

アルファ微粒子の実測に向けた
単一微粒子質量分析法の高度化
(委託研究)

—令和3年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業—

Improvement of Aerosol Time-of-flight Mass Spectrometer for On-line Measurement
of Tiny Particles Containing Alpha Emitters
(Contract Research)

– FY2021 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 2024

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
〒319-1112 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
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.

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1112, Japan

E-mail: ird-support@jaea.go.jp

アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分析法の高度化
(委託研究)
—令和3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

(2023年11月27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3年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業（以下、「本事業」という）を実施している。

本事業は、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所の廃炉等を始め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、令和3年度に採択された研究課題のうち、「アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分析法の高度化」の令和3年度分の研究成果について取りまとめたものである。

本研究は、燃料デブリ取り出しの際に発生するウランやプルトニウムを含むアルファ微粒子のリアルタイムモニタリングに向け、単一微粒子質量分析法の高度化を目的とする。令和3年度において、質量分解能を向上する改良型単一微粒子質量分析計（ATOFMS）の開発に向けて、シミュレーションによりイオン軌道や飛行距離を最適化した結果、市販 ATOFMS と比べて 10 倍以上の質量分解能ならびに 9 倍以上のイオン透過率が得られる構造を得、さらにそれに適合する粒子検出部の設計を完了した。また、検出効率を改善するために新たに開発する肥大化濃縮装置を設計し、それに必要な装置や部品を購入した。試作した肥大化部を用いて予備実験を行い、溶液から乾燥微粒子を製造できること等を確認した。模擬アルファ微粒子の粒径ならびに含有元素分布に関する研究。さらに、模擬アルファ微粒子の表面状態観測を実施し、気化・凝縮を経て生成したと考えられるサブ μm の粒径を持つ球状微粒子と、原料が飛散したと考えられる不定形の粒子が存在することを見出した。また、濃縮肥大化した粒子に対する表面状態等の性状分析も可能であることを見出した。

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

Improvement of Aerosol Time-of-flight Mass Spectrometer for On-line Measurement of Tiny Particles
Containing Alpha Emitters
(Contract Research)

— FY2021 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 November 27, 2023)

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 FY2021.

The Project aims to contribute to solving problems in the nuclear energy field represented by the decommissioning of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (1F), 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 FY2021, this report summarizes the research results of the “Improvement of aerosol time-of-flight mass spectrometer for on-line measurement of tiny particles containing alpha emitters” conducted in FY2021.

The present study aims to improve Aerosol Time-Of-Flight Mass Spectrometer in order to monitor tiny particles containing alpha emitters such as U and Pu generated in removing debris from the reactors of 1F. In FY2021, for improving mass-resolution, we designed the optimized structure of mass spectrometer with much better mass resolution and ion transmittance than commercial ATOFMS by a PC simulation. Further, design of a detection part of ATOFMS fitted to the mass spectrometer was completed. We also made a basic design of an apparatus to yield enriched and enlarged alpha particles to increase detection efficiency of ATOFMS. After the preparation of the apparatus, we carried out preliminary experiments and ensured that dried and tiny particles were yielded from sprayed solution. In SEM/EDS measurement of particle samples made from mixed U/Zr pellets by laser-ablation, we found that there exist spherical and amorphous particles in the samples. We also found that analyses on size distribution and surface condition are possible for such samples by image analysis.

Keywords: ATOFMS, On-line Monitoring of Tiny Particles, Alpha Emitter

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
5. 令和 3 年度 採択課題	10
付録 成果報告書	13

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
5. Accepted Proposal in FY2021.....	10
Appendix Result Report	13

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、従来のプログラムを、①共通基盤型原子力研究プログラム、②課題解決型廃炉研究プログラム、③国際協力型廃炉研究プログラム、④研究人材育成型廃炉研究プログラム(令和元年度より新設)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 康一郎	東京工業大学
動作不能からの復帰を可能とする多連結移動ロボットの半自律遠隔操作技術の確立	田中 基康	電気通信大学

共通基盤型原子力研究プログラム

【一般研究】

課題名	研究代表者	所属機関
一次元光ファイバ放射線センサを用いた原子炉建屋内放射線源分布計測	瓜谷 章	名古屋大学
低線量・低線量率放射線被ばくによる臓器別酸化ストレス状態の検討	鈴木 正敏	東北大学
単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討	豊嶋 厚史	大阪大学
幹細胞動態により放射線発がんを特徴付ける新たな評価系の構築	飯塚 大輔	量子科学技術 研究開発機構
耐放射線性ダイヤモンド半導体撮像素子の開発	梅沢 仁 (~R2. 3. 31) 大曲 新矢 (R2. 4. 1~)	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号機ペダスタル燃料デブリ深さ方向の性状同定	山路 哲史	早稲田大学
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発	渡邊 大輔	日立GE ニュークリ ア・エナジー
アパタイトセラミックスによるALPS沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発	竹下 健二 (~R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 1~)	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 (~R3. 3. 31) 岡山大学 (R3. 4. 1~)

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ティアップ型人材育成	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 (~R2. 3. 31) 竹下 健二 (~R3. 6. 30) 塚原 剛彦 (R3. 7. 1~)	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 (～R4. 7. 31) 村上 健太 (R4. 8. 1～)	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
β 、 γ 、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

5. 令和3年度 採択課題

令和3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3年3月16日～令和3年5月17日（課題解決型）
 令和3年4月13日～令和3年7月1日（国際協力型 日英共同研究）
 令和3年7月12日～令和3年8月18日（国際協力型 日露共同研究）

課題数：12 課題

課題解決型廃炉研究プログラム 8 課題
国際協力型廃炉研究プログラム 2 課題（日英）、2 課題（日露）

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・日露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）会議及びステアリングコミッティでの審議を経て、採択課題を決定した。

令和3年度 採択課題一覧

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
建屋応答モニタリングと損傷イメージング技術を活用したハイブリッド型の原子炉建屋長期健全性評価法の開発研究	前田 匡樹	東北大学
燃料デブリ周辺物質の分析結果に基づく模擬デブリの合成による実機デブリ形成メカニズムの解明と事故進展解析結果の検証によるデブリ特性データベースの高度化	宇埜 正美	福井大学
ジオポリマー等による PCV 下部の止水・補修及び安定化に関する研究	鈴木 俊一	東京大学
世界初の同位体分析装置による少量燃料デブリの性状把握分析手法の確立	坂本 哲夫	工学院大学
アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分析法の高度化	豊嶋 厚史	大阪大学

課題名	研究代表者	所属機関
連携計測による線源探査ロボットシステムの開発研究	人見 啓太郎	東北大学
中赤外レーザー分光によるトリチウム水連続モニタリング手法の開発	安原 亮	自然科学研究機構
福島原子力発電所事故由来の難固定核種の新規ハイブリッド固化への挑戦と合理的な処分概念の構築・安全評価	中瀬 正彦	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
福島第一原子力発電所の廃止措置における放射性エアロゾル制御及び除染に関する研究	Erkan Nejdet (~R4. 1. 31) 三輪 修一郎 (R4. 2. 1~)	東京大学
燃料デブリ取り出しのための機械式マニピュレータのナビゲーションおよび制御	浅間 一	東京大学

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
福島第一発電所 2、3 号機の事故進展シナリオに基づく FP・デブリ挙動の不確かさ低減と炉内汚染状況・デブリ性状の把握	小林 能直	東京工業大学
非接触測定法を用いた燃料デブリ臨界解析技術の高度化	小原 徹	東京工業大学

本報告書は、以下の課題の令和3年度分の研究成果について取りまとめたものである。

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
アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分析法の高度化	豊島 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 3 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

アルファ微粒子の実測に向けた

単一微粒子質量分析法の高度化

(契約番号 R03I140-2)

成果報告書

令和 5 年 1 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「アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分析法の高度化」の令和3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
2. 業務計画	3
2.1 全体計画	3
2.2 実施体制	4
2.3 令和3年度の成果の目標及び業務の実施方法	5
3. 実施内容及び成果	6
3.1 改良型 ATOFMS の開発研究	6
3.1.1 令和3年度実施内容及び成果	6
3.1.2 まとめ	21
3.2 ナノ微粒子の肥大化濃縮法の研究	22
3.2.1 令和3年度実施内容及び成果	22
3.2.2 まとめ	29
3.3 模擬アルファ微粒子の粒径ならびに含有元素分布に関する研究	30
3.3.1 令和3年度実施内容及び成果	30
3.3.2 まとめ	34
3.4 模擬アルファ微粒子の表面状態分析に関する研究	35
3.4.1 令和3年度実施内容及び成果	35
3.4.2 まとめ	43
3.5 研究推進	44
4. 結言	45
参考文献	47

執筆者リスト

事業代表者

国立大学法人大阪大学	教授	豊嶋厚史
	教授	豊田岐聡
	教授	吉村 崇
	招へい教授	篠原 厚
	准教授	古谷浩志
	助教	河井洋輔
	助教	永田光知郎

委託先

国立大学法人京都大学	准教授	高宮幸一
------------	-----	------

表一覧

表 3.3-1	ZrO ₂ の硫酸（1 mL）への溶解性（NH ₄ Cl 濃度依存性）	34
表 3.4-1	UO ₂ /ZrO ₂ の濃度比が 90/10 にて生成した球状微粒子の元素組成の例	37
表 3.4-2	UO ₂ /ZrO ₂ の濃度比が 50/50 にて生成した不定形微粒子の元素組成の例	38
表 3.4-3	UO ₂ /ZrO ₂ の濃度比が 2.5/97.5 にて生成した球状微粒子の元素組成の例	40
表 3.4-4	UO ₂ /ZrO ₂ の濃度比が 2.5/97.5 にて生成した不定形微粒子の元素組成の例	40
表 3.4-5	UO ₂ /ZrO ₂ の濃度比が 0/100 にて生成した不定形微粒子の元素組成の例	42
表 3.4-6	各微粒子の U, Zr, Y に関する組成比（原子数濃度）	42

図一覧

図 2. 1-1	本業務の全体計画図.....	3
図 2. 2-1	本業務の実施体制図.....	4
図 3. 1-1	従来型 ATOFMS の模式図.....	6
図 3. 1-2	改良型 ATOFMS 質量分析部の概念図.....	7
図 3. 1-3	改良型 ATOFMS 質量分析部の模式図.....	8
図 3. 1-4	加速部を出た直後のイオンのエネルギー分布.....	9
図 3. 1-5	設計したイオン加速部の 3D モデル.....	10
図 3. 1-6	デュアルステージリフレクトロンの各種パラメーターに対するエネルギー 収束条件.....	11
図 3. 1-7	SIMION® ver. 2020 を用いたイオン軌道シミュレーションの結果の一例.....	11
図 3. 1-8	イオン軌道シミュレーションに用いた初速度（左）及び初期位置分布（右）... ..	12
図 3. 1-9	V_{ex} の変化に対する質量分解能とイオン透過率の関係.....	13
図 3. 1-10	V_{einzel} の変化に対する質量分解能とイオン透過率の関係.....	13
図 3. 1-11	U_1 の変化に対する質量分解能とイオン透過率の関係.....	14
図 3. 1-12	イオン軌道シミュレーションにより得られた TOF スペクトル.....	14
図 3. 1-13	TOF スペクトルに対する、初期位置（イオンの進行方向（x 方向）及び垂直方向 （y 方向））、初速度、射出角度の依存性.....	15
図 3. 1-14	質量分解能及びイオン透過率と m/z の関係.....	15
図 3. 1-15	粒子検出部と飛行時間型質量分析部の位置関係に関する検討.....	17
図 3. 1-16	粒子検出部と飛行時間型質量分析部の最終デザイン案.....	18
図 3. 1-17	光散乱式粒子検出器の概要.....	18
図 3. 1-18	楕円ミラーの形状の検討例.....	19
図 3. 1-19	楕円ミラーの特性.....	19
図 3. 1-20	楕円ミラーの最終デザイン案.....	20
図 3. 1-21	光散乱式粒子検出部（粒径測定部）の最終デザイン案.....	21
図 3. 2-1	肥大化濃縮装置の設計図.....	22
図 3. 2-2	PILS の概念図.....	23
図 3. 2-3	PILS の外観写真.....	24
図 3. 2-4	試作した肥大化部の外観写真.....	24
図 3. 2-5	肥大化実験で用いたシステム.....	25
図 3. 2-6	走査型モビリティパーティクルサイザー（SMPS）の外観写真.....	26
図 3. 2-7	光学パーティクルカウンター（OPC）の外観写真.....	27
図 3. 2-8	OPC を用いて得られた粒径分布.....	28
図 3. 2-9	SMPS を用いて得られた粒径分布.....	28
図 3. 3-1	Agilent 7850 ICP-MS の外観.....	30
図 3. 3-2	チューニング溶液中の元素（ ^7Li , ^{89}Y , ^{205}Tl ）の濃度依存性.....	31
図 3. 3-3	0-50 ppb の範囲の Zr 標準溶液の校正曲線.....	31
図 3. 3-4	0-50 ppb の範囲の U 標準溶液の校正曲線.....	32

図 3.3-5	ICP-MS サンプル溶液の調製工程スキーム：(a)既存、(b)改良後	32
図 3.3-6	高周波加熱反応装置 ETHOS1600 の外観.....	33
図 3.3-7	フィルター上に捕集した ZrO_2 を溶解中の外観	34
図 3.4-1	インパクトにて捕集された微粒子の全体の SEM 像 (400 倍)	35
図 3.4-2	UO_2/ZrO_2 の濃度比が 90/10 にて生成した微粒子の SEM 像 (22,500 倍)	36
図 3.4-3	UO_2/ZrO_2 の濃度比が 90/10 にて生成した微粒子の SEM 像 (34,000 倍)	36
図 3.4-4	UO_2/ZrO_2 の濃度比が 90/10 にて生成した球状微粒子の EDS の結果	37
図 3.4-5	UO_2/ZrO_2 の濃度比が 50/50 にて生成した粒子の SEM 像 (25,500 倍)	37
図 3.4-6	UO_2/ZrO_2 の濃度比が 50/50 にて生成した不定形粒子の SEM 像 (19,000 倍)	38
図 3.4-7	UO_2/ZrO_2 の濃度比が 50/50 にて生成した不定形粒子の EDS の結果	38
図 3.4-8	UO_2/ZrO_2 の濃度比が 2.5/97.5 にて生成した粒子の SEM 像 (9,600 倍)	39
図 3.4-9	UO_2/ZrO_2 の濃度比が 2.5/97.5 にて生成した球状微粒子及び不定形粒子の SEM 像 (83,000 倍)	39
図 3.4-10	UO_2/ZrO_2 の濃度比が 2.5/97.5 にて生成した球状微粒子の EDS の結果	40
図 3.4-11	UO_2/ZrO_2 の濃度比が 2.5/97.5 にて生成した不定形粒子の EDS の結果	40
図 3.4-12	UO_2/ZrO_2 の濃度比が 0/100 にて生成した粒子の SEM 像 (1,800 倍)	41
図 3.4-13	UO_2/ZrO_2 の濃度比が 0/100 にて生成した不定形粒子の SEM 像 (13,000 倍)	41
図 3.4-14	UO_2/ZrO_2 の濃度比が 0/100 にて生成した不定形粒子の EDS の結果	42

略語一覧

JAEA	: Japan Atomic Energy Agency (国立研究開発法人日本原子力研究開発機構)
CLADS	: Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science (廃炉環境国際共同研究センター)
東電	: 東京電力ホールディングス株式会社
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
大阪大学	: 国立大学法人大阪大学
京都大学	: 国立大学法人京都大学
TOF-MS	: Time-Of-Flight Mass Spectrometer (飛行時間型質量分析計)
ATOFMS	: Aerosol Time-Of-Flight Mass Spectrometer (単一微粒子質量分析)
MCP	: microchannel plate (マイクロチャンネルプレート)
MALDI	: Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization (マトリックス支援脱離イオン化法)
PILS	: Particle into Liquid Sampler
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (誘導結合プラズマ質量分析法)
SEM-EDS	: Scanning Electron Microscope/ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

概略

本研究は、1Fの廃炉を進める上での様々な課題の中で、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）の課題に着目している。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などが飛散することが懸念されるが、作業者の被ばくや環境汚染を防ぐためには、作業者がアクセスする現場環境での低濃度のアルファ微粒子のリアルタイムモニタリングが必須である。

我々は単一微粒子質量分析計（Aerosol Time-Of-Flight Mass Spectrometer, ATOFMS）を用いたオンライン質量分析法を応用することにより、アルファ微粒子の即時検知法を新たに開発することを目指している。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、その一個一個の粒径や含まれる物質の質量をオンラインで即座に測定できるため、アルファ微粒子のリアルタイムモニタリングが可能と期待される。令和元年度～令和2年度に実施した、保有するATOFMSを用いた適用性検討では、ウランに由来する正負イオン質量ピークの検出に成功した。ウランが微粒子内に均一に分布すると仮定して ^{238}U の検出下限を $10^{-7}\text{--}10^{-6}$ Bq/cm³と評価し、原理的にATOFMSをオンラインモニタリングに適用できると判断した。またその一方で、微粒子検出効率と重元素領域の質量分解能に課題を見出した。

本課題では、ATOFMSでの高感度検知の実現に向けて、改良型ATOFMSに関する高度化開発を開始した。検出効率に関しては、ATOFMSで検出できない粒径約200 nm以下の微小なナノ微粒子を肥大化濃縮させてATOFMSの測定範囲に適した粒径に変換する装置を開発する。また、質量分解能に関しては、ATOFMSの質量分析部のイオン飛行距離の増加やイオン加速電圧の増強などにより質量分解能ならびに飛行時間の安定性を高める。

令和3年度において、改良型ATOFMSの開発研究では、ATOFMSの質量分解能の向上と高感度化に向けて、質量分析するイオン軌道や飛行距離を検討し、シミュレーションにより最適化した結果、市販ATOFMSと比べて10倍以上の質量分解能ならびに9倍以上のイオン透過率が得られる質量分析計の構造を得ることができた。また、質量分析計の必要要件に合致する粒子検出部の設計を完了した。ナノ微粒子の肥大化濃縮法の研究では、新たに開発する肥大化濃縮装置に必要な装置や部品を購入し、濃縮部と肥大化部と結合した肥大化濃縮装置を設計した。試作した肥大化部を用いて予備的な実験を行い、溶液から乾燥微粒子を製造できることや試料濃度の増加に伴い粒径がより大きな乾燥微粒子を得られることを見出した。模擬アルファ微粒子の粒径ならびに含有元素分布に関する研究では、その元素分布の定量に用いるICP-MSの整備を実施した。Zr, U標準溶液を用いて含有元素の校正曲線を作製し、Zr/Tl比及びU/Tl比ともに各濃度と良い直線性を得た。加えて、測定対象とする元素Zr及びUの定量下限値はpptレベルであることがわかった。また、新たにフィルターに捕集したZrO₂を簡便に溶液化し、ICP-MS溶液試料とする方法を見出した。模擬アルファ微粒子の表面状態に関する研究では、肥大化微粒子との比較のために、肥大化していない模擬アルファ微粒子の測定を実施した。原料が気化・凝縮を経て生成したと考えられるサブ μm の粒径をもつ球状微粒子と、原料が小破片となって飛散したと考えられる不定形の粒子が存在することを見出した。また、粒子の元素組成分析により、濃縮肥大化した粒子に対する表面状態等の性状分析も可能であることがわかった。濃縮肥大化した粒子の粒径分布や形状分析を行うための手法を検討した結果、SEM像の画像解析による手法が応用可能であると結論した。

1. はじめに

2011年3月11日に発生した東北地方太平洋沖地震によって、1Fの事故が引き起こされた。津波によって電源や設備が喪失したため十分な冷却ができず、崩壊熱によって原子炉圧力容器内にある核燃料が溶け、さらに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た。この燃料デブリは現在もまだ1～3号機の格納容器や圧力容器内に残ったままである。事故の発生以来、汚染水から放射性物質を除去したり、処理水量を低減する対策や、あるいは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対して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]。現時点において、原子炉内の燃料デブリは安定的に冷却が継続して行われており、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燃料デブリを原子炉から取り出し、安定保管状態へと移行することが中長期的には不可欠である。その一方で、圧力容器や格納容器内にある燃料デブリの位置や量、形態や性状といった情報は依然として不足しており、今後ステップバイステップで取り出し作業が進められていく方針が示されているが、作業完了までには30～40年を要すると見込まれている[1]。

2019年12月の中長期ロードマップの改訂[2]では、「初号機(2号機)の燃料デブリの取り出し方法を確定し、2021年以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、気中工法によって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。令和5年度までに、デブリ取り出しの着手は再延期されており、令和5年度後半に着手すると報道されている(現状では、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]。

本研究は、廃炉を進める上での様々な課題の中で、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)の問題に着目している。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さらなる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。最も重要なことは、作業員が出入りするような現場環境での安全を担保することであり、低濃度のアルファ微粒子のリアルタイムモニタリングが必須であると考えている。

本研究では、歴史的には大気 PM_{2.5}エアロゾルのオンライン化学組成観測に用いられてきた単一微粒子質量分析計 (Aerosol Time-Of-Flight Mass Spectrometer, ATOFMS) [4] [5] を応用し、ATOFMS を用いたオンライン質量分析法によって、飛散したアルファ微粒子の即時検知法を新たに開発することを目指している。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、その一個一個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もつ。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できると期待される。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。

