

共同研究成果報告書

長半減期放射性核種等の分析における 信頼性確保に関する研究

Research on ensuring reliability in analysis of long-half-life radionuclides

原子力規制庁長官官房技術基盤グループ

Regulatory Standard and Research Department, Secretariat of Nuclear Regulation Authority
(S/NRA/R)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

Japan Atomic Energy Agency

国立大学法人東京大学

The University of Tokyo

国立大学法人東京工業大学

Tokyo Institute of Technology

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構

The National Institutes for Quantum Science and Technology

令和5年3月

March 2023

本報告書は、原子力規制庁長官官房技術基盤グループ、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構、国立大学法人東京大学、国立大学法人東京工業大学及び国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構が行った共同研究の活動内容・成果をとりまとめたものです。

なお、本報告書の内容を規制基準、評価ガイド等として審査や検査に活用する場合には、別途原子力規制委員会の判断が行われることとなります。

本報告書の内容に関するご質問は、下記にお問い合わせください。

原子力規制庁 長官官房 技術基盤グループ 放射線・廃棄物研究部門
〒106-8450 東京都港区六本木 1-9-9 六本木ファーストビル
電 話：03-5114-2225
ファックス：03-5114-2235

長半減期放射性核種等の分析における信頼性確保に関する研究

原子力規制庁 長官官房技術基盤グループ

高橋 宏明 深井 恵 片山 二郎

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

武田 聖司 島田 亜佐子 大平 早希 本多 真紀

阿部 寛信 藤原 健壯

国立大学法人東京大学

平田 岳史

国立大学法人東京工業大学

塚原 剛彦 野村 雅夫

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構

吉井 裕

要 旨

放射性核種分析は、試料の採取、試料からの対象核種の溶解等の前処理、濃縮、化学分離及び測定のような要素技術から構成される。本研究は、これらの要素技術に関する既往知見を基に、性状が様々な試料に含まれる長半減期放射性核種等の分析方法に関する実験的研究を実施し、各要素技術の信頼性確保に係る技術的留意点を明らかにした。

Research on ensuring reliability in analysis of long-half-life radionuclide

TAKAHASHI Hiroaki, FUKAI Megumi, KATAYAMA Jiro
Regulatory Standard and Research Department,
Secretariat of Nuclear Regulation Authority (S/NRA/R)

TAKEDA Seiji, SHIMADA Asako, OHIRA Saki, HONDA Maki, ABE Hironobu, and
FUJIWARA Kenso
Japan Atomic Energy Agency

HIRATA Takafumi
The University of Tokyo

TSUKAHARA Takehiko, and NOMURA Masao
Tokyo Institute of Technology

YOSHII Hiroshi
The National Institutes for Quantum Science and Technology

Abstract

Radionuclide analysis consists of elemental technologies such as sample collection, pre-treatment such as dissolution of the target nuclide from the sample, concentration, chemical separation and measurement. In this study, based on the existing knowledge on these elemental technologies, we experimentally investigated analysis methods for long half-life radionuclides, etc., contained in samples with various properties, and revealed technical points to ensure the reliability of each elemental technology.

目 次

1. 序論	1
1. 1 背景	1
1. 2 目的及び概要	1
1. 3 全体行程	1
2. 本論	3
2. 1 調査及び実験範囲	3
2. 2 実験的検討	3
2. 2. 1 試料の採取・前処理方法の検討	3
2. 2. 2 化学分離方法の検討	4
2. 2. 3 分析方法の検討	6
3. 結論	13
3. 1 成果のまとめ	13
3. 2 成果の公表	14
3. 3 成果の活用	15
3. 4 今後の課題	15
参考文献一覧	16
共同研究参加者一覧	17

略 語 表

1F	TEPCO Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (東京電力福島第一原子力発電所)
CsMP	Radioactive Cesium Micro Particle (放射性 Cs マイクロ粒子)
EPMA	Electron Probe Micro Analyzer (電子線マイクロアナライザー)
FIB	Focused Ion Beam (集束イオンビーム)
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (フーリエ変換赤外分光光度分析)
IAEA	International Atomic Energy Agency (国際原子力機関)
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (誘導結合プラズマ質量分析)
JAEA	Japan Atomic Energy Agency (日本原子力研究開発機構)
SEM-EDS	Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (走査電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光分析)
TIMS	Thermal Ionization Mass Spectrometry (表面電離型質量分析)
TOF-ICP-MS	Time-of-Flight Type Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (飛行時間型誘導結合プラズマ質量分析)
TOF-SIMS	Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (飛行時間型二次イオン質量分析)
QST	National Institute for Quantum and Radiological Science and Technology (国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構)
XRF	X-ray fluorescence spectroscopy (蛍光 X 線分光分析)

1. 序論

1. 1 背景

廃棄物確認、クリアランスの確認及び廃止措置終了確認では、確認対象物に含まれる放射性物質の組成をあらかじめ知ることが重要である。特に、長半減期放射性核種の高感度かつ迅速な定量には、原子数を測定する分析方法の適用が有効である。当該分析方法の妥当性を確認するためには、多様な測定・分析方法が持つ不確かさに関する科学的・技術的知見を計画的かつ効率的に蓄積する必要がある。また、物理的・化学的に性状が様々な、特に核燃料物質によって汚染された試料に対して、必要な分析精度を確保した放射性核種分析を行うためには、広範な要素技術からなる複雑な多段階処理、すなわち試料の採取、試料からの対象核種の抽出、溶解等の前処理、濃縮・化学分離及び測定に係る基礎データを取得し、各要素技術における留意点を明らかにする必要がある。

1. 2 目的及び概要

以上の背景に基づいて、本共同研究では、物理的・化学的に性状が様々な、特に原子力発電所からの核燃料物質によって汚染された試料に含まれる長半減期放射性核種等の分析について、複雑な多段階処理を施しても、その分析結果の信頼性が十分に確保されていることを確認するための科学的・技術的知見を蓄積する。

