



# 電位規制クーロメトリーによる 硝酸プルトニウム溶液の精密分析と不確かさ評価

Precise and Accurate Determination of Plutonium  
by Controlled-potential Coulometry and Its Uncertainty Evaluation

山本 昌彦 石橋 篤 永山 哲也 駿河谷 直樹  
黒沢 明 檜山 敏明

Masahiko YAMAMOTO, Atsushi ISHIBASHI, Tetsuya NAGAYAMA, Naoki SURUGAYA  
Akira KUROSAWA and Toshiaki HIYAMA

東海研究開発センター  
核燃料サイクル工学研究所  
再処理技術開発センター  
施設管理部

Technical Services Department  
Tokai Reprocessing Technology Development Center  
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories  
Tokai Research and Development Center

December 2010

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。  
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。  
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)  
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課  
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4  
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency  
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to  
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,  
Japan Atomic Energy Agency  
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan  
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2010

電位規制クーロメトリーによる硝酸プルトニウム溶液の精密分析と不確かさ評価

日本原子力研究開発機構  
東海研究開発センター 核燃料サイクル工学研究所  
再処理技術開発センター 施設管理部

山本 昌彦, 石橋 篤, 永山 哲也, 駿河谷 直樹, 黒沢 明, 檜山 敏明

(2010年9月28日 受理)

プルトニウムは核燃料取扱施設の計量管理, 保障措置において最も重要な元素であり, その分析には, 高い精確さが求められる。本研究では, 最も精確な測定が期待できる電位規制クーロメトリーを用い, 分析用標準物質の候補となるプルトニウム溶液の値付けのための分析を実施した。

クーロメトリーの測定装置は 2000 年に東海再処理施設分析所に導入されたシステムを基に, 最新の国際規格である ISO12183:2005 に準拠するように測定セル及び電極の最適化を図り, 米国国立標準技術研究所( National Institute of Standard and Technology: NIST )の基準器を用いて装置の校正を実施した。また, 測定試料中のフッ酸と硝酸の分解で発生する亜硝酸が測定に影響を与えるため, 硫酸白煙処理によりフッ酸を除去し, スルファミン酸の添加により亜硝酸を分解した。さらに, 測定に影響する Pu(VI)を過酸化水素水の添加により Pu(IV)へ還元することで, プルトニウムの価数を調整し, 測定前処理条件を最適化した。

プルトニウム金属標準物質 NBL CRM-126 から調製した測定試料を分析した結果, 分析値と表示値の差は 0.1 %以下であり, 相対標準偏差は 0.05 % ( n=17 )であった。また, 2 ヶ月間にわたる日間変動は観測されず, 本クーロメトリー測定装置で良好にプルトニウムの測定ができることがわかった。

同位体希釈質量分析におけるスパイク調製用標準物質に, 原子力機構で保管している  $^{239}\text{Pu}$  同位体比が比較的高い MOX 粉末から調製したプルトニウム溶液を使用するため, 本測定装置で, プルトニウム濃度の値付けのための分析を実施した。その結果, MOX 粉末から調製したプルトニウム溶液の分析値は 15.5995 mgPu/g であった。ISO/BIPM-GUM に基づき, 信頼区間が 95 %を示す包含係数  $k=2$  として算出した本試料の拡張不確かさは  $\pm 0.0036$  mgPu/g, 相対拡張不確かさは 0.023 %であり, 極めて精確な測定が達成された。また, クーロメトリーによる分析値は, 比較のために実施した同位体希釈質量分析法による分析結果とも良好に一致し, MOX 粉末から調製したプルトニウム溶液を正確に定量することができた。

Precise and Accurate Determination of Plutonium by Controlled-potential Coulometry and  
Its Uncertainty Evaluation

Masahiko YAMAMOTO, Atsushi ISHIBASHI, Tetsuya NAGAYAMA,  
Naoki SURUGAYA, Akira KUROSAWA and Toshiaki HIYAMA

Technical Services Department, Tokai Reprocessing Technology Development Center  
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories, Tokai Research and Development Center  
Japan Atomic Energy Agency  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received September 28, 2010)

Precise and accurate analysis of plutonium is necessary for material control and safeguards in nuclear facilities. In this study, controlled-potential coulometry, which yields absolute results and high precision, was applied to the determination of plutonium for achieving the highest level of accuracy. The measurement cell and electrodes of our coulometry system were optimized following ISO12183:2005, and the calibration of the coulometer was performed using NIST (National Institute of Standards and Technology, U.S.) certified equipments.

The influences of fluoride which was used to dissolve a Pu metal and of nitrite which arise from the decomposition of nitrate were eliminated by adding sulfuric acid and amidosulfuric acid to the sample. Also, hydrogen peroxide was added to the sample to reduce Pu(VI) to Pu(IV).

A plutonium sample prepared from a Pu metal (NBL CRM126) was measured according to the procedure optimized in this study. As a result, the measured value agreed well with the certified value. The relative standard deviation was 0.05 % ( n=17 ).

For spike preparation of isotope dilution mass spectrometry (IDMS), a plutonium solution was prepared from MOX powder stored in Japan Atomic Energy Agency. The plutonium content in the prepared solution was characterized by coulometry. As a result, the plutonium concentration of 15.5995 mgPu/g was obtained. The uncertainty was calculated following the ISO/BIPM Guide to the Expression of Uncertainties in Measurements. The expanded uncertainty was  $\pm 0.0036$  mgPu/g with confidence interval of 95%. The results obtained by coulometry were also in good agreement with those obtained by IDMS. Thus the proposed coulometry method was successfully applied for the determination of plutonium at the highest level of precision and accuracy.

Keywords: Plutonium, Coulometry, Uncertainty, GUM

目次

1. はじめに	1
2. クーロメトリーによるプルトニウム定量の測定原理	2
3. 実験	4
3.1 試薬	4
3.2 プルトニウム測定試料	4
3.3 装置	5
4. 測定装置の最適化・校正	6
4.1 測定セル・電極の選定	6
4.2 装置の校正	6
5. 測定条件の最適化	8
5.1 フッ酸，亜硝酸の影響	8
5.2 過酸化水素水による Pu(VI)の還元	8
5.3 酸化電位，還元電位の設定	9
6. プルトニウム測定試料の分析	10
6.1 試料分取時の浮力補正	10
6.2 プルトニウム測定試料の分析	10
6.3 日間変動の評価	11
7. MOX 粉末から調製したプルトニウム溶液の分析	12
7.1 プルトニウム溶液中の鉄の分析	12
7.2 プルトニウム溶液の分析	12
7.3 プルトニウム溶液の不確かさ評価	13
8. まとめ	15
参考文献	16

CONTENTS

1. INTRODUCTION	1
2. PRINCIPLE	2
3. EXPERIMENTAL	4
3.1 Reagents	4
3.2 Plutonium Standard Sample	4
3.3 Apparatus	5
4. UPGRADE OF COULOMETRY SYSTEM	6
4.1 Selection of measurement cell and electrodes	6
4.2 Calibration of the system	6
5. OPTIMIZATION OF MEASUREMENT CONDITION	8
5.1 Effect of fluoride and nitrite	8
5.2 Effect of plutonium(VI)	8
5.3 Selection of Oxidation and Reduction Potential	9
6. ANALYSIS OF PLUTONIUM SAMPLE SOLUTION	10
6.1 Buoyancy correction of mass measurement	10
6.2 Results of plutonium contents	10
6.3 Day to day measurement variability	11
7. ANALYSIS OF PLUTONIUM SOLUTION PREPARED FROM MOX POWDER	12
7.1 Measurement of iron contents in the sample	12
7.2 Results of plutonium contents	12
7.3 Evaluation of uncertainty	13
8. CONCLUSION	15
REFERENCE	16

CONTENTS of Figure

Fig. 1	· · · · ·	18
Fig. 2	· · · · ·	19
Fig. 3	· · · · ·	19
Fig. 4	· · · · ·	20
Fig. 5	· · · · ·	21
Fig. 6	· · · · ·	22
Fig. 7	· · · · ·	23
Fig. 8	· · · · ·	24
Fig. 9	· · · · ·	25

CONTENTS of Table

Table 1	· · · · ·	20
Table 2	· · · · ·	21
Table 3	· · · · ·	22
Table 4	· · · · ·	24
Table 5	· · · · ·	26
Table 6	· · · · ·	27
Table 7	· · · · ·	28

This is a blank page.



## 1. はじめに

クーロメトリーは、試料中の目的物質を電気分解して、電解に要する電気量を測定することによって、ファラデーの法則に基づき分析を行う方法である。この方法は、重量分析法と並ぶ絶対量分析法として知られている。このため、標準物質による校正が不要であり、電気量および物質の電気化学当量から、目的物質を高精度かつ正確に定量することが可能である。クーロメトリーによる初期の研究は、微量分析法としての応用が多かったが、1950年頃からは、きわめて高い精度の分析が可能であるという本法の特徴を利用した、物質純度の分析に関する研究が行われた<sup>1,2)</sup>。また、クーロメトリーに使用するおもな装置は、エレクトロニクス応用機器であり、測定の自動化・遠隔操作が容易なことから、クーロメトリーは米国、英国、仏国等においてプルトニウムの高精度分析法として広く使用されてきた<sup>3-7)</sup>。プルトニウムの分析には、定電位電解における電気量を測定する電位規制クーロメトリーがよく用いられ、原子力機構東海再処理施設では、1980年代初頭から電位規制クーロメトリーによるプルトニウム濃度の測定に関する研究開発が進められた。その後、1983年からは、再処理施設におけるプルトニウム製品貯槽溶液に対する施設側の計量管理分析法として採用されてきた。また、2000年には、当時の動力炉・核燃料開発事業団(PNC)と米国エネルギー省(DOE)との間に締結された「保障措置と核不拡散に向けた核物質管理及び計量管理に係わる手段に関する研究開発協力協定」に基づき実施した米国サバンナリバー国立研究所(SRS)との共同研究により、国際規格であるISO12183に準拠したクーロメトリー測定装置の導入も行われた<sup>8)</sup>。

近年、原子力機構では、核燃料サイクル施設の計量管理・保障措置分析として採用されている同位体希釈質量分析法におけるスパイク調製用標準物質として、ウラン、プルトニウム混合酸化物(MOX)粉末を使用する技術開発が進められている<sup>9)</sup>。この方法では、原子力機構で保管されている核物質のうち、同位体希釈質量分析法のスパイクとして使用することも可能な<sup>239</sup>Pu同位体比の比較的高いMOX粉末から、プルトニウムを分離・回収・精製して、プルトニウム溶液が調製される。このため、調製したプルトニウム溶液は、標準物質として高精度かつ信頼性の高い分析法による値付けが必要不可欠である。一般に、標準物質の値付けとしては、SI単位を直接又は間接的に測定するような一次標準測定法による測定が要求され<sup>1,2,10)</sup>、米国ニューブランズウィック国立研究所(NBL)では、認証付プルトニウム金属物質の精密定量にクーロメトリーが適用され、0.05%以内の不確かさで純度が決定されている<sup>11,12)</sup>。

そこで本研究では、最新のISO12183:2005に準拠するように装置、機器の校正、試料前処理方法、測定手順等を最適化することで、電位規制クーロメトリーによるプルトニウムの精密分析を実施した。また、MOX粉末から調製したプルトニウム溶液について、値付けのための分析を実施し、その不確かさを評価した。本報告書では、これらの試験結果について報告する。

