

研究施設等廃棄物に含まれる放射性核種の 簡易・迅速分析法（分析指針）

Simple and Rapid Determination Methods for Low-level Radioactive Wastes
Generated from Nuclear Research Facilities
(Guidelines for Determination of Radioactive Waste Samples)

亀尾 裕 島田 亜佐子 石森 健一郎 原賀 智子
片山 淳 星 亜紀子 中島 幹雄

Yutaka KAMEO, Asako SHIMADA, Ken-ichiro ISHIMORI, Tomoko HARAGA
Atsushi KATAYAMA, Akiko HOSHI and Mikio NAKASHIMA

バックエンド推進部門
バックエンド技術開発ユニット

Nuclear Cycle Backend Technology Development Unit
Nuclear Cycle Backend Directorate

October 2009

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

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

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

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

© Japan Atomic Energy Agency, 2009

研究施設等廃棄物に含まれる放射性核種の簡易・迅速分析法(分析指針)

日本原子力研究開発機構

バックエンド推進部門 バックエンド技術開発ユニット

亀尾 裕, 島田 亜佐子, 石森 健一郎, 原賀 智子, 片山 淳, 星 亜紀子⁺, 中島 幹雄

(2009年8月3日受理)

日本原子力研究開発機構原子力科学研究所および大洗研究開発センターの研究施設から発生する放射性廃棄物を対象として抽出された処分安全評価上重要となる放射性核種およびウラン, トリウムを簡易・迅速に分析する方法を開発した。主要な分析対象試料として, 原子力科学研究所の高減容処理施設において雑固体廃棄物から製作される溶融固化体を想定した。この溶融固化体試料に含まれる重要核種に対して, コストを抑えつつ定常的に分析できる手法を確立することを目的に, 非破壊 γ 線測定の高効率化, 試料前処理法および核種分離法の簡易・迅速化, 長寿命核種に対する測定の迅速化等を進め, この成果を分析指針としてまとめた。

Simple and Rapid Determination Methods for Low-level Radioactive Wastes Generated from
Nuclear Research Facilities (Guidelines for Determination of Radioactive Waste Samples)

Yutaka KAMEO, Asako SHIMADA, Ken-ichiro ISHIMORI, Tomoko HARAGA,
Atsushi KATAYAMA, Akiko HOSHI⁺ and Mikio NAKASHIMA

Nuclear Cycle Backend Technology Development Unit
Nuclear Cycle Backend Directorate
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received August 3, 2009)

Analytical methods were developed for simple and rapid determination of U, Th, and several nuclides, which are selected as important nuclides for safety assessment of disposal of wastes generated from research facilities at Nuclear Science Research Institute and Oarai Research and Development Center. The present analytical methods were assumed to apply to solidified products made from miscellaneous wastes by plasma melting in the Advanced Volume Reduction Facilities. In order to establish a system to analyze the important nuclides in the solidified products at low cost and routinely, we have advanced the development of a high-efficiency non-destructive measurement technique for γ -ray emitting nuclides, simple and rapid methods for pretreatment of solidified product samples and subsequent radiochemical separations, and rapid determination methods for long-lived nuclides. In the present paper, we summarized the methods developed as guidelines for determination of radionuclides in the low-level solidified products.

Keywords: Radioactive Waste, Determination, Solidified Product, Non-destructive γ -ray Measurement, Pretreatment, Radiochemical Separation

⁺ Department of Decommissioning and Waste Management, Nuclear Science Research Institute

目 次

1.	はじめに.....	1
2.	非破壊 γ 線測定法	2
3.	試料前処理法(マイクロ波加熱酸分解法)	7
4.	^3H 分析法.....	10
5.	^{14}C 分析法.....	15
6.	^{36}Cl 分析法.....	21
7.	^{41}Ca 分析法	30
8.	^{59}Ni , ^{63}Ni 分析法.....	34
9.	^{79}Se 分析法.....	40
10.	^{90}Sr 分析法	45
11.	^{99}Tc 分析法	51
12.	^{129}I 分析法	55
13.	Th, U 分析法.....	59
14.	Np 分析法	63
15.	U, Pu 分析法	68
16.	Pu, Am, Cm 分析法.....	72
17.	$^{242\text{m}}\text{Am}$ 分析法.....	76
18.	Am, Cm 分析法.....	79

Contents

1.	Introduction	1
2.	Nondestructive γ -ray measurement	2
3.	Pretreatment (Microwave-assisted dissolution method)	7
4.	^3H determination method.....	10
5.	^{14}C determination method.....	15
6.	^{36}Cl determination method.....	21
7.	^{41}Ca determination method	30
8.	^{59}Ni , ^{63}Ni determination method.....	34
9.	^{79}Se determination method.....	40
10.	^{90}Sr determination method	45
11.	^{99}Tc determination method	51
12.	^{129}I determination method	55
13.	Th, U determination method.....	59
14.	Np determination method	63
15.	U, Pu determination method	68
16.	Pu, Am, Cm determination method	72
17.	$^{242\text{m}}\text{Am}$ determination method	76
18.	Am, Cm determination method.....	79

図一覧

図 2.1	逆同時 γ 線スペクトロメータのブロック図の例.....	5
図 2.2	多重 γ 線測定装置のブロック図の例.....	6
図 3.1	試料溶解スキーム.....	9
図 4.1	金属試料の ^3H 分析スキーム.....	13
図 4.2	固体試料の燃焼装置.....	13
図 4.3	蒸留装置.....	14
図 5.1	固化体試料の ^{14}C 分析スキーム.....	19
図 5.2	固化体試料(コンクリートや溶融固化体など)からの ^{14}C 分離装置.....	19
図 5.3	金属試料の ^{14}C 分析スキーム.....	20
図 5.4	金属試料(ステンレスなど)からの ^{14}C 分離装置.....	20
図 6.1	固化体試料の ^{36}Cl 分析スキーム.....	26
図 6.2	測定試料の作製.....	27
図 6.3	金属試料の ^{36}Cl 分析スキーム.....	28
図 6.4	金属試料の ^{36}Cl 分離装置.....	29
図 7.1	^{41}Ca の分析スキーム.....	33
図 8.1	$^{59,63}\text{Ni}$ の分析スキーム(1/2).....	38
図 8.2	$^{59,63}\text{Ni}$ の分析スキーム(2/2).....	39
図 9.1	^{79}Se の分析スキーム.....	44
図 10.1	^{90}Sr の分析スキーム(1/2).....	49
図 10.2	^{90}Sr の分析スキーム(2/2).....	50
図 11.1	^{99}Tc の分析スキーム.....	54
図 12.1	^{129}I の分析スキーム.....	58
図 13.1	Th, U の分析スキーム.....	62
図 14.1	溶融固化体溶解液試料の Np の分析スキーム.....	66
図 14.2	濃縮廃液試料の Np の分析スキーム.....	67
図 15.1	U, Pu の分析スキーム.....	71
図 16.1	Pu, Am および Cm の分析スキーム.....	75
図 17.1	$^{242\text{m}}\text{Am}$ の分析スキーム.....	78
図 18.1	Am, Cm の分析スキーム.....	81

This is a blank page.

1. はじめに

低レベル放射性廃棄物を埋設処分可能な形態にしたものを廃棄体と呼び、処分を行なう際にはその一体毎に法律で定められた技術基準を満足していることの確認を受けなければならない。発電所廃棄物については既に廃棄のための確認が行なわれ、埋設処分が進められている。日本原子力研究開発機構(以下「原子力機構」という。)から発生する研究施設等廃棄物についても、処分に向けて廃棄確認に備える必要がある。

廃棄確認の項目の一つに放射性核種濃度の確認がある。バックエンド推進部門バックエンド技術開発ユニット廃棄物確認技術開発グループでは、廃棄体の合理的な放射能確認方法の確立に必要な廃棄物の放射性核種濃度データ収集のために、多くの放射性汚染試料を効率よく分析する方法を定め、定常的な分析体制を確立することを目的に放射能分析・測定法の簡易・迅速化技術開発を進めてきた。これまで環境放射能分析等で行われている方法は、煩雑な放射化学分離を精密に行う精度の高い分析法であり、時間と労力を費やす。一方、放射性廃棄物の放射能濃度は環境試料よりも高く、必要な分析精度も必ずしも厳しくはないことから、従来法に替わる簡易・迅速な分析法の適用が可能である。本報告では、原子力科学研究所(以下「原科研」という。)および大洗研究開発センターの廃棄物を対象に、処分安全上の重要核種(暫定)として抽出された核種およびウラン、トリウムの簡易・迅速分析法を開発し、ここに分析指針としてまとめた。

本報告に記載した分析法は高減容処理施設で製作される溶融固化体を分析試料に想定して開発を進めたが、基本的な分析方法は他の試料にも適用できるので、本分析指針では溶融固化体以外の試料への適用にも出来るだけ言及するようにした。実試料のルーチン分析にあたっては、試料の性状、分析条件等に合わせて最適化した分析マニュアルを作成する必要がある。廃棄体の放射能確認方法を処分計画に合わせて遅滞なく構築するために、本分析指針に基づいてルーチン分析マニュアルを整備し、廃棄物の放射性核種濃度データの収集を計画的に進めなければならない。今後は、未検討試料・核種について、追加検討を行なうとともに、より簡易・迅速な分析法の開発成果も反映して、改訂していきたいと考えている。

2. 非破壊 γ 線測定法

2.1 要旨

廃棄物試料中に ^{60}Co が多量に存在する場合に、共存する微量の γ 線放出核種を非破壊で測定するための方法。 ^{137}Cs の γ 線は逆同時 γ 線スペクトロメータを用いて測定する。 ^{94}Nb , $^{108\text{m}}\text{Ag}$, ^{133}Ba , 152 , ^{154}Eu および $^{166\text{m}}\text{Ho}$ の γ 線は、逆同時・同時 γ 線測定法を組み合わせた多重 γ 線測定装置を用いて測定する。

2.2 適用範囲

対象試料は、熔融固化体などの固体試料、廃液などの液体試料とし、試料容量約 10 ml まで測定可能である。試料中の ^{60}Co の共存は、逆同時 γ 線スペクトロメータでは約 2.5 kBq まで、多重 γ 線測定装置では約 100 kBq まで許容可能である(注 1)。

2.3 装置

2.3.1 逆同時 γ 線スペクトロメータ

γ 線検出器をガード検出器で取り囲み、逆同時測定を行うことにより、 ^{60}Co 等の共存核種に起因するバックグラウンド計数を低減する γ 線測定装置である。逆同時 γ 線スペクトロメータのブロック図の例を図 2.1 に示す。

- γ 線検出器: ORTEC 製 GMX-20180-PLUS-S 等のゲルマニウム半導体検出器
- ガード検出器: BICRON 製 6HW7.68 BGO/(8) 1.5-X 等のシンチレーション検出器(注 2)
- データ処理システム: ORTEC 製 NIM モジュール(増幅器, タイミングフィルタ増幅器, コンスタントフラクションディスクリミネータ, ゲート付き遅延発生器, マルチチャンネルアナライザ)等から構成されるシステム¹⁾

2.3.2 多重 γ 線測定装置

γ 線検出器をガード検出器で取り囲み、これらの検出器を、試料を中心として複数台配置して、逆同時測定および同時測定を組み合わせることにより、共存する核種によるバックグラウンド計数を低減する γ 線測定装置である。多重 γ 線測定装置のブロック図の例を図 2.2 に示す。

- γ 線検出器: ORTEC 製 GMX-70P4 等の高効率のゲルマニウム半導体検出器
- ガード検出器: SCIONIX 製 167AP150/1.5-E1-BGO-X 等のシンチレーション検出器(注 2)
- データ処理システム: 4π -Ge スペクトロメータ²⁾, もしくは ORTEC 製 NIM モジュール(増幅器, タイミングフィルタ増幅器, コンスタントフラクションディスクリミネータ, ゲート付き遅延発生器)等から構成される測定システム³⁾

2.4 操作

2.4.1 試料調製

溶融固化体などの均一な固体試料は特に前処理をせず、一定量を分取して測定用試料とする。廃液などの液体試料のうち、不溶性物質が含まれる場合には、前処理(注 3)したのち、一定量を分取して測定用試料を調製する。エネルギー校正および効率校正のために測定対象核種のRI標準溶液を用いて、標準線源を作製する(注 4)。

2.4.2 測定

各 γ 線測定装置を用いて、エネルギー校正および効率校正用に作製した標準線源の γ 線を測定する。測定用試料の γ 線を測定し、測定対象核種を定量する。

2.5 注意事項

注 1 許容可能である ^{60}Co の共存量は、システムの構成等により多少異なる。

注 2 ガード検出器には、安価な NaI シンチレータ結晶も使用可能であるが、特に多重 γ 線測定装置では、検出器の配置の都合上、装置をコンパクトにするために、BGO(ゲルマニウム酸ビスマス)など密度の高い結晶を用いることが望ましい。

注 3 不溶性物質を含む試料の前処理は、3章の試料前処理法(マイクロ波加熱酸分解法)等に従って行う。

注 4 エネルギー校正および効率校正用の標準線源は、測定用試料と同一形状で、測定対象の核種を含有するように作製する。

2.6 解説

廃棄物試料において評価対象となる核種のうち、 α 線放出核種および β 線放出核種の測定には、放射化学分離をとまなう α 線スペクトロメトリや液体シンチレーション計数法等の破壊測定法の適用は避けられないが、 γ 線放出核種については、ゲルマニウム半導体検出器(Ge 検出器)を用いた γ 線スペクトロメトリ等の非破壊測定が可能である。

評価対象となる γ 線放出核種には ^{60}Co や ^{137}Cs をはじめ、 ^{94}Nb 、 $^{108\text{m}}\text{Ag}$ 、 ^{133}Ba 、 $^{152, 154}\text{Eu}$ 、 $^{166\text{m}}\text{Ho}$ が候補に挙げられている。これらのうち、 ^{60}Co は他の核種の主要な γ 線よりも高いエネルギーの γ 線を放出する。廃棄物中に ^{60}Co が多量に存在する場合には、通常のGe検出器のみによる γ 線測定法では ^{60}Co のコンプトン散乱に起因するバックグラウンド計数が増加する。このため、 ^{60}Co に比べて測定対象の核種が極めて微量の場合には、Ge検出器およびガード検出器(BGO検出器等)を組み合わせた逆同時および同時 γ 線測定法による非破壊測定法の適用が有効である。

測定対象核種として、 ^{137}Cs のような単一の γ 線を放出する核種については、逆同時 γ 線スペクトロメータを使用することにより、 ^{60}Co に起因するバックグラウンドの影響を低減した測定が可能である。一方、

^{94}Nb , $^{108\text{m}}\text{Ag}$, ^{133}Ba , 152 , ^{154}Eu および $^{166\text{m}}\text{Ho}$ のように複数の γ 線をカスケード状に放出する核種に対しては、各 γ 線の時間相関性を利用し、同時計数することにより、これらの核種を選択的に測定することが可能である。多重 γ 線測定装置では、測定試料を複数の Ge 検出器で取り囲み、同時測定を行うとともに、それぞれの Ge 検出器を BGO 等のガード検出器によって囲み、逆同時測定することによってコンプトン散乱に起因するバックグラウンド計数を低減している。このように、多重 γ 線測定装置は、逆同時および同時 γ 線測定法を組み合わせ、共存する核種に起因するバックグラウンド計数を大幅に低減し、高感度な測定を達成するための γ 線測定装置である。

逆同時 γ 線スペクトロメータでの測定例として、試料に含まれる ^{60}Co の放射能が 2.5 kBq の場合、測定時間 5,000 秒では、 ^{137}Cs の検出限界値は 0.7 Bq である。 $^{137}\text{Cs}/^{60}\text{Co}$ 濃度比にして 2.8×10^{-4} まで検出可能である¹⁾。通常の Ge 検出器のみの測定と比較して、約 1/6 の検出限界の改善効果が得られる。

多重 γ 線測定装置での測定例として、試料に含まれる ^{60}Co の放射能が 100 kBq の場合には、測定時間 2 日で、 ^{94}Nb の検出限界値は 11 Bq、 $^{94}\text{Nb}/^{60}\text{Co}$ 濃度比にして 1.1×10^{-4} まで検出可能である。また、 $^{108\text{m}}\text{Ag}$ の検出限界値は 7 Bq であり、 $^{108\text{m}}\text{Ag}/^{60}\text{Co}$ 濃度比にして 7.0×10^{-5} まで検出可能である。通常の Ge 検出器のみの測定と比較して、約 1/3~1/4 の検出限界の改善効果が得られる。

参考文献

- [1] 原賀智子, 亀尾裕, 星垂紀子, 他, JAERI-Tech 2005-050 (2005).
- [2] A. Kimura, Y. Toh, M. Koizumi, *et al.*, *Am. Inst. Phys. Conf.*, **769**, 792 (2005).
- [3] K. Furuno, M. Oshima, T. Komatsubara, *et al.*, *Nucl. Instr. Meth. A*, **421**, 211 (1999).

(原賀 智子)

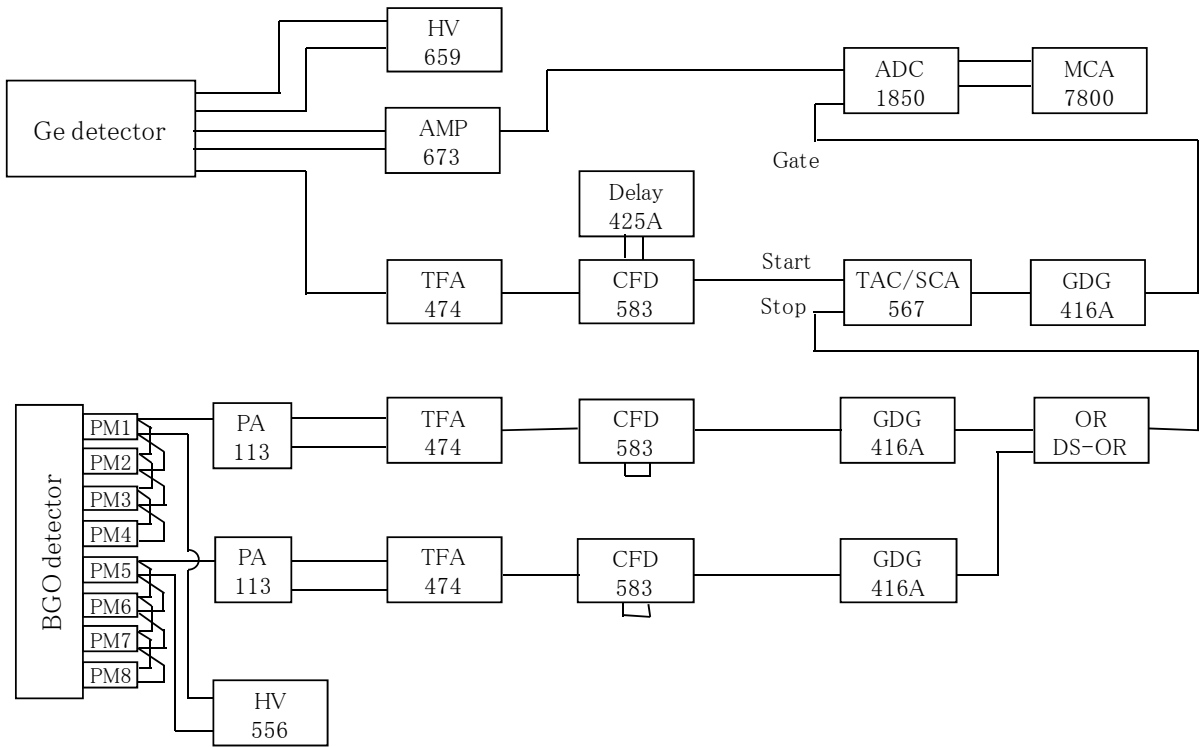


図2.1 逆同時 γ 線スペクトロメータのブロック図の例¹⁾

HV:高圧電源, PM:光電子増倍管, PA:プリアンプ, AMP:増幅器, TFA:タイミングフィルタ増幅器, CFD:コンスタントフラクションディスクリミネータ, TAC/SCA:時間波高変換器/シングルチャネルアナライザ, GDG:ゲート付き遅延発生器, OR DS-OR:論理和モジュール, ADC:アナログデジタル変換器, MCA:マルチチャネルアナライザ

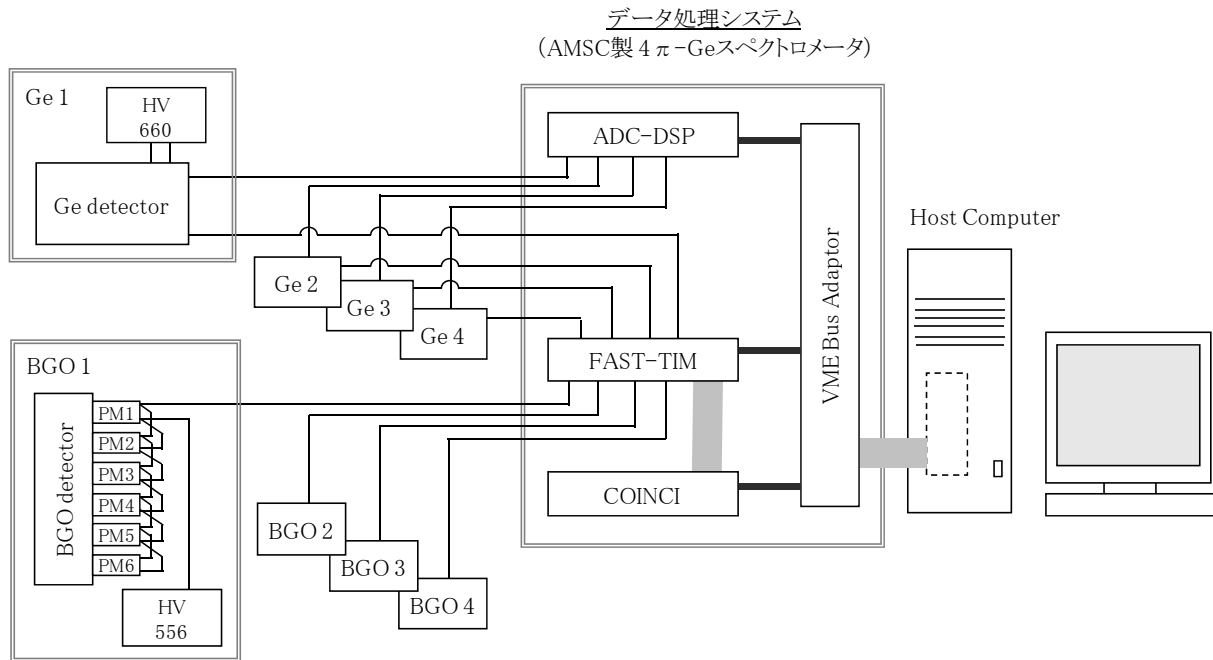


図2.2 多重 γ 線測定装置のブロック図の例

HV:高圧電源, ADC-DSP:波形整形信号処理ボード, FAST-TIM:高速タイミング検出ボード,
COINCI:同時計数ボード, VME Bus Adaptor:ホストコンピュータ接続用 VME バスアダプタ

3. 試料前処理法（マイクロ波加熱酸分解法）

3.1 要旨

廃棄物試料の放射化学分析のための前処理法として、マイクロ波加熱装置を用いた試料溶解法を適用する。専用のテフロン製高压分解容器に粉末試料を入れ、硝酸、フッ化水素酸を添加し、マイクロ波を用いて試料を加熱する。放冷後、内容物をテフロン製ビーカーに移し、硝酸、過塩素酸等を加えてホットプレート上で加熱・溶解し、試料溶液を調製する。

3.2 適用範囲

適用例として、コンクリートなどの非金属廃棄物を溶融処理して製作される溶融固化体試料の溶解法を示す。テフロン製高压分解容器1個につき、溶融固化体粉碎試料を1gまで加熱・溶解することが可能である。

3.3 試薬および器具・装置

3.3.1 試薬

- ・硝酸
- ・フッ化水素酸
- ・過塩素酸
- ・過酸化水素水

3.3.2 器具・装置

- ・マイクロ波加熱装置:マイルストーンゼネラル製 ETOS900 などの加熱装置
- ・テフロン製高压分解容器:マイルストーンゼネラル製 HPS-100(容量 100 ml)などの耐圧容器

3.4 操作

試料溶解スキームを図 3.1 に示す。本加熱装置専用のテフロン製高压分解容器に、一定量の試料(0.1～1 g)を量り取り、硝酸 5 ml, フッ化水素酸 5 ml を加えて密封後、マイクロ波によって加熱する。マイクロ波の出力を、250 W(5 分間), 400 W(5 分間), 650 W(10 分間), 250 W(10 分間)と変化させて、合計 30 分間加熱し、60 分間放冷する(注 1)。

内容物をテフロン製ビーカーに移し、ホットプレート上で加熱・乾固したのち、硝酸 5 ml, フッ化水素酸 5 ml, 過塩素酸 3 ml を加えて、テフロン製の時計皿をかぶせて、60 分間加熱・溶解する(注 2)。

時計皿を取り除き、内容物を乾固したのち、硝酸 2 ml, 過酸化水素水 0.5 ml を加えて(注 3), 加熱・乾固する操作を 2 回繰り返す、メスフラスコを用いて、1 M 硝酸溶液 100 ml 程度に調製する(注 4)。

3.5 注意事項

注1 温度の急激な上昇を避けるために、マイクロ波の出力は段階的に上昇させる。

注2 溶け残りがある場合には、硝酸、フッ化水素酸、過塩素酸を追加して、加熱・溶解を繰り返し行う。

注3 硝酸の添加のみで溶解可能な場合には、過酸化水素水の添加を省略してよい。

注4 硝酸塩に置き換えるため、硝酸を加えて加熱・乾固する操作を2回繰り返す。その後行われる放射化学分離のために、硝酸溶液に調製して保存する。

3.6 解説

コンクリートなどの非金属廃棄物を溶融処理して製作される溶融固化体試料は、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化カルシウム等を主成分とするガラス状の物質で、化学的安定性に優れているため、溶液化の操作は長時間を要する作業である。このような難溶解性物質の溶解法として、硝酸やフッ化水素酸等を用いた外部加熱による酸分解法^{1,2)}が報告されている。外部加熱法では、分解にかかる時間が長いいため、効率的に溶解を行う方法として、近年、マイクロ波加熱装置を用いる内部加熱による溶解法^{3,4)}も多く利用されている。

マイクロ波加熱法では、溶液自体が発熱体となり、内部から加熱されるため、非常に熱効率の良い加熱方法である。密閉型の容器を使用することにより、加熱によって上昇した圧力が保持され、高圧下で効率の良い加熱が可能となる。さらに、このような密閉型の容器を使用することは、放射性物質の飛散を防止する効果が期待できるため、溶解操作の安全性の観点からも、マイクロ波加熱法は有効な方法である⁵⁾。

マイクロ波加熱したのち、テフロン製容器の内容物には、白色の固形物が含まれる。この固形物は主に、溶融固化体の主成分と溶解操作のために添加した試薬のフッ化水素酸との反応により生じたものである。これは、その後の操作に示すように、過塩素酸等を添加して加熱することによって、溶液化することが可能である。

ホットプレートのみによる外部加熱法では、1容器あたり溶液化可能な溶融固化体試料は0.1 g程度であるが、マイクロ波加熱法を適用することにより、試料量を1.0 gまで増量しても溶液化することが可能である。比較的多くの試料を溶液化する必要がある場合には、マイクロ波加熱法を適用することにより、溶解操作の所要時間を大幅に短縮することができる。

参考文献

- [1] 桂敬, ぶんせき, 10, 648 (1979).
- [2] 松本健, ぶんせき, 2, 60 (2002).
- [3] 小島功, ぶんせき, 1, 14 (1992).
- [4] K.J. Lamble and S.J. Hill, *Analyst*, 123, 103R (1998).
- [5] 原賀智子, 亀尾裕, 中島幹雄, 分析化学, 55(1), 51 (2006).

