JAEA-Technology 2021-011 DOI:10.11484/jaea-technology-2021-011



# 全α放射能濃度分析のための脱塩処理方法の確立 (受託研究)

Development of the Desalting Method for Gross Alpha Activity Determination (Contract Research)

> 小池 優子 山田 椋平 永岡 美佳 中野 政尚 小野 洋輔 水津 祐一

Yuko KOIKE, Ryohei YAMADA, Mika NAGAOKA, Masanao NAKANO Yosuke ONO and Yuichi SUITSU

> 核燃料・バックエンド研究開発部門 核燃料サイクル工学研究所 放射線管理部

Radiation Protection Department Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories Sector of Nuclear Fuel, Decommissioning and Waste Management Technology Development

August 2021

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。 本レポートはクリエイティブ・コモンズ表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。 本レポートの成果(データを含む)に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の 条件で利用してください。(<u>https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja</u>) なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト(<u>https://www.jaea.go.jp</u>) より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 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. This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en).

Even if the results of this report (include data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.

For inquiries regarding this report, please contact Intellectual Resources 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, 2021

# 全 a 放射能濃度分析のための脱塩処理方法の確立 (受託研究)

日本原子力研究開発機構 核燃料・バックエンド研究開発部門 核燃料サイクル工学研究所 放射線管理部 小池 優子<sup>+1</sup>、山田 椋平、永岡 美佳、中野 政尚<sup>+2</sup>、小野 洋輔<sup>+3</sup>、水津 祐一<sup>+3</sup>

#### (2021年6月7日 受理)

日本原燃株式会社の MOX 燃料工場の分析済液処理設備では、その処理過程において全 α 放射 能濃度分析を妨害する塩が発生するおそれがある。そこで、日本原燃株式会社では固相抽出クロ マトグラフィーを用いた脱塩処理方法を考案した。日本原子力研究開発機構は、日本原燃株式会 社が考案した同方法を用いて処理液中の脱塩が可能であるかを確認する「全 α 放射能濃度分析前 処理操作確立に向けた試験研究」を同社から受託し、同試験を実施した。

本試験では、「ステップ1 最適固相抽出剤選定試験」、「ステップ2 最適固相抽出剤ばらつき 評価試験」及び「ステップ3 実廃液模擬試験」の3つのステップで実施した。ステップ1の結果 により選定した、固相抽出剤(InertSep ME-2)及び最適条件(マニホールドによる吸引方式(約 5–10 mL/min)、溶離液は3M硝酸、最適 pHは5、価数調整操作は実施しない)により、ステップ 2及びステップ3の試験を行った結果、日本原燃株式会社 MOX 燃料工場における分析済液処理 工程の実廃液を模擬した試料において、7 割以上の回収率が得られ、分析法の妥当性が確認でき た。

本報告書は、日本原燃株式会社からの受託研究「全 α 放射能濃度分析前処理操作確立に向けた試験研 究」の成果をとりまとめたものである。

核燃料サイクル工学研究所:〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

+1 安全・核セキュリティ統括部

+2 福島研究開発部門 福島研究開発拠点 安全管理部

+3 核燃料・バックエンド研究開発部門 核燃料サイクル工学研究所 プルトニウム燃料技術開発 センター

i

# Development of the Desalting Method for Gross Alpha Activity Determination (Contract Research)

Yuko KOIKE<sup>+1</sup>, Ryohei YAMADA, Mika NAGAOKA, Masanao NAKANO<sup>+2</sup>, Yosuke ONO<sup>+3</sup> and Yuichi SUITSU<sup>+3</sup>

Radiation Protection Department Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories Sector of Nuclear Fuel, Decommissioning and Waste Management Technology Development Japan Atomic Energy Agency Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received June 7, 2021)

In the Analyzed Liquid Treatment Facility of Japan Nuclear Fuel Co., Ltd. (JNFL) MOX Fuel Fabrication Plant (J-MOX), the interfere by salts with the analysis of gross alpha activity concentration analysis will be caused during the treatment process. Therefore, JNFL devised the desalting method using a solid-phase extraction chromatography. Japan Atomic Energy Agency carried out the experimental study to confirm the validity of this desalting method for the treatment liquid based on the contract with JNFL.

This study consists of three experiments as follows: Step 1 – Selection of an optical solid-phase extraction agent, Step 2 –Evaluation of variation optical solid-phase extraction agent, and Step 3 – Application of the imitation liquid waste. The result of Step 1 determined the solid-phase extraction agent (InertSep ME-2) and the optimum condition (aspiration method by manifold (about 5-10 mL/min), 3M nitric acid as eluent, pH: 5, and no adjustment of ionic valence). Then, the result of Step 2 and 3 made sure the validation of this method by obtaining over 70% recovery for the imitation liquid waste sample of the Analyzed Liquid Treatment Facility of J-MOX.

Keywords: Sodium Hydroxide, Gross Alpha Activity Concentration, Desalting, Solid-phase Extractant

This report summarized results that Japan Atomic Energy Agency carried out as commissioned business by "Development of the Desalting Method for Gross Alpha Activity Determination" of Japan Nuclear Fuel Co., Ltd. in the fiscal years 2018-2019.

- +1 Safety and Nuclear Security Administration Department
- +2 Safety Administration Department, Fukushima Research Institute, Sector of Fukushima Research and Development
- +3 Plutonium Fuel Development Center, Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories, Sector of Nuclear Fuel, Decommissioning and Waste Management Technology Development

# 目 次

1. はじめに
2. 試験で検討した固相抽出剤
3. 脱塩処理方法の確立に向けた試験概要4
4. ステップ1 最適固相抽出剤選定試験
4.1 概要
4.2 目的、方法、結果及び考察6
4.2.1 通液方法及び通液速度の調整6
4.2.2 溶離液の測定への影響
4.2.3 pH-回収率相関
4.2.4 価数調整要否
4.2.5 塩共存模擬試料回収率
4.3 ステップ1のまとめ
5. ステップ2 最適固相抽出剤ばらつき評価試験
5.1 概要
5.2 方法
5.3 結果
5.4 考察
6. ステップ3 実廃液模擬試験 ····································
6.1 概要
6.2 方法
6.3 結果
6.4 考察
7. まとめ
参考文献
付録 分析フロー図

