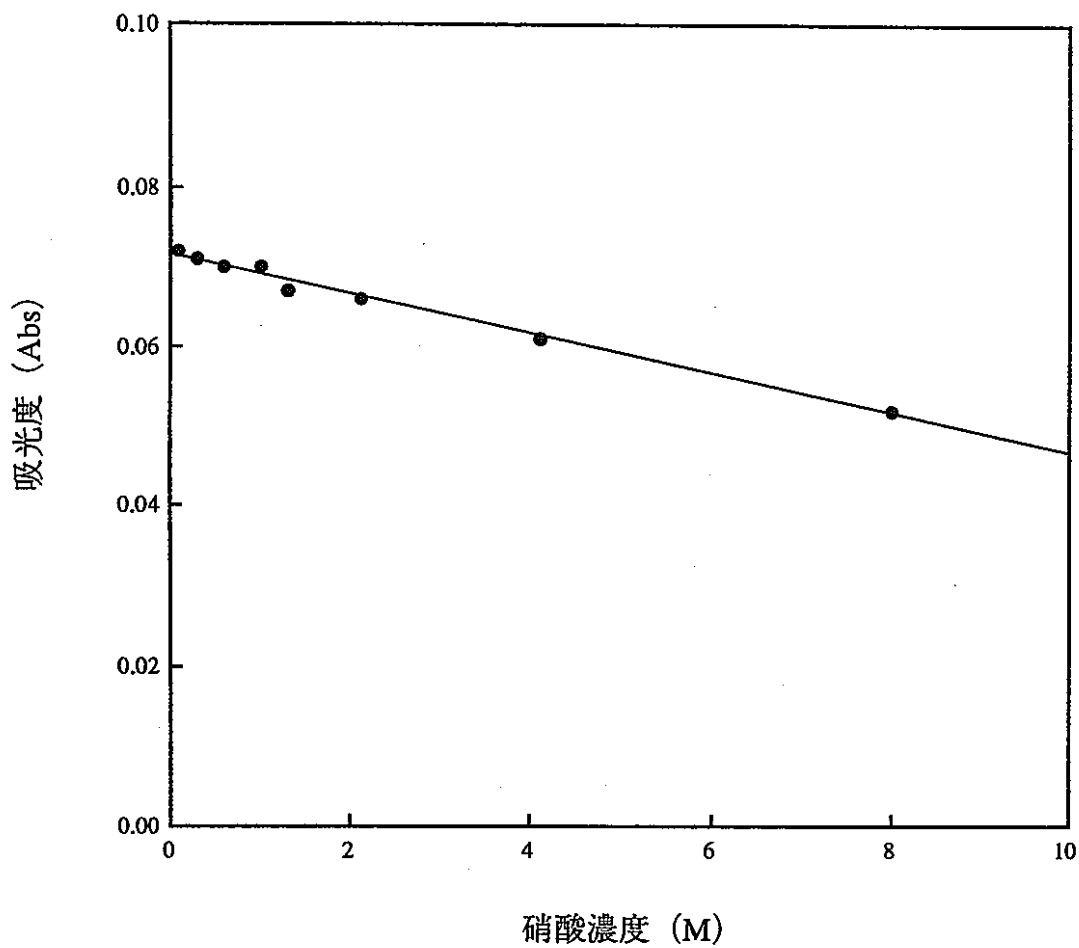


図-9 Am(III)の吸光度に与える硝酸濃度の影響

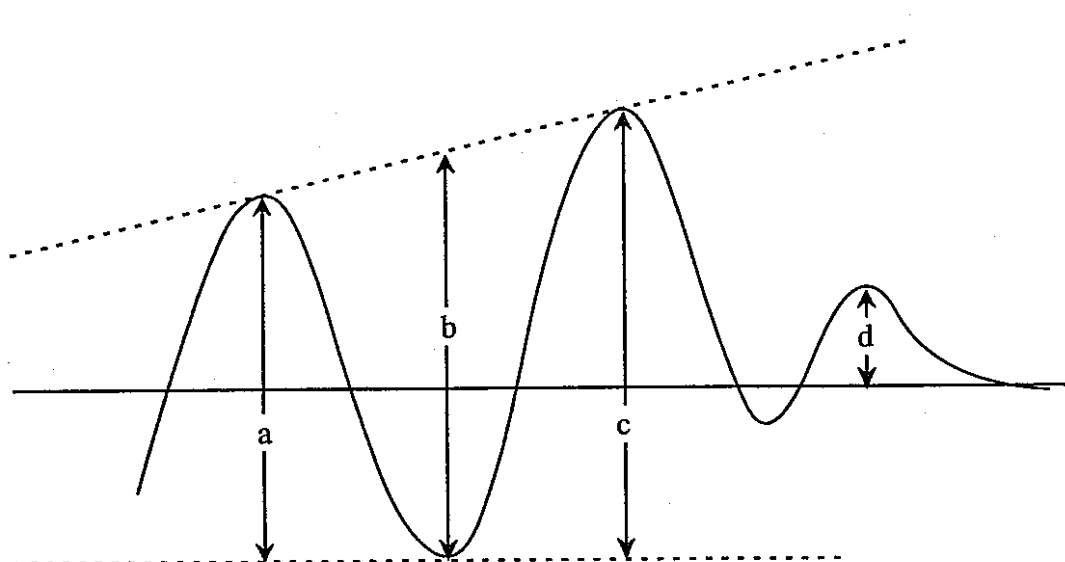


図-10 微分スペクトルからのデータ読み取り方法 2)