1. 3 全体行程

本報告書では、令和元年7月から令和4年3月までの期間で得られた成果をまとめる。全体行程を図1.3.1に示す。

項目	年 度											
	令和元年度			令和2年度			令和3年度					
(1) 試料の前処理方法の検討												
① ボールミルの導入		■	■									
② ガラスビード作製装置の導入		■	■									
③ マイクロ波分解装置の導入			■	■	■							
④ 燃焼炉の導入					■	■						
⑤ アルファスペクトロメータの導入											■	■
⑥ 処理方法の検討				■	■	■	■	■	■	■	■	■
(2) 濃縮・化学分離方法の検討												
① 遠心分離機の導入			■	■								
② 溶液試料濃縮装置の導入			■	■								
③ イオンクロマトグラフの導入			■	■	■							
④ 抽出分離装置の導入					■	■						
⑤ 濃縮分離方法の検討				■	■	■	■	■	■	■	■	■
(3) 分析方法の検討												
① XRF の導入		■	■									
② 質量分析計の導入			■	■	■	■						
③ 分析方法の検討			■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
(4) 適用性検討												
① 適用範囲の検討											■	■
② 課題の抽出											■	■

▼：論文等の公表計画時期

図 1.3.1 長半減期放射性核種等の分析における信頼性確保に関する研究の全体行程

2. 本論

2. 1 調査及び実験範囲

放射性核種分析方法の妥当性を確認するためには、多様な測定・分析方法が持つ不確かさの把握が重要である。また、必要な分析精度を確保した放射性核種分析のためには、広範な要素技術、すなわち試料の採取、試料からの対象核種の抽出、溶解等の前処理、濃縮・化学分離及び測定に係る基礎データを取得し、各要素技術における留意点を明らかにする必要がある。本研究では、 ^{93}Zr 、 ^{129}I 、 ^{135}Cs 、 234 、 235 、 236 、 ^{238}U 等の定量分析方法を検討した。 ^{93}Zr については天然同位体のZrを含有した模擬試料を、それ以外の核種については当該核種を含む環境試料等を用いて実験的研究を実施し、今後、核燃料物質によって汚染された試料を分析するために必要な科学的・技術的知見を取得した。

2. 2 実験的検討

2. 2. 1 試料の採取・前処理方法の検討

(1) 環境試料中のCs同位体分析のための前処理

環境試料として、長半減期核種である ^{135}Cs 等が含まれている放射性Csマイクロ粒子(以下「CsMP」という。)が付着した樹皮を1F周辺監視区域外の東京電力敷地において採取し、当該樹皮からCsMPを抽出するための実験的検討をJAEA、東京大学及び原子力規制庁で共同実施した。樹皮試料からCsMPの位置を特定し、単離するために、過酸化水素による樹皮由来有機物の分解除去、イメージングプレート及び電子線マイクロアナライザー(EPMA)分析を組み合わせた手法を確立した。また、カーボンテープ上に単離したCsMP試料(数 μm サイズ)を電子顕微鏡による元素分析(SEM-EDS)で探索、特定し、得られたCsMPに集束イオンビーム(FIB)によりマーキングを施すことで、同試料のCs同位体情報を飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)で取得することが可能となった。

(2) 環境試料中の ^{129}I 分析のための前処理

原子力規制庁では、これまでに福島県で採取した土壌試料から ^{129}I を回収する手法として、燃焼法によりアルカリ吸収液で捕集した後、溶媒抽出又は固相抽出による分離回収法を前処理方法として検討してきた。検討の結果、燃焼法により捕集した溶液から ^{129}I を分離回収する方法としては、固相抽出法の方が溶媒抽出法よりも良好な回収率を得ることがわかった。そこで、 ^{129}I を回収する手法及び化学分離方法の妥当性を把握するために、様々な試料に対して多くの条件で実験する必要があるため、燃焼法及び固相抽出法の効率化を検討した。燃焼法については、一度に4つの試料から回収できる燃焼装置を機種選定し、また、固相抽出法については自動固相抽出装置を選定し、これらを東京工業大学に導入整備した。燃焼装置は、 ^{129}I だけでなく、 ^{36}Cl 、 ^{14}C 及び ^3H のような揮散しやすい核種の回収に有効であり、また、自動固相抽出装置は、固相抽出剤を目的の核種に合わせて選定することで、様々な核種の分離回収に適用可能である。

(3) コンクリート試料中の Zr 溶解処理方法

コンクリートがれき等に含まれる元素を分析するためには水溶液中に当該元素を溶解する必要があるが、Zr の溶解は困難である。そこで原子力規制庁において、模擬コンクリート試料を用いて溶解試験を行い、溶解特性の基礎データを取得し、前処理条件と Zr の溶解割合との関係を検討した。長半減期放射性核種による汚染状況を模擬したコンクリート試料として、普通ポルトランドセメント、水道水及び佐賀県海砂から調製したコンクリート試料並びにそのコンクリート試料に既知量の ZrO_2 粉末を添加して混合した試料を調製した。このような試料から Zr の溶解回収率の溶解方法による違いを把握するために、①溶媒に王水 (HNO_3 と HCl の体積比 1:3) を用いたマイクロ波加熱分解法、②溶媒に HF 、 $HClO_4$ 及び HNO_3 の混合液を用いたホットプレート加熱分解法、③硫酸アンモニウム融解法並びに過酸化ナトリウム融解法について実験を実施した。その結果、Zr の回収率は、②の分解法が最も良好であった。一方、他の手法における Zr 回収率は上記手法より低く、中でも①の分解法では Zr はほとんど回収されなかった。

また、JAEA において、Zr の濃度が既知の標準海底土試料に王水を添加した後、マイクロ波加熱分解装置により加熱し、保持温度の影響を確認する実験を実施した。その結果、 $150^{\circ}C$ から $200^{\circ}C$ で 10 分間加熱した条件においては、残渣が多く残り、Zr の回収率は極めて低かった。当該結果は、上記①のコンクリート試料における王水を用いたマイクロ波加熱分解法の実験結果と同様の傾向である。一方、回収率に及ぼす温度の影響は予想に反して見られなかった。

(4) 標準試料中の Pu 溶解処理方法

Pu について認証値のある NIST の標準試料(NIST4357、海底堆積物)を用いて、溶解液として、 HCl 、 HNO_3 、王水、混酸 (HNO_3 と HF の体積比 1:1) のそれぞれについて、溶解性を JAEA において検討した。溶解実験は、マイクロ波加熱分解装置で 20 分かけて $200^{\circ}C$ まで昇温した後、 $200^{\circ}C$ で 10 分間保持した。放冷後、固液分離し、溶解液を蒸発乾固させた後、3 M HNO_3 で溶解し、残渣を風乾し、重量を測定した。 HCl 、 HNO_3 及び王水を用いた場合は、溶解後の残渣重量は元の試料重量の 91~94% であり、大部分が残渣として残った。上記の混酸を用いた場合、残渣は 7% であり、主成分である Si が HF と反応して SiF_4 として揮発したことで残渣が減少した考えられる。次に、それぞれの溶解液から Pu を分離回収し、アルファスペクトロメータにより $^{239+240}Pu$ を定量した結果、いずれの酸を用いた場合も NIST 認証値の 2.5-97.5% 許容限界におおむね入る定量値が得られた。このことから、NIST4357 に含まれる Pu を分析する場合には全溶解する必要はなく、酸抽出で十分であることがわかった。