(原賀 智子)

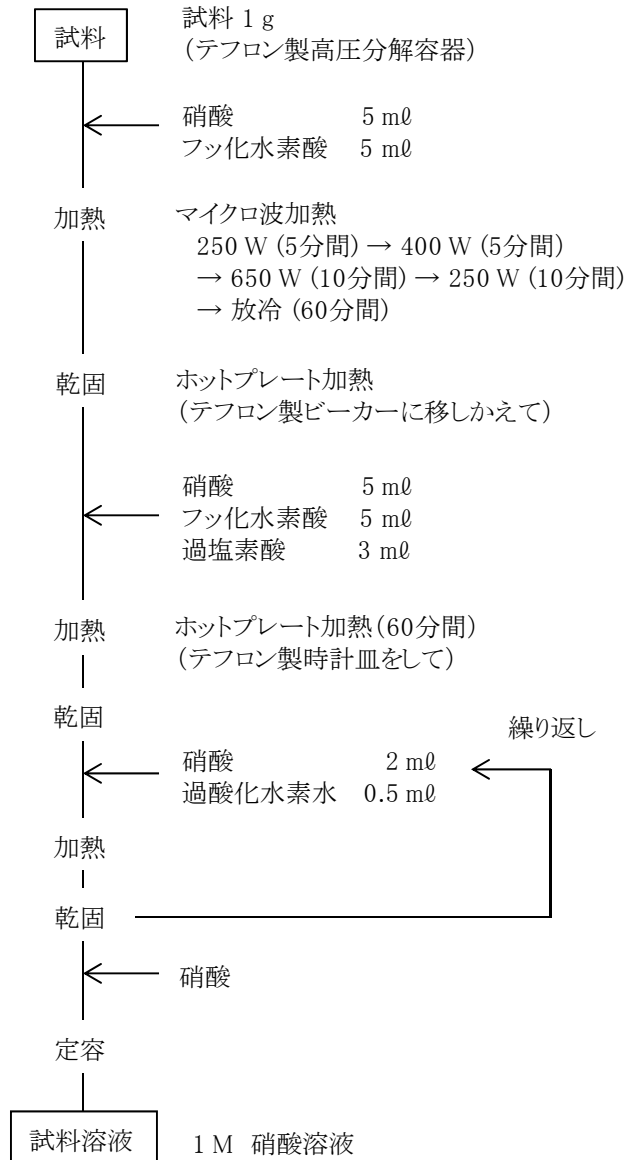


図3.1 試料溶解スキーム

4. ^3H 分析法

4.1 要旨

熔融固化体, コンクリート, 金属などの固体試料を, 加湿した酸素気流下で加熱して ^3H を水に変換し, これを捕集する。回収した水を非沸騰蒸留し, 液体シンチレーションカウンタで ^3H の β 線を測定し放射能を定量する。

4.2 適用範囲

本分析法は廃液試料, コンクリート, コンクリートなどから製作される熔融固化体および金属試料等に適用することができる。目安として検出限界値は, 供試料 0.5 g, 計数効率 25%, 回収率 90%, 液体シンチレーションカウンタでの測定時間 10 分間のとき 0.8 Bq/g である。

4.3 試薬および器具・装置

4.3.1 試薬

- ・過酸化ナトリウム
- ・水酸化ナトリウム
- ・トリチウム放射能標準: 正確な放射能濃度が保証されている水溶液を使用する。
- ・シンチレータ: パーキンエルマー社製 Aquasol-2 など
- ・ホプカライト(酸化触媒)
- ・酸素ガス: 純度 99.98%以上

4.3.2 器具・装置

- ・流量計: 0~100 ml/min の流量を測定できるもの
- ・石英管: $\phi 21$ mm \times 長さ 450 mm と $\phi 10$ mm \times 長さ 450 mm を接続したもの
- ・石英製ポート
- ・リービッヒ冷却管: 200 mm
- ・マントルヒーター: 50 ml ナス型フラスコに対応しているもの
- ・管状電気炉: 500°C および 900°C で温度制御可能なもの
- ・液体シンチレーションカウンタ

4.4 操作

4.4.1 化学分離

金属試料の ^3H 分析スキーム及び燃焼装置をそれぞれ図 4.1, 図 4.2 に示す(注1)。石英管, ^3H トラッ

プ、 ^{14}C トラップの順に接続し、 ^3H トラップにはメタノールドライアイスで冷却したU字管を2段使用する。 ^{14}C トラップには1 M 水酸化ナトリウム溶液 10 mlを2段用いる(注2)。

加湿した酸素ガスを流速 50 ml/min で流しながらホプカライトを500°Cで加熱し、ホプカライトから水が出なくなるまで乾燥する。その後、秤量した試料を石英製ボートにのせて石英管内に設置する。加湿した酸素ガスを流しながら試料側の管状電気炉を500°Cで60分間加熱する。試料乾燥後、試料側の管状電気炉を900°Cに昇温し、さらに60分間加熱し ^3H を水としてトラップで回収する。 ^3H トラップ内の水を適量の水で共洗いしながらナス型フラスコに移し、回収した水の重量を量る。過酸化ナトリウム約1 mgを加えて図4.3に示すような蒸留装置に取り付ける。水が沸騰しないようにマントルヒーターで加温して水を蒸留する。バイアルに蒸留した水を回収後、回収した水の重量を量り、回収率を算出する。バイアルの液量が20 mlになるようにAquasol-2を加えてよく混合して液体シンチレーション測定試料を調製する。

4.4.2 測定

液体シンチレーション測定試料を液体シンチレーションカウンタで測定する。1回あたり20分間測定し、それを10サイクル行う。異常値は除き、得られた測定値から放射能を定量する。

クエンチング標準としては、放射能標準 ^3H 水溶液 1 ml、水 0~9 ml および Aquasol-2 を 10~19 ml 混合して 20 ml の溶液を調製する。測定試料と同様に液体シンチレーション測定を行い、得られたクエンチング曲線から測定試料の定量を行う。クエンチング補正用の標準試料の作製例を以下に示す。

クエンチング補正用標準試料の組成 [ml]

No.	^3H 標準溶液	水	Aquasol-2	試料容量
1	1	0	19	20
2	1	2	17	20
3	1	4	15	20
4	1	6	13	20
5	1	8	11	20
6	1	10	9	20

4.5 注意事項

注1 ^3H は吸着などにより損失しやすいので分離装置のリークや吸着について注意する。

注2 ^{14}C も分析する場合は、5章の ^{14}C 分析法を参照。

4.6 解説

^3H は低エネルギーの β 線を放出する核種であり、放射能を測定するためには試料から分離を行う必要がある。一般に ^3H の分析では、水、大気、生物試料¹⁾、コンクリート試料^{2,3)}に対して酸素気流中で加熱分

解により分離する加熱法が用いられている。加熱法は、試料を酸素気流中で高温加熱して ^3H を蒸発させ、水として回収する方法である。 ^3H の大部分が H_2O や OH^- の化学形として存在すると考えられるコンクリート、金属、廃液などの廃棄物試料に対して有効な分離法である。また分離回収した水は過酸化ナトリウムを加えてアルカリ性にし、非沸騰蒸留することにより、万一、測定妨害核種(^{14}C , ^{36}Cl 等)が混入していても ^3H と分離可能である。

本分析法において、加熱法による分離を行う際に酸化触媒としてホプカライトを使用している。これは一酸化炭素を二酸化炭素へ酸化するためで、 ^3H 分離操作と同時に試料から発生する ^{14}C の分離が可能である(注2)。また他の分離操作を利用した分析法としては、水浸漬法が挙げられる。これは試料を一定量の水に浸漬し、浸出した ^3H の放射能測定を行うもので、コンクリート中に含まれるクリアランスレベルの ^3H の分析について報告されている⁴⁾。この方法は多数の試料を同時に処理できる利点があり、試料の粉碎など前処理を行う際の ^3H の飛散を最小限にすることができる。 ^3H は分離操作全体を通しての回収率を求めることは難しく、また吸着による損失も起こりやすいため、分離操作におけるリーク等に注意する必要がある。

参考文献

- [1] 文部科学省, 放射能測定シリーズ9 トリチウム分析法, 日本分析センター, 千葉 (2002).
- [2] 今井久, 石本清, デコミッションング技報, 17, 19 (1997).
- [3] X. Hou, *Appl. Radiat. Isot.*, 62, 871 (2005).
- [4] 藤原亜佐子, 亀尾裕, 片山淳, 他, 日本原子力学会和文論文誌, 6(1), 58 (2007).

(石森 健一郎)

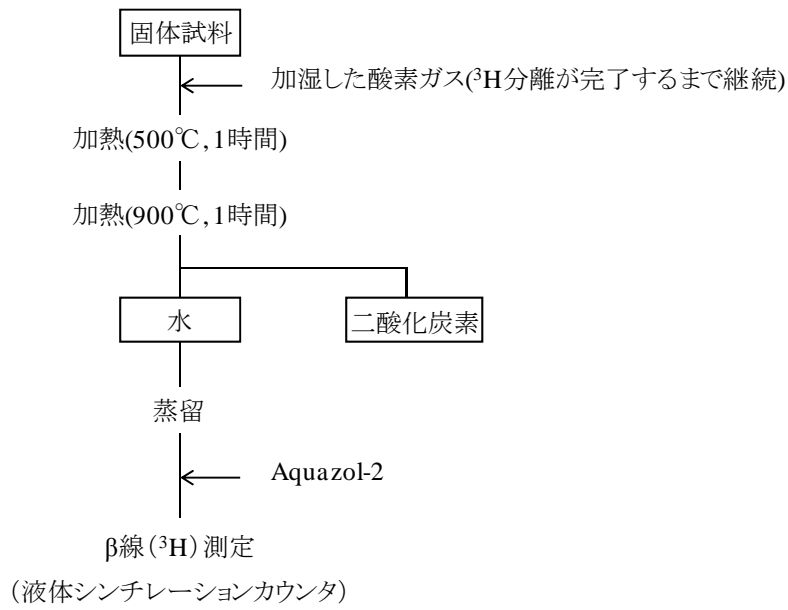


図4.1 金属試料の³H分析スキーム

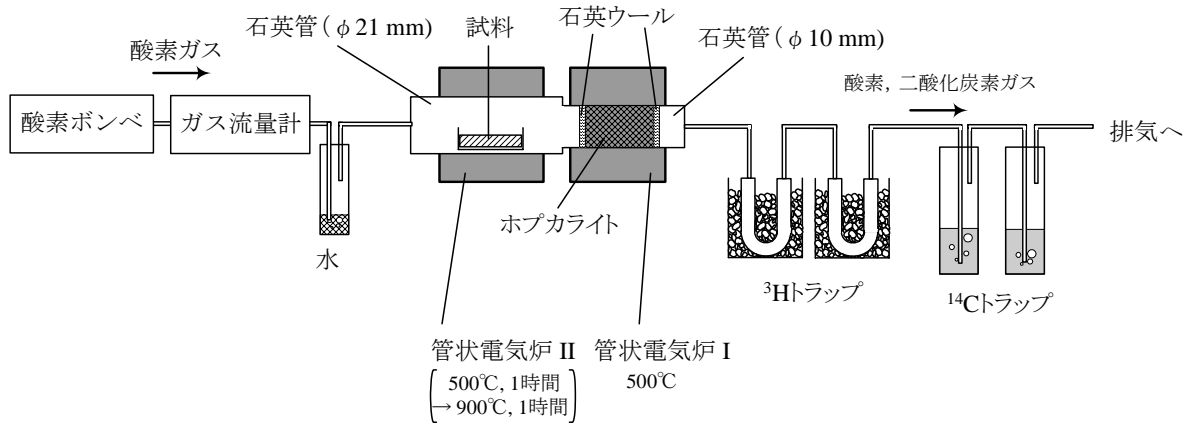


図4.2 固体試料の燃焼装置

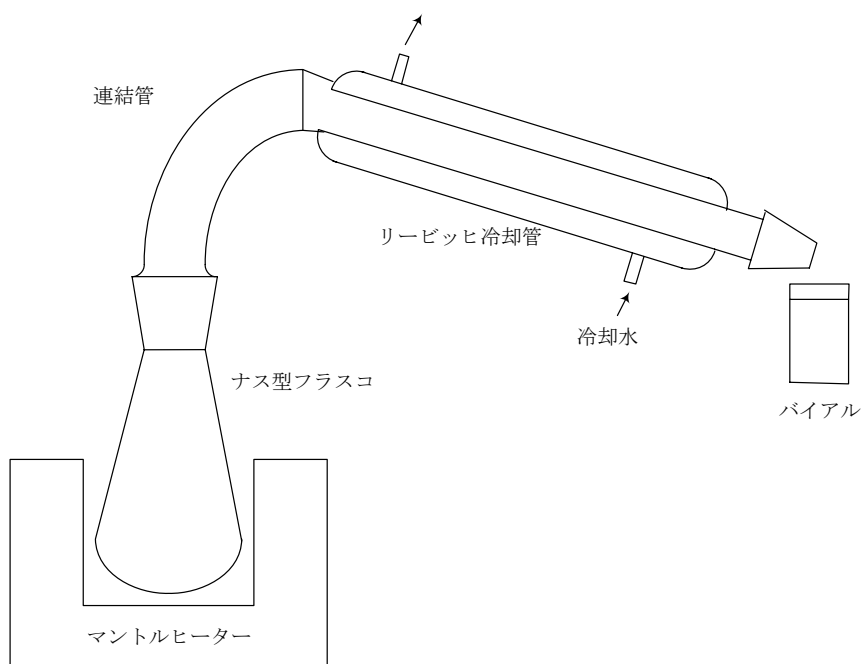


図4.3 蒸留装置

5. ^{14}C 分析法

5.1 要旨

熔融固化体やコンクリートなどの固体試料を、水酸化ナトリウムとともに加熱・融解して分解し、融解液から二酸化炭素ガスを捕集する。また廃液試料および金属試料(ステンレスなど)を、酸素気流中で試料を900°Cに加熱し、発生した二酸化炭素ガスを捕集する。回収した ^{14}C は液体シンチレーション測定を行い、放射能を定量する。

5.2 適用範囲

本分析法は廃液試料, 金属試料, コンクリート, コンクリートなどから製作される熔融固化体等の ^{14}C の分析に適用することができる。目安として検出限界値は, 供試料 1 g, 計数効率 60%, 液体シンチレーションカウンタでの測定時間 100 分間のとき 0.05 Bq/g である。

5.3 試薬および器具・装置

5.3.1 試薬

- ・硝酸
- ・水酸化ナトリウム: 粉末状にしたもの
- ・炭酸ナトリウム
- ・ホプカライト(酸化触媒)
- ・四塩化炭素
- ・二酸化炭素吸収剤: パーキンエルマー社製 Carbo-Sorb E など
- ・シンチレータ: パーキンエルマー社製 Permafluor E⁺ など
- ・ ^{14}C 放射能標準: 正確な放射能濃度が保証されているトルエン溶液
- ・窒素ガス: 純度 99.999%以上
- ・酸素ガス: 純度 99.98%以上

5.3.2 器具・装置

- ・流量計: 0~100 ml/min の流量を測定できるもの
- ・石英管: $\phi 21$ mm×長さ 450 mm と $\phi 10$ mm×長さ 450 mm を接続したもの
- ・電気炉: 550°Cで温度制御が可能なもの
- ・管状電気炉: 500°Cおよび 900°Cで温度制御可能なもの
- ・液体シンチレーションカウンタ

5.4 操作

5.4.1 化学分離

熔融固化体, コンクリートなどの固体試料からの ^{14}C 分離

^{14}C 分析スキーム及び ^{14}C 分離装置について、それぞれ図 5.1, 図 5.2 に示す(注 1)。粉碎した試料 0.1 ~ 1 g をニッケルるつぼに量り取り、10wt% 炭酸ナトリウム溶液を 1~10 ml 加える。るつぼをホットプレート上で穏やかに加温し、水分を蒸発させる。試料に対して 10 倍量(1~10 g)の水酸化ナトリウム粉末を試料を覆うように加える。るつぼの蓋のすき間を少し空けて電気炉に入れ、110°C で 60 分間乾燥させる。乾燥後、550°C に昇温して 30 分間加熱して試料をアルカリ融解する。放冷後、水で融成物を溶解し、分離装置(図 5.2)のボトルに融解液を移す。融成物を溶解する際に、試料の化学組成により酸化物沈殿が生成する場合は、沈殿もすべてボトルに移す(注 2)。

2 段の ^{14}C トラップには、それぞれ Carbo-Sorb E 5 ml 入れる。試料から発生する二酸化炭素量が多い場合は適宜使用量を増やす(注 3)。窒素ガスを 50 ml/min でページしながらアルカリ融解液に希硝酸を加えて、水溶液を pH 1 以下にする。窒素ページを 3 時間行い二酸化炭素を回収する(注 4)。分離操作後、 ^{14}C トラップの Carbo-Sorb E 溶液をバイアルに移す。Permafluor E⁺ 1 ml で ^{14}C トラップを 2 回ずつ洗浄し、その洗液もバイアルに移す。さらに Permafluor E⁺ 6 ml をバイアルに加えて溶液の体積を 20 ml とし、よく混合して液体シンチレーション測定試料を調製する。

廃液, 金属試料からの ^{14}C 分離

^{14}C 分析スキーム及び ^{14}C 分離装置について、それぞれ図 5.3, 図 5.4 に示す(注 1)。

石英管、 ^3H トラップ(注 5)、 ^{14}C トラップの順に接続し、 ^3H トラップにはメタノールドライアイスで冷却した U 字管を 2 段使用する。 ^{14}C トラップには前述の分離操作と同様に 2 段とも Carbo-Sorb E 5 ml を使用する。加湿した酸素を 50 ml/min で石英管上流側から流しながらホブカライトを 500°C で加熱し、ホブカライトから水が出なくなるまで乾燥させる。その後、試料を石英製ボートにのせて担体として 10wt% 炭酸ナトリウム溶液を 1 ml 加え石英管内に設置し、試料側の管状電気炉を 500°C で 60 分間加熱する。試料乾燥後、試料側管状電気炉を 900°C に昇温してさらに 60 分間加熱し二酸化炭素を回収する。

^{14}C トラップの Carbo-Sorb E 溶液をバイアルに移し、Permafluor E⁺ 1 ml で ^{14}C トラップ内壁を 2 回ずつ洗浄して、洗液もバイアルに移す。溶液体積が 20 ml となるように Permafluor E⁺ 6 ml をバイアルに加えて、よく混合して液体シンチレーション測定試料を調製する。

5.4.2 測定

液体シンチレーション測定試料を液体シンチレーションカウンタで測定する。1 回あたり 20 分間測定し、それを 10 サイクル行う。異常値は除き、得られた測定値から放射能を定量する。クエンチング標準は、放射能標準 ^{14}C -トルエンを用いて Carbo-Sorb E と Permafluor E⁺ を混合して調製する。放射能標準を 0.5 ml と Carbo-Sorb E 9.75 ml と Permafluor E⁺ 9.75 ml を混合し、さらにクエンチャーとして四塩化炭素また

はニトロメタンを 0-88 μl 加える。調製したクエンチング標準は、測定試料と同様に液体シンチレーション測定を行い、得られたクエンチング曲線から測定試料の定量を行う。クエンチング補正用の標準試料の作製例を以下に示す。

クエンチング補正用標準試料の組成 [m ℓ]

No.	^{14}C 標準溶液	クエンチャー [μl]	Carbo-Sorb E	Permafluor E+	試料容量
1	0.5	0	9.75	9.75	20
2	0.5	5	9.75	9.75	20
3	0.5	10	9.75	9.75	20
4	0.5	22	9.75	9.75	20
5	0.5	44	9.75	9.75	20
6	0.5	88	9.75	9.75	20

5.5 注意事項

注 1 二酸化炭素ガスとして回収するため、分離装置の気密性に注意する必要がある。

注 2 アルカリ融解後の融解液に希硝酸を加える際、ケイ酸塩沈殿が生成すると回収率が低下する場合がありますので、担体として炭酸ナトリウムを加えて、かつ十分な量の水で融成物を溶解することが必要である。

注 3 パーキンエルマー社製 Carbo-Sorb E は二酸化炭素と反応してカルバミン酸を生成し、1 mlあたり二酸化炭素を 4.8 mmol 吸収することができる。二酸化炭素重量に換算すると 0.21 g に相当する。

注 4 回収実験として、 ^{14}C (炭酸ナトリウム) 67.6 Bq を含む約 0.2 M 硝酸の 200 ml 水溶液を用いて、窒素パージを行い ^{14}C 回収率を測定したところ、1 時間で 92%、2 時間で 98%、3 時間で 100%以上が回収されることを確認している。

注 5 ^3H トラップに回収された水は蒸留後 ^3H の分析に使用できる。(4 章の ^3H 分析法を参照)

5.6 解説

^{14}C は 156.1 keV の β 線放出核種であり、放射能測定のためには試料からの分離が必要となる。水、空気、土壌、生物試料¹⁾およびコンクリート試料²⁾を対象とした従来の ^{14}C 分析法では、燃焼法による分離が用いられている。この方法は、密閉した容器に酸素ガスを流しながら試料を高温加熱することで、二酸化炭素として分離する方法である。複数の試料を同時に処理することは難しいが、試料が石英管に入る大きさであれば特別な前処理をせず分離操作を行える簡易な分離法である。

しかし溶融固化体試料のように、高温で溶融処理され、放射性核種の閉じ込め性能の高い試料については、燃焼法による ^{14}C の分離は困難な可能性がある。そこで溶融固化体試料から確実に ^{14}C を分離する方法として、アルカリ融解を用いる簡易迅速分析法を提案し、本指針に記述した。この方法は溶融固化

体試料を過剰量の水酸化ナトリウムとともに 550°C に加熱してアルカリ融解することにより、溶融固化体の主な試料マトリクスである酸化ケイ素の三次元構造を分解する方法である。複数の試料を同時に分解でき、コンクリート試料等にも適用できる。アルカリ融解した融成物は、水溶液化した後、 ^{14}C を二酸化炭素として分離し、液体シンチレーション測定により放射能を測定できる。

^{14}C を含有する模擬溶融固化体試料にアルカリ融解を用いた本分析法を適用したところ、含有量と分析値が良く一致し、正確に分析できることが分かった。

廃液試料やステンレス配管試料等については、燃焼法による分析法を記述した。原子力機構で発生したステンレス配管試料の分析において ^{14}C が十分に分離されていることを確認するために、分離操作後のステンレス配管試料の表面を 0~50 μm 、50~100 μm まで希酸で溶解して溶液中の ^{14}C を測定した。 ^{14}C は検出されず、表面に付着していた ^{14}C は燃焼法によって、金属表面から分離回収されたことが確認できた。

参考文献

- [1] 文部科学省, 放射能測定シリーズ 25 放射性炭素分析法, 日本分析センター, 千葉 (1993).
- [2] A. Endo, Y. Harada, K. Kawasaki, M. Kikuchi, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **60**, 955 (2004).

