DOI:10.11484/jaea-technology-2022-021

燃料デブリの分析精度向上のための技術開発 2020 年度成果報告 (廃炉・汚染水対策事業費補助金)

Development of Technologies for Enhanced Analysis Accuracy of Fuel Debris:

Summary Results of the 2020 Fiscal Year
(Subsidy Program for the Project of Decommissioning and Contaminated Water Management)

池内 宏知 小山 真一 逢坂 正彦 高野 公秀 中村 聡志 小野澤 淳 佐々木 新治 大西 貴士 前田 宏治 桐島 陽 秋山 大輔

Hirotomo IKEUCHI, Shin-ichi KOYAMA, Masahiko OSAKA, Masahide TAKANO Satoshi NAKAMURA, Atsushi ONOZAWA, Shinji SASAKI, Takashi ONISHI Koji MAEDA, Akira KIRISHIMA and Daisuke AKIYAMA

福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター 燃料デブリ研究ディビジョン

Fuel Debris Research and Analysis Division
Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science
Fukushima Research Institute
Sector of Fukushima Research and Development

October 2022

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構



本レポートは国立研究開発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。 本レポートはクリエイティブ・コモンズ 表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。 本レポートの成果(データを含む)に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の 条件で利用してください。(https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja) なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト(https://www.jaea.go.jp) より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 JAEA イノベーションハブ 研究成果利活用課 〒 319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 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.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

(https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en).

Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.

For inquiries regarding this report, please contact Institutional Repository and Utilization Section, JAEA Innovation Hub, Japan Atomic Energy Agency.

2-4 Shirakata, 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, 2022

燃料デブリの分析精度向上のための技術開発 2020 年度成果報告 (廃炉・汚染水対策事業費補助金)

日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター 燃料デブリ研究ディビジョン

池内 宏知*1、小山 真一、逢坂 正彦*1、高野 公秀*1、中村 聡志*1、小野澤 淳*2、 佐々木 新治*3、大西 貴士*3、前田 宏治*3、桐島 陽*2、秋山 大輔*2

(2022年6月21日受理)

燃料デブリ試料の核種・元素量の分析に向けて、酸溶解を含む一連の分析技術を確立する必要がある。本事業では、分析精度の現状レベルの把握と不溶解性残渣発生時の代替手法の確立を目的として、ブラインド試験が実施された。模擬燃料デブリ(特定の組成を持つ均質化された粉末)を対象に、日本国内の4分析機関においてそれぞれが有する溶解・分析技術を用いて、全体組成の定量値が取得された。各技術の特徴(長所・短所)を評価した結果に基づき、燃料デブリの暫定的な分析フローを構築した。

本報告書は、日本原子力研究開発機構が補助事業者となり実施した「廃炉・汚染水対策事業費補助金 (燃料デブリの分析精度の向上及び熱挙動の推定のための技術開発)」の成果の一部に関するものである。

核燃料サイクル工学研究所: 〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地33

- +1 原子力科学研究部門 原子力科学研究所 原子力基礎工学研究センター 燃料・材料工学ディビジョン
- +2 原子力科学研究部門 原子力科学研究所 臨界ホット試験技術部
- +3 高速炉・新型炉研究開発部門 大洗研究所 高速炉サイクル研究開発センター 燃料材料開発部
- *1 技術研究組合 国際廃炉研究開発機構
- *2 東北大学

Development of Technologies for Enhanced Analysis Accuracy of Fuel Debris: Summary Results of the 2020 Fiscal Year (Subsidy Program for the Project of Decommissioning and Contaminated Water Management)

Hirotomo IKEUCHI^{*1}, Shin-ichi KOYAMA, Masahiko OSAKA⁺¹, Masahide TAKANO⁺¹, Satoshi NAKAMURA⁺¹, Atsushi ONOZAWA⁺², Shinji SASAKI⁺³, Takashi ONISHI⁺³, Koji MAEDA⁺³, Akira KIRISHIMA^{*2} and Daisuke AKIYAMA^{*2}

Fuel Debris Research and Analysis Division

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science

Fukushima Research Institute

Sector of Fukushima Research and Development

Japan Atomic Energy Agency

Naka-gun, Tokai-mura, Ibaraki-ken

(Received June 21, 2022)

A set of technology, including acid dissolving, has to be established for the analysis of content of elements/nuclides in the fuel debris samples. In this project, a blind test was performed for the purpose of clarifying the current level of analytical accuracy and establishing the alternative methods in case that the insoluble residue remains. Overall composition of the simulated fuel debris (homogenized powder having a specific composition) were quantitatively determined in the four analytical institutions in Japan by using their own dissolving and analytical techniques. The merit and drawback for each technique were then evaluated, based on which a tentative flow of the analyses of fuel debris was constructed.

Keywords: Fuel Debris, Analysis Accuracy, Dissolution, Nitric Acid, Hydrofluoric Acid, Aqua Regia, Alkali Fusion, Uncertainties

This work was performed in Japan Atomic Energy Agency, as a subsidized entity, under the Subsidy program for the "Project of Decommissioning and Contaminated Water Management (Development of Analysis and Estimation Technology for Characterization of Fuel Debris (Development of Technologies for Enhanced Analysis Accuracy and Thermal Behavior Estimation of Fuel Debris))".

- +1 Fuels and Materials Engineering Division, Nuclear Science and Engineering Center, Nuclear Science Research Institute, Sector of Nuclear Science Research
- +2 Department of Criticality and Hot Examination Technology, Nuclear Science Research Institute, Sector of Nuclear Science Research
- +3 Fuels and Materials Department, Fast Reactor Cycle System Research and Development Center, Oarai Research and Development Institute, Sector of Fast Reactor and Advanced Reactor Research and Development
- *1 International Research Institute for Nuclear Decommissioning
- *2 Tohoku University

目次

1. はじめ	に	1
2. 実施計	画の策定	4
2.1 本	事業における分析精度の目標	4
2.2 実	施機関の選定	5
2.3 模	擬燃料デブリの調製方法の検討	6
2.3.1	試料の具備要件	6
2.3.2	対象元素、試料調製の方法	6
2.4 模	擬燃料デブリの溶解及び組成データの取得	9
2.4.1	検討方法	9
2.4.2	基本的な作業のフローの共有	9
2.4.3	個別の溶解法に係る試験情報の共有	10
2.4.4	ホットセル作業の影響把握	11
2.4.5	元素組成の報告様式	11
2.4.6	その他留意点(模擬燃料デブリの容器及び試料附番ルール)	13
2.5 分	析結果の評価方法に係る検討	14
3. 実施方	法	17
3.1 模	擬燃料デブリの調製	17
3.2 模	擬燃料デブリの溶解及び組成データの取得	20
3.2.1	硝酸溶解法(NDC)	20
3.2.2	硝酸溶解法(JAEA 大洗)	27
3.2.3	王水フッ酸溶解法(NFD)	32
3.2.4	アルカリ融解-硝酸溶解法(JAEA 原科研)	37
4. 結果		46
4.1 模	擬燃料デブリの調製	46
4.1.1	模擬燃料デブリの調製に使用した試薬	46
4.1.2	成分[A]の合成	53
4.1.3	全成分の混合	58
4.1.4	合成後の分析	61
4.2 模	擬燃料デブリの溶解及び組成データの取得	64
4.2.1	硝酸溶解法(NDC)	64
4.2.2	硝酸溶解法(JAEA 大洗)	95
4.2.3	王水フッ酸溶解法(NFD)	112
4.2.4	アルカリ融解-硝酸溶解法(JAEA 原科研)	141
5. 評価		173
5.1 評	価の目的	173
5.2 各	分析機関における分析精度に係る情報整理	173

5.2.1	分析手法、分析手順、分析誤差に係る情報の集約	173
5.2.2	「基準値」の定義、及びその評価方法に係る検討	175
5.3 各注	生による分析結果の整理	194
5.3.1	受入れ試料の外観、重量測定	195
5.3.2	受入れ試料の SEM 観察結果	195
5.3.3	溶解試験の結果得られた試料中の元素組成評価値が示す傾向について	198
5.3.4	相対不確かさについて	202
5.3.5	U を含まない試料の分析結果	209
5.4 誤	差要因の影響の整理	210
5.4.1	分析前処理における各種操作の影響	211
5.4.2	溶解条件の影響	211
5.4.3	不溶解性残渣の影響	212
5.4.4	セル内における操作の影響	213
5.5 燃料	科デブリ試料への適用を想定した課題	213
5.5.1	分析技術の適用範囲及び課題(均質試料の場合)	213
5.5.2	多元素系・不均質系への適用性	214
5.5.3	暫定的な「推奨」フロー	214
5.5.4	4 つの基本量の標準化に向けた課題	215
6. まとめ		217
謝辞		218
参考文献.		218
付録 試料	斗調製に係る議論の経緯	221

Contents

1. Introduc	ction	1
2. Formula	ntion of Enforcement Plan	4
2.1 Go	als in terms of analytical accuracy in this project	4
2.2 Se	lection of analytical laboratories	5
2.3 Ex	amination of preparation methods of simulated fuel debris	6
2.3.1	Requirements for samples	6
2.3.2	Target elements and preparation method of samples	6
2.4 Di	ssolution and acquisition of data on compositions of simulated fuel debris	9
2.4.1	Method of examination	9
2.4.2	Sharing of basic working flow	9
2.4.3	Sharing of test information relating to individual dissolution methods	10
2.4.4	Identification of effects of works in a hot cell	11
2.4.5	Format for reporting of elemental compositions.	11
2.4.6	Other points to note (Rules for numbering of containers for the simulated fuel debris	
	and samples)	13
2.5 Ex	amination of how to assess analysis results	14
3. Implem	entation Methods	17
3.1 Pre	eparation of simulated fuel debris	17
3.2 Di	ssolution of simulated fuel debris and acquisition of composition data	20
3.2.1	Nitric acid dissolution method (NDC)	20
3.2.2	Nitric acid dissolution method (JAEA Oarai)	27
3.2.3	Aqua regia and hydrofluoric acid dissolution method (NFD)	32
3.2.4	Alkali fusion – nitric acid dissolution method (JAEA NSRI)	37
4. Results		46
4.1 Pre	eparation of simulated fuel debris	46
4.1.1	Reagents used to prepare simulated fuel debris	46
4.1.2	Synthesis of constituent [A]	53
4.1.3	Mixture of all constituents	58
4.1.4	Analysis after synthesis	61
4.2 Di	ssolution of simulated fuel debris and acquisition of composition data	64
4.2.1	Nitric acid dissolution method (NDC)	64
4.2.2	Nitric acid dissolution method (JAEA Oarai)	95
4.2.3	Aqua regia and hydrofluoric acid dissolution method (NFD)	112
4.2.4	Alkali fusion – nitric acid dissolution method (JAEA NSRI)	141
5. Assessn	nent	173
5.1 Pu	rpose of assessment	173

5.2 Inf	ormation gathered about analytical accuracies assessed by the analytical laboratories	173
5.2.1	Information on methods, procedures, and errors associated with analysis	173
5.2.2	Examination of definition of the "reference values" and their assessment method	175
5.3 An	alysis results obtained by each method	194
5.3.1	Exterior of the samples received and gravimetric measurement	195
5.3.2	SEM observation results of the samples received.	195
5.3.3	Tendencies of composition assessment values of elements in the samples obtained	
	as a result of dissolution tests	198
5.3.4	Relative uncertainties	202
5.3.5	Analysis results of samples without U	209
5.4 Cla	arification of error causes affecting analysis results	210
5.4.1	Effects of pretreatment	211
5.4.2	Effects of conditions for dissolution	211
5.4.3	Effects of insoluble residue	212
5.4.4	Effects of operations in the cell	213
5.5 Iss	ues with an application to fuel debris samples	213
5.5.1	Scope of application of technologies to be analyzed and issues (in case of homogeneous	
	samples)	213
5.5.2	Applicability to multi-element systems/heterogeneous systems	214
5.5.3	Provisional "recommended" flow	214
5.5.4	Subject for standardization of four basic quantities	215
6. Conclus	ion	217
Acknowled	dgements	218
References	S	218
Appendix:	Background of discussions relating to the preparation of samples	221

表リスト

表 2.4-1	本事業における模擬燃料デブリ試料の附番ルール	13
表 2.5-1	各分析機関での分析精度の現状把握及び課題検討に係る集約情報	15
表 2.5-2	分析データの評価の前提として整理・共有しておくべき項目	16
表 3.1-1	本事業で調製する模擬燃料デブリの種類及び成分内訳(目標値)	17
表 3.2-1	各分析装置が対象とする試料	28
表 3.2-2	主要な装置の仕様	28
表 3.2-3	試験マトリクス	39
表 4.1-1	関東化学株式会社製酸化ガドリニウム不純物分析表	46
表 4.1-2	株式会社高純度化学研究所社製 FeB の不純物分析表	49
表 4.1-3	株式会社ニラコ社製 SUS304 の化学成分表	51
表 4.1-4	(U, Gd)O ₂ 固溶体調製時の重量変化	56
表 4.1-5	成分A合成時の重量変化	57
表 4.1-6	成分 A の結晶構造パラメータ	57
表 4.1-6	模擬燃料デブリ成分混合重量	58
表 4.1-7	模擬燃料デブリ組成(U 有り:20A)	60
表 4.1-8	模擬燃料デブリ組成(U 無し: 20Z)	60
表 4.2-1	受入試料の重量	65
表 4.2-2	分取時の溶解試料量 [g]	66
表 4.2-3	分取前後での受入試料重量の変化	66
表 4.2-4	溶解前試料の EDS 分析結果	71
表 4.2-5	溶解試料量	71
表 4.2-6	溶解試料量の不確かさと評価方法	71
表 4.2-7	不溶解性残渣重量	74
表 4.2-8	不溶解性残渣重量の不確かさと評価方法	74
表 4.2-9	不溶解性残渣の EDS 分析結果	79
表 4.2-10	溶解液の定容量	79
表 4.2-11	溶解液の定容量の不確かさと評価方法	80
表 4.2-12	溶解液の希釈倍率	80
表 4.2-13	溶解液の希釈倍率の不確かさと評価方法	80
表 4.2-14	溶解液の希釈倍率(100 倍:B,Zr,Gd,U 5 倍:Si,Cr,Fe,Ni)	81
表 4.2-15	溶解液の希釈倍率の不確かさと評価方法	82
表 4.2-16	溶解液中の元素量測定結果	83
表 4.2-17	化学分析の不確かさと評価方法	83
表 4.2-18	模擬燃料デブリ試料 100mg に対する溶解液中の元素量	84
表 4.2-19	模擬燃料デブリ中の元素組成の最終評価値(相対標準不確かさ表示)	88
表 4.2-20	模擬燃料デブリ試料調製時の元素組成と最終評価結果の比較	89

表 4.2-21	複数の観察倍率における EDS 測定結果の変化	91
表 4.2-22	受入試料の重量	95
表 4.2-23	溶解前試料の濃度及び不確かさ	98
表 4.2-24	溶解に供した試料重量	99
表 4.2-25	溶解後の定容値	100
表 4.2-26	不溶解性残渣重量	100
表 4.2-27	各元素測定時における希釈倍率及び不確かさ	101
表 4.2-28	検量線用標準液濃度の範囲及び不確かさ	102
表 4.2-29	ICP-MS による定量分析結果及び検量線法に起因する不確かさ(試料)	102
表 4.2-30	ICP-MS による定量分析結果及び検量線法に起因する不確かさ(操作	
	ブランク)	103
表 4.2-31	溶解液中の各成分の元素重量(試料 100 mg あたりに換算)	103
表 4.2-32	不溶解性残渣の SEM-X 線分析による半定量測定結果	106
表 4.2-33	酸化物付与及び残渣重量から求めた不溶解性残渣中の元素量の計算例	
	(AJO1CR)	107
表 4.2-34	不溶解性残渣中の元素量	108
表 4.2-35	溶液中の元素量と不溶解性残渣中の元素量の合算値(各試料ごと)	108
表 4.2-36	溶液中の元素量と不溶解性残渣中の元素量の合算値(平均値)	109
表 4.2-37	U 模擬燃料デブリ試料の王水、フッ酸による溶解試験結果まとめ	116
表 4.2-38	考慮した不確かさ要因	119
表 4.2-39	溶解液中元素濃度の ICP-MS 及び ICP-AES の測定結果(20ANFOC2)	119
表 4.2-40	溶解液中の元素濃度及び元素量の測定結果のまとめ(20ANFOC2)	120
表 4.2-41	U 模擬燃料デブリ試料の溶解液成分の元素組成評価結果	120
表 4.2-42	NU 模擬燃料デブリ試料の王水、フッ酸による溶解試験結果まとめ	124
表 4.2-43	溶解液中元素濃度の ICP-MS 及び ICP-AES の測定結果(20ZNFOC2)	125
表 4.2-44	溶解液中の元素濃度及び元素量の測定結果のまとめ(20ZNFOC2)	125
表 4.2-45	NU 模擬燃料デブリの溶解液成分の元素組成評価結果(20ZNFOC2)	126
表 4.2-46	セル内操作の NU 模擬燃料デブリ試料の王水、フッ酸による溶解試験	
	結果まとめ	131
表 4.2-47	溶解液中元素濃度の ICP-MS 及び ICP-AES の測定結果(20ZNFIC1)	132
表 4.2-48	溶解液中の元素濃度及び元素量の測定結果のまとめ(20ZNFIC1)	132
表 4.2-49	NU 模擬燃料デブリの溶解液成分の元素組成評価結果(20ZNFIC1)	133
表 4.2-50	SEM/EDS 測定の半定量結果から推定したろ過残渣分の元素濃度	133
表 4.2-51	分析値の元素総和量 [g] を基準とした元素濃度でのセル内/セル外比較	134
表 4.2-52	溶解試料量 [g] を基準とした元素濃度でのセル内/セル外比較	134
表 4.2-53	セル内操作の NU 模擬燃料デブリ試料の王水、フッ酸による溶解試験	
	結果まとめ	137
表 4.2-54	溶解液中元素濃度の ICP-MS 及び ICP-AES の測定結果(20ZNFIC2)	137

表 4.2-55	溶解液中の元素濃度及び元素量の測定結果のまとめ(20ZNFIC2)	137
表 4.2-56	NU 模擬燃料デブリの溶解液成分の元素組成評価結果 (20ZNFIC2)	138
表 4.2-57	溶解試料量 [g] を基準とした元素濃度でのセル内/セル外比較	138
表 4.2-58	NU 模擬燃料デブリ試料の調製時の組成と王水フッ酸溶解法での分析値の比較	139
表 4.2-59	U 模擬燃料デブリ試料の組成と王水フッ酸溶解法での分析値の比較	139
表 4.2-60	U 模擬燃料デブリ試料の組成と王水フッ酸溶解法での最終評価値の比較	140
表 4.2-61	模擬燃料デブリ試料受入時の重量	141
表 4.2-62	試料 20AJN の検出された相と立方晶(U,Zr)O ₂ の格子定数	144
表 4.2-63	WDS を用いた点分析(半定量分析)による金属元素組成概略値	150
表 4.2-64	汎用 SEM/EDS を用いた面分析(半定量分析)による金属元素組成概略値	154
表 4.2-65	汎用 SEM/EDS による 20ZJN の点分析(半定量分析)の結果	155
表 4.2-66	各 NU 模擬燃料デブリの溶解液中の元素組成	156
表 4.2-67	各 U 模擬燃料デブリの溶解液中の元素組成	156
表 4.2-68	ブランク試験の溶解液中の元素組成	157
表 4.2-69	秤量操作時の不確かさ	157
表 4.2-70	ICP-AES 分析時の溶解液の希釈倍率	158
表 4.2-71	検量線用標準溶液の調製における不確かさ	159
表 4.2-72	標準溶液の濃度と不確かさ	159
表 4.2-73	NU 模擬燃料デブリ溶解液の測定波長と信号強度	160
表 4.2-74	U 模擬燃料デブリ溶解液の測定波長と信号強度	161
表 4.2-75	NU 模擬燃料デブリ溶解液の測定濃度と不確かさ	161
表 4.2-76	U 模擬燃料デブリ溶解液の測定濃度と不確かさ	162
表 4.2-77	溶解液 N-A の合成標準不確かさ	162
表 4.2-78	溶解液 N-B の合成標準不確かさ	162
表 4.2-79	溶解液 N-C の合成標準不確かさ	163
表 4.2-80	溶解液 U-A の合成標準不確かさ	163
表 4.2-81	溶解液 U-B の合成標準不確かさ	163
表 4.2-82	溶解液 U-C の合成標準不確かさ	163
表 4.2-83	溶解液 N-A の元素組成及び拡張不確かさ	164
表 4.2-84	溶解液 N-B の元素組成及び拡張不確かさ	164
表 4.2-85	溶解液 N-C の元素組成及び拡張不確かさ	164
表 4.2-86	溶解液 U-A の元素組成及び拡張不確かさ	165
表 4.2-87	溶解液 U-B の元素組成及び拡張不確かさ	165
表 4.2-88	溶解液 U-C の元素組成及び拡張不確かさ	165
表 4.2-89	各溶解液中の Na の回収率	167
表 4.2-90	各溶解条件での試料の分析値	167
表 4.2-91	陰イオン交換分離法による元素分離コールド試験での各元素の回収率 [%]	168
表 4.2-92	硝酸溶解した U 含有模擬燃料デブリ中の U 同位体組成	169

表 4.2-93	天然 U(JAERI-U4 標準)の同位体組成	169
表 4.2-94	硝酸溶解した U 含有模擬燃料デブリ中の Gd 同位体組成	170
表 4.2-95	天然 Gd(原子吸光用標準試料)の Gd 同位体組成	170
表 4.2-96	全量アルカリ融解した U 含有模擬燃料デブリ中の U 同位体組成	171
表 4.2-97	全量アルカリ融解した U 含有模擬燃料デブリ中の Gd 同位体組成	171
表 5.2-1	各分析機関における分析手法・分析条件の集約	177
表 5.2-2	各分析機関における不確かさ要因及び誤差値の検討結果	179
表 5.2-3	分析データの評価において整理・共有しておくべき項目	190
表 5.3-1	受入れ後の各分析機関による測定結果	195
表 5.3-2	受入れ試料(U含有模擬燃料デブリ)の SEM 観察による半定量結果	198
表 5.3-3	不溶解性残渣の発生状況のまとめ(U を含む模擬燃料デブリ試料)	198
表 5.3-4	溶解液成分の元素組成の分析値(Uを含む模擬燃料デブリ試料)	199
表 5.3-5	不溶解性残渣成分を合算した最終評価値(U を含む模擬燃料デブリ試料)	199
表 5.3-6	U を含まない試料受入れ後の各分析機関による重量測定結果	209
表 5.3-7	NFD における U を含まない試料溶解後の重量溶解率	210
表 5.3-8	U を含まない試料の溶解液分析値	210

図リスト

図 2.2-1	実施体制	5
図 2.3-1	模擬燃料デブリの調製及び各分析機関への送付の概要	8
図 3.1-1	加熱実験装置概要	18
図 3.1-2	高温型ガス置換式横管状炉外観	19
図 3.1-3	【成分 A】合成時の加熱プログラム	19
図 3.2-1	模擬燃料デブリ硝酸溶解時の不溶解成分の補正評価の概念図	20
図 3.2-2	模擬燃料デブリ試料 分析操作フロー概念図	21
図 3.2-3	硝酸溶解装置概念図	23
図 3.2-4	元素分布の相関性例(模擬燃料デブリの Zr-Gd-U 三元系での表示例)	26
図 3.2-5	分析概略フロー(JAEA 大洗)	27
図 3.2-6	装置外観	28
図 3.2-7	燃料デブリ試料の分析操作の全体フロー	32
図 3.2-8	模擬燃料デブリ試料の分析データ取得フロー(セル外)	33
図 3.2-9	NU 模擬燃料デブリ試料の組成データ取得フロー(セル内操作含む)	35
図 3.2-10	JAEA 原科研における分析の全体フロー	38
図 3.2-11	セル内での分取・溶解操作時の写真	42
図 3.2-12	イオン交換による元素分離操作の様子(フード内作業)	45
図 3.2-13	TIMS 装置外観	45
図 4.1-1	関東化学株式会社製酸化ガドリニウム XRD 測定結果	47
図 4.1-2	関東化学株式会社製酸化ガドリニウム TG-DTA 測定結果	47
図 4.1-3	富士フイルム和光純薬株式会社製特級試薬 ZrO2の XRD 測定結果	48
図 4.1-4	株式会社高純度化学研究所社製 FeB の XRD 測定結果	49
図 4.1-5	粉砕処理後 FeB 試薬の粒度分布測定結果	50
図 4.1-6	株式会社ニラコ社製 SUS304 の XRD 測定結果	51
図 4.1-7	株式会社ニラコ社製 SUS304 の粒度分布測定結果	51
図 4.1-8	富士フイルム和光純薬株式会社製二酸化ケイ素の XRD 測定結果	52
図 4.1-9	富士フイルム和光純薬株式会社製二酸化ケイ素の TG 測定結果	52
図 4.1-10	富士フイルム和光純薬株式会社製二酸化ケイ素の粒度分布測定結果	53
図 4.1-11	原料 UO ₂ の XRD パターン	53
図 4.1-12	UO2+Gd2O3ペレットの外観: (a) 加熱前 (b)加熱後	54
図 4.1-13	UO_2 と $(U, Gd)O_2$ の XRD パターン:(a) 20°< 20< 140° (b) 125°< 20< 128.5° (620 面)) 55
図 4.1-14	(U, Gd)O ₂ +ZrO ₂ ペレットの外観:(a) 加熱前(b) 加熱後(1回目)	56
図 4.1-15	(U, Gd)O ₂ と ZrO ₂ 混合物の XRD パターン(4 時間加熱 1 回目と 2 回目)	58
図 4.1-16	模擬燃料デブリ調製の様子	59
図 4.1-17	模擬燃料デブリの XRD パターン(U 有り: 20A と U 無し: 20Z)	61
図 4.1-18	模擬燃料デブリの SEM 像(U 有: 20A と U 無: 20Z)	62

図 4.1-19	模擬燃料デブリ(20Z)の粒度分布	62
図 4.1-20	模擬燃料デブリ(U 有り: 20A)の TG-DSC	63
図 4.1-21	模擬燃料デブリ(U 無し: 20Z)の TG-DSC	63
図 4.2-1	輸送試料の受入時外観写真	64
図 4.2-2	受入試料の外観写真	65
図 4.2-3	分取操作時の外観写真	65
図 4.2-4	分取試料の外観写真	66
図 4.2-5	溶解前試料 X線スペクトル	68
図 4.2-6	溶解前試料 SEM-X 線分析結果	69
図 4.2-7	溶解前試料の共存元素の散布図(三元系表示)	70
図 4.2-8	溶解試料量の不確かさ要因(赤字:主要要因)	72
図 4.2-9	溶解溶液の外観写真	72
図 4.2-10	不溶解性残渣の外観写真	73
図 4.2-11	不溶解性残渣量の不確かさ要因(赤字:主要要因)	74
図 4.2-12	不溶解性残渣 X線スペクトル例(測定試料: AND1CR-EDS-200107)	76
図 4.2-13	不溶解性残渣 SEM-X 線分析結果例(測定試料: AND1CR-EDS-200107)	77
図 4.2-14	不溶解性残渣の共存元素の散布図(三元系表示)例	78
図 4.2-15	溶解液定容量の不確かさ要因	80
図 4.2-16	希釈倍率(溶解液)の不確かさ要因	81
図 4.2-17	化学分析施設に搬送した溶液試料	81
図 4.2-18	希釈倍率(化学分析)の不確かさ要因	82
図 4.2-19	化学分析の不確かさ要因	84
図 4.2-20	溶解成分+不溶解性残渣の合算結果と溶解前試料の EDS 分析結果の比較	87
図 4.2-21	不溶解性残渣の重量濃度測定結果の変動係数	
図 4.2-22	受入試料の外観写真	95
図 4.2-23	試料の外観写真	96
図 4.2-24	分取した試料ホルダの外観(AJO1C-SEM-210305)	96
図 4.2-25	SEM-WDS による X 線スペクトル (AJO1C-SEM-210305)	97
図 4.2-26	SEM-X 線による元素マッピング(AJO1C-SEM-210305)	97
図 4.2-27	溶解液外観(AJO1C-210209)	99
図 4.2-28	試料溶解時の様子	100
図 4.2-29	不溶解性残渣のフィルタの外観	104
図 4.2-30	分取した試料ホルダの外観	104
図 4.2-31	X 線スペクトル例(AJO1CR-SEM(QL)-210310)	105
図 4.2-32	元素マッピング測定結果例(AJO1CR-SEM(QL)-210310)	105
図 4.2-33	取得した分析データの評価の流れ	112
図 4.2-34	U 模擬燃料デブリ試料の受入時の外観と計量測定状況	113
図 4 2-35	II 模擬燃料デブリ試料の外観観察写直	113

図 4.2-36	U 模擬燃料デブリ試料の SEM 観察と EDS の元素マッピング (30 倍)	114
図 4.2-37	U 模擬燃料デブリ試料の EDS の半定量結果(30 倍)	114
図 4.2-38	U 模擬燃料デブリ試料の SEM 観察と EDS の元素マッピング(1000 倍)	115
図 4.2-39	U 模擬燃料デブリ試料の EDS の半定量結果(1000 倍)	115
図 4.2-40	U 模擬燃料デブリ試料の王水、フッ酸による溶解試験の状況	116
図 4.2-41	ろ過後のフィルタ状況(U 模擬燃料デブリ試料)	116
図 4.2-42	不溶解性残渣の外観写真と SEM/EDS (30 倍)	117
図 4.2-43	残渣(U 模擬燃料デブリ試料)の SEM 観察結果(10000 倍)	117
図 4.2-44	残渣(U 模擬燃料デブリ試料)の EDS(10000 倍)の半定量結果	118
図 4.2-45	NU 模擬燃料デブリ試料受入時の外観と計量測定状況	. 121
図 4.2-46	NU 模擬燃料デブリ試料の外観観察写真	. 121
図 4.2-47	NU 模擬燃料デブリ試料の SEM 観察と EDS の元素マッピング (30 倍)	. 122
図 4.2-48	NU 模擬燃料デブリ試料の EDS の半定量結果(30 倍)	. 122
図 4.2-49	NU 模擬燃料デブリ試料の SEM 観察と EDS の元素マッピング(1000 倍)	. 123
図 4.2-50	NU 模擬燃料デブリ試料の EDS の半定量結果(1000 倍)	. 123
図 4.2-51	NU 模擬燃料デブリ試料の王水、フッ酸による溶解試験の状況	. 124
図 4.2-52	ろ過後のフィルタ状況(NU 模擬燃料デブリ試料)	. 124
図 4.2-53	外観観察写真	
図 4.2-54	NU 模擬燃料デブリ試料のセル内 SEM 装置での観察結果	. 127
図 4.2-55	NU 模擬燃料デブリ試料の SEM 観察と EDS の元素マッピング (30 倍)	. 128
図 4.2-56	NU 模擬燃料デブリ試料の EDS の半定量結果(30 倍)	. 128
図 4.2-57	NU 模擬燃料デブリ試料の SEM 観察と EDS の元素マッピング(1000 倍)	. 129
図 4.2-58	NU 模擬燃料デブリ試料の EDS の半定量結果(1000 倍)	. 129
図 4.2-59	セル内での NU 模擬燃料デブリ試料の王水、フッ酸による溶解試験操作の状況	130
図 4.2-60	NU 模擬燃料デブリ試料の王水、フッ酸による溶解試験の状況	. 131
図 4.2-61	吸引ろ過を行った後のフィルタ状況(NU 模擬燃料デブリ試料)	. 131
図 4.2-62	溶解手順見直し後の状況(溶解時の容器上部に鏡を設置し常時監視)	. 135
図 4.2-63	フィルタホルダ取出しの状況	. 135
図 4.2-64	王水、フッ酸による溶解試験の状況	. 136
図 4.2-65	吸引ろ過を行った後のフィルタ状況(NU 模擬燃料デブリ試料)	. 136
図 4.2-66	模擬燃料デブリ試料受入時の外観写真	. 141
図 4.2-67	固体分析用試料の外観写真	. 142
図 4.2-68	試料 20AJN の XRD プロファイル(セル内装置と汎用装置の比較)	. 144
図 4.2-69	汎用装置による 20ZJN と 20AJN の XRD プロファイル (参考データ)	. 145
図 4.2-70	UO ₂ –ZrO ₂ 疑二元系状態図の例	. 145
図 4.2-71	(U,Zr)O2の格子定数の組成依存性	. 146
図 4.2-72	セル内 SEM による試料 20AJN の二次電子像	. 148
図 4.2-73	セル内 SEM/WDS による元素マップ像	149

図 4.2-74	点分析時の WDS スペクトル(点分析 1)	150
図 4.2-75	点分析時の WDS スペクトル(点分析 2)	151
図 4.2-76	汎用 SEM/EDS による粉末試料の二次電子像	152
図 4.2-77	汎用 SEM/EDS による粉末試料の元素マップ像	153
図 4.2-78	陰イオン交換分離法による元素分離コールド試験での各元素の分離図	169
図 5.3-1	各分析機関の試料採取、測定値及び評価値の関係	194
図 5.3-2	受入れ試料の外観観察の概要	195
図 5.3-3	受入れ試料の SEM 観察の概要(U 模擬燃料デブリ試料:高倍率)	196
図 5.3-4	元素組成比 東北大と各分析機関の元素組成(溶解液成分)の比較	200
図 5.3-5	元素組成比 東北大と各分析機関の元素組成(最終評価値)の比較	200
図 5.3-6	元素組成の比較と評価値の相対不確かさ (NDC)	203
図 5.3-7	各元素の相対不確かさ(NDC)	204
図 5.3-8	元素組成の比較と評価値の相対不確かさ(JAEA 大洗)	205
図 5.3-9	各元素の相対不確かさ(JAEA 大洗)	205
図 5.3-10	元素組成の比較と評価値の相対不確かさ (NFD)	206
図 5.3-11	各元素の相対不確かさ (NFD)	207
図 5.3-12	元素組成の比較と評価値の相対不確かさ(JAEA 原科研)	208
図 5.3-13	各元素の相対不確かさ(JAEA 原科研)	208
図 5.5-1	化学分析による元素組成比評価に係る暫定的な「推奨」フロー	215

1. はじめに

本報告書は、2020 年度に日本原子力研究開発機構(JAEA)が補助事業者となり実施した「廃炉・汚染水対策事業費補助金(燃料デブリの性状把握のための分析・推定技術の開発(燃料デブリの分析精度の向上及び熱挙動の推定のための技術開発))」の成果[1]のうち、「燃料デブリの分析精度の向上」に係る技術開発成果の詳細をまとめたものである。本事業は、東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所(以下、「福島第一原子力発電所」という。)の廃炉・汚染水対策に資する技術の開発を支援する事業を、「東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」[2]及び「2020 年度廃炉研究開発計画」[3]に基づき行うことで、福島第一原子力発電所の廃炉・汚染水対策を円滑に進めるとともに、我が国の科学技術水準の向上を図ることを目的とする。本事業は、東京電力ホールディングス(株)(以下、「東京電力」という。)が行うエンジニアリングやプロジェクト管理の下で実施され、その成果は東京電力が行うエンジニアリングに活用される。

福島第一原子力発電所の事故は、沸騰水型原子炉(BWR)における世界初の炉心溶融事故で ある。BWR は、原子炉圧力容器内にステンレス鋼(SUS)製の炉心シュラウド等の炉内構造物 を多く含む上、中性子吸収材として炭化ホウ素 (B₄C) を用いている特徴がある。核燃料である UO₂ 及び核分裂生成物は、これらの材料またはそれらの酸化物と反応して融点よりも低い温度 で溶融し、合金、酸化物やホウ化物のようなセラミックスを形成し、それらを含む燃料デブリ を形成したと考えられている。これらの燃料デブリは格納容器内や圧力容器内に広く堆積して いると考えられ、2022 年には試験的な取出しが開始される予定である^[4]。福島第一原子力発電 所からの燃料デブリの取出しは廃炉作業の中でも最難関工程のひとつである。その着実な実施 に向けてステップ・バイ・ステップでのアプローチが提唱され、取出し規模を段階的に拡大し つつ、各段階で得られる現場情報等を、次段階での安全管理や工程設計に役立てていく計画と なっている[5]。このような取出し工法の基本思想を踏まえると、試験的取り出しの段階から燃 料デブリの分析等により核種・元素量や相状態等の情報を取得し、取出し規模の段階的な拡大 における臨界管理、放射性ダスト対策等の安全管理方策の検討や、機器・装置の開発に適時・ 適切に反映していくことが望ましい。性状が不明、かつ分析が容易ではない燃料デブリの受入 れに際し、我が国の総力をあげてその特徴を評価できる技術・体制の構築が喫緊の課題となっ ている。

燃料デブリの分析では、反映先のニーズに応じて分析項目が設定される。特に、分析サンプルの「形態」、「核種・元素量」、「相状態・分布」、及び「密度等」の4つの基本量が重要である^[6]。国内の分析体制の構築にむけて、これら4つの基本量に対する分析技術(分析手法、手順、誤差、課題)が定義され我が国の燃料デブリ分析関係者の共通認識となり、国内複数のホットラボの分析手法を適切に組み合わせることにより、燃料デブリ分析評価者のニーズに対応できる状態にする(以下、「標準化」という。)ことが重要である。標準化の実現に向けては以下の課題がある。

- 現状得られる分析技術を用いた測定の課題、困難さの理解とその対応
- 想定外の分析結果、分析作業における困難さが発生した時のタイムリーな評価・対応体制

の構築

得られた結果の「確からしさ」のレベルに関する評価法の共有

すなわち、各分析技術の特徴、各分析結果が有するばらつきや偏り(まとめて「分析精度」という)、及び分析精度に影響を及ぼす因子を明らかにし、複数の分析手法の中からサンプルの性状に応じて適切な手法を選択できる判断基準を整備していく必要がある。本報告書では、分析手法の選択のため整備された一連の判断基準を「推奨フロー」と呼ぶ。本事業における「標準化」とは、このような推奨フローの提案に至る一連の取り組み(分析技術の特徴の整理、分析精度の現状の到達レベルの評価、及びその影響因子の把握)を指す。

4 つの基本量のうち「核種・元素量」の分析においては、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS) や誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) が有力なツールとなる。この場合、分析前 処理として燃料デブリを酸等に溶解させ、均一な溶液とすることが分析精度の確保上重要であ る。しかしながら、福島第一原子力発電所の燃料デブリは、セラミックスのような化学的安定 性の高い難溶性の成分が多く溶解できない可能性がある。この溶け残った固体は「不溶解性残 渣」または「残渣」と呼ばれ、定量分析の精度に影響する。このため、不溶解性残渣の発生量 を抑えた溶解技術の開発が主要課題のひとつとなっている。JAEA では、これまで技術研究組 合国際廃炉研究開発機構(IRID)の構成員としての立場も含めて、燃料デブリの構成成分を模 擬した材料(模擬燃料デブリ)や、福島第一原子力発電所の格納容器内から採取された高線量 汚染物試料(以下、「1F 汚染物試料」という。)を用いて、各種溶解技術の適用及び核種・元素 量の分析が試みられてきた^[7,8]。その結果、酸溶解のみでは燃料デブリを完全に溶解させること が難しく不溶解性残渣が残る可能性が高いこと、また、溶液化の手段としてアルカリ融解技術 あるいは王水・フッ酸による溶解技術を活用する場合、試料が極微量であれば福島第一原子力 発電所の燃料デブリを溶解できる可能性が高いことが明らかになっている。これらの知見及び 課題を踏まえて、本事業では、以下の課題に重点的に取り組むことにより、4 つの基本量のう ち「核種・元素量」の分析技術に係る標準化を行うことを目的とした。

- 試験的取出しで得られる燃料デブリへの適用に向けた溶解技術(酸溶解、アルカリ融解) による溶解性の検証
- 不溶解性残渣の発生量をより抑えた溶解方法、不溶解性残渣が生じた際の分析精度の補完 方法の開発
- 燃料デブリ性状の多様さに対応するために複数の溶解技術 分析方法を併用した際に、ば らつきの異なる分析値から確からしい分析値を評価する手法の開発

本事業では、上記の課題に対応するため、燃料デブリ分析のポテンシャルを有する我が国の 代表的な分析機関において、これらと異なる機関にて調製された性状既知の模擬燃料デブリを、 それぞれが有する設備、溶解及び分析技術を用いて分析し、元素組成を評価した。一連の作業 と各機関の専門家による議論を通じ、「核種・元素量」に係る分析精度の現状とそれに影響する 因子を把握し、標準化に向けた検討を行った。

本事業を進めるにあたり、模擬燃料デブリの要件とそれに適した調製方法、各分析機関での 分析方法、及び分析結果の評価の考え方について関係機関で議論・合意し、実施計画として取 りまとめた。実施計画の策定過程の概略及び策定時の留意事項・合意事項を本報告書の2章に まとめた。策定・合意された模擬燃料デブリの調製方法及び各分析機関での元素組成の分析方法並びに評価方法を、実施計画として3章に記載した。4章では、調製された模擬燃料デブリの性状、及び各分析機関での元素組成の分析結果をまとめた。5章では、各分析機関での分析結果を比較しつつ、現状の核種・元素量の分析精度に影響を与える因子や多元素系・不均質系への適用に際しての課題点等をまとめ、標準化に向けた評価を行った。6章にて本研究の成果を総括した。

2. 実施計画の策定

2.1 本事業における分析精度の目標

本事業の目的は、燃料デブリ分析に係る4つの基本量の標準化に先立ち、最初のステップとして、そのうちの「核種・元素量」の標準化を図ることである。このため本事業では、最初のステップとして可能な限り均質な組成の試料を用いた分析試験を実施し、各ホットラボで得られる分析精度(確からしさ)を、分析手法及び操作の詳細と合わせて確認することにより、燃料デブリ分析の困難さの理解と、その克服方法について議論を行うことにした。そして、将来に向けて、組成や性状が未知の試料の分析精度を評価するための課題を抽出することとした。

燃料デブリの分析に要求される分析精度は、本来は分析の依頼者一実施者間の調整のもと、依頼者側のニーズと実施者側で到達可能な分析精度を照らし合わせて、ニーズ/シーズのマッチングを図りつつ決められるべきものである。依頼者側の観点から見た燃料デブリ分析のニーズについては、令和2年度に「東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所 燃料デブリ等分析について」として刊行され^[6]、その中で、臨界管理や保管等の様々な観点から燃料デブリ分析ニーズの抽出と整理、及びそれに対応した分析フローや試料の取回しが整理されている。分析精度に関しては、例えば炉内から採取した試料に対して対象が燃料デブリであるかの判断は核物質の有無程度が分かればよいが、臨界管理に活用可能なデータとするには核分裂性核種濃度についてある程度の精度を持った定量分析が必須である、といった具合に、それぞれのニーズに合わせて要求精度も決まると考えられる。しかしながら現時点では、どの程度を目指すべきなのか定量的な目標値が示されているわけではない。この理由としては、分析対象である燃料デブリが未知試料であり、現実的に到達可能な分析精度も不明であったことが挙げられる。従って本事業では、定量的な分析精度の目標値を設定してそこを目指した分析技術の開発を行うのではなく、現状の分析精度を明確にすることにより、今後のニーズーベースマッチングに資することが、現時点での目的としては最適と判断した。

すなわち、本事業で目指す「分析精度の向上」とは、例えば ± 10 ppm の精度を ± 1 ppm に高めるといった定量的な向上を目指すものではなく、組成も性状も不明な試料に対して、現状の分析精度のレベルがどの程度であるかを見極め、分析値をどう活用できるか判断できるようにすることである。このため、複数機関が実施した模擬燃料デブリの分析結果を持ち寄り、関係者による議論を行うこととした。

このような認識に基づき実施内容のアウトラインを以下のように定めた。

- 既知組成の模擬燃料デブリを調製し、異なる溶解法を用いる複数の分析機関に支給して溶解、測定を実施する。
- 試料の組成や性状は、模擬材として充足すべき条件や、試験実施上の制約等を検討して決定するが、分析精度を評価するための試料であるので、分析以外の方法で組成を担保できることが特に重要になる。
- 評価結果の信頼性を確保するために、分析機関に対しては試料の組成情報をブラインドに する.
- 各分析機関の分析結果を持ち寄り、分析・評価プロセスの相違の検証と合わせて、分析精

度(確からしさ)を確認する。また、分析の困難さの理解や解決策について議論する。

ホットセル内での遠隔操作により実際の燃料デブリ試料を取り扱う際の課題等を抽出する。

2.2 実施機関の選定

2.1 に記載のとおり、本事業の実施内容は、「模擬燃料デブリの調製」、「模擬燃料デブリの分析(溶解、測定)」、及び「分析結果の評価」の三つに大別される。

分析については、福島第一原子力発電所から今後試験的に取り出される燃料デブリの分析に対応できることや、異なる溶解・測定方法を比較・評価するため、複数の機関が参画することが望ましい。このため、照射済燃料の取扱いが可能な施設を有し、IF 汚染物試料等を輸送して分析した実績を有する国内機関として、JAEA原子力科学研究所(以下、「JAEA原科研」)、同・大洗研究所(以下、「JAEA大洗」)、MHI原子力研究開発株式会社(旧・ニュークリア・デベロップメント株式会社。以下、「NDC」)、日本核燃料開発株式会社(以下、「NFD」)を選定した。以下、これらの4機関を総称して「分析機関」という。

一方、模擬燃料デブリの調製は、分析結果の評価における公平性を期す観点から上記の分析 機関と独立した機関で行うことを前提に、核燃料物質の取扱いが可能であり、かつ模擬燃料デ ブリの調製に必要な研究実績や知見を有する国立大学法人東北大学(以下、「試料調製機関」ま たは「東北大」という。) にて実施した。

本事業の実施体制を図 2.2-1 に示す。

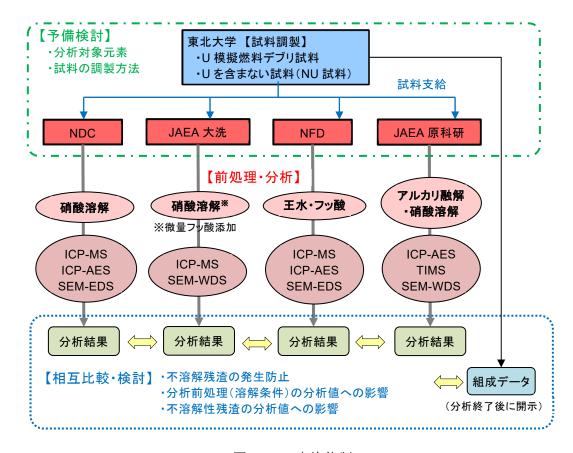


図 2.2-1 実施体制

2.3 模擬燃料デブリの調製方法の検討

2.3.1 試料の具備要件

模擬燃料デブリの調製方法の検討にあたり、試料が具備するべき要件を整理した。

各分析機関に支給する模擬燃料デブリは、福島第一原子力発電所の事故進展を踏まえて妥当な組成であり、想定される燃料デブリの分析における基本的な手順が確認できることや、均質であり調製側で組成が明確にできることが求められる。このため、以下の要件を定めた。

- ① <u>燃料デブリの性状の模擬性</u>: 炉内状況や事故時の燃料溶融進展を踏まえて適切と考えられる組成を有するものとする。このため、燃料デブリの代表的な成分(燃料要素、制御棒、構造材、コンクリート等)を含むこと。
- ② 溶解性: 溶解性の検証や分析精度評価等の観点から、試料の相状態等は燃料デブリで想定される状態(難溶性と易溶性の化合物が混在)を考慮したものとする。
- ③ <u>製作性・均質性</u>: 模擬燃料デブリの主成分は燃料・被覆管成分、制御棒材、鋼材、コンクリート等とするのが妥当であるが、これらを混合、焼成して試料調製した場合、複数の相に分離することが予想される。このため、試料全体としての平均組成が試料間でばらつかないような製法であること。また、複数の分析機関への供給に必要な分量を確保できること。
- ④ <u>組成の担保性</u>: 本事業は模擬燃料デブリの分析精度の評価を目的とするものであるため、 分析以外の方法で試料の組成を担保する必要がある。このため、模擬燃料デブリの調製過程において、投入組成からの元素の逸失がないこと、または無視できる程度に小さいこと、 もしくは逸失を適切に評価できること。
- ⑤ <u>遠隔操作性</u>: ホットセル内で未照射の天然ウラン(U)を取り扱えない場合(NFD)に、ホットセル内での遠隔操作が分析精度に及ぼす影響を評価できるよう、U を含む模擬燃料デブリの他に、ホットセル内外で取扱い可能な U を含まない模擬燃料デブリを調製する。

2.3.2 対象元素、試料調製の方法

前項の模擬燃料デブリが具備すべき要件を踏まえ、試料調製機関と4分析機関で、分析対象 として添加すべき元素と試料の調製方法の検討を行った。調製方法の策定に至る議論の詳細は、 本報告書の付録に記載した。

その際、大きな論点になった事項として、実際の燃料デブリの模擬性が挙げられる。模擬性の観点からは、模擬燃料デブリは燃料デブリと同様の溶融、凝固を経て調製することが望ましい。しかし、前項④で述べたように、試料の組成を担保する上では、調製過程における投入組成からの元素の逸失がないことが求められるため、試料調製時に UO_2 や ZrO_2 等の原料の融点以上に加熱することは、蒸気圧の高い元素の蒸発損失の観点から回避する必要がある。一方、前項②の、燃料デブリの特徴の一つである難溶性と易溶性の化合物の混在については、Zr含有率が互いに異なる二相化した(Gd, Zr, U) O_2 の酸化物固溶体を得ることによって再現が可能である。焼成による固相反応を用いて酸化物固溶体を調製することで、加熱温度を抑えることができる。

4 つの基本量のうちの「核種・元素量」に着目した標準化を行うためには、組成が既知の模擬燃料デブリを得ることが極めて重要である。このような理由から、核種・元素量を確実に担保できる焼成法をベースとした試料調製方法を採用することにした。さらに、前項③の製作性・均質性の観点から、二相化した(Gd, Zr, U) O_2 固溶体を乳鉢粉砕したのち、その他の成分を添加して十分に混合する方法をとることとした。

議論の結果、合意した内容を以下に示す。

(1) 模擬燃料デブリの基本成分

模擬燃料デブリを構成する基本成分は、BWR の事故進展で想定される材料の特徴を踏まえて、次の3種類を想定する。

- 【成分 A】UO₂-ZrO₂ 系の酸化物固溶体。燃料集合体(ウラン燃料、ジルカロイ製被覆管及 びチャンネルボックス)由来の溶融固化物を想定する。
- 【成分 B】Fe 系のホウ化物。制御棒(B₄C 及びステンレス鋼製シース)由来の溶融固化物を想定する。
- 【成分 C】圧力容器及び格納容器の構成材料。格納容器床面のコンクリートや、ステンレス等の合金系の構造材を想定。

(2) 分析対象元素及び各元素の添加形態

分析対象とする元素は、U、Zr、Gd、Fe、B、Cr、Ni、及びSiの8元素とする。各元素の選定理由及び添加形態は以下の通り。

- U、Zr:将来の燃料デブリの分析において、燃料デブリの主成分として着目されることを想定し、本事業においても着目。また、不溶解性残渣の生成に影響する元素として着目。【成分 A】として添加する。
- Gd:将来の燃料デブリの分析において、臨界評価に影響する中性子毒の成分として着目されることを想定し、本事業においても着目。【成分 A】として添加する。
- Fe、B: 将来の燃料デブリの分析において、燃料デブリの主成分(Fe) 及び臨界評価に影響する制御棒成分(B:ホウ素)として着目されることを想定し、本事業においても着目。組成既知のサンプルとするため、【成分 B】のホウ化物粉末として添加する。Fe については【成分 C】の SUS 粉末としても添加する。
- Cr、Ni: SUS の主成分として着目。また、事故進展の観点からも重要な元素として着目。 組成既知のサンプルとするため、【成分 C】の SUS 粉末として添加する。添加する SUS 粉末は組成既知のものを使用する。
- Si: コンクリートや断熱材等の構成元素として着目。また、不溶解性残渣の生成に影響する元素として着目。組成既知のサンプルとするため、【成分 C】の SiO₂ として添加する。

(3) 模擬燃料デブリの調製方法の概略

まず、各成分の調製方法の概略を以下に示す。

• 【成分 A】酸化物固溶体混合物:次の2相を含む (Gd, Zr, U)O2の固溶体を調製する。

立方晶(cubic) $Gd_zZr_yU_{1-y-z}O_{2+x}$ + 正方晶(tetragonal) $Gd_zZr_yU_{1-y-z}O_{2+x}$ 東北大では、これまでも模擬燃料デブリを合成し固相分析や浸漬試験を行ってきた[9-11]。本事業ではこれらの知見を活かし、 UO_2 、 ZrO_2 、及び Gd_2O_3 を、U:Zr:Gd=a1:a2:a3のモル比で混合し高温加熱処理することにより、比較的溶解性の高い立方晶固溶体と、難溶性の正方晶固溶体の二相が含まれる試料を合成する。これを【成分 A】とし、粉末化して他成分との混合に供する。

- 【成分 B】ホウ化物: 炉内で中性子吸収材である B₄C と構造材が反応して生成していると みられるホウ化物の代表として、ホウ化鉄 (FeB) に着目し、組成既知の粉末試薬として添 加する。これを【成分 B】とする。
- 【成分 C】セメント成分+合金成分:二酸化けい素(SiO₂)の粉末をセメント成分、SUS304 の粉末を合金成分として用いる。両者を所定の比で混合して【成分 C】とする。

上記の成分を、【成分 A】:【成分 B】:【成分 C】 = a:b:c の重量比で十分混合した試料を模擬燃料デブリとし、1 バッチあたり約 500 mg として各分析機関に支給する。また、【成分 B】: 【成分 C】 = b:c の重量比で十分混合した試料を、「U を含まない模擬燃料デブリ」として NFD と JAEA 原科研に支給する。

なお、本事業では、模擬燃料デブリの組成を各分析機関に対してブラインドにするため、【成分 A】の元素割合(a1:a2:a3)及び【成分 A】~【成分 C】の混合比(a:b:c)は各分析機関に対し非開示とし、試験実施にあたり作成した実施計画書にも記載しないこととした。

上記の模擬燃料デブリの調製及び各分析機関への支給の流れを図 2.3-1 に示す。

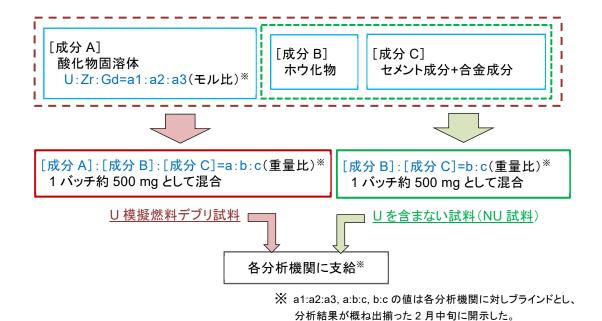


図 2.3-1 模擬燃料デブリの調製及び各分析機関への送付の概要

2.4 模擬燃料デブリの溶解及び組成データの取得

2.4.1 検討方法

JAEA において、各分析機関における分析精度の現状把握の方法と、本事業で評価すべき項目を整理した素案を作成し、各機関に検討を依頼した。そして、各機関における検討結果を集約して取りまとめた実施計画書案を全機関で検討し、必要とする情報に漏れがないことや、各機関の横並び等を確認して確定させた。

議論のポイントを以下に示す。

- 生データから分析値を評価するまでの個々の過程で見込まれる誤差や、セル内操作で想定 されるコンタミネーションが分析精度に及ぼす影響をトレースできるようにしておく。
- 各分析機関においては、それぞれの分析装置のブランク測定を行い、本事業で分析対象と する元素の組成評価に影響するものが認められた場合にトレースできるようにしておく。
- 溶解液の分析結果から模擬燃料デブリの元素組成を評価する。不溶解性残渣が発生した場合は、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察やエネルギー分散型または波長分散型 X 線分光分析 (EDS または WDS。まとめて「X 線分析」という)により表面の「半定量データ」を取得し、分析値に対する誤差評価を行う際の補助的なデータと位置付ける。
- 外観観察については、試料の量が少ないため、どこまで詳細に観察できるかは不明であるが、受け入れ時のルーチンとして、呈色や形状を確認する。また、セル内に受け入れた際に、セル外での呈色とどの程度異なるかについても記録を行う。
- 不溶解性残渣の SEM/EDS または SEM/WDS による測定点数は、はじめに試料全体の元素 マッピングを行い、その偏在状況を見て決定することとする。

2.4.2 基本的な作業のフローの共有

それぞれの溶解方法に共通する基本的な作業フローを以下に示す。

- (i) 外觀觀察(試料受入れ時、分取後)
- (ii) 重量測定(試料受入れ時、分取後)
- (iii) 分取作業
- (iv) SEM 観察・元素定性分析
- (v) 溶解操作、固液分離(不溶解性残渣が生じた場合は、SEM 観察・元素定性分析を実施)
- (vi) 溶解試料の希釈操作
- (vii) 化学分析用試料の調製
- (viii) 化学分析(同位体組成を分析する装置として ICP-MS または TIMS)
- (ix) データ整理・評価

上記「(ix) データ整理・評価」では、試料調製機関から提示される模擬燃料デブリ調製時の元素組成等の情報(下記(1))及び各分析機関からの提示情報(下記(2))を比較し、下記(3)に留意しつつ、分析精度の現状把握のための評価を行うこととする。

- (1) 試料調製機関で提示するデータ
 - (ア)元素組成比(ただし、配布時にはブラインド)
 - (イ) 試料重量

(2) 各分析機関で提示する評価結果

(ア)溶解率

- ① 試料全体の溶解率
- ② 元素ごとの溶解率

(イ)元素組成比

- ① 溶解液の元素組成比
- ② 不溶解性残渣の元素組成比
- ③ 試料の推定元素組成比
- (3) 分析結果(記録)の報告形式の統一化
 - 各分析装置を用いた測定行為に伴うデータのトレーサビリティ確保の観点から、試料番号の附番のルール化や、データ評価に用いる分析装置のアウトプット類(いわゆる生データ)の公開範囲等、最終報告書作成前に議論し共通認識を得る。

2.4.3 個別の溶解法に係る試験情報の共有

次に、個別の溶解方法の概略、及び各溶解方法による分析結果の評価における基本的な着眼 点を以下に示す。

(1) 硝酸溶解法(JAEA 大洗、NDC)

照射済燃料を取り扱うホットセルで汎用的に用いられる硝酸溶解法を用い、その溶解液の化 学分析を実施する。

これまでの 1F 汚染物試料等を対象とした化学分析では、同溶解方法による分析前処理(イオン交換水に1日浸漬、ろ過後に8M 硝酸溶液 10 mL に100 ℃ で1時間浸漬)において不溶解性残渣の生成が確認されている^[8]。本項目では、硝酸溶解法の課題として、溶解条件や不溶解性残渣成分が組成分析に及ぼす影響を評価する。

(2) 王水フッ酸法 (NFD)

セラミックス等の難溶性物質の分析^[12]に用いられる王水・フッ酸の混酸での溶解法を用い、 その溶解液の化学分析を実施する。

これまでの 1F 汚染物試料等を対象とした化学分析では、王水・フッ酸の混酸を用いた溶解で微量の不溶解性残渣の生成が明らかになっている^[8,13]。本項目では、混酸を用いる場合の溶解条件や、残渣成分が組成分析に及ぼす影響を評価する。

(3) アルカリ融解-硝酸溶解法(JAEA 原科研)

アルカリ融解法は、 ZrO_2 や SiO_2 等の酸に難溶性の物質を、アルカリ試薬(過酸化ナトリウム等)とともに高温加熱処理(融解)することで化学形を変化させ酸に可溶にする技術であり[12]、酸溶解後の溶解液の化学分析を実施する。

JAEA 原科研では、同技術をスリーマイル原子力発電所 2 号機(TMI-2)の燃料デブリ試料に適用し、硝酸に完全溶解できることを確認している $^{[14]}$ 。しかしながら、アルカリ融解を行うと分析試料に高濃度のナトリウムとるつぼ材元素(例えば Ni)が混入する。このことから、これ

らの元素の定量性を考慮し、硝酸溶解を併用した溶解プロセスや妨害元素の評価を合わせた試験方法について評価する。

2.4.4 ホットセル作業の影響把握

各分析機関の共通課題として、ホットセルを用いた遠隔操作が分析結果に及ぼす影響を評価する。このため、今回使用する試料は未照射のため、本来はホットセル等の利用は要しないと考えられるが、各作業は将来的に想定される燃料デブリを取り扱うラインを用いて実施する。

ただし、許認可上、ホットセル内で未照射の天然ウランの取扱いができない NFD については、U を含む模擬燃料デブリの分析をホットセル外で実施するとともに、U を含まない模擬燃料デブリを用いた操作をホットセル内外で実施することで、前記の影響評価を行うこととする。

2.4.5 元素組成の報告様式

各分析機関で評価する模擬燃料デブリの元素組成は、模擬燃料デブリ中の各元素の重量含有率として表した。重量含有率の単位は、模擬燃料デブリ 100 mg 中の元素量として換算した『mg/100mg-sample』で統一した。この単位表記では、模擬燃料デブリ全体の重量に対する値であることが明示でき、例えばパーセント表記のように特定の元素で規格化した値との混同を避けることができる。また、化学分析に供した試料(約 100 mg 前後)中の元素量にほぼ対応しており、分析の各段階での物質収支(投入量、溶解液への移行量、及び不溶解性残渣への移行量)を概略把握しやすいメリットがある。

模擬燃料デブリの元素組成については、2.4.1 項で述べたように、まずは溶解液の元素濃度を用いて評価した。不溶解性残渣が発生する場合、残渣側に含まれる成分も考慮した元素組成を評価するとともに、その影響度を表す指標として重量溶解率を算出した。各報告値の定義及び評価方針を以下に示す。

(1) 元素組成(溶解液成分)

模擬燃料デブリの元素組成は、まず溶解液の元素濃度分析値を用いて、模擬燃料デブリ 100 mg に対して溶解液中に移行した元素 i の重量含有率($C'_{sample,i}$:単位は mg/100mg-sample)として算出する。基本的な定義は次式による。このようにして求められた $C'_{sample,i}$ を以後、「溶解液成分の元素組成」と表現する。

$$C'_{\text{sample},i} = \frac{100}{m_{\text{sample}}} \left\{ \frac{D_{L,i}}{y_{L,i}v_{L,i}} \cdot M_L \cdot C_{S,i}(a_i, b_i, I_{S,i}) \right\}$$
 (\Rightarrow 2.4-1)

上式の m_{sample} 及び M_L はそれぞれ、溶解試験に供したサンプルの分取重量及び溶解液量を表す。 上式の $C_{S,i}$ 、 a_i 、 b_i 、及び $I_{S,i}$ はそれぞれ、分析溶液試料中の元素i の濃度、定量分析に用いた検量線の傾き、同・切片、及び測定時の信号強度を表す。右辺" $C_{S,i}(a_i,b_i,I_{S,i})$ "の表記は、検量線法により求められた濃度であることを表す(定量法によってはこの表記によらないことがある)。 $D_{L,i}$ 、 $y_{L,i}$ 及び $v_{L,i}$ はそれぞれ、溶解液の希釈倍率[-]、イオン交換等の化学分離工程における元素iの収率[-]、及び溶解時の元素iの揮発割合[-]を表す。本事業では、ほとんどのケースで化学分離操作が行われておらず、かつ有意な揮発も認められていないことから、 $v_{L,i}$ 及び $v_{L,i}$ を いずれも1と見做し、希釈倍率 DLiのみが考慮されている。

なお、操作ブランク溶液中に有意量の元素が検出される場合は、その検出レベルに応じて上 式から操作ブランク溶液からの寄与を差し引く等の処置が必要となる。

(2) 元素組成(溶解液と不溶解性残渣との合算による最終評価値)

不溶解性残渣が発生した場合は、溶解液中の元素組成に加えて、残渣側に移行した元素量を考慮する。最終的には、模擬燃料デブリの元素組成を、溶解液成分と不溶解性残渣成分との合算により求める。具体的には、模擬燃料デブリ $100\,\mathrm{mg}$ 当たりの元素 i の重量含有率($C_{\mathrm{sample},i}$:単位は $\mathrm{mg}/100\mathrm{mg}_{\mathrm{sample}}$)として、次式の考え方に基づき算出する。このようにして求められた $C_{\mathrm{sample},i}$ を以後、元素組成の「合算値」または「最終評価値」という。

$$C_{\text{sample},i} = C'_{\text{sample},i} + \frac{100 \cdot m_{\text{res}} \cdot C_{\text{res},i}}{m_{\text{sample}}}$$
 (\$\frac{1}{2}\$\tag{2.4-2}\$)

上式の m_{res} 及び $C_{\text{res},i}$ はそれぞれ、不溶解性残渣の重量及び不溶解性残渣中の元素 i の重量含有 率 [-] である。右辺第 2 項は、模擬燃料デブリ 100 mg に対して残渣側に移行した元素量 [mg/100mg-sample] に対応する。このうち $m_{res} \cdot C_{res,i}$ は、不溶解性残渣中の元素 i の存在量 [mg] を 表す。アルカリ融解や別種の酸溶解によって残渣の全量を溶解液として回収できる場合、溶解 液の化学分析により残渣中の各元素の存在量 (mres·Cres.i) を直接求めることができる。 残渣を完 全に溶解することが困難な場合は、 $C_{\text{res},i}$ の値を、SEM/EDS や SEM/WDS のような局所的な表面 分析によって推定する必要がある。ただし、分析方法によっては定量分析が困難な元素(ホウ 素、酸素等)がある。この場合、残渣中の各元素の化学形態(ホウ化物、二酸化物等)の仮定 を置いたうえでこれらの元素量の推定を行う等、専門的な判断に基づいた評価が必要となる。 これらの表面分析では、試料表面から数 μm 程度の深さからの情報しか得られないため、残渣 の粉末が積層する場合や大きな粒子が存在する場合は、積層深部や粒子内部の情報が反映され ない。また、ひとつの視野でカバーできる観察面積には限りがあるため、残渣の発生量が多く 試料面積が大きくなる場合は、適切な観察視野数を設定する必要がある。さらに、残渣の表面 形状は不定形であることから、表面の凹凸による定量分析精度への影響も想定される。このよ うに、SEM/EDS や SEM/WDS による表面分析では、軽元素の分析精度、深さ方向・平面方向か ら得られる情報の局所性、不定形な表面形状等の因子により、溶解液の化学分析よりも分析精 度は低くなる点に留意する必要がある。それぞれの要因を考慮した残渣中の定量分析精度への 影響に関しては、各分析機関において個別に検討がなされ、4.2節に述べられている。

(3) 重量溶解率

溶解に供した試料重量(m_{sample})及び不溶解性残渣の発生量(m_{res})を用いて、次式により重量溶解率が定義される。

(重量溶解率) =
$$1 - \frac{m_{\text{res}}}{m_{\text{sample}}}$$
 (式 2.4-3)

2.4.6 その他留意点(模擬燃料デブリの容器及び試料附番ルール)

測定の種類

分取数

測定年月日

東北大から各分析機関への移送の際に模擬燃料デブリを封入する容器には、ホウケイ酸ガラ ス製スクリュー管瓶(容量 13.5 mL)を用いた。これは、分析機関への受入後にマニプレータ等 での取扱いに適した寸法・強度を有すること、容器内壁に粉末が付着しにくいこと、内容物を 視認できること等を考慮して選択したものである。

また、各分析機関が取り扱う模擬燃料デブリの ID については、表 2.4-1 に示す共通ルールの もとで附番し、試料の分割や各分析項目への提供といった作業ステップと、分析データとの対 応が容易にとれるようにした。例えば、2020年度に調製した U 含有模擬燃料デブリ試料を JAEA 大洗に受け入れ、そこから溶解試験用に 0.1 g を 3 回分取し、そのうち 2 回目の分取試料の溶 解液について ICP-MS による定量分析を行った場合、定量分析結果に対応する ID は次のように 与えられる。

20AJO2CL-MS(QU)-210302(冒頭の20は省略可)

本報告書に示す分析データの中には、本附番ルールに従った試料番号が付記されておらず、各 分析機関独自のルールに従った附番が併記されているものもあるが、その場合も、分析データ と分析フローとの対応は取られている。

項目	内容	附番ルール	
試料の調製年	西暦の下二桁として表示	本事業では"20"のみ。省略の場合あり。	
試料の起源	U含有の有無を識別	"A": U 含有模擬燃料デブリ	
		"Z": U を含まない模擬燃料デブリ	
分析機関	本事業に参画した 4 分析機	"JN": JAEA 原科研	
	関を識別	"JO": JAEA 大洗	
		"NF": NFD	
		"ND" : NDC	
分析項目 (大分類)	分析の大まかな目的を識別	"C": 化学分析	
		"P":物性測定	
分析項目(小分類)	測定対象や測定装置を識別	"L":溶解液	
		"R":不溶解性残渣	
		"SEM", "EDS", "WDS" : SEM/EDS, SEM/WDS	
		"XRD" : XRD	
		"AES", "MS": ICP-AES, ICP-MS	

"(QL)": 定性分析

"(QU)": 定量分析

各項目での測定目的や対象

各分析項目向けに分割した

各分析項目の測定年月日を

元素等の補足情報を識別

試料を識別

表 2.4-1 本事業における模擬燃料デブリ試料の附番ルール

"(M)": 特定の元素 M(U、Si等) を狙った測定 分割した場合、その項目の後に数値を付す。

"-yymmdd":対応する分析項目の後に6桁表示

なお、上述の模擬燃料デブリの容器及び試料附番ルールは、分析機関受入後の試料の均質性の確認や分析フローと分析データとの対応の明確化等、事業目的上の要請から本事業内での運用ルールとして定めたものであり、実際の燃料デブリ試料の分析における運用を想定したものではない。

2.5 分析結果の評価方法に係る検討

「核種・元素量」の分析に係る標準化を図るための、各分析機関が取得した分析データの評価方法について、全機関(試料調製機関及び4分析機関)で議論を行い、以下について合意した。

(1) 分析精度向上における目標の検討

- ・ 分析精度の目標は、分析データの活用先(臨界評価、ソースターム評価、燃料デブリ形成メカニズム評価等)とそこで要求される分析精度(要求精度)によって決まるため、従前の JAEA 報告書[6]や先行事業[7.8]のインプットに照らして検討を行う。
- ・ なお、本事業では、巨視的に均質な組成となるように調製した模擬燃料デブリの分析結果を 評価する。実際の燃料デブリで想定されるように、同一試料内での組成のばらつきを有する 場合の分析フローや分析精度の検討については、主に下記 (3)(4) にて行うこととする。
- (2) 各分析機関における分析精度の把握(均質試料の場合)
- ・ 各分析機関が採用する分析手法や分析手順、評価対象となる分析誤差に係る情報等を集約する。 集約のイメージを表 2.5-1 に示す。
- ・集約の際は、データの妥当性や品質が客観的に判断できるように、分析条件や品質保証体制等を考慮した整理を行う。データの整理や統計処理等の取扱いは、JIS または ASTM 等の規格に準じて行う。各分析機関が一連の評価を行う上で整理・共有しておくべき前提や考え方を、項目リストとして表 2.5-2 に示す。
- ・ 分析誤差は、分析前処理、溶解条件、発生した不溶解性残渣の分析方法等様々な因子に由来 することから、それぞれの因子が分析値に与える影響を評価する。
- ・ 各分析機関から提示される模擬燃料デブリの元素組成を比較する対象となる「基準値」を特定する方法について、全機関(試料調製機関及び各分析機関)が持ち寄ったデータから検討し、決定する。
- ・ 各分析機関が得た分析データ(最確値及び分析誤差)と上記「基準値」との差異から、各分析機関における「分析精度」を評価する。
- (3) 分析技術の適用範囲及び課題の把握(均質試料の場合)
- 各分析機関における「分析精度」と「要求精度」の整合性、もしくは逸脱の程度を把握する。
- ・要求精度から逸脱する分析項目については、分析精度の向上に向けた課題を検討し、分析機 関、対応する溶解技術、分析データの活用先ごとに整理する。課題の検討に際しては、溶解 工程に限らず、分析精度に影響する可能性がある工程(元素分離等)を対象に含める。
- (4) 多元素系・不均質系への適用性の検討
- ・ 実際の燃料デブリは、一つの試料内に多くの元素が非均質に分布することが想定される。そのような場合に試料全体としての最も確からしい平均組成を得るための方法論を検討する。

(5) 暫定的な「推奨」フローの検討

- ・ 本事業での「核種・元素量」の分析技術に係る標準化の結果に基づき、暫定的な「推奨」フローを検討する。
- ・ その際、「分析精度」以外の観点、例えば各機関の処理能力に係る情報についても可能な限 り集約し、分析フロー全体の最適化に向けた参考情報とする。
- ・ 上記(2)で集約した表 2.5-1 の内容及び上記(3) (4)の検討内容を踏まえ、想定される燃料デブリの性状や組成ごとの分析フローを検討する。