我々は、本分析法が最終的には 1F で標準的な微粒子検知法として用いられることを目指し、段階的に研究を進めている。これまで、令和元年度～令和 2 年度に英知事業共通基盤型原子力研究プログラムに採択され、まず開発の最初の段階として、保有する ATOFMS を用いてその微粒子検出に対する適用性の検討を行った [6]。具体的には、燃料デブリ環境を想定してウラン (²³⁸U) を用いた固体・液体試料を調製し、アブレーションや噴霧によって生成した模擬アルファ微粒子を、ATOFMS を用いて測定した。その結果、ウランに由来する正負イオン質量ピークの検出に成功した。ウランが微粒子内に均一に分布すると仮定して ²³⁸U の検出下限を $10^{-7} \sim 10^{-6}$ Bq/cm³ と評価し、原理的に ATOFMS をオンラインモニタリングに適用できると判断した。しかしその一方、現場での ATOFMS を用いたアルファ微粒子測定に対し、以下の二つの課題がある事が判明した。(1) 一つは、微粒子検出効率が低いことである。実測した模擬アルファ微粒子の粒径は予想よりも小さく、50～300 nm 程度に分布をもっていたが、ATOFMS では、粒子飛行速度計測部での検出可能粒径が凡そ 200～2000 nm であるため、一部の微粒子しか検出できなかった。また、同部での粒径測定に関する制約から、1 秒間に微粒子を 1 個しか検出できず、微粒子濃度が高くなると検出効率が低下してしまうことも問題である。(2) もう一つの問題は、ATOFMS の飛行時間型質量分析部における、重いイオンの飛行時間の分解能である。模擬微粒子に対して観測したウランイオンピーク ($U^+ \cdot UO^+ \cdot UO_2^+$ など) は、質量分解能 (飛行時間の時間分解能) が低いことが判明した。

そこで本研究では、アルファ微粒子のリアルタイムでの高感度検知を実現するため、上記の問題点を解決した改良型のアルファ微粒子測定システムの開発を行う。(1) 検出効率に関しては、ATOFMS で検出できない粒径が約 200 nm 以下の微小なナノ微粒子を肥大化濃縮させて ATOFMS の測定範囲に適した粒径に変換する装置を開発して効率を改善する。また、(2) 質量分解能に関しては、ATOFMS の TOF-MS 部のイオン飛行距離の増加やイオン加速電圧の増強などにより質量分解能ならびに飛行時間の安定性を高める。具体的な達成目標は、現在の ATOFMS より数桁高い検出効率を実現すること、ならびに重元素領域において質量が 1 異なるイオンピーク (²³⁸U⁺ と ²³⁹Pu⁺、²³⁸UO⁺ と ²³⁹PuO⁺ など) を安定的に識別できることである。これらによって、問題となる ²³⁹Pu の検出下限を $10^{-7} \sim 10^{-6}$ Bq/cm³ と大幅に下げることができ、現場でのリアルタイムモニタリングに適用できると考えている。

2. 業務計画

2.1 全体計画

本業務の年度別全体計画図を図 2.1-1 に示す。項目 (1) (2) (3) については大阪大学で、項目 (4) は京都大学で実施している。項目 (5) は全員で行っている。

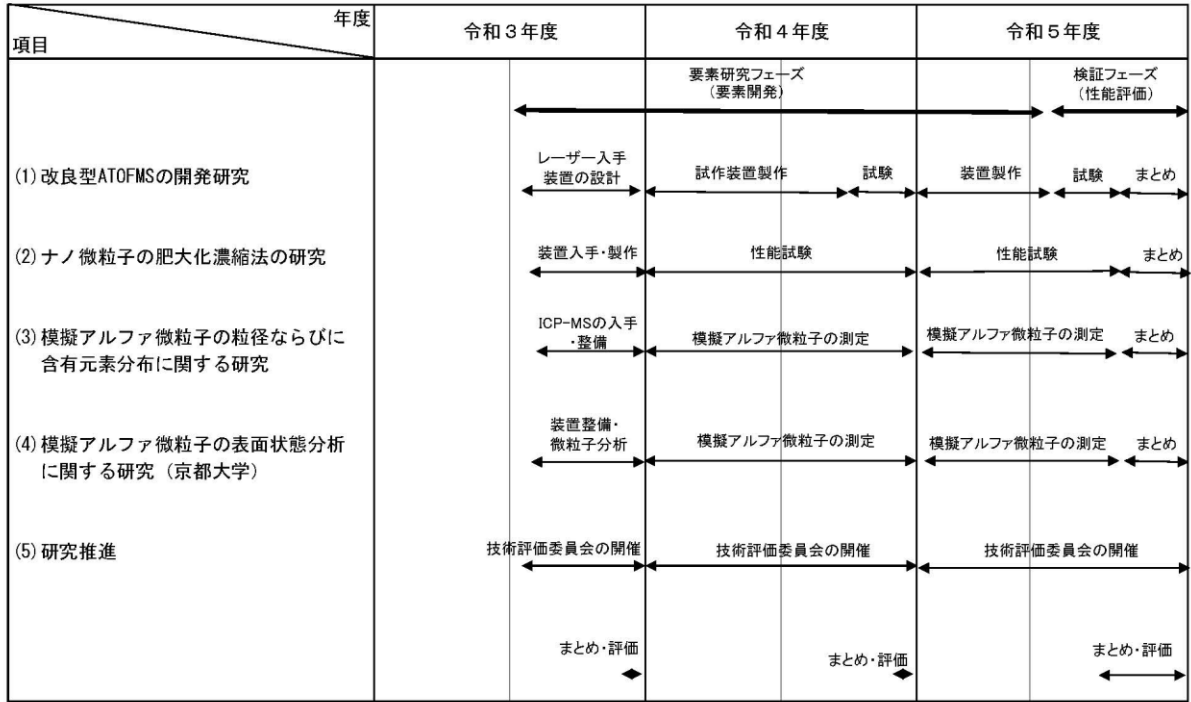


図 2.1-1 本業務の全体計画図

2.2 実施体制

本研究の実施体制を図 2.2-1 に示す。

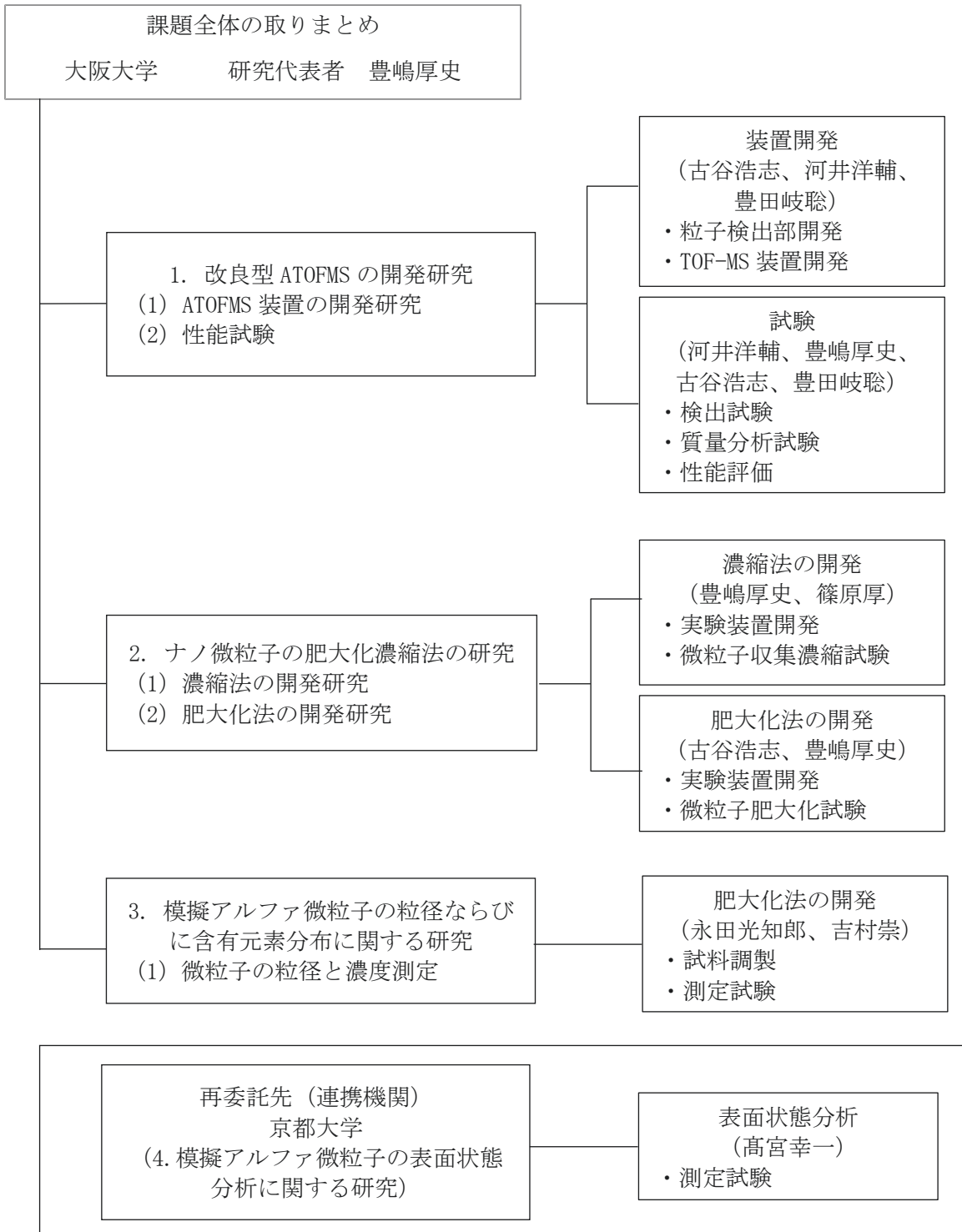


図 2.2-1 本業務の実施体制図

2.3 令和3年度の成果の目標及び業務の実施方法

令和3年度は、予備的な実験や装置の開発・整備などを行い、令和4年度の開発や試験に向けた準備を整えることが目標である。そのため、図2.2-1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) 改良型 ATOFMS の開発研究

(目標) ATOFMS の粒子検出部開発の準備を整える。

(方法) ATOFMS の粒子検出部の設計を行う。

(2) ナノ微粒子の肥大化濃縮法の研究

(目標) 肥大化濃縮法開発の準備を整える。

(方法) PILS (Particle into Liquid Sampler) 等の必要な装置を購入し、微粒子を水蒸気凝集によって肥大化させて水溶液中に濃縮、及び再粒子化を行って肥大化した凝縮粒子を製造する肥大化濃縮装置の設計を行う。

(3) 模擬アルファ微粒子の粒径ならびに含有元素分布に関する研究

(目標) 模擬アルファ微粒子中に含まれるウラン (U) 等の元素の定量に向けた準備を整える。

(方法) ICP-MS を整備の上、標準試料を用いて、含有元素の較正曲線を作成する。

(4) 模擬アルファ微粒子の表面状態分析に関する研究

(目標) U/ジルコニウム (Zr) の比率が異なる (U, Zr)₂O₃ 固体試料から生成した微粒子の表面状態、元素分布についての情報を得る。

(方法) 保有する微粒子生成装置を用いて生成した模擬アルファ微粒子をインパクトで捕集し、SEM-EDS を用いて模擬微粒子の表面状態を観察する。(U, Zr)₂O₃ 固体試料から生成した微粒子の表面状態、元素分布について考察する。

(5) 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 (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. 実施内容及び成果

3.1 改良型 ATOFMS の開発研究

3.1.1 令和 3 年度実施内容及び成果

(1) 研究の目的

令和元年度～令和 2 年度において、大阪大学で保有する市販の ATOFMS を用いて実施したアルファ微粒子の検出適用性試験の結果、 ^{238}U 及びその酸化物 (^{238}UO , $^{238}\text{UO}_2$) を質量イオンピークとして検出できることがわかった[6]。しかしながら、使用した ATOFMS の飛行時間型質量分析 (TOF-MS) 部の質量分解能は、重元素領域において低く、質量が異なるイオンピーク ($^{238}\text{U}^+$ と $^{239}\text{Pu}^+$, $^{238}\text{UO}^+$ と $^{239}\text{PuO}^+$ など) を分離することができない。そのため本研究では、従来型の ATOFMS の質量分解能の向上と高感度化を目的に、新規開発する ATOFMS の質量分析部の検討を行った。1 kHz エキシマレーザーを購入したが、ウクライナ情勢により動作用ガスの入手が困難となり、50 Hz YAG レーザーによる設計を行った。

(2) 改良型 ATOFMS の概念設計

従来型 ATOFMS の模式図を図 3.1-1 に示す[4, 5]。大気とともに装置に導入された微粒子は、粒子検出部を経て質量分析部のイオン化部へと導入される。粒子検出部は、粒子ビーム形成部及び粒径測定部によって構成される。導入された微粒子は、粒子ビーム形成部によって中心軸方向へ収束され、光学的に微粒子の移動を検知する粒径測定部を通過して、質量分析部のイオン化部へと輸送される。イオン化部では、粒径測定部で検知した微粒子の通過速度に同期して、波長 266 nm, パルス幅 5 ns, エネルギー 5 mJ の Nd:YAG レーザー光をパルス照射し、微粒子をレーザー脱離・イオン化する。微粒子 1 つ 1 つについて、その化学組成を得るため、質量分析部には、正負両イオンの質量スペクトルを同時に取得できるように、飛行時間型質量分析計を 2 つ配置する。飛行時間型の質量分析計において、質量分解能はイオンの飛行距離に比例する。そのため ATOFMS では、チャンバー他端にリフレクトロン電極を設け、電位勾配を形成することで、イオン化部で加速されたイオンを同軸上に折り返し、飛行距離を伸ばしている。折り返されたイオンは、イオン化部出口に設けられた穴付きのマイクロチャンネルプレート (MCP: microchannel plate) によって検出される。

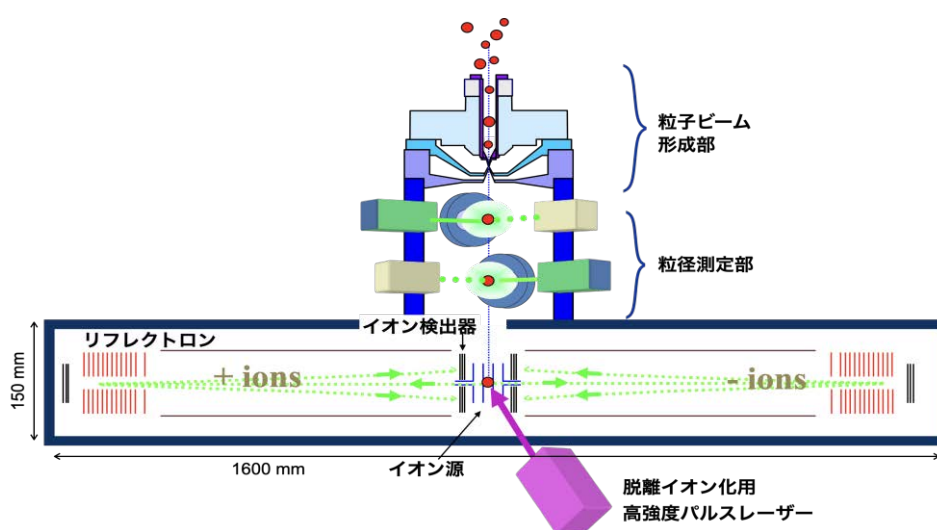


図 3.1-1 従来型 ATOFMS の模式図

先行研究[7]で行われたイオン軌道計算の結果から、市販の ATOFMS の質量分解能は、200～250 程度であった。 $^{238}\text{U}^+$ と $^{239}\text{Pu}^+$ を分離するのに必要な質量分解能は1000以上であるため、本研究目的の達成に必要な分解能を有していない。さらに、重元素領域におけるイオン透過率（イオン化部で生成されたイオンが検出器に到達する割合）については、イオンの質量電荷比（ m/z ）が500の時に10%であり、検出感度の観点からも本研究の達成に必要な性能を有していない。

以上の問題点を克服するため、新規に検討を行った改良型 ATOFMS の質量分析部の概念図を図 3.1-2 に示す。上述したように、質量分解能の向上にはイオンの飛行距離を伸ばす必要がある。しかしながら、装置自体を大きくすると、アルファ微粒子を廃炉作業環境下において、オンラインでリアルタイムにモニタリングするという、本研究の目的を達成することができなくなる。そこで、リフレクトロン電極をイオン化部に対し2度傾斜させ、イオン軌道を市販型の同軸型からV字型へと変更することで、装置の大きさを1.3倍程度の増加（全長2m程度）に収めつつ、イオンの飛行距離を約2倍（約2.6m）に伸ばした。加えて、イオン化部及びリフレクトロンの電極構造と印加電圧を最適化することで、質量分解能及びイオン透過率を向上させることを目指し、さらなる検討を行った。

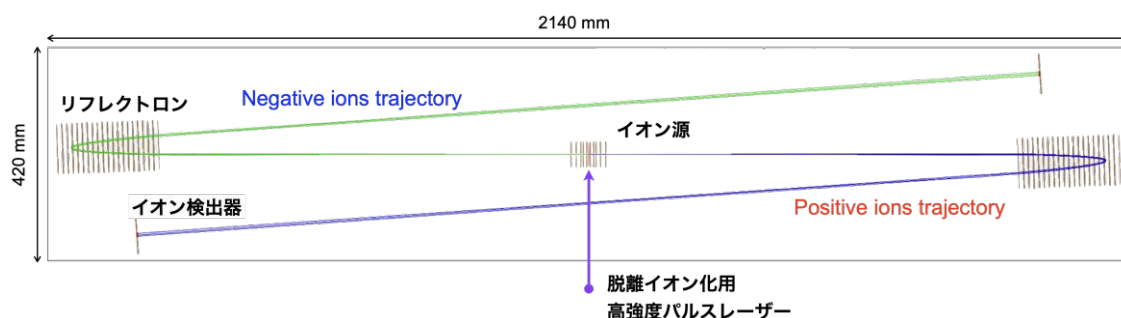


図 3.1-2 改良型 ATOFMS 質量分析部の概念図

(3) 電極構造及び印加電圧の最適化

ATOEMS では、粒子検出部を通過した微粒子に高強度パルスレーザーを照射することで、微粒子をレーザー脱離・イオン化する。レーザー脱離による爆発的な気化から生じるイオンは、初期位置、射出角度、初速度の全てについてばらつき/分散が大きい。これらのばらつきが飛行時間型の質量分析計においては、イオンが検出器に到達する飛行時間の差、すなわち質量スペクトルのイオンピーク幅の広がりとして現れる。そのため、全ての分散を収束させることが、質量分解能の向上に必要となる。また、イオンが空間的に広がると、質量分析部の電極との衝突によってイオンが失われるため、イオン透過率の向上のためにも、分散を収束させることは必須である。

レーザー照射によって生成され、爆発・飛散するイオンはレーザー光が照射される全空間領域から生成され、等方的に飛散する。すなわち、イオンの初期位置、射出角度における分散は大きい。ATOEMS と同型の単一微粒子質量分析計において調べられた、正負両イオンの初速度の分散は、中央値で約 1000 m/s、運動エネルギー換算で 0.4 eV となる[8]。この値は、有機分

子のイオン化としてよく用いられる、マトリックス支援脱離イオン化法（MALDI: Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization）によって生じるイオンの初速度の分散と同程度の値である。ただし、MALDI の場合、初速度の分散に対し、初期位置の分散は無視できる程度の大きさであるため、速度分散を収束させることにのみ焦点を絞って質量分析部の最適化を行うことができるが、ATOFMS の場合、初速度及び初期位置の分散がともに大きいため、双方を同時に収束させる方式を検討する必要がある。

以上の問題設定に基づき、本研究で検討した質量分析部の模式図を図 3.1-3 に示す。まず、イオン化部におけるイオンの加速には、Wiley-McLaren 型の 2 段加速方式を用いることとした [9]。2 段加速方式では、イオンの初期位置における分散を収束させることができる。初期位置の違いは、イオンが加速部で獲得する加速エネルギーの差となり、イオンが検出器に到達する飛行時間の差となって現れる。Wiley-McLaren 型の 2 段加速では、異なる位置から出発したイオンが同時に検出器に到達するように、初段及び 2 段目の加速電圧の比を調整する。原理的には、検出器までの距離、すなわちイオンの飛行距離が長くなるほど、初段の加速電圧を小さくする必要があるが、その場合、初速度の分散を収束させることができなくなる。そのため、今回検討した加速部では、初期位置の分散の収束位置を加速部の直後に設定し、位置分散をエネルギー分散に変換することにした。初速度の違いによる運動エネルギーの分散を加えた全体のエネルギー分散は、次に述べるリフレクトロン機構によって収束させる。

