

本資料は2002年3月20日付けで登録区分、
変更する。

[技術情報室]

核燃料工学におけるカールスルーエ国際分析会議報告

1985年12月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

内資料で

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)
2002



核燃料工学におけるカールスルーエ国際分析会議報告

報 告 者 和 田 幸 男 *
久 野 祐 輔 **

期 間 1985年6月3日～1985年6月6日

目 的 核燃料工学におけるカールスルーエ国際分析会議に出席し、事業団が開発した分析技術の成果を発表するとともに、他国における核燃料分析技術開発の発表を聴講し情報収集を行ない今後の分析技術開発に資する。

要 旨

本会議は全て核物質に関するものであり、新分析技術、インライン等非破壊分析、自動分析技術、品質管理及び標準物質、表面分析、微量及び不純物分析等について各国の最新の技術開発・現状紹介が行なわれた。特にレーザーを利用した分析技術、ICPと質量分析機を合体したICP-マスマスペクトロメトリー等近年特に注目されている分析技術を原子力分野へ適用させた成果が多数発表された。本報告では、これ等の技術開発発表の要旨を翻訳し紹介するとともに著者等が発表のため作成したレポートもあわせて添付報告する。

* 技術部分析技術開発室

** 再処理工場分析課

目 次

I. はじめに	1
II. 会議状況	2
III. 各発表内容の要旨紹介（会議アブストラクトより）	17
1. 新開発分析技術	19
2. ウラン，プルトニウム分析	41
3. 自動分析	49
4. インライン及び非破壊分析	55
5. 環境中の微量放射性核種分析及び表面分析	67
6. 品質管理及び標準試料	71
7. 不純物分析及び劣化溶媒生成物分析	75
8. その他	79
IV 事業団発表レポート	87
1. Development of K-absorption Edge Determination for highly Radioactive Dissolver Solution	88
2. Remotely Operated Emission Spectrometer	94
3. Determination of Nitrogen in PuO ₂ -UO ₂ Mixed Oxide with Fusion-TCD Method	104
4. Automated Titration System for Plutonium Product Analysis of Reprocessing Plant	110
5. Determination of the Pu/Pu+U Ratio in MOX Powder by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis	128
V 考 察	131
VI 結 言	145
VII 謝 辞	145
VIII 入手参考文献リスト	146

I は じ め に

本会議「核燃料工学におけるカールスルーエ国際分析会議はその名も示す通り原子力産業における分析技術について各国の分析研究者・技術者が自国の技術開発の成果・現状を発表するとともに意見交換を行なうという内容のものであり、分析分野における特に原子力という限定された専門家の会議となり、著者等にとっては極めて有益で効率のよい情報収集の場であった。分析部門と言えは工場におけるサービス部門として軽視されがちであるが実際の工場の運転や計量管理等全ての面において、分析データにより管理・判断されるという観点から、分析値の信頼性を向上させることは、確実な工場管理を行なう上で極めて重要なことと思われる。

分析技術の向上という面で考えれば近年分析機器やコンピュータの発達により、装置の自動化やコンピュータ化が急速に進んでいるが、分析技術自体進歩は極めて遅く、未だ試料に含まれている物質が予測できない場合は十分に満足できる分析というのは不可能に近いと言っても過言でないというのが実情である。このような状況下で分析技術者は常に手探り的に新技術を分析分野に導入する試みを繰り返すことにより新しい分析法を開発して来ており、そのためにも常に他者・外部の技術開発の状況を調査・把握することは重要である。

さて原子力分野における分析と言えは核燃料の分析、再処理工場の分析、環境の分析等の分野が考えられるが、これらにおける分析技術としては放射能を利用する分析以外にも一般の分析技術が適用でき、種々の一般分析法がこれまで試みられて来た。この場合、一般の化学工場等における分析技術と異なる点は、分析が主に高放射性セルやグローブボックスといった特殊な環境下で行なわれるため、装置の改造、メンテナンス上の工夫等独特な開発が必要となることである。これ等の困難さを克服するためにも実際核物質を取扱う技術者の経験の情報は極めて重要であり有効と思われる。

今回カールスルーエで行なわれた会議では最近注目をあびているトレーサー技術の応用、ICP技術の質量分析への適用などに加えアスペクトル等従来法の改良、分析装置のインライン化・自動化等が主に発表され、分析技術開発の方向性というものが示されていると思われる。また、本会議における発表の中でもドーンレイFBR再処理工場分析所やDWK再処理工場分析所の設計概念等、今迄の原子力分野における分析技術の経験やそれ等を生かした新分析所の設計概念など共通した問題に対する諸外国の異なった設計思想が示され、注目に価するものであった。

以上述べたように本会議で行なわれた情報交換は極めて有意義なものであり今後の分析技術開発・新分析所設計等を行なう上で参考となるのみならず国際的にみた動燃事業団の分析技術レベルを判断する上で有益な場であったと考える。

本報告書では会議内容（参加者の国・機関、会議の構成等）を紹介するとともに発表された全項目の内、注目に価する内容についてのアブストラクト（翻訳）を掲載し報告する。その他事業団の他国に対する技術レベル評価を行なったのでその結果を示すとともに著者らが発表を行ったレポート等もあわせて紹介する。

Ⅱ 会 議 状 況

1985年6月3日～6日の4日間、真夏のような晴天続きに恵まれた、西独のカールスルーウェにおいて、「Karlsruhe International Conference on Analytical Chemistry in Nuclear Technology」がNuclear Research Center Karlsruheの主催、German Chmical Societyの共催により開催された。

この会議は、核燃料サイクル全般に係わる分析計測技術の現状及び技術開発成果を発表、討論するものである。発表は口頭発表が2ヶ所で同時に行なわれ、その内の1つの大会議場では、英語、独語及び仏語の同時通訳も準備されていた。更にポスターセッション形式の発表は、同じ会場の別室で毎日午後から行なわれた。

動燃事業団からは以下に示すように東海事業所から5件、大洗工学センターから1件の計6件を発表した。

発 表 項 目	発 表 者
1. Burnup Measurement of FBR Fuels Using a Shielded Ion Microprobe Analyzer(SIMA)	大洗工学センタ 燃材部 榎 戸 裕 二
2. Development of K-Absorption Edge Densitometer for In-Line Monitor of Pu and U	東 海 事 業 所 技 術 部 和 田 幸 男
3. Development of Remotely Operated Optical Emission Spectrometer	"
4. Development of Gas Chromatographic Determination of Nitrogen in MOX Fuel	"
5. Automated Titration System for Plutonium Product Analysis of Reprocessing Plant	再 処 理 工 場 工 務 部 久 野 祐 輔
6. Determination of the Pu/Pu+U Ratio in the MOX Powder by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis	"

上記No.4はプルトニウム燃料部品管理課から提出された項目であり、またNo.6は転換技術開発部運転課から提出されたものであるが、各々事情により和田及び久野が代って発表した。

この会議への参加者は、参加者リストを調べた結果では、表1に示すように、参加国数が約30ヶ国、研究所、民間メーカー及び大学等の機関数で約190機関、参加人員にして約350名と盛況なものであった。

（会議の概要）

会議全体における発表日程と発表項目を表2に示す。各発表の類別は表3に示すように、口頭発表が約90件、ポスターセッションが約120件であり、またその発表内容に応じて、口頭発表が7項目、ポスターセッションが3項目に分類され発表された。

次に各分類別の主な発表内容の概要を述べる。

(1) New Developments in Analytical Methods

目立った発表では、西独KfK H. Ottmar氏が、再処理施設の計量分析、工程分析に最も適している装置として蛍光X線分析及びパッシブ α 線分析をも兼ね備えた、いわゆるハイブリット型のK α -吸収端U、Pu濃度分析装置の有用性を強張していた。仏国C.E.A Fontenay-aux-RosesのF. Regnaud氏は、レーザーを光源又は励起光として利用し、高感度、高選択性及びインライン化に優れた装置として適用できる、レーザースペクトルスコーピーについて発表した。西独München大学のR. Stumpe氏は、非常に低濃度($<10^{-6}$ mol/l)の溶液中のアクチニド元素の酸化状態、錯体及びコロイダル生成状態等の溶液化学を調べるために、Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopyを発表した。日本からは、動燃事業団の榎戸氏が、SIMA (Shielded Ion Microprobe Analyzer) を利用したFBR燃料の燃焼度測定開発成果を、また和田氏が光ファイバーを利用したホットセル内での発光分光分析及びMOX燃料中の窒素分析に改良型ガスクロマトグラフを利用した分析法を発表した。

(2) Automated Analysis

米国Los Alamos Nat. Lab. D.D. Jackson氏は、マイクログラム量のU定量に、U(VI)-アルセナゾ錯体をピリジン-2, 6-ジカルボン酸の比色終点を用いた、自動分析装置の報告を行った。20~300 μ g Uが約5分間で、1%の相対変動をもって分析でき、試薬の添加、滴定、試料セルの洗浄及びデータ処理等すべて自動的に処理するものである。日本からは、動燃事業団の久野氏が、AgO-Fe(II)-Cr(VI)法によるPu自動滴定装置を発表した。この装置により、10mg Puを0.2%の相対変動で、8試料を約3時間で連続的に分析できると報告している。

(3) Surface Analysis

英国、BNFLのM. Knight氏は高レベル放射性廃液のガラス固化体浸出試験分析に適用するため、模擬ガラス固化体の液浸された表面分析に、エレクトロンマイクロアナライザーの適用結果を報告した。英国Harwell J.M. McMillan氏は、Harwell Nuclear Microprobeを原子炉材料中の、問題となる軽元素の分析に適用した結果を述べた。特に $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 ^7Li 及び ^3H 等の分析。

(4) Analysis of Conventional Impurities and Organic Degradation Products

英国UKAEAのK.C. Macleod氏は再処理工場のU、Pu成品中の不純物分析にICP(Inductivity Coupled Plasma) 発光分光法を適用させた報告を行った。西独KfK L. Steiglitz

氏は、再処理PUREXプロセスのTBP劣化生成物の、これまで約20年間に亘る分析経験を報告した。それによると、試料の性状、履歴及び分析元素により、ガスクロマトグラフ法又はイオンクロマトグラフ法を用い、硝酸、U、Pu及びF.Pの存在によっては、これらの生成物を抽出分離する前処理が必要であるとしている。

(5) Uranium and Plutonium Analysis, In-line and Non-Destructive Analysis

米国Iowa大学のMartin C. Edelson氏が、模擬溶解液中のU、Pu分析に、高分解能分光器を備えたICP発光分光法の適用結果を報告した。またレーザー励起蛍光分析法による、溶液中のU分析について、仏国、SEA/SEACCのP. Mauchien及びオーストリア、IAEAのJ. C. Veselsky氏から報告がなされた。インライン分析として、西独KfK P. Groll氏による、光源にレーザー光を用い、光ファイバーで伝送するインライン比色分析法の報告が注目された。更に、F.Pを含む溶解液中のU、Pu濃度をインライン分析できる可能性の大きい、K-吸収端U、Pu濃度分析装置について、動燃事業団の和田氏と英国AERE HarwellのB. L. Taylor氏が各々その開発状況、ホット試験結果等を報告した。更に、動燃事業団の久野氏は、エネルギー分散型蛍光X線分析装置による、MOX燃料粉末中のPu/Pu+U比測定の結果を報告した。

(6) Specification, Quality Control and Standards. Trace Analysis of Radio-nuclides in the Environment

ベルギーCBNMのR. Lesser氏は γ 線スペクトルメトリー用 ^{235}U 同位体標準試料の調整、規格化分析の方法等を報告した。西独Maing大学のH. Rimke氏は、レーザー共鳴イオン化質量分析法によるトレースレベルのPu測定について報告した。これによると検出感度は 10^6 原子であると述べている。日本からは、現在IAEAに駐在している放医研の村松氏が、環境資料中の ^{129}I と ^{127}I の放射化分析結果を報告した。北里大学の村上氏は、湖底における地下水の解析のため、水中のラドン濃度定量方法の適用を、ポスターセッションで報告した。

表1 会議参加国、機関及び参加人数

国名	参加機関数	参加人員
西 独	80	159
仏	21	36
米 国	20	26
英 国	15	28
日 本	9	11
ベ ル ギ ー	7	15
伊	7	7
フ ィ ン ラ ン ド	1	2
エ ジ プ ト	1	1
デ ン マ ー ク	1	1
ギ リ シ ャ	1	1
イ ラ ン	1	1
ノ ル ウ ェ ー	2	2
ハ ン ガ リ ー	2	4
ト ル コ	2	3
メ キ シ コ	1	1
ス イ ス	3	6
南 ア フ リ カ	1	1
ポ ー ラ ン ド	2	4
ユ ー ゴ ス ラ ビ ア	4	4
カ ナ ダ	2	3
台 港	3	5
オ ラ ン ダ	1	2
大 韓 民 国	1	1
ス ペ イ ン	1	1
イ ラ ク	1	2
ブ ラ ジ ル	1	1
オ ー ス ト リ ア	4	9
計 28ヶ国	195機関	337名

表2 発表項目及び日程

**The Karlsruhe International Conference
on Analytical Chemistry
In Nuclear Technology**

Is organized by the Kernforschungszentrum
(Nuclear Research Center) Karlsruhe, FRG.

It is cosponsored by the Divisions of Nuclear Chemi-
stry and Analytical Chemistry of the Gesellschaft
Deutscher Chemiker (German Chemical Society),
FRG

Scientific Committee:

H. J. Ache, Karlsruhe, FRG, Chairman
G. Baumgärtel, Karlsruhe, FRG
R. Berg, Karlsruhe, FRG
P. De Bièvre, Geel, Belgium
C. D. Bingham, New Brunswick Lab., USA
S. Deron, Seibersdorf, Austria
A. J. Fudge, Harwell, UK
H. R. von Gunten, EIR Würenlingen, Switzerland
M. Hebert, Cadarache, France
J. S. Hislop, Harwell, UK
J. W. Millan, Harwell, UK
P. Patigny, La Hague, France
F. Regnaud, Fontenay-aux-Roses, France
W. D. Shults, Oak Ridge, USA
S. Watanabe, PNC, Tokyo

Monday, June 3, 1985

	8.00 h	Registration
Auditorium		
	9.00 h	Opening of the Conference
	9.30 - 10.20 h	Invited Lecture Fiber Optic Remote Analytical Techniques in Nuclear Analysis T. Hirschfeld, Lawrence Livermore Nat. Lab., USA
	10.20 - 10.50 h	Coffee Break
	10.50 - 12.30 h	Parallel Sessions I and II
Auditorium		SESSION I: New Developments in Analytical Methods
	10.50 - 11.05 h	(1) Characterisation of the High Level Wastes of the Eurochemic Reprocessing Plant Prior to Solidification P. De Regge, R. Boden, D. Huys, F. Llievens, L. Vandeveldre, S.C.K./C.E.N., Mol, Belgium
	11.10 - 11.25 h	(2) Analytical Laser Spectroscopy for Nuclear Technology at C.E.A. Fontenay-aux-Roses F. Regnaud, T. Berthoud, N. Delorme, N. Drin, P. Mauchien, C. Moulin, B. Remy, IRDI/DERDCA, France
	11.30 - 11.45 h	(3) Applications of ICP-MS in the Nuclear Industry R. M. Brown, S. E. Long, C. J. Pickford, AERE Harwell, UK
	11.50 - 12.05 h	(4) Spark Source Mass Spectrometric Facility for Highly Radioactive Samples W. D. Shults, L. Landau, W. H. Christie, and J. A. Carter, Oak Ridge Nat. Lab., USA
	12.10 - 12.25 h	(5) Determination of Small Absorptions by "Thermal Lensing" Spectrometry N. Delorme, T. Berthoud, IRDI/DERDCA, France

Monday, June 3, 1985

Room 236		SESSION II: Surface Analysis
	10.50 - 11.05 h	(6) Scanning Electron Microanalyser Examina- tion of Water Leached Glass Surfaces M. Knight, W. Vaudrey, BNFL, UK
	11.10 - 11.25 h	(7) The Nuclear Microprobe Examination of Radioactive Materials J. W. McMillan, P. M. Pollard, F. C. W. Pummerly, U.K.A.E.A., Harwell, UK
	11.30 - 11.45 h	(8) Secondary Ions Mass Spectrometry (SIMS) Applications to Study the Surface of Synroc Containing Simulated High Level Radioactive Waste A. G. Solomah, KFA Jülich, FRG
	11.50 - 12.05 h	(9) XPS and AES Studies of the Adsorption Behavior of Iodine at Polycrystalline Silver Surfaces H. Moers, H. Jenett, R. Kaufmann, H. Kiewe-Nebe- nius, G. Pfennig, H. J. Ache, KfK, FRG
	12.10 - 12.25 h	(10) Oxidation of Zirconium P. Misailides, A. Goncalves, H. Münzel, Techn. Hochschule Darmstadt, FRG
	13.30 - 16.00 h	POSTER SESSION I: New Developments in Analytical Methods and Uranium and Plutonium Analysis
		(11) Comparative Analysis of Radionuclides Activities Measured in Sediment Samples Using Low and Medium Energy Photon Spectrometers G. Barci-Funel, H. Marla, J. Dalmaso and G. Ardisson, University Nice, France
		(12) XRF Analysis of Low Z Elements in Vacuum by Using Cr-51 Radionuclide I. Alkan, A. Bassari, Nucl. Res. Center, Istanbul, Turkey

Monday, June 3, 1985

- (13) **On-Line Determination of Soluble Transition Metals at Part per Trillion Levels in PWR Primary Coolant**
M. D. H. Amey, G. R. Brown, UKAEA, UK
- (14) **Experience with "Spectran", a Gas Monitor for Treatment of Reprocessing Off-Gases**
W. Bumiller, R. von Ammon, H. Breton, G. Krieg, KIK, FRG
- (15) **Development of a Fast Method for the Determination and Analysis of Small Amounts of Np and Pu in Uranium Solutions after Nuclear Fuel Reprocessing**
L. Schmidt, G. Feige, G. Noll, M. Ganz, H. Danigel, G. Dersch, D. Mozzahn, R. Brandt, University Marburg, FRG
- (16) **Methodes d'Analyse Utilisees pour le Controle du Sodium de Qualite Nucleaire**
L. Chaussabel, CEN, Grenoble, France
- (17) **Determination of Radiolysis Gases from LAW and MAW Solidification Products: A Mass Spectrometric Technique**
W. Schorr and H. Duschner, University Marburg, FRG
- (18) **ICP-MS in the Nuclear Industry**
P. J. Goddard, R. C. Hutton, C. J. Shaw, VG Isotopes Limited, UK
- (19) **Ferrous/Ferric Mössbauer Analysis of Simulated Nuclear Waste Glass with and without Computer Fitting**
D. S. Goldman, D. E. Bewley, Pacific Northwest Lab. Richland, USA
- (20) **Chances and Methods of Microparticle Analysis of Radioactive Solid Residues in Process Solutions**
A. Huber, F. Baumgärtner, Techn. Universität München, FRG
- (21) **Automatic Separation of Uranium and Plutonium from Nuclear Fuels**
B. Brandalise, M. De Rossi, M. Wilker, L. Koch, Europ. Inst. for Transuranium Elements, Karlsruhe, FRG

Monday, June 3, 1985

- (22) **The Precise Determination of ^{237}Np in Spent Nuclear Fuels**
T. Adachi, K. Kammerichs, R. Molinet, L. Koch, Europ. Inst. for Transuranium Elements, Karlsruhe, FRG
- (23) **The Measurement of Neptunium in Fast Reactor Fuel Reprocessing**
A. Malr, D. J. Savage, and T. W. Kyffin UKAEA, UK
- (24) **Determination of Trace Niobium and Tantalum in Zircaloy 4**
C. Y. Lin, F. C. Chang, Inst. of Nucl. Energy Res., Taiwan
- (25) **Characterization of Solids Formed in Reprocessing Solutions**
B. S. M. Rao E. Gantner, J. Reinhardt, D. Steinert and H. J. Ache, KIK, FRG
- (26) **Determination of Rare Earths at Ultratrace Levels in Uranium by X-ray Excited Optical Luminescence Spectrometry**
R. M. Agrawal, M. J. Kamat, S. K. Malhotra and Rugmini Kaimal, BARC, Bombay, India
- (27) **Interstitial Defect Clustering in Hyperstoichiometric Uranium Dioxide**
G. C. Allen and P. A. Tempest, Berkeley, UK
- (28) **Isotopic Analysis of Uranium and Plutonium by Thermal Ionization Mass Spectrometry. Performances Obtained Through Automation of Electrolytic Deposition of Sample**
C. Bergey, R. Platzer, P. Doutrélingne, H. Lafon, C.E.A. Saclay, France
- (29) **The Estimation of Heavy Metal Concentrations in FBR Reprocessing Solvent Streams by Density Measurement**
M. L. Brown and D. J. Savage, UKAEA, UK
- (30) **Temperature and Composition Effect on the Volumic Masses of Uranium and Plutonium Nitric Acid Solutions**
Ph. Cauchatier, J. F. Wagner, IRDI/DERDCA Fontenay-aux-Roses, France

Monday, June 3, 1985

- (31) **Developments in Multicollector Thermal Ionization Mass Spectrometry**
A. I. Gibson, P. J. Turner, R. S. Cohen, VG Isotopes Limited, UK
- (32) **Uran Determination of High Accuracy in Connection with Quality Control and Fissile Material Balancing**
S. Baumann, W. Dams, Alkem, Hanau, FRG
- (33) **Reversed Phase Chromatographic Separations with Tri-N-Octyl Phosphine Oxide for the Isotopic and Isotope Dilution Analysis of Light Water Reactor Nuclear Fuel Materials**
A. Della Site, N. Doubek, R. Fiedler, W. Raab, H. Swietly, G. Bagliano, S. Deron, IAEA, Vienna, Austria
- (34) **X-ray Spectrometry U and Pu in Reprocessing Solutions. U + Th Simulation**
J. Florestan, R. Haussard, G. le Nagard, F. Prost-Marechal, C.E.N./Grenoble, France
- (35) **Experience with the Determination of Uranium and Plutonium in the Samples of Nuclear Fuels**
J. Krtil, V. Kuvik, Nucl. Res. Inst., Rez, CSSR
- (36) **Application of the Mettler SR 10 System Titrator to the Measurement of Uranium**
A. Iddon and I. R. McGowan, BNFL, Windscale Works, UK
- (37) **Determination of Uranium and Thorium Based on Natural Gamma Radioactivity and X-ray Fluorescence**
Józef L. Párus, Inst. of Nucl. Chem., Warsaw, Poland
- (38) **Plutonium and Uranium Concentrations in Ground Level Air at Warsaw after Last Chinese Nuclear Explosion in 1980. Dose to Man from Inhalation for the Period 1980-1982**
A. Pietruszewski, A. Baránski, J. Jagielak, Centr. Lab. for Radiol. Protection, Warsaw, Poland

Monday, June 3, 1985

- (39) **Gamma-Spectrometric Determination of Pu Isotopic Composition by Minicomputer Use**
J. Sáfár, and L. Lakosi, Inst. of Isotopes of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary
- (40) **The Effect of Anions on Plutonium VI Spectrophotometry**
D. J. Savage, J. B. Gunn, and J. L. Drummond, UKAEA, UK
- (41) **The Inorganic Solvent Extraction Behavior of Some Elements Including Uranium, Thorium and Plutonium**
Sezginer, Nurtan, Nucl. Res. Center Istanbul, Turkey
- (42) **Isotope Ratio Determination of 2 ng Size Uranium and Plutonium Samples, Utilizing the Resin Bead Technique on the Finnigan MAT Model 261 Mass Spectrometer**
D. Tuttas, and Jörn Oeßelmann, Finnigan MAT, Bremen, FRG
- (43) **Fully Automatic Measurements of Small Uranium and Gadolinium Solution Samples Using Thermal Ionization MS with Variable Multicollection**
D. Tuttas, Finnigan MAT, Bremen, FRG
- (44) **The Quenching Behavior of Lanthanides on the UV Fluorescence of U(VI)**
J. C. Veselsky and C. A. Degueldre, IAEA, Austria
- (45) **Analyses of U-Pu-Zr Fuel**
J. R. Krsul and R. Villarreal, Argonne Nat. Lab., USA
- (46) **Isotope Ratio Determination and Trace Impurities Analysis on Uranium Hexafluoride, Using the Finnigan MAT Model 281 Mass Spectrometer System**
G. Wagner and B. Laser, Finnigan Mat, FRG
- (203) **Absorptiometric Estimation of Trace Level Cerous in TBP Loaded with Ceric**
N. S. B. Singh, S. V. Mohan, G. R. Balasubramanian, Reactor Research Center Kalpakkam, India

Monday, June 3, 1985

- (204) **Plutonium Analysis in Cocktail-Phase-Soluble Extractants — Evaluation and Modification**
N. S. B. Singh, A. G. Rafi Ahmed, G. R. Balasubramanian, Reactor Research Center Kalpakkam, India
- 15.00 – 15.30 h **Coffee Break**
- 15.30 – 17.30 h **Parallel Sessions III and IV:**
- Auditorium **SESSION III:
Automated Analysis**
- 15.30 – 15.45 h (47) **Set of Self-Acting Programmable Devices for Mass Spectrometric Analysis of Spent Nuclear Fuels Solutions**
J. Césarío, P. Lohez, G. Rétañi, CEN Saclay, France
- 15.50 – 16.05 h (48) **Automated Complexometric Titrator for Uranium**
D. D. Jackson and R. M. Hollen, Los Alamos Nat. Lab., USA
- 16.10 – 16.25 h (49) **Automated Titration System for Plutonium Product Analysis of Reprocessing Plant**
K. Onishi, I. Wachi, Y. Kuno, S. Terakado, T. Hatakenaka, K. Kurakata, Power Reactor and Nucl. Fuel Development Corporation, Japan
- 16.30 – 16.45 h (50) **Automatic Pu Determination in (U, Pu)O₂ Fuel by a Gamma-Excitation X-ray Fluorescence Method**
A. Allott, A. Benhamou, Y. Massélot, H. Rozenblum, CEA/IRDI, Cadarache, France
- 16.50 – 17.05 h (51) **Automatic Analysis of Plutonium and Uranium in a Reprocessing Plant Laboratory**
A. Brutus, J. P. Muller, R. Schott, COGEMA, France
- 17.10 – 17.25 h (52) **Automatic Alpha and Gamma Spectrum Analysis**
D. W. Adaway, UKAEA, UK

Monday, June 3, 1985

- Room 236 **SESSION IV:
Analysis of Conventional Impurities and Organic Degradation Products**
- 15.30 – 15.45 h (53) **Experience in the Determination of TBP-Degradation Products of the PUREX Process**
L. Stieglitz, R. Becker, H. Bautz, H. Bigga, KIK, FRG
- 15.50 – 16.05 h (54) **Characterization of Organics in Nuclear Wastes**
A. P. Toste, T. R. Pahl, R. B. Myers, and R. B. Lucke, Pacific Northwest Lab., Richland, USA
- 16.10 – 16.25 h (55) **The Determination of Secondary Amines in Tertiary Amine Nuclear Fuel Reprocessing Streams by High Performance Liquid Chromatography**
W. C. H. Kupferschmidt, A. H. Kerr and C. N. Murphy, Atomic Energy of Canada Limited, Canada
- 16.30 – 16.45 h (56) **Application of Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry to Measurement of Impurities in Uranium and Plutonium**
K. C. Macleod, R. W. Hendrie and T. Berry, UKAEA, UK
- 16.50 – 17.05 h (57) **Silicon Determination in Glass Leach Solutions by ETAAS**
F. Mousty, R. Curcillo, G. Pigozzi, J.R.C. Ispra, Italy
- 17.10 – 17.25 h (58) **Determination of DBP and MBP in Organic Phase by Ion Chromatography**
S. G. Chen, S. J. Wang, Inst. of Nucl. Energy Res., Taiwan
- 19.00 – 21.00 h **Reception and Buffet, Karlsruhe Palace**

Tuesday, June 4, 1985

Auditorium

- 8.30 - 9.15 h **Invited Lecture**
Surface Analytical Methods in Nuclear Technology
F. Baumgärtner, Techn. Universität München, FRG
- 9.20 - 10.05 h **Invited Lecture**
The Analytical Chemistry of Fast Reactor Fuel Reprocessing at Dounreay
C. G. Allan, Dounreay Nucl. Power Development, UK
- 10.10 - 10.40 h **Coffee Break**

10.40 - 12.40 h **Parallel Sessions V and VI**

Auditorium **SESSION V:
Uranium and Plutonium Analysis**

- 10.40 - 10.55 h (59) **Spectrophotometry of the Transuranic Elements in Nuclear Fuels Reprocessing**
Ph. Cauchetier, C. Guichard, J. F. Wagner, IRDI/DERDCA, Fontenay-aux-Roses, France
- 11.00 - 11.15 h (60) **The Accuracy of the Controlled-Potential Coulometric Method for the Determination of Plutonium**
D. Crossley, G. Phillips, A.E.R.E., Harwell, UK
- 11.20 - 11.35 h (61) **Application of High-Resolution Inductively Coupled Plasma - Atomic Multielement Emission Spectroscopy to the Measurement of U and Pu in Simulated Fuel Dissolver Solutions**
Martin C. Edelson, Edward L. DeKalb, and Velmer A. Fassel, Ames Lab. Iowa State University, USA
- 11.40 - 11.55 h (62) **Experience Gained from Modifications of Standard U, Pu Solution Analysis by Wavelength-Dispersive X-Ray Spectrometry**
D. Ertel and W. Wettstein, KIK, FRG

Tuesday, June 4, 1985

- 12.00 - 12.15 h (63) **Isotopic Analyses of Nanogram Size Samples of Uranium and Plutonium Samples on Anion Exchange Resin Beads with the Finnigan Mat 261 Mass Spectrometer**
R. Fiedler, IAEA Vienna, Austria
- 12.20 - 12.35 h (64) **Improvement of Accuracy for Uranium and Plutonium Isotopic Dilution in Fuel Reprocessing Plants Input Solutions, by Use of a Four Isotopes Spike**
M. Lucas, J. Césarío, C. Chevalier, J. C. Dubois, R. Hagemann, G. Rétaill, CEN Saclay, France

Room 236

**SESSION VI:
In-line and Non-Destructive Analysis**

- 10.40 - 10.55 h (65) **Nondestructive Measurement of the Uranium/Plutonium Ratio in Mixed Oxide**
G. W. Nelson, S-T Hsue, and R. G. Gutmacher, Los Alamos Nat. Lab., USA
- 11.00 - 11.15 h (66) **Nondestructive Assay of Uranium in Infinitely-Thick Material**
R. C. Hagenauer, New Brunswick Lab., USA
- 11.20 - 11.35 h (67) **In-line Determination of Actinides in Process Streams of Reprocessing Plants**
P. Hoffmann, T. Hofmann, N. Pilz, K. H. Lieser, Techn. Hochschule Darmstadt, FRG
- 11.40 - 11.55 h (68) **Trace Determination of Beryllium by Heavy Ion Cyclic Activation Analysis**
Th. Diaco, C. Friedli, P. Lerch, Inst. d'Electrochimie et de Radiochimie, Lausanne, Switzerland
- 12.00 - 12.15 h (68) **Detection of U-235 in Solutions by Neutron Multiplication Measurements**
E. Ganter, U. Kuhnes, D. Trundt, KIK, FRG
- 12.20 - 12.35 h (70) **Plutonium Process Control with an Online Gamma Monitor for Uranium, Plutonium, and Americium**
S. F. Marsh and S.-T. Hsue, Los Alamos Nat. Lab., USA

Tuesday, June 4, 1985

13.30 - 16.00 h **POSTER SESSION II:
Trace Analysis of Radionuclides in the Environment - Surface Analysis - General**

- (71) **Neutron Activation Analysis of I-129 and I-127 in Environmental Samples**
E. Robens, J. Hauschild, H. Wershofen and D. C. Aumann, University Bonn, FRG
- (72) **Determination of Arsenic in Human Hair by Destructive Neutron Activation Analysis**
I. Bayat, F. Moattar and H. Kazamel, Nucl. Res. Center Tehran, Iran
- (73) **Determination of Ruthenium in Plants and Soils**
R. Huth and E. Blasius, University Saarbrücken, FRG
- (74) **Ultrasensitive Fission Track Assay for Fissile Pu and U in Small Tissue Specimen**
F. W. Bruenger, J. M. Smith, A. S. Paschoa and R. S. Burdett, University Salt Lake City, USA
- (75) **Digital Shielding: An Electronic Approach to Reduce Background of Scintillation Counters for the Detection of Low-Level ³H and ¹⁴C.**
Staf van Couter, Packard Instrument Comp. USA
- (76) **A "State-of-the-Art" Air Monitoring Network for Environmental Radioactivity**
James S. Eldridge and Thomas W. Oakes, Oak Ridge Nat. Lab., USA
- (77) **Analysis of Radionuclides in House Dust**
N. Green, Nat. Radiol. Protection Board, UK
- (78) **Traces of Artificial Radionuclides in Austrian Aerosol Samples**
E. Henrich, F. Schönhofer, Bundesministerium für Gesundheit u. Umweltschutz, Vienna, Austria
- (79) **A New Radiochemical Procedure for U-Series Dating of Speleothems**
C. Hurtgen, M. Gewalt, K. Hofkens, C.E.N./S.C.K., Mol, Belgium

Tuesday, June 4, 1985

- (80) **Measurement of Ultra Low Level ^{85}Kr by External Gas Flow Proportional Counter**
Lo, J.-G., Inst. of Nucl. Science Nat. Tsing Hua University, Taiwan
- (81) **Natural and Artificial Radionuclides in a Sediment Core from the Southern Hemisphere**
R.-D. Wilken, I. Moreira, A. Rebello, Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil
- (82) **Application of Determination Method of Radon Concentration in Water for the Identification of Ground Water on the Bottom of a Lake**
K. Horiuchi, M. Kobayashi, Y. Murakami, Kitasato University, Japan
- (83) **The Common Determination of Uncommon Elements in Groundwater (Nitrate, Nitrite, Eh, Sulfide, Oxygen, and Detergent)**
A. E. Ogard, M. Cisneros, A. Mitchell, and P. Wanek, Los Alamos Nat. Lab., USA
- (84) **The Application of Nuclear Track Method to Determine the Plutonium Concentration in Sea Environmental Samples**
S. Portakal, R. Fukal, S. Ballestra, Nucl. Res. Center Istanbul, Turkey
- (85) **Low Level Environmental Gamma-Ray Spectrometry at EML**
C. G. Sanderson, U. S. Department of Energy, New York, USA
- (86) **Tri-Lauryl Amine (TLA) as an Extracting Agent for the Quantitative Determination of U, Th and Pu in Biological and Environmental Samples**
N. P. Singh and E. W. McDonald, University of Salt Lake City, USA
- (87) **A Direct Method for the Determination of Femtomole ^{239}Pu in Natural Aquatic Solution**
W. Schelbner and J. I. Kim, TU München, FRG

Tuesday, June 4, 1985

- (88) **Determination of Sr-90 in Soil, Plants and Milk - Eight Years Experience in an Environmental Monitoring Program for German Nuclear Installations**
R.-D. Wilken and R. Diehl, GKSS Res. Center, Geesthacht, FRG
- (89) **Development of Methods for the Molybdenum Solar Neutrino Experiment**
K. Wollberg, N. C. Schroeder, D. B. Curtis, P. L. Wanek, D. J. Rokop, C. M. Miller, J. H. Cappis, E. A. Bryant, G. A. Cowan, and W. C. Haxton, Los Alamos Nat. Lab., USA
- (90) **Temperature Effects on Zircaloy-4 Surfaces**
H. Jenett, R. Kaufmann, H. Klewe-Nebenius, H. Moers, G. Pfennig, H. J. Ache, KfK, FRG
- (91) **Surface Analysis with the RSV Glow Discharge Lamp and the RSV Analymat 2500**
H. Ritzl, RSV-Präzisionsmeßgeräte, Seefeld, FRG
- (92) **Release of Tritium from B₂C**
K. Schnarr, H. Münzel, Techn. Hochschule Darmstadt, FRG
- (93) **Diffusion of Uranium Fission Products and Radioactive Corrosion Products Through Concrete Surfaces**
A. Kaltenhäuser, R. Günther, Battelle-Inst. Frankfurt, FRG
- (94) **Physico-Chemical Bases of Yttrium — Lanthanides — Actinides Separations**
S. Stokierski, T. J. M. Alzuhairi, and L. Fuks, Inst. of Nucl. Chem. Warsaw, Poland
- (95) **Determination of Deuterium Concentration in Purex Process Solutions**
H. Feuerstein, KfK, FRG
- (96) **Analysis of Irradiated Fuel from Power Reactors**
Gaucher, Philippe, CEN Cadarache, France
- (97) **Ursachen für Zählratenschwankungen bei Low-Level α - und β -Messungen**
E. W. Haas, Kraftwerk Union Erlangen, FRG

Tuesday, June 4, 1985

- (98) **Positron Annihilation Spectroscopy in Chemical Analysis (PASCA)**
K. L. Cheng and Y. C. Jean, University Kansas-City, USA
- (99) **X-Ray Fluorescence Determination of Rare Earths — A Simple and Novel Approach to Deal with the Problem of Spectral overlap**
R. M. Agrawal and S. K. Kapoor, BARC Bombay, India
- (100) **Conceptual Design of the Analytical Laboratory of the German Reprocessing Plant WA-350**
H. Klever, E. Schultes, R. Berg, U. Schaarschmidt, DWK Hannover, FRG
- (101) **Conversion of Radioactive Sodium Removed from LMFBR Reactor Components to a Disposable Solid Waste**
J. R. Krsul and R. A. Washburn, Argonne Nat. Lab., USA
- (102) **Determination of Radiostrontium in Graphite Dust from High Temperature Reactor AVR**
G. Küppers and G. Erdtmann, KFA Jülich, FRG
- (103) **Chemical Analysis Developments for Fusion Materials Studies**
D. L. Baldwin, R. F. Keough and J. J. McCown, Westinghouse Hanford, Richland, USA
- (104) **Borehole Sonde Using Neutron Capture Technique**
R. Zaghloul, N. B. Rofail, N. F. Soliman, A. M. Hassan, R. Rizk, A. El-Kady and A. Z. Hussein, Reactor & Neutron Phys., Cairo, Egypt
- (105) **The Analytical Chemistry of a WAK-Reprocessing Campaign**
D. Bedar, R. Berg, J. Berndt, U. Schaarschmidt, B. Stojanik, WAK, FRG
- (106) **Corrosion Product Analysis in Harwells Dido Water Loop**
J. Monahan, AERE, Harwell, UK
- (107) **Heuristic Method for the Recognition of Fissile Systems Subcritically State**
T. S. Zóltowski, Inst. of Nucl. Chem. Warsaw, Poland

Tuesday, June 4, 1985

- (108) **Chemical Variations in the β^- Decay Half-Life for Low Energy Transitions**
M. R. Harston, N. C. Pyper and A. G. Maddock,
University Cambridge, UK
- (205) **Simple Production of ^{77}As from Reactor Irradiated Germanium Oxide**
A. R. Byrne, J. Stefan Inst., Ljubljana, Yugoslavia

15.00 - 15.30 h Coffee Break

15.30 - 17.30 h **Parallel Session VII and VIII:**

Auditorium **SESSION VII:
In-line and Nondestructive Analysis
(continued)**

- 15.30 - (109) **Rapid Total and Dissolved Uranium Analysis
15.45 h In the Whole Nuclear Fuel Cycle**
N. N. Papadopoulos, Nucl. Res. Center Athens,
Greece

- 15.50 - (110) **Voltammetry as a Potential Technique for
16.05 h In-Line Measurements in Support of Nuclear
Fuel Reprocessing**
D. C. J. Skea, K. Burgoyne & D. W. Adaway,
UKAEA, UK

- 16.10 - (111) **Development of a K-Edge Densitometer for
16.25 h the On-Line Measurement of U and Pu in the
DNPDE Reprocessing Plant**
L. Russen, B. L. Taylor and J. Farren,
AERE Harwell, UK

- 16.30 - (112) **Determination of Uranium and/or Plutonium
16.45 h Excited by 192 Iridium Sealed Sources Using
X-Ray Fluorescence Analysis**
P. Martinelli, C. Tellechea, J. C. Tanguy, G. Gousseau,
CEN Saclay, France