(6) 将来に向けた課題の整理

- ・本事業では均質な粉末試料を用いるが、将来に向けて、よりサイズの大きい非均質な試料を 用いた評価が必要になる。このため、そのような模擬燃料デブリの調製方法や分析手法の検 討・提言を行う。
- ・4つの基本量のうち、本事業で検討を行う「核種・元素量」以外の項目、すなわち、「形態」、「相状態・分布」、「密度等」の標準化に向けた課題を抽出する。

表 2.5-1 各分析機関での分析精度の現状把握及び課題検討に係る集約情報

項目	内容		
分析機関	本事業での分析参画機関:		
	NDC/JAEA 大洗/NFD/JAEA 原科研		
分析手法	溶解手法及び分析装置		
	例:硝酸溶解-ICP-MS 等		
分析手順	分析フロー、操作条件、所要時間、装置仕様 等		
分析誤差	バイアス:要因、影響度等		
	ばらつき:要因、影響度 等		
適用範囲・課題	想定される分析ニーズへの適用性、		
	分析精度向上に向けた課題 等		
今後の展開	対策、改良方針 等		

表 2.5-2 分析データの評価の前提として整理・共有しておくべき項目

	項目	の削旋として登珪・共有しておくべき項目 		
, , , , <u> </u>		1 V H		
均質な試料を用い	標準試料の選択方	例えばアクチノイド元素の測定に対して、装置校正に用いる		
た分析精度の検討	針、条件	標準試料の選択条件、方針や考え方。SEM/EDS の場合、ICP-		
		MS の場合。		
	校正方法	エネルギーや効率等の構成と用いる標準試料。		
	検量線	検量線作成方法とその際のデータのばらつき。一般的な方法		
		であれば、その手法。		
	トレーサビリティ	標準的な考え方、各機関固有の方法の有無。		
	検出限界	検出限界の考え方、しきい値の設定。		
	特異なデータ(除	信頼限界をどのように置くか。		
	外)の考え方			
	溶解率	重量測定値で行う方法、測定結果に基づく評価値を用いる。		
		法。		
	測定 n 数の考え方	1 つの受け入れ試料に対する測定繰返し数の設定の考え方。		
		(最低3回測定とする等)		
	誤差要因の設定方	秤量誤差 (人的エラー)、実験器具の誤差 (ピペット等の系統		
	法	的な誤差)、装置固有の誤差、バイアス。		
	誤差	誤差値の考え方。誤差評価の標準化の可能性。		
多元素・不均質な燃	妨害元素の影響を	アルカリ融剤やハロゲン等の妨害元素の影響を考慮した分析		
料デブリを対象と	考慮した分析フロ	フローの全体図。 例えば SEM/EDS や放射線計測におけるエネ		
する場合の改良点	_	ルギーピークの重なり、ICP-MS における同重体、ICP-AES に		
の検討		おける Uや Cs の発光強度の重なり等の影響を考慮し、元素分		
		離が必要な場合はその手順(イオン交換樹脂の種類や対象元		
		素等)についても分析フローに反映する。		
	検量線から外れる	ICP-MS において、Am の標準試料なく質量数 243 以降の同位		
	測定値の考え方	体測定値が出た場合、どのように Am と判断するか? SEM に		
		おいて、Pu の標準試料がない場合、Pu 文献値と同様のエネル		
		 ギーピークが観察された場合、どのように判断するか。Pu や		
		 Cm も同様。内外挿で考えるか、他の測定値との組み合わせで		
		考えるか?		
	データ品質の確保	準備立案段階、測定段階、報告段階のそれぞれの段階におい		
	に必要な手順、考え	 て、データ品質の確保に必要な手順、考え方を整理する。		
	方(分析 QA)			

3. 実施方法

3.1 模擬燃料デブリの調製

2.3 節で本事業での要件を定めた模擬燃料デブリの種類、構成成分、及び原料を表 3.1-1 に示す。試料調製は、はじめに【成分 A】の $(U, Zr, Gd)O_2$ 酸化物固溶体を、U: Zr: Gd=a1: a2: a3のモル比となるように調製した。【成分 A】の $(Gd, Zr, U)O_2$ 酸化物固溶体は、はじめに UO_2 と Gd_2O_3 から $(U, Gd)O_2$ 酸化物固溶体を得て、その粉末に ZrO_2 を加えて同じプロセスを加えることにより調製した。これに【成分 B】の FeB と【成分 C】の SiO_2 及び SUS304 を、【成分 A】: 【成分 B】: 【成分 C】の重量比が a: b: c となるように混合することにより行った。なお、【成分 C】の SiO_2 及び SUS304 は重量比で 1: 2 とした。

各分析機関に対して非開示とした目標組成は以下のように設定した。

【成分 A】の元素割合 a1:a2:a3=40:55:5

【成分 A】: 【成分 B】: 【成分 C】の重量比 a:b:c=40:30:30

「Uを含まない試料」の【成分B】:【成分C】の重量比 b:c=50:50

ID	種別	各成分の重量比					
		【成分 A】	【成分B】	【成分C】			
		$U_{0.40}Zr_{0.55}Gd_{0.05}O_{2} \\$	FeB	$SUS304 + SiO_2$			
20A	U含有	40	30	30			
20Z	U 非含有	_	50	50			

表 3.1-1 本事業で調製する模擬燃料デブリの種類及び成分内訳(目標値)

詳細な試料調製手順を以下に示す。

- (1) $(U, Gd)O_2$ 酸化物固溶体の原料として、天然ウラン (U_3O_8) を還元処理して得た UO_2 に、 Gd_2O_3 (関東化学社製、>99.95%) の試薬粉末を所定のモル比となるように秤量し、タングステンカーバイド製乳鉢で 20 分間混合した。
- (2) 上記(1)で調製した混合粉末を、ラボネクト社製粉末成型用金型 (φ 7 mm) を用いて 7.6 t/cm² で 2 分間加圧し、ペレット成型を行った。
- (3) 上記(2)で調製したペレット試料をアルミナ製皿及びアルミナボートに入れ、図 3.1-1 に示すようにアルミナ反応管中央にセットした。
- (4) アルミナ反応管を含む反応系内をロータリーポンプにより真空排気し、その後高純度 Ar ガス (99.9999 %) を供給した。
- (5) アルミナ反応管を取り囲む管状電気炉(図 3.1-2)により 1600℃まで昇温し、4 時間加熱した。詳細な温度プログラムは図 3.1-3 に示す。
- (6) 加熱後、室温まで放冷し、加熱後試料をアルミナボートごとアルミナ反応管から取出した。
- (7) それぞれの試料の重量を測定した後、再度試料をタングステンカーバイド製乳鉢で粉砕・ 微粉末化し、粉末 X 線回折装置(リガク社製 MiniFlex600、XRD)を用いて測定を行った。 得られた結果をリガク社製の統合粉末 X 線解析ソフトウェア PDXL2 を用いてリートベル

- ト解析を行い、固溶体の生成を確認した。固溶体の生成が十分でない場合は再度手順(2)から(6)に従って加熱処理を行った。
- (8) 固溶体の生成を確認した粉末(U, Gd)O₂ 試料を ZrO_2 (和光純薬社製、特級試薬 99%) と所定のモル比 45:55 となるように秤量し、タングステンカーバイド製乳鉢で 20 分間混合した。
- (9) 手順(2)から(6)と同様の工程でペレット成型及び加熱処理を行った後、微粉末化し、XRD 測定を行った。立方晶固溶体相と正方晶固溶体相の二相を確認し、さらに反応が平衡に達していると確認されたら加熱処理を終了し、【成分 A】とした。立方晶固溶体相と正方晶固溶体相が確認されない、もしくは反応が平衡に達していない場合は再度手順(2)から(6)と同様の工程でペレット成型及び加熱処理を行った。
- (10) 【成分 A】、【成分 B】、【成分 C】を 40:30:30 の重量比となるように電子天秤を用いて秤量し、タングステンカーバイド製乳鉢で 60 分程度磨砕混合した物を模擬デブリ試料 (20A) とし、1 バッチ約 500 mg に小分けし、各分析機関への配布試料とした。
- (11) ホットセル内で未照射の U を扱えないホットラボにおいて、セル内での使用に対応するため、【成分 B】: 【成分 C】= 50:50 の重量比となるように電子天秤を用いて秤量し、タングステンカーバイド製乳鉢で 60 分程度磨砕混合した物を「U を含まない試料 (20Z)」とし、1 バッチ約 500 mg に小分けし、各分析機関への配布試料とした。

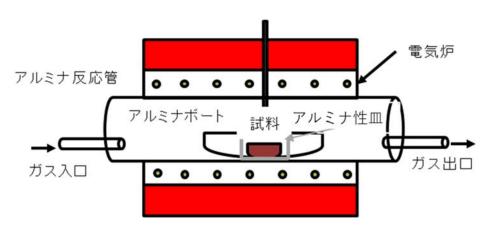


図 3.1-1 加熱実験装置概要



図 3.1-2 高温型ガス置換式横管状炉外観

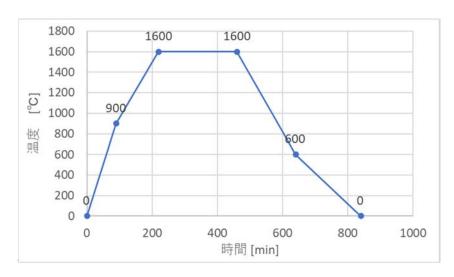


図 3.1-3 【成分 A】合成時の加熱プログラム

各分析機関へ送付した模擬燃料デブリは、XRD 測定、電子顕微鏡(日立ハイテク社製 SU1510、SEM) 観察、及び示差熱-熱重量同時測定装置(TA instruments 社製 SDT-650、TG-DSC)による分析を行った。XRD 測定では、模擬燃料デブリの相解析を行った。SEM 観察では、模擬燃料デブリの均一性及びおおよその粒径を評価した。TG-DSC による分析では、Ar 雰囲気下で室温から 1500℃まで昇温することで、高温における模擬燃料デブリ試料の挙動を調査した。また、原料試薬や調製後試料の粒度分布測定を粒度分布測定装置(日機装社製 Microtrac MT3300EXII)を用いて行った。ただし、粒度分布測定装置は管理区域外に設置されているため U を含まない試料のみ分析した。

3.2 模擬燃料デブリの溶解及び組成データの取得

各分析機関が設定した分析・評価計画を、3.2.1 項から 3.2.4 項にまとめた。各項の掲載内容は、各機関が個別に定めた様式に従った構成となっている。各分析機関が採用した分析フロー及び評価内容については、5 章において、改めて共通のフォーマットのもとで比較を行うこととした。

3.2.1 硝酸溶解法 (NDC)

(1) 分析計画

(i) 概要

模擬燃料デブリの元素分析は、主として化学分析方法を用いた。この化学分析においては、受け入れた試料を溶液化する必要がある。本分析作業では、硝酸を用いた溶解方法を行うこととした。ここで、燃料デブリ及びそれを模擬した模擬燃料デブリの硝酸溶解においては不溶解成分の発生が考えられる。模擬燃料デブリ試料の化学分析結果により得られる組成については、硝酸溶解において溶解しない成分(不溶解性残渣)の寄与が含まれない。このため、不溶解成分については、別途、SEM-X線分析を行い、補正評価(主要元素の半定量)を行うこととした(図 3.2-1 参照)。

また、試料を溶解し化学分析を行った場合、得られた分析結果(溶解液中の元素濃度)から 試料中の元素量を算出するためには、試料の重量(含む分取量)、試料溶解液の量・希釈量を正 確に得る必要がある。これら分析作業をホットセル内にて実施することから、その精度につい ては慎重に検討を行うものとした。

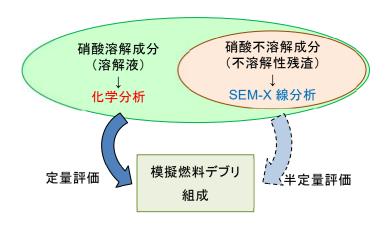


図 3.2-1 模擬燃料デブリ硝酸溶解時の不溶解成分の補正評価の概念図

(ii) 分析操作

基本的な操作手順を以下 (a)から(m)、及び図 3.2-2 に示す。一連の分析作業には、将来的に燃料デブリの分析を行う場合に想定されるものと同じ分析ラインを用いることとした。ここで、手順(a)の "模擬燃料デブリ試料のホットセル搬入"から(l)の "希釈操作 (溶解液)"までがホットセル内での作業に該当する。また、化学分析については試料分取 n 数 3 にて行うものとした。

各操作の概要を以下に記す。

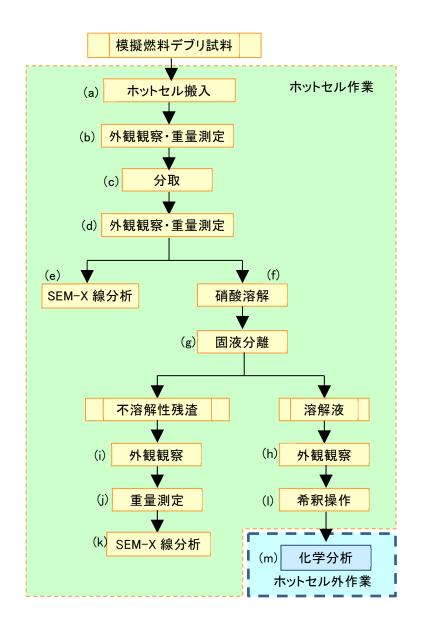


図 3.2-2 模擬燃料デブリ試料 分析操作フロー概念図

(a) 模擬燃料デブリ試料のホットセル搬入

模擬燃料デブリ試料(以下、「試料」という。)をホットセル内に搬入する。搬入する試料は、 Uを含む模擬燃料デブリ1試料とし、約0.5gの粉末試料とする。

(b) 外観観察·重量測定(分取前)

ホットセルに搬入した試料(容器内)について外観観察を実施する。この際、試料の色調・ 形状による偏在の有無を確認する。その後、試料全体の重量を測定する。

なお、試料容器風袋、及び試料輸送前重量(含む容器)は東北大提示データを使用するものとする。

採取データ

- ・試料の外観観察写真
- 試料重量

(c) 分取

試料を SEM 観察操作(試料数:1)、溶解操作(試料数:3)に供するために分取する。分取の際には、試料輸送に供した容器内壁に、試料の成分が付着しているか否かについて注意する。

(d) 外観観察·重量測定(分取後)

分取したそれぞれの試料について外観観察を実施する。この際、試料の色調・形状による偏在の有無を確認する。その後、分取した各試料及び残試料の重量を測定する。

採取データ

- 分取後の試料の外観観察写真
- ・分取後の試料重量

(e) SEM-X 線分析

SEM-X 線分析用に分取した試料を平板に塗布する。塗布後、必要に応じて導電処理を行った後、SEM 観察を実施する。また、SEM 付属のX 線元素分析装置 (EDS) を用いた半定量分析を実施する。

採取データ

- ・低倍率視野による X 線スペクトル
- ・元素マッピング(低倍率・高倍率)
- ・X線スペクトルによる元素質量濃度比

ここで、SEM-X線分析の半定量計算では、分析機器特有のパラメータ・値を使用している。このため、上記測定結果に加え、測定条件及び計算条件に加え、アプリケーションの種類及びバージョンも評価対象として記録する。

- 測定条件
- 導電処理条件
- 観察倍率
- ・X線検出方式 (EDS・WDS)
- ・ 半定量計算パラメータ (機器表示値)
- ・X線測定アプリケーション種類・バージョン

(f) 硝酸溶解

化学分析用に分取した試料を硝酸中にて加熱溶解する。溶解は沸騰状態とする。

化学分析用に分取した模擬燃料デブリ試料を溶解用容器に移し替え、同容器に高純度硝酸を添加し、硝酸溶解を実施する。硝酸溶解の方法には、開放系容器を用いて加熱溶解を行う方法、もしくは容器を用いて加圧溶解を行う方法がある。本事業では前者を採用し、図 3.2-3 に示す還流器を装備した開放系容器に、固液比が約1:200となるよう分取した試料と硝酸を添加し、沸騰状態にて加熱を行う。揮発成分を採取する場合は、冷却器後段にトラップを設け、トラップ成分についても化学分析を行うものとするが、本事業では行っていない。

ここで、測定対象元素の配管への蓄積については、別途、元素量が既知の模擬試料を用いて、

図 3.2-3 に示す装置を用いた予備試験を実施し、配管への付着程度を確認するものとする。 採取データ

- ・溶解時の外観写真
- ·溶解温度·時間

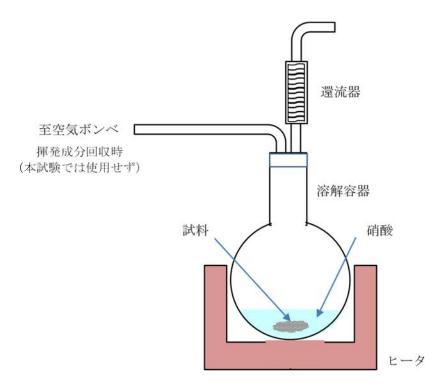


図 3.2-3 硝酸溶解装置概念図

(g) 固液分離

溶解液を冷却後、メンブレンフィルタを用いて固液分離を行う。溶解用容器については超純水を用いて洗浄し、同洗浄液も回収し、固液分離を行う。

(h) 外観観察(溶解液)

溶解液について外観観察を実施する。この際、ろ過後の溶解液での沈殿発生の有無を確認する。沈殿が発生している場合は、再度、固液分離を行うものとする。

採取データ

・溶解液の外観写真

(i) 外観観察(不溶解性残渣)

不溶解性残渣について外観観察を実施する。この際、試料の色調・形状による偏在の有無を 確認する。

採取データ

・不溶解性残渣の外観観察写真

(i) 重量測定(不溶解性残渣)

溶解後の不溶解性残渣については、ろ過後、乾燥を行い、重量測定を行う。

採取データ

- 不溶解性残渣重量
- (k) SEM-X 線分析 (不溶解性残渣)

メンブレンフィルタ上に堆積した不溶解性残渣の SEM 観察を実施する。また、SEM 付属の X 線元素分析装置 (EDS) を用いた半定量分析を実施する。

採取データ

- ・低倍率視野による X 線スペクトル
- ・元素マッピング (低倍率・高倍率)
- ・X線スペクトルによる半定量結果

ここで、SEM-X線分析の半定量計算では、分析機器特有のパラメータ・値を使用している。このため、上記測定結果に加え、測定条件及び計算条件に加え、アプリケーションの種類及びバージョンも評価対象として記録する。

- 測定条件
- 導電処理条件
- 観察倍率
- · X 線検出方式 (EDS)
- ・ 半定量計算パラメータ (機器表示値)
- ・X線測定アプリケーション種類・バージョン
- (1) 希釈操作(溶解液)

回収した溶解液(含む洗浄液)については、超純水を用いて所定量まで定容する。定容した 溶解液を分取し所定放射能濃度まで希釈操作を行う。その後、希釈した溶解液(以下、「希釈溶 解液」という。)をホットセル外へ搬出する。なお、放射能濃度については、試料に含まれてい ると仮定した濃度(提示条件)を使用する。

採取データ

- 溶解液の定容量
- ・溶解液の分取量
- ・溶解液の希釈量

(m) 化学分析

ホットセル外へ搬出した希釈溶解液について、適宜、希釈等の前処理を行い、分析用溶液(以下、「分析溶液」という。)を調製する。調製した分析溶液について ICP-MS 等を用いた化学分析を実施する。得られた化学分析結果を基に、硝酸溶解成分の元素組成を評価する。

採取データ

- ・ 希釈溶解液の分取・ 希釈量
- ・元素ごとの分析溶液の測定値
- ・元素ごとの検量線試料濃度
- ・元素ごとの分析溶液の濃度

(2) 評価計画

(i) 概要

前項の分析結果を踏まえ、参加機関との議論を通じて、分析の「標準化」に向けた以下の項目に関する評価を実施した。

- ・ 分析値に対する溶解条件の影響、不溶解性残渣の影響、分析値のばらつきの範囲・原因の把握、「真値」の評価方法、及びそれらの評価結果に基づく溶解条件の課題や改善方法
- 分析手法の品質担保、「異常値」の判断能力の向上
- ・ 将来的により大きな試料や個体を取り扱う場合の本分析手法の適用性や課題等
- ・ ホットセル内で試料を取り扱う場合の遠隔操作上の課題

(ii) 評価

(a) 外観観察結果

外観観察によって、試料中の特定物質の偏在をマクロ的に評価する。特定物質の偏在が観察 された場合は、試料の分取前に試料粉末の混合を試みることした。

なお、偏在が観察された場合は、n回分取した試料の分析結果における各データにばらつきが生じる可能性があることから、後述の化学分析結果について異常値の検討を行った上で、棄却するものとした。

(b) 重量測定結果

ホットセル内での重量測定については、予め重量既知の試料を用いて予備試験を行い、測定 不確かさを評価するものとする。また、模擬燃料デブリ試料については、分取した試料の重量、 及び分取後の試料の残重量についてマスバランスを評価し、上記測定不確かさとあわせて評価 することとした。

(c) SEM-X 線分析

SEM-X線分析では、観察領域が広い低倍率視野での元素マッピングにより、試料中の元素の偏在をミクロ的に評価する。同観察において元素の偏在が観察された場合、複数視野において半定量観察を行い、元素比を求める。複数視野間での元素比のばらつきが小さい場合、元素は微小範囲では偏在するが、分取した量における平均化した濃度では均一と考えられる。一方、視野間の元素比のばらつきが大きい場合は、複数回分取した試料間で元素組成がばらつき、後述の溶解液の化学分析結果が大きく異なる可能性がある。このような場合は、後述の化学分析結果について異常値の検討を行った上で、棄却を行うものとした。

なお、試料については複数の材料の混合物であることから、元素マッピングのデータを基に、 図 3.2-4 に示すように着目する元素間の相関性について評価を行い、以下の検討を行うことと した。

- ・硝酸溶解前試料における分取試料の偏在の有無
- ・硝酸溶解の前後における、選択溶解の有無

(d) 溶液の希釈操作結果

希釈操作は分注器及び全量フラスコを用いた容量法、もしくは分注器及び希釈水重量による 重量法にて行う。ここで、希釈操作については、濃度既知の模擬溶液を用いて同じ希釈操作を 行い、その不確かさを評価することとした。

(e) 搬出した溶解液の化学分析

化学分析では、計量法トレーサビリティ制度適合品の標準物質を用いた検量線法にて、ICP-AES または ICP-MS を用いて定量測定を行う。この際、測定時の信号強度の変化については内標準法により補正を行うこととした。ここで、ICP-MS 分析結果については、試料、標準試料ともに測定元素が天然同位体比を有していることを前提に、元素濃度を算出するものとした。

測定データについては、スミルノフ・グラブス検定:5% 水準等を行い、異常値の除却を行う。なお、異なる分取試料間において分析結果に有意な差異が観察された場合は、上述の外観観察及び元素マッピング(SEM-X線分析)における特定物質の偏在の有無と合わせて評価を行うこととした。

取得した化学分析結果については、元素間の相関性を求め、上述の SEM-X 線分析における 硝酸溶解前後の元素の相関性と比較を行うこととした。

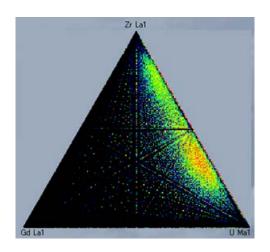


図 3.2-4 元素分布の相関性例(模擬燃料デブリの Zr-Gd-U 三元系での表示例)

3.2.2 硝酸溶解法 (JAEA 大洗)

(1) 全体フロー

JAEA 大洗では、模擬燃料デブリの硝酸溶解を実施し、元素組成データを取得する。また、溶解前の試料と、溶解後の不溶解性残渣に対して、SEM-X線分析による元素分析を実施し、元素組成に対する不溶解成分の補完及び残渣発生による誤差への影響について検討する。

JAEA 大洗における分析のフローを図 3.2-5 に示す。照射集合体試験施設(FMF)において、 模擬燃料デブリを受け入れ、外観観察を行って色や形を確認した後、FMF と照射燃料試験施設 (AGF) でそれぞれ分析を行うために分取を行う。FMF では、受入れ時の試料に対して、SEM-X 線分析による元素分析を行う。硝酸溶解用の試料を FMF から AGF に移送した後、AGF で は、重量測定後に、硝酸溶解を行い、ろ過を行う。得られた硝酸溶解液に対して、ICP-MS によ る元素分析を行う。また、ろ紙上に不溶解性残渣が回収された場合は、乾燥後に重量測定を行 った後、FMF に移送し、SEM-X 線分析による元素分析を行う。模擬燃料デブリ中の元素分析に 関し、各分析装置が対象とする試料を表 3.2-1 に示す。また、各装置の主な仕様及び外観を表 3.2-2 及び図 3.2-6 に示す。

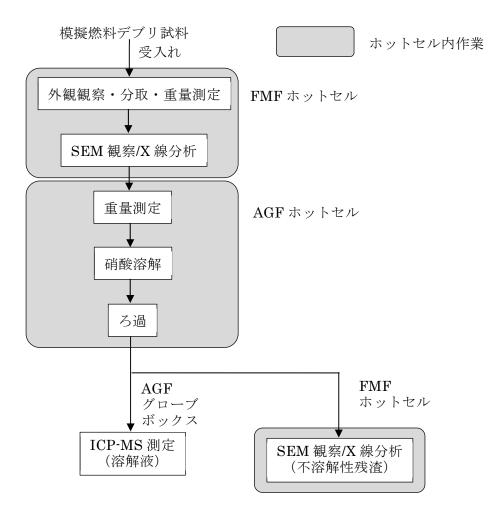


図 3.2-5 分析概略フロー (JAEA 大洗)

表 3.2-1 各分析装置が対象とする試料

	溶解成分	不溶解成分		
溶解前	装置 : SEM-X 線分析			
	対象試料:受入れ時試料			
溶解後	装置 : ICP-MS	装置 : SEM-X 線分析		
	対象試料:硝酸溶解液	対象試料:不溶解性残渣		

表 3.2-2 主要な装置の仕様

装置名称、型式	仕様		
誘導結合プラズマ質量分析装置	質量選択方式 双曲型四重極質量分析語		
(Agilent Technologies 社製 Agilent 7500cx)	質量範囲	2∼260 amu	
電界放射走查型電子顕微鏡	. 界放射走査型電子顕微鏡 分解能 1.2nm (30kV)、3.		
(日本電子社製 JSM-7001F)	加速電圧	0.5~30kV	
	倍率	×10~1,000,000	
	測定元素	$B \sim U(EDS)$, $B \sim Pu(WDS)$	





(a) SEM

(b) ICP-MS

図 3.2-6 装置外観

(2) 試験手順

(i) 硝酸溶解及び ICP-MS 測定

AGF に模擬燃料デブリを受け入れてからの手順を以下に示す。

なお、 PuO_2 ^[15]、 ThO_2 ^[16]、 γ -Al(OH) $_3$ ^[17]、(U, Zr)O $_2$ ^[18]等の難溶性の酸化物や水酸化物を硝酸に溶解する際、フッ酸の添加により溶解速度が向上することが知られており、フッ化水素酸が触媒として働くと考えられている。また、照射済高速炉用 MOX 燃料の硝酸溶解に適用された実績もある^[19]。よって、本試験においても微量のフッ化水素酸を添加する。化学分析における繰返し数 (n 数) は 3 回とする。

<溶解、ろ過(ホットセル)>

- 電子天秤にて、溶解に供する試料(約 0.1 g)を分取し、重量測定を行う。
- 受入れ試料を、溶解用フラスコ(全量 30 mL)に入れる。
- 溶解用フラスコに、8 M 硝酸 約 20 mL を入れる。
- 溶解用フラスコをホットプレートの上にのせて、加熱を開始する。
- ・ ホットプレートの温度が100 ℃に到達後、6 時間加熱を継続した後、放冷する。
- 溶解用フラスコに、フッ酸を1滴(約50 μL)入れる。
- ・ ホットプレートによる加熱を開始し、100 ℃到達後、6 時間加熱を継続した後、放冷する。
- 十分に放冷した後、30 mL に秤量する。
- 秤量後、ポリカーボネート製メンブレンフィルター(孔径 0.4 μm)を用いて吸引ろ過を行い、残渣を回収する。
- ろ液については、適当量をポリ瓶に分取し、グローブボックスへ移送する。
- 残渣については、十分に乾燥し、重量測定を行った後、FMFへ移送する。

<試料調製及びICP-MS測定(グローブボックス)>

- 溶解液に含まれる元素のおおよその濃度を把握するため、1000 倍以上に希釈した試料溶液を ICP-MS で測定し、半定量分析を行う。
- 定量分析のために、試料溶液の希釈を行う。測定対象元素のうち、Si 及び Fe はバックグラウンドが高いため数百 ppb から数 ppm オーダーに、他の元素は数 ppb から数十 ppb オーダーになるよう、1 M 硝酸にて希釈し調製する。よって、各元素の測定に適した、希釈倍率の異なる試料溶液が複数用意されることになる。
- 各元素において、試料溶液の濃度が4点検量線の中心となるよう、標準試料を調製する。
- 上記で調製した試料を、ポリエチレン製の容器に入れ、ICP-MS 測定を行う。
- 測定にあたっては、検量線→試料溶液→検量線の順に測定し、試料溶液の測定前後において、感度の変動がないことを確認する。

使用する器具及び試薬を以下に示す。

<器具>

- 電子天秤 メトラートレド AT261 ほか (仕様: 最大重量 62 g/205 g、最小目盛 0.01 mg/0.1 mg、直線性±0.02 mg/±0.15 mg)
- 可変型マイクロピペット 100~1000 μL BIOHIT 製ほか (仕様: 正確度 0.6%、再現性 0.2%)
- 25 mL メスフラスコ (許容誤差 クラス A ±0.04 mL (JIS R 3505 より))
- 溶解用フラスコ (全量 30 mL) (許容誤差 ±0.06 mL)
- ホットプレート HP-A1914B ほか (最高温度 370 ℃)
- ポリエチレン容器

<試薬>

- 市販標準液 (XSTC-331, SPEX ほか)
 (仕様: 各元素 10.0±0.5 mg/L または 100±0.24 mg/L)
- 硝酸(1.38) 試薬特級または高純度試薬
- イオン交換水または超純水
- フッ化水素酸(46~48 wt%) 試薬特級

不確かさの評価については、文献^[20]に従い、以下の方法で評価する。下記に示す、秤量、定容/希釈操作、市販標準液、検量線法による測定に起因する不確かさを加味することにより、測定全体における不確かさが評価される。

<秤量における相対標準不確かさ>

試料重量 1g とした場合、電子天秤の直線性が 0.01g であり、その不確かさ範囲が矩形分布であると仮定すると、相対標準不確かさ(u(RSD))は以下のように評価される。

u (RSD) =
$$(0.01/\sqrt{3})$$
 / 1 = 0.0057 (式 3.2-1)

<定容や希釈操作における相対標準不確かさ>

タイプ A の不確かさと、タイプ B の不確かさをそれぞれ見積り、両者を加味して相対標準不確かさを算出する。ここでのタイプ A の不確かさとは繰返し同じ操作を行った際のばらつきであり、タイプ B の不確かさとは測定器の許容誤差に起因するものである。

本試験で用いたマイクロピペットでは、再現性(タイプAの不確かさ)0.2%、正確度(タイプBの不確かさ)0.6%である。これを用いて分取する場合、その正確度が矩形分布であると仮定すると、その相対標準不確かさは以下の通りとなる。

u (RSD) =
$$(0.002^2 + (0.006/\sqrt{3})^2)^{0.5} = 0.0040$$
 (₹ 3.2-2)

マイクロピペットによる分取や、メスフラスコによる秤量を繰り返す分だけ、上記のように 算出される相対標準不確かさが加味されることになる。

<市販標準液における相対標準不確かさ>

市販標準液として、10.0±0.05 mg/L の濃度の溶液を用いる場合、不確かさが矩形分布である と仮定すると、相対標準不確かさは以下のように評価される。

u (RSD) =
$$(0.05/\sqrt{3})$$
 / $10.0 = 0.0028$ (式 3.2-3)

<検量線法による測定に関する相対標準不確かさ>

検量線法による相対分析における不確かさは、以下の式に従い算出できる。

- 被測定物質の濃度 x、信号強度 v
- 検量線 y = ax + b (a 及び b は最小二乗法にて決定)
- 標準液測定点数 n, 試料溶液の繰返し測定 m 回
- 上記x及びyの平均値: x_{ave}, y_{ave}
- 残差標準偏差の平方 s_v²

$$s_v^2 = \sum \{ (ax_i + b) - y_i \}^2 / (n - 2)$$
 (式 3.2-4)

• 通常の検量線法で計算した試料濃度 x_A に対応する標準不確かさ $u(x_A)$

$$u^{2}(x_{A}) = (s_{v}^{2} / a^{2}) \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + (y_{A} - y_{ave})^{2} / a^{2} \sum (x_{i} - x_{ave})^{2} \right]$$
 (\$\frac{1}{m}\$ 3.2-5)

よって、検量線法による測定に起因する相対標準不確かさは以下の通りである。

$$u (RSD) = \sqrt{u^2(x_A)}/x_A$$
 (式 3.2-6)

ICP-MS 測定の検出限界については、JIS K 0133:2007(高周波プラズマ質量分析通則)を参考とする。ブランク溶液の測定を 5 回から 10 回程度繰返し行い、得られた信号強度の標準偏差の 3 倍に相当する信号強度を与える濃度を検出限界とする。

(ii) SEM-X 線分析

試料(溶解前の試料と、溶解後の不溶解性残渣)をカーボンテープに少量貼り付け、蒸着処理を行った後、SEM-X線分析を実施する。WDSの適切な倍率(1000倍)にて、複数点での元素分布を確認するための面分析を行う。さらに、スキャンモードで半定量測定を行う。半定量測定は測定視野のばらつきを考慮して複数画面を測定し、不確かさを確認する。検出限界については、文献 $^{[21]}$ に示されるとおり、EDSでは $0.1\sim0.5$ wt%、WDSでは $0.001\sim0.01$ wt%である。

3.2.3 王水フッ酸溶解法 (NFD)

燃料デブリ試料を受け入れた際の分析操作の全体フローを図 3.2-7 に示す。本事業では、図中の主に均質試料以降の赤点線内の範囲について模擬燃料デブリ試料を用いて、組成データ等を取得する。

王水、フッ酸を用いる混酸での溶解法は、経済産業省/平成28年補正予算「廃炉・汚染水対策事業費補助金(固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発)」の炉内汚染物の分析に用いた実績がある^[13]。先行の「燃料デブリの性状把握・分析技術の開発」(平成30年度)では、福島第一原子力発電所炉内付着物の分析において、王水、フッ酸の混酸を用いた溶解を行った結果、Ti等、微量の不溶解性残渣の生成が明らかとなっている^[8]。ただし、これまではセル外での分析実績であり、セル内操作での分析データの取得はない。このため、セル外、セル内の分析操作での分析データを取得し、分析精度に対するセル内での使用に係る影響(遠隔操作性、分析誤差要因等)を比較評価する必要がある。

また、NFDのセル内では未照射の天然ウランが扱えないため、セル内での分析データの取得には、未照射の天然ウランを含まない模擬燃料デブリ試料を用いる。このため、事前検討として、セル外で未照射の天然ウランを含む模擬燃料デブリ試料と未照射の天然ウランを含まない模擬燃料デブリ試料を、セル内で用いる溶解法と同じ条件で溶解して元素組成データを取得し、相互の差異を比較して把握しておく必要がある。

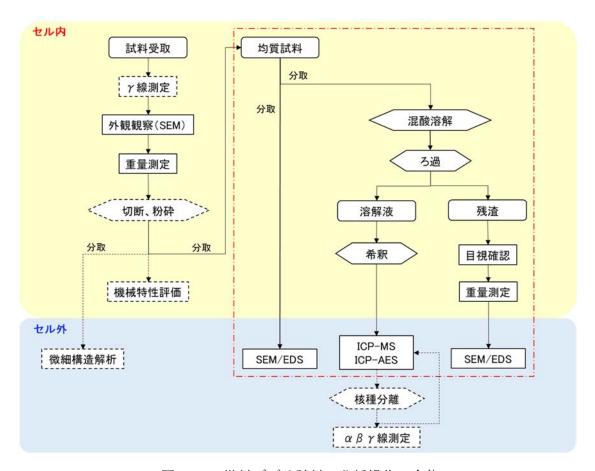


図 3.2-7 燃料デブリ試料の分析操作の全体フロー

(1) 分析データ取得

セル外で実施する模擬燃料デブリ試料の分析データ取得フローを図3.2-8に示す。

ここでは、未照射の天然ウランを含む模擬燃料デブリ試料と未照射の天然ウランを含まない 模擬燃料デブリ試料を、セル内で用いる溶解法と同じ条件で溶解し、相互の差異を比較して把 握する。また、分析精度に対するセル内での使用に係る影響(遠隔操作性、分析誤差要因等) を評価するための比較データを取得した。

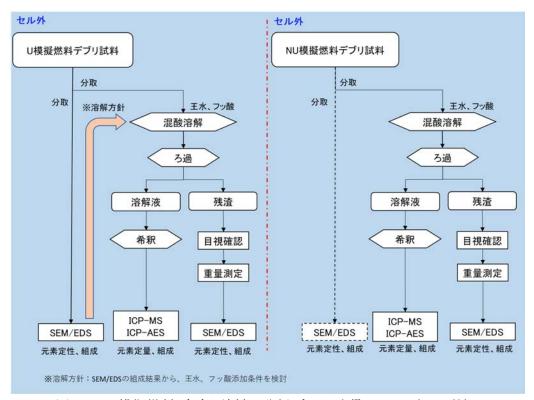


図 3.2-8 模擬燃料デブリ試料の分析データ取得フロー(セル外)

(i) 分析対象

未照射の天然ウランを含む模擬燃料デブリ試料(以下、「U模擬燃料デブリ試料」という。) 未照射の天然ウランを含まない模擬燃料デブリ試料(以下、「NU模擬燃料デブリ試料」という。)

(ii) 模擬燃料デブリ試料の溶解及び組成分析

セル外操作にてU模擬燃料デブリ試料を用いて、溶解試験及び組成分析を実施した。実施した手順と内容は以下の通りである。

<外観観察と SEM/EDS 測定>

• U模擬燃料デブリ試料の外観観察を実施した後、適量分取して、SEM/EDS 測定を行い、物質性状、元素組成を把握した。

<溶解試験>

- SEM/EDS 測定の結果を基に王水、フッ酸の添加量等の溶解条件を決定した。
- フッ素樹脂製の溶解容器に U 模擬燃料デブリ試料を約 0.1 g 分取した。
- ・ 溶解容器に純水 10 mL、王水(塩酸+硝酸)8 mL を添加し、溶解容器の上に時計皿を置いた状態で温度約 90 ℃で 1 時間の溶解処理を行った。その後、フッ酸 2 mL を添加し、温度約 90 ℃でさらに 2 時間の溶解処理を継続した。
- 所定時間経過後、溶解状況を目視確認した後、メンブレンフィルタ(孔径 0.45μm)で吸引 る過した。
- 溶解容器を純水で洗浄した液も吸引ろ過し、溶解液を全量回収した。回収した溶解液の重量は、天秤で測定した。
- ろ過後、フィルタ上への残渣の残留状況を目視確認するとともに、天秤で重量を測定した。 <残渣の SEM/EDS 測定>
- 目視で残渣が確認された場合は、SEM/EDS 測定により元素組成を確認した。
- 模擬燃料デブリの元素組成評価における残渣の影響については、残渣重量や上記 SEM/EDS の半定量分析結果を考慮して、溶解液の分析結果から求めた元素組成及びその不確かさへの影響として評価した。

<溶液分析(ICP-AES、ICP-MS)>

- 回収した溶解液を一部分取・希釈して測定試料を調製し、ICP-MS 及び ICP-AES 測定により溶解液中の元素濃度の定量分析を行った。なお、本試験では、外観観察及び SEM/EDS 測定から、粉末試料が均一であることを確認した上で、溶解処理は1回とした。ただし、測定試料の調製(希釈操作等)の繰返し数は3とし、各測定試料に対して測定を行った。
- ICP-MSではコリジョンリアクションセルを用いた測定方式とし、その測定対象は、U-235、U-238、Gd、Zr、Fe、Cr、Ni、Bとした。SiはICP-AESにより測定した。
- また、U模擬燃料デブリ試料に対して実施した混酸溶解から測定用試料調製までの操作を、 U模擬燃料デブリ試料がない状態で行い、本操作で得られた溶液試料をブランク試料とし て測定を実施し、ブランク値を評価した。
- 標準液には、B標準液、Si標準液、Zr標準液、及びCr、Fe、Ni、(Zr)、Gd、U-235、U-238 混合標準液を用いた。標準液から検量線用標準試料を作製し、検量線法により定量分析を 行った。
- 複数の同位体を持つ元素の ICP-MS での測定対象核種としては、天然存在比が大きく、同 重体が無いこと、あるいは Ar プラズマや試料マトリックス (硝酸、塩酸、フッ酸等) 由来 のバックグラウンドイオン種の影響が少ないことを考慮し、以下を選定した。
 - Gd (Gd-157), Zr (Zr-90), Fe (Fe-56), Cr (Cr-52), Ni (Ni-60), B (B-11)
- U 模擬燃料デブリ試料の元素組成を、溶解液の分析結果から算出した。元素組成の不確か さは、各操作での不確かさを合成して評価した。不確かさの合成には包含係数 k=2 を用い た。

セル内操作の影響確認 ((2)参照) を行うための比較データとして、セル外操作にて NU 模擬

燃料デブリ試料を用いて、U模擬燃料デブリ試料と同じ溶解条件及び操作のもと同様のデータを取得した。

吸引ろ過方法は、これまでのセル外操作での実績から、フィルタホルダの形状が異なっていても固液分離操作及び分析への影響がないことを確認している。ただし、セル内操作での実績はないため、セル内で用いる吸引ろ過方法について、セル外操作との差異を確認することとした。

(2) NU 模擬デブリ試料を用いたセル内操作の確認

セル内で実施した NU 模擬燃料デブリ試料の分析フローを図 3.2-9 に示す。実際の燃料デブリ試料の分析操作とほぼ同じ(γ 線測定、切断・破砕の工程を省略)工程で分析データを取得した。

NU 模擬燃料デブリ試料をセル内で混酸 (王水、フッ酸) により溶解し、溶解性に対する遠隔操作の影響を確認した。溶解液についてはセル内で分取・希釈してセル外に搬送し、希釈溶液の化学分析により元素濃度を測定し、組成データを取得した。

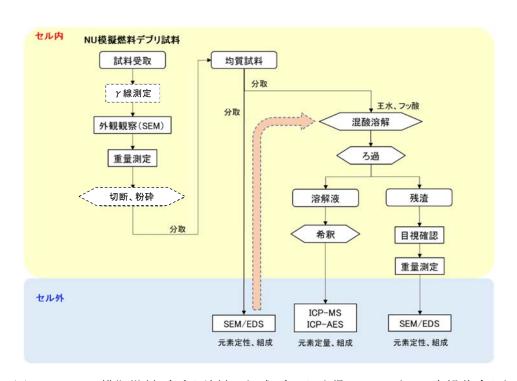


図 3.2-9 NU 模擬燃料デブリ試料の組成データ取得フロー (セル内操作含む)

(i) 分析対象

NU 模擬燃料デブリ試料

(ii) NU 模擬燃料デブリ試料のセル内の溶解及び組成分析

セル内操作で、NU 模擬燃料デブリ試料を用いて、組成データを取得した。実施した手順と 内容は以下の通りである。

<外観観察と SEM/EDS 測定>

• セル内で NU 模擬燃料デブリ試料の外観観察を実施した後、適量分取して、セル内の SEM 測定試料を調製し、セル内の SEM 装置により観察測定を行った。また、調製した SEM 測定試料をセル外に持ち出し、セル外で SEM/EDS 測定を行い、物質性状、元素組成を把握した。

<溶解試験>

- セル外で実施した溶解方法のセル内での操作性を確認した。
- フッ素樹脂製の溶解容器に NU 模擬燃料デブリ試料を約 0.1 g 分取した。
- ・ 溶解容器に純水 10 mL、王水(塩酸+硝酸) 8 mL を添加し、溶解容器の上に時計皿を置いた状態で温度約 90 ℃で 1 時間の溶解処理を行った。その後、フッ酸 2 mL を添加し、温度約 90 ℃でさらに 2 時間の溶解処理を継続した。
- 所定時間経過後、溶解状況を目視にて確認した後、メンブレンフィルタ(孔径 0.45μm)で 吸引ろ過した。
- 溶解容器を純水で洗浄した液も吸引ろ過し、溶解液を全量回収した。回収した溶解液の重量は、天秤で測定した。
- ろ過後、フィルタ上への残渣の残留状況を目視確認するとともに、天秤で重量を測定した。 <溶液分析(ICP-AES、ICP-MS)>
- 回収した溶解液を一部分取・希釈して測定試料を調製し、ICP-MS 及び ICP-AES 測定により溶解液中の元素濃度の定量分析を行った。なお、本試験では、外観観察及び SEM/EDS 測定から、粉末試料が均一であることを確認した上で、溶解処理は1回とした。ただし、測定試料の調製(希釈操作等)の繰返し数は3とし、各測定試料に対して測定を行った。
- ICP-MS ではコリジョンリアクションセルを用いた測定方式とし、その測定対象は、Fe、Cr、Ni、Bとした。Si は ICP-AES により測定した。
- また、NU 模擬燃料デブリ試料に対して実施した混酸溶解から測定用試料調製までの操作 を、NU 模擬燃料デブリ試料がない状態で行い、本操作で得られた試料をブランク試料と して測定を実施し、ブランク値を評価した。
- 標準液には、B標準液、Si標準液、及びCr、Fe、Ni、(Zr)、Gd、U-235、U-238 混合標準液 を用いた。標準液から検量線用標準試料を作製し、検量線法により定量分析を行った。
- 複数の同位体を持つ元素の ICP-MS での測定対象核種としては、天然存在比が大きく、同 重体が無いこと、あるいは Ar プラズマや試料マトリックス(硝酸、塩酸、フッ酸等) 由来 のバックグラウンドイオン種の影響が少ないことを考慮し、以下を選定した。
 - Fe (Fe-56), Cr (Cr-52), Ni (Ni-60), B (B-11)
- NU 模擬燃料デブリ試料の元素組成を、溶解液の分析結果から算出した。元素組成の不確かさは、各操作での不確かさを合成して評価した。不確かさの合成には包含係数 k=2 を用いた。

3.2.4 アルカリ融解-硝酸溶解法(JAEA 原科研)

燃料デブリ中の元素の定量分析を確実に行うためには、全量を酸溶解することが望ましく、酸に難溶性の成分を可溶とする前処理技術としてアルカリ融解が有効であることを種々の模擬燃料デブリ及び TMI-2 燃料デブリにおいて実証済みである $^{[14]}$ 。しかし、アルカリ融解処理後の試料を硝酸に溶解すると、融剤(過酸化ナトリウム、 Na_2O_2)由来の Na とるつぼ材由来の元素 (Ni 等)が溶解液に少なからず混入することから、本来燃料デブリ中に含まれる、これら元素の定量が困難となることに加え、混入濃度によってはその後の元素分析時に妨害元素となる可能性があり、粗分離の必要性が生じる可能性がある。

一方、臨界評価や燃焼度評価の観点からアクチノイド (U、Pu) 及び一部の希土類元素 (Gd、Nd等) については、各元素の同位体組成分析のニーズがある。元素の定量分析と異なり、同位体組成分析においては試料中の対象元素の総量の情報は不要である。高精度で同位体組成を分析する手法として、表面電離型質量分析 (TIMS) が有効であり、溶解液から対象元素を化学分離して分析溶液を調製する。燃料デブリ試料全量をアルカリ融解処理してから硝酸溶解した場合、その後の元素分離操作の際に、Na等を予め粗分離する操作が必要となる可能性がある。そこで、燃料デブリ中の元素の定量分析と同位体組成分析を並行して効率よく進めるために、以下の方法の有効性を確認する。まず、燃料デブリを硝酸溶解してアクチノイドと希土類を含む可溶元素を部分的に溶解し、この溶解液を ICP-AES による元素定量分析と TIMS による同位体組成分析に供する。引き続き不溶解性残渣をアルカリ融解処理し、これを硝酸に全量溶解して元素定量分析に供する。アルカリ融解前後の硝酸溶液中の元素定量値を足し合わせることで燃料デブリ中の元素定量値を評価する。

分析対象元素の組成(濃度)が大きく異なる可能性のある 2 種類の溶解液から試料全体の元素定量値を決定する際の、誤差の評価方法を検討する。その上で、試料全量をアルカリ融解した溶解液の元素定量分析値と定量的に比較・評価する。以下に固体分析と溶解、溶解液分析の手順と条件を記す。

(1) 全体フロー

分析対象試料は U 含有/非含有の粉末状模擬燃料デブリ 2 試料であり、全体のフローを図 3.2-10 に示す。JAEA 原科研において、固体分析は燃料試験施設(RFEF)のホットセルで、溶解及び溶解液の分析は NUCEF のバックエンド研究施設 (BECKY) のホットセル及びグローブボックス (GB) 等でそれぞれ行った。実際の福島第一原子力発電所の燃料デブリ試料受入時には、試料性状や量に応じて RFEF または BECKY のセルに直接受入れることになるが、今回の模擬燃料デブリ試料については、セル外の一般的な(セル内設置のための特別な改造等をしていない汎用の)分析装置で取得したデータとの質の差を比較するため、まず未照射ウラン施設である第 4 研究棟に受入れた。そこで重量測定、XRD 測定、SEM/EDS による観察・分析を行った後、試料全量を BECKY に運搬した。また、燃料試験施設で行う固体分析用試料は、金属製試料ホルダに粉末試料をマウントする必要があり、当初計画ではこの作業を BECKY のセル内で行う予定であったが、RFEF の分析装置を使用可能なマシンタイムと BECKY でのセル操作可能な時期が折り合わなかったため、今回は第 4 研究棟のフード内で金属製試料ホルダにマ

ウントすることとした。

受入時のガラスバイアルに入った粉末試料とマウント済み試料の全量を BECKY のセルに搬入した。実際の燃料デブリ試料を想定し、マウント済み試料は BECKY から RFEF に事業所内 運搬してコンクリートセル内に搬入した。RFEF ではマウント済み試料の外観撮影、SEM/WDS によるミクロ観察及び金属元素の半定量分析、XRD 測定による結晶相同定を行った。

一方、BECKY においては、U 非含有及び U 含有試料それぞれについて一部を分取し、硝酸溶解後に不溶解性残渣をアルカリ融解して再度硝酸溶解する方法と、直接アルカリ融解して硝酸溶解する 2 種類の溶解作業を行った。各溶解液を分取してセルから GB に移動し、希釈後に ICP-AES により元素定量分析を行った。前者の溶解方法については、2 つの溶解液中の元素定量値を足し合わせることで試料中の元素組成を評価し、後者の溶解方法の結果と比較検討した。さらに、U 含有試料の溶解液については、U と Gd をそれぞれ分離回収して TIMS による同位体組成分析を行った。2 試料の分析項目の試験マトリクスを表 3.2-3 に示す。

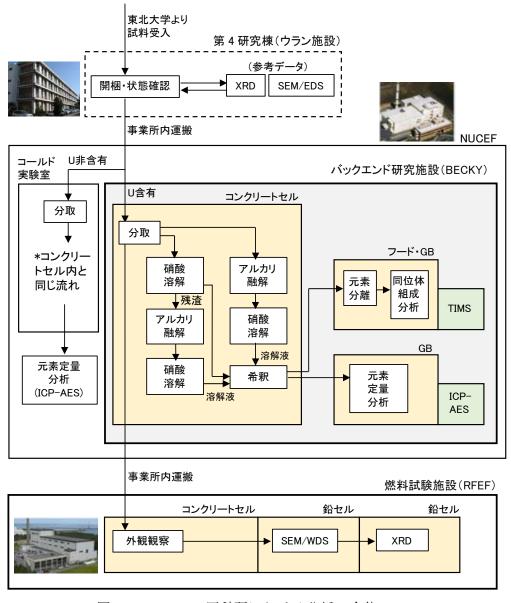


図 3.2-10 JAEA 原科研における分析の全体フロー

試料名	固体分析	固体分析	溶解操作*3		溶解操作*3		元素	同位体
	(汎用装置)	(セル内装置)	(セル外)		外) (セル内)		分析	分析
			A	В	A	В	ICP-AES	TIMS
20ZJN*1	0	_	0	0	_	_	0	_
	XRD, SEM/EDS							
20AJN*2	0	0	_	_	0	0	0	0
	XRD, SEM/EDS	XRD, SEM/WDS						

表 3.2-3 試験マトリクス

(2) 粉末試料の観察・分析(固体)

試料が粉末混合物であるため、SEM/WDS 及び XRD 装置で使用する銅製試料ホルダ上に導通性のカーボン両面テープを貼り付け、その上に分取した粉末試料(10 mg 未満を目安)を落として平滑に均し試料を固定した。上下逆さにして軽くタッピングし、落下した粉末は回収した。粉末試料を固定した試料ホルダを RFEF へ運搬し、セル内に搬入後に以下の手順・条件で一連の固体観察・分析を行った。

(i) 外観観察

コンクリートセル内にマウント済み試料を搬入して開封し、ペリスコープにより外観写真を 撮影した。

(ii) SEM/EPMA による観察・元素分析

 $\beta \gamma$ 鉛 セル (No. 2) 内に設置されている SEM/WDS (分光素子 4 種: LIFH、PETH、TAP、LDE2) を用いた。試料表面の平滑な 2 か所について、倍率 100 倍、500 倍、1000 倍で SEM 像 (二次電子像) を取得し、粉末粒子の形状や大きさの情報を得た。WDS による元素分析においては、均質な粉末混合物を想定し、スペクトル分析の測定結果を元に想定される分析対象元素 (B, Cr, Fe, Gd, Ni, Si, U, Zr) を決定した。対象元素に対して、SEM 像 (100 倍) 観察視野全体の面分析により元素マップ像を取得した。また、点分析により金属元素の半定量分析を行った。試料が粉末であり平滑でないことを勘案して、標準試料測定による補正を行わず、装置に内蔵のデータベースから各元素のおよその存在比を決定した。ここで得られる元素組成は、溶解液の化学分析を行う際の参考データ (標準試料濃度や試料溶液希釈率の決定等) としての位置付けである。

^{*1} U非含有模擬燃料デブリ *2 U含有模擬燃料デブリ

^{*3}A:硝酸溶解後に不溶解性残渣をアルカリ融解、B:全量を直接アルカリ融解

(iii) XRD 測定、結晶相同定

SEM/WDS 分析後の試料を $\beta\gamma$ 鉛セル(No. 3)内に移送し、同セル内に設置されている X 線回折装置 (試料垂直型、Cu 管球、グラファイト平板結晶)を用いて、走査範囲 (2θ) $20\sim100^\circ$ 、走査速度 $0.25/\min$ 、サンプリング間隔 0.02° のステップスキャンにて XRD プロファイルを取得した。この装置は高線量の使用済燃料に対応した仕様となっており、測定試料の一部(スポット径 1 mm 前後)をコリメートして測定する光学系となっている。そのため、測定位置は SEM/WDS 同様に試料表面の平滑な場所を選定した。取得した XRD プロファイルに対して、定性分析(ICDD データベースとの照合)により結晶相を同定するとともに、 $(U,Zr)O_2$ 等の主要な相については、格子定数を解析した。

(3) アルカリ融解・硝酸溶解

(i) Uを含まない模擬燃料デブリ(NU模擬燃料デブリ)

Uを含まない模擬燃料デブリのアルカリ融解と硝酸溶解作業は、非管理区域のコールド実験室で行った。以下(a)と(b)に手順・条件を示すように、硝酸溶解後に不溶解性残渣をアルカリ融解して再度硝酸溶解する方法と、全量を直接アルカリ融解してから硝酸溶解する方法の2通りを行った。

(a) 硝酸溶解後に不溶解性残渣をアルカリ融解

- ① ビーカーに NU 模擬燃料デブリ $0.105 \, \mathrm{g}$ を分取し、 $13.1 \, \mathrm{mol/dm^3}$ (=M) の硝酸約 $100 \, \mathrm{mL}$ を加え、時計皿で蓋をした。これをホットスターラー上で 4 時間加熱した後に放冷した。
- ② 溶解液はメンブレンフィルタを用いて吸引ろ過し、ろ液及びビーカーを純水で洗い出した 洗浄液を 250 mL の全量フラスコにて回収し、純水で定容した(**溶解液 N-A**)。
- ③ 吸引ろ過により濾別した不溶解性残渣はメンブレンフィルタとともにるつぼに入れ、デシケータ内で乾燥させた。
- ④ 十分に乾燥した不溶解性残渣は重量を測定した後、電気炉で300℃で加熱し、メンブレンフィルタを灰化させた。これに過酸化ナトリウム2.009gを入れた。
- ⑤ これを電気炉で段階的に加熱していき、650 ℃で 1 時間保持した後、るつぼを取出し放冷した。
- ⑥ るつぼ内の融成物を純水及び1M硝酸で洗い出し、回転子を入れたビーカーに回収した。
- ⑦ これに 13.1 M 硝酸を加え、酸濃度を 6 M 前後に調製しホットスターラーにて沸騰しない程度に撹拌加熱を行った。放冷後、250 mL の全量フラスコに回収し、純水及び 13.1 M 硝酸で洗い出した洗浄液とともに純水で定容した(**溶解液 N-B**)。

(b) 全量アルカリ融解

- ① るつぼに NU 模擬燃料デブリ 0.103 g、過酸化ナトリウム 2.056 g を分取し、上記(a)と同様に 650 ℃で 1 時間の条件で融解処理し放冷した。
- ② るつぼ内の融成物を純水及び1 M 硝酸で洗い出し、回転子を入れたビーカーに回収した。
- ③ これに13.1 M 硝酸を加え、酸濃度を6 M 前後に調製しホットスターラーにて沸騰しない程

度に撹拌加熱を行った。放冷後、250~mL の全量フラスコに回収し、純水及び13.1~M 硝酸で洗い出した洗浄液とともに純水で定容した(<u>溶解液 N-C</u>)。

(ii) U 含有模擬燃料デブリ (U 模擬燃料デブリ)

U 含有模擬燃料デブリのアルカリ融解と硝酸溶解の操作は、コンクリートセル内で遠隔操作により行った。操作時の写真を図 3.2-11 に示す。

(a) 硝酸溶解後に不溶解性残渣をアルカリ融解

- ① 石英ビーカーに U 模擬燃料デブリ 0.1007 g を分取し、13.1 M の硝酸約 100 mL を加え、ビーカーに時計皿で蓋をした。これをホットスターラー上で沸騰しない程度に 4 時間加熱し、放冷した。
- ② 溶解液はメンブレンフィルタを用いて吸引ろ過し、ろ液及びビーカーを純水で洗い出した 洗浄液を 250 mL の全量フラスコにて回収し、純水で定容した(**溶解液 U-A**)。
- ③ 吸引ろ過により濾別した不溶解性残渣はメンブレンフィルタとともに Ni るつぼに入れ、乾燥剤を入れた金属容器中で乾燥させた。
- ④ 十分に乾燥した不溶解性残渣は重量を測定(残渣重量 0.0344 g) したのち、電気炉で 300 ℃ で加熱し、メンブレンフィルタを灰化させた。これに過酸化ナトリウム 2.017 g を入れた。
- ⑤ これを電気炉で段階的に加熱していき、650℃で1時間保持したのち、冷却槽にて放冷した。
- ⑥ るつぼ内の融成物を純水及び 1 M 硝酸で洗い出し、回転子を入れた石英ビーカーに回収した。
- ⑦ これに $13.1\,\mathrm{M}$ 硝酸を加え、酸濃度を $6\,\mathrm{M}$ 前後に調製しホットスターラーにて沸騰しない程度に撹拌加熱を行った。放冷後、 $250\,\mathrm{mL}$ の全量フラスコに回収し、純水及び $13.1\,\mathrm{M}$ 硝酸で洗い出した洗浄液とともに純水で定容した(**溶解液 U-B**)。

(b) 全量アルカリ融解

- ① Ni るつぼに U 模擬燃料デブリ 0.1440 g、過酸化ナトリウム 2.077 g を分取し、上記(a)と同様 に 650 $^{\circ}$ Cで 1 時間の条件で融解処理し放冷した。
- ② るつぼ内の融成物を純水及び 1 M 硝酸で洗い出し、回転子を入れた石英ビーカーに回収した。
- ③ これに 13.1 M 硝酸を加え、酸濃度を 6 M 前後に調製しホットスターラーにて撹拌加熱を行った。放冷後、250 mL の全量フラスコに回収し、純水及び 13.1 M 硝酸で洗い出した洗浄液とともに純水で定容した(**溶解液 U-C**)。

(c) ブランク試験

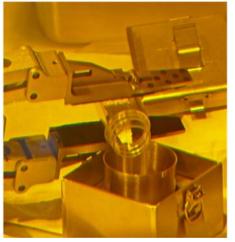
Ni るつぼに過酸化ナトリウムのみ 2.019 g を分取し、上記(b)と同様に行った(溶解液 BL)。



カップ形状ピンセットで分 取



Ni るつぼへ投入・秤量



秤量済みの融剤投入



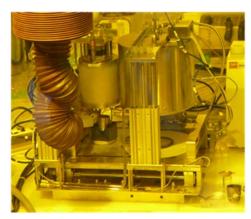
Ni るつぼ内の模擬燃料デブリ 粉末



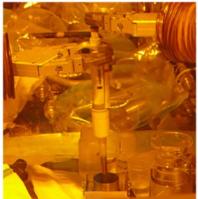
融剤を加えた状態



融解処理後の融成物



融解用加熱装置



るつぼから水と硝酸で融成物を吸い出し、ビーカーへ

図 3.2-11 セル内での分取・溶解操作時の写真









硝酸追加

加熱溶解中

放冷後の溶解液

定容・希釈後 GB へ



模擬燃料デブリ粉末の 硝酸溶解



乾燥させたフィルタ上の 不溶解性残渣



フィルタ灰化後の 不溶解性残渣

図 3.2-11 セル内での分取・溶解操作時の写真 (Continued)

(4) 元素定量分析(ICP-AES)

調製した全6種類の各溶解液について、ICP-AESにより元素定量分析を行った。この装置は グローブボックスに接続されており、使用済燃料溶解液の分析に使用されているものである。 分析操作の流れは以下の通りである。

- ① 各溶解液の希釈を行った。測定対象元素ごとに適切な希釈率が異なるため、希釈倍率の異なる数種類の希釈液を調製した。
- ② 溶解液 N-A 及び U-A 分析用として B、Si、Cr、Fe、Ni、Zr、Gd、U 混合検量線用標準溶液 を調製した。アルカリ融解を実施した溶解液はマトリックスマッチング法により測定するために、溶解液 N-B、N-C、U-B 及び U-C 分析用として溶解液と同量程度の Na を含む B、Si、Cr、Fe、Ni、Zr、Gd、U 混合検量線用標準溶液を調製した。
- ③ 誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) による分析は多点検量線法を用いて波長固定測定により定量測定をした。

使用器具、試薬及び分析装置

誘導結合プラズマ発光分析装置(島津製作所社製 ICPS-7510)、石英ビーカー、セル内電気炉、メンブレンフィルタ(セルロース混合エステル 孔径 $0.45~\mu m$)、電子天秤(島津製作所社製 UW420H 及び METTLER TOLEDO 社製 XPR504SV)、硝酸(特級 富士フイルム和光純薬社及び関東化学社)、過酸化ナトリウム(富士フイルム和光純薬社)、Ni るつぼ(純度 99.5~% ケニス社)、標準溶液(ICP 分析用標準 富士フイルム和光純薬社及び Agilent Technologies 社)、マイクロピペット(可変容量式 Eppendorf)、ホットスターラー(Thermo Scientific 社製)、全量フラスコ(ポリプロピレン製)

(5) 同位体組成分析(TIMS)

(i) 陰イオン交換分離法による元素分離コールド試験

TIMS による同位体組成分析に先立ち、主要な希土類元素の相互分離に係る手法の妥当性を確認するため、Gd、Eu、Sm、Nd、Ceの各濃縮同位体試料の混合溶液を調製し、硝酸-メタノール混液系による陰イオン交換分離法を適用した各元素の相互分離試験を実施した。今回の模擬燃料デブリに希土類は Gd しか含まれないものの、今後の福島第一原子力発電所の燃料デブリ試料分析を想定して希土類多成分系とした。分離後の各溶離液中の各元素濃度を ICP-AES により定量し、各溶離液における各元素の回収率を算出した。この試験によって、Gd、Eu、Sm、Nd、Ceの最適な溶離条件を確定した。

(ii) 硝酸溶解した U 含有模擬燃料デブリ中の U 及び Gd 同位体組成分析

溶解液 U-A 試料について、フードに搬入したのち、試料の一部を分取し、以下の手順・条件で同位体組成分析用試料の調製と測定を行った。

U 及び Gd の分離は、上記(i)にて確定したコールド試験による分離条件に従った。作業時の外観写真を図 3.2-12 に示す。試料測定時には、U の場合には天然 U 試料 (JAERI-U4 硝酸溶液)を、Gd の場合には天然 Gd 試料 (Gd 原子吸光用標準試料)を同一連内で測定した。GB に接続された TIMS の外観写真を図 3.2-13 に示す。

- ① 溶解液を必要量分取し、原子価調整、酸濃度調整等の前処理を行ったのち、硝酸-メタノール混液系による陰イオン交換分離法により、U及び Gd を化学分離した。
- ② 各元素の溶離液を乾固し、TIMS で測定可能な濃度に再溶解した。濃度は、U で 200 ng/μL、Gd で 100 ng/μL 程度を目安とした。
- ③ 再溶解した溶液 1 µL を、マイクロピペットを用いて TIMS 用フィラメントに塗布し、電流 を通じて酸化物として焼き付け、TIMS の試料マガジンに装着した。TIMS 用フィラメント は、フィラメント中に含有する可能性がある不純物を極力除去するため、事前に焼き出しした。
- ④ TIMS 本体に試料マガジンを装着し、装置の真空排気、校正等を行った。
- ⑤ 各元素の同位体比を測定した。測定は、同一の再溶解液から3回の繰返し測定(フィラメント3個)を行った。
- ⑥ 各同位体比測定結果から同位体組成を算出した。同位体組成結果に付随する誤差は、同位

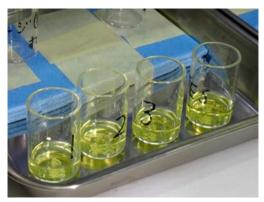
体比の繰返し測定による標準偏差を誤差伝播して算出した。

使用装置

TIMS (フィニガン・マット・インスツルメンツ・インク社製 MAT262)、ICP-AES (島津製作所社製 ICPS-7510)

使用器具及び試薬

石英ビーカー、石英製イオン交換カラム、硝酸及び塩酸(超高純度試薬 TAMAPURE-AA100、多摩化学工業社)、メタノール(化学分析級)、イオン交換樹脂(イオン交換クロマトグラフィー用 CA08Y、三菱ケミカル社)、Gd, Eu, Sm, Nd, Ce 各元素の濃縮同位体試料(Oak Ridge National Laboratory 製 ¹⁵⁵Gd, ¹⁵¹Eu, ¹⁴⁹Sm, ¹⁴³Nd, ¹⁴⁰Ce)、天然 U 硝酸溶液試料(JAERI-U4:日本原子力研究所 高純度金属天然 U)、Gd 原子吸光用標準試料、その他(分析天秤、ホットスターラー、マイクロピペット等)



原子価と硝酸濃度の調整



イオン交換分離

図 3.2-12 イオン交換による元素分離操作の様子 (フード内作業)



図 3.2-13 TIMS 装置外観

4. 結果

4.1 模擬燃料デブリの調製

4.1.1 模擬燃料デブリの調製に使用した試薬

模擬燃料デブリを調製するため、原料となる試薬の準備及び分析を行った。まず、【成分 A】の原料試薬である Gd_2O_3 と ZrO_2 について示す。本試験で使用した Gd_2O_3 は関東化学株式会社製・酸化ガドリニウム、3N5 である。関東化学株式会社より提供された Gd_2O_3 試薬の試験成績(不純物分析結果)を表 4.1-1 に示す。

単位 項目 規格値 成績 純度 % 99.95 以上 99.995 全金属不純物 500 以下 42 ppm Na 1.4 ppm K 1.0 以下 ppm _ Cu 5.0 以下 ppm Mg ppm 0.2 以下 1.0 以下 Ca ppm _ Ba 0.2 以下 ppm Zn 1.0 以下 ppm Cd 1.0 以下 ppm _ Y 1.0 以下 ppm 5.0 以下 Sm ppm 1.0 以下 Eu ppm Tb ppm 5.0 以下 3.0 以下 Dy ppm Al 3.0 以下 ppm Si 2.0 以下 ppm 8.0 以下 Pb _ ppm Cr 1.0 以下 ppm 1.0 以下 Fe ppm 2.0 以下 Ni ppm -

表 4.1-1 関東化学株式会社製酸化ガドリニウム不純物分析表

表 4.1-1 より、本試験で使用した Gd_2O_3 試薬は純度が 99.995 %であり、不純物が最大でも 0.0042 %であることが確認された。また、試薬の Gd_2O_3 は空気中の水分が吸着及び反応し、一部水酸化物となっている可能性や、炭酸塩が混入している可能性がある。そこで、まずは XRD により結晶相の同定を行った。 Gd_2O_3 試薬の XRD 測定結果を図 4.1-1 に示す。同図より、 Gd_2O_3

試薬は無機結晶構造データベース(Inorganic Crystal Structure Database. 以下、「ICSD」という)上の立方晶(cubic)Gd₂O₃ のパターンとよい一致を示し、Gd₂O₃ 以外のピークは確認されなかった。

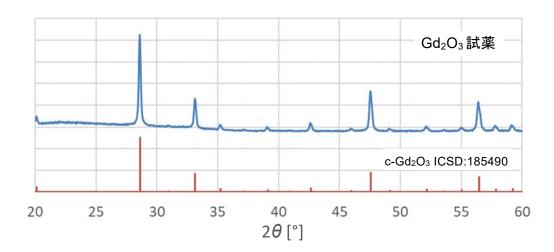


図 4.1-1 関東化学株式会社製酸化ガドリニウム XRD 測定結果

続いて、示差熱-熱重量同時測定装置(リガク社製 Thermo plus EVO2、TG-DTA)を用いて加熱時の重量変化について確認を行うこととした。測定は空気 $100 \, \text{mL/min}$ 、昇温速度 $10 \, \text{C/min}$ 、最大温度 $1000 \, \text{C}$ の条件で行った。TG-DTA 測定の結果を図 4.1-2 に示す。

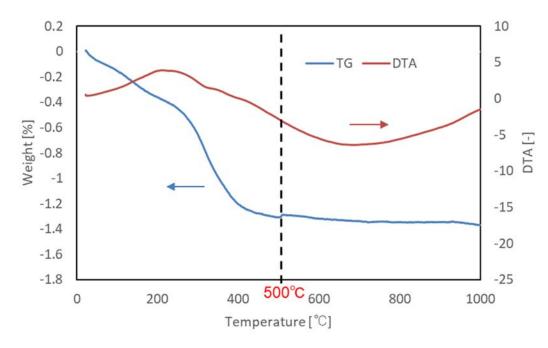


図 4.1-2 関東化学株式会社製酸化ガドリニウム TG-DTA 測定結果

図 4.1-2 の TG (重量変化) 曲線より、250℃まで緩やかに重量が減少し、250- 450 ℃において急激な重量減少が確認され、約 1.3%の重量減となった。その後、500 ℃以上で重量はほぼ一

定となった。DTA(熱量変化)曲線では 300 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ 代表で表で表で表で表で表で表で表した。これは急激な重量減少が確認された温度であり、水酸化物の分解及び水分の揮発によるものと予想される。 500 $^{\circ}$ $^{\circ$

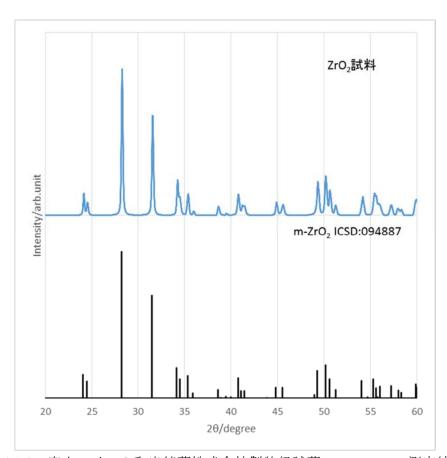


図 4.1-3 富士フイルム和光純薬株式会社製特級試薬 ZrO2の XRD 測定結果

図 4.1-3 より、本試験で使用した ZrO_2 は、ICSD 上の単斜晶(monoclinic) ZrO_2 のパターンとよく一致しており、XRD の結果から不純物は確認されなかった。また、強熱減量は 0.4 %と報告されており、加熱による不純物除去の効果はあまり期待できないことから模擬燃料デブリの調製には加熱前処理を行わなかった。 Gd_2O_3 試薬と同様に、空気中の水分が付着することを防ぐために 100 $^{\circ}$ の乾燥炉にて試薬を保管した。