2. 2. 2 化学分離方法の検討

(1) 前処理で用いた HF の化学分離への影響

試料を HF を含む溶媒で溶解した溶液では、溶液中に HF が残留する可能性があるため、HF がその後の化学分離に与える影響を JAEA において評価した。その結果、化学分離に用いる抽出クロマト樹脂における Zr の吸着性が、HF の影響により低下することが確認された。同時に評価した Nb においても同様の傾向が観測されたが、Mo、Sn 及び Sb については、その影響は観測されなかった。このように、Zr を化学分離する際には、HF による影響があるため、事前に HF を除去する必要があることがわかった。

(2) 放射性 Cs の化学分離方法

表面電離型質量分析 (TIMS) による Cs 同位体分析を実施するためには、試料から Cs を分離精製する必要があるため、Calix[4]arene-bis-(tert-octylbenzo-crown-6) (以下「BOBCalixC6」という。) 抽出剤を用いた化学分離法を JAEA において検討した。試料を灰化し、濃硝酸加熱分解した後、フィルターろ過処理して調製した Cs 含有水溶液に対し、BOBCalixC6 を含む有機溶媒 (1-オクタノール溶液) を接触させて、Cs の溶媒抽出を行った。抽出後の有機相に対し 1 mM HNO₃ を用いて Cs の逆抽出を行い、得られた水相の Cs をさらに抽出・逆抽出することで精製した。Cs は 2 分程度で BOBCalixC6 に抽出されることがわかった。また、Cs が水相から有機相に抽出される割合は、有機相を繰り返し使用しても変わらないことが確認されたことから、高価な BOBCalixC6 を節約できることがわかった。また、市販の BOBCalixC6 中には、 $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol mL}^{-1}$ の Cs が含まれていることが確認された。今回の実験のように ppm オーダーの Cs の抽出試験への影響は小さいと考えられるが、以降の実験では BOBCalixC6 の 1-オクタノール溶液と 3 倍量の 1 mM HNO₃ と 50°C で振とうして、試薬に含まれる Cs を除去してから使用することにした。また、BOBCalixC6 の Cs 抽出能力の安定性について検討した結果、3 M HNO₃ と振とうした後の有機相を分離して保管したものについては、50 日以上放置しても、黄変はしたが、沈殿は認められず、また、Cs 抽出能力が保持されていることが確認できた。

(3) U の化学分離方法

TIMS による U 同位体分析を実施するためには、試料中に含まれる U を他のマトリクス元素から化学分離する必要がある。そこで、東京工業大学において、U 含有試料溶液からのウラニルイオン(UO₂²⁺)の選択的な化学分離・濃縮における留意点を明らかにするため、表面機能型モノリス型シリカの創製とその UO₂²⁺分離性能の評価を行った。表面機能化には、Triethoxy-3-(2-imidazoline-1yl)propylsilane によるシラン化を選定した。これは、イミダゾール誘導体のような N 含有ドナー性配位子が、高マトリクス元素を含む水系廃液中でも UO₂²⁺に高い配位性を持つと期待できることによる。

独自に合成したモノリス型シリカのシリカ表面に約 1.0 mmol g⁻¹ のイミダゾール基を付与することに成功した。このイミダゾール固定化モノリス型シリカ (以下「Imi-Mono シリカ」という。) への U 吸着能を確認するため、10 mM の硝酸ウラニル溶液に接触及び洗浄させた後の Imi-Mono シリカを SEM-EDS により測定した結果、U(M α , M β)由来の画像とピークが観測された。また、フーリエ変換赤外分光光度分析 (FT-IR) の結果からも、U=O 伸

縮振動のシフトが観測されたことから、シリカ表面上のイミダゾール基は UO_2^{2+} を化学吸着することが確認できた。また、Imi-Mono シリカの UO_2^{2+} の吸着速度を調べた結果、約 4 時間で UO_2^{2+} 吸着率が 100% に到達した。

次に、Imi-Mono シリカを用いた、模擬廃液からの U の選択的分離回収試験を実施した。模擬廃液として Cs^+ 、 Rb^+ 、 Sr^{2+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Gd^{3+} 、 SeO_3^{2-} 、 UO_2^{2+} 、 Th^{4+} をそれぞれ 0.1 mM 含む 1 mM HNO_3 水溶液を調製した。この水溶液と Imi-Mono シリカとをバイアル瓶内で接触させた状態で、室温で 12 時間振とうした後、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) にて各元素の濃度変化を測定し、吸着試験前後の濃度から吸着率を評価した。その結果、図 2.2.2.1 に示すように、他のマトリクス元素の吸着率は 5% 以下であるのに対して、 UO_2^{2+} は吸着率 100% で模擬廃液から選択的に分離回収できることを実証した。また、 UO_2^{2+} 吸着した Imi-Mono シリカに 2% HNO_3 を接触させることにより、 UO_2^{2+} を完全に脱離回収することも可能である。一方、反応溶液の pH を 5 以上にした場合、U 以外の他元素もほぼ全てが Imi-Mono シリカ上に容易に吸着され選択性が失われることも確認した。従って、イミダゾール官能基を利用して U 選択的分離を行うに当たっては、溶液の酸濃度が重要なポイントであることが明らかとなった。