- 16.50 - (113) **Development of K-Absorption Edge Densitometer
17.05 h for In-Line Monitor of Pu and U**
M. Yamamoto, S. Hayashi and Y. Wada,
Power Reactor and Nucl. Fuel Development
Corporation, Japan

Tuesday, June 4, 1985

- 17.10 - (114) **Determination of the Pu/Pu+U Ratio in the
17.25 h MOX Powder by Energy-Dispersive X-Ray
Fluorescence Analysis**
N. Tsuji, H. Nagaki, Y. Maruishi and T. Suzuki,
Power Reactor and Nucl. Fuel Development
Corporation, Japan

Room 236 **SESSION VIII:
New Developments in Analytical Methods
(continued)**

- 15.30 - (115) **The Separation and Measurement of the
15.45 h Fission Products Gadolinium and Samarium
in FBR Nuclear Fuel Reprocessing**
B. McAllan and W. I. Hamilton, UKAEA, UK

- 15.50 - (116) **The Use of Spectrophotometry in FBR Repro-
16.05 h cessing Analysis**
M. L. Brown, C. Mills & T. W. Kyffin, UKAEA, UK

- 16.10 - (117) **Determination of Burnup and Analysis of New
16.25 h Fuels by Modern Liquid Chromatography**
R. M. Cassidy, C. H. Knight, B. M. Recoskie, S. El-
chuk, B. W. Hildebrandt, and L. W. Green,
Atomic Energy of Canada Ltd., Canada

- 16.30 - (118) **Applications of Laser Ionisation Mass Analy-
16.45 h sis in Conjunction with Analytical Scanning
Electron Microscopy and Elektron Probe
Microanalysis in Nuclear Materials Research,
Development and Quality Assurance**
N. S. Clarke, J. C. Ruckman, A. R. Davey, AWRE
Aldermaston, UK

- 16.50 - (119) **Resonance Ionization Mass Spectrometry for
17.05 h Isotopic Analysis of Uranium and Plutonium**
D. L. Donohue, D. H. Smith, and J. P. Young, Oak
Ridge Nat. Lab., USA

- 17.10 - (120) **Burnup Measurement of FBR Fuels Using a
17.25 h Shielded Ion Microprobe Analyzer (SIMA)**
K. Kono, Y. Enokido and T. Itaki,
Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation, Japan

Wednesday, June 5, 1985

Auditorium

- 8.30 - 9.15 h **Invited Lecture**
**Accounting Uranium and Plutonium in Mo-
dern Light Water Reactor Reprocessing. Re-
cent Aspects and Future Orientation from the
Point of View of Analytical Methods, Samp-
ling and Mass Balance Calculations**
M. P. Patigny,
Usine Cogéma de la Hague, France

- 9.20 - 10.05 h **Invited Lecture**
**New Developments in Analytical Atomic
Spectroscopy and their Projected Impact in
Nuclear Technology**
V. A. Fassel, Ames Lab., Iowa State University,
USA

10.10 - 10.40 h Coffee Break

10.40 - 12.40 h **Parallel Sessions IX and X**

Auditorium **SESSION IX:
Specifications, Quality Control and
Standards**

- 10.40 - (121) **Plutonium Determination for Quality Assur-
10.55 h ance During the Fabrication of Mixed Oxid Fu-
el Elements**
W. Dams, K. Gruber, ALKEM, Hanau, FRG

- 11.00 - (122) **Characterization of Minor Uranium Isotope
11.15 h Abundances**
K. J. R. Rosman, W. Lycke, R. Damen, R. Werz,
P. De Bièvre, Commission of the Europ.
Communities, Geel, Belgium

- 11.20 - (123) **Production and Certification of Reference
11.35 h Materials in the Nuclear Field**
C. Houin, IRDI, Fontenay-aux-Roses, France

- 11.40 - (124) **Preparation, Characterization and Certifica-
11.55 h tion of a ^{235}U Uranium Isotope Abundance Re-
ference Material for Gamma Spectrometry**
P. De Bièvre, H. L. Eschbach, F. Lesser, H. Meyer,
J. van Audenhove, B. S. Carpenter, Commission
of the Europ. Communities, Geel, Belgium

Wednesday, June 5, 1985

- 12.00 – (125) Preparation of Synthetic Uranium isotope Mixtures to Serve as a Basis for the Certification of Uranium Isotopic Reference Materials
W. Lycke, F. Hendrickx, R. Werz, R. Damen, P. De Blèvre, Commission of the Europ. Communities, Geel, Belgium
- 12.20 – (126) Preparation of Standards of Uranium and Zirconium for Nuclear Programme
C. S. P. Iyer, BARC Bombay, India
- Room 236** SESSION X:
New Developments in Analytical Methods (continued)
- 10.40 – (127) Shielded Facilities for Complete Characterization and Analysis of Highly Radioactive Materials
J. L. Daniel, D. S. Goldman, Pacific Northwest Lab., Richland, USA
- 11.00 – (128) Determination of Surface Deposits with a Heating Technique
H. R. von Gunten, U. Krähenbühl, J. Sörensen and F. Wegmüller, University Bern, Switzerland
- 11.20 – (129) ²⁴¹Am Determination in Nuclear Fuels
J. Souza Sarkis, K. Kammerichs, R. Wellum, L. Koch, Europ. Inst. for Transuranium Elements Karlsruhe, FRG
- 11.40 – (130) Measurement and Behaviour of Technetium in Fast Reactor Fuel Reprocessing
C. Ferguson & T. W. Kyffin, UKAEA, UK
- 12.00 – (131) The Analysis of Radioactive Samples by Atomic Absorption Spectrophotometry
P. M. Pollard, J. W. McMillan, T. McCullough, J. L. Bowen and J. P. Arthur, AERE, Harwell, UK
- 12.20 – (132) Semiconductor Diode Laser Spectroscopy for Trace and Isotopic Analysis
V. B. Kartha, V. A. Job, K. B. Thakur, V. R. Rose Mary and C. S. Somanathan, BARC Bombay, India

Wednesday, June 5, 1985

- 13.30 – 16.00 h POSTER SESSION III:
Automated Analysis — Specifications, Quality Control and Standards — In-line and Non-destructive Analysis, Analysis of Conventional Impurities and Organic Degradation Products
- (133) The Evaluation and Application of Oscillating U-Tube Density Meters as In-line Concentration Monitors in Nuclear Fuel Reprocessing
K. J. Sarstedt, D. C. J. Skea, D. W. Adaway, UKAEA, UK
- (134) Neutron Measurements at a Dissolver of a Reprocessing Plant
H.-J. Becker, H. Würz, WAK, FRG
- (135) Radiochemical Analysis of the Primary Coolant of WWER Type Reactors
J. Bogancs, J. Schunk, P. Tilky, N. Vajda, J. Solymosi, P. Zagyal, Techn. University Budapest, Hungary
- (136) Radioactive Testing of a Liquid-Fed, Joule-Heated Ceramic Melter
R. W. Gofes, P. J. Hof Jr., R. D. Dierks, L. K. Holton, Pacific Northwest Lab., Richland, USA
- (137) Automated Quantitative Analysis of Multi Particle Systems by Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis
O. Petzoldt, A. Huber, F. Baumgärtner, Techn. University München, FRG
- (138) A Fully Automated Separation of Uranium and Plutonium from Fission Products Prior to the Mass Spectrometric Isotopic Dilution Reprocessing Input Analysis
K.-H. Henn, P. Steinkuhle, R. Berg, WAK, FRG
- (139) Application of Inductively Coupled Plasma Spectrometry to On-line Process Control in a Uranium Recovery Facility
M. W. Urie, W. A. Young, D. R. McLemore and F. C. Schoenig, General Electric Company, USA

Wednesday, June 5, 1985

- (140) Proton Induced X-Ray Emission in the Elemental Analysis of Breast Cyst Fluid
D. M. Albury and N. M. Spyrou, University of Surrey, UK
- (141) Solute Inventory in Pulsed Columns Through In-line Analysis of Feed and Effluent Streams in Short Time Intervals
A. F. Cermak, General Electric Company, USA
- (142) An Optical-Fibre-Laser-Photometer for In-line Measurements in the Purex Process
P. Groll, J. Römer, M. Persohn, B. Schuler, KIK, FRG
- (143) A Non-Dispersive Infrared Analyser for Analysis of Hf in Uranium Hexafluoride
V. B. Kartha, N. D. Patel, S. Venkateswaran, P. K. S. Prakasa Rao and S. V. G. Ravindranath, BARC Bombay, India
- (144) Geometrical Factor in Absolute Measurements Using Prompt Gamma-Ray Activation Analysis
Y. S. Khrbush and N. M. Spyrou, University of Surrey, UK
- (145) Neutron Transmission Tomography and Neutron Induced Gamma-Ray Emission Tomography
Kusminarto and N. M. Spyrou, University of Surrey, UK
- (146) The Feasibility of Using Iridium-192 for the On-line Measurement of U and Pu Concentrations by K-XRF
B. Metcalfe, D. C. J. Skea, K. J. Sarstedt, AERE, Harwell UK
- (147) Accurate ²³⁵U Abundance Determination of UO₂ Pellet Assemblies by Gamma Spectrometry with the Use of EC Nuclear Reference Material 171 for Calibrations
H. Meyer, W. Nagel, Commission of the Europ. Communities, Geel, Belgium

Wednesday, June 5, 1985

- (148) **Use of In-line Monitors in an Industrial Uranium Extraction Cycle**
H. J. Becker, H. Belzig, E. Gelfort, P. Groll, W. Herbert, K. R. Schulz
Dornier System Friedrichshafen, FRG
- (149) **In-line Analyses of Liquid Alkali Metals - Estimations of Oxygen and Carbon**
H. U. Borgstedt, P. G. Gadd and V. Ganesan, KIK, FRG
- (150) **Quality Control of Tc-99m Produced by Sublimation**
L. Zsinka, A. Boóc, F. Kecskés, J. Guba, Hungarian Academy of Sciences, Hungary
- (151) **Synthetic Standards from Powder Mixtures for X-Ray Spectrometric Analysis of SYNROC B**
C. Freiburg, W. Reichert and A. G. Solomah, KFA Jülich, FRG
- (152) **Determination of Uranium Content and Impurities in U, Si₇-Based Dispersion Fuels with Low Enriched Uranium (LEU) in Research and Test Reactors**
T. Görgenyi and H. Franz, NUKEM GmbH Hanau, FRG
- (153) **Radionuclides for Investigations of Rare Nuclear Decays**
S. Kaučić, A. Ljubčić, K. Ilakovic and I. Zilmen, Ruder Bosković Inst., Zagreb, Yugoslavia
- (154) **A Critical Examination of the Precise Determination of Neptunium**
O. Cromboom, H. Kutter, Commission of the Europ. Communities, Karlsruhe, FRG
- (155) **Automatic Pu Determination in (U, Pu) O₂ by Chemical Means**
A. Benhamou, Y. Masselet, CEN Cadarache, France
- (156) **Experience with Plutonium Dioxide Reference Material at BNFL Sellafield**
A. Iddon, I. R. McGowan, C. N. Ramsden, W. J. Reed, BNFL, UK

Wednesday, June 5, 1985

- (157) **Destructive Tests of Nuclear Fuels for Certification Purposes**
G. Pauwels, F. B. F. C., Belgium
- (158) **Evaluation of Impregnated Charcoal for Trapping Radiiodine: The K-Value Test**
C. G. Taylor and J. G. Griffiths, The Polytechnic, Liverpool, U. K.
- (159) **Some Aspects of the Quality Control and of the Performance of the Quality Control in the Analytical Laboratory of a Reprocessing Plant**
B. Stojanik, E. Kugele, WAK, FRG
- (160) **The Use of Atomic Spectrometry for the Product Control in the WAK-Reprocessing Plant**
B. Stojanik, L. Hörner, K. D. Karnowski, M. Walkenhorst, WAK, FRG
- (161) **Instrumental Activation Analysis of Contamination in Uranium by Charged Particles Activation**
Z. B. Alfassi and C. S. Erasmus, Ben Gurion University, Israel
- (162) **Gas-Chromatographic Investigation of Radiolysis Gas Formation in High-Level Reprocessing Waste Solutions**
B.-G. Brodda, K. Hein, KFA Jülich, FRG
- (163) **Colorimetric Determination of Boron in Nuclear-Grade Uranium Oxides**
K. R. Betty and G. T. Day, Eldorado Resources Limited, Ottawa, Canada
- (164) **The Location and Quantification of Oil Leaks into Gas Cooled Reactors**
A. N. Freedman, Central Electricity Res. Lab., UK
- (165) **Experiments for EDTA-Determination in Medium Level Waste (MLW) Solutions**
W. König, E. Manka, and S. Weis, KFK, FRG
- (166) **Qualitative and Quantitative Analysis of Impurities of Some Commercial TBPs**
R. Massot, B. Mariet, R. Virelizier, SEA-CENG, Grenoble, France

Wednesday, June 5, 1985

- (167) **The Analysis of Elemental Impurities in Uranium by Neutron Activation Analysis**
R. J. Rosenberg, A. Forsbacka, N. Gras and R. Zilliacus, Techn. Res. Center of Finland, Finland
- (168) **Chemical and Radiochemical Analytical Methods for the Investigation of Radioactive Corrosion Products**
R. Sendelbeck, E. Schuster, Kraftwerk Union AG Erlangen, FRG
- (169) **Development of Quality Tests for the Purex Solvent**
R. Becker, L. Stieglitz, H. Bautz, KIK, FRG
- (170) **Simultaneous Applications of NAA and of Electrochemical Methods on the Investigations of Valve Metals in Presence of Pu**
G. Marx, A. Bestanpouri, W. Erben, D. Wegen, Free University of Berlin, FRG
- (208) **Some Aspects of Electrochemical Quality Control in Reactor Technology**
R. Ahmed, S. A. Chaudhri, I. H. Qureshi, Pakistan Inst. of Nuclear Science and Technology, Pakistan
- (207) **Detection of FEW Actinide Atoms to Measure The α -Decay of the Elements of Z = 105 To 109**
M. Hussionnais, Laboratoire de Radiochimie, Orsay Cedex, France
- (208) **The Activity Concentrations of Artificial Radionuclides in the Water Column of the North East Atlantic**
H. Nies, Deutsches Hydrographisches Institut, Hamburg, FRG

15.00 - 15.30 h Coffee Break

Wednesday, June 5, 1985

15.30 - 17.50 h Parallel Session XI and XII:

- Auditorium SESSION XI:
Trace Analysis of Radionuclides in the Environment
- 15.30 - (171) Neptunium-237 Determination by Neutron Activation with a Perchemical Separation. Applications to the Analysis of Radioactive Effluents, Sea Water and Nuclear Fuel Zircaloy Sheaths
S. May, G. Pinte, CEN Saclay, France
- 15.50 - (172) Trace Analysis of Radionuclides by Liquid Scintillation Counting
F. Schönhofer, E. Henrich, Bundesministerium f. Gesundheit u. Umwelt, Vienna, Austria
- 16.10 - (173) Detection of Trace Amounts of Plutonium by Laser Resonant-Ionization Mass-Spectrometry
H. Rimke, P. Peuser, P. Sattelberger, G. Herrmann, N. Trautmann, W. Ruster, F. Ames, U. Krönert, J. Bonn, H.-J. Kluge, E.-W. Otten, University Mainz, FRG
- 16.30 - (174) Recent Advances in Environmental Radiochemical Analysis
R. S. Grieve and T. H. Bates, BNFL, UK
- 16.50 - (175) Study of Cadmium in Body Organ by *In Vivo* Prompt Gamma Activation Analysis Using Mobile Nuclear Reactor
Ch. Chung, Nat. Tsing Hua University, Taiwan
- 17.10 - (176) Radiochemical Determination of Sr-90 and Sr-89 in Soil
K. Juznic and S. Fedina, Jozef Stefan Inst., Ljubljana, Yugoslavia
- 17.30 - (177) Automated Radiochemical Processor for the Group Separation of the Primary Coolant of WWER Type Reactors
L. G. Nagy, I. Szabó, T. Pintér, M. Vodicska, L. Dorogi, University Budapest, Hungary

Wednesday, June 5, 1985

Room 236

SESSION XII:
New Developments in Analytical Methods (continued)

- 15.30 - (178) Development of Remotely Operated Optical Emission Spectrometer
15.45 h M. Yamamoto, S. Hayashi, Y. Wada and T. Sonobe, Power Reactor and Nucl. Fuel Development Corporation Tokai-Mura, Japan
- 15.50 - (179) Stripping Voltammetric Assay of Extremely Low Technetium Concentrations in Solutions Rich in Chlorides after Reaction of Pertechnate with Thiocyanate
16.05 h M. Friedrich and H. Ruf, KfK, FRG
- 16.10 - (180) A Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy (LPAS) for the Speciation of Trace Actinides in Solution
16.25 h R. Stumpe and J. I. Kim, Techn. University München, FRG
- 16.30 - (181) Development of Gas Chromatographic Determination of Nitrogen in MOX Fuel
16.45 h T. Takahashi, T. Hiyama, S. Masuda, Power Reactor and Nucl. Fuel Development Corporation Tokai-Mura, Japan
- 16.50 - (182) Distribution of Fission Products in EBR-II Reactors Systems
17.05 h R. Villarreal and J. O. Young, Argonne Nat. Lab., USA
- 17.10 - (183) Determination of Tc-99 in Purex-Process Solutions
17.25 h U. Schaarschmidt, R. Berg, B. Schreck, WAK, FRG
- 17.30 - (184) Analysis of Fission Gas and Solid Fission Product Radial Distribution in LWR-Fuel
17.45 h R. Würtz, M. Ellinger, Kraftwerk Union Karlstein, FRG
- 17.50 - (209) Determination of U in gadolinia poisoned UO₂-pellets of high gadolinia content
18.05 h H.-J. v. Wachtendonk, R. Baumann, H. Hagel, Reaktor Brennelement Union, Hanau, FRG

Thursday, June 6, 1985

Auditorium

- 8.30 - 9.15 h Invited Lecture
Safeguards Verification by Chemical Analyses. Practical Aspects and Implications with Aspect to Analytical Quality Control in Nuclear Technology
S. Deron, IAEA Vienna, Austria
- 9.20 - 12.50 h Parallel Sessions XIII and XIV
- Auditorium SESSION XIII:
Uranium and Plutonium Analysis (continued)
- 9.20 - (185) A Laser Fluorometer for Uranium Determination
9.35 h S. Schoof, E. Hellmund, E. Mainka, KfK, FRG
- 9.40 - (186) Laser Induced Spectrofluorometry of Uranium
9.55 h P. Mauchien, SEA/SEACC Fontenay-aux-Roses, France
- 10.00 - (187) The Determination of Uranium in Minerals by Laser Fluorimetry
10.15 h J. C. Veselsky, B. Kwiecinska, E. Wehrstein, O. Suschny, IAEA Vienna, Austria
- 10.20 - 10.50 h Coffee Break
- 10.50 - (188) Application of HPLC to Solvent Analysis in a Reprocessing Plant
11.05 h J. P. Muller, P. Doutreluingne, Cogema, France
- 11.10 - (189) Uranium and Plutonium Analysis Developments at the Whiteshell Nuclear Research Establishment
11.25 h C. N. Murphy and W. C. H. Kupterschmidt, Atomic Energy of Canada Limited, Canada
- 11.30 - (190) Uranium and Plutonium Determinations for Evaluation of High Burnup Fuel Performance
11.45 h R. R. Heinrich, D. L. Bowers, R. J. Popek, and E. L. Callis, Argonne Nat. Lab., USA

Thursday, June 6, 1985

- 11.50 - (191) Further Development of the Ceric Oxidation,
12.05 h Ferrous Reduction, Dichromate Titration
Method for Plutonium Determination
A. MacDonald & D. J. Savage, UKAEA, UK
- 12.10 - (192) Characterisation of High Level Waste
12.25 h Concentrates
R. Berg, U. Schaarschmidt, J. Berndt, B. Stojanik,
WAK, FRG
- 12.30 - (193) An On-line Analyzer for Monitoring Uranium
12.45 h and Technetium in the Vent Stacks of a
Gaseous Diffusion Plant
M. R. Powell, D. A. Branam, and R. W. Morrow,
Oak Ridge, USA
- Room 236 SESSION XIV:
Developments in Analytical Methods
(continued)
- 9.20 - (194) Experiences with the Application of Mobile
9.35 h γ -Spectrometry Equipment in Switzerland
G. Görlich, M. Rühl, E. Schenker, Federal Inst.
for Reactor Research, Würenlingen, Switzerland
- 9.40 - (195) Quantitative Determination of Radionuclides
9.55 h Deposited on Surfaces, after Extraction and
Recover, by Attapulgit, a Colloidal Reagent
A. Bellone, A. Lo Moro, G. Panciatichi,
University Pisa, Italy
- 10.00 - (196) Optimisation of Reprocessing Plant Process
10.15 h Control Analyses
J. Berndt, B. Stojanik, U. Schaarschmidt,
WAK, FRG
- 10.20 - 10.50 h Coffee Break
- 10.50 - (197) How to Simplify the Analytics for Input-Out-
11.05 h put Accountability Measurements in a Repro-
cessing Plant
H. Oltmar, H. Eberte, P. Matussek, I. Michel-
Piper, KIK, FRG
- 11.10 - (198) Analysis of Radioactive Liquids by ICP
11.25 h R. Odoj, E. Merz, G. Kerber, KFA Jülich, FRG

Thursday, June 6, 1985

- 11.30 - (199) The Chemical Analysis of Copper, Nickel and
11.45 h Molybdenum in Nuclear Reactor Vessel Steel
L. E. Vandeveld, I. Gueorguev, T. Ryman,
P. Van Asbroeck, F. Lлевens,
S. C. K./C. E. N., Mol, Belgium
- 11.50 - (200) Short Time Neutron Activation Analysis of
12.05 h Fissile Materials
F. Grass, J. O. Schmidt, G. P. Westphal, T. Kasa,
Riso Nat. Lab. Roskilde, Denmark
- 12.10 - (201) The Characterisation of Uranium Dioxide
12.25 h Powders
V. Verdingh, A. Michiels, F. Hendrickx, Commis-
sion of the Europ. Communities, Geel, Belgium
- 12.30 - (202) Interelemental Effects in Delay Neutron
12.45 h Counting for U and Th Analysis
A. Tugsavul, Nucl. Res. Center Istanbul, Turkey
- 16.00 h Excursion to Palatinate
Dinner at Hambach Castle

表3 会議の発表分類項目

① 口頭発表

分類項目	件数
1 New Developments in Analytical Methods	36
2 Automated Analysis	6
3 Surface Analysis	6
4 Analysis of Conventional Impurities and Organic Degradation Products	6
5 Uranium and Plutonium Analysis	15
6 In-line and Non-Destructive Analysis	12
7 Specifications, Quality Control and Standards	6
8 Trace Analysis of Radionuclides in the Environment	8
	95

② ポスターセッション

分類項目	件数
1 New Developments in Analytical Method and Uranium and Plutonium Analysis	38
2 Trace Analysis of Radionuclides in the Environment Surface Analysis General	39
3 Automated Analysis-Specifications, Quality Control and Standards In-line and Non-destructive Analysis, Analysis of Conventional Impurities and Organic Degradation Products	43
	計 120

Ⅲ 各発表内容の要旨紹介

会議当日に配布された“Karlsruhe International Conference on Analytical Chemistry in Nuclear Technology”の要旨集から主要なものを抽出し、翻訳したものを各分類ごと以下に示す。

1. 新 開 発 分 析 技 術

ユーロケミック再処理工場における固化前の高レベル廃液の性質 (No. 1)

P. De Regge, R. Boden, D. Huys, F. Lievens, L. Vandeveld
(Studiecentrum voor Kernenergie, S.C.K./C.E.N., MOL.)

本報ではユーロケミック工場のタンク中の低濃縮の濃縮廃液 (LEWC) の分析に関する手法とその結果について述べる。この種の試料に対して適用されていない分析方法が多数あるが、今回この問題にそれら分析手法を適用した。分析は密度と遊離酸濃度の決定のために行った。原子吸光および発光分析により Na, Mg, Al, Cr, Mn, Fe, Zn, Ni, Sr, Mo, Ag, Ba そして Hg が分析された。湿式分析で陰イオン SO_4^{2-} , F^- , NO_3^- そして PO_4^{3-} が分析された。一部の核分裂生成物, Mo, Ru, Cs, Ce そして Nd は同位体希釈質量分析法で分析された。

α , β そして γ 線放出核種の測定には放射化学的手法を用いた。タンク中に残っている U, Pu については同位体希釈質量分析法によって分析した。

タンク中の不溶解スラッジの組成の評価は捕集した固形物試料の直接測定、核分裂収率曲線より期待される量とタンク中の実際の濃度との比較から行った。ネオディウムの同位体組成と濃度は核分裂収率曲線の計算の参考とされた。以前のユーロケミック工場では化学的脱被覆法を用いていたので、廃液 (LEWC) 中のジルコニウムは独特な同位体パターンを示す。これを利用して被覆と核分裂生成物の比を推定しタンク中のジルコニウムを求める。

タンク中の廃液のすべてのイオン組成が計算され、イオンバランスが示された。

(著者注) カールスルウェでの会議後、ベルギーのモルにある S.C.K./C.E.N に訪門した際、発表者の P. De Regge 氏から本報のレポート (Nuclear Chemistry 85/42/04210/PDR/1 dj/20) を入手し、その中の分析結果表を以下に添付する。(和田)

TABLE I Concentrations measured in the Low Enriched Waste Concentrates at Eurochemic

All data are given in gram per liter.

	Method	Tank 253-Ia	Tank 253-Ib
Free acid H ⁺		2.756 ± 0.005	1.581 ± 0.012
Na	AAS	36 ± 2	40.5 ± 2
Fe	AAS	13.3 ± 0.7	13 ± 0.7
Mn	AAS	2.05 ± 0.10	4.27 ± 0.21
Cr	AAS	0.55 ± 0.03	2.09 ± 0.10
Al	AAS	8.25 ± 0.4	5.40 ± 0.25
Hg	AAS	0.43 ± 0.02	0.19 ± 0.01
Zn	AAS	0.24 ± 0.02	0.14 ± 0.01
Ni	AAS	1.29 ± 0.06	3.69 ± 0.18
Mo	AAS	1.42 ± 0.07	0.95 ± 0.05
	IDMS	1.05	0.943 ± 0.05
Zr	OES	< 1	< 0.2
Mg	OES	< 1	< 1
Ag	OES	< 1	< 0.2
Ba	OES	< 1	< 0.2
Sr	OES	< 1	0.43 ± 0.08
SO ₄ --	(BaSO ₄)	8.1 ± 0.3	6.5 ± 0.3
F ⁻	(Electrode)	10.2 ± 0.5	8.3 ± 0.4
NO ₃ -	(Spectrophot)	274 ± 27	285 ± 28
PO ₄ ---	(Spectrophot)	< 0.012	0.030 ± 0.005
U	IDMS	0.900 ± 0.010	0.963 ± 0.010
Pu	IDMS	0.0398 ± 0.0005	0.0549 ± 0.0007
Ru	IDMS	1.06 ± 0.10	1.256 ± 0.06
Nd	IDMS	2.11 ± 0.06	2.46 ± 0.08
Cs	IDMS	1.213 ± 0.03	1.33 ± 0.03
Ce	IDMS	1.354 ± 0.03	1.595 ± 0.04

TABLE III Radiochemical Measurements
Results expressed in Bq/liter

	Tank 253-Ia (6 MAR 80)	Tank 253-Ib (15 May 80)
Alpha emitting isotopes		
^{238}Pu	5.1×10^8	7.1×10^8
^{239}Pu	6.7×10^7	1.07×10^8
^{240}Pu	5.9×10^7	9.9×10^7
^{241}Pu	8.55×10^9	1.24×10^{10}
^{243}Am	4.3×10^7	-
^{242}Cm	1.28×10^8	2.08×10^8
^{244}Cm	4.05×10^9	6.54×10^9
Beta emitting isotopes		
Total	4.0×10^{12}	4.6×10^{12}
Gamma emitting isotopes		
^{137}Cs	1.45×10^{12}	1.42×10^{12}
^{134}Cs	5.92×10^{10}	7.35×10^{10}
^{154}Eu	3.26×10^{10}	4.32×10^{10}
^{106}Ru	1.63×10^{10}	2.16×10^{10}
^{144}Ce	8.10×10^9	1.18×10^{10}

TABLE IV Measurement Performed on the Residue
in Tank 253-Ib

Gamma emitting
isotopes Bq/g

^{137}Cs	5.4×10^9
^{125}Sb	4.9×10^8
^{106}Ru	3.7×10^7

Elemental Composition relative to Zirconium

Zr	1.00	Al	0.01
Si	0.40	Sr	0.01
Mn	0.05	Pd	< 0.01
Cr	0.05	Rh	< 0.01
B	0.05	Tl	< 0.01
Sn	0.03	Te	< 0.05
Ca	0.03	P	0.003
Mo	0.02	Mn	0.002
Fe	0.01	Cu	0.002
		Cr	0.0003

CEA・フォンテネアローゼにおける核物質のレーザースペクトロスコピー分析 (No. 2)

F. REGNAUD, T. BERTHOUD, N. DELORME, N. DRIN, P. MAUCHIEN, C. MOULIN,
B. REMY (フォンテネアローゼ研究所, 仏)

最近10年にわたり, レーザースペクトロスコピー (レーザー分光法) は高感度, 高選択性, インライン測定といったものが必要とされる。これ等はさまざまな分析ニーズに対し有望な分析法と見なされてきた。そして現在分析所 (オフライン分析) またはインライン分析として核物質の分析において実際に適用されはじめている。1981年来 CEA-FARではこの分野に重点をおき開発して来た。狭いスペクトル巾, パワー, ファイバー光学への適用, パルス化された発光等の特徴により, 単一原子の検出や同位体分析が容易に行なえる新光学分光が考え出された。本法において吸収されたエネルギーは次の異なった方法により放出される。

- 光のエネルギー -
- 電気的エネルギー -
- 熱的エネルギー -

1. 光のエネルギーは蛍光分光に対応する。この分野において我々は次に示すレベルまで達成している。

- 核燃料再処理のさまざまな分析やウランの地球化学医療管理への適用, 各媒体中での蛍光によるウランのルーチン分析
- 再処理プロセスのガス流体中のヨウ素のオンライン分析
(これについてはマルクールDGR/JPIに装置を設置している)
- 水溶液中での蛍光によるランタニドの分析

2. 電気的検出器が次の2つの (開発中) 技術に用いられている。

- $10^{-3} \sim 10^1 \mu\text{g}/\ell$ レベルの原子炉の水中の元素分析用フレイム光ガルバニックスペクトル分光
- 分離不要で妨害のないランタニドおよびアクチニドの同位体分析用共鳴イオン化コスプレクトロスコピー

3. 熱的エネルギーは熱レンズィング分光に適用される。これは感度を2~3ケタ上げることができるもので, 分光々度分析として唯一考えられるものである。

その他の応用も現在当実験室で開発されている。その中で, 核融合における廃棄ガラスのインライン分析確認等も行なわれている。

以上, 現在では核物質分析におけるレーザースペクトル分光は既に未来への挑戦ではなく, 現実のものとなっているのである。

核物質への ICP - マスの適用 (No. 3)

P.M. Brown, S.E. Long, C.J. Pickford (AERE Harwell, 英)

ICP (Inductively Coupled Plasma) 光学発光分光 (ICP-OES) は、最近15年間にわたり溶液中の微量元素の分析において確立された技術である。測定技術は高感度であり、試料導入は単純であり迅速に行なえる。しかし、光学的妨害の問題を生じさせる多くのマトリックスにより複合した発光スペクトルを生じるという欠点がある。一方重量分析 (マス) は測定において内部的な問題はなく、比較的単純なスペクトルを得ることができる。しかし、真空状態への試料導入という複雑さがあり結果を得るのに時間を要する。

ICP とマス (四重極マス) の合体化により、元素全量を得るのに加え同位体組成においても使用できるという高感度多元素分析技術が達成された。すなわち ICP での試料導入の容易さおよびマスでの相対スペクトル測定の利点を組み合わせたものである。

ICP-マスは 1984 年に商業ベースとなり、1985 年中旬までには30機が世界各分析所で使用される見通しである。その内の1機は Harwell で評価されている。

本装置により感度、精度、正確さ等について他の技術 (特に ICP-OES) との比較実験を行なった。本実験により核物質取扱い業界における各種問題点に本法を適用させることができた。すなわち、炉におけるジルカロイやスチール等材料中の不純物の分析にも適用された。

(著者注) 本講演においては実際の各元素の感度についての紹介があり、例えば Li, Co, Ag, Pb, U 等は 20~50 倍分析検出感度が高められたこと (100 PPT で測定可) などが発表された。また試料中の酸濃度が例えば In 等において影響を及ぼすことなどが紹介された。(久野)

核物質分析業界における ICP - マス (No. 18)

P.J. Goddard, R.C. Hutton, C.J. Shaw (VG 社, 英)

ICP-マスは、さまざまな核物質分析への適用において重要な分析技術となって来た。本技術はほとんどの元素を ng/ml レベルの試料で迅速に、容易に分析できる技術である。それ以上にスペクトルの妨害がほとんどなく、困難なマトリックス状態で分析することができる。試料前処理 (分離) することなく、ウランマトリックス中の微量元素を求めることができる。超微量レベルでの本技術の重要性は、特に環境試料において有用である。

本技術は原理的に元素分析を目的としているが、同位体比も測定できる。この場合熱イオン化マスほどよい結果を得ることはできないが、非常に迅速でまた試料調整がほとんど不要である。本装置による同位体比測定は核物質業界でのさまざまな重要元素において行われている。

表1 ICP-マス検出限界

mg/ml (PPB)

IA																	VIIA	0												
H																	H	He												
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne									
Na	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VII						IB	II B	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr													
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe													
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn													
Fr	Ra	Ac															Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw														

	0.01-0.1 PPB
	0.1-1
	1-10
	> 10

Detection limits for dilute aqueous solutions calculated as 2 sigma values of the blank, using ten seconds integration, single ion monitoring.

表2 分析精度実験例

Run	Peak Integral, 206 Pb (blank stripped)	204/206 Ratio	207/206 Ratio	208/206 Ratio
1	90,721	0.05798	0.9312	2.232
2	92,002	0.05726	0.9261	2.205
3	90,958	0.05767	0.9248	2.220
4	91,828	0.05631	0.9296	2.220
5	90,584	0.05855	0.9328	2.219
6	91,364	0.05840	0.9299	2.200
7	91,221	0.05732	0.9218	2.216
8	88,977	0.05713	0.9267	2.204
9	88,221	0.05773	0.9284	2.211
10	87,496	0.05765	0.9193	2.200
Mean(x)		0.05760	0.9276	2.213
Standard Deviation(σ)		0.000649	0.00422	0.0105
Relative Standard Deviation(%)		1.13	0.45	0.47
Certificate Value		0.05904	0.9146	2.168
Difference from Certificate Value(%)		2.44(low)	1.42(high)	2.08(high)
Counting Error on Ratio(%)		1.43	0.48	0.40

Isotope ratio data from the NBS 981 lead standard at a concentration of 10 $\mu\text{g/ml}$. The time per run was approximately 1 minute and the sample uptake rate 1.5 ml/min.

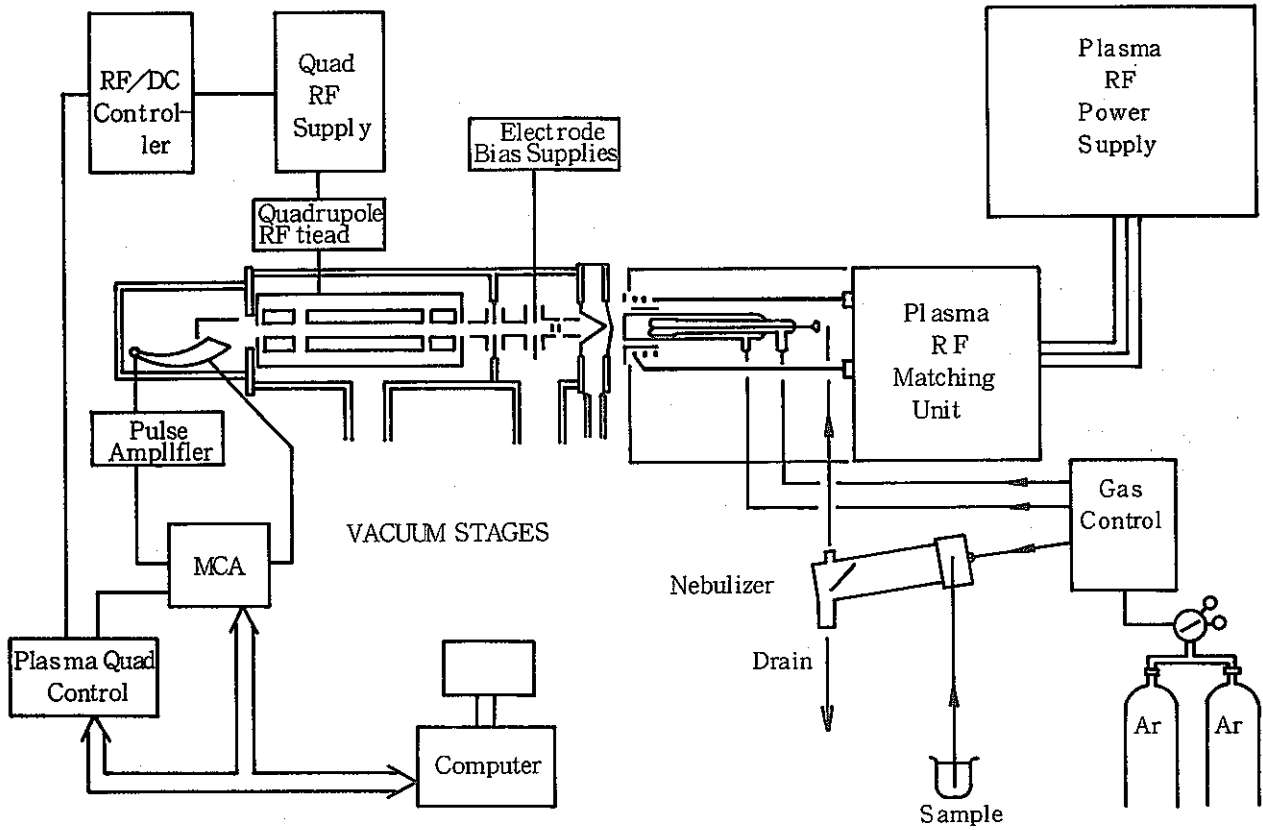
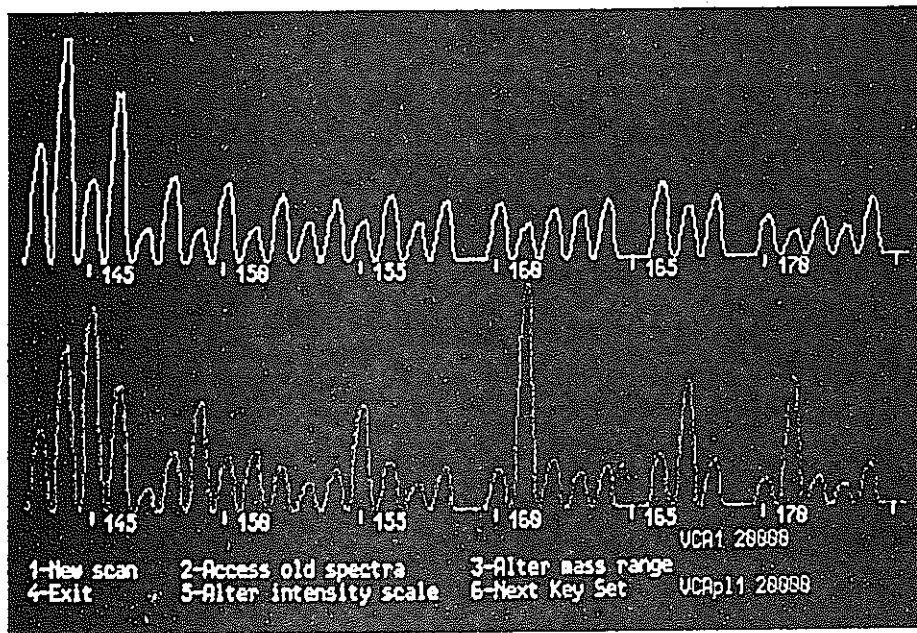


図1 装置の構成



Traces showing natural rare earth spectrum(above) and same sample with spikes on ^{145}Nd , ^{149}Sm , ^{151}Eu , ^{155}Gd , ^{161}Dy , ^{167}Er and ^{171}Yb (below).

