



酢酸セルロース化合物をコーティング剤 としたウラン・プルトニウム分析用標準 物質の開発

駿河谷直樹 佐藤 宗一 難 哲郎 檜山 敏明

東海事業所 再処理センター 施設管理部

Preparation of Reference Material for Uranium and
Plutonium Measurements Using Cellulose Compound as a Stabilizer

Naoki SURUGAYA Soichi SATO Tetsuro HINA Toshiaki HIYAMA

Technical Services Division, Tokai Reprocessing Center, Tokai Works

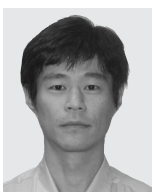
東海再処理施設では、使用済核燃料溶解液中のU及びPuの濃度を精確に求めるため、最も信頼性が高いとされている、同位体希釈質量分析法を適用している。本分析において、精確な分析値を得るためには、その基準となる標準物質の信頼性を確保することが不可欠である。これまで使用してきた標準物質は、試料に対して同位体組成が異なる ^{235}U と ^{239}Pu を含む硝酸塩の乾固物をガラス瓶の底に固着したものである。しかし、この乾固物は、物理的安定性に乏しく、時間の経過とともに試料の剥離が起こり、固着状態を保てる期間は6ヵ月程度であり、標準物質としての健全性を長期間担保することが困難であった。本研究では、標準物質の信頼性確保の観点から、安定性に乏しかった従来の標準試料の長期安定化を、セルロースの酢酸化合物を利用したコーティング手法により試みた。その結果、セルロース化合物が形成する被膜によって、U及びPuの標準物質を1年以上の長期間にわたり保護できることが分かった。

Isotope dilution mass spectrometry, considered the most reliable analytical technique for input accountancy measurements of uranium and plutonium in spent fuel reprocessing plants, requires a well-characterized uranium/plutonium spike. Solid spikes containing ^{235}U and ^{239}Pu have been successfully utilized in safeguards inspections and in accountability analysis. They contain relatively large amounts of uranium and plutonium isotopically different to the uranium and plutonium of the sample, and are usually in the dried nitrate form. However, it is difficult to maintain and guarantee the integrity of the spike over long periods as they are in the dried nitrate form that can flake off the glass ampoule surface. Organic coatings were investigated using cellulose acetate butyrate as a stabilizer. The cellulose acetate butyrate had good characteristics, maintaining a thin film for a long time.

キーワード

使用済核燃料，再処理，核物質管理，保障措置，ウラン，プルトニウム，同位体希釈質量分析法，標準物質，セルロース，コーティング

Spent Fuel, Reprocessing, Accountancy, Safeguards, Uranium, Plutonium, Isotope Dilution Mass Spectrometry, Reference Material, Cellulose, Coating



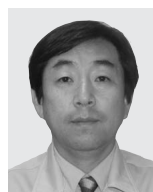
駿河谷直樹

分析第二課 計量分析チーム所属
副主任技術員
再処理施設の計量・保障措置分析に係る業務に従事
第1種放射線取扱主任者



佐藤 宗一

社内公募型研究推進室(兼務)分析第一課所属
副主任研究員
新再処理手法の研究開発に従事
第1種放射線取扱主任者



難 哲郎

分析第二課 計量分析チーム所属
チームリーダー
再処理施設の計量・保障措置分析に係る業務に従事



檜山 敏明

分析第二課 課長
再処理施設の計量・保障措置分析及びTVF・転換施設の分析業務の取りまとめに従事
工学博士
核燃料取扱主任者
第1種放射線取扱主任者

1. はじめに

使用済核燃料再処理施設におけるU及びPuの入量を確定するための分析（入量計量分析）は、核物質の計量管理と保障措置の観点から高い精度が求められる。このことから、入量計量分析には、現在最も信頼性が高いとされている同位体希釈質量分析法（IDMS；Isotope Dilution Mass Spectrometry）を適用している。これは、試料中に存在する目的元素を定量する場合に、同位体組成の異なる標準物質を添加し、試料と均一に混合した後、混合物中の目的元素を分離し、その同位体組成の変化を質量分析計により測定し、試料中の目的元素の濃度を算出する方法である。

IDMSによって正確な分析値を得るためには、その基準となるスパイク¹⁻³⁾と呼ばれる標準物質の信頼性を確保することが不可欠であり、これには極めて高度な調製技術と、標準物質としての認証値を付与するための技術が要求される。