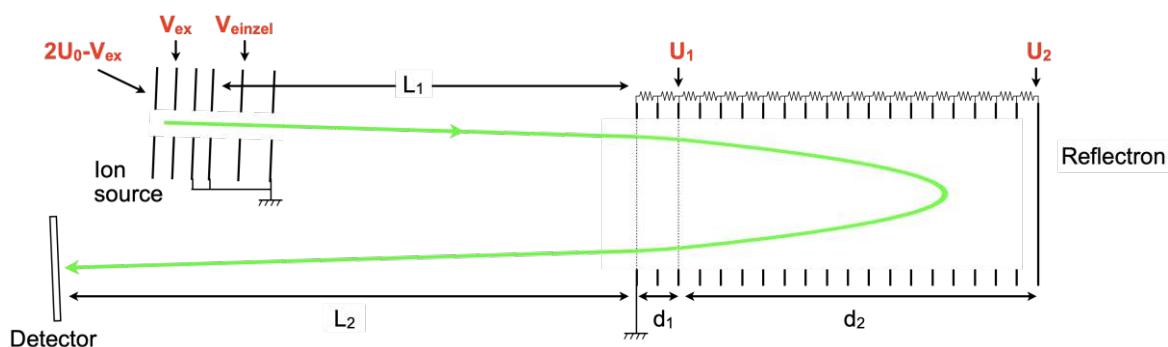


図 3.1-3 改良型 ATOFMS 質量分析部の模式図

今回の設計では、イオンの加速電圧を 8000 V とした。加速部を出た直後のイオンのエネルギー分布を図 3.1-4 に示す。初段及び 2 段目の加速部の長さをそれぞれ 10 mm と 20 mm とした時、初期位置分散の収束位置の条件から、初段の加速電圧は 2700 V となった。

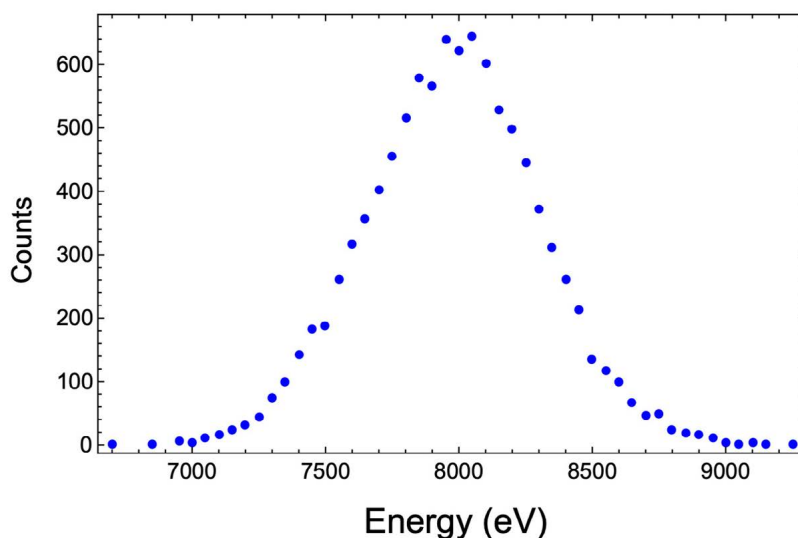


図 3.1-4 加速部を出た直後のイオンのエネルギー分布

加速部を出たイオンは、静電レンズ（アインツェルレンズ）を用いることで、射出角度の分散などによって生じるイオンの空間的な広がりを抑える。以上の検討に基づいて設計した、加速部及びアインツェルレンズによって構成されるイオン化部の 3D モデルを図 3.1-5 に示す。アインツェルレンズに印加する電圧は、後述するイオン軌道シミュレーションによって決定した。

リフレクトロンは、電位勾配を作ることによってイオンを反射させる飛行時間型質量分析計の機構である。エネルギーの大きなイオンほど電位勾配の大きなリフレクトロンの奥まで貫入し、飛行距離が長くなる。この特徴から、リフレクトロンは上述したようなイオンの飛行距離を伸ばすだけでなく、エネルギー分散を収束させる作用をもつ。改良型 ATOFMS では、2 段階の電位勾配を用いる、デュアルステージのリフレクトロンを採用した[10]。図 3.1-6 に、デュアルステージリフレクトロンの各種パラメーターに対するエネルギー収束条件を示す[11]。この図から、イオンの加速電圧 U_0 、リフレクトロンの初段の長さ d_1 、及び質量分析計全体の飛行距離 L を決定すると、リフレクトロンの初段及び 2 段目の印加電圧 (U_1 , U_2) と 2 段目の長さ d_2 が決まる。 $U_0 = 8000$ V、 $d_1 = 20$ mm、 $L = 2600$ mm から、 $U_1 = 5400$ V、 $U_2 = 9200$ V、 $d_2 = 180$ mm となった。

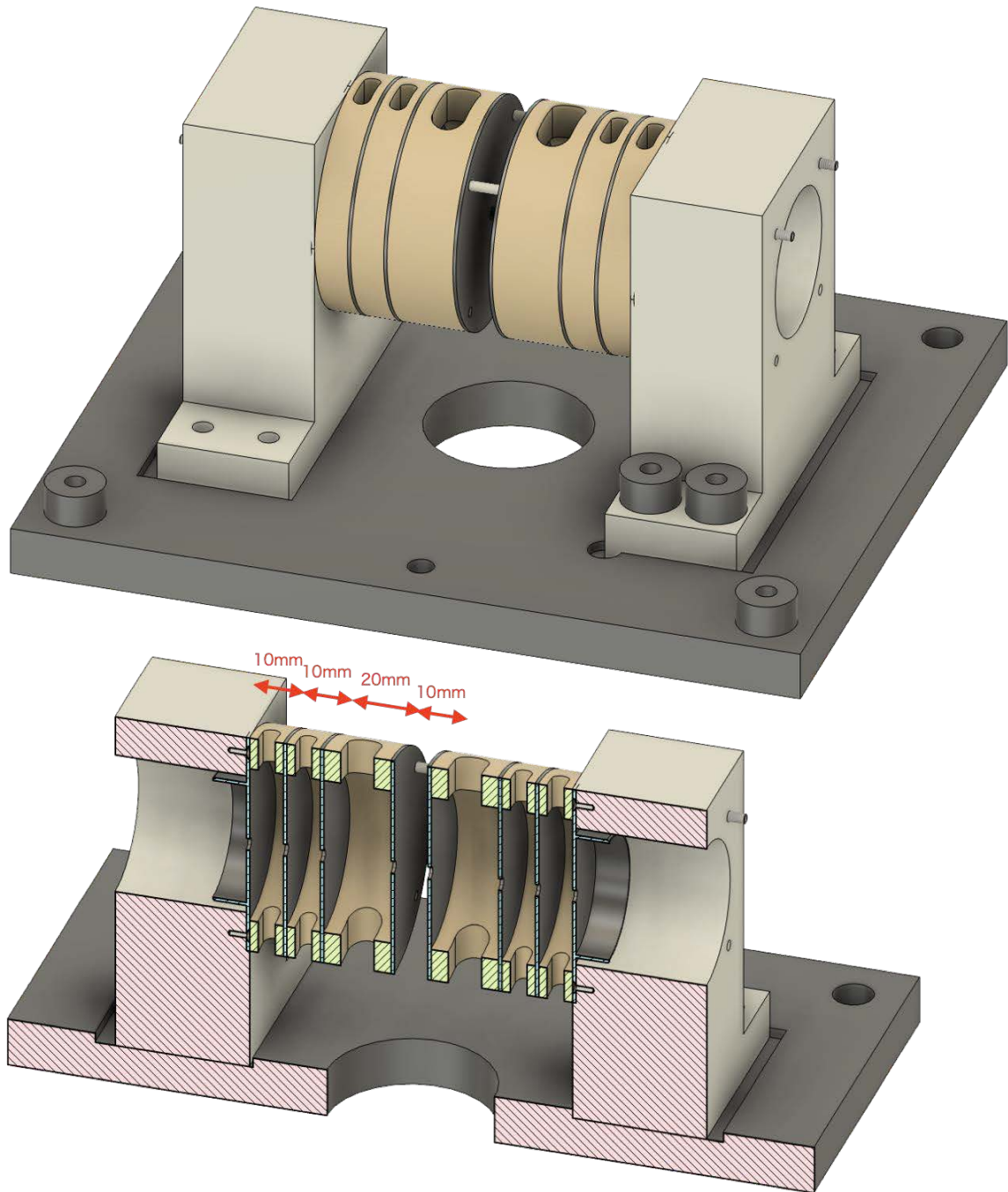


図 3.1-5 設計したイオン加速部の 3D モデル

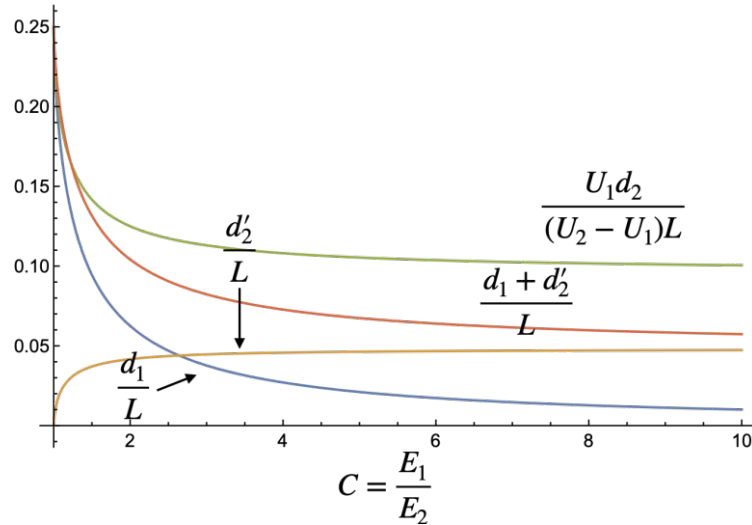


図 3.1-6 デュアルステージリフレクトロンの各種パラメーターに対するエネルギー収束条件

(4) イオン軌道シミュレーションによる検討

以上のように、飛行時間型質量分析計の原理から、イオン化部及びリフレクトロンから構成される改良型 ATOFMS の質量分析部の検討を行った。ただし、上の計算は、イオンの進行方向に対する 1 次元の運動方程式から得られた結果であり、イオン化部から等方的に飛散する実際のイオンの生成条件に対しても、有効に動作するかどうかを検討する必要がある。また、アインツェルレンズの構成については、1 次元の計算からでは最適な値を決定することができない。そこで、3 次元のイオン軌道シミュレーションによるさらなる検討を行った。軌道計算には、イオン光学設計シミュレーションソフト SIMION® ver. 2020 (Scientific Instrument Services, USA) を用いた。シミュレーション結果の一例を図 3.1-7 に示す。計算は正イオンのみについて行った。イオン軌道の色の違いは、初期位置、射出角度、初速度を変化させた場合の軌道の違いを示している。

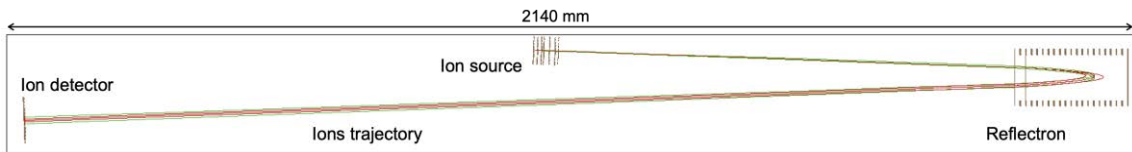


図 3.1-7 SIMION® ver. 2020 を用いたイオン軌道シミュレーションの結果の一例

シミュレーションによる検討では、イオン加速部の初段の加速電圧 V_{ex} 、アインツェルレンズの印加電圧 V_{einzel} 、及びリフレクトロン初段の電圧 U_1 の最適値を求めることを目的とした。まず、イオンの初期位置、射出角度、初速度をそれぞれ変化させたとき、検出器までのイオンの到達時間が各初期条件において最小となるように、滑降シプレックス法[12]を用いて、各電圧の最適値を求めた。結果、 V_{ex} 、 V_{einzel} 、 U_1 はそれぞれ、2000 V、5000 V、5400 V の値を示した。

次に、より現実的なイオンの初期条件における各電圧値の最適化を行うため、電圧を変化させながら、1条件につき10万粒子分のイオン軌道計算を行い、質量分解能とイオン透過率を求めた。イオンの初期条件については、速度分布は、上述した先行研究の結果を踏まえ、平均速度0、速度分散1000 m/sの正規分布に従うものとした。初期位置については、レーザー光の集光プロファイルが幅0.4 mmのガウシアン分布になるものとし、イオンの初期位置分布も同じ分布をもつものとした。射出角度については、イオンが等方的に飛散するものとし、 $-90 \sim 90$ 度の一様分布とした。計算に用いた初速度及び初期位置分布を図3.1-8に示す。

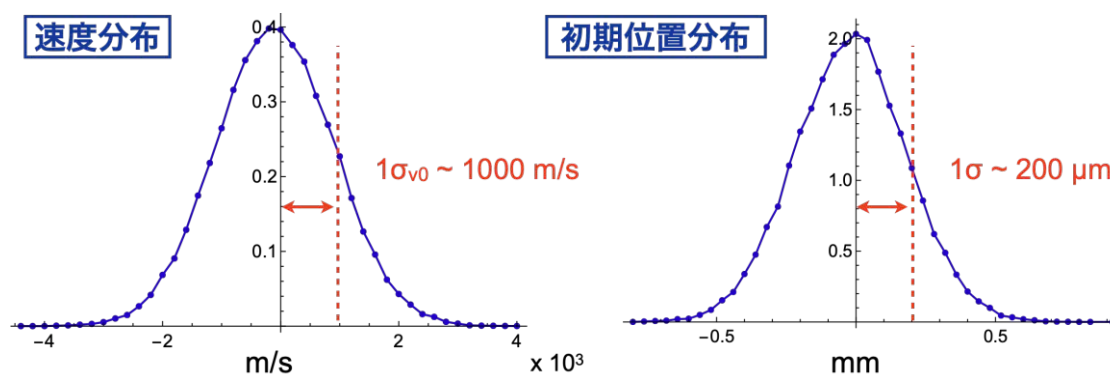


図 3.1-8 イオン軌道シミュレーションに用いた初速度（左）及び初期位置分布（右）

V_{ex} 、 V_{einzel} 、 U_1 の変化に対する、質量分解能とイオン透過率の関係を図 3.1-9 ~ 3.1-11 に示す。イオンの m/z は 600 とした。質量分解能及びイオン透過率が最大となる、 V_{ex} 、 V_{einzel} 、 U_1 の値はそれぞれ、2700 V、5200 V、5432 V となった。この時、質量分解能は約 2500、イオン透過率は 94% となった。得られた TOF スペクトルを図 3.1-12 に示す。さらに、イオンの初期分散が有効に収束されているか確認するため、TOF スペクトルの、初期位置、初速度、射出角度の依存性について調べた。結果を図 3.1-13 に示す。初期位置については、 -0.2 mm 以下、 -0.2 mm ~ $+0.2$ mm、 $+0.2$ mm 以上のそれぞれの初期位置をもつイオンごとにスペクトルを分け、初速度については、 -1000 m/s 以下、 -1000 m/s ~ $+1000$ m/s、 $+1000$ m/s 以上の初速度をもつイオンごとにスペクトルを分類した。射出角度については、 -40 度以下、 $-40 \sim +40$ 度、 $+40$ 度以上の角度ごとにスペクトルを分類した。図から、イオンの進行方向の初期位置、初速度及び射出角度については、その分散がうまく収束していることがわかった。すなわち、2 段加速及びリフレクトロンの機構が理想通り機能していることが確認できた。一方、イオンの進行方向と垂直な方向の位置分散は収束しておらず、これが質量分解能の低下につながっていることがわかった。これについては、スリットを導入することで改善することが可能である。