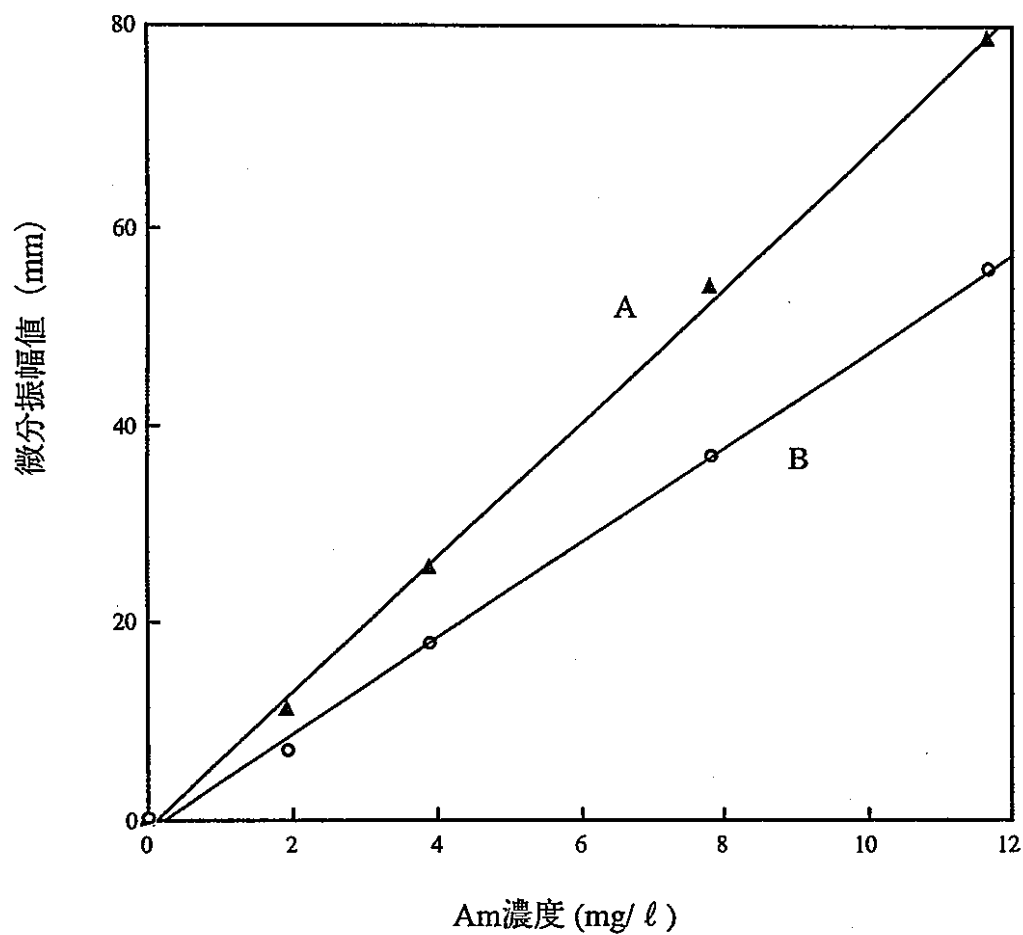


図-11 データ読み取り方法の比較

A: ピークとトラフ間の距離

B: 原点を通る直線 $Y=0$ (ベースライン)とトラフ間の距離

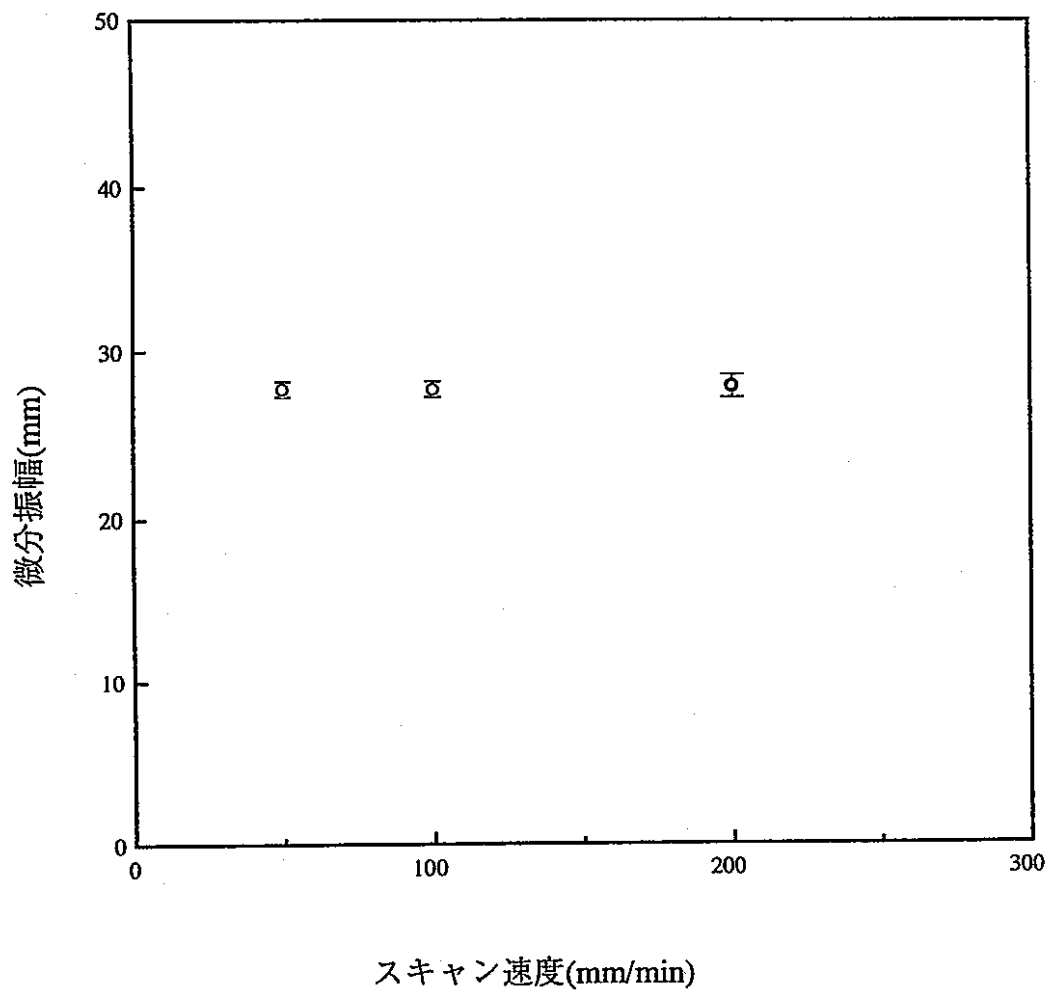


図-12 微分振幅値に与えるスキャン速度の影響(n=5)

