



JAEA-Review

2023-040

DOI:10.11484/jaea-review-2023-040

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4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)

-FY2022 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

May 2024

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。本レポートはクリエイティブ・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 研究開発推進部 科学技術情報課
〒 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 Library, Institutional Repository and INIS Section, Research and Development Promotion Department, 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4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4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、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4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4年度において、改良型 ATOFMS の試作装置を製作し、粒子検出部の捕集効率、検出効率の測定、TOF スペクトル測定を実施した。捕集効率が約 85 %、検出効率が約 60 %、粒子検出効率は約 6%と見積もられた。レーザー光のビームプロファイルが均質となるように光学系を構築すれば、より高い効率で微粒子を検出できると考えられる。肥大化濃縮法では、濃縮部ならびに肥大化の試験を行い、微粒子を高効率で溶液中に濃縮捕集できること、製作したエアアシスト型アトマイザでは肥大微粒化効率が非常に低いことがわかった。冷却型捕集装置や超音波アトマイザの使用などの改良策を提案した。(U, Zr)O₂ ペレットから生成した微粒子について ICP-MS 分析を実施し、肥大化濃縮装置で捕集した微粒子は捕集の際に U の一部が超純水に溶解することを見出した。肥大化装置の効率を算出し、効率が約 0.1%であると定量した。(U, Zr)O₂ 微粒子の表面状態を SEM-EDS を用いて観察し、大きさが 100 nm 程度の U を含んだ粒子による集合体が観測され、一部の微粒子は肥大化に成功してい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

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

— FY2022 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 FY2022.

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 FY2022.

The present study aims to improve Aerosol Time-Of-Flight Mass Spectrometer (ATOFMS) in order to monitor tiny particles containing alpha emitters such as U and Pu generated in removing debris from the reactors of 1F. In FY2022, we newly fabricated a prototype of the improved ATOFMS and measured collection and detection efficiencies of the particle detection unit and carried out mass measurement using the TOF part. The efficiencies of collection and detection in particle detection unit and that of particle detection in TOF were evaluated to be approximately 85, 60 and 6%, respectively. Higher efficiency is expected by constructing optical system making laser beam more uniform. In the development of an apparatus for preparing enriched and enlarged alpha particles, we carried out experiments using the apparatus and found that tiny particles are well-collected and enriched in solution while the enlargement yield with a presently using air-assist-type atomizer is very low. Improved methods such as uses of a cooled collection apparatus and a supersonic atomizer are suggested. In the analysis of particles produced from (U, Zr)O₂ pellets, it was found that part of U contained in collected modeled-particles is dissolved in super-purified water used for collection by ICP-MS measurement. Efficiency of enlargement of tiny modeled-particles was determined to be 0.1%. In the SEM-EDS measurements, a small amount of aggregated particles was observed, which showed success in enlargement in principle.

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
6. 令和 4 年度 採択課題	12
付録 成果報告書	15

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
6. Accepted Proposal in FY2022.....	12
Appendix Result Report	15

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 (~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
α / β / γ 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

6. 令和4年度 採択課題

令和4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4年3月1日～令和4年5月6日（課題解決型）

令和4年4月7日～令和4年6月16日（国際協力型 日英共同研究）

課題数：8 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）

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4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
革新的アルファダスト撮像装置と高線量率場モニタの実用化とその応用	黒澤 俊介	東北大学
3次元線量拡散予測法の確立と γ 線透過率差を利用した構造体内調査法の開発	谷森 達	京都大学
α 汚染可視化ハンドフットクロスモニタの要素技術開発	樋口 幹雄	北海道大学
高放射線耐性の低照度用太陽電池を利用した放射線場マッピング観測システム開発	奥野 泰希	京都大学
障害物等による劣悪環境下でも通信可能なパッシング無線通信方式の開発	新井 宏之	横浜国立大学

課題名	研究代表者	所属機関
無線 UWB とカメラ画像分析を組合せたリアルタイム 3D 位置測位・組込システムの開発・評価	松下 光次郎	岐阜大学

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
耐放射線プロセッサを用いた組み込みシステムの開発	渡邊 実	岡山大学
マイクロ・ナノテクノロジーを利用したアルファ微粒子の溶解・凝集分散に及ぼすナノ界面現象の探求	塚原 剛彦	東京工業大学

本報告書は、以下の課題の令和4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

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 4 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 R04I030-2)

成果報告書

令和 5 年 7 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4年度分の研究成果を取りまとめたものである。

目次

概略 ix

1. はじめに 1-1

2. 業務計画 2.1-1

 2.1 全体計画 2.1-1

 2.2 実施体制 2.2-1

 2.3 令和4年度の成果の目標および業務の実施方法 2.3-1

3. 実施内容および成果 3.1-1

 3.1 改良型 ATOFMS の開発研究（令和3年度～令和4年度） 3.1-1

 3.1.1 改良型 ATOFMS 装置の開発研究（令和3年度～令和4年度） 3.1-1

 3.1.2 まとめ 3.1-20

 3.2 ナノ微粒子の肥大化濃縮法の研究（令和3年度～令和4年度） 3.2-1

 3.2.1 ナノ微粒子の肥大化濃縮法の研究（令和3年度～令和4年度） 3.2-1

 3.2.2 まとめ 3.2-24

 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（令和3年度～令和4年度） 3.3-1

 3.3.1 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（令和3年度～令和4年度） 3.3-1

 3.3.2 まとめ 3.3-11

 3.4 模擬アルファ微粒子の表面状態分析に関する研究（令和3年度～令和4年度） 3.4-1

 3.4.1 模擬アルファ微粒子の表面状態分析に関する研究（令和3年度～令和4年度） 3.4-1

 3.4.2 まとめ 3.4-10

 3.5 研究推進 3.5-1

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	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

再委託先

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

表一覧

表 3. 3-1	PILS を用いて捕集したときの Zr および U の溶液濃度	3. 3-7
表 3. 3-2	PILS 捕集溶液の限外ろ過前後の U と Zr の濃度変化	3. 3-11
表 3. 4-1	ZrO ₂ を原料とし流量 50 μL/min にて 10 分間捕集した肥大化後の試料中に存在する ZrO ₂ を含む粒子 (図 3. 4-4 の中央付近) の元素組成	3. 4-5
表 3. 4-2	ZrO ₂ を原料とし流量 50 μL/min にて 10 分間捕集した肥大化後の試料中に存在する ZrO ₂ を含む粒子 (図 3. 4-5) の元素組成	3. 4-5
表 3. 4-3	ZrO ₂ を原料とし流量 50 μL/min にて 30 分間捕集した肥大化後の試料中に存在する ZrO ₂ を含む粒子 (図 3. 4-8 の上側) の元素組成	3. 4-6
表 3. 4-4	ZrO ₂ を原料とし流量 50 μL/min にて 30 分間捕集した肥大化後の試料中に存在する ZrO ₂ を含む粒子 (図 3. 4. 8 の下側) の元素組成	3. 4-7
表 3. 4-5	原料に (U _{0.9} , Zr _{0.1})O ₂ を用いて肥大化した試料中の微粒子の集合体 (図 3. 4-12 の中心) の元素組成	3. 4-9

図一覧

図 2. 1-1	本業務の全体計画図	2. 1-1
図 2. 2-1	本業務の実施体制図	2. 2-1
図 3. 1-1	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	3. 1-1
図 3. 1-2	イオン化用 Nd-YAG レーザーの外観写真	3. 1-2
図 3. 1-3	レーザーに対する信号入出力のタイミングチャート	3. 1-3
図 3. 1-4	製作した粒子検出部の 3D モデル (左: 外観、右: 断面図)	3. 1-3
図 3. 1-5	製作した粒子検出部の各パーツの写真	3. 1-4
図 3. 1-6	完成した粒子検出部の装置写真	3. 1-4
図 3. 1-7	(左) 粒子収束部の概略図と (右) エアロダイナミックレンズの模式図	3. 1-5
図 3. 1-8	粒径計測部の概略図	3. 1-6
図 3. 1-9	レーザーインターフェースの概略図	3. 1-6
図 3. 1-10	(左) ビームダンパーの概略図と (右) アライメント用治具	3. 1-7
図 3. 1-11	PMT アッセンブリの概略図	3. 1-7
図 3. 1-12	粒径計測部のチャンバーを上から見た様子	3. 1-8
図 3. 1-13	粒子検出部の全体写真	3. 1-8
図 3. 1-14	図 3. 1-13 とは別角度から撮影した粒子検出部の全体写真	3. 1-9
図 3. 1-15	粒径計測部の拡大写真	3. 1-9
図 3. 1-16	粒子検出部による微粒子検出の一例	3. 1-10
図 3. 1-17	PMT 出力波形強度の頻度分布	3. 1-10
図 3. 1-18	信号検知・タイミング制御回路	3. 1-11
図 3. 1-19	パルス成形回路の回路図	3. 1-11
図 3. 1-20	信号検知・タイミング制御回路のタイミングチャート	3. 1-12
図 3. 1-21	粒子検出 GUI のスクリーンショット	3. 1-12
図 3. 1-22	粒子検出イベント間の時間間隔の頻度分布	3. 1-13
図 3. 1-23	粒子通過時間 (Δt_{PMT}) の頻度分布	3. 1-14
図 3. 1-24	粒子検出部と組み合わせた簡易型 TOF 質量分析計の模式図	3. 1-14
図 3. 1-25	簡易型 TOF の装置写真	3. 1-15
図 3. 1-26	製作したイオン源の写真	3. 1-15
図 3. 1-27	改良型 ATOFMS 用高圧電源システムの概念図	3. 1-16
図 3. 1-28	イオン化用パルスレーザーの光学系	3. 1-16
図 3. 1-29	粒子検出部評価用 ATOFMS システムの全体写真	3. 1-17
図 3. 1-30	微粒子検出試験のタイミングチャート	3. 1-18
図 3. 1-31	TOF の各電極と印加電圧	3. 1-18
図 3. 1-32	微粒子を導入していない条件で得られた TOF スペクトル	3. 1-19
図 3. 1-33	粒子検出部評価用 ATOFMS で得られた TOF スペクトルの例	3. 1-19
図 3. 2-1	肥大化濃縮装置の設計図	3. 2-1
図 3. 2-2	PILS 装置の概略図	3. 2-2

図 3.2-3	PISL 装置を用いた捕集装置の概略図	3.2-2
図 3.2-4	PILS 装置で微粒子や水滴がガラス製インパクトに打ち付けられる様子（中央部）の写真	3.2-3
図 3.2-5	PILS 装置の排出溶液流速に対する捕集効率の変化	3.2-4
図 3.2-6	微粒子生成装置の概略図	3.2-5
図 3.2-7	粒径 125 nm の PSL 標準微粒子の DSL 測定結果	3.2-6
図 3.2-8	粒径 500 nm の PSL 標準微粒子の DSL 測定結果	3.2-6
図 3.2-9	ZrO ₂ 微粒子の DSL 測定結果	3.2-7
図 3.2-10	(U _{0.9} , Zr _{0.1})O ₂ 微粒子の DSL 測定結果	3.2-7
図 3.2-11	(U _{0.5} , Zr _{0.5})O ₂ 微粒子の DSL 測定結果	3.2-8
図 3.2-12	(U _{0.16} , Zr _{0.84})O ₂ 微粒子の DSL 測定結果	3.2-8
図 3.2-13	(U _{0.024} , Zr _{0.976})O ₂ 微粒子の DSL 測定結果	3.2-9
図 3.2-14	肥大化実験システムの概略図	3.2-9
図 3.2-15	走査型モビリティパーティクルサイザー（SMPS）の外観写真	3.2-10
図 3.2-16	光散乱式粒子カウンター（OPC）の外観写真	3.2-11
図 3.2-17	微粒子濃度 63 mg/mL の 125 nm PSL の噴霧後の粒径分布	3.2-12
図 3.2-18	微粒子濃度 6.3 mg/mL の 125 nm PSL の噴霧後の粒径分布	3.2-12
図 3.2-19	微粒子濃度 0.63 mg/mL の 125 nm PSL の噴霧後の粒径分布	3.2-13
図 3.2-20	微粒子濃度 63 mg/mL の 500 nm PSL の噴霧後の粒径分布	3.2-14
図 3.2-21	微粒子濃度 6.3 mg/mL の 500 nm PSL の噴霧後の粒径分布	3.2-14
図 3.2-22	微粒子濃度 63 mg/mL の 800 nm PSL の噴霧後の粒径分布	3.2-15
図 3.2-23	微粒子濃度 6.3 mg/mL の 800 nm PSL の噴霧後の粒径分布	3.2-15
図 3.2-24	微粒子濃度 0.63 mg/mL の粒径 125 nm PSL に濃度 63 mg/mL の粒径 500 nm PSL を混合した溶液の噴霧後の粒径分布	3.2-16
図 3.2-25	微粒子濃度 0.63 mg/mL の粒径 125 nm PSL に濃度 6.3 mg/mL の粒径 500 nm PSL を混合した溶液の噴霧後の粒径分布	3.2-16
図 3.2-26	微粒子濃度 0.63 mg/mL の粒径 125 nm PSL に濃度 0.63 mg/mL の粒径 500 nm PSL を混合した溶液の噴霧後の粒径分布	3.2-17
図 3.2-27	微粒子濃度 63 mg/mL の粒径 500 nm PSL を溶液流速 50 μL/min で噴霧して SMPS で測定した粒径分布	3.2-18
図 3.2-28	微粒子濃度 63 mg/mL の粒径 500 nm PSL を溶液流速 5 μL/min で噴霧して SMPS で測定した粒径分布	3.2-18
図 3.2-29	ZrO ₂ 捕集溶液の原液を噴霧して OPC で測定した粒径分布	3.2-20
図 3.2-30	ZrO ₂ 捕集溶液を 50 分の 1 に希釈した溶液を噴霧して OPC で測定した粒径分布	3.2-20
図 3.2-31	ZrO ₂ 捕集溶液を 500 分の 1 に希釈した溶液を噴霧して OPC で測定した粒径分布	3.2-21
図 3.2-32	(U _{0.9} , Zr _{0.1})O ₂ 微粒子溶液を噴霧して OPC で測定した粒径分布	3.2-21
図 3.2-33	(U _{0.5} , Zr _{0.5})O ₂ 微粒子溶液を噴霧して OPC で測定した粒径分布	3.2-22
図 3.2-34	(U _{0.16} , Zr _{0.84})O ₂ 微粒子溶液を噴霧して OPC で測定した粒径分布	3.2-22
図 3.2-35	(U _{0.024} , Zr _{0.976})O ₂ 微粒子溶液を噴霧して OPC で測定した粒径分布	3.2-23
図 3.2-36	(U _{0.9} , Zr _{0.1})O ₂ 微粒子の捕集溶液を噴霧して SMPS で測定した粒径分布	3.2-23

図 3. 2-37	微粒子生成チャンバーで生成した $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ 微粒子を直接 SMPS で測定した粒径分布	3. 2-24
図 3. 3-1	ICP-MS 7850 の外観	3. 3-2
図 3. 3-2	粒径分布測定装置 ELSZneo の外観	3. 3-2
図 3. 3-3	カスケードインパクト LP-20 の外観	3. 3-3
図 3. 3-4	超遠心分離機 G-L の外観	3. 3-3
図 3. 3-5	$(Y_{0.08}, Zr_{0.92})O_2$ のペレットをレーザーアブレーションしセルロースフィルタ上に捕集した粒径分布と物質量比の分布	3. 3-5
図 3. 3-6	$(Y_{0.08}, Zr_{0.92})O_2$ のペレットをレーザーアブレーションし PTFE フィルタ上に捕集した粒径分布と物質量比の分布	3. 3-5
図 3. 3-7	$(U_{0.5}, Zr_{0.5})O_2$ のペレットをレーザーアブレーションしセルロースフィルタ上に捕集した粒径分布と物質量比の分布	3. 3-6
図 3. 3-8	$(U_{0.5}, Zr_{0.5})O_2$ のペレットをレーザーアブレーションし直接インパクトへ捕集したときの測定溶液濃度と粒径分布	3. 3-6
図 3. 3-9	$(Y_{0.08}, Zr_{0.92})O_2$ のペレットをレーザーアブレーションし直接インパクトへ捕集したときの測定溶液濃度と粒径分布	3. 3-7
図 3. 3-10	$(U, Zr)O_2$ ペレットの U:Zr 物質量比に対する PILS で捕集した溶液の U:Zr の物質量比	3. 3-8
図 3. 3-11	$(U_{0.5}, Zr_{0.5})O_2$ をレーザーアブレーション後に直接インパクト捕集した場合と肥大化濃縮装置を通した後の粒径分布の比較	3. 3-9
図 3. 3-12	(左) $(Y_{0.08}, Zr_{0.92})O_2$ ならびに (右) $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ の PILS 捕集後の粒径分布	3. 3-10
図 3. 3-13	$(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ の (左) 限外ろ過前ならびに (右) 限外ろ過後の粒径分布	3. 3-10
図 3. 3-14	$(U_{0.5}, Zr_{0.5})O_2$ の (左) 限外ろ過前ならびに (右) 限外ろ過後の粒径分布	3. 3-11
図 3. 4-1	粒径 800 nm の PSL 微粒子の肥大化後の SEM イメージ	3. 4-2
図 3. 4-2	粒径 500 nm の PSL 微粒子の肥大化後の SEM イメージ	3. 4-2
図 3. 4-3	粒径 125 nm の PSL 微粒子の肥大化後の SEM イメージ	3. 4-3
図 3. 4-4	ZrO ₂ を原料とし流量 50 μL/min にて 10 分間捕集した肥大化後の試料の SEM イメージ①	3. 4-4
図 3. 4-5	ZrO ₂ を原料とし流量 50 μL/min にて 10 分間捕集した肥大化後の試料の SEM イメージ②	3. 4-4
図 3. 4-6	ZrO ₂ を原料とし流量 50 μL/min にて 10 分間捕集した肥大化後の試料中に存在する ZrO ₂ を含む粒子 (図 3. 4-4 の中央付近) の EDS スペクトル	3. 4-5
図 3. 4-7	ZrO ₂ を原料とし流量 50 μL/min にて 10 分間捕集した肥大化後の試料中に存在する ZrO ₂ を含む粒子 (図 3. 4-5) の EDS スペクトル	3. 4-5
図 3. 4-8	ZrO ₂ を原料とし流量 50 μL/min にて 30 分間捕集した肥大化後の試料の SEM イメージ	3. 4-6
図 3. 4-9	ZrO ₂ を原料とし流量 50 μL/min にて 30 分間捕集した肥大化後の試料中に存在する ZrO ₂ を含む粒子 (図 3. 4-8 の上側) の EDS スペクトル	3. 4-6

図 3. 4-10	ZrO ₂ を原料とし流量 50 μL/min にて 30 分間捕集した肥大化後の試料中に存在する ZrO ₂ を含む粒子（図 3. 4. 8 の下側）の EDS スペクトル	3. 4-7
図 3. 4-11	原料に (U _{0.9} , Zr _{0.1})O ₂ を用いて肥大化した試料の SEM イメージ①	3. 4-8
図 3. 4-12	原料に (U _{0.9} , Zr _{0.1})O ₂ を用いて肥大化した試料の SEM イメージ②	3. 4-8
図 3. 4-13	原料に (U _{0.9} , Zr _{0.1})O ₂ を用いて肥大化した試料中の微粒子の集合体（図 3. 4-12 の中心）の EDS スペクトル	3. 4-9
図 3. 4-14	原料に (U _{0.9} , Zr _{0.1})O ₂ を用いて肥大化した試料中の粒子の集合体の粒径分布（赤色の実線は積算収率）	3. 4-10

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	
阪大	: 国立大学法人大阪大学	
京大	: 国立大学法人京都大学	
ATOFMS	: Aerosol Time-Of-Flight Mass Spectrometer	(単一微粒子質量分析計)
PILS	: Particle Into Liquid Sampler	
TOF-MS	: Time-Of-Flight Mass Spectrometer	(飛行時間型質量分析計)
PMT	: Photomultiplier Tube	(光電子増倍管)
OPC	: Optical Particle Counter	(光散乱式粒子カウンター)
MCP	: Microchannel Plate	(イオン検出器)
DLS	: Dynamic Light Scattering	(動的散乱法)
SMPS	: Scanning Mobility Particle Sizer	
DMA	: Differential Mobility Analyzer	
WCPC	: Water-based Condensation Particle Counter	
ICP-MS	: Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry	(誘導結合プラズマ質量分析法)
SEM	: Scanning Electron Microscope	(走査型電子顕微鏡)
EDS	: Energy Dispersive x-ray Spectroscopy	(分散型 X 線分析装置)

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、作業員の被ばくや環境汚染を防ぐためには、作業員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} – 10^{-6} Bq/cm 3 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較正曲線を作製し、Zr/Tl比およびU/Tl比共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および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。模擬アルファ微粒子の表面状態分析に関する研究では、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 の粒径を持つ球状微粒子と、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。

令和4年度において、改良型ATOFMSの開発研究では、改良型ATOFMSの試作装置を製作し、最終装置の開発に向けた試験を行った。令和3年度に設計した粒子検出部と簡易型のTOFの製作を

行った。製作した粒子検出部について、微粒子が連続光を通過する際に生じる散乱光を検出し、その信号特性に基づいて、信号検知・タイミング制御回路を製作し、粒子検出部の捕集効率、検出効率の測定を行った。開発した粒子検出部は、微粒子濃度が約 20,000 個/L 時において、捕集効率が約 85 %、検出効率が約 60 %となることがわかった。粒子検出部評価用 ATOFMS システムを構築し、粒子速度と同期させたタイミングでパルス光を照射し、TOF スペクトルを得た。TOF における粒子検出効率は約 6%と見積もられた。レーザー光のビームプロファイルが均質となるように光学系を構築すれば、より高い効率で微粒子を検出できると考えられる。

ナノ微粒子の肥大化濃縮法の研究では、PILS (Particle Into Liquid Sampler) 装置を用いた濃縮部の試験を行い、KCl 微粒子を非常に高い効率で溶液中に捕集できることを見出した。また、肥大化部では、高濃度の微粒子溶液では肥大化されるが、低濃度では粒径分布に変化がないことがわかった。また、製作したエアアシスト型アトマイザでは微粒化効率が非常に低いことを見出した。今年度の条件検討により問題点を抽出し、冷却型の PILS 装置や超音波アトマイザの使用などの改良策を提案した。

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、模擬微粒子を生成させるため、 $(U_xZr_{1-x})O_2$ ペレットに対して生成した微粒子について ICP-MS を用いた定量分析を実施した。直接インパクトに捕集した微粒子については $1 \mu\text{m}$ を最大値に持つ粒径分布を示す一方、肥大化装置で捕集した微粒子の粒径分布は $0.2 \mu\text{m}$ に最大値を持っていた。レーザーアブレーションの過程で U が酸化され、PILS 捕集の際に U の一部が超純水に溶解することが原因と判明した。肥大化装置の効率を算出し、効率が非常に低く約 0.1%であると明確にした。これらのデータをもとに上記の肥大化濃縮法の今後の改良案へ反映した。

模擬アルファ微粒子の表面状態分析に関する研究では、肥大化の効果を評価するために、PSL 標準微粒子、 ZrO_2 、 $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ を原料として生成した微粒子の表面状態の観察を SEM-EDS を用いて行った。標準微粒子の観察では、複数の PSL 粒子による集合体の存在から肥大化の成功が示唆された。 $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ の観察では、大きさが 100 nm 程度の U を含んだ粒子による集合体が観測され、標準粒子と同様に肥大化が成功していることが示唆された。また、 $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ については約 1,000 個の肥大化したと考えられる粒子に対し形状分析を行い、中央粒径や平均粒径などを見積もり、今後肥大化条件を検討する上で必要な基礎情報が得られた。

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、福島第一原子力発電所（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。2023年度現在までに、デブリ取り出しの着手は再延期されており、23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更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 ATOFMS [4] [5] を応用し、ATO FMS 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。ATO FMS 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 ATO FMS 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 (U-238) 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 ATO FMS 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 ^{238}U の検出下限を 10^{-7} – 10^{-6} Bq/cm³ と評価し、原理的に ATO FMS 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 ATO FMS 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ことが判明した。(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 程度に分布を持っていたが、ATO FMS では、粒子飛行速度計測部での検出可能粒径がおおよそ 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、ATO FMS 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^+ ・ UO^+ ・ UO_2^+ など) は、質量分解能（飛行時間の時間分解能）が悪いことが判明した。

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、ATO FMS 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 ATO FMS 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、ATO FMS 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。現在のウラン、プルトニウム等の α 線放出核種の空気中の濃度はダストサンプラで空気中のダストを集塵し、集塵ろ紙の α 線を測定しており、リアルタイム性に欠けている。本研究は、燃料デブリ取り出し作業現場で、オンラインでしかも高感度で、モニタリングを実現するもので、人体および環境の放射線安全管理に重要である。令和 3 年度にエキシマレーザーは購入したものの、レーザー駆動用のガスがウクライナでの戦争により入手不可能となり当面使用できる状況にない。しかしながら、エキシマレーザーよりも性能は劣るものの、変更申請提案の YAG レーザー (50Hz) でも、肥大化濃縮法による効率改善により、 ^{239}Pu 空気中濃度限度の 7×10^{-7} Bq/cm³ のリアルタイム測定が可能である。また、YAG レーザーは固体レーザーであり、特殊ガス等の消耗品を必要としないので、実用機を考慮した時のランニングコストや取扱い容易さ等の利点がある。

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。

項目	年度		
	令和3年度	令和4年度	令和5年度
(1) 改良型AOFMSの開発研究		要素研究フェーズ (要素開発)	検証フェーズ (性能評価)
	レーザー入手 装置の設計	試作装置製作	装置製作
		試験	試験
			まとめ
(2) ナノ微粒子の肥大化濃縮法の研究	装置入手・製作	性能試験	性能試験
			まとめ
(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	ICP-MSの入手 ・整備	模擬アルファ微粒子の測定	模擬アルファ微粒子の測定
			まとめ
(4) 模擬アルファ微粒子の表面状態分析 に関する研究 (京都大学)	装置整備・ 微粒子分析	模擬アルファ微粒子の測定	模擬アルファ微粒子の測定
			まとめ
(5) 研究推進	技術評価委員会の開催	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	まとめ・評価

図 2.1-1 本業務の全体計画図

2.2 実施体制

実施体制を図 2.2-1 に示す。

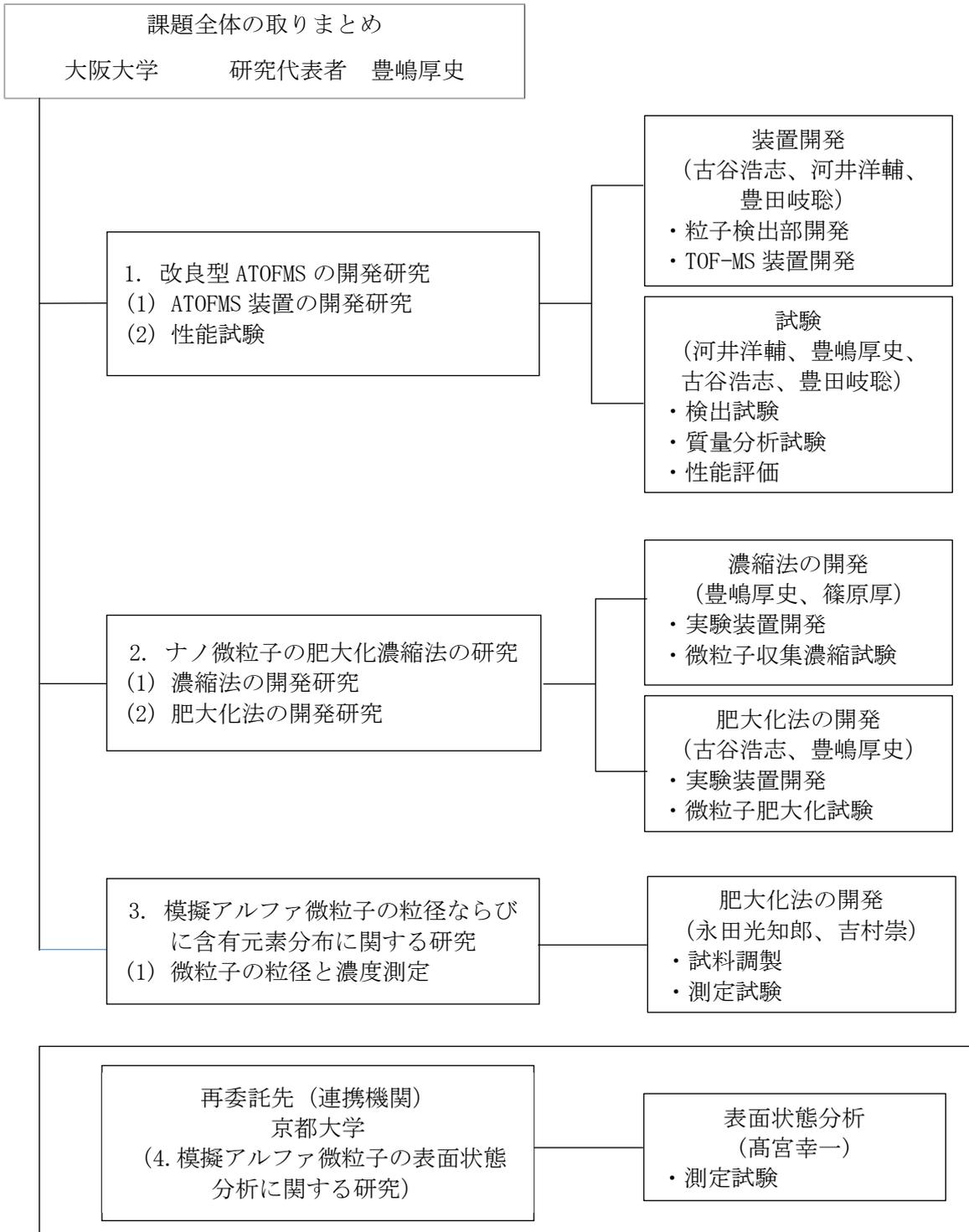


図 2.2-1 本業務の実施体制図

2.3 令和4年度の成果の目標および業務の実施方法

令和4年度は、令和3年度に行った予備的な実験や装置の開発・整備を元に、本格的な開発や試験を開始することが目標である。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) 改良型 ATOFMS の試作装置を製作し、最終装置の開発に向けた試験を行う。

(方法) 50Hz 程度のイオン化用パルスレーザーを入手し、改良型 ATOFMS の試作装置を製作する。開発した粒子検出部の捕集効率、検出効率の測定ならびに簡易の TOF 装置を用いた微粒子検出試験を行う。

(2) ナノ微粒子の肥大化濃縮法の研究

(目標) 肥大化濃縮法の開発を開始する。

(方法) PILS (Particle Into Liquid Sampler)などを組み合わせて肥大化濃縮装置を製作する。模擬微粒子生成装置を利用して模擬微粒子を製作し、肥大化濃縮装置を用いた際の効率や粒径変化を、走査式パーティクルサイザーを用いて測定し、実験条件を検討する。

(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

(目標) 肥大化濃縮装置の性能を模擬微粒子中の元素定量を通じて検討する。

(方法) 微粒子生成装置を用いて模擬微粒子を、肥大化濃縮装置を用いて肥大化した場合と肥大化していない場合とで、インパクタならびに ICP-MS を用いて捕集測定する。微粒子に含まれる U や他の元素の濃度を定量する。

(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) 肥大化濃縮装置の性能を模擬微粒子の表面観察を通じて検討する。

(方法) 微粒子生成装置を用いて生成した模擬微粒子を、肥大化濃縮装置を用いて肥大化させ、インパクタで捕集する。SEM-EDS を用いて、肥大化微粒子の表面状態を観察する。測定した模擬微粒子の表面状態から、考えられる肥大化濃縮による微粒子への影響を評価する。

(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. 実施内容および成果

3.1 改良型 ATOFMS の開発研究（令和 3 年度～令和 4 年度）

3.1.1 改良型 ATOFMS 装置の開発研究（令和 3 年度～令和 4 年度）

(1) 令和 3 年度までの概要

令和 3 年度には、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た。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、図 3.1-1 に示すようなイオン軌道シミュレーションによって最適化した結果、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。質量分解能およびイオン透過率は、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 2,000 以上、イオン透過率 85 %以上を達成した。 $^{238}\text{U}^+$ 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 1,000 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。

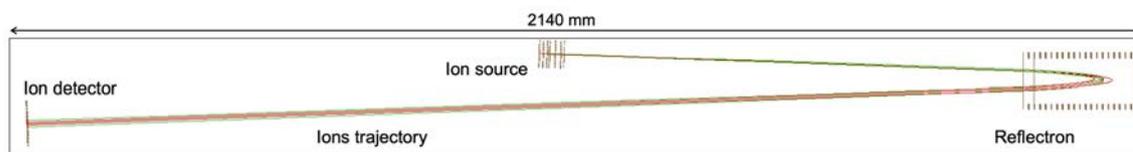


図 3.1-1 SIMION® ver. 2020 を用いたイオン軌道シミュレーションの結果の一例

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では、高電圧印加部が真空チャンバー間とで異常放電（アーキング）を起こさないよう、2つの光散乱式微粒子検出器間の距離を 80 mm、光散乱式微粒子検出器と TOF-MS のイオン化部との距離を 160 mm とした。また、微粒子の検出にはレーザー光の散乱を用い、散乱光を楕円ミラーによって集光し、光電子増倍管による方式を採用した。楕円ミラー口径を従来の 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。微粒子導入部は従来型と同じ形状とすることとした。