東海再処理施設では、試料と同位体組成が異なる²³⁵Uと²³⁹Puの同位体の割合が多い固体のスパイクを入量計量分析に用いてIDMSを行っており、これまでに良好な結果を得ている。このスパイクは、LSDスパイク（Large Size Dried Spike）⁵⁾と呼ばれ、実試料とは異なる同位体組成の、U及びPuをmgオーダーで含んだ硝酸塩の乾固物を、ペニシリンバイアルの底に固着させた標準物質である。LSDスパイクの主な利点は、①試料を希釈しないで、スパイクの入ったペニシリンバイアルに直接サンプリングできるため、遠隔による操作を単純化することができる、②試料量が相対的に多いため、試料間で起きる相互汚染に対する影響が小さく、高い分析精度が確保できる、等が挙げられる。しかし、バイアルの底に固着したLSDスパイクの乾固物は、物理的安定性に乏しく、時間経過とともに試料の剥離が起こり、標準物質としての健全性を6ヵ月以上維持することは困難であった。

この問題を解決するため、標準物質の供給機関であるEC-JRC-IRMM^{*1)}（European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements）では、U及びPuと安定した錯体を形成する、THF（Tetrahydrofuran）を利用した有機物による安定化⁶⁻⁹⁾を試みてきた。

このタイプのLSDスパイクは、IRMM-1027及びIRMM-1029シリーズ⁷⁾を例に、標準物質として調製されてきた。しかしながら、THFコーティングの調製作業は煩雑で、かつ未分解のTHFが質量分析測定に影響する、といった改善すべき問題が残されていた。

本研究は、LSDスパイクを数年にわたり安定化できるよう、セルロース化合物のコーティング機能に着目し、前述の課題を解決するため、特に吸湿性が低いとされる酢酸酪酸セルロース（CAB；Cellulose Acetate Butyrate）¹⁰⁻¹²⁾を選択し、LSDスパイクの長期安定化のための研究を、EC-JRCのIRMMと共同で実施した。

本報告では、CABをコーティングしたLSDスパイクIRMM-1027fの調製、CABによる分析精度への影響、及び日常分析への適用性の試験結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 母液試料及びLSDスパイクの調製方法

標準物質のPu金属CETAMA MP2を、精確に秤量した後、3Lの石英フラスコ内で、濃硝酸とフッ化水素酸により加熱溶解し、約250mLの溶液とした。これに、あらかじめ硝酸により化学的に表面の不純物を除去（化学研磨）した後に、精確に秤量した標準物質のU金属EC-101及び93%濃縮U金属NBL CRM-116を添加し溶解した。濃硝酸及び蒸留水の添加により、Puが約0.8mgPu/g、Uが20mgU/gの濃度の硝酸溶液（5M）となるよう調製したものを、精確に秤量し、これを母液とした。

この母液をディスペンサー付きのテフロンボトルに移し、約2.5gの母液を10mLペニシリンバイアル約1,000ユニットへ分取し、Mettler社製AE-163電子天秤で精確に秤量した。

精確に分取・秤量した試料は、激しい蒸発による試料の飛散の防止を考慮し、ホットプレート上で表面温度を50～60℃に制御し、ゆるやかに数日間加熱することで乾固物とした。

LSDスパイクの調製フローを図1に示す。

表1に、U及びPuの標準物質の証明書に与えられたデータと、秤量値に基づいて計算した濃度及び同位体組成を、母液の度量衡学的データとして

*1 欧州委員会が組織する共同研究センター内の標準物質及び測定のための研究所

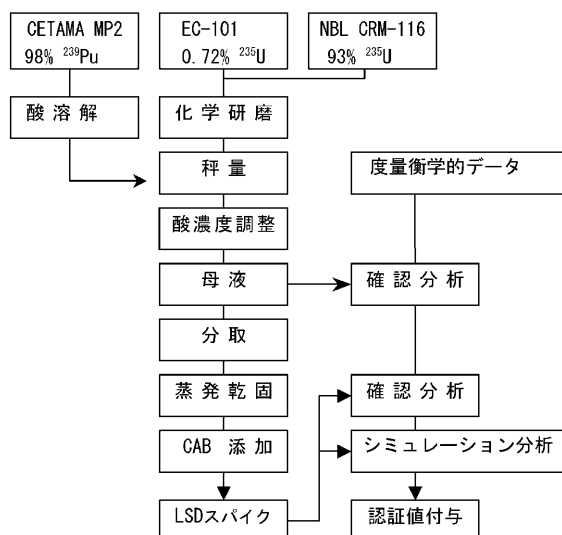


図1 CABをコーティングしたLSDスパイクの調製フロー

表1 LSD調製用母液に用いたデータと調製値

		値	$U^* (k=2)$	単位
金属U				
EC-101	質量	39.842	± 0.003	g
	純度	0.99985	± 0.00005	
NBL CRM-116	質量	10.264	± 0.001	g
	純度	0.99967	± 0.00006	
金属Pu				
CETAMA MP 2	質量	2.0768	± 0.0001	g
	純度	0.9996	± 0.0004	
母液の合計質量				
U 濃度		2535.8	± 0.1	g
Pu 濃度		19.756	± 0.002	mg/g
U-235 組成		0.81866	± 0.00034	mg/g
U-235 組成		19.4579	± 0.0039	wt%
Pu-239 組成**		97.75776	± 0.00098	wt%