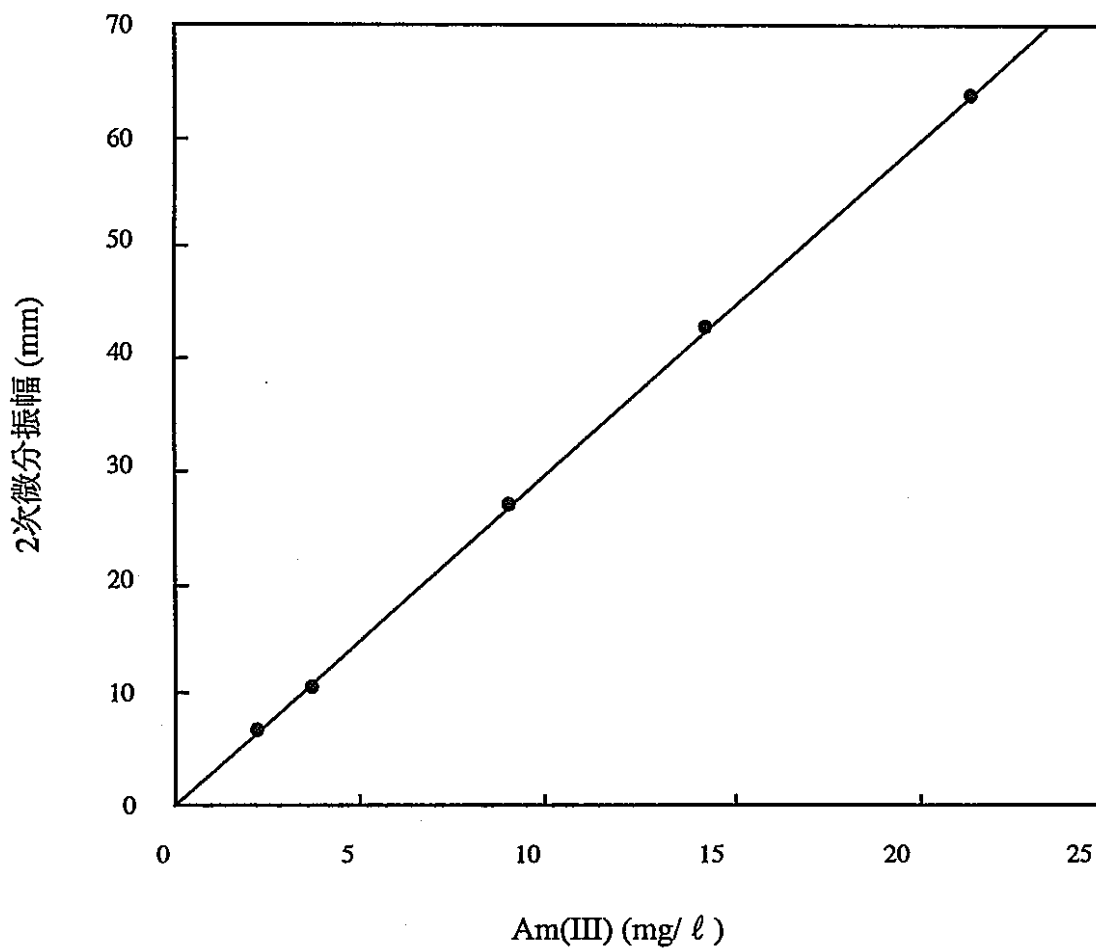


図-13 検量線

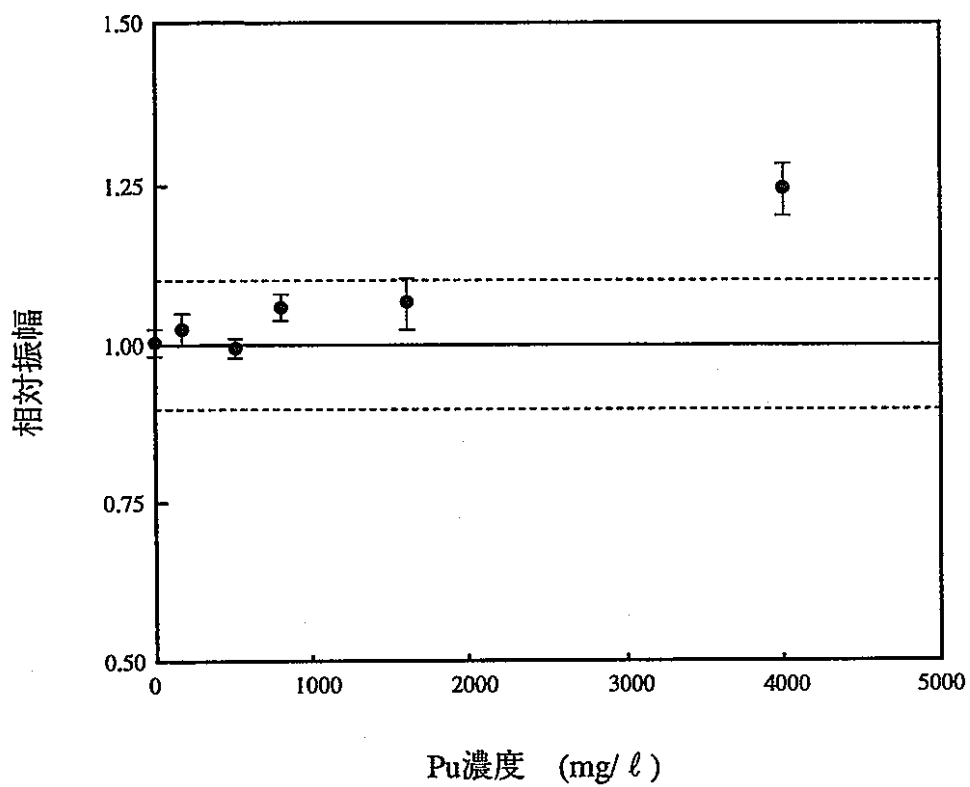


図-14 Am(III)の2次微分振幅に与えるPuの影響
[Am(III)] = 5.8mg/l, (n=3)