## 2. クーロメトリーによるプルトニウム定量の測定原理

クーロメトリーによるプルトニウムの測定は、硝酸溶液中よりも、測定可能な電位窓が広い硫酸溶液中で行われることが多い<sup>3,5,7</sup>。しかし、硝酸中のプルトニウムを抽出するような PUREX 工程をもつ再処理施設では、プルトニウムを含む硫酸溶液の処分には困難が生ずる。このため、本試験では、プルトニウムの測定は硝酸溶液中で行った。

本試験におけるクーロメトリーによるプルトニウムの測定は、 $\text{Pu(III)} \rightleftharpoons \text{Pu(IV)} + e^-$ の電極反応で行われる。測定は、プルトニウムが Pu(III)となるための還元電位  $E_0 - 0.26 \text{ V vs SCE}$  ( $E_0$ は Pu(III)/Pu(IV)の標準酸化還元電位)で測定試料を還元する。次に、Pu(III)を Pu(IV)にするための酸化電位  $E_0 + 0.24 \text{ V vs SCE}$  で測定試料を酸化して電気量を測定する<sup>13)</sup>。本試験に用いた装置では、酸化、還元とも電流値がブランク値近傍の電流まで減少すると、設定した電位から印加電圧を自動的に移動させ、電流がゼロになる電位を求め、その電位到達までの電気量を測定することができる。また、酸化及び還元終了時の電位と標準酸化還元電位の Nernst 式との関係から酸化及び還元終了時の電位におけるプルトニウムの電解率を算出し、測定電気量を電解率で除することで 100%電解時の電気量に補正している。このようにして得られた電気量からブランク値を差し引き、ファラデーの法則に従いプルトニウム量に換算する。本試験に用いた装置によるプルトニウム濃度 (mgPu/g) の算出式はファラデーの法則から式(1)で示される<sup>13)</sup>。

$$Pu(\text{mg/g}) = \frac{(Q_S - Q'_B) \times C \times M_{Pu}}{F \times s \times f \times 1000} \quad \text{式(1)}$$

- $Q_S$  : 試料溶液の積算カウント数 (count)
- $Q'_B$  : ブランク溶液の補正積算カウント数 (count)
- $C$  : カウント数から電気量への変換定数 ( $\mu\text{C}/\text{count}$ )
- $M_{Pu}$  : プルトニウムのグラム当量 (g/mol)
- $F$  : ファラデー定数 (96485.34 C/mol)
- $s$  : サンプル溶液の採取重量 (g)
- $f$  : プルトニウムの電解率

ここで、カウント数から電気量への変換定数  $C$  は装置固有の定数である。また、式(1)中のブランク溶液の補正積算カウント数  $Q'_B$  は、試料測定時とブランク測定時では測定時間が前者の方が長く、残余電流の影響による誤差が大きくなる。このため、ブランク溶液の積算カウント数  $Q_B$  については補正を実施している。ブランク溶液の補正積算カウント数  $Q'_B$  を式(2)に示す<sup>13)</sup>。

$$Q'_B = \frac{(Q_B - I_B \times t_B) \times (S_{ox} - S_{red})}{(B_{ox} - B_{red}) \times I_S \times t_S} \quad \text{式(2)}$$

- $Q_B$  : ブランク溶液の積算カウント数(count)  
 $S_{ox}$  : 試料溶液酸化時の最終印加電圧(V)  
 $S_{red}$  : 試料溶液還元時の最終印加電圧(V)  
 $I_S$  : 試料酸化時の残余電流(mA)  
 $I_B$  : ブランク試料酸化時の残余電流(mA)  
 $t_S$  : サンプル溶液の酸化時間(sec)  
 $t_B$  : ブランク溶液の酸化時間(sec)  
 $B_{ox}$  : ブランク溶液酸化時の最終印加電圧(V)  
 $B_{red}$  : ブランク溶液還元時の最終印加電圧(V)

また、式(1)中におけるプルトニウムの電解率  $f$  は Nernst の式から式(3)で表される<sup>4)</sup>。

$$f = \frac{\exp\left(\frac{nF \times (S_{ox} - E_0)}{RT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{nF \times (S_{ox} - E_0)}{RT}\right)} - \frac{\exp\left(\frac{nF \times (S_{red} - E_0)}{RT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{nF \times (S_{red} - E_0)}{RT}\right)} \quad \text{式(3)}$$

- $E_0$  : Pu(III)/Pu(IV)の標準酸化還元電位(V)  
 $R$  : 気体定数(8.3145 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)  
 $n$  : 電解に関与した電子数(個)  
 $T$  : 試料溶液の温度(K)

### 3. 実験

#### 3.1 試薬

本試験で使用した試薬類を以下に示す。

(1) 純水

ADVANTEC 製蒸留水製造装置で蒸留されたものを MILLIPORE 製 Milli-Q 超純水製造装置で処理して使用した。

(2) 0.9 mol/L 硝酸

純正化学製硝酸 134 mL を純水で 2000 mL に定容して調製した。

(3) 3 mol/L 硝酸

純正化学製硝酸 112 mL を純水で 500 mL に定容して調製した。

(4) 8 mol/L 硝酸

純正化学製硝酸 299 mL を純水で 500 mL に定容して調製した。

(5) 3 mol/L 硫酸

和光純薬製硫酸 34 mL を純水で 100 mL に定容して調製した。

(6) 王水

王水は、純正化学製硝酸 4 mL、和光純薬製塩酸 16 mL、純水 4 mL を混合して調製した。

(7) フッ酸-硝酸混合溶液

関東化学製フッ化水素酸と硝酸を混合して 0.1 mol/L フッ酸-8 mol/L 硝酸を調製した。

(8) 20%炭酸カリウム水溶液

和光純薬製炭酸カリウム 20 g を純水 100 mL に溶解して調製した。

(9) 過酸化水素水

関東化学製過酸化水素水(30~35.5%)を使用した。

(10) 1.5 mol/L スルファミン酸水溶液

関東化学製スルファミン酸 7.281 g を純水で 50 mL に定容して調製した。

(11) 鉄標準溶液

関東化学製原子吸光分析用標準溶液(1000 ppm)を適宜希釈して使用した。

#### 3.2 プルトニウム測定試料(5.0192 mg/g)

プルトニウム測定試料には、認証付きプルトニウム金属標準物質である NBL CRM126 を白金ルツボ中で 20%炭酸カリウム水溶液に浸し、直流電圧(4.5 V)を印加して電解研磨することで酸化皮膜を除去し、乾燥させたのち、重量を測定した。その後、三角フラスコ内で NBL CRM126 をフッ酸-硝酸混合溶液で加熱、溶解した。溶解後、溶解液を乾固寸前まで濃縮したのち、メスフラスコを用いて 3 mol/L 硝酸で定容し、溶液の重量を測定した。本試料調製において電子天秤の使用時には 6.1 項に示す秤量値の浮力補正を行った。

### 3.3 装置

#### (1) クーロメトリー測定装置

クーロメトリー測定装置の概略図を Fig. 1 に示す。本装置は、測定セル・電極で構成される電極部、クーロメーター、デジタルボルトメーター、制御用 PC で構成される計測部から構成されている。作用電極には金電極(純度:99.99%, 網型, 高さ:15 mm, 直径:20 mm), 参照電極には Fisher Scientific 製飽和カロメル電極, 対極には白金電極(直径:0.5-3.0 mm), 測定セルにはガラス製測定セルを使用した。Fig.2 に示すようにクーロメーターは SRS にて設計・製作されたポテンシオスタットモジュール, インテグレーターモジュール, オートメーションモジュール, Ortec 製 974 Quad Counter/Timer, Ortec 製 4001A BIN 電源から構成されている<sup>14)</sup>。デジタルボルトメーターには, Hewlett-Packard 製 34970A を使用した。制御用 PC には Dell 製 LATITUDE D830 を使用し, プログラムは HTBasic を用いて作成されたものを使用した。攪拌装置の制御には Matsusada 製 RK-80 DC Power Supply を使用した。なお, ブランクおよび試料の測定においては, 溶液中の溶存酸素を除去するため, 測定セルにアルゴンガスを 2.5 L/min で通気し, 攪拌装置で試料溶液を攪拌しながら測定を実施した。

#### (2) 分光光度計

吸収スペクトルの測定には, 日本分光製紫外可視近赤外分光光度計 V-570 を使用した。吸収スペクトルは, 波長範囲 400-900 nm, スリット幅 5.0 nm, 走査速度 100 nm/min の試験条件で測定した。

#### (3) ICP 発光分光分析装置

試料中の鉄濃度の測定には, Seiko Instruments 製 ICP 発光分光分析装置 SPS7700 を使用した。ICP 発光分析における鉄の測定は, 測定波長 238.204 nm, RF 出力 1.2 kW, 測光高さ 15 mm, アルゴンガス圧 0.45 MPa, キャリアガス流量 0.3 L/min, プラズマガス流量 16 L/min の試験条件で行った。

## 4. 測定装置の最適化・校正

### 4.1 測定セル・電極の選定

本試験で使用したクーロメトリーの測定装置は、2000年にSRSとの共同研究で東海再処理施設の分析所に導入されたものであり、これを最新のISO12183:2005<sup>14)</sup>に準拠するように、測定セルをガラス製セル、作用電極を金電極に変更した。試験に使用した測定セル及び電極の写真をFig. 3に示す。測定セルには、ガラス製セル又はポリプロピレン製セルがあるが、本試験では、5.1項に示すように、試料の加熱処理を行うためガラス製セルを使用した。また、クーロメトリーによるプルトニウムの測定では、作用電極に金電極または白金電極がよく用いられる。金電極と白金電極では、金電極を用いた方が白金電極を用いた場合よりも残余電流による誤差が減少し、高い測定精度が得られることが報告されている<sup>8)</sup>。さらに、白金電極を作用電極として使用する場、電極表面の不純物を除去するために、ガスバーナー等による加熱処理が必要となり、グローブボックス内での取り扱いが困難となる。このため、本試験では、測定精度、グローブボックス内での取り扱いを考慮し、作用電極には金電極を使用した。なお、電極表面を洗浄するため、金電極はプルトニウム測定に使用する前に王水に浸し、8 mol/L 硝酸で洗浄してから使用し、使用後は金電極を8 mol/L 硝酸中に浸して保存した。参照電極、対電極には飽和カロメル電極、白金電極をそれぞれ使用した。飽和カロメル電極、白金電極は、底部を2.5 mm厚のバイコールガラス(ポアサイズ: 0.01  $\mu\text{m}$  以下)にしたガラス製チューブ内に設置し、試料と電極が直接接触しないようにすることで、電極上でのコンタミネーションを防止した。

### 4.2 装置の校正

本試験で使用したクーロメーターは米国国立標準技術研究所(National Institute of Standard and Technology: NIST)が校正したSI単位にトレーサブルな計測機器を用いて校正した。この計測機器には、Automatic Systems Laboratory製標準抵抗 Model RR100, Agilent製3458Aデジタルボルトメーター, Agilent製53131Aユニバーサルカウンターを使用し、校正時の温度はデジタル温度計で測定した。

クーロメーターは、酸化および還元用のポテンシオスタットとインテグレーターで構成されている。酸化用ポテンシオスタット内部には電解セルと直列に配置された標準抵抗(50  $\Omega$ )が設置されており、電解セル内で発生した電気分解電流は、この標準抵抗を通過し、抵抗両端での電圧降下が電気分解電流に比例する。インテグレーターは、並列に配置された2つの電圧・周波数変換装置(Volt Frequency Converter: VFC)と水晶発振器で構成される。ポテンシオスタット内の標準抵抗における電圧降下をここで積分することでファラデーの電気分解に準じた物質量が測定される。このためクーロメーターの校正としては、まずポテンシオスタット内の標準抵抗の値付けおよびVFCにおける電圧・周波数変換定数の校正を行った。上述の校正用試験機器を用いて温度21.1  $^{\circ}\text{C}$ で標準抵抗の抵抗値、VFCの電圧・周波数変換定数を測定した結果、標準抵抗の抵抗値は49.9453  $\Omega$ 、電圧・周波数変換定数は10000.02945 count  $\text{Hz V}^{-1}$ であった。

