



セメント固化体および焼却灰試料の 放射化学分析と標準試料の作製

Analysis of Cement Solidified Product and Ash Samples and
Preparation of a Reference Material

石森 健一郎 原賀 智子 島田 亜佐子 亀尾 裕
高橋 邦明

Ken-ichiro ISHIMORI, Tomoko HARAGA, Asako SHIMADA
Yutaka KAMEO and Kuniaki TAKAHASHI

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

August 2010

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, 2010

セメント固化体および焼却灰試料の放射化学分析と標準試料の作製

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

石森 健一郎, 原賀 智子, 島田 亜佐子, 亀尾 裕, 高橋 邦明

(2010年3月31日受理)

著者らは放射性廃棄物に含まれる放射性核種の簡易かつ迅速な分析法を開発し、その方法を用いて模擬熔融固化体や実金属廃棄物試料などを分析することにより適用性を検証した後、その成果を分析指針としてまとめている。本検討では、この分析指針に示した分析法を用いてセメント固化体および焼却灰試料を分析し、これらの廃棄物試料を分析する際の課題の抽出と分析法の改良を行った。焼却灰試料は放射能濃度が比較的高かったため、汚染防止を考慮した試料の粉碎・均一化について検討し、また焼却灰およびセメント固化体試料のCa含有量が多いことを考慮した試料溶解操作フローを作成した。さらに、これらの廃棄物試料に適用するための反応セル型質量分析装置を用いた ^{129}I 簡易分析法を開発した。分析指針に基づく核種分析試験では、事前に実施した γ 線放出核種分析(^{60}Co , ^{137}Cs)から他の α ・ β 線放出核種の放射能濃度を推定し、検出可能と予想された ^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{63}Ni , ^{90}Sr および α 核種を中心に分析を行い、適用した分析法の有効性を確認した。またセメント固化体試料は均一性と放射能濃度について評価を行い、放射能分析における標準試料として整備した。

Analysis of Cement Solidified Product and Ash Samples and Preparation of a Reference Material

Ken-ichiro ISHIMORI, Tomoko HARAGA, Asako SHIMADA,
Yutaka KAMEO and Kuniaki TAKAHASHI

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

(Received March 31, 2010)

Simple and rapid analytical methods for radionuclides in low-level radioactive waste have been developed by the present authors. The methods were applied to simulated solidified products and actual metal wastes to confirm their usefulness. The results were summarized as analytical guide lines. In the present work, cement solidified product and ash waste were analyzed followed by the analytical guide lines and subjects were picked up and solved for the application of the analytical guide lines to these wastes. Pulverization and homogenization method for ash waste was improved to prevent a contamination since the radioactivity concentrations of the ash samples were relatively high. Pre-treatment method was altered for the cement solidified product and ash samples taking account for their high concentration of Ca. Newly, an analytical method was also developed to measure ^{129}I with a dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometer. In the analytical test based on the improved guide lines, gamma-ray emitting nuclides, ^{60}Co and ^{137}Cs , were measured to estimate the radioactivity of the other alpha and beta-ray emitting nuclides. The radionuclides assumed detectable, ^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{63}Ni , ^{90}Sr , and alpha-ray emitting nuclides, were analyzed with the improved analytical guide lines and their applicability for cement solidified product and ash samples were confirmed. Additionally a cement solidified product sample was evaluated in terms of the homogeneity and the radioactivity concentrations in order to prepare a reference material for radiochemical analysis.

Keywords: Low Level Radioactive Waste, Radiochemical Analysis, Ash, Cement Solidified Products, Reference Material

目次

| | |
|---|----|
| 1. はじめに..... | 1 |
| 2. 前処理方法の検討..... | 2 |
| 2.1 試料採取..... | 2 |
| 2.2 試料粉碎方法の検討..... | 2 |
| 2.2.1 試験..... | 2 |
| 2.2.2 結果..... | 3 |
| 2.3 試料溶解方法の検討..... | 3 |
| 2.3.1 試験..... | 3 |
| 2.3.2 結果..... | 4 |
| 3. 反応セル型 ICP-MS を用いた ^{129}I 分析法の検討..... | 5 |
| 3.1 試験..... | 5 |
| 3.2 結果..... | 6 |
| 4. 分析指針の適用性検討..... | 6 |
| 4.1 γ 線放出核種の分析..... | 7 |
| 4.1.1 手順..... | 7 |
| 4.1.2 結果..... | 7 |
| 4.2 ^{63}Ni の分析..... | 7 |
| 4.2.1 手順..... | 7 |
| 4.2.2 結果..... | 8 |
| 4.3 ^{90}Sr の分析..... | 8 |
| 4.3.1 手順..... | 8 |
| 4.3.2 結果..... | 8 |
| 4.4 Pu, Am, Cm, Np の分析..... | 9 |
| 4.4.1 手順..... | 9 |
| 4.4.2 結果..... | 9 |
| 4.5 ^3H , ^{14}C の分析..... | 10 |
| 4.5.1 手順..... | 10 |
| 4.5.2 結果..... | 10 |
| 4.6 ^{36}Cl の分析..... | 11 |
| 4.6.1 手順..... | 11 |
| 4.6.2 結果..... | 11 |

| | |
|---|----|
| 5. セメント固化体標準試料の作製..... | 12 |
| 5.1 方法..... | 12 |
| 5.2 結果..... | 12 |
| 6. まとめ..... | 13 |
| 謝辞..... | 14 |
| 参考文献..... | 14 |
| 付録 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(追加)」..... | 45 |
| 1. 試料前処理法 (焼却灰, セメント固化体に対する酸分解法)..... | 47 |
| 2. 反応セル型質量分析装置を用いた ^{129}I 分析法..... | 51 |

Contents

| | |
|--|----|
| 1. Introduction..... | 1 |
| 2. Pretreatment..... | 2 |
| 2.1 Sampling..... | 2 |
| 2.2 Pulverization..... | 2 |
| 2.2.1 Experimental..... | 2 |
| 2.2.2 Results..... | 3 |
| 2.3 Acid decomposition..... | 3 |
| 2.3.1 Experimental..... | 3 |
| 2.3.2 Results..... | 4 |
| 3. Determination method of ¹²⁹ I by using dynamic reaction cell ICP-MS..... | 5 |
| 3.1 Experimental..... | 5 |
| 3.2 Results..... | 6 |
| 4. Study on applicability of guidelines for determination of radioactive waste samples | 6 |
| 4.1 Determination method of γ -ray emitting nuclides | 7 |
| 4.1.1 Procedure..... | 7 |
| 4.1.2 Results..... | 7 |
| 4.2 Determination method of ⁶³ Ni..... | 7 |
| 4.2.1 Procedure..... | 7 |
| 4.2.2 Results..... | 8 |
| 4.3 Determination method of ⁹⁰ Sr..... | 8 |
| 4.3.1 Procedure..... | 8 |
| 4.3.2 Results..... | 8 |
| 4.4 Determination method of Pu, Am, Cm and Np | 9 |
| 4.4.1 Procedure..... | 9 |
| 4.4.2 Results..... | 9 |
| 4.5 Determination method of ³ H and ¹⁴ C | 10 |
| 4.5.1 Procedure..... | 10 |
| 4.5.2 Results..... | 10 |
| 4.6 Determination method of ³⁶ Cl | 11 |
| 4.6.1 Procedure..... | 11 |
| 4.6.2 Results..... | 11 |

| | |
|---|----|
| 5. Preparation for reference material of cement solidified product..... | 12 |
| 5.1 Preparation method..... | 12 |
| 5.2 Results..... | 12 |
| 6. Summery | 13 |
| Acknowledgement..... | 14 |
| References | 14 |

Appendex

| | |
|---|----|
| Simple and rapid determination methods for low-level radioactive wastes generated from nuclear research facilities (Supplement to guidelines for determination of radioactive wastes sample)..... | 45 |
| 1. Pretreatment method (Acid decomposition method for cement solidified and ash samples)..... | 47 |
| 2. Determination method of ¹²⁹ I by using dynamic reaction cell ICP-MS..... | 51 |

図表一覧

表一覧

| | | |
|-------|--|----|
| 表 2.1 | セメント固化体試料の情報 | 15 |
| 表 2.2 | 焼却灰試料の情報..... | 15 |
| 表 3.1 | ^{129}I の分析結果..... | 16 |
| 表 4.1 | γ 線放出核種の分析結果..... | 17 |
| 表 4.2 | ^{63}Ni の分析結果..... | 18 |
| 表 4.3 | ^{90}Sr の分析結果..... | 18 |
| 表 4.4 | Pu, Am, Cm, Np の分析結果..... | 19 |
| 表 4.5 | ^3H の分析結果 | 20 |
| 表 4.6 | ^{14}C の分析結果 | 20 |
| 表 4.7 | ^{14}C の分析結果(アルカリ融解法) | 20 |
| 表 4.8 | ^{36}Cl の分析結果 | 20 |
| 表 5.1 | セメント固化体試料の化学成分..... | 21 |
| 表 5.2 | セメント固化体標準試料中の α , β , γ 線放出核種濃度..... | 21 |

図一覧

| | | |
|--------|---------------------------------|----|
| 図 2.1 | 熔融固化体の溶解操作フロー | 22 |
| 図 2.2 | 液体廃棄物処理装置の概略図および試料採取箇所..... | 23 |
| 図 2.3 | 焼却処理装置の概略図および試料採取箇所..... | 24 |
| 図 2.4 | 乾燥時間と重量減少量との関係..... | 25 |
| 図 2.5 | セメント固化体および焼却灰試料の粉碎・均一化フロー | 26 |
| 図 2.6 | 焼却灰試料に対する溶解試験フロー | 27 |
| 図 2.7 | 炉底灰試料の残さ(1)の EDX スペクトル..... | 28 |
| 図 2.8 | 炉底灰試料の残さ(2)の EDX スペクトル..... | 28 |
| 図 2.9 | 炉底灰試料の残さ(3)の EDX スペクトル..... | 29 |
| 図 2.10 | 焼却灰試料の溶解フロー | 30 |
| 図 3.1 | ^{129}I の分析フロー | 31 |
| 図 3.2 | ^{129}I の分離装置..... | 31 |
| 図 3.3 | 加熱分離のための試料容器..... | 32 |
| 図 3.4 | 反応ガス流量と FOM 値増加率との関係 | 33 |
| 図 4.1 | セメント固化体試料の γ 線スペクトル..... | 34 |

| | | |
|--------|---|----|
| 図 4.2 | 炉底灰試料の γ 線スペクトル | 35 |
| 図 4.3 | 飛灰試料の γ 線スペクトル | 36 |
| 図 4.4 | ^{63}Ni の分析フロー | 37 |
| 図 4.5 | ^{90}Sr の分析フロー | 38 |
| 図 4.6 | Pu, Am, Cm, Np の分析フロー | 39 |
| 図 4.7 | セメント固化体試料の α 線スペクトル | 40 |
| 図 4.8 | 炉底灰試料の α 線スペクトル | 41 |
| 図 4.9 | 飛灰試料の α 線スペクトル | 42 |
| 図 4.10 | ^3H , ^{14}C の分析フロー | 43 |
| 図 4.11 | ^3H , ^{14}C の分離装置 | 43 |
| 図 4.12 | ^{36}Cl の分析フロー | 44 |

1. はじめに

放射性廃棄物を浅地中埋設処分する際には、処分対象の廃棄体一体ごとに法令で定める技術基準に適合していることを確認する必要がある。技術基準は、放射能濃度に係る項目と廃棄体性能に係る項目に大別される。このうち放射能濃度に係る項目に関して、廃棄体の放射能濃度を確認するための合理的な放射能濃度評価手法を確立することが、バックエンド対策費の低減における重要な課題の一つである。先行して埋設処分が進められている原子力発電所から発生する運転廃棄物の放射能濃度評価では、予め廃棄物試料の分析により取得した核種組成データを用いて、スケーリングファクタ法等の簡易な評価手法が適用されている。日本原子力研究開発機構(以下、機構という。)でも、研究所等廃棄物の放射能濃度評価に対してこのような簡易な評価手法の確立と適用を目指しているが、そのためには、予め膨大な数の廃棄物試料を分析し、核種組成データを収集・評価することが必要である。これまで、廃棄物試料の分析には、環境放射能分析等で用いられている手法が適用されてきたが、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るため、試料数が多い場合にはその分析に長時間を要し、費用は膨大となる。

そこで、廃棄物試料の分析を低コストで効率よく進めることを目的に、簡易かつ迅速な廃棄物放射能分析法として、マイクロ波加熱を用いる迅速な試料前処理法、 γ 線放出核種の高効率非破壊測定法、固相抽出剤による迅速な核種分離法、レーザー共鳴電離法等の適用による長半減期核種迅速測定法等の開発を進めてきた。開発したこれらの個々の分析法については、模擬溶融固化体や実廃棄物試料(金属廃棄物および濃縮廃液)を用いてその適用性を検証し、研究施設等廃棄物に含まれる放射性核種の簡易・迅速分析法の分析指針(以下「分析指針」という。)を取りまとめた。¹⁾今後、分析指針に基づいた研究施設等廃棄物に含まれる放射性核種の分析が予定されているが、このような定常分析においては廃棄物試料の特性に応じた適切な標準試料が必要となる。このため、定常分析に用いる標準試料整備の一環として、溶融固化体標準試料の作製についても検討を進めてきた。²⁾

本報告ではこれまでに作成した分析指針の汎用性や有効性を確認するため、機構の研究施設から発生する主要な放射性廃棄物のうち適用性の確認が未検討であったセメント固化体および焼却灰試料を対象とした分析試験を実施した。本分析試験の実施に当たっては、採取したセメント固化体および焼却灰試料に対する試料前処理のうち粉碎および試料溶解方法の各最適条件を検討するとともに、従来の加速器質量分析装置を用いた ^{129}I 分析法に替わる反応セル型質量分析装置を用いた ^{129}I 簡易分析法についても検討を行った。これらの検討結果について以下に詳しく報告する。

2. 前処理方法の検討

試料前処理方法の検討においては、比較的放射能レベルの高い廃棄物試料の分析を想定して、密閉容器内での粉砕が可能な遊星型微粉砕機を用いることとし、セメント固化体および焼却灰試料に対する最適な粉砕条件について検討した。また粉砕後の試料に対して予備的に図 2.1 に示す熔融固化体試料に対する溶解操作フローを適用したところ、Ca 成分を多く含むセメント固化体および焼却灰試料では不溶解性の CaF_2 沈殿が多量に発生し溶解が困難であったため、残さの発生を抑制した新たな溶解操作フローの作成について検討した。

2.1 試料採取

セメント固化体試料は、機構の原子力科学研究所第 3 廃棄物処理棟の液体廃棄物処理施設において、液体廃棄物の濃縮液をセメントと混練し、ドラム缶に充填する直前に、ポリエチレン瓶に採取したものである。液体廃棄物処理装置の概略図および試料採取箇所を図 2.2 に示す。またセメント固化体試料に関する情報を表 2.1 に示す。

焼却灰試料は、機構の原子力科学研究所第 1 廃棄物処理棟に設置されている焼却処理装置において、可燃性廃棄物を処理した際に焼却炉から排出された炉底灰および排ガス系のセラミックフィルタに捕集された灰を逆洗浄した際に回収された飛灰の 2 種類(各 1 試料)である。焼却処理装置の概略図および試料採取箇所を図 2.3 に示す。また焼却灰に関する情報を表 2.2 に示す。採取した焼却灰試料の発元と推測される主要な施設は、燃料試験施設、再処理特別研究棟、解体分別保管棟、大学開放研であった。

2.2 試料粉砕方法の検討

2.2.1 試験

セメント固化体試料は、ポリエチレン瓶内で固化していたため、まずチスとステンレス棒を用いてポリエチレン瓶から取り出してステンレス皿に移し、おおよそ 5 mm 角以下になるまでチスとステンレス棒を用いた粗粉砕を行った。粗粉砕したセメント固化体試料および採取したままの焼却灰試料は、遊星型微粉砕機(フリッチュ社製, Pulverisette 7)とステンレス製粉砕容器(フリッチュ社製, 容積 45 ml)およびステンレス製粉砕用ボール(フリッチュ社製, 直径 15 mm)を使用して微粉砕を行った。粉砕用ボールを 7 個入れた粉砕容器に試料を投入し、遊星型微粉砕機の台板に設置して粉砕容器を回転させた。なお粉砕容器の回転数は、台板の回転数に対して 2 倍となるように固定されている。粉砕時間が長くなると試料の発熱やステンレス容器内壁への固着等の問題が生じるため、本試験では回転を 1 分間行うごとに 1 分間の停止時間を設けて、2 分間以上回転を行う場合には、粉砕容器を設置した台板の回転方向を順次逆転させた。粉砕した試料はステンレス製スパチュラで取り出し、100 メッシュの篩で分級した。篩上に残った試料は、分級できる大きさになるまで遊星型微粉砕機で再度粉砕を行った。

粉砕試験では、粉砕容器への試料投入量(5~15 g)、台板回転数(200~600 rpm)、および回転時間(1~5 分間)を変化させ、100 メッシュ以下に粉砕された試料粉末量や粉砕容器内壁への試料の固着状態等を目視にて確認し、最適な粉砕条件を決定した。

100 メッシュの篩により分級した試料粉末は、これまでに熔融固化体標準試料の作製試験により得られている結果²⁾に基づき、内側に攪拌羽を取り付けた容量 500 mlの広口ポリエチレン瓶に入れて、4 時間回転(80~100 rpm)させた。均一化した試料粉末は、105℃に設定した乾燥器を用いて 2~24 時間の範囲で乾燥させ、恒量に達するまでの時間を調べた。

なお、焼却灰試料は静電気で飛散しやすくプラスチック製容器やゴム手袋などを汚染させる可能性があったため、粉砕と均一化に使用するスパチュラやガラス製ビーカーなどの器具類は、濡れウエスで拭うことによる除電を行うとともに、アースを取ったアルミ箔をバット内に敷いて作業を行い、静電気防止対策を十分に取った。

2.2.2 結果

セメント固化体試料の粉砕条件について粉砕時間の検討を行ったところ、粉砕 1 回あたりの回転を 5 分間以上行っても試料粉末が容器底面と側面に偏ってしまい、それ以上粉砕が進まなくなることがわかった。このため、粉砕 1 回あたりの回転時間は、3~4 分間が適当であると判断した。また、試料の投入量を 5~15 g の範囲で変化させたが、粉砕の様子にほとんど変化が見られなかったため、投入量は 10 g を基本条件とした。この条件において、台板回転速度を 200~600 rpm で変化させた結果、回転速度の増加とともにセメント固化体試料の粉砕は進んだが、600 rpm において粉砕容器や粉砕ボールの傷が顕著に増加した。そこで、容器およびボール等のステンレス成分が試料に混入することを避けるため、台板回転速度は 500 rpm、回転時間は 3 分間を基本条件とした。焼却灰試料は、採取した時点で既に粒径が 5 mm 以下のもろい粉末状であったため、比較的強度の高いセメント固化体試料の粉砕条件より台板回転速度を低下させて 400 rpm とし、回転時間は 3 分間から 4 分間へと増加させた。

粉砕後の試料に対する乾燥時間と重量減少量との関係を図 2.4 に示す。セメント固化体試料の乾燥については、乾燥 15 時間の時点で乾燥前より 17%の重量減少が見られたが、これはセメント固化体中の水和水や結晶水などが放出されたためと考えられる。乾燥 15 時間以上でほぼ恒量となったことから、セメント固化体試料の乾燥時間は 24 時間を基本条件とした。一方、炉底灰および飛灰試料については、乾燥 2 時間でそれぞれ 2%と 0.7%の重量減少が見られたが、2 時間以上でほぼ恒量となったため、乾燥時間は 4 時間を基本条件とした。以上の検討結果に基づいて作成したセメント固化体および焼却灰試料の粉砕・均一化フローを図 2.5 に示す。

2.3 試料溶解方法の検討

2.3.1 試験

図2.6に示す溶解試験フローに基づき、焼却灰試料(炉底灰および飛灰)の溶解挙動を調べた。供試量

を1 gとし、マイクロ波加熱装置(マイルストーンゼネラル製, ETHOS 900)と専用の高圧分解容器(マイルストーンゼネラル製, HPS-100, 容量100 ml)を用いて溶解を行った。マイクロ波による加熱は、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分間放冷することを基本条件とした。³⁾

本溶解試験は、残さの発生を目視で観察しながら行い、発生した残さをメンブレンフィルタでろ別した後、エネルギー分散型X線分析装置(EDX)(日本電子製, JED-2110)を用いて、成分を同定した。また、 γ 線放出核種の分析は、高純度ゲルマニウム半導体検出器(ORTEC製, GEM-20190P)を用いて行った。本溶解試験により作成したフローに従って調製した試料溶解液は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(島津製作所製, ICPS-7510)を用いて化学成分を分析した。

