



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5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)

— FY2023 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project —

福島廃炉安全工学研究所 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 and Engineering Institute  
Osaka University

September 2025

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](mailto: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](mailto: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5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 福島廃炉安全工学研究所  
廃炉環境国際共同研究センター

大阪大学

(2025年3月28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5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3年度から令和5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した。リフレクトロンを内装した改良型 ATOFMS を新たに製作し、模擬アルファ微粒子を用いて試験を実施した。得られた TOF スペクトルでは、Zr 及び  $^{238}\text{U}$  とそれらの酸化物のイオンピークが検出され、Zr と  $^{238}\text{U}$  の2価イオンも検出された。 $^{238}\text{U}^+$  のイオンピークの質量分解能は 1,700 となり、 $^{239}\text{Pu}^+$  を分離するのに十分な分解能を有していることを確認した。ナノ微粒子の肥大化濃縮法では、アルファ微粒子の水溶液捕集装置、減容装置、超音波アトマイザ装置、オンラインドライヤー装置等で構成される肥大化濃縮装置を製作して条件の最適化を行った。模擬アルファ微粒子などを用いた試験により、最適化条件では ATOFMS で測定可能な粒径 0.4-0.8  $\mu\text{m}$  の肥大化微粒子を主として生成することがわかった。微粒子の分析により、肥大化過程においてナトリウム、ケイ素、鉄など装置の構成元素を取り込んで肥大化することがわかった。肥大化装置の効率は 4.5 倍と見積もられた。改良型 ATOFMS 装置ならびに濃縮肥大化装置を開発した結果、調べた実験条件における検出下限濃度は、 $^{238}\text{U}$  が  $7.0 \times 10^{-13}$  Bq/cm<sup>3</sup>、 $^{235}\text{U}$  が  $4.2 \times 10^{-12}$  Bq/cm<sup>3</sup>、 $^{239}\text{Pu}$  が  $1.3 \times 10^{-8}$  Bq/cm<sup>3</sup> と評価した。これらは空気中濃度限度より低く、当初の目的に到達したことを示している。

---

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)

— FY2023 Nuclear Energy Science & Technology and Human Resource Development Project —

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

Osaka University

(Received March 28, 2025)

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 FY2023.

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 from FY2021 to FY2023.

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 which were generated in removing debris from the reactors of 1F. We newly fabricated the improved ATOFMS quipped with a reflectron and carried out measurements for modeled tiny particles containing U. In obtained TOF spectra, ion peaks were observed for  $Zr^+$ ,  $^{238}U^+$ , and their oxides as well as  $Zr^{2+}$  and  $^{238}U^{2+}$ . Mass resolution of the ion peak of  $^{238}U^+$  was 1,700, which demonstrates that the improved ATOFMS has sufficient mass resolution to distinguish  $^{239}Pu^+$  from  $^{238}U^+$ . In the development of the apparatus for preparing enriched and enlarged particles, we fabricated the apparatus consisting of PILS, a volume reduction tube, a supersonic atomizer, and an online dryer, and optimized apparatus conditions. In the optimized conditions, enlarged particles with size between 0.4  $\mu m$  and 0.8  $\mu m$  which are detectable with ATOFMS were dominantly produced. By analyzing the enlarged particles, these were produced by taking component elements of the apparatuses used in the enlarged process. The efficiency was evaluated to be 4.5 times. From these developments, the detection concentration limits of the apparatus were evaluated to be  $7.0 \times 10^{-13}$ ,  $4.2 \times 10^{-12}$ , and  $1.3 \times 10^{-8}$  Bq/cm<sup>3</sup> for  $^{238}U$ ,  $^{235}U$ , and  $^{239}Pu$ , respectively. These values are below the air concentration limit.

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
7. 令和 5 年度 採択課題 .....	14
付録 成果報告書 .....	17

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
7. Accepted Proposal in FY2023.....	14
Appendix Result Report .....	17

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）

## 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 2 課題、日露 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DESTAL燃料デブリ深さ方向の性状同定	山路 哲史	早稲田大学
燃料デブリ取出しに伴い発生する廃棄物のフッ化技術を用いた分別方法の研究開発	渡邊 大輔	日立GE ニュークリア・ エナジー
アパタイトセラミックスによるALPS沈殿系廃棄物の安定固化技術の開発	竹下 健二 (～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	慶應義塾大学

研究人材育成型廃炉研究プログラム

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリ取り出し時における炉内状況把握のための遠隔技術に関する研究人材育成	浅間 一	東京大学
化学計測技術とインフォマティ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）

令和2年度 採択課題一覧

課題解決型廃炉研究プログラム

【若手研究】

課題名	研究代表者	所属機関
燃料デブリにおける特性の経年変化と環境劣化割れの調査	楊 会龍 (~R4.7.31) 村上 健太 (R4.8.1~)	東京大学
健全性崩壊をもたらす微生物による視認不可腐食の分子生物・電気化学的診断及び抑制技術の開発	岡本 章玄	物質・材料 研究機構

課題解決型廃炉研究プログラム

【一般研究】

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

国際協力型廃炉研究プログラム（日英共同研究）

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

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）

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
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

課題名	研究代表者	所属機関
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）

## 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 $\gamma$ 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
$\alpha$ 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 (～R5.3.31) 理化学研究所 (R5.4.1～)
障害物等による劣悪環境下でも通信可能なパッシブ無線通信方式の開発	新井 宏之	横浜国立大学
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

## 7. 令和5年度採択課題

令和5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5年3月1日～令和5年4月14日（課題解決型）

令和5年4月12日～令和5年6月15日（国際協力型 日英共同研究）

課題数：9課題

課題解決型廃炉研究プログラム 7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5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
遮蔽不要な耐放射線性ダイヤモンド中性子計測システムのプロトタイプ開発	金子 純一	北海道大学
簡易非破壊測定に向けた革新的なn・γシンチレーション検出システムの開発	鎌田 圭	東北大学
ペDESTAL部鉄筋コンクリート損傷挙動の把握に向けた構成材料の物理・化学的変質に関する研究	五十嵐 豪	名古屋大学
動画像からの特徴量抽出結果に基づいた高速3次元炉内環境モデリング	中村 啓太	札幌大学
放射性コンクリート廃棄物の減容を考慮した合理的処理・処分方法の検討	小崎 完	北海道大学

課題名	研究代表者	所属機関
高バックグラウンド放射線環境における配管内探査技術の開発	鳥居 建男	福井大学
PCV 気相漏洩位置及び漏洩量推定のための遠隔光計測技術の研究開発	椎名 達雄	千葉大学

## 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
革新的分光画像解析による燃料デブリの可視化への挑戦と LIBS による検証	牟田 浩明	大阪大学
燃料デブリ除去に向けた様々な特性をもつメタカオリンベースのジオポリマーの設計と特性評価	Yogarajah Elakneswaran	北海道大学

本報告書は、以下の課題の令和 3 年度から令和 5 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 5 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 R05I046)

成果報告書

令和 6 年 3 月

国立大学法人大阪大学

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構の「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」による委託業務として、国立大学法人大阪大学が実施した「アルファ微粒子の実測に向けた単一微粒子質量分析法の高度化」の令和3年度から令和5年度分の研究成果を取りまとめたものである。

目次

概略	viii
1. はじめに	1-1
2. 業務計画	2-1
2.1 全体計画	2-1
2.2 実施体制	2-2
2.3 令和5年度の成果の目標及び業務の実施方法	2-3
3. 実施内容及び成果	3-1
3.1 改良型 ATOFMS の開発研究【令和3年度～令和5年度】	3-1
3.1.1 改良型 ATOFMS の開発研究【令和3年度～令和5年度】	3-1
3.1.2 まとめ	3-17
3.2 ナノ微粒子の肥大化濃縮法の研究【令和3年度～令和5年度】	3-18
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5年度】	3-18
3.2.2 まとめ	3-38
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5年度】	3-39
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5年度】	3-39
3.3.2 まとめ	3-45
3.4 模擬アルファ微粒子の表面状態分析に関する研究（再委託先：京都大学） 【令和3年度～令和5年度】	3-46
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5年度】	3-46
3.4.2 まとめ	3-57
3.5 研究推進	3-58
4. 結言	4-1
参考文献	5-1

執筆者リスト

研究代表者

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

教授

高宮 幸一

## 表一覧

表 3.3-1	生成した模擬アルファ微粒子に含まれる U と Zr の重量	....	3-42
表 3.3-2	肥大化濃縮実験装置の捕集条件とその収率	....	3-43
表 3.4-1	図 3.4-5 の EDS スペクトルの分析結果	....	3-50
表 3.4-2	図 3.4-7 の EDS スペクトルの分析結果	....	3-51
表 3.4-3	図 3.4-9 の EDS スペクトルの分析結果	....	3-52
表 3.4-4	図 3.4-11 の EDS スペクトルの分析結果	....	3-53
表 3.4-5	図 3.4-13 の EDS スペクトルの分析結果	....	3-54
表 3.4-6	図 3.4-15 の EDS スペクトルの分析結果	....	3-55
表 3.4-7	図 3.4-17 の EDS スペクトルの分析結果	....	3-56

図一覧

図 2. 1-1	本業務の全体計画図	....	2-1
図 2. 2-1	本業務の実施体制図	....	2-2
図 3. 1-1	製作した粒子検出部と簡易型 TOF 質量分析計の模式図	....	3-1
図 3. 1-2	粒子検出部評価用 ATOFMS システムの全体写真	....	3-2
図 3. 1-3	令和 3 年度に概念設計を行った TOF-MS 部のイオン軌道シミュレーションの例	....	3-3
図 3. 1-4	再設計した TOF-MS 部のイオン軌道シミュレーションの例	....	3-3
図 3. 1-5	設計した TOF-MS 部の 3D モデルの断面図	....	3-3
図 3. 1-6	リフレクトロン TOF 部の 3D モデルと断面図	....	3-4
図 3. 1-7	製作したリフレクトロンの 3D モデル	....	3-5
図 3. 1-8	製作したリフレクトロンの写真	....	3-5
図 3. 1-9	MCP 付きフランジの写真	....	3-6
図 3. 1-10	イオン検出部の 3D モデルと断面図	....	3-6
図 3. 1-11	メインチャンバーにリフレクトロン TOF 部及びイオン検出部を取り付けた様子（上面から見た図）	....	3-7
図 3. 1-12	メインチャンバーにリフレクトロン TOF 部及びイオン検出部を取り付けた様子（側面から見た図）	....	3-7
図 3. 1-13	イオンの経路を遮蔽するシームレスパイプの配置図	....	3-8
図 3. 1-14	完成した改良型 ATOFMS の全体写真	....	3-8
図 3. 1-15	完成した改良型 ATOFMS の全体写真（別角度）	....	3-9
図 3. 1-16	模擬アルファ微粒子製造装置の模式図及び外観写真	....	3-10
図 3. 1-17	微粒子通過時間 $\Delta t_{PMT}$ の頻度分布	....	3-11
図 3. 1-18	改良型 ATOFMS で取得された模擬アルファ微粒子の典型的な TOF スペクトル	....	3-12
図 3. 1-19	改良型 ATOFMS で取得された模擬アルファ微粒子の典型的な質量スペクトル	....	3-12
図 3. 1-20	レーザー強度を 1/4 に下げた条件で取得した TOF スペクトル	....	3-13
図 3. 1-21	$^{238}\text{U}^{2+}$ イオンピークの質量分解能の頻度分布	....	3-14
図 3. 1-22	$^{238}\text{U}^{2+}$ イオンピークの重心位置の頻度分布	....	3-14
図 3. 1-23	$^{238}\text{U}^{+}$ イオンピークの質量分解能の頻度分布	....	3-14
図 3. 1-24	$^{238}\text{U}^{+}$ イオンピークの重心位置の頻度分布	....	3-15
図 3. 1-25	イオンピーク面積 ( $\text{mV} \cdot \text{us}$ ) とイオンカウント数の関係	....	3-16
図 3. 2-1	改良型の肥大化濃縮装置の概念図	....	3-18
図 3. 2-2	PILS 装置の概略図	....	3-19
図 3. 2-3	MD ガスドライヤーの概略図	....	3-20
図 3. 2-4	実験に用いた MD ガスドライヤーの外観写真	....	3-20
図 3. 2-5	ガスドライヤーの温度とパージガス流量に対する減容量の変化	....	3-21
図 3. 2-6	肥大化部の概略図	....	3-21
図 3. 2-7	超音波スプレーノズルの外観写真	....	3-22
図 3. 2-8	超音波スプレーノズルを用いた噴霧の写真	....	3-22

図 3.2-9	乾燥チャンバー(a)の写真	....	3-23
図 3.2-10	乾燥チャンバー(a)の概略図	....	3-23
図 3.2-11	乾燥チャンバー(b)の写真	....	3-24
図 3.2-12	乾燥チャンバー(b)の概略図	....	3-24
図 3.2-13	乾燥チャンバー(c)の写真	....	3-25
図 3.2-14	乾燥チャンバー(c)の概略図	....	3-25
図 3.2-15	ディヒュージョンドライヤー(長さ 56 cm)の外観写真	....	3-26
図 3.2-16	ディヒュージョンドライヤー(長さ 28 cm)の外観写真	....	3-26
図 3.2-17	走査型モビリティパーティクルサイザー(SMPS)の外観写真	....	3-27
図 3.2-18	光学パーティクルカウンター(OPC)の外観写真	....	3-27
図 3.2-19	肥大化実験システム概念図	....	3-28
図 3.2-20	微粒子生成装置の概略図	....	3-29
図 3.2-21	周波数 40 kHz での $ZrO_2$ 微粒子の粒径分布	....	3-30
図 3.2-22	周波数 130 kHz での $ZrO_2$ 微粒子の粒径分布	....	3-30
図 3.2-23	周波数 40 kHz での $(U, Zr)O_2$ 微粒子の粒径分布	....	3-31
図 3.2-24	周波数 130 kHz での $(U, Zr)O_2$ 微粒子の粒径分布	....	3-31
図 3.2-25	OPC で得られた PSL 標準微粒子の粒径分布の溶液流量依存性	....	3-32
図 3.2-26	SMPS で得られた流速 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ における PSL 標準微粒子の粒径分布	....	3-33
図 3.2-27	SMPS で得られた流速 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ における PSL 標準微粒子の粒径分布	....	3-33
図 3.2-28	乾燥チャンバー(b)を用いた際の KCl 微粒子の粒径分布	....	3-34
図 3.2-29	乾燥チャンバー(c)を用いた際の KCl 微粒子の粒径分布	....	3-35
図 3.2-30	乾燥チャンバー(c)のテーパ部に付着した KCl 微粒子の写真	....	3-35
図 3.2-31	乾燥チャンバー(b)を用いた際の $ZrO_2$ 微粒子の粒径分布	....	3-36
図 3.2-32	乾燥チャンバー(c)を用いた際の $ZrO_2$ 微粒子の粒径分布	....	3-37
図 3.2-33	乾燥チャンバー(c)を用いた際の $(U, Zr)O_2$ 微粒子の粒径分布の チャンバー長依存性	....	3-37
図 3.2-34	乾燥チャンバー(c)を用いた際の $(U, Zr)O_2$ 微粒子の粒径分布の ディヒュージョンドライヤーの金属メッシュパイプ外径依存性	....	3-38
図 3.3-1	カスケードインパクターの外観写真	....	3-40
図 3.3-2	改良した肥大化実験システム概念図	....	3-41
図 3.3-3	ICP-MS の外観写真	....	3-42
図 3.3-4	SMPS で得られた乾燥チャンバー(c)を用いた際の $ZrO_2$ 微粒子の 粒径分布	....	3-44
図 3.3-5	SMPS で得られた乾燥チャンバー(c)を用いた際の $(U, Zr)O_2$ 微粒子の 粒径分布	....	3-44
図 3.3-6	令和 4 年度に改良前の肥大化濃縮装置を用いて $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ 微粒子 に対して得られた粒径分布	....	3-44
図 3.3-7	アブレーションで $(U_{0.5}, Zr_{0.5})O_2$ ペレットから生成された微粒子の 粒径分布	....	3-45
図 3.4-1	肥大化粒子の捕集に用いたインパクターの外観写真	....	3-47
図 3.4-2	周波数 40 kHz の超音波アトマイザで噴霧し、105 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した乾燥 チャンバー(c)を用いて生成した肥大化粒子の SEM イメージ (670 倍)	....	3-48
図 3.4-3	肥大化粒子の SEM イメージ (6, 600 倍)	....	3-48

図 3.4-4	原料に $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ を用いて生成した肥大化粒子の SEM イメージ (6, 600 倍)	....	3-49
図 3.4-5	肥大化粒子の SEM イメージと EDS 分析の位置(1)	....	3-50
図 3.4-6	図 3.4-5 の位置 1 での EDS スペクトル	....	3-50
図 3.4-7	肥大化粒子の SEM イメージと EDS 分析の位置(2)	....	3-51
図 3.4-8	図 3.4-7 の位置 1 での EDS スペクトル	....	3-51
図 3.4-9	肥大化粒子の SEM イメージと EDS 分析の位置(3)	....	3-52
図 3.4-10	図 3.4-9 の位置 1 での EDS スペクトル	....	3-52
図 3.4-11	肥大化粒子の SEM イメージと EDS 分析の位置(4)	....	3-53
図 3.4-12	図 3.4-11 の位置 2 での EDS スペクトル	....	3-53
図 3.4-13	肥大化粒子の SEM イメージと EDS 分析の位置(5)	....	3-54
図 3.4-14	図 3.4-13 の位置 3 での EDS スペクトル	....	3-54
図 3.4-15	肥大化粒子の SEM イメージと EDS 分析の位置(6)	....	3-55
図 3.4-16	図 3.4-15 の位置 1 での EDS スペクトル	....	3-55
図 3.4-17	肥大化粒子の SEM イメージと EDS 分析の位置(7)	....	3-56
図 3.4-18	図 3.4-17 の位置 2 での EDS スペクトル	....	3-56

略語一覧

JAEA	: Japan Atomic Energy Agency	(国立研究開発法人日本原子力研究開発機構)
CLADS	: Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science	(廃炉環境国際共同研究センター)
東電	: 東京電力ホールディングス株式会社	
1F	: 東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所	
大阪大学	: 国立大学法人大阪大学	
京都大学	: 国立大学法人京都大学	
ATOFMS	: Aerosol Time-Of-Flight Mass Spectrometer	(単一微粒子質量分析計)
PILS	: Particle Into Liquid Sampler	
ICP-MS	: Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry	(誘導結合プラズマ質量分析法)
SEM	: Scanning Electron Microscope	(走査電子顕微鏡)
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)
TMP	: Turbo Molecular Pump	(ターボ分子ポンプ)
MCP	: MicroChannel Plate	(イオン検出器)
OPC	: Optical Particle Counter	(光学式パーティクルカウンター)
SMPS	: Scanning Mobility Particle Sizer	
DMA	: Differential Mobility Analyzer	
WCPC	: Water-based Condensation Particle Counter	
PSL	: Polystyrene Latex	
EDS	: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	(エネルギー分散型 X 線分光法)
MALDI	: Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization	

## 概略

本研究は、福島第一原子力発電所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 (U) やプルトニウム (Pu) などのアルファ線放出核種を含む放射性微粒子 (アルファ微粒子) に関する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、燃料デブリを切削して生じるダストや様々なエアロゾルが飛散することが懸念される。これらの放射性微粒子による作業員の被ばくや環境汚染を防ぐためには、作業員がアクセスし得る現場環境において、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の応用によって、アルファ微粒子のリアルタイムモニタリング法を新たに開発することを目指している。ATOFMS では、空気中の微粒子やエアロゾル 1 個 1 個を分析して、それに含まれる物質の質量をオンラインで即座に測定できる。そのため、アルファ微粒子中の U や Pu を質量分析することで、そ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、我々が保有する 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、 $^{238}\text{U}$  の検出下限を  $10^{-7}$ – $10^{-6}$  Bq/cm<sup>3</sup> 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 を用いたアルファ微粒子の高感度検出の実現に向けて、改良型 ATOFMS に関する高度化開発を実施した。検出効率に関しては、ATOFMS で検出できない微小な微粒子を肥大化濃縮させて ATOFMS の測定範囲に適した粒径に変換する装置を開発し、質量分解能に関しては ATOFMS を用いた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ことを目的とした。

改良型 ATOFMS の開発研究では、改良型 ATOFMS の飛行時間型質量分析計 (Time-Of-Flight Mass Spectrometer, TOF-MS) 装置を製作した。メインチャンバーを令和 4 年度に製作した簡易型 TOF と同じ設計とし、それに対してリフレクトロン TOF 部とイオン検出部を取り付ける構成とした。装置の主要構成要素は、幅 1,650 mm×奥行き 1,000 mm のアルミフレームに設置し、装置全体をワンパッケージで移動させることができるようにした。完成した開発した改良型 ATOFMS に (U<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>)O<sub>2</sub> ペレット試料から生成した模擬アルファ微粒子を導入し、質量スペクトルを取得、装置の質量校正の安定性や質量分解能について評価を行った。得られた TOF スペクトルでは、Zr 及び  $^{238}\text{U}$  と、その酸化物のイオンピークが検出され、さらに Zr と  $^{238}\text{U}$  の 2 価イオンも検出された。 $^{238}\text{U}^+$  のイオンピークの質量分解能は 1,700 となり、 $^{239}\text{Pu}^+$  を分離するのに十分な分解能を有していることを確認した。また、ピーク重心位置の標準偏差は 0.64 Da と、ピーク位置のばらつきが 1 Da 以下に抑えられた。Da (Dalton) は、原子や分子のような微小な粒子に対して用いられる質量の単位である ( $1 \text{ Da} = 1.66053906660 \times 10^{-27} \text{ kg}$ )。ATOFMS の微粒子検出効率は 0.12% であった。微粒子 1 個に含まれるウラン原子数の値と質量スペクトルから得られた全ウランカウント数から、ウランピークを同定するのに必要なウラン濃度を  $3.9 \times 10^{-16}$  Bq/cm<sup>3</sup> と算出した。この値を ATOFMS の微粒子検出効率で割ることで、 $^{238}\text{U}$  を同定するのに必要な  $^{238}\text{U}$  量の下限濃度を  $3.1 \times 10^{-12}$  Bq/cm<sup>3</sup>、 $^{235}\text{U}$  の下限濃度を  $1.9 \times 10^{-11}$  Bq/cm<sup>3</sup>、 $^{239}\text{Pu}$  の下限濃度を  $5.9 \times 10^{-7}$  Bq/cm<sup>3</sup> と算出した。

ナノ微粒子の肥大化濃縮法の研究では、改良した肥大化濃縮装置を製作し、濃縮部と肥大化部の試験を行った。濃縮部の試験では、令和 4 年度に 98% の捕集効率が得られた PILS (Particle Into Liquid Sampler) 装置をそのまま用いた。系内から脱水可能なナフィオンチューブを用いて、ページ用乾燥ガスの流量と温度を調整し、水溶液の減容を制御することに成功した。肥大化部の試験では、超音波アトマイザを新たに導入し、ATOFMS に直接連結できて低ガス流速での使用が可能な肥大化装置を製作した。微粒子生成装置を用いて製造した ZrO<sub>2</sub> 微粒子や (U, Zr)O<sub>2</sub> 微粒子などを

用い、希薄な水溶液に対しても粒径が 0.5-1  $\mu\text{m}$  の肥大化微粒子を生成することに成功した。肥大化部に用いる乾燥チャンバーやオンラインドライヤーなどの条件を変えて試験し、条件を最適化した。最適条件は、周波数 40 kHz の超音波アトマイザ、約 100  $^{\circ}\text{C}$  に加熱した乾燥チャンバー（内径 32 mm）、ディヒュージョンドライヤー（金属メッシュ直径 19.1 mm、長さ 56 cm）であった。

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、 $(\text{U}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$  ペレットから生成した微粒子を捕集、化学処理し、誘導結合プラズマ質量分析法（Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS）を用いて U 及び Zr 濃度を測定した。微粒子 1 個あたりに含まれる U 重量は  $(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-12}$   $\mu\text{g}/\text{個}$  で、Zr は  $(7.8 \pm 0.8) \times 10^{-13}$   $\mu\text{g}/\text{個}$  と定量した。原子数では、それぞれ  $(4.5 \pm 0.5) \times 10^3$  原子/個と  $(5.2 \pm 0.5) \times 10^3$  原子/個となり、誤差範囲内で一致していた。また、PILS 装置を用いて捕集した模擬アルファ微粒子含有水溶液を用いて、改良型肥大化濃縮装置における収率をフィルター捕集により測定した。フィルター捕集物を化学処理し、元素濃度を ICP-MS を用いて定量した。上記の最適化条件において、今回実施した中で最も高い収率である  $8.4 \pm 2.6\%$  を得た。令和 4 年度の 0.1-1% の値より大幅に増加しており、装置性能の向上を確認できた。また、最適化条件で、 $\text{ZrO}_2$  微粒子あるいは  $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_2$  微粒子を噴霧した際の粒径分布を測定し、両微粒子の噴霧に対して 0.4-0.8  $\mu\text{m}$  の粒径範囲において、肥大化微粒子を多く検出した。肥大化濃縮装置を用いた際の効率は、ガス比率により 8.3 倍、肥大化濃縮装置の収率が 8.2%、粒径分布による肥大化効率が 6.6 倍であるため、4.5 倍と評価した。

模擬アルファ微粒子の表面状態分析に関する研究では、上記の最適化条件において、肥大化された微粒子が生成されていることが、走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope, SEM）を用いて観測された。令和 4 年度に SEM で観察した微粒子に比べ、肥大化効率は粒径で約 10 倍、体積で数千倍となることがわかった。一方で、肥大化の過程において肥大化濃縮装置の構成元素を起源とする不純物が混入することが示され、肥大化濃縮装置を用いた ATOFMS 測定を行う際には、不純物の影響を考慮する必要があることが示唆された。

上記による改良型装置の開発の結果、2 つの装置の併用による検出下限は、 $^{238}\text{U}$  が  $7.0 \times 10^{-13}$   $\text{Bq}/\text{cm}^3$ 、 $^{235}\text{U}$  が  $4.2 \times 10^{-12}$   $\text{Bq}/\text{cm}^3$ 、 $^{239}\text{Pu}$  が  $1.3 \times 10^{-8}$   $\text{Bq}/\text{cm}^3$  と評価した。

前年度までの成果報告書：

- ・令和 3 年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成事業（委託研究）  
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  
JAEA-Review 2023-039  
<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2023-039>
- ・令和 4 年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成事業（委託研究）  
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  
JAEA-Review 2023-040  
<https://doi.org/10.11484/jaea-review-2023-040>

## 1. はじめに

平成 23 年 3 月 11 日に発生した東北地方太平洋沖地震によって、東京電力ホールディングス株式会社福島第一原子力発電所（1F）の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の除去や、処理水量を低減する対策ならびに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冷却が安定的に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、中長期的な観点では、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を進めていく方針が示されているが、作業完了までには 30 - 40 年を要すると見込まれている[1]。

令和元年 12 月の中長期ロードマップの改訂[2]では、「初号機（2 号機）の燃料デブリの取り出し方法を確定し、令和 3 年以内に初号機で試験的取り出しに着手し、その後、段階的に取り出し規模を拡大していくこと」が示されている。具体的には、気中工法によってまずは格納容器底部に横からアクセスすることが想定されているが、容器壁の加工といった大きな状態変更をすることなく、既設のペネトレーションを利用して実施できる小規模な取り出しから開始される予定である。その後、これらの初期の作業によって得られる新たな知見を踏まえ、格納容器の開口部の拡張や新規開口部の設置、遠隔装置の規模拡大などの措置を行った上で、燃料デブリの取り出し量を増やす計画となっている。令和 6 年 5 月現在、デブリ取り出しの着手は再延期されており、遅くとも令和 6 年 10 月に採取開始と報道されている。（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]）。取り出し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（U）やプルトニウム（Pu）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、燃料デブリを切削した際に生じる微粒子やエアロゾル、さらに、現在は沈降している放射性微粒子などが空气中を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県を中心とした環境の汚染を防ぐためには、これらの微粒子の挙動を制御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。また、最も重要なことは、作業員が出入りし得る作業現場の安全性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、歴史的に大気 PM<sub>2.5</sub> エアロゾルの化学組成のオンライン観測に用いられてきた ATOFMS[4][5]を応用し、ATOFS を用いたオンライン質量分析により、飛散したアルファ微粒子の

リアルタイムモニタリング法を新たに開発することを目指している。ATOFMSは、空気中に含まれる微粒子やエアロゾル1個1個の粒径や含まれる物質の化学組成(質量)をオンラインでリアルタイムに分析できるという特徴をもつ。この質量分析法をアルファ微粒子に適用することにより、アルファ微粒子1個1個の粒径や化学組成に加えて、含有するUやPuなどのアルファ線放出核種の検出がリアルタイムで可能となると期待される。

