PNC TN8410 96-266

多成分自動分析システムの開発(II)

― 電位差滴定法自動分析装置の開発 ―

1996年5月

動力炉・核燃料開発事業団
東　海　事　業　所

複製又はこの資料の入手については，下記にお問い合わせ下さい。
〒319－11　茨城県那珂郡東海村大字村松４－３３
動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所　技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to:Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

PNC TN8410 96-266
１９９６年５月

多成分自動分析システムの開発（Ⅱ）
－電位差滴定法自動分析装置の開発－

稲田　聡*，鈴木　弘之*，
鴨志田政之**，神長　一博*，
庄司　和弘*，池田　久*，
久野　祐輔*

要　旨

〔目　的〕

再処理工場における工程管理分析業務の高度化等を目的に，ロボット操作による多種にわたる分析操作の自動化を図る。

〔概　要〕

東海再処理工場・分析所では，分析操作の自動化に向けて，分析頻度的に最も高いウラン，プルトニウム，酸および放射能濃度等を自動で，同時に測定できる分析システムの開発（多成分自動分析システムの開発という。）を１９９３年より進めている。

本開発は，工程管理分析の高度化，作業効率の向上，個人差による分析値の誤差減少，被ばくの低減化などを目的に，高性能ロボットによる分析操作の自動化を行うものである。具体的には，工程管理分析のうち，６～７割を占めると考えられる吸光光度法分析，電位差滴定法分析，放射能法分析を各々，自動化すると共に，複合的に組み合わせることにより分析の総合ネットワーク化を図り，多種目の分析を自動で且つ効率良く行うことができるものである。

開発計画としては，第一ステップとして実験台系分析室用の自動分析装置（吸光光度法自動分析装置，電位差滴定法自動分析装置，放射能法自動分析装置）を開発する。次に，その基礎データを基にグローブボックス系分析室用の自動分析装置を開発し，最終的には，セル系分析室用の分析を自動化する予定である。

＊　再処理工場　工務部　分析課
＊＊常陽産業株式会社

本報告は，上記第一ステップのうち，実験台系分析室で処理しているウラン，ヒドラジン，酸，アルカリ濃度等の電位差滴定法分析作業を高性能ロボットを用いて自動で分析ができる装置（電位差滴定法自動分析装置）の開発成果を述べたものである。

主な成果は次のとおりである。

(1) これまで多大な労力を要していた電位差滴定法の分析作業について自動化が図れた。これにより，これまで作業員が行っていた試料の採取，定量，滴定ビーカーのセット等の分析操作が省略でき、分析作業の省力化が図られた。
（再処理工場９５－２キャンペーンにおいて，定常的に使用できることを確認した。）

(2) 将来のグローブボックス内への自動分析システムの設置の検討を含め，電位差滴定法の自動化に必要な自動処理機器等をユニット化し，小型化を図った。

(3) データ処理装置の分析条件登録ソフトプログラムの効率化を図った結果，測定中であっても分析条件の登録変更や追加，削除を容易に設定できるなど，緊急性を要する分析作業にも十分対応可能なシステムとした。

(4) ロボットの操作上生じる無駄な操作や，作業工程上の待ち時間に関し，マルチタスク手法を導入した結果により，同時に複数の作業（洗浄，測定，試料採取等）を並行してこなすことが可能となり，分析時間の短縮を図ることができた。

(5) 本装置による分析誤差は５％以下であり，良好な結果が得られることを確認した。

目　　次

1．はじめに …… 1

2．多成分自動分析システムの概要 …… 3

3．電位差滴定法自動分析装置の概要 …… 5
3.1　システム概要 …… 5
3.2　各機器の概要 …… 8
(1)　高性能ロボットアーム部 …… 8
(2)　試料瓶装着ユニット …… 9
(3)　ビーカーホルダーユニット …… 10
(4)　試料採取ユニット …… 11
(5)　抽出ユニット …… 12
(6)　試薬添加ユニットおよびリニアルモーションシステム …… 13
(7)　データ処理部 …… 14

4．試験および結果 …… 16
4.1　試料採取の精度，再現性の確認 …… 16
4.2　硝酸標準溶液を用いての分析精度の確認 …… 17
4.3　水酸化ナトリウム・炭酸ナトリウム混合溶液を用いての分析精度の確認 …… 21
4.4　ＴＢＰ標準溶液を用いての分析検討 …… 26
4.4.1　抽出時間および放置時間の検討 …… 26
4.4.2　分析精度の確認 …… 30
4.5　ヒドラジン標準溶液を用いての分析精度の確認 …… 34
4.6　ウラン標準溶液を用いての分析精度の確認 …… 36
4.7　硝酸ウラニル中の酸分析検討 …… 38
4.7.1　分析精度の確認 …… 38
4.7.2　実試料を用いての分析検討 …… 40
4.7.2.1　試薬調整系硝酸ウラニルを用いての酸の分析検討 …… 40
4.7.2.2　脱硝工程から依頼される硝酸ウラニルを用いての酸の分析検討 …… 40
4.8　硝酸ウラナス中の酸分析検討 …… 41
4.8.1　分析精度の確認 …… 41
4.8.2　実試料を用いての分析検討 …… 42
4.9　各標準溶液での日間変動の確認 …… 43
4.10　ビーカーの洗浄効果の確認 …… 46
4.10．1　硝酸溶液を用いての洗浄効果の確認 …… 46
4.10．2　アルカリ溶液を用いての洗浄効果の確認 …… 46

4.10.3　ウラン溶液を用いての洗浄効果の確認 …… 46
5.　自動分析の操作 …… 47
5.1　本装置の起動方法 …… 47
5.2　システム設定方法 …… 47
5.3　システムの作動点検方法 …… 51
5.4　ＰＨキャリブレーション …… 54
5.5　自動分析の操作方法 …… 55
5.6　その他の操作方法 …… 57
5.7　分析操作フロー …… 58
5.7.1　酸の分析法 …… 58
5.7.2　硫酸アンモニウム添加酸分析法 …… 59
5.7.3　シュウ酸ナトリウム添加酸分析法 …… 60
5.7.4　ＴＢＰ分析法 …… 61
5.7.5　硫酸アンモニウム添加ＴＢＰ分析法 …… 62
5.7.6　硫酸アンモニウム及び過酸化水素添加ウラン・酸同時分析法 …… 63
5.7.7　酸・ヒドラジン同時分析法 …… 64
5.7.8　アルカリ分析法 …… 65

6．考　察 …… 66

7．まとめ …… 66

8．今後の予定 …… 67

9．参考文献 …… 67

図，表目次

図－１　再処理工場における工程分析体系図 …… 1
図－２　工程管理分析の概要 …… 2
図－３　多成分自動分析システムの開発計画 …… 2
図－４　多成分自動分析システムの構成図 …… 4
図－５　電位差滴定法自動分析装置の概略図 …… 5
図－６　電位差滴定法自動分析装置の流路図 …… 6
図－７　電位差滴定法自動分析装置の外観 …… 7
図－８　高性能ロボットアーム部 …… 8
図－９　試料瓶装着ラック …… 9
図－１０　ビーカーホルダーユニット …… １０
図－１１　試料採取ユニット …… １１
図－１２　抽出ユニット …… １２
図－１３　試薬添加ユニット …… １３
図－１４　リニアルモーションシステム …… １３
図－１５　データ処理部 …… １５
図－１６　ＴＢＰの抽出時間及び放置時間変化によるＴＢＰの濃度変化 …… ２９
図－１７　測定日の変化と濃度の関係（硝酸溶液） …… ４３
図－１８　測定日の変化と濃度の関係（アルカリ溶液） …… ４４
図－１９　測定日の変化と濃度の関係（酸・ヒドラジン溶液） …… ４５
図－２０　メインメニュー画面 …… ４８
図－２１　システム設定項目画面 …… ４８
図－２２　採取・洗浄等設定画面 …… ４８
図－２３　添加条件設定画面 …… ４９
図－２４　ドジマット設定画面 …… ４９
図－２５　滴定液パラメータ設定画面 …… ４９
図－２６　滴定液ファクター設定画面 …… ５０
図－２７　システム作動点検項目画面 …… ５１
図－２８　ドジマット吐出画面 …… ５２
図－２９　電極移動画面 …… ５２
図－３０　各種洗浄画面 …… ５２
図－３１　ビーカー液排出画面 …… ５３
図－３２　ＰＨ７校正画面 …… ５４
図－３３　ＰＨ４，９，１０　校正画面 …… ５４
図－３４　分析作業画面 …… ５５
図－３５　酸分析法の分析フロー …… ５８
図－３６　硫酸アンモニウム添加酸分析法の分析フロー …… ５９

図－３７　シュウ酸ナトリウム添加酸分析法の分析フロー …… ６０
図－３８　ＴＢＰ分析法の分析フロー …… ６１
図－３９　硫酸アンモニウム添加ＴＢＰ分析法の分析フロー …… ６２
図－４０　硫酸アンモニウム及び過酸化水素添加ウラン・酸同時分析法の分析フロー …… ６３
図－４１　酸・ヒドラジン同時分析法の分析フロー …… ６４
図－４１　アルカリ分析法の分析フロー …… ６５

表－１　高性能ロボットの仕様 …… ８
表－２　試料採取の精度，再現性 …… １６
表－３　０．１０N硝酸溶液測定結果 …… １８
表－４　０．５５N硝酸溶液測定結果 …… １８
表－５　０．９５N硝酸溶液測定結果 …… １９
表－６　２．６５N硝酸溶液測定結果 …… １９
表－７　４．９５N硝酸溶液測定結果 …… ２０
表－８　１０．３N硝酸溶液測定結果 …… ２０
表－９　０．１０N水酸化ナトリウム・０．５３N炭酸ナトリウム混合溶液測定結果 …… ２２
表－１０　０．４７N水酸化ナトリウム・０．４５N炭酸ナトリウム混合溶液測定結果 …… ２３
表－１１　１．０２N水酸化ナトリウム・０．６０N炭酸ナトリウム混合溶液測定結果 …… ２４
表－１２　３．３０N水酸化ナトリウム・０．６５N炭酸ナトリウム混合溶液測定結果 …… ２５
表－１３　抽出時間１分での放置時間変化によるＴＢＰ（３１％）溶液測定結果 …… ２６
表－１４　抽出時間３分での放置時間変化によるＴＢＰ（３１％）溶液測定結果 …… ２７
表－１５　抽出時間５分での放置時間変化によるＴＢＰ（３１％）溶液測定結果 …… ２８
表－１６　抽出時間１０分での放置時間変化によるＴＢＰ（３１％）溶液測定結果 …… ２９
表－１７　５．５％ＴＢＰ溶液溶液測定結果 …… ３０
表－１８　１０．０％ＴＢＰ溶液溶液測定結果 …… ３１
表－１９　１５．０％ＴＢＰ溶液溶液測定結果 …… ３１
表－２０　２１．０％ＴＢＰ溶液溶液測定結果 …… ３２
表－２１　２６．０％ＴＢＰ溶液溶液測定結果 …… ３２
表－２２　３２．０％ＴＢＰ溶液溶液測定結果 …… ３３
表－２３　硝酸０．２２・ヒドラジン３．５ｇ／ℓ混合溶液測定結果 …… ３４
表－２４　硝酸０．２２・ヒドラジン７．３ｇ／ℓ混合溶液測定結果 …… ３５
表－２５　４６．９ｇ／ℓウラン溶液測定結果 …… ３６
表－２６　１８３ｇ／ℓウラン溶液測定結果 …… ３７
表－２７　ウラン１８３ｇ／ℓ溶液中の酸２．６３N測定結果 …… ３８
表－２８　ウラン４６．９ｇ／ℓ溶液中の酸１．６５N測定結果 …… ３９
表－２９　試薬調整系硝酸ウラニル中の酸分析結果 …… ４０
表－３０　脱硝工程から依頼される硝酸ウラニル中の酸分析結果 …… ４０

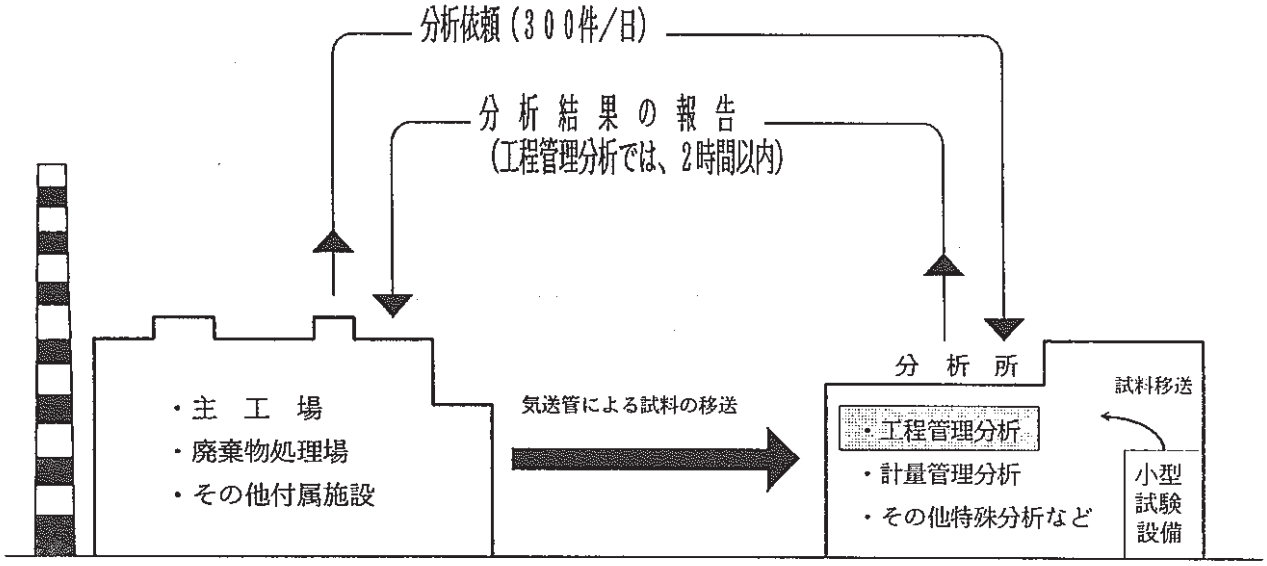
表－３１　ウラン１２４．９ｇ／ℓ溶液中の酸２．０５Ｎ測定結果 …… ４１
表－３２　試薬調整系硝酸ウラナス中の酸分析結果 …… ４２
表－３３　日間変動時の硝酸溶液１．０５Ｎ測定結果 …… ４３
表－３４　日間変動時の水酸化ナトリウム１．０１Ｎ・炭酸ナトリウム０．６５Ｎ混合溶液
　　測定結果 …… ４４
表－３５　日間変動時の硝酸０．２２Ｎ・ヒドラジン４．１ｇ／ℓ混合溶液測定結果 …… ４５
表－３６　分析進捗状況のコマンド概要 …… ５６
表－３７　特殊設定パラメータ …… ５７

1. はじめに

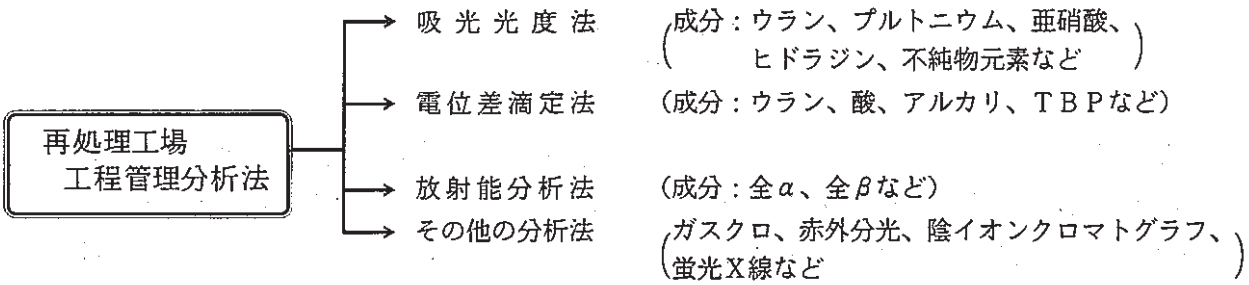
再処理工場における工程管理分析作業は，その関連施設（主工場，廃棄物処理場，小型試験設備およびその他付属施設）の運転管理を目的にウラン，プルトニウム，酸，放射能濃度分析等多種の項目について行われており，分析依頼件数は，１日当たり約３００件に及んでいる（図－１参照）。さらに，新設される付帯開発施設への対応を含め，分析依頼件数は年々増加している。

これら工程管理に必要な分析は，分析試料の濃度，成分，放射能強度等の違いにより，実験台系分析室，グローブボックス系分析室，しゃへいセル系分析室の各分析室に試料を振り分けて行っている。本分析作業は，運転管理の目的から，特に，迅速性を要求されるものが多く，業務を円滑に遂行するために多大なマンパワー（約５０人）を費やしているのが現状である。このため，作業効率の向上，個人差による分析誤差の減少，作業員の被ばくの低減化を目的に分析操作の自動化を図っている。

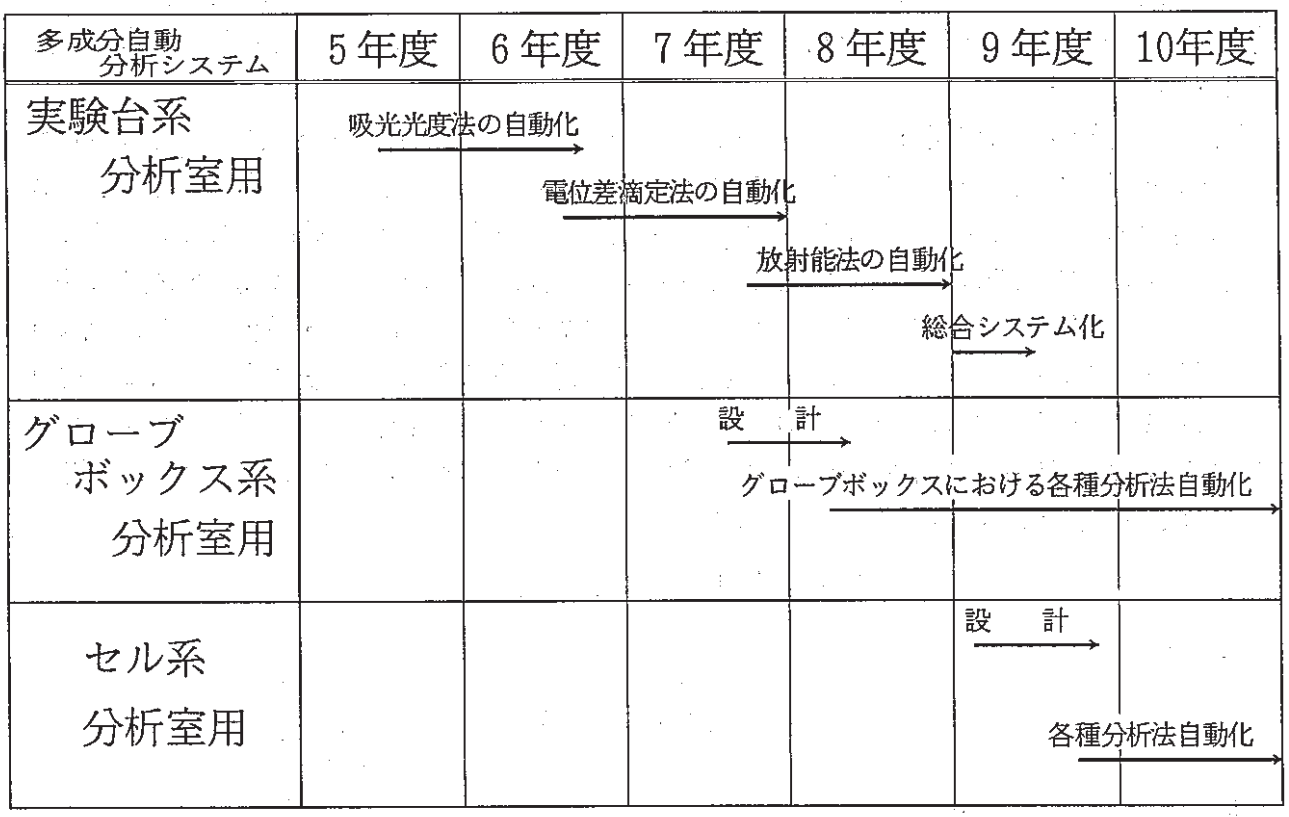
現在，工程管理分析に使用している分析法（図－２参照）としては，吸光光度法，電位差滴定法，放射能分析が主であり，全分析作業の６～７割を占めていることから，これらの分析法を対象に高性能ロボットによる分析操作の自動化（多成分自動分析システムの開発と呼ぶ。）を行うこととした。本システムの開発計画（図－３参照）は，先に，実験台系分析室用の多成分自動分析システムの開発を行い，次いで，グローブボックス系分析室の多成分自動分析システムの開発へと移行することにしている。これらの開発により，再処理工場における分析業務の大幅な省力化が期待できる。実験台系分析室用多成分自動分析システムは，吸光光度法自動分析装置，電位差滴定法自動分析装置，放射能法自動分析装置から構成されるが，本報告は，このうちの，電位差滴定法自動分析装置の開発成果についてまとめたものである。



図－１　再処理工場における工程分析体系図



図－２　工程管理分析の概要



図－３　多成分自動分析システムの開発計画

2．多成分自動分析システムの概要

多成分自動分析システムは，吸光光度法，電位差滴定法，放射能分析法からなる各種自動分析装置で構成される。（図－4参照）メインコンピュータでは，分析依頼の登録および分析結果の表示，サブコンピュータでは，機器の制御や作業指示等を行う。

以下に，分析依頼試料の受付から，試料の採取，試料の前処理ならびに測定，データ処理までの概略を記載する。

(1) 分析依頼試料の受付処理

分析依頼された試料瓶の蓋（ゴム製）を手動で外し，試料瓶装着ラックの所定位置へセットした後，試料瓶セット位置№，分析成分名，伝票番号，サンプリングユニット名，試料採取量，測定回数をメインコンピュータへ入力する。

この分析依頼の入力情報を基に，分析条件ファイルの検索を行い，対応する分析手法が自動で選択され，それぞれのサブコンピュータに情報をメインコンピュータから送信する。なお，緊急に分析を要する場合の割り込み登録や分析の削除，変更が分析作業中でも可能である。