(石森 健一郎)

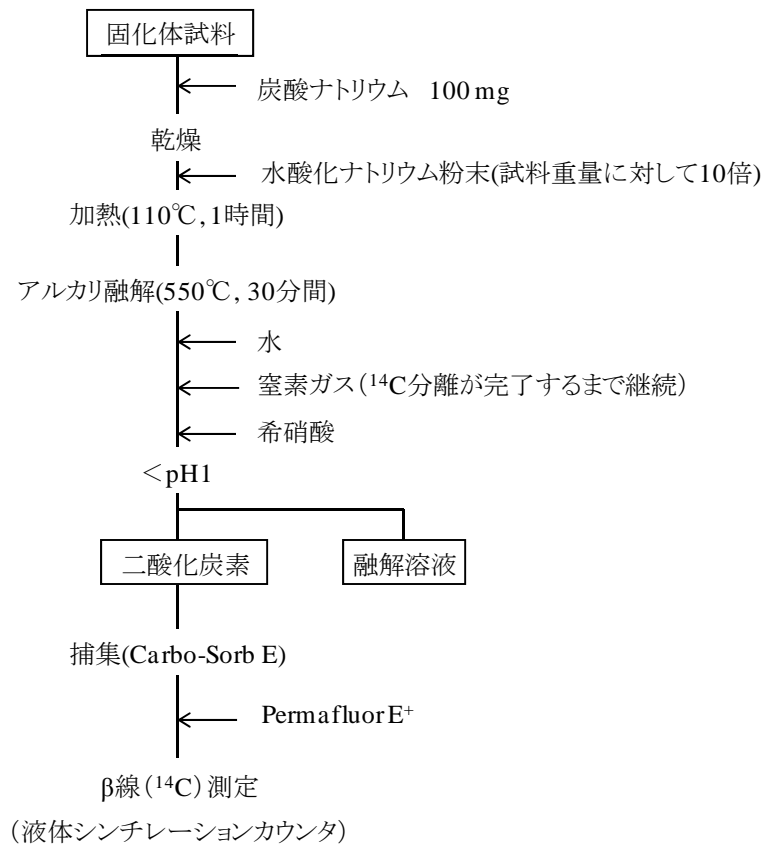


図5.1 固化体試料の ^{14}C 分析スキーム

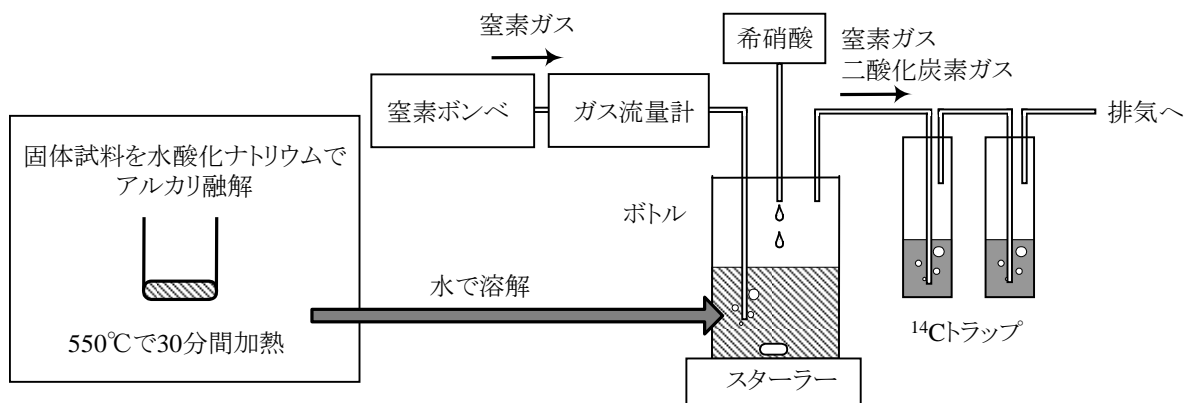


図5.2 固化体試料(コンクリートや溶融固化体など)からの ^{14}C 分離装置

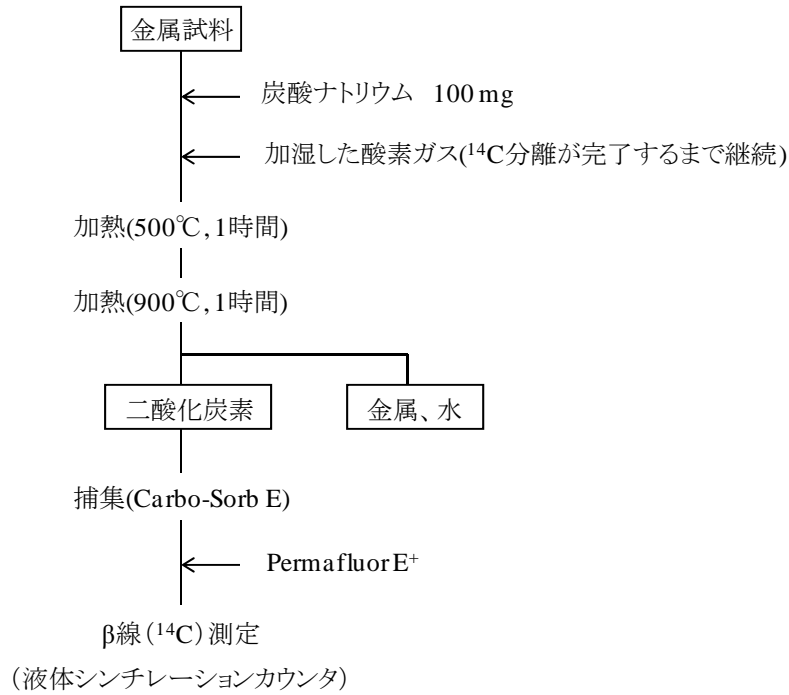


図5.3 金属試料の ^{14}C 分析スキーム

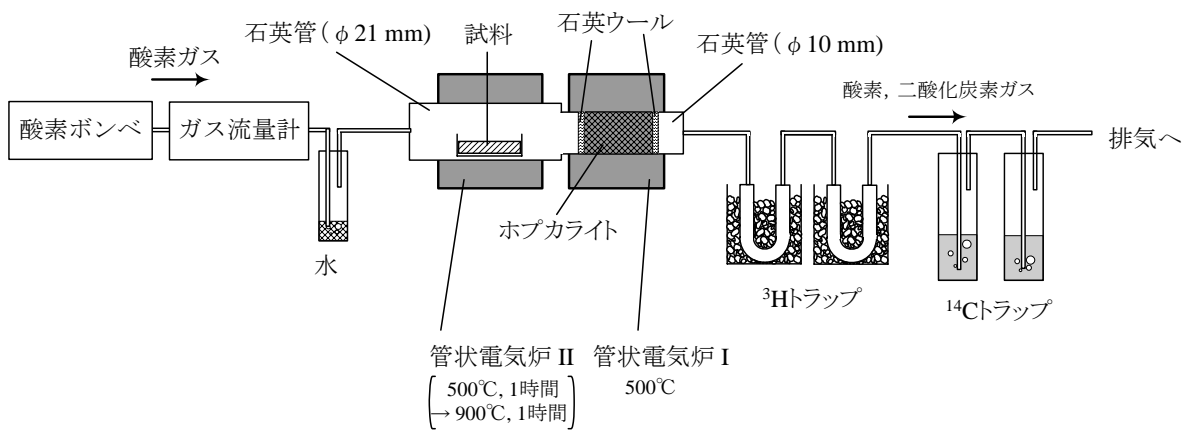


図5.4 金属試料(ステンレスなど)からの ^{14}C 分離装置

6. ^{36}Cl 分析法

6.1 要旨

溶融固化体やコンクリートなどの固体試料に、担体として塩化ナトリウムを加えて、過剰量の水酸化ナトリウムとともに加熱・融解して分解し、融成物を水で溶解する。金属試料(ステンレスなど)は、担体として塩化ナトリウムを加えて水分を含む酸素気流中で 900°C に加熱し、発生した塩素を捕集する。分離・捕集された塩素含有溶液は、必要に応じて炭酸塩および水酸化物沈殿による妨害核種の除去や塩化銀沈殿による精製を行い、ガスフロー型計数管で β 線を測定して放射能を定量する。

6.2 適用範囲

本分析法は廃液試料, コンクリート, コンクリートなどから製作される溶融固化体の ^{36}Cl の分析に適用することができる。目安として検出限界値は, 供試料 0.5 g, 計数効率 50%, ガスフロー型計数管による測定時間 60 分のとき 0.04 Bq/g である。

6.3 試薬および器具・装置

6.3.1 試薬

- ・塩化ナトリウム
- ・ヨウ化カリウム
- ・硝酸
- ・硫酸
- ・硝酸銀
- ・炭酸ナトリウム
- ・亜鉛粉末
- ・亜硫酸水素カリウム
- ・亜硝酸ナトリウム
- ・水酸化ナトリウム: 特級品を粉末状にしたもの
- ・ホプカライト(酸化触媒)
- ・ポリビニルピロリドン(PVP)
- ・ ^{36}Cl 放射能標準: 正確な放射能濃度が保証されている塩化ナトリウム水溶液
- ・酸素ガス: 純度 99.98%以上
- ・固相ディスク: Empore 3M 製, SDB-XD をコンディショニングしたもの

6.3.2 器具・装置

- ・流量計: 0~100 ml/min の流量を測定できるもの

- ・電気炉:550℃で温度制御が可能なもの
- ・管状電気炉:500℃および900℃で温度制御が可能なもの
- ・ガスフロー型低バックグラウンドβ線測定装置

6.4 操作

6.4.1 化学分離

溶融固化体, コンクリートなどの固体試料からの³⁶Cl分離

³⁶Cl分析スキーム及び測定試料の作製について, それぞれ図6.1, 図6.2に示す。

粉碎した試料0.1~1 gをニッケルるつぼに量り取り, 塩素担体として添加量が5 mgとなるように0.1 M塩化ナトリウム水溶液1.41 mlを加え, またヨウ素担体添加量が1 mgとなるように0.01 Mヨウ化カリウム水溶液0.788 ml加える。るつぼをホットプレート上で穏やかに加熱し水分を蒸発させる。直ちに, 試料に対して10倍量(1~10 g)の水酸化ナトリウム粉末を試料を覆うように加え, るつぼを電気炉に入れて110℃で60分間乾燥させる。その後, 550℃に昇温して30分間加熱して試料をアルカリ融解する。放冷後, るつぼに水(50~500 ml)を加え融成物を溶解する。炭酸ナトリウムを加えてかき混ぜながら加熱し, 遠心分離およびろ過により沈殿を取り除く。

ろ液に硝酸(1+3)を加えて酸性にし(注1), 1wt%亜硫酸水素カリウム溶液1 mlを加えてよく攪拌する。その後10wt%硝酸銀1 mlを加えてハロゲン化銀の沈殿を生成させ, メンブレンフィルタで吸引ろ過する。ろ別した沈殿は, 亜鉛粉末を入れたビーカーにメンブレンフィルタごと沈殿を下に向けて入れ, 硫酸(1+8)0.5 mlを加えてメンブレンフィルタをまんべんなく湿らせる。30分間~60分間反応後, ビーカーとメンブレンフィルタを純水で洗浄し, ろ別する。ろ液に5wt%亜硝酸ナトリウム水溶液1 mlを加えて, 生成したI₂をPVP含浸SDB-Diskに通液して分離除去する。

なおPVP含浸SDB-diskは, SDB-diskをコンディショニング後10wt%PVP-50%メタノール水溶液を10 ml通液して調製する(注2)。5wt%亜硝酸ナトリウム水溶液1 mlでPVP含浸ディスクを洗浄し, ディスク通過液を合わせたものに, 希硝酸と10wt%硝酸銀溶液を加えて塩化銀を沈殿させて(注3), 孔径0.45 μm, φ25 mmのメンブレンフィルタでろ別する。

ろ別した塩化銀沈殿を1 M硝酸, 水, メタノールで十分洗浄し, メンブレンフィルタごと80℃で穏やかに乾燥する。塩化銀の乾燥重量を秤量して回収率を算出する。沈殿の表面をマイラー膜で覆いφ23 mmのプラスチックディスクと24 mmテフロン製リングで固定して測定試料とする。

金属試料からの³⁶Cl分離

³⁶Cl分析スキーム及び³⁶Cl分離装置について, それぞれ図6.3, 図6.4に示す。

石英管,³Hトラップ(注4), ³⁶Clトラップの順に接続する。³Hトラップはメタノールドライアイスで冷却したU字管を2段使用する。³⁶Clトラップには0.006 M炭酸ナトリウム溶液10 mlを2段用いる。石英管の上流から加湿した酸素を50 ml/minで流しながらホプカライト側の管状電気炉を500℃で加熱し, ホプカライ

トから水が出なくなるまで乾燥させる。その後、試料を石英ボートにのせて塩素担体添加量が 5 mg となるように 0.1 M 塩化ナトリウム水溶液 1.41 ml, またヨウ素担体の添加量は 1 mg となるように 0.01 M ヨウ化カリウム水溶液 0.788 ml 加えて石英管内に設置する。試料側の管状電気炉を 500°C で 60 分間加熱する。乾燥後、試料側管状電気炉を 900°C に昇温して 60 分間加熱し ^{36}Cl を回収する。

^{36}Cl トラップの炭酸ナトリウム溶液は、ろ液に硝酸(1+3)を加えて酸性にし、1wt% 亜硫酸水素カリウム溶液 1 ml を加えてよく攪拌する。その後 10wt% 硝酸銀を加えてハロゲン化銀の沈殿を生成させ、メンブレンフィルタで吸引ろ過する。ろ別した沈殿は、亜鉛粉末を入れたビーカーにメンブレンフィルタごと沈殿を下に向けて入れ、硫酸(1+8) 0.5 ml を加えてメンブレンフィルタをまんべんなく湿らせる。30 分間～60 分間反応後、ビーカーとメンブレンフィルタを純水で洗浄し、ろ別する。ろ液に 5wt% 亜硝酸ナトリウム水溶液 1 ml を加えて、生成した I_2 を PVP 含浸ディスクに通液して分離除去する。PVP 含浸ディスクを 5wt% 亜硝酸ナトリウム水溶液 1 ml で洗浄し、ディスク通過液を合わせて希硝酸、10wt% 硝酸銀溶液を加えて塩化銀を沈殿させて、孔径 $0.45\ \mu\text{m}$, $\phi 25\ \text{mm}$ のメンブレンフィルタでろ別する。ろ別した塩化銀沈殿を 1 M 硝酸、水、メタノールで十分洗浄し、メンブレンフィルタごと 80°C で穏やかに乾燥する。塩化銀の乾燥重量を秤量して回収率を算出する。沈殿の表面をマイラー膜で覆い $\phi 23\ \text{mm}$ のプラスチックディスクと 24 mm テフロン製リングで固定して測定試料とする(図 6.2)。

6.4.2 測定

ガスフロー型検出器で測定試料を測定する。1 回あたり 60 分間測定し、それを 6 サイクル行う。異常値は除き、得られた測定値から放射能を定量する。計数効率校正用標準試料は、既知量の ^{36}Cl 放射能標準に対して担体として加える塩素量を変えた塩化銀を調製したものを使用する。計数効率校正用標準試料の作製例を以下に示す。

計数効率校正用標準試料

No.	^{36}Cl 標準 [Bq]	塩化銀沈殿 [mg]
1	10	0.5
2	10	1
3	10	2
4	10	5
5	10	10
6	10	20

測定試料と同様にガスフロー型検出器で測定を行い得られた計数効率校正曲線から測定試料の定量を行う。

6.5 注意事項

- 注 1 アルカリ融解後の溶液中にはケイ酸塩が溶解しており、あらかじめ希釈しておかないと溶液を酸性に調整した際にケイ酸塩が析出し、 ^{36}Cl の回収率が極端に低下してしまうので注意する必要がある。
- 注 2 PVP をディスクに含浸することにより、分離されたヨウ素の揮発を抑えることができる。
- 注 3 沈殿をメンブレンフィルタ上に均一に捕集するため、沈殿の粒径はあまり大きくならないように注意する。
- 注 4 ^3H も分析する場合は、4 章の ^3H 分析法を参照。

6.6 解説

本分析法では、コンクリートや溶融固化体試料からの ^{36}Cl 分離のための試料前処理法として、アルカリ融解法を採用している。試料と過剰量の水酸化ナトリウムを混合して 550°C で加熱することにより試料マトリクスを容易に分解し、融成物の水溶液から ^{36}Cl を高い回収率で分離することが可能である。アルカリ融解法は分解に要する時間が少なく、複数の試料を同時に処理できる利点がある。ただし、試料を全量分解するため、表面が汚染された金属配管等の試料には適した方法ではない。コンクリート試料では、密閉状態で酸に浸漬して、加温しながら ^{36}Cl を分離回収する例も報告されている¹⁾が、金属試料の場合は、酸を大量に使用することにより、塩化水素として ^{36}Cl が損失してしまう可能性があるため、あまり有効ではない。そこで、本分析法では、金属試料に対しては、燃焼法を適用している²⁾。

^{36}Cl と同じハロゲンである ^{129}I 、 ^{131}I を分離するための操作として、従来法では、有機溶媒を用いた溶媒抽出や陰イオン交換樹脂を用いたクロマトグラフィーにより精製を行うため、分析における廃棄物の発生も無視できない。そこで本分析法では、分離媒体としてディスク型固相 SDB-disk を使用することで、操作の迅速化を可能とした。

^{36}Cl の放射能測定は、一般に液体シンチレーションカウンタによる測定が行われているが、多くの場合、シンチレーションカクテルに塩化銀を溶解して測定試料を調製するため、溶解度があまり高くないことや、銀の変色、クエンチングが起りやすいことなどに注意を要する。液体シンチレーションカクテルを調製する際に、あらかじめ陰イオン交換樹脂を用いて銀を分離する方法も報告されている³⁾。銀によるクエンチングを抑え、液体シンチレーションカクテルへの塩素の溶解量を上げることができるが、液体シンチレーションカクテルの調製に必要な操作が煩雑である。

本分析法では、 ^{36}Cl の放射能測定において、ガスフロー型低バックグラウンド β 線測定装置を使用し、塩化銀沈殿を測定試料として放射能測定する方法を提案している。塩化銀沈殿の表面をマイラー膜で覆い、そのまま放射能を測定することが可能である。また ^{36}Cl の回収率の測定には、一般にイオンクロマトグラフィー、もしくはイオン電極測定法が用いられているが、本分析法では塩化銀の重量分析により回収率を算出し、より簡易で迅速な分析操作を可能とした。本分析法を ^{36}Cl を含有する模擬溶融固化体試料の分析に適用した結果、90%以上の高い回収率が得られ、精度良く正確に分析できることを確認した。

参考文献

- [1] L. Ashton, P. Warwick, D. Giddings, *Analyst*, 124, 627 (1999).
- [2] M. Ito, K. Watanabe, M. Hatakeyama, *et al.*, *Analyst*, 127, 964 (2002).
- [3] X. Hou, L.F. Ostergaard, S.P. Nielsen, *Anal. Chem.*, 79, 3126 (2007).

(石森 健一郎)