続いて、【成分 B】の原料試薬である FeB について示す。本試験で使用した FeB は株式会社 高純度化学研究所製 FeB Powder M 850 μ m pass である。株式会社高純度化学研究所より提供された成績表(不純物分析結果)を表 4.1-2 に示す。

元素	単位	測定結果
Al	%	ND (未検出)
Со	%	0.001
Cr Cu	%	0.002
Cu	%	0.01
Ni	%	ND (未検出)
Si	%	0.004
合計	%	0.017

表 4.1-2 株式会社高純度化学研究所社製 FeB の不純物分析表

表 4.1-2 より、本試験で使用した FeB は不純物の合計から計算すると純度 99.83%であることが確認された。ホウ化鉄は、FeB のほかに Fe_2B や FeB_4 等が存在する。そこで、XRD により FeB 試薬に含まれる結晶相の同定を行った。XRD 測定の結果を図 4.1-4 に示す。

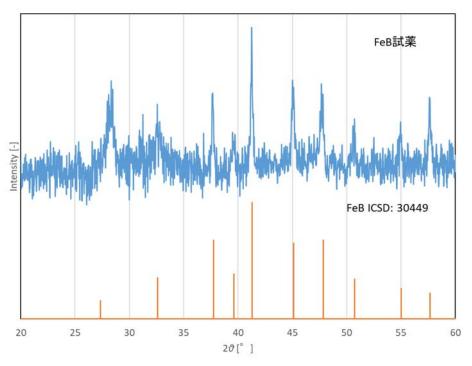


図 4.1-4 株式会社高純度化学研究所社製 FeB の XRD 測定結果

図 4.1-4 より、ICSD 上の FeB のパターンとよく一致していることが確認された。このことから Fe2B や FeB4 等の他のホウ化鉄成分はほぼ含まれていないと考えられる。さらに、本試験で使用したホウ化鉄は粒径が $<850\,\mu m$ であり、粒径が比較的大きいため不均質混合の要因となる可能性がある。そこで、FeB 試薬についてはタングステンカーバイド製乳鉢を用いて 5 分間粉砕処理を行ったものを使用した。粉砕処理した粒径を確認するために、粒度分布測定装置を用

いて測定を行い、各粒径の頻度と累積値の評価を行った。この際、分布表示は体積とした。以下の粒度分布測定も同様である。粉砕処理後のFeB試薬の粒度分布測定結果を図4.1-5に示す。

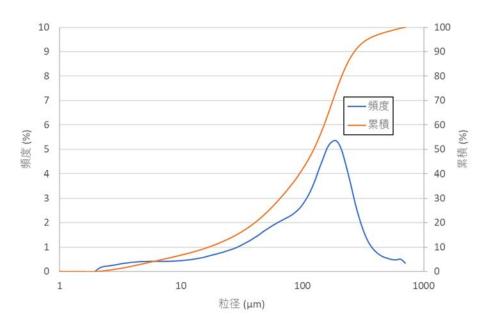


図 4.1-5 粉砕処理後 FeB 試薬の粒度分布測定結果

図 4.1-5 より、粉砕処理を行うことによって粒度分布が 2 μ m から 700 μ m まで広く分布していることが確認された。このうち、粒度 100 ~ 200 μ m の粒子が最も多く、80 % 程度は 200 μ m 以下の粒子となっていることが確認された。FeB の粒径が 200 μ m (半径 100 μ m の球) とし、密度が 7.15 g/cm³ であることから 1 粒子当たり 0.03 μ m となるため、不均質混合の要因にならない程度に粉砕することができたと考えられる。粉砕後、空気中の水分が付着することを防ぐために 100 μ 0 電燥炉にて試薬を保管した。

最後に、【成分 C】の原料試薬である SUS304 及び SiO2 について示す。 SUS304 は株式会社ニラコの SUS304 100mesh を使用した。株式会社ニラコより提供された化学成分表を表 4.1-3 に示す。同表より、SUS304 試薬に 0.1 wt% 以上含まれる成分は Fe、Cr、Ni、Mn、Si である。このうち、本事業で分析対象としている元素は Mn を除く Fe、Cr、Ni、Si であり、調製した模擬燃料デブリに含まれる SUS304 由来の Fe、Cr、Ni、Si の元素量はこの成分表の値を用いて計算を行った。続いて、SUS304 合金成分以外の相が存在しないか確認するため XRD 測定を行った。結果を図 4.1-6 に示す。同図より、文献値の SUS304 のパターンとよく一致し、それ以外のピークは検出されなかった。このことから、試薬の SUS304 は合金成分のみで、他の成分を含まないと考えられる。また、SUS304 の粒径は-100 mesh とされているため、0.149 mm の目開きを透過した粒子である。形状によっては粒径が大きくなる可能性もあるため、SUS304 についても粒度分布測定を行った。SUS304 試薬の粒度分布測定結果を図 4.1-7 に示す。同図より、粒度分布が 10 μ m から 300 μ m まで広く分布していることが確認された。このうち、粒度 100 μ m の粒子が最も多く、80 % 程度は 100 μ m 以下の粒子となっていることが確認された。SUS304 の粒径が 100 μ m (半径 50 μ m の球)とし、密度が 7.93 g/cm^3 であることから 1 粒子当たり 0.004 mg と

なるため、不均質混合の要因にならないと考えられる。SUS304 試薬は空気中の水分が付着する ことを防ぐために 100 ℃の乾燥炉にて試薬を保管した。

元素	単位	測定結果
С	wt%	0.015
Si	wt%	0.86
Mn	wt%	0.18
P	wt%	0.021
S	wt%	0.003
Ni	wt%	11.09
Cr	wt%	18.71
Fe	wt%	Balance

表 4.1-3 株式会社ニラコ社製 SUS304 の化学成分表

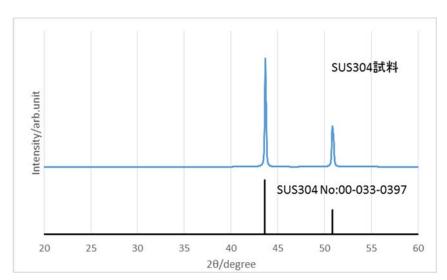


図 4.1-6 株式会社ニラコ社製 SUS304 の XRD 測定結果

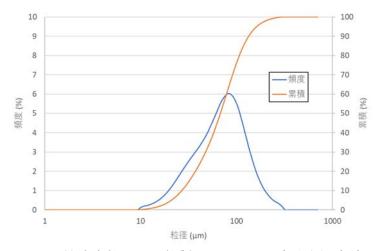


図 4.1-7 株式会社ニラコ社製 SUS304 の粒度分布測定結果

SiO₂ は、富士フイルム和光純薬株式会社製二酸化ケイ素,99.9% を使用した。富士フイルム和光純薬株式会社より提供された報告書によると、純度は 99.9% 以上であるという検査結果が報告されている。また、本試薬は非晶質の SiO₂ であるが、その他の結晶相が存在していないか確認するため XRD 測定を行った。結果を図 4.1-8 に示す。同図より、ピークは全く検出されず、結晶質の成分は含まれていないことが確認された。また、SiO₂ は大気中で吸湿する恐れがあるため、TG 測定を行い水分の吸着量を評価することとした。TG 測定の結果を図 4.1-9 に示す。同図より、SiO₂ 試薬は 80℃までに約 1%の重量減少を示した。これは SiO₂ 試薬に付着していた水分が揮発したものと考えられる。また、SiO₂ 試薬は粒径の情報がなかったため FeB、SUS304 と同様に粒度分布測定を行った。その結果を図 4.1-10 に示す。同図より、粒度分布が10 μ m から 150 μ m まで分布していることが確認された。このうち、粒度 45 μ m の粒子が最も多く、80% 程度は 50 μ m 以下の粒子となっていることが確認された。SUS304、FeB に比べ明らかに粒径が小さく、密度も 2.65 μ m の数者を防ぐために、100 μ m のも、200 μ m 以下の粒子となっていることが確認された。

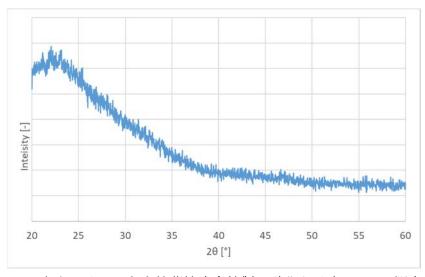


図 4.1-8 富士フイルム和光純薬株式会社製二酸化ケイ素の XRD 測定結果

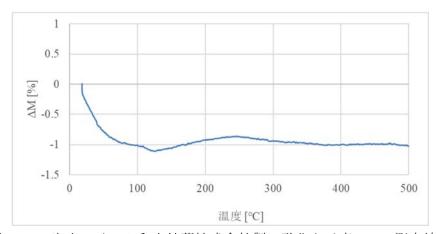


図 4.1-9 富士フイルム和光純薬株式会社製二酸化ケイ素の TG 測定結果

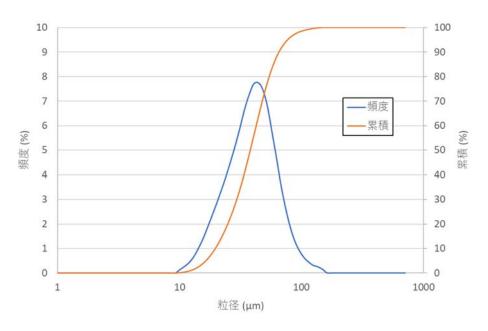


図 4.1-10 富士フイルム和光純薬株式会社製二酸化ケイ素の粒度分布測定結果

4.1.2 成分[A]の合成

【成分 A】の(Gd, Zr, U)O2酸化物固溶体を調製するため、まずは原料となる UO2の合成を行った。 U_3O_8 を 1000 °C、Ar+10%H2 ガス気流下で還元処理を行い、 UO_2 を得た。得られた UO_2 の XRD 測定の結果を図 4.1-11 に示す。 UO_2 は不定比酸化物であるため、還元が不十分である場合 UO_{2+x} となる。U の平均原子価が 4 の UO_2 を合成できているか確認するため、XRD 測定及びリートベルト解析を行い UO_2 の格子定数を導出した。その結果、格子定数は 5.471Å となり $UO_{2.00}$ であることを確認した。

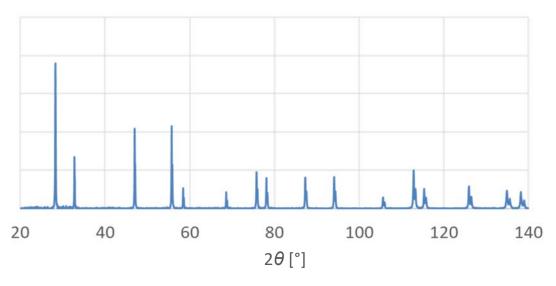


図 4.1-11 原料 UO₂の XRD パターン

得られた UO_2 と加熱前処理済みの Gd_2O_3 はタングステンカーバイド製乳鉢を用いて 20 分間 磨砕混合した後、ペレット成型した。ペレットは 3 個作製し、それぞれの $UO_2+Gd_2O_3$ ペレットは Ar 雰囲気中 1600°C、4 時間加熱処理を行った。加熱処理後前後のペレットの写真を図 4.1-12 に示す。

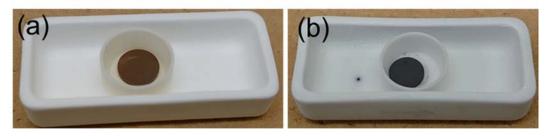


図 4.1-12 UO₂+Gd₂O₃ペレットの外観: (a) 加熱前 (b)加熱後

得られた加熱後 $UO_2+Gd_2O_3$ ペレットを粉砕し、XRD 測定を行った。得られた結果を図 4.1-13 に示す。図 4.1-13 (a)より、 UO_2 と加熱後 $UO_2+Gd_2O_3$ 試料はピーク位置、強度比ともにとても類似した結果となった。この XRD の結果を拡大したものを図 4.1-13 (b)に示す。図 4.1-13 (b)に示すピークはそれぞれ 2 つずつ確認されているが、これは XRD 測定で使用している CuKal, a2 線によるもので、それぞれの (620) 面での回折ピークである。(620) 面のピークを比較すると、加熱後 $UO_2+Gd_2O_3$ 試料のピーク位置は UO_2 に比べ高角側にシフトしていることがわかる。これは UO_2 結晶に Gd が固溶することで、格子定数が低下したことを表している。また、(620)面のピークの半値幅は増加せず同程度であったことから、加熱後 $UO_2+Gd_2O_3$ は十分に固溶が進行し、均一な(U、Gd) O_2 固溶体を生成したと考えられる。また、得られた(U、Gd) O_2 固溶体の格子定数は 5.448Å となり、前述した原料 UO_2 の格子定数 5.471Å から低下したことが確認された。格子定数から固溶体に含まれる酸素の量を以下の経験式から計算することができる。 UO_2 と Gd_2O_3 の固溶体を $Gd_2U_{1-y}O_{2+x}$ とすると、 $Gd_yU_{1-y}O_{2+x}$ の格子定数 a (Å)は

$$a = 5.4704 - 0.11x - 0.17y \tag{\textsterling 4.1-1}$$

と表される。本実験で混合した原料 UO_2 と原料 Gd_2O_3 が全て反応したと仮定すると、y=0.112 を求めることができる。これより式 4.1-1 より、x=0.03 が得られ、本実験で得られた(U,Gd) O_2 固溶体は $Gd_{0.11}U_{0.89}O_{2.03}$ であると考えられる。

ここまでの $(U, Gd)O_2$ 固溶体調製時の重量変化を表 4.1-4 に示す。 $(U, Gd)O_2$ 固溶体調製ではペレットを 3 個(UG-1、UG-2、UG-3)作製し、加熱処理を行った。図 4.1-12、図 4.1-13 は UG-1 の結果である。UG-2、UG-3 については、1 回目の加熱で固溶が十分でなかったため、UG-2、UG-3 ペレットを粉砕、混合後再度 2 個のペレットを作製し加熱を行うことで、UG-1 と同様の格子定数及び (620) 面の半値幅を持つ $(U, Gd)O_2$ 固溶体を作製することができた。また、加熱前後の重量変化を確認すると UG-1 は 0.26 %重量が増加していた。これはアルゴンガス中に微量に含まれる酸素と反応し、 $(U, Gd)O_2$ 固溶体が若干酸化したことを示唆している。これは格子

定数から計算して得られた結果と整合している。また、UG-2, UG-3 の 2 回目の加熱では重量は増加せず、ほぼ変化していないことから酸化反応は起きていないと思われる。

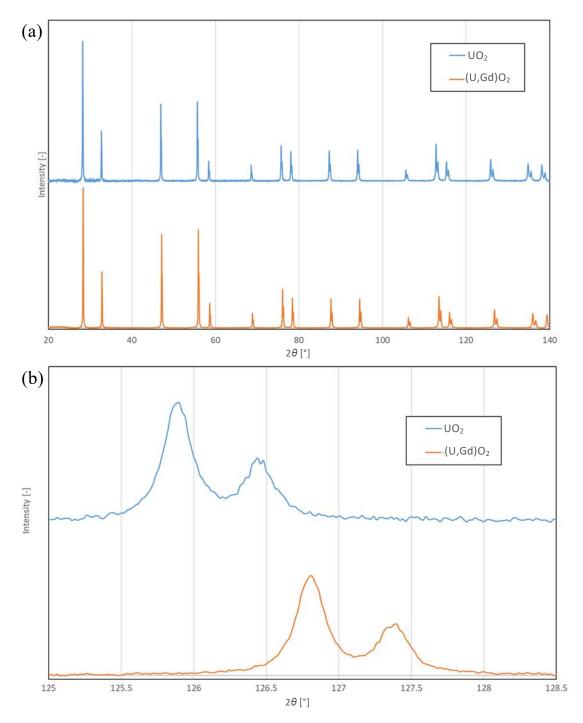


図 4.1-13 UO₂ と(U, Gd)O₂ の XRD パターン: (a) 20°< 20< 140° (b) 125°< 20< 128.5° ((620)面)

		UG-1	UG-2	UG-3
原料粉末	UO ₂	0.185 g	0.4596 g 0.4625 g	
	Gd ₂ O ₃	0.0155 g	0.0389 g	0.0392 g
1回目加熱	UO2+Gd2O3ペレット	0.1949 g	0.4687 g	0.4892 g
	加熱後	0.1954 g	0.4688 g	0.4894 g
2回目加熱※	$UO_2+Gd_2O_3 \stackrel{\sim}{\sim} \stackrel{\vee}{\vee} \stackrel{\vee}{\vee} {\vdash}$	-	0.3835 g	0.5269 g
	加熱後	-	0.3823 g	0.5264 g
成分 A 原料投入量		0.1266 g	0.6343 g	
		(UGZ-1)	(UGZ-2, 3, 4, 5)	

表 4.1-4 (U, Gd)O₂ 固溶体調製時の重量変化

※ 1回目加熱後の UG-2、UG-3 を粉砕、混合して再度 2 個ペレットを作製。

続いて、得られた $(U, Gd)O_2$ 固溶体と ZrO_2 を、タングステンカーバイド製乳鉢を用いて 20 分間磨砕混合した後、ペレット成型した。 $(U, Gd)O_2+ZrO_2$ ペレットは Ar 雰囲気中 1600 °C、4 時間加熱処理を行った。加熱処理後前後のペレットの写真を図 4.1-14 に示す。

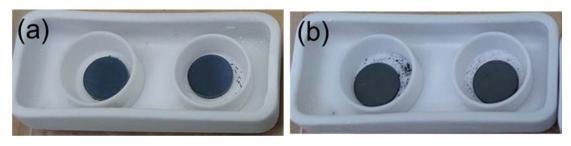


図 4.1-14 (U, Gd)O₂+ZrO₂ペレットの外観: (a) 加熱前 (b) 加熱後 (1 回目)

得られた加熱後 (U, Gd)O₂+ZrO₂ペレットは粉砕し、XRD 測定を行った。得られた結果を図 4.1-15 に示す。しかし、1 回目の 4 時間加熱ではピークがブロードで結晶相の同定が困難であった。このことから、まだ固溶反応が進行中であると考えられる。そこで、試料を再度ペレット化し、加熱を行った。加熱後、ピークがシャープになり、cubic の相(U(Zr)O₂相)、tetragonal の相(Zr(U)O₂相)、monoclinic の相(ZrO₂相)を確認した。これより、目的とする固溶体【成分 A】を得た。ここまでの【成分 A】合成時の重量変化を表 4.1-5 に示す。ここで、図 4.1-14 は UGZ-2、UGZ-3 のペレット、図 4.1-15 は UGZ-1 の結果である。UGZ-1 は 2 回加熱で目的とする【成分 A】が得られたが、UGZ-2、UGZ-3、UGZ-4、UGZ-5 は 3 回加熱することで cubic の相(U(Zr)O₂相)、tetragonal の相(Zr(U)O₂相)、monoclinic の相(ZrO₂相)を確認し、【成分 A】とした。最終的な【成分 A】は、UGZ-1、UGZ-2、UGZ-3、UGZ-4、UGZ-5 を混合したものである。それぞれ模擬燃料デブリ 20A に投入した量についても表 4.1-5 に示している。また、いずれの加熱においても約 1 mg 程度重量減少していることが確認された。考えられる要因として、加熱前後の試料の重量測定の際はアルミナ製の皿に入れた状態で測定をしているため、アルミ

ナ製の皿の重量変化を確認した。空のアルミナ製皿を同様の加熱条件で加熱処理を行った結果、約 0.5~mg 重量が減少した。約 1~mg の重量減少に比べれば小さいが、残りは加熱前の試料が空気中の水分を若干吸着していたためと予想される。また、得られた【成分 A】の結晶構造パラメータを表 4.1-6 に示す。特に、cubic の相($U(Zr)O_2$ 相)の格子定数が【成分 A】原料の($U, Gd)O_2$ 固溶体の格子定数 5.448~Å から 5.316~Å まで減少していることが確認された。これは($U, Gd)O_2$ 固溶体に U が固溶し、格子定数が低下したものと考えられる。

		UGZ-1	UGZ-2	UGZ-3	UGZ-4	UGZ-5
原料粉末	(U, Gd)O ₂	0.1266 g	0.1588 g	0.1583 g	0.1584 g	0.1588 g
	ZrO ₂	0.0733 g	0.0915 g	0.0914 g	0.0915 g	0.0916 g
1回目	(U, Gd)O ₂ +ZrO ₂	0.1956 g	0.2459 g	0.2413 g	0.2435 g	0.2444 g
加熱※	ペレット					
	加熱後	0.1947 g	0.2449 g	0.2406 g	0.2424 g	0.2435 g
2回目	(U, Gd)O ₂ +ZrO ₂	0.1832 g	0.2414 g	0.2393 g	0.2391 g	0.2272 g
加熱※	ペレット					
	加熱後	0.1821 g	0.2407 g	0.2387 g	0.2385 g	0.2268 g
3回目	(U, Gd)O ₂ +ZrO ₂	-	0.2453 g	0.2338 g	0.2543 g	0.1803 g
加熱※	ペレット					
	加熱後	-	0.2445 g	0.2333 g	0.2528 g	0.1796 g
20A 原料报	20A 原料投入量 0.1637 g			0.8	940 g	

表 4.1-5 成分 A 合成時の重量変化

^{※ 1}回目、2回目加熱後の UGZ-2、UGZ-3、UGZ-4、UGZ-5 ペレットは粉砕、混合して再度 4 個ペレットを作製、加熱処理を行った。

Phase	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [deg]	β [deg]	γ [deg]
c- U(Zr)O ₂	5.316	5.316	5.316	90.0	90.0	90.0
t-(Zr(U)O ₂	3.635	3.635	5.230	90.0	90.0	90.0
m-ZrO ₂	5.210	5.220	5.387	90.0	98.6	90.0

表 4.1-6 成分 A の結晶構造パラメータ

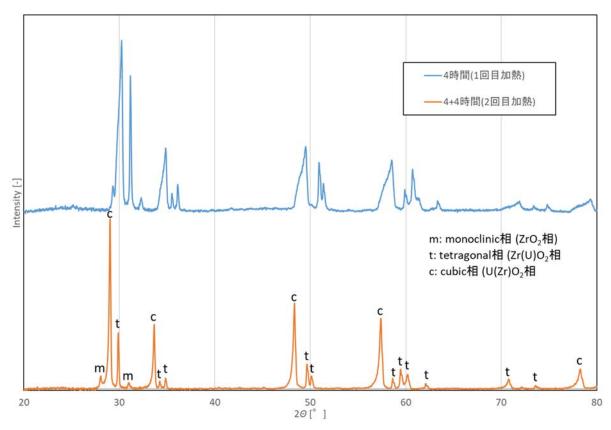


図 4.1-15 (U, Gd)O₂ と ZrO₂ 混合物の XRD パターン (4 時間加熱 1 回目と 2 回目)

4.1.3 全成分の混合

4.1.1、4.1.2 項で得られた【成分 A】、【成分 B】、【成分 C】を混合して模擬燃料デブリ(20A)とした。また、U を含まない【成分 B】、【成分 C】を混合した模擬燃料デブリ(20Z)も作製した。それぞれ作製時の混合重量を表 4.1-6 に示す。作製した模擬燃料デブリ(20A、20Z)はそれぞれ 1 バッチ約 500 mg に小分けした後、大気中の酸素との反応や水分の吸着を防ぐために真空パックを行った。以上の模擬デブリ調製の様子を図 4.1-16 に示す。

		20A	20Z	
【成分 A】	(U, Zr, Gd)O ₂	1.0022 g	-	
【成分 B】	FeB	0.7544 g	1.5002 g	
【成分 C】	SiO ₂	0.2512 g	0.5048 g	
	SUS304	0.5002 g	1.0019 g	

表 4.1-6 模擬燃料デブリ成分混合重量



図 4.1-16 模擬燃料デブリ調製の様子

調製した模擬燃料デブリ (20A、20Z) の組成を表 4.1-7、表 4.1-8 に示す。ここで、誤差の表記の無い元素については、 $\pm 0.1 \ mg/100 mg$ 未満と評価される。

誤差評価について、20A に含まれる【成分 A】の原料である固溶体 $Gd_yU_{1-y}O_{2+x}$ については、4.1.1 項より格子定数から $Gd_{0.11}U_{0.89}O_{2.03}$ とした。しかし、本実験は Ar 雰囲気中で行っているため、酸素の供給が全く無い場合を仮定すると x=-0.06 となり、 $Gd_{0.11}U_{0.89}O_{1.94}$ となる。本実験で得られた $Gd_yU_{1-y}O_{2+x}$ の酸素量 2+x は-0.06 < x < 0.03 であるとすると、U 及び O の誤差は 100 mg あたり 0.1 mg 以内として誤差を評価した。なお、【成分 A】合成時のるつぼやボート、ペレット成型用ダイス表面への移行率は全元素同じとみなした。原料物質には酸化物、ホウ化物及び金属が含まれており、それぞれに含まれる元素の、るつぼやボート、ペレット成型用ダイス表面への付着しやすさは異なる可能性が有る。今回はこれについての評価は行わず、各器具表面への元素移行率は全元素同一とみなしたことに留意する必要がある。

調製した模擬燃料デブリの組成(表 4.1-7、表 4.1-8)及び誤差評価については、各分析担当機関の分析結果と比較を行った。

表 4.1-7 模擬燃料デブリ組成(U有り: 20A)

元素名	含有量 [mg/100mg]*
U	20.5 ± 0.1
Gd	1.7
Zr	10.8
В	4.9
Fe	39.0
Cr	3.7
Ni	2.2
Mn(分析対象外)	(0.04)
Si	4.9
О	12.2 ± 0.1

^{*}誤差の表記の無い元素については±0.1mg/100mg 未満と評価される。

表 4.1-8 模擬燃料デブリ組成(U無し:20Z)

元素名	含有量 [mg/100mg]*	
U	無添加	
Gd	無添加	
Zr	無添加	
В	8.1	
Fe	64.9	
Cr	6.2	
Ni	3.7	
Mn(分析対象外)	(0.06)	
Si	8.1	
О	8.9	

^{*}誤差の表記の無い元素については±0.1mg/100mg 未満と評価される。

4.1.4 合成後の分析

4.1.3 項で合成した模擬燃料デブリの分析を、XRD 及び TG-DSC を用いて行った。まず、XRD 測定の結果を図 4.1-17 に示す。

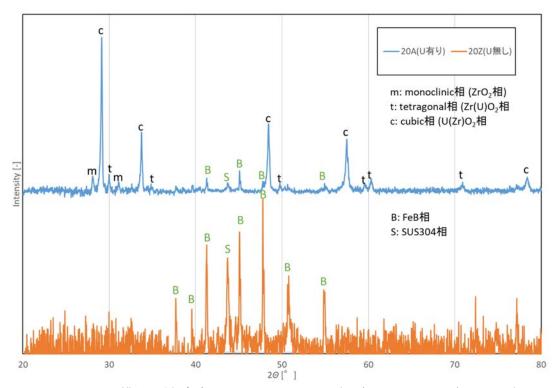


図 4.1-17 模擬燃料デブリの XRD パターン (U 有り: 20A と U 無し: 20Z)

図 4.1-17 より、U が含まれる 20A 試料は、【成分 A】由来のピーク強度が強く、相対的に【成分 B】及び【成分 C】由来のピーク強度が小さくなった。また、【成分 A】合成時に確認された cubic の相(U(Zr)O₂ 相)、tetragonal の相(Zr(U)O₂ 相)、monoclinic の相(ZrO₂ 相)を確認する ことができた。また、【成分 B】及び【成分 C】由来の FeB 及び SUS304 のピークが確認された。 なお、SiO₂ 試薬は非晶質のため、ピークが確認できなかった。U が含まれない 20Z 試料は【成分 A】が含まれていないため【成分 B】及び【成分 C】由来のピーク強度が大きくなった。20A と同様に、【成分 B】及び【成分 C】由来の FeB 及び SUS304 のピークが確認された。

続いて、20A 試料と 20Z 試料の粉末をカーボンテープに塗布し、SEM を用いて反射電子像 (BSE) を 3 視野撮影した。結果を図 4.1-18 に示す。図 4.1-18 より、20A、20Z どちらも最大 $200~\mu m$ 程度の粒子が確認された。4.1.1 項にて FeB 粉砕試料の粒度分布測定を行い、粒度 $100~200~\mu m$ の粒子が最も多いことが確認されているため、これは FeB の粒子と考えられる。

さらに、これらの粒径を評価するため、模擬燃料デブリ及びその成分の粒度分布測定を行った。粒度分布測定装置は管理区域外に設置されているため、【成分 A】及び 20A 試料は今回測定することができなかった。図 4.1-19 に、20Z の粒度分布とその比較として 4.1.1 項で測定した粉砕後 FeB、試薬の SiO_2 と SUS304 の粒度分布を示す。まず、 $200~\mu m$ 以上の粒子がほぼ存在していないことが確認された。これは、FeB、 SiO_2 、SUS304 を 1 時間混合する過程で FeB がさら

に細かく粉砕されたためと考えられる。また、SUS304 は延性を持ち、タングステンカーバイド製乳鉢で粉砕することはできなかったため粒径はほとんど変化していないと考えられる。 SiO_2 については 20Z と粒度分布のピークが一致していないため、粉砕され粒径が小さくなったと考えられる。このことから、混合の過程で FeB、 SiO_2 は粉砕され粒径は小さくなり、結果として 20Z の粒径は最大でも $200~\mu m$ となった。これは図 4.1-18 の SEM 像で見られた粒子サイズの結果とも整合する。

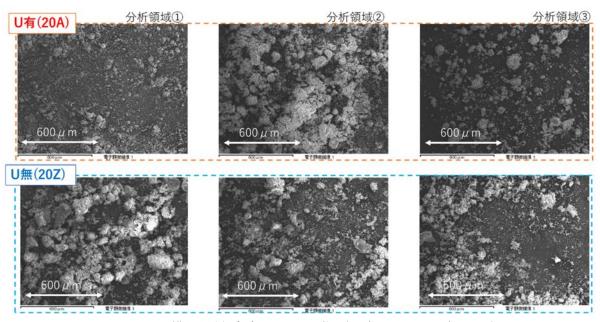


図 4.1-18 模擬燃料デブリの SEM 像 (U有: 20A と U無: 20Z)

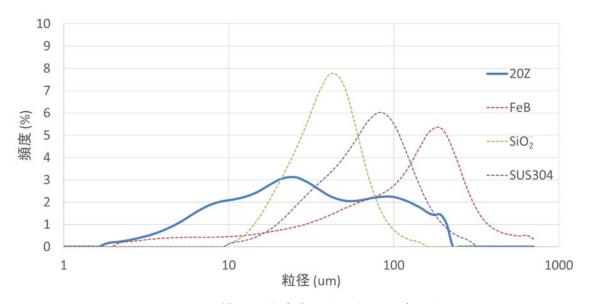


図 4.1-19 模擬燃料デブリ (20Z) の粒度分布

続いて TG-DSC による分析を行った。分析時は Ar ガスを 200 mL/min で流しながら、昇温速度 10 °C/min で行った。試料のセルはアルミナとした。20A 及び 20Z の TG-DSC 測定の結果をそれぞれ図 4.1-20、図 4.1-21 に示す。図 4.1-20 より、20A は 1300 °Cまでほぼ重量変化はなく、0.6% 増となった。その後、初期重量に対して 99.6% まで重量が減少した。また、DSC において 1360 °Cで吸熱ピークが確認された。これは【成分 B】の FeB と【成分 C】の SUS304 が反応したものと考えられる。また、1300 °C以上の重量減少は SiO2 の揮発によるものと考えられる。図 4.1-21 より、20Z は 500 °Cで重量が 99.6% まで減少した後、1300 °Cで重量が 100.5% まで増加、その後 1500 °Cで 99% まで重量が減少した。また、DSC より 20A と同様に 1360 °C付近で小さな吸熱ピークが見られた。これは【成分 B】の FeB と【成分 C】の SUS304 と FeB が反応したものと考えられる。また、1300 °C以上の重量減少も 20A と同様に SiO2 の揮発によるものと考えられる。これらの結果から、作製した模擬燃料デブリは 1300 °C以下で安定であることが確認された。

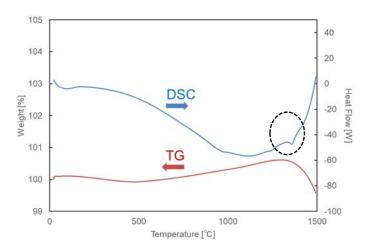


図 4.1-20 模擬燃料デブリ (U 有り: 20A) の TG-DSC

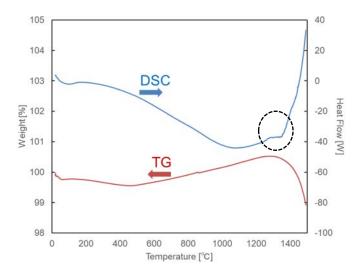


図 4.1-21 模擬燃料デブリ (U無し: 20Z) の TG-DSC

4.2 模擬燃料デブリの溶解及び組成データの取得

各分析機関による分析結果を、各機関個別の構成に従い、4.2.1 項から 4.2.4 項にまとめた。 分析結果については、5 章において、改めて共通のフォーマットのもとで比較を行っている。

4.2.1 硝酸溶解法 (NDC)

受け入れた模擬燃料デブリ試料に対して、4.2.1 項に記した分析・評価計画に基づき、分析を実施した。また、得られた分析結果を基に分析不確かさ及び分析方法の評価を実施した。

(1) 分析結果

(i) 模擬燃料デブリ試料のホットセル搬入

模擬燃料デブリ試料は、令和 2 年 10 月 2 日に東北大 多元物質科学研究所から NDC に搬送を実施し、同日 NDC 管理区域への受入を完了した。受入試料の外観写真を図 4.2-1 に示す。

受入試料は図4.2-1(右)に示す状態(試料を充填したガラス瓶を真空パックした状態)にて、ホットセル内に搬入するまでの期間、保管を行った。



輸送用金属容器

輸送試料

図 4.2-1 輸送試料の受入時外観写真

(ii) 外観観察·重量測定(分取前)

受入試料について、試料を充填したガラス瓶保護の真空パックを取り除いたのち、ホットセル内に搬入した。搬入前後の外観写真を図 4.2-2 に、重量測定結果を表 4.2-1 に示す。また、概要を以下に記す。

- 試料は黒色の均一な粉末試料であり、異物もしくは特定物質の偏在は観察されなかった。
- 試料を充填したガラス瓶の重量は東北大での充填時よりもわずかに重量増加が観察された (セル搬入前の段階で 0.0151 g 増)。また、ホットセル内搬入前後においても重量増加が 観察された (0.0008 g 増)。本重量変化については、ガラス瓶の保護に使用した透明テープ の吸湿が原因と考えられる。



ホットセル搬入前

ホットセル搬入後

図 4.2-2 受入試料の外観写真

表 4.2-1 受入試料の重量

20AND: 受入試料 [g]		
東北大測定値	15.2515	
搬入前測定值	15.2666	
搬入後測定値	15.2674	

受入試料重量=容器重量(試料+容器風袋)

(iii) 分取

セル内に搬入した受入試料を、化学分析用試料 (3 個)、SEM-X 線分析用試料 (1 個) に分取した。分取は、静電気防止用イオナイザーを設置した環境で、ステンレス製スパチュラとガラス漏斗を用いて実施した。分取時の外観写真を図 4.2-3 に示す。



図 4.2-3 分取操作時の外観写真

(iv) 外観観察·重量測定(分取後)

化学分析用に分取した試料の写真を図 4.2-4 に、分取重量の測定結果を表 4.2-2 に示す。また、概要を以下に記す。

- 分取試料は分取前母集団試料と同じ黒色の均一な粉末試料であり、特定物質の偏在等は観察されなかった。
- 受入試料のガラス瓶内壁に試料粉体が付着することは観察されなかった。
- 分取後の試料を含む受取容器の重量は 14.9652 g であり、分取前後の差分は 0.3022 g であった (表 4.2-3)。表 4.2-2 に示す分取時の溶解試料量の合計値 (0.3025 g) との差は 0.1%以下であり、良好なマスバランスが得られたと考えられる。



図 4.2-4 分取試料の外観写真

表 4.2-2 分取時の溶解試料量 [g]

試料	分取量	量 [g]
溶解試料 1 AND1C-201202	0.1008	
溶解試料 2 AND2C-201203	0.1011	0.3025
溶解試料 3 AND3C-201204	0.1006	

表 4.2-3 分取前後での受入試料重量の変化

受入試料重量	重量 [g]	重量変化 [g]
分取前	15.2674	0.2022
分取後	14.9652	0.3022

受入試料重量=容器重量(試料+容器風袋)

(v) SEM-X 線分析

SEM-X 線分析用に分取した試料について、カーボンテープを貼付した試料台の上に塗布した。塗布後、SEM 観察、及び SEM 付属の EDS を用いた X 線分析を、50 倍、200 倍、1000 倍にて実施した。なお、試料量が少なく SEM 観察時に帯電が生じなかったことから、導電処理は実施しなかった。測定条件を以下に記す。

・測定機器: S-3400N Type-II (日立ハイテク社製)

X-ACT EX-350 (OXFORD 社製)

加速電圧: 20 kV試料電流: 60 μA

・測定条件:300 秒 (Live Time)

4.2-7 に示す。概要を以下に記す。

・定量計算: INCA Ver.4.15 (OXFORD 社製)

SEM-X 線分析による X 線スペクトルを図 4.2-5 に、元素マッピング測定結果を図 4.2-6 に示す。また、概要を以下に記す。

- Cr、Fe 及び Ni は比較的大きな粒子の位置に共存し、同位置では O は観察されなかった。 また、Fe は単体でも存在する。
- **Zr**、**Gd** 及び **U** は共存し、同位置では **O** が観察された。
- Si は試料粉末が観察される位置全体に観察され、同位置では O が観察された。 共存が観察された元素を対象に、元素マッピングの信号強度比に基づき作成した散布図を図
- Cr、Fe 及び Ni では、Fe を主成分とするものと、Fe 及び Cr を主成分(わずかに Ni)とするものが観察された。
- Zr、Gd 及び U では、Zr 及び U を主成分(わずかに Gd)とするものが存在し、Zr リッチなものと U リッチなものの 2 種類が存在することが観察された。

試料中の測定対象元素の元素組成を評価するために、EDS による分析を実施した。ここで、SEM-X 線分析は選択された視野に対する分析であり、試料全体の組成を反映していない。後述のように、複数視野を対象とした測定結果の変動係数は高倍率では大きく、低倍率では小さくなる傾向が見られる。一方、微量元素は低倍率では全信号量に対する信号量が少なくなるために検出されなくなる。このため本分析では、変動係数が小さく、かつ微量元素が検出されやすい観察倍率として、200 倍を選定した。200 倍の観察視野において、EDS の X 線分析を、3 か所について実施した。分析結果を表 4.2-4 に示す。

SEM-X 線分析において、その標準不確かさ u(X) は以下の式で得られる[22]。

$$u(X) = \sqrt{\frac{1}{C^2} \left(\frac{S_s^2}{n_s} + \frac{S_p^2}{n_s n_p} + \frac{S_e^2 + \sigma_B^2}{n_s n_p n_e} \right)}$$
 (\$\frac{\frac{1}{C^2} \left(\frac{S_s^2}{n_s} + \frac{S_p^2}{n_s n_p} + \frac{S_p^2}{n_s n_p n_e} \right)}{\frac{1}{C^2} \left(\frac{1}{C^2} \

 n_s : 測定試料数 n_p : 分析点 n_e : 繰返し数

 S_s : 試料間信号量間分散 S_p : 分析点間信号量分散 S_e : データ間信号量分散

C:測定感度による定数 σ_B :バックグラウンドの分散

今回分析に使用した OXFORD 社 INCA システムでは XPP 法による定量補正計算を行っているために、各数値の表示が得られない。ここで、試料信号を定数で除した値が濃度に依存する、すなわち、上式の S_s^2/C^2 、 S_p^2/C^2 及び S_e^2/C^2 がそれぞれ試料間濃度分散、分析点間濃度分散及びデータ間の濃度分散に依存することから、信号量の分散を定量計算によって得られた濃度の分散として不確かさを求めた。なお、バックグラウンドの分散は表示されないことから、ここではデータ間分散と同等とした。得られた相対標準不確かさを表 4.2-4 に付記した。

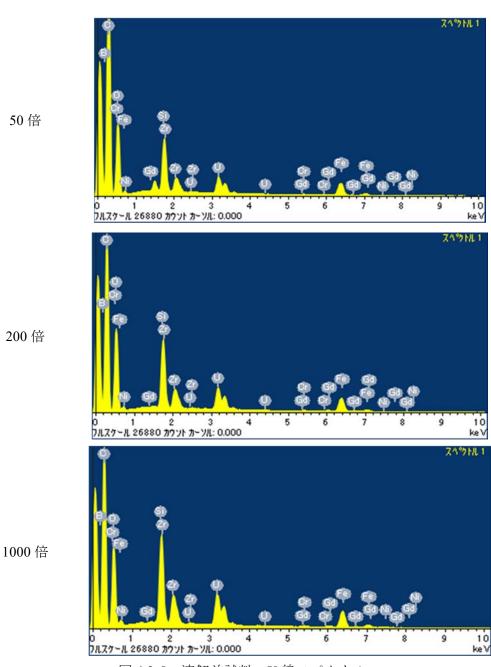
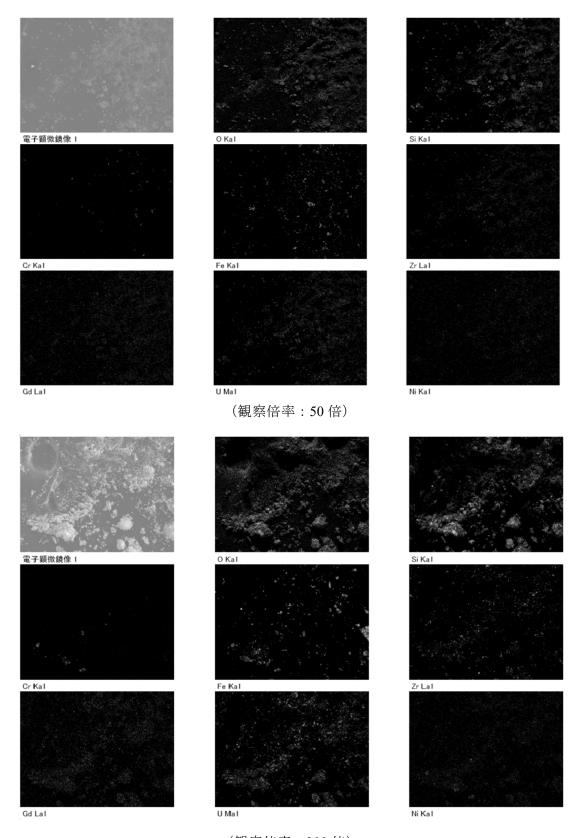


図 4.2-5 溶解前試料 X 線スペクトル (倍率は図 4.2-6 における観察倍率)



(観察倍率:200倍)

図 4.2-6 溶解前試料 SEM-X 線分析結果

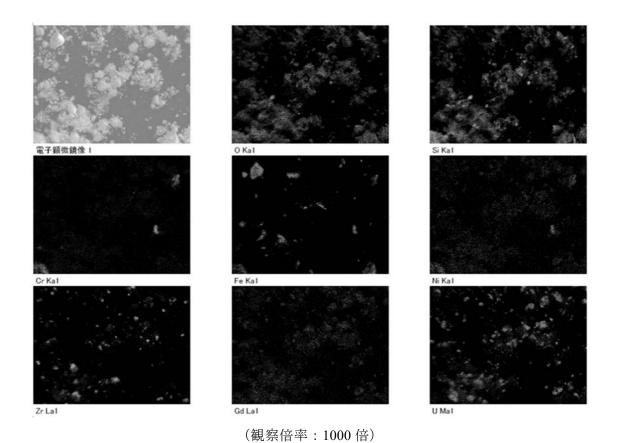


図 4.2-6 溶解前試料 SEM-X 線分析結果 (Continued)

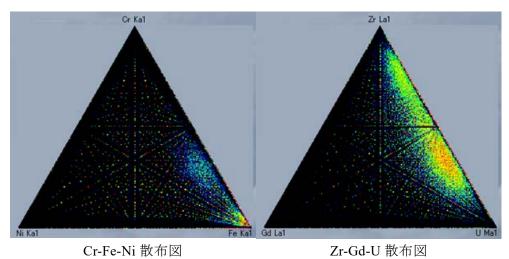


図 4.2-7 溶解前試料の共存元素の散布図 (三元系表示)

表 4.2-4 溶解前試料の EDS 分析結果

	重量濃度※1			
	溶解前試料			
元素	AND4C-EDS-201222			
	値	相対不確かさ		
	[wt%]	[%]		
В	ND	_		
Si	23	3		
Cr	1	77		
Fe	23	86		
Ni	ND	_		
Zr	16	10		
Gd	3	4		
U	35	15		
合計**2	100			

※1 酸素(O)を除く7元素の合計(B+Si+Cr+Fe+Ni+Zr+Gd+U)を100 wt%として算出。

※2 小数点以下を含めた値の合計値。

(vi) 硝酸溶解

化学分析用に分取した試料を、硝酸溶解を行うために溶解用のフラスコに移送した。試料を移送したフラスコに 8 M 硝酸を 20 mL 添加後、沸騰するまで加熱した。1 時間沸騰状態を維持した後、室温まで放冷を行った。フラスコに移送した試料量を表 4.2-5 に示す。ここで、本移送量は(iv)項にて分取した試料を装荷した分取容器の重量から試料移送後の分取容器の重量を差し引いて算出した。溶解試料量における不確かさ要因を図 4.2-8 に示す。このうち、表 4.2-6 に示すように、不確かさに大きな影響を与える要因として繰返し測定及び天秤誤差が抽出される。これらについてスプレッドシート法を用いて求めた相対標準不確かさを表 4.2-5 中に付記する。

表 4.2-5 溶解試料量

試料	溶解試料量		
	值 [g]	相対不確かさ	
溶解試料 1 AND1C-201215	0.1004	0.2 %	
溶解試料 2 AND2C-201215	0.1007	0.2 %	
溶解試料 3 AND3C-201215	0.1000	0.2 %	

表 4.2-6 溶解試料量の不確かさと評価方法

不確かさ成分	評価方法	タイプ
分取容器重量	繰返し測定	A
(移送前)	天秤誤差	В
分取容器重量	繰返し測定	A
(移送後)	天秤誤差	В

分取容器重量(移送前) セル雰囲気要因 水分の吸湿・乾燥 大秤の誤差 大秤の誤差 操作繰返し性 水分の吸湿・乾燥 移送時のロス セル雰囲気要因 分取容器重量(移送後)

図 4.2-8 溶解試料量の不確かさ要因 (赤字:主要要因)

溶解用フラスコに移送した試料は硝酸中にて加熱溶解した。溶解は沸騰状態とし、60分間沸騰状態を維持したのち、自然冷却した。加熱時の蒸気はフラスコ上部に接続した冷却器を用いて還流を行った。溶解前後の試料の外観写真を図4.2-9に、概要を以下に記す。

- 試料は硝酸添加によって気泡が発生し、懸濁した。
- 溶解終了後は溶解液中に不溶解性残渣が観察された。

(vii) 固液分離

溶解液を冷却後、メンブレンフィルタを用いて固液分離を実施した。溶解用容器については 超純水を用いて洗浄し、同洗浄液も回収し、固液分離を実施した。

固液分離後、ろ液は化学分析に、不溶解性残渣は SEM-X 線分析に供した。

(viii) 外観観察(溶解液)

固液分離後の溶解液について外観観察を実施した。溶解液の外観写真を図 4.2-9 に、概要を 以下に記す。

• 固液分離した溶解液は透明であり、沈殿物等は観察されなかった。



フラスコ移送後

硝酸添加後

加熱溶解後

固液分離後

図 4.2-9 溶解溶液の外観写真

(ix) 外観観察(不溶解性残渣)

不溶解性残渣について外観観察を実施した。この際、試料の色調・形状による偏在の有無を確認した。外観写真を図 4.2-10 に、概要を以下に記す。

• 不溶解性残渣には黒色の微粒子が観察された。黒色微粒子は均一で、特定成分の偏在は観察されなかった。



不溶解性残渣 1 AND1CR-201218

不溶解性残渣 2 AND2CR-201218

不溶解性残渣 3 AND3CR-201218

図 4.2-10 不溶解性残渣の外観写真

(x) 重量測定(不溶解性残渣)

溶解後の不溶解性残渣については、固液分離後、乾燥を行い、重量測定を行った。乾燥中、適宜重量測定を行い、恒量になるまで実施した。不溶解性残渣重量を表 4.2-7 に示す。ここで、不溶解性残渣重量は固液分離後のフィルタ重量(残渣分を含む)から固液分離前のフィルタ重量を差し引いて求めた。なお、固液分離時にはフラスコを超純水で洗浄し、その洗浄液も固液分離したが、溶解フラスコに残留する成分の存在が考えられる。このため、固液分離後のフラスコについては乾燥を行った後に重量測定を行い、その重量から溶解前のフラスコ乾燥重量を差し引いた値をフラスコ残留量とし、前述の不溶解性残渣重量に加算した。さらに、固液分離前後におけるフィルタ自体の重量変化を考慮するため、ブランクフィルタに対して模擬燃料デブリ試料の溶解に使用したものと同じ硝酸水溶液を用いて固液分離操作を実施し、その重量変化を前述の不溶解性残渣重量に加算した。不溶解性残渣重量における不確かさ要因を図 4.2-11に示す。このうち、表 4.2-8 に示すように不確かさに大きな影響を与える要因として繰返し測定及び天秤誤差が抽出される。これらについてスプレッドシート法を用いて求めた標準相対不確かさを表 4.2-7 中に付記する。

表 4.2-7 不溶解性残渣重量

試料	不溶解残渣量		
武作	值 [g]	相対不確かさ	
不溶解残渣 1 AND1CR-201218	0.0407	1.0 %	
不溶解残渣 2 AND2CR-201218	0.0380	1.0 %	
不溶解残渣 3 AND3CR-201218	0.0409	0.7 %	

表 4.2-8 不溶解性残渣重量の不確かさと評価方法

不確かさ成分	評価方法	タイプ
S使用前值	繰返し測定	A
3 使用削值	天秤誤差	В
S使用後値	繰返し測定	A
3 使用後個	天秤誤差	В
	繰返し測定	A
B使用前值	天秤誤差	В
	フィルタ差異	A
B 使用後値	繰返し測定	A
B使用後個	天秤誤差	В
F 使用前值	繰返し測定	A
「火川川旭	天秤誤差	В
F 信用忽信	繰返し測定	A
F 使用後値	天秤誤差	В

注) S 使用前値: 試料フィルタの未使用時重量 S 使用後値: 試料フィルタの固液分離後重量

B使用前値:ブランクフィルタの未使用時重量 B使用後値:ブランクフィルタの固液分離後重量

F 使用前値: 試料溶解に使用したフラスコの未使用時重量

F 使用後値: 試料溶解に使用したフラスコの溶解液移送後の乾燥重量

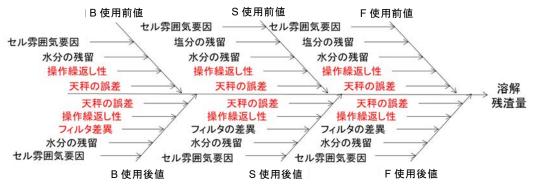


図 4.2-11 不溶解性残渣量の不確かさ要因(赤字:主要要因)

(xi) SEM-X 線分析(不溶解性残渣)

不溶解性残渣の SEM-X 線分析については、当初、メンブレンフィルタに堆積した状態での分析を検討したが、メンブレンフィルタ上の不溶解性残渣を、カーボンテープを貼付した試料台に押し付けることで、カーボンテープに不溶解性残渣を移行できたことから、カーボンテープ上で分析を実施することとした。この状態では帯電は生じないことから、導電処理は行わず分析を実施した。測定条件を以下に記す。

・測定機器: S-3400N Type-II (日立ハイテク社製)
X-ACT EX-350 (OXFORD 社製)

・加速電圧: 20 kV ・試料電流: 60 μA

・測定条件: 300 秒 (Live Time)

・定量計算: INCA Ver.4.15 (OXFORD 社製)

SEM-X 線による X 線スペクトル例を図 4.2-12 に、元素マッピング測定結果例を図 4.2-13 に示す。また、概要を以下に記す。

- Cr、Fe 及び Ni は比較的大きな粒子の位置に共存し、同位置では O は観察されない。溶解 前試料に観察された Fe 単体は観察されなかった。
- **Zr**、**Gd** 及び **U** は共存し、同位置では **O** が観察された。
- Si は試料粉末が観察される位置全体に観察され、同位置では O が観察された。 共存が観察された元素を対象に、元素マッピングの信号強度比に基づき作成した散布図を図 4.2-14 に示す。概要を以下に記す。
- Cr、Fe 及び Ni では、Fe 及び Cr を主成分(わずかに Ni)とするものが観察され、その中心位置は溶解前試料と同じであった。また、溶解前試料に観察された Fe 主成分のものは観察されなかった。
- Zr、Gd 及び U では、溶解前試料で観察された Zr 及び U を主成分(わずかに Gd) とする もののうち、Zr リッチなものは観察されたが、U リッチなものは観察されなかった。また、 Zr リッチなものの中心位置は溶解前試料に比べて Zr 高濃度側にシフトしていた。

試料中の測定対象元素の元素組成を評価するために、EDS による分析を実施した。ここで、分析倍率は溶解前試料と同じ 200 倍とし、3 か所について実施した。分析結果を表 4.2-9 に示す。

また、溶解前試料と同様に算出した相対標準不確かさを表 4.2-9 中に示す。不溶解性残渣の EDS 分析に係る不確かさは、各試料については溶解前試料と同程度であるが、試料間の測定結果にバラつきが大きく、平均値の不確かさは大きな値を示した。

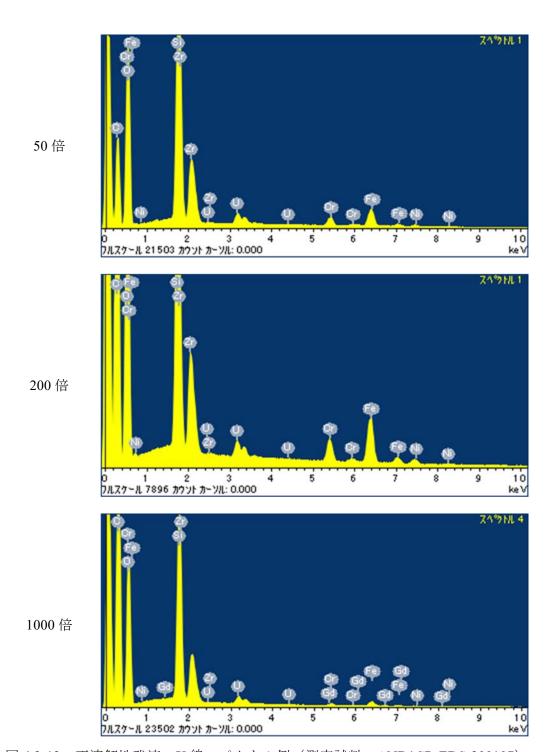


図 4.2-12 不溶解性残渣 X 線スペクトル例 (測定試料: AND1CR-EDS-200107) (倍率は図 4.2-13 における観察倍率)

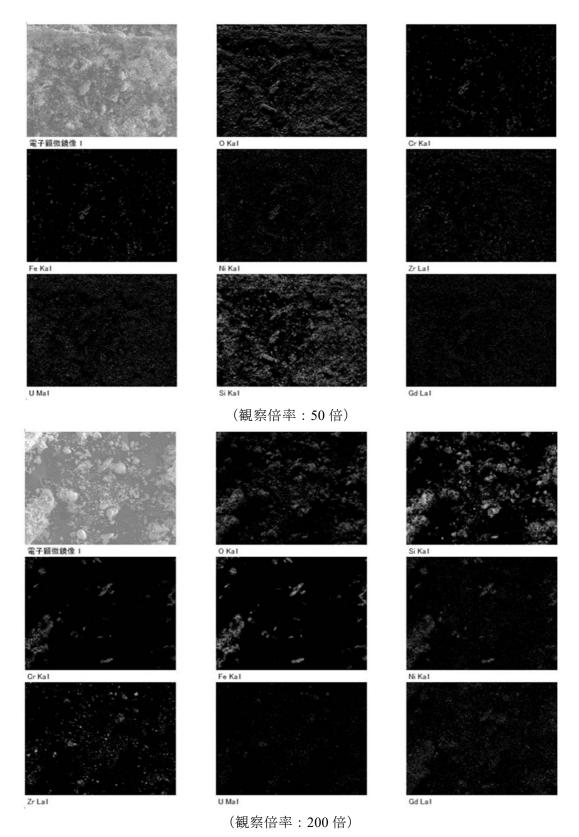


図 4.2-13 不溶解性残渣 SEM-X 線分析結果例(測定試料: AND1CR-EDS-200107)

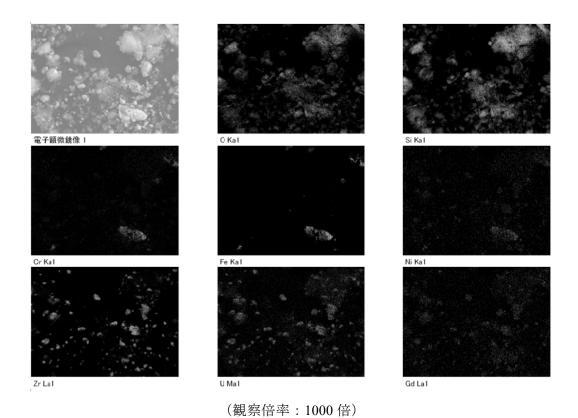


図 4.2-13 不溶解性残渣 SEM-X 線分析結果例(測定試料: AND1CR-EDS-200107) (Continued)

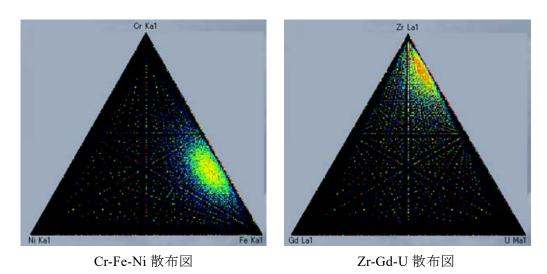


図 4.2-14 不溶解性残渣の共存元素の散布図 (三元系表示) 例 (測定試料: AND1CR-EDS-200107)

		式 1.2 / 14	1/11 12/2/12 12						
	重量濃度*1								
		不溶解残渣							
元素	AND1CR-I	EDS-200107	AND2CR-H	EDS-200113	AND3CR-I	EDS-200115			
	値	相対不確かさ	値	相対不確かさ	値	相対不確かさ			
	[wt%]	[%]	[wt%]	[%]	[wt%]	[%]			
В	ND	_	ND	_	ND	_			
Si	47	8	46	12	55	3			
Cr	5	14	3	29	0.7	59			
Fe	14	37	8	86	2	1			
Ni	2	_	1	12	ND	_			
Zr	25	8	32	3	32	4			
Gd	0.2	49	1	21	1	27			
U	7 2		9	1	9	2			
計※2	100		100		100				

表 4.2-9 不溶解性残渣の EDS 分析結果

(xii) 希釈操作(溶解液)

回収した溶解液(含む洗浄液)については、超純水を用いて所定量まで定容した。定容した溶解液を分取し、希釈操作を実施した。希釈倍率については、実際の燃料デブリ試料の分析では、溶解した試料量及び放射能量によって設定することが考えられるが、本分析では100倍とした。

定容量は使用したメスフラスコ量から算出した。定容量を表 4.2-10 に示す。希釈操作における不確かさ要因を図 4.2-15 に示す。このうち、表 4.2-11 に示すように不確かさに大きな影響を与える要因として室温変化、容器誤差、繰返し測定が抽出される。これらについてスプレッドシート法を用いて求めた標準相対不確かさを表 4.2-10 に付記する。

希釈した溶解液は化学分析施設に搬送後、化学分析に供した。

試料	溶解液量			
記八个子	值 [mL]	相対不確かさ		
溶解液 1 AND1CL-201207	100	0.1 %		
溶解液 2 AND2CL-201209	100	0.1 %		
溶解液 3 AND3CL-201214	100	0.1 %		

表 4.2-10 溶解液の定容量

^{※1} 酸素 (O) を除く7元素の合計 (B+Si+Cr+Fe+Ni+Zr+Gd+U) を100 wt%として算出。

^{※2} 小数点以下を含めた値の合計値。

表 4.2-11 溶解液の定容量の不確かさと評価方法

不確かさ成分	評価方法	タイプ
	室温変化	В
ろ液定容量	繰返し測定	A
	天秤誤差	В

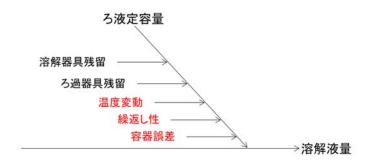


図 4.2-15 溶解液定容量の不確かさ要因

希釈倍率は、溶解液の分取量及び搬出容器に予め充填した純水量から算出した。希釈倍率を表 4.2-12 に示す。希釈操作における不確かさ要因を図 4.2-16 に示す。このうち、表 4.2-13 に示すように不確かさに大きな影響を与える要因として、室温変化、容器誤差、繰返し測定及び天秤誤差が抽出される。これらについてスプレッドシート法を用いて求めた標準相対不確かさを表 4.2-12 に付記する。

希釈した溶解液は化学分析施設に搬送後、化学分析に供した。

表 4.2-12 溶解液の希釈倍率

試料	溶液試料希釈率			
武 科	値	相対不確かさ		
溶解液 1	100.2	1.1 %		
AND1CL-201207	100.2	1.1 /0		
溶解液 2	100.2	1.1 %		
AND2CL-201209	100.2	1.1 /0		
溶解液 3	100.2	1.1 %		
AND3CL-201214	100.2	1.1 /0		

表 4.2-13 溶解液の希釈倍率の不確かさと評価方法

不確かさ成分	評価方法	タイプ
	室温変化	В
溶解液分取量	繰返し測定	A
	天秤誤差	В
	室温変化	В
純水量	繰返し測定	A
	天秤誤差	В

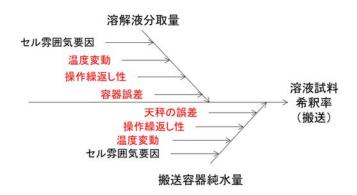


図 4.2-16 希釈倍率(溶解液)の不確かさ要因

(xiii) 化学分析

ホットセル外へ搬出した希釈溶解液(図 4.2-17 参照)は、化学分析に供するために、適宜、希釈操作を実施した。希釈倍率は、希釈溶解液について予備測定を実施し、信号量を確認後、表 4.2-14 に示すように B、Zr、Gd 及び U については 100 倍、Si、Cr、Fe 及び Ni について 5 倍に希釈した。

ここで、希釈操作における不確かさ要因を図 4.2-18 に示す。このうち、表 4.2-15 に示すように不確かさに大きな影響を与える要因として室温変化、繰返し測定及び容器誤差が抽出される。これらについてスプレッドシート法を用いて求めた標準相対不確かさを表 4.2-14 に付記する。



図 4.2-17 化学分析施設に搬送した溶液試料

表 4.2-14	溶解液の希釈倍率	(100 倍:B,Zr,Gd,U	5 倍:Si,Cr,Fe,Ni)
----------	----------	------------------	------------------

試料	分析試料希釈率		試料	分析試料希釈率	
武术十	値	相対不確かさ	政化	値	相対不確かさ
溶解液 1 AND1CL-201222	100	0.2 %	溶解液 1 AND1CL-201222	5	0.1 %
溶解液 2 AND2CL-201222	100	0.2 %	溶解液 2 AND2CL-201222	5	0.1 %
溶解液 3 AND3CL-201222	100	0.2 %	溶解液 3 AND3CL-201222	5	0.1 %

不確かさ成分	評価方法	タイプ				
	室温変化	В				
溶解液分取量	繰返し測定	A				
	天秤誤差	В				
	室温変化	В				
定容量	繰返し測定	A				
	天秤誤差	В				

表 4.2-15 溶解液の希釈倍率の不確かさと評価方法

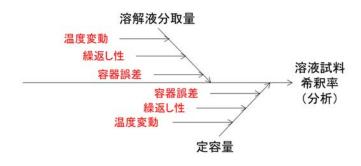


図 4.2-18 希釈倍率 (化学分析) の不確かさ要因

希釈した溶液試料は ICP-MS (Fe 以外) 及び ICP-AES (Fe) を用いて元素量の分析を実施した。得られた分析結果(濃度)に、溶解液量、搬出時の希釈倍率、及び分析時の希釈倍率を乗じて溶解液中の元素量を算出した。算出結果を表 4.2-16(a)に示す。

分析溶液濃度における不確かさ要因を図 4.2-19 に示す。このうち、表 4.2-17 に示すように不確かさに大きな影響を与える要因として標準濃度誤差、容器誤差、室温変化及び繰返し測定が抽出される。これらについてスプレッドシート法を用いて求めた相対標準不確かさ(搬出時・分析釈時の希釈倍率の不確かさを含む)を表 4.2-16(a)に付記する。

ここで、表 4.2-16(a)に示す溶解液中の元素量のうち B については、後述のように東北大での調製組成から求められる元素量よりも、不確かさの範囲を超えて過大に評価された。同一の溶液試料を用いて再度測定を実施したところ、B 以外の元素については再現性が得られる一方、B については再現性が得られなかった。このことから、本差異は B 特有のものと推定された。原因として、分析に使用した ICP-MS では B を高濃度含む試料の分析を日常的に行っていることから、メモリ効果が考えられた。一方、ブランク測定において B は検出下限以下であったことから、溶液組成(例:酸成分)が影響していることが考えられた。このため B については、溶液組成の変動の影響を受けにくい内部標準添加法により再測定を実施した。再測定の結果、表 4.2-16(b)に示すように、B について模擬燃料デブリの調製組成に近い値が得られたことから、以降は再分析結果により評価を行うものとする。

表 4.2-16 溶解液中の元素量測定結果

(a) 初回測定結果(単位: mg)

	溶	解液 1	溶角	犀液 2	溶角	犀液 3	
試料	AND10	CL-201223	AND2CL-201223		AND3C	L-201223	分析手法
	値	相対不確かさ	値	相対不確かさ	値	相対不確かさ	
В	7.8	5%	8.9	5%	7.6	4%	ICP-MS
Si	0.2	5%	0.2	5%	0.4	5%	(外部標準)
Cr	0.04	3%	0.05	2%	0.04	2%	(外部保华)
Fe	21	14%	20	12%	20	12%	ICP-AES(外部標準)
Ni	0.03	2%	0.04	2%	0.03	3%	
Zr	3.8	2%	3.7	2%	3.6	2%	ICP-MS
Gd	1.3	6%	1.3	6%	1.3	6%	(外部標準)
U	18	2%	18	2%	18	2%	

[※]不確かさには搬出時・分析時の希釈倍率の不確かさを含む

(b) 再測定結果(単位: mg)

	溶	解液 1	溶解液 2		溶解液 3		
試料	AND1	CL-201223	AND2CL-201223		AND3C	CL-201223	分析手法
	値	相対不確かさ	値	相対不確かさ	値	相対不確かさ	
В	5.5	3%	5.5	6%	5.8	4%	ICP-MS(内部標準)
Si	0.2	5%	0.2	5%	0.4	5%	ICP-MS
Cr	0.04	3%	0.05	2%	0.04	2%	(外部標準)
Fe	21	14%	20	12%	20	12%	ICP-AES(外部標準)
Ni	0.03	2%	0.04	2%	0.03	3%	
Zr	3.6	2%	3.7	2%	3.7	2%	ICP-MS
Gd	1.1	7%	1.1	7%	1.1	7%	(外部標準)
U	17	2%	18	2%	18	2%	

[※]不確かさには搬出時・分析時の希釈倍率の不確かさを含む

表 4.2-17 化学分析の不確かさと評価方法

不確かさ成分	評価方法	タイプ
	標準濃度誤差	В
無準流測 在 (古)	容器誤差	В
標準液濃度(高)	繰返し測定	A
	室温変化	В
	標準濃度誤差	В
標準液濃度(低)	容器誤差	В
保 中 似 低 及 (似)	繰返し測定	A
	室温変化	В
	繰返し測定	A
標準液信号(高)	内標準繰返し測定	A
	内標準添加量	A
	繰返し測定	A
標準液信号(低)	内標準繰返し測定	A
	内標準添加量	A
	繰返し測定	A
分析溶液信号	内標準繰返し測定	A
	内標準添加量	A

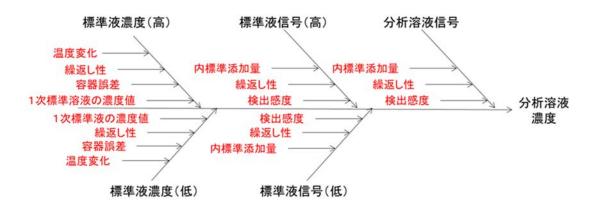


図 4.2-19 化学分析の不確かさ要因

表 4.2-18 模擬燃料デブリ試料 100mg に対する溶解液中の元素量

(a) 評価結果(単位: mg/100mg-sample)

<u> </u>						-				
	溶角	犀液 1	溶角	犀液 2	溶角	军液 3	平均			
試料	AND1C	L-201223	AND2C	L-201223	AND3C	L-201223		平均	分析手法	
此个十	値	相対	値	相対	値	相対	値	相対	力机子伝	
	胆	不確かさ	些	不確かさ	些	不確かさ	些	不確かさ		
В	5.5	3%	5.4	6%	5.8	4%	5.6	4%	ICP-MS(内部標準)	
Si	0.2	5%	0.2	5%	0.4	5%	0.2	45%	ICP-MS	
Cr	0.04	3%	0.05	2%	0.04	2%	0.04	20%	(外部標準)	
Fe	21	14%	20	12%	20	12%	21	8%	ICP-AES(外部標準)	
Ni	0.03	2%	0.04	2%	0.03	3%	0.03	18%		
Zr	3.6	2%	3.7	2%	3.7	2%	3.7	2%	ICP-MS	
Gd	1.1	7%	1.1	7%	1.1	7%	1.1	4%	(外部標準)	
U	17	2%	18	2%	18	2%	17	1%		

(b) 拡張不確かさ表示(包含計数:2)(単位: mg/100mg-sample)

試料	溶解液 1	溶解液 2	溶解液 3	平均	分析手法
H-4/1-1	AND1CL-201223	AND2CL-201223	AND3CL-201223	1 20	7771714
В	5.5 ± 0.3	5.4 ± 0.7	5.8 ± 0.5	5.6 ± 0.5	ICP-MS(内部標準)
Si	$0.2 \!\pm\! 0.02$	0.2 ± 0.02	0.4 ± 0.04	0.2 ± 0.2	ICP-MS
Cr	$0.04\!\pm\!0.00$	0.05 ± 0.00	0.04 ± 0.00	0.04 ± 0.02	(外部標準)
Fe	21 ± 6.0	20 ± 4.8	20 ± 4.7	21 ± 3.1	ICP-AES(外部標準)
Ni	0.03 ± 0.00	0.04 ± 0.00	0.03 ± 0.00	0.03 ± 0.01	
Zr	3.6 ± 0.2	3.7 ± 0.2	3.7 ± 0.2	3.7 ± 0.1	ICP-MS
Gd	1.1 ± 0.2	1.1 ± 0.2	1.1 ± 0.2	1.1 ± 0.1	(外部標準)
U	17±0.7	18 ± 0.7	18 ± 0.7	$17\!\pm\!0.4$	

溶解液成分の元素組成 [mg/100mg-sample] 包含係数:2

表 4.2-16(b)に記した分析結果 (溶解液中の元素量) について、溶解に供した試料重量を用いて模擬燃料デブリ試料 100 mg 中の元素量を算出した。算出結果を表 4.2-18 に示す。同表の測定結果には、各値の不確かさを基にした合成相対標準不確かさも付記する。また、表 4.2-18(b)に、包含係数 2 の場合の拡張不確かさを示す。溶解に供した試料量はほぼ 100 mg であったこ

とから、元素量については表 4.2-16(b)と表 4.2-18 との差異はほとんどない。また、溶解液中の元素量の相対不確かさ($2\sim14$ %)に比べて重量測定における相対不確かさ(0.2 %)は極めて小さいことから、表 4.2-16(b)と表 4.2-18 の相対不確かさに差異は見られていない。

(xiv) 溶解成分と不溶解性残渣の合算

前項までに得られた溶解成分の元素量(表 4.2-18)、及び不溶解性残渣の EDS 分析結果(表 4.2-9)から、元の試料中に含有する元素量を求めるため、これらの合算を実施した。

