

ICP-MS Application News No. 13

ウランマトリックス中のテクネチウムの分析

はじめに

原子力分野では、ウラン(U)が核燃料として用いられています。

ウラン鉱石から最終的な核燃料になる過程では、多くの中間化合物が生成されます。通常Uの形態は、ウラン金属、ガス状のUF₆から、UF₄、U₃O₈、UO₂などの粉末を介し、最終的なペレット状のUO₂となります。これら中間生成物中の不純物レベルは、ウラン供給元、燃料製造者、エンドユーザの間で明確化され、厳密に管理されています。場合によっては、中間生成物や最終製品中の、50元素以上の不純物レベルの保証が求められる場合もあります。不純物は、燃料の効率を含む物性や、職場での人体の健康や安全に影響を及ぼすため、その分析が必要となります。UF₆中のテクネチウム(Tc)の分析は、人体の健康や安全性に関係してきます。

⁹⁹Tcは長半減期(T_{1/2}: 2.14×10⁵年)の放射性核種で、β崩壊します。Tcは分裂生成物で、使用済み核燃料中に含まれます。

UF₆は拡散やガス遠心分離などによる、濃縮Uの中間生成物なので、UF₆中の⁹⁹Tcを測定することは重要です。⁹⁹TcはU濃縮の過程で同時に濃縮され、製造プラントの配管の金属表面やフィルタに付着する傾向があるため、人体に有害な影響を及ぼす可能性があります。

従来、⁹⁹Tcの分析は、放射されるβ線を測定することにより行われており、分析装置としては液体シンチレーションカウンタ(LSC)が知られています。しかし、β線はγ線と違い、エネルギーが一様で、元素特異性がないため、測定前に⁹⁹Tcと

他のβ線放射元素とを分離しなければなりません。このため、通常20分程度の分析時間に加えて、試料の前処理時間が必要となります。LSCによるU中の⁹⁹Tcの検出限界は全U中の濃度に換算して約1~2 ng/g(ppb)です。Enrichment Commercial GradeのUF₆(ECGU)の⁹⁹Tc保証値は、0.2 μg/g²³⁵Uです。UF₆では²³⁵Uの同位体存在比は0.71%なので、全U中濃度に換算すると⁹⁹Tc濃度は1.42ng/g(ppb)となり、LSCの検出限界付近の濃度になってしまいます。

一方、ICP-MSでUマトリックスを測定した場合、迅速に高感度な信号が得られます。また、スペクトルも単純なので、U中の金属不純物測定に向いているといえます。

そこで、本資料ではHP 4500 ICP-MSによるUF₆中の⁹⁹Tcの測定を検討した結果を報告します。

試料調製

高純度のUF₆に、超純水(Millipore社製)と最終濃度が1%になるように硝酸を添加し、0.2%のウラン溶液を調製しました。この溶液に、適量の⁹⁹Tcを添加して、全標準溶液を調製しました。

分析条件

UF₆溶液起因でフッ素を多く含むので、本測定では耐フッ酸導入系を用いました。測定条件の詳細を以下に示します。

測定条件

RFパワー: 1.3 kW

サンプリング位置: 6.4 mm
プラズマガス: 15 L/min
補助ガス: 1.0 L/min
キャリアガス: 1.17 L/min
ネブライザ: バービントンタイプ

定性スペクトル
積分時間: 10秒/マス
測定ポイント: 20ポイント/マス

定量スペクトル(検量線)
積分時間: 9.9秒/マス
測定ポイント: 3ポイント/マス

HP 4500のインタフェースとサンプル導入系は、高マトリックス濃度の試料を導入しても、オフィスの詰まりなしにルーチンで測定できるように設計されています。しかしながら、Uのような高質量元素がマトリックスとなる場合には、測定元素が影響を受けて感度低下が起こりやすくなるので、詰まりよりも感度低下に関連してマトリックス濃度が制限されます。インタフェースでの詰まりだけを考慮すれば、さらに高マトリックス濃度の試料を導入することができそうですが、マトリックスによる感度低下と希釈による試料中の目的元素の濃度低下を考え合わせると、U濃度は0.2%(2000mg/L)程度がよいと思われます。

ICP-MSにおいて、低質量元素の信号に高質量元素が影響を及ぼすことはよく知られています。この現象は、真空系内のイオンビーム中で生じる空間電荷の影響で起こるといわれています。イオンビームはマトリックスである高質量元素が支配的なので、低質量元素はそのイオン反発でビームの外に弾き飛ばされてしまいます。この現象は、例えばU(m/

$z=238$ 中のLi($m/z=7$)を測定する際に顕著です。HP 4500は、イオンレンズが考慮された設計になっているので、形成されるイオンビームは強く収束されており、低質量元素から高質量元素まで、同様の感度が得られます。また、弾き飛ばされる量が少ないので、たとえU中のLiでも感度低下が抑えられます。