# Contents

1.	Introduction ·····1
2.	Solid-phase Extractant Used in This Study
3.	Summary of Tests to Development of the Desalting Method4
4.	Step 1 –Selection of an Optical Solid-phase Extraction Agent ······6
	4.1 Overview ····································
	4.2 Purpose, Materials, Methods, Results and Discussion
	4.2.1 Adjustment of Liquid Passing Method and Speed6
	4.2.2 Effect of Eluent on Measurement ·····9
	4.2.3 Correlation between pH and Recovery Percentage
	4.2.4 Necessity of Valence Adjustment 16
	4.2.5 Recovery Rate of Mock Sample with Salt
	4.3 Summary of Step 1
5.	Step 2 –Evaluation of Variation Optical Solid-phase Extraction Agent
	5.1 Overview
	5.2 Materials and Methods ······ 24
	5.3 Results · · · · · · 24
	5.4 Discussion
6.	Step 3 –Application of the Mock Liquid Waste 26
	6.1 Overview
	6.2 Materials and Methods
	6.3 Results · · · · · 27
	6.4 Discussion
7.	Conclusion ······29
R	eferences · · · · · · · · 31
A	ppendix Analysis Flow Chart 32

#### 1. はじめに

日本原燃株式会社(以下「JNFL」という。)の MOX 燃料工場(以下「J-MOX」という。)では、 発生した分析済液からプルトニウム(以下「Pu」という。)及びウラン(以下「U」という。)の回 収を目的とした分析済液処理装置が設置される計画である。この装置では、硝酸酸性の分析済液 に中和剤として水酸化ナトリウムを加え中和物沈殿を作製し、これをろ過することで沈殿物に含 まれる Pu 及び U を回収する。一方、ろ液には硝酸ナトリウムが含まれ、その後の放射能濃度分 析において塩が析出する要因となる。塩が析出した場合、放射能濃度分析のうち、特に全α放射 能分析において、析出した塩の自己吸収によりα線が減衰し濃度を過小評価してしまうことがあ る。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構(以下「JAEA」という。)では、全 α 放射能分析法 として、塩が少ない排水(再処理排水等)では吸収率補正をした蒸発乾固法(図 1.1)を用いてい るが、脱塩が必要な場合は鉄共沈マウント法(図 1.2)などの方法を採用している<sup>1)</sup>。しかし、鉄 共沈マウント法では塩酸を用いるため、配管等の腐食に留意する必要がある。また、分析工程数 が多いため、前処理から測定までに約2日間を要する。



図 1.1 蒸発乾固法の分析フロー1)



図 1.2 鉄共沈マウント法の分析フロー<sup>1)</sup>

一方、JNFL では、J-MOX に係る設備への影響を低減するために塩酸等の腐食性物質の使用は 避けたいこと及び1日に約5件の分析を想定していることから、鉄共沈マウント法の採用は難し い。そこで、JNFL では、J-MOX の分析環境に適しつつ、Pu、U及びアメリシウム(以下「Am」 という。)の抽出並びに脱塩を目的とした分析前処理フロー(図 1.3)を検討し、固相抽出剤及び 硝酸を用いた分析前処理方法を考案した。



図 1.3 JNFL が考案した分析前処理方法の分析フロー (太枠部分は蒸発乾固法に追加した操作を示す。)

そこで、JNFL は考案した分析前処理方法の検証をするため、以下の項目について JAEA に委託 し、核燃料サイクル工学研究所プルトニウム燃料技術開発センター及び放射線管理部環境監視課 で受託した。

- ① 最適な固相抽出剤の選定
- ② 最適な固相抽出剤を用いた際のばらつき評価
- ③ 実廃液の模擬試料を用いた試験

本報告書は、上記①、②及び③の結果をとりまとめたものである。

### 2. 試験で検討した固相抽出剤

本試験で検討した固相抽出剤を表 2.1 及び図 2.1 に示す。 なお、固相抽出剤は考案した分析前処理方法に合うように JNFL が選定したものを使用した。

	衣 2	1 便訂した回相相目別	
1. +		株式会社	ジーエルサイエンス
×—»	Elenrom Technologies, LLC	日立ハイテクサイエンス	株式会社
商品名	DGA レジン	NOBIAS CHELATE-PA1	InertSep ME-2
原理	抽出クロマトグラフィー	キレート抽出	キレート抽出
	高濃度硝酸において、Am	pH7 以下でアルカリ金属、	ナトリウム、カリウムを保
	に対し高い保持係数をも	アルカリ土類金属を捕捉	持せず、精製水の洗浄のみ
H土 144	2	しない	でカルシウム、マグネシウ
衍生			ムの脱塩が可能
			純水洗浄のみで脱塩処理
			が可能

表 2.1 検討した固相抽出剤

DGA レジンは、Eichrom Technologies, LLC が製造しており、放射化学分析において世界的によ く用いられる固相抽出剤である。最近では、ストロンチウム 90 とイットリウム 90 の分離<sup>2)</sup>や、 プルトニウム 239 測定の前処理<sup>3)</sup>などに用いられている。NOBIAS CHELATE-PA1(以下「ノビア スキレート PA-1」という。)及び InertSep ME-2 は日本国内のメーカが作製しており、無機元素に 対する挙動についての報告は多くあるが、放射化学分析に関する報告は少ない。



図 2.1 検討した固相抽出剤の外観

3. 脱塩処理方法の確立に向けた試験概要

本試験を行うにあたり、JNFL は特に検討が必要な項目を整理した。これら項目について以下に示す。

- ・ JNFLによる実作業はグローブボックス内で行うため、通液方法(自重落下方式または吸引 方式)及び通液速度の確立
- DGAレジンについては多くの既報により、吸着・溶離時の硝酸濃度及び還元剤が確立されている一方で、ノビアスキレート PA-1及びInertSep ME-2についてはU及びトリウムを除くアクチノイドの推奨pHが明らかでないため、pH-回収率相関のデータ取得
- ・ ノビアスキレート PA-1及びInertSep ME-2に捕集される金属は3価以上とされているため、 価数調整は必要ないと考えられるものの、その要否についての検討
- ・ 試験に用いるPuの標準液の価数は4価以上と想定されるため、3価のPuについて回収率が変 動しないことの確認

そこで本試験では JNFL の検討結果に基づき、最適固相抽出剤選定試験、最適固相抽出剤ばら つき評価試験及び実廃液模擬試験の3ステップに分けて実施した。

まず、「ステップ1 最適固相抽出剤選定試験」では、表 2.1 に示した 3 社の固相抽出剤を用いて、次の試験を行った。

1) 通液方法及び通液速度の調整

各固相抽出剤において、自重落下方式及び吸引方式(メーカー推奨速度)を用いた試料通 液時間を確認した。

- 2) 溶離液の測定への影響 ノビアスキレート PA-1及びInertSep ME-2において、使用する溶離液が測定に与える影響に ついて評価した。
- 3) pH-回収率相関