* 包含係数を $k=2$ とした拡張不確かさ

** 測定日：2001年1月

示す。なお、UとPuの濃度に対する不確かさは、ISO/BIPM Guide to the Expression of Uncertainties in Measurements¹³⁻¹⁴⁾を参考に、標準物質の参照値に付されている不確かさや重量測定の不確かさの要因を合成した拡張不確かさ^{*2}（包含係数 $k=2$ 、95%信頼性区間）として示した。

秤量の際には、度量衡学的に精確かつSI単位系に対してトレーサビリティが確保できるよう以下

の点について考慮した。

- ① 秤量時における試料溶液の蒸発の抑制
- ② 2.5gの標準分銅による天秤の線形性誤差の補正
- ③ 秤量時の静電気の除去

また、試料の密度は電子天秤の校正に用いた標準分銅の密度と異なるため、空気中での浮力が異なる。これは、秤量値のわずかな誤差要因につながることから、天秤の測定値は、浮力を補正することにより度量衡学的な秤量値が得られる。天秤の校正用を使用される基準分銅は、 $8,000 \text{ kg/m}^3$ の密度を持つ。図2は、秤量物を測定する際の相対誤差を、異なる密度に応じて表したものである。この浮力補正は、以下の式に従う¹⁵⁾。

$$m_c = w \cdot (1 - \rho_A / \rho_c) / (1 - \rho_A / \rho_s) \quad \dots (1)$$

ここで、 m_c は補正した秤量値、 w は天秤の表示値、 ρ_A は空気の密度、 ρ_c は基準分銅の密度（ $8,000 \text{ kg/m}^3$ ）（ ρ_s は秤量物の密度である。また、空気の密度は、以下の式で計算した¹⁶⁾。

$$\rho_A = \frac{0.348444 \cdot p - (0.00252 \cdot t - 0.020582) \cdot h}{273.15 + t} \quad \dots (2)$$

ここで、 p は気圧（hPa）、 t は温度（℃）、 h は湿度（%）である。

2.2 コーティング剤の選定

硝酸塩の乾固物は容易に剥がれやすく、試料の長期保存や輸送時の衝撃に弱いため、物理的に安

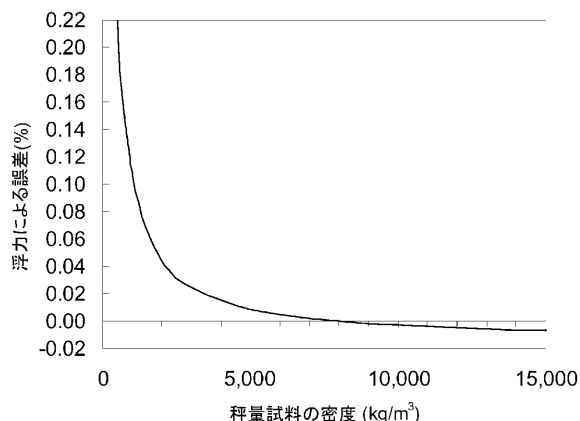


図2 秤量物の密度に応じた浮力による誤差

^{*2} 拡張不確かさ U とは、測定対象となる標本の総平均を m とした際、母平均 μ が包含係数 k に相当する確率（ $k=2$ の場合は、ほぼ95%の確立）で区間 $m \pm U$ に入っていることを意味する。

定化することが必要である。安定化の方法として、有機物を保護フィルムとして使用することが考えられる。

U/Puの乾固物の安定化剤としては、次の条件を満たす必要がある。1) 十分な機械的強度を有する、2) 安定化剤を溶液として添加するため、適切な溶媒に可溶である、3) ガラスとの接着性が良好である、4) 重量変化を伴わないよう吸湿性が低い、5) 長期にわたり化学的・物理的に安定である、6) 硝酸で分解が可能である。

これらの条件を満たす有機物の一つとして、セルロース(図3)系のエステル化合物^{17,18)}が挙げられる。セルロースは、グルコース分子で構成されたポリマーである。酢酸酪酸セルロース(CAB)はアセチル基(CH₃CO-)及びブチリル基(C₃H₇CO-)とセルロースの水酸基の水素が置換したエステルである。このエステルは、ケトン類などの有機溶媒に溶けやすく、薄膜の調製に適している。また、ブチリル基の置換の割合は、セルロース化合物の特性に影響を与え、特にブチリル基が17%の割合で置換したCABは、加水分解に対して非常に安定で吸湿性が低く、酸の添加によって容易に加水分解し、CO₂とH₂Oに分解する^{17,18)}。

