

## Zr-93の質量分析を目的とした Zr-91濃縮安定同位体標準液の調製

Preparation of Zr-91 Stable Isotopic Standard Solution  
for Determination of Zr-93 by Mass Spectrometry

今田 未来 浅井 志保 半澤 有希子 間柄 正明

Miki KONDA, Shiho ASAI, Yukiko HANZAWA and Masaaki MAGARA

原子力科学研究部門  
原子力基礎工学研究センター  
原子力化学ディビジョン

Nuclear Chemistry Division  
Nuclear Science and Engineering Center  
Sector of Nuclear Science Research

March 2016

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。  
本レポート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。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 研究成果管理課  
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方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  
Institutional Repository Section,  
Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department,  
Japan Atomic Energy Agency.  
2-4 Shirakata, 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, 2016

Zr-93 の質量分析を目的とした Zr-91 濃縮安定同位体標準液の調製

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門  
原子力基礎工学研究センター 原子力化学ディビジョン  
今田 未来、浅井 志保、半澤 有希子、間柄 正明<sup>+</sup>

(2015 年 12 月 18 日受理)

使用済燃料や高レベル放射性廃棄物中に存在する長寿命核種 Zr-93 の測定には、高感度な同位体分析が可能な誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) を用いるのが有効である。ICP-MS によって Zr-93 を定量するには、測定値からの濃度導出等のために用いる液体状の濃縮安定同位体標準の使用が不可欠であるが、現状では入手が困難である。したがって、購入可能な固体状の濃縮安定同位体標準を溶解し、得られた溶液中のジルコニウム同位体の濃度を定量してから使用することになる。ここでは、他には安定な同位体が存在せず質量スペクトルの干渉可能性の少ない同位体 Zr-91 の金属ジルコニウム濃縮安定同位体標準を入手し、酸を用いて溶解して標準液を調製することとした。実際に濃縮安定同位体標準を溶解する前に、模擬金属ジルコニウム試料 (以下、“金属ジルコニウムチップ” とよぶ) を用いて溶解条件を検討し、3 v/v%フッ化水素酸-1 M 硝酸混合溶媒 1 mL によって金属ジルコニウムチップ約 20 mg が完全に溶解することを確認した。そこで、3 v/v%フッ化水素酸-1 M 硝酸混合溶媒 0.2 mL によって、Zr-91 金属ジルコニウム濃縮安定同位体標準 2 mg を溶解し、ジルコニウム濃度が約 1000 µg/g となるように調製した (以下、調製した液を“Zr-91 標準溶解液” とよぶ)。Zr-91 標準溶解液の ICP-MS による測定値から Zr-91 濃度を導出する際には、最も正確な定量値を与える「同位体希釈質量分析法 (IDMS)」を採用した。IDMS では、定量したい試料とは異なる同位体存在度をもつ、濃度既知の標準液を添加する必要がある。このため、天然の同位体組成をもつ市販のジルコニウム元素標準液 (以下、“Zr 元素標準液” とよぶ) を添加用標準として用いた。ICP-MS による同位体比測定結果を用いて導出された Zr-91 標準溶解液中の Zr-91 濃度は、 $(9.6 \pm 1.0) \times 10^2$  µg/g となり、予測ジルコニウム濃度の約 1000 µg/g に一致した。これは、決定した溶解条件によって Zr-91 金属ジルコニウム濃縮安定同位体標準が完全に溶解し、化学的に安定な状態で存在していることを示唆している。また、Zr-91 標準溶解液中の不純物測定結果から、不純物の有意な混入がないことを確認した。したがって、調製した Zr-91 標準溶解液は、Zr-93 分析用の濃縮安定同位体標準液として十分な品質を有していることが示された。

Preparation of Zr-91 Stable Isotopic Standard Solution  
for Determination of Zr-93 by Mass Spectrometry

Miki KONDA, Shiho ASAI, Yukiko HANZAWA and Masaaki MAGARA<sup>+</sup>

Nuclear Chemistry Division, Nuclear Science and Engineering Center  
Sector of Nuclear Science Research  
Japan Atomic Energy Agency  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received December 18, 2015)

Inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) is promising technique for determination of Zr-93, which is one of the long-lived fission products found in spent nuclear fuel and high-level radioactive wastes. In order to obtain highly reliable concentrations of Zr-93, some corrections using an isotopic standard solution of zirconium are indispensable. However, there currently is no easily obtainable liquid isotopic standard of zirconium with certified isotopic reference value. Therefore, dissolving a commercially available solid isotopic standard is the most practical way for preparing a zirconium isotopic standard solution. Zr-91 is the only stable isobar with mass number of 91, thus expecting the least spectral interferences in ICP-MS. Prior to the dissolution of the Zr-91 isotopic standard, solubility of metal zirconium in a mixture of nitric acid (HNO<sub>3</sub>) and hydrofluoric acid (HF), which is a possible matrix for the isotopic standard solution, was evaluated using zirconium metal chips. The result demonstrates that approximately 20 mg of metal zirconium chips were readily dissolved in 1 mL of 1 M HNO<sub>3</sub>-3 v/v% HF mixed solution. Accordingly, 2 mg of the Zr-91 metal standard was dissolved in 0.2 mL of 1 M HNO<sub>3</sub>-3 v/v% HF mixed solution, followed by adjusting the concentration of Zr-91 to approximately 1,000 µg/g. Isotope dilution mass spectrometry (IDMS), which provides the highest level of accuracy of any existing method, was employed for the determination of the Zr-91 concentration in the prepared Zr-91 isotopic standard solution. In IDMS, the Zr-91 concentration in the Zr-91 standard solution is determined by using a zirconium isotopic standard solution with precisely known zirconium concentration and apparently different isotopic abundances from those of the Zr-91 standard solution. A single element standard solution of zirconium with natural isotopic abundances was used as the standard for the determination of the Zr-91 concentration in the Zr-91 standard solution. The concentration of Zr-91 in the Zr-91 standard solution was  $(9.6 \pm 1.0) \times 10^2$  µg/g, which is in good agreement with the predicted concentration. This indicates that the Zr-91 metal isotopic standard was completely dissolved with sufficient chemical stability. Additionally, no impurities were detected in the Zr-91 standard solution. These positive results denote that the Zr-91 isotopic standard solution with the preferable quality for IDMS of Zr-93 can be obtained by the proposed dissolution procedures.

Keywords : Zr-91 Stable Isotopic Standard Solution, ICP-MS, IDMS

<sup>+</sup> Nuclear Safety Research Center

## 目次

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | はじめに .....                                  | 1  |
| 2     | 実験.....                                     | 7  |
| 2.1   | 試薬および標準物質 .....                             | 7  |
| 2.2   | 装置.....                                     | 7  |
| 2.3   | 金属ジルコニウム溶解条件の検討.....                        | 7  |
| 2.4   | Zr-91 濃縮安定同位体標準の溶解.....                     | 8  |
| 2.5   | Zr-91 標準溶解液の調製と ICP-MS による Zr-91 濃度の定量..... | 8  |
| 2.5.1 | ICP-MS 用試料の調製.....                          | 8  |
| 2.5.2 | 質量差別効果補正係数の算出.....                          | 8  |
| 2.5.3 | IDMS による Zr-91 標準溶解液中 Zr-91 濃度の導出方法.....    | 9  |
| 3     | 結果と考察.....                                  | 15 |
| 3.1   | 金属ジルコニウム溶解条件の決定 .....                       | 15 |
| 3.2   | Zr-91 濃縮安定同位体標準の溶解.....                     | 15 |
| 3.3   | ジルコニウム同位体比測定値の質量差別効果補正 .....                | 16 |
| 3.4   | IDMS による Zr-91 標準溶解液中 Zr-91 濃度の導出.....      | 16 |
| 4     | まとめ .....                                   | 21 |
|       | 謝辞 .....                                    | 21 |
|       | 参考文献.....                                   | 21 |

## Contents

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | Introduction.....  | 1  |
| 2     | Experimenta.....   | 7  |
| 2.1   | Reagents and standards.....  | 7  |
| 2.2   | Instruments.....   | 7  |
| 2.3   | Optimization of dissolution conditions for zirconium metal.....  | 7  |
| 2.4   | Dissolution of Zr-91 stable isotopic standard .....  | 8  |
| 2.5   | Preparation of Zr-91 stable isotopic standard solution and measurement of<br>Zr-91 concentration with ICP-MS ..... | 8  |
| 2.5.1 | Sample preparations for ICP-MS measurement .....   | 8  |
| 2.5.2 | Calculation of mass discrimination correction factor for Zr isotope ratios.....                                    | 8  |
| 2.5.3 | Determination of Zr-91 content in prepared Zr-91 isotopic standard solution<br>by IDMS .....                       | 9  |
| 3     | Results and discussion .....   | 15 |
| 3.1   | Optimization of dissolution conditions for zirconium metal standard .....  | 15 |
| 3.2   | Dissolution of Zr-91 stable isotopic standard .....  | 15 |
| 3.3   | Mass discrimination correction for measured Zr isotope ratios.....   | 16 |
| 3.4   | Determination of Zr-91 content in prepared Zr-91 isotopic standard solution<br>by IDMS.....                        | 16 |
| 4     | Conclusions.....   | 21 |
|       | Acknowledgement .....  | 21 |
|       | References .....   | 21 |

## 図リスト

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 図 1.1 | 高レベル放射性廃棄物処分場において長期的な被ばくを支配する核種 .....                             | 4  |
| 図 1.2 | Zr-93 壊変図 .....   | 4  |
| 図 1.3 | IDMS の原理 .....  | 5  |
| 図 1.4 | Zr-91 標準溶解液の濃度導出までの手順 .....                                       | 6  |
| 図 2.1 | Zr チップ (JAERI-Z21) の外観 .....                                      | 10 |
| 図 2.2 | Zr-91 濃縮安定同位体標準 (Lot No. 157542) の外観 .....                        | 11 |
| 図 2.3 | Zr チップ溶解条件の検討手順 .....   | 13 |
| 図 2.4 | Zr-91 濃縮安定同位体標準の溶解手順 .....  | 13 |
| 図 3.1 | Zr-91 標準溶解液の測定値および不純物混入における乾固操作の影響 .....                          | 18 |
| 図 3.2 | Zr-91 標準溶解液の同位体測定値から導出した $-\Delta m$ と $K_{\text{pow}}$ の関係 ..... | 19 |