(2) 令和 4 年度実施内容および成果

令和 4 年度には、改良型 ATOFMS の試作装置を製作し、最終装置の開発に向けた試験を行った。具体的には、繰り返し周波数 50Hz のイオン化用パルスレーザーを入手し、令和 3 年度に設計した粒子検出部と簡易型の飛行時間型質量分析計（TOF-MS: Time-of-Flight Mass Spectrometer）の製作を行った。それらを組み上げ、粒子検出部の捕集効率、検出効率の測定ならびに TOF 装置を用いた微粒子検出試験を行った。

① イオン化用パルスレーザーの入手と性能評価

入手したイオン化用 Nd-YAG レーザー (Ultra 20, Quantel laser, USA) の外観を図 3.1-2 に示す。レーザーはコントロールユニットとレーザーヘッドから構成される。繰り返し周波数 50 Hz、波長 266 nm、パルス幅 10 ns、エネルギー 4 mJ である。パワーメーターで確認したところ、出力は約 270 mW であり、仕様とおりのエネルギー (270 mW/50Hz ~ 5 mJ) が出力されていることを確認した。

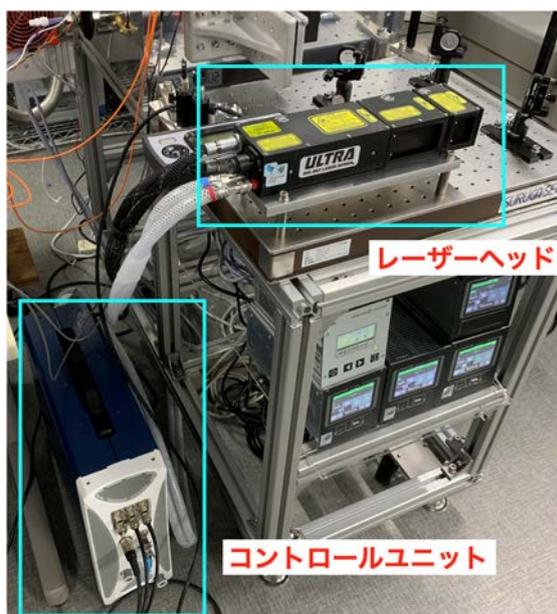


図 3.1-2 イオン化用 Nd-YAG レーザーの外観写真

粒子検出部から質量分析計のイオン化部へ導入される微粒子に対し、タイミングを合わせてパルス光を照射するためには、レーザーの出力タイミングを外部制御する必要がある。ディレイパルスジェネレーターを用いた試験で、レーザーの外部制御機能も正常に動作することを確認した。

レーザー光を微粒子にタイミングよく照射するため、外部入力に対し、実際に出力されるパルス光がどれくらい遅延するのかについて確認を行った。図 3.1-3 に信号入出力のタイミングチャートを示す。パルス光の射出には Flash と Q-switch の 2 つの信号を入力する。Flash-lamp in, Q-switch in が外部から入力する信号、Flash-lamp out, Q-switch out が実際にレーザー内で回路が動作するタイミング信号である。Flash から Q-switch 間の遅延時間によって、出力されるレーザー光のエネルギーが変わる。入手した製品では、エネルギーが最大となる遅延時間は 155 μs であり、時間を延ばしていくとエネルギーは小さくなっていく。実際の運用では、測定時には最大のエネルギーが得られる遅延時間 (155 μs) で動作させ、レーザー光のアライメント時などには遅延時間を長く取ってエネルギーを低くする。Flash-lamp in から Flash-lamp out までの遅延時間は約 500 ns、Q-switch in から Q-switch out までの遅延時間は 150 ns であった。外部制御による動作でエネルギーを厳密に設定するためには、この時間差 350 ns 分を考慮する必要がある。さらに、Q-switch out からパルス光までの時間差は、Flash - Q-switch 間の遅延時間 (=レーザー光のエネルギー) によって変化し、遅延時間 155, 200, 250, 300 μs 時において、時間差はそれぞれ、20, 25, 50, 100 ns であった。後述するように、粒子検出部からイオン化部へ導入される粒子の速度は約 100 m/s であり、100 ns の時間差は 10 μm に相当する。イオン化部におけるレーザー光の集光径が数百 μm であることを考えれば、この時間差については考慮する必要はない。また、Q-switch in からパルス光までのジッターは数 ns 以下であり、これについても考慮する必要はないと結論付けた。以上の結果に基づいて、TOF のスタート信号には、Q-switch out を使用することとした。

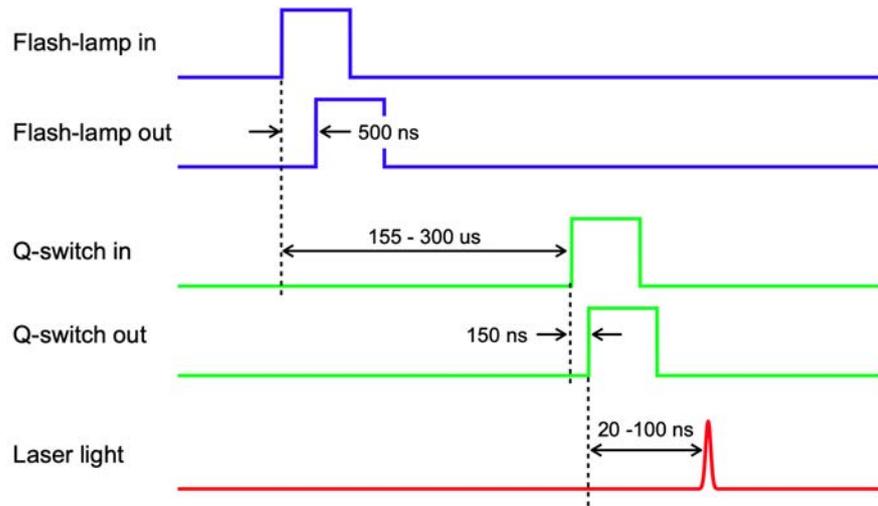


図 3.1-3 レーザーに対する信号入出力のタイミングチャート

② 粒子検出部の製作と性能評価

令和 3 年度に設計した粒子検出部の製作を行った。粒子検出部の 3D モデルを図 3.1-4、製作した各部のパーツ写真を図 3.1-5、完成した粒子検出部の装置写真を図 3.1-6 に示す。粒子検出部は、吸引した微粒子を中心軸方向に収束させる粒子収束部と、粒子の通過速度から粒径を計測し、かつ質量分析計のイオン化部への到達時間を求める粒径計測部から構成される。

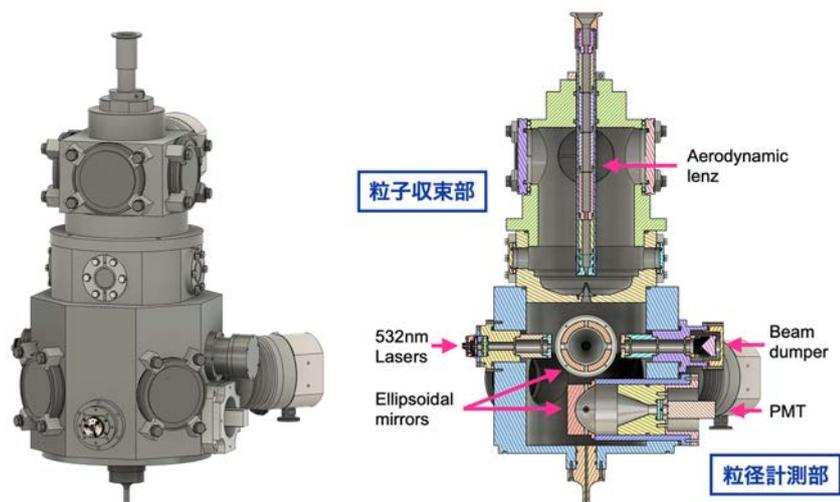


図 3.1-4 製作した粒子検出部の 3D モデル (左: 外観、右: 断面図)

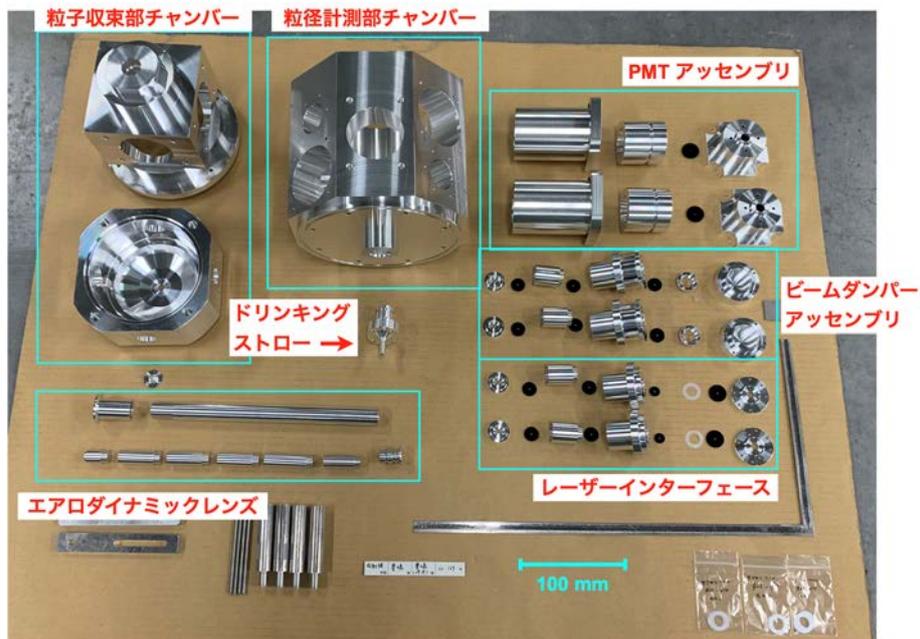


図 3.1-5 製作した粒子検出部の各パーツの写真

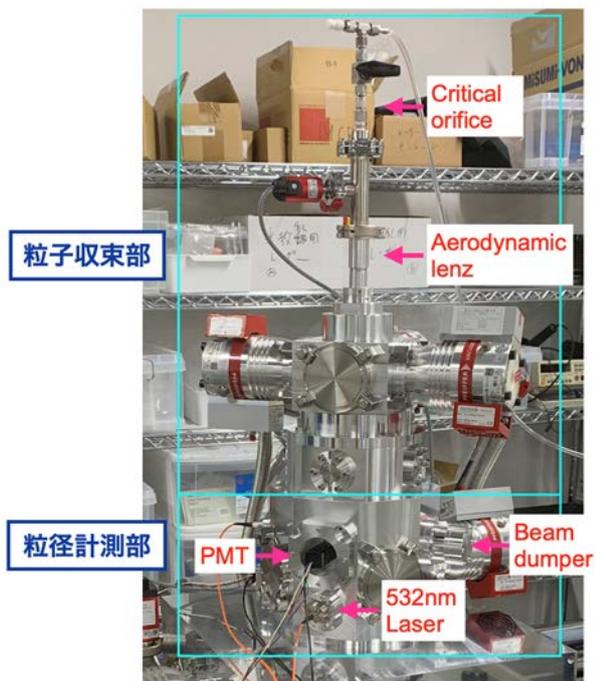


図 3.1-6 完成した粒子検出部の装置写真

1) 粒子収束部の製作

図 3.1-7 に製作した粒子収束部の概略図とエアロダイナミックレンズの模式図を示す。粒子収束部は、微粒子の導入口にあたる開口径 100 μ m のクリティカルオリフィス、コンダクタンスの異なる 5 枚のオリフィスとイグジット

ノズルから成るエアロダイナミックレンズ、スキマーコーンおよびチャンバーによって構成される。チャンバーには排気速度 67 L/s のターボ分子ポンプ (HiPace® 80, Pfeiffer Vacuum, Germany) 3 台が接続されており、エアロダイナミックレンズ出口の真空度を保っている。

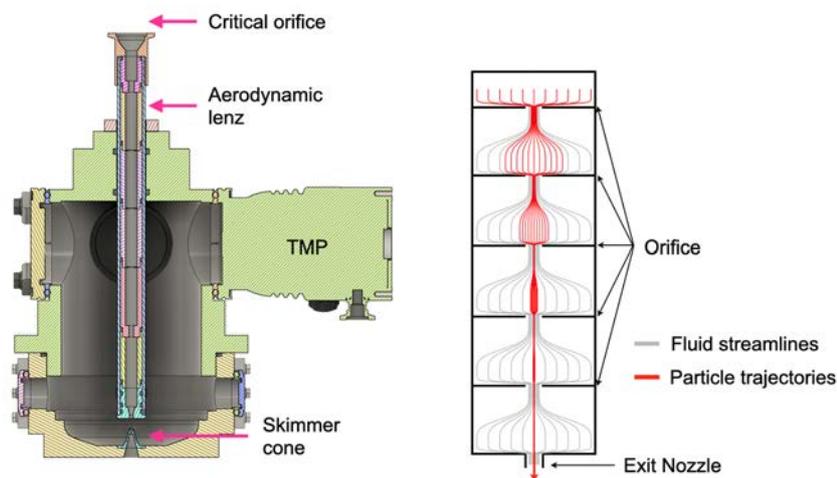


図 3.1-7 (左) 粒子収束部の概略図と (右) エアロダイナミックレンズの模式図

クリティカルオリフィスから大気とともに導入された微粒子は、気流に乗って 5 枚のオリフィスを通る (図 3.1-7 (右))。気流は膨張と収縮を繰り返すが、粒子は慣性を持つため完全に気体の流れには従わない。結果として微粒子は、オリフィスを通る毎に中心軸方向へ収束され、直径 1 mm 程度の粒子ビームが形成される。イグジットノズルから射出され、気体の超音速膨張によって加速された粒子は、粒径に依存する終端速度を得る。その後、スキマーコーンを通り、粒径計測部へと導入される。エアロダイナミックレンズの性能は、クリティカルオリフィスを通じた大気の導入量、5 枚のオリフィスとイグジットノズルのコンダクタンスおよびエアロダイナミックレンズ出口の真空度によって決まる。各パラメーターの値は、先行研究 [7] を参考に決定した。製作した装置において、大気導入時の真空度は、エアロダイナミックレンズ入口で 220 Pa、エアロダイナミックレンズ出口で 8.0×10^{-1} Pa であり、市販の ATOFMS [8] とほぼ同等の値となった。

2) 粒径計測部の製作

図 3.1-8 に製作した粒径計測部の概略図を示す。粒径計測部は、波長 532 nm の連続光を導入するレーザーインターフェース、連続光を対向で受けるビームダンパー、および微粒子が連続光を通るときに発生する散乱光を集光し検出する光電子増倍管 (PMT: Photomultiplier tube) アッセンブリと、微粒子を質量分析計へ導入するドリッキングストロー、およびチャンバーとターボ分子ポンプ (排気速度 67 L/s, HiPace® 80, Pfeiffer Vacuum, Germany) から構成される。レーザーインターフェース、ビームダンパー、PMT アッセン

ブリは、チャンバーの上部と下部それぞれに、80 mm の距離を開けて1セットずつ設置されている。

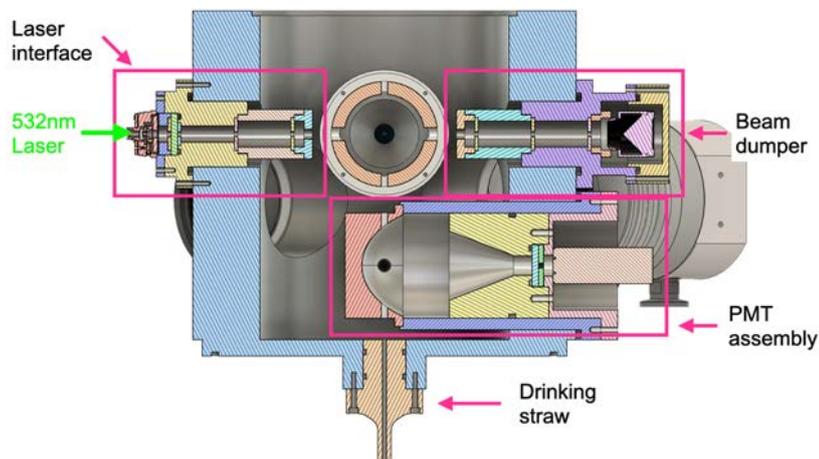


図 3.1-8 粒径計測部の概略図

レーザーインターフェースの概略図を図 3.1-9 に示す。レーザーインターフェースは、ABS 樹脂製の 4 枚のアパチャーと光学ウィンドウおよび、光ファイバーポート (PAF2-A4A, Thorlabs, USA) から構成される。波長 532 nm の連続レーザー光 (CW Green Laser GL-532-100, CrystaLaser, USA) は光ファイバーを通してレーザーインターフェースまで導入される。ファイバーポートは 5 自由度の調整が可能であり、連続光の取り回しと光軸のアライメントを容易にしている。

ビームダンパー(図 3.1-10(左))は、4 枚のアパチャーとビームダンプ(PL15, Newport, USA) から構成される。レーザーインターフェースの対向に配置され、反射光や戻り光などによって生じる散乱光検出のノイズを軽減する。また連続光の光軸のアライメント時には、ビームダンプの取り付け位置に、専用の治具 (クロスヘア) を取り付けられるようになっている。

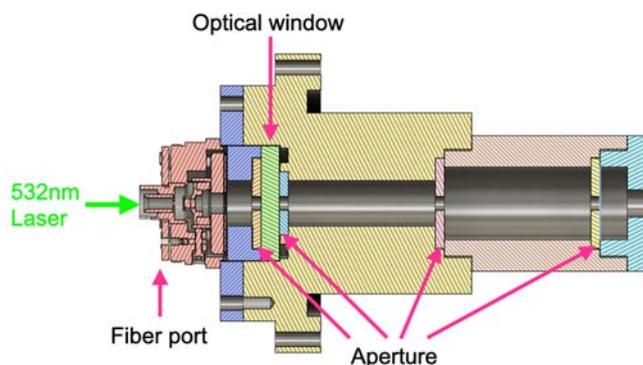


図 3.1-9 レーザーインターフェースの概略図

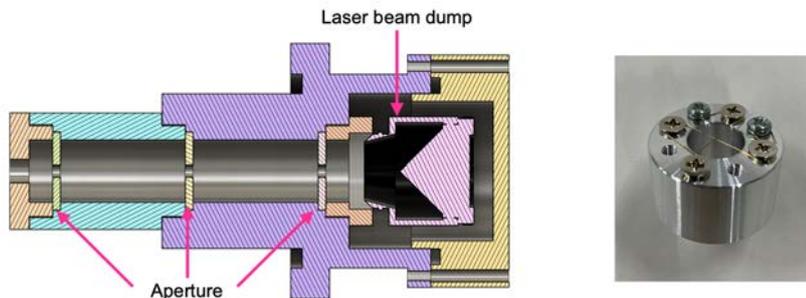


図 3.1-10 (左) ビームダンパーの概略図と (右) アライメント用治具

PMT アセンブリは (図 3.1-11)、楕円ミラー、アパチャー、光学ウィンドウおよび光電子増倍管 (H11902-210, 浜松ホトニクス) で構成されている。微粒子が連続光を通過する際に生じる微弱な散乱光を検出するため、口径 64 mm の楕円ミラーを特注した。楕円の一方の焦点位置を微粒子と連続光が交差する点に置き、そこから生じた散乱光をもう一つの焦点位置に検出面を置いた PMT で検出する。

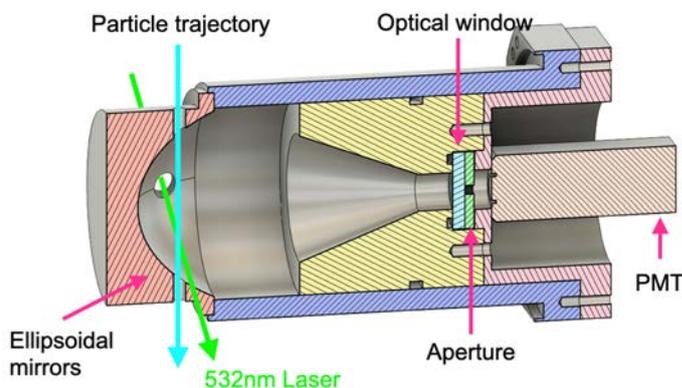


図 3.1-11 PMT アセンブリの概略図

レーザーインターフェース、ビームダンパー、PMT アセンブリを 1 セットとして、チャンバーの上部と下部それぞれに、80 mm の距離を開けて設置されている。粒径に依存した一定の速度をもつ微粒子が、2 つのアセンブリを通過する時刻を散乱光として検知し、粒子速度 = 粒径を計測する。さらに、得られた速度から、微粒子が質量分析計のイオン化部へ到達する時間を求め、Nd-YAG パルスレーザー光の照射タイミングを同期させる。微粒子はその後、ドリンクングストローから質量分析計へと導入される。

粒径計測部のチャンバーは各アセンブリが粒子ビームの軸および連続光の光軸に対して、位置および傾き精度が出るように加工を行った。粒径計測部内の真空度は、大気導入時に 4.5×10^{-3} Pa であり、粒子収束部と同様、市販の ATOFMS [8] と同程度の値となった。図 3.1-12～図 3.1-15 に実際に組み立てた装置写真を示す。

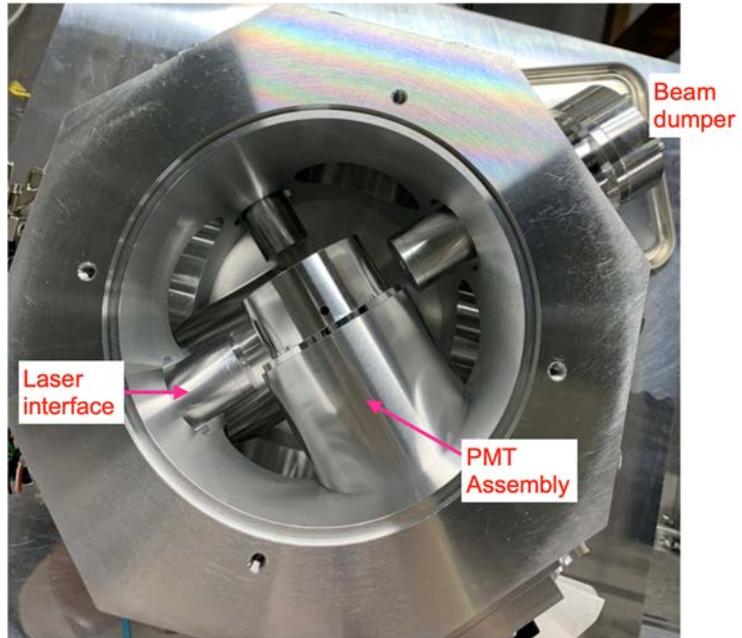


図 3.1-12 粒径計測部のチャンバーを上から見た様子

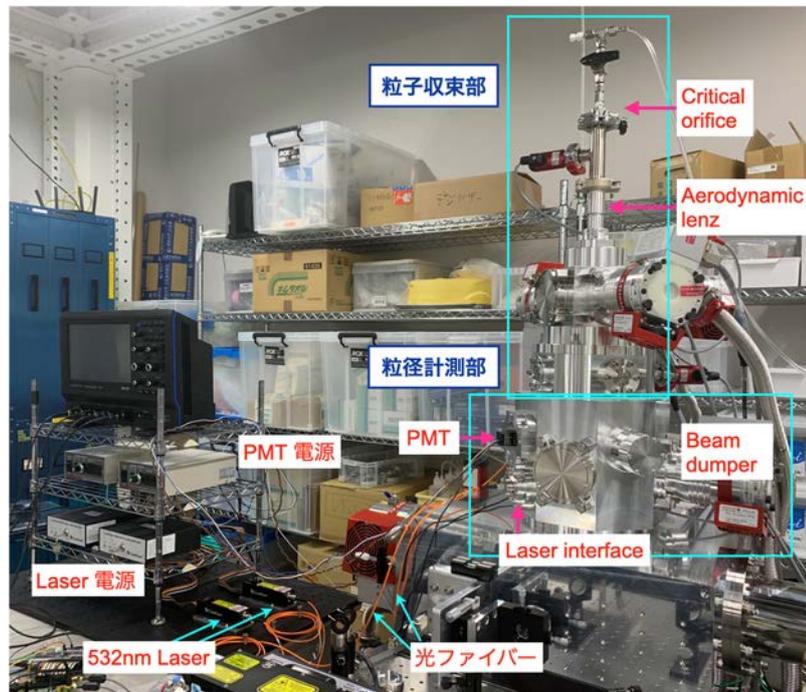


図 3.1-13 粒子検出部の全体写真

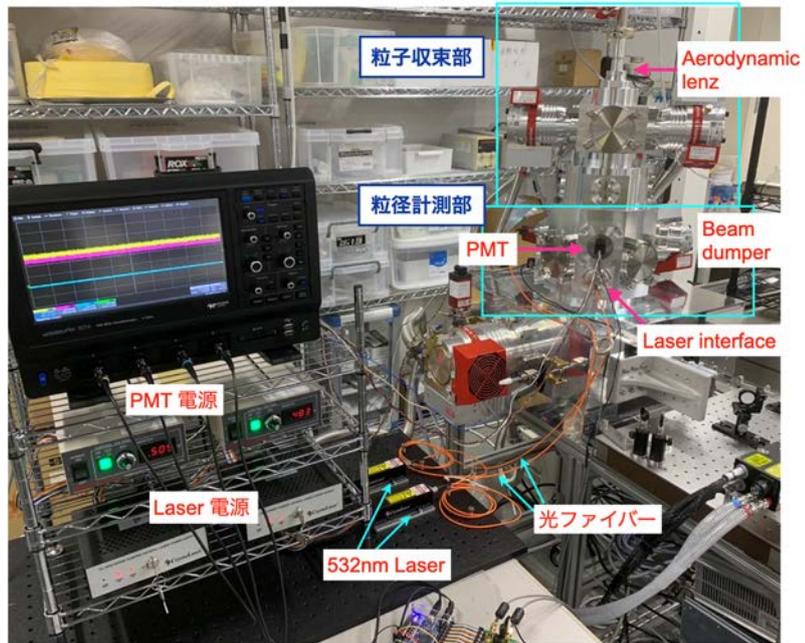


図 3.1-14 図 3.1-13 とは別角度から撮影した粒子検出部の全体写真

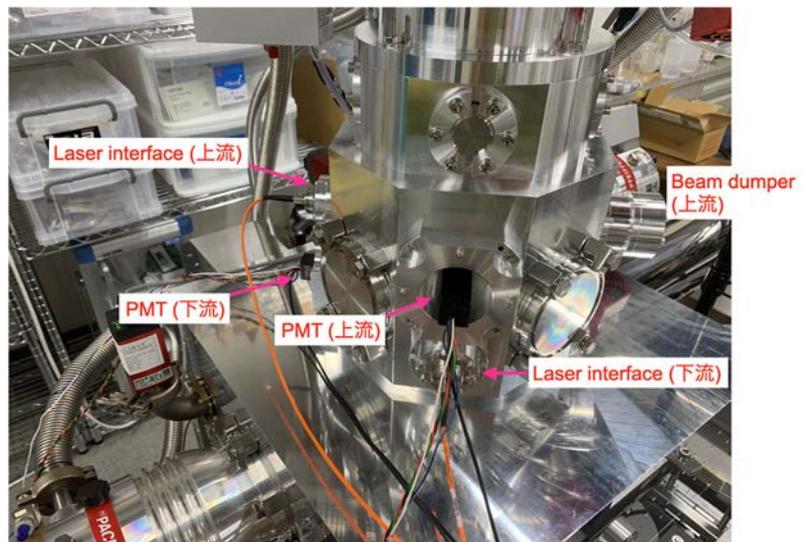


図 3.1-15 粒径計測部の拡大写真

3) 粒子検出部の性能評価

製作した粒子計測部の性能評価を行った。具体的には、実験室内の大気を導入し、その中に含まれる微粒子の検出を行った。上述したように、大気導入時の真空度は、エアロダイナミックレンズ入口で 220 Pa、エアロダイナミックレンズ出口で 8.0×10^{-1} Pa、粒径計測部で 4.5×10^{-3} Pa となり、市販の ATOFMS とほぼ同等の値となった。

粒子検出部による微粒子検出の一例を図 3.1-16 に示す。上流・下流の PMT 出力をオシロスコープ (WaveSurfer 452, LeCroy, USA) で取得した。粒径計測部上流の PMT 出力が黄色、下流の PMT 出力が赤色である。この例では、微粒子の通過時間は約 800 μs 、粒子速度に直すと $80 \text{ mm}/800 \mu\text{s} = 100 \text{ m/s}$ である。出力波形の立ち上がり時間は約 4 μs 、立ち下がり時間は約 10 μs であった。図 3.1-17 は出力波形の強度の頻度分布である。微粒子の通過による散乱光の強度は、中央値で約 900 mV、最頻値で約 300 mV である。PMT 出力には迷光などにより数百 mV のベースラインが乗るが、信号検出のトリガ閾値をベースライン+100 mV 程度に設定すれば、微粒子の通過を取りこぼすことなく検知することができることがわかった。



図 3.1-16 粒子検出部による微粒子検出の一例

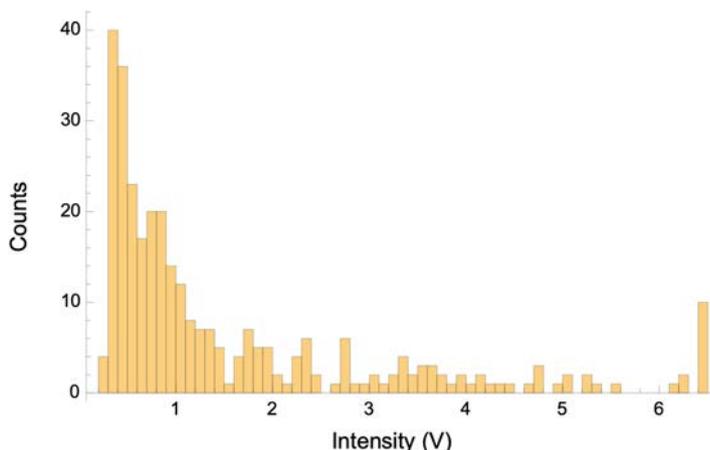


図 3.1-17 PMT 出力波形強度の頻度分布

微粒子の粒径を計測するためには、上流・下流の PMT 出力から、微粒子通過のイベントを検知してその時間差を取得する必要がある。さらに、微粒子をイオン化するためには、得られた時間差から、微粒子が質量分析計のイオン化部へ到達する時刻を計算して、Nd-YAG レーザーにトリガ信号を送る必要がある。

そのための信号検知・タイミング制御回路をコンパレーターと FPGA 評価用ボード (De0-Nano-SoC, Terasic, Taiwan) を使って作成した。全体写真を図 3. 1-18 に、パルス成形回路の回路図を図 3. 1-19 に示す。

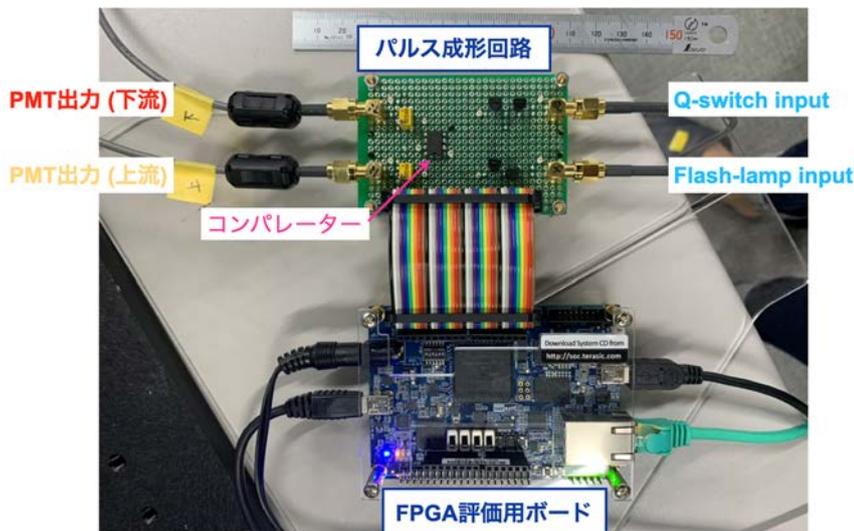


図 3. 1-18 信号検知・タイミング制御回路

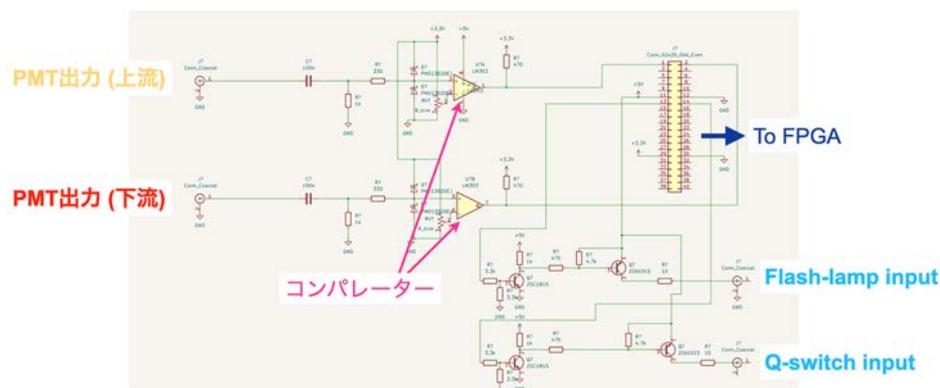


図 3. 1-19 パルス成形回路の回路図

パルス成形回路では、上述したベースライン+100 mV を閾値として、PMT からの出力波形を成形して FPGA に入力する。FPGA 内では、受け取った信号の時間差 = 微粒子の通過時間 (Δt_{PMT}) を計測する。計測においては、微粒子の追い越しなどを無視するようにロジックを設計した。粒子検出部における PMT の上流・下流間の距離 80 mm に対し、PMT 下流からイオン化部までの距離を 160 mm と設計したため、FPGA では PMT 下流における信号検出から Δt_{PMT} の 2 倍のタイミングで、上述した Nd-YAG レーザーの Q-switch へ信号を出力する。さらに Q-switch 信号よりも $\Delta t_{\text{Flash}} = 155 \sim 300 \mu\text{s}$ 前にレーザーの Flash-lamp へ信号を出力する。Nd-YAG レーザーの繰り返し周波数が 50 Hz であるため、Q-switch 信号出力から次の PMT 信号検出まで 20 ms の不感時間を取る