(2) 試料の前処理

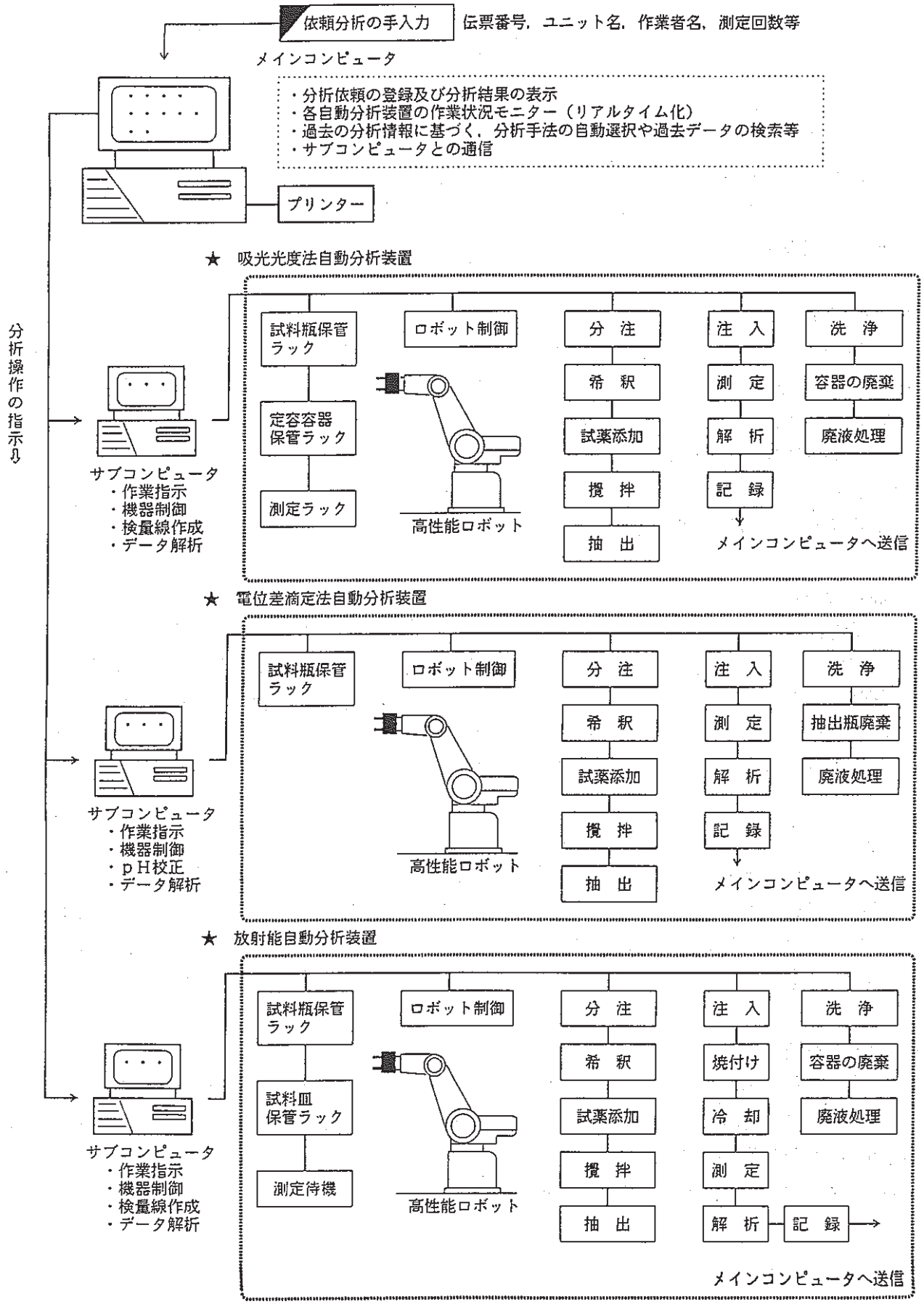
分析登録された試料は，分析装置ごとのサブコンピュータの操作指令に基づき，分注，試薬添加，希釈，攪拌，抽出，焼付け等の分析に必要な前処理操作が行われた後，各分析装置の測定部へ搬送される。高性能ロボットは，測定に使用する定容容器，抽出操作に使用する抽出容器，試料採取に使用するサンプリングニードル等の搬送を主に行い，所定の前処理操作自体は，専用のユニット（分注，試薬添加，希釈，攪拌等）で行う。

(3) 測定

前処理された測定試料は，各分析装置の測定部へ注入・搬送され，自動で測定を行う。この測定部は，測定終了後，直ちにアルコールおよび純水で洗浄され，常にクリーンな状態で維持される。また，分析装置本体については，ルーチン分析業務に要求される機能（安定性，分解能，精度等）を考慮し，長期の連続使用にも十分に耐えられるような機種を選択するものである。

(4) データ処理

各分析装置の測定データは，各分析装置ごとのサブコンピュータで即時解析された後，メインコンピュータへ送信される。メインコンピュータのＣＲＴ画面には，分析成分ごとの分析値や滴定曲線などのグラフの情報がリヤルタイムで表示される。また，得られた分析結果については，専用のプリンターで自動的に印字される。



図－4　多成分自動分析システムの構成図

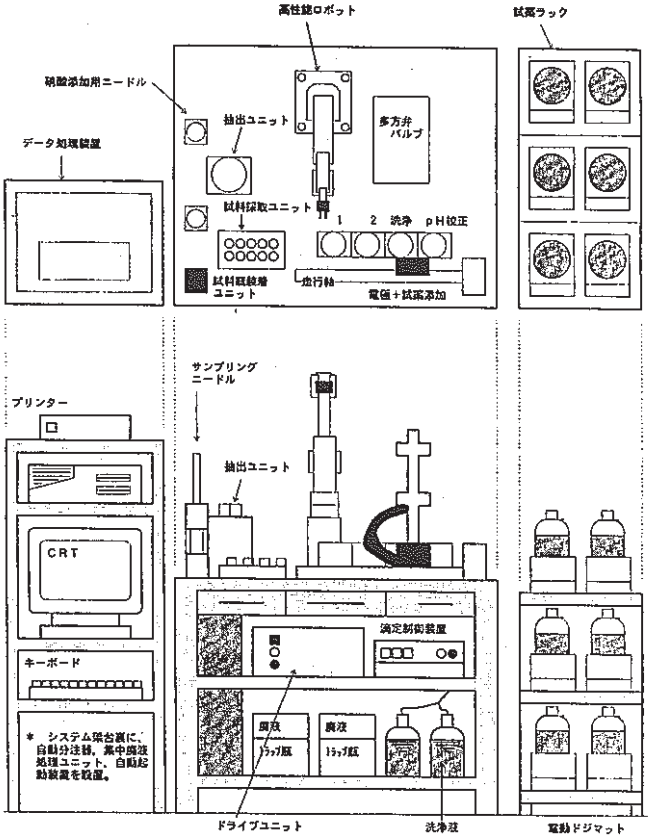
3．電位差滴定法自動分析装置の概要

3．1　システム概要

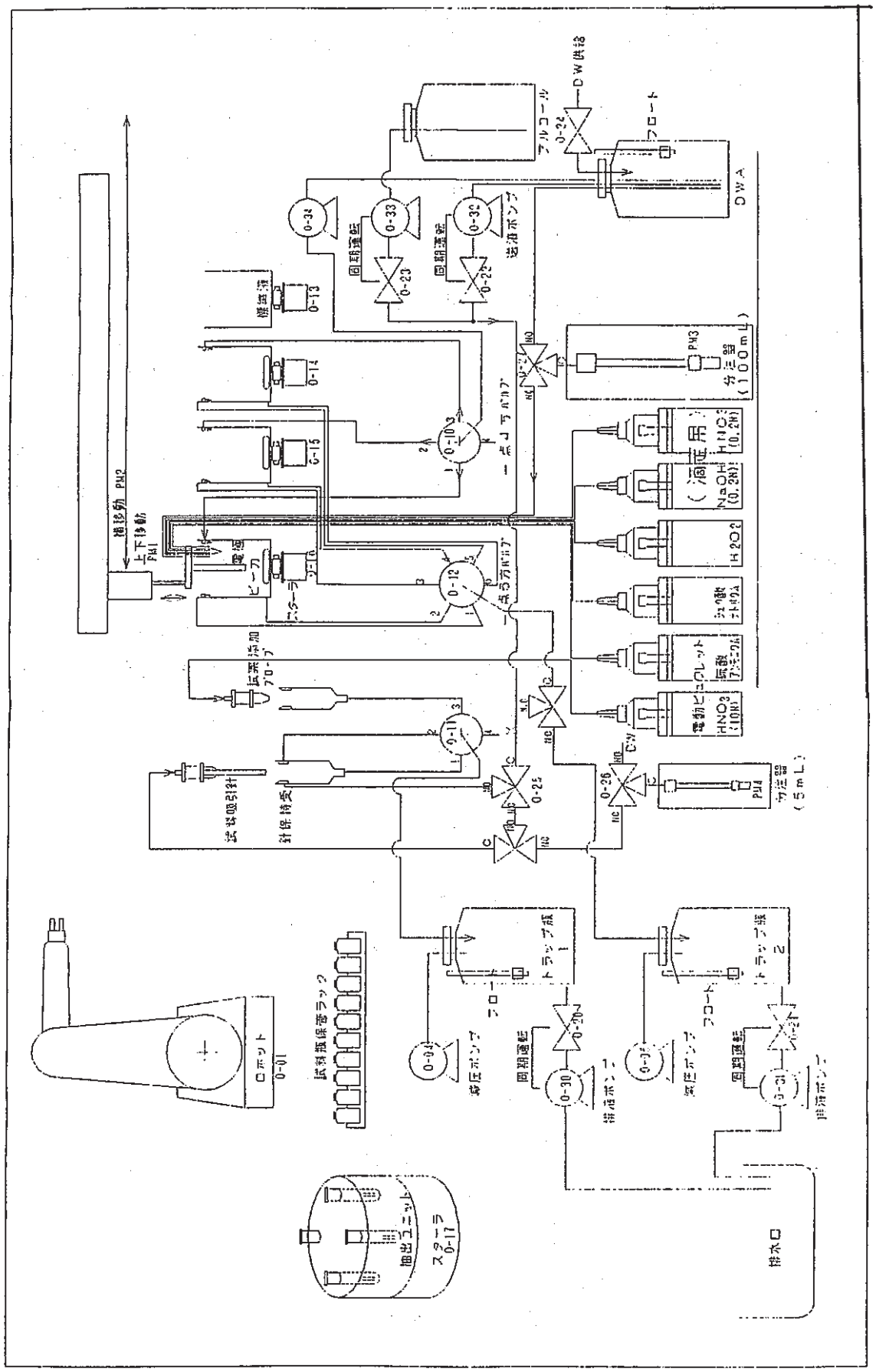
本装置は，酸，アルカリ，ウラン濃度等を自動で分析することを可能にしたものであり，酸分析法，硫酸アンモニウム添加酸分析法，シュウ酸ナトリウム添加酸分析法，ＴＢＰ分析法，硫酸アンモニウム添加ＴＢＰ分析法，ウラン・酸同時分析法，酸・ヒドラジン同時分析法，アルカリ濃度分析法の計８種類の分析方法が選択できるシステムになっており，分析方法を選択し，分析試料のユニット番号，試料採取量，分析回数等，必要な条件をデータ処理装置に入力し，実行するとロボットが作動し，試料採取用ノズルを摑み試料瓶装着ユニットに移動し，目的の試料瓶より試料を採取する。試料採取終了後，試料採取用ノズルがビーカーホルダーユニットに移動しビーカー内に試料を添加する。試料添加終了後，試薬添加ユニットより試薬及び水がビーカー内に供給される。ビーカー内に試料，試薬等の供給が終了すると，リニアモーションシステムが作動し，滴定電極が目的のビーカーまで移動する。滴定電極が移動終了後，電位差滴定装置本体が作動し，分析を開始する。分析終了後は，廃液処理系により自動的にビーカー内の液の廃棄及びビーカーの洗浄が行える構造となっている。

自動分析の登録件数としては，試薬類の補充を行えば，一度に最大５０件×測定回数４回の計２００回の連続分析が可能である。

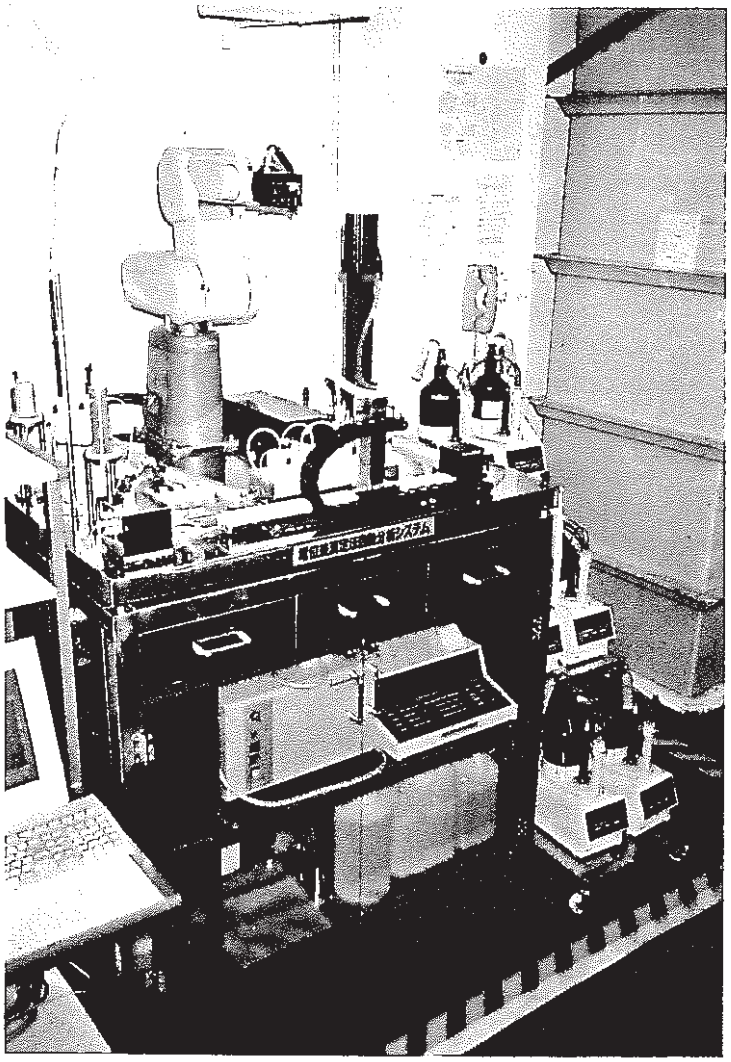
システムの機器構成は，全ての機器の集中管理制御および分析データ解析を併せたデータ処理部と高性能ロボット，測定部である電位差滴定装置，その他廃液処理系を設置した本体部，分析に必要な試薬の保管や添加を主に行う試薬添加部の３つに分けられる。（図－５，６，７参照）



図－５　電位差滴定法自動分析装置の概略図



図－6　電位差滴定法自動分析装置の流路図



図－7　電位差滴定法自動分析装置の外観

3．2　各機器の概要

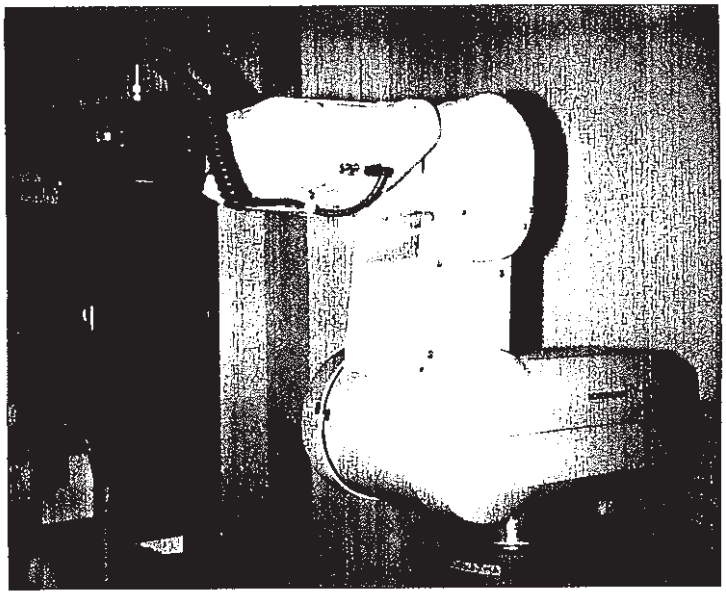
(1) 高性能ロボットアーム部

本装置に設置した高性能ロボットは，三菱電機製産業用ロボット（商品名ムーブマスターＥＸ・Ｍ1形）であり，全軸ＤＣサーボモータを使った5軸多関節形ロボットが，コンピュータにて遠隔制御されるというものである。（表－１参照）。

コンピュータにて制御された高性能ロボットは，主にサンプリングニードルの搬送用として用いるものであり，指定された試料瓶の採取位置（№1～１０），サンプリングニードルの固定位置，ビーカーへの試料添加位置（Ｎｏ１，２）を覚え込ませ，コンピュータからの作業指示で指定された位置へ動作するようにした。

表－１　高性能ロボットの仕様

１．構　　造	垂直多関節形
２．動作自由度	５（ハンド開閉を含まず）
３．駆動方式	ＤＣサーボモータ
４．腕の長さ	２５０＋１６０mm
５．動作範囲	ウエスト：　３００°（１２０°／s） ショルダ：　１３０°（７２°／s） エルボ　：　１１０°（１０９°／s） リスト・ピッチ：　±９０°（１００°／s） リスト・ロール：　±１８０°（１６３°／s） グリップ　　：　６０mm
６．合成最大速度	１０００mm／s
７．位置繰返し精度	±0.3mm
８．原点位置検出	リミットスイッチ，エンコーダ
９．本体重量	約２０kg



図－８　高性能ロボットアーム部

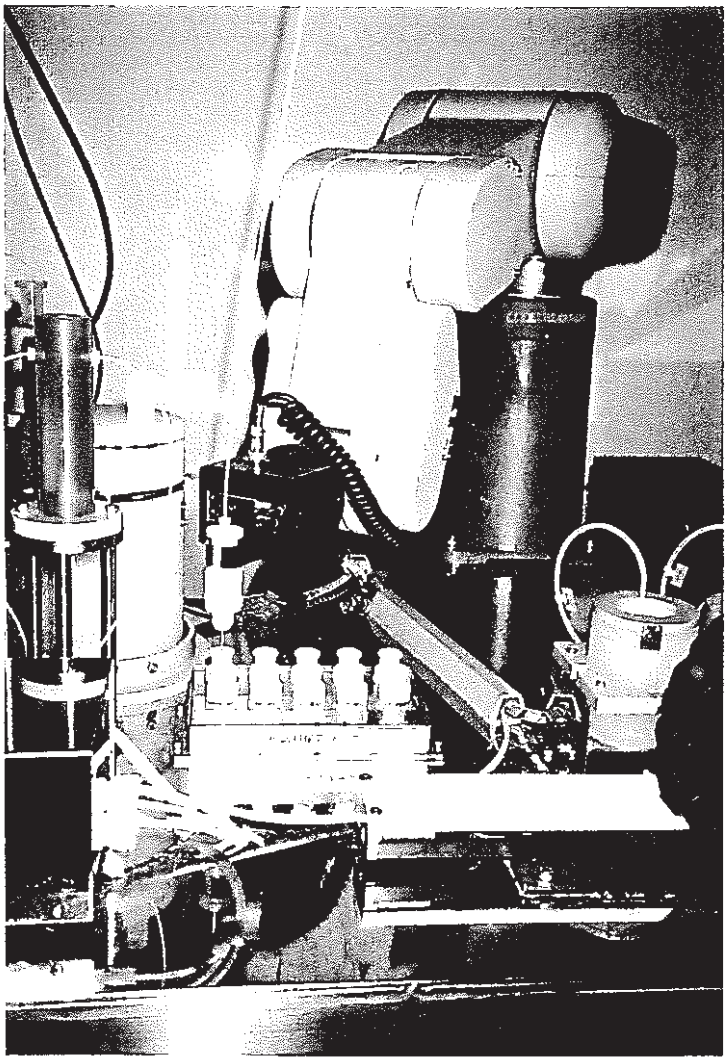
(2) 試料瓶装着ユニット

依頼分析に用いる試料瓶は，主工場・廃棄物処理場とも，そのほとんどが共通の試料瓶（ポリエチレン製：容量１０㎖）を用いる。

試料瓶装着ラックは，分析依頼された試料瓶を保管する専用のラック（図－９参照）であり，再処理工場における共通の試料瓶を取り扱うことが可能である。

機器構造としては，本体架台に固定している外容器（ステンレス製）と内容器（透明塩ビ製）の２重構造となっており，容器自体がウランなどで汚染した場合，容易に内容器を取り外し，容器の除染または交換ができる構造となっている。

取扱い方法は，分析依頼試料が，主工場・廃棄物処理場から気送管にて分析所へ移送された後，作業員が伝票番号と試料採取したサンプリングユニット名が分析依頼伝票と同一であることを確認する。その後，試料瓶のゴム栓を手で開封し，試料瓶装着ラックへセットするものである。（最大１０本セット可能）



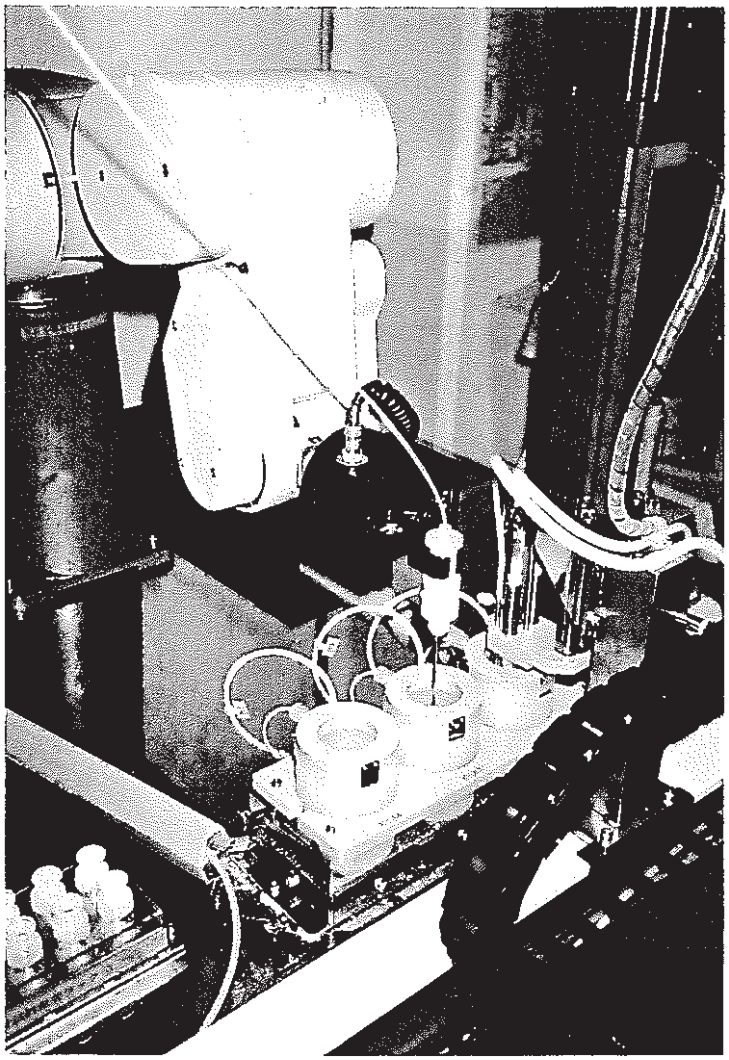
図－９　試料瓶装着ユニット

(3) ビーカーホルダーユニット

手作業における従来の分析操作（前処理操作）は，作業員が測定に必要な液量（0.1㎖～1㎖）をガラス製のビーカーに採取し，分析法毎の決められた試薬等を添加し，水で希釈して定容する。