## 表リスト

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 表 2.1 | Zr チップ (JAERI-Z21) の不純物組成 .....                       | 10 |
| 表 2.2 | Zr-91 濃縮安定同位体標準 (Lot No. 157542) における同位体存在度の認証値 ..... | 11 |
| 表 2.3 | ICP-AES (SPS3510) 測定条件 .....                          | 12 |
| 表 2.4 | ICP-MS (Agilent7700x) 測定条件 .....                      | 12 |
| 表 2.5 | Zr チップ溶解に使用した混合溶媒の組成 .....                            | 14 |
| 表 2.6 | スパイク添加試料調製時の試料分取重量 .....                              | 14 |
| 表 3.1 | Zr チップ溶解条件検討結果 .....                                  | 17 |
| 表 3.2 | Zr-91 標準溶解液の同位体比測定結果から算出した質量差別効果補正係数 .....            | 19 |
| 表 3.3 | Zr 元素標準液における同位体比測定値の質量差別効果補正前後の比較 .....               | 20 |
| 表 3.4 | Zr 元素標準液における同位体存在度の測定値と天然同位体存在度参照値の比較 .....           | 20 |
| 表 3.5 | Zr-91 標準溶解液におけるジルコニウム原子数と Zr-91 濃度の定量結果 .....         | 20 |

This is a blank page.



## 1 はじめに

高レベル放射性廃棄物 (HLW) の安全かつ合理的な処分を実現するためには、処分場における長期的な被ばくを支配する長寿命核種 (図 1. 1) の存在量を正確に積算する必要がある<sup>1,2)</sup>。しかしながら、それらの核種の多くは分析法が未確立であり、理論計算に基づく積算評価値の信頼性が実測値によって十分に検証されていないことが課題となっていた。そこで我々は、これまで、図 1. 1 に示される長寿命核種のうち、優先度の高い Se-79、Cs-135、および Np-237 (Th-229) の効率的な分析法を開発し、実測値を取得してきた<sup>3-9)</sup>。さらに、これらの核種に次いで線量寄与の大きい Zr-93 についても新たな分析法の検討を進めている。

Zr-93 は、U-235 の核分裂や燃料被覆管中の安定同位体 Zr-92 の中性子放射化によって生成し、HLW に含まれる主要な核種の 1 つとなっている<sup>10, 11)</sup>。半減期は  $1.64 \times 10^6$  年<sup>12)</sup>であり、 $\beta^-$ 壊変して Nb-93m となった後、安定核種 Nb-93 となる (図 1. 2<sup>12)</sup>)。Zr-93 の分析には、放射線 ( $\beta$ 線) 計測装置<sup>10, 11)</sup>または誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) が主に用いられている。Zr-93 のように半減期が 100 万年を超える核種は、単位時間 (または重量) あたりに放出される  $\beta$ 線数が極めて少なく、放射線計測によって定量する場合は多量の試料を長時間測定して計数値の不確かさを下げなければ精度良い値が得られない。一方、ICP-MS によって定量する場合は、測定対象物の原子数を計測するため、極微量試料であっても  $\beta$ 線計測に比べて高感度測定が可能であり、長寿命核種の分析には有利である。

ICP-MS によって測定試料溶液中の Zr-93 同位体量を定量するためには、測定値からの濃度導出等に用いるジルコニウムの標準物質が必要となる。Zr-93 は放射性核種であり、自然界では安定に存在せず比較標準物質が市販されていないため、一般的な濃度比較法では定量できない。このような場合、後述する同位体希釈質量分析法 (IDMS) を用いれば定量することができる。その際の“標準物質”とは、天然の同位体組成をもつ一般的なジルコニウム元素標準とは異なり、特定の同位体の存在度が高くなるように濃縮され、かつ各同位体存在度が認定機関によって認証されている物質を指す (ここでは、“濃縮安定同位体標準”とよぶ)。ICP-MS における一般的な試料導入形態が液体であるため、液体の標準を用意することになるが現状では入手困難である。したがって、Zr-93 分析用の濃縮安定同位体標準液の調製は、①購入が可能な固体状の濃縮安定同位体標準を溶解する、②得られた溶液中のジルコニウム同位体濃度を定量する、の 2 段階で行うことになる。

ジルコニウムの安定同位体には、Zr-90、Zr-91、Zr-92、Zr-94 および Zr-96 の 5 種類が存在する。このうち、濃縮安定同位体標準としては、他には安定に存在する同重体を持たず質量スペクトルの干渉の可能性が最も少ない Zr-91 が最適である。購入が可能な固体の Zr-91 濃縮安定同位体標準には酸化物と金属があり、いずれも耐食性が大きく溶解が困難であるが、金属ジルコニウムはフッ化水素酸に溶解することが知られている<sup>13, 14)</sup>。したがって、Zr-91 の金属ジルコニウム濃縮安定同位体標準を溶解し (以下、“Zr-91 標準溶解液”とよぶ)、「Zr-91 濃縮安定同位体標準液」を調製すればよい。しかしながら、溶解に不可欠なフッ化水素酸は、ガラス腐食性が強く ICP-MS の試料導入部を構成する石英製ネブライザ等を腐食させること、また、人体に対して強い毒性を

示すことから、フッ化水素酸の使用量を最小限とした溶解条件が求められる。さらに、溶解操作によって調製した Zr-91 標準溶解液を用いて Zr-93 を定量するには Zr-91 標準溶解液における Zr-91 の正確な濃度を導出しておく必要がある。

調製した Zr-91 標準溶解液中の同位体濃度測定には、一般に、誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) を用いて元素としてのジルコニウム濃度 (全ジルコニウム同位体の合計濃度) を定量する方法と、ICP-MS によって同位体 Zr-91 の濃度を定量する方法が適用できる。ICP-AES を用いる場合は、まず、異なる濃度に調製したジルコニウム元素標準液 (以下、“Zr 元素標準液” とよぶ) を用いて検量線を作成し、Zr-91 標準溶解液中のジルコニウム元素濃度を算出する。つぎに、得られた元素濃度と Zr-91 の存在度認証値から、Zr-91 の濃度を導出する。検量線法では、感度の経時変化を補正するためにイットリウム等の内標準を添加する。しかしながら元素によって感度変化に違いがある場合は、真値からのずれを完全に補正することが困難である。また、測定範囲が  $\mu\text{g/g}$  レベルであり、 $\text{fg/g}\sim\text{pg/g}$  レベルの測定が可能な ICP-MS に比べて低感度であるため調製した Zr-91 標準溶解液の消費量が多くなるといった短所もある。

ICP-MS を用いる場合、濃度および同位体存在度が既知の Zr 元素標準液を利用した同位体希釈質量分析法 (IDMS) が適用できる。IDMS では、同位体比から濃度を算出するため、検量線法のように検量線作成用標準の測定と試料の測定との間に時間差が生じず、感度の経時変化の影響がない。また、内標準との感度応答性の違いも問題にならないため正確な定量値が得られる<sup>15)</sup>。IDMS の原理を図 1.3 に示す。IDMS では、目的元素と同元素であって同位体存在度が大きく異なる既知量の物質を標準として試料に添加し (以下、添加する標準を“スパイク” とよぶ)、その同位体比を測定する。そして、スパイク添加試料の同位体比測定値、添加したスパイク (S) の原子数および同位体存在度、試料 (N) の同位体存在度から試料中の目的元素の原子数 (全同位体の原子数の合計) を算出する。

IDMS は、ICP-MS が得意とする多同位体同時測定の特徴を有効に活用した優れた手法であるが、ICP-MS における同位体の検出過程において、重い質量ほど高感度化する傾向があり、同位体比の測定値から算出される同位体存在度と実際の同位体存在度にずれが生ずる“質量差別効果”が起こるため、同位体比の測定値は補正が必要となる。質量差別効果を適切に補正するためには同位体存在度が認証された標準を測定し、質量差別効果補正係数を算出することになる。ここで IDMS による濃度決定の対象となっている Zr-91 標準溶解液は、ジルコニウム同位体存在度の認証値を有しているため、濃度が不明の状態であっても溶液として調製してあれば質量差別効果補正係数の算出に利用することができる。また、IDMS 用スパイクとしては、Zr-91 標準溶解液と同位体組成が大きく異なり、かつ濃度が既知である市販の Zr 元素標準液が利用可能である。なお、Zr 元素標準液中のジルコニウムの同位体存在度は、一般に IUPAC 報告値<sup>16)</sup>に一致することが予想されるが、実測によって確認することが望ましい。

ここでは、Zr-93 分析に用いる Zr-91 標準溶解液を Zr-91 金属ジルコニウム濃縮安定同位体標準から溶解・調製するため、まず、金属ジルコニウムの溶解条件について検討し、次に、決定した溶解条件に基づいて得られた Zr-91 標準溶解液における Zr-91 濃度を図 1.4 に示した濃度導出手順に従い、IDMS により定量した。溶解条件の検討では、フッ化水素酸使用量を最小限とした金属ジルコニウムの溶解条件を決定する目的で、チップ状の金属ジルコニウム標準 (以下、“Zr

チップ” とよぶ) を模擬試料とし、フッ化水素酸濃度を変化させて金属ジルコニウムの溶解時間や溶解割合(回収率)を評価した。溶解条件の決定には、フッ化水素酸使用量低減の他、実験器具等からの不純物の混入がないこと、また溶解後に安定な溶存状態を維持することも考慮した。