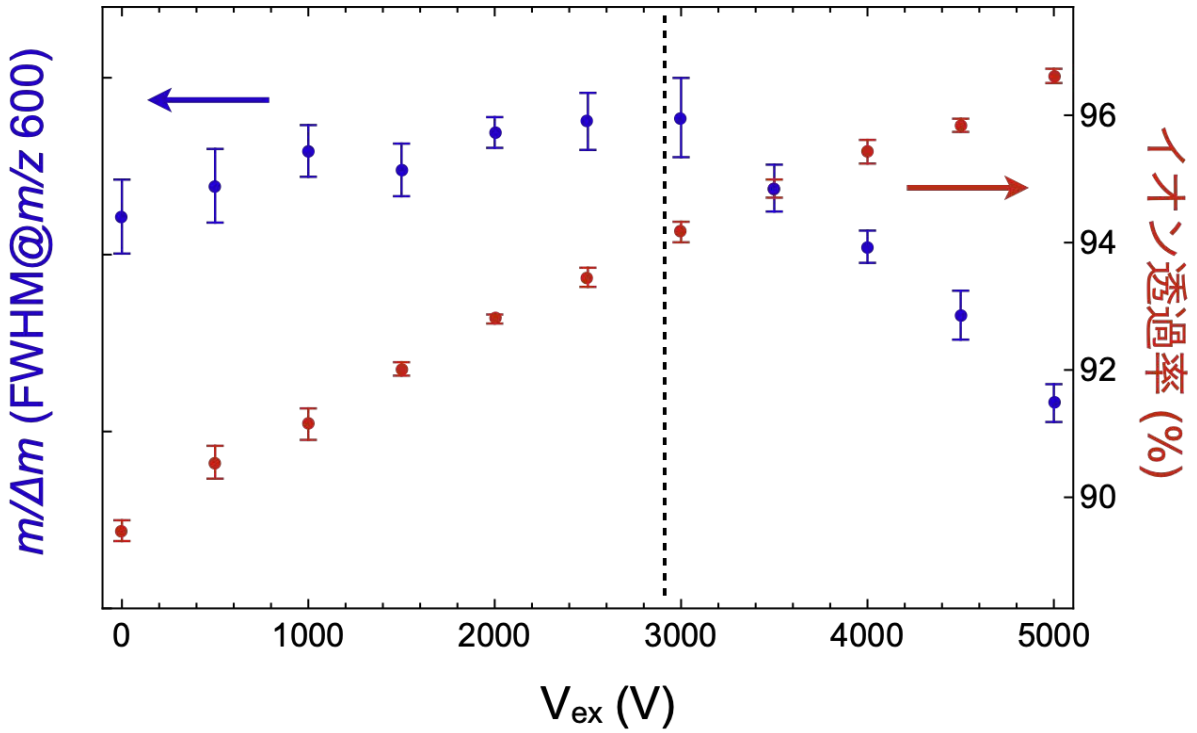


図 3.1-9 V_{ex} の変化に対する質量分解能とイオン透過率の関係

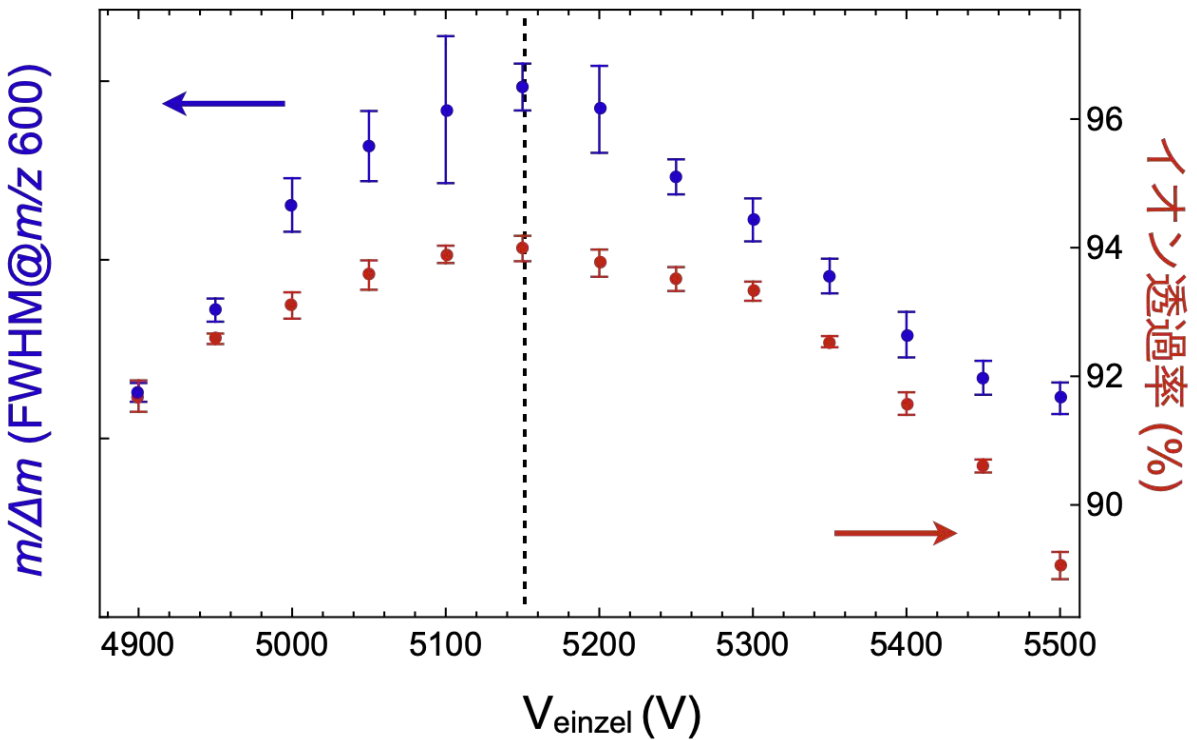


図 3.1-10 V_{einzel} の変化に対する質量分解能とイオン透過率の関係

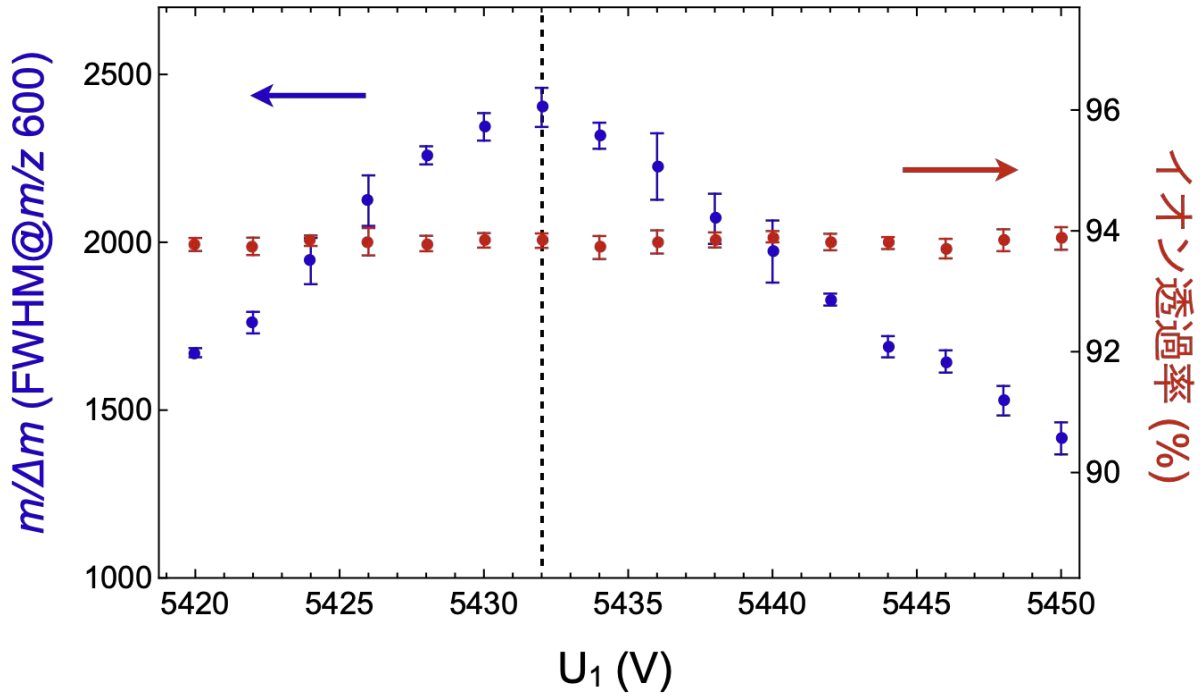


図 3.1-11 U_1 の変化に対する質量分解能とイオン透過率の関係

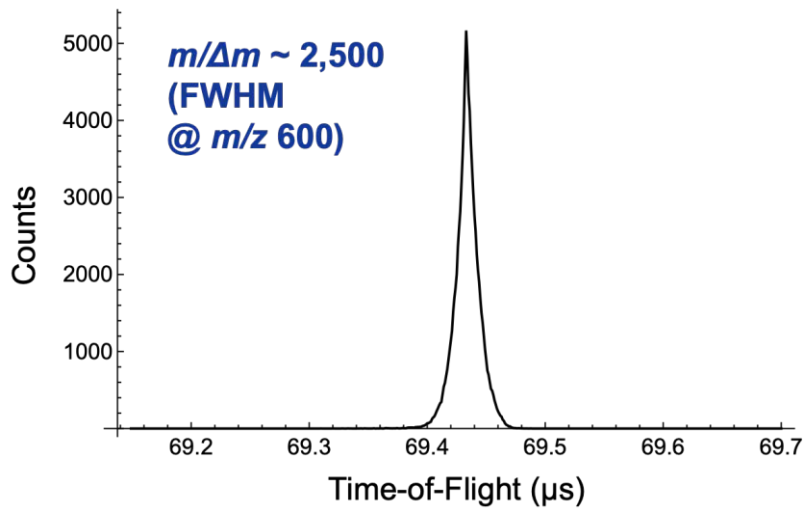


図 3.1-12 イオン軌道シミュレーションにより得られた TOF スペクトル

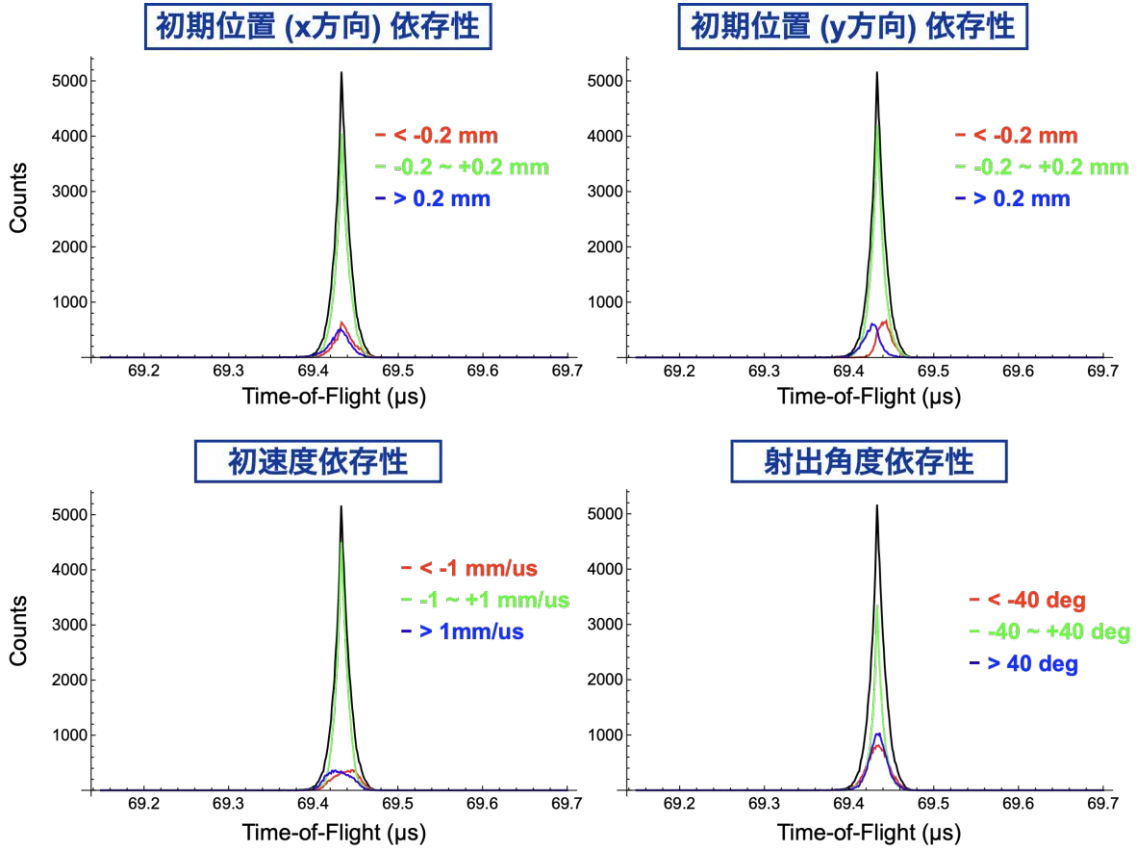


図 3.1-13 TOF スペクトルに対する、初期位置（イオンの進行方向 (x 方向) 及び垂直方向 (y 方向))、初速度、射出角度の依存性

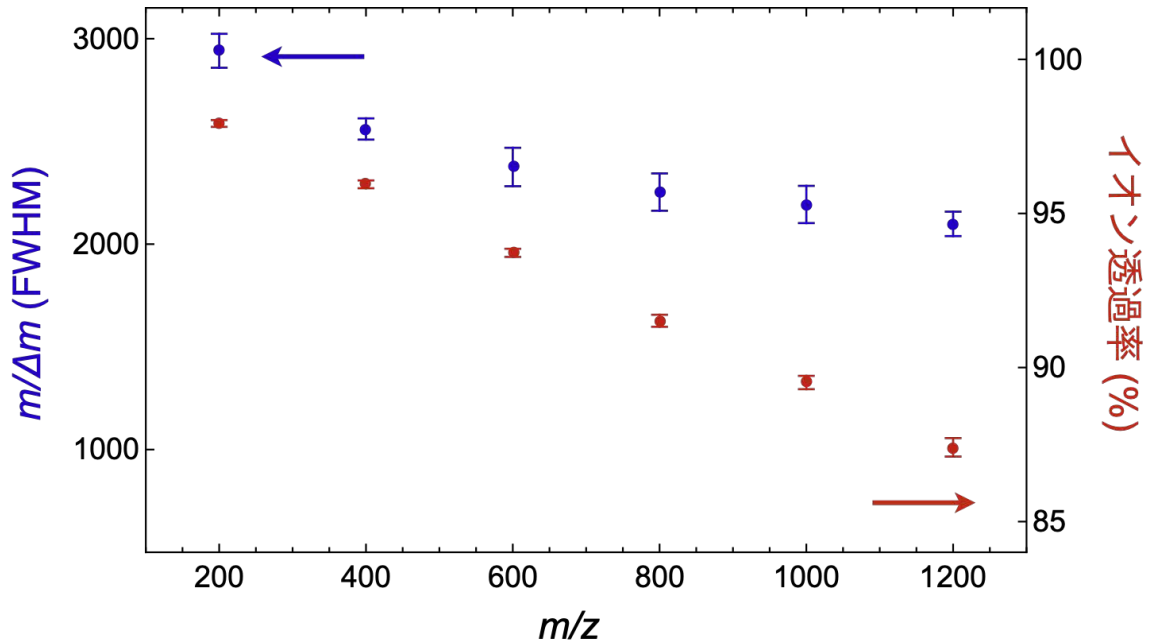


図 3.1-14 質量分解能及びイオン透過率と m/z の関係

設計した改良型 ATOFMS の質量分析部は、電圧値を最適化することで、市販の ATOFMS と比較して、質量分解能は 10 倍以上、イオン透過率は 9 倍以上向上する結果を得ることができた。また、この条件でイオンの質量電荷比を 200 ～ 1200 まで変化させた結果、質量分解能及びイオン透過率は、質量が大きくなるにつれて減少する傾向を示したものの、質量分解能 2000 以上、イオン透過率 85 %以上を達成した (図 3.1-14)。 $^{238}\text{U}^+$ と $^{239}\text{Pu}^+$ 、 $^{238}\text{UO}^+$ と $^{239}\text{PuO}^+$ などを分離するのに必要な分解能は 1000 程度であるため、設計した質量分析部は、本研究目標を達成するのに十分な性能を有していることが確認できた。実際の分析では、微粒子の大きさは数百 nm 程度であり、初期位置分布は、今回計算したものよりも狭くなる可能性が高い。そのため実際の分析では、より高い質量分解能が得られることが期待される。

質量分解能の変化は、 U_1 の変化に対して最も敏感に反応し、数 V の変化で大きく変化した (図 3.1-11)。この計算結果から、令和 4 年度に購入する高圧電源システムの仕様は、出力電圧の安定精度を 10 ppm 以内とする必要があることわかった。また、 V_{einzel} に対して、質量分解能及びイオン透過率が変化したことから (図 3.1-12)、市販の ATOFMS には無いこの機構が有効に機能していることを確認することができた。

(5) 粒子検出部の基本概念設計

従来型 ATOFMS における微粒子の粒径測定は、60 mm 離れた光散乱式粒子検出器の間の粒子飛行時間を微粒子ごとに測定し、飛行時間から求まる各微粒子の飛行速度から決定されている (図 3.1-1 従来型 ATOFMS の模式図の粒径測定部)。また、測定した粒子飛行時間は、微粒子をレーザー脱離・イオン化させるパルス UV レーザーの発振タイミングの同期にも用いられている微粒子 1 つ 1 つを連続的に分析する単一微粒子質量分析の肝となる部分の 1 つである。

大気中の微粒子を ATOFMS に導入すると、粒子ビーム形成部における大気圧と真空との圧力差によって微粒子は加速される。その際、微粒子は粒径に応じた終端速度に加速され、大きな微粒子ほど低い飛行速度、逆に小さな粒子ほど高い飛行速度となる。微粒子は真空中であるため減速せず、粒径に対応した終端速度を保持して飛行を続ける。この微粒子の飛行速度を計測することで、その微粒子の粒径を測定することができる。ただし、その粒径は物理的な粒径ではなく、空気動学的な粒径となる。実際の微粒子飛行速度であるが、従来型の ATOFMS では、60 mm 離れた 2 つのレーザー光散乱粒子検出器の間の微粒子飛行時間を測定することで測定している。

この微粒子ごとの“粒子飛行時間”の測定は、質量分析部にその微粒子が到達したタイミングと同期して、レーザー脱離・イオン化パルス紫外レーザーの発振させるためにも利用されている。微粒子の粒子飛行速度は、真空中を飛行するため変わらない。そのため、下側のレーザー光散乱粒子検出器を通過して、さらに 60 mm (2 つのレーザー光散乱粒子検出器の間隔) の距離を飛行する時間は、計測した粒子飛行時間と同じになる。同様に、120 mm (同間隔の 2 倍の距離) を飛行する時間は、計測した粒子飛行時間の 2 倍となる。例えば、図 3.1-15 のように、レーザー脱離・イオン化パルス紫外レーザーを下段のレーザー光散乱粒子検出器 (PMT2) から 120 mm 離れた位置に照射し、しかも、下側のレーザー光散乱粒子検出器の通過後、計測した粒子飛行時間の 2 倍の時間後に発振させてやれば、粒径測定した微粒子を非常に高い確率でレーザー照射し、その微粒子をレーザー脱離・イオン化をさせることができる。

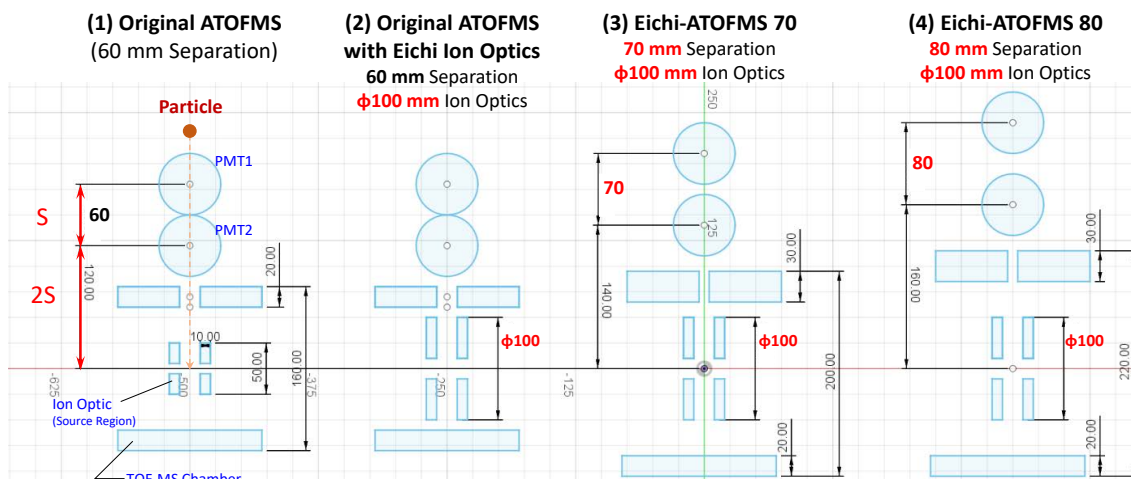


図 3. 1-15 粒子検出部と飛行時間型質量分析部の位置関係に関する検討

ATOFMS においては、粒径測定のための 2 つのレーザー散乱式粒子検出器の間隔 (図 3. 1-15 の S に相当) が、下段のレーザー散乱式粒子検出器 (PMT2) から質量分析部までの距離 (図 3. 1-15 の 2S) を決定することとなる。そのため、レーザー散乱式粒子検出器の間隔 (S) の設定は、本事業で開発する改良型 ATOFMS の基本寸法を決める、非常に重要なパラメーターである。

特に改良型 ATOFMS では、従来型に比べて高い質量分解能を得よう、飛行時間型質量分析部 (TOF-MS 部) の設計を、従来型と比べて大きく改良している。そのため、まず改良型の TOF-MS 部に合致した S について検討した。

図 3. 1-15 (1) は、従来型 ATOFMS の 2 つの光散乱式微粒子検出器 (PMT1・2) と TOF-MS 部との位置関係や各部のサイズである。パルス UV レーザー照射によって微粒子から生成されたイオンを加速する Ion Optics (Source Region) は $\phi 50$ mm である。これに、改良型 ATOFMS で用いる $\phi 100$ mm の Ion Optics (Source Region) を埋め込んだものが図 3. 1-15 (2) である。

$\pm 4 \sim 7$ kV 程度の高電圧を印加する Ion Optics と TOF-MS 部真空チャンバーとの距離は 3~4 mm 程度しかなく、ネジの突起部などがあれば、さらにこの距離は短くなるため、高電圧印加部は容易に真空チャンバー間とで異常放電 (アーキング) を起こしてしまう。Ion Optics と真空チャンバーとの距離を増すために、 $S=70$ mm としたのが図 3. 1-15 (3) である。それでも Ion Optics と真空チャンバーとの距離は 6 mm 程度であり、ネジといった突起部も含めて異常放電防止には不十分である。そこで 12 mm 程度の距離を確保するため、図 3. 1-15 (4) のように、改良型 ATOFMS においては $S = 80$ mm、 $2S = 160$ mm とすることに決定した。また、TOF-MS 部の真空チャンバーの高さも 220 mm 程度として、Ion Optics (Source Region 部) が、真空チャンバーの中央部に配置されるようにデザインした (図 3. 1-16)。

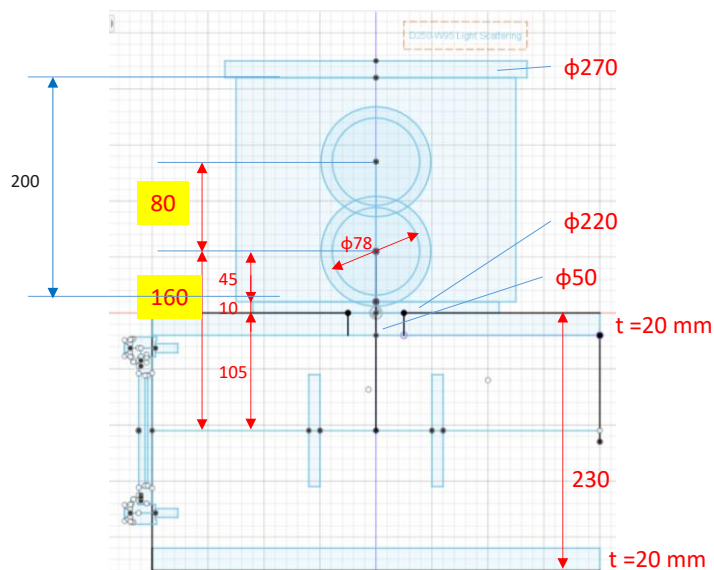


図 3.1-16 粒子検出部と飛行時間型質量分析部の最終デザイン案

(6) 光散乱式粒子検出装置用の楕円ミラー等の概念設計

微粒子の検出には、微粒子によるレーザー光の散乱を用いており、微粒子の飛行速度の決定には (5) で示したように、80 mm ほど離れた 2 つのレーザー光散乱式粒子検出器間の飛行時間から求めている。微粒子によるレーザー散乱光強度は、粒径が nm から μm の範囲では粒径 (d) の 6 乗に比例する。例えば、 $d = 1000 \text{ nm}$ の微粒子と比べて、 $d = 100 \text{ nm}$ の微粒子による散乱光強度は $1/10^6$ と激減する。このため、特に nm の微小なナノ微粒子の光散乱による検出には、極微弱な散乱光を測定する必要がある。この微弱な散乱光を検出するため従来型 ATOFMS と同様に、散乱光を楕円ミラーによって集光し、光電子増倍管 (PMT) による方式を採用した (図 3.1-17)。ただし、本研究で開発する改良型 ATOFMS では、2 つのレーザー光散乱式粒子検出器間の間隔を 60 mm から 80 mm に拡大させたため、楕円ミラー口径も 45 mm から 64 mm に拡大させ、散乱光をより多く集光できる設計とした。

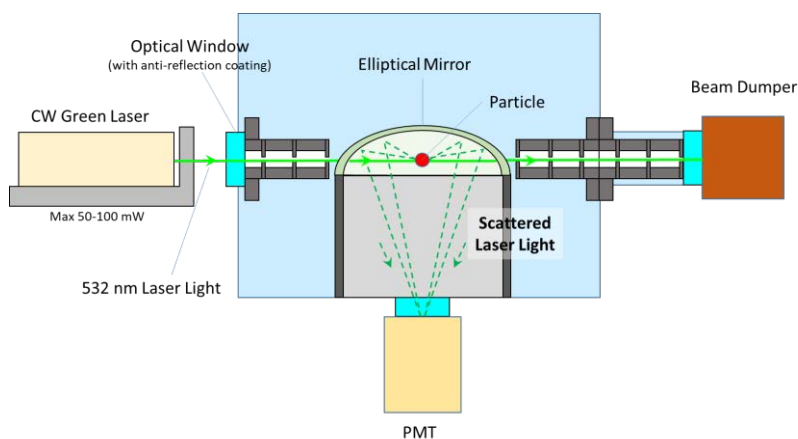


図 3.1-17 光散乱式粒子検出器の概要

図 3.1-18 は、楕円ミラーの形状を決定するために行った検討の例である。楕円ミラーは図 3.1-19 に示すように、その特性として一方の焦点 (-c) から発せられた光は全て、反射によって他方の焦点 (+c) に集光される。即ち、焦点 (-c) にある微粒子から発せられた散乱光は、全て他方の焦点 (+c) に集光されることになり、微弱な散乱光の検出に非常に有効な集光システムとなる (図 3.1-18)。焦点の位置 (+c と -c) は、楕円を次式で表した場合には、次のように表される。