クーロメーターの電氣的校正は、電解セルの代わりに自動校正用標準抵抗(100  $\Omega$ )を使用し、装置の待機中および測定前後に500秒/回で10回実施することで装置固有の校正定数を求める。

ここで測定される校正定数は、式(1)中のカウント数から電気量への変換定数  $C$  であり、電流、測定時間、測定された VFC のカウント数と式(4)の関係がある<sup>13)</sup>。また、この時の理論値  $C_{th}$  は式(5)で表されるため、本システムでは、測定された  $C$  と  $C_{th}$  を比較することで、装置の健全性を確認することができる。なお、自動校正用標準抵抗についてもポテンシオスタット内部の標準抵抗と同様に値付けを行い、抵抗値として 100.0154  $\Omega$  を得た。

$$C = \frac{I_c t_c}{Q_c} \quad \text{式(4)}$$

$C$  : カウント数から電気量への変換定数 ( $\mu\text{C}/\text{count}$ )

$I_c$  : 校正のため設定する電流 (A)

$t_c$  : 測定時間 (sec)

$Q_c$  : VFC のカウント数 (count)

$$C_{th} = \frac{1}{L_R R_S} \quad \text{式(5)}$$

$C_{th}$  : カウント数から電気量への理論変換定数 ( $\mu\text{C}/\text{count}$ )

$L_R$  : 自動校正回路内の標準抵抗 ( $\Omega$ )

$R_S$  : VFC の電圧・周波数変換定数 ( $\text{count Hz V}^{-1}$ )

この自動校正用標準抵抗によって測定される  $C$  は、装置設置場所の温度変化や電気機器類のドリフトによって、わずかな変化を生じることもあるが、本クーロメトリー測定装置の設置条件において、 $C$  の 10 回測定の相対標準偏差は 0.0001 % であり、ISO12183:2005 で要求される精度 0.002 % を十分に有している。

## 5. 測定条件の最適化

### 5.1 フッ酸，亜硝酸の影響

本試験で使用したプルトニウム測定試料中には、プルトニウム金属標準物質 NBL CRM126 の溶解時に使用したフッ酸が少量含まれている。また、硝酸は時間の経過とともに分解して亜硝酸が発生するため、プルトニウム測定試料中には亜硝酸も少量含まれてくる。これらフッ酸と亜硝酸は電気化学的に活性であるため、クーロメトリーによるプルトニウムの測定では妨害となる<sup>15)</sup>。そこで本試験では、試料中に含まれるフッ酸，亜硝酸の影響を排除するため、硫酸およびスルファミン酸を用いて試料の前処理を行った。

フッ酸の影響は、プルトニウム測定試料に 3 mol/L 硫酸を 1 mL 添加して 200 °C 以上の温度で硫酸白煙処理することで、排除した<sup>16)</sup>。硫酸処理後のプルトニウム測定試料を Fig. 4 に示す。硫酸処理後の試料は、薄いピンク色であり、硫酸プルトニウムとなっている。硫酸プルトニウムは非常に安定な化合物であり、プルトニウム試料の保管に有効である。また、プルトニウムは硝酸中で乾固すると、硝酸に難溶性となる場合があるが<sup>17)</sup>、硫酸プルトニウムは、容易に硝酸に溶解されるため、硝酸による再溶解に伴う誤差を小さくすることができる。

亜硝酸は、時間の経過とともに硝酸が分解して発生する。このため、硝酸は測定直前に調整したものを使用し、試料に 1.5 mol/L スルファミン酸を少量加えて硝酸中で発生する亜硝酸を  $\text{HNO}_2 + \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  の反応で除去することにした<sup>18)</sup>。Table 1 に上述の硫酸，スルファミン酸による前処理を実施した場合と実施しなかった場合のプルトニウム測定試料の分析結果を示す。硫酸，スルファミン酸による前処理を実施しなかった場合，表示値との差は約 0.5% であったが，前処理を実施した場合，表示値との差はわずか 0.09% であり良好な一致を示した。この結果から硫酸及びスルファミン酸による前処理が ISO12183:2005 に記載されている通り，有効な方法であることを確認できた<sup>13)</sup>。

### 5.2 過酸化水素水による Pu(VI)の還元

プルトニウム測定試料を測定セル中のプルトニウム量が 10～15 mgPu となるよう分取したのち，3 mol/L 硫酸を 1 mL 添加して 200 °C 以上の温度で加熱乾固した。その後，スルファミン酸を加えた 0.9 mol/L 硝酸 18 mL で試料を溶解し，クーロメトリーで定量した。プルトニウム濃度の分析結果(n=3)は表示値と約 0.20% 以内の範囲で良い一致を示したが，Table 2 に示すように，Pu(III)への還元時間は約 2000～4000 秒，Pu(III)から Pu(IV)への酸化時間は約 650～1400 秒であった。ISO12183:2005 では，プルトニウムのクーロメトリーにおける酸化・還元時間として 500～700 秒程度が示されており<sup>13)</sup>，本試験で観測された酸化・還元時間は，電極面積が同じであるにもかかわらず，ISO12183:2005 に記載されている酸化・還元時間と比較して長い時間を要した。また，酸化時間と還元時間を比較すると，還元時間の方が酸化時間よりも長く，還元時間が酸化時間の 5 倍になる場合もあった。プルトニウムの測定において，還元時間が長い場合，試料中のプルトニウムが Pu(III)に完全に還元せず，プルトニウム電解率の低下が考えられる。本試験におけるプルトニウムの電解率は，Table 2 に示すように 99.5～99.7 % であり，久野らが報告している電解率 99.9 % よりも低い値でバラツキも大きかった<sup>8)</sup>。



Cohen らは、Pu(VI)からPu(III)への還元反応の速度は、 $\text{Pu(III)} \rightleftharpoons \text{Pu(IV)} + e^-$ の酸化還元反応と比べて遅いことを報告している<sup>19)</sup>。また、クーロメトリーによる硝酸溶液中のプルトニウム測定では、試料中にPu(VI)が混在している場合、プルトニウムが完全にPu(III)へ還元されないことも報告されている<sup>7)</sup>。本試験で使用したプルトニウム測定試料は、プルトニウム金属標準物質NBL CRM126の溶解に約10日を要し、溶解後3 mol/L硝酸溶液中で6ヵ月保管した溶液を使用した。このため、試料中のプルトニウムが硝酸溶液中で酸化され、Pu(VI)が生成し、酸化、還元時間、プルトニウムの電解率に影響を与えていると考えられる。

そこで、本測定試料中のプルトニウムの原子価を確認するため吸収スペクトルを測定した。Fig. 5に示す吸収スペクトルから本測定試料中には477 nmにPu(IV)に帰属する吸収ピークおよび833 nmにPu(VI)に帰属する吸収ピークがそれぞれ観測され、プルトニウムの約26%がPu(VI)であることがわかった。このため、クーロメトリーによるプルトニウムの測定においては、測定前にPu(VI)をあらかじめPu(IV)に還元させる必要がある。本試験では、還元試薬を添加することでPu(VI)をPu(IV)へ還元した。Pu(VI)の還元試薬としては、Fe(II)、亜硝酸、過酸化水素水がよく用いられるが、Fe(II)、亜硝酸はいずれも測定において妨害となる<sup>20,21)</sup>。このため、Pu(VI)の還元試薬として過酸化水素水を用いて原子価調整を行った。

原子価調整は、過酸化水素水100  $\mu\text{L}$ を試料溶液に加え、約1時間静置させたのち、約90  $^{\circ}\text{C}$ で試料を30分程度加熱還流してプルトニウムをPu(IV)に調整した。この様にして調整した試料の吸収スペクトルをFig. 6に示す。吸収スペクトルはPu(IV)に帰属するピークのみが観測され、Pu(VI)の吸収ピークは確認されなかった。この結果から、Pu(VI)の還元は過酸化水素水が有効であることがわかった。過酸化水素水で処理後、測定した試料のPu(III)への還元時間、Pu(IV)への酸化時間をTable 3に示す。酸化、還元時間はそれぞれ約500秒程度であり、プルトニウム濃度の分析値も表示値と良好に一致した。また、プルトニウムの電解率は全て99.9%以上であった。以上の結果から、クーロメトリーの測定前処理として試料に過酸化水素水を添加することにした。Fig. 7に5.1項および本項にて最適化した測定前処理スキームを示す。

### 5.3 酸化電位、還元電位の設定

Fig. 7に示す測定前処理スキームに従って処理したプルトニウム測定試料を用いて0.9 mol/L硝酸溶液中のPu(III)/Pu(IV)の見かけの標準酸化還元電位 $E_0$ を求め、プルトニウム測定における酸化電位、還元電位を設定した。測定はISO12183:2005に従い、あらかじめプルトニウム量が既知の試料を用いて、電流量を測定した。その後、同じ試料を用いて0.91 V vs. SCEの電位で、試料中のプルトニウムの半分を酸化させたところで電解を停止し、この時の試料溶液の電位を求め、Nernst式から $E_0$ を求めた<sup>13)</sup>。測定の結果得られた $E_0$ は0.69 V vs. SCEであった。この結果から本試験では、プルトニウム測定におけるPu(IV)への酸化電位として0.93 V vs. SCE ( $E_0 + 0.24$  V vs. SCE)、Pu(III)への還元電位として0.43 V vs. SCE ( $E_0 - 0.26$  V vs. SCE)を設定した。

## 6. プルトニウム測定試料の分析

### 6.1 試料分取時の浮力補正

プルトニウム測定試料の測定セルへの分取は、電子天秤を使用した重量法により行った。このとき、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、浮力を補正する必要がある。式(6)、(7)に浮力補正の式を示す。なお、天秤の校正用に使用される標準分銅は、8.0 g/cm<sup>3</sup>の密度を持ち、空気密度は、式(8)から求めることができる<sup>22)</sup>。

$$m_C = W \times f \quad \text{式(6)}$$

$$f = \frac{1 - \rho_A / \rho_C}{1 - \rho_A / \rho_S} \quad \text{式(7)}$$

- $m_C$  : 補正した秤量値(g)
- $W$  : 電子天秤表示値(g)
- $f$  : 浮力補正係数
- $\rho_A$  : 空気の密度(g/cm<sup>3</sup>)
- $\rho_C$  : 基準分銅密度(8.0 g/cm<sup>3</sup>)
- $\rho_S$  : 秤量物密度(g/cm<sup>3</sup>)

$$\rho_A = \frac{0.34844 \times \rho \times (0.00252 \times t - 0.020582) \times h}{273.15 + t} \times 10^{-3} \quad \text{式(8)}$$

- $\rho$  : 大気圧(hPa)
- $t$  : 温度(℃)
- $h$  : 湿度(%)

プルトニウム測定試料分取時において、大気圧は1012.8 hPa、温度は19.0℃、湿度は66.0%、プルトニウム測定試料の密度は1.1 g/cm<sup>3</sup>であり、浮力補正係数は1.00094であった。すなわち、電子天秤使用に伴う浮力は、秤量値対して約0.1%の誤差を与える。この結果から、本試験では、電子天秤使用時には上述の式(6)～(8)を用いて天秤表示値の浮力補正を実施した。