表 4.2-9 に示す不溶解性残渣の EDS 分析結果は、酸素 (O) を除いた元素の合計量を 100 パーセントとして算出されている。溶解成分の元素量との合算を行うため、同表の値を、次の手順により模擬燃料デブリ試料 100 mg に対する不溶解性残渣への成分移行量(単位: mg/100mg-sample) に換算した。

まず、溶解前試料及び不溶解性残渣の EDS 分析データ (表 4.2-9、図 4.2-7 及び図 4.2-14) から、不溶解性残渣の構成成分を次のように推定した。

- Cr、Fe 及び Ni が共存したものは、表 4.2-9 における不溶解性残渣中の元素比が概ね Cr: Fe: Ni = 24:67:9 であることから、ステンレス (SUS304 相当) に由来するものと考えられる。
- 溶解前試料で認められていた Fe 単体の成分は、硝酸溶解後の不溶解性残渣中には認められなかった (図 4.2-7 及び図 4.2-14 参照)。このことから、硝酸添加によってほとんどが溶解したと考えられる。これは、投入した成分のうち FeB の溶解によるものと推定される。
- Zr、Gd 及び U が共存したものは、溶解前試料では Zr リッチな正方晶系の Zr-Gd-U 酸化物、 及び U リッチな立方晶系の Zr-Gd-U 酸化物と考えられる。このうち、硝酸で溶解しやすい 後者が溶解し、前者のみが不溶解性残渣に残ったものと考えられる。
- Si は硝酸溶解において試料中の濃度は減少せず、かつ溶解液成分への移行も少ない。このことから、Si と O の共存した粒子は SiO₂ と考えられる。

上記考察を受け、測定対象の各元素は、溶解前試料及び不溶解性残渣中で主に以下の化学状態を取ったものと仮定した。

・溶解前試料 B: FeB

Si : SiO₂

Cr : ステンレス鋼

Fe : FeB、ステンレス鋼

Ni :ステンレス鋼

 $Zr : (Zr,Gd,U)O_2$

 $Gd : (Zr,Gd,U)O_2$

 $U : (Zr,Gd,U)O_2$

• 不溶解性残渣 B : 全溶解(成分量:0)

Si : SiO₂

Cr :ステンレス鋼

Fe :ステンレス鋼

Ni :ステンレス鋼

 $Zr : (Zr,Gd,U)O_2$

 $Gd: (Zr,Gd,U)O_2$

 $U : (Zr,Gd,U)O_2$

上記の化学形態の考察を受け、SEM-X線分析において得られた各元素の重量濃度比を用いて、酸化物の形態をとる元素に対してOを付加することにより、不溶解性残渣中の各元素の見かけ上の重量濃度を算出した。溶解試料1(AND1C)を例に計算概要を示す。なお、以降の計算過程では、有効数字以下の小さい値を含めて計算を実施している。

	分	介析值	\Rightarrow	酸化物換算	\Rightarrow	100wt%換算	化学形態
В	:	0.0		0.0		0.0	全溶解
Si	:	46.6		99.7		61.2	SiO_2
Cr	:	5.1		5.1		3.1	ステンレス鋼
Fe	:	13.9		13.9		8.5	ステンレス鋼
Ni	:	1.9	\Rightarrow	1.9	\Rightarrow	1.2	ステンレス鋼
Zr	:	24.8		33.5		20.6	ZrO_2
Gd	:	0.2		0.24		0.2	GdO_2
U	:	7.5		8.5		5.2	UO_2
合計※	:	100.0		162.8		100.0	

※ 小数点以下を含む値の合計値

不溶解性残渣重量は 40.7 mg であることから、上記の見かけ上の重量濃度を乗じて、不溶解性残渣中の元素量[mg] を算出した。

		金属/酸化物	\Rightarrow	元素単体
		[mg/不溶解性残渣]		[mg/不溶解性残渣]
В	:	0.0		0.0
Si	:	24.9		11.6
Cr	:	1.3		1.3
Fe	:	3.5		3.5
Ni	:	0.5	\Rightarrow	0.5
Zr	:	8.4		6.2
Gd	:	0.1		0.1
U	:	2.1		1.9
合計※	:	40.7		25.0

※ 小数点以下を含む値の合計値

上記元素量に溶解成分中の元素量を合算し、模擬燃料デブリの元素組成 [mg/100mg_{-sample}] 及び重量濃度比を算出した。

		元素量	\Rightarrow	重量濃度比
	[n	ng/100mg _{-sample}]		[wt%]
В	:	5.5		7
Si	:	11.8		16
Cr	:	1.3		2
Fe	:	24.2		33
Ni	:	0.5	\Rightarrow	0.7
Zr	:	9.8		13
Gd	:	1.2		2
U	:	19.2		26
合計※	:	73.5		100

※ 小数点以下を含む値の合計値

ここで、検算のために、上記不溶解性残渣中の B を除く元素(Si、Cr、Fe、Ni、Zr、Gd、U)の合計を 100% として換算した重量濃度比と、前述の溶解前試料に対する SEM-X 線分析結果とを比較した(図 4.2-20 参照)。この結果、Si、Fe 及び U に差異が観察されたが、不確かさの範囲で概ね一致すると考えられることから、上記重量濃度は妥当と考えられる。なお、差異が大きい元素は分析不確かさが大きく、この不確かさによる影響を受けたものと考えられる。

		重量濃度	比 [%]
		計算結果	EDS 分析結果
		(溶解液+残渣)	(溶解前試料)
В	:	_	_
Si	:	17	23
Cr	:	2	1
Fe	:	36	23
Ni	:	1	0
Zr	:	15	16
Gd	:	2	3
U	:	28	35
合計*	:	100	100
※ 小数	点以	下を含む値の合計値	Ĺ

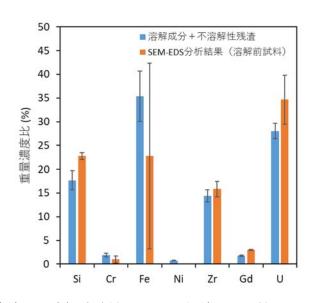


図 4.2-20 溶解成分+不溶解性残渣の合算結果と溶解前試料の EDS 分析結果の比較

以上のように計算された模擬燃料デブリ試料 100 mg 当たりの元素量を、元素組成の最終評価値として表 4.2-19 に示す。同表には、溶解成分及び不溶解性残渣の不確かさをスプレッドシート法により合成した相対標準不確かさを付記する。

	溶解試料 1		溶解試	料 2	溶解試料3		平均	
	AND1C		AND2C		AND3C		平均	
試料	値	相対	値	相対	値	相対	値	相対
	IL.	不確かさ		不確かさ	· ILL	不確かさ	1E	不確かさ
	mg/100mg	%	mg/100mg	%	mg/100mg	%	mg/100mg	%
В	5.5	3%	5.4	6%	5.8	4%	5.6	4%
Si	12	10%	11	15%	13	3%	12	10%
Cr	1.3	20%	0.7	38%	0.2	68%	0.7	65%
Fe	24	14%	22	14%	20	11%	22	11%
Ni	0.5	6%	0.3	16%	0.03	3%	0.3	72%
Zr	9.8	7%	11	6%	11	3%	11	7%
Gd	1.2	8%	1.4	8%	1.4	9%	1.3	9%
U	19	2%	20	2%	20	2%	20	1%

表 4.2-19 模擬燃料デブリ中の元素組成の最終評価値(相対標準不確かさ表示)

(xv) 模擬燃料デブリ調製時組成と最終評価結果との比較

最終評価結果と、東北大提示の模擬燃料デブリ試料調製時の元素組成を比較して表 4.2-20 に示す。同表の分析結果には、包含係数が 1、2 及び 3 の時の拡張不確かさを示す。調製時の元素組成と最終評価結果との比較において、以下の傾向が観察される。

- Zr、Gd及びUは、不確かさの範囲で概ね一致した。
- B及びSiの最終評価結果は、調製時組成に比べて高い値を示した。
- Fe、Ni 及び Cr の最終評価結果は、調製時組成に比べて低い値を示した。

上記傾向のうち、最終評価結果と調製時組成に乖離が認められた要因として、以下の事象が 考えられる。

- Cr、Fe 及び Ni を構成する粒子は比較的大きく、不溶解性残渣中ではこれらの粒子が不均 一に分布していたと考えられる。このため、不溶解性残渣の試料間での元素濃度の分散が 大きくなり、粒子数の少ない視野で分析したことで元素濃度が過小に評価された結果、最 終評価結果が調製時組成よりも小さくなったことが一因と考えられる。
- Si については、溶解液中の元素量に比べて不溶解性残渣中の元素量が有意に大きい。溶解液中にはほとんど存在しないために、不溶解性残渣の濃度の影響を他元素よりも強く受けると考えられる。上記のように、不溶解性残渣の分析において Cr、Fe 及び Ni の元素濃度が過小に評価されたことにより、相対的に Si の見かけ上の元素濃度が高く評価され、分析結果が調製時組成よりも大きくなったことが一因と考えられる。
- B については、前述のように初回測定時の外部標準法による分析では、調製時の値よりも高い値を示した。今回の分析において、B の測定結果には不溶解性残渣の分析結果は寄与しないことから、値の乖離は化学分析結果によるものと考えられる。
 - ここで、ICP-MS による B 分析では、メモリ効果の影響を受ける。化学分析に使用した ICP-MS は常時、B を多く含んだ試料の分析を実施しており、今回の分析では、このメモリ効果によって、化学分析の値が高く出たことが原因として考えられる。分析時のブランク測定では B は検出下限値以下であった。また、繰返し測定では、同時に測定した元素では再現性を示したが、B については再現性を示さなかった。このことから、分析試料の混在成分(例;酸成分)によって分析装置からの B の溶出等が生じて値が変動したことが考えられ

る。このため、分析試料の混在成分の影響を受けにくい内部標準添加法により B の分析を 実施した。その結果、B の分析値として調製時の元素量近傍の値を得ることができた。

表 4.2-20 模擬燃料デブリ試料調製時の元素組成と最終評価結果の比較 (包含係数:1)

	模擬燃料デブリ元素含有量 [mg/100mg-sample]							
試料	溶解液 1	溶解液 2 溶解液 3		平均	調整性知子			
	AND1C	AND2C	AND3C	平均	調整時組成			
В	5.5 ± 0.2	5.4 ± 0.3	5.8 ± 0.2	5.6 ± 0.2	4.9			
Si	12 ± 1.2	11 ± 1.6	13 ± 0.4	12 ± 1.2	4.9			
Cr	1.3 ± 0.3	0.7 ± 0.3	0.2 ± 0.1	0.7 ± 0.5	3.7			
Fe	24 ± 3.4	22 ± 3.1	20 ± 2.3	22 ± 2.4	39			
Ni	0.5 ± 0.03	0.3 ± 0.05	0.03 ± 0.00	0.3 ± 0.2	2.2			
Zr	$9.8 \!\pm\! 0.7$	11 ± 0.7	11 ± 0.4	11 ± 0.7	11			
Gd	1.2 ± 0.09	1.4 ± 0.1	1.4 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.7			
U	19 ± 0.4	20 ± 0.4	$20\!\pm\!0.4$	20 ± 0.3	20.5 ± 0.1			

(包含係数:2)

	模擬燃料デブリ元素含有量 [mg/100mg-sample]							
試料	溶解液 1	溶解液 2	溶解液 3	平均	理數吐如己			
	AND1C	AND2C	AND3C	平均	調整時組成			
В	5.5 ± 0.3	5.4 ± 0.7	5.8 ± 0.5	5.6 ± 0.5	4.9			
Si	12 ± 2.4	11 ± 3.3	13 ± 0.9	12±2.4	4.9			
Cr	1.3 ± 0.5	$0.7\!\pm\!0.5$	0.2 ± 0.3	0.7 ± 0.9	3.7			
Fe	24 ± 6.7	22 ± 6.1	20 ± 4.6	22±4.8	39			
Ni	0.5 ± 0.06	0.3 ± 0.09	0.03 ± 0.00	0.3 ± 0.4	2.2			
Zr	9.8 ± 1.5	11 ± 1.3	11 ± 0.8	11±1.4	11			
Gd	1.2 ± 0.2	1.4 ± 0.2	1.4 ± 0.3	1.3 ± 0.2	1.7			
U	19 ± 0.8	$20\!\pm\!0.8$	20 ± 0.7	20±0.6	20.5 ± 0.1			

(包含係数:3)

	模擬燃料デブリ元素含有量 [mg/100mg-sample]							
試料	溶解液 1	溶解液 2	溶解液 3	77 1 4				
	AND1C	AND2C	AND3C	平均	調整時組成			
В	5.5 ± 0.5	5.4 ± 1.0	5.8 ± 0.7	5.6 ± 0.7	4.9			
Si	12 ± 3.7	11 ± 4.9	13 ± 1.3	12 ± 3.6	4.9			
Cr	1.3 ± 0.8	$0.7\!\pm\!0.8$	0.2 ± 0.4	0.7 ± 1.4	3.7			
Fe	24 ± 10	$22\!\pm\!9.2$	20 ± 6.8	$22\!\pm\!7.2$	39			
Ni	0.5 ± 0.09	0.3 ± 0.1	0.03 ± 0.00	0.3 ± 0.6	2.2			
Zr	$9.8 \!\pm\! 2.2$	11 ± 2.0	11±1.1	11 ± 2.2	11			
Gd	1.2 ± 0.3	1.4 ± 0.3	1.4 ± 0.4	1.3 ± 0.4	1.7			
U	19 ± 1.1	20 ± 1.2	20±1.1	20 ± 0.9	20.5 ± 0.1			

(2) 評価結果

(i) 概要

- (1) 項での分析結果を踏まえ、各分析機関等との議論を通じて、分析の「標準化」に向けた以下の項目に関する評価を実施した。
- 分析値に対する溶解条件の影響、不溶解性残渣の影響、分析値のばらつきの範囲
- 原因の把握、「真値」の評価方法、及びそれらの評価結果に基づく溶解条件の課題や改善方法
- 分析手法の品質担保、「異常値」の判断能力の向上
- 将来的により大きな試料や個体を取り扱う場合の本分析手法の適用性や課題等
- ホットセル内で試料を取り扱う場合の遠隔操作上の課題

(ii) 評価

(a) 外観観察結果

外観観察によって、試料中の特定物質の偏在をマクロ的に評価した。

今回の分析において、試料外観に有意な差異、特定物質の偏在は観察されず、マクロ的には 均一であったと考えられる。

(b) 重量測定結果

ホットセル内での重量測定については、予め重量既知の試料を用いて予備試験を行った。 その結果、重量測定 (mg) の整数値は有効数字として使用できることを確認した。

(c) SEM-X 線分析

SEM-X 線分析では、観察領域が広い低倍率視野での元素マッピングにおいて試料中の元素の偏在をミクロ的に評価した。元素濃度の不確かさに影響する分散(データのばらつき)を検討するため、複数の観察倍率の条件下で得られた測定結果平均の一覧を表 4.2-21 に示す。また、算出した元素濃度の変動係数(相対標準偏差)を用いて検討を実施した。その結果、図 4.2-21 に示す傾向が得られた。元素マッピングにおける今回の分析試料の傾向を以下に記す。

- 観察倍率が50倍、200倍は同程度の重量濃度比を示したが、1000倍ではCr、Fe及びNiが低い値を示し、Si及びZrは高い値を示した。Gd、Uは変化を示さなかった。
- Cr、Fe 及び Ni は観察倍率が高くなるにつれて変動係数が大きくなる傾向が見られた。一方で、Si、Zr 及び U は変動係数が小さくなる傾向を示した。これは、粒子径が大きく不均一に分布している元素に対しては、観察倍率が高くなると検出確率が変動するが、均一に分布している元素については変動が少ないためと考えられる。Gd は、試料間の変動は観察倍率が高くなるにつれて小さくなるが、全データ間及び視野間の変動は 200 倍が高い値を示した。
- 変動係数は全データ間が大きく、試料間は小さくなる傾向が見られた。

	重量濃度				
元素	50 倍	200 倍	1000 倍		
	wt%	wt%	wt%		
Si	49	49	51		
Cr	3	3	1		
Fe	8	8	3		
Ni	1	1	<1		
Zr	30	30	34		
Gd	1	1	1		
U	19	9	9		

表 4.2-21 複数の観察倍率における EDS 測定結果の変化



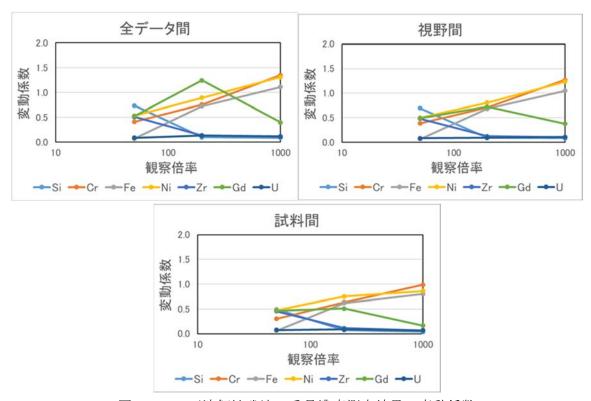


図 4.2-21 不溶解性残渣の重量濃度測定結果の変動係数

上記傾向から、SEM-X線分析における各測定元素の重量濃度データのばらつきに影響する要因に関して、以下のことが考察される。

• Cr、Fe 及び Ni は同位置に存在しており、その組成比からステンレス由来の粒子と考えられる。この粒子は、他元素の粒子に比べて有意に大きく、かつ不均一に分散するために、この粒子が観察視野に何個存在するかで組成が増減することが考えられる。今回の分析では、観察倍率が大きくなるにつれてこれらの元素の重量濃度は減少したが、高倍率では変動係数は大きくなっており、平均値以上の標準偏差を示すケース(変動係数が1以上のケース)もあった。観察視野の選定においては、ある粒子から放出された X 線が他の粒子で吸収されることを抑制するために、粒子が積層しない位置を選定している。このため、大

きな粒子が多く存在しない部分を選定したことから、高倍率になるほど Cr、Fe 及び Ni による粒子の数が減少し、その影響を受けた可能性がある。

- Si 及び Zr は不溶解性残渣中において、他元素に比べて多く存在する元素である。重量濃度は測定対象元素の合計を 100%としていることから、上記 Cr、Fe 及び Ni の増減分が Si 及び Zr に加わることによってデータの分散が生じたものと考えられる。ただし、大きな粒子である Cr、Fe 及び Ni の濃度は高倍率では小さいことから、これらの元素の濃度変動が高倍率での Si 及び Zr の濃度変動に与える影響は小さいと考えられる。その結果、Si 及び Zr の高倍率での変動係数が見かけ上は小さくなったものと考えられる。
- Uについては、観察倍率による変動係数の変化がほとんど生じなかったが、これは、Cr、Fe及びNiによる増減分は各元素の濃度に応じて分配されるため、濃度の小さなUはその影響を受けなかったものと考えられる。
- Gd については濃度が微小であり、観察視野によっては測定値が ND になる場合もあったために分散が大きくなり、変動係数が観察倍率に依存しなかったものと考えられる。
- なお、粒子が大きい場合は粒子内部にて発生した X 線が粒子自体の自己吸収によって粒子外部に放出される X 線量が減少する。一方、小さな粒子では自己吸収が少ないために放出される X 線量は増大する。このため、粒子が大きい Cr、Fe 及び Ni の濃度が小さく、粒子が小さい Si、Zr の濃度が大きくなった可能性も考えられる。ただし、Zr と同程度の粒径の U 濃度が大きくなっていないこと、Cr、Fe 及び Ni の濃度は観察視野によっては高い値を示していることから、この粒径による X 線の自己吸収の影響は小さいと考えられる。

以上のことから、SEM-X線分析においては、その分析精度を向上させるためには以下の対応が必要と考えられる。

- 分析視野は可能な限り大きくするために、低い観察倍率において定量測定を実施する。ただし、軽元素測定に WDS を使用する場合、低倍率では視野中心から発生した X 線と視野外縁から発生した X 線とでは分光結晶に対する光学条件(入射角度)が異なるために、X 線の検出感度に差異が生じる。このため軽元素を含む測定においては、観察倍率については制限が生じると考えられる。
- 粒径が異なる粒子が混在する場合は、観察視野における粒子の存在数の影響が大きくなる ことから、観察視野数を多くすることが適策と考えられる。
- 今回の分析では、得られた元素マッピングデータを基に、元素の散布図を作成した。その結果、Zr-U-Gdの元素分布、Cr-Fe-Niの元素分布を得ることで、これら元素が構成する化合物を推定することができた。特に Zr-U-Gd の元素分布においては、Zr-Gd-U 酸化物において Zr リッチなもの(正方晶系)と U リッチなもの(立方晶系)の2種類を判別できた。このように本手法は、元素組成の違いを基にした化学形態の推定に活用できると期待されることから、試料量が少なく X 線回折が困難な試料において、化合物同定の一助になると考えられる。

(d) 溶液の希釈操作結果

希釈操作は分注器及び全量フラスコを用いて行う。ここで、希釈操作については、その繰返 し誤差を評価し、不確かさを評価した。

得られた不確かさは、SEM-X線分析及び化学分析試料間の差異による不確かさよりも小さな値を示した。

(e) 搬出した溶解液の化学分析

化学分析は計量法トレーサビリティ制度適合品の標準物質を用いた検量線法にて、ICP-AES または ICP-MS を用いて定量測定を行った。この際、測定時の信号強度の変化については内標準法により補正を行った。また、測定データについては、スミルノフ・グラブス検定:5%水準等を行い、異常値の除却を行った。

B の分析値については、模擬燃料デブリ調製時の組成値よりも高い値を示した。原因としては分析に使用した ICP-MS のメモリ効果が抽出された。本件については、内部標準添加法による測定によって、メモリ効果を抑制することができた。

取得した化学分析結果については、元素間の相関性を検討した。しかし、例えば Cr-Fe-Ni のように溶解液に移行しにくい元素については不確かさが大きくなり、必ずしも元素間の組成比が模擬燃料デブリ試料の組成とは一致しなかった。また、Zr-Gd-U 酸化物のように選択溶解(Gd、U が優先的に溶解) する場合もみられた。

上述の SEM-X 線分析における硝酸溶解前後の元素の相関性と比較を行い、不溶解性残渣中の元素量を算出した。しかし、上述の元素偏在の影響を受け、分析結果と模擬燃料デブリ調製時の組成値とは、算出した不確かさよりも大きな値で乖離した。

(iii) 有効数字の考え方

(a) 重量測定

本分析における天秤の誤差は 10^{-4} g $(10^{-1}$ mg) オーダーである。したがって、重量測定については、有効数字は 10^{-3} g $(10^{0}$ mg) と考えられる。

(b) 体積測定

本分析における全量フラスコの誤差は 10⁻² mL オーダーである。全量フラスコを用いた定容量の有効数字は全量フラスコの呼び容量と同じとした。

(c) 希釈率

本分析に使用した $1\,\text{mL}$ ピペットの誤差は指示値の $10^{-2}\,\text{mL}$ オーダーである。上記全量フラスコについては、有効数字は $1\,\text{mL}$ 、重量測定における定容量の有効数字は $10^{-3}\,\text{g}$ であることから、希釈率の有効数字は $10^{-1}\,$ と考えられる。

(d) 化学分析(溶解成分)

本分析における化学分析の標準試料の誤差は、指示値の $10^{-1}\sim10^{0}$ % オーダーである。したがって、化学分析の有効数字は分析値の 2 桁と考えられる。なお、微小濃度元素(Si、Cr、Ni)については、上述の重量測定の有効数字を考慮して分析値の 1 桁とした。

(e) SEM-X 線分析(不溶解性残渣)

本分析において定量計算に使用した XPP 法における質量濃度の分散は、 $10^{-2}\sim10^{-1}$ % オーダーである。したがって、SEM-X 線分析の有効数字は 1 % と考えられる。

(f) 評価値(溶解成分と不溶解性残渣の合算)

評価値は化学分析値と SEM-X 線分析値の合算であることから、その有効数字は有効数字が大きい化学分析値と同じと考えられる。つまり有効数字は分析値の 2 桁、微小濃度元素 (Ni) については上述の重量測定の有効数字を考慮して分析値の 1 桁と考えられる。

4.2.2 硝酸溶解法 (JAEA 大洗)

(1) 分析結果

(i) 模擬燃料デブリ試料の搬入

模擬燃料デブリ試料は令和 2 年 10 月 28 日に東北大 多元物質科学研究所から FMF に搬入した。受入試料の外観写真を図 4.2-22 に示す。

受入試料は真空パックされている状態を保持したまま、開封まで保管を行った。





図 4.2-22 受入試料の外観写真

(ii) 外観観察·重量測定(分取前)

受入試料については、真空パックを取り除いた後、模擬燃料デブリが容器に充填された状態 及び容器から取出した後の模擬燃料デブリについて、外観観察及び重量測定を実施した。外観 写真を図 4.2-23、重量測定結果を表 4.2-22 に示す。概要を以下に示す。表 4.2-22 では、電子天 秤の最小桁の1つ上の位までを有効数字とした。

- 試料は黒色の粉末試料であり、異物や変色は観察されなかった。
- 試料を充填した容器込重量は東北大測定値よりも重量増加が観察された。これらは表面テープの吸湿が原因と考えられる。
- 容器無重量は東北大測定値よりもわずかに重量減少が確認された。これは試料粉末の容器 表面の残存が原因と考えられる。

	× = = ×	/ • • • · · · · · · · · · · · · · · · ·		
20AJO: 受入試料				
容器込重量 [g]		容器無重量 [g]		
東北大測定値	15.1317	東北大測定値	0.5000	
搬入後測定値	15.1417	搬入後測定値	0.4996	

表 4.2-22 受入試料の重量





図 4.2-23 試料の外観写真

(iii) 分取

受け入れた容器の内部の付着物をカーボンテープに付着させ、試料ホルダに固定して分取した。分取した試料ホルダの外観を図 4.2-24 に示す。重量測定後の試料は容器に戻し、密封して AGF に搬出した。分取における不確かさ要因として、試料の吸湿・乾燥、取扱雰囲気等の要因が挙げられる。





図 4.2-24 分取した試料ホルダの外観 (AJO1C-SEM-210305)

(iv) SEM-X 線分析(溶解前試料)

試料ホルダに固定した試料に導通処理を行い、SEM 観察及び SEM 付属の WDS を用いた X 線分析を実施した。測定条件を以下に示す。

・測定機器: JSM-7001F (日本電子社製) INCA Wave (OXFORD 社製)

・加速電圧:20 kV ・ 照射電流:30 nA

・測定倍率:1000倍

SEM/WDS による X 線スペクトルを図 4.2-25 に、面分析結果を図 4.2-26 に示す。また、概要を以下に記す。

- Cr、Ni は 1 か所の同じ粒の位置で観察され、同じ箇所では Fe もカウントが高い点があった。また、Fe は単体でも複数の粒が観察された。
- **Zr、Gd** 及び U はそれぞれ共存している粒が観察された。

- Si は試料粉末が観察される位置全体に観察された。
- Bは1か所で観察された。同じ粒ではFeが観察された。

試料中の測定対象元素の元素組成を確認するために、WDS による分析を実施した。ここで、SEM-X 線分析は設定した視野に対する分析である。本分析では WDS での標準的な低倍率測定を実施する際の倍率 1000 倍を選定した。分析は 5 か所について実施した。分析結果を表 4.2-23 に示す。

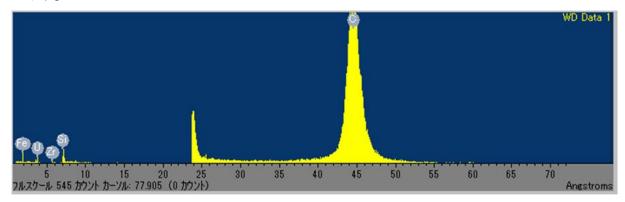


図 4.2-25 SEM-WDS による X 線スペクトル (AJO1C-SEM-210305)

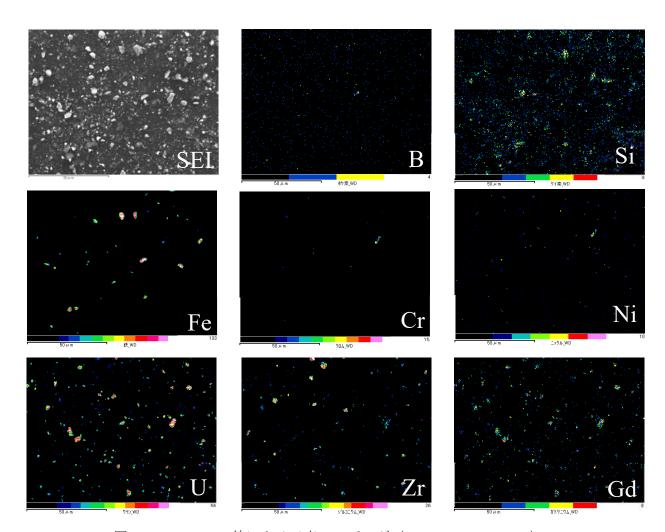


図 4.2-26 SEM-X 線による元素マッピング (AJO1C-SEM-210305)

今回分析に使用しているオックスフォード社 INCAWave では XPP 法による定量補正を行うため、各元素でのばらつきや偏差を評価することができない。このため、以下の計算にて評価を行った。

SEM-X線分析において、濃度は以下の式で表される[23]。

$$\frac{C_A^{Unk}}{C_A^{STD}} = \frac{G \times I_A^{Unk}}{I_A^{STD}} \tag{$\vec{\pm}$} (4.2-2)$$

 C_A^{Unk} :未知試料の A 元素の濃度、 C_A^{STD} :標準試料に含まれる A 元素の濃度

 I_A^{Unk} : 未知試料の A 元素の特性 X 線強度、 I_A^{STD} : 標準試料の A 元素の特性 X 線強度

G :定数

標準不確かさ[22]は以下の式で表される。

$$U(x) = \sqrt{\frac{1}{C^2} \left(\frac{S_s^2}{n_s} + \frac{S_p^2}{n_s n_p} + \frac{S_E^2 + \sigma_B^2}{n_s n_p n_p} \right)}$$
 (\$\overline{x}\$\tau 4.2-3)

n_s:測定試料数、 n_p:各試料の分析点数、 n_E:繰返し測定数

S_s: 試料間の分散、S_p:分析点間の分散、

 S_E^2 :繰返し測定の分散、 σ_B^2 :バックグラウンドの分散

C: 定数、 $C = \frac{\bar{X} - \bar{B}}{W_0}$, $\bar{X}: X$ 線強度の平均値、 $\bar{B}:$ バックグラウンドの平均値、

Wo: 試料の特性値

上式から求めた重量濃度比及び不確かさを表 4.2-23 に合わせて示す。最も含有量の少ない Ni の重量濃度 [wt%] の有効数字を 1 桁と考え、全ての元素において小数点 1 桁目までを有効数字とした。

表 4.2-23 溶解前試料の濃度及び不確かさ

	重量濃度※1						
元素	溶解前試料 AJO1C-210305						
	值 [wt%]	相対不確かさ [%]					
В	ND	_					
Ni	0.7	65					
Fe	12.3	33					
Gd	7.8	47					
Cr	1.3	37					
U	39.2	31					
Zr	10.4	31					
Si	28.4	28					
合計※2	100	_					

※1 酸素(O)を除く7元素の合計(B+Si+Cr+Fe+Ni+Zr+Gd+U)を100 wt%として算出。

※2 小数点 2 桁以上の値の合計値。

(v) 溶解

溶解に供する試料をポリ容器に分取し、重量測定を行った後、溶解用フラスコに試料を投入した。試料投入後の空のポリ容器の重量を測定し、溶解に供した正味の試料重量を算出した。溶解に供した試料重量を表 4.2-24 に示す。不確かさの要因として、タイプ A (繰返し性 (標準分銅測定時のばらつき)) とタイプ B (天秤誤差 (電子天秤の直線性)) を考慮し、試料入りポリ容器と空のポリ容器の各重量測定における不確かさを合成し算出した。得られた不確かさを一桁に丸め、小数点 1 桁目までを有効数字とした。

			* *		
	試料名	AJO1C-210209	AJO2C-210209	AJO3C-210209	
	1474年	XZT0131	XZT0141	XZT0151	
	重量 [mg]	重量 [mg] 99.8 ± 0.1		97.5 ± 0.1	
Ī	相対不確かさ [%]	0.1	0.1	0.1	

表 4.2-24 溶解に供した試料重量

試料投入後のフラスコに 8 M 硝酸 20 mL を添加後、ガラスビーカーをかぶせてから、ホットプレート上のアルミブロック内にフラスコを置いた。その際、操作ブランク試験用のフラスコも同時にセットし、加熱を開始した。100 $^{\circ}$ Cに到達してから 6 時間後に加熱を停止し、放冷した。フッ酸(46~48 wt%)を、スポイトにより 1 滴添加してから、再度加熱を開始し、100 $^{\circ}$ に到達してから 6 時間後に加熱を停止し、放冷した。加熱による溶解液の変化と、加熱時の様子を図 4.2-27 及び図 4.2-28 に示す。また、加熱開始後すぐに、ガスの発生が確認された。UO2 固溶体の硝酸溶解に伴う、NOx ガスの発生と予想される。

スポイトで滴下して加えたフッ酸の添加量を、セル外で同様の操作を模擬した繰返し測定により求めた。10回の繰返し測定を行った結果、添加量の平均値は $44.8~\mu L$ 、繰返し性に起因する相対不確かさは8.3~%となった。



(試料投入後)



(硝酸添加後)



(加熱溶解後)

図 4.2-27 溶解液外観 (AJO1C-210209)



図 4.2-28 試料溶解時の様子

十分に冷却し、超純水にて $30\,\text{mL}$ に定容した。秤量による不確かさの要因として、タイプ A (繰返し性 (秤量操作のばらつき)) とタイプ B (許容誤差 (JIS R 3505 全量フラスコ 50 mL)) を考慮し、相対不確かさを $0.1\,\text{%}$ と評価した(表 4.2-25)。

表 4.2-25 溶解後の定容値

定容值 [mL]	30
相対不確かさ [%]	0.1

定容後、ポリカーボネート製メンブレンフィルタ(孔径 $0.4\,\mu m$)を用いた吸引ろ過操作により、固液分離操作を行った。フィルタ上に得られた不溶解性残渣を十分に洗浄したのち、フィルタごと金属製シャーレに回収した。金属製シャーレに入れたまま加熱乾燥を行ったのち、重量測定を行った。得られた重量から、予め測定していた金属製シャーレとフィルタの重量を差し引くことで、不溶解性残渣の重量を算出した。得られた不溶解性残渣の重量を表 4.2-26 に示す。重量測定の不確かさの要因は前述のとおりであり、試料測定、金属製シャーレ及びフィルタの各重量測定における不確かさを合成し、算出した。得られた不確かさを一桁に丸め、小数点 1 桁目までを有効数字とした。

表 4.2-26 不溶解性残渣重量

試料名	AJO1CR-210218	AJO2CR-210218	AJO3CR-210218
八村	XZT0131	XZT0141	XZT0151
重量 [mg]	5.7 ± 0.2	15.8 ± 0.2	6.5 ± 0.2
相対不確かさ [%]	3	1	3

固液分離操作後に得られた溶液を少量分取し、グローブボックスに移送した。各試料溶液を1000 倍に希釈したのち、ICP-MS での半定量分析により、おおよその元素濃度を把握した。得られた半定量値に基づき、定量分析を行うための希釈操作を行った。希釈操作は、可変容量形のマイクロピペッターによる分取と、25 mL メスフラスコによる定容により行い、希釈液には1 M 硝酸を用いた。マイクロピペッターの分取操作における不確かさの要因として、タイプ A (繰返し性 (分取操作のばらつき)) とタイプ B (許容誤差 (マイクロピペッターの正確度)) を考慮した。メスフラスコの定容操作における不確かさの要因として、タイプ A (繰返し性 (秤量操作のばらつき)) とタイプ B (許容誤差 (JIS R 3505 全量フラスコ 25 mL)) を考慮した。各元素を測定するための希釈倍率とその不確かさを表 4.2-27 に示す。

元素	希釈倍率	相対不確かさ [%]
В	10,000	0.7
Ni	10,000	0.7
Fe	10,000	0.7
Gd	10,000	0.7
Cr	10,000	0.7
U	100,000	0.8
Zr	100,000	0.8
Si	100	1

表 4.2-27 各元素測定時における希釈倍率及び不確かさ

希釈後の溶液を ICP-MS により測定し、検量線法による定量を行った。検量線用標準液の調製にあたり、可変容量形のマイクロピペッターによる分取と、25~mL メスフラスコによる定容を行った。検量線用標準液の濃度の不確かさの要因として、試料溶液の希釈と同様に、マイクロピペッターの分取操作に起因するものと、マイクロピペッターの分取操作に起因するものに加えて、標準液原液濃度の不確かさ(タイプ B(標準液認定書等))を考慮した。 $4~\text{点検量線を作成しており、濃度ごとに希釈操作が異なるため不確かさも変わるが、その中で最大となる不確かさを表 <math>4.2$ -28~に示す。

検量線法による定量分析結果の不確かさについては、以下の式に従い算出した。

- 被測定物質の濃度 x、信号強度 y。 試料 A を測定した場合、その濃度は x_A 、信号強度は y_A で表される。
- 検量線 y = ax + b (a 及び b は最小二乗法にて決定)
- 標準液測定点数 n, 試料溶液の繰返し測定 m 回
 本試験では、n=5 (0 ppb を含む 5 点), m=3 となる。
- 検量線用標準液(5点)のx及び vの平均値: xave, Vave
- 検量線用標準液($i=1\sim5$)の残差標準偏差の平方 s_y^2

$$s_y^2 = \sum \{ (ax_i + b) - y_i \}^2 / (n - 2)$$
 (式 3.2-4 再掲)

• 通常の検量線法で計算した試料濃度 x_A に対応する標準不確かさ $u(x_A)$

$$u^2(x_A) = (s_v^2 / a^2) [1/m + 1/n + (y_A - y_{ave})^2 / a^2 \sum (x_i - x_{ave})^2]$$
 (式 3.2-5 再掲)

• 相対不確かさ(%) $u(RSD) = \sqrt{u^2(X_A)}/X_A$

(式 3.2-6 再掲)

表 4.2-28 検量線用標準液濃度の範囲及び不確かさ

元素	検量線用 標準液濃度 [ppb]	相対不確かさ [%]
В	0 ~ 40	2
Ni	0 ~ 10	2
Fe	0 ~ 200	2
Gd	0 ~ 10	2
Cr	0 ~ 10	2
U	0 ~ 10	2
Zr	0 ~ 10	2
Si	0 ~ 5,000	2

検量線法による定量結果を表 4.2-29 に示す。また、試料 AJO1C は石英製フラスコを用いて溶解し、AJO2C 及び AJO3C はパイレックス製フラスコを用いて溶解しており、それぞれに対応する操作ブランク試験の溶液も同じ倍率で希釈し測定したため、その結果を表 4.2-30 に示す。不確かさを 1 桁に丸め、その桁までを有効数字とした。

表 4.2-29 ICP-MS による定量分析結果及び検量線法に起因する不確かさ (試料)

希釈試料溶液濃度			希釈試料溶液濃度			希釈試料溶液濃度		
A	JO1CL-MS (QU) -210	0302	AJO2CL-MS (QU) -210302			A	AJO3CL-MS (QU) -210	0302
	XZT0131			XZT0141			XZT0151	
成分	濃度 [ppb]	相対 不確か さ [%]		濃度 [ppb]	相対 不確か さ [%]	成分	濃度 [ppb]	相対 不確か さ [%]
В	$(1.54\pm0.02)\times10^{1}$	1	В	$(1.56\pm0.02)\times10^{1}$	1	В	$(1.61\pm0.02)\times10^{1}$	1
Ni	$(4.66\pm0.05)\times10^{0}$	1	Ni	$(4.53\pm0.05)\times10^{0}$	1	Ni	$(5.74\pm0.05)\times10^{0}$	0.9
Fe	$(1.097\pm0.007)\times10^2$	0.7	Fe	$(1.067\pm0.007)\times10^2$	0.7	Fe	$(1.200\pm0.008)\times10^2$	0.6
Gd	$(5.00\pm0.01)\times10^{0}$	0.2	Gd	$(5.06\pm0.01)\times10^{0}$	0.2	Gd	$(4.97\pm0.01)\times10^{0}$	0.2
Cr	$(8.308\pm0.002)\times10^{0}$	0.03	Cr	$(8.008\pm0.002)\times10^{0}$	0.03	Cr	$(1.0052\pm0.0003)\times10^{1}$	0.03
U	$(7.0\pm0.1)\times10^{0}$	2	U	$(7.0\pm0.1)\times10^{0}$	2	U	$(6.7\pm0.1)\times10^{0}$	2
Zr	$(3.11\pm0.04)\times10^{0}$	1	Zr	$(3.07\pm0.04)\times10^{0}$	1	Zr	$(3.45\pm0.04)\times10^{0}$	1
Si	$(1.67\pm0.01)\times10^3$	0.8	Si	$(1.09\pm0.01)\times10^3$	1	Si	$(2.65\pm0.01)\times10^3$	0.5

	石英製フラス:	1	パイレックス製フラスコ						
	(AJO1CL)		(AJO2CL、AJO3CL)						
4:1	濃度	相対	成分	濃度	相対				
成分	[ppb]	不確かさ [%]	及幻	[ppb]	不確かさ [%]				
В	ND	-	В	(5±2)×10 ⁻¹	45				
Ni	ND	-	Ni	ND	-				
Fe	ND	-	Fe	ND	-				
Gd	ND	-	Gd	ND	-				
Cr	ND	-	Cr	ND	-				
U	ND	-	U	ND	-				
Zr	ND	_	Zr	ND	-				
Si	$(1.53\pm0.01)\times10^3$	0.9	Si	$(1.24\pm0.01)\times10^3$	1				

表 4.2-30 ICP-MS による定量分析結果及び検量線法に起因する不確かさ(操作ブランク)

表 4.2-25、 $27\sim30$ に示される結果を用いて、溶解液中の各成分の重量(試料 100~mg あたりに換算)と不確かさを算出した(表 4.2-31)。不確かさを1~桁に丸め、その桁までを有効数字とした。

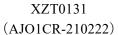
重量濃度			重量濃度			重量濃度		
A.	AJO1CL-MS (QU) -210302		A.	JO2CL-MS (QU	-210302	AJO3CL-MS (QU) -210302		
	XZT013	1		XZT014	[XZT015	1
成	元素重量	相対不確か	成	元素重量	相対不確か	成	元素重量	相対不確か
分	[mg/100mg]	さ [%]	分	[mg/100mg]	さ [%]	分	[mg/100mg]	さ [%]
В	4.6 ±0.1	2	В	4.6 ±0.1	3	В	4.8 ± 0.1	3
Ni	1.40 ±0.04	3	Ni	1.37 ± 0.04	3	Ni	1.77 ± 0.05	3
Fe	33.0 ±0.6	2	Fe	32.2 ±0.6	2	Fe	36.9 ± 0.7	2
Gd	1.50 ±0.04	2	Gd	1.53 ±0.04	2	Gd	1.53 ±0.04	2
Cr	2.50 ±0.06	2	Cr	2.41 ±0.06	2	Cr	3.09 ± 0.07	2
U	21.0 ±0.6	3	U	21.4 ±0.6	3	U	20.7 ± 0.6	3
Zr	9.3 ±0.3	3	Zr	9.3 ±0.3	3	Zr	10.6 ±0.3	3
Si	0.4 ±0.2	36	Si	-	-	Si	4.3 ±0.2	5
合	72.9		合	72.7		合	92.9	
計	73.8		計	72.7		計	83.8	

表 4.2-31 溶解液中の各成分の元素重量 (試料 100 mg あたりに換算)

(vi) 外観観察(不溶解性残渣)

不溶解性残渣については、令和 3 年 2 月 22 日に FMF に搬入した。試料は不溶解性残渣をろ過したフィルタであり、図 4.2-29 に外観を示す。フィルタには、不溶解性残渣が確認された。不溶解性残渣が多く付着している箇所を切り出してカーボンテープに付着させ、試料ホルダに固定して分取した。分取した試料ホルダの外観を図 4.2-30 に示す。







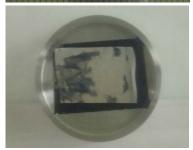
XZT0141 (AJO2CR-210222)

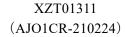


XZT01511 (AJO3CR-210222)

図 4.2-29 不溶解性残渣のフィルタの外観











XZT01411 (AJO2CR-210224)



XZT01511 (AJO3CR-210224)

図 4.2-30 分取した試料ホルダの外観

(vii) SEM-X 線分析(不溶解性残渣)

試料ホルダに固定した試料に導通処理を行い、SEM 観察及び SEM 付属の WDS を用いた X 線分析を実施した。測定条件は 4.2.2 (1) (iv)項と同様である。

SEM/WDS による X 線スペクトル例を図 4.2-31 に、元素マッピング測定結果例を図 4.2-32 に示す。また、概要を以下に示す。

- Fe、Cr 及び Ni は粒で共存する。溶解前試料に観察された Fe 単体は観察されなかった。
- U、Zr及びGdはFe、Cr、Niとは別の粒で共存している。
- Si は上記の箇所とは別の粒で観察された。
- B は観察されず、バックグラウンド程度であった。

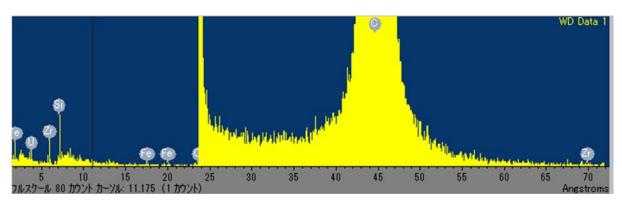


図 4.2-31 X 線スペクトル例 (AJO1CR-SEM (QL) -210310)

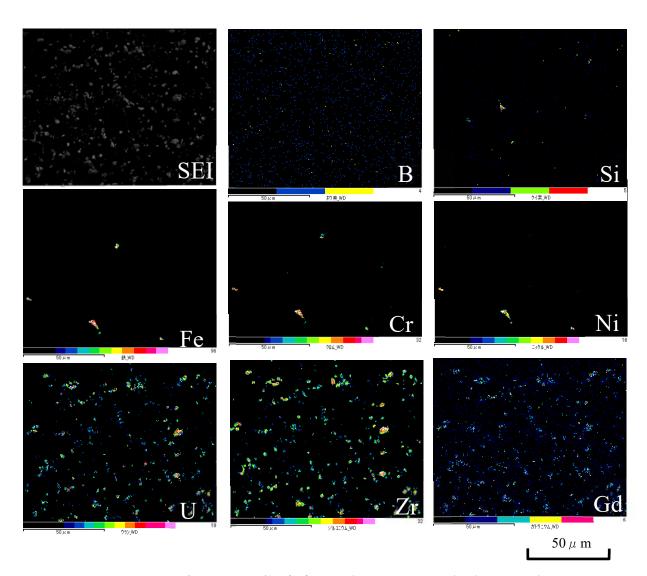


図 4.2-32 元素マッピング測定結果例 (AJO1CR-SEM (QL) -210310)

試料中の測定対象元素の元素組成を評価するために、WDS による分析を実施した。ここで、分析倍率は溶解前試料と同じ1000 倍とし、5 か所について実施した。分析結果を表 4.2-32 に示す。最も含有量の少ない AJO3CR-SEM (QL) -210310 の Ni の重量濃度 [wt%] の有効数字を 1

桁と考え、全ての元素において小数点1桁目までを有効数字とした。

また、溶解前試料と同様に算出した不確かさを表 4.2-32 中に示す。不溶解性残渣の WDS 分析に係る不確かさは、各試料については溶解前試料と同程度であるが、試料間の測定結果にバラつきが大きく、特に Gd、Si、U、Zr については、試料によるバラつきが大きい傾向が見られた。

	重量濃度比※1		重量濃度比※1		重量濃度比※1		重量濃度比※1	
	AJO1CR-SI	EM (QL) -	AJO2CR-SEM (QL) -		AJO3CR-SEM (QL) -		すべての不溶解性残	
成分	210	310	210	310	210	310	渣のゴ	区均※2
成刀	XZT(01311	XZT01411		XZT()1511		
	測定値	相対不確	測定値	相対不確	測定値	相対不確	濃度	相対不確
	[wt%]	かさ [%]	[wt%]	かさ [%]	[wt%]	かさ [%]	[wt%]	かさ [%]
В	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	_
Ni	1.1	19.2	1.2	19.7	0.9	17.5	1	11.4
Fe	8.6	8.2	9.4	5.9	6.8	4.8	8.1	5.1
Gd	10.1	22.8	3.2	73.4	8.8	18.8	7.8	33.7
Cr	2.5	10.4	2.3	8.2	1.9	7.4	2.2	11.4
U	24.6	18.1	6.6	56.8	21.1	13.5	18.6	33.4
Zr	51.9	18.2	18.4	39.9	45.6	13.8	40.8	32.5
Si	1.2	18.1	59.1	15.7	14.9	21.8	21.5	61.3
合計※3	100	_	100	_	100	_	100	

表 4.2-32 不溶解性残渣の SEM-X 線分析による半定量測定結果

(viii) 溶解成分と不溶解性残渣の合算

前項までに得られた溶解成分の元素量及び不溶解性残渣の SEM-X 線分析結果の合算を実施した。表 4.2-32、図 4.2-32 から以下の事象を考察した。

- Fe、Cr 及び Ni が共存している粒は、不溶解性残渣の元素比が Fe: Cr: Ni=72:19:9 であることからステンレス(SUS304 相当)であると考えられる。
- B は溶解前には Fe と共存する粒が見られているが、溶解後は観察されず、硝酸溶解によってほとんどが溶解したと考えられる。
- Zr、Gd 及び U は共存しており、酸化物として存在していたと考えられる。
- Si は溶解後の残渣試料によって残存量が変動していることから酸化物が存在しており、フッ酸と反応して一部が溶解したものと考えられる。

以上を踏まえ、溶解前試料及び不溶解性残渣は以下の化学系であると仮定した。

- 溶解前試料:B:FeB、Si:SiO₂、Fe:FeB、ステンレス鋼、Cr:ステンレス鋼、Ni:ステンレス鋼、Gd:(U,Zr,Gd)O₂、Zr: (U,Zr,Gd)O₂、U: (U,Zr,Gd)O₂
- 不溶解性残渣: B: ND、Si: SiO₂、Fe: ステンレス鋼、Cr: ステンレス鋼、Ni: ステンレス

^{※1} 酸素 (O) を除く 7 元素の合計 (B+Si+Cr+Fe+Ni +Zr+ Gd+U) を 100 wt%として算出。

^{※2} すべての不溶解性残渣の平均は、不溶解性残渣をすべて同一と考えてすべての試料、分析面、繰返し測定のデータを用いて不確かさを算出した。

^{※3} 小数点 2 桁以上の値の合計値。

鋼、 $Zr:(U,Zr,Gd)O_2$ 、 $Zr:(U,Zr,Gd)O_2$ 、 $U:(U,Zr,Gd)O_2$

この検討を踏まえ、SEM-X 線分析にて得られた各元素の重量濃度については、酸化物は O を付加した状態で、その重量濃度を算出した。具体的には、酸化物となる U、Zr、Gd、及び Si については、それぞれの原子量(U:238.029、Zr:91.224、Gd:157.25、Si:28.085)に酸素(O_2 :32)を加えて酸素を付与した値を算出した。表 4.2-33 に AJOICR-SEM(QL)-210310 における酸化物付与及び不溶解性残渣重量から求めた不溶解性残渣中の元素量の計算例を、表 4.2-34 にすべての試料における不溶解性残渣の元素量を示す。さらに、ICP-MS の分析結果から求めた溶解液中の元素量との合算値を試料ごとに求めた。結果を表 4.2-35 に示す。これらの 3 試料の結果を平均し、その不確かさを算出するにあたり、これまでに積み上げた不確かさに加えて、3 つの測定値のばらつきに起因する不確かさも加味して、相対拡張不確かさ (k=2) を求めた。得られた結果を、表 4.2-36 に示す。表 4.2-33 及び 34 においては、最も含有量の少ない Ni の有効数字を 1 桁と考えて、全ての元素において、その桁までを有効数字とした。表 4.2-35 及び 36 においては、不確かさを 1 桁に丸めて、元素ごとにその桁までを有効数字とした。

表 4.2-33 酸化物付与及び残渣重量から求めた不溶解性残渣中の元素量の計算例(AJO1CR)

成分	測定 [wt%]	不確かさ [wt%]	酸素付与 分析值 [wt%]	酸素付与 不確かさ [wt%]	規格化 分析値 [wt%]	規格化 考慮不確かさ [wt%]
В	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ni	1.1	0.2	1.1	0.2	0.9	0.2
Fe	8.6	0.7	8.6	0.7	6.9	0.6
Gd	10.1	2.3	12.2	2.8	9.8	2.2
Cr	2.5	0.3	2.5	0.3	2.0	0.2
U	24.6	4.5	27.9	5.1	22.3	4.0
Zr	51.9	9.4	70.1	12.7	56.1	10.2
Si	1.2	0.2	2.6	0.5	2.1	0.4
合計※1	100.0	_	125.0		100.0	_

成分	残渣重量 [mg] ^{*2}	残渣の不確 かさ[mg]	残渣メタル 重量[mg]	残渣メタル 不確かさ [mg]	残渣メタル 重量 ^{*3} [mg/100mg]	残渣メタル 相対不確か さ [%]
В	_	_	_	_	_	_
Ni	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	19
Fe	0.39	0.03	0.39	0.03	0.39	8
Gd	0.56	0.13	0.46	0.11	0.46	23
Cr	0.11	0.01	0.11	0.01	0.11	10
U	1.28	0.23	1.12	0.20	1.13	18
Zr	3.20	0.58	2.37	0.43	2.37	18
Si	0.12	0.02	0.06	0.01	0.06	18
合計*1	5.71	_	4.57	_	4.58	_

^{※1} 小数点2桁以上の値の合計値。

^{※2} 本試料の不溶解性残渣(AJO1CR)の重量は 5.71 mg

^{※3} 本試料は、試料として 99.83 mg を溶解させたことから、100 mg に換算した。

表 4.2-34 不溶解性残渣中の元素量

重量濃	農 度		重量濃度			重量濃度		
AJO10	CR-SEM (QL)	-210310	AJO2CR-SEM (QL) -210310			AJO30	CR-SEM (QL)	-210310
XZT01	1311		XZT01	1411		XZT01	511	
成分	残渣メタル 重量 [mg/100mg]	残渣メタ ル重量 相対不確 かさ [%]	成分	残渣メタル 重量 [mg/100mg]	残渣メタ ル重量 相対不確 かさ [%]	成分	残渣メタル 重量 [mg/100mg]	残渣メタ ル重量 相対不確 かさ [%]
В	_	_	В			В		_
Ni	0.05 ± 0.01	19	Ni	0.11 ± 0.02	20	Ni	0.04 ± 0.01	17
Fe	0.39 ± 0.03	8	Fe	0.85 ± 0.05	6	Fe	0.33 ± 0.02	5
Gd	0.46 ± 0.11	23	Gd	0.29 ± 0.21	73	Gd	0.43 ± 0.08	19
Cr	0.11 ± 0.01	10	Cr	0.20 ± 0.02	8	Cr	0.09 ± 0.01	7
U	1.13 ± 0.20	18	U	0.59 ± 0.34	57	U	1.02 ± 0.14	14
Zr	2.37 ± 0.43	18	Zr	1.66 ± 0.66	40	Zr	2.20 ± 0.30	14
Si	0.06 ± 0.01	18	Si	5.35 ± 0.84	16	Si	0.72 ± 0.16	22
合計	4.58	_	合計	9.06	_	合計	4.72	_

表 4.2-35 溶液中の元素量と不溶解性残渣中の元素量の合算値(各試料ごと)

重量	重量濃度			重量濃度			量濃度	
AJO1	AJO1C			AJO2C AJO3C			С	
XZT	01311		XZT	01411		XZTO)1511	
成分	元素重量 [mg/100mg]	元素重量 相対不確 かさ [%]	成分	元素重量 [mg/100mg]	元素重量 相対不確 かさ [%]	成分	元素重量 [mg/100mg]	元素重量 相対不確 かさ [%]
В	4.6 ± 0.1	2	В	4.6 ± 0.1	3	В	4.8 ± 0.1	3
Ni	1.45 ± 0.04	3	Ni	1.48 ± 0.04	3	Ni	1.81 ± 0.05	3
Fe	33.3 ± 0.6	2	Fe	33.0 ± 0.6	2	Fe	37.2 ± 0.7	2
Gd	2.0 ± 0.1	6	Gd	1.8 ± 0.2	12	Gd	2.0 ± 0.1	5
Cr	2.61 ± 0.06	2	Cr	2.61 ± 0.06	2	Cr	3.18 ± 0.07	2
U	22.2 ± 0.6	3	U	22.0 ± 0.7	3	U	21.7 ± 0.6	3
Zr	11.7 ± 0.5	4	Zr	10.9 ± 0.7	7	Zr	12.8 ± 0.4	3
Si	0.5 ± 0.2	31	Si	5.4 ± 0.9	16	Si	5.1 ± 0.3	5
合計	78.4		合計	81.7	_	合計	88.6	_

		元素重量 最終評価値	Í	調製組成b	
成分	元素重量	絶対拡張不確かさ a	相対拡張不確かさ		
	[mg/100mg]	[mg/100mg]	[%]	[mg/100mg]	
В	4.7	0.2	5	4.9	
Ni	1.6	0.3	21	2.2	
Fe	35	4	11	39.0	
Gd	1.9	0.1	7	1.7	
Cr	2.8	0.6	21	3.7	
U	22	1	4	20.5 ± 0.1	
Zr	12	2	14	10.8	
Si	4	5	125	4.9	
合計	82.9	_	_	_	

表 4.2-36 溶液中の元素量と不溶解性残渣中の元素量の合算値(平均値)

(ix) 模擬燃料デブリ調製時組成と分析結果の比較

元素組成の最終評価結果(表 4.2-36)を東北大での模擬燃料デブリ調製時の元素組成(同表に付記)と比較すると、元素ごとに以下の傾向が認められた。

- B、Zrは不確かさの範囲で一致している。
- Ni、Cr、Fe は調製時の元素量と比較して、分析結果は低い値となった。
- Gd、Uは調製時の元素量と比較して、分析結果は高い値となった。
- Fe、Cr 及び Ni は調製時の元素量の約 1/3 と SEM-X 線測定で評価しており、U、Gd、Si は 調製時よりも数倍程度大きく評価している。これはそれぞれの粒を均質に視野にとらえられていないことによることが考えられる。WDS では、特性 X 線を回折結晶で反射させて 波長を測定し、低倍率での測定では視野内での強度が変動することから比較的高倍率である 1000 倍での視野で測定を行っていること、積層した箇所の分析を避けたことにより、 Fe、Cr、Ni は視野内に少なく、U、Gd、Si は多く分析された要因になったものと推測される。
- Si は不確かさの範囲では一致しているが、極端に不確かさが大きな結果となった。これは AJO1CR-SEM (QL) -210310 において、ICP-MS の結果で Si がほとんど検出されていないにもかかわらず、SEM-X 線測定の結果において SiO₂ の粒を視野に捉えられていないことから、繰返しによる不確かさが極端に大きくなったことが要因と考えられる。

a 包含係数 k=2

b 東北大での模擬燃料デブリ調製時の組成。誤差表記の無い元素は±0.1mg/100mg 未満。

(2) 評価結果

(i) 概要

前節での分析結果及び各分析機関等との議論を通じて、分析の「標準化」に向けた以下の項目に関する評価を検討した。

- 分析値に対する溶解条件の影響、不溶解性残渣の影響、分析値のばらつきの範囲と原因の 把握、「真値」の評価方法、及びそれらの評価結果に基づく溶解条件の課題や改善方法
- 分析手法の品質担保、「異常値」の判断能力の向上
- 将来的により大きな試料や個体を取り扱う場合の本分析手法の適用性や課題等
- ホットセル内で試料を取り扱う場合の遠隔操作上の課題

(ii) 外観観察結果

外観観察によって、受け取り時の試料状況を映像で保存するとともに、試料中の色や粒の大きさ等を確認することで、元素や相の偏り等を推測することができる。今回の分析においては、色や粒に偏りは見られず、元素分布についてマクロ的には均一な状態であることが伺われた。 なお、偏在が観察された場合は、それぞれに含有する元素や化学形態が異なる可能性があることから、試料を分粒、分離する操作を行い、試料を別々に測定することを検討する。

(iii) 重量測定結果

ホットセル内での重量測定については、電子天秤の校正を行うとともに、標準試料を用いて 予備試験を行い、測定不確かさを評価するものとする。

(iv) SEM-X 線分析結果

SEM-X線分析では、外観観察に加えてさらに粒の外観上の違い、元素や相の偏りを推測するための情報が得られる。今回の分析においては、粒の外観に大きな違いは確認できなかったが、粒によって含まれる元素に違いがあること等の情報を確認することができた。一方で、その半定量分析結果には大きなばらつきがみられ、調製時の組成と比較すると不確かさを超える違いがみられている。当施設での WDS を利用する限り、1000 倍程度の高倍率視野での観察を行う必要があることから、より高い精度を求めるには、より測定視野数を増やしてばらつきを低減するか、粒を分離してスポットによる分析を繰り返すこととなる。しかしこれらの方法では、測定期間が非常に長くなることが予想されるため、測定視野数や測定回数の最適化が必要である。また、この最適化を行った上で、観察視野により元素の比の差異が大きい場合は、元素の偏在等が考えられるため、化学分析の際には分粒、分離する操作を行うか、逆にさらに詳細に粉砕する等の処理を検討する。

(v) 溶解

溶解においては、不溶解性残渣重量が約5 mg~約15 mg とばらつきが大きな結果となっている。また、不溶解性残渣のSEM-X線分析の結果及び溶解液のICP-MS分析の結果を踏まえると、Siに関しては溶解液への移行割合のばらつきが大きかったと推測される。Siはフッ酸によ

る溶解が大きいことから、フッ酸の添加量及び添加濃度をより均一化することにより、ばらつきを小さくすることができると考えられる。

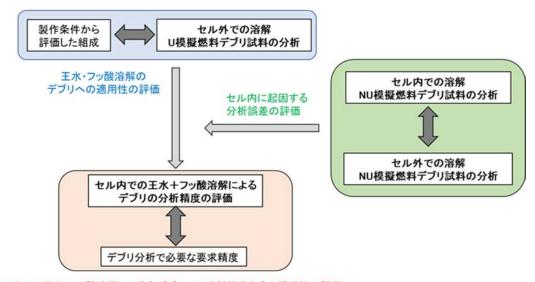
(vi) 溶解液の化学分析

化学分析は計量法トレーサビリティ制度適合品の標準物質を用いた検量線法にて、ICP-MSを用いて定量測定を行う。この際、測定時の信号強度の変化については、試料溶液の測定前後での検量線用標準溶液の測定による感度変動の確認、または内標準法による補正を行う(今回は前者のみ実施)。今回の ICP-MS 分析結果については、試料、標準試料ともに測定元素が天然同位体比を有していることを前提に、元素濃度を算出しているが、燃料デブリ試料においては放射性同位元素も含まれる可能性があることから、事前に含まれる同位体を検討しておく必要がある。

なお、今回の測定においては、ICP-MSの分析の不確かさよりも、溶解のばらつきと SEM-X 線分析の測定方法による不確かさが大きいことから、この二つについて最適化を図ることが分析精度向上に重要であると考えられる。

4.2.3 王水フッ酸溶解法 (NFD)

セル内、セル外での分析操作により取得した分析データを基に、溶解率、組成データ及び不確かさをまとめる。U模擬燃料デブリ試料の組成と不確かさを評価する流れを図 4.2-33 に示す。



セル内での王水・フッ酸溶解による実デブリへの分析精度を含む適用性の評価

図 4.2-33 取得した分析データの評価の流れ

(1) U 模擬燃料デブリ試料の分析(セル外)

(i) 外観観察と SEM/EDS 測定

U 模擬燃料デブリ試料の受入時の外観と計量測定状況を図 4.2-34 に示す。

送付時の試料量 15.1944g に対し、受入時の試料量 15.2151 g と 0.0207 g 増加しているが、この増加分は、試料容器の表面に貼られているテープに水分等が付着したためと推察される。このことから、輸送時での試料の損失はないことを確認した。

試料をボートに移し、外観観察を行った結果を図 4.2-35 に示す。試料の色は、黒に近い灰色であることを確認した。また、目視ではダマ等のない均一な試料であることも確認できた。

U 模擬燃料デブリ試料を一部採取し、SEM 試料台に両面テープを貼り付けた上に固定した。 この SEM 試料台を金蒸着したものを SEM/EDS 測定に用いた。

30 倍の SEM 観察結果と EDS での元素マッピングの結果を図 4.2-36 に示す。また、EDS の半定量結果を図 4.2-37 に示す。図 4.2-36 の元素マッピング結果から、U、Fe、Si が同一粒子上に存在していることを確認した。Gd、Zr、Cr、Ni の存在も確認した。ただし、B は C の影響により存在位置の判別が困難であることを確認した。図 4.2-37 の半定量結果から、U、Zr、Fe、Si の割合は同程度であった。Fe に対し、Cr、Ni は一桁程度低いと推定された。U に対し、Gd は一桁程度低いと推定された。EDS の結果から B の割合について評価することは困難であった。

1000 倍の SEM 観察結果と EDS での元素マッピングの結果を図 4.2-38 に示す。また、EDS の半定量結果を図 4.2-39 に示す。図 4.2-38 の元素マッピング結果から、主な粒子は Fe、Si で U が点在していることを確認した。U と Gd、Zr の共存を確認した。ただし、B は C の影響によ

り存在位置の判別が困難であることを確認した。図 4.2-39 の半定量結果から、U、Zr、Fe、Si の 割合は同程度であった。Fe に対し、Cr、Ni は一桁程度低いと推定された。U に対し、Gd は一桁程度低いと推定された。EDS の結果から B の割合について評価することは困難であった。





図 4.2-34 U 模擬燃料デブリ試料の受入時の外観と計量測定状況



図 4.2-35 U 模擬燃料デブリ試料の外観観察写真

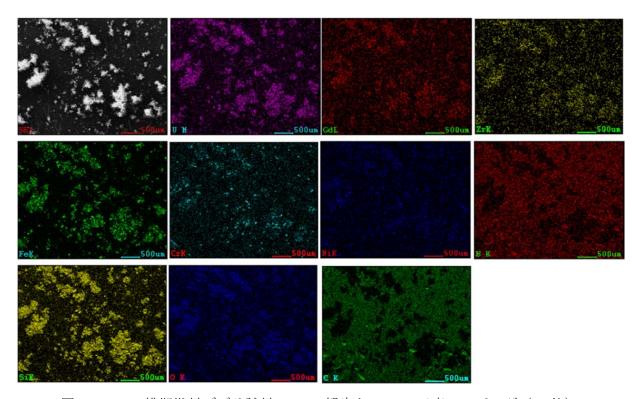


図 4.2-36 U 模擬燃料デブリ試料の SEM 観察と EDS の元素マッピング (30 倍)

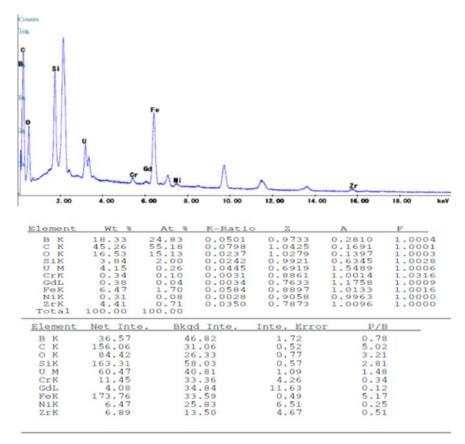


図 4.2-37 U 模擬燃料デブリ試料の EDS の半定量結果 (30 倍)

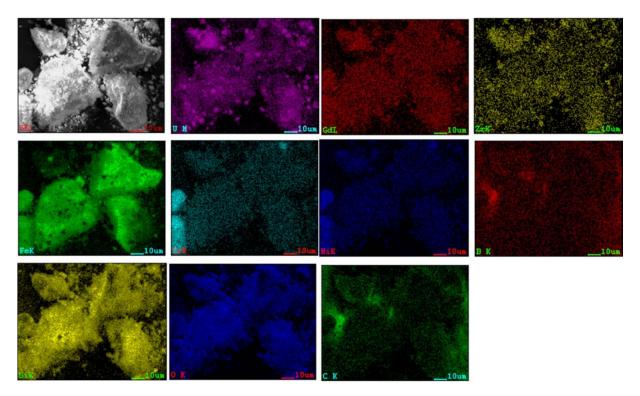


図 4.2-38 U 模擬燃料デブリ試料の SEM 観察と EDS の元素マッピング (1000 倍)

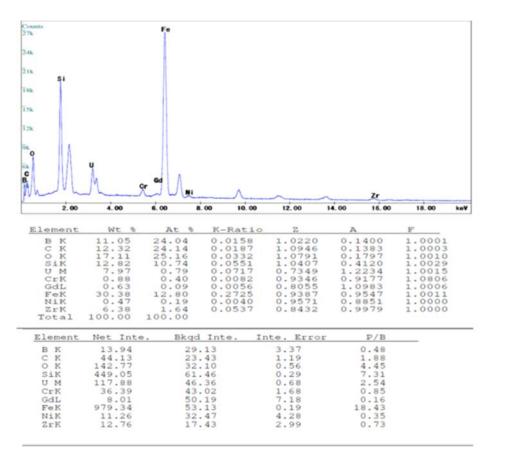


図 4.2-39 U 模擬燃料デブリ試料の EDS の半定量結果 (1000 倍)

(ii) 溶解試験

U模擬燃料デブリ試料の王水、フッ酸による溶解試験の状況を図 4.2-40 に示す。図の試料溶解状況変化から、王水添加だけでは不溶解分があることを確認した。フッ酸添加 2 時間後には、目視では不溶解分は確認できなかった。その後、固液分離のため吸引ろ過を行った後のフィルタ状況を図 4.2-41 に示す。図から、フィルタ表面に灰色の不溶解性残渣があることを確認した。溶解試料量、溶解液量、ろ過前後のフィルタ重量から算出した不溶解性残渣量、及び溶解試料量と不溶解性残渣量から算出した重量溶解率を表 4.2-37 にまとめた。重量溶解率は、0.98 となった。ろ過残渣について、SEM/EDS 測定により残渣中の元素組成の半定量を行い、溶解液の分析結果と総合して模擬燃料デブリ中の元素組成の評価値を求めた。

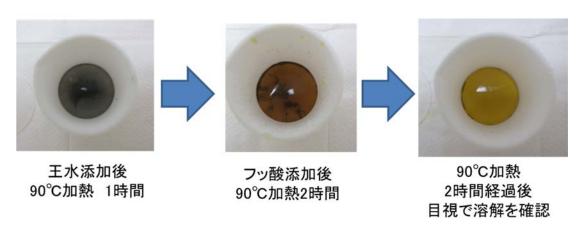


図 4.2-40 U 模擬燃料デブリ試料の王水、フッ酸による溶解試験の状況

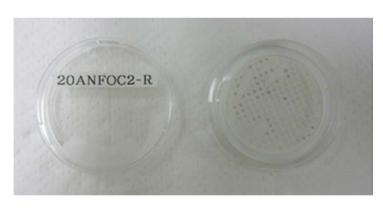


図 4.2-41 ろ過後のフィルタ状況 (U 模擬燃料デブリ試料)

表 4.2-37	U模擬燃料	デブリ試料の王才	く、フッ酸によ	る溶解試験結果	まとめ

溶解試料	溶解試料量	溶解液量	不溶解性残渣量	実質溶解量	重量溶解率
(台)件 記入个十	[g]	[g]	[g]	[g]	[-]
20ANFOC2	0.0925	27.0679	0.002	0.0905	0.98

(iii) 残渣の SEM/EDS 測定

フィルタ上の不溶解性残渣(灰色の箇所)を対象に、SEM/EDS 測定を行った。残渣の外観写真と SEM/EDS (30 倍) の結果を図 4.2-42 に示す。EDS の元素マッピング結果から、Gd が主成分の物質であることが確認できた。同じ箇所をさらに拡大した SEM 観察(10000 倍)結果を図 4.2-43 に示す。同図から、1 μ m 以下の粒子状の集まりであることを確認した。また、図 4.2-44 に EDS(10000 倍)での半定量結果を示す。この半定量結果からも、70 % 以上 Gd が占めることを確認した。その他元素ピークとして、U、Cr、Fe、Ni が確認された。

これらの結果から、不溶解性残渣は、混酸溶解の過程で一度溶解した成分の中から、Gd が主に沈殿したものと推察された。沈殿物中での Gd の化学形態については直接確認されていないが、希土類元素はフッ酸水溶液中でフッ化物として沈殿しやすいことが知られていることから^[24]、フッ化ガドリニウム (GdF₃) が主成分と考えられる。