ようにした。回路全体の信号入出力について、実際にオシロスコープで観測したパルス信号を図 3.1-20 に示す。

FPGA には CPU が搭載されており、計測した Δt_{PMT} の値をメモリに書き出し、その値を CPU で受け取る。CPU ではその値をテキストデータとして書き出し、さらにイーサネットを介して PC に送信する。 Δt_{Flash} の値は、PC から CPU、FPGA へと転送し、Flash-lamp から Q-switch 間の遅延時間 = パルスレーザーの出力エネルギーを PC から制御する。 Δt_{PMT} の頻度分布をリアルタイムで書き出し、また Δt_{Flash} を送信する GUI も開発した(スクリーンショットを図 3.1-21 に示す)。



図 3.1-20 信号検知・タイミング制御回路のタイミングチャート

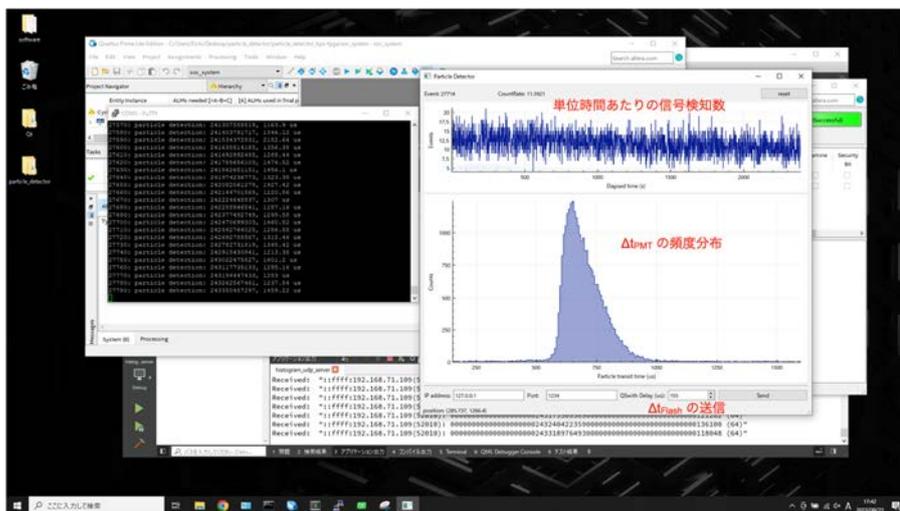


図 3.1-21 粒子検出 GUI のスクリーンショット

以上のシステムを使用して粒子検出部の性能評価を行った。開口径 100 μm のクリティカルオリフィスを通して実験室内の大気を導入し、微粒子の検出を行った。評価は 20 ms の不感時間がある場合とない場合の 2 つの条件で行った。同時に光散乱式粒子カウンター (OPC: Optical Particle Counter,

Model3889, Kanomax, Japan) を用いた粒子検出も行い、粒子検出部との比較を行った (OPC の詳細については 3.2 節を参照)。

粒子検出イベントを、上流と下流で信号を検知し Δt_{PMT} を計測したイベントと定義し、イベント間の時間間隔の頻度分布を求めた。結果を図 3.1-22 に示す。青色が不感時間がある場合、オレンジがない場合である。両条件において 35,000 回分のイベントを取得し比較を行った。不感時間がない場合の最頻値が約 4 ms であるのに対し、20 ms の不感時間がある場合、最頻値は約 23 ms であった。35,000 回分のイベントを取得するのに必要な時間は、不感時間なしの場合約 35 分、不感時間ありの場合約 52 分であった。不感時間 20 ms は Nd-YAG レーザーの繰り返し周波数 50 Hz による制約であるが、これにより約 30% のイベントを取りこぼすことがわかった。また同時に、不感時間なしのデータから、時間間隔が 20 ms 以下のイベント数を除外した場合、35,000 から 25,000 へとイベント数が減少し、こちらの試算でも不感時間があることで約 30% のイベントの取りこぼしが発生することがわかった。

同時に行った OPC の計測では、約 21600 個/L の微粒子が検出された。クリティカルオリフィスの開口径 100 μm から求められる粒子検出部の流量は 0.05 L/min である。この値から粒子検出部における微粒子の検出数は、不感時間なしで約 18,000 個/L、不感時間ありで約 12,000 個/L となり、開発した粒子検出部は、微粒子の濃度が約 20,000 個/L の時において、捕集効率が約 85%、検出効率が約 60% となることがわかった。

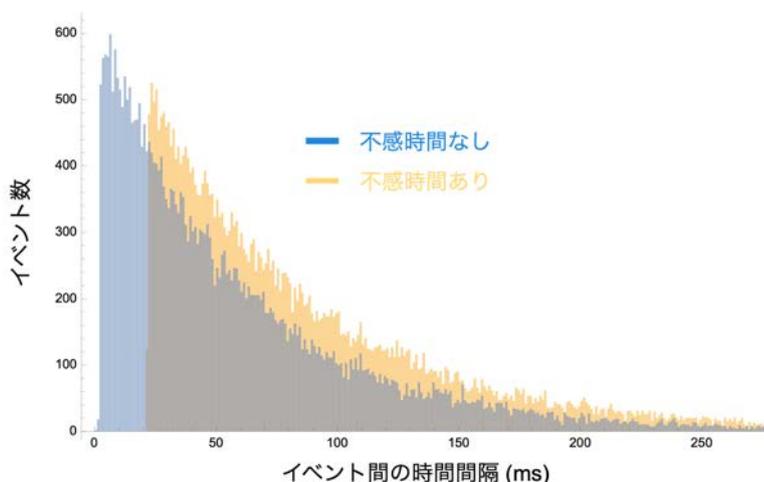


図 3.1-22 粒子検出イベント間の時間間隔の頻度分布

図 3.1-23 に粒子通過時間 (Δt_{PMT}) の頻度分布を示す。不感時間のあるなしで分布に大きな違いは見られない。最頻値は約 650 μs であり、このとき微粒子の粒子速度は、80 mm/650 μs = 123 m/s となる。頻度分布は最頻値よりも Δt_{PMT} が大きな値に裾を引いている。微粒子の粒径と速度は反比例の関係があるため、最頻値に相当する粒径よりも大きな微粒子が測定した大気中に存在していることが示唆される。本実験では製作した粒子検出部の性能評価を行うため、実験室の大気を測定したが、具体的な粒径分布を得るためには、粒径の定まった標準微粒子を用いた較正が必要となる。

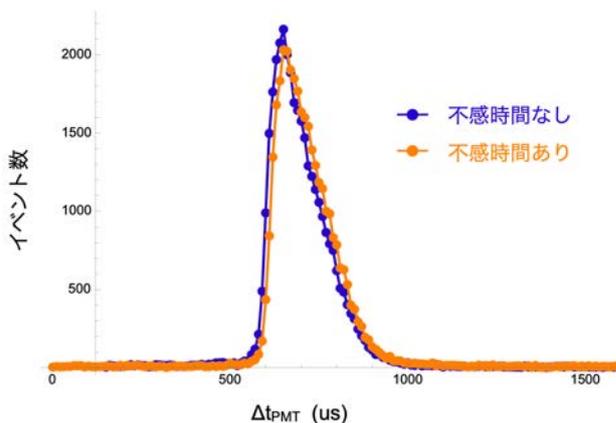


図 3.1-23 粒子通過時間 (Δt_{PMT}) の頻度分布

③ 簡易型 TOF の製作と微粒子検出試験

簡易型 TOF の設計と製作を行い、粒子検出部を用いた微粒子検出試験を実施した。粒子検出部と組み合わせた簡易型 TOF の模式図を図 3.1-24 に示す。粒径計測部のドリンクストローから導入された微粒子は、イオン化部においてパルスレーザー光を照射され、脱離イオン化される。生成された正イオンは -5 kV で加速され、 700 mm のフライトチューブ中を飛行して、イオン検出器 (MCP: Microchannel Plate) で検出される。令和 3 年度に設計した改良型 ATOFMS では、正負両イオンを検出するため、電位極性の異なる 2 つの TOF を配置するが、今年度は粒子検出部の性能評価を行うことが目的であるため、正イオン用の TOF のみを製作した。また同様の理由から、改良型 ATOFMS で用いるリフレクトロン構造から、簡易型 TOF では直線型の構造とした。

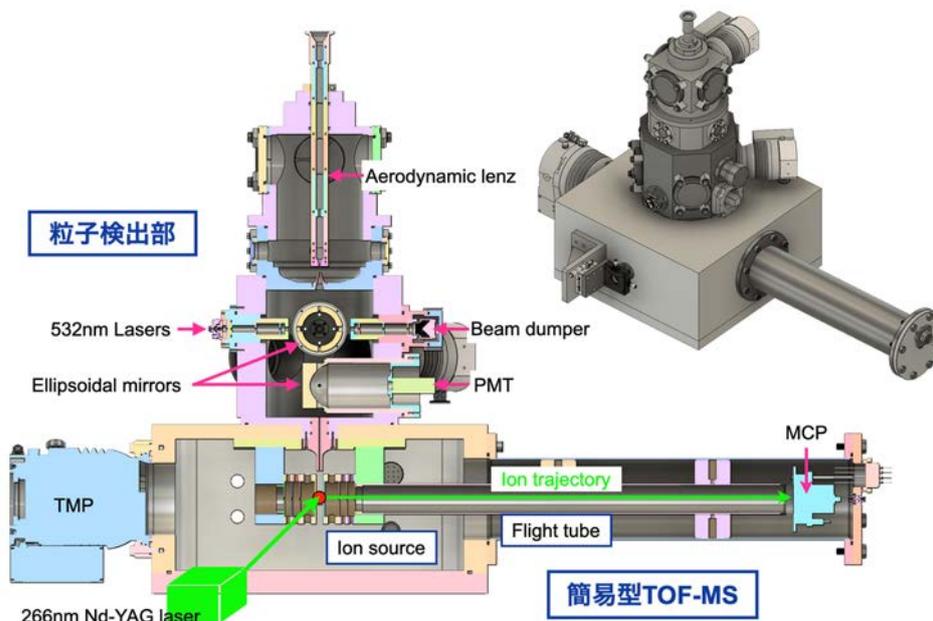


図 3.1-24 粒子検出部と組み合わせた簡易型 TOF 質量分析計の模式図

1) 簡易型 TOF の製作

製作した簡易型 TOF の装置写真を図 3.1-25 に示す。写真は図 3.1-24 を下から見た構図である。TOF はイオン源、フライトチューブ、イオン検出器 (MCP) から構成される。イオン源は令和 3 年度に設計した改良型 ATOFMS のイオン源の構造をそのまま採用した。図 3.1-26 に製作したイオン源の写真を示す。またメインチャンバーについても改良型 ATOFMS と同等のサイズのものを作成した。

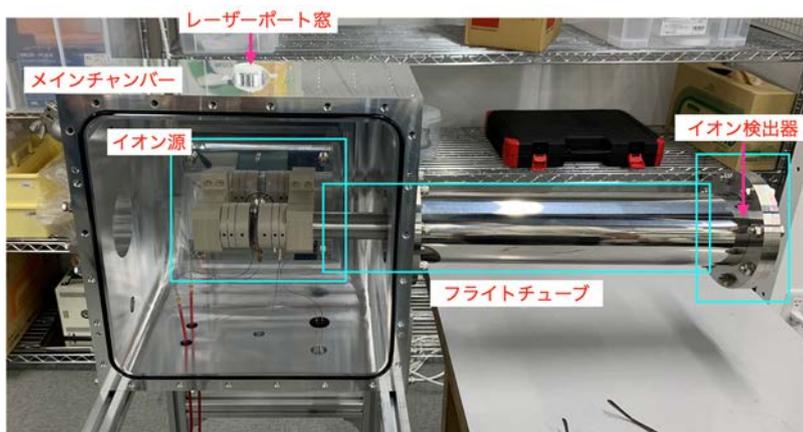


図 3.1-25 簡易型 TOF の装置写真

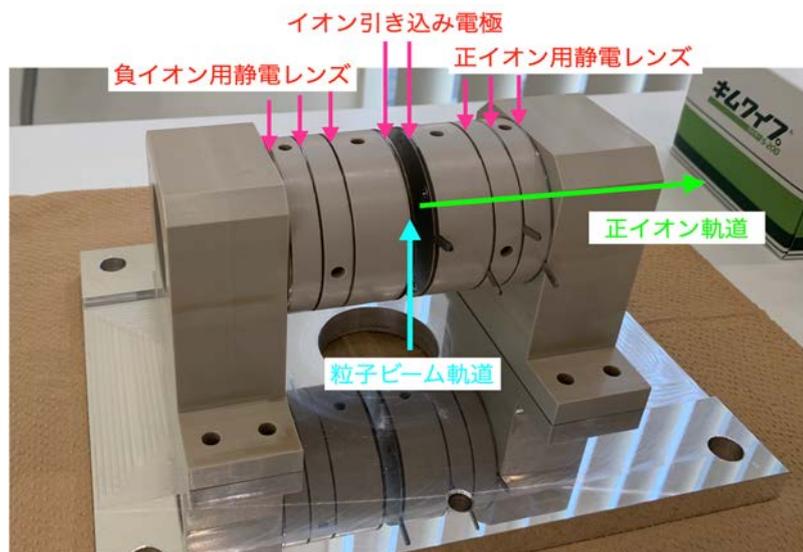


図 3.1-26 製作したイオン源の写真

本装置では、イオン源をグランド電位で動作させるため、フライトチューブおよび MCP は加速電圧である -5kV でフローティング動作させる必要がある。MCP にはフローティング動作が可能なモデル (F9892-31, 浜松ホトニクス) を入手し、TOF の各電極に電圧を印加する高圧電源システムは、開発実績のあるメーカーに特注した。令和 5 年度の研究目標を見越し、高圧電源システムには、リフレクトロン用の電源と負イオンを検出するための極性の異なる電源も搭載されている。図 3.1-27 に概念図を示す。赤枠で囲った箇所が、令和 4 年度用いる簡易型 TOF で必要な電源である。

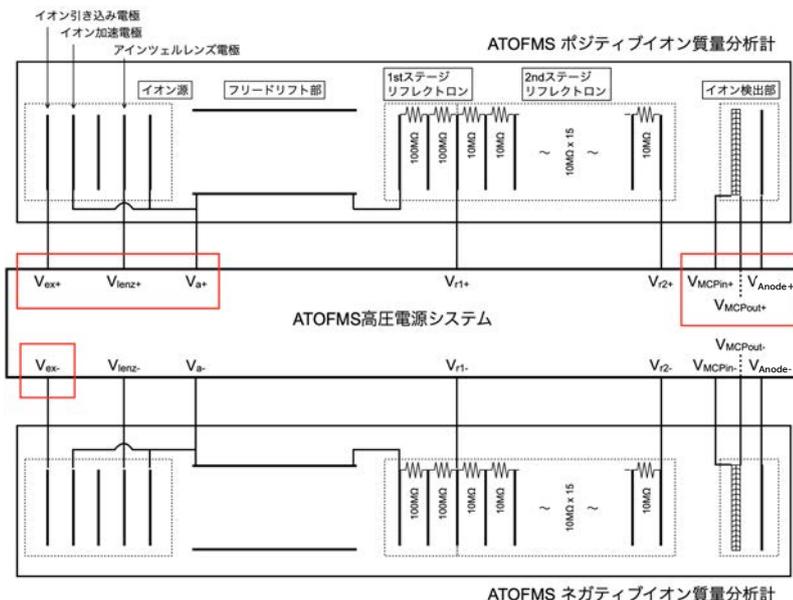


図 3.1-27 改良型 ATOFMS 用高圧電源システムの概念図

メインチャンバー全体は、キャスタ付きのアルミフレームの上に設置した。光学定盤をアルミフレーム上に固定し、微粒子イオン化用 Nd-YAG レーザーとレーザー光導入のための光学系を定盤の上に設置した (図 3.1-28)。システム全体 (粒子検出部、イオン化用レーザー、TOF) を一つのフレーム上に置くことで、振動などによる光軸のずれを補償する。パルス光は 3 枚のミラーと焦点距離 250 mm の平凸レンズを通してイオン化部へと導入される。レンズはメインチャンバー側面に固定した X-Y-Z 軸ステージに取り付けられ、微粒子に対するレーザー光の照射位置を 3 軸方向で調整できるようにした。

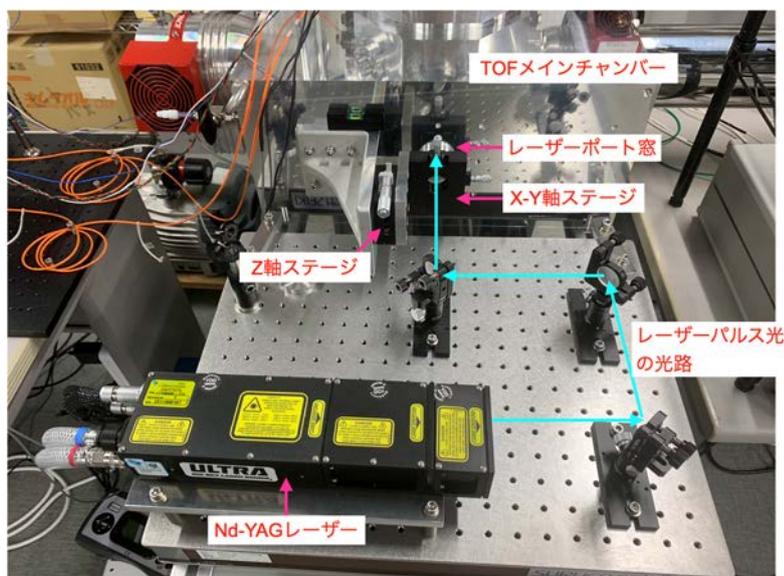


図 3.1-28 イオン化用パルスレーザーの光学系

TOF 全体は排気速度 260 L/s のターボ分子ポンプ (HiPace® 300, Pfeiffer Vacuum, Germany) で排気する。粒子検出部から微粒子を導入するドリリングストローのコンダクタンスが小さいため、粒子検出部から大気を導入しても TOF の真空度はほとんど影響を受けない。真空度は 2.0×10^{-5} Pa となり、TOF として動作させるのに十分な真空度を達成した。完成した粒子検出部評価用 ATOFMS システム全体の外観写真を図 3.1-29 に示す。



図 3.1-29 粒子検出部評価用 ATOFMS システムの全体写真

2) 簡易型 TOF を用いた微粒子検出試験

粒子検出部から導入される微粒子に対し、粒子速度に同期したレーザーパルス光を照射、生成された正イオンを簡易型 TOF で検出する微粒子検出試験を行った。試験における装置動作のタイミングチャートを図 3.1-30 に、TOF の各電極と印加する電圧についての模式図を図 3.1-31 に示す。イオン化部では、2 枚のイオン引き込み電極の中心でイオンが生成される。2 枚の電極に極性の異なる引き込み電圧 $\pm V_{ex}$ を印加することで、正イオンをイオン加速部へ引き込み、5 kV の加速電圧で加速する。遅延引き出し法[9]による質量分解能の向上を目的とし、 V_{ex} はパルスの動作させる。イオンの空間的な広がりを収束させるため、静電レンズ (アインツェルレンズ) に V_{einzel} を印加した。上述したように、TOF のスタート信号には、Q-switch の動作タイミング信号を使用し、MCP からのイオン信号波形は、デジタルオシロスコープ (WaveSurfer 3074, LeCroy, USA) で取得した。

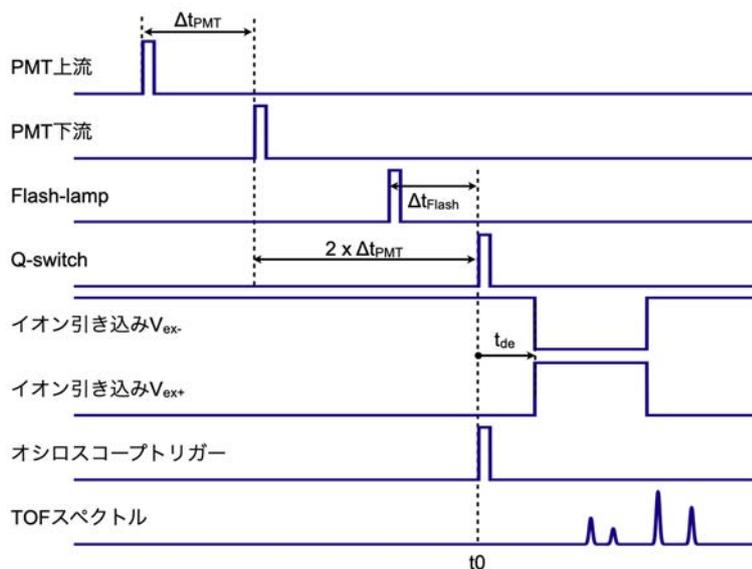


図 3.1-30 微粒子検出試験のタイミングチャート

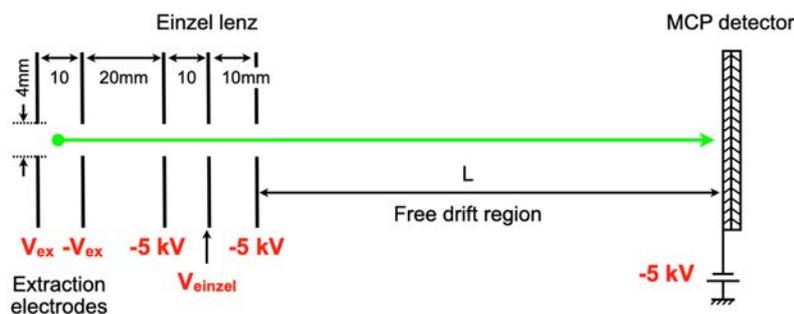


図 3.1-31 TOF の各電極と印加電圧

粒子検出部に、開口径 100 μm のクリティカルオリフィスを通して実験室内の大気を導入し、微粒子を検知、レーザーを同期させ、TOF スペクトルを取得した。簡易型 TOF に対して行ったイオン軌道シミュレーションから各電極に印加する電圧は、 $V_{\text{ex}} = 500 \text{ V}$ 、 $V_{\text{einzel}} = 2000 \text{ V}$ 、 $V_{\text{MCPout}} = 1600 \text{ V}$ 、 $V_{\text{Anode}} = 450 \text{ V}$ とした。 V_{ex} のスイッチングにより発生するノイズによってイオン信号波形が乱されるため、引き込み電圧は静的に電圧を印加し、遅延引き出し法は用いなかった。

図 3.1-32 に微粒子を導入していない条件で得られた TOF スペクトルを示す。レーザー1ショットごとで得られる信号強度は微弱であるため 465 ショット分を積算した。これらのピークは、メインチャンバー内に残留しているガスに由来するものと考えられる。この常に現れるバックグラウンドの TOF スペクトルと微粒子由来のスペクトルを見分けるため、強度が 0.5 V 以上のピークをもつスペクトルを微粒子由来と設定し、500 ショット分から抽出した。得られた TOF スペクトルの例を図 3.1-33 に示す。左上のスペクトルには、図 3.1-32 のバックグラウンドのスペクトルを比較のため赤色で重ねてプロットした。ピークの半値幅から得られる質量分解能は約 150 であった。この値は

数値シミュレーションから得られる値とほぼ同程度であった。装置に導入している微粒子は実験室内の大気に含まれる塵であり、それぞれのスペクトルのピークについて m/z を同定することはできていない。しかしながら微粒子にレーザー光が照射されれば、非常に強いシグナルが得られることがわかった。微粒子由来と定義したスペクトルは、500 個のスペクトル中 32 個であり、現状において TOF における微粒子の検出効率は約 6 % であることがわかった。しかしながら、このような強いシグナル強度は、微粒子のホットスポットにレーザー光が当たった時に得られることが、従来型の ATOFMS を用いた先行研究で示されており [10]、今回の粒子検出試験では、アウトライヤーだけを拾っている可能性が高い。先行研究 [10] では、平均的なスペクトルに対するアウトライヤーの割合は 10 % 程度であり、この値が本装置においても当てはまるとすれば、粒子の検出効率は約 60 % 程度と試算することができる。先行研究 [10] のように、パルスレーザー光のビームプロファイルがレーザー光照射位置で均質となるように光学系を構築すれば、より高い効率で微粒子を捉えることができると考えられる。

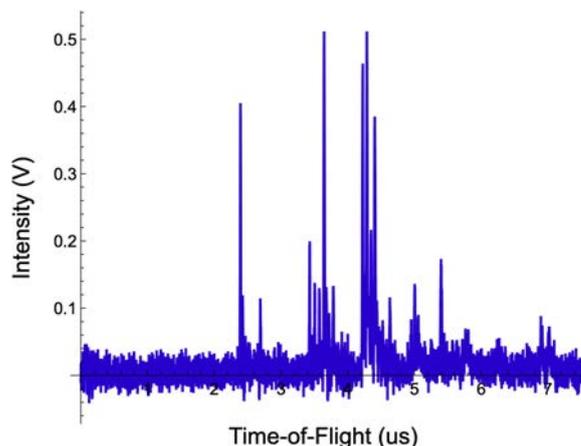


図 3.1-32 微粒子を導入していない条件で得られた TOF スペクトル

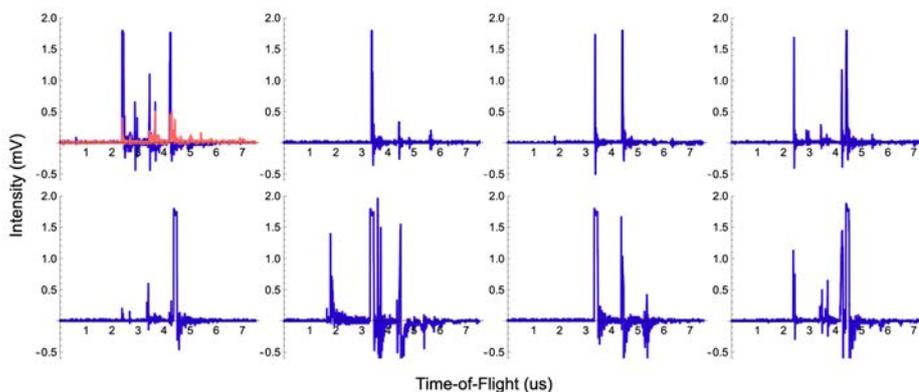


図 3.1-33 粒子検出部評価用 ATOFMS で得られた TOF スペクトルの例

3.1.2 まとめ

令和4年度において、改良型 ATOFMS の試作装置を製作し、最終装置の開発に向けた試験を行った。具体的には、繰り返し周波数 50 Hz、波長 266 nm のイオン化用 Nd-YAG レーザーを入手し、その性能評価を行った。パルス光のエネルギーは最大 4 mJ で、flash-lamp と Q-switch 間の時間を変化させることで、エネルギーを調整可能であることを確認した。また微粒子をイオン化する上で重要な外部制御機能も正常に働くことを確認し、外部信号入力から実際のパルス光が発振するまでの遅延時間の確認も行った。さらに、令和3年度に設計した粒子検出部と簡易型の TOF の製作を行い、その性能評価を行った。製作した粒子検出部について、大気導入時の真空度は、エアロダイナミックレンズ入口で 220 Pa、エアロダイナミックレンズ出口で 8.0×10^{-1} Pa、粒径計測部で 4.5×10^{-3} Pa となり、市販の ATOFMS とほぼ同等の値となった。実際に微粒子が連続光を通過する際に生じる散乱光を検出し、その信号特性に基づいて、信号検知・タイミング制御回路を製作し、粒子検出部の捕集効率、検出効率の測定を行った。OPC による微粒子計測との比較から、開発した粒子検出部は、微粒子濃度が約 20,000 個/L 時において、捕集効率が約 85%、検出効率が約 60% となることがわかった。さらに、簡易型 TOF と組み合わせた微粒子検出試験も行った。改良型 ATOFMS と共通のイオン源と高圧電源システムからなる TOF を製作し、粒子検出部評価用 ATOFMS システムを構築した。粒子速度と同期させたタイミングでパルス光を照射し、TOF スペクトルを得た。シグナル強度が 0.5 V 以上の TOF スペクトルを微粒子由来と定義すると、TOF における粒子検出効率は約 6% と見積もられた。すなわち粒子検出部と合わせた微粒子の検出効率は約 3.6% となる。ただし、このような強いシグナル強度は、微粒子のホットスポットにレーザー光が当たった時に得られることが、従来型の ATOFMS を用いた先行研究で示されており、この試算ではアウトライヤーだけを拾っている可能性が高い。レーザー光のビームプロファイルが均質となるように光学系を構築すれば、より高い効率で微粒子を検出することができると思われる。

3.2 ナノ微粒子の肥大化濃縮法の研究（令和3年度～令和4年度）

3.2.1 ナノ微粒子の肥大化濃縮法の研究（令和3年度～令和4年度）

(1) 令和3年度までの概要

令和3年度には、微粒子の濃縮に用いるPILS装置（Particle Into Liquid Sampler、メトローム社）など、新たに開発する肥大化濃縮装置（図3.2-1）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。

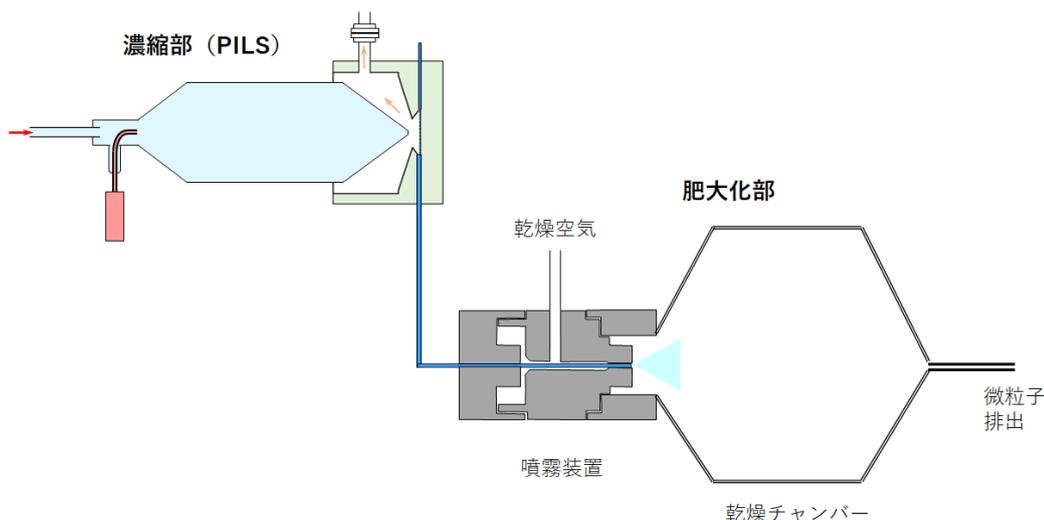


図 3.2-1 肥大化濃縮装置の設計図

(2) 令和4年度実施内容および成果

令和4年度には、肥大化濃縮法の開発を開始した。具体的には、PILS装置などを組み合わせて肥大化濃縮装置を製作した。模擬微粒子生成装置を利用して模擬微粒子を製作し、肥大化濃縮装置を用いた際の効率や粒径変化を、走査式パーティクルサイザーを用いて測定し、実験条件を検討した。図3.2-1に示す肥大化濃縮装置は、一体の装置として試験を行うと操作が複雑になり効率的でないため、濃縮部と肥大化部とで別々に試験を行った。

① 濃縮部の試験

1) KCl 微粒子を用いた PILS 装置の捕集効率測定

PILS装置[11][12]の概略図を図3.2-2に示している。微粒子を含むエアは左側の導入口から導入され、右側上部の排出口から輩出される。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、エアの排気スピードは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ている。次に、蒸気導入口から導入した水溶液はスチームジェネレータを通過することで過熱水蒸気（150℃）として成長チャンバーに供給される。そのため、成長チャンバーでは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。成長チャンバー上流から下流に向かって系内の温度が徐々に低下するため、エアと共に導入された微粒子が通過す