### 6.2 プルトニウム測定試料の分析

ISO12183:2005では、クーロメトリーにおいて試料中のプルトニウムが4～15 mgPuの範囲で最も精度よく測定できることが示されている。プルトニウムが4 mgPu以下では、測定で得られる電流に対するバックグラウンド電流の寄与が大きくなり、測定精度は低下する。ブランク値が通常約10 µgPuを示すことも考慮すると、0.1%以下の精度を得るためには、試料中のプルトニウ

ム量は 10 mgPu 以上であることが望ましい。一方、プルトニウム量が 15 mgPu 以上では、測定精度はほとんど変わらないことが報告されている<sup>13)</sup>。そこで、本試験では、測定試料中のプルトニウム量が 10～15 mgPu となるように分取したのち、Fig. 7 に示すスキームで処理してクーロメトリーで測定した。分析結果を Table 4 に示す。なお、表中の No.1, No.2, No.3 の測定セル中に含有されているプルトニウム量は、それぞれ約 10, 12.5, 15 mgPu である。プルトニウム濃度の分析値は、No.1, No.2, No.3 とともに表示値 5.0192 mgPu/g とそれぞれ 0.1 % 以内で良好な一致を示した。また、No.1, No.2, No.3 の相対標準偏差はそれぞれ 0.07 %, 0.05 %, 0.02 % であった。この結果から、プルトニウム含有量が 10～15 mg の範囲において 0.1% 以下の高い精度で分析ができることがわかった。

### 6.3 日間変動の評価

本装置による 2008/11/19～2009/1/23 におけるプルトニウム測定試料の分析値の日間変動を Fig. 8 に示す。プルトニウム測定試料の分析値は、2008/11/19～2009/1/23 の 2 ヶ月間において、表示値に対し±0.15 % 以内の精度で測定することができた。また、この期間における分析値の相対標準偏差は 0.05 % ( n=17 ) であった。各測定日の日内における分析値の相対標準偏差は 0.01～0.08 % であり、2 ヶ月間における分析値の相対標準偏差と比較しても、その差はほとんどなく、分析値の日間による影響はないと評価できる。Tandon らは、クーロメトリーによる長期的なプルトニウムの分析において、0.1 % 以下の精度で測定が可能であることを報告している<sup>23)</sup>。本試験で得られ 2 ヶ月間の測定精度は、0.1 % 以下であり、本試験に用いたクーロメトリー測定装置で長期間において安定したプルトニウムの測定が可能であることがわかった。

## 7. MOX 粉末から調製したプルトニウム溶液の分析

### 7.1 プルトニウム溶液中の鉄の分析

電位規制クーロメトリーによりプルトニウムを分析する場合、鉄が共存すると Fe(II)/Fe(III)、Pu(III)/Pu(IV)の式量電位がそれぞれ 0.668 V vs SCE と 0.493 V vs SCE で接近しているため<sup>13)</sup>、鉄も同時に測定されてしまい、分析結果に正の誤差を与える要因となる<sup>20,21)</sup>。MOX 粉末から調製したプルトニウム溶液には鉄が若干量含まれているため、本試験では、クーロメトリーの測定前に ICP-AES でプルトニウム溶液中の鉄濃度の測定を行った。ICP-AES による測定は、塩化トリオクチルメチルアンモニウムを疎水性樹脂に担持した固相抽出剤である TEVA 樹脂( Eichrom 製 )を用いて MOX 粉末中のプルトニウムを分離し、検量線法により、鉄濃度を求めた。測定の結果、試料中には鉄が 0.0028 mgFe/g で存在していることがわかった。ISO12183:2005 では、試料中に鉄が 1000 ppm 以下で共存している場合には、式(9)を用いることで、クーロメトリー分析値を補正できることが示されている<sup>13)</sup>。そこで、本試験では、MOX 粉末から調製したプルトニウム溶液について、式(9)を用いて鉄の寄与分を補正することにした。

$$m_{Pu,C_0} = m_{Pu} - \frac{m_{Fe} \times f_{Fe} \times M_{Pu}}{M_{Fe}} \quad \text{式(9)}$$

$m_{Pu,C_0}$  : 補正した Pu 測定値( mg )

$m_{Pu}$  : Pu 測定値( mg )

$m_{Fe}$  : Fe 測定値( mg )

$M_{Pu}$  : Pu のグラム当量( g/mol )

$M_{Fe}$  : Fe のグラム当量( 55.847 g/mol )

$f_{Fe}$  : Fe の電解率

※式(3)の  $E_0$  に Fe の標準酸化還元電位(0.493V)を入力して算出

### 7.2 プルトニウム溶液の分析

同位体希釈質量分析におけるスパイク調製用標準物質に、MOX 粉末から調製したプルトニウム溶液を使用するため、電位規制クーロメトリーによりプルトニウム濃度の値付けのための分析を実施した。MOX 粉末から調製したプルトニウム溶液は、プルトニウム量が約 15 mgPu となるように測定セルへ分取したのち、Fig. 7 に示すスキームで処理してクーロメトリー測定を行った。なお、分取時の大気圧は 1015.3 hPa、温度は 25.4 °C、湿度は 53.0 %、プルトニウム溶液の密度は 1.244 g/cm<sup>3</sup> であり、式(6)~(8)に従い秤量値の浮力補正を行った。また、クーロメトリーで得られたプルトニウム濃度の分析値については、式(9)に従って鉄の補正を行った。

分析結果を Fig. 9 に示す。MOX 粉末から調製したプルトニウム溶液の分析値は、大きなバラツキもなく、分析値は 15.5995 mgPu/g ( n=8 )であった。また、クーロメトリーと同様に一次標準測定法として知られている同位体希釈質量分析法により比較分析を実施した結果、同位体希釈質量分析法によるプルトニウム溶液の分析値は 15.610 mgPu/g であり、クーロメトリーによる分析値とは 0.06 % で良好に一致した。

### 7.3 プルトニウム溶液の不確かさ評価

MOX 粉末から調製したプルトニウム溶液のクーロメトリーの分析値について、ISO/BIPM Guide to the Expression of Uncertainties in Measurement (ISO/BIPM GUM)に基づき<sup>24)</sup>、信頼区間が95%を示す包含係数  $k=2$  として不確かさを求めた。不確かさを含めたプルトニウム溶液の分析値は  $15.5995 \pm 0.0036$  mgPu/g であり、相対拡張不確かさは0.023%であった。分析測定に関する国際目標値(International Target Value 2000: ITV2000)では<sup>25)</sup>、核燃料分析のルーチン分析において実際に達成できる目標値として、プルトニウムのクーロメトリー測定の不確かさに0.15%が示されている。本試験において、MOX 粉末から調製したプルトニウム溶液の分析値の不確かさは、これを十分下回るものであり、MOX 粉末から調製したプルトニウム溶液を標準物質として高精度に分析することができた。

分析値の不確かさの内訳について、ISO/BIPM GUMに基づく計算結果をTable 5およびその記号の定義をTable 6に示す。この結果、分析値における不確かさは、各試料のクーロメトリーによるプルトニウム質量  $m_{Pu}$  の寄与が最も大きく、それぞれ不確かさ全体の7.3%を占めていた。また、各試料のプルトニウム溶液の測定セルへの分取時における重量測定  $W_{sol}$ 、測定セルの風袋重量測定  $W_{Tare}$  の寄与はそれぞれ2.4%、ICP-AESによる鉄濃度  $Fe_{ICP}$  の寄与は2.3%であり、他は全て1%未満であった。

そこで、分析値の不確かさに対して最も大きい寄与を示したクーロメトリー測定によるプルトニウム質量  $m_{Pu}$  について、その詳細を検討した。本装置で測定した電気量から、試料中のプルトニウム質量  $m_{Pu}$  は式(10)で求められる。

$$m_{Pu} (mg) = \frac{(Q_S - Q'_B) \times C \times M_{Pu}}{F \times f \times 1000} \quad \text{式(10)}$$

- $Q_S$  : 試料溶液の積算カウント数(count)
- $Q'_B$  : ブランク溶液の補正積算カウント数(count)
- $C$  : カウント数から電気量への変換定数( $\mu\text{C}/\text{count}$ )
- $M_{Pu}$  : Puのグラム当量(g/mol)
- $F$  : ファラデー定数(96485.34 C/mol)
- $f$  : Puの電解率

一般に、測定の数学的モデルが  $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  で与えられるとき、測定値  $y$  の標準不確かさ  $u_c(y)$  は、入力量  $x_i$  の不確かさ成分  $u(x_i)$  から以下の式(11)で計算される。

$$u_c^2(y) = \sum [c_i \cdot u(x_i)]^2 \quad \text{式(11)}$$

ここで、 $c_i$  は式(12)で示す関数  $f$  の偏微分係数であり、感度係数とも呼ばれている。

$$c_i \equiv \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad \text{式(12)}$$

すなわち  $c_i$  は、入力量が測定値に与える影響の大きさを示している。Holland らは、これを基に、各入力量の偏微分係数を求め、プルトニウムの重量測定における不確かさがクーロメトリー測定へ与える影響について報告している<sup>26)</sup>。そこで本試験でも式(10)の各入力量について、偏微分係数を求め、各入力量が測定値の不確かさに与える影響について考察した。式(10)から得られた偏微分係数を式(13)～(18)に示す。また、式(13)～(18)を用いて、Fig. 9 中の試料 No.1 のプルトニウム量  $m_{Pu, No.1}$  について求めた、各入力量が測定値へ与える不確かさを Table 7 に示す。

$$\frac{\partial m_{Pu}}{\partial Q_S} = +C \cdot M_{Pu} \cdot F^{-1} \cdot f^{-1} \cdot 1000^{-1} \quad \text{式(13)}$$

$$\frac{\partial m_{Pu}}{\partial Q'_B} = -C \cdot M_{Pu} \cdot F^{-1} \cdot f^{-1} \cdot 1000^{-1} \quad \text{式(14)}$$

$$\frac{\partial m_{Pu}}{\partial C} = -(Q_S - Q'_B) \cdot M_{Pu} \cdot F^{-1} \cdot f^{-1} \cdot 1000^{-1} \quad \text{式(15)}$$

$$\frac{\partial m_{Pu}}{\partial M_{Pu}} = +(Q_S - Q'_B) \cdot C \cdot F^{-1} \cdot f^{-1} \cdot 1000^{-1} \quad \text{式(16)}$$

$$\frac{\partial m_{Pu}}{\partial F} = -(Q_S - Q'_B) \cdot C \cdot M_{Pu} \cdot F^{-2} \cdot f^{-1} \cdot 1000^{-1} \quad \text{式(17)}$$

$$\frac{\partial m_{Pu}}{\partial f} = -(Q_S - Q'_B) \cdot C \cdot M_{Pu} \cdot F^{-1} \cdot f^{-2} \cdot 1000^{-1} \quad \text{式(18)}$$

Table 7 に示す結果から、 $m_{Pu, No.1}$  の不確かさにおいて、試料およびブランクの電気量測定( $Q_S$  及び  $Q'_B$ )の寄与はそれぞれ 34 %、51 %、プルトニウムの電解率  $f$  の寄与は 14 %であり、他は全て 1 %未満であった。すなわち、電気量測定およびプルトニウムの電解率に起因する不確かさを小さくすることが、測定精度の向上に有効である。