本研究では、これらの特性を有するCABを選択し、LSDスパイクへの有機物コーティングの適用を試みた。

2.3 母液及びCAB-LSDスパイクの検定のための試験

2.1で選定したLSDスパイクの母液、及び2.2で選定したCABを含むLSDスパイク中に含まれるU及びPuの濃度が、調製時の秤量データと、認証標準物質のデータから計算した値に、有意差がないことを、分析によって確認することが必要である。また、CABがIDMS法に対して妨害しないことを確認するとともに、CAB-LSDスパイクが、実際

に再処理施設で実施している日常分析に使用できるかを、あらかじめ確認しておくことも重要である。したがって、図1に示すとおり、CAB-LSDスパイクの調製の過程において、以下の項目で確認分析を実施した。

- ①母液の確認分析
- ②CAB-LSDスパイクの確認分析
- ③シミュレーション分析

これらの確認分析では、LSDスパイクの母液に、さらに同位体比の異なる検定用の標準試料(逆スパイク)を添加し、熱イオン化質量分析装置(TIMMS; Thermal Ionization Mass Spectrometer)により同位体比を測定し、UとPuの濃度を求めることとした。以下に、確認分析の詳細について述べる。

確認分析のための試料と逆スパイクの混合は、IDMSによる測定の不確かさをできるだけ小さくするために、その比率の最適化を行う必要がある。これは、試料と逆スパイクの同位体比、及びその質量の混合比率に応じた誤差の大きさ(EMF; Error Magnificent Factor)⁹⁾を評価することで可能である。試料、逆スパイク及びそれらの混合の同位体比を変数としたIDMSの理論式を偏微分することで次式が得られる¹⁹⁾。

$$\begin{aligned} \left[\frac{\sigma(q)}{q} \right]^2 &= \frac{(1+q)^2(1+R_x)^2}{q^2(R_y-R_x)^2(1+R_y)^2} \varepsilon^2 R_y^2 \\ &+ \frac{(1+q)^2(1+R_y)^2}{(R_y-R_x)^2(1+R_x)^2} \varepsilon^2 R_x^2 \\ &+ \frac{[qR_x(1+R_y)+R_y(1+R_x)]^2 [q(1+R_y)+(1+R_x)]^2}{q^2(R_y-R_x)^2(1+R_x)^2(1+R_y)^2} \varepsilon^2 \end{aligned} \quad \dots (3)$$

ここで、 R_x は試料の同位体比の測定値、 R_y は逆スパイクの同位体比の測定値、 q は試料と逆スパイクの原子数の比(モル比)、 $\sigma(q)$ は q の標準偏差、 ε は同位体比測定の相対標準偏差である。

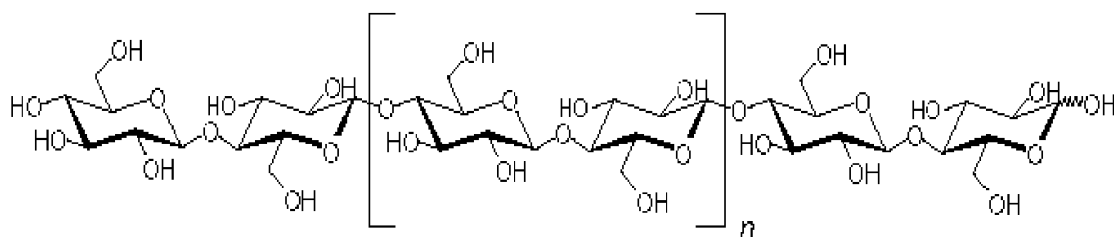


図3 セルロースの基本構造

この式は、同位体希釈法での精度が q に依存することを示す。 EMF は相対的な精度 $\sigma(q)/q$ と $\sigma(R)/R = \varepsilon$ の比として定義され、 q 、 R_x 及び R_y の関数である。したがって、(3)式を ε^2 で除した値が、変数 q に対して相対的に小さい q の範囲が試料と逆スパイクの最適比となる。

母液の確認分析では、試料と逆スパイクの比を約0.2付近に設定することで、IDMSの分析の不確かさを最小限に抑えられることを確認した。

この結果を基に、分析試料は母液を1 g(0.8 mgのPu, 20 mgのUを含む)分取し、精確に秤量した後、5 gの標準物質(IRMM-046b: 0.5 mgの ^{242}Pu 及び5 mgの ^{233}U を含む)を逆スパイクとして添加した。また、TIMSによる同位体組成の測定用試料として、1 gの母液の試料を採取した。