ノビアスキレート PA-1及びInertSep ME-2において、分析試料の各固相抽出剤通液時の最適 pH及びα核種(Pu、U及びAm)の回収率を評価した。

4) 価数調整要否

ノビアスキレート PA-1及びInertSep ME-2において、3)により決定したそれぞれの固相抽出 剤最適pHにおいて、分析試料中のPuの価数変動による回収率に対する影響について評価した。

5) 塩共存模擬試料回収率

各固相抽出剤において、1)~4)の最適条件を用いて1.4 mol/L(以下「mol/L」は「M」と表記 する。)の硝酸ナトリウムベースの模擬試料と塩共存無しの標準試料におけるα核種(Pu、U 及びAm)の回収率を評価した。

以上の各試験結果より、

- ・ α核種 (Pu、U及びAm)の回収率が良好かつばらつきが小さいもの
- ・ pH値によるα核種(Pu、U及びAm)の回収率のばらつきが小さいもの
- ・ コンディショニング等、固相抽出剤の操作が簡便なもの

の各観点に基づき最適な固相抽出剤を選定した。

次に、「ステップ2 最適固相抽出剤ばらつき評価試験」では、ステップ1にて選定した固相抽 出剤を用いて、α核種(Pu、U及びAm)回収率のばらつき評価、溶離前の洗浄効果について確認 した。

最後に、「ステップ3 実廃液模擬試験」では、ステップ1にて選定した固相抽出剤を用いて、 J-MOX 分析済液処理装置の実廃液を模擬した試料条件(低放射能濃度 + 1.4 M 硝酸ナトリウム) にて、α 核種(Pu、U及び Am)回収率のばらつきについて確認した。 4. ステップ1 最適固相抽出剤選定試験

4.1 概要

3 種類 (DGA レジン、ノビアスキレート PA-1 及び InertSep ME-2) の固相抽出剤を使用して、 最適固相抽出剤及び前処理操作方法を検討した。各試験の分析フローは「付録 分析フロー図」 に示した。

4.2 目的、方法、結果及び考察

4.2.1 通液方法及び通液速度の調整

(1) 目的

DGAレジン、ノビアスキレート PA-1及びInertSep ME-2それぞれの固相抽出剤に試料 を通液する手順について検討する。JNFLにおける実手順を考慮して、マニホールドを 用いた吸引方式(約5–10 mL/min)での設定圧力及び自重落下方式での通液速度につい て確認する。

なお、ノビアスキレート PA-1のメーカ推奨は自重落下方式、InertSep ME-2のメーカ 推奨は吸引方式(約5–10 mL/min)であり、推奨方法を考慮した上で、通液方法を選定 する。

(2) 方法

通水する溶液は純水10mL及び1.4 M硝酸ナトリウム溶液10mLとし、それぞれの条件 で1検体ずつ実施した。固相抽出剤は表4.1及び図4.1の通り配置した。吸引方式の場合は 通液速度が5mL/minになる設定圧力を確認し、自重落下方式は通液開始時に吸引方式 によって少量引いた後で測定を実施し、全量が落下するまでの時間(最大60分)を確認 した。吸引方式については、コックによる通液速度の調整は行わず、圧力のみの調整で 検討した。

位置	固相抽出剤	通液試薬
А	DGA レジン	純水
В	DGA レジン	1.4 M 硝酸ナトリウム
С	ノビアスキレート PA-1	純水
D	ノビアスキレート PA-1	1.4 M 硝酸ナトリウム
Е	InertSep ME-2	純水
F	InertSep ME-2	1.4 M 硝酸ナトリウム

表 4.1 セットした固相抽出剤と通液した試薬



図 4.1 固相抽出剤の配置 (A~F は表 4.1 に対応)

(3) 結果

表4.2に吸引方式の設定圧力及び通液時間、表4.3に自重落下方式の通液時間を示す。 表4.2より、吸引方式においては、それぞれの固相抽出剤について、純水及び1.4 M硝酸 ナトリウム溶液での設定圧力の違いは見られなかった。DGAレジンの場合は、ノビア スキレート PA-1及びInertSep ME-2に比べて、圧力を高めに設定する必要があることが わかった。

自重落下方式においては、それぞれのカートリッジにおいて、溶液を入れただけでは 落下しなかったため、通液開始時に吸引方式によって少量引いた後で測定を開始した。 表4.3より、全ての固相抽出剤で吸引方式に比べて非常に遅く、最も早く落下した InertSep ME-2(純水)でも約12分(速度約0.8 mL/min)を要し、特にDGAレジンは全量 落下するまでに1時間前後かかることがわかった。

固相抽出剤	DGA	レジン	ノビアスキ	レート PA-1	InertSe	ep ME-2
		1.4 M 硝酸		1.4 M 硝酸		1.4 M 硝酸
通液試薬	純水	ナトリウム	純水	ナトリウム	純水	ナトリウム
		溶液		溶液		溶液
設定圧力	約 0.020	約 0.025	約 0.012	约 0.015	約 0.012	始 0.012
(MPa)	前一0.030	利一0.035	刑一0.013	示了—0.015	和1-0.013	示了—0.013
通液時間	02.11	02.09	02.10	02.12	01.56	02.01
(mm:ss)	02:11	02:08	02:10	02:12	01:36	02:01

表 4.2 吸引方式の設定圧力及び通液時間

※ 通液速度を5 mL/minになるように圧力を設定した。

固相抽出剤	DGA	レジン	ノビアスキレート PA-1		InertSep ME-2	
		1.4 M 硝酸		1.4 M 硝酸		1.4 M 硝酸
通液試薬	純水	ナトリウム	純水	ナトリウム	純水	ナトリウム
		溶液		溶液		溶液
5 分経過	※ 20	約 20	約40	約 4.0	约万万0	約 5 0
(mL)	がり 2.0	市 2.0	がり 4.0	示于 4.0	市1 5.0	示了 5.0
10 分経過	※ 1 2 5	約 2 5	約70	※ コ 5	約00	約 0 0
(mL)	市 2.5	市1 2.5	約 7.0	示于 7.5	利 9.0	示了 9.0
20 分経過	※ 25	約50	約00			
(mL)	示了 5.5	ポリ 5.0	赤り 9.0			—
30 分経過	約 40	約60				
(mL)	示り 4.0	术1 6.0	_		—	—
60 分経過	約50	_	_			_
(mL)	示了 3.0	—	—	_	—	—
終了時間		約 50	※ つつ	約 10	約 10	約 17
(min)	_	示了 20	がり 23	ボリ 19	ボリ 12	ポリ 1 7
通液速度	約 0.00	約00	約04	約 0 5	約00	約06
(mL/min)	示了 0.08	示了 0.2	示于 0.4	ボリ 0.5	<b>ボリ U.8</b>	示了 0.0

