

単一微粒子質量分析法に基づく
アルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた
基礎検討（委託研究）

－令和元年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業－

Basic study for On-Line Monitoring of Tiny Particles including Alpha Emitters
by Aerosol Time-Of-Flight Mass Spectroscopy
(Contract Research)

-FY2019 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource
Development Project-

福島研究開発部門 福島研究開発拠点
廃炉環境国際共同研究センター
大阪大学

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
Osaka University

January 2021

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<https://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 研究成果管理課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2 番地4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Institutional Repository Section,
Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department,
Japan Atomic Energy Agency.
2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた 基礎検討（委託研究）

－令和元年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業－

日本原子力研究開発機構 福島研究開発部門 福島研究開発拠点
廃炉環境国際共同研究センター

大阪大学

(2020 年 10 月 29 日受理)

日本原子力研究開発機構（JAEA）廃炉環境国際共同研究センター（CLADS）では、令和元年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業（以下、「本事業」という）を実施している。

本事業は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所の廃炉等を始めとした原子力分野の課題解決に貢献するため、国内外の英知を結集し、様々な分野の知見や経験を、従前の機関や分野の壁を越えて緊密に融合・連携させた基礎的・基盤的研究及び人材育成を推進することを目的としている。平成 30 年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築した。

本研究は、研究課題のうち、「単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討」の令和元年度の研究成果について取りまとめたものである。

本研究では、福島第一原発の燃料デブリ切削の際に飛散する恐れのあるアルファ微粒子のオンラインモニタリングを目指し、単一微粒子質量分析技術の適用性について基礎検討を行うことが目的である。本年度、アルファ微粒子発生のための模擬試料として固体酸化物の(U, Zr) O₂ 試料、ならびに酸性と塩基性の U 溶液試料を調製した。また、アブレーション法による微粒子生成に向けたレーザー照射光学系を構築するとともに、噴霧法で発生する微小液滴を乾燥し固体エアロゾルを生成する装置を製作した。さらに単一微粒子質量分析計を整備し、測定に向けた準備を整えた。

本報告書は、日本原子力研究開発機構の英知事業における委託業務として、大阪大学が実施した成果を取りまとめたものである。

廃炉環境国際共同研究センター：〒979-1151 福島県双葉郡富岡町大字本岡字王塚 790-1

Basic study for On-Line Monitoring of Tiny Particles including Alpha Emitters
by Aerosol Time-Of-Flight Mass Spectroscopy
(Contract Research)

— FY2019 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project —

Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science
Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
Japan Atomic Energy Agency
Tomioka-machi, Futaba-gun, Fukushima-ken

Osaka University

(Received October 29, 2020)

The Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (CLADS), Japan Atomic Energy Agency (JAEA), had been conducting the Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project (hereafter referred to “the Project”) in FY2019.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. (TEPCO). For this purpose, intelligence was collected from all over the world, and basic research and human resource development were promoted by closely integrating/collaborating knowledge and experiences in various fields beyond the barrier of conventional organizations and research fields. The sponsor of the Project was moved from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to JAEA since the newly adopted proposals in FY2018. On this occasion, JAEA constructed a new research system where JAEA-academia collaboration is reinforced and medium-to-long term research/development and human resource development contributing to the decommissioning are stably and consecutively implemented.

Among the adopted proposals in FY2019, this report summarizes the research results of the “Basic study for On-Line Monitoring of Tiny Particles including Alpha Emitters by Aerosol Time-Of-Flight Mass Spectroscopy” conducted in FY2019.

The present study aims to conduct a feasibility study of Aerosol Time-Of-Flight Mass Spectroscopy (ATOFMS) technique to on-line measurement of tiny particles including alpha emitters which might be dispersed in cutting debris in reactors of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station for realizing real-time monitoring of the tiny particles. In FY2019, we prepared the solid (U, Zr) O₂ samples and the acidic and basic U solutions as model materials. Also, we constructed an optical system for a laser irradiation to synthesize tiny particles by laser ablation and developed an apparatus to produce solid aerosols by atomization and drying. Further, we completed a maintenance of ATOFMS to be ready for the particle measurement.

Keywords: ATOFMS, Alpha Particle, Aerosol, On-Line Monitoring

This work was performed by Osaka University under contract with Japan Atomic Energy Agency.

目次

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要.....	1
2. 平成 30 年度 採択課題（継続分）	2
3. 令和元年度 採択課題	5
付録 成果報告書	9

Contents

1. Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project ..	1
2. Accepted Proposal in FY2018 ~Continued~	2
3. Accepted Proposal in FY2019	5
Appendix Result Report.....	9

This is a blank page.

1. 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業の概要

文部科学省では、「東京電力（株）福島第一原子力発電所の廃止措置等研究開発の加速プラン（平成 26 年 6 月文部科学省）」等を踏まえ、平成 27 年度から「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」（以下、「本事業」という。）を立ち上げ、「戦略的原子力共同研究プログラム」、「廃炉加速化研究プログラム」及び「廃止措置研究・人材育成等強化プログラム」を推進している。

具体的には、国内外の英知を結集し、国内の原子力分野のみならず様々な分野の知見や経験を、機関や分野の壁を越え、国際共同研究も含めて緊密に融合・連携させることにより、原子力の課題解決に資する基礎的・基盤的研究や産学が連携した人材育成の取組を推進している。

一方、日本原子力研究開発機構（以下、「JAEA」という。）では、平成 27 年に廃炉国際共同研究センター（以下、「CLADS」という。現：廃炉環境国際共同研究センター）を組織し、「東京電力ホールディングス（株）福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ」等を踏まえ、東京電力ホールディングス（株）福島第一原子力発電所廃炉（以下、「1F 廃炉」という。）に係る研究開発を進めている。

また、平成 29 年 4 月に CLADS の中核拠点である「国際共同研究棟」の運用を開始したことを踏まえ、今後は CLADS を中核に、廃炉の現場ニーズを踏まえた国内外の大学、研究機関等との基礎的・基盤的な研究開発及び人材育成の取組を推進することにより、廃炉研究拠点の形成を目指すことが期待されている。

このため、本事業では平成 30 年度の新規採択課題から実施主体を文部科学省から JAEA に移行することで、JAEA とアカデミアとの連携を強化し、廃炉に資する中長期的な研究開発・人材育成をより安定的かつ継続的に実施する体制を構築することとし、従来のプログラムを、①共通基盤型原子力研究プログラム、②課題解決型廃炉研究プログラム、③国際協力型廃炉研究プログラム、④研究人材育成型廃炉研究プログラム（令和元年より新設）に再編した。

2. 平成 30 年度 採択課題（継続分）

平成 30 年度採択課題（継続分）については以下のとおりである。

課題数：19 課題

共通基盤型原子力研究プログラム 11 課題

（若手研究 6 課題、一般研究 5 課題）

課題解決型廃炉研究プログラム 6 課題

国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題

（日英共同研究）

平成 30 年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
被災地探査や原子力発電所建屋内情報収集のための半自律ロボットを用いたセマンティックサーベイマップ生成システムの開発	河野 仁	東京工芸大学
汚染土壌の減容を目的とした重液分離による放射性微粒子回収法の高度化	山崎 信哉	筑波大学
ラドンを代表としたアルファ核種の吸入による内部被ばくの横断的生体影響	片岡 隆浩	岡山大学
炉心溶融物の粘性及び表面張力同時測定技術の開発	大石 佑治	大阪大学
iPS 細胞由来組織細胞における放射線依存的突然変異計測系の確立	島田 幹男	東京工業大学
レーザー共鳴イオン化を用いた同位体存在度の低いストロンチウム 90 の迅速分析技術開発	岩田 圭弘	東京大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
放射性核種の長期安定化を指向した使用済みゼオライト焼結固化技術の開発	新井 剛	芝浦工業大学
燃料デブリ取り出しを容易にするゲル状充填材の開発	牟田 浩明	大阪大学
レーザー蛍光法を用いた燃料デブリ変質相の同定	斉藤 拓巳	東京大学
過酷炉心放射線環境における線量測定装置の開発	岡本 保	木更津工業 高等専門学校
レーザー加工により発生する微粒子の解析と核種同定手法の開発	長谷川 秀一	東京大学

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
合金相を含む燃料デブリの安定性評価のための基盤研究	桐島 陽	東北大学
ガンマ線画像スペクトル分光法による高放射線場環境の画像化による定量的放射能分布解析法	谷森 達	京都大学
燃料デブリ取出し時における放射性核種飛散防止技術の開発	鈴木 俊一	東京大学
アルファダストの検出を目指した超高位置分解能イメージング装置の開発	黒澤 俊介	東北大学
ナノ粒子を用いた透明遮へい材の開発研究	渡邊 隆行	九州大学
先端計測技術の融合で実現する高耐放射線燃料デブリセンサーの研究開発	萩原 雅之	高エネルギー 加速器研究機構

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
放射性微粒子の基礎物性解明による廃炉作業リスク低減への貢献	五十嵐 康人	茨城大学
放射線耐性の高い薄型 SiC 中性子検出器の開発	三澤 毅	京都大学

3. 令和元年度 採択課題

令和元年度は、4つのプログラムにおいて、研究課題の採択を決定した。
公募の概要は以下のとおりである。

- ・ 公募期間：平成 31 年 4 月 24 日～令和元年 6 月 7 日
令和元年 5 月 30 日～令和元年 7 月 18 日 ※日露共同研究のみ
- ・ 課題数：19 課題
 - 共通基盤型原子力研究プログラム 7 課題
(若手研究 2 課題、一般研究 5 課題)
 - 課題解決型廃炉研究プログラム 4 課題
 - 国際協力型廃炉研究プログラム 4 課題
(日英共同研究 2 課題、日露共同研究 2 課題)
 - 研究人材育成型廃炉研究プログラム 4 課題

これらの提案について、外部有識者から構成される審査委員会において、書面審査及び面接審査、日英共同研究については二国間の合同審査を実施し、採択候補課題を選定した。その後、PD（プログラムディレクター）・PO（プログラムオフィサー）会議での審議を経て、採択課題を決定した。

令和元年度 採択課題一覧

共通基盤型原子力研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
ウラニル錯体化学に基づくテーラーメイド型新規海水ウラン吸着材開発	鷹尾 康一郎	東京工業大学
動作不能からの復帰を可能とする多連結移動ロボットの半自律遠隔操作技術の確立	田中 基康	電気通信大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
一次元光ファイバ放射線センサを用いた原子炉建屋内放射線源分布計測	瓜谷 章	名古屋大学
低線量・低線量率放射線被ばくによる臓器別酸化ストレス状態の検討	鈴木 正敏	東北大学
単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討	豊嶋 厚史	大阪大学
幹細胞動態により放射線発がんを特徴付ける新たな評価系の構築	飯塚 大輔	量子科学技術 研究開発機構
耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発	梅沢 仁	産業技術総合 研究所

課題解決型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
Multi-Physics モデリングによる福島 2・3 号機ペデスタル燃料デブリ深さ方向の性状同定	山路 哲史	早稲田大学
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発	渡邊 大輔	日立 GE ニュークリア・ エナジー
アパタイトセラミックスによる ALPS 沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発	竹下 健二	東京工業大学
拡張型スーパードラゴン多関節ロボットアームによる圧力容器内燃料デブリ調査への挑戦	高橋 秀治	東京工業大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
高い流動性および陰イオン核種保持性を有するアルカリ刺激材料の探索と様々な放射性廃棄物の安全で効果的な固化	佐藤 努	北海道大学
再臨界前の中性子線増に即応可能な耐放射線 FPGA システムの開発	渡邊 実	静岡大学

国際協力型廃炉研究プログラム（日露共同研究）

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取出し臨界安全技術の高度化	小原 徹	東京工業大学
微生物生態系による原子炉内物体の腐食・変質に関する評価研究	金井 昭夫	慶應義塾大学

研究人材育成型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取り出し時における炉内状況把握のための遠隔技術に関する研究人材育成	浅間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティックスを融合したデブリ性状把握手法の開発とタイアップ型人材育成	高貝 慶隆	福島大学
放射線・化学・生物的作用の複合効果による燃料デブリ劣化機構の解明	大貫 敏彦	東京工業大学
燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発	永井 康介	東北大学

本報告書は、採択課題のうち、共通基盤型原子力研究プログラム（一般研究）「単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討」の令和元年度の研究成果について記したものである。

研究成果を取りまとめた成果報告書を付録として添付する。

付録

成果報告書

This is a blank page.

令和元年度

日本原子力研究開発機構

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子
オンラインモニタリングに向けた基礎検討
(契約番号 31I122)

成果報告書

令和2年3月

国立大学法人大阪大学

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」による委託業務として、国立大学法人大阪大学が実施した「単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討」の令和元年度の研究成果取りまとめたものです。

目次

概略	iv
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	2. 1-1
2.1 全体計画	2. 1-1
2.2 令和元年度の成果の目標及び業務の実施方法	2. 2-1
3. 令和元年度の実施内容及び成果	3. 1-1
3.1 模擬試料調製に関する研究	3. 1-1
3.1.1 模擬デブリ調製	3. 1-1
3.1.2 溶液調製	3. 1-9
3.2 模擬微粒子製造に関する研究	3. 2-1
3.2.1 模擬微粒子製造	3. 2-1
3.2.2 模擬エアロゾル生成	3. 2-4
3.3 単一微粒子質量分析に関する研究	3. 3-1
3.3.1 試験の目的	3. 3-1
3.3.2 単一微粒子質量分析計	3. 3-1
3.3.3 ATOFMS の整備ならびにエアロゾルの単一微粒子質量測定実験	3. 3-2
3.3.4 結果と考察	3. 3-2
3.4 研究推進	3. 4-1
4. 結言	4-1

表一覧

表 3.1-1	作製試料の密度と理論密度比	3.1-4
表 3.1-2	ウラニル(VI)化合物の X 線データ	3.1-12
表 3.1-3	ウラニル(VI)化合物のウラン周囲の結合距離(Å)と結合角(deg)	3.1-13
表 3.2-1	粒径分布測定を行った SMPS の測定条件	3.2-9
表 3.2-2	生成させたエアロゾル粒子の粒径分布特性	3.2-10

図一覧

図 1-1	本研究の実験スキーム	1-4
図 2.1-1	本業務の全体計画図	2.1-1
図 3.1-1	UO ₂ -ZrO ₂ 擬二元系状態図	3.1-5
図 3.1-2	放電プラズマ焼結装置の概略と焼結メカニズム	3.1-5
図 3.1-3	放電プラズマ焼結時の温度プログラム	3.1-6
図 3.1-4	試料外観 (a)U _{0.9} Zr _{0.1} O ₂ (b)U _{0.16} Zr _{0.84} O ₂	3.1-6
図 3.1-5	作製試料と JCPDS (標準データ) の XRD パターン	3.1-7
図 3.1-6	作製試料の FE-SEM 観察像及び元素マッピング試料外観 (a)U _{0.9} Zr _{0.1} O ₂ (b)U _{0.16} Zr _{0.84} O ₂	3.1-8
図 3.1-7	1 mol/L HCl _{aq} 中でのウラニル(VI)溶液およびその溶液に ZrOCl ₂ を 添加した場合の吸収スペクトル	3.1-14
図 3.1-8	0.5 mol/L Na ₂ CO ₃ aq 中でのウラニル(VI)溶液の吸収スペクトル	3.1-14
図 3.1-9	ウラニル(VI)化合物の結晶構造	3.1-15
図 3.2-1	レーザー波長変換スキーム	3.2-3
図 3.2-2	集光光学系用セットアップ	3.2-3
図 3.2-3	試料溶液から模擬固体エアロゾルを生成する装置の模式図	3.2-11
図 3.2-4	(上) 模擬エアロゾル生成装置の全景 (下) アトマイザにより試料溶液を 噴霧して液滴を生成する様子	3.2-12
図 3.2-5	(上) 走査型モビリティパーティクルサイザーの全景 (下) 静電分級器 原理図	3.2-13
図 3.2-6	超純水を用いたエアロゾルならびに室内空気中のエアロゾルの粒径分布 (上) 粒子個数ベース (下) 体積ベース	3.2-14
図 3.2-7	Zr 水溶液から生成したエアロゾルと室内空気の粒径分布 (上) 粒子個数ベース (下) 体積ベース	3.2-15
図 3.2-8	福島第一原発 1-4 号機滞留水、滞留水中スラッジの (上) 放射能収支と (下) 元素分析	3.2-16
図 3.3-1	ATOFMS の (上) 概略図と (下) 実機写真	3.3-5
図 3.3-2	整備した ATOFMS の単一エアロゾル測定セットアップ	3.3-6
図 3.3-3	2 台の光散乱粒子検出器から得られた散乱光パルス	3.3-6
図 3.3-4	ATOFMS を用いて測定したエアロゾルの代表的な正負イオン 質量スペクトル	3.3-7

図 3.3-5	ATOFMS を用いて測定したエアロゾル 1 つ 1 つから得られた 正負イオン質量スペクトルの例	3.3-8
図 3.3-6	Zr ⁺ と Cl ⁻ の同位体比ならびに同位体比に基づく質量スペクトルパターン	3.3-9
図 3.3-7	正負イオンスペクトル中の主要ピークとその同位体比	3.3-10
図 3.3-8	(上) 燃料デブリに含有されると予想されるアルファ線放出核種のイオン ピークと (下) 本研究で得られた正イオン質量スペクトルの比較	3.3-11

略語一覧

ATOFMS	: Aerosol Time-of-Flight Mass Spectroscopy	(単一微粒子質量分析計)
BB0	: Beta Barium Borate	(メタホウ酸バリウム)
DMA	: Differential Mobility Analyzer	(静電分級機)
LB0	: Lithium Triborate	(三ホウ酸リチウム)
MCCI	: Molten Core and Concrete Interaction	(熔融炉心-コンクリート相互作用)
SMPS	: Scanning Mobility Particle Sizer	(走査型モビリティパーティクルサイザー)
SPS	: Spark Plasma Sintering	(放電プラズマ焼結)
WCPC	: Water-based Condensation Particle Counter	(水凝結粒子カウンター)

概略

福島第一原子力発電所の事故により発生した燃料デブリを気中工法により安全に取り出すには、線量低減や水位低下などの現場環境整備、格納容器、圧力容器内の状況把握、放射性微粒子の飛散率や燃料デブリ取り出し作業の際の放射性微粒子の拡散の低減技術、デブリ性状の測定技術など様々な情報や技術開発が必要となる。本研究では、我々が保有する単一微粒子質量分析法を用い、燃料デブリ取り出しの際に発生するアルファ微粒子のオンライン測定法についての適用可能性を検討する。本質量分析法は、フロー系のガス中に含まれる微粒子やエアロゾルに対し、一個一個の粒径や化学組成あるいは含有放射性同位体を質量測定によりオンラインで実測できるという特徴を持つ。そのため、本分析法を適用することで、燃料デブリ取り出し時におけるアルファ微粒子のリアルタイムモニタリングが可能になると期待できる。

デブリ切削作業では、燃料デブリの直接飛散粉末やヒューム由来の固体エアロゾルならびに水中気泡破裂による液滴粒子の放出・乾燥により生成される固体エアロゾルの生成が考えられる。そのため、本研究の具体的な実施内容は以下のとおりとした。まず、模擬燃料デブリ試料を製造し、レーザーアブレーション法により直接的に飛散する模擬微粒子を生成させる。また、模擬試料溶液を調製し、噴霧法によって模擬エアロゾルを生成させる。これらの模擬微粒子を、保有する単一微粒子質量分析装置を用いて実験室で測定する。発生した微粒子・エアロゾルの粒径分布、形状、化学組成や含有放射性同位体などの基本情報を得るとともに、装置の諸性能から燃料デブリのオンラインモニタリングに対する適用可能性を明らかにする。さらに、これらのデータを元の実験的な課題を洗い出し、次世代の単一微粒子質量分析法の開発へとつなげる。

まず、燃料デブリ切削時のアルファ微粒子の直接的な飛散を模擬するにあたり、模擬燃料デブリ組成およびその製造方法について検討し、高密度模擬試料を合成した。アルファ線放出核種である Pu やマイナーアクチニド元素は UO_2 と同じ蛍石型構造をとる事などから、酸化物デブリ相にその多くが含まれていると推定される。主な酸化物デブリ相は UO_2 と ZrO_2 との固溶体であり、U 含有量が多い立方晶および Zr 含有量が多い正方晶の二相混合状態となっていると推定される。そのため、今年度は模擬酸化物燃料デブリ相として、立方晶および正方晶の $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ を合成した。 UO_2 顆粒および ZrO_2 粉末をそれぞれ $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{U}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$ となるよう秤量し、粉碎・混合した。ディスク状に成型して窒素ガスフロー中で 1500°C 、10 時間の熱処理を施した。試料を粉碎した後、混合し乾燥させて得られた粉末を、放電プラズマ焼結装置を用いて焼結した。寸法と質量から密度を測定し、XRD 測定により結晶構造を評価した。主相の格子定数を求め、理論密度を算出した。それぞれの試料の XRD パターンと参照標準データを比較することにより、 $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 試料は立方晶構造を持つ単相、 $\text{U}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$ 試料は多くを占める正方晶相と U リッチの立方晶相の 2 相として構成されていることがわかった。XRD パターンから求めた格子定数より理論密度比 90 % の高密度な試料が得られたと結論付けられた。すなわち、模擬酸化物燃料デブリとして、 $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 試料および $\text{U}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$ 試料の合成に成功した。

また、飛散エアロゾルを模擬するためにデブリ環境を模擬したウラン溶液を調製し、化学的に分析した。使用済み核燃料中の UO_2 は、燃料表面にある水の放射線分解によって生成したラジカル種や過酸化水素と反応し、徐々に酸化が起こって 6 価のウランが生成することが知られている。そこで本研究では、ウランの模擬溶液試料として、それぞれ酸性ならびに塩基性の $[\text{UO}_2]^{2+}$ 及び $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 溶液を調製し、紫外可視吸収スペクトルにより生成化合物を確認した。