2.3.2 結果

図 2.6 に示す溶解試験フローに従って、試料に塩酸および硝酸を添加してマイクロ波による加熱を行い、このときに発生した残さ(1)の成分分析を行った。炉底灰試料の残さ(1)のEDXスペクトルを図 2.7 に示す。この成分分析から、炉底灰試料および飛灰試料ともに残さ(1)の主成分は Si であり、これらの試料に含まれていた Ca などの金属成分は、大部分がろ液(1)に抽出されたことがわかった。この Si を主成分とする残さ(1)には、放射性核種が残存していたため、残さ(1)の再溶解について検討した。Si を主成分とする物質の溶解には、フッ化水素酸を用いることが一般的であるため、残さ(1)にフッ化水素酸および硝酸を添加し、再度マイクロ波による加熱を行った。この溶液をろ別し、得られた残さ(2)のEDXスペクトルを図 2.8 に示す。残さ(2)の主成分は Ti および Al であった。ろ液(1)を硝酸溶液に置き換えた際に生成した炉底灰試料の残さ(3)のEDXスペクトル(図 2.9)から、残さ(3)の主成分は Ti であることがわかった。焼却灰試料溶解液の化学成分分析を行ったところ、熔融固化体試料と比較して、Ca の含有量は 2 倍、Al は同程度、Fe は 1/2~1/7 程度であった。溶解残さの γ 線測定の結果から、残さ(2)および(3)への放射性核種(^{60}Co , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{154}Eu)の残存率は 1%以下であり、試料溶解液に放射性核種を十分に回収できることがわかった。

以上のことから、本溶解試験フローにより焼却灰試料を溶解した場合、試料溶解液に放射性核種を十分に回収できることがわかった。また、残さの主要な化学成分は Ti と Al であり、放射性核種の残存はないことから、以降に実施する核種分析において問題となるものではないことがわかった。これらの結果に基づいて作成した焼却灰試料に対する溶解操作フローを図 2.10 に示す。

セメント固化体試料に対して、本溶解操作フローを適用したところ、試料溶解液に放射性核種を十分に回収でき、焼却灰試料と同様に、セメント固化体試料に対しても図 2.10 に示す溶解操作フローを適用できることがわかった。これらの検討結果に基づいて作成したセメント固化体試料および焼却灰試料に対する前処理法を付録1に示す。

3. 反応セル型 ICP-MS を用いた ^{129}I 分析法の検討

以前報告した分析指針には加速器質量分析装置を用いる ^{129}I 分析法が示されている。加速器質量分析装置を用いることにより非常に高感度な ^{129}I の測定が可能となるが、この測定においては測定用ターゲット試料を精密に作製することが必要であり、また装置の運転スケジュールにより分析可能な試料数に制限が生じる。近年、反応ガスとの衝突・分離機構を組み合わせた反応セル型高周波誘導結合プラズマ質量分析装置(DRC-ICP-MS)が開発され、様々な試料への応用例が報告されている。 ^{129}I の測定についても、反応セルの活用により ^{129}I の同重体である ^{129}Xe の計数値だけを低減させて、 ^{129}I の検出限界を向上させる手法が報告されている。そこで本検討では、加速器質量分析装置を用いる ^{129}I 分析を補完するため、DRC-ICP-MS を用いる ^{129}I 簡易分析法について検討を行った。

3.1 試験

^{129}I の測定は、DRC-ICP-MS(パーキンエルマー製, ELAN DRC-e)を用いて行った。試料導入部は、樹脂製の標準品から石英製のネブライザー、インジェクター、サイクロンスプレーチャンバーに交換して、I の付着(メモリー効果)を抑制した。さらに DRC-ICP-MS に導入する測定溶液にも、I のメモリー効果の抑制に有効なテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド(TMAH)が1%の濃度となるように添加した。ペリスタリティックポンプの流量は 1.0 ml/min, ネブライザーガス流量は 0.95 l/min, 補助ガス流量は 1.20 l/min, プラズマガス流量は 17 l/min にそれぞれ設定し、ICP RF 出力は 1,100 W とした。

DRC-ICP-MS に導入する反応ガスは、本試験に用いた DRC-ICP-MS の使用推奨ガスである CH_4 と、 ^{129}I 測定への適用例^{4,5)}が報告されている O_2 および He を用いた。反応セルへのガス流量と ^{129}I の検出感度の関係を調べるため、ガス流量を 0~3.0 ml/min の範囲で変化させ、1%TMAH 溶液(ブランク溶液)と 0.96 ppb ^{129}I -1%TMAH 溶液(^{129}I 標準溶液)を DRC-ICP-MS に導入し、 $m/z=129$ の計数値を測定した。

各種反応ガスの効果は、以下の式で定義される FOM(Figure of merit)を指標として評価した。なお、FOM 値の増加は、基本的に検出感度の増加に対応している。

$$\text{FOM} = \frac{m/z = 129 \text{ の実測計数率}}{\sqrt{m/z = 129 \text{ のバックグラウンド計数率}}}$$

セメント固化体および焼却灰試料を対象とした ^{129}I の分離操作に関しては、DRC-ICP-MS 測定に適切な I 担体量が μg オーダーであり、分析指針に示されたアルカリ融解法を適用した場合、 ^{129}I の損失が大きくなると予想されたため、加熱分離法⁶⁾を適用した。供試量は、セメント固化体と炉底灰試料で 0.27 g、飛灰試料では 0.25 g とした。 ^{129}I の分析フローと用いた分離装置を図 3.1 および 3.2 にそれぞれ示す。2.2 項で述べたとおり、焼却灰試料は静電気により飛散が起こりやすいため、試料粉末を図 3.3 に示す試料容器に封入し、管状電気炉内に設置した。なお、各試料粉末には I 担体として 8.4 ppm のヨウ素酸カリウム溶液 0.1 ml (I 量 0.5 μg) を添加し、室温で乾燥させた。 O_2 を 50 ml/min で流しながら、管状電気炉の

温度を 900°C に設定し、試料粉末を 15 分間加熱した。加熱操作後、¹²⁹I トラップ内の水溶液を 1.25% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)溶液で共洗いした後、50 ml に定容して DRC-ICP-MS で ¹²⁹I を測定した。¹²⁹I の定量は、濃度が既知の ¹²⁹I 放射能標準溶液から作製した検量線を用いて行った。

3.2 結果

反応ガス流量と FOM 値の増加率との関係を図 3.4 に示す。CH₄ ではガス流量が増加しても FOM 値の増加率は 1 以下であり、検出感度の向上は見られなかった。He についてはガス流量の増加とともに FOM 値が増加し、初期値よりも最大で 2.8 倍検出感度を向上できることがわかった。また、O₂ では流量 0.6 ml/min 付近で FOM 値が最大となり、4.5 倍程度の検出感度の向上が可能であることがわかった。このように検出感度が向上した理由は、¹²⁹Xe⁺ から O₂ に電荷移動することにより ¹²⁹Xe の中性化が起これ、m/z=129 領域のバックグラウンド計数が低下したものと考えられる。⁵⁾

以上の結果から、FOM 値が最も高くなる条件として O₂ を 0.6 ml/min で反応セルに導入することとし、セメント固化体および焼却灰試料の ¹²⁹I を分析した。本試験では 3.1 項で述べたとおり、各試料粉末は図 3.3 に示した石英管、石英ウール、石英ボートから作製した試料容器を用いて加熱操作を行ったが、石英ボートに直接粉末試料をのせた場合と比較して、秤量や分離操作における試料粉末の周囲への飛散を防止することが可能であり、操作性を大きく改善することができた。

¹²⁹I の分析結果を表 3.1 に示す。各試料に添加したキャリアーの ¹²⁷I 回収量から回収率を求めたところ、セメント固化体試料で 86%、炉底灰試料で 13%、飛灰試料で 32% であった。この回収率のばらつきは、試料を加熱した際に、石英管内壁へ I が吸着したことに起因するものと考えられる。本検討では I 担体の添加量を約 0.5 μg と少量に設定しているため、吸着によるロスが相対的に大きくなったが、これまでに実施した ¹²⁹I 分析試験の結果からは、担体量を最大 1 mg まで増加させることで I の回収率を向上できることがわかっている。また石英管の構造を変更し、試料と I トラップまでの距離を短縮することも回収率の向上に有効であると考えられる。回収率の向上に関しては一部、検討課題も残されているが、本法により基本的に 10⁻⁵ Bq/g レベルまでの ¹²⁹I の分析が可能であることがわかった。以上の結果に基づいて作成した反応セル型質量分析装置を用いる ¹²⁹I 分析法を付録 2 に示す。

4. 分析指針の適用性検討

セメント固化体および焼却灰試料の溶解液に対して γ 線放出核種分析を実施した後、試料溶解液を分取し、以前報告した分析指針の ^{59,63}Ni および ⁹⁰Sr 分析法に基づく核種分析を行った。また、分析指針に示された Pu, Am, Cm 分析法に Np の分離操作を追加した分析フローにより、これらのアクチノイド核種の

分析を行った。 ^3H , ^{14}C , ^{36}Cl については、粉碎・均一化したセメント固化体および焼却灰試料を分析指針に示された核種分析を行った。これらの核種分析においては、分析対象核種の回収率や、共存核種によるコンタミネーションの有無を γ 線放出核種分析や β 線スペクトル分析などにより確認し、熔融固化体や濃縮廃液を対象として作成した分析指針のセメント固化体および焼却灰試料への適用性を評価した。本試験で実施した核種分析は、基本的に分析指針に基づいて行ったが、セメント固化体および焼却灰試料の性状(化学成分や核種組成)を考慮して、一部、分離条件等を変更した。以下にそれぞれの核種の分析手順と結果を示す。

4.1 γ 線放出核種の分析

4.1.1 手順

セメント固化体および焼却灰試料に含まれる γ 線放出核種は、各試料1 gを図2.10に示す溶解操作後に定容した試料溶解液(1 M硝酸溶液100 ml)を測定用試料として、高純度ゲルマニウム半導体検出器(ORTEC製, GEM-20190P)により測定し、 ^{60}Co , ^{94}Nb , $^{108\text{m}}\text{Ag}$, ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{133}Ba , ^{152}Eu , ^{154}Eu および $^{166\text{m}}\text{Ho}$ の放射能濃度を求めた。測定時間は、セメント固化体試料は50,000秒とし、焼却灰試料では5,000秒とした。試料溶解液と同一形状で放射能濃度が既知の標準溶液を使用して効率校正曲線を作成し、上記の測定対象核種の測定効率を求めた。

4.1.2 結果

各試料の γ 線スペクトルを図4.1~4.3に示す。また γ 線放出核種の分析結果を表4.1に示す。セメント固化体試料の ^{60}Co は 8.9 ± 0.3 Bq/g, ^{134}Cs は 3.4 ± 0.2 Bq/g, ^{137}Cs は 59 ± 2 Bq/g, ^{154}Eu は 1.3 ± 0.2 Bq/gであり、炉底灰試料の ^{60}Co は $(9 \pm 3) \times 10$ Bq/g, ^{134}Cs は 55 ± 3 Bq/g, ^{137}Cs は $(1.8 \pm 0.2) \times 10^3$ Bq/g, ^{154}Eu は $(1.2 \pm 0.2) \times 10^2$ Bq/g, 飛灰試料の ^{60}Co は $(4.9 \pm 0.9) \times 10^2$ Bq/g, ^{134}Cs は $(1.22 \pm 0.01) \times 10^3$ Bq/g, ^{137}Cs は $(9.14 \pm 0.06) \times 10^3$ Bq/g, ^{154}Eu は $(9.6 \pm 0.4) \times 10^2$ Bq/gであった。また、いずれの試料も ^{94}Nb , $^{108\text{m}}\text{Ag}$, ^{133}Ba , ^{152}Eu および $^{166\text{m}}\text{Ho}$ は検出限界以下であった。今回の分析に用いたセメント固化体および焼却灰試料では、 ^{60}Co と比較して ^{137}Cs の濃度が高かったことから、これらの試料に含まれる主要な放射性核種は核分裂生成物であると推測される。

4.2 ^{63}Ni の分析

4.2.1 手順

供試量は、セメント固化体試料で0.2 g, 焼却灰試料では、0.1 gとした。分析指針に示された $^{59,63}\text{Ni}$ 分析法を基に作成した ^{63}Ni の分析フローを図4.4に示す。熔融固化体および濃縮廃液に対する分析指針では、イオン交換分離に陽イオンおよび陰イオン交換樹脂を各20 ml使用することとなっているが、本試験では容量10 mlのプラスチック製カラムの上部に陰イオン交換樹脂を、下部に陽イオン交換樹脂を各5 ml充填した混床カラムを作製し用いた。また、 ^{63}Ni のみを分析対象としたため、Niフラクションのメスアップ

量を 50 mL から 20 mL に変更し、 ^{59}Ni の電着および X 線測定操作を省略した。液体シンチレーションカウンタ(パッカード製, TriCarb-2500TR)による ^{63}Ni の測定時間は 500 分間とした。

4.2.2 結果

混床カラムからの流出液に対して γ 線放出核種分析を行ったところ、セメント固化体および焼却灰試料に含まれていた ^{60}Co や ^{154}Eu は、ほぼ検出限界以下まで除去できていることを確認した。この流出液に Ca が含まれていると、1 M クエン酸水素二アンモニウムを加えた際に、クエン酸カルシウムの沈殿を生じ、この沈殿物が Ni-Resin カラムを閉塞させるが、いずれの試料においてもクエン酸カルシウムの沈殿は生成せず、混床カラムにより Ca も十分に除去されていることがわかった。また液体シンチレーションカウンタで測定した各試料の β 線スペクトルに、 ^{63}Ni 以外の核種は検出されなかった。

^{63}Ni の分析結果を表 4.2 に示す。本試験では Ni の分離に対して、90% 以上の安定した回収率が得られた。セメント固化体試料に対する ^{63}Ni の定量値は、 9 ± 2 Bq/g、炉底灰試料が 265 ± 3 Bq/g、飛灰試料が 183 ± 3 Bq/g と求められた。以上のことから、分析指針に示された $^{59,63}\text{Ni}$ 分析法がセメント固化体および焼却灰試料にも適用可能であることがわかった。

4.3 ^{90}Sr の分析

4.3.1 手順

供試量は、セメント固化体試料で 0.05 g、焼却灰試料では、0.01 g とした。分析指針に示された ^{90}Sr 分析法を基に作成した ^{90}Sr の分析フローを図 4.5 示す。本試験に用いたセメント固化体および焼却灰試料は、採取から分析時点まで約 3 年が経過しており、この中に ^{89}Sr が存在していたとしても半減期が 50.5 日であるため、初期放射能のおおよそ $1/10^7$ に減衰している。照射直後の燃料における ^{89}Sr と ^{90}Sr の放射能比は、 $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}=7$ 程度であるため、分析時点の ^{89}Sr の放射能は検出限界以下まで減衰していると考えられた。このため Sr の分離については、基本的に分析指針の方法を適用し、それに続く放射能測定では、 ^{90}Sr と放射平衡に達した ^{90}Y との放射能の合計を求めた。この測定方法では、 ^{90}Sr に対する見かけの計数効率がミルキング法の 2 倍以上となり、分離と測定用試料の調製に要する時間を短縮するとともに検出感度を約 2 倍向上させることができる。Sr-Resin カラムによる分離を行った後、 ^{90}Y と放射平衡に達した Sr フラクションは、液体シンチレーションカウンタ(パッカード製, TriCarb-2500TR)により 500 分間測定した。

4.3.2 結果

Sr-Resin カラムによる分離を行い、液体シンチレーションカウンタで計測した各試料の β 線スペクトルに ^{90}Sr および ^{90}Y 以外の核種は検出されず、Sr-Resin カラムのみを用いてセメント固化体および焼却灰試料から ^{90}Sr を分離できることがわかった。

^{90}Sr の分析結果を表 4.3 に示す。本試験では Sr の分離に対して、ほぼ 100% の安定した回収率が得ら

れた。セメント固化体試料に対する ^{90}Sr の定量値は、 15 ± 1 Bq/g、炉底灰試料が $(2.68 \pm 0.01) \times 10^3$ Bq/g、飛灰試料が $(1.52 \pm 0.01) \times 10^5$ Bq/gと求められた。以上のことから、分析指針に示された ^{90}Sr 分析法がセメント固化体および焼却灰試料にも適用可能であることがわかった。

4.4 Pu, Am, Cm, Np の分析

4.4.1 手順

供試量は、セメント固化体試料で 0.2 g、炉底灰試料で 0.01 g、飛灰試料では 0.001 g とした。分析指針に示された Pu, Am, Cm 分析法を基に作成した Pu, Am, Cm, Np 分析フローを図 4.6 に示す。分析指針には TEVA-Resin カラムを用いた Np 分析法が示されているが、Am, Cm と Pu を溶離させた後の TRU-Resin に 0.01 M のフッ化水素酸を通液することで Np も分離可能であると考え、Pu, Am, Cm, Np の逐次分離についても検討した。また、分析指針ではカートリッジタイプの TRU-Resin(2 ml)を使用することとなっているが、試料中のマトリクス元素が多く共存核種の放射能濃度も高かったため、容量が 5 ml の TRU-Resin カラムを用いて分離を行った。樹脂量を 2 ml から 5 ml に増加させた場合の最適な溶離条件を調べるため、溶離液量を 20~30 ml の範囲で変化させた。Am と Pu の回収率は 0.1~0.5 Bq の ^{243}Am と ^{242}Pu を添加したスパイク試料により確認した。

TRU-Resin カラムからの各溶出液は 0.3 ml の 1,000 ppm ネオジウム標準液が入ったポリエチレンビーカーに回収し、これに 2 ml のフッ化水素酸を添加して攪拌し、30 分間以上静置することで α 核種をフッ化ネオジウムともに共沈させた。フッ化ネオジウムの沈殿は孔径 0.1 μm のテフロン製メンブレンフィルタ上に捕集し、乾燥後、両面テープでステンレス皿に貼り付けて α 線測定用試料とした。また標準線源は ^{243}Am と ^{242}Pu の放射能標準溶液を用いて作製した。これらの試料の α 線スペクトルを Si 半導体検出器 (ORTEC 製, BU-017-300-500-S) を用いて、目的核種のピークが 1,000 カウント以上となるように 9,500~320,000 秒測定した。また、回収率は、スパイク試料の放射エネルギーからノンスパイク試料の放射エネルギーを差し引いたものを添加量で割ることにより算出した。

4.4.2 結果

Pu に関しては酸化剤である 0.1 M 亜硝酸ナトリウム-1 M 硝酸溶液を通液すると、TRU-Resin カラムは青く呈色し、また、Pu の溶離液である 0.02 M 三塩化チタン-4 M 塩酸溶液は紫色を呈しているため、これらの色を目視で観察することにより、最適な溶離液量を判断した。TRU-Resin カラムの内部において各溶離液は概ね水平に展開したが、まれに移動速度の速い部分と遅い部分が生じている様子が観測された。その場合、溶離液量 20 ml では十分に目的核種の溶出が行えず、次のフラクションへの混入が認められた。そこで、溶離液量を 30 ml まで増加させたところ、25 ml 以上で十分な溶出が行えることがわかった。

一方、Np に関しては試料溶液に過剰量のアスコルビン酸が添加されていたため、4 価に還元され TRU-Resin カラムに吸着した。Np はフッ化物イオンとの錯形成定数が大きいため、0.01 M のフッ化水素

酸を通液することにより Np を TRU-Resin カラムから溶出させることができた。廃棄物中で ^{237}Np に対して有意な量が含まれるアクチノイド元素のうち、 α 線のエネルギーが ^{237}Np と近い核種としては ^{234}U がある。⁷⁾ しかし、フッ化ネオジム共沈法により α 線源を作製する場合、6 価の U は沈殿しないため⁸⁾、測定上の問題は生じないものと考えられる。