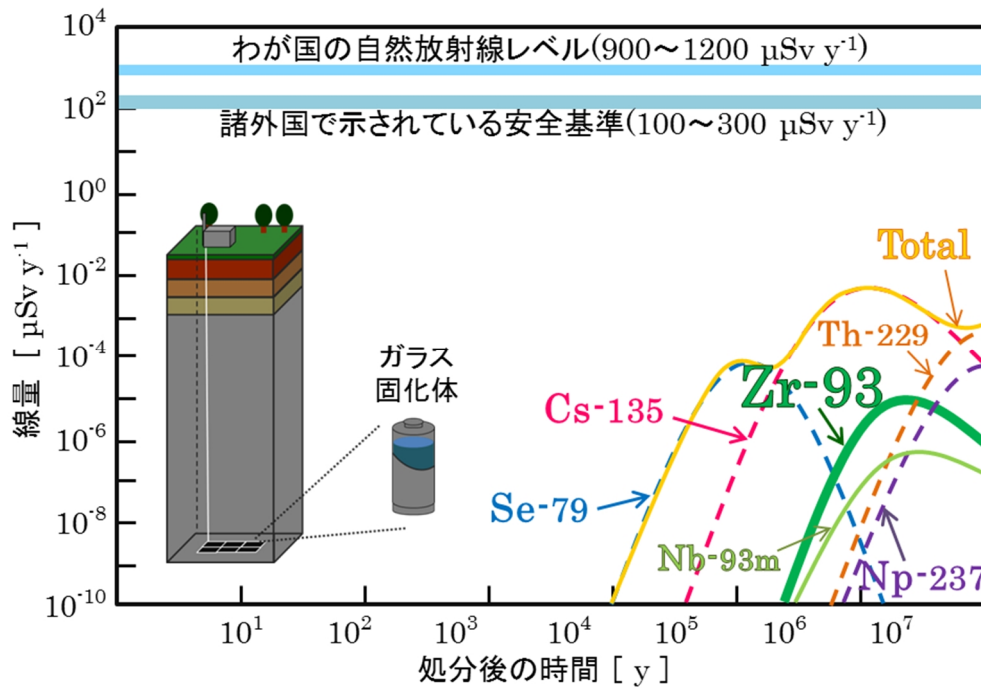


図 1.1 高レベル放射性廃棄物処分場において長期的な被ばくを支配する核種<sup>1)</sup>

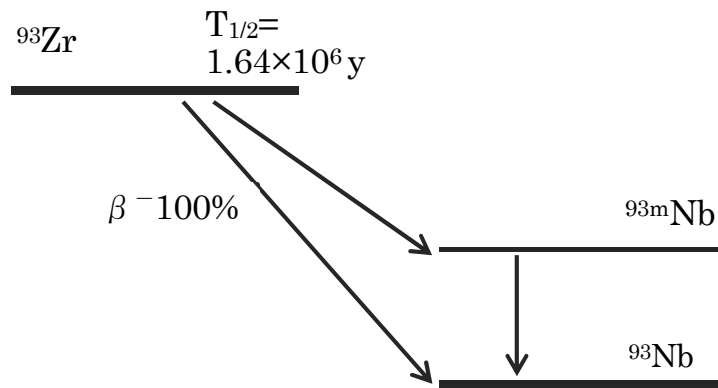
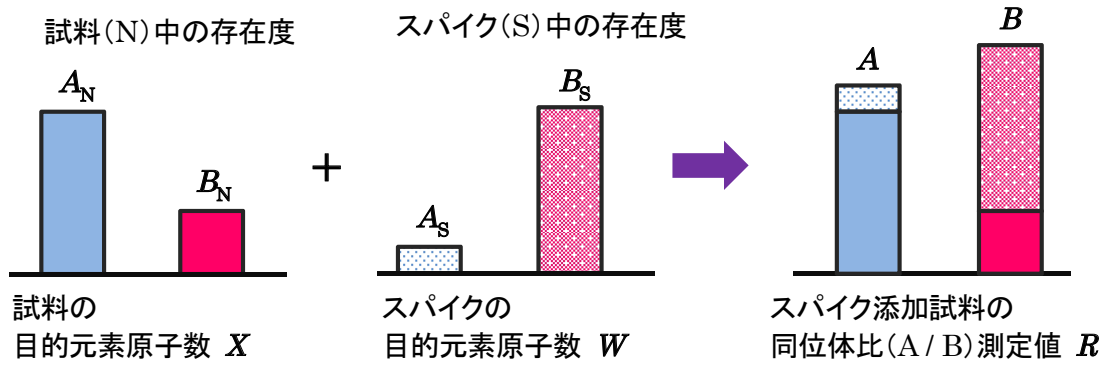


図 1.2 Zr-93 壊変図<sup>12)</sup>



$X$ : 試料中の目的元素の原子数  
 $W$ : スパイク中の目的元素の原子数  
 $R_{A/B}$ : スパイク添加試料中の同位体比 A / B  
 $A_S$ : スパイク中の質量数 A の同位体存在度  
 $B_S$ : スパイク中の質量数 B の同位体存在度  
 $A_N$ : 試料中の質量数 A の同位体存在度  
 $B_N$ : 試料中の質量数 B の同位体存在度

$$R_{A/B} = \frac{\text{質量数 A の存在量}}{\text{質量数 B の存在量}} = \frac{A_N \times X + A_S \times W}{B_N \times X + B_S \times W}$$

$$\longrightarrow X = \frac{A_S \times W - R_{A/B} \times B_S \times W}{R_{A/B} \times B_N - A_N} \quad (1)$$

図 1.3 IDMS の原理

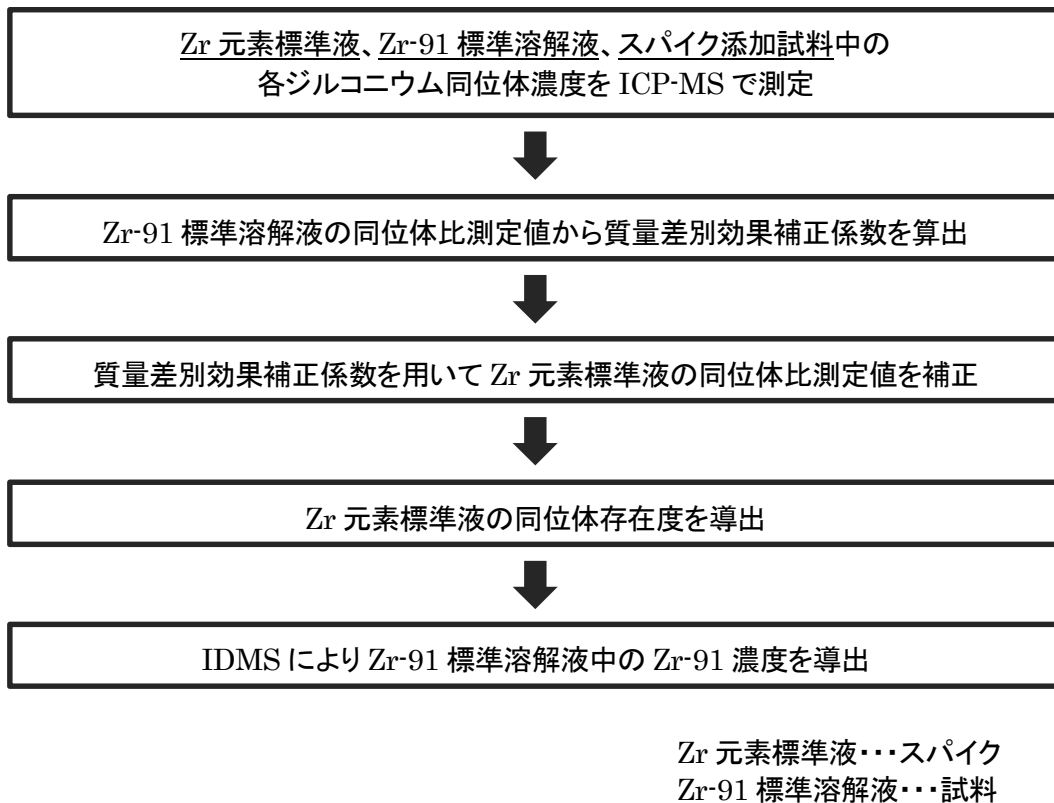


図 1.4 Zr-91 標準溶解液の濃度導出までの手順

## 2 実験

### 2.1 試薬および標準物質

#### ・フッ化水素酸

関東化学（株）製の超高純度試薬 Ultrapur-100\*<sup>1</sup>フッ化水素酸（濃度 48 wt%）を金属ジルコニウムの溶解用混合溶媒の調製に使用した。

#### ・硝酸

金属ジルコニウムの溶解用溶媒および測定試料の希釈には、多摩化学工業（株）製の高純度硝酸（TAMAPURE-AA10\*<sup>2</sup>、濃度 68 wt%）を、容器や器具の洗浄には和光純薬工業（株）製の特級硝酸（濃度 60 wt%）を使用した。

\*<sup>1</sup> 各不純物含量 100 pg/mL 以下 \*<sup>2</sup> 各金属不純物含量 10 pg/mL 以下

#### ・超純水

メルク（株）製 Milli-Q で精製した超純水（電気比抵抗 18.2 MΩ・cm）を標準液調製時の希釈溶媒として使用した。

#### ・Zr チップ

金属ジルコニウム溶解条件検討のために、日本原子力研究所分析センター製金属ジルコニウム標準チップ（JAERI-Z21）を模擬試料として使用した。Zr チップの外観を図 2. 1 に、その組成を表 2. 1 に示す<sup>17)</sup>。

#### ・Zr-91 濃縮安定同位体標準

Zr-93 分析用の標準として使用する Zr-91 濃縮安定同位体標準には、Oak Ridge 国立研究所製 Zr-91 濃縮安定同位体標準（Lot No. 157542）を使用した。Zr-91 濃縮安定同位体標準の外観を図 2. 2 に、同位体存在度の認証値を表 2. 2 に示す。