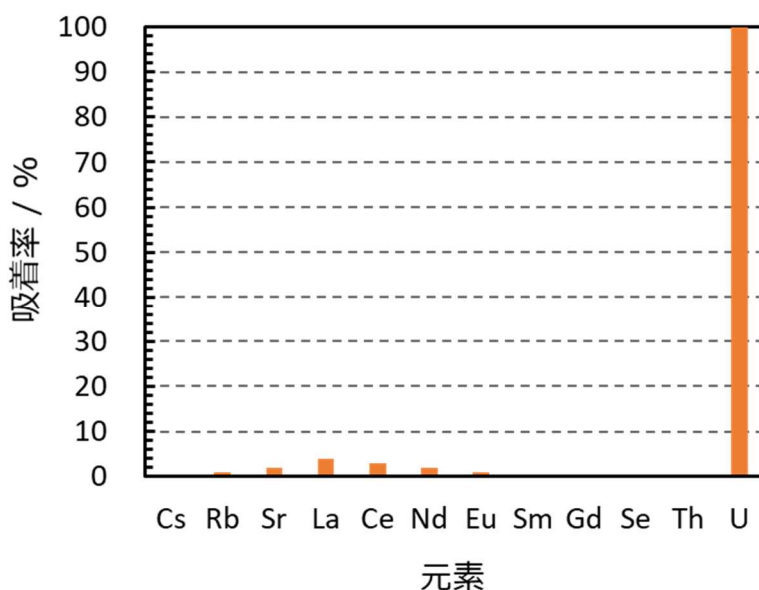


図 2.2.2.1 Imi-Mono シリカによる模擬廃液中の 12 元素の吸着率

2. 2. 3 分析方法の検討

(1) XRF による U 及び Pu の分析方法

比放射能が低い長半減期核種を分析するためには、放射線計測よりも、信号強度が原子数に比例する分析方法である蛍光 X 線分光分析 (XRF)、ICP-MS 等の方が有効である。高感度で精密な分析を行うためには、ICP-MS は極めて有効な分析方法であるが、核種分析に

においては、はじめから精密な分析ができるわけではなく、試料に含まれる元素を大まかに把握するための予備分析を実施し、精密分析を実施するための試料選別や分析の戦略を検討する必要がある。そのような目的には XRF は有用である。そこで、QST において、表面汚染を模擬して U 溶液及び Pu 溶液を滴下したろ紙試料を用いた XRF 分析方法について検討した。

XRF における測定条件は管電圧 50 kV、管電流 0.3 mA とし、一次 X 線フィルターには 300 μm 厚の銅を用いた。測定時間は 5 分間とした。得られた蛍光 X 線スペクトルには、明瞭な U L α 線が観測された。175 ng の U を滴下した試料を用いて長時間測定を行い、U L α_1 線と L α_2 線のピーク幅とその強度比を決定して、これを用いて構築したフィッティング関数により多重ガウシアンフィッティングを行った。再現されたピークの面積として U L α 線の信号強度を求め、U 滴下量との関係を得た。図 2.2.3.1 に示すように、U L α 線の信号強度は U 滴下量に比例していた。本手法における U の検出下限値は 5.5 ng であった。これを放射能に換算するには、同位体組成比が必要となる。質量を放射能に換算した場合、比較的半減期の短い ^{235}U や ^{234}U の割合が高いほど全体の放射能としては値が大きくなる。そこで、使用前核燃料を想定した上で、より保守的な条件とするため ^{235}U の割合を 5%として検出下限値を放射能に換算したところ、550 μBq となった。このような少量の U を α 線計測で現実的な積算時間で定量することは不可能である。

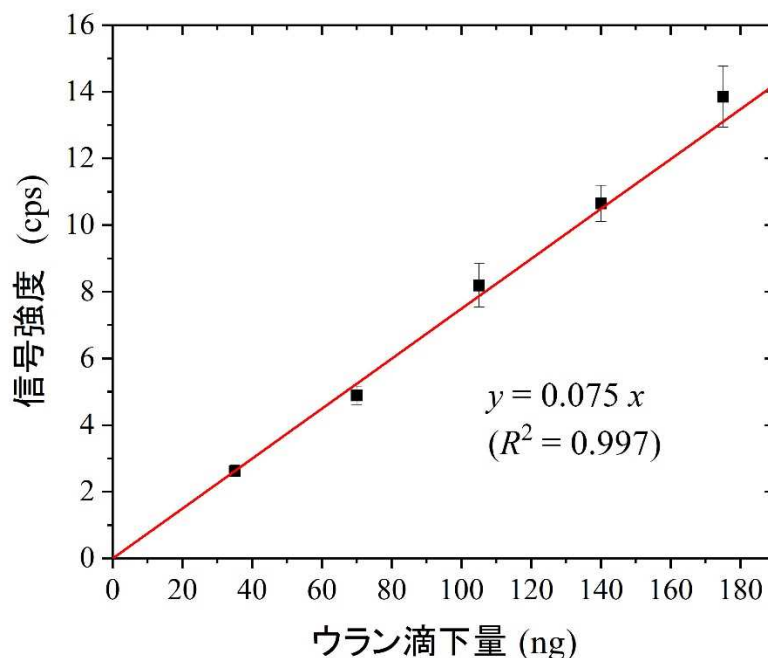


図 2.2.3.1 U 滴下量と U L α 線の信号強度の関係 (エラーバーは標準偏差)

Pu においても同様に検討した結果、測定されたスペクトルには明瞭な Pu L α 線が観測され、図 2.2.3.2 に示すように、その信号強度は滴下した Pu の放射能に比例していた。得ら

れた検出下限値は 14.1 Bq だった。この値は、サーベイメータ等での値よりも高いことから、半減期がより長い U の場合とは異なり、XRF が放射線計測と比べて有利とは言い切れない。ただし、蛍光 X 線は透過性が高く、XRF ではろ紙上のすべての Pu が測定対象となっているのに対し、 α 線計測ではろ紙の表面付近に分布した Pu が放出する α 線しか計測できないという問題がある。実際、Pu を滴下したろ紙の α 線計測を行うと、Pu のろ紙内へのもぐりこみによって値が大きくばらつく。これに対して XRF 測定では、図 2.2.3.2 に示すように、値のばらつきは統計的なばらつき程度に収まっている。また、Pu と比較して大量の U が同時に付着しているケースを想定した実験を行った結果、Pu に対して U が 500 倍含まれる状況においても、Pu の定量が可能であることがわかった。以上の点から、Pu の測定においても、放射線計測よりも XRF の方が精度的に優れる場合も多いことが想定される。