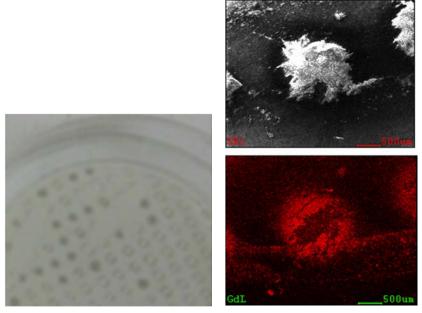


図 4.2-42 不溶解性残渣の外観写真と SEM/EDS (30 倍)

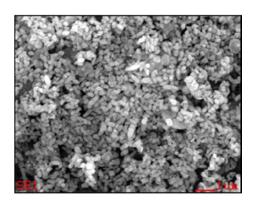
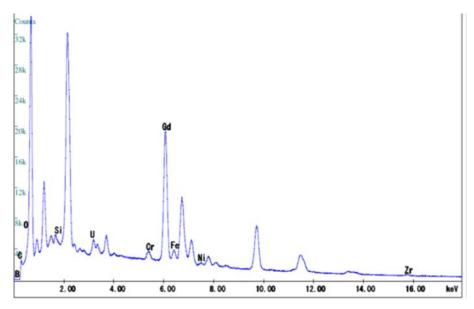


図 4.2-43 残渣(U 模擬燃料デブリ試料)の SEM 観察結果(10000 倍)



Element	Wt%	At%	Net Inte.	Bkgd. Inte.	Inte. Error
ВК	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C K	5.76	29.40	24.30	21.46	1.86
ОК	8.66	33.21	56.49	71.68	1.38
Si K	1.18	2.58	14.30	159.73	7.06
U M	7.79	2.01	63.10	143.35	1.64
Cr K	0.72	0.85	21.44	128.34	4.30
Gd L	70.57	27.53	655.20	132.69	0.26
Fe K	1.61	1.77	38.12	138.43	2.57
Ni K	0.44	0.46	7.65	102.54	10.53
Zr K	3.25	2.19	5.34	33.99	8.86
Total	100.0	100.0			

図 4.2-44 残渣(U 模擬燃料デブリ試料)の EDS (10000 倍)の半定量結果

(iv) 溶液分析 (ICP-MS、ICP-AES)

分析値は、測定試料調製 (溶解液からの分取) の繰返し数 3 回の測定値の平均とした。また、ブランク操作試料を測定し、検出限界値以下であったことを確認した。

不確かさは、測定濃度、希釈倍率、溶解液量、試料量に係わる要因を考慮した。考慮した不確かさ要因を表 4.2-38 にまとめる。不確かさの算出は、各不確かさ要因の相対標準不確かさを求め、伝播則 1 (ルール 1) の下記の式 4.2-4 を用い、総和の相対標準不確かさを求めた。また、不確かさの合成には、包含係数 k=2 を用いた。

$$u_c(y(p,q,r,...)) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + u(r)^2 + \cdots}$$
 (\$\pi\$ 4.2-4)

溶解液の ICP-MS 及び ICP-AES を用いた各 3 回の測定結果を表 4.2-39 に示す。この分析結果 を用いてまとめた結果を表 4.2-40 に示す。同表に示すように、分析結果から求めた溶解液中元素量の合計値は、 $0.0727~g\pm0.0012~g$ であった。溶解液中元素量の合計と溶解試料量との比は 0.78~b となることを確認した。ただし、Gd は不溶解性残渣に移行することから、検出限界(<10

ppm) 濃度となることを確認した。

表 4.2-41 に、溶解液の分析結果から求めた模擬燃料デブリ試料の溶解液成分の元素組成の評価結果をまとめた。溶解液成分の元素組成の相対合成不確かさ(包含係数 2)は、1~10 % 程度となることを確認した。

表 4.2-38 考慮した不確かさ要因

項目	不確かさ要因	記号
	検量線用標準液濃度	Uc1
	検量線用標準液密度測定 質量	$U_{\rho 1}$
	検量線用標準液密度測定 容量 ※成績値を使用	$U_{\rho 2}$
測定濃度	検量線用標準液希釈 標準液の質量 (不確かさが最も大きい値)	U _{std1}
	検量線用標準液希釈 測定標準液の質量 (不確かさが最も大きい値)	U _{std2}
	検量線から求めた濃度	U _{C2}
	希釈 1:溶解液の質量 (①風袋、②溶解液添加後質量の2回測定)	U _{D1×10}
	希釈 1:測定試料の質量 (①風袋、②希釈後全質量の2回測定)	$U_{D2\times10}$
希 釈倍率	希釈 2:溶解液の質量 (①風袋、②溶解液添加後質量の2回測定)	$U_{D1\times1000}$
布 松行 华	希釈 2:測定試料の質量 (①風袋、②希釈後全質量の2回測定)	U _{D2×1000}
	希釈 3:溶解液の質量 (①風袋、②溶解液添加後質量の2回測定)	U _{D1×10000}
	希釈 3: 測定試料の質量 (①風袋、②希釈後全質量の2回測定)	U _{D2×10000}
溶解液量	溶解液の質量(①風袋、②全質量の2回測定)	U _{M1}
試料量	供試材の質量(①風袋、②全質量の2回測定)	U _{m1}

表 4.2-39 溶解液中元素濃度の ICP-MS 及び ICP-AES の測定結果 (20ANFOC2)

• •					/2 4 -		0 .47 =		<i>'</i>	
]	В	\$	Si	(Cr	F	e e	1	Ni
試料	μg/g	不確かさ 濃度 ^b	μg/g	不確かさ 濃度 ^b	μg/g	不確かさ 濃度 ^b	μg/g	不確かさ 濃度 ^b	μg/g	不確かさ 濃度 b
20ANFOC2 ^a	147	8	184	12	121	5	1186	11	68	5
1回目	138	7	184	11	112	4	1111	10	63	4
2回目	138	7	181	11	112	4	1098	10	63	4
3回目	166	7	187	11	138	4	1350	10	78	4

	7	Zr	C	id	U-2	235	U-2	238
試料	μg/g	不確かさ 濃度 ^b	μg/g	不確かさ 濃度 b	μg/g	不確かさ 濃度 ^b	μg/g	不確かさ 濃度 ^b
20ANFOC2a	383	37	< 10		4	0.020	588	6
1回目	373	32	< 10	_	4	0.017	552	6
2回目	382	32	< 10		4	0.017	553	6
3回目	395	31	< 10	I	5	0.018	659	5

^a1回目~3回目の平均値 ^b 単位: μg/g

	溶解液中濃度	不確かさ濃度	溶解液中元素量	不確かさ元素量
	[ppm]	[ppm]	[g]	[g]
В	147	8	0.0040	0.0002
Si	184	12	0.0050	0.0003
Cr	121	5	0.0033	0.0001
Fe	1186	11	0.0321	0.0004
Ni	68	5	0.0018	0.0001
Zr	383	37	0.0104	0.0010
Gd	<10	-	< 0.0003	-
U-235	4	2.0E-02	0.0001	8.E-07
U-238	588	6	0.0159	0.0002
	合計 (g)		0.0726	0.0012
	溶解試料量 (g)	0.0925	0.0002
	不溶解性残渣量	(g)	0.0020	0.0002

表 4.2-40 溶解液中の元素濃度及び元素量の測定結果のまとめ (20ANFOC2)

表 4.2-41 U 模擬燃料デブリ試料の溶解液成分の元素組成評価結果

	試料中濃度	不確かさ濃度
	[mg/100mg _{-sample}]	[mg/100mg _{-sample}]
В	4.3	0.25
Si	5.4	0.37
Cr	3.5	0.15
Fe	34.7	0.40
Ni	2.0	0.14
Zr	11.2	1.09
Gd	<0.3	-
U	17.3	0.22

(2) NU 模擬燃料デブリ試料の分析(セル外)

(i) 外観観察と SEM/EDS 測定

NU 模擬燃料デブリ試料の受入時の外観と計量測定状況を図 4.2-45 に示す。

送付時の試料量 15.5911 g に対し、受入時の試料量 15.6059 g と 0.0148 g 増加しているが、この増加分は、試料容器の表面に貼られているテープに水分等が付着したためと推察される。このことから、輸送時での試料の損失はないことを確認した。

試料をボートに移し、外観観察を行った結果を図 4.2-46 に示す。試料の色は、白に近い灰色であることを確認した。また、目視ではダマ等のない均一な試料であることも確認できた。

NU 模擬燃料デブリ試料を一部採取し、SEM 試料台に両面テープを貼り付けた上に固定した。 この SEM 試料台を金蒸着したものを SEM/EDS 測定に用いた。 30 倍の SEM 観察結果と EDS での元素マッピングの結果を図 4.2-47 に示す。また、EDS の半定量結果を図 4.2-48 に示す。図 4.2-47 の元素マッピング結果から、Fe、Si が同一粒子上に存在していることを確認した。Fe と同じ箇所に Cr を確認した。また、U、Gd、Zr は混在しないことを確認した。ただし、B は C の影響により存在位置の判別が困難であることを確認した。図 4.2-48 の半定量結果から、Fe、Si の割合は同程度であった。Fe に対し、Cr、Ni は一桁程度低いと推察された。EDS の結果から B の割合について評価することは困難であった。

1000 倍の SEM 観察結果と EDS での元素マッピングの結果を図 4.2-49 に示す。また、EDS の半定量結果を図 4.2-50 に示す。図 4.2-49 の元素マッピング結果から、主な粒子は Fe と Si であることを確認した。Fe と同じ箇所に Cr を確認した。U、Gd、Zr は混在しないことを確認した。ただし、B は C の影響により存在位置の判別が困難であることを確認した。図 4.2-50 の半定量結果から、Fe、Si の割合は同程度であった。Fe に対し、Cr、Ni は一桁程度低いと推察された。EDS の結果から B の割合について評価することは困難であった。

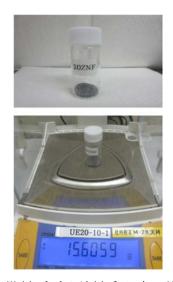


図 4.2-45 NU 模擬燃料デブリ試料受入時の外観と計量測定状況



図 4.2-46 NU 模擬燃料デブリ試料の外観観察写真

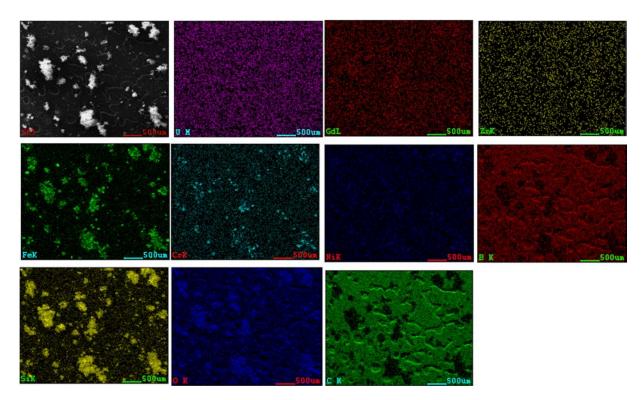


図 4.2-47 NU 模擬燃料デブリ試料の SEM 観察と EDS の元素マッピング (30 倍)

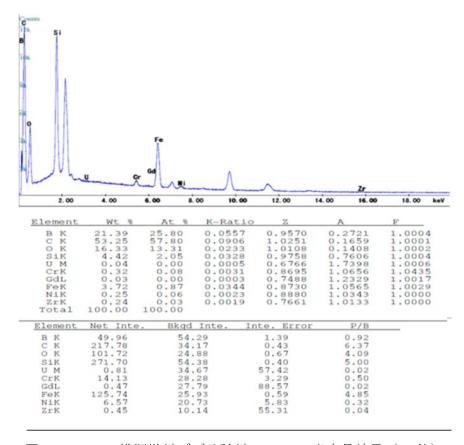


図 4.2-48 NU 模擬燃料デブリ試料の EDS の半定量結果 (30 倍)

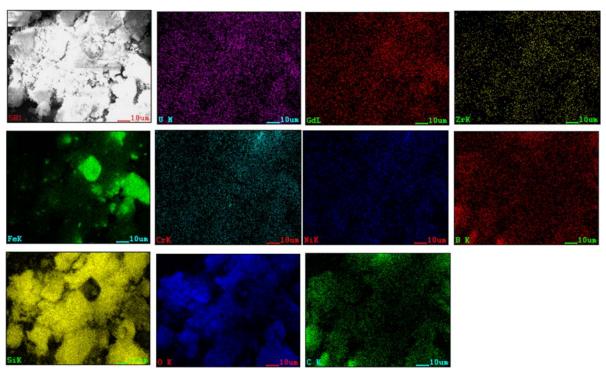


図 4.2-49 NU 模擬燃料デブリ試料の SEM 観察と EDS の元素マッピング (1000 倍)

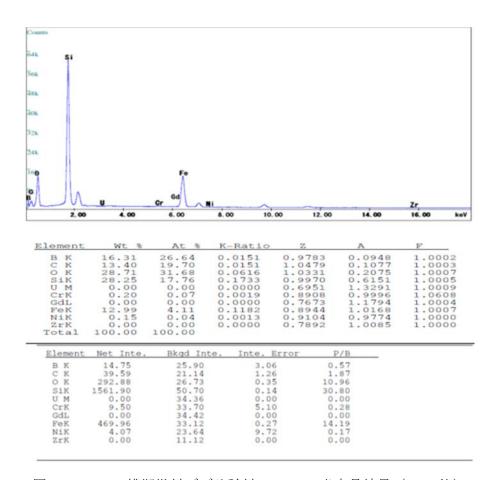


図 4.2-50 NU 模擬燃料デブリ試料の EDS の半定量結果 (1000 倍)

(ii) 溶解試験

NU 模擬燃料デブリ試料の王水、フッ酸による溶解試験の状況を図 4.2-51 に示す。図の試料溶解状況変化から、王水添加だけでは不溶解分があることを確認した。フッ酸添加 2 時間後には、目視では不溶解分は確認できなかった。その後、固液分離のため吸引ろ過を行った後のフィルタ状況を図 4.2-52 に示す。フィルタ表面が着色された跡を確認した。

溶解試料量、溶解液量、ろ過前後のフィルタ重量から算出した不溶解性残渣量、及び溶解試料量と不溶解性残渣量から算出した重量溶解率を表 4.2-42 にまとめた。不溶解性残渣 0.000 g であり、重量溶解率は、1.00 となった。このことから、全量溶解ができたと判断し、ろ過残渣の SEM/EDS 測定は行わなかった。

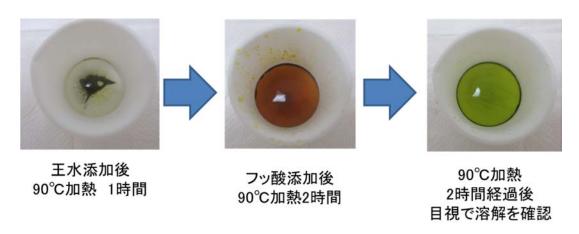


図 4.2-51 NU 模擬燃料デブリ試料の王水、フッ酸による溶解試験の状況

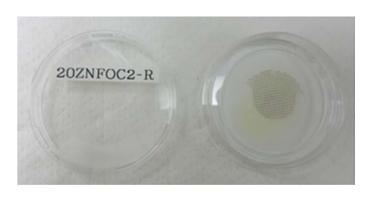


図 4.2-52 ろ過後のフィルタ状況 (NU 模擬燃料デブリ試料)

表 4.2-42 NU 模	[擬燃料デブ]	リ試料の王水、	フッ酸によ	る溶解試験結果まとめ
---------------	---------	---------	-------	------------

溶解試料	溶解試料量	溶解液量	不溶解性残渣量	実質溶解量	重量溶解率
俗辨武科	[g]	[g]	[g]	[g]	[–]
20ZNFOC2	0.1035	25.8802	0.000	0.1035	1.00

(iii) 溶液分析 (ICP-MS、ICP-AES)

分析値の不確かさは、4.2.3(1)(iv)項に記載した内容と同じ取扱いで算出した。

溶解液の ICP-MS 及び ICP-AES を用いた各 3 回の測定結果を表 4.2-43 に示す。この分析結果を用いてまとめた結果を表 4.2-44 に示す。同表に示すように、分析結果から求めた溶解液中元素量の合計値は、 $0.0891~\mathrm{g}\pm0.003~\mathrm{g}$ であった。溶解液中元素量の合計と溶解試料量の比は 0.86 であることを確認した。溶解液中元素量の不確かさ $\pm0.003\mathrm{g}$ (相対不確かさ 3.4%) を考慮すると、溶解試料量 $0.1035~\mathrm{g}$ との差 $0.0038~\mathrm{g}$ (3.6%) は概ね一致することを確認した。このことから、王水、フッ酸による溶解処理では Si の揮発損失なく回収できることを確認できた。

表 4.2-45 に、溶解液の分析結果から求めた模擬燃料デブリ試料の溶解液成分の元素組成の評価結果をまとめた。溶解液成分の元素組成の相対合成不確かさ(包含係数 2)は、3~5% 程度となることを確認した。

20 112 10 111 11 112 112 112 112 112 112										
	В		Si		Cr		Fe		Ni	
試料	μg/g	不確かさ 濃度 ^b								
20ZNFOC2 a	322	10	347	13	244	7	2388	112	144	5
1回目	323	8	346	11	248	6	2458	100	146	4
2 回目	318	8	346	11	243	6	2337	96	143	4
3 回目	326	8	349	11	240	6	2369	96	142	4

表 4.2-43 溶解液中元素濃度の ICP-MS 及び ICP-AES の測定結果 (20ZNFOC2)

表 4.2-44 溶解液中の元素濃度及び元素量の測定結果のまとめ(20ZNFOC2)

	溶解液中濃度	不確かさ濃度	溶解液中元素量	不確かさ元素量
	[ppm]	[ppm]	[g]	[g]
В	322	10	0.0083	0.0003
Si	347	13	0.0090	0.0003
Cr	244	7	0.0063	0.0002
Fe	2388	112	0.0618	0.0029
Ni	144 5		0.0037	0.0001
	合計		0.0891	0.0030
	(Si を SiO ₂ として評価)		0.0997	-
	溶解試料量 [g]	0.1035	0.0002
	不溶解性残渣量	[g]	0.000	-

^a1回目~3回目の平均値 ^b 単位: μg/g

	試料中濃度	不確かさ濃度		
	$[mg/100mg_{\text{-sample}}]$	[mg/100mg _{-sample}]		
В	8.1	0.2		
Si	8.7	0.3		
Cr	6.1	0.2		
Fe	59.7	2.8		
Ni	3.6	0.1		

表 4.2-45 NU 模擬燃料デブリの溶解液成分の元素組成評価結果 (20ZNFOC2)

(3) NU 模擬燃料デブリ試料の分析(セル内)

(i) 外観観察と SEM/EDS 測定

セル内で NU 模擬燃料デブリ試料をボートに移し、外観観察を行った結果を図 4.2-53 に示す。 セル外で観察したものと同様に、試料の色は、白に近い灰色であることを確認した。また、目 視ではダマ等のない均一な試料であることも確認できた。

セル内で NU 模擬燃料デブリ試料を一部採取し、SEM 試料台に両面テープを貼り付けた上に 固定した。この SEM 試料台を金蒸着したものを SEM/EDS 測定に用いた。

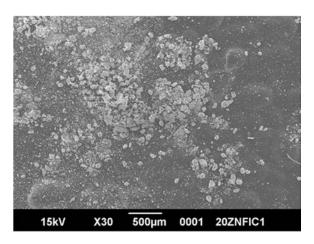
セル内の SEM 装置を用いた測定結果を図 4.2-54 に示す。セル外で測定した SEM 観察と同様の結果が得られることを確認した。

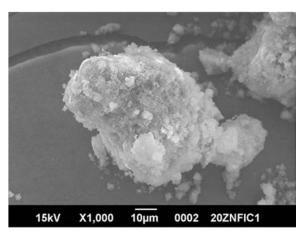
また、セル内で SEM 測定試料を調製したものを用い、SEM/EDS 測定を行った。30 倍の SEM 観察結果と EDS での元素マッピングの結果を図 4.2-55 に示す。また、EDS の半定量結果を図 4.2-56 に示す。図 4.2-55 の元素マッピング結果から、Fe、Si が同一粒子上に存在していることを確認した。Fe と同じ箇所に Cr を確認した。また、U、Gd、Zr は混在しないことを確認した。 ただし、B は C の影響により存在位置の判別が困難であった。図 4.2-56 の半定量結果から、Fe、Si の割合は同程度であった。Fe に対し、Cr、Ni は一桁程度低いと推察された。EDS の結果から B の割合について評価することは困難であった。

1000 倍の SEM 観察結果と EDS での元素マッピングの結果を図 4.2-57 に示す。また、EDS の半定量結果を図 4.2-58 に示す。図 4.2-57 の元素マッピング結果から、主な粒子は Fe と Si であることを確認した。Fe と同じ箇所に Cr を確認した。U、Gd、Zr は混在しないことを確認した。ただし、B は C の影響により存在位置の判別が困難であることを確認した。図 4.2-58 の半定量結果から、Fe、Si の割合は同程度であった。Fe に対し、Cr、Ni は一桁程度低いと推察された。EDS の結果から B の割合について評価することは困難であった。



図 4.2-53 外観観察写真





(30倍) (1000倍)

図 4.2-54 NU 模擬燃料デブリ試料のセル内 SEM 装置での観察結果

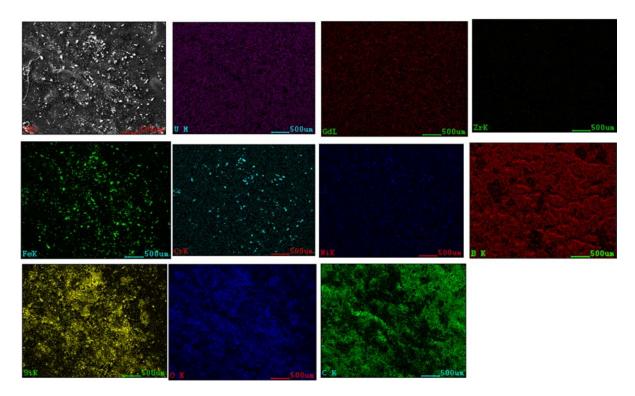


図 4.2-55 NU 模擬燃料デブリ試料の SEM 観察と EDS の元素マッピング (30 倍)

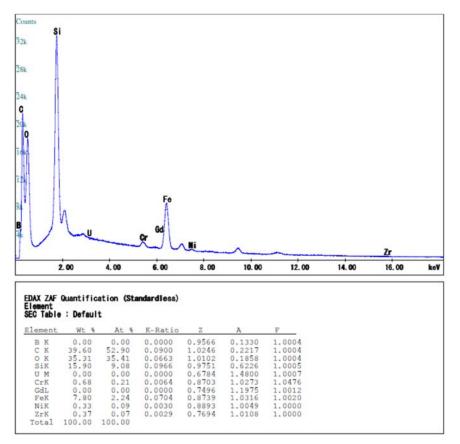


図 4.2-56 NU 模擬燃料デブリ試料の EDS の半定量結果 (30 倍)

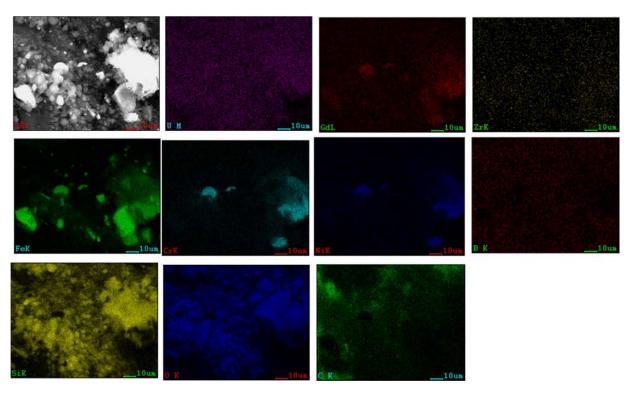


図 4.2-57 NU 模擬燃料デブリ試料の SEM 観察と EDS の元素マッピング (1000 倍)

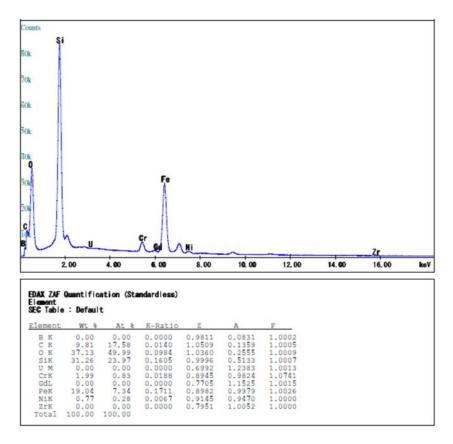


図 4.2-58 NU 模擬燃料デブリ試料の EDS の半定量結果 (1000 倍)

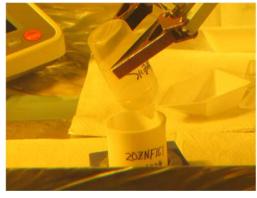
(ii) 溶解試験

セル内での NU 模擬燃料デブリ試料の王水、フッ酸による溶解試験操作の状況を図 4.2-59 に示す。天秤での秤量による不確かさは、セル外の天秤よりも不確かさが一桁大きいことを確認したうえで、秤量した。溶解試料量は、ボートに採取したものを溶解容器に移したうえで秤量し、溶解容器の空の状態の重量との差分から求めた。溶解に用いた昇温ヒータは、セル外と同じものを用いた。液こぼれがないように溶解容器の上に時計皿を載せた状態で溶解処理を行った。吸引ろ過は、フィルタ回収時でのフィルタを破損することを避けるため、フィルタホルダに設置したものを用いた。



SOUNTE I - 20139

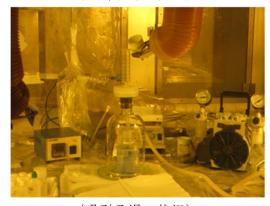
(溶解試料を溶解容器へ投入)



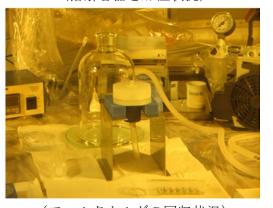
(溶解液等の投入)



(溶解容器を加温状況)



(吸引ろ過の状況)



(フィルタホルダの回収状況)

図 4.2-59 セル内での NU 模擬燃料デブリ試料の王水、フッ酸による溶解試験操作の状況

王水、フッ酸による溶解試験の状況を図 4.2-60 に示す。図 4.2-60 の試料溶解状況変化から、 王水添加だけでは不溶解分があることを確認した。フッ酸添加 2 時間後には、目視では不溶解 分は確認できなかった。また、液量が蒸発によりセル外操作よりも低下していることを確認し た。その後、固液分離のため吸引ろ過を行った後のフィルタ状況を図 4.2-61 に示す。フィルタ 表面が着色された跡を確認した。

溶解試料量、溶解液量、ろ過前後のフィルタ重量から算出した不溶解性残渣量、及び溶解試料量と不溶解性残渣量から算出した重量溶解率を表 4.2-46 にまとめた。不溶解性残渣 0.0061 g であり、重量溶解率は、0.94 となった。

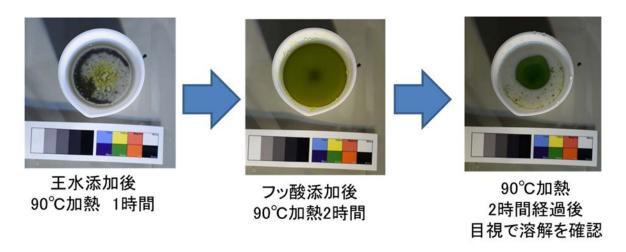
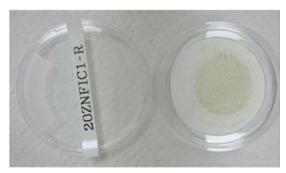


図 4.2-60 NU 模擬燃料デブリ試料の王水、フッ酸による溶解試験の状況



(セル内秤量)



(セル外での撮影)

図 4.2-61 吸引ろ過を行った後のフィルタ状況 (NU 模擬燃料デブリ試料)

表 4.2-46 セル内操作の NU 模擬燃料デブリ試料の王水、フッ酸による溶解試験結果まとめ

※ 報酬 ★ 1	溶解試料量	溶解液量	不溶解性残渣量	実質溶解量	重量溶解率
溶解試料	[g]	[g]	[g]	[g]	[-]
20ZNFIC1	0.1010	20.9790	0.0061	0.0949	0.94

(iii) 溶液分析 (ICP-MS、ICP-AES)

分析値の不確かさは、4.2.3(1)(iv)項に記載した内容と同じ取扱いで算出した。

溶解液の ICP-MS 及び ICP-AES を用いた各 3 回の測定結果を表 4.2-47 に示す。この分析結果を用いてまとめた結果を表 4.2-48 に示す。同表に示すように、分析結果から求めた溶解液中元素量は、 $0.0695~\rm g\pm0.0009~\rm g$ であった。溶解液中元素量の合計と溶解試料量の比は $0.69~\rm c$ であることを確認した。

表 4.2-49 に、溶解液の分析結果から求めた模擬燃料デブリ試料の溶解液成分の元素組成の評価結果をまとめた。溶解液成分の元素組成の相対合成不確かさ(包含係数 2)は、2~7% 程度となることを確認した。

公 4.2-47 福州版 元宗版及 V ICI -NIS 及 U ICI -NES V IQ L II ICI /										
]	В	S	Si	C	Cr .	F	e e	Ŋ	Ji
試料	µg/g	不確かさ 濃度 ^b	μg/g	不確かさ 濃度 ^b	μg/g	不確かさ 濃度 b	μg/g	不確かさ 濃度 b	μg/g	不確かさ 濃度 b
20ZNFIC1 a	293	3	295	12	243	6	2341	37	141	9
1回目	293	2	299	10	249	6	2400	29	142	9
2回目	293	3	298	12	241	7	2309	32	140	10
3回目	292	2	289	9	238	4	2313	36	141	4

表 4.2-47 溶解液中元素濃度の ICP-MS 及び ICP-AES の測定結果 (20ZNFIC1)

表 4.2-48	溶解液中のラ	元素濃度及び	元素量の測	∥定結果のま	とめ ((20ZNFIC1)

	溶解液中濃度	不確かさ濃度	溶解液中元素量	不確かさ元素量
	[ppm]	[ppm]	[g]	[g]
В	293	3	0.0061	0.00007
Si	295	12	0.0062	0.0003
Cr	243	6	0.0051	0.0001
Fe	2341	37	0.0491	0.0008
Ni	141	9	0.0030	0.0002
	合計		0.0695	0.0009
	溶解試料量 [g]	0.1010	0.0016
	不溶解性残渣量	[g]	0.0061	0.002

^a1回目~3回目の平均値 ^b 単位: μg/g

110 100	117 2 2 12/11/10/00/03	> プログマルエルジマル
	試料中濃度	不確かさ濃度
	[mg/100mg _{-sample}]	[mg/100mg _{-sample}]
В	6.1	0.1
Si	6.1	0.3
Cr	5.0	0.2
Fe	48.6	1.2
Ni	2.9	0.2

表 4.2-49 NU 模擬燃料デブリの溶解液成分の元素組成評価結果(20ZNFIC1)

- (4) 不確かさを考慮した U 模擬燃料デブリ試料の組成評価
- (i) ろ過残渣分を考慮した不確かさ

U 模擬燃料デブリ試料の溶解・ろ過後の不溶解性残渣 (0.002 g) の元素濃度を SEM/EDS 測定の半定量結果から推定した。

SEM 観察から、残渣が粒経の細かな一様な試料であったことから、SEM/EDS(10000 倍)測定で検出された元素の半定量結果を基に、残渣重量(0.002 g)に割り付けた各元素の濃度を算定した。その結果を表 4.2-50 にまとめた。表の Inte.Error は、各元素の強度シグナルからの相対不確かさ [%] を示す。

表から、Gd は、試料中に 1.53 mg/100mg-sample 程度含まれると推定された。また、ろ過残渣分の不確かさ濃度は、Inte.Error [%] と残渣重量測定の相対不確かさを、伝播則 1 (ルール 1) (式 4.2-4) を用いて算出した。模擬燃料デブリ試料組成と分析結果との比較では、この値を用い評価した(後段 (iii) 節参照)。

王水フッ酸溶解による分析精度に対しては、希土類元素についてはフッ酸溶解時に沈殿を起こし、分析結果の不確かさが大きくなることを確認した。このことから、燃料デブリ試料の組成を考慮した溶解手順の改善が必要である。改善案としては、王水、フッ酸を交互に逐次溶解する手順、回収した沈殿物を再溶解する手順等が考えられる。

	表 4.2-30 SEM/EDS 測定の手正重結果から推定したろ適残准分の元										
	各成分元素組成	[mg/100mg _{-sample}]	残渣 SI	EM/EDS	残渣成分						
	溶解液成分	残渣成分	EDS 半定量	Inte.Error	不確かさ濃度						
	[mg/100mg]	[mg/100mg]	[wt%]	[%]	[mg/100mg]						
В	4.3	ı	_	_	_						
Si	5.4	0.03	1.18	7.06	4.E-03						
Cr	3.5	0.02	0.72	4.30	2.E-03						
Fe	34.7	0.03	1.61	2.57	4.E-03						
Ni	2.0	0.01	0.44	10.53	2.E-03						
Zr	11.2	0.07	3.25	8.86	0.01						
Gd	<0.3	1.53	70.57	0.26	0.18						
U	17.3	0.17	7.79	1.64	2.E-02						

表 4.2-50 SEM/EDS 測定の半定量結果から推定したろ過残渣分の元素濃度

(ii) セル内/セル外の不確かさ

セル外操作で求めた元素濃度を基準として、セル内操作で求めた値の不確かさを検討した。 分析値の元素総和量 [g] を基準とした元素濃度を算出した。その結果を基にセル外操作とセル 内操作での値を比較した。その結果を表 4.2-51 にまとめた。

表から、セル内/セル外相対比が、どの元素も 0.9 から 1.0 程度であることから、セル内操作で得られた分析値は、セル外操作での分析値と差はないと推察できる。

また、溶解試料量 [g] を基準とした元素濃度を算出した。その結果を基にセル外操作とセル 内操作を比較した。その結果を表 4.2-52 にまとめた。

表から、セル内/セル外相対比は、どの元素も 0.7 から 0.8 程度であり、20~30% の差があることを確認した。これは、セル内操作において、溶解液回収等に 20~30% 程度のロスが生じたと推察される。この要因としては、溶解時のテフロン容器からの溶解液の揮発・飛散による影響、溶解液回収時のろ過分離操作でのろ過フィルタ系統への溶解液の残存による影響等が考えられる。

セル内操作での溶解液回収ロスの要因を検討し、操作手順を見直したうえで、再度セル内試験を実施した。この結果から、セル内/セル外の不確かさを評価した。

表 4.2-51 分	析値の元素総和量	$\lceil \sigma \rceil$	を基準と	した元素濃度	でのセル内	/セル外比較
------------	----------	------------------------	------	--------	-------	--------

	セル外操作	セル内操作	セル内/セル外
	[mg/100mg]	[mg/100mg]	相対比
В	9.3	8.8	0.95
Si	10.1	8.9	0.88
Cr	7.1	7.3	1.03
Fe	69.3	70.7	1.02
Ni	4.2	4.3	1.02

表 4.2-52 溶解試料量 [g] を基準とした元素濃度でのセル内/セル外比較

	セル外操作	セル内操作	セル内/セル外
	[mg/100mg]	[mg/100mg]	相対比
В	8.1	6.1	0.75
Si	8.7	6.1	0.70
Cr	6.1	5.0	0.82
Fe	59.7	48.6	0.81
Ni	3.6	2.9	0.81

(a) セル内操作の溶解液回収ロスの要因検討

セル内操作とセル外操作の違いを手順から確認し、要因を以下の通り抽出した。

- セル内操作では、溶解終了時の溶解容器内に残留する液量が少なく、溶解時に飛散した可能性がある。
- フィルタホルダの回収は、ろ過回収後ろ過鍾から外し、台に移したところで行った。その際、真空開放され内部に残留していた溶液が回収できていなかった可能性がある。 これらの要因について、再度セル外操作を実施した結果、以下の傾向を確認した。
- フッ酸添加後に溶解液の反応が激しくなり、飛散リスクが高くなること。
- フィルタホルダを取出す(真空開放)際、ホルダ内に溶液が残留すること。

(b) 操作手順見直し

操作手順見直しとして、溶解時の容器上部に鏡を設置し、常時監視を行うこととした。(図 4.2-62) また、溶解液の飛散等が確認された場合は、温度調整により、飛散を抑制する。

フィルタホルダの取出しは、ろ過後のろ過鍾上で行い、残留溶液を回収し、溶解液の回収ロスを抑制する。(図 4.2-63)

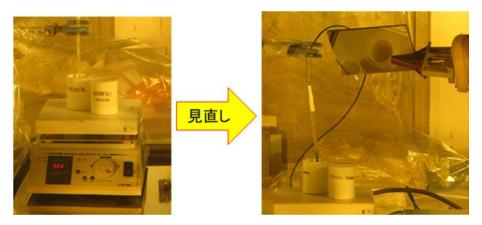


図 4.2-62 溶解手順見直し後の状況 (溶解時の容器上部に鏡を設置し常時監視)

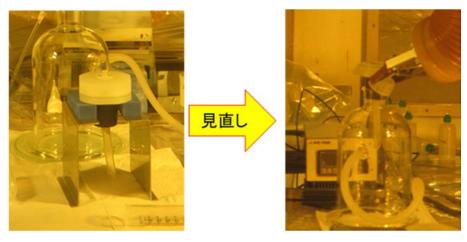


図 4.2-63 フィルタホルダ取出しの状況

(c) セル内操作試験 (20ZNFIC2)

王水、フッ酸による溶解試験の状況を図 4.2-64 に示す。図 4.2-64 の試料溶解状況変化から、 王水添加だけでは不溶解分があることを確認した。フッ酸添加 2 時間後には、目視で不溶解分がないことを確認した。また、溶解時の常時監視を実施することにより、セル外操作と同じ様に溶解容器に溶解液が残っていることを確認した。その後、固液分離のため吸引ろ過を行った後のフィルタ状況を図 4.2-65 に示す。フィルタ表面が着色された跡を確認した。

溶解試料量、溶解液量、ろ過前後のフィルタ重量から算出した不溶解性残渣量、及び溶解試料量と不溶解性残渣量から算出した重量溶解率を表 4.2-53 にまとめた。ここで、フィルタ重量はセル内での測定に加えてセル外に搬出し、セル外の天秤で再確認した値を最終値とし、ろ過前後のフィルタ重量から不溶解性残渣量を算出した。不溶解性残渣量は 0.000g であり、重量溶解率は、1.00 となった。

このことから、操作手順を見直したことにより、溶解処理に関してのセル外操作とセル内操 作での差はないことを確認できた。

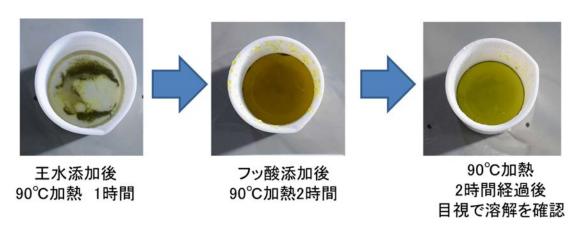


図 4.2-64 王水、フッ酸による溶解試験の状況



(セル外での撮影)

図 4.2-65 吸引ろ過を行った後のフィルタ状況 (NU 模擬燃料デブリ試料)

表 4.2-53 セル内操作の NU 模擬燃料デブリ試料の王水、フッ酸による溶解試験結果まとめ

溶解試料	溶解試料量	溶解液量	不溶解性残渣量	実質溶解量	重量溶解率
存为年 0人个才	[g]	[g]	[g]	[g]	[-]
20ZNFIC2	0.1020	25.1070	0.000	0.1020	1.00

(d) 溶液分析(ICP-MS、ICP-AES)

分析値の不確かさは、4.2.3(1)(iv)項に記載した内容と同じ取扱いで算出した。

溶解液の ICP-MS 及び ICP-AES を用いた各 3 回の測定結果を表 4.2-54 に示す。この分析結果 を用いてまとめた結果を表 4.2-55 に示す。

分析結果から求めた溶解液中元素量は、0.0887g±0.0016gであった。溶解液中元素量の合計と溶解試料量の比は 0.87であることを確認した。

表 4.2-56 に、溶解液の分析結果から求めた模擬燃料デブリ試料の溶解液成分の元素組成の評価結果をまとめた。溶解液成分の元素組成の相対合成不確かささ(包含係数 2)は、2~7% 程度となることを確認した。

ただし、B 濃度は、分析試料の液性変動の影響により、ICP-MS 分析結果が低く出た可能性がある。

表 4.2-54 溶解液中元素濃度の ICP-MS 及び ICP-AES の測定結果 (20ZNFIC2)

	I	3	5	Si	(Cr	F	e e	1	Vi
試料	μg/g	不確かさ 濃度 ^b	μg/g	不確かさ 濃度 b						
20ZNFIC2 a	318	5	333	8	265	4	2530	38	151	2
1回目	318	4	333	7	267	3	2526	33	152	1
2 回目	317	4	334	7	264	3	2529	33	151	1
3回目	318	4	332	7	263	3	2534	33	151	1

^a1回目~3回目の平均値 ^b 単位: μg/g

表 4.2-55 溶解液中の元素濃度及び元素量の測定結果のまとめ(20ZNFIC2)

	溶解液中濃度	不確かさ濃度	溶解液中元素量	不確かさ元素量
	[ppm]	[ppm]	[g]	[g]
В	318	5	0.0079	0.00013
Si	333	8	0.0083	0.0002
Cr	265	4	0.0066	0.0001
Fe	2530	38	0.0633	0.0010
Ni	151	2	0.0038	0.00004
	合計		0.0899	0.0010
	溶解試料量 [g]	0.1020	0.0016
	不溶解性残渣量	[g]	0.0000	0.000

	試料中濃度	不確かさ濃度
	[mg/100mg _{-sample}]	[mg/100mg _{-sample}]
В	7.8	0.2
Si	8.2	0.2
Cr	6.5	0.2
Fe	62.0	1.5
Ni	3.7	0.1

表 4.2-56 NU 模擬燃料デブリの溶解液成分の元素組成評価結果 (20ZNFIC2)

(e) 操作手順見直し後のセル内/セル外の不確かさ

操作手順見直し後のセル内操作試験結果とセル外操作試験結果を溶解試料中の元素濃度について比較した結果を表 4.2-57 にまとめた。表から、セル内/セル外での分析値の差は、どの元素も不確かさ濃度範囲で一致することを確認した。このことから、セル内/セル外の不確かさは、セル外でセル内操作を十分に模擬できれば、不確かさの考慮を含めなくともよいと推察される。

実際の燃料デブリ試料溶解に向けての留意事項として、セル外で溶解時、ろ液回収時の溶液 ロスのリスクを再確認した上で、試験装置の作製、試験手順を確認していくことが重要である。

	101		
	セル外操作	セル内操作	セル内/セル外
	[mg/100mg _{-sample}]	[mg/100mg _{-sample}]	相対誤差
В	8.1 ± 0.2	7.8 ± 0.2	0.96
Si	8.7 ± 0.3	8.2 ± 0.2	0.94
Cr	6.1 ± 0.2	6.5 ± 0.2	1.06
Fe	59.7 ± 2.8	62 ± 1.5	1.04
Ni	3.6 ± 0.1	3.7 ± 0.1	1.03

表 4.2-57 溶解試料量 [g] を基準とした元素濃度でのセル内/セル外比較

(iii) 模擬燃料デブリ試料組成と分析結果との比較

NU 模擬燃料デブリ試料の調製時の組成と王水フッ酸溶解法での分析結果の比較を表 4.2-58 に示す。同表から、王水フッ酸溶解法の各元素の分析結果では、調製時の組成に対して相対的 に 10 % 程度の差に納まっていると推察される。

U模擬燃料デブリ試料の調製時の組成と王水フッ酸溶解法での分析結果(溶解液成分の元素組成)の比較を表 4.2-59 に示す。同表から、Gd は沈殿の影響により今回の分析では測定できなかったことを除いて、王水フッ酸溶解法の分析結果では、調製時の組成に対して相対的に 15%程度の差に納まっていると推察される。

SEM/EDS 測定の半定量結果から推定した残渣中の各元素量を溶解液成分の分析値に足し合わせた最終評価値と、U 模擬燃料デブリ試料の調製時の組成との比較を、表 4.2-60 に示す。

ここで、最終評価値の不確かさ評価の考え方は、次の通りとした。セル内/セル外での不確

かさは分析値の不確かさに比べ十分小さく、影響がないものと推察した。また、SEM/EDS 測定により、不溶解性残渣が、Gd の沈殿により生成した均一な試料であることを確認したことから、EDS 測定で出力される Inte.Error [%] と残渣重量の測定の不確かさを用いて、残渣中の元素量の不確かさを算出した。このようにして求めた残渣中の元素量に係るの不確かさ濃度と、溶解液成分の不確かさ濃度を、伝播則 1 (ルール 1) により合算した値を、最終評価値の不確かさ濃度とした。

表 4.2-60 から、U 模擬燃料デブリ試料の調製時の組成と評価結果を比較すると Si、Cr、Ni、Zr、Gd は、不確かさの範囲で一致した。B、Fe、U は不確かさを考慮しても若干低い値となった。B、Fe、U の不確かさ要因として、溶解液中の液性変動等による影響が推察される。

分析精度の向上に向けては、燃料デブリ試料の組成を考慮した溶解手順の改善が必要である。 また、より不確かさを低減させるためには、分析時の液性変動の影響(フッ酸影響等)を考慮 した ICP-MS 測定条件の設定が必要と考えられる。

表 4.2-58 NU 模擬燃料デブリ試料の調製時の組成と王水フッ酸溶解法での分析値の比較

	分析値	模擬試料組成※	分析値 / 組成
	$[mg/100mg_{-sample}]$	[mg/100mg _{-sample}]	相対比
В	8.1 ± 0.2	8.1	1.00
Si	8.7 ±0.3	8.1	1.07
Cr	6.1 ± 0.2	6.2	0.98
Fe	59.7 ±2.8	64.9	0.92
Ni	3.6 ±0.1	3.7	0.97

^{**} 誤差表記の無い元素については ±0.1 mg/100mg 未満と評価

表 4.2-59 U 模擬燃料デブリ試料の組成と王水フッ酸溶解法での分析値の比較

	分析値	模擬試料組成※	分析値 / 組成
	[mg/100mg _{-sample}]	$[mg/100mg_{\text{-sample}}]$	相対比
В	4.3 ± 0.2	4.9	0.88
Si	5.4 ±0.4	4.9	1.10
Cr	3.5 ± 0.1	3.7	0.95
Fe	34.7 ± 0.4	39.0	0.89
Ni	2.0 ± 0.1	2.2	0.90
Zr	11.2 ±1.1	10.8	1.04
Gd	_	1.7	=
U	17.3 ± 0.2	20.5 ± 0.1	0.85

^{*} 誤差表記の無い元素については ±0.1 mg/100mg 未満と評価

表 4.2-60 U 模擬燃料デブリ試料の組成と王水フッ酸溶解法での最終評価値の比較

	分析値	模擬試料組成※	分析値 / 組成
	[mg/100mg _{-sample}]	[mg/100mg _{-sample}]	相対比
В	4.3 ± 0.2	4.9	0.88
Si	5.4 ±0.4	4.9	1.10
Cr	3.5 ± 0.1	3.7	0.95
Fe	34.7 ± 0.4	39.0	0.89
Ni	2.0 ± 0.1	2.2	0.91
Zr	11.3 ± 1.1	10.8	1.05
Gd	1.5 ± 0.2	1.7	0.88
U	17.5 ±0.2	20.5 ± 0.1	0.85

^{**} 誤差表記の無い元素については $\pm 0.1 \; mg/100 mg$ 未満と評価

4.2.4 アルカリ融解-硝酸溶解法(JAEA 原科研)

(1) 試料受入時の状態

模擬燃料デブリ試料 2 種類(20AJN: U 含有、20ZJN: U 非含有)を作製元である東北大から 郵送で受け入れ、第 4 研究棟で開梱して状態を確認するとともに重量を測定した。開梱時の外 観写真を図 4.2-66 に、バイアル+粉末試料の重量測定値を表 4.2-61 に示す。20AJN は黒色に近 い粉末、20ZJN は灰色の粉末であった。発送前に東北大が測定した値に対して、受入時の重量 は 2 試料ともに 0.01 g 強大きな値を示した。この要因は、セル内取扱い時のガラスバイアル破 損・飛散を防ぐためバイアル表面に透明な粘着テープを巻いてあることから、発送後の間にテ ープの含水率が増加したためと推測される。



20AJN (U 含有)



20ZJN (U 非含有)



図 4.2-66 模擬燃料デブリ試料受入時の外観写真

	24 11= 0 = 136\$767111117	· / F 111/20/ 1 4 · ==	
試料	受入時測定值 [g]	東北大 測定値 [g]	差 [g]
20AJN	15.4854	15.4721	+0.0133
20ZJN	15.1198	15.1073	+0.0125

表 4.2-61 模擬燃料デブリ試料受入時の重量

(2) 固体性状分析結果

(i) 観察試料作製

燃料試験施設 (REEF) の固体性状分析に使用した 20AJN 粉末固定試料の外観写真を図 4.2-67 に示す。作製は第 4 研究棟実験室のフード内で行ったが、セル内でマニピュレータ操作により可能な方法で作製した。導通性のカーボン両面テープ上に付着した粉末量は 5 mg であった。施設間移送の際には、図中右上の写真に示すように、試料付着部分に蓋が触れずに固定可能な容器を準備して用いた。



作製時外観



施設間移送容器



セル内ペリスコープで撮影

図 4.2-67 固体分析用試料の外観写真

(ii) XRD 測定

U 含有試料 20AJN について取得した XRD プロファイルを図 4.2-68 に示す。RFEF の鉛セル内の装置では、試料粉末を付着させていないカーボンテープを貼り付けた試料台の測定も行い、試料台由来の回折ピークも取得した。また、比較参照用データとして、第 4 研究棟の実験室に設置されている汎用の XRD 装置(ブルカー D8 Advance、Cu 管球、Ni フィルタ、ゴニオ半径 280 mm、多チャンネル半導体検出器、ガラス製ホルダに試料量約 150 mg 充填、0.5 sec/0.02° ステップスキャン測定)により取得したデータも併せて示す。いずれの測定でも、立方晶、正方晶、単斜晶からなる(U,Zr)O2 の他、斜方晶の FeB と立方晶の(Fe,Cr,Ni)合金(ステンレス鋼)に由来する回折ピークを検出した。また、Gd 酸化物に由来するピークは見られないことから、

Gd は $(U,Zr)O_2$ 中に固溶していると判断できる。セル内装置の特殊な光学系の都合上、汎用装置で取得したプロファイルに比べて回折ピークの半値幅が広いことに加えて、微小なピークが検出されにくい傾向にあり、測定精度においては汎用装置に劣ることを確認した。また、試料台の真鍮由来の 2 相(面心立方晶及び体心立方晶の Cu-Zn 合金)の回折ピークが試料の一部のピークと重なった。

検出された相と立方晶(U,Zr) O_2 の格子定数解析結果を表 4.2-62 に示す。セル内装置によるデータからの格子定数解析は、 $K\alpha_1/K\alpha_2$ ピーク分離を行わずにピーク角度をもとめ、これらから波長平均値(1.5418Å)を使用して Nelson-Riley 関数による 2θ =180°への外挿法により求めた。汎用装置によるデータは、解析ソフト TOPAS を用いて Whole profile fitting 法により格子定数を解析した。格子定数の解析結果は両者でほぼ一致したが、上述の光学系の特徴により、解析誤差はセル内装置で取得したデータの方が約 3 倍大きい。

U 非含有の 20ZJN については、汎用装置でのみ測定を行なった。XRD プロファイルを 20AJN (図 4.2-68 と同一データ) とともに図 4.2-69 に示す。20ZJN には、斜方晶 FeB と立方晶(Fe,Cr,Ni) 合金のみが検出された。両試料ともに、混合成分として含まれている SiO_2 の結晶相は検出されなかったことから、非晶質であると推測した。

20AJN 中の $(U,Zr)O_2$ ついて、立方晶、正方晶、単斜晶の 3 相が検出されたことと、立方晶の格子定数から、これまでに蓄積した性状予測データに基づき以下のことを考察した。

立方晶(U,Zr)O2 の格子定数は、U 含有率に対して直線的に変化することがわかっている。図 4.2-71 はその一例 $^{[27]}$ を示したものであり、U と Zr 以外に固溶元素のない(U,Zr)O2 や、希土類またはこれに加えて Fe も固溶した際の格子定数の U 含有率依存性が、U の異なる酸化状態(O/U ~2.0 付近及び 2.20 付近)について得られている。20AJN の(U,Zr,Gd)O2 が定比組成近傍であると仮定して、立方晶の格子定数(0.5317 nm)を図中の赤色の実線に当てはめると、立方晶の U/(U+Zr)モル分率は 0.53(53 at%)程度と推測できる。立方晶中の U 含有率が 50 at%強であるのに加えて、U 含有率が 15~20 at%となるはずである正方晶と単斜晶も存在することから、試料中に含まれる(U,Zr)O2 の全体の U 含有率は、50 at%を下回ると概略予想することができる。後述の東北大提供の混合時元素組成データから(U,Zr,Gd)O2 の全体の組成を計算すると、U/Zr/Gd=40/55/5 at%となり、この予想は妥当なものである。

一方、図 4.2-70 に示した状態図からは、1600℃で等温保持した際の立方晶 $(U,Zr)O_2$ 中の U 含有率は 75~80 at%程度となるはずであり、上記の格子定数から予想した立方晶中の U 含有率とは一見大きく矛盾する。これは、Gd 固溶の効果に起因するものであり、上述の性状予測データから、 $(U,Zr)O_2$ 中への希土類固溶により、立方晶単相の安定な領域が U 含有率の低い側へ大きく広がることがわかっている $[^{27}]$ 。

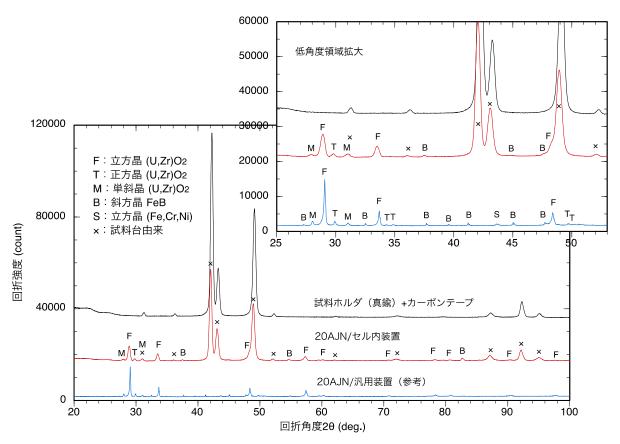


図 4.2-68 試料 20AJN の XRD プロファイル (セル内装置と汎用装置の比較)

表 4.2-62 試料 20AJN の検出された相と立方晶(U,Zr)O2の格子定数

セル内 XRD 装置による測定結果	汎用 XRD 装置による測定結果
立方晶 (U,Zr)O ₂ a=0.5317±0.0001 nm	立方晶 (U,Zr)O ₂ a=0.53174±0.00003 nm
正方晶 (U,Zr)O ₂	正方晶 (U,Zr)O ₂
単斜晶 (U,Zr)O ₂	単斜晶 (U,Zr)O ₂
斜方晶 FeB	斜方晶 FeB
立方晶 (Fe,Cr,Ni)	立方晶 (Fe,Cr,Ni)

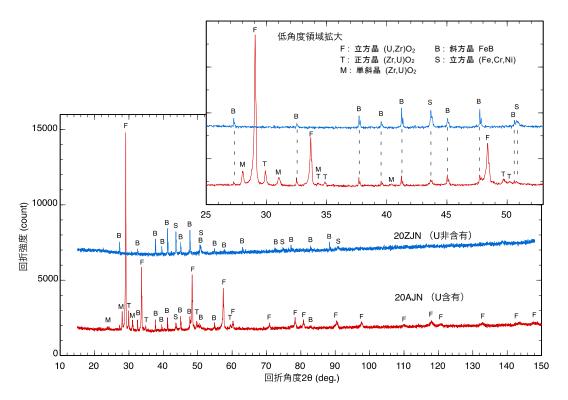


図 4.2-69 汎用装置による 20ZJN と 20AJN の XRD プロファイル (参考データ)

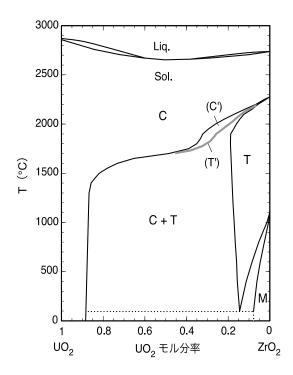


図 4.2-70 UO₂-ZrO₂ 疑二元系状態図の例 (C:立方晶、T:正方晶、M:単斜晶)

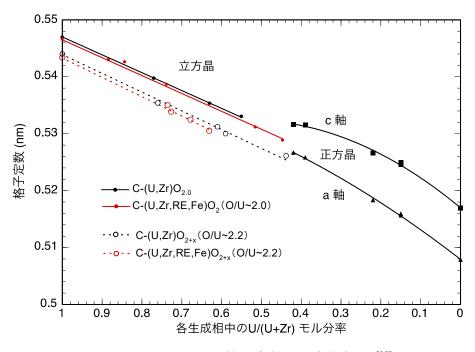


図 4.2-71 (U,Zr)O₂ の格子定数の組成依存性 ^[27]

(iii) SEM/WDS 及び SEM/EDS による観察・元素分析

セル内の SEM/WDS 装置による 20AJN の二次電子像(2 視野、50~1000 倍)を図 4.2-72 に、この 2 視野(100 倍)について WDS により取得した元素マップを図 4.2-73 にそれぞれ示す。 含有元素のうち B については有意な信号強度が得られなかったため、分布像は示していない。 粉末粒子の大きさは、1 μ m を下回る微細なものから 100 μ m を超える大きな破片あるいは凝集体まで様々である。マップ上で U、Zr、Gd の分布は比較的一致しており、視野全体に概ね分布していることから、数 μ m から 10 μ m 程度の粉末状であると推測できる。Fe が視野に広く分布しているのに対して、Cr と Ni は非常にまばらであることから、ステンレス粉末よりも FeB が量的に多いことが推測される。また、Fe の分布像から、低倍像で散見される数十 μ m から 100 μ m 前後の大きなかけら状の粒子は FeB であると推測される。Si は視野全体に概ね分布していることに加え、FeB と推測される大きな粒子部分にも強く検出されていることから、微細な SiO2 の粉末が FeB の粗大な粒子表面にも密に付着している状態が推測される。

上記 2 視野について、図 4.2-72 の 200 倍画像中に示した分析点(点分析 1 及び点分析 2)に関して、半定量分析の結果を表 4.2-63 に、その際の 4 種類の検出器の X 線スペクトルを図 4.2-74 及び図 4.2-75 にそれぞれ示す。スペクトル上に元素記号と矢印で示したピークを半定量分析に用いた。B については有意な信号強度が得られていないため、表中の 7 元素で 100 %に規格化した。試料が平面でないことと、標準試料を用いず装置内蔵のデータベースによる簡易的な定量であることから、評価誤差は数十%程度が見込まれる。2 点ともに Fe が最も強く検出されているのに対し、Cr と Ni がほとんど検出されていないことと、表中に示した分析点の粒子の鋭角形状から、FeB の破砕粒子とその表面に付着した SiO_2 及び(U,Zr,Gd) O_2 粒子を検出したものと推測される。このセル内の SEM/WDS 装置は、面で定量分析ができないため、全体のおよその平均元素組成を推測するのは不可能である。

次に、比較参考データとして第 4 研究棟の汎用 SEM/EDS で観察・分析した結果を以下に述べる。観察用試料はセル内装置と同様に、金属製ホルダ(アルミニウム)の上にカーボン両面テープを貼り、その上に粉末 3~4 mg を塗布した。20AJN と 20ZJN の二次電子像(50~1000倍)を図 4.2-76 に、500 倍視野の元素マップ像を図 4.2-77 にそれぞれ示す。B は有意な信号強度が得られなかったため除外してある。セル内 SEM/WDS での観察結果と同様に、20AJN は $5iO_2$ と(U,Zr,Gd) O_2 粉末の比較的細かい粒子が全体に分散しているのに対し、FeB と推測される粗大な粒子が点在する様子が確認された。(U,Zr,Gd) O_2 を含まない 20ZJN でも同様の結果であった。

セル内装置では分析できない観察視野全体(50倍)での面分析による半定量分析の結果(B を除いて100%に規格化)を表4.2-64に示す。比較のため、表中には東北大での試料調製時の 混合組成データ(全分析作業完了後に受領)も併せて示した。分析値は小数点以下の桁の精度 はないものの、低含有率元素の比較のため、敢えて小数点以下1桁まで示してある。EDSによ る分析値と調製時データを比較すると、2 試料ともに Fe が実際より顕著に低く(半分以下)、 Si が顕著に高く(6 倍かそれ以上)分析されるという差異が見られた。この大きな差は分析装 置の測定精度に起因するものではなく、粉末試料の性状と測定原理の関係によるものと推測さ れる。試料に入射した加速電子は数 μm 以上浸透して内部からも特性 X 線が発生する。SiO₂ や (U,Zr,Gd)O₂ の粉末粒子は比較的細かいため、粉末粒子の内部も含めてかなりの部分から X 線 信号が検出器に到達することになる。一方、Fe の化学形である FeB (とおそらく SUS も) は SEM 像でわかるとおり数十 μm 前後の粗大な粒子が比較的多く存在するため、このような粒子 ではごく表面からしか特性 X 線を発生しないことに加えて、表面に付着した SiO2 等の細かい 粒子に X 線の一部が遮蔽され、粗大粒子内の大部分は分析に寄与しないことになる。このこと は、試料溶解時の不溶解性残渣に対して WDS や EDS で定量分析して ICP による化学分析デー タを補う際に注意を要する点であり、残渣中の異なる化学形の粒子サイズに大きな差があると 上記のような分析値と実際の組成に無視できない差異が生じることとなる。

20ZJN については、500 倍視野で点分析も行い、観察像上の粒子の特徴と化学形の相関を調べた。分析結果(全 16 点)と推測される化学形及び観察像(分析点を記入)を表 4.2-65 に示す。観察像上で、比較的小さくて明るく角の少ない粒子が SiO_2 、暗く鋭角の粗大な粒子が FeB、同様に暗いものの角張っていない粒子が SUS と推測される。FeB と SUS の粒子表面には、微細な SiO_2 粒子が付着しており、大小様々な濃度で Si が Fe とともに検出された。

以上のセル内 SEM/WDS と汎用 SEM/EDS による観察・分析結果を比較検討し、以下の結論を得た。WDS 又は EDS により試料全体のおよその平均元素組成を溶解・化学分析の際の参考データとして取得する目的では、面での定量分析を迅速に行える EDS の適用が望ましい。RFEFの SEM には WDS しか装着されておらず、面での定量分析も行えないため、この観点からは適さない。また、元素マップ像取得にも 1 元素当たり半日以上の長時間を要する。SEM/WDS が真価を発揮するのは、塊状試料の切断・研磨面を観察して各生成相中の元素組成を点分析により比較的精度良く測定・評価する場面と言える。これは、溶解液による化学分析では試料中の生成相ごとの元素組成を評価できないためである。

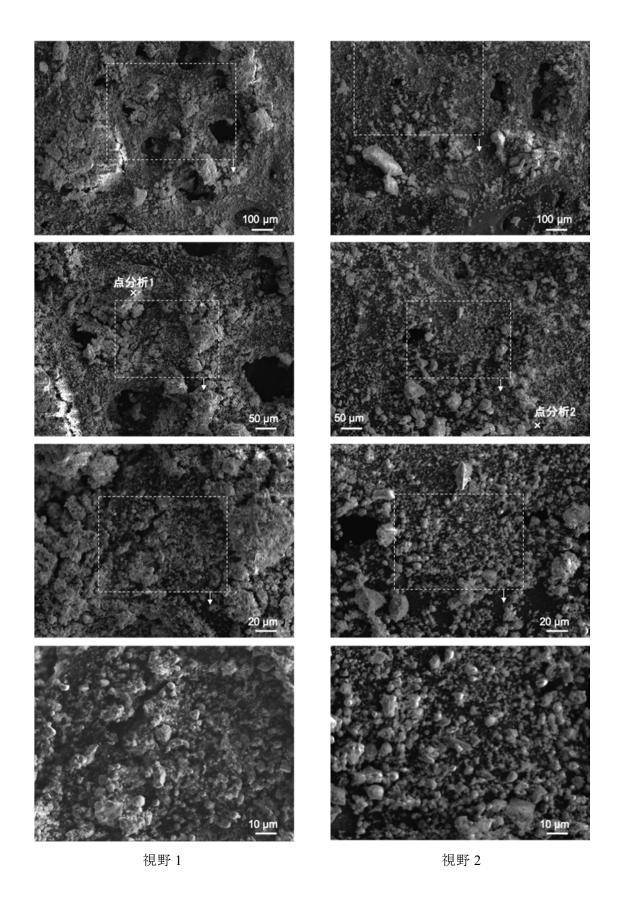


図 4.2-72 セル内 SEM による試料 20AJN の二次電子像 (上から 100 倍、200 倍、500 倍、1000 倍)

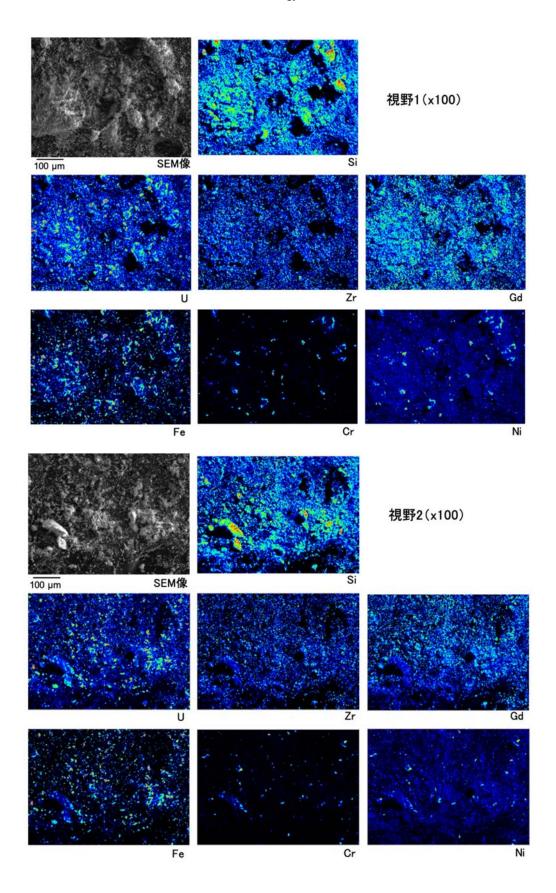
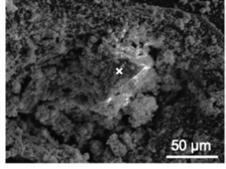


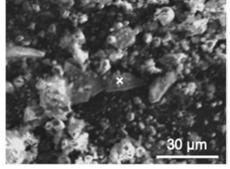
図 4.2-73 セル内 SEM/WDS による元素マップ像

表 4.2-63 WDS を用いた点分析(半定量分析)による金属元素組成概略値*1

元素	点分析 1		点分析 2	
	wt%	at%	wt%	at%
U	7	2	17	4
Zr	3	2	5	3
Gd	1	< 0.5	2	<1
Fe	84	87	51	47
Cr	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Ni	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Si	4	8	25	45

分析点 SEM 像





*1 表中7元素で100%に規格化、Bは有意な信号強度がないため除外

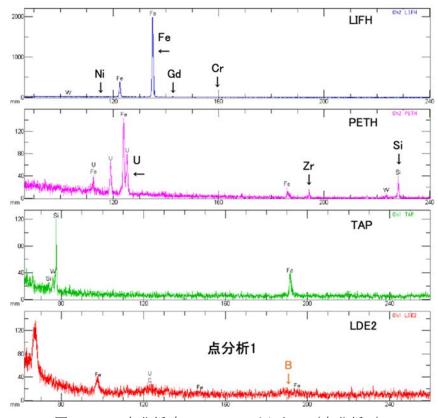


図 4.2-74 点分析時の WDS スペクトル (点分析 1)

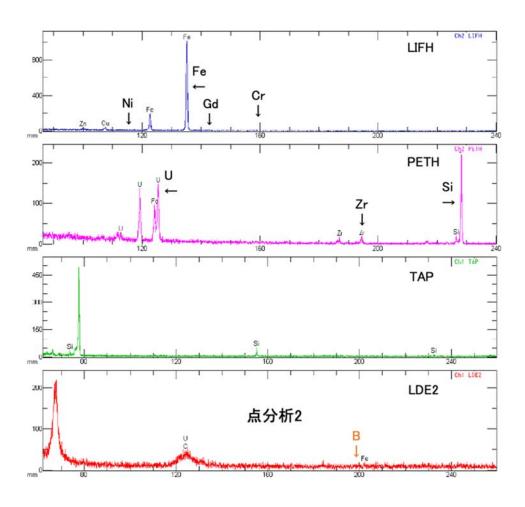


図 4.2-75 点分析時の WDS スペクトル (点分析 2)

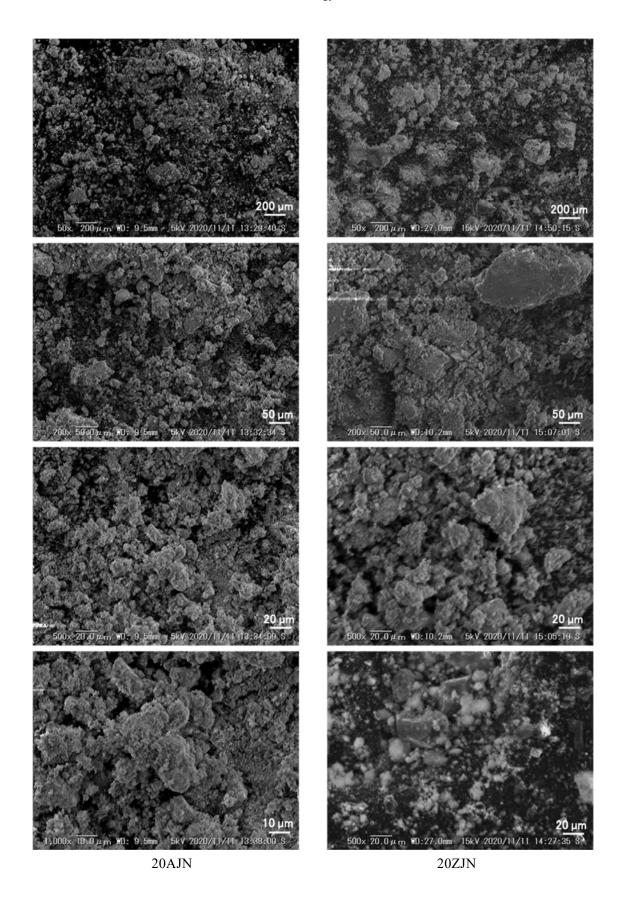


図 4.2-76 汎用 SEM/EDS による粉末試料の二次電子像 (上から 50、200、500、1000 倍、20ZJN は 500 倍まで)

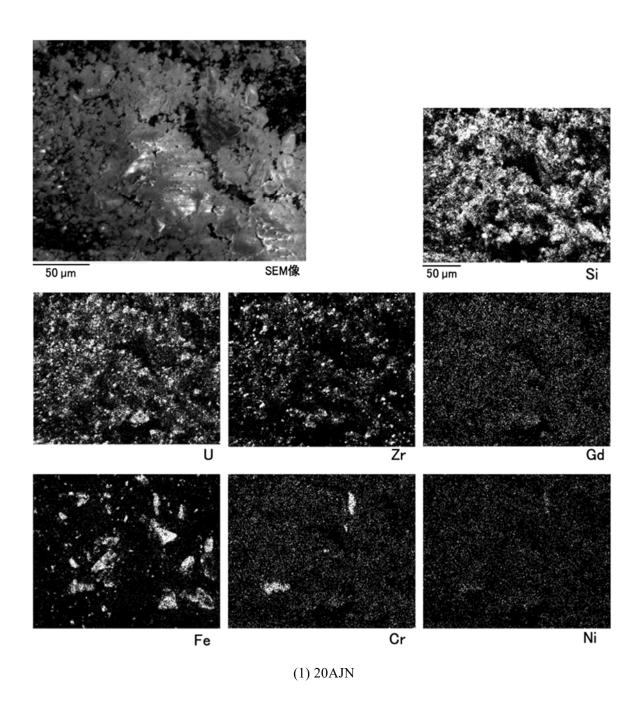


図 4.2-77 汎用 SEM/EDS による粉末試料の元素マップ像

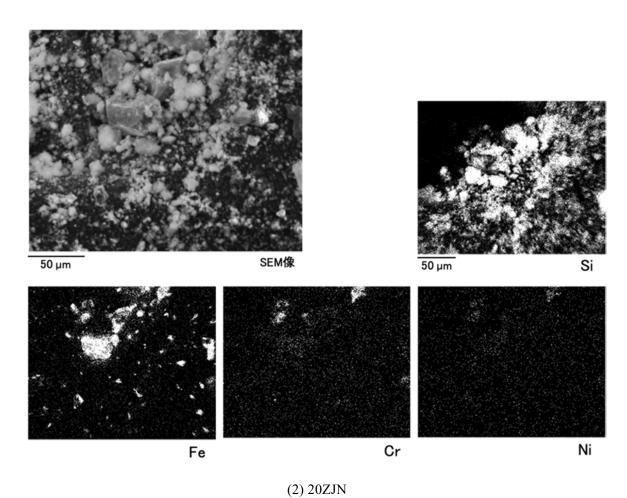


図 4.2-77 汎用 SEM/EDS による粉末試料の元素マップ像 (Continued)