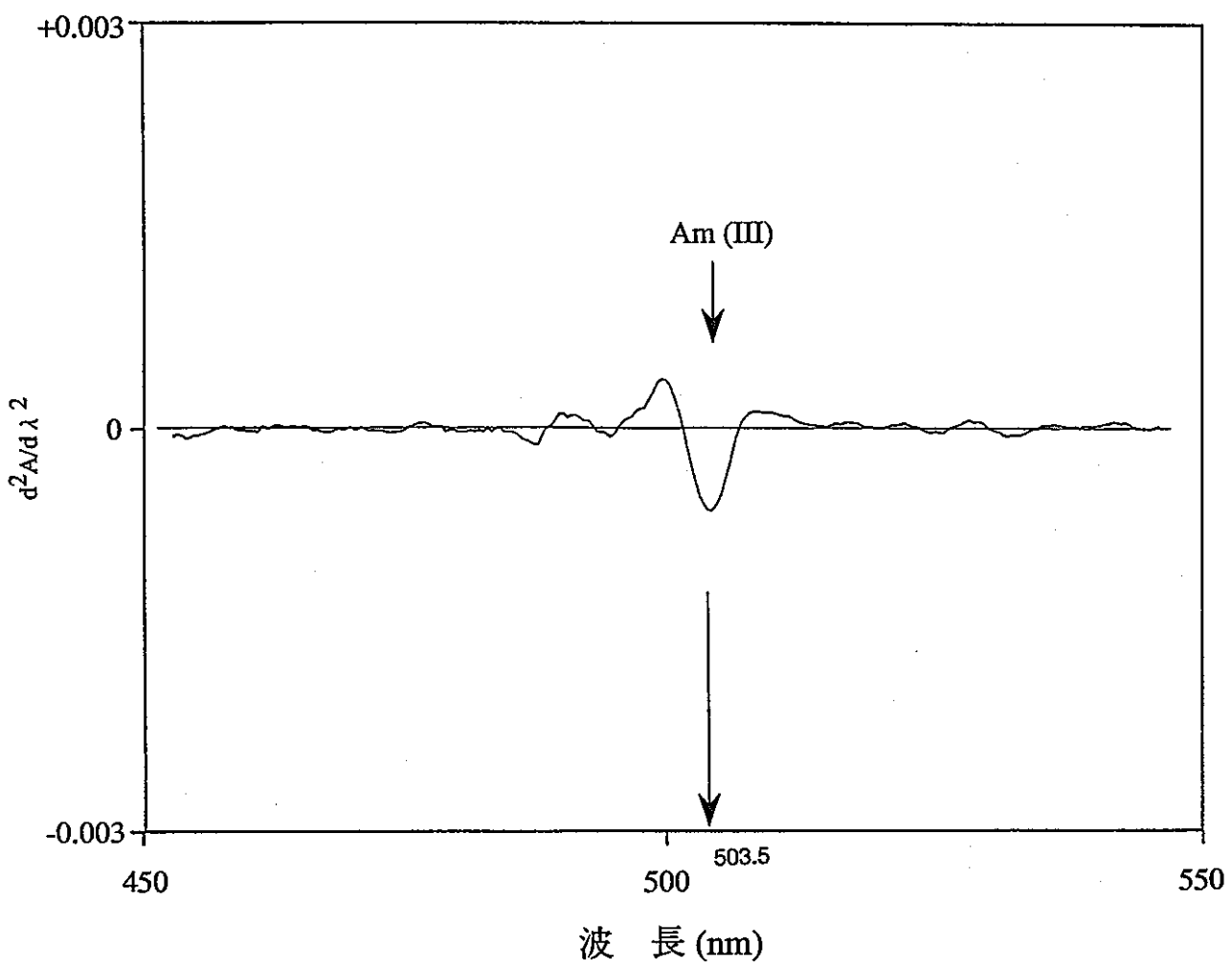


図-15 Am(III)の2次微分スペクトル
Am濃度：5.8mg/l、1M HNO₃