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、研究開発の第一段階として、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、保有するATOFMSを用いてその微粒子検出に対する適用性の検討を行った[6]。具体的には、燃料デブリ環境を想定して劣化ウランを用いた固体・液体試料を調製し、アブレーションや噴霧によって生成した模擬アルファ微粒子を、ATOFMSを用いて測定した。その結果、U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 $^{238}\text{U}$ の検出下限を $10^{-7} - 10^{-6} \text{ Bq/cm}^3$ 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。しかしその一方、以下の2つの課題があることがわかった。(1)1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、 $0.05 - 0.3 \mu\text{m}$ 程度に分布をもっていたが、ATOFMSでは検出可能な粒径がおよそ $0.2 - 2 \mu\text{m}$ であるため、特に小さな微粒子を検出できなかった。また、レーザーイオン化の繰り返し速度に関する制約から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った。(2)もう1つの問題は、ATOFMSの飛行時間型質量分析部における、重いイオンの飛行時間の分解能である。模擬微粒子に対して観測したUイオンピーク( $\text{U}^+$ ・ $\text{UO}^+$ ・ $\text{UO}_2^+$ など)は、質量分解能(飛行時間の時間分解能)が低いことが判明した。

そこで本研究では、アルファ微粒子のリアルタイムでの高感度検知を実現するため、上記の問題点を解決した改良型のアルファ微粒子測定システムの開発を行うことを目的とする。(1)検出効率に関しては、ATOFMSで検出できない粒径が約 $0.2 \mu\text{m}$ 以下の微小なナノ微粒子を肥大化濃縮させて、ATOFMSの測定範囲に適した粒径に変換する装置を開発して効率を改善する。また、(2)質量分解能に関しては、ATOFMSのTOF-MS部のイオン飛行距離の増加やイオン加速電圧の増強などにより、質量分解能ならびに飛行時間の安定性を高める。具体的な達成目標は、現在のATOFMSより数桁高い検出効率を実現することならびに重元素領域において、質量が1異なるイオンピーク( $^{238}\text{U}^+$ と $^{239}\text{Pu}^+$ など)を識別できることである。これらによって、問題となる $^{239}\text{Pu}$ の検出下限を下げるができると考えている。

2. 業務計画

2.1 全体計画

本業務の年度別全体計画図を図 2.1-1 に示す。項目(1)(2)(3)については、国立大学法人大阪大学（以下、「大阪大学」と略す。）で、項目(4)は国立大学法人京都大学（以下、「京都大学」と略す。）で実施している。項目(5)は全員で行っている。

項目	令和3年度		令和4年度		令和5年度	
(1) 改良型ATOFMSの開発研究	レーザー入手 装置の設計		要素研究フェーズ (要素開発) 試作装置製作 → 試験		検証フェーズ (性能評価) 装置製作 → 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。

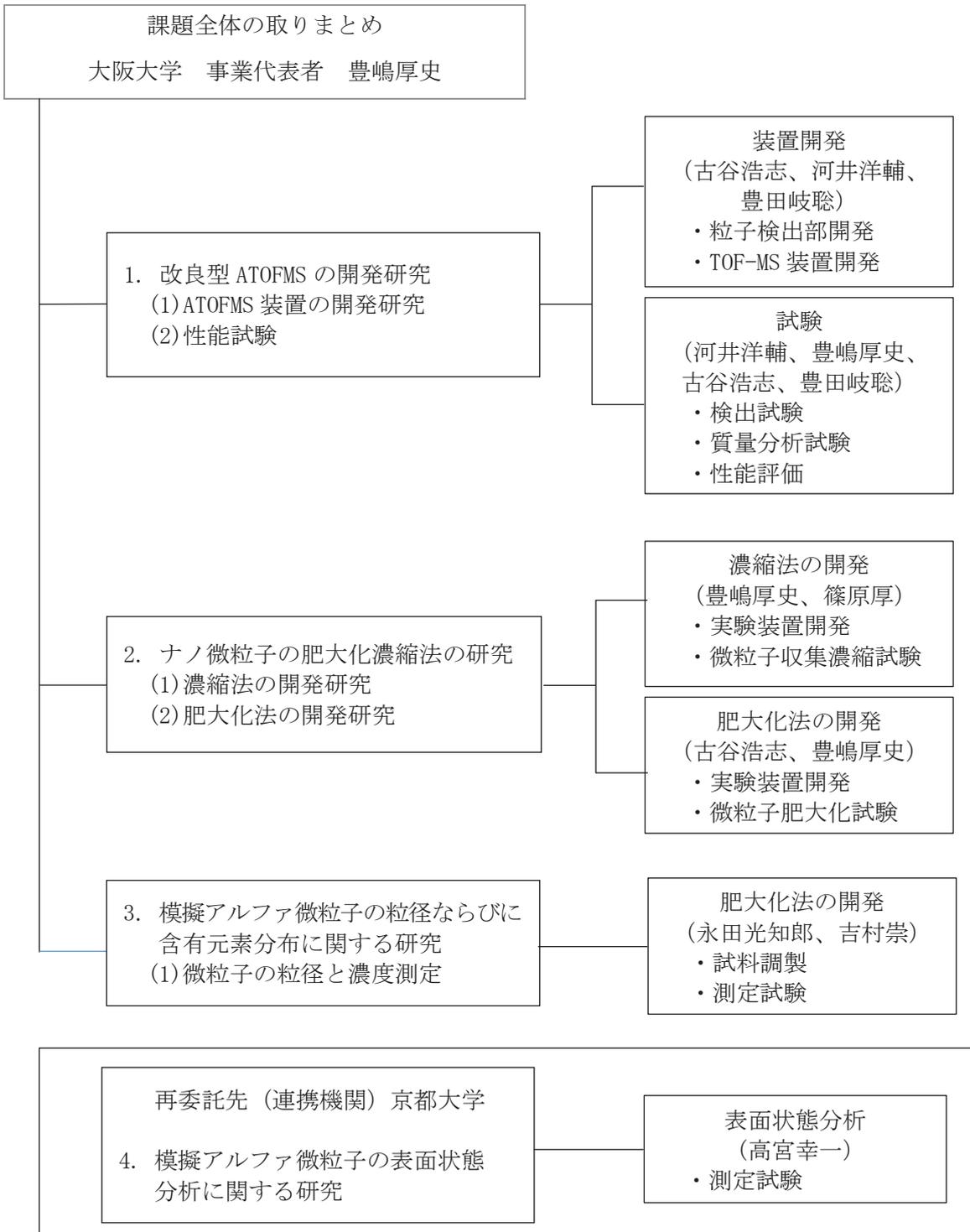


図 2.2-1 本業務の実施体制図

### 2.3 令和5年度の成果の目標及び業務の実施方法

令和5年度は、令和4年度に続いて開発や試験を完了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 を製作し、 $^{238}\text{U}$  や  $^{239}\text{Pu}$  の検出効率や検出下限について評価する。

(方法) TOF-MS 装置を新たに製作する。模擬アルファ微粒子を導入して、質量スペクトルを取得する。

(2) ナノ微粒子の肥大化濃縮法の研究

(目標) 肥大化濃縮装置の最適化条件を決定する。

(方法) 微粒子生成装置を改良し、微粒子生成装置を用いて微粒子の肥大化濃縮実験を実施する。肥大化濃縮装置を用いた際の効率や粒径変化を測定する。

(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) 肥大化濃縮装置の効率や濃縮度を評価する。

(方法) 肥大化濃縮装置を用いたときの微粒子の粒径分布や濃度を求める。また、模擬微粒子1個あたりに含まれるUの絶対量を評価する。

(4) 模擬アルファ微粒子の表面状態分析に関する研究 (再委託先: 京都大学)

(目標) 肥大化微粒子の表面状態を観察する。

(方法) 微粒子生成装置を用いて生成した模擬微粒子を最適化した条件で肥大化濃縮装置を用いて肥大化させ、表面状態を観察する。

(5) 研究推進

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

### 3. 実施内容及び成果

#### 3.1 改良型 ATOFMS の開発研究【令和 3 年度～令和 5 年度】

##### 3.1.1 改良型 ATOFMS 装置の開発研究【令和 3 年度～令和 5 年度】

###### (1) 令和 4 年度までの概要

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、パルス光のエネルギーやパルス幅が仕様通りであること及び微粒子をピンポイントでイオン化するために必要な照射タイミングの制御機能が正常に動作することを確認した。さらに、令和 3 年度に設計した粒子検出部の製作を行い、同時に製作した簡易型 TOF と組み合わせてその性能評価を行った（図 3.1-1 に模式図、図 3.1-2 に全体写真を示す）。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-MS による微粒子検出試験では、粒子検出部で測定した粒子速度と同期させたタイミングでレーザー光を照射し、TOF スペクトルを得ることに成功した。TOF における粒子検出効率は約 6%と見積もることができ、粒子検出部と合わせた微粒子の検出効率は、約 3.6%となることを確認した。

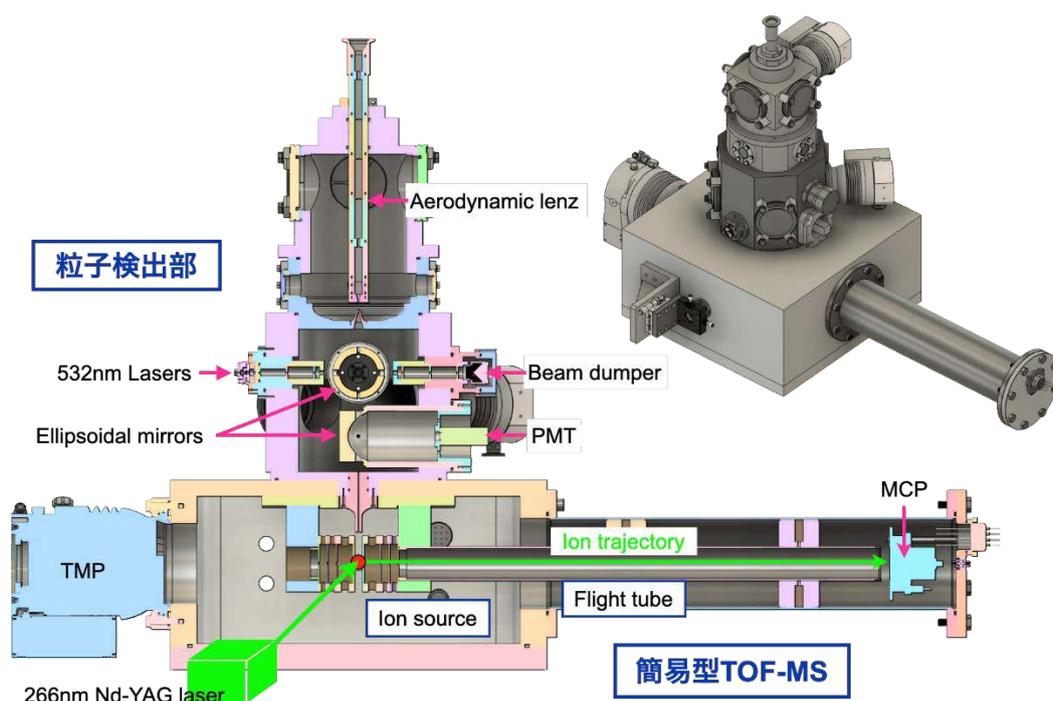


図 3.1-1 製作した粒子検出部と簡易型 TOF 質量分析計の模式図

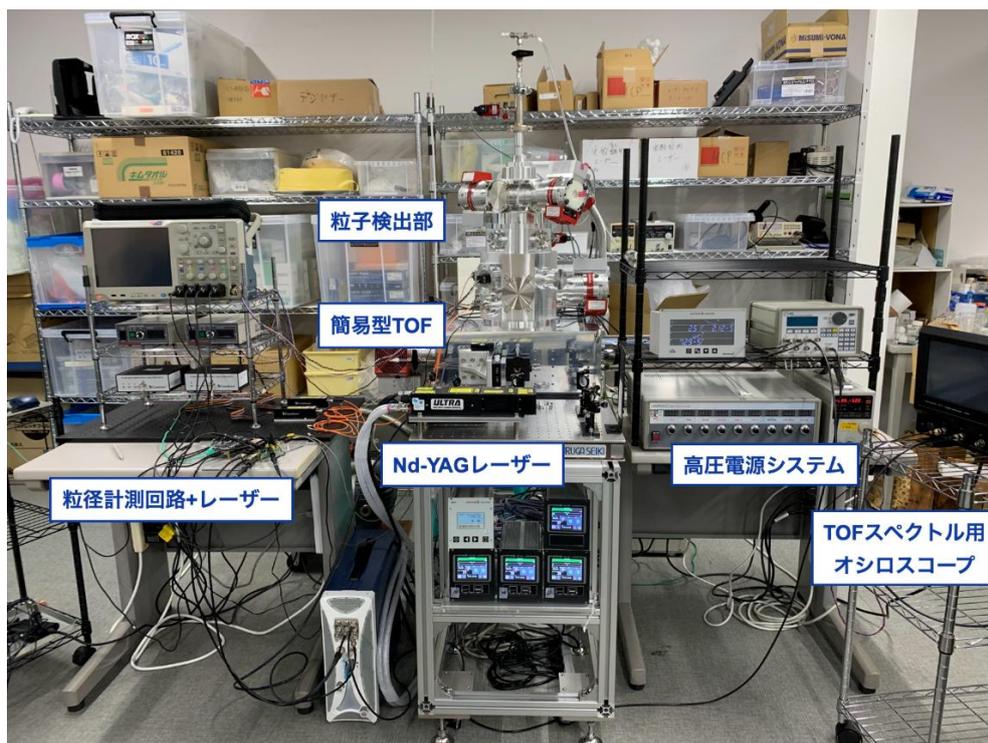


図 3.1-2 粒子検出部評価用 ATOFMS システムの全体写真

## (2) 令和 5 年度実施内容及び成果

令和 5 年度は、改良型 ATOFMS の TOF-MS 装置を製作した。開発した改良型 ATOFMS に、レーザーアブレーションによって生成した模擬アルファ微粒子を導入し、質量スペクトルを取得、装置の質量校正の安定性や質量分解能、検出速度等を確認し、評価を行った。さらに、微粒子の検出効率を求め、 $^{238}\text{U}$  や  $^{239}\text{Pu}$  の検出効率や検出下限について評価を行った。

### ① 改良型 ATOFMS の TOF-MS 部の製作

図 3.1-3 に、令和 3 年度に概念設計を行った TOF-MS 部のイオン軌道シミュレーションの結果を示す（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) を使用した）。電極配置及び印加電圧を最適化することにより、質量分解能 2,000 以上、イオン透過率 85%以上を達成した。しかしながら、令和 4 年度に簡易型 TOF を製作した経験から、幅 2 m を超えるチャンバーの製作は困難であることがわかった。そこで、簡易型 TOF のメインチャンバーの設計をそのまま使用し、かつ幅を 1.2 m 以内に抑えられるよう、電極位置の再構成を行い、装置サイズの縮小を図った。再設計を行った電極配置について、イオン軌道シミュレーションを行った結果を図 3.1-4 に示す。令和 3 年度案に対して約半分のサイズでありながら、印加電圧を最適化することで質量分解能 2,000 以上、イオン透過率 90%以上が達成可能であることがわかった。

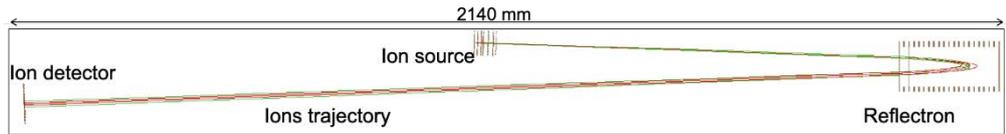


図 3.1-3 令和 3 年度に概念設計を行った TOF-MS 部のイオン軌道シミュレーションの例

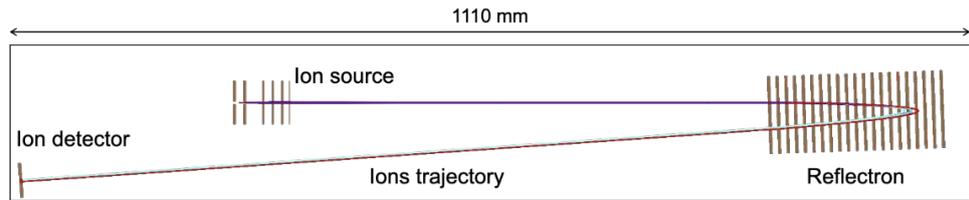


図 3.1-4 再設計した TOF-MS 部のイオン軌道シミュレーションの例

この概念設計をベースにして、実際に設計した TOF-MS 部の 3D モデルの断面図を図 3.1-5 に示す。メインチャンバーは令和 4 年度の簡易型 TOF と同じ設計とし、それに対してリフレクトロン TOF 部とイオン検出部を取り付ける構成とした。この構成により、令和 4 年度に動作が確認できた粒子検出部、イオン源、レーザー光学系、MCP とそのフィードスルーをそのまま使用することが可能となった。排気系や印加電圧用のフィードスルーなど、サイドポートの加工も動作が保証された設計をそのまま使用することができたため、令和 4 年度に得られた知見を最大限に活かして、製作にかかる時間やコストを最小化することができた。

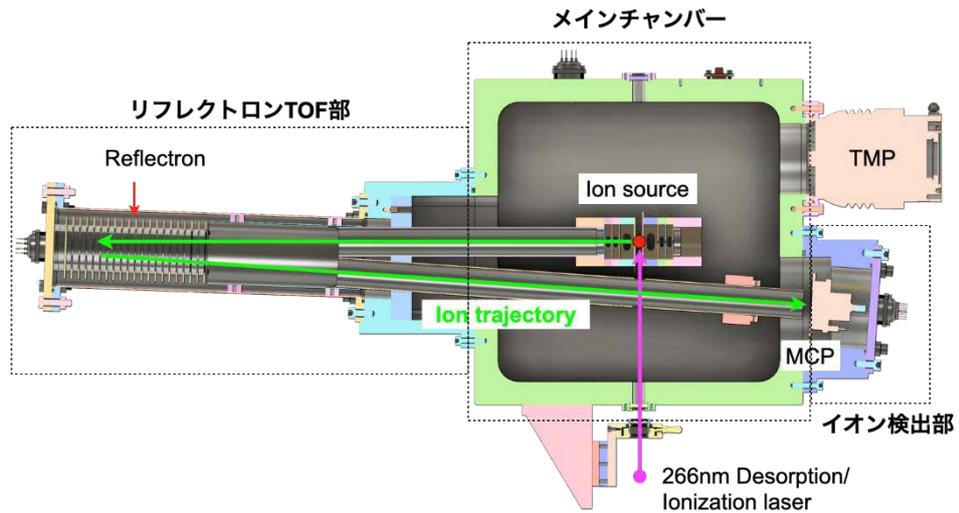


図 3.1-5 設計した TOF-MS 部の 3D モデルの断面図

リフレクトロン TOF 部の TOF チューブは規格品のシームレスパイプとフランジを使用して製作した。チャンバーを作るよりも製作にかかるコストを下げることで、空間体積を小さくすることで、高真空度の達成を期待した。リフレクトロンはイオン源に対して 2 度傾けて設置する必要があるため、メインチャンバーと TOF チューブを接続するアダプターを製作した。リフレクトロン TOF 部の 3D モデルとその断面図を図 3.1-6 に示す。

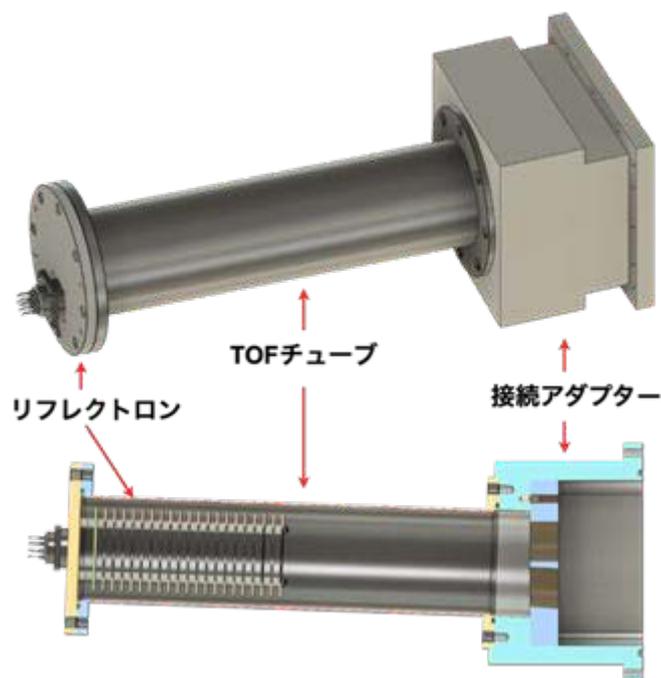


図 3.1-6 リフレクトロン TOF 部の 3D モデルと断面図

改良型 ATOFMS の TOF-MS 部において最も重要な構成要素であるリフレクトロンは、電位勾配によってイオンを反射して飛行距離を稼ぐだけでなく、微粒子が脱離イオン化されることによって生じる初期エネルギーのばらつきを収束させる機能をもつ。製作したリフレクトロンの 3D モデルを図 3.1-7 に、実際の写真を図 3.1-8 に示す。リフレクトロンは、計 21 枚の円盤電極がセラミックスパーサーを介して積層された構造をしている。電極間を抵抗器（高真空高電圧用抵抗器 RG1/2S-10M $\Omega$ 、RG2S-100M $\Omega$ 、株式会社日本ファインケム）を介して繋ぎ、最前面と最高面の電極に電位を印加すると、各電極に電位が分割して印加され、電位勾配を形成することができる。今回製作したリフレクトロンでは、前方から 3 枚目の電極にも電位を与えることで、2 段階の電位勾配を用いるデュアルステージの構成とした。リフレクトロンは規格品のフランジ（JIS-VF100）を加工して取り付け、同規格のシームレスパイプからなる TOF チューブに接続する構成とした。

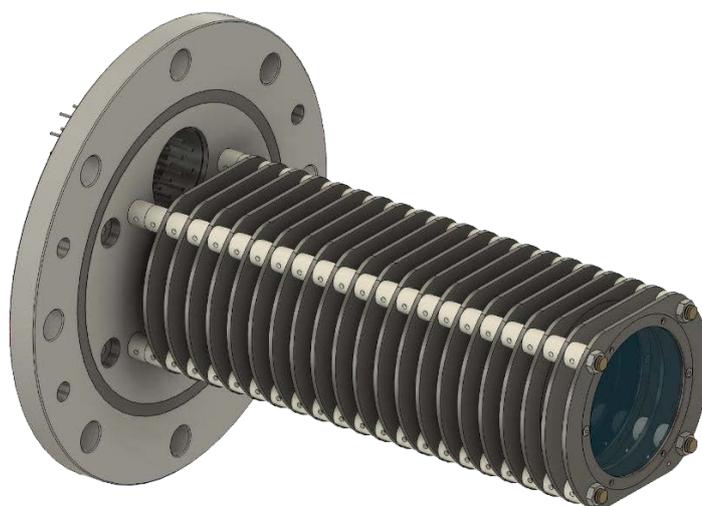


図 3.1-7 製作したリフレクトロンの 3D モデル

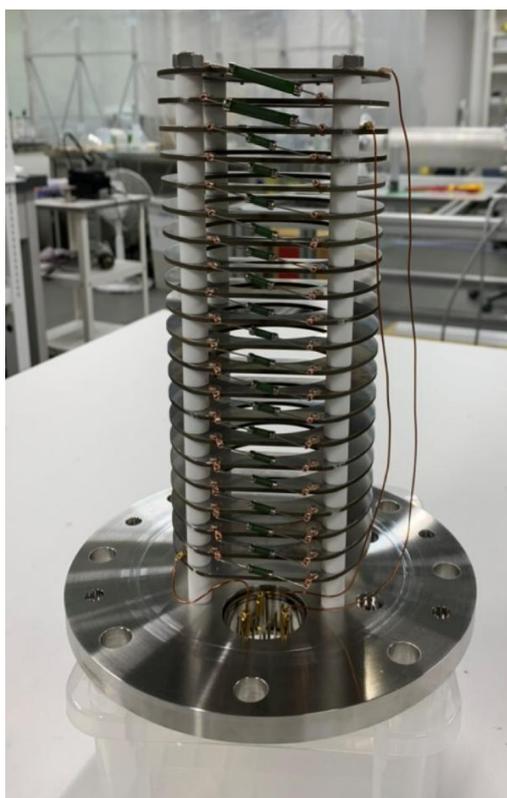


図 3.1-8 製作したリフレクトロンの写真

イオン検出部は、令和 4 年度に製作したフィードスルー付きのフランジとそれに取り付けた MCP (F9892-31, 浜松ホトニクス) をそのまま使用した (図 3.1-9)。リフレクトロンと同様、MCP についてもメインチャンバーに対して 2 度傾けて設置する必要があるため、メインチャンバーと MCP 付きフランジを接続するアダプターを製作した。図 3.1-10 にイオン検出部の 3D モデルとその断面図を示す。

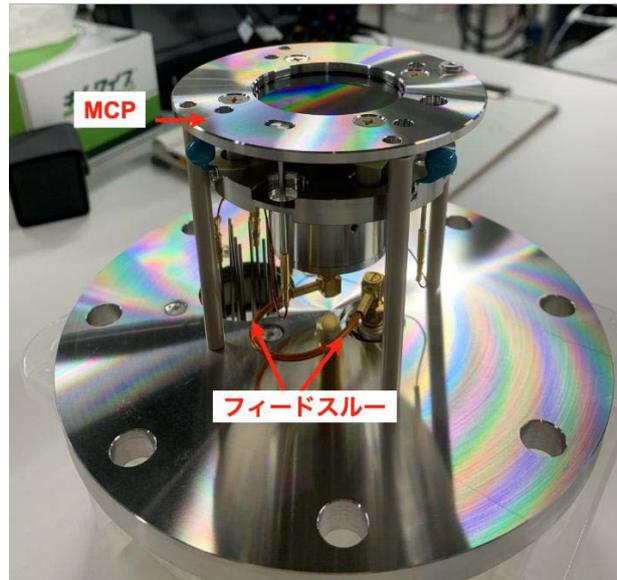


図 3.1-9 MCP 付きフランジの写真

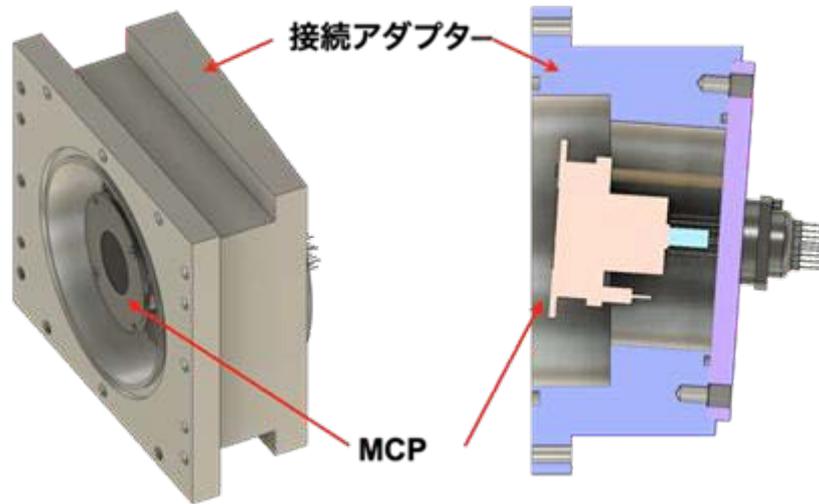


図 3.1-10 イオン検出部の 3D モデルと断面図

以上、製作したメインチャンバーにリフレクトロン TOF 部とイオン検出部を取り付けた様子を図 3.1-11、図 3.1-12 に示す。

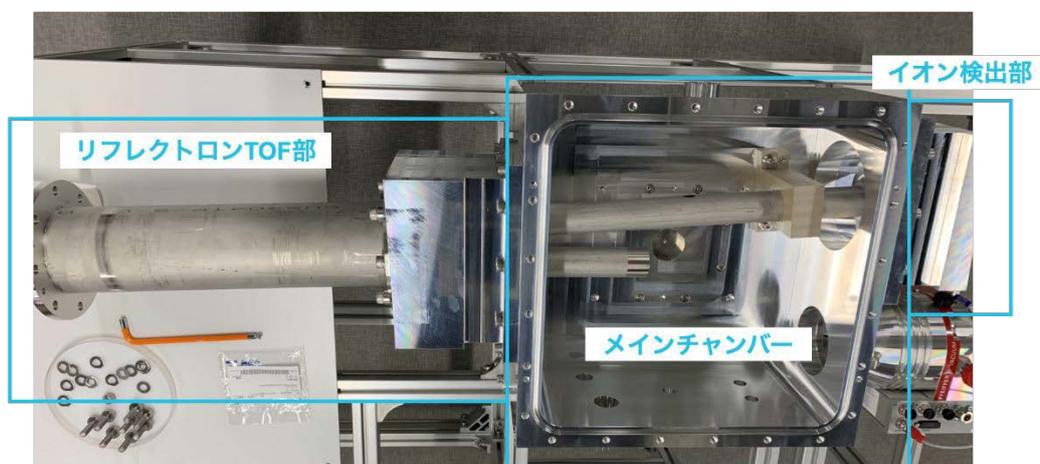


図 3.1-11 メインチャンバーにリフレクトロン TOF 部及びイオン検出部を取り付けた様子（上面から見た図）

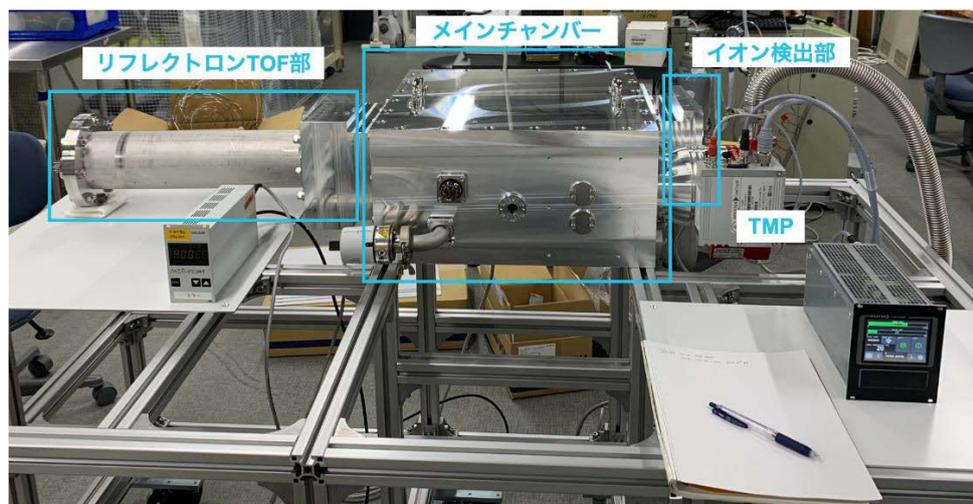


図 3.1-12 メインチャンバーにリフレクトロン TOF 部及びイオン検出部を取り付けた様子（側面から見た図）

その他、TOF-MS における主要な構成要素であるイオン源は、令和 4 年度に製作したものをそのまま使用することができるように、メインチャンバーに取り付け加工を行った。また、微粒子をイオン化するための Nd-YAG レーザーとレンズやミラーなどから成る光学系についても、配置を変更することなく光学定盤ごと移設した。