る際、露点以下になった低温度領域で水蒸気が凝結し、水分を纏った大きな微粒子が形成される。その微粒子はテーパ部で中心に向かって収束し、ガラス製インパクタへと打ち付けられる。右側の溶液導入口から捕集溶液が流され、微粒子はガラス壁から周囲に取り付けてある金属メッシュを通して溶液流路へと吸入され、捕集溶液と共に排出される。

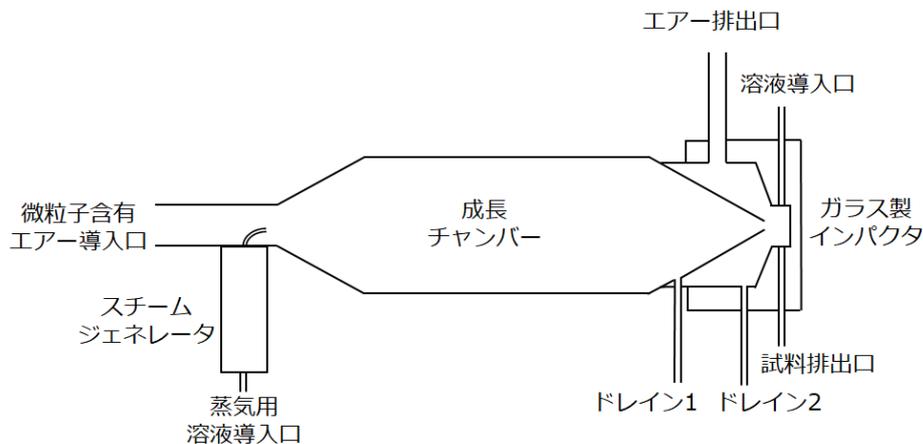


図 3.2-2 PILS 装置の概略図

PILS 装置に導入、排出される溶液は全てチューブポンプによって同時に流れるように制御されており、チューブポンプに用いるチューブの内径とローラーの回転速度により流速が異なる。以下、ローラー速度の設定値 20 の時のそれぞれの箇所での溶液流速を示す。実際の使用では、設定ローラー速度値に比例して流速が増減する。

ドレイン 1、ドレイン 2 : 7.9 mL/min

蒸気導入口 : 4.6 mL/min

試料排出口、溶液導入口 : 1.4 mL/min

PILS 装置を用いて微粒子を溶解捕集後に、噴霧によって肥大化微粒子を作るためには、溶液量をできるだけ少なくする必要がある。そのため、溶液導入口からの導入流量に対する捕集効率を、アトマイザを用いて製作した KCl 微粒子を用いて行った。実験に用いた捕集装置の概略図を図 3.2-3 に示している。

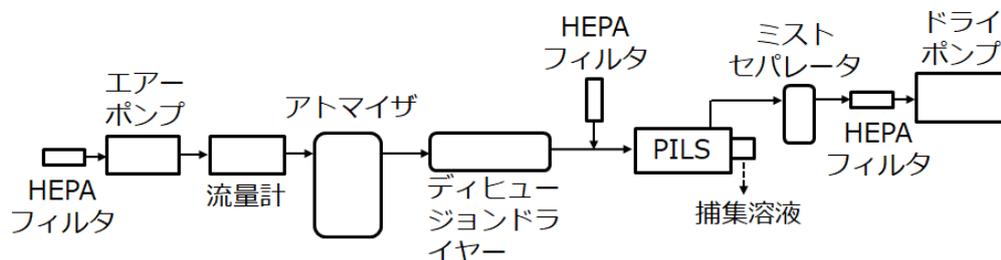


図 3.2-3 PILS 装置を用いた捕集装置の概略図

まず、噴霧して生成される KCl 微粒子の全量を定量するため、フィルタ捕集を行った。エア-ポンプ (イワキ) を用いて HEPA フィルタを通過させて微粒子を取り除いたエア-を流速 2.0 - 2.3 L/min で流して 1 M KCl 溶液をアトマイザで噴霧した。ディヒュージョンドライヤー (直列 2 本) を通過させたのち、フィルタ (ADVANTEC、

PF040、47 mm φ) を用いて 10 分間捕集した。その下流側では、PILS 装置を KCl 捕集実験と同様に用いた。ただし、捕集溶液と過熱水蒸気は流さなかった。PILS 装置のエア排出側では、ミストセパレータ (SMC、AFD40) と HEPA フィルタを通過させた後、ドライポンプ (檜山工業、NeoDry15E) で吸引した。フィルタ捕集後に、ビーカー内でフィルタに蒸留水を 10 mL 加えて KCl を溶かし出し、イオンメータ (HORIBA、LAQUATION K-11) を用いて K イオン濃度を測定した。このイオンメータは 0.0001 - 0.1 M の KCl 溶液を用いて校正した。

次に PILS を用いて KCl 微粒子を捕集した。エアポンプを用いて流速 2.5 L/min で HEPA フィルタを通過させたエアを流し、1 M KCl 溶液をアトマイザで噴霧して KCl 溶液から KCl 液滴を作製した。ディヒュージョンドライヤー (直列 2 本) を通過させたのち、HEPA フィルタを通過させたエア (流速 14.1 L/min) と混ぜた後、PILS 装置に導入した。蒸気用溶液、捕集用溶液ともに超純水を用いた。KCl 微粒子の捕集を行う前に、水分を纏った大きな微粒子がインパクトに打ち付けられる様子 (星とよぶ) を観測しながら、PILS 装置の蒸気溶液導入口での溶液流速が、星が観測される範囲で最小流速となるよう調整した。微粒子や水滴が打ち付けられる様子の写真を図 3.2-4 に示している。調整の結果、約 0.9 mL/min (チューブポンプの設定値は 4) が最小値であった。また、インパクトへの導入溶液流速が遅いと溶液が上手く排出口から流れなかったため、試料排出口の流速をチューブポンプで制御するのを止め、別のペリスタポンプ (アトー、AC-2120 ミニポンプ) をチューブに設置して最速でローラーを回転させ、排出溶液を引き出した。30 分間 KCl 微粒子を捕集した後、捕集した溶液をカリウムイオンメータで測定し、捕集した KCl の量を定量した。

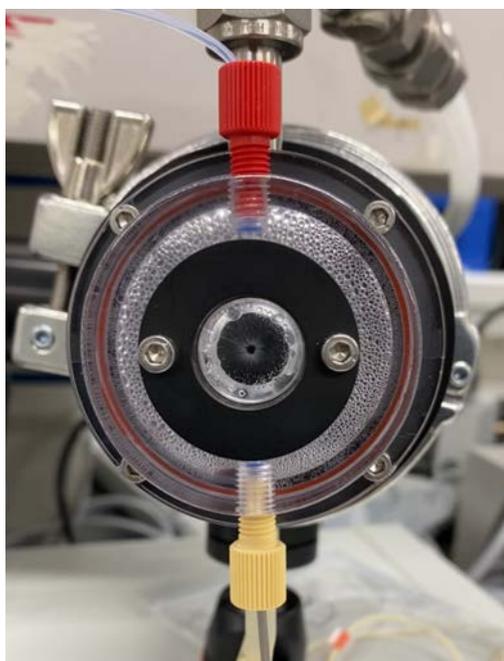


図 3.2-4 PILS 装置で微粒子や水滴がガラス製インパクトに打ち付けられる様子 (中央部) の写真

導入溶液の流速 0.3 mL/min で測定した結果、30 分間のフィルタ捕集での KCl 捕集量 13.8 mg に対して、PILS 捕集量は 16.8 mg であった。おそらく、フィルタ捕集の際、フィルタの設置によってチューブ内圧が増加し、KCl 微粒子の搬送量が低下したため、フィルタ捕集では全量が少なくなったと考えられる。そのため、PILS 捕集における KCl の排出口である排出試料溶液ならびに二つのドレインに含まれる KCl をそれぞれ定量して試料溶液に捕集された KCl 微粒子の割合を評価した。その結果、98%の KCl 微粒子が試料溶液に捕集されることがわかった。

次に、排出溶液流速に対する捕集効率の測定結果を図 3.2-5 に示している。流速 0.045 - 0.33 mL/min ではほぼ全ての KCl 微粒子が捕集されているが、流速を 0.025 mL/min に下げると収率が 0%と急激に下がった。ここで、流速 0.33 mL/min では図 3.2-2 の溶液導入口から捕集溶液を流したが、0.07 mL/min 以下では溶液は導入せずに蒸気用溶液だけを用い、凝集した蒸気のみを捕集溶液として回収した。排出口での流速 0.025、0.045、0.072 mL/min に対応する蒸気用溶液の導入口での流速は 0.46、0.69、0.92 mL/min であった。排出口の方がかなり少ないが、残りの水はドレインから排出されている。これらの結果から、蒸気用溶液を減らすことで蒸気が凝縮しなくなり、水分を纏った大きな微粒子が生成されなくなることで捕集効率が下がったと考えられる。

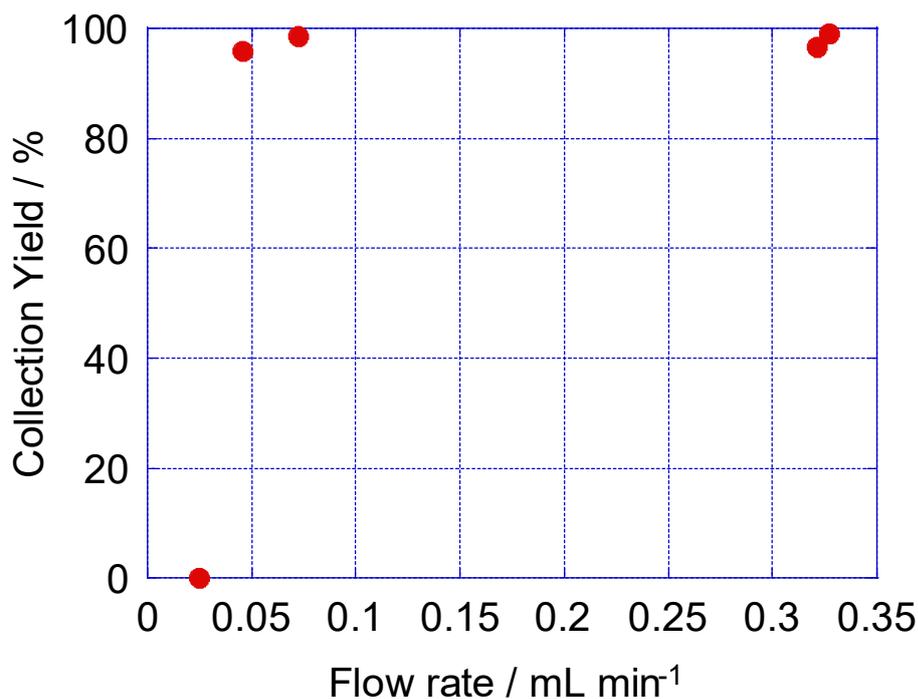


図 3.2-5 PILS 装置の排出溶液流速に対する捕集効率の変化

2) ZrO₂ならびに(Zr, U)O₂ 模擬微粒子の PILS 捕集

微粒子生成装置を用いて模擬アルファ微粒子の PILS 捕集実験を行った。微粒子生成装置の概略図を図 3.2-6 に示している。アブレーションチャンバー装置に ZrO₂ペレット試料 (Y₂O₃ = 8 mol%, 純度 99.9%、φ10 × 5 mm、YSZ、フルウチ化学株式会社) あるいは (U, Zr)O₂ペレット試料 (φ10 × 2 mm) をセットした。(U, Zr)O₂ペレット試料は、UO₂顆粒 (原子燃料工業株式会社製、O/U=1.997) および ZrO₂粉末 (フ

ルウチ化学製、99.99%、300メッシュ)を粉砕・混合した後、放電プラズマ焼結装置を用いて1,500°Cで焼結して製造したものである。これらのペレット試料をレーザー照射によってアブレーションし、微粒子を生成した。チャンバー内に乾燥エアを5 L/minで流し、生成した微粒子を導電性シリコンチューブを通じてPILS装置に搬送した。

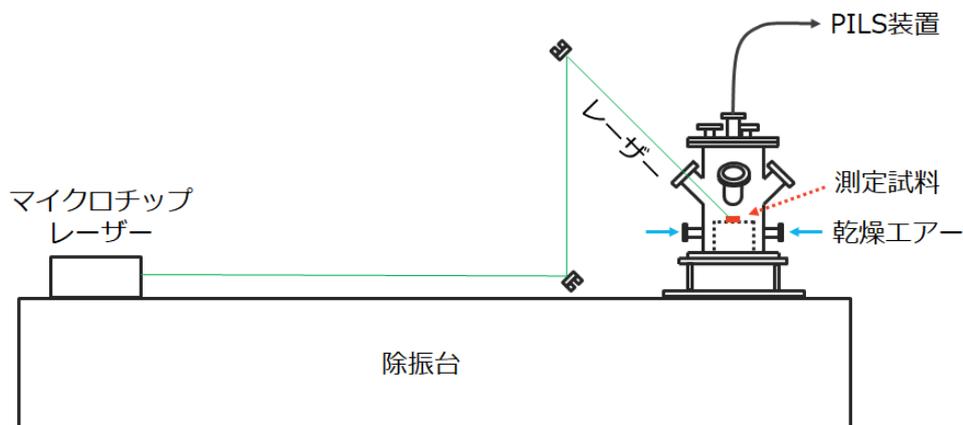


図 3.2-6 微粒子生成装置の概略図

PILS装置では、微粒子生成装置から送られてきた微粒子含有エアにHEPAフィルタを通過させたエア(流速14.1 L/min)を混ぜた後、装置内に導入した。蒸気用溶液、捕集用溶液ともに超純水を用いた。蒸気用溶液の流速を0.92 mL/minに設定し、試料排出口のチューブからペリスタポンプを用いて排出溶液を引き出し、ガラスバイアルに収集した。捕集時間は30分間～2時間であった。

捕集後、それぞれの微粒子が溶液に捕集されているかどうかを確認するために、DLS(Dynamic Light Scattering)測定装置(ELSZneo S、大塚電子株式会社)を用いて、溶液中に含まれる微粒子の粒径測定を行った。DLS測定では、レーザーを試料溶液に照射し、微粒子から散乱する光を検出することで散乱光のゆらぎを求める。散乱光のゆらぎと微粒子のブラウン運動の速度には相関があり、ブラウン運動は小さな微粒子ほど速い特性を持つ。そのため、散乱光のゆらぎの変化の測定によって拡散係数を評価し、拡散係数と粒子の大きさの関係を示すストークス・アインシュタイン式を利用して粒子の大きさを算出する。

捕集溶液を100 µLずつ分取して別個の測定セルに入れ、それぞれについてDSL測定を行った。また粒径125 nmと500 nmのPSL標準微粒子(粒子径標準粒子3000シリーズ、Thermo Fisher Scientific)についても参照として測定を行った。図3.2-7～図3.2-13に、粒径125 nmのPSL標準微粒子、粒径500 nmのPSL標準微粒子、 ZrO_2 、 $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ 、 $(U_{0.5}, Zr_{0.5})O_2$ 、 $(U_{0.16}, Zr_{0.84})O_2$ 、 $(U_{0.024}, Zr_{0.976})O_2$ について、DSL測定した粒径分布を微粒子個数として示している。図3.2-7と図3.2-8に示す標準微粒子に対して観測された平均粒径はそれぞれ130 nmと450 nmであり、カタログ値とおおよそ一致している。ただし、DSLで測定される溶液中での粒径であるため、固体での粒径とは異なることに注意が必要である。また、 ZrO_2 微粒子ではデータのばらつきが大きい、250 - 350 nmにピークを持つ。 $(U, Zr)O_2$ 微粒子は、いずれも130 nm程度にピークをもっているが、Zrの含有量が多いほどデータはばらついた。これ

らの測定データは、一つの測定試料を複数回測定した際のばらつきであるため、Zrの含有率が高いほど粒径分布が不均一であることが示唆される。これらの測定により、微粒子として溶液に捕集できていることが示された。

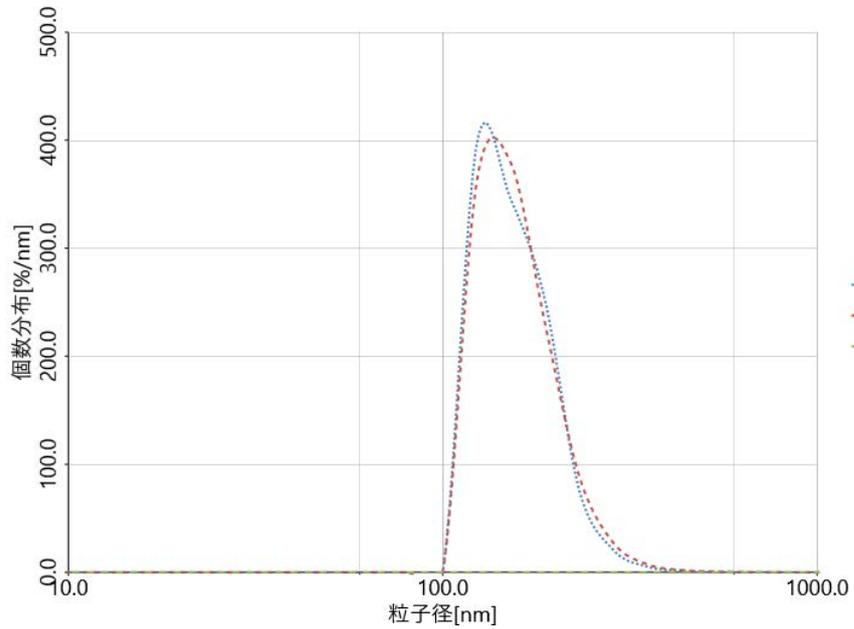


図 3.2-7 粒径 125 nm の PSL 標準微粒子の DSL 測定結果

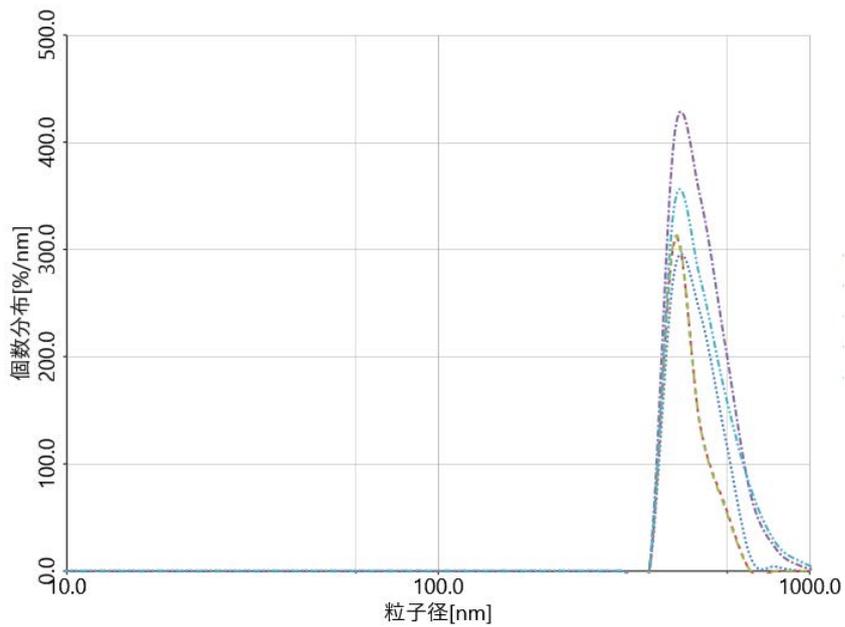


図 3.2-8 粒径 500 nm の PSL 標準微粒子の DSL 測定結果

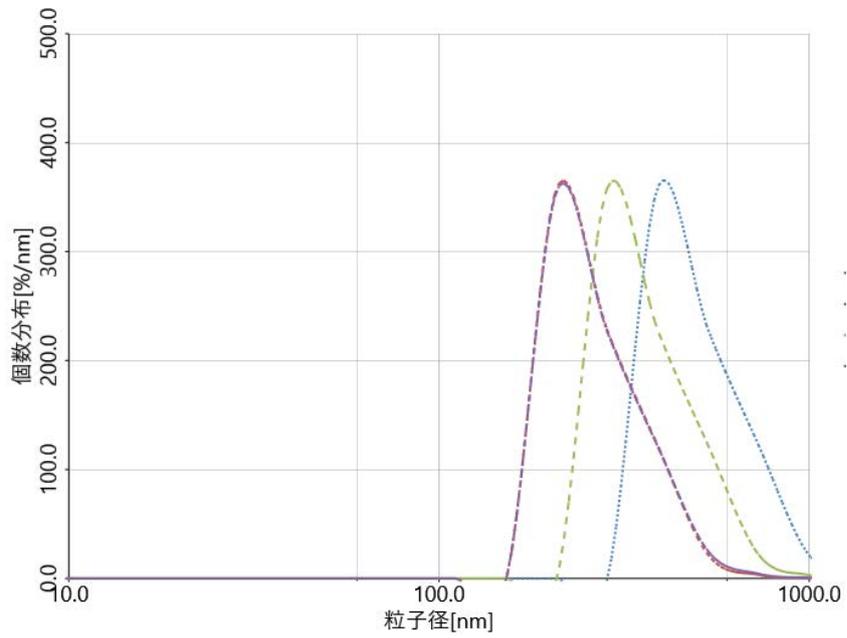


図 3.2-9 ZrO₂ 微粒子の DSL 測定結果

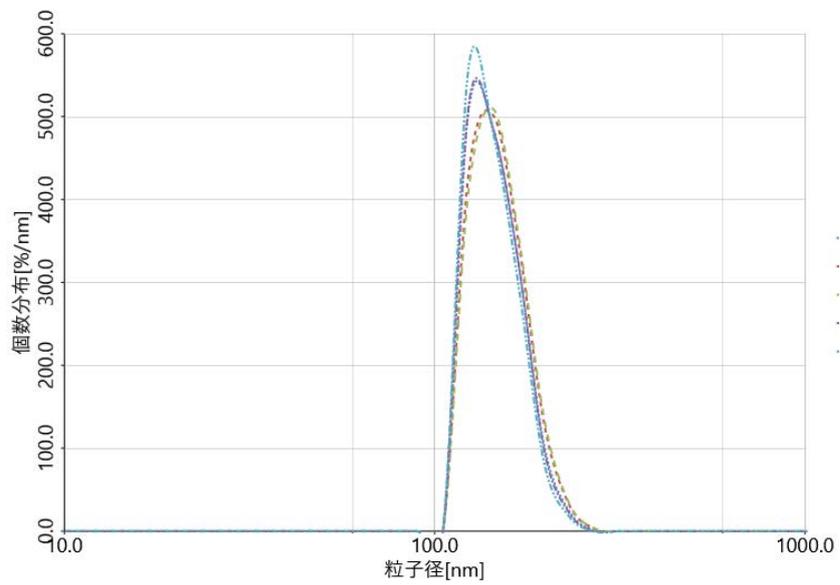


図 3.2-10 (U_{0.9}, Zr_{0.1})O₂ 微粒子の DSL 測定結果

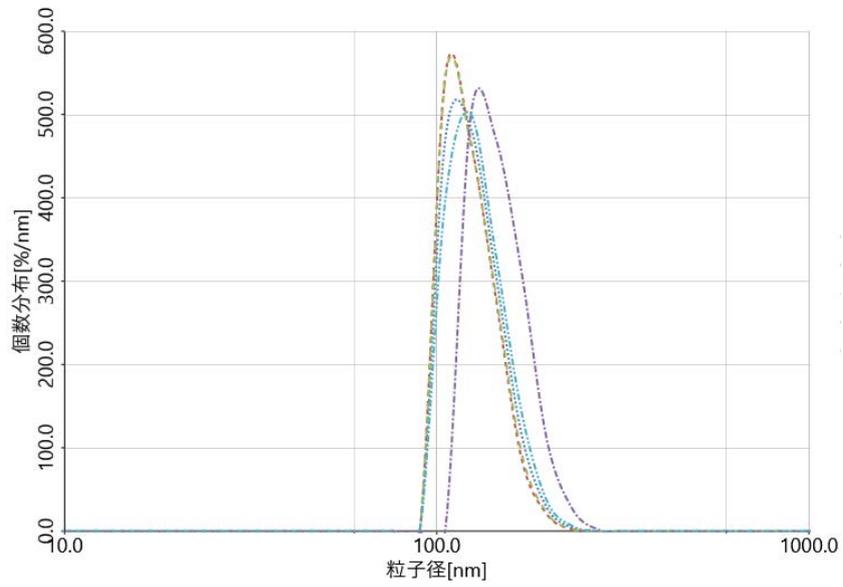


図 3.2-11 $(U_{0.5}, Zr_{0.5})O_2$ 微粒子の DSL 測定結果

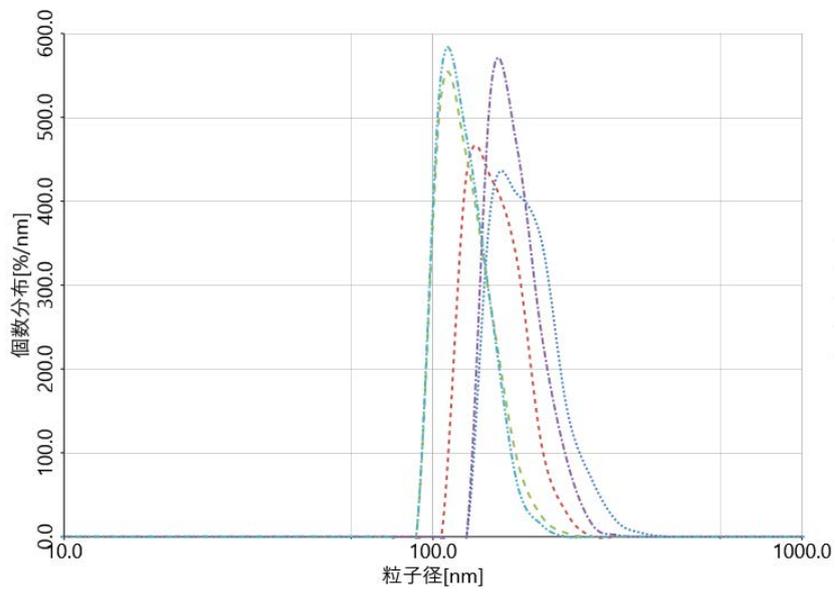


図 3.2-12 $(U_{0.16}, Zr_{0.84})O_2$ 微粒子の DSL 測定結果

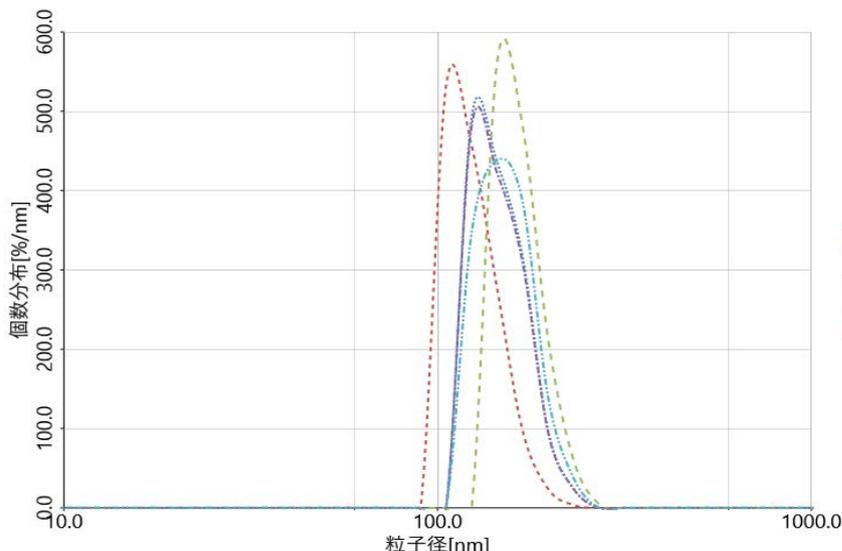


図 3.2-13 (U_{0.024}, Zr_{0.976})O₂ 微粒子の DSL 測定結果

② 肥大化部の試験

1) PSL 標準微粒子を用いた条件検討

実験に用いた肥大化実験システムの概略図を図 3.2-14 に示している。コンプレッサ（スーパーオイルフリーベビコン 0.75LE-8SB、日立）を用いてエアを送り、超低露点エアドライヤー（QD20-50、アイ・エイ・シー）を用いて水分を除去した後、二経路に分けて、それぞれをマスフローコントローラ（FCST1005LC-4F2-F2L-N2、フジキン）を用いて流量を制御した。両経路ともインライン HEPA フィルタ（KUB-1、キット）を用いてエアに含まれる微粒子を除去した。その流路の一つはシリンジ（81530、1005RN 5.0 mL SYR、ハミルトン社）の針周囲にエアを流して微粒化するエアアシスト型アトマイザ（噴霧）装置に接続した。シリンジポンプ（704500 PUMP 11 ELITE、Harbard 社）を用いて一定速度で溶液を流した。ペットボトル製の乾燥チャンバー（内容量 1.8 L）に噴出された液滴はチャンバー内で乾燥されつつ下流に送られる。もう一つの流路は、乾燥チャンバー通過後に合流させた。その後、ディヒュージョンドライヤーを通過させて乾燥微粒子を形成させ、粒径分布を測定した。

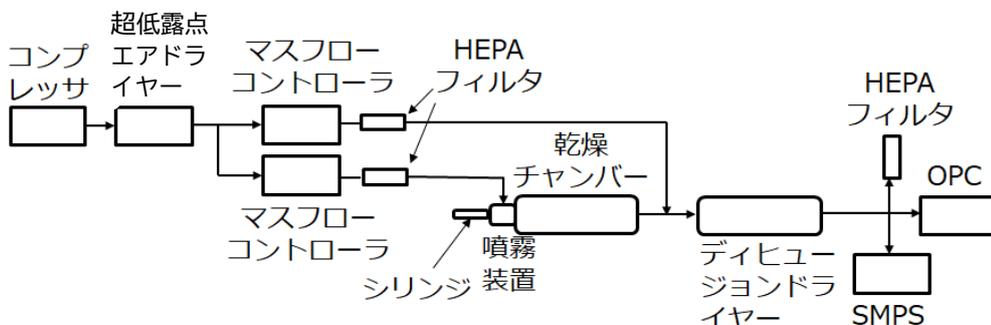


図 3.2-14 肥大化実験システムの概略図

粒径分布計測には、20 - 950 nm を測定する走査型モビリティパーティクルサイザー（SMPS: Scanning Mobility Particle Sizer）と 10 μm までの大きさの微粒子を 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 3.2-15 に本研究で用いた SMPS の外観写真を示している。

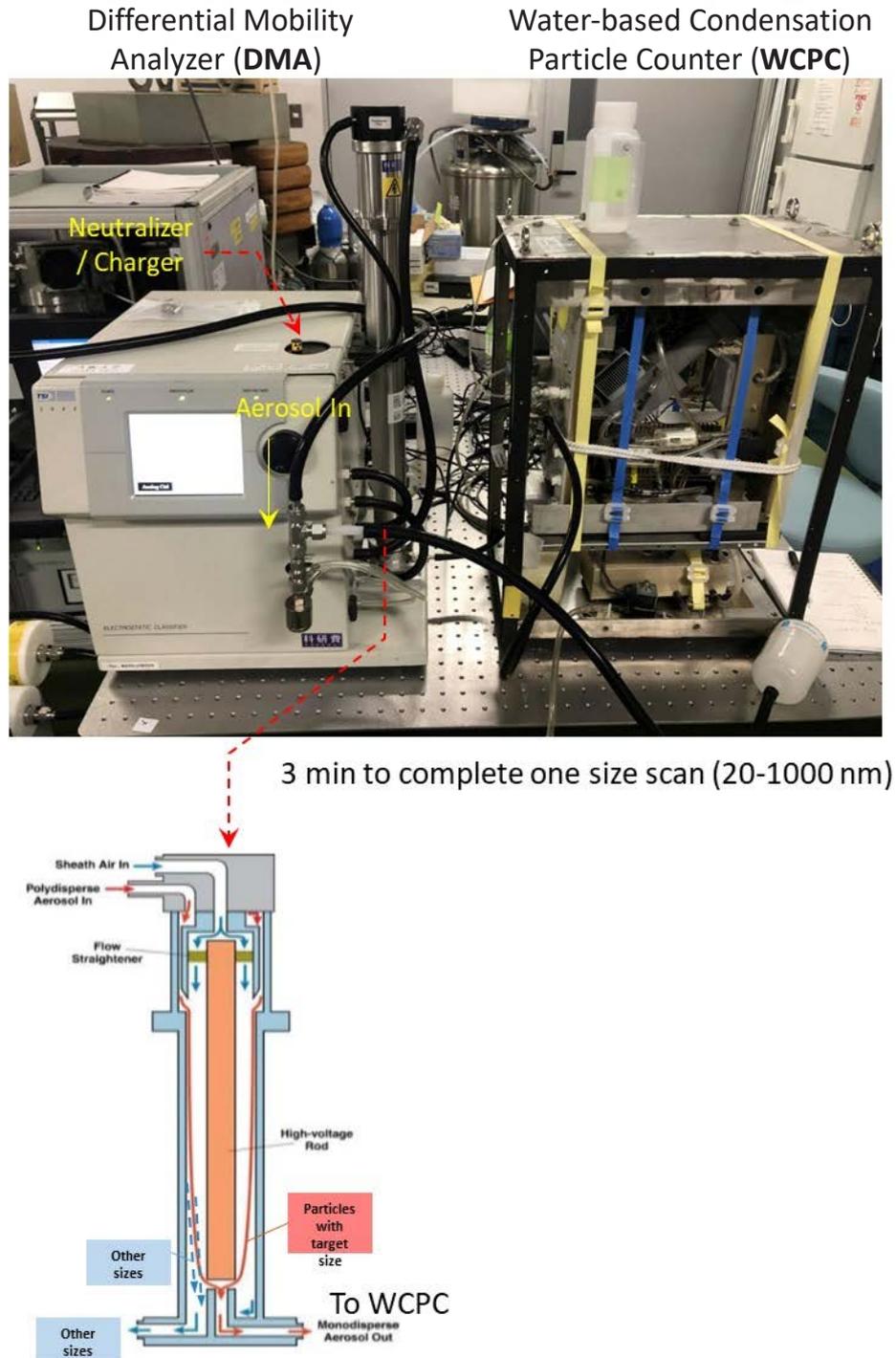


図 3.2-15 走査型モビリティパーティクルサイザー（SMPS）の外観写真

SMPS は特定の粒径の微粒子だけを選別する静電分級機 (DMA: Differential Mobility Analyzer Model3080、TSI Inc.、USA) ならびに選別された微粒子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.、USA) から成る。3分間で粒径 20 - 950 nm を掃引し、単位体積当たりの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 3.2-16 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 0.2 L/min と 2.8 L/min であった。