本装置においては，高性能ロボットアームを用いて操作を行うため，手作業で用いたガラス製のビーカーの代わりに，固定式のテフロンビーカーを採用することにした。その理由は，高性能ロボットアームにおける電動爪先の構造上，曲面の多い容器では操作性が著しく劣り，試料の移送作業中にビーカーそのものが落下したり，他の機器との微妙な位置関係に悪影響を与える可能性があったためである。

本装置で用いるビーカーホルダーユニットは，連続で使用させることから，分析終了後，ビーカーの下部より，自動的にビーカー内の液が排出され，ビーカーに接続してある廃液ラインを通って流しに排出される。また，ビーカー上部に取付けてある水およびアルコールの供給ラインより，自動的に水およびアルコールが供給されビーカーを洗浄し，洗浄液はビーカーの下部より，自動的に排出されビーカーに接続してある廃液ラインを通って流しに排出される構造となっている。



図－１０　ビーカーホルダーユニット

(4) 試料採取ユニット

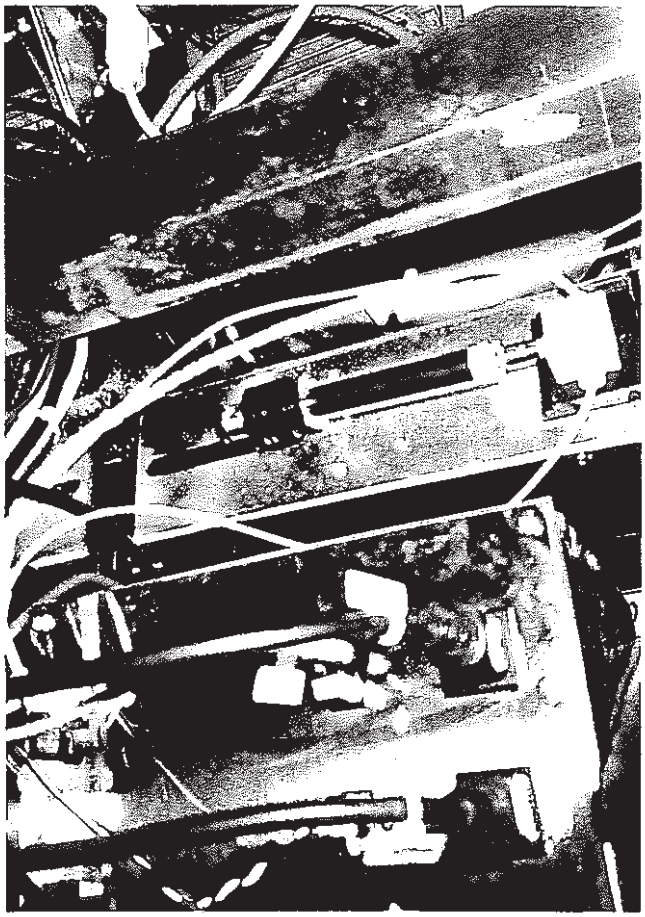
試料採取ユニットは，試料の採取作業を自動で行うものであり，自動分注器とその制御部，専用サンプリングニードルとその固定台で構成される。その心臓部である分注装置には，１本シリンジタイプ（ＭＡＸ１０㎖）の自動分注器（株式会社ニチリョー製作品：ＤＤＵ－５００Ⅱ）を採用した。

自動分注器は，通常の試料採取の他，洗浄モードなど用途に応じ，コンピュータ制御できる機器で，特に高い採取性能を有している。

また，自動分注器を用いて，分析作業（洗浄）に用いているアルコールとＤＷＡを三方弁で切り換えし，試料採取後に行うサンプリングラインの洗浄作業も自動で行うようにシステム化した（図－１１参照）。

専用サンプリングニードルについては，ステンレス製のニードル針を採用し，高性能ロボットアームで自在に扱うことのできる構造とした。また，その保持台については，専用サンプリングニードルの単なる保持台だけでなく，サンプリングニードルの外側（針の外面）および内側（針の内面）を試料採取後に自動で洗浄できる構造とし，分析試料からのコンタミネーション防止を図った。

機器取扱い方法は，コンピュータに任意の試料採取量（0.1～3.5㎖）を登録すれば，サンプリングラインの洗浄から試料採取，その後，再度，洗浄の工程を繰り返す流れになっている。



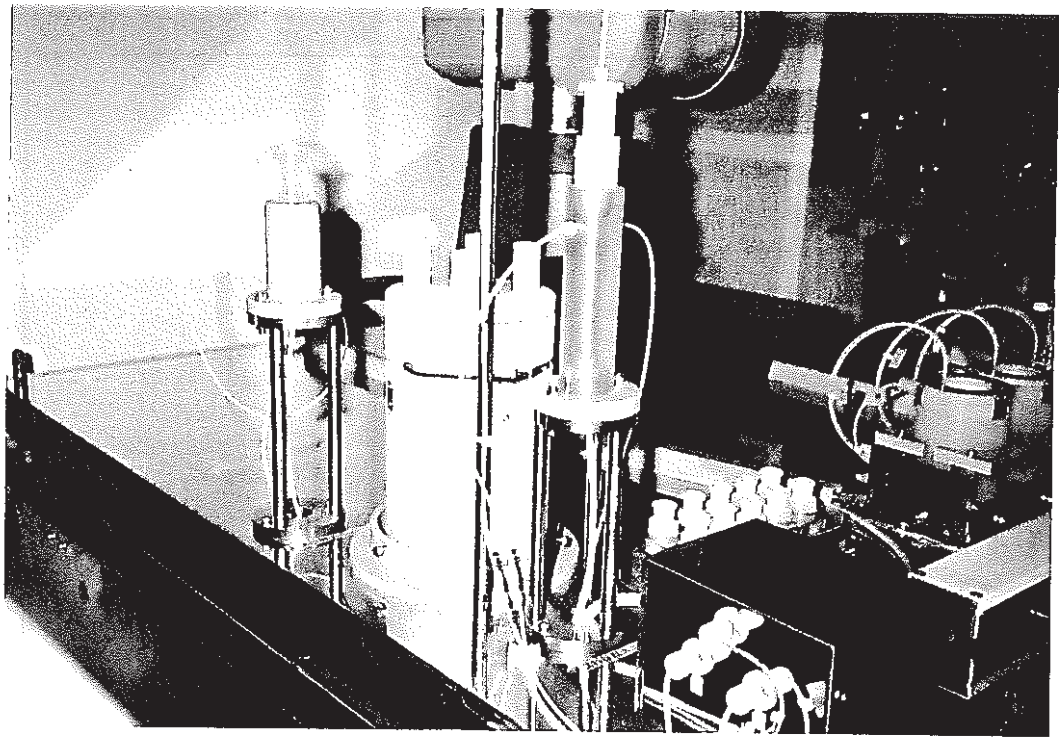
図－１１　試料採取ユニット

(5) 抽出ユニット

抽出ユニットとは，ＴＢＰ分析の際，抽出器に抽出容器をセットして，抽出容器に試料を採取し１０Ｎ硝酸を添加後，回転子を用いて自動的に攪拌するユニットである。

(図－１２参照)

機器の構造としては，抽出ユニット本体と制御部で構成されいる。抽出ユニット本体には，抽出容器のセット状態を検知するセンサーが設置されており，抽出容器が正しくセットされていないと次動作（試料採取，試薬添加）が作動しないようインターロックがかかっている。通常は，セットされた抽出容器に試料および試薬が自動的に添加され，添加が終了すると自動的に抽出操作が行えるものである。



図－１２　抽出ユニット

(6) 試薬添加ユニットおよびリニアルモーションシステム

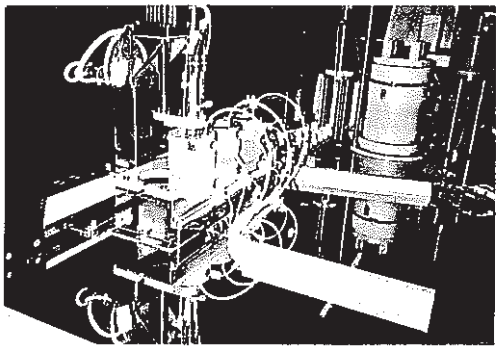
試薬添加ユニットは，酸，アルカリ，ウラン濃度等の８つの電位差滴定法分析作業に用いる試薬を添加するためのユニットである。（図－１３参照）

ウラン溶液中の酸濃度分析に用いる添加試薬としては，試料の形態により，硫酸アンモニウム溶液およびシュウ酸ナトリウム溶液を用いる。ＴＢＰ分析に用いる添加試薬としては，１０Ｎ硝酸溶液および試料の形態により，硫酸アンモニウム溶液を用いる。ウラン・酸同時分析に用いる添加試薬としては，硫酸アンモニウム溶液および過酸化水素溶液を用いる。その他，定容用の水及び滴定に用いる硝酸標準溶液（０．２Ｎ），水酸化ナトリウム標準溶液（０．２Ｎ）があり，これらの試薬を自動でビーカー内に添加するものである。

リニアルモーションシステムは，滴定電極および試薬添加ラインが接続されており，電極洗浄用ビーカー内に滴定電極を設置した状態になっており，分析作業時は，コンピュータ制御により，リニアルモーションシステムが目的のビーカーまで移動するようになっている。（図－１４参照）

機器構造は，各試薬を供給するための電動ドジマットが設置されている試薬添加ユニットと各々の試薬の添加口および滴定電極が設置されているリニアルモーションシステムに分かれている。尚，添加する試薬については，試薬添加口からの試薬の液だれを防止するため試薬添加後に0.2㎖のエアーを自動吸引し，液だれを極力，防止することにした。

図－１３　試薬添加ユニット



図－１４　リニアルモーションシステム

(7) データ処理部

データ処理部は，自動分析操作の登録や作業指示，高性能ロボット，各前処理ユニットの管理を総合的に行うパーソナルコンピュータ（日本電気株式会社製：ＰＣ－９８シリーズ）と分析結果を自動印字するプリンターから構成されている（図－１５参照）。

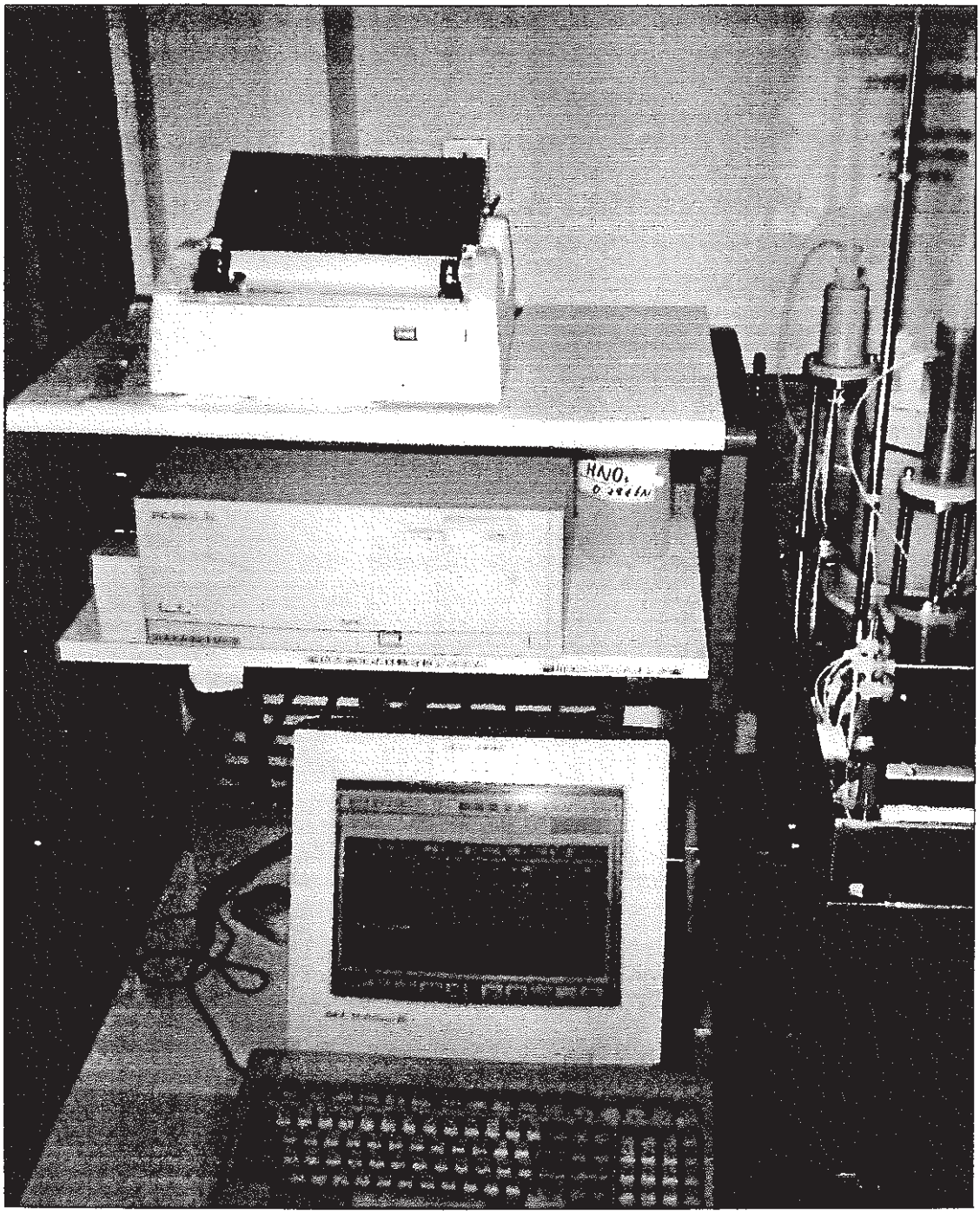
本データ処理部では，システム全体の点検や分析データの解析も併せて行い，本自動分析装置の司令塔になっている。

このデータ処理部に入力しているソフトウェアとしては，本装置全体の自動起動を管理するシステム実行プログラム，各分析成分毎の分析操作に対し，高性能ロボットの作業位置（Ｘ軸，Ｙ軸，Ｚ軸の３次元）を詳細に設定してある高性能ロボット位置登録プログラム，高性能ロボットが動作不良を起こした場合に用いる手動分析プログラム，自動分析作業を管理する自動分析ソースプログラム，電位差滴定装置の設定条件，電動ドジマットの操作条件等を入力してあるシステム設定プログラム，試料採取ユニットやビーカー等の洗浄を自動で行う自動洗浄プログラム，滴定電極校正用プログラム，試料採取装置校正用プログラムの計１０種類で構成されている。

これらは，マルチタスク手法を用いてプログラム作成されており，従来のプログラムでは不可能であった複数の作業の並行処理化を容易に短時間で行うことが可能である。例えば，試料採取した後，所定の試薬を添加する工程において，試料採取後のラインの洗浄操作と試薬添加作業が同時に進められ，分析作業時間の短縮が図れるというものである。この機能により，１つの分析（試料採取から試薬添加などの前処理，測定，データ解析まで）を従来の手作業による分析作業時間の約５分／測定１回に対して，本装置による自動分析の場合は，約６分／測定１回程度となり，分析の作業能率を向上させることができた。

このことは，従来の手作業と高性能ロボットによる自動遠隔作業を比較した場合，必ずしも高性能ロボットの方の作業が早い訳ではなく，通常，手作業の方が格段に作業が早いが，それに近い作業能率を図ることができた。

取扱い方法は，コンピュータに必要な情報（分析方法，伝票番号，ユニット番号，試料瓶セット番号，試料採取量，分析者名，測定回数の７項目）を登録し，コンピュータに分析の実行をさせれば自動で分析が開始される。



図－１５　データ処理部

4. 試験および結果

4.1 試料採取の精度，再現性の確認

今回開発した本装置による試料採取の精度，再現性の確認を行った。方法は重量測定法とし，所定の試料瓶に蒸留水を入れ，通常の分析操作による指定された採取量を重量測定し，精度の評価をおこなった。（表－2参照）

通常，分析作業に使用する採取範囲は，0.1，0.2，0.5，1.0㎖，2.0㎖であることから，その範囲での採取精度の確認を行った。その結果，採取精度は1％程度であった。また，試料採取装置の繰り返し使用による誤差を確認するため，各試料採取量において再現性の確認を行った。その結果，再現性についても1％程度の誤差で再現性があることを確認した。尚，試料の採取精度及び再現性については，試料採取ユニット単体のものであり，試薬添加等の分析上の誤差は含まれていない。

表－2　試料採取の精度，再現性

試料採取量		0.1㎖	0.2㎖	0.5㎖	1.0㎖	2.0㎖
測定回数	1	0.1078	0.2086	0.5013	1.0025	2.0058
	2	0.1071	0.2139	0.5080	1.0121	2.0062
	3	0.1060	0.2094	0.5058	1.0051	2.0055
	4	0.1065	0.2116	0.5060	1.0087	1.9909
	5	0.1091	0.2145	0.5047	1.0081	2.0076
平均値　($\bar{x}$)		0.1073 g	0.2116 g	0.5052 g	1.0073 g	2.0032 g
標準偏差 (σ_{n-1})		0.0012	0.0026	0.0025	0.0037	0.0069
*RSD　(%)		1.13	1.24	0.49	0.36	0.35

＊　蒸留水の温度は25℃である。

*RSD (%) ＝ Relative Standard Deviation

4.2　硝酸標準溶液を用いての分析精度の確認

硝酸標準溶液0.10N,0.55N,0.95N,2.65N,4.95N,10.3N溶液を用いて，採取量を0.2 ㎖，0.5 ㎖，1.0㎖と変化させ，水酸化ナトリウム標準溶液0.2054Nを滴定試薬として，滴定分析を行い各濃度における分析精度の確認を行った。（表－3,4,5,6,7,8参照）その結果，本装置により測定した分析結果と従来の滴定分析法により測定した分析結果を比較した場合，分析精度は，従来の滴定分析法より本装置を用いた場合の方が良いことが分かった。これは，本装置を用いることにより，試料採取時の人的誤差が無くなるためと考えられる。

表－3　0．10N硝酸溶液測定結果

単位：N

採取量（㎖）	自動測定	従来測定
0．2	0．10	0．10
0．2	0．10	0．10
0．2	0．10	0．11
0．2	0．10	0．10
0．2	0．10	0．10
平　均	0．100	0．102
標準偏差	0．000	0．004
RSD%	0．00	3．92
0．5	0．10	0．10
0．5	0．10	0．10
0．5	0．10	0．10
0．5	0．10	0．10
0．5	0．10	0．10
平　均	0．100	0．100
標準偏差	0．000	0．000
RSD%	0．00	0．00
1．0	0．10	0．10
1．0	0．10	0．10
1．0	0．10	0．10
1．0	0．10	0．10
1．0	0．10	0．09
平　均	0．100	0．098
標準偏差	0．000	0．004
RSD%	0．00	4．08

表－4　0．55N硝酸溶液測定結果

単位：N

採取量（㎖）	自動測定	従来測定
0．2	0．55	0．54
0．2	0．54	0．54
0．2	0．55	0．53
0．2	0．55	0．54
0．2	0．55	0．53
平　均	0．548	0．538
標準偏差	0．004	0．004
RSD%	0．73	0．74
0．5	0．55	0．52
0．5	0．56	0．52
0．5	0．54	0．52
0．5	0．55	0．53
0．5	0．55	0．54
平　均	0．550	0．526
標準偏差	0．007	0．009
RSD%	1．27	1．71
1．0	0．55	0．53
1．0	0．55	0．52
1．0	0．56	0．53
1．0	0．55	0．53
1．0	0．55	0．53
平　均	0．552	0．528
標準偏差	0．004	0．004
RSD%	0．72	0．76

表－5　0．95N硝酸溶液測定結果

単位：N

採取量（ml）	自動測定	従来測定
0．2	0．95	0．96
0．2	0．94	0．97
0．2	0．95	0．96
0．2	0．95	0．98
0．2	0．94	0．97
平　均	0．946	0．968
標準偏差	0．005	0．008
RSD%	0．53	0．83
0．5	0．95	0．95
0．5	0．95	0．96
0．5	0．96	0．97
0．5	0．95	0．96
0．5	0．95	0．96
平　均	0．952	0．960
標準偏差	0．004	0．007
RSD%	0．42	0．73
1．0	0．95	0．97
1．0	0．95	0．97
1．0	0．95	0．96
1．0	0．94	0．97
1．0	0．95	0．96
平　均	0．948	0．966
標準偏差	0．004	0．005
RSD%	0．42	0．52

表－6　2．65N硝酸溶液測定結果

単位：N

採取量（ml）	自動測定	従来測定
0．2	2．65	2．68
0．2	2．64	2．67
0．2	2．63	2．66
0．2	2．65	2．68
0．2	2．66	2．62
平　均	2．646	2．662
標準偏差	0．011	0．025
RSD%	0．42	0．94
0．5	2．65	2．65
0．5	2．64	2．65
0．5	2．65	2．65
0．5	2．65	2．66
0．5	2．65	2．64
平　均	2．648	2．650
標準偏差	0．004	0．007
RSD%%	0．15	0．26
1．0	2．65	2．67
1．0	2．64	2．60
1．0	2．65	2．63
1．0	2．65	2．68
1．0	2．66	2．68
平　均	2．650	2．652
標準偏差	0．007	0．036
RSD%	0．26	1．36

表－7　4．95N硝酸溶液測定結果

単位：N

採取量（㎖）	自動測定	従来測定
0．2	4．95	4．96
0．2	4．95	4．91
0．2	4．93	4．93
0．2	4．94	4．94
0．2	4．93	4．93
平　均	4．940	4．934
標準偏差	0．010	0．018
RSD%	0．20	0．36
0．5	4．93	4．01
0．5	4．95	4．91
0．5	4．95	4．90
0．5	4．95	4．95
0．5	4．94	4．93
平　均	4．944	4．740
標準偏差	0．009	0．409
RSD%	0．18	8．63