令和 4 年度の簡易型 TOF と同様に、微粒子のイオン化部はアース電位で動作させ、レーザー照射によって生成された正イオンを、イオン源電極に印加した  $-5$  kV で加速させる。イオン化部から出発し、リフレクトロンから MCP に到達するまでのイオンの経路は、全て  $-5$  kV でフロートさせる必要がある。そのため、図 3.1-13 に示すようにシームレスパイプを組み合わせ、アース電位であるチャンバーなどからイオンの経路が遮蔽されるようにした。

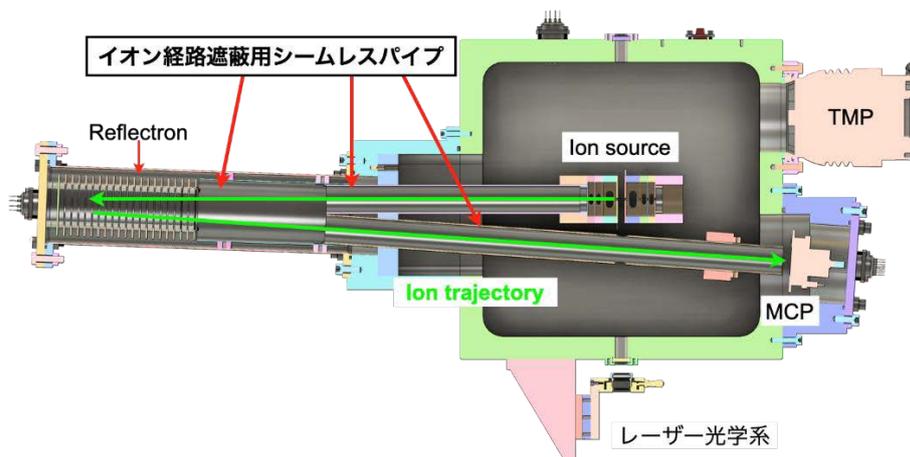


図 3.1-13 イオンの経路を遮蔽するシームレスパイプの配置図

TOF 全体の排気は、簡易型 TOF と同様、排気速度 260 L/s のターボ分子ポンプ (HiPace® 300, Pfeiffer Vacuum, Germany) で行う。簡易型 TOF と比べて空間体積は大きく増加していないため、真空度は  $2.0 \times 10^{-5}$  Pa まで到達し、TOF として動作させるのに十分な真空度を達成した。

製作した TOF-MS に粒子検出部を設置し、改良型 ATOFMS を完成させた。装置の全体写真を図 3.1-14、図 3.1-15 に示す。

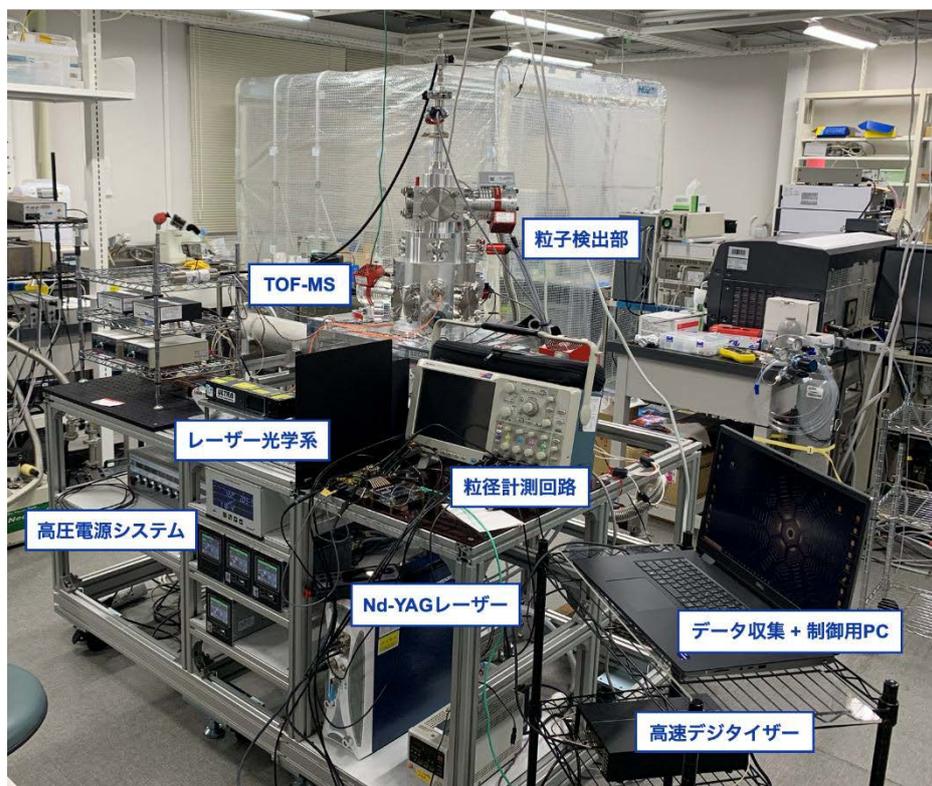


図 3.1-14 完成した改良型 ATOFMS の全体写真

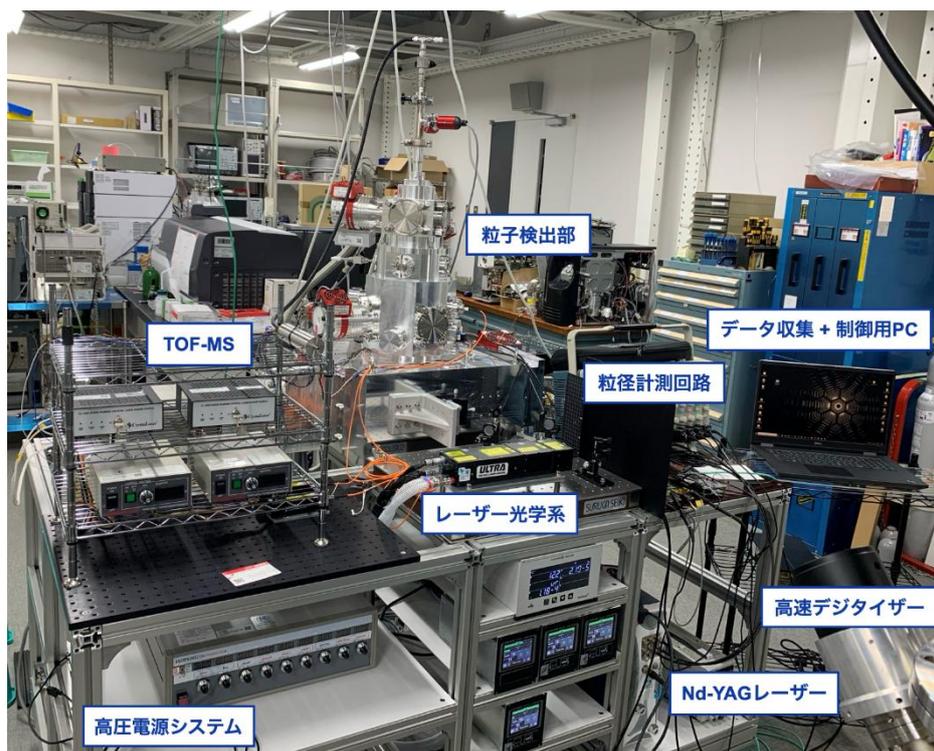


図 3.1-15 完成した改良型 ATOFMS の全体写真（別角度）

改良型 ATOFMS は、粒子検出部、TOF-MS 部、イオン化用 Nd-YAG レーザー、高圧電源システム、粒径計測回路、データ収集+装置制御用 PC、TOF スペクトル収集用高速デジタルタイザーなどから構成される。このうち、装置制御用 PC とバックポンプ 2 台（NeoDry15E，樫山工業）以外の構成要素は、幅 1,650 mm×奥行き 1,000 mm のアルミフレームに設置し、ワンパッケージで移動させることができるようにした。通常のエレベーターにも乗るサイズであり、現場（オンサイト）に装置を移設することが容易となる。

TOF-MS 部以外の構成要素については、令和 4 年度に製作したものをほぼそのまま採用している。ただし、高圧電源システム及び TOF スペクトル収集システムについては改修を行った。具体的には、高圧電源システムはシリアル通信によって、制御用 PC から外部制御ができるようにした。これによって、ATOFMS の制御と装置本体を離すことができ、オンサイトモニタリングにおいて作業者がより安全な位置で装置を制御することができるようになる。

TOF スペクトルの収集システムについては、令和 4 年度ではオシロスコープを使用していたが、これは波形捕捉速度が遅かった。そのため、粒子検出部で検知された微粒子全ての TOF スペクトルを取得することができず、粒子検出部で計測された粒径情報と TOF スペクトルを一対一で対応付けることができなかった。そこで令和 5 年度では、高速デジタルタイザー（SA220E, Acqiris, Switzerland）を導入し、検知された微粒子全ての TOF スペクトルを取得できるようにした。粒径計測回路と同期してデータ収集ができるように制御プログラムを開発し、粒子検出部と TOF-MS 部から得られる情報を全て一対一対応させた形で、制御用 PC で取得できるようになった。

## ② 改良型 ATOFMS の性能評価

開発した改良型 ATOFMS に、レーザーアブレーションによって生成した模擬アルファ微粒子を導入し、質量スペクトルを取得、装置の質量校正の安定性や質量分解能について評価を行った。さらに、微粒子の検出効率を求め、 $^{238}\text{U}$  や  $^{239}\text{Pu}$  の検出効率や検出下限について評価を行った。

### 1) 質量スペクトルの取得

令和 2 年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業「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」[7] において製作した、模擬アルファ微粒子製造装置の模式図及び外観写真を図 3.1-16 に示す。

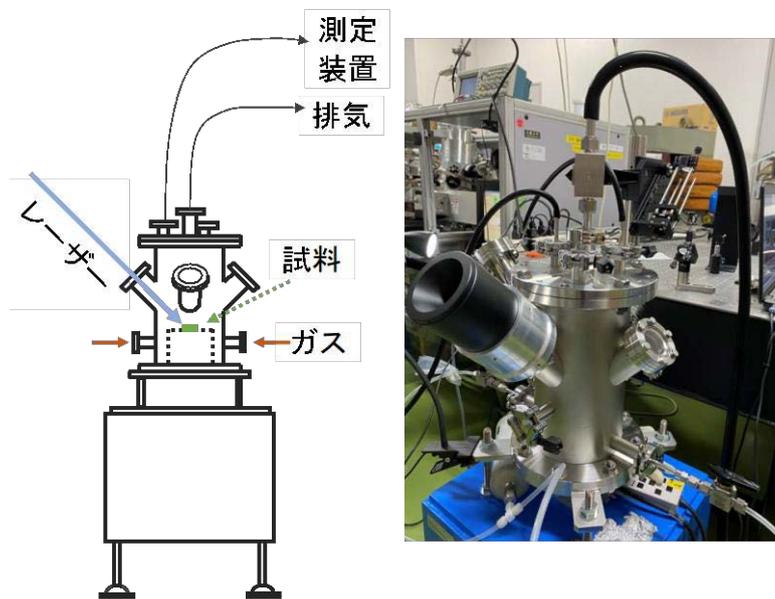


図 3.1-16 模擬アルファ微粒子製造装置の模式図及び外観写真 ([7]より引用)

チャンバー内の台座に設置した試料に対し、波長 1,064 nm、エネルギー 2 mJ/pulse のパルスレーザー光を集光して照射し、レーザーアブレーションによって模擬アルファ微粒子を生成する。生成された微粒子は、チャンバー内に導入された乾燥空気によって導電性シリコンチューブを通して測定装置まで輸送される。

試料は、[1]において製造した  $\text{U}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  ペレット試料を用いた。2 つあるチューブのうち 1 つを改良型 ATOFMS の粒子導入部に接続し、もう 1 つを水凝結粒子カウンター (WCPC : Water-based Condensation Particle Counter, Model 3075, TSI Inc., USA) に接続して生成された微粒子の濃度を取得した。

改良型 ATOFMS に模擬アルファ微粒子を導入し、粒子検出部による 100,000 回分の粒子検知イベントについて TOF スペクトルを取得した。測定にかかった時間は約 5,800 秒であった。粒子検出部では上流・下流の 2 ヶ所で粒子が連続光を横断する際に発生する散乱光を、楕円ミラーを用いて集光、光電子増倍管 (PMT) で検知し、粒子速度を決定する。さらに、得られた速度から、微粒子がイオン化部へ

到達する時間を求め、イオン化用パルスレーザー光の照射タイミングを同期させる。本測定で得られた、微粒子が2ヶ所の連続光を横断する時間 ( $\Delta t_{\text{PMT}}$ ) の頻度分布を図 3.1-17 に示す。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が、微粒子の粒径と  $\Delta t_{\text{PMT}}$  はほぼ比例関係となるため、図 3.1-17 は粒径の頻度分布を表している。このような2-3の峰をもつ粒径分布は、先行研究[7]によっても確認されている。赤及び緑のデータ点については後述する。

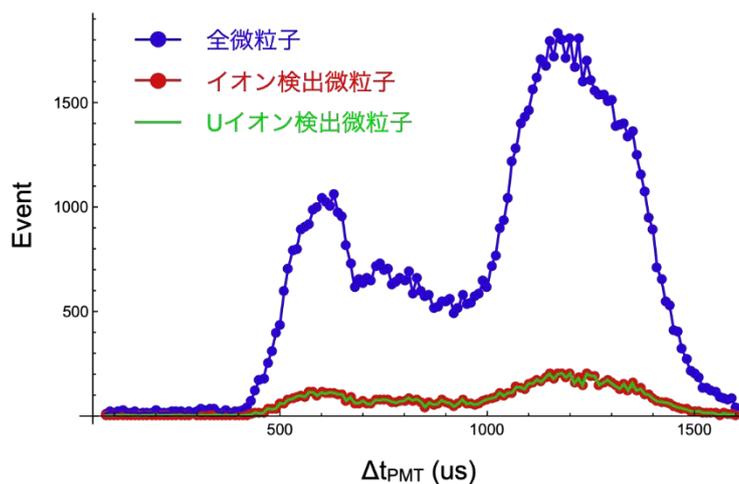


図 3.1-17 微粒子通過時間  $\Delta t_{\text{PMT}}$  の頻度分布

100,000 回分の粒子検知イベントにおいて得られた TOF スペクトルのうち、イオン波形信号が 20 mV 以上の信号強度を示したイベントを抜き出し、イオン検出イベントとした。イベント数は 10,755 回となり、TOF-MS 部における微粒子の検出効率が約 10%であることがわかった。イオン検出イベントで得られた典型的な TOF スペクトルを図 3.1-18 に示す。50 回分の TOF スペクトルを重ね合わせている。この TOF スペクトルに対し、横軸の質量校正を行った質量スペクトルを図 3.1-19 に示す。Zr 及び  $^{238}\text{U}$  とそれらの酸化物の 1 価のイオンピークが検出され、さらに Zr と  $^{238}\text{U}$  の 2 価イオンも検出された。

この測定では、 $^{238}\text{U}$  の 2 価イオンが最も強く検出された。このピークが  $^{238}\text{U}^{2+}$  であることを確認するため、ほぼ同一の実験条件で、イオン化用パルスレーザー光のエネルギーを 1/4 に下げて TOF スペクトルを取得した。結果を図 3.1-20 に示す。この場合において、2 価イオンの強度は 1 価イオンに対し相対的に減少した。ピーク強度がレーザー強度に依存性をもつことから、図 3.1-18 で最も強く検出されたイオンが  $^{238}\text{U}^{2+}$  であることが確認できた。

以降の解析は、図 3.1-18 の TOF スペクトルを取得した実験データについて行う。

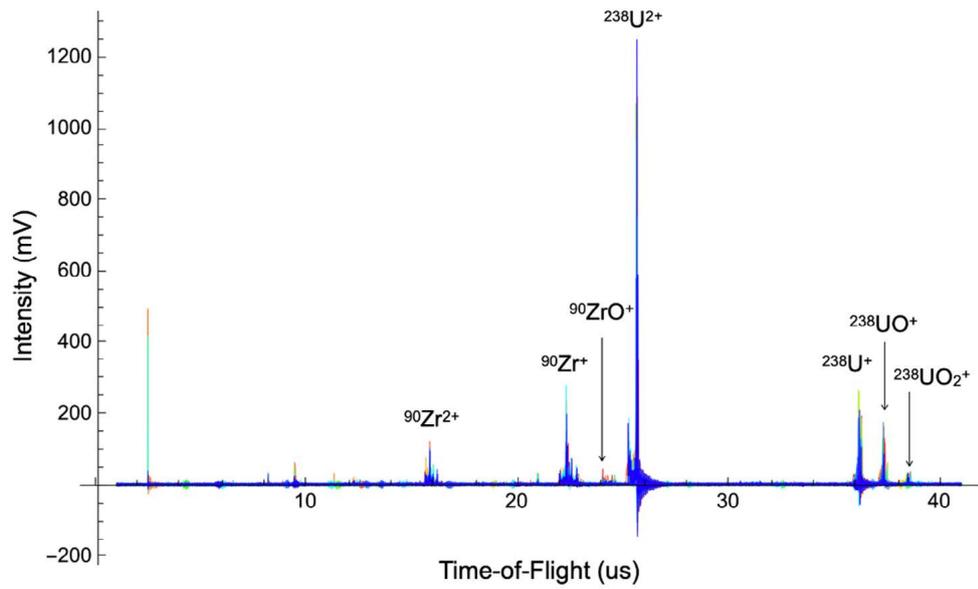


図 3.1-18 改良型 ATOFMS で取得された模擬アルファ微粒子の典型的な TOF スペクトル

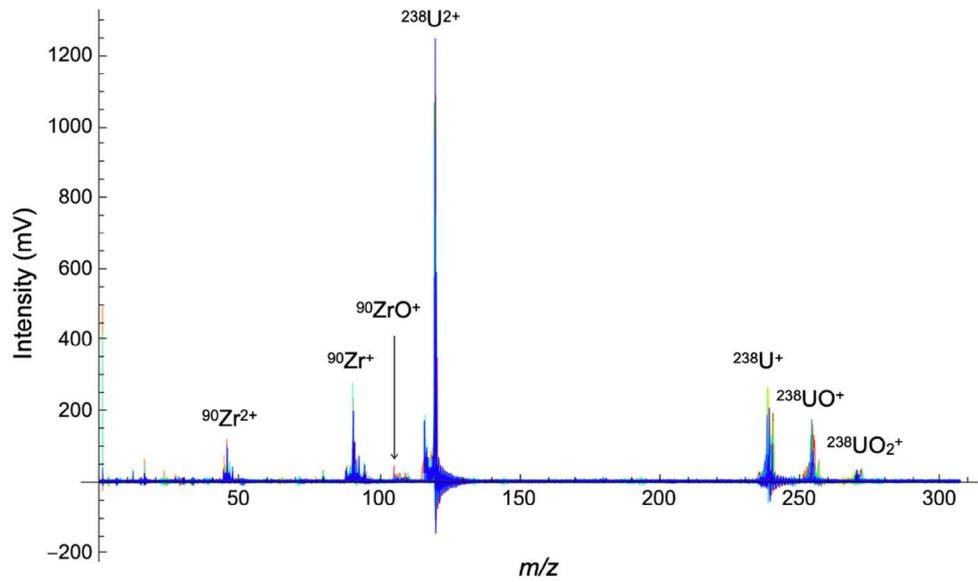


図 3.1-19 改良型 ATOFMS で取得された模擬アルファ微粒子の典型的な質量スペクトル

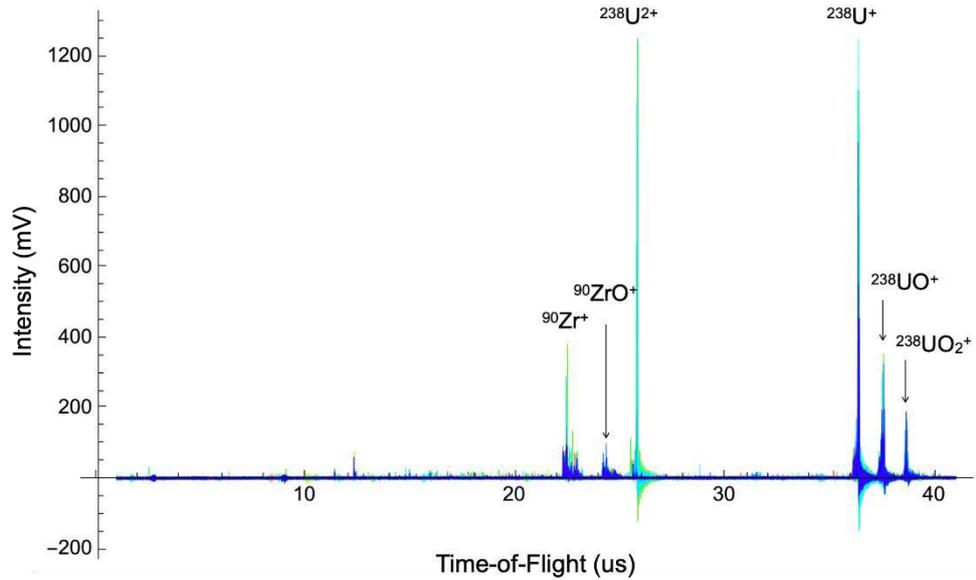


図 3.1-20 レーザー強度を 1/4 に下げた条件で取得した TOF スペクトル

イオン検出イベントからさらに  $^{238}\text{U}^{2+}$ 、 $^{238}\text{U}^{+}$ 、 $^{238}\text{UO}^{+}$ 、 $^{238}\text{UO}_2^{+}$  のいずれかの質量範囲でイオンが検出されたイベントを抜き出し、U イオン検出イベントとした。イベント数は 10,680 回となり、イオン検出イベント数と変わらない結果となった。つまり、改良型 ATOFMS でイオンが検出される場合、ほぼ必ずウランが検出されることを示している。イオン検出イベント及び U イオン検出イベントにおける  $\Delta t_{\text{PMT}}$  の頻度分布を図 3.1-17 に示す。それぞれの分布は、全イベントの頻度分布と同じ形状をしており、この結果から、微粒子の性状は粒径に依存しないということが示唆される。

## 2) 質量分解能及び質量校正の安定性の評価

イオン検出イベントより  $^{238}\text{U}^{2+}$  の質量範囲で、100 mV 以上の信号強度が得られた TOF スペクトルを抽出し、 $^{238}\text{U}^{2+}$  イオンピークの質量分解能と重心位置を求めた。それぞれの頻度分布を図 3.1-21、図 3.1-22 に示す。

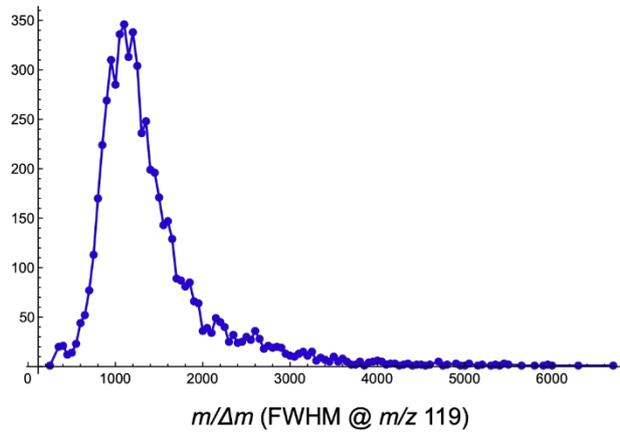


図 3.1-21  $^{238}\text{U}^{2+}$  イオンピークの質量分解能の頻度分布

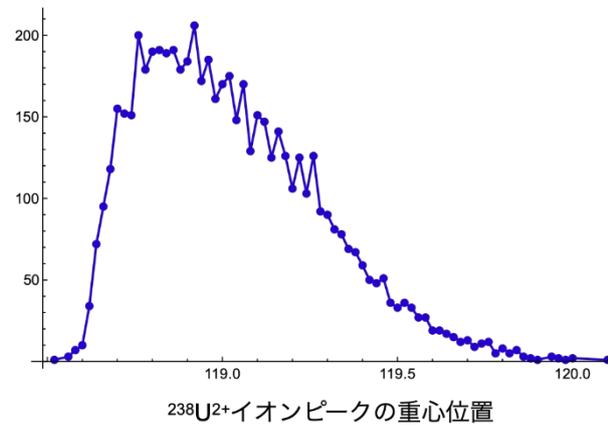


図 3.1-22  $^{238}\text{U}^{2+}$  イオンピークの重心位置の頻度分布

質量分解能の平均値は約 1,400 となった。イオン軌道シミュレーションの結果には少し及ばないが、 $^{239}\text{Pu}^+$ を分離するために十分な分解能を得ることができた。また、重心位置の標準偏差は 0.26 Da となった。ここで、Da (Dalton) は原子や分子のような微小な粒子に対して用いられる質量の単位である。