図2 希土類スペクトルの実例

使用済燃料中の²³⁷Npの高精度分析法 (No.22)

T. Adachi, Kl. Kammerichs, R. Molinet, L. Koch

(ヨーロッパ超ウラン元素研究所, カールスルーエ)

使用済燃料中の超ウラン元素の正確な定量法として質量分析による同位体希釈分析が望ましいと考えられる。プルトニウムの場合は²⁴²Pu, ²⁴⁴Pu, アメリシウムについては²⁴³Amを, キュリウムの場合は²⁴⁸Cmをスパイクとして使用している。⁽¹⁾ネプツニウムは核燃料中で発生するNp同位体中²³⁷Npが唯一の長寿命核種である。可能なスパイクである²³⁵Np, ²³⁶Npも多量に使用する場合は困難である。そのため,²³⁹Np(2.36d, ²⁴³Amの崩壊元素)がスパイクとして用いられる。この場合 α , γ 結合装置により求められる。⁽²⁾

最近開発された半導体検出器により,²³⁷Npと²³⁹Npの同時 γ -スペクトル分析が可能となった。後者は²⁴³Amと放射平衡であり,²⁴³Amは同位体希釈法により求められることから²³⁷Npは試料中の²⁴³Amと直接関係する。従って,Npの分析正確さは²⁴³Amの正確さに依存している。

分析手法はTTA抽出を用い確立されている。⁽³⁾本法は燃料の広い範囲に適用されている。LWRとFBRの燃焼率の異なる燃料における²³⁷Npの分析結果が得られている。

References:

- (1) M. Wantschik, B. Ganser, L. Koch, Int. J. of Mass Spectrometry and for Physics, 48 (1983) 405-408
- (2) H. Braun, B. Brandalise, L. Koch, Dur 4319d KfK 1115 (1969)
- (3) D. Ertel, P. Dresler, KfK 2725 (1979)

高速炉再処理におけるネプツニウムの測定 (No.23)

A. Mair, D.J. Savage, T.W. Kyffin (ドンレイ再処理工場, 英)

高速炉再処理プラント中のフィード液, 廃棄物, 製品エリア中のNpの測定法が開発された。いくつかの溶液中のNpは1mgPu当りの1 μ g程度であり分離が困難でかつ測定においても問題が生じる。最初の分離段階が最も重要であるためイオン交換およびTTAを用いての溶媒抽出が検討された。Pu, U, FPを含む水溶液では両者(イオン交換および抽出)の技術を必要とし, 比較的低濃度の妨害元素を含む溶液では溶媒抽出のみが必要とされる。分離の好適条件を満たすため, 酸化還元過程も十分配慮されている。

Np/アルセナゾIIIの安定錯体の比色測定が, 最終的なNp測定手段として選ばれた。またその他の放射能分析法もつけ加えられた。Npは分離段階中, 不完全に回収されるため, 内部スタンダードとしてのNp-237およびトレーサーとしての短寿命Np-239同位体を添加した。

廃棄物系および製品系間のNpの分配が, 再処理工程中のNpの化学的挙動とともに紹介されている。

再処理溶液中の固型物の性質 (No.25)

B.S.M. Rao, E. Gantner, J. Reinhardt, D. Steinert and H.J. Ache
(Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radio)

燃料再処理溶液を長時間加熱すると、ZrとF.P.からのMoを含む不溶解残渣が生じる。¹⁾これらはモリブデン塩により増加し、Puのかなりの損失をまねく。これら残渣の性質は大変重要で詳細な調査が、その生成過程解明のために行われている。本報では模擬実験(a:ZrとMo, b:Zr, Mo, Ruを用い、濃度と酸強度を変えたもの)について記した。

用いた分析手法はEDXRF, ICP-AESを元素組成に、また主にレーザーラマン分光、補助的にIR, X線、熱重量法を性状研究に使用した。

また、ジルコニウムモリブデン塩水酸化物の生成についても観測した。この分子に対するラマンスペクトルは多数のバンドを示し、 937 cm^{-1} の輝線は、 200°C , 300°C , 550°C のように加熱されたものと異っている。

構成物のIRスペクトルは水酸化物と水の存在を示した。熱分析は多くの場合に3モルの水に相当する重量減を示し、その後の加熱で相転移が観測された。文献^{2), 3)}によると水和物の形は $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で加熱された物については $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ であり、今回の結果も今までの研究と矛盾はない。

References:

1. a) R.A. Penneman, R.G. Haire and M.H. Lloyd, in "Actinide Separations" Ed. J.D. Navratil and W.W. Schulz, ACS Sym. Series 117, 571 (1980)
- b) M.H. Lloyd, Proc. of the meeting on "The Plutonium Cycle", May 2-4, 1977, Bal Harbour, Florida, USA
2. A. Clearfield and R.H. Blessing, J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 2643 (1971)
3. V.B. Turnkov and L.M. Kovba, Russ. J. Inorg. Chem. 12, 1703 (1967)

品質管理および核分裂計量に関する高精度ウラン分析 (No.32)

S. Baumann, W. Dams (ALKEM GMBH, 西独)

核物質の計量管理や $(\text{Pu}, \text{U})\text{O}_2$ の燃料の製品の品質管理および品質保証のため、各々の目的に従い異なったウランの分析法が適用されている。ウランを高精度で分析するためには、他のマトリックスや妨害物の影響がないことが要求されている。例えばPIVにおいて硝酸プルトニウムのタンクの容量はU(nat)を用いたトレーサー技術によっても測定できる。この方法は容量測定装置のキャリブレーションコントロールとしても使用できるものと思われる。

さて、本稿は同位体希釈法-重量分析によるウランの分析法に主に適用されたものである。SPA

イキングは正確に標準値をもつU-235溶液を用いて行なった。U-235/238比は全自動質量分析器であるMAT 261により測定された。U濃度が3-200 g/l であるプルトニウム試料中のウラン分析の精度および正確さは0.15% (1 σ) 以内である。

軽水炉燃料の同位体および同位体希釈分析法のためのトリ-n-オクチルフォスフィンオキサイドによる逆相クロマトグラフ分離 (No. 33)

A. Delle Site (ENEA, 伊)

N. Poubek, R. Fiedler, W. Raab, H. Swietly, G. Bagliano, S. Deron
(IAEA-SAL)

ウラン・プルトニウムの混合試料の計量および保障措置検認のための分析においてアメリカン・プルトニウム・ウランの実際的で効率のよい選択的分離が必要とされている。トリ-n-オクチルフォスフィンオキサイドの固定相において逆相のクロマトグラフを行ない必要元素を連続的に単一カラム内で分離するものである。ここでは実験パラメーター等について述べる。本法は質量分析法によるウラン・プルトニウムの同位体分析, 同位体希釈分析, α -スペクトルによるPu-238, Am-241の分析等に適している。標準試料を用いた試験結果は精度, 正確さにおいてESARDA-1983のターゲット値を達成している。ここでは本法の限器も示す。

レジンビード技術を用いた2ng ウラン・プルトニウム試料中の同位体比測定
(MAT 261 使用) (No. 42)

D. Tuttas, J. Oebelmann (Finnigan MAT 社, 西独)

レジンビードによる高放射性試料中のウラン・プルトニウムの分離およびその測定についてレジンビード技術がこれまで開発・試験されて来た。開発の中心となったのはウラン・プルトニウムの測定における感度(イオン収率), サンプルの状態(イオン電流の安定性)をして自動化である。二次電子増倍管およびマルチファラデーコレクターをもつMAT 261 熱イオン化マススペクトロメータが用いられた。

1-2 ng 範囲の少量試料の使用により, 質量分析器の汚染を低いレベルに押さえられるとともに, サンプルローディングの危険性を減しサンプル輸送をも単純化できる。ウラン・プルトニウム2 ng 試料は, 二次電子増倍管(SEM)またはそれとファラデーコレクターの連動により全自動で測定された。NBS-947による測定の再現性およびNBS ウランスタンダードによるキャリブレーションが調べられた。レジンビード測定においてMAT 261 のイオンソース デザインおよび特殊フィラメントの取扱いについて述べられている。

U (VI) の紫外蛍光におけるランタニドのクエンチングの挙動について (No. 44)

J.C. Veselsky, C.A. Degueldre

(International Atomic Energy Agency, Laboratory Seibersdorf,
A-2444 Seibersdorf, Austria)

すべてのランタニドは、NaF/LiF 線でのウラニルイオンの紫外蛍光に対してクエンチャーとして働く。クエンチャー濃度に対する相対蛍光強度の片対数関係から導かれる半値濃度は Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu についてある値 ($C_{1/2} \approx 1100$ ppm) が見つけられた。

しかし、Ce, Pr, Nd, Tb は別のクエンチング挙動を示し、半値濃度も 300 ppm 以下である。この特異な傾向は当該分子の高次の酸化状態の部分的な形成に少くとも起因する着色ペレットの生成する周囲の雰囲気中での融合する間の化学的挙動に関係する。

高速炉再処理の分析における分光々度測定の利用 (No. 116)

M.L. Brown, C. Mills, T.W. Kytting

(Dounreay Nuclear Power Development Establishment, UKAEA
Thurso, Caithness, Scotland)

高速炉燃料再処理の各段階において、プルトニウムとアメリシウムの分析はプラント運転と計量の目的から必要となる。

水相中のプルトニウムとアメリシウムの全濃度とプルトニウムの原子価測定およびプルトニウム 4 価の溶媒 (TBP/OK) 中の濃度測定のための分光分析の日常測定における役割について議論した。

分光法的測定法は非放射性区域におかれた分光器に放射性区域からのサンプルを移送する方法である。中レベルの液に対しては光の窓に合う容器に入れて送り、高レベルでは特に設計されたフローセルで行う。これら 2 つのサンプルの調製についていくつかの再処理キャンペーンで得られた経験について述べた。

最近光ファイバを用いた "in situ" での測定法が開発された。この方法によればもれの危険は軽減され、保守の上でも有利である。光ファイバ式の分光計はマイコンで制御されすべての計算は自動で行われる。第一サイクルの水相の抽残液に対して従来の方法と比較してこの方法の性能を調べた。スペクトルの操作は簡略化された。プルトニウム溶液中のアメリシウム量とプルトニウムの原子価測定のための新しい方法を開発した。これはスペクトルのはぎとりによるものである。この方法による結果は通常の方法と統計的観点から比べられた。

最新の液体クロマトグラフィーによる燃焼度の決定と新燃料の分析 (No. 117)

R.M. Cassidy, C.H. Knight, B.M. Recoskie, S. Elchuk, B.W. Hildebrandt,
L.W. Green

(Atomic Energy of Canada Limited, Research Company, Chark River
Nuclear Laboratories, Chark River)

我々の研究所の最近の研究では最新の液体クロマトグラフに使われる動的イオン交換法が照射燃料や新しい核燃料中の金属の同定や分離に応用できることがわかった。

注目しているランタニドやアクチニドを個々に分離するために必要な時間はわずか数分である。カラム後置検出器を用いての金属イオンの検出感度は ng 程度である。カラム効率は優れており (5000 plates/15cm) 試料の洗浄は少量か又は無くてもよい。そしてこの手法は放射性試料を扱うのに適している。最近の2つの研究、動力炉の UO_2 燃料の燃焼度の同定および新燃料に含まれている放射性ランタニドの同定について述べる。

100 μl の希釈された燃料溶液の燃焼度測定は核分裂の指標としての ^{139}La の分析で行う (50~100 ng/sample)。本法の全体的な精度は1%であり、誤差は主に ^{139}La の核分裂収率に採用した値の誤差 (^{235}U -1%, ^{239}Pu -4%, ^{241}Pu -7%) による。

液体クロマト法と同位体希釈質量分析法で得られた値は良く一致した。そして従来の質量分析法に比べて10倍以上コストと時間が節約できた。

分光法による新燃料中の微量 (0.1 $\mu\text{g/g}$) のランタニド濃度の測定は (Th, Pu) O_2 等の放射性燃料によるスペクトルへの影響が大きいので、それらの封じ込めを確実に行わなくてはならない。結果としてより簡略な液体クロマト法が開発され、ウランとトリウム燃料に適用された。

この方法では主要な重金属をまず取り除き、その後注目するランタニド (Dy, Gd, Eu, Sm, Nd) をのこった元素から液クロで分離する。

これらランタニドの測定に必要な時間は約10分である。

分析スキャニング電子顕微鏡と電子プローブ微量分析を組合せたレーザー電離質量分析の適用 (No. 118)

N.S. Clarke, J.C. Ruckman, A.R. Davy (AWRE イギリス)

エネルギー分散 X 線分析施設でのスキャニング電子顕微鏡や、波長分散電子プローブ微量分析の様な十分に確立された技術は、固体物質の分析にルーチンで用いられている。しかしながら、しばしばこれらの効率的な方法でさえ、別々に用いられた場合、分析上の問題に明確な答えを得られない。しかし、もしこれらの電子プローブ法 (EPMA) がレーザー電離質量分析計 (LIMA) と平行して用いられれば、各々から得られる情報の補足的特性¹⁾より決定的分析結果が達成されると考え

られる。さらにLIMAはEPMAでできない軽い元素（水素，ヘリウム，リチウム及びベリリウム）の情報を与える。さらにレーザー照射中，表面から複雑なイオンが消滅するためLIMAを用いて化学情報を得ることが可能である。

この論文の目的は2つある。第1はLIMA法と理論，原理と装置の短い記述とともに，物質分析におけるその位置付けについての簡単な紹介である。第2はLIMAを単独及びその他の方法との組合せて用いる場合の記述である。LIMAの能力は，金属及び合金上の酸化物フィルム，薄い炭素フィルム，ベリリウム中の含有物を含むサンプルの分析及びトレース元素分析に関して発揮される。採用した実験方法及びVacuo中の固体のレーザー電離に伴う現象についても記されている。

Reference:

1. E.B. Steel, D.S. Simons, J.A. Small, D.E. Newbury, *Microbeam Analysis 1984* eds A.D. Romig Jr., J.I. Goldstein. p.27
San Francisco Press 1984.

ウランとプルトニウムの同位体分析のための共鳴電離質量分析 (No. 119)

D.L. Donohue, D.H. Smith, J.P. Young (ORNL, 米)

共鳴電離質量分析の技術 (RIMS) は開発とともにウランとプルトニウムの同位体比の測定のための有力な分析法となっており，故に，保障措置測定のための有用性が示されている。特に，それはレーザー誘導共鳴電離分光器と高精度同位体比質量分析器の組合せを代表している。共鳴電離プロセスは可変レーザー照射により特定元素の原子の許される電子の遷移を励起した時に起る。高い元素の選択性は，他の妨害元素又は分子同じエネルギー（波長）のフォトン吸収せず，イオン化されないためこの様に達成される。この様にU/Pu/Amの様な元素の混合物は，各成分の共鳴波長に連続して合せることにより，分析できる。これにより時間のかかる化学分離の必要性はなくなる。

本報では，RIMS法の精度，確度，感度，選択性を示す。光学的イオン化スペクトルは関係する波長レンジ（580～605 nm）においてU, Pu, Amについて示されよう。さらに，使用済燃料溶解液のサンプリングに対し認められた方法である陰イオンレジソビードに吸着されたU/Pu混合サンプルの分析の結果も示されている。最後に原子化源としてイオンビームスパッタリングを用いる予備的研究について，環境モニタリングの研究において得られる小粒子サンプルへのこの方法の適用が述べられる。

高放射性物質を完全に測定、分析できる遮蔽された施設 (No. 127)

J.L. Daniel, D.S. Goldman

Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington

バットル PNL 研究所では高放射性物質の研究に関して、独自の能力をもっている。研究用の走査電子顕微鏡や X 線回折装置、ICP 発光分光装置が個々に鉛で遮蔽されておかれ、容易に保守ができる状態で、高性能が発揮できるようになっている。遮蔽されたマイクロプローブや放射化学分析も用意されている。低レベル放射性試料の分析もこれらの装置で分析される。またオージェ XPS 分析装置も設置されている。この施設で放射性物質の一元的な調査を行うことができる。

研究用の遮蔽された走査型電子顕微鏡は X 線蛍光検出器と組み合わせられる。本装置は 4 インチの厚さの開閉できる鉛の殻の中に入れられている。放射性物質測定中はこの殻は閉じられており電頭への操作は遠隔で行われる。試料は前処理をするホットセルのポートと電頭の遮蔽に適合するタングステンのキャスクで移送される。

電頭の保守、および非放射性試料の取扱い時は鉛の殻は完全に開けることができ、その時もすべての操作が普通に行える。

遮蔽された X 線回折装置は、バットル独自の設計によるものである。X 線源と検出器が鉛直な面上にあるゴニオメータにより制御および遮蔽、試料の挿入が簡単になった。試料容器の慎重な設計と、ソーラースリットおよびグラファイト製のモノクロメータの使用により、高い安定性を市販の遮蔽のないものと同じ分解能、検出感度のまま実現した。回折装置の制御とデータの読み出しはすべて計算機によって行われている。電頭と回折装置は同じキャスクを受け入れることができるので同一の試料と両検出器で測定できる。これにより結晶性状、微細構造と表面性状との関係を調べることができる。遮蔽されたマイクロプローブも同じキャスクを受け入れるので同じ試料の測定が可能である。

遮蔽された ICP 発光分光装置は直接読み取りができるよう完全に自動化されている。これは水、塩水などの中での放射性廃棄物の浸出試験の液体サンプルを分析するのに使うことができる。固体試料は高温溶解されて液体状にして測定される。ICP のプラズマチェンバーは鉛で遮蔽されたグローブボックスの中に設置されており、放射された光はグローブボックスの石英窓を通過して分光器に入射する。そこでスペクトルは自動的に測定され、標準値と比較され結果が出力される。

放射性試料は隣接したホットセルで調製される。そこでは試料の切断、固定、研磨、溶解を行うことができる。試料はホットセルおよび装置に適合したタングステンのキャスクで電頭、回折装置、マイクロプローブに移送される。ICP 用の試料溶液は鉛の運搬容器で通常移送される。

トレーサーおよび同位体分析のための半導体レーザー分光測定 (No. 132)

V.B. Kartha, V.A. Job, K.B. Thankur, V.R. Rose Mary, C.S. Somanathan
Bhabha Atomic Research Centre India

“Tunable” 赤外ダイオードレーザーは普通の赤外分光器に較べてトレーサー分析の場合、種々の利点がある。レーザーにより高分解能が得られるので、スペクトル線の重なりによる干渉の問題がない。長い光路長を取ることができ、バックグラウンドの高いスペクトルも精度良く測定できる。通常スペクトルは低圧で取るので、必要な試料の量はわずかである。我々は種々の核物質のトレーサー分析、同位体分析の開発のために半導体レーザーの優れた点を利用している。

この方法でHDOの自然存在比レベルの分析法が標準化できた。レーザー同位体濃縮法のために自然存在比程度の CHF_3 、 CDF_3 の同位体分析も標準化された。他の同位体群、例えば $^{14}\text{NH}_3$ - $^{15}\text{NH}_3$ 、重水素アンモニアおよび ^{12}C 、 ^{13}C 化合物等についても分析された。本方法はまた、 UF_6 の不純物測定の際の超音波ノズルからのビームのモニターのような移動あるいは励起された試料の分析も可能である。

プルトニウム存在下のバルブメタルの試験における電気化学的手法およびNAAの応用 (No. 170)

G. Marx, A. Bestanpouri, W. Erken, D. Wegen (自由ベルリン大学, 西独)

いくつかのバルブメタル(Hf, Ti, Ta)はピューレックスプロセスでは非常に重要である。特に臨界を妨げるのに重要である。異質の制御機能として以前に腐食特にPu存在下のそれに対する防食剤として有効である。そのためNAAと電気化学的方法の応用により酸化物層を形成する量に比べ溶液中へ直接しん透する腐食物質の量が同時に分析される。Puが存在するため多くの放射分析の問題が解決された。低い検出限界の必要性やGeLiの適用の必要性に関し詳細がここで述べられている。

実際的な面からみて腐食に対する防食は酸化物層中のPu含有物の量により増加する。一般的な考え方に対し矛盾した結果が α 崩壊による放射損失に関し発生する。XPSによる試験からこの期待に反する現象を説明できる(Hf/Pu) O_2 層の生成が判明された。感度のよい分析手法により腐食における流体の影響腐食の防止法、さらにさまざまな腐食パラメータ: HNO_3 , Pu濃度, 温度, 等が影響が明らかにされた。また(n, p) (n, α)反応から得られた放射性核種はトレーサーとして、これ等の解析にも利用できることが明らかとなった。

溶液中の微量アクチニド元素分析のためのレーザ励起光音響分光光度法 (No. 180)

R. Stumpe, J.I. Kim (KfK, Radiochemie, 西独)

プロセスに影響を及ぼさない分析手法はアクチニドの溶液化学、特に希釈溶液にとって有益である。レーザ励起光音響分光光度法は最近、本施設で開発された。これはナノモル濃度近くのアクチニドの特定に適用可能である。この方法は原子吸光法と同様の情報を与える。そのため、この方法は希釈溶液中のアクチニドの酸化状態分析や錯体研究に適用できる。 $(< 10^{-6} \text{ mol} / \ell)$

更に、特別の信号検出プロセスは、溶液中のコロイド生成の研究を容易にする。天然水中のアクチニド元素の酸化状態、錯体及びコロイド生成の分光光度研究に対する適用性が論じられている。この天然水中のアクチニド元素溶解度は一般に非常に低い。 $(< 10^{-6} \text{ mol} / \ell)$ 。

軽水炉燃料における核分裂ガス及び固体核分裂生成物の径方向分布の分析 (No. 184)

R. Würtz, M. Ellinger (KWU, 西独)

高燃焼度及び柔軟な出力条件に関した新型軽水炉燃料の開発には、連続した熱及び機械設計を適合させる必要がある。

核分裂ガス放出及び炉心モデルにより、ガスの全放出量及び燃料棒中のFP含有量、そして化学分析により評価できる軸及び径方向の分布も計算できる。

(分析的アプローチ)

定量分析に関しては、US中空ドリルが他の方法(例えば電子マイクロプローブ)に比べ好ましかった。これにより、径0.8mm、長さ2~10mmのサンプルを得ること。

これらのサンプルは、真空の特殊装置(図1)中で硝酸により溶解され、これにより核分裂ガス量を放出させる。亜硝酸ガスは冷凍排出され、希ガスは質量分析器へ送られ定量分析される。

FPとアクチノイドは、溶液中で γ 及び α スペクトロメトリーと同位体希釈質量分析法を用いて決定される。

(結果)

この方法の性能が、高出力条件で運転された燃料棒中の絶対スケールで、Xe, ^{137}Cs , ^{144}Ce の径方向分布を示す図2に示される。

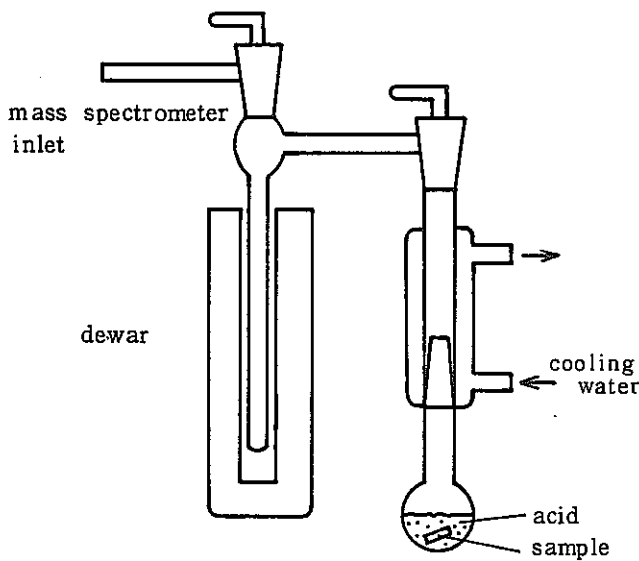


図 1

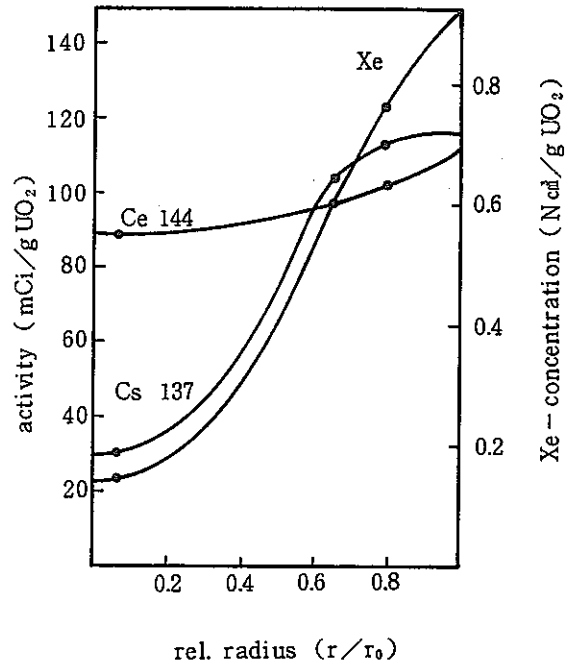


図 2

再処理プラントのインプット-アウトプット計量管理測定のための分析の簡略化 (No. 197)

H. Ottmar, H. Eberle, P. Matussek, I. Michel-Piper

(Kernphysik III, KfK, 西独)

再処理施設のインプット、アウトプット物質収支に2つの測定原理タイプがある。1つは重量とか容量とかのバルク量であり、1つは単位ユニット当りのU, Pu濃度である。このレポートは濃度分析を含む測定部分への分析的アプローチであり、それは日常用いられている、従来の化学分析法で必要とされるかなりの分析業務を縮小し、簡略化しようとするものである。

その手段はエネルギー吸収端とX-ray蛍光法に基づく非破壊分析である。これは直接的に経済性と以下の事を達成する方法である。

- 最小の試料取扱い
- 直接測定、測定前の前処理不要
- 測定される元素の性質や試料の化学形態によらない
- インプット、アウトプットU, Pu測定にK-吸収端法では、1つの方法、1つの装置でよい。
- 高度の自動化により、個人の熟練を必要としない
- 本法からの廃棄物量は、従来法の化学分析で生じる量のほんの一部にすぎない

操作の簡略化が図られたが、測定する数を減少させることによって得られているものではない事が強調される。従来の化学的な方法と物理的な方法の比較を示す十分な実験データがある。

非破壊分析は分析者のエラーが少なく、またより厳密な制御及び測定誤差評価を容易にするという事は明らかである。

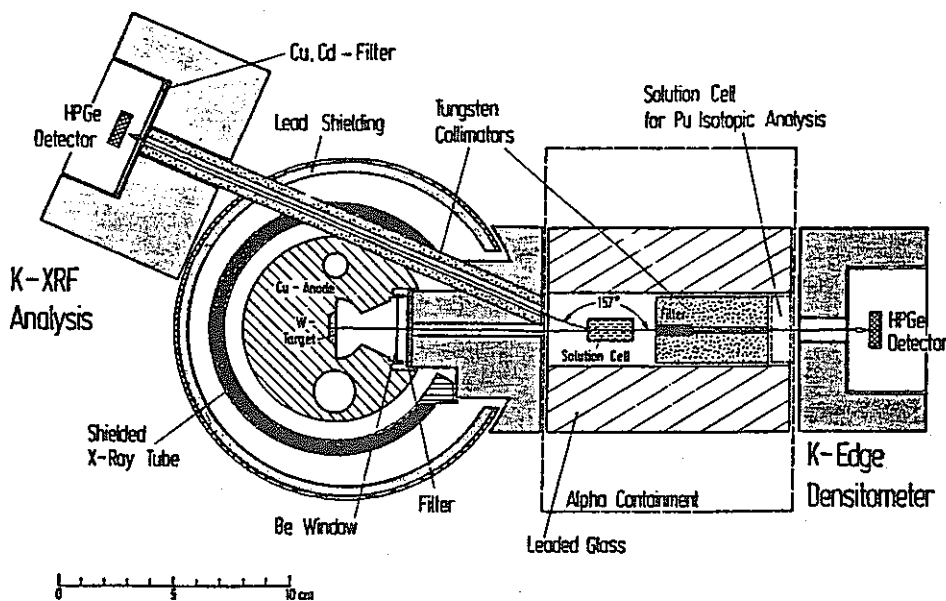
K-吸収端技術は2つの異なる原型装置を実現させた。1つは再処理インプット溶液中のU, Pu分析に特に設計されたものでK-蛍光X線同時分析技術を合わせたものである。(ハイブリッド装置)

References:

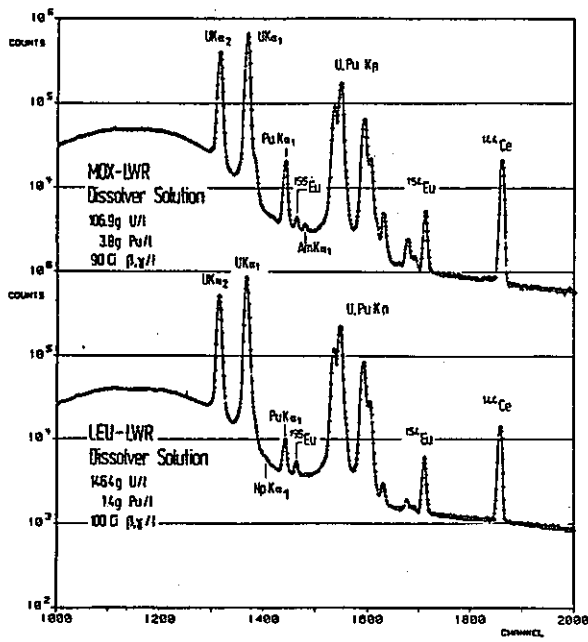
1. H. Ottmar, H. Eberle, P. Matussek, I. Michel-Piper, Nucl. Safeguards Technology 1982, Vol.II, 147, Intern. Atomic Energy Agency, Vienna, 1983.
2. H. Ottmar, ESARDA Bulletin No.4 (1983) 19.

(著者注) 発表内容は、いかにK-吸収端装置を利用した分析が、再処理工程分析に大きな省力化等の効果があるかを強調したものであった。

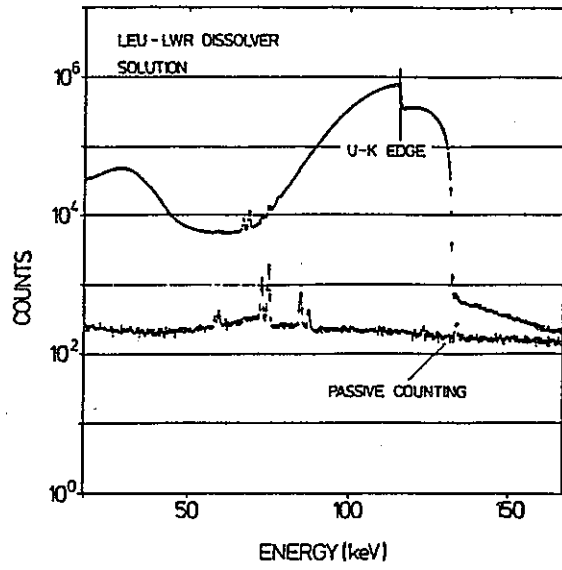
発表後 Ottmar 氏からいただいたレポート中の、本装置の概略と測定データスペクトルを図に示す。(和田)



装置概略図



K-蛍光 X 線 スペクトル



U K-吸収端 スペクトル

2. ウラン, プルトニウム 分析

熱イオン化マスペクトルによるウラン-プルトニウムの同位体分析—試料の自動電着法 (No. 28)

C. Bergey, R. Platzer, P. Routreluingne, H. Lafon

(CEA および Cogema, Marcoule, 仏)

熱イオン化マスペクトルにおいて新しい試料の塗布法が提案された。^{(1), (2)}方法としては試料の有機媒体 (ジメチル・ホルマミド) 中での電解電着法である。ここでは本法の内容を紹介するとともに自動電着のための原型機について説明を行っている。再処理工場での試験において得られた結果は、従来法による塗布の結果と比較されている。照射燃料溶液中のウラン、プルトニウム分析を行なうことにより、精度および感度が同等又は向上しているのがわかる。

References:

1. C. Bergey, J. Cesario, S. Deniaud: *Analisis*, 1980, p.490-5
2. C. Bergey, J. Cesario, S. Deniaud: *Int. Journal of Mass Spe. and Ion Phy.* 1983, 48, 393-396

密度測定によるFBR再処理溶液流の重金属濃度の推定 (No. 29)

M.L. Brown, D.J. Savage

Dounreay Nuclear Power Development Establishment, UKAEA,
(Thurso, Caithness, Scotland 英)

本文献では、溶液中の重元素測定にプラント計装用の密度測定を応用することについて述べる。また3回的高速炉再処理キャンペーンで得られた実際の経験についても述べる。

重金属濃度とサンプル密度との関係の実験的アルゴリズムは、実験室での密度測定データから作られた。例えば硝酸中の硝酸ウラニル、無臭ケロシン中の装荷TBPについてである。

各バッチでの無臭ケロシン密度の違いは数式で内挿され、溶液密度から重金属濃度を推定するアルゴリズムを使用する。精度は $\pm 1.5 \text{ g/l}$ である。

セル内遠隔操作型のANTON PAAR デジタル密度計がすべての密度の測定に使用されたが計算アルゴリズムはどのような密度測定機器に対しても 0.0005 g/cm^3 より良い精度をもっている。

プラント制御のためにアルゴリズムは密度参照系で簡略化したものを使う。ここではサンプルの密度から重金属の装荷されていない溶媒の密度を差し引く手法を使っている。この簡略化されたアルゴリズムは再処理キャンペーンから化学分析で得られた密度データから数値解析で得られた実験式と良く一致する。また、溶媒の酸濃度が異なる時は重金属を装荷する前と後に分けて考慮する。この簡略化されたアルゴリズムは、4回的高速炉再処理キャンペーン中で重金属が装荷された溶媒の制御に使用することに成功した。

核燃料再処理における超ウラン元素の分光測定 (No. 59)

Ph. Cauchetier, C. Guichard, J.F. Wagner

Commissariat a L'Energie Atomique-IRDI/DERDCA (フォンテネローゼ仏)

溶液中のアクチノイドイオンは、蛍体溶解液ではいくぶん不規則な強いピークのある特性吸収スペクトルを示す。

吸収スペクトルを迅速に分析することにより、種々の元素の酸化数を知ることができる。それゆえ、これにより溶液の組成の量や性質がわかる。マルチチャンネル光検出器（光ファイバー使用）とデータ処理計算機を組み合わせた装置の進歩により、色々な応用の展望が開けてきた。 PuO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , Am^{3+} は特に興味深い。というのはこれら分子の感光係数は非常に高い ($\epsilon \geq 400 / \text{mol} \cdot \text{cm}$) からである。 PuO_2^{2+} , NpO_2^{2+} に関しては自動化のために簡略化された原子価のFittingにより定量が可能となり、フランスでは定常的に使われている。検出限界は 1 mg l^{-1} である。

現在、現場で得られた知識によればPu (VI) の分光測定はプラント入力の測定として非常に良い方法と考えられる。将来的には光ファイバーや計算機のソフトウェアの進歩により、より性能が向上し、応用領域も広がるだろう。

プルトニウム分析のための定電位クーロメトリーの正確さについて (No. 60)

D. Crossley, G. Phillips (AEREハーウェル, 英)

新マイコン制御クーロメトリーの導入、分析方法の改良により旧装置の精度0.2%に比べ0.05%まで向上した。しかし、旧装置ではその悪い精度によりかくされていた小さなバイアス（正確さ）が改良型において識別される結果となった。

そのため、電気的なキャリブレーション法をさらに追求するよりもむしろクーロメトリー装置を化学的に標準化することが望ましくそのための高品質の標準試料が必要となった。

ハーウェルでは定電位クーロメータのバイアスを決めるため、鉄の99.980%を主に標準として使用している。また回収率についてはECプルトニウムメタル (No. 201) およびプルトニウム合金ワーキング物質を用い行なっている。本報告はそれ等の結果について述べたものである。ECプルトニウムを用いた4台のクーロメータにおける実験の結果は99.998%, 99.992%, 100.020%, 99.966%であった。また精度は各々 $\pm 0.058\%$, $\pm 0.033\%$, $\pm 0.054\%$, 0.030% であった。

模擬溶解液におけるウラン・プルトニウム ICP 発光分光の応用 (No. 61)

M.C. Edelson, E.L. DeKalb, V.A. Fassel (Anes Lab, 米国)

溶解液中のプルトニウム・ウランの測定は、複合体や高放射性 F P が存在するため複雑である。一般にこのような場合測定に先立ち U, Pu を化学的に分離することが必要となる。このような測定は核物質再処理の保障措置においても重要である。光学スペクトル技術は US の DOE の Ames Lab. では模擬溶解液を用いて U, Pu および U の主な同位体の遠隔測定が行なわれた。本測定では単一希釈以外サンプルの前処理は一斎必要としない。この測定に用いる装置は商用に出ているユニットである ICP ソースおよび高分解能検出器である。本測定に用いられている高分解能モノクロメーターはフォトマル検出器 (分解出力 3×10^5 , 2400 lp/mm) でフル分解能状態で、また光学マルチデテクター (OMA) で低い分解状態で作動される。この測定で得られた結果が議論されている。すなわち、

1. U を多く含むプルトニウムの分析 $\text{Pu/U} < 0.1\%$
2. Pu, U の同位体分析
3. ICP-OMA システムを用いた高品質スペクトルライブラリーの作成
例えば Pu ICP スペクトル等について
4. 妨害のない分析ラインを得るための分析試料とマトリックススペクトルのコンピュータ比較。
(Pu/U システムはコンピュータ化された検索ルーチンを説明するために使用される。)

波長分散型 X 線による U, Pu 標準溶液分析の改良 (No. 62)

D. Ertel, W. Wettstein (KfK, 西独)

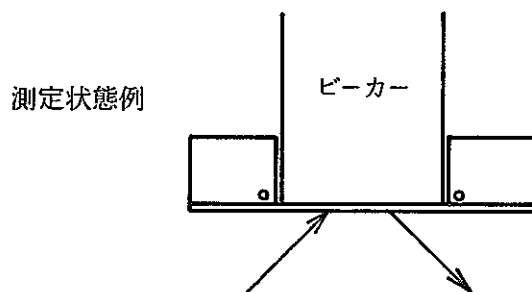
溶液試料分析で最も難しいのがキュベット (セル) の問題である。初期のキュベットは放射線ロスを防ぐため O リングでシートされたうすいフィルム状のプラスチックで作られている。しかしこれは機械的な衝撃やリークに弱い。またそれ以上にそれは長く使わざるを得なく、クロスコンタミの危険性をもつものである。これ等の短所をのぞくため、ピューレックスタイプの溶液における U, Pu の分析においては、標準分析法を修正するとともに実際的で信頼性があり、経済的な他の技術を考え出した。

よく適用されている低放射性 β , γ プロセス溶液の U, Pu-XRFA は現在商業ペースで有用な低価格ポリエチレンボトルを用い一方向モードで使用されている。測定物質の厚さの増加による分析感度のわずかなロスはあるが、少ない容量ですむことクロスコンタミのリスクやリークの危険性をさげられること、分析時間の短縮化等の多くの利点が考えられる。

また完全に異なった限界的な条件により高放射性プロセス溶液 (例えば高濃度 F P, 溶液, 高放射性レベルのもの) の U, Pu の XRFA を可能にした。うすり層を利用した技術が下層としてフィ

ルターペーパーを用いて考え出された。

10 μ l の原液で十分であるため試料は新たな遮蔽体なしで測定取扱われる。10³ Ci/l の液がこの状態で分析され、実感的で迅速かつ正確に測定できる。LWR燃料のHAF分析ではまれなケースであるがPu, Srの分析ラインの一致を考慮する必要がある。これは定量的に評価され、またその取り除き方の可能性が議論されている。