表－8　10．3N硝酸溶液測定結果

単位：N

採取量（㎖）	自動測定	従来測定
0．2	10．2	10．1
0．2	10．3	10．3
0．2	10．5	10．0
0．2	10．3	9．85
0．2	10．5	10．5
平　均	10．36	10．15
標準偏差	0．134	0．255
RSD%	1．29	2．51

＊　硝酸標準溶液4．95Nの試料採取量1．0㎖及び硝酸標準溶液10．3Nの試料採取量0．5㎖，1．0㎖については，滴定試薬の添加量が滴定装置に設定されている最大添加量を超えてしまうため，分析が不可能であった。尚，滴定装置の添加量の設定変更は可能であるが，添加量を現在より多くした場合，滴定容器（ビーカー）の容量を超えてしまうため，現在の設定量が妥当と考える。

4.3　水酸化ナトリウム・炭酸ナトリウム混合溶液を用いての分析精度の確認

水酸化ナトリウム0.10N,炭酸ナトリウム0.53N混合溶液，水酸化ナトリウム0.47N,炭酸ナトリウム0.45N混合溶液，水酸化ナトリウム1.02N,炭酸ナトリウム0.60N混合溶液，水酸化ナトリウム3.30N,炭酸ナトリウム0.65N混合溶液を用いて，採取量を0.2 ㎖，0.5 ㎖,1.0㎖と変化させ，硝酸標準溶液0.1989Nを滴定試薬とし滴定分析を行い，各濃度における分析精度の確認を行った。（表－９，１０，１１，１２参照）その結果，本装置により測定した分析結果と従来の滴定分析法により測定した分析結果を比較した場合，分析精度は，従来の滴定分析法より本装置を用いた方が良いことが分かった。これは，本装置を用いることにより，試料採取時の人的誤差が無くなるためと考えられる。尚，アルカリ溶液の滴定分析の場合，水酸イオンの終点と炭酸イオンの終点の２段終点となるが，水酸イオンの電位の変化が小さいため終点の検出が難しく，従来より他の滴定分析に比べて分析精度が悪い傾向になっている。

表－9　0．10N水酸化ナトリウム・0．53N炭酸ナトリウム混合溶液測定結果　　単位：N

採取量（ml）	自動測定		従来測定	
	OH^-	CO_3^{2-}	OH^-	CO_3^{2-}
0．2	0．12	0．54	0．13	0．53
0．2	0．14	0．53	0．15	0．55
0．2	0．10	0．51	0．08	0．57
0．2	0．13	0．55	0．13	0．51
0．2	0．11	0．54	0．11	0．52
平　均	0．120	0．534	0．120	0．536
標準偏差	0．016	0．015	0．026	0．024
RSD%	13．3	2．81	21．7	4．48
0．5	0．12	0．53	0．07	0．54
0．5	0．11	0．53	0．10	0．54
0．5	0．11	0．54	0．06	0．58
0．5	0．12	0．53	0．13	0．50
0．5	0．12	0．53	0．09	0．52
平　均	0．116	0．532	0．090	0．536
標準偏差	0．005	0．004	0．027	0．030
RSD%	4．31	0．75	30．0	5．60
1．0	0．12	0．52	0．13	0．51
1．0	0．12	0．52	0．14	0．54
1．0	0．11	0．53	0．12	0．53
1．0	0．11	0．53	0．11	0．52
1．0	0．12	0．52	0．14	0．51
平　均	0．116	0．524	0．128	0．522
標準偏差	0．005	0．005	0．013	0．013
RSD%	4．31	0．95	10．2	2．49

表－１０　０．４７N水酸化ナトリウム・０．４５N炭酸ナトリウム混合溶液測定結果　　単位：N

採取量（ml）	自動測定		従来測定	
	OH^-	CO_3^{2-}	OH^-	CO_3^{2-}
０．２	０．４９	０．４４	０．４８	０．４１
０．２	０．４６	０．４３	０．４７	０．４３
０．２	０．４９	０．４２	０．４５	０．４４
０．２	０．４８	０．４１	０．４２	０．４２
０．２	０．４９	０．４３	０．４４	０．４５
平　均	０．４８２	０．４２６	０．４５２	０．４３０
標準偏差	０．０１３	０．０１１	０．０２４	０．０１６
RSD%	２．７０	２．５８	５．３１	３．７２
０．５	０．５０	０．４５	０．５２	０．４０
０．５	０．５０	０．４５	０．５０	０．４１
０．５	０．５１	０．４５	０．４７	０．４４
０．５	０．５０	０．４５	０．４５	０．５０
０．５	０．５０	０．４６	０．４２	０．４３
平　均	０．５０２	０．４５２	０．４７２	０．４３６
標準偏差	０．００４	０．００４	０．０４０	０．０３９
RSD%	０．８０	０．８８	８．４７	８．９４
１．０	０．５１	０．４２	０．５１	０．４０
１．０	０．５１	０．４３	０．５２	０．３９
１．０	０．５１	０．４３	０．５３	０．４１
１．０	０，５０	０．４３	０．５４	０．４５
１．０	０．５１	０．４３	０．４９	０．４２
平　均	０．５０８	０．４２８	０．５１８	０．４１４
標準偏差	０．００４	０．００４	０．０１９	０．０２３
RSD%	０．７９	０．９３	３．６７	５．５６

表－１１　１．０２N水酸化ナトリウム・０．６０N炭酸ナトリウム混合溶液測定結果　　単位：N

採取量（ml）	自動測定		従来測定	
	OH^-	CO_3^{2-}	OH^-	CO_3^{2-}
０．２	１．０７	０．６０	０．９９	０．６３
０．２	１．０３	０．６１	１．０５	０．６０
０．２	０．９９	０．５９	１．１０	０．５８
０．２	１．０３	０．６３	１．０９	０．５７
０．２	０．９９	０．６０	１．０５	０．６０
平　均	１．０２２	０．６０６	１．０５６	０．５９６
標準偏差	０．０３３	０．０１５	０．０４３	０．０２３
RSD%	３．２３	２．４８	４．０７	３．８６
０．５	１．０５	０．５６	１．０５	０．５５
０．５	１．０２	０．５８	１．０９	０．５７
０．５	１．０１	０．６０	１．０６	０．６４
０．５	１．０２	０．５９	０．９９	０．６５
０．５	１．０３	０．５８	０．９８	０．５２
平　均	１．０２６	０．５８２	１．０３４	０．５８６
標準偏差	０．０１５	０．０１５	０．０４７	０．０５７
RSD%	１．４６	２．５８	４．５５	９．７３
１．０	１．０５	０．５６	１．１０	０．６４
１．０	１．０３	０．５８	１．０１	０．６０
１．０	１．０３	０．５８	１．００	０．５８
１．０	１．０２	０．５８	１．０９	０．５５
１．０	１．０２	０．５７	０．９５	０．５９
平　均	１．０３０	０．５７４	１．０３０	０．５９２
標準偏差	０．０１２	０．００９	０．０６４	０．０３３
RSD%	１．１７	１．５７	６．２１	５．５７

表－１２　３．３０N水酸化ナトリウム・０．６５N炭酸ナトリウム混合溶液測定結果　　単位：N

採取量（㎖）	自動測定		従来測定	
	OH^-	CO_3^{2-}	OH^-	CO_3^{2-}
０．２	３．３０	０．６８	３．３５	０．６７
０．２	３．３７	０．６９	３．１０	０．７０
０．２	３．３８	０．６３	３．０９	０．６９
０．２	３．３８	０．６９	３．２１	０．６５
０．２	３．３９	０．６４	３．３０	０．６０
平　均	３．３６４	０．６６６	３．２１０	０．６６２
標準偏差	０．０３６	０．０２９	０．１１６	０．０４０
ＲＳＤ％	１．０７	４．３５	３．６１	６．０４
０．５	３．４４	０．６３	３．１７	０．６０
０．５	３．３２	０．６８	３．１８	０．６４
０．５	３．３７	０．６８	３．０１	０．６９
０．５	３．３６	０．６８	３．１１	０．６５
０．５	３．３６	０．６９	３．０３	０．７０
平　均	３．３７０	０．６７２	３．１００	０．６５６
標準偏差	０．０４４	０．０２４	０．０７８	０．０４０
ＲＳＤ％	１．３１	３．５７	２．５２	６．１０

＊　標準溶液３．３０N水酸化ナトリウム・０．６５N炭酸ナトリウム混合溶液の試料採取量１．０㎖については，滴定試薬の添加量が滴定装置に設定されている最大添加量を超えてしまうため，分析が不可能であった。尚，滴定装置の添加量の設定変更は可能であるが，添加量を現在より多くした場合，滴定容器（ビーカー）の容量を超えてしまうため現在の設定が妥当と考える。

4.4　ＴＢＰ標準溶液を用いての分析検討

4.4.1　抽出時間の検討

抽出容器を小型化したこと及び抽出器を本装置と一体化したことに伴い，下記の要領で抽出時間の検討を実施した。

３１．０％ＴＢＰ標準溶液を用いて，一次採取量を３㎖とし，10N硝酸の添加量を３㎖として抽出時間を１分，３分，５分，１０分，放置時間を１分，３分，５分，１０分変化させ，二次採取量を0.5 ㎖とし水酸化ナトリウム標準溶液0.2054Nを滴定試薬とし，滴定分析を行い抽出時間及び放置時間の影響について検討をおこなった。（表－１３，１４，１５，１６参照）その結果，本装置によるＴＢＰの抽出時間及び放置時間については，１分から１０分と変化させても分析データに変化はなく，分析が可能であった。

表－１３　抽出時間１分で放置時間変化によるＴＢＰ（３１％）溶液測定結果

単位：％

放置時間（分）	自動測定値	放置時間（分）	自動測定値
1	３１．４	5	３１．２
1	３０．８	5	３１．４
1	３０．７	5	３１．５
1	３１．０	5	３０．７
1	３０．５	5	３０．８
平　均	３０．８８	平　均	３１．１２
標準偏差	０．３４２	標準偏差	０．３５６
ＲＳＤ％	１．１１	ＲＳＤ％	１．１４
3	３１．０	１０	３１．３
3	３０．７	１０	３１．１
3	３１．０	１０	３１．７
3	３１．４	１０	３０．７
3	３０．５	１０	３０．５
平　均	３０．８４	平　均	３１．０６
標準偏差	０．２３０	標準偏差	０．４７７
ＲＳＤ％	０．７５	ＲＳＤ％	１．５４

表－１４　抽出時間３分で放置時間変化によるＴＢＰ（３１％）溶液測定結果

単位：％

放置時間（分）	自動測定値	放置時間（分）	自動測定値
1	３０．９	5	３１．０
1	３１．１	5	３１．２
1	３０．７	5	３１．６
1	３０．９	5	３０．８
1	３１．４	5	３０．６
平　均	３１．００	平　均	３１．０４
標準偏差	０．２６５	標準偏差	０．３８５
ＲＳＤ％	０．８５	ＲＳＤ％	１．２４
3	３０．８	１０	３１．６
3	３１．０	１０	３１．４
3	３０．７	１０	３０．６
3	３１．２	１０	３１．２
3	３０．８	１０	３１．０
平　均	３０．９０	平　均	３１．１６
標準偏差	０．２００	標準偏差	０．３８５
ＲＳＤ％	０．６５	ＲＳＤ％	１．２４

表－１５　抽出時間５分で放置時間変化によるＴＢＰ（３１％）溶液測定結果

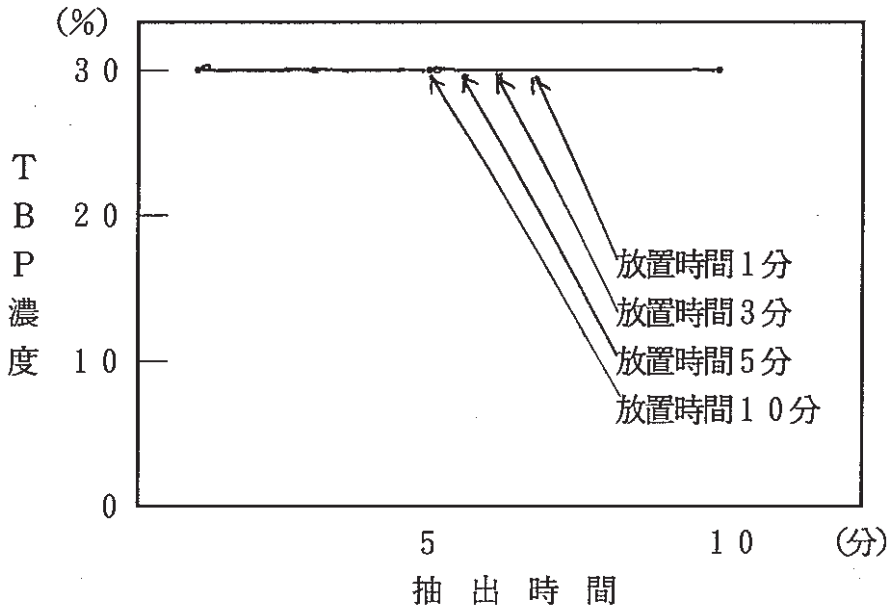
単位：％

放置時間（分）	自動測定値	放置時間（分）	自動測定値
1	３０．８	5	３１．４
1	３１．２	5	３１．６
1	３１．０	5	３１．５
1	３１．１	5	３１．６
1	３０．６	5	３０．９
平　均	３０．９４	平　均	３１．４０
標準偏差	０．２４１	標準偏差	０．２９２
ＲＳＤ％	０．７８	ＲＳＤ％	０．９３
3	３０．９	１０	３１．１
3	３１．５	１０	３１．４
3	３１．７	１０	３１．０
3	３１．８	１０	３１．５
3	３０．６	１０	３０．９
平　均	３１．３０	平　均	３１．１８
標準偏差	０．５２４	標準偏差	０．２５９
ＲＳＤ％	１．６７	ＲＳＤ％	０．８３

表－１６　抽出時間１０分で放置時間変化によるＴＢＰ（３１％）溶液測定結果

単位：％

放置時間（分）	自動測定値	放置時間（分）	自動測定値
1	３０．８	5	３１．３
1	３０．９	5	３１．３
1	３０．８	5	３０．９
1	３１．１	5	３１．６
1	３１．５	5	３０．５
平　均	３１．０２	平　均	３１．１２
標準偏差	０．２９５	標準偏差	０．４２７
ＲＳＤ％	０．９５	ＲＳＤ％	１．３７
3	３０．５	１０	３１．６
3	３０．６	１０	３１．５
3	３０．８	１０	３１．８
3	３１．１	１０	３０．９
3	３１．５	１０	３１．２
平　均	３０．８１	平　均	３１．４０
標準偏差	０．２６６	標準偏差	０．３５４
ＲＳＤ％	０．８６	ＲＳＤ％	１．１３



図－１６　ＴＢＰの抽出時間及び放置時間変化によるＴＢＰの濃度変化

4.4.2　分析精度の確認

ＴＢＰ標準溶液５．５％，１０．０％，１５．０％，２１．０％，２６．０％，３２．０％を用いて，一次採取量を３㎖，10N硝酸添加量を３㎖，抽出時間を３分，放置時間を３分として二次採取量を0.2 ㎖，0.5 ㎖，1.0 ㎖と変化させ，水酸化ナトリウム標準溶液0.2054Nを滴定試薬とし，滴定分析を行い各濃度おける分析精度の確認を行った。（表－１７，１８，１９，２０，２１，２２参照）その結果，本装置を用いて測定を行った場合，分析結果は，試料採取量が０．２㎖においてサンプリングノズルに付着した試料の影響により従来の滴定分析法に比べ，分析値が高くでる傾向にあった。しかし，試料採取量が０．５㎖以上であれば，サンプリングノズルに付着した試料の影響は少なく，従来の滴定分析法と比較した場合，分析精度は，従来法より本装置を用いた方が良いことが分かった。これは，本装置を用いることにより，試料採取時の人的誤差が無くなるためと考えられる。

表－１７　５．５％ＴＢＰ溶液測定結果　　単位：％

採取量（㎖）	自動測定値	従来測定値	採取量（㎖）	自動測定値	従来測定値
０．２	７．２	５．９	１．０	５．４	４．９
０．２	７．１	５．５	１．０	５．３	５．３
０．２	７．２	５．４	１．０	５．３	５．２
０．２	７．１	５．１	１．０	５．５	５．５
０．２	７．０	５．９	１．０	５．２	５．８
平　均	７．１２	５．５６	平　均	５．３４	５．３４
標準偏差	０．０８４	０．３４４	標準偏差	０．１１４	０．３３６
ＲＳＤ％	１．１８	６．１９	ＲＳＤ％	２．１３	６．２９
０．５	５．７	５．２			
０．５	５．８	５．９			
０．５	５．５	５．５			
０．５	５．４	５．４			
０．５	５．６	５．７			
平　均	５．６０	５．５４			
標準偏差	０．１５８	０．２７０			
ＲＳＤ％	２．８２	４．８７			

表－１８　１０．０％ＴＢＰ溶液測定結果

単位：％

採取量（㎖）	自動測定値	従来測定値
０．２	１２．０	１０．１
０．２	１１．１	９．５
０．２	１１．４	９．８
０．２	１１．８	１０．３
０．２	１１．５	１０．５
平　均	１１．５６	１０．０４
標準偏差	０．３５１	０．３９７
ＲＳＤ％	３．０４	３．９５
０．５	１０．３	１０．４
０．５	１０．０	９．５
０．５	１０．０	９．４
０．５	１０．１	１０．２
０．５	９．８	１０．５
平　均	１０．０４	１０．００
標準偏差	０．１８２	０．５１５
ＲＳＤ％	１．８１	５．１５
１．０	１０．０	９．５
１．０	９．５	１０．１
１．０	１０．２	９．３
１．０	１０．３	９．８
１．０	９．４	９．６
平　均	９．８８０	９．６６０
標準偏差	０．４０９	０．３０５
ＲＳＤ％	４．１４	３．１６

表－１９　１５．０％ＴＢＰ溶液測定結果

単位：％

採取量（㎖）	自動測定値	従来測定値
０．２	１６．４	１５．０
０．２	１６．６	１４．８
０．２	１６．０	１５．３
０．２	１６．２	１４．５
０．２	１６．０	１４．９
平　均	１６．２４	１４．９０
標準偏差	０．２６１	０．２９２
ＲＳＤ％	１．６１	１．９６
０．５	１４．８	１５．１
０．５	１４．６	１５．４
０．５	１４．６	１４．５
０．５	１５．１	１４．９
０．５	１５．４	１５．２
平　均	１４．９０	１５．０２
標準偏差	０．３４６	０．３４２
ＲＳＤ％	２．３２	２．２８
１．０	１４．６	１５．５
１．０	１４．４	１４．９
１．０	１４．５	１４．５
１．０	１４．９	１４．３
１．０	１５．３	１４．７
平　均	１４．７４	１４．７８
標準偏差	０．３６５	０．４６０
ＲＳＤ％	２．４８	３．１１

表－２０　２１．０％ＴＢＰ溶液測定結果

単位：％

採取量（㎖）	自動測定値	従来測定値
０．２	２３．４	２１．０
０．２	２３．９	２０．５
０．２	２３．８	２１．１
０．２	２３．９	２０．８
０．２	２３．５	２０．３
平　均	２３．７０	２０．７４
標準偏差	０．２３５	０．３３６
ＲＳＤ％	０．９９	１．６２
０．５	２０．６	２１．４
０．５	２１．０	２０．９
０．５	２０．７	２０．４
０．５	２１．２	２０．８
０．５	２０．５	２１．４
平　均	２０．８０	２０．９８
標準偏差	０．２９２	０．４２７
ＲＳＤ％	１．４０	２．０４
１．０	２１．１	２０．２
１．０	２０．９	２１．３
１．０	２１．０	２０．６
１．０	２０．５	２１．０
１．０	２１．３	２０．９
平　均	２０．９６	２０．８０
標準偏差	０．２９７	０．４１８
ＲＳＤ％	１．４２	２．００

表－２１　２６．０％ＴＢＰ溶液測定結果

単位：％

採取量（㎖）	自動測定値	従来測定値
０．２	２７．８	２６．０
０．２	２８．０	２６．５
０．２	２７．９	２６．２
０．２	２７．５	２６．０
０．２	２８．１	２５．９
平　均	２７．８６	２６．１２
標準偏差	０．２３０	０．２３９
ＲＳＤ％	０．８２	０．９２
０．５	２６．１	２６．４
０．５	２６．２	２６．０
０．５	２６．４	２５．９
０．５	２６．２	２５．５
０．５	２５．７	２６．１
平　均	２６．１２	２５．９８
標準偏差	０．２５９	０．３２７
ＲＳＤ％	０．９９	１．２６
１．０	２５．７	２６．１
１．０	２６．０	２６．４
１．０	２５．７	２５．６
１．０	２５．８	２５．２
１．０	２６．４	２６．５
平　均	２５．９２	２５．９６
標準偏差	０．２９５	０．５５０
ＲＳＤ％	１．１４	２．１２

表－２２　３２．０％ＴＢＰ溶液測定結果

単位：％

採取量（㎖）	自動測定値	従来測定値
０．２	３３．４	３２．１
０．２	３３．４	３２．５
０．２	３３．９	３２．７
０．２	３３．７	３１．９
０．２	３３．９	３２．０
平　均	３３．６６	３２．２４
標準偏差	０．２５１	０．３４４
ＲＳＤ％	０．７５	１．０７
０．５	３２．１	３２．０
０．５	３１．７	３２．５
０．５	３１．７	３１．５
０．５	３２．４	３１．９
０．５	３１．５	３２．４
平　均	３１．８８	３２．０６
標準偏差	０．３６３	０．４０４
ＲＳＤ％	１．１４	１．２６
１．０	３２．２	３１．４
１．０	３２．３	３２．０
１．０	３２．１	３１．８
１．０	３１．７	３２．４
１．０	３１．５	３１．６
平　均	３１．９６	３１．８４
標準偏差	０．３４４	０．３８５
ＲＳＤ％	１．０８	１．２１

4.5　ヒドラジン標準溶液を用いての分析精度の確認

硝酸0.22N・ヒドラジン3．5g／ℓ混合溶液，硝酸0.22N・ヒドラジン7．3g／ℓ混合溶液を用いて，採取量を0.2 mℓ，0.5 mℓ，1.0 mℓと変化させ，水酸化ナトリウム標準溶液0.2045Nを滴定試薬とし滴定分析を行い，各濃度おける分析精度の確認を行った。（表－23，24参照）その結果，本装置により測定した分析結果と従来の滴定分析法により測定した分析結果を比較した場合，分析精度は，従来法より本装置を用いた方が良いことが分かった。これは，本装置を用いることにより試料採取時の人的誤差が無くなるためと考えられる。