CAB-LSDスパイク試料の確認分析では、調整された試料が入ったバイアルにIRMM-046bを直接添加し、加熱することにより試料と逆スパイクを完全に混合した。溶液が蒸発する直前で、CABを分解するために8 M硝酸を7 mL加え、70~90 °Cで試料を蒸発乾固した。乾固した試料は2 mLの8 M硝酸で再度溶解した。

シミュレーション分析では、CAB-LSDスパイクの溶解及び試料との混合を、現在東海再処理施設で実施している方法に基づき、95 °Cで30分間の加熱条件で行った。

2.4 検定のための前処理操作及び分析法

逆スパイクを添加した試料を蒸発乾固し、200 μL の2 M硝酸に溶解した。50 μL の1.25 M塩化鉄(III)溶液を添加し、PuをPu(III)に還元し、100 μL の1 M塩酸ヒドロキシルアンモニウム及び100 μL の1 M亜硝酸ナトリウムを加えPu(III)をPu(IV)に酸化した。試料を8 M硝酸の溶液とするため、430 μL の濃硝酸を添加した。UとPuの分離には、Bio-Rad社製陰イオン交換樹脂AG 1-X 4(100-200メッシュ)を使用し、Uは8 M硝酸で溶離し、Puは0.35 M硝酸で溶離した。TIMS測定において、同質量数の ^{238}U と ^{238}Pu の相互妨害を避けるため、陰イオン交換樹脂を用いた分離操作をUで3回、Puで4回繰り返し両成分を精製した。

ただし、シミュレーション分析においては、東海再処理施設の精製方法を模擬するため、Puの精製をEichrom社製TEVA樹脂を用いた抽出クロマ

トグラフィー^{20,21)}により行った。ここではPu(III)と微量のUを含んでいる陰イオン交換分離からの溶離液は、TEVA樹脂によってPu(III)のみを抽出し、樹脂に保持されたPu(III)を1%のアスコルビン酸を含む1 M硝酸溶液により、Pu(III)に還元し、溶離した。この溶離液は、濃硝酸を加え、再度蒸発させることにより硝酸塩の蒸発乾固物とした。

精製した各試料の蒸発乾固物は、1 M硝酸で再溶解することで、5 mgU/mL、1 mgPu/mLの濃度とし、TIMS測定のための試料とした。この試料1 μL を、揮発性の不純物を除去したレニウム製のフィラメントに塗布し、乾固した。

TIMSによる試料の同位体比の測定は、U用にFinnigan社製MAT 260、Pu用にFinnigan社製MAT 261を使用した。各試料の同位体比は、磁気走査によるシングルファラデーコレクターを用いて測定し、微量な同位体については二次電子増倍管(SEM; Secondary Electron Multiplier)を用いた。 $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ 比の測定については、ダブルコレクターを使用し、静止モードで行った。Puの測定における質量分別効果を補正するための標準物質は、相対不確かさが、0.01% (包含係数 $k=2$)以内で保証される $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ 同位体試料IRMM-290を用いた。Uの測定については、 $r(^{235}\text{U})/r(^{238}\text{U})$ の値が不確かさ0.05% ($k=2$)以内で保証された標準物質IRMM-183、IRMM-184、IRMM-185、IRMM-186及びIRMM-187を用いて補正を行った。

TIMS測定の後、分析試料の濃度は、一般的に使われている以下のIDMSの計算式で算出した¹⁹⁾。

$$C_X = C_Y \cdot \frac{m_Y}{m_X} \cdot \frac{R_Y - R_B}{R_B - R_X} \cdot \frac{\sum (R_i)_X}{\sum (R_i)_Y} \quad \dots (4)$$

ここで、 C_X は試料の濃度、 C_Y はスパイクの濃度、 m_X は試料の質量、 m_Y はスパイクの質量、 R_X は、試料の同位体比、 R_Y はスパイクの同位体比、 R_B は試料とスパイクの混合物の同位体比、 $\sum (R_i)_X$ は試料中に含まれるすべての同位体比の積算、 $\sum (R_i)_Y$ はスパイクに含まれるすべての同位体比の積算である。

3. 結果及び考察

3.1 LSDスパイクへのCABのコーティング条件の最適化

LSDスパイクのコーティング剤に、CABを適用するため、CABフィルム形成の最適条件について検討した。

固体のCABを溶液にするため、CABをアセトン、メチルエチルケトン、イソプロピルメチルエチルケトンに溶解した。このうち最も溶解が容易であったアセトンを対象に、CABの濃度を0.1～15wt%に変化させ、それぞれの溶液をバイアル中で乾燥させ、CABフィルムを調製した。その結果、最もバイアルのガラス面に接着性が良く、均一な薄層のフィルムを形成したものは、CABの濃度が10wt%のアセトン溶液であった。