再処理工場のインプット溶液のプルトニウム・ウラン分析精度の改良

(4つの同位体スパイク使用) (No. 64)

M. Lucas, J. Cesurio, C. Chevalier, J.C. Dubois, R. Hagemann, G. Retali
(サックレー研究所, 仏)

IAEAにおける需要に応じU-233, 236, Pu-242, 244 が調整され、組体が本分析所にて求められた。U-233/U-236, Pu-242/Pu-244 比値を正確に求めることにより同位体希釈法における同位体(質量)差変動を処理することができる。

U-233/U-236比はNBS標準物質U 200, U 500, U 850との比較により求められた。測定は高精度測定法⁽¹⁾により行なわれた。同様にPuについてはPu-242/Pu-244比がNBS 949と比較することにより求められた。2つのCEA標準物質MU1, MP1の溶解で調整されたダブル標準溶液についてはそのスパイク溶液中のウラン、プルトニウム濃度は逆同位体希釈法により求められた。

本内部キャリブレーション技術は、測定を通し“オンライン”に適用でき、これにより内、外部再現性を大きく改良するとともに、測定時間を大きく削減させるものである。本法はIAEAのリクエストによりレジソビッド法と従来法の比較において、いろいろな国の4つのラボに適用される予定である。

レーザー蛍光によるウラン分析 (No. 185)

S. Schoof, E. Hellmund, E. Mainka (Radiochemie, KfK, 西独)

レーザー蛍光光度計が蛍光スペクトル、蛍光崩壊曲線及び蛍光を発する物質濃度、特に使用済燃料からのウランを含む希釈溶液を測定するために作られた。この装置は照射源としてパルス化されたエキシマとダイレーザー及び主構成部として、計測部、自動処理用パーソナルコンピュータがある。錯体が励起される化学形にあるウラン10 ppb以下の低濃度まで測定できる。

初期の実験では、金属イオンのウラン蛍光と濃度に対する影響は、励起波長に近いものを使用し、蛍光減衰曲線を記録することによってなくすことができる。

ウランのレーザー励起蛍光分光分析 (No. 186)

P. Mauchien (IRDI/DERDCA, FONTENAY-AUX-ROSES, 仏)

時間分解蛍光分光法は溶液中のトレーサレベルウラニル分析に最も一般的に用いられる方法である。

この元素は、リン酸との錯体のとき、時間の分解がなければ蛍光分光分析に影響を及ぼす有機物の蛍光 ($\leq 5 \text{ ns}$) に比べ非常に大きな蛍光寿命を ($100 \mu\text{s}$) 持っている。

パルスレーザー励起及び時間遅れ蛍光検出法はウラニル固有測定を可能にする。

我々の施設で作られた装置では 20 ng^{-1} (10^{-10} M) 程度の低い検出限界を有している。

高燃焼度燃料の挙動評価のためのU, Pu分析 (No. 190)

R.R. Heinrich, D.L. Bowers et al. (ANL, 米)

この研究の目的は、炉の燃料運転のために開発された計算法を実験的にテストすることである。55,000 ~ 57,000 MWd/tまで5サイクル燃焼されたPWR燃料のU及びPu組成決定のため用いられた分析法について述べられている。分析は燃料棒の選ばれた部分から取った10コのサンプルについて行われている。燃料からの被覆管の分離及び燃料の粉碎のためホットセルでの操作が必要とされる。これらの作業はChemplex Industries, Inc., Eastchester, New York製作のSpectro Mill, すなわち、ボールスペトルインパクトグラインド及びブレンディング装置を用いて、うまく行われた。燃料は強無機酸及びbomb溶解法を用いて溶解された。燃料からのFPの除去は溶媒(ヘキサン)抽出で行われた。

燃料の同位体組成と校正はSRM-993及びSRM-996のNBS内部標準試料を用いて、同位体希釈法(MSID)により決定された。アルファスペクトロメトリーは ^{238}Pu 組成のために用いられた。組成と燃焼度との相関関係は溶解燃料中の選定されたFPの γ 線スペクトル分析によって得られた。

3. 自 動 分 析

核燃料中のウラン・プルトニウムの自動分離 (No. 21)

B. Brandalise, M. De Rossi, M. Wilker, L. Koch

(ヨーロッパ超ウラン研究所, カールスルーエ, 西独)

核燃料中のウラン・プルトニウムの濃度および同位体を分析する場合, 妨害物質からの分離が必要である。分離方法としてはイオン交換において硝酸錯体として吸着し, 妨害物質は8 M HNO₃で洗浄するものである。UとPuは希釈酸で溶離する。⁽¹⁾

分析効率をよくするため, 上記方法の自動化が行なわれた。現在では, 定常分析に使用されるに到っている。装置としては, 使い捨てのイオン交換カラムが6個までセットでき, 各々は独立してAP-80コンピュータで操作される。カラムへ溶液を注入するバルブやポンプをコントロールするため液体の流れは光センサーの信号により調整される。精製されたウラン・プルトニウムはいくつかの溶離フラクションから回収される。洗浄および溶離の溶液量や各1回の注入フラクション量は各々各カラムごとにプログラムでき, そのためサンプル量組成にあわせることが出来る。

Reference:

- (1) L. Koch, Radiochim. Acta. 12, 160 (1969)

再処理工場分析所におけるウラン・プルトニウムの自動分析 (No. 51)

A. Brutus, J.P. Muller, R. Schott (マルクール・コジマ, 仏)

ウラン・プルトニウム分析は, 各製品およびインプット溶液において毎回自動分析が行なわれている。2種類の自動分析システムが再処理工場で最近使用されているが, 本レポートはこれについて書かれたものである。

そのうち1つは鉛セル内に設置されており, 内部スタンダードとしてネオジムを用いたPu(VI)の比色分析のためのものである。試薬は容量法で注入され, 全分析プロセスはCOMMODOREマイクロコンピュータで運転される。分析時間は $\frac{1}{2}$ hで正確さは1.5%である。最終製品(つまり硝酸プルトニウム, 酸化プルトニウムについては, 正確な分析を行なうためDavies, Townsend CuCl₂ 酸化還元滴定(0.1%以下の正確さ)用のものをグローブボックスに設置した。この場合は, 試薬は重量法で添加される。同様の装置が鉛セル内にインプット溶液中のウラン分析のため, 設置使用されている。(0.1%)

(注) 本装置は自動測定ですがサンプルチェンジャはない。(久野)

再処理工場インプット試料同位体希釈分析のためのU, PuのF.P.からの全自動分離について (No.138)
 K.H. Henn, P. Steinkuhle, R. Berg (WAK, Karlsruhe, 西独)

WAK再処理工場分析所では質量分析が主たる分析法とされている。現在のところインプット溶液のウラン・プルトニウムの分析として同位体希釈分析および同位体組成分析という質量分析を用いる方法以外適するものがない。この分析法は計量分析, 保障措置分析, および安全性という意味で重要である。しかし高精度で分析するためには質量分析による測定に先立ち分離が必要である。そのため, 全自動クロマトグラフによる新しい化学分離が開発された。すなわちウラン・プルトニウムをFPから分離するため100% TBPをキャピラリーカラム表面に付けた液-液分配クロマトグラフ技術に基づくものである。本分離で得られた再現性により再分析の頻度が少なくなり, また分析結果も向上した。

分析時間も(1分離45分)同時に短縮された。また作業エリアのコンタミレベルの低減, サンプルのクロスコンタミの危険性がとりのぞかれた。方法は Fig. 1 のとおりである。

(方法)

U+Puの濃度定量のため1.5M HNO₃により約1:200に希釈された試料液の0.5gをU-233スパイク溶液0.5g Pu-242スパイク溶液0.5g, 14M HNO₃ 2ml, H₂O₂(30%)とともに抽出管に添加(採取)する。U+Puの同位体定量については1:200希釈された試料液1mlを14M HNO₃ 2ml, H₂O₂(30%)とともに抽出管に添加する。溶液は5分間ミキサーで攪拌した後10分間70°C加熱する。ここで過剰のH₂O₂(Puを4価にするための)が分解される。溶液は冷却された後, TBPフィルム膜付の開毛細管柱へ注射器により添加される。

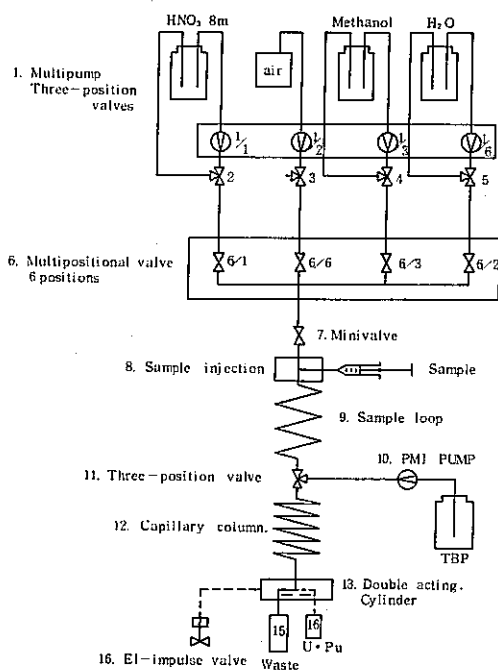


Fig. 1 SCHEMATIC DIAGRAM OF THE AUTOMATED EXTRACTION

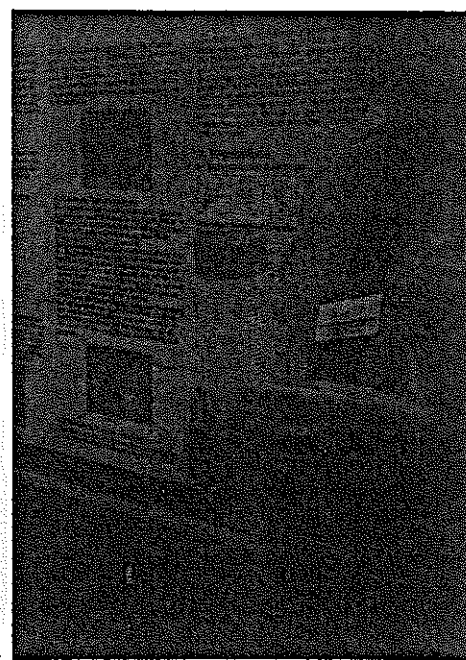


Fig. 2 キャピラリーカラム

化学法による (U, Pu)O₂ 中の Pu 自動測定 (No. 155)

A. Benhamou, Y. Masselot (CEA カデラーシュ, 仏)

(U, Pu) O₂ 燃料ペレット中の Pu の完全自動化された化学分析法のグローブボックス条件下での 5 年以上に亘る結果を示す。

装置は試料計量とサンプリングユニット, 電位差滴定ユニット及び使用後のビーカー洗浄, 乾燥ユニットを含む完全自動化ラインに導入されたメトラー "SR 滴定器システム" から構成されている。

この間遭遇した主要な問題と事故と一緒に手順における主要なステップが述べられる。

再現性は一般に 0.1% 以内であり, 時には 0.02% であった。しかし 0.10% のオーダーの不一致が従来の手動装置を用いて得られた結果と比べて観測された。そして, 同じ差異が標準 Pu メタルに関しても見られた。

この施設は通常フランスの高速炉フェニックス及びスーパーフェニックス用の燃料ペレットの受入テストのために用いられる。これまで 1500 以上のサンプルが平均稼働率 80~85% で分析された。(残りの時間はトラブル又は計画的保守作業のため使われた。)

4. インライン及び非破壊分析

混合酸化物中のU/Pu比非破壊測定 (No. 65)

G.W. Nelson, S.T. Hsue, R.G. Gutmacher (LANL, 米国)

(U, Pu)O₂ 粉末中のウラン・プルトニウム比測定は工程管理および検認計量管理に必要とされる。NDAは中でも試料を採取することなく分析できるものである。これにより結果がより迅速に得られ、製品のおくれをなくすることができる。またプロセスベッセルやシールされたコンテナ中の物質の分析ができる。U/Pu比の1.4～6.0の分析に濃縮度メータ⁽¹⁾の適用を検討している。

測定は均一の(U, Pu)O₂の8コのデータ既知の試料において実施された。Pu-239, Pu-241の γ 線がGe-Liデテクターを用いて測定された。各試料は10000秒5回で測定された。Pu-239の375 keVにおいて最良の結果が得られた。 γ 線のスペクトルはバックグラウンドが補正され、正確なピークエリアを得るためGRPAUTプログラム⁽²⁾により解析が行なわれた。ピークエリアはノーマライズされた後、試料厚の補正、Pu-241の減衰、Amの増加が補正された。345 keV又はそれ以上のエネルギーのピークエリアにおいて試料の厚さの補正が行われた。ウランとプルトニウムは異なった質量吸収係数をもつためプルトニウム同位体からの γ 線の数は直接同位体の質量変動に比例しない。しかしU/Pu重量比はキャリブレーションコンスタントを含むアルゴリズムを用いて計算できる。このキャリブレーションコンスタントを求めるためには、U/Pu比が正確に明らかになっている、標準物質を用い各 γ 線を測定する必要がある。

γ スペクトルと化学分析のデータとの比較においては相対的に0.6%以内で一致していることがわかった。その内いくつかの試料においては3週間後再分析を行なった。測定の再現性は0.15～0.33%であり、また装置上および補正上の問題はないことがわかった。

いわゆる“濃縮度計”原理が1.4～6.0の混合割合のU/Pu粉末試料において良い精度、正確さで適用できることが明らかとなった。本技術は、リサイクルのLWR混合酸化物にも適用できるかもしれない。

References:

1. T.D. Reilly, R.B. Walton, and J.L. Parker, "Nuclear Safeguards Research and Development Program Status Report, September-December 1970," Los Alamos Scientific Laboratory report LA-4605-MS (January 1971).
2. J.G. Fleissner, "GRPAUT: A Program for Pu Isotopic Analysis (A User's Guide)," Monsanto Research Corporation report MLM-2799 (January 1981).

再処理工場での工程流中のアクチニド元素の IN-LINE 測定 (No. 67)

P. Hoffmann, T. Hofmann, N. Pilz, K.H. Lieser

(Technische Hochschule Darmstadt, Fachbereich Anorganische
Chemie und Kernchemie, 6100 Darmstadt, 西独)

X線蛍光分析はIN-LINEでアクチニド元素を分析するために適した方法の一つである。安定性とスペースの節約のためには励起源には放射性核種が適している。励起と測定に関してK線はL線に較べていくつかの利点がある。それは、蛍光効率が高い、K量子は透過力が強く、分解能が良い。 ^{57}Co , ^{75}Se , ^{131}I , ^{133}Ba , ^{192}Ir , ^{203}Hg , ^{231}Pa に対してK励起が提案され励起源として本研究では ^{133}Ba が用いられた。

溶液中のアクチニド元素を測定するための機器の配置について検討した。高純度Ge検出器を用い、2つの ^{133}Ba ソースを 45° の位置に置いた。配管径は130mmで管材は工業ガラス又はSUSで6mmの厚さである。測定時間は10分である。

この条件で較正曲線がTh, U, Np, Puに対して取られた。配合比を変えたUとPuの混合物を測定し、それらの干渉を測定し、評価する際考慮に入れた。

種々の濃度の H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, TBP/octane 中で $500\text{ mg}/\ell$ 以上のUが測定できた。また信号強度は溶液の密度の関数であることがわかった。

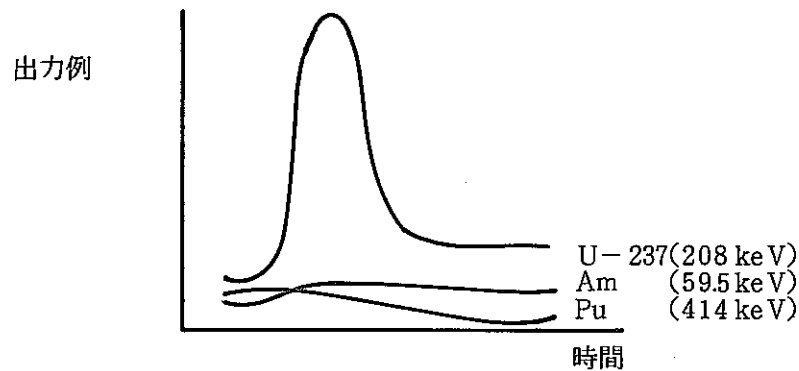
ウラン・プルトニウム、アメリシウム用オンラインガンマモニターを用いた プルトニウムプロセス管理 (No. 70)

S.F. Marsh, S.T. Hsue (LANL, 米国)

ウラン・プルトニウム、アメリシウムを、LANLプルトニウム施設(TA-55)でプルトニウム精製における陰イオン交換プロセスにおいてモニターするため、オンライン測定システムが開発された。本プロセスではプルトニウムは、ある硝酸系で吸着されるがアメリシウムは同様の挙動をせず通過する。ウランは弱く吸着されるため完全な分離を行うためさらに洗浄が必要となる。そのため液体廃棄物が出る不必要な洗浄を防ぐため、アメリシウムとウラン両不純物の除去をモニターする連続モニタリングが有効である。プルトニウム流域のオンライン同時測定によりプロセスの異常やプルトニウムの流出等をただちにモニターすることが出来る。

オンラインモニタシステムは、パッシブガンマスペクトロメトリーを使用している。アメリシウムおよびプルトニウム測定は各々 59.5 keV (Am-24), 414 keV (Pu-239)において行う。天然および使用済ウランは適当な γ 線がない。そのため新しい間接的技術が用いられなければならない。Pu-241は β 崩壊しAm-241になるが一部は α 崩壊でU-237 ($T_{1/2}=6.8\text{ day}$)となる。U-237は短半減期で、かつ 208 keV の γ 線を出すことから微量ウランのトレーサとしてプロセス中のウランの位置を知るため理想的である。

本モニターにより、リアルタイムのU, Pu, Am の測定結果が得られるとともに、その分離における挙動も記録できるものである。



再処理におけるインライン測定のためのボルタンメトリー (No.110)

D.C. Skea, K. Burgoyne, D.W. Adaway (ドンレイ, 英)

ボルタンメトリーは溶質の拡散電流、溶質濃度及び溶液中の溶質の拡散 ($i = K \cdot CD^{1/2}$) の間の関係を用いて適当な溶質の濃度測定に用いられる。それ故、再処理においてプロダクトレベル (5~20 g/l) とラフィネートレベル (< 0.01 g/l) の重金属濃度分析のためのインライン測定に適用することが期待される。

DNPDE (ドンレイF再) で行われた金の電極を用いた硝酸中のウランの測定が述べられる。金属電極表面の再現性の問題はコンピュータ制御による前処理と電圧スキャンによるワーキング電極の連続サイクリングによって解決されている。金電極の前処理はAg, AgCl 電極に対して +1.5 Vであった。U^{VI}/U^Vプロセスは-0.13Vで起る。プラントの溶液中のウランは0.01~20 g/l の範囲でリニアな関係を示すことが解っている。

すべて金属の3電極センサ (Au-Pt-Pt) がインライン適用のために開発されている。U^{IV} の第一還元プロセスはこのシステムを用いて-0.9 Vで起る。限界電流が流速の平方根に比例すること ($i \propto u^{1/2}$) ことから本センサは流れについてテストされた。再処理サンプルについても測定が行われ、従来の分析法に比べ満足のいく一致が見られた。

DNPDE再処理工場でのU, Puのオンライン測定のためのK吸収端デンストメータの開発 (No. 111)
 L. Russen, B.L. Taylor, J. Farven (AERE Harwell)

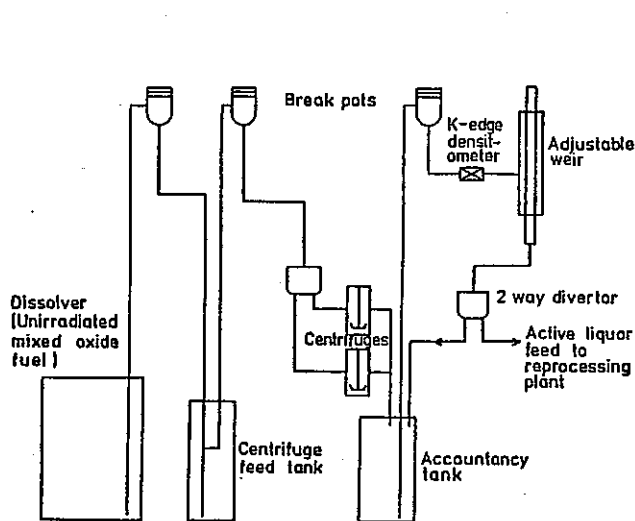
インラインK-吸収端デンストメータはドンレイ原子力プラントに建設中の残渣、溶解槽に対する英国の保障措置の一環として設置される。

プラント設計上の制約からインライン装置はコンベンショナルな実験室規模の装置とはいくつかの点で異っている。加えて溶液組成がいくぶん複雑である。実験室での研究は、これら問題に関して行い、特にデンストメータの校正係数の維持と実施上の問題に重点をおいて行った。

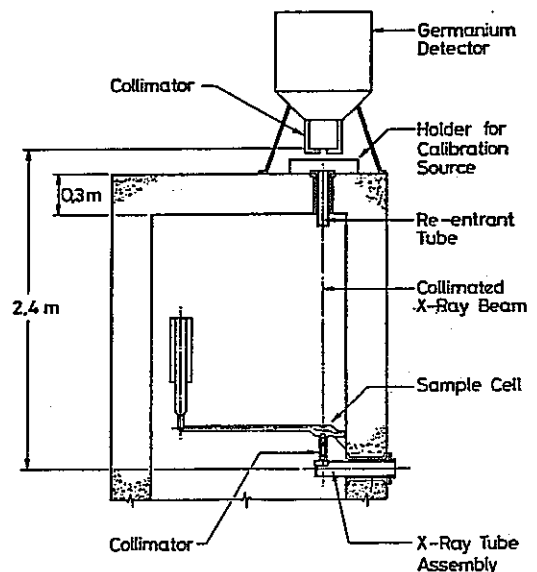
(著者注) 本法によりU, Puを定量するために必要な問題、すなわち標準試料による校正及びAm, Npによる影響等を中心に発表した。

この中で2 g Am/l (4% Pu比)程度の濃度でU定量には問題はないが、Pu定量には補正を適用しなければ有意な影響があるとしている。

また著者らが行ったK-Edge吸収端法では、標準U, Pu溶液による検量は必要ないとしているが、Taylor氏らは $1/\Delta\mu \cdot x$ を校正係数として、標準試料測定から求め定量している。発表後Taylor氏から入手した文献(AERE-R11511)中のK-Edge装置設置概要及び装置概要図を図に示す。(和田)



工程中の装置設置概要



装置概略図

核燃料再処理のインライン濃度モニタとしての振動型Uチューブ密度計の評価と適用 (No. 133)

K.J. Sarstedt, D.C.J. Skea, D.W. Adaway (ドンレイ, 英)

密度, 溶質濃度と温度間の高い精度の関係は, 高速炉燃料再処理における密度法のさまざまなプラントへの適用において利用される。PFR 燃料再処理における非放射性フィード組成物質における一般の振動型Uチューブ密度計を用いたモニタリングについて述べられる。この方法は現在パルスカラムからの溶媒及び水相流中の重金属濃度の測定に適用されており, 独立した酸濃度測定のための最適精度についても述べられる。

ウラン回収施設のオンラインコントロールへのICP分光器の応用 (No. 139)

M.W. Urie, W.A. Young, D.R. McIemore and F.C. Schoenig
(General Electric Company, Wilmington, North Carolina, USA)

本文献ではGEの核燃料製造部門のウラン回収施設のオンラインプロセスコントロールのための完全自動化された2台のICP発光分光装置について述べる。

このシステムの目的は色々なプロセス流(毒物質を含む)中の不純物や低レベルのウラン濃度をリアルタイムで測定することである。

結果の信頼性の高さを保証するため, 2つの独立したサブシステムが用意されている。それらは各々マイコンで制御されたサンプル部と同じくマイコン制御されたICP装置から成っている。マイコンはサンプル部と光学的に遮断して接続されており, またICP用コンピュータとは標準RS-232°Cで接続されている。これらマイコンは分析室のホストコンピュータに接続されており, そこで表示, サンプリングの計画, データ処理および記憶を行っている。ホストとマイコンは共に工場のプロセスコンピュータに接続されており, 連続プロセス制御に供している。

各々のサンプル選択システムは20点以上の入力点を持っている。そのうちのいくつかは較正用のものである。特別に設計された計算機制御のマルチポートバルブによりサンプル流を流したままサンプルを切り換えることができる。これらのバルブは光エンコーダにより位置のFeed backがかけられている。

現在の所, 2系統のどちらかのサンプリングシステムでも実験室に循環ループで引きこまれていくプロセス流からサンプルを得ることができる。排出流に対してU濃度(1 μ g/ml), 製品流は3つの核的毒物質(B, Cd, Gd \sim 20mg)および他の8種類の1 \sim 100 μ g/mlオーダの不純物に対してモニターを行っている。自動の小型ミキサセトラ抽出機が製品流からUをのぞく目的で使われている。というのは分光分析でUのスペクトルの干渉を減らしたいからである。

操作員はいくつかの運転モードを選ぶことができる, それは単純分析自動較正, システムセットアップそして完全自動運転である。自動運転モードでは自動的に空セクションを用意し工程流の分析を行う。その工程サンプルはオペレータによって用意されたもの, オペレータによってサンプリングを指示されたもの, プロセスコンピュータより指示されたものである。

工程流出入とインラインで分析することによるパルスカラム内容質量の短周期での測定 (No. 141)

Dr. Anthony, F. Cermak (General Electric Company 米国)

パルスカラム内の溶質量を求めるため、パイロットプラントにコンピュータ化した計装を施して実験を行った。本研究はバーンウェル再処理プラントのインプロセス計量管理計画の一環として行われた。

テストしたパルスカラム中のウラン量は分析と計算と両方から算出された。また他のいくつかの方法も用いられた。計算機による質量バランスからのカラム溶質の決定は実験室での化学分析あるいは短時間で測定できるX線蛍光によるインライン分析データに基いている。インライン分析で必要な流量は計算で求める。

上記の方法で得られたデータはすべて比較された。その結果、計算機によるインライン分析はパルスカラム中の溶質量測定に使用できることがわかった。

References:

1. A.F. Cermak, J.C. Neace, R.G. Spaunburg: "Mass-Transfer and Near-Real-Time Inventory in Pulsed Columns; work performed under DOE contract, AGNS report AGNS-35900-2.5-142, (1981)
2. A.F. Cermak: "Pilot-Scale Pulsed Columns, Aqueous Continuous Dual Process and Holdup Studies", work performed under DOE contract, AGNS report, AGNS-35900-2.5-124, (1981).

ヒューレックスプロセスにおけるインライン分析用光ファイバーレーザ分光光度計 (No. 142)

P. Groll, J. Römer, M. Persohn, B. Schuler (KfK, Heiße Chemie, 西独)

色素レーザ及びレーザに接続する光ファイバ、試料セル、フォトダイオードを使用した分光光度計が開発された。全体の構成要素が概括的に試験された。

使用された窒素レーザと色素レーザの色素は、この目的に対し最適であった。光ファイバーの伝送能力が使用波長範囲において非常に高く、また5メガラドの放射線量に対し、損失は5 db/mである。レーザ光源と測定セル間の距離を100 m以上にできる。測定された伝送の再現性は、どんな試料でも偏差なしに0.2%以上である。U-IV, U-VI, Pu-III, Pu-IV, Pu-VI とH濃度の計算に使用される方法は文献〔I〕に基づいている。U-IV, U-VI 溶液の分析結果は、分光法でない方法に比べて2.0%の小さい統計誤差を示している。Pu-III, Pu-IVとPu-III/Pu-IVの溶液測定はグローブボックス内で実施される。それらは滴定法と良く一致している。

この装置はPu使用施設PUTEの分析試料に最初に用いられた。試料は、U-IV, U-VI, Pu-III, Pu-IV及び遊離硝酸濃度が分析された。硝酸濃度は、溶液中の金属の影響を補正された電導度測定により分析された。これと同時にグレーティング分光光度計を用いて同じ試料が分析された。全UとPu濃度は蛍光X線により測定された。遊離酸濃度は酸滴定により測定された。この3つの

方法の結果はPu, 酸濃度に対して非常に良い一致をみた。それらの偏差は20~50 gPu 濃度範囲で5 g/l 濃度以下である。Uの分析結果はそれ以上偏差をもっている。

これらの結果のいくつかは文献〔2, 3〕中で詳細に検討されている。

(著者注) この装置についてはこの会議後、特にお願いして施設見学させていただいた。またその時に文献〔2〕,〔3〕を入手した。文献中の装置図を以下に示す。(和田)

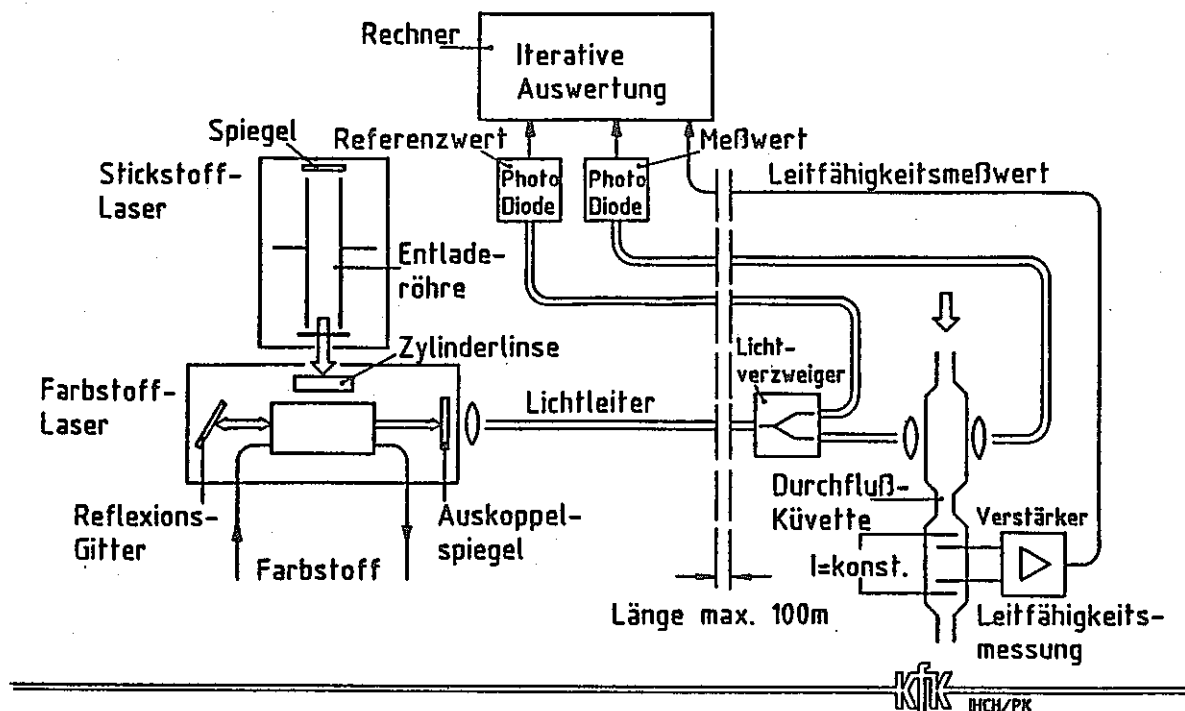


Abb. 5 Photometrie/Leitfähigkeitsmessung

光ファイバ, レーザ利用分光, 電導度測定システム

- [1] H. Schmieder, E. Kuhn, W. Ochsenfeld
Die Absorptionsspektren von Pu-III, Pu-IV, Pu-VI, U-IV und U-VI in Salpetersäure und Tri-n-butylphosphat-n-Alkan-Lösungen und ihre Anwendung in der automatischen Prozeßkontrolle.
KFK-Bericht 1306 (1970).
- [2] J. Römer, P. Groll, M. Persohn, B. Schuler
Ein Lichtleiter-Laser-Photometer für In-line-Messungen im Purex-Prozeß.
KFK-Bericht 3844 (1984).
- [3] P. Groll, M. Persohn, J. Römer, B. Schuler
Erprobung des Lichtleiter-Laser-Photometers an Proben der Plutonium-Anlage PUTE.
KFK-Bericht 3843 (1984).

再処理プラントの溶解槽での中性子計測 (No. 134)

H.J. Becker, H. Würz (WAK, 西独)

カールスルーエのWAK再処理プラントでは4つの中性子モニタが溶解槽に取付けられている。2つは底部で2つは上部1/3の所にある。最初の1つはPuの蓄積の可能性を探索し、溶解プロセスの特別なオンライン情報を得るため用いられる。後者は解け残っているハルをモニタすることを意図されている。

燃焼度2.42~3.13 Gwd/tの間のPWR燃料についての最近のキャンペーンで得られた結果が示される。

定性的に、モニタの計数率は溶解プロセスについて独立した情報を与え、燃料の剪断、酸の付加、溶解及び溶解液の移送等種々のプロセスステップを区別できる。(Fig. 1参照)

検出器の計数率と溶解燃料の燃焼度の間に経験的相関が立てられ、(Fig. 3参照) 化学分析結果と比較される。2年以上の冷却期間の典型的な軽水炉燃料に対して、この燃焼度範囲では計測された燃料の中性子放出率は燃料中の ^{244}Cm の濃度に比例する。この濃度は燃焼度の尺度であり、照射履歴に対してはほとんど独立である。

モニタは溶解バッチの燃焼度の情報を得るために用いられることが示されている。燃料のPu濃度は ^{244}Cm と相関関係があるので、(Fig. 4)モニタは溶解液中のPu濃度の間接的情報を与える。そのキャンペーン中の検出限界は30 mg Pu/lであった。

再処理キャンペーン中、溶解槽底部にはPuの蓄積は検出されず、ハルに関しても、計数率がバックグラウンドレベルを超えなかったため、有意量の燃料の解け残りは観察されなかった。

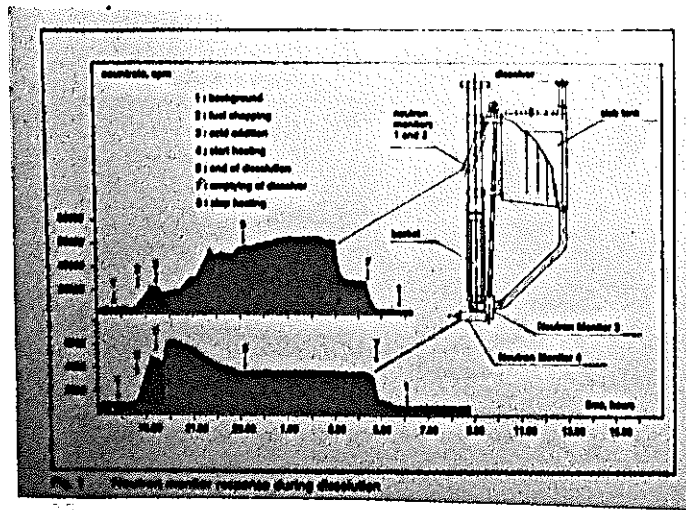


Fig. 1 Radiation monitor response during dissolution

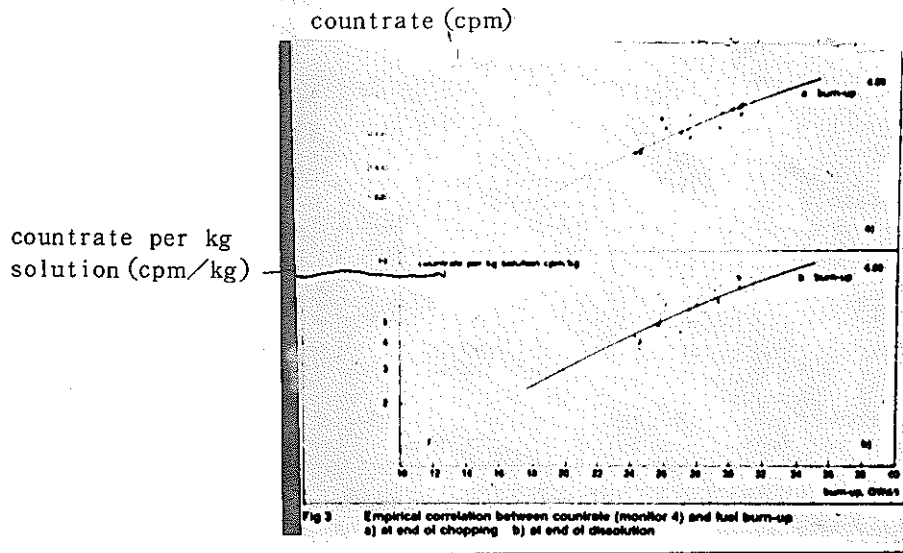


Fig. 3 Empirical correlation between count rate (monitor 4) and fuel burn-up
a) at end of chopping b) at end of dissolution

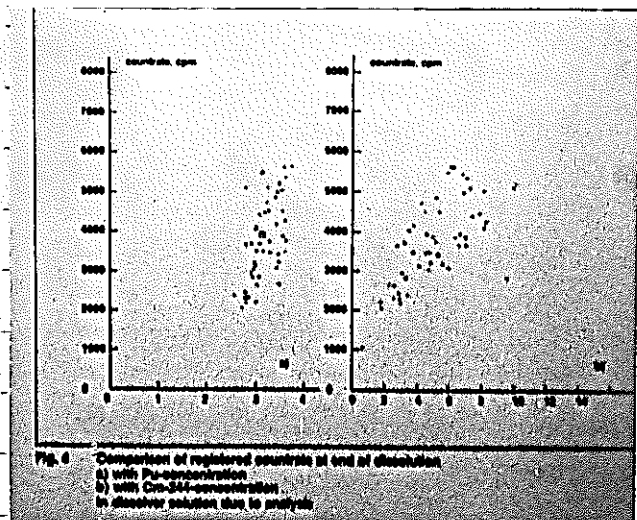


Fig. 4 Comparison of registered count rate at end of dissolution
a) with Pu-concentration
b) with Cm-247-concentration
in dissolver solution due to analysis

全核燃料サイクルにおけるトータルウラン量及び溶解ウラン量の迅速分析 (No. 109)
Neophytos N. Papadoulos (Democritos 原子力センター・ギリシャ)

固体及び液体形の種々の濃度のSGサンプルと同様に、核燃料サイクルにおける地質学的、地球化学的、鉱物的、化学的に同位体濃縮及び減損されたウラン分析サービスの高い要請に対し、遅発中性子計数法をベースとした“Democritos”原子力開発センターの新型核物質分析器が開発された。

本分析、1分以下の高速サンプル測定のみならず、ほぼ完全な自動分析器であり、サンプル前処理も容易に行なえる。

地質学的及び化学的に濃縮されたサンプルは、遅発中性子法とXRF法によって100 ppm から2000 ppmの範囲で分析され、結果は良く一致している。一方、これらの範囲をこえた場合は不一致が観察されている。遅発中性子法と蛍光分析法による溶解ウランサンプルの分析結果の比較により、各方法の最適濃度レンジと誤差源を決定するために分析法間の比較が必要とされる。

大きい管径の気送管システムが完成したため、低濃度の液体サンプルは（カプセルのバックグラウンドが高いという問題はまだまだある程度存在しているが）分析器の感度がかかなり改善されたことから、ルーチンベースで分析できる。周期的励起分析と他の方法による測定精確度の改良により、特にSGの目的のために適用範囲が広がった。

分析器の自動制御システムはNRC“Democritos”で設計製作された分析器のシミュレーターでテストされている。このシステムではプロセスコントロールとデータ処理のための小さいマイコンが連結される予定である。

本分析器は、中性子励起法による短寿命核種の多元素分析へ拡張される予定である。この場合、データ量が多いためより大きなマイコンが必要とされよう。

References:

1. N.N. Papadopoulos, Uranium and short-lived activation analysis by delayed neutron and gamma spectrum measurements with a new versatile sample transfer system, J. Rad. Chem. 72 (1982) 463.
2. N.N. Papadopoulos, Neutron activation techniques for uranium, thorium and multielement analysis, Seminar on the Use of Research Reactors in Fundamental and Applied Sciences, N.R.C. Tajoura, Libya (1984) 44.
3. N.N. Papadopoulos, Special neutron activation techniques for sample analysis with wide range element content Int. Conf. on Nuclear and Radiochemistry, Lindau. F.R.G. (1984) 169.

