核燃料廃棄物中の高精度ウラン分離分析法の開発

木村 基哲, 塚原 剛彦
（東京科学大学 総合研究院 ゼロカーボンエネルギー研究所）

[本研究の背景]

- 大学等の核燃料施設には多種多様で大量の核燃料廃棄物（いわゆるレガシー廃棄物）が存在しており、その殆どで組成が複雑かつ性状も不明
- 廃棄体化方法も属人化しており、安全管理・品質管理の負荷が増大

→ 核燃料廃棄物中の核種濃度(U. Th)を精緻に分析することが不可欠



大学等に保管されている多様な核燃料廃棄物の例

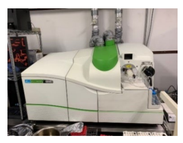
[本研究の目的]

【課題】ICP-MSはU,Th濃度定量に欠かせない中核的手法だが、①マトリクスに弱く、②精緻な前処理が必要で、③ランニングコストが高い

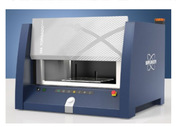
→ 固体状の核燃料廃棄物中に存在するU. Th濃度を迅速・簡便かつ高精度に分析できる手法を開発する

- ✓ マイクロX線蛍光マッピング法（μXRF: μ X-ray Fluorescence）による分析フローの構築
- ✓ μXRF法とICP-MS法との比較に基づく性能評価

ICP-MS



μXRF



[実験1] 試料作製と定量分析のフローチャート

U（及びTh）の鉄–シリカ系共沈殿物（AG6-1, AG6-2, AG2）

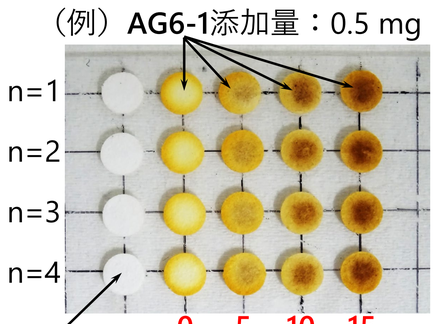
← 2%硝酸

□ 超音波処理＋静置

試料溶液 0.01 mg/μL （シリカ粒子含有）

■ μXRF用ろ紙試料の作製

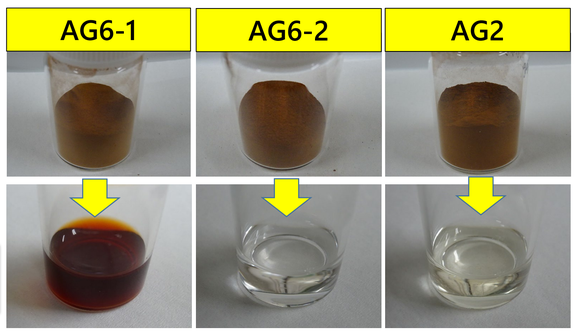
（例）**AG6-1**添加量：0.5 mg



※**AG6-1, AG6-2**では，試料溶液をろ紙1つ当たり50 μL，**AG2**では25 μL滴下

■ μXRF：M4 Tornado Plus (Bruker)

■ 標準添加法によるU, Thの定量



共沈殿物（粉末）試料の溶解
粉末15 mgを1.5 mLの2%硝酸に溶解

□ ろ過
（0.45μm孔シリンジフィルター）

● 最適な希釈倍率を決定

← 2%硝酸

■ ICP-MS測定溶液
（^{205}Tl内標：1 ppb含有）

■ ICP-MS：NexION2200 (PerkinElmer)

■ 検量線法によるU, Thの**高精度定量**

※データは3回繰り返し測定の平均値

[実験2] μXRFマッピング測定による定量 (標準添加法検量線回帰分析)

