

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2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)  
- FY2020 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

March 2022

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。本レポートはクリエイティブ・コモンズ表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の条件で利用してください。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）  
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（<https://www.jaea.go.jp>）より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 JAEA イノベーションハブ 研究成果利活用課  
〒 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.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).

Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.

For inquiries regarding this report, please contact Institutional Repository and Utilization Section, JAEA Innovation Hub, 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2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

(2021年12月2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2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 (1F) の廃炉等をはじ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、令和元年度に採択された「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」の令和元年度と令和2年度の研究成果について取りまとめたものである。本課題は令和2年度が最終年度となるため2年度分の成果を取りまとめた。

本研究は、1Fの燃料デブリ切削の際に発生するアルファ微粒子のオンラインモニタリングに向け、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。令和2年度、模擬試料として (U, Zr)O<sub>2</sub> 試料ならびにウラン溶液試料を調製・分析し、レーザーアブレーションによる模擬アルファ微粒子製造装置ならびに噴霧法によるエアロゾル生成装置を用いて模擬アルファ微粒子の粒径分布測定を行った。さらに、単一微粒子質量分析計を使用して、模擬アルファ微粒子のオンライン質量分析を行った。模擬アルファ微粒子のオンライン収集ならびにイオン化に成功し、ウラン由来の正負イオンピークを明確に検出できた。測定結果から、<sup>238</sup>U の測定下限値を 10<sup>-7</sup>~10<sup>-6</sup> Bq/cm<sup>3</sup> と評価し、オンラインモニタリングに適用できることが示唆された。

---

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)

— FY2020 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 December 2, 2021)

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 FY2020.

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 and FY2020. Since the final year of this proposal was FY2020, the results for two fiscal years were summarized.

The present study aims to conduct a feasibility study of Aerosol time-of-flight mass spectroscopy (ATOFMS) to on-line measurement of tiny particles containing alpha emitters which might be dispersed in cutting the debris in reactors of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station for realizing their real-time monitoring. In FY2020, we prepared and analyzed the (U,Zr)O<sub>2</sub> samples and the U solutions as model materials and measured the size distribution of the tiny particles from the samples using developed ablation and atomization apparatuses. Further, we carried out mass-spectroscopy of the particles using ATOFMS and succeeded in observing positive and negative ions originated from <sup>238</sup>U in mass spectra. We evaluated a detection limit of <sup>238</sup>U as 10<sup>-7</sup>-10<sup>-6</sup> Bq/cm<sup>3</sup>, suggesting its good availability to the on-line monitoring.

Keywords: ATOFMS, Tiny Particles Containing Alpha Emitter, 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 .....	2
3. 令和元年度 採択課題 .....	5
4. 令和 2 年度 採択課題 .....	8
付録 成果報告書 .....	11

Contents

1. Outline of Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project .....	1
2. Accepted Proposal in FY2018.....	2
3. Accepted Proposal in FY2019.....	5
4. Accepted Proposal in FY2020.....	8
Appendix Result Report .....	11

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式会社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(令和元年度より新設)に再編した。

2. 平成 30 年度 採択課題

平成 30 年度採択課題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評価	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

令和元年度採択課題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 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

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 康一朗	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 (令和元年度まで) 大曲 新矢	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DESTAL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 (令和2年度 まで) 岡山大学

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

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 (平成30年度まで) 竹下 健二	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

#### 4. 令和2年度 採択課題

令和2年度は、2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：令和2年3月17日～令和2年5月14日（課題解決型）  
令和2年5月13日～令和2年7月15日（国際協力型）

課題数：10 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題（若手研究2 課題、一般研究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）

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2年度 採択課題一覧

##### 課題解決型廃炉研究プログラム

##### 【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査	楊 会龍	東京大学
健全性崩壊をもたらす微生物による視認不可腐食の分子生物・電気化学的診断及び抑制技術の開発	岡本 章玄	物質・材料研究機構

課題解決型廃炉研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
遮蔽不要な臨界近接監視システム用ダイヤモンド中性子検出器の要素技術開発	田中 真伸	高エネルギー加速器研究機構
$\alpha$ / $\beta$ / $\gamma$ 線ラジオリシス影響下における格納容器系統内広域防食の実現：ナノバブルを用いた新規防食技術の開発	渡邊 豊	東北大学
$\beta$ 、 $\gamma$ 、X線同時解析による迅速・高感度放射性核種分析法の開発	篠原 宏文	日本分析センター
合理的な処分のための実機環境を考慮した汚染鉄筋コンクリート長期状態変化の定量評価	丸山 一平	東京大学
溶脱による変質を考慮した汚染コンクリート廃棄物の合理的処理・処分の検討	小崎 完	北海道大学
マイクロ波重畳 LIBS によるデブリ組成計測の高度化と同位体の直接計測への挑戦	池田 裕二	アイラボ

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
革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓	浅尾 直樹	信州大学
無人航走体を用いた燃料デブリサンプルリターン技術の研究開発	鎌田 創	海上・港湾・航空技術研究所

本報告書は、以下の課題の令和元年度と令和 2 年度の研究成果を取りまとめたものである。本課題は令和 2 年度が最終年度となるため 2 年度分の成果を取りまとめている。

## 共通基盤型原子力研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
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

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 2 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 R02I034)

成果報告書

令和 3 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」の令和元年度から令和2年度の研究成果を取りまとめたものです。

目次

概略	vii
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	2. 1-1
2.1 全体計画	2. 1-1
2.1.1 年度計画	2. 1-1
2.1.2 実施体制図	2. 1-2
2.2 各年度の成果の目標及び業務の実施方法	2. 2-1
2.2.1 令和元年度	2. 2-1
2.2.2 令和2年度	2. 2-2
3. 業務の実施内容及び成果	3. 1-1
3.1 模擬試料調整に関する研究	3. 1-1
3.1.1 模擬デブリ調整	3. 1-1
3.1.2 溶液調製	3. 1-9
3.2 微粒子製造に関する研究	3. 2-1
3.2.1 微粒子製造	3. 2-1
3.2.2 エアロゾル生成	3. 2-13
3.3 単一微粒子質量分析に関する研究	3. 3-1
3.4 研究推進	3. 4-1
4. 結言	4-1
参考文献	5-1

執筆者リスト

事業代表者	国立大学法人大阪大学	特任教授	豊嶋厚史
		特任教授	篠原 厚
		教授	豊田岐聡
		教授	吉村 崇
		教授	牟田浩明
		准教授	古谷浩志
		特任講師	寺本高啓

表一覧

表 3.1-1	作製試料の相状態、密度と理論密度比.....	3.1-3
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 3.1-4	生成した沈殿の金属イオンの比率.....	3.1-13
表 3.2-1	粒径分布測定を行った SMPS の測定条件.....	3.2-5
表 3.2-2	(U, Zr)O <sub>2</sub> 試料から製造した模擬アルファ微粒子の特性.....	3.2-6
表 3.2-3	テスト溶液から生成させたエアロゾル粒子の粒径分布特性.....	3.2-16
表 3.2-4	ウラン溶液から生成させたエアロゾル粒子の粒径分布特性.....	3.2-17
表 3.3-1	(U, Zr)O <sub>2</sub> から製造した微粒子に対して ATOFMS を用いて観測された 正イオンと負イオンの質量イオンピークの $m/z$ と予想されるイオン種.....	3.3-9
表 3.3-2	ウラン溶液から生成したエアロゾルに対して ATOFMS を用いて観測された 正イオンと負イオンの質量イオンピークの $m/z$ と予想されるイオン種.....	3.3-10
表 3.3-3	(U, Zr)O <sub>2</sub> 試料に対する測定結果と考察.....	3.3-11
表 3.3-4	ウラン溶液試料に対する測定結果.....	3.3-12

図一覧

図 1-1	本研究の実験スキーム	1-2
図 2. 1-1	本業務の全体計画図	2. 1-1
図 2. 1-2	本業務の実施体制図	2. 1-2
図 3. 1-1	UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> 擬二元系状態図	3. 1-4
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. 1-4
図 3. 1-3	放電プラズマ焼結時の温度プログラム	3. 1-5
図 3. 1-4	試料外観	3. 1-5
図 3. 1-5	作製試料の XRD パターン	3. 1-6
図 3. 1-6	作製試料の FE-SEM 観察像及び元素マッピング (1/2)	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 (2/2)	3. 1-8
図 3. 1-7	1 mol/L HCl <sub>aq.</sub> 中のウラニル(VI) 溶液及び ZrOCl <sub>2</sub> 添加溶液の紫外可視吸収スペクトル	3. 1-14
図 3. 1-8	0.5 mol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq. 中でのウラニル(VI) 溶液の紫外可視吸収スペクトル	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. 1-10	0.5 mol/L NaHCO <sub>3</sub> aq. 中のウラニル(VI) 溶液 (pH 8.2) と 0.5 mol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq. 中のウラニル(VI) 溶液 (pH 11.8) の紫外可視吸収スペクトル	3. 1-15
図 3. 1-11	0.5 mol/L NaHCO <sub>3</sub> aq. 中でのウラニル(VI) 溶液及び ZrOCl <sub>2</sub> 添加溶液の紫外可視吸収スペクトル	3. 1-16
図 3. 1-12	0.5 mol/L NaHCO <sub>3</sub> aq. 中でのウラニル(VI) 溶液及び ZrOCl <sub>2</sub> 添加溶液の赤外吸収スペクトル	3. 1-16
図 3. 2-1	レーザー波長変換スキーム	3. 2-7
図 3. 2-2	集光光学系用セットアップ	3. 2-8
図 3. 2-3	アブレーションチャンバーの模式図ならびに外観写真	3. 2-8
図 3. 2-4	(上) 走査型モビリティパーティクルサイザーの外観写真 (左) 静電分級器原理図	3. 2-9
図 3. 2-5	個数ベースの粒径分布	3. 2-10
図 3. 2-6	体積ベースの粒径分布	3. 2-11
図 3. 2-7	ZrO <sub>2</sub> 試料の粒径分布	3. 2-11
図 3. 2-8	ZrO <sub>2</sub> 試料の粒径別重量濃度測定のための多段多孔型カスケードインパクター	3. 2-12
図 3. 2-9	ZrO <sub>2</sub> 試料の粒径別重量濃度	3. 2-12
図 3. 2-10	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. 2-18
図 3. 2-11	(上) 模擬エアロゾル生成装置の外観写真 (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. 2-19
図 3. 2-12	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	3. 2-20
図 3. 2-13	Zr 水溶液から生成したエアロゾルと室内空気中の粒径分布	3. 2-21
図 3. 2-14	ウラン水溶液から生成したエアロゾルの個数ベースの粒径分布	3. 2-22
図 3. 2-15	ウラン水溶液から生成したエアロゾルの体積ベースの粒径分布	3. 2-23
図 3. 3-1	ATOFMS の (上) 概略図と (下) 実機写真	3. 3-13
図 3. 3-2	整備した ATOFMS の単一微粒子測定セットアップ	3. 3-14



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 .....	3.3-14
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.	3.3-15
図 3.3-5	ATOFMS を用いて測定したエアロゾル 1 個 1 個から得られた 正負イオン質量スペクトルの例 .....	3.3-16
図 3.3-6	Zr <sup>+</sup> と Cl <sup>-</sup> 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 ...	3.3-17
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 .....	3.3-18
図 3.3-8	(U, Zr)O <sub>2</sub> 試料から得られた模擬アルファ粒子の質量スペクトルの例 .....	3.3-19
図 3.3-9	それぞれの (U, Zr)O <sub>2</sub> 試料から製造した微粒子の ATOFMS で測定した粒径分布	3.3-20
図 3.3-10	U <sub>0.025</sub> Zr <sub>0.975</sub> O <sub>2</sub> 試料から得られた模擬アルファ粒子 (100 個) の 質量スペクトルをイオンピークパターンによって区分して得られた 主要 5 タイプの粒径分布 .....	3.3-21
図 3.3-11	それぞれの (U, Zr)O <sub>2</sub> 試料でのウラン起源のイオンピークのカウンタ数 .....	3.3-22
図 3.3-12	それぞれの (U, Zr)O <sub>2</sub> 試料から製造した微粒子の ATOFMS で測定した粒径分布	3.3-23
図 3.3-13	それぞれの (U, Zr)O <sub>2</sub> 試料でのウラン起源イオンピークの ATOFMS で観測 された粒径に対するプロット .....	3.3-24
図 3.3-14	ウラン溶液試料から得られたエアロゾルの質量スペクトルの例 .....	3.3-25
図 3.3-15	それぞれのウラン溶液試料から生成したエアロゾルに対して観測した ウラン起源のイオンピークのカウンタ数 .....	3.3-26
図 3.3-16	それぞれのウラン溶液試料で得られた ATOFMS を用いて測定した粒径分布 ..	3.3-27
図 3.3-17	それぞれのウラン溶液試料から生成したエアロゾルの ATOFMS で測定した 粒径に対するプロット .....	3.3-28

略語一覧

ATOFMS:	Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer (単一微粒子質量分析計)
BBO:	Beta Barium Borate (メタホウ酸バリウム)
CLADS:	Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (廃炉環境国際共同研究センター)
DMA:	Differential Mobility Analyzer (静電分級器)
EDX:	Energy Dispersive X-ray spectroscopy (エネルギー分散型 X 線分析)
JAEA:	Japan Atomic Energy Agency (国立研究開発法人日本原子力研究開発機構)
LBO:	Lithium Triborate (三ホウ酸リチウム)
MCCI:	Molten Core and Concrete Interaction (溶融炉心-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)
TOF:	Time Of Flight (飛行時間)
WCPC:	Water-based Condensation Particle Counter (水凝結粒子カウンター)
XRD:	X Ray Diffraction (X 線回折)
1F:	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

## 概略

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（以下、「1F」と略す）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、その1個ずつ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通りとした。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・固化によって模擬固体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計（以下、「ATOFMS」と略す）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、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、ATOFMSの性能から燃料デブリから生じるアルファ微粒子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に実験的な課題を洗い出し、改良型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及びその製造方法について検討し、U/Zr比の異なる高密度模擬試料を合成した。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及びZr含有量が多い正方晶等の二相混合状態となっていると推定される。そのため、模擬酸化物燃料デブリ相として4種の(U,Zr) $O_2$ を合成した。 $UO_2$ 顆粒及び $ZrO_2$ 粉末を $U_{1-x}Zr_xO_2$  ( $x=0.1, 0.5, 0.84, 0.975$ ) となるよう秤量して粉砕・混合した後、ディスク状に成型して窒素ガスフロー中で $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 、10時間の熱処理を施した。これを粉砕後、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、X線回折（以下、「XRD」と略す）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、 $U_{0.9}Zr_{0.1}O_2$  試料は立方晶単相、 $U_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  試料は、およそ1:1の立方晶と単斜晶の2相状態、 $U_{0.16}Zr_{0.84}O_2$  試料は、正方晶がメインとなる正方晶と立方晶の2相状態、 $U_{0.025}Zr_{0.975}O_2$  試料は、単斜晶相がメインの単斜晶と立方晶の2相状態であることがわかった。XRDパターンから求めた格子定数より、 $U_{0.025}Zr_{0.975}O_2$  以外は理論密度比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異なる相状態を持つ $U_{1-x}Zr_xO_2$  ( $x=0.1, 0.5, 0.84, 0.975$ ) 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、弱塩基性、塩基性の $[UO_2]^{2+}$ 及び $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ 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た。酸性のウラニル水溶液は $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 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 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を0.5 mol/L  $Na_2CO_{3aq}$ に溶解したものを、弱塩基性のウラニル水溶液は $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  100.2 mgを

0.5 mol/L  $\text{NaHCO}_{3\text{aq}}$  に溶解したものと  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  50.1 mg を 0.5 mol/L  $\text{NaHCO}_{3\text{aq}}$  に溶解したものをそれぞれ使用した。調製した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、さらに 1-3 モル当量の固体の  $\text{ZrOCl}_2$  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  $\text{ZrOCl}_2$  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。弱塩基性では、33 mM 及び 66 mM ウラニル溶液について吸収スペクトルを測定した。33 mM のウラニル溶液には、ウランと当量の  $\text{ZrOCl}_2$  を加えて溶液を調製した。66 mM のウラニル溶液については、ウラニルと当量の固体の  $\text{ZrOCl}_2$  を加えるとすぐに薄黄色の固体が生成したため、固体をろ過した後、減圧乾燥して赤外吸収スペクトル測定及びエネルギー分散型 X 線分光測定を実施した。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、 $\text{ZrOCl}_2$  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わかった。弱塩基性条件では、吸収スペクトルから  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$  と同定した。 $\text{ZrOCl}_2$  を添加しても吸収スペクトルが変化しないことからウラニルとジルコニウムは直接的な相互作用をしていないと考えられる。析出した薄黄色の固体の測定結果から Zr の水酸化物の沈殿の中にウラニルが取り込まれたような化合物と推定された。以上の結果から、酸性、塩基性ならびに弱塩基性条件でウラニル(VI)溶液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レーザーの特性評価、アブレーションを行うためのチャンバーを開発した。さらに、これらの装置を用いて、模擬ウラン試料から模擬アルファ微粒子を製造し、その粒径分布を測定した。マイクロチップレーザーの出力特性から、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  $\mu\text{m}$  程度となり、レーザー強度は 8.8  $\text{GW}/\text{cm}^2$  と計算される。アブレーションの閾値は 308 nm のレーザーでおよそ 200  $\text{MW}/\text{cm}^2$  であるため、本条件により閾値を超えてアブレーションを起こせることがわかった。製作したアブレーションチャンバーでは、レーザーを斜め上方から 45 度の角度で入射し、中央の台座の部分に設置した模擬ウラン試料 ( $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ ) を照射した。反射光は入射と反対側の斜め上方 45 度に設置したダンパーで止めた。生じた模擬アルファ微粒子を、導電性シリコンチューブで連結した走査型モビリティパーティクルサイザー (以下、「SMPS」と略す) に搬送し、その粒径分布を測定した。自動ステージを用いて台座ごと試料を動かし、レーザー照射のポイントを徐々に変化させた。SMPS を用いて調べた粒径範囲 (約 20~800 nm) において、いずれの模擬アルファ微粒子も広い粒径分布を持っていることがわかった。4 種類の試料のうち、 $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{U}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{U}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$  試料では、微粒子数のピークは 30 nm から 60 nm の間の小さな粒径を示したのに対して、 $\text{U}_{0.025}\text{Zr}_{0.975}\text{O}_2$  試料は 250 nm と相対的に大きなピーク粒径を持っていた。比較的大きなピーク粒径を持っていた  $\text{U}_{0.025}\text{Zr}_{0.975}\text{O}_2$  試料では、Zr の比率が高いことがナノ粒子の凝集しやすさに関連する可能性が考えられる。一方、微粒子を各粒径における体積としてみた場合では、いずれの試料においても測定範囲の上限である 1000 nm に近い大きな粒径に高い濃度値を示した。体積が粒径の 3 乗に比例するため、粒径の大きな粒子が少しでも存在すると極めて大きく寄与するためである。アルファ微粒子に含まれる放射能を考慮する場合には、放射能が体積 (物質質量) に比例することから、体積ベースでの粒径分布が大きな意味を持つため、より大きな粒径も別の方法によって検出する必要があることが示唆された。総体積濃度は、 $\text{U}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  試料と

$U_{0.16}Zr_{0.84}O_2$  試料で低く、 $U_{0.9}Zr_{0.1}O_2$  試料と  $U_{0.025}Zr_{0.975}O_2$  で高かった。 $(U, Zr)O_2$  試料の性質との比較により理論密度比がアブレーションにより放出されるナノ粒子あるいはその後形成される微粒子の量と関係することが示唆された。これらの結果から、レーザーアブレーション法により模擬微粒子を製造し、微粒子の粒径分布を測定することに成功した。

次に、燃料デブリ切削時の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/アトマイザにより噴霧し、液滴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装置を製作し、ウラン溶液から生じるエアロゾルの粒径分布を測定した。ベンチュリ効果によって液滴を作るアトマイザ、ならびにチューブ周囲のシリカゲルによって液滴を乾燥させる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する装置を製作した。超純水ならびに塩化酸化ジルコニウム水溶液を試料としてテスト試験を行った後、ウラン水溶液から生成したエアロゾルの粒径分布を測定した。いずれのウラン水溶液においても中心粒径 45~60 nm の比較的小さな固体エアロゾルが生成された。1 mM  $UO_2$ +1 mM  $ZrOCl_2$  と 0.1 mM  $UO_2$ +0.1 mM  $ZrOCl_2$  の水溶液では、濃度は 10 倍であるのに対して総個数濃度は平均で約 2 倍であった。総体積濃度や総重量濃度でも約 4 倍であった。体積ベース粒径分布では、いずれも粒径が約 330 nm 付近に極大値を持っていた。 $(U, Zr)O_2$  試料からの模擬アルファ微粒子と同様に、体積ベースでみると大きな粒径の微粒子は非常に寄与が大きかったが、固体エアロゾルの場合では、粒径が 400 nm 以上で濃度が減少する傾向を示した。エアロゾル生成の際には粒径は溶質量に関係するが、溶質を多く含む大きな液滴は噴霧後に飛散することなく落下するため、粒径の大きなエアロゾルは非常に少なくなると思われる。以上から、ウランを含む模擬試料溶液からネブライザ/アトマイザと拡散ドライヤー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。

最後に、ATOFMS を用いて模擬アルファ微粒子のオンライン質量測定を行った。まず、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 を用いて質量分析を行い分析性能を確認した。その後、4 種類の  $U_{1-x}Zr_xO_2$  ( $x=0.1, 0.5, 0.84, 0.975$ ) 試料をレーザーアブレーションし、ATOFMS を用いて質量分析を行った。質量スペクトルには、いずれの  $U_{1-x}Zr_xO_2$  ( $x=0.1, 0.5, 0.84, 0.975$ ) 試料においても同じ  $m/z$  に正イオンピークならびに負イオンピークが観測された。正イオン質量スペクトルには不純物由来と考えられる  $Na^+, K^+, Ca^+$  などのイオン種、 $m/z$  90~120 程度に  $ZrO_2$  由来の  $Zr^+, ZrO^+, ZrO_2^+$  イオン種、 $m/z$  230~270 程度に  $UO_2$  起源の  $U^+, UO^+, UO_2^+$  イオン種が観測された。また、負イオンには不純物である  $O^-, Cl^-, NO_2^-, ZrO_2$  由来の  $ZrO^-, UO_2$  由来の  $UO^-, UO_2^-, UO_3^-, UO_4^-, U_2^-, U_2O^-, U_2O_6^-, U_2O_7^-$  などが観測された。すなわち、 $^{238}U$  由来のイオンピークが正イオン、負イオンともに観測されており、模擬アルファ微粒子からウランを検出することに成功した。同量の U と Zr を含む  $(U_{0.5}Zr_{0.5})O_2$  試料では U の方がイオンピークが多く観測されたが、Zr よりも U の方がイオン化エネルギーが低いためと考えられる。また、燃料デブリに含まれる  $^{239}Pu, ^{241}Am, ^{244}Cm$  なども U に近いイオン化エネルギーを持つため、U と同程度のイオン化効率が期待される。同じ試料から得られた模擬アルファ微粒子の質量スペクトルは、イオンピークのカウンタ数やピーク間のカウンタ比率が大きく異なっていたため、1 つの試料について得られたデータ全体の平均としての解析を行った。その結果、正イオンと負イオンのカウンタ数には相互の関係性は見られないが、イオン化によって正イオンと負イオンの両方が同時に生じていることがわかった。一方、ウラン由来のイオンピークが観測されたイベントの割合は、 $(U, Zr)O_2$  試料中のウラン比率が低くなるにつれて減少した。生成した微粒子が試料の U/Zr 比を反映するためと考えられる。ただし、試料中のウラン比率の変化に単純に比例はしなかった。ATOFMS を用いて測定した粒径分布は、SMPS とは測定可能範囲が異なるため、SMPS で観測した粒径分布データとは異なっていた。どの試料からの粒径分布も  $0.1 \text{ cm}^{-3}$  以下と SMPS での測定結果に比べて非常に低か



ったが、ATOFMS で測定できる粒径範囲では微粒子数が非常に少ないことがその要因の一つと思われる。また、ウラン由来の正負イオンピークは粒径への依存性はなかった。

次に、エアロゾル生成装置を用いて模擬ウラン溶液試料（1 mM ウラニル+10 mM NaHCO<sub>3</sub> 溶液、1 mM ウラニル-ジルコニウム+10 mM NaHCO<sub>3</sub> 溶液、ならびに後者を 1/10 に希釈した 0.1 mM ウラニル-ジルコニウム+1 mM NaHCO<sub>3</sub> 溶液）から固体エアロゾルを製造し、ATOFMS を用いてオンライン質量測定を行った。正負のイオンピークはどのウラン溶液試料においても同じ  $m/z$  に観測された。正イオン質量スペクトルには、(U, Zr)O<sub>2</sub> からの微粒子とほぼ同じイオン種 (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>, Zr<sup>+</sup>, ZrO<sup>+</sup>, U<sup>+</sup>, UO<sup>+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>+</sup>) が観測された。負イオン質量スペクトルでは、(U, Zr)O<sub>2</sub> からの微粒子と同じく、不純物である O<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> や ZrO<sup>-</sup> が観測されたが、ウラン由来のイオン種では、U(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup>, UO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup>, UO<sub>2</sub>(OH)<sup>-</sup>, UO<sub>3</sub>(OH)<sup>-</sup> など、水分子や OH が配位したイオン種が観測された。このように、エアロゾル測定において <sup>238</sup>U 由来のイオンピークが観測されており、ウランを検出することに成功した。エアロゾルの質量スペクトルに対しても (U, Zr)O<sub>2</sub> からの微粒子の場合と同様に、得られたデータの平均として解析を行った。正負イオンのカウント数には関係性は見られず、ほぼ全てのスペクトルにウランの負イオンあるいは正イオンが観測されたが、溶液試料では均一に混ざり合った状態からエアロゾルが生成されたため、いずれのエアロゾルにもウランが観測されたと考えられる。どの溶液試料に対しても類似した結果が得られたが、0.1 mM U/Zr 溶液ではイオンピークのカウント数は他の 2 条件よりも少なかった。ウラン濃度が低いため、エアロゾルに含まれるウラン濃度がより低いためと思われる。ATOFMS で計測した微粒子の粒径分布は、3 試料に対してほぼ同じであったが、SMPS を用いた得た粒径分布データとは異なっていた。エアロゾルの粒径分布は 0.02 cm<sup>-3</sup> 程度と非常に少なかった。ウランイオンのイベントは粒径範囲内にまんべんなく分布しており、正負イオンともに粒径への依存性はないと考えられる。

観測されたウラン由来イオンのイベントからウランの検出効率や検出下限を評価した。1 個の微粒子に含まれるウラン量は、SMPS の粒径分布測定の結果から計算して見積もった。体積に関する微粒子の平均直径から球の平均体積を計算し、U と Zr などの比率が元の試料の比率に一致すると仮定し、比重と物質質量から 1 個の微粒子に含まれるウラン重量、<sup>238</sup>U の原子数、ならびに放射能 (Bq) を評価した。次に、ATOFMS で観測されたウラン由来ピークを含むイベント数ならびに流したガス流量から 1 cm<sup>3</sup> あたりの U を含む微粒子の検出数を求め、これを SMPS で測定した 1 cm<sup>3</sup> あたりの全微粒子数で割ることにより、ATOFMS でのウラン微粒子の検出効率を評価した。ATOFMS で得られる質量スペクトルのバックグラウンドやノイズを考慮して 10 カウントをピーク同定の下限值とし、微粒子 1 個あたりのウランイオン数を微粒子 1 個あたりの U 量で割ることでその下限値を評価した。この値は、飛散するアルファ微粒子中に一様にウランを含む場合に、現在保有する ATOFMS で検出可能な <sup>238</sup>U の下限濃度 (Bq) である。いずれの試料に対しても <sup>238</sup>U の下限値は 10<sup>-10</sup> ~ 10<sup>-9</sup> Bq のオーダーと非常に低いものであった。また、その値から <sup>235</sup>U、<sup>239</sup>Pu に対する下限値を評価したところ、<sup>235</sup>U では 10<sup>-6</sup> ~ 10<sup>-5</sup> オーダー、<sup>239</sup>Pu では 10<sup>-4</sup> オーダーと十分低い値となった。一方で、単位体積あたりの放射能 (Bq/cm<sup>3</sup>) として示すと、<sup>238</sup>U に対しては 10<sup>-7</sup> ~ 10<sup>-6</sup> Bq/cm<sup>3</sup> のオーダー、<sup>235</sup>U に対しては 10<sup>-5</sup> Bq/cm<sup>3</sup> オーダーと十分低いものの、<sup>239</sup>Pu に対しては 10<sup>-1</sup> Bq/cm<sup>3</sup> オーダーと割と高い値になった。ただし、これらの評価値をより正確なものにするためには、模擬アルファ微粒子中に含まれるウランの量を実際に測定することが必要である。

これらの結果から、リアルタイムでウランを含むアルファ微粒子を検出するには、現在の ATOFMS でも十分な性能であると考えられる。一方、<sup>239</sup>Pu あるいはより半減期の短い <sup>241</sup>Am や <sup>244</sup>Cm などアルファ線放出核種を検出するには、改良型の ATOFMS が必要である。ATOFMS の測定下限値をより低くし、より効率的に <sup>239</sup>Pu や <sup>241</sup>Am、<sup>244</sup>Cm などを含むアルファ微粒子を検出するためには、1) エアロダイナミックレンズの改良による測定可能な微粒子粒径範囲の変更設定、2) より高感度な光

子検出器あるいは水分子凝集による検出可能な微粒子粒径範囲の拡大、3) より強力なレーザーの使用によるイオン化効率の上昇、4) 気体試料の前処理による濃縮、などの改良があげられる。一方、ATOFMS を用いた重元素の初の測定により、この  $m/z$  領域では、飛行時間測定でかなり広い幅のピークを形成することが明らかとなった。すなわち、現在の ATOFMS では  $^{235}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Am}$ 、 $^{244}\text{Cm}$  を区別するには十分な解析が必要となる。理由としていくつかの要因が考えられるが、引き出し電圧を高くすることや安定電源の交換、あるいは TOF カウンターをより長くすることによって解決できると考えられる。本研究では、あくまで可用性の確認という観点から、既存の ATOFMS を用いた。本研究グループの研究者によって開発された小型高分解能のマルチターン飛行時間型質量分析計の開発経験等を活かすことで、 $^{235}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Am}$ 、 $^{244}\text{Cm}$  といった核種をオンラインで連続的に測定する ATOFMS は、実現可能であると考えている。

以上により、令和元年度ならびに令和 2 年度に予定した装置製作や試験、結果の解析や適用性の考察などをすべて完了することができた。

## 1. はじめに

平成 23 年 3 月に起きた 1F 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形成され、現在もまだ 1～3 号機の格納容器や圧力容器内に残っている。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ことが不可欠である。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]。

令和元年 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、令和 3 年度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予定である。その後、これらの初期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、様々な情報の取得や新しい技術の開発が必要となる[1]。

本研究では、様々な課題の中で、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出核種を含む放射性微粒子（アルファ微粒子）に着目する。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ことが懸念される。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ためには、これらの微粒子を完全にコントロールして封じ込めることが必要である。そのためには、微粒子やエアロゾルの飛散率や性状を明らかにすることが重要であり、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、作業現場環境の安全性を確保するため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<sub>2.5</sub> エアロゾルのオンライン化学組成観測に用いてきた ATOFMS を用い、オンラインでのアルファ微粒子のリアルタイムモニタリング法への適用性を検討する。ATOFMS はフロー系の気体中に含まれる微粒子やエアロゾルに対し、1 個ずつの粒径や含まれる物質の化学組成（質量）をオンラインで即座に測定できるという特徴を持つ。この質量分析法をアルファ微粒子に適用することにより、粒径や化学組成に加えて含有するウランやプルトニウムなどの放射性同位体も検出可能と期待される。すなわち、燃料デブリ取り出しの際に発生す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される。しかしながら、現在、