さらに、 ZrOCl_2 を添加してこれらの 6 価ウラン化合物との反応性を調べた。酸性のウラニル水溶液は $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 1 mol/L HCl_{aq} に溶解したものを、塩基性のウラニル水溶液は $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 0.5 mol/L $\text{Na}_2\text{CO}_{3\text{aq}}$ に溶解したものをそれぞれ使用した。調製した酸性及び塩基性のウラニル水溶液について吸収スペクトルを測定した。酸性溶液については、この溶液に 1-3 モル当量の固体の ZrOCl_2 を加え全て溶解させた後、吸収スペクトルを測定した。塩基性溶液では、3 当量の ZrOCl_2 を加えた後、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$ を加えた溶液を乾固するまで放置し、一部析出した単結晶を単結晶 X 線結晶構造解析に用いた。酸性条件でのウラニルの吸収スペクトルから、ウラニル(VI) は $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ を形成していると考えられた。また、 ZrOCl_2 を添加しても吸収スペクトルが変化しないことから、酸性溶液ではウラニル(VI) とジルコニウムの間の相互作用はないことがわかった。一方、塩基性条件下でのウラニル(VI) の吸収スペクトルから、存在する化学種は $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{2-}$ と同定された。さらに単結晶の X 線結晶構造解析から、 $[\text{UO}_2\text{Cl}_3(\text{NO}_3)]^-$ と $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ が 1:1 の比で存在しており、この結晶中にはジルコニウムは含まれていないことがわかった。結晶構造のパラメータからウラニル(VI) 構造をとっていることが分かった。以上の結果から、酸性ならびに塩基性条件でウラニル(VI) の調製ならびにその化学分析に成功した。

次に、燃料デブリ切削時のアルファ微粒子の直接飛散を模擬するために、レーザー切断による微粒子発生を想定し、アブレーションを行うための光学設計と購入したレーザーの特性評価を行った。購入したマイクロチップレーザーは、波長 1064 nm、パワー 2 mJ/pulse、パルス幅 2 ns、繰返周波数 100 Hz といった出力特性を持ち、非線形光学結晶に導入して 2, 3, 4 倍波発生を行う。さらに、特定の波長のみを反射するコートを施したハーモニクセパレーターを用いて、目的の波長のレーザー光を単離する。例えばレーザーを波長 1064 nm、2 mJ で焦点距離 500 mm のレンズで集光すると、焦点付近でのビームサイズ直径は 120 μm 程度となり、レーザー強度は 8.8 GW/cm² となる。アブレーションの閾値は 308 nm のレーザーでおよそ 200 MW/cm² であるため、本研究の光学条件により閾値を超える条件を達成できる。また、本レーザーはビームサイズが小さく、最大のレーザー強度は 2 GW/cm² 程度であるため、大気中を伝搬するとプラズマが発生して非線形光学効果でビームサイズがより小さくなる恐れが発生した。そのためビームエクスペンダーを用いてレーザーのビームサイズを 10 倍に広げることにより、集光前のレーザー強度を 1/100 に低減して対策した。これらの結果から、光学系を構築して微粒子発生についての光学条件を検討することに成功した。

また、燃料デブリ切削時に発生する固体エアロゾルを模擬製造するため、エアロゾル生成装置やサイズ分布測定装置の構築整備ならびにエアロゾル粒子の生成テスト実験を行った。アトマイザと拡散ドライヤーを導電性シリコンチューブで直列に接続し、エアロゾル生成装置を構築した。また、模擬エアロゾル微粒子の粒径分布を測定する、静電分級機と水凝結粒子カウンターから成る走査型モビリティパーティクルサイザーを整備した。超純水ならびに塩化酸化ジルコニウム水溶液を測定溶液試料として、エアロゾル生成装置を用いて噴霧・乾燥させた後、エアロゾルの粒径分布を測定した。超純水ではエアロゾルはほとんど生成されないと予想していたが、中心粒径 30~40 nm のナノ粒子が生成された。粒子個数濃度は室内空気のピーク粒径での個数濃度と比べて 4~12 倍であった。Zr 水溶液では、それぞれ Zr 水溶液濃度 33 μM と 143 μM に対して、個数ベース粒径分布は中心粒径 40 nm と 100 nm ならびに中心粒径 50 nm と 150 nm を持つ 2 つの対数正規分布を足し合わせた形状の分布を示した。

ただし、微小粒子側の粒径成分が支配的であった。また、体積ベース粒径分布も同様に 2 つの対数正規分布を足し合わせた形状をしていた。この場合には粗大粒子側の寄与が大きく粒径 100 nm 以上のエアロゾルの総体積への寄与は 70 %以上であった。33 μM と 143 μM の Zr 水溶液に対して、総体積濃度はそれぞれ $1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{m}^3$ と $7.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{m}^3$ で、重量濃度に変換するとそれぞれ 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と 1360 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。室内空気での物質の密度を 1.4 g/cm^3 を仮定すると、室内空気では重量濃度 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、Zr 水溶液から生成したエアロゾルの総重量濃度は、室内空気中のそれに比べて 30～136 倍ほど大きい。そのため、今後行う予定の模擬エアロゾルの粒径分布測定では、20～70 分程度のエアロゾルサンプリングを行えば良いと推定される。以上から、本年度はエアロゾル生成装置やサイズ分布測定装置の構築整備を完了し、エアロゾル粒子の生成テスト実験に成功した。

最後に、模擬アルファ微粒子のオンライン測定に向け、単一微粒子質量分析計 (ATOFMS) の整備を行い、Zr 水溶液から生成したエアロゾルをテスト測定し、分析性能を確認した。上述のエアロゾル生成装置を用いて Zr 水溶液からエアロゾルを生成し、ATOFMS を用いて単一微粒子質量分析を行った。Zr 水溶液から生成したエアロゾルの個数濃度は、ATOFMS を用いてエアロゾル 1 つ 1 つの粒径測定を個別にできない程に高濃度であったため、粒径分布データは取得せず質量分析のみを行った。エアロゾルから得られた質量スペクトルは $\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 由来のイオンピークを示していた。正イオン質量スペクトルには、 Zr^+ と ZrO^+ 、不純物であると考えられる Na^+ といったイオンピークだけが現れ、 ^{235}U 、 ^{238}U や ^{239}Pu 、 ^{244}Pu 、 ^{237}Np といったアルファ線放出核種のイオンピークが現れると予想される m/z +230-300 の領域には、ほとんどイオンピークが観測されなかった。一方、負イオン質量スペクトルには、 $\text{O}^- \cdot \text{OH}^-$ 、 NO_2^- 、 ZrClO_2^- ZrCl_2O^- $\text{ZrCl}_2\text{O}_2\text{H}^-$ ZrCl_3O^- などのイオンピークが見られた。観測されたイオンピークの強度比は Zr や Cl の同位対比とよく一致していた。燃料デブリに含まれていると考えられるアルファ線放出核種 (アクチノイド) のイオンピーク質量領域には、ほとんど ZrCl_2O 由来のイオンがなく、アルファ微粒子の検出に大きな支障がないことがわかった。以上の結果から、ATOFMS の整備を完了し、ATOFMS による Zr 試験エアロゾルのテスト測定に成功した。

以上より、令和元年度に予定した予備試験や装置製造などをすべて完了することができ、令和 2 年度の実証試験に向けた準備が整った。

1. はじめに

2011年3月に起きた福島第一原子力発電所の事故により、溶けた核燃料が様々な構造物と混ざって固まった燃料デブリが現在もまだ1～3号機の格納容器や圧力容器に残っている。事故発生以来、放射能汚染水への対策や燃料プールからの使用済み核燃料の取り出しといった、差し迫ったリスクに対する短期的取り組みが進められてきた[1]。これらの取り組みには一定の見通しがついており、現在は中長期的な廃炉作業として燃料デブリの取り出しや廃棄物対策などの取り組みが検討されている[1]。現時点では燃料デブリは安定的に冷却されており、すぐに外部に悪影響を及ぼす可能性は低いと考えられる。しかしながら、冷却に問題が発生するリスクや経年劣化により環境中に放射能が漏洩するリスクが存在する。そのため、できるだけ早い段階で安全に取り出し、安定保管状態へと移行する事が不可欠である。その一方、圧力容器や格納容器内にある燃料デブリの位置や量、形態や性状といった情報は依然として不足しており、今後ステップバイステップで取り出し作業が進められていく方針が示されているが、作業完了までには30～40年を要すると見込まれている[1]。

2019年12月の中長期ロードマップの改訂[2]では、「初号機（2号機）の燃料デブリの取り出し方法を確定し、2021年内に初号機で試験的取り出しに着手し、その後、段階的に取り出し規模を拡大していくこと」が示されている。具体的には、気中工法により、まずは格納容器底部に横からアクセスすることが想定されているが、容器壁の加工といった大きな状態変更をすることなく、既設のペネトレーションを利用して実施できる小規模な取り出しから開始される。その後、これらの作業によって得られる新たな知見を踏まえ、格納容器の開口部の拡張や新規開口部の設置、遠隔装置の規模拡大などの措置を行った上で、燃料デブリの取り出し量を増やす計画となっている。（現在は、これまでの原子炉格納容器の内部調査において堆積物の一部をつかんで動かせることが確認された段階である[3]）。しかしながら、作業規模を拡大した際の安全性を評価するためには、線量低減、水位低下などの現場環境整備、格納容器、圧力容器内の状況把握、放射性微粒子の飛散率や燃料デブリ取り出し作業の際の放射性微粒子の拡散の低減技術、デブリ性状の測定技術など様々な情報や技術開発が必要となる[1]。

本研究では、燃料デブリ取り出しの際に発生する、ウランやプルトニウムなどのアルファ線放核種を含む放射性微粒子（アルファ微粒子）に着目し、そのオンライン測定法についての検討を行う。気中工法では、燃料デブリ取り出し作業の規模拡大に伴い、燃料デブリの切削微粒子や様々なエアロゾル、さらに現在は沈降している放射性微粒子などが飛散する事が懸念される。特に水素爆発が起きた1号機や3号機では閉じ込め機能が低くなっているため、飛散微粒子による作業員の被ばくや福島環境の汚染を防ぐには、これらの微粒子を完全にコントロールして封じ込める事が必要である。そのため、微粒子やエアロゾルの飛散率や性状を明らかにする事が重要であり、その科学的知見に基づいて飛散抑制技術の開発や排気浄化系・捕集系の設計が行われるべきである。さらに、安全性を担保するための排気系のリアルタイムモニタリングを行う必要がある。

本研究では、我々がこれまで大気PM_{2.5}エアロゾルのオンライン化学組成観測に用いてきた単一微粒子質量分析計のアルファ微粒子測定に対する適用可能性を検討する。本分析法は、フロー系のガス中に含まれる微粒子やエアロゾルに対し、その一個ずつの粒径や化学組成（質量）をオンラインで即座に実測できるという特徴を持つ。この質量分析法を放射性微粒子に適用することに

より、上記の性状に加えて含有放射性同位体も分析可能と期待できる。すなわち、微粒子の性状把握に加えて、燃料デブリ取り出しの際の放射性物質のリアルタイムモニタリングが可能になると期待される。また、微粒子の拡散低減技術の開発などでも利用できると期待される。しかしながら、現在、どのような微粒子やエアロゾルが発生するかの科学的情報がないため、本分析法がどの程度適用できるのか全く不明である。

そこで本研究では、燃料デブリ環境を模擬し、固体試料ならびに液体試料から生じる模擬アルファ微粒子や模擬エアロゾルを、保有する単一微粒子質量分析装置を用いて実験室で測定する（図 1-1）。炉構造物や燃料デブリの切断・切除を行う方法の一つとして、レーザー照射と同時にあるいは断続的な水噴射を行うレーザガウジングを気中あるいは水中で行うことが考えられている[4-6]。これは、切断・切除作業で生じる粉塵・ヒュームなどを水に取り込み、粒子状物質の飛散を減らす事が狙いであるが[5, 6]、レーザガウジング作業によって水中に多量の気泡が発生し水表面で破裂することで、液滴粒子が気相に放出され、さらに乾燥して固体状エアロゾルが生成される事が考えられる[7]。また、レーザー照射によって瞬間的に昇温・気化された難揮発性物質は再冷却により凝結し、微小なナノ粒子になると考えられる。すなわち、レーザガウジング作業においては、主に次の 2 つのプロセスによって固体粒子状物質（エアロゾル）が生成・放出される可能性が考えられる。

1) 燃料デブリの直接飛散粉末やヒューム由来の固体エアロゾル

2) 水中の気泡破裂による液滴粒子の放出ならびにその乾燥により生成される固体エアロゾル

本研究では、この 2 つの固体微粒子・エアロゾル生成プロセスを実験室において模擬し、燃料デブリ取り出し作業に伴って生成されると予想されるエアロゾル微粒子を生成させる。そのため、図 1-1 に示すように、1)に関しては模擬燃料デブリ試料を製造し、レーザーアブレーション法により模擬微粒子を生成させ、2)に関しては模擬試料溶液を調製し、試料溶液噴霧によって模擬エアロゾルを生成させる。生成した微粒子・エアロゾルの粒径分布、形状、化学組成や含有放射性同位体などの基本情報を得るとともに、レーザーイオン化効率、質量測定の検出感度などから本手法の適用可能性を明確にする。さらに、これらのデータを元に実験的な課題を洗い出し、次世代の単一微粒子質量分析法の開発へとつなげる。

参考文献

- [1] 原子力損害賠償・廃炉等支援機構，“東京電力ホールディングス（株）福島第一原子力発電所の廃炉のための技術戦略プラン 2019”，2019 年 9 月 9 日（2019）.
- [2] 廃炉・汚染水対策関係閣僚等会議，“東京電力ホールディングス（株）福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ”，令和元年 12 月 27 日（2019）.
- [3] 国際廃炉研究開発機構，“福島第一原子力発電所の原子炉格納容器内等で採取された資料の分析”，廃炉・汚染水対策チーム会合/事務局会議（第 66 回）報告資料，2019 年 5 月 30 日（2019）.
- [4] 核燃料サイクル工学研究所 核サ研福島技術開発特別チーム 燃料デブリ取扱技術開発グループ 原子力科学研究所 原科研福島技術開発特別チーム 燃料デブリ評価技術開発グループ，“東京電力福島第一原子力発電所における燃料デブリ特性把握・処置技術開発，平成 24 年度研究開発成果報告書”，JAEA-Review 2013-066, 32-33（2014）.
- [5] 大道博行，“福島第一原子力発電所の燃料デブリ取り出しに資するレーザー技術”，Isotope News 743, 7-11（2016）.
- [6] 国際廃炉研究開発機構，“燃料デブリの「レーザガウジング技術」の開発について〔開発担当：東芝〕”，R&D Topics, <http://irid.or.jp/topics/燃料デブリの「レーザガウジング技術」の開発に/>（2016）.
- [7] IRID, IRID 組合員・東芝によるレーザガウジング試験の様子, <https://www.youtube.com/watch?v=Ea-jce60In8&feature=youtube>,（2016）.

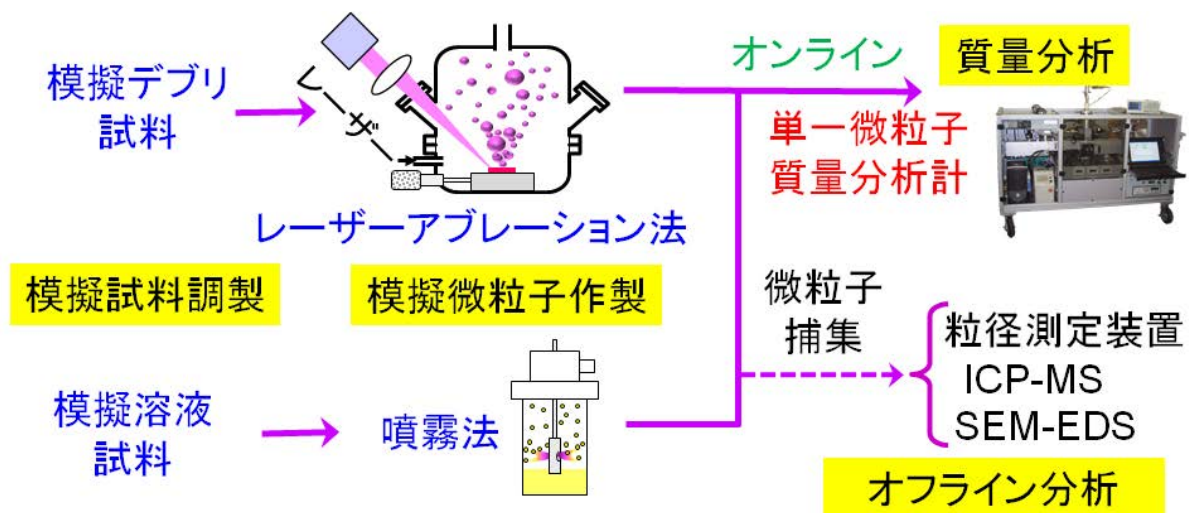


図 1-1 本研究の実験スキーム

2. 業務計画

2.1 全体計画

本業務の全体計画図を図 2.1-1 に示す。すべての項目を大阪大学において行う。

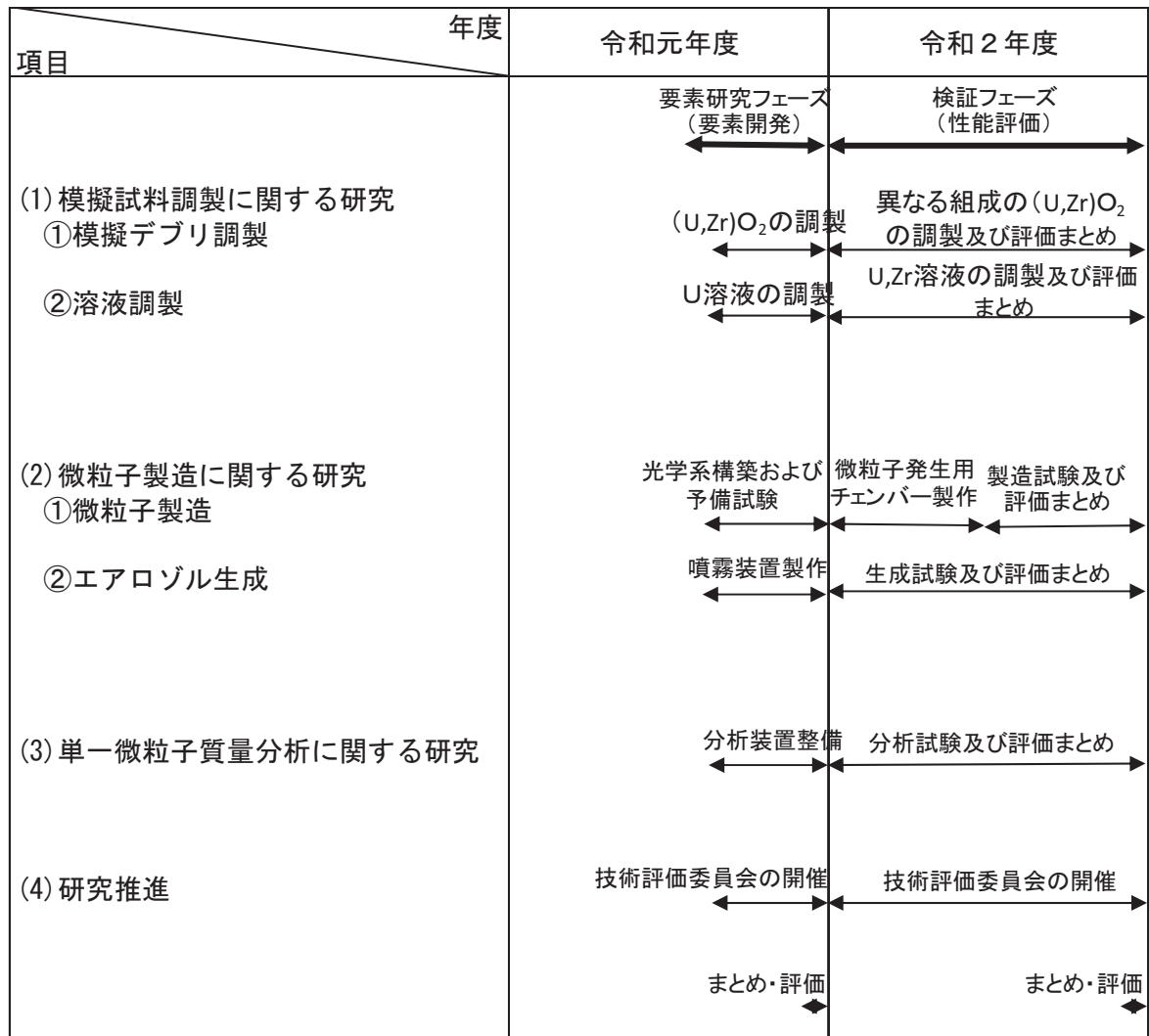


図 2.1-1 本業務の全体計画図

2.2 令和元年度の成果の目標及び業務の実施方法

令和元年度の計画概要は、予備的な実験や装置の開発・整備などを行い、令和2年度の実証試験に向けた準備を整える事である。そのため、図 2.1-1 に示したそれぞれの実施項目に対して、成果の目標と業務の実施方法を以下とした。

