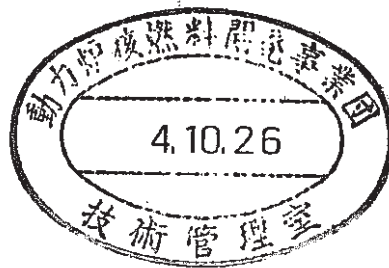


# 核種インベントリ分析評価技術開発(2)

— 金属鑄塊の分析評価方法の検討 —

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)



1992年5月

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団  
技術協力部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Evaluation and Patent Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, Japan

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

核種インベントリ分析評価技術開発(2)

加藤 敬\* 鈴木 和則\*\* 池田 孝夫\*\*\*  
久保 美和\* 小島 秀蔵\*\* 斉藤 達也\*\*\*

要 旨

TRU廃棄物は、処理、貯蔵及び処分時の負担を極力軽減するため、区分管理を行うことが望まれており、廃棄物中のTRU核種を精度よく効率的に測定評価する技術の確立が不可欠となってきた。本技術開発では、上記目的に対応してPWTFから排出される主要な廃棄物の一つである金属鑄塊のTRU濃度を合理的に測定する方法を確立するための研究の一環としてのコールド試験を実施した。

分析方法は、昨年度人工鉍物の分析にはICP-MS法及び、金属の分析に適していると判断されたレーザー気化導入法、グロー放電質量分析法を採用した。

ICP-MS法の場合、分析試料を直接導入した場合には満足する測定下限界を得ることができないが、TRU核種を分離、濃縮することにより目標とする分析下限界を得ることができた。

レーザー気化ガス導入法、グロー放電質量分析法は分析時間が比較的短く且つ、いずれも満足する測定下限界を達成できることが確認できたが、分析範囲がスポットであるため、分析サンプルから全体のインベントリーを評価しようとした場合に問題がありかつ、分離、濃縮法を用いたICP-MS分析法よりも分析下限界が大きい。

結論として、PWTFに導入すべき分析方法は人工鉍物の分析にも適していると評価されているICP-MSであると判断した。

なお、破壊分析では非破壊分析により得られるキー核種の量と非破壊分析では測定が困難な核種の比率を調査することを目的としおり、必ずしも試料全体の核種量を把握することを目的とはしていないとの立場をとっているが、この意味で非破壊分析法の開発が重要な鍵となり得る。

---

本報告書は、日揮株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：030D0309

事業団担当部課室および担当者：環境施設部処理第二課 (大内 優)

\* 原子力・高度技術事業本部 プロジェクト2部

\*\* 技術開発本部 大洗原子力技術開発センター

\*\*\* 原子力・高度技術事業本部 基本設計部

# 目 次

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 1. まえがき                      | 1  |
| 2. 研究計画                      | 2  |
| (1) 金属鑄塊に適した分析方法の調査          | 2  |
| (2) 前処理方法の検討                 | 2  |
| (3) コールド確証試験                 | 2  |
| 3. 実施スケジュールと実施体制             | 3  |
| (1) スケジュール                   | 3  |
| (2) 実施体制                     | 3  |
| 4. 研究成果                      | 4  |
| 4.1                          | 4  |
| 4.2 コールド分析試験                 | 5  |
| 4.2.1 模擬廃棄体の組成               | 5  |
| (1) 試料                       | 5  |
| (2) 試料調整                     | 5  |
| (3) 主成分分析                    | 6  |
| (4) 均一性                      | 8  |
| (5) まとめ                      | 8  |
| 4.2.2 ICP-MS分析法による分析         | 25 |
| (1) 分析方法の検討                  | 25 |
| (2) 試験及び検討結果                 | 25 |
| (3) まとめ                      | 28 |
| 4.2.3 レーザー気化導入ICP-MS分析法による分析 | 33 |
| (1) レーザー気化導入ICP-MS分析法        | 33 |
| (2) 分析法                      | 34 |
| (3) 試験及び検討結果                 | 35 |
| (4) まとめ                      | 36 |

|       |                 |    |
|-------|-----------------|----|
| 4.2.4 | グロー放電質量分析法による分析 | 45 |
| (1)   | グロー放電質量分析法      | 45 |
| (2)   | 分析法             | 45 |
| (3)   | 試験及び検討結果        | 47 |
| (4)   | まとめ             | 49 |
| 4.2.5 | 金属鑄塊中TRU 測定法の比較 | 75 |
| (1)   | 検出限界値           | 75 |
| (2)   | 測定時間            | 75 |
| (3)   | 標準資料            | 75 |
| (4)   | 測定値の代表性         | 75 |
| (5)   | 人工鉍物および焼却灰への適用性 | 76 |
| 4.3   | 今後の課題           | 79 |

## 表 目 次

|   |    |
|---|----|
| 表4.2.1-1 模擬金属鑄塊材料のICP-MSによる定性分析結果-----              | 9  |
| 表4.2.1-2 模擬金属鑄塊の主成分定量分析結果-----                      | 10 |
| 表4.2.1-3 資料1の蛍光X線分析(E P M A)分析結果-----               | 11 |
| 表4.2.1-4 資料2の蛍光X線分析(E P M A)分析結果-----               | 12 |
| 表4.2.1-5 資料3の蛍光X線分析(E P M A)分析結果-----               | 13 |
| 表4.2.1-6 模擬金属鑄塊中のU濃度(ppb)-----                      | 14 |
| 表4.2.1-7 模擬金属鑄塊中のT h濃度(ppb)-----                    | 14 |
| 表4.2.2-1 分離操作における各トレーサーの回収率-----                    | 29 |
| 表4.2.2-2 各種I C P - M S分析法による金属鑄塊中 TRU検出限界濃度-----    | 30 |
| 表4.2.2-3 模擬金属鑄塊中のU, Th濃度-----                       | 31 |
| 表4.2.3-1 レーザー気化導入法による模擬金属鑄塊の定性分析結果-----             | 37 |
| 表4.2.3-2 レーザー気化導入ICP-MS分析法U, Th定量結果-----            | 38 |
| 表4.2.3-3 レーザー気化導入ICP-MS測定法によるTRU検出限界濃度(nCi/g)-----  | 39 |
| 表4.2.4-1 グロー放電質量分析装置の分析条件-----                      | 50 |
| 表4.2.4-2 V G 9 0 0 0内蔵の相対感度計数(R S F)-----           | 51 |
| 表4.2.4-3 全元素分析(1/2)-----                            | 52 |
| 表4.2.4-3 全元素分析(2/2)-----                            | 52 |
| 表4.2.4-4 U, Thの測定値(イオン強度比)-----                     | 54 |
| 表4.2.4-5 U, ThのR S F補正值-----                        | 54 |
| 表4.2.4-6 M a s s 232~244の分析結果-----                  | 55 |
| 表4.2.4-7 測定各種および推定される主な分子ピーク-----                   | 56 |
| 表4.2.4-8 グロー放電質量分析(GDMS)測定法ひよるTRU検出限界濃度(nCi/g)----- | 57 |
| 表4.2.5-1 各種分析法の比較-----                              | 77 |
| 表4.2.5-2 各種分析法による金属鑄塊中 TRU検出限界濃度-----               | 78 |

## 目 次

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| 図4.2.1-1  | 板の切り出しの概略                                 | 15 |
| 図4.2.1-2  | No.3-2サンプリング概略                            | 15 |
| 図4.2.1-3  | サンプリング部位の概略                               | 16 |
| 図4.2.1-4  | 試料形状写真                                    | 17 |
| 図4.2.1-5  | ICP-MSによる質量スペクトル (資料No.1)                 | 18 |
| 図4.2.1-6  | ICP-MSによる質量スペクトル (資料No.2)                 | 19 |
| 図4.2.1-7  | ICP-MSによる質量スペクトル (資料No.3)                 | 20 |
| 図4.2.1-8  | 資料No.1の切断面                                | 21 |
| 図4.2.1-9  | 資料No.2の切断面                                | 22 |
| 図4.2.1-10 | 資料No.3の切断面                                | 23 |
| 図4.2.1-11 | 資料No. E P M A分析位置 (単位: cm)                | 24 |
| 図4.2.2-1  | ICP-MS分析法の分析手順フロー                         | 32 |
| 図4.2.3-1  | レーザー気化導入ICP質量分析計の概略図                      | 40 |
| 図4.2.3-2  | レーザー気化導入質量分析法による定量分析結果 (資料No.1)           | 41 |
| 図4.2.3-3  | レーザー気化導入質量分析法による定量分析結果 (資料No.2)           | 42 |
| 図4.2.3-4  | レーザー気化導入質量分析法による定量分析結果 (資料No.3)           | 43 |
| 図4.2.3-5  | レーザー気化導入質量分析法による定量分析結果 (資料No.1 2nd run)   | 44 |
| 図4.2.4-1  | 二重収束型GDMS VG9000の概略図                      | 58 |
| 図4.2.4-2  | マトリックス効果と相対イオン収率                          | 58 |
| 図4.2.4-3  | 質量スペクトル (試料No.1-2 Fe-56)                  | 59 |
| 図4.2.4-4  | 質量スペクトル (試料No.1-2 Th-232)                 | 59 |
| 図4.2.4-5  | 質量スペクトル (試料No.1-2 U-238)                  | 60 |
| 図4.2.4-6  | 質量スペクトル (試料No.2-3 Fe-56)                  | 61 |
| 図4.2.4-7  | 質量スペクトル (資料No.2-3 Th-232)                 | 61 |
| 図4.2.4-8  | 質量スペクトル (試料No.2-3 U-238)                  | 62 |
| 図4.2.4-9  | マトリックス元素及びM-232~243のスペクトル (Cr-52)         | 63 |
| 図4.2.4-10 | マトリックス元素及びM-232~243のスペクトル (Mn-55)         | 63 |
| 図4.2.4-11 | マトリックス元素及びM-232~243のスペクトル (Fe-56)         | 64 |
| 図4.2.4-12 | マトリックス元素及びM-232~243のスペクトル (Ni-58)         | 64 |
| 図4.2.4-13 | マトリックス元素及びM-232~243のスペクトル (Ta-181)        | 65 |
| 図4.2.4-14 | マトリックス元素及びM-232~243のスペクトル (W-186 + Ar-40) | 65 |
| 図4.2.4-15 | マトリックス元素及びM-232~243のスペクトル (M=232)         | 66 |
| 図4.2.4-16 | マトリックス元素及びM-232~243のスペクトル (M=233)         | 66 |
| 図4.2.4-17 | マトリックス元素及びM-232~243のスペクトル (M=234)         | 67 |
| 図4.2.4-18 | マトリックス元素及びM-232~243のスペクトル (M=235)         | 67 |
| 図4.2.4-19 | マトリックス元素及びM-232~243のスペクトル (M=236)         | 68 |
| 図4.2.4-20 | マトリックス元素及びM-232~243のスペクトル (M=237)         | 68 |

|           |   |       |    |
|-----------|---|-------|----|
| 図4.2.4-21 | マトリックス元素及びM-232~243のスペクトル (M=238)         | ----- | 69 |
| 図4.2.4-22 | マトリックス元素及びM-232~243のスペクトル (M=239)         | ----- | 69 |
| 図4.2.4-23 | マトリックス元素及びM-232~243のスペクトル (M=240)         | ----- | 70 |
| 図4.2.4-24 | マトリックス元素及びM-232~243のスペクトル (M=241)         | ----- | 70 |
| 図4.2.4-25 | マトリックス元素及びM-232~243のスペクトル (W-186 + Fe-56) | ----- | 71 |
| 図4.2.4-26 | マトリックス元素及びM-232~243のスペクトル (M=242)         | ----- | 71 |
| 図4.2.4-27 | マトリックス元素及びM-232~243のスペクトル (M=243)         | ----- | 72 |
| 図4.2.4-28 | 分解能2500で測定時のFe-56スペクトル                    | ----- | 73 |
| 図4.2.4-29 | 分解能4000で測定時のFe-56スペクトル                    | ----- | 73 |
| 図4.2.4-30 | 分解能2500で測定時のM=244スペクトル                    | ----- | 74 |
| 図4.2.4-31 | 分解能4000で測定時のFe-56スペクトル                    | ----- | 74 |



## 1. まえがき

T R U 廃棄物は、処理、貯蔵及び処分時の負担を極力軽減するため、区分管理を行うことが望まれており、廃棄物中の T R U 核種を精度よく効率的に測定評価する技術の確立が不可欠となっている。

プルトニウム廃棄物の減容安定化処理によって発生する固化体は人工鉍物と金属鋳塊の 2 種類があるが、このうち金属鋳塊はその製造プロセスを考慮すると以下の点から、破壊分析によるインベントリ評価は困難である。

- ・ 固化体中の放射能は必ずしも均質ではないために、固化体からサンプルを採取して評価するためには多数のサンプルを必要とする。
- ・ 減容処理時に放射能がスラグ相に移行すること、および処理前の廃棄物は不定形の多種金属であるため、固化前に代表的サンプルを採取することが困難である。

従って、金属鋳塊の核種インベントリ評価は減容固化後の非破壊分析により評価を行うこととなるが、非破壊分析では核種毎の放射能量をすべて測定できるわけではないため、各核種の量は非破壊分析で測定されるキー核種との相対濃度から評価を行う必要がある。この相対濃度は実際の廃棄物から採取した多数のサンプルを破壊分析により測定することと、プルトニウム廃棄物処理開発施設（P W T F）殿で処理する廃棄物の発生元での核燃料物質の燃料履歴をサーベイすることの組み合わせにより評価できると考えられるが、金属鋳塊は溶融処理時にスラグ相に不純物移行し、この移行率が核種毎にかならずしも一定とは限らないことを考慮すると、分析するサンプルは固化後の金属鋳塊そのものから採取する必要がある。

そこで本技術開発では実機を想定し、模擬金属鋳塊を用いてサンプリング方法、サンプル数、分析試料中の T R U 核種を分析するための装置及び前処理方法の検討を行うと共にコールド確証試験を行い、一連の分析評価手法の妥当性を確認する。

なお、平成 2 年度の成果より人工鉍物の破壊分析はこれを液化し I C P - M S により分析する方法が現状の分析技術からは妥当であると判断されており、金属鋳塊によりても同様の I C P - M S を用いる方法と、被分析物が金属であることを考慮し、さらに有効な方法を調査した上でよりよい方法がある場合にはこの分析方法も検討の対象とする。

## 2. 研究計画

### (1) 金属鑄塊に適した分析方法の調査

被分析物が金属である特徴を考慮して、金属鑄塊を分析するための有効な分析方法を調査、選定を行う。選定は前処理方法の容易さ及び、トータルの測定限界の観点から行い、ICP-MSの場合と比較を行う。

### (2) 前処理方法の検討

ICP-MS及び選定された分析方法に適する前処理方法を検討する。この場合、実際のデータ収集は多数のサンプルを処理しなければならないことを考慮して、なるべく簡便な方法となるようにする。なお、分析トータルの測定限界は非破壊分析の精度を考慮して、プルトニウムにおいて1 nCi/gを目安とする。

### (3) コールド確証試験

模擬廃棄体を用いて検討された分析試料サンプリング及び前処理方法を用いて、ICP-MS及び選定された分析方法による分析を行い、P W T F 殿から排出される固化体に含まれると予想される $\alpha$ 核種に対する検出下限界値を予想する。分析に際しては必要に応じて適当なTRU模擬物を使用し、TRU模擬物の検出下限界が設定した検出下限界を満足することを確認する。

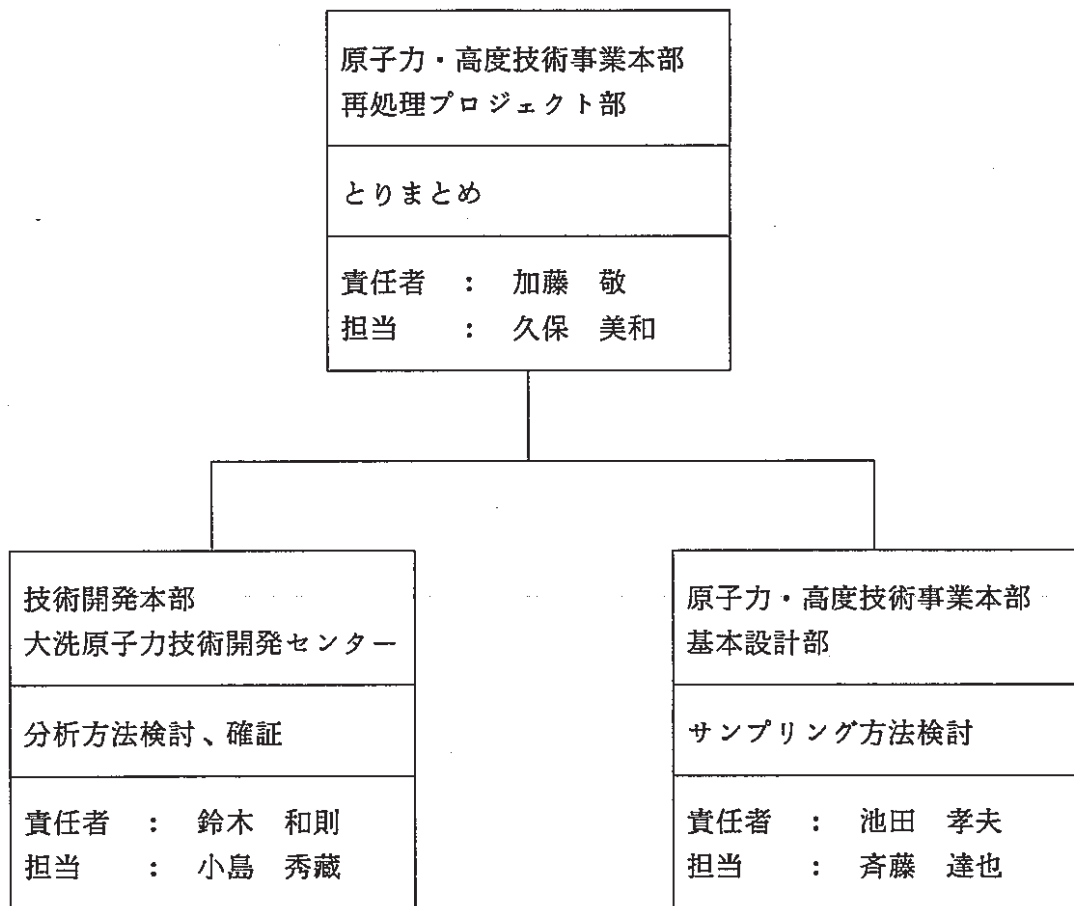
なお、実機で取り扱う固化体のほとんどがカーボンスチール(CS)及びステンレススチール(SS)であることから、模擬廃棄体は主成分がそれぞれCS、SSであるもの及びこれらの混合物の合計3種類とし、これらの模擬廃棄体(TRU模擬物を含む)はPNC殿より支給されるものとする。

### 3. 実施スケジュールと実施体制

#### (1) スケジュール

|                     | 経過月 |   |   |   |   |
|---------------------|-----|---|---|---|---|
|                     | 1   | 2 | 3 | 4 | 5 |
| (1) 金属鑄塊に適した分析方法の調査 |     |   |   |   |   |
| (2) 前処理方法の検討        |     |   |   |   |   |
| (3) コールド確証試験        |     |   |   |   |   |
| (4) 報告書作成           |     |   |   |   |   |

#### (2) 実施体制



#### 4. 研究成果

##### 4.1 選定分析方法

模擬金属鑄塊の分析には以下の方法を採用した。

- ・ I C P - M S
- ・ レーザー導入 I C P - M S 法
- ・ グロー放電質量分析法

この内、I C P - M S は「無拘束限界値測定技術の開発」(PNC SJ 4281 89-004)において T R U 廃棄物の分析方法として適していると判断された方法であり、先年度実施された人工鉍物の分析方法としてその適合性が確認されている。

I C P - M S 分析方法は基本的に金属鑄塊にも適していることが上述の報告書の中で検討がなされておりまた、数種類の分析設備を設けて破壊分析を行うことは経済的にも負担が大きくなりこのましくないことから、金属鑄塊の分析方法にも I C P - M S を採用することを本年度の検討の前提とした。しかしながら、I C P - M S は分析試料を液化して分析装置に注入するが、金属廃棄物は液化するために大量の酸を必要とするため、液化した試料中の塩濃度が極めて高くなり、測定を妨害する可能性がある。

このため、分析試料を液化することなく直接測定できる手段として I C P - M S 以外の分析方法についても検討の対象とした。

## 4.2 コールド分析試験

金属鑄塊の分析法として通常のICP-MS法、レーザー導入ICP-MS法およびグロー放電質量分析法の3種類の分析法について模擬廃棄体を用いてその適用性を検討する。

### 4.2.1 模擬廃棄体の組成

通常のICP-MS法においてPuの検出限界濃度を向上するためには溶液の濃縮が要求される。しかし、ICP-MSに導入する溶液試料の塩濃度はネブライザの先端孔の目詰り防止等の観点から0.1%以下でなければならない。このためPuを濃縮するためには主成分元素とPuを分離する必要がある。分析操作方法を選定するために分析対象の模擬廃棄体について主成分元素の組成を明らかにする必要がある。

また、レーザー導入ICP-MS法、グロー放電質量分析法は表面分析法であるため、全体の濃度を知るためには均一試料であることが要求される。しかし、本研究の対象廃棄物は金属雑固体を溶融固化した金属鑄塊であるため、製法上マイクロな不均一さが存在すると考えられるためこれについても検討する。

#### (1) 試料

模擬金属鑄塊は模擬廃棄体としてステンレス鋼(SUS)、炭素鋼(SPCC)およびアルミニウム(Al)を以下の重量で混合し溶融して作製した。

##### 模擬廃棄体の処理量および重量

No1. : SUS:SPCC = 8.53 kg : 1.47 kg 重量:11.6 kg

No2. : SUS:SPCC = 4.61 kg : 5.39 kg 重量:11.85 kg

No3. : SUS:SPCC:Al = 1.50 kg : 8.30 kg : 0.2 kg 重量:11.45 kg

なお溶解時の保護定盤はすべて 1.55kgであった。

##### 溶融条件

- ・基準電圧 : 40V
- ・基準電流 : 800A
- ・使用スラグ :  $Al_2O_3/CaO/B_2O_3$  系スラグ 1.2 kg

#### (2) 試料調整

##### a. 試料切断

試料は底面  $13.5 \times 7$ cm で高さ約 17cm の四角柱に近いものであった。高さ方向の不均一性を考慮し、図4.2.1-1に示した3部位から分析試料を得るために、まず、ワイヤカッターマシンで2.5mm厚さの板を3枚切り出した。

試料 No.3の中央部は硬度が高くワイヤカッターマシンによる切断は不可能であった。そこで図4.2.1-2に示したように両側から切り進み、長さの長く取れる方をダイヤモンドカッターで切り取ってサンプリングした。

次にこれらの板から図4.2.1-3 に示した様に中心部を切り出して試料とした。各試料片は Noi-j-k で付番し、ここで i は模擬金属鑄塊の試料番号、j は図4.2.1-1 で示した各模擬試料から切りだした平板の位置、j は図4.2.1-3 で示した試料片の平板中の位置を表している。各分析に用いた試料を図に併記した。

平板からの試料片の切り出しには以下に示す電動ダイヤモンドカッタを使用した。

ダイヤモンドカッタ；平和工業商事（株）製  
FINECUT 31型

刃；同社製 A100NB（鉄鋼用）

図4.2.1-4に各種試料サンプリング後の試料形状写真を示す。写真から分るように、各板状試料には海・島模様があり、試料中の不均一性が認められた。

#### b. 試料洗浄

ワイヤカッタで切り取った試料には機械油が付着している。そこでまずアセトンで超音波洗浄して油分を除去し、水洗して乾燥した。

これをダイヤモンドカッタで切断すると、今度は刃の成分が試料表面に付着する。そこで切断後水洗し、希硝酸（ $\text{HNO}_3(1+9)$ ）で約1分間表面をエッチングして、再度水洗して乾燥した。

#### c. まとめ

金属鑄塊は塊が大きく、また、堅いために試料の切り出しが困難であった。今回は板状試料をワイヤカッタマシンで切り出した後にダイヤモンドカッターを用いて分析用試料片を切り出した。しかし、ワイヤカッタマシンを用いて1枚の板を切断するために約1日を要した。すなわち1試料（3枚）に関しては3～4日を要した。また、試料No.3は切り出すことができない部分が存在した。

なお、業者のノウハウのためワイヤカッタの仕様詳細は不明である。

今回はコールド模擬試料であるため、専門業者に依頼して試料の板状切り出しおよび細片化を行った。しかし、実試料の場合は、管理区域内のドラフトまたはグローブボックスの中で取り扱う必要があるため、加工機器及び操作性は制限を受けることになり、加工機器を含めた試料調整法の検討は重要な課題である。

### (3) 主成分分析

#### a. 分析方法

ICP質量分析(ICP-MS)法によって定性分析を実施し、100ppm以上の存在元素についてICP発光分析(ICP-AES)法によって主成分の濃度を定量した。

使用した装置は以下の通りである。

ICP-AES装置： セイコー電子工業製 SPS 1100

ICP-MS装置： セイコー電子工業製 SPQ 6500

以下に分析方法を述べる。

なお、模擬金属鋳塊試料の高さ方向の不均一性を考慮し、各模擬金属鋳塊について3箇所の試料を同時に溶解し平均化を図った。

(a) 定性分析

各金属鋳塊について3箇所から試料片各1gを採取し、合計で試料約3gとして、王水(HCl:HNO<sub>3</sub>=3:1)50mlと硫酸3mlで加熱分解した。こののち、ふっ化水素酸を滴下し、不溶解分を溶解して水で200mlに定容した。この溶解液を試料濃度が1000μg/mlとなるように希釈調製し、ICP質量分析法によって定性分析を行った。

(b) 定量分析

定性分析と同様に試料を採取し約3gをテフロンピーカに秤取し、硝酸と塩酸の混酸で溶解し、水で200mlに定容した。溶解前に試料は希硝酸とアセトンで洗浄した。

不溶解分は炭酸ナトリウムで融解し、水で加熱溶解して希塩酸(ふっ化水素酸入り)で定容とした。これらの定容液について、ICP発光分光分析法によって各元素を定量した。

b. 定性分析結果

各金属鋳塊試料についてそれぞれ以下の3個の試料片を定性分析に用いた。

No.1 : 1-1-4, 1-2-4, 1-3-4

No.2 : 2-1-4, 2-2-4, 2-3-4

No.3 : 3-1-4, 3-2-4, 3-3-4

定性分析結果を表4.2.1-1に示す。1%以上の存在が認められた元素はCr、Fe、Ni、Wの4元素であり、Al、Si、Mn、Cu、Znが0.1%以上存在していた。そのほかの元素は0.1%である。スラグに使用されているB、Caは0.1%以下でありスラグと金属が分離しているようである。

図4.2.1-5~7に質量数5~240amuの範囲で測定した質量スペクトルを示す。TRUの質量領域にはU、Th以外のピークは認められず、TRU領域のバックグラウンドは低いことがわかった。

c. 主成分定量分析結果

各金属鋳塊試料についてそれぞれ以下の3個の試料片を主成分定量分析に用いた。

No.1 : 1-1-1, 1-2-1, 1-3-1

No.2 : 2-1-1, 2-2-1, 2-3-1

No.3 : 3-1-1, 3-2-1, 3-3-1

なお、定性分析によって0.1%以上の存在が認められた元素を定量分析の対象とした。定量分析の結果を表4.2.1-2 に示す。

表4.2.1-2 に示した通りFeが主成分で 80～95% を占めており、残り20～5% の大部分はCr、Ni、MnおよびW である。金属鑄塊の組成は処理金属の配合比に応じて変化し、SUS の処理量が多い試料ほどFe量が減少し、Cr、Mn、Niの存在量が増加した。W は試料No.2で特異的に多量に存在していた。試料No.3はAlを 2%含む原料となっているため、Alが 2%程度存在することが期待されるが0.5%しか認められなかった。これはスラグ中に抽出されているためと考えられる。定性分析および定量分析の結果から分離後導入法の分離操作の分離対象元素としてFe、Cr、Ni、Mn、W を考慮すればよいことがわかった。

#### (4) 均一性

前述のように模擬金属鑄塊試料から切りだした平板には海島状の模様が認められた。図4.2.1-8～10 に各試料から切りだした平板の写真を示す。この模様の組成上の特徴を調べるため蛍光X線分析法（EPMA）により元素分析を行った。図4.2.1-11に分析位置を示した。結果を表4.2.1-3～5に示す。島状模様の部分は海状模様の部分に比較してステンレス鋼の成分であるCr、Niの存在量が低いことがわかった。このことから島状模様は源廃棄体の溶融による混合が完全でないことに起因していると推定される。一方、海状部分の主成分組成はほぼ一定していることがわかったが、Si、P、Ca、Cu等の微量成分は一定でないことがわかった。また、GDMSを用いて試料No.2について平板 2 と 3から切りだした試料片について全元素の半定量分析を実施した。分析方法および分析結果は 4.2.4節で後述するが、試料No.2-2-5とNo.2-3-5の微量分析濃度を比較するとB、C、Si、P、Ti、As 等はNo.2-2-5の方が 2倍ほど存在していたが、元素によっては SnのようにNo.2-3-5の方が存在量の多い元素もあった。このように金属鑄塊中の組成は均一ではなく不均一であることを確認した。本試験において後述するように通常のICP-MS、レーザー気化導入ICP-MSおよびGDMSを用いて各試料について 3～5 箇所 の U、Th 濃度測定を行った。ここで濃度均一性の検討の観点からデータをまとめる。U、Thの濃度測定結果を表4.2.1-5～6 に示す。U、Thも前述の微量成分元素同様に均一でないことがわかった。とくにNo.3-2-5 の Uのように平均的な濃度より 10倍以上高い濃度で存在することがあることも確認された。

#### (5) まとめ

- ・金属鑄塊試料の主成分はFeでその存在量は 80～95 %程度であり、5～20 % Cr、Ni、Mn、W 等が存在する。SUS処理量が多い金属鑄塊ほどFe以外の金属の存在量が多くなる。
- ・切りだした板状試料を目視観察したところ明かな不均一性が認められた。また、組成分析の結果からも不均一性を確認した。
- ・管理区域グローブボックス内における金属鑄塊試料の試料調整は困難が予想され、加工機器を含めた試料調整方法の検討が必要である。