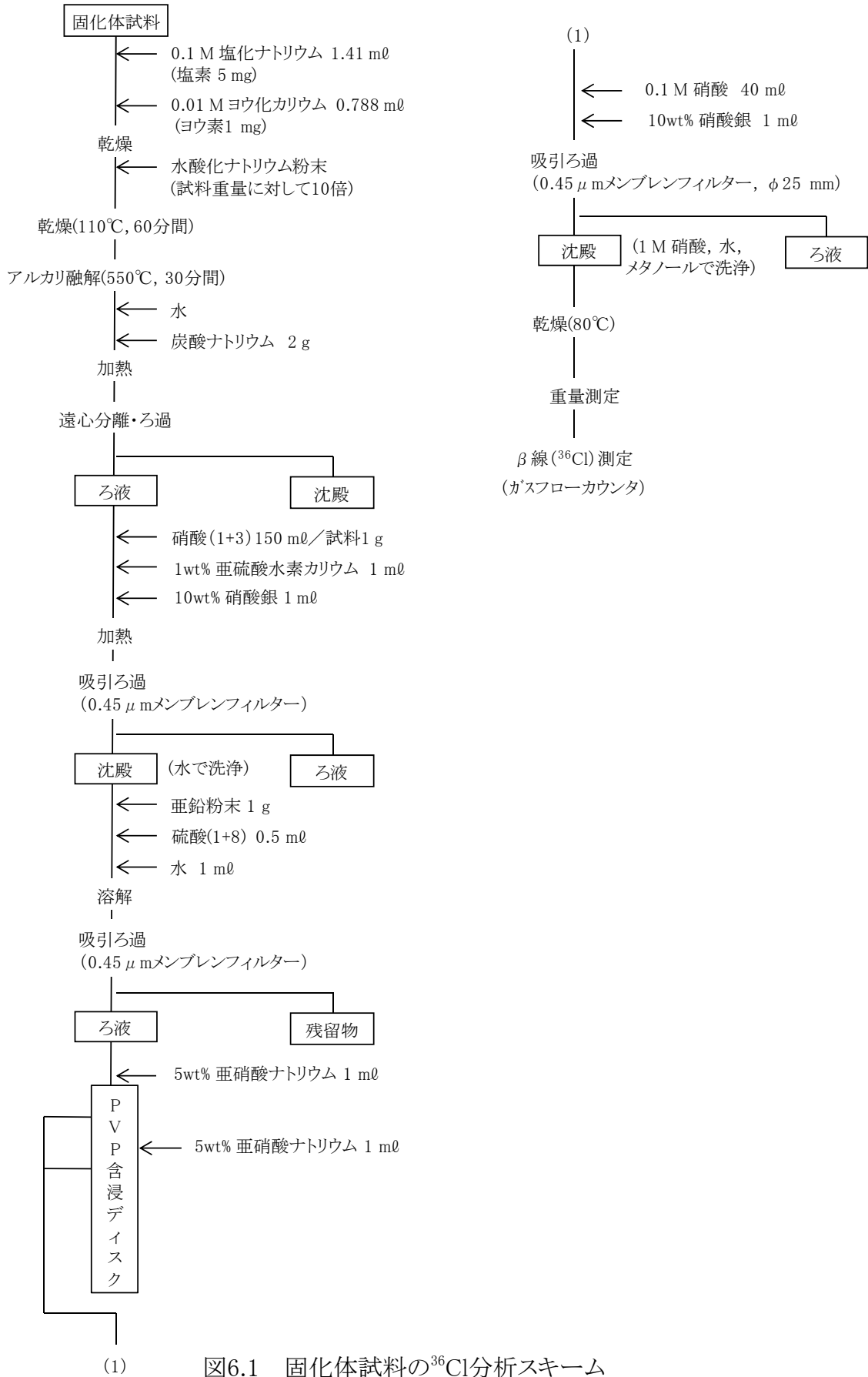


図6.1 固化体試料の³⁶Cl分析スキーム

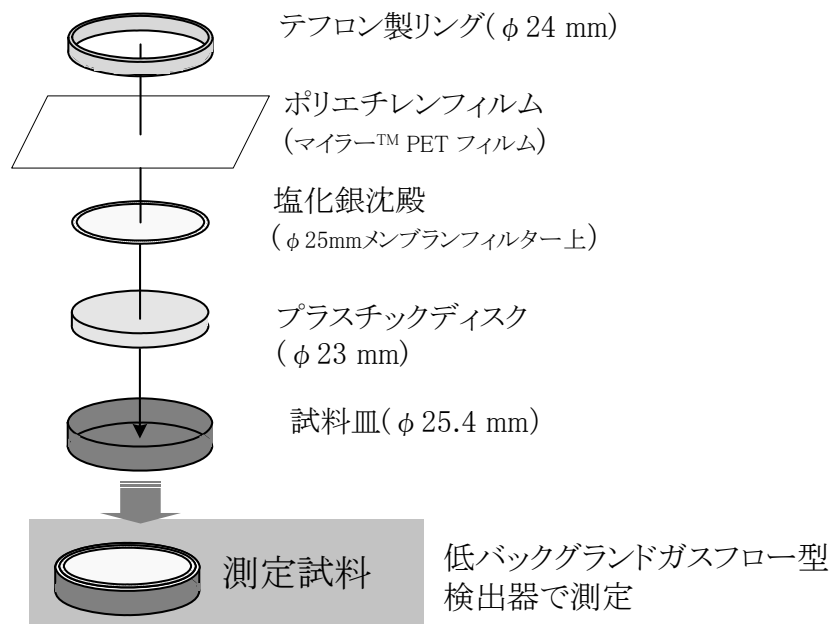


図6.2 測定試料の作製

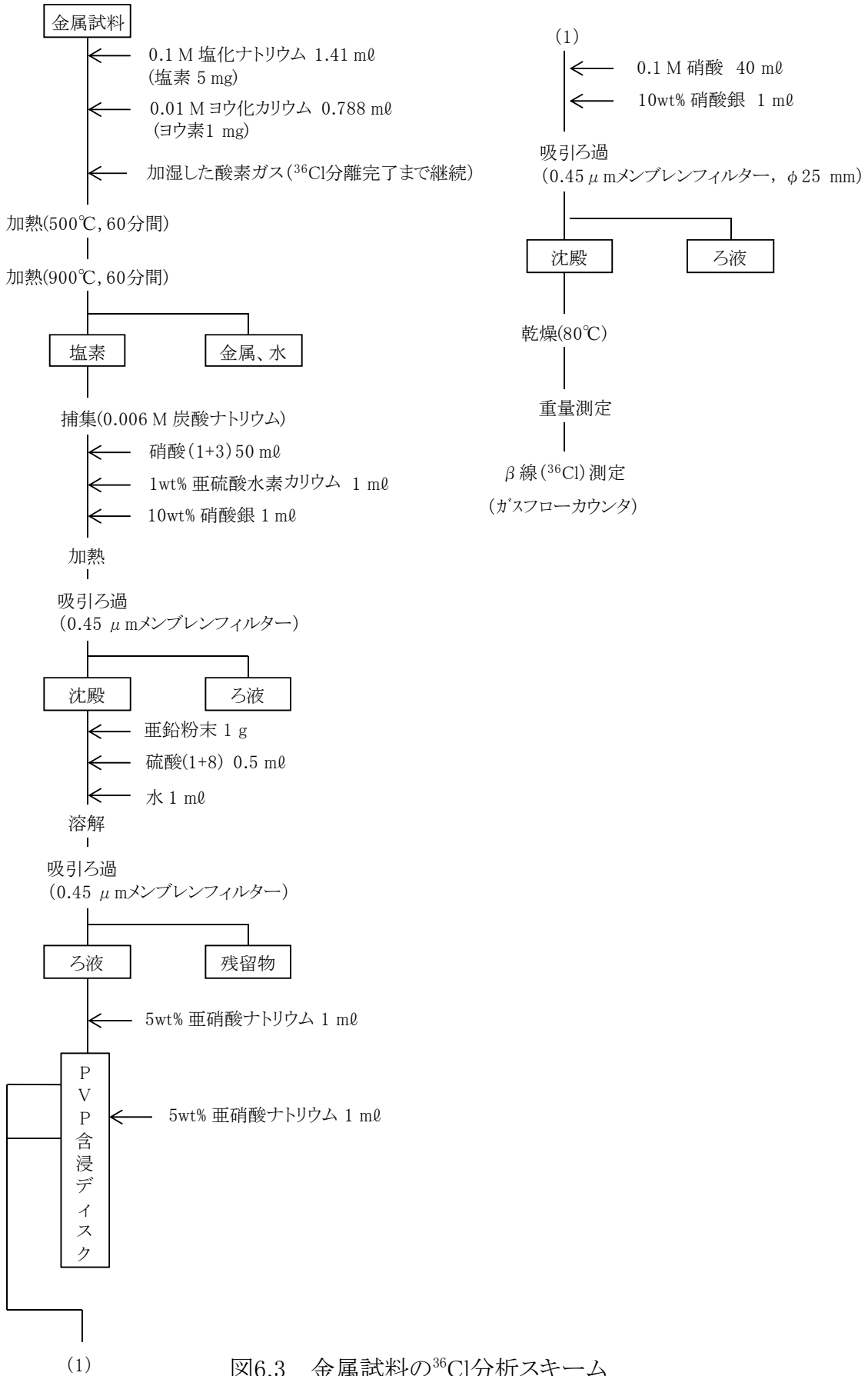


図6.3 金属試料の ^{36}Cl 分析スキーム

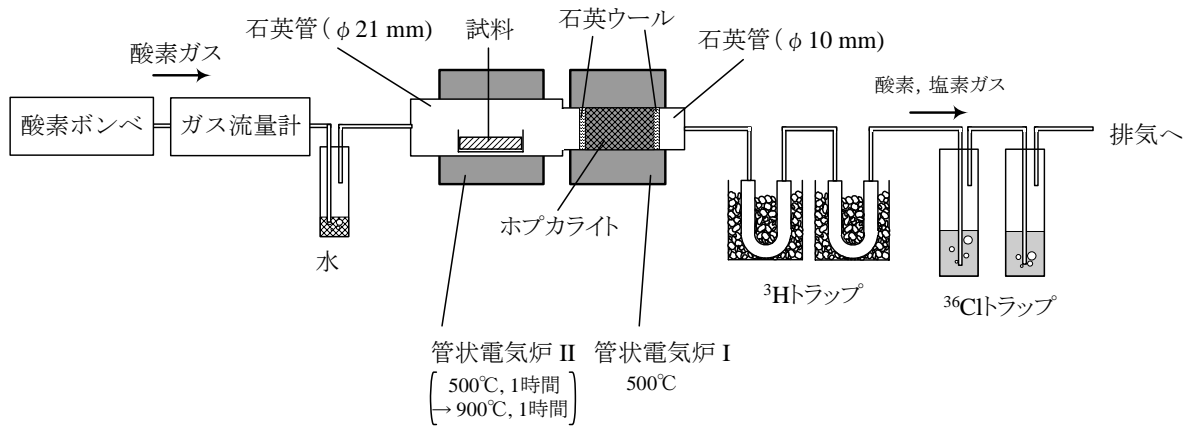


図6.4 金属試料の ^{36}Cl 分離装置

7. ^{41}Ca 分析法

7.1 要旨

酸分解して得られた試料溶液から主な核種を分離したのち、シュウ酸カルシウム沈殿として ^{41}Ca を回収する。このシュウ酸カルシウムを原子源に用いて、レーザー共鳴電離質量分析法(RIMS)により ^{41}Ca の定量を行う。真空中、抵抗加熱によりシュウ酸カルシウムからカルシウム原子を発生させ、質量分析により同位体比 ($^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$) として計測し、元素としてのカルシウムの含有量から ^{41}Ca を定量する。

7.2 適用範囲

対象試料として、カルシウム担体を添加せずに 1 mg 以上のカルシウムを回収できるコンクリートなどの試料に適用可能である。この中に含まれる 1~3 Bq (試料のカルシウム含有量 3~9%) までの ^{41}Ca を定量できる。

7.3 試薬および器具・装置

7.3.1 試薬

- ・塩酸
- ・硝酸
- ・酢酸
- ・酢酸アンモニウム
- ・メタノール
- ・シュウ酸アンモニウム
- ・アンモニア水
- ・強塩基性 I 型陰イオン交換樹脂 (Cl 形):Dowex 1-X8 (200-400 mesh) など 10 ml をコンディショニングしたもの
- ・強酸性陽イオン交換樹脂 (H 形):Dowex 50W-X8 (200-400 mesh), Amberlite CG-120 (100-200 mesh) など 10 ml をコンディショニングしたもの

7.3.2 器具・装置

- ・レーザー共鳴電離質量分析装置(RIMS)

7.4 操作

7.4.1 前処理

酸分解して得られた試料溶液(注 1)を一定量分取し、ホットプレート上で蒸発・乾固したのち、12 M 塩酸 5 ml で溶解する。

7.4.2 カルシウムの分離精製

^{41}Ca の分析スキームを図 7.1 に示す。詳細は参考文献[1]を参照(注 2)。調製した溶液をあらかじめコンディショニングした陰イオン交換樹脂および陽イオン交換樹脂(各 10 ml)に通液する(注 3)。樹脂の洗浄のため、まず 12 M 塩酸 20 ml を通液する。次に、上部の陰イオン交換樹脂を切り離して、下部の陽イオン交換樹脂に対して、洗浄のため 12 M 塩酸 25 ml を通液する。その後、陽イオン交換樹脂に対して、4 M 硝酸を 50 ml 通液して、カルシウム、ユウロピウム、バリウム等を溶離させる。溶離液は蒸発・乾固したのち、1 M 塩酸 6 ml で溶解する。この溶液を陽イオン交換樹脂 10 ml に通液し、続いて、0.8 M 酢酸アンモニウム-1 M 酢酸溶液(1+1)を 100~230 ml 通液し、ユウロピウムを溶出させる。その後、2 M 酢酸アンモニウム-メタノール(1+1)を 60~75 ml 通液して、カルシウムを溶離させる。

7.4.3 シュウ酸カルシウム沈殿の作製

カルシウムを含む溶離液を蒸発・乾固したのち、1 M 硝酸で溶解し、0.2 M シュウ酸アンモニウム 20 ml を加える。この溶液にアンモニア水を加え加熱することにより、シュウ酸カルシウムの沈殿を生成させる。溶液を放冷後、メンブレンフィルタ(孔径 $1\ \mu\text{m}$, $\phi 25\ \text{mm}$)を用いて沈殿を吸引ろ過する。回収したシュウ酸カルシウム沈殿は、赤外線ランプで乾燥させ、重量を測定する。乾燥させた沈殿は測定までデシケータにて保管する。

7.4.4 ^{41}Ca の定量

測定には、RIMS を使用する。十分に乾燥させたシュウ酸カルシウムの試料を、V シェイプのレニウムフィラメントに載せ、ロードロックから真空装置内に導入する。プログラム加熱(電流制御)により原子化を行い、レーザー波長 600.123 nm で共鳴イオン化された Ca^+ を、画像検出型の回転電場偏向システム付き飛行時間型質量分析装置(TOFMS)で同位体比測定する。直接的な測定データは $^{41}\text{Ca}/^{46}\text{Ca}$ の同位体比で得られるので、 ^{46}Ca の天然同位体存在度(0.004%)と測定試料中のカルシウム含有量を用いて、 ^{41}Ca を原子数で算出し、Bq 値に変換する。

7.5 注意事項

注 1 試料の前処理は、3 章の試料前処理法(マイクロ波加熱酸分解法)に従って行う。

注 2 陰イオン交換樹脂および陽イオン交換樹脂は、上下に結合した状態で使用する。

注 3 カルシウムの分離操作は、カルシウムの回収率を重視して行う。RIMS は、元素選択性が非常に高いことが特長であり、ユウロピウムや鉄の測定妨害はほぼ抑制される。分離の主たる目的は、共存核種による装置の汚染を防ぐことである。

7.6 解説

^{41}Ca (半減期 10.3 万年)から放出される X 線は低エネルギー(3.3 keV)であり、また、放出率も 12.6%と

低いことから、分析の非常に難しい核種の一つである。 ^{41}Ca をX線測定によって分析するためには、 ^{152}Eu 等の共存する γ 線放出核種から精密に化学分離したのち、長時間の放射線計測が必要である。

長半減期核種の計測においては、崩壊を測定するよりも原子数を計測する方が有利な場合がある。その際に課題となるのは、同重体や分子イオンの妨害を抑制することである。 ^{41}Ca を測定する場合、 ^{41}K 同重体および1 amu 違いの ^{40}Ca が大量に存在することが主たる問題である。本分析法では、レーザー共鳴イオン化による元素選択性により ^{41}K 同重体の妨害を抑制している。また、 ^{40}Ca による妨害は、回転電場偏向システムを応用したTOFMSにより、質量を検出位置で弁別してアバンダンス感度(1 amu 違いの質量間でのダイナミックレンジ)を 10^8 レベルに引き上げている。装置の測定原理等については、参考文献[2]を参照。

参考文献

- [1] M. Itoh, K. Watanabe, M. Hatakeyama, *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 372, 532 (2002).
- [2] 片山淳, 亀尾裕, 中島幹雄, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, 56(5), 229 (2008).

(片山 淳)

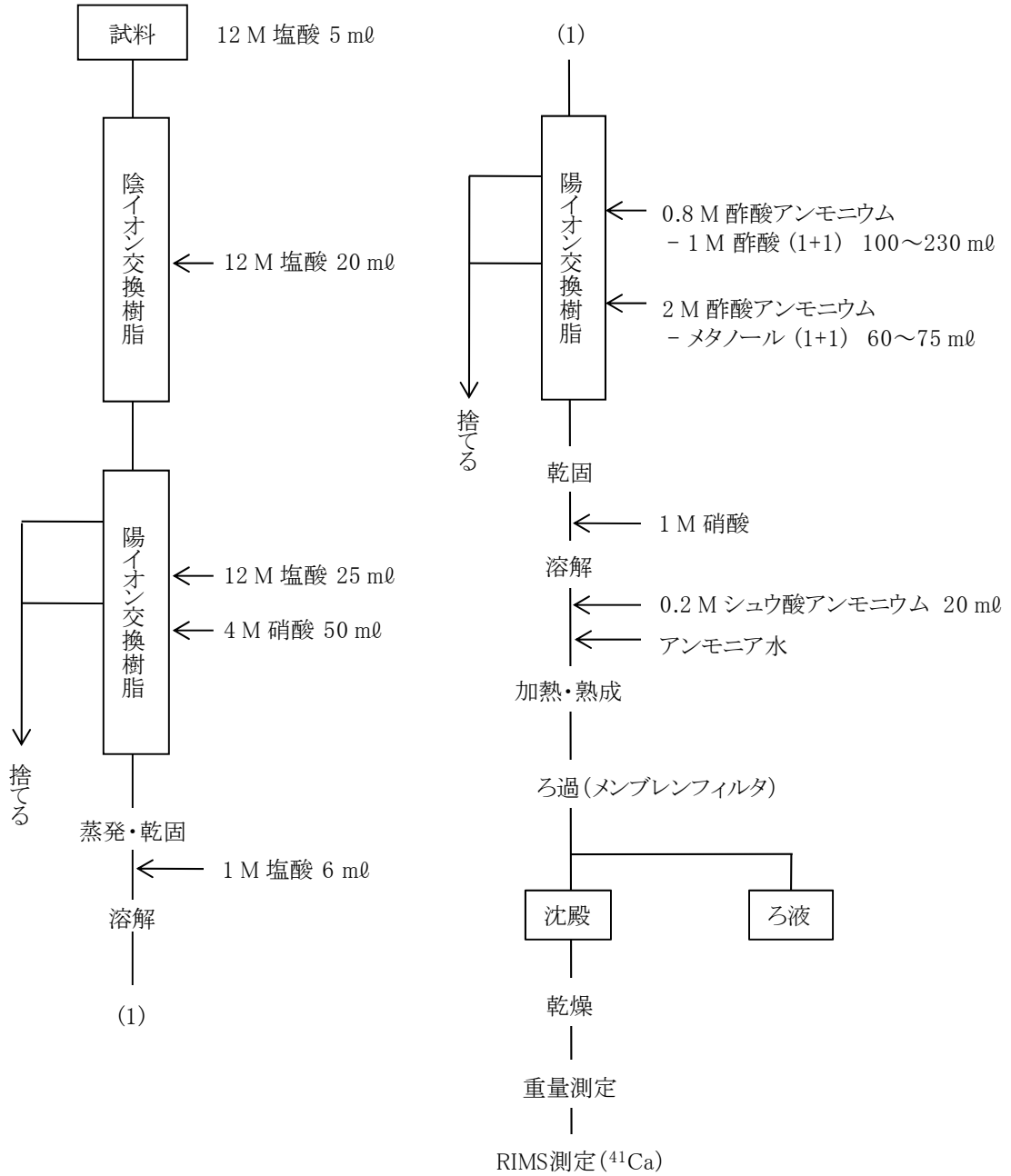


図7.1 ^{41}Ca の分析スキーム

8. ^{59}Ni , ^{63}Ni 分析法

8.1 要旨

試料溶液にニッケル担体を加え、沈殿分離およびイオン交換分離により ^{137}Cs , ^{90}Sr 等と分離したのち、ニッケルを固相抽出樹脂により回収する。樹脂から溶離させたニッケルを定容後、一部を分取し回収率の確認を行う。 ^{63}Ni の放射能は、液体シンチレーションカウンタで定量し、 ^{59}Ni は銅板上に電着したのち、低エネルギー光子測定用検出器で定量を行う。

8.2 適用範囲

対象試料として溶融固化体～1 g, 濃縮廃液～10 ml, 金属試料～0.5 g に適用でき、この中に含まれる 0.3 Bq までの ^{63}Ni および 0.07 Bq までの ^{59}Ni を定量できる。

8.3 試薬および器具・装置

8.3.1 試薬

- ・硝酸
- ・塩酸
- ・水酸化ナトリウム
- ・アンモニア水
- ・リンモリブデン酸アンモニウム三水和物
- ・エタノール
- ・ニッケル担体 (硝酸溶液, 1 mg/ml)
- ・クエン酸水素二アンモニウム
- ・電解液: 塩化アンモニウム 1 g と亜硫酸水素ナトリウム 0.1 g をアンモニア水 12 ml で溶解し、純水 8 ml を加えたもの
- ・強塩基性 I 型陰イオン交換樹脂 (Cl 形): Dowex 1-X8 (200-400 mesh), Amberlite CG-400 (100-200 mesh) など 10 ml をコンディショニングしたもの
- ・強酸性陽イオン交換樹脂 (H 形): Dowex 50W-X8 (200-400 mesh), Amberlite CG-120 (100-200 mesh) など 10 ml をコンディショニングしたもの
- ・ニッケル用固相抽出樹脂: Eichrom 製 Ni-Resin 100～150 μm , 5 ml をコンディショニングしたもの
- ・シンチレータ: パーキンエルマー社製 Aquasol-2 などの乳化シンチレータ
- ・ ^{63}Ni および ^{55}Fe 標準溶液: 100 Bq/ml 程度で濃度が既知のもの

8.3.2 器具・装置

- ・直流電源: 出力電流が 0～3 A, 出力電圧が 0～30 V, 電流値表示精度が 0.01 A 以下のもの

- ・電着用セル:ガラス製で内容積が 30 ml 程度で白金線陽極のもの
- ・低エネルギー光子測定用検出器:5.9 keV におけるエネルギー分解能が 400 keV 以下のもの
- ・マルチチャンネル波高分析器
- ・液体シンチレーションカウンタ
- ・誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)

8.4 操作

8.4.1 化学分離

^{59,63}Ni の分析スキームを図 8.1, 図 8.2 に示す。

溶融固化体・濃縮廃液の分析

試料溶液(注 1)を一定量分取し, 必要に応じてニッケル担体~2 mg を加え, 1 M 塩酸 20 ml 程度に調製する。この溶液にリンモリブデン酸アンモニウム三水和物 1 g を加えて攪拌し, 30 分程度静置してからろ紙(No. 5C)を用いて沈殿物のろ別を行い, ろ液を回収する。ろ液は蒸発・乾固したのち, 濃塩酸 20 ml で溶解する。この溶液を陰イオン交換樹脂および陽イオン交換樹脂に通液し, 濃塩酸 20 ml で樹脂を洗浄する。流出液および洗浄液を蒸発・乾固し(注 2), 塩酸(1+11) 5 ml で溶解する。さらに 1 M クエン酸水素二アンモニウム 1 ml を加え, アンモニア水で pH を 8~9 に調整する(注 3)。

この溶液を Ni-Resin カラムに通液し, 0.2 M クエン酸水素二アンモニウム 20 ml で洗浄し, さらにアンモニア水(1+100) 5 ml を通液する。次に, Ni-Resin カラムに 8 M 硝酸 15 ml を通液し, Ni を溶離させる。溶離液は, 0.5 ml 程度まで蒸発・濃縮したのち(注 4), 塩酸(1+23)で溶解し, 50 ml にメスアップする。

金属試料の分析

試料溶液を一定量分取し, 必要に応じてニッケル担体~2 mg を加え, 8 M 塩酸 20 ml 程度に調製する。この溶液を陰イオン交換樹脂に通液し, 塩酸(2+1) 20 ml で樹脂を洗浄する。以降の分離操作(蒸発・乾固および Ni-Resin への通液)は, 溶融固化体試料の場合と同様である。

8.4.2 測定

メスアップした溶液のうち 1 ml を分取し, ICP-AES によりニッケルの回収率を求める。また 5 ml を分取し, 液体シンチレータと混合し, ⁶³Ni の β 線測定を行う。残りの溶液(44 ml)は蒸発・乾固したのち, 電解液 5 ml で溶解し, 電着セルに移す。ビーカーを電解液 5 ml で 3 回洗浄し, この洗浄液を電着セルに移す。銅板を陰極, 白金線を陽極とし, 0.2 A の電流で 3 時間電着を行う。電着後は, 電解液を回収し, その中に残存するニッケルを ICP-AES で定量し, 電着率を求める。

銅板を水とアセトンで洗浄・乾燥させ, 低エネルギー光子測定用検出器を用いて, ⁵⁹Ni の壊変により放出されるコバルトの特性 X 線(6.9 keV)の測定を行う(注 5)。検出器の効率校正のため, ⁵⁵Fe を 20 Bq 程

度と鉄 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mg とを銅板上に電着し、電着重量と計数効率の関係を予め求めておく。
液体シンチレーション測定におけるクエンチング補正用の標準試料の作製例を以下に示す。

クエンチング補正用標準試料の組成 [mℓ]

No.	⁶³ Ni 標準溶液	クエンチャー	シンチレータ	試料容量
1	0.5	0	19.5	20.0
2	0.5	0.2	19.3	20.0
3	0.5	0.6	18.9	20.0
4	0.5	1.0	18.5	20.0

クエンチャーは四塩化炭素をシンチレータで 10%濃度に希釈して作製する。

8.5 注意事項

- 注 1 熔融固化体及び残渣の多い濃縮廃液の前処理は、3 章の試料前処理法(マイクロ波加熱酸分解法)に従って行う。
- 注 2 突沸しやすいので乾固直前は強熱しない。
- 注 3 沈殿が生成する場合は、一晚静置しろ紙(No. 5C)によりろ別する。
- 注 4 樹脂から流出したジメチルグリオキシムは完全に乾固すると再溶解が難しいので、乾固直前で加熱をやめる。
- 注 5 コバルトの特性 X 線(6.9 keV)は、ニッケルの特性 X 線とピークの裾が重なり合うため、スペクトル解析ソフトのピークフィッティング機能を使用し、スペクトル分離を行う。

8.6 解説

⁵⁹Ni および ⁶³Ni は、それぞれ低エネルギーの X 線および β 線のみを放出する核種であり、正確な放射能測定を行うためには、ニッケルを他の核種から十分に分離する必要がある。従来は、鉄やコバルト等を陰イオン交換樹脂により吸着させたのち、ニッケルジメチルグリオキシム錯体を生成させ、溶媒抽出によりニッケルの分離が行われていたが、分析に長時間を要することや、廃溶媒の発生が問題である。

これらの問題を解決するために、カラムの中でニッケルジメチルグリオキシム錯体の沈殿を形成させる Ni-Resin が利用され始めている¹⁾。しかし、従来の放射性ニッケル分析法における溶媒抽出の代わりに Ni-Resin を適用するだけでは、カラム内にニッケルジメチルグリオキシム錯体以外の沈殿が生成し、カラムの閉塞や除染係数の低下等の現象が見られる²⁾。この理由は、試料溶液に含まれるカルシウムがクエン酸と反応して沈殿を生成し、さらに ⁹⁰Sr が共沈して、ニッケルフラクシオンに混入するためである。

そこで ⁵⁹Ni および ⁶³Ni の放射能濃度が、FP 核種に比べ極めて小さい廃液試料等では、¹³⁷Cs をリンモリブデン酸アンモニウム三水和物によって、⁹⁰Sr やカルシウムを陽イオン交換樹脂によって分離する操作を

追加した。一方、金属試料では、一般にFP核種の濃度はあまり大きくないので、これらの操作を省略した分離スキームとし、試料の性状に応じた最適化を図っている。 ^{63}Ni は成績書付きのRIとして入手が容易であり、これを用いて液体シンチレーションカウンタの効率校正が行えるが、 ^{59}Ni はRIとして入手することがほぼ困難である。このため、本分析法では入手が比較的容易な ^{55}Fe を用いて低エネルギー光子測定用検出器の効率校正を行う。

本分析法を、原子力機構から発生した放射性廃液試料および金属試料の分析に適用したところ、70～100%の良好な回収率が得られた。また、 β 線スペクトルを測定したところ、 ^{63}Ni 以外の β 線放出核種の存在は認められず、十分に他の核種から分離されていることが確認できた。また電着線源の作製における回収率(電着率)は85～99%であり、安定してX線測定用の薄膜線源の作製が可能であった。本分析法により得られる ^{63}Ni の検出限界は、回収率80%、分取率10%、500分間測定(試料, B.G.), B.G.カウント率20 cpm, 計数効率60%とした場合、0.3 Bqである。 ^{59}Ni の検出限界は、回収率80%、分取率88%、電着率90%、計数効率15%、70時間測定とした場合、0.07 Bqである。

参考文献

- [1] 浅井志保, 坂井章浩, 吉森道郎, 他, JAERI-Tech 2003-071 (2003).
- [2] 亀尾裕, 原賀智子, 片山淳, 他, *RADIOISOTOPES*, 58(5), 153(2009).