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \quad (\text{式 a})$$

$$c = \pm\sqrt{a^2 - b^2} \quad (\text{式 b})$$

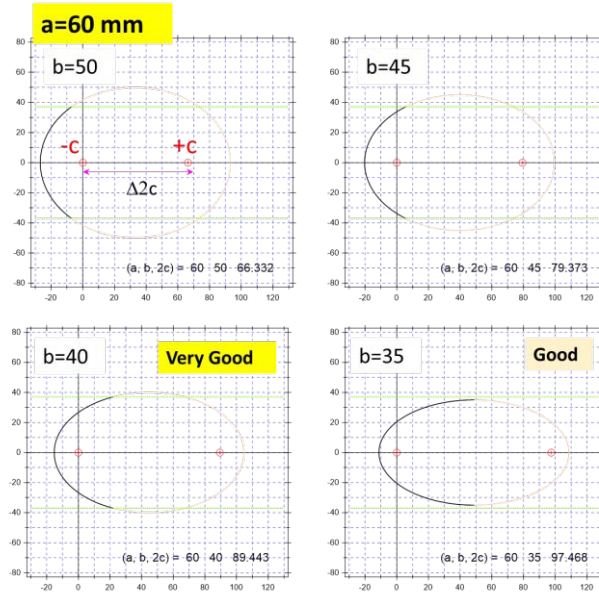


図 3.1-18 楕円ミラーの形状の検討例

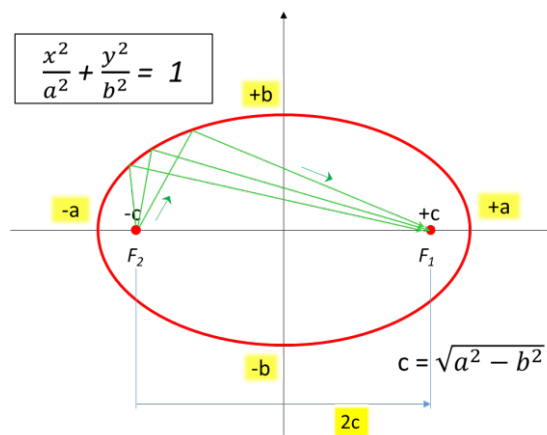


図 3.1-19 楕円ミラーの特性

焦点 (-c) からの散乱光が、より大きな立体角で集光でき、また微粒子や散乱用レーザー光 ($\phi 1\sim 2\text{ mm}$) を楕円ミラー内に導入するための開口 ($\phi 3\sim 5\text{ mm}$) を追加工可能な形状を、図 3.1-21 に示すように $a\cdot b$ の値を変えながらシミュレーションを行い探索していった。

図 3.1-20 に最終デザインを示している。パラメーターは $(a, b, 2c) = (60\text{ mm}, 38\text{ mm}, 92.865\text{ mm})$ となった。このような形状の楕円ミラーは既製品がなく、特注品として製作する必要があった。特殊な表面形状の反射型ミラーの製作には、①金型を作りプラスチック成型で製作し続いて反射面を蒸着コーティングする。②ガラス研磨によりミラー形状を製作し反射面を蒸着コーティングする。③金属の精密表面切削加工による製作がある。①②は非常に手間が掛かり非常に高額のコストがかかるため、③の方式で特注製作することとした。③による特注製作に対応する精密加工業者は非常に少なく、僅かに 1 社だけが対応可能であった。

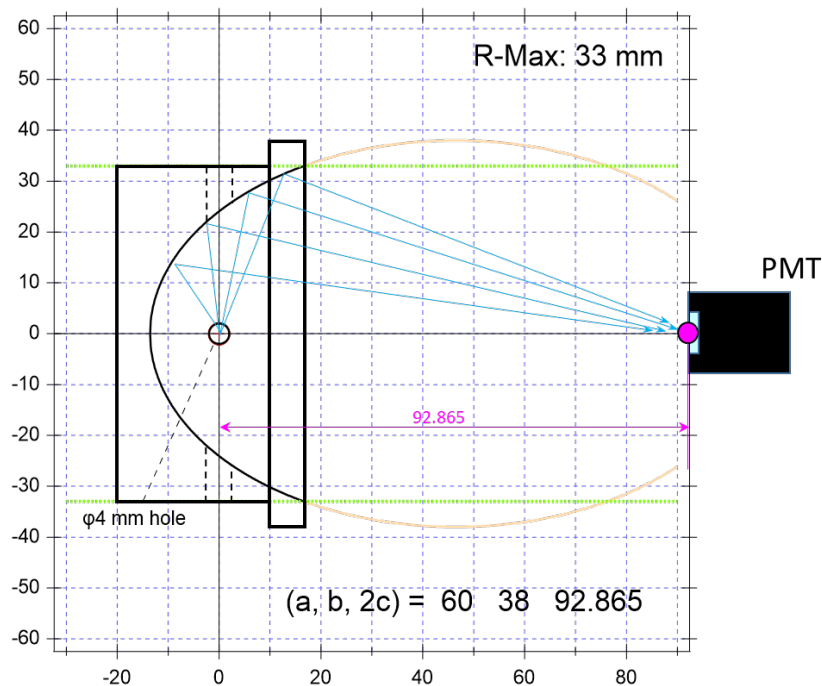


図 3.1-20 楕円ミラーの最終デザイン案

図 3.1-21 は、これらの基本概念設計を基に作成した、光散乱式粒子検出部（粒径測定部）の基本概念設計図である。

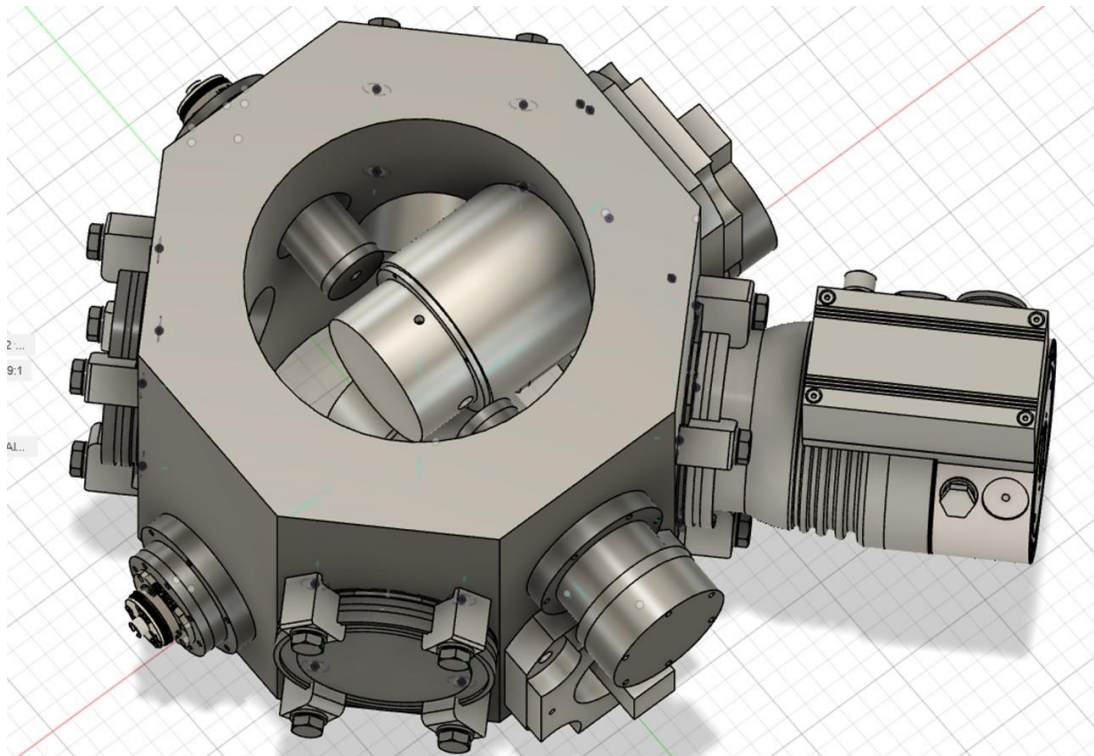


図 3.1-21 光散乱式粒子検出部（粒径測定部）の最終デザイン案

(7) その他の概念設計

光散乱式粒子検出部（粒径測定部）に関しては、TOF-MS 部の改良のために、新しい設計となった。しかし、微粒子導入部に関しては特に大きな変更は不要であるため、従来型と同じ微粒子導入部とすることとした。

3.1.2 まとめ

従来型の ATOFMS の質量分解能の向上と高感度化を目的に、新規開発する ATOFMS の質量分析部の検討を行った。イオン軌道を市販型の同軸型から V 字型へと変更することで、装置の大きさを 1.3 倍程度の増加に収めつつ、イオンの飛行距離を約 2 倍に伸ばした。さらに、イオン化部及びリフレクトロン機構の電極構造と印加電圧を、イオン軌道シミュレーションを用いて最適化した結果、市販の ATOFMS と比較して、質量分解能は 10 倍以上、イオン透過率は 9 倍以上向上する結果を得ることができ、本研究課題を実現するのに十分な性能を達成することに成功した。また、光散乱式粒子検出部（粒径測定部）の設計を、本改良型 ATOFMS の質量分析部の必要要件に合致するよう行い、完了した。また、必要な楕円ミラーの設計も行った。

イオンの初期分布については仮定に基づいている点も多いが、令和 4 年度に制作する粒子検出部と簡易型質量分析計を用いた実験によって、実際の値を評価することができるようになる。そこで得られた知見を改良型 ATOFMS の設計にフィードバックすることで、本研究課題の実現可能性の精度を上げる。

3.2 ナノ微粒子の肥大化濃縮法の研究

3.2.1 令和3年度実施内容及び成果

(1) 研究の目的

令和元年度～2年度において、大阪大学で保有する ATOFMS を用いて実施したアルファ微粒子の検出適用性試験の結果、 ^{238}U を質量イオンピークとして検出できることがわかり、 ^{238}U の検出下限を $10^{-7}\sim 10^{-6}\text{ Bq/cm}^3$ と評価した[6]。しかし、実測した模擬アルファ微粒子の粒径分布は予想よりも小さく 50～300 nm 程度に分布をもっていた。ATOFMS での検出可能な粒径範囲がおよそ 200～2000 nm であるため、ATOFMS に導入した模擬アルファ微粒子の一部しか検出できなかった。そのため、1F での ATOFMS を用いたアルファ微粒子測定に向けて微粒子検出効率の低さが解決すべき課題として残っている。本研究では、アルファ微粒子の検出効率改善に向け、微小なナノ微粒子を肥大化・濃縮させて ATOFMS の測定範囲に適した粒径に変換する肥大化濃縮法の研究開発を実施する。具体的には、後述する PILS 装置[13][14]を用いて搬送ガス中に含まれるアルファ微粒子を溶液中に濃縮する。その後、微粒子を含んだ溶液を噴霧することで液滴化ならびに乾燥により再微粒子化し、肥大化した凝縮微粒子を製造する。令和3年度においては、PILS 装置等の必要な装置の購入と肥大化濃縮装置の設計を行うことを目的とする。

(2) 実験装置

図 3.2-1 に、設計した肥大化濃縮装置の概念図を示している。本装置は、市販の PILS 装置を用いた微粒子の濃縮部、ならびに溶液の噴霧・乾燥による微粒子の肥大化部に分けられる。本研究で対象とするような微粒子は、単純に溶液に吹き付けたり、バブリングしたりしても効率的に溶液に溶け込まずことは困難である。そのため、本研究では環境中の微粒子やエアロゾルを溶液に溶け込ますために使用されている市販の PILS を購入して、これを濃縮部として用いる。また、溶液を連続的に噴霧し、乾燥させることによって再微粒子化する装置を肥大化部として用いる。ただし、乾燥チャンバーについては、実際に微粒子を用いた肥大化実験の結果に基づいて、長さや直径などのサイズを最適化する必要があるため、ここではサイズを固定していない。

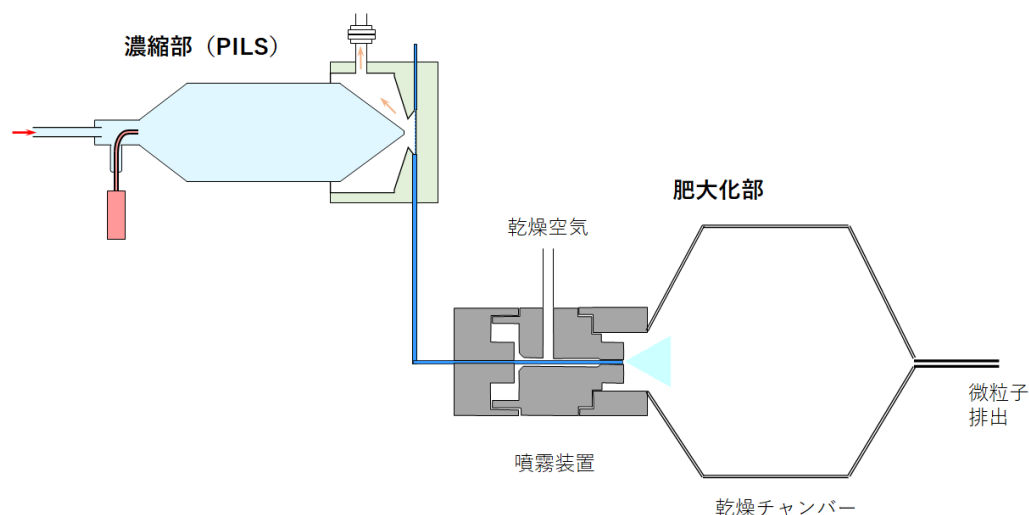


図 3.2-1 肥大化濃縮装置の設計図

(3) 微粒子の濃縮部

PILS 装置（メトローム社）の概念図を図 3.2-2 に、外観写真を図 3.2-3 に示している。空気を吸引することによって搬送されてきた微粒子は、PILS 装置内部に送り込まれる。PILS の成長チャンバーの上流部分には、溶液を加熱して過熱水蒸気を発生させるスチームジェネレーターから過熱水蒸気が連続的に導入され、水蒸気の飽和状態あるいは飽和に近い状態が形成されている。また、下流に向かって装置の温度が徐々に低下するような設計になっており、その低温度領域では飽和水蒸気量が下がるため、露点温度以下になると水分が凝結する。そのため、上流から微粒子が導入されると、露点以下になった低温度領域において微粒子に水分が凝結し、水分を纏った大きな微粒子（成長微粒子）が形成される。その後、ガス流とともにテーパ部で中心へ収束してインパクトチャンバーへと飛び出す。軽くて運動量の小さなガス分子は排出部から排出される一方、より大きな質量と運動量をもつ成長微粒子はガラスでできたインパクトタに打ち付けられる。その後、ガラス壁から溶液流路へと金属メッシュを通して吸入され、溶液とともに排出・捕集される。また、ガス排気スピードは、排気系に取り付けてあるクリティカルオリフィスによって、吸引ポンプの強さに関わらず、16.6 L/min の一定流量にコントロールされる。スチームジェネレーターの温度は可変であるが、150°C が推奨されている。その他に、本装置では、微粒子を含まない清浄空気の導入のための HEPA フィルター、吸引ポンプへの微粒子や水分の混入を防ぐための HEPA フィルターや水分除去機を使用している。

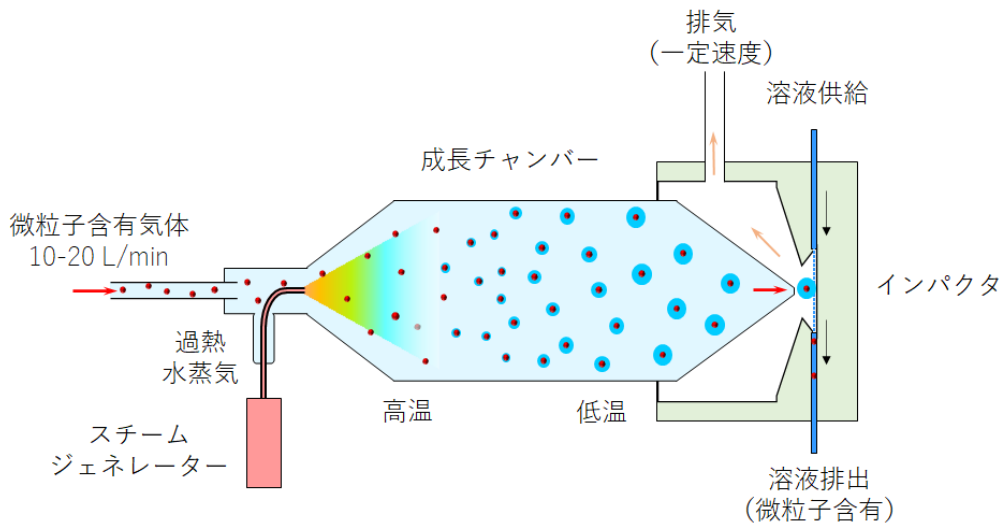


図 3.2-2 PILS の概念図



図 3.2-3 PILS の外観写真

(4) 微粒子の肥大化部

設計ならびに試作した微粒子の肥大化装置の外観写真を図 3.2-4 に示している。噴霧装置はステンレス製で、ニードルの設置部分、空気の導入部分、溶液噴霧部から成っており、接続すると直径 40 mm の円柱で 53 mm の長さとなる。微粒子を含んだ溶液をニードルから排出し、周囲を囲むように吹き出すキャリアガス流によって溶液が噴霧される設計である。溶液の排出にはシリンジ (Model 725 N 80765、ハミルトン社) を用い、シリンジポンプ (70-2205、Harbard 社あるいは SPS-1、アズワン) によって一定流速で噴霧した。噴霧によって生成された液滴は、ペットボトルを用いて作った乾燥チャンバー (内容量 1.8 L) に噴出し、その後、シリカゲルドライヤーを通過することによって乾燥した肥大化微粒子を形成する。

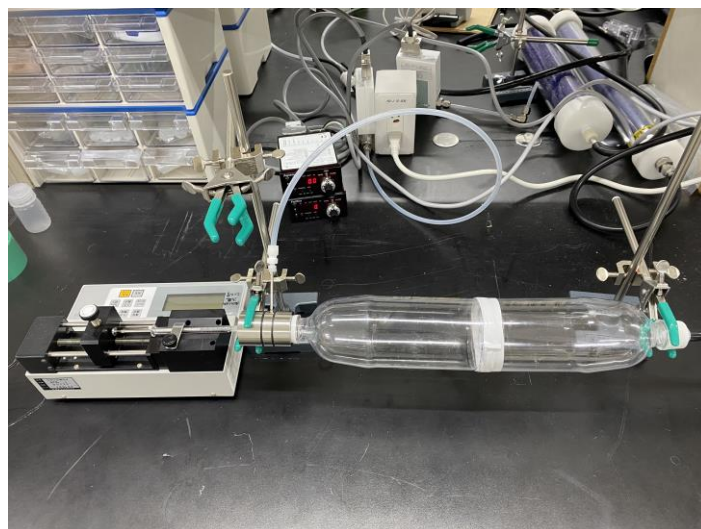


図 3.2-4 試作した肥大化部の外観写真

(5) 肥大化装置を用いた予備実験

上記の試作した肥大化装置で、実際に微粒子の粒子化と肥大化を確認するために予備実験を行った。実験に用いたシステムの構成図を図 3.2-5 に示している。市販のコンプレッサーを用いて空気を送り出し、超低露点エアードライヤー (QD20-50、アイ・エイ・シー株式会社、日本) を用いて水分を除去し、さらに HEPA フィルターで微粒子を除去した。マスフローコントローラー (8500MC-0-RS485、コフロック株式会社) を用いて流量を 4.0 L/min に制御した。乾燥空気を二つに分けて、一つはマスフローメーター (RK1600R、コフロック株式会社) で流量を確認しながら肥大化装置に送り、もう一つは測定装置で十分な流量を確保するために、乾燥チャンバー通過後の微粒子を含む空気試料に合流させた。