表A.2.1-1 模擬金属鑄塊材料のICP-MSによる定性分析結果

| 試料      |       |       | 試料    |         |       |       |      |
|---------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|------|
| 元素(質量数) | No.1  | No.2  | No.3  | 元素(質量数) | No.1  | No.2  | No.3 |
| Li(7)   | ±     | -     | -     | Sn(117) | ++    | ++    | ++   |
| Be(9)   | -     | -     | -     | Sb(121) | ++    | +     | ++   |
| B(11)   | +++   | +++   | +++   | Te(125) | -     | -     | -    |
| Na(23)  | +++   | +++   | +++   | Ba(137) | +     | ++    | ++   |
| Mg(24)  | +     | +     | +     | La(139) | -     | -     | -    |
| Al(27)  | +++   | +++   | ++++  | Ce(140) | -     | -     | -    |
| Si(28)  | ++++  | ++++  | ++++  | Pr(141) | -     | -     | -    |
| P(31)   | +++   | -     | -     | Nd(143) | -     | -     | -    |
| Ca(44)  | +++   | +++   | +++   | Sm(147) | -     | -     | -    |
| Sc(45)  | ++    | ++    | ++    | Eu(153) | -     | -     | -    |
| Ti(50)  | ++    | ++    | ++    | Gd(155) | -     | -     | -    |
| V(51)   | +++   | +++   | ++    | Tb(159) | -     | -     | -    |
| Cr(53)  | +++++ | +++++ | +++++ | Dy(161) | -     | -     | -    |
| Mn(55)  | ++++  | ++++  | ++++  | Ho(165) | -     | -     | -    |
| Fe(56)  | +++++ | +++++ | +++++ | Er(168) | -     | -     | -    |
| Co(59)  | ++++  | ++++  | +++   | Tm(169) | -     | -     | -    |
| Ni(60)  | +++++ | +++++ | ++++  | Yb(172) | -     | -     | -    |
| Cu(63)  | ++++  | +++   | +++   | Lu(175) | -     | -     | -    |
| Zn(66)  | ++++  | +++   | +++   | Hf(178) | -     | ±     | -    |
| Ga(69)  | ++    | ++    | -     | Ta(181) | -     | -     | -    |
| Ge(73)  | +++   | +++   | +++   | W(182)  | +++++ | +++++ | ++++ |
| As(75)  | -     | ++    | +     | Re(185) | -     | -     | -    |
| Se(78)  | -     | -     | -     | Os(189) | -     | -     | -    |
| Y(89)   | ±     | -     | ±     | Ir(191) | ±     | -     | -    |
| Zr(90)  | +     | ++    | ±     | Pt(194) | -     | -     | -    |
| Nb(93)  | ++    | +     | +     | Au(197) | ±     | -     | -    |
| Mo(95)  | +++   | +++   | +++   | Hg(199) | ++    | +++   | +    |
| Ru(102) | +     | ±     | ±     | Tl(203) | +     | ++    | ±    |
| Pd(108) | ±     | -     | -     | Pb(208) | +     | +     | +    |
| Ag(107) | ±     | -     | -     | Bi(209) | -     | -     | -    |
| Cd(111) | -     | -     | -     | Th(232) | -     | ±     | -    |
| In(115) | -     | -     | -     | U(238)  | -     | ±     | ±    |

判定基準：試料中の各元素の濃度をC(μg/g)としたとき、

|                  |       |
|------------------|-------|
| 10000 ≤ C        | +++++ |
| 1000 ≤ C < 10000 | ++++  |
| 100 ≤ C < 1000   | +++   |
| 10 ≤ C < 100     | ++    |
| 1 ≤ C < 10       | +     |
| 0.1 ≤ C < 1      | ±     |
| C < 0.1          | -     |

とした。

表4.2.1-2 模擬金属鑄塊の主成分定量分析結果

(単位：wt%)

| 元 素 | No. 1 |       |       | No. 2 |       |       | No. 3 |       |       |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|     | n=1   | n=2   | 平均値   | n=1   | n=2   | 平均値   | n=1   | n=2   | 平均値   |
| A l | 0.019 | 0.019 | 0.019 | 0.014 | 0.014 | 0.014 | 0.55  | 0.55  | 0.55  |
| C o | 0.10  | 0.10  | 0.10  | 0.055 | 0.055 | 0.055 | 0.017 | 0.018 | 0.018 |
| C r | 12.6  | 12.7  | 12.7  | 7.45  | 7.49  | 7.47  | 1.96  | 1.97  | 1.97  |
| C u | 0.045 | 0.045 | 0.045 | 0.028 | 0.028 | 0.028 | 0.017 | 0.017 | 0.017 |
| F e | 79.5  | 79.5  | 79.5  | 86.3  | 86.0  | 86.1  | 96.0  | 96.2  | 96.1  |
| M n | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 0.67  | 0.67  | 0.67  | 0.32  | 0.32  | 0.32  |
| M o | 0.037 | 0.037 | 0.037 | 0.018 | 0.018 | 0.018 | 0.009 | 0.009 | 0.009 |
| N i | 5.98  | 5.96  | 5.97  | 3.56  | 3.56  | 3.56  | 0.90  | 0.91  | 0.90  |
| P   | 0.04  | 0.04  | 0.04  | 0.02  | 0.03  | 0.02  | 0.03  | 0.02  | 0.02  |
| S i | 0.20  | 0.19  | 0.20  | 0.086 | 0.084 | 0.085 | 0.097 | 0.096 | 0.096 |
| W   | 0.29  | 0.29  | 0.29  | 1.99  | 2.01  | 2.00  | 0.037 | 0.037 | 0.037 |

注) 上表の n = 1 ~ 2 は測定の繰り返し数である。

表4.2.1-3 資料1の蛍光X線分析（EPMA）分析結果

（単位％）

| 測定部位  | Al  | Si  | P   | Cr   | Fe    | Ni  | Cu  | Zn  |
|-------|-----|-----|-----|------|-------|-----|-----|-----|
| 1-1 A | —   | 0.7 | —   | 12.3 | 79.0  | 8.0 | —   | —   |
| B     | —   | 0.5 | 0.4 | 12.4 | 77.2  | 7.7 | 1.8 | —   |
| C     | —   | 0.7 | —   | 11.8 | 80.0  | 7.5 | —   | —   |
| D     | —   | 0.7 | —   | 12.0 | 78.4  | 7.6 | 1.3 | —   |
| E     | 0.5 | 0.5 | —   | 12.0 | 78.8  | 8.2 | —   | —   |
| F     | —   | 0.5 | —   | 12.1 | 79.3  | 8.1 | —   | —   |
| 島部 1  | —   | —   | —   | —    | 100.0 | —   | —   | —   |
| 島部 2  | —   | 0.3 | —   | —    | 99.7  | —   | —   | —   |
| 1-2 A | —   | 0.7 | —   | 13.0 | 74.4  | 8.4 | 1.6 | 1.9 |
| 島部    | —   | 0.3 | —   | 0.4  | 99.3  | —   | —   | —   |
| 1-3 A | —   | 0.5 | —   | 13.1 | 74.5  | 8.8 | 1.6 | 1.5 |
| 島部    | —   | 0.3 | —   | 0.3  | 99.4  | —   | —   | —   |

X軸方向(D-A-E-F)、Y軸方向(A-B-C)とも、微量検出元素(Al, P, Cu)が異なる程度で、組成に、顕著な差は認められなかった。

Z軸方向(1-1, 1-2, 1-3)では、No. 1-2, No. 1-3からZnが微量検出された。

島部は、Fe塊と考えられる。

表4.2.1-4 資料2の蛍光X線分析（EPMA）分析結果

（単位％）

| 測定部位  | Si  | P   | Ca  | Cr  | Fe    | Ni  | W   |
|-------|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|
| 2-1 A | —   | 0.4 | —   | 6.9 | 81.6  | 4.7 | 6.4 |
| B     | —   | —   | —   | 6.7 | 81.9  | 4.4 | 7.0 |
| C     | —   | 0.3 | 0.2 | 5.5 | 85.3  | 3.8 | 4.9 |
| D     | —   | 0.4 | —   | 6.5 | 82.8  | 4.5 | 5.8 |
| E     | —   | —   | —   | 6.6 | 82.5  | 4.4 | 6.5 |
| F     | —   | —   | 0.2 | 6.6 | 82.2  | 4.4 | 6.6 |
| 島部 1  | —   | —   | —   | —   | 100.0 | —   | —   |
| 島部 2  | —   | —   | —   | —   | 100.0 | —   | —   |
| 2-2 A | —   | —   | —   | 7.0 | 82.5  | 4.6 | 5.9 |
| 島部    | 0.4 | —   | —   | —   | 99.4  | —   | —   |
| 2-3 A | —   | —   | —   | 7.3 | 82.8  | 4.8 | 5.1 |
| 島部    | 0.5 | —   | —   | 0.4 | 99.1  | —   | —   |

\* EDX法ではSi K $\alpha$ とW M $\alpha$ のピーク分割ができないため、Siの有無を明確にすることはできなかった。

No. 2-1-Cで若干Feが多く検出される程度で、X軸方向(D-A-E-F)、Y軸方向(A-B-C)、Z軸方向(2-1, 2-2, 2-3)とも、組成に顕著な差は認められなかった。

島部はNo. 1同様、Fe塊と考えられる。

表4.2.1-5 資料3の蛍光X線分析(E P M A)分析結果

(単位%)

| 測定部位  | Al  | Si  | Cr  | P   | Fe   | Ni  |
|-------|-----|-----|-----|-----|------|-----|
| 3-1 A | 0.3 | 0.4 | 0.4 | 1.7 | 96.1 | 1.1 |
| B     | 0.3 | 0.4 | 0.3 | 2.3 | 95.2 | 1.5 |
| C     | —   | 0.7 | 0.4 | 2.1 | 95.6 | 1.2 |
| D     | —   | 0.5 | 0.3 | 2.2 | 95.3 | 1.7 |
| E     | —   | 0.4 | 0.3 | 2.7 | 94.9 | 1.7 |
| F     | —   | 0.5 | 0.5 | 2.4 | 95.0 | 1.6 |
| 島部 1  | —   | 0.6 | 0.3 | 2.4 | 95.2 | 1.5 |
| 島部 2  | 0.3 | 0.4 | 0.3 | 2.2 | 95.2 | 1.6 |
| 3-2 A | 0.8 | 0.3 | 1.6 | 2.6 | 92.9 | 1.8 |
| 3-3 A | 0.7 | 0.2 | 0.1 | 2.7 | 94.4 | 1.9 |

X軸方向(D-A-E-F)、Y軸方向(A-B-C)、Z軸方向(2-1, 2-2, 2-3)とも、組成に顕著な差は認められなかった。

また、島部と他の部位の組成にも顕著な差は認められなかった。

表4.2.1-6 模擬金属鑄塊中の U濃度(ppb)

| 試料No        | No. 1 | No. 2 | No. 3 | 測定方法         |
|-------------|-------|-------|-------|--------------|
| No. i-2-7*1 | 0.5   | 0.3   | 2.8   | レーザー気化ICP-MS |
| No. i-2-5*1 | 0.94  | 0.59  | 56    | GDMS         |
| No. 2-3-5   |       | 0.27  |       | GDMS         |
| No. 2-2-3   |       | <0.18 |       | GDMS         |
| No. i-j-4*2 | 0.55  | 0.33  | 2.4   | 分離後導入ICP-MS  |

\*1: iは金属鑄塊試料 No.を示す。

\*2: 各模擬金属鑄塊について No. i-1-4, No. i-2-4, No. i-3-4の3試料を同時に溶解した値であり平均化されている。

表4.2.1-7 模擬金属鑄塊中の Th濃度(ppb)

| 試料No      | No. 1 | No. 2 | No. 3 | 測定方法         |
|-----------|-------|-------|-------|--------------|
| No. i-2-7 | 0.3   | 0.3   | 0.4   | レーザー気化ICP-MS |
| No. i-2-5 | 0.93  | 0.62  | 0.11  | GDMS         |
| No. 2-3-5 |       | 0.14  |       | GDMS         |
| No. 2-2-3 |       | <0.16 |       | GDMS         |
| No. i-j-4 | 0.33  | 0.40  | 0.41  | 分離後導入ICP-MS  |

\*1: i は金属鑄塊試料 No.を示す。

\*2: 各模擬金属鑄塊について No. i-1-4, No. i-2-4, No. i-3-4の3試料を同時に溶解した値であり平均化されている。

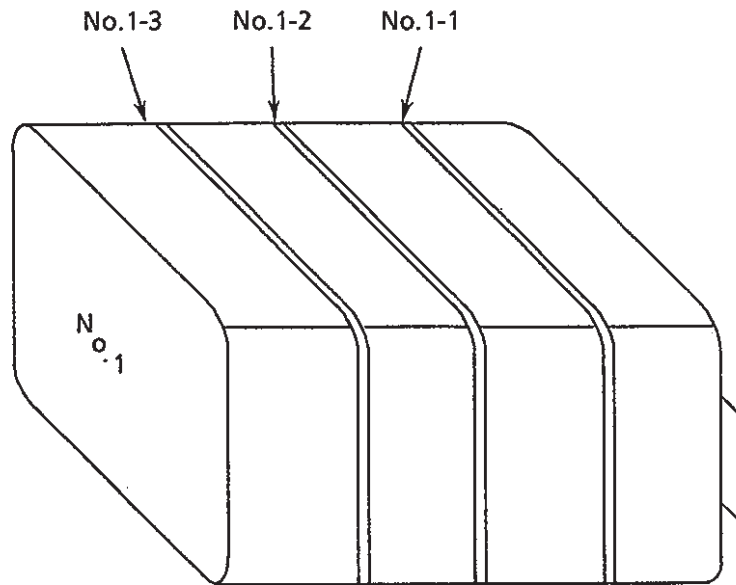


図4.2.1-1 板の切り出しの概略

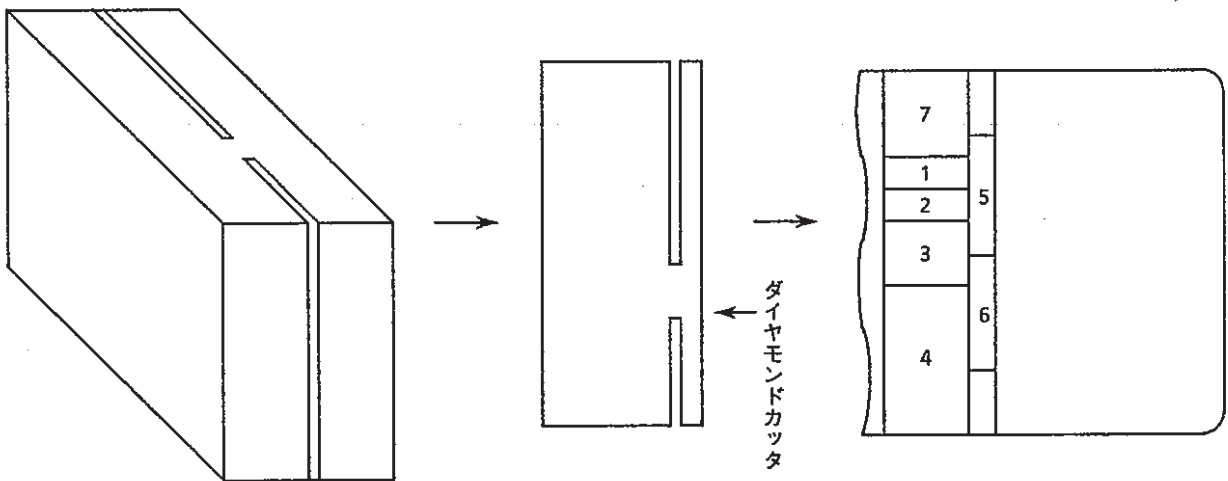


図4.2.1-2 No.3-2サンプリング概略

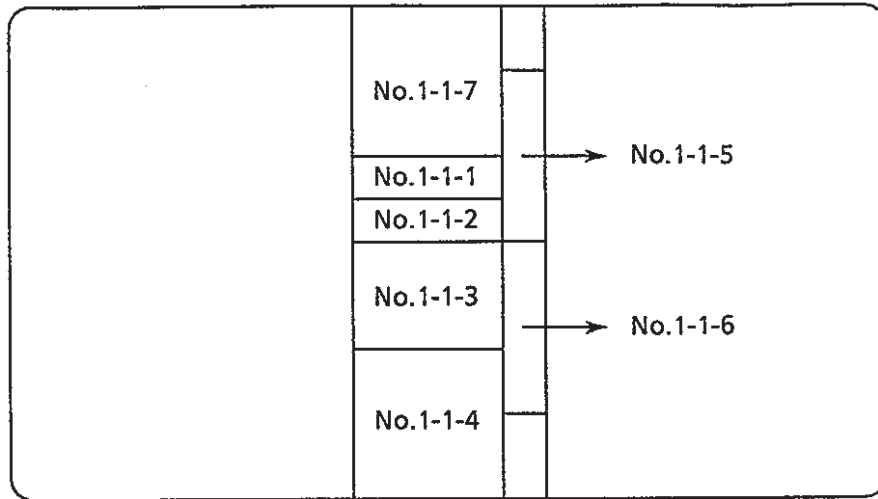


図4.2.1-3 サンプルング部位の概略

試料片 No. i-j-kで i,j,kは

i : 金属鑄塊試料No.

j : 各金属鑄塊から切り出した平板No.(図4.2.1-1 参照)

k : 平板中における試料片の位置

ここで本試験研究で実施した各試験分析に供した試料は

ICP-MSによる定性分析 k=4

ICP発光分析による定量分析 k=1

分離後導入法の開発試験 k=4

GDMS用 棒状試料 k=5 or 6

手板試料 k=3

レーザー気化導入法用 k=7



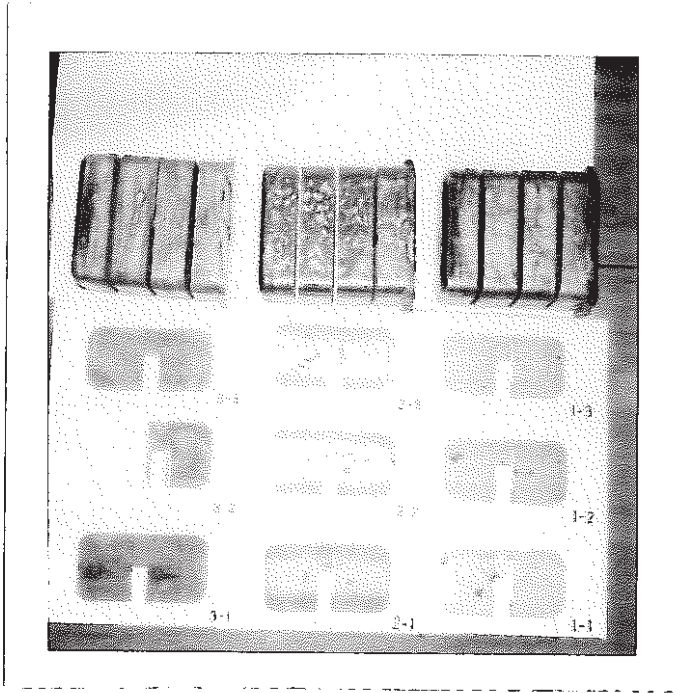


図4.2.1-4 試料形状写真

試料: No. 1

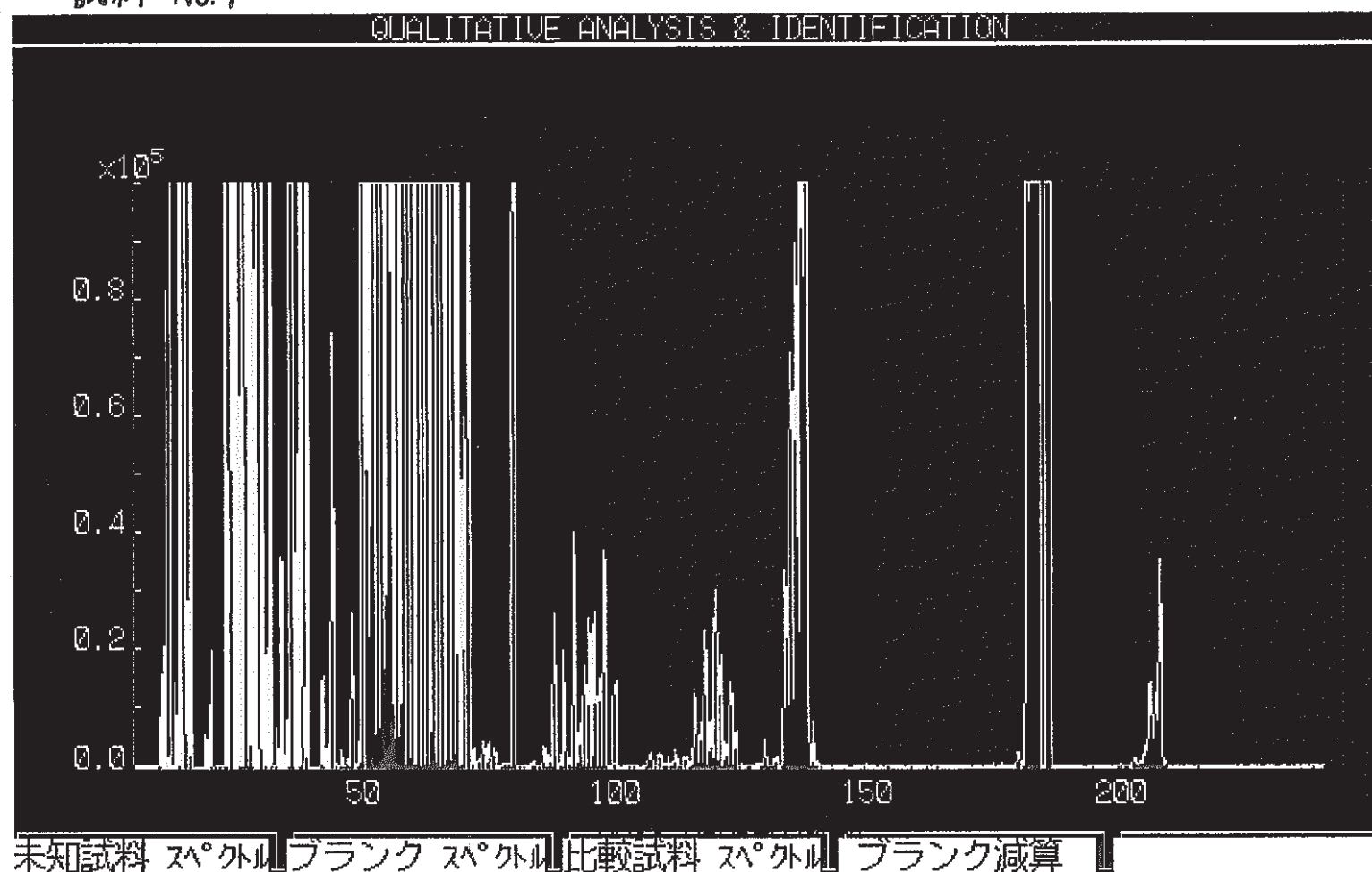


図4.2.1-5 ICP-MSによる質量スペクトル(資料No.1)

試料: No.2

QUALITATIVE ANALYSIS & IDENTIFICATION

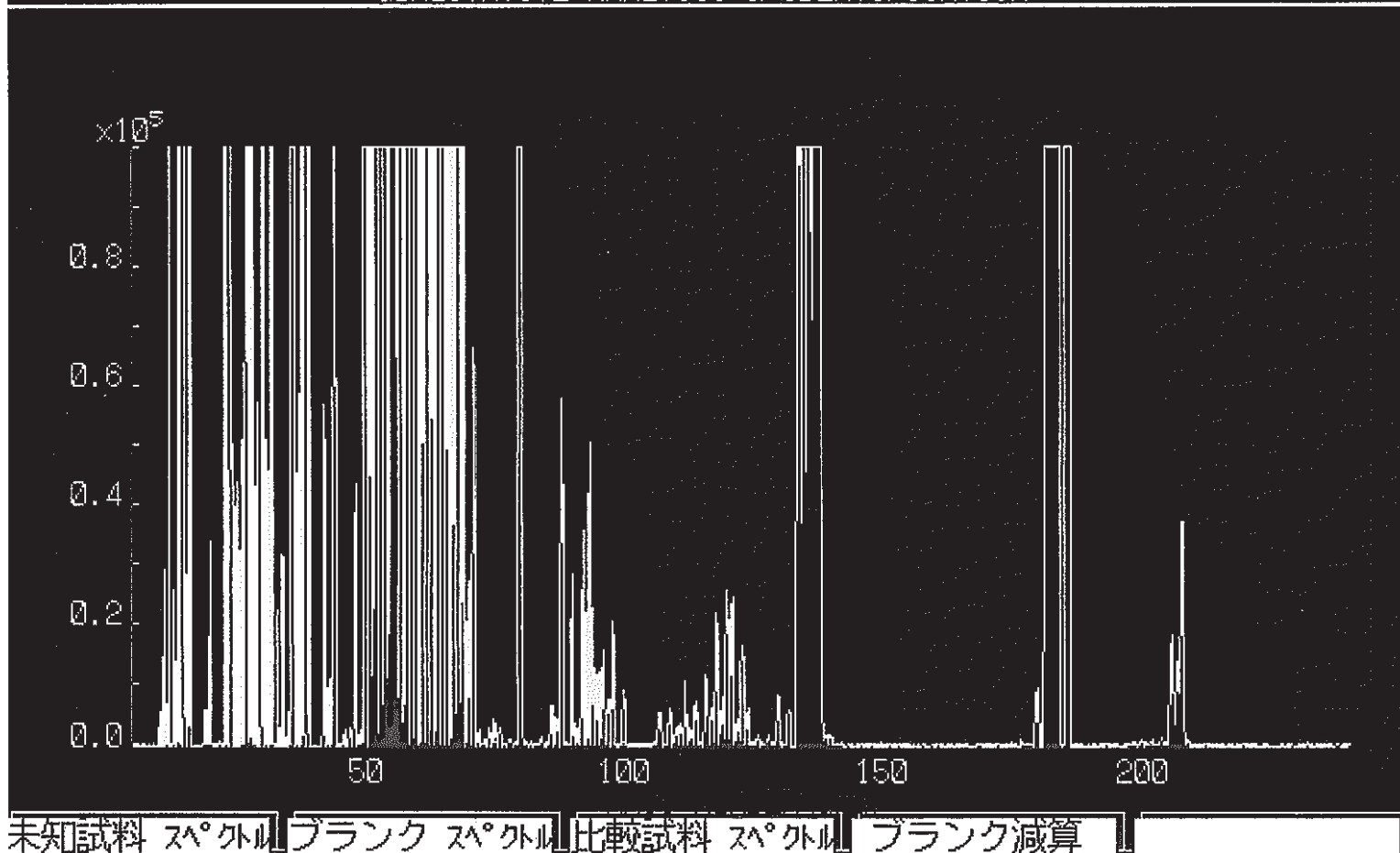
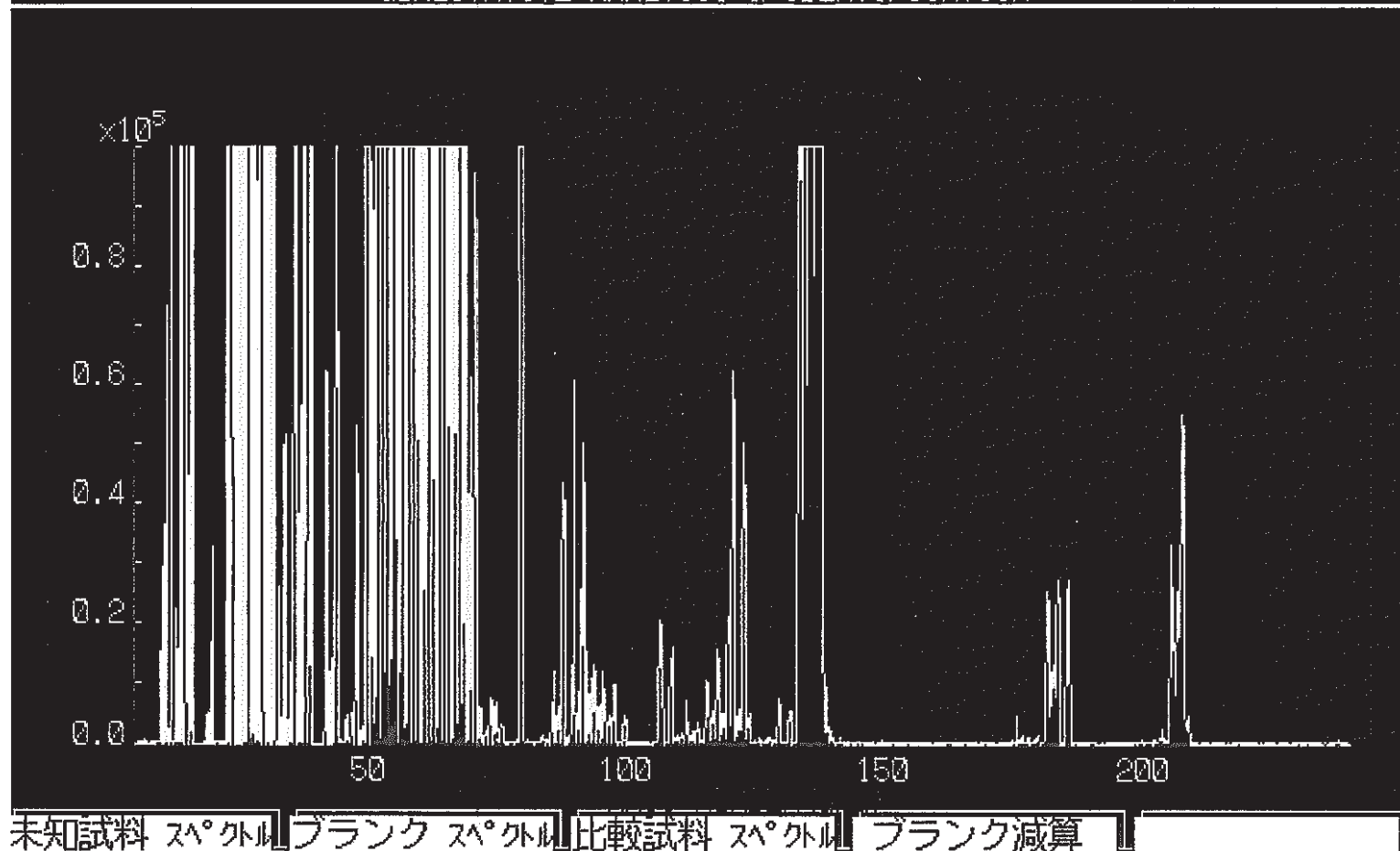


図4.2.1-6 ICP-MSによる質量スペクトル (資料No.2)

試料: No.3

QUALITATIVE ANALYSIS & IDENTIFICATION

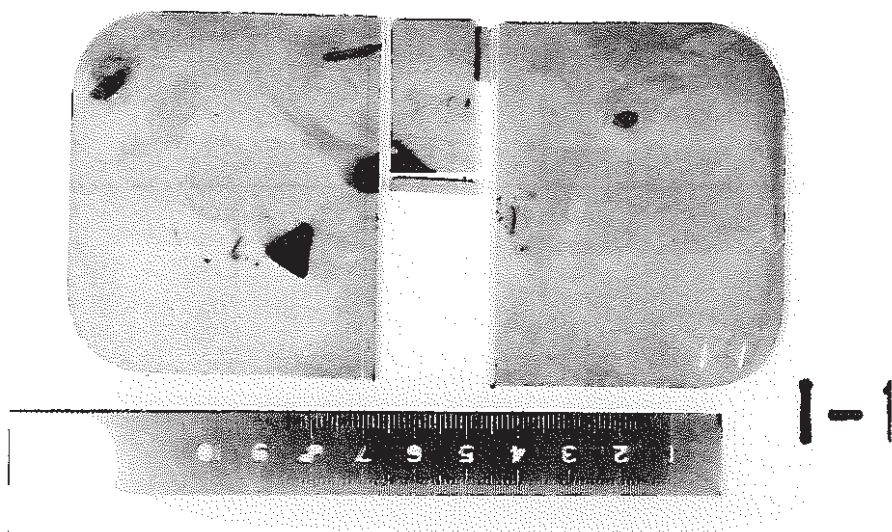


未知試料 スペクトル | ブランク スペクトル | 比較試料 スペクトル | ブランク減算

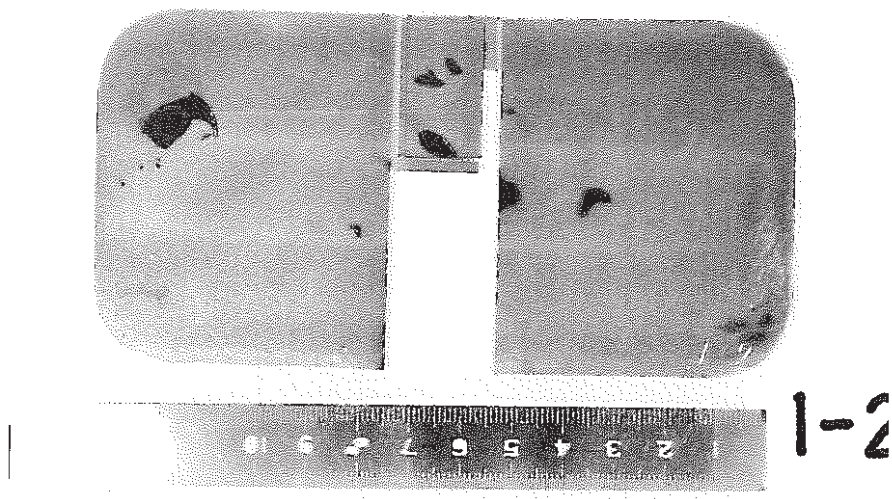
図4.2.1-7 ICP-MSによる質量スペクトル (資料No.3)