表 4.3 自重落下方式の通液時間

※ 通液速度は、10 mL÷(終了時間)で、60 分経過して終了しなかったものについては、
 (60 分経過時の落下量)÷60 分で求めた。

(4) 考察

ノビアスキレート PA-1については、メーカは自重落下方式を推奨しているが、試料 溶液10 mLを通液するのに20分前後の時間を要した。一方、InertSep ME-2については、 メーカは吸引方式(約5–10 mL/min)を推奨しており、自重落下方式と比べて短時間で 通液可能であった。また、自重落下方式を選択した場合、どの固相抽出剤であっても、 通液開始時に少量だけ吸引する必要があること、1.4 M硝酸ナトリウムの通液に吸引方 式の約10倍以上の時間を要することから、通液手段としては吸引方式が望ましいと考 えられる。

なお、固相抽出剤の個体差及び同時に吸引する件数に応じて、設定圧力及びコックに よる調整が必要である。

#### 4.2.2 溶離液の測定への影響

(1) 目的

DGAレジン、ノビアスキレート PA-1及びInertSep ME-2に使用する溶離液が測定に与 える影響を評価し、それぞれの固相抽出剤に最適な溶離液を決定する。

なお、電着操作かつα線スペクトロメータで測定する場合、一部試料においてはトレ ーサを添加した溶液を蒸発乾固しない条件で分析を行い、蒸発乾固操作の有無による 測定への影響評価も行う。

(2) 方法

DGAレジンの溶離液として、0.1 Mシュウ酸水素アンモニウム溶液及び0.01 M硝酸+ 0.05%アスコルビン酸溶液、ノビアスキレート PA-1及びInertSep ME-2の溶離液として 3 M硝酸を検討した。各溶液10 mLにトレーサとしてPu-242:約0.07 Bq、Am-241:約 0.07 Bq、U-232:約0.06 Bqずつ添加し、それぞれの条件で3検体ずつ実施した。全α放射 能の測定はZnS α線シンチレーションカウンタで行い、対象核種ごとの濃度の測定はα 線スペクトロメータで実施した。

ZnS α線シンチレーションカウンタで測定する場合は、トレーサを添加した溶液を2 インチ試料皿に入れ、蒸発乾固したものを測定した。α線スペクトロメータで測定する 場合は、トレーサを添加した溶液を蒸発乾固し、電着操作を実施したステンレス皿を測 定した。また、0.1 Mシュウ酸水素アンモニウム溶液及び0.01 M硝酸+0.05%アスコルビ ン酸溶液においては、α線スペクトロメータにおいて、トレーサを添加した溶液を蒸発 乾固しない場合においても検討を実施した(3 M硝酸の場合、電着時のpH調整により液 量が多くなり、電着装置の容量を超える恐れがあることから蒸発乾固ありの条件での み実施した)。

なお、本項目において固相抽出剤は使用していない。測定器の条件を以下に記載した。 【ZnS α線シンチレーションカウンタ(JDC-R74又はJDC-862、アロカ)】

計数効率: 23-31% 測定時間: 3,600秒(バックグラウンド測定時間: 54,000秒)

【 $\alpha$ 線スペクトロメータ(Alpha Ensemble、ORTEC<sup>®</sup>)<sup>注)</sup>】

計数効率: 25.80-27.28% 測定時間: 80,000秒

※ バックグラウンド(以下「BG」という。)については、100,000秒測定において 全関心領域(以下「全ROI」という。)で5カウント前後のため、考慮しない。 各測定器で得られた測定結果から、それぞれの溶離液における平均回収率RまたはR' 及びその標準偏差SDまたはSD'を以下の式を用いて算出した。

【ZnS α線シンチレーションカウンタ】

$$C_{i} = \left(\frac{N_{\text{S}i}}{t_{\text{S}}} - \frac{N_{\text{b}}}{t_{\text{b}}}\right) \times \frac{1}{E}$$

$$R_{i} = \frac{C_{i}}{A} \times 100$$
(4.1)
(4.2)

注)以下、特に断りのない限り、α線スペクトロメータは ORTEC<sup>®</sup>社製 Alpha Ensemble を指す。

$$R = \frac{\sum R_i}{n} \tag{4.3}$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (R_i - R)^2}{n - 1}}$$
 (4.4)

ここで、 $C_i$ はi番目の試料の全 $\alpha$ 放射能(Bq)、 $N_{Si}$ はi番目の試料の計数値、 $N_b$ はBG 測定における計数値、 $t_S$ は試料測定時間(秒)、 $t_b$ はBG測定時間(秒)、EはZnS  $\alpha$ 線シンチレーションカウンタの計数効率、 $R_i$ はi番目の試料の回収率(%)、Aは添加 したトレーサ量(Bq)、nは試験数である。

【*α*線スペクトロメータ】

$$C_i' = \frac{N_{Si}'}{t_S'} \times \frac{1}{E'} \tag{4.5}$$

$$R_i' = \frac{C_i'}{A'} \times 100 \tag{4.6}$$

$$R' = \frac{\sum R_i'}{n} \tag{4.7}$$

$$SD' = \sqrt{\frac{\sum (R_i' - R')^2}{n - 1}}$$
 (4.8)

ここで、 $C_i'$ はi番目の試料の各核種のROIにおいて測定された放射能(Bq)、 $N_{Si}'$ は i番目の試料の各核種のピーク計数値、 $t_S'$ は試料測定時間(秒)、E'は $\alpha$ 線スペクトロ メータの計数効率、 $R_i'$ はi番目の試料の回収率(%)、A'は添加したトレーサ量(Bq)、 nは試験数である。

(3) 結果

表4.4にZnS α線シンチレーションカウンタによる測定で得られた結果、図4.2に各溶 離液を蒸発した後の試料皿の写真を示す。

3分 战乐之子	回収率R (%) 注)
(谷两田(仪	(3 試料の平均値 ± SD)
0.1 M シュウ酸水素アンモニウム	$109\pm9$
0.01 M 硝酸+0.05%アスコルビン酸溶液	$53\pm 6$
3 M 硝酸	$102 \pm 7$