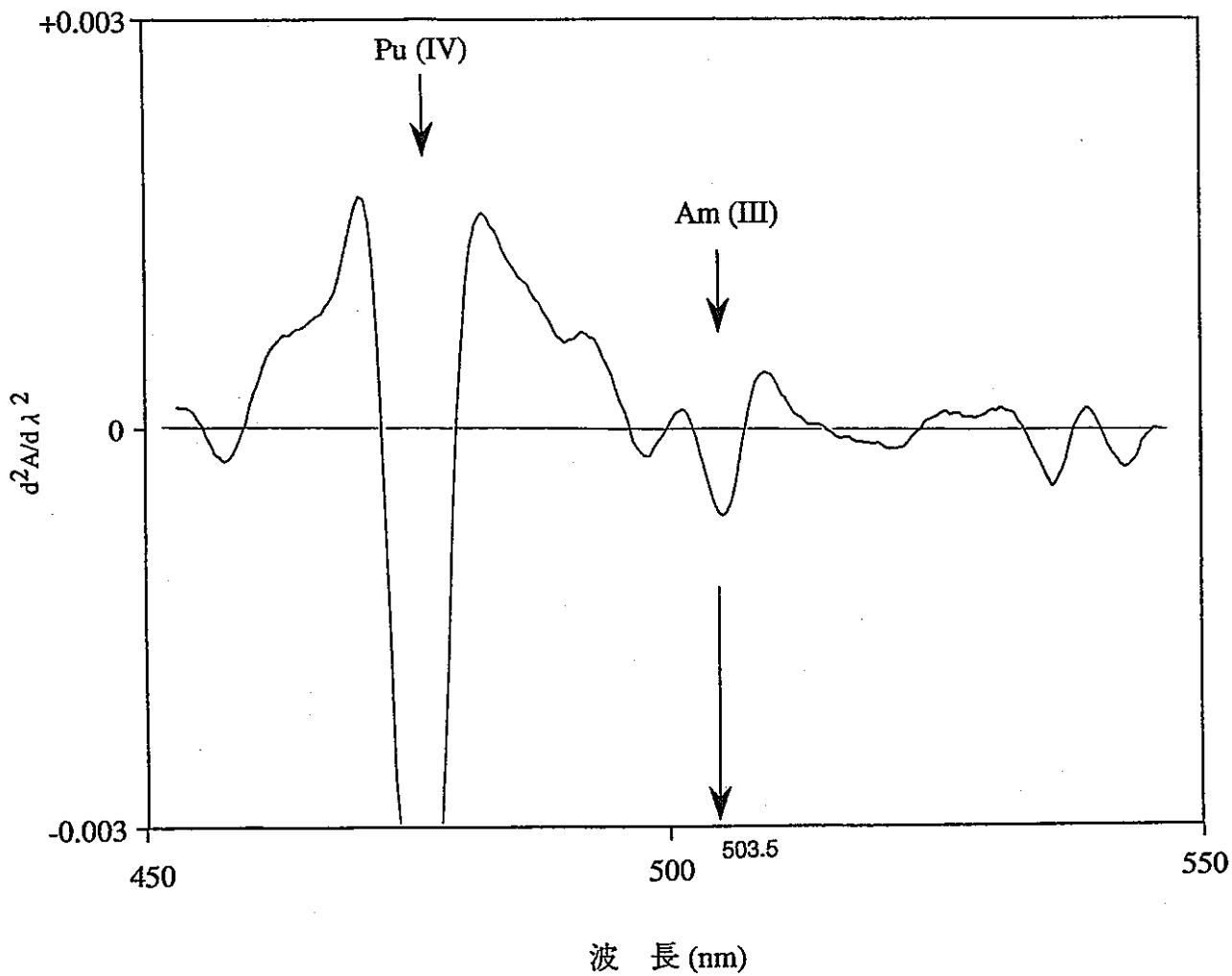


図-16 Pu、Am共存下の2次微分スペクトル
Am濃度：5.8mg/l、Pu濃度：170mg/l、
1M HNO₃