したがって、CABのアセトン溶液（10wt %）が、バイアル中におけるフィルムの形成に最適であることが分かった。また、形成したCABフィルムを、8M硝酸中で75℃に加熱することにより、30分以内で溶解を完了した。

以上の結果を基に、2.1で調製したU/Puの乾固物に、CABアセトン溶液（10wt %）を0.25mL添加し、室温で2時間乾燥させた後、60℃に熱しアセトン成分を完全に乾燥させた。その後、ペニシリンバイアルを、ゴム栓とアルミキャップで密栓し、ビニールでカバーした。

図4にCABによるコーティングの過程を示す。

3.2 CABをコーティングしたLSDスパイクの特性

ペニシリンバイアル中で、乾固したU/Pu硝酸塩に、CABのアセトン溶液を添加し、これを乾燥さ

せることで、透明なコーティング被膜が得られた。これは、バイアルの底に固着し、透明の物質を形成した。また、瓶の上部と外部には、アルファ放射能は検出されず、U/Puは、バイアル内部に保持されていることを確認した。また、CABを添加してから約1年を経過したCAB-LSDスパイク（約1,000個）については、バイアルからの剥離は対象試料すべてに観察されず、U/Puのスパイクは、CABによって保護されていることが分かった。

3.3 母液濃度の確認分析の結果

表1の中に示した母液のデータを確認するため、母液中のU、Pu濃度をIDMSで分析した。

その結果、U濃度については、調製値の $(83.202 \pm 0.013) \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ に対し、分析値の平均値が $83.18 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ 、その拡張不確かさが $0.19 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ ($k=2$)であった。Pu濃度では、調製値の $(3.4243 \pm 0.0015) \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ に対し、分析値の平均として $(3.4280 \pm 0.008) \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ ($k=2$)であった。両者とも調製値に対して、不確かさの範囲内で良く一致していることが確認できた。

UとPuの同位体組成比の分析を行った結果を表2に示す。両元素の同位体組成の分析値は、期待値（認証値からの計算値）と良く一致しており、有意差はなかった。

3.4 CAB-LSDスパイクの確認分析の結果

調製したスパイクの度量衡学的データを検証し、かつCABの添加による妨害の有無を確認するため、IDMSによる分析を行った。

U濃度分析では、調製値の $(83.202 \pm 0.013) \times$

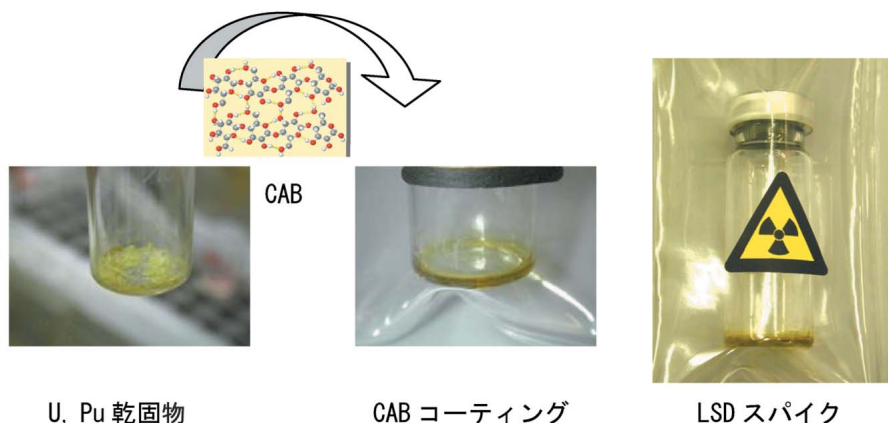


図4 U、Pu標準物質のCABによるコーティング

表2 LSD調製用母液の同位体組成測定結果

同位体	認証値からの計算値	測定値
^{234}U	$2.1021(85) \times 10^{-3}$	$2.097(50) \times 10^{-3}$
^{235}U	$0.198383(42)$	$0.1987(21)$
^{236}U	$8.652(27) \times 10^{-4}$	$8.667(26) \times 10^{-4}$
^{238}U	$0.798650(38)$	$0.79837(21)$
^{238}Pu	$0.00324(40)$	$0.00399(41)$
^{239}Pu	$97.76705(98)$	$97.766(12)$
^{240}Pu	$2.19364(94)$	$2.193(12)$
^{241}Pu	$0.02914(17)$	$0.02994(14)$
^{242}Pu	$0.006929(69)$	$0.007139(76)$