表 4.2-64 汎用 SEM/EDS を用いた面分析(半定量分析)による金属元素組成概略値*1

元素	20AJN 3	分析組成	混合データ*2	20ZJN タ	分析組成	混合データ*2
	at%	wt%	mg/100mg	at%	wt%	mg/100mg
U	8.3	33.5	20.5	_	_	_
Zr	11.2	17.2	10.8	_	_	_
Gd	1.4	3.8	1.7	_	_	_
Fe	16.4	15.4	39.0	14.4	24.6	64.9
Cr	~0.8	~0.7	3.7	1.1	1.7	6.2
Ni	~0.2	~0.1	2.2	0.7	1.3	3.7
Si	61.7	29.8	4.9	83.8	72.4	8.1
В	_	_	4.9	_	_	8.1
計	100	100	87.7	100	100	91.0

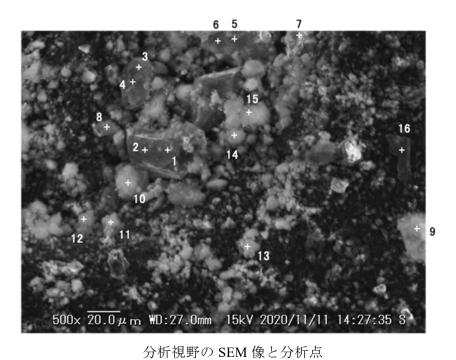
^{*1} 検出元素で100%に規格化(20AJNは7元素、20JZNは4元素)

^{*2} 東北大における試料調製時の混合データ (全分析作業完了後に受領)

表 4.2-65 汎用 SEM/EDS による 20ZJN の点分析(半定量分析)の結果

分析	Fe	Cr	Ni	Si	粒子の主要化合物
点					
1	73	~0	~0	27	FeB(SiO ₂ 付着)
2	51	~0	~0	49	FeB(SiO ₂ 付着)
3	56	18	5	21	SUS(SiO ₂ 付着)
4	59	18	9	14	SUS(SiO ₂ 付着)
5	43	<1	<1	56	FeB(SiO ₂ 付着)
6	66	1	1	32	FeB(SiO ₂ 付着)
7	35	12	5	47	SUS(SiO ₂ 付着)
8	12	~0	~0	89	SiO ₂
9	7	3	1	90	SiO ₂ (SUS 付着)
10	2	~0	~0	98	SiO ₂
11	<1	~0	~0	99	SiO ₂
12	1	~0	~0	99	SiO ₂
13	3	~0	~0	97	SiO ₂
14	8	~0	~0	92	SiO ₂
15	1	~0	~0	99	SiO ₂
16	86	~0	~0	14	FeB(SiO ₂ 付着)

4 元素で 100 %に規格化、単位は at%



(3) ICP-AES による元素分析結果

(i) U 非含有模擬燃料デブリの生データ

表 4.2-66 に NU 模擬燃料デブリの溶解液中の元素組成生データを示す。なお、アルカリ融解 処理後の溶解液 (N-B 及び N-C) 中には、るつぼ由来の Ni が多量に含まれているため、参考値 である。ここで、溶解液 N-A は硝酸溶解により得た溶解液、溶解液 N-B は硝酸溶解での不溶解 性残渣をアルカリ融解処理した後得た溶解液、溶解液 N-C は直接アルカリ融解処理した後得た溶解液である。

	200					
	元素 -	溶解液中の元素組成/ mg/100 mg _{-sample}				
九糸 .	溶解液 N-A	溶解液 N-B	溶解液 N-C			
	В	7.8095	0.08419	7.4854		
	Si	0.37905	5.3714	6.5437		
	Cr	0.10762	5.1619	5.7670		
	Fe	43.048	20.476	63.495		
	Ni	0.061524	77.524	66.505		

表 4.2-66 各 NU 模擬燃料デブリの溶解液中の元素組成

(ii) U含有模擬燃料デブリの生データ

表 4.2-67 に U 模擬燃料デブリの溶解液中の元素組成生データを示す。なお、アルカリ融解処理を実施した溶解液 (U-B 及び U-C) 中には、るつぼ由来の Ni が多量に含まれているため、参考値である。ここで、溶解液 U-A は硝酸溶解により得た溶解液、溶解液 U-B は硝酸溶解での不溶解性残渣をアルカリ融解処理した後得た溶解液、溶解液 U-C は直接アルカリ融解処理した後得た溶解液である。

12 4.2-07	10 関係パイノノグの俗解似中の元系風风				
一 元素 -	元素組成/ mg/100 mg _{-sample}				
九糸 -	溶解液 U-A	溶解液 U-B	溶解液 U-C		
В	4.6375	-0.0075226	4.4375		
Si	0.15988	3.2427	3.2152		
Cr	0.22443	2.5229	3.5650		
Fe	24.826	9.0037	35.611		
Ni	0.12115	177.00	31.003		
Zr	4.4985	3.9776	10.151		
Gd	1.3704	0.18745	1.5889		
U	15.293	1.1971	17.324		

表 4.2-67 各 U 模擬燃料デブリの溶解液中の元素組成

(iii) ブランク試験溶液の生データ

表 4.2-68 にブランク試験(Ni るつぼに Na_2O_2 融剤のみ投入・融解)の溶解液中の元素組成生 データを示す。なお、ICP-AES 分析時の機器出力から算出した測定濃度が負の値となった元素 に関しては、<0 と表記した。この結果から、るつぼの Ni 以外に試料溶解液の分析値に有意に 影響する可能性のある元素は、石英ビーカー由来の Si のみと考えられる。

	五 1.2	700 / /	/ / proje	人 ヘン・ロリナル	X V2 JUSK	/III./3/C			
	В	Si	Cr	Fe	Ni	Zr	Gd	U	
濃度 [ppm]	0.03	1.10	< 0	0.02	336.52	< 0	< 0	< 0	

表 4 2-68 ブランク試験の溶解液中の元素組成

(iv) 元素定量分析における分析精度と不確かさ評価の考え方

(a) 供試量: m_{sample}

試料の秤量は電子天秤を用いてビーカー(溶解液 N-A 及び U-A の場合)又はるつぼ(溶解液 N-C 又は U-C の場合)に試料を分取し、その重量を測定した。試料の分取前に、セル内環境での電子天秤の測定値の妥当性を確認するために、100 mg の標準分銅を用いて重量の測定を行い、その値のばらつきを評価した。また、本試験に用いる電子天秤の直線性は、この不確かさ範囲を矩形分布であると仮定し、試料分取量で除することで天秤の直線性によるu(RSD)を算出した。 秤量操作においては、これらを合成不確かさ(それぞれの不確かさの二乗和の平方根)として評価した。本試験における秤量操作に係る不確かさを表 4.2-69 に示す。

溶解液	N-A	N-C	U-A	U-C	
試料の分取量 [mg]	105	103	100.7	144.0	
標準分銅測定時のばらつき	100	0.10	100.0±0.2		
[mg]	100	0±0			
ばらつきによる u(RSD)	0		0.002		
天秤の直線性 [mg]	±	=2	±(±0.3	
天秤の直線性による $u(RSD)$	0.010997	0.011211	0.001720	0.001203	
合成不確かさ	0.010997	0.011211	0.002638	0.002334	
·					

表 4.2-69 秤量操作時の不確かさ

(b) 溶解液量: M_L

溶解液の定容操作には、250 mL の全量フラスコを用いた。この全量フラスコの検定値(体積許容誤差)は±0.3 mL であり、この不確かさ範囲が矩形分布と仮定すると、以下の式のように評価される。

(c) 希釈倍率: Di

ICP-AES 分析に供するために、マイクロピペットを用いて溶解液を分取し、全量フラスコ中にて定容することで、溶解液の希釈操作を行った。定容には $25\,\mathrm{mL}$ (検定値: $\pm0.08\,\mathrm{mL}$) 又は $50\,\mathrm{mL}$ (検定値: $\pm0.12\,\mathrm{mL}$) 等の全量フラスコを用いて行い、u(RSD)は上記(b)と同様に評価しそれぞれ、 $0.001848\,\mathrm{及び}\,0.001386\,\mathrm{である}$ 。

また、マイクロピペットは分取量が可変式のものを使用した。可変式のマイクロピペットは一般的に可変容量の最大値に分取量が近いほど正確に分取できるとされている。例として、用いたマイクロピペット($0.5\,\mathrm{mL}-5\,\mathrm{mL}$)では、分取量が $0.5\,\mathrm{mL}$ 、 $2.5\,\mathrm{mL}$ 、 $5\,\mathrm{mL}$ の時、相対系統誤差はそれぞれ、 $\pm 2.4\%$ 、 $\pm 1.2\%$ 、 $\pm 0.6\%$ となっており、相対偶然誤差はそれぞれ、0.6%、0.25%、0.15%とカタログでは記載されている。分取操作は可変容量の最大値($5\,\mathrm{mL}$)から中間値($2.5\,\mathrm{mL}$)の間で分取を行っているため、最も不確かさが大きくなる場合($2.5\,\mathrm{mL}$)を評価し、相対系統誤差は $\pm 1.2\,\%$ 、相対偶然誤差は $\pm 0.25\,\%$ となる。したがってこのマイクロピペットを用いた場合の不確かさは以下のように評価した。

$$u(RSD) = \sqrt{0.0025^2 + \left(\frac{0.012}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.007365$$
 (£ 4.2-6)

希釈操作はこれらの操作を行った回数分だけ加算し、合成不確かさで評価した。本試験における各溶解液は ICP-AES 分析時に 5 倍~500 倍に 1 段階又は 2 段階で希釈した。ICP-AES 分析時の溶解液の希釈倍率を表 4.2-70 に示す。

	В	Si	Cr	Fe	Ni	Zr	Gd	U
溶解液 N-A	5	5	5	5	5	_	_	_
溶解液 N-B	5	5	5	50	50		_	_
溶解液 N-C	5	5	5	50	50	_	_	_
溶解液 U-A	10	5	5	50	5	10	5	10
溶解液 U-B	5	5	5	50	500	5	5	5
溶解液 U-C	5	5	5	50	50	50	5	50

表 4.2-70 ICP-AES 分析時の溶解液の希釈倍率

(d) 検量線用標準液濃度: C_{std}

検量線用標準溶液を調製する際は、マイクロピペットと全量フラスコを用いて行い、その操作に応じた不確かさを上記(c)と同様にして評価した。なお、検量線用に複数の濃度を調製する場合は、最も不確かさが大きくなる場合を合成不確かさとして評価する際に反映した。

本試験における検量線用標準溶液の調製は、各標準溶液を用いて 10 ppm となるように調製 (一次希釈) したのち、これを再度希釈 (二次希釈) することで、検量線用標準溶液とした。 検量線用標準溶液の調製における最も大きくなる場合の不確かさを表 4.2-71 に示す。

測定元素の標準溶液の不確かさは認定書等を参照し、この不確かさが矩形分布であると仮定 し評価した。検量線用標準溶液の調製に用いた標準溶液の濃度と不確かさ及びu(RSD)、検量線 用標準溶液の調製に係る不確かさを踏まえた合成不確かさを表 4.2-72 に示す。

表 4.2-71 検量線用標準溶液の調製における不確かさ

		u(RSD)
. "州 孝 如	全量フラスコ	0.001386
一次希釈	マイクロピペット	0.007365
一小女如	全量フラスコ	0.001386
二次希釈	マイクロピペット	0.007365
合	成不確かさ	0.010599

表 4.2-72 標準溶液の濃度と不確かさ

元素	各標	準溶液の	濃	度と不る	確かさ	u(RSD)	合成不確かさ
В	1000	mg/L	±	10	mg/L	0.005774	0.012069
Si	1	mg/mL	\pm	0.01	mg/mL	0.005774	0.012069
Cr	99.98	mg/L	±	0.50	mg/L	0.002887	0.010985
Fe	1000	mg/L	±	10	mg/L	0.005774	0.012069
Ni	100.2	mg/L	±	0.5	mg/L	0.002881	0.010984
Zr	1	mg/mL	±	0.01	mg/mL	0.005774	0.012069
Gd	1	mg/mL	±	0.01	mg/mL	0.005774	0.012069
U	100.0	mg/L	±	0.5	mg/L	0.002887	0.010985

(e) ICP-AES 分析における測定試料中元素濃度: Ci

ICP-AES 分析操作においては、検量線を作成し、試料中の元素濃度を定量した。ICP-AES 分析における測定濃度及び不確かさの導出は資料 $^{[29,30]}$ を参照し、以下のように評価した。なお、ICP-AES 分析における検量線の決定係数 2 はいずれも 0.999 以上である。

$$b = \frac{s_{xy}}{s_x^2} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\frac{m}{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$
 (\$\frac{\frac{\tau}{2}}{m}\$

$$a = \bar{y} - b \times \bar{x} \tag{\textsterling 4.2-8}$$

$$s_{x_0} = \frac{s_{y_0}}{b} \times \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(\overline{y_0} - \overline{y})}{b^2 \Sigma (x_i - \overline{x})^2}}$$
 (\$\overline{x}\$\tau 4.2-9)

 s_{x_0} : 測定濃度の不確かさ [ppm]

 s_{y_0} :機器出力値(検量線の縦軸)のばらつきの標準偏差

b: 検量線の傾き **a**: 検量線の切片

n: 試料の測定回数 (繰返し数)

m:検量線用標準液の測定回数(検量線の濃度数×繰返し数)

<u>yo</u>: 測定試料の機器出力の平均値

y_i:検量線用標準液の機器出力値

ÿ:検量線用標準液の機器出力値の平均値

x_i:検量線用標準液の各濃度

x: 検量線用標準液の各濃度の平均値

また、アルカリ融解処理を実施した、溶解液 N-B、N-C、U-B 及び U-C は、試料中に多量の Na が含まれており、イオン化干渉等により測定値が実際の濃度よりも過小評価されることを防ぐため、検量線用標準溶液中に等量の Na を含むよう調製するマトリックスマッチング法による分析を行った。

表 4.2-73 に同一溶液からの 3 回繰返し測定時の NU 模擬燃料デブリ溶解液の各元素の測定波長と信号強度を、表 4.2-74 に U 模擬燃料デブリ溶解液の各元素の測定波長と信号強度を、表 4.2-75 に NU 模擬燃料デブリ溶解液の ICP 分析における測定濃度と不確かさを、表 4.2-76 に U 模擬燃料デブリ溶解液の ICP 分析における測定濃度と不確かさを示す。

表 4.2-73 NU 模擬燃料デブリ溶解液の測定波長と信号強度

溶解	元素名	В	Si	Cr	Fe	Ni
液	波長 [nm]	249.773	251.612	267.716	259.94	231.604
	1回目	27.2875	0.45421	0.28793	11.5972	0.18883
	2回目	27.3996	0.46684	0.28855	11.6362	0.18842
N-A	3 回目	27.4481	0.42037	0.29143	11.6561	0.18857
	平均	27.3784	0.44714	0.28931	11.6299	0.18861
	標準偏差	0.0824	0.02403	0.00187	0.0300	0.00021
	1回目	0.25698	5.35167	8.67862	5.4980	9.52107
	2 回目	0.25587	5.39057	8.62136	5.5072	9.59403
N-B	3回目	0.25972	5.35241	8.69741	5.49226	9.62238
	平均	0.25752	5.36489	8.6658	5.49916	9.57916
	標準偏差	0.00198	0.02225	0.039616	0.007538	0.05227
	1回目	25.1414	6.37424	9.49562	16.8498	8.00995
	2 回目	25.0838	6.40355	9.48551	16.7563	8.10261
N-C	3回目	25.2011	6.39003	9.47314	16.7913	8.05926
	平均	25.1421	6.38927	9.48476	16.7991	8.05727
	標準偏差	0.0587	0.01467	0.01126	0.04720	0.04636

表 4.2-74 U 模擬燃料デブリ溶解液の測定波長と信号強度

	元素名	В	Si	Cr	Fe	Ni	Zr	Gd	U
	波長 [nm]	249.773	251.612	267.716	259.94	231.604	343.823	342.247	367.007
	1回目	2.01974	0.18901	0.25123	4.03091	0.13473	3.84057	1.54437	0.55946
	2回目	2.02949	0.19154	0.24983	4.08181	0.13554	3.73450	1.55245	0.55659
U-A	3回目	2.04549	0.19068	0.25213	4.02063	0.13405	3.75272	1.54749	0.55125
	平均	2.03157	0.19041	0.25106	4.04445	0.13477	3.77593	1.5481	0.55577
	標準偏差	0.0130	0.00128	0.00116	0.03276	0.00075	0.05672	0.00408	0.00416
	1回目	0.13173	1.81823	2.25058	1.3904	0.875575	11.7247	0.37001	0.23336
	2回目	0.13306	1.81574	2.25187	1.39732	0.873045	11.6188	0.37116	0.23483
U-B	3回目	0.13078	1.82140	2.28771	1.40664	0.871866	11.8292	0.36753	0.23398
	平均	0.13186	1.81846	2.26339	1.39812	0.873495	11.7242	0.36957	0.23406
	標準偏差	0.00115	0.00284	0.02108	0.00815	0.001895	0.10520	0.00186	0.00073
	1回目	8.81212	2.1741	4.51668	7.59128	2.06432	4.32178	3.39097	0.34530
	2回目	8.79618	2.82501	4.50977	7.63085	2.07360	4.31127	3.43376	0.34664
U-C	3回目	8.84741	2.65395	4.49803	7.61183	2.07595	4.37264	3.38451	0.34647
	平均	8.81857	2.55102	4.50816	7.61132	2.07129	4.33523	3.40308	0.34614
	標準偏差	0.02622	0.33744	0.00943	0.01979	0.00615	0.03282	0.02677	0.00073

表 4.2-75 NU 模擬燃料デブリ溶解液の測定濃度と不確かさ

		В	Si	Cr	Fe	Ni
	濃度 [ppm]	6.55679	0.31809	0.09035	3.61705	0.05168
N-A	不確かさ [ppm]	0.05231	0.06846	0.02502	0.06457	0.02006
	u(RSD)	0.00798	0.2152	0.27686	0.01785	0.38812
	濃度 [ppm]	0.06190	4.51379	4.33801	1.71971	6.51444
N-B	不確かさ [ppm]	0.05318	0.04297	0.04900	0.06395	0.07246
	u(RSD)	0.85925	0.00952	0.01129	0.03719	0.01112
	濃度 [ppm]	6.16929	5.39559	4.74839	5.23001	5.47748
N-C	不確かさ [ppm]	0.05429	0.04382	0.04937	0.06560	0.07017
	u(RSD)	0.00880	0.00812	0.01040	0.01254	0.01281

		В	Si	Cr	Fe	Ni	Zr	Gd	U
	濃度 [ppm]	1.86846	0.12869	0.18079	1.99778	0.09794	1.81276	1.10740	6.15896
U-A	不確かさ [ppm]	0.05763	0.00416	0.00162	0.02692	0.00326	0.08842	0.02267	0.05964
	u(RSD)	0.03084	0.03234	0.00897	0.01347	0.03326	0.04880	0.02047	0.00968
	濃度 [ppm]	-0.00606	2.61233	2.03247	0.72533	1.42590	3.20436	0.15101	0.96435
U-B	不確かさ [ppm]	0.04617	0.02533	0.00312	0.01172	0.01806	0.00922	0.01281	0.07166
	u(RSD)	7.61896	0.00970	0.00153	0.01616	0.01267	0.00288	0.08482	0.07430
	濃度 [ppm]	5.11197	3.70392	4.10691	4.10244	3.57153	1.16939	1.83036	1.99570
U-C	不確かさ [ppm]	0.01928	0.02748	0.00360	0.01359	0.02012	0.01189	0.01249	0.07067
	u(RSD)	0.00377	0.00742	0.00088	0.00331	0.00563	0.01017	0.00682	0.03541

表 4.2-76 U 模擬燃料デブリ溶解液の測定濃度と不確かさ

(f) 不溶解性残渣重量: m_{res}

不溶解性残渣重量については(a)と同様に評価する。

(g) 合成標準不確かさの評価

最終的な不確かさ評価は上記の不確かさの伝播を考慮し、合成標準不確かさにより評価した。 溶解液 N-A、N-B、N-C、U-A、U-B、U-C の合成標準不確かさを表 4.2-77、-78、-79、-80、-81、-82 にそれぞれ示す。

u(RSD)	В	Si	Cr	Fe	Ni
測定試料中元素濃度	0.00798	0.21522	0.27686	0.01785	0.38811
供試量	0.01100	0.01100	0.01100	0.01100	0.01100
溶解液量	0.00069	0.00069	0.00069	0.00069	0.00069
検量線用標準溶液濃度	0.01207	0.01207	0.01098	0.01207	0.01098
希釈倍率	0.00759	0.00759	0.00759	0.00759	0.00759
合成標準不確かさ	0.01971	0.21597	0.27740	0.02537	0.38850

表 4.2-77 溶解液 N-A の合成標準不確かさ

表 4.2-78 溶解液 N-B の合成標準不確かさ

u(RSD)	В	Si	Cr	Fe	Ni
測定試料中元素濃度	0.85925	0.00952	0.01129	0.03719	0.01112
供試量	0.01100	0.01100	0.01100	0.01100	0.01100
溶解液量	0.00069	0.00069	0.00069	0.00069	0.00069
検量線用標準溶液濃度	0.01207	0.01207	0.01098	0.01207	0.01098
希釈倍率	0.00759	0.00759	0.00759	0.00759	0.00759
合成標準不確かさ	0.85944	0.02038	0.02067	0.04132	0.02058

表 4.2-79 溶解液 N-C の合成標準不確かさ

u(RSD)	В	Si	Cr	Fe	Ni
測定試料中元素濃度	0.00880	0.00812	0.01040	0.01254	0.01281
供試量	0.01121	0.01121	0.01121	0.01121	0.01121
溶解液量	0.00069	0.00069	0.00069	0.00069	0.00069
検量線用標準溶液濃度	0.01207	0.01207	0.01098	0.01207	0.01098
希釈倍率	0.00759	0.00759	0.00759	0.00759	0.00759
合成標準不確かさ	0.02018	0.01989	0.02031	0.02207	0.02165

表 4.2-80 溶解液 U-A の合成標準不確かさ

u(RSD)	В	Si	Cr	Fe	Ni	Zr	Gd	U
測定試料中元素濃度	0.03084	0.03234	0.00897	0.01347	0.03326	0.04878	0.02047	0.00968
供試量	0.00264	0.00264	0.00264	0.00264	0.00264	0.00264	0.00264	0.00264
溶解液量	0.00069	0.00069	0.00069	0.00069	0.00069	0.00069	0.00069	0.00069
検量線用標準溶液濃度	0.01207	0.01207	0.01098	0.01207	0.01098	0.01207	0.01207	0.01098
希釈倍率	0.00759	0.00759	0.00759	0.00759	0.00759	0.00759	0.00759	0.00759
合成標準不確かさ	0.03409	0.03545	0.01632	0.01981	0.03595	0.05089	0.02509	0.01672

表 4.2-81 溶解液 U-B の合成標準不確かさ

u(RSD)	В	Si	Cr	Fe	Ni	Zr	Gd	U
測定試料中元素濃度	7.61896	0.00970	0.00153	0.01616	0.01267	0.00288	0.08482	0.07431
供試量	0.00264	0.00264	0.00264	0.00264	0.00264	0.00264	0.00264	0.00264
溶解液量	0.00069	0.00069	0.00069	0.00069	0.00069	0.00069	0.00069	0.00069
検量線用標準溶液濃度	0.01207	0.01207	0.01098	0.01207	0.01098	0.01207	0.01207	0.01098
希釈倍率	0.00759	0.00759	0.00759	0.00759	0.01074	0.00759	0.00759	0.00759
合成標準不確かさ	7.61898	0.01746	0.01372	0.02172	0.02010	0.01480	0.08605	0.07555

表 4.2-82 溶解液 U-C の合成標準不確かさ

u(RSD)	В	Si	Cr	Fe	Ni	Zr	Gd	U
測定試料中元素濃度	0.00377	0.00742	0.00088	0.00331	0.00563	0.01017	0.00682	0.03541
供試量	0.00233	0.00233	0.00233	0.00233	0.00233	0.00233	0.00233	0.00233
溶解液量	0.00069	0.00069	0.00069	0.00069	0.00069	0.00069	0.00069	0.00069
検量線用標準溶液濃度	0.01207	0.01207	0.01098	0.01207	0.01098	0.01207	0.01207	0.01098
希釈倍率	0.00759	0.00759	0.00759	0.00759	0.00759	0.00759	0.00759	0.00759
合成標準不確かさ	0.01495	0.01626	0.01360	0.01484	0.01470	0.01768	0.01599	0.03792

(v) 各溶解液の元素組成及び拡張不確かさ

各元素の拡張不確かさ U は各元素の定量値×合成標準不確かさ×包含係数 k により算出した。溶解液 N-A、N-B、N-C、U-A、U-B、U-C の元素組成及び拡張不確かさを表 4.2-83、-84、-85、-86、-87、-88 に示す。なお、アルカリ融解処理を行った溶解液中にはるつぼ由来の Ni が多量に含まれているため、Ni は参考値である。

表 4.2-83 溶解液 N-A の元素組成及び拡張不確かさ

	В	Si	Cr	Fe	Ni
溶解液 N-A の元素組成/ mg/100 mg-sample	7.81	0.38	0.108	43.0	0.06
包含係数 1 とした拡張不確かさ / mg/100 mg-sample	0.15	0.08	0.030	1.1	0.02
包含係数 2 とした拡張不確かさ / mg/100 mg-sample	0.31	0.16	0.060	2.2	0.05
包含係数 3 とした拡張不確かさ / mg/100 mg-sample	0.46	0.25	0.090	3.3	0.07

表 4.2-84 溶解液 N-B の元素組成及び拡張不確かさ

	В	Si	Cr	Fe	Ni
溶解液 N-B の元素組成/ mg/100 mg-sample	0.08	5.37	5.16	20.5	77.5
包含係数 1 とした拡張不確かさ / mg/100 mg-sample	0.07	0.11	0.11	0.8	1.6
包含係数 2 とした拡張不確かさ / mg/100 mg-sample	0.14	0.22	0.21	1.7	3.2
包含係数3とした拡張不確かさ / mg/100 mg-sample	0.22	0.33	0.32	2.5	4.8

表 4.2-85 溶解液 N-C の元素組成及び拡張不確かさ

	В	Si	Cr	Fe	Ni
溶解液 N-C の元素組成/ mg/100 mg-sample	7.49	6.54	5.77	63.5	66.5
包含係数 1 とした拡張不確かさ / mg/100 mg-sample	0.15	0.13	0.12	1.4	1.4
包含係数 2 とした拡張不確かさ / mg/100 mg-sample	0.30	0.26	0.23	2.8	2.9
包含係数 3 とした拡張不確かさ / mg/100 mg-sample	0.45	0.39	0.35	4.2	4.3

表 4.2-86 溶解液 U-A の元素組成及び拡張不確かさ

	В	Si	Cr	Fe	Ni	Zr	Gd	U
溶解液 U-A の元素組成/ mg/100 mg-sample	4.64	0.160	0.224	24.8	0.121	4.50	1.37	15.3
包含係数 1 とした拡張不確かさ / mg/100 mg-sample	0.16	0.006	0.004	0.5	0.004	0.23	0.03	0.3
包含係数 2 とした拡張不確かさ / mg/100 mg-sample	0.32	0.011	0.007	1.0	0.009	0.46	0.07	0.5
包含係数 3 とした拡張不確かさ / mg/100 mg-sample	0.47	0.017	0.011	1.5	0.013	0.69	0.10	0.8

表 4.2-87 溶解液 U-B の元素組成及び拡張不確かさ

	В	Si	Cr	Fe	Ni	Zr	Gd	U
溶解液 U-B の元素組成/ mg/100 mg-sample	-0.01	3.24	2.52	9.00	180	3.98	0.19	1.20
包含係数 1 とした拡張不確かさ / mg/100 mg-sample	0.06	0.06	0.03	0.20	0	0.06	0.02	0.09
包含係数 2 とした拡張不確かさ / mg/100 mg-sample	0.11	0.11	0.07	0.39	10	0.12	0.03	0.18
包含係数 3 とした拡張不確かさ / mg/100 mg-sample	0.17	0.17	0.10	0.59	10	0.18	0.05	0.27

表 4.2-88 溶解液 U-C の元素組成及び拡張不確かさ

	В	Si	Cr	Fe	Ni	Zr	Gd	U
溶解液 U-C の元素組成/ mg/100 mg-sample	4.44	3.22	3.57	35.6	31.0	10.2	1.59	17.3
包含係数 1 とした拡張不確かさ / mg/100 mg-sample	0.07	0.05	0.05	0.5	0.5	0.2	0.03	0.7
包含係数 2 とした拡張不確かさ / mg/100 mg-sample	0.13	0.10	0.10	1.1	0.9	0.4	0.05	1.3
包含係数 3 とした拡張不確かさ / mg/100 mg-sample	0.20	0.16	0.15	1.6	1.4	0.5	0.08	2.0

(vi) その他考察等

- 本試験において、濃硝酸溶解後に生じた不溶解性残渣に対しアルカリ融解を行った際に、 ろ過にセルロース混合エステル製のメンブレンフィルタを使用した。これは、アルカリ融 解処理を実施する前にろ紙を灰化する必要があるため、灰化可能なろ紙を選択したためで ある。しかしながら、このメンブレンフィルタは耐酸性を有しておらず、ろ過時にフィル タが破れてしまう可能性があるため、今後は硝酸溶解時の酸濃度を低くする必要があると 考えられる。
- ICP-AES 分析における測定試料中元素濃度における不確かさを評価する式 (4.2-9) の m を

本分析においては、「検量線用標準液の測定回数 (検量線の濃度数×繰返し数)」として評価 した。

- ブランク試験の溶解液中の元素組成より、B、Cr、Fe、Zr、Gd、Uに関して分析値に有意に 影響を及ぼす可能性が低いことが明らかとなった。一方で、るつぼ及び融剤由来のNi、Na 以外に、試料中のSi含有濃度が低い場合には石英ガラス由来の微量のSiが分析値に影響 を与える可能性が示唆された。
- アルカリ融解処理した各溶解液中の Na の回収率を表 4.2-89 に示す。各溶解液の回収率は概ね一致していることから、融解処理後の融成物のるつぼからの回収作業が良好に行われたことが確認できる。なお、Na 回収率が 100%とならなかった理由として、使用した過酸化ナトリウムの純度が 85%以上を規格値としていたため、不純物の超酸化物 (NaO₂)等の混入があったためと推測される。
- 最終的な各溶解方法での試料の分析値を表 4.2-90 に示す。有効数字は 2 桁で表すのが適当だが、他機関の分析値との比較のためここではあえて 3 桁で示した。包含係数は一般的には 2 とすることが多いが、実際の燃料デブリの組成が未知であること、セル内の汚染が影響しやすいこと及びマニプレータによる操作性が実験室レベルで行う操作に比べて悪いことを考慮し、ここでは保守的に包含係数を 3 とした。また、Ni はアルカリ融解処理時にるつぼ由来のものが混入するため、試料由来のものよりかなり過大評価となっている。Ni の分析値が必須なケースにおいては、別途アルミナるつぼでアルカリ融解して分析することで補完可能である。
- U模擬燃料デブリの Cr の分析値を除き、NU模擬燃料デブリ及び U模擬燃料デブリそれぞれについて 2種類の溶解方法での分析値は不確かさの範囲内で概ね一致している。ただし、最終的な分析値の不確かさは、2種類の溶液の分析値を足し合わせる都合上、硝酸溶解後に不溶解性残渣をアルカリ融解する 2段階プロセスの方が幾分大きい元素があることがわかった。分析精度を重視して全量アルカリ溶解を採用するか、分析効率(期間短縮)を重視して同位体組成分析との並行作業が可能な 2段階プロセスを採用するかは、ニーズ側の要件に応じて両方とも対応可能である。
- Cr の分析値の差異について、使用する過酸化ナトリウムによっては不純物として Cr が含まれているとの報告[31]もあるが、ブランク試験における溶解液では Cr が有意に検出されていないことから、この可能性は低い。詳細を明らかにするにはさらに検討が必要である。
- U 模擬燃料デブリの分析値を東北大学の混合時データと比較すると、含有率の高い Fe と U、さらに Si の分析値が低めの値となっている。その要因については、溶液調製操作中の 目視できない沈殿の可能性も含めて今後の検討課題である。なお、NU 模擬燃料デブリに おいても Si の分析値は低めとなっているが、Fe は混合時データと比較的近い。U と Fe が 共存することによるこれら元素の分析値への影響についても今後検討を要する。
- 溶解液を後述の同位体組成分析に供する際には、Uと希土類を粗分離し、Uを主成分とした溶液と、軽希土類を主成分とした溶液を準備することが望ましい。これについては別途自主事業で基礎検討済みであり、カラム分離あるいは溶媒抽出で対応可能な目処がついている。

	1 1 1 7 3 1 1 1 7 3	,			
			溶解液	Ę	
	N-B	N-C	U-B	U-C	ブランク
融解処理時に投入した過酸化ナ	2.009	2.056	2.017	2.077	2.019
トリウム [g]	2.009	2.030	2.017	2.077	2.019
溶解液中の Na [ppm]	4377	4572	4382	4509	4351
回収率 [%]	92	94	92	92	91

表 4.2-89 各溶解液中の Na の回収率

各溶解条件での分析値 [mg/100mg-sample] NU 模擬燃料デブリ U模擬燃料デブリ 元素 混合*1 混合*1 硝酸溶解+ 全量 硝酸溶解+ 全量 不溶解性残渣 アルカリ融解 データ 不溶解性残渣 アルカリ融解 データ アルカリ融解 アルカリ融解 В 7.89 \pm 0.51 7.49 \pm 0.45 4.63 ± 0.50 4.44 0.20 4.9 8.1 \pm Si 5.75 \pm 0.41 6.54 \pm 0.39 3.40 ± 0.17 3.22 0.16 4.9 8.1 \pm Cr 5.27 \pm 0.33 5.77 \pm 0.35 6.2 2.75 ± 0.10 3.57 3.7 0.15 63.5 33.8 ± 1.6 35.6 39.0 Fe \pm 4.1 63.5 \pm 4.2 64.9 \pm 1.6 77.6 $66.5 \pm$ 4.3 2.2 Ni \pm 4.8 3.7 180 ± 10 31.0 \pm 1.4 Zr 8.48 ± 0.71 10.2 0.5 10.8 Gd 1.7 1.56 ± 0.11 1.59 \pm 0.08U 16.5 ± 0.8 2.0 20.5 17.3

表 4.2-90 各溶解条件での試料の分析値

(4) TIMS による同位体組成分析結果

(i) 陰イオン交換分離法による元素分離コールド試験結果

陰イオン交換分離法による各溶離液中の Gd, Eu, Sm, Nd, Ce の回収率を表 4.2-91 に、各溶離 液に関連して分離する元素を示した分離図を図 4.2-78 に示す。Gd と Eu の分離位置においては 一部重複することを確認した。TIMS による同位体組成測定においては、この重複位置の試料 は Gd 及び Eu のそれぞれに同重体の影響を受ける可能性があることから、この部分は測定に供 しない廃棄フラクションとした。

本試験の結果から、各元素の同位体組成分析用に回収する溶離液は、溶離液の積算量(溶離 量) において、Gd: 25~26 mL (2 mL)、Eu: 29~32 mL (4 mL)、Sm: 35~38 mL (4 mL)、Nd: 61~70 mL (10 mL)、Ce: 82 mL (1 mL) となった。

^{*}投入した過酸化ナトリウムの純度 100%であると仮定

^{*1} 東北大での試料調製時の混合データ(全分析作業完了後に受領)

表 4.2-91 陰イオン交換分離法による元素分離コールド試験での各元素の回収率 [%]

溶離量 [mL]	積算量 [mL]	Gd	Eu	Sm	Nd	Се
2+2	0~4	_	—	—	_	_
10	5~14	_	_	_	_	_
5	15~19	_	_	—	_	_
5	20~24	_	_	_	_	_
2	25~26	81				
2	27~28	11	_	_	_	_
2	29~30		87		_	_
2	31~32	_	8	_	—	
2	33~34			_		
2	35~36	_	_	45	_	_
2	37~38			46		
2	39~40					
2	41~42	_	_	_		
2	43~44	_	_	_	_	_
2	45~46	_		<u>—</u>	_	
2	47~48		—			
2	49~50	_	_		_	
10	51~60				—	
10	61~70	_	_		96	
11	71~81	_	_	-	_	
1	82	_	_	_	_	96
2	83~84	_		_	_	_
全体回	可収率	92	95	91	96	96

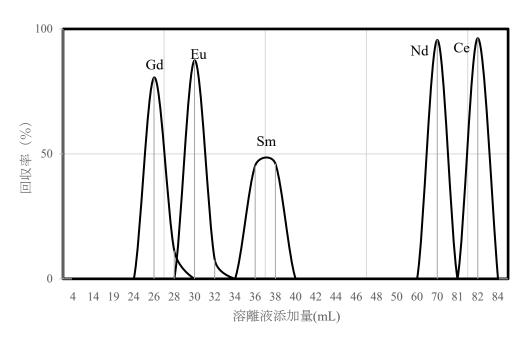


図 4.2-78 陰イオン交換分離法による元素分離コールド試験での各元素の分離図

(ii) 硝酸溶解した模擬燃料デブリ中の U 及び Gd 同位体組成分析結果

硝酸溶解した U 含有模擬燃料デブリ中の U 同位体組成分析結果を表 4.2-92 に示す。また、同一連内で測定した天然 U の結果を表 4.2-93 に示す。硝酸溶解した U 含有模擬燃料デブリ中の U 同位体組成分析結果は天然 U の同位体組成分析結果と良い一致を示しており、IUPAC による天然 U 代表値 $^{[32]}$ とも良い一致を示している。また、主同位体比(235/238)の繰返し測定 (n=3) による相対標準偏差は ± 0.05 %以内であり、誤差についても良好な結果を得た。

表 4.2-92 硝酸溶解した U 含有模擬燃料デブリ中の U 同位体組成

同位体	234	235	236	238	
同位体組成 [at%]	0.0054	0.7208	< 0.001	99.2732	
誤差(±)	0.0002	0.0002		0.0003	

表 4.2-93 天然 U (JAERI-U4 標準) の同位体組成

同位体	234	235	236	238
同位体組成 [at%]	0.0054	0.7214	< 0.001	99.2730
誤差(±)	0.0004	0.0002		0.0007
IUPAC	0.0054	0.7204		99.2742
代表値	± 0.0005	± 0.0006	_	± 0.0010

硝酸溶解した U 含有模擬燃料デブリ中の Gd 同位体組成分析結果を表 4.2-94 に示す。また、同一連内で測定した天然 Gd の結果を表 4.2-95 に示す。硝酸溶解した U 含有模擬燃料デブリ中の Gd 同位体組成分析結果は、主同位体比(156/158、160/158)の繰返し測定(n=3)による相対標準偏差が±0.05%以内であり、文献[31]による天然組成値とも良い一致を示していることから、Gd の分離及び測定は良好なものであったと推定される。一方で、天然 Gd(原子吸光用標準試料)については、U 含有模擬燃料デブリ中の Gd に比べ、主同位体比の繰返し測定(n=3)による相対標準偏差が±0.2%程度であり、若干のばらつきを示すとともに、文献[32]による天然組成値との差異も見られた。これらは、使用した原子吸光用標準試料中に微量に混在する同重体(138Ba, 139La, 140Ce, 142Nd 等の酸化物や Sm, Eu 等の各同位体)が影響を与えたものと推定される。

•							
同位体	152	154	155	156	157	158	160
同位体組成 [at%]	0.204	2.187	14.833	20.504	15.654	24.818	21.801
誤差(±)	0.001	0.001	0.004	0.008	0.002	0.002	0.004

表 4.2-94 硝酸溶解した U 含有模擬燃料デブリ中の Gd 同位体組成

	表 4.2-95	天然 Gd	(原子吸光用標準試料)	の Gd 同位体組成
--	----------	-------	-------------	------------

同位体	152	154	155	156	157	158	160
同位体組成 [at%]	0.216	2.211	14.900	20.517	15.681	24.745	21.729
誤差(±)	0.002	0.008	0.012	0.038	0.023	0.012	0.020
IUPAC	0.20	2.18	14.80	20.47	15.65	24.84	21.86
代表値	± 0.03	± 0.02	± 0.09	± 0.03	± 0.04	± 0.08	± 0.03

(iii) アルカリ融解後に硝酸溶解した模擬燃料デブリ中の U 及び Gd 同位体組成分析結果

Na を高濃度に含むアルカリ融解後の硝酸溶解液についても元素分離を行い、同位体測定を試みた。別途自主事業での試験結果より、溶解液に Na を含んでいても、陰イオン交換分離の際に Na の大部分がごく初期のフラクションに含まれ、U や希土類に同伴しないことがわかった。しかし、より複雑な多元素系と予想される福島第一原子力発電所の燃料デブリにおいては、溶解液からアクチノイドと軽希土類をそれぞれ粗分離する前処理操作を付加することが望ましい。ここでは、アルカリ融解前の硝酸溶解液と同じ手法で U と Gd を分離し、同位体組成分析した結果を記す。まず、U 同位体組成分析結果を表 4.2-96 に示す。全量アルカリ融解した U 含有模擬燃料デブリ中の U 同位体組成分析結果は、硝酸溶解した U 含有模擬燃料デブリ及び天然 U の同位体組成分析結果のいずれとも良い一致を示している。また、主同位体比(235/238)の繰返し測定(n=3)による相対標準偏差で±0.05%以内であり、良好な結果を得た。

同位体	234	235	236	238
同位体組成 [at%]	0.0055	0.7205	< 0.001	99.2739
誤差 (±)	0.0001	0.0001	_	0.0003

表 4.2-96 全量アルカリ融解した U 含有模擬燃料デブリ中の U 同位体組成

次に Gd 同位体組成分析結果を表 4.2-97 に示す。全量アルカリ融解した U 含有模擬燃料デブリ中の Gd 同位体組成分析結果は、主同位体比(156/158、160/158)の繰返し測定(n=3)による相対標準偏差で±0.05%以内であり、良好であった。一方で、文献^[32]による天然組成値と比較すると、同位体 154 から 157 に正の、また、同位体 158 及び 160 に負の方向の差異が見られた。これらの差異は、前項に記載した天然 Gd の差異と同様の傾向を示している。この原因としては、天然 Gd と同様に微量に混在する核種の同重体の影響が考えられる。

以上のことから、アルカリ融解後の硝酸溶解液についても技術的には Na を同伴せずに元素分離が可能で、その影響を受けずに同位体組成分析が可能であることがわかった。一方で、アルカリ融解前に一度硝酸溶解を行い、この溶液を同位体組成分析に供することで、ICP-AES による化学分析と同位体組成分析を並行して進めることができるので、分析期間が限られる場合には効率化の観点から有効である。

同位体	152	154	155	156	157	158	160
同位体組成	0.205	2.196	14.873	20.522	15.665	24.799	21.740
[at%]							
誤差 (±)	0.001	0.001	0.005	0.005	0.004	0.002	0.006

表 4.2-97 全量アルカリ融解した U 含有模擬燃料デブリ中の Gd 同位体組成

(iv) 同位体組成分析の誤差評価

同位体組成分析は、TIMSによるトータルエバポレーション法を採用している。本法は、フィラメントに塗布した試料を完全に蒸発させ、その過程において発生するイオン全てを検出するものであり、従来の測定法にあった質量分別効果に対するバイアスの補正を必要としない。このため、各同位体組成結果に付随する誤差は、TIMSによる測定から得られた各同位体比の3回の繰返し測定による標準偏差を、以下に示すUの各同位体比(測定値)から同位体組成を算出する計算式に従い、四則演算の誤差伝播によって算出した。

²³⁴ U(原子数%)	=	$R_{4/8}$	÷	A	\times	100	(式 4.2-10)
²³⁵ U(原子数%)	=	$R_{5/8}$	÷	A	×	100	(式 4.2-11)
²³⁶ U(原子数%)	=	$R_{6/8}$	÷	A	×	100	(式 4.2-12)
²³⁸ U(原子数%)	=	1	÷	A	×	100	(式 4.2-13)
$A = R_{4/8} +$	R 5/8	+ R	5/9 -	+ 1			(式42-14)

JAEA-Technology 2022-021

R_{4/8}: ²³⁴U/²³⁸U 同位体比(測定値)

R_{5/8}: ²³⁵U/²³⁸U 同位体比(測定値)

R_{6/8}: ²³⁶U/²³⁸U 同位体比(測定値)

なお、Gd についても同様の計算式から誤差を算出した。

5. 評価

5.1 評価の目的

「核種・元素量」の分析技術に係る標準化に向けて、参加機関(試料調製機関及び4分析機関)にて合意した方針のもと(2.5節参照)、分析結果の評価を行った。

まず、4.2 節で提示した各分析機関の分析手法及び手順を概観し、分析精度に影響する因子を整理した(5.2 節)。各分析機関での分析結果を整理・比較し、複数の分析技術により求められた分析値に付随する不確かさの特徴として整理した(5.3 節)。5.2 節で分析手順に紐付けて整理した不確かさの要因と、5.3 節で整理した分析結果の特徴を比較し、分析値の不確かさに対して大きな寄与をもつ不確かさの要因を特定するとともに、当該要因に対する各分析機関の特徴を整理した(5.4 節)。このようにして整理された個別の分析技術の特徴を踏まえて、「核種・元素量」の標準化のための「推奨フロー」を定めるとともに、開発課題をまとめた(5.5 節)。

5.2 各分析機関における分析精度に係る情報整理

5.2.1 分析手法、分析手順、分析誤差に係る情報の集約

本事業では、均質試料に対して各分析機関が固有の分析手法を用いて元素分析を行い、統一された考え方のもとで不確かさを評価することにより、現状の分析精度を把握する。4.2 節で述べた各分析機関の分析手法、及び分析不確かさの評価方法を表 5.2-1 及び表 5.2-2 にそれぞれ示す。分析不確かさの評価方法については、評価上の前提となる考え方や整理・共有するべき項目をさらに詳細に掘り下げ、表 5.2-3 の通りまとめた。同表で、全分析機関で共通する考え方については冒頭に【共通】と付し、分析機関ごとに異なる考え方については冒頭【】内に各分析機関の略称を付している。

NDCでは、硝酸溶解によりサンプル中の硝酸溶成分を回収してICP-MS/AESによる溶解液中の定量分析を行い、溶解液に移行した元素量を求めている。発生した不溶解性残渣については、SEM/EDSを用いた表面組成比の半定量分析により、残渣側に移行した元素量の概略値を推定している。試料全体での元素量の評価値は、溶解液中の元素量と残渣中の元素量を合算して求められる。溶解液の化学分析では、秤量、定容、標準溶液、濃度測定に不確かさが付随し、繰返し測定によるタイプA評価、認定証や保証書等の情報によるタイプB評価を経て、全体の不確かさが評価される。不溶解性残渣の分析では、SEM/EDSにおけるカウント計測、照射電流値の変動、測定試料の密度変化等に起因する不確かさが付随する。JAEA大洗と同様に、標準試料を用いない点や残渣の形状・不均一性の影響の観点では、この分析は半定量分析といえる。残渣の不均一性の影響については、複数視野に対する面分析で得られる見かけの組成に対して、統計的な考えに基づき変動係数(相対標準偏差)を求めて合成不確かさを構成する不確かさ成分のひとつとして取り扱っている。このとき、観察用試料の作製に際しては、粒子による X線の吸収を抑えるため、粒子・粉末が積層しないよう慎重に取り扱うとともに、視野選定に際しては積層の無い部分を選択して測定を行う等、表面からの深さ方向による影響を極力低減するための手順が用いられている。

JAEA 大洗では、硝酸+微量フッ酸による混酸溶解により、試料の大部分を溶解液として回

収して化学分析を行い、溶解液に移行した元素量を求めている。不溶解性残渣については、SEM/WDS を用いた表面組成比の半定量分析により、残渣側に移行した元素量の概略値を推定している。試料全体での元素量の評価値は、溶解液中の元素量と残渣中の元素量を合算して求められる。溶解液の化学分析では、NDC の場合と同様に、秤量、定容、標準溶液、濃度測定に不確かさが付随し、タイプ A とタイプ B による評価が行われている。不溶解性残渣の分析では、表面形状が不定形であり、適切な標準試料が調製できないことから、特性 X 線のピーク強度比から組成を評価している。標準試料を用いない点や残渣の形状・不均一性の影響を排除できないという点では、SEM/WDS による分析は半定量分析に位置付けられる。これには、カウント数の計測、照射電流値の変動の変化等に起因する不確かさが付随する。粒子による X 線の吸収を抑えるため、粒子・粉末が積層しないよう慎重に取り扱うとともに、視野選定に際しては積層の無い部分を選択して測定を行う等、表面からの深さ方向による影響を極力低減するための手順が用いられている。ただし、WDS を使用するために測定視野の倍率を下げることができず、測定する視野が限られるため、視野の測定数による不確かさを含めて、トータルでの元素組成を求めることとしている。

NFDでは、王水+フッ酸による混酸溶解により試料のほぼ全量を溶解液として回収して ICP-MS による化学分析が行われている。本事業では、フッ化物沈殿により希土類元素については定量性が得られない結果となっている。目視にて沈殿が認められた場合は、基本的には、フィルタ上の固形成分の SEM/EDS 分析により含有元素やその分布傾向から化合物を推定し、適切な溶解条件(試薬の変更含む)を再度設定したうえで再溶解により溶解率を向上させることとしている(再溶解や再測定については本事業の対象外としている)。最終的に不溶解性残渣が残ってしまうような場合は、JAEA 大洗や NDC の場合と同様に、不溶解性残渣や沈殿物のSEM/EDS による半定量分析結果を用いて、参考値として最終的な元素組成を求める。

JAEA 原科研では、アルカリ融解法により全量の試料を溶解液として回収したうえで溶解液試料の化学分析を行い、元素量の評価値を求める。これには秤量、定容、標準溶液、濃度測定に不確かさが付随し、繰返し測定によるタイプ A 評価、認定証や保証書の情報によるタイプ B 評価を経て、全体の不確かさが評価される。さらに同位体組成については、溶解液に対して TIMS により求める。これに付随する不確かさは、繰返し測定によるばらつきで概ね表現され、高精度での同位体比測定が可能となっている。

以上の各分析機関の評価手法・方針を相互比較すると、各分析機関が共通の考えを有する点と、分析機関ごとに固有の方針のもと評価する点が認められる。

まず、共通の方針のもと評価されている点としては、溶解液の化学分析に付随する不確かさの評価方法、すなわち、試料の重量測定に付随する秤量誤差やばらつき、定容操作に付随するフラスコの検定値、検量線の直線性や信号強度の計測時のばらつき等が挙げられる。このことは、溶解液を対象とした化学分析結果については、各分析機関が同じ尺度・物差しのもとで分析値の評価が可能な体制にあることを意味している。ただし、採用する分析手法・手順は分析機関ごとに異なるため(例えば、濃度を重量基準とするか体積基準とするか、化学分析での定量に検量線法を用いるか標準添加法を用いるか、等)、個々の不確かさ成分そのものは、分析機関ごとに固有の性格を備える点には留意する必要がある。

表 5.2-3 で整理した不確かさ評価の考え方の中で、分析機関ごとの差異が顕著に表れている項目としては、試料の分取・溶解操作の繰返し数、溶解液に対する前処理操作の回数、分析用試料の測定回数が挙げられる。それぞれの操作を繰り返すことで、その繰返し数を「測定 n 数」とする、といった定義を設けることが必要であると思われる。例えば、NDC や JAEA 大洗では、試料からの分取・溶解操作を 3 回実施し、バッチ間の差異が比較できるようになっている。一方 NFD では、受入時の SEM/EDS により試料の均質性が担保されていることを確認したうえで、試料の 1 バッチの分取・溶解により試料の組成を代表することとしている。測定 n 数の取り方は、供試可能な試料の量、成分の偏在等の試料の性状の偏り、分析ニーズ元との調整により決定するべき事項と考えられる。

5.2.2 「基準値」の定義、及びその評価方法に係る検討

分析方法によらない統一した基準のもとで各分析機関の分析値を評価するため、比較対象となる「基準値」を定めた。本事業における「基準値」の要件は、各分析値から独立した評価が可能であること、及び不確かさのトレースが可能なことである。本事業では、分析方法によらず投入組成の逸失が無い、低い、または適切に評価可能と見込まれる製法として、均質な焼結体粉末及び組成既知の原料粉末の混合による作製方法を採用した。したがって、投入組成をもとに、調製過程での逸失、吸湿、酸化等による重量変化の影響を加味して当該「基準値」を定義することが望ましい。この場合、模擬燃料デブリ調製時の組成変動や均質性に影響すると考えられる以下の点を明らかにし、関係機関の合意形成を図ることが重要である。

- 成分 A 加熱時の U 量と O 量の変動。TG-DSC による成分 A の Ar 雰囲気下での加熱では、 顕著な重量変化や吸熱等の性状変化は認められていない。ただし、U-Gd 酸化物固溶体の XRD で求められる立方晶の格子定数と、酸素の追加供給が無いとした場合の O/M 比を用 いて、O/M 比の変動幅を設定することができる。このように、加熱段階で O/M 比が変動す る可能性を否定できないが、その変動幅は、実験データに基づいた範囲推定が可能となっ ている。
- 原料の秤量誤差と調製過程での逸失。原料粉末については、保管中に吸湿や炭酸化等の変質の可能性が否定できないため、秤量前に乾燥や熱分解等、適切な前処理を行った上で秤量している。秤量誤差については、重量測定に用いた天秤の不確かさとして±0.1mg/100mg未満と評価される。また、成分 A 調製時の加熱過程での逸失については、段階ごとに重量が測定され、全体としては投入重量に対して 0.4 wt% 以内の逸失に抑えられている。
- ・ 成分 A、成分 B、及び成分 C で粒径の異なる材料を混合した試料からの分取による組成の ばらつき。例えば、粒径の比較的大きい FeB や SUS 粉末は一粒当たりの重量が大きいこと から、磨砕・混合後に $0.5\,g$ を分取する際の 1 個の粒子の有無が全体の組成変動に大きな影響を及ぼしうる。この点については、試料の磨砕・混合において、粘性の高い SUS 粉末は 粉砕困難であったが、公称粒径の最も大きい FeB(~850 μ m)については磨砕混合による 小粒径化が進んでおり、試料全体としては粒径の均一化が図られている。

以上より、投入組成からの逸失や変動要因が明らかになっており、かつ全体としては粒径の 均一化が図られ、試料分取による組成のばらつきは、分析において想定される偏りや誤差に対 して十分小さい範囲に抑えられていると考えられる。これらの点について各分析機関と協議の うえ、東北大提示の調製組成が、各分析値と比較・参照する際の「基準値」として適切な性質 を有していると合意するに至った。なお、調製組成は、各器具表面への元素移行率を全元素同 ーとみなして評価されたものであり、選択的な付着が起きた可能性は否定できない点に留意す る必要がある。

各分析値を上記で定義した「基準値」と比較し、各分析機関における現状の分析精度を評価 した。各分析機関での分析結果の整理と併せて、比較の詳細については 5.3 節で述べる。

表 5.2-1 各分析機関における分析手法・分析条件の集約

(2021年3月時点)

分析機関	分析手法	前処理法	分析条件
NDC	【硝酸溶解】 • 溶解法:8M 硝酸 20mL,沸騰 1h 加熱 • 溶解液分析法:ICP-MS (Fe 以外),ICP-AES (Fe)		 装置:(ICP-AES) Agilent Technologies 製, 5110 ICP-OES;(ICP-MS) PerkinElmer SCIEX 製, ELAN DRC II. 定量法:内標準法(二点検量),標準添加法
	•受入後試料,不溶解性残渣分析法:SEM/EDS	 受入後試料:分取して試料台上のカーボンテープに塗布。 導電処理なし。 残渣:フィルタごと試料台上のカーボンテープに押し付け、テープ側に移行。導電処理なし。 	製, S-3400N Type-II; (EDS) OXFORD 製, X-ACT EX-350. • 加速電圧: 20kV
JAEA 大洗	【硝酸・微量フッ酸溶解】 • 溶解法: 8M 硝酸 20mL, 100℃ 6h 加熱 ⇒ conc.フッ酸を 1 滴添加後, 再度 100℃ 6h 加熱(計12 時間加熱) • 溶解液分析法: ICP-MS	量分析を行うことにより、溶	Technologies 製,7500cx.
	• 受入後試料,不溶解性残渣分析法:SEM/WDS	受入後試料:分取して試料台上のカーボンテープに塗布。 導電処理して測定。残渣:フィルタごとホルダに固定。導電処理して測定。	子製,JSM-7001F • 加速電圧:20 kV

表 5.2-1 各分析機関における分析手法・分析条件の集約 (Continued)

(2021年3月時点)

V 15 10 BE	0.15 - 37	V. In and M.	(2021 午 3 月 时点)
分析機関	分析手法	前処理法	分析条件
NFD	【王水・フッ酸溶解】 • 溶解法:純水 10mL+王水 8mL,90℃ 1h 加熱 ⇒ フッ酸を 2mL 添加後,90℃ 2h 加熱 (計3時間加熱) • 溶解液分析法:ICP-MS (Si 以外),ICP-AES (Si)	1000 倍以上に希釈した溶液 で ICP-MS を用いた半定量分 析を行い、溶液に含まれる元	クサイエンス製, SPECTRO ARCOS II; (ICP-MS) サーモフィッシャーサイエンティフィック製, iCAP RQ ICP-MS.
	• 受入後試料,不溶解性残渣分析法: SEM/EDS		ロジーズ製, U-70; (EDS) EDAX 製, Apollo 40. ・加速電圧: 30kV ・試料電流: 23~24μA ・測定条件: 327 秒 (LiveTime) ・EDS スペクトルの解析ソフ
JAEA 原科研	•溶解法:13.1M 硝酸 100mL, 未沸騰条件 4h。アルカリ融解	・元素分離・乾固・再溶解 (TIMS)	製, ICPS-7510; (TIMS) フィ ニガン・マット・インスツル
	 受入後試料分析法: SEM/WDS, XRD ・不溶解性残渣分析法:アルカリ融解による全量回収が前提。 	• 受入後試料:一部採取し、真 鍮製ホルダにカーボンテープ で貼付。	

表 5.2-2 各分析機関における不確かさ要因及び誤差値の検討結果

(a) 分析機関: NDC (硝酸溶解)

	漢項目 関共通)	不確かさ要因	誤差値の評価
試料移送・分野		移送時の変質、試料不均一性	変質なし、均一な試料を想定。
分析供試量の測定		供試量 m _{sample} = 溶解フラスコ重量(試料入り) - 溶解フラスコ重量(空)	タイプ A: 既知重量の繰返し測定によるばらつき(200g使用時0.0001%) タイプB:電子天秤メモリ由来の不確かさ(200g使用時0.0001%)
試料溶解		溶解条件 (時間・温度等) による溶 解率のばらつき	タイプ A:溶解3バッチ分の化学分析値のばらつき に包含
固液分離	ろ過	溶解容器・フィルタへの溶解液成分 の残留	容器内洗浄液の回収により残留無しと仮定
	溶解液回収	溶解液の回収ロス	容器洗浄液と併せて定容するため全量回収と仮定
	溶解液量測定	溶解液量 <i>ML</i> = 溶解液フラスコ容量	タイプA: 定容操作のばらつき タイプB:全量フラスコ検定値(体積許容誤差)(100 mL: 0.0005%) タイプB: 室温変化(0.001%)
	測定試料の調製 (希釈)	希釈率 = 定容量(or 搬送容器純水量) /溶解液分取量	タイプ A: 定容操作のばらつき タイプ B: 全量フラスコ検定値(体積許容誤差)(100 mL: 0.0005%) タイプ B: 室温変化(0.001%)
不溶解性残渣	回収	溶解容器への残留	下記「重量測定」の評価に包含
の重量測定	乾燥	水分残留	恒量値採用のため影響なしと仮定
	重量測定	不溶解性残渣量 mres = 不溶解性残渣重量 (ろ紙含む) - ろ紙重量 + {フラスコ重量 (残渣) - フラスコ重量 (空)}	タイプ A: 既知重量の繰返し測定によるばらつき(200g 使用時 0.0001%) タイプB:電子天秤メモリ由来の不確かさ(200g 使用時 0.0001%) (いずれもろ紙、フラスコ)
ICP-MS/ ICP-AES 測定	標準液の調製	標準液濃度 Cstd = 溶解液容量×希釈率 溶解液容量 = 希釈容器重量(分取後) - 希釈容器重量(空) 希釈率 = 希釈溶液分取量/溶解液分取量	タイプ A: 分取操作のばらつき (0.0015%) タイプ B: 電子天秤メモリ由来の不確かさ (希釈水量許容誤差) (0.0006%) タイプ B: 室温変化 (0.0006%) タイプ B: 検定書 (各標準液) 例 Fe: 0.003%; U: 0.003%
		検量線用標準液濃度 $C_{stdc,i}$ $= C_{std}$ $/$ 希釈率(定容量/標準液分取量)	タイプ A:分取操作のばらつき (0.0015%) タイプ A:内標準添加量 (0.004%) タイプ B:メスフラスコ検定値 (体積許容誤差) (0.0007%) タイプ B:室温変化 (0.0006%)

(a) 分析機関: NDC (硝酸溶解) (Continued)

	漢項目 関共通)	不確かさ要因	誤差値の評価
ICP-MS/ ICP-AES 測定 (Continued)	検量線の作成	標準液信号(高)I _H 標準液信号(低)I _L	タイプA:繰返し誤差 例 Fe高:14%,Fe低:7% U高:0.2%,U低:0.4%
	測定試料の元素濃度測定	標準液濃度: (高) C_H 、(低) C_L 標準液信号: (高) I_H 、(低) I_L 分析溶液信号 I_S 分析溶液濃度 C_S $= \frac{(C_H - C_L)(I_S - I_L)}{(I_H - I_L)} + C_L$	タイプ A: 繰返し測定 (Is) 例 Fe:14%;U:3% タイプ A: 内標準添加量 (0.004%)
溶解率の	重量溶解率	分析供試量: m_{sample} 不溶解性残渣量: m_{res} 重量溶解率 = $1 - m_{\text{res}} / m_{\text{sample}}$	上記「分析供試量の測定」及び「不溶解性残渣の重量 測定」の評価による
	元素 i の溶解率	溶解液量: M_L 測定試料中の元素 i の濃度: $c_{s,i}$ 測定試料の希釈倍率: $D_{L,i}$ 東北大調製時の元素濃度: $C_{0,i}$ 分析供試量: m_{sample} 元素 i の溶解率 $= \frac{c_{s,i} \cdot D_{L,i} \cdot M_L}{C_{0,i} \cdot m_{\text{sample}}}$	上記「分析供試量の測定」、「溶解液量測定」、「測定 試料の調製(希釈)」、及び「測定試料の元素濃度測 定」による
不溶解性残渣分析	標準試料の測定 不溶解成分元素 量測定	測定無し (表面不定形のため) 測定試料濃度 Cres 標準試料信号 Istd 定数 K 照射電流 軽元素 (B,O) 存在量 試料の不均一性	メーカー設定値(非表示)** タイプ A: XPP 法において、電流・信号量より算出 (非表示) ** タイプ A: データ間(繰返し)、位置間、試料間誤差 の平方和 タイプ B: メーカーにより装置製作・取付時に設定 (非表示) **
評価値算出	試料中元素量の 算出	試料中元素濃度 C_{sample} $= \frac{c_{s,i}D_{L,i}M_L + C_{\text{res}}m_{\text{res}}}{m_{\text{sample}}}$	前述誤差の伝搬 (スプレッドシート法による)

[※] 各誤差の合算値が結果として表示されるため、各誤差成分単独の値は不可視

(b) 分析機関: JAEA 大洗 (硝酸・微量フッ酸溶解)

	英項目 関共通)	不確かさ要因	誤差値の評価
試料移送・分耳		 移送時の変質、試料不均一性	変質なし、均一な試料を想定。
分析供試量の液		供試量 m _{sample} = ポリ容器重量 (試料入り) - ポリ容器重量 (空)	タイプ A:標準分銅によるばらつき (2g 使用時 0.0004%) タイプ B:電子天秤メモリ由来の不確かさ (0.1%) (矩形分布)
試料溶解		溶解条件 (試薬濃度・時間・温度等) による溶解率のばらつき	タイプ A:溶解 3 バッチ分の化学分析値のばらつきに 包含(HF 添加量には相対値として 8.3% の繰返し誤 差あり)
		容器成分の混入	影響の大きい元素については操作ブランクとの差引 きを実施
固液分離	ろ過	_	溶解液量測定後に実施
	溶解液回収	_	溶解液量測定後に実施
	溶解液量測定	溶解液量 M _L = 溶解液フラスコ容量	タイプ A: 秤量操作のばらつき (0.07%) タイプ B: メスフラスコ検定値(体積許容誤差) (0.1%)(矩形分布)
	測定試料の調製 (希釈)	希釈倍率 Di-1 = 分取液容量/希釈液容量	タイプ A: 分取操作のばらつき① (0.1%) タイプ A: 分取操作のばらつき② (0.3%) タイプ A: 定容操作のばらつき (0.08%) ×2回 タイプ B: マイクロピペット正確度① (0.5%) タイプ B: マイクロピペット正確度② (0.6%) タイプ B: メスフラスコ検定値(体積許容誤差) (0.09%) (矩形分布)×2回
不溶解性残渣	回収	溶解容器への残留	目視確認により残留なしと仮定
の重量測定	乾燥	水分残留	加熱乾燥のため水分残留なしと仮定
	重量測定	不溶解性残渣量 m _{res} = 不溶解性残渣重量(ろ紙、シャー レ含む) - ろ紙重量-シャーレ重量	タイプ A:標準分銅によるばらつき (0.0004%) タイプ B:電子天秤メモリ由来の不確かさ (0.1%) (矩形分布)
ICP-MS/	標準液の調製	標準液濃度 Cstd	タイプB: 検定書(各標準液)(矩形分布)
ICP-AES 測定			例 Fe: 0.14%; U: 0.27%
	.,	希釈率 D_{i-2} $= 分取液容量/希釈液容量$ 検量線用標準液濃度 $C_{stdc,i}$ $= C_{std} \times 希釈率 D_{i-2}$	タイプ A: 分取操作のばらつき① (0.08%) タイプ A: 分取操作のばらつき② (0.2%) タイプ A: 定容操作のばらつき (0.08%) ×2回 タイプ B: マイクロピペット正確度① (1.4%) タイプ B: マイクロピペット正確度② (0.7%) タイプ B: メスフラスコ検定値(体積許容誤差) (0.09%)(矩形分布)×2回

(b) 分析機関: JAEA 大洗 (硝酸・微量フッ酸溶解) (Continued)

		70%、40円以上ノク政行所	和辛店の並作
	関共通) 関共通)	不確かさ要因	誤差値の評価
			カノポル、停日砕布
ICP-MS/	検量線の作成	(被測定物質濃度 x、信号強度 y、検	
ICP-AES 測定		量線 $y = ax + b$ 、標準液測定点数 n 、	
(Continued)		繰返し測定 m)	(信号強度や、繰返し誤差に起因する不確かさは、以
			下の式に組み込まれて評価される)
	測定試料の元素	測定試料信号強度 Is	被測定物質濃度:x 信号強度:y
	濃度測定	測定試料中元素濃度 Csi	検量線の傾き:a 検量線の切片:b
		$=(I_S-b)/a$	標準液測定点数:n
			試料溶液の繰返し測定回数: m
			被測定物質の平均値:xave 信号強度の平均値:yave
			残差標準偏差:S _y
			$S_y^2 = \frac{\sum \{(ax_i + b) - y_i\}^2}{(n-2)}$
			通常の検量線法で計算した試料濃度 : X4
			上記に対応した標準不確かさ:u(X4)
			$u^{2}(X_{A}) = \frac{S_{y}^{2}}{S^{2}} \left[\frac{1}{m} - \frac{1}{n} + \frac{(y_{a} - y_{ave})^{2}}{a^{2} \sum (x_{i} - x_{ave})^{2}} \right]$
			相対標準不確かさ: $u(RSD) = \sqrt{u^2(X_A)}/X_A$
			例 Fe: 0.7%; U:2%
溶解率の	重量溶解率	分析供試量: m_{sample}	上記「分析供試量の測定」及び「不溶解性残渣の重量
算出		不溶解性残渣量: m_{res}	測定」の評価による
		重量溶解率	
		$=1-m_{\rm res}/m_{\rm sample}$	
	元素 i の溶解率	溶解液中の元素 i の濃度: $C_{L,i}$	上記「分析供試量の測定」、「溶解液量測定」、「測定試
		溶解液量: M _L	料の調製(希釈)」、及び「測定試料の元素濃度測定」
		東北大調製時の元素濃度: $C_{0,i}$	による
		分析供試量: m_{sample}	
		測定試料中の元素 <i>i</i> の濃度: Cs,i	
		測定試料の希釈倍率 : D _{i-1}	
		元素iの溶解率	
		$= \frac{C_{L,i} \cdot M_L}{C_{0,i} \cdot m_{\text{sample}}}$	
		$C_{L,i} = C_{S,i} \times D_{i-1}$	

(b) 分析機関: JAEA 大洗(硝酸・微量フッ酸溶解) (Continued)

作美	 上 東 項 目	不確かさ要因	誤差値の評価
(各機	関共通)		
不溶解性残渣	標準試料の測定	測定無し (表面不定形のため)	_
分析	不溶解成分元素	測定試料濃度 C_{res}	タイプ A : X 線強度
	量測定	標準試料信号 Istd	タイプA:繰返し誤差
		定数 <i>G</i>	(信号強度や、繰返し誤差に起因する不確かさは、以
		照射電流安定性	下の式に組み込まれて評価される)
		FP ガス安定性	測定試料数:n _s 各試料の分析点数:n _p
		軽元素 (B,O) 存在量	繰返し測定数:n _E
			試料間の分散: S _s 分析点間の分散: S _p
			繰返し測定の分散:SE
			バックグラウンドの分散: σ_B^2
			$U(x) = \sqrt{\frac{1}{C^2} \left(\frac{S_s^2}{n_s} + \frac{S_p^2}{n_s n_p} + \frac{S_E^2 + \sigma_B^2}{n_s n_p n_E} \right)}$
評価値算出	試料中元素量の	試料中元素濃度 Csample	前述誤差の伝搬
	算出	$= \frac{C_{s,i}D_{L,i}M_L + C_{\rm res}m_{\rm res}}{m_{\rm sample}}$	

(c) 分析機関: NFD (王水・フッ酸溶解)

	漢項目 関共通)	不確かさ要因	誤差値の評価
試料移送・分取	Ż	移送時の変質、試料不均一性	変質なし、均一な試料を想定。
分析供試量の消	削定	供試量 m sample = 溶解容器重量(試料入り) — 溶解容器重量(空)	タイプA:標準分銅によるばらつき (0%) タイプB:天秤の直線性 (0.3 mg) から、矩形分布を 仮定し不確かさを評価 (0.17 mg) 供試量は2回の測定((空)と(試料入り)の測定) から求まるので、上記不確かさを二乗和のルートで不 確かさを評価 (0.24 mg)
試料溶解		溶解条件(試薬濃度・時間・温度等) による溶解率のばらつき	目視による完全溶解の確認
固液分離	ろ過	溶解容器・フィルタへの溶解液成分 の残留	容器内洗浄液と合わせて回収するため、残留無しと仮 定
	溶解液回収	溶解液の回収ロス	溶解液の飛散状況の目視確認及び回収手順の改良に より、影響なしと仮定
	溶解液量測定	溶解液量 M _L = 溶解容器重量(定容後) 一溶解容器重量(空)	タイプ A:標準分銅によるばらつき (0%) タイプ B: 天秤の直線性 (0.3 mg) から、矩形分布を 仮定し不確かさを評価 (0.17 mg) 供試量は2回の測定 ((空) と (定容後) の測定) か ら求まるので、上記不確かさを二乗和のルートで不確 かさを評価 (0.24 mg)
		希釈率 <i>Di</i> = 分取液重量/溶解液重量 分取液重量 = 容器重量(分取後) - 容器重量(空)	タイプ A:標準分銅によるばらつき (0%) タイプ B: 天秤の直線性 (0.3 mg) から、矩形分布を 仮定し不確かさを評価 (0.17 mg) 供試量は2回の測定 ((空) と (分取後) の測定) か ら求まるので、上記不確かさを二乗和のルートで不確 かさを評価 (0.24 mg)
不溶解性残渣 の重量測定	回収	溶解容器への残留	容器内洗浄液と合わせて回収するため、残留無しと仮 定
	乾燥	水分残留	恒量値採用のため影響なしと仮定
	重量測定	不溶解性残渣量 mres = 不溶解性残渣重量(フィルタ含む) ーフィルタ重量	タイプ A:標準分銅によるばらつき (0%) タイプ B: 天秤の直線性 (0.3 mg) から、矩形分布を 仮定し不確かさを評価 (0.17 mg) 供試量は2回の測定 ((フィルタ含む) と (フィルタ 重量) の測定) から求まるので、上記不確かさを二乗 和のルートで不確かさを評価 (0.24 mg)