燃料デブリ取り出しの作業中にどのような微粒子やエアロゾルが発生するかといった科学的情報が無いため、本分析方法がどの程度適用できるのかは全く不明である。

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 ATOFMS 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] [5] [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ことが狙いであるが [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ことが考えられる [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、1) 燃料デブリの直接飛散粉末やヒューム由来の固体微粒子、ならびに、2) 水中の気泡破裂による液滴粒子の放出とその乾燥により生成される固体エアロゾルという、主に 2 つのプロセスによって固体粒子状物質が生成・放出される可能性が考えられる。そのため、本研究では、この 2 種の固体微粒子・エアロゾルを実験室において模擬し、ATOFMS を用いた測定を行う。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、また、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や化学組成、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や質量測定の検出感度などから本手法の適用可能性を明らかにする。さらに、これらのデータを元に実験的な課題を洗い出し、特にウランやプルトニウムなど重いアルファ線放出核種を狙った改良型の ATOFMS の開発へとつなげる。

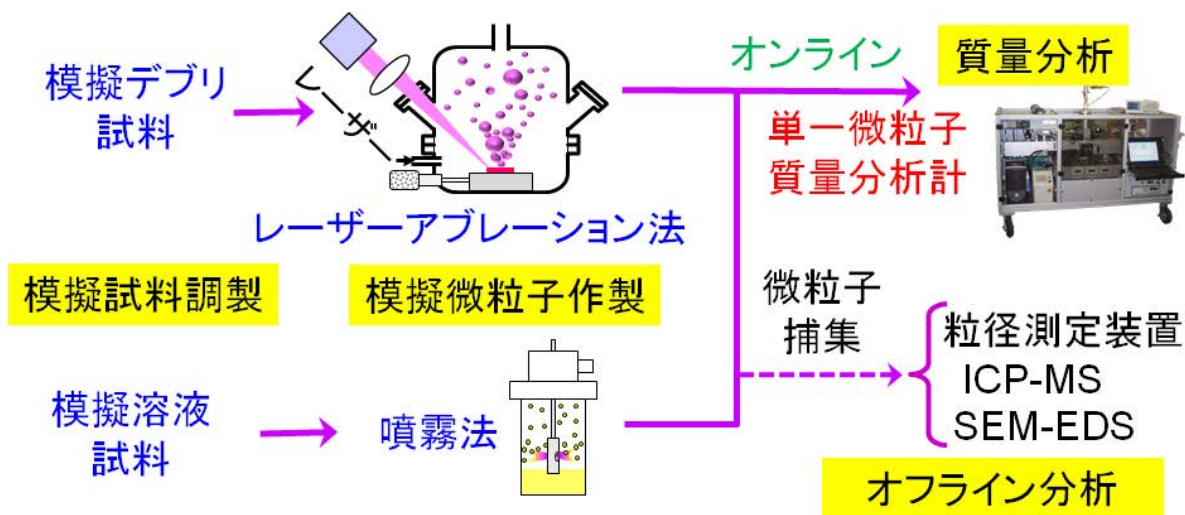


図 1-1 本研究の実験スキーム

2. 業務計画

2.1 全体計画

2.1.1 年度計画

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った。

項目	令和元年度	令和2年度
	<b>要素研究フェーズ (要素開発)</b>	<b>検証フェーズ (性能評価)</b>
(1) 模擬試料製造に関する研究		
① 模擬デブリ製造	予備試験	製造試験及び評価まとめ
② 模擬ウラン溶液調製	予備試験	調製試験及び評価まとめ
(2) 模擬微粒子製造に関する研究		
① 模擬微粒子製造	光学系構築および予備試験	微粒子発生用 チェンバー 製作 製造試験及び 評価まとめ
② 模擬エアロゾル生成	噴霧装置製作	生成試験及び評価まとめ
(3) 単一微粒子質量分析 に関する研究	分析装置整備	分析試験及び評価まとめ
(4) 研究推進	技術評価委員会の開催	技術評価委員会の開催
	△      △	△      △
	まとめ・評価	まとめ・評価

図 2.1-1 本業務の全体計画図

2.1.2 実施体制図

本業務の実施体制図を図 2.1-2 に示す。

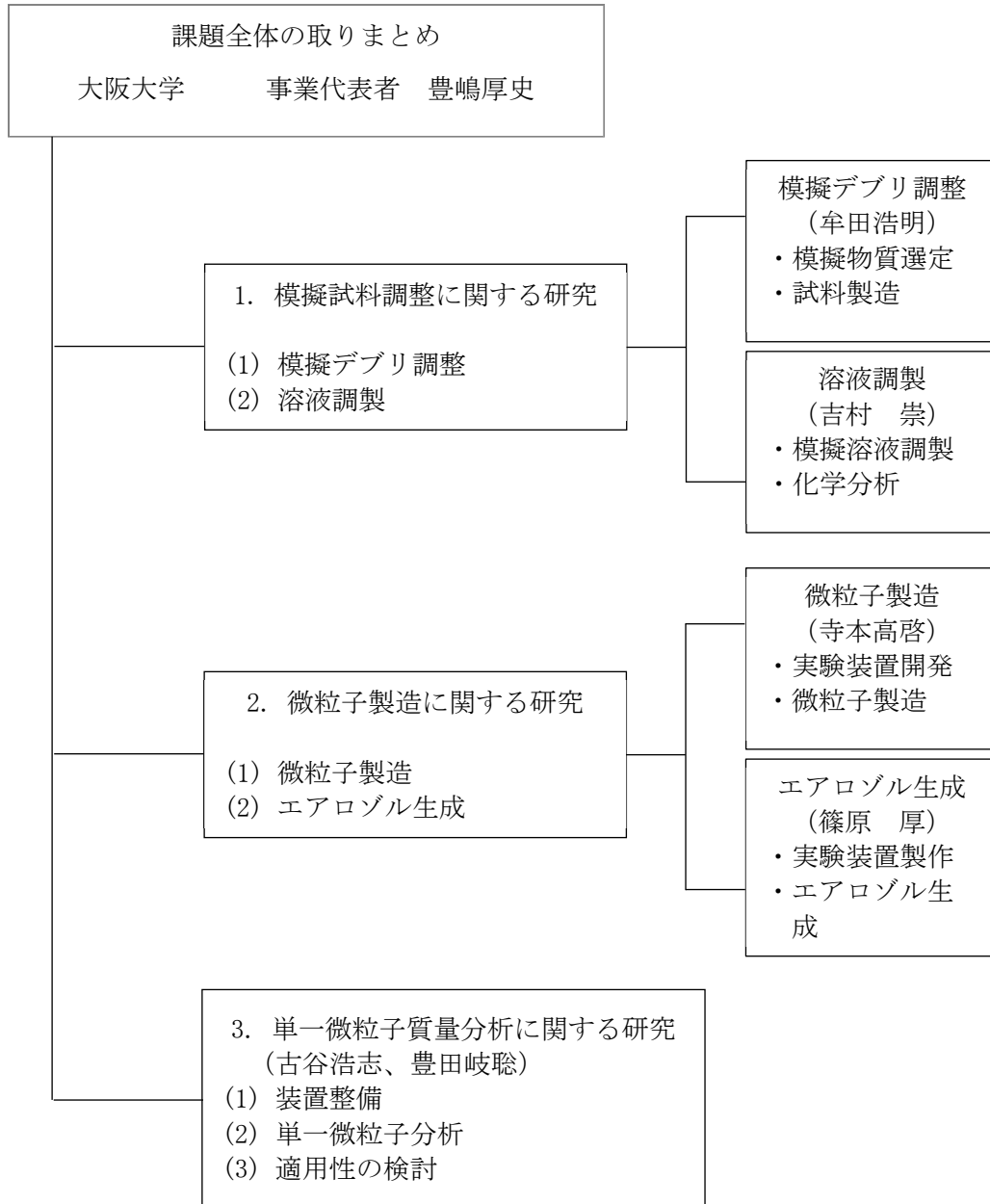


図 2.1-2 本業務の実施体制図

## 2.2 各年度の成果の目標及び業務の実施方法

### 2.2.1 令和元年度

令和元年度は、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。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) 模擬試料調整に関する研究

##### ① 模擬デブリ調整

(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)O<sub>2</sub>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研究

(目標) ATOFMS の整備を行う。

(方法) 保有する ATOFMS 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環境国際共同研究センター(以下、「CLADS」と略す)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。

## 2.2.2 令和2年度

令和2年度は、令和元年度に開発・整備した実験装置を用い、実証試験を行う。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) 模擬試料調整に関する研究

#### ① 模擬デブリ調整

(目標) UとZrの比率を変えた(U, Zr)O<sub>2</sub>試料を製造する。

(方法) 模擬酸化物デブリとして(U, Zr)O<sub>2</sub>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) ウランを溶解した比率の異なる模擬溶液を調製する。

(方法) デブリ環境を考慮してUとZrの比率を変えた溶液を調製・分析する。

### (2) 微粒子製造に関する研究

#### ① 微粒子製造

(目標) レーザーアブレーションを行う実験装置を製作し、その装置を用いて模擬微粒子を製造して粒径分布などの情報を得る。

(方法) 閉鎖系でアブレーションができるチェンバーを製作する。アブレーションにより模擬酸化物デブリ試料から微粒子を発生させ、その粒径分布を測定する。

#### ② エアロゾル生成

(目標) 噴霧法により模擬溶液からエアロゾルを生成させ、粒径分布などの情報を得る。

(方法) 模擬ウラン溶液から噴霧法によってエアロゾルを生成させ、ドライヤーによって固化させる。固化エアロゾルの粒径分布を測定する。

### (3) 単一微粒子質量分析に関する研究

(目標) ATOFMSを用いて微粒子やエアロゾルの質量測定を行う。アルファ微粒子測定への適用可能性などを評価する。

(方法) 大阪大学が保有するATOOFMSを用い、上記の方法で製造した微粒子やエアロゾルのオンライン質量測定を行う。検出効率などを検討し、アルファ微粒子測定への適用可能性などを評価する。

### (4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間ならびに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. 業務の実施内容及び成果

#### 3.1 模擬試料調整に関する研究

##### 3.1.1 模擬デブリ調整

###### (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及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。

模擬酸化物燃料デブリターゲット材として、令和元年度の  $U_{1-x}Zr_xO_2$  ( $x=0.1, 0.84$ ) に加え令和2年度は ( $x=0.5, 0.975$ ) の合成を行った。

###### (2) 模擬燃料デブリ組成と製造方法の検討

1F 事故においては、冷却機能喪失後に炉心が溶融し、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。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、 $(U, Zr)O_2$  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  $ZrB_2$  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で生じた MCCI デブリなどがあげられる [9][10][11]。

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 やマイナーアクチニドともに酸化物相は  $UO_2$  と同じ蛍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、 $UO_2$  と Zr 合金被覆管が酸化して形成された  $ZrO_2$  との固溶体である。 $UO_2$  と  $ZrO_2$  の 2 つの擬二元系状態図を図 3.1-1 に示す [12][13]。報告者によって異なる点が見られるが、共通点として室温で安定な相は  $UO_2$  リッチの立方晶相及び  $ZrO_2$  リッチの単斜晶相のみであるが、およそ 2000 °C 以上の高温では立方晶で全率固溶し、また  $ZrO_2$  リッチの領域では正方晶相が形成されることがあげられる。デブリの組成及び冷却速度を考慮すると、多くは U 含有量が多い立方晶及び Zr 含有量が多い正方晶または単斜晶の混合状態となっていると推定される。ここで  $Y_2O_3$  添加  $ZrO_2$  では、相の変化及び複合化によって大きく破壊靱性値が異なるなど、機械的特性が変化することが知られている。 $UO_2$ - $ZrO_2$  系では  $UO_2$  と  $ZrO_2$  の物性自体が大きく異なることもあり、これらの複合物質である酸化物デブリ相においては、組成比によって結晶構造のみでなく、熱的・機械的物性が大きく変わるため、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、レーザー照射によりアルファ微粒子を形成するための模擬酸化物燃料デブリターゲット材として、組成の異なる  $(U, Zr)O_2$  を合成する。具体的には、 $U_{1-x}Zr_xO_2$  ( $x=0.1, 0.5, 0.84, 0.975$ ) を合成することとした。それぞれ U 量が多いものから、立方晶がメインの相、デブリ主相と考えられる立方晶+単斜晶の複合相、正方晶がメインの相、単斜晶がメインの相を得ることを想定した。

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  $UO_2$  ならびに  $ZrO_2$  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。そこで焼結に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



料粉末及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、通電パルスが付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、これが粒子表面を熔融・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。本研究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、 $O/U=1.997$ ）及び  $ZrO_2$  粉末（フルウチ化学株式会社製、99.99%、300メッシュ）を用いた。それぞれ  $U_{1-x}Zr_xO_2$  ( $x=0.1, 0.5, 0.84, 0.975$ ) となるよう秤量し、これをメノウ乳鉢により粉碎・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  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 、10時間の熱処理を施した。得られた試料を粉碎した後、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、住石マテリアルズ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  $600\text{ }^\circ\text{C}$  までは電流量を段階的にあげ、昇温速度が約  $100\text{ K/min}$  となるよう調節した。その後は昇温速度を  $25\sim 100\text{ K/min}$  として、 $U_{1-x}Zr_xO_2$  ( $x=0.1, 0.5, 0.84$ ) 試料については  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  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  $50\text{ MPa}$  で保持し、焼結雰囲気はいずれもアルゴンフロー中にて行った。また、 $U_{0.025}Zr_{0.975}O_2$  試料については、およそ  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  における単斜晶から正方晶への相変態に伴う体積変化のため試料が割れてしまうことから、最高焼結温度を  $950\text{ }^\circ\text{C}$  とした。

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。単相が得られた試料については、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) 結果と考察

得られた試料の外観の例を図 3.1-4 に示す。写真ではわかりにくいですが、 $UO_2$  量が高いものはほぼ黒色を呈した。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。 $U_{0.9}Zr_{0.1}O_2$  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。 $U_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  試料については強いピークは立方晶のものと一致し、弱い単斜晶のピークが含まれることから、立方晶+単斜晶の複合試料である。 $U_{0.16}Zr_{0.84}O_2$  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、 $28\text{ }^\circ\text{C}$  付近に異なるピークが見られた。 $28\text{ }^\circ\text{C}$  付近には立方晶  $UO_2$  相と単斜晶  $ZrO_2$  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が、後述する元素分布より、正方晶相をメインとした立方晶+立方晶の複合試料である。最後に  $U_{0.025}Zr_{0.975}O_2$  試料のピークは単斜晶  $UO_2$  のピークと一致しているが、 $43\text{ }^\circ\text{C}$  付近に立方晶相に起因するごく小さいピークが見られ、わずかに立方晶相を含むと推定される。

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。U<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 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。U<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 試料では U、Zr 元素の分布がはっきり分かれている。XRD 結果から U リッチ相が立方晶、Zr リッチ相が単斜晶の相をそれぞれ示している。XRD のピークは立方晶のものが支配的だが、元素分布からは立方晶、単斜晶の相の面積比はほぼ 1 対 1 であり、これは組成から推定されるものと一致する。次に U<sub>0.16</sub>Zr<sub>0.84</sub>O<sub>2</sub> 試料もまた U リッチ相と Zr リッチ相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、U<sub>0.16</sub>Zr<sub>0.84</sub>O<sub>2</sub> 試料はメインの相が正方晶であり、わずかに U リッチの立方晶相を含むと考えられる。最後に U<sub>0.025</sub>Zr<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub> 試料は、小さい U リッチ相が分散している様子が見られており、これが XRD でもわずかに見られた立方晶相と考えられる。この試料の U 量はごくわずかであり、単斜晶 ZrO<sub>2</sub> 相への U の固溶量はごくわずかであると推定される。

作製した試料密度、確かめた相状態を表 3.1-1 に示す。相状態は以下の通りである。

- ・ U<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 試料：立方晶単相
- ・ U<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 試料：立方晶＋単斜晶の 2 相状態、割合はおよそ 1：1
- ・ U<sub>0.16</sub>Zr<sub>0.84</sub>O<sub>2</sub> 試料：正方晶＋立方晶の 2 相状態、正方晶相がメイン
- ・ U<sub>0.025</sub>Zr<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub> 試料：単斜晶＋立方晶の 2 相状態、単斜晶相がメイン

XRD パターンよりメイン相の格子定数を求め、全て元素が固溶していると仮定し、理論密度の推定値を算出した。この理論密度と作製した試料の理論密度比を同表に示す。U<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0.1, 0.5, 0.84) 試料では 90 %以上の理論密度比が得られており、第 2 相の影響やばらつきを考慮しても、高密度試料を得ることができたといえる。一方 U<sub>0.025</sub>Zr<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub> 試料は焼結温度の制限のため、理論密度比は 70 %程度と低い値となった。

以上から、レーザー試験に供する模擬酸化燃料デブリとして、異なる相状態を持つ U<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0.1, 0.5, 0.84, 0.975) 試料の合成に成功した。

表 3.1-1 作製試料の相状態、密度と理論密度比

試料組成	相状態	密度(g cm <sup>-3</sup> )	理論密度(g cm <sup>-3</sup> )	理論密度比
U <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	立方晶単相	9.99	10.7	93.5 %
U <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	立方晶+単斜晶	8.67	8.69*	99.8 %*
U <sub>0.16</sub> Zr <sub>0.84</sub> O <sub>2</sub>	正方晶 (+立方晶)	6.63	6.95**	99.8 %**
U <sub>0.025</sub> Zr <sub>0.975</sub> O <sub>2</sub>	単斜晶 (+立方晶)	4.16	5.94***	70.0 %***

\*全て立方晶と仮定、\*\*全て正方晶相、\*\*\*全て単斜晶相と仮定



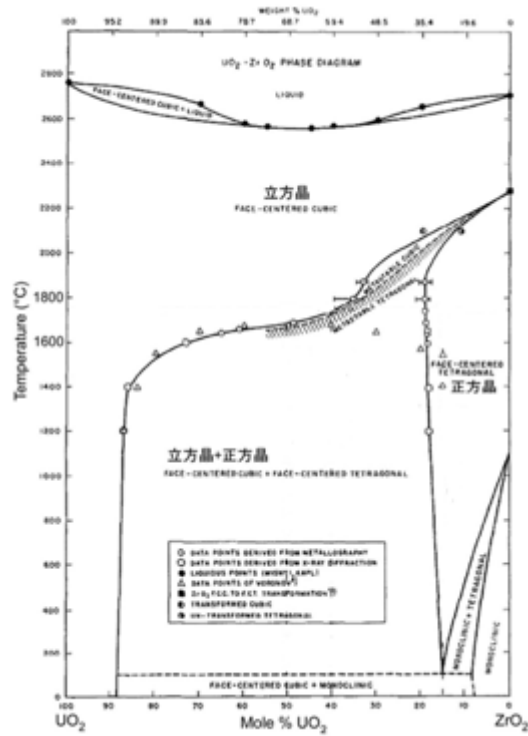


図 3.1-1 UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>擬二元系状態図[12]

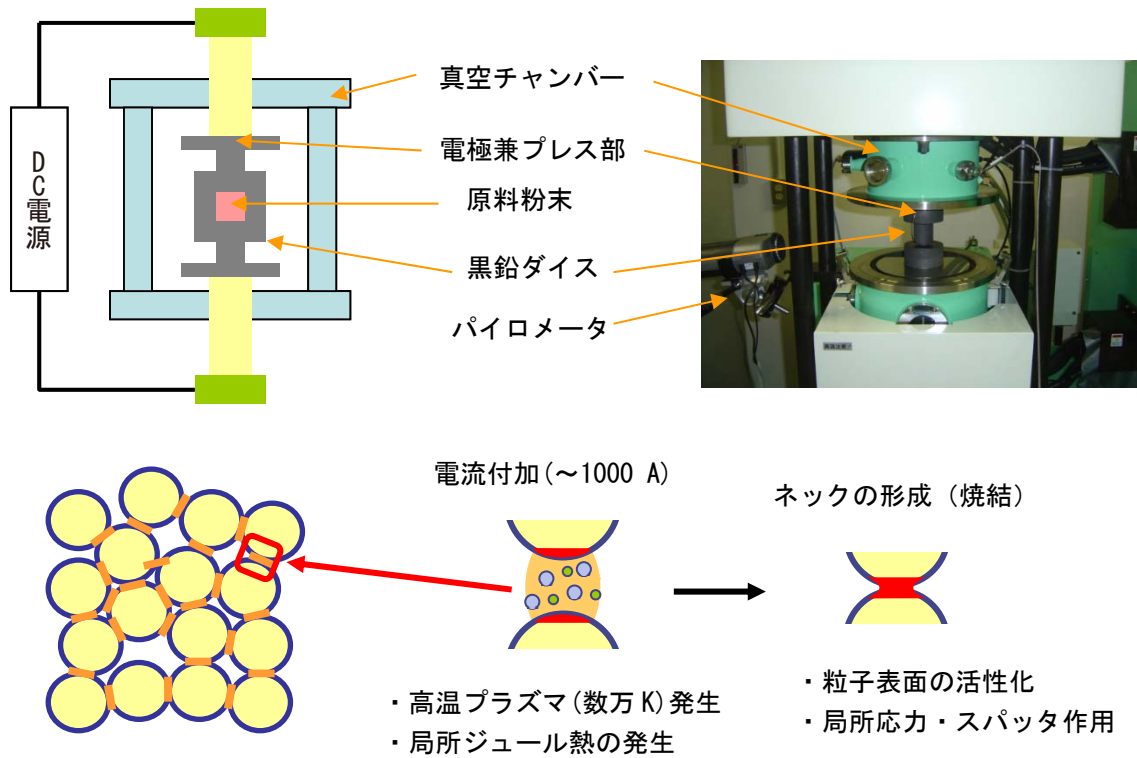


図 3.1-2 放電プラズマ焼結装置の概略と焼結メカニズム

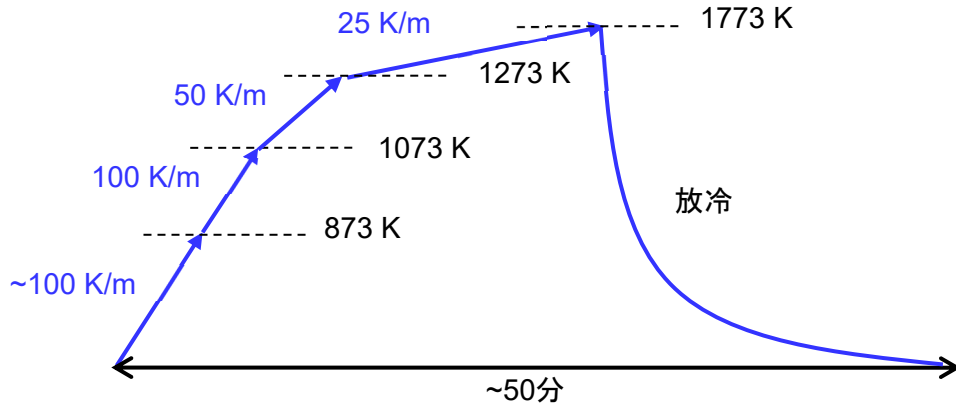


図 3.1-3 放電プラズマ焼結時の温度プログラム  
 $U_{0.025}Zr_{0.975}O_2$  試料のみは相変態を考慮し最高温度を 950 °C とした。

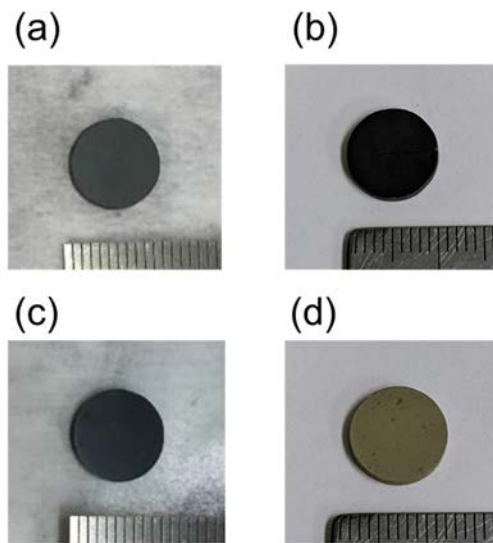


図 3.1-4 試料外観  
 (a)  $U_{0.9}Zr_{0.1}O_2$  (b)  $U_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  (c)  $U_{0.16}Zr_{0.84}O_2$  (d)  $U_{0.025}Zr_{0.975}O_2$

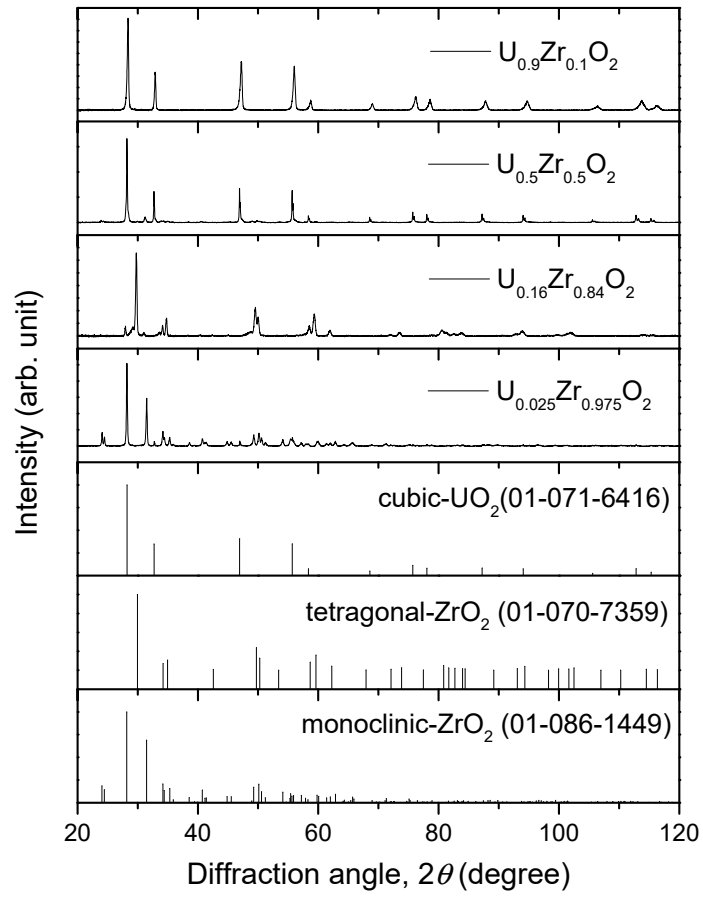
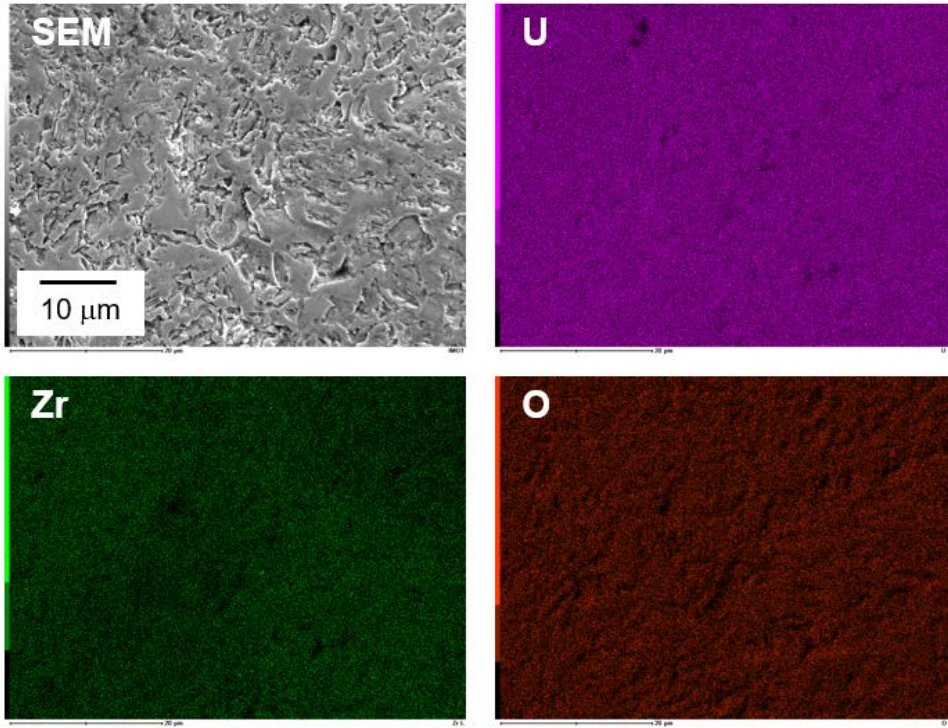


図 3.1-5 作製試料の XRD パターン

(a)



(b)

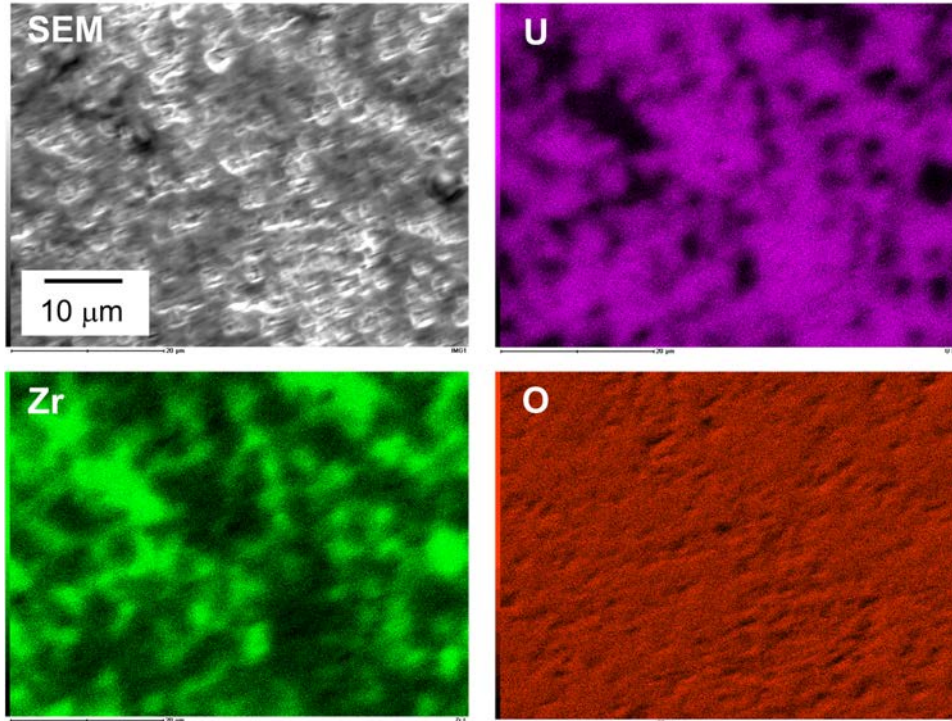
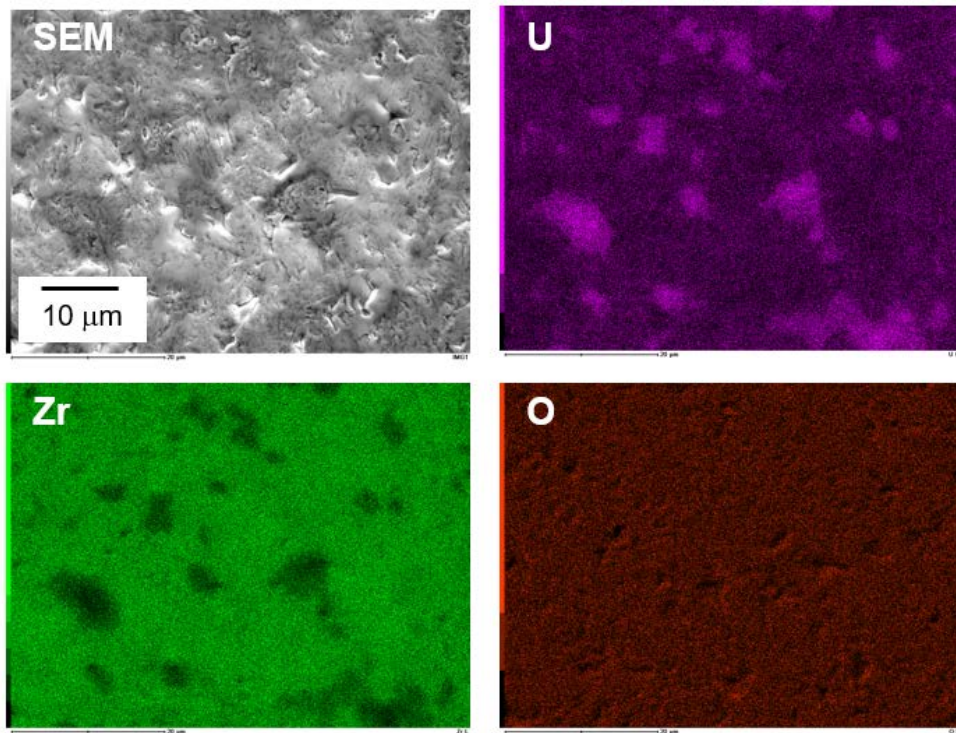