(亀尾 裕)

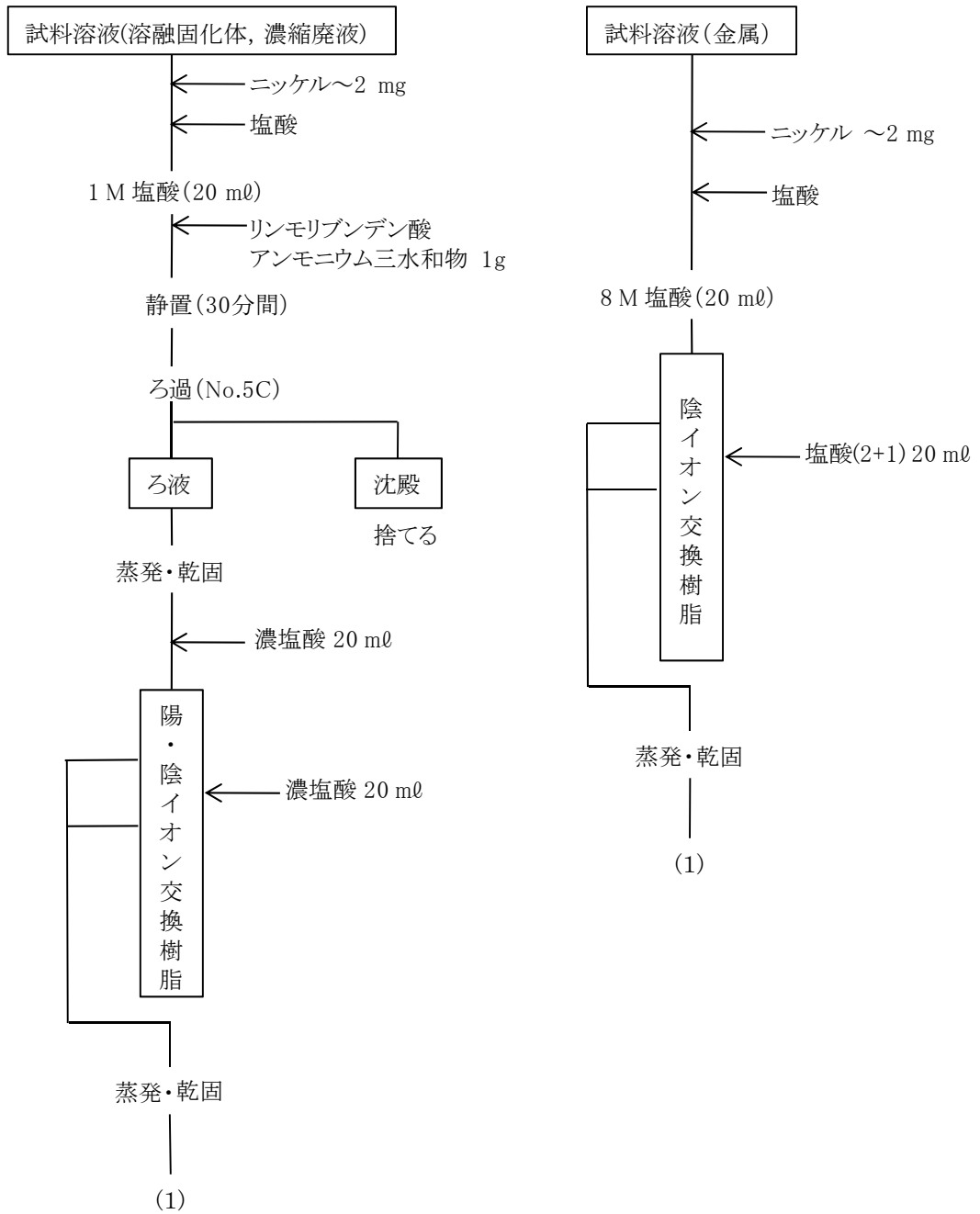


図8.1 $^{59,63}\text{Ni}$ の分析スキーム(1/2)

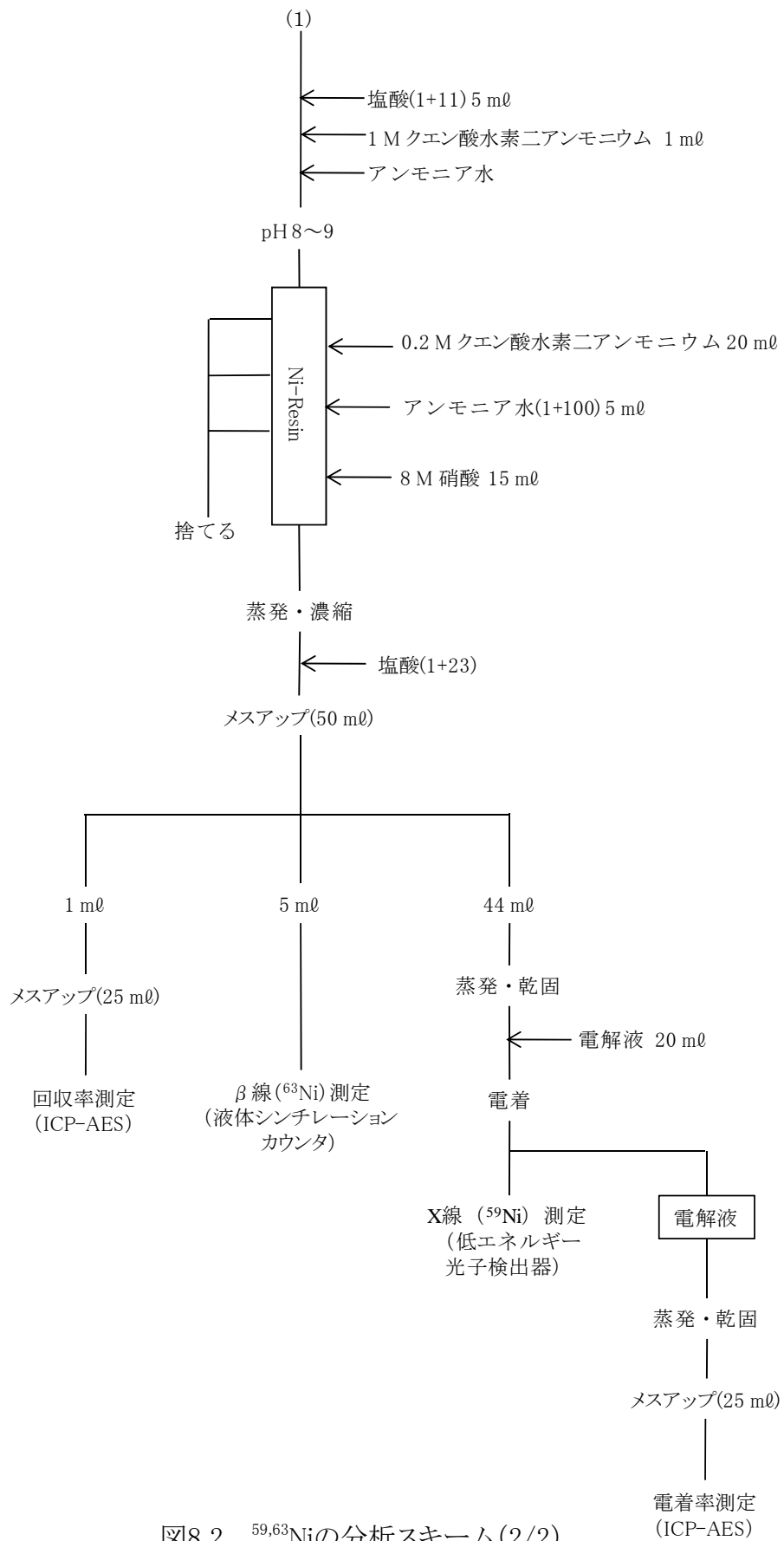


図8.2 ^{59,63}Niの分析スキーム(2/2)

9. ^{79}Se 分析法

9.1 要旨

試料溶液にセレン担体を加え、沈殿分離により ^{137}Cs , ^{90}Sr , α 核種等と分離し、さらに ^{99}Tc を固相抽出樹脂により除去する。妨害核種を粗分離した溶液に、臭化水素酸と塩酸ヒドロキシルアミンを加えて、セレンを還元し沈殿を生成させる。沈殿をガラスフィルタ上に回収したのち、硝酸で溶解し、 ^{14}C で効率校正した液体シンチレーションカウンタで放射能を定量する。

9.2 適用範囲

対象試料としては溶融固化体～1 g, 濃縮廃液～10 ml に適用でき、この中に含まれる 0.05 Bq までの ^{79}Se を定量できる。

9.3 試薬および器具・装置

9.3.1 試薬

- ・硝酸
- ・過酸化水素水
- ・臭化水素酸
- ・塩酸
- ・水酸化ナトリウム
- ・アンモニア水
- ・炭酸ナトリウム
- ・リンモリブデン酸アンモニウム三水和物
- ・エタノール
- ・塩酸ヒドロキシルアミン
- ・セレン担体(硝酸溶液 1 mg/ml)
- ・ニッケル担体(硝酸溶液 1 mg/ml)
- ・カルシウム担体(塩酸溶液 100 mg/ml)
- ・鉄担体(塩酸溶液 5 mg/ml)
- ・抽出クロマト樹脂:Eichrom 製 TEVA Resin 100-150 μm , 5 ml をコンディショニングしたもの
- ・シンチレータ:パーキンエルマー社製 Aquasol-2 などの乳化シンチレータ
- ・ ^{14}C 標準溶液:100 Bq/ml 程度で濃度が既知のもの

9.3.2 器具・装置

- ・高純度ゲルマニウム半導体検出器 (HPGe)
- ・マルチチャンネル波高分析器

・液体シンチレーションカウンタ

9.4 操作

9.4.1 化学分離

^{79}Se の分析スキームを図 9.1 に示す。試料溶液(注 1)を一定量分取し、セレン担体 20 mg を加え、更に、2 M 塩酸を加えて液量を 50 ml 程度に調製する。この溶液にリンモリブデン酸アンモニウム三水和物 1 g を加えて攪拌し、30 分程度静置してからろ紙 (No. 5C) を用いて沈殿物のろ別を行い、ろ液を回収する。

ろ液にカルシウム担体 (50 mg)、ニッケル (2 mg) 担体を加え、水酸化ナトリウム (40w/v%) で pH を 10 程度に調整する。更に、炭酸ナトリウムを加え (1 g 程度)、加熱・熟成し炭酸塩の沈殿を生成させる。この沈殿物のろ別をろ紙 (No. 5C) を用いて行い、ろ液を回収する。ろ液に硝酸を加え pH を 2 程度に調整する。この溶液を加熱し、ガラス棒で攪拌しながら十分に炭酸ガスを追い出し 30 ml 程度まで濃縮する。価数調整のため過酸化水素水を 0.5 ml 加え、さらに鉄担体 10 mg を加えアンモニア水で pH を 10 程度に調整する。

溶液を加熱して水酸化物沈殿を熟成し、沈殿のろ別をろ紙 (No. 5C) を用いて行い、ろ液を回収する。回収したろ液に水と硝酸を加え pH 1、液量 200 ml に調整する。この溶液をあらかじめ希硝酸でコンディショニングした抽出クロマト樹脂 5 ml (TEVA-Resin) に通液し、テクネチウムを樹脂上に吸着させる。洗浄のため、1.8 M 硝酸 20 ml を通液する。流出液と洗浄液を 30 ml 程度まで加熱・濃縮したのち、臭化水素酸 0.5 ml を加え、10 分間静置する。さらに 25% 塩酸ヒドロキシルアミン 10 ml を加え、30 分程度加熱してセレン単体を析出させる (注 2)。セレン沈殿を吸引ろ過によりガラス繊維ろ紙上に回収する。沈殿は、エタノール 20 ml で洗浄する (注 3)。

9.4.2 測定

セレン沈殿は、ガラス繊維ろ紙ごと赤外線ランプで乾燥させたのち、重量を計り、回収率を求める。セレン沈殿をプラスチックケースに収納し、HPGe で測定し、 γ 線放出核種の混入の有無を確認する。ガラスバイアルにセレン沈殿をガラス繊維ろ紙ごと入れ、濃硝酸 0.5 ml で加熱・溶解する。更に、水酸化ナトリウムと乳化シンチレータを加え、液体シンチレーション測定用の試料を調製し、 β 線を計測する (注 4)。クエンチング補正用の標準試料の作製例を以下に示す。

クエンチング補正用標準試料の組成 [ml]

No.	^{14}C 標準溶液	クエンチャー	シンチレータ	試料容量
1	0.5	0	19.5	20.0
2	0.5	0.2	19.3	20.0
3	0.5	0.6	18.9	20.0
4	0.5	1.0	18.5	20.0

クエンチャーは四塩化炭素をシンチレータで 10%濃度に希釈して作製する。

9.5 注意事項

注 1 溶融固化体及び残渣の多い濃縮廃液の前処理は、3 章の試料前処理法(マイクロ波加熱酸分解法)に従って行う。

注 2 沸騰させないように 30 分程度加熱すると、紫色のセレン単体がビーカーの内壁に膜状に析出する。

注 3 セレン沈殿はポリスマン等で剥がし、吸引ろ過する。セレン沈殿をビーカー内壁に塗りつけないように注意する。

注 4 セレン沈殿の溶解中は、NO_x やミストが発生するので、ガラスバイアル上に 20 ml 程度のポリエチレン製ビーカーを載せ、還流させる。また、水酸化ナトリウムでの中和は、バイアルを冷やしながらかゆく行う。⁷⁹Se の標準溶液は入手困難であるので、エネルギーが最も近接した ¹⁴C を用いて液体シンチレーションカウンタの効率校正を行う。

9.6 解説

⁷⁹Se は核分裂生成物(FP)であり、核燃料使用施設から発生する廃棄物に含まれるが、その存在量は ¹³⁷Cs の放射能に対して、10⁻⁶ 程度と微量であり、正確な放射能測定を行うためには、他の核種から十分に分離する必要がある。

これまでに報告されている ⁷⁹Se の分析法は、主に ⁷⁹Se の半減期を決定するための研究の中で開発されたものであり、溶媒抽出やセレンの蒸留などの工程を含むため、ルーチン分析には不向きである。一方、環境試料や廃棄物試料を対象に開発された DOE Method RP530 は、沈殿分離やイオン交換分離を主体とした方法であり、さらに試料の性状に応じて、セレンの蒸留や再沈殿による精製操作がオプションとして用意されている¹⁻³⁾。DOE Method RP530 を原子力機構から発生した廃棄物(アスファルト固化体)に適用したところ、トリウムやラジウムがセレンフラクションに混入していることがわかった。オプション操作の蒸留を行えば、トリウムやラジウムをセレンから分離することが可能であるが、特殊なガラス器具を用いて煩雑な操作を行う必要があるため、セレンの化学的性状を考慮し、セレンの分離精製の過程で混入しやすい核種を推定してその除染法を検討し、十分な分離精製が行える分析法を作成した。

まず、廃棄物中に多量に含まれる ¹³⁷Cs をリンモリブデン酸アンモニウム三水和物に吸着させ、次に、炭酸塩沈殿を生成させることによりコバルト、ニッケル、カルシウム、ストロンチウム、ラジウム等を除去する。このとき一部が溶存するアルミニウム、イットリウム、トリウム、ウラン等を鉄とともに水酸化物共沈させる。ここまでの工程で、大部分の元素がセレンと分離できるが、テクネチウムの除去は行われていない。そこで、TEVA 樹脂を用いてテクネチウムを選択的に除去する。最後にセレンを還元し単体として析出させ、回収率の測定と放射能測定を行う。

本分析法を、原子力機構から発生した放射性廃液 7 試料の分析に適用したところ、47~75%の良好な

回収率が得られた。また、 β 線スペクトルを測定したところ、 ^{79}Se 以外の β 線放出核種の存在は認められず、十分に他の核種から分離されていることが確認できた。本分析法により得られる検出限界は、回収率50%、測定時間500分(試料, B.G.), B.G.カウント率20 cpm, 計数効率60%とした場合、0.05 Bqである。

参考文献

- [1] R. A. Dewberry, WSRC-RP-91-865, Savannah River Laboratory (1991).
- [2] T. C. Maiti, A. E. Kozelisky, PNL-ALO-440, Pacific Northwest Laboratory (1990).
- [3] Determination of Senium-79 in aqueous samples (RP530), DOE Method for evaluating environmental and waste management samples, DOE/EM-0089T, U. S. Department of Energy (1994).

(亀尾 裕)

10. ^{90}Sr 分析法

10.1 要旨

試料溶液にストロンチウム担体を加えイオン交換分離により鉄、コバルト等と分離したのち、ストロンチウムを固相抽出樹脂により回収する。回収したストロンチウムは β 線スペクトロメトリ法により分離直後に ^{90}Sr の定量を行うか、放射平衡まで2週間程度静置したのち、ミルクィングを行い ^{90}Y をガスフローカウンタで定量する。

10.2. 適用範囲

対象試料として溶融固化体 ~ 1 g, 濃縮廃液 ~ 10 ml, 金属試料 ~ 1 gに適用でき, β 線スペクトロメトリ法ではこの中に含まれる1 Bqまでの ^{90}Sr を定量できる。またミルクィング法では, 0.01 Bqまでの ^{90}Sr を定量できる。

10.3 試薬および器具・装置

10.3.1 試薬

- ・硝酸
- ・塩酸
- ・シュウ酸
- ・塩化アンモニウム
- ・アンモニア水
- ・メタノール
- ・ストロンチウム担体(塩酸溶液 1 mg /ml)
- ・混合担体(Fe^{3+} 1 mg/ml, Y^{3+} 10 μg /ml)
- ・陰イオン交換樹脂:10 ml をコンディショニングしたもの
- ・ストロンチウム用固相抽出剤(ディスク):Empore 3M 製, SrRadDisk をコンディショニングしたもの
- ・ストロンチウム用固相抽出剤(カラム):Eichrom 製, Sr-Resin 100-150 μm , 5 ml をコンディショニングしたもの
- ・ ^{90}Sr および ^{85}Sr 標準溶液:100 Bq/ml 程度で濃度が既知のもの

10.3.2 器具・装置

- ・高純度ゲルマニウム半導体検出器(HPGe)
- ・マルチチャンネル波高分析器
- ・ β 線スペクトロメータ:GM 計数管とプラスチックシンチレータからの出力を同時計数し, 低バックグラウンドで β 線スペクトルを測定できるもの(参考文献[2]を参照)

- ・ガスフロー型低バックグラウンド β 線測定装置
- ・誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)

10.4 操作

10.4.1 化学分離

^{90}Sr の分析スキームを図 10.1 および図 10.2 に示す。

スペクトロメトリ法

試料溶液(注 1)を一定量分取し、10 Bq の ^{85}Sr を加え、2 M 硝酸 20 ml 程度に調製する。この溶液をあらかじめコンディショニングした SrRadDisk に流速 50 ml/min 以下で通液し、次に 2 M 硝酸 20 ml で洗浄を行う。この時刻をスカベンジング時刻として記録する。ディスクを吸引ろ過器から取り外し、乾燥機で 70°C、60 分間乾燥させる(注 2)。

ミルキング法

試料溶液(注 1)を一定量分取し、ストロンチウム担体 2 mg を加え、8 M 硝酸 50 ml 程度に調製する。この溶液を Sr-Resin カラムに通液し、8 M 硝酸 15 ml、0.05 M シュウ酸-3 M 硝酸 15 ml、8 M 硝酸 15 ml の順に通液しカラムを洗浄する。次に 0.05 M 硝酸 25 ml によりストロンチウムを溶離させる。この溶液に水を加え 50 ml に定容し、このうち 1 ml を分取し回収率の確認に用いる。残りの溶液はポリエチレン瓶に保存し、2 週間程度放射平衡を待つ。放射平衡に達した後、この溶液に混合担体 (Fe^{3+} 5 mg, Y^{3+} 50 μg) と塩化アンモニウム 1 g を加えホットプレートで加熱したのち、アンモニア水を加えて pH 7.5~8.5 に調整する。生成した水酸化鉄沈殿を、ろ紙(No. 5A)でろ過する(注 3)。

沈殿を温塩酸(1+1) 30 ml で溶解し、ろ紙を温水 30 ml で洗浄する。ろ液と洗浄液に塩化アンモニウム 1 g とアンモニア水を加え pH 7.5~8.5 に調整し、加熱する。生成した水酸化鉄沈殿を、先のろ紙(No. 5A)でろ過する。次に沈殿を温塩酸(1+1) 30 ml で溶解し、ろ紙を温水 30 ml で洗浄する。この溶液に塩化アンモニウム 1 g とアンモニア水を加え pH 7.5~8.5 に調整し、加熱する。生成した沈殿をろ紙(No. 5C)を用いて回収する。沈殿をろ紙ごと時計皿に移し、赤外線ランプで乾燥させ、マウント用のアクリル製ディスクに載せる。この沈殿をマイラー膜で覆い、リングで固定する(注 4)。

10.4.2 測定

乾燥後のディスクはプラスチックケースに収納し、HPGe で ^{85}Sr を定量し、回収率を求める(注 5)。カラム法では定容した 50 ml の溶液のうち、1 ml を分取し、ICP-AES によりストロンチウムの回収率を求める。スペクトロメトリ法では β 線スペクトロメトリにより ^{90}Sr の放射能を直接求める(注 6)。ミルキング法の場合は、ガスフローカウンタで β 線測定を行い、 ^{90}Y の放射能を定量するとともに、減衰曲線が ^{90}Y の半減期(64.1 時間)と一致することを確認する(注 7)。

10.5 注意事項

- 注1 熔融固化体及び残渣の多い濃縮廃液の前処理は、3章の試料前処理法(マイクロ波加熱酸分解法)に従って行う。また、金属試量等の鉄や ^{60}Co 濃度が大きい試料の場合、8M塩酸20ml程度に調製し、陰イオン交換樹脂を用いてこれらの元素および核種を除去する。
- 注2 十分に硝酸を除去しておかないと、放射能測定装置を腐食させる。またディスクの自己吸収が大きくなり計数効率に負の誤差が生じる。
- 注3 ろ液は再度ミルキングを行う場合に備えて保管することが望ましい。
- 注4 測定用試料の調製については、6章 ^{36}Cl 分析法の図6.2を参照。
- 注5 ^{85}Sr の γ 線514 keVを測定する。近接するピークと重なる場合には、解析ソフトのスペクトル分離機能を用いる。
- 注6 解析法については参考文献[2]を参照。
- 注7 ^{90}Y は半減期が短いので、測定中の減衰を補正する必要がある。この補正方法については、文部科学省 放射能測定シリーズ 放射性ストロンチウム分析法¹⁾を参照。

10.6 解説

従来 ^{90}Sr 分析では、溶液試料からストロンチウムを分離するために、発煙硝酸法による沈殿分離やイオン交換法が用いられているが、分離に長時間を要し、放射性廃液の発生量が多いことが問題である。本分析法ではストロンチウムを選択的に分離できるディスクまたはカラム形状の固相抽出剤を用いた迅速分離法を適用する²⁾。SrRadDiskは、ストロンチウムを選択的に吸着することができるが、その吸着量を評価することが難しい。そこで本分析法では、 γ 線のみを放出する ^{85}Sr を試料溶液に添加し、 γ 核種によるコンタミネーションの確認とともに回収率を求める。ガスフローカウンタ等の通常の β 線測定装置では、 ^{85}Sr の γ 線も β 線とともに計測されるが、 β 線スペクトロメトリを適用することにより、 ^{85}Sr の影響をほとんど受けることなく ^{90}Sr の定量が可能である。また放射平衡を待つことなく、分離直後から ^{90}Sr の定量が可能であり、本分析法は ^{90}Sr の迅速な評価に有効である。

特に濃縮廃液などFP核種を多量に含む試料に対してディスク法は極めて有効であるが、原子炉から発生する金属試料など、 ^{60}Co 濃度が高く、 ^{90}Sr の存在量が小さい場合は、検出限界以下となる。この場合は、鉄やコバルトをイオン交換分離によりあらかじめ除去したのち、Sr-Resinカラムを使用してストロンチウムを単離する。本指針では、 ^{90}Y のミルキング法について記述したが、試料の履歴から ^{89}Sr が含まれていないことが明らかである場合には、放射平衡後にガスフローカウンタあるいは液体シンチレーションカウンタにより ^{90}Sr と ^{90}Y の合計として評価することも可能である。

本分析法(スペクトロメトリ法)を、原子力機構から発生した放射性廃液試料の分析に適用したところ、97~100%の良好な回収率が得られた。また、 β 線スペクトルを測定したところ、 ^{90}Sr - ^{90}Y 以外の β 線放出核種の存在は認められず、十分に他の核種から分離されていることが確認できた。比較のために行ったミルキング法による分析でも同様に、96~100%の回収率が得られ、分離性能も良好であった。本分析法のう

ちスペクトロメトリ法により得られる ^{90}Sr の検出限界は、回収率 95%, 83 分間測定の場合, 1.2 Bq である。一方, ミルキング法により ^{90}Y を測定した場合の検出限界は, 回収率 95%, 分取率 98%, 計数効率 35%, 60 分間測定とした場合, 0.07 Bq である。

参考文献

- [1] 文部科学省, 放射能測定シリーズ 2 放射性ストロンチウム分析法, 日本分析センター, 千葉 (2003).
- [2] Y. Kameo, A. Katayama, A. Fujiwara, *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 274, 71 (2007).