図 3.2-16 光散乱式粒子カウンター (OPC) の外観写真

測定試料溶液として、粒径 125、500、800 nm の PSL 標準微粒子を用いた。購入した標準微粒子の溶液濃度はいずれの粒径についても 1.05 g/mL であり、これを超純水で希釈してそれぞれの粒径のものを 0.63、6.3、63 mg/mL の微粒子濃度で用いた。また、試料溶液の流量を 0.5 - 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ で変化させた。噴霧装置でのキャリアガス流量は 2.0 L/min に、乾燥後の追加エア流量も 2.0 L/min に固定した。微粒子数の測定は OPC を用い、一部条件で SMPS を用いた。

図 3.2-17～図 3.2-26 に OPC を用いて得られた粒径分布を示している。図 3.2-17 に示す微粒子濃度 63 mg/mL の 125 nm PSL の結果を見ると、最も低い流速の 0.5 $\mu\text{L}/\text{min}$ では粒径 0.3 μm の小さな微粒子が最も多く、粒径が大きくなるにつれて粒子数が減少している。しかし、溶液流速を 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ 以上に増加させると、微粒子数が全体的に増加すると共に相対的に粒径範囲 0.3 - 0.5 μm 以上の微粒子の数が多くなるのがわかる。すなわち、この条件では一部の微粒子が肥大化を起していると思われる。図 3.2-18 に示した濃度 6.3 mg/mL の 125 nm PSL の結果では、それぞれの粒径範囲の粒子数は溶液流速の増加と共に単純に増加しているが、0.3 - 0.5 μm 以上の微粒子の数は粒径範囲が大きくなるほど少なくなり、全体的な傾向は

溶液流速によって変化していない。図 3.2-19 に示す粒径 125 nm PSL の微粒子濃度 0.63 mg/mL では溶液流速 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ の結果はないが、濃度 6.3 mg/mL での結果と同様に全体的な傾向に変化はないと思われる。これらの結果から、溶液中の微粒子濃度が高く、さらに溶液流速が大きい条件下において微粒子の肥大化が起こり得ることが分かる。本実験で採用しているエアアシスト型アトマイザでは、噴霧の際に生成された液滴が水分の蒸発により乾燥することによって微粒子が形成される。そのため、流速が速いほど、微粒子を多く含む大きな液滴が相対的に多く生成され、肥大化が起こったと考えられる。また、同じ大きさの液滴でも微粒子の濃度が高いほど最終的な乾燥微粒子が大きくなるが、今回の結果では明確に見えていない。

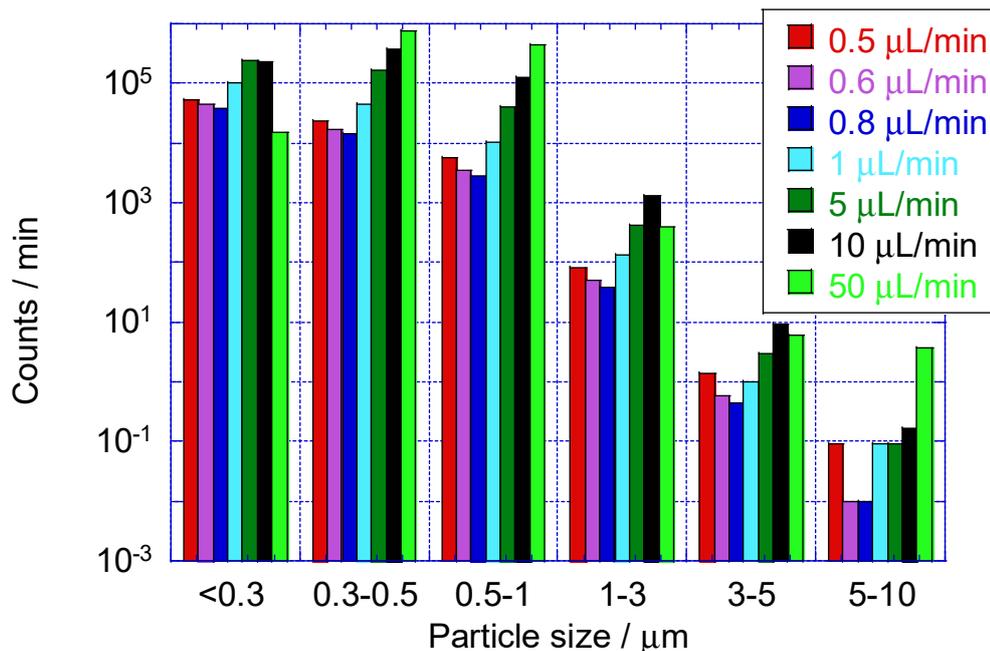


図 3.2-17 微粒子濃度 63 mg/mL の 125 nm PSL の噴霧後の粒径分布

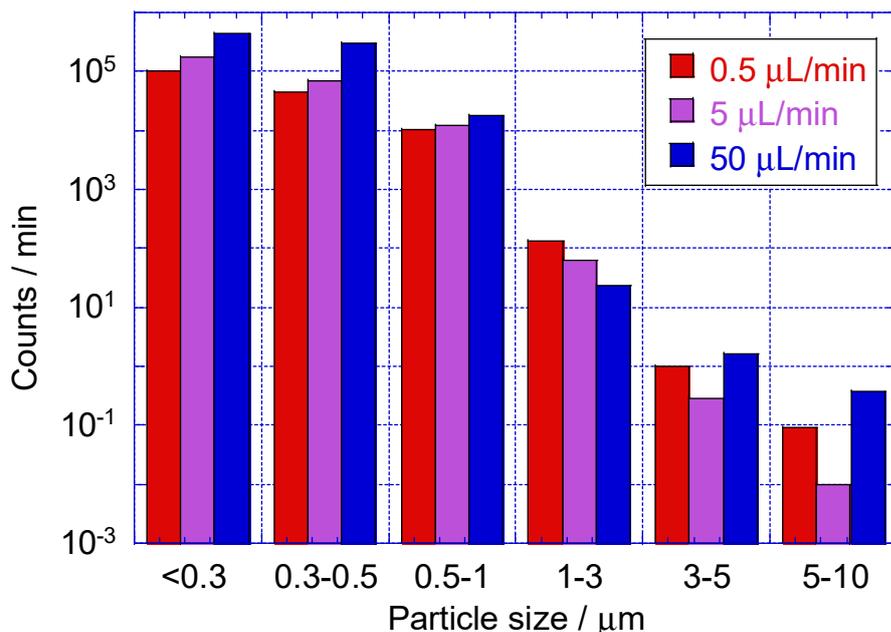


図 3.2-18 微粒子濃度 6.3 mg/mL の 125 nm PSL の噴霧後の粒径分布

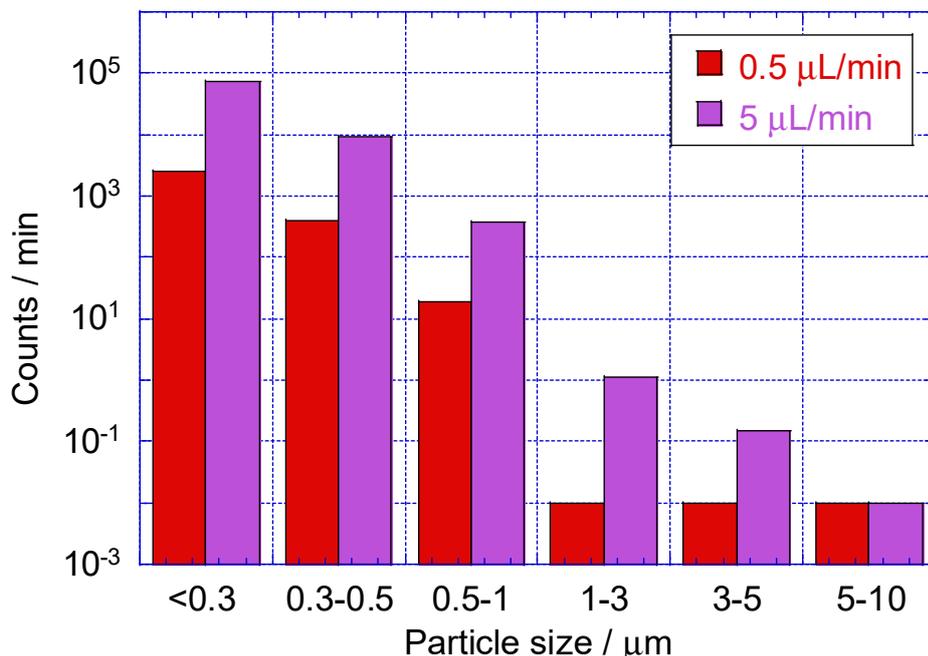


図 3.2-19 微粒子濃度 0.63 mg/mL の 125 nm PSL の噴霧後の粒径分布

次に、図 3.2-20 と図 3.2-21 に粒径 500 nm の PSL 標準微粒子、図 3.2-22 と図 3.2-23 に粒径 800 nm の PSL 標準微粒子の結果を示している。粒径 125 nm の標準微粒子の場合と同様に溶液濃度が高く、溶液流速が大きい時に肥大化が観測されている。また、単純に各溶液流速での粒子数を比較した場合、流速が速いほど粒子数は多い。用いた標準微粒子よりも小さい粒径の微粒子（例えば 500 nm PSL での 300 nm 以下の微粒子）も観測されているが、これが装置内の汚染が原因と推測される。

次に、標準微粒子を混合した際の粒径変化を OPC を用いて調べた。希薄な濃度の 0.63 mg/mL の粒径 125 nm PSL 標準微粒子に 0.63、6.3、63 mg/mL の粒径 500 nm PSL を加え、微粒子濃度に対する違いならびに溶液流速に対する変化を調べた。その結果を図 3.2-24～図 3.2-26 に示している。図 3.2-23 に示す 6.3 mg/mL の粒径 800 nm PSL 標準微粒子の場合、溶液流速の増加に伴い、粒子数の多い粒径範囲が 0.3 μm 以下から 0.5 - 1 μm へとシフトしている。これは粒径 500 nm PSL のみを加えたときと似た変化である。粒径 125 nm PSL が粒径 500 nm の PSL の 100 分の 1 であるため、このような変化を示したと思われる。それぞれ図 3.2-25 と図 3.2-26 に示す 6.3、0.63 mg/mL の粒径 500 nm PSL の場合では、溶液流量を増加してもそれほど大きな変化を示しておらず、粒径 125 nm PSL の粒径分布がより大きく反映していると思われる。これらの結果から、粒径の小さな (U, Zr)O₂ 微粒子を肥大化する方法として、粒径 500 nm PSL のようなより大きな微粒子を多く系内に加えることで、肥大化を促進できる可能性が考えられる。ただし、その場合は粒子濃度が高くなるため、ATOFMS での検出効率低下につながるので注意が必要である。

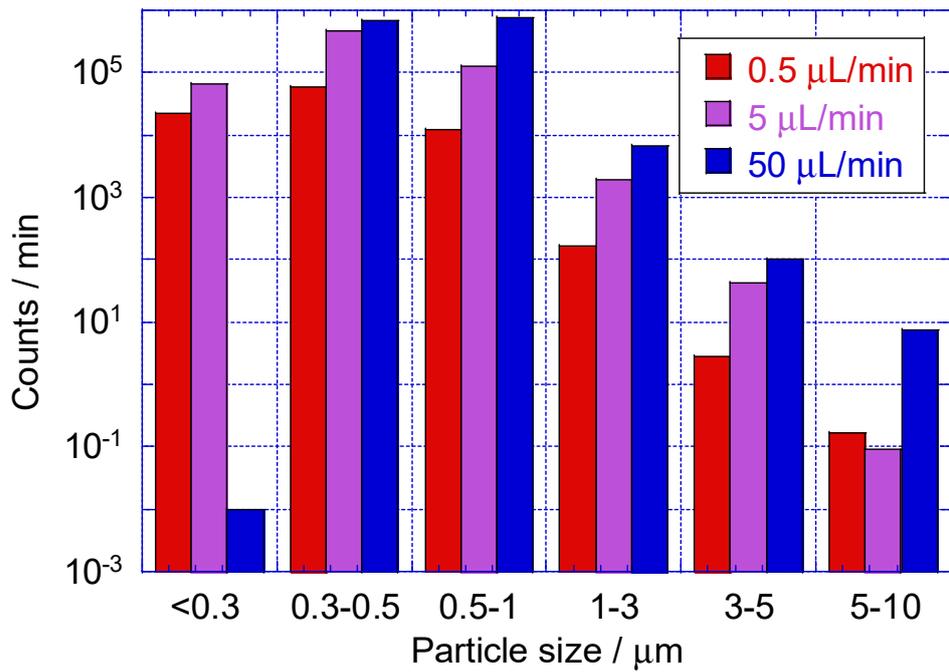


図 3.2-20 微粒子濃度 63 mg/mL の 500 nm PSL の噴霧後の粒径分布

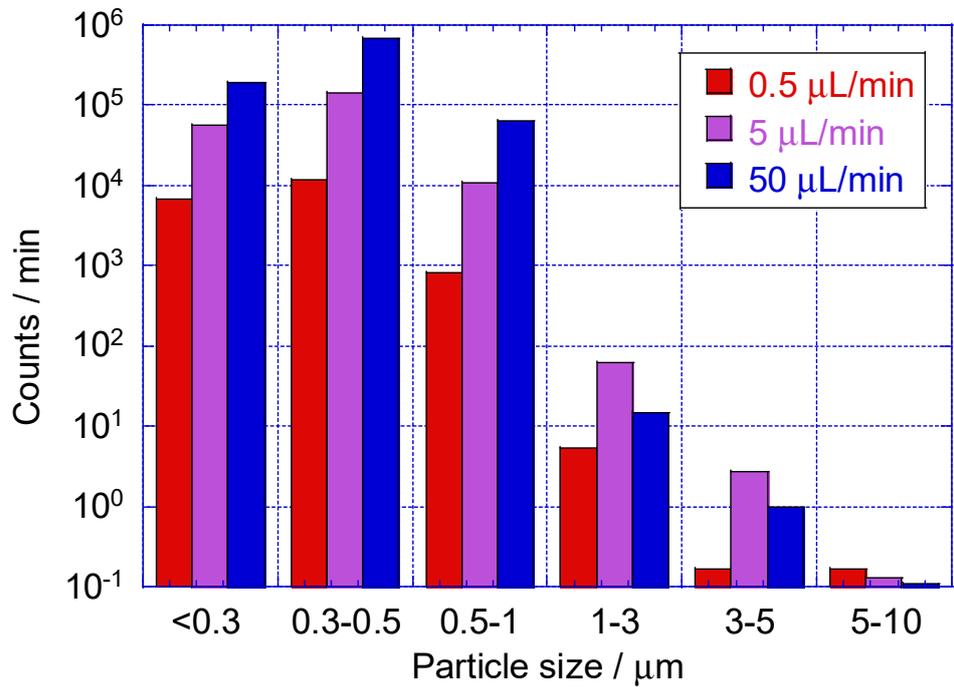


図 3.2-21 微粒子濃度 6.3 mg/mL の 500 nm PSL の噴霧後の粒径分布

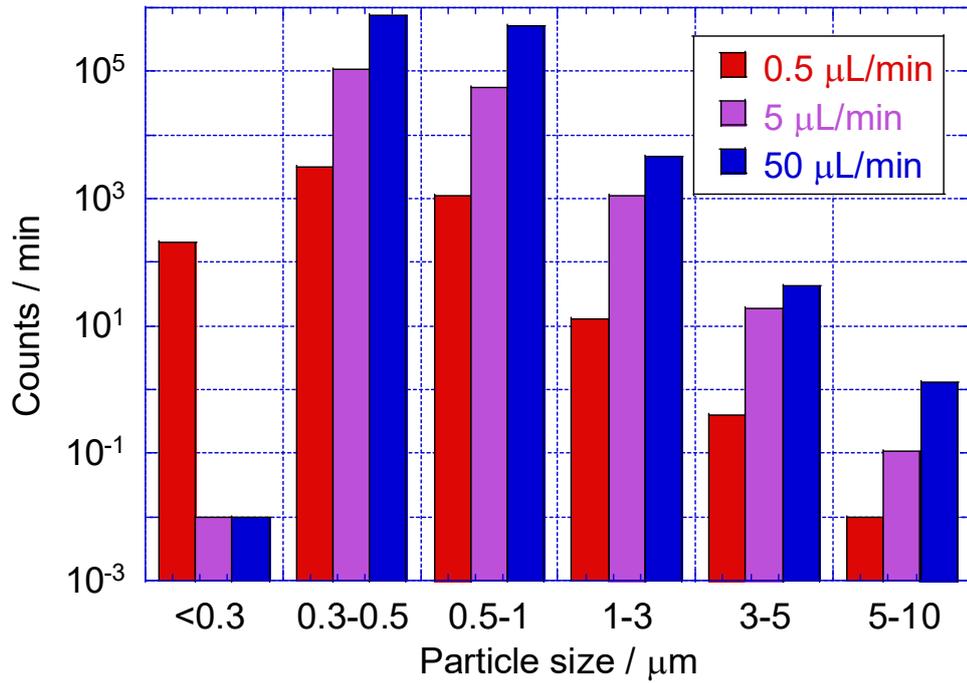


図 3.2-22 微粒子濃度 63 mg/mL の 800 nm PSL の噴霧後の粒径分布

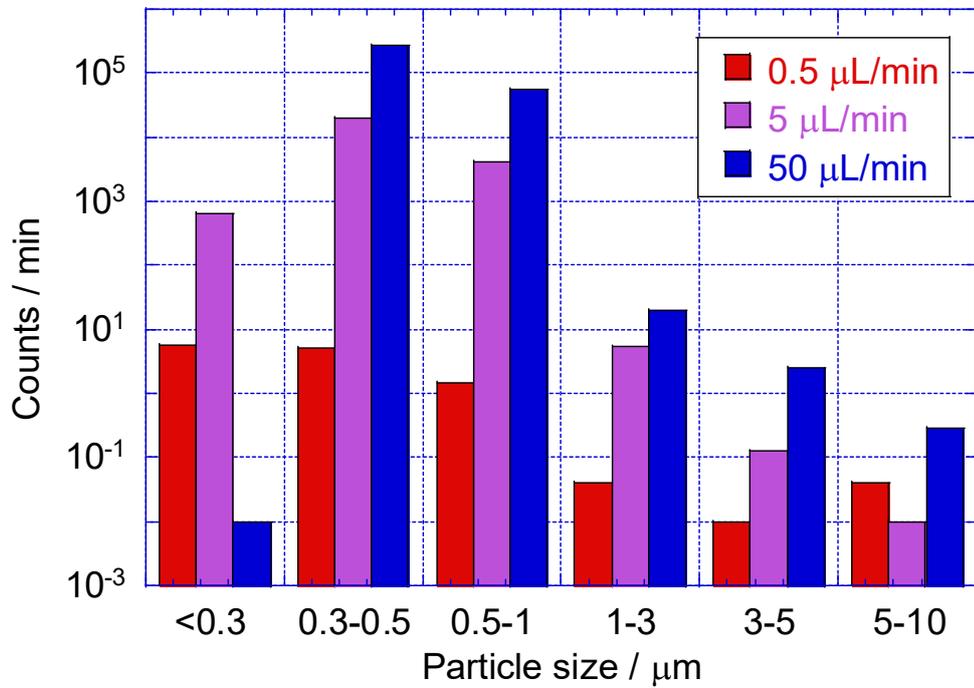


図 3.2-23 微粒子濃度 6.3 mg/mL の 800 nm PSL の噴霧後の粒径分布

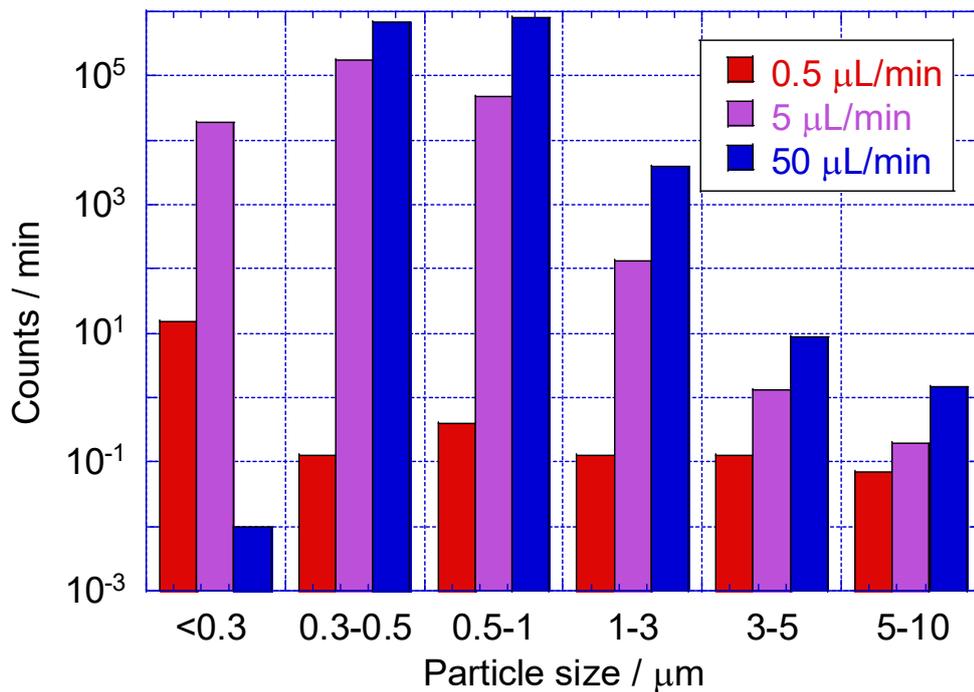


図 3.2-24 微粒子濃度 0.63 mg/mL の粒径 125 nm PSL に濃度 63 mg/mL の粒径 500 nm PSL を混合した溶液の噴霧後の粒径分布

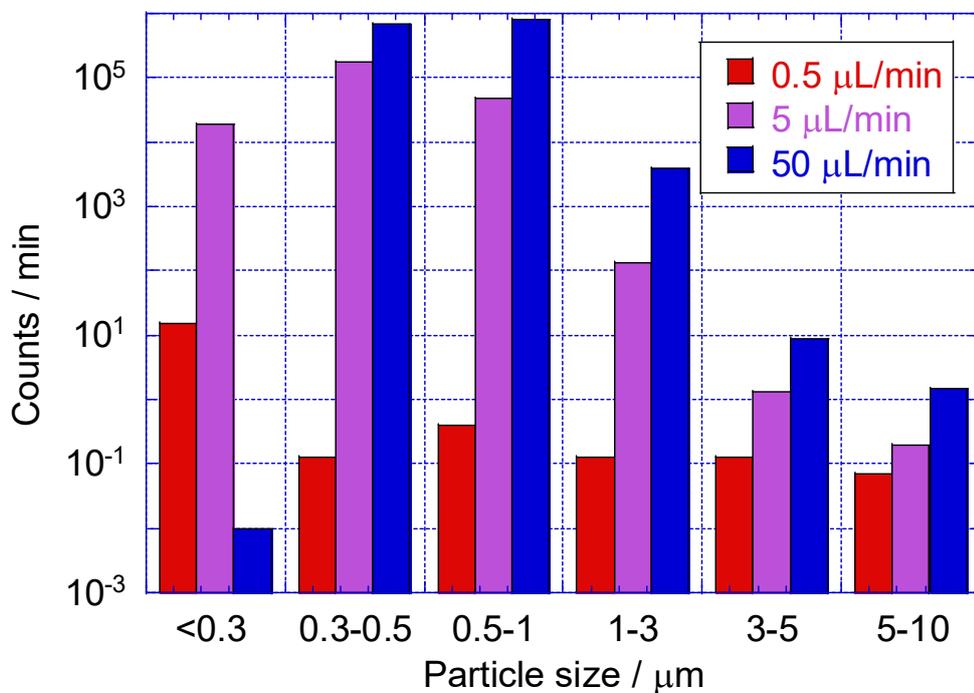


図 3.2-25 微粒子濃度 0.63 mg/mL の粒径 125 nm PSL に濃度 6.3 mg/mL の粒径 500 nm PSL を混合した溶液の噴霧後の粒径分布

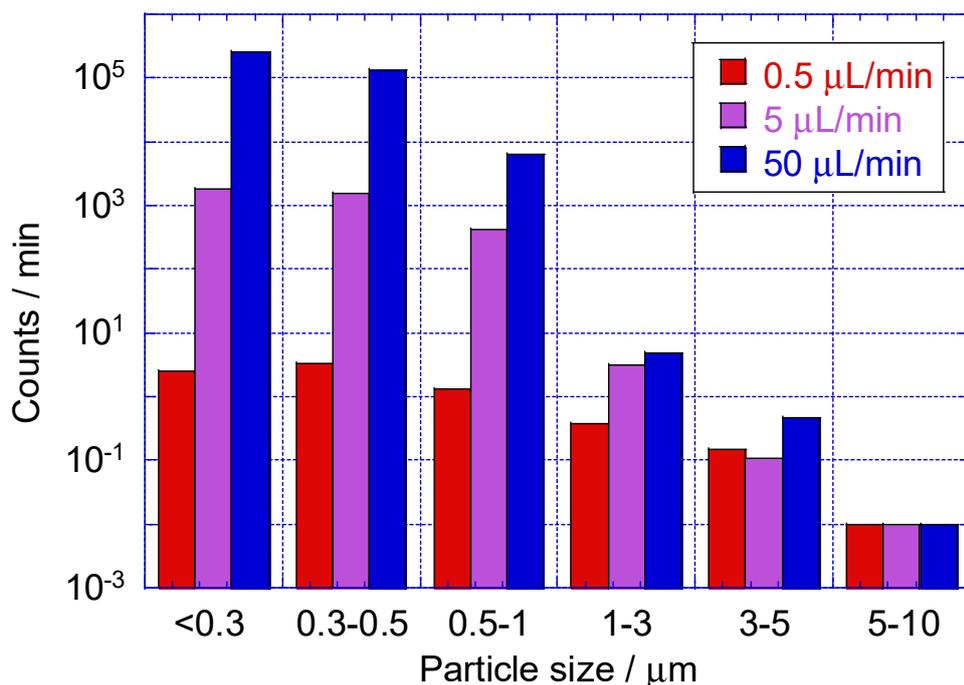


図 3.2-26 微粒子濃度 0.63 mg/mL の粒径 125 nm PSL に濃度 0.63 mg/mL の粒径 500 nm PSL を混合した溶液の噴霧後の粒径分布

次に、SMPS 測定の結果を図 3.2-27 と図 3.2-28 に示している。粒径 500 nm の PSL 標準微粒子を測定に用いた。図 3.2-27 に示す微粒子濃度 63 mg/mL、溶液流速 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ では、500 nm の微粒子のピーク以外に、粒径の小さな部分に幅の広いピークと 250 nm のピークが観測された。おそらく装置内に含まれる汚染が原因と考えられる。図 3.2-28 に示す溶液流速 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ でも似た粒径分布が得られている。ただし、粒子数に関しては流速 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ に比べてかなり少ない。また、微粒子濃度 6.3、0.63 mg/mL でも実験を行ったが、検出された微粒子数が少なすぎて粒径分布を観測できなかった。

以上の標準微粒子を用いた条件検討により、溶液中の微粒子濃度が高く、噴霧における溶液流速が大きい場合、肥大化が起こることがわかった。

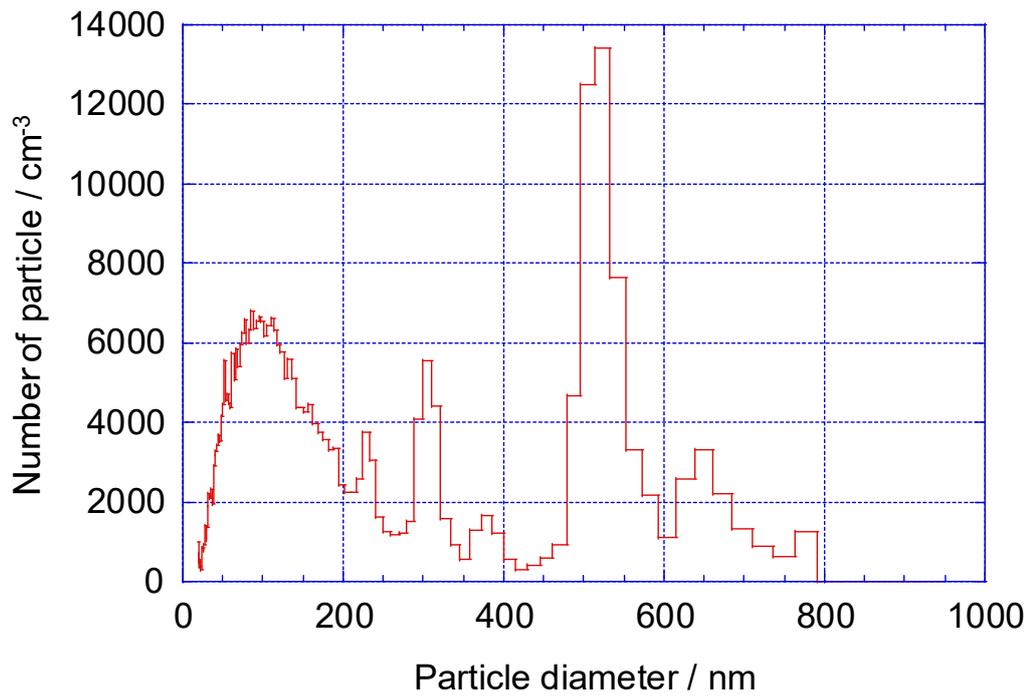


図 3.2-27 微粒子濃度 63 mg/mL の粒径 500 nm PSL を溶液流速 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ で噴霧して SMPS で測定した粒径分布

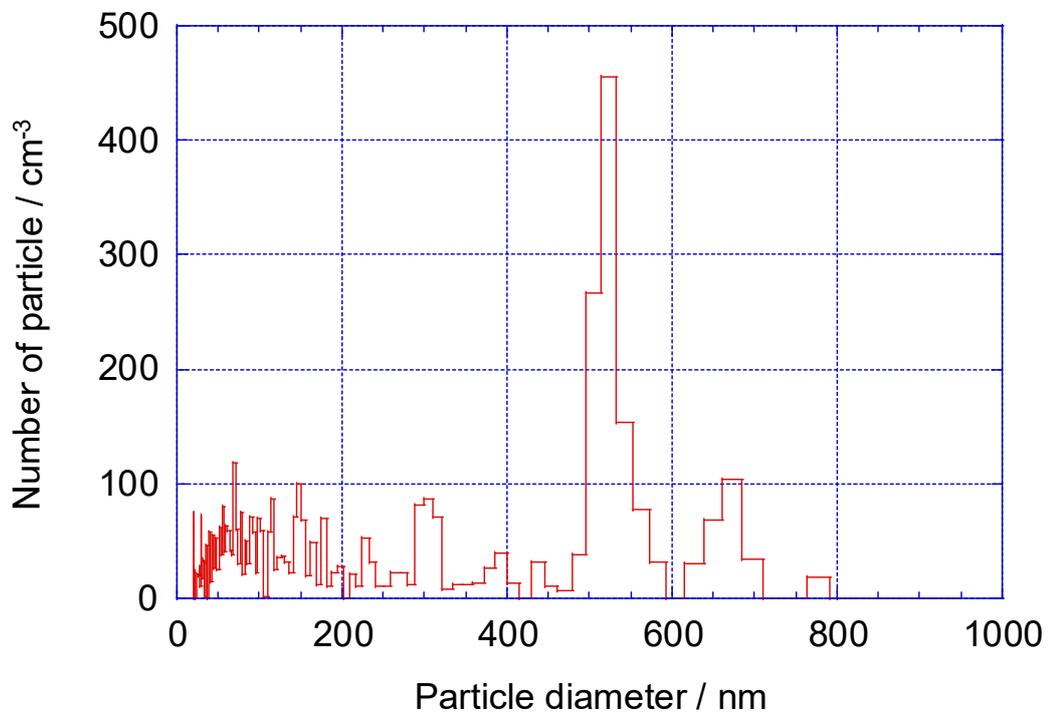


図 3.2-28 微粒子濃度 63 mg/mL の粒径 500 nm PSL を溶液流速 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ で噴霧して SMPS で測定した粒径分布