## 8. まとめ

電位規制クーロメトリーによるプルトニウムの精密分析法を確立した。クーロメトリー測定装置には、SRS との共同研究により 2000 年に東海再処理施設に導入された装置を基に、最新の ISO12183:2005 に準拠し、グローブボックス内での取り扱いも考慮して測定セル、電極を選択し、測定条件を最適化した。クーロメーターの校正は、NIST の基準器を用いて校正を実施した。また、プルトニウム試料調製時に混入するフッ酸と硝酸の分解により発生する亜硝酸が測定に与える影響を排除するため、硫酸白煙処理でフッ酸を除去し、スルファミン酸を試料に添加することで亜硝酸を分解した。さらに、過酸化水素水を添加して試料中の Pu(VI)を Pu(IV)へ還元することで、プルトニウムの原子価を調整し、試料前処理方法を最適化した。

プルトニウム金属標準物質 NBL CRM-126 から調製したプルトニウム測定試料を分析した結果、分析値は表示値と 0.10 %以内で良好な一致を示し、プルトニウム含有量が 10, 12.5, 15 mg の試料の相対標準偏差はそれぞれ 0.07, 0.05, 0.02 %であった。また、2 ヶ月間にわたる試料の相対標準偏差は 0.05 %であり、日間変動もほとんど観測されず、本クーロメトリー測定装置で良好にプルトニウムの測定ができることがわかった。

MOX 粉末から調製したプルトニウム溶液を標準物質として使用するため、本装置で値付けのための分析を実施した。その結果、MOX 粉末から調製したプルトニウム溶液の分析値は 15.5995 mgPu/g であり、ISO/BIPM GUM に基づき計算した拡張不確かさは $\pm 0.0036$  mgPu/g、相対拡張不確かさは 0.023 %であった。これは、ITV2000 で示されているクーロメトリー測定における不確かさ 0.15 %を十分に下回るものであり、標準物質候補の値付け分析に要求される分析測定性能を十分に満足するものであった。また、クーロメトリーによる分析値は、比較分析として実施した IDMS の結果とも 0.1 %以内で良好に一致し、MOX 粉末から調製したプルトニウム溶液について高精度かつ正確に定量することができた。

参考文献

- 1) 吉森孝良, 樋川いく子 : “電量滴定法による標準試薬の純度の直接分析”, 分析化学, **16**, p.927-930 (1967).
- 2) 吉森孝良, 日野義久, 武内次夫 : “電量滴定法による純度分析と標準溶液の標定”, 分析化学, **15**, p.1234-1238 (1966).
- 3) C.Bergey, : “Precise Coulometric Determination of Uranium, Plutonium and Americium”, Mikrochimica Acta, **II**, p.207-217 (1981).
- 4) M.K.Holland, J.R.Weiss, and C.E.Pietri : “Controlled-Potential Coulometric Determination of Plutonium”, Anal. Chem., **50**, p.236-240 (1978).
- 5) G.C.Goode and J.Herrington : “High-Speed Controlled-Potential Coulometry”, Anal. Chim. Acta, **33**, p.413-417 (1965).
- 6) G.L.Silver : “Plutonium Coulometry”, Talanta, **29**, p.959-960 (1982).
- 7) W.D.Shults : “Applications of Controlled-Potential Coulometry to the Determination of Plutonium”, Talanta, **10**, p.833-849 (1963).
- 8) 久野剛彦, 佐藤宗一, 池田久, マイケル K ホランド, ジョセフ V コーダロ : “再処理施設計量管理分析におけるプルトニウム測定用高精度クーロメーターの開発”, サイクル機構技報 **9**, p.57-63, (2000).
- 9) 鈴木徹, 久野祐輔 : “核物質標準の国内調達に向けて 保障措置上不可欠な核物質標準をいかに確保するか”, 日本原子力学会誌, **51**, p.606-610 (2009).
- 10) 保母敏行, 飯田芳男, 石橋輝一, 岡本研作, 川瀬晃, 中村利廣, 中村洋, 平井昭司, 松田りえ子, 山崎慎一, 四方田千佳子, 小野昭紘, 柿田和俊, 坂田衛, 滝本憲一 : “日本分析化学会における標準物質の開発”, 分析化学, **57**, p.363-392 (2008).
- 11) J. Neuhoff, A.Voeks, B.Srinivasan, D.Temer, M.Holland: “Proceeding of INMM 45th Annual Meeting”, (2004).
- 12) NBL Certificate of Analysis – 126 (1986).
- 13) International Standard: “Nuclear fuel technology controlled potential coulometry assay of plutonium”, Second Edition, ISO 12183:2005(E) (2005).
- 14) M.K.Holland and J.V. Cordaro: “An Automated Instrument For Controlled-Potential Coulometry: System Documentation”, U.S. Department of Energy Publication, DP-1751 (1988).
- 15) American Society for Testing and Materials: “Standard Test Method for Plutonium by Controlled-Potential Coulometry” ASTM C1108-99 (1999).
- 16) 加藤義春, 山本忠史, 武藤博, 木原壮林, 本島健次 : “電位差滴定による混合酸化物中のウランおよびプルトニウムの定量”, 日本原子力学会誌, **11**, p.627-631 (1971).
- 17) 中井敏夫, 斎藤信房, 石森富太郎: “無機化学全書 XVII-2 プルトニウム”, (1967), (丸善).
- 18) 江村悟, 岡崎修二 : “電位差滴定による硝酸溶液中のプルトニウムの定量”, 分析化学, **18**, p.1264-1265 (1969).



- 19) D.Cohen : “Electrochemical Studies of Plutonium Ions in Perchloric Acid Solution”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, p.207-210 (1961).
- 20) 檜山敏明, 影山十三男 : “定電位電量分析法による鉄共存下でのプルトニウムの定量”, *分析化学*, **49**, p.537-541 (2000).
- 21) J.R.Stokely and W.D.Shults : “Controlled-Potential Coulometric Determination of Plutonium in the Presence of Iron”, *Anal. Chem.*, **43**, p.603-605 (1971).
- 22) 駿河谷直樹, 佐藤宗一, 雛哲郎, 檜山敏明 : “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”, *サイクル機構技報* **18**, p.83-90, (2003).
- 23) L.Tandon, K.Kuhn, D.Decker, D.Porterfield, K.Laintz, A.Wong, M.Holland and D.S.Peterson: “Plutonium metal standards exchange program for actinide measurement quality assurance (2001-2007)”, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **282**, p.565-571 (2009).
- 24) International Standard: ”Evaluation of measurement data – guide to the expression of uncertainty in measurement”, *JCGM 100:2008* (2008).
- 25) H.Aigner, R.Binner, E.Kuhn, U.Blohm-Hieber, K.Mayer, S.Guardini, C.Pietri, T.Adachi, B.Rappinger, B.Mitterand, J.Reed, O.Mafra-Guidicini and S.Deron : “International Target Values 2000 for Measurement Uncertainties in Safeguarding Nuclear Materials”, *IAEA STR-327* (2001).
- 26) M.K.Holland and J.V. Cordaro: “Mass measurement uncertainty for plutonium aliquots assayed by controlled-potential coulometry”, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **282**, p.555-563 (2009).

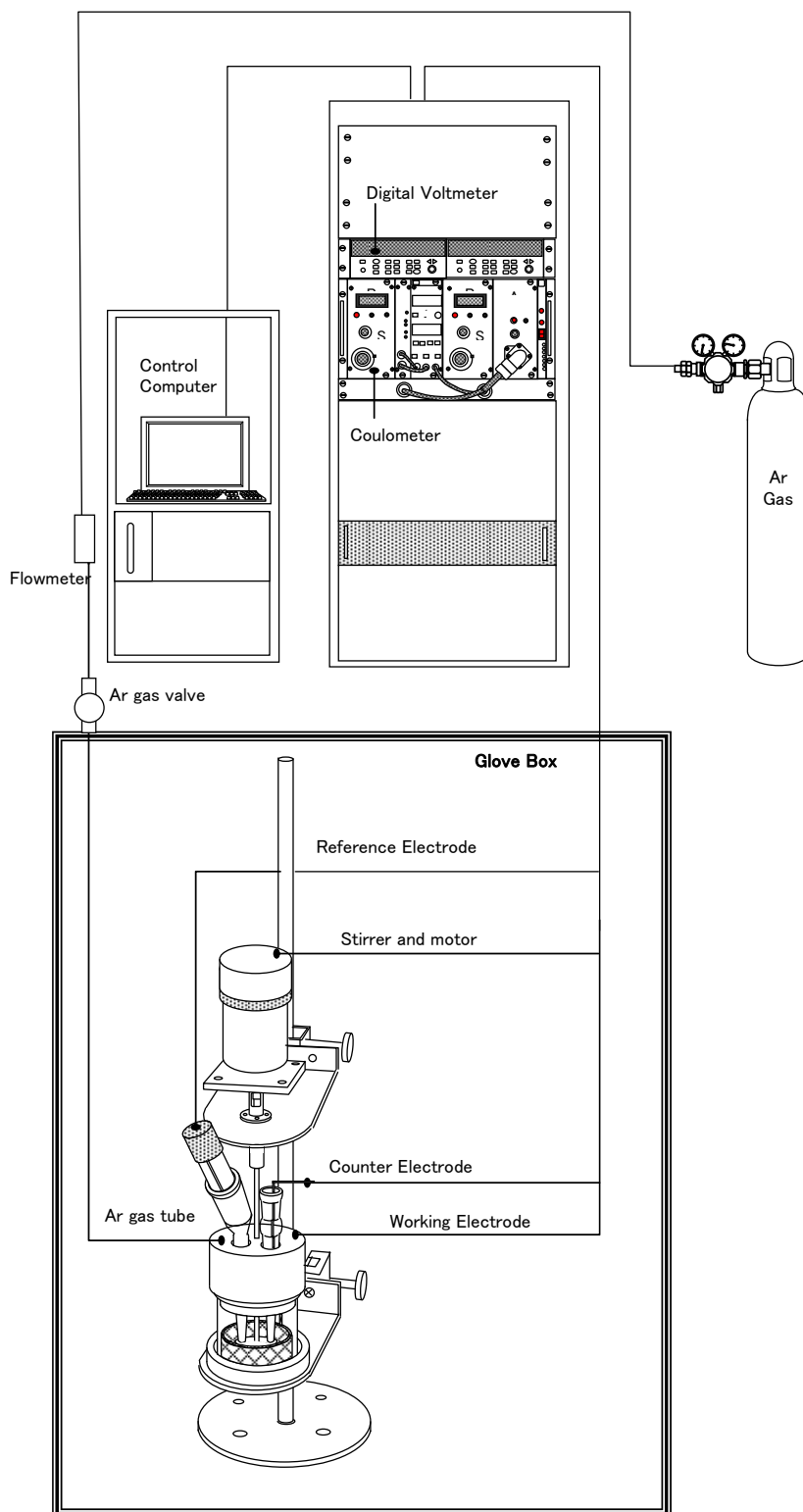


Fig. 1 Controlled-potential coulometry system for determination of plutonium installed by SRS.