同様の解析を  $^{238}\text{U}^+$  に対しても行った。結果を図 3.1-23、図 3.1-24 に示す。

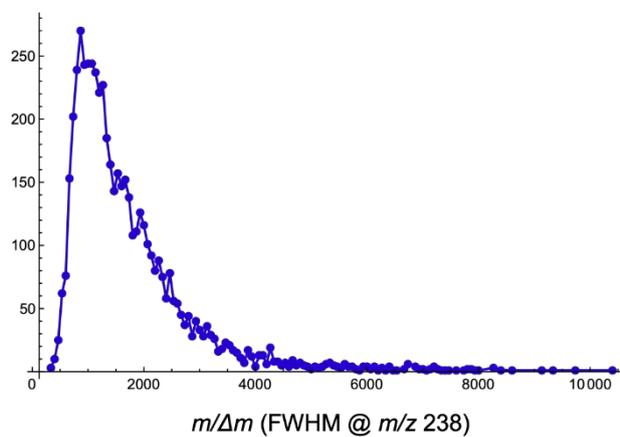


図 3.1-23  $^{238}\text{U}^+$  イオンピークの質量分解能の頻度分布

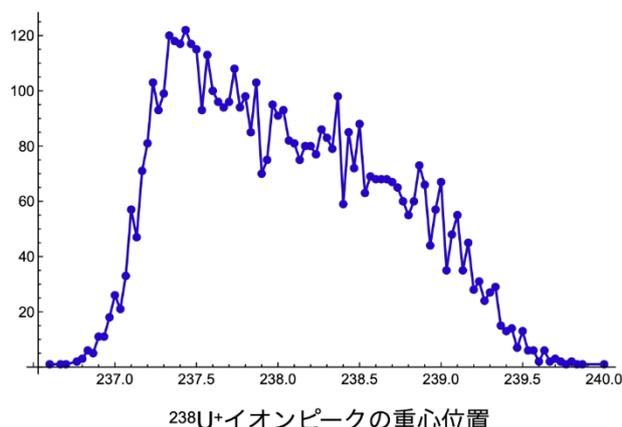


図 3.1-24  $^{238}\text{U}^+$  イオンピークの重心位置の頻度分布

質量分解能の平均値は約 1,700 となり、 $^{239}\text{Pu}^+$  を分離するために十分な分解能を得ることができた。また、イオンピークの重心位置の標準偏差は 0.64 Da となった。質量電荷比は飛行時間の 2 乗に比例するため、質量数の大きな範囲ではピーク位置の変動は大きくなる。このことは、図 3.1-19 の質量スペクトルを見ても理解できる。重心位置のばらつきが 1 Da 以下に抑えられたことから、整数質量のスペクトルの解釈は、1 回の質量校正で十分可能である。ただし、質量精度の高いスペクトルを得るためには、スペクトル 1 つ 1 つについて質量校正を行うか、強度の強いピークを基準としてロックマスをかける必要があると考えられる。

### 3) 微粒子の検出効率及び $^{238}\text{U}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ の検出効率、検出下限の評価

WCPC の測定結果と、これまで述べてきた改良型 ATOFMS の模擬アルファ粒子の測定結果から、開発した ATOFMS の微粒子検出効率及び  $^{238}\text{U}$ 、 $^{239}\text{Pu}$  の検出効率と検出下限の評価を行った。

100,000 回分の粒子検出イベントを取得するのに必要な時間は約 5,800 秒であった。同時に WCPC で測定した微粒子の平均濃度は約 1,645 個/mL であった。改良型 ATOFMS の流量は、微粒子導入口のクリティカルオリフィスの開口径 100  $\mu\text{m}$  から求められ、約 0.05 L/min である。ここから、全測定時間に ATOFMS に導入された微粒子数は、 $8.7 \times 10^6$  と見積もられる。このうち、ATOFMS でイオンピークが検出されたイベント数は 10,755 回であり、ATOFMS の微粒子検出効率は、0.12% であることがわかった。また、上述したように  $^{238}\text{U}^{2+}$ 、 $^{238}\text{U}^+$ 、 $^{238}\text{UO}^+$ 、 $^{238}\text{UO}_2^+$  のいずれかの質量範囲でイオンが検出された U イオン検出イベント数は 10,680 回であり、ATOFMS のウラン含有微粒子検出効率も 0.12% となった。

得られた微粒子検出効率の値は、令和 3 年度の簡易型 ATOFMS で求められた検出効率の約 30 分の 1 であり、今回製作したリフレクトロン型の TOF-MS 部のイオン透過率が低いことを意味している。イオン軌道シミュレーションでは 90% 以上の透過率が達成できていたが、レーザー脱離イオン化による初期エネルギーやイオンの空間的な広がりが想定以上に大きかったこと、イオンが一度に大量に生成されることで生じる空間電荷効果、装置構成が複雑化したことで加工精度や組み立て精度の誤差が大きくなったことなど、複合的な原因によって透過率が低化したと考えられる。

ATOFMS でウランを 1 カウントするのに必要なウラン量を求めるには、TOF スペクトルから得られるイオンピーク面積 ( $\text{mV} \cdot \text{us}$ ) をイオンカウント数に換算する必要がある。そこで、閾値を 20 mV としたイオンピーク検出を全スペクトルに対して行った。U や Zr のイオンピークでは一度に複数個のイオンが同時に検出器に到達するため、カウント数の評価はできない。そのため、イオン検出レートが少ない  $m/z$  12 のイオンについて、TOF スペクトルの波形積算によるピーク面積とイオンピーク検出から得られたイオンカウント数を比較した。結果を図 3.1-25 に示す。この結果から、イオンピーク面積 ( $\text{mV} \cdot \text{us}$ ) をイオンカウント数に換算する係数として、10.4 という値が得られた。

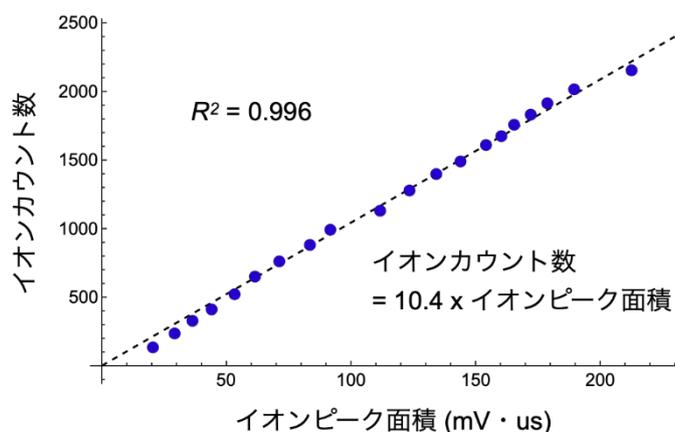


図 3.1-25 イオンピーク面積 ( $\text{mV} \cdot \text{us}$ ) とイオンカウント数の関係

この換算係数を用いて  $^{238}\text{U}^{2+}$ 、 $^{238}\text{U}^{+}$ 、 $^{238}\text{UO}^{+}$ 、 $^{238}\text{UO}_2^{+}$  の全ピーク面積から、測定された全ウランカウント数は  $1.2 \times 10^6$  個と見積もられた。一方、 $\text{U}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  ペレット試料をレーザーアブレーションすることで生成される微粒子 1 個に含まれるウラン原子数は、先行研究[1]において  $\text{ZrO}_2$  微粒子の測定結果から  $2.2 \times 10^5$  個と見積もられていたが、3.3 節で後述するように、ICP-MS を用いて実測したウラン原子数は  $4.5 \times 10^3$  個と約 2 桁少なかった。1 カウントするのに必要なウラン量は、(微粒子 1 個に含まれるウラン原子数)  $\times$  (ウラン含有微粒子検出数) / (全ウランカウント数) =  $1.9 \times 10^{-16}$  Bq となった。これに微粒子の検出濃度 (検出微粒子数/mL) をかけ、単位体積当たりに換算すると、ガス 1 mL 当たりにウランピークを 1 カウントするのに必要なウラン量は、 $3.9 \times 10^{-16}$  Bq/cm<sup>3</sup> となった。カウントの統計誤差を考慮し、10 カウントをピーク同定の下限とした ( $3.9 \times 10^{-15}$  Bq/cm<sup>3</sup>)。さらに、この値を ATOFMS の微粒子検出効率で割ることで、 $^{238}\text{U}$  を同定するのに必要なウラン量の下限濃度を  $3.1 \times 10^{-12}$  Bq/cm<sup>3</sup> と算出した。 $^{238}\text{U}$  の原子数に対する下限値と  $^{235}\text{U}$  ならびに  $^{239}\text{Pu}$  の原子数が同じと仮定すると、それぞれの下限濃度は  $1.9 \times 10^{-11}$  Bq/cm<sup>3</sup>、 $5.9 \times 10^{-7}$  Bq/cm<sup>3</sup> と算出された。

### 3.1.2 まとめ

改良型 ATOFMS の TOF-MS 装置を製作した。メインチャンバーを令和 4 年度に製作した簡易型 TOF と同じ設計とし、それに対してリフレクトロン TOF 部とイオン検出部を取り付ける構成とした。これにより、令和 4 年度に動作が確認された粒子検出部、イオン源、レーザー光学系、イオン検出器、フィードスルーをそのまま使用することが可能となり、製作にかかる時間やコストを最小化しつつ、装置が機能する確度を高めることができた。装置の主要構成要素は、幅 1,650 mm×奥行き 1,000 mm のアルミフレームに設置し、装置全体をワンパッケージで移動させることができるようにした。これにより現場（オンサイト）に装置を移設することが容易となった。TOF スペクトルの収集システムに高速デジタルを導入し、検知された微粒子全ての TOF スペクトルを取得できるようにした。

完成した開発した改良型 ATOFMS に、 $U_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  ペレット試料をレーザーアブレーションすることで生成した模擬アルファ微粒子を導入し、質量スペクトルを取得、装置の質量校正の安定性や質量分解能について評価を行った。得られた TOF スペクトルでは、Zr 及び  $^{238}U$  と、その酸化物のイオンピークが検出され、さらに Zr と  $^{238}U$  の 2 価イオンも検出された。イオン化用パルスレーザー光のエネルギーが最大の条件では、特に  $^{238}U$  の 2 価イオンが最も強く検出された。 $^{238}U^+$  のイオンピークの質量分解能は 1,700 となり、 $^{239}Pu^+$  を分離するのに十分な分解能を有していることを確認した。また、ピーク重心位置の標準偏差は 0.64 Da と、ピーク位置のばらつきが 1 Da 以下に抑えられたことから、整数質量のスペクトルの解釈は 1 回の質量校正で十分可能であることが確かめられた。

WCPC で測定した微粒子の平均濃度と改良型 ATOFMS の測定結果から、ATOFMS の微粒子検出効率は、0.12%であることがわかった。この値は、令和 3 年度の簡易型 ATOFMS で求められた検出効率の約 30 分の 1 であり、今回製作したリフレクトロン型の TOF-MS 部のイオン透過率が低いことがわかった。

さらに、微粒子 1 個に含まれるウラン原子数の値と、質量スペクトルから得られた全ウランカウント数から、ウランピークを同定するのに必要なウラン濃度を、 $3.9 \times 10^{-16}$  Bq/cm<sup>3</sup> と算出した。この値を ATOFMS の微粒子検出効率で割ることで、 $^{238}U$  を同定するのに必要な  $^{238}U$  量の下限濃度を  $3.1 \times 10^{-12}$  Bq/cm<sup>3</sup>、 $^{235}U$  の下限濃度を  $1.9 \times 10^{-11}$  Bq/cm<sup>3</sup>、 $^{239}Pu$  の下限濃度を  $5.9 \times 10^{-7}$  Bq/cm<sup>3</sup> と評価した。

### 3.2 ナノ微粒子の肥大化濃縮法の研究【令和3年度～令和5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5年度】

##### (1) 令和4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（メトローム社）など必要な装置や部品を購入し、濃縮部と肥大化部を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した。さらに、試料濃度が増えるにつれ、粒径がより大きな乾燥微粒子を得られることがわかった。

令和4年度には、肥大化濃縮装置を製作し、濃縮部と肥大化部の試験を行った。PILS 装置などを用いた濃縮部の試験を行い、KCl 微粒子を用いて測定した結果、捕集効率は98%と非常に高いことがわかった。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。エアアシスト型アトマイザを用いた肥大化部の試験では、高濃度の PSL (Polystyrene Latex) 標準微粒子を含む溶液では肥大化できることが示唆された一方、 $ZrO_2$  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なかった。また、肥大化部の効率は1%程度であることがわかった。これらの検討により、キャリアガスの流量を0.1 L/min に減らすこと、濃縮して微粒子濃度を高くすることなどの改良策を示すことができた。

##### (2) 令和5年度実施内容及び成果

令和5年度には、令和4年度に示した改良策を施した肥大化濃縮装置を製作した。微粒子生成装置を用いて製造した  $Zr$  微粒子や  $(U, Zr)O_2$  微粒子を用いて肥大化濃縮実験を実施した。肥大化濃縮装置を用いた際の効率や粒径変化を測定し、最適化条件を決定した。

改良型の肥大化濃縮装置の概念図を図 3.2-1 に示す。本装置では、これまでと同様に PILS 装置を用いてアルファ微粒子を水溶液中に捕集する。その後、捕集液をイオン交換膜であるナフィオンチューブに流し、水分子をチューブを通じて拡散させることで減容する。この溶液を乾燥チャンバーに取り付けた超音波アトマイザを用いて連続的に噴霧し、微粒子を含む微小液滴を形成する。搬送ガスを流速0.1 L/min で流し、液滴をオンラインドライヤーに通過させて乾燥肥大化微粒子を得る。本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に試験を行えないため、濃縮部と肥大化部とで別々に試験を行った。

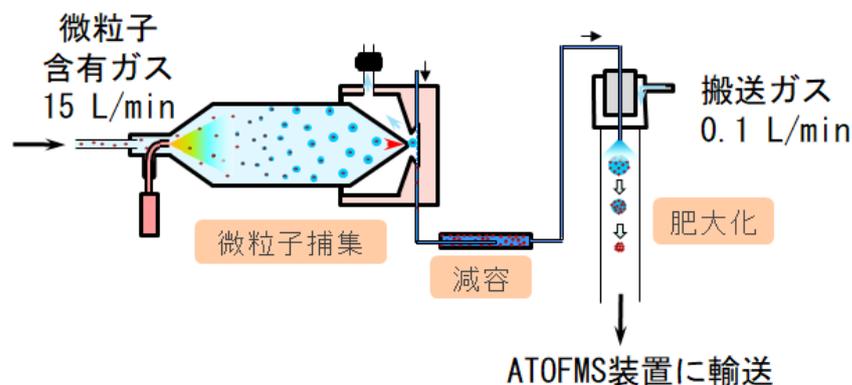


図 3.2-1 改良型の肥大化濃縮装置の概念図

## ① 濃縮部の試験

改良した肥大化濃縮装置の濃縮部は、PILS 装置[8][9]とその溶液排出口に連結したナフィオンチューブからなっている。PILS 装置の概略図を図 3.2-2 に示している。この装置では、微粒子が過飽和の水蒸気を通過して液滴となることで、溶液中に高効率で捕集される。微粒子を含むガスは左側の導入口から導入され、右側上部の排出口から排出される。排気チューブにはクリティカルオリフィスが取り付けられており、排気速度は吸引ポンプの強さに関わらず 16.6 L/min の一定流量に制御される。一方、蒸気導入口から導入される蒸留水はスチームジェネレータを通過し、過熱水蒸気 (150 °C) として成長チャンバー内に供給される。成長チャンバー内は水蒸気の過飽和状態となっており、成長チャンバーの上流から下流に向かって系内の温度が徐々に低下する。そのため、微粒子が成長チャンバーを通過する際に、露点以下になった下流の低温度領域で水蒸気が微粒子表面で凝結し、水分を纏った液滴となる。その液滴はテーパ部で中心に向かって収束し、ガラス製のインパクトへ打ち付けられる。液滴はインパクトの周囲に取り付けてある金属メッシュを通りぬけて周辺部に移動し、溶液導入口から流れている捕集溶液とともに試料排出口から排出される。

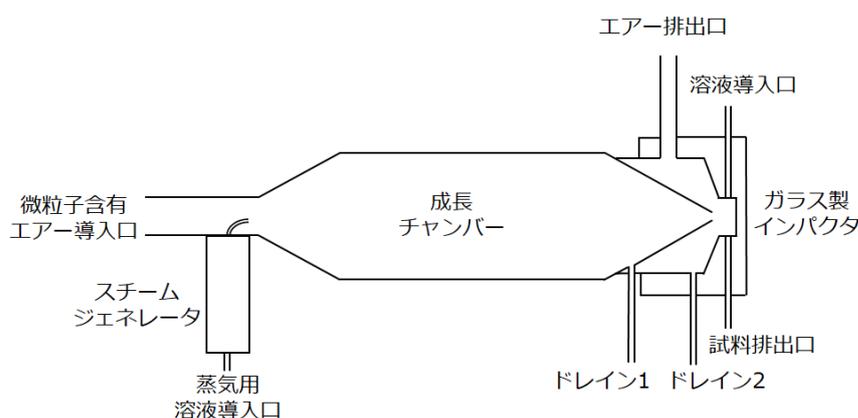


図 3.2-2 PILS 装置の概略図

令和 4 年度に KCl 微粒子を用いた試験において、排出溶液が 0.045-0.33 mL/min の流速範囲では、ほぼ全ての KCl 微粒子が捕集される一方、0.025 mL/min 以下の流速では 0% に急激に下がることがわかった。蒸気用溶液の流速を下げるとチャンバー内が過飽和に到達せず液滴が生成されなくなったため、捕集効率が減少したと考えられる。本研究では、微粒子を捕集できる最小流速 0.45 mL/min 以上で流した際にナフィオンチューブを用いて、どの程度減容できるかを調べた。ナフィオンチューブに用いられている Nafion® は、米国デュポン社が開発した素材で Perfluoro-3, 6-Dioxo などとテフロンとの重合体であり、燃料電池電開膜などに利用されている。スルホン酸基の働きによって水蒸気から水分子を吸収 (溶解) し、イオン経路を通して水分子を膜の反対側まで拡散させ、パージガス中で水分子は蒸散する。一般には気体の乾燥に用いられているが、水溶液からオンラインでの濃縮法[10]についても報告されている。

実験には市販の MD ガスドライヤー (MD-070-24P-4、パーマピュアー社) を用いた。図 3.2-3 に概念図を、図 3.2-4 に写真を示している (ガスドライヤーの表面をリボンヒーターで覆っている)。本製品は二重のチューブ構造となっており、内側のチューブ (内径 1.37-1.68 mm、外径 1.65-2.0 mm) に試料溶液を流し、外側のチューブ (内径

4.15 mm、外径 6.35 mm) にはパージ用乾燥ガスを流す。実験では、シリンジポンプ (704500 PUMP 11 ELITE、Harbard 社) を用いて試料溶液を流速 0.1 mL/min あるいは 0.05 mL/min で内側のチューブに 5 分間流し、乾燥ガスの流速を 4、6、8、10 L/min、チューブの温度を 25、50、75、90 °C の各条件でチューブ通過後の溶出液の重量を測定して減容量を調べた。ガスドライヤーの温度はリボンヒーターを用いて制御した。



図 3.2-3 MD ガスドライヤーの概略図

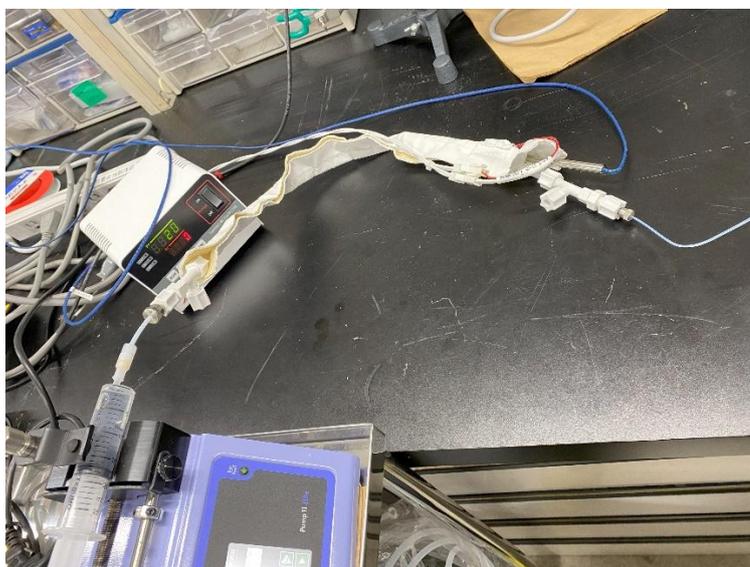


図 3.2-4 実験に用いた MD ガスドライヤーの外観写真

図 3.2-5 に、乾燥パージガス流量に対する試料溶液の減容量をガスドライヤーの温度ごとに示している。流速 0.1 mL/min での結果を比較すると、温度 25、50、75、90 °C のいずれの温度条件においても、乾燥ガス流量が増えるほど、より多く減容されることがわかる。また、同じ乾燥ガス流量では、温度が高いほど体積が減っている。さらに、25 °C での溶液流速 0.05 mL/min と 0.1 mL/min の結果を比較すると、減容量がかなり近いことがわかる。このことから、単位時間当たりにナフィオンチューブによって減る溶液体積は、溶液流速に関わらずほぼ一定であることが示唆される。ナフィオンチューブ表面から内部に水分子が拡散することによって水が減容されることから、単位時間当たりの減容量はナフィオンチューブと溶液の接触面積に依存すると考えられる。これらの結果から、肥大化部に送られる溶出液量を、温度と乾燥ガス流量を固定した MD ガスドライヤーを用いて制御できることがわかった。

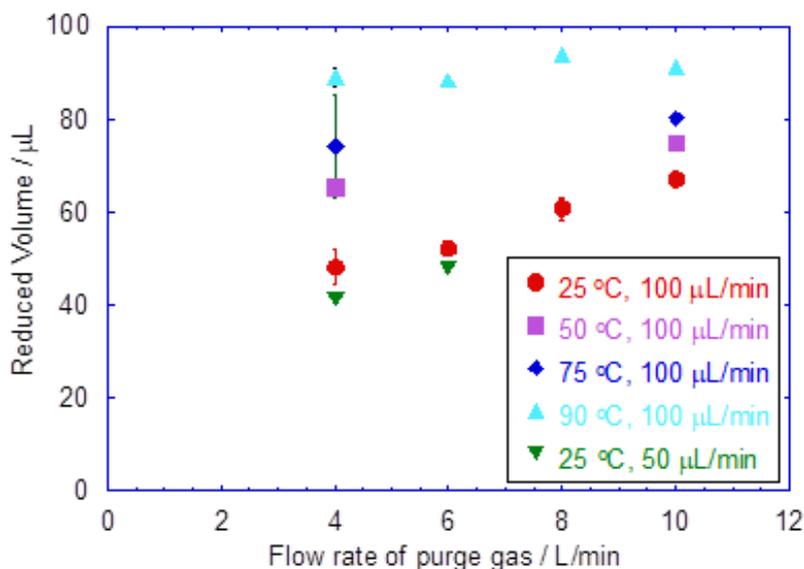


図 3.2-5 ガスドライヤーの温度とパージガス流量に対する減容量の変化

② 肥大化部の試験

肥大化部は図 3.2-6 に示すように、溶液を噴霧するためのアトマイザ、乾燥ガスで噴霧した液滴を部分的に乾燥してドライヤーに輸送するための乾燥チャンバー、チャンバーに接続したオンラインドライヤー（ディヒュージョンドライヤーやナフィオンドライヤー）、粒径分布計測器からなる。以下に、それぞれについて説明する。

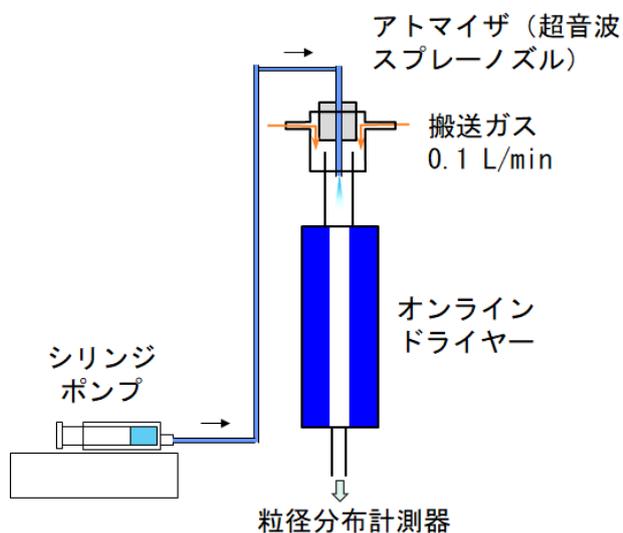


図 3.2-6 肥大化部の概略図

1) アトマイザ

令和 4 年度に用いたエアアシスト型アトマイザでは、噴霧により液滴を形成するのに 1 L/min 程度のガス流量が必要となるため、令和 5 年度においては、低いガス流量でも液滴の形成が可能な超音波スプレーノズル装置（ソニア社）を新たに採用した。図 3.2-7 に、使用した超音波スプレーノズル装置の写真を示している。この装置では、

ピエゾセラミックの振動による超音波がスプレーノズルに伝わって液体膜を振動させ、微細な液滴を形成、噴霧する。スプレーの先端部は、狭い噴射パターンが形成される Narrow Spray タイプを用いた。これを用いた際の噴霧の様子を図 3.2-8 に示している。また、超音波の周波数は 40 kHz と 130 kHz を採用した。メーカーカタログ上の最大液体流量は、それぞれ 40 mL/min と 20 mL/min、粒子径（液滴径）は 26  $\mu\text{m}$  と 11.8  $\mu\text{m}$  である。



図 3.2-7 超音波スプレーノズルの外観写真



図 3.2-8 超音波スプレーノズルを用いた噴霧の写真

## 2) 乾燥チャンバー

乾燥チャンバーには、以下の 3 種類のチャンバーを製作して用いた。

- (a) 超音波スプレー保持部と外径 10 mm（内径 8 mm）のアルミパイプ
- (b) 超音波スプレー保持部と外径 19.1 mm（内径 16.6 mm）のアルミパイプ
- (c) 外径 42.9 mm（内径 32 mm）のステンレスフランジとテーパー

(a)と(b)の超音波スプレー保持部はサイズが同じで、保有する3Dプリンターを用いてポリエチレンテレフタレート樹脂で製作した。それぞれの写真と概念図を、図 3.2-9 から図 3.2-14 に示す。



図 3.2-9 乾燥チャンバー(a)の写真

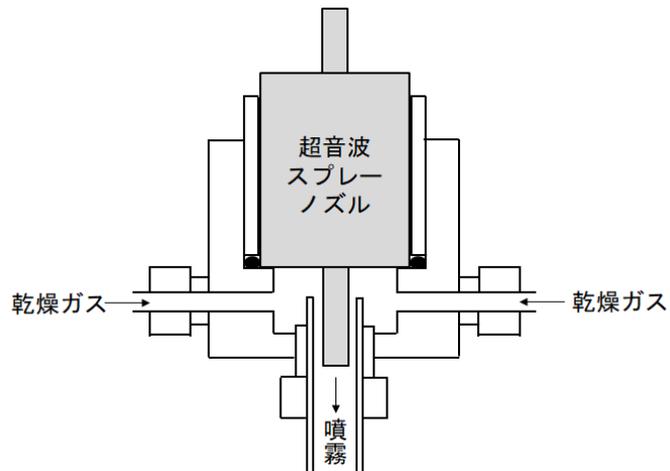


図 3.2-10 乾燥チャンバー(a)の概略図



図 3.2-11 乾燥チャンバー(b)の写真

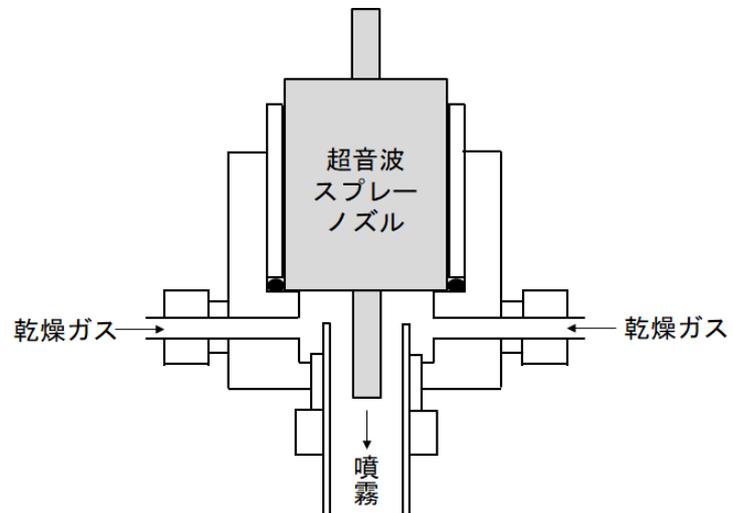


図 3.2-12 乾燥チャンバー(b)の概略図



図 3.2-13 乾燥チャンバー(c)の写真

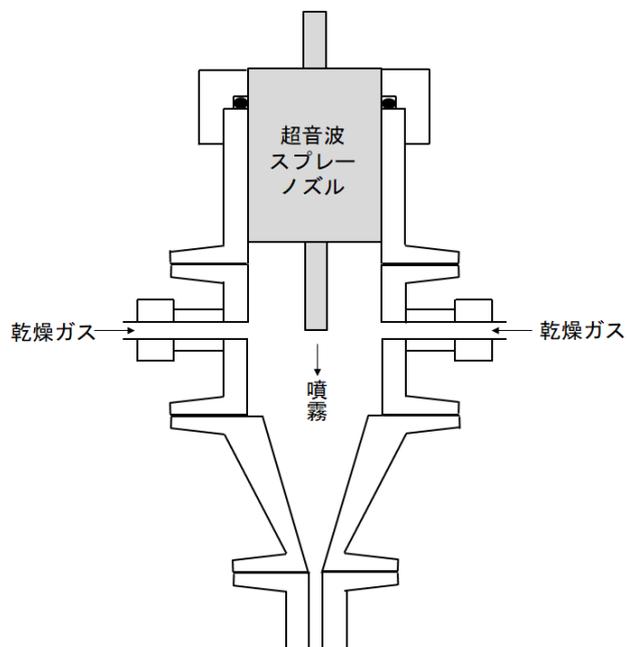


図 3.2-14 乾燥チャンバー(c)の概略図

## 3) ドライヤー

液滴のオンラインドライヤーには、デヒュージョンドライヤーあるいはナフィオンドライヤーを用いた。デヒュージョンドライヤーはシリカゲルによってガス中の水分を除去するもので、直径 7.5 cm のアクリルパイプの中心に金属メッシュ製パイプが通してあり、アクリルと金属メッシュの間にシリカゲルを充填している。ガスや微小液滴（微粒子）は金属メッシュパイプの内側を通過し、その間に水分が拡散することで乾燥する。本研究では金属メッシュパイプのサイズが異なる 3 種類のデヒュージョンドライヤー[(a)直径 9.6 mm、長さ 56 cm、(b)直径 9.6 mm、長さ 28 cm、(c)直径 19.1 mm、長さ 56 cm]を用いた。長さ 56 cm と 28 cm のデヒュージョンドライヤーの外観写真を、それぞれ図 3.2-15 と図 3.2-16 に示している。また、ナフィオンドライヤーには、濃縮部の試験で用いた MD ガスドライヤーを用いた。