図7

Sample : No. 1-1



Sample : No. 1-2



Sample : No. 1-3

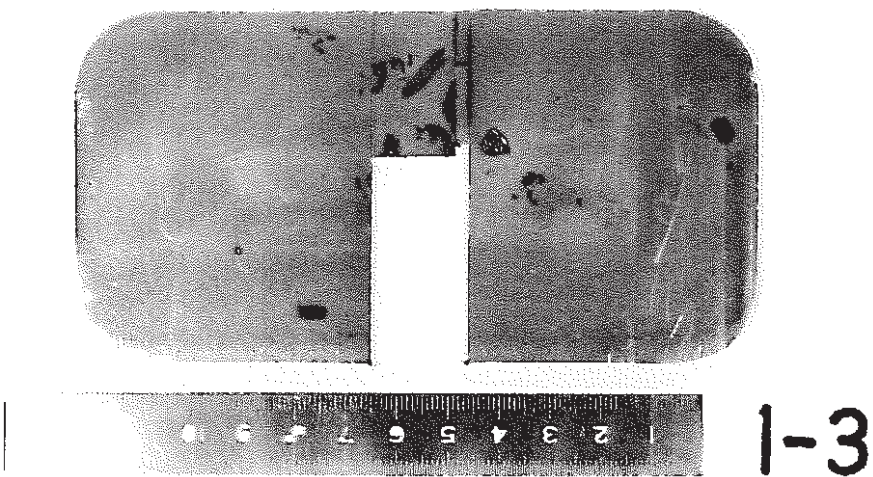
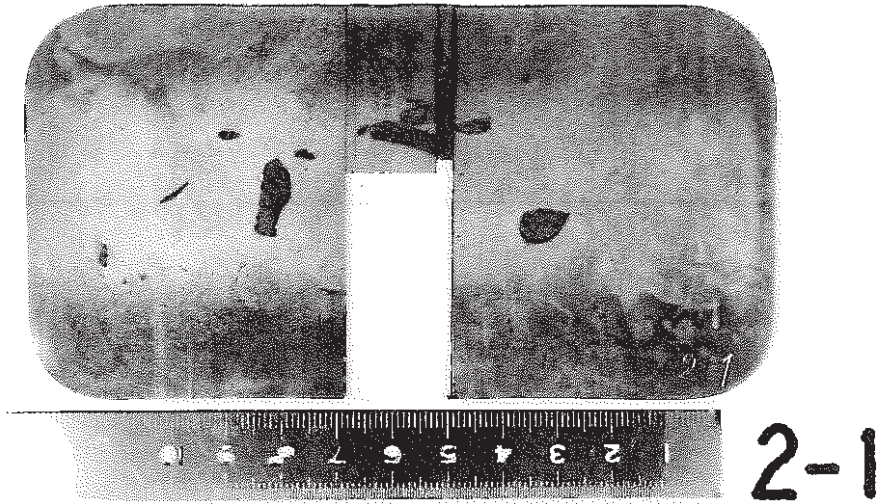
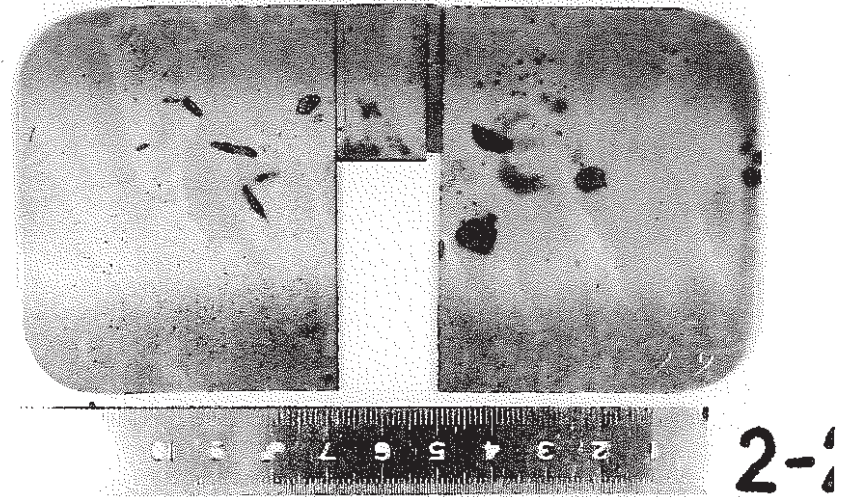


図4.2.1-8 試料No.1の切断面

Sample : No. 2-1



Sample : No. 2-2



Sample : No. 2-3

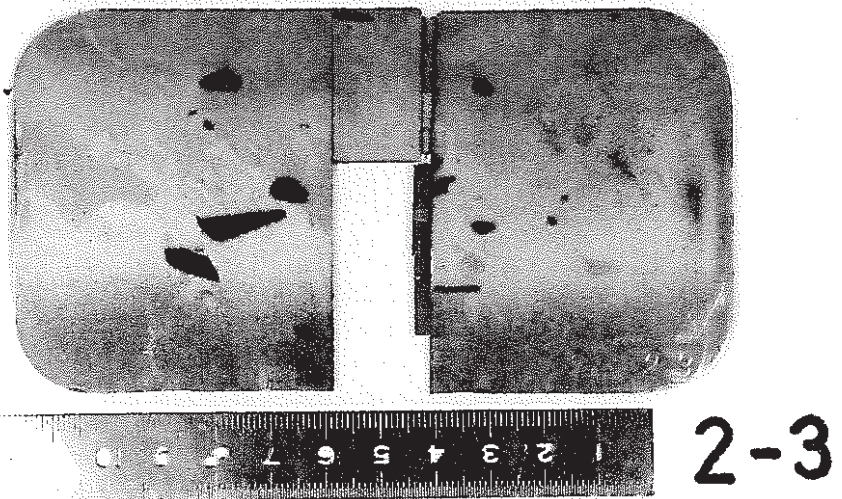
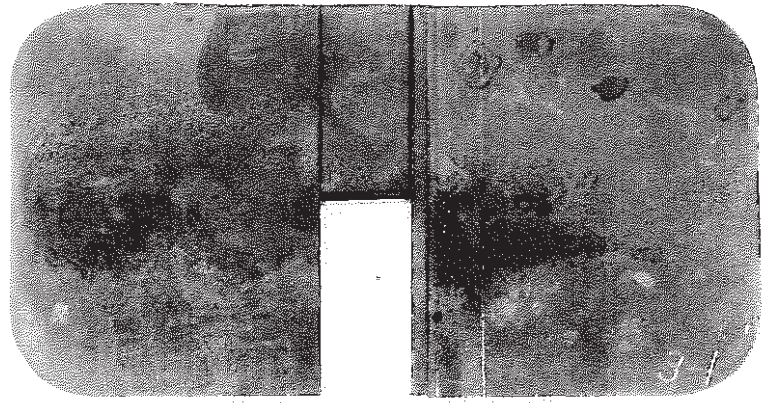


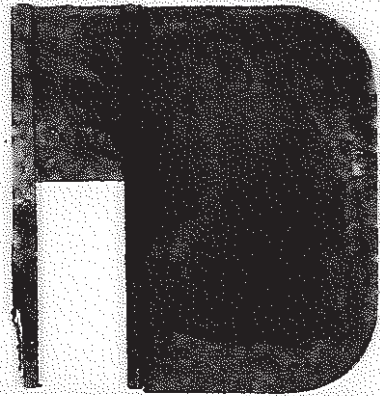
図 4. 2. 1-9 試料 No. 2 の切断面

Sample : No. 3-1



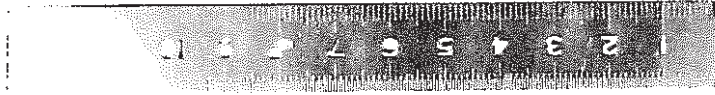
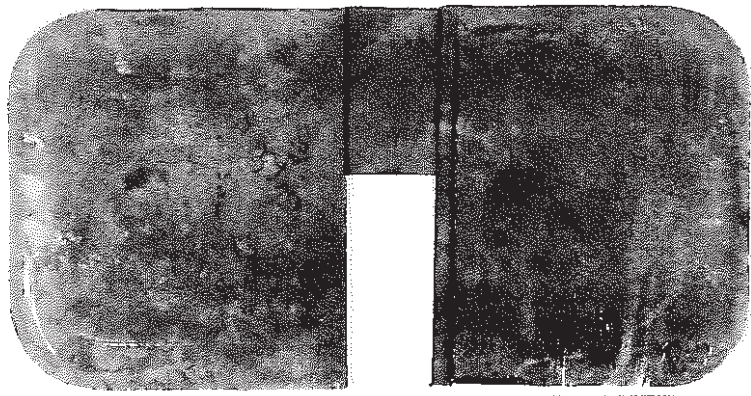
3-1

Sample : No. 3-2



3-2

Sample : No. 3-3



3-3

図4.2.1-10 試料No.3の切断面

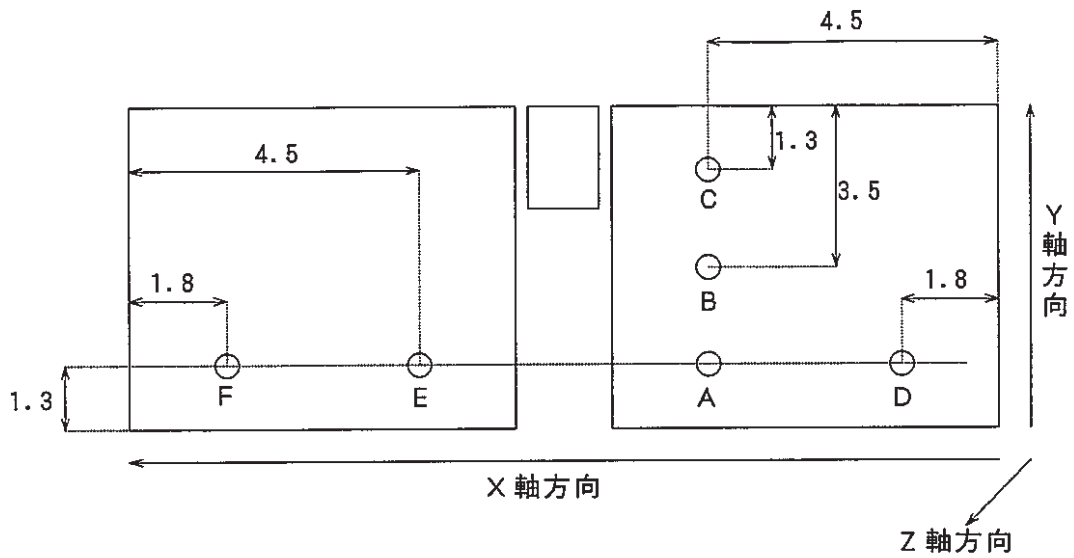


図4.2.1-11 EPMA分析位置 (単位: cm)

|         |       |              |           |
|---------|-------|--------------|-----------|
| No. 1-1 | A ~ F | 島部 (任意の 2 点) |           |
| No. 1-2 | A     | 島部 (任意の 1 点) |           |
| No. 1-3 | A     | 島部 (任意の 1 点) | 計 1 2 点測定 |
| No. 2-1 | A ~ F | 島部 (任意の 2 点) |           |
| No. 2-2 | A     | 島部 (任意の 1 点) |           |
| No. 2-3 | A     | 島部 (任意の 1 点) | 計 1 2 点測定 |
| No. 3-1 | A ~ F | 島部 (任意の 2 点) |           |
| No. 3-2 | D     |              |           |
| No. 3-3 | D     |              | 計 1 0 点測定 |

\* No. 3-1, 3-3とも島部が認められなかったため、島部の測定は行わなかった。  
また、No. 3-2はX軸方向が短いため点Dを測定した。



#### 4.2.2 ICP-MS分析法による分析

固体試料である金属鑄塊試料を通常のICP-MSに導入するためには液体試料に調整する必要がある。この調整方法としては直接導入法と分離後導入法が考えられる。直接導入法は溶解試料の塩濃度をICP-MSに導入可能な濃度まで希釈しICP-MS導入試料とする方法である。一方、分離後導入法は主成分からTRUを分離しICP-MS導入試料とする方法である。直接導入法で検出感度が不足する場合は分離後導入法が必要となる。

本研究においては簡易測定方法の開発を目的とし、分離後導入法に用いる分離操作は各種TRU元素を一括して主成分から定量的に分離できる方法を選定する。主成分濃度に注目し、溶解方法と分離方法についてそれぞれ分析方法の検討を行なう。

##### (1) 分析方法の検討

###### a. 溶解方法

試料は多量の鉄、ニッケル、クロムを含んでおり、単一の酸では溶解が困難なため、王水を用いて過熱溶解する。

###### b. 直接導入法

溶解後試料をICP-MSが受け入れ可能な濃度まで単純に希釈しこれを導入用試料とする。ICP-MSの最大許容濃度は0.1%であるため、溶解した供試料量の1000倍に希釈した溶液をICP-MS導入用試料とする。分析手順を図4.2.2-1に示す。

###### c. 分離後導入法の分離方法

TRUと遷位金属の分離方法としては溶媒抽出法、共沈法が考えられるが、ほとんど全てのTRUをまとめて回収することが可能なフッ化物共沈法を用いることにした。しかし、フッ化物共沈法ではウランが回収できないためウランは別途TBPで回収することにした。分析フローを図4.2.2-1に示す。試料を王水を用いて溶解し、濃塩酸系でイソプロピルエーテルを用いて試料から主成分である鉄を抽出する。共沈剤として少量の鉄を加え、アンモニアを用いた水酸化物共沈法でTRUを回収する。得られた沈澱を硝酸に溶かし、還元剤を添加しプルトニウムおよびネプツニウムを+4価に還元した後、共沈剤としてランタノイドを加えフッ化物共沈法でTRUを回収する。このときウランは上澄み液に残る。得られたフッ化物沈澱を酸で溶解しこれをICP-MS導入用試料とする。一方、上澄み液に残ったウランはTBPを用いて抽出し、逆抽出液をICP-MS導入試料とする。

##### (2) 試験および検討結果

前節で選定した王水溶解、フッ化物共沈およびTBP抽出法によるICP-MS導入試料溶液の調整方法について、トレーサーを用いてプルトニウム等の挙動を推定した。使用したトレーサーはウランについてはウランそのもの、アメリカシウム、キュリウムについては挙動が類似しているランタン、セリウムを用いた。しかし、プルトニウムおよびネプツニウムについては適切な類似体がないため6価をウランで模擬し、4価をトリウムで模擬することとした。

ただし、ウラン以外の TRUの挙動は完全には模擬できないため、プルトニウム、ネプツミウムおよびアメリシウムを用いた挙動の確認が必要である。

また、ICP-MSの感度およびBG計数率を測定し検出限界濃度を算出した。フッ化物共沈剤としてはランタンが一般的であるが、回収率検討用のトレーサーとしてランタンおよびセリウムを用いるため、本試験では共沈剤としてイットリウムを用いた。

#### a. 挙動

分離操作における挙動を明らかにするため溶解後の試料溶液に TRUのトレーサーとしてウラン、トリウム、ランタンおよびセリウムを添加し、これらの挙動を調査した。

溶解操作および分離操作におけるプルトニウム等のTRUの挙動はウラン、トリウムおよびランタノイドと同じであると仮定し分析法の適用性を検討する。

##### (a) 溶解時の挙動

試験片は王水により容易に溶解した。しかし、既知濃度のウランおよびトリウムを含む金属試料を入手することができなかつたため溶解時の TRU挙動を評価することはできなかつた。そこで今回は100%溶解すると仮定して以降の検討を実施することとした。

##### (b) 分離操作における挙動

溶解した試料に 1 $\mu$ g のウラン、トリウム、ランタンおよびセリウムを添加し、分析フローにしたがって処理して得られた回収率を表4.2.2-1 に示す。本表でウランは TBP抽出処理後試料中の回収率であり、そのほかの元素はフッ化物沈殿溶解液中の回収率を示した。すべてのトレーサーについて平均回収率 93~94 % が得られた。また、今回用いた模擬金属鋳塊の組成変動範囲において回収率のバラツキは -2~+4 % であり、本分離方法は組成に依存することなく安定した回収率が得られる分析方法であることがわかった。分析対象である Np、Pu、Am、Cm はトリウム、ランタン同様にフッ化物沈殿に共沈すると考えられる。しかし、その回収率等は確証が必要である。

#### b. 検出限界値

##### (a) 直接導入法

試料溶解後の溶液を単に希釈するのみでICP-MSに導入する場合の検出限界を求める。ICP-MSの溶液中の対象元素に対する検出限界濃度はバックグラウンド計数率 BG(cps)、計数時間 t(sec)および対象元素に対する感度 C(cps/ppm)によって、

$$DL = \frac{3 \times (t(\text{sec}) \times \text{BG}(\text{cps}))^{1/2}}{t(\text{sec})} \times \frac{1}{C(\text{cps}/(1\text{ng/ml}))} \quad (1)$$

として得られる。質量数 239~245 までのバックグラウンドは 2~3 cps であり、この数値は試料溶液を導入してもしなくても変化しなかつた。

一方、U、Thの感度はともに 1.5 Mcps/ppmであった。Pu等のTRU に対する感度が

U, Thに等しいと仮定すると、(1)式より溶液中のPu検出限界濃度は

$$\begin{aligned} \text{DLC} &= 3 \times (3 \times 10)^{1/2} / (10 \times 1.5 \times 10^6) \\ &= 1 \times 10^{-6} \text{ ppm} \\ &= 1 \text{ pg/mL} \end{aligned}$$

が得られた。ICP-MSに導入できる溶液の主成分濃度は0.1%以下である。

したがって溶解した金属鑄塊量に対して希釈倍率を1000倍(1gを1Lに希釈)以上にする必要がある。そこで希釈倍率を1000倍とすると固体試料中の検出限界値は1ng/gが得られる。この値は<sup>239</sup>Pu換算で0.06nCi/gで検出目標を満足している。

直接導入法によるTRU 検出限界を表4.2.2-2に示す。表に示したように<sup>239/240</sup>Puの検出限界値は検出目標値1nCi/gを満足しているが、<sup>241</sup>Amは検出目標を満たしていない。

また、希釈倍率1000倍で得られる溶液はICP-MS許容導入液濃度の上限値であり、サンプリングコーン詰まりの保守を考慮すると104倍の希釈が望まれ、この希釈条件では表に示したように検出限界濃度が1桁高くなり、<sup>240</sup>Puも検出目標を満足しなくなる。

したがって分離後導入法の検討が必要である。

#### (b) 分離後導入法

ICP-MS導入溶液に対するバックグラウンド計数率および対象元素に対する感度は直接導入と同じであるため、溶液に対する検出限界は1pg/mLである。

試料量としては4gを200mLに定容したものから20mLを分取しているので、0.4gとなる。これを20mLに定容しているため、溶液中の検出下限が1pg/mLであれば試料中の下限値は

$$1 \text{ pg/ml} \times 20 \text{ ml} / 0.4 \text{ g} = 50 \text{ pg/g}$$

となる。

分離後導入法による金属鑄塊中TRUの検出限界濃度を表4.2.2-2に示す。表に示したように今回得られた検出限界濃度はPu, Amに対して目標値1nCi/gを満足している。

#### c. 同重体の検討

##### (a) 分子イオンピークについて

半定量分析の結果、各試料について検出された主成分元素はAl、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、P、SiおよびWなどであった。しかし、これらの元素がキャリアガスであるArならびに溶媒に由来するO、N、Cl、Fなどと結合した場合でも、Th、U、Pu、Amなどの質量位置には影響がない。

実試料中にはUが微量存在しているだけなので、質量数239においてUH(Uと水素の化合物; 239amu)を考慮する必要がなかった。

しかし、Uのみを多量に含む試料では注意が必要である。この生成の程度は $^{238}\text{U}$ の計数率が12000cpsのとき $^{239}\text{amu}$ の計数率は5~6cpsであり寄与は0.046%であり、この寄与分を差し引けばよい。

#### (b) 超ウラン元素の影響

PWTFより発生する廃棄物はMOX燃料で汚染されている。このような廃棄物中のTRUの定量を質量分析で実施する場合に問題となる同重体は1990年度に実施した「核種インベントリ分析評価研究技術開発」(PNC ZJ1281 91-004)で明らかにしたように $^{236}\text{Pu}/^{236}\text{U}$ 、 $^{237}\text{Np}/^{237}\text{U}$ 、 $^{238}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ 、および $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ である。これらの同重体をICP-MSで弁別して定量することは不可能である。

そこで上記研究同様以下のような対策が必要である。

これら同重体のうち $^{236}\text{Pu}/^{236}\text{U}$ 、 $^{237}\text{Np}/^{237}\text{U}$ は被ばくの寄与が小さいため処分評価上はあまり問題とならない核種である。

一方、 $^{238}\text{Pu}$ は被曝評価上重要な核種であるが化学量論的存在量は $^{238}\text{U}$ に比較し極めて小さいため質量分析により定量する事は不可能である。そこでほかのPu同位体存在量から推定することになる。

また、 $^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$ は処分評価上はすべて $^{241}\text{Am}$ として評価すればよい。

#### d. 実施例

今回検討した分析法を用いて模擬金属鋳塊および標準試料のウランおよびトリウム量を定量した。各試料中のTh、Uを定量した結果を表4.2.2-3に示す。表の結果は前項での定性分析結果のU、Thの定量値(< 1ng/g)と対応している。上表の値は回収率で補正されたものである。

#### (3) まとめ

- ・金属鋳塊試料は王水により容易に溶解することができた。ただし、既知濃度トレーサーを含む試料が得られなかったためTRUの挙動は不明である。
- ・イソプロピルアルコール抽出による鉄除去操作、水酸化鉄共沈によるTRU回収操作およびフッ化物共沈によるTRU分離操作ならびにTBP抽出法によるU分離操作を組み合わせた試料調整方法を開発した。
- ・ウラン、トリウム、ランタンおよびセリウムをトレーサーとしたTRU挙動試験によって、本分析法は金属鋳塊の組成に依存することなく各トレーサーに対して93~94%の安定した回収率が得られる分析法であることを確認した。
- ・上記の分離法を用いた分離後導入法により、表4.2.2-1に示した検出限界値がえられた。
- ・今回の試験ではTRUの挙動をウラン、トリウム、ランタンおよびセリウムをトレーサーとして評価した。Np、Pu、AmおよびCmはランタン等と同様にフッ化物沈澱に回収されると考えられるが、その回収率を確認する必要がある。

表4.2.2-1 分離操作における各トレーサーの回収率

(単位：%)

| 試料 \ 元素 | L a   |       |       | 平均   |      |
|---------|-------|-------|-------|------|------|
|         | n = 1 | n = 2 | n = 3 |      |      |
| No. 1   | 92    | 95    | 93    | 93.3 | 94.0 |
| No. 2   | 98    | 96    | 94    | 96.0 |      |
| No. 3   | 92    | 93    | 93    | 92.7 |      |

(単位：%)

| 試料 \ 元素 | C e   |       |       | 平均   |      |
|---------|-------|-------|-------|------|------|
|         | n = 1 | n = 2 | n = 3 |      |      |
| No. 1   | 91    | 92    | 93    | 92.0 | 93.7 |
| No. 2   | 95    | 95    | 93    | 94.3 |      |
| No. 3   | 98    | 93    | 93    | 94.7 |      |

(単位：%)

| 試料 \ 元素 | T h   |       |       | 平均   |      |
|---------|-------|-------|-------|------|------|
|         | n = 1 | n = 2 | n = 3 |      |      |
| No. 1   | 95    | 92    | 96    | 94.3 | 94.0 |
| No. 2   | 94    | 94    | 94    | 94.0 |      |
| No. 3   | 93    | 93    | 95    | 93.7 |      |

(単位：%)

| 試料 \ 元素 | U     |       |       | 平均   |      |
|---------|-------|-------|-------|------|------|
|         | n = 1 | n = 2 | n = 3 |      |      |
| No. 1   | 92    | 91    | 92    | 91.7 | 93.0 |
| No. 2   | 93    | 92    | 95    | 93.7 |      |
| No. 3   | 96    | 91    | 94    | 93.7 |      |

表4.2.2-2 各種 ICP-MS による金属鋳塊中 TRU検出限界濃度

単位 (nCi/g)

| 核種                | 直接導入法   |          | 分離後導入法 *1 |
|-------------------|---------|----------|-----------|
|                   | 1000倍希釈 | 10000倍希釈 |           |
| <sup>236</sup> Pu | 5.3E2   | 5.3E3    | 27        |
| <sup>248</sup> Pu | 1.7E2   | 1.7E3    | 8.5       |
| <sup>239</sup> Pu | 0.06    | 0.6      | 3E-3      |
| <sup>240</sup> Pu | 0.2     | 2        | 0.01      |
| <sup>241</sup> Pu | 1.0E2   | 1.0E3    | 5.2       |
| <sup>242</sup> Pu | 3.9E-3  | 3.9E-2   | 2.0E-4    |
| <sup>232</sup> Th | 1.1E-7  | 1.1E-6   | 6E-9      |
| <sup>235</sup> U  | 2.2E-6  | 2.2E-5   | 1.1E-7    |
| <sup>236</sup> U  | 6.5E-5  | 6.5E-4   | 3.3E-6    |
| <sup>238</sup> U  | 3.4E-7  | 3.4E-6   | 1.7E-8    |
| <sup>237</sup> Np | 7E-4    | 7E-3     | 3.5E-5    |
| <sup>241</sup> Am | 3.4     | 34       | 0.17      |
| <sup>243</sup> Am | 0.2     | 2        | 0.01      |
| 化学量論的*2<br>検出限界値  | 1 ng/g  | 10 ng/g  | 0.05 ng/g |

\*1: 抽出時の挙動が UおよびThと同様とし、回収率100%を仮定している。

\*2: 通常の質量濃度 (1ng/g=1ppb) 換算の検出限界値

表4.2.2-3 模擬金属鑄塊中のU, Th濃度

(単位: ng/g)

| 試料 \ 元素 | Th    |       |       |      |
|---------|-------|-------|-------|------|
|         | n = 1 | n = 2 | n = 3 | 平均   |
| No. 1   | 0.32  | 0.35  | 0.33  | 0.33 |
| No. 2   | 0.41  | 0.38  | 0.41  | 0.40 |
| No. 3   | 0.40  | 0.39  | 0.43  | 0.41 |

(単位: ng/g)

| 試料 \ 元素 | U     |       |       |      |
|---------|-------|-------|-------|------|
|         | n = 1 | n = 2 | n = 3 | 平均   |
| No. 1   | 0.51  | 0.58  | 0.56  | 0.55 |
| No. 2   | 0.32  | 0.38  | 0.30  | 0.33 |
| No. 3   | 2.3   | 2.5   | 2.4   | 2.4  |

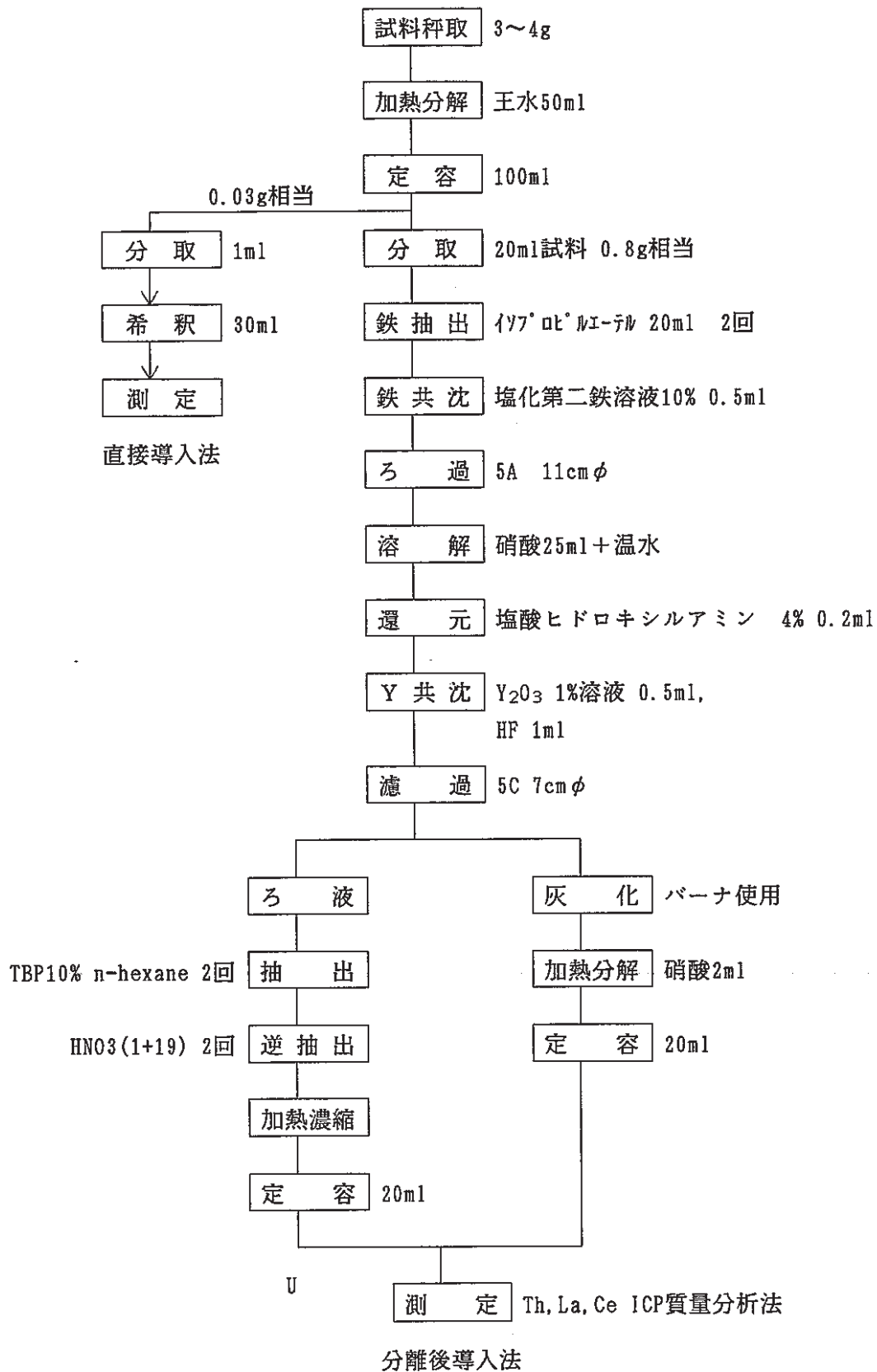


図4.2.2-1 ICP-MS分析法の分析手順フロー



#### 4.2.3 レーザー気化導入ICP-MS分析法による分析

##### (1) レーザー気化導入ICP-MS分析法

###### a. 原理

ICP-MSは試料をキャリアガス中に分散させICPへ導入し分析対象原子をイオン化している。前節で検討した通常のICP-MSは液体試料をネブライザーで噴霧する事により試料を気相中に分散させている。一方、レーザー気化導入法は試料に強力なレーザーを照射し、アブレーションにより試料表面の物質を気化させて、これをキャリアガスでICPへ導入する方法である。今回の分析ではNd:YAGレーザー(Quantaray; DCR11)を用いた。最大出力は0.27Jである。この装置の概略を図4.2.3-1に示す。