表－23　硝酸0．22N・ヒドラジン3．5g／ℓ混合溶液測定結果　単位：N，g／ℓ

採取量（mℓ）	自動測定値		従来測定値	
	H^+	N_2H_4	H^+	N_2H_4
0．2	0．21	3．4	0．20	4．0
0．2	0．22	3．3	0．20	4．1
0．2	0．21	3．5	0．22	3．9
0．2	0．22	3．6	0．21	3．7
平　均	0．215	3．450	0．208	3．925
標準偏差	0．006	0．129	0．010	0．171
RSD%	2．79	3．74	4．81	4．36
0．5	0．22	3．6	0．20	3．4
0．5	0．22	3．4	0．19	3．4
0．5	0．22	3．6	0．20	3．8
0．5	0．22	3．6	0．21	4．0
平　均	0．220	3．550	0．200	3．650
標準偏差	0．000	0．100	0．008	0．300
RSD%	0．00	2．82	4．00	8．22
1．0	0．21	3．7	0．19	3．5
1．0	0．22	3．7	0．20	3．4
1．0	0．21	3．7	0．20	3．7
1．0	0．22	3．7	0．19	3．5
平　均	0．215	3．700	0．195	3．525
標準偏差	0．006	0．000	0．006	0．126
RSD%	2．79	0．00	3．08	3．57

表－２４　硝酸０．２２Ｎ・ヒドラジン７．３ｇ／ℓ混合溶液測定結果

単位：N，ｇ／ℓ

採取量（mℓ）	自動測定値		従来測定値	
	H^+	N_2H_4	H^+	N_2H_4
０．２	０．２４	７．８	０．２０	７．２
０．２	０．２４	７．２	０．１９	７．３
０．２	０．２３	７．８	０．２１	７．９
０．２	０．２５	７．５	０．１９	７．０
平　均	０．２４０	７．５７５	０．１９８	７．３５０
標準偏差	０．００８	０．２８７	０．０１０	０．３８７
ＲＳＤ％	３．３３	３．７９	５．０５	５．２７
０．５	０．２２	７．３	０．１９	７．６
０．５	０．２２	７．３	０．１９	７．１
０．５	０．２２	７．３	０．２２	７．０
０．５	０．２１	７．２	０．２０	７．４
平　均	０．２１８	７．２７５	０．２００	７．２７５
標準偏差	０．００５	０．０５０	０．０１４	０．２７５
ＲＳＤ％	２．２９	０．６９	７．００	３．７８
１．０	０．２１	７．３	０．２０	７．１
１．０	０．２１	７．３	０．１９	７．０
１．０	０．２１	７．２	０．２２	７．４
１．０	０．２１	７．２	０．２１	７．３
平　均	０．２１０	７．２５０	０．２０５	７．２００
標準偏差	０．０００	０．０５８	０．０１３	０．１８３
ＲＳＤ％	０．００	０．８０	６．３４	２．５４

4.6　ウラン標準溶液を用いての分析精度の確認

ウラン標準溶液　46.9g／ℓ，183g／ℓを用いて，硫酸アンモニウム添加量を１０mℓとし，試料採取量を0.2 mℓ，0.5 mℓ，1.0 mℓと変化させ，水酸化ナトリウム標準溶液0.2054Nを滴定試薬とし滴定分析を行い各濃度における分析精度の確認を行った。（表－２５，２６参照）その結果，本装置により測定した分析結果と従来の滴定分析により測定した分析結果を比較した場合，分析精度は，従来法より本装置を用いた方が良いことが分かった。これは，本装置を用いることにより，試料採取時の人的誤差が無くなるためと考えられる。

表－２５　４６．９g／ℓウラン溶液測定結果

単位：g／ℓ

採取量（mℓ）	自動測定値	従来測定値	採取量（mℓ）	自動測定値	従来測定値
０．２	４６．５	４８．１	１．０	４７．１	４７．２
０．２	４７．１	４７．０	１．０	４７．８	４８．０
０．２	４６．８	４８．５	１．０	４７．１	４７．５
０．２	４６．２	４８．３	１．０	４６．８	４６．８
０．２	４６．６	４６．６	１．０	４６．５	４６．３
平　均	４６．６４	４７．７０	平　均	４７．０６	４７．１６
標準偏差	０．３３６	０．８４６	標準偏差	０．４８３	０．６５０
ＲＳＤ％	０．７２	１．７７	ＲＳＤ％	１．０３	１．３８
０．５	４６．５	４８．３			
０．５	４６．８	４６．０			
０．５	４６．５	４７．０			
０．５	４５．８	４７．４			
０．５	４５．５	４７．２			
平　均	４６．２２	４７．１８			
標準偏差	０．５４５	０．８２６			
ＲＳＤ％	１．１８	１．７５			

表－２６　１８３ｇ／ℓウラン溶液測定結果

単位：ｇ／ℓ

採取量（mℓ）	自動測定値	従来測定値
０．２	１８４	１８６
０．２	１８２	１８２
０．２	１８４	１８４
０．２	１８３	１８５
０．２	１８１	１８３
平　均	１８３	１８４
標準偏差	１．３０４	１．５８１
ＲＳＤ％	０．７１	０．８６

＊　標準溶液１８３ｇ／ℓウランの試料採取量０．５mℓ，１．０mℓについては，滴定試料中のウラン含有量が多く，滴定中に重ウラン酸の沈澱が生じ，滴定電極の感度が悪くなるため分析が不可能であった。

4.7　硝酸ウラニル中の酸分析検討

4.7.1　分析精度の確認

ウラン１８３ｇ／ℓ，酸濃度２．６３Ｎ標準溶液及びウラン４６．９ｇ／ℓ，酸濃度1.６５Ｎ標準溶液を用いて，硫酸アンモニウム添加量を５㎖とし，試料採取量を0.2 ㎖，0.5 ㎖，1.0 ㎖と変化させ，水酸化ナトリウム標準溶液0.2054Nを滴定試薬とし滴定分析を行い各酸濃度の分析精度の確認を行った。（表－２７，２８参照）その結果，本装置を用いての測定方法と従来の測定方法を比較しても分析精度は，同程度であり問題なく分析は可能であった。

表－２７　ウラン１８３ｇ／ℓ溶液中の酸２．６３Ｎ測定結果

単位：Ｎ

採取量（㎖）	自動測定値	従来測定値
０．２	２．６２	２．６１
０．２	２．６５	２．６２
０．２	２．６４	２．６５
０．２	２．６３	２．６３
０．２	２．６６	２．６０
平　均	２．６４０	２．６２２
標準偏差	０．０１６	０．０１９
ＲＳＤ％	０．６１	０．７２

＊　標準溶液１８３ｇ／ℓウラン試料採取量０．５㎖，１．０㎖については，滴定試料中のウラン含有量が多く，滴定中に重ウラン酸の沈澱が生じ，滴定電極の感度が悪くなるため分析が不可能であった。

表－２８　ウラン４６．９ｇ／１溶液中の酸１．６５Ｎ測定結果

単位：Ｎ

採取量（㎖）	自動測定値	従来測定値	採取量（㎖）	自動測定値	従来測定値
０．２	１．６３	１．６１	１．０	１．６５	１．６４
０．２	１．６５	１．６４	１．０	１．６４	１．６４
０．２	１．６２	１．６３	１．０	１．６５	１．６７
０．２	１．６５	１．６５	１．０	１．６３	１．６２
０．２	１．６７	１．６７	１．０	１．６４	１．６６
平　均	１．６４４	１．６４０	平　均	１．６４２	１．６４６
標準偏差	０．０１９	０．０２２	標準偏差	０．００８	０．０１９
ＲＳＤ％	１．１６	１．３４	ＲＳＤ％	０．４９	１．１５
０．５	１．６４	１．６３			
０．５	１．６３	１．６４			
０．５	１．６５	１．６５			
０．５	１．６７	１．６７			
０．５	１．６４	１．６２			
平　均	１．６４６	１．６４２			
標準偏差	０．０１５	０．０１９			
ＲＳＤ％	０．９１	１．１６			

4.7.2　実試料を用いての分析検討

4.7.2.1　試薬調整系硝酸ウラニルを用いての酸の分析検討

試薬調整系硝酸ウラニルを用いて酸分析について，本装置を用いた測定方法と従来の測定方法で分析を行い，測定結果の比較を行った。（表－２９参照）その結果，両者の測定結果に有意差は無く，本装置を用いた測定方法で十分分析が可能であることが確認できた。尚，試料採取量については，本装置を用いた測定方法では，試料採取量を0.2 mℓ及び0.5 mℓとし，従来の滴定分析法では従来通り試料採取量は，0.2 mℓとした。

表－２９　試薬調整系硝酸ウラニル中の酸分析結果

単位：N

	自動滴定装置		従来法
採取量（mℓ）	０．２	０．５	０．２
分　析 結　果	２．７１ ２．７３ ２．６８	２．６９ ２．７１ ２．７０	２．７０ ２．７２ ２．７５
平　均	２．７１	２．７１	２．７２

4.7.2.2　脱硝工程から依頼される硝酸ウラニルを用いての酸の分析検討

脱硝工程から依頼される硝酸ウラニルを用いて酸分析について，本装置を用いた測定方従来の測定方法で分析を行い，測定結果の比較を行った。（表－３０参照）その結果，両者の測定結果に有意差は無く，本装置を用いた測定方法で十分分析が可能であることが確認できた。尚，試料採取量については，本装置を用いた測定方法では，試料採取量を0.2 mℓ及び0.5 mℓとし，従来の滴定分析法では従来通り試料採取量は，0.2 mℓとした。

表－３０　脱硝工程から依頼される硝酸ウラニル中の酸分析結果

単位：N

	自動滴定装置		従来法
採取量（mℓ）	０．２	０．５	０．２
分　析 結　果	０．１７ ０．１８ ０．１７	０．１８ ０．１９ ０．１９	０．１８ ０．１８ ０．１９
平　均	０．１７	０．１９	０．１８

4.8 硝酸ウラナス中の酸分析検討

4.8.1 分析精度の確認

ウラン１２４．９ｇ／ℓ，酸濃度を２．０５Ｎに調整した溶液を用いて，シュウ酸ナトリウム（３．７％）溶液の添加量を５㎖とし，試料採取量を0.2 ㎖，0.5 ㎖，1.0 ㎖と変化させ，水酸化ナトリウム標準溶液0.2054Nを滴定試薬とし滴定分析を行い，各酸濃度の分析精度の確認を行った。（表－３１参照）その結果，本装置により測定した分析結果と従来の滴定分析法により測定した分析結果を比較した場合，分析精度は，従来法より本装置を用いた場合の方が良いことが分かった。これは，本装置を用いることにより試料採取時の人的誤差が無くなるためと考えられる。

表－３１　ウラン１２４．９ｇ／１溶液中の酸２．０５Ｎ測定結果

単位：Ｎ

採取量（㎖）	自動測定値	従来測定値	採取量（㎖）	自動測定値	従来測定値
０．２	２．０２	２．０７	１．０	２．０４	２．０１
０．２	２．０５	２．０５	１．０	２．０５	２．０３
０．２	２．０６	２．０１	１．０	２．０２	２．０５
０．２	２．０４	２．０６	１．０	２．０３	２．０３
０．２	２．０６	２．０８	１．０	２．０１	２．０６
平　均	２．０４６	２．０５４	平　均	２．０３０	２．０３６
標準偏差	０．０１７	０．０２７	標準偏差	０．０１６	０．０１９
ＲＳＤ％	０．８３	１．３１	ＲＳＤ％	０．７９	０．９３
０．５	２．０３	２．０８			
０．５	２．０３	２．０５			
０．５	２．０２	２．０６			
０．５	２．０５	２．０１			
０．５	２．０６	２．０３			
平　均	２．０３８	２．０４６			
標準偏差	０．０１６	０．０２７			
ＲＳＤ％	０．７９	１．３２			

4.8.2　実試料を用いての分析検討

試薬調整系の硝酸ウラナスを用いて酸分析について，本装置を用いた測定方法と従来の測定で分析を行い，測定結果の比較を行った。（表－３２参照）その結果，両者の測定結果に有意差は無く，本装置を用いた測定方法で十分分析が可能であることを確認した。
尚，試料採取量については，本装置を用いた測定方法では，試料採取量を0.2 mℓ及び0.5 mℓとし，従来の滴定分析法では従来通り試料採取量を0.2 mℓとした。

表－３２　試薬調整系の硝酸ウラナス中の酸分析結果

単位：N

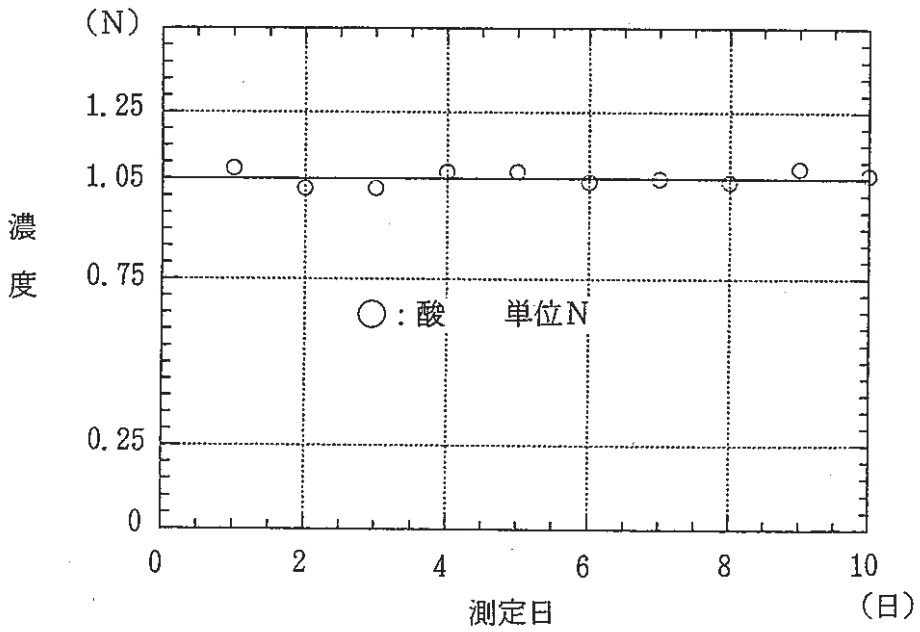
	自動滴定装置		従来法
採取量（mℓ）	０．２	０．５	０．２
分析結果	１．９９ ２．０５ ２．０１ １．９８	２．００ ２．０４ ２．０２ ２．０２	２．００ ２．０１ ２．０２ ２．００
平均	２．００	２．０２	２．００

4.9　各標準溶液での日間変動の確認

硝酸標準溶液１．０５N，水酸化ナトリウム１．０１・炭酸ナトリウム０．６５N混合溶液，硝酸０．２２N・ヒドラジン４．１g／１混合溶液を用いて，試料採取量を０．５mℓとし，水酸化ナトリウム標準溶液0.2054Nを滴定試薬とし滴定分析を１０日間行い日間における変動を調査した。（表－３３，３４，３５参照）その結果，本装置を用いた測定方法において，日間による測定値の変動は無く，問題なく分析が可能であった。

表－３３　日間変動時の
硝酸標準溶液1.０５N
測定結果
単位：N

測定日	分析値
1	1．08
2	1．02
3	1．02
4	1．07
5	1．07
6	1．04
7	1．05
8	1．04
9	1．08
10	1．06
平　均	1．05
RSD%	2．15

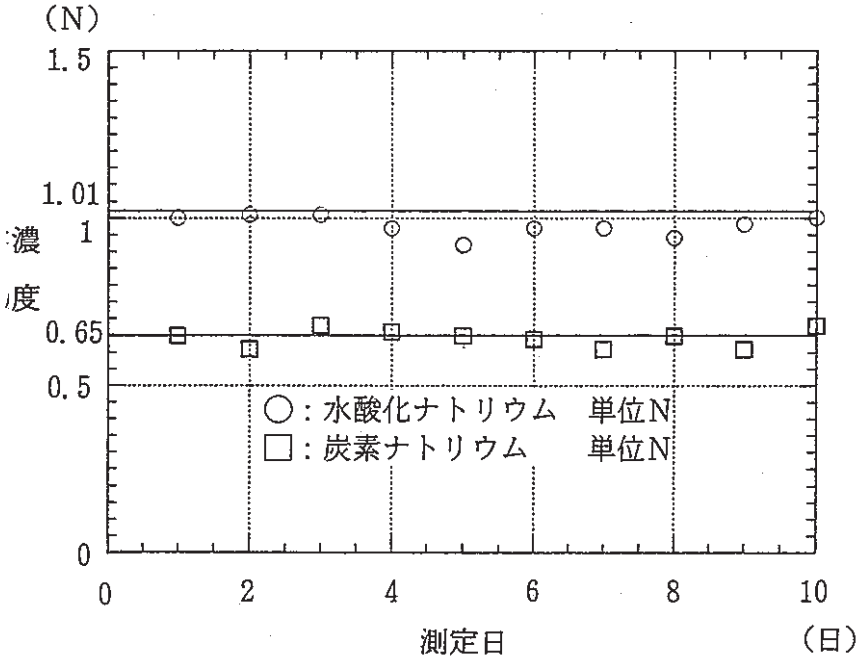


図－１７　測定日の変化と濃度の関係

表－３４　日間変動時の水酸化ナトリウム1.０１N・炭酸ナトリウム0.６５N混合溶液測定結果

単位：N

測定日	分析値	
	OH^-	CO_3^{2-}
1	1.００	0.６５
2	1.０１	0.６１
3	1.０１	0.６８
4	0.９７	0.６６
5	0.９２	0.６５
6	0.９７	0.６４
7	0.９７	0.６１
8	0.９４	0.６５
9	0.９８	0.６１
１０	1.００	0.６８
平　均	0.９８	0.６４
RSD%	3.０５	4.１５

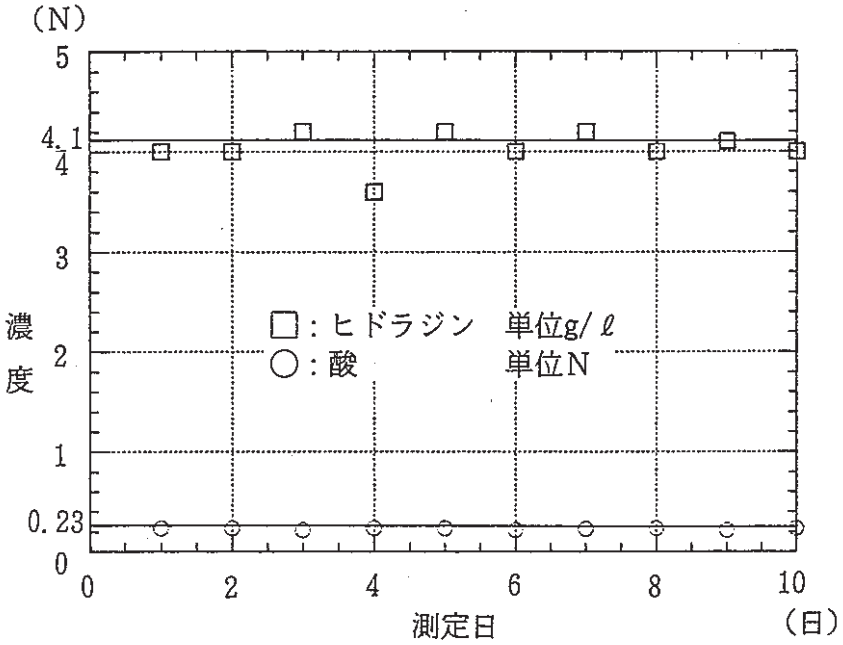


図－１８　測定日の変化と濃度の関係

表－３５　日間変動時の硝酸0.２２Ｎ
・ヒドラジン４．１ｇ／ｌ混合溶液
測定結果

単位：N，ｇ／l

測定日	分析値	
	H^+	N_2H_4
1	0．23	4．0
2	0．23	4．0
3	0．21	4．2
4	0．23	3．6
5	0．23	4．2
6	0．21	4．0
7	0．22	4．2
8	0．23	4．0
9	0．21	4．1
10	0．23	4．0
平均	0．22	4．0
RSD%	4．04	4．16



図－１９　測定日の変化と濃度の関係

4.１０　ビーカーの洗浄効果の確認

4.１０．１　硝酸溶液を用いての洗浄効果の確認

本装置においては，固定式のビーカーを採用し，繰り返し使用するため，硝酸溶液分析後のビーカーの洗浄効果の確認を下記の要領で実施した。

高濃度試料（１０N硝酸溶液）を本装置を用いて，測定し，ビーカーの洗浄操作を１回行なった後，純水を用いて酸の分析操作を行い，ビーカーの洗浄効果の確認を行った。その結果，純水を用いた場合，酸は検出されなかった。よって，ビーカーの洗浄は１回で十分であることが確認された。

4.１０．２　アルカリ溶液を用いての洗浄効果の確認

本装置においては，固定式のビーカーを採用し，繰り返し使用するため，アルカリ溶液分析後のビーカーの洗浄効果の確認を下記の要領で実施した。

高濃度試料（３N水酸化ナトリウム・０．５N炭酸ナトリウム）溶液を本装置を用いて測定し，ビーカーの洗浄操作を１回行なった後，純水を用いてアルカリの分析操作を行い，ビーカーの洗浄効果の確認を行った。その結果，純水を用いた場合，アルカリは検出されなかった。よって，ビーカーの洗浄は１回で十分であることが確認された。

4.１０．３　ウラン溶液を用いての洗浄効果の確認

本装置においては，固定式のビーカーを採用し，繰り返し使用するため，ウラン溶液分析後の洗浄効果の確認を下記の要領で実施した。

高濃度試料（ウラン濃度１８３ｇ／１，酸濃度２．６３N）溶液を本装置を用いて測定し，ビーカーの洗浄操作を１回行なった後，純水を用いてウラン及び酸の分析操作を行い，ビーカーの洗浄効果の確認を行った。その結果，純水を用いた場合，ウラン及び酸は検出されなかった。よって，ビーカーの洗浄は１回で十分であることが確認された。

5. 自動分析の操作

本装置を用いて分析を実施する場合の装置の起動方法，システムの設定方法，システムの作動点検方法，滴定電極のキャリブレーション方法等について下記に示す。

5.1 本装置の起動方法

本装置を立ち上げるためには，高性能ロボットの制御機器，各前処理用ユニット，パソコンのＣＲＴ，本体，プリンターなど本装置を構成している機器の電源を入れなければならない。