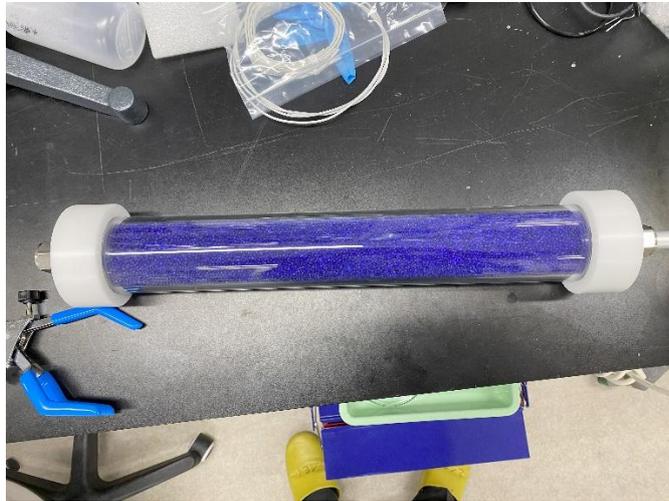


図 3.2-15 デヒュージョンドライヤー（長さ 56 cm）の外観写真

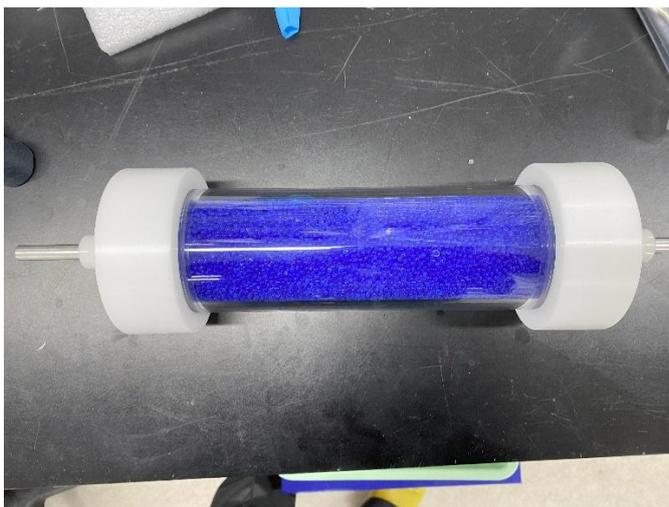


図 3.2-16 デヒュージョンドライヤー（長さ 28 cm）の外観写真

## 4) 粒径分布計測器

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) と 10  $\mu\text{m}$  までの大きさの微粒子を、6つの粒径範囲で測定する光学式パーティクルカウンター (OPC) を用いた。図 3.2-17 に SMPS の外観写真を示している。SMPS は特定の粒径の微粒子だけを選別する静電分級機 (DMA, Model 3080, 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, Model 3075, TSI Inc., USA) からなる。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。図 3.2-18 に OPC の外観写真を示している。OPC では、導入された微粒子がビーム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 は粒径スキャンに 3分、OPC は 1分間の積算で測定を行った。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。

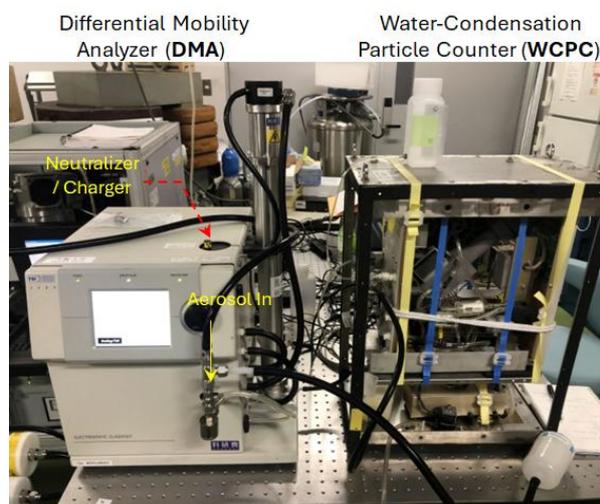


図 3.2-17 走査型モビリティパーティクルサイザー (SMPS) の外観写真



図 3.2-18 光学式パーティクルカウンター (OPC) の外観写真

## 5) 微粒子の粒径測定

肥大化実験システムの概念図を図 3.2-19 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、株式会社日立製作所）を用いてエアを送り、超低露点エアドライヤー（QD20-50、IAC 株式会社）を用いてエアに含まれる水分を除去した。インライン HEPA フィルター（KUB-1、株式会社キッツ）を用いて微粒子を除去し、乾燥チャンバーに送気した。ガス流量はマスフローコントローラー（FCST1005LC-4F2-F2L-N2、株式会社フジキン）を用いて制御した。試料溶液はシリンジポンプを用いて流し、超音波スプレーノズル装置を用いて微粒化した。噴霧された液滴は乾燥チャンバーとドライヤーを通過して乾燥微粒子を形成した後、粒径分布を測定した。試料溶液には、直径 125 nm の PSL 標準微粒子を含んだ水溶液、KCl 水溶液、ZrO<sub>2</sub> 微粒子含有水溶液ならびに (U, Zr)O<sub>2</sub> 微粒子含有溶液を用いた。また、リボンヒーターを用いて乾燥チャンバーの温度を変化させた。

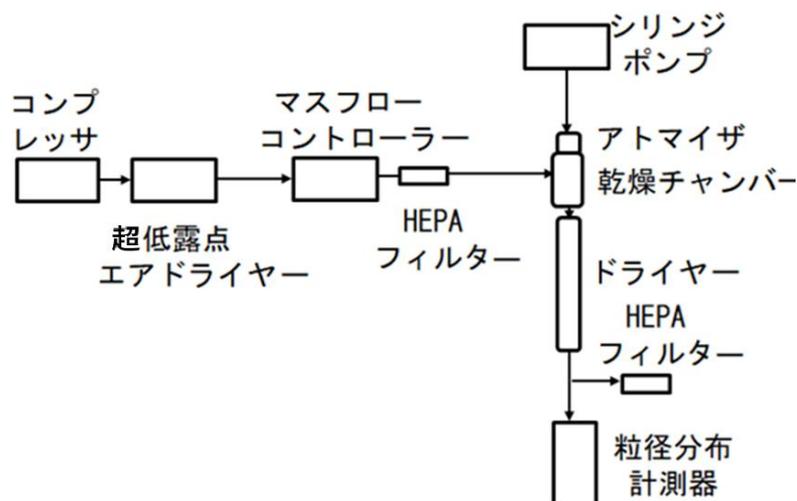


図 3.2-19 肥大化実験システムの概念図

6) ZrO<sub>2</sub> ならびに (Zr, U)O<sub>2</sub> 模擬微粒子の製造と PILS 捕集

ZrO<sub>2</sub> 微粒子ならびに (Zr, U)O<sub>2</sub> 模擬微粒子は微粒子生成装置を用いて製造し、PILS 装置を用いて水溶液中に捕集した。微粒子生成装置の概略図を、図 3.2-20 に示している。アブレーションチャンバー装置に ZrO<sub>2</sub> ペレット試料 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 8 mol%、純度 99.9%、φ 10×5 mm、YSZ、フルウチ化学株式会社製) あるいは (U, Zr)O<sub>2</sub> ペレット試料 (φ 10×2 mm) をセットした。(U, Zr)O<sub>2</sub> ペレット試料は、UO<sub>2</sub> 顆粒 (原子燃料工業株式会社製、O/U=1.997) 及び ZrO<sub>2</sub> 粉末 (フルウチ化学株式会社製、99.99%、300 メッシュ) を粉碎・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て微粒子を生成した。チャンバー内に乾燥エアを 5 L/min で流し、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。微粒子生成装置から送られてきた微粒子含有ガスに HEPA フィルターを通過させたエアを混ぜた後、PILS 装置内に流速 16.6 L/min で導入した。蒸気用溶液、捕集用溶液は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 2~4 時間であった。

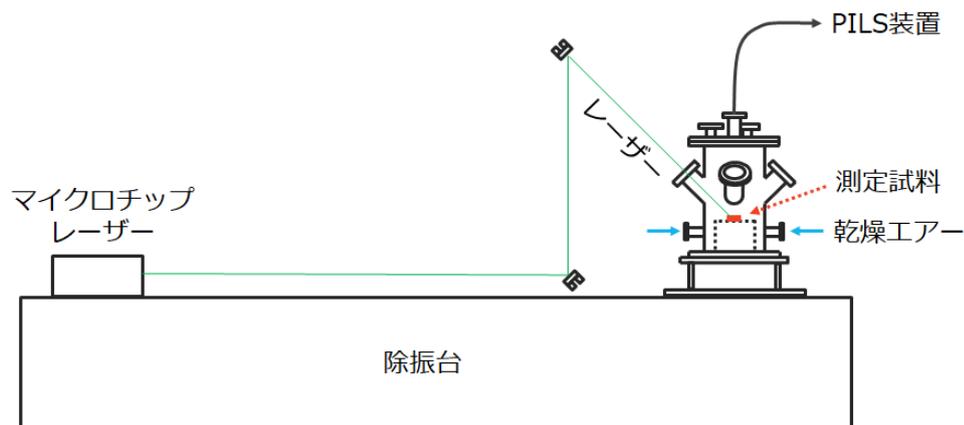


図 3.2-20 微粒子生成装置の概略図

## 7) 結果と考察

## (a) 超音波スプレーノズルの周波数 (40 kHz と 130 kHz) の比較

超音波スプレーノズルを用いた場合、その周波数によって生成する液滴のサイズが異なる。1つの液滴に含まれる微粒子数は液滴が大きいほど多いため、より小さな周波数のスプレーノズルを用いると、より肥大化した乾燥微粒子の生成が期待される。ここでは、超音波スプレーノズルの周波数による生成微粒子の粒径分布の違いを調べた。試料溶液には、 $ZrO_2$  微粒子の捕集溶液、 $(U, Zr)O_2$  微粒子の捕集溶液を用いた。周波数 40 kHz あるいは 130 kHz の超音波スプレーノズルを用い、シリンジポンプで溶液を流速 3  $\mu\text{L}/\text{min}$  で流した。乾燥チャンバー(b)とディヒュージョンドライヤー(a)を用いて噴霧・乾燥した後、OPCを用いて粒径分布を測定した。チャンバー温度はリボンヒーターを用いて 25  $^{\circ}\text{C}$  (室温) あるいは 105  $^{\circ}\text{C}$  にした。

実験結果を図 3.2-21 から図 3.2-24 に示している。 $ZrO_2$  微粒子含有水溶液を噴霧した場合と  $(U, Zr)O_2$  微粒子含有水溶液を噴霧した場合の両方とも、以下に示す同様の傾向を示した。周波数が 40 kHz の場合、粒径が 1  $\mu\text{m}$  まではほぼ同じ粒子数で、1  $\mu\text{m}$  より大きくなると粒子数が減るのに対し、周波数が 130 kHz では、粒径が大きくなるにつれて単調に粒子数が減っている。この単調減少は、令和 4 年度のエアアシスト型アトマイザを用いたときにも見られた。今回、周波数が 40 kHz の超音波スプレーを用いることによって、1つの液滴に含まれる微粒子の数が増え、粒径 1  $\mu\text{m}$  程度のより大きな微粒子が増えたと考えられる。メーカーカタログ値では、周波数が 40 kHz と 130 kHz では、それぞれ粒子 (液滴) 径が 26  $\mu\text{m}$  と 11.8  $\mu\text{m}$  と 1.5 倍程度しか違わないが、球を仮定した体積では一桁異なるため、粒径分布にこのような違いが出たのではないかと考えられる。今後の実験では、全て周波数 40 kHz の超音波スプレーを用いた。

また、温度による粒径や粒子数の違いは両方の周波数でほとんどない。しかしながら、室温では噴霧時間が長くなると次第にチャンバー壁面に液滴が付着していくため、全体の微粒子数が大きく減少することが実験を繰り返してわかった。特に、より直径の小さな乾燥チャンバー(a)において顕著であった。今回の実験では、噴霧が細い Narrow Spray タイプを購入して使用したが、それでも壁面方向に広がりをもつため、より直径の小さな乾燥チャンバーでは壁面への吸着によって微粒子の輸送効率が低下し、微粒子数が少なくなったと考えられる。

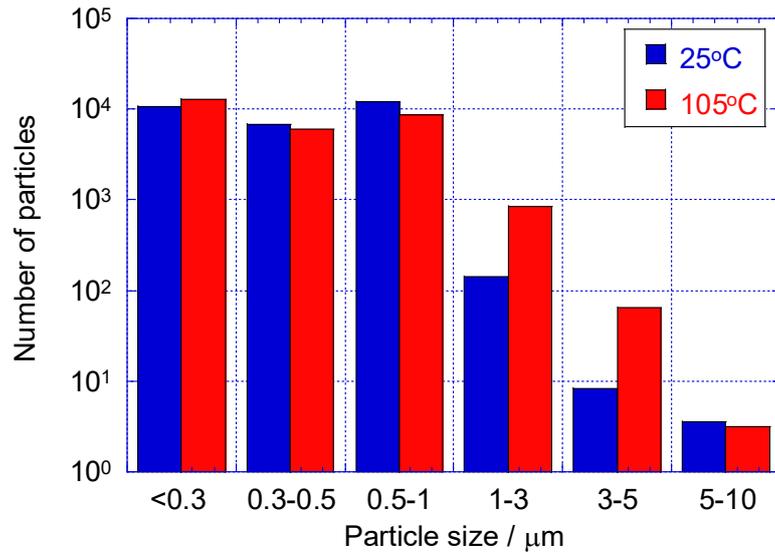


図 3.2-21 周波数 40 kHz での  $\text{ZrO}_2$  微粒子の粒径分布

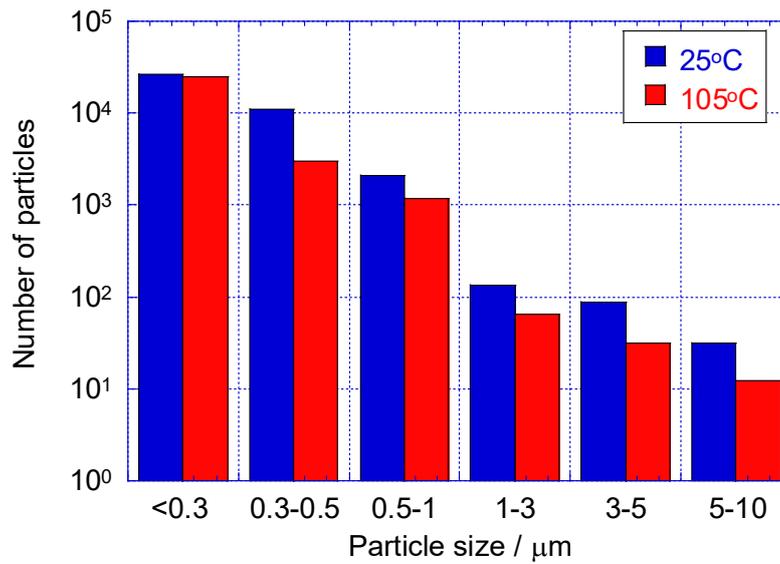


図 3.2-22 周波数 130 kHz での  $\text{ZrO}_2$  微粒子の粒径分布

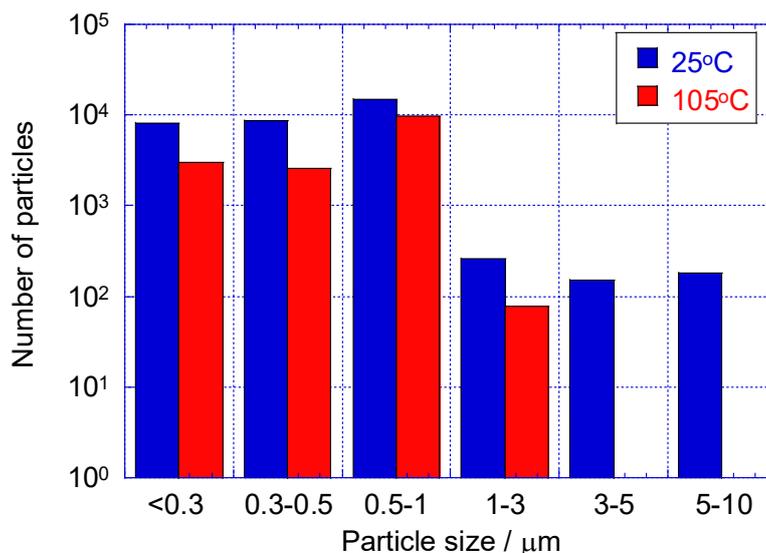


図 3.2-23 周波数 40 kHz での (U, Zr) $\text{O}_2$  微粒子の粒径分布

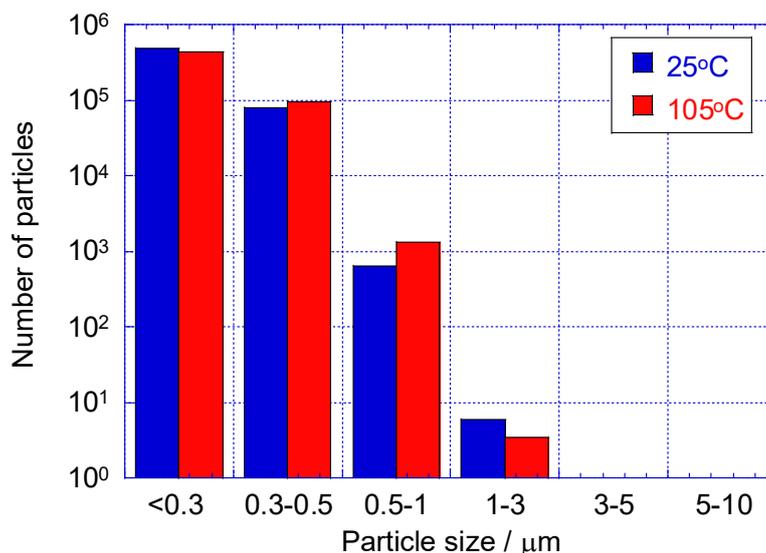


図 3.2-24 周波数 130 kHz での (U, Zr) $\text{O}_2$  微粒子の粒径分布

(b) 試料溶液の流速の比較

令和 4 年度の試験では、溶液流速の大きな 50  $\mu\text{L}/\text{min}$  の条件においてのみ微粒子の肥大化が観測された。上述したように、令和 5 年度の試験では 3  $\mu\text{L}/\text{min}$  で粒径 0.5-1  $\mu\text{m}$  程度の粒子数が多くなっている。そのため、溶液流速によって生成微粒子の粒径がどのように変化するか明確にするために試料溶液の流速を変化させて粒径分布を調べた。

試料溶液には、粒径 125 nm の PSL 標準微粒子を含んだ蒸留水を用いた。50 mL の蒸留水に PSL 標準微粒子溶液 (Thermo Scientific、3000 シリーズ Nanosphere サイズ標準、3125) を 1 滴加えて希釈し、実験に用いた。周波数 40 kHz の超音波スプレーノズルを用い、シリンジポンプを用いて試料溶液を流速 0.5、5 あるいは 50  $\mu\text{L}/\text{min}$

で流した。乾燥チャンバー(a)とディヒュージョンドライヤー(a)を用いて噴霧・乾燥した後、OPCあるいはSMPSを用いて粒径分布を測定した。乾燥チャンバーの温度は、リボンヒーターを用いて100℃に加熱した。

OPCを用いて測定した結果を図3.2-25に示している。それぞれの溶液流速での粒径分布を比較すると、調べた範囲内では流速が小さくなるほど粒径0.5-1μmの微粒子が増えることがわかる。流速50μL/minでは、粒径0.3μm以下の微粒子が最も多く、粒径範囲が大きくなるに従って単調に減少した。それに対し、流速5μL/minでは0.3μm以下と0.3-0.5μmの粒径範囲の微粒子数が同程度、0.5μL/minでは0.5-1μmの粒径範囲の微粒子数が多い。令和4年度のエアーアシスト型アトマイザを用いた実験では、溶液流速が大きな10-50μL/minで0.3-0.5μmや0.5-1μmの粒径範囲の微粒子が増えていたが、今回は傾向が逆転している。液滴形成のメカニズムは現在わかっていないが、より少ない流量においては形成する液滴がより大きいためと考えられる。

SMPSを用いて測定した結果を図3.2-26及び図3.2-27に示している。それぞれ、溶液流速5μL/minと50μL/minで得られた。溶液流速5μL/minの条件では、粒径が0.4-0.5μmの付近に微粒子の高い分布が見られており、粒径0.125μmの標準微粒子が肥大化していることわかる。一方、流速50μL/minでは、0.4μm以下に分布が見られている。この条件では、肥大化があまり進んでいないあるいは肥大化していないと考えられる。これらの結果はOPCを用いて測定した結果と定性的に一致しており、流速が小さい方が肥大化しやすいことを示している。

実験では溶液流速が遅くなるにつれて、超音波スプレーノズルからの噴霧が安定しなくなった。液滴を形成するスプレーノズルの先端部で一度の噴霧によって試料溶液が飛び散り、次の試料溶液が充填されるまでに時間がかかるためと考えられる。これを改良するために、より細いステンレスチューブをノズル内に通して一度の噴霧量を減らすとともに、充填時間を短くすることで2μL/min以上で比較的安定的に噴霧させることができた。そのため、流速の最小値を3μL/minとした。しかしながら、低流量での超音波アトマイザの取扱いは非常に難しく、装置に振れただけでも噴霧が安定しなくなるため、調整には十分なスキルと経験が必要である。

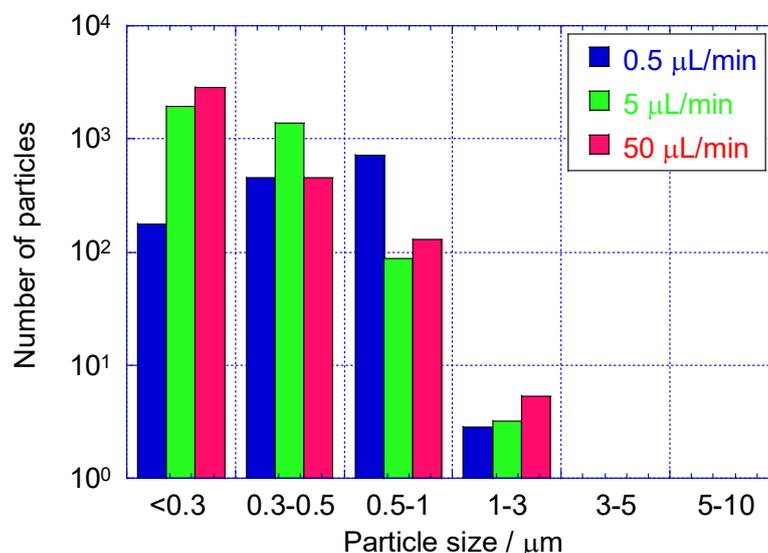


図 3.2-25 OPC で得られた PSL 標準微粒子の粒径分布の溶液流量依存性

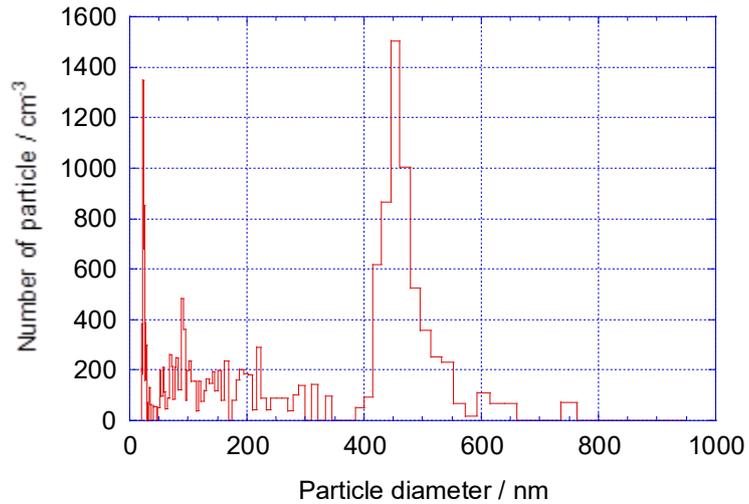


図 3.2-26 SMPS で得られた流速 5  $\mu\text{L}/\text{min}$  における PSL 標準微粒子の粒径分布

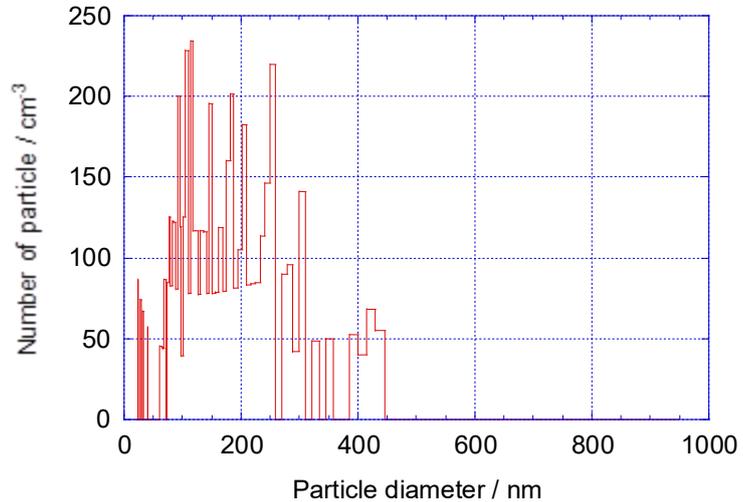


図 3.2-27 SMPS で得られた流速 50  $\mu\text{L}/\text{min}$  における PSL 標準微粒子の粒径分布

(c) 試料溶液濃度の比較

令和 4 年度のエアアシスト型アトマイザを用いた試験では、肥大化には高濃度の溶液が必要であることが示された。上記(b)の試験において、令和 4 年度の条件では肥大化しなかった低濃度の PSL 標準微粒子が肥大化していることが観測されており、超音波アトマイザが肥大化に有効な手法であることがわかる。本試験では、KCl 溶液を用いて肥大化の濃度依存性についてさらに調べた。

試料溶液には、濃度が 0.0001、0.001、0.01、0.1、1 M の KCl 溶液を用いた。周波数 40 kHz の超音波スプレーノズルを用い、シリンジポンプで溶液を流速 3  $\mu\text{L}/\text{min}$  で流した。乾燥チャンバー(b)あるいは(c)ならびにディヒュージョンドライヤー(a)を用いて噴霧・乾燥した後、OPC を用いて粒径分布を測定した。乾燥チャンバーの温度はリボンヒーターを用いて 105  $^{\circ}\text{C}$  に加熱した。

