

ICP-MS Application News No. 10

ICP-MSによるウラン(U)の同位体比測定および検出限界

はじめに

ウランの天然同位体比は²³⁴Uが0.0058%、²³⁵Uが0.71%、残りが²³⁸Uですが、核燃料反応器から回収されるウランの場合は、反応生成物である²³⁶Uを極微量レベル含有します。したがって、原子力分野ではどのような状態で核分裂が起こっているかを判断する材料として、核燃料及び中間生成物中の^{235/238}U同位体比及び²³⁶Uの測定を行うことが重要です。精密な同位体比測定にはマルチコレクタータイプのTIMSが通常用いられています。TIMSを用いると、0.05%以下の精度で同位体比を求めることが可能です。しかし、測定スピードが遅く、特別なサンプル前処理が必要となります。

一方、HP 4500 ICP-MSを用いると、迅速・簡便にウランを低濃度まで測定することができま

す。このアプリケーションニュースではHP 4500を用いた^{235/238}U同位体比と²³⁶Uの測定結果を報告します。

方法

^{235/238}U同位体比測定は4種類のウラン標準物質(NIST SRM U005, U015, U030, U050)を用いて行いました。各標準物質の^{235/238}U同位体比の保証値をTable 1に示します。各標準物質はU₃O₈として供給されているので、以下のような調製を行いました。

各標準物質0.5gに、10mLの硝酸(1+1)を加え、ホットプレートにて熱して溶解しました。溶解液はウラン濃度が1000 mg/L(ppm)となるように、純水にて希釈しました。測定時には、この保存中間溶液をさらに100 µg/L(ppb)となるように希釈しました。SRM U050から

Table 1 同位体存在比保証値

標準物質	%235(by wt.)	%238(by wt.)	235/238(by wt.)
U005	0.4833	99.51	0.004857
U015	1.5132	98.462	0.01537
U030	3.009	96.953	0.03104
U050	4.949	94.975	0.05211

調製した溶液は検出限界測定にも用いました。

本実験では、標準の導入系を装備したHP 4500を用いました。HP 4500では測定質量数がどれだけ離れているかによって待ち時間(各質量数の測定前にQポールが安定するまで待つ時間)が自動的に変化します。本実験のように測定質量数が非常に近い場合には、待ち時間は無視できるほどで、迅速に測定質量数間のスキャンができます。したがって、プラズマノイズによる信号の変動の影響を最小限に抑えることができます。²³⁵Uの同位体存在比は非常に小さいため^{235/238}U同位体比が小さくなります。HP 4500では測定質量数毎に積分時間を変更することができるので、信号の統計的変動を少なくするため²³⁵Uは²³⁸Uよりも積分時間を長くしました。1サンプルの測定時間(n=5)は2分以下でした。

検出限界(3σ)の計算は2%硝酸溶液の変動(σ)を用いました。溶液中の²³⁴Uと²³⁶Uの濃度は各同位体の同位体存在比保証値から求め、検出限界の計算に用いました。

他の分析条件をTable 2に示します。

Table 2 測定条件

RFパワー	: 1.3kW
サンプリング位置	: 8 nm
プラズマガス	: 16L/min
補助ガス	: 1.0L/min
キャリアガス	: 1.2L/min
ネブライザ	: コンセントリックタイプ
サンプル導入量	: 0.4mL/min
スプレーチェンバ温度	: 1 ~ 20°C
〈同位体比測定〉	
測定ポイント	: 3 points/mass
スキャン回数	: 1000
積分時間	: 質量数235 15sec/mass 質量数238 6sec/mass
〈検出限界〉	
測定ポイント	: 3 points/mass
スキャン回数	: 100
積分時間	: 9.9sec/mass

Table 3 同位体比測定精度

標準物質	235/238 %RSD
U005	0.18
U015	0.21
U030	0.21
U050	0.19

Table 4 マスバイアス係数

標準物質	マスバイアス係数
U005	0.9401
U015	0.9407
U030	0.9452
U050	0.9407

結果

<同位体比測定>

4種類のウラン標準物質の $^{235/238}\text{U}$ 同位体比測定精度をTable 3に示します。 $^{235/238}\text{U}$ 同位体比は小さく、特にSRM U005では0.004ですが、0.18~0.21%RSDと、全てのサンプルにおいて非常に良い精度が得られました。