5. 環境中の微量放射性核種分析及び表面分析

環境試料中の¹²⁹I, ¹²⁷Iの中性子放射化分析による測定 (No. 71)

E. Robens, J. Hauschlid, H. Wershoten, D.C. Aumann

(Institut für Physikalische Chemie, Abt. Nuklearchemie Universität
Bonn 西独)

¹²⁹Iの原子力産業の操業に伴う放出は、その半減期が 1.6×10^7 年と長いことから永久的な汚染となるため特に注目されている。ヨウ素は食物連鎖に入りこむ可能性があり、結果として人間の甲状腺に蓄積される。このような長い期間にわたる効果のアセスメントには高感度の分析法が必要となる。

中性子放射化法と γ 線同時計数法を組み合わせた手法が環境試料中の¹²⁹I濃度や¹²⁹I/¹²⁷I比の測定に用いられている。

本分析は採取試料からヨウ素を分離し、それを中性子で放射化し、試料を放射化学的に精製し、ヨウ素の誘導核種である¹²⁶I, ¹³⁰Iを測定するという手順で行われる。

低レベルの¹²⁹Iと¹²⁷Iの放射化分析における核的、化学的干渉の大きさも評価された。そして起りうる干渉を防ぐ手法が開発された。

小規模の再処理工場の近くでの環境試料に対する¹²⁹I, ¹²⁷Iの分析結果について報告する。

レーザー共鳴電離質量分析による微量Puの検出 (No. 173)

H. Rimke, P. Peuser et al. (マイン大 化学・物理研, 西独)

プルトニウムの生態学的挙動の研究のためには、超高感度の検出法が必要である。新しい方法、レーザー共鳴電離質量分析は開発中であり、これにより、元素と同位体を割り当てれば最高の感度で分析できる。この方法は3ステップのプルトニウム原子の光電離とそれに続く飛行時間の測定に基づくものである。光電離のレーザーシステムは3色のレーザーと結合されているパルス銅蒸気レーザー(反復率6~10 KHz)から成る。レーザービームはレニウムフィラメントに電着されたプルトニウムサンプルが置かれた飛行時間分析計へ導入される。原子ビームは約1500°Cにフィラメントを加熱することにより生成される。数KHzまでのイオン計数率は586と688 nmの波長の2色レーザーと第3ステップの578 nmの銅蒸気光を用いたスキニングの間において $10^{10} \sim 10^{12}$ 原子の²³⁹Puサンプルであった。これらの測定より、バックグラウンドがほとんどゼロである状態で 10^{-7} の検出効率が決定されている。

実験より共鳴電離質量分析は微量プルトニウムの強力な分析法であることが明らかとなった。オリジナルサンプル中の約 10^6 原子のプルトニウムについての検出感度はパルスレーザーのパワーを各ステップで飽和することにより増やし、原子ビームとレーザーの相互作用の立体角を大きくし、第3励起ステップでの自動イオン化ステージの励起によって達成できる。

6. 品質管理及び標準試料

原子力分野における標準物質の製造と保証 (No. 123)

Mine Colette HOOIN (IRDI, 仏)

フランスにおける現在及び将来計画されている原子力プログラムのから考えて、分析所は、大変広く変化に富んだ多数の分析を行うことが必要とされた。

化学及び物理化学分析による測定は原子力分野における1つの安全のための要素である。

これらの測定の質を保証するため分析法確立委員会 (CETAMA) は標準物質を生産し保証している。

この論文では、以下のことを述べる。

- クラス
- 特性
- 標準物質の製造と保証の異ったステップ

最後に、我々は別の入手法とスケジュールとともに進行中のプロジェクトを示す。たとえば

- 濃度、不純物、同位体組成について保証された Pu 又は U ベースの標準物質
- U, Pu, 同位体組成、不純物について保証された U, Pu 混合酸化物
- U 鉱石及び U 精選鉱

再処理工場分析所における品質管理 (No. 159)

B. Stojanik, E. Kugele (WAK, KfK, 西独)

商用再処理工場の分析所における主要な業務はプロセス管理分析である。これ等はプロセスの品質、安全性、経済性に大きく影響するものである。化学分析による品質管理は直ぐ化学分析の品質に左右されるものである。すなわち誤った分析結果は工程の誤った品質管理につながるものである。そのため適用されている分析法の質を知ることおよび分析の品質に影響する全てのパラメータの連続的な管理により品質レベルを改良することが最も重要である。しかしこれ等のパラメータは無数に考えられ常に定量化しておくのは容易ではない。パラメータ側をあげればサンプリング、サンプルハンドリング、分析者、分析法、精度、正確さ、データ取扱い、スピード、コスト等である。

“品質”とは、化学分析の望ましい特性値として定義されるものである。オペレーション側の要求によれば2種類のタイプの分析がある。すなわち工程管理分析および高精度分析である。それ以外にも環境分析、安全管理、不純物分析での品質管理への要求も増加している。プロセスコントロール分析によりオペレーションの現状が通常状態(値)と比較し管理される。この通常値はある巾をもっているためこれらの分析自体は低い精度であるかもしれない。しかし、プロセス管理に必要な分析の応答としては頻度とスピードであり、そのニーズにより手法が選択され、精度、正確さも決定されるというものである。

高精度分析としては主にインプット、アウトプットおよび環境管理分析であるが逆にここではスピードは要求されない。WAKでのこれまでの経験に基づきコンピュータ化された品質管理システムがIDT/KfKの協力により開発された。

これらは管理図および精度、正確さ等パラメータのモニタリングである。データ処理システムはコントロール試料の順序、分析結果の収集、管理図の取扱いおよび編集である。再処理やキャンペーンデータの側によりシステムの効率が示されるとともに効率的な品質管理の方法が報告される。

ピューレックス工程 溶媒の品質試験の開発 (No. 169)

P. Becker, L. Stieglitz, H. Bautz (カールスルーエ研究所, 西独)

ピューレックス抽出系 (30% TBP 70% n-アルカン) においてさまざまな分解生成物が、化学反応や放射線分解等により特に希釈剤から形成される。

溶媒のリサイクルにおいて、これ等の化合物は蓄積されFPの保持や中間的現象により溶媒の品質は低下する。個々の生成物の分析はすぐれた装置により可能となるが、溶媒の品質試験は容易なG. BOX内でのハンドリング、少量の試料量、高感度および選択性等の観点による再処理工場のために必要である。

溶媒品質の変化についての情報を得るため試験施設およびWAK工場内の試料について多くの技術が開発適用された。溶媒試料の前処理度さまざまな酸の化合物は電導度の測定により分析できる。測定に先立ち試料は塩基性溶液と平衡にされ、塩の解離を増すためエタノールで希釈される。

0.5 M NaHCO_3 溶液により有機リン酸 (PRS<2) のような強酸が塩を生成しかつ電導度に寄与する。0.5 M Na_2CO_3 処理後カルボキシル酸 (PKS 4.5-5) も塩に変えられる。最後に 0.5 M NaOH の平衡によりエノールの塩の形成により電導度に寄与するものが生成される。フォスフェートエステルカルボキシル酸、エノールとして電導度は $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ M/l}$ の濃度範囲で濃度に対し直線性を示す。

ポーラログラフはニトロアルカンやアルキルナイトレートの分析に適用される。電解質としてメタノールベンゼン、0.2 M LiCl の混合物が用いられる。化合物の半波電位はそれぞれ -1.08 V, 1.45 V である。 $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ M/l}$ 間では信号は濃度に対し直線的である。

種々の実験条件のもとさまざまな照射実験において多くの技術が試験された。また Mo l/wh 単位の放射性分解生成物が各化合物について求められる。

WAK, MILLI, PUTEでの試料の結果がここで示される。さらに本試験によりリサイクル溶媒におけるトータル放射線量が評価できる。

7. 不純物分析及び劣化溶媒生成物分析

ピュレックスプロセス中でのTBP劣化生成物の固定について (No. 53)

L. Stieglitz, R. Becker, H. Bautz, H. Bigga

(Institute für Heisse Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe 西独)

主要な劣化生成物であるジブチルリン酸 (HDBP), モノブチルリン酸 (H_2MBP), リン酸 (H_3PO_4) はピュレックスプロセスのパフォーマンスに重要な意味がある。WAKプラントやパイロットプラント MILLI でのプロセス溶媒中でのこれらの物質の定量分析の経験をここでまとめた。サンプルの性状, 履歴, 問題の性質などによってガスクロマトグラフィーあるいはイオンクロマトグラフィーを適用した。硝酸, ウラン, プルトニウム, 核分裂生成物の存在により, 上記手法を単純に適用することは困難で, 特別な試料の前処理が必要である。

ガスクロマトグラフィーはジブチルリン酸の分離法として20年近く我々の研究所で使用されてきた。溶媒より 0.25 mol の Na_2CO_3 (NaF) 水相に抽出するステップが開発された。これはジアゾメタンによりメチル化し, 酸から CCl_4 への再抽出の操作を伴っている。そしてガスクロ分離され OV-225 又は, FID で検出される。このサンプルの処理を行わないと重大な被害が起る。

1) 硝酸濃度に依存して $BuOH$, $BuNO_3$ が無い時, $TBP-HNO_3$ 化合物とジアゾメタンにより $MeDBP$ が生成する。2) ウラン, プルトニウム, ジルコニウムとの化合物生成による低い HDBP の回収率。例えば 3 ml のサンプルで, 検出限界は 5 ppm である。回収率が 95~100% であるならば 50~300 ppm での分散係数は 1~2.5% である。 H_2MBP の取扱いに対しても以下の変更がなされた。

- a) 抽出回収率を上げるため, 抽出剤と CCl_4 の代りに ethylhexanol を使用する。
- b) S/N 比と感度を上げるためにリン化合物専用の熱イオン検出器を使用する。

これにより検出限界は 3 ml のサンプルで 2 ppm となった。

イオンクロマトグラフィーは AS-2 カラムのバックファ内の 0.001 mol $NaHCO_3$ / 0.008 mol Na_2CO_3 の混じった水相から H_2MBP , H_3PO_4 を検出するのに主に使われている。妨害物質は浄化ステップで取り除かれる。 HNO_3 はベンジルアミンでの抽出で, ウランは過酸化水素で沈殿させて取り除く。測定範囲は 8~300 ppm で検出下限は標準偏差 10% 以下で 3 ppm である。このシステムはグローブボックスに入れられている。

本文献では実プロセスからのサンプルについて述べている。両クロマトグラフ装置に自動化を施し, 1人当たり1年に 3,000 サンプルをこなしている。

イオンクロマトグラフィによる有機相中のDBP, MBPの測定 (No. 58)

S.G. Chen, S.J. Wang

(Institute of Nuclear Energy Research 台湾)

TBPは多くの抽出プロセスで抽出剤として使われているが強酸中で劣化し、多くのDBP、少量のMBPと燐酸を生じる。

従来のDBPとMBPの測定手法はしばしば長時間を要していた。そこでイオンクロマトグラフィによる酸性雰囲気中のトルエン中のDBP, MBPを迅速に検出する方法を開発した。検出限界は0.19 ppm, 0.14 ppmである。

媒体から希NaOHとともに逆抽出する手法として、四塩化炭素を希釈剤として使う。分離後、DBP, MBPの濃度はイオンクロマトグラフィで測定される。NaOH濃度や溶質のイオン強度の影響についても議論した。

ウラン・プルトニウム中の不純物へのICP発光分光の応用 (No. 56)

(K.C. Macleod, R.W. Hendrie, T. Berry ドンレイ, 英)

ICPは核燃料再処理で生じる重金属製品中の不純物測定を目的にDNPDE(ドンレイ工場)で使用されている。初期の使用は濃縮ウラン分析に関するものであるが、それはMTR再処理の製品域やMTR燃料製造のための原料フィード域に適用されている。抽出効率、精度、正確さについて16の定常測定元素および14の非定常希土類元素に対し詳細な結果が得られている。最近の試験ではPFR燃料再処理からのプルトニウムストリームに適用できている。以上の場合においては重金属(Pu, U)はICP/DESに先立ち液-液溶媒により分離されている。

フィルタ化されている抽出システムに接続されているフュームカップボード中でICPソースは使用されている。これにより放射性物質の安全な定常的取扱いが可能となった。

再処理プラントでの溶媒分析におけるHPLCの適用 (No. 188)

J.P. Muller, P. Doutreluingne (コジェマ, 仏)

著者は再処理プラントの検証法として液体クロマトグラフの可能性を再考した。溶媒から分離されたTBP混合体中のTBP及びHDBPの分析法について、プロセス流体中のこれらの微量分析のために開発された方法とともに述べる。検討結果から、本方法は、溶媒の化学的及び放射線的劣化の定量評価もできることが示された。自動化プロセスラインでの実施の可能性とともに、その単純さ、速さ及び選択性にすぐれるため、この方法は使用済燃料再処理プラントの有望な分析法である。

8. そ の 他

ドイツ再処理工場 WA 350 の分析所概念設計 (No. 100)

H. Klever, E. Schultes, R. Berg*, U. Schaarschmidt*

(DWK
WAK* 西独)

WA350は廃棄物処理や固化体化を含むさまざまなプロセスからなる2t/日規模の工場となる予定である。そのため、プロセスコントロールのための新分析は施設の複雑さからかなりのロードが要求されることとなる。広い濃度範囲および放射能範囲の試料を扱うため60種の試料前処理および測定が必要とされている。プロセスにおいては、その取扱物質の化学的性質や近づき難さからオンライン分析等の計装化は制限される。WA-350ではプロセス管理、製品管理、計量管理、品質管理のための分析として1月あたり15,000件が見積られている。

分析所のデザインにはWAKにおける15年間の経験に基づいて行なわれた。

分析手法および装置の選択の基準は主にオペレーターの被曝防護、信頼性、正確さ、作業(操作)量である。分析職員としては130人の分析者およびアシスタントが配置される。一部は、プロセス管理のオペレーションやサンプリング用としてシフト体制で行なわれ、他は、品質管理、特殊分析、一般サービス、メンテナンスおよび分析開発の要員であり日勤体制で行なわれる。分析所の全面積は予備施設、オフィスを含め3700m²である。WAKで開発された自動サンプリングステーションは1月に6,000試料処理しなければならないことになる。これ等の2/3は遠隔操作セルからの高・中放射性試料である。試料報はコンピュータコントロールシステムを用い気送管システムで移送3×10⁹ベクレル/l以上FPを含む試料がしゃへい付セルおよびその放射エネルギーが下げられる試料はグローブボックスで取扱われる。ボックス内放射能濃度およびボックス内在庫量の限界はそれぞれ3×10⁹ベクレル/l, 3×10⁷ベクレルである。標準WAKタイプしゃへい付ボックスにはマスタースレーブマニピュレータが付けられている。団体廃棄物は分析所下の廃棄物取扱いステーションへ直接おくられる。

ルーチンマルチエレメント分析、高精度分析、低検出限界の典型的な分析装置としてはそれぞれX線、質量分析計-原子吸光-発光分光、 α - γ スペクトロメータ等があげられる。これ等は直接しゃへいボックスやグローブボックスに連絡される。

コンピュータが全てのオペレーションおよび分析をフォローアップする予定である。

(注) 気送管内の汚染による線量上昇の対策としては、完全気密構造をつくり、硝酸溶液等を気送管内に注入できるよう設計されており、長時間放置することにより除染することである。これによりある一定レベルまでは線量低下が可能であり、線量コントロールができるものと考えられる。

(久野)



DWK再処理工場（分析所）

分析所では1日当り300～700件処理する、これは年180,000件に相等する。その内キャリアレーションおよび管理分析は約5%である。分析種は次のように分けられる。

- HA系 20%
- MA系 45%
- LA系 25%
- 非A系 10%

約60種の分析法が許される。

（作業員）

作業は日勤および交替勤務から成る。約130人が働き次のように分類される。

<u>日 勤</u>		<u>交 替</u>	
工場分析	30人	サンプリング	10人
品質管理	5人	工場分析	55人
データ処理/統計	2人		
開発, 特殊分析	7人		
サービス	10人		
管理技術	5人		

（サンプル）

プロセスには260の溶液サンプリングポイントがあり60の気体サンプリングポイントがある。

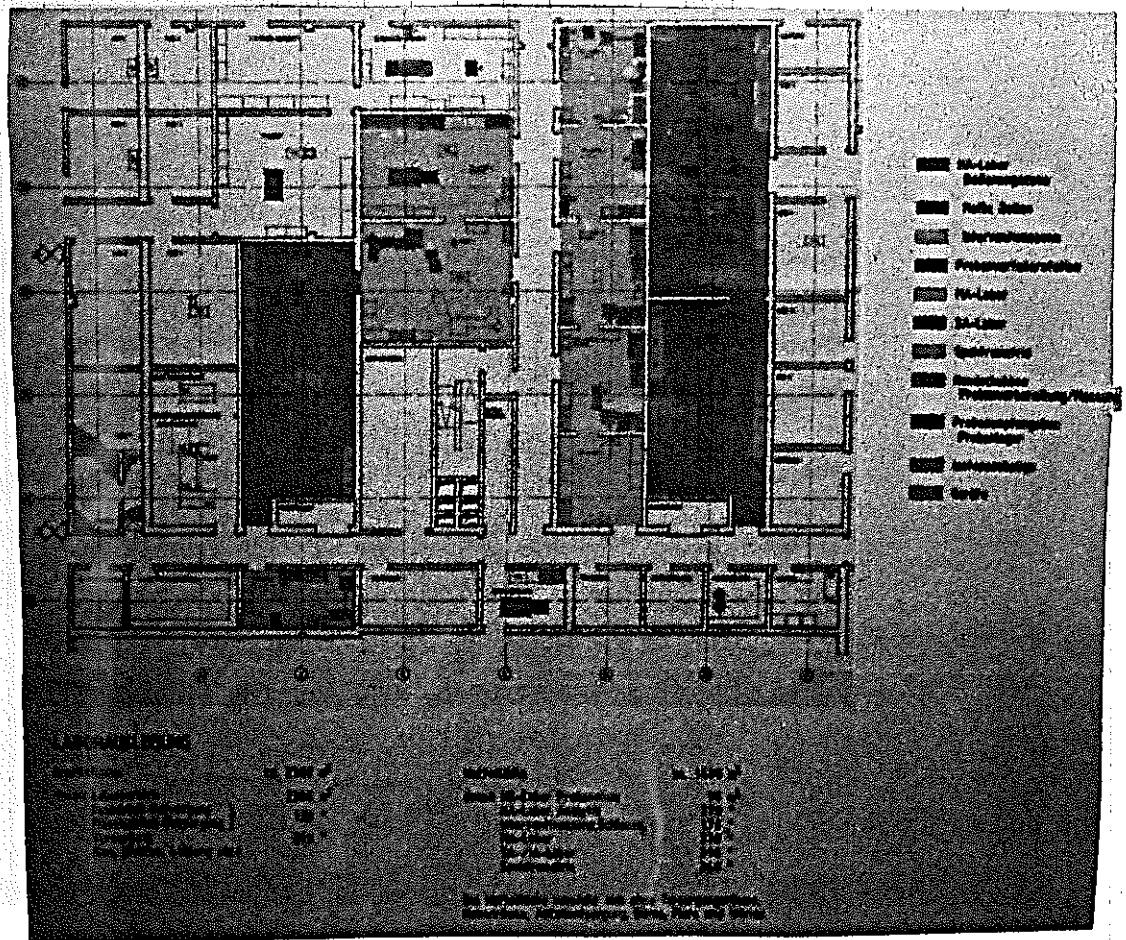
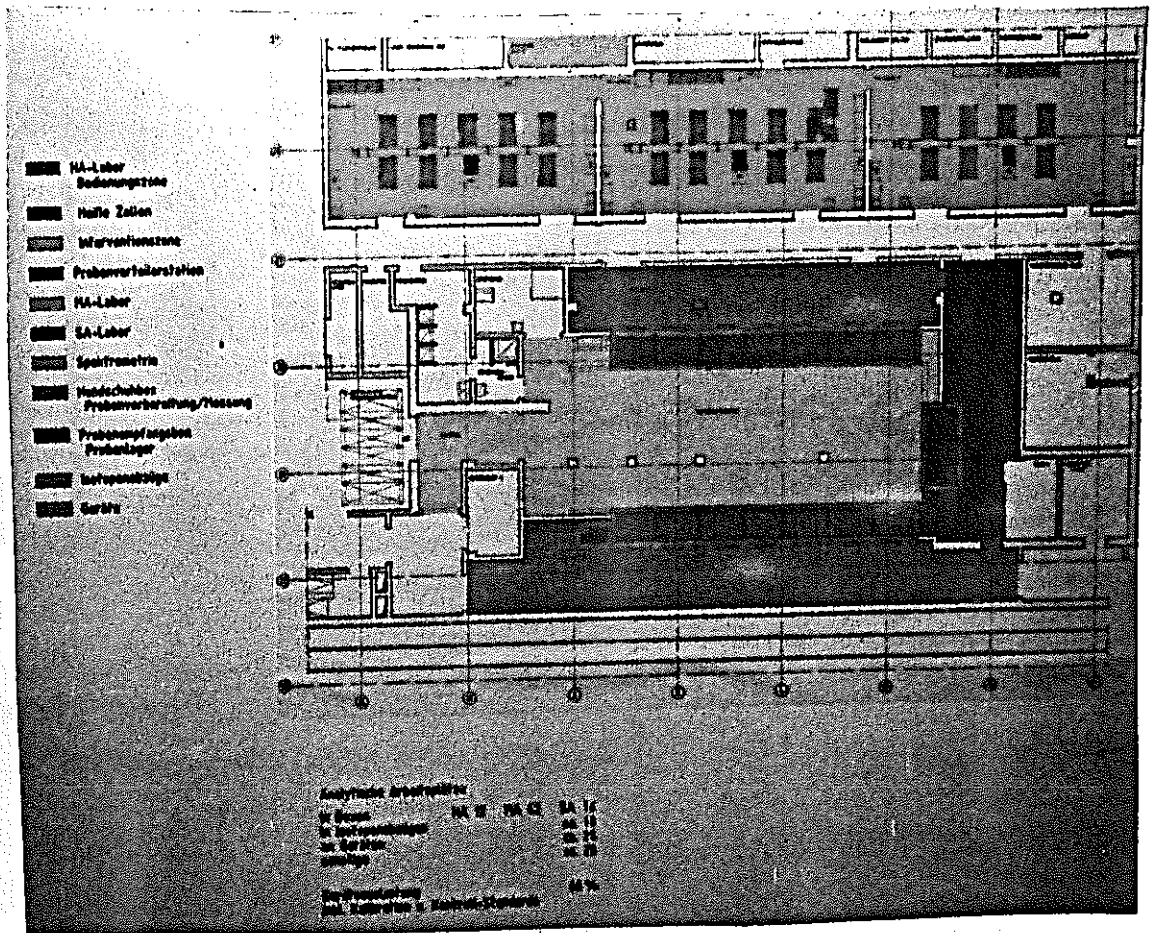
溶液については次のように分類される。

- HA系 50ポイント
- MA系 75ポイント
- LA系 135ポイント
- サンプル 100～200/最大
(90%自動, 10%手動)

サンプルビン 標準 3 cml
(カートリッジなし)

サンプリングベンチは6つが自動化されたものである。

また25のインラインプロセスコントロールが設置される。



WAK再処理工場キャンペーンにおける分析 (No.105)

D. Beder, R. Berg, J. Berndt, U. Schaarschmidt, B. Stojanik (WAK, 西独)

6つのMZF RキャンペーンがWAKプラントで1984年1月13日～5月15日に実施された。124日間で11.8 tのウランおよび56.8 kgのプルトニウムを含む216の燃料エレメントが処理された。平均燃焼度は12,000 MWd/tであった。この期間分析所では単なる酸分析から複雑な同位体希釈質量分析まで43,000件以上にのぼる分析を実施した。分析作業ロードは次のように分布される。

グループ	分析者数	行なわれた分析数
工程管理	24	28,805
質量分析	5	6,100
原子吸光等分析	3	1,061
プルトニウム分析	3	1,445
品質管理	3	6,229

主な分析ロードとしては工程管理分析が上げられる。そこでは4シフト体制での連続分析が行なわれている。約20の分析法がプルトニウム、ウランF.P.酸、他等の測定のために用いられる。質量分析グループの主な作業はインプット、アウトプットの計量分析である。多くの品質管理分析とともに72のインプット分析、17のウラン製品7つのプルトニウム製品が分析された。原子吸光および発光分光分析グループでは製品中の40以上の元素の分析を定常的に分析するとともに工場内の広い範囲にわたっての特別な分析を行っている。プルトニウム分析室(グループ)では27の分析法により主に最終製品を含む高濃度プルトニウム試料の分析を行っている。

さらに本分析所では多くの特殊分析を行なっている。なかでも廃棄系のI-129分析は重要である。品質管理グループでは、全グループのためのスタンダードや試薬の調整以外にいくつかの低放射性および非放射性分析(20分析法)を行なっている。

特殊分析および技術グループは、新サンプリングシステムが適用されている部分の分析技術開発の大部分を担当している。例えばTc法はプラントのTc分布を達成するために開発使用されている。その他多くの特殊分析が実施されている。本レポートは再処理キャンペーンの分析ロードおよび今後のプラントへの提案が記されている。

ドンレイに於ける高速炉燃料再処理からの分析化学に関する経験

C.G. Allan (ドンレイ再処理工場, 英)

PFR燃料再処理の化学面での支援に対する組織的及び分析の要件について述べられる。1日当り約200件が要求される。このうち12%のみが高放射性の分析で20%が非放射性フィード分析である。プルトニウムは特に重要な分析項目である。しかし、酸濃度測定はPFRフローシートで重要な項目である。ウランは、プロセスコントロールが主目的であり、特にU-IVがプロセス上の特徴となっていない場合には重要度が低い項目である。

分析件数の約2/3はプロセスコントロールのために要求され、20%は、すべてのプルトニウム廃棄物を含むプロセスの保障措置のために主に要求される。分析件数の5%のみが高精度の計量分析である。分析作業のさらに20%が品質管理において費やされている。しかし経験上、これは分析技術が確立された後でも必要であることが示されている。

アクチノイド溶質の直接分光分析、酸分析及び液相密度は最も重要な非放射能分析法となっている。それらの組合せでの利用は、その重要性を増しつつある。それ故に3方法はオンプラントセンサーシステムとしてもっとも有望である。レドックス滴定法は計量分析法としてその重要性を維持している。そしてMcDonald-Savage Pu滴定法をホットセルとグローブボックスにおいて、Davies-Grayウラン滴定法と同様ルーチン利用することのアプローチを現在行っている。

1980年のPFR燃料再処理のスタート以前からドンレイに於ける分析法の開発は、無機塩化物と可燃性溶媒を使えないこと、FPと他の妨害イオンに影響されないこと、分析時間の短縮及びより簡単に分析廃棄物の処理処分が可能であることに焦点があてられた。

再処理プラント工程分析の最適化 (No. 196)

J. Berndt, B. Stojanik, U. Schaarschmidt (WAK, 西独)

再処理プラント実験室において、U, Pu及びFPの分析は主要な仕事の代表である。この分野における改善はより高い分析処理件数、より良い分析精度及び個人被曝量を減少させることに帰着する。

最適化は試料濃度が何乗にも変化し、多くの異なる方法があり、また異なる放射能レベル試料分析スペースがかなりの量必要であるという事実から複雑化している。

溶解液中のU定量に、迅速、正確な分析法として、WAKではDavies & Gray滴定法を採用している。この遠隔用に設置された方法では、より迅速でまた同位体希釈法に比べ良くなくとも同程度の精度がある。時間の省力化のため、高精度、正確度の振動キャピラリー密度法がすべての実験室で使用されている。高濃度溶液中のU、インプット溶液及びn-ドデカン中のTBPは正確な密度測定によって定量される。

廃液中の微量Uは良く検量された比色法により定量される。光度計は、これらの方法のための光半導体を保護するためしゃへいボックス中に入れられている。高濃度Uと酸は迅速電位差滴定法により同時定量される。装置は結果の迅速な再現性のある評価のためマイクロプロセッサーを備えている。Puは大部分、放射能分析的に定量される。

Puの比放射能は多くの場合分析されなければならない。これは質量分析測定に基づいた様々なデータとの比較と $(Pu-239+Pu-240) / Pu-238$ の α -放射能比を測定することによりなされた。

蛍光X分析はUとPu試験が行なわれ、省力化と有用であることがわかった。欠点は多くの廃液工程中の濃度に検出感度が対応できないことである。全自動スペクトル解析と組合わさった自動サンプルチェンジャーの利用は迅速で、信頼性ある分析のプロセス制御用 γ -スペクトロメトリーを可能にした。

多くの分析プロセスは部分的に自動化されている。再処理分析手法の多くを完全自動化する為に広く開発が行なわれている。

Ⅳ 事業団発表項目の英文レポート

本会議に動燃事業団東海事業所から5件、大洗工学センターから1件発表したが、その中で東海事業所から発表した以下の内容の英文レポートを添付する。

1. Development of K-absorption Edge Densitometer for Highly Radioactive Dissolver Solution
2. Remotely Operated Emission Spectrometer
3. Determination of Nitrogen in PuO₂-UO₂ Mixed Oxide with Fusion-TCD Method
4. Automated Titration System for Plutonium Product Analysis of Reprocessing Plant
5. Determination of the Pu/Pu+U Ratio in MOX Powder By Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis

1. Development of K-absorption Edge Densitometer for
Highly Radioactive Dissolver Solution

Shotaro HAYASHI*, Yukio WADA* and Shinichi AOSE*
Toshiyuki TAMURA**, Akio KAWAI**, Yasuhiko MATSUDA**
and Akio KAKUTA***

* Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation

** Nuclear Engineering Dept., NAIG

*** Toshiba Corporation

Development of a technique which is able to measure rapidly and non-destructively the concentration of uranium and plutonium in solution, especially in highly radioactive dissolver solution, is one of the subjects for effective process control and Special Nuclear Materials accountability in a fuel reprocessing plant.

Much effort has been directed towards the development of radio-metric instrumentation which possesses potential for online application. One of such techniques which shows particular promise is X-ray generator based K-absorption edge densitometry. (1)~(4)

In the present paper, the features of our prototype K-edge assay system which was installed in CPF-A process (the FBR fuel reprocessing test process at PNC Tokai works) and some results of test measurement for FBR reprocessing feed solutions will be described.

Outline Theory of the Technique

The mass absorption coefficients of the elements increase stepwise at the photon energies of the inner orbital electron ionization energies. The effect of these absorption edges on the energy spectrum of the transmitted beam from a X-ray continuum source is to produce stepwise decreases in intensity.

K-absorption edge densitometry involves the measurement of the ratio of the transmitted intensities on the low and high sides of the K-edge of the analyte element.

The concentration (ρ) of the analyte is given by

$$\rho = \ln(T_L/T_H) / \Delta\mu_K \cdot t \quad ,$$

where T_L and T_H are the intensities on the low (L) and high (H) energy sides of the K-edge. $\Delta\mu_K = \mu_{KH} - \mu_{KL}$ is the difference in mass absorption coefficients on the high and low energy sides of the K-edge. t is pass length.

Description of the Assay System

Main components of a K-absorption edge densitometer are X-ray generator, sample solution cell, X-ray (γ -ray) collimator, X-ray detector and signal processor.

Figure 1 shows a block diagram of the assay system. The X-ray generator is composed of an X-ray tube, a high voltage power supply, an X-ray controller, a low voltage power stabilizer and a tube cooling unit. The maximum ratings of the X-ray generator are 150 kV and 10 mA. A 100 mm² active area, 7 mm thick Ge(Int) detector is used for the X-ray detector. The preamplifier output of the Ge detector signals are fed into a NAIG E-series linear amplifier and MCA for pulse height analysis. The pulse height spectrum is transferred to a desk top computer (HP9836) through NAIG-IB line (standard digital bus IEEE-488).

Figure 2 shows the side view of the measuring section of the system. The measuring section is contained in an iron γ -shield cell. The dimensions of the cell are 120 cm in width, 110 cm in length and 150 cm in height. To optimize the measurement for FBR feed solution (200 g/l of heavy elements in concentration is planned.), the thickness of the sample solution cell is chosen to be 2 cm. The sample solution cell is fixed in an air-tight sample port and solutions can be fed and drained through a couple of stainless steel pipes. The instruments installed in the γ -shielded cell are kept from α -contamination by the air-tight sample port.

Experimental Results

In the evaluation of the assay system, two FBR feed solutions, a pure plutonium solution and pure uranium solutions ranging from 10 g/l

to 200 g/l were used. Figure 3 shows the X-ray spectrum transmitted through an FBR feed solution (burnup 31700 MWD/T, cooling time 400 days). In the transmitted spectrum, K-absorption edges of uranium and plutonium can be seen clearly. The passive γ -ray spectrum from the solution, taken for the same counting time (1000 sec.) is also shown for comparison. As is shown in the figure, γ -rays from fission product nuclides do not obstruct the measurement.

The concentrations of pure uranium solutions measured with the K-edge densitometer are compared to the results assayed by high accuracy Davis-Gray method. The results of K-edge densitometer are in agreement with that of Davis-Gray method within about 1 g/l. Table 1 summarizes the assay results measured with the K-edge densitometer compared with chemical analysis.

Conclusions

The prototype assay system using the X-ray generator based K-absorption edge densitometry technique is examined with FBR fuel dissolver solutions.

Experimental results show that the technique can be applied to an FBR fuel reprocessing plant as a rapid and non-destructive plutonium and uranium assay technique for the highly radioactive feed solutions.

This work was entrusted to Toshiba from PNC and NAIG executed it according to Toshiba's request.

References

- (1) H. Eberle, P. Matussek, I. Michel-Piper and H. Ottmer, ESARDA 11 (1980) 372.
- (2) H. Eberle, P. Matussek, I. Michel-Piper and H. Ottmer, ESARDA 13 (1981) 109.
- (3) M. Yamamoto, S. Hayashi and Y. Wada, Preprint for Karlsruhe International Conference on Analytical Chemistry in Nuclear Technology (1985) 113.
- (4) L. Russen, B.L. Taylor and J. Farron, AERE-R 11511 (1985).

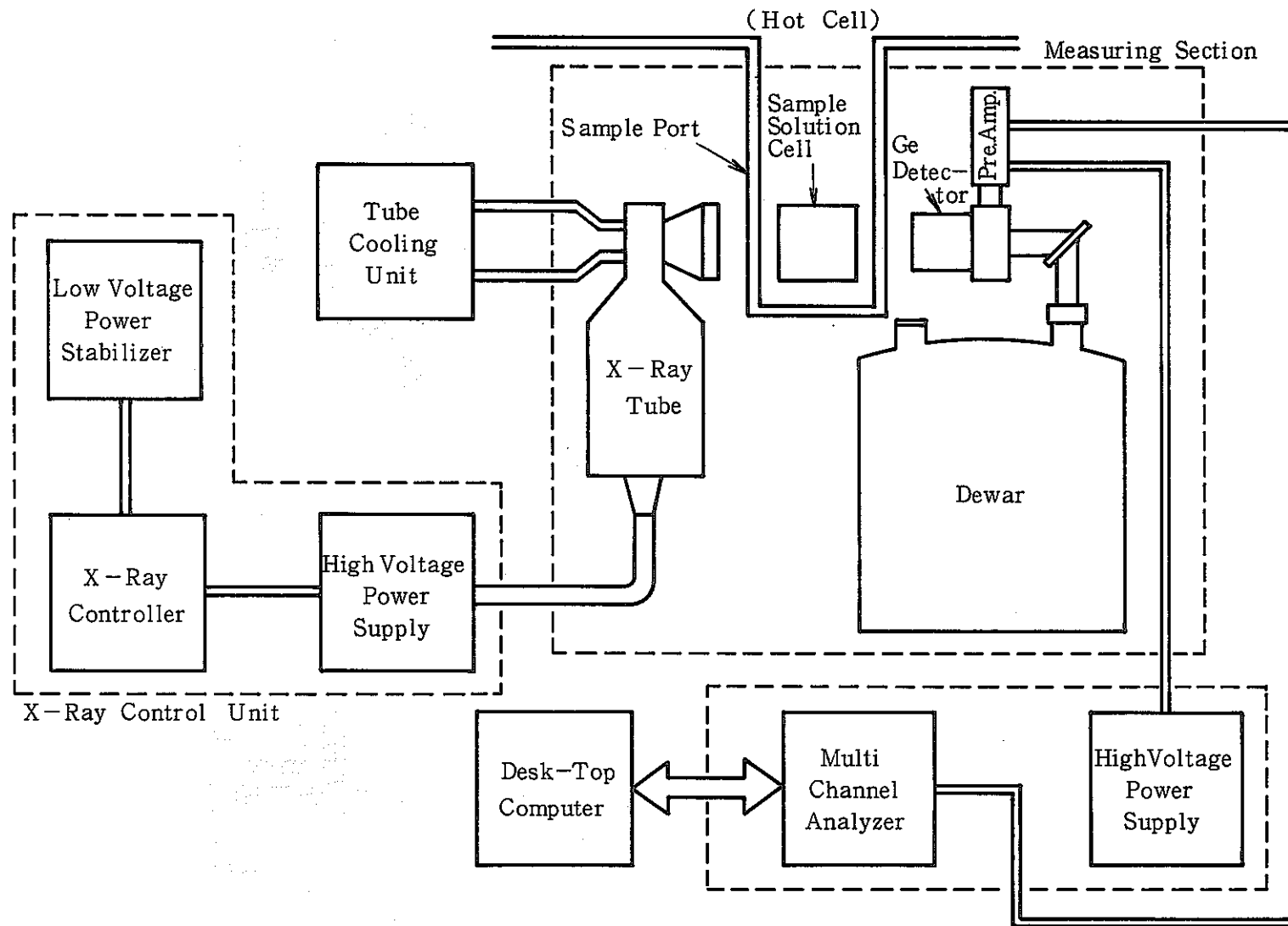


Fig. 1 Block Diagram of the Assay System

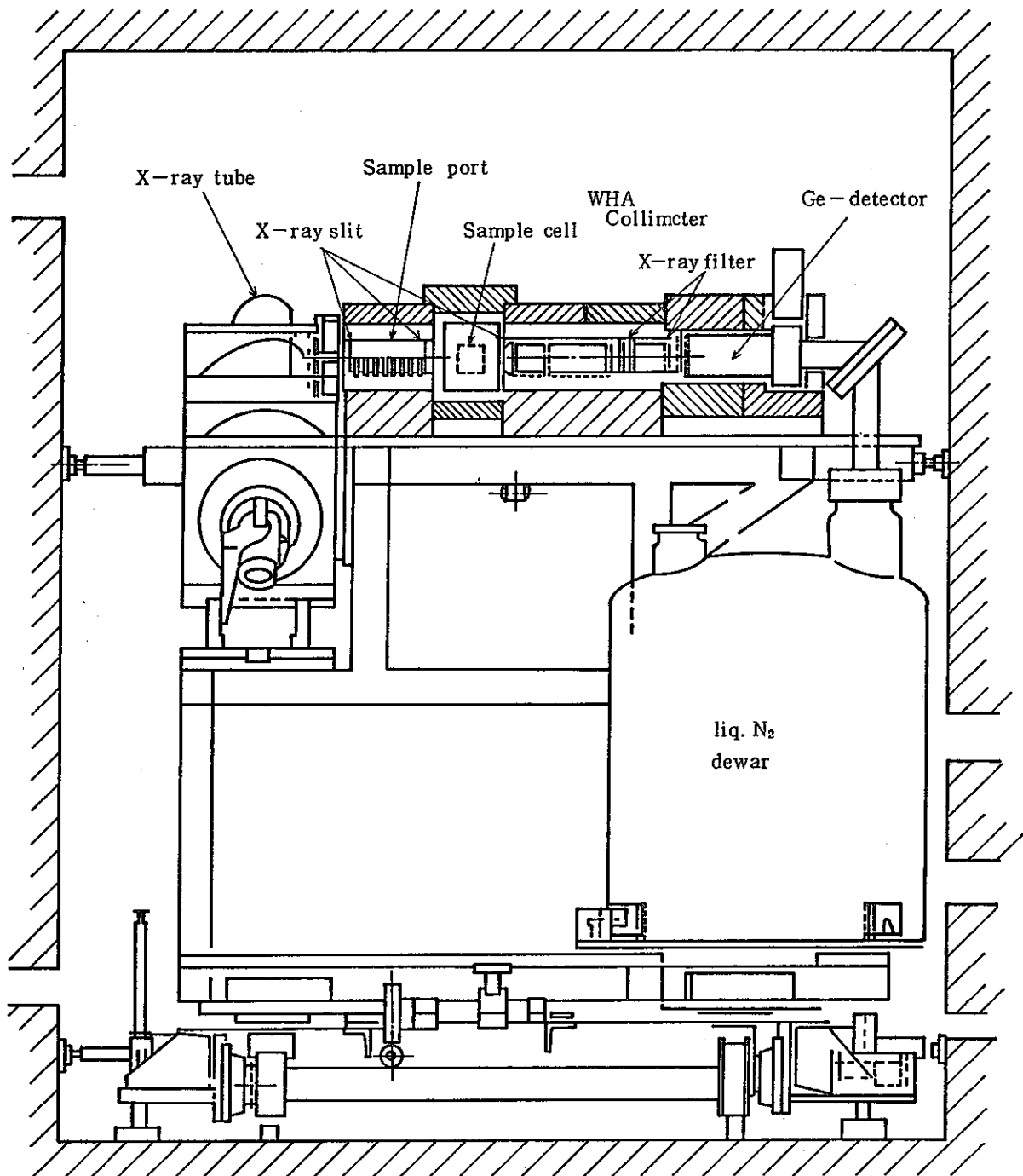


Fig. 2 Measuring Section

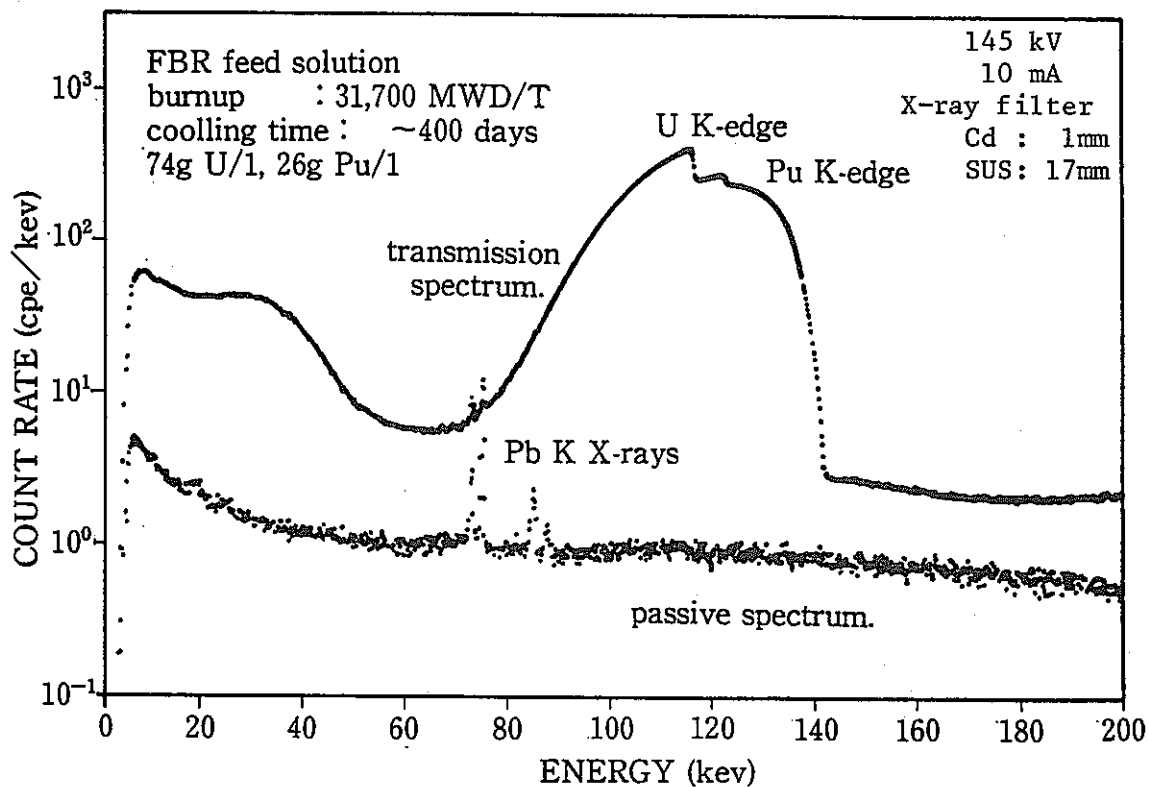


Fig. 3 X-Ray Transmission Spectrum and Passive Gamma Ray Spectrum from an FBR Feed Solution

Table 1 Comparison of Concentrations of Uranium and Plutonium as Measured by K-edge Densitometry and Chemical Analysis

Sample	Plutonium(g/l)		Uranium(g/l)		
	Chemical	K-edge ^a	Chemical	K-edge ^a	
FBR feed solution pure Pu	A	27.7 ± 2.8	28.2 ± 0.9	84.8 ± 4.2	83.1 ± 0.7
	B	28.7 ± 2.9	25.8 ± 0.7	69.9 ± 3.5	73.5 ± 0.8
		12.5 ± 1.3	12.3 ± 0.7	—	—
pure U	No.1	—	—	211.6 ± 0.2	213.0 ± 0.7
	No.2	—	—	77.0 ± 0.1	76.3 ± 0.8
	No.3	—	—	9.75 ± 0.01	9.6 ± 0.3

a. Mean value and SD(1 σ) of 4 ~ 8 measurements (each measuring time was 1000 sec.).