(c) 分析機関:NFD (王水・フッ酸溶解) (Continued)

	英項目 関共通)	不確かさ要因	誤差値の評価
ICP-MS/	標準液の調製	標準液濃度 C _{std} [mg/kg]	タイプ A:標準分銅によるばらつき (0%)
ICP-AES 測定		= 標準液濃度 [mg/L]	タイプB:天秤の直線性(0.3 mg)から、矩形分布を
		/標準液密度 $ ho_{ m std}$ [kg/L]	仮定し不確かさを評価 (0.17 mg)
			供試量は2回の測定((定容後) と(空)の測定) か
			ら求まるので、上記不確かさを二乗和のルートで不確
			かさを評価 (0.24 mg)
			タイプ B:メスフラスコ検定値(体積許容誤差)
			タイプ B: 検定書(各標準液)
	検量線用標準液	検量線用標準液濃度 $C_{\mathrm{stdc},i}$	タイプ A:標準分銅によるばらつき (0%)
	の調製(標準液	= C _{std} / 希釈倍率 (希釈後重量 / 標準	タイプB:天秤の直線性(0.3 mg)から、矩形分布を
	の希釈)	液分取重量)	仮定し不確かさを評価 (0.17 mg)
			供試量は2回の測定((定容後) と(空)の測定)か
			ら求まるので、上記不確かさを二乗和のルートで不確
			かさを評価 (0.24 mg)
	検量線の作成	(被測定物質濃度 x 、信号強度 y 、検	タイプ A : 信号強度
		量線 $y = bx + a$ 、標準液測定点数 n 、	タイプ A:繰返し誤差
		繰返し測定 <i>m</i>)	
	測定試料の元	測定試料信号強度 Is	検量線から求めた濃度誤差:Sx0
	素濃度測定	測定試料中元素濃度 Cs,i	検量線の縦軸のばらつきの標準偏差: Sy/x
		$= (I_S - a)/b$	検量線の傾き:b 検量線の切片:a
			検量線用標準液の測定回数:n
			測定試料の測定値:yo
			検量線用標準液の各測定値: yi
			検量線用標準液の測定地の平均値: \bar{y}
			検量線用標準液の各濃度 : xi
			検量線用標準液の濃度の平均値: x
			$S_{x0} = \frac{S_{y/x}}{b} \left\{ 1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2}$
			$S_{y/x} = \left[\frac{\sum \{y_i - (bx_i + a)\}^2}{n - 2} \right]^{1/2}$

(c) 分析機関:NFD (王水・フッ酸溶解) (Continued)

	漢項目 関共通)	不確かさ要因	誤差値の評価
溶解率の	重量溶解率	分析供試量: m_{sample}	上記「分析供試量の測定」及び「不溶解性残渣の重量
算出		不溶解性残渣量:m _{res}	測定」の評価による
		重量溶解率	
		$=1-m_{\rm res}/m_{\rm sample}$	
	元素 i の溶解率	溶解液中の元素 <i>i</i> の濃度 : <i>C</i> _{L,i}	上記「分析供試量の測定」、「溶解液量測定」、「測定試
		溶解液量: M _L	料の調製(希釈)」、及び「測定試料の元素濃度測定」
		東北大調製時の元素濃度: Co,i	による
		分析供試量: m_{sample}	
		測定試料中の元素 i の濃度: Cs,i	
		測定試料の希釈倍率 : Di	
		元素 i の溶解率	
		$= \frac{C_{L,i} \cdot M_L}{C_{0,i} \cdot m_{\text{sample}}}$	
		$C_{0,i} \cdot m_{\text{sample}}$	
		$C_{L,i} = C_{S,i} \times D_i$	
不溶解性残渣	標準試料の測定	測定なし (表面不定形のため)	_
分析	不溶解成分元素	不溶解性残渣中の元素濃度 Cres	タイプ A: 信号強度
	濃度測定	= EDS の測定元素組成 [wt%]	Inte. Error から不確かさ評価
評価値算出	試料中元素濃度	試料中元素濃度 C_{sample}	前述誤差の伝搬
	の算出	$C_{s,i}D_iM_L + C_{res}m_{res}$	
		$=\frac{C_{s,i}D_iM_L+C_{\rm res}m_{\rm res}}{m_{\rm sample}}$	

(d) 分析機関: JAEA 原科研 (アルカリ融解・硝酸溶解)

	漢項目 関共通)	不確かさ要因	誤差値の評価
試料移送・分耳		移送時の変質、試料不均一性	変質なし、均一な試料を想定
分析供試量の測定		供試量 m sample = 溶解フラスコ重量(試料入り) — 溶解フラスコ重量(空)	タイプ A : 標準分銅によるばらつき (試料 $100.0 \mathrm{mg}$ に対して $\pm 0.2 \mathrm{mg}$) タイプ B : 電子天秤の直線性 ($100 \mathrm{mg}$ に対して $\pm 0.3 \mathrm{mg}$)
試料溶解		るつぼ成分混入(アルカリ融解時)	本事業では混入が著しい元素 (Ni) は定量評価の対象 外 (別のるつぼ材で補完することを想定)
固液分離	ろ過	容器成分の混入 溶解容器・フィルタへの溶解液成分 の残留	操作ブランク値との比較から取扱いを決定 容器内洗浄液と合わせて回収するため、残留無しと仮 定
	溶解液回収	溶解液の回収ロス	容器内洗浄液と併せて定容するため、全量回収と仮定
	溶解液量測定	溶解液量 <i>ML</i> = 溶解液フラスコ容量	タイプB:メスフラスコ検定値(体積許容誤差) 250 ±0.3 mL
	測定試料の調製 (希釈)	希釈率 DLi = 定容量/溶解液分取量	タイプ A: 可変式マイクロピペットの相対偶然誤差 (0.25%) タイプ B: メスフラスコ検定値(体積許容誤差)(25 ± 0.08mL、50 ± 0.12mL) タイプ B: 可変式マイクロピペットの相対系統誤差 (1.2%)
不溶解性残渣 の重量測定	回収	溶解容器への残留	容器内洗浄液と合わせて回収するため、残留無しと仮 定
	乾燥	水分残留	恒量値採用のため影響なしと仮定
	重量測定	不溶解性残渣量 mres = 不溶解性残渣重量(ろ紙含む) ーろ紙重量	タイプ A:標準分銅によるばらつき (試料 100.0 mg に対して± 0.2 mg) タイプ B:電子天秤の直線性 (100 mg に対して± 0.3 mg)
ICP-AES 測定	標準液の調製	標準液濃度 C_{std}	タイプB: 検定書 (最大誤差の標準液)
	の調製(標準液	検量線用標準液濃度 $C_{stdc,i}$ $= C_{std}$ ×希釈倍率 $D_{stdc,i}$ (定容量/標準液分取量)	タイプ A: 可変式マイクロピペットの相対偶然誤差 (0.25%) タイプ B: メスフラスコ検定値(体積許容誤差)(25±0.08 mL、50±0.12 mL) タイプ B: 可変式マイクロピペットの相対系統誤差 (1.2%)

(d) 分析機関: JAEA 原科研 (アルカリ融解・硝酸溶解) (Continued)

1	業項目 (関共通)	不確かさ要因	誤差値の評価
ICP-AES 測定	検量線の作成	標準液濃度数 × 繰返し測定数 m	タイプ A:信号強度 タイプ A:繰返し誤差
(Continued)		測定試料信号強度 <i>Is</i> 測定試料中元素濃度 <i>Cs,i</i> = (<i>Is</i> – <i>a</i>) / <i>b</i>	測定濃度の不確かさ: S_{xo} 検量線の縦軸のばらつきの標準偏差: S_{yo} 検量線の傾き: b 検量線の切片: a 試料の繰返し測定回数: $n=3$ 検量線用標準液の測定回数(濃度数×繰返し数): m 測定試料の機器出力の平均値: $\overline{y_0}$ 検量線用標準液の機器出力値: y 検量線用標準液の機器出力平均値: \overline{y} 検量線用標準液の機器出力平均値: \overline{x} $b = \frac{S_{xy}}{S_x^2} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{m}$ $\overline{\sum (x_i - \bar{x})^2}$ $a = \bar{y} - b \times \bar{x}$ $S_{x_0} = \frac{S_{y_0}}{b} \times \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(\overline{y_0} - \bar{y})}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}}$
溶解率の	重量溶解率 元素 i の溶解率	分析供試量: m_{sample} 不溶解性残渣量: m_{res} 重量溶解率 $= 1 - m_{\text{res}} / m_{\text{sample}}$ 溶解液中の元素 i の濃度: $C_{L,i}$ 溶解液量: M_L 東北大調製時の元素濃度: $C_{0,i}$ 分析供試量: m_{sample} 測定試料中の元素 i の濃度: $C_{S,i}$ 測定試料の希釈倍率: D_i 元素 i の溶解率 $= \frac{C_{L,i} \cdot M_L}{C_{0,i} \cdot m_{\text{sample}}}$ $C_{L,i} = C_{S,i} \times D_i$	(完全溶解)

(d) 分析機関: JAEA 原科研(アルカリ融解・硝酸溶解) (Continued)

<u> </u>			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
	漢項目 [関共通]	不確かさ要因	誤差値の評価		
不溶解性残渣分析 ※	標準試料の測定	測定なし (表面不定形のため)	SEM/WDS について、装置内蔵のデータベースによる ZAF 補正計算		
	不溶解成分元素 濃度測定*	WDS の測定元素組成 [wt%]	不溶解性残渣ではなく、溶解前粉末試料の概略組成の参考データの位置付けとして点分析。(面での定量分析はソフトウェア上で非対応)粉末粒子の点分析は、水平な研磨面ではないため、原理的に WDS では誤差大(数十%程度)。研磨面だと数%から10%程度が見込まれる。ただし、ミクロに入り混じった組織の場合、特性 X 線の発生領域が半径5μm 程度に広がるため、点分析の誤差が大きくなる。(微細入り混じり部分の平均的な組成に近づく)		
評価値算出	試料中元素濃度 の算出	試料中元素濃度 $C_{ ext{sample}}$ $= rac{C_{s,i}D_iM_L}{m_{ ext{sample}}}$	前述誤差の伝搬 拡張不確かさ = 元素定量値 × 合成標準不確かさ(相対値) × 包含係数 (k=3)		

[※] 不溶解性残渣の表面分析は行っていないため、溶解前粉末試料に対する項目として記載。

表 5.2-3 分析データの評価において整理・共有しておくべき項目

(a) 均質試料を用いた分析精度の検討

項目	内容*
[a-1] 装置校正・定量分 析における標準試 料の選択方針・条 件	【共通】 ・ICP-MS または ICP-AES:装置校正には、トレーサビリティにある標準試料を使用する。標準液は単一元素または複数元素の混合溶液を使用する。 【JAEA 原科研】 ・ICP-AES:装置校正には、不純物濃度既知の高純度原料を溶解して作製、秤量・定容誤差を考慮。アルカリ融解による溶解液の場合には、標準溶液に試料と同程度の Na を含めたマトリクスマッチング法を適用。 ・SEM/EDS, WDS:装置校正には、メーカーにより製造スペックが確認されている標準試料を用いる。なお、定量分析に用いる標準試料については、測定対象とする試料の外観等から、平滑な面に対しての定量分析がそもそも可能かを検討し、使用の可否を判断する。使用する場合、組成既知の単体金属、合金、酸化物固溶体等の研磨済み試料片を作製する。
[a-2] 装置校正の方法	【NDC】 ・SEM/EDS:今回の分析に使用した OXFORD 製 EDS については、メーカー設定パラメータを用いた XPP 法により校正(濃度算出)が行われる。 【JAEA 大洗】 ・SEM/WDS:今回の分析に使用した OXFORD 製 WDS については、メーカー設定パラメータを用いた XPP 法により校正(濃度算出)が行われる。 ・ICP-MS:項目[a-1]で述べた校正用標準試料を用いて、質量数 7、89、205 にてマス軸の校正を行う。 【NFD】 ・ICP-MS:測定開始前に装置専用の校正液を測定し、感度及び分子イオンの干渉除去性能を示す指標(干渉除去性能はコリジョンリアクションセル方式特有の指標)がメーカー基準値以上であることを確認。基準値を満足しない場合には、装置専用の校正液を用いてトーチポジション及びネブライザーガス流量等の調整並びにマス校正及び分解能等の調整を行う。 【JAEA 原科研】 ・ICP-AES:測定開始前に純水とアルゴンガスにより波長校正を行い、校正係数がメーカー基準値以内であることを確認する。 ・SEM/WDS:項目[a-1]で述べた校正用標準試料を用いて、WDS については、試料電流 30nA、加速電圧 20kV で各元素のピークを用いた校正を行う。
[a-3] 検量線の作成方法 とその不確かさ評 価方法	【共通】・検量線用標準液や標準添加試料の作製にはトレーサビリティを有する標準溶液を用いる。・定量法の特徴に即した不確かさ評価方法を採用する。(検量線法や標準添加法では線形最小二乗法の不確かさを求める、等)

表 5.2-3 分析データの評価において整理・共有しておくべき項目 (Continued)

(a) 均質試料を用いた分析精度の検討 (Continued)

[a-3] 検監線の作成方法 とその不確かさ評価方法 に不の確かさ評価方法 (Continued) ・ 外部標準検量線法による場合は、トレーサビリティのある標準裕液を用いた検量線を用いて、試料の帳簿譲度を第出する。その後、測症試料の概算濃度を間に持つ標準溶液速度 2 点による検験線を作成する。検量線の不確かさは、標準溶液2 点及び測定試料の信号頻度のばらつき及び標準溶液理機に係る不確かさを基に算出する。調定信号についてはプラズマの掲らぎを内標準により補正する。 ・ 内部標準統別法の場合は、溶液直線性が担係される濃度範囲において3 点以上の模態液濃度を用いて作成する。相関係数は R² = 0.999 以上を担保する。未知試料測定時の試料濃度の標準不能かさは、線形最小二乗法の不確かさ専出式から求める。 [JAEA 庆代] ・ 外部標準検量線法による場合は、トレーサビリティのある標準溶液を用いた3 点以上の検量線を用いて、減料過度を定量する。未知試料測定時の試料濃度の標準不確かさは、線形最小二乗法の不確から専出式から求める。 [JAEA 京林研] ・ ゼロ点を含めて3 点から5 点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 [JAEA 原料研] ・ ゼロ点を含めて3 点から5 点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 [JAEA 原料研] ・ 投車点を含めて3 点から5 点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 [JAEA 原料研] ・ 投車線を対している場合は、使用期限的のものを使用する。認定証の無い自身験等は料を用いる場合、不確物濃度集知の高値度原料を使用し、再量・定容誤接を考慮する。 [J法画] ・ ICP-MS または ICP-AES:JISK 0133 や JISK 0116 を参考に、検量線用プランク液の複数回速読制定を行い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 [共画] ・ 乗場検定 (有管水準 1%、5%でのグラップス検定等)による異常値の検出、実際の乗却の是明は、関係手順・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 [J本画] ・ 乗端検定 (有管水準 1%、5%でのグラップス検定等)による異常値の検出、実際の乗却の是明は、関係主順・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 [本場] ・ 実は検に下の対したのが発性疾法の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線の場合、7線最率から溶解率の自安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい高能がある) ・ 要は対象を対象に対象を解すの自安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい高能がある) ・ 要は対象ので変量を発している。	・ 外部標準検量機法による場合は、トレーサビリティのある標準溶液を用いた検量線を用いて、設料の概算濃度を算出する。その後、測定試料の概算濃度を開に持つ標準溶液濃度 2.点による検算線を作成する。検量線の不確かさは、標準溶液と点及び測定試料の信号機度の15つき及び環準溶液調度に係る不確かさを基に算出する。測定信号についてはブラズマの揺らぎを内標準により補正する。 内部標準添加法の場合は、溶液直線性が担保される濃度範囲において 3.点以上の標準液力度を含さは、線形最小工業法の不確かさ壊出式から求める。 「JAEA 大洗」 外部標準検量機法による場合は、トレーサビリティのある標準溶液を用いた 3.点以上の機量線を用いて、試料濃度を開いて、試料濃度を定量する。未知試料制定時の試料濃度の標準不確かさは、線形最小工業法の不確かさ導出式から求める。 「JAEA 原料研」・ゼロ点を含めて 3.点から 5.点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 「JAEA 原料研」・ゼロ点を含めて 3.点から 5.点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 「基連」 ・設定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを運定することで分析値のトレーサビリティ を確保する。標準試料を紹明分化にも保意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自動製作用が同ちまたに任予AES:JSK 0133 や JISK 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回速縮速定の考え方 「は適」 ・「ICP-MS または ICP-AES:JSK 0133 や JISK 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回速縮速定の考え方 (共適) ・ 第4年でラや機構の検出・除外方法 (本) が定途度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 「基準」 ・ 第4年でラや機関でのグラップス検定等)による異常値の検出、実際の業却の是非は一定を何の対出・除外方法 (本) ・ 第4年で 3. 表別で主要し、 3. 表別を主順・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 「は適」 ・ 2. 表別を対して溶解性投資の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高端量の場合、 4. の場で、 4. の場で、 4. のまのまるが、 5. を 4. のが、 4. のが、 5.	項目	内容*					
をその不確から評価方法 (Continued) 解を作成する。その後、測定試料の概算濃度を間に持つ標準溶液濃度 2 点による検量線を作成する。検量線の不確かさは、標準溶液 2 点及び測定試料の信号強度のばらつき及び環準溶液調製: 係る不確からを基に算出する。測定信号についてはプラズマの結らぎを内標準により補正する。一内部標準添加法の場合は、溶液直線性が担保される濃度範囲において3 点以上の標準液濃度を用いて作成する。相関係数は R² = 0.999 以上を担保する。未知試料測定時の試料濃度の標準不確かさは、線形最小二乗法の不確かさ導出式から求める。 [JAEA 大売] ・外部標準検量線法による場合は、トレーサビリティのある標準溶液を用いた 3 点以上の検量線を用いて、試料濃度を定量する。未知試料測定時の試料濃度の標準不確かさは、線形最小二乗法の不確かざ導出式から求める。 [JAEA 原料研] ・ゼロ点を含めて3 点から5 点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 [基通] 「提通] ・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを適定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証が無い自製標準試料を用いる場合、不純物濃度影知の高純度原料を使用し、秤量・定容銀差を考慮する。 [共通] ・ICP-MS または ICP-AES: JISK 0133 や JISK 0116 を参考に、検量線用プランク液の複数回速統測定を行い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 [共通] ・ 接触性のようには CP-AES: JISK 0133 や JISK 0116 を参考に、検量線用プランク液の複数回速統測定を行い、測定主順・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 「共通] ・ 海解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、採展集率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) 「共通] ・ 受け入れた試料の外観観察(色や光沢の偏り有無の確認)や SEMEDS 分析(測定視野ごとの組成の偏在有無の確認)等により、試料の不動、中性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試料を配けていて、取回しを設定する。本事業で採用した分析機関ごとの測定。数の考え方は以下の通り。 (NDC) 分数・溶解3 回→希釈・前処理3 回→機器測定3 回以上	(Continued) 料の概算濃度を算出する。その後、測定試料の概算濃度を間に持っ標準溶液濃度 2 点による検重線を作成する。検量線の不確かさを基に算出する。測定信号についてはプラスマの得らぎを内標準により補正する。 ・内部標準線が上の場合は、溶液直線性が担保される濃度範囲において3 点以上の標準液濃度を用いて作成する。相関係数はR2 = 0.999以上を担保する。未知試料制度時の試料濃度の標準不確かさまは、線形板小二乗法の不確かさ導出式から求める。 [JAEA 大洗] ・外部標準検量線法による場合は、トレーサビリティのある標準溶液を用いた3 点以上の検量線を用いた3 点以上の検量線を用いた3 点以上の検量線を用いた3 点以上の検量線を用いた3 点以上の検量線を用いた3 点以上の検量線を定量する。未知試料制定時の款料濃度の標準不確かさは、線形板小二乗法の不確かさ導出式から求める。 [JAEA 原料研] ・ゼロ点を含めて3 点から5 点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 [共通] ・認定症が付与された標準は料またはこれに伴題したものを選定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料の影時分化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定症の無い自製標準試中を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容減差を考慮する。 [共通] ・ (CP-MS または ICP-AES: JIS K 0133 や JIS K 0116 を参考に、検量線用プランク液の複数回連結構定で考え方の接出・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 「共通] ・溶解前試料及び不溶解性残渣の重量制定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高納量の場合、実験量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) 「共通] ・溶解すの音器・等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試料を製造に応じて、取回しを設定する。 本事業で採用した分析機関でとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 「NDC] 分取・溶解 1 回 一希釈・前処理 3 回一機器測定 3 回以上 「NDC] 分取・溶解 1 回 一希釈・前処理 3 回一機器測定 3 回以上 「NDC] 分取・溶解 1 回 一希釈・前処理 3 回一機器測定 3 回以上 「NDC] 分取・溶解 1 回 一希釈・前処理 3 回 一機器測定 3 回以上	[a-3]	[NDC]					
(Continued)	価方法 (Continued) 線を作成する。検量線の不確かささ、標準溶液2点及び剛定試料の信号強度の15つき及び程準溶液調製に係る不確かさを基に算出する。測定信号についてはブラズマの揺らぎを内標準により補正する。 ・ 内部標準能加法の場合は、溶液直線性が担保される濃度範囲において3点以上の標準液濃度を用いて作成する。相関係数はR2=0.999以上を担保する。未知試料測定時の試料濃度の標準不能がさま、無原表が二乗法の不確かさ導出式から求める。 [JAEA 大洗] ・ 外部標準検量線法による場合は、トレーサビリティのある標準溶液を用いた3点以上の検量線を用いて、該料池度を定量する。未知試料測定時の試料濃度の標準不確かさは、線形最小二乗法の不確かさ適用は式から求める。 [JAEA 原料研] ・ ゼロ点を含めて3点から5点の標準溶液の測定により検量線を作成する。認定証が付与された標準試料を定性したものを適定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料の経時分化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標等試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 [4-6] (は通] ・ 「はか面] ・ 「につ MS または ICP-AES: JIS K 0133 や JIS K 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回連総理定の考え方 定を行い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 [共通] ・ 溶解・条件のばらのき等と合わせて総合的に判断。 「共通」・溶解・条件のばらのき等と合わせて総合的に判断。 「共通」・溶解・対域理・条件のばらのき等と合わせて総合的に判断。 「共通」・溶解・素性のばとのき等と合わせて総合的に判断。 「共通」・発明が対対して溶解性残造の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高熱量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) 「共通」・発音が対する。(とか内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) 「共通」・発音が対する。 は料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試が正式にないで、取回しを設定する。本事業で採用した分析機関:との測定 n 数の考え方は以下の通り。 「NCC」 分取・溶解 1 回 → 希釈・前処理 3 回 → 機器測定 3 回以上	検量線の作成方法	・外部標準検量線法による場合は、トレーサビリティのある標準溶液を用いた検量線を用いて、試					
(Continued) 溶液調製に係る不確かさを基に算出する。測定信号についてはブラズマの揺らぎを内標準により 補正する。 ・内部標準能加法の場合は、溶液直線性が担保される濃度範囲において3点以上の標準液濃度を用いて作成する。相関係数は R² = 0.999 以上を担保する。未知試料測定時の試料濃度の標準不確かさは、線形最小二乗法の不確かさ違出式から求める。 [JAEA 大売] ・外部標準検量検法による場合は、トレーサビリティのある標準溶液を用いた3点以上の検量線を用いて、試料濃度を定量する。未知試料測定時の試料濃度の標準不確かさは、線形最小二乗法の不確かさ違出式から求める。 [JAEA 原料研] ・ゼロ点を含めて3点から5点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 「JAEA 原料研] ・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容調差を考慮する。 [本-5] (共通] ・ (共通) ・ (ア-AES: JISK 0133 や JISK 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回連続測定の考え方。	(Continued) 溶液調製に係る不確かさを基に算出する。測定信号についてはブラズマの揺らぎを内標準により 補正する。 ・内部環準流加法の場合は、溶液直線性が担保される濃度範囲において3点以上の標準液濃度を月 いて作成する。相関係数はR ² = 0.999 以上を担保する。未知試料測定時の診料濃度の標準不確か さは、線形像小二乗法の不確かさ導出式から求める。 [JAEA 大法] ・外部標準検量線法による場合は、トレーサビリティのある標準溶液を用いて3点以上の検量線を 用いて、診料濃度を定量する。未知試料測定時の診料濃度の標準不確かさは、線形最小二乗法の 不確から導出式から求める。 [JAEA 原料研] ・ゼロ点を含めて3点から5点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 [共通] ・設定証が付与された標準試料を配けるにも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い 自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 にを行い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 [集通] ・ にPMS またはICP-AES: JIS K 0133 や JIS K 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回連続源 定を考い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 [共通] ・ 業料検定 (有意水準1%,5%でのグラップス検定等)による異常値の検出、実際の乗却の是非は、 潮定1 類、条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 「共通] ・ 溶解・薬性のばらつき等と合わせて総合的に判断。 「共通] ・ 透解に対して溶解性残造の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高純 量の場合、γ線量率から溶解を改善の重要を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) 「共通] ・ 受け入れた試料の外膜観察(色や光沢の偏り有無の確認)や SEM/EDS 分析(測定視野ごとの総 成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能 な試料面景に応じて、取回しを設定する。 本事業で採用した分析機関ごとの制度 n 数の考え方は以下の通り。 「NCC」 分取・溶解1回一希釈・前処理3回一機器測定3回以上 「NFC」 分取・溶解1回一希釈・前処理3回一機器測定3回以上	とその不確かさ評	料の概算濃度を算出する。その後、測定試料の概算濃度を間に持つ標準溶液濃度2点による検量					
福正する。 ・内部標準添加法の場合は、溶液直線性が担保される濃度範囲において3点以上の標準液濃度を用いて作成する。相関係数はR ² =0.999以上を担保する。未知試料測定時の試料濃度の標準不確かさは、線形最小工乗法の不確かさ導出式から求める。 [JAEA 大洗] ・外部標準検量線法による場合は、トレーサビリティのある標準溶液を用いた3点以上の検量線を用いて、適料濃度を定量する。未知試料測定時の試料濃度の標準不確かさは、線形最小工乗法の不確かさ導出式から求める。 [JAEA 原料研] ・ゼロ点を含めて3点から5点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 [基面] トレーサビリティ ・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標等試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量、定溶酸差を考慮する。 [4-5] 検出限界や関値設定の考え方 「は適] ・ICP-MSまたはICP-AES:JISK 0133 や JISK 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回遮続測定を考え方 定金行い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 [4-6] 特異なデータや異常値の検出・除外方法 「は過] ・薬却検定(有意水準 1%、5%でのグラップス検定等)による異常値の検出。実際の乗却の是非は、測定手順・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 「決適] ・溶解解部が料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) 「共適] ・溶解前が料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) 「共適] ・溶解析が対象の重要が必要が必要がある。「大力な溶解率ととの組成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な対料の配回しの設定する。本事業で採用した分析機関ごとの側定 n 数の考え方は以下の通り。 「NDC 分取・溶解 3 回→希釈・前処理 3 回→機器測定 3 回以上	横正する。 ・内部標準添加法の場合は、溶液直線性が担保される濃度範囲において3点以上の標準液濃度を用いて作成する。相関係数は k² = 0.999 以上を担保する。未知試料間定時の試料濃度の標準不確がさは、線形最小二乗法の不確かさ導出式から求める。 【JAEA 大洗】 ・外部標準検量線法による場合は、トレーサビリティのある標準溶液を用いた3点以上の検量線を用いて、試料濃度を定量する。未知試料間定時の試料濃度の標準不確かさは、線形最小二乗法の不確かさ導出式から求める。 【JAEA 原料研】 ・ゼロ点を含めて3点から5点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 【共通】 ・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリティ・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容調差を考慮する。 [共通】 ・ にP-MSまたは ICP-AES: JIS K 0133 や JIS K 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回連総額定を考え方 「共適】 ・ にP-MSまたは ICP-AES: JIS K 0133 や JIS K 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回連総額定を行い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 「共適】 ・ 溶解剤は料及び不溶解性残違の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高級量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は運しい可能性がある) 「共適】 ・ 受け入れた試料の外観観察(色や光沢の偏り有無の確認)や SEM/EDS 分析(測定視野ごとの複の場合、対象量を対した分析機関ごとの測定 1 数の考え方は以下の通り。 「NDC」 分取・溶解 1 回一希釈・前処理 3 回一機器測定 3 回以上 「NFO」 分取・溶解 1 回一希釈・前処理 3 回一機器測定 3 回以上 「NFO」 分取・溶解 1 回一希釈・前処理 3 回一機器測定 3 回以上	価方法	線を作成する。検量線の不確かさは、標準溶液2点及び測定試料の信号強度のばらつき及び標準					
いて作成する。相関係数は R² = 0.999 以上を担保する。未知試料測定時の試料濃度の標準不確かさは、線形最小二乗法の不確かさ導出式から求める。 [JAEA 大洗] ・外部標準検量線法による場合は、トレーサビリティのある標準溶液を用いた3 点以上の検量線を用いて、試料濃度を定量する。未知試料測定時の試料濃度の標準不確かさは、線形最小二乗法の不確かさ導出式から求める。 [JAEA 原科研] ・ゼロ点を含めて3 点から5 点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 【共通】 ・ 認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 [よ5] 検出限界や関値設 定の考え方 に「CP-AES: JIS K 0133 や JIS K 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回連総測定を考え方 定を行い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 [共通] ・ 楽却検定(有意水準 1%、5%でのグラップス検定等)による異常値の検出。実際の棄却の是非は、測定手順・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 「法通] ・ 溶解析に対料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [よ通] ・ 受け入れた試料の外機観察(色や光沢の偏り有無の確認)や SEM/EDS 分析(測定視野ごとの組取回し)の設定の考え方は以下の通り。 「次の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試料重量に応じて、取回しを設定する。本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 「NDC」 分取・溶解3 回→稀釈・前処理3 回→機器測定3 回以上	いて作成する。相関係数はRP=0.999以上を担保する。未知試料測定時の試料濃度の標準不確かさは、線形最小工業法の不確かさ導出式から求める。 [JAFA 大洗] ・外部標準検量線法による場合は、トレーサビリティのある標準溶液を用いた3点以上の検量線を用いて、試料濃度を定量する。未知試料測定時の試料濃度の標準不確かさは、線形最小工業法の不確かさ違出式から求める。 [JAFA 原料研] ・ゼロ点を含めて3点から5点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 [JAFA 原料研] ・ゼロ点を含めて3点から5点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 [共通] トレーサビリティ ・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料を開いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 [共通] ・設定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料を開いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 [共通] ・ でき行い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 [共通] ・ 乗却検定(有意水準 1%、5%でのグラップス検定等)による異常値の検出。実際の乗却の是非は、測定手順・条件のばらのき等と合わせて総合的に判断。 [共通] ・ 海解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高額量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [本稿] ・ 受け入れた試料の外観観察(色や光沢の偏り有無の確認)や SEMEDS 分析(測定視野ごとの組成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試料重点に応じて、取回しを設定する。本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 [NDC] ・ 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 [NFD] ・ 分取・溶解1回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上	(Continued)						
さは、線形最小二乗法の不確かさ導出式から求める。 [JAEA 大洗] ・外部標準検量線法による場合は、トレーサビリティのある標準溶液を用いた3点以上の検量線を用いて、試料機度を定量する。未知試料測定時の試料機度の標準不確かさは、線形最小二乗法の不確かさ導出式から求める。 [JAEA 原料研] ・ゼロ点を含めて3点から5点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 [共通] ・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリティ・を確保する。標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標準試料を用いる場合、不純物機度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 [4-5] 検出限界や閾値設定の考え方 は「CP-MSまたは ICP-AES: JISK 0133 や JISK 0116を参考に、検量線用ブランク液の複数回連続測定の考え方 [4-6] 特異なデータや異常値の検出・除外方法 [4-7] 「溶解率」の定義・常値の検出・除外方法 [4-7] 「溶解率」の定義・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 [共通] ・溶解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [共通] ・溶解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) 「共通] ・受け入れた試料の外観観察(色や光沢の偏り有無の確認)や SEMEDS 分析(測定視野ごとの組成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試料重量に応じて、取回しを設定する。本事業で採用した分析機関ごとの測定 取の考え方は以下の通り。 [NDC] 分取・溶解3 回→希釈・前処理3 回→機器測定3 回以上	さは、線形最小工業法の不確かさ導出式から求める。 【IAEA 大洗】 ・外部標準検量線法による場合は、トレーサビリティのある標準溶液を用いた3点以上の検量線を用いて、試料機度を定量する。未知試料測定時の試料機度の標準不確かさは、線形最小工業法の不確かさ増出式から求める。 【IAEA 原科研】 ・ゼロ点を含めて3点から5点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 【共通】 トレーサビリティ ・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを適定することで分析値のトレーサビリティと確保する。標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 【共通】 ・ICP-MS または ICP-AES:IS K 0133 や JIS K 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回連総測定を得え方 定を行い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 【共通】 ・薬却検定(有意水準 1%、5%でのグラップス検定等)による異常値の検出。実際の棄却の是非は、常値の検出・除外方法 【4通】 ・溶解す試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高緒量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) 【共通】 ・溶解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高緒量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) 【共通】 ・浸け入れた試料の外観観繁(色や光沢の偏り有無の確認)や SEMEDS 分析(測定視野ごとの複成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試料重量に応じて、取回しを設定する。本事業で採用した分析機関ととの測定 n 数の考え方は以下の通り。 【NDC】 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 【NFD】 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上		 ・内部標準添加法の場合は、溶液直線性が担保される濃度範囲において3点以上の標準液濃度を用					
「JAEA 大洗」	【JAEA 大洗】 ・外部標準検量線法による場合は、トレーサビリティのある標準溶液を用いた3点以上の検量線を用いて、試料濃度を定量する。未知試料測定時の試料濃度の標準不確かさは、線形最小二乗法の不確かさ導出式から求める。 【JAEA 原料師】・ゼロ点を含めて3点から5点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 【共通】 トレーサビリティ・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 [4-5] 検出限界や関値設定の考え方 提通】・ICP-MS または ICP-AES:JIS K 0133 や JIS K 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回速総銀定の考え方 に参行い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 [共通] 特異なデータや異常値の検出・除外方法 [a-7] 「溶解率」の定義・満解前法科及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高減量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [4-8] 【共通】・ ※解析が高減量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [4-8] 関定 n 数 (試料の) ・受け入れた試料の外観観察 (色や光沢の偏り有無の確認)や SEMEDS 分析 (測定視野ごとの報度 n 数の場え方は以下の通り。 「NDC」 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 「NFD) 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 「NFD) 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上		いて作成する。相関係数は R ² = 0.999 以上を担保する。未知試料測定時の試料濃度の標準不確か					
・外部標準検量線法による場合は、トレーサビリティのある標準溶液を用いた3点以上の検量線を用いて、試料濃度を定量する。未知試料測定時の試料濃度の標準不確かさは、線形最小二乗法の不確かさ導出式から求める。 [JAEA 原科研] ・ゼロ点を含めて3点から5点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 [基項] トレーサビリティ ・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 [基項] 検出限界や関値設 定を行い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 [共通] ・選項情報を関係である。 「共通] ・薬却検定(有意水準 1%、5%でのグラップス検定等)による異常値の検出、実際の棄却の是非は、測定手順・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 「表解す」の定義 量の場合、γ線量率から溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合に難しい可能性がある) 「共通] ・受け入れた試料の外観観察(色や光沢の偏り有無の確認)や SEM/EDS 分析(測定視野ごとの組成の偏存有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試料重量に応じて、取回しを設定する。本事業で採用した分析機関ごとの測定するの未示・前処理3回→機器測定3回以上	・外部標準検量線法による場合は、トレーサビリティのある標準溶液を用いた3点以上の検量線を用いて、試料濃度を定量する。未知試料測定時の試料濃度の標準不確かさは、線形最小二乗法の不確かさ導出式から求める。 [JAEA 原科研] ・ゼロ点を含めて3点から5点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 [集通] トレーサビリティ ・認定証が付与された標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 (共通) ・ にP-MS またはICP-AES: JISK 0133 や JISK 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回連続規定の考え方 「なで考え方 にを行い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 [共通] ・ 乗却検定(有意水準1%、5%でのグラップス検定等)による異常値の検出。実際の棄却の是非は、測定手順・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 「共通] ・ ※如け定(有意水準1%、5%でのグラップス検定等)による異常値の検出。実際の棄却の是非は、測定手順・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 「共通] ・ ※対解す 1の定義 ・ 溶解す前が表の、7線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [共通] ・ 受け入れた試料の外観観察(色や光沢の偏り有無の確認)や SEM/EDS 分析(測定視野ごとの組成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試験に応じて、取回しを設定する。本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 「NDC] 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 「NFD] 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 「NFD] 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上		さは、線形最小二乗法の不確かさ導出式から求める。					
用いて、試料濃度を定量する。未知試料測定時の試料濃度の標準不確かさは、練形最小二乗法の不確かさ導出式から求める。 [JAEA 原科研] ・ゼロ点を含めて3点から5点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 [集通] ・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定溶誤差を考慮する。 [4-5] 検出限界や閾値設定を考え方 にCP-AES: JISK 0133 や JISK 0116を参考に、検量線用ブランク液の複数回連続測定を考え方 定を行い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 [4-6] 特異なデータや異常値の検出・除外方法 [4-7] 「溶解率」の定義 測定手順・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 ・溶解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [4-8] 測定 n 数 (試料の取回し)の設定の考え方 以計りの設定の考え方 以談料の外観観察(色や光沢の偏り有無の確認)や SEM/EDS 分析(測定視野ごとの組成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試料重量に応じて、取回しを設定する。本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 [NDC] 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上	用いて、試料濃度を定量する。未知試料測定時の試料濃度の標準不確かさは、線形最小二乗法の不確かさ導出式から求める。 [JAEA 原科研] ・ゼロ点を含めて3点から5点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 [集通] トレーサビリティ ・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標準試を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。[共通] ・ICP-MS またはICP-AES: JISK 0133 やJISK 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回連続鍵定の考え方		【JAEA 大洗】					
「JAEA 原科研] ・ゼロ点を含めて3点から5点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 [4-4] トレーサビリティ ・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 [4-5] 検出限界や関値設定の考え方	不確かさ導出式から求める。 [JAEA 原科研] ・ゼロ点を含めて3点から5点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 [基4] トレーサビリティ ・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料を経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 [共通] ・ICP-MSまたはICP-AES: JISK 0133 や JISK 0116を参考に、検量線用ブランク液の複数回連続混定の考え方 [本6] 特異なデータや異常値の検出・除外方法 [a-7] 「溶解率」の定義 ・溶解的試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高続量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [4-8] 制定 n 数 (試料の取回し)の設定の考え方 「実施」 ・受け入れた試料の外観観察(色や光沢の偏り有無の確認)や SEM/EDS 分析(測定視野ごとの組成回し)の設定の考え方 「NDC」 ・次解 3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 「JAEA 大洗」 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 「NFD」 ・分取・溶解1回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上		・外部標準検量線法による場合は、トレーサビリティのある標準溶液を用いた3点以上の検量線を					
【JAEA 原科研】 ・ゼロ点を含めて3点から5点の標準容液の測定により検量線を作成する。 [a-4] トレーサビリティ ・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 [a-5] 検出限界や閾値設 定の考え方 に子何と、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 [a-6] 特異なデータや異 常値の検出・除外 方法 [a-7] 「溶解率」の定義 ・溶解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [a-8] 測定 n 数 (試料の取回し)の設定の考え方 、受け入れた試料の外観観察(色や光沢の偏り有無の確認)や SEM/EDS 分析(測定視野ごとの組成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試料重量に応じて、取回しを設定する。本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 [NDC] 分取・溶解 3 回→機器測定 3 回以上	[JAEA 原科研] ・ゼロ点を含めて3点から5点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 [本4] トレーサビリティ ・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 [本5] 検出限界や関値設定の考え方 にP-MSまたはICP-AES: JISK 0133 や JISK 0116を参考に、検量線用ブランク液の複数回連続限定の考え方 にを行い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 [共通] ・薬却検定(有意水準1%、5%でのグラップス検定等)による異常値の検出。実際の棄却の是非は、測定手順・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 「法通] ・溶解解的試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高続量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [本8] 測定 n 数 (試料の取回し)の設定の考え方 「次の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試料重量に応じて、取回しを設定する。本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 [NDC] 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 [JAEA 大洗] 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 [NFD] 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上		用いて、試料濃度を定量する。未知試料測定時の試料濃度の標準不確かさは、線形最小二乗法の					
・ゼロ点を含めて3点から5点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 [五4]	 ・ゼロ点を含めて3点から5点の標準溶液の測定により検量線を作成する。 [集4] トレーサビリティ ・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 [共通] ・ICP-MS または ICP-AES: JIS K 0133 や JIS K 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回連続混定の考え方		不確かさ導出式から求める。					
[44] トレーサビリティ ・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 [45] 検出限界や関値設定の考え方 ・ICP-MS またはICP-AES: JISK 0133 や JISK 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回連続測定を考え方 に合う 「共通」・乗却検定(有意水準 1%, 5%でのグラップス検定等)による異常値の検出。実際の棄却の是非は、測定手順・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 「共通」・溶解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [4-8] 測定 n 数 (試料の取回し)の設定の考え方 の設定の考え方 な試料の解観察(色や光沢の偏り有無の確認)や SEM/EDS 分析 (測定視野ごとの組成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試料重量に応じて、取回しを設定する。本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 [NDC] 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上	[44] トレーサビリティ ・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 [a-5] (共通] ・ICP-MS または ICP-AES: JISK 0133 や JISK 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回連続測定の考え方 定を行い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 [a-6] (共通] ・棄却検定(有意水準 1%、5%でのグラップス検定等)による異常値の検出。実際の棄却の是非は、測定手順・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 「溶解率」の定義 ・溶解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高級量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) (共通] ・受け入れた試料の外観観察(色や光沢の偏り有無の確認)や SEM/EDS 分析(測定視野ごとの組成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試料重量に応じて、取回しを設定する。本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 [NDC] 分取・溶解 3 回→希釈・前処理 3 回→機器測定 3 回以上 [NFD] 分取・溶解 3 回→希釈・前処理 3 回→機器測定 3 回以上 [NFD] 分取・溶解 1 回→希釈・前処理 3 回→機器測定 3 回以上 [NFD] 分取・溶解 1 回→希釈・前処理 3 回→機器測定 3 回以上		【JAEA 原科研】					
・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 [a-5] 検出限界や閾値設 ・ICP-MS または ICP-AES: JISK 0133 や JISK 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回連続測定の考え方 にを行い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 [共通] ・棄却検定(有意水準 1%,5%でのグラップス検定等)による異常値の検出。実際の棄却の是非は、測定手順・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 [a-7] 「溶解率」の定義 ・溶解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [a-8]	・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリティを確保する。標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 [共通] ・ICP-MS または ICP-AES: JISK 0133 や JISK 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回連続限定の考え方 [本6] 「共通] ・薬却検定(有意水準 1%, 5%でのグラップス検定等)による異常値の検出。実際の棄却の是非は、関値の検出・除外方法 [a-7] 「溶解率」の定義 ・溶解的試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高納量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [本8] 測定 n 数 (試料の取回し)の設定の考え方 ・受け入れた試料の外観観察(色や光沢の偏り有無の確認)や SEM/EDS 分析(測定視野ごとの組成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試料重量に応じて、取回しを設定する。本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 「NDC 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 [JAEA 大洗] 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 [NFD] 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 [NFD] 分取・溶解1回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上		・ゼロ点を含めて3点から5点の標準溶液の測定により検量線を作成する。					
□ ティを確保する。標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 [a-5]	ティを確保する。標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 [a-5] 検出限界や閾値設 : ICP-MS または ICP-AES: JISK 0133 や JISK 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回連続測定の考え方	[a-4]	【共通】					
自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 [a-5] 検出限界や閾値設 ・ICP-MS または ICP-AES: JISK 0133 や JISK 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回連続測定の考え方 定を行い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 [a-6] 特異なデータや異 ・ 乗却検定(有意水準 1%,5%でのグラップス検定等)による異常値の検出。実際の棄却の是非は、測定手順・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 「技通」 ・ 溶解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [a-8]	自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。 [本5]	トレーサビリティ	・認定証が付与された標準試料またはこれに準拠したものを選定することで分析値のトレーサビリ					
[a-5] 検出限界や閾値設 定の考え方 にP-MS または ICP-AES: JIS K 0133 や JIS K 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回連続測定の考え方 にを行い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 [a-6] 特異なデータや異常値の検出・除外方法 [a-7] 「溶解率」の定義・溶解性・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 「実通」・溶解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [a-8] 測定 n 数 (試料の取回し)の設定の考え方 取回し)の設定の考え方 な試料重量に応じて、取回しを設定する。本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 [NDC] 分取・溶解3回→機器測定3回以上	[a-5] 検出限界や閾値設 ・ICP-MS または ICP-AES: JISK 0133 や JISK 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回連続限定の考え方 定を行い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 [ま-6] 特異なデータや異 ・ 棄却検定(有意水準 1%、5%でのグラップス検定等)による異常値の検出。実際の棄却の是非は、測定手順・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 [a-7] 「溶解率」の定義 ・ 溶解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高緒量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [a-8]		ティを確保する。標準試料の経時劣化にも留意し、使用期限前のものを使用する。認定証の無い					
使出限界や閾値設定の考え方 にCP-MS または ICP-AES: JISK 0133 や JISK 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回連続測定の考え方 にを行い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 [4-6]	使出限界や閾値設 での考え方 にCP-MS または ICP-AES: JISK 0133 や JISK 0116 を参考に、検量線用ブランク液の複数回連続限定の考え方 定を行い、測定強度の標準偏差から検出限界及び定量下限を求める。 [4-6]		自製標準試料を用いる場合、不純物濃度既知の高純度原料を使用し、秤量・定容誤差を考慮する。					
度の考え方	度の考え方	= =	• "-•					
[4-6] 特異なデータや異 ・棄却検定(有意水準 1%, 5%でのグラッブス検定等)による異常値の検出。実際の棄却の是非は、測定手順・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 [4-7] 「溶解率」の定義 ・溶解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [4-8] 測定 n 数 (試料の 取回し)の設定の 考え方 ・受け入れた試料の外観観察(色や光沢の偏り有無の確認)や SEM/EDS 分析(測定視野ごとの組成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試料重量に応じて、取回しを設定する。本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 [NDC] 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上	[a-6] 特異なデータや異 ・乗却検定(有意水準 1%, 5%でのグラップス検定等)による異常値の検出。実際の棄却の是非は、 測定手順・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。							
・棄却検定(有意水準 1%, 5%でのグラッブス検定等)による異常値の検出。実際の棄却の是非は、 常値の検出・除外 方法 [a-7] 「溶解率」の定義 ・溶解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線 量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難し い可能性がある) [a-8] 測定 n 数 (試料の 取回し)の設定の 考え方 【共通】 ・受け入れた試料の外観観察(色や光沢の偏り有無の確認)や SEM/EDS 分析(測定視野ごとの組 成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能 な試料重量に応じて、取回しを設定する。 本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 【NDC】 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上	・棄却検定(有意水準 1%, 5%でのグラッブス検定等)による異常値の検出。実際の棄却の是非は、 潮に手順・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 「海解率」の定義 ・溶解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高納量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [a-8] 測定 n 数 (試料の取回し)の設定の 成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な法方 な試料重量に応じて、取回しを設定する。本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 [NDC] 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 [JAEA 大洗] 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 [NFD] 分取・溶解1回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上	定の考え方						
常値の検出・除外 方法 [a-7] 「溶解率」の定義 ・溶解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [a-8] 測定 n 数 (試料の取回し)の設定の表え方は以下の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試料重量に応じて、取回しを設定する。本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 【NDC】 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上	常値の検出・除外 方法 [a-7] 「溶解率」の定義 ・溶解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高紡量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [a-8] 測定 n 数 (試料の取回し)の設定の表え方 「会け入れた試料の外観観察(色や光沢の偏り有無の確認)や SEM/EDS 分析(測定視野ごとの組成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試料重量に応じて、取回しを設定する。本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 [NDC] 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 [JAEA 大洗] 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 [NFD] 分取・溶解1回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上		- · · ·					
方法 [a-7] 「溶解率」の定義 ・溶解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [a-8] 測定 n 数 (試料の取回し)の設定の	万法 [a-7] 「溶解率」の定義 ・溶解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [a-8] 測定 n 数 (試料の取回し)の設定の取回し)の設定の表え方 「実通】 「受け入れた試料の外観観察(色や光沢の偏り有無の確認)や SEM/EDS 分析(測定視野ごとの組成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試料重量に応じて、取回しを設定する。本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 [NDC] 「NDC】 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 「JAEA 大洗】 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 「NFD】 分取・溶解1回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上							
[a-7] 「溶解率」の定義 ・溶解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [a-8] 測定 n 数 (試料の取回し)の設定の表え方は以下の確認)や SEM/EDS 分析 (測定視野ごとの組成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試料重量に応じて、取回しを設定する。本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 【NDC】 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上	[a-7] 「溶解率」の定義 ・溶解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [a-8]		測定手順・条件のばらつき等と合わせて総合的に判断。 					
・溶解率」の定義 ・溶解前試料及び不溶解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高線量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [a-8] 測定 n 数 (試料の ・受け入れた試料の外観観察 (色や光沢の偏り有無の確認) や SEM/EDS 分析 (測定視野ごとの組取回し)の設定の 成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能 な試料重量に応じて、取回しを設定する。 本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 [NDC] 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上	・溶解・液解・溶解・液解性残渣の重量測定結果を用いて、重量溶解率として評価する。試料が高減量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [a-8]							
量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [a-8] 測定 n 数 (試料の ・受け入れた試料の外観観察 (色や光沢の偏り有無の確認) や SEM/EDS 分析 (測定視野ごとの組取回し)の設定の 成の偏在有無の確認) 等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能考え方 な試料重量に応じて、取回しを設定する。 本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 [NDC] 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上	量の場合、γ線量率から溶解率の目安を評価する。(セル内のバックグラウンドが高い場合は難しい可能性がある) [a-8] 測定 n 数 (試料の 取回し)の設定の 取回し)の設定の 考え方 だ試料重量に応じて、取回しを設定する。 本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 [NDC] 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 [JAEA 大洗] 分取・溶解1回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 [NFD]		• • • •					
い可能性がある) [a-8]	(14.8]	「浴解率」の定義						
[a-8] 測定 n 数 (試料の ・受け入れた試料の外観観察 (色や光沢の偏り有無の確認) や SEM/EDS 分析 (測定視野ごとの組取回し)の設定の 成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試料重量に応じて、取回しを設定する。 本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 【NDC】 分取・溶解 3 回→希釈・前処理 3 回→機器測定 3 回以上	[a-8] 測定n数 (試料の ・受け入れた試料の外観観察 (色や光沢の偏り有無の確認) や SEM/EDS 分析 (測定視野ごとの組取回し)の設定の 成の偏在有無の確認) 等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試料重量に応じて、取回しを設定する。 本事業で採用した分析機関ごとの測定n数の考え方は以下の通り。 [NDC] 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 [JAEA 大洗] 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 [NFD] 分取・溶解1回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上							
測定 n 数 (試料の ・受け入れた試料の外観観察 (色や光沢の偏り有無の確認) や SEM/EDS 分析 (測定視野ごとの組取回し) の設定の 成の偏在有無の確認) 等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能 な試料重量に応じて、取回しを設定する。 本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 【NDC】 分取・溶解 3 回→希釈・前処理 3 回→機器測定 3 回以上	・受け入れた試料の外観観察(色や光沢の偏り有無の確認)や SEM/EDS 分析(測定視野ごとの組取回し)の設定の 表え方 成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能な試料重量に応じて、取回しを設定する。 本事業で採用した分析機関ごとの測定 n 数の考え方は以下の通り。 【NDC】 分取・溶解 3 回→希釈・前処理 3 回→機器測定 3 回以上 【JAEA 大洗】 分取・溶解 3 回→希釈・前処理 3 回→機器測定 3 回以上 【NFD】 分取・溶解 1 回→希釈・前処理 3 回→機器測定 3 回以上							
取回し)の設定の 考え方 成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能 な試料重量に応じて、取回しを設定する。 本事業で採用した分析機関ごとの測定n数の考え方は以下の通り。 【NDC】 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上	取回し)の設定の 考え方 成の偏在有無の確認)等により、試料の不均一性を評価する。採用する溶解手法、及び供試可能 な試料重量に応じて、取回しを設定する。 本事業で採用した分析機関ごとの測定n数の考え方は以下の通り。 【NDC】 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 【JAEA 大洗】 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 【NFD】 分取・溶解1回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上							
考え方 な試料重量に応じて、取回しを設定する。 本事業で採用した分析機関ごとの測定n数の考え方は以下の通り。 【NDC】 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上	考え方 な試料重量に応じて、取回しを設定する。 本事業で採用した分析機関ごとの測定n数の考え方は以下の通り。 【NDC】 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 【JAEA 大洗】 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 【NFD】 分取・溶解1回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上							
本事業で採用した分析機関ごとの測定n数の考え方は以下の通り。 【NDC】 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上	本事業で採用した分析機関ごとの測定n数の考え方は以下の通り。 【NDC】 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 【JAEA 大洗】 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上 【NFD】 分取・溶解1回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上							
【NDC】 分取・溶解3回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上	【NDC】 分取・溶解 3 回→希釈・前処理 3 回→機器測定 3 回以上 【JAEA 大洗】 分取・溶解 3 回→希釈・前処理 3 回→機器測定 3 回以上 【NFD】 分取・溶解 1 回→希釈・前処理 3 回→機器測定 3 回以上	マんハ						
	【JAEA 大洗】 分取・溶解 3 回→希釈・前処理 3 回→機器測定 3 回以上 【NFD】 分取・溶解 1 回→希釈・前処理 3 回→機器測定 3 回以上		-					
【IAEA 大洪】 公販・茨解3同二条船・前加押3同二機哭測完3同以上	【NFD】 分取・溶解1回→希釈・前処理3回→機器測定3回以上							
			【JAEA 原科研】 分取・溶解1回→希釈・前処理1回→機器測定3回以上					

表 5.2-3 分析データの評価において整理・共有しておくべき項目 (Continued)

(a) 均質試料を用いた分析精度の検討 (Continued)

項目	内容 [*]
[a-9]	【共通】
誤差要因の設定方	・評価値の導出式及び分析フローに従い、各操作に付随する不確かさ要因をリストアップする。要
法	因としては、重量測定及び濃度測定における繰返し誤差、定容操作におけるフラスコ検定値の系
	統誤差、目盛の読取誤差、密度測定における室温変化、計数誤差等。
[a-10]	【共通】
誤差評価方法の標	・リストアップされた個々の不確かさ成分について、取扱い方法を分類する。
準化の可能性	-誤差伝搬則による積み上げや補正が可能な成分。タイプ A またはタイプ B により個々の不確
	かさを求め、評価値の導出式に従った誤差伝搬則に基づき合成不確かさを評価する。
	- 誤差伝搬則は適さないが、補正可能な成分。例えば、溶解液の回収ロスや蒸発による損失等の
	偏り成分等。校正・参照実験データを用いた補正や、フロー・装置体系の改善による偏りの最
	小化を行う。
	- 取扱いに関して専門家判断・合意が必要な成分。例えば、不溶解性残渣の形状や不均質な組成
	分布を考慮した SEM/EDS 分析データの解釈等。
[a-11]	【共通】
包含係数の設定	・信頼水準、分析値が帰属する分布を定めて決定する。正規分布を仮定し95%信頼水準とする場合
	は、包含係数 $k=2$ となる。
	【JAEA 原科研】
	・保守側として主に包含係数 $k=3$ を使用する。
[a-12]	【共通】
不溶解性残渣の評	・不溶解性残渣の発生が不可避の場合、残渣側の固体分析を行い、その結果と溶解液の化学分析の
価値への反映の考	結果を合わせて全体の組成を評価する。固体分析の取扱いは、分析機関ごとに異なる。
え方	[NDC]
	・面分析マッピングによる組成の偏り、成分偏在の傾向把握。複数視野での SEM/EDS による面分
	析組成の統計処理を行い、不確かさを算出する。また、複数観察倍率についても測定を行い、統
	計処理を実施して、変動係数(相対標準偏差)により評価する。
	【JAEA 大洗】
	・複数視野での SEM/WDS による面分析組成の統計処理を行い,変動係数(相対標準偏差)により
	評価する。
	[NFD]
	・基本的には溶解条件を変更して再溶解を実施し、回収率を高める。最終的に不溶解性残渣が残る
	場合はSEM/EDS から評価する。
	【JAEA 原科研】
	・原則としてアルカリ融解による全量溶解を行う。

表 5.2-3 分析データの評価において整理・共有しておくべき項目 (Continued)

(b) 多元素・不均質な燃料デブリを対象とする場合の改良点の検討

項目	内容 [※]
[b-1]	【共通】
妨害元素の影響を	・例えば、SEM/EDS や放射線計測におけるエネルギーピークの重なり、ICP-MS における同重体、
考慮した分析フロ	ICP-AES における U や Cs の発光強度の重なり等の影響を考慮し、元素分離が必要な場合はイオ
ーの設定方法	ン交換の手順(イオン交換樹脂の種類や対象元素等)についても分析フローに反映する。
	【JAEA 原科研】
	・例えば、溶解液のγ線スペクトル測定により Cs 含有量を事前に概略評価。
[b-2]	【JAEA 大洗】
検量線から外れる	・SEM/WDS で U,Pu,Am を含む未照射燃料を標準試料として Pu、Am のピークを確認し、評価す
測定値の考え方	る。
	【JAEA 原科研】
	・ICP-AES に関して、超ウラン元素は α 線及び γ 線スペクトル測定による定量を基本としている(微
	量の TRU 元素についてはその方が高精度)。 TIMS による同位体組成測定は、 Pu は豊富に実績あ
	り。Am と Cm については実績がないが、元素を単離できれば可能。WDS については、Pu は分
	析可能。必要であれば標準試料(Np、Pu、Am 酸化物)も許可量の範囲内で作製・使用は可能。
[b-3]	【共通】
データ品質の確保	・分析の実施にあたっては、発注者(分析ニーズを有する評価者側)と受注者(測定を実施する側)
に必要な手順、考	間で、計画(測定準備)、測定及び報告の各段階でデータ品質確保に必要な事項について、議論し
え方(分析 QA)	明らかにしたうえで進める。(なお、品質保証システムの確認も並行して進める)。以下にそれぞ
	れの段階において想定される事項を記載する。
	・準備立案段階:分析の目的、優先順位(対象元素/核種の優先レベル等)や分析仕様(目標誤差、
	分析対象、分析位置等)を明確化。試料量の検討(微量、多量)、試料の形状、基本的な測定の順
	番、不可逆な変化(破壊測定をどの位置に置くか)、優先順位の決め方、等
	・測定段階:ホールドポイントの考え方、手法・手順を変更するためのステップ、評価者と分析実
	務者との連絡、試験方法変更の手順と合意方法、等
	・報告段階:測定データから評価に至るラインの確認手段(品質保証体系、トレーサビリティ)、報
	告書記載内容 (データセットの添え方)、生データへのトレースの方法、データベースの考え方
	(試行錯誤段階を含めるかどうか)、等

5.3 各法による分析結果の整理

本節では、各分析機関が実施した試験結果及び元素組成の評価結果について整理するととも に、基準値との比較による現状の分析精度の評価結果について述べる。

図 5.3-1 に、東北大にて調製した模擬燃料デブリについて、各分析機関に受入れ後、測定に供 した試料、測定項目、測定数及び評価値との関係を示す。

JAEA 大洗及び NDC は、化学分析用試料を 3 試料、SEM 観察用試料を 1 試料分取し、化学分析用試料はそれぞれ溶解を行った。溶解液及び不溶解性残渣を分析し、試料ごとに各分析値を合算後、それぞれの測定値を平均し、最終的な評価値を算出した。

NFD は、セル内用に U を含有しない試料と、セル外用に U を含有した試料及び含有しない試料をあわせ 3 試料を受入れた。ぞれぞれ、受入試料から化学分析用を 1 試料、SEM 観察用試料を 1 試料分取した。化学分析用試料を溶解後、溶解液から 3 回に分けて試料を採取し、それぞれ化学分析に供した。その測定値の平均値と不溶解性残渣分析値を合わせ、評価値を算出した。

JAEA 原科研は、U を含む試料と含まない試料を受入れた。受入試料より、化学分析用試料を 1 試料、SEM 観察用試料 1 試料を分取した。化学分析用試料は、硝酸溶解後、不溶解性残渣をアルカリ融解し、それぞれの溶解液を合わせて評価するケースと、直接アルカリ融解して評価値を算出する 2 ケースを実施した。アルカリ融解では、不溶解性残渣の生成は観察されなかったため測定は行っていない。

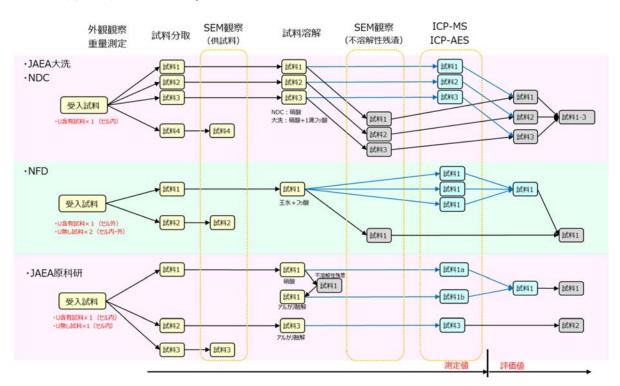


図 5.3-1 各分析機関の試料採取、測定値及び評価値の関係

5.3.1 受入れ試料の外観、重量測定

表 5.3-1 に、受入れ後の各分析機関による重量測定結果を示す。各分析機関とも同程度の試料重量増加が見られ、容器表面に貼られたテープの吸湿が原因と推定された。

外観観察の結果、試料の外観、性状、均一性、粒度等の違いは見られず、東北大での調製、 発送時の状況から輸送後に至る過程での変化は観察されなかった。各分析機関による外観観察 の結果を図 5.3-2 に示す。

	NDC	JAEA 大洗	NFD	JAEA 原科研
払出重量* [g]	15.2515	15.1317	15.1944	15.4721
受入重量 [g]	15.2674	15.1417	15.2151	15.4854
重量差 [g]	+0.0159	+0.0100	+0.0207	+0.0133

表 5.3-1 受入れ後の各分析機関による測定結果

^{*} 東北大における払い出し時の測定値(試料+容器風袋)

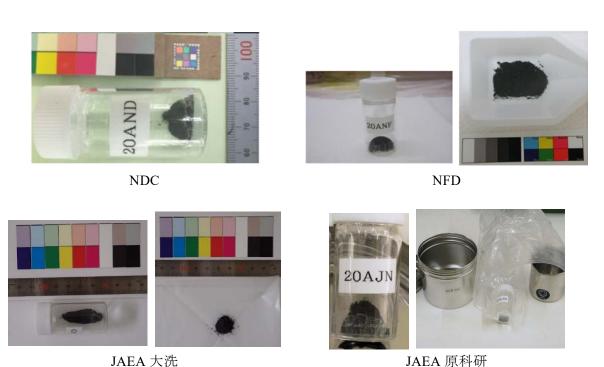


図 5.3-2 受入れ試料の外観観察の概要

5.3.2 受入れ試料の SEM 観察結果

各分析機関ともに受入試料から、数 mg 程度を分取し、X 線回折測定、SEM 分析による観察及び半定量を実施した。

- 分取量: NDC(約8mg)、JAEA 大洗(数 mg)、NFD(数 mg)、JAEA 原科研(約5mg)
- · X線回折測定: JAEA 原科研

• 検出器: NDC (EDS)、JAEA 大洗 (WDS)、NFD (EDS)、JAEA 原科研 (WDS)

JAEA 原科研による X 線回折測定において、立方晶、正方晶、単斜晶からなる(U,Zr)O2 の他、斜方晶の FeB と立方晶の(Fe,Cr,Ni)合金 (ステンレス鋼) に由来する回折ピークが検出され、Gd は(U,Zr)O2 中に固溶していることを確認した。また、試料台の真鍮由来の 2 相(面心立方晶及 び体心立方晶の Cu-Zn 合金)の回折ピークが試料の一部のピークと重なった。JAEA 原科研では、セル外にある汎用装置を用いて比較したところ、回折ピークの半値幅が広いことに加えて、 微小なピークが検出されにくい傾向にある等、セル内装置では、相対不確かさが汎用装置に劣ることを確認した。SiO2 は非晶質であるため、検出されていない。

次に SEM 観察の結果を示す。図 5.3-3 に受入れ試料の SEM 観察結果(U 模擬燃料デブリ試料:高倍率)の一部を示す。

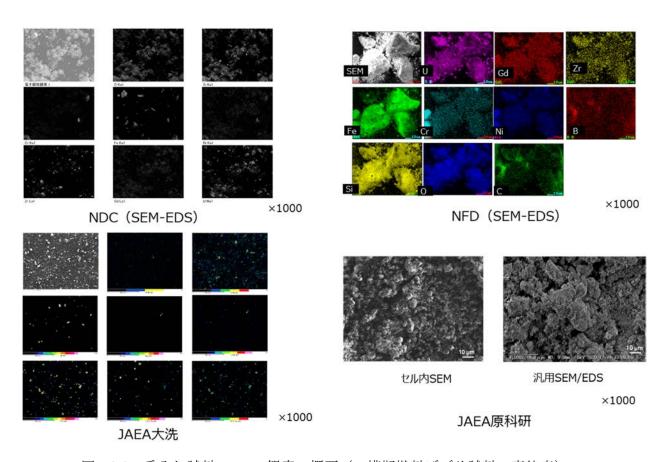


図 5.3-3 受入れ試料の SEM 観察の概要(U 模擬燃料デブリ試料:高倍率)

元素マッピングの結果、各分析機関に共通して以下の傾向が認められた。模擬燃料デブリの構成元素のうち、Bを除く主要 7 元素(U、Gd、Zr、Fe、Cr、Ni、Si)についてはいずれの分析機関でも検出されている。模擬燃料デブリの構成についても、 $(U,Gd,Zr)O_2$ 固溶体や SUS 粉末の存在等、特徴を概ねとらえている。

• X線スペクトルでは、Bについて検出感度が低く検出されない、あるいは、検出されても Cの影響により半定量に至らなかった。

- U、Gd、Zrは共存しており、同位置にOが観察される。
- Cr、Niのほか、Fe が共存し、同位置では O は検出されない。
- Fe は単体でも検出される。(単体でも複数の粒で検出される)
- Si は、試料に含まれる粒子が検出される箇所全体で検出される。
- Zr、Gd 及び U からなる粒子では、Zr リッチなものと U リッチなものの 2 種類が存在する ことが観察された。

JAEA 原科研の測定によれば、粉末粒子の大きさは、 $1\,\mu m$ を下回る微細なものから $100\,\mu m$ を超える大きな破片あるいは凝集体まで様々であり、特に U、Gd、Zr は視野全体に概ね分布していることから、数 μm から $10\,\mu m$ 程度の粉末状であると推測している。Fe の分布像から、低倍像で散見される数十 μm から $100\,\mu m$ 前後の大きなかけら状の粒子は FeB であると推測される。Si は視野全体に概ね分布していることに加え、FeB と推測される大きな粒子部分にも強く検出されていることから、微細な SiO2 の粉末が FeB の粗大な粒子表面にも密に付着している状態が推測される。本事業では、模擬燃料デブリの均一性を狙い、粉末として調製、各分析機関に配布しているため、粉末粒子の粒径の違いが SEM 観察における測定に影響することが考えられる。特に、溶解試験後の不溶解性残渣として粒径の異なる粒子がろ紙上に分散された場合、その粒子の存在が測定視野にあるかどうかで量的な評価に影響を及ぼす可能性を考慮する必要がある。

次に、表 5.3-2 に、東北大における試料作製時組成と各分析機関での受入試料の SEM 観察による半定量評価結果を示す。各分析機関において、分析は元素マッピングを参照しながら倍率を変えて数点行われているが、変動係数や微量元素が検出されやすい倍率を考慮し、代表的な点について半定量を行っている。同表には、検出器の種類と倍率を併記した。同表より、各分析機関の半定量結果は互いに大きく異なっている。このような相違は、選定した測定視野(または測定点)の違いや当該視野での粒子の偏在の影響によるものと考えられる。ここで、いずれの分析機関においても B の検出は困難あるいは半定量性に乏しいことから、B を除く 7 元素(U、Zr、Gd、Fe、Cr、Ni、Si)に着目し、その組成比を分析機関間で比較した。その結果、分析機関に共通して概ね以下の傾向が認められた。

- U、Fe、Si が比較的高い値を示し、Zr がそれに続く。この 4 元素が上位を占める。
- GdはUに対して一桁程度低い値で検出される。
- Cr、Ni は検出されるものの、低い値であるが、検出されない場合もある。

元素マッピング及び半定量分析における傾向を総合すると、SEM-X線分析においては、主に FeB の破砕粒子とその表面に付着した SiO_2 及び(U,Zr,Gd) O_2 粒子を検出していると推測される。

元素	東北大		NI	OC	JAEA	JAEA 大洗 NFD		FD	JAEA 原科研			
			(EDS:2	200 倍)	(WDS:1000 倍)		(EDS:30 倍)		(WDS:200 倍)			
			(面タ	分析)	(面タ	分析)	(面分	分析)		(点タ	分析)	
	含有量 a	相対不	含有量	相対不	含有量	相対不	含有量	相対不	含有量	相対不	含有量	相対不
	[mg/100mg]	確かさ	[wt%]	確かさ	[wt%]	確かさ	[wt%]	確かさ	[wt%]	確かさ	[wt%]	確かさ
		[%]		[%]		[%]		[%]		[%]		[%]
U	20.6	0.5	35	15	39.2	31	4.2	1.1	7	-	17	-
Gd	1.7	< 5.9	3	4	7.8	47	0.4	11.6	1	-	2	-
Zr	10.8	< 0.9	16	10	10.4	31	4.4	4.7	3	-	5	-
В	4.9	<2.1	ND	-	ND	ı	18.3	1.7	ND	-	ND	-
Fe	39.0	< 0.3	23	86	12.3	33	6.5	0.5	84	-	51	-
Cr	3.7	<2.7	1.0	77	1.3	37	0.3	4.3	< 0.5	-	< 0.5	-
Ni	2.2	<4.5	ND	-	0.7	65	0.3	6.5	< 0.5	-	< 0.5	-
Si	4.8	<2.1	23	3	28.4	28	3.8	0.6	4	-	25	-

表 5.3-2 受入れ試料(U含有模擬燃料デブリ)の SEM 観察による半定量結果

5.3.3 溶解試験の結果得られた試料中の元素組成評価値が示す傾向について

各分析機関が行った溶解試験の結果、不溶解性残渣の発生状況(溶解率)についてまとめたものを表 5.3-3 に示す。硝酸溶解においては、重量溶解率として NDC が 60 %、JAEA 大洗が91 % となっている。両者とも試料量は約 100 mg である。NDC が 8 M 硝酸 20 mL (固液比1:200) 添加後 1 時間加熱するのに対し、JAEA 大洗では 8 M 硝酸 20 mL を添加し 12 hr 加熱、途中で 1 滴のフッ酸を添加するといった違いがある。NFD の王水・フッ酸溶解法では 98 %、JAEA 原科研のアルカリ融解法では 100 % の重量溶解率となった。

実施機関(溶解法)	試料 No	溶解試料量 [g]	不溶解性 残渣量 [g]	実質溶解量 [g]	重量溶	容解率	備考
	AND1C	0.1004	0.0407	0.0597	0.5946		
NDC (硝酸溶解法)	AND2C	0.1007	0.0380	0.0627	0.6226	0.60	
(11310(1137) 1107)	AND3C	0.1000	0.0409	0.0591	0.5910		
	AJO1C	0.0998	0.0057	0.0941	0.943		硝酸溶解後、
JAEA 大洗研 (硝酸溶解法)	AJO2C	0.0995	0.0158	0.0837	0.841	0.91	1滴フッ酸を添加し再溶解
(11318411177) 1127	AJO3C	0.0975	0.0065	0.0910	0.934		を実施
NFD (王水・フッ酸溶解法)	20ANF0C2	0.0925	0.002	0.0905	0.98		溶解操作は n=1
JAEA 原科研 (硝酸溶解+アルカリ融解法)	AJN1C	0.1007	0	0.1007	1.0	00	IJ
JAEA 原科研 (全量アルカリ融解法)	AJN2C	0.1440	0	0.1440	1.0	00	IJ.