したがって，本装置を起動する場合，それぞれの機器を順次，起動することになるが，装置を構成している各機器の電源スイッチの数が２０か所と多い。機器の中には，電源投入の順序が決められており，その順序を間違うと，通信エラーを生じさせ自動制御が不可能となるものがある。

よって，本装置を正常に起動させるためのシーケンス制御ボックスを本装置の電源系へ設置した。この働きは，予め設定した機器の起動順番どおりに順次起動させ，良好な機器の制御状況にあることを常に監視する機構である。

本装置の起動方法は，パソコン本体電源スイッチの１か所を入れることにより，シーケンス制御ボックスが働き，予め設定した機器の起動順番どおりに順次，機器を起動させる。その後，試薬添加ユニットによる各試薬のパージ（各３㎖）や試料採取ユニットの分注器用パルスモータの初期化および電位差滴定装置の初期化を自動で行う。（電源起動時から約２分以内）

次に，高性能ロボットの原点位置確認操作を行わせることにより，本装置の準備が全て完了したことになる。

5.2 システムの設定方法

本装置の自動起動後，コンピュータのＣＲＴ画面には，メインメニュー（図－２０参照）が表示され，分析業務項目，システム設定項目，システム作動点検項目，ＰＨキャリブレーション，終了項目の４項目のうち，システム設定項目を開くと採取・洗浄等設定項目，添加条件設定項目，ドジマット設定項目，滴定パラメータ設定項目，滴定液ファクター設定項目が表示される。（図－２１参照）

採取・洗浄等設定では，試料の抽出時間（ＴＢＰのみ），洗浄時間，エアーギャップ量，試薬パージ量等が表示される。（図－２２参照）

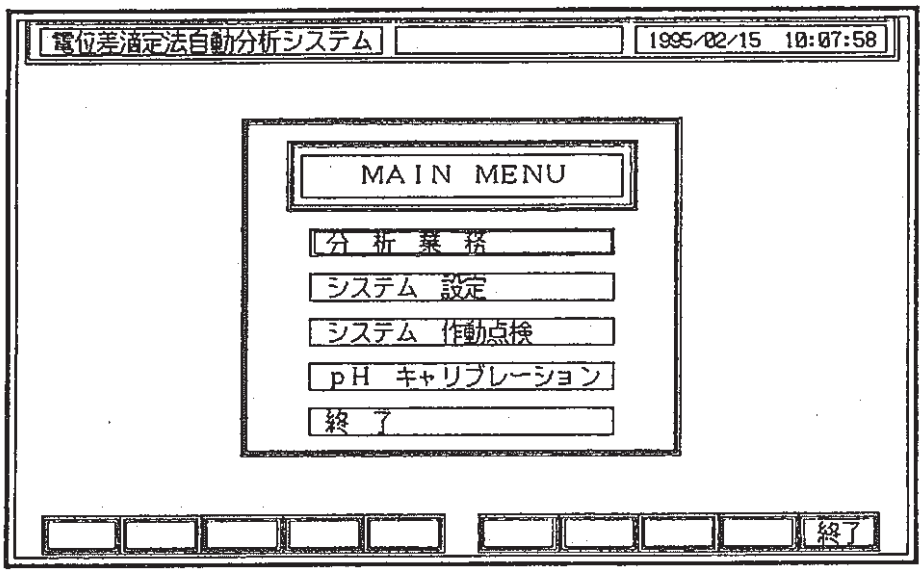
添加条件設定では，各電動ビューレットによる試薬添加量が表示される。（図－２３参照）

ドジマット設定では，試薬添加装置であるドジマットの各設定条件が表示される。（図－２４参照）

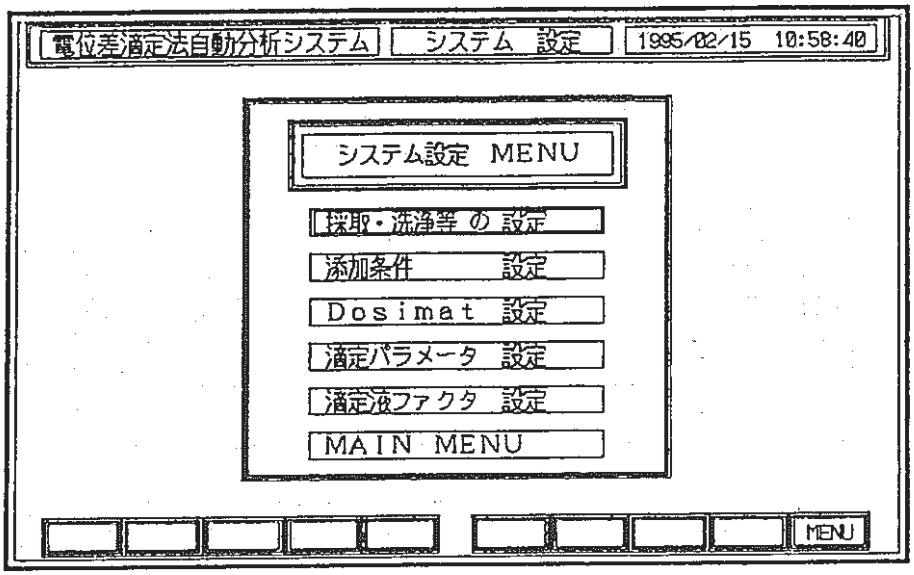
滴定パラメータ設定では，分析項目毎に滴定液の種類（１番：硝酸標準溶液，２番：水酸化ナトリウム標準溶液）および校正係数が表示される。（図－２５参照）

滴定液ファクター設定では，滴定液（１番：硝酸標準溶液，２番：水酸化ナトリウム標準溶液）のファクターが表示される。（図－２６参照）

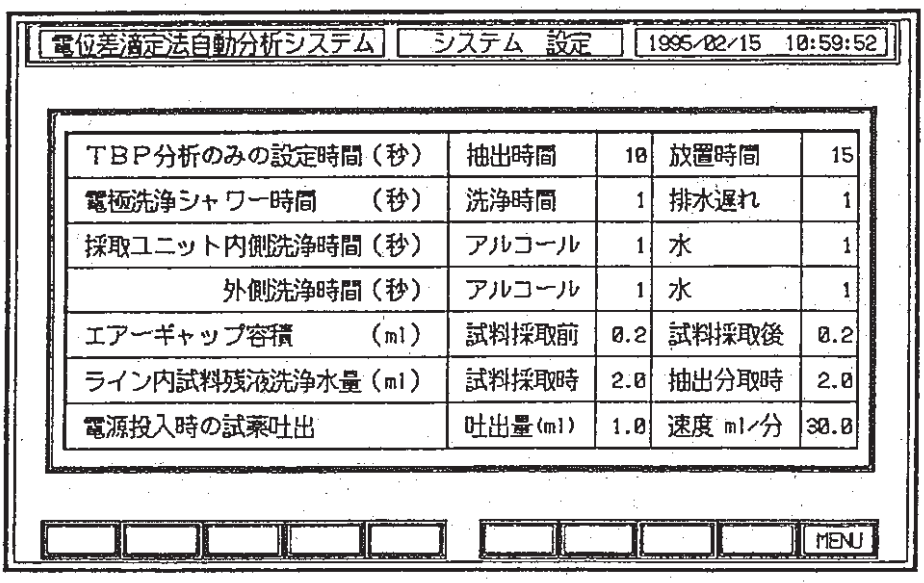
それぞれ，自動分析に必要な各機器の設定条件を使用目的毎に任意で設定できるようにしている。尚，測定中であっても，上記に記載する各種システム設定は随時，変更可能である。



図－２０　メインメニュー画面



図－２１　システム設定項目画面



TBP分析のみの設定時間（秒）	抽出時間	10	放置時間	15
電極洗浄シャワー時間　（秒）	洗浄時間	1	排水遅れ	1
採取ユニット内側洗浄時間（秒）	アルコール	1	水	1
外側洗浄時間（秒）	アルコール	1	水	1
エアーギャップ容積　（ml）	試料採取前	0.2	試料採取後	0.2
ライン内試料残液洗浄水量（ml）	試料採取時	2.0	抽出分取時	2.0
電源投入時の試薬吐出	吐出量(ml)	1.0	速度 ml/分	30.0

図－２２　採取・洗浄等設定画面

電位差滴定法自動分析システム　システム　設定　1995/02/15　11:00:59

分析項目	採取後 添加		分取後 添加		測定途中 添加	
	Buret No	添加量	Buret No	添加量	Buret No	添加量
H(+) マスク 硫酸	1	1.100				
H(+) マスク シュウ酸	1	1.200				
TBP	1	1.300				
TBP マスク	1	1.400	1	1.410		
H(+) - U	1	1.500			1	1.510

MENU

図－２３　添加条件設定画面

電位差滴定法自動分析システム　システム　設定　1995/02/15　11:01:57

Dosimat 設定

No.	シリンダml	吐出速度(ml/min)	吸引速度(ml/min)	設定範囲
1	20	30.000	30.000	0.020～60.000
2	20	30.000	30.000	0.020～60.000
3	20	30.000	30.000	0.020～60.000
4	20	30.000	30.000	0.020～60.000

MENU

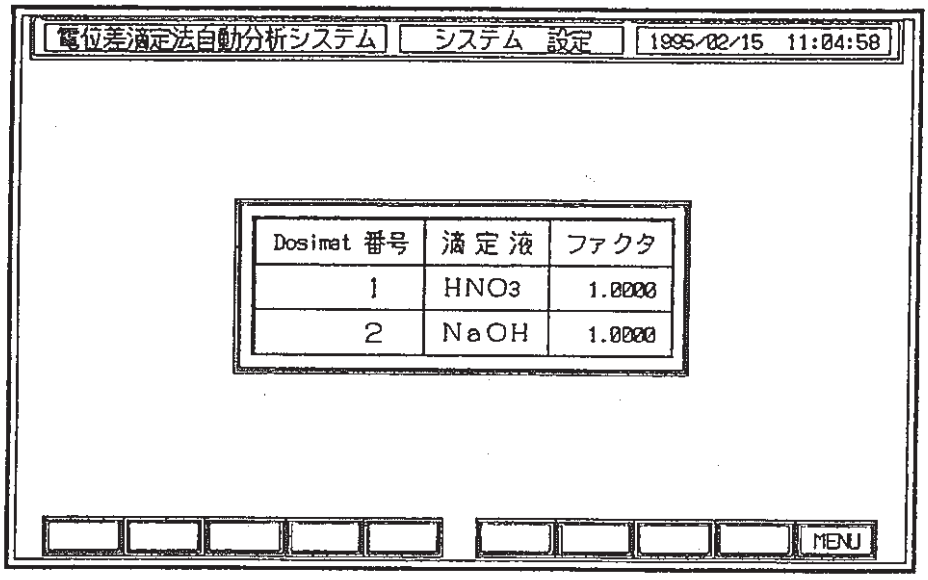
図－２４　ドジマット設定画面

電位差滴定法自動分析システム　システム　設定　1995/02/15　11:03:54

分析項目	滴定液番号	ブランク値	終点１係数	終点２係数
H(+)	1	0.000	0.200	
H(+) マスク 硫酸	1	0.000	0.200	
H(+) マスク シュウ酸	1	0.000	0.200	
TBP	1	0.000	0.200	
TBP マスク	1	0.000	0.200	
H(+) - U	1	0.000	0.200	0.200
H(+) - N2H4(+)	1	0.000	0.200	0.200
OH(-) - CO3(2-)	2	0.000	0.200	0.200

MENU

図－２５　滴定パラメータ設定画面



Dosimat 番号	滴定液	ファクタ
1	HNO3	1.0000
2	NaOH	1.0000

図－２６　滴定液ファクター設定画面

5.3　システムの作動点検方法

本装置の自動起動後，コンピュータのＣＲＴ画面のメインメニュー（図－２０参照）内の分析業務項目，システム設定項目，システム作動点検項目，ＰＨキャリブレーション，終了項目の４項目のうち，システム作動点検項目を開くと，ドジマット吐出項目，電極移動項目，各種洗浄項目，ビーカー液排出項目の画面が表示される。（図－２７参照）

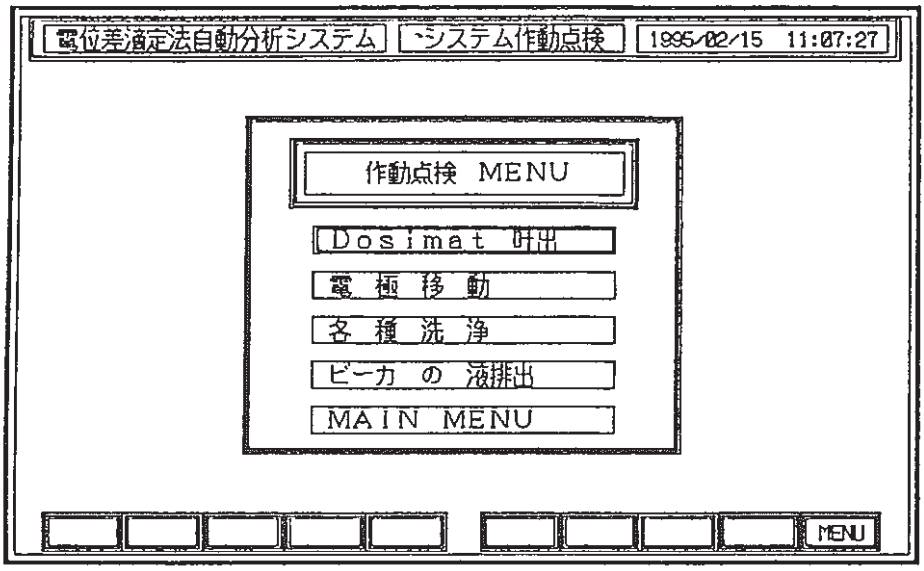
ドジマット吐出項目では，各試薬添加装置（ドジマット）に番号が設定されており，その番号が表示される。（図－２８参照）操作は，目的の番号にカーソルを移動し，リターンキーを押すとドジマットが作動し，液が吐出される。もう一度リターンキーを押すことにより，液の吐出が停止し，ドジマットは，初期状態にもどる。

電極移動項目では，電極の移動先（ビーカー１，ビーカー２，洗浄槽等）が表示される。（図－２９参照）操作は，移動したい項目にカーソルを移動し，リターンキーを押すと目的とする移動先まで電極が移動する。

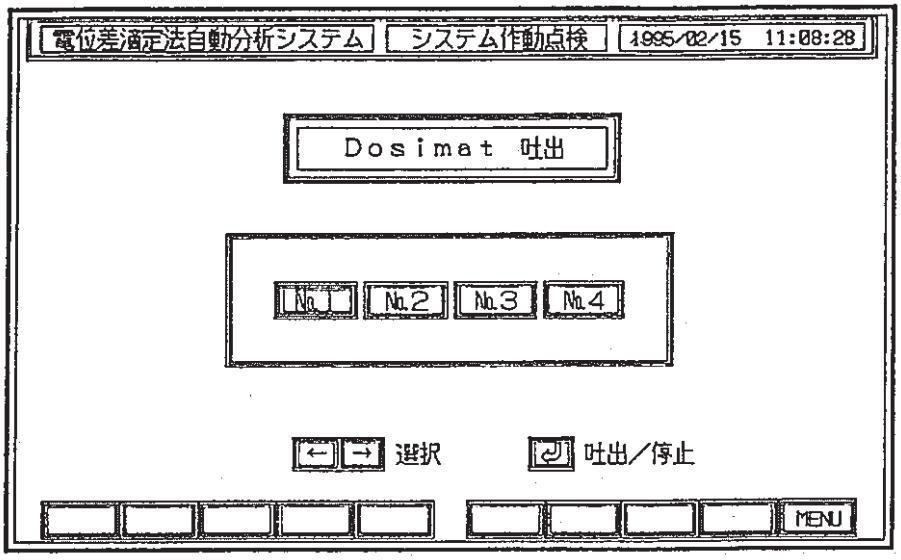
各種洗浄項目では，洗浄項目（試料吸引針，ビーカー１，ビーカー２，洗浄槽等）が表示される。（図－３０参照）操作は，洗浄を行いたい項目にカーソルを移動し，リターンキーを押すと水およびアルコールにより洗浄操作が行われる。

ビーカー液排出項目では，ビーカーの番号（ビーカー１，ビーカー２，洗浄槽等）が表示される。（図－３１参照）操作は，ビーカー内に液が溜まっている場合，カーソルを目的のビーカー番号に移動し，リターンキーを押すとビーカー内の液が排出される。

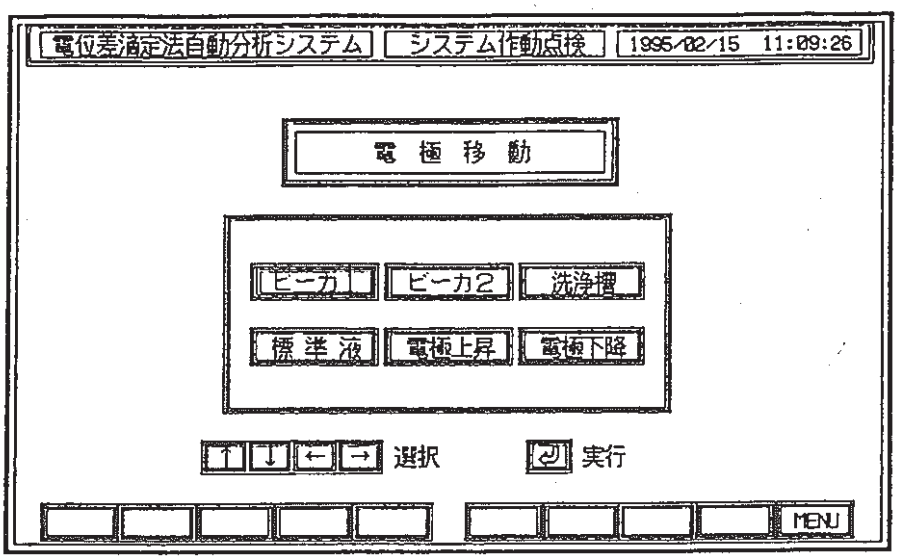
このシステム作動点検により，試薬添加ラインによる試薬の添加精度の向上や分析作業で特に重要である試料採取ラインやビーカーの洗浄を確実に行うことができ，分析装置としてのバックグラウンドの健全な管理を行うことができるものである。



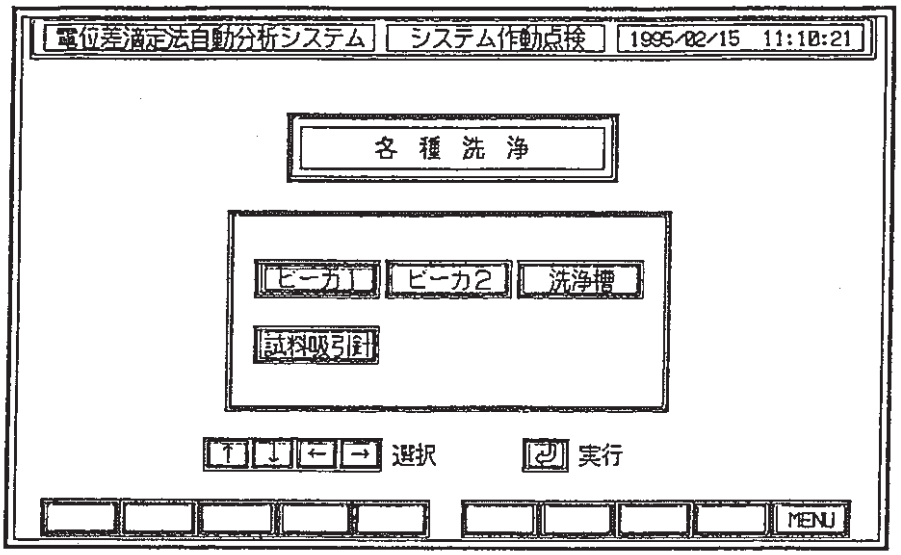
図－２７　システム作動点検項目画面



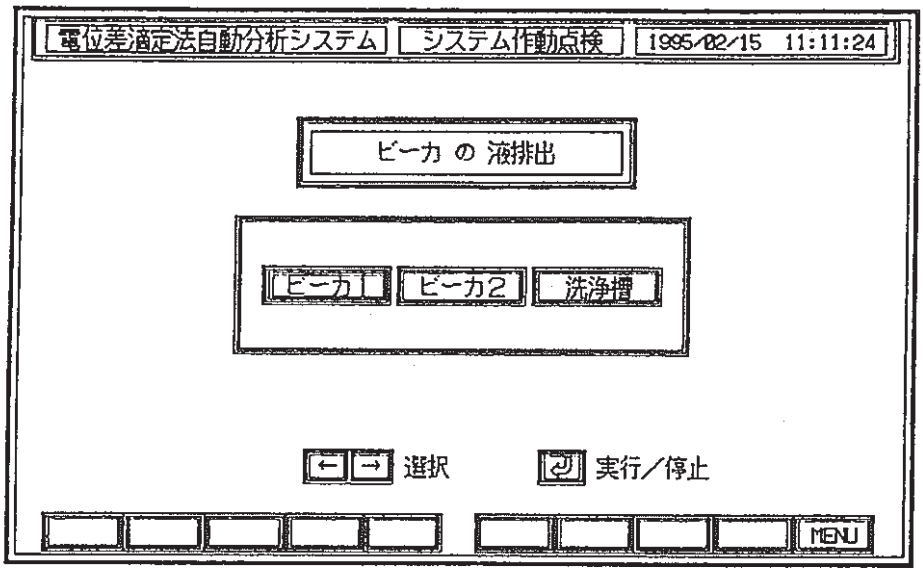
図－２８　ドジマット吐出画面



図－２９　電極移動画面



図－３０　各種洗浄画面

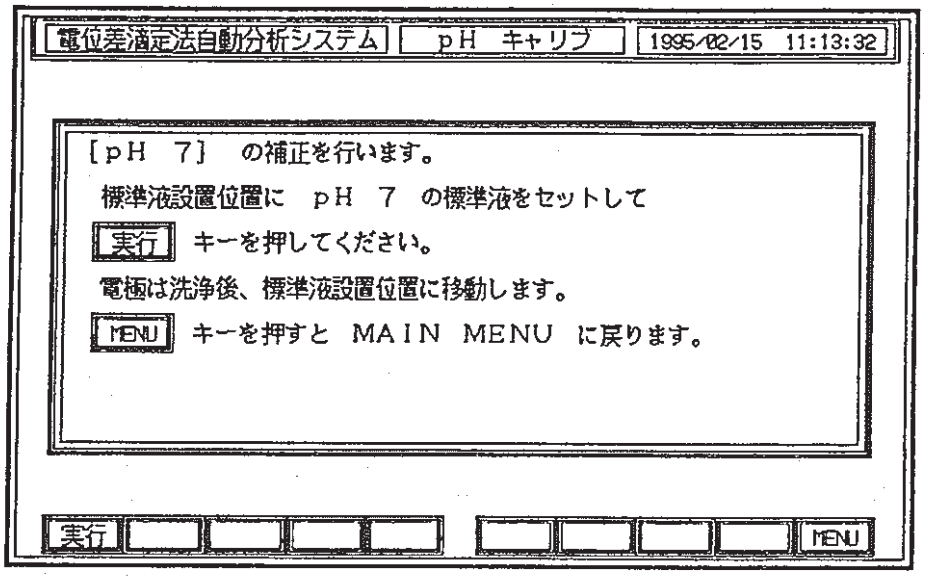


図－３１　ビーカー液排出画面

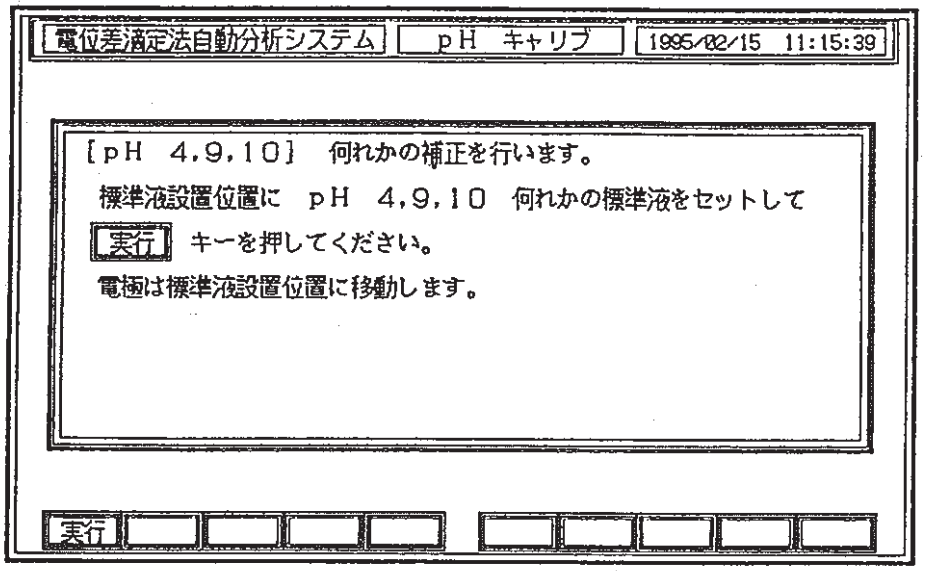
5.4 PHキャリブレーション

本装置の自動起動後，コンピュータのCRT画面には，メインメニュー（図－２０参照）が表示され，分析業務項目，システム設定項目，システム作動点検項目，PHキャリブレーション，終了項目の４項目のうち，PHキャリブレーションを選択する。