弧内は包含係数 $k = 2$ とした拡張不確かさを最後の二桁に付したものを示す。

10^{-6} mol/g に対し、平均値として $(83.29 \pm 0.21) \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ ($k = 2$) が得られた。また、Pu濃度分析では、調製値の $(3.4243 \pm 0.0015) \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ ($k = 2$) が得られた。これらの結果は、CABをコーティングしたスパイクが、加熱した硝酸に容易に溶解し、均質の溶液が得られることを示している。また、CABの存在は、IDMSの分析過程に影響しないことが分かった。したがって、実験で調製したCAB-LSDスパイクは、実試料を用いた場合においても、硝酸濃度を8Mに調整することにより、容易に溶解が可能であることが分かった。

3.5 シミュレーション分析の結果

東海再処理施設で実施している、日常分析の手順に従い、確認分析を行った。その結果、U濃度分析では、分析値が $(83.25 \pm 0.17) \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ (調製値 $= (83.202 \pm 0.013) \times 10^{-6} \text{ mol/g}$)、Pu濃度分析では、 $(3.4277 \pm 0.0079) \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ (調製値 $= (3.4243 \pm 0.0015) \times 10^{-6} \text{ mol/g}$) が得られ、本試験においても、分析結果と調整値は良好に一致した。このことから、95%の8M硝酸中でのCABの分解と、試料の均質化が30分で可能であることが分かった。また、IDMSによる日常分析においても、CABの存在は、UとPu分析に対して影響を及ぼさないことが明らかとなった。

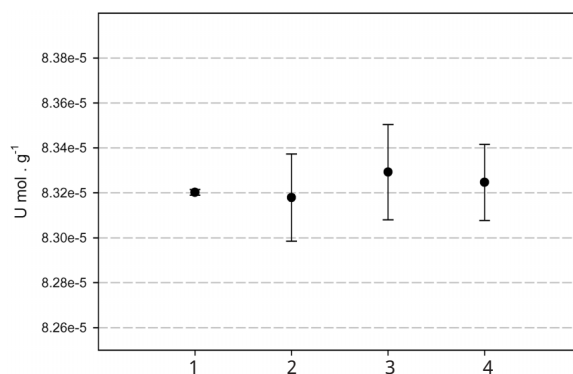
3.6 調製試料の検定結果のまとめ

LSDスパイクの調製において、母液の確認分析、CAB-LSDスパイクの確認分析及びシミュレーション分析の結果を図5と図6にまとめた。図中には2.1で得られた度量衡学的データを比較のため

に示した。その結果、U、Pu濃度の各分析結果は、度量衡学的データに対し、良く一致していることが確認できた。

これらの結果に基づき、本CAB-LSDスパイクの濃度の認証値は、精密に実施した確認分析の結果と度量衡学的にきわめて信頼性の高い原料物質のデータを総合的に評価し、かつ、より信頼性の高い認証値を得るために、両者の不確かさを加重平均した値を採ることとする。加重平均値Cの算出は以下の式に従う。

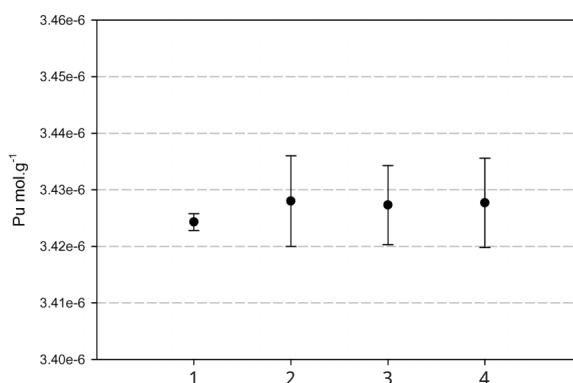
$$C = \frac{\sum \left(\frac{1}{u_i^2} \cdot C_i \right)}{\sum \left(\frac{1}{u_i^2} \right)} \quad \dots (5)$$



エラーバーは包含係数 $k=2$ とした拡張不確かさの範囲を示す。

図5 LSDスパイク中Uの測定結果の比較

- 1: 度量衡学的データ
- 2: 母液の分析結果
- 3: CAB-LSDの分析結果
- 4: シミュレーション分析結果



エラーバーは包含係数 $k=2$ とした拡張不確かさの範囲を示す。

図6 LSDスパイク中Puの測定結果の比較

- 1: 度量衡学的データ
- 2: 母液の分析結果
- 3: CAB-LSDの分析結果
- 4: シミュレーション分析結果

ここで、 C_i は各確認分析値または原料物質のデータ、 U_i は各確認分析値または原料物質のデータの不確かさである。

4. おわりに

核燃料再処理施設における使用済み燃料溶解液中のU及びPu濃度をIDMSにより分析するための標準物質（CAB-LSDスパイク）を開発した。このCAB-LSDスパイクは、CABをコーティングすることで、1年以上の長期間にわたり安定であり、しかもCABの分析への影響もなかった。この標準物質について、IDMSによる確認分析を経て、認証値の決定に必要なデータが得られるとともに、CABを安定化剤として適用したことの妥当性についても立証された。