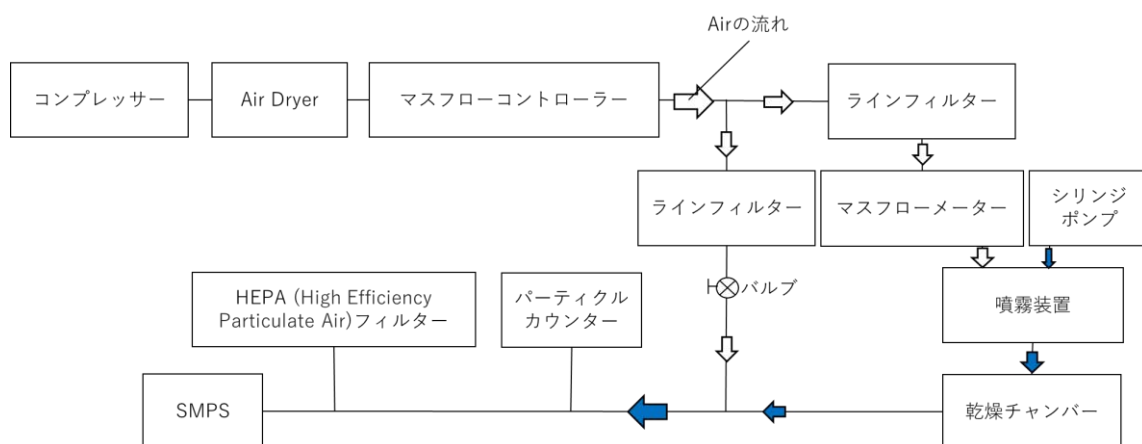


図 3.2-5 肥大化実験で用いたシステム

溶液試料として、0.13 M、0.013 M、0.0013 M の硫酸アンモニウム水溶液 (富士フィルム和光純薬株式会社) を用いた。溶液流量は 4.0 $\mu\text{L}/\text{min}$ 、噴霧装置での乾燥空気の流量は 1.5 L/min であった。噴霧・乾燥によって生成された固体微粒子の粒径分布から、噴霧直後の液滴粒子の粒径分布を推定できる。試料溶液濃度を変え、生成された固体微粒子の粒径分布測定を行った。

粒径分布計測には、0.02~1 μm を測定する走査型モビリティパーティクルサイザー (SMPS: Scanning Mobility Particle Sizer) と 0.3~10 μm の範囲を 6 つの粒径区分で測定する光散乱式粒子カウンター (OPC: Optical Particle Counter) を用いた。図 3.2-6 に本研究で用いた SMPS の外観写真を示している。SMPS は、特定の粒径のエアロゾルだけを選別する静電分級機 (DMA: Differential Mobility Analyzer, Model 3080, TSI Inc., St. Paul, USA) 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。一方、OPC の外観写真を図 3.2-7 に示している。OPC では、検出系に導入された微粒子がビーム状の光の光路を通過した際に生じる、散乱光のパルス数やそれぞれの強度を検出することによって、微粒子の数とサイズを測定できる。

SMPS は 1 回の粒径スキャンに 3 分、OPC は 1 回の測定当たり 3 分間積算の測定条件で行った。SMPS と OPC の吸引流量はそれぞれ 0.8 L/min と 2.8 L/min であった。

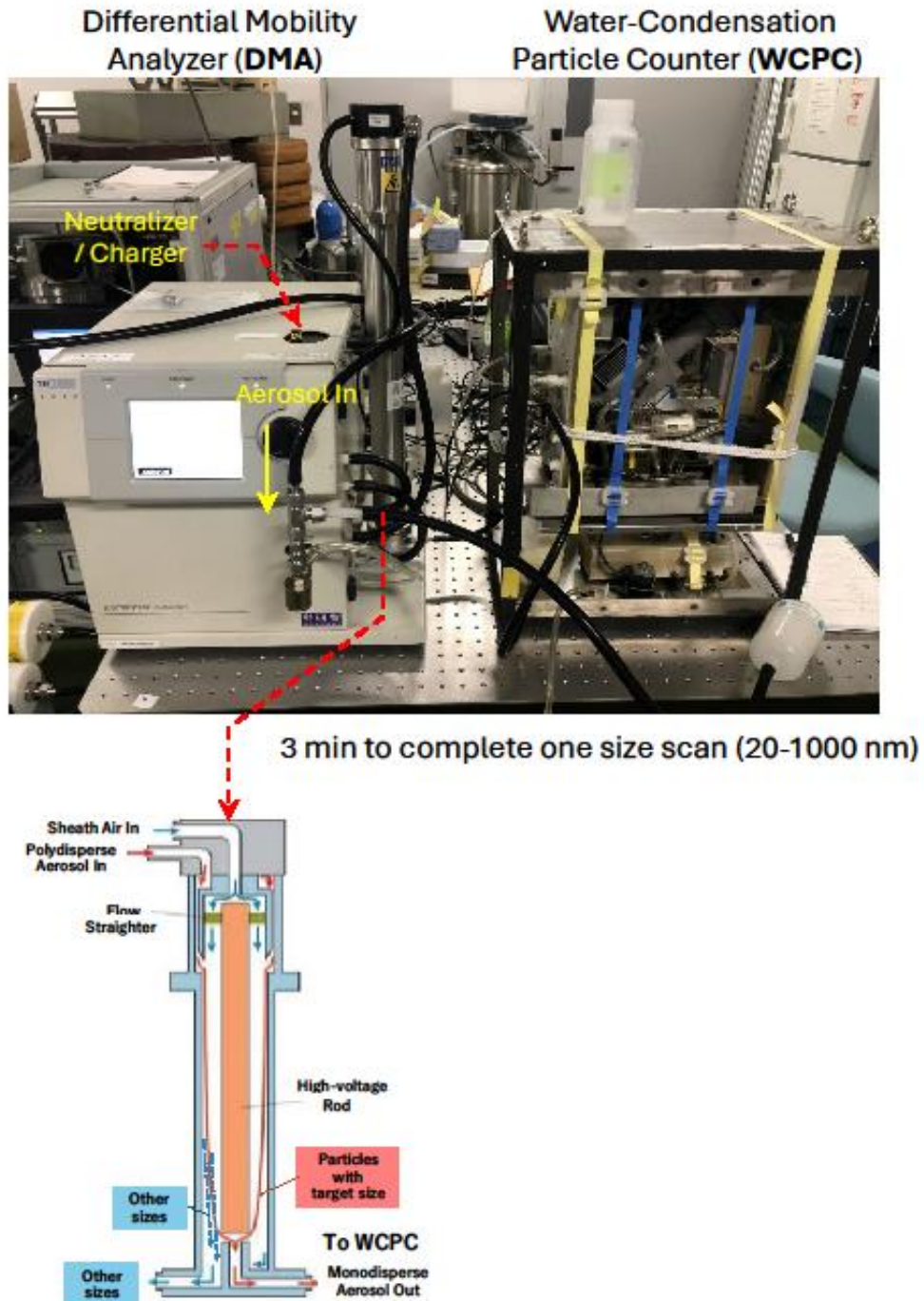


図 3.2-6 走査型モビリティパーティクルサイザー (SMPS) の外観写真



図 3.2-7 光学パーティクルカウンター（OPC）の外観写真

(6) 予備実験の結果と考察

図 3.2-8 ならびに図 3.2-9 に、それぞれ OPC ならびに SMPS を用いて得られた粒径分布を示している。図 3.2-8 に示す OPC で得られた粒径分布では、試料濃度が高くなるにつれて、生成される微粒子数が増え、また、最大粒子数を示す粒径も大きくなった。0.0013 M と 0.013 M で粒径区分 0.3~0.5 μm 、0.13 M では 1.0~3.0 μm である。

一方、図 3.2-9 には、SMPS で測定した粒径範囲を示している。縦軸 [$\text{dN}/\text{dlogD}_p(\text{cm}^{-3})$] は、ある粒径範囲内で計測された粒子数を、その粒径範囲値の対数で割ることによって規格化した粒子数を示している。試料濃度が 0.013 M ではピーク粒径は 0.06 μm 、0.13 M では約 0.130 μm であった。また、0.0013 M では粒径分布の明確なピークが観測されなかった。粒径 0.025 μm 以下での増加はゴーストピークである。両方の結果を比較すると粒径 300~1000 nm の範囲においての最大粒子数の範囲が一致していないが、SMPS には装置保護のために粒径 1.0 μm カットのインパクタが装備されていることから、粒径 1.0 μm より大きい微粒子の濃度が低く計測されるためである。

いずれにしても、本試作装置を用いることによって乾燥微粒子を製造できることが確認できた。さらに、試料濃度が増えるにつれ、粒径がより大きな乾燥微粒子を得られることがわかった。

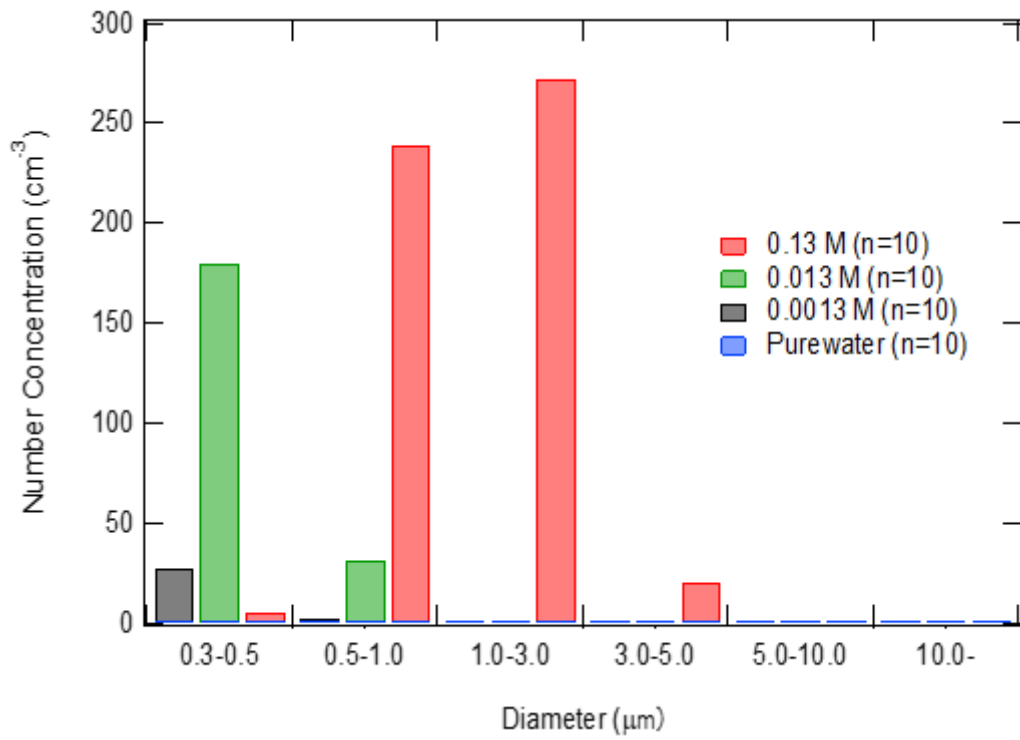


図 3.2-8 OPC を用いて得られた粒径分布

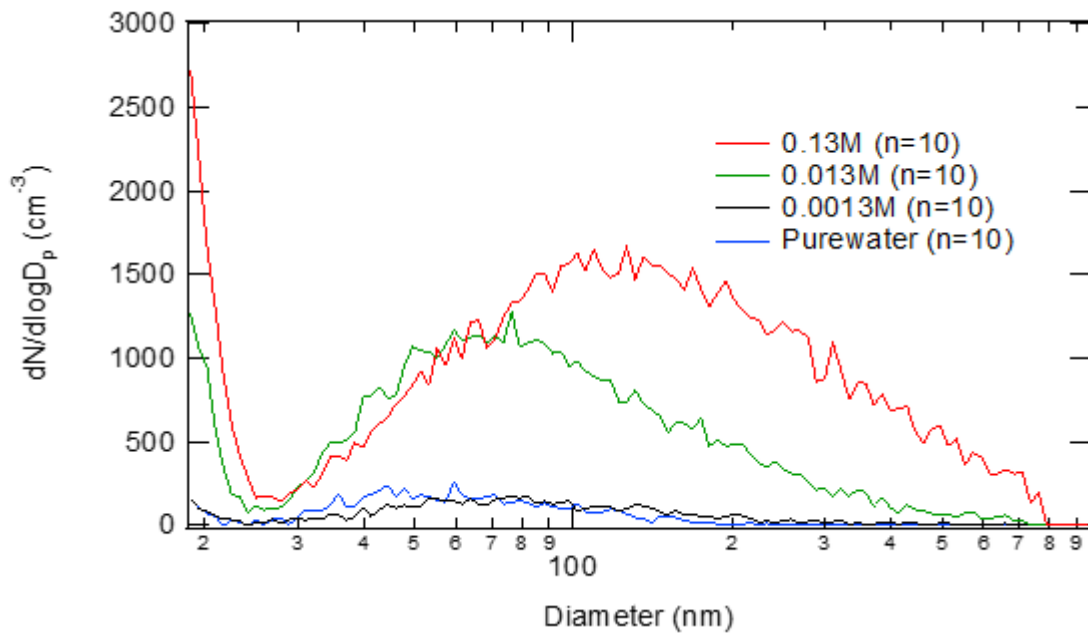


図 3.2-9 SMPS を用いて得られた粒径分布

3.2.2 まとめ

令和3年度において、微粒子の濃縮に用いる PILS 装置など、新たに開発する肥大化濃縮装置に必要な装置や部品を購入した。また、濃縮部と肥大化部と結合した肥大化濃縮装置を設計した。試作した肥大化部を用いて、噴霧ならびに乾燥に関する予備的な実験を行い、溶液から乾燥微粒子を製造できることを確認できた。さらに、試料濃度が増えるにつれ、粒径がより大きな乾燥微粒子を得られることがわかった。令和4年度には、この試作装置あるいはその改良装置を用いてウランの肥大化濃縮実験を実施する。

3.3 模擬アルファ微粒子の粒径ならびに含有元素分布に関する研究

3.3.1 令和3年度実施内容及び成果

(1) 研究の目的

本年度の目標は ICP-MS を整備の上、標準試料によって含有元素の較正曲線を作成し、模擬アルファ微粒子中に含まれる U 等の元素の定量に向けた準備を整えることである。そのため、整備した ICP-MS を用いてその性能評価を行い、Zr ならびに U の標準液を用いて較正曲線を取得する。また、ICP-MS によって定量を行う模擬微粒子は UO_2 と難溶解 ZrO_2 との混合物であるが、これらの前処理として、高周波加熱装置と HF を用いて行っていたが、その調製方法の改良を行う。

(2) 実験器具、試薬及び実験装置

実験器具：アズワン製 50 mL ビーカー、アズワン製ホットスターラー、Thermo Fischer Scientific 製ホットスターラー、Sigma-Aldrich 製酸化ジルコニウム (ZrO_2)、富士フイルム和光純薬製電子工業用硫酸 (H_2SO_4)、富士フイルム和光純薬製 ICP 分析用過酸化水素 (H_2O_2)、キシダ化学製特級塩化アンモニウム (NH_4Cl)、富士フイルム和光純薬製電子工業用硝酸 (HNO_3)、超純水は Merck 社製超純水製造装置 EQ7000 から採水した。ICP-MS の測定には Agilent 製 ICP-MS 7850 (He モード) を用いた。

(3) 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) の概要

誘導結合プラズマ質量分析法は、アルゴンガスの誘導結合プラズマをイオン源とし、そのプラズマ (10000 K) 中でイオン化された試料の質量を測定することで元素分析を行う方法である。液体もしくは固体などの多様なサンプルに適用でき、環境分野以外にも医療、工業など幅広い分野で用いられている。

令和元年度～令和2年度の研究では模擬微粒子の定量を ICP-AES によって行っていたが、今回、特に金属イオンの定量下限値が低い ICP-MS を採用している (図 3.3-1)。分析対象とするジルコニウムやウランは重い金属イオン (質量数 80 以上) であり、その微粒子濃度は ppb～ppt オーダーであると考えられる。そのため、ICP-AES よりも定量下限値の低い測定ができることを見込んでいる。また、実際にウランを含んだ模擬微粒子中の元素の定量は、ヘリウムコリジョンガスの導入によって多原子イオン干渉を除去し、内部標準法を用いる予定である [15]。



図 3.3-1 Agilent 7850 ICP-MS の外観

(4) ICP-MS の性能確認と Zr 及び U の校正曲線の取得

まず、性能確認として ICP-MS 校正用のチューニング液を超純水で希釈して、含有する元素の数率と濃度をプロットしたところ良い直線性を示した(図 3.3-2)。バックグラウンドとなる 2% 硝酸水溶液のみの CPS の値はいずれの元素でも数百 cps 程度であったため、希釈に用いた 2% 硝酸水溶液の品質も問題ないことを確認した。

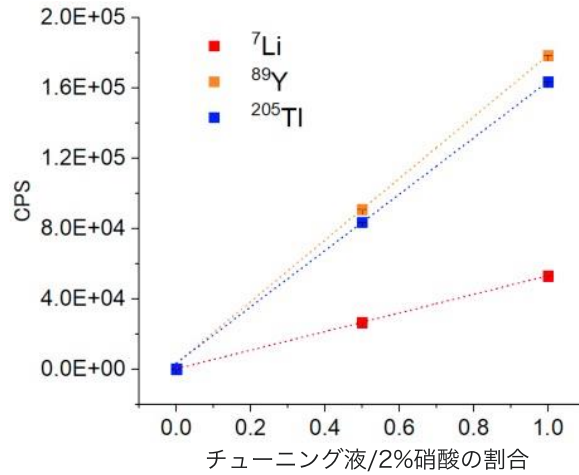


図 3.3-2 チューニング溶液中の元素(⁷Li、⁸⁹Y、²⁰⁵Tl)の濃度依存性

次に Zr 標準溶液を用いて 0、0.1、0.5、5、10、20、50 ppb の溶液を調製し、校正曲線を取得したところ、以下のように Zr/Tl ratio が濃度に対して良い直線性を示すことがわかった(図 3.3-3)。また、バックグラウンドの信号強度から定量下限値は 2.2 ppt であることがわかった[16]。

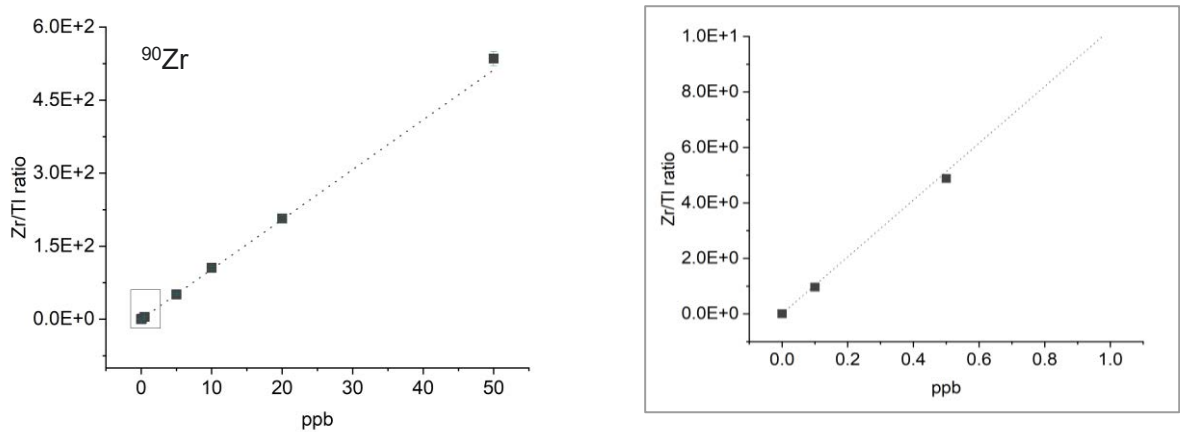


図 3.3-3 0-50 ppb の範囲の Zr 標準溶液の校正曲線 (右側の枠線内は 0-1 ppb の拡大)

同様にU標準溶液を用いて0、0.1、0.5、5、10、20、50 ppbの範囲で較正曲線を取得したところ、こちらもZrと同様に良い直線性を示すことがわかった(図3.3-4)。また、バックグラウンドの信号強度から定量下限値は1.5 pptであることがわかった。

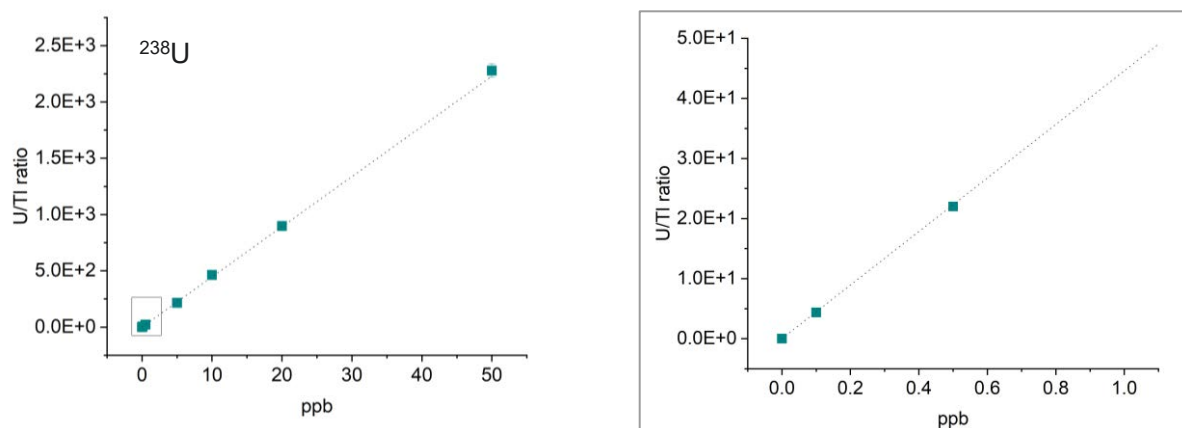


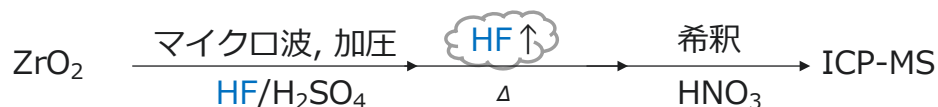
図 3.3-4 0-50 ppb の範囲の U 標準溶液の較正曲線 (右側の枠線内は 0-1 ppb の拡大)