(亀尾 裕)

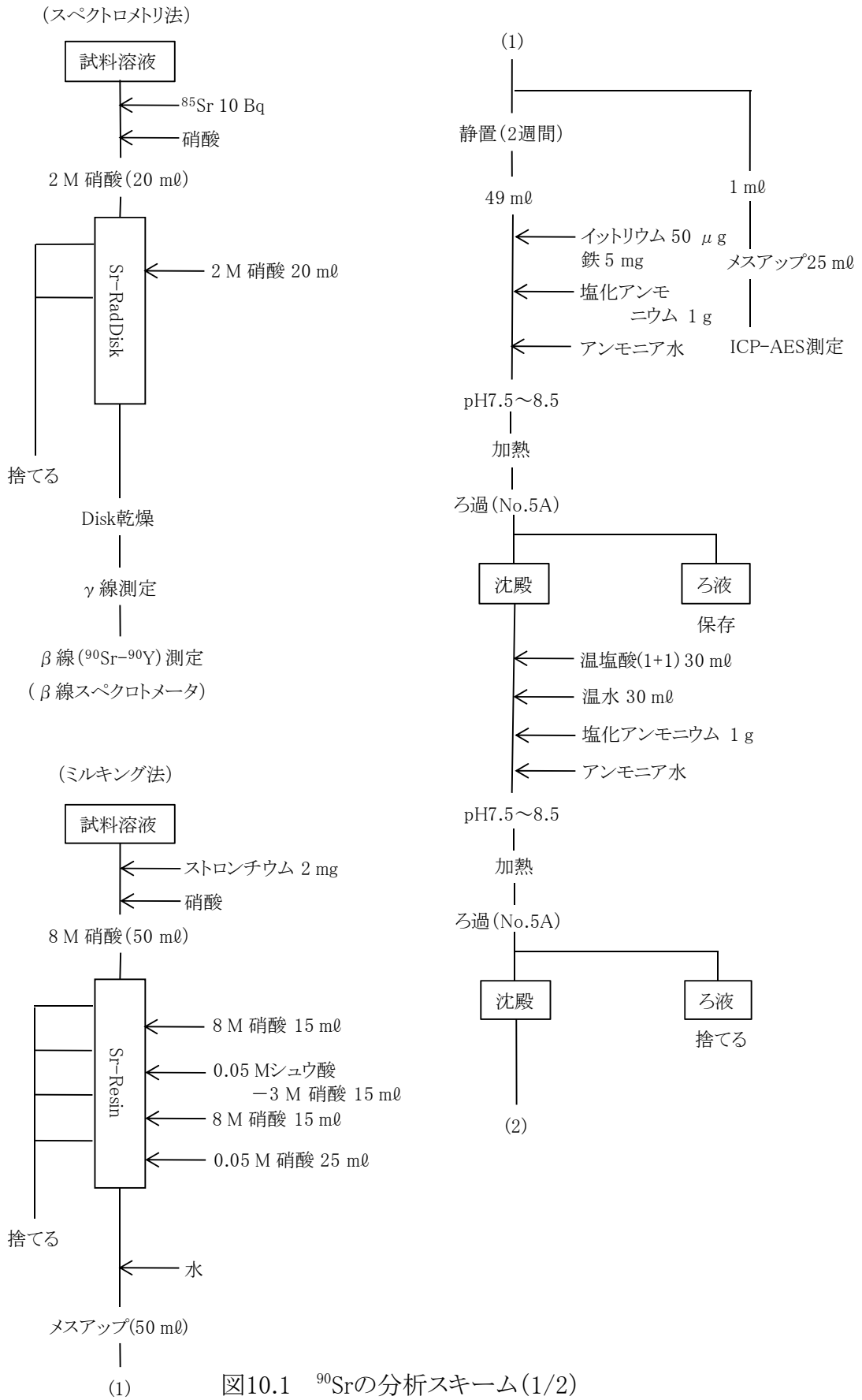


図10.1 ^{90}Sr の分析スキーム (1/2)

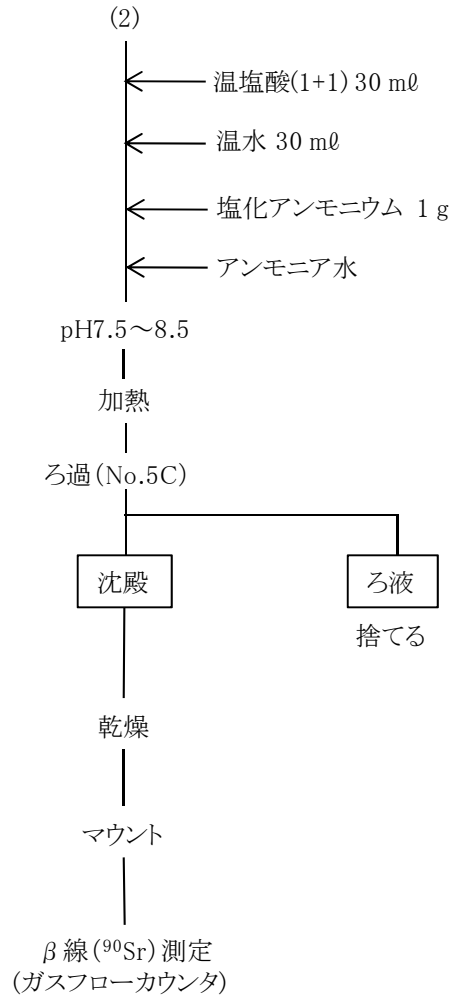


図10.2 ⁹⁰Srの分析スキーム(2/2)

11. ^{99}Tc 分析法

11.1 要旨

試料に $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 担体を加え、水酸化ナトリウムによりアルカリ溶融を行う。融成物を水で溶かしたのち、鉄担体と還元剤を加え、テクネチウムを鉄とともに共沈させる。この沈殿を溶解したのち、酸化させ再度、鉄を沈殿させて、テクネチウムを上澄み液とともに回収する。この溶液から固相抽出樹脂 (TcRadDisk) によりテクネチウムを回収する。 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の γ 線測定から回収率を求め、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の減衰後、 ^{99}Tc の β 線測定を行う。

11.2 適用範囲

対象試料として溶融固化体 \sim 1 g, 濃縮廃液 \sim 10 ml に適用でき、0.01 Bq までの ^{99}Tc を定量できる。

11.3 試薬および器具・装置

11.3.1 試薬

- ・塩酸
- ・水酸化ナトリウム
- ・ピロ亜硫酸カリウム
- ・過酸化水素水
- ・鉄担体 (塩酸溶液 50 mg/ml)
- ・固相抽出剤:Empore 3M 製, TcRadDisk (ϕ 47 mm)
- ・ $^{99\text{m}}\text{Tc}$:テクネチウムジェネレーターから使用の都度ミルキングにより調製したもの
- ・ ^{99}Tc 標準溶液:100 Bq/ml 程度で濃度が既知のもの

11.3.2 器具・装置

- ・電気炉:600 $^{\circ}\text{C}$ 程度まで加熱可能なもの
- ・遠心分離器:2500 rpm まで設定可能なもの
- ・高純度ゲルマニウム半導体検出器 (HPGe)
- ・マルチチャンネル波高分析器
- ・ガスフロー型低バックグラウンド β 線測定装置

11.4 操作

11.4.1 化学分離

^{99}Tc の分析スキームを図 11.1 に示す。試料をニッケルるつぼに分取し、100 kBq の $^{99\text{m}}\text{Tc}$ と 1 \sim 10 g の水酸化ナトリウムを加え、550 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間加熱する(注 1)。融成物を水(100 ml 程度)で溶解し、さらに塩酸を加え、残さを溶解する。この溶液に、鉄 100 mg とピロ亜硫酸カリウム 2 g を加え、30 分間室温にて静

置する。

水酸化ナトリウム(40w/v%)を加え、pH を 8~9 に調整し、ホットプレートで水酸化鉄沈殿を熟成させる。放冷したのち、溶液を遠沈管に移し、2500 rpm で 20 分間遠心分離する。上澄み液を捨て、沈殿を水で洗浄する。さらに塩酸(1+1) 5 ml で沈殿を溶解したのち、水で 200 ml 程度にメスアップする(注 2)。この溶液に過酸化水素水 10 ml を加え、ホットプレートで加熱する(注 3)。

水酸化ナトリウム(40w/v%)を加え pH を 8~9 に調整し、水酸化鉄沈殿を生成させ、ろ紙(No. 5A)でろ過を行い、ろ液を回収する。このろ液を TcRadDisk に流速 50 ml/min 以下で通液し、Tc を吸着させる。ディスクを塩酸(1+11) 30 ml および水 20 ml で洗浄し、乾燥機で 70℃、60 分間乾燥させる。

11.4.2 測定

乾燥後のディスクをプラスチックケースに収納して γ 線測定を行い、 ^{99m}Tc の γ 線計測とコンタミネーションの確認を行う。 γ 線測定後は、 ^{99m}Tc の減衰を 10 日程度待ち、ガスフローカウンタで ^{99}Tc の β 線測定を行う(注 4)。 γ 線測定装置およびガスフローカウンタの校正は、 ^{99m}Tc と ^{99}Tc を加えた水酸化ナトリウム溶液(pH 10, 200 ml)を通液したディスクを用いて行う。ディスクへの吸着量は、流出液中の ^{99m}Tc を計測することにより行う。

11.5 注意事項

注 1 廃液試料の場合は、あらかじめホットプレートで加熱し、水分を除去しておく。

注 2 塩酸を急激に加えると発熱するので、少量ずつ様子を見ながら加える。

注 3 ガラス棒でよく攪拌し、気泡を追い出しておく。

注 4 ディスクの線源効率が、標準試料と未知試料とで同じ値になるように注意する。このためには、液量と流速を一定に保つことが重要である。

11.6 解説

^{99m}Tc は廃棄物試料中の存在量が小さく、また沸点が低い(+7 価の酸化物で 310.6℃)ので、その分析にあたっては、他の核種から十分に分離するとともに揮発による損失に注意する必要がある。これらのことを考慮し、本分析法では、まず沈殿分離により他の放射性核種やマトリックス元素を粗分離し、その後ディスク形状の固相抽出樹脂を用いて ^{99}Tc を回収する¹⁾。 β 線測定は、 ^{99}Tc をディスク表面に吸着させた状態で行うため、従来行われていた電着等の測定用線源の作製作業を省略することが可能である。より精度良く ^{99}Tc の放射能を定量するためには、各ディスクの線源効率を一定に保つことが重要であり、このためにはディスクを通過させる溶液の組成や液量、流速を一定に保つ必要がある。

廃棄物試料にはケイ素分が多く含まれていることがあるが、従来のカラムを利用した分析法では、カラム内でケイ酸が析出し、カラムを閉塞させることがあった。一方、ディスクを利用した本分析法では、基本的にアルカリ性溶液の状態で行うため、ケイ酸の析出を抑制することが可能である。(ディスクによる

^{99}Tc の分離については、参考文献[2], [3]も参照。))

本分析法を、原子力機構から発生した放射性廃液試料の分析に適用したところ、38～73%の回収率が得られ、従来のカラムを利用した方法に比べ高い回収率が得られた(従来法の回収率:15～35%)。また、 β 線スペクトルを測定したところ、 ^{99}Tc 以外の β 線放出核種の存在は認められず、十分に他の核種から分離されていることが確認できた。廃液試料には消泡剤としてシリコンオイルが多量に含まれていたが、ケイ酸が析出することなく、円滑に分析を行うことが可能であった。本分析法により得られる ^{99}Tc の検出限界は、回収率 60%、測定時間 1200 分、バックグラウンド計数率 1.0 cpm、測定効率 25%の場合、0.015 Bq である。

参考文献

- [1] Y. Kameo, A. Katayama, A. Hoshi, *et al.*, *Appl. Radiat. Isot.*, (in press).
- [2] D. M. Beals, B. S. Crandall, P. D. Fledderman, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 243, 495 (2000).
- [3] D. M. Beals, K. J. Hofstetter, V. G. Johnson, *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 248, 315 (2001).

(亀尾 裕)

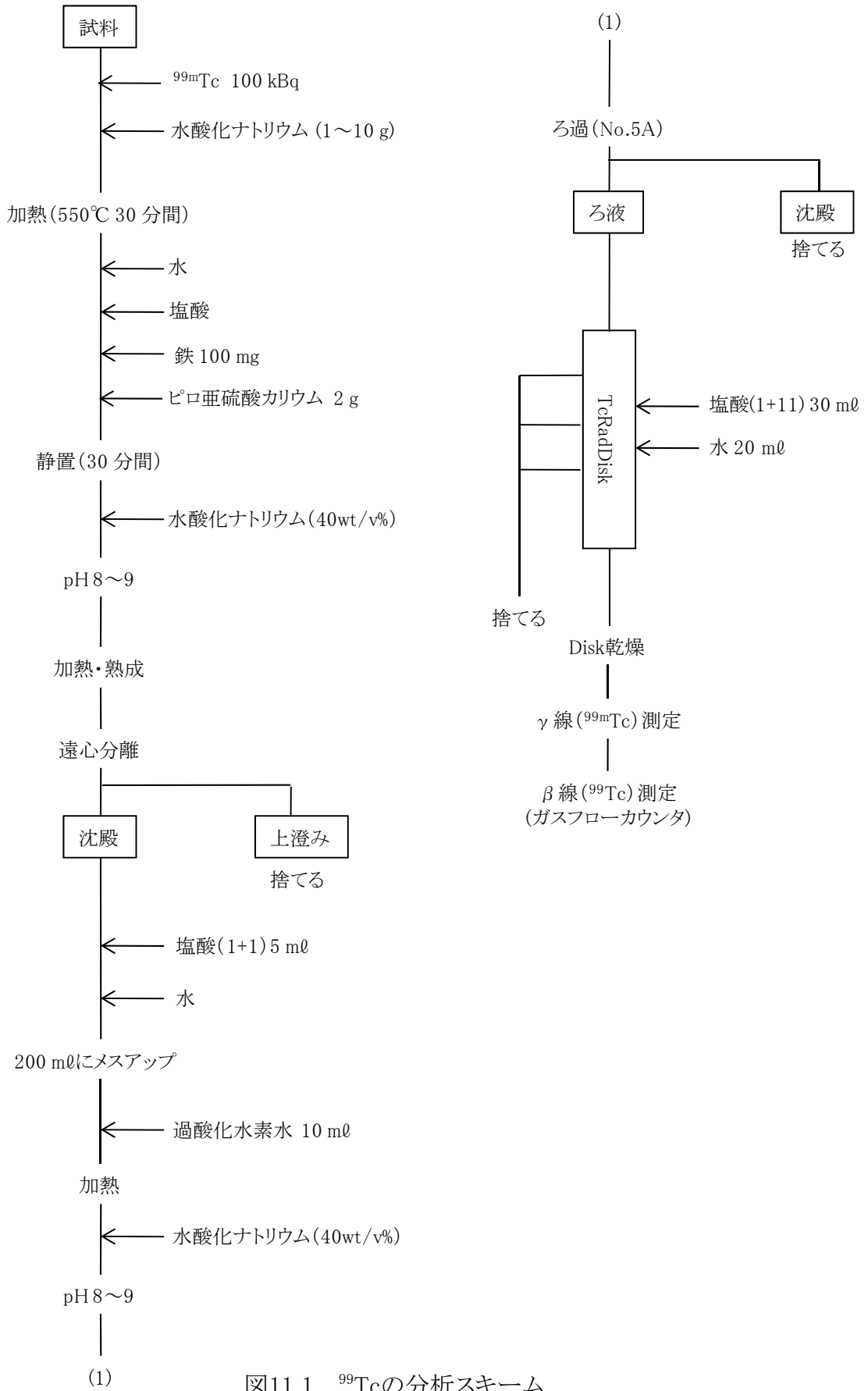


図11.1 ^{99m}Tc の分析スキーム

12. ^{129}I 分析法

12.1 要旨

試料をアルカリ融解し、固相抽出ディスクにヨウ素を吸着させる。ディスクを十分に洗浄して試料を精製後、固相ディスクからヨウ素を溶離させる。硝酸銀を添加し、ヨウ化銀の沈殿を生成させて、これを回収・乾燥後、加速器質量分析装置(AMS)において同位体比($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$)を測定する。

12.2 適用範囲

対象試料として濃縮廃液～1 ml に適用でき、5 nBq までの ^{129}I を定量できる。ただし、測定ターゲット中のヨウ素同位体比($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$)が 10^{-10} 以下となるようにヨウ素担体量を調整する。

12.3 試薬および器具・装置

12.3.1 試薬

- ・アセトン
- ・メタノール
- ・硝酸
- ・水酸化ナトリウム:粉末状態にしたもの
- ・ヨウ素担体:ヨウ化カリウム水溶液
- ・亜硫酸ナトリウム
- ・アンモニア水
- ・硝酸銀
- ・ニオブ粉末

12.3.2 器具・装置

- ・固相抽出ディスク:住友 3M 社製 エムポア™ アニオン交換ディスク (Anion-SR: ϕ 47 mm)
- ・加速器質量分析装置(AMS)

12.4 操作

12.4.1 前処理

分析スキームを図 12.1 に示す。廃液や固体試料を分析する場合は、アルカリ融解法により試料を分解する(注1)。ニッケルるつぼに試料 50～500 μ l およびヨウ素担体(注2)を入れ、水酸化ナトリウム粉末 10 g を加えて 550°C で 30 分間電気炉にて加熱・融解する。融解後るつぼを室温付近まで放冷し、ビーカー中で融解物に水を加えて溶解する。超音波洗浄機を併用すると溶解時間を短縮できる。融解物由来の懸濁物が多い場合は、ろ紙(No. 5C)で懸濁物をろ別する。

12.4.1 ヨウ素の分離精製

アルカリ融解処理した試料溶液に、5% 亜硫酸ナトリウムを加え、還元反応により化学形をヨウ化物イオン(I⁻)にそろえる。あらかじめアセトン、メタノール、水および水酸化ナトリウム溶液(4w/v%)により Anion-SR のコンディショニングを行い(注 3)、試料溶液を通液(流速 220 ml/min 以下)し、I⁻ をディスク中に吸着させる。最後に 1 M 硝酸溶液 15 ml を通液(流速 9 ml/min 以下)することにより、I⁻ を溶離回収する(注 4)。

12.4.3 ヨウ化銀沈殿の精製

溶離した I⁻ に 0.5 M 硝酸銀溶液 0.5 ml とアンモニア水を添加して、よく攪拌したのち、静置する。生成した沈殿をメンブレンフィルタで回収し、アンモニア水で洗浄する(注 5)。沈殿を十分乾燥させたのち、フィルタから回収し、メノウ乳鉢に移して、2.5 倍量のニオブ粉末と混合したのち、赤外線ランプ下でよく乾燥させる。乾燥させた沈殿は AMS 測定までデシケータに保管する。

12.4.4 測定結果の取り扱い

分析結果は、¹²⁹I/¹²⁷I の同位体比として導出される。試料の採取量と担体量から ¹²⁹I 濃度を算出する(注 6)。

12.5 注意事項

注 1 試料前処理法として、酸分解法ではヨウ素の揮発が避けられないため、アルカリ融解法を適用する。

注 2 予想される ¹²⁹I の濃度から、供試料量と担体量を決定する。¹²⁹I とヨウ素担体の原子数比は、次式で表される。

$$^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = V \cdot C_A / (N_{127} \cdot \lambda)$$

$$N_{127} = W_{\text{KI}} / M_r(\text{KI})$$

V は採取した試料の体積(ml)、C_A は採取試料の ¹²⁹I 濃度(Bq/ml)、N₁₂₇ は ¹²⁷I 担体の原子数、λ は ¹²⁹I の崩壊定数(1.399x10⁻¹⁵ s⁻¹)、W_{KI} は担体として使用するヨウ化カリウムの重量(g)、M_r(KI)はヨウ化カリウムの分子量である。

測定ターゲット中のヨウ素同位体比(¹²⁹I/¹²⁷I)は、10⁻¹⁰ 以下となるようにヨウ素担体量を調整する。核分裂生成物由来の廃棄物試料では事前に ¹³⁷Cs を測定することにより ¹²⁹I の濃度を推定し、¹²⁹I/¹²⁷I が 5×10⁻¹¹ 前後になるようにする。予想が難しい場合には、¹²⁹I/¹²⁷I が低くなるように調整すべきである。ヨウ素同位体比が 10⁻¹⁰ を超えるターゲットを AMS で測定すると、メモリー効果により以降のターゲットの測定値が正の誤差を受け、最悪の場合は装置の停止に至るため細心の注意を要する。

- 注3 コンディショニングについては、Anion-SR パッケージに同梱されている取扱説明書を参照のこと。
- 注4 Anion-SR への吸着および溶離操作における流速には注意が必要である。吸引の操作は事前に練習しておく方がよい。
- 注5 ヨウ化銀の沈殿は、塩素等の混入を防ぐためにアンモニア水で洗浄する。
- 注6 試料中の ^{129}I 濃度(Bq/ml)は(注2)と同様に、次式から算出する。

$$C_A = ({}^{129}\text{I}/{}^{127}\text{I}) \cdot (N_{127} \cdot \lambda) / V$$

$$N_{127} = W_{\text{KI}} / M_r(\text{KI})$$

12.6 解説

従来 ^{129}I の分析方法としては、中性子放射化分析法が用いられてきた。しかし、照射前後での精密な放射化学分離が必要であり、特に照射後試料は短半減期核種の分離作業に組織的に対応しなければならない。放射線計測による手法としては、多重ガンマ線計測による高感度分析が開発されているが、中性子線照射のためにはやはり精密な化学分離が必要であり、ガンマ線計測と合わせて 2 つのマシントイムを都合しなければならないことから、ルーチン分析には至っていない。

そもそも ^{129}I は半減期が 1570 万年と非常に長く、放射線計測よりも直接原子数を計測する方が有利である。原子数の計測法としては質量分析法が一般的である。しかし、 ^{129}Xe などの同重体の弁別が非常に難しい。原子力機構の青森研究開発センターむつ事務所において稼動する AMS は、高い同位体選択性を有し、安定同位体との同位体比で ${}^{129}\text{I}/{}^{127}\text{I}=10^{-14}$ 台まで測定することが可能である。AMS は、核実験以降地球規模で広がった ^{129}I の汚染を計測することが可能なレベルにあるので、検出感度に関する心配は不要である。放射性廃棄物の分析においては、5. 注意事項(注3)に記載したとおり、予想値から高いレベル側に大きく外れた高濃度の試料を AMS に導入しないよう細心の注意を払う必要がある。原科研の放射線管理区域においてヨウ素の分離作業を行う場合、本分析法により得られる ^{129}I の検出限界は、ヨウ素担体 1 mg で ${}^{129}\text{I}/{}^{127}\text{I}=1 \times 10^{-12}$ (5×10^{-9} Bq)である。

参考文献

- [1] 片山淳, 亀尾裕, 中島幹雄, *RADIOISOTOPES*, 56(12), 787 (2007).

(片山 淳)

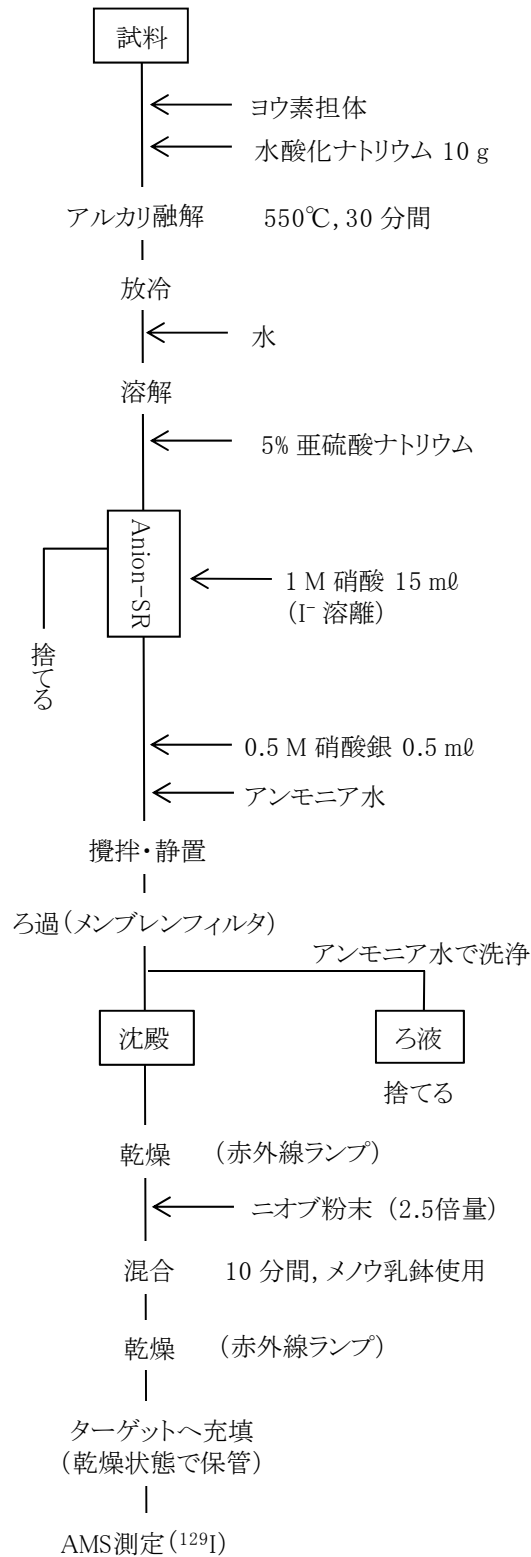


図12.1 ^{129}I の分析スキーム

13. Th, U の分析法

13.1 要旨

Th および U を抽出クロマト樹脂 (UTEVA-Resin) に吸着させ、Fe, Al, Na, Ca, 5 価の Np などから分離する。また、Pu は 3 価に還元して溶出させ、Th や U と分離する。吸着させた Th と U を溶離させて回収し、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) を用いて、Th と U の濃度を測定する。

13.2 適用範囲

対象試料としては、溶融固化体～1 g、濃縮廃液～10 ml に適用でき、この中に含まれる 5 ng までの ^{232}Th (2.0×10^{-5} Bq) および ^{238}U (6.2×10^{-5} Bq) を定量できる。

13.3 試薬および器具・装置

13.3.1 試薬

- ・硝酸
- ・抽出クロマト樹脂: Eichrom 製 UTEVA-Resin 50-100 μm , カートリッジタイプ, 2 ml をコンディショニングしたもの
- ・硝酸アルミニウム
- ・ヒドロキシルアミン
- ・アスコルビン酸
- ・シュウ酸
- ・ICP-MS 用汎用混合標準溶液 (Th, U およびランタノイド各 10 ppm 含む)

13.3.2 器具・装置

- ・定量送液ポンプ (100 ml/h 以上送液できるもの)
- ・誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS)

13.4 操作

13.4.1 化学分離

Th, U の分析スキームを図 13.1 に示す。試料溶液(注 1)を一定量分取し、蒸発・乾固したのち、0.5 M 硝酸アルミニウム-3 M 硝酸溶液に溶解する(注 2)。この溶液をあらかじめ 3 M 硝酸でコンディショニングした抽出クロマト樹脂カートリッジ 2 ml (UTEVA-Resin) に通液し、Th および U を樹脂上に吸着させる。このとき、流速は 100 ml/h とする。洗浄のため、3 M 硝酸 16 ml を通液する。樹脂に吸着している Pu を 3 価に還元して溶出させるため、0.1 M ヒドロキシルアミン-0.01 M アスコルビン酸-1 M 硝酸溶液を 16 ml 通液する。樹脂に残留しているヒドロキシルアミンとアスコルビン酸を洗い流すため、3 M 硝酸 6 ml を通液す

る。樹脂に吸着させ Th と U を溶出させて回収するため、0.01 M シュウ酸-0.1 M 硝酸溶液を 8 ml ずつ 2 回通液する。回収した溶液を加熱・乾固したのち、適量の 1 M 硝酸で溶解し、ICP-MS 測定用試料とする。

13.4.2 測定

標準溶液(0, 1, 5, 10 ppb)を ICP-MS で測定して検量線を作成する。測定用試料を ICP-MS で測定し、得られた検量線から Th および U の定量を行う。

13.5 注意事項

注 1 試料の前処理は、3 章の試料前処理法(マイクロ波加熱酸分解法)に従って行う。

注 2 一晚静置して、完全に溶解する。

13.6 解説

低レベル放射性雑固体廃棄物をプラズマ溶融処理して製作される溶融固化体を酸分解して得られる試料溶液の主成分は Na, Al, Ca, Fe である^{1,2)}。これらに対して、Th や U の含有量は 5~6 桁低いと予想される。そのような試料溶液を直接 ICP-MS へ導入すると、マトリクス効果により目的核種のシグナルが不安定になるだけでなく、装置の負担となるため、あらかじめ目的核種をマトリクス元素から分離しなければならない。本分析法では、UTEVA-Resin を用いて Th および U を分離する。

1 M 以上の硝酸溶液から、4 価と 6 価のアクチノイドは UTEVA-Resin に吸着するが、Na, Al, Ca, Fe などの元素や 3 価と 5 価のアクチノイドはほとんど吸着しない³⁾。本分析法では、3 M 硝酸-0.5 M 硝酸アルミニウム溶液に調製した試料を UTEVA-Resin に通液して 4 価の Th と 6 価の U を吸着させ、それ以外の元素を溶出させることで化学分離を行うものである。硝酸溶液中で Am と Cm は 3 価、Np は主に 5 価であり、UTEVA-Resin にはほとんど吸着せず、溶出すると考えられる。しかし、Pu は 3 価、4 価および 6 価で存在するため⁴⁾、Pu の一部は UTEVA-Resin に吸着する。そこで、ヒドロキシルアミンとアスコルビン酸により、吸着した Pu を 3 価に還元し、溶出させて分離する。また、溶融固化体試料の酸分解に用いたフッ化水素に由来する F⁻の残留は Th の吸着を妨げるが⁵⁾、試料溶液に 0.5 M 硝酸アルミニウムを加えて F⁻をマスクすることにより、Th を吸着させることができる。吸着させた Th および U は、0.01 M シュウ酸溶液-0.1 M 硝酸を用いて回収する。

本分析法を溶融固化体 0.2 g 相当を溶解した試料に含まれる Th と U の分析に適用した結果、90%以上の回収率を得ることができた。

参考文献

- [1] 中塩信行, 中島幹雄, 平林孝圀, 日本原子力学会和文論文誌, 3(3), 47 (2004).
 [2] 原賀智子, 亀尾裕, 中島幹雄, 分析化学, 55(1), 51 (2006).