###### b. 本法の特徴

試料採取・励起源としてレーザーを用いているため、

- 1) 固体試料であればほぼ全ての試料について測定できる。
  - 2) 溶解、分離等の前処理操作を必要としない。
  - 3) ネブライザ法と異なりプラズマがドライである(溶媒を含まない)ため、ネブライザ法において低い質量数領域に出現する分子イオンピークが殆ど検出されない。したがって、これらの領域(質量数12~80程度)で測定される分子イオンピーク(溶媒中の水素、酸素、窒素などに起因する)が目的イオンに干渉する程度が小さい。
  - 4) その他、多元素同時測定や同位体比測定などは本法でも可能である。
- といった長所がある。

一方、次のような短所がある。

- 1) 検出下限はネブライザ法が溶液中で pptレベルであるのに対して、本法は試料中数 10ppbレベルである。主成分除去を行わない場合、希釈 倍率を1000倍程度にしなければならない(ネブライザ法)ことを考えると、決して下限が悪いとはいえない。しかし、主成分除去を行う場合はネブライザー法が有利である。
- 2) レーザー光を集光して試料に照射し、アブレーションにより生じた微粒子をICP(誘導結合プラズマ)に導入してしている。  
したがって、レーザーと物質(試料)の相互作用が試料のマトリックス効果として現れる。つまり、分別蒸発が起こり、導入される試料量が試料によって異なるため、試料と同様の主成分組成をもつ標準試料が必要となる。
- 3) 本質的にマイクロプローブであり、かつ表面分析手法であるため試料一部分の微小領域の分析を行っていることになる。レーザーアブレーションにより生じるクレータの大きさ、すなわち、分析に供せられる試料は直径100 $\mu\text{m}$ 、深さ50 $\mu\text{m}$ 程度であり、いわゆるバルク分析に用いる手法ではない。また、今回のように切断した試料については切断面の凹凸が測定誤差の原因となる場合があり、測定表面の取り扱いに注意が必要である。

c. 受入れ可能な試料形状

試料を設置するチャンバーの仕様は装置のメーカーによって異なる。今回使用したセイコー電子工業製 LA500 の場合、最大で 20mm角の試料をセットすることができる。

また、試料の表面状態についてはレーザーアブレーションによるクレーターの直径程度の凹凸が存在すると蒸発にムラが生じるため、測定誤差の原因となる。しかし、凹凸のサイズがクレーター直径と大きく異なれば（大きくても、小さくてもよい）、問題はない。今回は金属試料をダイヤモンドカッターを用いて削りだした試料であるため表面は滑らかであり、凹凸は問題とはならなかった。

アブレーションの程度は 1062nm の波長の吸収に関係するため、一般的に、測定部位に濃い薄いの色ムラがあると気化の程度が安定しなくなる。その結果として測定値にバラツキが生じるため、測定部位をよく観察する必要がある。

(2) 分析法

a. 試料調整

今回使用したレーザー気化装置は20mm角以下の試料を受け入れることができる。そこで、16x10x2.5mmに切断した試料を供試料とした。試料は切断し洗浄した後に希硝酸 (HNO<sub>3</sub>(1+9)) を用いて室温で約 1分間エッチングした。

b. 測定方法

1) 標準試料

定性分析では標準試料として機器分析用鉄鋼標準試料（検量線用専用鋼シリーズ A、高速度鋼シリーズ A）を用いて感度補正を実施した。

定量分析ではトリウムおよびウランを予め定量した試料を標準試料として用いて検量線を求めた。トリウムおよびウランは前項で開発した分離後導入方を用いた ICP-MS 分析法により実施した。標準試料はステンレス製スパーテルを用いた。U、Th の含有量は 0.4 および 0.5 ng/g であった。

2) 測定条件

レーザー：ロングパルス

繰り返し：5 Hz

出力：0.13 J / pulse

ICP-MS：定性モード

Dwell Time : 2 ms

積算 : 50 回

繰り返し : 3 回

定量モード

Dwell Time : 15 ms

積算 : 50 回

繰り返し : 3 回

### (3) 試験および検討結果

各模擬金属鑄塊試料について中央部の試料について定性分析および定量分析を実施した。分析に用いた試料片は以下の通りである。

No.1 : 1-2-7      No.2 : 2-2-7      No.3 : 3-2-7

#### a. 定性分析

金属鑄塊試料の定性分析結果を表4.2.3-1に示す。定性分析結果は当然なことではあるが、表4.2.1-1に示した溶解溶液に対する定性結果と同じであった。

#### b. 定量分析

金属鑄塊試料のトリウムおよびウランの定量分析を実施した。定量結果を表4.2.3-2に示す。図4.2.3-2～5にそれぞれ各試料について230～240amuの質量スペクトルを示す。いずれもTh(232amu)とU(238amu)の明確なピークが認められる。

#### c. 検出限界値

バックグラウンド計数率BGが2.7cpsであり、U,Thに対する感度が3.7cps/ppbであったので10秒測定における検出限界濃度は(1)式より、

$$DL = \frac{3 \times (10 \times BG)^{1/2}}{10} \times \frac{1}{C}$$

= 0.2ng/gが得られる。

#### d. 代表性

レーザ気化導入ICP質量分析法はあくまでも表面分析手法であり、測定深さは数10μmにすぎない。したがって、本法は感度は高いが、バルク分析としては不向きであると判断される。

今回の試料のように大きな塊状試料の場合、その代表性を吟味することは重要である。そこで試料No.1について同じ場所を2回測定したところ(深さ方向分析になる)、Th、Uともに低い値を示した。このときの値はTh 0.3ppb、U 0.3ppbであった。

#### e. 妨害イオンの影響

図4.2.3-2に試料No.1について230～245amuの質量スペクトルを示す。このスペクトルから239以上の質量数において、超ウラン元素に妨害するピークは検出されていないことが分る。したがって、Pu等のTRUがTh、Uと同じイオン強度を示すならば、検出下限値も等しいことになる。この様子はNo.2と3についても同様である。

#### f. TRU影響

TRU同重体については前節で述べた通常のICP-MS分析法と同様の問題が存在する。

(4) まとめ

金属鑄塊中のTRU 分析に対するレーザー気化導入ICP-MS分析法の適用性検討の結果以下のことが明らかになった。

- ・金属鑄塊中のTRU 濃度を表4.2.3-3 に示したレベルまで測定できることがわかった。
- ・標準試料があり、調製済みの試料が用意されていれば、装置の立上げと測定の両方を考えても30分で 5試料の分析が可能である。
- ・表面分析であり、供試料量は直径100 $\mu$ m、深さ50 $\mu$ m 程度であるため、バルク分析の場合試料の均一性が要求される。

表4.2.3-1 レーザー気化導入法による模擬金属鋳塊の定性分析結果

| 試料      |       |       |       | 試料      |       |       |      |
|---------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|------|
| 元素(質量数) | No.1  | No.2  | No.3  | 元素(質量数) | No.1  | No.2  | No.3 |
| Li(7)   | ±     | -     | -     | Sn(117) | ++    | ++    | ++   |
| Be(9)   | -     | -     | -     | Sb(121) | ++    | +     | ++   |
| B(11)   | +++   | +++   | +++   | Te(125) | -     | -     | -    |
| Na(23)  | +++   | +++   | +++   | Ba(137) | +     | ++    | ++   |
| Mg(24)  | +     | +     | +     | La(139) | -     | -     | -    |
| Al(27)  | +++   | +++   | ++++  | Ce(140) | -     | -     | -    |
| Si(28)  | ++++  | ++++  | ++++  | Pr(141) | -     | -     | -    |
| P(31)   | +++   | -     | -     | Nd(143) | -     | -     | -    |
| Ca(44)  | +++   | +++   | +++   | Sm(147) | -     | -     | -    |
| Sc(45)  | ++    | ++    | ++    | Eu(153) | -     | -     | -    |
| Ti(50)  | ++    | ++    | ++    | Gd(155) | -     | -     | -    |
| V(51)   | +++   | +++   | ++    | Tb(159) | -     | -     | -    |
| Cr(53)  | +++++ | +++++ | +++++ | Dy(161) | -     | -     | -    |
| Mn(55)  | ++++  | ++++  | ++++  | Ho(165) | -     | -     | -    |
| Fe(56)  | +++++ | +++++ | +++++ | Er(168) | -     | -     | -    |
| Co(59)  | ++++  | ++++  | +++   | Tm(169) | -     | -     | -    |
| Ni(60)  | +++++ | +++++ | ++++  | Yb(172) | -     | -     | -    |
| Cu(63)  | ++++  | +++   | +++   | Lu(175) | -     | -     | -    |
| Zn(66)  | ++++  | +++   | +++   | Hf(178) | -     | ±     | -    |
| Ga(69)  | ++    | ++    | -     | Ta(181) | -     | -     | -    |
| Ge(73)  | +++   | +++   | +++   | W(182)  | +++++ | +++++ | ++++ |
| As(75)  | -     | ++    | +     | Re(185) | -     | -     | -    |
| Se(78)  | -     | -     | -     | Os(189) | -     | -     | -    |
| Y(89)   | ±     | -     | ±     | Ir(191) | ±     | -     | -    |
| Zr(90)  | +     | ++    | ±     | Pt(194) | -     | -     | -    |
| Nb(93)  | ++    | +     | +     | Au(197) | ±     | -     | -    |
| Mo(95)  | +++   | +++   | +++   | Hg(199) | ++    | +++   | +    |
| Ru(102) | +     | ±     | ±     | Tl(203) | +     | ++    | ±    |
| Pd(108) | ±     | -     | -     | Pb(208) | +     | +     | +    |
| Ag(107) | ±     | -     | -     | Bi(209) | -     | -     | -    |
| Cd(111) | -     | -     | -     | Th(232) | -     | ±     | -    |
| In(115) | -     | -     | -     | U(238)  | -     | ±     | ±    |

備考1. 上表の判定結果は前述の分解溶液に関する定性結果と同じであった。

2. この定性分析では、標準試料として機器分析用鉄鋼標準試料(検量線用専用鋼シリーズA, 高速度鋼シリーズA)を用いた。

判定基準: 試料中の各元素の濃度をC(μg/g)としたとき、

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| $10000 \leq C$        | +++++ |
| $1000 \leq C < 10000$ | ++++  |
| $100 \leq C < 1000$   | +++   |
| $10 \leq C < 100$     | ++    |
| $1 \leq C < 10$       | +     |
| $0.1 \leq C < 1$      | ±     |
| $C < 0.1$             | -     |

とした。

表4.2.3-2 レーザー気化導入ICP-MS分析法による  
U, Th定量結果

(単位: ng/g)

| 試料 \ 元素 | Th  | U   |
|---------|-----|-----|
| No. 1   | 0.3 | 0.5 |
| No. 2   | 0.3 | 0.3 |
| No. 3   | 0.4 | 2.8 |

表4.2.3-3 レーザー気化導入ICP-MS測定法による  
TRU検出限界濃度(nCi/g)

| 核種                | 検出限界濃度(nCi/g) |
|-------------------|---------------|
| $^{236}\text{Pu}$ | 1.1E4         |
| $^{248}\text{Pu}$ | 3.4           |
| $^{239}\text{Pu}$ | 1.2E-4        |
| $^{240}\text{Pu}$ | 0.04          |
| $^{241}\text{Pu}$ | 21            |
| $^{242}\text{Pu}$ | 7.8E-4        |
| $^{232}\text{Th}$ | 2.2E-8        |
| $^{235}\text{U}$  | 4.4E-7        |
| $^{236}\text{U}$  | 1.3E-5        |
| $^{238}\text{U}$  | 6.8E-8        |
| $^{237}\text{Np}$ | 1.4E-4        |
| $^{241}\text{Am}$ | 0.68          |
| $^{243}\text{Am}$ | 0.04          |
| 化学量論的*<br>検出限界値   | 0.2 ng/g      |

\* : 通常の質量濃度 (1ng/g=1ppb) 換算の検出限界値

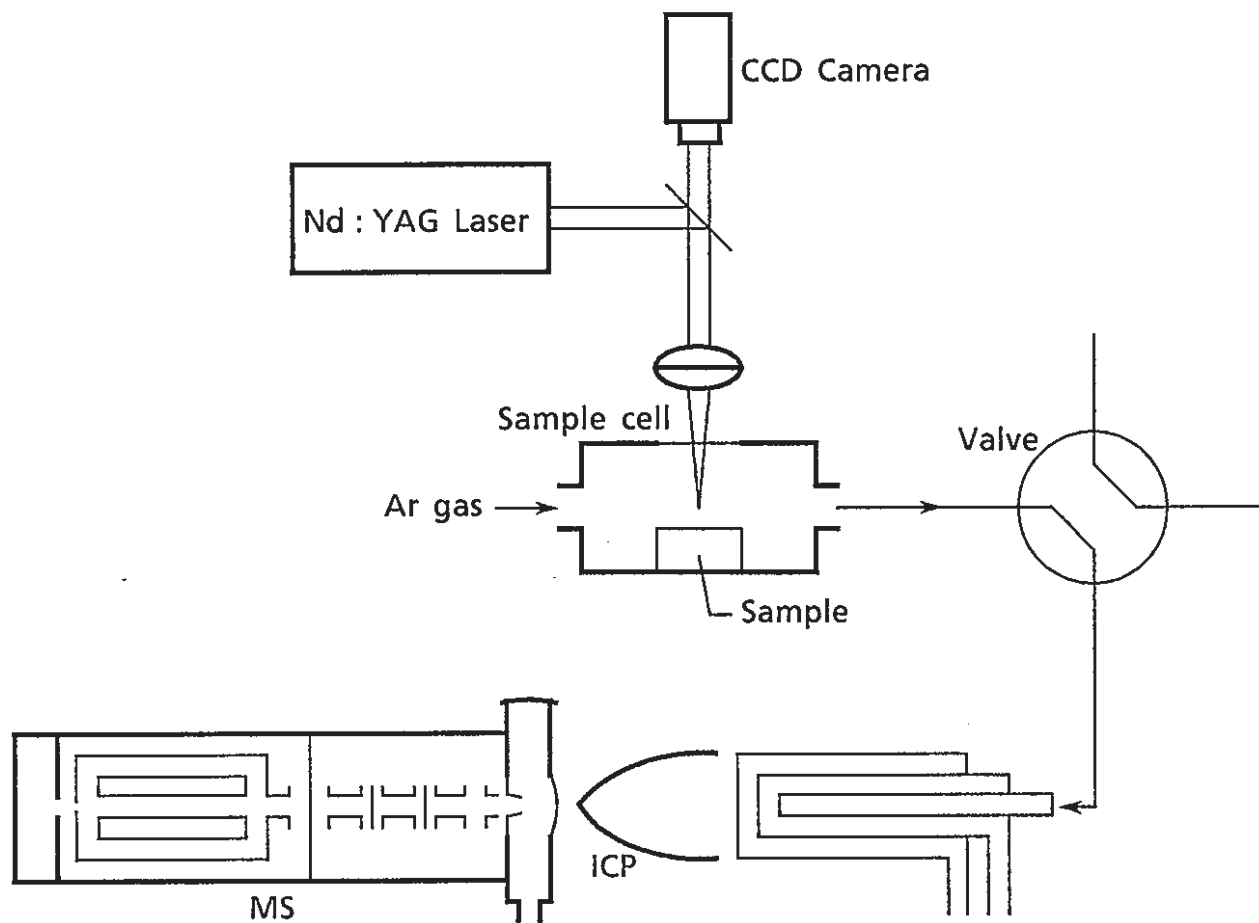


図4.2.3-1 レーザ気化導入-ICP質量分析計の概略図



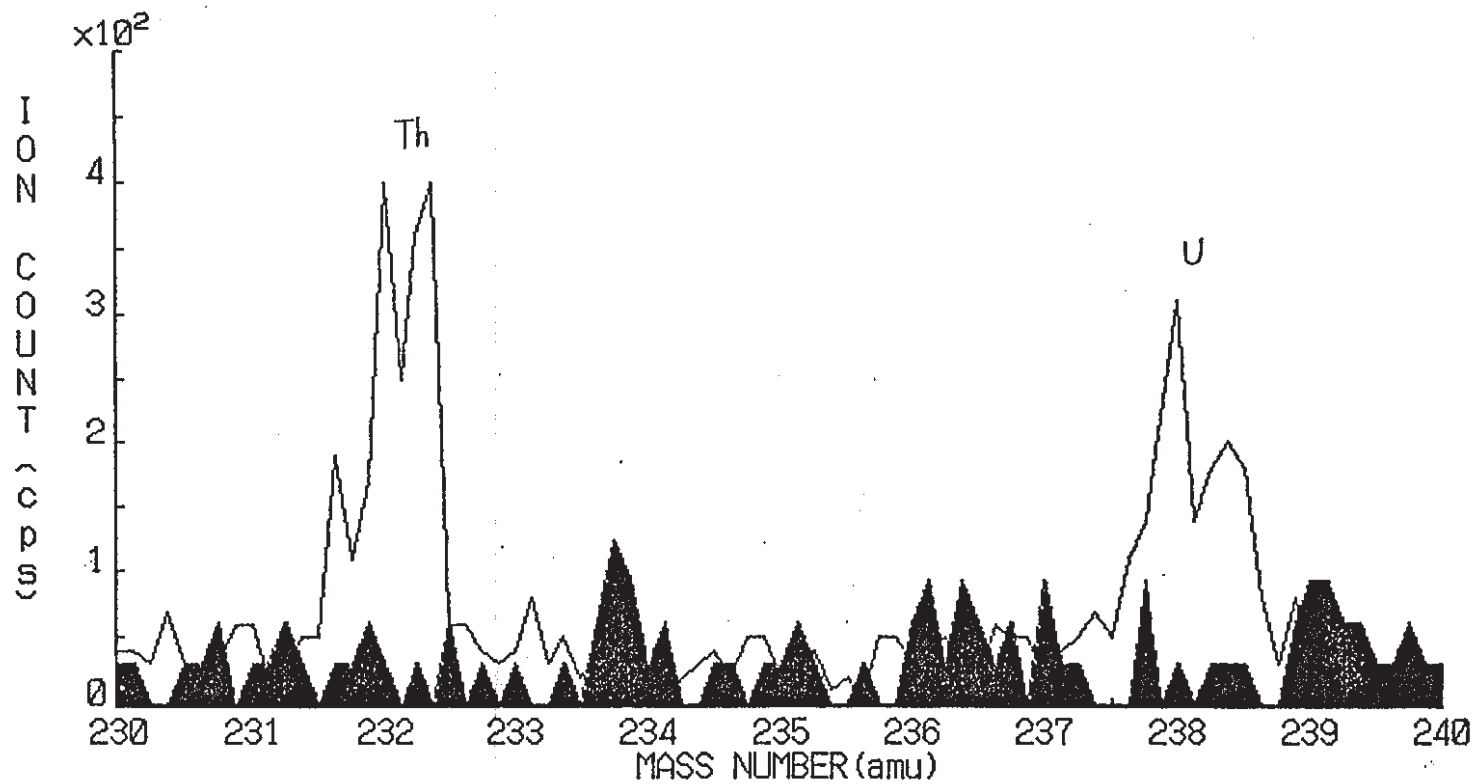


図4.2.3-2 レーザー気化導入質量分析法による定量分析結果 (資料No.1)

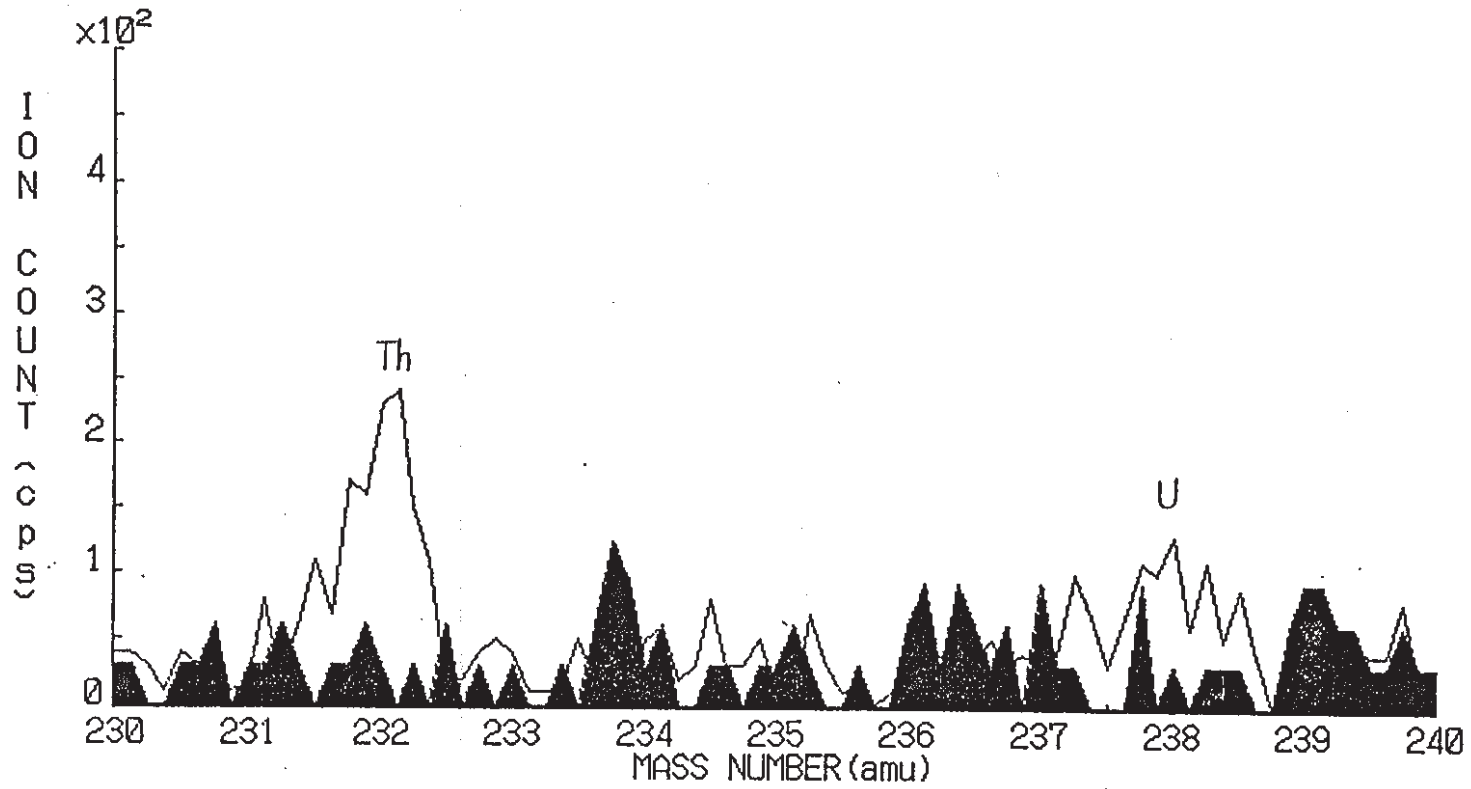


図4. 2. 3-3 レーザー気化導入質量分析法による定量分析結果 (資料No. 2)

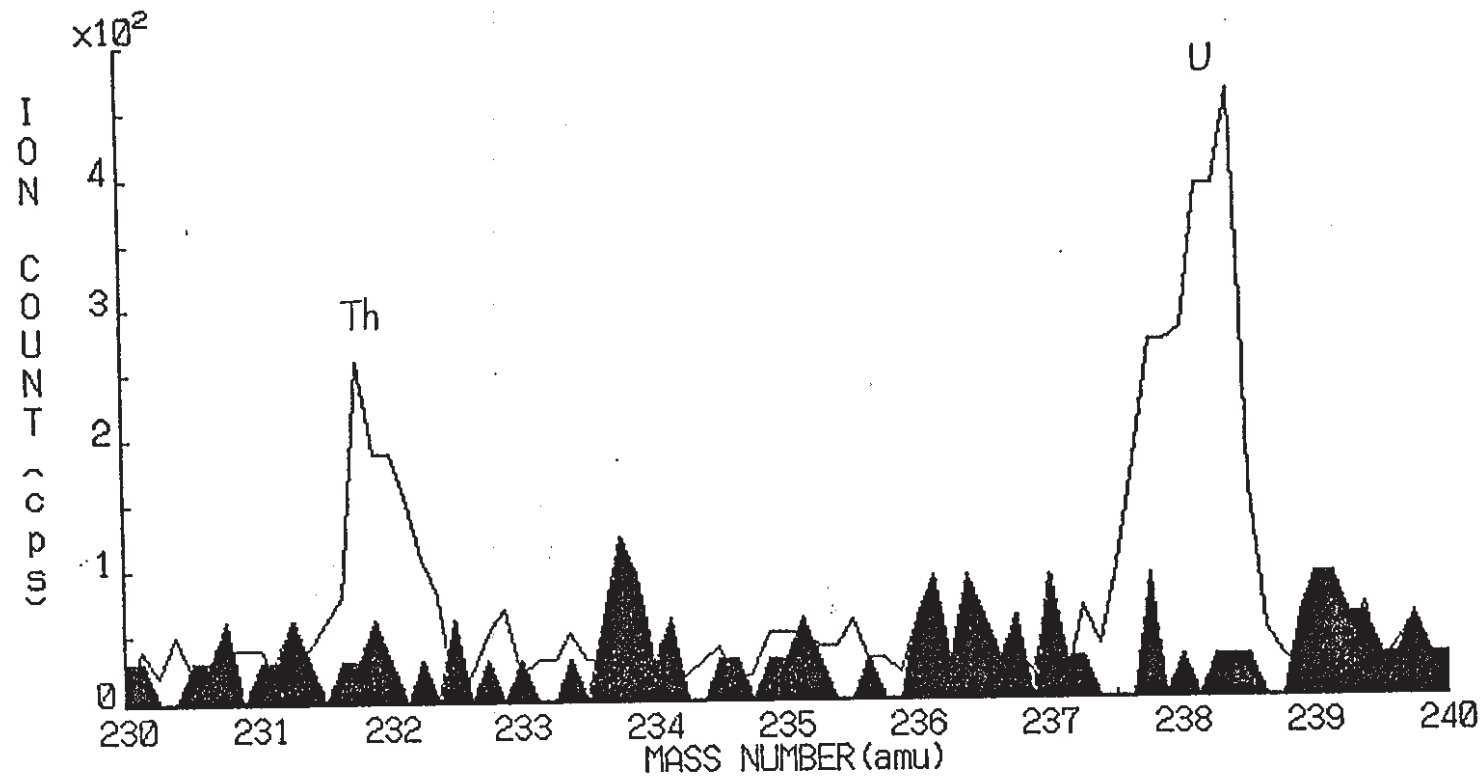


図4.2.3-4 レーザー気化導入質量分析法による定量分析結果 (資料No. 3)

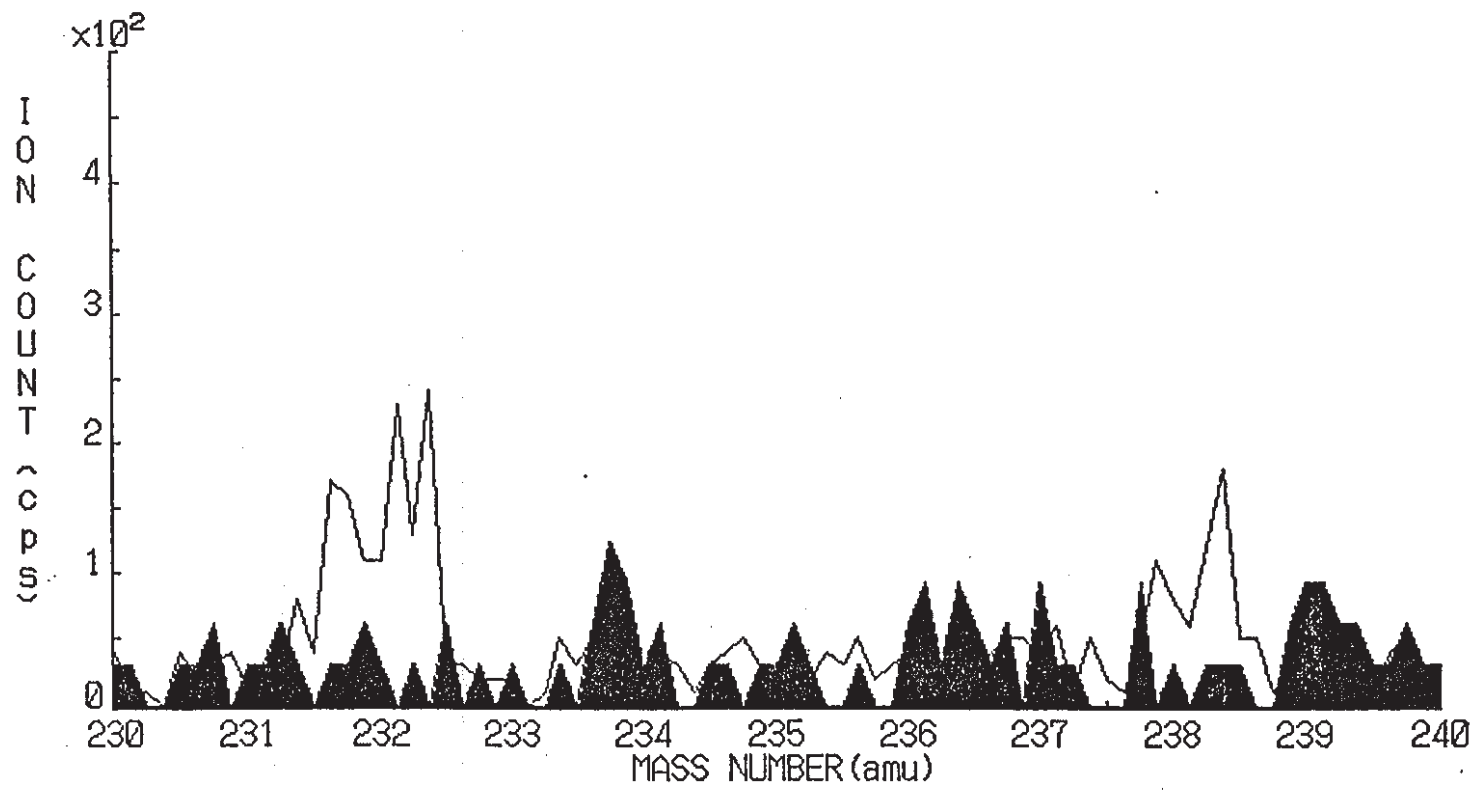


図4.2.3-5 レーザー気化導入質量分析法による定量分析結果 (資料No.1 2nd run)

#### 4.2.4 グロー放電質量分析法による分析

##### (1) グロー放電質量分析法

###### a. 原理

グロー放電質量分析法 GDMS は、グロー放電で生成した希ガスイオンで試料の表面をスパッタし、表面の原子をイオン化し、そのイオンを質量分析するものである。今回用いたVG社製VG9000の構成を図4.2.4-1に示す。VG9000は直流グロー放電イオン部と二重集束質量分析計から構成されており、分子イオンや高イオンの妨害が比較的少なく ppbレベルの分析が可能である。GDMSはグロー放電によるスパッタリングによって生成した中性原子を分析対象とするため、スパークイオン源質量分析や二次イオン質量分析にみられない特徴がある。