(5) 簡便な ICP-MS 試料の調製方法の検討

これまでインパクトを用いてフィルター上に捕集した微粒子を定量分析するためには、難溶性の ZrO_2 を含んだサンプルを溶解させる必要があるため、毒物である HF と高周波加熱反応装置を用いなければならなかった。この際、数の限られた PTFE 製の専用耐圧容器を用いなければならず大量のサンプルを処理するには不適であること、サンプル調製に危険を伴うことや ICP-MS の性能を低下させることが懸念されていた。そのため、今回新たにより簡便に大量に処理ができる手順へと変更できることがわかったので、その検討内容について述べる。

まずは(a)既存と(b)改良後のスキームを図3.3-5に記載する。

(a) 既存のICP-MSサンプル溶液の調製工程



(b) 改良後のICP-MSサンプル溶液の調製工程



図 3.3-5 ICP-MS サンプル溶液の調製工程スキーム : (a) 既存、(b) 改良後

(a) 既存の ICP-MS サンプル溶液の調製方法

- (1) インパクトを用いてフィルター上に捕集された ZrO_2 を溶解させるため、PTFE フィルターをカットし、それを専用の PTFE 耐圧容器に入れ、5 mL conc. HF/ H_2SO_4 中、高周波加熱反応装置(図 3.3-6)を用いて最大 600 W、30 分加熱を行う(調製可能試料数：最大 6 試料/回)。
- (2) 常温にて 12 時間放置した後、フィルターを洗浄して HF のみを完全に蒸発させるため、180 °C で 2 時間程度加熱した後、5%希硝酸にて任意に希釈して測定溶液を調製する。

(b) 改良後の ICP-MS サンプル溶液の調製方法

- (1) フィルター上に捕集された ZrO_2 を溶解させるため、セルロースフィルターをカットし、それをガラス製 50mL ビーカーに入れ、conc. H_2O_2 / H_2SO_4 1.7 mL 中、200 °C のホットプレート上で 30 分加熱後、 ZrO_2 を完全に溶解させるため NH_4Cl 2 mg を加えて、300 °C、10 分加熱を行う(調製可能試料数：最大 12 試料/回、ホットプレート次第で増設可能)。
- (2) 加熱後の溶液を常温に戻し、5%希硝酸にて任意に希釈した後測定溶液を調製する。



図 3.3-6 高周波加熱反応装置 ETHOS1600 の外観

フィルター上に捕集された微粒子は ng~ μ g オーダーであるため、肉眼で溶解したかどうか視認することは困難である。そのため、定性的ではあるが視認が可能な ZrO_2 1.0、2.5、5.0、10.0 mg を用いて、これらが確実に溶解する条件を探索することにした。これまでに ZrO_2 を溶解させるには HF を用いる他[17]、conc. H_2SO_4 もしくは(1+1) H_2SO_4 中で 250 °C 以上の加熱が必要であること[18]、 ZrO_2 の 10 倍量の NH_4Cl を用いること[19]、反応装置などによる加圧が必要であること[18]が報告されている。

そのため、まず、conc. H_2SO_4 1 mL 中に ZrO_2 1 mg を投入して 250 °C で加熱したところ全く溶解しなかった。加えて、300 °C に加熱したところ一部は溶解したが、完全には溶解しなかった。さらに 300 °C で ZrO_2 の質量の約 10 倍量の NH_4Cl 10 mg を加えると、今度は 10 分以内に全て溶解することがわかった。また、 ZrO_2 2.5~10.0 mg を用いた場合においては、それぞれその 10 倍量の NH_4Cl を加えれば溶解したことから、 ZrO_2 の量に依存して溶解させるために必要な NH_4Cl の量は変化することがわかった。この結果から、改良後の ICP-MS サンプル溶液の調製方

法では秤量の簡便さも考慮に入れて、各サンプルに対して NH_4Cl 2.0 mg を加えることとした (図 3.3-7, 表 3.3-1)。



図 3.3-7 フィルター上に捕集した ZrO_2 を溶解中の外観

表 3.3-1 ZrO_2 の硫酸(1 mL)への溶解性 (NH_4Cl 濃度依存性)

ZrO ₂ の溶解性 in H ₂ SO ₄ 1 mL@300℃				
ZrO ₂ / mg	NH ₄ Cl / mg			
	10	20	40	100
1.0	○	○	○	○
2.5	×	○	○	○
5.0	×	×	○	○
10.0	×	×	×	○

※○:溶解した、×:溶解しない

3.3.2 まとめ

模擬微粒子の元素の定量に用いる ICP-MS を整備した。チューニング液を用いた性能確認と硝酸のみでは低いバックグラウンドであった。Zr, U 標準溶液を用いて含有元素の較正曲線を作製したところ、Zr/Tl 比及び U/Tl 比ともに各濃度と良い直線性を示した。加えて、測定対象とする元素 Zr 及び U の定量下限値は ppt レベルであることがわかった。また、新たにフィルターに捕集した ZrO_2 を簡便に溶液化し、ICP-MS 溶液試料とする方法を見出した。今後はこの調製方法を用いて模擬微粒子の定量を行っていく予定である。

3.4 模擬アルファ微粒子の表面状態分析に関する研究

3.4.1 令和3年度実施内容及び成果

(1) 研究の目的

本研究において新たに開発する濃縮肥大化法では、肥大化微粒子を生成する。肥大化した微粒子の状態は ATOFMS の測定感度に関係するため、濃縮肥大化した微粒子の表面状態や元素分布に関する知見を得ることは重要である。令和3年度は、模擬アルファ微粒子生成装置を用いて生成し、インパクタで捕集した模擬アルファ微粒子の分析を行う。本分析で得られた結果は、令和4年度以降の模擬微粒子発生装置、改良型 ATOFMS の開発、改良のための基礎データとなるものである。

(2) 実験

大阪大学に設置した模擬アルファ微粒子生成装置を用いて、 UO_2/ZrO_2 の濃度比が 90/10、50/50、2.5/97.5、0/100 となるペレット試料にレーザーを照射し、アブレーションによって模擬アルファ微粒子を生成した。これを、インパクタを用いてカーボンテープ上に捕集した。京都大学において、その捕集物を SEM-EDS 装置（Phenom 社製 Phenom ProX: 加速電圧 15 kV、最大倍率 130,000 倍）を用いて分析を行った。

(3) 結果と考察

試料全体の SEM 像を図 3.4-1 に示す。インパクタにて捕集されたため、位置によっては複数の粒子が重なっており、粒子の形状や大きさなどについては粒子生成時の性状が保存されていない可能性がある。したがって、粒子の観察は図 3.4-1 において白く見える微粒子が多く捕集されている部分から離れており、生成した個々の粒子の性状が保たれていると考えられる位置にて粒子形状の観察や EDS による組成分析を行った。インパクタの原理上、捕集中心から離れるに従って粒径が大きくなる点には注意が必要であるが、令和3年度においては粒径に関する定量的な分析は不要であると考えた。

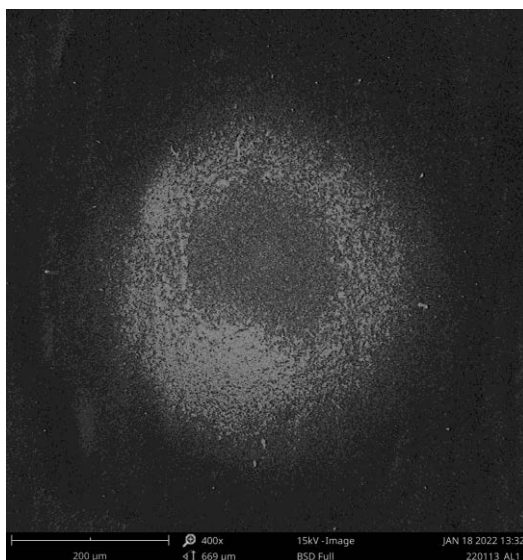


図 3.4-1 インパクタにて捕集された微粒子の全体の SEM 像（400 倍）

図 3.4-2 から図 3.4-4 に UO_2/ZrO_2 の濃度比が 90/10 にて生成した微粒子の SEM 像、EDS の結果得られた代表的な X 線スペクトルを示す。また、EDS によって得られた元素組成については表 3.4-1 に示す。

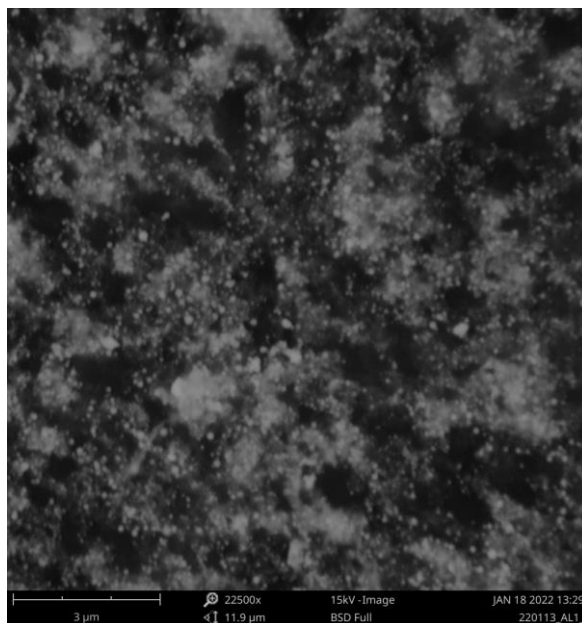


図 3.4-2 UO_2/ZrO_2 の濃度比が 90/10 にて生成した微粒子の SEM 像 (22,500 倍)

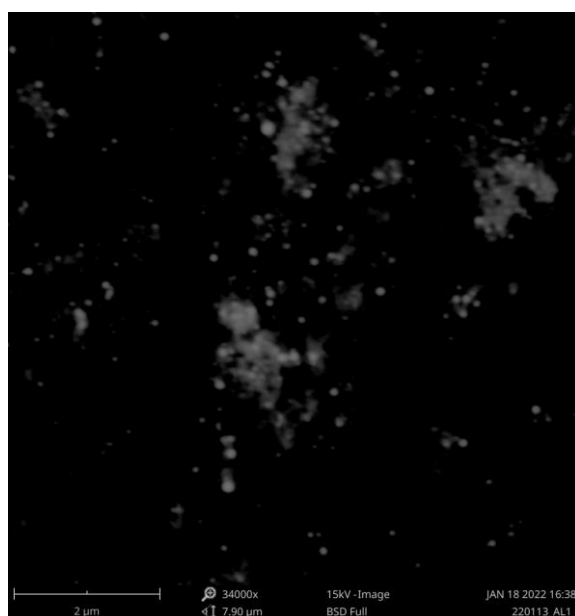


図 3.4-3 UO_2/ZrO_2 の濃度比が 90/10 にて生成した微粒子の SEM 像 (34,000 倍)

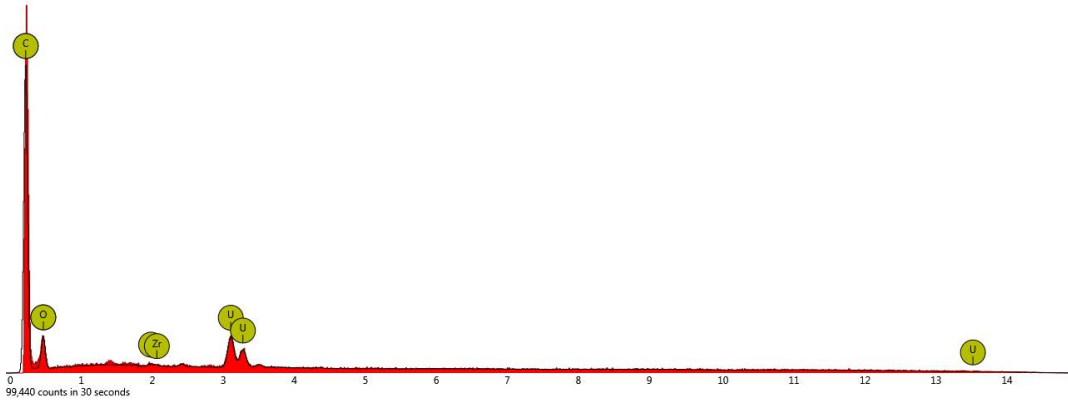


図 3.4-4 UO_2/ZrO_2 の濃度比が 90/10 にて生成した球状微粒子の EDS の結果

表 3.4-1 UO_2/ZrO_2 の濃度比が 90/10 にて生成した球状微粒子の元素組成の例

Element	Atomic Concentration (%)	Error (%)
Zr	0.4	0.6
U	9.1	0.7
O	28.4	0.1
C	62.1	0.9

図 3.4-5 から図 3.4-7 に UO_2/ZrO_2 の濃度比が 50/50 にて生成した微粒子の SEM 像、EDS の結果得られた代表的な X 線スペクトルを示す。また、EDS によって得られた元素組成については表 3.4-2 に示す。

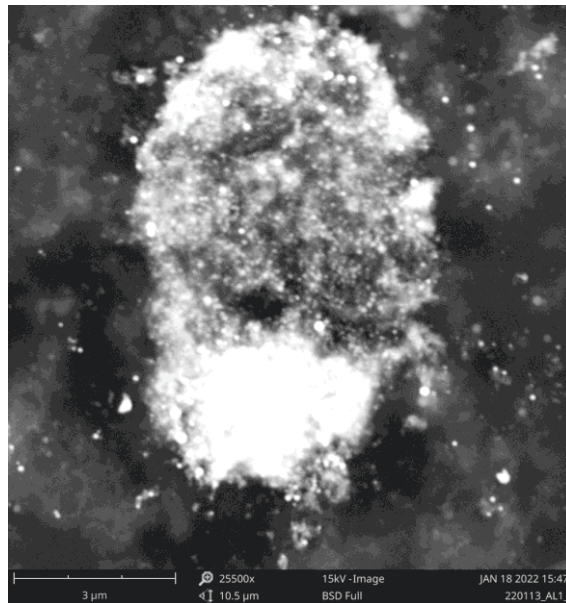


図 3.4-5 UO_2/ZrO_2 の濃度比が 50/50 にて生成した粒子の SEM 像 (25,500 倍)

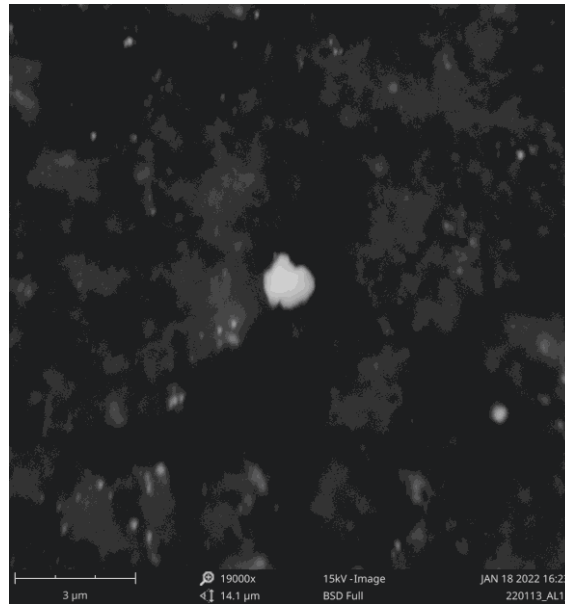


図 3.4-6 UO_2/ZrO_2 の濃度比が 50/50 にて生成した不定形粒子の SEM 像 (19,000 倍)

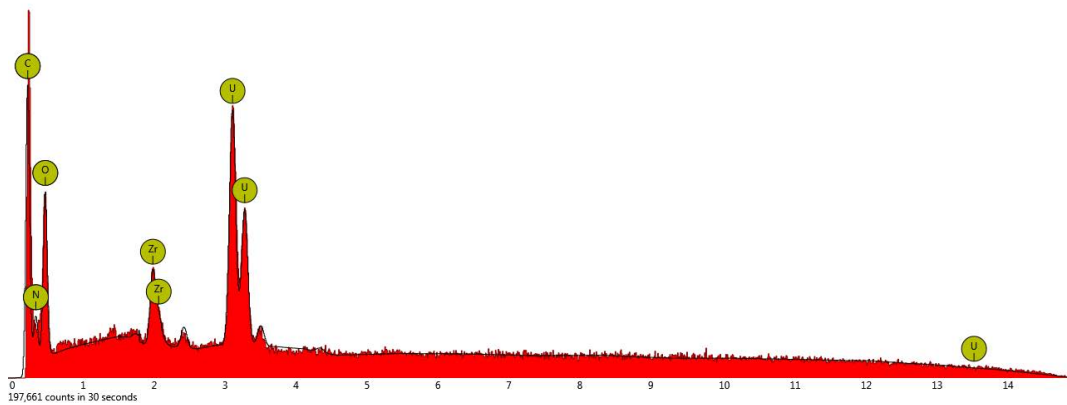


図 3.4-7 UO_2/ZrO_2 の濃度比が 50/50 にて生成した不定形粒子の EDS の結果

表 3.4-2 UO_2/ZrO_2 の濃度比が 50/50 にて生成した不定形粒子の元素組成の例

Element	Atomic Concentration (%)	Error (%)
Zr	3.0	0.0
U	14.8	0.2
O	32.4	0.1
N	11.9	4.9
C	37.9	0.9

図 3.4-8 から図 3.4-11 に UO_2/ZrO_2 の濃度比が 2.5/97.5 にて生成した微粒子の SEM 像、EDS の結果得られた代表的な X 線スペクトルを示す。また、EDS によって得られた元素組成については表 3.4-3 ならびに表 3.4-4 に示す。

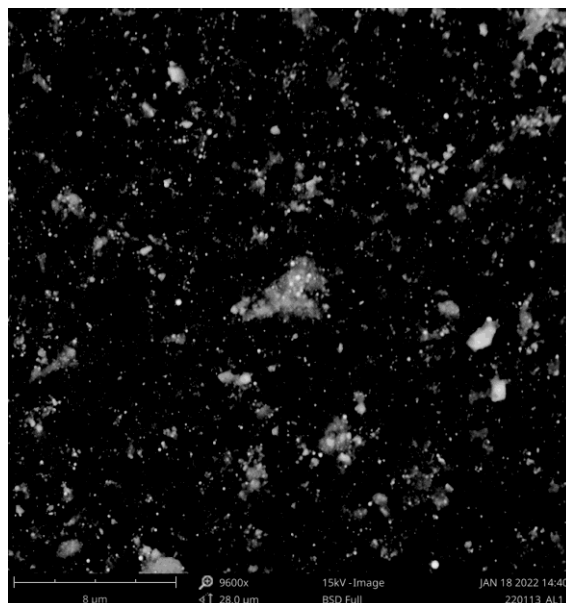


図 3.4-8 UO_2/ZrO_2 の濃度比が 2.5/97.5 にて生成した粒子の SEM 像 (9,600 倍)

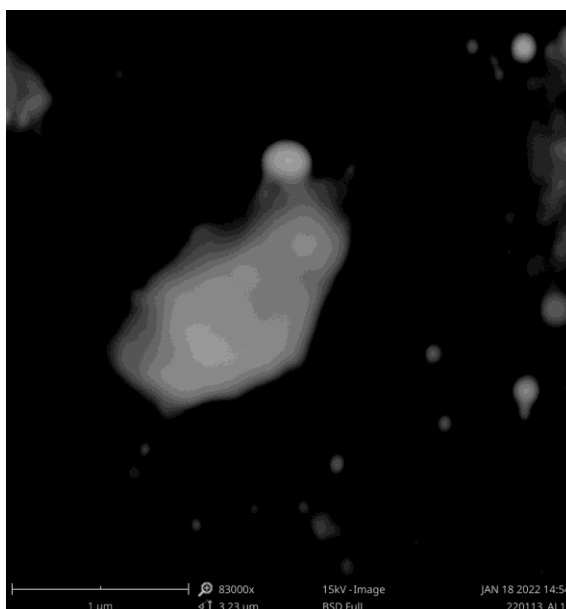


図 3.4-9 UO_2/ZrO_2 の濃度比が 2.5/97.5 にて生成した球状微粒子及び不定形粒子の SEM 像 (83,000 倍)