今後、CAB-LSDスパイクは、長期的に安定な標準物質として、核燃料分析の信頼性向上に貢献できるものと期待される。

謝辞

本研究は、EC-JRC-IRMMとの共同研究で実施したものである。

実験を行うにあたり、検討内容についての有益な助言を頂いたIRMMのR. Wellum氏をはじめ、実験を支えて頂いた研究所のスタッフに、感謝の意を表したい。

参考文献

- 1) W. Beyrich, W. Golly, et al., Nucl. Technol. **75** (1986) 75.
- 2) P. De Bièvre, J. Van Audenhove, Proc. IAEA Int. Symp. on Safeguarding of Fissile Material, Wien, Oct. 1975, IAEA SM **201** (1976) **108**.
- 3) W. Licke, M. Gallet, et al.: Measurements Technology and Material Control, American Nuclear Society Topical Meeting, Charleston (USA), Nov. 1979. NBS Special Publication no. **582**.
- 4) G. Jammet, et al.: "Preparation and Provisional Validation of a Large Batch of Dried Spike: Batch SAL-9934", Report IAEA/AL/029, May 1990.
- 5) D. Donohue, et al.: "Spent Fuel Accountability Measurements by Isotope Dilution Mass Spectrometry Using a Common Large-Size Dried Spike", Proc. 15th Annual ESARDA Symposium on Safeguards and Nuclear Material Management, Rome, 1993, EUR **15214** EN, p. **491**.
- 6) P. De Bièvre, et al.: "Solid Spikes from CBNM for Input Analysis", Proceedings of the 15th ESARDA symposium on International Safeguards and Nuclear Material Management, May 1991, EUR **13686** EN, p. **229**.
- 7) A. Verbruggen, et al.: "Solid Spikes for Analysis of Input Solutions of Reprocessing Plants", Proceedings of the ESARDA symposium on International Safeguards and Nuclear Material Management, May 1999, p. **597**.
- 8) J. G. Reynolds, A. Zalkin, et al.: "Structure of Uranyl Nitrate Bis (tetrahydrofuran)", Inorganic Chemistry, Vol. **16**, **3357-3359** (1966).
- 9) J. Korkish, S.S. Ahluwalia, et al.: "Separation of Uranium by Combined Ion Exchange solvent Extraction", Anal. Chem. Vol. **38**, **497-500** (1966).
- 10) J. M. Orea Rocha, C. D. Ingelbrecht, et al.: "Uranium-plutonium Metallic Spikes for IDMS Accountancy Measurements: Preparation and Characterization", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **334** (1993) **96-100**.
- 11) C. Ingelbrecht, D. Egan, et al.: "New U/Pu Metallic Spikes for Safeguards Accountancy Measurements at Reprocessing Plants", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **397** (1997) **30-33**.
- 12) K. Raptis, A. Alonso, et al.: "The Preparation of Metal Spikes for IDMS of Reprocessing Input Solutions", Proceedings of the ESARDA symposium on International Safeguards and Nuclear Material Management, May 1999, p. **589**.
- 13) Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISO, Geneva, Switzerland, 1995, ISBN **92-67-10188-9**.
- 14) Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements, EURACHEM, London, 2000, ISBN **0-948926-08-3**.
- 15) Seiler, E.: Fundamentals of Metrology and calibration. Vierweg Verlag, Brunswick 1983
- 16) Giacomo, P.: Equation for the determination of the density of moist air (1981) Metrolgia **18**, 1982, **33**
- 17) High Polymers, Volume V, Cellulose: Second Edition (1954).
- 18) A. Streitwieser, Jr., C. H.: Heathcock, Organische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, D-6940 Weinheim, 1986.
- 19) P. De Bièvre, G. Debus: "Precision Mass Spectrometric Isotope Dilution Analysis", Nuclear Instruments and Method, Vol. **32** (1965) p. **224**.
- 20) E. P. Horwitz M. L. Dietz, et al.: "Separation and Pre-concentration of Actinides by Extraction Chromatography Using a Supported Liquid Anion Exchanger: Application to the Characterization of High-Level Nuclear Waste Solution", Anal. Chim. Acta, **310** (1995) **63-78**.
- 21) E. P. Horwitz M. L. Dietz, et al.: "Separation Preconcentration of Uranium from Acidic Media by Extraction Chromatography", Anal. Chim. Acta, **266** (1992) **25-37**.