(1) 模擬試料調製に関する試験

① 模擬デブリ調製

(目標) 模擬デブリ物質を選定し、予備的な製造を行う。

(方法) 酸化物デブリとして (U, Zr)O₂ 粉末を固相反応により合成し、放電プラズマ焼結法を用いて高密度試料を作製する。

② 溶液調製

(目標) ウランを溶解した模擬溶液を予備的に調製する。

(方法) デブリ環境を模擬した溶液条件において 6 価ウランを調製し、化学的手法等を用いて分析する。

(2) 微粒子製造に関する研究

① 微粒子製造

(目標) アブレーション法により模擬微粒子を発生する条件を検討する。

(方法) レーザー光を模擬物質に照射するための光学系を構築し、アブレーション法による微粒子発生についての条件を検討する。

② エアロゾル生成

(目標) 噴霧法によりエアロゾルを発生する装置を製作する。

(方法) ネブライザで発生する微小液滴を乾燥して固体粒子とし、エアロゾルを生成する装置を製作する。

(3) 単一微粒子質量分析に関する試験

(目標) 単一微粒子質量分析計の整備を行う。

(方法) 保有する単一微粒子質量分析計の消耗部品等を交換整備し、測定に向けた準備を整える。

(4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに廃炉国際共同研究センター (CLADS) 等との連携を密にして、研究を進める。また、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催する。

3. 令和元年度の実施内容及び成果

3.1 模擬試料調製に関する研究

3.1.1 模擬デブリ調製

(1) 試験の目的

燃料デブリ切削時のアルファ微粒子の飛散を模擬するにあたり、まず模擬燃料デブリ試料の作製が必要である。本節ではアルファ微粒子が含まれると考えられる模擬燃料デブリ組成およびその製造方法について検討し、試料を合成する。以上よりアルファ微粒子の飛散試験に供する高密度模擬燃料デブリ試料を作製することを目的とする。

(2) 模擬燃料デブリ組成と製造方法の検討

福島第一原子力発電所事故においては、冷却機能喪失後に炉心が熔融し、一部もしくは大部分の燃料が圧力容器から落下したと推定されている[1]。この際に燃料を構成する酸化物ペレット、含まれる核分裂生成物、燃料被覆管のほか、圧力容器等の構造材、制御棒、さらにコンクリートなどが反応しあい、多様な化合物が形成されているものと考えられる。スリーマイル島原子力発電所事故における知見や模擬デブリの反応実験より、切削の対象となるバルク燃料デブリを構成するものとして、(U, Zr)O₂ を主とする酸化物デブリ、Fe-Zr 合金等の合金デブリ、制御棒材との反応で生じる ZrB₂ や Cr-B といったホウ化物デブリ、これらとコンクリートとの相互作用 (Molten Core Concrete Interaction, MCCI) で生じた MCCI デブリなどがあげられる[2-4]。

燃料デブリに含まれるアルファ線放出核種として、Pu やマイナーアクチニド元素があげられる。これら元素が前述のどのデブリ相に含まれるかの確認はなされていないが、Pu、マイナーアクチニドともに UO₂ と同じ萤石型構造をとることなどから、酸化物デブリ相にその多くが含まれていると推定される。主な酸化物デブリ相は UO₂ と Zr 合金被覆管が酸化して形成された ZrO₂ との固溶体である。UO₂ と ZrO₂ の擬二元系状態図を図 3.1-1 に示す[5]。室温で安定な相は立方晶相および単斜晶相であるが、デブリの組成および冷却速度を考慮すると、多くは U 含有量が多い立方晶および Zr 含有量が多い正方晶の二相混合状態となっていると推定される。これら 2 相の酸化物は結晶構造のみでなく、弾性定数や破壊靱性値等の物性が異なるため、切削時に形成される粉塵の性状が異なる可能性がある。このため、今年度は模擬酸化物燃料デブリ相として、立方晶および正方晶の (U, Zr)O₂ を合成する。具体的には、状態図上で 2 相混合領域の両端組成に近い、立方晶相として U_{0.9}Zr_{0.1}O₂、正方晶相として U_{0.16}Zr_{0.84}O₂ 試料を合成することとした。

微粒子の飛散試験のためには、高密度の模擬燃料デブリ試料が必要となる。着目する UO₂ ならびに ZrO₂ はいずれも融点が 2000 °C 以上と高く、一般に高密度化が難しい。そこで本節では放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering, SPS) 法を適用することとした。SPS 法は昇温を試料粉末および粉末を充填した導電性ダイスに電流を流すことで行う加圧焼結法のひとつであり、常圧焼結法あるいはホットプレス法と比べ、低温かつ迅速に焼結を行うことができる。この装置の概略と焼結メカニズムを図 3.1-2 に示す。焼結前の圧粉体では粒子間の接触面積が小さいため、通電パルスを加加するとその接触部に電圧・電流が集中する。このため接触部で局所的な高温 (～10000 K) プラズマが発生し、これが粒

子表面を溶融・活性化させる。このため焼結挙動が促進され、容易に高密度試料を得られることが期待できる。本試験ではこれを対象とする模擬酸化物燃料デブリ相に適用する。

(3) 実験方法

出発物質として UO_2 顆粒（原子燃料工業株式会社製、 $\text{O/U}=1.997$ ）および ZrO_2 粉末（フルウチ化学製、99.99 %、300 メッシュ）を用いた。それぞれ $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{U}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$ となるよう秤量し、これをメノウ乳鉢により粉砕・混合した。さらにアセトンを用いた湿式ボールミルによって混合した。得られた粉末をコールドプレスによりディスク状に成型し、所有する電気炉により窒素ガスフロー中で 1500 °C、10 時間の熱処理を施した。得られた試料を粉砕した後、アセトンを用いた湿式ボールミルによって 2 時間混合し、乾燥させた。得られた粉末を黒鉛ダイス中に充填し、住友炭鉱株式会社製放電プラズマ焼結装置 SPS-515 を用いて焼結した。放射温度計による測定が可能になる 600 °C までは電流量を段階的にあげ、約 100 K/min となるよう調節した。その後は昇温速度を 25~100 K/min として 1500 °C まで温度をあげ、その後放冷した。焼結時の温度プログラムを図 3.1-3 に示す。焼結圧力 50 MPa で保持し、また焼結雰囲気はいずれもアルゴンフロー中にて行った。

焼結後、黒鉛ダイスから取り出し、研磨により表面の炭素を除いた。寸法と質量から密度を測定し、株式会社リガク製 X 線回折（XRD）装置 UltimaIV を用いて試料表面に対する XRD 測定により結晶構造を評価した。また研磨面に対して日本電子株式会社製電子顕微鏡 JSM-6500F により表面観察を行い、付属の日本電子株式会社製 EX-200 による EDS 元素マッピングにより元素分布を評価した。XRD 測定から主相の格子定数を求め、ここから理論密度を算出した。

(4) 実験結果と考察

得られた試料の外観の例を図 3.1-4 に、試料密度を表 3.1-1 に示す。両試料とも UO_2 試料と同じくほぼ黒色を呈した。それぞれの試料の XRD パターンを、立方晶 UO_2 、単斜晶 ZrO_2 、正方晶 ZrO_2 の JCPDS データとともに図 3.1-5 に示す。 $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 試料のピークは全てリファレンスで示した立方晶 UO_2 のピークと一致し、不純物ピークはほぼ見られない。このため立方晶構造を持つ単相の試料が得られたと言える。 $\text{U}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$ 試料の XRD パターンはほぼ正方晶 ZrO_2 のものと一致したが、28 度付近に異なるピークが見られた。28 度付近には立方晶 UO_2 相と単斜相 ZrO_2 相の双方が最も強いピークを示すため、どちらの相か判別しづらい。試料研磨面の SEM 観察像ならびに元素分布を図 3.1-6 に示す。 $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 試料では U、Zr 元素ともに均一に分布しており、均質な試料が得られている。一方で $\text{U}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$ 試料では U リッチな部分と Zr リッチな部分にはっきり分かれている。割合としては Zr リッチな相が多く、これが、XRD パターンがほぼ一致した正方晶相と考えられる。割合が少ない U リッチ相が第 2 相と考えられ、状態図を考慮すると、U リッチ相は立方晶相と考えられる。以上から、 $\text{U}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$ 試料は多くを占める正方晶相と U リッチの立方晶相の 2 相から構成されていると考えられる。

XRD パターンより格子定数を求め、ここから理論密度を算出した。理論密度と作製した試料の理論密度比を表 3.1-1 に示す。なお、理論密度の算出にあたり、 $\text{U}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$ 試料は

正方晶単相と仮定している。 $U_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 試料の理論密度比はおよそ 94 %、 $U_{0.16}Zr_{0.84}O_2$ 試料はほぼ 100 %となり、ばらつきや仮定を考慮しても、理論密度比 90 %の高密度な試料が得られたと言える。以上から、模擬酸化物燃料デブリとして、 $U_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ 試料および $U_{0.16}Zr_{0.84}O_2$ 試料の合成に成功した。

参考文献

- [1] P. Hofmann, “Current knowledge on core degradation phenomena, a review”, J. Nucl. Mater. 270, 194-211 (1999).
- [2] M. Takano, T. Nishi, N. Shirasu, “Characterization of solidified melt among materials of UO_2 fuel and B_4C control blade”, J. Nucl. Sci. Technol. 51, 859-875 (2014).
- [3] M. Takano, T. Nishi, “High Temperature reaction between sea salt deposit and (U, Zr) O_2 simulated corium debris”, J. Nucl. Mater. 443, 32-39 (2013).
- [4] 佐藤修彰, 桐嶋陽, 秋山大輔, “福島第一原子力発電所事故で発生した燃料デブリおよび放射性廃棄物の処理・処分にに関する研究 - 核燃および RI 研究と施設管理 -”, RADIOISOTOPES 67, 591-603 (2018).
- [5] 核燃料サイクル工学研究所 核サ研福島技術開発特別チーム 燃料デブリ取扱技術開発グループ 原子力科学研究所 原科研福島技術開発特別チーム 燃料デブリ評価技術開発グループ, “東京電力福島原子力発電所における燃料デブリ特性把握・処置技術開発 - 平成 24 年度開発成果報告書 -”, JAEA-Review 2013-066 (2014).

表 3.1-1 作製試料の密度と理論密度比

試料組成	密度 (g cm ⁻³)	理論密度 (g cm ⁻³)	理論密度比
U _{0.9} Zr _{0.1} O ₂	9.99	10.7	93.5 %
U _{0.16} Zr _{0.84} O ₂	6.63	6.95*	99.8 %*

*全て正方晶相と仮定

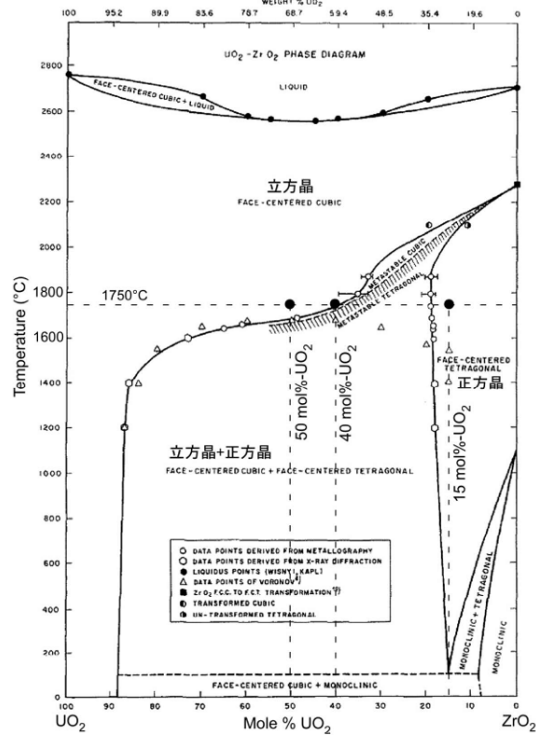


図 3.1-1 UO₂-ZrO₂ 擬二元系状態図 [5]

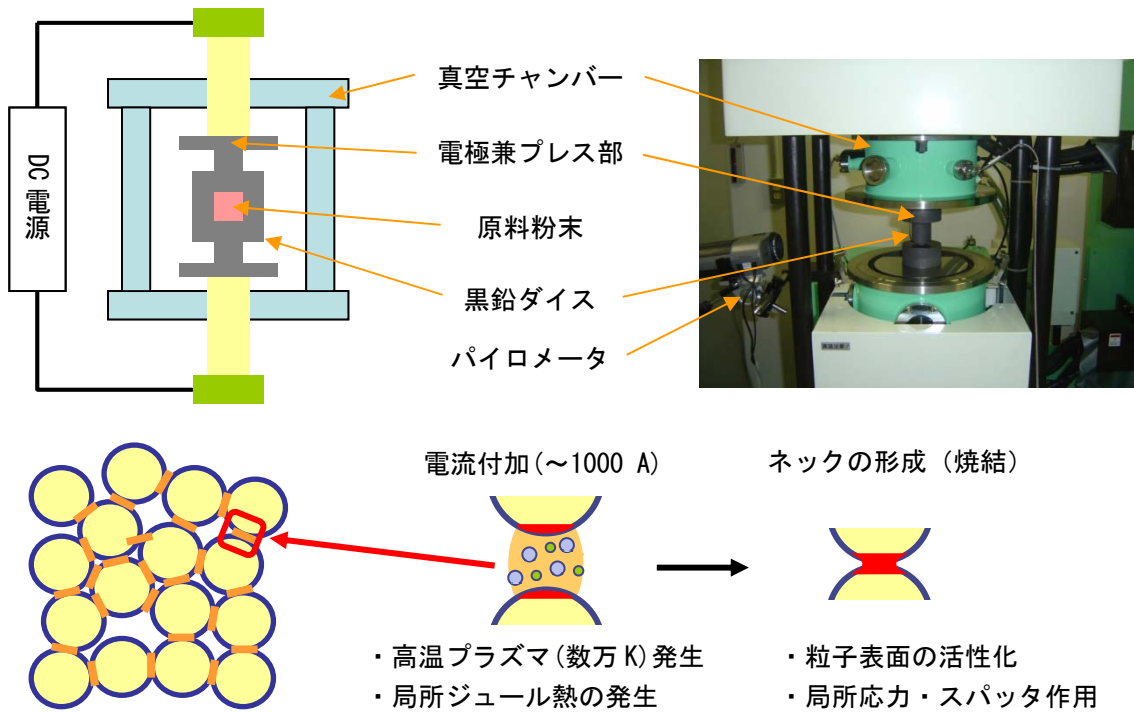


図 3.1-2 放電プラズマ焼結装置の概略と焼結メカニズム

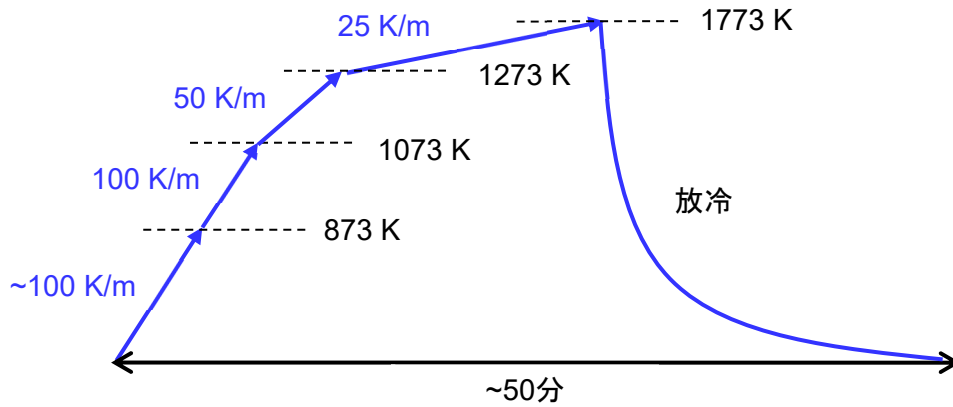


図 3.1-3 放電プラズマ焼結時の温度プログラム

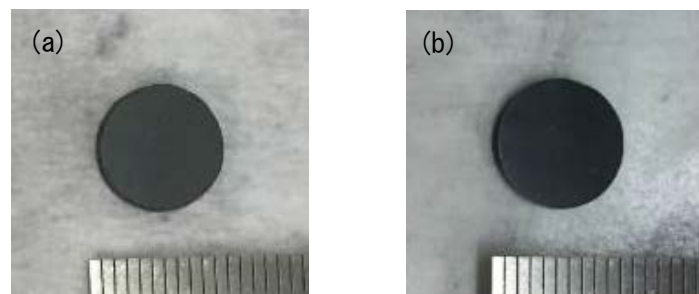


図 3.1-4 試料外観 (a) $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ (b) $\text{U}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$

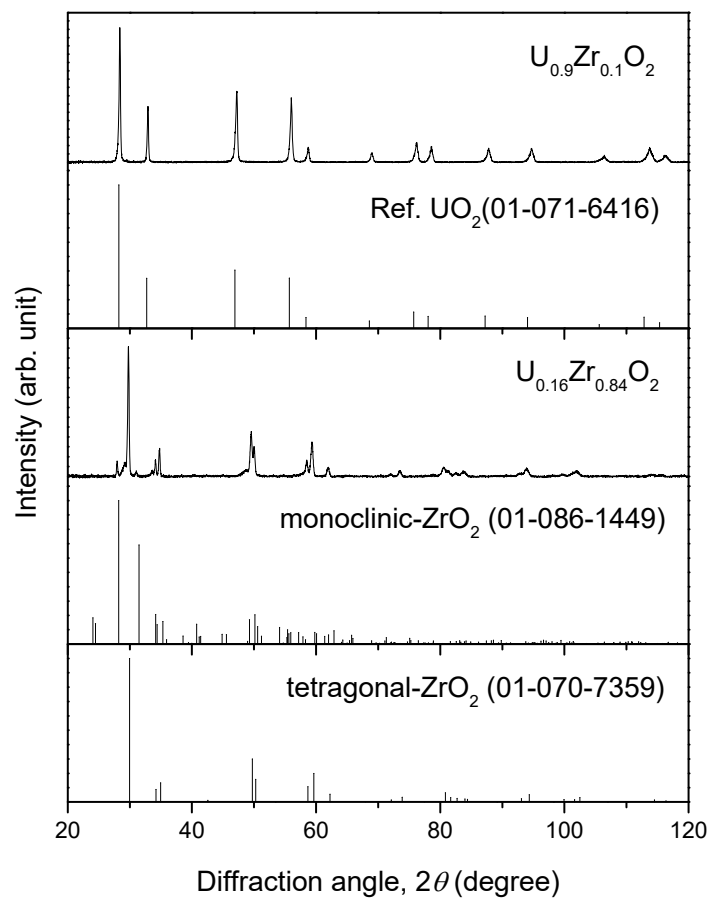
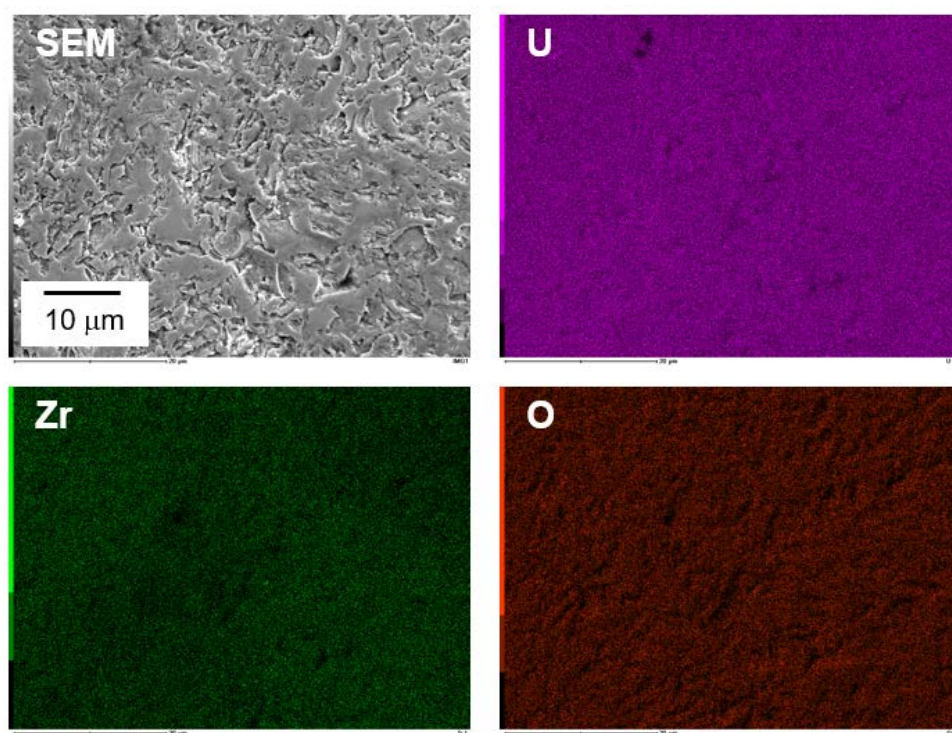


図 3.1-5 作製試料と JCPDS (標準データ) の XRD パターン

(a)



(b)

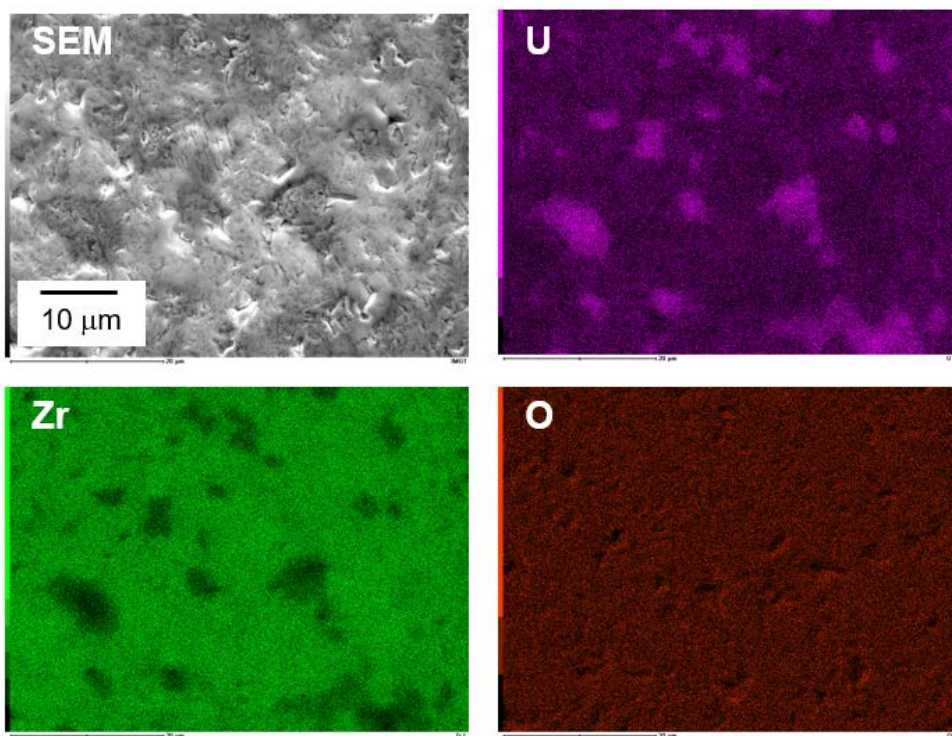


図 3.1-6 作製試料の FE-SEM 観察像及び元素マッピング試料外観

(a) $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ (b) $\text{U}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$