図 3.1-6 作製試料の FE-SEM 観察像及び元素マッピング (1/2)  
 (a)  $U_{0.9}Zr_{0.1}O_2$  (b)  $U_{0.5}Zr_{0.5}O_2$



(c)



(d)

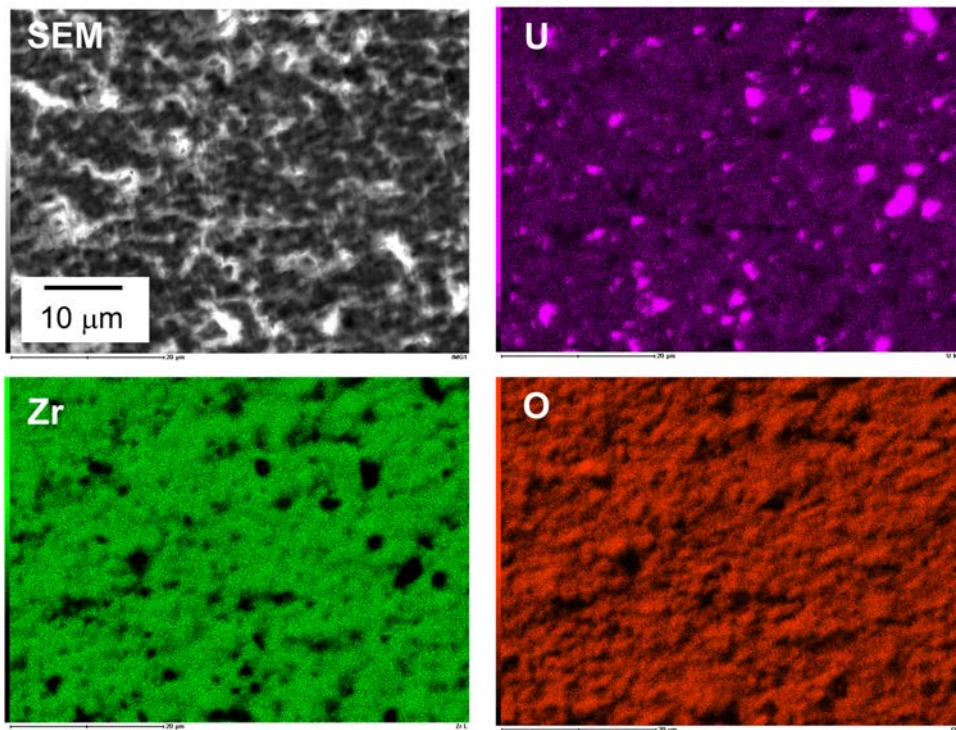


図 3.1-6 作製試料の FE-SEM 観察像及び元素マッピング (2/2)

(c)  $U_{0.16}Zr_{0.84}O_2$  (d)  $U_{0.025}Zr_{0.975}O_2$

### 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。令和2年度は、令和元年度の酸性条件及び塩基性条件に加え弱塩基性条件でのウラニル(VI)化合物の調整を行った。

#### (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[14]。非炭酸系では、さらに  $UO_3 \cdot 2H_2O$  として微粒子化した後、溶解して  $[UO_2]^{2+}$  となる。なお、 $[UO_2]^{2+}$  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  $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$  として溶解、その後、鉍物化する場合は、 $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$  イオンとして存在することが知られている[15]。

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  $[UO_2]^{2+}$  及び  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$  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

$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  は、大阪大学にて所有している劣化ウランからなる  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  をそのまま用いた。 $HCl_{aq}$  は、キンダ化学株式会社製の特級を使用した。 $Na_2CO_3$  及び  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  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

紫外可視吸収スペクトル測定に用いた酸性のウラニル水溶液は、 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  100.1 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、 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  100.3 mg を3 mL の0.5 mol/L  $Na_2CO_{3aq}$  に溶解したものを使用した。弱塩基性のウラニル水溶液は2種類の濃度を調製した。 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  100.2 mg を0.5 mol/L  $NaHCO_{3aq}$  に溶解したものと、 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  50.1 mg を0.5 mol/L  $NaHCO_{3aq}$  に溶解したものを使用した。

ATOFMS 測定には1 mM ウラニルのみの溶液と1 mM ウラニル-ジルコニウム混合溶液に  $NaHCO_3(aq.)$  を用いて pH 8 に調整した溶液を調製した。まず、ウラニルのみの溶液は、 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  を10 mM  $NaHCO_3(aq.)$  50 mL に溶解して1 mM ウラニル水溶液として調製した。別途、ウラニル-ジルコニウム混合溶液は以下のように調製した。2 mM  $UO_2(NO_3)_2/10$  mM  $NaHCO_3(aq.)$  25 mL を調製し、その溶液に対応する同体積の2 mM  $ZrOCl_2/10$  mM  $NaHCO_3(aq.)$  25 mL を加えて1 mM ウラニル-ジルコニウム混合溶液50 mL の溶液を調製した。

## 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、赤外吸収スペクトル測定は日本分光株式会社製 FT/IR-4100、エネルギー分散型 X 線分光測定は株式会社島津製作所製 EDX-7000 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 $\alpha$  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、株式会社リガク製 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モル当量の固体の ZrOCl $_2$  を加え、攪拌して固体を全て溶解させた後、紫外可視 (UV-vis) 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、ウラニルとモル当量の固体の ZrOCl $_2$  を加えたところ、無色の沈殿が直ちに生成した。UO $_2$ (NO $_3$ ) $_2$  · 6H $_2$ O を溶解させた水溶液に 3 当量の ZrOCl $_2$  を加えた後、(*n*-C $_4$ H $_9$ ) $_4$ 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。

弱塩基性では、33 mM 及び 66 mM ウラニル溶液について紫外可視吸収スペクトルを測定した。33 mM のウラニル 溶液には、ウランに対して 1 当量の ZrOCl $_2$  を加えて溶液を調製した。66 mM のウラニル溶液については、ウラニルとモル当量の固体の ZrOCl $_2$  を加えるとすぐに薄黄色の固体が生成したため、吸収スペクトルを測定できなかった。この固体はろ過して回収した後、減圧乾燥して、赤外吸収スペクトル測定及びエネルギー分散型 X 線分光測定を実施した。

## (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、O=U=O 伸縮振動による振動構造を示す吸収帯が存在することが報告されており [16]、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 [UO $_2$ (H $_2$ O) $_5$ ] $^{2+}$  (以下、「UO $_2^{2+}$ 」と表す) であることが知られており [17]、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 O=U=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 [18]、そのスペクトルは [UO $_2$ (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  $\text{ZrOCl}_2$  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と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わかった。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。

### ③ 弱塩基性条件でのウラニル(VI)化合物【令和 2 年度】

図 3.1-10 に弱塩基性での 66 mM ウラニルの吸収スペクトルを示す。ウラニル(VI)の化合物は、400~500 nm 程度に  $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  伸縮振動による振動構造を示す吸収帯を示すことが知られている。また、塩基性条件でのスペクトルとほぼ同一のスペクトルが得られたため、pH 8~12 の範囲では同一のウラニルの化学状態を形成しており、そのスペクトルは  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$  と同一と考えてよいスペクトルであった。

次に図 3.1-11 にこの溶液に  $\text{ZrOCl}_2$  を 1 当量加えた結果を記載した。スペクトル形状は微小な変化を示したものの、添加前後でほぼスペクトルは一致しているため、この条件ではウラニルのエカトリアル部位に配位している炭酸イオンは保持されており、ウラニル部位に対してジルコニウムオキソイオンは直接的な相互作用をしていないと考えられる。

UV-Vis 測定をした際に、66 mM のウラニル溶液に対してウラニルとモル当量の  $\text{ZrOCl}_2$  を加えて析出した薄黄色の固体について、図 3.1-12 に示すように赤外吸収スペクトル測定を行なった。原料との比較によりウラニルの振動  $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  対称伸縮振動に由来する  $\nu(\text{U}=\text{O})$ : 948  $\text{cm}^{-1}$  が 905  $\text{cm}^{-1}$  へとシフトしていることや、溶媒に含まれる炭酸イオンに由来する変角振動が  $\nu(\text{CO}_3)$ : 848  $\text{cm}^{-1}$  に観測された。加えて、この固体は 355 nm の紫外線を当てると、黄緑色に発光したことからウラニルを含んだ固体であると推定された。

この固体には赤外吸収及び炭酸イオンとウラニルが入っていることが示唆されたため、ウラン及びジルコニウムの有無について調査するためエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 測定を行なったところ、表 3.1-4 のような金属イオンのモル比の沈殿が生成したことが判明した。ウランで規格化したときに Zr は 9.5 倍程度のモル比であったことから、Zr の水酸化物の沈殿の中にウラニルが取り込まれたような化合物が生成していると推定される。なお、この結果には Hf が含まれているが、Zr と同族であるため不純物として含まれていると考えられる。

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



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)
$\beta/\text{deg}$	102.965(7)
$V/\text{\AA}^3$	4206.85(19)
$\mu/\text{mm}^{-1}$	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-C11	2.738(3)
U1-C12	2.8229(16)
結合角(deg)	
O1-U1-O1	177.8(4)
O1-U1-O2	90.9(3), 87.1(3)
O1-U1-C11	91.10(18)
O1-U1-C12	90.8(2), 89.4(2)
O2-U1-C11	155.13(17)
O2-U1-C12	70.53(17), 120.15(17)
O2-U1-O2	49.7(3)
C11-U1-C12	84.66(3), 169.32(6)

表 3.1-4 生成した沈殿の金属イオンの比率

元素	keV	重量濃度 wt%	誤差	モル比	誤差
Zr	15.744	7.68E-01	1.35E-03	9.520	0.039
U	13.615	2.11E-01	7.9E-04	1.000	0.005
Hf	7.898	2.09E-02	3.3E-04	0.132	0.002

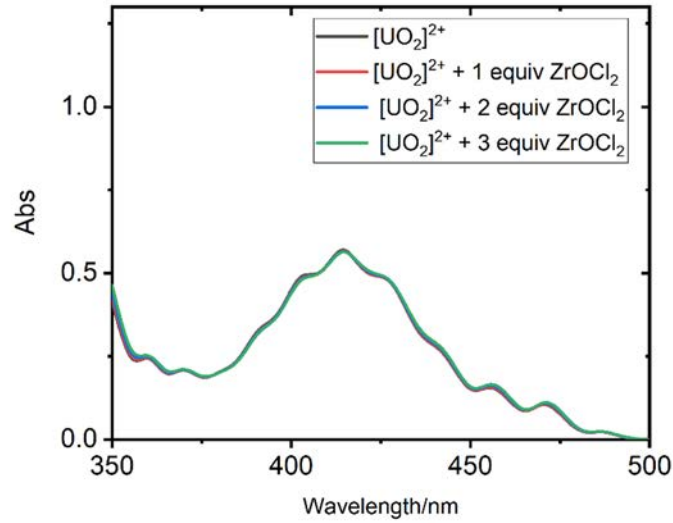


図 3.1-7 1 mol/L HCl aq. 中のウラニル(VI)溶液及び ZrOCl<sub>2</sub> 添加溶液の紫外可視吸収スペクトル

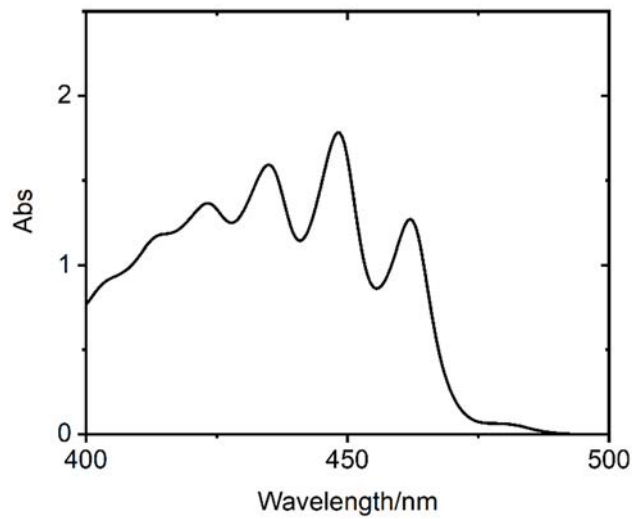


図 3.1-8 0.5 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aq. 中でのウラニル(VI)溶液の紫外可視吸収スペクトル

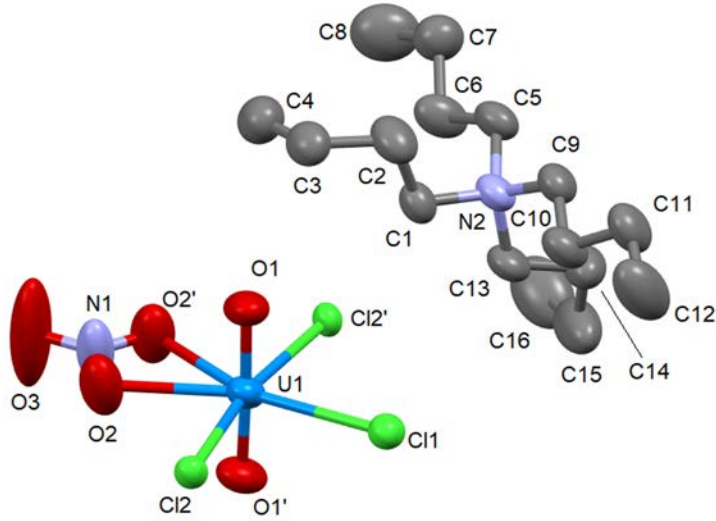


図 3.1-9 ウラニル(VI)化合物の結晶構造

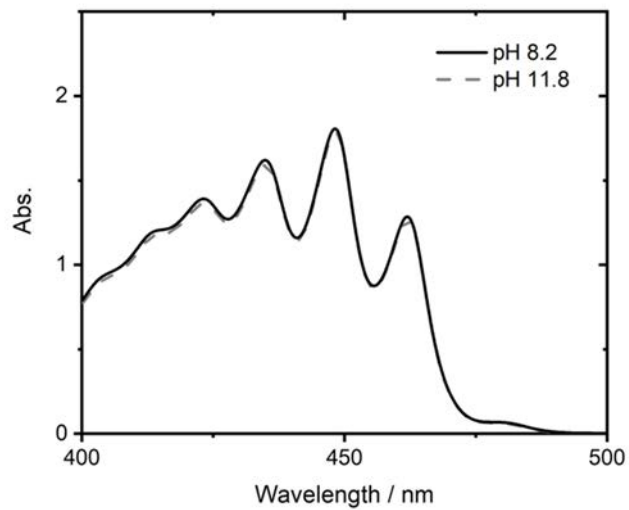


図 3.1-10 0.5 mol/L  $\text{NaHCO}_3\text{aq.}$  中のウラニル(VI)溶液 (pH 8.2) と 0.5 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{aq.}$  中のウラニル(VI)溶液 (pH 11.8) の紫外可視吸収スペクトル

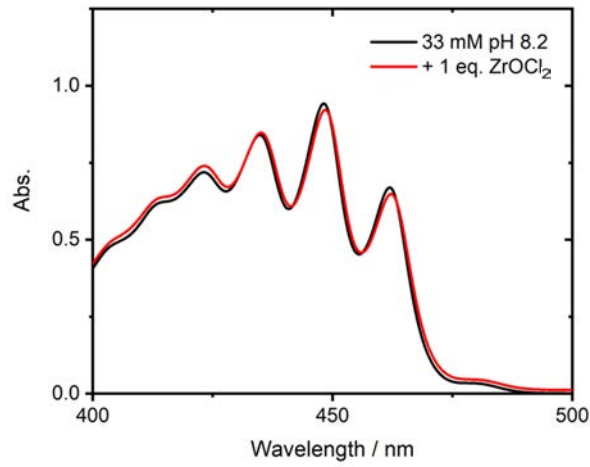


図 3.1-11 0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub>aq. 中のウラニル(VI)溶液及び ZrOCl<sub>2</sub> 添加溶液の紫外可視吸収スペクトル

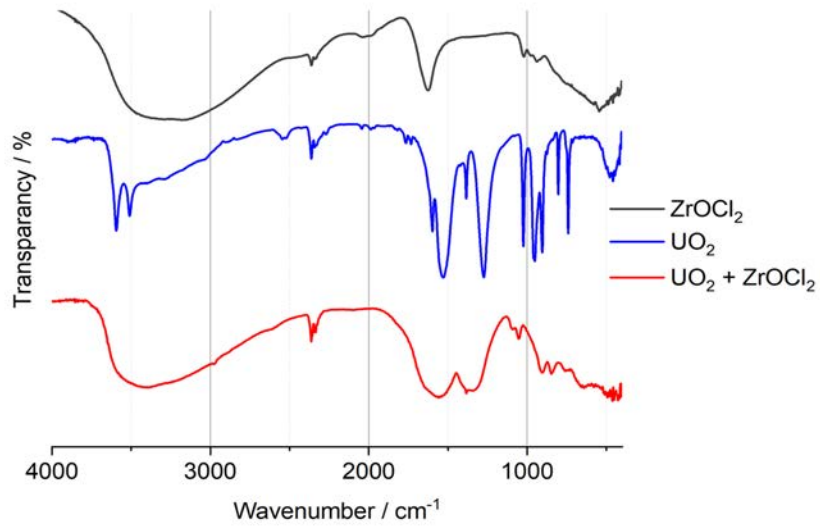


図 3.1-12 0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub>aq. 中のウラニル(VI)溶液及び ZrOCl<sub>2</sub> 添加溶液の赤外吸収スペクトル

### 3.2 微粒子製造に関する研究

#### 3.2.1 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固体微粒子発生[19][20][21]を想定し、まず、アブレーションを行うための光学設計とレーザーの特性評価を行う。令和2年度は、アブレーションを閉鎖系で行うためのチェンバーを開発する。最後に、これらの装置を用いて、模擬ウラン試料からアブレーションによって模擬アルファ微粒子を製造し、その粒径分布を測定する。以上より、レーザーアブレーション法により(U, Zr)O<sub>2</sub>試料から製造した模擬アルファ微粒子の粒径分布を測定することを目的とする。

##### (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[19]。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[22]。燃料デブリの取り出し方法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分布などの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とマイクロチップレーザーの評価

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、レーザーの波長及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。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。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ックセパレーターを用いる。レーザーの集光光学系を図3.2-2に示す。アブレーションチェ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/cm<sup>2</sup>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/cm<sup>2</sup>である[21]。そのため、本実験デザインでは非線形光学結晶の選択及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。

また、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/cm<sup>2</sup>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ある。そのため、ビームエクspanderを用いて、

マイクロチップレーザーから出射した直後に、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。また、チェンバー入射の直前にビームを絞って集光する。

#### (4) アブレーションチェンバーの製作【令和 2 年度】

ペレット状の模擬ウラン試料にレーザーを照射し、アブレーションを閉鎖系で行うためのチェンバーを製作した。図 3.2-3 にその模式図ならびに外観の写真を示している。チェンバー内部は円柱状の空間になっており、試料を設置する台座から天井（上部フランジ）までの高さが 184 mm、台座の高さが 84 mm である。また、内部直径は 140 mm である。試料位置より上の内部体積は約 2800 cm<sup>3</sup>、試料位置より下も含めると約 3500 cm<sup>3</sup>となる。例えば流速 5 L/min では、30～60 分程度で内部に含まれる微粒子を送り出すことができると予想される。チェンバー下部にはガス導入用のフランジ（NW16）が 2 つ、中ほどには真空計や真空ポンプの取り付け用フランジ（NW16）、上部にはレーザー導入用フランジとレーザーダンパー用フランジ（ICF70）に加えて、チェンバー内部を観測するためのフランジ（ICF70）が 2 か所取り付けられている。また、上部の蓋となるフランジを開閉し、試料を内部に設置する構造である。アブレーションは試料面から垂直方向に起こるため、その上部フランジには、主排気用のフランジ（NW25）を中心に 1 つ、微粒子の測定装置に連結するためのフランジ（NW16）を 3 つ取り付けられている。

レーザーは斜め上方から 45 度の角度で入射し、中央の台座の部分に設置した模擬ウラン試料を照射する。反射光は、入射と反対側の斜め上方 45 度に設置したダンパーで止める。試料を設置する台座は、自動ステージによって XY 方向に平面的に動かすことが可能である。また、プログラムを組むことによって自動で台座を稼働させることができる。

#### (5) 走査型モビリティパーティクルサイザーを用いた粒径分布測定【令和 2 年度】

大気中に浮遊する PM<sub>2.5</sub> 微粒子に見られるように、一般的にエアロゾルは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アルファ微粒子やエアロゾルも、その生成プロセスの違いなどを反映して、微粒子の粒径によって炉内物質やアルファ線放出核種の種類や混合状態が異なる可能性がある。そのため、アルファ微粒子の粒径分布情報を事前に得る、あるいは予想しておくことは、アルファ微粒子を閉じ込める作業計画を練るために非常に有用である。そこで本研究では、SMPS を用いて模擬アルファ微粒子の粒径分布測定を行った。SMPS を用いて測定できる粒径範囲は 20～1000 nm である。図 3.2-4（上）に本研究で用いた SMPS の外観写真を示す。SMPS は、特定の粒径のエアロゾルだけを選別する静電分級器（DMA: Differential Mobility Analyzer, Model 3080, TSI Inc., St. Paul, USA）ならびに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、単位体積あたりのある粒径範囲に存在する微粒子の個数を測定する。これを個数ベースの粒径分布とする。また粒径と個数濃度分布から計算によって、単位体積あたりにある粒径範囲に存在する微粒子の体積（重量）も得られる。これを体積（重量）ベースの粒径分布とする。

図 3.2-4（左）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微粒子を抽出する。DMA Tube の中央にある金属ロッドの印可電圧を走査し、抽出される微粒子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微粒子は 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  $\mu\text{m}$  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）。

#### (6) 微粒子製造ならびに粒径分布測定実験【令和 2 年度】

製造した 4 種類の (U, Zr) $\text{O}_2$  試料を用い、アブレーションによって発生した模擬アルファ微粒子の粒径測定実験を行った。アブレーションチャンバーの台座にいずれかの (U, Zr) $\text{O}_2$  試料を置き、上部フランジを閉めた後、HEPA フィルターで微粒子やエアロゾルを除去した乾燥空気を小型エアポンプで送気して流速 5 L/min でチャンバー内に導入した。別のポンプを用いて流速 1 L/min でチャンバー内部の乾燥空気を吸引して SMPS に送り込み、残りの空気は 4 L/min でチャンバー内部から排気した。通常の樹脂チューブを装置の連結のために用いると、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連結チューブとして用いた。レーザー照射前に SMPS を用いて連続測定し、チャンバーやチューブから送付される残留微粒子が検出限界以下になるまで実験開始を待った。その後、(U, Zr) $\text{O}_2$  試料にレーザーを照射し、アブレーションしながらチャンバーから SMPS に微粒子を搬送して模擬アルファ微粒子の粒径分布を測定した。レーザーパワーは、 $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$  試料では 28 mW、それ以外の試料では 35 mW であった。また、自動ステージを用いて台座ごと (U, Zr) $\text{O}_2$  試料を動かし、レーザー照射のポイントを徐々に変化させた。SMPS を用いた測定条件は表 3.2-1 のとおりである。

#### (7) 結果と考察

それぞれ  $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{U}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{U}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$ 、 $\text{U}_{0.025}\text{Zr}_{0.975}\text{O}_2$  試料から発生した微粒子の、個数ベースの粒径分布を図 3.2-5 に示す。図の横軸は微粒子の直径 (nm)、縦軸は粒子個数濃度 ( $\text{dN}/\text{d}\log\text{D}_p$ ) を示している。粒子個数濃度は、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てある。図 3.2-5 より、調べた粒径範囲（約 20~800 nm）において、いずれの模擬アルファ微粒子も広い粒径分布を持っていることがわかる。表 3.2-2 に、それぞれの試料に対するピーク粒径や総個数密度、総体積濃度、総重量濃度などをまとめた。4 種類の試料のうち、 $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{U}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{U}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$  試料が 30 nm から 60 nm の間の小さなピーク粒径を示したのに対して、 $\text{U}_{0.025}\text{Zr}_{0.975}\text{O}_2$  試料は 250 nm と相対的に大きなピーク粒径を持っていた。

一般的に、レーザーアブレーションは標的固体を気化・プラズマ化するが、放出された粒子は原子状あるいは二原子分子程度まで分解されていて、照射後に時間が経過すると原子から組み立てられてナノ粒子が成長すると考えられている。特に、ガス中でのレーザーアブレーションでは、放出された原子や分子が凝縮して効率的にナノ微粒子が形成され、さらにナノ微粒子同士が凝集してより大きな微粒子が生成される。ナノ微粒子は反応性が高く、凝集した微粒子を再分離するのは難しい。本研究での 4 種類の微粒子では、 $\text{U}_{0.025}\text{Zr}_{0.975}\text{O}_2$  試料のみがより大きなピーク粒径を持っていた。この理由として、Zr の比率が高いこの試料では、ナノ粒子が凝集しやすいことが考えられる。実際に市販の  $\text{ZrO}_2$  試料をアブレーションして微粒子を製造して粒径分布測定を行ったところ、図 3.2-7 に示すように、 $\text{U}_{0.025}\text{Zr}_{0.975}\text{O}_2$  試料に似た微粒子のピーク粒径が観測された。ただし、 $\text{ZrO}_2$  による微粒子は製造率が低かったため、5 分間ガスを止めてアブレーションを行って、チャンバー内に微粒子を蓄積させている。そのため、より効率的にナノ粒子の凝集が起こった可能性も考えられる。



次に、体積ベースの粒径分布を図 3.2-6 に示す。どの試料においても測定範囲の上限である 1000 nm に近い大きな粒径に高い濃度値を示した。これは、体積が粒径の 3 乗に比例するため、粒径の大きな粒子が少しでも存在すると極めて大きく表れるためである。また、それぞれの微粒子の物質量は体積に密度を掛けることで得られるが、放射能は物質量に比例するため、アルファ微粒子に含まれる放射能を考慮する場合には、ここで示した体積ベースでの粒径分布が大きな意味を持つ。そのため、本実験では約 1000 nm までの微粒子粒径しか測定できていないが、より大きな粒径も別の方法によって検出する必要があるといえる。

そこで、粒径 1000 nm 以上の粒径領域における微粒子の総重量濃度を定量測定するため、市販の  $ZrO_2$  試料を用いて、他の (U, Zr) $O_2$  試料と同様の条件で、チャンバー内でレーザーアブレーションにより微粒子を生成させ、その微粒子を粒径別にカスケードインパクターを用いてフィルター上に採取し、ICP 発光分光分析法 (ICP-AES) により粒径区分ごとに重量濃度を定量した。 $ZrO_2$  試料には、市販の  $ZrO_2/Y_2O_3$  ペレット ( $Y_2O_3 = 8 \text{ mol}\%$ 、純度 99.9 %、 $\phi 10 \times t5 \text{ mm}$ 、YSZ、フルウチ化学株式会社) を用い、カスケードインパクターには多段多孔式カスケードインパクター (LP-20、吸引流量 23.6 L/min、粒径 0.05 -11  $\mu\text{m}$  を 11 区分、東京ダイレック株式会社)、微粒子を捕集するフィルターには PTFE フィルター (PF040、 $\phi 80 \text{ mm}$ 、アドバンテック東洋株式会社) を用いた。レーザーアブレーションによる微粒子生成を 160 分間ほど継続し、生成された微粒子を LP-20 で粒径別に捕集した (図 3.2-8)。微粒子を捕集した各フィルターは、1/2 あるいは 1/4 に切り分けた後に、硫酸/フッ酸溶液を添加してマイクロ波分解を行い Zr・Y を抽出し、ICP-AES で定量分析を行った。

図 3.2-9 が、その結果である。縦軸は各粒径区分によって粒径幅が異なることを補正しており、各粒径区分の面積がその粒径区分の総微粒子重量に対応する。粒径区分 0.49~0.69  $\mu\text{m}$  にピークを持ち、粒径が大きくなるにつれて重量濃度は低下していった。特に粒径 3.5  $\mu\text{m}$  以上の粗大微粒子の寄与は小さかった。一方、粒径 0.49  $\mu\text{m}$  以下の微小な粒径範囲においても高い重量濃度を持っていることがわかった。この結果は、SMPS を用いた粒径範囲 10~1000 nm の個数ベースでの粒径分布測定の結果と同じであり、SMPS を用いた粒径分布測定 (図 3-2-6, 図 3-2-7) の妥当性を指示するものであった。粒径 2.5  $\mu\text{m}$  以下の微粒子は、一般に  $PM_{2.5}$  と言われており、微小さ故に直ぐには沈着せず、長距離輸送されることが知られている。本結果も同様に、燃料デブリ取り出し作業に際して発生するであろう微粒子に関しても、粒径 2.5  $\mu\text{m}$  以下微粒子 ( $PM_{2.5}$ ) が、質量濃度で見ても重要であること示すものであった。また、粒径 0.5~1.0  $\mu\text{m}$  以下の微粒子に関しても、粒子数として支配的なだけでなく、物質量としても無視できないことを示すものであった。また、粒径 0.5~1.0  $\mu\text{m}$  以下の微小な粒子は大気中での滞留時間も長く、また人体に吸引された際には、鼻腔よりも奥の気管や肺の領域まで侵入するので、作業現場環境の安全性確保や漏出防止という観点からも注意すべきであると考えられる。

アブレーションによって形成される微粒子の量について考察すると、表 3.2-2 に示した総個数密度は、 $U_{0.9}Zr_{0.1}O_2$  試料と  $U_{0.025}Zr_{0.975}O_2$  試料で、 $10^4$  オーダーと  $10^3$  オーダー、 $U_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  試料と  $U_{0.16}Zr_{0.84}O_2$  試料で  $10^2$  オーダーと大きく異なっている。ナノ粒子が凝集して微粒子が形成されることを考慮すると、総個数密度よりもむしろ微粒子の総体積濃度がアブレーションしやすさを示していると考えられる。表 3.2-2 に示すように、総体積濃度は、 $U_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  試料と  $U_{0.16}Zr_{0.84}O_2$  試料で低く、 $U_{0.9}Zr_{0.1}O_2$  試料と  $U_{0.025}Zr_{0.975}O_2$  で高い。製造した (U, Zr) $O_2$  試料の性質と比較すると、理論密度比が前者 2 つの試料で高く、後者 2 つで低いことがわかる。すなわち、アブレーションにより放出されるナノ粒子あるいはその後形成される微粒子の量は、固体の密度に依存すると考えられる。しかし、レーザーパワーが十分に高い場合は、微粒子の放出量は密度に関係ないのではないかと考えられる。