#### ・Zr 元素標準液

Zr-91 標準溶解液中 Zr-91 濃度の導出を目的とする IDMS では、和光純薬工業（株）製の原子吸光用ジルコニウム標準液（1.00 mg-Zr/mL, 1 M 硝酸）をスパイクとして使用した。

### 2.2 装置

#### ・ICP-AES

Zr チップ溶解液の回収率算出に使用するジルコニウム濃度測定には、エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製の ICP-AES、SPS3510 を用いた。測定条件を表 2. 3 に示す。

#### ・ICP-MS

ICP-MS は、アジレント・テクノロジー（株）製 Agilent 7700x（四重極型）を用いた。測定条件を表 2. 4 に示す。

### 2.3 金属ジルコニウム溶解条件の検討

金属ジルコニウム溶解条件検討方法の概要を図 2. 3 に示す。容量 30 mL の PTFE ビーカーに Zr チップ 1 片（約 20 mg）を入れ、表 2. 5 に示したフッ化水素酸の濃度を変えた各溶媒を 1 mL 加えて室温で静置し、溶解する様子を観察した。そして数分間の静置後、約 80°C で加温し蒸発乾



固させた。乾固物中に含まれるフッ化水素酸を除去するために、1 M 硝酸を約 1 mL 加え蒸発乾固させ、この操作を 3 回繰り返した後 1 M 硝酸で再溶解し、ジルコニウム濃度が約 1000  $\mu\text{g/g}$  (Zr チップが全溶解して回収率 100%となった場合を想定) となるように希釈した。

Zr チップ溶解液の濃度の測定には ICP-AES を使用し、検量線法を用いてジルコニウム濃度を定量した。回収率は、測定値から得られた Zr チップ溶解液中のジルコニウム濃度と、Zr チップが全溶解したと仮定した場合の推定濃度との関係から算出した。

## 2.4 Zr-91 濃縮安定同位体標準の溶解

Zr-91 濃縮安定同位体標準溶解法の概要を図 2.4 に示す。容量 10 mL の PTFE ビーカーに Zr-91 濃縮安定同位体標準を 2 mg 入れ、溶解条件の検討結果から選定した最適な混合溶媒 3 v/v% HF - 1 M  $\text{HNO}_3$  を Zr-91 濃縮安定同位体標準が浸漬できるように 0.2 mL 加えて室温で静置し、溶解させた。その後、保存用 PE 製試薬ボトルへ Zr-91 標準溶解液を移した。希釈用溶媒には 1 M 硝酸を用い、ジルコニウム濃度が約 1000  $\mu\text{g/g}$  となるように調製した。また、乾固操作の有無による不純物混入の影響を比較するために、乾固操作を省略した Zr-91 標準溶解液と、溶解条件検討時と同様に加温・乾固操作を行った Zr-91 標準溶解液の不純物混入量を比較した。

溶解に用いた PTFE ビーカーは、容器から混入する不純物量を低減させるために混合溶媒 10 v/v% HF - 1 M  $\text{HNO}_3$  中で約 3 時間加温し、超純水でよく洗浄した後に乾燥させたものを使用した。

## 2.5 Zr-91 標準溶解液の調製と ICP-MS による Zr-91 濃度の定量

### 2.5.1 ICP-MS 用試料の調製

Zr-91 標準溶解液の Zr-91 濃度を IDMS によって定量するため、スパイク無添加試料 (以下、単に「試料」とする)、スパイク、そしてスパイク添加試料の 3 種類を調製した。ここでは Zr-91 標準溶解液が「試料」となり、Zr-91 標準溶解液に既知量の Zr 元素標準液を添加した溶液が「スパイク添加試料」となる。希釈倍率を正確に算出するため、試料調製過程における分取量や添加量は全て重量を測定した。

スパイク添加試料は、Zr-91 標準溶解液 (約 1000  $\mu\text{g/g}$ ) および Zr 元素標準液 (1.00 mg/mL) からそれぞれ 100 倍希釈を 2 回繰り返して調製した約 100 ng/g の Zr-91 標準溶解液および Zr 元素標準液を各 1 mL と 1 M 硝酸 8 mL を混合することにより調製した。スパイク添加試料調製のために使用した標準液および標準液希釈液の分取重量を表 2.6 に示す。質量差別効果補正には、ジルコニウム濃度を 1, 2, 5, 7.5, 10, 15, 20 ng/g に調製した Zr-91 標準溶解液を使用した。相対標準偏差 (RSD) は、繰り返し測定、重量測定、Zr 元素標準液における同位体存在度の標準偏差を合成して算出した。

### 2.5.2 質量差別効果補正係数の算出

質量差別効果の補正には power law、exponential law、および linear law があり、それぞれ式は次の (2)、(3)、および (4) のように定義されている。



$$K_{\text{pow}} = \frac{R_{\text{true}}}{R_{\text{meas}}} = (1 + \varepsilon_{\text{pow}}) \Delta m \quad (2)$$

$$K_{\text{exp}} = \frac{R_{\text{true}}}{R_{\text{meas}}} = \exp(\varepsilon_{\text{exp}} \Delta m) \quad (3)$$

$$K_{\text{lin}} = \frac{R_{\text{true}}}{R_{\text{meas}}} = 1 + \varepsilon_{\text{lin}} \Delta m \quad (4)$$

ここで、 $R_{\text{true}}$  は認証値の同位体比、 $R_{\text{meas}}$  は測定値の同位体比、 $\varepsilon_{\text{pow}}$  は定数、 $\Delta m$  は 2 つの同位体間の質量数の差（[同位体比の分母となる同位体の質量数] - [同位体比の分子となる同位体の質量数]）である。質量差別効果補正には、同位体存在度既知である Zr-91 濃縮安定同位体標準を使用した。基準となる同位体比の分母には濃縮同位体である Zr-91 を選択し、分子には Zr-91 濃縮安定同位体標準中で Zr-91 の次に同位体存在度の多い Zr-90 を用いた。上記 (2) ~ (4) の 3 つの式の中から質量差別効果補正に使用する式を決めることになるが、ここでは、 $\Delta m$  が 1 と小さいことから、不確かさを抑えるために (2) 式を採用<sup>18)</sup>した。

Zr-91 標準溶解液の同位体比測定値と同位体存在度の認証値から定数  $\varepsilon_{\text{pow}}$  を求めた。この定数を用いて各 Zr 同位体比の測定値を補正する係数、質量差別効果補正係数  $K_{\text{pow}}$  を算出した。

### 2.5.3 IDMS による Zr-91 標準溶解液中 Zr-91 濃度の導出方法

Zr-91 標準溶解液の質量数 A の同位体存在度  $A_N$  および質量数 B の同位体存在度  $B_N$ 、Zr 元素標準液の質量数 A の同位体存在度  $A_S$  および質量数 B の同位体存在度  $B_S$ 、原子数  $W$ 、スパイク添加試料の同位体比  $R_{A/B}$  から、図 1.3 (1) 式に示す IDMS の式を用いて Zr-91 標準溶解液の原子数  $X$  を算出した。

原子数  $X$  の不確かさは、繰り返し測定、重量測定、Zr 元素標準液における同位体存在度の各不確かさ要素を合成して算出し、拡張不確かさは得られた不確かさの 2 倍とした。

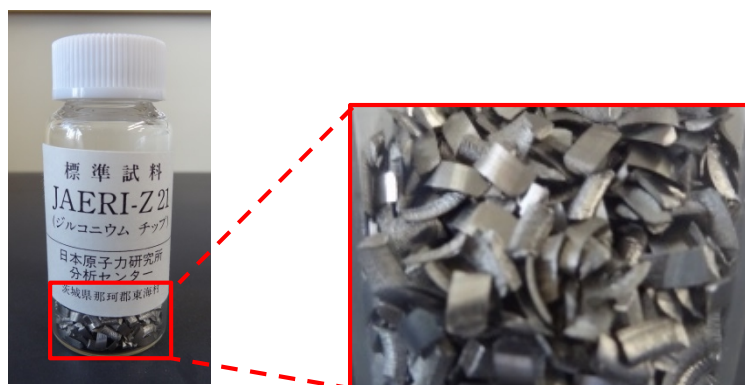


図 2.1 Zr チップ (JAERI-Z21) の外観

表 2.1 Zr チップ (JAERI-Z21) の不純物組成<sup>17)</sup>

| 元素 | 含有率 [ $\mu\text{g/g}$ ]<br>(ただし、※は%) |
|----|--------------------------------------|
| Sn | 0.03 ※                               |
| Fe | 0.102 ※                              |
| Cr | 0.013 ※                              |
| Ni | (0.0005) *                           |
| Hf | 82                                   |
| B  | <0.2                                 |
| Cd | <0.1                                 |
| U  | <1                                   |
| Al | 22                                   |
| Co | <2                                   |
| Cu | 2                                    |
| Mn | 11                                   |
| Pb | 2                                    |
| Si | 18                                   |
| Ti | 9                                    |
| W  | <10                                  |

\* 分析値のばらつきが大きいため、参考値である。



図 2.2 Zr-91 濃縮安定同位体標準(Lot No. 157542)の外観

表 2.2 Zr-91 濃縮安定同位体標準(Lot No. 157542)における同位体存在度の認証値

| 同位体   | 同位体存在度[%] |
|-------|-----------|
| Zr-90 | 5.99      |
| Zr-91 | 89.2      |
| Zr-92 | 3.29      |
| Zr-94 | 1.30      |
| Zr-96 | 0.23      |