###### b. 特徴

###### イオン源としての特徴

- 1) 固体試料（金属・半導体）の直接測定ができる。
- 2) 放電が安定であり、再現性がよい。
- 3) 元素間の感度差が少なく、一般にファクター 3以内での分析が可能。
- 4) マトリックス効果が小さい。
- 5) スパッタ速度が大きくできる（数 $\mu\text{m}/\text{min}$ ）ため、そのほかの質量分析器に比較し広い面積の分析が可能である。

###### 質量分析としての特徴

- 1) 全元素分析が可能
- 2) 検出感度が高い(0.1～数ppb)
- 3) ダイナミックレンジが広い(9～10桁)
- 4) スペクトルが単純で、スペクトル干渉が少ない。
- 5) 同位体分析、同位対比測定が可能である。

###### 短所

- 1) 直流グロー放電では絶縁物は直接測定できず導体化が必要である。
- 2) 複合イオンの干渉がある。
- 3) バルク分析では試料の均質性が要求される。

##### (2) 分析法

###### a. 試料調整

###### 1) 測定試料の形状と放電セル

GDMS (VG9000) では試料ホルダーとして数種の放電セルが用いられているが、これらは棒状試料用と平板試料用に大別される。

棒状試料用としては現在 Mega Cellが最も高感度で一般に使用されている。一方、平板試料用（例えば20mm $\phi$ ×0.5～2mm）の Flat Cellは深さ方向分析に適している。本試験では検出感度を重視し、Mega Cellを使用することとした。

Mega Cellに適した試料形状は 2～3mm $\phi$ （または 2～3mm $\square$ ）× 18～20mmであり、

本検討では試料を約 2.5mm□×20mmに成形して測定に供した。また、本検討では Flat Cellの比較検討のため 1検体の板状試料を測定することとし、14mm□×2.5mmに成形した。

## 2)測定試料片の選定

G D M S ではできるだけ均質な試料が要求されるので、試料 1 箇所から G D M S 測定用として棒状試料 2 個 (試料 No. i-j-4 および No. i-j-5 ) を切り出した。2 試料のうちスの少ない方測定用試料とし、さらに両端でスの無い方を放電側とした。

## 3)測定試料の洗浄

成形した測定試料を温希硝酸 (HNO<sub>3</sub>(1+9)) で約5分間洗浄し、純水で加熱浸漬 (約 5分) した後、エタノールですすぎ、減圧乾燥器中で 70℃で1時間乾燥した。乾燥後の試料を装置にセットし、約30分間前放電を行ない、試料表面をスパッタエッチングにより洗浄した。

## b. 測定方法

次の手順で G D M S による模擬金属鋳塊の分析を実施した。また、分析条件を表4.2.4-1 に示す。

### 1)定性分析

各試料について測定可能な全元素 (70数元素) の半定量分析を行ない、主成分元素 (約0.5%以上) および不純物元素 (約0.01%以上) を求める。定量分析においては主成分元素をマトリックス元素として指定しファラデーカップで別途測定する必要がある。

### 2)U, Thの定量分析

定性分析結果に基づきマトリックス元素を指定し U、Th の測定を行なう。指定したマトリックス元素を表4.2.4-1に示した。

### 3)TRU質量領域のBG測定

その他質量数232~244の間で測定を行ない妨害する分子イオンピークの確認と、各質量数での検出下限を求める。

前記の分析に要する時間は、定性分析では測定可能な全元素について、1通りの測定を行なうのに約1時間、その解析に20~30分必要である。U、Thの定量分析では30回scanの場合の測定時間は1回測定で約15分、本分析では3~4回の繰り返し測定を実施しているので約1時間必要である。また、TRU領域の測定では1回測定で測定時間は約20分である。

したがって、試料を装置にセットしてから TRU領域の分析を実施するために必要な時間は前放電および測定条件測調整に1.5時間、定性分析に1.5時間、TRU領域の測定に20分 x 測定回数を必要とし、3回の繰り返し測定を実施する場合 1試料あたり合計で約 4時間の測定時間を必要とする。

### c. 解析方法

GDMSの測定値はイオン強度比で得られる。イオン強度比（IBR）とは目的の元素およびマトリックス元素のイオン強度の比でありそれぞれZ+およびM+とすると  $IBR = Z+/M+$ として表わすことができる。定量分析を実施するためには相対感度係数を用いてマトリックス元素に対する目的元素の存在比を求めることにより実施する。相対感度係数は目的元素とマトリックス元素の感度比であり、各々の重量濃度をzおよびmとすると

$$RSF = \frac{Z+/M+}{Z/M}$$

で、定義される量であり試料のマトリックス組成に依存するため、既知濃度の標準試料を用いて校正する必要がある。

様々な目的元素について異なるマトリックスに対するRSFを $P_e$ を基準にした相対イオン収率(RIY)として求めた例を図4.2.4-2に示す。図より明らかなようにRIFは元素間により差が小さく1桁以内に収まっており、また、マトリックスに依存するがその差は小さく2倍程度の範囲に収まっている。このことから標準試料の入手が困難な試料ではイオン強度比による半定量分析が有効な分析手段となり得る。

今回の分析では濃度既知の標準試料が得られなかったためVG-9000内蔵のRSFを用いて補正することとした。使用したRSFを表4.2.4-2に示す。このRSFを使用した場合マトリックスの差による感度差は補正できていないが、元素間の感度差に依存する誤差は単純なイオン強度比を使用した分析よりも小さくできていると考えられる。

### (3) 試験および検討結果

測定に用いた試料は次の5検体である。

棒状試料 (約2.5mm × 2.5mm × 20mm)

中央部 No. 1-2-k, No. 2-2-k, No. 3-2-k

周辺部 No. 2-3-k

板状試料 (約14mm × 14mm × 2.5mm)

中央部 No. 2-2-3

ここでkは5または6であり、sの少ない方を各試料について選定した。

#### a. 定性分析

各試料についてGDMSで測定可能な全元素(77元素)について半定量分析を行なった。結果を表4.2.4-3に示す。表に示すように試料間で主成分元素および不純物元素に若干の相違が認められた。

一方、同じブロック試料の中央部と周辺部での組成の相違は少なかった。存在量0.5%以上の元素は Fe, Ni, Co, Cr, Mn の他 No. 2-2, No. 2-3, および No. 2-2(F)には Wがあり、No. 3-2ではAlが0.5%以上存在した。定性分析においてこれらの元素をマトリックス元素として指定した。100ppm以上の主な不純物元素は B, C, Al, Si, P, V, Co, Cu, Wであった。

#### b. UおよびThの定量分析

試料中の UおよびThの含有レベルに応じてスキャン回数を 5~30回にして UおよびThの測定を行なった。U およびThの分析結果を表4.2.4-4に示す。表に示した測定値は表4.2.4-1 に示したマトリックス元素のイオン強度の和を 100%としたときの<sup>238</sup>Uおよび<sup>232</sup>Thのイオン強度を ppbとして求め同位体存在比で補正し UおよびTh濃度に換算した値である。

上記の値を内蔵のRSF を用いて補正し求めた濃度を表4.2.4-5 に示す。表4.2.4-5に示すように Uが 0.27 ~ 56 ppb、Thが 0.11 ~ 0.93 ppbであった。棒状試料で Mega Cellを使用した場合の30回スキャンの検出下限は 0.05~0.1ppbである。分析結果は半定量分析であるが、RSF補正を行なっているので定量分析に近い値であるが、正確な定量分析を行なう場合には適当な標準試料または含有量既知の試料が必要である。

スペクトルを図4.2.4-3~8に示す。<sup>238</sup>Uおよび<sup>232</sup>Thと同じ質量数(M/Z)を持つ分子イオンとしては、<sup>238</sup>UではWFe<sup>+</sup>, WCr<sup>+</sup>, WTi<sup>+</sup>が、<sup>232</sup>ThではWArC<sup>+</sup>(?), WCr<sup>+</sup>などが考えられるが、得られたスペクトルから明らかなように分子イオンピークと元素ピークは $\Delta M=0.10\sim 0.15$ amuで完全に分離しており、ほとんど妨害とならないことがわかった。

#### c. 検出限界値

検出限界及び妨害イオンピークを調べるため質量数 232~244 amu 領域のスペクトルを測定した。分析結果を表4.2.4-6 に示す。また、スペクトルを図4.2.4-10~27に示す。測定値はイオン強度比で示した。

質量数 232~244において同じ質量数(M/Z)を持つ分子イオンとしては、表4.2.4-7に示したように全て Wと主成分元素のFe, Ni, Cr, MnまたはArC などとの分子イオンと考えられるが、スペクトルから分かるようにこれらの分子イオンピークは測定対象核種と分離しており、ほとんど妨害とならなかった。

検出限界値は分析条件であるスキャン回数および試料形状に依存し、棒状試料で 5回スキャンを実施した1-2、2-2、3-2では検出限界は0.14~0.18ppb、10回スキャンを実施した2-3では0.05ppbが得られた。

一方、板状試料の2-2(F)に対しては数倍高い0.6ppbとなった。このことから検出限界値に対しては試料形状は棒状の方が有利であることがわかった。TRUの検出限界を0.1ppbとしたとき各 TRU核種に対する検出限界濃度を表4.2.4-8に示す。244Cmを除き、検出目標 1nCi/g を満足していることがわかった。



(4) まとめ

金属鋳塊中のTRU 分析に対するGDMSの適用性検討の結果以下のことが明らかになった。

- ・ VG社製 GDMS VG9000を用いることにより金属鋳塊中のTRU を表4.2.4-8に示したレベルまで測定できることがわかった。
- ・ VG9000では検出限界の観点から、供試料の形状は棒状試料がよいことがわかった。
- ・ 試料調整を別として、1試料の測定に約4時間を必要とする。
- ・ GDMSは元素間の感度依存性が小さく、また、マトリックス依存性も小さいため、標準試料がなくても1桁以内の誤差で半定量分析が可能である。
- ・ レーザー気化導入法と同様に表面分析であるため、バルクの分析では試料の均一性が要求される。

表4.2.4-1 グロー放電質量分析装置の分析条件

装置 : VG Elemental製 グロー放電質量分析装置 VG9000  
 放電セル: Mega Cell (棒状試料用) およびFlat Cell (板状試料用)  
 放電ガス: 高純度アルゴン (高千穂化学工業 (株) 製6N)  
 放電条件: 1kV, 3mA  
 分解能 : 約4,000

検出器および積分時間

Faraday cup : 主成分元素および数100ppm以上の元素1  
 160msec × 60ch × 1scan

Daly-mulutiplier: その他の元素

200msec × 60ch  
 scan回数は元素によって異なる  
 全元素の半定量分析 scan 1回  
 U, Th (含有量による) 5~30回  
 Mass=232~244 5回 (但しNo.2~3は10回)

Faraday cupで測定した元素

| 試料No.   | マトリックス             | その他       |
|---------|--------------------|-----------|
| 1-2     | Fe, Ni, Cr, Mn     | Al, V, Co |
| 1-2     | Fe, Ni, Cr, Mn, W  | Al, V, Co |
| 1-2     | Fe, Ni, Cr, Mn, W  | Al, V, Co |
| 1-2     | Fe, Ni, Cr, Mn, Al | V, Co     |
| 2-2 (F) | Fe, Ni, Cr, Mn, W  | -         |

U, Thのscan回数、積分時間

| 試料No. | 238U |          | 232Th |          |
|-------|------|----------|-------|----------|
|       | 回数   | 積分時間 (分) | 回数    | 積分時間 (分) |
| 1-2   | 30   | 6        | 15    | 3        |
| 2-2   | 30   | 6        | 30    | 6        |
| 2-3   | 10   | 2        | 10    | 2        |
| 3-2   | 5    | 1        | 30    | 6        |

表4.2.4-2 VG9000内蔵の相対感度係数 (RSF)

| 元 素 | RSF <sup>-1</sup> | 元 素 | RSF <sup>-1</sup> |
|-----|-------------------|-----|-------------------|
| Li  | 1.674             | Pd  | —                 |
| Be  | 1.529             | Ag  | 4.310             |
| B   | 1.293             | Cd  | 5.705             |
| C   | 5.021             | In  | 3.950             |
| N   | —                 | Sn  | 2.465             |
| O   | 13.162            | Sb  | 5.264             |
| F   | —                 | Te  | 3.457             |
| Na  | 2.027             | I   | —                 |
| Mg  | 1.541             | Cs  | —                 |
| Al  | 1.378             | Ba  | 1.172             |
| Si  | 1.846             | La  | 0.744             |
| P   | 3.159             | Ce  | 0.744             |
| S   | 3.903             | Pr  | 0.806             |
| Cl  | —                 | Nd  | 0.717             |
| K   | 1.208             | Sm  | 0.728             |
| Ca  | 0.554             | Eu  | 0.810             |
| Sc  | 0.392             | Gd  | 0.700             |
| Ti  | 0.481             | Tb  | 0.702             |
| V   | 0.562             | Dy  | 0.754             |
| Cr  | 2.210             | Ho  | 0.796             |
| Mn  | 1.459             | Er  | 0.756             |
| Fe  | 1.000             | Tm  | 0.850             |
| Co  | 1.096             | Yb  | 0.963             |
| Ni  | 1.505             | Lu  | 0.813             |
| Cu  | 5.144             | Hf  | 0.650             |
| Zn  | 5.774             | Ta  | 1.200             |
| Ga  | 4.560             | W   | 1.341             |
| Ge  | 5.720             | Re  | —                 |
| As  | 5.075             | Os  | —                 |
| Se  | 3.260             | Ir  | —                 |
| Br  | —                 | Pt  | —                 |
| Rb  | —                 | Au  | 2.024             |
| Sr  | 0.657             | Hg  | 9.675             |
| Y   | 0.546             | Tl  | —                 |
| Zr  | 0.850             | Pb  | 2.559             |
| Nb  | 0.784             | Bi  | 4.048             |
| Mo  | 1.119             | Th  | 0.600             |
| Ru  | —                 | U   | 0.800             |
| Rh  | —                 |     |                   |

表4.2.4-3 全元素分析(1/2)

(单位: wtppm)

| No. 1-2 |       |       |      | No. 2-2 |       |       |       |
|---------|-------|-------|------|---------|-------|-------|-------|
| 元 素     | 测定值   | 元 素   | 测定值  | 元 素     | 测定值   | 元 素   | 测定值   |
| Li      | ※     | Rh    | ※    | Li      | ※     | Rh    | ※     |
| Be      | ※     | Pd    | ※    | Be      | ※     | Pd    | ※     |
| B       | 310   | Ag    | ※    | B       | 340   | Ag    | 1.2   |
| C       | 480   | Cd    | 1.0  | C       | 640   | Cd    | ※     |
| N       | (5.0) | In    | ※    | N       | (5.9) | In    | ※     |
| O       | (1.3) | Sn    | 18   | O       | (1.5) | Sn    | 11    |
| F       | (※)   | Sb    | 5.3  | F       | (※)   | Sb    | 6.4   |
| Na      | ※     | Te    | ※    | Na      | ※     | Te    | ※     |
| Mg      | ※     | I     | (※)  | Mg      | ※     | I     | (※)   |
| Al      | 280   | Cs    | (※)  | Al      | 220   | Cs    | (※)   |
| Si      | 2000  | Ba    | ※    | Si      | 1100  | Ba    | ※     |
| P       | 270   | La    | ※    | P       | 300   | La    | ※     |
| S       | 36    | Ce    | ※    | S       | 70    | Ce    | ※     |
| Cl      | (1.4) | Pr    | ※    | Cl      | (※)   | Pr    | ※     |
| K       | ※     | Nd    | ※    | K       | ※     | Nd    | ※     |
| Ca      | 3.3   | Sm    | ※    | Ca      | 1.5   | Sm    | ※     |
| Sc      | ※     | Eu    | ※    | Sc      | ※     | Eu    | ※     |
| Ti      | 3.1   | Gd    | ※    | Ti      | 2.0   | Gd    | ※     |
| V       | 720   | Tb    | ※    | V       | 410   | Tb    | ※     |
| Cr (%)  | 16    | Dy    | ※    | Cr (%)  | 8.9   | Dy    | ※     |
| Mn (%)  | 1.3   | Ho    | ※    | Mn (%)  | 0.84  | Ho    | ※     |
| Fe (%)  | 75    | Er    | ※    | Fe (%)  | 84    | Er    | ※     |
| Co      | 970   | Tm    | ※    | Co      | 500   | Tm    | ※     |
| Ni (%)  | 7.5   | Yb    | ※    | Ni (%)  | 4.4   | Yb    | ※     |
| Cu      | 290   | Lu    | ※    | Cu      | 200   | Lu    | ※     |
| Zn      | 8.2   | Hf    | ※    | Zn      | 16    | Hf    | ※     |
| Ga      | 17    | Ta    | 8.2  | Ga      | 14    | Ta    | 13    |
| Ge      | 16    | W (%) | 3400 | Ge      | 17    | W (%) | 2.1   |
| As      | 25    | Re    | (※)  | As      | 31    | Re    | (※)   |
| Se      | ※     | Os    | (※)  | Se      | ※     | Os    | (※)   |
| Br      | (※)   | Ir    | (※)  | Br      | (※)   | Ir    | (※)   |
| Rb      | (※)   | Pt    | (※)  | Rb      | (※)   | Pt    | (2.0) |
| Sr      | 1.7   | Au    | ※    | Sr      | 1.5   | Au    | ※     |
| Y       | ※     | Hg    | ※    | Y       | ※     | Hg    | ※     |
| Zr      | ≤ 60  | Tl    | (※)  | Zr      | ≤ 20  | Tl    | (※)   |
| Nb      | ≤ 90  | Pb    | ※    | Nb      | ≤ 30  | Pb    | ※     |
| Mo      | 380   | Bi    | ※    | Mo      | 200   | Bi    | ※     |
| Ru      | (≤ 6) | Th    | ※    | Ru      | (≤ 5) | Th    | ※     |
|         |       | U     | ※    |         |       | U     | ※     |

表4.2.4-3 全元素分析(2/2)

(単位: wtppm)

| No. 2-3 |       |       |     | No. 3-2 |       |       |     |
|---------|-------|-------|-----|---------|-------|-------|-----|
| 元素      | 測定値   | 元素    | 測定値 | 元素      | 測定値   | 元素    | 測定値 |
| Li      | ※     | Rh    | ※   | Li      | ※     | Rh    | ※   |
| Be      | ※     | Pd    | ※   | Be      | ※     | Pd    | ※   |
| B       | 110   | Ag    | ※   | B       | 800   | Ag    | ※   |
| C       | 310   | Cd    | 1.1 | C       | 460   | Cd    | ※   |
| N       | (1.0) | In    | ※   | N       | (1.9) | In    | ※   |
| O       | (※)   | Sn    | 17  | O       | (※)   | Sn    | 6.2 |
| F       | (※)   | Sb    | 3.7 | F       | (※)   | Sb    | 4.4 |
| Na      | ※     | Te    | ※   | Na      | ※     | Te    | ※   |
| Mg      | ※     | I     | (※) | Mg      | 2.2   | I     | (※) |
| Al      | 210   | Cs    | (※) | I (%)   | 1.5   | Cs    | (※) |
| Si      | 530   | Ba    | ※   | Si      | 1200  | Ba    | ※   |
| P       | 130   | La    | ※   | P       | 160   | La    | ※   |
| S       | 34    | Ce    | ※   | S       | 53    | Ce    | ※   |
| Cl      | (※)   | Pr    | ※   | Cl      | (3.9) | Pr    | ※   |
| K       | ※     | Nd    | ※   | K       | ※     | Nd    | ※   |
| Ca      | 1.3   | Sm    | ※   | Ca      | 9.2   | Sm    | ※   |
| Sc      | ※     | Eu    | ※   | Sc      | ※     | Eu    | ※   |
| Ti      | 1.2   | Gd    | ※   | Ti      | 9.1   | Gd    | ※   |
| V       | 340   | Tb    | ※   | V       | 130   | Tb    | ※   |
| Cr (%)  | 14    | Dy    | ※   | Cr (%)  | 3.3   | Dy    | ※   |
| Mn (%)  | 1.3   | Ho    | ※   | Mn (%)  | 0.44  | Ho    | ※   |
| Fe (%)  | 77    | Er    | ※   | Fe (%)  | 93    | Er    | ※   |
| Co      | 510   | Tm    | ※   | Co      | 200   | Tm    | ※   |
| Ni (%)  | 5.8   | Yb    | ※   | Ni (%)  | 2.0   | Yb    | ※   |
| Cu      | 160   | Lu    | ※   | Cu      | 100   | Lu    | ※   |
| Zn      | -     | Hf    | ※   | Zn      | 23    | Hf    | ※   |
| Ga      | 14    | Ta    | 1.9 | Ga      | 8.6   | Ta    | ※   |
| Ge      | 14    | W (%) | 2.2 | Ge      | 15    | W (%) | 200 |
| As      | 13    | Re    | (※) | As      | 19    | Re    | (※) |
| Se      | ※     | Os    | (※) | Se      | ※     | Os    | (※) |
| Br      | (※)   | Ir    | (※) | Br      | (※)   | Ir    | (※) |
| Rb      | (※)   | Pt    | (※) | Rb      | (※)   | Pt    | (※) |
| Sr      | 1.9   | Au    | ※   | Sr      | ※     | Au    | ※   |
| Y       | ※     | Hg    | ※   | Y       | ※     | Hg    | ※   |
| Zr      | ≤ 50  | Tl    | (※) | Zr      | ≤ 10  | Tl    | (※) |
| Nb      | ≤ 30  | Pb    | 1.2 | Nb      | ≤ 10  | Pb    | 1.3 |
| Mo      | 230   | Bi    | ※   | Mo      | 81    | Bi    | ※   |
| Ru      | (≤ 5) | Th    | ※   | Ru      | (≤ 5) | Th    | ※   |
|         |       | U     | ※   |         |       | U     | ※   |

分析値は n = 3 の平均値である

表4.2.4-4 U, Thの測定値 (イオン強度比)

(単位 :ppb by IBR)

| 試料No.   | U             | Th            |
|---------|---------------|---------------|
| 1-2     | 1.18 ± 0.06   | 1.55 ± 0.25   |
| 2-2     | 0.740 ± 0.150 | 1.03 ± 0.28   |
| 2-3     | 0.336 ± 0.191 | 0.236 ± 0.046 |
| 3-2     | 69.6 ± 5.1    | 0.175 ± 0.078 |
| 2-2 (F) | < 0.23        | < 0.26        |

備考3) 測定はn = 3 ~ 4で行ないその平均値 ± 標準偏差で表示した。

表4.2.4-5 U, ThのRSF補正值

(単位 :wtppb)

| 試料No.   | U      | Th     |
|---------|--------|--------|
| 1-2     | 0.94   | 0.93   |
| 2-2     | 0.59   | 0.62   |
| 2-3     | 0.27   | 0.14   |
| 3-2     | 56     | 0.11   |
| 2-2 (F) | < 0.18 | < 0.16 |

表4.2.4-6 Mass 232~244の分析結果\*1

(単位:ppb by IBR)

| Mass  | 1-2    | 2-2    | 2-3    | 3-2    | 2-2(F) |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 232   | 3.5    | 0.58   | 0.24   | < 0.15 | < 0.60 |
| 233   | < 0.18 | < 0.14 | < 0.05 | < 0.15 | < 0.60 |
| 234   | < 0.18 | < 0.14 | < 0.05 | < 0.15 | < 0.60 |
| 235   | < 0.18 | < 0.14 | < 0.05 | < 0.15 | < 0.60 |
| 236   | < 0.18 | < 0.14 | < 0.05 | < 0.15 | < 0.60 |
| 237   | < 0.18 | < 0.14 | < 0.05 | < 0.15 | < 0.60 |
| 238   | 1.0    | 1.5    | 0.34   | 67     | < 0.60 |
| 239   | < 0.18 | < 0.14 | < 0.05 | < 0.15 | < 0.60 |
| 240   | < 0.18 | < 0.14 | < 0.05 | < 0.15 | < 0.60 |
| 241   | < 0.18 | < 0.14 | < 0.05 | < 0.15 | < 0.60 |
| 242   | < 0.18 | < 0.14 | < 0.05 | < 0.15 | < 0.60 |
| 243   | < 0.18 | < 0.14 | < 0.05 | < 0.15 | < 0.60 |
| 244*2 | < 0.27 | < 0.25 | < 0.21 | < 0.25 | < 0.60 |

備考\*1 No. 2-3は10回scanをn=3で行ない、他の試料は5回scanをn=3で行なって得られた平均値である。

備考\*2 No. 1-1~No. 3-2のMass 244のみ別に測定した。

表4.2.4-7 測定核種および推定される主な分子ピーク

| M a s | 核 種                                     | 分子イオン  |
|-------|---|--|
| 2 3 2 | $^{232}\text{T h}$                      | $^{182}\text{W}^{38}\text{A r}^{12}\text{C}^+$ , $^{180}\text{W}^{52}\text{C r}^+$ , $^{184}\text{W}^{48}\text{T i}^+$ |
| 2 3 3 |   | $^{183}\text{W}^{38}\text{A r}^{12}\text{C}^+$ , $^{180}\text{W}^{53}\text{C r}^+$                                     |
| 2 3 4 |   | $^{182}\text{W}^{52}\text{C r}^+$ , $^{182}\text{W}^{40}\text{A r}^{12}\text{C}^+$                                     |
| 2 3 5 | $^{235}\text{U}$                        | $^{183}\text{W}^{52}\text{C r}^+$ , $^{183}\text{W}^{40}\text{A r}^{12}\text{C}^+$                                     |
| 2 3 6 | $^{236}\text{U}$ , $^{236}\text{P u}$   | $^{184}\text{W}^{52}\text{C r}^+$ , $^{182}\text{W}^{54}\text{F e}^+$ , $^{184}\text{W}^{40}\text{A r}^{12}\text{C}^+$ |
| 2 3 7 | $^{237}\text{U}$ , $^{237}\text{N p}$   | $^{183}\text{W}^{54}\text{F e}^+$  |
| 2 3 8 | $^{238}\text{U}$ , $^{238}\text{P u}$   | $^{186}\text{W}^{52}\text{C r}^+$ , $^{182}\text{W}^{56}\text{F e}^+$ , $^{184}\text{W}^{54}\text{F e}^+$              |
| 2 3 9 | $^{239}\text{P u}$                      | $^{183}\text{W}^{56}\text{F e}^+$ , $^{184}\text{W}^{55}\text{M n}^+$ , $^{182}\text{W}^{57}\text{F e}^+$              |
| 2 4 0 | $^{240}\text{P u}$                      | $^{184}\text{W}^{56}\text{F e}^+$ , $^{182}\text{W}^{58}\text{N i}^+$ , $^{183}\text{W}^{57}\text{F e}^+$              |
| 2 4 1 | $^{241}\text{P u}$ , $^{241}\text{A u}$ | $^{184}\text{W}^{57}\text{F e}^+$ , $^{183}\text{W}^{58}\text{N i}^+$  |
| 2 4 2 | $^{242}\text{P u}$                      | $^{186}\text{W}^{56}\text{F e}^+$ , $^{184}\text{W}^{58}\text{N i}^+$  |
| 2 4 3 |   | $^{186}\text{W}^{57}\text{F e}^+$  |
| 2 4 4 | $^{244}\text{P u}$                      | $^{186}\text{W}^{58}\text{N i}^+$  |

備考9) W, T i, Cは不純物である。



表4.2.4-8 グロー放電質量分析(GDMS)測定法による  
TRU検出限界濃度(nCi/g)

| 核種                | 検出限界濃度(nCi/g) |
|-------------------|---------------|
| $^{236}\text{Pu}$ | 53            |
| $^{248}\text{Pu}$ | 17            |
| $^{239}\text{Pu}$ | 6E-3          |
| $^{240}\text{Pu}$ | 0.02          |
| $^{241}\text{Pu}$ | 10            |
| $^{242}\text{Pu}$ | 3.9E-4        |
| $^{232}\text{Th}$ | 1.1E-8        |
| $^{235}\text{U}$  | 2.2E-7        |
| $^{236}\text{U}$  | 6.5E-6        |
| $^{238}\text{U}$  | 3.4E-8        |
| $^{237}\text{Np}$ | 7E-5          |
| $^{241}\text{Am}$ | 0.34          |
| $^{243}\text{Am}$ | 0.02          |
| 化学量論的*<br>検出限界値   | 0.1 ng/g      |

\* : 通常の質量濃度 (1ng/g=1ppb) 換算の検出限界値

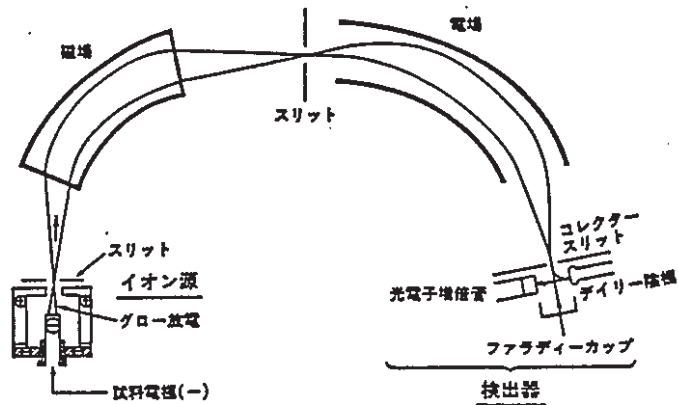


図4.2.4-1 二重収束型GDMS VG9000の概略図

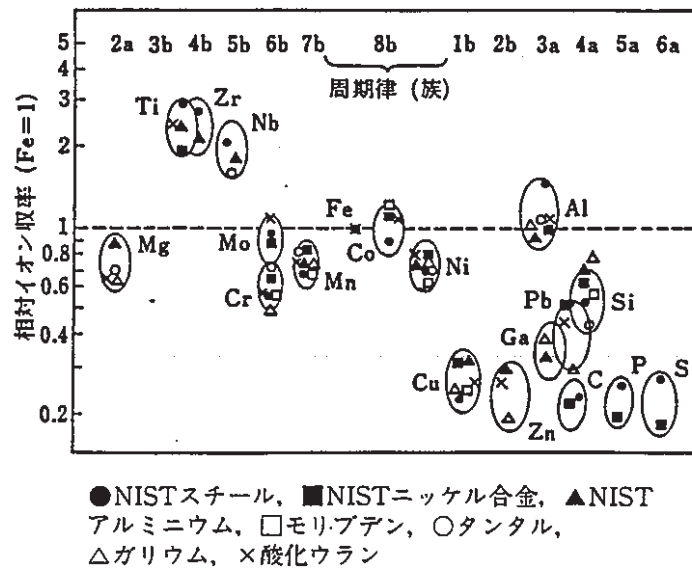


図4.2.4-2 マトリックス効果と相対イオン収率

図4.2.4-3 質量スペクトル (試料No.1-2 Fe-56)