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製造し、微粒子の粒径分布を測定することに成功した。

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 (U, Zr)O<sub>2</sub> 試料から製造した模擬アルファ微粒子の特性

	U <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	U <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	U <sub>0.16</sub> Zr <sub>0.84</sub> O <sub>2</sub>	U <sub>0.025</sub> Zr <sub>0.975</sub> O <sub>2</sub>
ピーク粒径 (nm)	30	65	50	250
総個数密度 (1/cm <sup>3</sup> )	2.2 × 10 <sup>4</sup>	8.0 × 10 <sup>2</sup>	4.2 × 10 <sup>2</sup>	1.2 × 10 <sup>3</sup>
総体積濃度 (cm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	1.08 × 10 <sup>-4</sup>	2.46 × 10 <sup>-6</sup>	3.82 × 10 <sup>-7</sup>	2.76 × 10 <sup>-4</sup>
総重量濃度 (μg/m <sup>3</sup> )	1.16 × 10 <sup>3</sup>	2.14 × 10 <sup>1</sup>	2.65	1.64 × 10 <sup>3</sup>
粒子密度 (g/cm <sup>3</sup> )*	10.7	8.69	6.95	5.94

\*表 3.1-1 の理論密度比

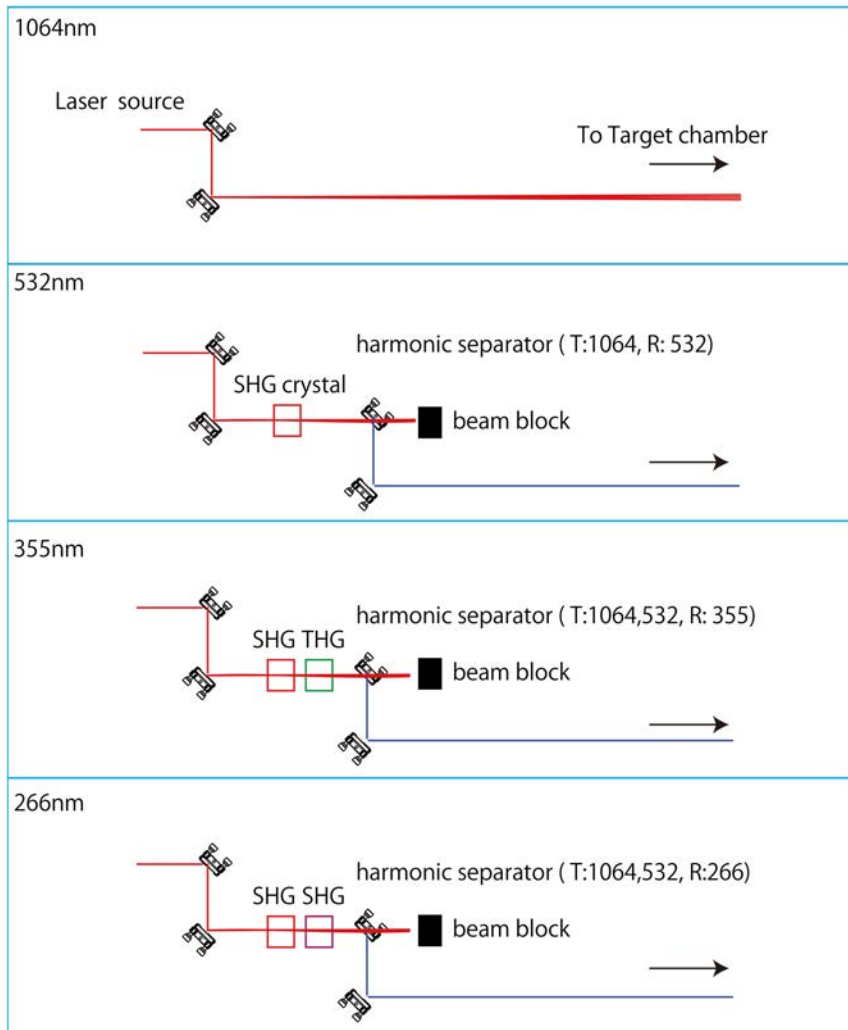


図 3.2-1 レーザー波長変換スキーム

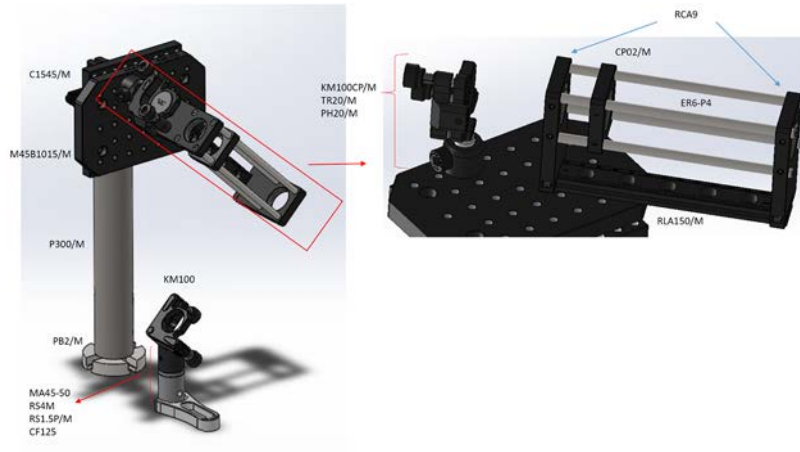


図 3.2-2 集光光学系用セットアップ

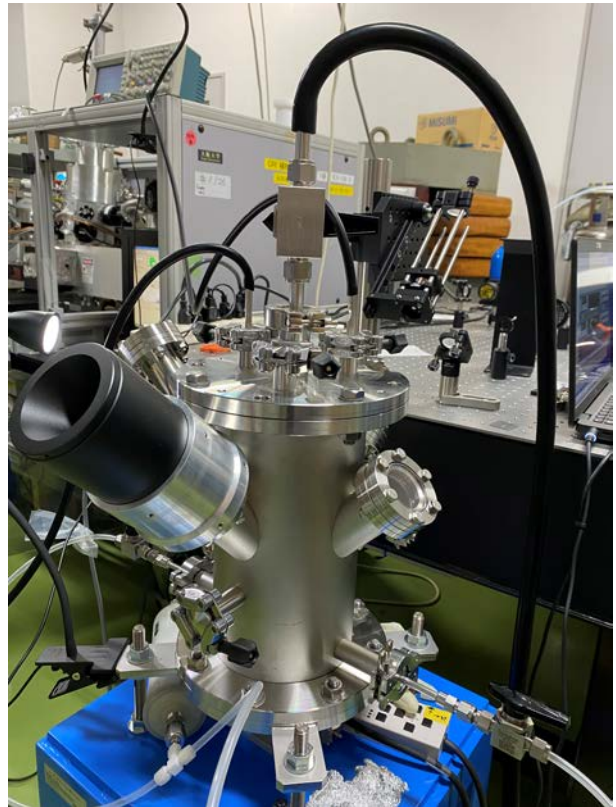
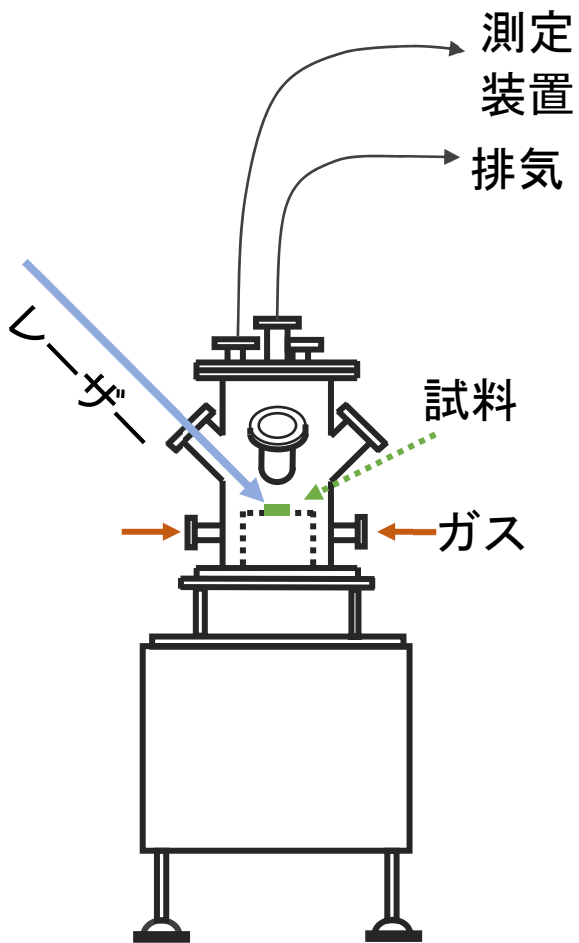
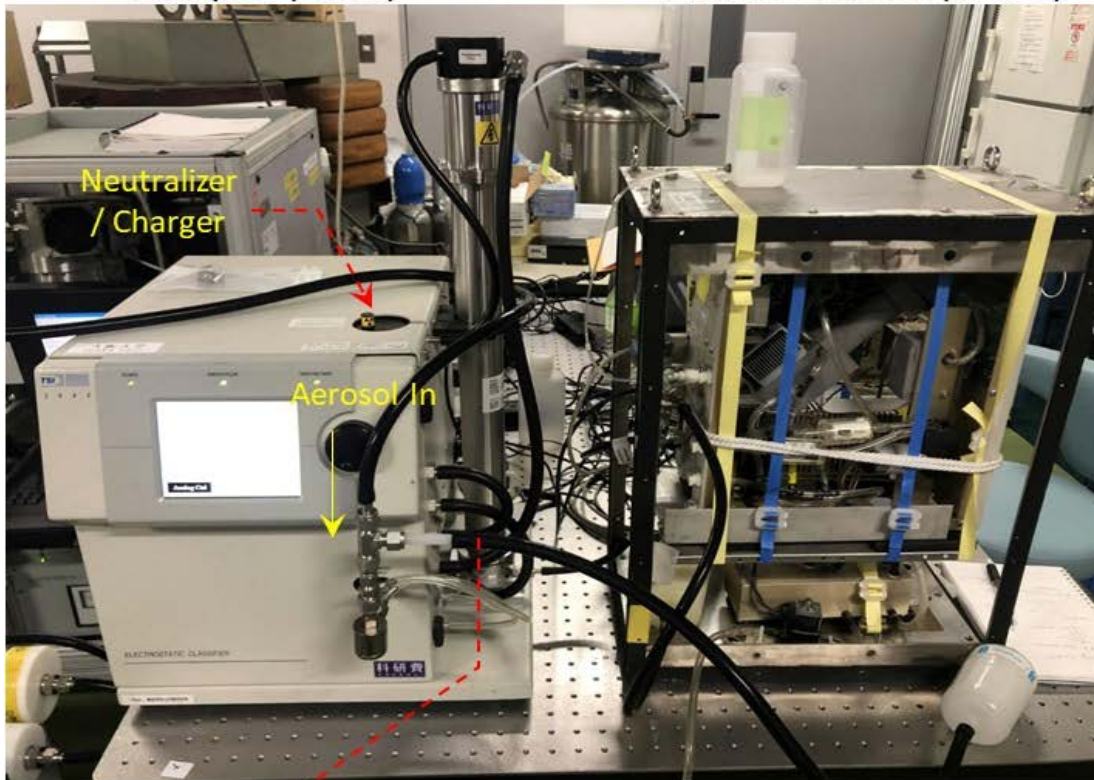


図 3.2-3 アブレーションチャンバーの模式図ならびに外観写真

Differential Mobility Analyzer (DMA)

Water-Condensation Particle Counter (WCPC)



3 min to complete one size scan (20-1000 nm)

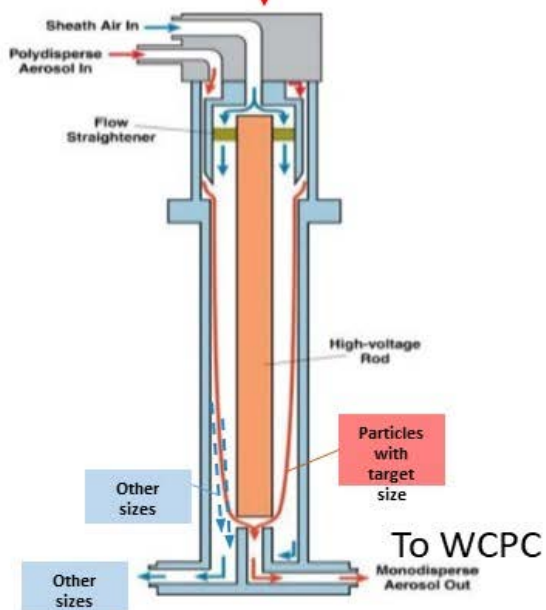


図 3.2-4 (上) 走査型モビリティパーティクルサイザーの外観写真 (左) 静電分級器原理図



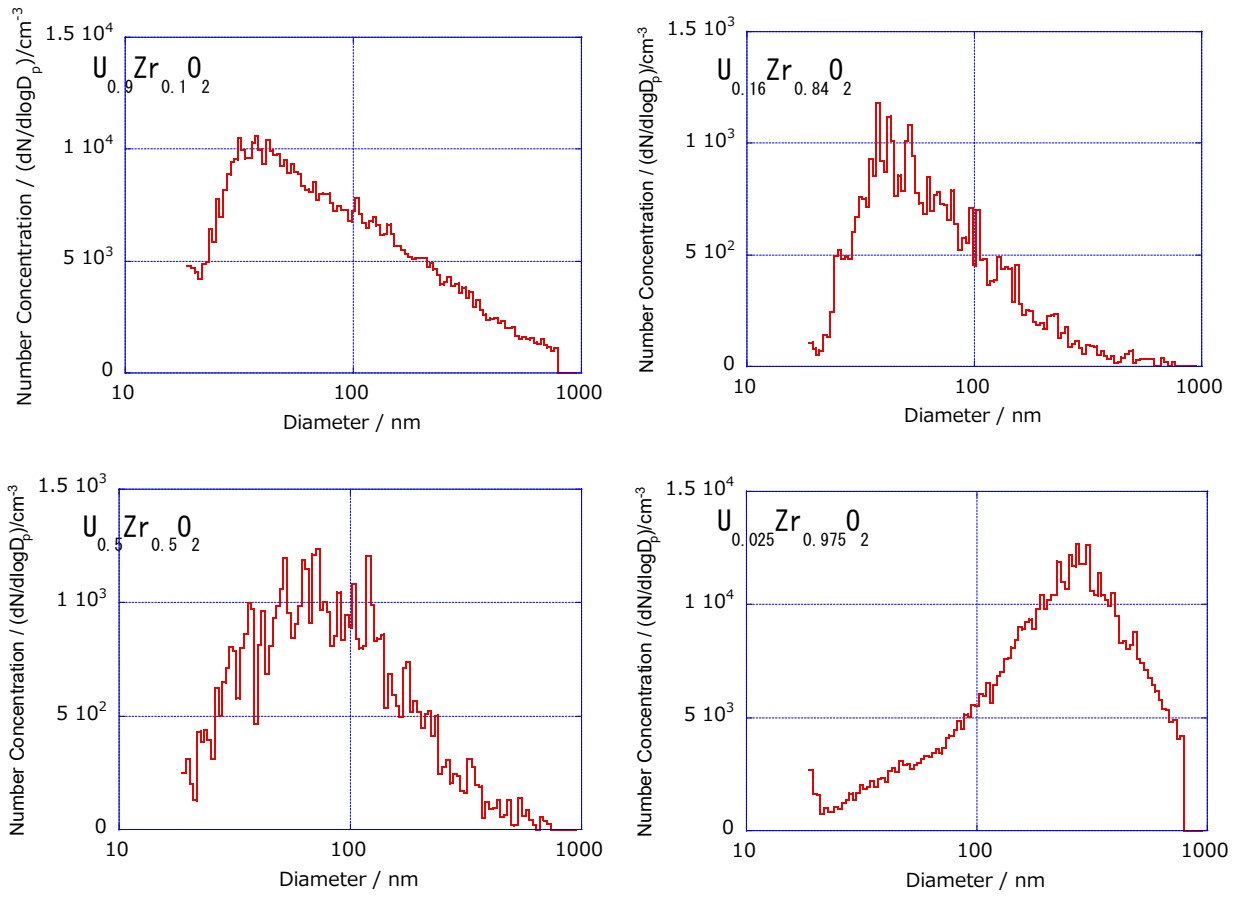


図 3.2-5 個数ベースの粒径分布

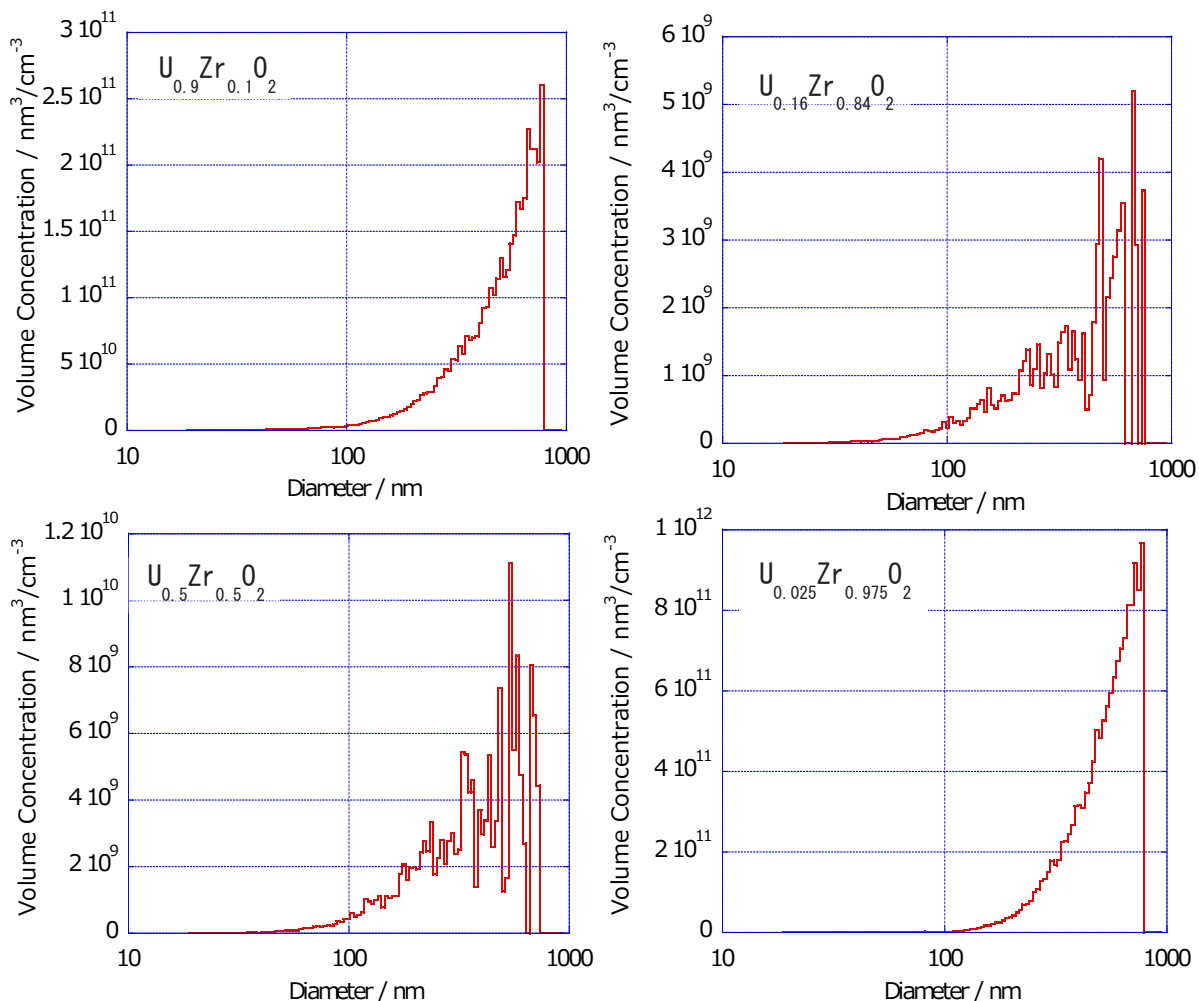


図 3.2-6 体積ベースの粒径分布

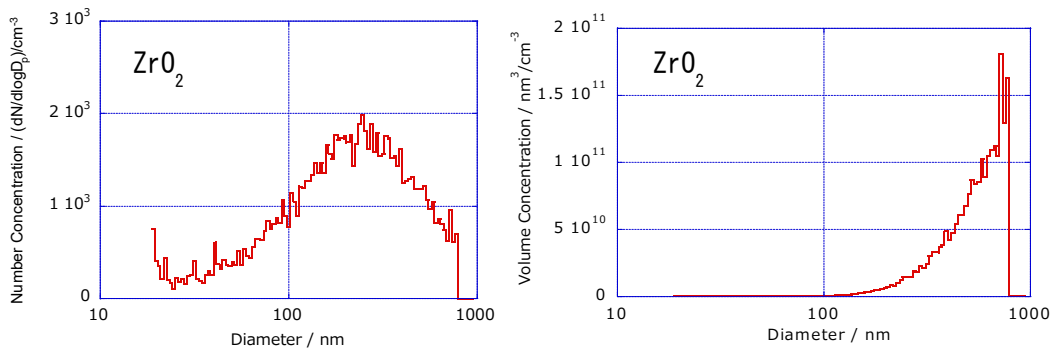


図 3.2-7 ZrO<sub>2</sub> 試料の粒径分布  
(左) 個数ベース (右) 体積ベース





図 3.2-8 ZrO<sub>2</sub> 試料の粒径別重量濃度測定のための多段多孔式カスケードインパクター  
 (左) ZrO<sub>2</sub> 試料をレーザーアブレーションさせ発生させた微粒子を、粒径別に捕集するために用いた多段多孔式カスケードインパクターLP-20。  
 (右) 微粒子を捕集する PTFE フィルター。このフィルター上の ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 含有微粒子硫酸/フッ酸溶液を添加してマイクロ波溶解させ ICP-AES で定量した。

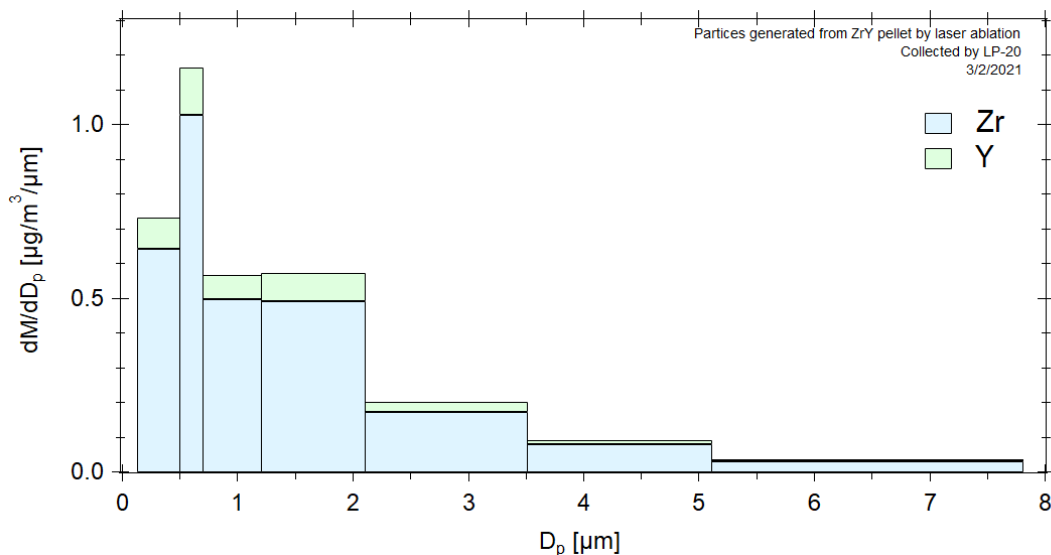


図 3.2-9 ZrO<sub>2</sub> 試料の粒径別重量濃度  
 ZrO<sub>2</sub> 試料をレーザーアブレーションさせ、生成させた微粒子の粒径別重量濃度分布。各粒径区分の粒径幅の違いを補正してあり、縦軸の単位は dM/dD<sub>p</sub> (μg/m<sup>3</sup>/μm)。粒径 0.5 μm 以下は 4 つの粒径区分に分けて微粒子を捕集したが、試料量が少ないため 1 つの粒径区分としてまとめて ICP-AES で分析した。

### 3.2.2 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て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装置を製作し、エアロゾル粒子の生成テスト実験を行う。その後、ウラン溶液からエアロゾル粒子を生成し、その粒径分布を測定する。以上より、ウラン溶液から生じるエアロゾル粒子の粒径分布を測定することを目的とする。令和元年度は実験装置の構築・整備を行い、令和2年度にレーザー光学系ならびにレーザー照射を行うアブレーションチャンバーを作製した。また、レーザーアブレーションにより、製造した(U, Zr)O<sub>2</sub> 試料から微粒子を発生させ、粒径測定装置を用いて粒径分布を観測した。

#### (2) エアロゾル生成装置の製作

本研究で使用する溶液試料にはウランを用いるため、専用のエアロゾル生成システムを新規に製作した。図 3.2-10 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 3.2-10 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、液滴粒子から水が揮発させ、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。連結チューブには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 3.2-11 に示す。

#### (3) 実験

##### ① 超純水ならびに塩化ジルコニル水溶液を用いたエアロゾル測定試験

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 MΩ) ならびに水溶性の Zr 化合物である塩化ジルコニルの水溶液を測定試料として、エアロゾル生成装置を用いて噴霧・固化させたのち、SMPS を用いて粒径分布測定した。ZrOCl<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O 161 mg を 50 mL の蒸留水に溶かして 10 mM の塩化ジルコニル水溶液を調製した。これを希釈し、濃度が 33 μM と 143 μM の試料を調製して実験に用いた。SMPS による粒径分布測定の測定条件は、前節に示した表 3.2-1 と同様であった。

##### ② ウラニル水溶液を用いたエアロゾル測定

ウラン水溶液を試料溶液として、生成したエアロゾルの粒径分布を測定した。ウラン溶液は、U/Zr 比を変化させた 1 mM UO<sub>2</sub>+10 mM NaHCO<sub>3</sub>、1 mM UO<sub>2</sub>+1 mM ZrOCl<sub>2</sub>+10 mM NaHCO<sub>3</sub>、ならびに後者を希釈して濃度を 10 分の 1 にした 0.1 mM UO<sub>2</sub>+0.1 mM ZrOCl<sub>2</sub>+1 mM NaHCO<sub>3</sub> 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 超純水ならびに塩化ジルコニル水溶液

エアロゾル粒径分布の測定結果を図 3.2-12 に示す。上図には単位体積あたりに含まれる微粒子個数の粒径分布、下図には単位体積あたりに含まれる微粒子体積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。表 3.2-3 には生成したエアロゾルの粒径分布特性をまとめている。図 3.2-12(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。その由来は、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などと予想される。粒子個数濃度はピーク粒径付近で  $2\sim 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  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 3.2-12 (下) では、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。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 倍大きい。図 3.2-13 に塩化ジルコニル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 3.2-4 に粒径分布に関する特性を示している。図 3.2-13 (上) に見られるように、個数ベースでの粒径分布は、Zr 水溶液濃度 33  $\mu\text{M}$  と 143  $\mu\text{M}$  に対して、それぞれピーク粒径 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る。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。33  $\mu\text{M}$  と 143  $\mu\text{M}$  の水溶液では、濃度は 4.3 倍であるのに対し、総個数濃度は平均でそれぞれ  $6.0 \times 10^5 \text{ particles/cm}^3$  と  $1.4 \times 10^6 \text{ particles/cm}^3$  と 2.3 倍であった。これらの総個数濃度は、超純水試料での 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。図 3.2-13 (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、大きな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。総体積濃度は、33  $\mu\text{M}$  と 143  $\mu\text{M}$  の水溶液に対して、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。ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O の密度は 1.91 g/cm<sup>3</sup> 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。

##### ② ウラニル水溶液を用いたエアロゾル粒径分布

個数ベースの微粒子の粒径分布を図 3.2-14 に、体積ベースの粒径分布を図 3.2-15 に示している。生成したエアロゾルの粒径分布特性を表 3.2-4 にまとめている。図 3.2-14 に示すように、いずれのウラン水溶液においても中心粒径 45~60 nm の比較的小さな固体エアロゾルが生成されている。1 mM UO<sub>2</sub> + 1 mM ZrOCl<sub>2</sub> と 0.1 mM UO<sub>2</sub> + 0.1 mM ZrOCl<sub>2</sub> の水溶液では、濃度は 10 倍であるのに対し、総個数濃度は平均で約 2 倍であった。総体積濃度や総重量濃度でも約 4 倍であった。図 3.2-15 に示す体積ベース粒径分布では、いずれも約 330 nm 付近に極大値を持っている。前節で示した固体試料からの模擬アルファ微粒子と同様に、個数ベースの粒径分布ではこれらの観測数は非常に少ない一方、体積ベースとしては非常に寄与が大きい。しかしながら、固体エアロゾルでは体積ベースの粒径分布では粒径が 400 nm 以上で、濃度が減少しているように見える。エアロゾル生成の場合、粒径分布は溶質量に関係すると考えら

れるが、溶質を多く含む大きな液滴は噴霧後に飛散することなく落下するため、粒径の大きな（溶質量の多い）エアロゾルは非常に少ないと考えられる。

### ③ 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[23]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[24]、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を行い、ウランを含む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。

表 3.2-3 テスト溶液から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 <sub>2</sub> O·8H <sub>2</sub> O 水溶液 (33 μM)	ZrCl <sub>2</sub> O·8H <sub>2</sub> 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)	Particles /cm <sup>3</sup>	3.2 × 10 <sup>3</sup>	1.2 × 10 <sup>4</sup>	2.8 × 10 <sup>4</sup>	6.0 × 10 <sup>5</sup>	1.4 × 10 <sup>5</sup>
総体積濃度 (平均)	cm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	7.4 × 10 <sup>-6</sup>	8.1 × 10 <sup>-7</sup>	2.1 × 10 <sup>-6</sup>	1.6 × 10 <sup>-4</sup>	7.1 × 10 <sup>-4</sup>
総重量濃度 (平均)	μg/m <sup>3</sup>	10.4	1.1	3.0	298.3	1360.8
仮定した 粒子密度	g/cm <sup>3</sup>	1.4	1.4	1.4	1.91 <sup>&amp;</sup>	1.91 <sup>&amp;</sup>

& ZrCl<sub>2</sub>O·8H<sub>2</sub>O の固体密度

表 3.2-4 ウラン溶液から生成させたエアロゾル粒子の粒径分布特性

		1 mM UO <sub>2</sub>	1 mM UO <sub>2</sub> + ZrOCl <sub>2</sub>	0.1 mM UO <sub>2</sub> + ZrOCl <sub>2</sub>
ピーク 粒径	nm	50~55	60	45~50
総個数濃度 (平均)	Particles /cm <sup>3</sup>	1.3×10 <sup>4</sup>	1.3×10 <sup>4</sup>	5.6×10 <sup>3</sup>
総体積濃度 (平均)	cm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	1.8×10 <sup>-5</sup>	2.0×10 <sup>-5</sup>	5.2×10 <sup>-6</sup>
総重量濃度 <sup>#</sup> (平均)	μg/m <sup>3</sup>	5.3×10	5.7×10	1.5×10
<sup>#</sup> 仮定した 粒子密度	g/cm <sup>3</sup>	2.93	2.83	2.83