2) ZrO_2 ならびに $(Zr, U)O_2$ 微粒子を用いた肥大化試験

3.2.1(2)①1)に示した、PILS 装置により ZrO_2 、 $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ 、 $(U_{0.5}, Zr_{0.5})O_2$ 、 $(U_{0.16}, Zr_{0.84})O_2$ 、 $(U_{0.024}, Zr_{0.976})O_2$ 微粒子を捕集した溶液を用い、図 3.2-14 に示した肥大化実験システムを使用して肥大化試験を行った。試料溶液の流量を 0.5 - 50 mL/min で変化させて微粒子の粒径分布を測定した。噴霧装置のキャリアガス流量は 2.0 L/min に、乾燥後の追加エアーク流量も 2.0 L/min に固定した。微粒子数の測定は OPC を用い、一部条件で SMPS を用いた。

図 3.2-29～図 3.2-31 に、それぞれ ZrO_2 捕集溶液の原液、原液を 50 分の 1 に希釈した溶液、500 分の 1 に希釈した溶液を噴霧して OPC で測定した微粒子の粒径分布を示している。いずれの溶液濃度においても、検出された微粒子数は、標準微粒子の場合と同様に溶液流速の増加と共に多くなっている。また、微粒子数は粒径の小さい方から大きい方に向かって単調に減少している。この結果を標準微粒子の結果と比較すると、 ZrO_2 微粒子の濃度が非常に低いため、肥大化が起きていない（あるいは観測されないほど少ない）ことが推測される。しかしながら、3.4 節の模擬アルファ微粒子の表面状態分析に関する研究では、 ZrO_2 や $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ の噴霧捕集物の観察において大きな微粒子が観測されており、特に、 $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ に対しては肥大化した微粒子であることがわかった。その結果を踏まえると、本噴霧法によって肥大化した微粒子は存在すると言えるが、肥大化粒子の生成量が非常に少ないと言える。

次に、図 3.2-32～図 3.2-35 に、それぞれ $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ 微粒子、 $(U_{0.5}, Zr_{0.5})O_2$ 微粒子、 $(U_{0.16}, Zr_{0.84})O_2$ 微粒子、 $(U_{0.024}, Zr_{0.976})O_2$ 微粒子の捕集溶液を噴霧して得られた粒径分布を示している。 ZrO_2 の結果を参考にして希釈はしていない。いずれの結果も ZrO_2 と非常に類似して、粒径範囲が大きくなるにつれ、単純に減少している。 $(U, Zr)O_2$ 微粒子の濃度が非常に低いため、やはり肥大化粒子は非常に少ないと推測される。

次に、図 3.2-36 に $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ 微粒子の捕集溶液を噴霧して SMPS で測定した粒径分布を示している。粒径が小さい粒子が多いことがわかる。また、図 3.2-37 に $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ 微粒子を微粒子生成チャンバーから直接 SMPS に搬送して測定した結果を示している。噴霧して得られた粒径分布での微粒子数が少ないため明確ではないが、微粒子の粒径分布としては大きく変わらないように思われる。つまり、この結果からも肥大化粒子の生成は非常に少ないことが分かる。また、直接捕集測定（図 3.2-37）に対して、噴霧した場合（図 3.2-36）での微粒子生成効率は、それぞれの分布が変わらないことから微粒子数の比を取ることで求まる。その際に、PILS 捕集での排出流速 0.074 mL/min と噴霧での溶液流速 0.05 mL/min の比率 1.5 を乗する必要がある。その結果、肥大化装置での微粒子生成効率は低く、1.3%であることがわかった。

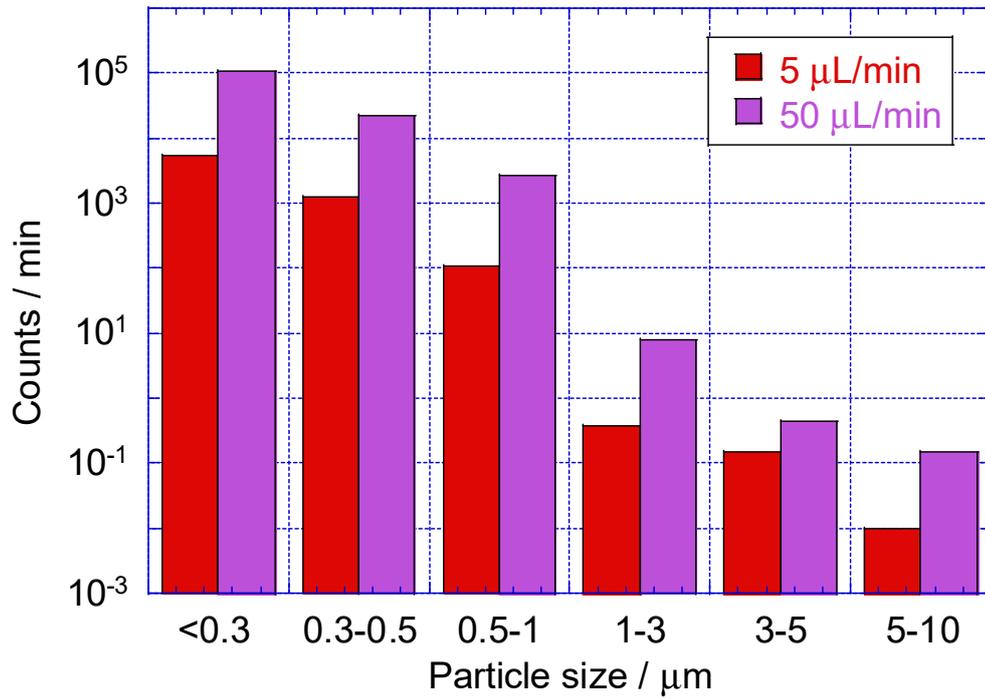


図 3.2-29 ZrO₂ 捕集溶液の原液を噴霧して OPC で測定した粒径分布

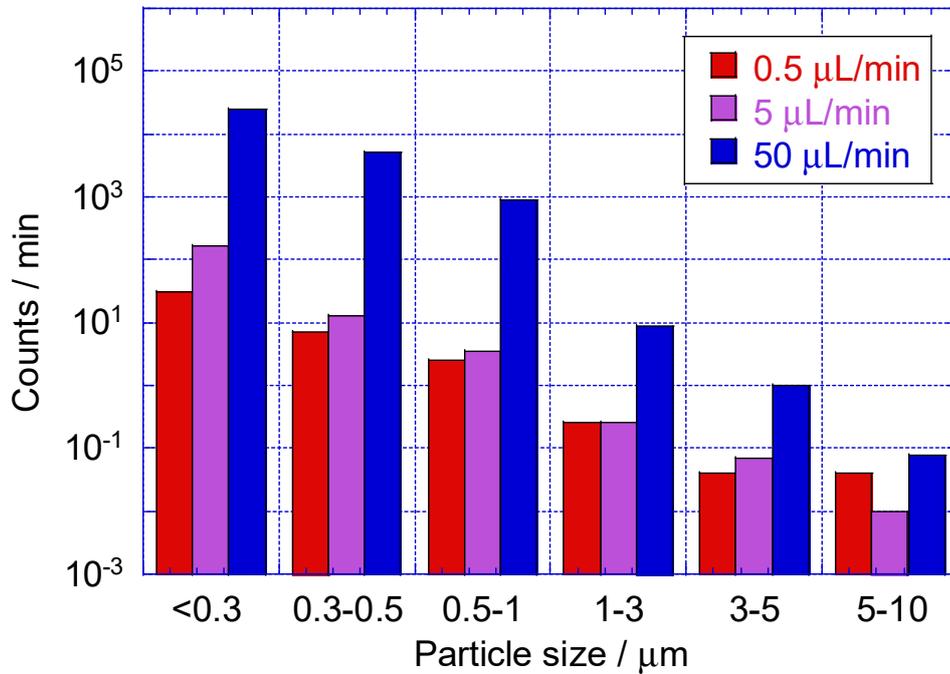


図 3.2-30 ZrO₂ 捕集溶液を 50 分の 1 に希釈した溶液を噴霧して OPC で測定した粒径分布

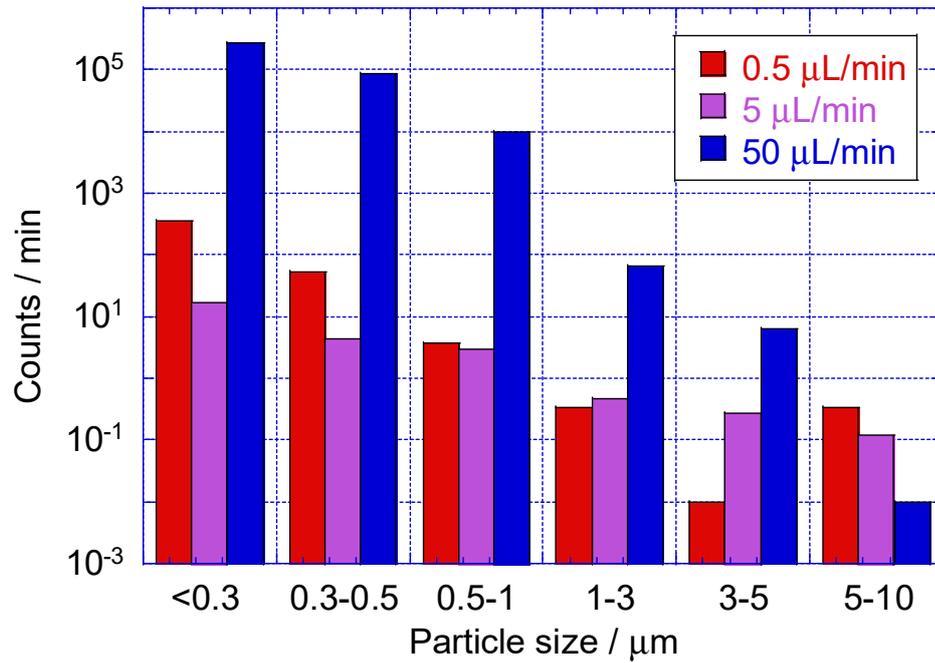


図 3.2-31 ZrO₂捕集溶液を500分の1に希釈した溶液を噴霧してOPCで測定した粒径分布

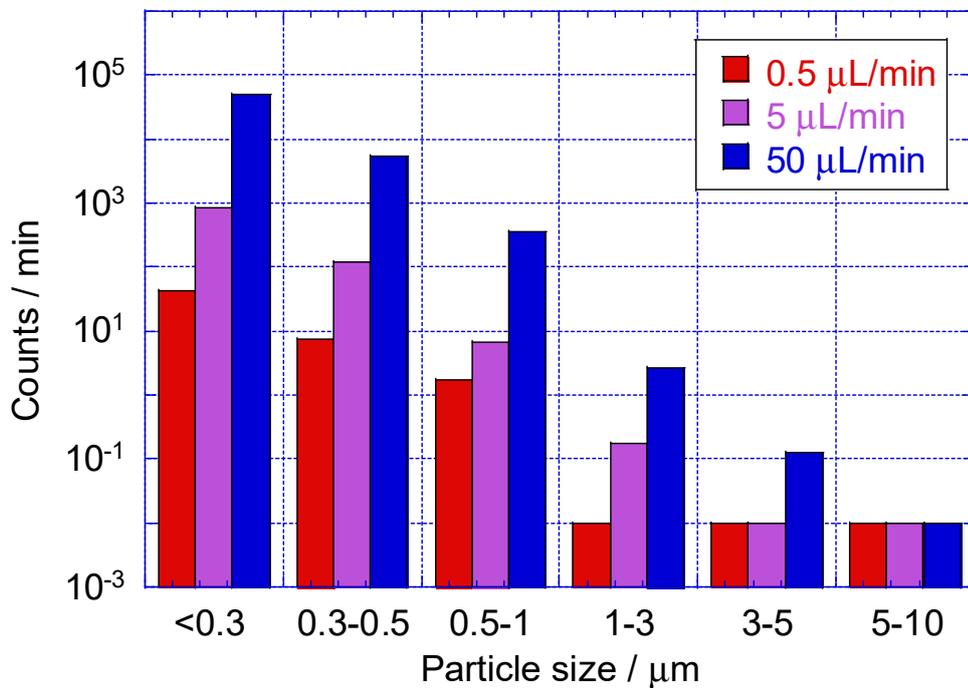


図 3.2-32 (U_{0.9}, Zr_{0.1})O₂微粒子溶液を噴霧してOPCで測定した粒径分布

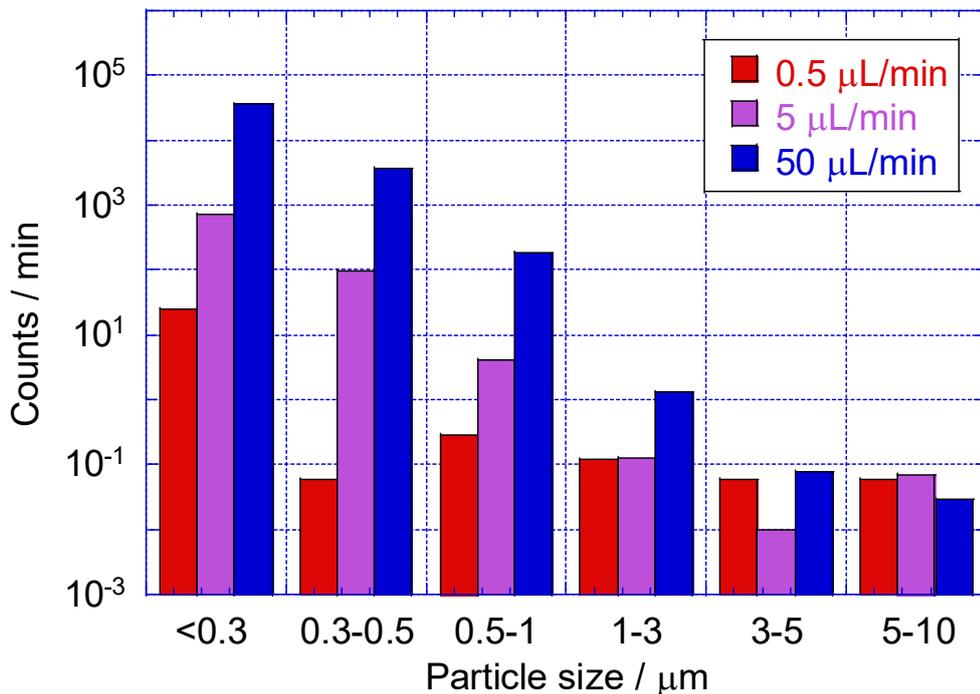


図 3.2-33 $(U_{0.5}, Zr_{0.5})O_2$ 微粒子溶液を噴霧して OPC で測定した粒径分布

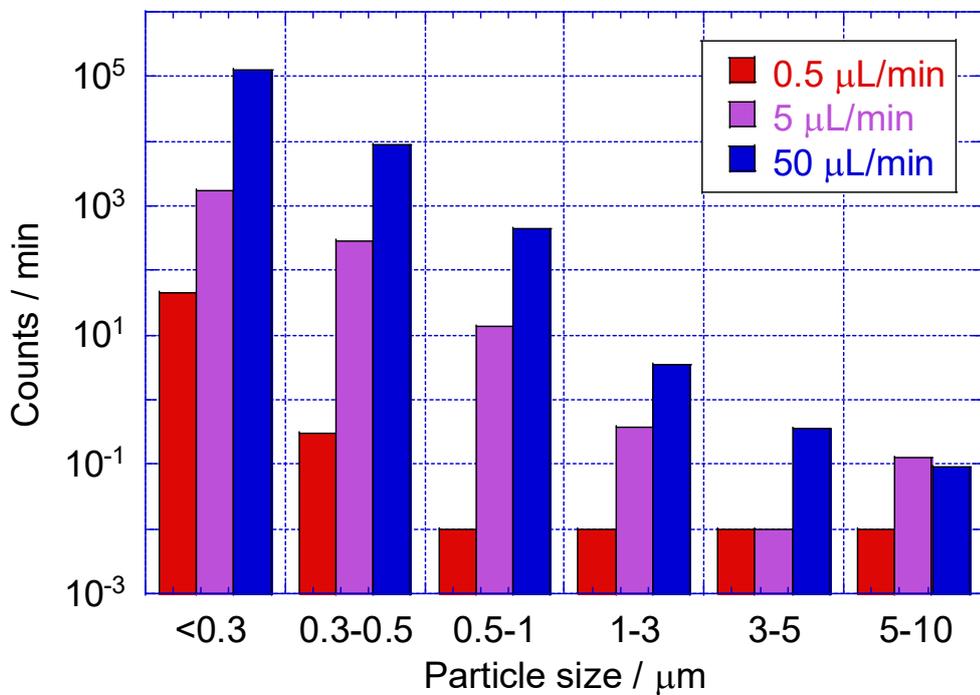


図 3.2-34 $(U_{0.16}, Zr_{0.84})O_2$ 微粒子溶液を噴霧して OPC で測定した粒径分布

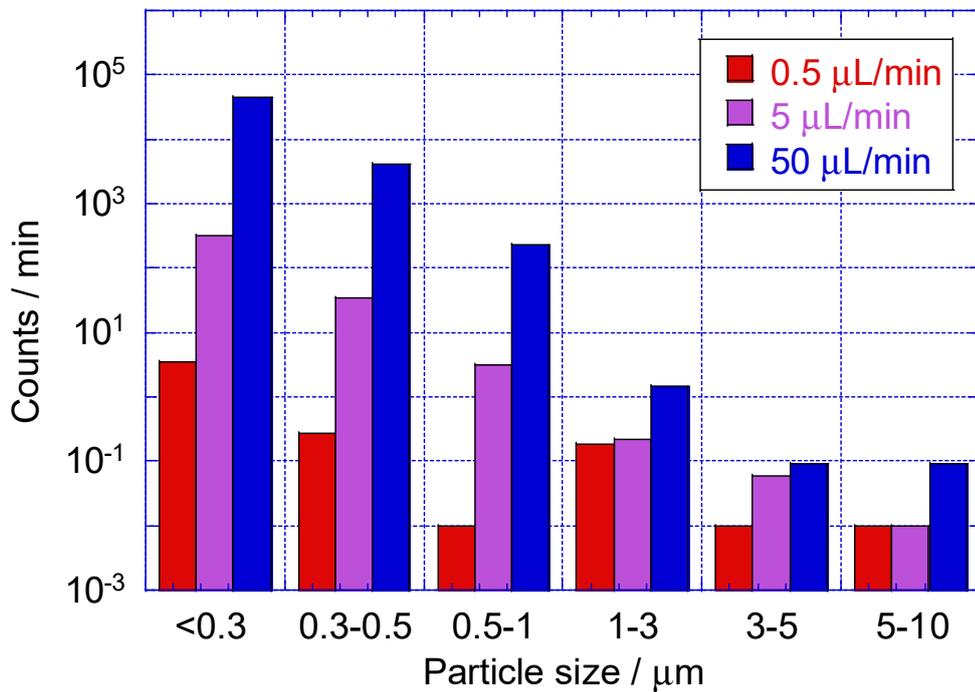


図 3.2-35 $(\text{U}_{0.024}, \text{Zr}_{0.976})\text{O}_2$ 微粒子溶液を噴霧して OPC で測定した粒径分布

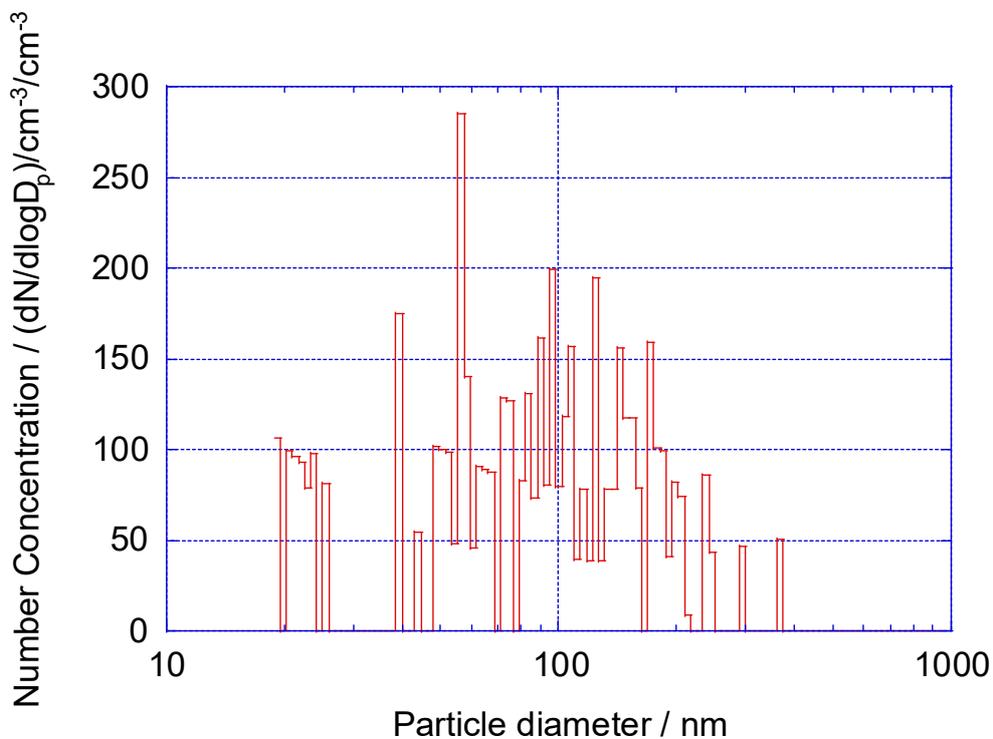


図 3.2-36 $(\text{U}_{0.9}, \text{Zr}_{0.1})\text{O}_2$ 微粒子の捕集溶液を噴霧して SMPS で測定した粒径分布

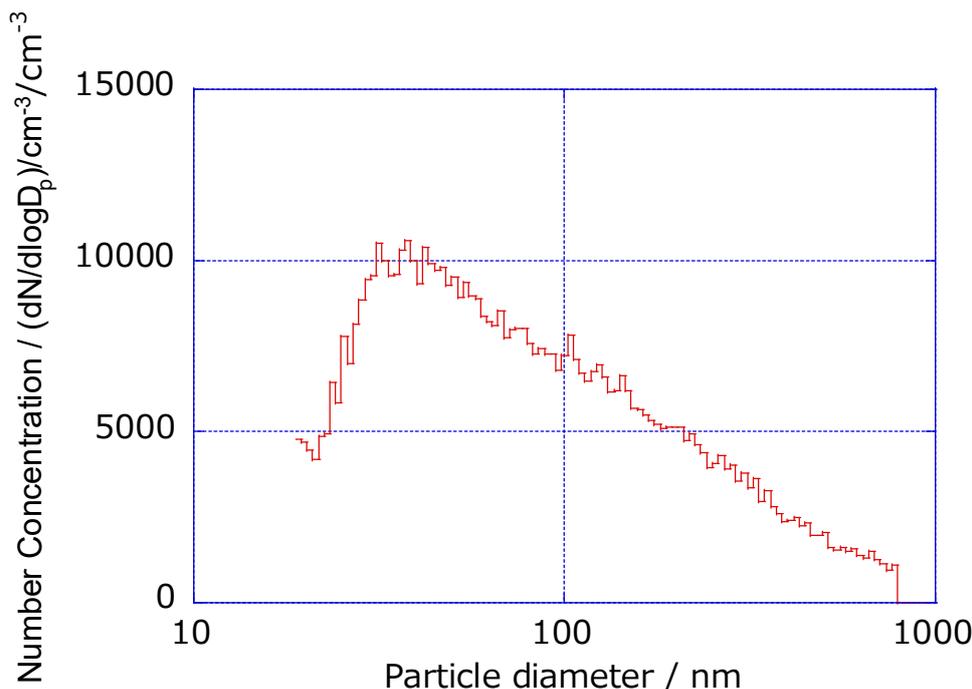


図 3.2-37 微粒子生成チャンバーで生成した $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ 微粒子を直接 SMPS で測定した粒径分布

3.2.2 まとめ

令和 4 年度において肥大化濃縮法の開発を開始した。肥大化濃縮装置を製作し、濃縮部と肥大化部において試験を行った。まず PILS 装置などを用いた濃縮部の試験を行った。KCl 微粒子を用いて PILS 装置の捕集効率を測定した結果 98% と非常に高い値を得た。また、微粒子生成装置を用いて製造した ZrO_2 や $(U, Zr)O_2$ 微粒子の溶液中への捕集にも成功した。次に、肥大化部の試験を PSL 標準微粒子や ZrO_2 や $(U, Zr)O_2$ 微粒子を用いて行った。PSL 標準微粒子を用いた試験において、非常に高濃度の溶液では噴霧後の粒径分布が変化し、濃縮できる可能性が示唆されたが、 ZrO_2 や $(U, Zr)O_2$ 微粒子のような低濃度の溶液では濃縮は観測されなかった。また、肥大化部の効率は 1% 程度と非常に低いことがわかった。

今回の条件検討により、今後、肥大化可能なほどに微粒子濃度を高くすること、肥大化部の効率を上げることが必要であることがわかった。また、後段に連結される ATOFMS の導入ガス速度が 0.1 L/min であるため、エア流量を減らすことも必要である。まず PILS 装置での排出溶液流速を減らすことによって、肥大化部で肥大化できるほど高濃度の微粒子溶液を排出できるように改良することが必要である。例えば、PILS 装置では過熱蒸気を導入し冷やすことで水分を纏った微粒子を生成させているが、水分の導入方法や冷却[13] によって飽和水分量を少なくし、排出溶液量を少なくさせることが考えられる。あるいは溶媒を変更することも有効かもしれない。次節 (3.3) に PILS 捕集の際に U の一部が溶解してしまうことを示しているが、上記の開発により改善が見込まれる。また、肥大化部のエア流量を減らすには、現在の微粒化に用いているエアアシスト型アトマイザ (噴霧) を、超音波アトマイザなどに変更することが必要である。さらに肥大化部の収集効率を上げるためには、現在のエアアシスト型アトマイザでは肥大化部のチャンバー壁などに液滴が付着して効率が悪い部分を、超音波アトマイザで直線的に噴霧させ、さらにチャンバ

一に除湿可能なナフィオン膜などを取り付けることで、より効率的に乾燥微粒化することなどが改良策として考えられる。

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(令和3年度～令和4年度)

3.3.1 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 (令和3年度～令和4年度)

(1) 令和3年度までの概要

令和3年度には、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、模擬微粒子の元素の定量に用いる ICP-MS (Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry) 装置を整備した。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校正曲線を作製したところ、Zr/TI 比および U/TI 比共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 および 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。

(2) 令和4年度実施内容および結果

令和4年度には、肥大化濃縮装置の性能を模擬微粒子中の元素定量を通じて検討した。本研究では微粒子生成装置を用いて模擬微粒子を、肥大化濃縮装置を用いて肥大化した場合と肥大化していない場合とで、インパクトならびに ICP-MS を用いて捕集、測定を行った。捕集した微粒子に含まれる U や他の元素 (Zr) の濃度を定量した。

① 実験器具、試薬および実験装置の名称一覧

実験器具：アズワン製 50 mL 石英ビーカー、アズワン製ホットスターラ、Thermo Fischer Scientific 製ホットスターラ、Aldrich 製酸化ジルコニウム (ZrO₂)、富士フイルム和光純薬製電子工業用硫酸 (H₂SO₄)、富士フイルム和光純薬製 ICP 分析用過酸化水素 (H₂O₂)、キシダ化学製特級塩化アンモニウム (NH₄Cl)、富士フイルム和光純薬製電子工業用硝酸 (HNO₃) を用いた。超純水は Merck 社製超純水製造装置 EQ7000 から採水した。微粒子の捕集には東京ダイレック株式会社製カスケードインパクト LP-20、カスケードインパクトの捕集用ろ紙は ADVANTEC 製 No. 7 セルロースフィルタを用いた。元素定量を行う ICP-MS の測定には Agilent 社製 ICP-MS 7850 (He モード) を用いた。微粒子の粒径ならびに分布測定には大塚電子製 ELSZneo を用いた。超遠心分離には IKA 製 G-L を用いた。

② 分析装置、捕集装置の概要

1) 元素の定量：誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) 測定

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。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、内部標準法を用いて測定を行ってウランならびにジルコニウムを定量する (図 3.3-1)。



図 3.3-1 ICP-MS 7850 の外観

2) 粒径分布測定：動的光散乱法

微粒子はその粒径に依存したブラウン運動をしているため、この粒子にレーザーを照射したときに得られる散乱光は、小粒子は素早い揺らぎを、大粒子はゆっくりした揺らぎを示す。この現象を利用した動的光散乱法を用いて、溶液中の微粒子分布、粒径測定を行った。得られる散乱光は光子相関法によって解析することで、粒子径と粒度分布を求めている。この測定では 10 nm～ 1 μm 程度の粒径範囲を測定可能であり、今回生成したウランの微粒子は 100 nm～ 1 μm 程度の粒径分布を有すると予測されるため適用した。具体的には微粒子捕集装置 (PILS) によって捕集し、水溶液中に分散した微粒子の粒径分布の測定を行っている (図 3.3-2)。



図 3.3-2 粒径分布測定装置 ELSZneo の外観

3) 分粒装置：カスケードインパクト

エアロゾルを捕集するための粒子捕集器である。慣性衝突を利用しフィルタ上に微粒子の捕集を行う装置である。ノズルと衝突板を数段直列に組み合わせた装置で、一段ごとに分離粒子径が小さくなるようにノズル径を徐々に小さくしてある。このような構造を持っているため、カスケードインパクト内に吸引された微粒子は、各段で粒子径別に捕集される。本装置は低圧条件（73.3kPa）下で、捕集径 0.06 - 12 μm の粒子の分級捕集が可能である（図 3.3-3）。



図 3.3-3 カスケードインパクト LP-20 の外観

4) 超遠心分離機

超遠心分離機は遠心力を 10 万 g 以上に設定が可能な遠心機である。このような遠心力下では、nm サイズの物質でも沈降させることが可能であり、生物学分野においてはタンパク質の濃縮や細胞成分の単離等に用いられる。今回は nm サイズの微粒子が分散した捕集液から、微粒子と溶液を分離するために用いた（図 3.3-4）。



図 3.3-4 超遠心分離機 G-L の外観

③ インパクトを用いた ICP-MS による元素定量した実験内容およびその結果

1) 微粒子溶解ならびに ICP-MS サンプリング工程

まず、本実験で行ったインパクトを用いた微粒子捕集実験後に、フィルタ上に捕集した微粒子を溶解し、ICP-MS 用にサンプリングした方法について述べる。インパクトで捕集した後のセルロースフィルタ $\phi 80$ mm を 1/4 サイズにカットした。切断したフィルタを 50 mL 石英ビーカーに移し濃 H_2SO_4 1 mL を加えた。発泡するため H_2O_2 (30wt%) 250 mL を 2 回に分けて加えた。1 回目添加時は褐色となり、2 回目で薄黄色の溶液となった。200°C のホットスターラ上にビーカーを置いて 5-10 分間反応させ、発泡が収まったら 250°C とし、溶液の色が無色透明になるまで 1 時間加熱した。この加熱により H_2O_2 を完全に分解させた。次に、ホットスターラの温度を 350°C まで上げ、1.9 M NH_4Cl (10 mL を 2 回) 加えた。1 回目の添加から 30 分後に 2 回目を加えて計 1 時間掛けて蒸発、減容を行った。溶液の体積が 50 mL 程度になったことを確認して HNO_3 aq. (5wt%) 500 mL でビーカー内を 2 回洗浄し、その洗浄液を 15 mL PP 遠沈管に充填した。最終的に総重量 10.0 ± 0.2 g となるように HNO_3 aq. (5wt%) を加えて ICP-MS の測定溶液とした。ICP-MS の検量線として用いる標準溶液を調製する際には、溶液のマトリックスを統一するため、 H_2SO_4 (1wt%) となるように標準液に濃 H_2SO_4 を加えて、 HNO_3 (5wt%) で希釈した[14][15]。その他に、フィルタを重量測定することでカウント値を補正した。また、PILS 等で捕集した微粒子を含む溶液の調製は、 H_2O_2 を分解させる工程を省略して行った。

2) $(\text{Y}_{0.08}, \text{Zr}_{0.92})\text{O}_2$ ペレットを用いたレーザーアブレーション後の直接捕集実験の再現性確認