3.1.2 溶液調製

(1) 試験の目的

燃料デブリ取り出し作業時における飛散エアロゾルを模擬するには、まず模擬ウラン溶液の調製が必要である。本節では、デブリ環境を模擬した溶液条件を検討して模擬ウラン溶液試料を調製し、化学的に分析する。以上より、模擬エアロゾルの飛散試験に使用する模擬ウラン溶液試料を調製することを目的とする。

(2) 模擬ウラン溶液の条件検討

使用済み核燃料中の UO_2 は、燃料表面にある水の放射線分解によって生成したラジカル種や過酸化水素と反応し、徐々に酸化が起こって 6 価のウランが生成する [1]。非炭酸系では、さらに $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として微粒子化した後、溶解して $[\text{UO}_2]^{2+}$ となる。なお、 $[\text{UO}_2]^{2+}$ は、2 つのオキシドが 6 価ウランに結合したウラニル構造をとっており、そのエカトリアル位に水が結合している。炭酸イオンが存在する水溶液系においては、炭酸イオンがエカトリアル位に結合した $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ として溶解、その後、鉍物化する場合は、 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ イオンとして存在することが知られている [2]。

そこで、本研究では、ウランの模擬試料として酸性ならびに塩基性の $[\text{UO}_2]^{2+}$ 及び $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 溶液を調製し、紫外可視吸収スペクトルにより生成化合物を確認した。さらに、これらの 6 価ウラン化合物とジルコニウム化合物との反応性を調べるために、調製した 6 価ウラン水溶液に ZrOCl_2 を添加する実験を行った。

(3) 実験

① 試薬

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は、大阪大学にて所有している劣化ウランからなる $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ をそのまま用いた。 HCl_{aq} は、キシダ科学製の特級を使用した。 Na_2CO_3 及び ZrOCl_2 は、富士フィルム和光純薬株式会社製の特級を使用した。水は、蒸留した後、脱イオン化カラムを通したものを使用した。

② 模擬ウラン溶液の調製

酸性のウラニル水溶液は、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 100 mg を 3 ml の 1 mol/L HCl_{aq} に溶解したものを使用した。塩基性のウラニル水溶液は、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 100 mg を 3 ml の 0.5 mol/L $\text{Na}_2\text{CO}_{3\text{aq}}$ に溶解したものを使用した。

③ 装置

吸収スペクトル測定には、日本分光株式会社製 V-630 を使用した。

④ 単結晶 X 線結晶構造解析

単結晶 X 線分析は、X 線源はグラファイトで単色化された MoK α 線を用い、得られた単結晶を流動パラフィンに満たした X 線測定用ループに入れ、Rigaku VariMax RAPID を用いて -103 °C で測定した。

⑤ 実験操作

調製した酸性及び塩基性のウラニル水溶液について吸収スペクトルを測定した。その後、酸性溶液については、この溶液にウラニルと当モル量の固体の ZrOCl_2 を加え、攪拌して固体を全て溶解させた後、吸収スペクトルを測定した。この操作を ZrOCl_2 の量が 3 当量になるまで繰り返した。

塩基性溶液では、ウラニルと当モル量の固体の ZrOCl_2 を加えたところ、無色の沈殿が直ちに生成した。 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を溶解させた水溶液に 3 当量の ZrOCl_2 を加えた後、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$ を加えた溶液を乾固するまで放置したところ、析出した固体の一部に単結晶があったため、この結晶を単結晶 X 線結晶構造解析に用いた。

(4) 結果と考察

① 酸性条件でのウラニル(VI)化合物

図 3.1-7 に、酸性条件でのウラニルの吸収スペクトルと ZrOCl_2 を添加したスペクトルを示している。ウラニル(VI)の化合物は、400-500 nm 付近に、 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 伸縮振動による振動構造を示す吸収帯を示すことが報告されており[3]、本研究の結果と一致している。また、1 mol/L の HCl_{aq} 水溶液中ではウラニル(VI)は $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (以下、 UO_2^{2+} と表す)であることが知られており[4]、本研究のウラニル化合物も上記のものであると考えられる。また、 ZrOCl_2 を 3 当量まで添加した吸収スペクトルは、無添加の場合の吸収スペクトルと一致し、変化は観測されなかった。したがって、酸性溶液では ZrOCl_2 を添加しても UO_2^{2+} として存在し、ウラニル(VI)とジルコニウムの間の相互作用はこの溶液中ではほとんどないことがわかった。

② 塩基性条件でのウラニル(VI)化合物

塩基性条件下でのウラニル(VI)の吸収スペクトルを図 3.1-8 に示す。400-500 nm にウラニル(VI)に特徴的な $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 振動構造に由来する吸収帯が観測され、確かに溶液中でウラニル(VI)が形成されていることが確認された。文献の吸収スペクトルを比較したところ[5]、そのスペクトルは $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{2-}$ と同一と考えてよいスペクトルであった。この溶液に固体の ZrOCl_2 をウラニル(VI)に対して 1 当量加えたところ、加えた ZrOCl_2 とは形状の異なる固体が直ちに析出した。この固体は無色であったことから、黄色を呈すウラニル(VI)が混入していない Zr が脱水縮合した化合物が析出したものと考えられる。

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を溶解させた水溶液に 3 当量の ZrOCl_2 を加えたところ、溶液は酸性を呈した。その後、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$ を加えた溶液を乾固するまで放置したところ、析出した固体の一部に単結晶が得られた。この結晶について、単結晶 X 線結晶構造解析を行った。X 線データを表 3.1-2 に示す。その構造を図 3.1-9 に示す。またウラン周囲の結合距離と結合角を表 3.1-3 に示す。得られた結晶中には、 $[\text{UO}_2\text{Cl}_3(\text{NO}_3)]^-$ と $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ が 1:1 の比で存在しており、この結晶中にはジルコニウムは含まれていなかった。このことは、水溶液中の吸収スペクトル測定において、ウランとジルコニウムの間の相互作用が無いことを支持する結果である。この組成から計算されるウランの酸化数は +6 であった。また、O1-U1 結合の距離は、1.746(6) Å、O1-U1-O1 角は、177.8(4)度であり、これらの値

はウラニル(VI)構造の化合物で一般的にみられる値の範囲に入っている。したがって、この化合物中のウランはウラニル(VI)構造をとっていることが分かった。ウラニル(VI)のエカトリアル位には、硝酸イオンが1つ、塩化物イオンが3つ結合しており、ウランは歪んだ7配位 pentagonal bipyramidal 構造を有していた。

以上の結果から、模擬ウラン溶液として酸性条件ならびに塩基性条件でウラニル(VI)の調製に成功した。

参考文献

- [1] D. W. Shoesmith, “Fuel corrosion processes under waste disposal conditions” , J. Nucl. Mater. 282, 1-31 (2000).
- [2] P. C. Burns, R. C. Ewing, A. Navrotsky, “Nuclear Fuel in a Reactor Accident” , Science 335, 1184-1188 (2012).
- [3] S. Cotton, “Lanthanide and Actinide Chemistry” , John Wiley and Sons, Ltd., USA, 280p. (2006).
- [4] C. D. Stefano, A. Gianguzza, T. Leggio, S. Sammartano, “Dependence on Ionic Strength of the Hydrolysis Constants for Dioxouranium (VI) in NaCl(aq) and NaNO₃(aq), at pH < 6 and t = 25°C” , J. Chem. Eng. Data 47, 533-538 (2002).
- [5] Y. Jo, A. Kirishima, S. Kimuro, H.-K. Kim, J.-I. Yun, “Formation of CaUO₂(CO₃)₃²⁻ and Ca₂UO₂(CO₃)₃ (aq) complexes at variable temperatures (10-70 °C)” , Dalton Trans. 48, 6942-6950 (2019).

表 3.1-2 ウラニル(VI)化合物の X 線データ

Formula	$C_{16}H_{36}N_2O_5Cl_3U$
Molecular weight	680.83
Temp. /K	170
Crystal color	Yellow
Crystal syst.	Monoclinic
Space group	$C2/c$
Z	4
$a/\text{\AA}$	17.7879 (4)
$b/\text{\AA}$	14.6677 (3)
$c/\text{\AA}$	16.5457 (3)
β/deg	102.965 (7)
$V/\text{\AA}^3$	4206.85 (19)
μ/mm^{-1}	4.086
R	0.0542
R_w	0.1357
GOF	1.145

表 3.1-3 ウラニル(VI)化合物のウラン周囲の結合距離(Å)と結合角(deg)

結合距離(Å)	
U1-O1	1.746(6)
U1-O2	2.544(7)
U1-Cl1	2.738(3)
U1-Cl2	2.8229(16)
結合角(deg)	
O1-U1-O1	177.8(4)
O1-U1-O2	90.9(3), 87.1(3)
O1-U1-Cl1	91.10(18)
O1-U1-Cl2	90.8(2), 89.4(2)
O2-U1-Cl1	155.13(17)
O2-U1-Cl2	70.53(17), 120.15(17)
O2-U1-O2	49.7(3)
Cl1-U1-Cl2	84.66(3), 169.32(6)

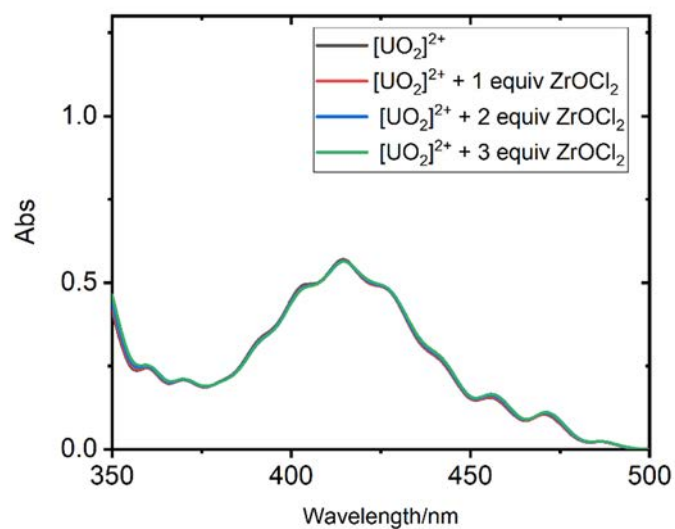


図 3.1-7 1 mol/L HCl_{aq} 中でのウラニル(VI) 溶液および
その溶液に ZrOCl_2 を添加した場合の吸収スペクトル

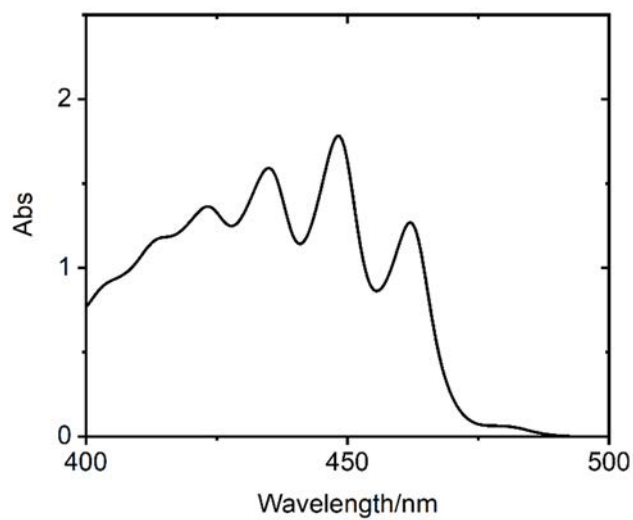


図 3.1-8 0.5 mol/L $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{aq}$ 中でのウラニル(VI) 溶液の吸収スペクトル

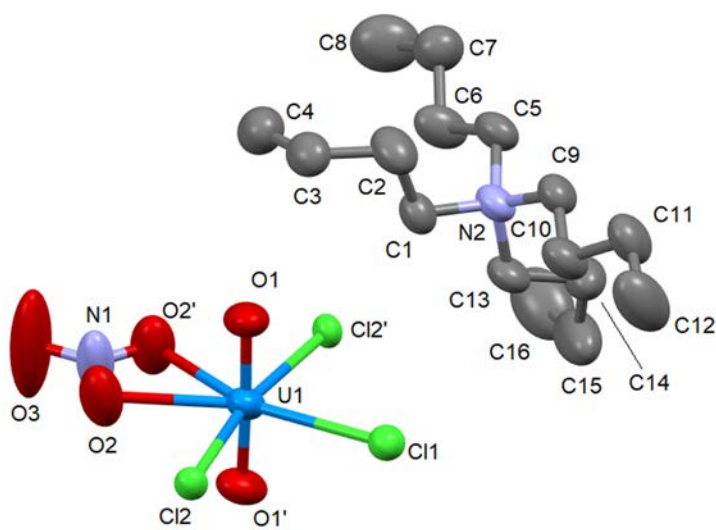


図 3.1-9 ウラニル(VI)化合物の結晶構造

3.2 模擬微粒子製造に関する研究

3.2.1 模擬微粒子製造

(1) 試験の目的

燃料デブリ切削時におけるアルファ微粒子の飛散を模擬するためには、固体試料から微粒子を発生させることが必要である。本節では、レーザー切断による微粒子発生[1 - 3]を想定し、アブレーションを行うための光学設計と購入したレーザーの特性評価を行う。以上より、レーザーアブレーション法により模擬微粒子を発生する条件を検討する事を目的とする。

(2) レーザーアブレーションによる微粒子発生

レーザーアブレーションとは、高強度のパルスレーザーの照射によって固体標的の表面層が瞬間的に気化やプラズマ化を起し、標的を構成する粒子が爆発的に放出される現象である。アブレーションにより標的から放出された粒子は、表面層から蒸発した原子が雰囲気ガスと衝突を起こすことによって急激に冷却され、薄膜や微粒子などの固体に戻る[1]。また、液体中においても、アブレーションにより蒸発した原子が凝集・ナノ粒子化することが報告されている[4]。燃料デブリの取り出し作業の内容は現在も確定していないが、レーザー切断は有力な方法の一つと考えられる。アルファ微粒子の飛散を抑制するために冷却水を用いながらレーザー切削する方法も考えられているが、いずれにしても微粒子が発生するため、レーザーアブレーション法で生成するアルファ微粒子の粒径や性状を明らかにするのは重要である。

(3) 微粒子製造に関する光学設計

レーザーアブレーションにより微粒子を効率的に生成するため、レーザーの波長およびサンプル位置でのレーザー強度を調整できる光学系の検討を行った。微粒子サイズや生成効率などの評価は次年度実施する。

本年度購入したマイクロチップレーザー（浜松ホトニクス株式会社、L11038-11）は、波長 1064 nm、パワー 2 mJ/pulse、パルス幅 2 ns、繰返周波数 100 Hz といった出力特性を持つ。図 3.2-1 に示すスキームで、波長 1064 nm のレーザー出力を BB0、LBO といった非線形光学結晶に導入し、2, 3, 4 倍波発生を行う。変換効率は 30-50 %程度を想定している。目的の波長(532, 355, 266 nm)のレーザー光を単離するため、特定の波長のみを反射するコートを施したハーモニクセパレーターを用いる。

レーザーの集光光学系は図 3.2-2 を想定している。ターゲットチャンバーに斜め上方から 45 度の角度で入射するため、傾斜を持つ光学系となる。例えばレーザーを波長 1064 nm、2 mJ で焦点距離 500 mm のレンズで集光すると、焦点付近でのビームサイズ直径（スポットサイズ）は 120 μm 程度となり、レーザー強度は 8.8 GW/cm² となる。文献 3 を参照するとアブレーションの閾値は 308 nm のレーザーでおよそ 200 MW/cm² である。そのため、我々の実験デザインでは非線形光学結晶の選択およびレンズの焦点距離を変えることにより、この閾値を満たす条件を達成することが可能である。

(4) マイクロチップレーザーの評価

パワーメーターを用いてビーム強度の計測を行ったところ、わずか数秒でパワーメーターの受光面が焼けた。これはビームサイズが 0.25 mm と小さく、パワーメーターの表面のコートのダメージ閾値を超えてしまったためである。最大のレーザー強度は 2 GW/cm² 程度であり、光学素子類のダメージ閾値より低い、大気中を伝搬するとプラズマが発生し、非線形光学効果でビームサイズがより小さくなる恐れが発生した。そのためビームエクspanderを購入し、レーザーのビームサイズを 10 倍に広げることで、レーザー強度を 1/100 に低減した。

以上の結果から、レーザーアブレーション法により模擬微粒子を発生する条件を検討する事に成功した。

参考文献

- [1] 佐々木浩一, “レーザーアブレーションにおけるナノ粒子成長過程の時間分解計測”, レーザー研究, 38, 113-119 (2010).
- [2] N. G. Semaltianos, “Nanoparticles by Laser Ablation”, Cri. Rev. Sol. Stat Mat. Sci. 35, 105-124 (2010).
- [3] J. Ihlemann, A. Scholl, H. Schmidt, B. Woltf-Rottk, “Nanosecond and femtosecond excimer-laser ablation of oxide ceramics”, Appl. Phys. A. 60, 411-417 (1995).
- [4] 谷口誠治, “液中レーザーアブレーションによる還元金属ナノ粒子の作製” Laser Cross, 公益財団法人レーザー技術総合研究所ニュース, 343, (2016).

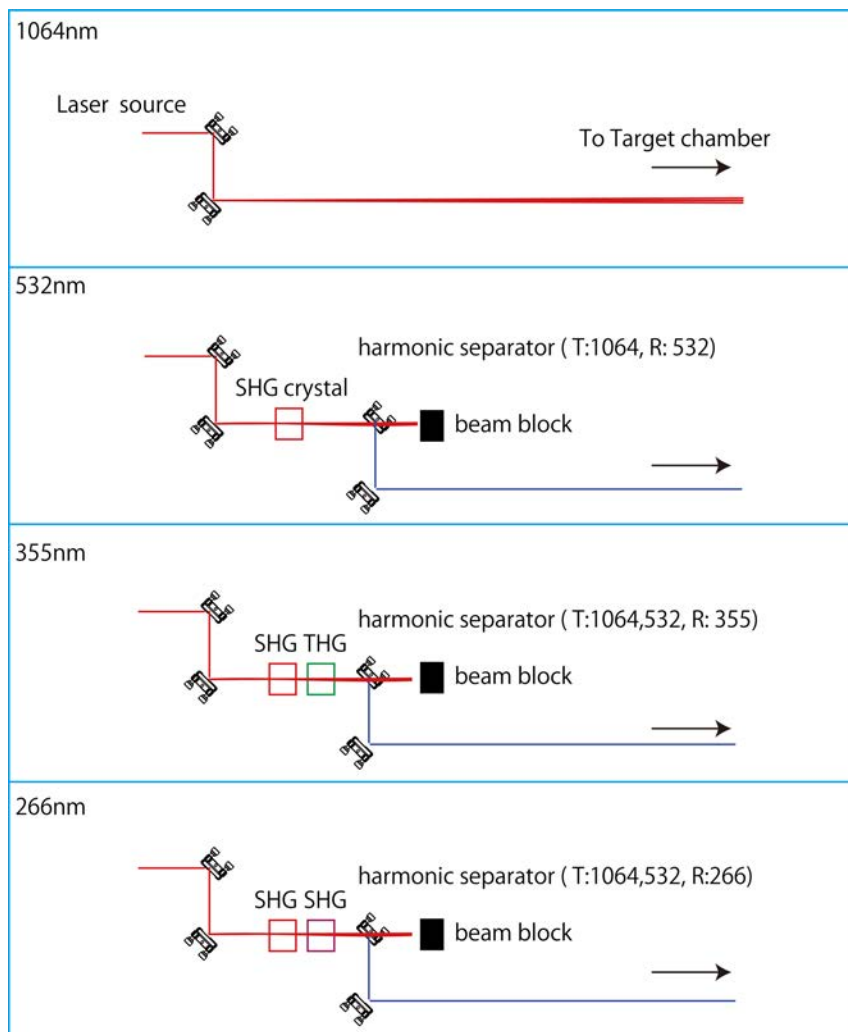


図 3. 2-1 レーザー波長変換スキーム

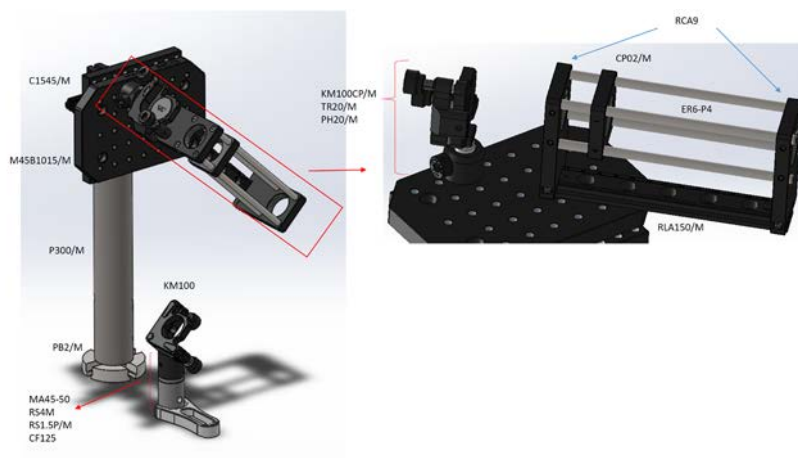


図 3. 2-2 集光光学系用セットアップ

3.2.2 模擬エアロゾル生成

(1) 試験の目的

燃料デブリ切削時の固体エアロゾルの飛散を模擬するため、模擬試料溶液をネブライザ/アトマイザによって噴霧し、液滴粒子を拡散ドライヤーで乾燥させて模擬エアロゾルを生成させる。令和元年度は、エアロゾル生成装置やサイズ分布測定装置の構築整備ならびにエアロゾル粒子の生成テスト実験を行う。以上より、噴霧法によりエアロゾルを発生する装置を製作することを目的とする。