表 4.4 ZnS α 線シンチレーションカウンタによる測定結果

注)以下、特に断りのない限り、回収率は小数第一位を四捨五入したものを示す。



図 4.2 各溶離液を蒸発した後の試料皿の写真

表4.4より、0.1 Mシュウ酸水素アンモニウム、3 M硝酸については、測定結果に溶離 液の影響は見られなかった。図4.2より、3 M硝酸及び0.01 M硝酸+0.05%アスコルビン 酸は蒸発後の試料皿には、茶色い皮膜が見られた。0.1 Mシュウ酸水素アンモニウムは 塩の析出が見られたが、高い回収率が得られた。0.01 M硝酸+0.05%アスコルビン酸溶 液については、試料皿に析出物は見られないものの、回収率が他2つに比べて低いこと がわかった。

表4.5にa線スペクトロメータによる測定で得られた結果、図4.3に各溶離液を電着 操作した後の電着板の写真を示す。

溶離液	回収率R'(%	6) (3 試料の平均	沟值 ± SD′)
【蒸発乾固の有無】	Pu	U	Am
0.1 M シュウ酸水素アンモニウム 【蒸発乾固あり】	$90\pm 6$	$82\pm14$	$96\pm7$
0.1 M シュウ酸水素アンモニウム 【蒸発乾固なし】	$79\pm7$	$33\pm9$	$68\pm8$
0.01 M 硝酸+0.05%アスコルビン酸溶液 【蒸発乾固あり】	$51\pm5$	$28\pm4$	$38\pm8$
0.01 M 硝酸+0.05%アスコルビン酸溶液 【蒸発乾固なし】	$80 \pm 1$	$35\pm4$	$76\pm5$
3 M 硝酸 【蒸発乾固あり】	$91\pm4$	$94\pm0.2$	$97\pm 6$

表 4.5 α線スペクトロメータによる対象核種ごとの測定結果



蒸発乾固あり

蒸発乾固なし

図 4.3 各溶離液を電着操作した後の電着板の写真

表4.5より0.1 Mシュウ酸水素アンモニウム(蒸発乾固あり)では、全ての核種におい て測定結果に溶離液の影響は見られなかった。一方、蒸発乾固なしの場合は、Uの回収 率が大きく低下することがわかった。0.01 M硝酸+0.05%アスコルビン酸溶液について は、Pu及びAmについては蒸発乾固しない場合の方が回収率は高く、また、蒸発乾固操 作の有無によらず、Uの回収率は低かった。3 M硝酸については全ての核種において溶 離液の影響は見られなかった。また、全ての試料において、電着板上に大きな違いは見 られなかった。

(4) 考察

ZnSα線シンチレーションカウンタで測定した結果より、0.1 Mシュウ酸水素アンモニ ウム、3 M硝酸については、測定結果に影響は見られなかったが、0.01 M硝酸+0.05%ア スコルビン酸溶液は回収率が低くなることから、アスコルビン酸がZnSα線シンチレー ションカウンタの測定に影響を及ぼすと考えられる。

また、α線スペクトロメータの結果より、0.01 M硝酸+0.05%アスコルビン酸溶液の場合、蒸発乾固ありで全核種、蒸発乾固なしではUの回収率が低くなるため、アスコルビン酸はα線スペクトル測定に影響を及ぼすと考えられる。0.1 Mシュウ酸水素アンモニウム及び3 M硝酸については、蒸発乾固操作ありで、安定して高い回収率を得られた。

以上より、DGAレジンの溶離液として0.1 Mシュウ酸水素アンモニウム、ノビアスキ レート PA-1及びInertSep ME-2の溶離液として3 M硝酸を用いることが望ましく、測定 にα線スペクトロメータを用いる場合は、蒸発乾固操作を加えることが望ましいと考え られる。

#### 4.2.3 pH-回収率相関

(1) 目的

固相抽出剤(ノビアスキレート PA-1及びInertSep ME-2)に通液する溶液の各pHにお ける回収率を求め、最適pH条件を確認する。

(2) 方法

純水10mLにトレーサとしてPu-242:約0.07Bq、Am-241:約0.07Bq、U-232:約0.05Bq 及び緩衝溶液として0.1M酢酸アンモニウム溶液を添加し、各溶液のpHを2-7の範囲で1 刻みになるように調整し、各pHで3検体ずつ試験を実施した。カートリッジはコンディ ショニング後、各pHの緩衝液で十分に洗浄したものを使用し、溶離液(3M硝酸)で回 収した溶液を電着かつα線スペクトロメータで測定した。

なお、得られた結果からpH6で回収率の低下が見られたため、pH4-6の範囲については、Puトレーサのみ用いた追加試験を実施した。

4.2.1及び4.2.2で得られた結果より、通液方法はマニホールドを用いた吸引方式(通液 速度は、約5–10 mL/min)とし、溶離液は3 M硝酸を用い電着前に溶離液を蒸発乾固する こととした。平均回収率R'及び標準偏差SD'は(4.5)式から(4.8)式を用いて算出した。 測定器の条件を以下に記載する。

【α線スペクトロメータ】

計数効率: 26.72-27.28% 測定時間: 80,000秒

※BGは、100,000秒測定において全ROIで5カウント前後のため考慮しない。

(3) 結果

【ノビアスキレート PA-1】

表4.6及び図4.4にノビアスキレート PA-1を用いた際の各pHの測定結果を記載する。

表 4.6 ノビアスキレート PA-1 を用いた際の各 pH の測定結果

	回収率R'(%)	(3 試料の平均	习值 ± SD′)	
рн	Pu	U	Am	
2	$45\pm 6$	$2\pm0.4$	$3\pm0.2$	
3	$71 \pm 12$	$70 \pm 11$	$73\pm19$	
1	$67\pm1$	101 + 6	<u> 20 ± 12</u>	
4	$79\pm6\texttt{*}$	$101 \pm 0$	$\delta 0 \pm 15$	
5	$85\pm2$	$101 \pm 4$	$90 \pm 6$	
	$88 \pm 3*$	$101 \pm 4$	90 ± 0	
6	$65\pm11$	$112 \pm 1$	$87 \pm 7$	
0	$64 \pm 3*$	$113 \pm 1$	0/ ± /	
7	$86\pm1$	$116\pm3$	$88 \pm 1$	

\* 追加試験分



図 4.4 ノビアスキレート PA-1 を用いた際の各 pH の測定結果注)