ロープレッシャーインパクトの捕集で用いるフィルタを、令和 2 年度に行った同様の捕集実験[16]で用いた PTFE フィルタ (Advantec 製 PF050) からセルロースフィルタに変更したため、このフィルタを用いて同様に捕集実験を行い、違いがないことをまず確認した。ICP-MS 測定によって定量した結果を図 3.3-5 に示す。次に、PTFE フィルタに捕集した結果を図 3.3-6 に示す。図 3.3-5 と図 3.3-6 の比較から、セルロースフィルタ上に捕集しても、PTFE フィルタ上に捕集した場合と同様の粒径分布の結果を得ることができるとわかった。また、インパクトの全ての段での Zr:Y の比率はペレットの $(\text{Y}_{0.08}, \text{Zr}_{0.92})\text{O}_2$ の物質質量比を概ね再現しており、こちらも PTFE フィルタでの結果と一致していた。つまり、セルロースフィルタは PTFE フィルタの代わりに用いても良いことがわかった。

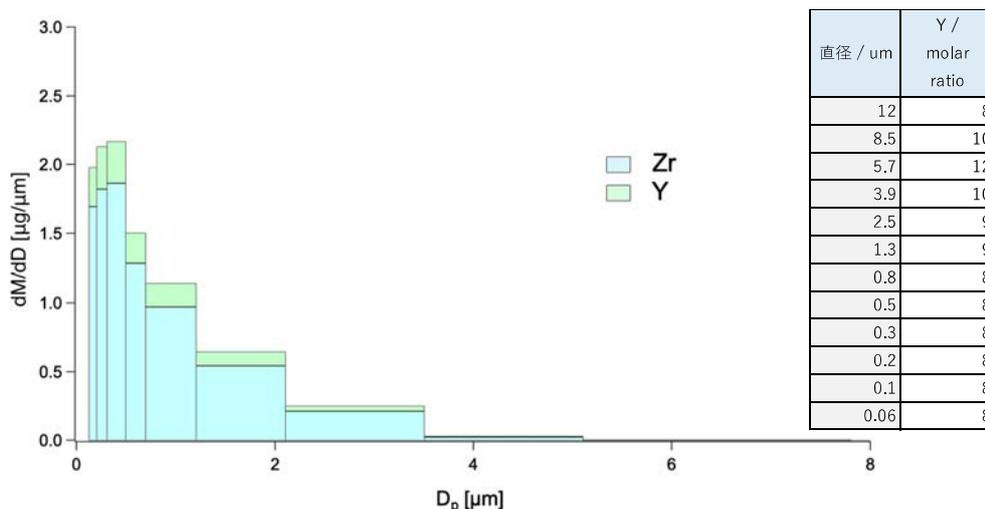


図 3.3-5 (Y_{0.08}, Zr_{0.92})O₂ のペレットをレーザーアブレーションしセルロースフィルタ上に捕集した粒径分布と物質質量比の分布

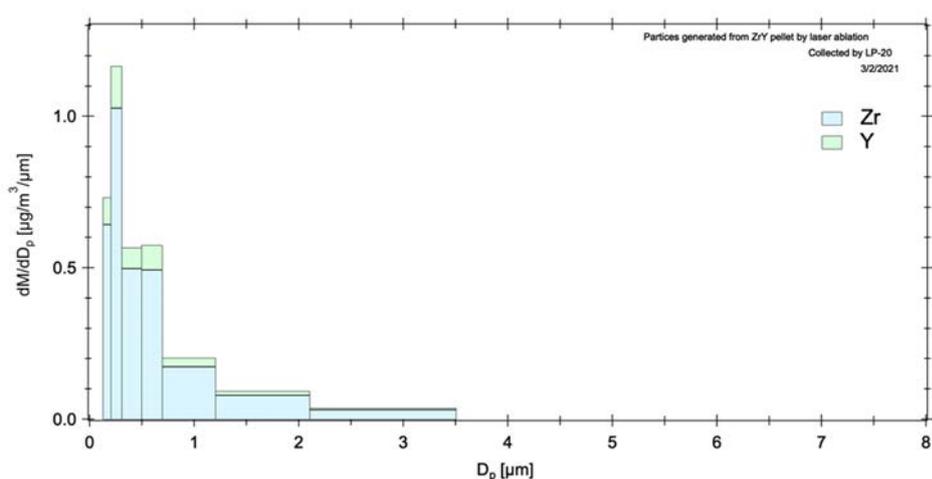


図 3.3-6 (Y_{0.08}, Zr_{0.92})O₂ のペレットをレーザーアブレーションし PTFE フィルタ上に捕集した粒径分布と物質質量比の分布

3) (U_{0.5}, Zr_{0.5})O₂ ペレットを用いたレーザーアブレーション後の直接捕集実験

次に (U_{0.5}, Zr_{0.5})O₂ ペレットを用いてレーザーアブレーション後に捕集し、ICP-MS 測定を行った結果を図 3.3-7 に示す。フィルタに捕集された U:Zr の物質質量比 (U の%比率) を図中に示しているが、ペレットの物質質量比 (50:50) とは全く異なる値となった。前項 2) で示したように (Y, Zr)O₂ ペレットを用いた場合には、レーザーアブレーション後もペレットの物質質量比を再現していた。しかし、(U_{0.5}, Zr_{0.5})O₂ ペレットにレーザーアブレーションを行いながら捕集した場合、いずれの段にも U ならびに Zr はフィルタ上に捕集されたが、総じて元のペレットの U の比率が低く (<50%) になっていることがわかった。この結果に関する考察は本項 6) にて後述する。

ICP-MS で定量した U と Zr の濃度の粒径分布を図 3.3-8 に、Y と Zr の濃度の粒径分布を図 3.3-9 に示している。これらの図の比較により、おおよそ同様の粒径分布を示すことがわかる。そのため、本研究で用いたレーザーアブレーションで生成した微粒子は、1 μm をピークトップに持つ微粒子であり、その粒径は元素に依存することは無いと考えられる。

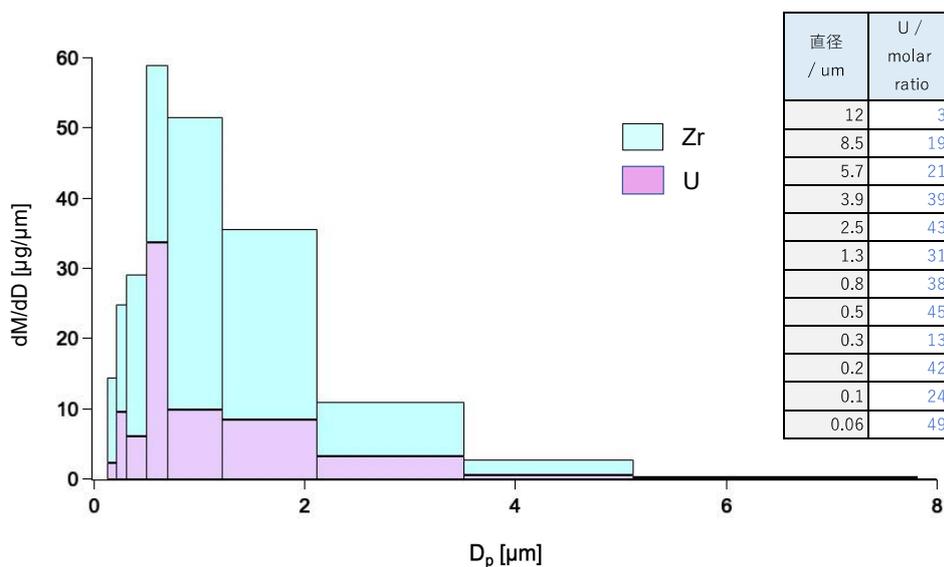


図 3.3-7 $(\text{U}_{0.5}, \text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$ のペレットをレーザーアブレーションしセルロースフィルタ上に捕集した粒径分布と物質質量比の分布

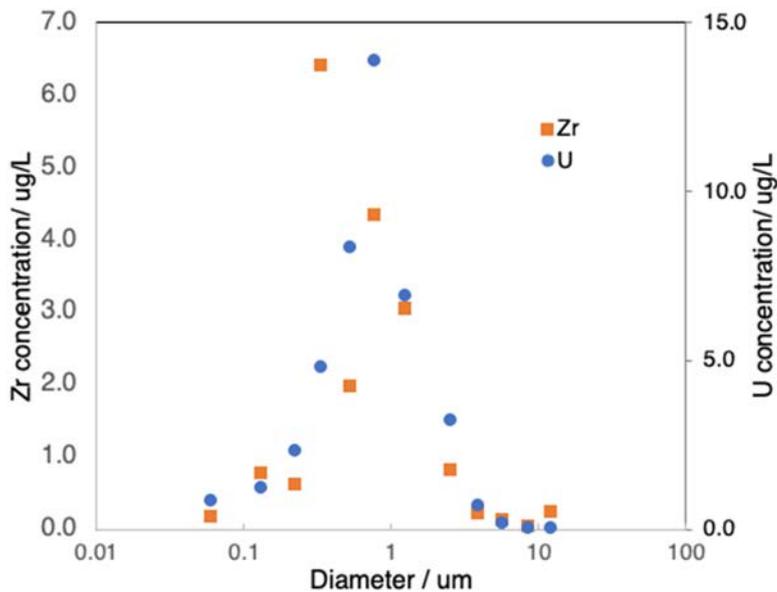


図 3.3-8 $(\text{U}_{0.5}, \text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$ のペレットをレーザーアブレーションし直接インパクタへ捕集したときの測定溶液濃度と粒径分布

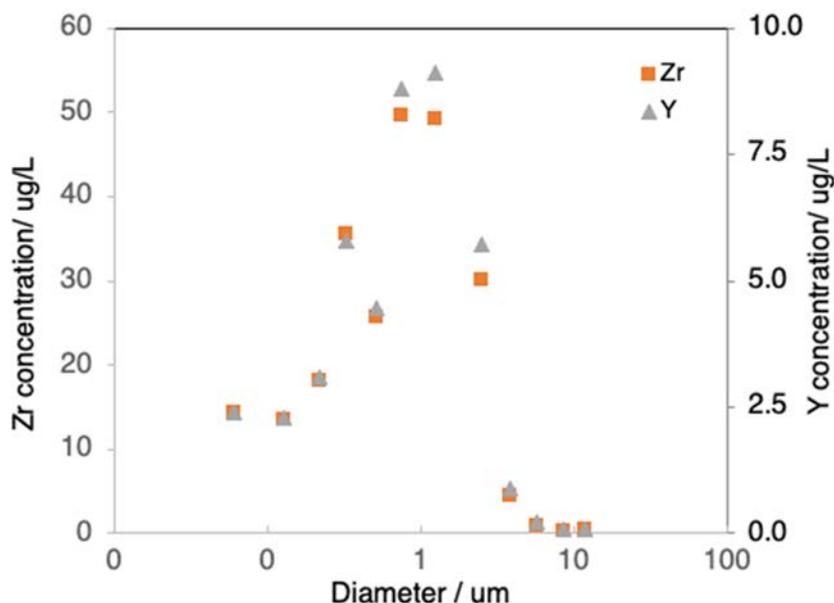


図 3.3-9 $(\text{Y}_{0.08}, \text{Zr}_{0.92})\text{O}_2$ のペレットをレーザーアブレーションし直接インパクタへ捕集したときの測定溶液濃度と粒径分布

4) 微粒子捕集装置 (PILS) で捕集した溶液の U と Zr の定量

$(\text{U}_{0.5}, \text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$ に加えて物質比の異なるその他の3つの $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$ ペレットについても、PILS を用いて捕集した溶液中の U と Zr の定量を行った(表 3.3-1)。また、各溶液中の元素の物質比を求め、ペレットの各物質比[U:Zr= 90:10, 50:50, 16:84, 2.5:97.5]と比較した結果を図 3.3-10 に示す。元のペレットにおける U/Zr 比から大きく外れる結果となった。この結果についての考察は本項 6)にて後述する。

表. 3.3-1 PILS を用いて捕集したときの Zr および U の溶液濃度

PILS	Zr	U
U:Zr mol ratio	Concentration / $\mu\text{g/L}$	
2.5:97.5	0.73 ± 0.03	0.88 ± 0.03
16:84	0.17 ± 0.01	1.78 ± 0.07
50:50	0.71 ± 0.01	2.11 ± 0.21
90:10	1.71 ± 0.03	44.94 ± 1.30

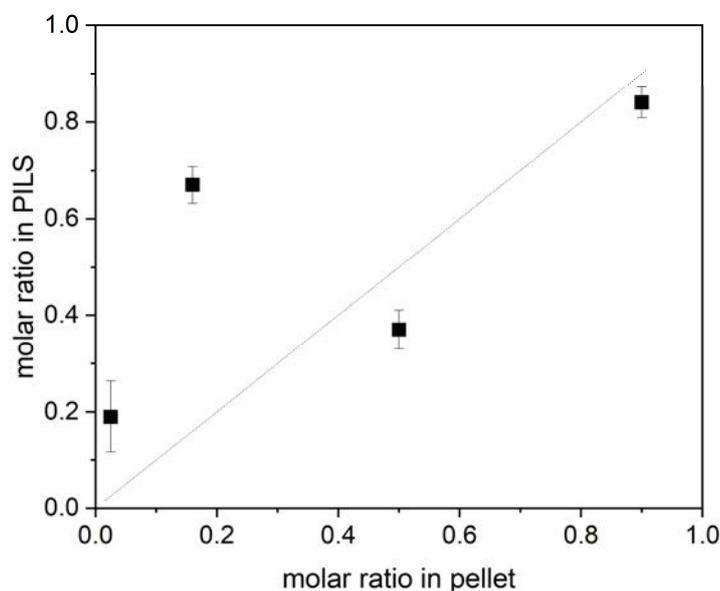


図 3.3-10 (U, Zr) O_2 ペレットのU:Zr 物質質量比に対する PILS で捕集した溶液のU:Zr の物質質量比

5) PILS と肥大化装置で生成した微粒子をインパクタで捕集したU と Zr の定量

($U_{0.5}, Zr_{0.5}$) O_2 について、PILS で捕集した後に肥大化装置を通した後の粒径分布を図 3.3-11 に示す。肥大化装置に通した後の Zr の濃度は BG のカウントと同程度のカウント(200 - 300)しか得られなかったため Zr の定量はできなかった。一方でUについては BG よりも有意なカウントが得られたため定量を行うことができた。肥大化濃縮装置を用いた微粒子の粒径分布と直接フィルタ捕集での粒径分布を図 3.3-11 に示す。この結果から、レーザーアブレーション後、フィルタに直接捕集した場合には粒径 1 μm を最大に持つ粒径分布であるのに対して、肥大化濃縮装置を通すと粒径 0.3 μm を最大に持つ粒径となっていることがわかった。そのため、この装置を通すことによって微粒子のサイズは減少していることが示された。

また、このときの U の捕集前後の結果を用いて肥大化装置の捕集効率を算出した。まず、PILS でバイアルに捕集した U 濃度は 3.5 ± 0.5 ppb であった。この溶液を用いて肥大化装置で溶液流速 50 $\mu L/min$ で 2 時間捕集を行ったことから、肥大化装置内部に送液した合計の U の量は 21 ± 3 ng であった。また、肥大化後に全フィルタ上に捕集された U 濃度の合計は 0.63 ± 0.09 ppb であった。これをフィルタ切断による重量補正と調製した溶液の重量補正を行うと 0.025 ± 0.004 ng となる。よって、肥大化装置での効率は非常に悪く、 $0.12 \pm 0.02\%$ であった。

インパクタの到達効率とフィルタ上に捕集された粒径分布の結果から、肥大化濃縮装置に投入した溶液中の微粒子の多くは、インパクタまで到達していないことがわかった。そのため、粒子の肥大化が観測されなかったのではないかと考えられる。より効率的な肥大化濃縮装置の開発が必要である。

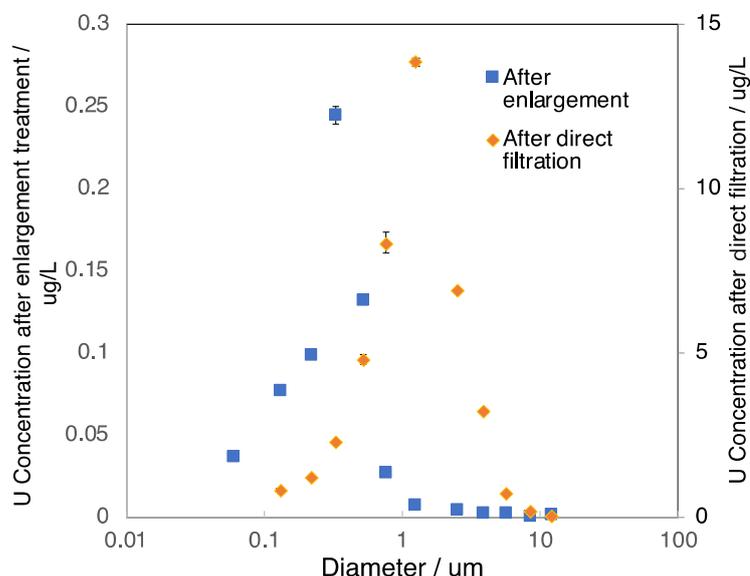


図 3.3-11 $(U_{0.5}, Zr_{0.5})O_2$ をレーザーアブレーション後に直接インパクト捕集した場合と肥大化濃縮装置を通した後の粒径分布の比較

6) $(Y_{0.08}, Zr_{0.92})O_2$ ペレットと $U:Zr$ ペレットの粒径分布の違いに関する考察

$(Y_{0.08}, Zr_{0.92})O_2$ ペレットと $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ ペレットを、各々レーザーアブレーションをしながら PILS に捕集した溶液の、DLS 測定による粒径分布をそれぞれ図 3.3-12 左ならびに右に示している。 $(Y, Zr)O_2$ ペレットは粒径分布のピークトップが約 1 μm であった一方、 $(U, Zr)O_2$ ペレットの粒子径のピークトップは約 0.2 μm であった。 $(U, Zr)O_2$ ペレットの結果は 3.2 項の結果の再掲である。) 前述した ICP-MS 測定では、フィルタ上に直接捕集した $(Y, Zr)O_2$ ならびに $(U, Zr)O_2$ ペレットは、それぞれ図 3.3-8、図 3.3-9 に示したように 1 μm を中心に粒径分布していた。 $(Y, Zr)O_2$ ペレットの結果は、図 3.3-12 に示した結果と矛盾がないが、 $(U, Zr)O_2$ ペレットについては図 3.3-8 と図 3.3-12 で全く異なる。そこで、PILS で捕集する過程において捕集に用いた超純水に微粒子中の U が溶解したため粒子がより小さくなり、粒径分布が変化したのではないかという仮説を立てて、検証を行った。PILS 捕集後にフィルタユニット (アミコンウルトラ遠心式限外ろ過フィルタユニット、10K 用) を用いて限外ろ過 (10000 rcf) を 30 分間行い、PILS 捕集液中の微粒子を除去して、超純水に溶解している U と Zr を定量した。また、限外ろ過の前後で DLS 測定により粒径分布を測定可能であり、微粒子成分の除去も確認可能であるため限外ろ過前後の DLS 測定も合わせて実施した。 $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ と $(U_{0.5}, Zr_{0.5})O_2$ に対する結果をそれぞれ図 3.3-13 ならびに 図 3.3-14 に示す。これらの図から、限外ろ過前後において 0.2 μm 付近にピークトップを持つ微粒子は全く観測されてなく、限外ろ過後には粒子はろ過されていることがわかる。そのため、限外ろ過後には、超純水に溶解した成分のみが溶液中に存在していると考えて良い。そこで、これらの試料の ICP-MS 測定を行った。

限外ろ過前後の $(U_{0.5}, Zr_{0.5})O_2$ と $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ の各元素濃度を定量した結果を表 3.3-2 に示す。 ^{238}U は限外ろ過前後ではそのU濃度についてオーダーでの変化はない。一方で ^{90}Zr は限外ろ過前では ^{90}Zr を定量可能であったが、限外ろ過後では ^{90}Zr 由来のカウントが検出限界未満となった。この結果から、PILS 捕集後に、Zr はほぼ全て不溶性の微粒子として存在しているのに対し、Uの一部は、 $(U, Zr)O_2$ から超純水に溶解した状態で存在していることが示された。この原因として、レーザーアブレーションの過程において、当初、4価であったUが酸化を受けて6価のウラニル(UO_2^{2+})へと化学変化したことが考えられる。天然で基本的にUはウラニルとして地殻や海水に存在しており、特に水中にはイオンの形で溶解して存在している[16]。また、銅やニッケルなどの酸化還元応答性を持つ金属ターゲットについては、レーザーアブレーション（おおよそ 60 kJ/m^2 ）を行った表面に化学変化が生じて、 Cu^+ や Ni^+ へと電離することが報告されている [17][18]。今回の系においても同様に4価のUが6価のへと酸化されたと考えられる。また、レーザーアブレーションは生じた微粒子とターゲットの間の組成変化が生じにくいことが知られている。 $(U, Zr)O_2$ は $(Y, Zr)O_2$ と違い、物質比の異なる微粒子がフィルタ上に捕集されていた。この原因として、同じ箇所を研磨等で新たに面出しをせずに何度もレーザーで走査したことから表面の化学組成が変化し、異なる組成の微粒子が検出されたのではないかと推測している。

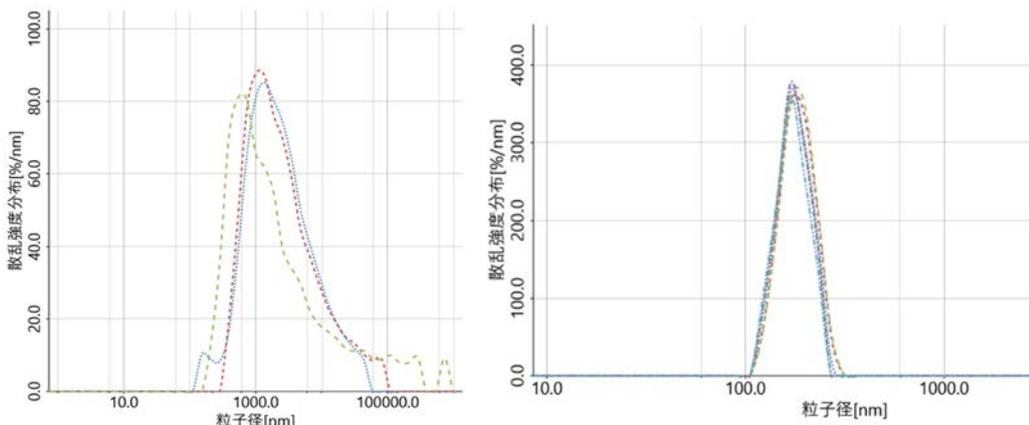


図 3.3-12 (左) $(Y_{0.08}, Zr_{0.92})O_2$ ならびに (右) $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ の PILS 捕集後の粒径分布

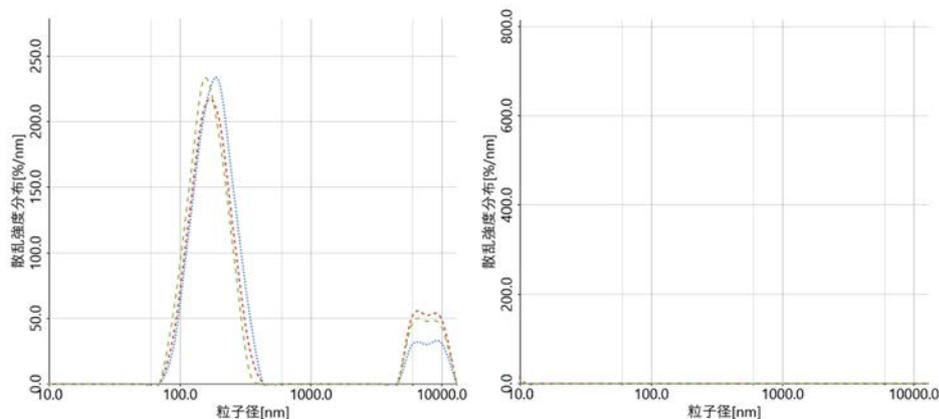


図 3.3-13 $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ の (左) 限外ろ過前ならびに (右) 限外ろ過後の粒径分布

3.3-10

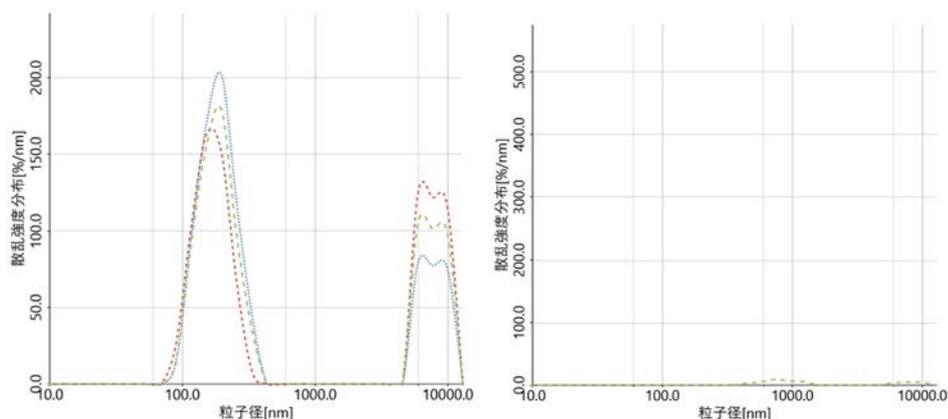


図 3.3-14 (U_{0.5}, Zr_{0.5})O₂ の (左) 限外ろ過前ならびに (右) 限外ろ過後の粒径分布

表 3.3-2 PILS 捕集溶液の限外ろ過前後の U と Zr の濃度変化

U _x Zr _(1-x) O ₂ X =	元素	PILS捕集液			
		限外ろ過前		限外ろ過後	
		濃度 / ugL ⁻¹	物質質量比	濃度 / ugL ⁻¹	物質質量比
0.5	U	2.10±0.21	0.36±0.04	0.51±0.01	1
	Zr	0.71±0.01	0.63±0.03	N.D.	
0.9	U	44.94±1.30	0.84±0.03	17.31±0.04	1
	Zr	1.71±0.03	0.16±0.01	N.D.	

3.3.2 まとめ

インパクトによる微粒子捕集にはこれまで PTFE フィルタが用いていたが、これをセルローズに置き換えても問題なく捕集することができることを明らかにした。次に模擬微粒子を生成させるため、(U_xZr_{1-x})O₂[X= 0.9, 0.5, 0.16, 0.025]ペレットに対して、レーザーアブレーションを行い生成した微粒子について ICP-MS を用いた定量分析を実施した。直接インパクトに捕集した微粒子については 1 μm をピークトップに持つ粒径分布を示し、(Y_{0.08}, Zr_{0.92})O₂での粒径分布と同様であった。しかし、肥大化装置で捕集した U の微粒子の粒径分布は 0.2 μm をピークトップに持っていた。加えて、これらの微粒子の物質質量比がターゲットに用いたペレットの物質質量比と異なることがわかった。レーザーアブレーションの過程で作製ペレットとは異なる組成へと変化することを示唆する結果が得られ、U が酸化するためと推定された。最後に、肥大化装置の効率を算出したところ約 0.1%であった。肥大化装置に投入した溶液中の微粒子の多くはインパクトまで到達していないと考えられる。そのため、現在、肥大化させた微粒子の挙動を正しく観測できていない可能性が高い。本装置の効率改善および捕集方法の改良が必要であるが、これらの結果について「ナノ微粒子の肥大化濃縮法」研究班と議論しながら進めており、3.2 節のまとめに記述した今後の改良に反映している。

3.4 模擬アルファ微粒子の表面状態分析に関する研究（令和3年度～令和4年度）

3.4.1 模擬アルファ微粒子の表面状態分析に関する研究（令和3年度～令和4年度）

(1) 令和3年度までの概要

令和3年度には、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を目的として、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)₂O₇ 固体試料から模擬アルファ微粒子を生成し、SEM/EDS（Scanning Electron Microscope/ Energy Dispersive x-ray Spectroscopy）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 の粒径を持つ球状微粒子と、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、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。

(2) 令和4年度実施内容および結果

3.2 節と同様に、微粒子は ZrO₂ あるいは (U,Zr)₂O₇ 試料をアブレーションして生成した。肥大化微粒子は 3.2 節の肥大化装置を用いて製造した。これらの微粒子をインパクト装置に搬送し、カーボンテープに捕集して測定試料とした。肥大化の効果を評価するために、PSL 標準微粒子、ZrO₂、(U_{0.9}, Zr_{0.1})₂O₇ を原料として生成した微粒子の表面状態の観察を、SEM-EDS を用いて行った。標準微粒子の観察では、複数の PSL 粒子による集合体の存在から肥大化の成功が示唆された。ZrO₂ の観察では数 μm の大きさの ZrO₂ 粒子が存在していることがわかったが、肥大化により生成したものであるかの判断はできなかった。一方で (U_{0.9}, Zr_{0.1})₂O₇ の観察では、大きさが 100 nm 程度の U を含んだ粒子による集合体が観測され、標準粒子と同様に肥大化が成功していることが示唆された。また、(U_{0.9}, Zr_{0.1})₂O₇ については約 1,000 個の肥大化したと考えられる粒子に対し形状分析を行い、中央粒径や平均粒径などを見積もり、今後肥大化条件を検討する上で必要な基礎情報が得られた。

① 模擬アルファ微粒子の表面状態の観察

肥大化の効果を評価するために、PSL 標準微粒子、ZrO₂、(U_{0.9}, Zr_{0.1})₂O₇ を原料として生成した粒子の表面状態を、SEM/EDS 装置（Phenom 社製 Phenom ProX: 加速電圧 15 kV、最大倍率 130,000 倍）を用いて観察した。また表面の元素組成についても分析を行った。

1) 肥大化後の PSL 標準微粒子

肥大化の効果の評価の第一段階として、PSL 標準微粒子を用いて生成した粒子について、SEM による外観観察を行った。PSL 粒子は粒径が均一なポリスチレン製の真球状の粒子であるため、肥大化濃縮が効果的に行われていれば PSL 粒子の集合体が生成していることが期待される。PSL 粒子の粒径が 800 nm、500 nm、125 nm のものを用い、肥大化装置を用いてそれぞれ 50 μL/min の流量にて 90 秒間の捕集をしたものを観察した。図 3.4-1～図 3.4-3 にそれぞれ粒径が 800 nm、500 nm、125 nm の PSL 微粒子の SEM イメージを示す。図 3.4-1 および図 3.4-2 では多数の PSL 粒子

が結合した集合体が見られ、個々に存在していた PSL 粒子が肥大化により数 μm の大きさの集合体を形成したと推測される。もっとも小さな粒径の PSL 粒子 (125 nm) を用いた実験の結果を示す図 3.4-3 においては、より多数の PSL 粒子から成る数十 μm の大きさの集合体が見られた。これらの PSL 粒子を用いた肥大化実験の結果から、いずれの粒径の PSL 粒子においても効果的な肥大化が行われていることがわかった。