$^{238}, ^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{237}Np の放射能濃度と Pu と Am の回収率を表 4.4 に示す。また、各試料の α 線スペクトルを図 4.7~4.9 に示す。なお、Cm は Am と同様に試料溶解液中で 3 価をとるため、Am の回収率を用いて定量値を補正した。また、 ^{237}Np は回収率を確認するためのトレーサーが入手できなかったため、定量値は回収率補正を行っていない参考値である。セメント固化体試料の ^{238}Pu は 3 ± 2 Bq/g, $^{239+240}\text{Pu}$ は 1.0 ± 0.3 Bq/g, ^{241}Am は 1.1 ± 0.1 Bq/g, ^{244}Cm は 1.6 ± 0.1 Bq/g, ^{237}Np は 0.03 ± 0.01 Bq/g であった。炉底灰試料の ^{238}Pu は 203 ± 4 Bq/g, $^{239+240}\text{Pu}$ は 44 ± 2 Bq/g, ^{241}Am は 79 ± 4 Bq/g, ^{244}Cm は 200 ± 6 Bq/g, ^{237}Np は 0.2 ± 0.1 Bq/g であった。飛灰試料の ^{238}Pu は $(8.3 \pm 0.2) \times 10^2$ Bq/g, $^{239+240}\text{Pu}$ は 142 ± 5 Bq/g, ^{241}Am は $(5.2 \pm 0.2) \times 10^2$ Bq/g, ^{244}Cm は $(2.36 \pm 0.03) \times 10^3$ Bq/g, ^{237}Np は 0.3 ± 0.1 Bq/g であった。Pu と Am については、いずれの試料においても 80% 以上の回収率が得られた。以上のことから、以前作成した分析指針の Pu, Am, Cm 分析法がセメント固化体および焼却灰試料にも適用可能であることがわかった。また本試験により、 ^{237}Np は TEVA-Resin カラムを用いて単独で分離を行わなくても、TRU-Resin カラムを用いて Pu, Am, Cm と同時に分析できる可能性が示唆されたため、今後、トレーサー等を用いた詳細な検討を実施する予定である。

4.5 ^3H , ^{14}C の分析

4.5.1 手順

^3H と ^{14}C の分析は、分析指針に示された ^3H , ^{14}C 分析法をそのまま適用した。 ^3H , ^{14}C の分析フローと分離装置を図 4.10 と図 4.11 に示す。供試量は、セメント固化体試料と炉底灰試料で 0.27 g, 飛灰試料で 0.25 g とした。液体シンチレーションカウンタ(パッカー製, TriCarb-2500TR)により ^3H および ^{14}C を 700 分間測定した。

4.5.2 結果

セメント固化体試料は、 900°C まで昇温する際に、炉底灰および飛灰試料よりも水が多く発生した。これは結晶水の形でセメント内部に保持された水分子が放出されたためと考えられる。このように試料から水分が多く発生した場合でも、石英管外側からヒートガン等を用いて加熱することにより、結露水を速やかにトラップへ移動させ捕集することができた。

^3H の分析結果を表 4.5 に示す。いずれの試料でも蒸留操作において 80% 以上の水を回収することができたが、 ^3H は検出限界($<0.1\text{Bq/g}$)以下となった。蒸留後の水について γ 線放出核種分析を行った結果 ^{137}Cs や ^{60}Co などの核種は十分に除去されており、分析操作に問題がないことが確認できた。

^{14}C の分析結果を表 4.6 に示す。定量値は、セメント固化体試料で 0.65 ± 0.01 Bq/g, 炉底灰試料で

1.10±0.04 Bq/g, 飛灰試料で 0.14±0.06 Bq/g となった。比較のため溶融固化体の ^{14}C 分析に用いるアルカリ融解法¹⁾でも ^{14}C 分析を実施したところ, セメント固化体試料で 0.6±0.2 Bq/g, 炉底灰試料で 1.88±0.05 Bq/g, 飛灰試料で 0.07±0.02 Bq/g となり, アルカリ融解法と燃焼法による定量値はよく一致することが明らかとなった(表 4.7)。溶融固化体のようにガラス構造を有する試料の ^{14}C 分析では, 燃焼法の適用は困難であるが, セメント固化体や焼却灰試料に対しては, 燃焼法が適用できることがわかった。これはセメント固化体や焼却灰中の Si や Al 等の酸化物の構造が溶融固化体のようなガラス構造を持たず, ^{14}C の分離を阻害しないためと考えられる。以上のことから, 分析指針に示された ^3H , ^{14}C 分析法がセメント固化体および焼却灰試料にも適用可能であることがわかった。

4.6 ^{36}Cl の分析

4.6.1 手順

^{36}Cl の分析は, 分析指針に示された ^{36}Cl 分析法をそのまま適用した。 ^{36}Cl の分析フローを図 4.12 に示す。供試量はセメント固化体と焼却灰試料ともに 0.50 g とした。アルカリ融解では, 水酸化ナトリウムが吸湿していると融解中に試料が突沸し, 電気炉内を汚染させることがあるため, 試料と水酸化ナトリウムを入れたニッケル坩堝を 105°C で乾燥させ, 突沸を抑制できるか確認した。 ^{36}Cl はガスフロー型放射能測定装置(アロカ製, LBC-4312)を用いて 1,200 分間測定した。

4.6.2 結果

セメント固化体および焼却灰試料のアルカリ融解において, 試料と水酸化ナトリウムを 105°C で 1 時間予備乾燥させることにより, 融解中の突沸を効果的に抑制することができた。また, アルカリ融解後の融成物は 100°C 以下まで十分に放冷した後, 水を加えることで安全に水溶液化することができた。本分析フローでは, 試料中の共存核種の放射能濃度が高い場合, 炭酸塩沈殿による分離を繰り返すことが必要になる。しかし, セメント固化体および焼却灰試料ともに炭酸塩沈殿分離を 1 回行った後に作製した塩化銀沈殿に対して γ 線放出核種分析および β 線スペクトル測定を行ったところ, ^{36}Cl 以外の核種は検出されず, 共存するほとんどの放射性核種を 1 回の炭酸塩沈殿分離で除去できることがわかった。

^{36}Cl の分析結果を表 4.8 示す。 ^{36}Cl の回収率は, セメント固化体試料で 96%, 炉底灰試料で 77%, 飛灰試料で 98% であった。セメント固化体試料の ^{36}Cl は, 検出限界(0.01 Bq/g)以下であったが, 炉底灰試料は 0.02±0.01 Bq/g(参考値), 飛灰試料では 0.05±0.01 Bq/g となった。以上のことから, 分析指針に示された ^{36}Cl 分析法がセメント固化体および焼却灰試料にも適用可能であることがわかった。

5. セメント固化体標準試料の作製

本検討に用いたセメント固化体試料は、液体廃棄物処理装置から 1 kg 程度を採取することができたため、粉碎・均一化を行ったセメント固化体試料粉末を約 200 g 調製し、これを廃棄物標準試料として利用できるように、均一性の評価や放射能濃度の値付けを行った。

5.1 方法

セメント固化体試料の化学成分は、図 2.10 に示す溶解操作後に定容した試料溶解液(1 M 硝酸溶液 100 ml)に含まれる安定元素を、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)(島津製作所製, ICPS-7510)を用いて測定することにより求めた。測定対象元素は、Al, Ca, Co, Eu, Fe, Mg, Na, Ni および Sr とし、試料溶解液は適宜希釈して、検量線法により各元素の定量を行った。検量線を作成するための標準溶液(検量線試料)は、原子吸光測定用金属標準溶液を使用して調製した。

粉碎・均一化したセメント固化体試料粉末の均一性は、ランダムに 1 g ずつ 6 回サンプリングした試料の γ 線放出核種の定量値から変動係数を求めることにより評価した。また標準試料としての値付けを行うため、検出された α ・ β 線放射性核種については 3 回以上分析を行った。

5.2 結果

セメント固化体試料の化学成分分析結果を表 5.1 に示す。セメント固化体試料の主要な金属成分は、酸溶解操作の過程で揮発させた Si を除くと、Ca, Al や Fe であった。

値付けのために複数回の核種分析を行い得られたセメント固化体試料中の放射能濃度を表 5.2 に示す。 ^{14}C が 0.65 ± 0.01 Bq/g, ^{60}Co が 8.3 ± 0.3 Bq/g, ^{63}Ni が 9 ± 2 Bq/g, ^{90}Sr が 15 ± 1 Bq/g, ^{134}Cs が 2.8 ± 0.2 Bq/g, ^{137}Cs が 58 ± 2 Bq/g, ^{154}Eu が 1.2 ± 0.2 Bq/g, ^{237}Np が 0.03 ± 0.01 Bq/g(参考値), ^{238}Pu が 3 ± 2 Bq/g, $^{239+240}\text{Pu}$ が 1.0 ± 0.3 Bq/g, ^{241}Am が 1.1 ± 0.1 Bq/g, ^{244}Cm が 1.6 ± 0.1 Bq/g であった。

表 4.1 に示す γ 線放出核種の定量値から求めた ^{60}Co の変動係数は 3.6% であり、 ^{137}Cs でも 3.4% であった。今回作製したセメント固化体試料粉末の変動係数は前報で作製した熔融固化体標準試料²⁾と同程度であり、本試験における粉碎・均一化操作で、十分な均一性を有するセメント固化体標準試料が作製できていると結論できる。

本検討では、セメント固化体の実廃棄物を用いているため、その中に含まれる核種濃度には大きな幅があり、放射能濃度が検出限界値付近の核種では、変動係数がやや大きめの値となった。また、今回、検出されなかった核種については、RI 標準溶液等を添加したセメント固化体を作製することなどが今後必要になると考えられるが、粉碎および均一化等の操作に関しては、本検討により得られた粉碎・均一化フローを活用することで効率的な廃棄物標準試料の作製が期待できる。

今回作製したセメント固化体標準試料は、廃棄物定常分析における分析操作の確認や、現在進めている分析法の開発試験において、共存核種やマトリックス元素が核種分離性能に与える影響を評価する

際の実廃棄物標準試料として利用していく計画である。

6. まとめ

本検討では、研究施設から発生する主要な放射性廃棄物のうち適用性確認が未検討であったセメント固化体および焼却灰試料を対象として、これまでに作成した分析指針に示された簡易かつ迅速な廃棄物放射能分析法を適用し、分析上の課題を抽出した。分析試料の前処理については、不溶解性の CaF_2 沈殿の生成を抑制したセメント固化体および焼却灰試料に適用可能な試料溶解操作フローを新たに作成し、本溶解操作フローにより、セメント固化体、炉底灰および飛灰試料に対する一連の溶解操作が問題なく行えることを確認した。さらに ^{129}I 分析については、新たに反応セル型質量分析装置を用いる簡易分析法を開発した。

溶解後の試料溶解液に含まれる ^{63}Ni , ^{90}Sr , Pu , Am , Cm , Np の分析には、分析指針に示された簡易かつ迅速な廃棄物放射能分析法が基本的に適用可能であった。また ^3H , ^{14}C , ^{36}Cl についても分析指針に示された分析法が、セメント固化体および焼却灰試料に対して基本的に適用可能であることを確認した。

セメント固化体試料については、約 200 g の試料を粉碎・混合し、その均一性を γ 線放出核種分析により確認した。その後、主要な放射性核種の値付けを行い、セメント固化体標準試料として整備した。本標準試料は、今後、実廃棄物試料を用いた分析法の開発試験等において役立てることが期待できる。

謝辞

本検討を実施するに当たり、セメント固化体および焼却灰試料の採取に協力いただいたバックエンド技術部放射性廃棄物管理第1課および放射化学分析に協力いただいたバックエンド技術部放射性廃棄物管理技術課の諸氏に感謝の意を表す。

参考文献

- [1] 亀尾裕, 島田亜佐子, 石森健一郎, 他 : “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)”, JAEA-Technology 2009-051 (2009).
- [2] 石森健一郎, 大木恵一, 高泉宏英, 他 : “放射性雑固化体廃棄物から製作される熔融固化体の標準試料作製- α 線放出核種を含有する熔融固化体標準試料-(共同研究)”, JAEA-Technology 2007-065 (2008).
- [3] 原賀智子, 亀尾裕, 中島幹雄 : “プラズマ熔融処理した非金属廃棄物のマイクロ波加熱装置を用いる迅速溶解法”, 分析化学, **55**, p.51 (2006).
- [4] G.C. Eiden, C.J. Barinaga, D.W. Koppenaal : “Beneficial ion/molecule reactions in elemental mass spectrometry”, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **11**, p.37 (1997).
- [5] A.V. Izmer, S.F. Boulyga, J.S. Becker : “Improvement of the detection limit for determination of ^{129}I in sediments by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer with collision cell”, *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, p.1339 (2003).
- [6] 文部科学省 : “放射能測定法シリーズ 32 環境試料中ヨウ素 129 迅速分析法”, (財)日本分析センター, 千葉(2004).
- [7] 三頭聰明, 原光雄, 鈴木吉光, 他 : “アクチニド核種の高感度測定法に関する実験研究(I) 弗化サマリウム共沈法の検討”, 核理研研究報告, 30(1), p.46 (1997).
- [8] 坂井章浩, 吉森道郎, 阿部昌義 : “研究所等廃棄物の埋設処分における安全評価上重要核種の選定(その1)-主要放射性廃棄物発生施設別の核種組成比の評価-”, JAERI-Tech 2000-012 (2000).

表 2.1 セメント固化体試料の情報

| 試料名 | 管理番号 | 採取日 | 重量 (kg) |
|---------|---------|-----------|------------|
| セメント固化体 | L06-3-C | 2007/1/17 | 1 |

表 2.2 焼却灰試料の情報

| 試料名 | 管理番号 | 採取日 | 重量 (g) |
|-----|----------|-----------|-----------|
| 炉底灰 | 06-A5-BA | 2006/12/7 | 30 |
| 飛灰 | 06-A4-FA | 2006/12/1 | 20 |

表 3.1 ^{129}I の分析結果

| 試料 | 回収率(%) | 定量値(Bq/g) |
|---------|--------|----------------------|
| セメント固化体 | 86.3 | $< 7 \times 10^{-5}$ |
| 炉底灰 | 13.1 | $< 4 \times 10^{-4}$ |
| 飛灰 | 31.8 | $< 2 \times 10^{-4}$ |

(放射能濃度は、2010/1/20 時点の値)

表4.1 γ 線放出核種の分析結果

| 試料名 | ^{60}Co | | ^{94}Nb | $^{108\text{m}}\text{Ag}$ | ^{133}Ba | ^{134}Cs | | ^{137}Cs | | ^{152}Eu | ^{154}Eu | | $^{160\text{m}}\text{Ho}$ | |
|-----------|------------------------------------|----------------------------------|------------------|---------------------------|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| | 定量値 | 平均値 ($\pm 1\sigma$) | 定量値 | 定量値 | 定量値 | 定量値 | 平均値 ($\pm 1\sigma$) | 定量値 | 平均値 ($\pm 1\sigma$) | 定量値 | 定量値 | 平均値 ($\pm 1\sigma$) | 定量値 | 平均値 ($\pm 1\sigma$) |
| セメント固化体 1 | 9.3 \pm 0.3 | 8.9 \pm 0.3 | <0.7 | <0.7 | <2 | 3.6 \pm 0.2 | 3.4 \pm 0.2 | 61 \pm 0.5 | 59 \pm 2 | <0.7 | 1.4 \pm 0.2 | 1.3 \pm 0.2 | <1 | <1 |
| セメント固化体 2 | 8.8 \pm 0.3 | | <0.7 | <0.7 | <1 | 3.4 \pm 0.2 | | 59 \pm 0.5 | | <0.6 | 1.3 \pm 0.2 | | <0.9 | |
| セメント固化体 3 | 9.2 \pm 0.3 | | <0.7 | <0.7 | <1 | 3.2 \pm 0.2 | | 58 \pm 0.5 | | <0.7 | 1.2 \pm 0.2 | | <1 | |
| セメント固化体 4 | 8.6 \pm 0.3 | | <0.7 | <0.7 | <2 | 3.2 \pm 0.2 | | 57 \pm 0.5 | | <0.7 | 1.3 \pm 0.2 | | <1 | |
| セメント固化体 5 | 9.1 \pm 0.3 | | <0.7 | <0.7 | <2 | 3.5 \pm 0.2 | | 62 \pm 0.5 | | <0.7 | 1.3 \pm 0.2 | | <1 | |
| セメント固化体 6 | 8.6 \pm 0.3 | | <0.7 | <0.7 | <2 | 3.4 \pm 0.2 | | 57 \pm 0.5 | | <0.8 | 0.9 \pm 0.2 | | <1 | |
| 炉底灰 1 | 130 \pm 3 | (9 \pm 3) $\times 10$ | <0.8 | <1 | <2 | 57 \pm 2 | 55 \pm 3 | (1.94 \pm 0.01) $\times 10^3$ | (1.8 \pm 0.2) $\times 10^3$ | <1 | (1.32 \pm 0.01) $\times 10^2$ | (1.2 \pm 0.2) $\times 10^2$ | <1 | <1 |
| 炉底灰 2 | 69 \pm 2 | | <0.7 | <1 | <2 | 52 \pm 2 | | (1.68 \pm 0.01) $\times 10^3$ | | <0.9 | (1.10 \pm 0.01) $\times 10^2$ | | <0.9 | |
| 炉底灰 3 | 71 \pm 2 | | <0.8 | <1 | <2 | 56 \pm 2 | | (1.71 \pm 0.01) $\times 10^3$ | | <1 | (1.13 \pm 0.01) $\times 10^2$ | | <1 | |
| 飛灰 1 | (5.87 \pm 0.06) $\times 10^3$ | (4.9 \pm 0.9) $\times 10^2$ | <0.8 | <1 | <2 | (1.21 \pm 0.01) $\times 10^3$ | (1.22 \pm 0.01) $\times 10^3$ | (9.16 \pm 0.02) $\times 10^3$ | (9.14 \pm 0.06) $\times 10^3$ | <1 | (9.96 \pm 0.01) $\times 10^2$ | (9.60 \pm 0.4) $\times 10^2$ | <1 | <1 |
| 飛灰 2 | (4.52 \pm 0.05) $\times 10^3$ | | <0.7 | <1 | <2 | (1.22 \pm 0.01) $\times 10^3$ | | (9.07 \pm 0.02) $\times 10^3$ | | <0.9 | (9.29 \pm 0.01) $\times 10^2$ | | <1 | |
| 飛灰 3 | (4.21 \pm 0.05) $\times 10^3$ | | <0.8 | <1 | <2 | (1.23 \pm 0.01) $\times 10^3$ | | (9.18 \pm 0.02) $\times 10^3$ | | <1 | (9.44 \pm 0.01) $\times 10^2$ | | <1 | |

※1 溶液化前の分析試料1 gあたりの放射能 (Bq) で表記した。
(放射能濃度は、2009/09/15時点の値)

表 4.2 ^{63}Ni の分析結果

| 試料 | 回収率(%) | 定量値(Bq/g) | 平均値 (Bq/g $\pm 1\sigma$) |
|-----------|--------|---------------------------------|------------------------------|
| セメント固化体 1 | 90 | 10.6 \pm 0.8 | 9 \pm 2 |
| セメント固化体 2 | 91 | 7.5 \pm 0.7 | |
| セメント固化体 3 | 91 | 9.2 \pm 0.7 | |
| 炉底灰 | 90 | (2.65 \pm 0.03) $\times 10^2$ | |
| 飛灰 | 91 | (1.83 \pm 0.03) $\times 10^2$ | |

(放射能濃度は, 2009/10/30 時点の値)

表 4.3 ^{90}Sr の分析結果

| 試料 | 回収率(%) | 定量値(Bq/g) | 平均値 (Bq/g $\pm 1\sigma$) |
|-----------|--------|---------------------------------|------------------------------|
| セメント固化体 1 | 101 | 16.3 \pm 0.5 | 15 \pm 1 |
| セメント固化体 2 | 100 | 15.0 \pm 0.5 | |
| セメント固化体 3 | 102 | 14.7 \pm 0.5 | |
| 炉底灰 | 101 | (2.68 \pm 0.01) $\times 10^3$ | |
| 飛灰 | 99 | (1.52 \pm 0.01) $\times 10^5$ | |

(放射能濃度は, 2009/11/02 時点の値)

表4.4 Pu, Am, Cm, Npの分析結果

| | 回収率(%) | | 定量値(Bq/g) | | | | |
|--------------|--------|-----|-------------------------------|-----------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| | Pu | Am | ²³⁸ Pu | ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu | ²⁴¹ Am | ²⁴⁴ Cm | ²³⁷ Np※1 |
| セメント固化体1 | 95 | 103 | 4.7±0.1 | 1.3±0.07 | 1.1±0.06 | 1.6±0.07 | 0.03±0.01 |
| セメント固化体2 | 105 | 102 | 2.5±0.7 | 0.79±0.04 | 1.2±0.03 | 1.7±0.03 | 0.03±0.01 |
| セメント固化体3 | 97 | 98 | 2.4±0.06 | 0.78±0.04 | 1.0±0.02 | 1.5±0.02 | 0.02±0.01 |
| 平均値(Bq/g±1σ) | | | 3±2 | 1.0±0.3 | 1.1±0.1 | 1.6±0.1 | 0.03±0.01 |
| 炉底灰 | 101 | 98 | 203±4 | 44±2 | 79±4 | 200±6 | 0.2±0.1 |
| 飛灰 | 95 | 80 | (8.3±0.2) ×10 ² | 142±5 | (5.2±0.2) ×10 ² | (2.36±0.03) ×10 ³ | 0.3±0.1 |