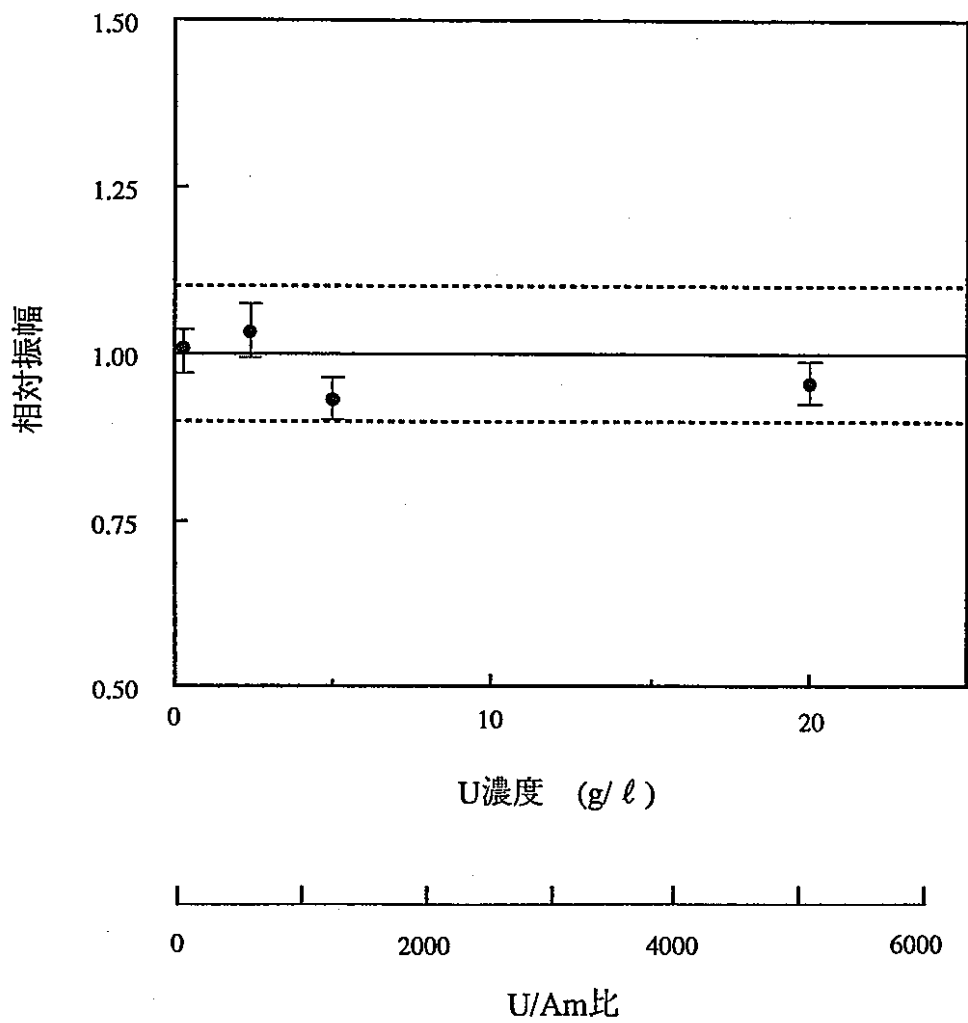


図-17 Am(III)の2次微分振幅に与えるUの影響
[Am(III)] = 3.9mg/l , (n=3)