表 2.3 ICP-AES(SPS3510)測定条件

|          |              |
|----------|--------------|
| 高周波出力    | 1.2 kW       |
| アルゴンガス流量 |              |
| プラズマガス   | 16 L / min   |
| キャリアガス   | 0.39 L / min |
| 補助ガス     | 0.5 L / min  |
| チャンバーガス  | 0.7 L / min  |
| 測光高さ     | 12 mm        |
| 波長範囲     | 160～770 nm   |
| 積分時間     | 3 秒          |
| 積分回数     | 3 回          |
| 測定波長     | 349.621 nm   |

表 2.4 ICP-MS(Agilent7700x)測定条件

|  |  |
|--|--|
| 高周波出力  | 1550 W                                       |
| アルゴンガス流量   |  |
| プラズマガス   | 15 L / min                                   |
| キャリアガス   | 1.0 L / min                                  |
| 補助ガス   | 0.9 L / min                                  |
| ネブライザポンプ   | 0.1 rpm                                      |
| 感度<br>(Zr-91 濃縮安定同位体標準中 Zr-91)                               | $2.5 \times 10^5$ cps / ng $\cdot$ g $^{-1}$ |
| 積分時間   | 0.3 秒  |
| 測定の繰返し回数   | 5 回  |
| 酸化物生成比( $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+ / ^{140}\text{Ce}$ ) | 1.2 %  |
| 2 価イオン生成比( $^{140}\text{Ce}^{2+} / ^{140}\text{Ce}$ )        | 1.8 %  |
| 測定質量数  | 89～100                                       |

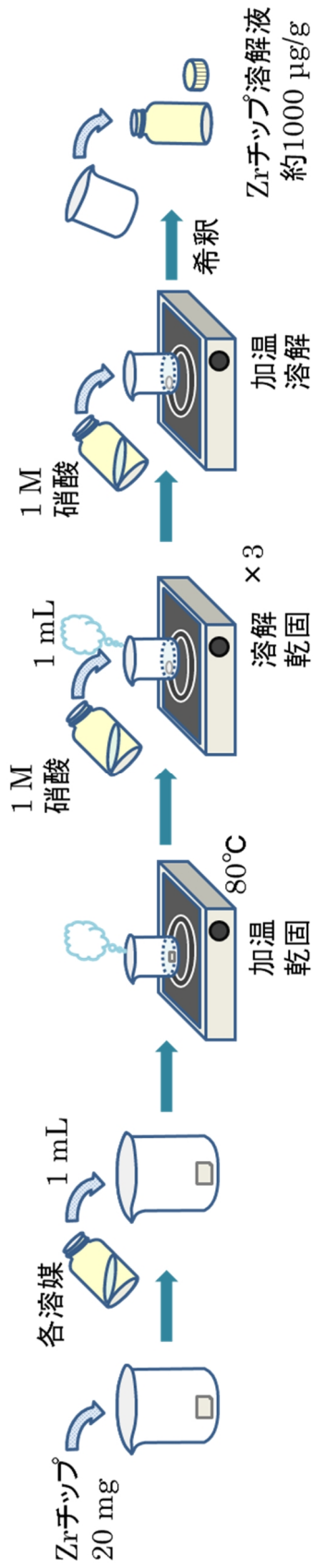


図 2.3 Zr チップ溶解条件の検討手順

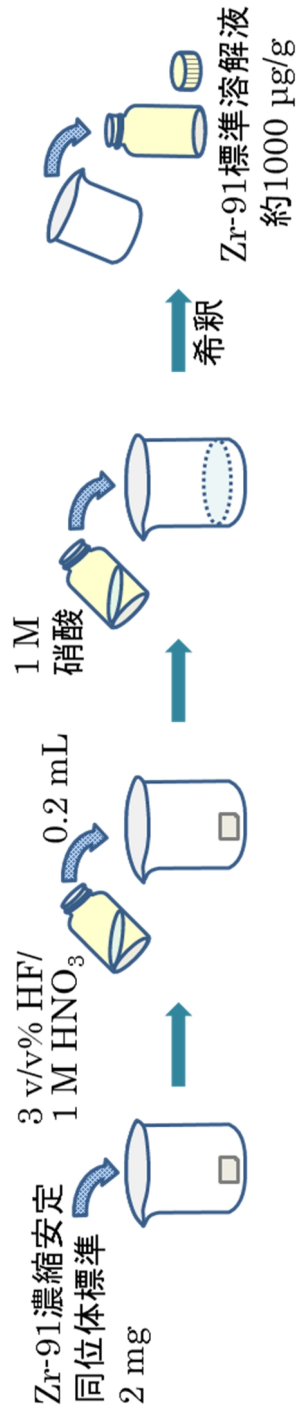


図 2.4 Zr-91 濃縮安定同位体標準の溶解手順

表 2.5 Zr チップ溶解に使用した混合溶媒の組成

| 溶媒<br>混合溶媒名                         | 48%<br>フッ化水素酸<br>[mL] | 10 v/v %<br>フッ化水素酸 /<br>1 M 硝酸<br>混合溶媒 [mL] | 1 M 硝酸<br>[mL] | 15 M 硝酸<br>[mL] |
|-------------------------------------|-----------------------|---|----------------|-----------------|
| 50 v/v% HF<br>-1 M HNO <sub>3</sub> | 0.5                   | —   | 0.5            | —               |
| 10 v/v% HF<br>-1 M HNO <sub>3</sub> | 0.1                   | —   | 0.9            | —               |
| 5 v/v% HF<br>-1 M HNO <sub>3</sub>  | —                     | 0.5   | 0.5            | —               |
| 3 v/v% HF<br>-1 M HNO <sub>3</sub>  | —                     | 0.3   | 0.7            | —               |
| 1 v/v% HF<br>-1 M HNO <sub>3</sub>  | —                     | 0.1   | 0.9            | —               |
| 1 M HNO <sub>3</sub>                | —                     | —   | 1              | —               |
| 15 M HNO <sub>3</sub>               | —                     | —   | —              | 1               |

表 2.6 スパイク添加試料調製時の試料分取重量

| 使用した<br>調製<br>する試料            | 約 1000 µg/g<br>Zr-91 標準<br>溶解液[g] | 約 10 µg/g<br>Zr-91 標準<br>溶解液[g] | 100 ng/g<br>Zr-91 標準<br>溶解液[g] | 100 ng/g<br>Zr 元素<br>標準液[g] | 1 M 硝酸<br>[g] | 希釈<br>倍率 |
|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------|----------|
| 約 10 µg/g<br>Zr-91 標準<br>溶解液  | 0.0195                            | —                               | —                              | —                           | 1.9725        | 100.7    |
| 約 100 ng/g<br>Zr-91 標準<br>溶解液 | —                                 | 0.0818                          | —                              | —                           | 7.9211        | 99.4     |
| スパイク<br>添加試料                  | —                                 | —                               | 1.0274                         | 1.0267                      | 8.2482        | —        |

### 3 結果と考察

#### 3.1 金属ジルコニウム溶解条件の決定

ジルコニウムは耐食性の高い金属であり、ICP-MS による測定に適した溶媒である硝酸には難溶であるがフッ化水素酸には溶解する。しかしながら、フッ化水素酸は ICP-MS の石英ガラス製試料導入部を腐食させること、人体に有毒であることなどからその使用量を最小限とすることが望ましい。そこで、硝酸に対するフッ化水素酸の混合割合を変化させ、ジルコニウムの溶解に必要なフッ化水素酸の濃度を検討した。ここでは、ICP-MS への導入溶媒としての適性範囲を考慮して、フッ化水素酸に混合する硝酸の濃度を 1 M に固定した。各混合溶媒に対する Zr チップの溶解性を表 3.1 に示す。硝酸のみを使用した場合は、硝酸濃度 (1 M、15 M) によらず Zr チップは溶解しなかった。フッ化水素酸濃度 3~50 v/v% の範囲で硝酸と混合した溶媒では、Zr チップは全溶解し、溶解液の ICP-AES 測定結果から得られたジルコニウム回収率は、フッ化水素酸濃度に関係なく 100% に近い値を示した。一方、フッ化水素酸濃度 1 v/v% の場合には Zr チップの溶け残りが確認され、回収率は 91% とやや低い結果となった。このことから、溶解に要する時間も考慮し、フッ化水素酸濃度は 3 v/v % 以上に設定することとした。フッ化水素酸濃度が高いほど全溶解までの時間は短い、激しく発泡しビーカー外へ試薬が飛散する可能性があるため、回収率および作業安全性の観点から望ましくない。そこで、フッ化水素酸濃度は 3 v/v% を使用するという条件が最も適切であると判断し、これを Zr-91 濃縮安定同位体標準の溶解に適用した。

#### 3.2 Zr-91 濃縮安定同位体標準の溶解

Zr-91 標準溶解液の調製のために使用した Zr-91 濃縮安定同位体標準約 2 mg は、溶解条件の検討で使用した Zr チップ約 20 mg の約 10 分の 1 に相当するため、溶解に必要な溶媒量は 0.1 mL である。しかし、Zr-91 濃縮安定同位体標準がホイル状で嵩高いことから、十分に溶媒と接触させるために 3 v/v% HF-1 M HNO<sub>3</sub> を必要な溶媒量の倍である 0.2 mL 使用した。これにより溶媒添加後、Zr-91 濃縮安定同位体標準は速やかに室温で全溶解した。溶解条件検討時と同様に加温・乾固操作を行った Zr-91 標準溶解液はモリブデンの混入が見られたため、不純物混入の原因となりうる乾固操作を省略した。乾固操作の有無による不純物混入への影響を図 3.1 に示す。この結果から、乾固操作の省略によって主な不純物であるモリブデンの混入量が大幅に低減されたことがわかる。乾固操作を省略した試料中にも Mo-98 の存在が確認されるが、その信号強度は乾固操作ありのものに比べて約 7 分の 1 と少ない。ジルコニウムに重なる安定同位体である Mo-92、Mo-94、Mo-96 の同位体存在度は Mo-98 よりも少ないことから、これらのモリブデン同位体がジルコニウムの同位体比測定に有意な影響を及ぼさないと考えられる。さらに Mo-96 と同位体存在度が同程度である Mo-95 の信号強度がバックグラウンド程度しか認められなかったことから、Zr-91 標準溶解液中で最も同位体存在度が小さく (0.23%) 不純物の影響を受けやすい Zr-96 においても Mo-96 による Zr-91 標準溶解液の同位体存在度への有意な影響はないと言える。