※1 参考値

(放射能濃度は、2010/02/25時点の値)

表 4.5 ^3H の分析結果

| 試料 | 回収率(%) | 定量値(Bq/g) |
|---------|--------|-----------|
| セメント固化体 | 89.8 | < 0.1 |
| 炉底灰 | 85.5 | < 0.1 |
| 飛灰 | 84.2 | < 0.1 |

(放射能濃度は, 2009/12/17 時点の値)

表 4.6 ^{14}C の分析結果

| 試料 | 定量値(Bq/g) | 平均値 (Bq/g $\pm 1\sigma$) |
|-----------|-----------------|------------------------------|
| セメント固化体 1 | 0.64 ± 0.08 | 0.65 ± 0.01 |
| セメント固化体 2 | 0.65 ± 0.04 | |
| セメント固化体 3 | 0.66 ± 0.04 | |
| 炉底灰 | 1.10 ± 0.04 | |
| 飛灰 | 0.14 ± 0.06 | |

(放射能濃度は, 2009/12/11 時点の値)

表 4.7 ^{14}C の分析結果(アルカリ融解法)

| 試料 | 定量値(Bq/g) | 平均値 (Bq/g $\pm 1\sigma$) |
|-----------|-----------------|------------------------------|
| セメント固化体 1 | 0.51 ± 0.02 | 0.6 ± 0.2 |
| セメント固化体 2 | 0.57 ± 0.03 | |
| セメント固化体 3 | 0.72 ± 0.02 | |
| 炉底灰 | 1.88 ± 0.05 | |
| 飛灰 | 0.07 ± 0.02 | |

(放射能濃度は, 2009/12/11 時点の値)

表 4.8 ^{36}Cl の分析結果

| 試料 | 回収率(%) | 定量値(Bq/g) |
|---------|--------|-------------------------------|
| セメント固化体 | 96.0 | <0.01 |
| 炉底灰 | 77.0 | 0.02 ± 0.01 ^{*1} |
| 飛灰 | 98.5 | 0.05 ± 0.01 |

^{*1} 参考値(検出限界 0.01 Bq/g のため)

(放射能濃度は, 2009/11/26 時点の値)

表 5.1 セメント固化体試料の化学成分^{※1} (wt%)

| 元素 | Ca | Al | Fe | Na | Mg | Sr | Ni | Co | Eu |
|------|----|-----|-----|------|------|------|--------|--------|--------|
| 重量割合 | 36 | 1.9 | 1.8 | 0.44 | 0.54 | 0.02 | <0.005 | <0.005 | <0.005 |

^{※1} 酸溶解操作の過程で揮発させた Si は分析対象外とした。

表 5.2 セメント固化体標準試料中の α , β , γ 線放出核種濃度

| 核種 | 平均値 (Bq/g $\pm 1 \sigma$) |
|---------------------------|-------------------------------|
| ^3H | < 0.1 |
| ^{14}C | 0.65 \pm 0.01 |
| ^{36}Cl | < 0.01 |
| ^{60}Co | 8.3 \pm 0.3 |
| ^{63}Ni | 9 \pm 2 |
| ^{90}Sr | 15 \pm 1 |
| ^{94}Nb | < 0.7 |
| $^{108\text{m}}\text{Ag}$ | < 0.7 |
| ^{129}I | < 7×10^{-5} |
| ^{134}Cs | 2.8 \pm 0.2 |
| ^{137}Cs | 58 \pm 2 |
| ^{152}Eu | < 0.8 |
| ^{154}Eu | 1.2 \pm 0.2 |
| $^{166\text{m}}\text{Ho}$ | < 1 |
| ^{237}Np | 0.03 \pm 0.01 ^{※1} |
| ^{238}Pu | 3 \pm 2 |
| $^{239+240}\text{Pu}$ | 1.0 \pm 0.3 |
| ^{241}Am | 1.1 \pm 0.1 |
| ^{244}Cm | 1.6 \pm 0.1 |

^{※1} 参考値

(放射能濃度は, 2010/3/31 時点の値)

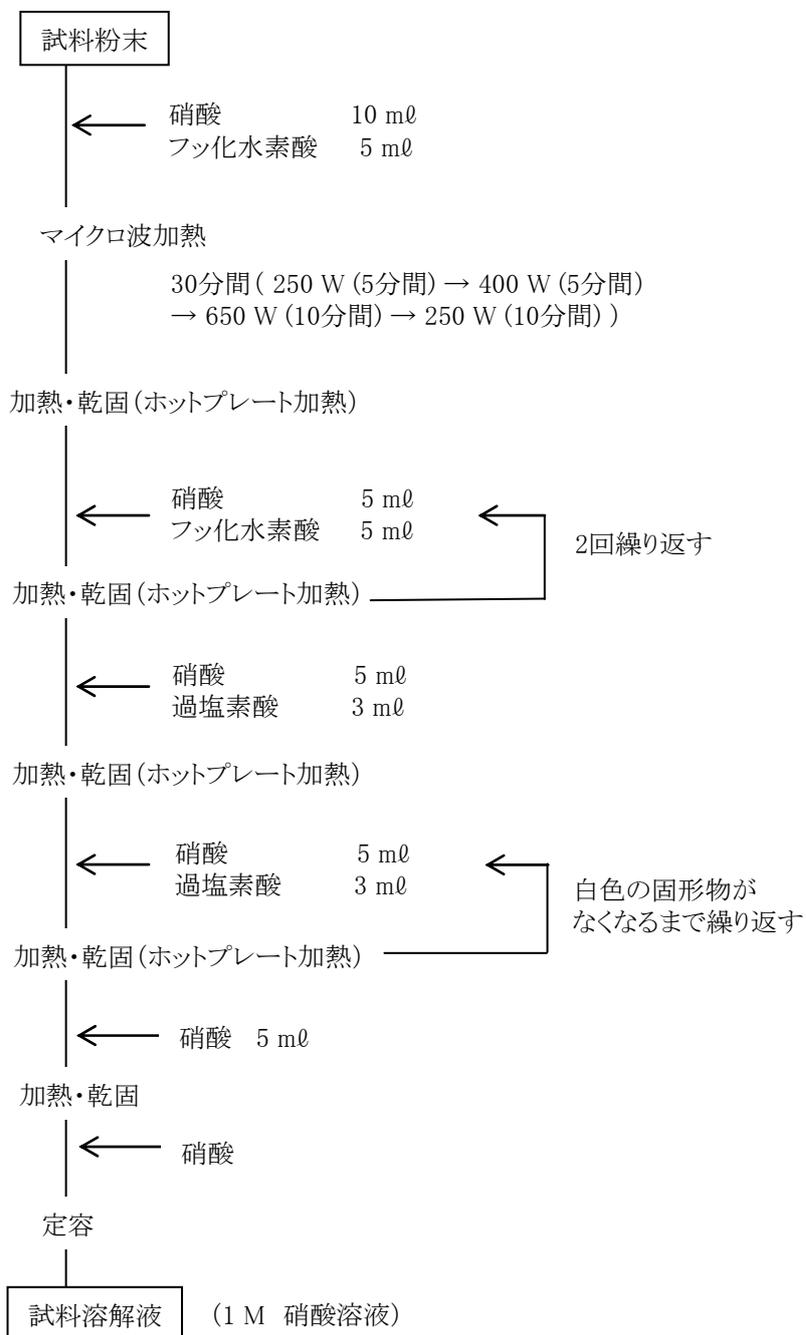


図 2.1 溶融固化体の溶解操作フロー

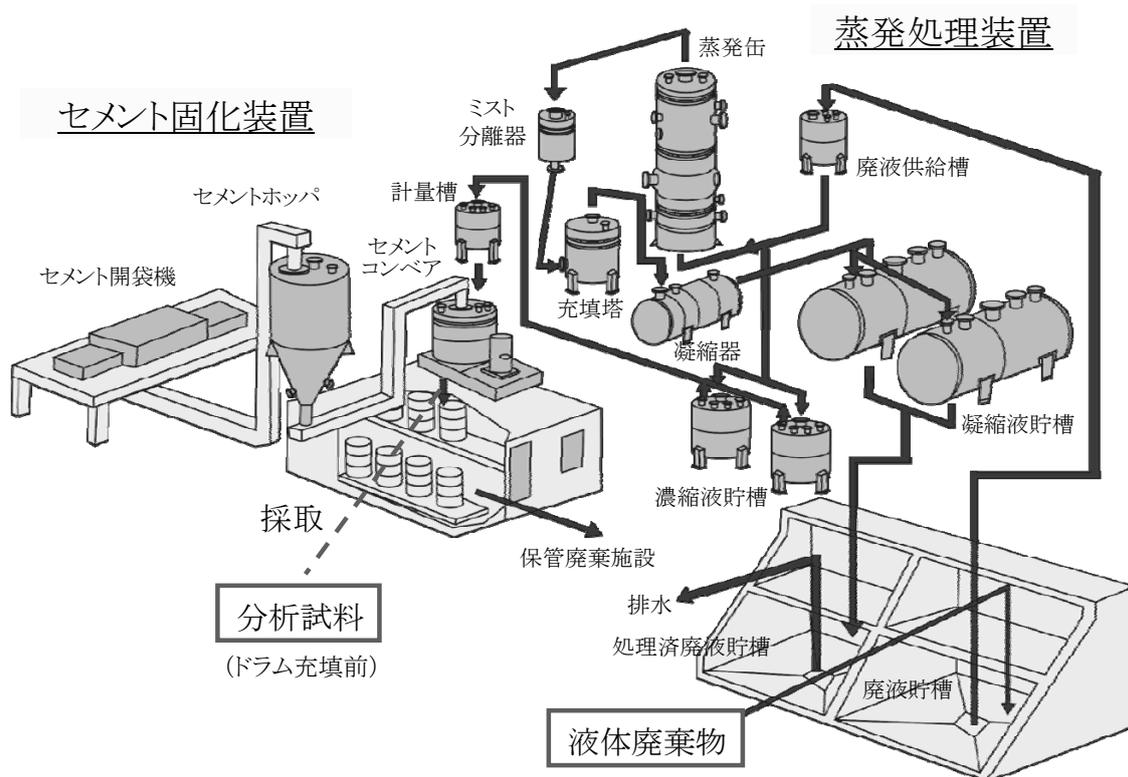


図 2.2 液体廃棄物処理装置の概略図および試料採取箇所
 (装置図はバックエンド技術部パンフレット「放射性廃棄物管理の概要」より引用)

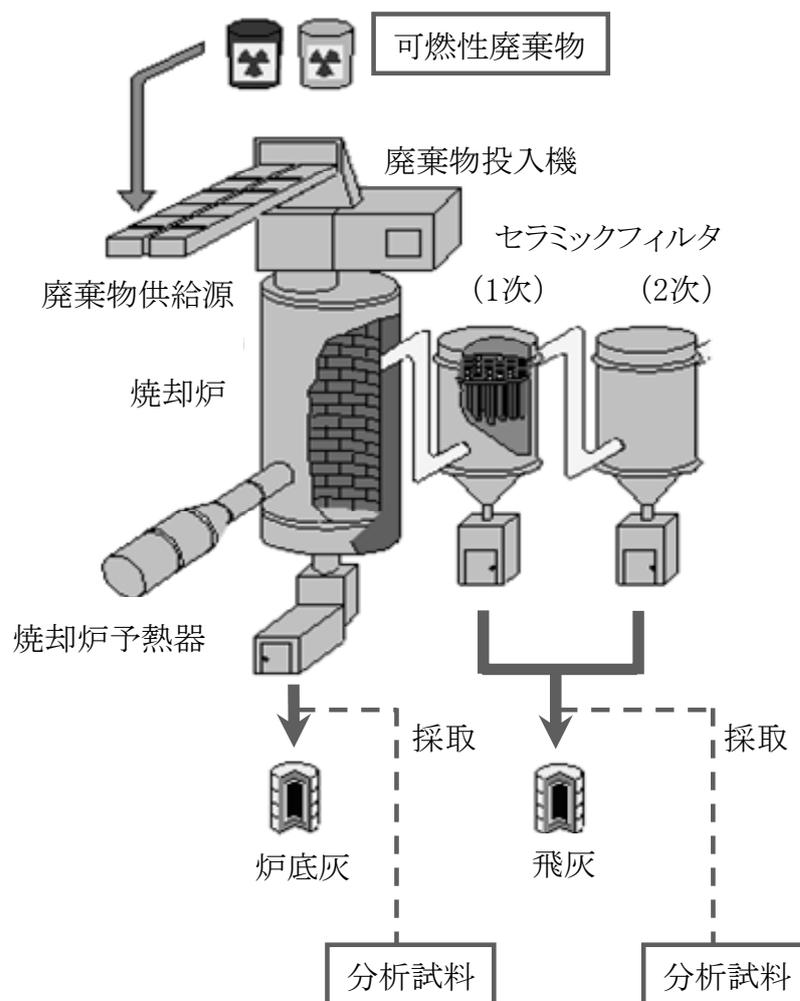


図 2.3 焼却処理装置の概略図および試料採取箇所
(装置図はバックエンド技術部パンフレット「放射性廃棄物管理の概要」より引用)