表4.6及び図4.4より、ノビアスキレート PA-1は、pH3-7において、全ての核種で60% 以上の回収率であることがわかった。また、pH6において、Puの回収率が一時的に低下 するが、追加試験を実施しても同様の結果であった。

#### [InertSep ME-2]

表4.7及び図4.5にInertSep ME-2を用いた際の各pHの測定結果を記載する。

aIJ	回収率R'(%)	) (3 試料の平均	匀值 ± SD′)
рн	Pu	U	Am
2	$77\pm4$	$107\pm9$	$68\pm7$
3	$82\pm3$	$111\pm4$	$92\pm12$
1	$70\pm4$	$114 \pm 7$	$90 \pm 10$
4	$83 \pm 2*$	114 ± /	90 ± 10
5	$87\pm4$	113 + 3	95 + 3
	$83 \pm 2*$	$115 \pm 5$	<i>)</i> 5 ± 5
6	$73\pm9$	118 + 3	95 + 4
	$74 \pm 4*$	110 ± 5	<i>)5</i> ± 1
7	$85 \pm 1$	$111 \pm 1$	$90\pm3$
* 追加試	験		

表 4.7 InertSep ME-2 を用いた際の各 pH の測定結果

注)以下、特に断りのない限り、グラフ上のエラーバーはSD又はSD'(ともに 1o)を示す。



図 4.5 InertSep ME-2 を用いた際の各 pH の測定結果

表4.7及び図4.5より、InertSep ME-2はpH2-7において、全ての核種で約70%以上の回収率であることがわかった。また、pH6において、Puの回収率が一時的に低下するが、追試験を実施しても同様の結果であった。

(4) 考察

InertSep ME-2を用いた分析操作は、pH2-7で全ての核種において比較的安定した回収率であることがわかった。ノビアスキレート PA-1は、pH3-7で全ての核種において比較的安定した回収率であることがわかった。

以上の結果から、ノビアスキレート PA-1及びInertSep ME-2の固相抽出剤に通液する際の試料のpHは3-7に調整すれば分析上支障はないが、pH6で一時的にPu回収率が低下することから、最適pHは5付近とすることが望ましいと考えられる。

- 4.2.4 価数調整要否
  - (1) 目的

試料中に存在するPuの価数状態が固相抽出剤による回収率に影響があるか評価する。 また、4.2.3における還元操作なしの結果と、試料に還元剤を加えPuをIII価に調整した後 で固相抽出剤を用いて試験した結果における回収率を比較して、価数調整が必要かど うか検討する。

(2) 方法

純水10 mLにトレーサとしてPu-242:約0.07 Bq、Am-241:約0.07 Bq、U-232:約0.05 Bq を添加後、還元剤を加え加温し、緩衝溶液として0.1 M酢酸アンモニウム溶液を添加し た。カートリッジはコンディショニング後、pH5の緩衝液で十分に洗浄したものを使用 した。還元剤は塩酸ヒドロキシルアミン及びアスコルビン酸の2種類を検討し、それぞ れの条件で3検体ずつ実施した。溶離液(3 M硝酸)で回収した溶液を電着し、α線スペ クトロメータで測定した。

また、4.2.1、4.2.2及び4.2.3で得られた結果より、通液方法はマニホールドを用いた吸引方式(通液速度は、約5–10 mL/min)とし、溶離液は3 M硝酸を用い、電着前に溶離液を蒸発乾固し、試料のpHは5に調整することとした。

なお、平均回収率R'及び標準偏差SD'は(4.5)式から(4.8)式を用いて算出した。測 定器の条件を以下に記載する。

【a線スペクトロメータ】

計数効率: 26.72-27.28% 測定時間: 80,000秒

※BGは、100,000秒測定において全ROIで5カウント前後のため考慮しない。

(3) 結果

表4.8及び図4.6に、ノビアスキレート PA-1において還元剤を使用した結果を記載した。また、比較として還元剤を使用しなかった4.2.3の結果も記載した。ノビアスキレート PA-1において、0.2 Mアスコルビン酸での還元操作を加えると全ての核種において 回収率が低下することがわかった。0.2 M塩酸ヒドロキシルアミンでの還元操作は、4.2.3 における還元操作なしの結果と比較して大きく変わらないことがわかった。

表 4.8 ノビアスキレート PA-1 における還元剤の種類及び有無の違いによる回収率の比較

	回収	率R'(%)(3 試料の平均値 ±	: SD')
核種	0.2 M	0.2 M	4.2.3 結果
	アスコルビン酸	塩酸ヒドロキシルアミン	(還元剤未使用)
Pu	$52\pm5$	$91\pm2$	$85\pm2$
U	$59\pm 6$	$94\pm 6$	$101 \pm 4$
Am	$39 \pm 4$	$94 \pm 3$	$90\pm 6$



■アスコルビン酸 ■塩酸ヒドロキシルアミン ■4.2.3 結果(還元剤未使用)



表4.9及び図4.7に、InertSep ME-2において還元剤を使用した結果を記載した。また、 比較として還元剤を使用しなかった4.2.3の結果を記載した。InertSep ME-2の場合、0.2 M アスコルビン酸での還元操作を加えると、特にAmの結果において回収率が低下するこ とがわかった。Pu、Uについては、若干の回収率の低下がみられた。塩酸ヒドロキシル アミンでの還元操作は4.2.3における還元操作なしの結果と比較して大きく変わらない ことがわかった。

回収率R'(%)(3 試料の平均値 ± SD')				
核種	0.2 M	0.2 M	4.2.3 結果	
	アスコルビン酸	塩酸ヒドロキシルアミン	(還元剤未使用)	
Pu	$75\pm3$	$92\pm2$	$87\pm4$	
U	$86 \pm 3$	$101 \pm 1$	$113 \pm 3$	
Am	$58\pm5$	94 ± 1	$95 \pm 3$	

表 4.9 InertSep ME-2 における還元剤の種類及び有無の違いによる回収率の比較



図 4.7 InertSep ME-2 における還元剤の種類及び有無の違いによる回収率の比較

(4) 考察

ノビアスキレート PA-1及びInertSep ME-2において、アスコルビン酸で還元操作を実施した場合、全ての核種について回収率が低下することがわかった。ただし、4.2.3における結果でも、アスコルビン酸が添加された溶液の回収率は低下していたことから、アスコルビン酸の存在が影響を与えていると考えられる。