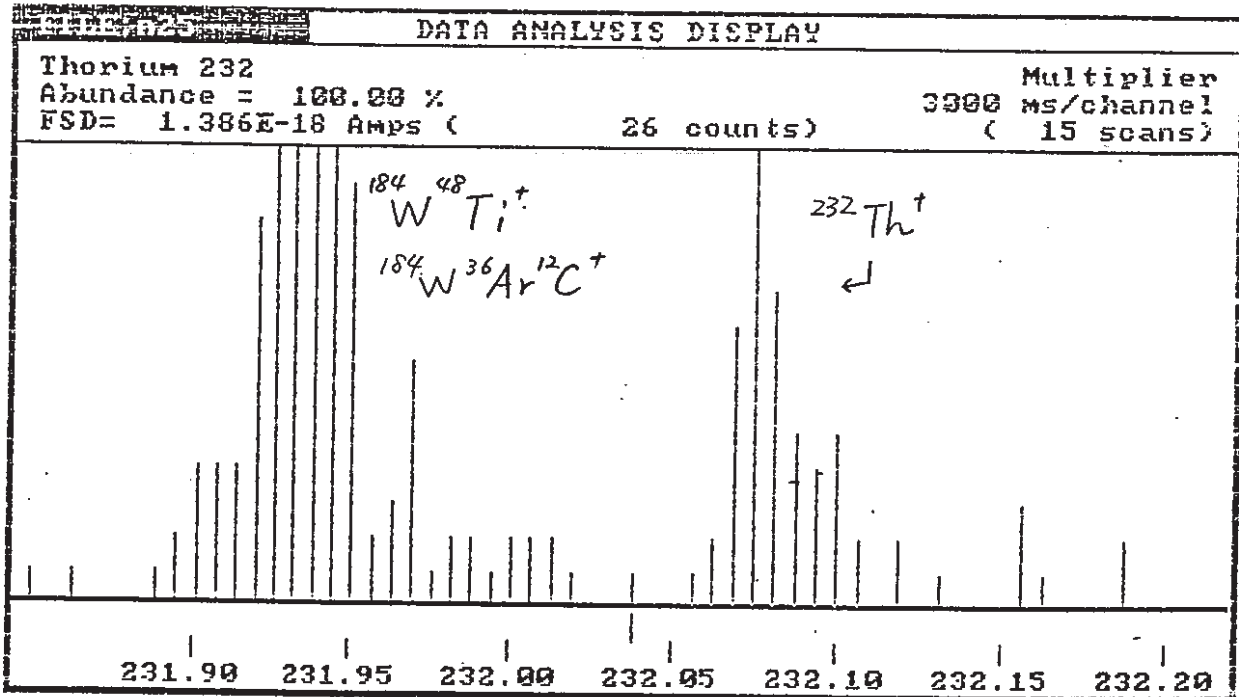
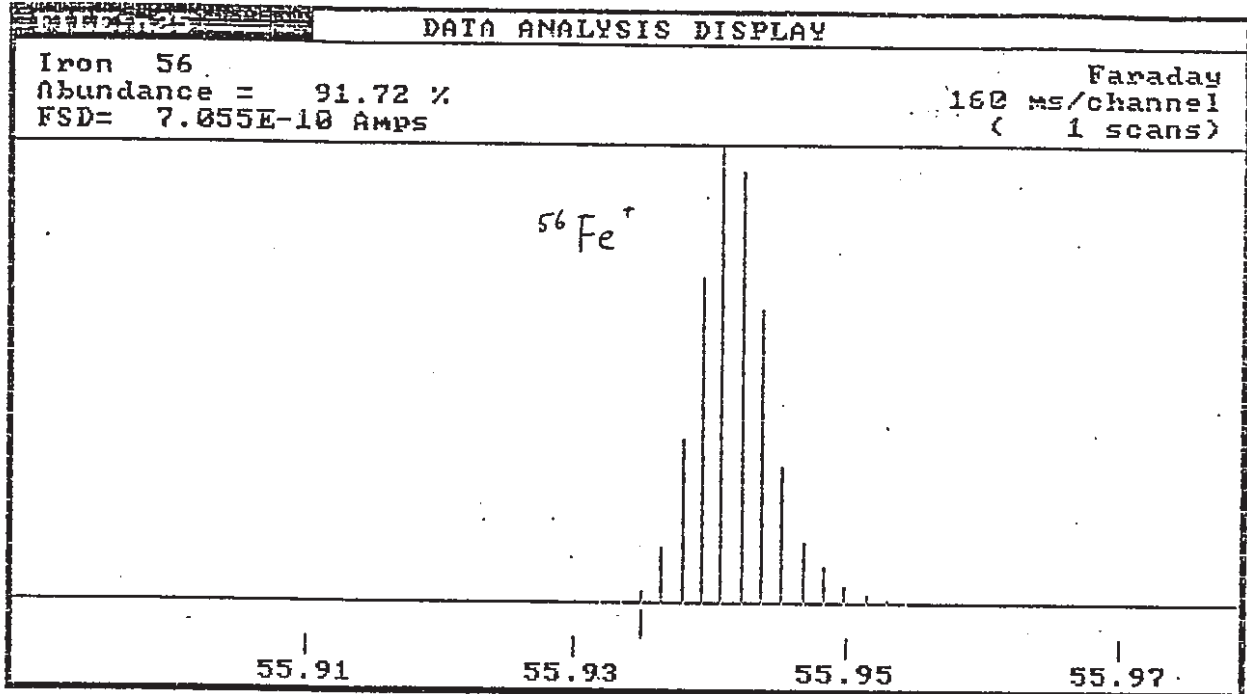
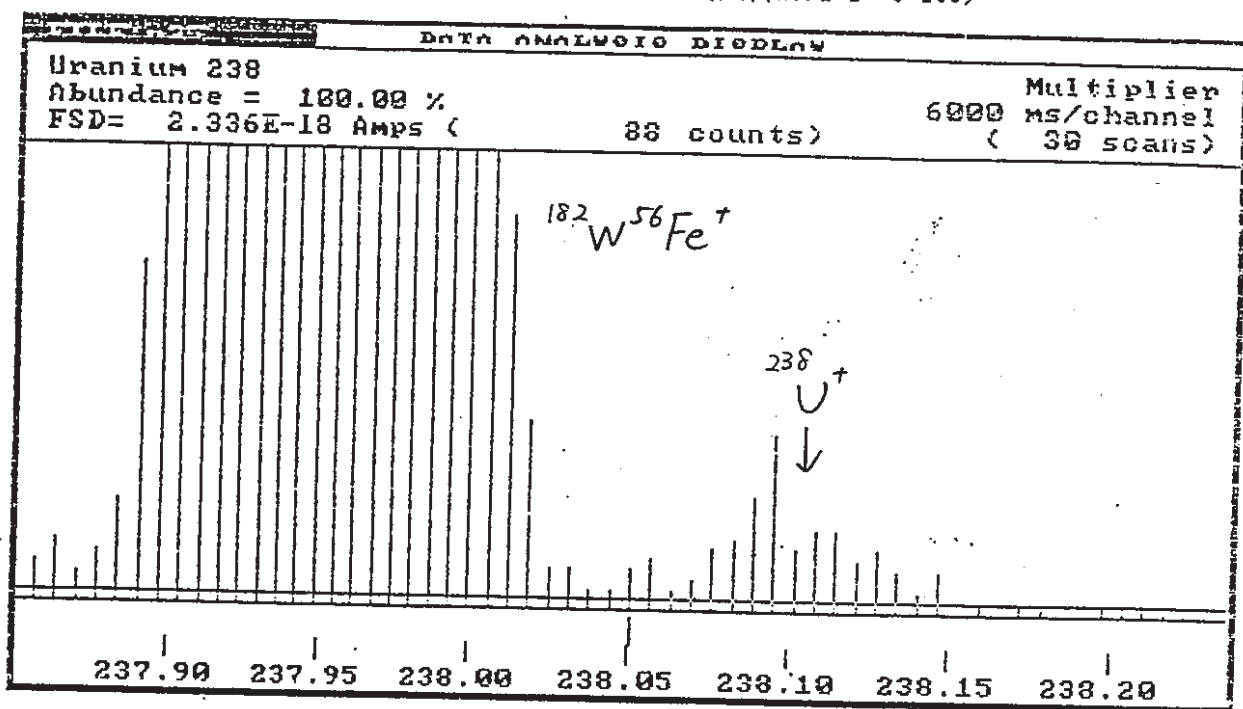


図4.2.4-4 質量スペクトル (試料No.1-2 Th-232)

図4.2.4-5 質量スペクトル (試料No.1-2 U-238)



分子イオン  
 の分解  
 238

図4.2.4-6 質量スペクトル (試料No. 2-3 Fe-56)

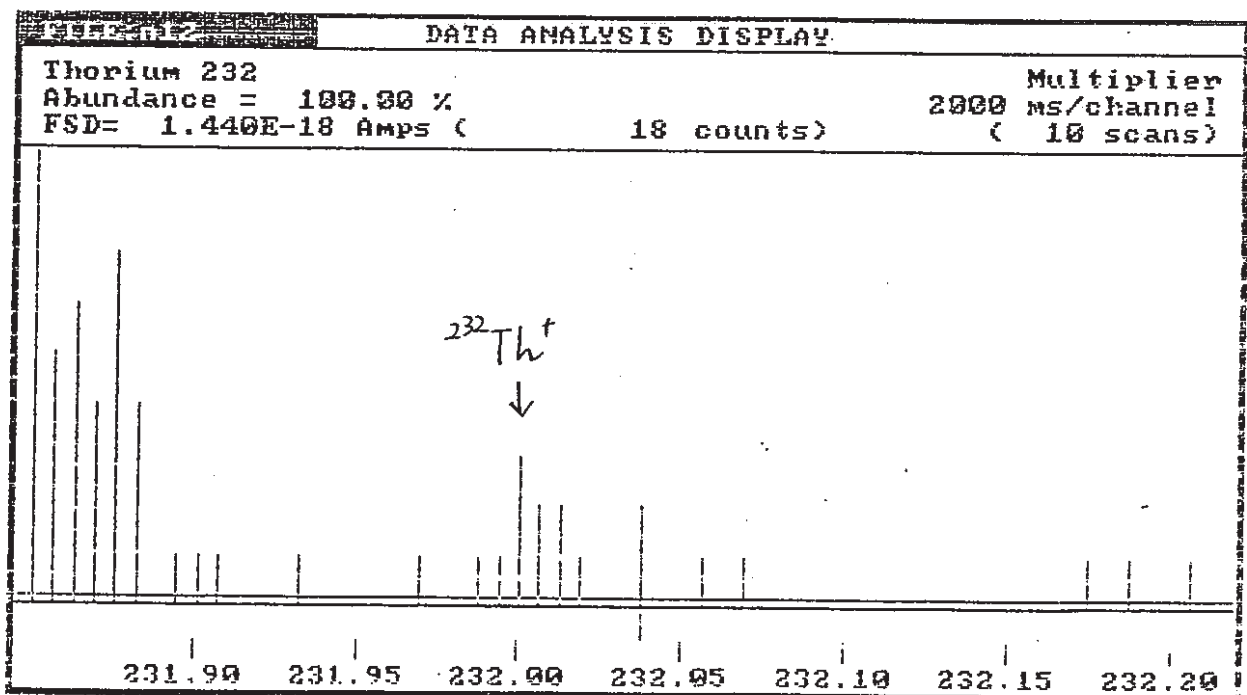
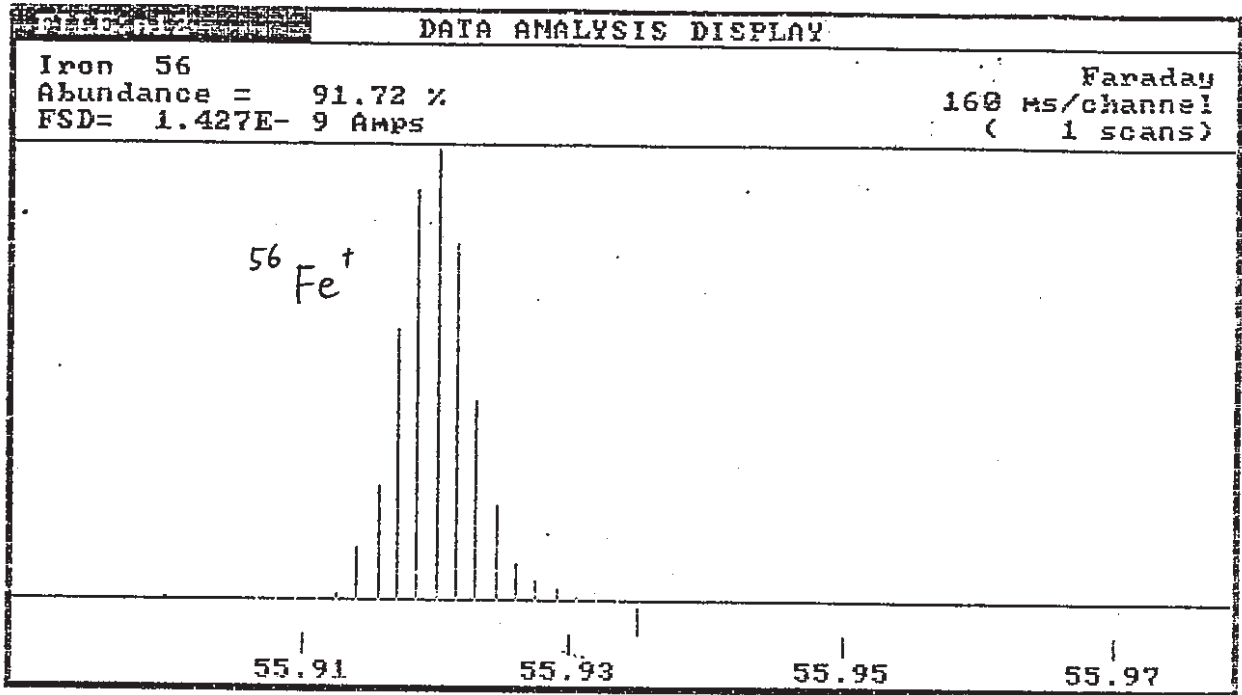


図4.2.4-7 質量スペクトル (試料No. 2-3 Th-232)

図4.2.4-8 質量スペクトル (試料No.2-3 U-238)

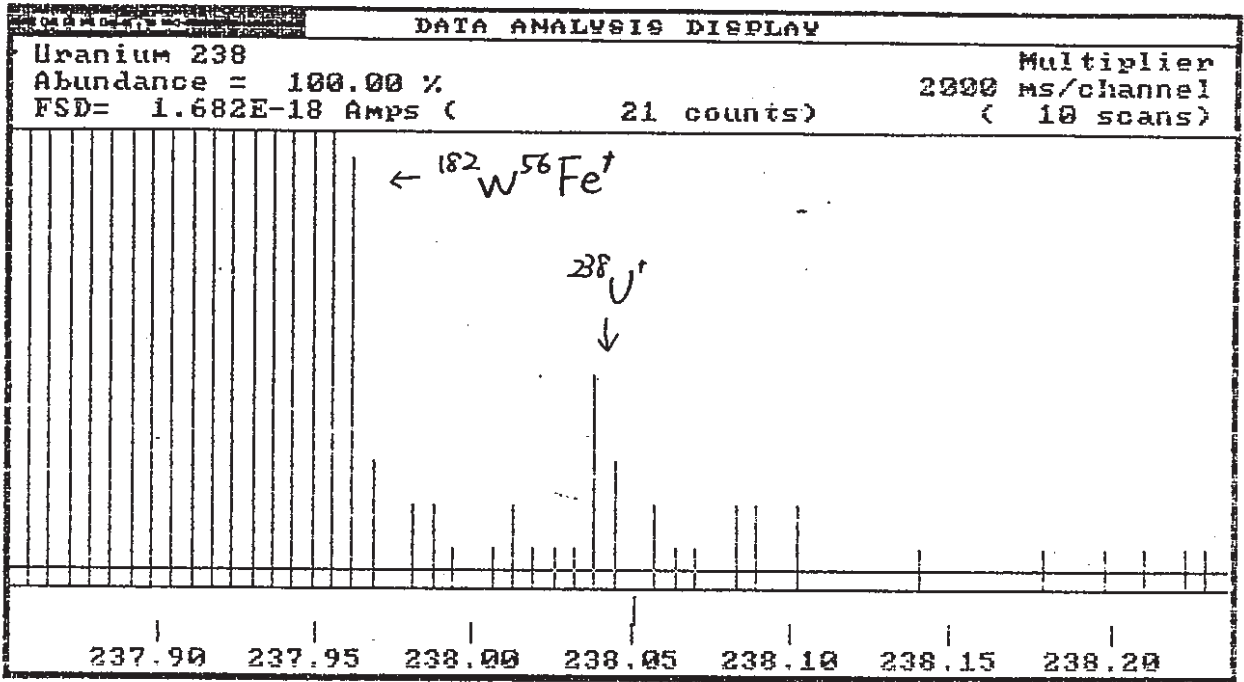


図4.2.4-9 マトリックス元素及びM=232~243のスペクトル (Cr-52)

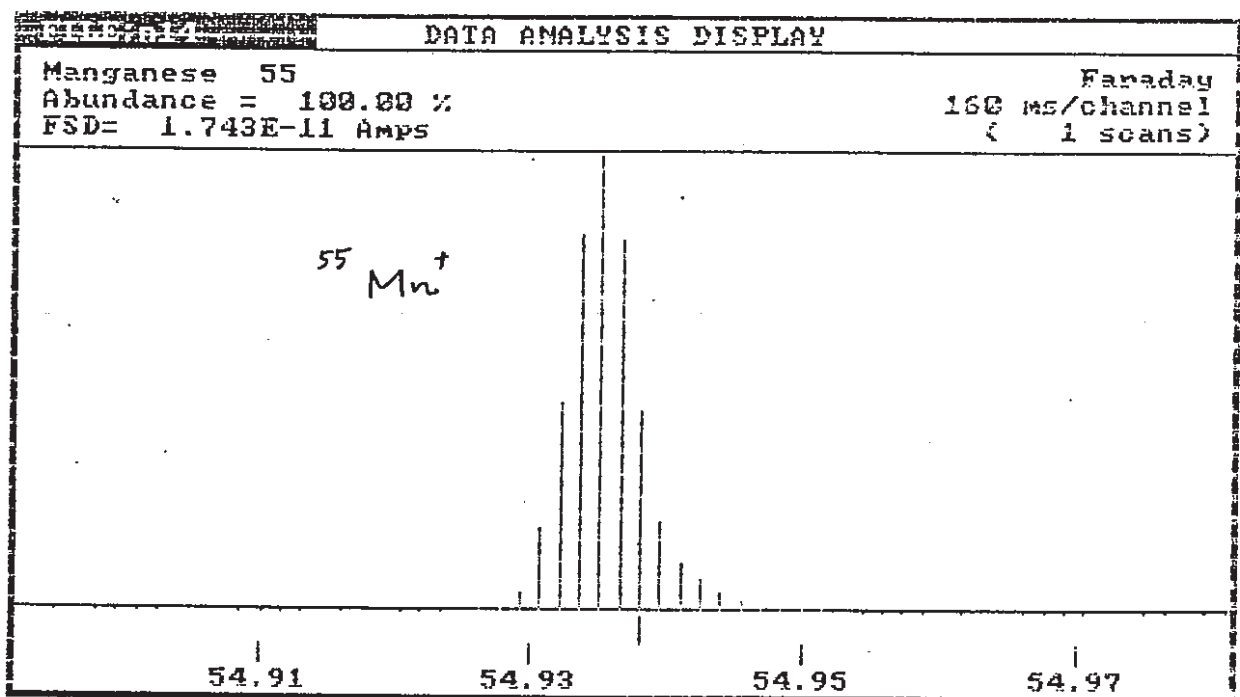
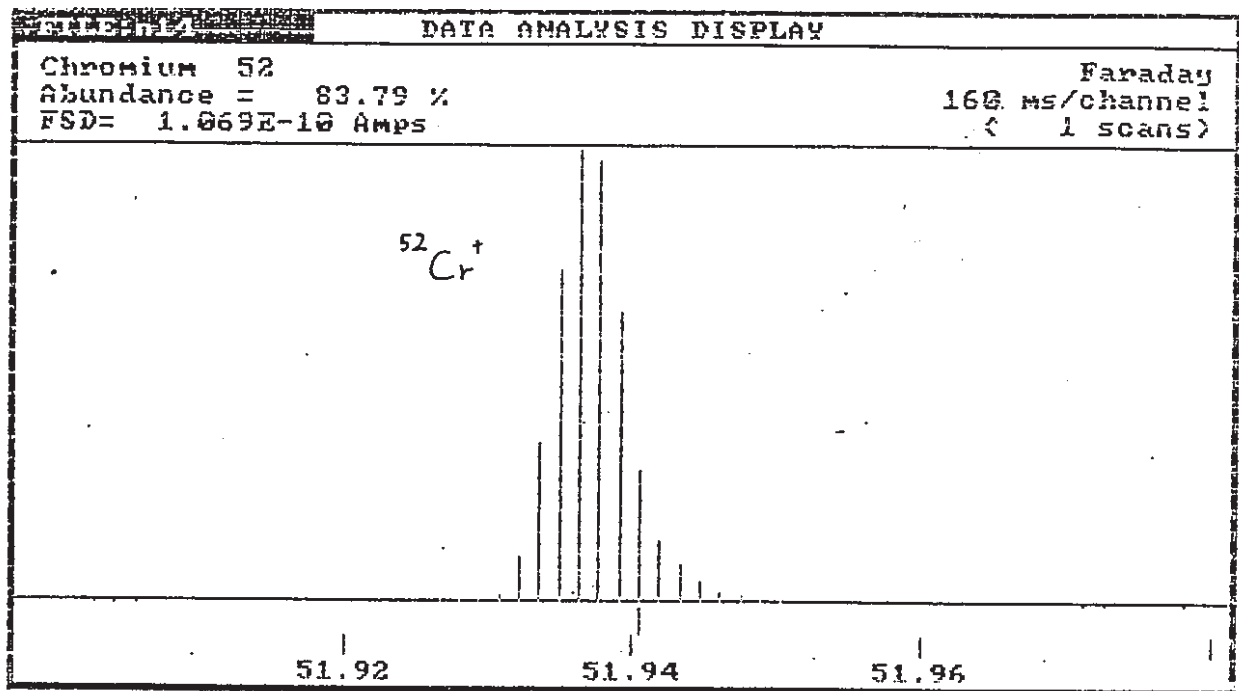


図4.2.4-10 マトリックス元素及びM=232~243のスペクトル (Mn-55)

図4.2.4-11 マトリックス元素及びM=232~243のスペクトル (Fe-56)

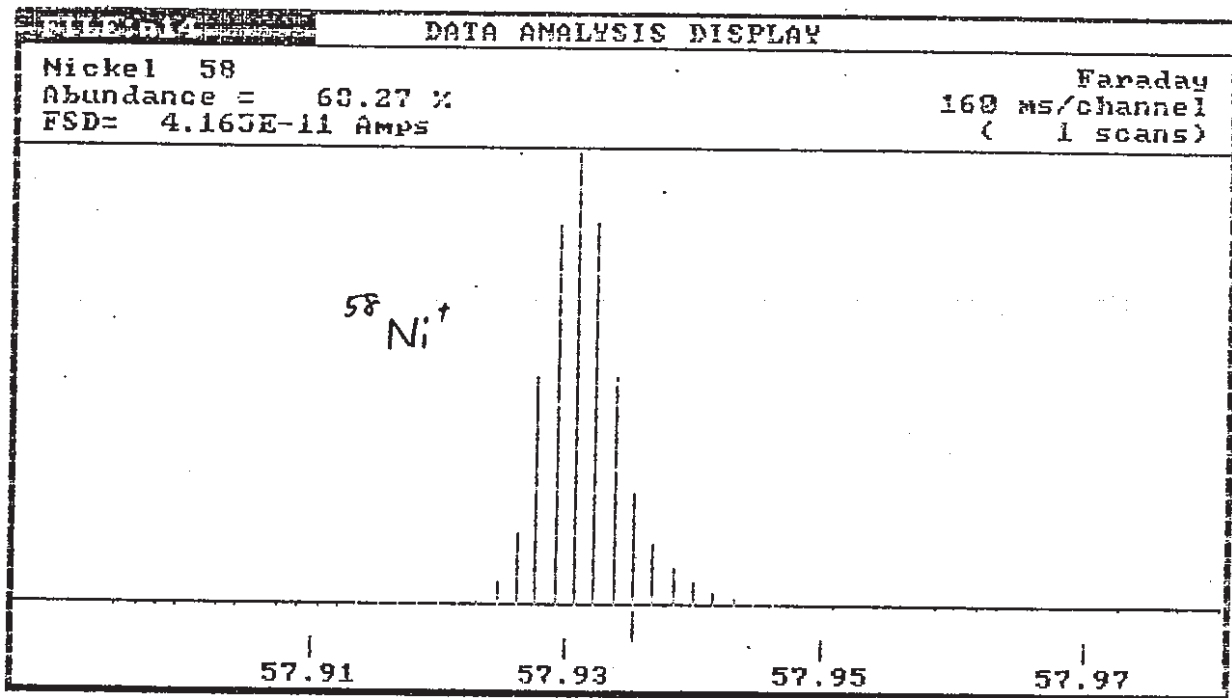
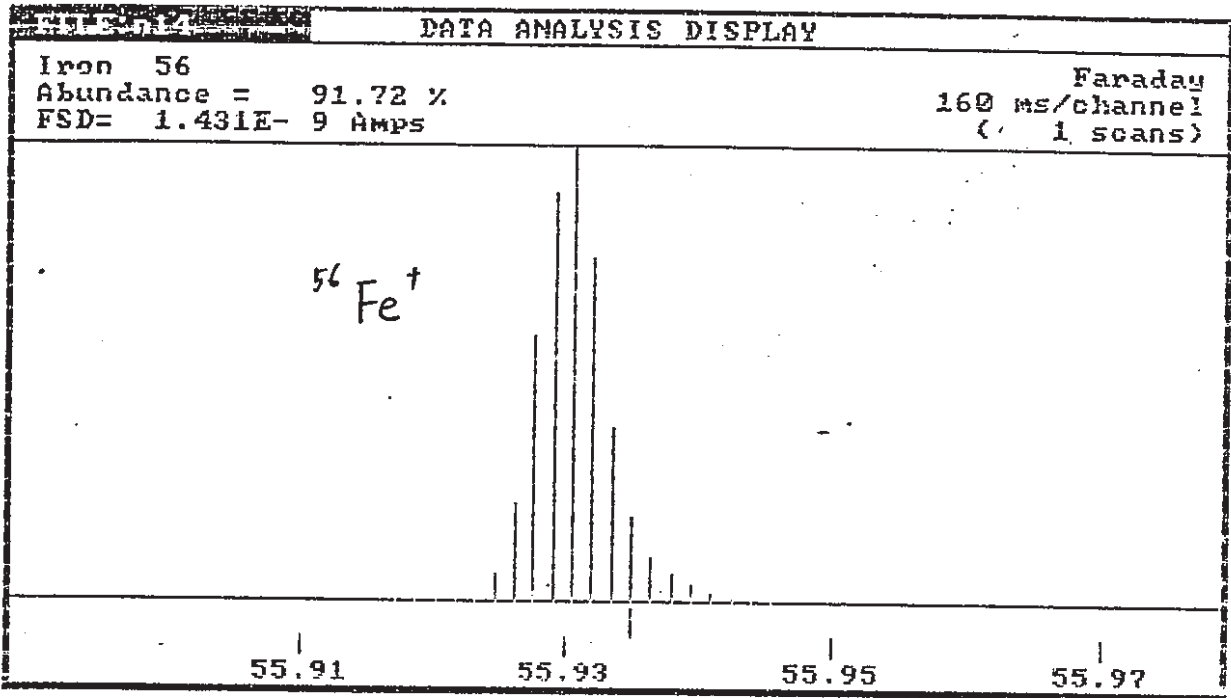


図4.2.4-12 マトリックス元素及びM=232~243のスペクトル (Ni-58)



図4.2.4-13 マトリックス元素及びM=232~243のスペクトル (Ta-181)

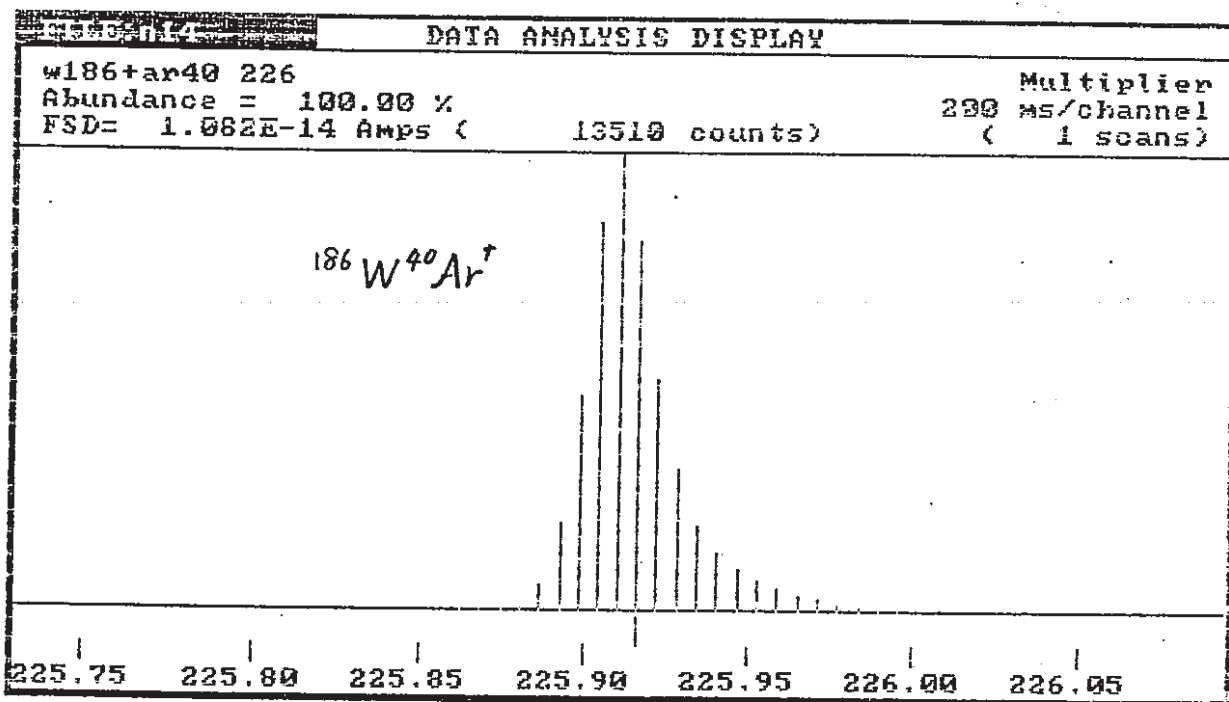
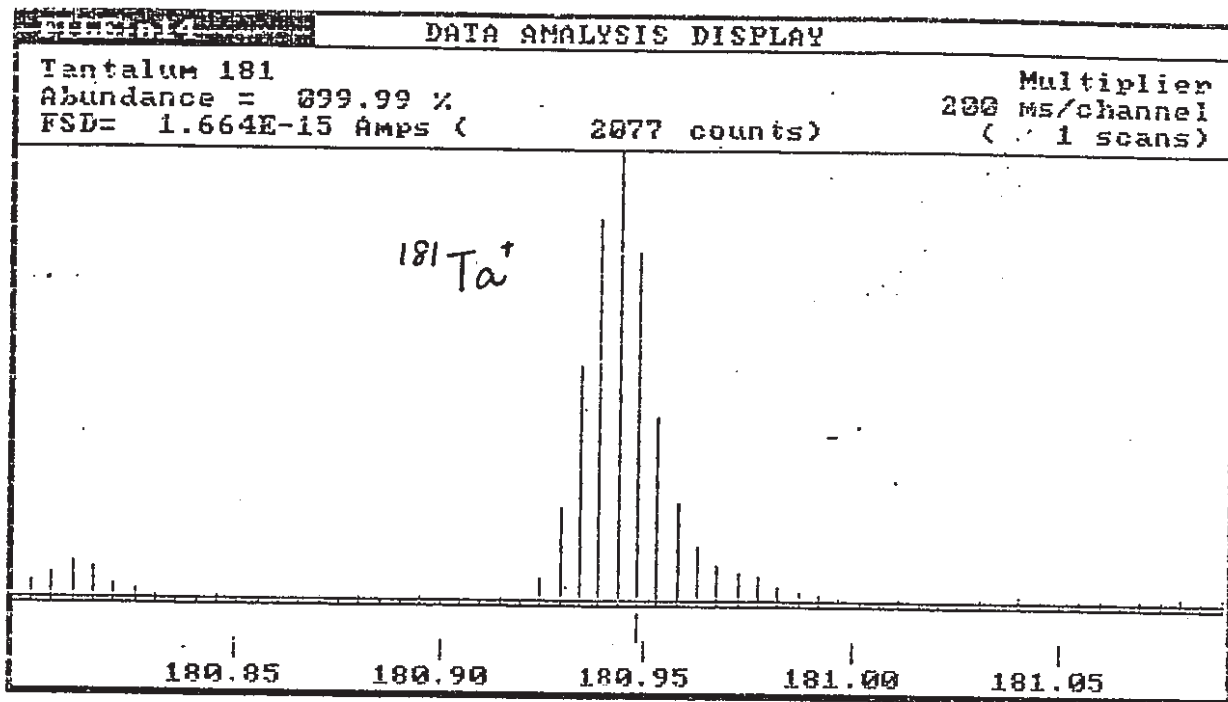