(2) 実験装置の構築・整備

① エアロゾル生成装置の構築

本研究で使用予定の溶液試料にはウラン(^{238}U)を用いるため、本研究専用のエアロゾル生成システムを新規に構築した。図 3.2-3 に、アトマイザと拡散ドライヤーを使って試料溶液からエアロゾルを生成させる装置の模式図を示す。アトマイザにはコリゾンネブライザ (Collison Nebulizer, CH Technologies, New Jersey, USA) を用いた。アトマイザでは、いわゆる霧吹きに用いられるベンチュリ効果によって液滴を作る。すなわち、細管端の上部に高速でガスを吹き付けることにより負圧となり、液体が細管から吸い上げられ、吸い上げられた液体は霧状に噴霧される。拡散ドライヤーは大阪大学科学機器リノベーションセンターで作製した。図 3.2-3 に示すように、拡散ドライヤーのプラスチック管中央部に金属メッシュチューブが通っており、その周囲にシリカゲル（中粒状（青色）、富士フイルム和光純薬株式会社）が充填されている。液滴粒子が金属メッシュチューブ中を通過する間に、液滴粒子から水を揮発させ、液滴粒子の固体粒子化（エアロゾル化）を行う。本装置ではアトマイザに 3 つの拡散ドライヤーを直列に接続した。これらの連結チューブには、通常の樹脂チューブを用いると静電気の帯電によって微粒子がチューブ内壁に付着・除去されてしまうため、導電性シリコンチューブを用いた。試料溶液の噴霧は、HEPA フィルターで微粒子を除去した空気を小型エアーポンプで送気して行った（流量：1.1 L/min）。作製したエアロゾル生成装置ならびにアトマイザによる液滴生成の写真を図 3.2-4 に示す。

② 粒径分布測定装置の整備

エアロゾルは、大気中に浮遊する $\text{PM}_{2.5}$ 微粒子に見られるように、一般的にその粒径によって大気中での滞留時間や飛散距離、化学反応性などが大きく異なる。燃料デブリ取り出し作業において生成されるエアロゾルも、生成プロセスの違い等を反映して、粒径によって炉内物質や α 線放出核種の種類や混合状態が異なる可能性がある。燃料デブリ取り出し作業によって生じると予想されるエアロゾル微粒子について、微粒子の基本情報の 1 つである「粒径分布」情報を事前に得ておくことは、 α 線放出エアロゾルを閉じ込める作業計画を練るために、非常に有用である。そこで、模擬エアロゾル微粒子の粒径分布（粒径範囲 20–1000 nm）を測定する走査型モビリティパーティクルサイザー（SMPS: Scanning Mobility Particle Sizer）の整備を行った。

図 3.2-5（上）に本研究で用いた SMPS を示す。SMPS は、特定の粒径のエアロゾルだ

けを選別する静電分級機(DMA: Differential Mobility Analyzer, Model 3080, TSI Inc., St. Paul, USA)と、選別されたエアロゾルの個数を計数する水凝結粒子カウンター(WCPC: Water-based Condensation Particle Counter, Model 3075, TSI Inc., St. Paul, USA)から成る。3分間で粒径20-1000 nmを走査し、個数濃度ベースの粒径分布を測定する。また粒径と個数濃度分布から、計算により体積(重量)ベースの粒径分布も得られる。

図3.2-5(下)にDMAの分級原理を示す。まず中和器によってエアロゾルの帯電量を平衡帯電状態とするが、ほとんどのエアロゾルが+1価に帯電される。これらの帯電エアロゾルを電気移動度測定チャンバー(DMA Tube)に導入し、粒径の違いによって生じる電気移動度の違いを基に分級して特定の粒径のエアロゾルを抽出する。DMA Tubeの中央にある金属ロッドの印可電圧を走査し、抽出されるエアロゾルの粒径を変化させて粒径分布を測定する。抽出された任意粒径のエアロゾルはWCPCに導入され、粒子数をカウントする。WCPCでは、過飽和水蒸気条件下に微粒子を導入させることで、水分子を微粒子に凝集させて微粒子を肥大化させている。この過飽和水蒸気の凝集によって微小なナノ粒子も粒径1-2 μm にまで肥大化されるため、通常の光散乱式粒子カウンターでは測定できない粒径300 nm以下のナノ粒子も測定可能である(最低検出可能粒径: 10 nm)。

保有するWCPCの整備を行い、粒径29・47・100 nmのPSLサイズ標準粒子を用いて動作チェックしたところ、整備前は粒子検出効率が20-50%であったものが、90%以上に回復した。

(3) 実験

① 超純水を用いたエアロゾル粒径分布測定

Direct-Q UV (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)を用いて精製した30 mLの超純水(比抵抗18.2 M Ω)を測定溶液試料として用い、構築したエアロゾル生成装置を用いて噴霧・乾燥させた。このエアロゾルに対し、SMPSを用いて粒径分布測定した。SMPSによる粒径分布測定の測定条件を表3.2-1に示す。

② $\text{ZrCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を用いたエアロゾル測定

ジルコニウム(Zr)は核燃料被覆管の主材料であり、燃料デブリにも多く含まれていると考えられている。そのため、水溶性のZr化合物である塩化酸化ジルコニウム八水和物($\text{ZrCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, CAS No: 13520-92-8、分子量: 322.25)の水溶液(以下、Zr水溶液とする)を試料溶液として、生成したエアロゾルの粒径分布を測定した。Zr水溶液は、 $\text{ZrCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 濃度が33 μM と143 μM のものをを用いた。測定条件は表3.2-1のとおりである。

(4) 結果と考察

① 超純水を用いたエアロゾル粒径分布

粒径分布の測定結果を図3.2-6に示す。上図には粒子個数ベース、下図には体積ベ

スの粒径分布を示している。また、比較のために実験室内の空気に含まれるエアロゾルの粒径分布もプロットしている。また、表 3.3-2 に生成したエアロゾルの粒径分布特性のまとめを示している。図 3.2-6（上）に示しているように、超純水では中心粒径 30～40 nm のナノ粒子が生成されていた。UV ランプ付き超純水製造器で生成した微量元素分析グレードの超純水であることから、エアロゾルはほとんど生成されないと予想していたが、予想に反してナノ粒子が生成された。異なるストックの超純水で実験を二回行ったが同様にナノ粒子が生成された。粒径軸のスケールが粒径範囲によって異なることを補正し、各粒径範囲での粒子濃度を直接比較できるようにした粒子個数濃度（ $dN/d\log D_p$ ）は、ピーク粒径付近で $2\sim 5 \times 10^4$ particles/cm³ であった。これは室内空気のピーク粒径（約 140 nm）での個数濃度と比べて 4～12 倍であった（図 3.2-6（上）、表 3.2-2）。

図 3.2-5（下）に体積濃度の粒径分布を示している。縦軸は個数濃度粒径分布を基に粒径毎にエアロゾルの体積を計算した値（ $dV/d\log D_p$ ）で、粒径軸の粒径範囲によるスケールの違いを補正している。超純水由来の微粒子は粒径 70 nm にピークを持ち、室内空気は粒径 150 nm にピークを持っていることがわかる。個数ベースならび体積ベースでは粒径分布が大きく異なるが、これは微粒子の体積が粒径の 3 乗に比例するためである。このため、低い個数濃度であるものの、大きな粒径の微粒子が多い室内空気が、総体積濃度としては超純水由来エアロゾルよりも約 4～9 倍大きかった（表 3.2-2）。超純水を噴霧した際に測定されたナノ粒子の由来は、超純水中の残留不純物、あるいはアトマイザ内部の残留不純物であると考えられるが、現時点では詳細不明である。

これらの結果から、試料水溶液をアトマイズして試験用エアロゾルを生成させ粒径分布測定を行う際には、特に粒径 100 nm 以下にエアロゾル濃度について注意し、超純水中の残留不純物の寄与が十分に小さくなるよう、高濃度な試験用エアロゾルを生成させるなどの処置が必要であることがわかった。

② $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$ 水溶液を用いたエアロゾル粒径分布

図 3.2-7 に Zr 水溶液から生成したエアロゾルの粒径分布を示す。また表 3.3-2 に粒径分布に関する特性を示している。図 3.2-7（上）に見られるように、個数ベース粒径分布は、Zr 水溶液濃度 33 μM と 143 μM に対して、それぞれ中心粒径 40 nm と 100 nm、ならびに 50 nm と 150 nm の 2 つの対数正規分布を足し合わせた形状の分布を示していた。ただし、微小粒子側の粒径成分が支配的であり、粗大粒子側の寄与は小さい。Zr 水溶液濃度 33 μM と 143 μM で、微小粒子側ピーク粒径はそれぞれ 43 nm と 55 nm であった。水溶液濃度は 33 μM と 143 μM では 4.3 倍であるのに対し、ピーク粒径での個数濃度はそれぞれ 1.3×10^6 と 2.6×10^6 と 2.3 倍であった。総個数濃度は平均でそれぞれ 6.0×10^5 particles/cm³ と 1.4×10^6 particles/cm³ であり、同じく 2.3 倍の増加であった。これらの総個数濃度は、超純水から生成されるエアロゾル総個数濃度の 70～900 倍に相当しており、不純物由来のエアロゾルを十分無視できる条件であった。

図 3.2-7（下）に示す体積ベース粒径分布も同様に、2 つの対数正規分布を足し合わせた形状をしていた（中心粒径 60 nm と 160 nm と中心粒径 100 nm と 260 nm）。この場合には、個数ベースの場合と異なって粗大粒子側の寄与が大きく、粒径 100 nm 以上のエ

エアロゾルの総体積への寄与は 70 %以上であった。一方で、個数ベースでは支配的 (90 %程度) だった粒径 100 nm 以下のエアロゾルの寄与は 30 %程度であった。総体積濃度は 33 μM と 143 μM の Zr 水溶液に対して、それぞれ $1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{m}^3$ と $7.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{m}^3$ であった。ZrCl₂0·8H₂O の密度は 1.91 g/cm³ であるので、重量濃度に変換するとそれぞれ 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と 1360 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となる。室内空気の場合のエアロゾル物質の密度を 1.4 g/cm³ を仮定すると、室内空気では重量濃度 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、大きく異なることがわかる。なお、室内空気では、大阪において一般的に測定される PM_{2.5} 重量濃度の範囲 (10-30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) と良く一致している。

ZrCl₂0·8H₂O 水溶液から生成されたエアロゾルの総重量濃度は、室内空気中の総重量濃度に比べて 30-136 倍ほど大きい。本研究ではロープレッシャーカスケードインパクター (LP-20、0.06-12 μm まで 12 粒径区分に分級しエアロゾルを捕集、東京ダイレック、サンプル流量 20 L/min) を用いて、粒径別エアロゾル捕集を行い、各粒径区分ごとの化学組成重量濃度を測定する予定である。通常、粒径別化学組成分析に必要なエアロゾルを確保するため、都市大気において約 1 日程度の大気サンプリングが必要である。大気エアロゾルとの重量濃度の違いや、化学組成のシンプルさ (模擬エアロゾルは多くても数種類の元素からのみなる)、サンプル流量などの違いを考慮すると、少なく見積もっても試験エアロゾル重量濃度は、大気エアロゾル重量濃度に比べて約 20-80 倍程度は大きいと推定される。そのため、ロープレッシャーカスケードインパクターを使った模擬エアロゾルの粒径分布測定には、20-70 分程度のエアロゾルサンプリングを行えば良いと期待される。ただし、本実験で得られた Zr エアロゾルの粒径分布は、あくまでもアトマイザを用いて ZrCl₂0 水溶液から生成されたエアロゾルの粒径分布であり、必ずしも燃料デブリ作業での粒子生成条件と同一とは言えないため、1 つの目安として扱うべきである。そのため、噴霧する水溶液濃度を 0.1 μM から 200 μM に変えて粒径分布を測定し、一般的な傾向を把握することが必要である。また実際の滞留水・汚染水などの情報を得て、現状に即した試料溶液の調製が望ましいと考えている。

③ 試料溶液の組成

最近、滞留水・建屋内汚染水の化学組成情報が得られるようになり、図 3.2-8 に示すように、海水が混入していること (Cl 濃度 1000 ppm 程度) や、スラッジと呼ばれる懸濁微粒子 (主成分は Fe、Al、Si、Zn など、50 mL 中に約 0.08-0.09 g、0.2 %程度) が混合していることが明らかとなっている [1]。これらの滞留水・汚染水中の放射能を、スラッジ (懸濁粒子成分) とスラッジを除去した溶液 (ポアサイズ 0.45 μm のフィルターでろ過) とを区別して評価したところ、Cs-137 が溶液中 (溶存態) に多く存在している場合があるものの、他の Am-241・Pu-238・U-238 といった核種の 90 %以上がスラッジ (粒子態) に存在していることが明らかとなっている [1]。これらの情報から、試料溶液としては純粋なウラニル溶液だけでなく、海水の添加、模擬スラッジの添加などを行った上で、模擬エアロゾル生成実験を行うことも検討に値すると考えている。これらの実験を行うには、スラッジ中の懸濁粒子の粒径分布や放射性核種の存在状態 (例えば、どの粒径の懸濁粒子に多く存在するか等) の情報が不可欠である。このような情報を CLADS

(廃炉国際共同研究センター)とも連携して、実際の滞留水・汚染水に含まれる懸濁粒子の、走査電子顕微鏡・エネルギー分散型 X 線分析装置 (SEM-EDS) による詳細な個別化学分析などを行い取得したいと考えている。

④ 気泡破裂によるエアロゾル生成のシミュレーション

本研究では、固体エアロゾルの元となる液滴粒子の生成法として、試料溶液の噴霧法を用いている。レーザガウジングによる燃料デブリの取り出し作業においては、水面表層での気泡破裂による液滴粒子の大気側への放出[2]も主な生成プロセスの 1 つとなると考えられる。特に気泡破裂による液滴粒子生成では、気液界面での微粒子の濃縮もあり[3]、生成されたエアロゾル中の化学組成が、アトマイズ/ネブライズといった噴霧による生成とは異なる可能性もある。模擬懸濁粒子として、粒径毎に異なる化学組成のものを粒径マーカーとして用い、気泡破裂によるエアロゾル生成に伴う物質の濃縮等を考慮した実験を行うことも今後の検討に値すると考えられる。

以上の結果より、試料溶液噴霧による模擬エアロゾル試料の生成装置ならびに粒径分布測定装置の構築整備が完了し、 $\text{ZrCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を用いて生成したエアロゾルの粒径分布測定に成功した。

参考文献

- [1] 国際廃炉研究開発機構/日本原子力研究開発機構, “廃棄物試料の分析結果 (1~4 号機のスラッジを含有する滞留水、汚染水の ^{237}Np 及び ^{129}I ”, http://irid.or.jp/wp-content/uploads/2019/06/20190627_1.pdf, (2019).
- [2] E. R. Lewis, S. E. Schwartz, “Sea Salt Aerosol Production: Mechanisms, Methods, Measurements, and Models”, Geophysical Monograph Series, American Geophysical Union, 413p. (2004).
- [3] S. Bureekul, Y. Murashima, H. Furutani, M. Uematsu, “Enrichment of particulate phosphorus in a sea-surface microlayer over the Eastern Equatorial Pacific Ocean”, *Geochem. J.* 48, e1-e7 (2014).

表 3.2-1 粒径分布測定を行った SMPS の測定条件

設定項目	設定値	備考
DMA Tube	Model 3081	Long DMA tube
Impactor Type	0.0457 cm	
WCPC Type	Model 3785	Sample flow rate: 1 L/min
DMA Flow Rate <i>Sheath Flow</i>	2.0 L/min	
DMA Flow Rate <i>Aerosol Flow</i>	0.2 L/min	
Scan Time <i>Up Scan</i>	165 sec	1 scan = 165 + 15 (180) sec
Scan Time <i>Retrace</i>	15 sec	
Scan Size Range <i>Lower</i>	18.4 nm	
Scan Size Range <i>Upper</i>	964.7 nm	

表 3.2-2 生成させたエアロゾル粒子の粒径分布特性

		室内空気	超純水 1	超純水 2	ZrCl ₂ O·8H ₂ O 水溶液 (33 μM)	ZrCl ₂ O·8H ₂ O 水溶液 (143 μM)
ピーク 粒径	nm	46, 140	36	27-37	43	55
総個数濃 度 (平均)	Particl es/cm ³	3.2×10^3	1.2×10^4	2.8×10^4	6.0×10^5	1.4×10^5
総体積濃 度 (平均)	cm ³ in 1 m ³	7.4×10^{-6}	8.1×10^{-7}	2.1×10^{-6}	1.6×10^{-4}	7.1×10^{-4}
総重量濃 度 [#] (平均)	μg/m ³	10.4	1.1	3.0	298.3	1360.8
[#] 仮定した 粒子密度	g/cm ³	1.4	1.4	1.4	1.91 ^{&}	1.91 ^{&}