質量分析計では、質量数が異なると、イオンレンズ、四重極質量計などで透過率が違ってきたり、検出器などで応答性が変化します。これらの現象を総称して質量差別効果(マスバイアス)と呼びます。結果として、質量数が近接していても、完全に等しい感度を示しません。したがって、同位体比を正確に測定する場合には、この感度の違いをマスバイアス係数という係数で補正する必要があります。 $^{235/238}\text{U}$ のマスバイアス係数をTable 4に示します。係数は平均して約0.94(6%、2%/amuのバイアス)でした。また、全サンプル測定を通じてマスバイアスは一定でした。Table 4に示したマスバイアス係数を用いて計算した各標準物質の $^{235/238}\text{U}$ 同位体比及び測定誤差をTable 5に示します。測定誤差は1.2%(SRM U005)から0.07%(SRM U015)と、優れた測定精度が得られました。

<検出限界>

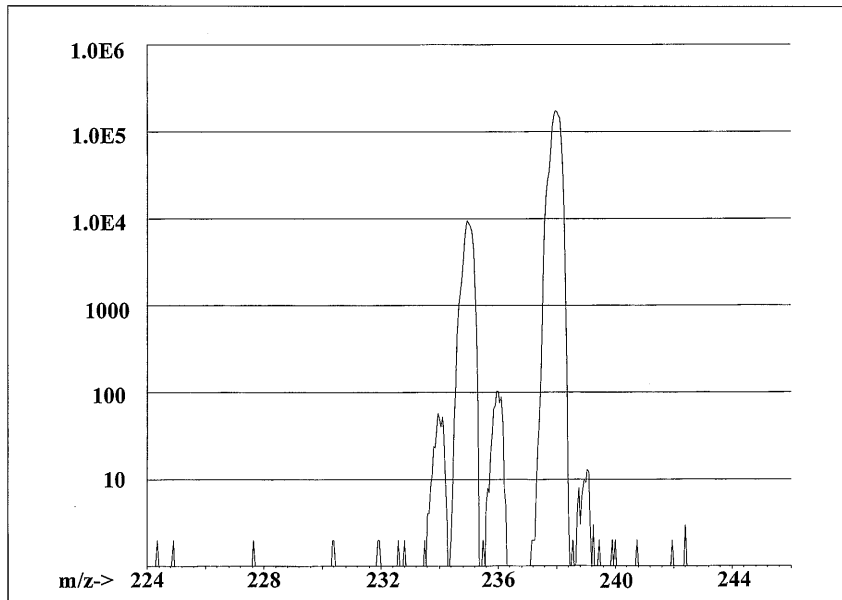
^{234}U 及び ^{236}U 測定で得られた検出限界をTable 6に示します。HP 4500は優れたシグナル/ノイズ比を持っているため、超音波ネブライザ(USN)などの特別なサンプル導入系を用いなくてもpg/L(ppq)レベルの検出限界を得ることが可能です。USNを用いれば約1桁の感度上昇が見込まれますので、さらに検出限界が向上することが期待されます。

100 $\mu\text{g/L}$ (ppb) SRM U050のスペクトル分析の結果をFig. 1に示します。標準溶液中の ^{234}U と ^{236}U 濃度はそれぞれ28、48 ng/L(ppm)です。このログス

Table 5 $^{235/238}$ 比測定結果

標準物質	測定値	保証値	相対誤差(%)
U005	0.00492	0.00486	1.2
U015	0.01538	0.01537	0.07
U030	0.03119	0.03104	0.48
U050	0.05186	0.05211	0.48

Fig. 1 SRM U050(U 100 $\mu\text{g/L}$)のスペクトル



ケールで表示されたスペクトルで、HP 4500が高感度かつ低バックグラウンドを達成していることがわかります。質量数239の小さなピークは ^{238}UH と考えられます。このピーク全てが ^{238}UH と仮定しても、 $^{238}\text{UH}/^{238}\text{U}$ 比はわずか0.003%程度です。

結論

HP 4500は、ウランを迅速にルーチン測定するのに大変有効です。 ^{235}U 同位体存在比が0.5%と、ウランの主同位体である ^{238}U と大きく異なるレベルでも、0.2%の精度で $^{235/238}\text{U}$ 同位体比を測定することができます。加えて、pg/L(ppq)レベルまでウランの測定が可能です。

Table 6 検出限界

ウラン質量数	検出限界(ppm)
234	0.04
236	0.04