<sup>#</sup>固体の密度の加重平均値

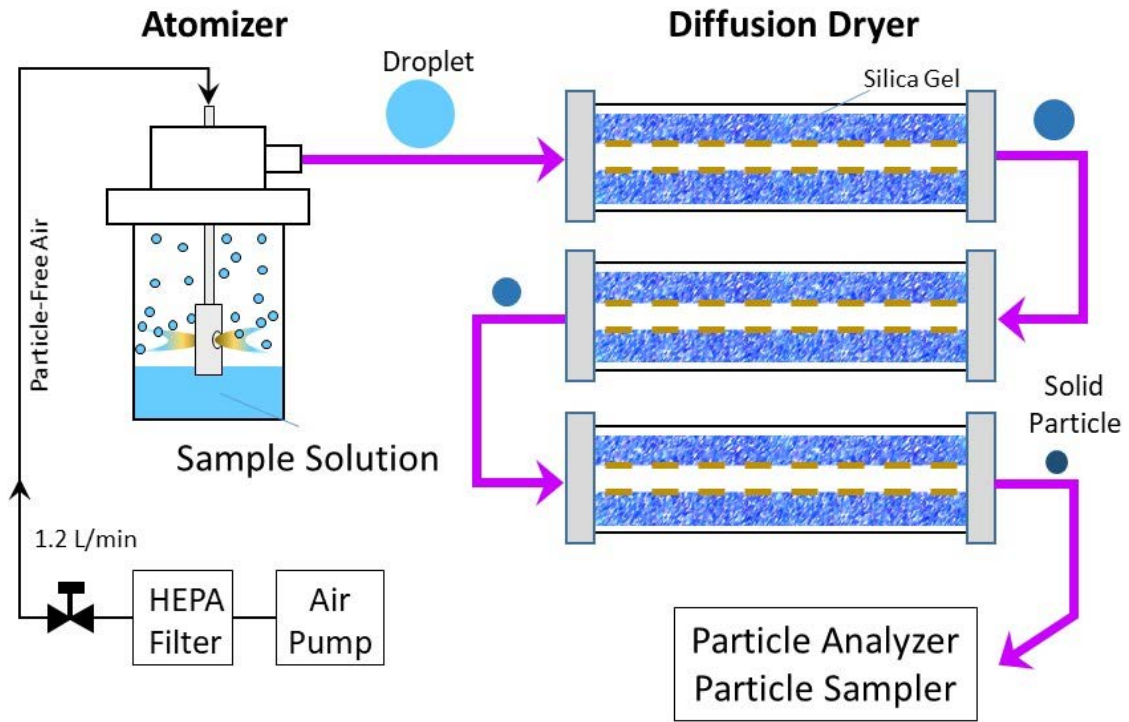


図 3.2-10 試料溶液から模擬固体エアロゾルを生成する装置の模式図



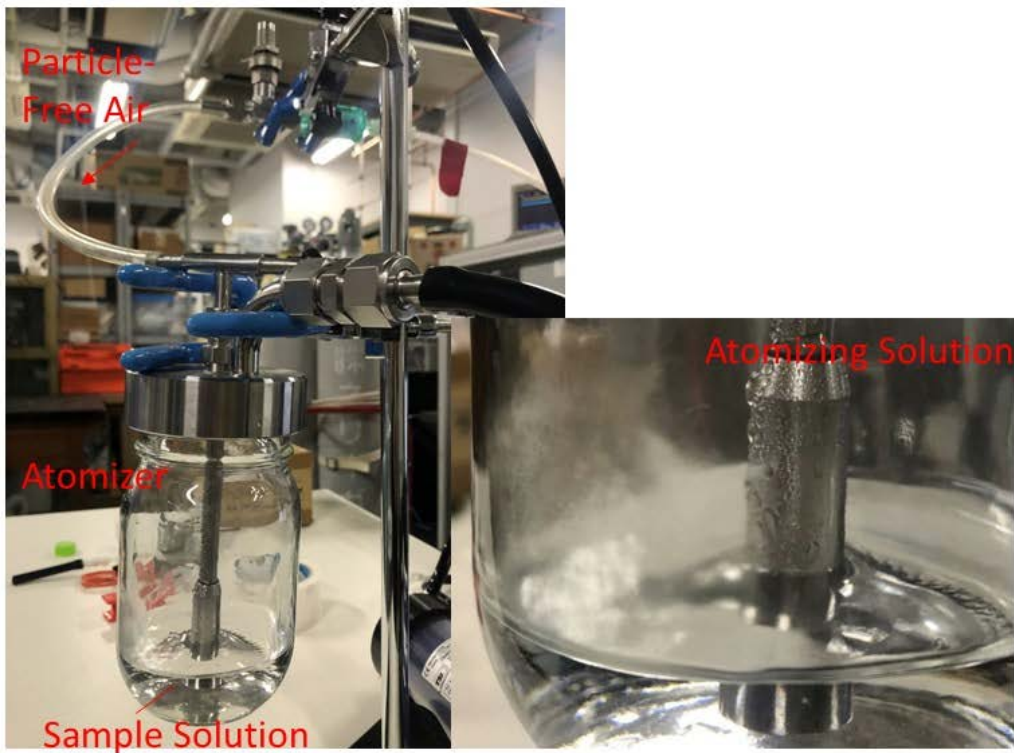


図 3.2-11 (上) 模擬エアロゾル生成装置の外観写真  
(下) アトマイザにより試料溶液を噴霧して液滴を生成する様子



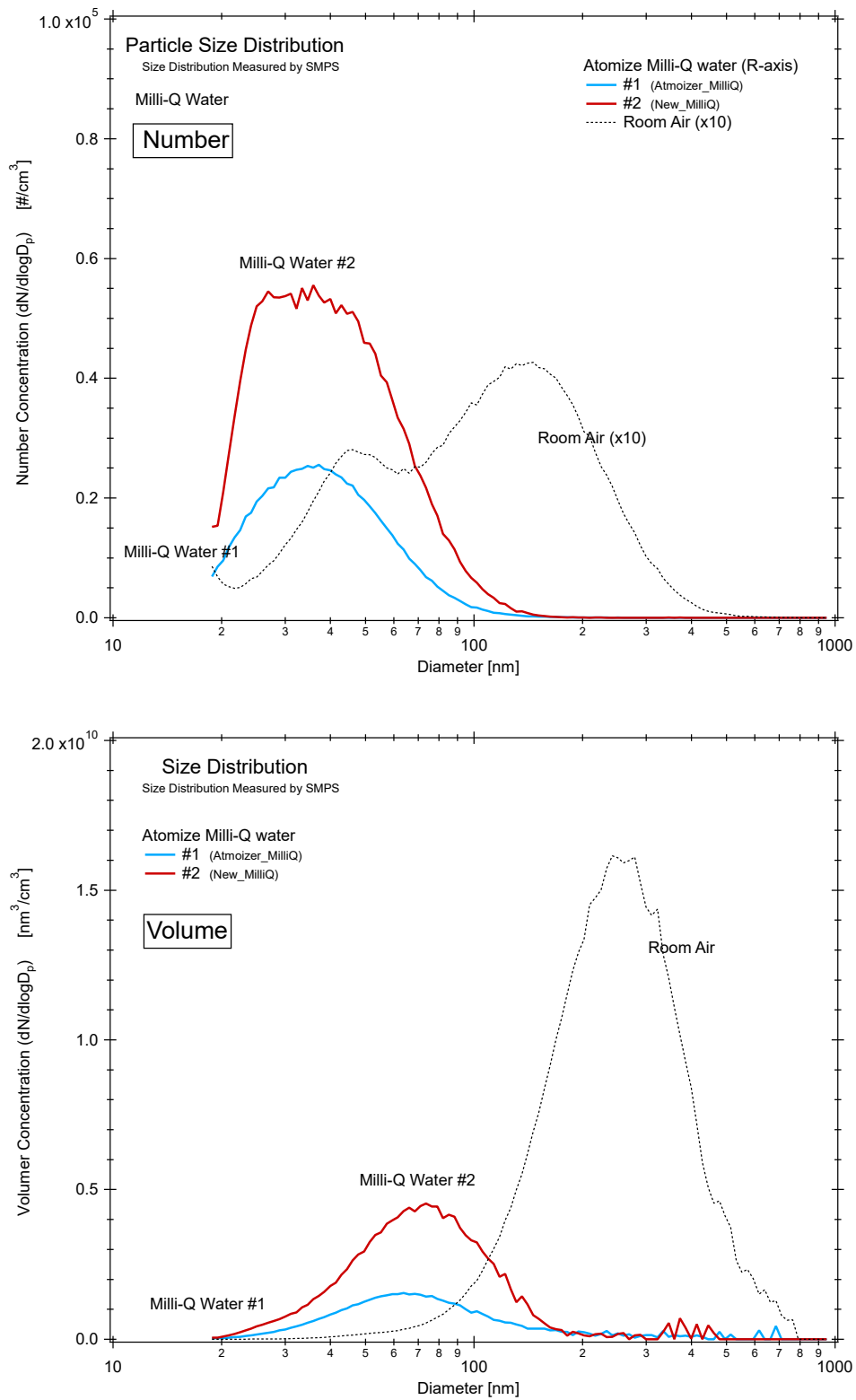


図 3.2-12 超純水を用いたエアロゾルならびに室内空気中のエアロゾルの粒径分布  
(上) 粒子个数ベース (下) 体積ベース

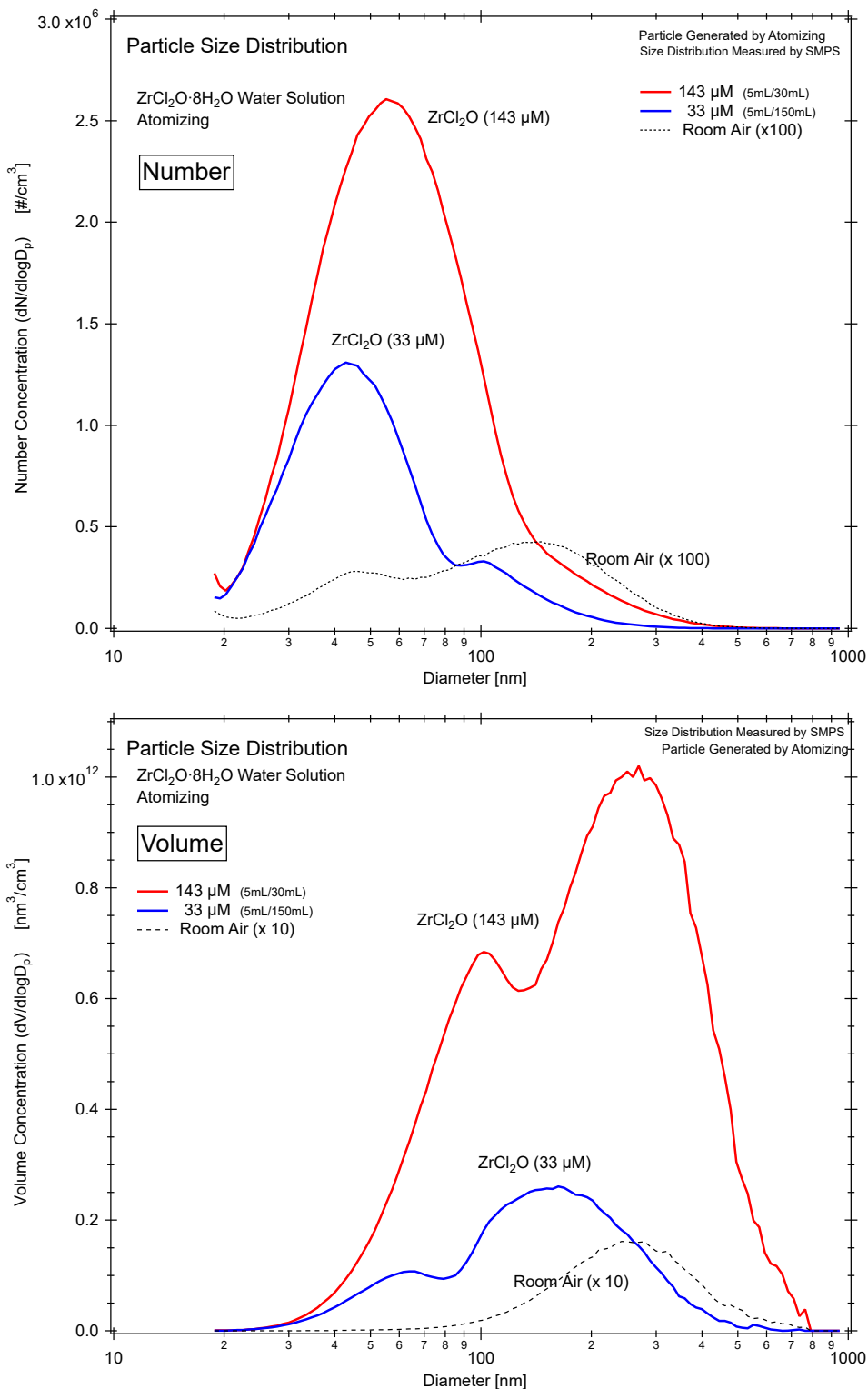


図 3.2-13 Zr 水溶液から生成したエアロゾルと室内空気の粒径分布 (上) 粒子个数ベース (下) 体積ベース

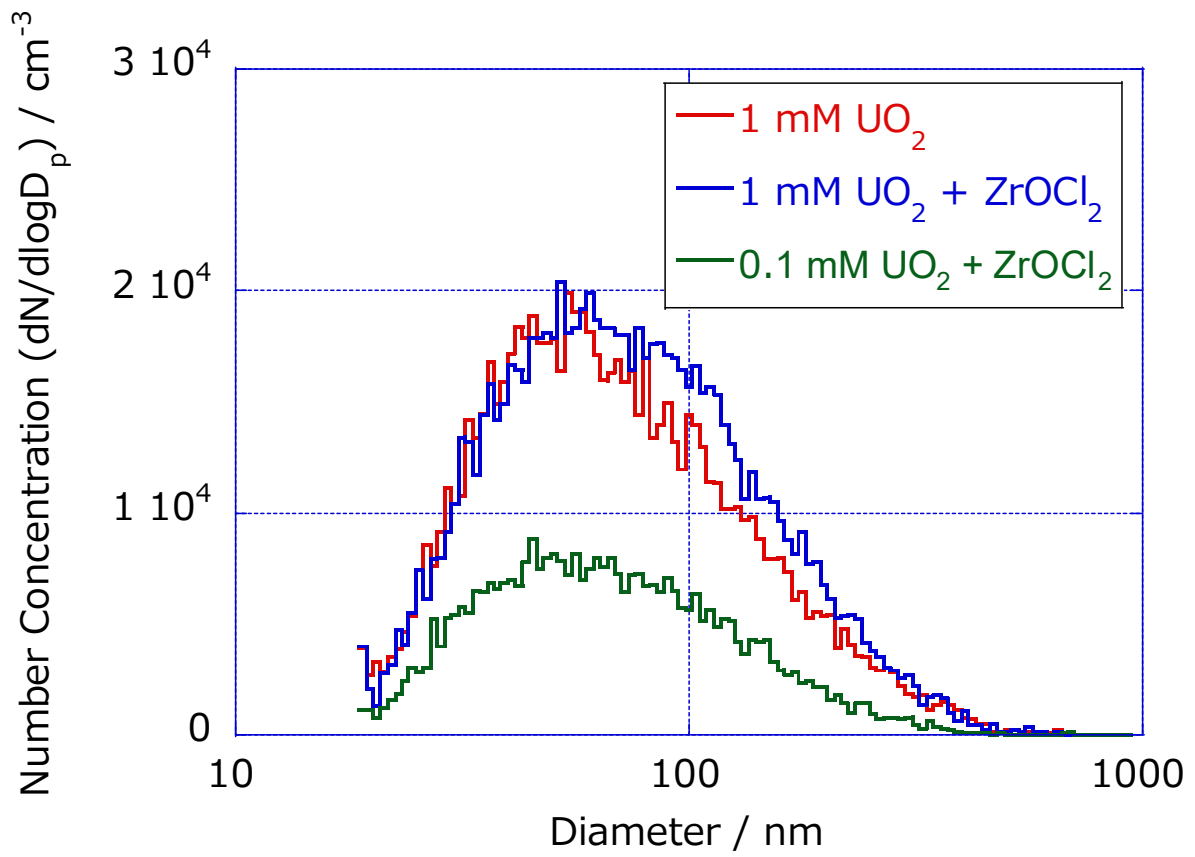


図 3.2-14 ウラン水溶液から生成したエアロゾルの個数ベースの粒径分布

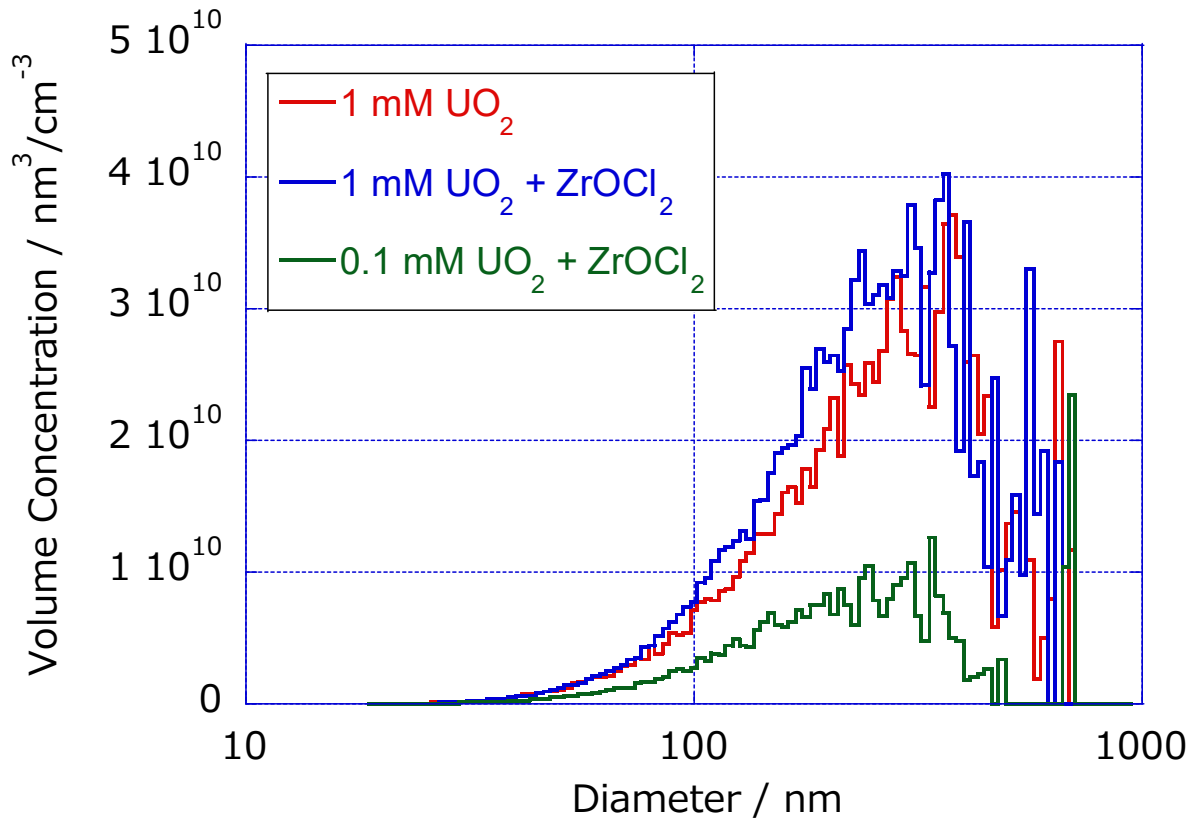


図 3.2-15 ウラン水溶液から生成したエアロゾルの体積ベースの粒径分布

### 3.3 単一微粒子質量分析に関する研究

#### (1) 試験の目的

令和元年度に、まず、模擬アルファ微粒子のオンライン測定に向け、保有する ATOFMS を整備し、 $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$  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性能を確認した。令和2年度は、 $(U, Zr)O_2$  試料から製造した微粒子ならびにウラン溶液から生成した固体エアロゾルのオンライン測定を行う。その結果から、ATOFMS のアルファ微粒子検出への適用性を評価する。以上より、ATOFMS を用いたオンライン測定ならびにアルファ微粒子検出への適用性評価を目的とする。

#### (2) 単一微粒子質量分析計 (ATOFMS)

ATOFMS の概略図を図 3.3-1 に示す。ATOFMS は、大気中の  $PM_{2.5}$  エアロゾルの 1 個 1 個の化学組成をリアルタイムで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 [25][26]。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ほとんどが「バルク分析」であるのに対し、ATOFMS はエアロゾル 1 個 1 個を個別に測定するという特徴を有している。ATOFMS の特徴を列挙すると次のようになる [25][26]。1) 微粒子 1 個 1 個の粒径・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 nm～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  $Al_2O_3 \cdot SiO_4$ 、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 個 1 個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 ( $\lambda = 266$  nm, 0.8～1.0 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 個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 個 1 個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 [25]。

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[25]。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。本研究に用いた ATOFMS (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 ATOFMS 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、ATOFMS 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) 実験

#### ① ATOFMS の整備ならびに Zr 水溶液を用いたエアロゾルの単一微粒子質量測定

まず、ATOFMS 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。交換整備した部品を図 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塩化ジルコニウム水溶液 (33  $\mu\text{M}$ ) 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。

#### ② (U, Zr) $\text{O}_2$ 固体試料から製造した微粒子の質量測定

3.2.1 項に示したレーザーアブレーション装置を用いて模擬アルファ微粒子を製造し、ATOFMS を用いたオンライン質量測定を行った。まず、3.1.1 項で製造した 4 種類の  $\text{U}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  ( $x=0.1, 0.5, 0.84, 0.975$ ) 試料 (ペレット) の 1 つをアブレーションチャンバー内に設置した。静電気による微粒子の付着を防ぐため、導電性シリコンチューブをチャンバーと ATOFMS の連結チューブとして用いた。チャンバーの上部フランジを閉めた後、流速 0.1 L/min で ATOFMS 側から吸引してガスを流した。この吸引によってチャンバー内に、HEPA フィルターにより大気中の微粒子やエアロゾルを除去した乾燥空気を導入した。また同時に、チャンバーに SMPS を連結し、流速 0.2 L/min で流して粒径測定を行った。レーザー照射前に SMPS を用いて連続測定し、チャンバー内の残留微粒子が検出限界以下になることを確認して実験を開始した。(U, Zr) $\text{O}_2$  ペレット試料にレーザーを照射し、アブレーションしながらチャンバーから ATOFMS ならびに SMPS に微粒子を搬送して質量分析ならびに粒径分布測定を行った。レーザーパワーは、 $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$  試料では 28 mW、それ以外の試料では 35 mW であった。自動ステージを用いて台座ごと (U, Zr) $\text{O}_2$  試料を動かし、レーザー照射のポイントを徐々に変化した。ATOFMS で十分なイベント数が観測されるまで実験を行った。

#### ③ ウラン溶液試料から生成した固体エアロゾルの単一微粒子質量測定

3.2.2 項に示したエアロゾル生成装置を用いて固体エアロゾルを製造し、ATOFMS を用いたオンライン質量測定を行った。3.1.2 項で調製した模擬ウラン溶液試料 (1 mM ウラニル+10 mM  $\text{NaHCO}_3$  溶液、1 mM ウラニル-ジルコニウム+10 mM  $\text{NaHCO}_3$  溶液、ならびに後者を 1/10 に希釈した 0.1 mM ウラニル-ジルコニウム+1 mM  $\text{NaHCO}_3$  溶液) の 1 つをアトマイザに入れ、噴霧により液滴を発生させ、接続した 3 連の拡散ドライヤーで固体エアロゾル化した。連結

チューブには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ポンプで送気して行った（流速：1.27 L/min）。拡散ドライヤーの出口側のチューブには丁字管を用いて SMPS を接続し、同時に粒径測定を行った（流速：0.2 L/min）。もう一方のチューブは、エアロゾルの希釈用ガラス管に接続した。このガラス管には流速 3.93 L/min で HEPA フィルターを通した乾燥空気を導入し、そのうちの一部を 0.1 L/min の流速で ATOFMS に導入した。また小型のポンプを用いて吸引することによってガラス管から排気した（流速：5 L/min）。これらの連結チューブには導電性シリコンチューブを用いた。

#### (4) 結果と考察

##### ① Zr 水溶液から生成したエアロゾルの質量測定

既に 3.2-2 項で示したように、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 個 1 個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 個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 個 1 個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る（ただし、割合は低いと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。

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わかる。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、 $\text{Zr}^+$  と  $\text{ZrO}^+$ 、不純物であると考えられる  $\text{Na}^+$  といったイオンピークだけが現れ、 $^{235}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$  や  $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{244}\text{Pu}$ 、 $^{237}\text{Np}$  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、 $\text{O}^-\text{OH}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{ZrClO}_2^-$ 、 $\text{ZrCl}_2\text{O}^-$ 、 $\text{ZrCl}_2\text{O}_2\text{H}^-$ 、 $\text{ZrCl}_3\text{O}^-$  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ことができる。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  $\text{ZrO}_x^+$  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。

## ② (U, Zr)O<sub>2</sub> 試料を用いた質量測定

AOFMS を用いた質量スペクトル測定では、正イオンピークならびに負イオンピークは、いずれの U<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0.1, 0.5, 0.84, 0.975) 試料においても同じ *m/z* に観測された。表 3.3-1 に、主なイオンピークの *m/z* と予想されるイオン種をまとめている。正イオン質量スペクトルには不純物由来と考えられる Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>+</sup>などのイオン種が観測され、*m/z* 90~120 程度に ZrO<sub>2</sub> 由来の Zr<sup>+</sup>、ZrO<sup>+</sup>、ZrO<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン種、*m/z* 230~270 程度に UO<sub>2</sub> 起源の U<sup>+</sup>、UO<sup>+</sup>、UO<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン種が観測されている。また、負イオンには不純物である O<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、ZrO<sub>2</sub> 由来の ZrO<sup>-</sup>、UO<sub>2</sub> 由来の UO<sup>-</sup>、UO<sub>2</sub><sup>-</sup>、UO<sub>3</sub><sup>-</sup>、UO<sub>4</sub><sup>-</sup>、U<sub>2</sub><sup>-</sup>、U<sub>2</sub>O<sup>-</sup>、U<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup>、U<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>などが観測された。ウランに由来するイオン種は、正イオンでは U<sup>+</sup>、UO<sup>+</sup>、UO<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン種の 3 種類が観測されたのに対し、負イオンでは UO<sup>-</sup>、UO<sub>2</sub><sup>-</sup>、UO<sub>3</sub><sup>-</sup>、UO<sub>4</sub><sup>-</sup>、U<sub>2</sub><sup>-</sup>、U<sub>2</sub>O<sup>-</sup>、U<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup>、U<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>など多数のピークが観測された。すなわち、<sup>238</sup>U 由来のイオンピークが正イオン、負イオンともに観測されており、模擬アルファ微粒子からウランを検出することに成功したといえる。ただし、正イオンの U<sup>+</sup>、UO<sup>+</sup>、UO<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン種はいずれも主要なピークとして観測されたのに対し、負イオンでは UO<sup>-</sup>、UO<sub>2</sub><sup>-</sup>、UO<sub>3</sub><sup>-</sup>、UO<sub>4</sub><sup>-</sup>は主要なピークを形成したが、U<sub>2</sub><sup>-</sup>、U<sub>2</sub>O<sup>-</sup>、U<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup>、U<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>はそれほど多くは観測されなかった。また、ウランに関しては正イオンのほうが負イオンよりも多く観測された。図 3.3-8 に、それぞれの (U,Zr)O<sub>2</sub> 試料から得られた質量スペクトルの例を示している。これらの質量スペクトルは、それぞれ 1 個の模擬アルファ微粒子から得られたスペクトルである。正イオン質量スペクトルには、<sup>238</sup>U<sup>+</sup>、<sup>238</sup>UO<sup>+</sup>、<sup>238</sup>UO<sub>2</sub><sup>+</sup>、Zr<sup>+</sup>や ZrO<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>や Al<sup>+</sup>などのイオンピークが観測されており、負イオン質量スペクトルには、O<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、ZrO<sup>-</sup>、UO<sub>2</sub><sup>-</sup>などが検出されている。また、試料に含まれる Zr と U を比較すると、同量の U と Zr を含む (U<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>)O<sub>2</sub> 試料において、U の方がイオンピークが多く観測された。イオン化にはイオン化エネルギーが影響するが、Zr (640 kJ/mol) よりも U (598 kJ/mol) の方が低いため、同濃度でもイオン化されやすいと考えられる。また、デブリに含まれると考えられるアルファ放射核種 <sup>239</sup>Pu (585 kJ/mol)、<sup>241</sup>Am (578 kJ/mol)、<sup>244</sup>Cm (581 kJ/mol) などは、U よりイオン化エネルギーが少し低い程度であるため、U と同程度のイオン化効率が期待される。

一方、同じ (U, Zr)O<sub>2</sub> 試料から得られた模擬アルファ微粒子の質量スペクトルでも、観測されたイオンピークのカウント数やピーク間のカウント比率は大きく異なっていた。図 3.3-9 は、U<sub>0.025</sub>Zr<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub> 試料を使ってレーザーアブレーションで生成した模擬アルファ微粒子の質量スペクトル 100 個を、イオンピークパターンを基に分類したものである。従来では、解析ソフトウェアを利用して、数千個~数万個の微粒子から得られた単一微粒子質量スペクトルを解析している。しかし、本研究では質量スペクトルの横軸 (*m/z* 軸) が、微粒子ごとに大きく変動してしまい、微粒子ごとにイオン飛行時間-*m/z* の関係式 (質量キャリブレーション) を行わなくてはならなかった。そのため、手作業で 100 個の微粒子だけを解析した。

大まかに Zr や U のイオン強度比を基に 5 つの主要タイプに分類された。加えて、U<sup>+</sup>・UO<sup>+</sup>・UO<sub>2</sub><sup>+</sup>の強度比や Al<sup>+</sup>・Na<sup>+</sup>・K<sup>+</sup>・Ca<sup>+</sup>の寄与比の大小で 10 のサブタイプに分けられた。試料の組成は U<sub>0.025</sub>Zr<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub> であり、Zr の存在量がウランよりも 40 倍程度多いにも関わらず、Zr<sup>+</sup>よりも高強度の U<sup>+</sup>・UO<sup>+</sup>・UO<sub>2</sub><sup>+</sup>が観測された (CDFI タイプ)。また、各タイプの粒径分布が図 3.3-10 である。CEFI タイプ (U<sup>+</sup> >> Zr<sup>+</sup>) は、全ての粒径範囲で約 30 %の割合で検出された。一方、AB タイプ (Zr<sup>+</sup> >> U<sup>+</sup>) は粒径 0~1.5 μm の範囲で主要なタイプとなっており、約 50~60 %の割合を占めていた。しかし、粒径 1.5 μm では寄与比は減り、U<sup>+</sup> > Zr<sup>+</sup>である CDFI タイ



プや $U^+ \sim Zr^+$ であるEGタイプが約80%を占めていた。この理由として、微粒子のイオン化の際には、レーザー脱離による爆発的な気化とそのイオン化が同時に進行し、さらに化学組成や光強度に非線形に依存するためや[25]、レーザーアブレーションによって生成される模擬アルファ微粒子が、試料ペレットでの不均一性を反映して、粒径によって異なる組成比を持つことも考えられる。そこで、それぞれの試料に対してウランを起源とするピークに着目し、個々のデータではなく、得られたデータ全体に対して解析を行った。それぞれの $(U, Zr)O_2$ 試料で得られたスペクトルで観測されたウラン起源の正イオンピーク、負イオンピークをそれぞれ積算し、正イオンピークでのカウント数に対してプロットした図を図3.3-11に示す。正イオンのカウント数を赤で、負イオンのカウント数を青で示している。先に述べたように、正イオンのイベント数が負イオンよりも圧倒的に多いことがわかる。また、正イオンと負イオンのイベント数には関係性は見られない。ただし、ほぼ全ての負イオンのイベントは、正イオンのイベントが観測されている領域で計測されており、イオン化によって正と負の両方のイオンが生じていることが推測される。一方、それぞれの $(U, Zr)O_2$ 試料に対して、ウランが観測されたイベントの割合は、 $(U, Zr)O_2$ 試料中のウランの割合が低くなるにつれて減少している。(赤プロットの立ち上がり、ウラン未含有イベントと含有イベントの比率となる。)  $(U, Zr)O_2$ 試料からレーザーアブレーションで生じる微粒子が、試料のU/Zr比を反映したウランの含有量を持つと考え、このイベント比はそれを反映していると考えられる。ただし、試料中のウラン比率は90%から2.5%まで変化しているが、観測されたウランイオンのイベント数は、一桁以上は変わっておらず、試料中比率をそのまま示すのではない。この比率は、おそらく、レーザーアブレーションの際の微粒子の製造過程に依存すると考えられる。