一方、塩酸ヒドロキシルアミンを還元剤として用いた場合は、4.2.3における還元操作 なしの結果と比較して大きく変わりないことから、ノビアスキレート PA-1及び InertSep ME-2を用いる際の試料の価数調整操作は、実施不要と考えられる。また、試料 中に存在するPuの価数状態は固相抽出剤による回収率に影響しないと考えられる。

#### 4.2.5 塩共存模擬試料回収率

(1) 目的

それぞれの固相抽出剤(DGAレジン、ノビアスキレート PA-1及びInertSep ME-2)に おいて、標準試料(純水)及び模擬試料(1.4 M硝酸ナトリウム溶液)による測定結果 への影響を確認し、回収率、処理時間、操作性等を考慮して、脱塩処理に使用する最適 な固相抽出剤を選定する。

(2) 方法

DGAレジンの場合、純水10mL及び1.4 M硝酸ナトリウム溶液10mLにトレーサとして Pu-242:約0.07 Bq、Am-241:約0.07 Bq、 U-232:約0.05-0.08 Bqを添加後、還元剤を加 え加温し、放冷後フィードした。

ノビアスキレート PA-1及びInertSep ME-2の場合、1.4 M硝酸ナトリウム溶液10 mLに トレーサとしてPu-242:約0.07 Bq、Am-241:約0.07 Bq、U-232:約0.05-0.08 Bq及び緩 衝溶液として0.1 M酢酸アンモニウム溶液を添加した。カートリッジはコンディショニ ング後、pH5の緩衝液で十分に洗浄したものを使用した。それぞれの条件で3検体ずつ 実施し、溶離液で回収した溶液を電着し、α線スペクトロメータで測定した。

また、追加の検討項目として、それぞれの固相抽出剤においてフィード後の洗浄操作 による回収率への影響を確認した。洗浄には、DGAレジンに対しては3 M硝酸を、ノビ アスキレート PA-1及びInertSep ME-2に対してはpH5に調整した緩衝溶液(0.1 M酢酸ア ンモニウム溶液)を用い、それぞれ2 mL×5回(計10 mL)の洗浄操作を行った。

また、4.2.1、4.2.2、4.2.3及び4.2.4で得られた結果より、通液方法はマニホールドを用 いた吸引方式(通液速度は、約5–10 mL/min)とし、溶離液はDGAレジンでは0.1 Mシュ ウ酸水素アンモニウム、ノビアスキレートPA-1及びInertSep ME-2では3 M硝酸を用い電 着前に溶離液を蒸発乾固し、ノビアスキレートPA-1及びInertSep ME-2においては試料 のpHを5に調整し、価数調整は実施しないこととした。

なお、平均回収率*R*'及び標準偏差*SD*'は(4.5)式から(4.8)式を用いて算出した。測 定器の条件を以下に記載する。

【*α*線スペクトロメータ】

計数効率: 26.72-27.28% 測定時間: 80,000秒

※BGは、100,000秒測定において全ROIで5カウント前後のため考慮しない。

(3) 結果

【DGAレジン】

表4.10及び図4.8にDGAレジンを用いて分析した標準試料と模擬試料の比較を記載した。模擬試料については、フィード後に3 M硝酸で洗浄操作をした場合の回収率も合わせて確認した。

	回収率R'(%	R'(%)(3 試料の平均値 ± SD')	
核種	標準試料	模擬試料	模擬試料
_		(洗浄なし)	(洗浄あり)
Pu	$69\pm19$	$56\pm28$	$64\pm2$
Pu U	$69 \pm 19$ $7 \pm 2$	$56 \pm 28$ $77 \pm 13$	$64 \pm 2$ $53 \pm 1$

表 4.10 標準試料と模擬試料における回収率の比較(DGA レジン)



図 4.8 標準試料と模擬試料における回収率の比較(DGA レジン)

DGAレジンを用いた場合、標準試料及び模擬試料において、全ての核種で回収率の ばらつきが大きく、特に標準試料ではU及びAmで回収率が悪いことがわかった。また、 フィード後の洗浄操作により、回収率が安定しばらつきが少なくなることがわかった。 【ノビアスキレート PA-1】

表4.11及び図4.9にノビアスキレート PA-1を用いて分析した標準試料と模擬試料の 比較を記載した。模擬試料については、フィード後に最適pHに調整した緩衝溶液で洗 浄操作をした場合の回収率も合わせて確認した。

表 4.11 標準試料と模擬試料における回収率の比較(ノビアスキレート PA-1)

	回収率R'(%	b) (3 試料の平均値 ± SD')	
核種	+西 ※#==+小	模擬試料	模擬試料
	惊华矾州	(洗浄なし)	(洗浄あり)
Pu	$85\pm2$	$75\pm0.4$	$58\pm9$
Pu U	$85 \pm 2$ $101 \pm 4$	$75 \pm 0.4$ $92 \pm 2$	$58 \pm 9$ $67 \pm 19$

※ 標準試料の結果は、4.2.3 における pH5 の結果より転記した。



図 4.9 標準試料と模擬試料における回収率の比較(ノビアスキレート PA-1)

ノビアスキレート PA-1を用いた場合、標準試料及び模擬試料において、全ての核種 で安定して高い回収率が得られた。また、フィード後の最適pHに調整した緩衝溶液で の洗浄操作により、洗浄操作なしに比べて全ての核種において回収率の平均値は小さ くなり、ばらつきは大きくなることがわかった。

### [InertSep ME-2]

表 4.12 及び図 4.10 に InertSep ME-2 を用いて分析した標準試料と模擬試料の比較を記載 した。模擬試料については、フィード後に最適 pH に調整した緩衝溶液で洗浄操作をした 場合の回収率も合わせて確認した。

	回収率R'(%)	回収率R'(%)(3 試料の平均値 ± SD')	
核種		模擬試料	模擬試料
	悰毕讯科	(洗浄なし)	(洗浄あり)
Pu	$87\pm4$	$79\pm2$	$64\pm2$
Pu U	87 ± 4 113 ± 3	$79 \pm 2$ $96 \pm 1$	$64 \pm 2$ $89 \pm 14$

表 4.12 標準試料と模擬試料における回収率の比較(InertSep ME-2)

<sup>※</sup> 標準試料の結果は、4.2.3 における pH5 の結果より転記した。



図 4.10 標準試料と模擬試料における回収率の比較(InertSep ME-2)

InertSep ME-2 を用いた場合、標準試料及び模擬試料において、全ての核種で安定して高い回収率が得られた。また、フィード後の最適 pH に調整した緩衝溶液での洗浄操作により、洗浄操作なしに比べて全ての核種において回収率の平均値は小さくなり、U 及び Am においては、ばらつきは大きくなることがわかった。