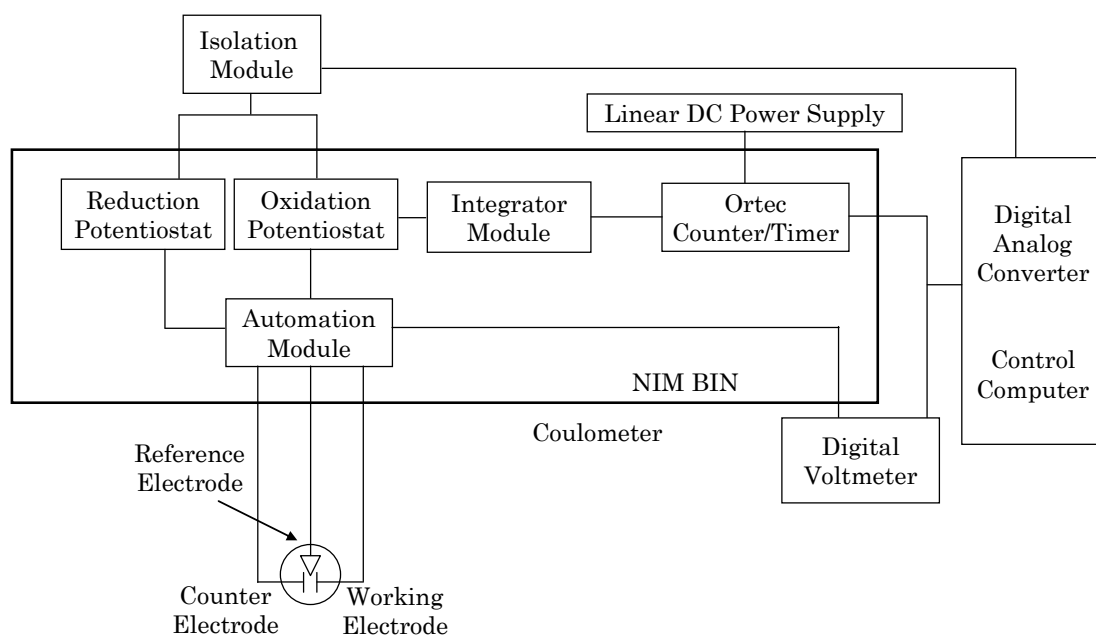


Fig. 2 Block diagram of the coulometry system

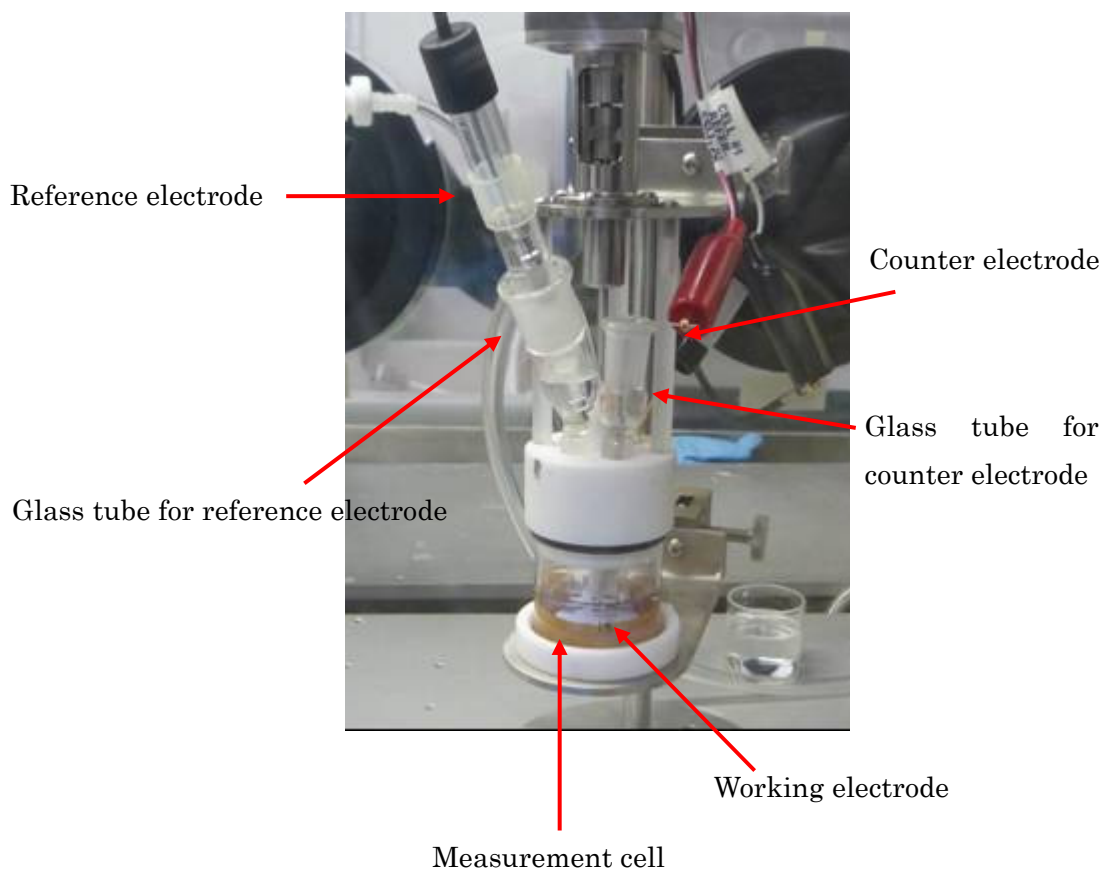


Fig. 3 Measurement cell and electrodes of coulometry system.

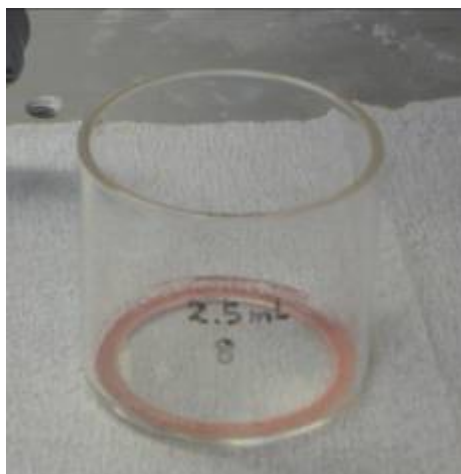


Fig. 4 Plutonium sample after sulfuric acid treatment.

Table 1 Comparison of analytical results of plutonium samples with or without sulfuric acid and amidosulfuric acid treatment.

Sample ID	Concentration (mgPu/g)	Difference from certified value* (%)
No.1 (without H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> and NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H treatment)	4.9962	-0.46
No.2 (with H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> and NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H treatment)	5.0149	-0.09

\*Certified value: 5.0192 mgPu/g

Table 2 Oxidation and reduction time and fraction electrolyzed of plutonium samples obtained by coulometric measurement.

Sample ID	Reduction Time Pu → Pu(III) ( sec )	Oxidation Time Pu(III) → Pu(IV) ( sec )	Plutonium fraction electrolyzed ( % )
No.1	3983	650	99.5
No.2	2536	1392	99.5
No.3	2093	1047	99.7

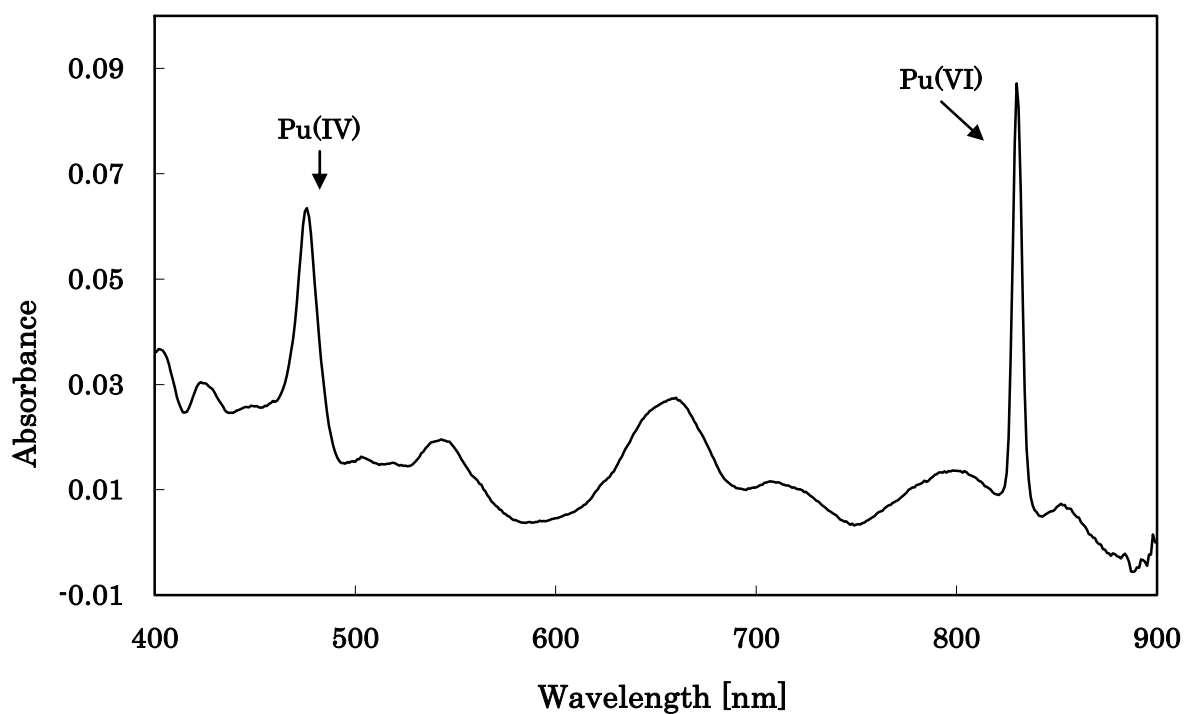


Fig. 5 Absorption spectrum of plutonium sample in 0.9 mol/L HNO<sub>3</sub>. Pu concentration: 267 mg/L, Measurement range: 400-900 nm, Band width: 5.0 nm, Scanning speed: 100 nm/min.

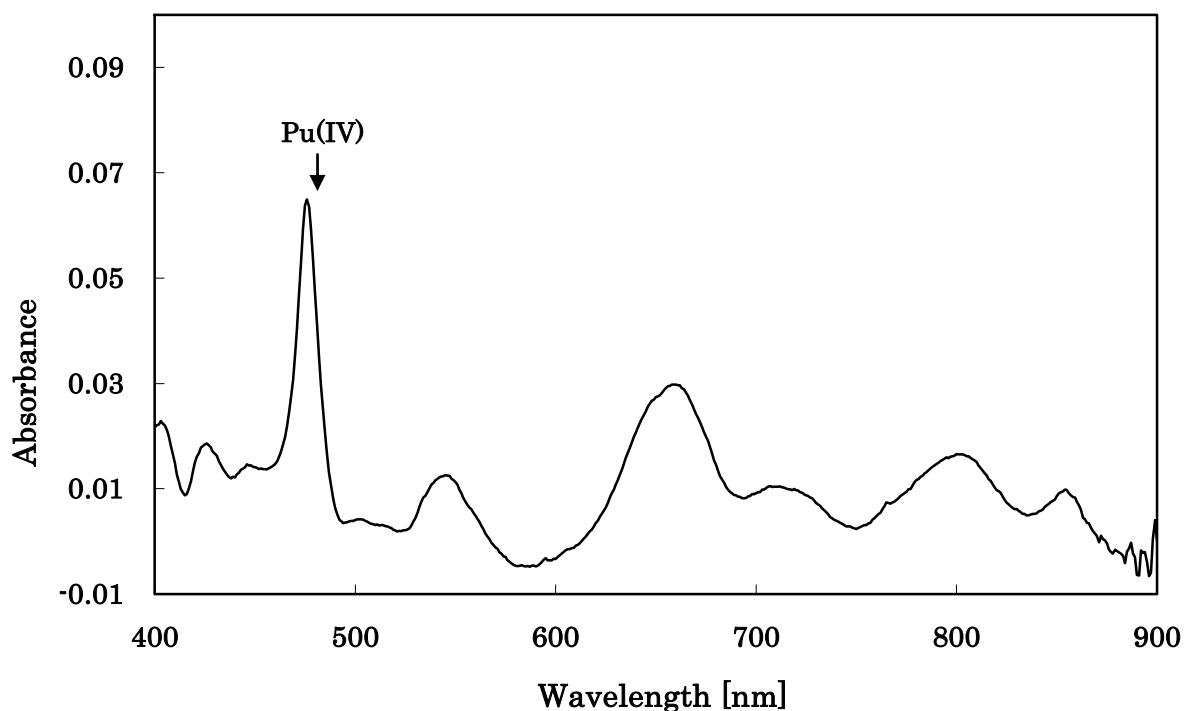


Fig. 6 Absorption spectrum of plutonium sample in 0.9 mol/L HNO<sub>3</sub> after H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment. Pu concentration: 267 mg/L, Measurement range: 400-900 nm, Band width: 5.0 nm, Scanning speed: 100 nm/min.