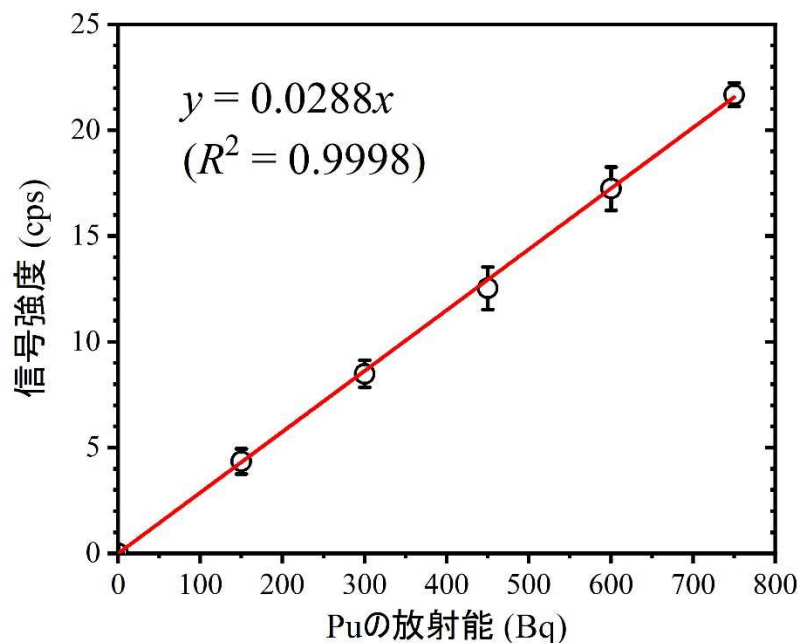


図 2.2.3.2 滴下した Pu の放射能と Pu L α 線の信号強度の関係 (エラーバーは標準偏差)

U の分析においては、U 溶液を滴下したろ紙試料をゴム板の上に重ねることにより、ゴムの表面が U に汚染された状態を模した試料 (ゴム表面 U 汚染モデル) を作製し、そのろ紙を重ねたゴム板を XRF で測定した。得られた測定結果に多重ガウシアンフィッティング^{2.2.3.1}を施すことにより、U L α 線の信号強度を抽出することに成功した。フィッティングによって得られた U L α 線の信号強度と、ろ紙に滴下した U 量の間を関係を図 2.2.3.3 に示す。U L α 線の信号強度はろ紙に滴下した U 量の増加とともに直線的に増加しているが ($R^2 = 0.998$)、縦軸切片が値を持っている。このことから、使用したゴム板に U が含まれてい

た可能性が考えられたため、別途ゴム板から U を抽出して分析した結果、ゴム板の重量と U L α 線の信号強度の間に直線関係が確認された。このことから、使用したゴム板は U を含むことが明らかとなった^{2.2.3.2}。なお、本手法における U の検出下限は 42 ng だった。また、上述の U 溶液を滴下したろ紙試料における検出下限値よりも大きい値となったのは、厚いゴム板の様々な深さで入射 X 線が後方散乱されることによりバックグラウンド信号強度が高くなったためである。検出下限値は、上述と同様に ²³⁵U の割合を 5%としたより保守的な条件で放射能に換算したところ、4.2 mBq となった。すなわち、本法では、ゴム表面が U 溶液の飛沫により少なくとも 4.2 mBq 汚染されていた時にこれを検出できることとなる^{2.2.3.2}。

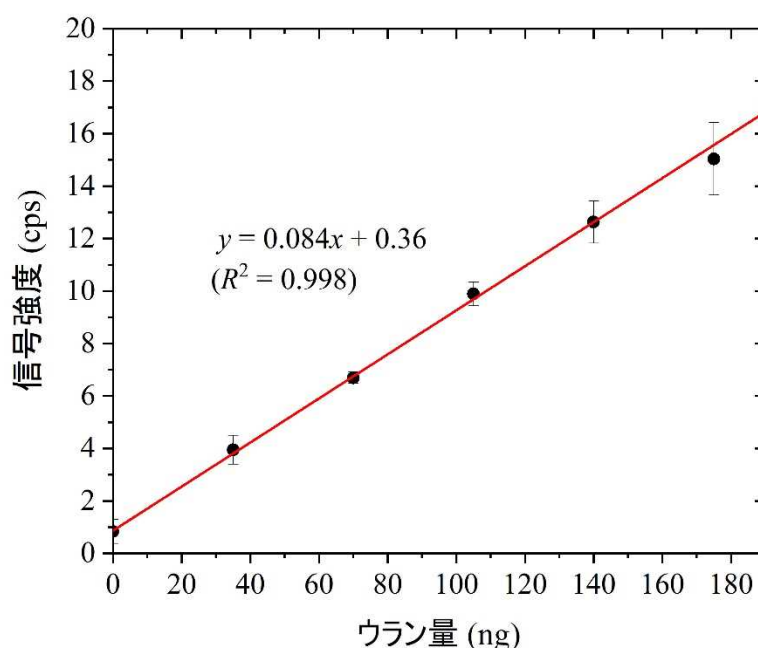


図 2.2.3.3 ろ紙に滴下した U 量と、ゴム表面 U 汚染モデルでの U L α 線の信号強度の関係 (エラーバーは標準偏差)

(2) Zr の分析方法

原子力規制庁において、2. 2. 1 (3) のコンクリート試料を溶解した溶液中の Zr 濃度を ICP-MS により測定した。また、東京大学において、溶解試験をする前のコンクリート試料を圧縮形成した後、高速多点レーザーアブレーション装置と連結した ICP-MS を用いて試料を直接測定した。その結果、2. 2. 1 (3) に記載した前処理方法の検討において回収率が最も良好であった HF、H₂O₂ 及び HNO₃ の混合液を用いたホットプレート加熱分解法で得られた Zr 濃度と固体を直接測定して得られた Zr 濃度は整合的であった。

(3) 固体試料の U 同位体分析方法

固体試料を溶解すること無しに同位体比を直接測定するためには、レーザーアブレーション

オンを用いて噴霧した微粒子を質量分析計に導入するような方法が有効である。そこで、東京大学において、 ^{234}U 及び ^{235}U の同位体検出のために、検出器に高利得ファラデー増幅器である $10^{13}\ \Omega$ 抵抗器を適用したマルチコレクター型 ICP-MS 装置を用いて U 同位体分析を実施した。少量の試料の正確な同位体比データを得るためには、同位体存在割合の低い同位体に対応する短い持続時間のイオン信号を用いて同位体比を測定する必要がある。そこで、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 及び $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の同位体比測定における主な誤差の原因を調べるために、レーザーアブレーションを用いて得られた短時間(3 秒以下)の過渡信号を用いて同位体比測定を行った。ファラデー増幅器の遅い応答に対する従来の補正(タウ補正)を適用した場合、測定された同位体比は文献値から約 3%のずれを示した。これは主に、急速に変化するイオン電流に対するタウ補正の過不足によるものである。これを克服するために、タウ補正を行わない連続イオンモニタリング法を同位体比測定に適用した。すなわち、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 及び $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の同位体比測定において、同位体毎にピークを積分した面積の比を元に同位体比を求めることで、精度及び正確度ともに向上させることに成功した^{2,2,3,3}。