[&] ZrCl₂O·8H₂O の固体密度

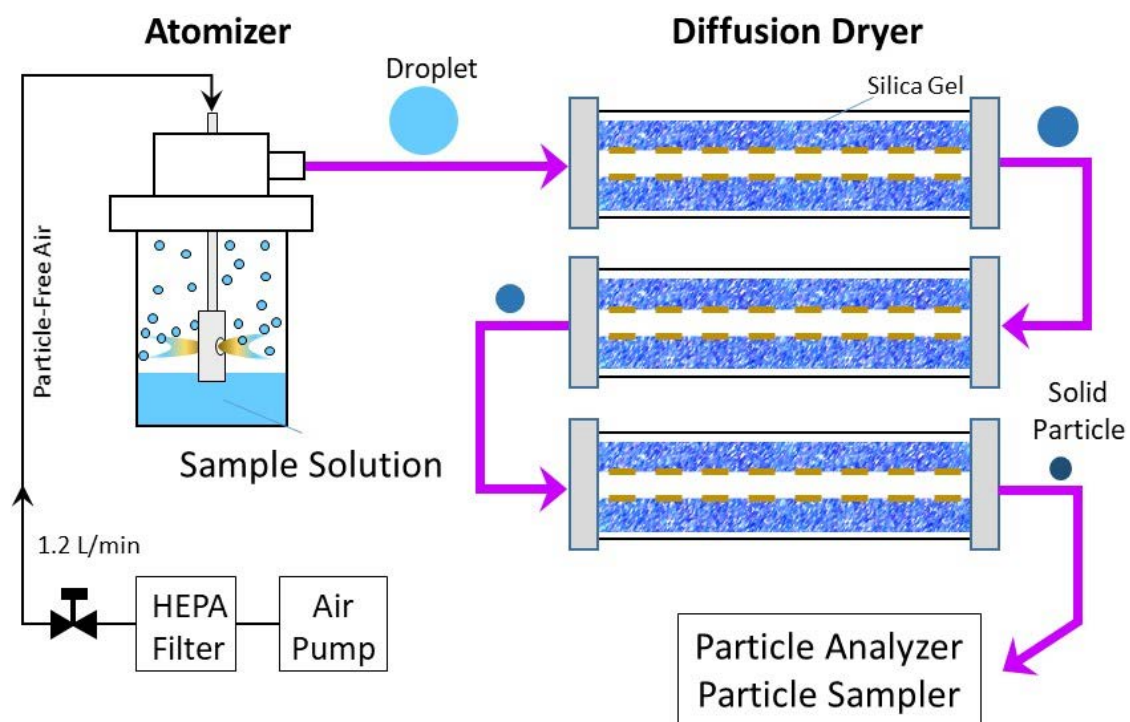


図 3.2-3 試料溶液から模擬固体エアロゾルを生成する装置の模式図

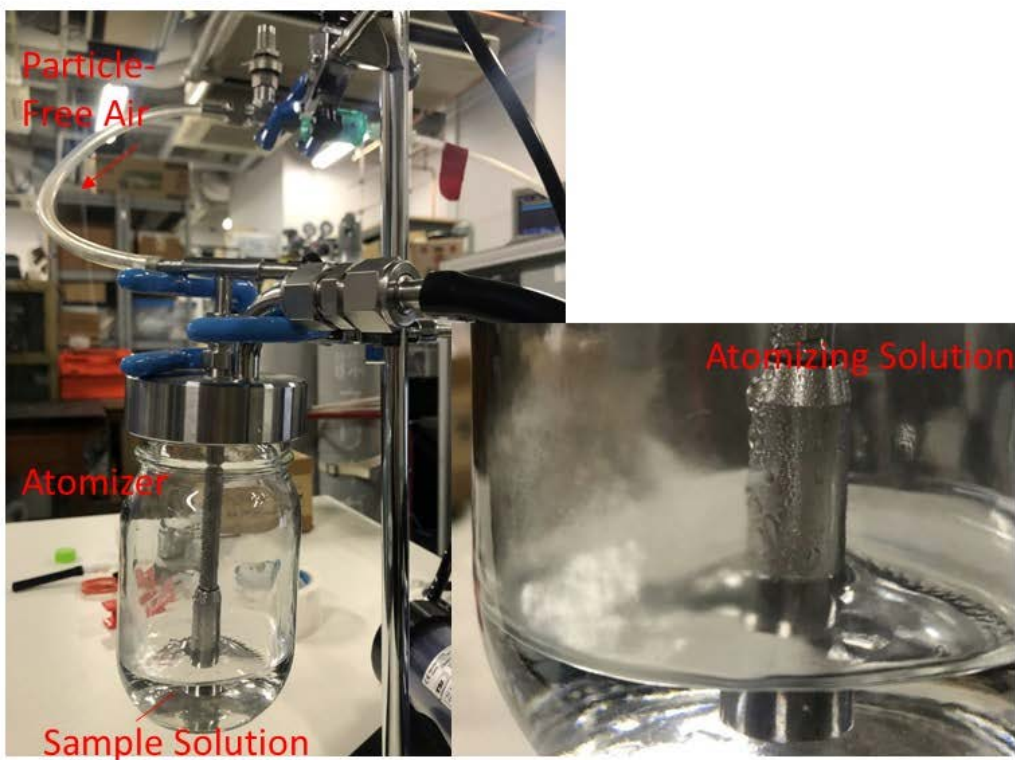


図 3.2-4 (上) 模擬エアロゾル生成装置の全景
(下) アトマイザにより試料溶液を噴霧して液滴を生成する様子

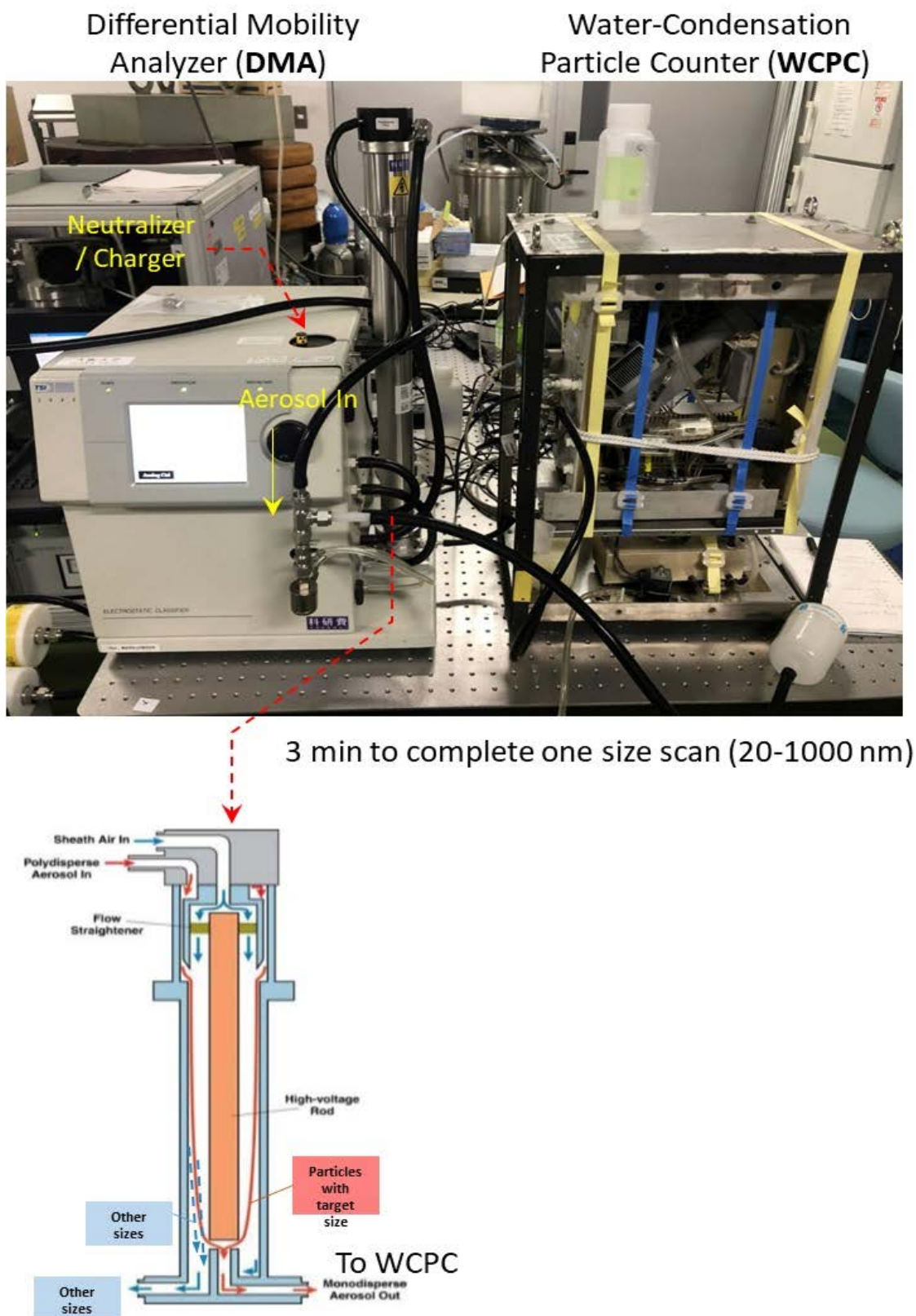


図 3.2-5 (上) 走査型モビリティパーティクルサイザーの全景
(下) 静電分級器原理図

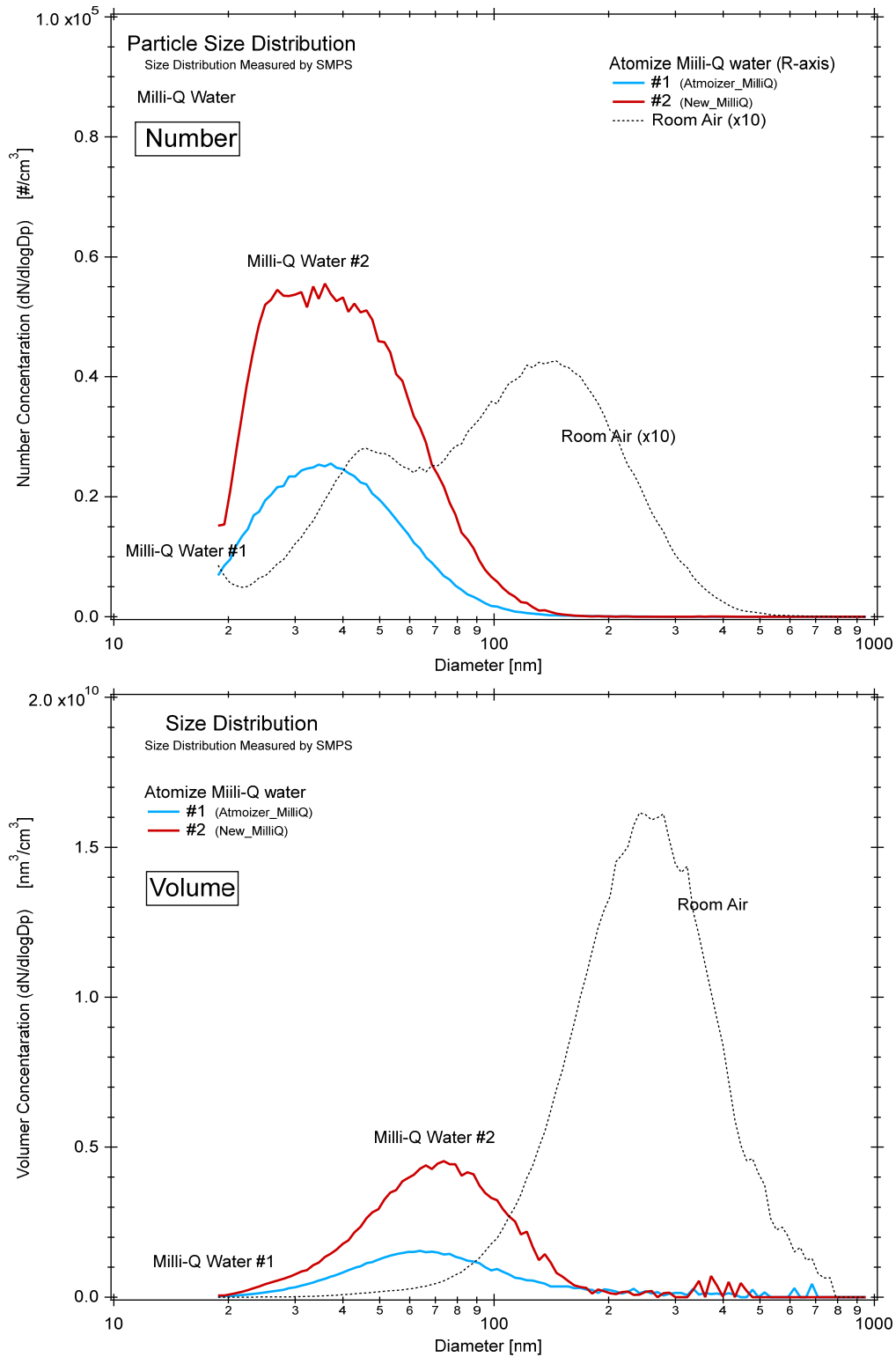


図 3.2-6 超純水を用いたエアロゾルならびに
室内空気中のエアロゾルの粒径分布
(上) 粒子个数ベース (下) 体積ベース

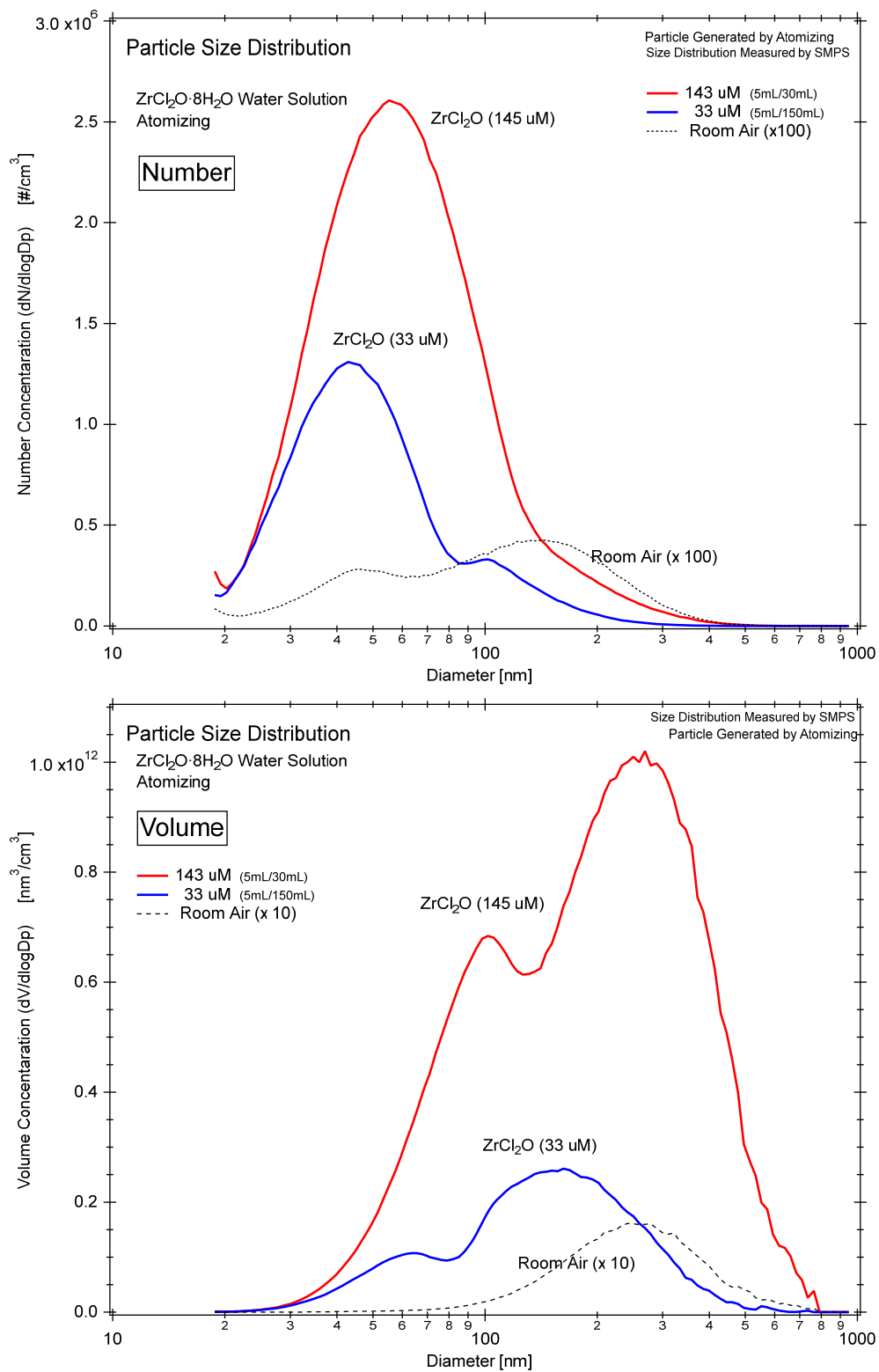


図 3.2-7 Zr 水溶液から生成したエアロゾルと室内空気の粒径分布
(上) 粒子个数ベース (下) 体積ベース

1～4号機滞留水・スラッジ — 放射能収支(1/2)

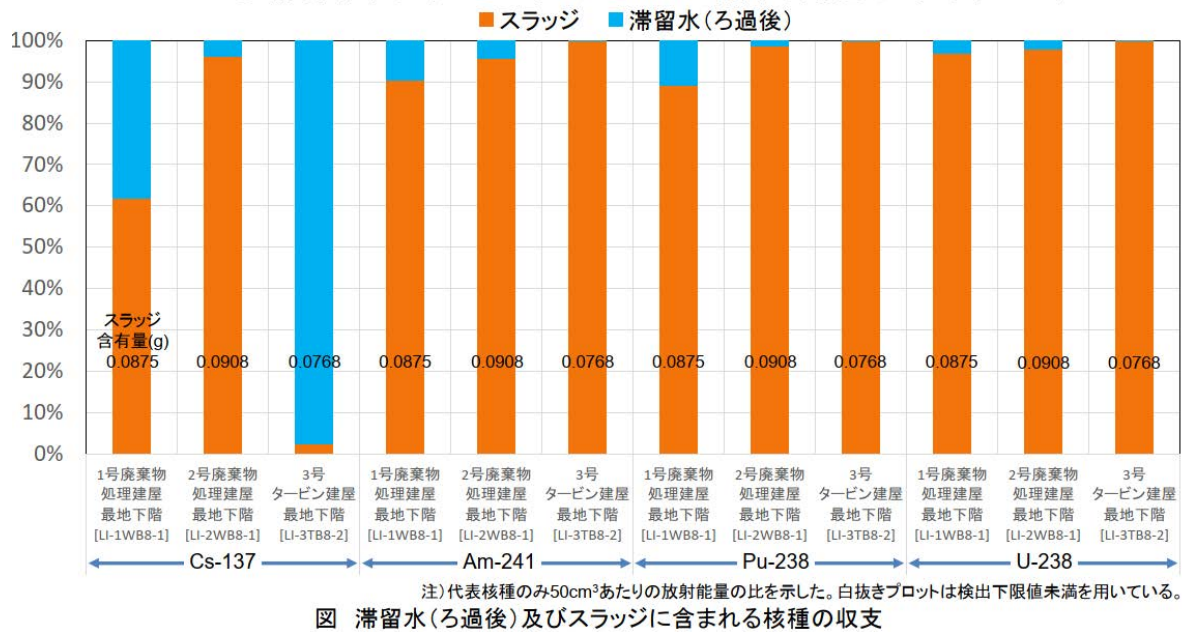


図 滞留水(ろ過後)及びスラッジに含まれる核種の収支

1～4号機滞留水・スラッジ — 元素分析

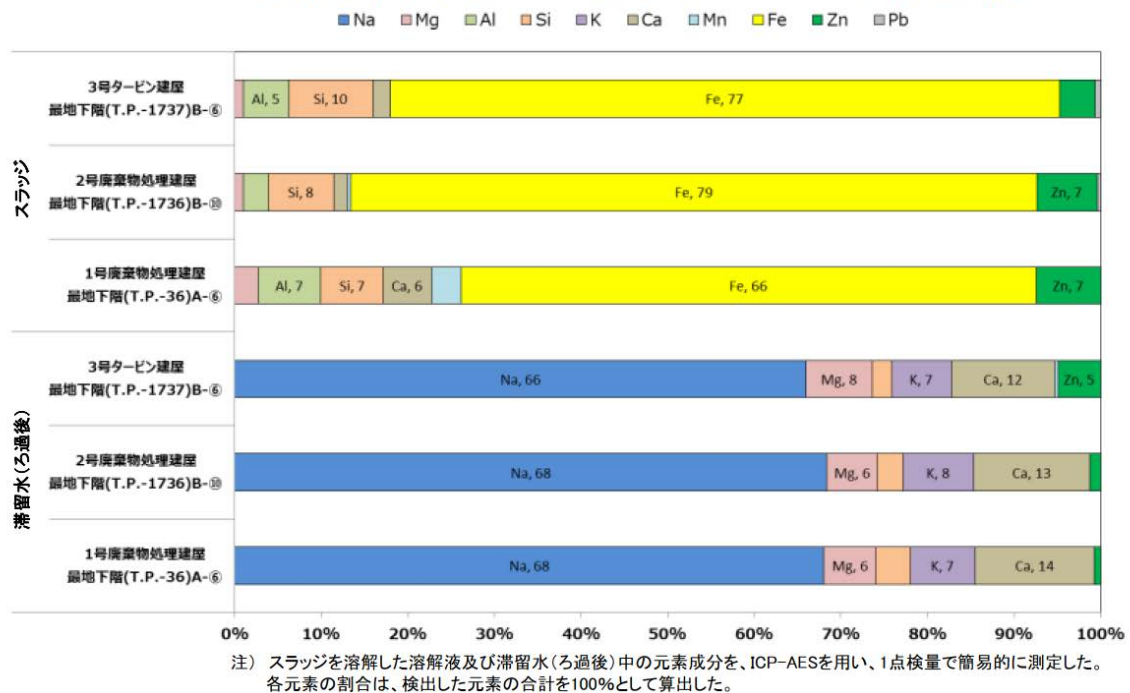


図 3.2-8 福島第一原発 1～4 号機滞留水、滞留水中スラッジの
(上) 放射能収支と (下) 元素分析 [1]

3.3 単一微粒子質量分析に関する研究

3.3.1 試験の目的

模擬アルファ微粒子のオンライン測定に向け、単一微粒子質量分析計（ATOFMS）を整備する必要がある。本節では、ATOFMS を整備し、 $\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 水溶液から生成させたエアロゾルのテスト測定を行って分析性能を確認する。以上より、ATOFMS の整備を完了することを目的とする。

3.3.2 単一微粒子質量分析計

ATOFMS の概略図を図 3.3-1 に示す。ATOFMS は、大気中の $\text{PM}_{2.5}$ エアロゾル 1 つ 1 つの化学組成を現場でリアルタイムに連続観測するために開発されたオンラインエアロゾル化学分析装置である[1, 2]。電子顕微鏡などの顕微分析を除くと、エアロゾルの化学分析手法の殆どが「バルク分析」であるのに対し、ATOFMS はエアロゾル 1 つ 1 つを個別に化学組成と粒径を同時に連続的に測定するという特徴を有している。その他、ATOFMS の特徴を列举すると次のようになる[1]。① 微粒子 1 つ 1 つの粒径・化学組成の実時間同時連続測定分析が可能（測定可能粒径範囲：150–2000 nm 程度 測定粒子数：最大 1200 個/min）、② レーザー脱離・イオン化を利用しているため幅広い物質群を測定可能であり、微量金属や $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_4$ 、無機炭素といった難揮発性物質も高感度に測定可能、③ 1 つの微粒子から m/z 500 程度までの正負質量スペクトルを同時に測定可能。

図 3.3-1 に示すように、微粒子 1 つ 1 つを個別に化学分析するために、ナノ秒紫外パルスレーザー（ $\lambda = 266 \text{ nm}$, $0.8\text{--}1.0 \text{ mJ/shot}$ ）を、測定する微粒子の到着に同期して発振させ、微粒子中の物質をレーザー脱離・イオン化させている。生成されたイオンを両極イオン同時検出型飛行時間型質量分析計で質量分析を行っている。また粒径測定は、微粒子の飛行速度から決定している。微粒子を大気側から ATOFMS の真空システムに導入する際に、微粒子は加速されるが、その加速具合が粒径によって異なり、粒子飛行速度が異なる（大粒径の微粒子ほど飛行速度が遅くなる）。サイズ標準粒子である既知粒径のポリスチレンラテックスを用いて粒子飛行速度と粒径との関係を実験的に求め、それを基に粒径を決定している。測定可能な粒径範囲は 150–2000 nm 程度である。

また測定できる微粒子数は、装置性能としては 20 粒子/秒であるが、微粒子 1 つずつを個別に順々に追跡しながら測定していくため、通常は 2–5 粒子/秒程度である。これは 120–300 粒子/分、7200–18000 粒子/時間、172000–432000 粒子/日に対応する。

検出可能な物質群は広範で、①アルカリ金属類（Na, K, Ca, Mg など）とその塩や酸化物・塩化物、②微量金属類（Fe, Al, Pb, Mn, Co, Ti, Ba, Hg, V, Cu, Ni, Si, Zr など）、その塩や酸化物・塩化物、③硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩など、④有機物質一般、⑤無機態炭素類などである。通常の昇温分析法などでは気化させることができない難揮発性物質の直接測定が可能である。有機物質に関しては、ハードなイオン化法である電子イオン化とよく似たフラグメントイオンとして検出される。このように広範な物質群を微粒子 1 つ 1 つに対して一括して測定できるため、微粒子の生成プロセスや起源に応じた“特異的な物質混合”を活用し、しかも電子顕微鏡による個別粒子測定と比べて遙かに多数の微粒子をその場で連続することで、通常のバルク化学分析では得られない「物質の化学混合状態」という全く新しい情