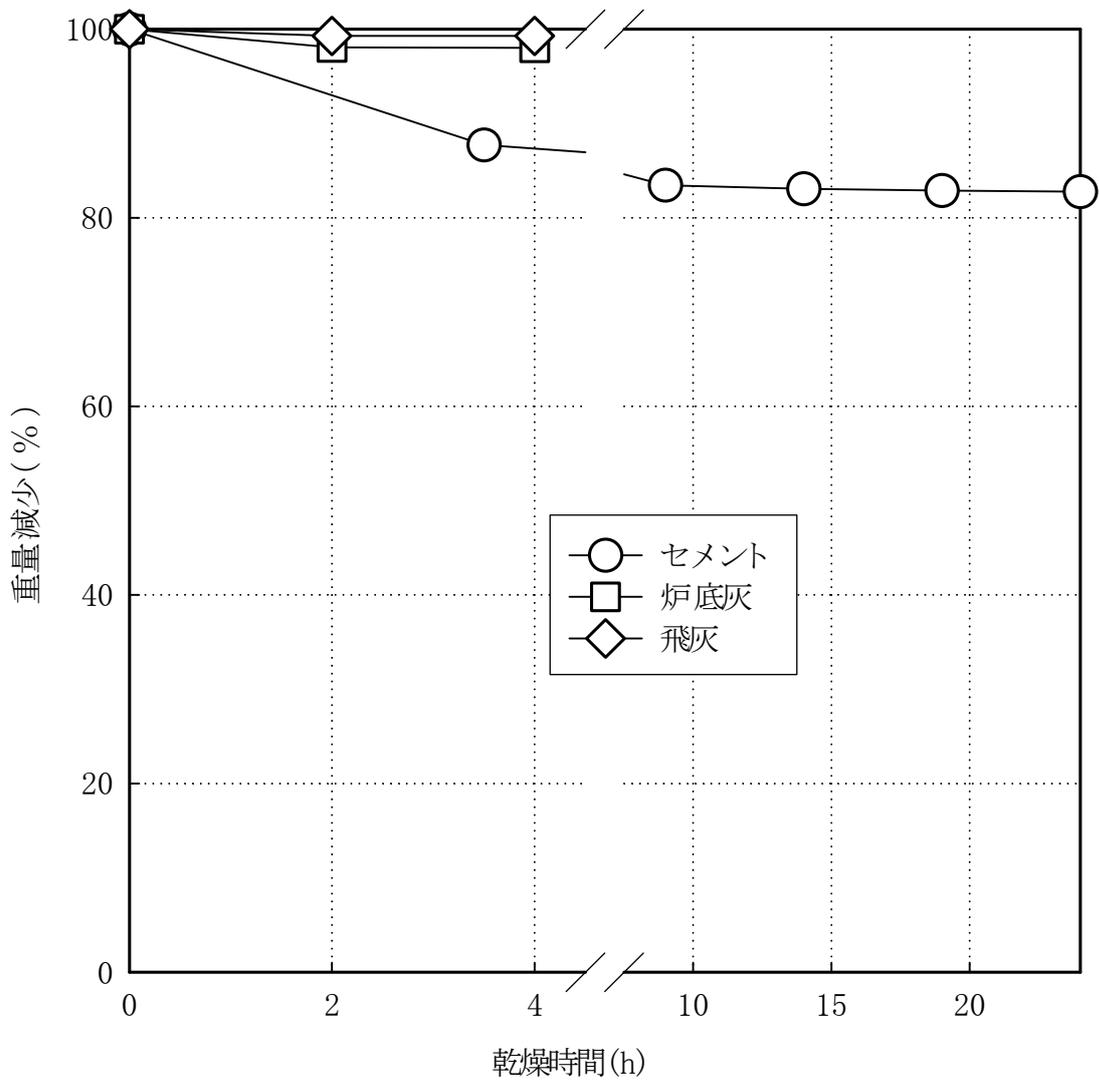


図 2.4 乾燥時間と重量減少量との関係

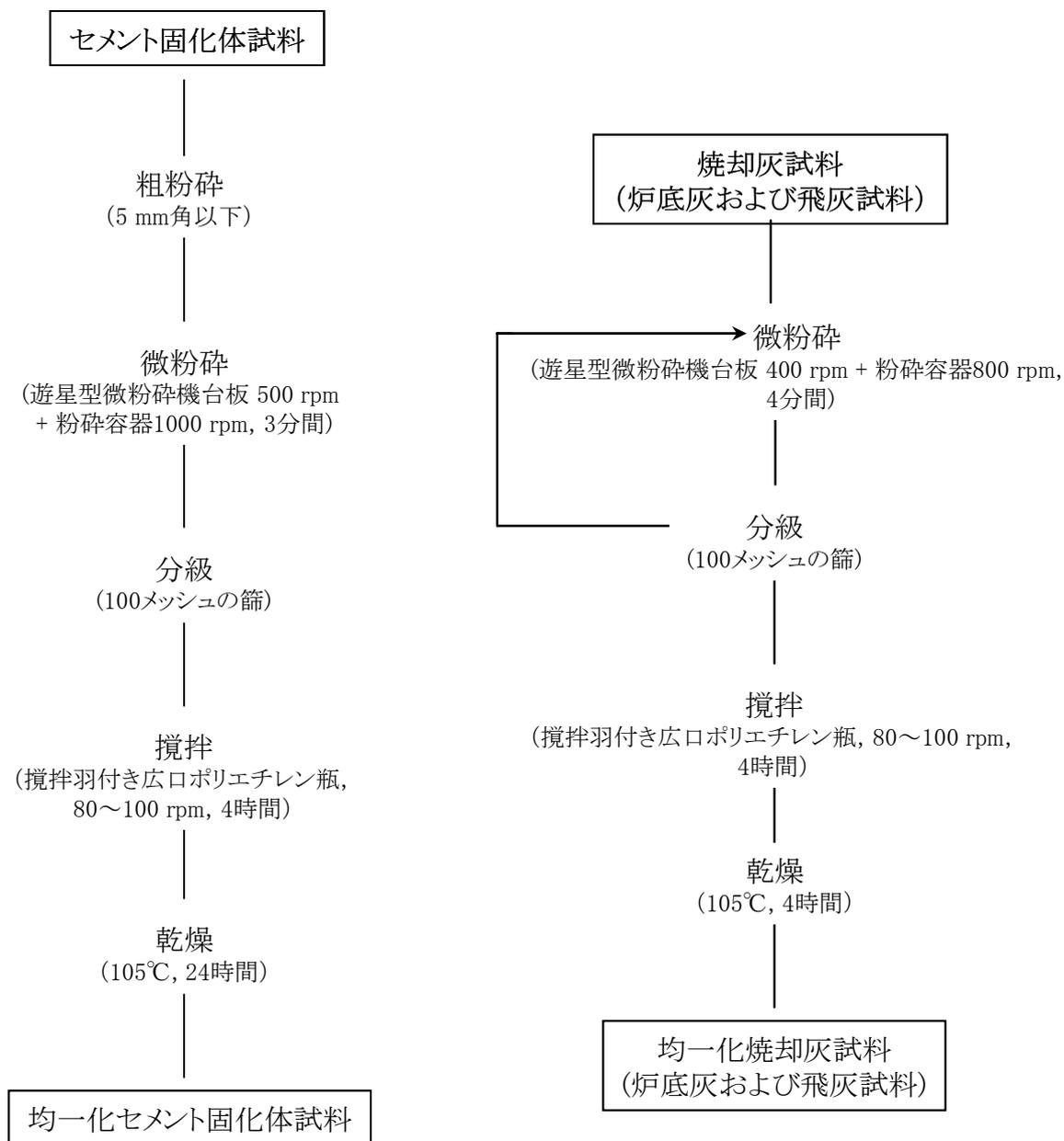


図 2.5 セメント固化体および焼却灰試料の粉碎・均一化フロー

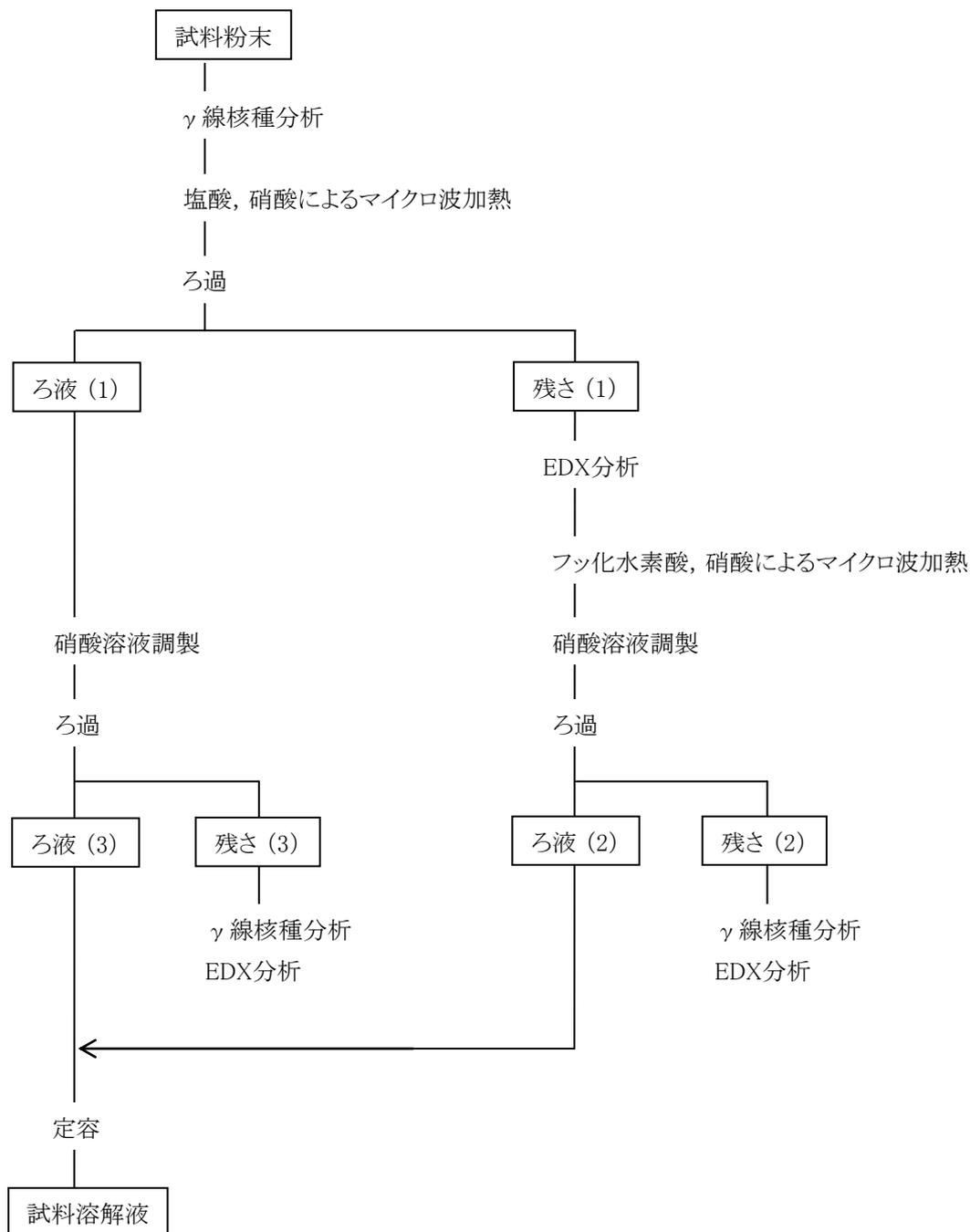


図 2.6 焼却灰試料に対する溶解試験フロー

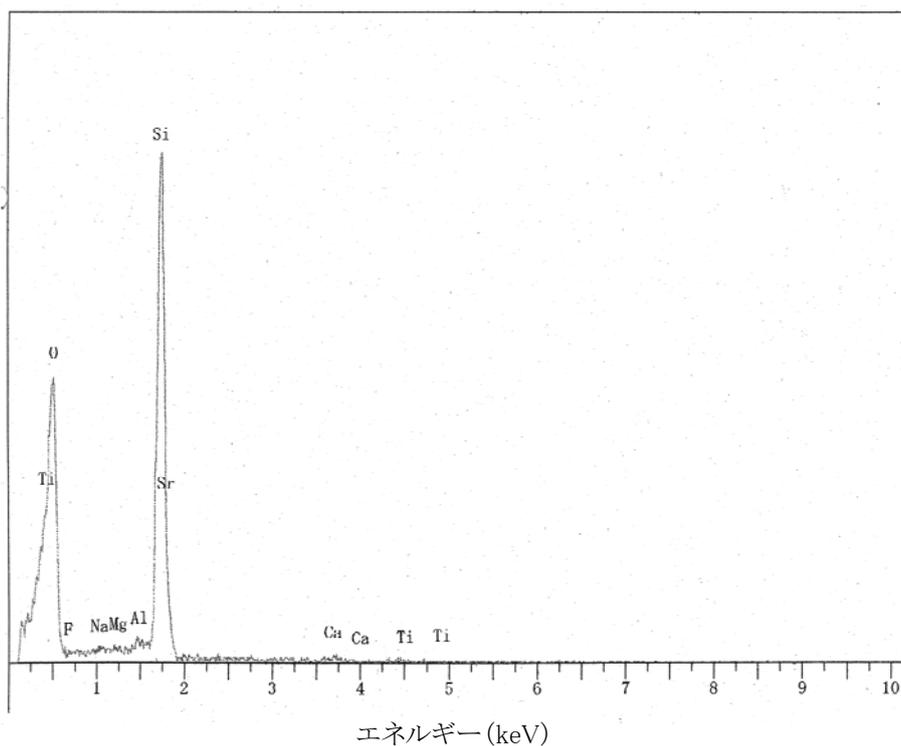


図 2.7 炉底灰試料の残さ(1)の EDX スペクトル

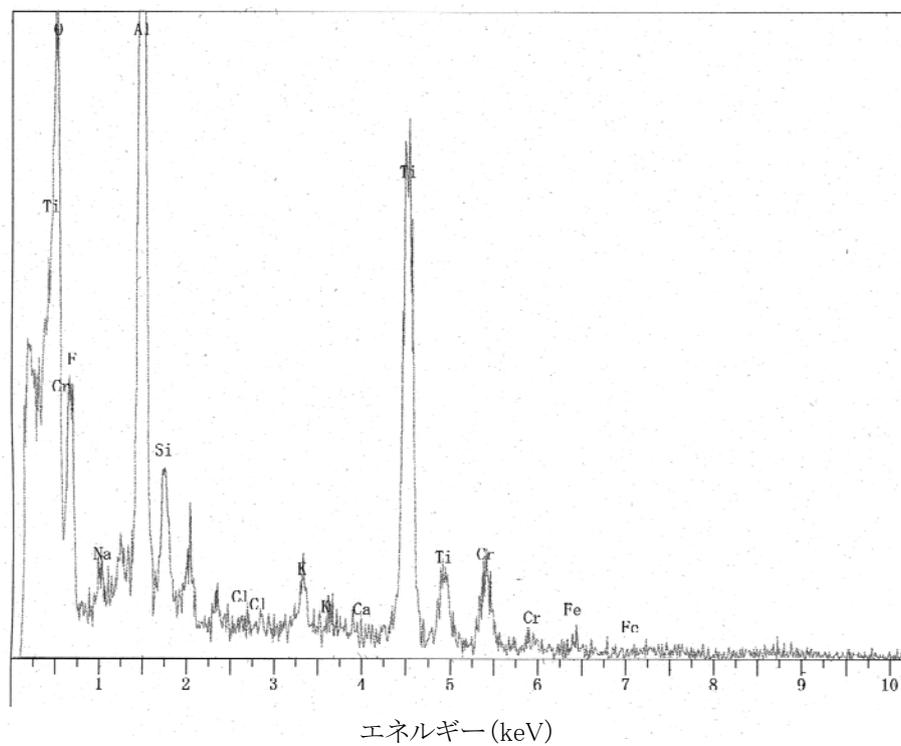


図 2.8 炉底灰試料の残さ(2)の EDX スペクトル

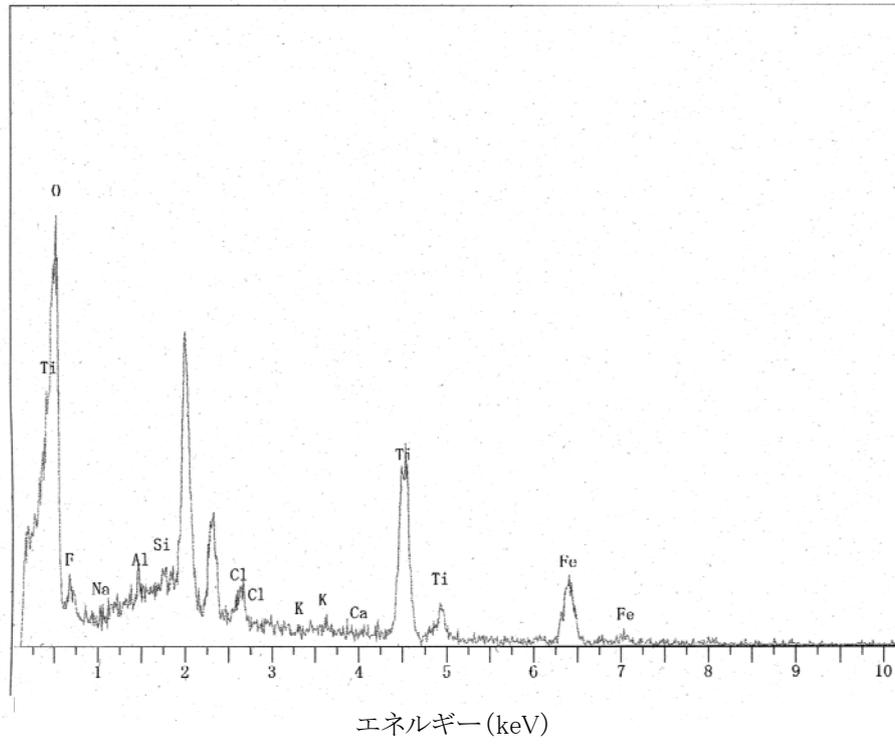


図 2.9 炉底灰試料の残さ(3)の EDX スペクトル

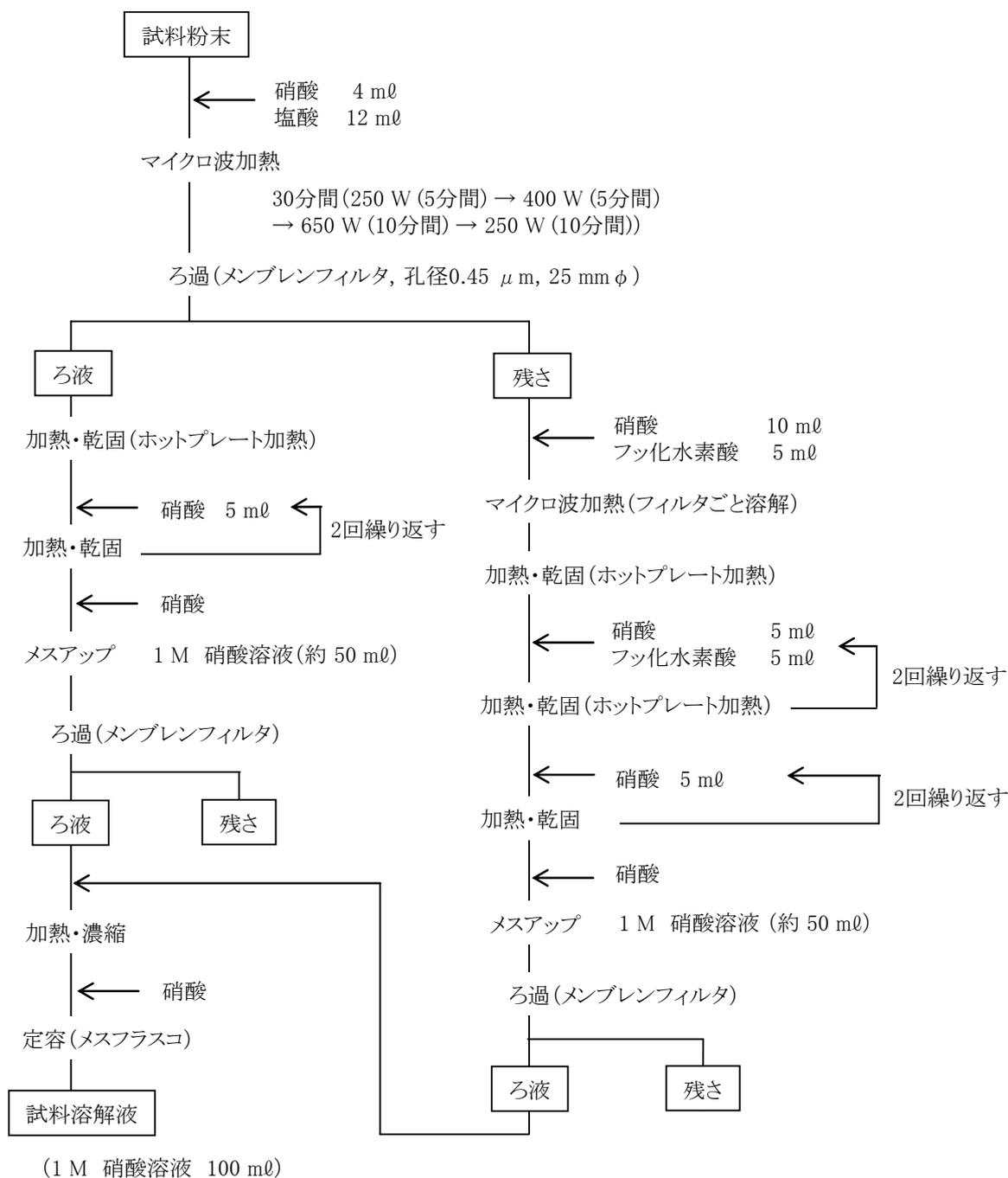


図 2.10 焼却灰試料の溶解フロー