なお、乾固操作なしで調製した Zr-91 標準溶解液に存在するフッ化水素酸は、スパイクとして使用した際に  $8.3 \times 10^{-7}$  M 未満に希釈されることから、ICP-MS 導入系に与える影響は無視でき

る。また、得られた Zr-91 標準溶解液は、調製後数日経過しても沈殿がなく、ジルコニウムが溶液中に安定に存在していることを確認した。

### 3.3 ジルコニウム同位体比測定値の質量差別効果補正

ICP-MS による Zr-91 標準溶解液の同位体比測定結果を表 3.2 に示す。Zr-90 と Zr-91 の同位体存在度認証値の比と、測定値の正味の計数率の比の平均値から  $\Delta m=1$  における  $R_{\text{true}} / R_{\text{meas}}$  を算出し、(2) 式を用いて求めた定数  $\epsilon_{\text{pow}}$  は  $-0.022$  となった。得られた  $\epsilon_{\text{pow}}$  を用いて、(2) 式における各同位体比の  $-\Delta m$  と質量差別効果補正係数  $K_{\text{pow}}$  の関係<sup>19)</sup>を図 3.2 に示す。



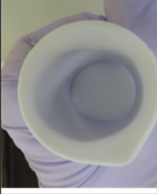


### 3.4 IDMS による Zr-91 標準溶解液中 Zr-91 濃度の導出

Zr 元素標準液における質量差別効果補正前後のジルコニウム同位体比測定値を表 3.3 に、同位体比の測定結果から算出した Zr 元素標準液の同位体存在度と天然の同位体存在度を表 3.4 に示す。測定結果から、Zr 元素標準液のジルコニウム同位体比は天然のジルコニウムの同位体比と不確かさの範囲内で一致することを確認した。したがって、Zr 元素標準液は同位体存在度と各ジルコニウム同位体濃度が既知となり、Zr-91 標準溶解液における Zr-91 濃度定量のための IDMS 用スパイクとして用いることが可能となった。

スパイクとして添加した Zr 元素標準液中ジルコニウムの原子数  $W$  は、ジルコニウムの平均原子量、ジルコニウムの元素濃度、およびスパイク添加重量から算出し、IDMS の式 (1) を用いて、Zr-91 標準溶解液中のジルコニウム原子数  $X$  (スパイク添加試料においてスパイク添加前に存在していたジルコニウムの原子数) を求めたところ、 $(7.3 \pm 0.7) \times 10^{14}$  個となった。この原子数  $X$  と Zr-91 濃縮安定同位体標準における Zr-91 の同位体存在度から Zr-91 の原子数を算出し、さらに希釈倍率を考慮すると、調製した Zr-91 標準溶解液中の Zr-91 の濃度は  $(9.6 \pm 1.0) \times 10^2$   $\mu\text{g/g}$  となった。Zr-91 標準溶解液中の Zr-91 濃度定量結果を表 3.5 に示す。



表 3.1 Zr チップ溶解条件検討結果

|              |   |   |   |   |   |   |
|--------------|---|---|---|---|---|---|
| 加えた<br>溶媒    | 1 M 及び<br>15M HNO <sub>3</sub>  | 50 v/v% HF<br>-1 M HNO <sub>3</sub>   | 10 v/v% HF<br>-1 M HNO <sub>3</sub>   | 5 v/v% HF<br>-1 M HNO <sub>3</sub>  | 3 v/v% HF<br>-1 M HNO <sub>3</sub>  | 1 v/v% HF<br>-1 M HNO <sub>3</sub>  |
| 目視結果         |  |  |  |  |  |  |
| 溶解の<br>様子    | 変化なし  | 激しく発泡し<br>溶解  | 発泡しながら<br>溶解  | 発泡しながら<br>溶解  | 静かに発泡<br>しながら溶解   | 一部溶解<br>溶解部は黄色  |
| 全溶解までの<br>時間 | —   | 常温<br>約3秒   | 加温後<br>約10分   | 加温後<br>約20分   | 加温後<br>約60分   | —   |
| Zr回収率        | 0%  | 98%   | 97%   | 99%   | 98%   | 91%   |

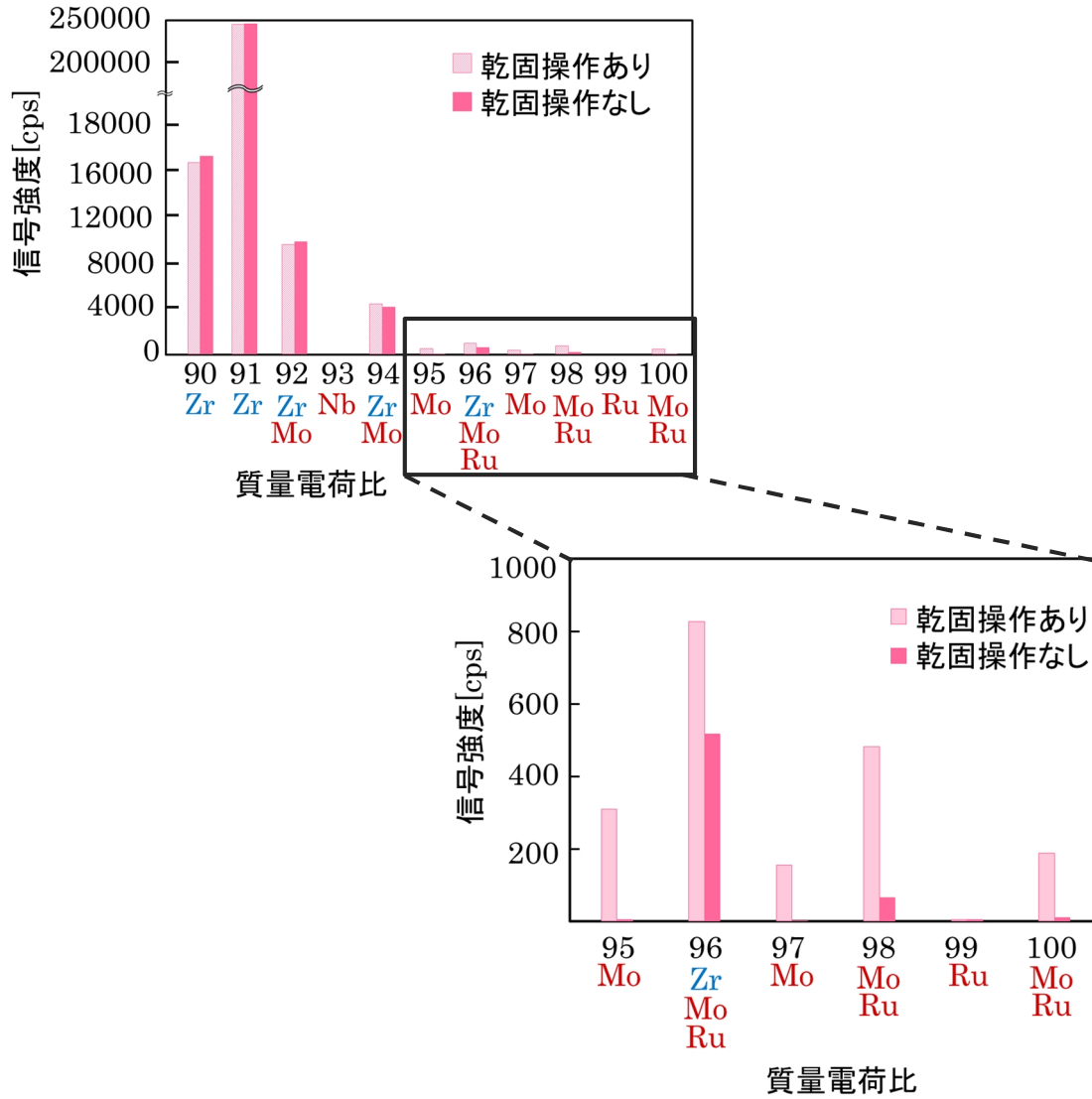


図 3.1 Zr-91 標準溶解液の測定値および不純物混入における乾固操作の影響

表 3.2 Zr-91 標準溶解液の同位体比測定結果から算出した質量差別効果補正係数

| ジルコニウムの同位体比                     | 90/91                               | 92/91 | 94/91 | 96/91 |
|---------------------------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|
| 測定値の比の平均値 ( $R_{\text{meas}}$ ) | 0.066                               | —     | —     | —     |
| $R_{\text{meas}}$ の RSD [%]     | 2.9                                 | —     | —     | —     |
| $-\Delta m$                     | -1                                  | 1     | 3     | 5     |
| 認証値の同位体比 ( $R_{\text{true}}$ )  | 0.067                               | —     | —     | —     |
| この測定から得られた<br>質量差別効果補正 (2) 式の定数 | $\varepsilon_{\text{pow}} = -0.022$ |       |       |       |
| 質量差別効果補正係数 ( $K_{\text{pow}}$ ) | 1.0                                 | 0.98  | 0.94  | 0.90  |