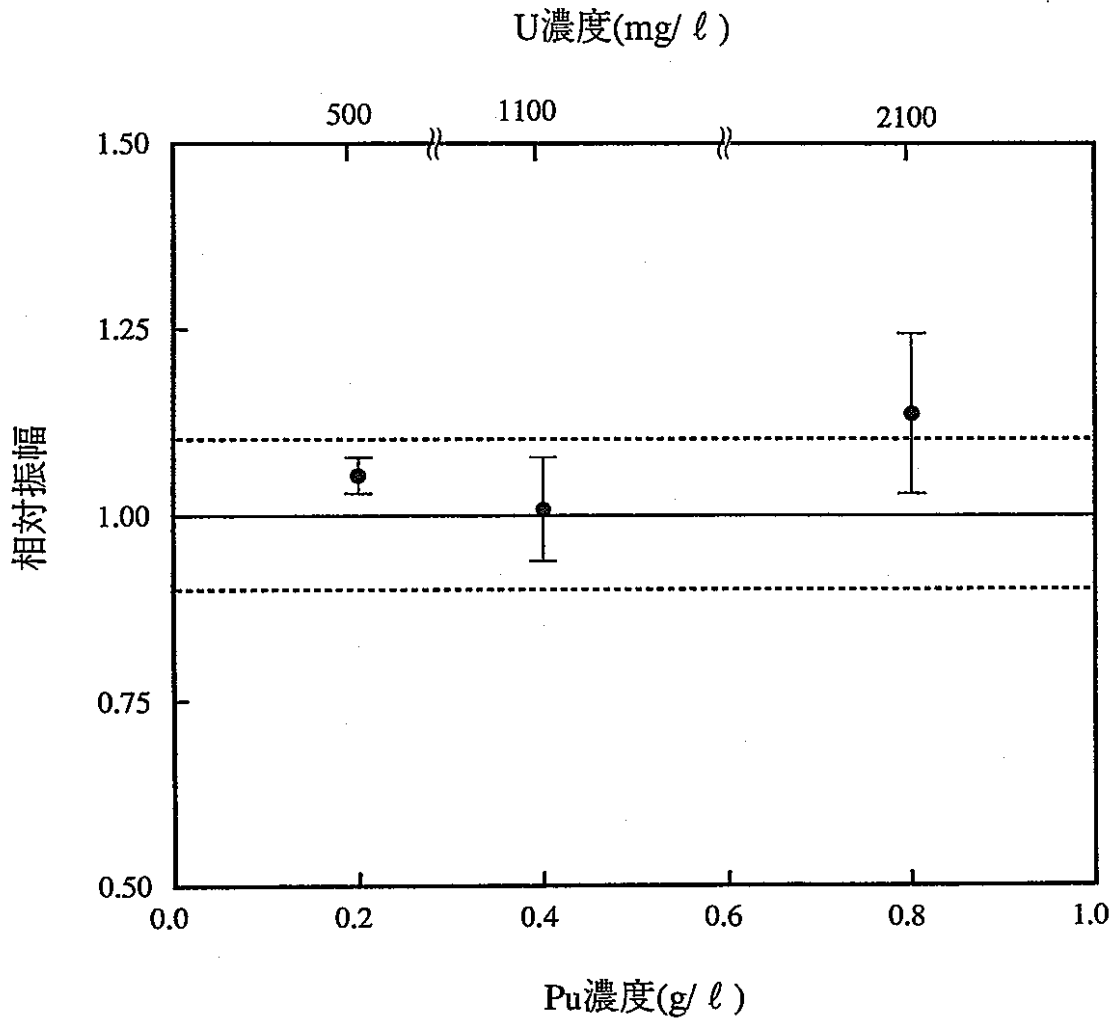


図-18 Am(III)の2次微分振幅に与えるPu,U共存の影響

[Am(III)]: 5.8mg/l, (n=3)

表-1 Pu共存の影響

No.	Pu(IV)濃度 (mg/ℓ)	Am(III)定量値 (mg/ℓ)	RSD (%)
1	-	5.83±0.12	2.00
2	170	5.95±0.14	2.34
3	510	5.77±0.09	1.61
4	800	6.13±0.12	1.96
5	1600	6.19±0.23	3.71
6	4000	7.21±0.24	3.33

試験溶液の²⁴¹Am濃度は、5.8mg/ℓである。RSD: 相対標準偏差 (n=3)。

表-2 U共存の影響

No.	U(VI)濃度 (mg/ℓ)	Am(III)定量値 (mg/ℓ)	RSD (%)
1	240	3.93±0.12	3.05
2	2400	4.03±0.15	3.72
3	5000	3.63±0.12	3.30
4	20000	3.73±0.12	3.21

試験溶液の²⁴¹Am濃度は3.9mg/ℓである。RSD: 相対標準偏差 (n=3)。

表-3 Pu, U共存の影響

No.	Pu(IV)濃度 (mg/ℓ)	U(IV)濃度 (mg/ℓ)	Am(III)定量値 (mg/ℓ)	RSD (%)
1	200	500	6.06±0.12	1.98
2	400	1100	5.80±0.40	6.90
3	800	2100	6.60±0.66	9.93

試験溶液の²⁴¹Am濃度は5.8mg/ℓである。RSD: 相対標準偏差 (n=3)。

表-4 実試料におけるAm分析結果

分析法	試料	Am含有率 (%)	RSD (%)
αスペクトル法	FMS	4.03 ± 0.12*	3.00
	MGP	4.03 ± 0.08*	2.06
微分スペクトル法	FMS	4.16 ± 0.02**	0.51
	MGP	4.36 ± 0.10**	2.18

RSD: 相対標準偏差、*n=3、**n=5。