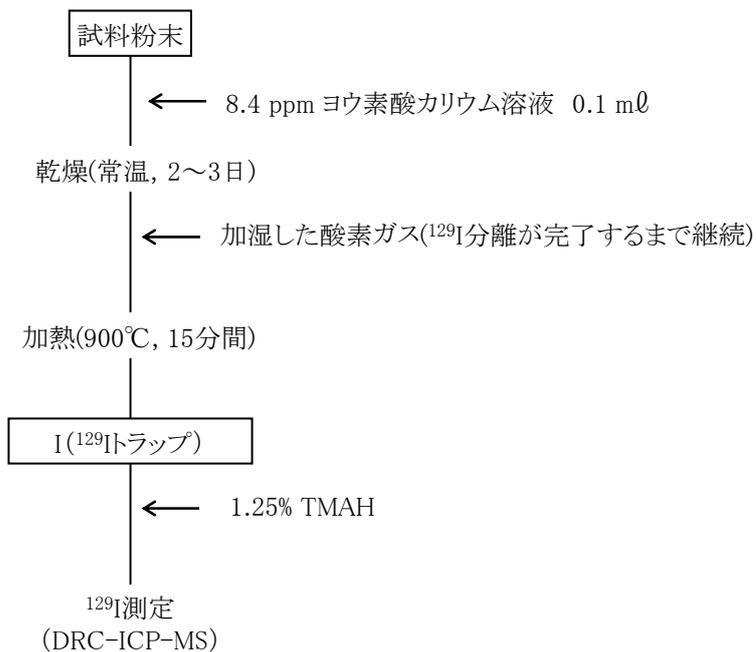


図 3.1 ^{129}I の分析フロー

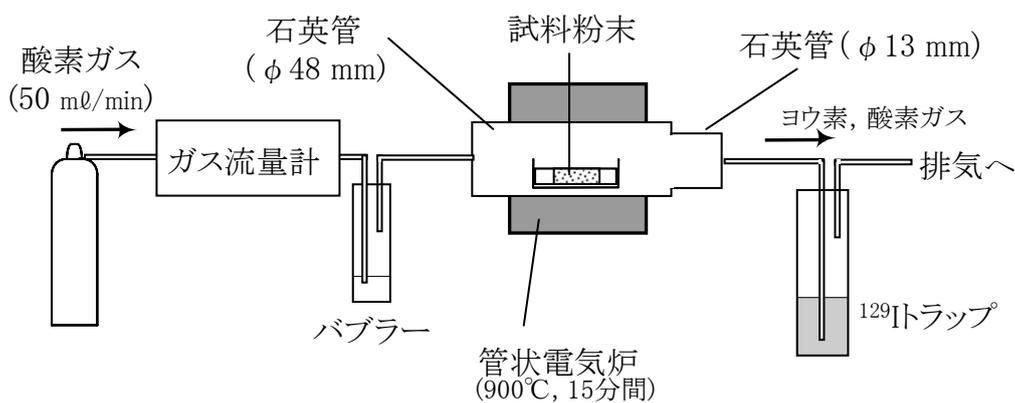


図 3.2 ^{129}I の分離装置

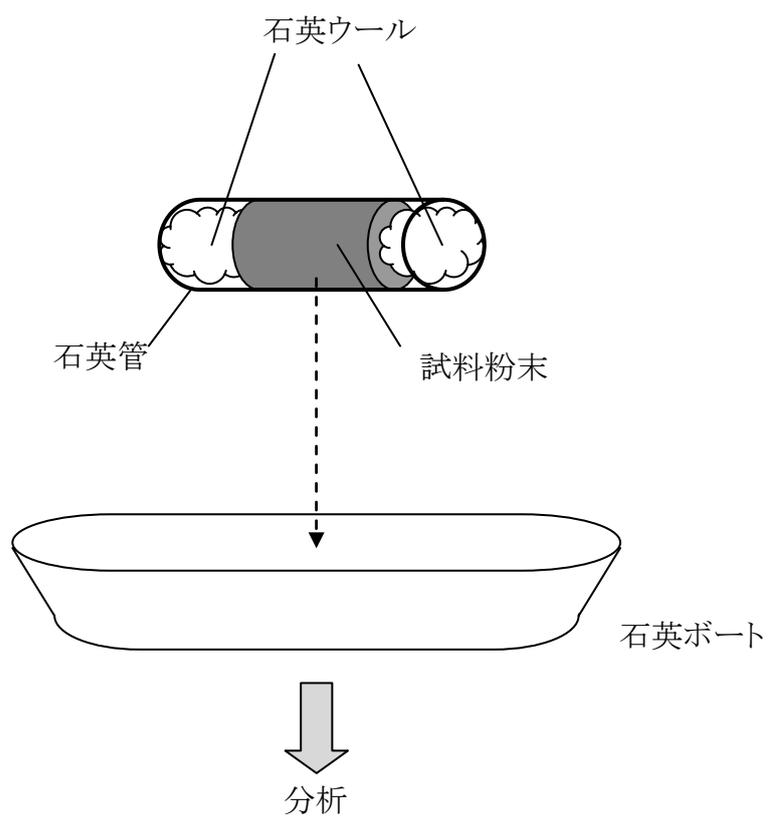


図 3.3 加熱分離のための試料容器

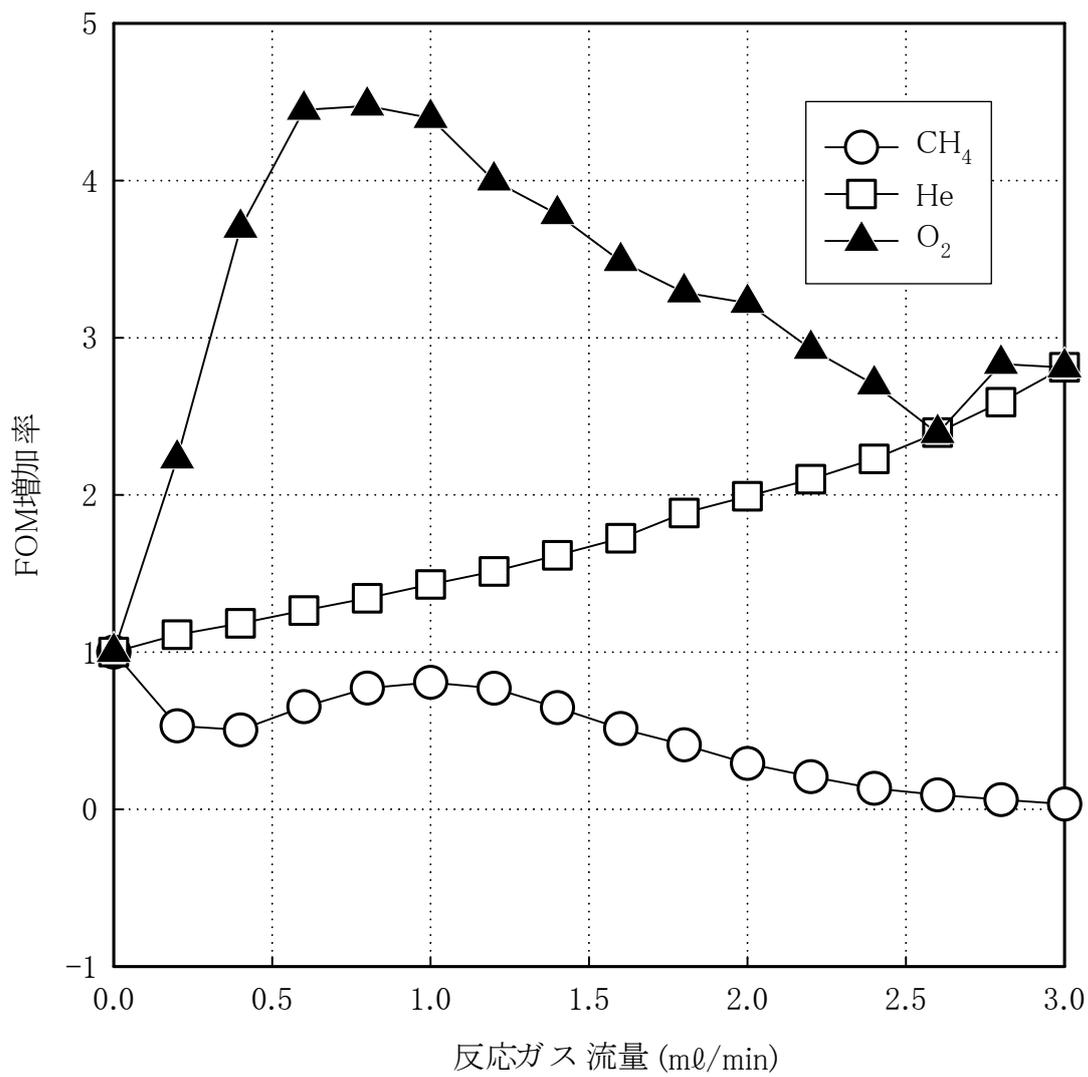


図 3.4 反応ガス流量と FOM 値増加率との関係

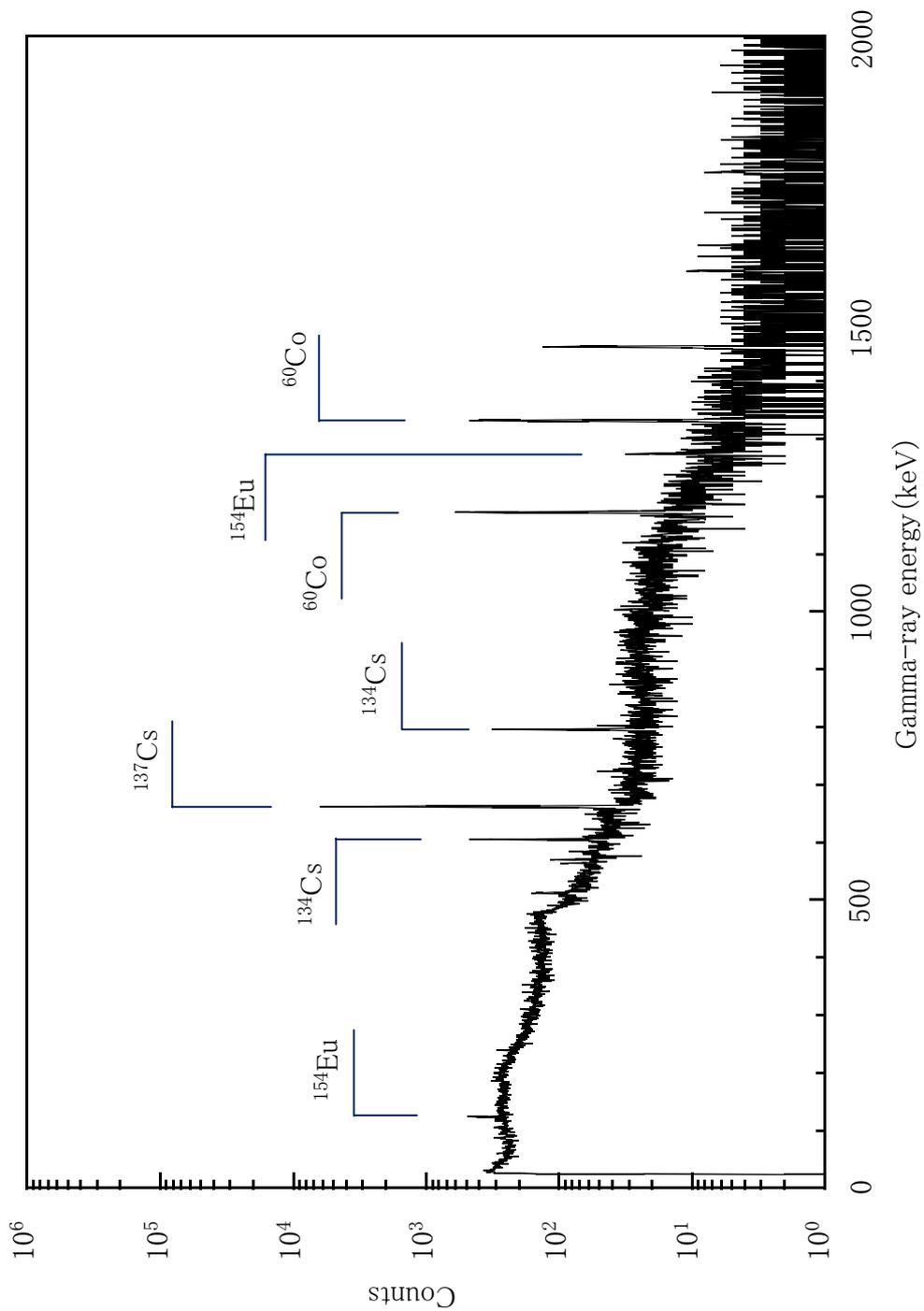


図4.1 セメント固化体試料の γ 線スペクトル
(50,000秒測定)

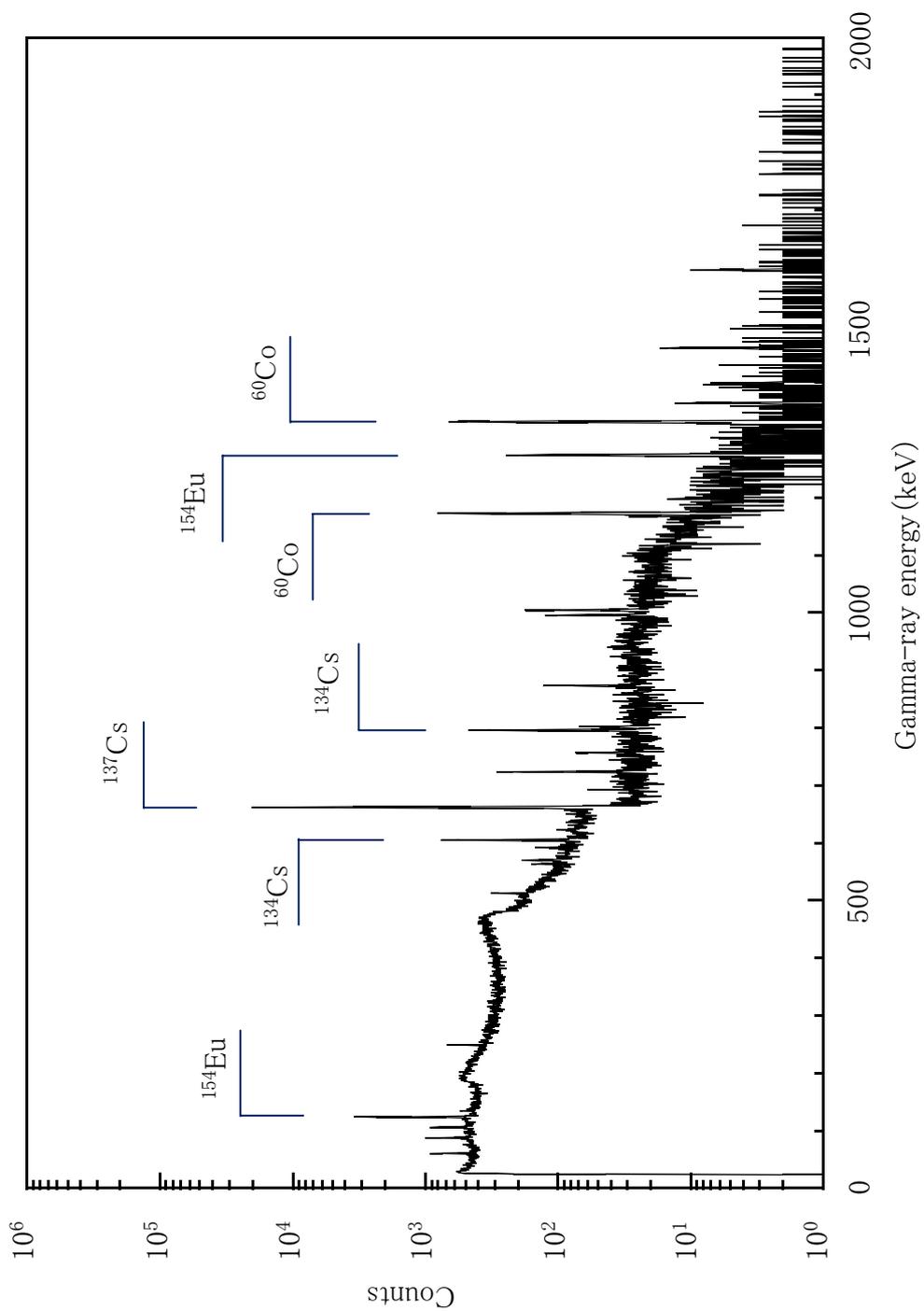


図4.2 炉底灰試料の γ 線スペクトル
(5,000秒測定)

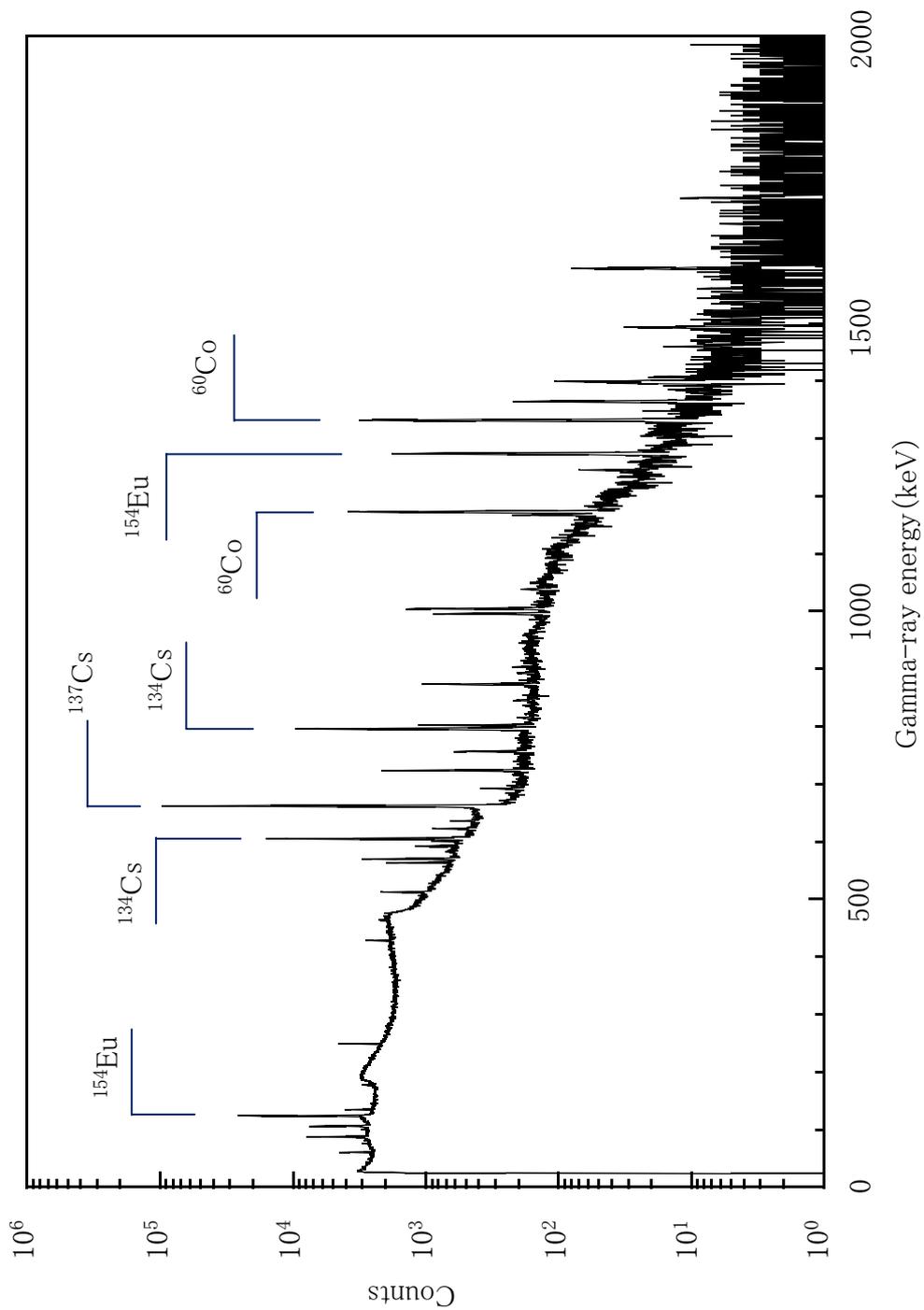


図4.3 飛灰試料の γ 線スペクトル
(5,000秒測定)