分析結果

ECGUで要求される ^{99}Tc 濃度をHP 4500で測定できるかどうかを検討しました。UF₆中の ^{99}Tc の要求濃度は全U中の濃度に換算すると1.42ng/g(ppb)です。本測定では0.2%U溶液を用いたので、 ^{99}Tc 濃度は2.84ng/L(ppt)相当となります。

そこで、最初に0.2%U中に3 ng/L(ppt)の ^{99}Tc が含まれた溶液を測定しました。測定後、ブランク溶液のスペクトルを差し引きました。得られたスペクトルをFig. 1に示します。質量数99のTcのピークが明確に確認でき、0.2% U溶液を測定してもHP 4500の感度が高いことがわかります。

続いて、0.2% U溶液ベースの0, 0.5, 1, 5 ng/L(ppt) ^{99}Tc 溶液を用いて検量線を作成しました。得られた検量線をFig. 2に示します。0.5ng/L(ppt)のレベルでも良好な直線性があることがわかります。

^{99}Tc の検出限界は、0.2%U溶液測定結果の変動(σ)の3倍のカウントを与える濃度として計算すると0.3ng/L(ppt)でした。

Ruは ^{99}Tc の同重体を持ち、影響を与える可能性があるため、Uのブランク溶液を前もって測定しました。本測定に用いたU溶液にはRuは含まれなかったため、何も補正は行いませんでした。通常、UF₆にはRuは含有されませんが、もし存在する場合には、HP 4500のケミステーションでは干渉補正式が設定できるようになっているので、数学的に干渉を補正することができます。

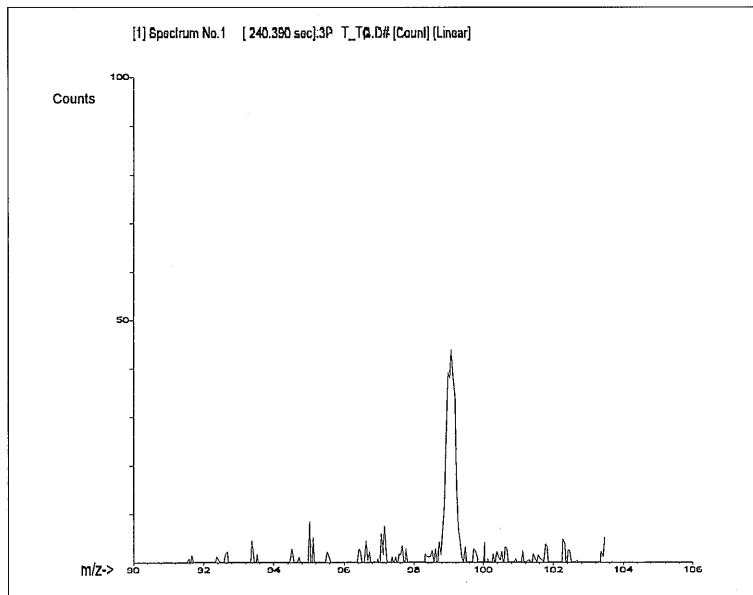


Fig. 1 3 ng/L(ppt) ^{99}Tc のスペクトル

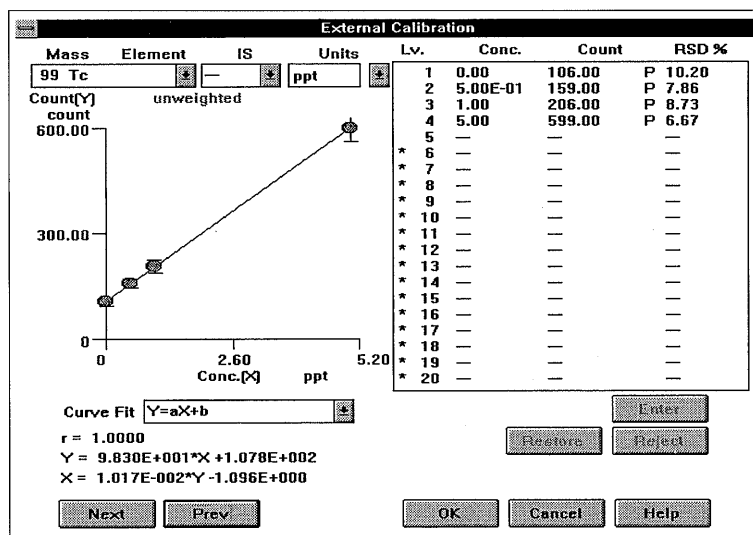


Fig. 2 ^{99}Tc の検量線

まとめ

HP 4500は優れたインタフェースとイオンレンズシステムを持つため、高濃度マトリックス溶液を測定しても、優れた感度を得ることができます。LSCでの ^{99}Tc 検出限界は0.2%U中に換算すると3 ng/L(ppt)程度で、HP 4500ではそれより約1桁よい検出限界が得られます。

試料調製は希釈だけなので、特別な前処理時間は必要ありません。また、測定は試料置換も含めて2分以下と、非常に迅速に行えます。