- [3] E. P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, *Anal. Chim. Acta*, 266, 25 (1992).
- [4] M. Betti, *J. Chromatogr. A*, 789, 369 (1997).
- [5] A. Fujiwara, Y. Kameo, A. Hoshi, *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 1140, 163 (2007).

(島田 亜佐子)

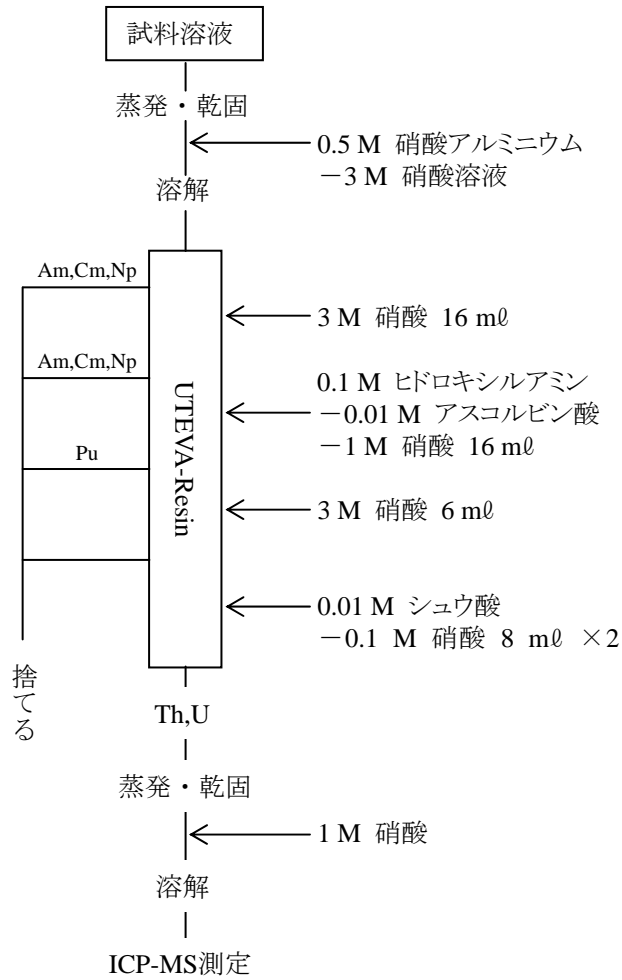


図13.1 Th, Uの分析スキーム

14. Np 分析法

14.1 要旨

Np を還元剤で 4 価に調整し, 抽出クロマト樹脂 (TEVA-Resin) に吸着させ, Fe, Al, Na, Ca などから分離する。Pu は還元剤で 3 価に還元し, 溶出させて分離する。Np を溶離させて回収し, 誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) にて定量する。

14.2 適用範囲

対象試料としては溶融固化体～0.1 g, 低レベル放射性廃液の濃縮廃液～10 ml に適用でき, この中に含まれる 1 ng (0.03 Bq) までの Np を定量できる。

14.3 試薬および器具・装置

14.3.1 試薬

- ・硝酸
- ・フッ化水素酸
- ・過酸化水素水
- ・硝酸鉄(III)九水和物
- ・アスコルビン酸
- ・シュウ酸
- ・シュウ酸二水和物
- ・抽出クロマト樹脂: Eichrom 製 TEVA-Resin 100-150 μ m, パックドカラム, 2 ml をコンディショニングしたもの
- ・ヒドロキシルアミン

14.3.2 器具・装置

- ・誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS)

14.4 操作

14.4.1 化学分離

溶融固化体溶解液試料の分析

Np の分析スキームを図 14.1 に示す。試料溶液(注 1)を一定量分取し, 蒸発・乾固したのち, 3 M 硝酸溶液に溶解する(注 2)。0.1%になるよう過酸化水素を添加し, 40℃で 30 分間静置する。この溶液をあらかじめ 0.1% 過酸化水素-3 M 硝酸でコンディショニングした抽出クロマト樹脂 2 ml (TEVA-Resin)に通液し, Np を樹脂上に吸着させる。洗浄のため, 0.1% 過酸化水素-3 M 硝酸 12 ml を通液する。樹脂に吸着して

いるPuを3価に還元し、溶出させるために0.1 Mヒドロキシルアミン-0.01 Mアスコルビン酸-1 M硝酸溶液を16 ml通液する。樹脂に残留しているヒドロキシルアミンやアスコルビン酸を洗い流すため、1 M硝酸6 mlを通液する。樹脂に吸着させたNpを溶出させて回収するため、0.01 Mフッ化水素酸-0.01 M硝酸溶液を16 ml通液する。回収した溶液を蒸発・乾固し、適量の1 M硝酸溶液に溶解してICP-MS測定用試料を調製する。

低レベル放射性廃液の濃縮廃液試料の分析

Npの分析スキームを図14.2に示す。試料溶液(注1)を一定量分取し、蒸発・乾固したのち、3 M硝酸-0.05 Mアスコルビン酸-4 mg鉄溶液に溶解する(注2)。この溶液をあらかじめ3 M硝酸-0.05 Mアスコルビン酸溶液でコンディショニングした抽出クロマト樹脂2 ml(TEVA-Resin)に通液し、Npを樹脂上に吸着させる。洗浄のため、3 M硝酸-0.05 Mアスコルビン酸溶液を12 ml通液する。カラムを洗浄するため、1 M硝酸6 mlを通液する。樹脂に吸着させたNpを溶出させて回収するため、0.1 M硝酸-0.02 Mシュウ酸溶液を16 ml通液する。回収した溶液を蒸発・乾固し、適量の1 M硝酸に溶解してICP-MS測定用試料を調製する。

14.4.2 測定

既知量の ^{237}Np を測定して検量線を作成する。測定用試料をICP-MSで測定し、得られた検量線から ^{237}Np の定量を行う。

14.5 注意事項

注1 試料の前処理は、3章の試料前処理法(マイクロ波加熱酸分解法)に従って行う。

注2 一晩静置して、完全に溶解する。

14.6 解説

実廃棄物における $^{237}\text{Np}/^{238}\text{U}$ の原子数比は 10^{-4} 程度と予想されるため¹⁾、ICP-MSを用いてNpを測定するためには、スペクトル干渉を避けるために、Uとの分離が必要である。TEVA-Resinは1 M以上の硝酸中で4価のNpに対する保持力は強いが、6価のUや3価のアクチノイドに対する保持力は弱い²⁾。また、Na, Al, Caなどの元素もほとんど吸着しない²⁾。本分析法では、Npを4価に調整してTEVA-Resinに吸着させ、Uやその他の主要元素などから分離する³⁾。

熔融固化体溶解液を対象とした場合には0.1%過酸化水素-3 M硝酸溶液に試料を調製し、TEVA-Resinに通液して4価のNpを吸着させ、それ以外の元素を溶出させることで化学分離を行う。過酸化水素を用いて価数調整を行う場合は、40°Cに加温し、30分以上静置する必要がある²⁾。また、4価のPuも吸着するので0.1 Mヒドロキシルアミン-0.01 Mアスコルビン酸でPuを3価に還元し、溶出させて分離する。Npは0.1 M硝酸-0.01 Mフッ化水素酸溶液で回収する。

低レベル放射性廃液の濃縮廃液には中和作業に由来するNaが多量に含まれている。硝酸ナトリウム

を用いて濃縮廃液を模擬した試験では、過酸化水素やアスコルビン酸のみで Np の還元を行い、TEVA-Resin に通液したところ Np を十分に保持することができなかった。そこで、試料溶液に硝酸鉄を添加したところ、ほぼ 100% の Np を保持することができた。また、Np の回収は、希硝酸-フッ化水素酸溶液では十分に回収できなかったが、0.1 M 硝酸-0.02 M シュウ酸を用いることで回収可能であった。

本分析法を原科研で発生した低レベル放射性廃液の濃縮廃液に適用した結果、 $91 \pm 4\%$ の回収率が得られた。また、検出限界値は $1.2 \times 10^{-4} \sim 2.8 \times 10^{-4}$ Bq/ml であった。

参考文献

[1] 坂井章浩, 吉森道郎, 阿部昌義, JAERI-Tech 2000-012, 日本原子力研究所, (2000).

[2] E. P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 310, 63 (1995).

[3] 星亜紀子, 渡辺幸一, 藤原亜佐子, 他, 日本原子力学会和文論文誌, 7(3), 177 (2008).

(島田 亜佐子, 星 亜紀子)

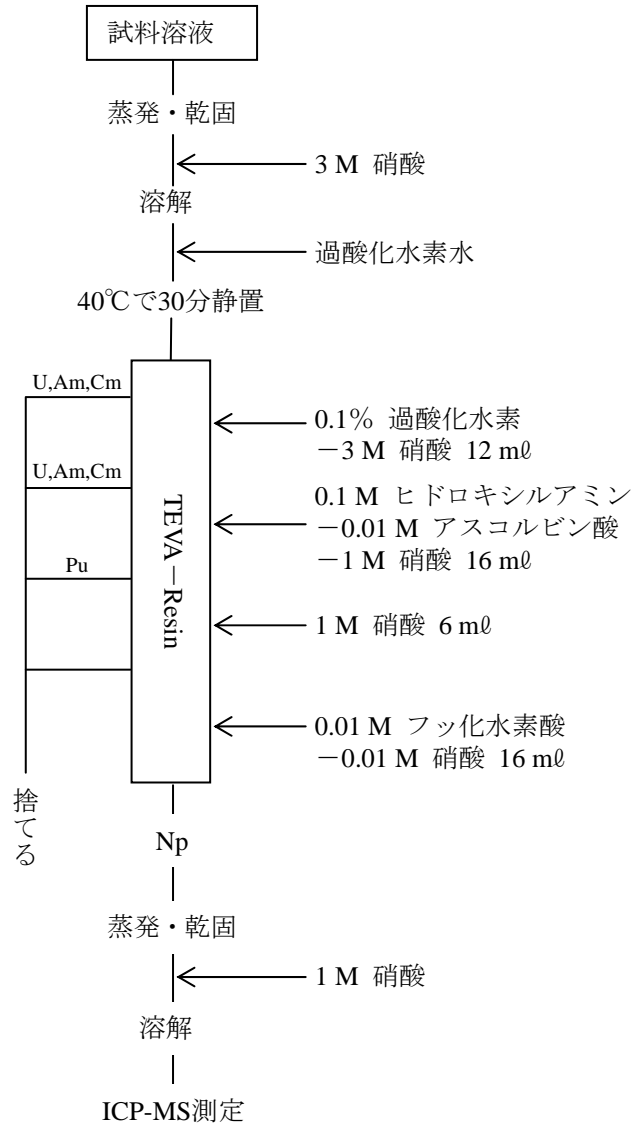


図14.1 溶融固化体溶解液試料のNpの分析スキーム

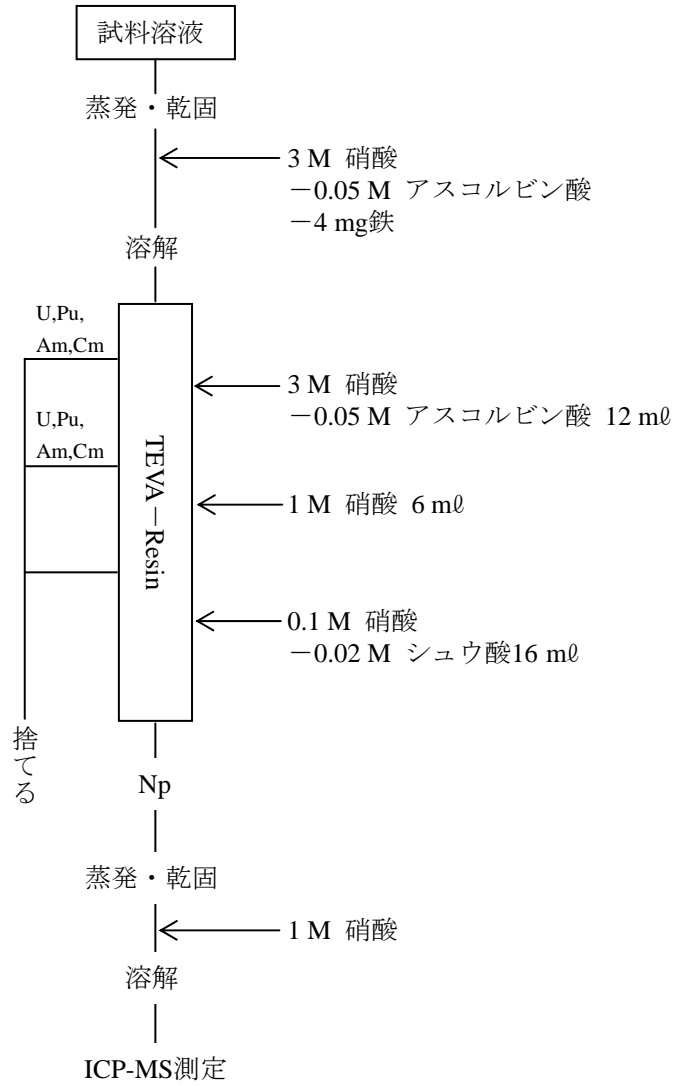


図14.2 濃縮廃液試料のNpの分析スキーム

15. U, Pu 分析法

15.1 要旨

U および Pu を抽出クロマト樹脂 (UTEVA-Resin) に吸着させ、Fe, Al, Na, Ca などの主要元素や Am などの 3 価のアクチノイドから分離する。吸着させた U は 0.01 M 硝酸で回収し、Pu は 1 M 硝酸-0.1 M ヒドロキシルアミン-0.01 M アスコルビン酸溶液で回収する。回収した U は誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) にて定量する。Pu は分散-高温加熱法により薄膜線源を作製し、Si 半導体検出器を用いて、 α 線スペクトロメトリにより定量する。

15.2 適用範囲

対象試料としては溶融固化体 \sim 0.1 g, 濃縮廃液 \sim 10 ml に適用でき、この中に含まれる 5 ng までの U (7.0×10^{-5} Bq) および Pu (0.01 Bq) を定量できる。

15.3 試薬および器具・装置

15.3.1 試薬

- ・硝酸
- ・塩酸
- ・過酸化水素水
- ・ヒドロキシルアミン
- ・アスコルビン酸
- ・テトラエチレングリコール
- ・抽出クロマト樹脂: Eichrom 製 UTEVA-Resin 100-150 μ m, パックドカラム, 2 ml をコンディショニングしたもの
- ・ICP-MS 用汎用混合標準溶液 (Th, U およびランタノイド各 10 ppm 含む)

15.3.2 器具・装置

- ・Si 半導体検出器
- ・誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS)

15.4 操作

15.4.1 化学分離

U, Pu の分析スキーム図 15.1 に示す。

試料溶液(注 1)を一定量分取し、蒸発・乾固したのち、4 ml の 3 M 硝酸溶液に溶解し(注 2), 13 μ l の過酸化水素水を加える。この溶液をあらかじめ 3 M 硝酸-0.1% 過酸化水素水溶液でコンディショニングし

た抽出クロマト樹脂 2 ml (UTEVA-Resin) に通液し、U と Pu を樹脂上に吸着させる。洗浄のため、3 M 硝酸-0.1% 過酸化水素水溶液を 6 ml 通液する。樹脂に吸着している Pu を溶出させて回収するため、1 M 硝酸-0.1 M ヒドロキシルアミン-0.01M アスコルビン酸溶液を 16 ml 通液する。樹脂に残留しているヒドロキシルアミン、アスコルビン酸を洗い流すため、1 M 硝酸 6 ml を通液する。樹脂に吸着させた U を溶出させて回収するため、16 ml の 0.01 M 硝酸を通液する。

U, Pu を回収した溶液は蒸発・乾固し、適量の 1 M 硝酸溶液に溶解する。U の硝酸溶液は適量の 1 M 硝酸で希釈して ICP-MS 測定用試料とする。Pu の硝酸溶液は、ホットプレートの上にのせたタンタル板に滴下し、加熱して乾固させる。このとき直径 20 mm 程度の穴を開けたアルミニウム板をホットプレートにのせ、その穴の上にタンタル板を置く。Pu の硝酸溶液を滴下したところに 50 μ l の 1 M 塩酸溶液と 1~2 滴のテトラエチレングリコールを加え、蒸発・乾固する。タンタル板をバーナーであぶり、 α 線測定用試料を作製する。

15.4.2 測定

既知量の U を測定して検量線を作成する。測定用試料を ICP-MS で測定し、得られた検量線から U の定量を行う。あらかじめエネルギーと効率が校正された Si 半導体検出器で Pu の α 線測定用試料を測定する。得られたスペクトルのエネルギーから核種を同定し、単位時間あたりのカウント数から放射能を定量する。

15.5 注意事項

注 1 試料の前処理は、3 章の試料前処理法(マイクロ波加熱酸分解法)に従って行う。

注 2 一晚静置して、完全に溶解する。

15.6 解説

1 M 以上の硝酸溶液から、4 価および 6 価のアクチノイドは UTEVA-Resin に吸着するが、Na や Al, Ca, Fe などの元素はほとんど吸着しない¹⁾。この性質を利用して熔融固化体溶解液に含まれる主成分からアクチノイドを分離する。Pu と Am は α 線のエネルギーが近い同位体を含むため (^{238}Pu : 5.456 MeV, 5.499 MeV と ^{241}Am : 5.443 MeV, 5.486 MeV, ^{239}Pu : 5.106 MeV, 5.144 MeV, 5.157 MeV, ^{240}Pu : 5.124 MeV, 5.168 MeV と ^{243}Am : 5.233 MeV, 5.275 MeV), α 線スペクトロメトリによる分析のためには相互分離が必要不可欠である。

本分析法では、過酸化水素により Pu を 4 価に調整し、3 価の Am や Cm と化学的挙動を異にして分離を行う。4 価の Pu は UTEVA-Resin に吸着するが、3 価の Am や Cm は吸着しないため、これらは分離される。吸着した 4 価の Pu は 1 M 硝酸-0.1 M ヒドロキシルアミン-0.01 M アスコルビン酸溶液で 3 価に還元することにより溶出させる。

試料溶液中で Np は過酸化水素により 4 価に調整される。また、Th は 4 価で存在する。4 価のアクチノ

イドとフッ化物イオンの錯形成の平衡定数は高く($\log K \sim 4$)²⁾、試料溶液中のフッ化物イオン濃度が高い場合は、フッ化物錯体を生成し、溶出する。一方、吸着した Np と Th は U の画分に混入すると考えられる。しかし、廃棄物中の $^{237}\text{Np}/^{238}\text{U}$ 比は 10^{-4} 程度と予想されるため、U の質量分析において Np は無視することができる³⁾。また、 ^{232}Th の質量数は ^{238}U から十分離れているといえ、質量分析において定量を妨げない。本分析法を原科研で発生した低レベル放射性廃液の濃縮廃液に適用した結果、U は $88 \pm 8\%$ Pu は $86 \pm 10\%$ の回収率が得られた。また、検出限界値は、 ^{238}U は $4.1 \times 10^{-4} \sim 6.7 \times 10^{-4}$ Bq/ml, ^{238}Pu は $0.47 \sim 0.95$ Bq/ml であった⁴⁾。

参考文献

- [1] E. P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **266**, 25 (1992).
- [2] A. M. Bond and G. T. Hefter, *Critical Survey of Stability Constants and Related Thermodynamic Data of Fluoride Complexes in Aqueous Solution*, IUPAC Chemical Data Series, No. 27, Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [3] 坂井章浩, 吉森道郎, 阿部昌義, JAERI-Tech 2000-012, 日本原子力研究所, 2000.
- [4] 星亜紀子, 渡辺幸一, 藤原亜佐子, 他, 日本原子力学会和文論文誌, **7(3)**, 177 (2008).

(島田 亜佐子, 星 亜紀子)

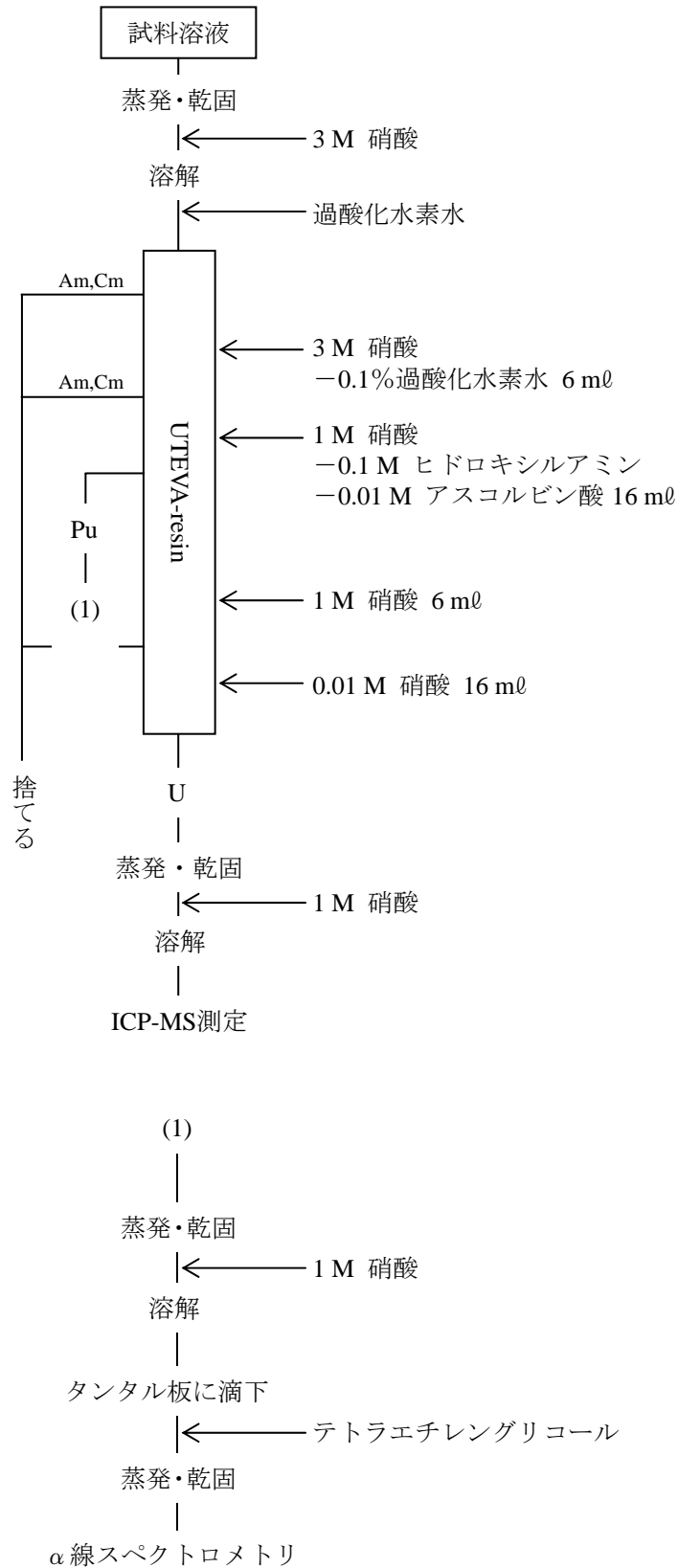


図15.1 U, Puの分析スキーム

16. Pu, Am, Cm 分析法

16.1 要旨

Pu, Am および Cm を抽出クロマト樹脂 (TRU-Resin) に吸着させ, Fe, Al, Na, Ca などから分離する。カラム上で Pu を 4 価に調整する。吸着させた Am と Cm は, 4 M 塩酸で回収する。次に, 4 M 塩酸-0.02 M 三塩化チタンで Pu を 3 価に還元して溶出させる。Pu, Am および Cm はフッ化ネオジム共沈法により α 線測定用線源を作製し, Si 半導体検出器を用いて, α 線スペクトロメトリにより定量する。

16.2 適用範囲

対象試料としては溶融固化体 \sim 1 g, 濃縮廃液 \sim 10 ml に適用でき, この中に含まれる 0.01 Bq までの Pu, Am および Cm を定量できる。