図4.2.4-14 マトリックス元素及びM=232~243のスペクトル (W-186 + Ar-40)  
 $186W^{40}Ar^+$  : 7.9ppm 相当

図4.2.4-15 マトリックス元素及びM=232~243のスペクトル (M=232)

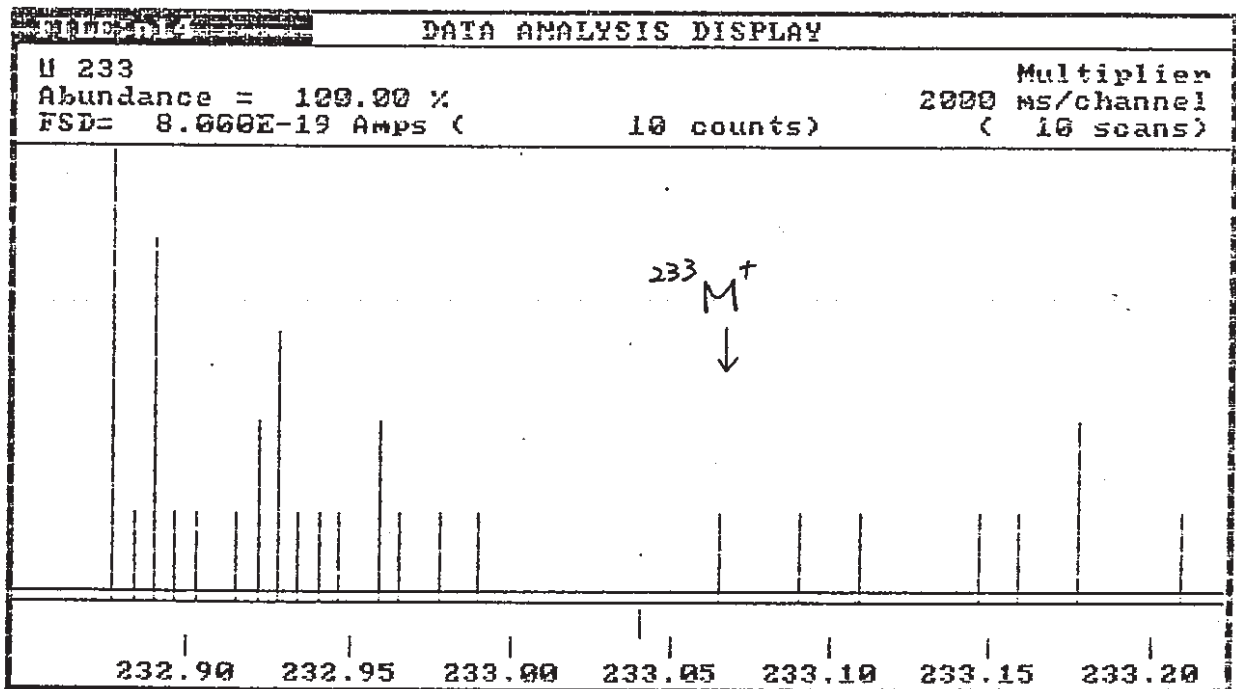
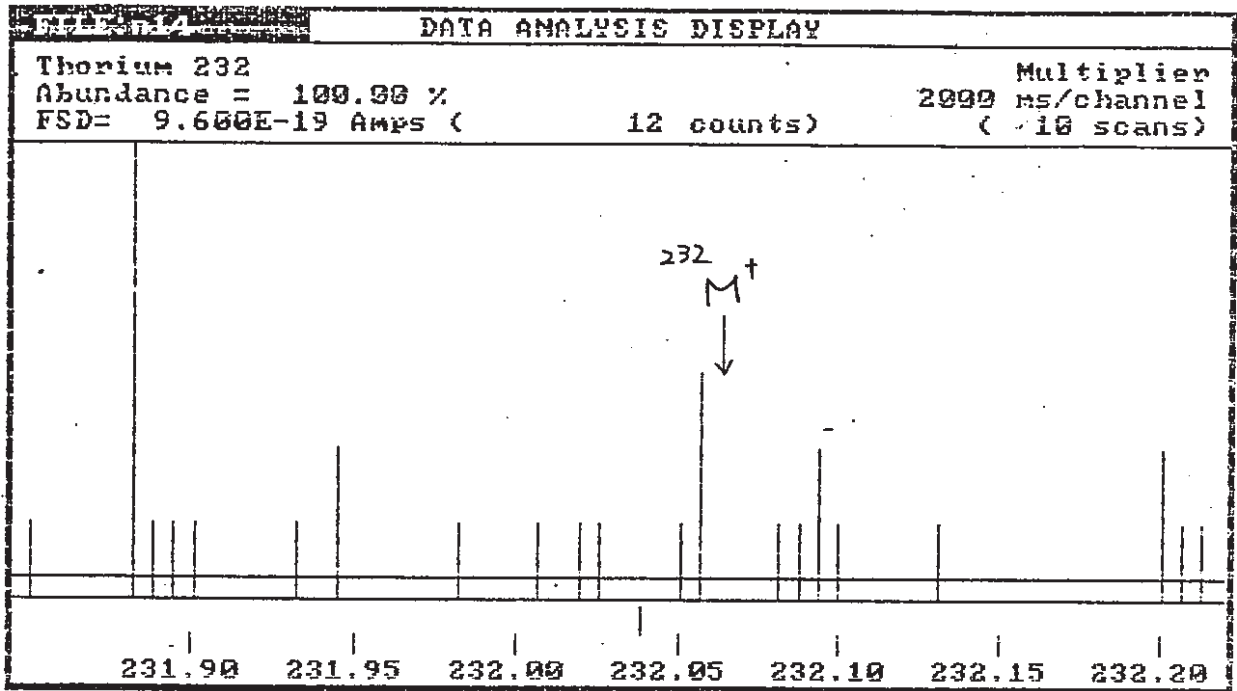


図4.2.4-16 マトリックス元素及びM=232~243のスペクトル (M=233)

図4.2.4-17 マトリックス元素及びM=232~243のスペクトル (M=234)

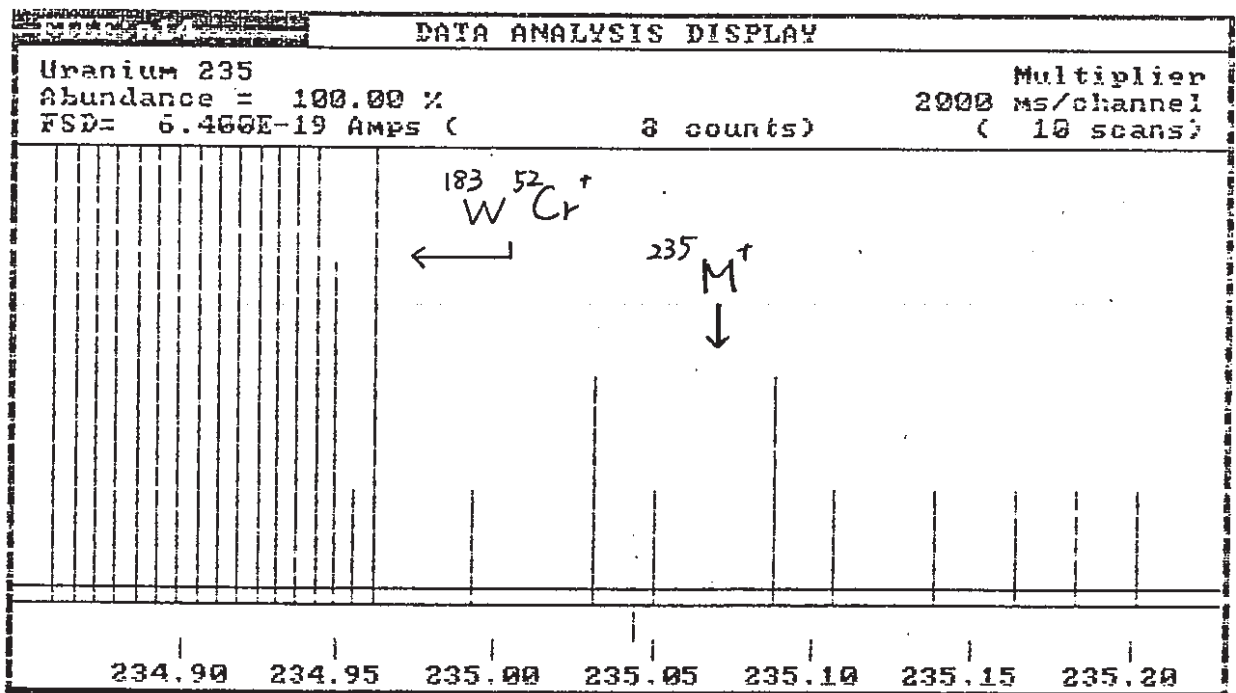
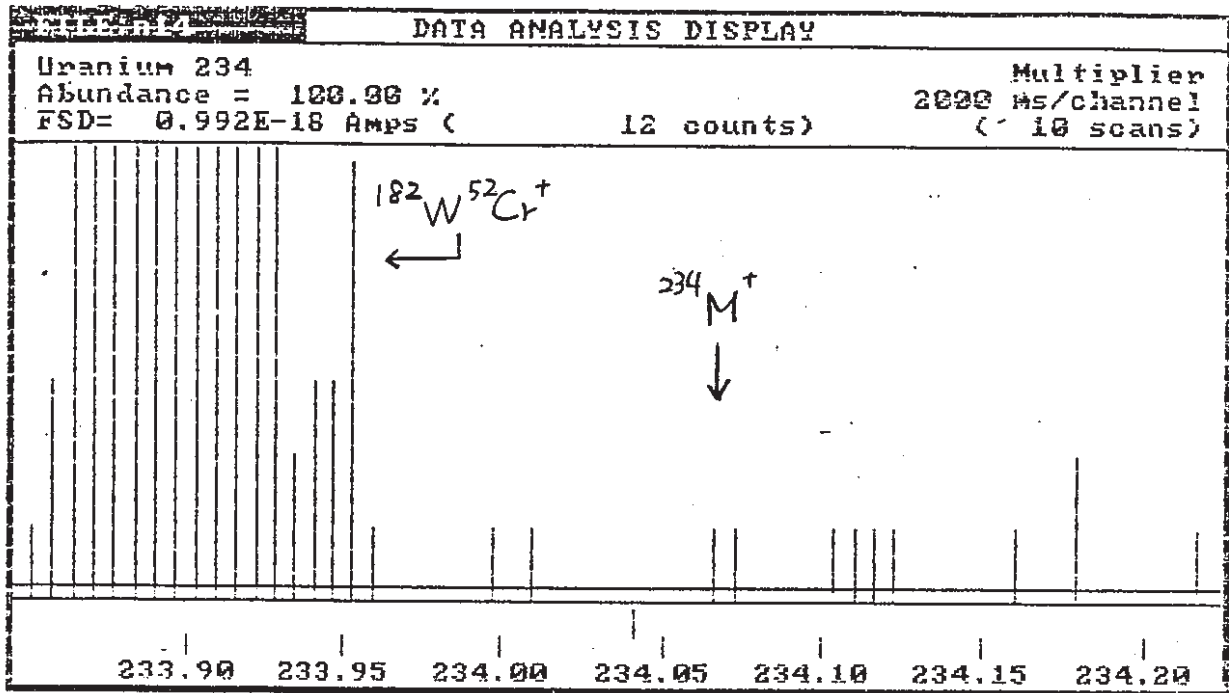


図4.2.4-18 マトリックス元素及びM=232~243のスペクトル (M=235)

$^{182}\text{W}^{52}\text{Cr}^+$       0.0081ppm 相当  
 $^{183}\text{W}^{52}\text{Cr}^+$       0.0059ppm 相当

図4.2.4-19 マトリックス元素及びM=232~243のスペクトル (M=236)

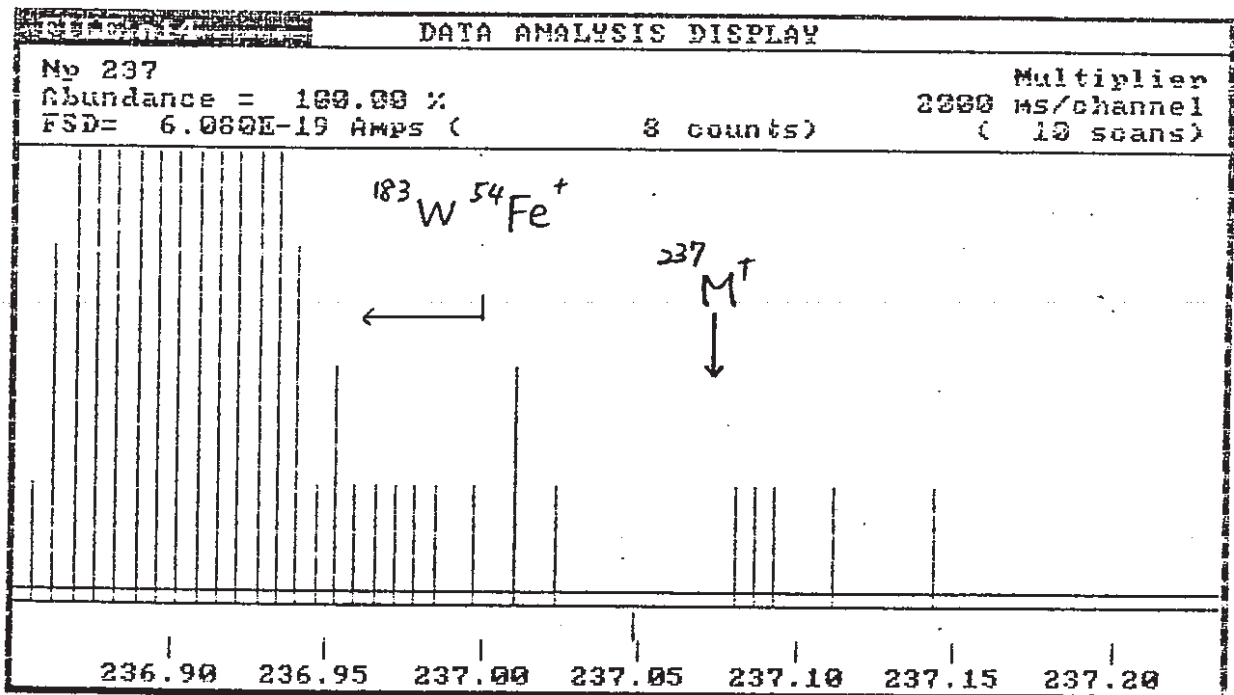
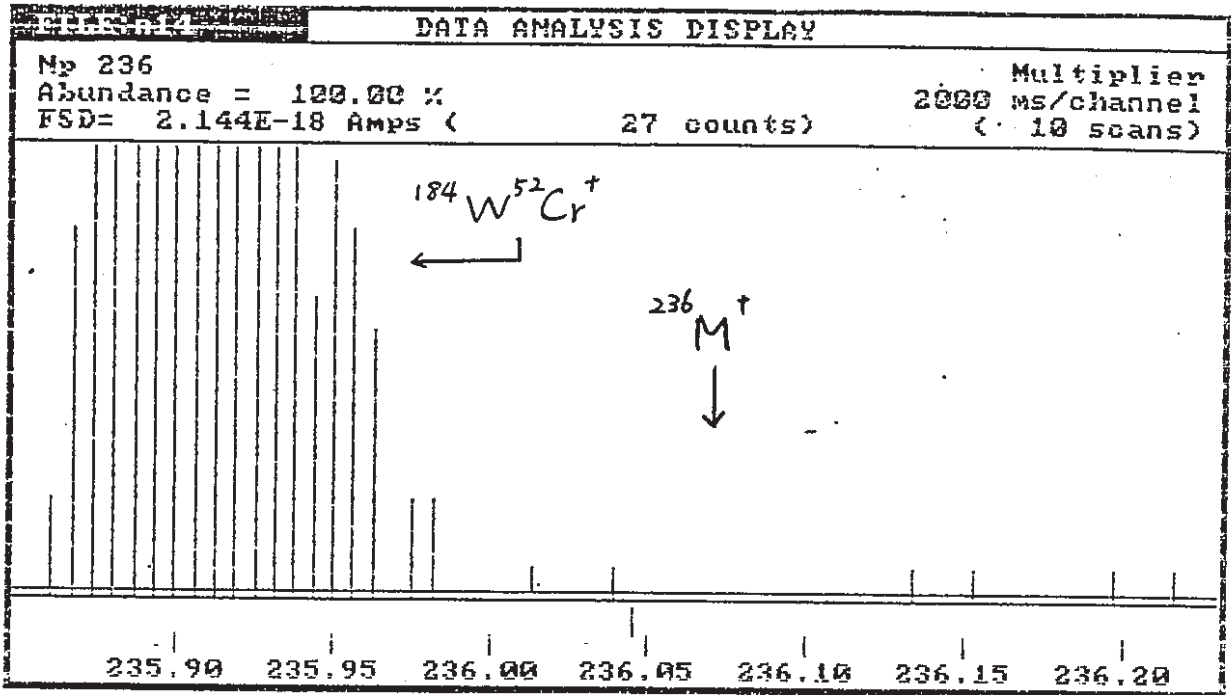


図4.2.4-20 マトリックス元素及びM=232~243のスペクトル (M=237)

184W<sup>52</sup>Cr<sup>+</sup> 0.018ppm 相当  
 183W<sup>54</sup>Fe<sup>+</sup> 0.0058ppm 相当

図4.2.4-21 マトリックス元素及びM=232~243のスペクトル (M=238)

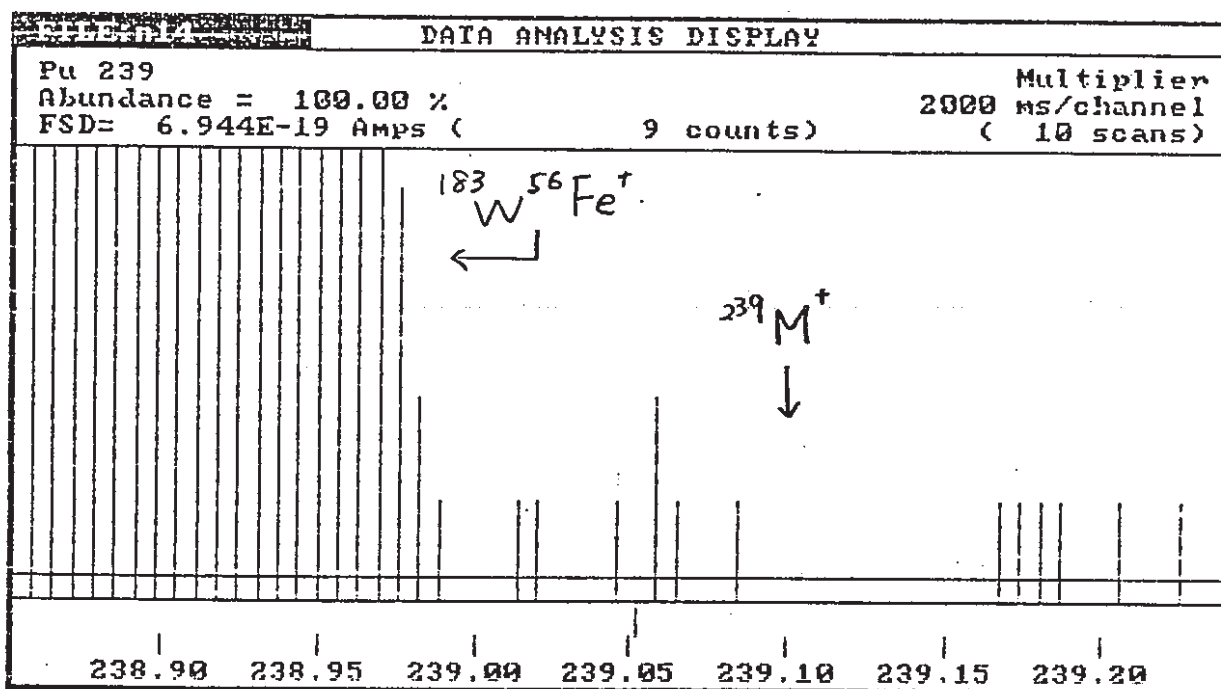
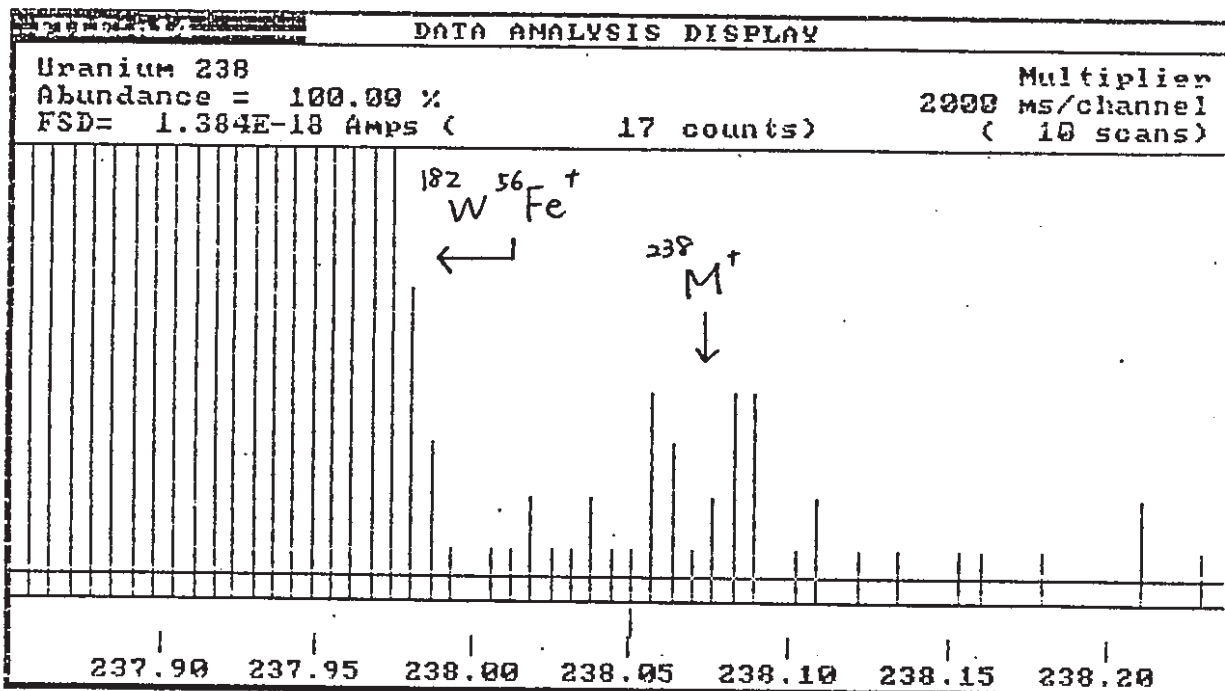


図4.2.4-22 マトリックス元素及びM=232~243のスペクトル (M=239)

182W<sup>52</sup>Fe<sup>+</sup> 0.12ppm 相当

183W<sup>54</sup>Fe<sup>+</sup> 0.062ppm 相当

図4.2.4-23 マトリックス元素及びM=232~243のスペクトル (M=240)

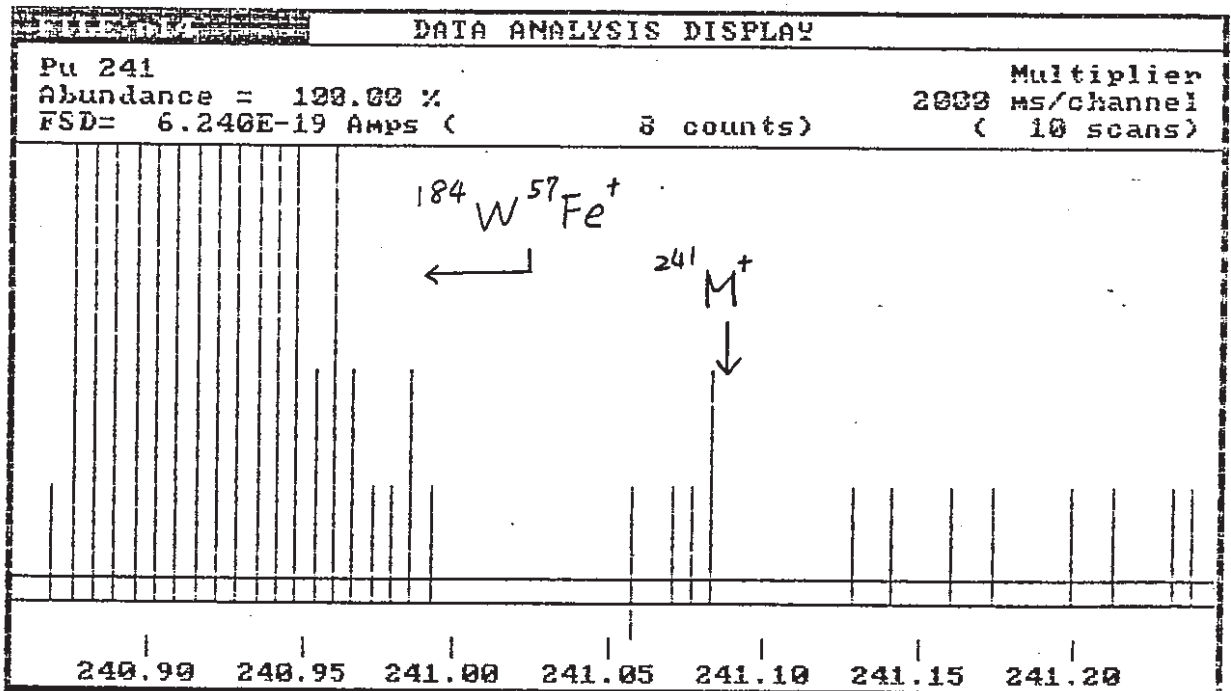
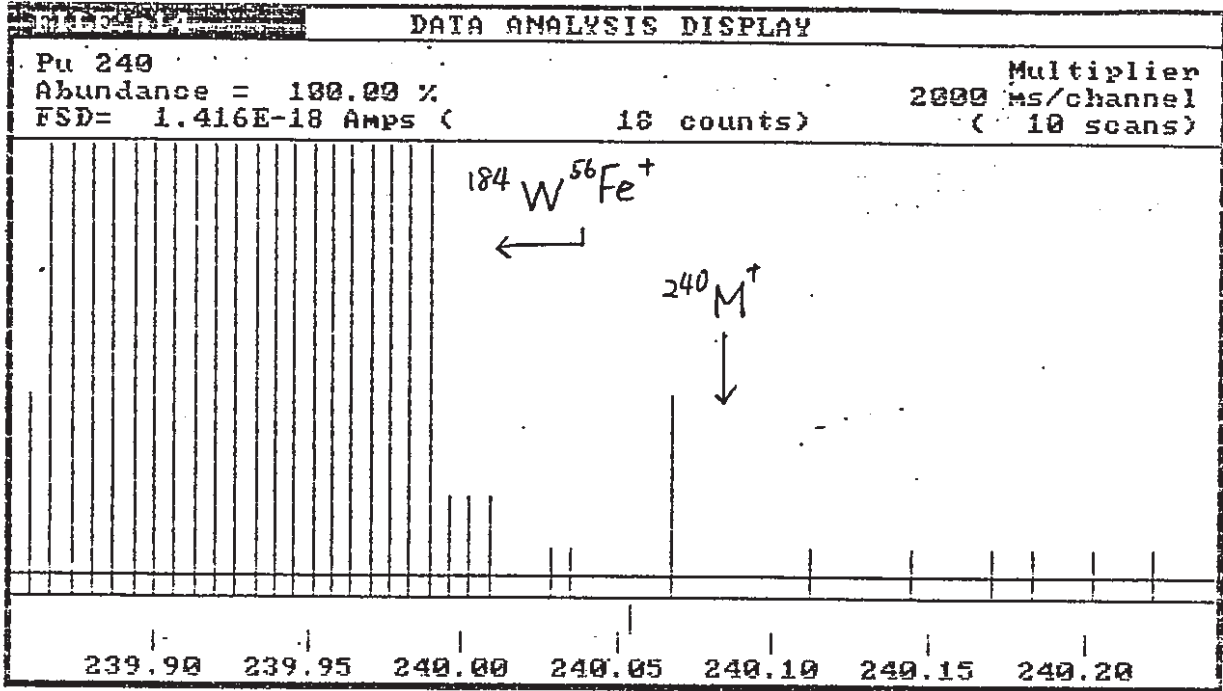


図4.2.4-24 マトリックス元素及びM=232~243のスペクトル (M=241)

$^{184}\text{W}^{56}\text{Fe}^+$  0.13ppm 相当  
 $^{184}\text{W}^{57}\text{Fe}^+$  0.0046ppm 相当

図4.2.4-25 マトリックス元素及びM=232~243のスペクトル (W-186 + Fe-56)