(4) 微粒子のサイズ、同位体及び元素組成の分析方法

地下水や地表水でのアクチニド核種の移行は、溶液中にイオンとして存在する場合には土壤、鉱物等にアクチニド核種が収着することで遅延されるが、nm サイズのコロイドの形態として存在する場合には収着遅延効果は期待されないため、移行は促進されると考えられている。アクチニドコロイド粒子の分析では、複雑な試料調製及び分析手順により長い分析時間が必要であるため、それに伴い分析の信頼性が低下することが懸念される。そこで、アクチニドコロイド粒子等のナノ粒子の分析方法の信頼性確保に関する科学的知見を取得するための基礎的研究を実施した。アクチニド等の放射性核種には標準試料として用いることができるナノ粒子は存在しないため、東京大学において、研究手段としてサイズが既知の銀ナノ粒子を用いて、マルチコレクター型 ICP-MS 装置に搭載された高ゲインファラデー検出器により、個々の銀ナノ粒子のサイズ及び同位体比の測定を行った。本実験を通じて、装置の特性把握を行い、今回の測定体系がナノ粒子のサイズと同位体比の両方を特定するための強力なツールとなり得ること確認し、アクチニドコロイド粒子等の核種分析に適用するために必要な基盤となる科学的・技術的知見を取得することができた^{2,2,3,4}。

今後の 1F 燃料デブリの段階的な取り出し工程においては、気相及び液相中に核燃料物質を含む様々な元素から構成される粉塵等の微粒子の浮遊・飛散が懸念される。そこで、核燃料物質を含む様々な元素から構成される微粒子の多元素分析方法の信頼性確保に関する科学的知見を取得するための基礎的研究を実施した。核燃料物質を含む様々な元素から構成された標準試料として用いることができる微粒子は存在しないため、東京大学において、研究手段としてステンレス合金 SUS310S 及び標準岩石 JG-1 の元岩を用い、液中レーザーアブレーション法により微粒子を調製し、飛行時間型質誘導結合プラズマ質量分析 (TOF-ICP-MS) 装置により、個々の微粒子のサイズ及び元素組成の測定を行った^{2,2,3,5}。本実験を通じて、装置の特性把握を行い、今回の測定体系が微粒子のサイズと微粒子個別の元素組

成の両方を特定するための強力なツールとなり得ること確認し、核燃料物質を含むコロイド粒子等の核種分析に適用するために必要な基盤となる科学的・技術的知見を取得することができた。

(5) 化学分離後の液体試料の Cs 及び U の精密同位体分析方法

化学分離後の液体試料の精密な同位体比分析を実施するため、Cs 及び U 同位体比の TIMS 分析条件を東京工業大学において検討した。Cs においては、JAEA 採取の土壌試料及び IAEA 標準試料 (IAEA-372: ウクライナ農場から採取した牧草試料) を用いて、2.2.2 (2) で記述した化学分離方法を適用し JAEA にて精製し、TIMS 測定試料とした。Cs 試料の TIMS 測定においては、試料を金属製フィラメント上に塗布した後、フィラメントに電流を流すことで試料を加熱・イオン化させて質量分析を行った。分析には以下のイオン化条件を適用した。

- フィラメント: シングル Re
- アクチベーター: TaO、カーボン粉末
- フィラメント加熱電流: 約 1.4 A~1.6 A
- 塗布した Cs 量及び試料性状: 2~50 Bq、液滴

Cs 同位体を含む試料溶液から 2 μ L 程ピックアップして Re フィラメントに塗布した後、緩やかに蒸発乾固させた。そこにさらに、有機物の影響を除去するため、イオン化を促進する添加剤 (アクチベーター) であるカーボン粉末を添加した。その Re フィラメントをサンプル固定具にセットし、TIMS 分析装置のイオン源に装着した後、ターボ分子ポンプで真空にした。真空度が十分良くなったことを確認し、イオン化フィラメントにゆっくり電流を流し、フィラメントに塗布した Cs をイオン化させた。検出にはファラデーカップ型検出器と二次電子増倍管型検出器を用い、シングルコレクターのジャンピング方式により切替えて測定した。 ^{133}Cs は抵抗 $10^{11}\ \Omega$ のファラデーカップ、 ^{135}Cs と ^{137}Cs は、ファラデーカップ前に設置されているデフレクターを用い、イオンビームを曲げて二次電子増倍管型検出器に導入して計測した。

上記条件で測定した、JAEA 土壌試料からの精製 Cs の TIMS 測定の結果、 ^{135}Cs と ^{137}Cs のピークが高感度に観測できたものの、安定同位体 ^{134}Cs 大きなピークのテーリング部に重なってしまい、そのままでは極低濃度である ^{134}Cs に対応する信号を観測することが難しいことが分かった。そこで、アバンダンス感度の向上を狙い、二次電子増倍管型検出器に逆電圧四重極レンズを装備し、Cs の TIMS 測定を実施した結果、 ^{133}Cs のピークテーリングに干渉されることなく、明確な ^{134}Cs ピークを得ることに成功した。同条件にて、IAEA-327 精製試料の Cs の TIMS スペクトルを測定したところ、テーリングの無い ^{135}Cs 及び ^{137}Cs ピークが得られた。さらに、TIMS スペクトルの繰り返し測定を実施し、 ^{135}Cs 及び ^{137}Cs の信号から算出した $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 同位体比に対してプロットしたところ、図 2.2.3.4 に示すように、測定サイクル回数を増やす (測定時間が進む) につれて標準偏差が小さくなり、高い精度で $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 同位体比が得られることが分かった。この時、 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 同位体比は