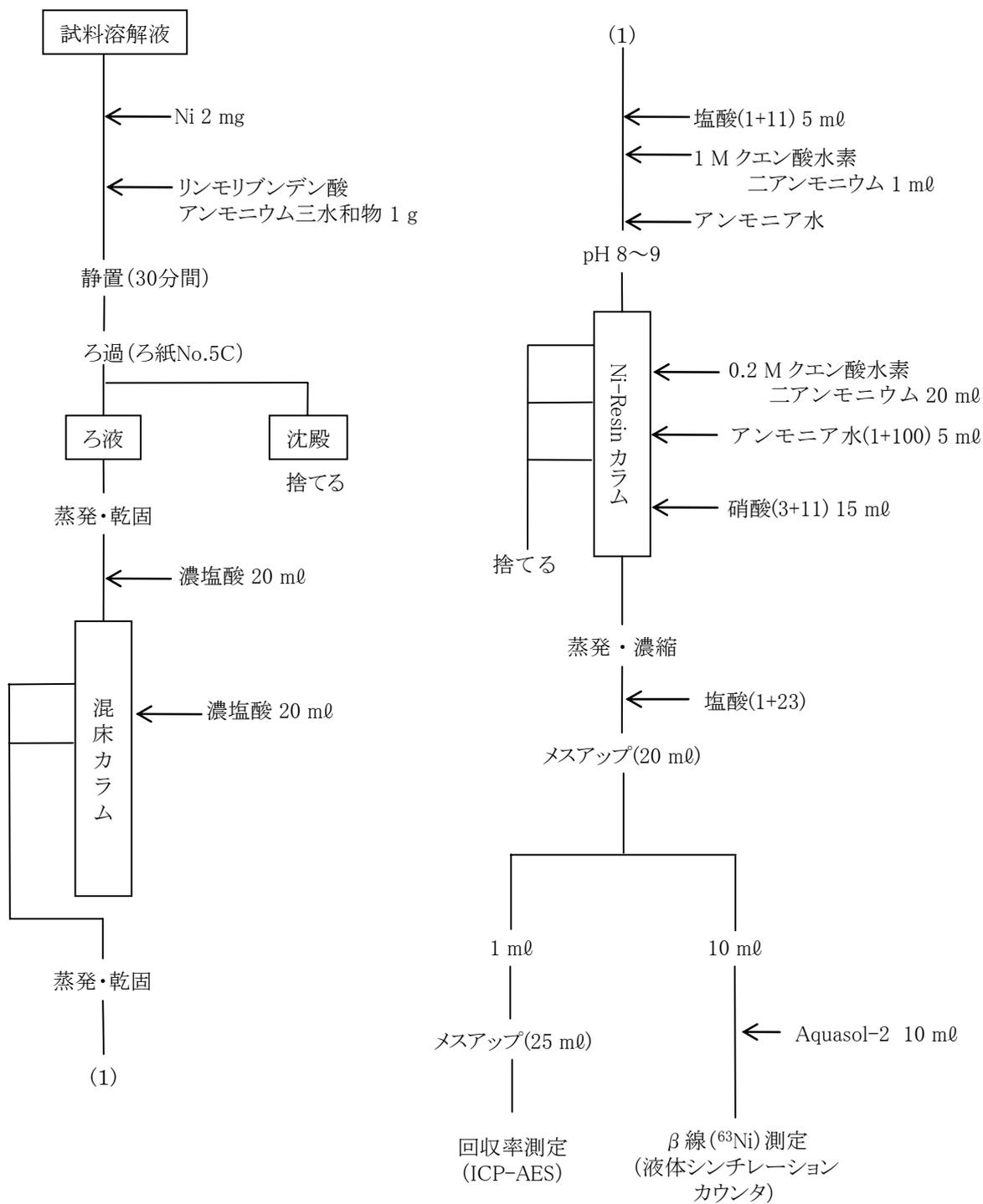


図 4.4 ⁶³Ni の分析フロー

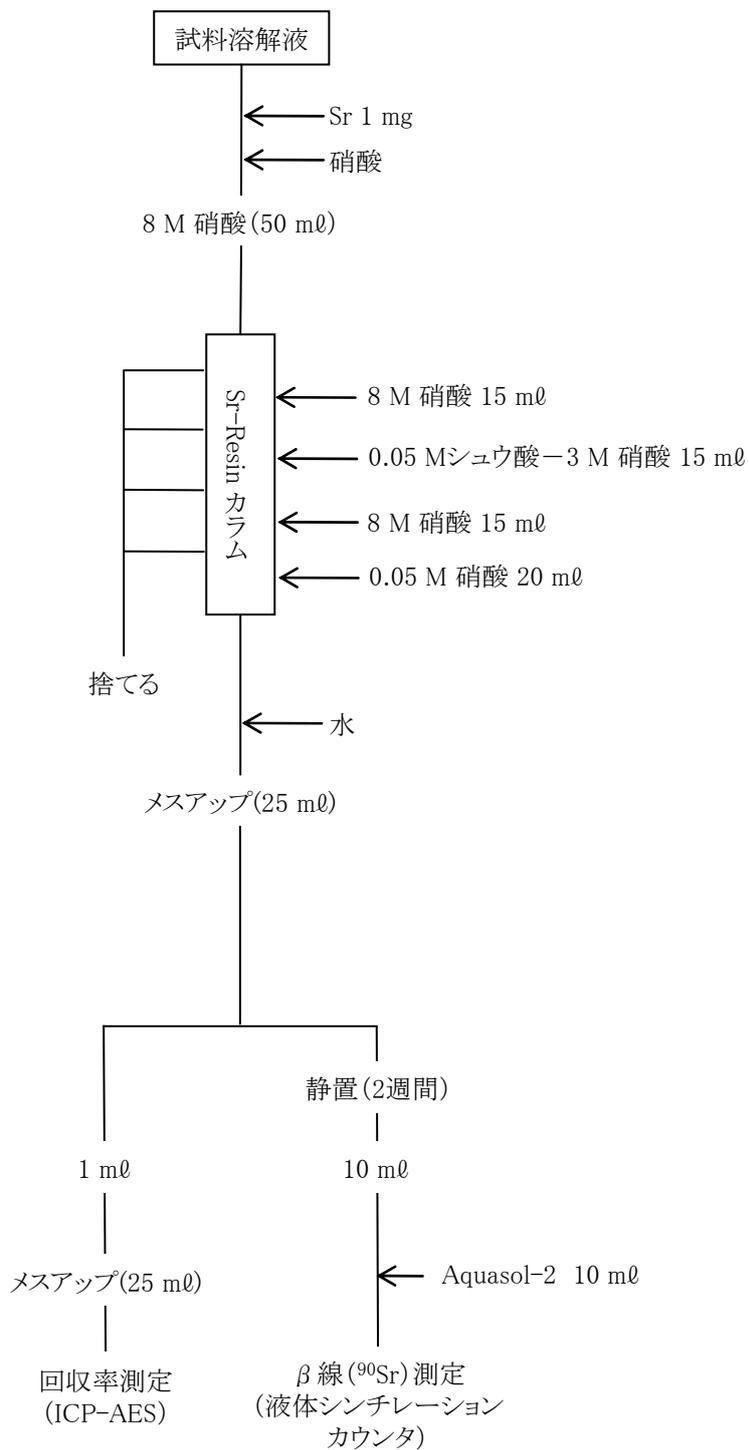


図 4.5 ^{90}Sr の分析フロー

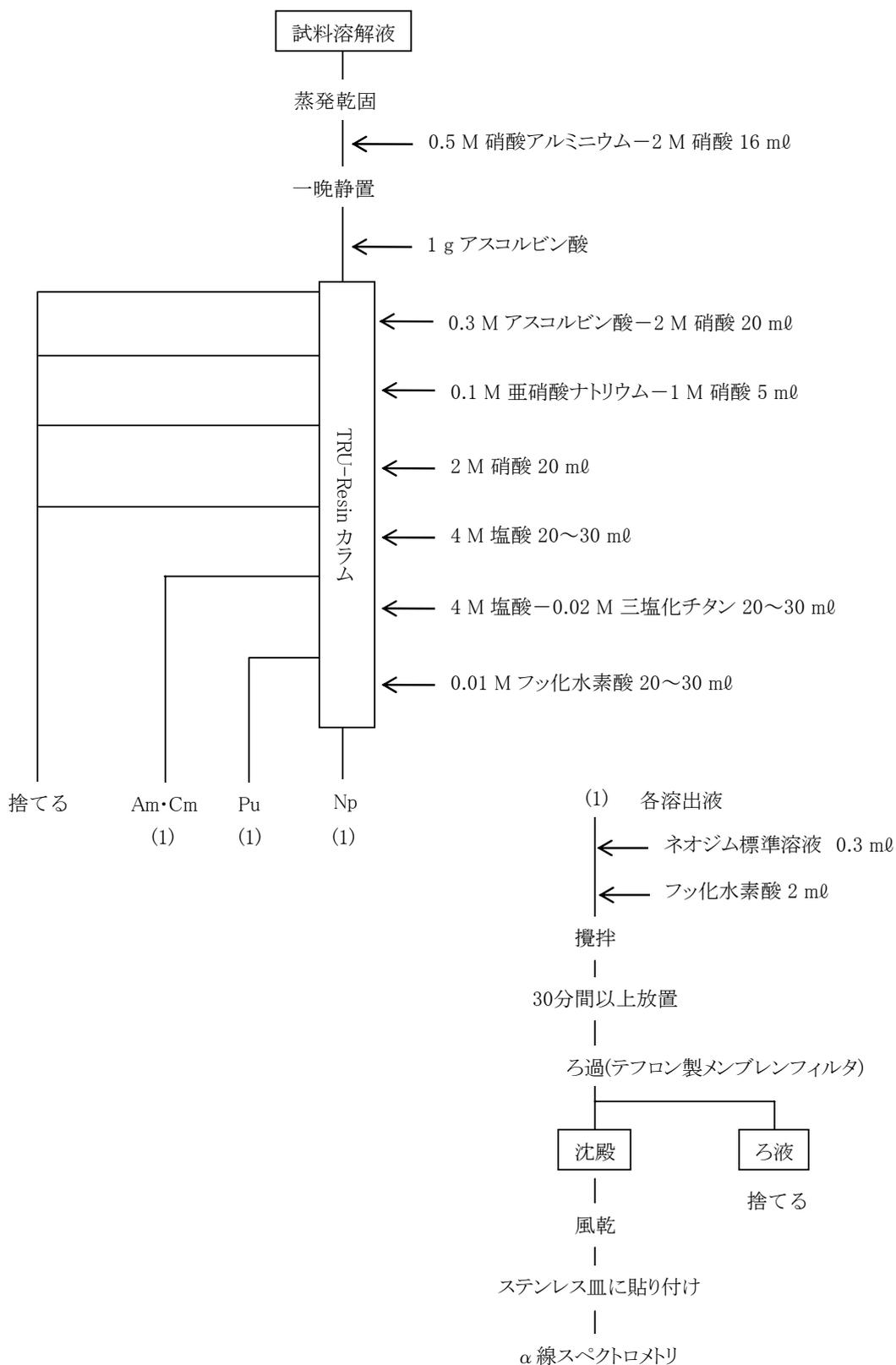


図 4.6 Pu, Am, Cm, Np の分析フロー

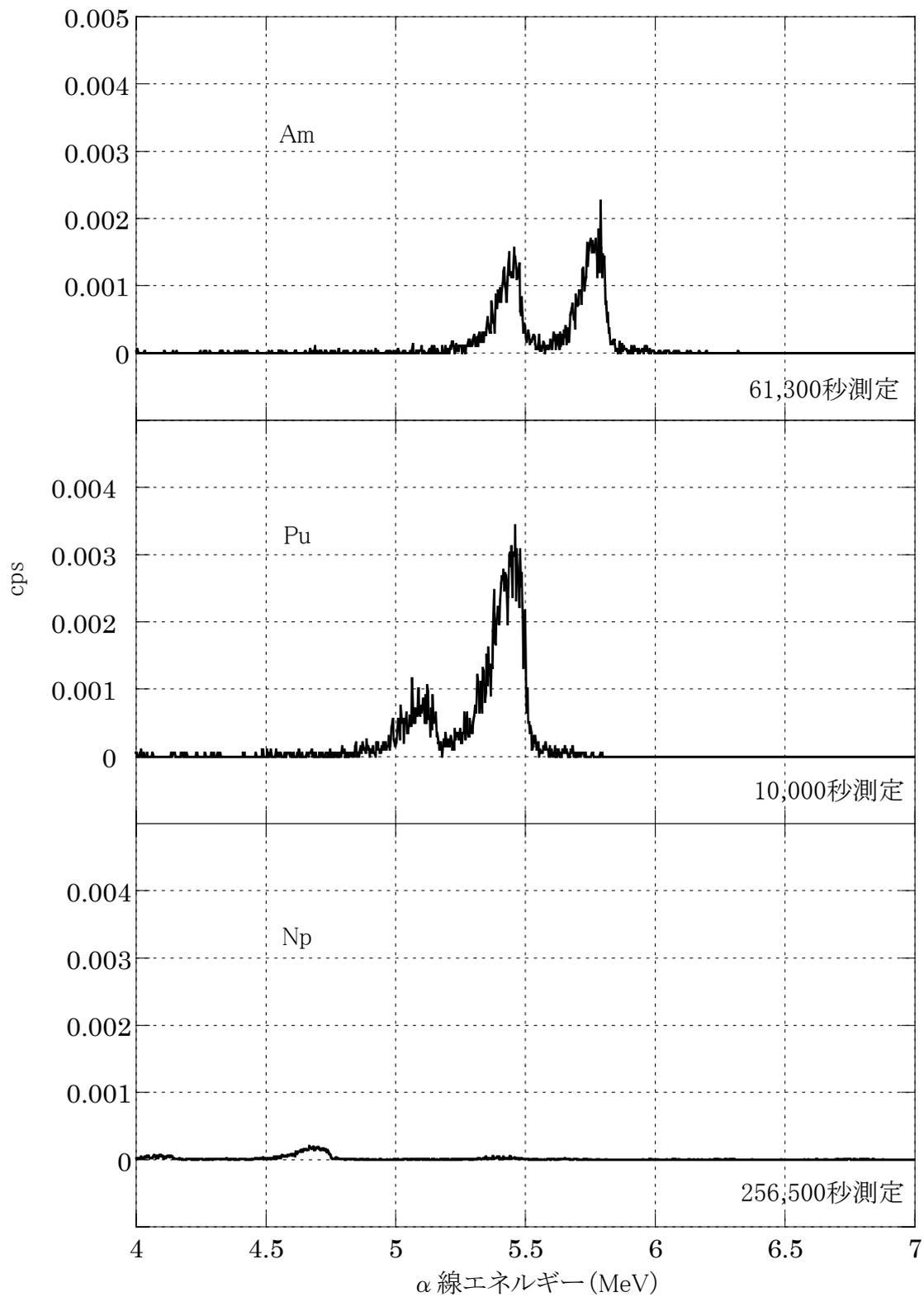


図 4.7 セメント固化体試料の α 線スペクトル

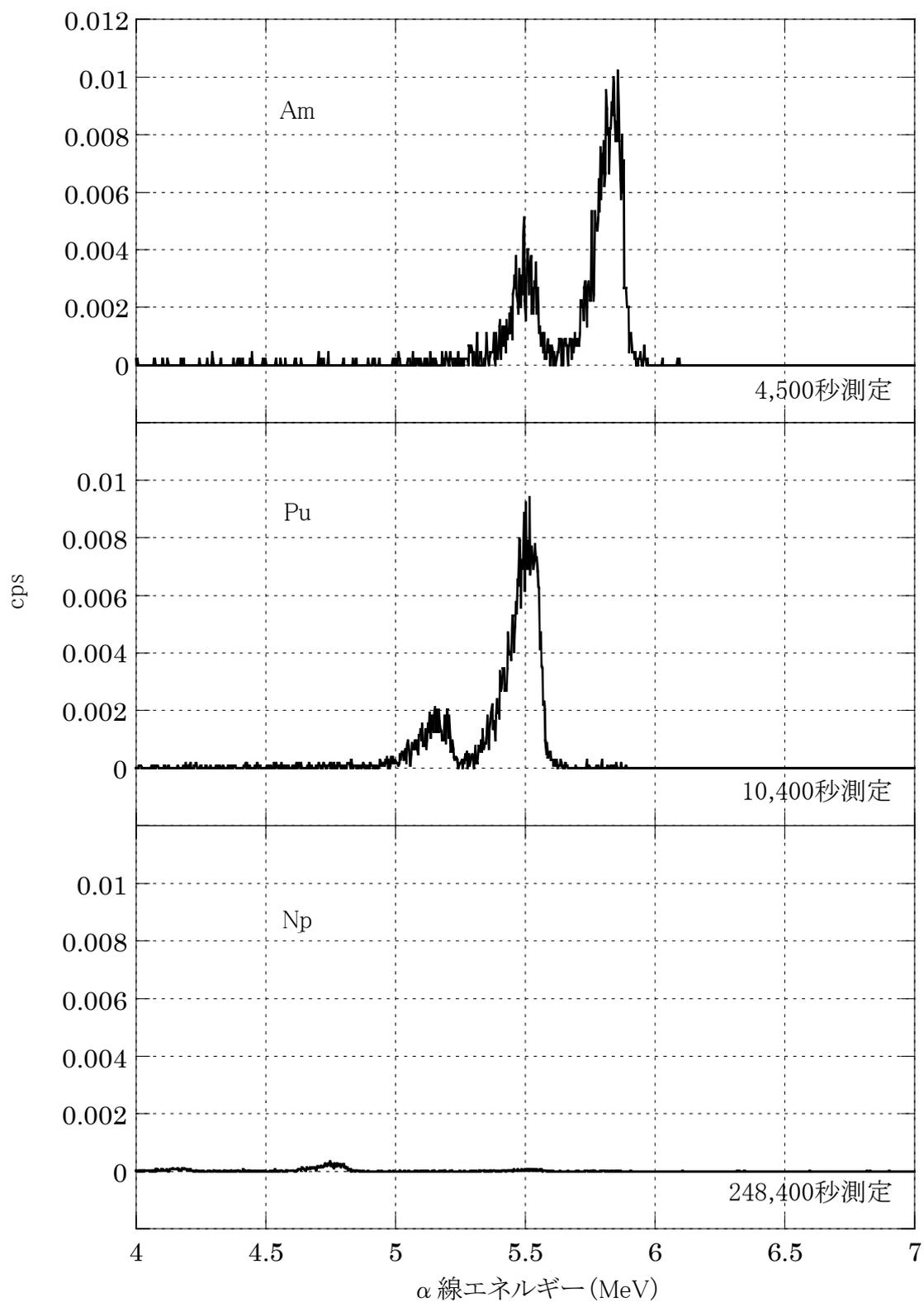


図 4.8 炉底灰試料の α 線スペクトル

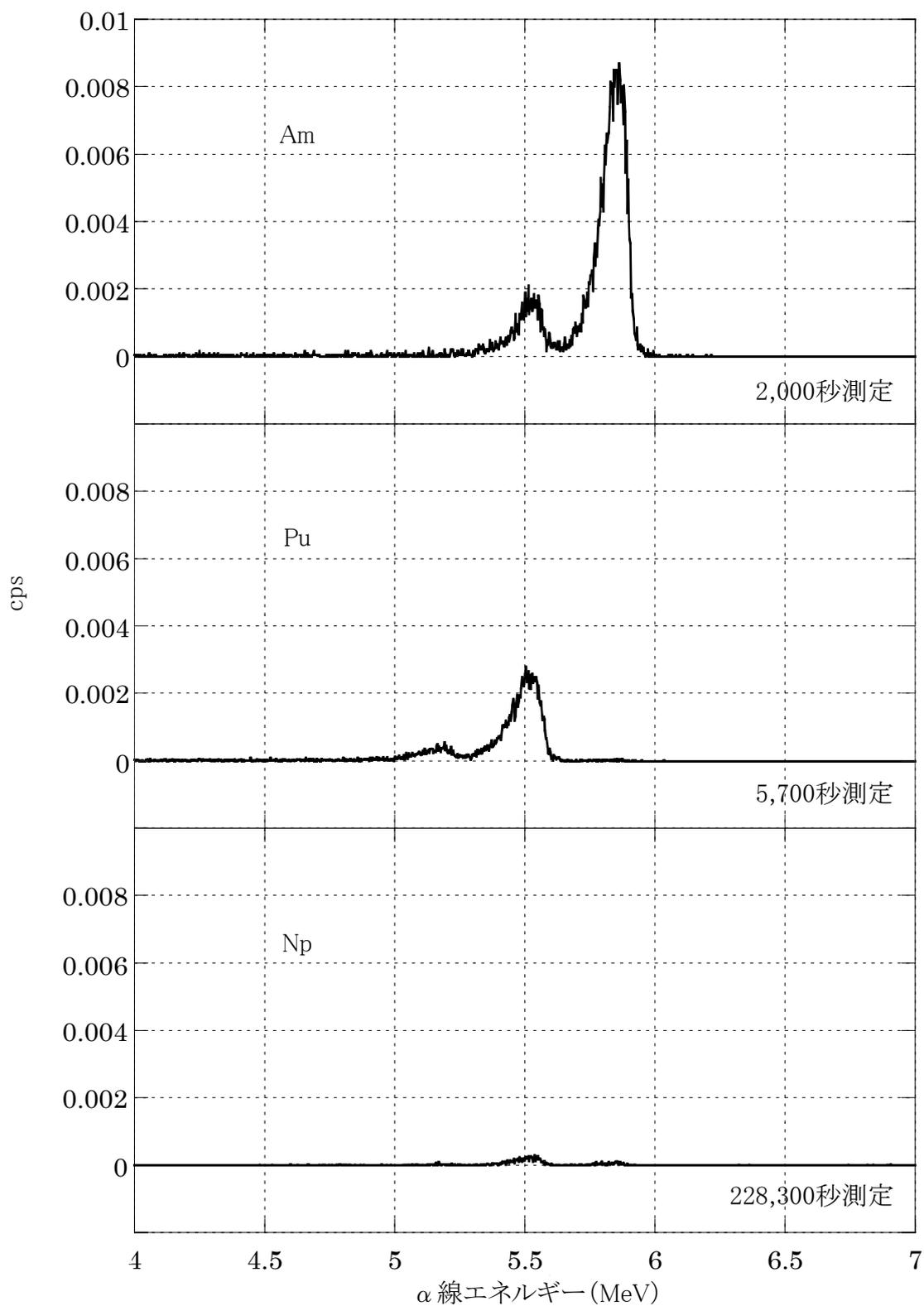


図 4.9 飛灰試料の α 線スペクトル

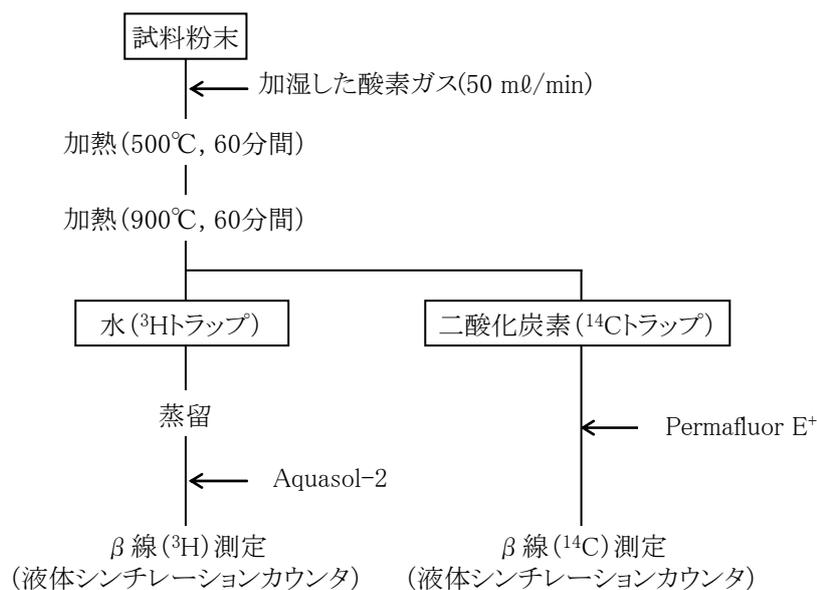


図 4.10 ³H, ¹⁴C の分析フロー

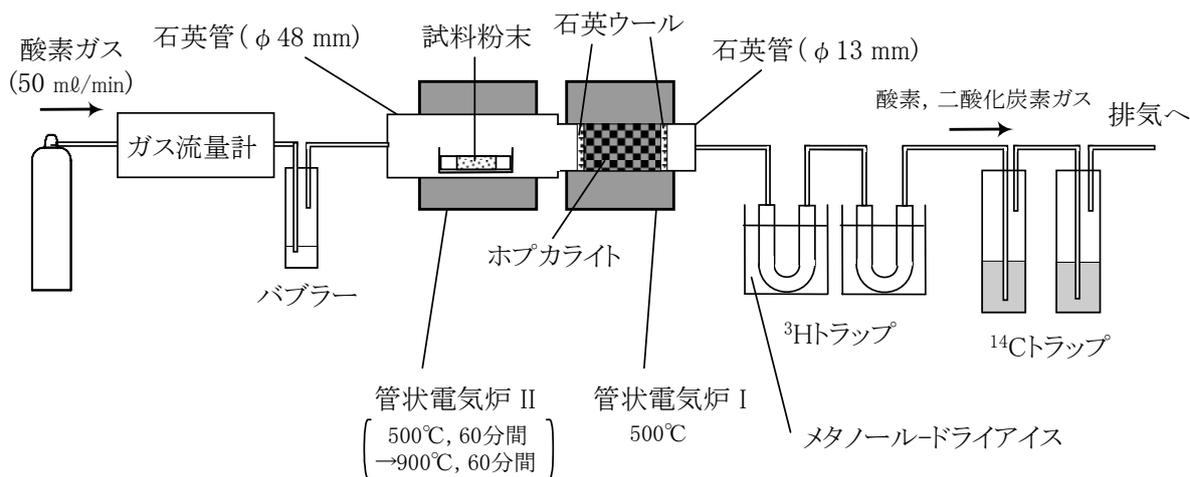


図 4.11 ³H, ¹⁴C の分離装置

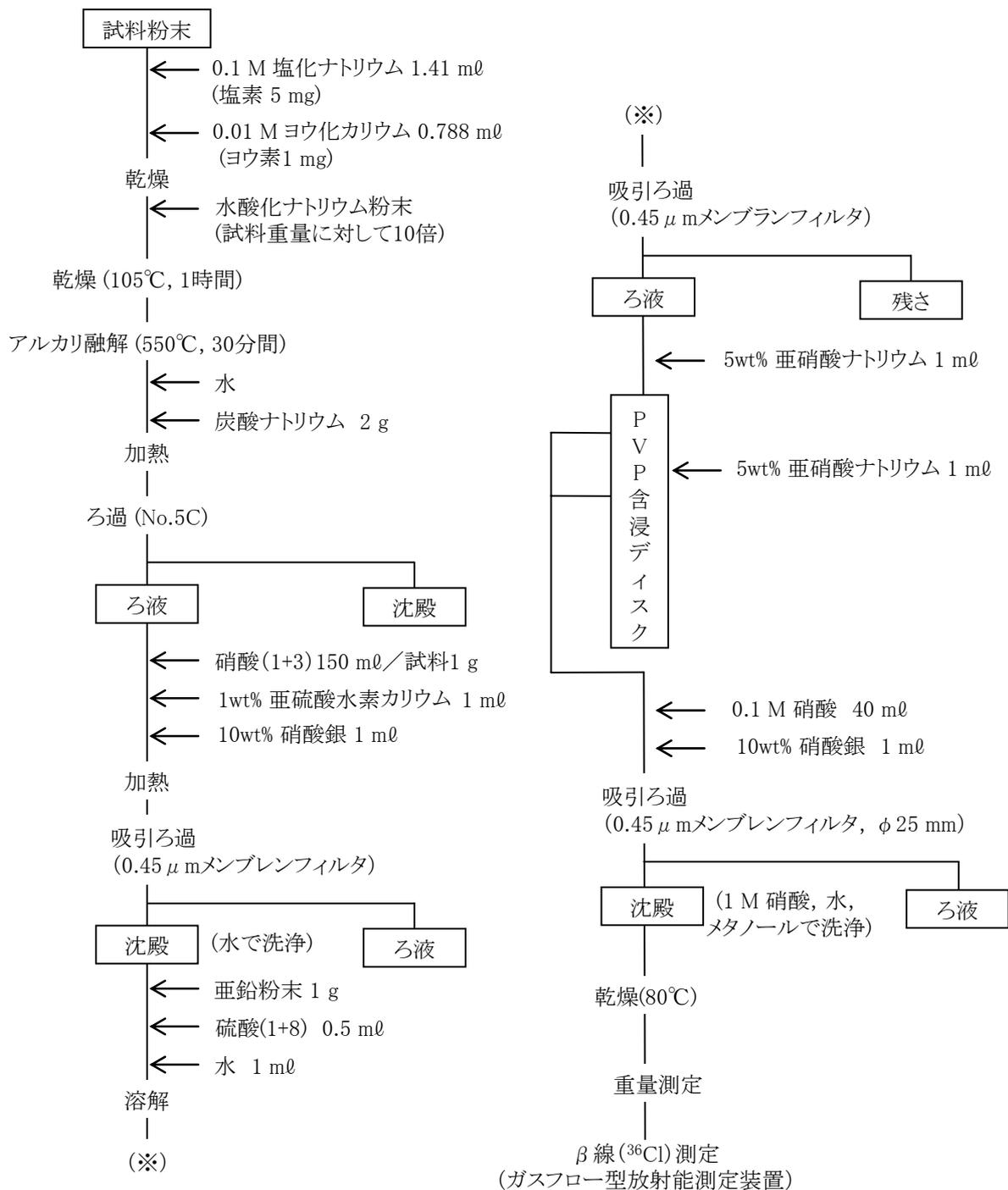


図 4.12 ³⁶Cl の分析フロー

付録
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(追加)」※

1. 試料前処理法(焼却灰, セメント固化体に対する酸分解法)
2. 反応セル型質量分析装置を用いた ^{129}I 分析法

※その他の放射性核種分析法については, “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)”(JAEA-Technology 2009-051 (2009).)を参照

This is a blank page.

1. 試料前処理法（焼却灰, セメント固化体に対する酸分解法）

1.1 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圧分解容器に試料粉末を入れ、塩酸および硝酸を添加して、マイクロ波により試料を加熱する。放冷後、内容物をメンブレンフィルタでろ過し、ろ液と残さに分離する。残さはフッ化水素酸および硝酸を添加して、再度マイクロ波により加熱する。その後、内容物をテフロン製ビーカーに移し、硝酸等を加えてホットプレート上で加熱・溶解し、初めに行ったマイクロ波加熱により得られたろ液と合わせて試料溶解液を調製する。

1.2 適用範囲

適用例として、焼却灰試料およびセメント固化体試料の溶解法を示す。テフロン製高圧分解容器 1 個につき、焼却灰試料およびセメント固化体試料を 1 g まで溶解することが可能である。

1.3 試薬および器具・装置

1.3.1 試薬

- ・硝酸
- ・塩酸
- ・フッ化水素酸

1.3.2 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
- ・テフロン製高圧分解容器: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

1.4 操作

試料溶解フローを図 A.1 に示す。加熱装置専用のテフロン製高圧分解容器に、予め乾燥させた試料を一定量(0.1~1 g)量り取り、硝酸 4 ml および塩酸 12 ml を加えて密閉後、マイクロ波により加熱する。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)。

内容物をメンブレンフィルタ(孔径 0.45 μ m)でろ過し、ろ液(1)と残さ(1)に分離する。ろ液(1)はガラス製ビーカーを使用して、ホットプレート上で加熱・乾固した後、硝酸 5 ml を添加して加熱・乾固する操作を 2 回繰り返す(注 2)。この乾固物を硝酸で溶解し、1 M 硝酸溶液 50 ml 程度に調製した後、メンブレンフィルタでろ過して、ろ液(2)と残さ(2)に分離する(注 3)。

マイクロ波加熱後の残さ(1)は、メンブレンフィルタごとテフロン製高圧分解容器に移しかえ、硝酸 10 ml

およびフッ化水素酸 5 ml を添加して、再びマイクロ波加熱して分解する。内容物をテフロン製ビーカーに移しかえ、ホットプレート上で乾固した後、硝酸 5 ml およびフッ化水素酸 5 ml を添加して、加熱・乾固する操作を 2 回繰り返す。さらに、硝酸約 5 ml を添加して加熱・乾固を 2 回行い(注 2)、乾固物を硝酸で溶解して、1 M 硝酸溶液 50 ml 程度に調製する。これをメンブレンフィルタでろ過して、ろ液(3)と残さ(3)に分離する(注 3)。

ろ液(2)とろ液(3)を混合して、加熱・濃縮したのち、メスフラスコを用いて 1 M 硝酸溶液 100 ml に調製する(注 4)。これを試料溶解液として、放射化学分析に使用する。

1.5 注意事項

注 1 急激な温度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 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。

注 3 硝酸溶液に調製した際に溶け残りが無い場合には、ろ過を省略してもよい。

注 4 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。

1.6 解説

マイクロ波加熱法は、試料に添加した硝酸等の溶液自体が発熱体となり、容器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。また、密閉型の容器を使用することで、放射性物質の飛散を防止する効果が期待できるため、安全性の観点からも、放射性廃棄物試料の溶解法として有効である。このような特長を利用し、コンクリートなどの非金属廃棄物を熔融処理して製作される熔融固化体試料に対する試料前処理法が報告されている^{1,2)}。

熔融固化体は、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化鉄を主成分とするガラス状の物質であるため、初めにフッ化水素酸を添加して加熱し、ケイ素の網目構造を分解してケイ素分を揮発させることが必要である。一方、焼却灰およびセメント固化体は、熔融固化体と同様に二酸化ケイ素等を主成分とする無機酸化物であるが、カルシウムが多く含まれるため、はじめにフッ化水素酸を添加して加熱分解するとフッ化カルシウム沈殿が多量に生成する。その後、過塩素酸を添加して高温で加熱しても完全に溶液化することは難しいため、先に塩酸と硝酸によりカルシウム等の金属元素を抽出したのち、ケイ素分を含む残さをフッ化水素酸等で加熱・分解する方法が有効である。

本フローでは、熔融固化体に対する溶解フローと比較して、ろ過操作が追加されているため、全体として操作手順が増えているが、沸点の高い過塩素酸を使用せずに酸分解操作を行うことが可能であり、過塩素酸を用いた加熱・乾固を省略することができる。そのため、フロー全体としては、熔融固化体で 5 日間を要する溶解操作を、焼却灰およびセメント固化体では 4 日間に短縮することが可能である。

参考文献

[1] 原賀智子, 亀尾裕, 中島幹雄, 分析化学, 55(1), p.51 (2006).

- [2] 亀尾裕, 島田亜佐子, 石森健一郎, 他, JAEA-Technology 2009-051, 日本原子力研究開発機構 (2009).

(原賀 智子)

2. 反応セル型質量分析装置を用いた ^{129}I 分析法

2.1 要旨

固体試料(セメント, 焼却灰など)にヨウ素担体を加え, O_2 気流中で 900°C に加熱することでヨウ素を揮発させて分離する。亜硫酸ナトリウム溶液で捕集したヨウ素は, 反応セル型 ICP 質量分析装置で ^{129}I を測定する。分離における回収率は, 添加した担体(^{127}I)を測定して求める。

2.2 適用範囲

焼却灰, セメント, コンクリートなどの固体試料 1 g までに適用でき, この中に含まれる 10^{-4} Bq までの ^{129}I を定量できる。

2.3 試薬および器具・装置

- ・ヨウ素酸カリウム
- ・亜硫酸ナトリウム(またはアスコルビン酸)
- ・テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド(TMAH) : TAMAPURE-AA TMAH 相当品
- ・ ^{129}I 標準溶液: 正確な濃度が保証されている水溶液
- ・流量計: $0\sim 100$ ml/min の流量を測定できるもの
- ・石英管: $\phi 48$ mm \times 長さ 400 mm と $\phi 13$ mm \times 150 mm を接続したもの
- ・石英ボート
- ・管状電気炉: 100°C から 900°C まで温度制御可能なもの
- ・反応セル型 ICP 質量分析装置

2.4 操作

^{129}I 分析フロー図 B.1 に, ^{129}I 分離装置を図 B.2 に示す。

純水を入れたバブラー, 石英管, ^{129}I トラップを接続する。 ^{129}I トラップには 50 ppm 亜硫酸ナトリウム溶液(注 1)10 mlを使用する。粉碎した試料 0.1~1 g を石英ボートに量り取り, ヨウ素担体として添加量が~0.5 g となるようにヨウ素酸カリウム溶液を加える。加えた担体溶液の水分を 60°C のホットプレートで穏やかに乾燥した後, 図 B.2 の石英管内に設置する。上流から O_2 を 50 ml/min で流しながら, 試料を設置した部分の管状電気炉を 900°C で 15 分間加熱し, ^{129}I を回収する(注 2)。