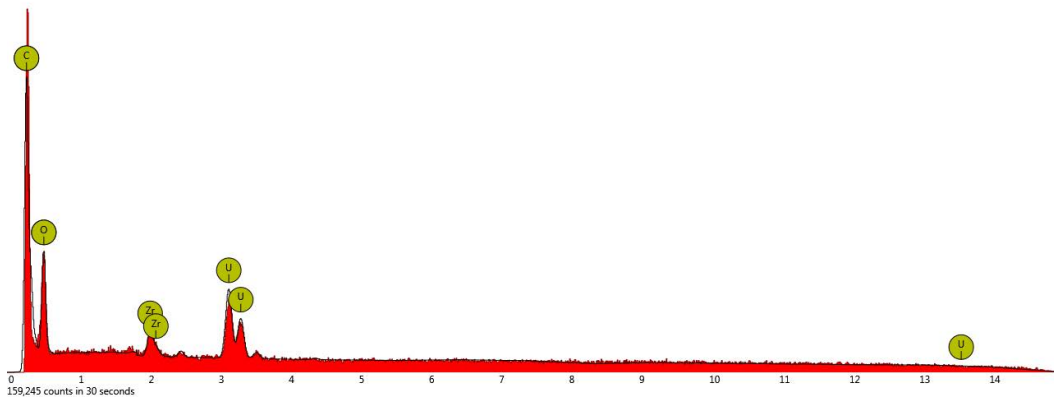


図 3. 4-10 UO_2/ZrO_2 の濃度比が 2. 5/97. 5 にて生成した球状微粒子の EDS の結果

表 3. 4-3 UO_2/ZrO_2 の濃度比が 2. 5/97. 5 にて生成した球状微粒子の元素組成の例

Element	Atomic Concentration (%)	Error (%)
Zr	1. 4	0. 1
U	6. 9	1. 0
O	30. 8	0. 0
C	60. 9	0. 9

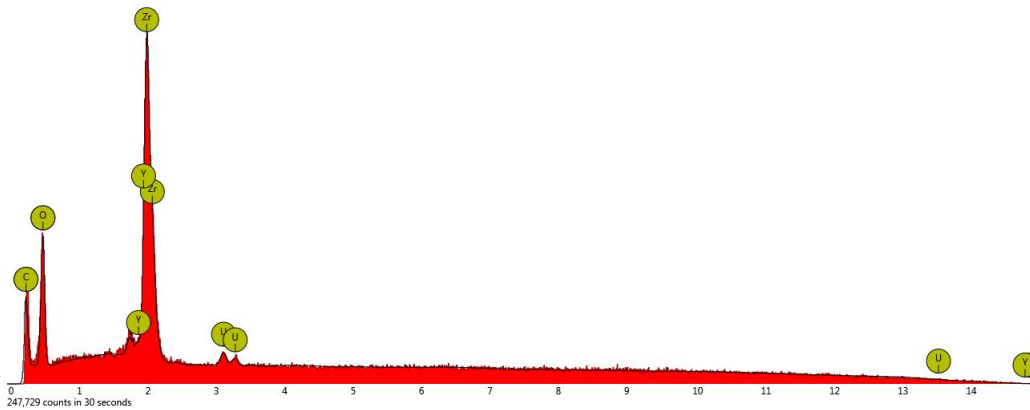


図 3. 4-11 UO_2/ZrO_2 の濃度比が 2. 5/97. 5 にて生成した不定形粒子の EDS の結果

表 3. 4-4 UO_2/ZrO_2 の濃度比が 2. 5/97. 5 にて生成した不定形粒子の元素組成の例

Element	Atomic Concentration (%)	Error (%)
Zr	10. 7	0. 0
Y	0. 5	0. 0
U	1. 0	0. 6
O	40. 1	0. 0
C	47. 8	0. 8

図 3.4-12 から図 3.4-14 に UO_2/ZrO_2 の濃度比が 0/100 (ZrO_2 のみ) にて生成した微粒子の SEM 像、EDS の結果得られた代表的な X 線スペクトルを示す。また、EDS によって得られた元素組成については表 3.4-5 に示す。

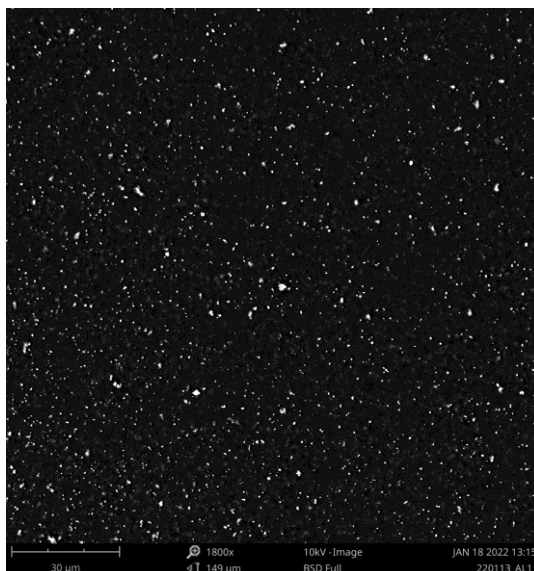


図 3.4-12 UO_2/ZrO_2 の濃度比が 0/100 にて生成した粒子の SEM 像 (1,800 倍)

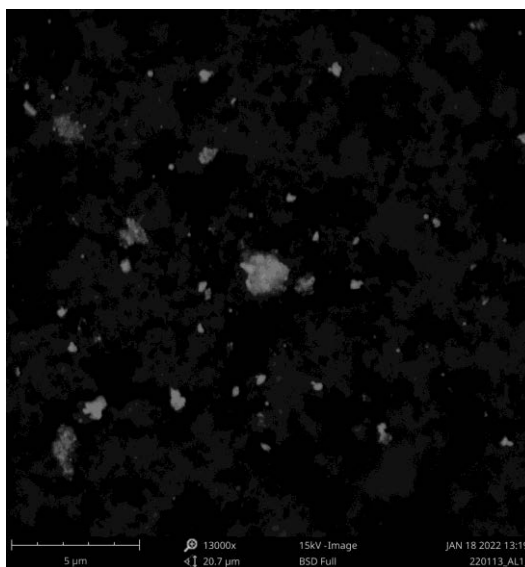


図 3.4-13 UO_2/ZrO_2 の濃度比が 0/100 にて生成した不定形粒子の SEM 像 (13,000 倍)

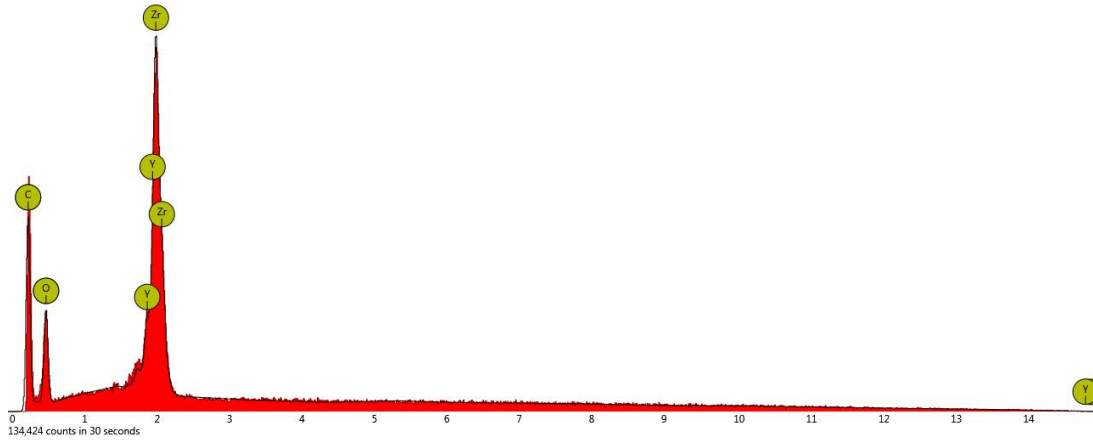


図 3. 4-14 UO₂/ZrO₂ の濃度比が 0/100 にて生成した不定形粒子の EDS の結果

表 3. 4-5 UO₂/ZrO₂ の濃度比が 0/100 にて生成した不定形粒子の元素組成の例

Element	Atomic Concentration (%)	Error (%)
Zr	6.3	0.0
Y	1.3	0.0
O	20.7	0.1
C	71.7	0.9

表 3. 4-1 から表 3. 4-5 に示した微粒子の元素組成（原子数濃度）を U, Zr, Y にのみ着目し、これらの組成比（原子数比）に補正したものを表 3. 4-6 に示す。濃度は原子数濃度を示している。

表 3. 4-6 各微粒子の U, Zr, Y に関する組成比（原子数濃度）

UO ₂ /ZrO ₂	90/10 (球状粒子)	50/50 (球状粒子)	2.5/97.5 (球状粒子)	2.5/97.5 (不定形粒子)	0/100 (不定形粒子)
Zr	4.2	16.9	16.9	87.7	82.5
Y	N. D.	N. D.	N. D.	4.1	17.5
U	95.5	83.1	83.1	8.2	N. D.

これらの分析の結果、微粒子生成装置を用いて生成しインパクトで捕集した模擬アルファ微粒子には、粒径が 1 μm 未満の球状粒子と、数 μm のサイズの不定形粒子が存在していることがわかった。球状粒子及び不定形粒子の EDS による元素分析の結果から、球状粒子では不定形粒子に比べてウランの濃度が高くなる傾向がみられ、その濃度は微粒子の生成に用いられた原料である UO₂/ZrO₂ 混合物中のウランの濃度より高い傾向にあることがわかった。球状粒子は原料

が加熱された際に気化し、その後凝縮することで生成すると考えられ、不定形粒子はその大きさからも原料の一部が固体のまま小破片となって飛散し捕集されたと推測される。UO₂、ZrO₂の融点はそれぞれ 2865 °C、2715 °C と大きな差異はないため、微粒子生成の過程のうち混合物原料へのレーザー照射による加熱においては、どちらの原料物質も同程度の割合で気化しているものと考えられる。また凝縮過程において球状粒子が生成する際にも大きな際が生じるとは考え難い。また、UO₂ は酸素雰囲気では非化学量論相 UO_{2+x} や、より高次の酸化物である U₃O₇ 等が生成することが知られており [20][21]、原料の UO₂ の一部がこれらの化学状態にあることが推測されるが、いずれの酸化物も UO₂ より高い融点をもつものではなく、異なる化学形のウラン酸化物が生成したことによる気化・凝縮過程への影響は考えられない。以上のことから、球状微粒子においてウラン濃度が高くなる傾向についての原因が原料の化学状態や融点の差異によるものでなければ、球状微粒子の表面と内部とでウラン濃度が不均一である可能性も考えられる。もし球状微粒子の構成元素が不均一であったとしても、肥大化のプロセスや肥大化後の粒子の性状分析等には大きな影響はないと考えられる。一方で、原料の一部が気化することなく小破片となって飛散している場合においては、SEM-EDS による肥大化効率の検証の際にはバックグラウンドとなるため、原料の調製方法やレーザー加熱の条件を検討する必要があると考える。

(4) サブミクロンサイズの粒子の粒径分布の取得方法の検討

濃縮肥大化の手法で生成する粒子の表面状態の分析においては、SEM-EDS を用いて肥大化粒子のサイズと元素組成について分析を行うことを計画している。元素組成については十分な統計精度で考察するために、可能な限り多くの粒子に対して EDS による分析を行う。粒径分布の測定を十分な統計精度で行うためには、SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) を用いた nm ~ μm 領域での分析が一般的であるが、測定にはエアロゾル状態の核燃料物質を用いる必要があるため安全に取り扱うのは難しいと考える。そこで、濃縮肥大化した後に粒子を捕集し、個々の粒子に対して SEM を用いて粒径(サイズ)と形状を測定する手法が適切であると考えた。しかし、個々の粒子に対して一つずつ撮像、計測をするのは合理的でないため、複数の粒子に対する SEM 像の画像解析を行うことで多くの粒子を対象とした粒径分布や形状分析を行うことを検討し、現有の SEM 装置である Phenom ProX に多数の粒子に対する画像解析が可能となる「パーティクルメトリックソフトウェア」を導入することとした。本ソフトウェアを用いることで、統計精度の高い客観的で定量的な粒子データの取得が可能になるため、濃縮肥大化の効果の検証には最適であると考えられる。

3.4.2 まとめ

UO₂/ZrO₂ の濃度比が 90/10、50/50、2.5/97.5、0/100 である混合試料を原料とし、微粒子生成装置を用いて生成した粒子を対象として、SEM-EDS を用いて性状分析を行った。その結果、原料が気化、凝縮の過程を経て生成したと考えられるサブ μm の粒径をもつ球状微粒子と、原料が気化することなく小破片となって飛散したと考えられる不定形の粒子が存在することがわかった。また粒子の元素組成分析においては、原料であるウラン、ジルコニウム (イットリウム) を同定、定量できることが確認され、濃縮肥大化した粒子に対する表面状態等の性状分析も可能であることがわかった。また、濃縮肥大化した粒子の粒径分布や形状分析を行うための手法を検討した結果、SEM 像の画像解析による手法が適切であると結論した。

3.5 研究推進

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た。また、以下の通り、研究実施計画を推進するための打ち合わせや会議等を開催した。

- キックオフミーティング（令和3年8月2日）
 - ・メンバー顔合わせ・自己紹介
 - ・各実施項目、実施目標と研究体制の確認
 - ・CLADS への提出書類の確認
 - ・予算申請に必要な見積もりとエビデンス、積算書の内容の相互確認

- 中間フォロー（令和4年2月7日）
 - ・PO への現状の報告
 - ・レーザー用混合ガスの納品遅れ、ターボ分子ポンプ納品遅れによる業務期間延長に関する報告・説明

- 不定期ミーティング（各実施班と豊嶋代表とで適宜開催）
 - ・各実施班の現状報告
 - ・問題点の相談

4. 結言

令和3年度において、以下に示す4つの実施項目についての研究を実施した。

- (1) 改良型 ATOFMS の開発研究では、ATOOFMS の質量分解能の向上と高感度化に向けて、ATOOFMS の粒子検出部の設計を行うことを令和3年度の目標とした。イオン軌道を市販型の同軸型からV字型へと変更することで、装置の大きさを1.3倍程度の増加に収めつつ、イオンの飛行距離を約2倍に伸ばした。さらに、イオン化部及びリフレクトロン機構の電極構造と印加電圧を、イオン軌道シミュレーションを用いて最適化した結果、市販の ATOFMS と比較して、質量分解能は10倍以上、イオン透過率は9倍以上向上する結果を得ることができた。また、その質量分析計に適合する粒子検出部の設計を完了した。すなわち、本研究課題を実現するのに十分な性能をもつ改良機の設計に成功し、目標を達成した。イオンの初期分布については仮定に基づいている点も多いが、令和4年度に制作する粒子検出部と簡易型質量分析計を用いた実験によって、実際の値を評価することができるようになる。そこで得られた知見を改良型 ATOFMS の設計にフィードバックすることで、本研究課題の実現可能性の精度を上げる。
- (2) ナノ微粒子の肥大化濃縮法の研究では、令和3年度に肥大化濃縮法開発の準備を整えることを目標とした。微粒子の濃縮に用いる PILS 装置など、新たに開発する肥大化濃縮装置に必要な装置や部品を購入し、濃縮部と肥大化部と結合した肥大化濃縮装置を設計した。試作した肥大化部を用いて、噴霧ならびに乾燥に関する予備的な実験を行い、溶液から乾燥微粒子を製造できることを確認できた。さらに、試料濃度が増えるにつれ、粒径がより大きな乾燥微粒子を得られることがわかった。これらの実施内容から令和3年度の目標を達成できた。実際のガス流量や溶液流量に関するデータが最終的な目的である肥大化濃縮法の開発に必要であるため、令和4年度には、この試作装置あるいはその改良装置を用いてウランの肥大化濃縮実験を実施する。
- (3) 模擬アルファ微粒子の粒径ならびに含有元素分布に関する研究では、令和3年度に模擬アルファ微粒子中に含まれるウラン(U)等の元素の定量に向けた準備を整えることを目標とした。模擬微粒子の元素の定量に用いる ICP-MS を整備した。ICP-MS の性能確認を行い、Zr、U 標準溶液を用いて含有元素の較正曲線を作製したところ、Zr/Tl 比及び U/Tl 比ともに各濃度に対して良い直線性を示した。加えて、測定対象とする元素 Zr 及び U の定量下限値は ppt レベルであることがわかった。また、新たにフィルターに捕集した ZrO_2 を簡便に溶液化し、ICP-MS 溶液試料とする方法を見出した。これらの実施内容から令和3年度の目標を達成できた。令和4年度にはこの調製法を用いて微粒子サンプルの元素分布を測定する予定である。
- (4) 模擬アルファ微粒子の表面状態に関する研究では、改良型 ATOFMS の測定感度に影響する肥大化微粒子の化学状態として、表面状態や元素分布に関する知見を得ることが目的である。令和3年度は、肥大化微粒子との比較データとなる肥大化していない模擬アルファ微粒子の情報を取得した。U/Zr の比率が異なる (U, Zr) O_2 固体試料から模擬アルファ微粒子を生成し、SEM-EDS 装置を用いた観測を実施した。その結果、原料が気化、凝縮を経て生成したと考えられるサブ μm の粒径をもつ球状微粒子と、原料が小破片となって飛散したと考えられる不定形の粒子が存在することがわかった。また、粒子の元素組成分析においては、原料であるウラン、ジルコニウム (イットリウム) を同定、定量できることを確認し、濃縮肥大化した粒子に対する表面状態等の性状分析も可能であることがわかった。濃縮肥大化した粒子の粒径分布や形状分析を行うための手法を検討した結果、令和4年度以降、SEM

像の画像解析による手法が応用可能であると結論した。これらの結果から令和 3 年度の目標を達成することができた。

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.
- [2] 廃炉・汚染水対策関係閣僚等会議, 東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ, 令和元年12月27日, 2019.
- [3] 国際廃炉研究開発機構, 福島第一原子力発電所の原子炉格納容器内等で採取された資料の分析, 廃炉・汚染水対策チーム会合/事務局会議(第66回)報告資料, 2019年5月30日, 2019.
- [4] 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, vol.26, 2011, pp.183-194. DOI: 10.11203/jar.26.183
- [5] 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, vol.27, 2012, pp.371-384. DOI: 10.11203/jar.27.371
- [6] 日本原子力研究開発機構, 単一微粒子質量分析法に基づくアルファ微粒子オンラインモニタリングに向けた基礎検討(委託研究)-令和元年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業-, JAEA-Review 2020-050, 2021, 69p.
- [7] K. A. Pratt et al., Development and Characterization of an Aircraft Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer, Anal. Chem. Vol.81, 2009, pp.1792-1800. DOI: 10.1021/ac801942r
- [8] C. C. Vera et al., Initial velocity distributions of ions generated by in-flight laser desorption/ionization of individual polystyrene latex microparticles as studied by the delayed ion extraction method, Rapid Commun. Mass Spectrom. Vol.19, 2005, pp.133-146. DOI: 10.1002/rcm.1753
- [9] W. Wiley and I. McLaren, Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution, Rev. Sci. Instrum. vol.26, 1955, pp.1150-1157. DOI: 10.1063/1.1715212
- [10] A. Mamyrin et al., The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution, Sov. Phys. JETP. vol.37, 1973, pp.45-48.
- [11] T. Wang, et al., Design parameters of dual-stage ion reflectrons, Rev. Sci. Instrum. vol.65, 1994, pp.1585-1589. DOI: 10.1063/1.1144896
- [12] J. A. Nelder and R. Mead, A simplex method for function minimization, Comput. J. vol.7, 1965, pp.308-313. DOI: 10.1093/comjnl/7.4.308
- [13] R. J. Weber et al., A Particle-into-Liquid-Collector for Rapid Measurement of Aerosol Bulk Chemical Composition, Aerosol Sci. Technol. vol.35, 2001, pp.718-727. DOI: 10.1080/02786820152546761
- [14] D. A. Orsini et al., Refinements to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition, Atmos. Environ. vol.37, 2003, pp.1243-1259. DOI: 10.1016/S1352-2310(02)01015-4
- [15] E. McCurdy et al., Agilent オクタポールリアクションシステムとヘリウムコリジョンモードを使用した ICP-MS でのスペクトル干渉の一斉除去, <https://www.chem-agilent.com/pdf/00061215.pdf> (参照: 2023年2月19日).

- [16] 上本道久, 分析の信頼性を支えるもの 検出限界と定量下限の考え方, ぶんせき, vol. 5, 2010, pp. 216-221.
- [17] 石塚紀夫, 上叢義則, 柘植明, 誘導結合プラズマ発光分析法による酸化ジルコニウム中不純物の定量, 分析化学, vol. 34, 1985, pp. 487-491. DOI: 10.2116/bunsekikagaku.34.8_487
- [18] 志波雄三, 高純度ジルコニアセラミックスの微量不純物分析技術の研究, 佐賀県窯業技術センター 平成 26 年度 研究報告書, 2015, pp. 10-14, https://www.scri.gr.jp/site_files/file/kenyuu_kaihatsu/houkokusyo/h26/H26_3.pdf (参照:2023年11月30日).
- [19] マイルストーンゼネラル社, MDR-1000/6/100/110 アプリケーションノート, レポートコード 165.
- [20] 斎藤安俊, 二酸化ウランの酸化機構, 日本金属学会誌, vol. 39, 1975, pp. 760-767. DOI: 10.2320/jinstmet1952.39.7_760
- [21] 石井保・内藤奎爾, ウラン酸化物の物性と構造-不定比性を中心として-, JAERI 4045, 1968, p5. DOI: 10.11484/jaeri-4045

This is a blank page.