Table 3 Oxidation and reduction time and fraction electrolyzed of plutonium sample obtained by coulometric measurement after H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment.

Sample ID	Reduction Time Pu → Pu(III) (sec)	Oxidation Time Pu(III) → Pu(IV) (sec)	Plutonium fraction electrolyzed (%)
No.1	542	484	99.9
No.2	492	429	99.9
No.3	523	464	99.9

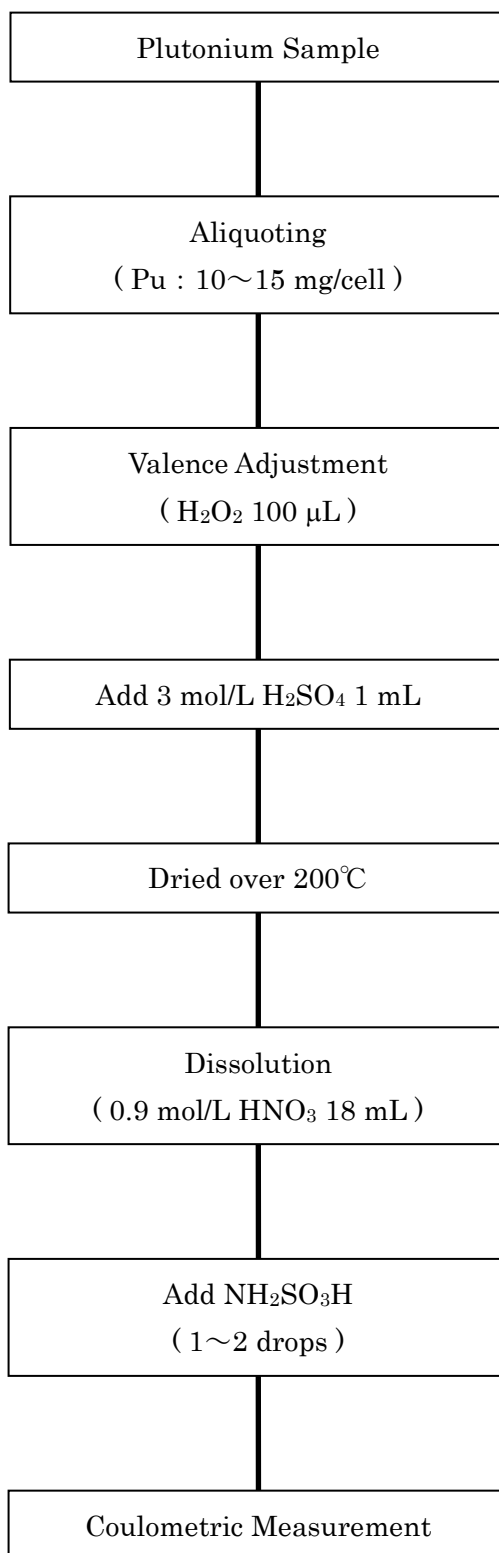


Fig. 7 Optimized sample pretreatment scheme for determination of plutonium by controlled-potential coulometry.

Table 4 Analytical results of plutonium samples. No.1 sample contains about 10 mg of Pu in the cell. No.2 contains about 12.5 mg of Pu in the cell. No.3 contains about 15 mg of Pu in the cell.

Sample ID	No. of runs per sample	Concentration ( mgPu/g )	RSD (%)
No.1	3	5.0188	0.07
No.2	5	5.0148	0.05
No.3	9	5.0180	0.02

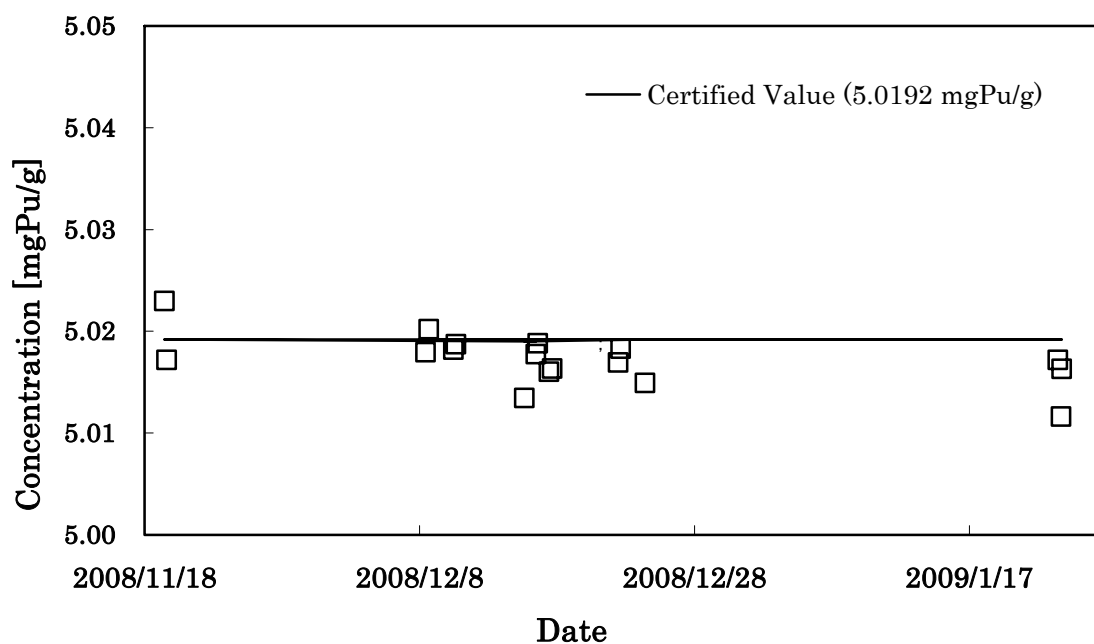


Fig. 8 Day to day measurement variability of plutonium samples between 2008/11/18 ~ 2009/1/17.



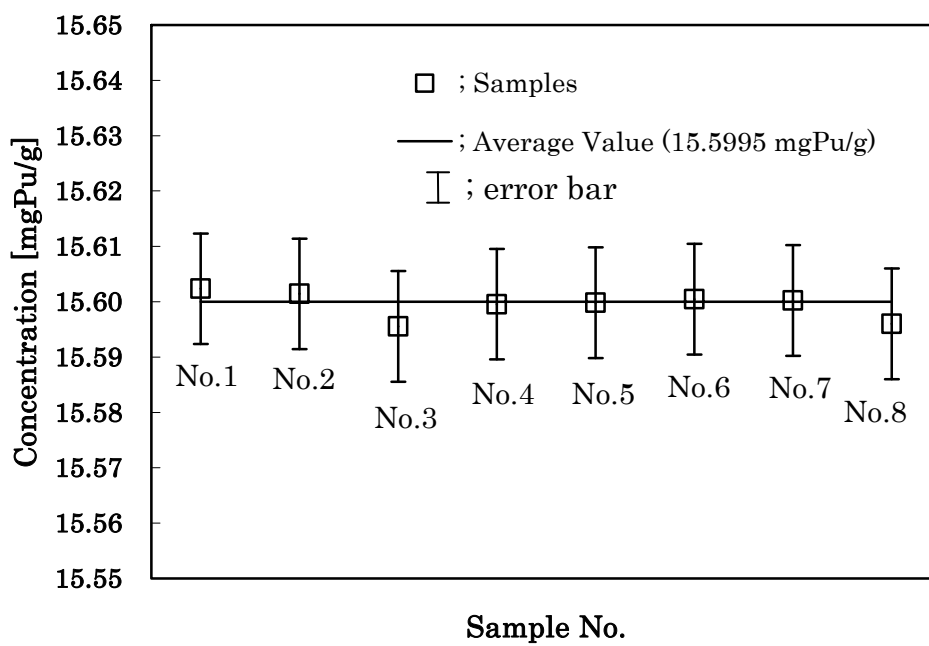


Fig. 9 Analytical results of plutonium solution prepared from MOX powder.

Table 5 Uncertainty budget for Pu measurement by coulometry.

Quantity	Value	Standard uncertainty	Uncertainty contribution (%)
$p$	1015.30 hPa	0.05 hPa	< 1
$T$	25.4 °C	0.1 °C	< 1
$h$	53.0 %	0.5 %	< 1
$\rho_{SS}$	8.000 g/cm <sup>3</sup>	0.015 g/cm <sup>3</sup>	< 1
$\rho_{sol}$	1.2442 g/cm <sup>3</sup>	0.0008 g/cm <sup>3</sup>	< 1
$W_{sol, No.1}$	12.1079 g	0.0001 g	2.4
$W_{Tare, No.1}$	11.1064 g	0.0001 g	2.4
$W_{sol, No.2}$	11.9162 g	0.0001 g	2.4
$W_{Tare, No.2}$	10.9190 g	0.0001 g	2.4
$W_{sol, No.3}$	12.0042 g	0.0001 g	2.4
$W_{Tare, No.3}$	11.0069 g	0.0001 g	2.4
$W_{sol, No.4}$	12.0134 g	0.0001 g	2.4
$W_{Tare, No.4}$	11.0157 g	0.0001 g	2.4
$W_{sol, No.5}$	12.0341 g	0.0001 g	2.4
$W_{Tare, No.5}$	11.0371 g	0.0001 g	2.4
$W_{sol, No.6}$	12.0502 g	0.0001 g	2.4
$W_{Tare, No.6}$	11.0540 g	0.0001 g	2.4
$W_{sol, No.7}$	12.0331 g	0.0001 g	2.4
$W_{Tare, No.7}$	11.0365 g	0.0001 g	2.4
$W_{sol, No.8}$	12.0510 g	0.0001 g	2.4
$W_{Tare, No.8}$	11.0532 g	0.0001 g	2.4
$Fe_{ICP}$	0.0028 mg/g	0.0001 mg/g	2.3
$M_{Pu}$	239.1397 g/mol	0.0001 g/mol	< 1
$M_{Fe}$	55.845 g/mol	0.002 g/mol	< 1
$m_{Pu, No.1}$	15.64419 mg	0.00393 mg	7.3
$m_{Pu, No.2}$	15.57490 mg	0.00391 mg	7.3
$m_{Pu, No.3}$	15.57027 mg	0.00391 mg	7.3
$m_{Pu, No.4}$	15.58054 mg	0.00391 mg	7.3
$m_{Pu, No.5}$	15.57061 mg	0.00391 mg	7.3
$m_{Pu, No.6}$	15.55798 mg	0.00391 mg	7.3
$m_{Pu, No.7}$	15.56694 mg	0.00391 mg	7.3
$m_{Pu, No.8}$	15.58071 mg	0.00391 mg	7.3
$C_{Pu, AVE}$	15.59945 mg/g	0.00181 mg/g	-----

Table 6. Definition of terms in Table 5.