加熱による分離操作終了後, ^{129}I トラップ溶液を分取して TMAH 溶液と混合し, 最終的に TMAH 濃度が 1%となるように希釈する。この希釈した溶液は反応セル型質量分析装置(注 3)で ^{127}I と ^{129}I に相当する $m/z=126.9$ と $m/z=128.9$ の計数値を測定する。

2.5 測定

^{127}I と ^{129}I の定量は検量線法により行う。試料を入れ替えるたびに1%TMAH溶液を数分間流して装置内部に残留する可能性のあるヨウ素を十分に洗浄する。また、分離操作における回収率は担体として加えた ^{127}I の定量値から求める。

2.6 注意事項

注1 0.1 M アスコルビン酸溶液も利用できる。

注2 ^3H や高温条件で揮発しやすい ^{137}Cs が ^{129}I トラップに混入する可能性があるため、溶液の取扱いに注意する。

注3 反応セル型 ICP 質量分析装置において反応セルモードを適用する場合、事前に反応セルに流す導入ガスの流量について、条件の最適化を図っておく必要がある。

2.7 解説

^{129}I は低エネルギーの γ 線放出核種であるが半減期が1570万年と非常に長いことから、放射線を計測するよりも原子数を直接計測する方が有利である。しかし、代表的な質量分析装置である ICP 質量分析装置ではキャリアーガスに使用される高純度アルゴンガス中に極微量含まれる ^{129}Xe が ^{129}I の同重体となるためバックグラウンド計数値の上昇により ^{129}I の検出限界が増加する。

本分析法で用いた反応セルが付加された ICP 質量分析装置では、反応セル内に O_2 や He を流すことにより ^{129}Xe などの同重体による影響を低減できることが報告されている^{1,2)}。パーキンエルマー社製 ELAN DRC-e ICP-MS に反応ガスとして O_2 を使用したときには、 10^{-5} Bq/gレベルの検出限界が得られており、核分裂生成物由来の廃棄物試料に含まれる ^{129}I 測定に十分適用できる検出感度を有している。

^{129}I などヨウ素を含む溶液試料を ICP 質量分析装置で測定する場合は、酸性溶液ではヨウ素の化学形によって測定感度が変わることが問題となる。このため試料溶解液をアルカリ性に調整して測定する必要があり、プラズマへの影響が少ない TMAH などの有機アミンが有効な添加剤として用いられる³⁾。また硝酸酸性溶液を用いて ICP-MS 測定する場合、ヨウ素はネブライザーなどの装置内に残留しやすく、洗浄にかなりの長時間を要するが、TMAHを加えたアルカリ性溶液を用いることで、残留によるメモリー効果はほぼ無視できるレベルとなる。

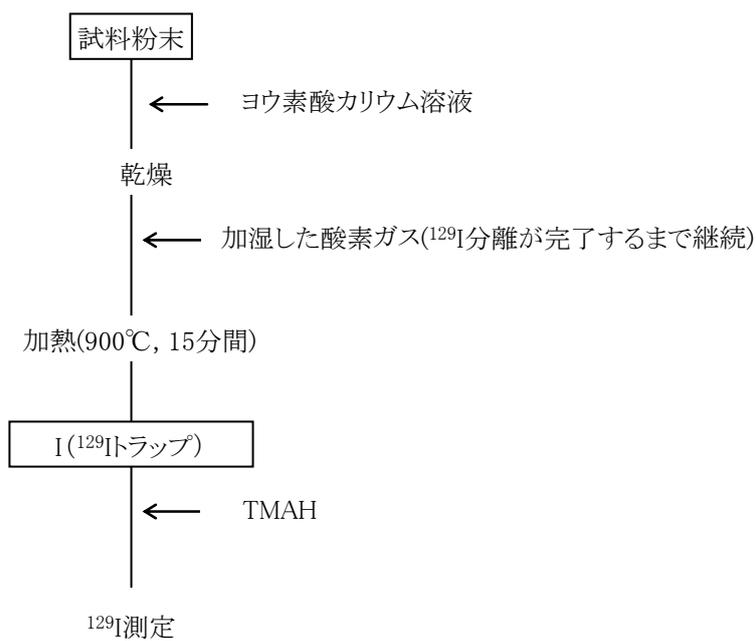
本分析法で用いた加熱法による分離操作は、土壌の ^{129}I 分析⁴⁾において用いられており、この方法は固体試料を加熱することで試料マトリクス成分から迅速に ^{129}I 分離することができ、アルカリ融解や化学分離などの操作も行わないため非常に簡便な試料前処理法である。

参考文献

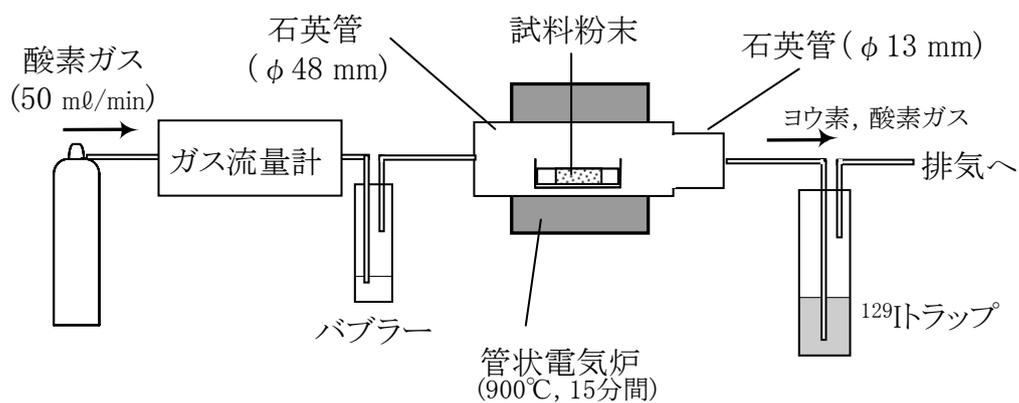
[1] G.C. Eiden, C.J. Barinaga, D.W. Koppenaal, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 11, p.37 (1997).

- [2] A.V. Izmer, S.F. Boulyga, J.S. Becker, *J. Anal. At. Spectrom.*, 18, p.1339 (2003).
- [3] Y. Takaku, T. Shimamura, K. Masuda, Y. Igarashi, *Anal. Sci.*, 11, p.823 (1995).
- [4] 文部科学省, 放射能測定シリーズ 32 環境試料中ヨウ素 129 迅速分析法, 日本分析センター, 千葉 (2004).

(石森健一郎)



図B.1 固体試料の ^{129}I 分析フロー



図B.2 固体試料の ^{129}I 分離装置

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 |
| 物質の量 | 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 |
| 体積 | 立法メートル | m ³ |
| 速度 | メートル毎秒 | m/s |
| 加速度 | メートル毎秒毎秒 | m/s ² |
| 波数 | 毎メートル | m ⁻¹ |
| 密度, 質量密度 | キログラム毎立方メートル | kg/m ³ |
| 面積密度 | キログラム毎平方メートル | kg/m ² |
| 比体積 | 立方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 |
| 磁界の強さ | アンペア毎メートル | A/m |
| 量濃度 ^(a) , 濃度 | モル毎立方メートル | mol/m ³ |
| 質量濃度 | キログラム毎立方メートル | kg/m ³ |
| 輝度 | カンデラ毎平方メートル | cd/m ² |
| 屈折率 ^(b) | (数字の) | 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) ともよばれる。
 (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 |
| 立体角 | 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 | 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 |
| 光照射度 | ルーメン | lm | cd sr ^(c) | cd |
| 放射線量 | グレイ | Gy | J/kg | m ² s ⁻² |
| 放射性核種の放射能 ^(f) | ベクレル ^(d) | Bq | | s ⁻¹ |
| 吸収線量, 比エネルギー分与, 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つ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 |
| 粘力のモーメント | パスカル秒 | Pa s | m ⁻¹ kg s ⁻¹ |
| 表面張力 | ニュートンメートル | N m | m ² kg s ⁻² |
| 角加速度 | ニュートン毎メートル | N/m | kg s ⁻² |
| 角加速度 | ラジアン毎秒 | rad/s | m m ⁻¹ s ⁻¹ = s ⁻¹ |
| 熱流密度, 放射照度 | ラジアン毎秒毎秒 | rad/s ² | m m ⁻¹ s ⁻² = s ⁻² |
| 熱容量, エントロピー | ワット毎平方メートル | W/m ² | kg s ⁻³ |
| 比熱容量, 比エントロピー | ジュール毎ケルビン | J/K | m ² kg s ⁻² K ⁻¹ |
| 比エネルギー | ジュール毎キログラム毎ケルビン | J/(kg K) | m ² s ⁻² K ⁻¹ |
| 熱伝導率 | ジュール毎キログラム | J/kg | m ² s ⁻² |
| 体積エネルギー | ワット毎メートル毎ケルビン | W/(m K) | m kg s ⁻³ K ⁻¹ |
| 電界の強さ | ジュール毎立方メートル | J/m ³ | m ⁻¹ kg s ⁻² |
| 電荷密度 | ジュール毎立方メートル | J/m ³ | m kg s ⁻³ A ⁻¹ |
| 電表面電荷 | クーロン毎立方メートル | C/m ³ | m ⁻³ 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 | クーロン毎平方メートル | C/m ² | m ⁻² s A |
| 透磁率 | ファラド毎メートル | F/m | m ³ kg ⁻¹ s ⁴ A ² |
| モルエネルギー | ヘンリー毎メートル | H/m | m kg s ⁻² A ⁻² |
| モルエントロピー, モル熱容量 | ジュール毎モル | J/mol | m ² kg s ⁻² mol ⁻¹ |
| 照射線量 (X線及びγ線) | ジュール毎モル毎ケルビン | J/(mol K) | m ² kg s ⁻² K ⁻¹ mol ⁻¹ |
| 吸収線量率 | ジュール毎キログラム | C/kg | kg ⁻¹ s A |
| 放射線強度 | グレイ毎秒 | Gy/s | m ² s ⁻³ |
| 放射輝度 | ワット毎ステラジアン | W/sr | m ⁴ m ⁻² kg s ⁻³ = m ² kg s ⁻³ |
| 酵素活性濃度 | 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 |
| | カタール毎立方メートル | 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 dm 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単位との数値的関係は、 対数量の定義に依存。 |
| ベレル | 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 | 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 |
| フオト | 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 _e =(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 フェルミ=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 |