次に、ATOFMSで計測された微粒子の粒径分布を図3.3-12に示す。ATOFMSを用いて測定可能な粒径範囲は100~2000 nmであるため、おおよそ20~1000 nmの範囲で測定されるSMPSを用いた得た粒径分布データとは異なっている。 $U_{0.025}Zr_{0.975}O_2$ を除く3種類の試料では、100~1500 nm程度でおおよそ同じ粒径分布を示し、 $U_{0.025}Zr_{0.975}O_2$ 試料では、2つのピークを持つ分布となった。その微粒子の個数分布は図3.3-12からわかるように、0.1未満と非常に少ない。図3.2-5の粒径分布から予想されるようにこの粒径領域では粒子数が非常に少ないこともその要因の一つと思われる。また、ウラン起源の正イオンピーク、負イオンピークの積算カウント数を、個々の微粒子の粒径に対してプロットした図を図3.3-13に示す。ウランピークのイベント数は、粒径範囲内にまんべんなく分布しており、正イオン、負イオンともに粒径への依存性はないと考えられる。

### ③ ウラン溶液試料から生成した固体エアロゾルの単一微粒子質量測定

ATOFMSを用いて観測された正イオンピークならびに負イオンピークは、いずれのウラン溶液試料においても同じ $m/z$ に観測された。表3.3-2に、主なイオンピークの $m/z$ と予想されるイオン種をまとめている。正イオン質量スペクトルは、 $(U, Zr)O_2$ からの微粒子の場合とほぼ同じイオン種( $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^+$ 、 $Zr^+$ 、 $ZrO^+$ 、 $U^+$ 、 $UO^+$ 、 $UO_2^+$ )が観測された。また、負イオンでは、不純物である $O^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ や $ZrO^-$ は同じく観測されたが、ウラン由来のイオン種では、 $U(H_2O)^-$ 、 $UO_2(H_2O)^-$ 、 $UO_2(OH)^-$ 、 $UO_3(OH)^-$ など、水分子やOHが配位したイオン種が観測された。これらのウラン溶液試料に対しても $^{238}U$ 由来のイオンピークが正イオン、負イオンともに観測されており、エアロゾルからウランを検出することに成功したといえる。ただし、 $(U, Zr)O_2$ 試料の場合とは異なり、ウランに関しては正イオンよりも負イオンの方が多く観測された。図3.3-14に、それぞれのウラン溶液試料から得られた質量スペクトルの例を示している。こ

これらの質量スペクトルは、それぞれ1個のエアロゾルから得られたスペクトルである。表 3.3-2 に示したイオン種が観測されていることがわかる。

(U, Zr) $O_2$  試料と同様に、同一のウラン溶液試料から得られたエアロゾルの質量スペクトルも、イオンピークのカウント数やピークカウント比率は微粒子ごとに大きく異なっていた。そのため、(U, Zr) $O_2$  試料の場合と同様に、得られたデータ全体に対して解析を行った。それぞれのウラン溶液試料で得られたスペクトル中のウラン起源正イオンピーク、負イオンピークをそれぞれ積算し、負イオンピークでのカウント数に対してプロットした結果を図 3.3-15 に示す。正イオンのカウント数を赤で、負イオンのカウント数を青で示している。(U, Zr) $O_2$  の場合とは逆に、正イオンよりも負イオンのイベント数の方が多いが、やはり正イオンと負イオンのカウント数には関係性は見られない。また、(U, Zr) $O_2$  試料とは異なり、ほぼ全てのピークイベントに負イオンあるいは正イオンが観測されている。これは溶液試料の場合、均一に混ざり合った状態から噴霧によって液滴が生成され、これが固化するためであると考えられる。また、いずれの溶液試料に対しても、類似した結果が得られているが、0.1 mM U 溶液ではイオンピークのカウント数は他の二溶液条件よりも少ない。ウラン濃度が低いいため、エアロゾルに含まれるウラン濃度も相対的に低いと思われる。

次に、ATOFMS で計測された微粒子の粒径分布を図 3.3-16 に示す。3つの溶液試料に対し、ほぼ同じ粒径分布が得られた。この溶液試料の場合も SMPS を用いた得た粒径分布データとは異なっていた。エアロゾルの個数分布は  $0.02 \text{ cm}^{-3}$  程度と非常に少ない。SMPS で測定した図 3.2-14 の粒径分布から予想されるように、この粒径領域ではエアロゾルの数が非常に少ないこともその要因の一つと思われる。また、ウラン起源の正イオンピーク、負イオンピークの積算カウント数を、ATOFMS で測定した粒径に対してプロットした結果を図 3.3-17 に示す。(U, Zr) $O_2$  と同様に、ウランピークイベントは粒径範囲内にまんべんなく分布しており、正イオン、負イオンともに粒径への依存性はないと考えられる。

#### (5) ATOFMS の適用性の評価

##### ① ATOFMS による検出下限値の評価

観測されたイベントの平均値からウランの検出効率や検出下限を評価した。表 3.3-3 ならびに表 3.3-4 に、それぞれ (U, Zr) $O_2$  試料とウラン溶液試料に対して得た結果をまとめている。

微粒子に含まれる U の量を定量していないため、Zr $O_2$  からレーザーアブレーションにより生成した微粒子に含まれる Zr の量から推定した。これは、ICP-MS を用いて測定した定量値である。図 3.2-9 に示した ICP-MS による Zr の粒径分布のデータから、約 100~1000 nm の粒径領域の微粒子試料に含まれる Zr は 0.8~1  $\mu\text{g}$  であった。この微粒子を捕集するのに使用したガス体積 (3776 L) ならびに Zr の原子量 (91.224) から、平均濃度として  $1.3 \times 10^9$  原子/ $\text{cm}^3$  が得られた。この値を、SMPS を用いた粒径分布測定で計測した当該粒径領域での平均粒子数で除することにより、 $4.4 \times 10^5$  原子数/微粒子数が得られた。(U, Zr) $O_2$  試料から得られる微粒子中の原子数にこの値を適用し、さらに (U, Zr) $O_2$  試料の U/Zr 比率を乗じてそれぞれの試料から得られた微粒子中の  $^{238}\text{U}$  の原子数とした。

ATOFMS で観測された微粒子検出イベント数、流速、ならびに測定時間を SMPS で測定した  $1 \text{ cm}^3$  あたりの全微粒子数で割ることにより、ATOFMS での微粒子の検出効率とした。ただし、SMPS と ATOFMS の測定可能な粒径範囲が異なっていることを無視しているため、ATOFMS の測定可能範囲における検出効率よりもかなり低い効率値となっている。

次に、検出した微粒子での全ウランイオンピークのカウント数を、ATOFMS で検出した微粒子数で割り、さらに微粒子の検出濃度 (検出微粒子数/ $\text{cm}^3$ ) をかけ、検出粒子に対し、ガス

1 cm<sup>3</sup>あたりに1のUイオンピークカウントを得るのに必要なウラン量(Bq/cm<sup>3</sup>)を求めた。ATOFMSで得られる質量スペクトルのバックグラウンドやノイズを考慮し、10カウントをピーク同定の下限とした。さらに、ATOFMSの全粒子に対する検出効率で割り、<sup>238</sup>Uを同定するのに必要なU量の下限值として、4×10<sup>-12</sup> Bq/cm<sup>3</sup>と算出した。この値は、飛散するアルファ微粒子が、それぞれの微粒子中に同じ濃度でウランを含む場合に、我々が保有するATOFMSで検出可能な<sup>238</sup>Uの下限濃度となる。質量分析の感度は原子数に依存するため、<sup>238</sup>Uの原子数と<sup>235</sup>Uならびに<sup>239</sup>Puの原子数が同じと仮定し、それぞれに対して2×10<sup>-11</sup> Bq/cm<sup>3</sup>ならびに7×10<sup>-7</sup> Bq/cm<sup>3</sup>の下限值と算出した。ただし、微粒子中に含まれると仮定した<sup>238</sup>Uの量に関して不確定さが残る。ウランの密度が高いことを考慮すると、原子数が1桁程度多い可能性がある。また、ATOFMSでは1秒間に1個の微粒子しか測定できないため、全微粒子数が増えると検出効率は下がる。本実験条件では、トータルで数千個オーダーの模擬微粒子に対し、約0.05%の検出効率であった。実際のアルファ微粒子の測定現場でどの程度の微粒子が飛散するのか予測は難しいが、測定した条件の100倍の数十万個程度は飛散するかもしれない。これらの不確定要素から、現ATOFMSでの検出下限値を2桁低いものと考え、<sup>238</sup>U: 4×10<sup>-10</sup> Bq/cm<sup>3</sup>、<sup>235</sup>U: 2×10<sup>-9</sup> Bq/cm<sup>3</sup>、<sup>239</sup>Pu: 7×10<sup>-5</sup> Bq/cm<sup>3</sup>と最終的に評価した。これらの結果から、アルファ微粒子測定が可能であることが示唆された。

ウランに関しては、作業現場での空気中濃度限度である3×10<sup>-8</sup> Bq/cm<sup>3</sup>以下となり、現在のATOFMSでも十分な性能であると考えられる一方、<sup>239</sup>Puをリアルタイム検知するには、検出効率を少なくとも10<sup>3</sup>倍増加した、改良型のATOFMSが必要となる。現在のATOFMSの課題は、大きく、1) 微粒子の検出効率の不足、ならびに、2) 重元素領域での質量分解能(時間分解能)の不足に分けられる。これを改善するための改善として、具体的には、

- [1] 検出効率: エアロダイナミックレンズ(粒子検出部)の改良による検出速度の増加  
(パルスレーザーを1 kHzに変更することで1000倍の検出速度達成)
  - [2] 検出効率: より高感度な光子検出器の使用あるいは微粒子肥大化濃縮による検出感度の増加。エアロダイナミックレンズの変換による感度の増加
  - [3] 検出効率: TOF-MS部のゲート機能の追加あるいは検出器レスポンスの改善によるイオン感度の増加
  - [4] 質量分解能: ATOFMSのTOF-MS部の口径の拡大、イオン加速電圧の増強、カーブドリフトロンの使用などによる質量分解能ならびに飛行時間の安定性の増加
- などがあげられる。

## ② アルファ微粒子の検出効率の改善

まず、ATOFMSにおいて大気中の微粒子・エアロゾルを直線的な粒子線に収束させているエアロダイナミックレンズを改良し、検出速度を増加させることがあげられる。本研究ではエアロダイナミックレンズを用いて微粒子1個ずつの粒径を測定しており、1秒間に1個(1 Hz)しか測定できない。これを1 kHzに変更することによって大幅に検出速度(感度)が上昇する。

また、本研究ではATOFMSによって測定した粒径(図3.3-10、図3.3-16)は、SMPSを用いて得られた粒径分布のピークから大きく外れていたが、実際の福島第一原発の作業現場において飛散するアルファ微粒子に関しても、もしATOFMSでの検出可能な粒径範囲と粒径分布が大きく異なっていると、検出効率が著しく低下してしまう。特に100 nm以下のナノ粒子が飛散した場合、ATOFMSの粒径測定ならびにレーザー照射のタイミング系に用いている光散乱粒子検知器で測定が困難になる。そのため、より高感度な光子検出器を光散乱粒子検知器の代

わりに用いるか、あるいは SMPS の WCPC のように、水分子を凝集させて微小なナノ粒子を粒径 1~2  $\mu\text{m}$  にまで肥大化させて検出可能にすることなどで検出効率を増加できると考えられる。また、エアロダイナミックレンズを高濃度の粒径範囲 (200~1000 nm) に調整することで、効率が改善できると期待される。

### ③ 質量測定に関する問題点の改善

本研究に用いた ATOFMS では、ウランのように重い元素を測定した経験はほとんどなく、 $m/z$  200 を大幅に超える質量の大きなイオンを、これほどシステマティックに測定したのは初めてである。これまでの大気エアロゾル観測の経験(殆どの場合  $m/z$  100 以下のイオンに注目)とは異なり、ウランなどの重いイオンの飛行時間 (TOF) には大きなばらつきが生じた。つまり、同じ質量をもつイオン種に対しても、イオンがスタート (レーザー照射) からイオン検出器までに届く (ストップ) 時間に幅が生じ、同じイオンでも異なる  $m/z$  を持つイオンとして測定された。その変動は  $\text{U}^+ \cdot \text{UO}^+ \cdot \text{UO}_2^+$  といった  $m/z$  300~400 において、 $m/z$  5~10 程度であった。すなわち、横軸 ( $m/z$ ) が安定しておらず、微粒子ごとに横軸のイオン飛行時間- $m/z$  のキャリブレーション値が異なっている。そのため、現状の ATOFMS では、重いイオンに関しては、質量スペクトルからどのイオンピークが  $^{235}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Am}$ 、 $^{244}\text{Cm}$  に対応するのか、直ちに判断することができない。もちろん、質量スペクトル 1 つずつを、よく吟味しながら、想定されるイオンが妥当な  $m/z$  となるように、異なるキャリブレーション値を試していくことで、正しいイオンピークの区別は可能になる。しかし、それでは本研究が目指すアルファ微粒子オンラインモニタリングには不都合である。

その原因は、現 ATOFMS の飛行時間型質量分析計の基本的な設計思想を超えた測定を、本研究において行っているためであると考えている。これまで大気エアロゾルの単一微粒子質量分析においては、概ね  $m/z$  100 以下に注目してきており、 $m/z$  150 を超えるイオンに関しては補完的にしか扱ってこなかった。現 ATOFMS では、 $m/z$  300~400 といった“重い”イオンの測定を想定していないことや、レーザーイオン化の際に生じる初期運動エネルギーの影響や初期位置の違いといったことを考慮していない。そのため、現 ATOFMS ではイオン飛行時間- $m/z$  のキャリブレーション値の変動が生じているのではないかと考えているが、これらの問題を考慮した新たな飛行時間型質量分析部に開発によって、十分に解決可能である。具体的には、イオンの引き出し電圧を大幅に高め、レーザーイオン化の際の位置や運動エネルギーの不確定さやばらつきを抑える、あるいは、運動エネルギーのばらつきを補正するリフレクトロンを、より性能の高いカーブドフィールドリフレクトロン型を用いる、イオンのスタート時間を実際のレーザー光を検知して用いる等である。

今回の測定では、あくまで可用性の確認という観点から、既存の ATOFMS を用いた。本研究グループの研究者によって開発された小型高分解能のマルチターン飛行時間型質量分析計の開発経験等を活かすことで、 $^{235}\text{U}$ 、 $^{238}\text{U}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Am}$ 、 $^{244}\text{Cm}$  といった核種をオンラインで連続的に測定する ATOFMS は、実現可能であると考えている。

表 3.3-1 (U, Zr)O<sub>2</sub> から製造した微粒子に対して ATOFMS を用いて観測された  
正イオンと負イオンの質量イオンピークの  $m/z$  と予想されるイオン種

$m/z$ (正イオン)	イオン種	$m/z$ (負イオン)	イオン種
23	Na <sup>+</sup>	16	O <sup>-</sup>
39	K <sup>+</sup>	35, 37	Cl <sup>-</sup>
40	Ca <sup>+</sup>	46	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
46	Na <sub>2</sub> <sup>+</sup>	106, 107, 108, 110, (112)	ZrO <sup>-</sup>
62	Na <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	254	UO <sup>-</sup>
90, 91, 92, 94, (96)	Zr <sup>+</sup>	270	UO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
106, 107, 108, 110, (112)	ZrO <sup>+</sup>	286	UO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
122, (123), (124), (126), (128)	ZrO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	302	UO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
238	U <sup>+</sup>	476	U <sub>2</sub> <sup>-</sup>
254	UO <sup>+</sup>	492	U <sub>2</sub> O <sup>-</sup>
270	UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	572	U <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup>
—	—	588	U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>

表 3.3-2 ウラン溶液から生成したエアロゾルに対して ATOFMS を用いて観測された  
正イオンと負イオンの質量イオンピークの  $m/z$  と予想されるイオン種

$m/z$ (正イオン)	イオン種	$m/z$ (負イオン)	イオン種
23	Na <sup>+</sup>	16	O <sup>-</sup>
39	K <sup>+</sup>	35, 37	Cl <sup>-</sup>
40	Ca <sup>+</sup>	46	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
46	Na <sub>2</sub> <sup>+</sup>	106, 107, 108, 110, (112)	ZrO <sup>-</sup>
62	Na <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	256	U(H <sub>2</sub> O) <sup>-</sup>
90, 91, 92, 94, (96)	Zr <sup>+</sup>	271	UO(H <sub>2</sub> O) <sup>-</sup>
106, 107, 108, 110, (112)	ZrO <sup>+</sup>	287	UO <sub>2</sub> (OH) <sup>-</sup>
238	U <sup>+</sup>	303	UO <sub>3</sub> (OH) <sup>-</sup>
254	UO <sup>+</sup>	—	—
270	UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	—	—



表 3.3-3 (U, Zr)O<sub>2</sub> 試料に対する測定結果と考察

	U <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	U <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	U <sub>0.16</sub> Zr <sub>0.84</sub> O <sub>2</sub>	U <sub>0.025</sub> Zr <sub>0.975</sub> O <sub>2</sub>
<b>SMPS</b>				
引きガス流量(L/min)	0.2	0.2	0.2	0.2
引きガス流量(cm <sup>3</sup> /s)	3.33	3.33	3.33	3.33
全捕集粒子数(平均)/cm <sup>3</sup>	1373	900	634	7825
全捕集粒子数(平均)/s	4575	3000	2113	26083
<b>ATOFMS</b>				
全ガス流量(L/min)	0.3	0.3	0.3	0.3
引きガス流量(L/min)	0.1	0.1	0.1	0.1
レーザー(mW)	28	35	34.8	34.2
測定時間(min)	9	10	23	24
検出微粒子数	1000	2101	1147	4625
検出微粒子数/cm <sup>3</sup>	1.11	2.10	0.50	1.93
U含有検出微粒子数	713	1168	754	1893
ATOFMS 粒子検出効率	4.05E-04	1.17E-03	3.93E-04	1.23E-04
全イオンカウント数	2.74E+07	4.25E+07	2.60E+07	5.50E+07
Uイオンカウント数	2.03E+07	2.45E+07	3.68E+06	1.32E+07
Uイオンカウント数 /検出微粒子数	2.03E+04	1.17E+04	3.21E+03	2.85E+03
<b>微粒子情報</b>				
微粒子1個に含まれる U+Zr 原子数	4.40E+05	4.40E+05	4.40E+05	4.40E+05
微粒子1個に含まれる U 原子数	3.96E+05	2.20E+05	7.04E+04	1.10E+04
<b>検出下限の見積り</b>				
検出粒子で10のUイオンカ ウントを得る <sup>238</sup> U 量(Bq/cm <sup>3</sup> )	1.06E-15	1.95E-15	5.38E-16	3.66E-16
全粒子に対して10のUイオ ンカウントを得る <sup>238</sup> U 量(Bq/cm <sup>3</sup> )	3.69E-12	3.00E-12	2.08E-12	7.26E-12
全粒子に対して10のUイオ ンカウントを得る <sup>238</sup> U 量(原子数/cm <sup>3</sup> )	7.50E+05	6.10E+05	4.23E+05	1.48E+06
<sup>235</sup> U の相当量(Bq/cm <sup>3</sup> )	2.25E-11	1.83E-11	1.27E-11	4.44E-11
<sup>39</sup> Pu の相当量(Bq/cm <sup>3</sup> )	6.83E-07	5.56E-07	3.86E-07	1.35E-06



表 3.3-4 ウラン溶液試料に対する測定結果

	1 mM U	1 mM U/Zr	0.1 mM U/Zr
<b>SMPS</b>			
引きガス流量(L/min)	0.2	0.2	0.2
引きガス流量(cm <sup>3</sup> /s)	3.33	3.33	3.33
全捕集粒子数(平均)/cm <sup>3</sup>	12908	14093	5664
全捕集粒子数(平均)/s	43026	46976	18881
<b>ATOFMS</b>			
全ガス流量(L/min)	5	5	5
引きガス流量(L/min)	0.1	0.1	0.1
引きガス流量(cm <sup>3</sup> /s)	1.67	1.67	1.67
レーザー(mW)	35	35	35
測定時間(min)	34	45	47
検出微粒子数	2322	2359	1951
検出微粒子数/cm <sup>3</sup>	0.68	0.52	0.42
U含有検出微粒子数	2077	2053	1678
U含有検出微粒子割合	0.89	0.87	0.86
ATOFMS 粒子検出効率	4.35E-03	4.97E-03	1.10E-02
ATOFMS-U 粒子検出効率	3.89E-03	4.33E-03	9.49E-03
全イオンカウント数	9.47E+07	9.36E+07	7.19E+07
U イオンカウント数	2.31E+06	2.07E+06	1.91E+06
U イオンカウント数 /検出微粒子数	9.93E+02	8.77E+02	9.77E+02