報を得ることが可能となる[1]。

しかし、単一微粒子分析という「1回きり」の分析であり、レーザー脱離・イオン化のプロセスに物質蒸発・破壊や多光子イオン化といった複雑かつ非線形なプロセスが多く含まれているため、定量性は限定的である。同じ粒径かつ化学組成の微粒子を測定しても、微粒子毎に信号強度（イオンピーク強度の総和）が変動してしまうため、絶対イオンピーク強度から物質量を決定することは難しい。しかし、質量スペクトル内における各イオンピーク強度の比はほぼ一定であり、よく物質組成を表している。このため質量スペクトルの評価においては、絶対イオンピーク強度よりも相対イオンピーク強度を用いることが多く、またこの相対イオンピーク強度の増減から、微粒子中の特定物質の多寡を評価することが可能である[1]。加えて、粒子検出効率に強い粒径依存性があることに注意しなくてはならない。今回、実験に用いた単一微粒子質量分析計（Model 3800-100（エアロダイナミックレンズ付き）、TSI Inc., St. Paul, USA）は、粒径 350 nm 付近の粒子検出効率が最も高く、この粒径から離れるに従って粒子検出効率が下がっていく。得られる粒径分布は、実際の粒径分布と、単一微粒子質量分析計の粒子検出効率の粒径依存性とを掛け合わせたものである。そのため、単一微粒子質量分析計で得られた粒径分布の解釈には注意が必要であり、ここでも規格化した粒径分布の比による比較といった手法を用いることが必要となる。

3.3.3 ATOFMS の整備ならびにエアロゾルの単一微粒子質量測定実験

まず、単一微粒子質量分析計のオイルシールやミスト吸着材などの消耗部品等を交換整備し、測定に向けた準備を整えた。オイルシールやミスト吸着材などの消耗部品を交換整備した油回転ポンプを、図 3.3-2 に赤色の矢印として示している。

エアロゾルを生成するための $\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 (33 μM) は 3.2-2 項で粒径測定した溶液と同じものを用いた。エアロゾル生成装置を用いて生成させたエアロゾルに対し、ATOFMS を用いて単一微粒子質量分析を行った。図 3.3-2 に実験セットアップを示す。また、ATOFMS における粒子検出効率を高めるために、エアロゾルが持つ過剰な帯電を中和する中和器を用いた。ATOFMS のサンプルガス導入量は 0.1 L/min であった。

3.3.4 結果と考察

(1) エアロゾル粒径測定

既に 3.2-2 節で示したように、Zr 水溶液から生成したエアロゾルの個数濃度は、室内空気 70–900 倍であった。これを ATOFMS に導入したところ、エアロゾル 1 つ 1 つの粒径測定を個別にできない程に高粒子濃度であり、正常な粒径測定ができなかった。図 3.3-3 は、粒子飛行速度を計測するための 60 mm 離れた 2 つの光散乱粒子検出器から得られた散乱光パルスである（1 秒間積算）。下向きパルス 1 つが ATOFMS に導入された 1 個のエアロゾルに対応しており、1 つのエアロゾルから得られる 2 つのパルスの時間間隔から粒子飛行時間（飛行距離 60 mm）を得て、粒径を算出している。大気エアロゾル測定の場合には、1 秒間に多くても 10 粒子程度の測定となり、エアロゾル 1 つ 1 つを個別に測定することができるが、本実験では図 3.3-3 から明らかなように、1 秒間に 100 個以上のエアロゾルが導入されている。そのため、粒子飛行時間測定部の中に、同時に複数個のエアロゾルが

存在してしまい、個別に粒径測定ができていない（ただし、割合は低いが正しく測定できた場合もある）。そのため、本実験では個別のエアロゾルの粒径は示さない。これらの結果から、本実験においては、単一微粒子質量分析を正しく行うために、適正なエアロゾル粒子濃度となるように希釈（約 1/500-1/100 程度）が必要であることが明らかとなった。

(2) 質量スペクトルの測定結果

図 3.3-4 に、Zr 試験エアロゾルから得られた代表的な質量スペクトルを示している。また、図 3.3-5 には 4 個のエアロゾルから得られた質量スペクトルを示している。どのエアロゾルから得られた質量スペクトルも、図 3.3-4 に示した代表例と同様の $\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 由来のイオンピークを示していることが分かる。そのため、図 3.3-4 に示す質量スペクトルは $\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の代表的な質量スペクトルとして扱ってよいことがわかる。正イオン質量スペクトルには、 Zr^+ と ZrO^+ 、不純物であると考えられる Na^+ といったイオンピークだけが現れ、 ^{235}U 、 ^{238}U や ^{239}Pu 、 ^{244}Pu 、 ^{237}Np といったアルファ線放出核種のイオンピークが現れると予想される m/z +230-300 の領域には、ほとんどイオンピークが測定されなかった。一方、負イオン質量スペクトルには、 O^- 、 OH^- 、 NO_2^- 、 ZrClO_2^- 、 ZrCl_2O^- 、 $\text{ZrCl}_2\text{O}_2\text{H}^-$ 、 ZrCl_3O^- などのイオンピークが見られた。Zr と Cl に対しては、それらの同位体比から図 3.3-6 に示すような質量スペクトルパターンが予想されるが、実際に Zr と Cl のクラスターイオンピークが多く見られた。

イオンピークに対する元素組成の妥当性は、測定された同位体イオンピークの強度比と、予想される元素組成の同位体比とが合致するかで判断できる。特に今回の実験で用いた Zr ならびに Cl は、ユニークな同位体組成を持っているおり（図 3.3-6）、それらの化合物も非常にユニークな同位体組成比を持つため、妥当性を容易に検証する事ができる。図 3.3-7 には、実際に Zr 試験エアロゾル 1 個から得られた主要なイオンピークと、予想される組成に対する同位体比を含めたピークパターンの比較を示している。イオンピークは、それぞれ ZrO_x^+ あるいは $\text{ZrCl}_x\text{O}_y\text{H}_z^-$ と同定されている。Zr 試験エアロゾル 1 個から得られた質量スペクトルでありながら、イオンピークの強度比は同位対比とよく一致しており、各イオンピークの組成同定が妥当であることを示している。

また、図 3.3-8 は、燃料デブリに含まれていると考えられるアルファ線放出核種（アクチノイド）のイオンピーク質量領域と、今回の Zr 試験エアロゾルで得られた該当する質量スペクトルを比較したものである。この質量領域では、ほとんど ZrCl_2O 由来のイオンがなく、燃料デブリ中のアルファ線放出核種の検出に大きな支障がないことを示している。しかし、汚染水・滞留水中には Na、Mg、K、Ca といった海水由来のアルカリ金属が混入しており、また Fe、Al、Zn、Si といった金属元素を主成分とする懸濁粒子も存在している。これらの物質の共存下において、燃料デブリ由来の放射性元素が共存物質の干渉なく検出できるかについて、更に検討が必要だと思われる。令和 2 年度の本実験において、共存物質の干渉の可能性について検討していくよう考えている。

以上より、令和元年度に予定していた ATOFMS の整備を完了し、ATOFS による Zr 試験エアロゾルのテスト測定も成功した。

参考文献

- [1] 古谷浩志, “単一微粒子質量分析法による粒径・化学組成の同時実時間計測と物質混合状態”, エアロゾル研究 26, 183-194, (2011).
- [2] 古谷浩志, “単一微粒子質量分析法を用いた最近の応用エアロゾル研究”, エアロゾル研究 27, 371-384, (2012).

単一微粒子質量分析計 (ATOFMS)

Aerosol-Time-Of-Flight-Mass Spectrometer

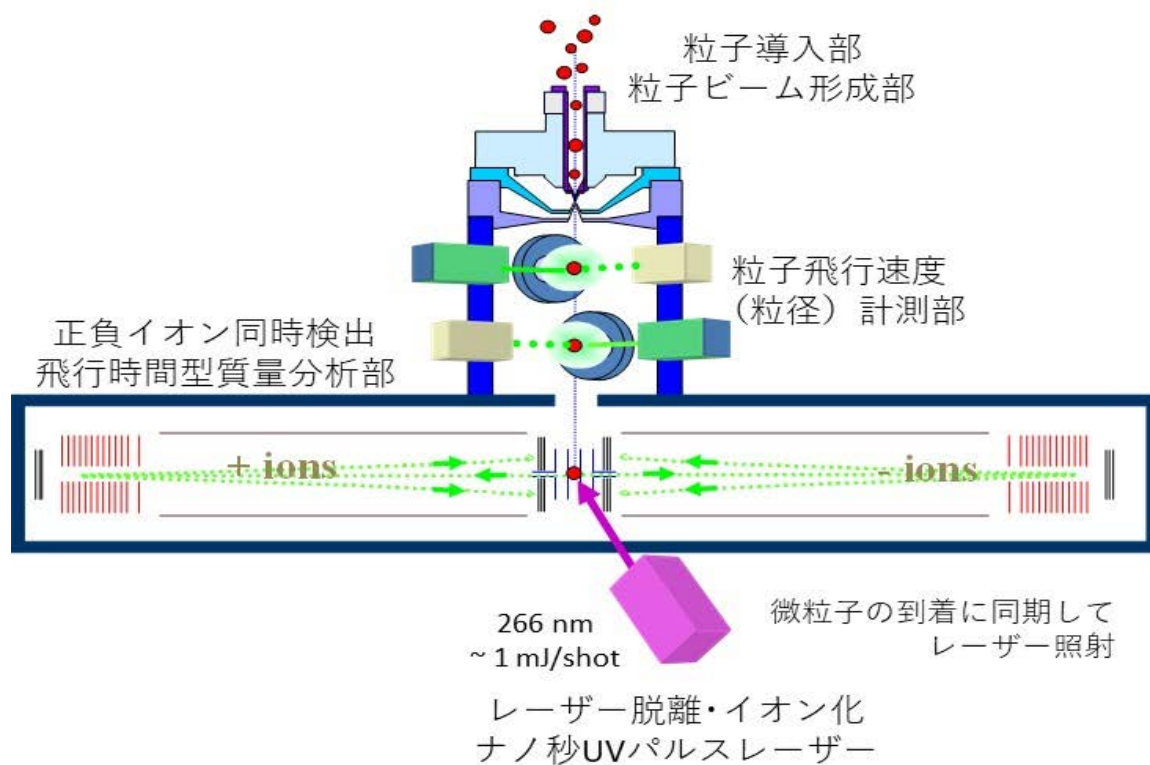


図 3.3-1 ATOFMS の (上) 概略図と (下) 実機写真

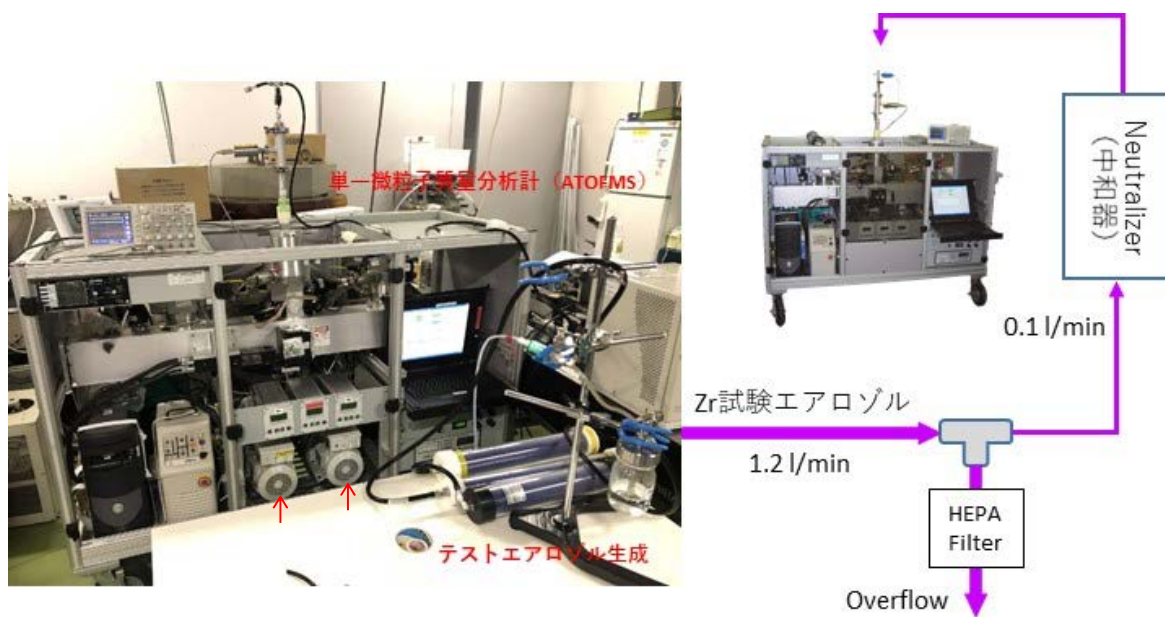


図 3.3-2 整備した ATOFMS の単一エアロゾル測定セットアップ

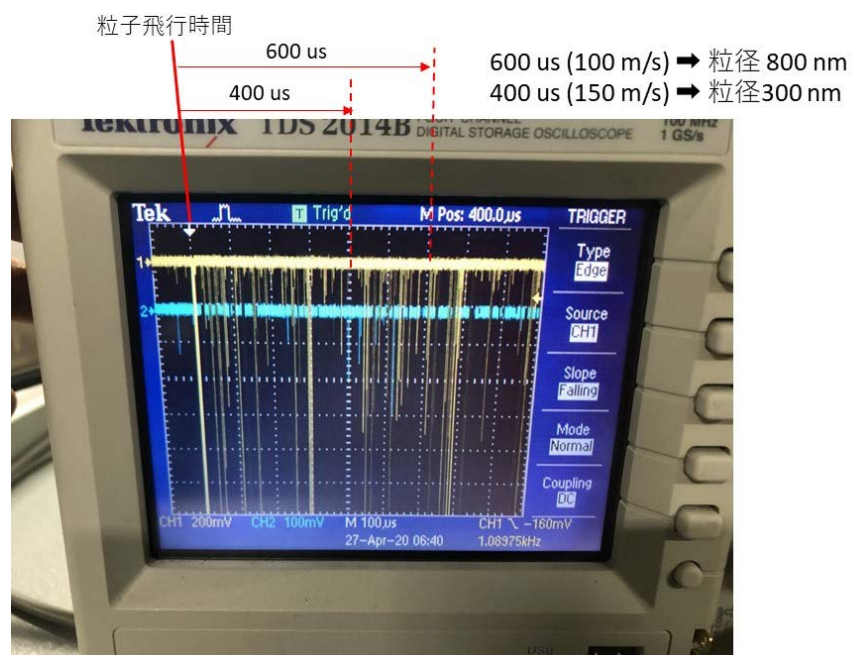


図 3.3-3 2 台の光散乱粒子検出器から得られた散乱光パルス

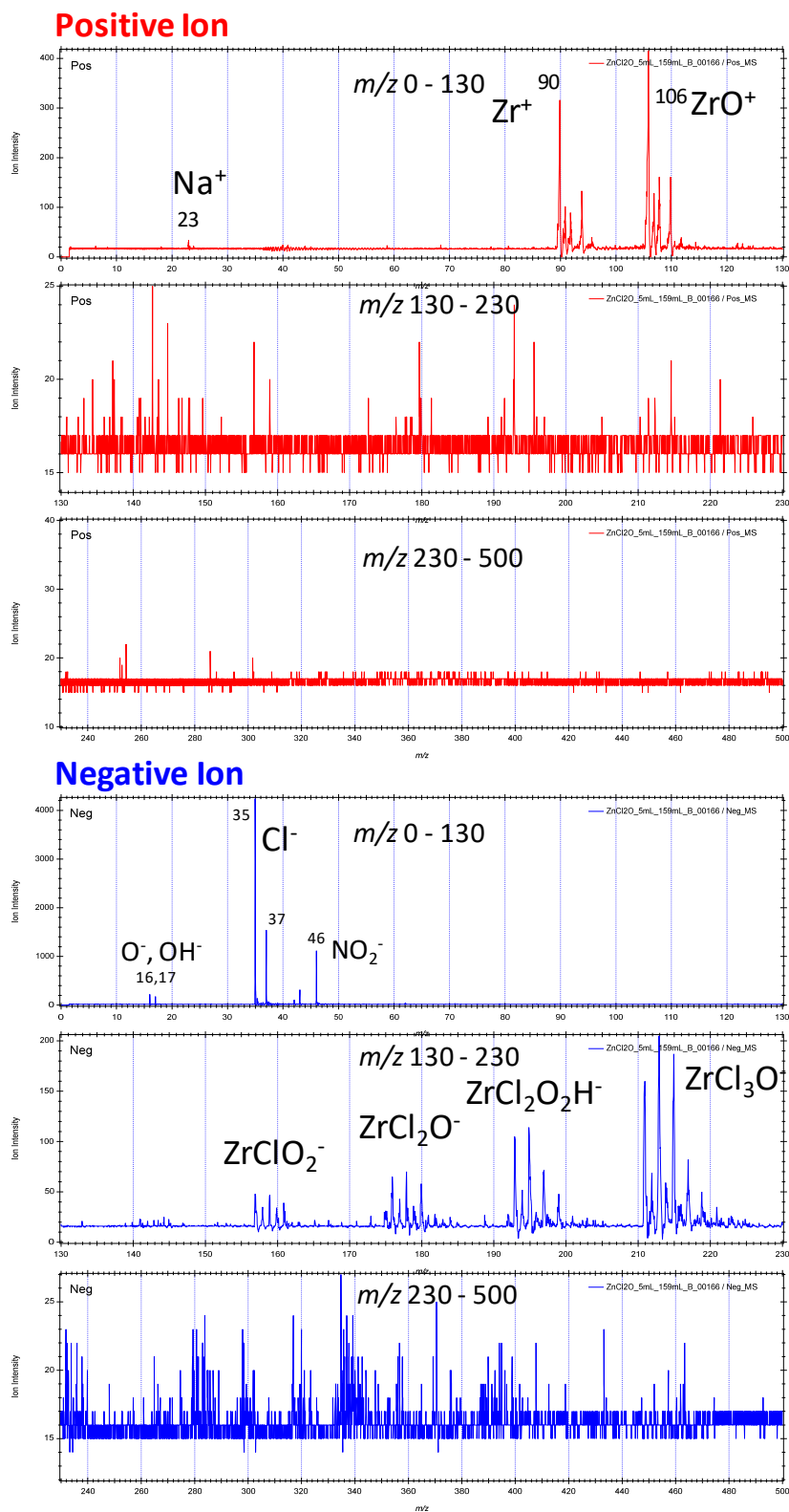


図 3.3-4 ATOFMS を用いて測定したエアロゾルの代表的な正負イオン質量スペクトル

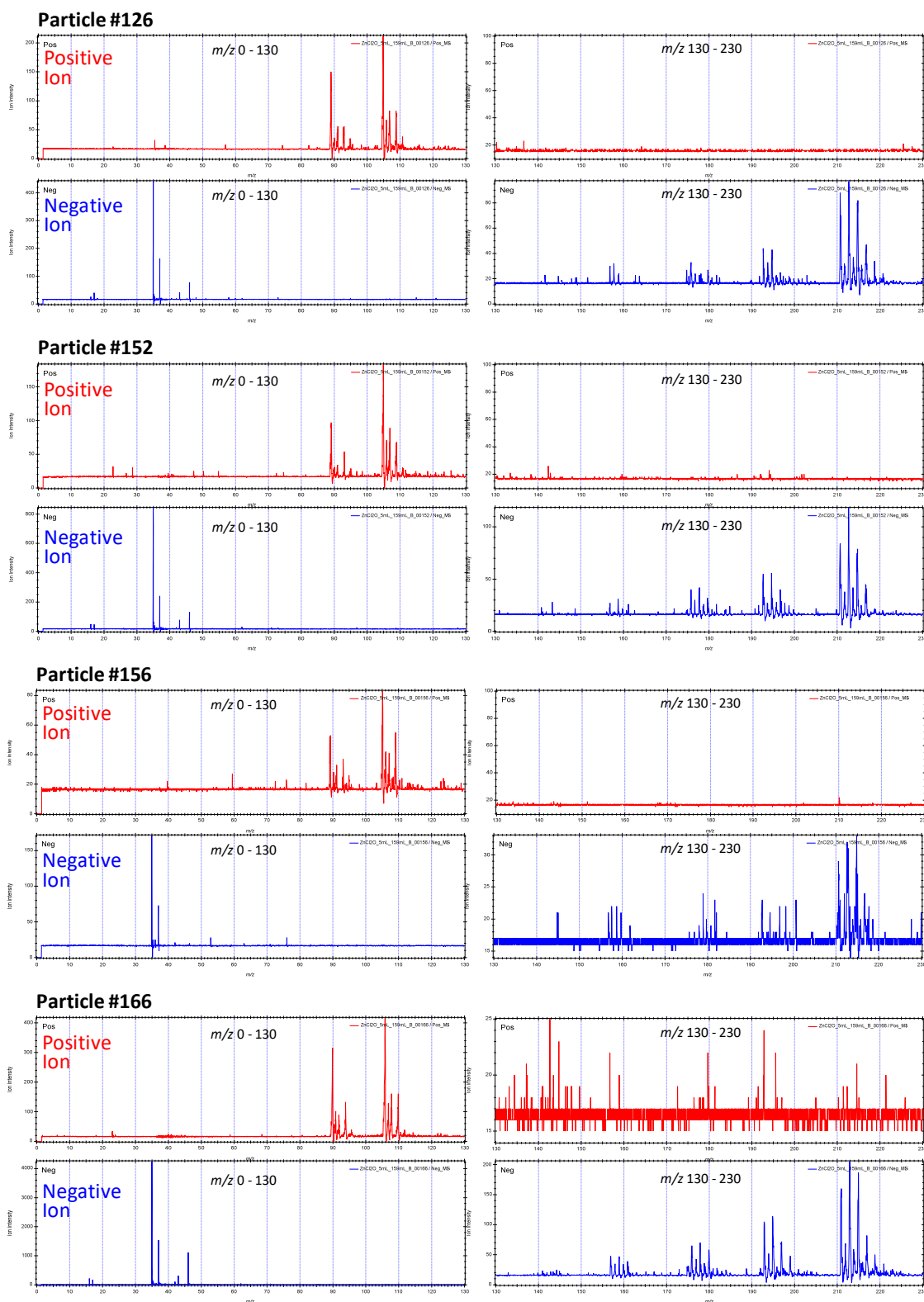
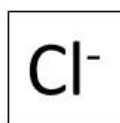
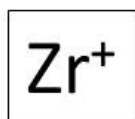
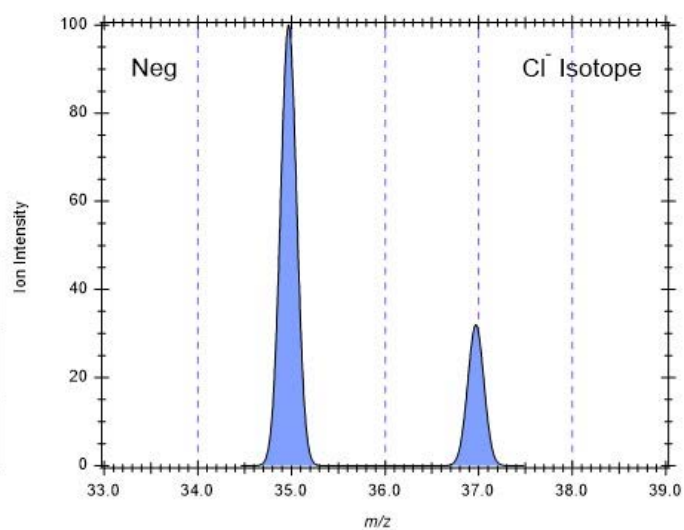