U

Th

① マッピング測定
（1ラインごとにピクセル間隔30 μmで8サイクル測定）

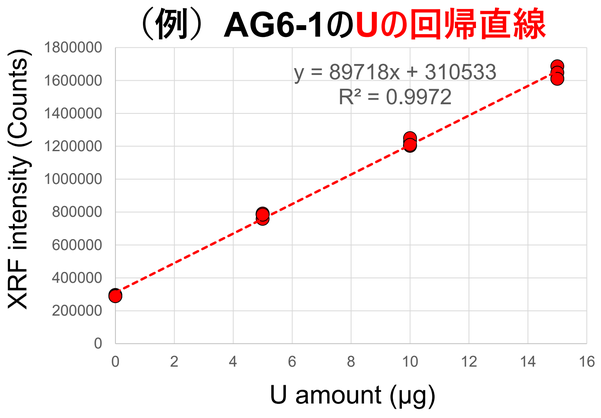
② 各マッピング領域（各ろ紙試料）のU及びThのLα線の総信号強度を取得

③ 標準添加法検量線の回帰分析（n=4，4×4＝16点）

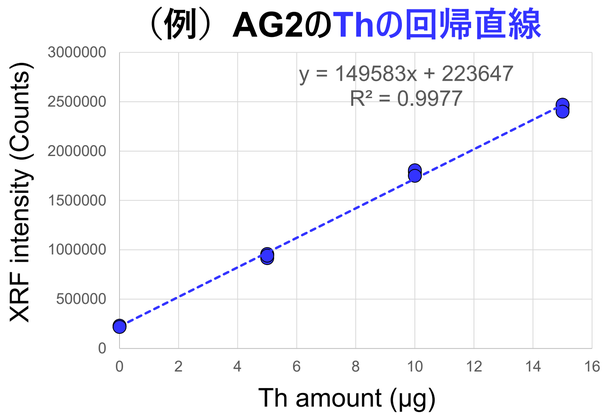
④ ろ紙上の試料由来のUとThを<u>X切片から算出</u>

※ 検出限界はブランク測定による3σ法で算出

（例）**AG6-1**の**U**の回帰直線



（例）**AG2**の**Th**の回帰直線



[実験3] ICP-MS測定による定量 (絶対検量線法，内標準法)

① <u>μXRFの結果を基に</u>，試料溶液を2%硝酸で希釈してU 及びThを1 ppb前後に調製（Tl内標準液を1 ppbとなるように添加）

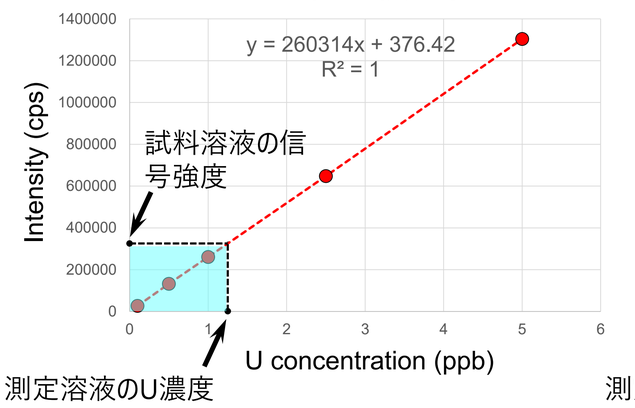
② U, Th含有標準液（XSTC-4304※）を用いて，1 ppbを含む0.1～5.0 ppbの範囲で検量線溶液を調製（1 ppbのTl内標準を含有）

※ XSTC-4304（米国SPEX社）：
U, Th, Cs, Pd, Ce, Sm, Eu, 各10 μg/mL

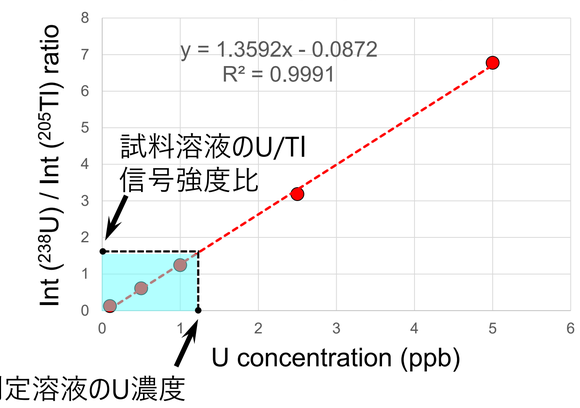
③ U及びThの絶対検量線とTl信号強度比で内標準検量線を作成（回帰式の算出）

④ 測定溶液のU及びThの信号強度及びTl強度比に相当する濃度を回帰式から算出

Uの絶対検量線



Uの内標準検量線



[結果1] μXRFマッピング及びICP-MSによるU, Thの定量分析結果

○ μXRF測定（ろ紙1枚当たりの試料量） **AG6-1**，**AG6-2** ：各0.50 mg，**AG2**：0.25 mg

○ ICP-MS測定結果：**AG6-1**, **AG6-2**の各0.50 mg中のU, Th量，**AG2**の0.25 mg中のU, Th量

Sample ID	μXRF			ICP-MS	
	U量 (μg) [±標準誤差]	相対標準誤差 (%)	検出限界 (μg)	U量 (μg) [±標準誤差]	相対標準誤差 (%)
AG6-1	3.46 ±0.17	5.0	0.30	2.621±0.024	0.92
AG6-2	0.29 ±0.13	N.C.(※)	0.31	0.08183±0.00062	0.76
AG2	24.39 ±0.60	2.5	0.26	16.504±0.038	0.23