2. Remotely Operated Emission Spectrometer

Koichi ONISHI, Takashi SUGANUMA
Yoshifusa OUCHI, Tsugio SONOBE
and Fumitoshi OKAMOTO

1. Introduction

Research and development works carried out in the high-level radioactive material research laboratory, which is called the Chemical Processing Facility (CPF), requires remote-handling analysis by using hot cells. Conventional analytical methods such as titration and spectrophotometry are complicated in their analytical procedures, together with their relatively narrow application ranges, so their application to in-cell analysis is difficult and that to rare earth elements is impossible.

Aiming at the development of simultaneous multi-element analysis in the hot cell, the authors have modified a DC-arc-plasma optical emission spectrometer for putting a remote-handling type into practical use. The authors have also applied a fiberscope system as an optical transmission technique from emission plasma source.

The remote-handling optical emission spectrometer, as given in Fig. 1, consists of DC-arc-plasma jet, 8-m fiberscope system, plasma controller and spectrometer. The DC-arc-plasma jet in the cell was modified to a remotely operated type (completely manually operable), enabling expendable parts such as electrodes to be exchanged by manipulators.

Also, application of magnets to chucking mechanisms of electrodes, enabled the electrodes to be exchanged on one-touch basis. The control of plasma is done by electric signals completely from the outside of cells. The in-cell part of the fiberscope system is set 50 mm from the DC-arc-plasma source. Emission spectra gathered by a quartz lens are transmitted to the spectroscopy outside the cell through 8-m image fibers. An eyepiece is provided on the outlet side, enabling the plasma to be observed visually. The strength of emission spectrum of each element measured by the spectro-

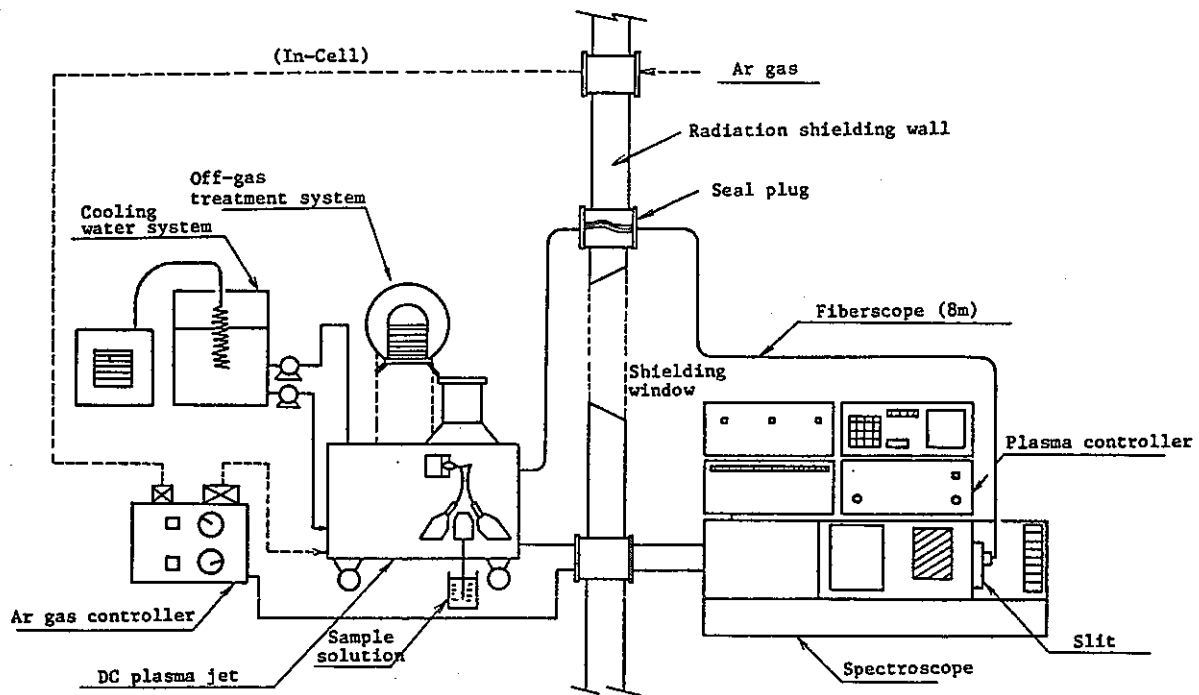


Fig. 1 System components of remote-handling optical emission spectrometer

scope is processed by a computer and converted to the amount of content.

The practical use of this remote-handling optical emission spectrometer makes wide-range analysis possible for the study of high-level radioactive materials.

This paper describes the outline of the spectrometer in the hot cell of CPF together with the results of its performance tests.

2. Principle of DC-arc-plasma Optical Emission Spectrometer

The DC-arc-plasma optical emission spectrometers have been manufactured and sold by Spectra Metrics Incorporated, USA.

This spectrometer, as shown in Fig. 2, is a simultaneous multi-element analyzer consisting of the DC-arc-plasma jet, spectroscopy, detector module and data processing system.

The DC-arc-plasma jet, as given in Fig. 3, is composed of two symmetrically positioned graphite anodes and tungsten cathodes with the electrodes arranged in an inverted Y type. Argon gas passes through each electrode block; DC arc ionizes argon gas, resulting in the formation of inverted-Y-type plasma. The outstanding characteristics of the DC-arc-

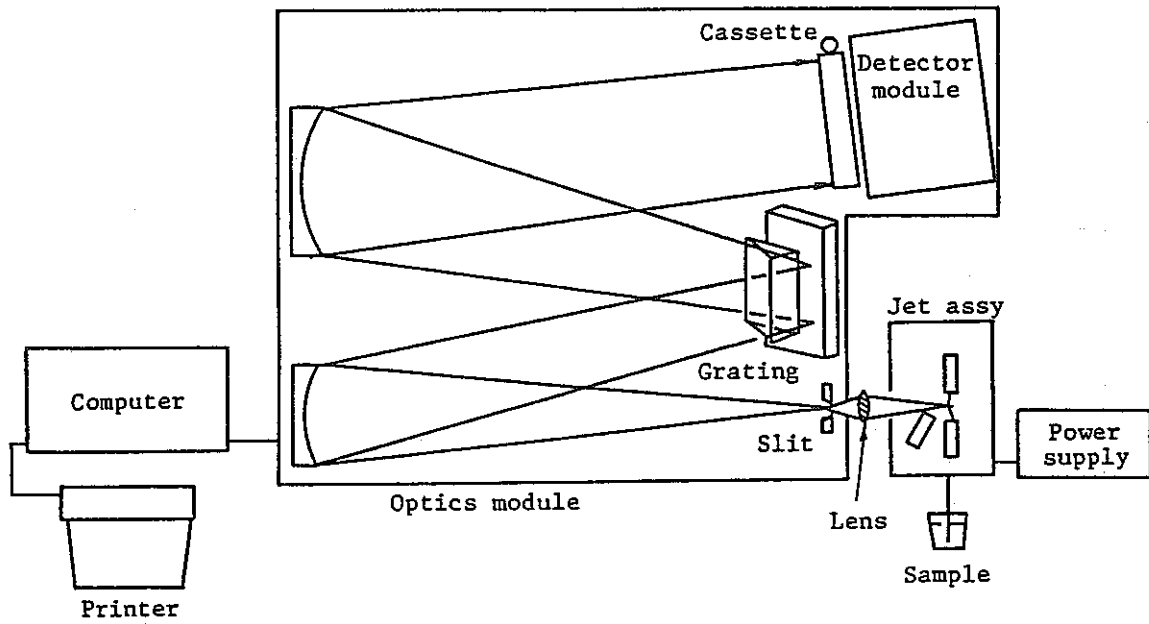


Fig. 2 DC-arc-argon plasma optical emission spectrometer

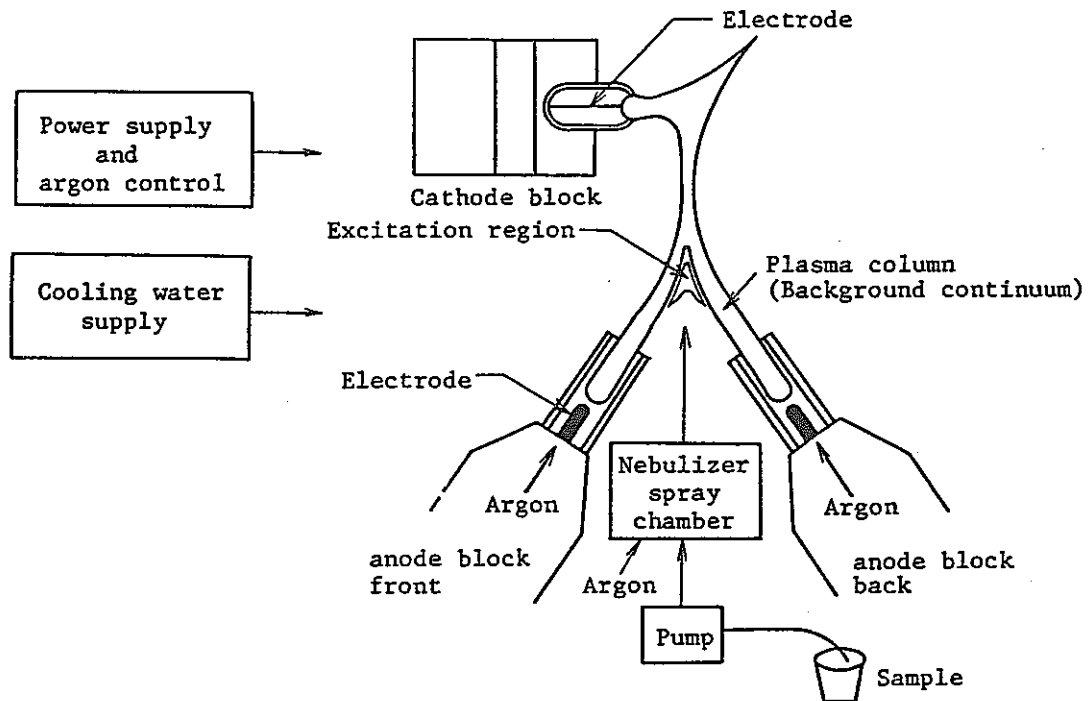


Fig. 3 DC-arc-argon plasma source

plasma are that observation points are clear because the highest excitation region occurs at the position far from the center of the plasma, and that it is not subjected to the interference due to argon spectrum. The emission from the excitation point, therefore, should be accurately transmitted to the spectroscope. Normally available temperatures are 10,000 °K and 6,000

to 7,000 °K in the arc core and in the excitation region, respectively; accordingly, because of extremely high atomization temperature, the light source is rarely subjected to the effects of co-existing elements and to chemical disturbances. A solution sample is sprayed toward the high-temperature argon plasma, and the resultant emission spectra are transmitted to the spectroscopy, by which spectral lines and their strengths are measured to analyse elements of interest. The spectroscopy connected to the DC-arc-plasma jet is a 0.75 m-focal-length Czerny-Turner-type echelle grating. The echelle grating, which is a combination of a diffraction grating and a prism, enables spectra to be spread two-dimensionally over the focal plane, resulting in 0.6 to 2.4-Å/mm inversely linear dispersion. The detector module can be provided with 20 photomultiplier at a maximum, allowing 20 simultaneous analysis. The authors paid attention to the fact that modification for using the spectrometer in the cell was easy because of the compactness of the spectrometer as a whole and of the simple structure of the emission zone.

3. Investigation on Optical Fiber System

Compared with multi-component glass fibers and composite fibers, a high-purity quartz fiber is excellent in its optical and mechanical characteristics, and has put itself in a central position among optical transmission fibers. Generally, quartz fiber production methods are classified in accordance with those for mother materials; they are CVD, VAD, rod-in-tube and MRT methods, each of which enables to obtain unique fibers. The authors chose the MRT method which can produce low-transmission-loss, radiation-resistant, high-purity quartz fiber.

The outstanding feature of the MRT method lies in the fact that it can provide with the optical fiber core with high-purity synthetic quartz glass. In addition to the low transmission loss of pure quartz, better radiation resistance compared with quartz fibers prepared by other methods makes the MRT method more suitable for producing fibers to be used under high-level radiation such as in hot cells.

In general, there are two types of optical fibers; one is bundle fibers to be used only for optical transmission, and the other is image-guide fibers (fiberscopes) which can transmit pictures. The authors have investi-

gated both cases.

No significant differences are observed between the two cases with regard to theoretical optical transmission losses. However, the results of experiments suggest that accurate incidence of an extremely narrow excitation region of DC plasma upon the fiber is difficult because the bundle fiber can not transmit pictures. Accordingly, larger-aperture fibers were employed to make incidence efficiencies greater, but eventually detection sensitivities and S/N ratios decreased because of inevitable simultaneous incidence of background argon spectrum.

In the image-guide fiber, pictures can be transmitted (fiberscopes) by providing with narrow-picture-angle lens at its both ends; consequently, since the excitation region of DC-arc-plasma can be preferentially incident on the fiber and transmitted, favorable results with improved detection sensitivities and higher S/N ratios were obtained. Further, 1.5-mm fiber aperture for the image-guide fiber, compared with 5-mm one for the bundle fiber, is economically advantageous.

Meanwhile, as shown in Fig. 4, basic absorption wave bands are in both ultraviolet and infrared regions; accordingly, there exists restrictions in

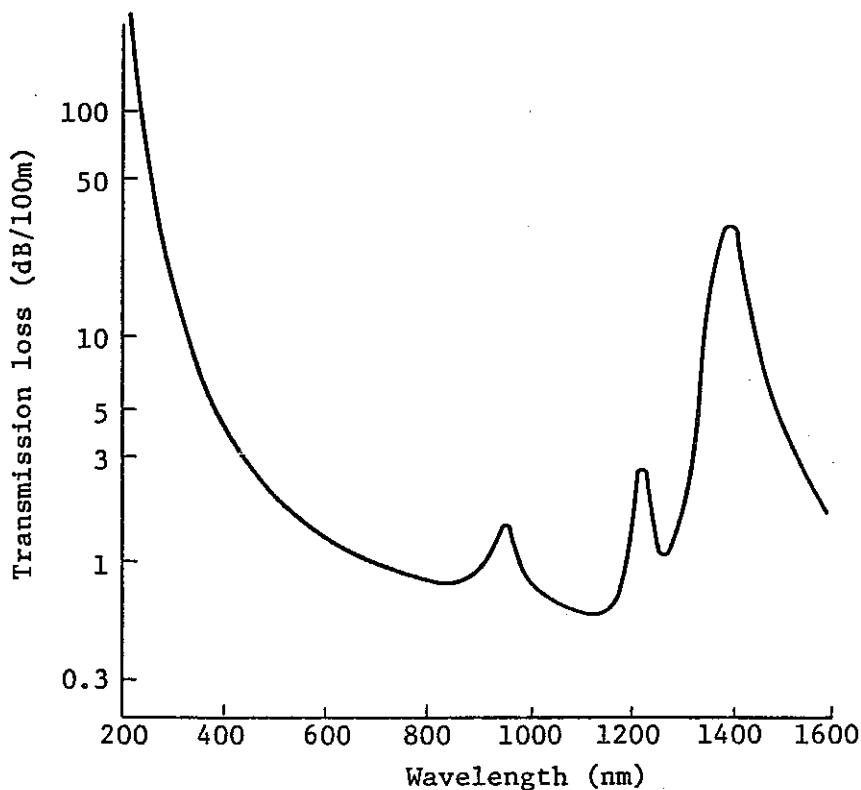


Fig. 4 Transmission losses of high-purity quartz fiber

selecting the wavelength ranges for elements to be analysed. In a series of experiments using the image-guide fiber, the spectral lines ranging from B (249.7 nm) in the ultraviolet zone to K (769.9 nm) in the infrared zone were successfully transmitted to the spectroscope; therefore, the elements having their spectral lines in the above range can be analysed, but a part of elements having their spectral lines in the ultraviolet zone, such as P and Cd, are hardly analysed.

Figure 5 gives examples of calibration curves for elements provided with various wavelengths, whereas Fig. 6 the radiation resistance of the high-purity quartz fiber.

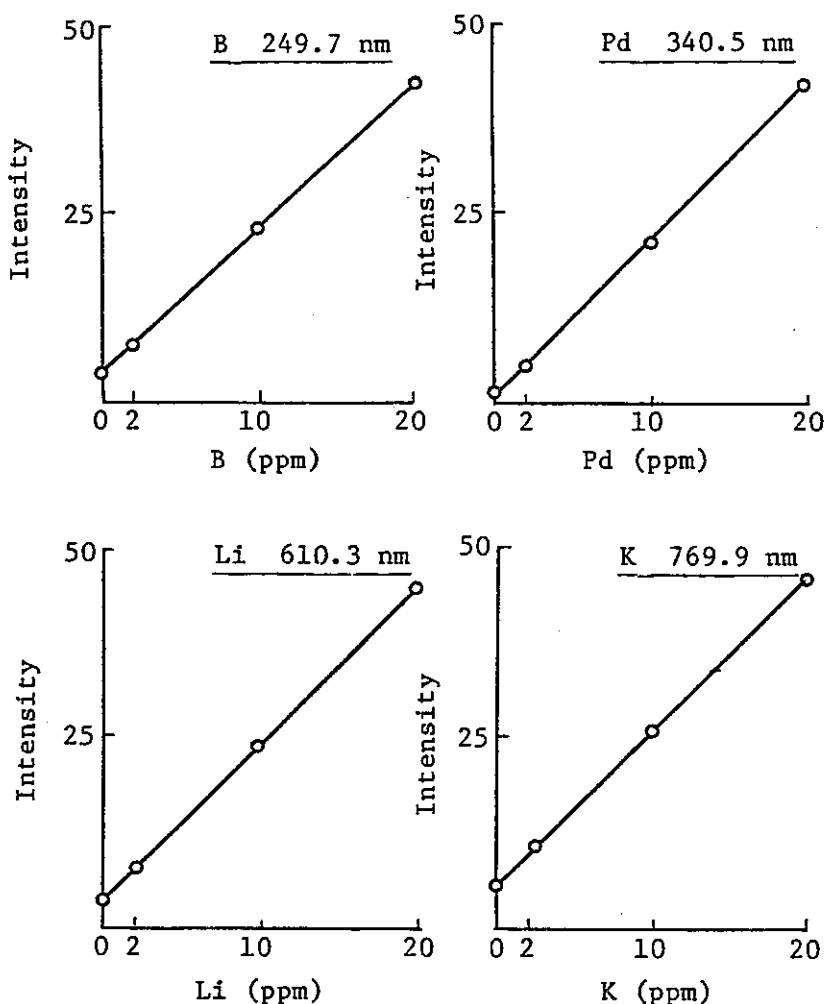


Fig. 5 Examples of calibration curves

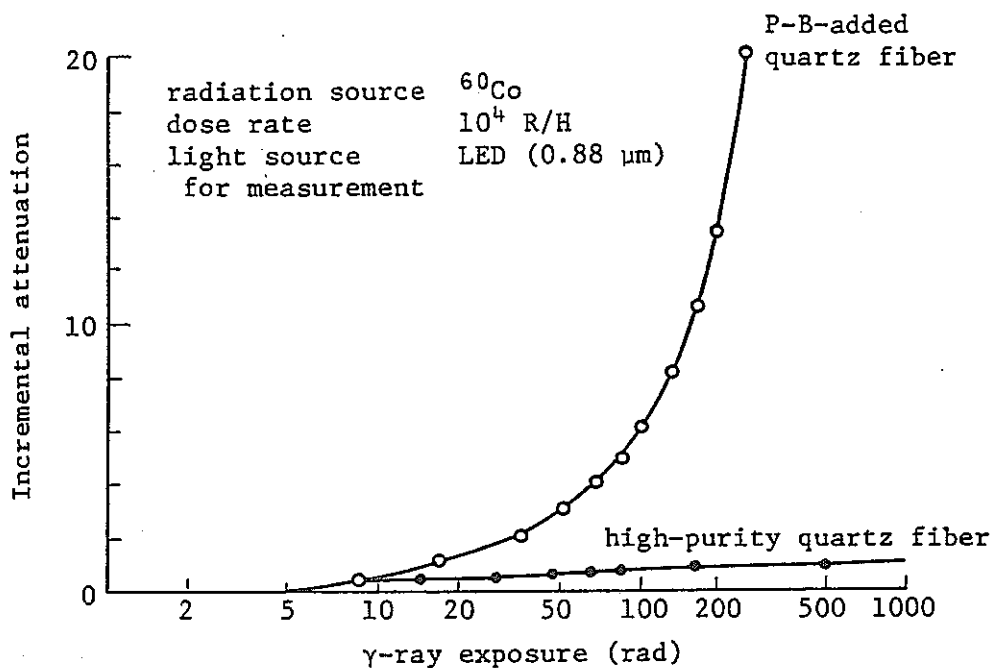


Fig. 6 Radiation resistances of the quartz fiber

4. Structure and Function of the Spectrometer

The remotely operated emission spectrometer consists of the DC-arc-plasma jet and argon gas controller, both of which are in the hot cell, and the spectroscope and data processing system, both of which are outside the cell, and 8-m quartz optical fiberscope which connects the emission region and the spectroscope through the cell's shielding wall.

Graphite electrodes, tungsten electrodes and ceramic sleeves for the DC-arc-plasma jet are gradually used up during plasma generation, so that they are required to be exchanged periodically. The electrode blocks for DC-arc-plasma jet in the cell are movable, and magnets are applied to the fixing mechanisms of electrodes; these measures insure easy maintenance by the manipulator. The devices in the cell, moreover, are unitized, leading to easier exchange of a single unit when it goes wrong or is worn out. Figure 7 shows the DC-arc-plasma jet for hot cells conceptually.

The optical fiberscope proper is composed of 1.5-mm-aperture, 8-m-long, high-purity quartz image-guide fiber and the quartz condensing lens provided on the incident side to improve the incident efficiency of emission. The condensing lens allows 3-mm-diameter measurement region of the DC-arc-plasma to be selectively incident upon the image guide, followed by the

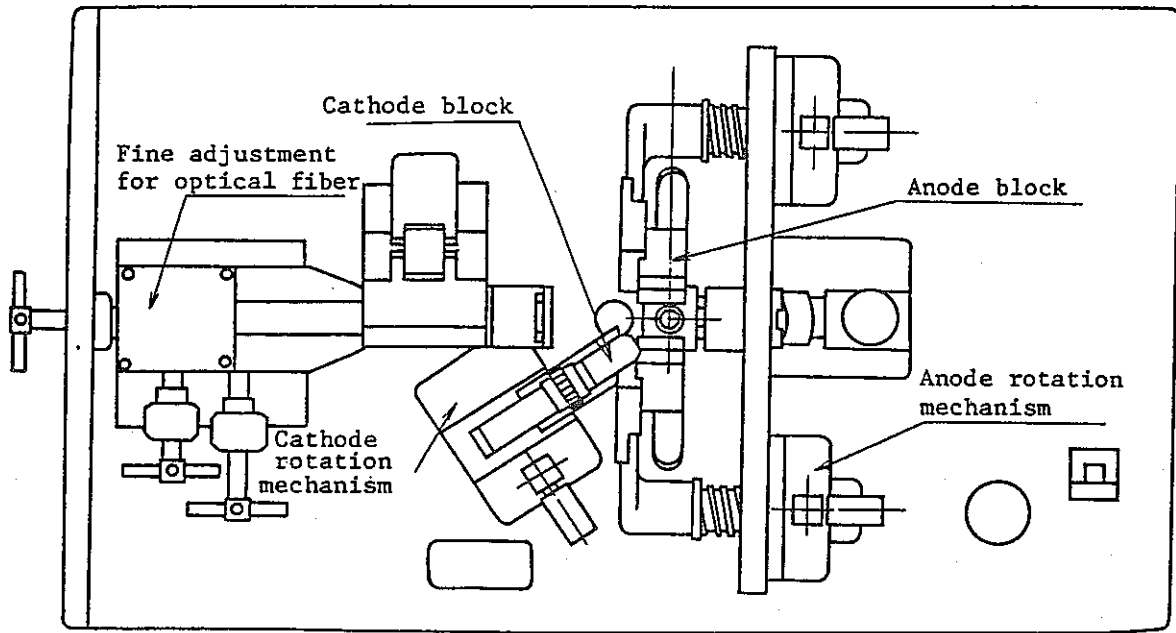


Fig. 7 DC-arc-plasma jet for hot cells (emission position)

transmission of emission spectra to the out-of-cell spectroscope. Further, an eyepiece with a filter can be provided for on the outlet side of the optical fiber, permitting observation of plasma and adjustment of an optical axis from the outside of the cell. Also, an one-touch exchange mechanism for the fiber is provided for the DC-arc-plasma jet, enabling the optical fiber to be exchanged in the cell. In relation to feedthrough portions of the cell wall, radiation from the inside of the cell is shielded by spiral feedthrough pipes with airtightness kept by a flange system. Figure 8 gives the structure of the fiberscope system.

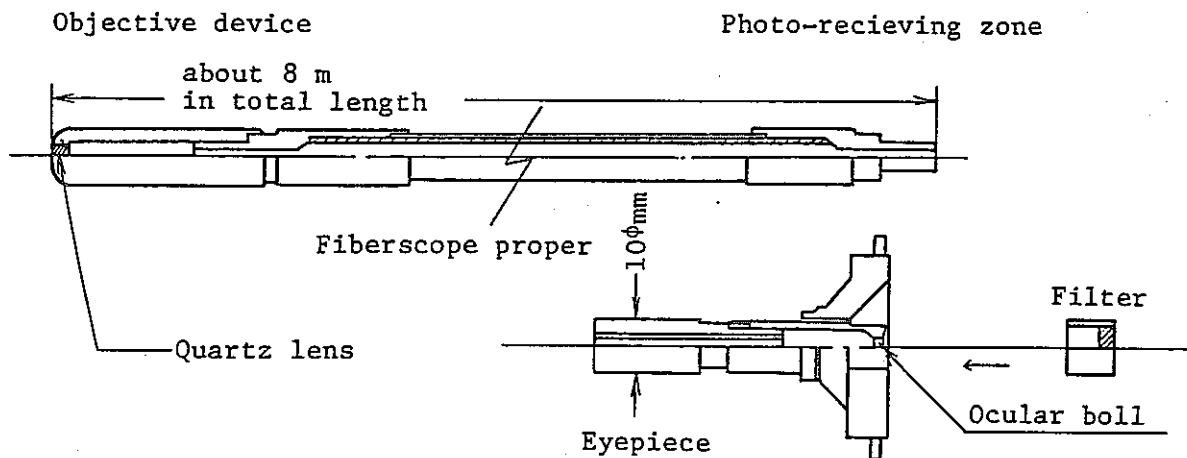


Fig. 8 MRT fiberscope for DC-arc-plasma

5. Performance Evaluation

For the purpose of evaluating this spectrometer a series of analytical tests were carried out to compare the proposed system with the conventional chemical analysis. A few examples, therefore, are given here. Assuming samples from future vitrification tests for the high-level radioactive waste solution, simulated waste solutions and standard glass samples were used. After the simulated waste solution is diluted to a given concentration, it is put in DC-arc-plasma to be excited and emitted, followed by the measurement of the emission spectra of each element and the quantitative determination by the calibration curve method. The glass sample is first fused by using a mixed flux consisting of potassium carbonate, sodium carbonate and potassium nitrate, dissolved by 4-M nitric acid, diluted with water to a given volume, put in DC-arc-plasma to be excited and emitted, and finally the spectral lines of each element are measured, followed by the quantitative determination by the use of the calibration curves. The analyses are shown in Tables 1 and 2. As indicated in the tables, the analyses by emission spectrometry are well coincided with those by chemical analysis, leading to the conclusion that the remote-handling optical emission spectrometer can be satisfactorily put into practical use as in-cell analysis system.

Table 1 Analyses of simulated waste solution

element		Na	Fe	Cr	Ni	Mo	Pd	Sr
atomic absorptiometry (mg/ml)		25.3	23.1	0.42	0.34	7.28	1.87	1.53
emission spectrometry (mg/ml)	1	22.84	19.45	0.449	0.347	7.012	1.930	1.767
	2	22.81	19.75	0.436	0.341	6.944	1.887	1.643
	3	22.38	19.36	0.451	0.350	6.860	1.848	1.562
	\bar{X}	22.67	19.52	0.445	0.346	6.938	1.888	1.657
	CV (%)	1.1	1.0	1.8	1.2	1.1	2.2	6.2
	analyses	22.7	19.5	0.45	0.35	6.94	1.89	1.66

Table 2 Analyses of vitrified samples

element		NiO	ZnO	MoO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	SrO	Li ₂ O	Cr ₂ O ₃
atomic absorptiometry (%)		0.37	2.18	1.79	0.83	5.16	2.32	0.44	3.29	0.14
emission spectrometry (%)	1	0.2336	2.3809	1.6809	0.7824	5.6608	2.3519	0.4125	3.1153	0.1192
	2	0.3029	2.3168	1.7304	0.7817	5.4028	2.2642	0.4322	3.2700	0.1356
	3	0.2758	2.4705	1.7878	0.8313	5.8631	2.4172	0.4329	3.7173	0.1399
	\bar{x}	0.2707	2.3894	1.7330	0.7984	5.6422	2.3444	0.4258	3.3675	0.1315
	CV (%)	12.9	3.2	3.1	3.6	4.1	3.3	2.7	9.3	8.3
	analyses	0.27	2.39	1.73	0.80	5.64	2.34	0.43	3.37	0.13

6. Conclusions

In order to apply the optical emission spectrometry to in-cell analysis, the DC-arc-plasma optical emission spectrometer has been modified, and the optical transmission system using the quartz optical fiber has been developed, resulting in the practical use of the remote-handling optical emission spectrometer.

This system has been installed in the analytical cell of the Chemical Processing Facility (CPF) to analyse various elements associated with vitrification tests for the high-level radioactive waste solution and to develop analytical methods for transuranium elements.

The remote-handling optical emission spectrometer has enabled workers to analyse simultaneously many elements, save their labor reduce their radiation exposure and shortened time required for analysis. Besides, the plasma emission method may make transuranium-element analysis possible, leading to the possible extension in the number of analyzable elements.

After further research and improvement, this system is expected to be applied to the analytical laboratories in the fast reactor fuel reprocessing test facility and the vitrification pilot plant, both of which are scheduled to be constructed in the future. In addition, the application of the optical fiber to the optical emission spectrometer may extend its use in the field other than the nuclear power industry.

3. Determination of Nitrogen in PuO₂-UO₂ Mixed Oxide with Fusion-TCD Method*

Toshiaki HIYAMA, Toshio TAKAHASHI
Yoshiro OHUCHI, Takeshi SUZUKI
and Akira KAYA

1. Abstract

Nitrogen in plutonium and uranium mixed oxide has been determined by several different methods. In the classical Dumas method, nitrogen is measured volumetrically. Other procedures are modifications of the Kjeldahl method in which nitrogen is converted to ammonia. All these methods are accompanied with the same problems in which the analysis takes usually 2 or 3 days with waste solutions generated. So far, the authors have tried to determine nitrogen in PuO₂-UO₂ mixed oxide with an improved dry process, in which an impulse furnace is used to heat the sample in a graphite crucible under a helium atmosphere.

Nitrogen released from the sample were separated from other gases (i.e., a large amount of carbon monoxide, very small amount of hydrogen etc.) by a combination of original two molecular sieve columns and pre-cut system. Separated nitrogen was then detected on the basis of thermal conductivities.

2. Apparatus and Analytical Procedure

A part of the improved HORIBA Model 1120S was installed in a glove box. Schematic diagrams of the apparatus and the operation procedure are shown in Figs. 1 and 2, respectively.

* Presented at the Fall Meeting of the Atomic Energy Society of Japan.
(October, 1982).

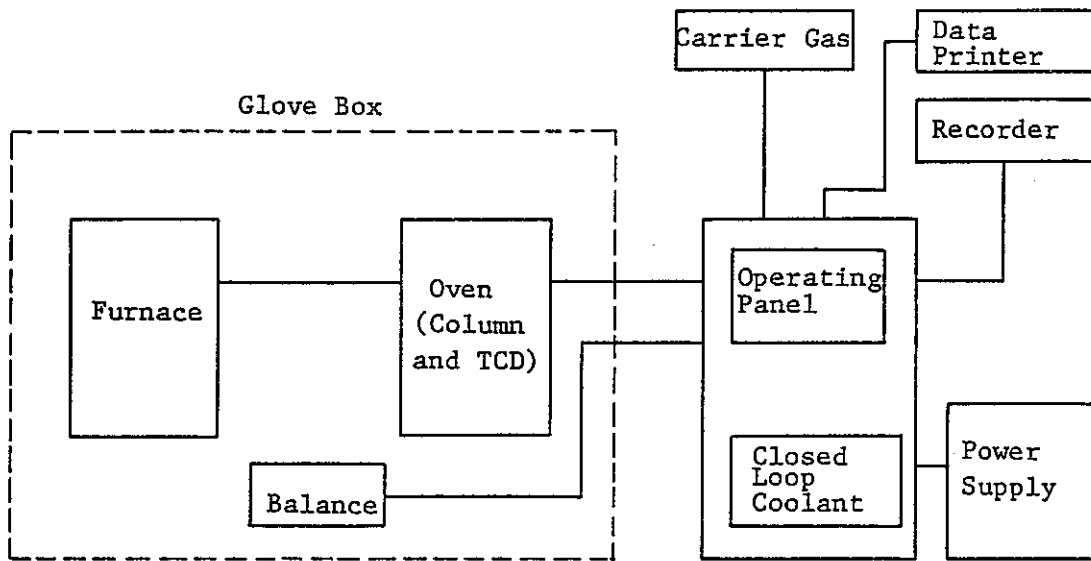


Fig. 1 Schematic diagram for nitrogen analyzer

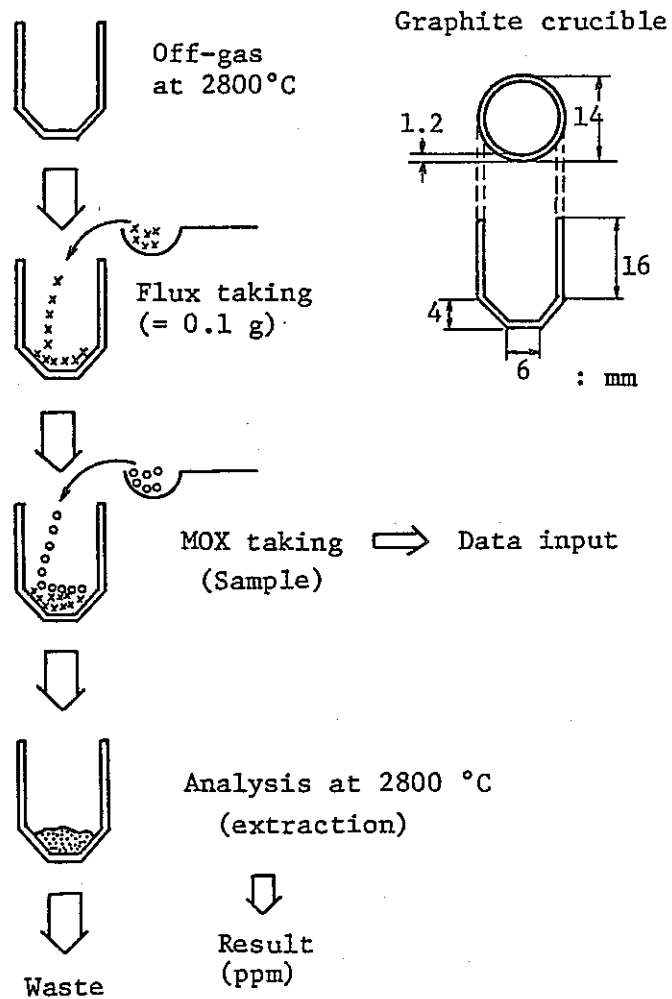


Fig. 2 Operation procedure

3. Detection Limit and Precision

Detection limit : 0 ~ 1,000 ppm
 Reproducibility : in case of 1 ~ 100 ppm, $\sigma_{n-1} < 5$ ppm.
 in case of 100 ~ 1,000 ppm, $\sigma_{n-1} < 15$ ppm.
 Precision : in case of 1 ~ 100 ppm, $|\mu - \bar{x}| < 10$ ppm.
 in case of 100 ~ 1,000 ppm, $|\mu - \bar{x}| < 30$ ppm.