乾燥チャンバー(b)ならびに(c)を用いて得られた結果を、それぞれ図 3.2-28 と図 3.2-29 に示している。乾燥チャンバー(b)では、全ての粒径範囲で KCl 微粒子が形成されている。1 M KCl での微粒子数が相対的に低く、0.1、0.01、0.001 M KCl で得られた粒径分布は類似している。最も低濃度の 0.0001 M KCl 溶液では、1 μm より粒径分布が大きくなるにつれて粒子数が減っている。これは、ZrO<sub>2</sub> 微粒子や (U, Zr)O<sub>2</sub> 微粒子あるいは PLS 標準微粒子の粒径分布の傾向と定性的に一致しており、試料濃度が薄い場合には 0.3-0.5 μm や 0.5-1 μm の粒径範囲の微粒子が多く形成することがわかる。図 3.2-29 に示した乾燥チェンバー(c)で得られた結果に対しても類似した傾向が観測されたが、この場合、粒径の大きな粒子が相対的に少ない。これは、粒径の大きな粒子は相対的に質量が大きいためガスと一緒に流れず、沈降して乾燥チャンバー底面のテーパ部などに溜まるためである。実際に 1 M KCl 溶液の噴霧実験後に装置を取り外し、テーパ部を見たときの写真を図 3.2-30 に示す。一面に KCl が付着していることがわかる。

また、ガスと微粒子がよりスムーズに流れるように乾燥チャンバー内部にステンレス製漏斗やガラス製漏斗を取り付けて粒径分布を調べたが、粒径分布や微粒子数に変化がなかった。このことから、ガス流と一緒に動く小さな微粒子は、乾燥チャンバーの形状を問わず下流に向かって流れていると推測される。

これらの結果から今回、粒径 0.5-1 μm の粒径範囲の肥大化微粒子は、微粒子や溶質が低い濃度でも形成されることがわかる。また、より高濃度では、より大きい微粒子も形成されるが、これらは輸送途中で沈降することがわかる。

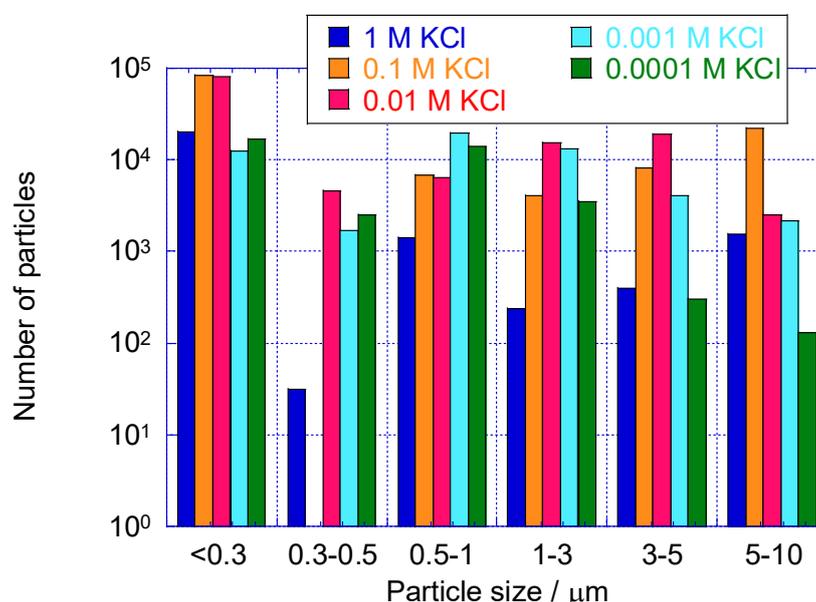


図 3.2-28 乾燥チャンバー(b)を用いた際の KCl 微粒子の粒径分布

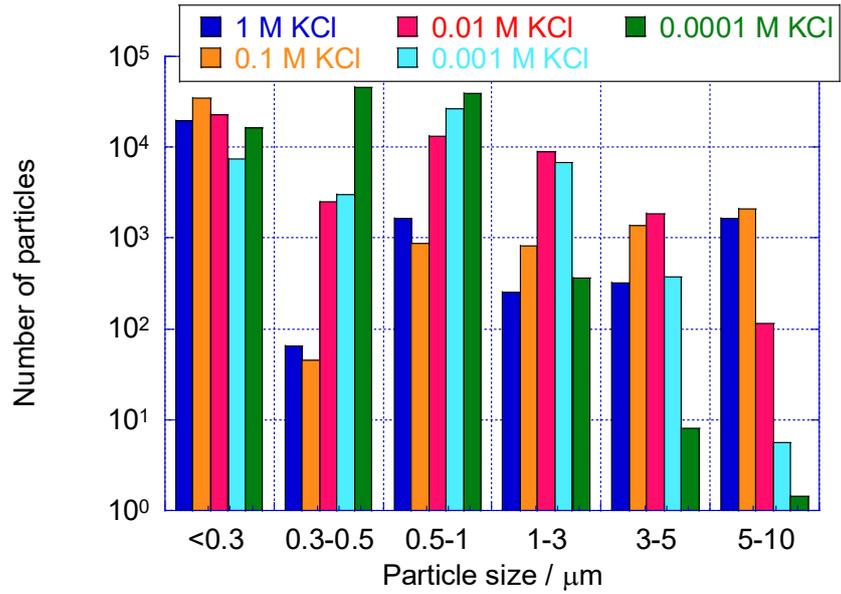


図 3.2-29 乾燥チャンバー(c)を用いた際の KCl 微粒子の粒径分布



図 3.2-30 乾燥チャンバー(c)のテーパ部に付着した KCl 微粒子の写真

(d) 乾燥チャンバーとオンラインドライヤーの比較

乾燥チャンバー(b)と(c)を用いた際の KCl 微粒子の数や粒径分布には大きな違いがなかった。そのため、 $\text{ZrO}_2$  微粒子と  $(\text{U, Zr})\text{O}_2$  微粒子を用いてさらに比較を行った。試料溶液には、 $\text{ZrO}_2$  微粒子の捕集溶液と  $(\text{U, Zr})\text{O}_2$  微粒子の捕集溶液を用いた。乾燥

チャンバー(b)あるいは(c)に周波数 40 kHz の超音波スプレーノズルを取り付けて、シリンジポンプで試料溶液を流速 3  $\mu\text{L}/\text{min}$  で流した。オンラインドライヤーには、大きさの異なるディヒュージョンドライヤー(a) (b) (c)あるいはナフィオンドライヤーを用い、乾燥微粒子を生成した。OPC あるいは SMPS を用いて粒径分布を測定した。乾燥チャンバーの温度は、リボンヒーターを用いて 105  $^{\circ}\text{C}$  に制御した。

OPC の測定結果を図 3.2-31 から図 3.2-34 に示している。図 3.2-31 に示す  $\text{ZrO}_2$  微粒子に対して乾燥チャンバー(b)を用いた結果では、1  $\mu\text{m}$  より小さな粒径範囲において全ての実験条件で大きな差がなかった。1  $\mu\text{m}$  以上の粒径では、粒径が大きくなるにつれて全体的に粒子数が減少しているが、ディヒュージョンドライヤー(b)とディヒュージョンドライヤー(c)で相対的に粒子数が多いことがわかった。一方、図 3.2-32 に示す乾燥チャンバー(c)を用いた結果では、乾燥チャンバー(b)の場合とほぼ同じ傾向を示したが、微粒子数は乾燥チャンバー(b)に比べて少し少なかった。乾燥チャンバーの気密性と肥大化粒子の相対的な数を考慮し、乾燥チャンバー(c)が最適であると判断した。

(U, Zr) $\text{O}_2$  微粒子に対しては、乾燥チャンバー(c)の全長をフランジを1つ加えることで 20 cm と 30 cm に変えた結果、図 3.2-33 に示すように短い方が、微粒子数がやや多いことがわかった。また、ディヒュージョンドライヤー(a)と(c)を用いた際の粒径分布を比較すると、図 3.2-34 に示すように、ディヒュージョンドライヤー(c)の方が目的とする 0.5-1  $\mu\text{m}$  の肥大化微粒子数が多いことがわかった。

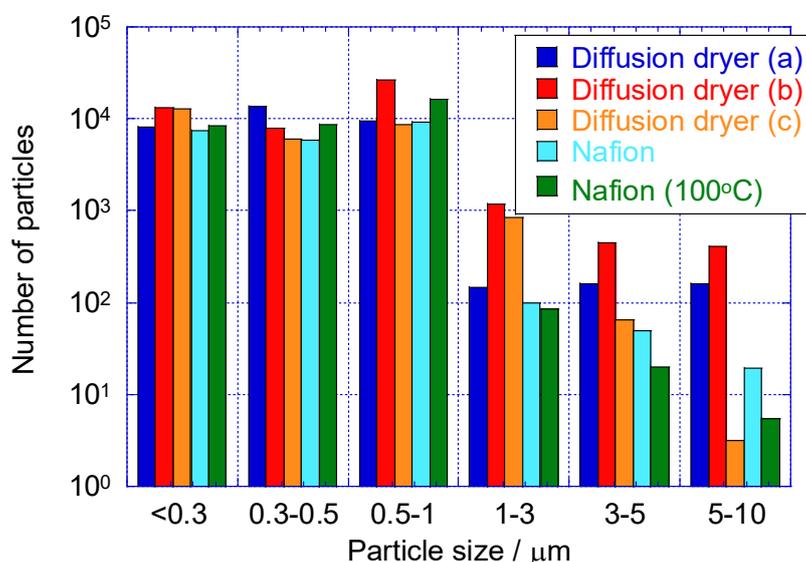


図 3.2-31 乾燥チャンバー(b)を用いた際の  $\text{ZrO}_2$  微粒子の粒径分布

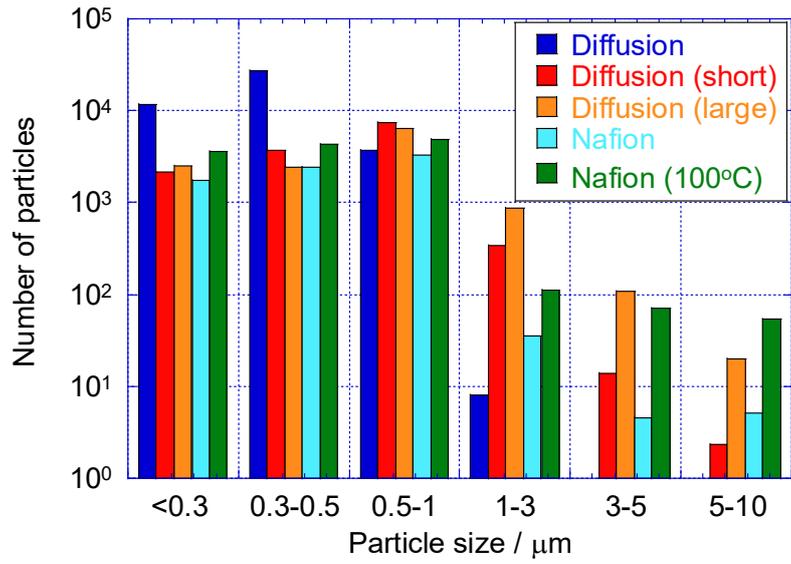


図 3.2-32 乾燥チャンバー(c)を用いた際の ZrO<sub>2</sub> 微粒子の粒径分布

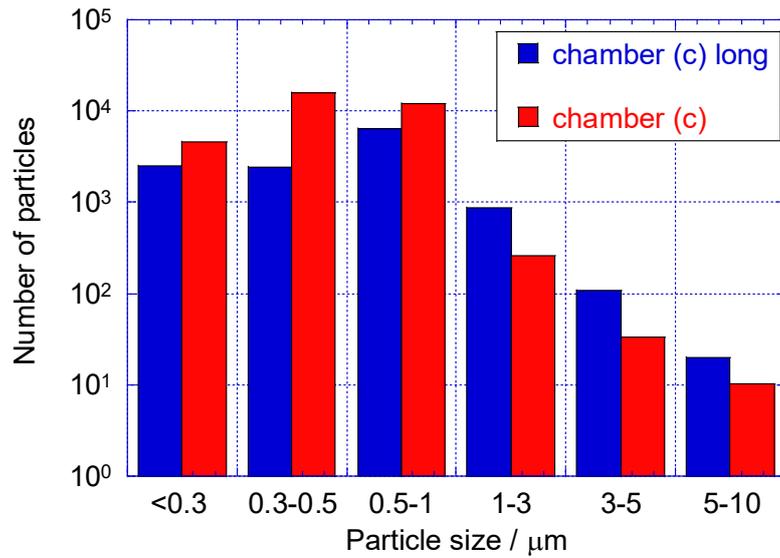


図 3.2-33 乾燥チャンバー(c)を用いた際の (U, Zr)O<sub>2</sub> 微粒子の粒径分布のチャンバー長依存性

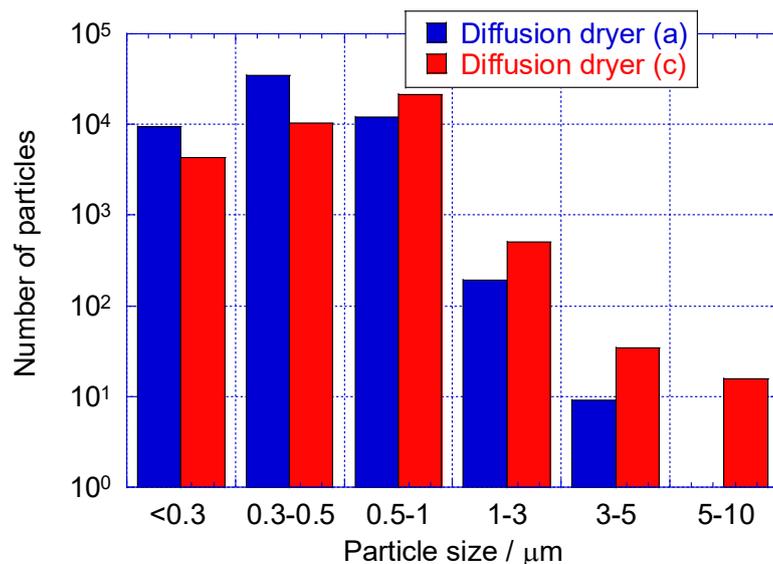


図 3.2-34 乾燥チャンバー(c)を用いた際の(U, Zr) $\text{O}_2$ 微粒子の粒径分布のディヒュージョンドライヤーの金属メッシュパイプ外径依存性

### 3.2.2 まとめ

令和5年度に肥大化濃縮法の開発を実施した。改良した肥大化濃縮装置を製作し、濃縮部と肥大化部の試験を行った。濃縮部の試験では、令和4年度に高い捕集効率を確認したPILSをそのまま用いた。系内から脱水可能なナフィオンチューブを用いて、パージ用乾燥ガスの流量と温度を調整し、水溶液の減容を制御することに成功した。肥大化部の試験では、超音波アトマイザを新たに導入し、ATOFMSに直接連結が可能な0.1 L/minのガス流速で肥大化微粒子を製作した。PSL標準微粒子、KCl溶液、微粒子生成装置を用いて製造した $\text{ZrO}_2$ 微粒子や(U, Zr) $\text{O}_2$ 微粒子を用いて試験を実施し、希薄な水溶液に対しても粒径が0.5-1  $\mu\text{m}$ の肥大化微粒子を生成することに成功した。肥大化部に用いる乾燥チャンバーやオンラインドライヤーなどの条件を変えて試験し、それらの条件を最適化した。最適化条件は、スプレーノズル40kHz、溶液流速0.5  $\mu\text{L}/\text{min}$ 、乾燥チャンバー(c)、フランジ長さ20 cm、ディヒュージョンドライヤー(c)であった。

### 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5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5年度】

##### (1) 令和4年度までの概要

肥大化濃縮装置の性能について、模擬微粒子中の元素定量を通じて評価を検討した。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使用し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。本系ではUの他に、核燃料に使用されている Zr について定量を行った。その結果、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トまで到達しておらず、濃縮前後でのウラン濃度を比較すると、 $0.12 \pm 0.2\%$  が到達しているという結果が得られ、到達効率の上昇のための装置改良が課題として残った。また、 $UO_2$  と  $ZrO_2$  の混合ペレットからレーザーアブレーションによって生成させた微粒子を PILS 装置で捕集することで、その微粒子が一部、水へと溶解する挙動が明らかになった。

##### (2) 令和5年度実施内容及び結果

肥大化濃縮装置を用いたときの微粒子の粒径分布や濃度を求め、肥大化濃縮装置の効率や濃縮度を評価した。また、模擬微粒子1個あたりに含まれるUの絶対量を評価した。まず、模擬アルファ微粒子  $(U, Zr)O_2$  に含まれるUとZrの定量を行った。次に、肥大化微粒子をセルロースフィルター上へ捕集し、ICP-MSを用いて元素定量を実施した。また、肥大化粒子の粒径分布を測定した。令和4年度の結果において、PILS装置で捕集した際、Uと比較してZrの元素濃度が1/10程度に減少していたため、本報告ではUについてのみ議論した。改良した肥大化濃縮装置を用いて微粒子を肥大化し、SMPSを用いてその粒径分布を測定した。

##### ① 使用した実験器具、試薬及び実験装置の名称一覧

実験器具と試薬は、50 mL 石英ビーカー（アズワン株式会社製）、ホットスターラー（アズワン株式会社製）、ホットスターラー（Thermo Fischer 社製）、酸化ジルコニウム（Aldrich 社製）、電子工業用硫酸（富士フイルム和光純薬株式会社製）、ICP分析用過酸化水素（富士フイルム和光純薬株式会社製）、特級塩化アンモニウム（キシダ化学株式会社製）、電子工業用硝酸（富士フイルム和光純薬株式会社製）、ウラン標準液（水質分析用混合、SPEX 社製）を使用した。超純水は超純水製造装置（EQ7000、Merck 社製）から採水した。微粒子の捕集には、カスケードインパクト（LP-20、東京ダイレック株式会社製）あるいはポリプロピレン製フィルターホルダー（FH-PP47、アズワン株式会社製）を使用した。捕集用ろ紙にはセルロースフィルター（No. 7、 $\phi 47$  mm、ADVANTEC 社製）を用いた。元素定量を行う ICP-MS の測定には、ICP-MS（ICP-MS 7850、He モード、Agilent 社製）を用いた。微粒子の粒径分布測定には、3.2 節で示した SMPS を用いた。

##### ② 模擬アルファ微粒子に含まれるUとZrの定量のための捕集実験

3.2 節で示した、微粒子生成装置（図 3.2-20）を用いて  $(U, Zr)O_2$  微粒子を製造して捕集し、ICP-MS を用いて微粒子中に含まれるUとZrを定量した。アブレーションチャンバー装置に  $(U, Zr)O_2$  ペレット試料をセットし、レーザー照射によってアブレーションして微粒子を生成した。チャンバー内に乾燥エアを 5 L/min で流し、微粒子を

カスケードインパクトに搬送した。カスケードインパクトの写真を図 3.3-1 に示す。カスケードインパクトはノズルと衝突板を数段直列に組み合わせた装置で、慣性衝突を利用しフィルター上に微粒子の捕集を行う。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り、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（73.3 kPa）下で、粒径 0.06-12  $\mu\text{m}$  の微粒子を分級できる。本研究では、各段にセルロースフィルターを取り付け、2 時間捕集した。後述するフィルター捕集物の化学処理と ICP-MS 測定を行い、元素を定量した。

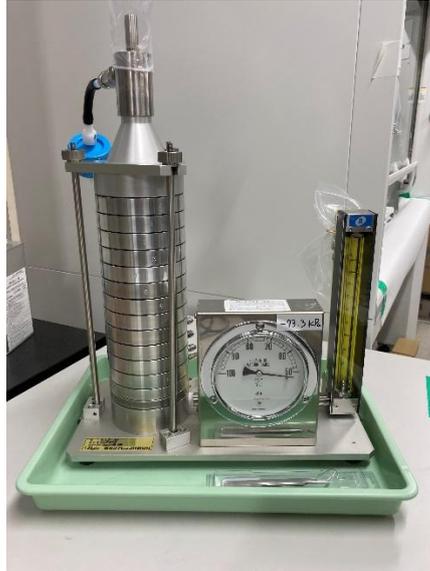


図 3.3-1 カスケードインパクトの外観写真

### ③ 改良した肥大化濃縮装置における模擬アルファ微粒子の収集効率

改良した肥大化濃縮装置の収集効率測定を行うため、(U, Zr) $\text{O}_2$  微粒子含有溶液を用いて肥大化実験を行い、フィルターを用いて捕集して U を定量した。実験には、3.2 節で示した (Zr, U) $\text{O}_2$  模擬微粒子の含有水溶液を用いた。3.2 節の肥大化実験と同様の実験システムを用いたが、粒径分布計測器に変えてフィルターホルダーを用いた。実験の概念図を図 3.3-2 に示す。フィルターホルダーにはセルロースフィルターを取り付けた。肥大化濃縮装置の条件を変えて捕集実験を行い、後述する捕集物の化学処理と ICP-MS 測定を行って U を定量した。

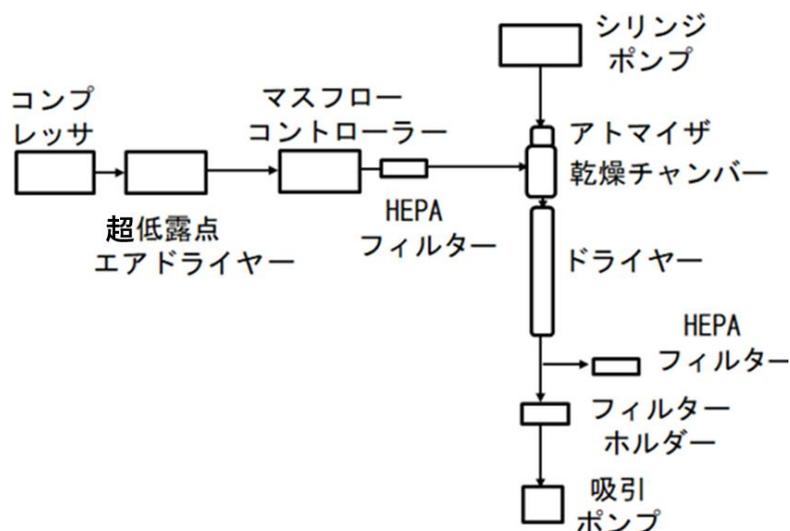


図 3.3-2 改良した肥大化実験システムのご概念図

④ ICP-MS 測定試料の調製手順

肥大化した微粒子をセルロースフィルターに捕集した後、微粒子を溶解して ICP-MS 用に調製するための手順について述べる。まず、微粒子を捕集した後のフィルターを 50 mL の石英ビーカーに移し入れ、1 mL の濃硫酸を加えた。過剰な発泡を抑制するため、250  $\mu$ L の 30 wt%過酸化水素水を 3 回加えた。1 回目の過酸化水素添加時は溶液が褐色となり、2 回目には溶液が薄黄色となった。ビーカーに時計皿をかぶせ、200  $^{\circ}$ C のホットプレート上で 5-10 分間加熱した。発泡が収まったら設定温度を 250  $^{\circ}$ C に上げ、3 回目の過酸化水素添加の後に溶液が無色透明になるまで 1 時間加熱して、過酸化水素を完全に分解、蒸発させた。その後、ホットプレートの温度を 300  $^{\circ}$ C まで上げ、10  $\mu$ L の 1.9 M 塩化アンモニウム溶液を、間を 30 分間あけて 2 回加えた。350  $^{\circ}$ C まで温度を上げた後、1 時間かけて減容した。溶液の体積がおおよそ 50  $\mu$ L に減った後、15 mL のポリプロピレン製遠沈管に溶液を移した。ビーカー内を 500  $\mu$ L の 5 wt%硝酸水溶液で 2 回洗浄し、洗浄液も同じ遠沈管に移した。この遠沈管に、総重量が 10.0 $\pm$ 0.2 g となるように 5 wt%硝酸水溶液を加え、ICP-MS の測定溶液とした。また、PILS 装置での微粒子の捕集溶液は、過酸化水素によってセルロースフィルターを分解させる工程を省き、上述と同様の操作によって溶液組成が一致するように調製し、ICP-MS を用いた測定を行った。

ICP-MS でウランを定量するための検量線用の標準溶液を調製する際には、溶液のマトリックスの組成を同様とするため、1 wt%の硫酸水溶液となるようにウランの標準液に濃硫酸を加え、5 wt%硝酸水溶液で希釈して用いた[11][12]。

⑤ ICP-MS 測定

ICP-MS はアルゴンガスの誘導結合プラズマをイオン源としており、そのプラズマ (10,000 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。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実施して微粒子に含まれるウランの定量を行う。測定に用いた ICP-MS 装置の写真を図 3.3-3 に示す。



図. 3. 3-3 ICP-MS の外観写真

## ⑥ 結果と考察

## 1) 模擬アルファ微粒子中の U と Zr の定量

模擬アルファ微粒子の定量結果を表 3. 3-1 に示している。PILS 装置からの溶出液の流速は 30  $\mu\text{L}/\text{min}$  で、2 時間捕集した後の全容量は 3,600  $\mu\text{L}$  であった。さらに、図 3. 2-4 に示した MD ガスドライヤーによる濃縮を行うことで 1/6 に減容されるため、容量は 600  $\mu\text{L}$  となる。表 3. 3-1 に示すように、捕集された模擬微粒子の総数は  $(9.6 \pm 1.0) \times 10^{11}$  個であり、肥大化濃縮装置を用いたときの微粒子の濃度は  $(16 \pm 2) \times 10^8$  個/ $\mu\text{L}$  と評価した。模擬アルファ微粒子 1 個あたりに含まれる U 重量は  $(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-12}$   $\mu\text{g}/\text{個}$  で、Zr は  $(7.8 \pm 0.8) \times 10^{-13}$   $\mu\text{g}/\text{個}$  であった。原子数に換算すると、それぞれ  $(4.5 \pm 0.5) \times 10^3$  原子/個と、 $(5.2 \pm 0.5) \times 10^3$  原子/個となり、誤差範囲内で一致していた。(U, Zr) $\text{O}_2$  ペレット中の Zr と U の組成比が、1 であることを反映していると考えられる。

表 3. 3-1 生成した模擬アルファ微粒子に含まれる U と Zr の重量

ペレット	$\text{U}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$
捕集された模擬微粒子の総数 / 個	$(9.6 \pm 1.0) \times 10^{11}$
全フィルターに捕集されたUの重量 / $\mu\text{g}$	$1.7 \pm 0.1$
全てのフィルターに捕集されたZrの重量 / $\mu\text{g}$	$0.75 \pm 0.01$
模擬アルファ微粒子1個当たりのU重量 / $\mu\text{g}/\text{個}$	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-12}$
模擬微粒子1つ当たりのZr重量 / $\mu\text{g}/\text{個}$	$(7.8 \pm 0.8) \times 10^{-13}$

## 2) 肥大化濃縮装置の肥大化部の U 収率

次に、改良型肥大化濃縮装置を用いて模擬アルファ微粒子含有溶液から肥大化微粒子を製作した際の U 収率を表 3. 3-2 に示している。3. 2 節で最適化した装置条件は、ディヒュージョンドライヤー(c)、乾燥チャンバー(c)、チャンバー温度 105  $^{\circ}\text{C}$  であり、表 3. 3-2 の最も右の条件に相当する。そこで得られた収率  $8.4 \pm 2.4\%$  は、今回 ICP-MS

測定を行った中で最も高い収率であった。また、他 2 つの条件とは、ディヒュージョンドライヤーの金属メッシュパイプの直径が異なるが、収率が大きく異なっていることがわかった。この直径は、微粒子のディヒュージョンドライヤー通過効率に影響していると考えられる。一方、表の左と中央はチャンバー温度が異なる条件であるが、収率にほとんど影響を与えていないことがわかった。

表 3.3-2 肥大化濃縮実験装置の捕集条件とその収率

ディヒュージョンドライヤー	(a)	(a)	(c)
乾燥チャンバー	(c)	(c)	(c)
チューブ温度 (°C)	25	105	105
収率 (%)	1.8±0.3	1.7±0.1	8.4±2.6

### 3) 改良型の肥大化濃縮装置を用いた際の粒径分布

乾燥チャンバー(c)とディヒュージョンドライヤー(a)を用いて噴霧・乾燥した  $ZrO_2$  微粒子と  $(U, Zr)O_2$  微粒子の SMPS で測定した粒径分布を、それぞれ図 3.3-4 と図 3.3-5 に示している。両方とも類似した粒径分布を示しているが、0.4-0.8  $\mu m$  の粒径範囲において微粒子が観測されている。これは、3.2 節で OPC を用いて測定した種々の結果と矛盾がない。また、図 3.3-6 に令和 4 年度に改良前の肥大化濃縮装置を用いて粒径測定した際の結果を示しているが、その際は 0.2  $\mu m$  以下の小さな微粒子がほとんどであった。すなわち、本研究で用いた改良型肥大化濃縮装置によって、模擬アルファ微粒子の肥大化ができた。また、 $(U_{0.5}, Zr_{0.5})O_2$  ペレットのアブレーションによって生成した微粒子の粒径分布を図 3.3-7 に示している。目的とする ATOFMS で測定可能な粒径 0.2 - 0.8  $\mu m$  の範囲にある微粒子の割合は 11%である。一方で、肥大化装置を用いた後の図 3.3-5 では 74%である。これらの比率から、肥大化効率は 6.7 倍と定義する。