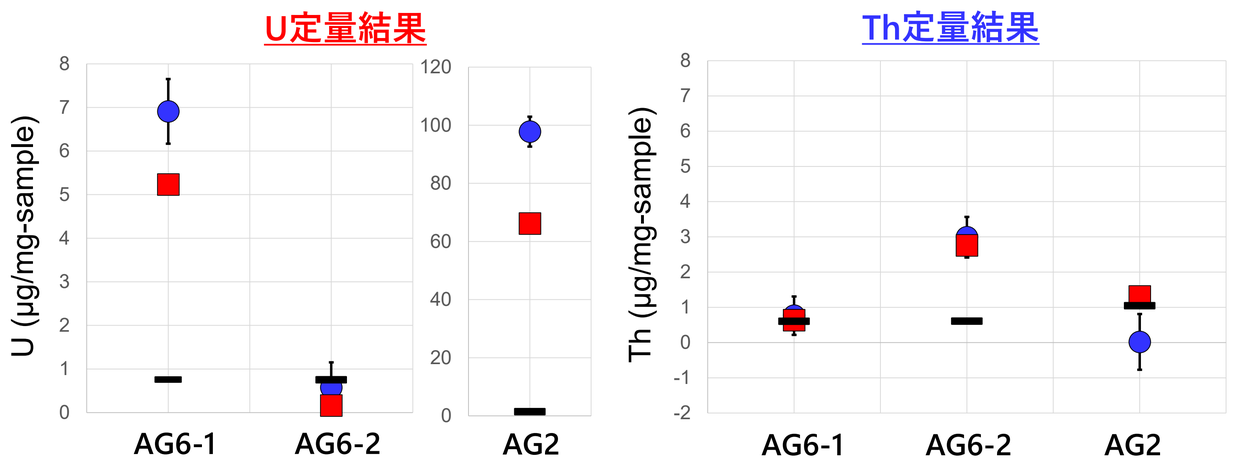
Sample ID	μXRF			ICP-MS	
	Th量 (μg) [±標準誤差]	相対標準誤差 (%)	検出限界 (μg)	Th量 (μg) [±標準誤差]	相対標準誤差 (%)
AG6-1	0.38 ±0.13	N.C.(※)	0.38	0.3182 ±0.0022	0.70
AG6-2	1.50 ±0.13	9.0	0.38	1.3783 ±0.0047	0.34
AG2	0.005 ±0.092	N.C.(※)	0.37	0.3262 ±0.0016	0.48

※ Not calculated：検出限界以下であるため算出対象外

✓ μXRF分析：相対標準誤差（RSE）は10%未満，元素量が多いほどRSEは低減

✓ ICP-MS分析：RSEが1%未満の高精度測定

[結果2] μXRFとICP-MS分析結果 (試料単位重量当たり) の比較



（● : μXRF，■ : ICP-MS，— : μXRF検出限界，エラーバー : 95%信頼区間）

✓ μXRF分析のTh定量値は，その95%信頼区間にICP-MS分析値が含まれている.

✓一方，U定量値は，95%信頼区間を考慮してもICP-MS分析値より有意に高い.

→ μXRFマッピング定量分析ではU濃度が過大評価されたことを示している.
（標準添加法の回帰直線の傾きが過小評価されたことを示唆）

[まとめと今後の展望]

- □ μXRFを用いた簡便で高精度なU,Th定量分析フローを構築した。
- □ μXRF結果を「スクリーニングデータ」として活用することで，組成・性状が不確かな廃液を直接ICP-MS測定するリスクが無くなり、溶液調整時の希釈倍率の決定も容易となる。

→ ICP-MS装置そのものの負荷低減（信号飽和回避，検出器保護）及びICP-MS測定に係る作業時間とコストの削減

■ **μXRF法の課題抽出及び運用可能条件（試料・件数等）の最適化**

本研究は、原子力規制庁の令和6~8年度原子力規制研究技術基盤構築事業費補助金（原子力規制研究の強化に向けた技術基盤構築事業）の補助を受けたものである。