# 単一微粒子質量分析計 (ATOFMS)

Aerosol-Time-Of-Flight-Mass Spectrometer

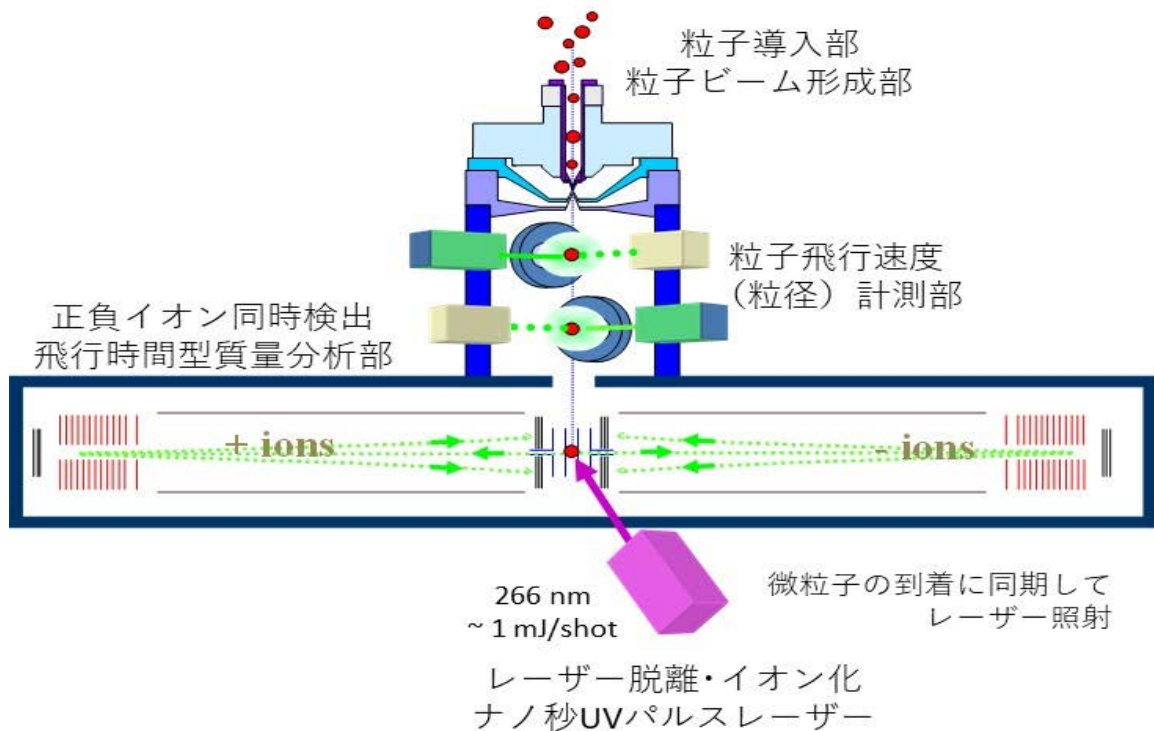


図 3.3-1 ATOFMS の (上) 概略図と (左) 実機写真

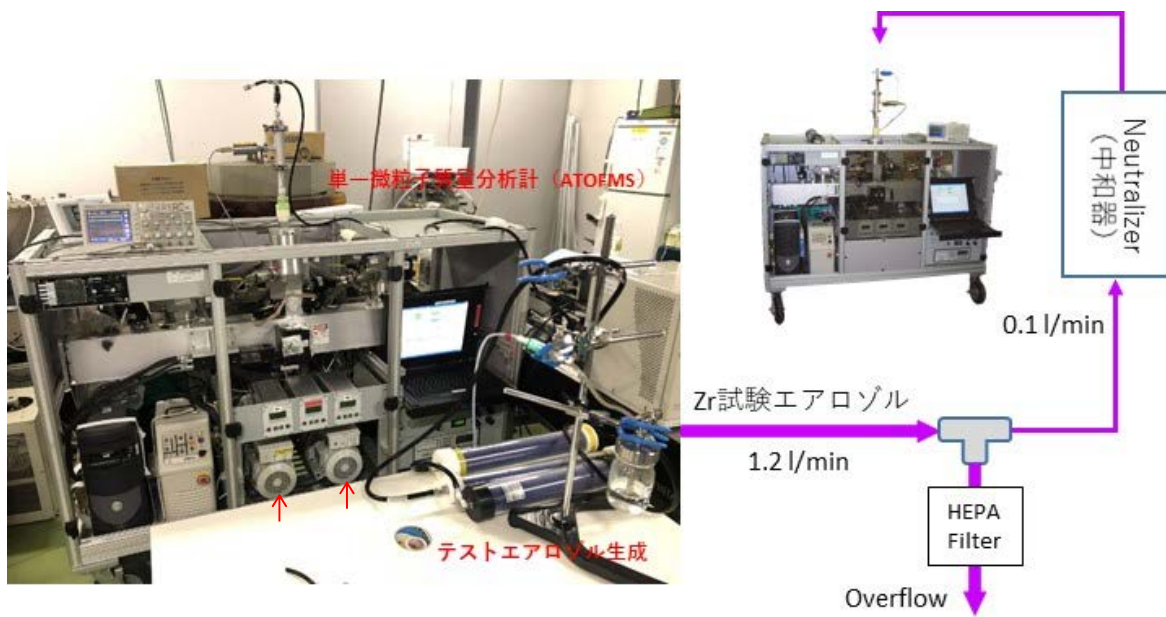


図 3.3-2 整備した ATOFMS の単一微粒子測定セットアップ

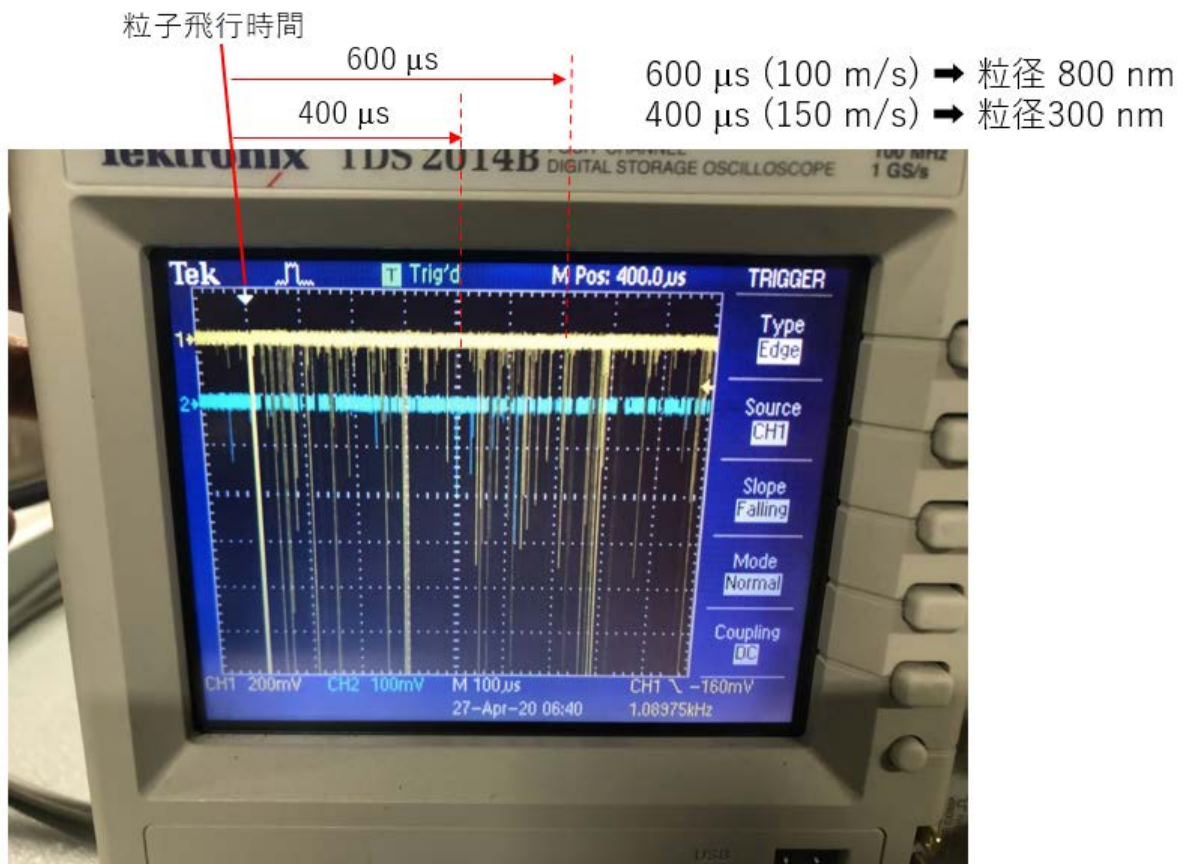


図 3.3-3 2 台の光散乱粒子検出器から得られた散乱光パルス

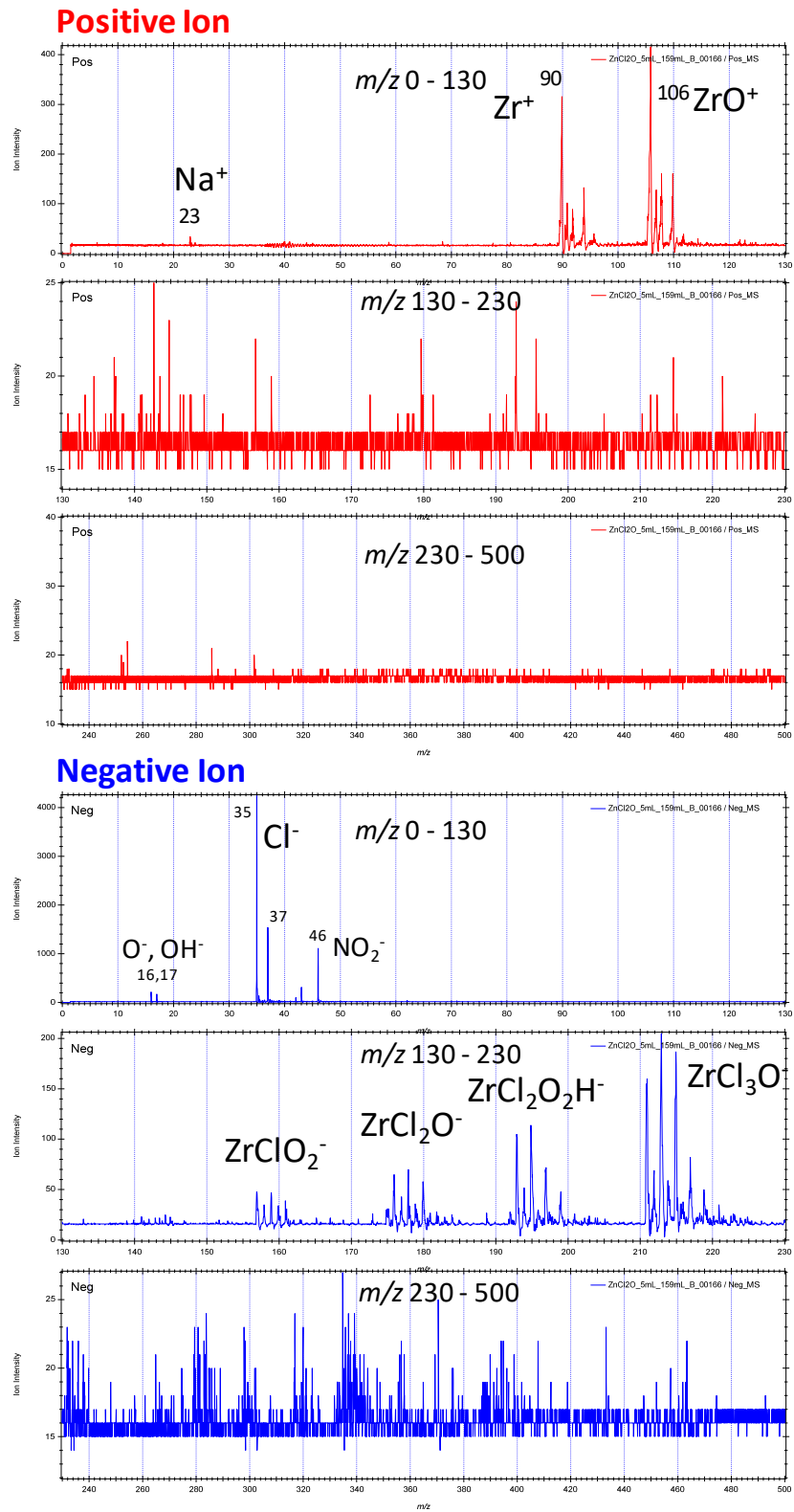


図 3.3-4 ATOFMS を用いて測定したエアロゾルの代表的な正負イオン質量スペクトル

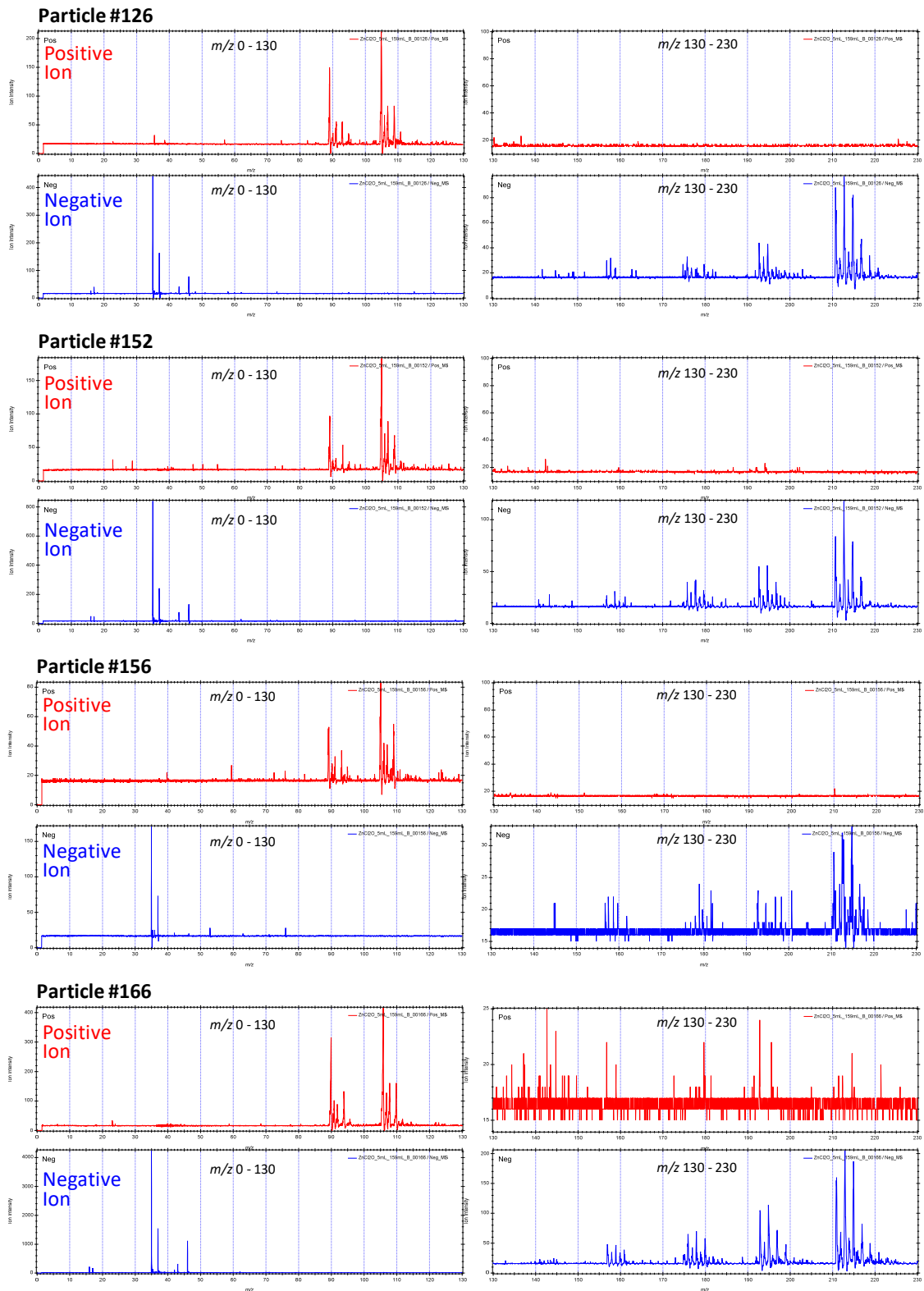
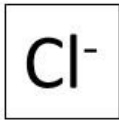
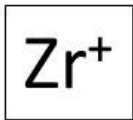
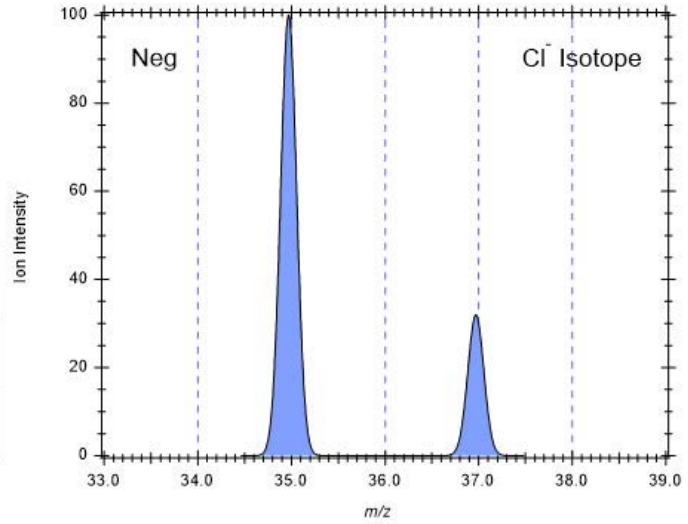


図 3.3-5 ATOFMS を用いて測定したエアロゾル 1 個 1 個から得られた正負イオン質量スペクトルの例



<i>m/z</i>	Intensity
34.97	100
36.97	31.96



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

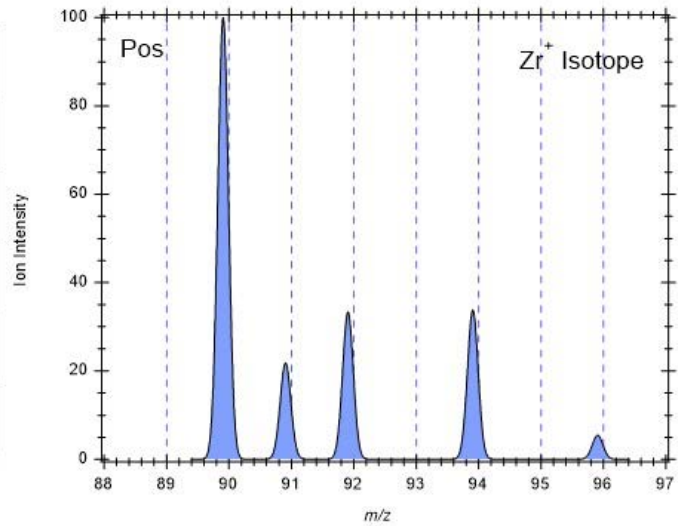


図 3.3-6 Zr<sup>+</sup>と Cl<sup>-</sup>の同位体比ならびに同位体比に基づく質量スペクトルパターン



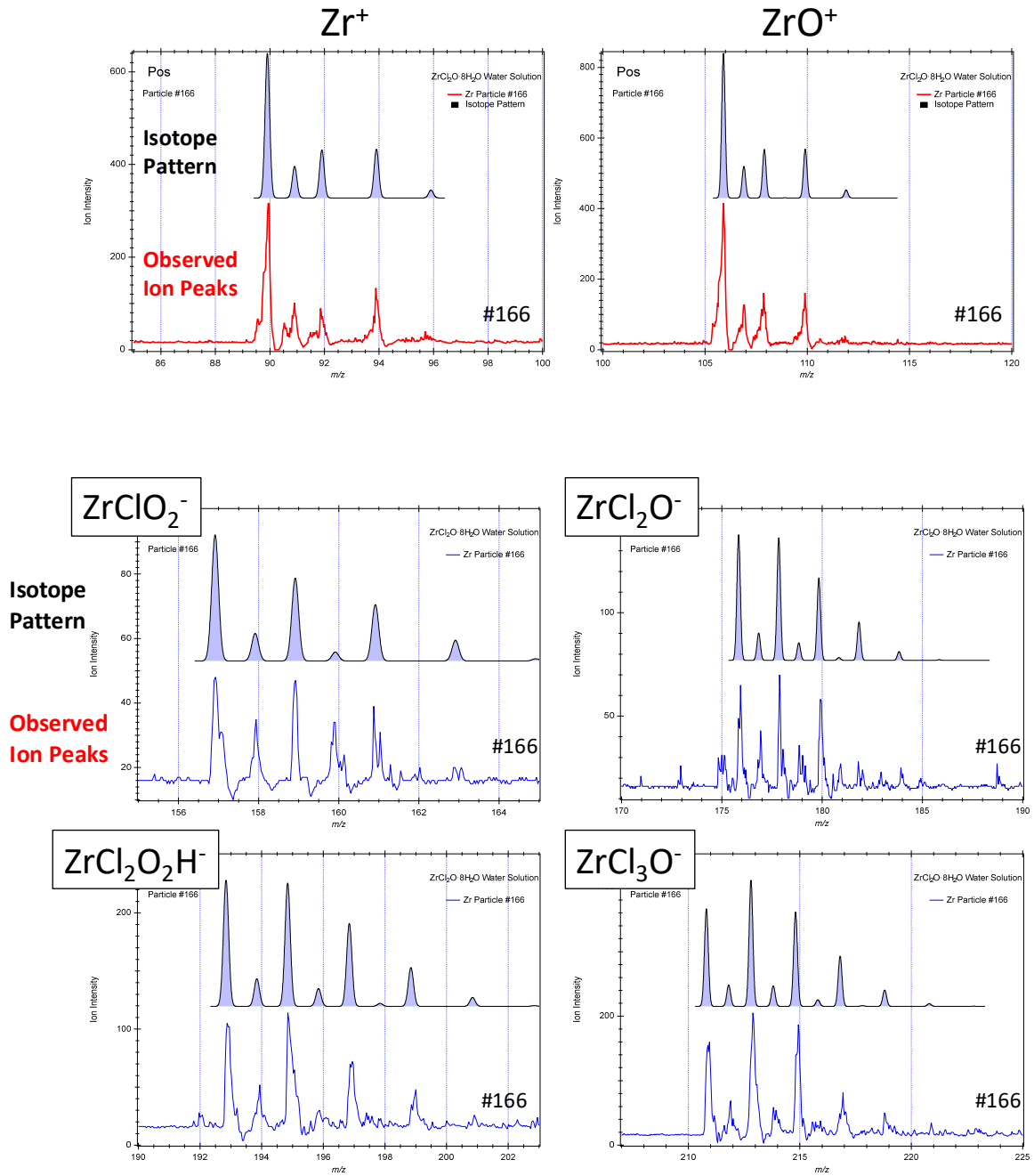


図 3.3-7 正負イオンスペクトル中の主要ピークとその同位体比



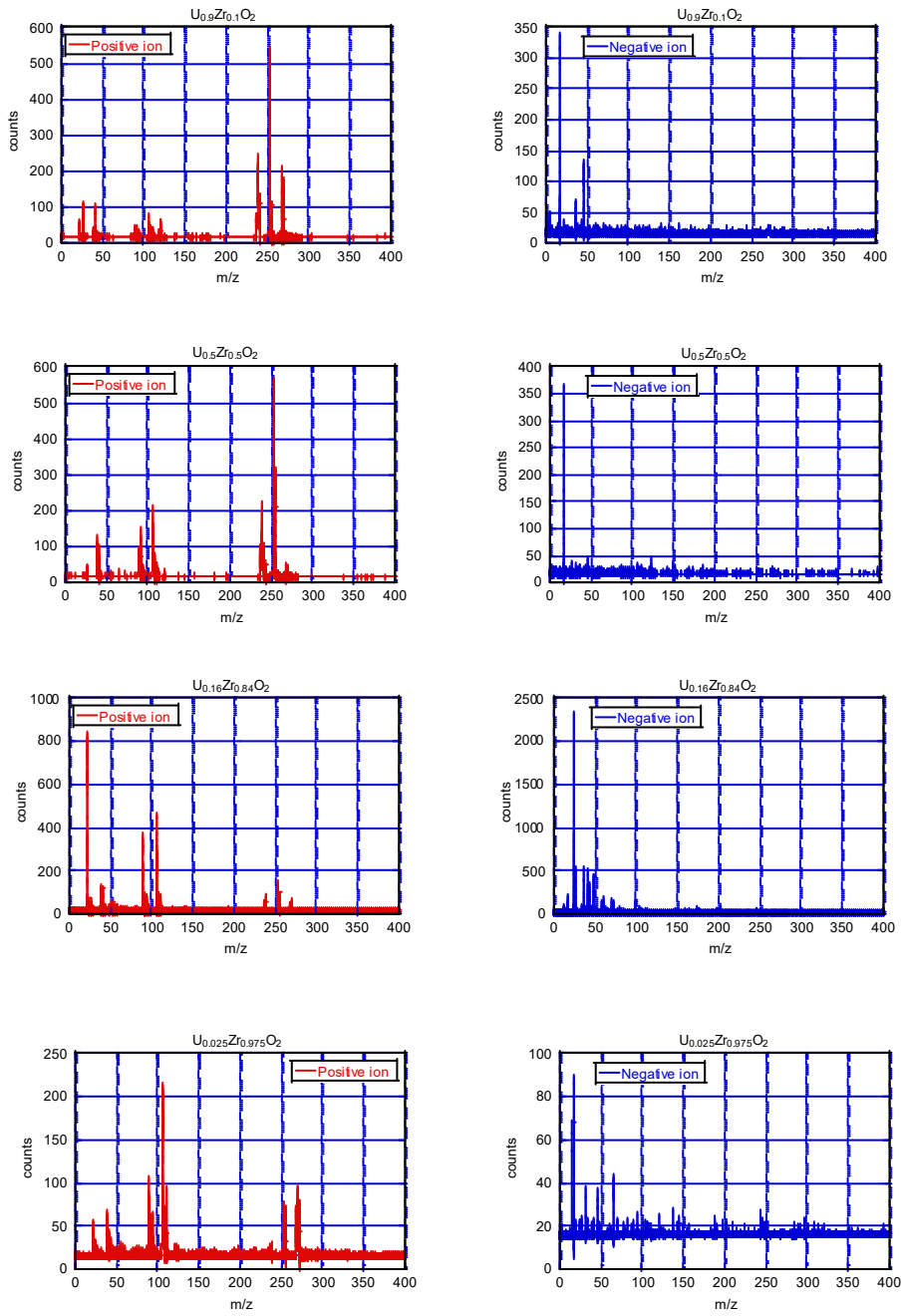
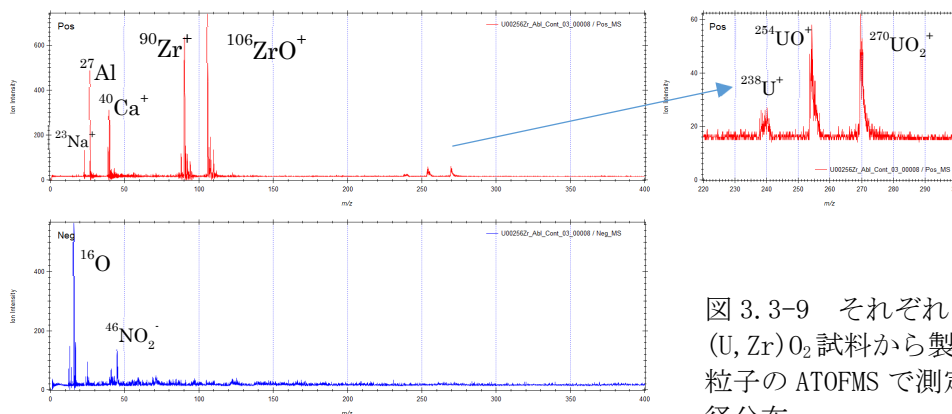
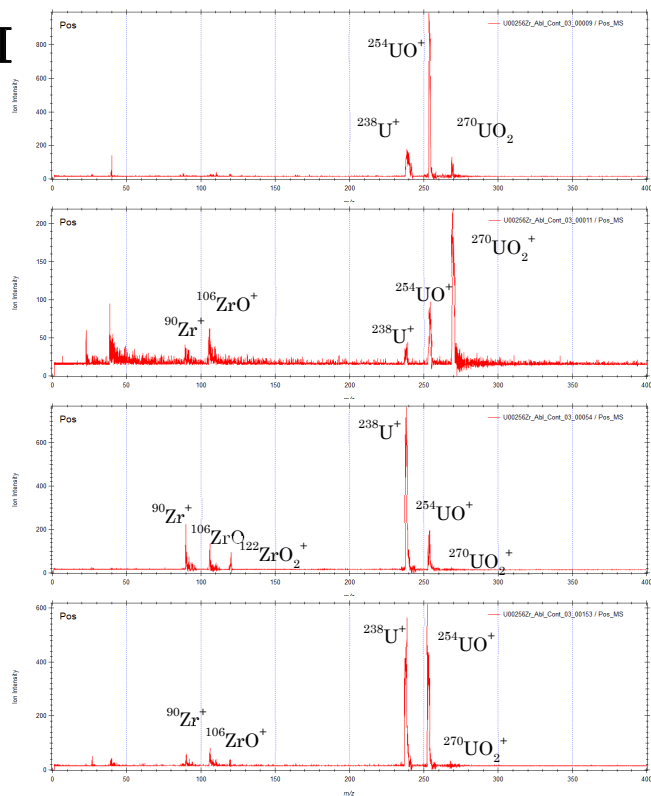


図 3.3-8 (U, Zr) $O_2$  試料から得られた模擬アルファ粒子の質量スペクトルの例

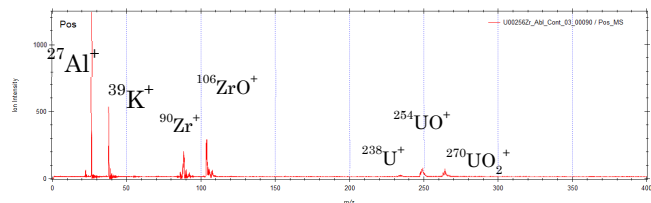
AB



CDFI



EG



H

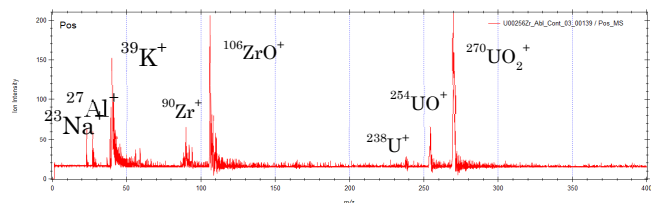


図 3.3-9 それぞれの (U, Zr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料から製造した微粒子の ATOFMS で測定した粒径分布

U<sub>0.025</sub>Zr<sub>0.975</sub>O<sub>2</sub> 試料 (ペレット) をレーザーアブレーションにさせて生成した模擬アルファ粒子の質量スペクトルをタイプ別に 5 区分 (タイプ AB、CDFI、EG、H、その他) したものを、100 微粒子から得られた質量スペクトルパターンを詳細に検討して区分。負イオンスペクトルは、どのタイプでも同様なので、AB タイプのみ図示。

AB タイプ : U と Zr 共に検出 (ただし Zr >> U)、CDFI タイプ : U と Zr 共に検出 (ただし、U >> Zr、U<sup>+</sup>・UO<sup>+</sup>・UO<sub>2</sub><sup>+</sup>の強度比で更に 4 つのサブタイプに分類)、EG タイプ : U と Zr 共に検出 (ただし、強度の強い Al<sup>+</sup>・Na<sup>+</sup>・K<sup>+</sup>のイオンピークが併存)、H タイプ : U と Zr 共に検出 (ただし、Zr ~ U)。

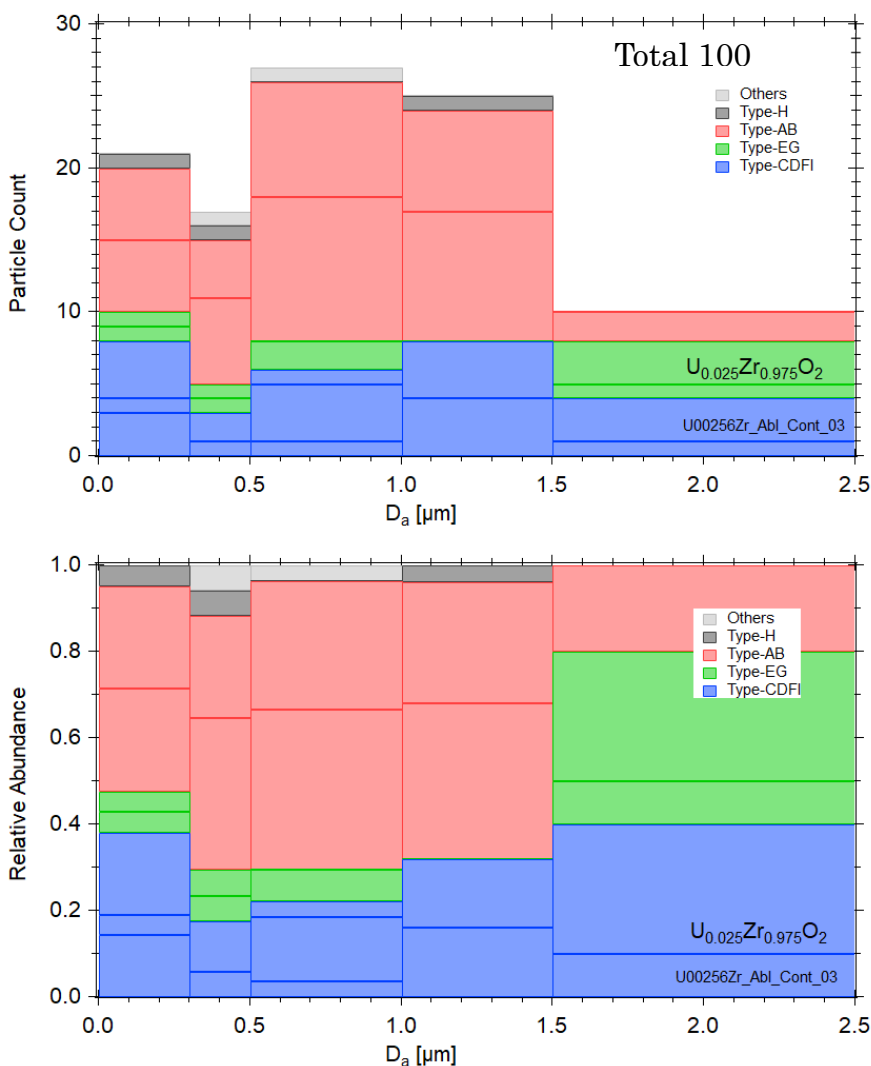


図 3.3-10  $U_{0.025}Zr_{0.975}O_2$  試料から得られた模擬アルファ粒子 (100 個) の質量スペクトルをイオンピークパターンによって区分して得られた主要 5 タイプの粒径分布  
 $U_{0.025}Zr_{0.975}O_2$  試料 (ペレット) をレーザーアブレーションにさせて生成した模擬アルファ粒子の質量スペクトルをタイプ別の粒径分布。  
 100 微粒子から得られた質量スペクトルパターンを詳細に検討して  
 5 区分 (タイプ AB、CDFI、EG、H、その他)。  
 (上) 個数ベース (下) 各粒径区分でのタイプ別の寄与比