図 3.3-5 ATOFMS を用いて測定したエアロゾル 1 つ 1 つから得られた
正負イオン質量スペクトルの例



m/z	Intensity
34.97	100
36.97	31.96



m/z	Intensity
89.90	100
90.90	21.81
91.90	33.33
93.90	33.78
95.90	5.44

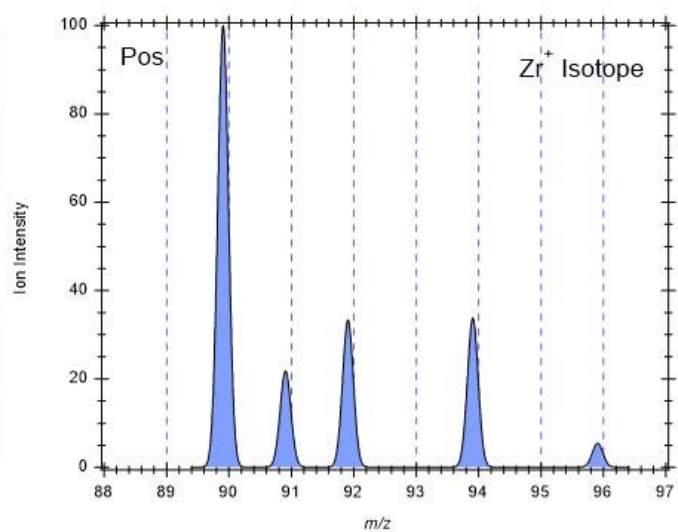


図 3.3-6 Zr^+ と Cl^- の同位体比ならびに同位体比に基づく質量スペクトルパターン

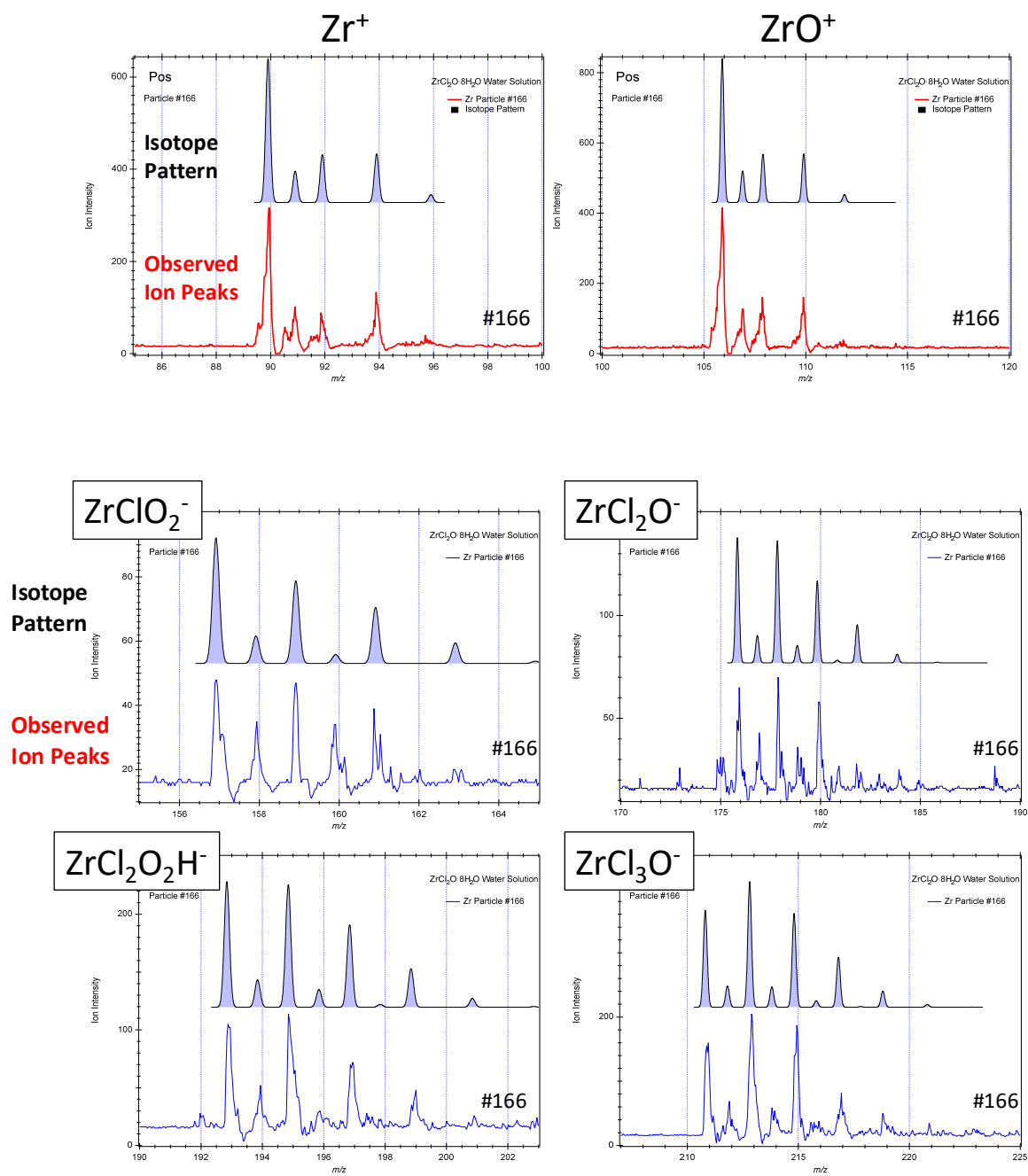


図 3.3-7 正負イオンスペクトル中の主要ピークとその同位体比

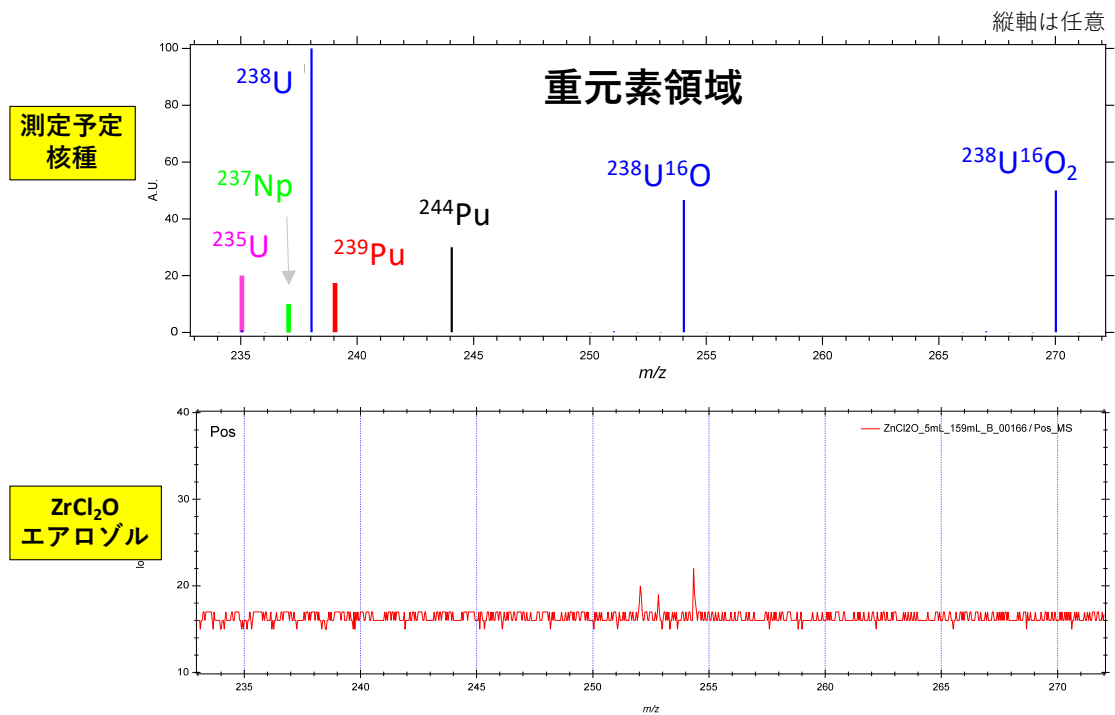


図 3.3-8 (上) 燃料デブリに含有されると予想されるアルファ線放出核種のイオンピークと
(下) 本研究で得られた正イオン質量スペクトルの比較

3.4 研究推進

本研究を推進するに当たり、大阪大学のグループ内で連携協力しつつ研究を推進し、計画の見直し改善を図りつつ進めた。まず、研究の開始については、出来るだけ多くのメンバーが参加できるように調整して 12 月にキックオフミーティングを開催し、実施目的や内容の確認と分担、具体的な実施計画を検討した。また、令和 2 年 2 月 25 日に原子力安全研究協会において担当 PO 出席のもとで中間フォローを行い、現状報告をした上で、今後の研究の方向性などの詳細や CLADS との調整についてご意見を頂き、計画にフィードバックした。特に、CLADS との連携に関して本研究グループは繋がりが弱いことを相談し、原子力安全研究協会を通じて早急に対応して頂いた。新型コロナウイルスの影響もあり、CLADS と 3 月中のミーティング開催はできなかったが、今後、国内状況の改善に従ってミーティングや Web ミーティングを開催したいと考えている。その他、本チームの共同研究者間においては適宜、打ち合わせやミーティングを行った。

キックオフミーティング

日時：令和元年 12 月 4 日(水) 13:00～15:00

場所：大阪大学理学 J 棟センター長室

参加者：豊田、吉村、古谷、牟田、寺本、豊嶋

議題：

1. 本研究の概要
2. 今年度の実施内容
3. 今年度の予算
4. 各研究課題の計画

主な議事（質疑応答）内容：

- 本研究の利点や福島第一原発に対する貢献はどの点にあるのか。本研究の利点は、リアルタイムモニタリングできることであり、瞬間的に検出できる事がモニタリングにとって極めて有用である。
- 福島原発では、大部分は脆い成分で、溶液と一緒に吸入回収することになっている。かたい合金のような部分が切断されると思われる。それに対して、本研究は貢献できるのか。実際の福島原発でのデブリ回収作業の前に、研究室レベルでのデブリの試験が行われる。まず本研究は、そのレベルでの汚染防止、飛散防止に貢献できると考えている。
- 模擬溶液は、デブリに含まれると考えられるウランとジルコニウムを混ぜたものを作るのがよい。溶液の液性は中性とする。Zr は、中性条件では沈殿凝集するかもしれない。沈殿してもエアロゾル化するので問題はない。本研究の目的は、スペシエーションではなく、単一微粒子質量計の適用性の検討であり、測定可能かどうかを問題としている。
- 模擬デブリ試料には、酸化物(U, Zr)O₂ を考えている。実験室の工事の都合により、すでに、U と Zr の比率の異なる 2 種類の酸化物試料を作成済みである。
- 予算については、すでに放射線機構に移管された。適宜、発注や見積もりの取得を進めている。今年度は、主に模擬微粒子の製作に予算が組まれている。また、来年度の購入予定物品の見積りをそろそろ取り始めた方がよい。

- レーザーの強さや種類によって、アブレーションや切断時に発生する微粒子の種類や粒径が異なる。将来的には、実際の作業の工程を一段と考慮して、微粒子作成をするべきである。

中間フォロー

日時：令和2年2月25日(火)15:00～16:00

場所：原子力安全研究協会

参加者：阿部 P0（筑波大学）、豊嶋（発表者、大阪大学）、古谷（大阪大学）、
寺本（大阪大学）

議題：

1. 大阪大学からの報告

2. 阿部 P0 からの質疑、提案

- エアロゾルについて、本研究においては乾燥プロセスを経た固体状エアロゾルを測定することを明確にすべきとのご指摘をいただいた。
- CLADS との連携に関して本研究グループは繋がりが弱いことを相談し、原子力安全研究協会を通じて早急に対応して頂いた。

4. 結言

本研究では、アルファ微粒子測定に対する単一微粒子質量分析計の適用性の実証試験に向け、微粒子発生の元となる模擬燃料デブリや模擬溶液の調製、微粒子発生装置の構築、ならびに単一微粒子質量分析計の整備を行った。

測定に用いる模擬アルファ微粒子を作製するためには、発生源となる模擬物質が必要である。そのため、まず固体の模擬試料として、酸化物デブリ相にアルファ核種が含有されると推測し、酸化物(U, Zr)O₂を模擬燃料デブリ選定した。UO₂ならびに ZrO₂ 試料の熱処理ならびに放電プラズマ焼結により酸化物試料を合成した。試料の XRD 測定により、立方晶および正方晶の(U, Zr)O₂の合成に成功したことを明らかにした。また、デブリ環境では放射線分解により 6 価のウランが生成される事を想定し、溶液の模擬試料としてウラン溶液を調製し、化学分析を行った。酸性ならびに塩基性の[UO₂]²⁺及び[UO₂(CO₃)₃]⁴⁻溶液を調製し、紫外可視吸収スペクトルにより生成化合物を確認した。さらに、ZrOCl₂との反応性を調べたがほとんどないことがわかった。

また、燃料デブリ切削時におけるアルファ微粒子の飛散を模擬するために、アブレーションを行うための光学設計と購入したレーザーの特性評価を行った。特性評価した結果、本研究の光学条件によりアブレーションの閾値であるおよそ 200 MW/cm² (308 nm)を超える条件を達成できることがわかった。次に、燃料デブリ切削時に生成する固体エアロゾルを模擬製造するため、エアロゾル生成装置とサイズ分布測定装置を構築し、エアロゾル粒子の生成テスト実験を行った。塩化酸化ジルコニウム水溶液の粒径分布を測定した結果、質量ベースの粒径分布は中心粒径 40-50 nm と 100-150 nm を持つ 2 つの対数正規分布を足し合わせた形状の分布を示した。ただし、微小粒子側の粒径成分が支配的であった。また、体積ベース粒径分布から算出される重量濃度は 300-1360 µg/m³ となり、この値から今後行う予定の模擬エアロゾルの粒径分布測定では、20-70 分程度のサンプリングを行えばよいと推定できた。

最後に、模擬アルファ微粒子のオンライン測定に向け、単一微粒子質量分析計の整備を行い、Zr 水溶液から生成したエアロゾルのテスト測定を行って性能を確認した。エアロゾルの質量スペクトルは ZrCl₂O・8H₂O 由来のイオンピークを示していた。正イオン質量スペクトルには、Zr⁺と ZrO⁺、Na⁺ (不純物) などのピークだけが現れ、アルファ線放出核種のピークが現れると予想される *m/z* +230-300 の領域にはほとんどピークが観測されず、アルファ微粒子の測定が可能なが示唆された。一方、負イオン質量スペクトルには、O⁻・OH⁻、NO₂⁻、ZrClO₂⁻ ZrCl₂O⁻ ZrCl₂O₂H⁻ ZrCl₃O⁻などのイオンピークが見られた。観測されたイオンピークの強度比は Zr や Cl の同位対比とよく一致しており、同位対比から元素組成が推定可能であることが示された。

以上から、本年度に予定した予備試験や装置構築などをすべて完了することができ、令和 2 年度の実証試験に向けた準備が整った。

This is a blank page.

国際単位系 (SI)

表 1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質량	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表 2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立方メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹
密度, 質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比体積	立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 ^(a) , 濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率 ^(b)	(数字の) 1	1
比透磁率 ^(b)	(数字の) 1	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。
(b) これらは無次元量あるいは次元 1 をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の 1 は通常は表記しない。

表 3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
立体角	ステラジアン ^(b)	sr ^(c)	1 ^(b)	m ² /m ²
周波数	ヘルツ ^(d)	Hz		s ⁻¹
力	ニュートン	N		m kg s ⁻²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ kg s ⁻²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N m	m ² kg s ⁻²
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	m ² kg s ⁻³
電荷, 電気量	クーロン	C		s A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻¹
静電容量	ファラド	F	C/V	m ⁻² kg ⁻¹ s ⁴ A ²
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻²
コンダクタンス	ジーメンズ	S	A/V	m ⁻² kg ⁻¹ s ³ A ²
磁束	ウェーバ	Wb	Vs	m ² kg s ⁻² A ⁻¹
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²	kg s ⁻² A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² kg s ⁻² A ⁻²
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C		K
光束度	ルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd
照射度	ルクス	lx	lm/m ²	m ⁻² cd
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	m ² s ⁻²
酸素活性化	カタール	kat		s ⁻¹ mol

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。
(b) ラジアンとステラジアンは数字の 1 に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の 1 は明示されない。
(c) 測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
(d) ヘルツは周期現象についてののみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてののみ使用される。
(e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。
(f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
(g) 単位シーベルト (PV, 2002, 70, 205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表 4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘着力のモーメント	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
表面張力	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
角速度	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ =s ⁻¹
熱流密度, 放射照度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²	m m ⁻¹ s ⁻² =s ⁻²
熱容量, エントロピー	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² kg s ⁻² K ⁻¹
比エネルギー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m ² s ⁻² K ⁻¹
熱伝導率	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² s ⁻²
体積エネルギー	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
電界の強さ	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電荷密度	ジュール毎立方メートル	V/m	m kg s ⁻³ A ⁻¹
表面電荷密度	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ s A
電束密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
誘電率	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ² s A
透磁率	ファラド毎メートル	F/m	m ³ kg ⁻¹ s ⁴ A ²
モルエネルギー	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル	J/mol	m ² kg s ⁻² mol ⁻¹
照射線量 (X線及びγ線)	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m ² kg s ⁻² K ⁻¹ mol ⁻¹
吸収線量率	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ s A
放射線強度	グレイ毎秒	Gy/s	m ² s ⁻³
放射輝度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ⁴ m ⁻² kg s ⁻³ =m ² kg s ⁻³
酵素活性濃度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² sr)	m ² m ⁻² kg s ⁻³ =kg s ⁻³
	カタール毎立方メートル	kat/m ³	m ⁻³ s ⁻¹ mol

表 5. SI 接頭語

乗数	名称	記号	乗数	名称	記号
10 ²⁴	ヨタ	Y	10 ⁻¹	デシ	d
10 ²¹	ゼタ	Z	10 ⁻²	センチ	c
10 ¹⁸	エクサ	E	10 ⁻³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペタ	P	10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テラ	T	10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギガ	G	10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ⁻¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ⁻²¹	ゼプト	z
10 ¹	デカ	da	10 ⁻²⁴	ヨクト	y

表 6. SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60 s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	′	1′=(1/60)°=(π/10 800) rad
秒	″	1″=(1/60)′=(π/648 000) rad
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
リットル	L, l	1 L=1 l=1 dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t=10 ³ kg

表 7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位で表される数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg
統一原子質量単位	u	1 u=1 Da
天文単位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m

表 8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1 MPa=100 kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg=133.322 Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1 nm=100 pm=10 ⁻¹⁰ m
海里	M	1 M=1852 m
バイン	b	1 b=100 fm ² =(10 ¹² cm) ² =10 ⁻²⁸ m ²
ノット	kn	1 kn=(1852/3600) m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的な関係は、 対数量の定義に依存。
ベレル	B	
デシベル	dB	

表 9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
エル	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1 Pa s
ストークス	St	1 St=1 cm ² s ⁻¹ =10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
スチルブ	sb	1 sb=1 cd cm ⁻² =10 ⁴ cd m ⁻²
フオット	ph	1 ph=1 cd sr cm ⁻² =10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1 cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²
マクスウェル	Mx	1 Mx=1 G cm ² =10 ⁻⁸ Wb
ガウス	G	1 G=1 Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T
エルステッド ^(a)	Oe	1 Oe Δ (10 ³ /4 π) A m ⁻¹

(a) 3 元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「 Δ 」は対応関係を示すものである。

表 10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R = 2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1 cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
フェルミ	f	1 フェルミ=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1 メートル系カラット=0.2 g = 2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カロリ	cal	1 cal=4.1858 J (「15℃」カロリ), 4.1868 J (「IT」カロリ), 4.184 J (「熱化学」カロリ)
ミクロン	μ	1 μ =1 μm=10 ⁻⁶ m