16.3 試薬および器具・装置

16.3.1 試薬

- ・硝酸
- ・塩酸
- ・フッ化水素酸
- ・ネオジム標準溶液
- ・抽出クロマト樹脂: Eichrom 製 TRU-Resin 50-100 μ m, カートリッジタイプ, 2 ml をコンディショニングしたもの
- ・アスコルビン酸
- ・硝酸アルミニウム
- ・亜硝酸ナトリウム
- ・三塩化チタン

16.3.2 器具・装置

- ・定量送液ポンプ (100 ml/h 以上送液できるもの)
- ・Si 半導体検出器

16.4 操作

16.4.1 化学分離

Pu, Am および Cm の分析スキームを図 16.1 に示す。試料溶液(注 1)を一定量分取し, 蒸発・乾固したのち, 0.3 M アスコルビン酸-0.5 M 硝酸アルミニウム-2 M 硝酸溶液に溶解する(注 2)。この溶液をあらかじめ 2 M 硝酸でコンディショニングした抽出クロマト樹脂カートリッジ 2 ml (TRU-Resin) に通液し, Pu, Am

および Cm を樹脂上に吸着させる。このとき、流速は 100 ml/h とする。洗浄のため、0.3 M アスコルビン酸-2 M 硝酸溶液 8 ml を通液する。樹脂に吸着させた Pu を 4 価に酸化するため、0.1 M 亜硝酸ナトリウム-1 M 硝酸溶液を 1 ml 通液する。樹脂に残留している亜硝酸イオンを洗い流すため、2 M 硝酸 8 ml を通液する。樹脂に吸着させた Am と Cm を溶出させて回収するため、4 M 塩酸溶液を 10 ml 通液する。

樹脂に吸着させた Pu を 3 価に還元し、溶出させて回収するため、4 M 塩酸-0.02 M 三塩化チタンを 10 ml 通液する。回収した溶液に水 5 ml とネオジム標準溶液 0.3 ml, フッ化水素酸 2 ml を加え、よく攪拌してから 30 分以上静置する。テフロン製メンブレンフィルタでフッ化ネオジム共沈液をろ過する。メンブレンフィルタを風乾させてから、ステンレス試料皿に両面テープで貼り、 α 線スペクトロメトリを行う。

16.4.2 測定

あらかじめエネルギーと効率が校正された Si 半導体検出器で測定用試料を測定する。得られたスペクトルのエネルギーから核種を同定し、単位時間あたりのカウント数から放射能を定量する。

16.5 注意事項

注 1 試料の前処理は、3 章の試料前処理法(マイクロ波加熱酸分解法)に従って行う。

注 2 一晚静置して、完全に溶解する。

16.6 解説

1 M 以上の硝酸溶液から、3 価、4 価および 6 価のアクチノイドは TRU-Resin に吸着するが、Na, Al, Ca などの元素はほとんど吸着しない¹⁾。本分析法では、0.3 M アスコルビン酸-0.5 M 硝酸アルミニウム-2 M 硝酸溶液に調製した試料を TRU-Resin に通液してアクチノイド元素を吸着させ、それ以外の元素を溶出させることで化学分離を行うものである。

熔融固化体溶解液試料を分析する場合、熔融固化体の酸分解に用いたフッ化水素に由来する F⁻の残留はアクチノイド元素の吸着を妨げるため²⁾、試料溶液に 0.5 M 硝酸アルミニウムを加えて F⁻をマスクする。また、3 価の Fe は 3 価のアクチノイド元素の吸着を阻害するため、アスコルビン酸を加えて 2 価に還元する。試料溶液中で Pu は 2 価の Fe やアスコルビン酸により 3 価に調整されるため³⁾、亜硝酸ナトリウムを通液することによりカラム上で価数を 4 価に調整する^{4,5)}。TRU-Resin は 5 M 以下の塩酸溶液において 3 価のアクチノイド元素に対して保持力が弱いことを利用して、3 価の Am と Cm を 4 M 塩酸溶液で溶出させる。このとき 4 価の Pu は溶出せずに樹脂上に保持される。その後、4 価の Pu を三塩化チタンにより 3 価に還元して溶出させる。

回収した Am, Pu および Cm はフッ化ネオジム共沈法によりネオジムとともに沈殿させ、ろ紙上に捕集して α 線測定用線源とする。このとき、Am 画分は 4 M 塩酸溶液、Pu 画分は三塩化チタンを含む塩酸溶液であるが、フッ化ネオジム共沈法において妨害元素とならないため、溶出させた塩酸溶液をそのまま共沈法に用いることが可能である。また、Th, U および Np は TRU-Resin に吸着し、本条件では溶出しないと

考えられる。本分析法を金属配管の実廃棄物試料に含まれる Pu と Am の分析に適用したところ、Pu は $97 \pm 4\%$ 、Am は $91 \pm 3\%$ の回収率を得ることができた。

参考文献

- [1] E. P. Horwitz, R. Chiarizia, M. L. Dietz, *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 281, 361 (1993).
- [2] A. Fujiwara, Y. Kameo, A. Hoshi, *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 1140, 163 (2007).
- [3] M. Betti, *J. Chromatogr. A*, 789, 369 (1997).
- [4] J. W. Grate *et al.*, *Anal. Chem.*, 70, 3920 (1998).
- [5] Y. Fajardo, L. Ferrer, E. Gomez, *et al.*, *Anal. Chem.*, 80, 195 (2008).

(島田 亜佐子)

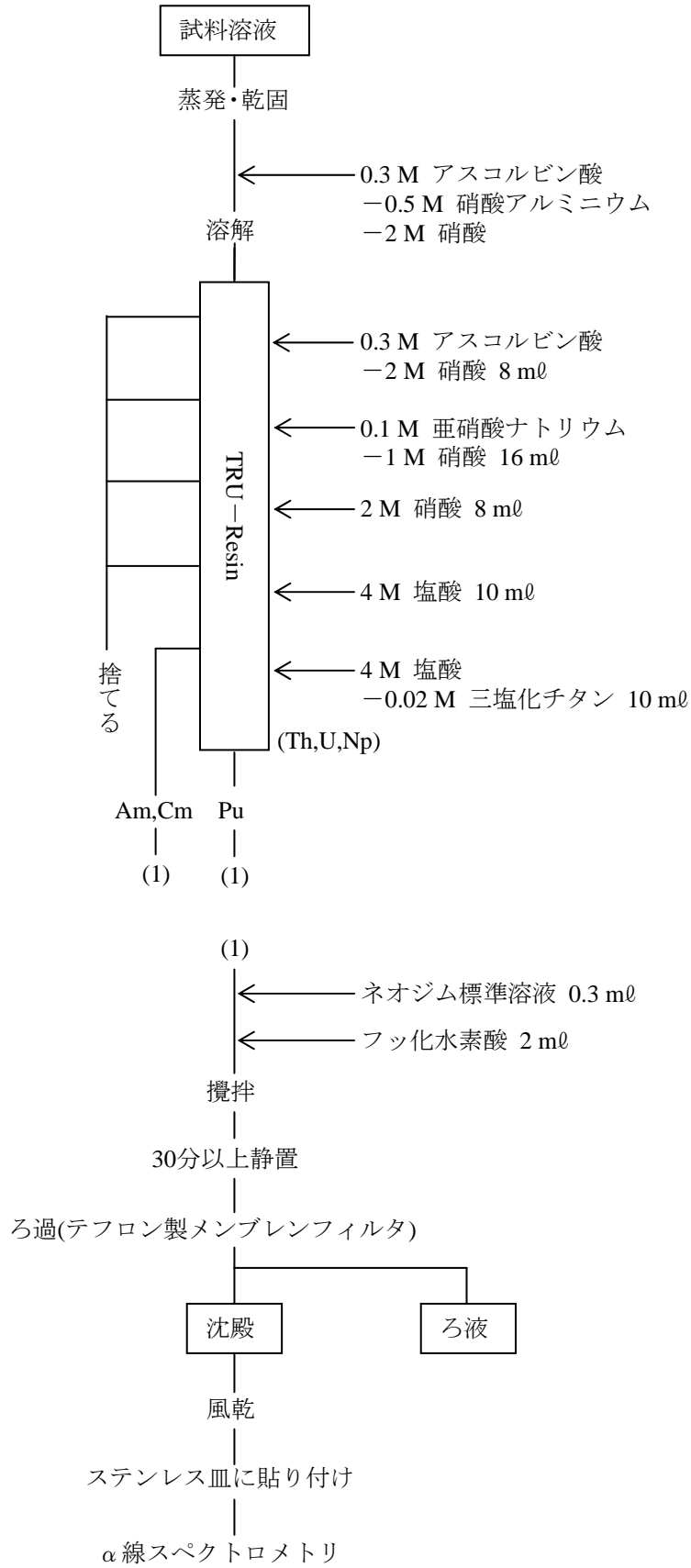


図16.1 Pu,AmおよびCmの分析スキーム

17. ^{242m}Am 分析法

17.1 要旨

Am, Pu, Cm 分析法(注 1)に示す手法により, Na, Al, Ca, Fe などの主要成分や Pu などのアクチノイドと分離した Am 画分をピリジン樹脂に通液し, Am を Eu などのランタノイド元素や Cm などの 3 価のアクチノイドから分離する。Am 画分の α 線測定を定期的に行い, ^{242m}Am の娘核種である ^{242}Cm の生成過程から, ^{242m}Am の放射能を計算する。

17.2 適用範囲

対象試料としては溶融固化体 \sim 1 g, 濃縮廃液 \sim 10 ml に適用でき, この中に含まれる 0.01 Bq までの ^{242m}Am を定量できる。

17.3 試薬および器具・装置

17.3.1 試薬

- ・硝酸
- ・メタノール
- ・塩酸
- ・フッ化水素酸
- ・ネオジム標準溶液
- ・ピリジン樹脂:弱塩基性陰イオン交換樹脂の機能とソフトドナー配位子の機能を合わせもつ 3 級ピリジン樹脂を直径約 60 μm の多孔質シリカに担持したもの

17.3.2 器具・装置

- ・定量送液ポンプ(100 ml/h 以上送液できるもの)
- ・Si 半導体検出器

17.4 操作

17.4.1 化学分離

^{242m}Am の分析スキームを図 17.1 に示す。TRU-Resin で分離した Am 画分(注 1)から一定量分取し, 1 ml の硝酸を加えて蒸発・乾固したのち, 4 ml の 20% 2 M 硝酸-80% メタノール溶液に溶解する(注 2)。この溶液をあらかじめ 20% 2 M 硝酸-80% メタノール溶液でコンディショニングしたピリジン樹脂に通液する。このとき, 流速は 100 ml/h とする。20% 2 M 硝酸-80% メタノール溶液を流し, Eu, Cm, Am の順で溶出させる。140 ml から 200 ml までの溶出液をテフロン製ビーカーに取る。上記の溶出液を蒸発・乾固し, 10 ml の塩酸(1+2)溶液に溶解する。ネオジム標準溶液 0.3 ml, フッ化水素酸 2 ml を加え, よく攪拌してから 30

分以上静置する。テフロン製メンブレンフィルタでフッ化ネオジム共沈液をろ過する。メンブレンフィルタを風乾させてから、ステンレス試料皿に両面テープで貼り、 α 線スペクトロメトリを行う。

17.4.2 測定

あらかじめエネルギーと効率が校正された Si 半導体検出器で測定用試料を 1 月ごとに 3 ヶ月間以上測定する。 ^{242}Cm の増加から $^{242\text{m}}\text{Am}$ の放射能を算出する。

17.5 注意事項

注 1 16 章の Pu, Am, Cm 分析法により分離された Am 画分を試料溶液として用いる。

注 2 一晚静置して、完全に溶解する。

17.6 解説

$^{242\text{m}}\text{Am}$ は半減期 152 年で核異性体転移し、 ^{242}Am となり、 ^{242}Am は半減期 16 時間で β 線を放出して ^{242}Cm (半減期 163 日) へと壊変する¹⁾。 $^{242\text{m}}\text{Am}$ の半減期は ^{242}Am の半減期と比較して十分に長く、1 週間ほどで永続平衡に達する。そのため、試料中でこれらの放射能は等しいと考えてよい。 ^{242}Am の半減期は ^{242}Cm よりも短い、常に $^{242\text{m}}\text{Am}$ から ^{242}Am が生成し、また、 $^{242\text{m}}\text{Am}$ の半減期は ^{242}Cm の半減期と比べても十分長いため、 $^{242\text{m}}\text{Am}$ と ^{242}Cm の間にも平衡が成立する。ただし、 ^{242}Cm の半減期は 163 日と比較的長いため、分離後、平衡に達するまでには 3 年ほどを要する。

Am と Cm が共存する試料から、これらを相互分離したのち、Am 画分において ^{242}Am から生成する ^{242}Cm を測定することにより、 $^{242\text{m}}\text{Am}$ の放射能を算出することができる。

熔融固化体試料などに含まれる $^{242\text{m}}\text{Am}$ を分析する場合、まず、16 章の Pu, Am, Cm 分析法で示した TRU-Resin を用いた分離法により Na などの主成分や Pu などから Am を分離する²⁾。この Am 画分には、3 価のランタノイドや Cm などの 3 価のアクチノイドも含まれている。3 価のランタノイドとアクチノイドを含む硝酸-メタノール溶液をピリジン樹脂に通液すると重 Ln, 重 An から順に溶出する^{3,4)}。その結果、Am と Cm を分離できる。分離回収した Am はフッ化ネオジム共沈法によりネオジムとともに沈殿させ、ろ紙上に捕集して α 線測定用線源とする。

参考文献

- [1] C. M. Lederer, J. M. Hollander, I. Perlman, Table of Isotopes, General manager of the U. S. atomic energy commission, USA, (1967).
- [2] J. W. Grate and O. B. Egorov, *Anal. Chem.*, **70**, 3920 (1998).
- [3] A. Ikeda, T. Suzuki, M. Aida, *et al.*, *Progress in Nucl. Energy*, **47(1-4)**, 454 (2005).
- [4] A. Ikeda, K. Itoh, T. Suzuki, *et al.*, *J. Alloys compd.*, **408-412**, 1052 (2006).

(島田 亜佐子)

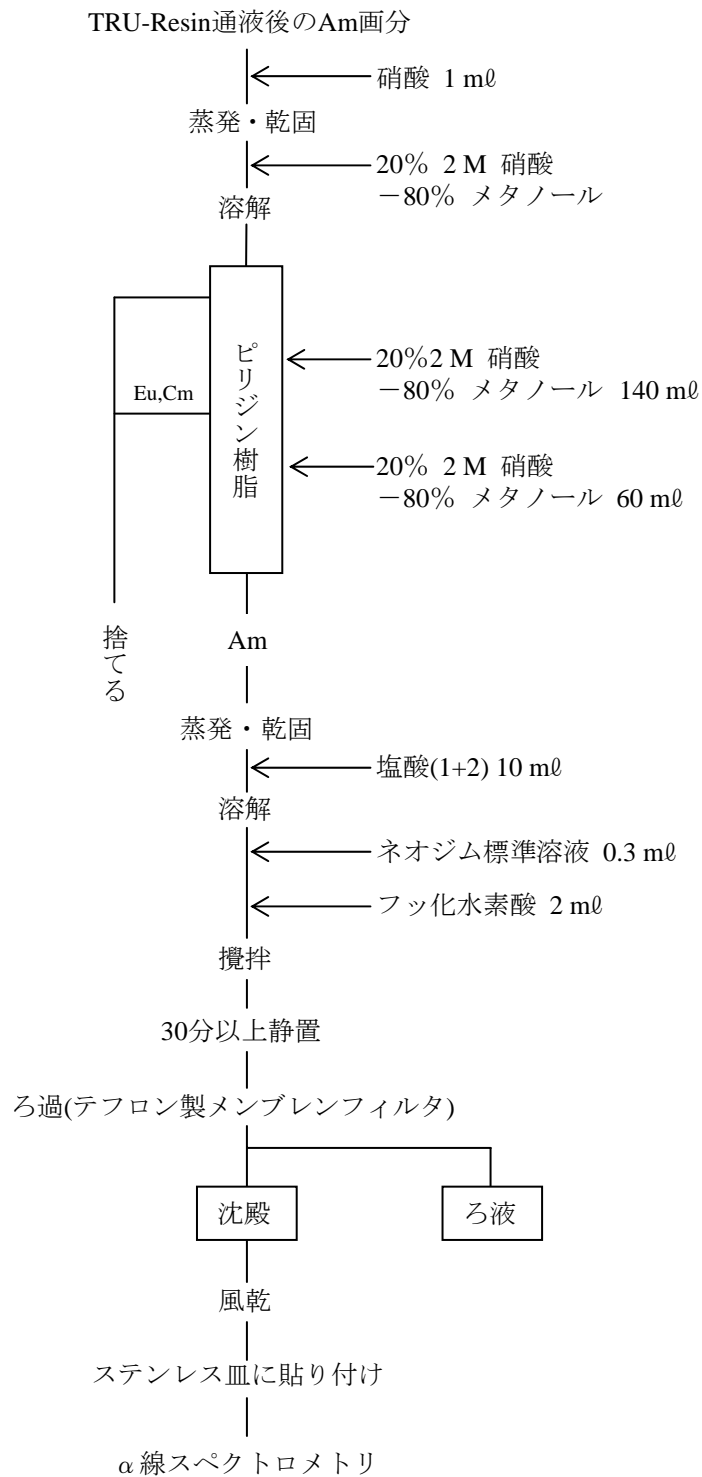


図17.1 ^{242m}Am の分析スキーム

18. Am, Cm 分析法

18.1 要旨

Am および Cm を抽出クロマト樹脂 (TRU-Resin) に吸着させ、Fe, Al, Na, Ca などの主要元素や Pu などのアクチノイドから分離する。Pu は 4 価に調整し、シュウ酸により溶出させて分離する。吸着させた Am および Cm は 0.05 M 硝酸-0.01 M フッ化水素酸で回収する。Am および Cm は分散-高温加熱法により薄膜線源を作製して Si 半導体検出器により α 線スペクトルを測定して放射能を定量する。

18.2 適用範囲

対象試料としては溶融固化体 \sim 0.1 g, 濃縮廃液 \sim 10 ml に適用でき、この中に含まれる 0.01 Bq までの Am と Cm を定量できる。

18.3 試薬および器具・装置

18.3.1 試薬

- ・硝酸
- ・過酸化水素水
- ・シュウ酸
- ・シュウ酸二水和物
- ・フッ化水素酸
- ・テトラエチレングリコール
- ・抽出クロマト樹脂: Eichrom 製 TRU-Resin 100-150 μ m, パックドカラムまたはカートリッジ, 2 ml をコンディショニングしたもの

18.3.2 器具・装置

- ・定量送液ポンプ (100 ml/h 以上送液できるもの)
- ・Si 半導体検出器

18.4 操作

18.4.1 化学分離

Am, Cm の分析スキーム図 18.1 に示す。試料溶液(注 1)を一定量分取し、蒸発・乾固したのち、8 ml の 3 M 硝酸溶液に溶解し(注 2), 26.7 μ l の過酸化水素水を加える。この溶液をあらかじめ 3 M 硝酸-0.1% 過酸化水素水溶液でコンディショニングした抽出クロマト樹脂(カラムまたはカートリッジ) 2 ml (TRU-Resin)に通液し、Am と Cm を樹脂上に吸着させる。このとき、流速は 100 ml/h とする。洗浄のため、3 M 硝酸-0.1% 過酸化水素水溶液を 6 ml 通液する。樹脂に吸着している Pu を溶出させるため、1 M 硝

酸-0.1 M シュウ酸溶液を 16 ml 通液する。樹脂に残留しているシュウ酸を洗い流すため、1 M 硝酸 6 ml を通液する。樹脂に吸着させた Am と Cm を溶出させて回収するため、16 ml の 0.05 M 硝酸-0.01 M フッ化水素酸溶液を通液する。Am と Cm の回収した溶液を蒸発・乾固し、適量の 1 M 塩酸溶液に溶解する。

ホットプレート上に直径 20 mm 程度の穴を開けたアルミニウム板をのせ、その穴の上にタンタル板を置く。タンタル板の上に Am と Cm の塩酸溶液を滴下し、加熱して乾固させる。Am と Cm の塩酸溶液を滴下したところに 50 μ l の 1 M 塩酸溶液と 1~2 滴のテトラエチレングリコールを加え、蒸発・乾固する。タンタル板をバーナーであぶり、 α 線測定用試料を作製する。

18.4.2 測定

あらかじめエネルギーと効率が校正された Si 半導体検出器で測定用試料を測定する。得られたスペクトルのエネルギーから核種を同定し、単位時間あたりのカウント数から放射能を定量する。

18.5 注意事項

注 1 試料の前処理は、3 章の試料前処理法(マイクロ波加熱酸分解法)に従って行う。

注 2 一晚静置して、完全に溶解する。

18.6 解説

1 M 以上の硝酸溶液から、3 価と 4 価および 6 価のアクチノイドは TRU-Resin に吸着するが、Na や Al、Ca などの元素はほとんど吸着しない¹⁾。この性質を利用して熔融固化体溶解液に含まれる主成分からアクチノイドを分離する。Pu と Am は α 線のエネルギーが近い同位体を含むため (^{238}Pu :5.456 MeV, 5.499 MeV と ^{241}Am :5.443 MeV, 5.486 MeV, ^{239}Pu :5.106 MeV, 5.144 MeV, 5.157 MeV, ^{240}Pu :5.124 MeV, 5.168 MeV と ^{243}Am :5.233 MeV, 5.275 MeV)、分析するためには相互分離が必要不可欠である。他方、廃棄物に含まれると予想される Am と Cm の同位体の α 線エネルギーは十分離れているため、Am と Cm は同時に測定できる。

本分析法では、過酸化水素により Pu を 4 価に調整し、3 価の Am や Cm と化学的挙動を異にして分離を行う。シュウ酸は 3 価よりも 4 価のイオンとより強く錯形成するので、TRU-Resin に吸着した 4 価の Th、Pu および Np はシュウ酸溶液で選択的に溶出すると考えられる。このとき、3 価の Am や Cm は TRU-Resin に保持される²⁾。その後、Am と Cm を微量のフッ化水素酸を含む希硝酸溶液で回収する。

参考文献

[1] E. P. Horwitz, R. Chiarizia, M. L. Dietz, *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **281**, 361 (1993).

[2] 星垂紀子, 渡辺幸一, 藤原亜佐子, 他, 日本原子力学会和文論文誌, **7(3)**, 177 (2008).

(島田 亜佐子, 星 垂紀子)

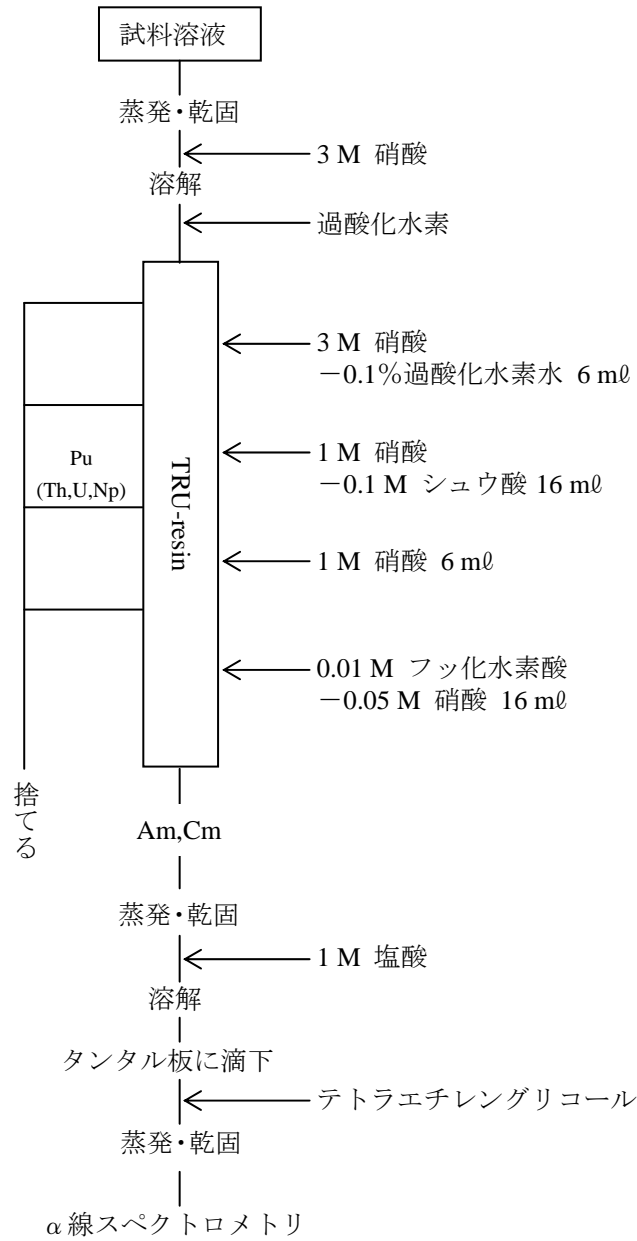


図18.1 Am, Cmの分析スキーム

This is a blank page.

国際単位系 (SI)

表1. SI基本単位

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

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
	立法メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹
	キログラム毎立法メートル	kg/m ³
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m ²
	立法メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
	アンペア毎メートル	A/m
濃度 ^(a)	モル毎立法メートル	mol/m ³
	キログラム毎立法メートル	kg/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
	屈折率 ^(b)	1
比透磁率 ^(b)	(数字の)	1

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

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

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

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

表4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

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

表5. SI接頭語

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

表6. SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
リットル	L, l	1 L=1 l=1 dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t=10 ³ kg

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

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

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

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

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

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

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

表10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1 cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
フェルミ	f	1 f=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1メートル系カラット=200 mg=2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr=(101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm=101 325 Pa
カロリ	cal	1 cal=4.1858 J (「15°C」カロリ), 4.1868 J (「IT」カロリ), 4.184 J (「熱化学」カロリ)
マイクロン	μ	1 μ=1 μm=10 ⁻⁶ m