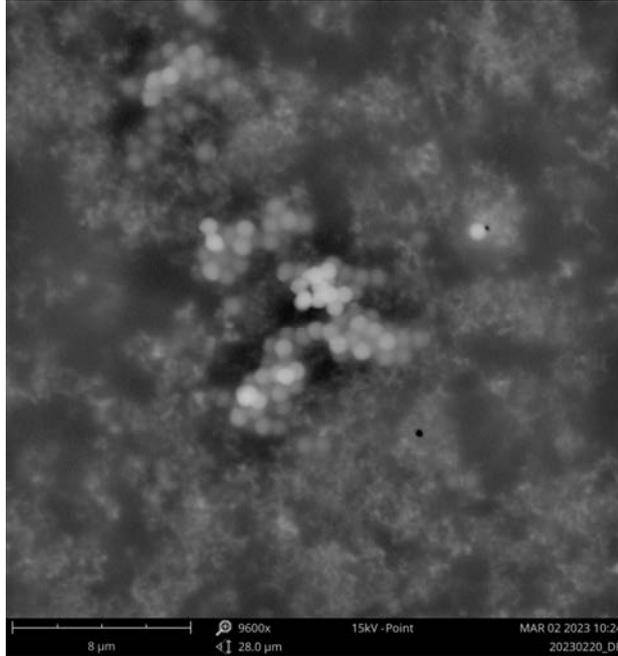


図 3.4-1 粒径 800 nm の PSL 微粒子の肥大化後の SEM イメージ

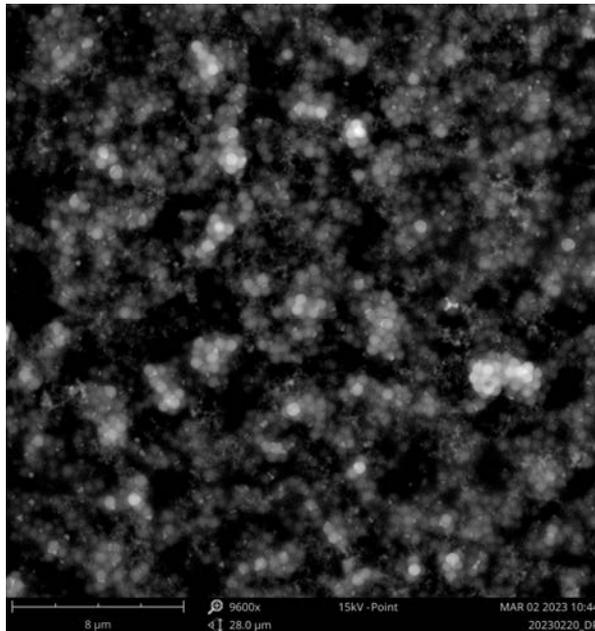


図 3.4-2 粒径 500 nm の PSL 微粒子の肥大化後の SEM イメージ

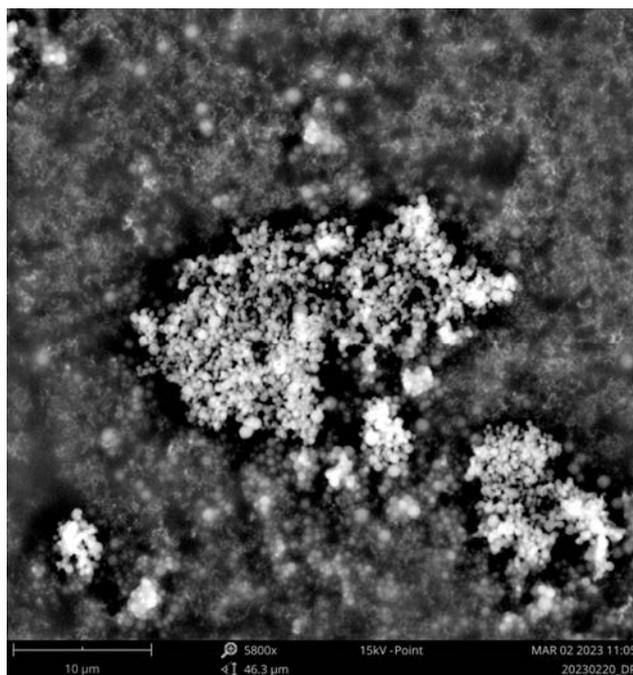


図 3.4-3 粒径 125 nm の PSL 微粒子の肥大化後の SEM イメージ

2) 肥大化後の ZrO_2 微粒子

次に ZrO_2 を原料として生成した粒子について SEM による外観観察を行った。肥大化時の流量および捕集時間は 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ にて 10 分、50 $\mu\text{L}/\text{min}$ にて 10 分、50 $\mu\text{L}/\text{min}$ にて 30 分の 3 つの条件にて捕集された試料を観察した。流量が 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ で 10 分間捕集した試料については、 ZrO_2 粒子を見つけ出すことができなかった。3.2 節や 3.3 節で示したように、肥大化部の効率が極めて悪く、十分量の ZrO_2 を捕集できなかったことが原因と考えられる。図 3.4-4 および図 3.4-5 に流量 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ にて 10 分間捕集した試料の SEM イメージを示す。図 3.4-4 においては、中央付近とその右側に数 μm の大きさの粒子が 3 つ存在しており、これらの粒子に対して EDS 分析を行った結果、いずれの粒子も ZrO_2 を数%含有することがわかった。図 3.4-4 の中央付近の粒子に対して EDS 分析を行った結果を図 3.4-6 および表 3.4-1 に示す。また、図 3.4-5 の微粒子に対して EDS 分析を行った結果を図 3.4-7 および表 3.4-2 に示す。図 3.4-4 には ZrO_2 を含む微粒子以外に粒径が 1 μm 未満の球形の微粒子もみられ、これらの EDS 分析を行ったところ炭素を主成分とする微粒子であったため、試料中に PSL 粒子が混入したものと推測される。図 3.4-6 および図 3.4-7、表 3.4-1 および表 3.4-2 から、EDS 分析を行った粒子はいずれも ZrO_2 を含む。微粒子の構成元素として炭素が存在することが示されているが、この炭素の由来は混在した PSL 粒子であると考えられる。図 3.4-8 に流量 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ にて 30 分間捕集した試料の SEM イメージを示す。図 3.4-8 では、粒径が 2-3 μm の粒子と 1 μm 未満の球状の微粒子とがみられる。このふたつの微粒子について EDS 分析を行った結果を、それぞれ図 3.4-9 と表 3.4-3 および図 3.4-10 と表 3.4-4 に示す。これらの分析の結果から、大小いずれの粒子も図 3.4-4 および図 3.4-6

で見られた ZrO_2 を含んだ粒子と同じく PSL 粒子を由来とする炭素を含んだ粒子であると推測される。

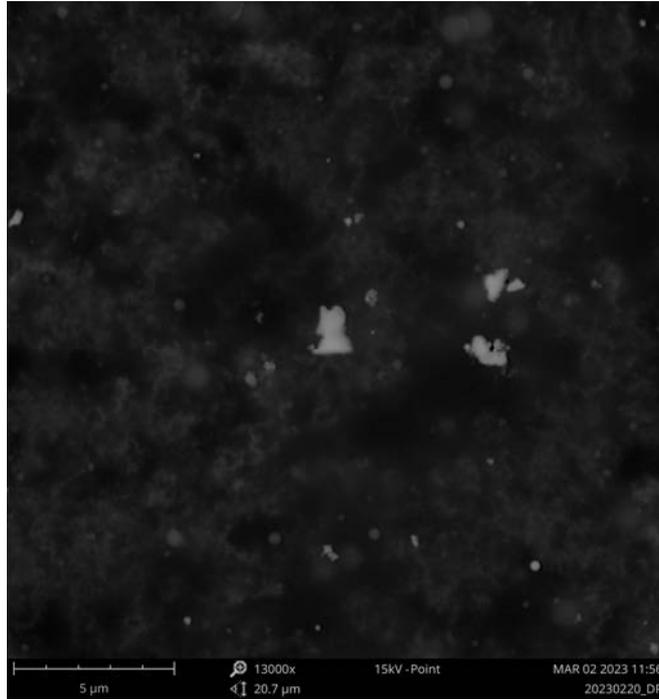


図 3.4-4 ZrO_2 を原料とし流量 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ にて 10 分間捕集した肥大化後の試料の SEM イメージ①

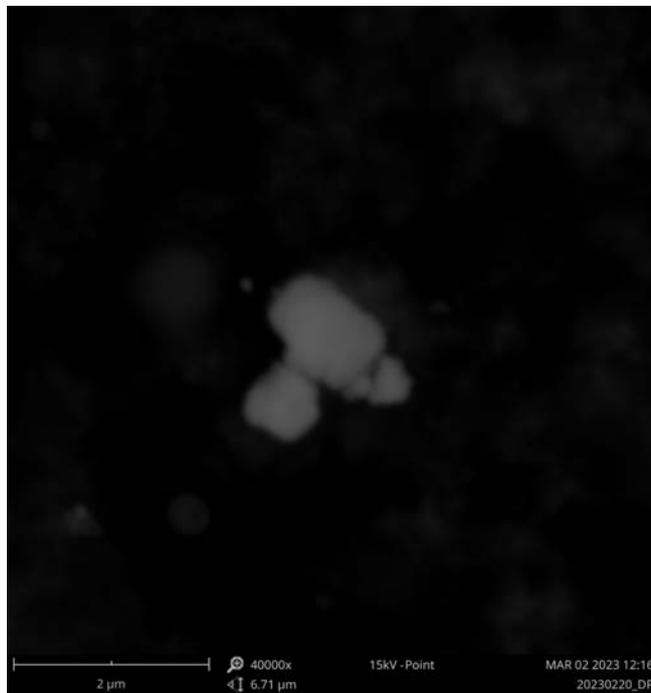


図 3.4-5 ZrO_2 を原料とし流量 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ にて 10 分間捕集した肥大化後の試料の SEM イメージ②

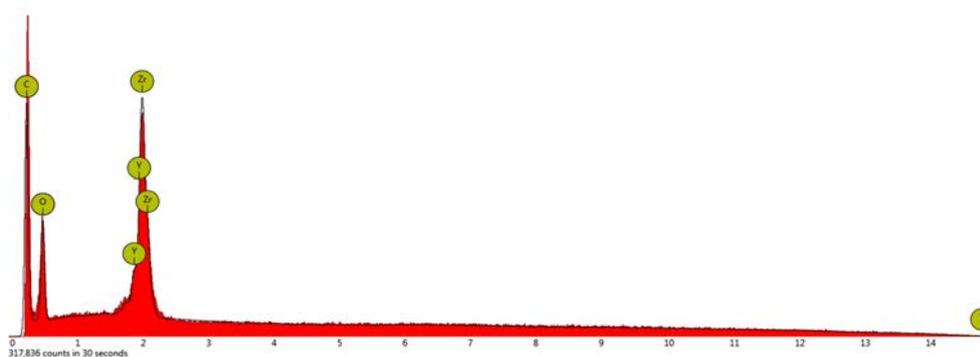


図 3.4-6 ZrO_2 を原料とし流量 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ にて 10 分間捕集した肥大化後の試料中に存在する ZrO_2 を含む粒子 (図 3.4-4 の中央付近) の EDS スペクトル

表 3.4-1 ZrO_2 を原料とし流量 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ にて 10 分間捕集した肥大化後の試料中に存在する ZrO_2 を含む粒子 (図 3.4-4 の中央付近) の元素組成

Element	Atomic Concentration (%)	Error (%)
Zr	4.1	0.0
C	73.0	0.8
O	22.1	0.2
Y	0.9	0.0

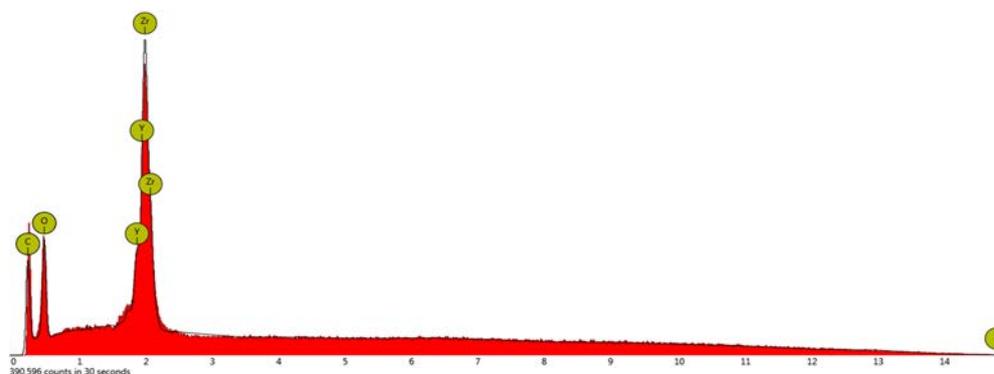


図 3.4-7 ZrO_2 を原料とし流量 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ にて 10 分間捕集した肥大化後の試料中に存在する ZrO_2 を含む粒子 (図 3.4-5) の EDS スペクトル

表 3.4-2 ZrO_2 を原料とし流量 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ にて 10 分間捕集した肥大化後の試料中に存在する ZrO_2 を含む粒子 (図 3.4-5) の元素組成

Element	Atomic Concentration (%)	Error (%)
Zr	8.0	0.0
Y	2.6	0.0
O	30.9	0.2
C	58.6	0.8



図 3.4-8 ZrO₂を原料とし流量 50 μL/min にて 30 分間捕集した肥大化後の試料の SEM イメージ

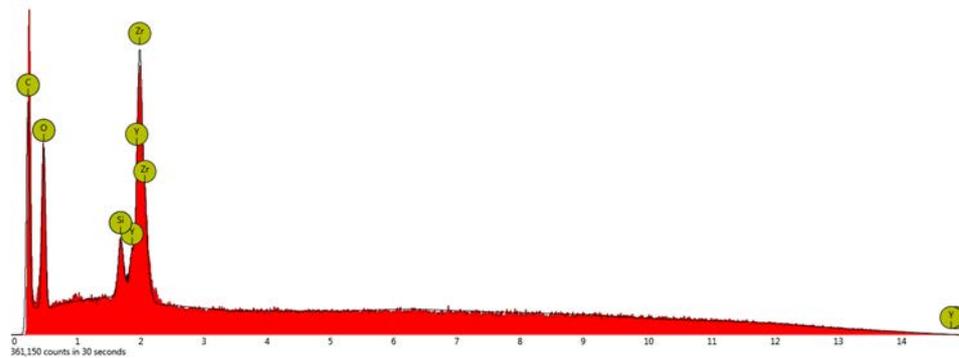


図 3.4-9 ZrO₂を原料とし流量 50 μL/min にて 30 分間捕集した肥大化後の試料中に存在する ZrO₂を含む粒子（図 3.4-8 の上側）の EDS スペクトル

表 3.4-3 ZrO₂を原料とし流量 50 μL/min にて 30 分間捕集した肥大化後の試料中に存在する ZrO₂を含む粒子（図 3.4-8 の上側）の元素組成

Element	Atomic Concentration (%)	Error (%)
Zr	4.2	0.0
C	65.5	0.8
O	28.6	0.2
Y	0.9	0.0
Si	0.8	0.2

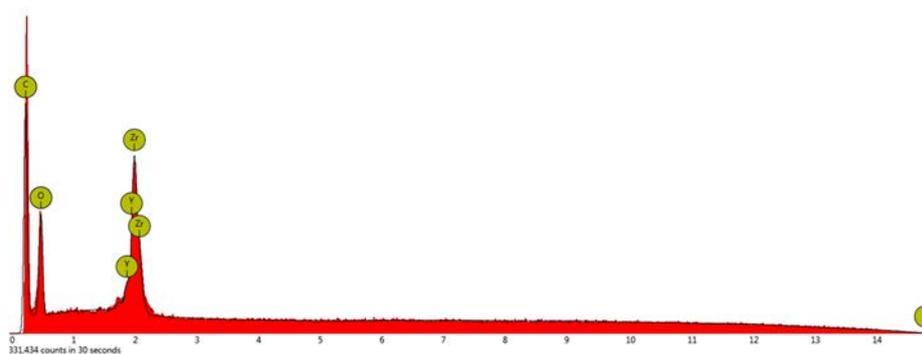


図 3.4-10 ZrO_2 を原料とし流量 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ にて 30 分間捕集した肥大化後の試料中に存在する ZrO_2 を含む粒子 (図 3.4.8 の下側) の EDS スペクトル

表 3.4-4 ZrO_2 を原料とし流量 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ にて 30 分間捕集した肥大化後の試料中に存在する ZrO_2 を含む粒子 (図 3.4.8 の下側) の元素組成

Element	Atomic Concentration (%)	Error (%)
Zr	3.3	0.0
C	71.7	0.8
O	24.4	0.2
Y	0.6	0.0

以上の結果から、実験系に PSL 微粒子が混入したと考えられるが、肥大化後の試料にみられた ZrO_2 および PSL 微粒子の両方の元素組成に由来する粒子は、肥大化のプロセスによって生成したと考えられるため、 ZrO_2 を原料とした場合においても肥大化の効果が確かめられた。しかし、流量を 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ とした際には肥大化した粒子がみられなかったことおよび流量が 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ であった場合においても、生成した粒子の大きさが PSL 微粒子を原料とした場合よりも小さかったことなどから、肥大化の効果は原料や流量に依存する可能性が示唆された。

3) 肥大化後の $(U, Zr)O_2$

原料に $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ を用いて肥大化を行い、生成した粒子を捕集して SEM による外観観察を行った。肥大化による試料調製時の流量および捕集時間は 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ にて約 30 分間であった。図 3.4-11 および図 3.4-12 に試料の SEM イメージを示す。図 3.4-11 に示すように粒子径が数 μm の微粒子が多数観測された。図 3.4-12 は一部の粒子を拡大したものであり、粒子径が 100 nm 未満の粒子が多数集合して粒子を形成していることがわかった。集合体を形成していない単独の粒子も見られたが、これらが肥大化プロセスにおいて集合体を形成しなかったか、捕集後に集合体から分離されたものであるかは判断できない。また、図中の輝度の低い球状の粒子は、EDS 分析により PSL 微粒子であると推測され、 ZrO_2 の肥大化実験と同様に $(U, Zr)O_2$ を原料とした実験においても PSL 粒子が混入したとみられる。図 3.4-13 および表 3.4-5 に図 3.4-12 の中心にある集合粒子の EDS 分析の結果を示す。集合体を形成す

る粒子には有意にウランが含まれており、原料である $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ から生成した粒子が肥大化して集合体を形成したことを示している。

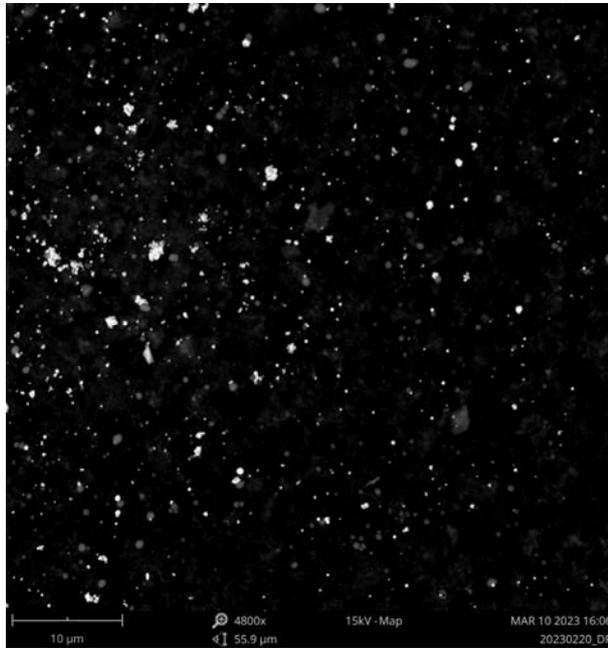


図 3.4-11 原料に $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ を用いて肥大化した試料の SEM イメージ①

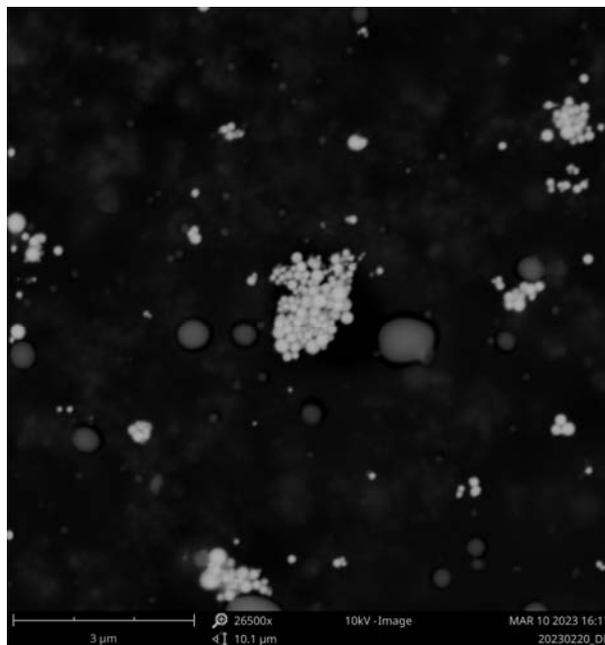


図 3.4-12 原料に $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ を用いて肥大化した試料の SEM イメージ②

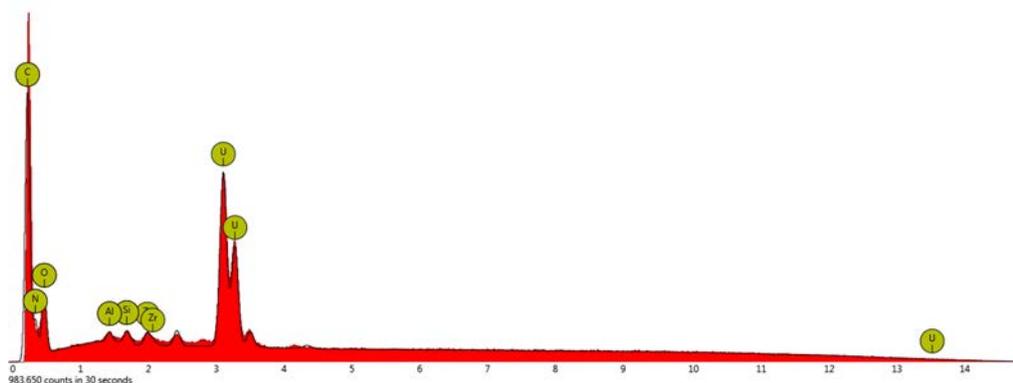


図 3.4-13 原料に $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ を用いて肥大化した試料中の微粒子の集合体 (図 3.4-12 の中心) の EDS スペクトル

表 3.4-5 原料に $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ を用いて肥大化した試料中の微粒子の集合体 (図 3.4-12 の中心) の元素組成

Element	Atomic Concentration (%)	Error (%)
C	48.0	0.7
U	15.6	0.1
O	18.4	0.3
N	15.6	0.6
Zr	0.8	0.6
Si	0.7	0.3
Al	0.9	1.1

② 肥大化した $(U, Zr)O_2$ 粒子の形状分析

前節 3) にて表面分析を行った肥大化後の $(U, Zr)O_2$ の集合体について、その形状分析を行った。分析はパーティクルメトリックソフトウェアを用い、取得した SEM イメージに対する画像解析により行った。粒径分布については、SEM イメージから粒子の集合体ごとに水平断面積を見積もり、集合体の形状を円であると仮定して見積もった直径を粒径 (Circle equivalent diameter) として求めた。前述のとおり PSL 粒子の混入がみられたため、PSL 粒子が画像解析の対象とならないように、画像解析に用いる SEM イメージを取得する際にコントラスト調整を行った。なお、今回の画像解析においては倍率を固定した 50 視野にて連続して SEM イメージを取得し、1022 個の粒子に対して解析を行った。図 3.4-14 に得られた粒径 (Circle equivalent diameter) 分布を示す。用いた SEM 装置の画像解像度が数百 nm であるため、それ以下の大きさの粒子を計数することができないが、計数できる範囲の粒子における平均粒径は 312 nm であり、平均断面積は 0.0886 mm^2 であった。個別の $(U, Zr)O_2$ 粒子の大きさを 100 nm と仮定すると、平均的な大きさの集合体は、およそ 20~30 個の粒子で構成されていると推測される。また、最大で 1 mm を超える粒子も極少数ではあるが存在する

ことがわかった。つまり、肥大化プロセスにより数個～数十個の粒子からなる集合体が形成されていると推測される。

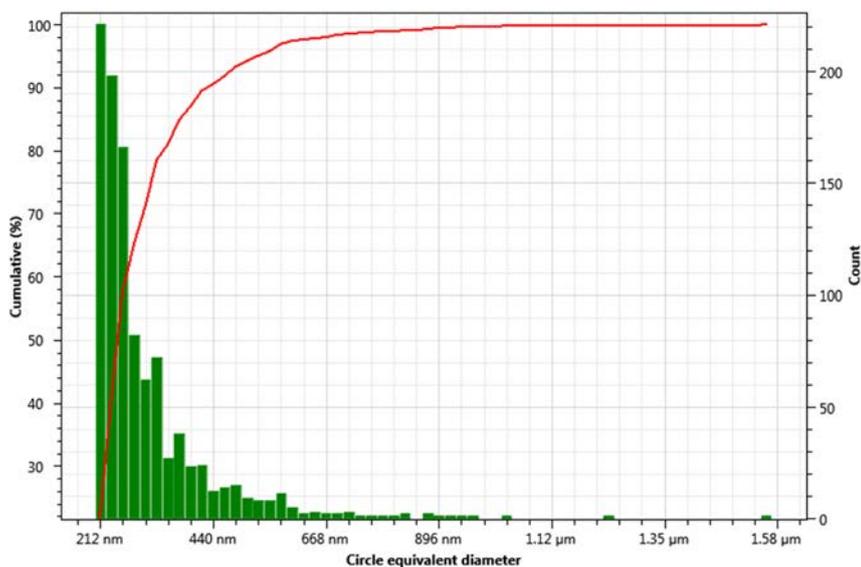


図 3.4-14 原料に $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ を用いて肥大化した試料中の粒子の集合体の粒径分布（赤色の実線は積算収率）

3.4.2 まとめ

肥大化の効果を評価するために、標準微粒子 (PSL)、 ZrO_2 、 $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ を原料として生成した微粒子の表面状態の観察を行った。PSL 微粒子および $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ を原料とした際には、生成した粒子が集合体を形成することで肥大化した粒子が観察された。 ZrO_2 の原料とした場合においては数 μm の大きさの ZrO_2 微粒子が観察されたが、PSL 微粒子や $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ を原料とした場合と異なり、集合体の形成はみられなかった。また、 $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ については約 1,000 個の肥大化したと考えられる粒子に対し形状分析を行い、数個から数十個の粒子から成る集合体が形成されていることがわかった。部分的ではあるが、肥大化微粒子生成に成功していることについて「ナノ微粒子の肥大化濃縮法」研究班と議論し、肥大化法が原理的に成功していることを確認できた。

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、以下のとおり、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 4 年 5 月 27 日）
 - ・ 令和 4 年度の目標、内容の確認
 - ・ 各班の進捗状況の紹介
 - ・ 予算計画

- 定期ミーティング（毎週月曜日に実施）
 - ・ 各班の進捗状況の報告
 - ・ 研究上の課題点の議論
 - ・ 予算執行の相談

- P0 との相談（令和 4 年 6 月 3 日）
 - ・ エキシマレーザーに必須の Ne ガスが入手不能になり、代替案について説明、議論した。

- 中間フォロー（令和 4 年 12 月 1 日）
 - ・ P0、リーチサポーター（RS）への現状報告と議論
 - ・ 以下の提案を頂いた。
 - ・ 本分析法の実装先について：作業場所には人は立ち入らず、遠隔で行うであろうが、メンテナンス等での立入りの可能性はある。連続監視のニーズはあるかもしれない。
 - ・ 検出限界について：作業エリアにおける α 濃度基準の検討をするべき。
 - ・ 測定核種について：マクロに見れば 1F における ^{238}U と ^{239}Pu の比率はわかっている。 ^{238}U の検出によって下限値を下げられるのではないか。

学会発表として、令和 4 年 9 月 15～17 日に東京大学で開催された日本放射化学会第 66 回討論会(2022)において、「燃料デブリ取り出し作業での生成を模擬したウラン微粒子の分析」との題目でポスター発表を行った。

4. 結言

令和4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、改良型 ATOFMS の試作装置を製作し、最終装置の開発に向けた試験を行った。繰り返し周波数 50 Hz、波長 266 nm のイオン化用 Nd-YAG レーザーを入手し、パルス光のエネルギーは最大 4 mJ で、flash-lamp と Q-switch 間の時間を変化させることで、エネルギーを調整可能であることを確認した。また微粒子をイオン化する上で重要な外部制御機能も正常に働くことを確認し、外部信号入力から実際のパルス光が発振するまでの遅延時間の確認も行った。令和3年度に設計した粒子検出部と簡易型の TOF の製作を行い、その性能評価を行った。製作した粒子検出部について、実際に微粒子が連続光を通過する際に生じる散乱光を検出し、その信号特性に基づいて、信号検出・タイミング制御回路を製作し、粒子検出部の捕集効率、検出効率の測定を行った。開発した粒子検出部は、微粒子濃度が約 20,000 個/L 時において、捕集効率が約 85 %、検出効率が約 60 % となることがわかった。改良型 ATOFMS と共通のイオン源と高圧電源システムからなる TOF を製作し、粒子検出部評価用 ATOFMS システムを構築した。粒子速度と同期させたタイミングでパルス光を照射し、TOF スペクトルを得た。シグナル強度が 0.5 V 以上の TOF スペクトルを微粒子由来と定義すると、TOF における粒子検出効率は約 6%と見積もられた。すなわち粒子検出部と合わせた微粒子の検出効率は約 3.6%となる。ただし、このような強いシグナル強度は、微粒子のホットスポットにレーザー光が当たった時に得られることが、従来型の ATOFMS を用いた先行研究で示されており、この試算ではアウトライヤーだけを拾っている可能性が高い。レーザー光のビームプロファイルが均質となるように光学系を構築すれば、より高い効率で微粒子を検出することができると考えられる。これらの結果から令和4年度の目標を達成することができた。
- (2) ナノ微粒子の肥大化濃縮法の研究では、肥大化濃縮装置を製作し、濃縮部と肥大化部にわけて試験を行った。PILS 装置などを用いた濃縮部の試験を行い、KCl 微粒子を用いて捕集効率を測定した結果 98%と非常に高い値を得た。また、微粒子生成装置を用いて製造した ZrO_2 や $(U, Zr)O_2$ 微粒子の溶液中への捕集にも成功した。肥大化部の試験では、PSL 標準微粒子や ZrO_2 や $(U, Zr)O_2$ 微粒子を用いて行った。PSL 標準微粒子を用いた試験において、非常に高濃度の溶液では肥大化できる可能性が示唆された一方、 ZrO_2 や $(U, Zr)O_2$ 微粒子のような低濃度の溶液では肥大化は観測されることがわかった。また、現状の肥大化部の効率は 1%程度であることがわかった。これらの条件検討により、今後、肥大化可能なほどに微粒子濃度を高くすること、肥大化部の効率を上げることが必要であることを明らかとし、効率増加に向けた改良策を示すことができた。これらの結果から令和4年度の目標を達成することができた。令和5年度には、改良装置を用いて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、レーザーアブレーションを行い生成した $(U, Zr)O_2$ 微粒子について ICP-MS を用いた定量分析を実施した。直接インパクトに捕集した $(U, Zr)O_2$ 微粒子の粒径分布と、肥大化装置で捕集した微粒子の粒径分布が異なり、さらに微粒子の物質質量比も異なることを見出した。レーザーアブレーションの過程で U が酸化するためと推定された。肥大化装置の効率による効率を算出したところ約 0.1%であった。「ナノ微粒子の肥大化濃縮法」研究班と議論することで今後の改良案に反映することができた。これらの実施内容から令和4年度の目標を達成できた。

- (4) 模擬アルファ微粒子の表面状態分析に関する研究では、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 4 年度は、肥大化の効果を評価するために、標準微粒子 (PSL)、 ZrO_2 、 $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ を原料として生成した微粒子の表面状態の観察を行った。PSL 微粒子および $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ を原料とした際には、生成した粒子が集合体を形成することで肥大化した粒子が観察された。 ZrO_2 の原料とした場合においては数 μm の大きさの ZrO_2 微粒子が観察されたが、集合体の形成はみられなかった。 $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ については約 1,000 個の肥大化したと考えられる粒子に対し形状分析を行い、数個から数十個の粒子から成る集合体が形成されていることを見出した。すなわち、微視的に肥大化粒子の観測を行うことで、SMPS では観測できなかった肥大化粒子の表面状態観測に成功した。これらの結果から令和 4 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.
- [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, no.3, 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, no.4, 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] Liu, P. et al., Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: I. Theory of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions, Aerosol Science and Technology, vol.22, no.3, 1995, pp.293-313.
- [8] Su, Y. et al., Development and Characterization of an Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer with Increased Detection Efficiency, Anal. Chem., vol.76, no.3, 2004, pp.712-719.
- [9] Wiley, W. C. and McLaren, I. H., Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution, Rev. Sci. Instrum., vol.26, no.12, 1955, pp.1150-1157.
- [10] Wenzel, R. and Prather, K., Improvements in ion signal reproducibility obtained using a homogeneous laser beam for on-line laser desorption/ionization of single particles, Rapid Commun. Mass Spectrom., vol.18, no.13, 2004, pp.1525-1533.
- [11] Douglas A. Orsini, Yilin Ma, Amy Sullivan, Berko Sierau, Karsten Baumann, Rodney J. Weber, Refinements to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition, Atmospheric Environment, vol.37, nos.9-10, 2003, pp.1243-1259.
- [12] Armin Sorooshian, Fred J. Brechtel, Yilin Ma, Rodney J. Weber, Andrew Corless, Richard C. Flagan, and John H. Seinfeld, Modeling and Characterization of a Particle-into-Liquid Sampler (PILS), Aerosol Science and Technology, vol.40, no.6, 2006, pp.396-409.
- [13] Dongbin Wang, Jingkun Jiang, Jianguo Deng, Yuyang Li, Jiming Hao, A Sampler for Collecting Fine Particles into Liquid Suspensions, Aerosol and Air Quality Research, vol.20, no.3, 2020, pp.654-662.
- [14] 中根清, 高分解能誘導結合プラズマ質量分析法による高純度ジルコニア中微量不純物の定量, 分析化学, vol.53, no.3, 2004, pp.147-152.
- [15] 東南雅尚, 田畑智一, 岡田忠司, ICP-MSによる酸化ジルコニウム中の超微量成分分析, 東ソー研究報告, vol.37, no.1, 1993, pp.27-35.

- [16] 尾方昇, 井上信子, 垣花秀武, 海水中のウランの採取(X), 日本原子力学会誌, vol. 13, no. 10, 1971, pp. 560-565.
- [17] 西川幸男, 吉田善一, 植杉雄二, 水口信一, 金属ターゲットの構造変化から見たレーザー・アブレーションのメカニズム, 日本金属学会誌, vol. 58, no. 8, 1994, pp. 936-943.
- [18] 橋田昌樹, フェムト秒レーザー加工の加工効率向上に関する基礎研究, FORM TECH REVIEW, vol. 28, 2018, pp. 75-79.