最後に、肥大化濃縮装置を用いた際の検出効率を求める。搬送ガスによって装置内に取り込むアルファ微粒子の総数は、ガス流速比 (16.6 L/min と 0.1 L/min) から 166 倍となる計算であるが、今回の実験ではアブレーションチャンバーから吸気したため、実験の都合上、ガス流速比は 20 倍であった。そのため、効率は実測値の 8.3 倍と見積もられる。実測では、肥大化装置の収率 (効率) が 8.2%、肥大化効率 (濃縮度) が 6.6 倍であったため、これらの積算から肥大化濃縮装置の効率は 4.5 倍と評価した。

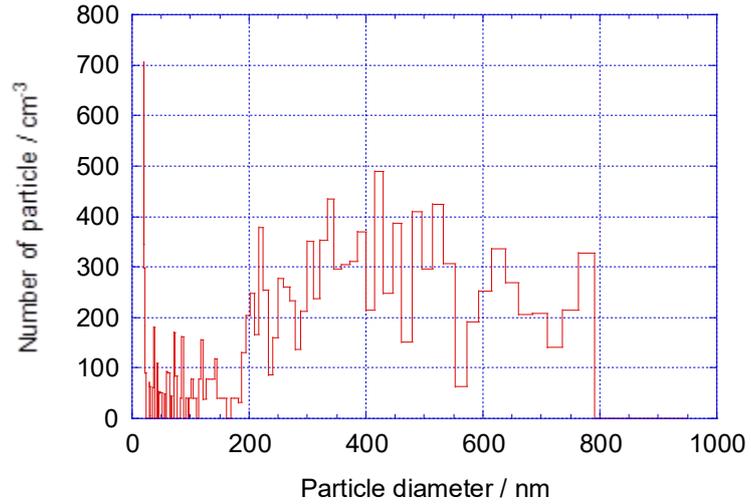


図 3.3-4 SMPS で得られた乾燥チャンバー(c)を用いた際の  $ZrO_2$  微粒子の粒径分布

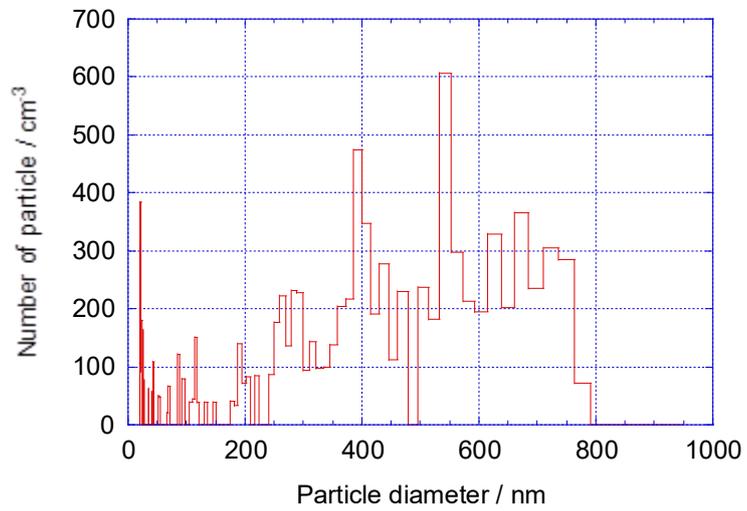


図 3.3-5 SMPS で得られた乾燥チャンバー(c)を用いた際の  $(U, Zr)O_2$  微粒子の粒径分布

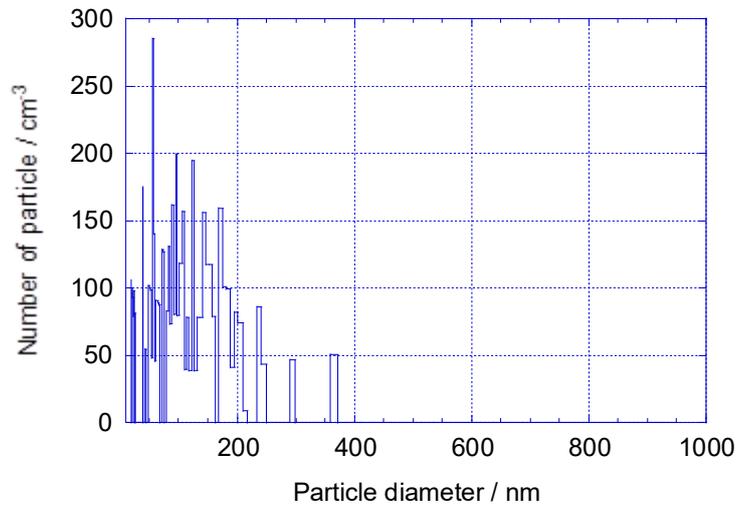


図 3.3-6 令和4年度に改良前の肥大化濃縮装置を用いて  $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$  微粒子に対して得られた粒径分布

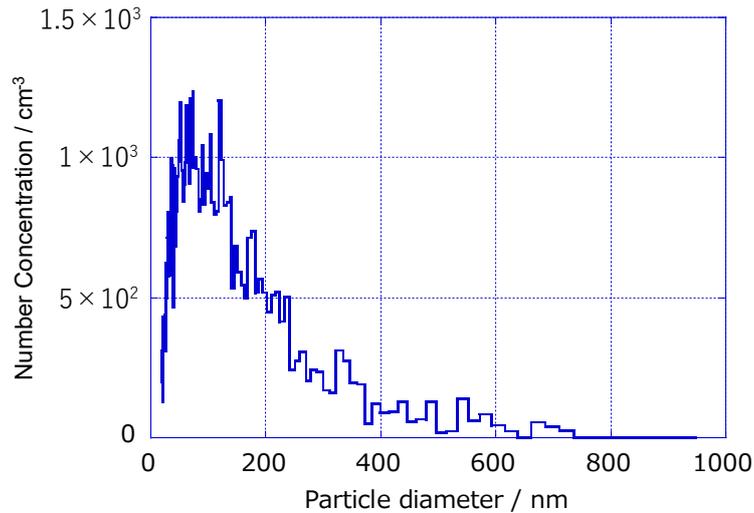


図 3.3-7 アブレーションで $(U_{0.5}, Zr_{0.5})O_2$ ペレットから生成された微粒子の粒径分布

### 3.3.2 まとめ

$(U_{0.5}, Zr_{0.5})O_2$  ペレットに対して、レーザーアブレーションを行い生成させた微粒子をカスケードインパクターを用いて捕集し、その溶液中のU及びZr濃度の定量をICP-MSを用いて実施した。その結果、微粒子1個あたりに含まれるU重量は $(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-12}$   $\mu\text{g}/\text{個}$ で、Zrは $(7.8 \pm 0.8) \times 10^{-13}$   $\mu\text{g}/\text{個}$ であった。原子数では、それぞれ $(4.5 \pm 0.5) \times 10^9$  原子/個と $(5.2 \pm 0.5) \times 10^9$  原子/個となり、誤差範囲内で一致していた。

また、PILS装置を用いて捕集した模擬微粒子含有水溶液を用いて、改良を施した肥大化濃縮装置における収率をフィルター捕集により測定した。フィルター捕集物を化学処理し、U濃度をICP-MSを用いて定量した。その結果、最適化した条件で、今回実施した中で最も高い収率 $(8.4 \pm 2.6\%)$ を得た。令和4年度の報告値 $(0.1\text{--}1\%)$ に比べ、装置性能の向上を確認できた。この高収率は、周波数40 kHzの超音波アトマイザ、大きな直径で約100℃に加熱した乾燥チャンバー、微粒子通過部の内径が大きなディヒュージョンドライヤーを用いることで得られた。また、肥大化濃縮の前後の粒径分布を比較すると、濃縮後の方が明らかに肥大化していることが判明した。上記の最適化条件で、 $ZrO_2$ 微粒子あるいは $(U, Zr)O_2$ 微粒子を噴霧した際の粒径分布を測定し、両方に対して0.4–0.8  $\mu\text{m}$ の粒径範囲において微粒子が多く検出した。肥大化濃縮装置を用いた際の効率は、ガス比率により8.3倍、肥大化濃縮装置の収率（効率）が8.2%、粒径分布による肥大化効率（濃縮度）が6.6倍から、4.5倍と評価した。

### 3.4 模擬アルファ微粒子の表面状態分析に関する研究（再委託先：京都大学）

【令和3年度～令和5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5年度】

##### (1) 令和4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)O<sub>2</sub> 固体試料から模擬アルファ微粒子を生成し、SEM-EDS 装置を用いた観測を実施した。その結果、原料が気化、凝縮を経て生成したと考えられるサブ μm の粒径をもつ球状微粒子と、原料が小破片となって飛散したと考えられる不定形の粒子が存在することがわかった。また、粒子の元素組成分析においては、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年度には、肥大化濃縮の効果を評価するために標準粒子 (PSL)、ZrO<sub>2</sub>、(U<sub>0.9</sub>, Zr<sub>0.1</sub>)O<sub>2</sub> を原料として生成した粒子の表面状態の観察を、SEM-EDS を用いて行った。標準粒子の観察では、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。ZrO<sub>2</sub> の観察では、数 μm の大きさの ZrO<sub>2</sub> 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<sub>0.9</sub>, Zr<sub>0.1</sub>)O<sub>2</sub> 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<sub>0.9</sub>, Zr<sub>0.1</sub>)O<sub>2</sub> については数個から数十個の粒子から形成される約千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。

##### (2) 令和5年度実施内容及び結果

微粒子生成装置を用いて生成したウランを含んだ模擬微粒子を、最適化した条件のもとで肥大化濃縮装置を用いて肥大化させ、複数の条件下で生成した粒子を試料として SEM-EDS を用いた表面状態の観察を行った。観察の結果から肥大化後の粒径を見積り、肥大化濃縮装置の肥大化効率を評価した。

##### ① 肥大化粒子の生成

3.2.1 項の②肥大化の試験で述べたように、密閉したアブレーションチャンバー装置で、酸化ウランと酸化ジルコニウムの混合物 (U<sub>0.5</sub>, Zr<sub>0.5</sub>)O<sub>2</sub> をペレット成形した試料にレーザーを照射して微粒子を生成し、この一次微粒子を乾燥空気をキャリアガスとして、チャンバーから PILS 装置に移送して蒸留水中に捕集した。乾燥チャンバーに取り付けた周波数 40 kHz の超音波アトマイザを用いて、微粒子を含有する蒸留水を噴霧することにより、一次微粒子を含有した微小な液滴を生成した。液滴を乾燥空気とともにシリカゲルを充填したディヒュージョンドライヤーあるいはナフィオンドライヤーを通過させることにより、液滴から水分を除去した。液滴中に存在していた一次微粒子は凝集し、複数の一次微粒子から成る肥大化粒子を生成する。このようにして生成した肥大化粒子を、図 3.4-1 に示すインパクトを用いてカーボンテープ上に捕集し、SEM-EDS 分析用の試料とした。



図 3.4-1 肥大化粒子の捕集に用いたインパクトの外観写真

## ② SEM/EDS による肥大化粒子分析

### 1) 肥大化粒子の形状分析

SEM-EDS 装置 (Phenom ProX : 加速電圧 15 kV、最大倍率 130,000 倍、Phenom 社製) を用いて、 $(U_{0.5}, Zr_{0.5})O_2$  を原料として生成した肥大化粒子の分析を行った。複数の異なる条件において肥大化粒子の生成を試みたが、特に最適化条件である周波数 40 kHz の超音波アトマイザと 105 °C に加熱した乾燥チャンバー(c)を用い、ディヒュージョンドライヤーを用いた乾燥条件で生成した肥大化粒子を測定した。図 3.4-2 及び図 3.4-3 に、生成した肥大化粒子の SEM イメージ (それぞれ 670 倍及び 6,600 倍) を示す。図 3.4-2 から、多くの粒子がカーボンテープ上に捕集されていることがわかる。また、図 3.4-3 では粒径が数百 nm から約 1  $\mu$ m の微粒子が離散して存在していることがわかる。このことから、本手法によって生成した肥大化粒子は ATOFMS による粒子検出が可能であると考えられる。また、令和 4 年度に行った  $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$  を原料として生成した肥大化粒子 (図 3.4-4) と比較すると、形状がより球形に近くなっていることから、液滴を乾燥させる過程において十分な時間を経て、均一に水分が除去されたと推測される。

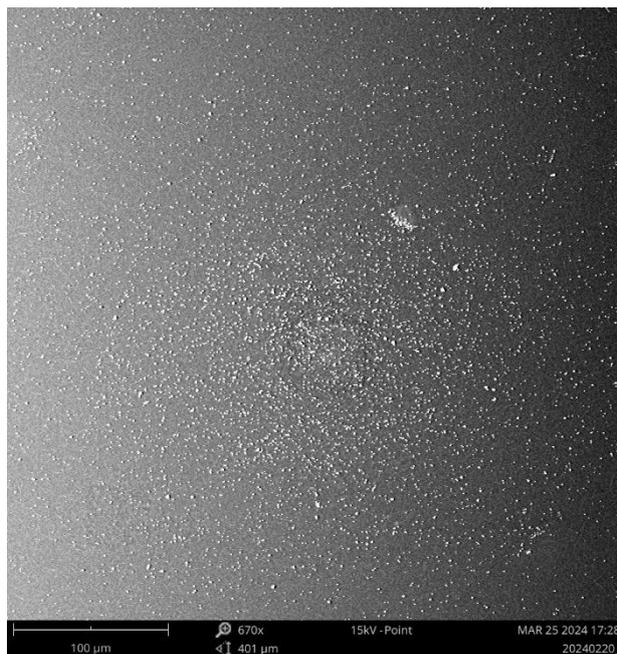


図 3. 4-2 周波数 40 kHz の超音波アトマイザで噴霧し、105 °C に加熱した乾燥チャンバー (c) を用いて生成した肥大化粒子の SEM イメージ (670 倍)

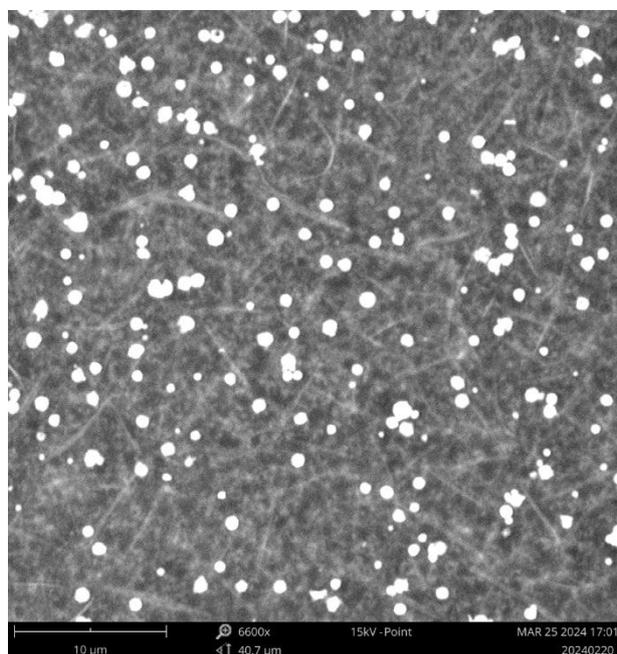


図 3. 4-3 肥大化粒子の SEM イメージ (6, 600 倍)

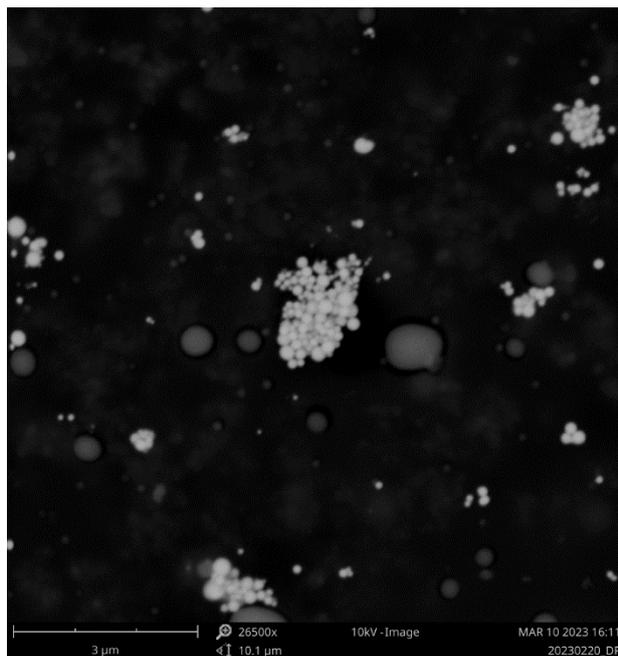


図 3.4-4 原料に $(U_{0.9}, Zr_{0.1})O_2$ を用いて生成した肥大化粒子のSEMイメージ (6,600倍)

## 2) 肥大化粒子の化学組成分析

1)と同じSEM/EDS装置を用いて、 $(U_{0.5}, Zr_{0.5})O_2$ を原料として生成した肥大化粒子の元素分析を行った。図3.4-5から図3.4-18に、分析対象とした微粒子及び分析位置を“+”の記号で示した、SEMイメージ及びEDS分析によって得られたEDSスペクトルを示す。また、得られたEDSスペクトルの解析の結果を、表3.4-1から表3.4-7に示す。一次微粒子の原料であるウラン及びジルコニウムの肥大化粒子中における濃度はそれぞれ1.5-16.0 wt%及び0-7.9 wt%であった。原料におけるウランとジルコニウムの原子数比U/Zrは1であるが、ジルコニウムが検出された肥大化粒子においては0.6-4.3となり大きく異なる。これは、レーザー加熱によってペレットからウラン及びジルコニウムの酸化物が融解、気化、凝集という過程を経て一次微粒子を形成する際に、それぞれの融点の違いによって気化効率が異なるため、一次粒子が生成した時点で原子数比が異なっていたためであると考えられる。つまり、融点の低い酸化ウランの方が酸化ジルコニウムよりも気化し易いため、一次微粒子中には、ジルコニウムに比べてウランの方が多く含まれていたと考えられる。また、これらの原料元素とは異なる多くの元素も肥大化粒子中に含まれていることがわかった。さらに、原料であるウランやジルコニウムを含まない粒子も検出されており、肥大化粒子の生成過程において原料由来の一次微粒子以外の物質を由来とする粒子も生成していたことがわかった。肥大化粒子の生成過程においては、原料のレーザー照射による加熱、PILS装置による蒸留水中への捕集、超音波アトマイザによる液滴化、ディヒュージョンドライヤー中での乾燥といった多くの過程を必要とするが、おそらく各装置を構成する材料の一部が不純物として混入したものと推測する。なお、不純物として検出された元素は、ATOFMSによる質量分析における妨害の要因とはならない。

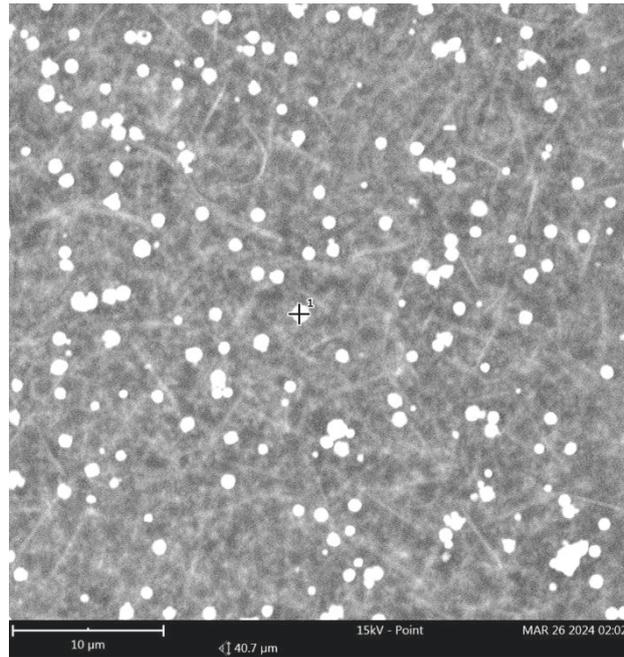


図 3.4-5 肥大化粒子の SEM イメージと EDS 分析の位置(1)

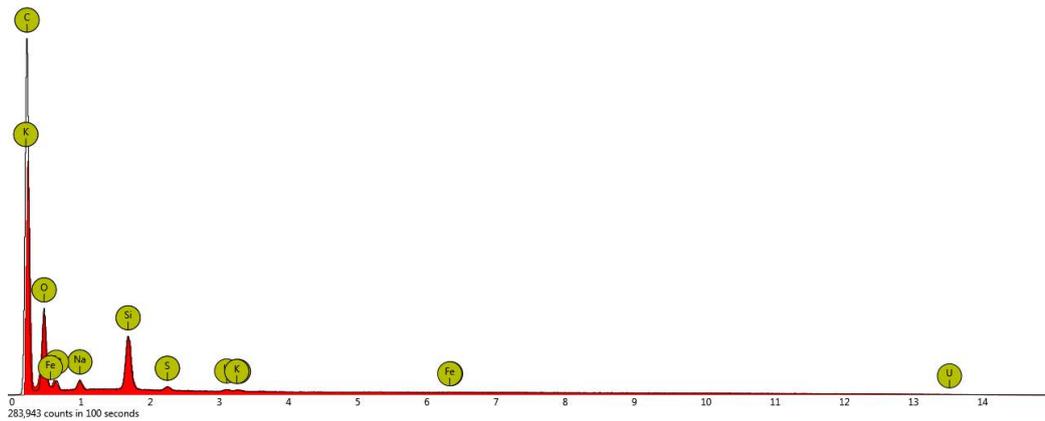


図 3.4-6 図 3.4-5 の位置 1 での EDS スペクトル

表 3.4-1 図 3.4-5 の EDS スペクトルの分析結果

Element	Weight Concentration (%)	Error (%)
C	57.9	0.7
O	34.3	0.2
Si	3.8	0.3
Na	1.3	0.2
U	2.2	1.8

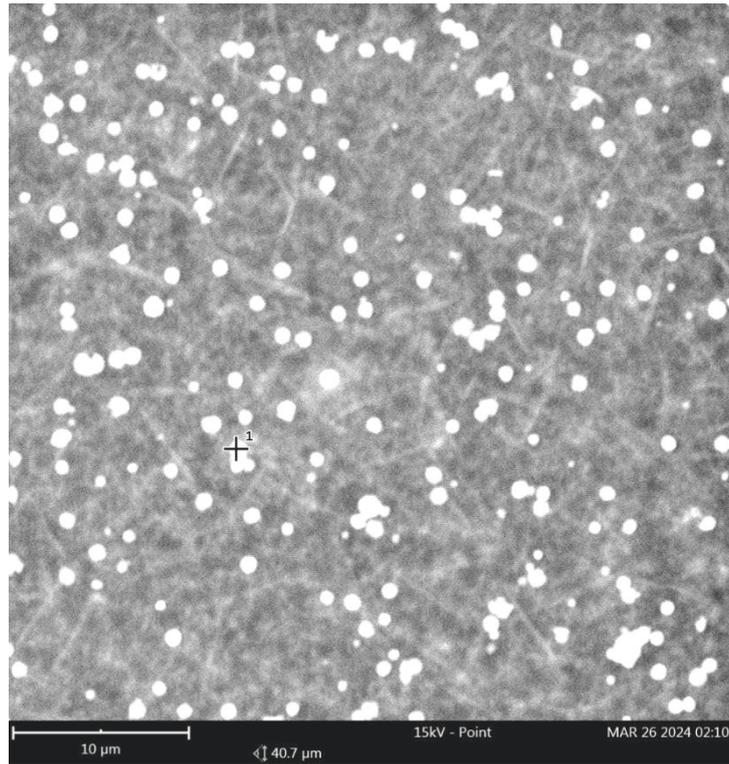


図 3.4-7 肥大化粒子の SEM イメージと EDS 分析の位置 (2)

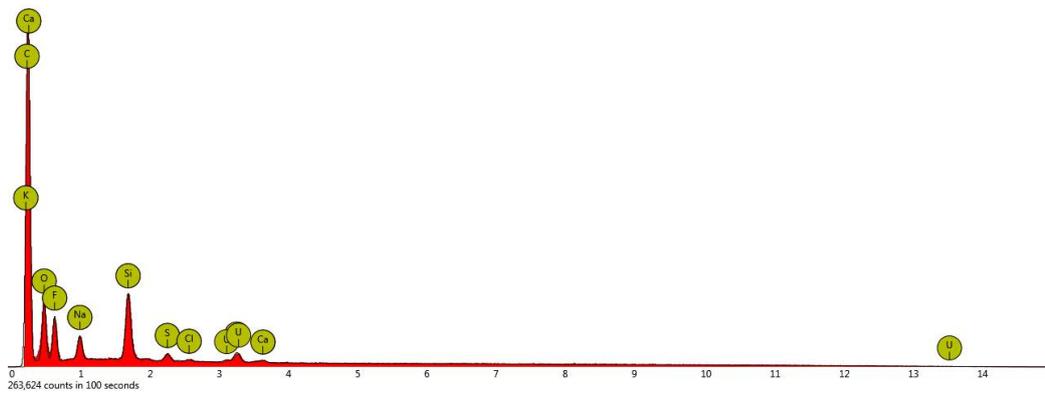


図 3.4-8 図 3.4-7 の位置 1 での EDS スペクトル

表 3.4-2 図 3.4-7 の EDS スペクトルの分析結果

Element	Weight Concentration (%)	Error (%)
C	62.7	0.7
Si	3.2	0.2
O	19.4	0.2
F	9.8	0.3
Na	2.1	0.2
U	1.5	1.1

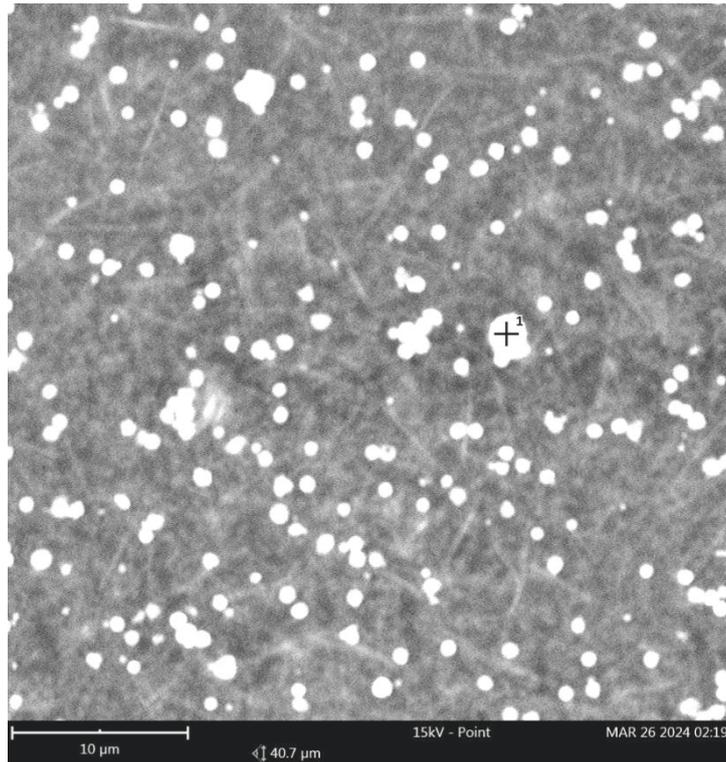


図 3.4-9 肥大化粒子の SEM イメージと EDS 分析の位置 (3)

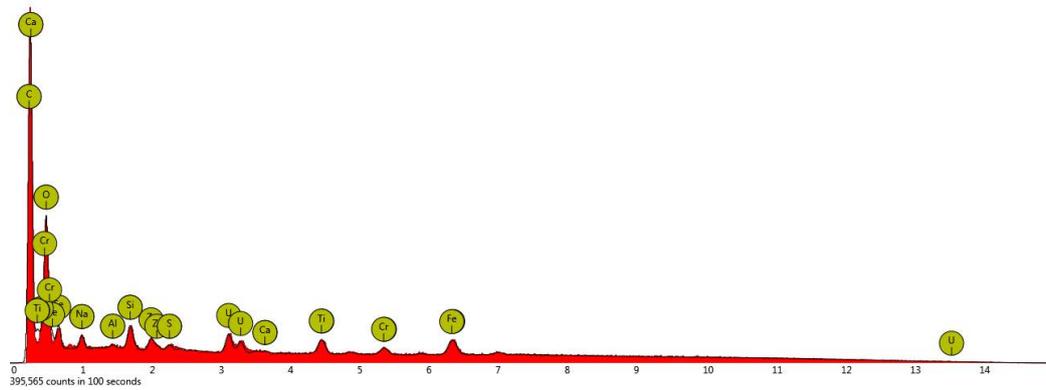


図 3.4-10 図 3.4-9 の位置 1 での EDS スペクトル

表 3.4-3 図 3.4-9 の EDS スペクトルの分析結果

Element	Weight Concentration (%)	Error (%)
C	42.4	0.7
O	26.4	0.1
Si	1.2	0.4
Fe	5.7	0.3
U	16.0	0.7
Ti	2.4	0.4
Zr	2.1	0.1
Na	1.3	0.3
Cr	1.7	0.6