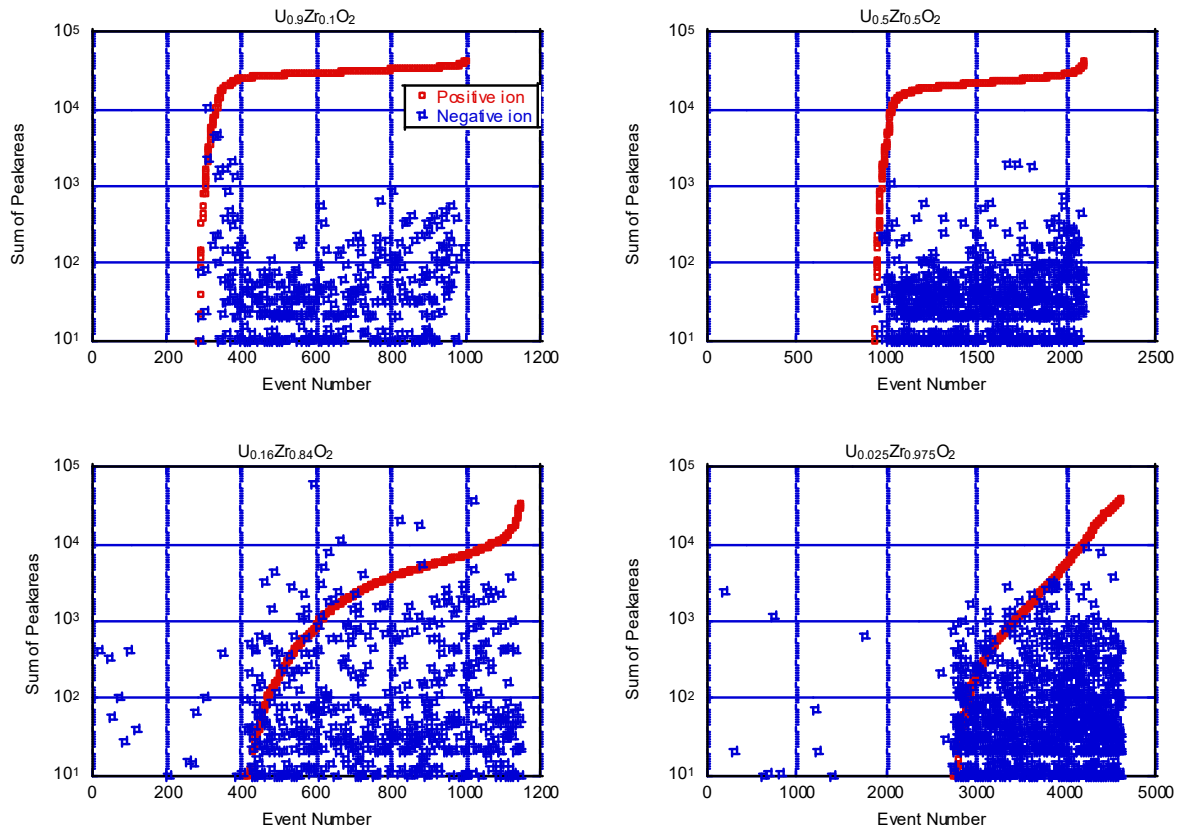


図 3.3-11 それぞれの (U, Zr)O<sub>2</sub> 試料でのウラン起源のイオンピークのカウンタ数

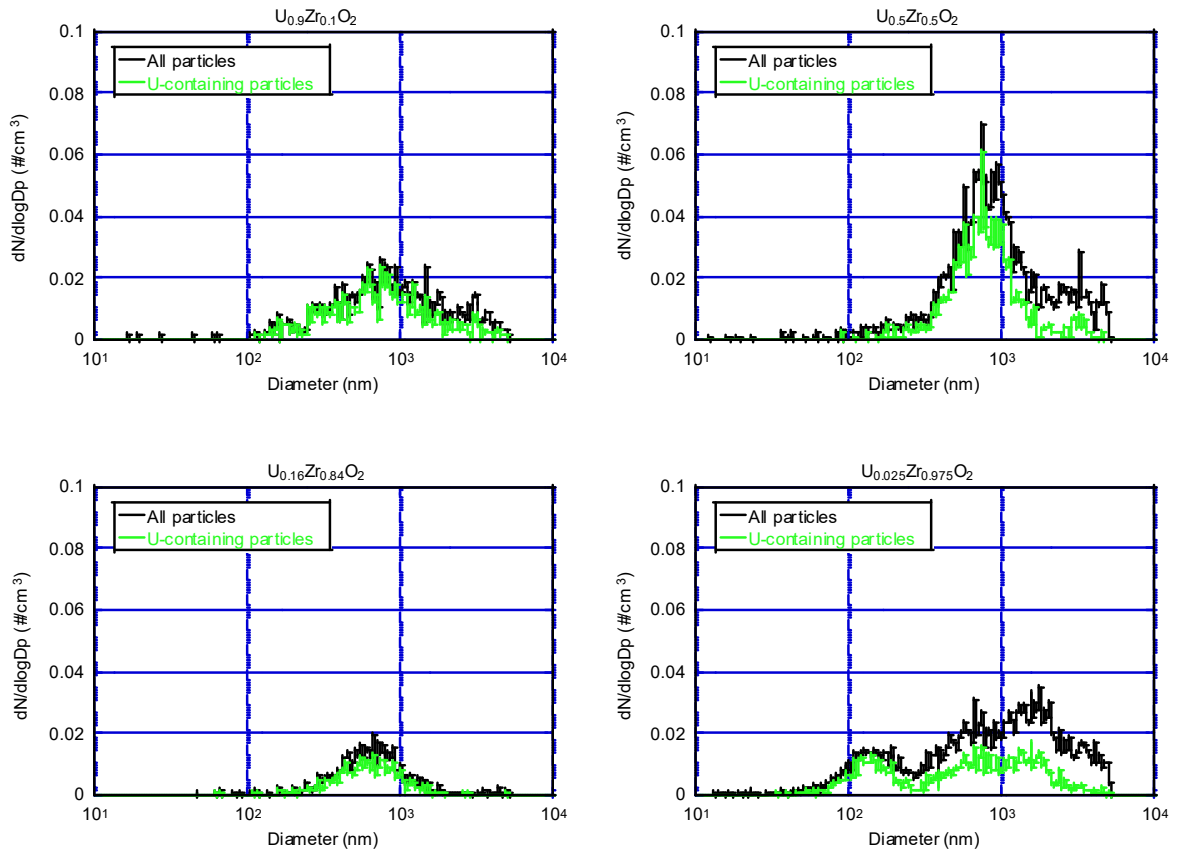


図 3.3-12 それぞれの (U, Zr)O<sub>2</sub> 試料から製造した微粒子の ATOFMS で測定した粒径分布

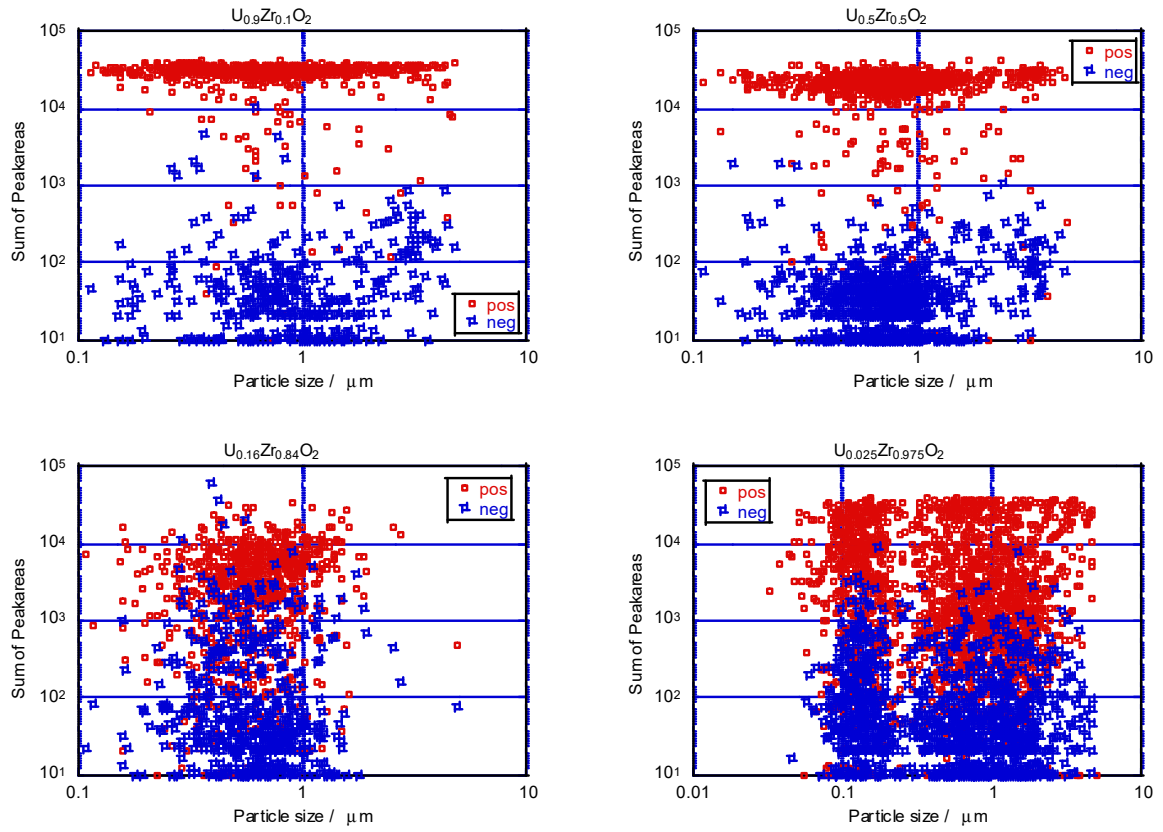


図 3.3-13 それぞれの (U, Zr)O<sub>2</sub> 試料でのウラン起源イオンピークの ATOFMS で観測された粒径に対するプロット

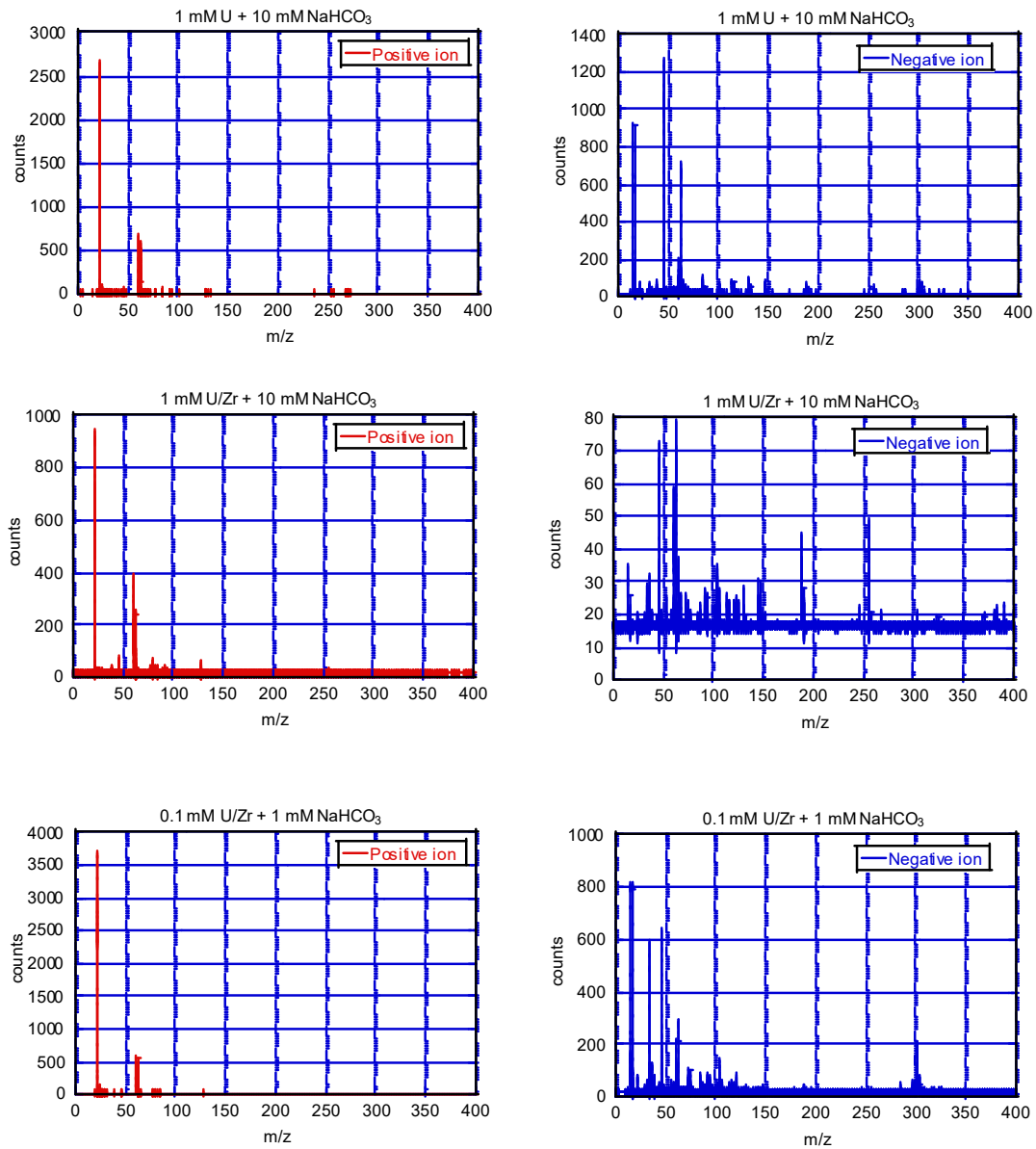


図 3.3-14 ウラン溶液試料から得られたエアロゾルの質量スペクトルの例



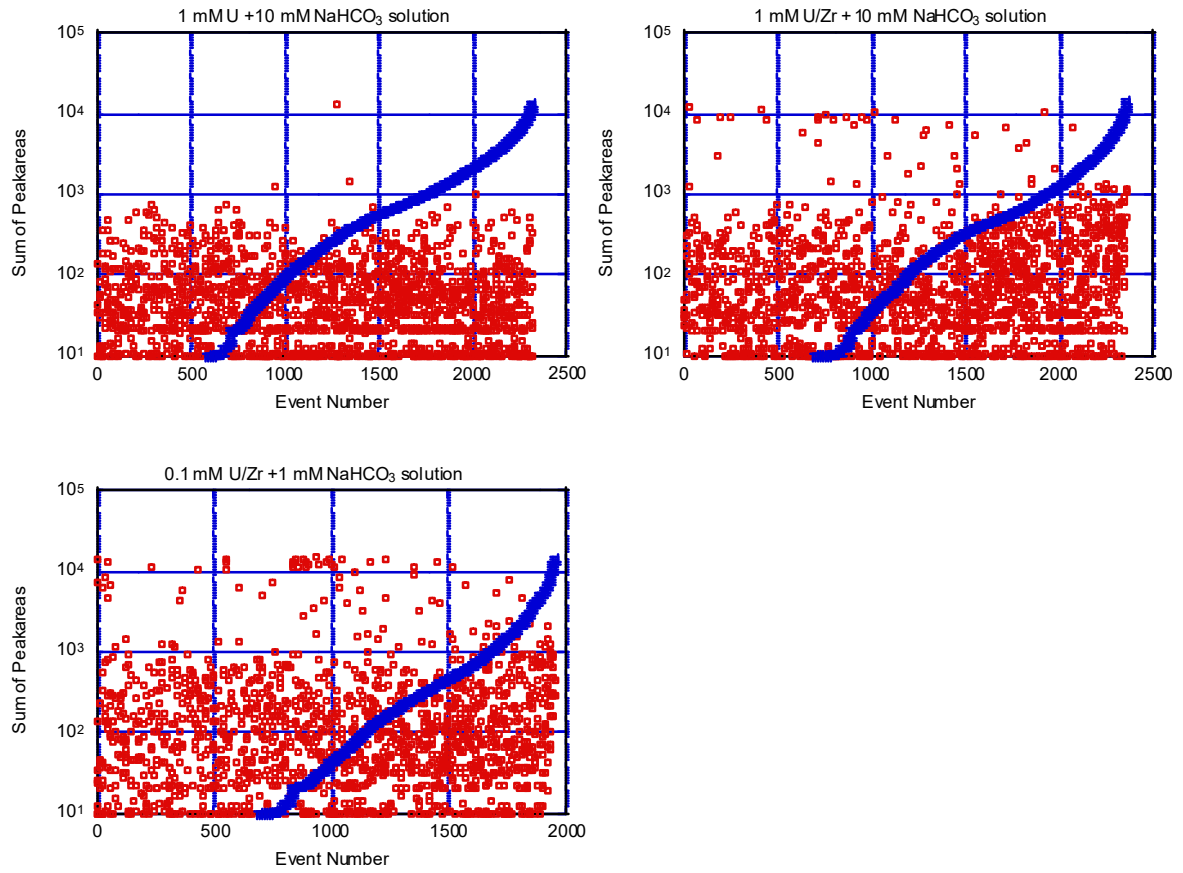


図 3.3-15 それぞれのウラン溶液試料から生成したエアロゾルに対して観測したウラン起源のイオンピークのカウント数

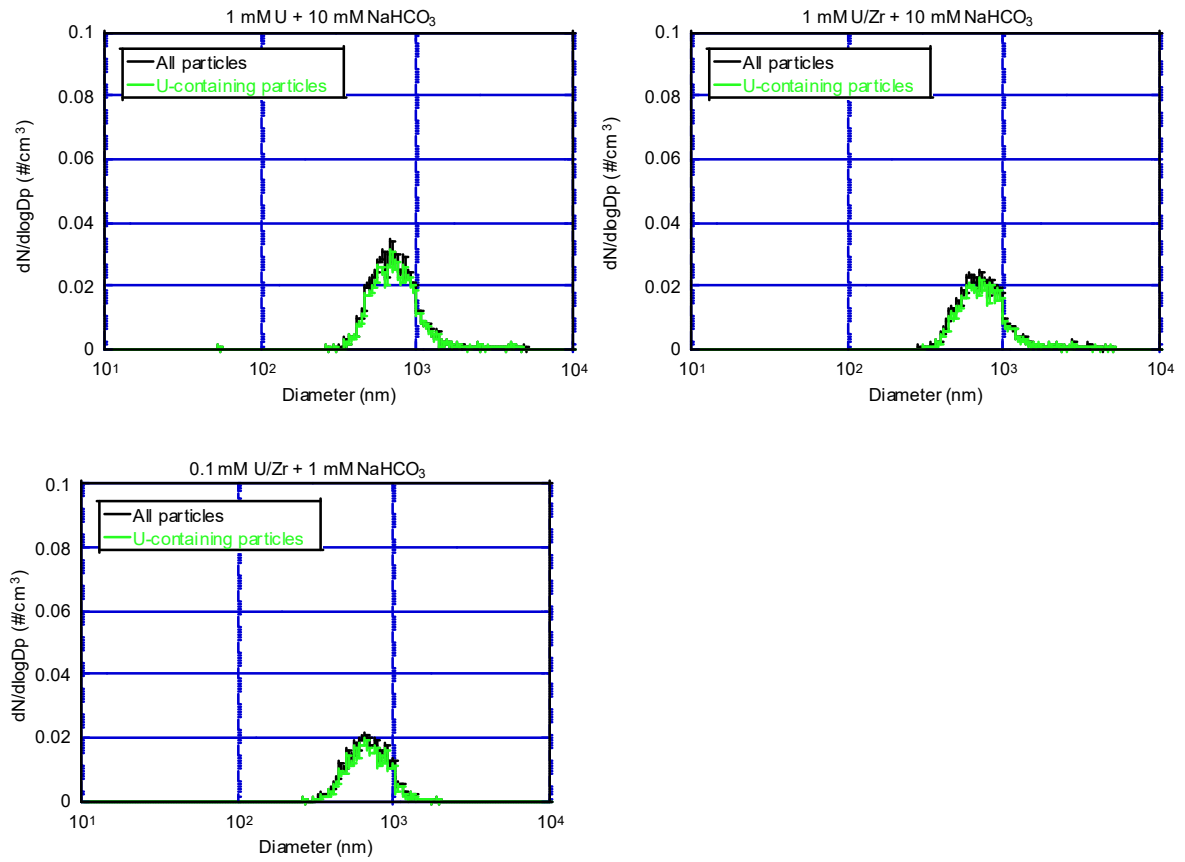


図 3.3-16 それぞれのウラン溶液試料で得られた ATOFMS を用いて測定した粒径分布

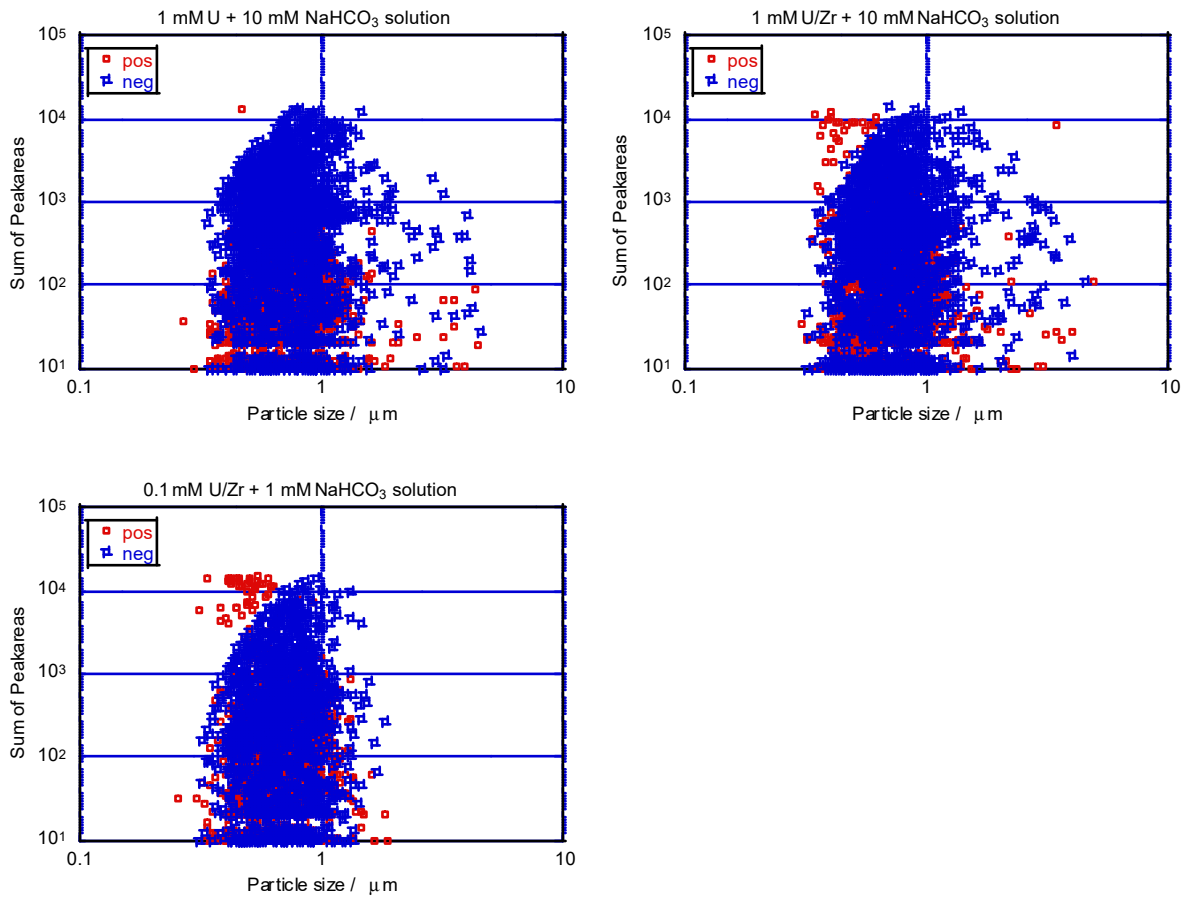


図 3.3-17 それぞれのウラン溶液試料から生成したエアロゾルの ATOFMS で測定した粒径に対するプロット

### 3.4 研究推進

本研究を推進するにあたり、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プログラムオフィサー（以下、「P0」と略す）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感染症の影響もあり、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。

#### 令和元年度キックオフミーティング

日時：令和元年12月4日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. 令和元年度の実施内容
3. 令和元年度の予算
4. 各研究課題の計画

主な意見交換内容：

- 本研究の利点や1F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ことがモニタリングにとって極めて有用である。
- 1F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1F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)O<sub>2</sub>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製済みである。
- 予算については、すでにCLADSに提出された。適宜、発注や見積りの取得を進めている。令和2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、令和3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、微粒子を作製すべきである。

令和元年度中間フォロー

日時：令和2年2月25日 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。

令和2年度キックオフミーティング

日時：令和2年7月2日 10:00～12:00

場所：大阪大学理学J棟センター長室

参加者：篠原、豊田、吉村、古谷、寺本、床井、豊嶋

議題：

1. 本研究の概要
2. 令和元年度の実施内容
3. 令和2年度の実施内容と現状
4. 令和2年度の予算

主な意見交換内容：

- 固体試料はすでに製作できている。令和元年度の製作分と合わせて4種類。理学研究科への移管が必要であり、早急に進める。
- 溶液試料も準備可能である。中性から弱塩基性の溶液を調製する。ウランのみとウランとジルコニウムの混合溶液とする。
- アブレーション装置は、レーザーなどの光学系は準備を終えている。チェンバーの準備を進めている。
- 予算については早めに発注を進める。

令和2年度中間フォロー

日時：令和3年3月19日 11:00～12:00

場所：オンライン開催

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）

議題：

1. 大阪大学からの報告
2. 阿部 P0 からの質疑、提案

#### 4. 結言

本研究では、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を行い、保有する単一微粒子質量分析法を用いて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した。

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) $O_2$ を模擬燃料デブリとして選定した。U $O_2$ ならびに Zr $O_2$  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、U $_{1-x}$ Zr $_xO_2$  ( $x=0.1, 0.5, 0.84, 0.975$ ) の合成に成功したことがわかった。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ことを想定し、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、塩基性ならびに弱塩基性の[U $O_2$ ] $^{2+}$ 及び[U $O_2$ (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 $_2$ 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し、レーザーアブレーションにより製造した模擬微粒子の粒径分布測定を行った。光学設計とレーザーの特性評価、アブレーションチャンバーの作成を行い、これらを用いて(U, Zr) $O_2$ から微粒子を発生させて、SMPSを用いてその粒径分布を測定した。その結果、いずれの試料から製造された模擬アルファ微粒子も数十～数百 nm の広い粒径分布を持っていることがわかった。微粒子を体積としてみた場合では、いずれの試料においても測定範囲の上限である 1000 nm に近い大きな粒径に高い濃度値を示した。総体積濃度は、U $_{0.5}$ Zr $_{0.5}O_2$  試料と U $_{0.16}$ Zr $_{0.84}O_2$  試料で低く、U $_{0.9}$ Zr $_{0.1}O_2$  試料と U $_{0.025}$ Zr $_{0.975}O_2$  で高かった。(U, Zr) $O_2$  試料の性質との比較により、理論密度比がアブレーションにより放出されるナノ粒子あるいはその後形成される微粒子の量と関係することが示唆された。次に、燃料デブリ切削時のエアロゾルの飛散を模擬するため、模擬試料溶液からエアロゾルを生成させ、その粒径分布を測定した。ベンチュリ効果によって液滴を作るアトマイザならびにチューブ周囲のシリカゲルによって液滴を乾燥させる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する装置を製作し、ウラン水溶液から生成したエアロゾルの粒径分布を測定した。いずれのウラン水溶液においても中心粒径 45～60 nm の比較的小さな固体エアロゾルが生成された。体積ベース粒径分布では、いずれも粒径が約 330 nm 付近に極大値を持っていた。固体エアロゾルの場合では、粒径が 400 nm 以上で濃度が減少する傾向を示した。エアロゾル生成の際には粒径は溶質量に関係するが、溶質を多く含む大きな液滴は噴霧後に飛散することなく落下するため、粒径の大きなエアロゾルは非常に少なくなると考えられる。

最後に、ATOFMS を用いて模擬アルファ微粒子のオンライン質量測定を行った。模擬試料から生成した模擬アルファ微粒子の質量分析では、いずれの試料においても同じ  $m/z$  に正イオン質量ピークならびに負イオン質量ピークが観測された。正イオン質量スペクトルには不純物由来と考えられる Na $^+$ 、K $^+$ 、Ca $^+$ などのイオン種、 $m/z$  90～120 程度に Zr $O_2$  由来の Zr $^+$ 、ZrO $^+$ 、ZrO $_2^+$ イオン種、 $m/z$  230～270 程度に U $O_2$  起源の U $^+$ 、UO $^+$ 、UO $_2^+$ イオン種が観測された。また、負イオンには不純物である O $^-$ 、Cl $^-$ 、NO $_2^-$ 、Zr $O_2$  由来の ZrO $^-$ 、U $O_2$  由来の UO $^-$ 、UO $_2^-$ 、UO $_3^-$ 、UO $_4^-$ 、U $_2^-$ 、U $_2O^-$ 、U $_2O_6^-$ 、U $_2O_7^-$ などが観測された。すなわち、 $^{238}U$  由来のイオンピークが正イオン、負イオンともに観測されており、模擬アルファ微粒子からウランを検出することに成功した。同量の U と Zr を含む(U $_{0.5}$ Zr $_{0.5}$ ) $O_2$  試料では U の方がイオンピークが多く観測されたが、Zr よりも U の方がイオン化エネルギーが低いためと考えられる。また、燃料デブリに含まれる  $^{239}Pu$ 、 $^{241}Am$ 、 $^{244}Cm$  なども U に近いイオン化エネルギーを持つため、U と同程度のイオン化効率が期待される。1 つの試料について得られたデータ



全体の平均に対する解析を行った結果、正負イオンの質量ピークに相互の関係性は見られないが、イオン化によって正イオンと負イオンの両方が同時に生じていることがわかった。一方、ウラン由来のイオンピークが観測されたイベントの割合は、(U, Zr)<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 試料中のウラン比率が低くなるにつれて減少した。生成した微粒子が試料の U/Zr 比を反映するためと考えられる。どの試料からの粒径分布も 0.1 cm<sup>-3</sup> 以下と SMPS での測定結果に比べて非常に低かったが、ATOFMS で測定できる粒径範囲では微粒子数が非常に少ないことがその要因の一つと思われる。

模擬溶液から生成した模擬エアロゾルの測定では、正負イオンピークはどの溶液試料においても同じ *m/z* に観測された。正イオン質量スペクトルには、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>+</sup>、Zr<sup>+</sup>、ZrO<sup>+</sup>、U<sup>+</sup>、UO<sup>+</sup>、UO<sub>2</sub><sup>+</sup> が観測され、負イオン質量スペクトルでは、不純物である O<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> や ZrO<sup>-</sup> が観測された一方、ウラン由来のイオン種では U(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup>、UO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>-</sup>、UO<sub>2</sub>(OH)<sup>-</sup>、UO<sub>3</sub>(OH)<sup>-</sup> など水分子や OH が配位したイオン種が観測された。このように、エアロゾル測定において <sup>238</sup>U 由来のイオンピークが観測されており、ウランを検出することに成功した。得られたデータの平均として解析を行った結果、正負イオンピークのカウント数には関係性は見られず、ほぼ全てのスペクトルにウランの正あるいは負のイオンピークが観測された。これは溶液試料では均一に混ざり合った状態からエアロゾルが生成されたため、いずれのエアロゾルにもウランが観測されたと考えられる。また、どの溶液試料に対しても類似した結果が得られたが、より希薄な 0.1 mM U 溶液試料ではイオンピークのカウント数が他の条件よりも少なかった。エアロゾルの粒径分布では 0.02 cm<sup>-3</sup> 程度と非常に少なかった。

固体試料において観測されたウラン由来イオンの質量スペクトルイベントから、現 ATOFMS での検出下限を、<sup>238</sup>U : 4×10<sup>-10</sup> Bq/cm<sup>3</sup>、<sup>235</sup>U : 2×10<sup>-9</sup> Bq/cm<sup>3</sup>、<sup>239</sup>Pu : 7×10<sup>-5</sup> Bq/cm<sup>3</sup> と評価した。これらの値は、飛散するアルファ微粒子中に一様にアルファ核種を含む場合に、現在保有する ATOFMS で検出可能な <sup>238</sup>U の下限濃度 (Bq/cm<sup>3</sup>) である。ただし、これらの評価値をより正確なものにするためには、模擬アルファ微粒子中に含まれるウランの量を実際に測定することが必要である。これらの評価値から、ウランに関しては作業現場での空气中濃度限度である 3×10<sup>-8</sup> Bq/cm<sup>3</sup> 以下となり、現在の ATOFMS でも十分な性能であると考えられる。一方、<sup>239</sup>Pu をリアルタイム検知するには、検出効率を少なくとも千倍増加した、改良型の ATOFMS が必要となる。現在の ATOFMS の課題は、1) 微粒子の検出効率、検出速度が不足、ならびに、2) 重元素領域での質量分解能 (時間分解能) の不足である。これを改善するための具体案として、

- [1] 検出効率：エアロダイナミックレンズ (粒子検出部) の改良による、千倍の検出速度の増加
- [2] 検出効率：より高感度な光子検出器の使用あるいは微粒子肥大化濃縮による検出感度の増加  
エアロダイナミックレンズの変換による感度増加
- [3] 検出効率：TOF-MS 部のゲート機能の追加あるいは検出器レスポンスの改善によるイオン感度の増加
- [4] 質量分解能：ATOFMS の TOF-MS 部の口径の拡大、イオン加速電圧の増強、カーブドリフレクトロンの使用などによる質量分解能ならびに飛行時間の安定性の増加

などがあげられる。今回の測定では、あくまで可用性の確認という観点から既存の ATOFMS を用いたが、技術的に十分達成可能なこれらの改良案を施すことによって、<sup>239</sup>Pu を想定したアルファ微粒子のリアルタイムモニタリングが実現のものになると期待している。本研究グループとしては、本研究で基礎検討を終了し、改良版の実機開発へとフェーズを移す計画である。

以上より、令和元年度ならびに令和 2 年度に予定した装置製作や各種の試験、試験データの解析や適用性の考察などを完了することができた。



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, [https://www.dd.ndf.go.jp/files/user/pdf/strategic-plan/book/20190909\\_SP2019FT.pdf](https://www.dd.ndf.go.jp/files/user/pdf/strategic-plan/book/20190909_SP2019FT.pdf) (参照:2021年3月31日) .
- [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(案), 令和元年12月27日, 2019, [https://www.kantei.go.jp/jp/singi/hairo\\_osensui/dai4/siryoku2.pdf](https://www.kantei.go.jp/jp/singi/hairo_osensui/dai4/siryoku2.pdf) (参照:2021年3月31日) .
- [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試料の分析, 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, <https://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/2019/05/index.html> (参照:2021年3月31日) .
- [4] 日本原子力研究開発機構, 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, 2014, 32-33.
- [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, 2016, 7-11.
- [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 (参照:2021年3月31日) .
- [7] 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=youtu.be>, 2016 (参照:2020年5月8日) .
- [8] Hofmann, P., Current Knowledge on Core Degradation Phenomena, A Review, *J. Nucl. Mater.*, 270, 1-2, 1999, 194-211.
- [9] Takano, M., Nishi, T., Shirasu, N., Characterization of Solidified Melt among Materials of  $UO_2$  Fuel and  $B_4C$  Control Blade, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 51, 7-8, 2014, 859-875.
- [10] Takano, M., Nishi, T., High Temperature Reaction between Sea Salt Deposit and  $(U,Zr)O_2$  Simulated Corium Debris, *J. Nucl. Mater.*, 443, 1-3, 2013, 32-39.
- [11] 佐藤修彰, 桐島陽, 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・処分に関する研究, *Radioisotopes*, 67, 12, 2018, 591-603.
- [12] 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ほか, 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, *JAEA-Review* 2013-066, 2014, 153p.
- [13] Quaini, A., Guéneau, C., Gossé, S., Dupin, N., Sundman, B., Brackx, E., Domenger, R., Kurata, M., Hodaj, F., Contribution to the Thermodynamic Description of the Corium - The U-Zr-O system, *J. Nucl. Mater.*, 501, 2018, 104-131.
- [14] Shoemith, D. W., Fuel Corrosion Processes under Waste Disposal Conditions, *J. Nucl. Mater.*, 282, 1, 2000, 1-31.

- [15] Burns, P. C., Ewing, R. C., Navrotsky, A., Nuclear Fuel in a Reactor Accident, Science, 335, 6073, 2012, 1184-1188.
- [16] Cotton, S., Lanthanide and Actinide Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd., USA, 2006.
- [17] Stefano, C. D., Gianguzza, A., Leggio, T., Sammartano, S., Dependence on Ionic Strength of the Hydrolysis Constants for Dioxouranium(VI) in NaCl(aq) and NaNO<sub>3</sub>(aq), at pH < 6 and *t* = 25 °C, J. Chem. Eng. Data, 47, 3, 2002, 533-538.
- [18] Jo, Y., Cho, H.R., Yun, J.I., Visible-NIR Absorption Spectroscopy Study of the Formation of Ternary Plutonyl(VI) Carbonate Complexes, Dalton Trans., 49, 33, 2020, 11605-11612.
- [19] 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, 2, 2010, 113-119.
- [20] Semaltianos, N. G., Nanoparticles by Laser Ablation, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., 35, 2, 2010, 105-124.
- [21] Ihlemann, J., Scholl, A., Schmidt, H., Wolff-Rottke, B., Nanosecond and Femtosecond Excimer-Laser Ablation of Oxide Ceramics, Appl. Phys. A., 60(4), 1995, 411-417.
- [22] レーザー技術総合研究所, Laser Cross, 343, 2016.
- [23] Lewis E. R., Schwartz, S. E., Sea Salt Aerosol Production : Mechanisms, Methods, Measurements and Models, Geophysical Monograph Series, vol.152, American Geophysical Union, 2004.
- [24] Burekul, S., Murashima, Y., Furutani, H., Uematsu, M., Enrichment of Particulate Phosphorus in a Sea-Surface Microlayer over the Eastern Equatorial Pacific Ocean, Geochem. J., 48, 3, 2014, e1-e7.
- [25] 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, 3, 2011, 183-194.
- [26] 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, 4, 2012, 371-384.