4. Results and Discussions

4.1 Effects of Sample Weights

In order to determine optimum sample weights, the authors investigated samples ranging from 100 to 300 mg and examined nitrogen chromatograms. The results are shown in Fig. 3.

In accordance with these studies, it was made clear that the most suitable sample weight was 100 mg.

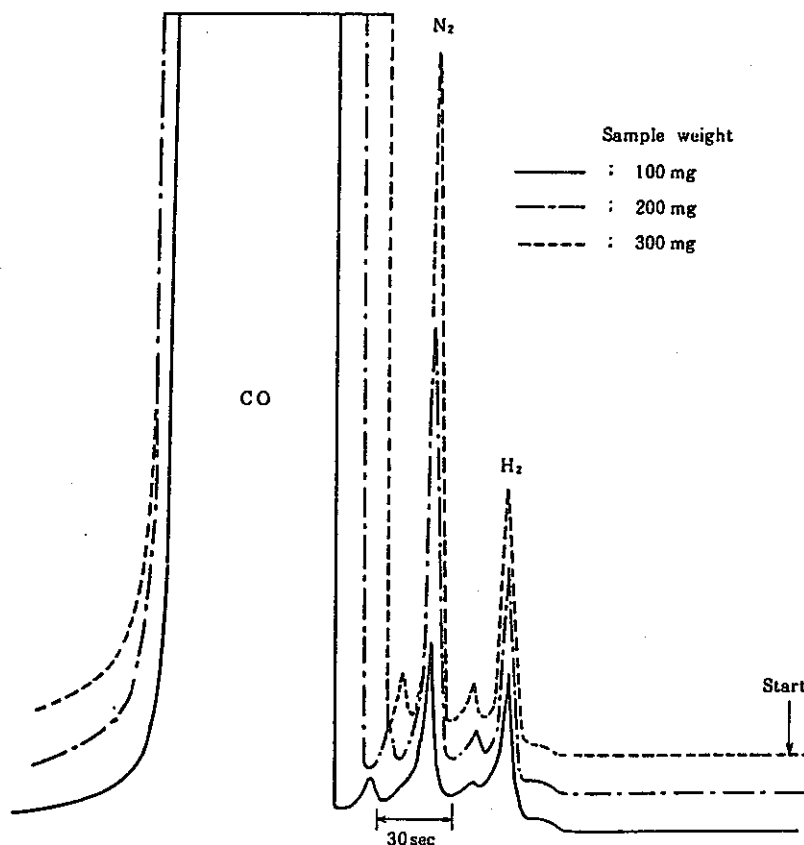


Fig. 3 Chromatographic separation of MOX

4.2 Reliability

The reliability of this method was confirmed by using four kinds of standard steels under the same analytical conditions as those in the preceding section. The results were shown in Table 1.

Table 1 Reliability for the gas fusion method

Standard	Nominal value (ppm)	results (ppm)	
		mean	σ
JSS 366-6	9.0	9.0	0.9
JSS 023-3	39.0	37.4	1.0
JSS 368-6	129.0	129.3	1.3
JSS 153-7	169.0	166.1	2.4

4.3 Reproducibility

The reproducibility of nitrogen contents has been studied by using actual MOX ($\text{PuO}_2 = 2\%$) samples with the good results obtained as shown in Table 2.

Table 2 Reproducibility of the results obtained by the gas fusion method

N found (ppm)	mean and σ
23.9	$n = 15$ $\bar{x} = 22.8 \text{ ppm}$ $\sigma = 2.1 \text{ ppm}$ $C.V. = 9.2\%$
25.0	
24.1	
22.1	
26.8	
21.4	
23.3	
20.5	
24.5	
19.1	
22.6	
23.7	
23.2	
22.6	
19.1	

Sample ; MOX ($\text{PuO}_2 = 2\%$)

4.4 Kjeldahl and Gas Fusion Methods

To compare the kjeldahl method with the gas fusion one, two samples with different nitrogen contents were used.

With respect to the results, no significant differences are observed in the two methods as indicated in Table 3, despite remarkable differences in time required for analysis as shown in Table 4.

Table 3 Comparison of the results obtained by two analytical method

MOX Sample	Kjeldahl methods (ppm)	Gas fusion method (ppm)
A (PuO ₂ = 30%)	65 ± 9	77 ± 3
B (PuO ₂ = 2%)	152 ± 18	156 ± 7

Table 4 Comparison of the time for two analytical methods

	Kjeldahl method	Gas fusion method
Extraction	1=2days ≈ 20hours (acid dissolution)	≈ 30seconds
Measurement	≈ 2hours (spectrophotometry)	≈ 10minutes (gas chromatography - TCD)
Total	2days	10minutes
Precision	≈ 10%	≈ 5%

5. Conclusions

Detection system for nitrogen in PuO₂-UO₂ mixed oxides was established by using the improved nitrogen analyzer.

Main improved points and results are as follows:

- (1) As MOX pellets contain oxygen, a large amount of carbon monoxide was formed upon analysis, leading to the attachment of an original pre-cut system to remove carbon monoxide. The pre-cut system produced sharp chromatograms of nitrogen and prevented the column from being damaged.
- (2) The best accuracy and precision were obtained when the sample-to-flux mixing ratio was 1 to 1 (100 mg to 100 mg).
- (3) The gas fusion method was superior to the kjeldahl method in relation to accuracies and precisions.
- (4) As to the gas fusion method, time required for analysis was about 10 minutes, and, further, it decreased the amount of wastes and personal exposure.

4. AUTOMATED TITRATION SYSTEM FOR PLUTONIUM PRODUCT ANALYSIS
OF REPROCESSING PLANT

JUNE 1985

K. ONISHI I. WACHI Y. KUNO S. TERAOKA
T. HATAKENAKA K. KURAKATA

POWER REACTOR & NUCLEAR FUEL DEVELOPMENT CORPORATION
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan

AUTOMATED TITRATION SYSTEM FOR PLUTONIUM PRODUCT ANALYSIS OF
REPROCESSING PLANT

ABSTRACT

An automated titration system for plutonium product analysis of reprocessing plant based upon AgO-Fe(II)-Cr(VI) method has been developed to eliminate operator bias.

The system is designed to load up to eight cells. The system consists of potentiometer, titrator, buret changer, controller, manual controller, CPU and plutonium titration unit including sample changer, washing device, and four arms for pretreatment and titration. Each unit can separate easily into smaller units so as to facilitate maintenance. The available command code from CPU allows controller to set up sequence control logic for operation such as setting arm, changing cell, titration, washing, etc..

The first two cells containing control sample are measured to check the status of the entire system by \bar{X} -R control chart method prior to the next six plutonium samples. At pretreatment position, plutonium is oxidized to plutonium(VI) by adding a small amount of argentic oxide. After the excess argentic oxide is decomposed by sulfamic acid, plutonium(VI) is reduced to plutonium(IV) by iron(II). The excess of iron(II) is titrated precisely with potassium dichromate solution at the titration position. Those operations to add reagent or to titrate plutonium are performed after the arm including delivery tip or electrode is set. The electrode and titration delivery tip are cleaned at the washing position as the last part in a series of operations.

The system software consists of three major programs and five sub-programs. With major programs, the system operations to standardize iron(II) and to measure control sample and plutonium product sample are carried out. Such operations as data evaluation and preparation of file are done with sub-programs.

The system works satisfactorily for the analysis of plutonium in the range of 5 to 20 mg. The typical results obtained with this system on 10 mg of plutonium give a precision of within 0.2% (1σ) and the accuracy is better than 0.1%. The time required for sequential eight determinations is approximately 3 hours.

1. Introduction

Potentiometric titration method is known as one of the most common analytical method for determination of plutonium content. So far several kinds of titration methods to analyze plutonium precisely were studied, while comparison of their procedures was discussed.¹⁾ On the other hand, automation of analytical process of titration has been considered to facilitate its operation.²⁾

An automated plutonium titration system was developed at the Tokai reprocessing plant to eliminate operator bias without decreasing precision. The titration method for plutonium analysis based on the following procedure³⁾⁴⁾ was supposed to be preferable to design the automated plutonium titration system.

(General Procedure)

- i) Prior to titration for plutonium, iron(II) ammonium sulfate solution(0.05N) is standardized, namely that is titrated with potassium dichromate standard solution.
- ii) Plutonium(III,IV) is oxidized to plutonium(VI) by adding a small amount of argentic oxide.
- iii) After waiting 5 minutes, the excess argentic oxide is decomposed by sulfamic acid.
- iv) Plutonium(VI) is reduced by delivering an aliquot of iron(II) ammonium sulfate solution precisely after the base solution is changed to sulfuric acid.
- v) Excess of iron(II) is back-titrated with potassium dichromate.

The reason for adopting dichromate as titrant for the titration process of excess iron(II) is to reduce complicated processes such as standardizing titrant on the cerium method for automation.

The plutonium product tank is accounted approximately once a day when the plant is in operation. At each time the plutonium needs to be analyzed. Therefore the automated system is designed to be capable to load eight cells (two for control analysis, six for plutonium product analysis on an accountability measurement) in consideration of frequency of required analysis mentioned above.

2. System Description

2.1 Hardware

A diagram of the system is given in Fig. 1. The appearance of the system is shown in Fig. 2. The system consists of titrator, buret changer, controller, manual controller, CPU (computer, F/D, printer etc.) and plutonium titration unit including sample changer and arms for pretreatment. (Only plutonium titration unit is installed in glove box.) Details of each part will be described below.

CPU

CPU consisting of computer HP 9816S (768 K bytes), bus expander PS-9020, F/D HP 9121D, and printer Epson UPL30K, controls mechanical operations through a controller (GMACS 7522S), prints out analytical results, stores results on F/D as files and indicates the status of the system by estimating measurement results of control samples.

Controller / Manual Controller

This unit controls sequential operations of each part such as titrator, buret changer, plutonium titration unit. All operations can also be controlled as semi-automated operations with the manual controller. Command codes to execute the operation of each unit are sent from the CPU to the controller. Available codes allow the controller to set up the sequence control logic, namely each unit carries out prescribed operations complying with a specific command code as indicated.

Titrator / Buret Changer

This unit consists of memo-titrator DL-40 (Mettler), six burets and buret changer.

To simplify the unit for injection of reagent, the mechanism of the unit is designed so that reagent of each buret can be delivered at an injection position. During injection of reagent, mechanics of changing buret is locked so that the buret can not be broken if there is an error signal.

(Refer to Fig. 3)

Six burets containing the following reagents are installed in buret changer which is connected with memo-titrator.

- i) Iron(II) ammonium sulfate (0.05N) in 5 ml buret
- ii) Sulfuric acid (2N) in 20 ml buret
- iii) Potassium dichromate (0.025N) in 10 ml buret
- iv) Sulfamic acid (10%) in 5 ml buret
- v) Nitric acid (5N) in 10 ml buret

Table 1 shows the experimental results on reproducibility of delivering solution with a buret. Here, quantity of delivered solution with a buret is measured repeatedly 10 times by weight. Precision to deliver 5 ml and 1 ml of solution using 5 ml buret are 0.03% and 0.13% respectively. Required buret can be set to the injection position automatically with available code from computer prior to addition of reagent or titration.

Plutonium titration unit

The scheme of plutonium titration unit is shown in Fig. 4. The unit is divided into five parts; the sample changer, the addition device of powder reagent, the first arm for pretreatment, the second arm for pretreatment, and the arm for titration and washing.

The sample cell is driven by Geneva mechanism, at the same time the position of cell is indicated by position sensor. The first arm for pretreatment includes delivery tips to add reagents of nitric acid solution and sulfamic acid solution, whereas the second one has similar delivery tips to add iron(II) ammonium sulfate and sulfuric acid. The arm for titration and washing consists of a combination electrode^{*}, a titrant delivery tip and a device to wash them. As regards the addition of AgO^{**} powder oxidant, eight cups to hold and add a small amount of AgO powder are installed on the conveyer of the addition device.

Each part is designed to separate easily in order to facilitate its maintenance.

* Combination platinum ring electrode for redox titrations; DM-140 (Mettler)

** AgO is prepared by the oxidation of silver nitrate with potassium persulfate in alkaline medium (NaOH)

2.2 Software

System Operation

Main system operation for analysis of plutonium consists of standardization of Fe(II) and plutonium quantitative titration.

1) Standardization of Fe(II) (Refer to Fig. 4)

The standardization of Fe(II) is carried out previous to every plutonium measurement. The second arm for pretreatment including two delivery tips is set above a tared glass cell, and 60 ml of sulfuric acid is delivered by titrator.

Subsequently 4 ml* of Fe(II) solution is precisely taken by another buret. Solution is stirred for a while after reagent is added. After the arm is put back to where it was, the other arm, the arm for titration, is driven to above the cell, where sample, stirred during titration, is titrated with Cr(VI). As a last operation, the electrode and tips included in the arm for titration are cleaned at the washing position. The Operation mentioned above is repeated for every sample and those data, which are evaluated statistically, is put in F/D.

* This volume is suitable for analysis of 16~20 mgPu. The volume of Fe(II) is changed in accordance with sample size of plutonium, which means the volume of Fe(II) is usually adjusted for 20~30% excess over the stoichiometric amount on plutonium measurement.

2) Plutonium Quantitative titration (For 10 mg Pu of control sample / 16~20 mg Pu of product sample; Refer to Fig. 5)

The first arm for pretreatment being set, 5 ml of nitric acid(5N) is delivered in a cell where solution is being stirred. The arm is given back and the arm of the addition device of powder reagent is set above the cell. A small amount of AgO drops from the conveyer of the arm. The cell containing sample and reagents is left for five minutes with the solution stirred. After the arm of addition device is put back, the first arm for pretreatment is moved above the cell. 5 ml of sulfamic acid (10%) decomposes excess AgO. The operation given above is repeated for every prepared sample prior to proceeding to next step.

The second arm for pretreatment is set and delivers 60 ml of sulfuric acid(2N). Subsequently Fe(II) is added so as to reduce Pu(VI) to Pu(IV). The titration arm being set, Pu(IV) is titrated with Cr(VI). Lastly, the electrode and titrant delivery tip are rinsed out at washing position. The latter half of the operation is also repeated on all samples. In the case sample is identified as control sample, it is analyzed independently of other Pu samples. The results are compared with control limits of \bar{X} -R control chart. Only when the mean value of two control samples, which are loaded previous to measurements of plutonium product samples, is in state of control, measurements of plutonium can be started without intermission. The results are put in F/D.

Program for Operation

The Programs prepared for the system operations are as follows;

i) SET UP

Initial injection and excretion of reagent solution for taking out bubbles generated in tube is carried out.

ii) MEASURE BLANK

Fe(II) solution is standardized in the way shown in the operation sequence of Fig. 5.

iii) MEASURE PLUTONIUM

Pu product samples are measured in the way shown in the operation sequence of Fig. 6.

iv) MEASURE CONTROL SAMPLE

Pu control samples are measured in the way shown in the operation sequence of Fig. 6.

v) FILE CONSTANT

Following constants are filed.

- 1) Potassium dichromate potency
- 2) Calibrated volume of pipettes which are used for sampling on preparation of plutonium samples
- 3) Calibrated volume of flask which is used for dilution on preparation of plutonium samples
- 4) Control limits for control samples

UCL; Value of upper control limit of \bar{X} (mean)

LCL: Value of lower control limit of \bar{X}

UCL_{Rc} ; Value of upper control limit of R_c (difference between measured data of control samples)

- 5) Control limits for Pu product samples

UCL_{Rp} ; Value of upper control limit of R_p (difference between measured data of Pu samples)

vi) FILE DATA

Required results are read out from files preserved in F/D. Table of results can also be printed out.

vii) TABLE OF CONTROL SAMPLE

Table of results of control samples including value of mean, standard deviation is given.

Results of analysis of variance can also be shown.

viii) ANAL WSTD

Results of working standard measurements are analyzed.

ix) MAKE REPORT

Not only required results such as plutonium standard sample measurements, plutonium product sample

measurement, standardized value of Fe(II) but also accompanying information, namely measurement condition, measured date, sampling volume, dilution factor etc. are printed out in report form.

3. Analytical Results and System Reliability

Table 2 shows typical 16 measurement results of a plutonium product sample obtained with this system. Results are divided into 3 groups according to the differences of sample loading on sample changer. (i.e. 1-6, 7-12, 13-17) Table 3 gives the measurement results of the standard plutonium samples which were prepared from NBS 949 on a weight basis.

The results obtained with this system on 10 mg of plutonium standard sample show a precision including the error on sampling and dilution of within 0.2% (1σ), while the accuracy can be observed better than 0.1% on the analytical results of control standard samples. The time required for eight determinations is about three hours. The system started its operation using plutonium sample in December 1984, since then no serious problem has occurred on the system.

4. Conclusion

The titration system allows the automatic titration determination of plutonium concentration in the product of the reprocessing plant in series. The automated system makes the analytical section of the plant not only save work but also improve reliability of analytical results.

Acknowledgements

The authors wish to thank SIBER KIKAI Co., Ltd and others for their practical contributions in development of the system.

References

- 1) C.F. Metz and G.R. Waterbury in I.M. Kolthoff and P.J. Elving, Treatise on Analytical Chemistry Part II, Vol 9 296- 309 & 352- 379 Interscience, New York (1962)
- 2) A. Benhamou, LA-TR-82-3 (1982)
- 3) J.L. Drummond, R.A. Grant Talanta Vol. 13 477- 488 (1966)
- 4) R.T. Chitnis, S.C. Dubey, BARC 850 (1976)

Table 1. Reproducibility of Buret

Results of delivering 5ml of Fe(II) solution		Results of delivering 1ml of Fe(II) solution	
No.	weight of delivered solution (g)	No.	weight of delivered solution (g)
1	5.3234	1	1.0642
2	5.3277	2	1.0652
3	5.3267	3	1.0626
4	5.3251	4	1.0648
5	5.3255	5	1.0627
6	5.3272	6	1.0670
7	5.3268	7	1.0644
8	5.3222	8	1.0644
9	5.3267	9	1.0628
10	5.3252	10	1.0651
\bar{X}	5.32565	\bar{X}	1.06432
σ	1.75×10^{-3}	σ	1.36×10^{-3}
CV	0.033%	CV	0.127%

Table 2. Typical Measurement Results of Pu-product Sample

No.	group 1 (g/l)	No.	group 2 (g/l)	No.	group 3 (g/l)
1	244.51	7	244.63	13	244.64
2	244.93	8	244.95	14	244.47
3	245.52	9	245.28	15	244.15
4	245.41	10	245.23	16	244.64
5	245.24	11	244.43	17	244.68
6	245.10	12	244.61	18	————
\bar{X}	245.12	\bar{X}	244.86	\bar{X}	244.52
$\bar{X} : 244.83$		S.D. = 0.42		C.V. = 0.17 (%)	
Not significant at 99% level among groups (one way analysis of variance)					

Table 3. Measurement Results of Standard
Plutonium Samples (NBS949)

STD. No.	date	reference value (mg)	measured value (mg)	factor*
1	12/25	9.70726	9.70550	1.0003
2	12/25	9.51321	9.52810	0.99843
3	1/16	9.50078	9.50173	0.99987
4	1/17	9.94583	9.96965	0.99760
5	1/17	9.53720	9.52922	1.0008
6	1/28	9.76470	9.78216	0.99821
7	1/30	9.01370	8.99107	1.0025
8	2/16	9.53062	9.55599	0.99734
9	2/20	9.45174	9.48028	0.99698
10	3/ 2	9.51888	9.52562	0.99929
11	3/22	9.50987	9.50713	1.0002
12	3/22	9.70807	9.69264	1.0015
13	3/22	9.32893	9.34655	0.99811
14	3/22	9.32802	9.33425	0.99933
15	4/10	8.95756	9.97140	0.99845
16	4/11	9.09284	9.12146	0.99686
17	4/18	8.84629	8.85055	0.99952
mean				0.99913
S.D.				0.00160
C.V.(%)				0.161

* : $\frac{\text{measured value}}{\text{reference value}}$

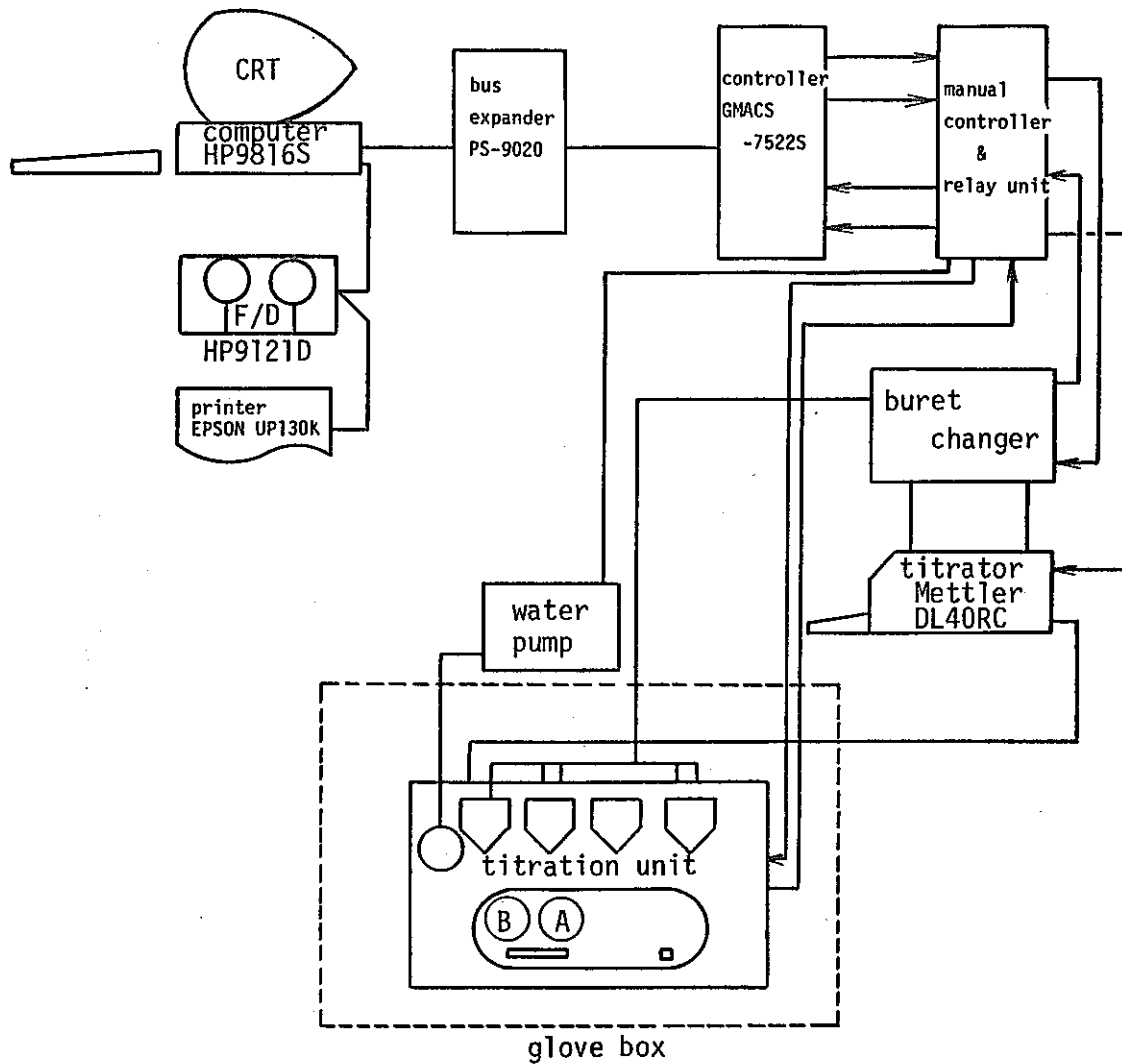


Fig. 1. Diagram of Automated Titration System

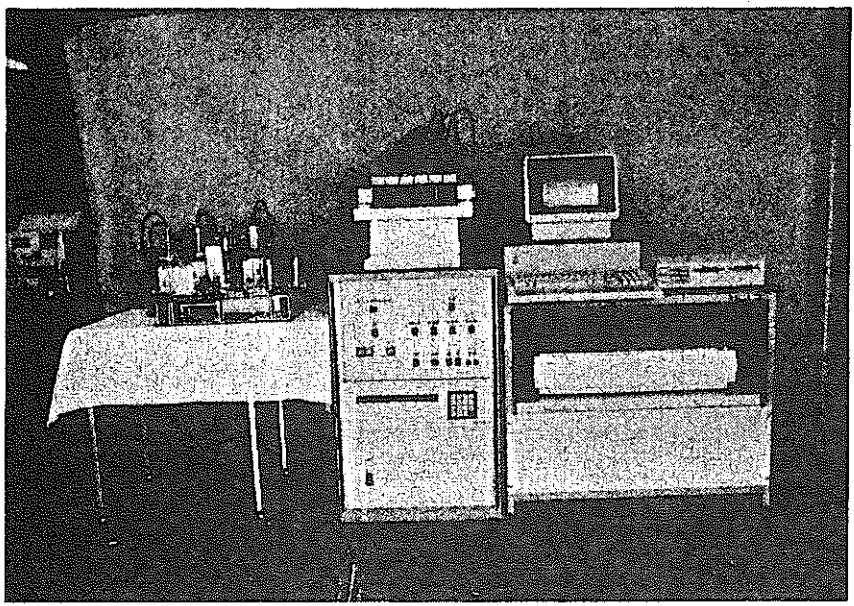


Fig. 2. View of Automated Titration System

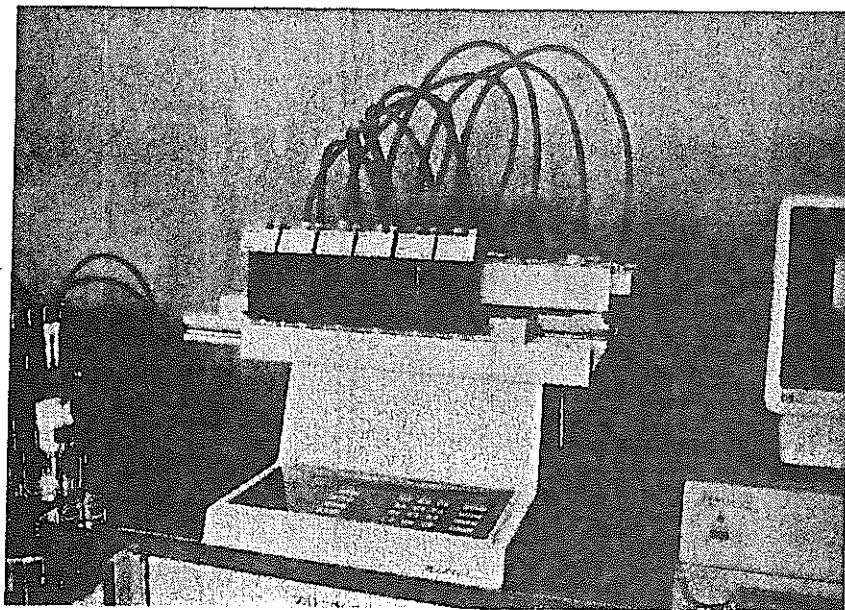


Fig. 3. Titrator/Buret Changer

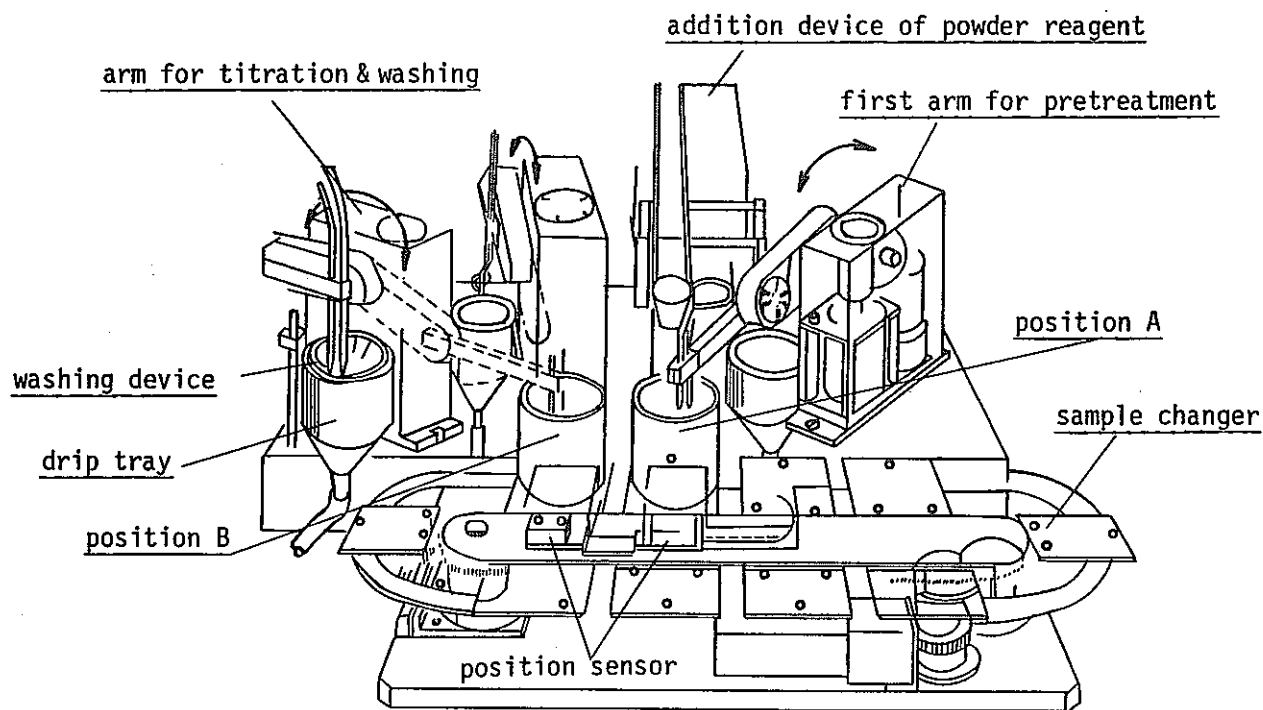
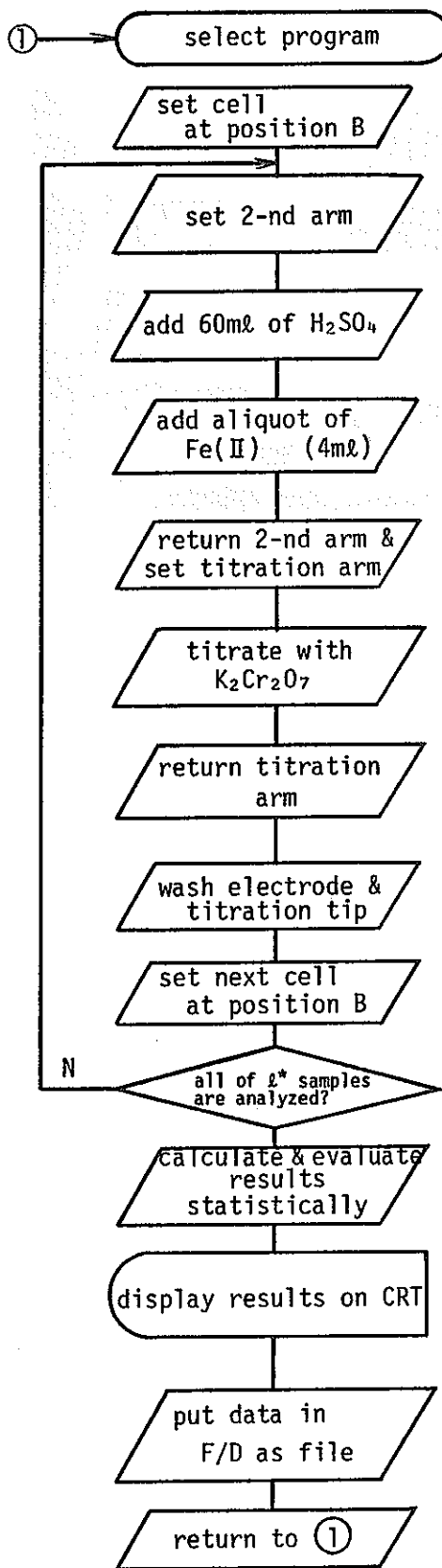


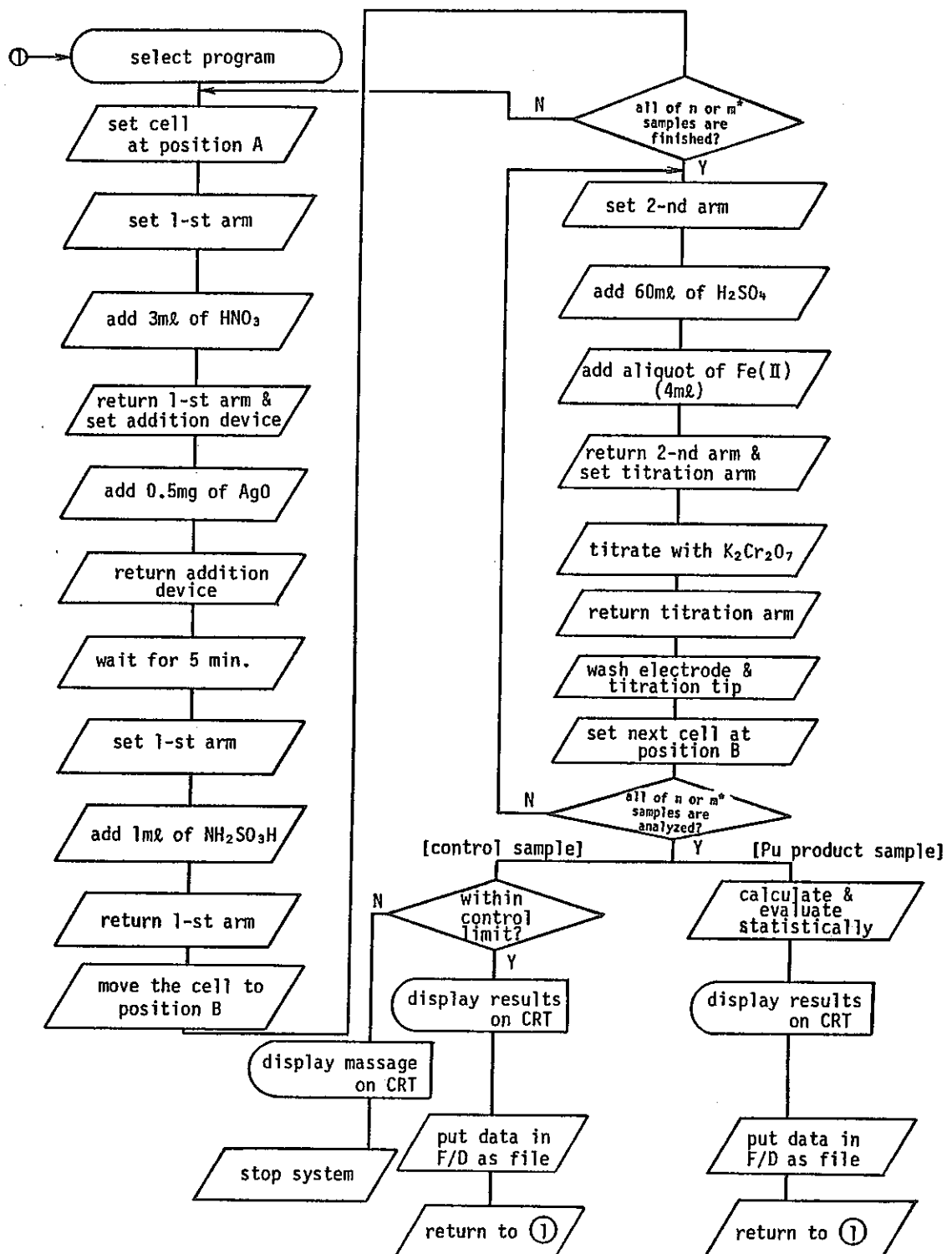
Fig. 4. Plutonium Titration Unit

Fig. 5. Measurement Sequence for Standardization of Fe(II)



* n: the number of Fe(II) measurements (≤ 6)

Fig. 6. Measurement Sequence for Pu Control Samples or Pu Product Samples



* n, m: the number of samples

n = 2 (control sample)
m ≤ 6 (plutonium product sample)

5. DETERMINATION OF THE Pu/Pu+U RATIO IN MOX POWDER BY ENERGY-DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

N.TSUJI, H.NAGAKI, Y.MARUISHI and T.SUZUKI

Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation (PNC)

Tokai-mura, Ibaraki-ken, Japan 319-11

At Tokai Works of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation (PNC), plutonium nitrate solution and uranyl nitrate solution recovered from spent fuel at Tokai Reprocessing Plant are converted to MOX (plutonium-uranium mixed oxide) powder as a raw material of nuclear fuel at Plutonium Conversion Development Facility (PCDF). At PCDF, co-conversion process (Pu/Pu+U=0.5) has been adopted from the standpoint of non-proliferation policy. The process named "Microwave Heating Denitration Process" has been developed by PNC, which has many advantages, for example, simplicity of process and little liquid waste.

Pu/Pu+U ratio in MOX powder needs to be determined quickly and precisely to take information about the process inventory of plutonium and uranium, and to make sure of powder uniformity. The X-ray fluorescence analysis is one of the most excellent analysis for the determination because MOX powder can be analyzed without dissolving it. Therefore, Pu/Pu+U ratio in MOX powder is analyzed by using this method at PCDF.^{1),2)}

The equipment used in the analysis is an energy-dispersive X-ray analysis system, made by Kevex Corporation. This system consists of 3 kW X-ray tube in combination with secondary targets, a Si(Li) detector (energy resolution of 165 eV FWHM at 5.9 keV), and a X-ray spectrometer.

MOX powder emits a lot of X-rays from the daughters of plutonium by itself, which cause the saturation of the detector. Furthermore, a few differences of the particle shape of powder affect X-ray intensity. Therefore, MOX powder is mixed and milled with cellulose powder in an agate mortar for dilution and homogenization, and is filled in an aluminium ring. Then, a tablet for measurement is made by pressing this ring.