0.6691±0.0026（誤差範囲は、2SE（標準誤差）。以下「標準誤差 2SE」と表記する。）と求めた。

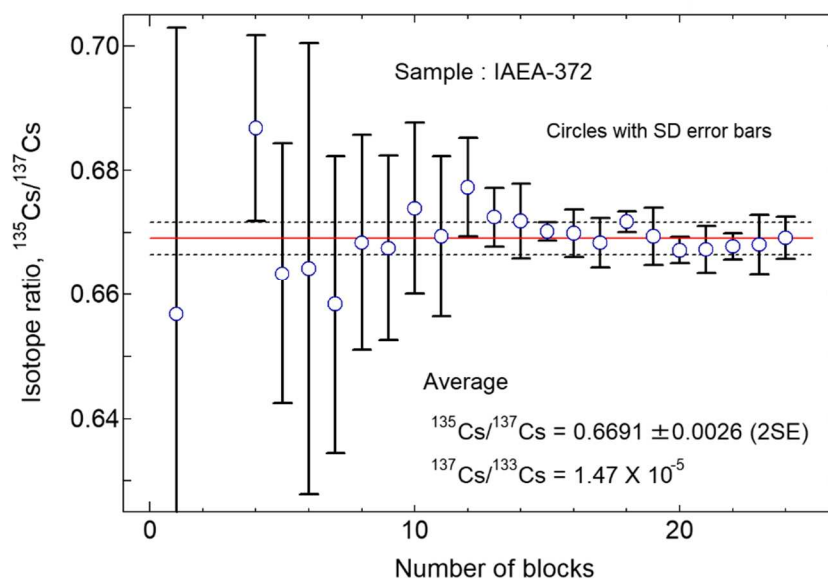


図 2.2.3.4 IAEA-327 精製試料の $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 同位体比の測定回数依存

次に、TIMS による U 同位体測定を試みた。試料には、アミドキシム樹脂を用いて海水（瀬戸内海）から UO_2^{2+} のみを吸着回収・精製した試料を用いた。Cs の場合と同様、U 同位体を含む試料溶液から 1 μL 程ピックアップして Re フィラメントに塗布した後、緩やかに蒸発乾固させた後、イオン化フィラメントにゆっくり電流を流し、フィラメントに塗布した U をイオン化させた。イオン化条件は以下の通りである。

- フィラメント：ダブル Re
- 蒸発フィラメント加熱電流：約 2 A
- イオン化フィラメント加熱電流：約 5 A
- 塗布した U 量及び試料性状：10 μg 、液滴

検出にはファラデーカップ型検出器を用い、マルチコレクターによる測定を行った。カップコンフィグレーションは、L1 カップ= ^{234}U 、Center カップ= ^{235}U 、H1 カップ= ^{236}U 、H2 カップ= ^{238}U を配置し、L1 と H1 は $10^{13}\Omega$ の高抵抗、C と H2 は $10^{11}\Omega$ とした。海水精製 U 試料を測定した TIMS スペクトルは、テーリングが無く、高いアバンドンス感度で、 ^{234}U 、 ^{235}U 及び ^{238}U のピークが観測された。得られたスペクトルから $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比を求めたところ、 0.007267 ± 0.000007 （標準誤差 2SE）と求めた。さらに、Cs 測定時と同様、U の TIMS スペクトルの繰り返し測定を実施し、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比の測定サイクル依存を調べたところ、図 2.2.3.5 に示すように、測定サイクル回数を増やすにつれて $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比が僅かに減少する傾向が見られるが、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比は 0.007267 ± 0.000002 （標準誤差 2SE）となった。この事実は、10 μg の試料量で、約 0.03%以下の精度の同位体比の評価ができることを示しており、極めて高精度な測定が可能であることが分かる。一方、比較の

ために、シングルコレクターを採用したところ、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比は 0.007253 ± 0.000007 (標準誤差 2SE) が得られ、マルチコレクターに比べ大きな誤差となったことから、精緻な U 同位体比測定にはマルチコレクターが適していることが示唆された。なお、シングルコレクター時には、ファラデーカップ (Cカップ) で ^{235}U と ^{238}U を、二次電子増倍管型検出器で ^{234}U と ^{236}U を切り替えて測定している。

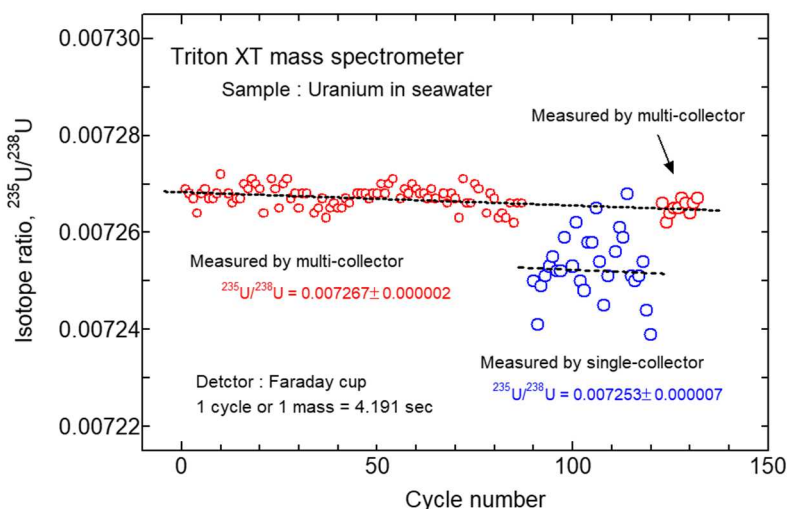


図 2.2.3.5 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比の測定サイクル依存

3. 結論

3. 1 成果のまとめ

原子力規制庁、JAEA、東京大学、東京工業大学及び QST との共同研究により、長半減期放射性核種等の分析における信頼性の確保に係る実験的研究を実施し、以下の点を明確にするとともに、学会及び学術論文にて公表を行った。

- ① 1F 周辺監視区域外の東京電力敷地から環境試料を採取し、当該試料から放射性 Cs 含有微粒子を抽出し、JAEA において電子顕微鏡で観察した同一試料の Cs 同位体及び元素組成情報を TOF-SIMS で取得可能とした。また、採取した環境試料を用いて、東京大学に設置した TOF-ICP-MS によるナノ粒子分析方法に係る成果を第 81 回分析化学討論会において学会発表するとともに、標準試料を用いたマルチコレクター型 ICP-MS によるナノ粒子サイズ及び同位体比分析方法に係る研究成果を *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 誌に公表した (令和 3 年 12 月)。さらに、TOF-ICP-MS による個々の微粒子のサイズ及び元素組成の分析方法に係る研究成果を『分析化学』に公表した (令和 4 年 4 月)。
- ② 難溶解性である Zr を対象とした分析方法を検討するために、様々な溶解方法について実験し、Zr 濃度を ICP-MS で測定することでその溶解特性に係るデータを取得した。JAEA において、試料を HF を含む溶媒で溶解した溶液について、溶液中に