$p$	The atmospheric pressure during mass measurement
T	Temperature during mass measurement
h	Humidity during mass measurement
$\rho_{SS}$	The density of the stainless steel reference weight in the analytical balance, which are adjusted by the manufacturer to 8.0 g/cm <sup>3</sup>
$\rho_{sol}$	The density of the plutonium solution
$W_{sol, No.1}$	The mass of the solution aliquot in coulometer cell for sample No.1
$W_{Tare, No.1}$	The mass of the coulometer cell for sample No.1
$W_{sol, No.2}$	The mass of the solution aliquot in coulometer cell for sample No.2
$W_{Tare, No.2}$	The mass of the coulometer cell for sample No.2
$W_{sol, No.3}$	The mass of the solution aliquot in coulometer cell for sample No.3
$W_{Tare, No.3}$	The mass of the coulometer cell for sample No.3
$W_{sol, No.4}$	The mass of the solution aliquot in coulometer cell for sample No.4
$W_{Tare, No.4}$	The mass of the coulometer cell for sample No.4
$W_{sol, No.5}$	The mass of the solution aliquot in coulometer cell for sample No.5
$W_{Tare, No.5}$	The mass of the coulometer cell for sample No.5
$W_{sol, No.6}$	The mass of the solution aliquot in coulometer cell for sample No.6
$W_{Tare, No.6}$	The mass of the coulometer cell for sample No.6
$W_{sol, No.7}$	The mass of the solution aliquot in coulometer cell for sample No.7
$W_{Tare, No.7}$	The mass of the coulometer cell for sample No.7
$W_{sol, No.8}$	The mass of the solution aliquot in coulometer cell for sample No.8
$W_{Tare, No.8}$	The mass of the coulometer cell for sample No.8
$Fe_{ICP}$	The contents of iron in the plutonium solution
$M_{Pu}$	The relative atomic mass of plutonium
$M_{Fe}$	The relative atomic mass of iron
$m_{Pu, No.1}$	The contents of plutonium in the sample No.1 measured by coulometry
$m_{Pu, No.2}$	The contents of plutonium in the sample No.2 measured by coulometry
$m_{Pu, No.3}$	The contents of plutonium in the sample No.3 measured by coulometry
$m_{Pu, No.4}$	The contents of plutonium in the sample No.4 measured by coulometry
$m_{Pu, No.5}$	The contents of plutonium in the sample No.5 measured by coulometry
$m_{Pu, No.6}$	The contents of plutonium in the sample No.6 measured by coulometry
$m_{Pu, No.7}$	The contents of plutonium in the sample No.7 measured by coulometry
$m_{Pu, No.8}$	The contents of plutonium in the sample No.8 measured by coulometry
$C_{Pu, AVE}$	The average concentration of plutonium in the sample

Table 7 Propagation of plutonium content measurement uncertainty .

Variables, X	Q <sub>s</sub>	Q <sub>B</sub>	C	M <sub>Pu</sub>	F	<i>f</i>
Units	count	count	μC/count	g/mol	C/mol	none
Value	6313581	6500	0.99966	239.1397	96485.34	0.99889
Uncertainty 1σ	1400	1700	3.60×10 <sup>-5</sup>	0.00002	0.0024	0.00014
$\partial Pu/\partial X$	2.48×10 <sup>-6</sup>	-2.48×10 <sup>-6</sup>	1.56×10 <sup>1</sup>	6.54×10 <sup>-2</sup>	-1.62×10 <sup>-4</sup>	-1.56×10 <sup>1</sup>
$(\partial Pu/\partial X)^2 \times U^2$	1.21×10 <sup>-5</sup>	1.78×10 <sup>-5</sup>	3.17×10 <sup>-7</sup>	1.18×10 <sup>-12</sup>	1.51×10 <sup>-13</sup>	4.81×10 <sup>-6</sup>
Variance	34 %	51 %	< 1 %	< 1 %	< 1 %	14 %

# 国際単位系 (SI)

表1. SI基本単位

基本量	SI基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質の量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m <sup>2</sup>
体積	立方メートル	m <sup>3</sup>
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s <sup>2</sup>
波数	毎メートル	m <sup>-1</sup>
密度, 質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m <sup>3</sup>
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m <sup>2</sup>
比体積	立方メートル毎キログラム	m <sup>3</sup> /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m <sup>2</sup>
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 <sup>(a)</sup> , 濃度	モル毎立方メートル	mol/m <sup>3</sup>
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m <sup>3</sup>
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m <sup>2</sup>
屈折率 <sup>(b)</sup>	(数字の)	1
比透磁率 <sup>(b)</sup>	(数字の)	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。  
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン <sup>(b)</sup>	rad	1 <sup>(b)</sup>	m/m
立体角	ステラジアン <sup>(b)</sup>	sr <sup>(c)</sup>	1 <sup>(b)</sup>	m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup>
周波数	ヘルツ <sup>(d)</sup>	Hz		s <sup>-1</sup>
力	ニュートン	N		m kg s <sup>-2</sup>
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-2</sup>
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N m	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup>
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup>
電荷, 電流量	クーロン	C		s A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>
静電容量	ファラド	F	C/V	m <sup>-2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>4</sup> A <sup>2</sup>
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> A <sup>-2</sup>
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V	m <sup>-2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>3</sup> A <sup>2</sup>
磁束	ウェーバ	Wb	Vs	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup>
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>	kg s <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup>
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> A <sup>-2</sup>
セルシウス温度	セルシウス度 <sup>(e)</sup>	°C		K
光照度	ルーメン	lm	cd sr <sup>(c)</sup>	cd
放射線量	ルクス	lx	lm/m <sup>2</sup>	m <sup>-2</sup> cd
放射線種の放射能 <sup>(f)</sup>	ベクレル <sup>(d)</sup>	Bq		s <sup>-1</sup>
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト <sup>(g)</sup>	Sv	J/kg	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>
酸素活性	カタール	kat		s <sup>-1</sup> mol

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。  
 (b) ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明示されない。  
 (c) 測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。  
 (d) ヘルツは周期現象についての、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。  
 (e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。  
 (f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。  
 (g) 単位シーベルト (PV,2002,70,205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI組立単位		
	名称	記号	SI基本単位による表し方
粘力のモーメント	パスカル秒	Pa s	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-1</sup>
表面張力	ニュートンメートル	N m	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup>
角速度	ニュートン毎メートル	N/m	kg s <sup>-2</sup>
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s	m m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> =s <sup>-1</sup>
熱流密度, 放射照度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s <sup>2</sup>	m m <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup> =s <sup>-2</sup>
熱容量, エントロピー	ワット毎平方メートル	W/m <sup>2</sup>	kg s <sup>-3</sup>
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
比エネルギー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
熱伝導率	ジュール毎キログラム	J/kg	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>
体積エネルギー	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
電界の強さ	ジュール毎立方メートル	J/m <sup>3</sup>	m <sup>1</sup> kg s <sup>-2</sup>
電荷密度	ジュール毎平方メートル	J/m <sup>2</sup>	m kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>
表面電荷	クーロン毎立方メートル	C/m <sup>3</sup>	m <sup>-3</sup> s A
電束密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m <sup>2</sup>	m <sup>-2</sup> s A
誘電率	クーロン毎平方メートル	C/m <sup>2</sup>	m <sup>-2</sup> s A
透磁率	ファラド毎メートル	F/m	m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>4</sup> A <sup>2</sup>
モルエネルギー	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s <sup>-2</sup> A <sup>-2</sup>
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル	J/mol	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> mol <sup>-1</sup>
照射線量 (X線及びγ線)	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
吸収線量率	クーロン毎キログラム	C/kg	kg <sup>-1</sup> s A
放射線強度	グレイ毎秒	Gy/s	m <sup>2</sup> s <sup>-3</sup>
放射輝度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> kg s <sup>-3</sup> =m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup>
酵素活性濃度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m <sup>2</sup> sr)	m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> kg s <sup>-3</sup> =kg s <sup>-3</sup>
	カタール毎立方メートル	kat/m <sup>3</sup>	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> mol

表5. SI接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 <sup>24</sup>	ヨタ	Y	10 <sup>-1</sup>	デシ	d
10 <sup>21</sup>	ゼタ	Z	10 <sup>-2</sup>	センチ	c
10 <sup>18</sup>	エクサ	E	10 <sup>-3</sup>	ミリ	m
10 <sup>15</sup>	ペタ	P	10 <sup>-6</sup>	マイクロ	μ
10 <sup>12</sup>	テラ	T	10 <sup>-9</sup>	ナノ	n
10 <sup>9</sup>	ギガ	G	10 <sup>-12</sup>	ピコ	p
10 <sup>6</sup>	メガ	M	10 <sup>-15</sup>	フェムト	f
10 <sup>3</sup>	キロ	k	10 <sup>-18</sup>	アト	a
10 <sup>2</sup>	ヘクト	h	10 <sup>-21</sup>	ゼプト	z
10 <sup>1</sup>	デカ	da	10 <sup>-24</sup>	ヨクト	y

表6. SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	"	1"=(1/60)′=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	1ha=1hm <sup>2</sup> =10 <sup>4</sup> m <sup>2</sup>
リットル	L, l	1L=1l=1dm <sup>3</sup> =10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> =10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup>
トン	t	1t=10 <sup>3</sup> kg

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI単位で表される数値
電子ボルト	eV	1eV=1.602 176 53(14)×10 <sup>-19</sup> J
ダルトン	Da	1Da=1.660 538 86(28)×10 <sup>-27</sup> kg
統一原子質量単位	u	1u=1 Da
天文単位	ua	1ua=1.495 978 706 91(6)×10 <sup>11</sup> m

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=10 <sup>5</sup> Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1mmHg=133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 <sup>-10</sup> m
海里	M	1 M=1852m
バイン	b	1 b=100fm <sup>2</sup> =(10 <sup>-12</sup> cm) <sup>2</sup> =10 <sup>-28</sup> m <sup>2</sup>
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的な関係は、対数量の定義に依存。
ベベル	B	
デジベル	dB	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI単位で表される数値
エルグ	erg	1 erg=10 <sup>-7</sup> J
ダイン	dyn	1 dyn=10 <sup>-5</sup> N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm <sup>-2</sup> =0.1Pa s
ストークス	St	1 St=1cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> =10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
スチルブ	sb	1 sb=1cd cm <sup>-2</sup> =10 <sup>-4</sup> cd m <sup>-2</sup>
ファラド	ph	1 ph=1cd sr cm <sup>-2</sup> 10 <sup>4</sup> lx
ガリ	Gal	1 Gal=1cm s <sup>-2</sup> =10 <sup>-2</sup> ms <sup>-2</sup>
マクスウェル	Mx	1 Mx=1G cm <sup>2</sup> =10 <sup>-8</sup> Wb
ガウス	G	1 G=1Mx cm <sup>-2</sup> =10 <sup>-4</sup> T
エルステッド <sup>(c)</sup>	Oe	1 Oe ≐ (10 <sup>3</sup> /4π)A m <sup>-1</sup>

(c) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「≐」は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 <sup>10</sup> Bq
レントゲン	R	1 R = 2.58×10 <sup>-4</sup> C/kg
ラド	rad	1 rad=1cGy=10 <sup>-2</sup> Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 <sup>-2</sup> Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 <sup>-9</sup> T
フェルミ	f	1フェルミ=1 fm=10 <sup>-15</sup> m
メートル系カラット		1メートル系カラット = 200 mg = 2×10 <sup>-4</sup> kg
トル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カロリ	cal	1cal=4.1858J (「15°C」カロリ), 4.1868J (「IT」カロリ) 4.184J (「熱化学」カロリ)
マイクロン	μ	1 μ=1μm=10 <sup>-6</sup> m