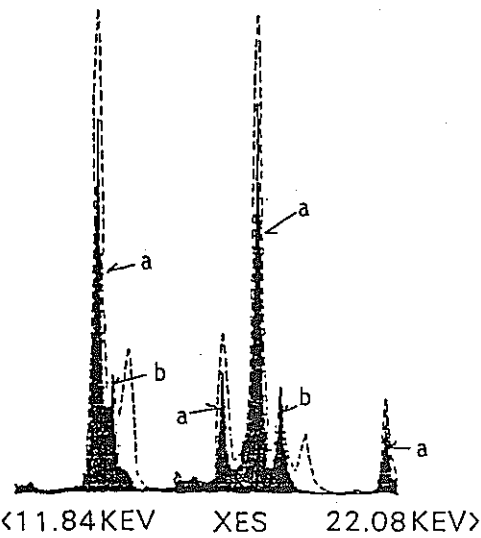


Fig.1 Measured spectra (dotted line) and self-radiation spectra of MOX powder (Pu/U=1/1)
 a U X-rays b Np X-rays

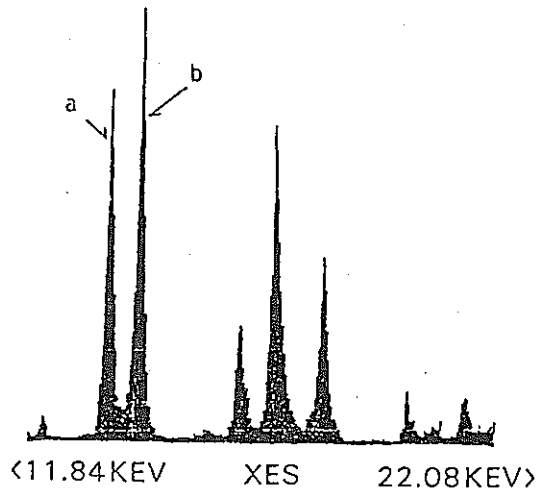


Fig.2 X-ray fluorescence spectra of MOX powder
 a U L α b Pu L α

The X-ray spectra obtained from MOX powder are shown in Fig.1 and Fig.2. The directly measured spectra contain a lot of interfering X-rays from the self-radiation. The X-ray fluorescence spectra shown in Fig.2 are obtained by subtracting the self-radiation spectra from the measured X-ray spectra.

Pu L α and U L α lines are chosen for this analysis, and Pu/Pu+U ratio is determined by putting the measured Pu L α /Pu L α +U L α intensity ratio on the calibration graph. Repetition of the measurement is two times. The time required for the analysis is about 45 minutes.

The calibration graph (see Fig.3) was drawn by the measurements of five various samples. The samples were prepared by mixing MOX powder with UO₂ powder, whose Pu content and U content have been respectively determined by chemical analysis.

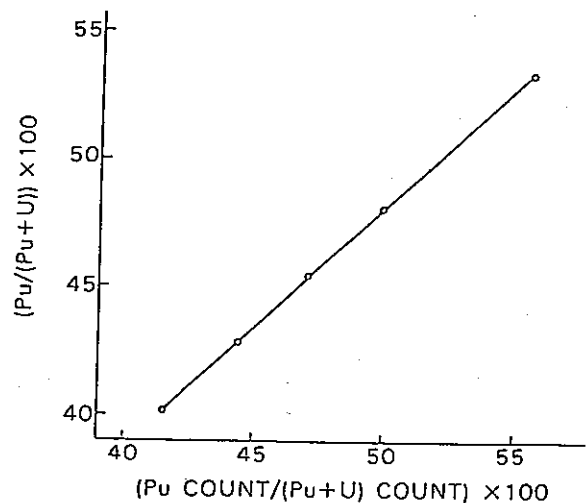


Fig.3 Calibration graph

Table 1 Results of measurements on MOX powder by
(a) X-ray analysis and (b) chemical analysis

Sample No.	Pu/Pu+U ratio	Pu content/wt%	U content/wt%
1	(a) 44.0 (+0.7)*	(a) 38.1 (+0.8)	(a) 48.5 (-0.4)
	(b) 43.7	(b) 37.8	(b) 48.7
2	(a) 48.9 (+0.6)	(a) 42.6 (+0.7)	(a) 44.7 (-0.2)
	(b) 48.6	(b) 42.3	(b) 44.8
3	(a) 46.7 (-0.2)	(a) 40.4 (-0.5)	(a) 46.2 (+0.2)
	(b) 46.8	(b) 40.6	(b) 46.1

*values in parentheses are deviation %

$$\text{deviation \%} = \frac{\text{X-ray value} - \text{chem. value}}{\text{chem. value}} \times 100$$

The results of Pu/Pu+U ratio were obtained from 20 samples. The deviation of X-ray analysis from chemical analysis was $0.2 \% \pm 0.7 \% (1\sigma)$. The typical results are shown in Table 1.

The Pu content and U content was evaluated by the analytical values of Pu/Pu+U ratio from X-ray analysis, O/M ratio, and impurity content in MOX powder. The results of the content were also obtained from 20 samples. The deviation from chemical analysis was $0.4 \% \pm 0.7\% (1\sigma)$ for Pu content, and $0.4 \% \pm 0.8 \% (1\sigma)$ for U content. The typical results are shown in Table 1.

The determination of the Pu/Pu+U ratio in MOX powder by the energy-dispersive X-ray fluorescence analysis is the quick and precise method. Therefore, the method is suitable for process control.

- 1) P.Diels, R.Lecocq "Determination of the Pu/Pu+U ratio in FBR fuel pellets by X-ray fluorescence analysis" J. Nucl. Mater. 106 (1982) 115
- 2) M.C.Lambert, M.W.Goheen, M.W.Urie, N.Wynhoff "Close-coupled X-ray analysis of mixed oxide fuels" Analytical Chemistry in Nuclear Fuel Reprocessing (1978) 322

V 考察（国際的分析技術の動向と動燃事業団における分析技術）

第Ⅲ章で主要な発表項目のアブストラクトの訳をそのまま掲載したがこの章では、これを基に最近の国際的な分析技術の現状及び技術開発動向を考察し、更にこれらと動燃事業団における分析技術との比較検討を、発表分類ごとに行った。

1 新開発分析技術

- ① 高レベル廃液の組成分析をベルギのS.C.K./C.E.N.では原子吸光、発光分光、湿式分析及び同位体希釈質量分析の各手法で分析をかなり時間と労力をかけて行っている。動燃では日常分析として発光分光分析及び γ 、 α -線スペクトル分析により実施している。
- ② レーザを利用した新しい分析手法が最近多くなってきているが、仏のCEA-FARではレーザー励起U蛍光分析及びランタニド蛍光分析をオフライン分析として、オフガスの中のヨウ素分析をインライン分析で行っている。動燃ではガス中のHF分析にレーザーを利用している。また、現在F-リサイクル試験施設用にレーザー励起蛍光と吸光度を組合わせた方法として微量U、Puインライン分析手法の開発を行っている。また、その他再処理工場においてもレーザーの適用に着手している。この他レーザーを利用した表面分析、質量分析、不純物分析（レーザー誘導共鳴電離法、レーザー励起光音響スペクトル法）等がある。
- ③ ICP-Mass（ICP発光分光と四重極型質量分析）装置は英国VG社で最近開発され、1984年に商業ベースとなった最も新しい装置である。
この装置は通常のICP装置よりも更に分析感度が良く0.01 ppbから数ppbでほとんどの元素が分析できる。更に試料マトリックスの分析への妨害がほとんどなく、同位体分析も可能であることから、今後原子力施設で大いに利用価値がでてくるものと思われる。英国、AEREで実際に適用し、良い結果を得た報告があった。
- ④ ウラン、プルトニウムの同位体組成分析においてイオン交換樹脂に吸着したウラン、プルトニウムを直接フィラメント上にローディングし測定する方法は、測定試料量が1~2 ng量であり、試料輸送を単純化できることから、保障措置上有用な技術として開発されてきた。西独の質量分析計の製造メーカーFinnigan MAT社がこの技術の適用例及び有用性を発表した。動燃も再処理工場においてこの技術開発を行っている。
- ⑤ 英国Dounreay Nuclear Power Development Establishment UKAEAでは最近光ファイバを用いたインラインPu分析として、第1抽出サイクルのラフィネイト側抽出残液中のPu量測定光吸光度法を開発した。これにはマイコン制御により自動化がなされている。同様な分析システムを動燃でもF-サイクル試験施設用の目的で技術開発を行っている。
- ⑥ 燃料溶解液中のランタニド及びアクチニド元素の各元素液体クロマトグラフ装置を用いて分

離し、 ^{139}La を指標にして燃焼度測定する報告が、カナダ Atomic Energy of Canada Limited から報告された。従来法の同位体希釈質量分析法による燃焼度測定は測定精度が良く採用されてきたが、試料の前処理、分離及び質量分析と非常に分析作業時間が長い。上記方法では分析時間が従来法の 1/10 程度であり、しかも測定精度が 1% と報告しているため、燃焼度測定の精度は、採用する ^{139}La の核分裂収率の誤差によると言ってもよい。動燃においては同様に同位体希釈質量分析によって燃焼度を求めていたが、大洗工学センタではイオンマイクロアナライザを用いて効率良く燃焼度を求める方法を確立している。

- ⑦ K-吸収端 U, Pu 濃度測定装置を用いて再処理インプット、アウトプット計量管理分析を簡略化する提案が西独 KfK から報告された。この装置は K-吸収端手法ばかりでなく、蛍光 X 線手法及びパッシブアー線スペクトル法も組合わせたハイブリッド型装置となっていて、多目的な、効率的な装置である。動燃においては、F-リサイクル試験施設用に K-吸収端装置のホット試験を実施している。再処理工場においては保障措置分析用として、RI 線源を用いた K-吸収端装置の実証試験が行なわれ現在定常査察に使用されている。またプルトニウムのパッシブアー線による同位体組成分析も開発されている。

2 ウラン、プルトニウム分析

- ① FBR 再処理工程溶液中の重金属濃度推定を密度測定によって求め評価した結果を、UKAEA 英国で行った。測定器はセル内遠隔操作型の ANTON PAAR デジタル密度計を用い、精度は $\pm 1.5 \text{ g/l}$ であるとしている。この報告では工程液密度を高精度で測定し、酸、溶媒等の変動要因を精度よく補正して、プラント制御のためのアルゴリズム簡略化しようとしている。

この簡略化されたアルゴリズムを用いて、実際の再処理キャンペーンに実証した。

- ② 再処理工程試料溶液中の超ウラン元素を光ファイバを用いて検出する吸光光度法分析を PuO_2^{2+} , NpO_2^+ , Am^{3+} 分析に適用した報告を IRDI/DERDCA で行った。検出限界は 1 mg/l である。

動燃再処理工場及び C P F ではセル内 Pu 分析に、光ファイバを利用し遠隔操作分析を同様に行っている。更に F-リサイクル施設用に、インライン分析手法として光ファイバを利用した吸光度測定法を開発している。

- ③ 米国 Iowa State 大学で溶解液中の U, Pu 濃度分析及び同位体分析を、希釈以外に前処理を必要としない ICP 発光分光法で分析する手法を開発している。この中で、ウランマトリックス中の 0.1% 以下の Pu 分析、高品質スペクトルライブラリの作成、コンピュータ管理等の開発を行った。最近 ICP 装置を利用した放射性物質及び不純物分析がさかんに行なわれている。

動燃では DCP, ICP 発光分光分析装置をセル内、グローブボックス内で使用する遠隔型を開発し、分析を行っている。

- ④ 西独、KfK から波長分散型蛍光 X 線分析装置での溶液中の U, Pu 分析について、その試料セル部を中心に、種々の形式の評価を行った。動燃においては再処理工場において溶液中の U,

Pu 分析を日常分析として行っている。

- ⑤ パルス化されたエキシマダイレーザーを照射源として、溶液中の微量ウラン濃度を蛍光スペクトル、蛍光崩壊曲線等を利用してウランを分析する手法が、西独 KfK から報告された。検出下限は 10 ppb 程度まで測定できる。同様の報告が仏国 IRDI/DERDCA から、時間分解蛍光分光法として報告されている。これらの手法により蛍光分光分析に影響のある有機物の蛍光等の妨害をなくしている。

動燃では再処理工場においてオフライン分析として微量のウラン分析を行うため蛍光法の開発を行っている。F-リサイクル試験施設用には、インライン分析手法として同様な手法の技術開発を行っている。

3 自動分析

- ① 化学分析法のための試料前処理を自動化する手法として、イオン交換分離処理を自動化する報告が西独、KfK からなされた。この自動化の処理はすべてマイクロコンピュータにより処理され、液体の流れは光センサ信号により調整されている。西独、WAK では、インプット溶液中の U, Pu 分析に同位体希釈質量分析法が用いられているが、この U, Pu 及び FP フラクション分離前処理を自動化した報告を行った。これは 100% TBP が入ったキャピラリーカラムを使用して、液-液分配クロマトグラフを利用した自動化技術である。

動燃においては、このような前処理操作の自動化は再処理工場計量分析ラインで進められている。(試料の自動重量サンプリング希釈装置、自動レジニビード前処理装置、自動イオン交換装置等) その他プルトニウム燃料第 3 開発室でも積極的に取入れられる予定である。

- ② 分析の自動化では、米国 LANL がマイクログラム量のウランの定量に、自動分析装置を開発した。これは U(VI)-アルセナゾ酢体をピリジン-2, 6-ジカルボン酸の比色終点を用いて滴定するものである。ウラン 20~300 μg が約 5 分間で 1% の相対誤差をもって分析される。この装置は、試薬の添加、滴定、試料セルの洗浄、データ処理等すべて自動的に行う。

ほぼ同様な自動化装置が仏国 COGEMA で適用されている。これは鉛セル内に設置されていて、内部スタンダードとしてネオジウムを用いた Pu(VI) の自動比色分析装置である。試薬は容量法で注入され、全分析プロセスはマイクロコンピュータで運転される。同じ仏国の CEA では、(U, Pu) O₂ 燃料ペレット中の Pu 完全自動化化学分析法として、電位差滴定及びビーカー洗浄、乾燥システムの自動化装置を使用している。操返し誤差及び偏差は 0.1% であるとしている。

動燃では再処理工場において、再処理 Pu 製品分析に自動滴定装置を開発している。これは AgO-Fe(II)-Ch(VI) 法に基づいており、サンプルチェンジャ、洗浄、試薬添加及び滴定の自動化等が完全に行われている。この装置により 5~20 mg Pu を滴定し、精度は 0.2% 以上で 8 試料の連続測定で約 3 時間を要する。また、同工場では定電位クーロメトリーによる全自動プ

ルトニウム分析装置、ウラン自動滴定装置等自動機器が開発された定常分析に使用されている。その他プルトニウム燃料第3開発室においても多くの分析自動化システムが導入される予定である。

4 インライン及び非破壊分析

- ① インライン分析に係わる技術開発は、分析操作の合理化、省力化及び廃棄物発生量の低減化等の直接的な効果を目的とする他に、工程分析のインライン化により、その実時間データを利用した施設、工程運転の効率化、自動化等へと大きな効果が期待される。

このような理由から各国とも工程分析のインライン化に向けて、数多くの技術開発を行っている。

英国ドンレイのUKAEAでは電極電位の過渡的走査法（ボルタンメトリー）により、再処理工程中の重金属、濃度を求める手法を検討している。

この方法によりプロダクト工程（5～20 g/l）及びラフィネイトレベル（< 0.01 g/l）のインライン分析に適用しようとしている。動燃では技術部・ATDでフロークロメトリーにより、高速炉燃料リサイクル試験施設のU、Pu分離工程中の原子価濃度をインライン測定する技術開発を行なっている。

英国ハウェルのAEREではK-吸収端デンストメータを、再処理施設に新たに設置される溶解槽における保障措置分析の一環としてインライン分析システムとして設置し、検討分析を行っている。動燃ではF-リサイクル施設の溶解工程中のU、Pu分析を、同様にインライン分析する目的で、K-吸収端デンストメータのホットテストをCPFホットセル内で実施している。

米国GEでは2台のICPを用い核燃料製造施設におけるウラン回収工程中の不純物や低濃度ウラン分析を完全自動化されたバルブ切換等の操作により、インライン発光分光分析開発した。

米国GEはバーンウェル再処理プラントの計量管理計画の一環として、パルスカラム中のウラン量物質収支を蛍光X線法インライン分析と計算機による物質分布処理によって求める手法を検討した。

西独KfKではN₂-色素レーザを光源に用いた分光光度法と電導度測定との組み合わせによるインラインU、Pu原子価、酸濃度測定装置システムを開発し、Pu使用施設グローブボックス内で、インライン分析用手法として検討を行っている。

動燃、技術部ATDではF-リサイクル施設共除染後のU、Puインライン濃度測定システムとしての目的で同様な手法の技術開発を行っている。

西独、Fachbereich Anorganische Chemie und Kernchemieでは、再処理工程中のアクチノイド元素（Th, U, Np, Pu）をインライン測定するK-蛍光X線分析装置を用いた検討が行なわれている。

この装置では、励起源として ^{133}Ba が用いられている。

- ② 非破壊分析法開発では、西独、WAKにおいて溶解槽の上・下4ヶ所に中性子モニターを設置し、Puの蓄積のモニタして溶解プロセスのオンライン情報把握及び解け残りハルのモニターを行い、そのデータと工程との関係等を調べている。

ギリシャDomocritos原子力センターではウラン鉱石及びその処理試料中のウラン濃度を迅速に測定するため、中性子照射一遅発中性子測定及び蛍光X線分析手法を取り入れた装置システムの開発を行い試験検討を行った。

米国LANLではU、Pu混合酸化物中U/Pu比測定にGe-Li半導体検出器を用い、標準試料測定から求める手法が検討された。

5 環境中の放射物質分析，表面分析

- ① 原子力関連施設環境の水，土，植物，等中の微量放射性核種分析について，西独ボン大学では中性子放射化分析法によるヨウ素分析，同様な方法で仏国CENでは $\text{Np}-237$ 分析を行っている。動燃ではCPF工程スクラップ廃液中の $\text{I}-129$ 分析に中性子放射化分析法を適用した。西独，マイン大学ではレーザーによるイオン化質量分析による環境レベルのPu分析を行っている。

- ② 表面分析では，高レベル放射性廃液固化，処分に關係した試料の表面分析が主である。英国BNFLでは水浸出試験のガラス表面を走査型電子顕微鏡で分析している。

西独KFAでは二次イオン質量分析法により，模擬高レベル廃液を含有するシンロックの表面分析を行っている。

動燃ではCPFにおいてガラス固化体表面分析をEPMAを用いて分析している。Pu燃部品質管理課においてはEPMA及びSEMを用いてMOX燃料ペレット表面の分析を行っている。

6 品質管理及び標準試料

- ① 品質管理：商用再処理工場の品質管理に，分析における二つのタイプの分析が重要であり，その目的による分析データの品質に影響するパラメータの連続的な管理が品質レベルを改良するために重要であると，西独WAKでは考えられている。その分析の一つは工程管理分析であり，工程管理分析は，工程のある誤差巾をもった定常状態値との比較で管理運転されるため，精度よりも迅速性が重要となる。

他の分析は高精度分析であり，環境分析，安全管理及び製品の不純物分析である。WAKではこれらの管理のために，コンピュータ化された品質管理システムを開発した。

西独KfKではプューレックス工程溶媒の品質管理分析手法の検討を行っている。再処理工場での工程溶媒の品質管理分析としては簡単で，試料量が少なく，高感度で選択性のある方法が良いとしている。そのため前処理後さまざまな酸化合物を， NaHCO_3 及び Na_2CO_3 等に

形成させ、電導度を測定することにより有機リン酸、カルボキシル酸及びエノールが測定される。ニトロアルカンやアルキルナイトレートはポーラログラフにより測定する。

動燃では再処理工場で工程分析、計量管理分析及び特殊分析等に分けて、管理を行っている。工程溶媒の品質管理はKfKで行っているような劣化生成物分析手法は現在行っていない。DBP, MBPは赤外吸収、ガスクロ法及び電気泳動法で分析している。劣化生成物分析の確立を現在動燃で検討している。

- ② 標準試料：仏国 IRDI では原子力開発に化学及び物理化学分析による測定が安全のため重要な要素であるとしている。

そのためこれらの測定を保証するため分析法確立委員会 (CETAMA) が標準試料を生産し、保証している。日本においては核物質の標準試料に当たるものが現在では生産、保証されておらず、米国、仏国等からの輸入にたよっているのが現状である。

7 不純物分析及び劣化溶媒生成物分析

- ① 不純物分析：ウラン、プルトニウム中の不純物元素測定に、英国 DNPDE (ドーンレイ工場) では ICP 発光分光法を使用している。この ICP 発光分光法は他の多くの施設においても、多元素同時分析のために、グローブボックス内あるいは鉛、コンクリートセル内において実施されている。動燃においては技術部 ATD が CPF セル内に DCP 発光分光装置を設置し、光ファイバにより光信号をセル外に取出し、分析を行っている。プルトニウム燃料部品品質管理課、再処理工場分析課ではグローブボックス内に ICP 等の装置を設置し、分析を行っている。
- ② 劣化溶媒生成物分析：西独 KfK では TBP 劣化生成物測定として、HDBP, H₂MBP, リン酸測定にガスクロマトグラフ法及びイオンクロマト法を適用している。これらの方法は硝酸、U, Pu 及び F・P の存在により、上記手法を単純に適用されるのではなく、特別な試料の前処理が必要である。主に HDBP はガスクロマト法により、MBP, H₃PO₄ はアルカリ洗浄 (0.008 mol Na₂CO₃) 水相から、ベルジルアミンで酸を抽出又はウランを過酸化水素沈殿で除いて、イオンクロマト法により分析している。

台港の INER では DBP, MBP 分析にイオンクロマト法を適用している。これは NaOH に逆抽出する方法として CCl₄ を希釈剤として使い、分離後イオンクロマトグラフ法で DBP, MBP を分析する。検出限界は各々 0.19 ppm, 0.14 ppm であるとしている。

仏国 コジュマ再処理工場では工程溶媒中の TBP 及び DBP の分析法として液体クロマトグラフ法の検討を行った。溶媒の化学的、放射線劣化の度合も定量評価でき、インライン自動分析も可能であるとしている。

動燃においては再処理工場分析所において、赤外分光光度法により TBP 及び DBP の分析を行っている。検出感度は数 10 ppm である。技術部分析技術開発室においてはガスクロマト法及び電気泳動法により DBP, MBP を分析する方法を検討している。特に電気泳動法では複雑

な前処理工程を必要とせず直接試料溶媒を注入し分析できる大きな利点を持っている。検出感度は数 ppm まで可能である。

以上主な項目に対し、外国—動燃の技術的な相違について記したが、まとめとしてこの会議で発表された項目、内容を基に、動燃事業団の現状分析技術との比較表を表 4 に示す。この比較表が示すように、発表された項目のほとんどは動燃事業団も日常分析に用いているか、あるいはその技術開発を行なっているものと言える。しかしレーザー励起光源を用いた新しい分析技術、ICP-Mass 装置による微量成分元素分析等のように今後動燃事業団においても開発していかなければならない手法も少なくない。

全般的には開催国である西独における着実な分析手法、装置の開発に評価すべきものが多かった。

以上概略の比較検討ではあるが、今後現状分析技術の改良及び将来施設の施設運転の効率化に大きく関与するインライン分析等の技術開発には、常に新たな技術による改善が必要であり、今回のような機会を利用し各国のすぐれた技術の交流、導入及び技術水準の把握等実施してゆかねばならない。

表 動燃事業団と海外との分析技術の比較

技 術 項 目	カールスルーエ国際会議状況	動 燃 の 現 状 技 術	備 考
1. 新開発分析技術	① HAWの分析	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 原子吸光, 発光分光, 湿式分析, 放射能分析及び同位体希釈質量分析による分析 (S.C.K/C.E.N.ベルギー) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 放射能分析, 発光分光分析, 吸光々度法 (技・ATD, 再・分析課)
	② レーザ利用分析技術	<ul style="list-style-type: none"> ◦ レーザ励起U, ランタニド元素等蛍光分析, オフガス中のヨウ素分析 (インライン分析) (CEA-FAR, フランス) ◦ レーザ電離質量分析 (AWRE Aldermaston, イギリス) ◦ レーザ励起共鳴電離質量分析 (O.R.N.L., アメリカ) ◦ 半導体赤外レーザー分光分析 (B.A.R.C., インド) ◦ レーザ励起光音響分光光度分析 (KfK, 西ドイツ) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 紫外線励起蛍光U分析装置 (再・分析課) ◦ レーザ励起インライン微量U分析 (技・ATD) ◦ レーザー光源を利用した吸光々度法 (再・分析課) ◦ 半導体レーザー赤外法による HF分析 (ウラン濃縮)
	③ ICP-Mass	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 核物質取扱施設内での適用例報告 (AERE, 英国) ◦ 装置製造メーカーからの報告 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 高レベル廃棄物処分関係試料の極微量元素分析に適用する計画 (技・ATD)

技 術 項 目	カールスルーエ国際会議状況	動 燃 の 現 状 技 術	備 考	
	④レジンビード法による微量U, Pu同位体質量分析	◦表面電離型質量分析装置製造メーカーから手法の適用例及び有用性を発表	◦改良保障措置技術として再処理工場がIAEAとの共同研究で技術開発を行っている。	1~2ng/ サンプル
	⑤光ファイバー利用インライン吸光度分析	◦第1抽出サイクルラフィネイト側抽残液中の微量Pu測定法を開発 (UKAEA, 英国)	◦F-リサイクル試験施設のために, U蛍光インライン手法も組合わせたシステムをR&D中 (技・ATD)	
	⑥燃焼度測定	◦溶解液中のランタニド, アクチニド元素の各元素を高速液体クロマトグラフ装置で分離定量し, ¹³⁹ Laを指標に燃焼度測定, 従来法の1/10処理時間。 (AECL, カナダ)	◦イオンマイクロアナライザー装置を使用し, ¹⁴⁵ Ndを指標に燃焼度を測定, 従来法の1/10処理時間。 (大洗工学センター, AES)	
	⑦K-吸収端法U, Pu濃度分析装置	◦計量管理オフライン分析用装置 (KfK, 西独) ◦インラインU, Pu分析装置に適用 (AERE, 英国)	◦F-リサイクル施設用インライン分析装置のホット試験 (技・ATD) ◦保障措置用オフライン分析装置の実証試験 (再処理分析課)	
2. ウラン, プルトニウム分析	①密度測定によるU, Pu濃度測定	◦工程流溶液をデジタル密度計により高精度測定し, U, Pu濃度を求め, 工程制御のアルゴリズムを簡略化 (UKAEA, 英国)	◦振動型密度計による密度分析を行ない硝酸プルトニウム等の容量計算に使用している。 (再処理工場)	

技 術 項 目	カールスルーエ国際会議状況	動 燃 の 現 状 技 術	備 考	
	②光ファイバーを利用した吸光光度法によるPu分析	<ul style="list-style-type: none"> ◦ PuO_2^{2+}, NpO_2^+, Am^{3+} 等吸光光度の大きいものを対象に分析している。 検出限界 $1\text{mg}/\ell$ (IPDI/DERDCA, 仏国) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ セル内吸光光度法によるPu分析を光ファイバーを利用し実用化している。(技・ATD) ◦ 吸光々度法および蛍光法等に適用している。(再処理分析課) 	
	③発光分光法によるU, Pu分析	<ul style="list-style-type: none"> ◦ ICP発光分光法によるU, Pu濃度同位体組成分析を開発している。(Iowa 州立大学, 米国) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ セル内設置のDCP発光分光法により, U, Pu濃度分析を開発中(技・ATD) 	
	④蛍光X線分析	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 波長分散型蛍光X線装置によるU, Pu分析, 特に高放射性試料溶液を対象(KfK, 西独) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ U, Pu製品分析にエネルギー分散型蛍光X線装置使用。高放射性試料には使用していない。(再処理工場, Pu燃) 	
	⑤原子蛍光法による溶液中の微量U分析	<ul style="list-style-type: none"> ◦ パルス化されたエキシマレーザー励起による微量U分析 (KfK, 西独) (IRDI/DERDCA, 仏国) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ キセノン光源励起による微量Uオフライン分析 (再処理工場) ◦ ヤグーレーザー励起によるインライン微量U分析 R&D (技・ATD) 	
3. 自動分析	①自動前処理技術	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 化学分析法のための前処理としてイオン交換分離操作の自動化 (KfK, 西独) ◦ 同位体希釈質量分析のための前処理として, 100%TBPの入ったキャピラリーカラムによるU, Pu, FPの自動分離 (WAK, 西独) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Pu燃第3開発室自動前処理装置 ◦ 自動重量サンプリング希釈装置 (再処理分析課) ◦ 自動レジソビード前処理装置 (") ◦ 自動イオン交換分離装置 (") ◦ 自動試料塗布装置 (") 	

技 術 項 目		カールスルーエ国際会議状況	動 燃 の 現 状 技 術	備 考
4. インライン及び 非破壊分析	②分析の自動化	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 比色終点滴定ウラン分析の完全自動分析装置開発 (LANL, 米国) ◦ 完全自動比色分析装置 ◦ 酸化環元電位差完全自動滴定装置 (COGEMA, 仏国) (CEA, 仏国) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ AgO-Fe(II)-Cr(VI)法滴定装置 (再処理分析課) ◦ 全自動定電位クーロメトリー装置 (Pu分析用) (再処理分析課) ◦ 自動ウラン滴定装置(デービスグレー法) (再処理分析課) ◦ Pu燃第3開発室自動分析装置 	
	①インライン分析	<ul style="list-style-type: none"> ◦ RI線源-K蛍光X線インライン分析 (FACK, 西ドイツ) ◦ インラインγ線スペクトロメトリー法によるリアルタイムU, Pu, Am測定 (LANL, 米国) ◦ 定電位電量測定法によるU, Pu濃度インライン分析 (DW Adaway, 英国) ◦ K-吸収端デンストメータによるU, Pu濃度インライン測定 (AERE, 英国) ◦ 非放射性フィード液の振動型Uチューブ密度計によるインライン測定 (DW Adaway, 英国) ◦ ICP発光分光装置によるインライン不純物, 低濃度U分析 (GE, 米国) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ RI線源-K蛍光インライン分析装置のモックアップ試験 (再処理工場, 分析課) ◦ インライン全γ, γ線スペクトロメトリー (再処理工場, 技術部ATD) ◦ フロークーロメトリー法によるU, Pu原子価濃度インライン分析装置システム試作評価試験 (技術部ATD) ◦ F-リサイクル施設溶解工程インラインU, Pu分析を目的に, 現在CPFでホット試験実施中 (技術部ATD) 再処理分析課ではオフラインで実施 ◦ オフライン発光分光分析 (技・ATD, 再・分析課) 	

技 術 項 目	カールスルーエ国際会議状況	動 燃 の 現 状 技 術	備 考
	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 蛍光X線インライン分析 — データ処理による実時間パルスカラム中U量解析 (GE, 米国) ◦ レーザー光源—吸光分析—電導度測定法によるインラインU, Pu原子価濃度, 酸濃度測定 (KfK, 西独) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ S62年からのPu確性パルスカラム試験にK—吸収端デンストメータをインラインU, Pu濃度測定装置として使用し, 同様な実時間ホールドアップ研究を予定 (技・ATD) ◦ インライン吸光度, 電導度, 密度, pH等のデータからU, Pu濃度を求めるシステムの開発。'86 U, Pu基礎試験 (技・ATD) 	
	②非破壊分析	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 再処理プラントの溶解槽での中性子計測。Pu蓄積, ハルのモニタ (WAK, 西独) ◦ アクティブ中性子—遅発中性子計測法によるウラン分析 (Democritos原子力センタ, ギリシャ) ◦ γ線スペクトロメトリー法によるU/Pu比測定 (LANL, 米国) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ アクティブ中性子法によるハルモニターの開発, '85設計研究 (技・ATD) ◦ 同 上 ◦ γ線スペクトロメトリー法によるPu同位体組成分析 (再・分析課)
5. 環境中の微量放射性核種分析及び表面分析	①環境中の微量放射性核種分析	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 中性子放射化法による環境試料中のヨウ素分析 (Uni. Bonn, 西独) ◦ 中性子放射化法による環境試料中のNp-237分析 (CEN Saclay, 西独) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ スクラブ廃液中のヨウ素分析に放射化分析法を適用 (技・ATD) ◦ 中性子放射化法による環境試料中のヨウ素分析 (安, 環境安全課)

技 術 項 目	カールスルーエ国際会議状況	動 燃 の 現 状 技 術	備 考
6. 品質管理及び標準試料		<ul style="list-style-type: none"> ◦ レーザ共鳴イオン化質量分析法による微量Pu分析 (Uni. Maing, 西独) 	
	②表面分析	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 走査型電子顕微鏡による水浸析ガラス表面分析 (BNFL, 英国) ◦ 二次イオン質量分析法による模擬 HAW 含有シンロック表面分析 (KFA, 西独) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ EPMAによるガラス固化表面分析 (技・CRR) ◦ EPMA, SEMによるMOX燃料ペレット表面分析 (Pu, 品質管理課)
	①品質管理	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 再処理工場での品質管理に工程分析, 高精度分析に分け, コンピュータ管理による精度の維持, 向上を図っている。 (WAK, 西独) ◦ 工程溶媒の品質管理分析に酸化合物の電導度, ポーラログラフ等の利用 (KfK, 西独) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 工程品質管理のための分析誤差, データ管理 (再処理工場, Pu第2開発室) ◦ 劣化生成物のDBP, MBP分析に電気泳動法, ガスクロマトグラフ法の赤外吸収法を適用 (技・ATD, 再・分析課)
	②標準試料	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 原子力分野における標準物質の製造と保証 (仏国, IRDI) ◦ α-スペクトル分析用U-235標準物質の製造と規格化 (ベルギー, CEC) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 日本においては核物質の同位体組成, 濃度標準試料は作製していない。

技 術 項 目	カールスルーエ国際会議状況	動 燃 の 現 状 技 術	備 考
7. 不純物分析及び劣化溶媒生成物分析	①不純物分析	<ul style="list-style-type: none"> ◦ ICP発光分光法による, U, Pu中の不純物 (DNPDE, 英国, その他) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ DCP発光分光法 (光ファイバー利用セル内) (技・ATD) ◦ DCアーク発光分光法 (グローブボックス内) (Pu燃・品質管理課, 転・運転課) ◦ ICP発光分光法 (グローブボックス内) (再・分析課)
	②劣化溶媒生成物分析	<ul style="list-style-type: none"> ◦ ガスクロマトグラフ法によるDBP及びイオンクロマト法によるMBP, H₃PO₄分析 (KfK, 西独) ◦ イオンクロマト法によるDBP, MBP分析 (INER, 台港) ◦ 液体クロマトグラフ法によるTBP, DBPの自動インライン分析 (コジュマ再処理工場, 仏国) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 赤外分光光度法によるTBP, DBP分析 (再・分析課) ◦ ガスクロマトグラフ法によるDBP, MBP分析 (技・ATD) ◦ 電気泳動法によるDBP, MBP分析 (技・ATD)

VI 結 言

核燃料サイクル技術の中で、各プロジェクトにおけるプロセス技術の確立は、従来よりその重要性が認識されている。また一方今後の施設の実証化実用化への技術の確立にとって、その安全性、効率性、信頼性及び経済性の面から、特に計測技術の改革が必要とされてきている。

その現状として、今回、今までに例のないような、原子力分野における分析技術の国際会議が開催されたものと思われる。

この会議でも代表されたように、これからの分析技術開発の指向は、工程分析のインライン化によりまた新たな分析項目への対応及び従来技術の改良等による分析精度向上にある。特にインライン分析に係わる技術開発としては、レーザ及び光ファイバーなどの最新技術を取入れたシステム開発が取組まれている。しかし、再処理工程分析のインライン化に代表されるように、そのシステムの確立には多くの困難な課題が残されている。

例えば高放射性雰囲気下での設置による構成機器、部品の耐放射線性、セル内設置による遠隔保守性、機器、センサー類の校正方法及び測定自動化等である。これらの課題はどれをとっても困難な問題で、解決しなければならないものであり、また工程分析手法として確立するためにはその信頼性を十分に確保しなければならない。

そのため今後共、インライン等分析手法のフィージビリティスタディから基礎試験、ホット試験、実規模試験を着実に実施し、その信頼性を実証しなければならない。この様なことから本会議のような国際的な分析技術の現状及び分析技術開発状況の情報交換は非常に重要であるとともに極めて有益であったと認識する。今後も同様な会議の開催と関係者間の情報交換が続くことを期待したい。

VII 謝 辞

今回このような国際会議において発表、情報交換の機会を与えていただいた本会議委員でもあられる渡辺氏及び本社核燃部、再処理部、発表について助言、協力をいただいた東海事業所再処理工場工務部、技術部、プルトニウム燃料部及び転換技術開発部の関係者に深く感謝の意を表します。

VIII 入手参考文献リスト

1. Karlsruhe International Conference on Analytical Chemistry in Nuclear Technology Abstracts, KfK June 3-6 1985, 英語
2. Karlsruhe International Conference on Analytical Chemistry in Nuclear Technology Program, KfK June 3-6 1985, 英語
3. Ein Lichtleiter-Laser-Photometer für In-line-Messungen im Purex-Prozeß, J. Römer その他, Institut für Heiße Chemie, KfK, KfK 3844 November 1984, 独語
4. Erprobung des Lichtleiter-Laser-Photometers an Proben der Plutonium-Anlage PUTE, P. Groll その他, Institut für Heiße Chemie, KfK, KfK 3843 November 1984, 独語
5. α -Monitor (Trommelmeßzelle) In-line Gerät zur Kontinuierlichen Messung von α -Aktivität, P. Groll, その他, Institut für Heiße Chemie, KfK, KfK 3231 März 1982, 独語
6. Experience Gained from the Operation of Two α -Monitors in "PUTE", P. Groll, その他, Institut für Heiße Chemie, KfK, KfK 3533, April 1983, 英語
7. Test of the α -Monitor OLAM (On Line Alpha Monitor), P. Goll, その他, Institut für Heiße Chemie, KfK, KfK 3471, Januar 1983,
8. Development of a K-edge densitometer for the on-line measurement of U and Pu in the DNPE reprocessing plant, B.L. Taylor, その他, Instrumentation & Applied Physics Division, AERE Harwell, AERE-R-1151, January 1985, 英語
9. An Advanced Nondestructive Assay System for Reliable and Timely Nuclear Materials Accountancy in Reprocessing, H. Ottmar, Institut für Angewandte Kernphysik, KfK, ESARDA BULLETIN No.4, April 1983, 英語
10. Characterisation of The High Level Wastes of The Eurochemic Plant Prior to Solidification, P. De Regge, その他, Stadiacentrum voor Kernenergie, S.C.K./C.E.N., MOL Nuclear Chemistry 85/42/04210/PDR/1dj/20, May, 1985, 英語
11. Experience Gained from Modifications of Standard U, Pu Solution Analysis by Wavelength Dispersive X-Ray Spectrometry, D. Ertel, その他, Institut für Heiße Chemie, KfK, 独語

12. WAK-Betrieb und Entwicklung Betriebserfahrungen mit der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe, Von W. Schüller, Eggenstein-Leopoldshafen, Jahrgang XXIX, Nr.8-9, Aug./Sept. 1984,
13. Low Level Environmental Gamma-Ray Spectrometry at EML Colin G. Sanderson, U.S. Department of Energy, New York, 英語
14. Experiments for EDTA Determination in Medium Level Waste (MLW) Solutions, W. König, その他, Institut für Radiochemie, 独語
15. New Determination Method of Radon-220 in Mineral Springs by Extraction-Liquid Scintillation Counter, Yukio Murakami, Tokyo Metropolitan University, Chemistry Letters, 1979, 英語
16. Determination of Deuterium Concentration in PUREX Process Solutions H. Feuerstein, Hauptabteilung Ingenieurtechnik, KfK, 英語
17. Monitoring Krypton-85 in Off Gas System of Nuclear Power Plant by An Improved Gas Proportional Counter, 英語
Jiunn-Guang Lo, National Tsing Hua University, Taiwan
18. Isotopic Correlations in Pu-Recycling LWR Fuel, P. De Regge, SCK/CEN, May 1978, 英語
19. Review of Chemical Separation Techniques Applicable to Alpha Spectrometric Measurements, P. De Regge, SCN/CEN, MoL, 英語
20. Axial Distribution of Tritium in Zircaloy-Clad Fuel Rods, J. Broothaents, その他, SCK/CEN, MoL, 英語
21. How to Simplify the Analytics for Input-Output Accountability Measurements in a Reprocessing Plant, H. Ottmar, H. Eberle, P. Matussek, I. Michel-Piper, Institut für Kernphysik, KfK, KfK 4012 Feb. 1986.