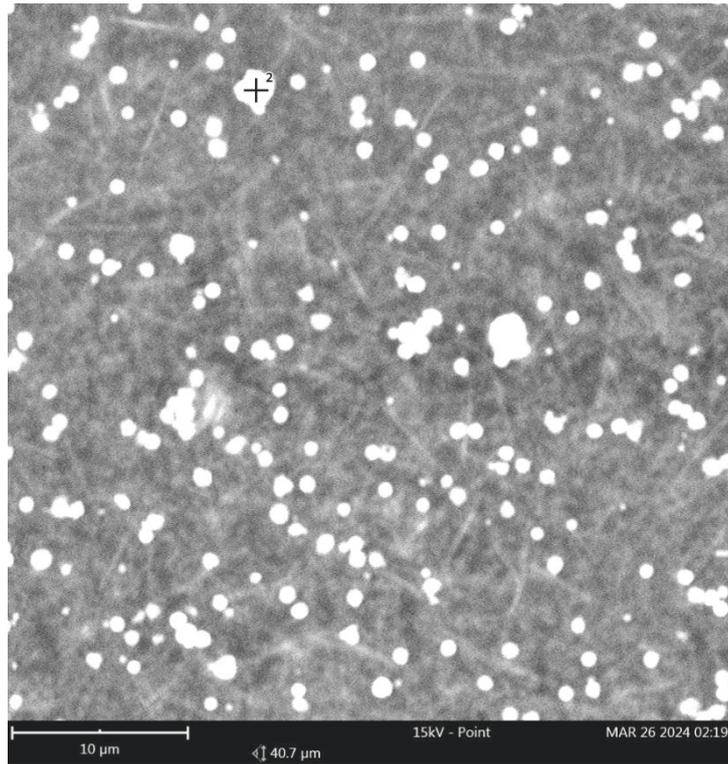


図 3.4-11 肥大化粒子の SEM イメージと EDS 分析の位置(4)

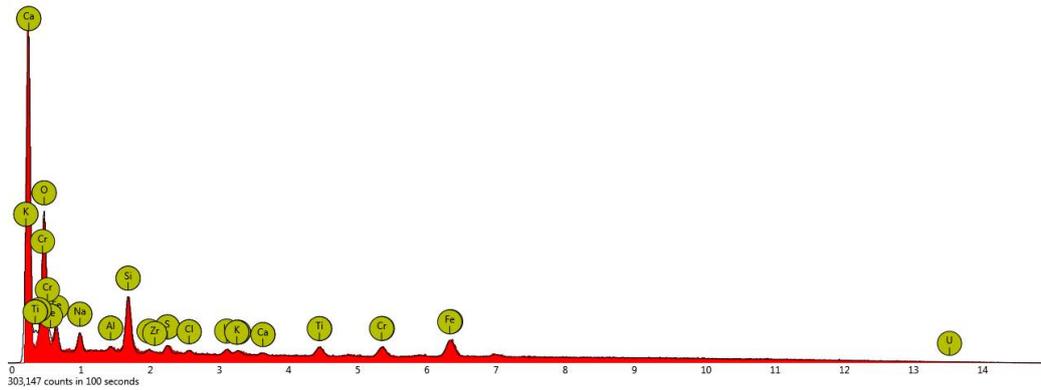


図 3.4-12 図 3.4-11 の位置 2 での EDS スペクトル

表 3.4-4 図 3.4-11 の EDS スペクトルの分析結果

Element	Weight Concentration (%)	Error (%)
O	41.9	0.1
Si	8.9	0.2
Fe	15.5	0.3
Na	5.7	0.2
Cr	5.8	0.2
Ti	3.7	0.3
S	1.6	1.0
U	12.0	0.5
Zr	2.2	0.1

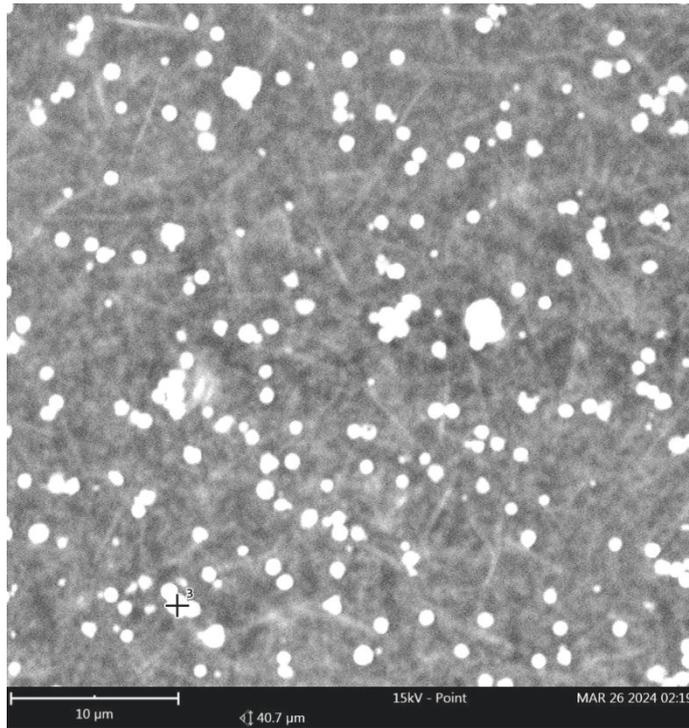


図 3.4-13 肥大化粒子の SEM イメージと EDS 分析の位置(5)

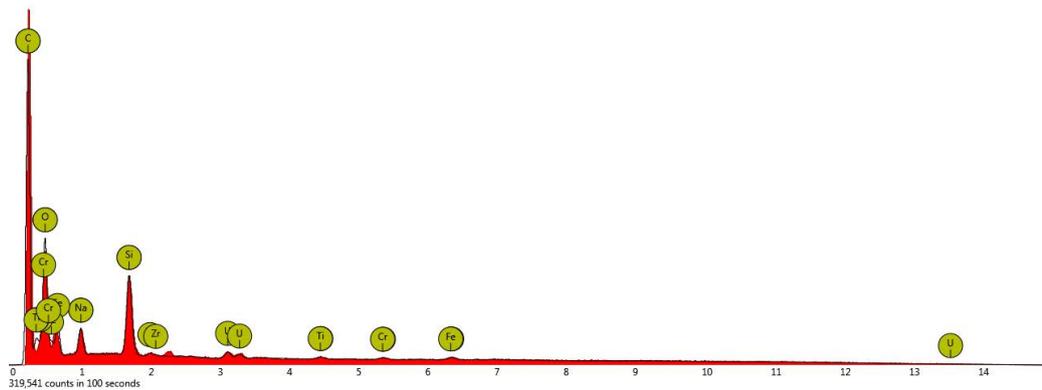


図 3.4-14 図 3.4-13 の位置 3 での EDS スペクトル

表 3.4-5 図 3.4-13 の EDS スペクトルの分析結果

Element	Weight Concentration (%)	Error (%)
C	56.3	0.7
O	29.5	0.2
Si	4.1	0.2
Na	2.3	0.1
U	5.6	1.5
Zr	0.5	0.1

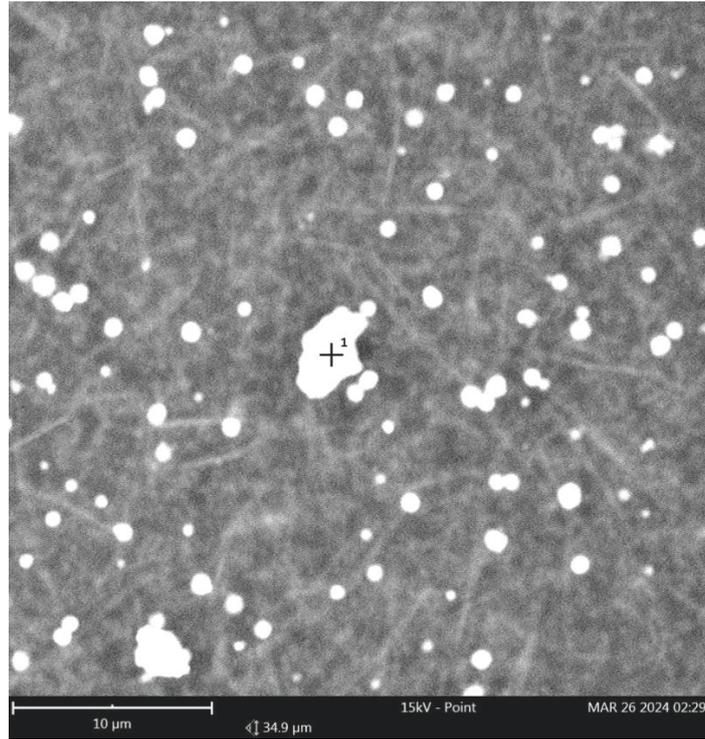


図 3. 4. 15 肥大化粒子の SEM イメージと EDS 分析の位置 (6)

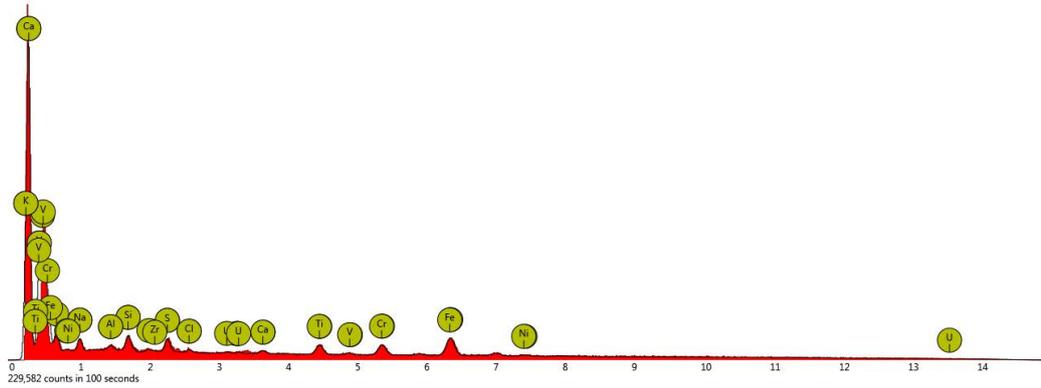


図 3. 4-16 図 3. 4-15 の位置 1 での EDS スペクトル

表 3. 4-6 図 3. 4-15 の EDS スペクトルの分析結果

Element	Weight Concentration (%)	Error (%)
Fe	35.5	0.2
Cr	13.2	0.3
Si	6.3	0.4
S	5.9	0.8
Ti	8.4	0.1
Na	9.8	0.2
Al	2.3	0.6
Ca	1.9	1.0
Zr	4.0	0.1
Cl	1.5	0.6
Ni	4.0	1.2
U	6.6	0.9

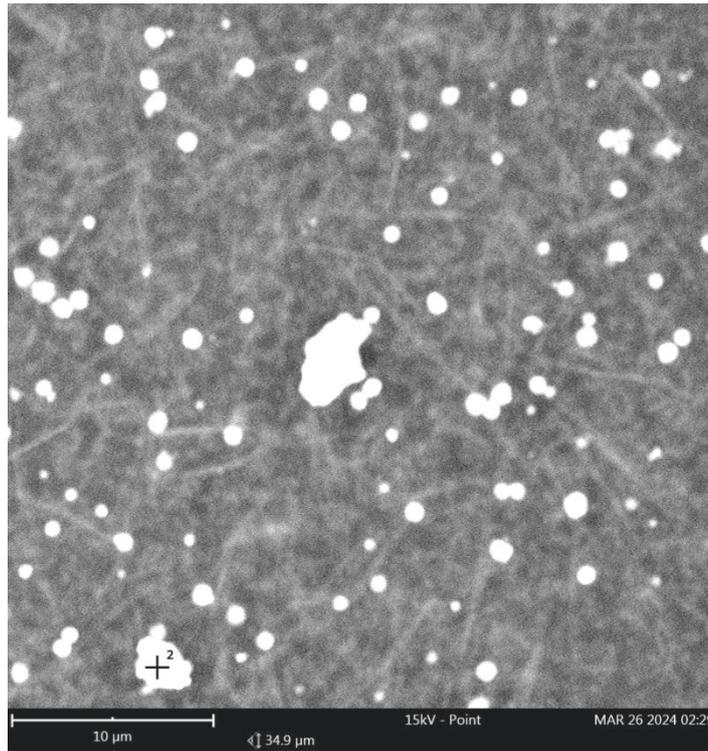


図 3.4-17 肥大化粒子の SEM イメージと EDS 分析の位置(7)

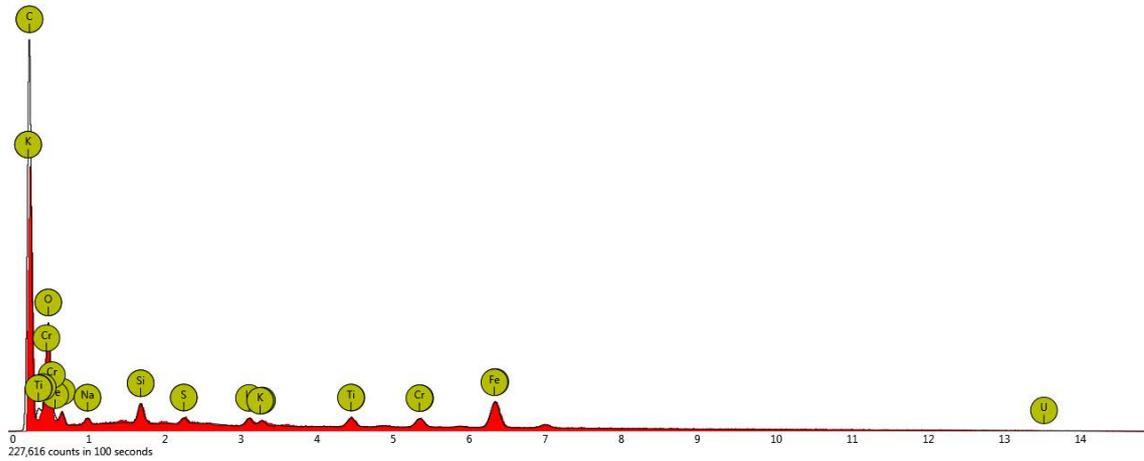


図 3.4-18 図 3.4-17 の位置 2 での EDS スペクトル

表 3.4-7 図 3.4-17 の EDS スペクトルの分析結果

Element	Weight Concentration (%)	Error (%)
C	47.1	0.6
O	26.6	0.2
Fe	11.6	0.2
Si	1.3	0.3
Cr	2.5	0.1
Ti	1.7	0.3
U	7.9	0.5

### ③ 肥大化濃縮装置の肥大化効率の評価

令和4年度までに行った調査も考慮すると、レーザー照射によって生成した粒径100 nm程度の粒子は、PILS装置及び超音波噴霧器によって、それらを数百から数千個含んだ液滴を形成し乾燥されることにより、粒径1-数 $\mu\text{m}$ の肥大化粒子が生成したと推測される。つまり、肥大化濃縮装置によって数千個の粒子を濃縮し、約10倍の粒径及び数千倍の体積をもつ粒子へと肥大化することが可能であると結論できる。一方で、肥大化粒子には原料以外の多くの不純物が含まれていることが明らかとなり、これらの不純物の存在が肥大化に影響を与える可能性が考えられる。実際の環境中では、より多くの種類及び広い粒径分布をもった測定対象外の微粒子が存在するため、過剰に肥大化し想定を超えた粒径の粒子が生成することにより、これらの粒子の不検出や誤検出により粒子検出や測定結果に影響を及ぼす可能性についても考慮する必要があると考える。

#### 3.4.2 まとめ

105 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した乾燥チャンバーに取り付けた周波数40 kHzの超音波アトマイザならびにディヒュージョンドライヤーを用いることで肥大化粒子を生成することがわかった。肥大化した微粒子は、粒径で約10倍、体積で数千倍となることがわかった。一方で、肥大化の過程において不純物が混入することが示され、肥大化濃縮装置を用いたATOFMS測定を行う際には不純物の影響を考慮する必要があることが示唆された。

### 3.5 研究推進

各研究項目間ならびに CLADS 等との連携を密にして研究を進めた。また、以下の通り、研究実施計画を推進するための打合せや会議等を開催した。

- キックオフミーティング（令和 5 年 4 月 17 日）
  - ・ 令和 5 年度の目標、実施内容の確認
  - ・ 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
  
- 中間フォロー（令和 5 年 12 月 15 日）
  - ・ PO、RS への現状報告と議論
  - ・ 以下の点について意見交換した。
    - ・ 本装置を用いた場合の検出限界について：マクロに見れば 1F における  $^{238}\text{U}$  と  $^{239}\text{Pu}$  の比率はわかっており、 $^{238}\text{U}$  の検出によって下限値を評価可能。
    - ・ ATOFMS 装置は、測定気体中に微粒子が大量にあると検出効率が下がるが、本装置の適用先は清浄なエリアであるため、検出効率が下がることを想定する必要はない。
    - ・ 最終報告書では、本開発装置の他用途への応用についても記載した方が良い。

学会発表として、令和 5 年 5 月 15～17 日に大阪で開催された、第 71 回質量分析総合討論会で「放射性微粒子の直接その場分析に向けた単一微粒子質量分析装置の開発」のタイトルでポスター発表した。また、令和 5 年 9 月 21～23 日に広島大学で開催された、日本放射化学会第 67 回討論会（2022）において「 $\alpha$  微粒子のリアルタイム質量検出を指向した肥大化濃縮装置の開発」のタイトルでポスター発表を行った。

#### 4. 結言

本研究は、ATOFMS を用いた低濃度のアルファ微粒子のリアルタイムモニタリングを可能にするために、装置を高度化することを目的とした。特に、検出効率に関しては、ATOFMS で検出できない微小な微粒子を肥大化濃縮させるための装置の開発、質量分解能に関しては、質量分解能ならびに飛行時間の安定性を高めるための ATOFMS の質量分析部を開発を目的とした。

改良型 ATOFMS の開発では、リフレクトロンを導入した TOF-MS 装置を新たに製作し、模擬アルファ微粒子を用いた試験を行って、質量校正の安定性や質量分解能について評価を行った。得られた TOF スペクトルにおいて、Zr 及び  $^{238}\text{U}$  にその酸化物のイオンピークが検出され、さらに、Zr と  $^{238}\text{U}$  の 2 価イオンも検出され、 $^{238}\text{U}^+$  のイオンピークの質量分解能は 1,700 となった。 $^{238}\text{U}$  を同定するのに必要な  $^{238}\text{U}$  量の下限濃度を  $3.1 \times 10^{-12}$  Bq/cm<sup>3</sup>、 $^{235}\text{U}$  の下限濃度を  $1.9 \times 10^{-11}$  Bq/cm<sup>3</sup>、 $^{239}\text{Pu}$  の下限濃度を  $5.9 \times 10^{-7}$  Bq/cm<sup>3</sup> と評価した。当初の目的である  $^{238}\text{U}^+$  と  $^{239}\text{Pu}^+$  を分離するのに十分な分解能を有していることがわかった。また、検出感度に関しても、改良型 ATOFMS だけで、目的とした空气中濃度限度 ( $7 \times 10^{-7}$  Bq/cm<sup>3</sup>) に到達する感度を有することがわかった。

ナノ微粒子の肥大化濃縮法では、アルファ微粒子の水溶液捕集装置などで構成される肥大化濃縮装置を製作して条件の最適化を行った。微粒子生成装置により製造した (U, Zr)O<sub>2</sub> 微粒子などを用いた試験により、ATOFMS で測定可能な粒径 0.4 - 0.8 μm の肥大化微粒子を主として生成することがわかった。肥大化過程においてケイ素、鉄、クロムなど装置の構成元素を取り込んで肥大化し、粒径で約 10 倍、体積で数千倍となることがわかった。搬送ガスによって装置内に取り込んだアルファ微粒子の数が現状の 8.3 倍、肥大化微粒子の収率が 8.2%、肥大化効率が 6.6 倍であるため、肥大化濃縮装置を用いた際の効率増加は 4.5 倍と評価した。

上記の装置開発の結果、実験条件における検出下限濃度は、 $^{238}\text{U}$  が  $7.0 \times 10^{-13}$  Bq/cm<sup>3</sup>、 $^{235}\text{U}$  が  $4.2 \times 10^{-12}$  Bq/cm<sup>3</sup>、 $^{239}\text{Pu}$  が  $1.3 \times 10^{-8}$  Bq/cm<sup>3</sup> となる。目標値とした空气中濃度限度 ( $7 \times 10^{-7}$  Bq/cm<sup>3</sup>) に対し、本課題で開発した改良型 ATOFMS 装置単体で Pu の検出下限  $5.9 \times 10^{-7}$  Bq/cm<sup>3</sup> であり、この装置だけで目標値を達成している。また、肥大化装置と ATOFMS 装置の組み合わせでも、さらに低い Pu の検出下限  $1.3 \times 10^{-8}$  Bq/cm<sup>3</sup> と評価し、同様に目標値を達成している。それゆえ、空气中濃度限度より低い濃度の  $^{238}\text{U}$  と  $^{239}\text{Pu}$  を、それぞれを分離して検出できる ATOFMS 装置を実現したと言える。

また、以下に述べる今後の課題については、検出効率の増加や質量分解能の改善など性能向上のためにさらなる対策が必要となる。ただし、それらをせずとも上記の目標値には達成できる。課題の 1 つは、令和 5 年度に製作したリフレクトロン型の TOF-MS 部ではイオン透過率が 0.12% と低いことである。この値は、令和 4 年度に製作した簡易型 ATOFMS (単管の TOF-MS) に比べて 30 分の 1 である。イオン軌道シミュレーションでは 90% 以上の透過率が達成できていたが、レーザー脱離イオン化による初期エネルギーやイオンの空間的な広がりや想定以上に大きかったこと、イオンが一度に大量に生成されることで生じる空間電荷効果、装置構成が複雑化したことで加工精度や組み立て精度の誤差が大きくなったことなど、複合的な原因によって透過率が悪化したと考えられる。また、肥大化濃縮装置の効率が低いことも課題である。原因として、微小液滴が乾燥前に乾燥チャンバーやディヒュージョンドライヤーに付着すること、超音波アトマイザを用いて低溶液流量を安定して噴霧させるのが技術的に難しいことがあげられる。特に後者は、長期的な安定性に対して大きな問題である。また、肥大化の際に装置の構成元素が不純物として微粒子に取り込まれる点も解決すべき課題である。実際の測定では、多種類及び広い粒径分布をもった微粒子が環境中に存在するため、過剰に肥大化することが懸念される。大きな微粒子は飛散距離が短く、装置や検出器に届く前にカットされるため影響はほとんどないが、小さな微粒子は一緒に取り込まれて肥大化し、粒子検出や測定結果に影響を及ぼ

す可能性がある。また、アルファ微粒子の質量測定を通じてデブリの構成物質の情報が本来は得られるはずであるが、肥大化の際に環境や装置由来の不純物が混入すると、その情報の正確性が失われてしまうことも考慮する必要がある。

本研究で開発した改良型 ATOFMS 装置の応用例として、以下に示す幾つかの内容が考えられる。

- 1) まず、当初の計画通り、アルファ微粒子オンライン検出での利用があげられる。特に、作業者が通常は立ち入らず、遠隔操作により作業が行われるエリアにおいては、装置のメンテナンス等のために立ち入る必要性が生じると思われるが、その際、安全性担保のために連続モニタリングが必要となる可能性がある。また、燃料デブリの初期分析において、分析施設の作業エリアに設置することによって、万が一の漏洩に対する迅速な対応が可能になると期待される。また、燃料デブリ試料を分析するホットセル等のガスをモニタリングすることで、燃料デブリから揮発などによって放出される放射性物質が検出されるかもしれない、その観点から燃料デブリの元素組成の解明に寄与できる。
- 2) ATOFMS は質量分析装置であるため、同一のサンプル（微粒子）に含まれる質量数の異なる  $^{235}\text{U}$  と  $^{238}\text{U}$  を別々に定量的に検出可能である。そのため、燃料デブリからレーザー等で微粒子を生じさせ、ATOFS で測定することで、含まれる  $^{235}\text{U}$  と  $^{238}\text{U}$  の同位体比（濃縮度）をオンラインモニタリングできる。つまり、臨界リスクの評価に寄与できる。また、燃料デブリを構成する元素に関する情報が測定から得られるため、分析にかかる燃料デブリが酸化物デブリ、金属デブリ、MCCI デブリ、あるいは二次生成物（水酸化物、炭酸塩、過酸化物）など、様々に予想されている燃料デブリの状態に関する情報が得られる。
- 3) 長半減期の核分裂生成物である  $^{99}\text{Tc}$ 、 $^{113\text{m}}\text{Cd}$ 、 $^{126}\text{Sn}$ 、 $^{129}\text{I}$ 、 $^{135}\text{Cs}$ 、 $^{146}\text{Pm}$ 、 $^{151}\text{Sm}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  や  $^{90}\text{Sr}$  あるいはマイナーアクチノイド核種である  $^{237}\text{Np}$ 、 $^{241}\text{Am}$ 、 $^{242\text{m}}\text{Am}$ 、 $^{243}\text{Am}$ 、 $^{244}\text{Cm}$ 、 $^{245}\text{Cm}$ 、 $^{246}\text{Cm}$  なども、開発した ATOFMS 装置を用いて検出可能である（半減期が長い核種ほど検出感度は高い）。特に長半減期の難測定核種については、放射線測定よりも容易かつ迅速に検出が可能と考えられる。本研究で対象とする燃料デブリの測定以外にも、原子力施設から発生する放射性廃棄物の分析や廃止措置に伴う解体の際の分析に適用できると思われる。
- 4) また、ATOFS で従来用いられている環境中の微粒子測定において、検出感度不足のため難しかった重元素の検出・分析が可能になり、高質量の有機分子やそのフラグメントの測定がより容易となる。
- 5) ランタノイド元素を抗体ラベルに用い、細胞 1 つ 1 つに含まれるタンパク質（抗原）に結合させて分析を行うマスサイトメトリーでは、細胞試料のレーザー気化後の質量分析に ICP-MS を用いており、最大で 40 種程度のタンパク質検出が可能である。これに ATOFMS を適用することで抗体ラベルとして用いる元素を拡充し、さらに多種のタンパク質が検出可能になると考えられる。
- 6) コロナウイルスやインフルエンザウイルスなどは、空気中の微粒子やエアロゾルを介して伝播する。唾液の液滴が乾燥して生成する、直径数  $\mu\text{m}$  以下の飛沫核に残存するウイルスを ATOFMS で検出することによって、空気中のウイルスの直接検出が初めて可能となると期待される。ただし、本事業で開発した ATOFMS に加え、MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization) ソフトイオン化法と組み合わせることが必要となる。

## 参考文献

- [1] 原子力損害賠償・廃炉等支援機構, 東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃炉のための技術戦略プラン2019, 令和元年9月9日, 2019.
- [2] 廃炉・汚染水対策関係閣僚等会議, 東京電力ホールディングス(株)福島第一原子力発電所の廃止措置等に向けた中長期ロードマップ, 令和元年12月27日, 2019.
- [3] 国際廃炉研究開発機構, 福島第一原子力発電所の原子炉格納容器内等で採取された資料の分析, 廃炉・汚染水対策チーム会合/事務局会議(第66回)報告資料, 令和元年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] 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2年度 英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業-, JAEA-Review 2021-074, 2022.
- [8] Douglas A. Oisini, 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.
- [9] Armin Sorooshian, Fred J. Brechtel, Yilin Ma, Rodney J. Weber, Andrew Corless, Richard C. Flagan, 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.
- [10] 竹内政樹, Nafion チューブを用いたイオン成分のポストカラム濃縮, J. Flow Injection Anal. vol.34, 2017, pp.77-80.
- [11] 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,  
[https://www.jstage.jst.go.jp/article/bunsekikagaku/53/3/53\\_3\\_147/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/bunsekikagaku/53/3/53_3_147/_pdf)  
(参照:2023年6月23日).
- [12] 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,  
<https://www.tosoh.co.jp/technology/assets/93-027.pdf> (参照:2023年6月24日).

This is a blank page.