表 5.3-3 不溶解性残渣の発生状況のまとめ (U を含む模擬燃料デブリ試料)

a 試料作製時の秤量値より算出

溶解液及び不溶解性残渣の分析値から模擬燃料デブリ中の元素組成を評価した結果として、溶解液成分の元素組成を表 5.3-4 に、溶解液成分に不溶解性残渣成分を合算した最終評価値を表 5.3-5 にそれぞれ示す。これらのデータに基づき、基準値(東北大での調製組成)と、溶解液成分の元素組成及び最終評価値を比較した結果を図 5.3-4 及び図 5.3-5 にそれぞれ示す。それぞれの図では、左側に U、Zr、Fe、B の元素組成を、右側に Gd、Cr、Ni、Si の元素組成を示している。アルカリ融解法が用いられている JAEA 原科研のデータについては、溶解液成分の元素組成と最終評価値は等しい。

	公 5.5-4								
元素名	含有量 [mg/100mg-sample] a								
儿条石	東北大	NDC	JAEA 大洗	NFD	JAEA	原科研			
	【基準値】	硝酸溶解	硝酸溶解	王水・フッ酸溶解	硝酸溶解+ 残渣アルカリ融解	全量アルカリ融解			
U	20.5 ±0.1	17 ±0.4	21 ±0.3	17.3 ±0.22	16.5 ±0.8	17.3 ± 2.0			
Gd	1.7	1.1 ±0.1	1.5 ± 0.01	< 0.3	1.56 ± 0.11	1.59 ± 0.08			
Zr	10.8	3.7 ± 0.1	9.7 ± 0.6	11.2 ±1.09	8.48 ± 0.71	10.2 ± 0.5			
В	4.9	5.6 ±0.5	4.7 ±0.1	4.3 ±0.25	4.63 ± 0.50	4.44 ± 0.20			
Fe	39.0	21 ±3.1	34 ± 2.1	34.7 ± 0.40	33.8 ±1.6	35.6 ± 1.6			
Cr	3.7	0.04 ± 0.02	2.7 ± 0.3	3.5 ±0.15	2.75 ± 0.10	3.57 ± 0.15			
Ni	2.2	0.03 ± 0.01	1.5 ±0.2	2.0 ±0.14	180 ±10 ^b	31.0 ± 1.4^{b}			
Si	4.9	0.2 ±0.2	1.6 ± 2.1	5.4 ±0.37	3.40 ± 0.17	3.22 ± 0.16			
О	12.2 ±0.1	-	-	-	-	-			
不溶解性 残渣	-	あり (溶解率 60 %)	あり (溶解率 91 %)	あり (溶解率 98 %)	なし	なし			

表 5.3-4 溶解液成分の元素組成の分析値(U を含む模擬燃料デブリ試料)

b るつぼ (Ni 製) からの混入分を含む値

主 5 2 5	不溶解性残渣成分を合質した最終評価値	(ロな今も構協機料デブロ計料)
		

二丰女	含有量 [mg/100mg _{-sample}] ^a									
元素名	東北大	NDC	JAEA 大洗	NFD	JAEA .	原科研				
	【基準値】	硝酸溶解	硝酸溶解	王水・フッ酸溶解	硝酸溶解+ 残渣アルカリ融解	全量アルカリ融解				
U	20.5 ± 0.1	20.0 ±0.6	21.9 ±1.0	17.5 ±0.2	16.5 ±0.8	17.3 ±2.0				
Gd	1.7	1.3 ±0.2	1.9 ±0.1	1.5 ±0.2	1.56 ± 0.11	1.59 ± 0.08				
Zr	10.8	11 ±1.4	12 ±1.7	11.3 ±1.1	8.48 ± 0.71	10.2 ± 0.5				
В	4.9	5.6 ±0.5	4.7 ±0.2	4.3 ±0.2	4.63 ± 0.50	4.44 ± 0.20				
Fe	39.0	22.0 ±4.8	34.6 ±3.9	34.7 ±0.4	33.8 ±1.6	35.6 ± 1.6				
Cr	3.7	0.7 ± 0.9	2.8 ±0.6	3.5 ±0.1	2.75 ± 0.10	3.57 ± 0.15				
Ni	2.2	0.3 ±0.4	1.6 ±0.3	2.0 ± 0.1	180 ±10 ^b	31.0 ± 1.4^{b}				
Si	4.9	12.0 ±2.4	3.6 ±4.5	5.4 ±0.4	3.40 ± 0.17	3.22 ± 0.16				
О	12.2 ±0.1	-	-	-	-	-				
不溶解性 残渣	-	あり (溶解率 60 %)	あり (溶解率 91 %)	あり (溶解率 98 %)	なし	なし				

^a 拡張不確かさを表示:包含係数 *k*=2 (NDC、JAEA 大洗、NFD)、または *k*=3 (JAEA 原科研)

a 拡張不確かさを表示:包含係数 k=1 (JAEA 大洗)、k=2 (NDC、NFD)、または k=3 (JAEA 原科研)

b るつぼ (Ni 製) からの混入分を含む値

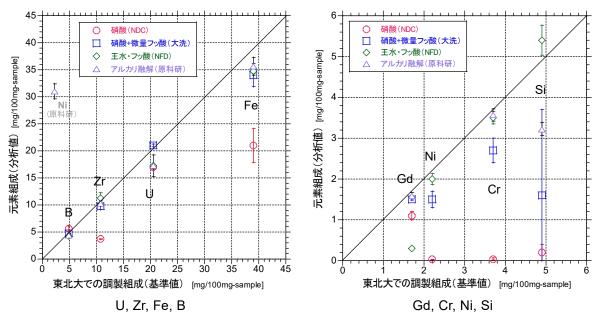


図 5.3-4 元素組成比 東北大と各分析機関の元素組成(溶解液成分)の比較

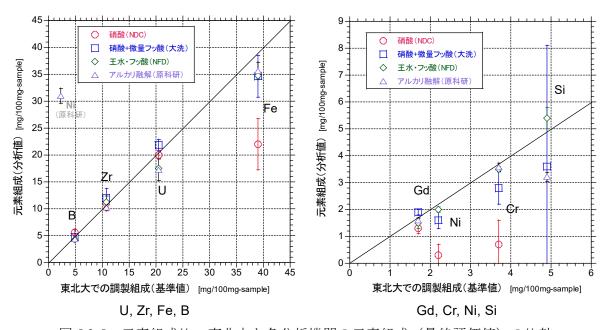


図 5.3-5 元素組成比 東北大と各分析機関の元素組成(最終評価値)の比較

同表及び同図より、分析機関全体の評価結果を概括して以下のことが言える。

- 模擬燃料デブリ中に最も多く含まれる Fe は、いずれの分析機関においても基準値より低く評価されている。
- Uについては、NDC及びJAEA大洗では不確かさの範囲内で基準値と一致するが、NFD及びJAEA原科研では基準値より低い値が得られている。一方、Zr、Gdには同様の傾向は認められない。U-Gd-Zrは模擬燃料デブリ中で固溶体を形成していることから、基準値と比

較して U のみが共通して低めに評価されている原因は現時点で特定できない。ただし、固溶体組成に U リッチ相、Zr リッチ相が存在することから、偏在の可能性も否定できない。

- アルカリ融解では、使用するるつぼ材質(Ni)の溶け出しによる影響があり、Niの評価ができない。
- Zr、Si、SUS 成分 (Cr、Ni) は、模擬燃料デブリ中で硝酸に溶けにくい成分として存在しており、NDC のように硝酸溶解を1回行うケースでは、溶解液の化学分析のみによる組成評価は困難である。JAEA 大洗や NFD のようにフッ酸を添加したケースでは、硝酸単独での溶解と比較して、これら難溶性元素の溶解性の向上が認められる。ただし、JAEA 大洗のようにパイレックス及び石英ガラス製の容器を用いて微量のフッ酸を添加するような場合は、SiやBの溶け出しによる影響を把握しておく必要がある。
- 最終的に溶解液と不溶解性残渣の分析値を合算する場合、不溶解性残渣量が多いほど、 SEM/X 線分析による半定量結果の影響を受ける。特に Si は、SEM による半定量値が過大 となることから、最終評価値が大きくなる傾向が見られた。
- 王水+フッ酸では、溶解液の分析のみでは Gd の定量値が得られなかった。Gd はランタニド元素であり、一般にフッ化物を形成しやすいため、溶液中で沈殿し、不溶解性残渣となった可能性が考えられる。

また、各分析機関個別の特徴を評価した結果を以下に示す。

(1) NDC

NDCでは、東北大における調製時の組成と比較して、B濃度が不確かさを超えて過大に評価されており、定常的なB測定によるICP-MS測定におけるメモリ効果の発現が認められた。このような場合も含め、内部標準添加による測定等で補正を行うとともに、測定データについては、スミルノフ・グラブス検定:5% 水準等を行い、異常値の除却を行った。

溶解前の SEM 観察結果では、模擬燃料デブリに含まれる元素の定性的な分析(元素間の組成の関係、化学式の推定)は、B を除き可能であった。しかし、硝酸溶解では、Cr-Fe-Ni のように溶解液に移行しにくい元素については不確かさが大きくなり、元素間組成比が推定できないこと、また、Zr-Gd-U 酸化物のように U 及び Gd が選択的溶解する場合の組成比の評価が困難であることがわかった。

(2) JAEA 大洗

フッ酸を添加した硝酸溶解により、90% 程度の重量溶解率が得られているが、一方で溶解のため3回分取した試料間では重量溶解率のばらつきが確認されている。溶解液の分析結果に着目すると、Cr、Ni、Si の分析結果のばらつきが大きい。これは、フッ酸の添加量や濃度のわずかな違いが影響したものと推測される。フッ酸の添加量は、セル外で実証した結果相対値として8.3% (1σ) の不確かさがあるため、 2σ の範囲内で最大値と最小値を取ると、添加量に1.4倍の差が生じ、この差が溶解液中のフッ酸の濃度差にそのまま反映される。経験的に、SUS304の溶解速度は、フッ酸の濃度に比例して増大することが知られている[33]。同じく、 SiO_2 の溶解速度は、フッ酸の濃度の1.5乗に比例することが知られており[34]、1.4倍の濃度差があると、1.6倍の溶解速度の差が生じる。さらに、 SiO_2 は、溶解後、酸性溶液中にて SiF_6^2 の化学形をとり、

フッ酸が消費されるため、初期のフッ酸濃度が高い方が SiO₂ の溶解にさらに有利になる。以上より、SiO₂ 等の溶解のばらつきは、フッ酸の添加量のばらつきに起因すると考えられる。

(3) NFD

王水・フッ酸法による溶解では、98% を超える重量溶解率が得られた。不溶解性残渣中には、Gdのほか、わずかにU、Cr、Fe、Niが確認されている。ここでは、いったん溶解した Gdがフッ化物で沈殿するものと考えられている。また、微量元素は、その際にフッ化物沈殿に共沈した可能性も考えられる。

(4) JAEA 原科研

アルカリ融解法を用いる場合、るつぼ及び融剤由来のNi、Na以外に、試料中のSiの含有率が低い場合には石英ガラス由来のSiが分析値に影響を与える可能性がある。Naについては、マトリクスマッチング法による測定により評価値に与える影響は除去できる。るつぼからのNi混入については、試料量が確保できる場合に別途アルミナ等のるつぼでアルカリ融解を行い分析することで補完可能である。NU模擬燃料デブリ及びU模擬燃料デブリの2種類の溶解条件での分析値は、それぞれ不確かさの範囲内で概ね一致しているが、Crの値が異なっている点ついては原因が特定できず、引き続き検討が必要である。

5.3.4 相対不確かさについて

(1) NDC

東北大から提示された模擬燃料デブリ調製時の元素組成を基準値として、NDCでの元素組成の評価値とそれに付随する不確かさの範囲を基準値と比較したものを図 5.3-6 に示す。同図左側は溶解液成分の元素組成であり、例として溶解液 1 (AND1CL-201223) の分析結果を、合成標準不確かさとともに表示している。同図右側は溶解液と不溶解性残渣の合算による最終評価値であり、3 試料分の評価結果(溶解試料 1~3)の平均値を、拡張不確かさ(包含係数 2)とともに表示している。溶解液成分については、Feの相対標準不確かさが 14% と測定対象元素の中で最も高く、同図上では不確かさの範囲も大きく表示されている。Fe 以外の元素の相対標準不確かさは、図中のプロットの大きさに納まっている。最終評価値では、Fe のほか、Cr、Ni、Zr、及び Si の不確かさが増加している。

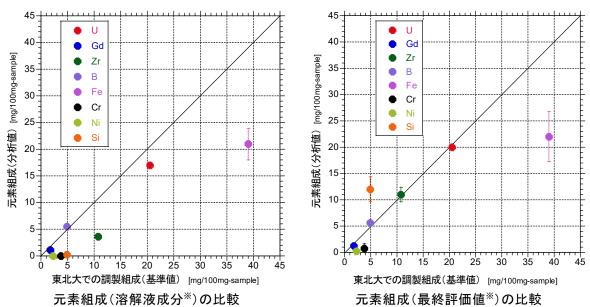
NDCでは、図 5.3-1 に示すとおり、受入試料から 3 試料分を分取して溶解に供し、それぞれ溶解液、不溶解性残渣を分析している。この 3 回分取してそれぞれ分析したケースでの相対不確かさ、及び両者合算後の最終評価値の相対不確かさを図 5.3-7 に示す。同図では、最終評価値の不確かさに対する溶解液と残渣分析の各段階で生じる不確かさの寄与を直接比較するため、いずれの相対不確かさも、包含係数を掛けていない相対標準不確かさとして表示した。

同図より、溶解液成分の元素組成に付随する相対不確かさは2%から最大で14%であり、Feの相対不確かさが最も大きい。同一元素に対する相対不確かさに着目すると、3つの分取試料(溶解液1から溶解液3)間での相対不確かさの差は、8元素全てにおいて1%~2%の範囲となっている。溶解液成分の元素組成を求めるうえでは、化学分析に付随する不確かさ(検

量線、標準液濃度、測定試料の信号強度のばらつき)のほか、希釈倍率、分取試料の秤量値、 及び溶解液の定容値に不確かさが付随する。これらの不確かさは、操作の性質上、分取試料間 の差異が生じにくいと考えられる。このため溶解液成分のみに着目する場合は、元素組成の相 対不確かさ評価において分取試料間での影響が表れにくいと考えられる。

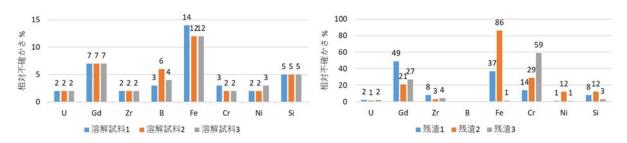
一方、不溶解性残渣分析における相対不確かさは 2 % から最大で 86 % となり、特に、Fe、Cr 及び Gd の相対不確かさが他元素よりも大きい傾向にある。また、同一元素であっても 3 つの測定試料 (残渣 1 から残渣 3) 間での相対不確かさの差が大きいため、測定試料ごとに、元素間での相対不確かさの大小関係が異なる。例えば、Fe の相対不確かさは測定試料によって 3 % (残渣 3) から 86 % (残渣 2) の差が認められる。不溶解性残渣成分の元素組成には、複数視野間での半定量値のばらつきのほかに、電子天秤による秤量値、フィルタの差異、及び繰返し操作による不確かさが付随する。これらのうち、後三者の要因に起因する不確かさの大きさは、測定試料間での大きな差はない。従って、不溶解性残渣の不均一性に起因する複数の測定視野間でのばらつきによる影響が大きいと考えられる。

最終評価値には、溶解液と不溶解性残渣の双方の不確かさが寄与するほか、3 試料分のばらつきも加味される。このため、最終評価値の相対標準不確かさは、溶解液成分の相対標準不確かさと不溶解性残渣成分のそれとの中間程度の値をとる場合のみならず、両者の区間を超える値を取るケースがありうる。例えば、Cr の最終評価値の相対不確かさは 65% であり、溶解液 $(2 \sim 3\%)$ 及び不溶解性残渣 $(14 \sim 59\%)$ よりも大きな値を取る。これは、最終評価値の導出の過程で、不溶解性残渣の半定量分析結果の測定試料(残渣 $1\sim3$)間のばらつきが大きく寄与したためである。



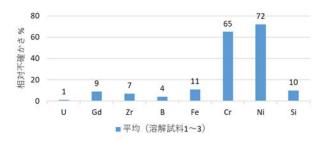
※ 溶解液 1(AND1CL-201223)の分析結果を合成標準不確かさ ※ 3 試料の平均値を拡張不確かさ(包含係数 2)とともに表示とともに表示

図 5.3-6 元素組成の比較と評価値の相対不確かさ (NDC)



溶解液成分元素組成の相対標準不確かさ [%]

残渣成分元素組成の相対標準不確かさ [%]



最終評価値(溶解液+不溶解性残渣)の相対標準不確かさ [%]

図 5.3-7 各元素の相対不確かさ (NDC)

(2) JAEA 大洗

図 5.3-8 に、基準値に対して JAEA 大洗の評価値を比較したものを示す。同図左側は溶解液成分の元素組成であり、例として溶解液 1 (AJO1CL-MS(QU)-210302) の分析結果を、合成標準不確かさとともに表示している。同図右側は溶解液と不溶解性残渣の合算による最終評価値であり、3 試料分の評価結果(溶解試料 1~3)の平均値を、拡張不確かさ(包含係数 2)とともに表示している。溶解液中では検出されなかった Si が、不溶解性残渣分析結果を合算した評価値では誤差範囲で基準値と一致している。ただし、ブランク測定によるガラスからの Si の溶け込み量に対して、溶解液中の Si 量が少ないため、その影響により不確かさが増大した。

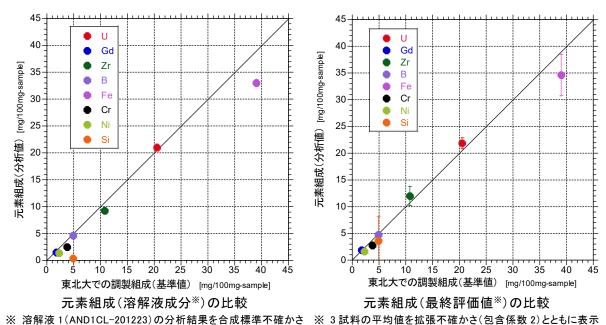
JAEA 大洗では、NDC と同様に、受入試料から3 試料分を分取して溶解に供し、それぞれ溶解液、不溶解性残渣を分析している(図5.3-1参照)。この3回分取してそれぞれ分析したケースでの相対不確かさを図5.3-9に示す。NDC の場合と同様に、いずれも相対標準不確かさとして表示した。

同図より、溶解液成分の元素組成については、Si を除き、概ね $1 \sim 3$ % の相対標準不確かさを示した。Si の相対不確かさは、溶解液 1 で 36 %、溶解液 3 で 5 % であり、特に溶解液 1 で突出して大きい値が得られている。Si については、溶解試験に用いたフラスコ(パイレックス×2、石英×1)からの Si 溶け出しを想定したブランク測定を実施しており、溶解成分の元素組成をブランク値との差引により求めている。溶解液 1 では Si の検出量が少なかったため、ブランク測定における値が相対的に大きくなり、その影響を受けたものと考えられる。

一方、不溶解性残渣分析における相対標準不確かさは 10% から最大で 75%を示し、Si を除いて、溶解液分析値の相対不確かさよりも大きい値が得られている。特に、残渣 3 における U、Zr 及び Gd の相対不確かさは $40\sim73\%$ であり、他の元素よりも大きい。このような相対不

確かさの大小関係は、NDC の場合と同様に、測定視野間のばらつきを反映していると考えられる。

本溶解手法では 90 % 以上の重量溶解率が得られていることから、不溶解性残渣の分析結果における相対不確かさは、最終評価値の相対不確かさには大きくは影響しないと考えられる。ただし、Si の最終評価値については、溶解液分析値の測定試料間(溶解試料 1~3)のばらつきが大きく、溶解液成分及び残渣成分のいずれよりも大きな相対標準不確かさが得られている。



とともに表示



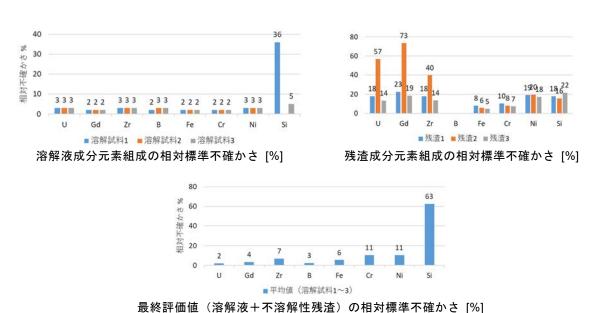


図 5.3-9 各元素の相対不確かさ (JAEA 大洗)

(3) NFD

図 5.3-10 に、基準値に対して NFD の評価値を比較したものを示す。Fe 及び U は、東北大が示す元素組成に比較して低めに出ており、不確かさの範囲内でも一致していない。不溶解性残渣が少ないため、溶解液分析値と最終評価値との差はほとんど見られない。なお、溶解液分析値の Gd については、検出されていないとして相対不確かさは表記していない。

図 5.3-11 に、NFD の分析結果における相対不確かさを示す。NFD では、溶解した試料から溶解液を 3 回分取し、それぞれ測定した結果の相対不確かさを求めている。溶解液分析値の相対不確かさは、1 % から最大 9 % を示し、Zr が最も大きい。 3 回目の測定試料の相対不確かさは、1 回目及び 2 回目と比較して、測定元素全体(Gd 除く)として 1 % 以内で小さくなっている。存在割合の大きい元素の相対不確かさが低い傾向にある。不溶解性残渣における相対不確かさは、測定元素全体(B 除く)として溶解液分析値のそれよりも大きいが、残渣の発生量そのものが小さいため(重量溶解率 98 %)、溶解液の分析値に及ぼす影響は小さい。Gd については、溶解液での検出がされなかったため、不溶解性残渣分析での半定量結果を反映し、最終評価値として 1.5 mg/100mg-sample となっている。最終評価値の相対不確かさは、溶解液分と不溶解性残渣分の不確かさ濃度を伝播則 1(ルール 1)により合算した値とし、Gd は 0.2 mg/100mg-sample と評価している。

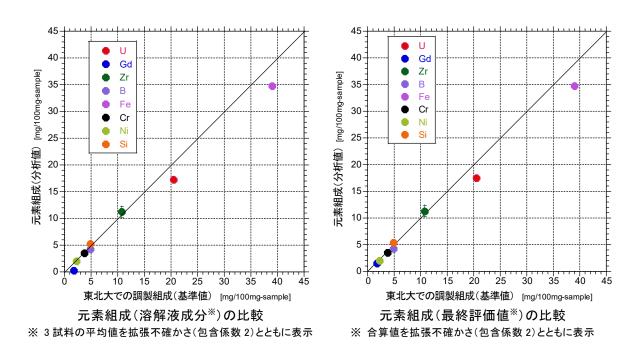
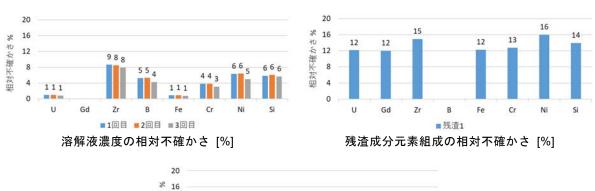
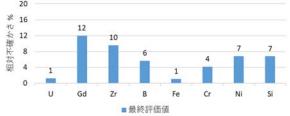


図 5.3-10 元素組成の比較と評価値の相対不確かさ (NFD)





最終評価値(溶解液+不溶解性残渣)の相対不確かさ [%]

図 5.3-11 各元素の相対不確かさ (NFD)

(4) JAEA 原科研

図 5.3-12 に、基準値に対して JAEA 原科研の評価値を比較したものを示す。左側は、硝酸溶解を経て不溶解性残渣をアルカリ融解したケースを、右側にアルカリ融解のみのケースを示す。 U 及び Fe は、東北大が示す元素組成と比較して、拡張不確かさ(包含係数 3)の範囲を考慮しても低めに評価されている。Ni については、るつぼ材質からの混入のため、評価対象にはならない。(硝酸溶解+アルカリ融解のケースにおける Ni の分析値は 180 mg/100mg-sample と評価されており、グラフ表記圏外となっている)

図 5.3-13 に、JAEA 原科研での分析結果における相対不確かさを示す。同図(a)は、模擬燃料デブリ試料を硝酸に溶解した成分(溶解液 U-A)の元素組成、硝酸溶解後の不溶解性残渣をアルカリ融解した後の溶解成分(溶解液 U-B)の元素組成、及び両者の合算値(硝酸溶解+アルカリ融解)の相対標準不確かさを比較したものである。U、Gd、Fe、及び B については、硝酸溶解液への移行率が高いため、合算値の相対不確かさは、硝酸溶解液(溶解液 U-A)に近い値が得られている。Cr、Ni、及び Si については、硝酸に溶けにくいことから、合算値の相対不確かさは、不溶解性残渣のアルカリ融解後の溶解液(溶解液 U-B)の値と近い。Zr については、硝酸溶解液と不溶解性残渣に同程度の割合で移行していることから、合算値の不確かさは、両者の中間程度の値となっている。

同図(b)は、模擬燃料デブリ試料を直接アルカリ融解に供した後の溶解成分(溶解液 U-C)の元素組成の相対標準不確かさを表したものである。同図(c)は、二種類のプロセス(硝酸溶解+残渣アルカリ融解、または全量アルカリ融解)によって得られた元素組成の相対拡張不確かさ(包含係数 3)を比較したものである。溶解液 U-A、U-B、及び U-C それぞれの成分の元素組成の分析結果には、化学分析に付随する不確かさ(検量線、標準液濃度、測定試料の信号強度のばらつき)のほか、希釈倍率、分取試料の秤量値、及び溶解液の定容値に不確かさが付随する。全体の不確かさに対しては、このうち標準液濃度、測定試料のばらつき、及び希釈倍率が

比較的大きく寄与している。二種類のプロセスの相対不確かさの大小関係は、これら影響の大きな不確かさ因子の大小関係によって影響される。

なお、硝酸溶解後に不溶解性残渣のアルカリ融解を経るプロセスでは、操作項目の増加及び 二種類の溶解液の分析値の合算とそれに伴う不確かさの伝搬により、合算値の不確かさの値は 合算前よりも増加する。ただし、不確かさの相対値を議論する場合、合算前後での相対不確か さの大小関係は、合算前の二種類の溶解液への各元素の分配割合や二種類の溶解液における各 元素の分析値に付随する相対不確かさの大小関係によって決まるものである。

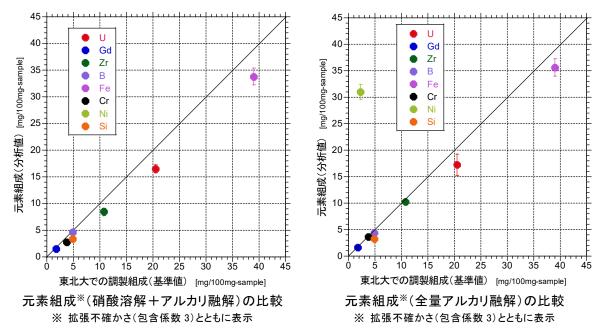
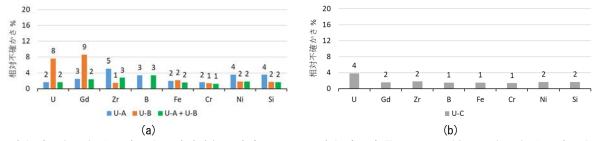
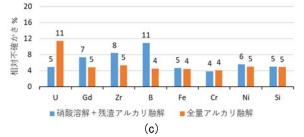


図 5.3-12 元素組成の比較と評価値の相対不確かさ(JAEA 原科研)



元素組成の相対標準不確かさ (硝酸溶解+残渣アルカ 元素組成 (全量アルカリ融解) の相対標準不確かさ リ融解 合算前後の比較)



元素組成の相対拡張不確かさの比較(包含係数3)

図 5.3-13 各元素の相対不確かさ(JAEA 原科研)

5.3.5 U を含まない試料の分析結果

NFD 及び JAEA 原科研では U を含まない模擬燃料デブリ試料の分析が行われた。作業ステップについては、図 5.3-1 に示すように NFD、JAEA 原科研にて行われた。NFD は、U を含まない試料の分析をセル内、セル外にて実施した。

東北大の試料払い出し時と試料受入れ時の重量測定結果の比較を表 5.3-6 に示す。U を含む模擬燃料デブリ試料と同程度の試料重量の増加が見られ、同様に試料容器表面のテープの吸湿が原因と推定された。セル内外での観察結果はいずれも白に近い灰色であった。JAEA 原科研における XRD 測定の結果では、非晶質と思われる SiO_2 は検出されず、斜方晶 FeB と立方晶 (Fe,Cr,Ni)合金のみが観察された。

	NFD	JAEA 原科研			
払出重量* [g]	15.5911	15.1073			
受入重量 [g]	15.6059	15.1198			
重量差 [g]	+0.0148	+0.0125			

表 5.3-6 Uを含まない試料受入れ後の各分析機関による重量測定結果

NFD の溶解試験における重量溶解率の状況を表 5.3-7 に、U 含有模擬燃料デブリの結果とともに示す。セル外操作では、同表の 20ZNFOC2 に示すように、100% の重量溶解率が得られた。セル内操作では、同表の 20ZNFIC1 に示すように、重量溶解率が 94% となり、セル外よりわずかに低い値となった。再度、操作手順を改善してセル内で溶解試験を行った結果、不溶解性残渣は観察されず、同表の 20ZNFIC2 に示すように、重量溶解率は 100% となった。

JAEA 原科研によるアルカリ融解では、不溶解性残渣は観察されず、重量溶解率は 100 % となっている。

表 5.3-8 に、溶解液の分析結果を示す。NFD における王水・フッ酸溶解では、セル外実施において不溶解性残渣は観察されず、100%の溶解率を示した。このときの溶解液の分析結果における相対不確かさは 3~5%であった。セル内実施では不溶解性残渣が観察され、溶解率は 94%となった。このときの溶解液の分析結果における相対不確かさは 2~7%であった。セル内外での分析結果を比較すると、表 5.3-8 の 20ZNFOC1 及び 20ZNFIC1 に示すように、セル内操作の方が、セル外よりも不確かさの範囲を超えて系統的に低い値が得られた。両者の値に差がみられることの要因として、溶解液回収時のロスが考えられる。溶解時のテフロン容器からの溶解液の蒸発、固液分離操作等でのろ過フィルタ系統への溶液ロスがこれにあたる。これらの点を踏まえセル内での操作手順を改善した結果、重量溶解率は100%に向上し、表 5.3-8 の 20ZNFIC2に示すように、セル外での分析結果と不確かさの範囲内で一致した。このことから、セル内作業での留意点として、溶解液の回収をロスなく実施することが必要であることが確認された。

^{*} 東北大における払い出し時の測定値(試料+容器風袋)

セル外で実施した分析結果と基準値(東北大での調製組成)との差は、概ね10%程度となっ ている。

JAEA 原科研が実施したアルカリ融解結果では、るつぼ材質の Ni は評価不可となっている。 各元素の分析に対する相対不確かさは最大7%程度である。基準値との差は、概ね10%程度 に納まっている。

表 5.3-7 NFD における U を含まない試料溶解後の重量溶解率

条件		試料 No.	溶解試料量 [g]	不溶解残渣量 [g]	実質溶解量 [g]	重量溶解率
NU 試料	セル外	20ZNFOC2	0.1035	0.000	0.1035	1.00
	セル内	20ZNFIC1	0.1010	0.0061	0.0949	0.94
	セル内	20ZNFIC2	0.1020	0.000	0.1020	1.00
U 模擬燃料 デブリ試料	セル外	20ANFOC2	0.0925	0.0002	0.0905	0.98

表 5.3-8 Uを含まない試料の溶解液分析値

	含有量 [mg/100mg] ^a					
元素名	東北大	NFD			JAEA 原科研	
	【基準値】	セル外 (溶解液)	セル内 1 (溶解液)	セル内 2 (溶解液)	硝酸溶解+ 残渣アルカリ融解	全量アルカリ融解
В	8.1	8.1 ±0.2	6.1 ±0.1	7.8 ± 0.2	7.89 ± 0.51	7.49 ±0.45
Fe	64.9	59.7 ±2.8	48.6 ±1.2	62.0 ±1.5	63.5 ±4.1	63.5 ±4.2
Cr	6.2	6.1 ±0.2	5.0 ±0.2	6.5 ±0.2	5.27 ±0.33	5.77 ±0.35
Ni	3.7	3.6 ± 0.1	2.9 ± 0.2	3.7 ± 0.1	77.6 ±4.8 ^b	66.5 ±4.3 ^b
Si	8.1	8.7 ± 0.3	6.1 ±0.3	8.2 ± 0.2	5.75 ±0.41	6.54 ±0.39
О	8.9	-	-	1	-	-
不溶解性 残渣	-	なし	あり	なし	なし	なし

^a 拡張不確かさを表示:包含係数 k=2 (NFD)、または k=3 (JAEA 原科研)

5.4 誤差要因の影響の整理

5.3 節で整理した分析結果には、それぞれの分析フローの各段階に付随する誤差要因が存在 する。具体的には、化学分析や SEM 観察における試料の受入・分取、固液分離、試料調製等の 分析前処理工程における各種操作に付随する要因、溶解反応の進行度合いに影響するような溶 解条件に付随する要因、元素組成の最終的な評価値に影響する不溶解残渣の分析に付随する要 因、各操作や使用機器の精度に影響するセル内遠隔操作に付随する要因が挙げられる。それぞ れの要因の分析結果への影響について検討した結果を次項以降で述べる。

b るつぼ (Ni 製) からの混入分を含む値

5.4.1 分析前処理における各種操作の影響

各分析機関による外観観察及び重量測定の結果、試料払い出し時から受入までの間、試料の変質や重量変化等、分析へ影響する事象は認められなかった。ただし、分析に影響を及ぼさない事象として、試料が封入された容器表面のテープが吸湿したことによる重量増加がすべての試料、分析機関で認められた。

溶解及び固液分離工程においては、溶解液の回収ロスにより分析値を系統的に過小評価する恐れがあることが分かった。溶解液の回収ロスを抑える上では、溶解時の溶解液の飛散の抑止や固液分離時の溶解液の残留分の回収に留意する必要がある。また、溶解工程においてフッ酸を用いる場合は、微量の試薬を添加する操作において、操作ごとに添加量にばらつきが生じる可能性がある。

SEM 観察については、仕様が同一の試料を複数機関で測定することにより、特に微粒子が測定対象となる場合、測定上留意すべき点が明らかになった。粒子の場合、測定用の試料ホルダ上に可能な限り均一な状態で固着させる等試料調製上の工夫が必要となる。また、径が相対的に大きい粒子が観察視野に混在する場合、その粒子の有無により、視野内の組成に大きく影響することが考えられる。例えば、もっとも粒径が大きい FeB は、比較的粒径の小さい Si が付着し、Si の存在比を過大に評価する傾向となる。このように、均一に試料が存在せず、試料ホルダ上の試料塗布面が見えるような場合には、より影響が大きくなる。また、視野全体の測定が困難となるような大粒径の粒子や、ある粒子が積層された状態(塊等)の場合は、それを避けなければならない場合があり、組成割合の評価に影響を及ぼすことが考えられる。特に、不溶解性残渣を測定する際は、残渣粒子がろ紙上に点在する場合や、塊状で存在する場合が想定され、この場合には不確かさが増大する要因になりうる。

次に、検出器の違いも考慮する必要がある。特性 X 線を直接取り込む EDS に対し、分光結晶による波長分別を必要とする WDS は、その特性上、低倍率では測定元素の波長によって有効視野が異なるため、視野上における不確かさが大きくなる特性がある。

今回、セル内で溶解試験を実施したが、SEM 観察、化学分析(ICP-AES、ICP-MS 及び TIMS)において、分析対象とした 8 元素以外の元素の汚染は観察されなかった。また、事前に実施したブランク測定やバックグラウンド測定において、顕著な汚染は確認されていない。NDC においては、定常的にホウ素を測定していることによるメモリ効果が外部標準法では見られたが、内部標準添加法を用いた補正によりその影響を除去することができた。

5.4.2 溶解条件の影響

各分析機関の溶解方法と重量溶解率の関係(表 5.3-3)、及び各元素の分析結果と基準値との 比較結果(図 5.3-6 から図 5.3-9)から、以下の点が明らかとなった。

• アルカリ融解法では不溶解性残渣は観察されず、重量溶解率は100%となった。硝酸溶解のみを行った段階では不溶解性残渣が観察されているが、残渣をさらにアルカリ融解することで全量溶解した。本溶解法では、硝酸で溶けにくい金属、コンクリート化合物を代表する元素すべてが溶解しており、実際の燃料デブリの溶解でも高い溶解率が期待される。るつぼ材質の溶け込みが不可避なため、評価対象元素へ影響する場合には、るつぼ材質を

変更する等の必要がある。また、大量に溶け込む Na の影響について考慮する必要があるが、マトリックスマッチング法を採用することにより、今回対象とした元素の ICP-AES 測定に影響はなかった。なお、試料溶解液から単離した元素にて同位体組成を評価する TIMS を用いる場合については、今回、アクチノイド元素の U とランタノイド元素の Gd を測定できたことにより、実際の燃料デブリにおける核燃料物質や燃焼特性、臨界評価に必要な元素の分析が可能であることを示した。

- 王水・フッ酸溶解法は、U入り模擬燃料デブリ試料ではわずかに不溶解性残渣が観察され、 98% の重量溶解率となった。主たる不溶解性残渣は、王水でいったん溶解した Gd が、フッ酸を添加することによりフッ化物を生成したものと思われる。なお、ごく微量の金属元素 (Cr、Ni等)が観察されており、フッ化物への共沈が推定される。一方、Uを含まない試料の溶解試験を行った結果、セル内・セル外ともに全量の溶解が確認された。従って、今回の溶解条件では、フッ酸を用いることによる Gd の沈殿生成に留意する必要があることが示唆された。なお、本溶解ではテフロンを溶解用の容器としているため、容器材質の溶媒への溶け込みは無いものと思われる。
- ・ 硝酸溶解では、硝酸のみを用いる NDC の方法(8 M 硝酸+沸点状態で 1 時間加熱)で重量溶解率約 60 %、JAEA 大洗の方法(8 M 硝酸、沸点で 6 時間加熱、フッ酸 1 滴を添加しさらに 6 時間加熱)で約 90 % となった。硝酸溶解の場合、U や Gd の溶解性は高いが、SUS成分、Zr、Si の溶解性が低い。JAEA 大洗の場合、溶解時間が長いこと(NDC の沸騰状態で 1h 加熱に対し、12h 加熱)、フッ酸(1 滴)を添加することで、これらの元素の溶解性が向上している。なお、溶解液中の Gd 濃度が東北大の基準値と同程度であることを考慮すると、フッ酸添加によるフッ化物生成の影響は、不確かさの範囲内で無視できるのではないかと考えられる。また、滴下したフッ酸が微量なため、わずかな量の違いが溶解率に影響する可能性がある。今回の試験では、マニプレータ操作にてスポイトによる滴下を行っており、正確な滴下量は計測していない。別途、セル外で確認したところ、繰返し性に起因する滴下量の不確かさは 8.3 % と確認された。
- 今回は粉末混合試料を分析対象としたが、実際の塊状デブリ試料にはマクロな大きさの合金粒が含まれる可能性がある。溶解手法にかかわらず、溶解のためにはある程度の細かさへの粉砕処理が必要であり、このことは強力な溶解手法であるアルカリ融解についても同じである。ホウ化物や Si を高濃度に含む硬い合金は乳鉢中での打撃による粉末化が可能であるが、ステンレス鋼構成元素を主成分とした合金は柔らかく打撃による粉末化が困難であることから、このような場合には、切断時の切削粉を溶解に用いる等の工夫が必要になると思われる。

5.4.3 不溶解性残渣の影響

受取後の試料について、各分析機関にて SEM 観察を実施した結果、B を除き、含まれる元素と、ある程度、各元素の集合状態を把握することができている。

一方で、5.4.1 項でも述べたように、測定対象が粒子の場合、粒径等の違いにより、仕様が同一の試料を測定したとしても、測定箇所により違いが生じ、定量性に影響を与えることがわか

った。今回、東北大において調製した粉末状の模擬燃料デブリの SEM 観察において、表 5.3.2 に示すように、各分析機関の測定値で良好な整合性が見られない。したがって、溶解率が低く、不溶解性残渣が多く残る場合には、最終的な評価値への影響が大きくなる。

この理由は、前述したように、異なる粒径の粒子が混在した粉末状態での定量評価の難しさ を表しているものと考えられる。

5.4.4 セル内における操作の影響

セル内における模擬燃料デブリの取扱いについて、外観観察、重量測定、溶解作業等の操作 上の問題はなかった。測定対象核種以外の核種による汚染も観察されなかった。

Uを含まない模擬燃料デブリ試料について、NFDにおいてセル内外で実施した結果、初期には、セル内溶解において不溶解性残渣が生成する相違がみられたが、再試験の結果、不溶解性残渣が観察されなかった。

一方、元素組成を分析した結果について、操作手順見直し後のセル内とセル外のデータを比較した結果から、セル内/セル外での分析値の差は、相対的に7%以内に入ることが確認された。この差は、溶液分析からの不確かさに包含される可能性があることを確認した。このことから、セル内/セル外の不確かさは、セル外でセル内操作を十分に模擬できれば、不確かさの考慮を含めなくともよいと推察される。

JAEA 大洗における硝酸溶解(微量フッ酸添加)時においては、フッ酸の添加量のばらつきに起因すると考えられる溶解率のばらつきが確認された。この添加操作では、透明なガラス容器に対して透明な試薬を添加することになるため、セル内操作では、視認性がセル外よりも悪化し、セル外で実証した以上に添加量のばらつきが発生した可能性も考えられる。

5.5 燃料デブリ試料への適用を想定した課題

5.5.1 分析技術の適用範囲及び課題(均質試料の場合)

硝酸溶解法では、溶解が見込まれる相は、U含有率の高い(U,Zr)O2やホウ化物等に限られる。ただし、核種・元素量の絶対値ではなく、各元素の同位体比のみを分析する場合や、特定の元素・核種の有無が把握できればよい場合は、迅速・簡便な化学処理の手法の候補になりうると考えられる。定量性を担保するには溶解率の向上が必須であるが、これには溶解前に粉砕等で比表面積を大きくする等の対策が必要である。硝酸への微量のフッ酸の添加は、溶解率の向上に著しい効果がある。また、フッ化物の沈殿は起こりにくく、溶解条件(試薬濃度、温度、時間)の調整により、分析精度を維持しつつ溶解率の向上が図られる可能性がある。

王水・フッ酸溶解法は、試料のほぼ全量の溶解が見込まれるため、核種・元素量を高い精度で定量可能と考えられる。ただし、試料中に希土類が含まれる場合は、フッ化物沈殿にU等が共沈する可能性があるため、別種の酸を用いた追加溶解が必要になる可能性がある。

アルカリ融解法は、全量溶解が担保できるため、高精度での定量分析に適した手法である。 ただし、融解に用いるアルカリ試薬の混入や、るつぼ成分の混入等により、測定対象元素によっては使用材料を慎重に検討する必要がある。

5.5.2 多元素系・不均質系への適用性

本事業では、化学分析に供するスケールで(約0.1g)均質性が確保された試料を用いた。しかしながら、実際に炉内から採取されるであろう試料では、試料内で多くの元素が共存かつ部位により組成がばらつくような条件が想定される。このような多元素系・不均質系を対象に、試料全体の最も確からしい平均組成を得るためには、既存の分析フローに対して以下の点を考慮する必要がある。

ある程度寸法の大きな試料については、蛍光 X 線分析(XRF)、断面の SEM 及び XRD 等による機器分析から、元素の含有成分や偏在等、概略の特徴が得られる可能性がある。それらの情報は、核種・元素量の分析で詳細に着目するべき部位や、粉砕・混合による均質化の可否等、後段の分析フローの構築に役立つと期待される。また、溶解に供する部位の考え方については、例えば切断面の固体分析結果と関連づける化学分析データが必要な場合には切断時の切削粉を、試料全体の平均的な化学分析データを重視する場合には切断時の片割れを全量粉砕・溶解する等、分析目的と得られる試料量(大きさ)を勘案して決めることとなる。

次に、核分裂生成物(FP)、冷却水中の不純物、コンクリートからの溶出、外部環境からの流入等により、試料中には非常に多くの元素・核種が含まれると考えられる。このような多元素系では、ICP-AES における発光強度の重なりや ICP-MS における同重体干渉等の妨害元素・妨害核種の寄与が顕著に表れる。溶解液の分析に際しては、 γ 線スペクトル分析等により主要なFP 核種を事前に把握することが有効と考える。

5.5.3 暫定的な「推奨」フロー

本事業で明らかとなった各分析技術の分析精度、適用範囲と課題を踏まえて、現時点での推奨フローを検討した。本来、推奨フローは外部からの要求精度に応じて決められるが、分析精度に対しては定量的なニーズが示されていない現状を踏まえ、本節では、5.2.1 項で整理した各分析技術の特徴と、廃炉作業で見込まれる分析ニーズとの対応可能性について述べる。

硝酸溶解法は、不溶解性残渣の発生が見込まれるものの、U 含有率の高い(U,Zr)O₂ はある程度溶解液側に回収できると考えられる。分析フローにおける操作内容は他の溶解技術と比べても簡便であり、例えば取出し段階における廃棄物と燃料デブリの分別のように、迅速かつ高頻度で核燃料物質の有無や U の同位体比の概略を把握したい場合には適用できる。

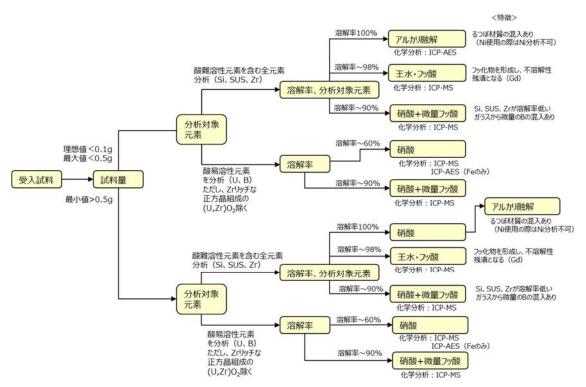
硝酸に微量のフッ酸を添加する溶解法は、不溶解性残渣発生量の低減に効果的であり、本事業でも90%程度の溶解率となった。

王水・フッ酸溶解法は、ほぼ全量溶解が可能であり、硝酸と同様に分析フローも比較的シンプルであることから、希土類元素以外の元素・核種については高精度での定量分析が可能と期待される。このため、臨界管理等で必要となる、U同位体比の高精度評価にも活用可能と期待される。希土類元素については、フッ化物沈殿を形成しながらU等の他の元素が共沈する可能性があり、高精度での定量分析を要する場合、別種の試薬を用いた再溶解が必要となる。

アルカリ融解法は、全量溶解が担保でき、高精度での定量分析に適した手法である。融解剤の Na 混入の影響については、マトリックスマッチング法に基づく分析により対応可能なことが示されたが、るつぼ材混入については不可避である。試料中の全元素を確実に定量分析する

ためには2種類の材質のるつぼを用いた融解処理を行い比較する等、分析データを相互補完する必要がある。また、融剤であるアルカリ試薬(Na)が大量に混入するため、TIMSを用いた核種分析の際には、分離する工程を追加する必要がある。また、加える融剤は試料重量に対して10~20倍の重量となる。今後、ある程度広い領域の燃焼特性を評価する等の理由で数グラム程度の試料を分析する場合、多量の融剤が必要となるため、測定対象となる試料の量に応じて硝酸溶解との組み合わせを検討する必要がある。

以上の結果から、本事業で用いた模擬燃料デブリを念頭に、化学分析における暫定的な「推奨」フローを作成した。その結果を図 5.5-1 に示す。アルカリ融解における試料量と、評価対象核種、最終的な溶解率、作業プロセスを考慮した。本フローには記載していないが、それぞれの溶解法による不確かさを念頭に適切なフローを選定することが可能である。



注)実際の分析においては、試料の状況、分析目的に応じて変更することが適当である。

図 5.5-1 化学分析による元素組成比評価に係る暫定的な「推奨」フロー

5.5.4 4つの基本量の標準化に向けた課題

本事業では、組成既知で均質な模擬燃料デブリの粉末を用いて、「核種・元素量」の分析技術の標準化を行った。各分析機関が有する手法にて溶解率や分析に係る相対不確かさを評価した結果、溶解液の回収や溶媒の添加方法等、作業上留意すべき点や改善が見込まれる点等が明らかになった。

実際の炉内から取り出される燃料デブリは、酸化物や金属等の複数の相が巨視的・微視的に 入り混じる不均質なものと予想される。燃料デブリを構成している化学形やミクロ組織を判 断し、性状を推定することは、燃料デブリの取出し時の加工性や保管管理時の化学的安定 性を、また、燃料デブリのミクロ組織を分析することは、事故時の温度履歴、事故進展過程の推定、燃料デブリの分布状態の推定にもつながる。このような不均質試料の特徴を明らかにするには、外観・組織観察により部位ごとの特徴を概略掴んだうえで、より詳細な微細構造・局所組成や物性を取得するべき対象領域を絞り込んでいくことが必要である。すなわち、「核種・元素量」のほか、試料の特徴を概略把握するための外観情報を含む「形態」、局所分析等で試料のミクロな情報を得るための「相状態・分布」、燃料デブリの取出しや保管等の工程設計に反映するための「密度等」の物性情報について、これらの情報を適切に組み合わせて試料の特徴を効果的に把握するような手順の構築が望まれる。そこで、将来に向けて、本事業で明らかとなった課題を検討することに加え、不均一な模擬試料を用いて、「核種・元素量」のほか、「形態」、「相状態・分布」、「密度等」を標準化していくことが重要である。

これらの標準化に適した模擬燃料デブリ試料として、実際の事故進展で生成する可能性があり、複数の相が微視的に入り混じり、あるいは巨視的に分離するような系であることが望ましい。例としては、高温反応による溶融固化体や、半溶融体(比較的低温での過程での生成が予想される、低融点の液相と高融点のセラミック相の混合物)等が挙げられる。

そのため、模擬燃料デブリの作製においては、複数の相が微視的に入り混じるものの、分析を考慮して特定の微視的な相が偏在せずに作製可能な方法で「形態」、「相状態・分布」、「密度等」を標準化するための方法を検討する必要がある。模擬燃料デブリ試料作製上の検討事項としては、試料形状、加熱方式、添加元素、分析項目となる。セル内での試料切断等の前処理、光学顕微鏡観察、バルク密度測定、X線回折等の分析を考慮すると、試料形状は一定の大きさを有する必要がある。また、溶融固化過程を経た状態とするため、アーク溶解、共晶反応を利用した方法等の加熱方式を検討する。また、添加元素は、本事業で用いた元素を中心に、炉心溶融物やMCCI生成物等を念頭に置きつつ、本事業で実施した「核種・元素量」の評価結果(検出元素、不確かさの比較)の活用を前提として選定していくことが望ましい。

6. まとめ

福島第一原子力発電所における燃料デブリの試験的取り出しが 2022 年末より始まることに伴い、廃炉における各種安全管理方策の検討や機器・装置開発に反映するべく、燃料デブリの分析へのニーズが高まっている。性状が不明、分析が容易ではない燃料デブリの受入れに際し、我が国の総力をあげてその特徴を評価できる技術・体制を構築することが極めて重要である。この目的のため、燃料デブリの試験的取出しから将来にわたる本格的な取出しに至る分析を担う代表的な我が国の(ホットラボを有する)分析機関に対し、それとは独立した機関によって調製された模擬燃料デブリを支給し、各分析機関が保有する設備、溶解及び分析技術を用いてその模擬燃料デブリの元素組成を評価した。均一かつ組成が既知となる条件で調製された模擬燃料デブリを対象に、各分析機関での分析結果を比較評価することにより、それぞれの分析手法において、組成や性状が未知の試料の分析を行う際の特徴と課題と明らかにした。このように、各分析機関の手法、不確かさ要因の定義及び評価方法に関して共通認識を得て、「核種・元素量」分析技術の標準化がなされた。

本事業での分析対象となる模擬燃料デブリの調製に際しては、具備するべき条件(模擬性、溶解性、製作性・均質性、組成の担保性、遠隔操作性)を議論し、Uを含む酸化物固溶体、ホウ化物、鋼材、コンクリート主成分を含む粉末試料を東北大にて調製混合した。

調製された模擬燃料デブリを、硝酸法(NDC、JAEA 大洗)、王水・フッ酸法(NFD)及びアルカリ融解法(JAEA 原科研)にて溶解した。Uを含む模擬燃料デブリについて、アルカリ融解法以外では不溶解性残渣が観察された。硝酸法では重量溶解率が 60 % から 90 % であり、Si、SUS 等の難溶性物質が残渣となるが、溶解率の向上に微量フッ酸の添加が有効であることがわかった。王水・フッ酸法はランタニド元素である Gd が溶解後にフッ酸と沈殿を形成することにより、溶解率がわずかに低下すること(98 %)が明らかとなった。これら溶解液と不溶解性残渣の分析を通して、各分析機関の分析手法とそれぞれが有する分析機器の特徴、すなわち溶解に及ぼす影響、及び分析作業の各工程における不確かさを求めた。一連の作業をセル内で実施することよる顕著な影響はなかったが、溶解液のロスを防ぐための溶解液回収プロセスの工夫、遠隔での微量試薬の添加作業における適正量の把握等に留意する必要があることがわかった。

不確かさ評価手法については、基本的な評価プロセスと因子を洗い出すとともに整理し、基本的な考え方に各分析機関での相違がないことを確認した。

以上より、「核種・元素量」の標準化に向けて、今後は、本作業の結果明らかになった不確か さ要因や留意点を基に、不溶解性残渣が生成する手法においてはそれを低減する方法、不確か さ要因を低減する方法を検討するとともに、燃料デブリ分析項目として重要な4つの基本量(分 析試料の「形態」、「核種・元素量」、「相状態・分布」、「密度等」)に対する標準化のための検討 に資する提言を行っていく必要がある。

謝辞

本研究は、日本原子力研究開発機構が補助事業者となり実施した「廃炉・汚染水対策事業費補助金 (燃料デブリの分析精度の向上及び熱挙動の推定のための技術開発)」の成果の一部であり、東京電力ホールディングス株式会社が行うエンジニアリングやプロジェクト管理の下で実施された。

本研究での模擬燃料デブリの特性評価に際し、技術研究組合 国際廃炉研究開発機構 (IRID) が補助事業者となり平成27年度に実施した、平成26年度補正予算「廃炉・汚染水対策事業費補助金 (燃料デブリの性状把握)」の成果の一部を活用した。

本研究を進めるにあたり技術面とプロジェクト管理面の双方で適切なご助言・ご議論を頂いた、東京電力ホールディングス株式会社の溝上 伸也 氏並びに平井 睦 氏に深く謝意を表する。また、本研究にて試験及び分析の一部を実施しかつ有益なご議論を頂いた、MHI 原子力研究開発株式会社(旧・ニュークリア・デベロップメント株式会社)の甲川 憲隆氏、日本核燃料開発株式会社の金子 昌章氏に深く謝意を表する。

参考文献

- [1] 日本原子力研究開発機構,「廃炉・汚染水対策事業費補助金(燃料デブリの分析精度の向上及び熱挙動の推定のための技術開発)」に係る補助事業 2020 年度最終報告, 廃炉・汚染水対策事業事務局, https://dccc-program.jp/files/202108jaea.pdf (accessed Nov. 2021).
- [2] 廃炉・汚染水対策関係閣僚等会議,東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ,令和元年12月27日, https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/20191227.pdf (accessed Nov. 2021).
- [3] 東京電力ホールディングス株式会社,2020年度廃炉研究開発計画について,廃炉・汚染水対策チーム会合/事務局会議(第75回), https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2020/
 - https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2020/02/4-2-2.pdf (accessed Nov. 2021).
- 炉・汚染水対策チーム会合/事務局会議(第 88 回), https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2021/ 03/4-1.pdf (accessed Nov. 2021).

[4] 東京電力ホールディングス株式会社,廃炉中長期実行プラン 2021, 2021 年 3 月 25 日,廃

- [5] 原子力損害賠償・廃炉等支援機構,東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃炉のための技術戦略プラン 2020, 2020年10月6日, https://www.dd.ndf.go.jp/files/user/pdf/strategic-plan/book/20201006_SP2020FT.pdf (accessed Nov. 2021).
- [6] 燃料デブリ等研究戦略検討作業部会,東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所燃料デブリ等分析について,JAEA-Review 2020-004, 2020, 140p.
- [7] 技術研究組合 国際廃炉研究開発機構 (IRID), 平成 28 年度補正予算「廃炉・汚染水対策事

- 業費補助金 (燃料デブリの性状把握・分析技術の開発)」平成 30 年度実施分成果, 令和元年 7月, https://irid.or.jp/ pdf/20180000 12.pdf (accessed Nov.2021).
- [8] 技術研究組合 国際廃炉研究開発機構 (IRID), 平成 29 年度補正予算 廃炉・汚染水対策事業費補助金に係る補助事業 燃料デブリの性状把握のための分析・推定技術の開発 2019年度実施分成果報告, 2020年9月,
 - https://irid.or.jp/wp-content/uploads/2020/09/2019005seijouhaaku.pdf (accessed Nov.2021).
- [9] Kirishima, A. et al., Study on the chemical structure and actinide leaching of MCCI debris, Journal of Nuclear Materials, vol. 527, (2019), 151795.
- [10] Akiyama, D. et al., Phase analysis of uranium oxides after reaction with stainless steel components and ZrO₂ at high temperature by XRD, XAFS, and SEM/EDX, Journal of Nuclear Materials, vol. 520, (2019), pp.27–33.
- [11] Kirishima, A. et al., Study on the leaching behavior of actinides from nuclear fuel debris, Journal of Nuclear Materials, vol.502, (2018), pp.169–176.
- [12] 松本健, 難溶解性物質の分解法, ぶんせき, 2002, 2, pp.60-66 (2002).
- [13] 技術研究組合 国際廃炉研究開発機構 (IRID), 廃棄物試料の分析結果 (1~3 号機原子炉建屋内瓦礫), 廃炉・汚染水対策チーム会合/事務局会議 (第65回) 資料 3-4-3, 2019 年4月 25日,
 - https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2019/04/index.html (accessed Nov. 2021).
- [14] 松村達郎他,福島第一原子力発電所破損燃料の溶解法の検討: (2)TMI-2 デブリの溶解試験, 日本原子力学会 2015 年 春の年会 大会予稿集, 2015 年 3 月 20 日~22 日, L19, in CD-ROM.
- [15] G. S. Barney, The kinetics of plutonium oxide dissolution in nitric/hydrofluoric acid mixtures, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, vol. 39, no. 9, (1977), pp.1665–1669.
- [16] M. E. Shying et al, Oxide dissolution mechanisms I—: The role of fluoride in the thoria/nitric/hydrofluoric acid system, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, vol.32, no.11, (1970), pp.3493–3508.
- [17] K. Pulfer et al., Kinetics and mechanism of dissolution of bayerite (γ-Al(OH)₃) in HNO₃-HF solutions at 298.2 °K, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 101, no.2, (1984), pp.554–564.
- [18] H. Ikeuchi et al., Dissolution behavior of (U,Zr)O₂-based simulated fuel debris in nitric acid, Journal of Nuclear Science and Technology, vol.51, no.7–8, (2014), pp.996–1005.
- [19] S. Koyama et al., Measurement of burnup in FBR MOX fuel irradiated to high burnup, Journal of Nuclear Science and Technology, vol.40, no.12, (2003), pp.998–1013.
- [20] 上本道久, 分析化学における測定値の正しい取り扱い方, 日刊工業新聞社, 155p., (2011).
- [21] 日本表面科学会, 電子プローブ・マイクロアナライザー, 213p., (1998).
- [22] 産業技術総合研究所 計量標準総合センター,産総研計量標準モノグラフ No.4 修正版電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)用鉄基合金標準物質の開発,(2008).
- [23] 木ノ内嗣郎, EPMA 電子プローブ・マイクロアナライザー, 技術書院(2001).
- [24] 化学大辞典編集委員会, 化学大辞典 2, 共立出版, 1963.

- [25] I. Cohen, B.E. Schaner, A metallographic and X-ray study of the UO₂–ZrO₂ system, Journal of Nuclear Materials, vol.9, pp.18–52, (1963).
- [26] M. Takano, T. Nishi, N. Shirasu, Characterization of solidified melt among materials of UO₂ fuel and B₄C control blade, Journal of Nuclear Science and Technology, vol.51, pp.859–875, (2014).
- [27] 高野公秀他, 燃料デブリの性状把握(28'A)(3) 二酸化物模擬デブリ相状態への少量固溶元素の影響, 日本原子力学会 2016 年 秋の大会 大会予稿集, 2016 年 9 月 9 日. 3E03.
- [28] 廃炉環境国際共同研究センター, 日立 GE ニュークリア・エナジー, 燃料デブリ取出しに 伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発(委託研究), JAEA-Review 2020-034, (2021), pp. 128-152.
- [29] 山澤 賢, 化学分析における不確かさ評価事例〜ポイントと手法〜, JASIS カンファレンス 2018 JAIMA セミナー, https://unit.aist.go.jp/riem/ds-rg/uncertainty/download_file/2018_JAIMA01_07.pdf (accessed Nov. 2021).
- [30] 日本分析化学会, 「第 11 回 トレーサビリティと不確かさ理解のための分析 技能試験」における報告シート https://www.jsac.or.jp/ginousiken/2-4PTP.html (accessed Nov. 2021).
- [31] 中西成子他, アルカリ融解—原子吸光分析による岩石中のクロムの測定, 千葉衛生研究所研究報告 第4号, (1980), pp.35-41.
- [32] J. Meija et al., Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry, vol.88, no.3, (2016), pp.293–306.
- [33] B. S. Covino et al., Dissolution behavior of 304 stainless steel in HNO₃/HF mixtures, Metallurgical Transactions A, vol.17, (1986), pp.137–149.
- [34] A. Mitra, J. D. Rimstidt, Solubility and dissolution rate of silica in acid fluoride solutions, Geochimica et Cosmochimica Acta, vol.73, no.23, (2009), pp.7045–7059.

付録 試料調製に係る議論の経緯

模擬燃料デブリが具備するべき要件を踏まえ、サンプルの調製方法及び分析対象として添加 すべき元素に係る議論の経緯を以下に示す。

- (1) はじめに、測定元素数の上限を約10元素として議論の基準とした。
- (2) 東北大より、調製方法に係る検討状況を説明した。
 - 元素組成が既知のサンプルとするためには、投入組成からの逸失を極力抑える必要があることから、U を含む模擬燃料デブリ(以下、「U 試料」という。) については、以下の成分を添加混合する。
 - ✓ (Gd, Zr, U)O2の酸化物固溶体(焼成により立方晶+正方晶の混合体とする)⇒【成分 A】
 - ✓ ホウ化物 (FeB または Fe₂B) \Rightarrow 【成分 B】
 - ✓ 元素をさらに追加する場合は組成既知のガラス粉末、SUS 粉末、その他 試薬単体等 ⇒ 【成分 C】
 - 調製方法に関して各分析機関の要請とマッチングを図る際の論点として、以下の3点が提示された。
 - ✓ Nd 含有の有無
 - ✓ MCCI 由来元素の含有の有無
 - ✓ Uを含まない模擬燃料デブリ(以下、「NU試料」という。)の仕様
- (3) 各分析機関より、将来の分析目的に配慮しつつ、分析上の技術的課題を検討する上で添加が好ましい元素について、事前検討の結果を説明した。

(ア) NDC

目的に応じた元素選択が必要との認識の下、以下の3通りの観点から推奨元素の提案がなされた。

- ✓ 燃料デブリの組成を化学的に模擬する観点:
 - U, Zr, Gd, B, Fe, Ni, Cr, Co^{*1} , Ce^{*1} , Cs^{*1} , Si^{*2} , Al^{*2} , Ca^{*2}
 - *1 炉内溶融物を想定した場合のみ添加
 - *2 MCCI 生成物を想定した場合のみ添加
- ✓ 前処理(溶解)の難易度が分析値に与える影響を評価する観点: U、Zr、Gd、Si、Al、Ca、B酸化物 + Fe、Ni、Cr 金属(もしくは溶解しやすい化 学状態)
- ✓ 分析精度の相互比較や操作環境の影響評価の観点: U、Zr、Gd 酸化物 + Si、Al、Ca、B、Fe、Ni、Cr(溶解しやすい化学形態)

(イ) NFD

将来的に溶融進展挙動や FP 分布の解明に資する観点に基づき、さらに王水・フッ酸

溶解を行う上で想定される課題を踏まえ、推奨元素の提案がなされた。

✓ U, Zr, Fe, Gd, B, Si, Ca, Co, Cs, Cr, Sn, Nd

(ウ) JAEA 原科研

基本 5 元素 (U、Zr、Gd、Fe、B) のほか、添加元素の考え方について紹介がなされた。

✓ Nd (燃焼度評価)、Ca (海水、MCCI 由来)、Cr、Ni (SUS 成分)、Sr (ソースタームを議論する際の中揮発性成分)、Si (MCCI、断熱材成分)

(エ) JAEA 大洗

必須元素(U、Zr、Gd、B)の他、元素系の単純化、測定困難な元素の除外、前回までの議論の経緯等を踏まえた提案がなされた。

✓ U, Zr, Gd, B, Fe, Al, Ca, Zn, Mg, Pb, Cs

(4) 以上の提案に対して、全体で議論を行った。

- (ア)元素選択を行う上での議論のポイントとしてJAEA事務局から以下の4点を提示した。
 - ① 溶解性や分析の難易度への影響等、本事業の目的である標準化において評価しておくべき重要な要因に関わる成分構成であること。すなわち、不溶解性残渣の発生や妨害元素により分析機関で異なる結果が想定されることが望ましい。この観点からは、分析対象とする元素については、全量溶解を見込んだ場合に分析装置の検出下限以上となるような量を添加することが望ましい。
 - ② 事故進展を踏まえた燃料デブリとして想定される成分から大きく乖離していない こと(模擬性・再現性)。上記①の観点と比較すると優先度としては低いものの、 あまりにも現実からかけ離れたものを添加することは望ましくない。
 - ③ 均質なサンプルの調製が技術的に可能であること。これは、本事業において分析 結果の評価を進める上での前提となる。
 - ④ 上記の他、NU 試料については、U 試料との比較から何を明らかにするかをクリア にしたうえで仕様を決める必要がある。

(イ) Nd の添加有無について

- ✓ Nd については、燃焼率評価指標としての分析が期待されることを受け、JAEA 原料研において TIMS による分析を想定し元素分離も含めた分析フローの確立を狙って提案したものである。(JAEA 原科研)
- ✓ 調製の観点からは、酸化物中に固溶させる際の揮発の可能性を懸念する。(東北大) (ウ) コンクリート成分(Si, Al, Ca)の添加有無について
 - ✓ 模擬燃料デブリ調製の観点からは、Ca、Alを含めたときに、組成既知の粉末を調製(あるいは調達)できるかが課題。(東北大)
 - ✓ Si については、MCCI 生成物を想定しない場合であっても、SUS の不純物にも含まれる。また、酸溶解をベースとした化学分析において課題となる元素でもあり、添加することが望ましいと考える。添加形態は SiO₂ 単体(石英) がよいのではないか? (JAEA 原科研)

(エ) その他の元素の添加有無について

- ✓ FP や放射化物として存在すると考えられる Co や Cs については、実際の燃料デ ブリを想定する場合はγ線測定によることが実用的と考えられ、化学分析の対象 になるとは考えにくい。(JAEA 事務局)
- ✓ Mo や Cr については、炉内の酸化還元雰囲気を推定するうえでの指標となる元素でもあり、炉内環境評価の観点では興味深い元素といえる。(JAEA 事務局)
- ✓ 溶融進展挙動の解明を目的に据える場合、サンプルの平均組成よりも、EPMA等で得られる局所的な微細構造や元素偏在といった知見も重要。(JAEA原科研)
- ✓ Cr、Niについては、廃棄物由来推定の観点からも重要な元素。(NFD)
- ✓ Fe と同重体干渉するが一部でありかつ既知の天然組成であること、Cr 酸化物は溶解性上考慮すべきであること、メジャーな成分で事故進展上も意義があることから、添加が好ましいと考えられる。(JAEA 事務局)
- ✓ 調製においては、ホウ化物として【成分 B】に含めるのではなく、【成分 C】において SUS 粉末として加えることを想定。(東北大)
- ✓ SUS 粉末として投入する場合、SUS 中の不純物元素(Si、Mn等)を分析対象とするか否か。分析対象としない場合、その他の対象元素の分析精度にどの程度影響するか検討しておく必要がある。(JAEA 事務局)

(オ) NU 試料のスペックについて

- ✓ 調製の観点からは、【成分 A】をそのまま除いて【成分 B】プラス【成分 C】の混合物とするのか、U 試料から U を除いた系(【成分 A】を安定化ジルコニアのような系として添加)とするのかによって難易度が異なる。(東北大)
- ✓ NU 試料のスペックについては、ホットセル内外での結果を比較する場合に、何を 指標にして、どのような影響を評価しようとしているのか、目的をクリアにした うえで議論するべきである。(東京電力)
- ✓ NFDでは、U 試料(セル外で前処理)の分析結果から溶解性の確認と分析結果への影響を評価し、NU 試料に対してホットセル内/外で前処理を行った場合の分析結果の比較からセル内操作が U 試料の分析に及ぼす影響について補完することを考えている。よって、王水・フッ酸での溶解の難易度が U 試料と NU 試料とで極端に違わないような成分構成であることが望ましいと考える。(NFD)
- ✓ JAEA 原科研では U 試料から U を除いたものを想定していたが、この場合【成分 A】の成分がジルコニアに近く、酸への溶解性としては極端に悪くなる可能性がある。これに対して、希土類として Nd (燃焼率の指標として着目)を添加することで溶解率の改善効果を狙うことも考えられる。NU 試料の分析の位置づけは、単に NFD の分析結果に対するバックアップを担うものと認識。また Ca 等は(U, Zr)O₂に固溶し海水注入及び MCCI の観点で重要である。(JAEA 原科研)
- ✓ U試料から単にUを除くと著しく溶解性が悪化し、U試料をセル内で取り扱う場合の分析精度の評価に活用できなくなる可能性がある。溶解成分と不溶解成分が 適度に混在するような条件とした場合、溶解性についてある程度期待できる成分

bと成分cを混合させた系の方が望ましいと考えられる。(JAEA事務局)

(5) これらの議論を踏まえて、先に示した4つの要件(分析性(溶解性、測定性)、模擬性、製作性、セル操作性による影響評価)の観点から、U試料の添加元素として以下の8元素を定め、添加形態やNU試料のスペックについて定めた。

(\mathcal{T}) U、Zr

将来の燃料デブリサンプルの分析において、燃料デブリの主成分として着目されることを想定し、本事業においても着目。また、不溶解性残渣の生成に影響する元素として着目。【成分 A】として添加する。

(イ) Gd

将来の燃料デブリサンプルの分析において、臨界評価に影響する中性子毒の成分と して着目されることを想定し、本事業においても着目。【成分 A】として添加する。

(ウ) Fe、B

将来の燃料デブリサンプルの分析において、燃料デブリの主成分(Fe)及び臨界評価に影響する制御棒成分(B:ホウ素)として着目されることを想定し、本事業においても着目。【成分 B】として添加する。Fe については【成分 C】の SUS としても添加する。

(工) Cr、Ni

事故進展や SUS のメジャーな元素であるとの観点からの重要元素として着目。組成 既知のサンプルとするため、【成分 C】の SUS 粉末として添加する。添加する SUS 粉末は組成既知のものを使用する。

(才) Si

コンクリートや断熱材等の構成元素として着目。また、不溶解性残渣の生成に影響する元素として着目。組成既知のサンプルとするため、SiO₂として添加する。

- (カ) SUS 中のマイナー成分(P, Sn等)は、組成評価の対象としない。
- (6) 模擬燃料デブリを封入する容器は、マニプレータ等で扱える寸法、内壁への粉末の吸着性 が低いもの、視認性等を考慮する。また、施設ごとに容器を準備することはせず、統一の 容器を使用する。各社の施設上の特徴等も考慮し、容器を選定する。