残留する HF が残留する可能性があるため、HF がその後の化学分離に与える影響を評価した。また、固体試料を直接分析するために、高速多点レーザーアブレーション ICP-MS を適用し、溶解して調製した液体試料の分析結果と良好に一致するデータを取得することに成功した。さらに、JAEA において、難溶解性である Pu を対象とした分析方法を検討するために、標準試料(海底堆積物)を様々な酸条件でマイクロ波加熱分解装置により加熱溶解し、溶解液から Pu を分離・精製し、アルファスペクトロメータの環境整備を進めるとともに、標準試料に対する α 線測定を実施した。

- ③ TIMS による高精度同位体分析のためには、目的とする元素を化学分離により単離する必要がある。放射性 Cs の化学分離方法については、BOBCalixC6 抽出剤を用いた方法を適用し、作業時間の短縮及び抽出剤の安定性に関するデータを JAEA において取得した。また、U の化学分離方法については、表面機能型モノリス型シリカを用いた UO_2^{2+} 分離性能の評価を行い、マトリクス元素を含む模擬廃液からでも UO_2^{2+} を選択的かつ 100% 分離回収できることを東京工業大学において実証した。
- ④ 固相中の U の同位体比を東京大学に整備したレーザーアブレーション-マルチコレクター型 ICP-MS を用いて、高精度・高確度に測定する方法に関する論文を *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* に公表した (令和 3 年 2 月)。
- ⑤ QST において実施した、蛍光 X 線分析装置による U の表面汚染濃度測定に係る成果を *Spectrochimica acta part B* 誌に公表した (令和 4 年 1 月)。
- ⑥ 東京工業大学に設置した TIMS による Cs 及び U 同位体比測定を実施し、高い分析精度を達成可能な測定条件を見いだした。

3. 2 成果の公表

以下の、査読付論文を公表した。

- ① Yamamoto, K., Asanuma, H., Takahashi, H., Hirata, T., In situ isotopic analysis of uranium using a new data acquisition protocol for 10^{13} ohm Faraday amplifiers, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 36, pp. 668-675, 2021. (DOI: 10.1039/d0ja00498g)
- ② Yamashita, S., Yamamoto, K., Takahashi, H., Hirata, T., Size and isotopic ratio measurements of individual nanoparticles by a continuous ion-monitoring method using Faraday detectors equipped on a multi-collector-ICP-mass spectrometer, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 37, pp. 178-184, 2022. (DOI: 10.1039/d1ja00312g)
- ③ 栗原かのこ、堀越 洸、中里 雅樹、高橋 宏明、平田 岳史、飛行時間型 ICP-MS による微粒子の個別分析法の開発、*BUNSEKI KAGAKU* (分析化学)、71、277-282、2022. (<https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.71.277>)
- ④ Yoshii, H., Takamura, K., Uwatoko, T., Takahashi, H., Sakai, Y., Screening of uranium

contamination on waste surfaces using X-ray fluorescence analysis, Spectrochim. Acta B, Vol. 189, pp. 106368-106371, 2022. (DOI: 10.1016/j.sab.2022.106368)

3. 3 成果の活用

長半減期放射性核種等の定量分析に係る実験環境の整備及び要素技術の実験的検討を進めた。これらは、今後、特に、燃料破損が生じた又は1F事故のような事象を経験した原子力施設等における廃棄物確認、クリアランスの確認及び廃止措置終了確認における安全規制に資するために必要な技術基盤の構築及び維持に活用することが期待される。

3. 4 今後の課題

長半減期放射性核種等の分析における信頼性確保に関する研究について、令和4年3月末までの研究から次の課題を抽出した。

- ① 環境試料の複数地点からの採取等による多様な分析試料の確保
- ② Pu等の核燃料物質を含む試料の前処理、化学分離及び分析方法
- ③ 様々な性状の分析対象試料に対して、分析精度・感度を向上するために必要な妨害元素除去方法
- ④ 各元素（核種）の化学形態に依存するメカニズム及びプロセスによっては速度論的な観点からの考察

これらの課題への対応は、本研究の後継プロジェクトで令和4年度以降に実施する予定である。

参考文献一覧

- 2.2.3.1 高田由美, 高村晃大, 上床哲明, 酒井康弘, 吉井裕, 保健物理 56 (2021) 5-16.
- 2.2.3.2 Yoshii, H., Takamura, K., Uwatoko, T., Takahashi, H., Sakai, Y., Screening of uranium contamination on waste surfaces using X-ray fluorescence analysis, *Spectrochim. Acta B*, Vol. 189, pp. 106368-106371, 2022. (DOI: 10.1016/j.sab.2022.106368)
- 2.2.3.3 Yamamoto, K., Asanuma, H., Takahashi, H., Hirata, T., In situ isotopic analysis of uranium using a new data acquisition protocol for 10^{13} ohm Faraday amplifiers, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 36, pp. 668-675, 2021. (DOI: 10.1039/d0ja00498g)
- 2.2.3.4 Yamashita, S., Yamamoto, K., Takahashi, H., Hirata, T., Size and isotopic ratio measurements of individual nanoparticles by a continuous ion-monitoring method using Faraday detectors equipped on a multi-collector-ICP-mass spectrometer, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 37, pp. 178-184, 2022. (DOI: 10.1039/d1ja00312g)
- 2.2.3.5 栗原かこのこ、堀越 洸、中里 雅樹、高橋 宏明、平田 岳史、飛行時間型 ICP-MS による微粒子の個別分析法の開発、*BUNSEKI KAGAKU (分析化学)*、71、277-282、2022.

共同研究参加者一覧

原子力規制庁 長官官房技術基盤グループ 放射線・廃棄物研究部門

高橋 宏明 深井 恵 片山 二郎

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

武田 聖司 島田 亜佐子 大平 早希 本多 真紀 阿部 寛信 藤原 健壮

国立大学法人東京大学

平田 岳史

国立大学法人東京工業大学

塚原 剛彦 野村 雅夫

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構

吉井 裕