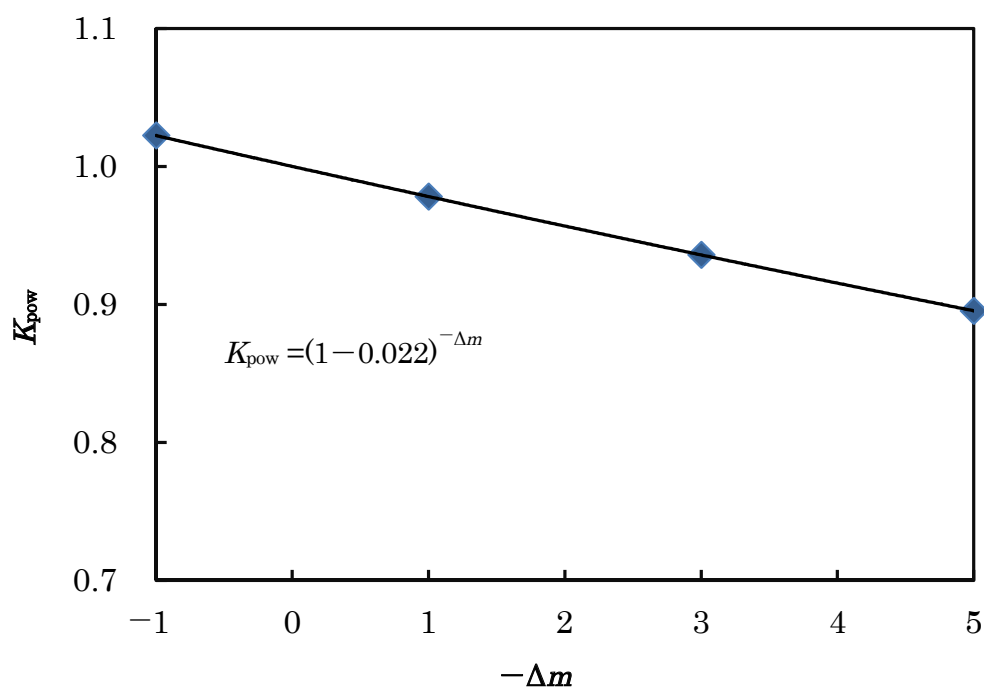


図 3.2 Zr-91 標準溶解液の同位体測定値から導出した $-\Delta m$ と $K_{\text{pow}}$ の関係

表 3.3 Zr 元素標準液における同位体比測定値の質量差別効果補正前後の比較

| ジルコニウムの同位体比            | 90/91 | 92/91 | 94/91 | 96/91 |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 質量差別効果補正前              | 4.6   | 1.6   | 1.7   | 0.28  |
| 質量差別効果補正後              | 4.7   | 1.5   | 1.6   | 0.25  |
| RSD [%]                | 1.4   | 0.56  | 0.55  | 0.54  |
| 天然の同位体比 <sup>16)</sup> | 4.6   | 1.5   | 1.5   | 0.25  |

表 3.4 Zr 元素標準液における同位体存在度の測定値と天然同位体存在度参照値の比較

| 質量数                      | 90   | 91   | 92   | 94   | 96    | 平均原子量 |
|--------------------------|------|------|------|------|-------|-------|
| ICP-MS 測定                | 0.52 | 0.11 | 0.17 | 0.17 | 0.027 | 91.31 |
| RSD [%]                  | 1.6  | 6.5  | 0.99 | 0.98 | 0.98  | 0.44  |
| 天然の同位体存在度 <sup>16)</sup> | 0.51 | 0.11 | 0.17 | 0.17 | 0.028 | 91.32 |

表 3.5 Zr-91 標準溶解液におけるジルコニウム原子数と Zr-91 濃度の定量結果

|                  | ジルコニウム原子数                      | Zr-91 濃度                         |
|------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| IDMS の結果         | $(7.3 \pm 0.7) \times 10^{14}$ | $(9.6 \pm 1.0) \times 10^1$ ng/g |
| 調製した Zr-91 標準溶解液 | —                              | $(9.6 \pm 1.0) \times 10^2$ µg/g |

## 4 まとめ

ICP-MS によって Zr-93 を定量するには液体状の濃縮安定同位体標準が必要となるため、まず金属ジルコニウムの Zr-91 濃縮安定同位体標準を溶解し、次に得られた溶液のジルコニウム同位体濃度を定量することで標準液を調製することとした。金属ジルコニウムの溶解に使用するフッ化水素酸の量を最小限とするために、Zr チップを用いて溶解条件を検討した。その結果、Zr チップ約 20 mg をフッ化水素酸と 1 M 硝酸の混合溶媒 1 mL で全溶解させる場合、使用する溶媒のフッ化水素酸濃度は 3 v/v% とするのが最も適切であると判断し、これを Zr-91 濃縮安定同位体標準の溶解に適用した。Zr-91 標準溶解液の濃度は Zr 元素標準液をスパイクとした IDMS により定量した。調製した Zr-91 標準溶解液はジルコニウムが化学的に安定な状態で存在しており、不純物の有意な混入がないことから、Zr-93 分析用の濃縮安定同位体標準液として十分な品質を有していることが示された。

Zr-91 濃縮安定同位体標準液の濃度について、今回得られた結果よりも高精度な値を必要とする場合は、四重極型よりも高感度である二重収束型の ICP-MS を用いて測定することにより、精度の向上が期待できる。

## 謝辞

ジルコニウムの溶解条件検討にあたり、伊奈川潤氏には Zr チップを提供していただきました。また、鈴木大輔氏には IDMS に関するコメントをいただきました。心より感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 核燃料サイクル開発機構, わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ— 総論レポート, 1999, JNC TN1400 99-020, 634p.
- 2) 石川真澄ほか, 地層処分の安全評価の観点からのガラス固化体中の核種インベントリ評価の信頼性向上の取り組み, 日本原子力学会和文論文誌, vol. 8, no. 4, 2009, pp. 304-312.
- 3) Asai, S. et al., Determination of <sup>79</sup>Se and <sup>135</sup>Cs in spent nuclear fuel for inventory estimation of high-level radioactive wastes, Journal of Nuclear Science and Technology, vol.48, no.5, 2011, pp.851-854.
- 4) Asai, S. et al., Comparison of post-irradiation experimental data and theoretical calculations for inventory estimation of long-lived fission products in spent nuclear fuel, Proceedings of 13th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management (ICEM 2010), Tsukuba, Japan, 2010, pp.261-264, in CD-ROM.
- 5) Asai, S. et al., Simple cation-exchange separation for ICP-MS measurement of <sup>79</sup>Se in spent nuclear fuel sample, Proceedings of International Conference on Toward and Over the Fukushima Daiichi Accident (GLOBAL 2011), Tsukuba, Japan, 2011, in CD-ROM.

- 6) Asai, S. et al., Isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of  $^{126}\text{Sn}$  content in spent nuclear fuel sample, *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol.50, no.6, 2013, pp.556-562.
- 7) Kojima, K. et al., New ORIGEN2 libraries based on JENDL-4.0 and their validation for long-lived fission products by post irradiation examination analyses of LWR spent fuels, *Proceedings of International Conference on Toward and Over the Fukushima Daiichi Accident (GLOBAL 2011)*, Tsukuba, Japan, 2011, in CD-ROM.
- 8) Okumura, K. et al., Analyses of assay data of LWR spent nuclear fuels with a continuous-energy Monte Carlo code MVP and JENDL-4.0 for inventory estimation of  $^{79}\text{Se}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{126}\text{Sn}$  and  $^{135}\text{Cs}$ , *Progress in Nuclear Science and Technology*, vol. 2, 2011, pp.369-374.
- 9) Okumura, K. et al., Computational study for inventory estimation of Se-79, Tc-99, Sn-126, and Cs-135 in high-level radioactive wastes from spent nuclear fuels of light water reactors, *Proceedings of 14th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management (ICEM 2011)*, Reims, France, 2011, pp.1443-1450, in CD-ROM.
- 10) Oliveira, T. C. et al., A selective separation method for  $^{93}\text{Zr}$  in radiochemical analysis of low and intermediate level wastes from nuclear power plants, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol.289, 2011, pp.497-501.
- 11) Espartero, A. G. et al., Radiochemical analysis of  $^{93}\text{Zr}$ , *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 56, 2002, pp.41-46.
- 12) Cassette, P. et al., Determination of  $^{93}\text{Zr}$  decay scheme and half-life, *Applied Radiation and Isotopes*, vol.68, 2010, pp.122-130.
- 13) 無機応用比色分析編集委員会編, 無機応用比色分析 5—Se-Zr・Hf—, 共立出版, 1976, 548p.
- 14) 吾勝永子, 核分裂生成物の化学, *JAERI-M 7873*, 1978, 78p.
- 15) 河口広司, 中原武利, プラズマイオン源質量分析 日本分光学会 測定法シリーズ 28, 学会出版センター, 1994, 248p.
- 16) Berglund, M., Wieser, M. E., Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, vol. 83, no.2, 2011, pp.397-410.
- 17) 核燃料・炉材料等分析研究委員会, ジルコニウム合金分析用標準試料 JAERI-Z21, Z22 及び Z23 —製作と表示値決定—, *JAERI-M 91-044*, 1991, 85p.
- 18) Hill, S. J., *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, Wiley-Blackwell, 2006, 448p.
- 19) Reyes, L. H. et al., Determination of selenium in biological materials by isotope dilution analysis with an octapole reaction system ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol.18, 2003, pp.11-16.