このPHキャリブレーションは，PH７標準溶液およびPH４，９，１０標準溶液のいずれか一つの２点で校正される。操作としては，まず始めにPH７標準溶液を標準溶液設定位置にセットし，実行キーを押す。（図－３２参照）次に，PH４，９，１０標準溶液を標準溶液設定位置にセットし，実行キーを押す。（図－３３参照）以上の操作を行うことにより，自動的に滴定電極のPHキャリブレーションが行われる。



図－３２　PH７校正画面



図－３３　PH４，９，１０校正画面

5.5 自動分析の操作方法

本装置の自動起動後，コンピュータのＣＲＴ画面のメインメニュー（図－２０参照）の分析業務項目を選択する。この分析業務項目を開くと，分析作業登録画面が表示される（図－３４参照）。通常は，この画面が表示され，連続５０件の自動分析業務が登録可能なよう任意に上下へ画面が№.１から№.５０までスクロールする。この画面には，分析方法の選択，伝票番号，ユニット番号，試料瓶セット№，試料採取量，分析者名，測定回数の７項目を入力し，実行の指示を行えば自動で分析がスタートする。

尚，画面上にある進行状況については，現在の作業状況（表－３６参照）がリヤルタイムで表示され，作業員が他の作業を行っている最中の第三者への注意や作業状況の把握を管理するものである。また，パソコンへの分析条件等の入力方法に関して，本操作を容易にするために，不必要な入力位置へカーソルが移動しないことや設定不可能な試料採取量（3.5㎖以上）の入力制限を自動で判断させており，特に，割り込み分析が必要な場合に，複数の自動分析作業中であっても分析の追加登録が容易に設定可能である。このことは，工程管理分析の依頼分析が不規則な時間になっても緊急を要する分析（Ａランク分析：１時間以内報告）の対応が十分に対応可能とし，装置への自動分析登録をリセットしなくても継続して自動分析できるようにした。

電位差滴定法自動分析システム　分析業務　1995/02/15 10:34:57

滴定液ファクタ　HNO3 : 1.0000　NaOH : 1.0000

№.	分析項目	伝票番号	ユニット番号	試料№.	採取 ml	分析者	n数	進行状況
1	H(+)	TEST0001	UNIT0001	1	0.500	Suzuki	2	終了
2	H(+) ﾏｽｸ 硫酸	TEST0002	UNIT0002	2	0.500	Suzuki	2	終了
3	TBP ﾏｽｸ	TEST0003	UNIT0003	3	0.500	Suzuki	2	1:添加
4	H(+) - N2H4(+)	TEST0004	UNIT0004	4	0.500	Suzuki	2	
5								
6								
7								

実行　停止　コピー　曲線　結果　挿入　削除　全削除　MENU

図－３４　分析作業画面

表－３６　分析進捗状況のコマンド概要

コマンド名	内　　容
1. 準　備	ビーカーの洗浄い中 試料採取ユニット内のライン洗浄中
1. 採　取	試料瓶装着ラックでの試料採取中
1. 添　加	添加試薬をビーカーへ添加中
1. 定　容	規定量（８０㎖）に定容中
1. 攪　拌	抽出容器で試料の抽出攪拌中（ＴＢＰのみ）
1. 分　取	抽出容器から測定試料を液を分取中（ＴＢＰのみ）
1. 測　定	滴定液で滴定中
1. 終　了	測定回数１回目の測定が終了
測　　定	登録した測定回数全てが終了

＊　コマンド名に２の表示の場合は，２回目の分析作業中を示す。

5.6 その他の操作方法

本装置の各種の設定については，そのほとんどがシステム設定項目に入力されているが，機器毎の特殊な設定がある。これは，何らかの理由により設定値の変更をした場合，その設定値に関連のある機器の動作上に影響がでるものを対象にしたものである。

これらは，特別のコマンドをパソコンへ入力し，プログラムを開かない限り，その設定ができないようにしている。

その特殊設定パラメータの一覧表を表－３７に示す。

表－３７　特殊設定パラメータ

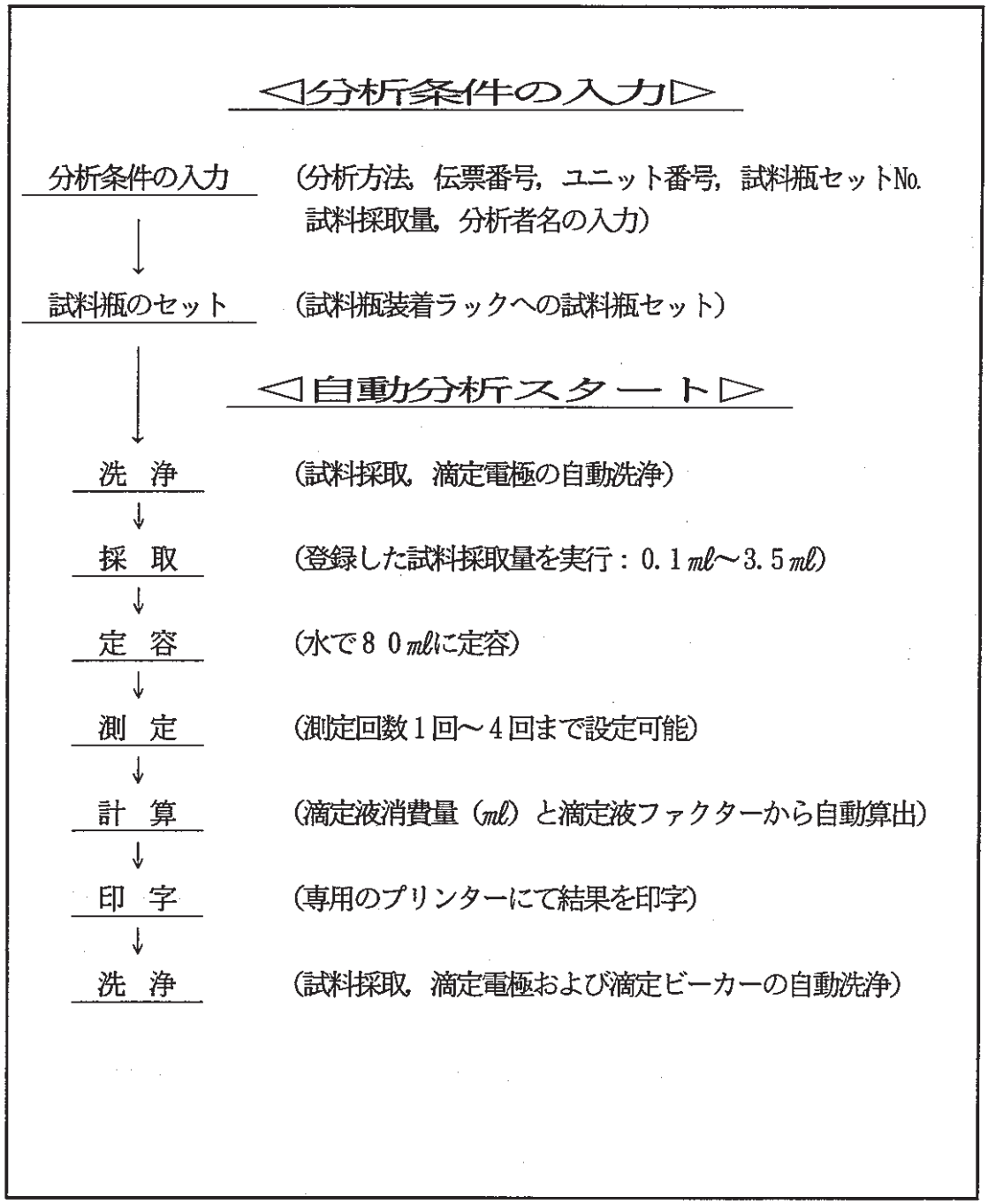
特殊コマンド名：　B：¥SYSDT¥SSET. PAR	
設定値	設　定　内　容
4	ドジマットの接続台数
２００	ライン内試料残液洗浄水量（μℓ）
２０００	ライン内分取試料残液洗浄水量（μℓ）
２０００	洗浄水をビーカー内に溜める時間（（×１０ｍｓｅｃ）
４０００	ビーカー内の液排水時間（（×１０ｍｓｅｃ）
１０００	試料採取後の待ち時間（×１０ｍｓｅｃ）
１０００	試料注入後の待ち時間（×１０ｍｓｅｃ）
１０００	ビーカー洗浄時のスターラ攪拌時間（×１０ｍｓｅｃ）
１０００	配管圧力安定待ち時間（×１０ｍｓｅｃ）
２０００	多方バルブ回転エラー検知時間（×１０ｍｓｅｃ）
2	多方バルブ切り換え時のチャタリングタイム（×１０ｍｓｅｃ）
２０	二方バルブ切り換え時の待ち時間（×１０ｍｓｅｃ）
１２	ハンドを閉じている時のロボット移動速度（０～２０）
１８	ハンドを開いている時のロボット移動速度（０～２０）
４０	起動把持力（０～６３）
４０	保持把持力（０～６３）
１０	起動把持力継続時間（×0.1秒，最大9．9秒）
２００	ロボット等電源ON後の待ち時間（×１０ｍｓｅｃ）
５００	ドジマット電源ON後の待ち時間（×１０ｍｓｅｃ）

5.7 分析操作フロー

本装置を用いて分析が可能な分析項目毎の適用範囲及び分析操作のフローを下記に示す。

5.7.1 酸の分析法

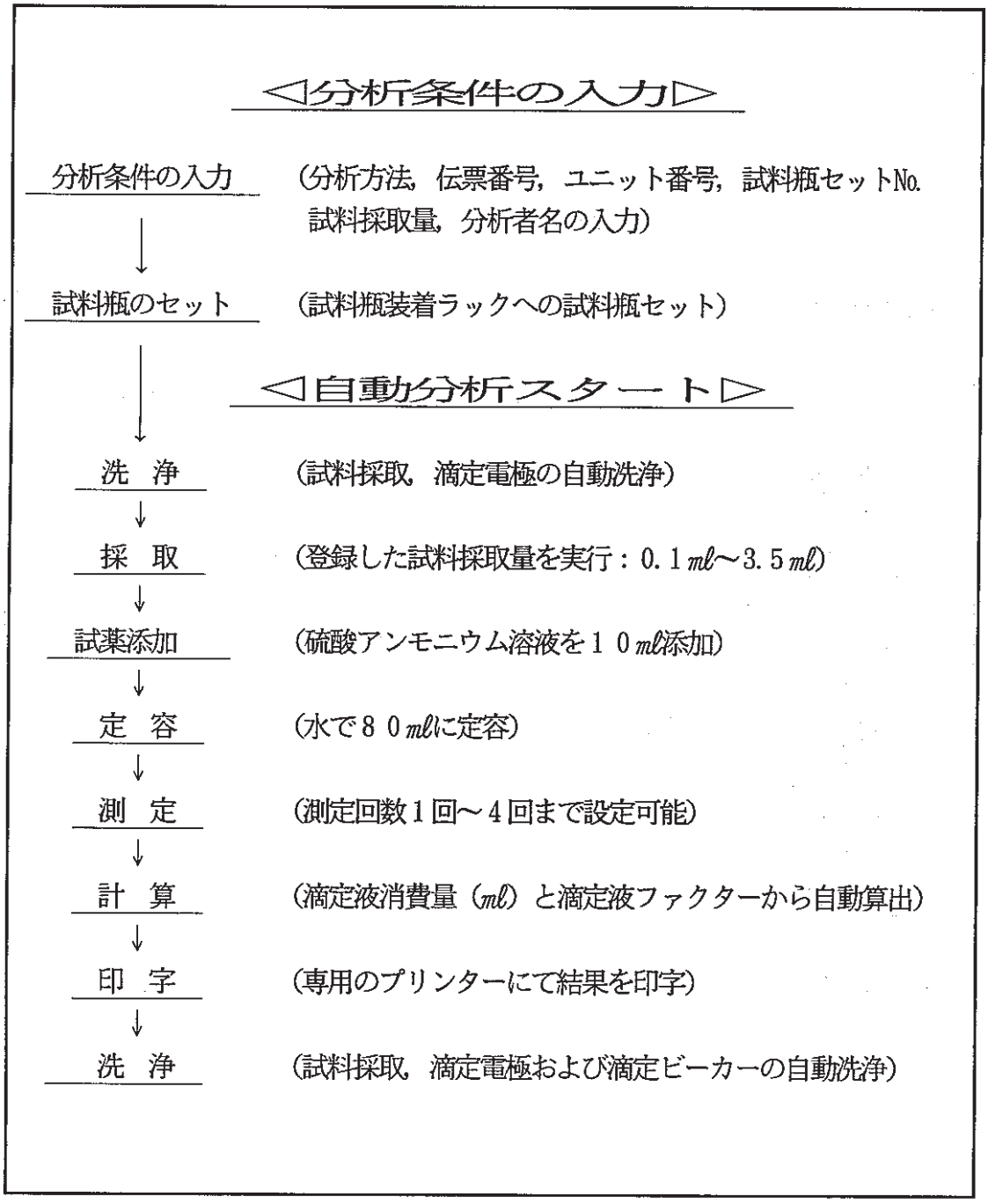
本法は，試料中にウランおよびプルトニウムを含まない水相溶液中の酸の分析に適用でき，適用範囲は，酸として０．０１N以上を含む溶液に適用できる。図－３５に酸の分析法の分析フローを示す。



図－３５　酸分析法の分析フロー

5.7.2　硫酸アンモニウム添加酸分析法

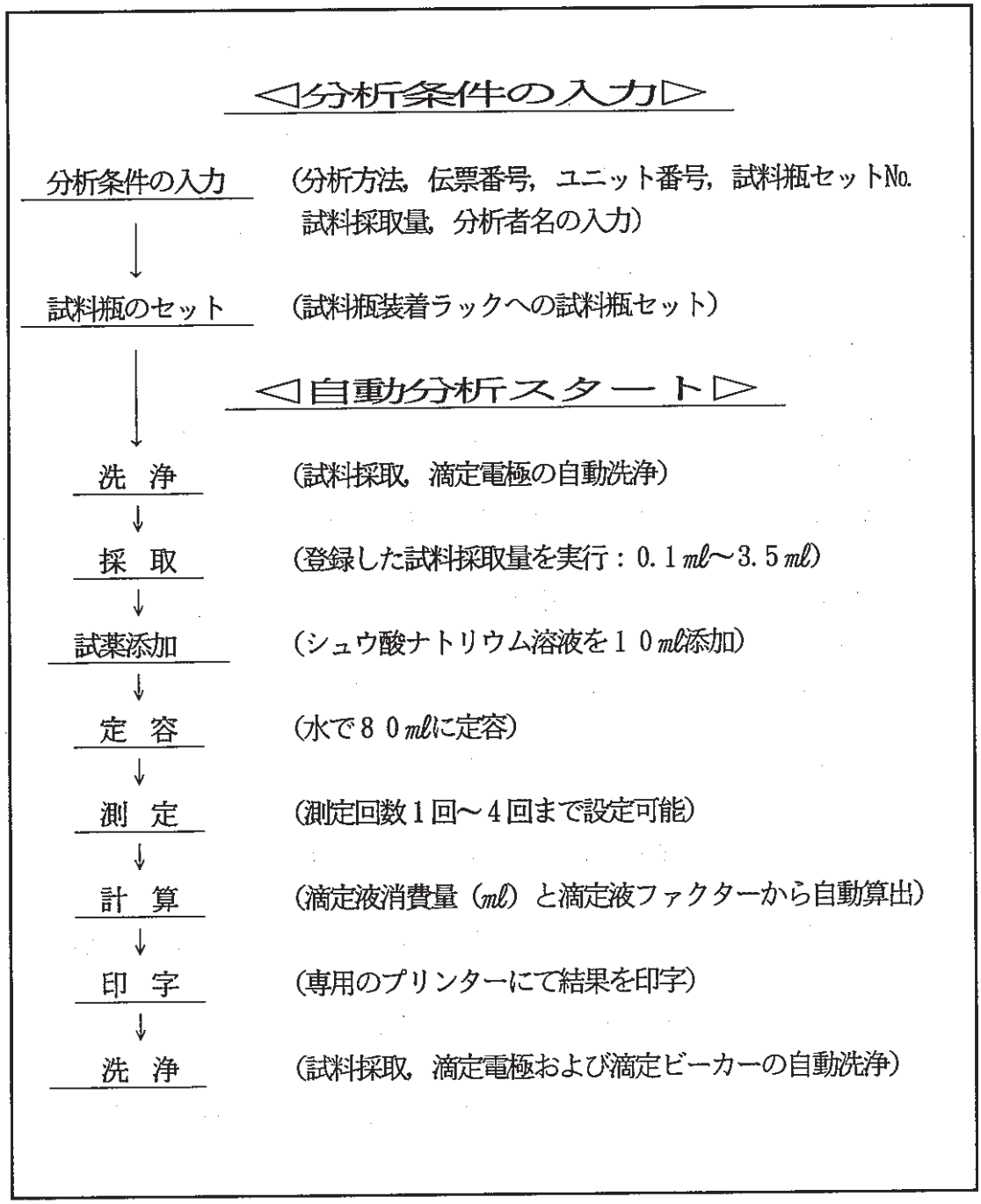
本法は，試料に硫酸アンモニウム溶液を加え，ウラン（VI）と錯体を形成させた後，遊離している水相および有機相溶液中の酸の分析に適用でき，適用範囲は，酸として０．０１N以上を含む溶液に適用できる。図－３６に硫酸アンモニウム添加酸分析法の分析フローを示す。



図－３６　硫酸アンモニウム添加酸分析法の分析フロー

5.7.3　シュウ酸ナトリウム添加酸分析法

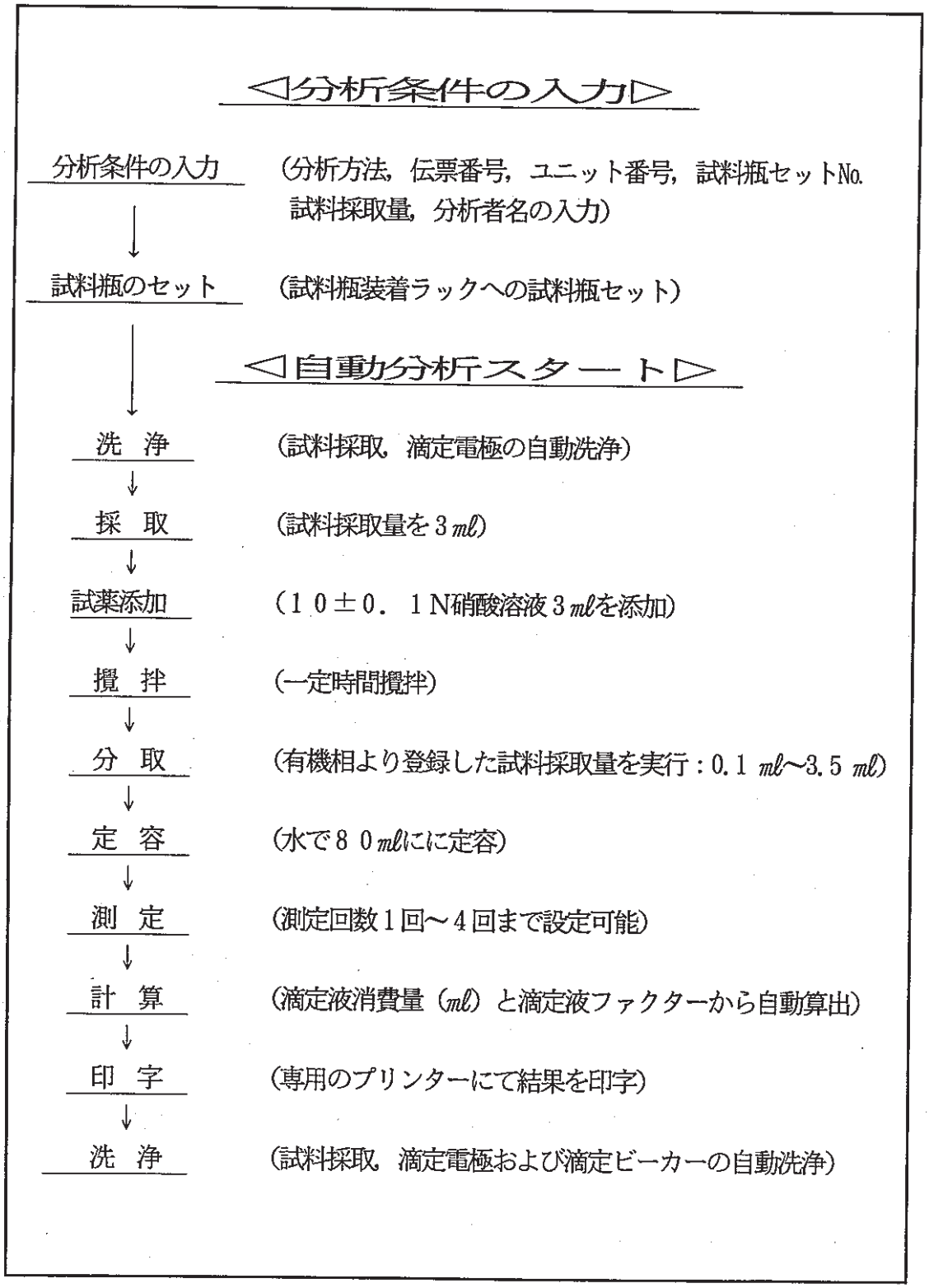
本法は，試料にシュウ酸ナトリウム溶液を加え，ウラン（Ⅳ）と錯体を形成せてた後，遊離している水相溶液中の酸の分析に適用でき，適用範囲は酸として０．０１N以上を含む溶液に適用できる。図－３７にシュウ酸ナトリウム添加酸分析法の分析フローを示す。