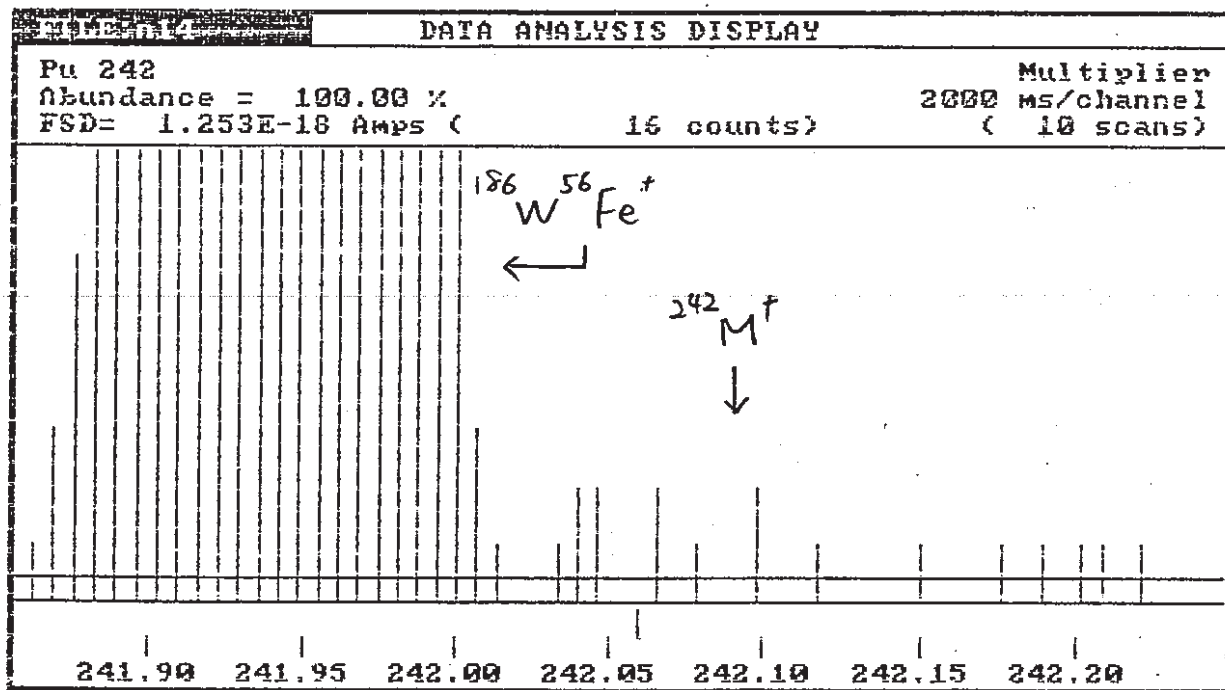
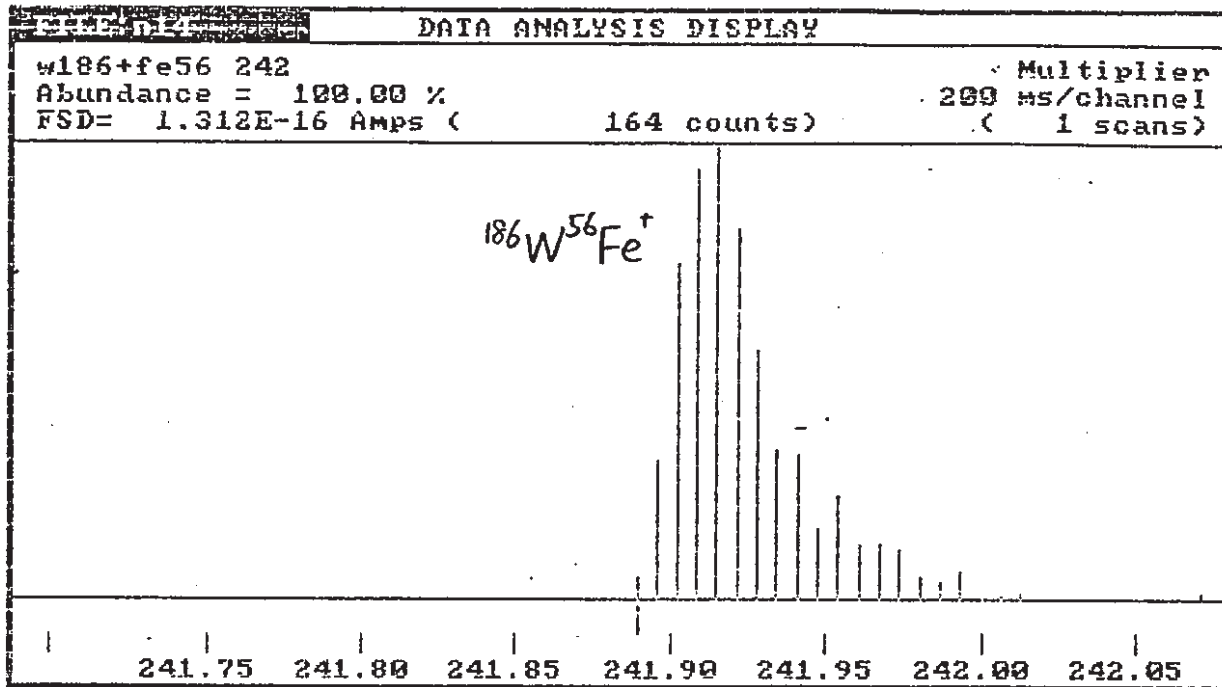
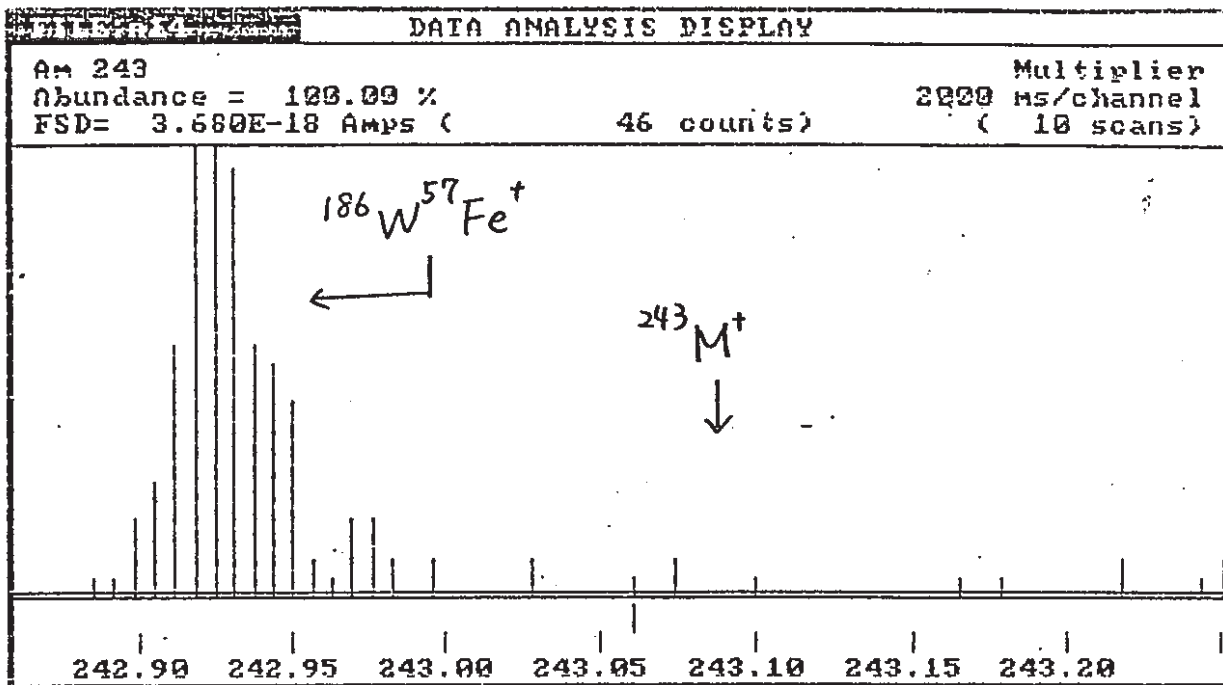


図4.2.4-26 マトリックス元素及びM=232~243のスペクトル (M=242)

$^{186}\text{W}^{56}\text{Fe}^+$  0.12ppm 相当

図4.2.4-27 マトリックス元素及びM=232~243のスペクトル (M=243)



$^{186}\text{W}^{57}\text{Fe}^+$  ; 0.0030 ppm 相当



図4.2.4-28 分解能2500で測定時のFe-56スペクトル

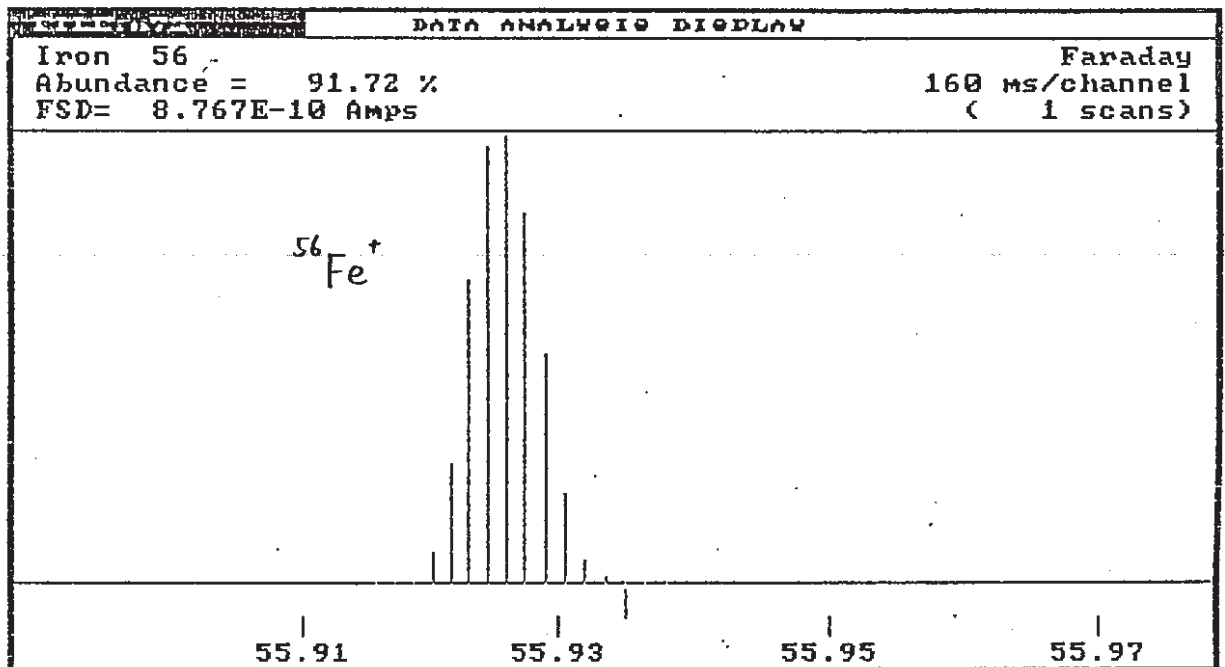
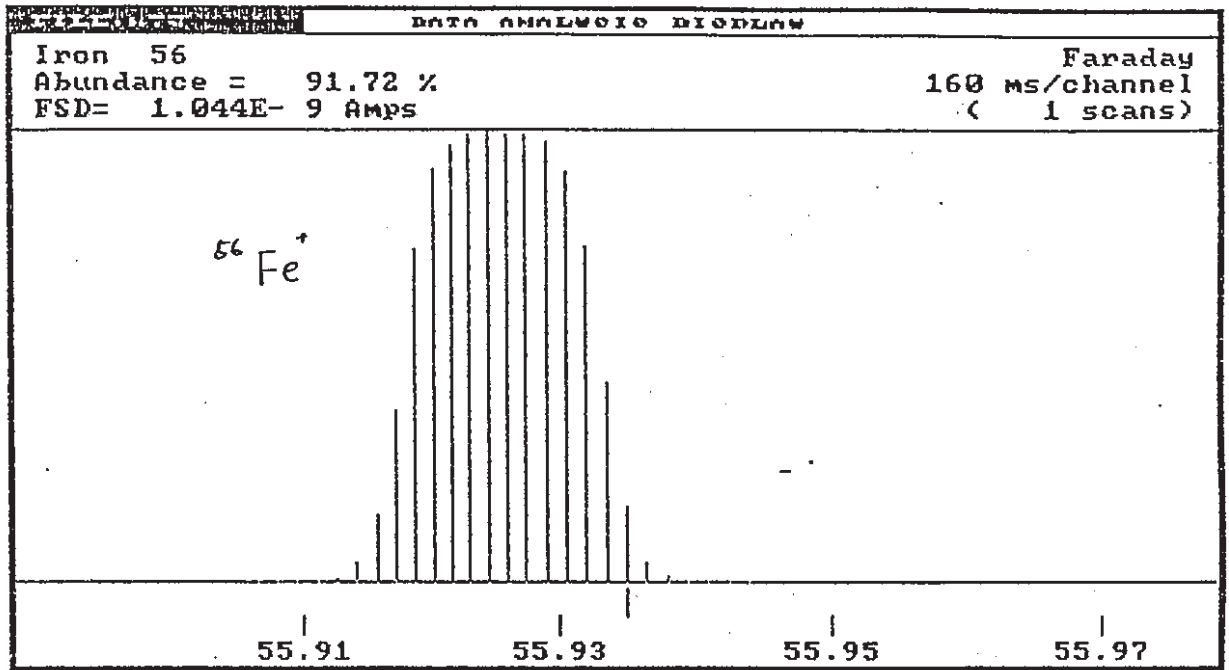


図4.2.4-29 分解能4000で測定時のFe-56スペクトル

図4.2.4-30 分解能2500で測定時のM=244スペクトル

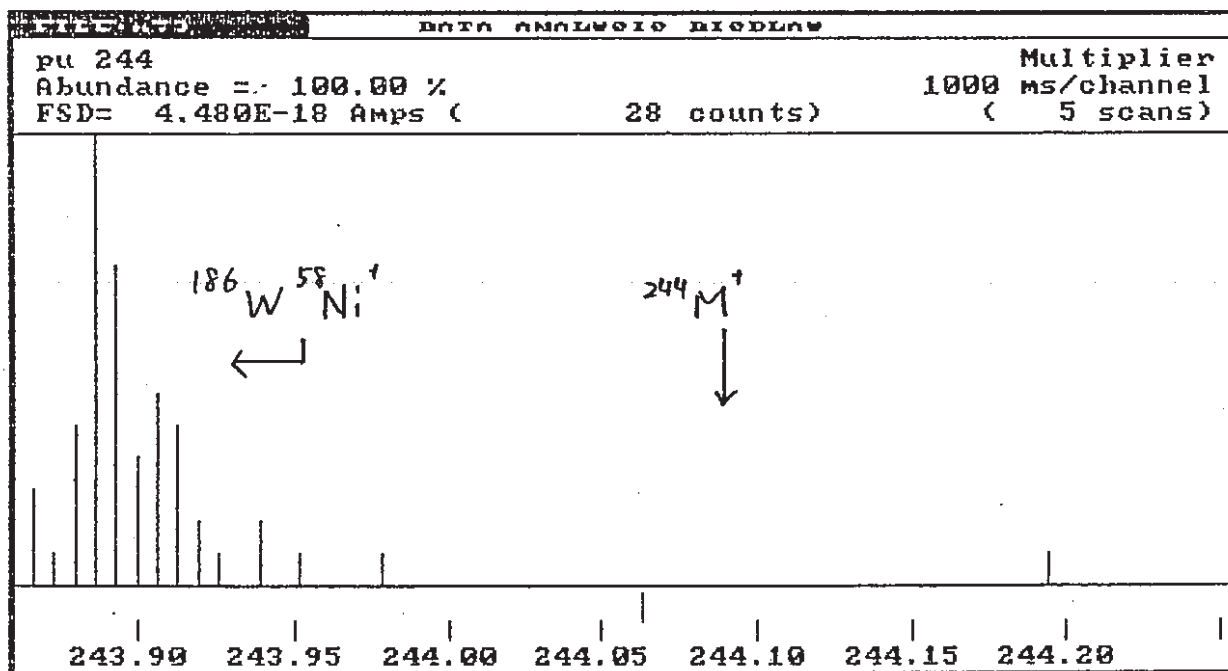
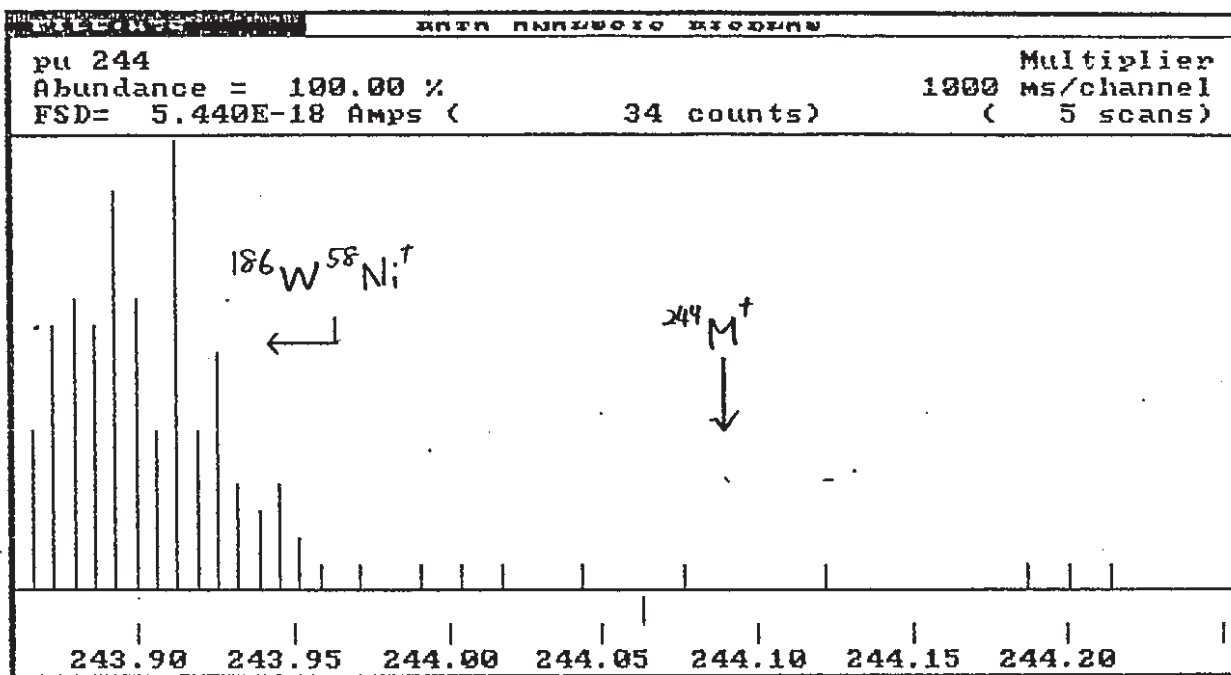


図4.2.4-31 分解能4000で測定時のM=244スペクトル

#### 4.2.5 金属鋳塊中TRU 測定法の比較

金属鋳塊中のTRU 測定法への通常のICP-MS、レーザー気化導入ICP-MSおよびグロー放電質量分析計の適用性を模擬金属鋳塊を用いて検討した。各測定法の特徴を表4.2.5-1にまとめた。

##### (1) 検出限界値

今回検討した方法のTRU 核種に対する検出限界濃度として 0.05~1ng/gが得られた。質量分析法は化学量測定を測定する方法であるため検出限界放射能濃度は対象核種の半減期に依存する。表4.2.5-2に各分析法を用いたときの検出限界濃度をTRU核種毎に放射能濃度で示す。主目的である<sup>239/240</sup>Puに関してはすべての測定法で検出目標値1nCi/gを満足できることがわかった。しかし、半減期が<sup>18.7</sup>yと短い<sup>244</sup>Cmは今回検討したすべての方法で検出目標を満足することはできず、また、直接導入法によるICP-MS測定法では<sup>241</sup>Amも検出限界を満足できないことがわかった。 検出限界の観点からは分離後導入法によるICP-MS測定法が最も有利であり、GDMSおよびレーザー気化導入ICP-MS測定法の順でありほぼ同程度の検出限界を有している。

##### (2) 測定時間

すべての分析法に共通な金属鋳塊からの分析試料片の切り出しに要する時間を除いた分析所用時間を表4.2.5-1に示した。測定時間の観点からはレーザー気化導入法が最も短時間であり、ついで直接導入法によるICP-MS測定法が短時間である。

##### (3) 標準試料

通常の ICP-MS分析法には、検量線作成のため各分析対象TRU元素の標準溶液が必要である。レーザー気化導入法では濃度既知の TRU元素標準試料が必要であるが、現状では適切な物がない。GDMSもレーザー気化法同様に標準試料が必要であるが、感度の測定対象原子およびマトリックス依存性が小さいため内蔵の RSPを用いることによりかなり性格に評価することが可能である。

##### (4) 測定値の代表性

通常のICP-MS測定法では試料を溶液化した後にICP-MSに導入する。このとき溶解する試料量は任意に取ることができ、溶解後に混合することによって平均化することができる。したがって、試料中に濃度遍在があっても平均化される。一方、レーザー導入ICP-MS測定法およびGDMSでは100 $\mu$ m程度の領域の表面分析であるため、濃度遍在の影響を受けるため不均一試料のバルク分析には適していない。このことから通常のICP-MS測定法の方が廃棄物の平均濃度を知る上で有用であり、今回の目的に適した分析方法である。

(5) 人工鉍物および焼却灰への適用性

通常のICP-MS測定法のために金属鋳塊用に今回開発した試料調製方法は人工鉍物等にそのまま適用できる。ただし、直接導入ではアルカリ溶融に用いる塩のため希釈倍率を大きくする必要があるので検出限界濃度が20倍程度高くなると考えられる。レーザー気化導入ICP-MSでは人工鉍物および焼却灰ともにはそのまま試料として用いることができる。ただし、粉体はペレット化する必要がある。一方、GDMSは導体試料しか測定できないため試料の導体化が必要である。そこで試料を粉体化し、AuまたはGd等の金属を用いて棒状試料に加工する必要がある。

上記の検討から、廃棄体中のTRU分析法としては分離後導入法によるICP-MS測定法が測定値の代表性および検出限界の観点から有用な測定法であることがわかった。一方、所用時間については直接導入法と分離後導入法を組み合わせるにより短縮できると考えられる。すなわち、まず溶解後試料について直接導入法を適用してTRU濃度を測定する。直接導入法で検出限界以下となった試料について分離後導入法を適用して再測定を実施する方法を金属鋳塊中TRU濃度測定法として推薦する。

表4.2.5-1 核種分析法の比較

|                          | ICP-MS<br>直接導入法                      | ICP-MS<br>分離後導入法                | ICP-MS<br>レーザー気化導入        | GDMS                               |
|--------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| 金属鋳塊中<br>TRU検出限界         | 1 ng/g                               | 0.05 ng/g                       | 0.2 ng/g                  | 0.1 ng/g                           |
| (評価)                     | △                                    | ○                               | ○                         | ○                                  |
| 所要時間                     | 試料調整 30m <sup>*1</sup><br>(分析操作)     | 試料調整 6h <sup>*1</sup><br>(分析操作) |                           |                                    |
| 試料切り出し<br>及び成形を除く        | 測定時間 6m <sup>*2</sup>                | 測定時間 6m <sup>*2</sup>           | 測定時間 6m <sup>*2</sup>     | 測定時間 4h                            |
| 測定値の<br>代表性              | 適当量の試料を溶解し混合することにより平均化することができる       |                                 | 表面分析であり、不均一試料のバルク分析は困難である |                                    |
| 人工鉍物及び<br>焼却灰試料への<br>適用性 | アルカリ溶解法を用いるため希釈倍率が大きくなり検出限界値が20倍悪化する | そのまま適用できると考えられる                 | 焼却灰は圧密化する必要がある            | 粉体化しAu, Gd等金属と混合し棒状に加工し、導体化する必要がある |
| (評価)                     | ×                                    | ◎                               | ○                         | △                                  |

\*1：複数の試料を同時に操作することが可能である

\*2：装置の暖気運転及び検量線の作成を除く1サンプルを測定するために必要な時間

表4.2.5-2 各種分析法による金属铸塊中 TRU検出限界濃度

単位 (nCi/g)

| 核種                | ICP-MS 測定法 |           | レーザー気化導入  | グロー放電    |
|-------------------|------------|-----------|-----------|----------|
|                   | 直接導入法*1    | 分離濃縮法     | ICP-MS測定法 | 質量分析法    |
| <sup>236</sup> Pu | 5.3E2      | 27        | 1.1E4     | 53       |
| <sup>248</sup> Pu | 1.7E2      | 8.5       | 3.4       | 17       |
| <sup>239</sup> Pu | 0.06       | 3E-3      | 1.2E-4    | 6E-3     |
| <sup>240</sup> Pu | 0.2        | 0.01      | 0.04      | 0.02     |
| <sup>241</sup> Pu | 1.0E2      | 5.2       | 21        | 10       |
| <sup>242</sup> Pu | 3.9E-3     | 2.0E-4    | 7.8E-4    | 3.9E-4   |
| <sup>232</sup> Th | 1.1E-7     | 6E-9      | 2.2E-8    | 1.1E-8   |
| <sup>235</sup> U  | 2.2E-6     | 1.1E-7    | 4.4E-7    | 2.2E-7   |
| <sup>236</sup> U  | 6.5E-5     | 3.3E-6    | 1.3E-5    | 6.5E-6   |
| <sup>238</sup> U  | 3.4E-7     | 1.7E-8    | 6.8E-8    | 3.4E-8   |
| <sup>237</sup> Np | 7E-4       | 3.5E-5    | 1.4E-4    | 7E-5     |
| <sup>241</sup> Am | 3.4        | 0.17      | 0.68      | 0.34     |
| <sup>243</sup> Am | 0.2        | 0.01      | 0.04      | 0.02     |
| 化学量論的*2<br>検出限界値  | 1 ng/g     | 0.05 ng/g | 0.2 ng/g  | 0.1 ng/g |

\*1 : 直接導入法の検出限界は希釈率を1000倍としたときの値であり、このときの塩濃度はICP-MSの許容最大濃度であり、装置の保守頻度を考慮した場合 10000倍希釈が望まれる。この場合検出限界は10倍になる。

\*2 : 通常の質量濃度 (1ng/g=1ppb) 換算の検出限界値

#### 4.3 今後の課題

今後は今年度実施したコールド試験の確証及び実廃棄物からのデータを収集し以下の目的を果たす。

- ・ P W T F から排出される金属鋳塊中の T R U 濃度を廃棄物処分の観点から合理的に同定する技術を開発する。
- ・ 非破壊測定 ( N D A ) 結果から金属鋳塊中の T R U 組成を同定するための検証を行う。
- ・ 金属鋳塊を処分するために P W T F が対応しておくべき事項を明らかにする。

金属鋳塊について検討したコールド試験に関するホット試験での確証項目は以下の通りである。

##### ① 溶解時の挙動

実廃棄体の中からウラン、トリウムが高濃度で存在しているサンプルを選定し、コールド試験で実施した溶解作業を実施する。ろ液及び、残渣中の T R U 量を I C P - M S 及び、放射線計測により定量し T R U の挙動を調査する。

##### ② 分離操作時の挙動

コールド模擬金属溶解液にプルトニウム、ネプツニウム、アメリシウムを添加して分離操作を実施し、最終試料中のそれぞれの核種を I C P - M S により定量して回収率を求め、これらの核種の挙動を確認する。

##### ③ T R U 核種の検量線作成

既知量の T R U を含む溶液を作成し、I C P - M S の検量線を作成する。

##### ④ ホット試験体からのサンプル採取方法の検討

管理区域内において実金属鋳塊からサンプルを採取するための設備の検討、設計を行う。

管理区域内の設備で、今回実施したように板状試料を切り出すことはきわめて困難な操作であると考えられる。今回開発した分析法では試料を溶液化するため、試料形状は問題とならない。そこで、ドリルを用いて穿孔し、その切り屑を試料に用いる方法が考えられる。

この場合、表面から 5cm 程度までの試料を分析することになる。ただし、使用できるドリルによってはかなり深い位置までサンプリングできる可能性があるが、今後の検討課題である。

サンプリング設備はドラフトあるいはグローブボックスに設置することになるが金属鋳塊は重量物であるためハンドリング設備が必要となる。

##### ⑤ 分析装置の導入

ホット試験体を取り扱うことができ、保守性を考慮した分析装置の設計を行い、P W T F への据付を実施する。

今回開発した分析法を実施するためには I C P - M S が不可欠である。I C P - M S は通常の化学分析用に開発された装置であり R I 取扱い上の考慮はなされていない。そこで R I 試料への適用を十分考慮して改造を含めて対応する必要がある。現在考えられる間

題点としては以下の事が挙げられる。

・ 汚染防止

ICP-MSは試料を気化させこれを ICP に導入し気化するため、ICP に接する空気が RI によって汚染され、これが接触する部分はすべて汚染されることになる。現状では ICP は開放状態で使用されているため装置全体が汚染される構造となっている。したがって、ICPを周辺の空気を制御し汚染が広がらない構造にすることが望まれる。

・ 保守スペースの確保

ICP-MS は Pu を取り扱うためにドラフト内等に設置されることになるが、インターフェースの定期的な洗浄および交換、質量分析器の調整、イオン検出器の交換、真空機器の保守のため十分な保守スペースおよびアクセススペースを確保する必要がある。

・ 標準試料

ICP-MSで定量分析を実施する場合は標準試料を用いる。したがって、分析対象とする TRU元素の標準液が必要となる。1回当りに使用する標準液の使用量を20ml、年間100回分析を実施するとした場合、2l の標準液を使用するため、以下に示す使用量が想定される。

|    |           |    |                  |                      |
|----|-----------|----|------------------|----------------------|
| Pu | : 1ppm溶液  | 2l | 2mg              | $^{239}\text{Pu}$ 換算 |
| U  | : 1ppm溶液  | 2l | 2mg              | $^{238}\text{U}$ 換算  |
| Np | : 1ppm溶液  | 2l | 2mg              | $^{237}\text{Np}$ 換算 |
| Am | : 10ppb溶液 | 2l | 20 $\mu\text{g}$ | $^{241}\text{Am}$ 換算 |

・ ユティリティー

ICP-MSは多量(20l/min程度)の Ar ガスを使用するため供給を容易にする必要がある。

そのほか冷却水、計装用空気等を必要とするため設置に当たってはこれらのユティリティーに留意すること。

また、ホット試験以降の留意事項は以下の通りである。

- ① ホット試験の遂行に当たっては処分シナリオの動向に留意し、必要に応じて処分シナリオへの要求を行う。
- ② RIMSを含めたICP-MS以外の測定技術の開発動向に注目し最新技術における測定下限界を認識する。
- ③ 原子炉内で生成する、Cm, Cf等元素は再処理工程で取り除かれPWTFから排出される廃棄物中には含まれないとした。実データを取るによりこれを確認し、仮



にこれらの元素の存在が認められた場合には、先年度実施した処分シナリオの検討を含め再検討を実施し、処分上問題とならないことを確認しなければならない。

④ インベントリ評価

破壊分析によって不均一試料中のTRUインベントリを評価する場合は、試料全量を分析対象とする必要があるが、金属鑄塊試料に対してこれを適用することは現実的でない。

破壊分析によって、得られる情報は限られた試料量に対する各TRU濃度およびTRU濃度比である。これらの情報から試料全体のインベントリを評価するためには次のような手法が考えられる。

(a) 破壊分析のみで評価する方法

金属鑄塊中のTRU濃度分布を適切な数量の試料について求め、1金属鑄塊における濃度変動の幅を求める。インベントリ評価対象の試料に対して1試料の破壊分析を実施し、得られた濃度と先に求めた変動幅を用いて最大想定濃度を求め、これを用いてインベントリを求める。処分評価上要求される分析精度にたいして変動幅が小さい場合、あるいは処分場インベントリに対して十分な余裕がある場合は本方法は有効であり直接的であるが、処分対象金属鑄塊を全て破壊分析する必要がある。また、NDAにより試料中の核種分布がほぼ均一であることが実証されれば、より有効な方法となる。

(b) NDAと組み合わせる方法

いくつかの試料を破壊分析によって分析することによって核種存在比と廃棄物履歴との関係をデータベース化し、これを用いてNDAで得られる試料全体に対する情報( $^{239}\text{Pu}$ 当量、 $^{240}\text{Pu}$ 当量および $^{241}\text{Am}$ )と組み合わせることにより各TRUインベントリを評価する。

いずれにしても、破壊分析を実施してTRU濃度に関する情報を収集することが重要である。