# 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량   | 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 組立単位      |                    |
|-------------------------|--------------|--------------------|
|                         | 名称           | 記号                 |
| 面積                      | 平方メートル       | m <sup>2</sup>     |
| 体積                      | 立方メートル       | m <sup>3</sup>     |
| 速度                      | メートル毎秒       | m/s                |
| 加速度                     | メートル毎秒毎秒     | m/s <sup>2</sup>   |
| 波数                      | 毎メートル        | m <sup>-1</sup>    |
| 密度, 質量密度                | キログラム毎立方メートル | kg/m <sup>3</sup>  |
| 面積密度                    | キログラム毎平方メートル | kg/m <sup>2</sup>  |
| 比体積                     | 立方メートル毎キログラム | m <sup>3</sup> /kg |
| 電流密度                    | アンペア毎平方メートル  | A/m <sup>2</sup>   |
| 磁界の強さ                   | アンペア毎メートル    | A/m                |
| 量濃度 <sup>(a)</sup> , 濃度 | モル毎立方メートル    | mol/m <sup>3</sup> |
| 質量濃度                    | キログラム毎立方メートル | kg/m <sup>3</sup>  |
| 輝度                      | カンデラ毎平方メートル  | cd/m <sup>2</sup>  |
| 屈折率 <sup>(b)</sup>      | (数字の)        | 1                  |
| 比透磁率 <sup>(b)</sup>     | (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 <sup>(b)</sup>   | rad               | 1 <sup>(b)</sup>     | m/m   |
| 立体角                           | ステラジアン <sup>(b)</sup> | sr <sup>(e)</sup> | 1 <sup>(b)</sup>     | m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup>                                |
| 周波数                           | ヘルツ <sup>(d)</sup>    | Hz                |                      | s <sup>-1</sup>   |
| 力                             | ニュートン                 | N                 |                      | m kg s <sup>-2</sup>  |
| 圧力, 応力                        | パスカル                  | Pa                | N/m <sup>2</sup>     | m <sup>-1</sup> kg s <sup>-2</sup>                            |
| エネルギー, 仕事, 熱量                 | ジュール                  | J                 | N m                  | m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup>                             |
| 仕事率, 工率, 放射束                  | ワット                   | W                 | J/s                  | m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup>                             |
| 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 <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>             |
| 静電容量                          | ファラド                  | F                 | C/V                  | m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>4</sup> A <sup>2</sup> |
| 電気抵抗                          | オーム                   | Ω                 | V/A                  | m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> A <sup>-2</sup>             |
| コンダクタンス                       | ジーメン                  | S                 | A/V                  | m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>3</sup> A <sup>2</sup> |
| 磁束                            | ウェーバ                  | Wb                | Vs                   | m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup>             |
| 磁束密度                          | テスラ                   | T                 | Wb/m <sup>2</sup>    | kg s <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup>                            |
| インダクタンス                       | ヘンリー                  | H                 | Wb/A                 | m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> A <sup>-2</sup>             |
| セルシウス温度                       | セルシウス度 <sup>(e)</sup> | °C                |                      | K   |
| 光照射量                          | ルーメン                  | lm                | cd sr <sup>(e)</sup> | cd  |
| 放射線量                          | グレイ                   | Gy                | J/kg                 | m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>                                |
| 放射性核種の放射能 <sup>(f)</sup>      | ベクレル <sup>(d)</sup>   | Bq                |                      | s <sup>-1</sup>   |
| 吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ           | グレイ                   | Gy                | J/kg                 | m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>                                |
| 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 <sup>(g)</sup>  | Sv                | J/kg                 | m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>                                |
| 酸素活性化                         | カタール                  | kat               |                      | s <sup>-1</sup> 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 <sup>-1</sup> kg s <sup>-1</sup>  |
| 表面張力            | ニュートンメートル         | N m                   | m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup>   |
| 角速度             | ニュートン毎メートル        | N/m                   | kg s <sup>-2</sup>  |
| 角加速度            | ラジアン毎秒            | rad/s                 | m m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> = s <sup>-1</sup>                                   |
| 熱流密度, 放射照度      | ラジアン毎秒毎秒          | rad/s <sup>2</sup>    | m m <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup> = s <sup>-2</sup>                                   |
| 熱容量, エントロピー     | ワット毎平方メートル        | W/m <sup>2</sup>      | kg s <sup>-3</sup>  |
| 比熱容量, 比エントロピー   | ジュール毎ケルビン         | J/K                   | m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>                                     |
| 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 <sup>2</sup> s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>  |
| 熱伝導率            | ジュール毎キログラム        | J/kg                  | m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>  |
| 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 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>  |
| 電界の強さ           | ジュール毎立方メートル       | J/m <sup>3</sup>      | m <sup>-1</sup> kg s <sup>-2</sup>  |
| 電荷密度            | ジュール毎立方メートル       | V/m                   | m kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>  |
| 電表面電荷           | クーロン毎立方メートル       | C/m <sup>3</sup>      | m <sup>-3</sup> s A   |
| 電束密度, 電気変位      | クーロン毎平方メートル       | C/m <sup>2</sup>      | m <sup>-2</sup> s A   |
| 誘電率             | クーロン毎平方メートル       | C/m <sup>2</sup>      | m <sup>-2</sup> s A   |
| 透磁率             | ファラド毎メートル         | F/m                   | m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>4</sup> A <sup>2</sup>                         |
| モルエネルギー         | ヘンリー毎メートル         | H/m                   | m kg s <sup>-2</sup> A <sup>-2</sup>  |
| モルエントロピー, モル熱容量 | ジュール毎モル           | J/mol                 | m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> mol <sup>-1</sup>                                   |
| 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 <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>                   |
| 吸収線量率           | クーロン毎キログラム        | C/kg                  | kg <sup>-1</sup> s A  |
| 放射線強度           | グレイ毎秒             | Gy/s                  | m <sup>2</sup> s <sup>-3</sup>  |
| 放射輝度            | ワット毎ステラジアン        | W/sr                  | m <sup>4</sup> m <sup>-2</sup> kg s <sup>-3</sup> = m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> |
| 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 <sup>2</sup> sr) | m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> kg s <sup>-3</sup> = kg s <sup>-3</sup>                |
|                 | カタール毎立方メートル       | kat/m <sup>3</sup>    | m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> mol  |

表5. SI 接頭語

| 乗数               | 名称  | 記号 | 乗数                | 名称   | 記号 |
|------------------|-----|----|-------------------|------|----|
| 10 <sup>24</sup> | ヨタ  | Y  | 10 <sup>1</sup>   | デシ   | d  |
| 10 <sup>21</sup> | ゼタ  | Z  | 10 <sup>2</sup>   | センチ  | c  |
| 10 <sup>18</sup> | エクサ | E  | 10 <sup>3</sup>   | ミリ   | m  |
| 10 <sup>15</sup> | ペタ  | P  | 10 <sup>6</sup>   | マイクロ | μ  |
| 10 <sup>12</sup> | テラ  | T  | 10 <sup>9</sup>   | ナノ   | n  |
| 10 <sup>9</sup>  | ギガ  | G  | 10 <sup>12</sup>  | ピコ   | p  |
| 10 <sup>6</sup>  | メガ  | M  | 10 <sup>-15</sup> | フェムト | f  |
| 10 <sup>3</sup>  | キロ  | k  | 10 <sup>-18</sup> | アト   | a  |
| 10 <sup>2</sup>  | ヘクト | h  | 10 <sup>-21</sup> | ゼプト  | z  |
| 10 <sup>1</sup>  | デカ  | da | 10 <sup>-24</sup> | 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=60 s  |
| 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/10 800) rad   |
| 秒     | "    | 1"=(1/60)'=(π/648 000) rad  |
| ヘクタール | ha   | 1 ha=1 hm <sup>2</sup> =10 <sup>4</sup> m <sup>2</sup>                                      |
| リットル  | L, l | 1 L=1 l=1 dm <sup>3</sup> =10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> =10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> |
| トン    | t    | 1 t=10 <sup>3</sup> 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 <sup>-19</sup> J   |
| ダルトン     | Da | 1 Da=1.660 538 86(28)×10 <sup>-27</sup> 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 <sup>11</sup> 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=0.1MPa=100 kPa=10 <sup>5</sup> Pa  |
| 水銀柱ミリメートル | mmHg | 1 mmHg=133.322Pa   |
| オングストローム  | Å    | 1 Å=0.1nm=100pm=10 <sup>-10</sup> m  |
| 海里        | M    | 1 M=1852m  |
| バイン       | b    | 1 b=100fm <sup>2</sup> =(10 <sup>12</sup> cm <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> =10 <sup>-28</sup> m <sup>2</sup> |
| 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、<br>対数量の定義に依存。  |
| ベレル       | B    |  |
| デシベル      | 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 <sup>-7</sup> J   |
| ダイン                   | dyn | 1 dyn=10 <sup>-5</sup> N   |
| ポアズ                   | P   | 1 P=1 dyn s cm <sup>-2</sup> =0.1Pa s  |
| ストークス                 | St  | 1 St=1cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> =10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> |
| スチルブ                  | sb  | 1 sb=1cd cm <sup>-2</sup> =10 <sup>4</sup> cd m <sup>-2</sup>                          |
| フオト                   | ph  | 1 ph=1cd sr cm <sup>-2</sup> =10 <sup>4</sup> lx                                       |
| ガリ                    | Gal | 1 Gal=1cm s <sup>-2</sup> =10 <sup>-2</sup> ms <sup>-2</sup>                           |
| マクスウェル                | Mx  | 1 Mx=1 G cm <sup>2</sup> =10 <sup>-8</sup> Wb  |
| ガウス                   | G   | 1 G=1Mx cm <sup>-2</sup> =10 <sup>-4</sup> T   |
| エルステッド <sup>(a)</sup> | Oe  | 1 Oe <sub>e</sub> =(10 <sup>3</sup> /4π)A m <sup>-1</sup>                              |

(a) 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 <sup>10</sup> Bq                                    |
| レントゲン     | R    | 1 R=2.58×10 <sup>-4</sup> C/kg                                  |
| ラド        | rad  | 1 rad=1cGy=10 <sup>-2</sup> Gy                                  |
| レム        | rem  | 1 rem=1 cSv=10 <sup>-2</sup> Sv                                 |
| ガンマ       | γ    | 1 γ=1 nT=10 <sup>-9</sup> T                                     |
| フェルミ      | f    | 1 フェルミ=1 fm=10 <sup>-15</sup> m                                 |
| メートル系カラット |      | 1 メートル系カラット=0.2 g=2×10 <sup>-4</sup> 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=4.1858J (「15°C」カロリ), 4.1868J (「IT」カロリ), 4.184J (「熱化学」カロリ) |
| マイクロ      | μ    | 1 μ=1μm=10 <sup>-6</sup> m                                      |