図－３７　シュウ酸ナトリウム添加酸分析法の分析フロー

5.7.4　ＴＢＰ分析法

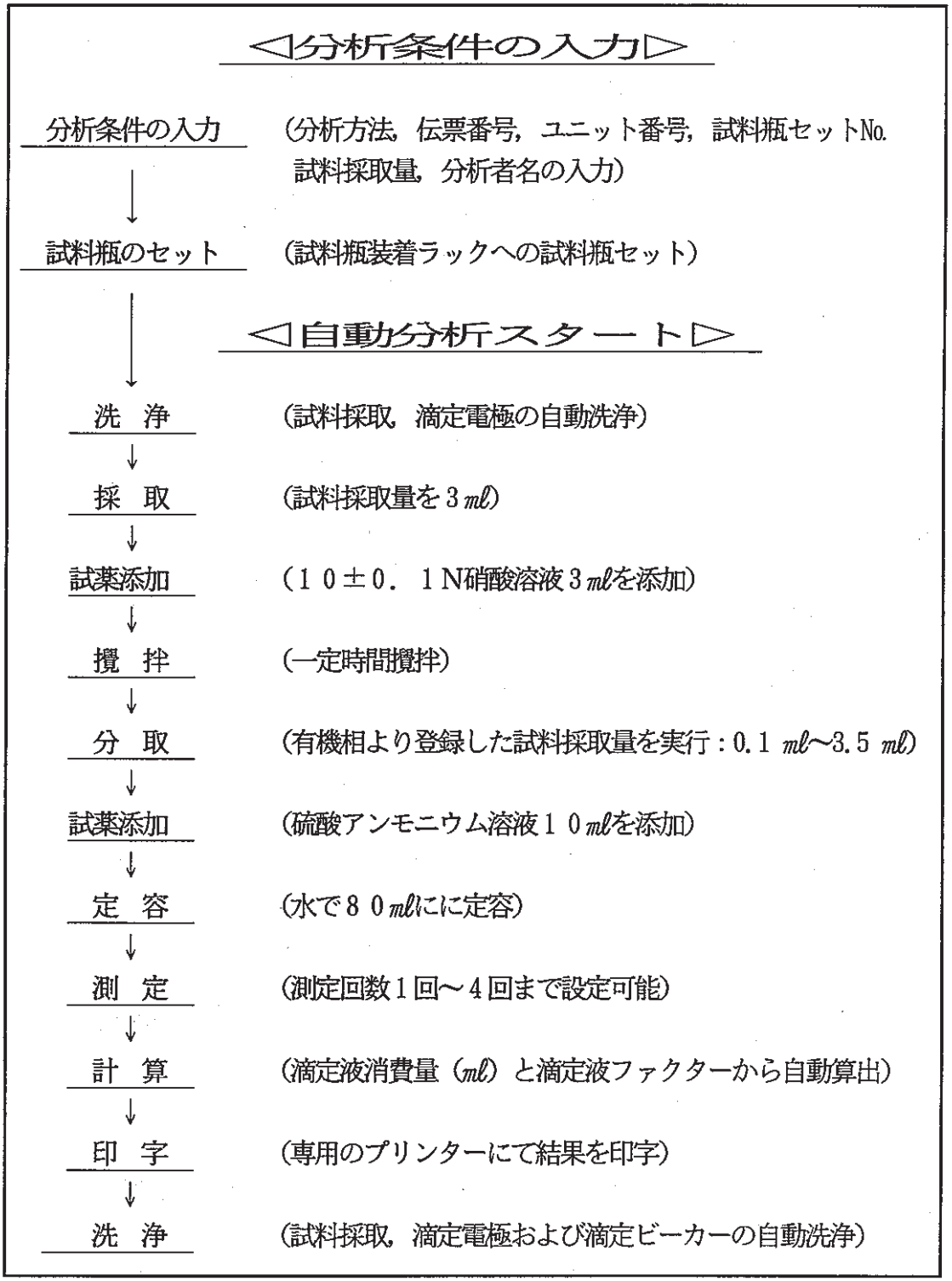
本法は，試料に１０±０．１Ｎ硝酸溶液を加え攪拌し，有機相中の酸濃度を飽和状態にする。この有機相試料中の酸濃度を定量し，ＴＢＰの含有量を定量する。適用範囲は，ＴＢＰとて０．５～３５％を含む溶液に適用する。図－３８にＴＢＰ分析法の分析フローを示す。



図－３８　ＴＢＰ分析法の分析フロー

5.7.5 硫酸アンモニウム添加ＴＢＰ分析法

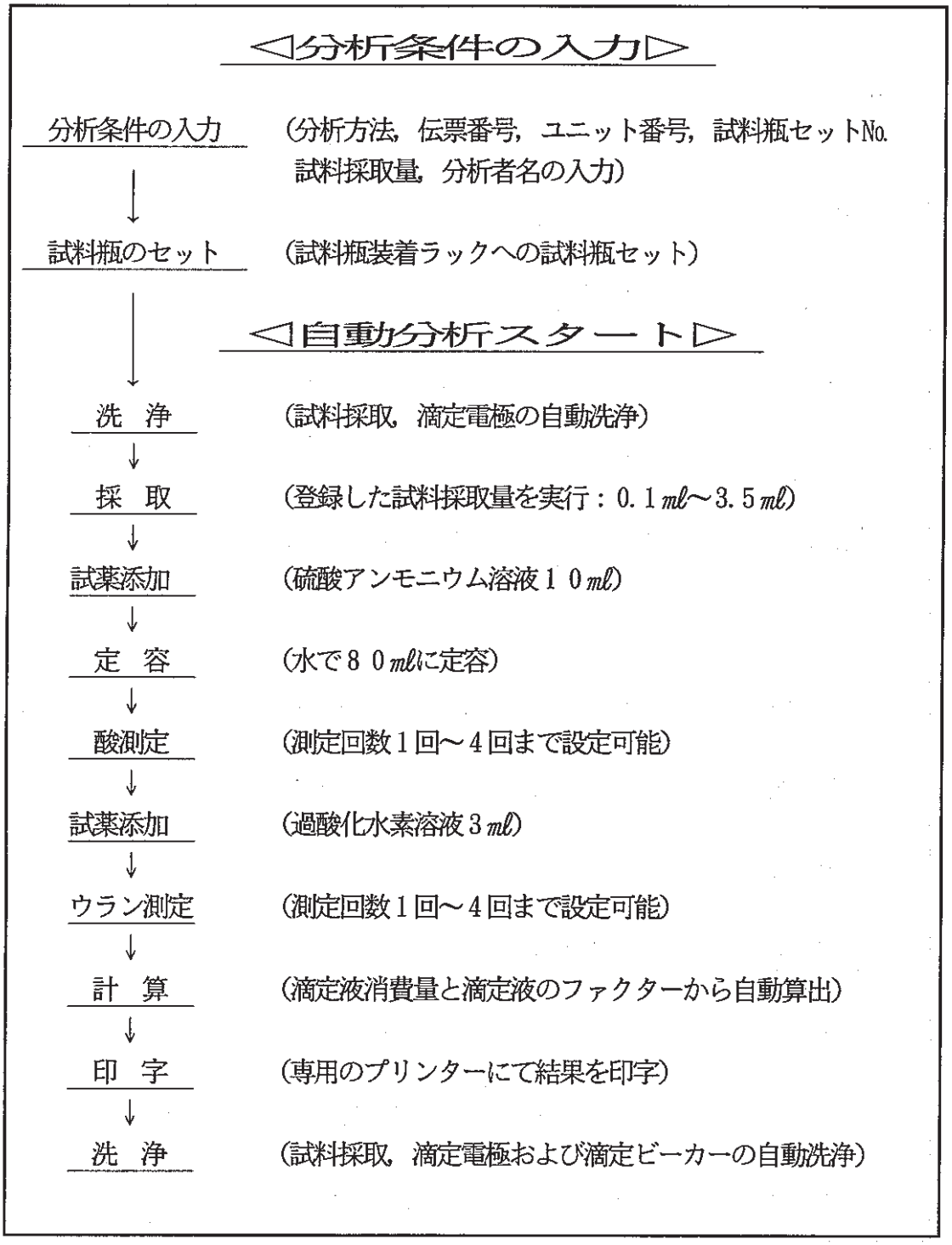
本法は，試料に１０±０．１N硝酸溶液を加え攪拌し，有機相中の酸濃度を飽和状態にする。この有機相試料に硫酸アンモニウム溶液を加え，ウラン（VI）と錯体を形成させた後，遊離している酸濃度を定量し，ＴＢＰの含有量を定量する。適用範囲は，ＴＢＰとして０．５～３５％を含む溶液に適用する。図－３９に硫酸アンモニウム添加ＴＢＰ分析法の分析フローを示す。



図－３９　硫酸アンモニウム添加ＴＢＰ分析法の分析フロー

5.7.6　硫酸アンモニウムおよび過酸化水素添加ウラン・酸同時分析法

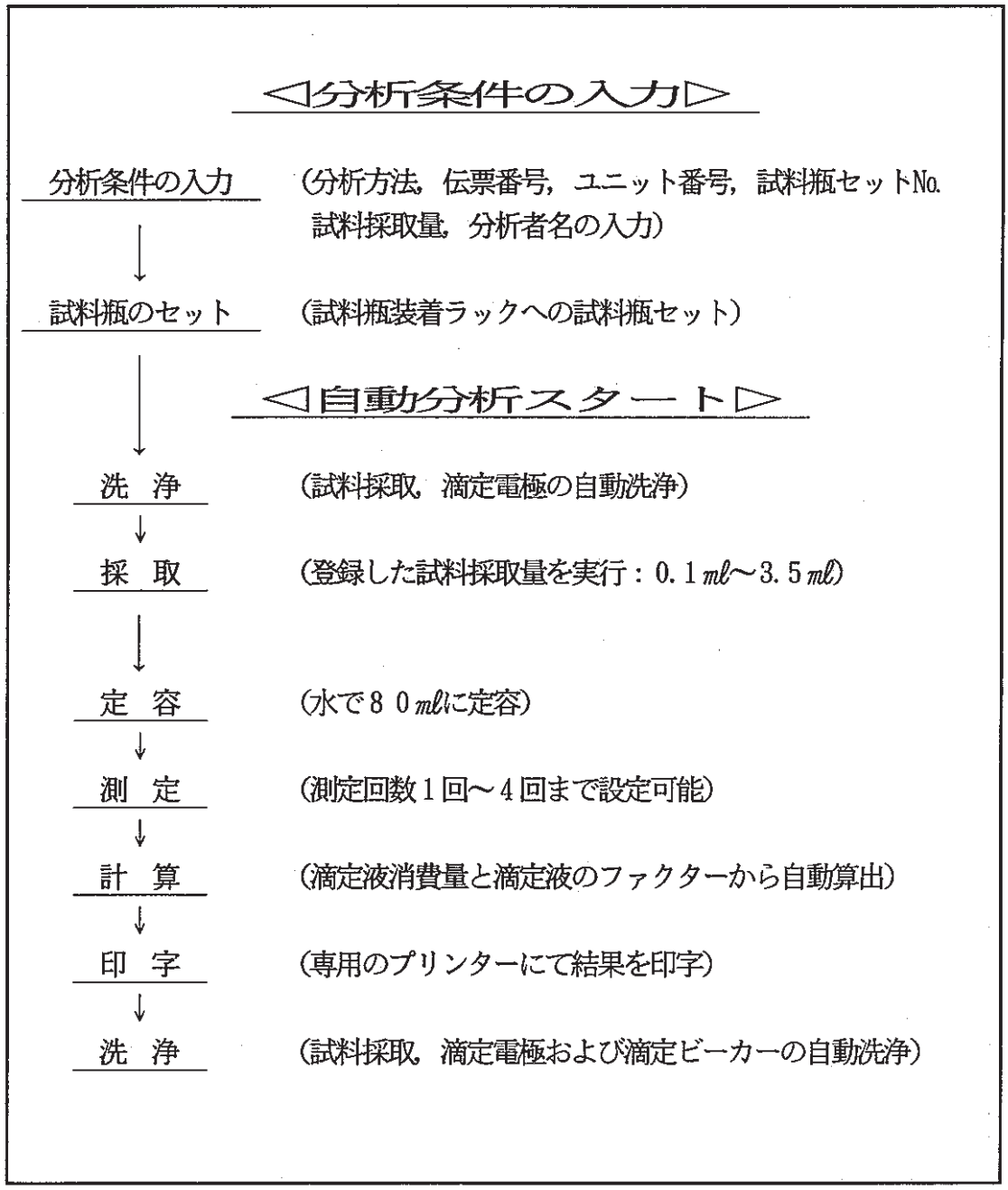
本法は，試料に硫酸アンモニウム溶液を加え，ウラン（VI）の錯体を形成させた後，水相および有機相中に遊離している酸濃度を定量する。次に過酸化水素溶液を加え，ウラン（VI）中の酸を遊離させ，この酸濃度を求めウラン量を定量する。適用範囲は，ウラン量として5～５００ｇ／ℓ，酸量として０．０１N以上を含む水相および有機相溶液に適用できる。図－４０に硫酸アンモニウムおよび過酸化水素添加ウラン・酸同時分析法の分析フローを示す。



図－４０　硫酸アンモニウムおよび過酸化水素添加ウラン・酸同時分析法の分析フロー

5.7.7　酸・ヒドラジン同時分析法

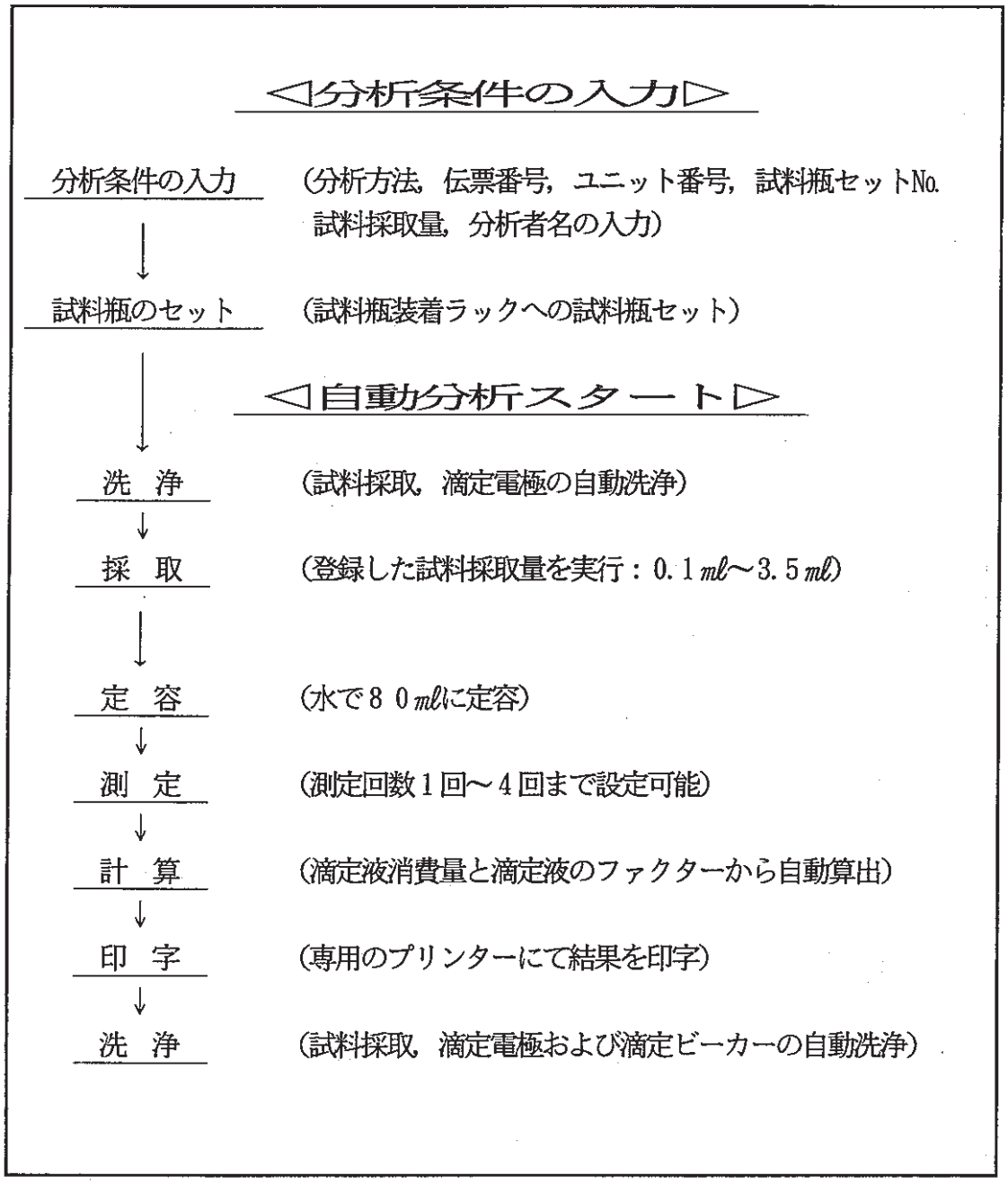
本法は，試料中にウランを含まない水相溶液中の酸・ヒドラジンの同時分析に適用する。適用範囲は，酸量として０．０１N以上，ヒドラジン量として0.5 g／ℓ以上を含む水相溶液に適用できる。図－４１に酸およびヒドラジン同時分析法の分析フローを示す。



図－４１　酸・ヒドラジン同時分析法の分析フロー

5.7.8　アルカリ分析法

本法は，水相溶液中の炭酸および水酸イオンの分析に適用する。適用範囲は，炭酸イオンとして０．０１N以上，水酸イオンとして０．０１N以上を含む水相溶液適用できる。図－４２にアルカリ分析法の分析フローを示す。



図－４２　アルカリ分析法の分析フロー

6. 考 察

本装置を用いた測定方法と従来の滴定分析法について，比較評価した。その結果、酸，アルカリ濃度，酸ーヒドラジン分析及びウラン試料の分析については，試料の採取量に関係なく従来の滴定分析法より，本装置を用いた方が分析精度は良い事がわかった。これは，従来の滴定分析法において，試料の採取を人の手で行っていたのに対して，本装置を用いた場合は，自動で試料の採取を行うため，試料採取時の人的誤差がなくなるためと考えられる。しかし，ＴＢＰの分析については，試料採取量が０．５㎖以上であれば問題はないが，試料採取量が０．２㎖の場合は従来の滴定分析法より分析値が高く出る傾向にあることが判明した。これは，試料採取用ノズル（ＳＵＳ）の周囲に有機溶媒特有の粘性により試料が付着し，この周囲に付着した試料が試料添加の際に余分に添加されることによるものと思われる。よって，本装置を用いてＴＢＰ試料を分析する場合は，試料採取量を０．５㎖以上にする必要があることが分かった。

7. まとめ

以上，多成分自動分析システムの開発やその開発の一環である実験台用電位差滴定法自動分析装置の概要，各種評価試験の結果を紹介した。

開発した電位差滴定法自動分析装置を用いた測定方法と従来の測定方法を各分析項目毎に比較した結果，従来と同程度の分析精度で分析が可能であることを確認した。

分析時間については，手作業による分析作業と比較した場合，必ずしも自動分析の方が作業が早いとは言えないが，従来，ガラス製のビーカーに試料を採取して，このビーカーをそのつど測定装置にセットし測定を行っていたのに対して，本装置では，固定式のテフロンビーカーを採用し，ビーカーの洗浄システムを構築したこと及びソフトウェア上の改善により，１つの分析作業（試料採取から測定，ビーカーの洗浄まで）に要する時間が約１０分以内となり，手作業による分析作業とほとんど近い作業性を持つ自動分析装置を開発することができた。

最後に，本装置は，現在再処理工場運転のための工程管理分析業務において，高い稼働率で使用されており，分析作業効率の向上，作業員による試料採取等技術的な人的誤差による分析誤差の低減が図られ，分析作業の省力化，分析精度の向上等に大きく貢献している。

8. 今後の予定

本開発は多成分自動分析システムの開発における一環であり，実験台系分析室用の電位差滴定法自動分析装置の各種評価試験の結果，得られた機器開発上のノウハウを次期，実験台系分析室用放射能法自動分析の開発に反映する。

この実験台系分析室における高性能ロボットを用いた一連の自動分析装置の開発が全て終了した後，最終の開発テーマであるグローブボックス系及びしゃへいセル系分析室用自動分析装置の開発を図る予定である。

9. 参考文献

1） 動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所 再処理工場 「分析マニュアル」
PNC－SN8520 86－15

2） 動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所 再処理工場 「自動希釈・抽出システムの調査」