(4) 考察

DGAレジンは標準試料及び模擬試料ともに回収率のばらつきが大きく、分析方法の 再検討が必要と思われる。ノビアスキレート PA-1及びInertSep ME-2は、DGAレジンと 比較して、安定して高い回収率が得られた。

フィード後の洗浄操作(10 mL)による回収率の変化は、DGAレジンの場合、全ての 核種で回収率が向上し、ばらつきも小さい結果となった。一方、ノビアスキレート PA-1及びInertSep ME-2の場合は、洗浄操作なしに比べて全ての核種において回収率の平均 値は小さくなり、ばらつきは大きくなることがわかった。これは、核種の吸着が弱く、 洗浄により流出したと考えられる。これより、DGAレジンにおいては、洗浄操作(10 mL)は必要であり、ノビアスキレート PA-1及びInertSep ME-2においては、溶離液の塩 濃度を下げるために、洗浄操作は必要なものの、その量については検討する必要がある と思われる。

なお、洗浄液量などについて、4.2.5の試験後に、メーカへ確認したところ、緩衝溶液 より純水洗浄のほうが適しているという情報を得たため、ステップ2以降は純水(3 mL) で洗浄することにした。

4.3 ステップ1のまとめ

4.2 の結果及び考察から、固相抽出剤としては、ノビアスキレート PA-1 または InertSep ME-2 のどちらかを選定することが望ましいと考えられる。また、4.2.3 における結果より、pH に よる回収率の変動が少なく、適用可能な pH 範囲の広い InertSep ME-2 の方が固相抽出剤として は適していると考えられる。

なお、塩濃度をより低下させることを目的とした試料フィード後の洗浄操作を行う場合は、 4.2.5 より緩衝溶液(1.4 M 硝酸ナトリウム溶液) 10 mL を用いると回収率のばらつきが大きく なってしまうため、メーカ推奨の純水 3 mL での洗浄操作に変更し、ステップ 2 以降の試験を 実施することとした。

ステップ1の結果をまとめると、最適条件は表 4.13 の通りである。この結果をもとに、ステ ップ2以降の試験を進めた。

項目	本試験で得られた最適条件
固相抽出剤	InertSep ME-2
涌汯古江	・ マニホールドによる吸引方式(約5–10 mL/min)
通报力运	・ 試料フィード後に純水3 mLで洗浄操作を加える
溶離液	3 M 硝酸
pН	5
試料の価数調整	不要
その他	<ul> <li>α線スペクトロメータを用いる場合は、蒸発乾固操</li> </ul>
	作を加える

表 4.13 ステップ1のまとめ

#### 5. ステップ2 最適固相抽出剤ばらつき評価試験

#### 5.1 概要

ステップ1において得られた結果(表 4.13)を用いて、標準試料(純水)及び模擬試料(1.4 M 硝酸ナトリウム溶液)の分析を行い、硝酸塩を除去するために用いる固相抽出剤の回収率のば らつきを評価した。試験における分析フローは「付録 分析フロー図」に示した。

#### 5.2 方法

InertSep ME-2 を用いて、標準試料及び模擬試料の分析を各 10 件ずつ行い、固相抽出剤の回 収率のばらつきを評価した。試料溶液 10 mL にトレーサとして Pu-242:約 0.4 Bq、Am-241:約 0.4 Bq、U-232:約 0.4 Bq 及び緩衝溶液として 0.1 M 酢酸アンモニウム溶液を添加し、各溶液を pH5 に調整した。固相抽出剤への試料の通液は、マニホールドによる吸引方式(約 5–10 mL/min) とした。試料は pH5 に調整し、フィード後はメーカに推奨された純水(3 mL)で洗浄した。溶 離液(3 M 硝酸)で回収した溶液を電着し、α線スペクトロメータで測定した。

なお、平均回収率*R*'及び標準偏差*SD*'は(4.5)式から(4.8)式を用いて算出した。測定器の条件を以下に記載する。

【*α*線スペクトロメータ】

計数効率: 26.59-27.56% 測定時間: 80,000秒

※BG については、100,000 秒測定において全 ROI で 5 カウント前後のため、考慮しない。

#### 5.3 結果

表 5.1 及び図 5.1 に InertSep ME-2 で 10 件、分析操作を実施した結果を記載する。標準試料及び模擬試料において、全ての核種で安定して高い回収率が得られた。

表 5.1	最適固相抽出剤は	<b>ずらつき評価試験</b>
	回収率R'(%)	
核種	(10 試料の3	平均值 ± SD′)
	標準試料	模擬試料
Pu	$83\pm3$	$77\pm3$
U	$104\pm4$	$104 \pm 4$
Am	$96\pm 5$	98 ± 3

- 24 -



図 5.1 最適固相抽出剤ばらつき評価試験

5.4 考察

本項目において、標準試料及び模擬試料を10件ずつ検証した結果、全ての核種において、大きなばらつきなく高い回収率が得られた。一方、U及びAmに比べ、Puは回収率が若干低かった。また、洗浄溶液にメーカ推奨の純水3mLを用いることで、4.2.5で確認された洗浄操作による回収率のばらつきはなく、変動係数もそれぞれの核種で3.4-4.9%だった。また、4.2.5の洗浄操作無しで得られた回収率と同程度の結果である事を確認した。これらの結果から、InertSep ME-2を用いた分析により、1.4 M 硝酸ナトリウムが存在していても、約80%以上でPu、U及びAm を回収できることを確認した。

#### 6. ステップ3 実廃液模擬試験

#### 6.1 概要

ステップ1において得られた結果(表 4.13)を用いて、J-MOX分析済液処理工程の実廃液を 模擬した試料条件で試験を実施する。また、比較試料として標準試料(純水)についても試験 を実施した。本試験において、回収率のばらつき評価を行い、J-MOX分析済液処理の放射能濃 度分析に適用できるか検証した。試験における分析フローは「付録分析フロー図」に示した。

6.2 方法

InertSep ME-2 を用いて、標準試料及び表 6.1 に示す放射能濃度及び組成に基づき作製した模 擬廃液試料(1.4 M 硝酸ナトリウム溶液)の分析を各 10 件ずつ行い、固相抽出剤の回収率(塩 の除去)のばらつきを評価する。試料溶液 50 mL に、実廃液を模擬して下記に示す放射能濃度 でトレーサを添加し、緩衝溶液として 0.1 M 酢酸アンモニウム溶液を添加し、各溶液を pH5 に 調整した。固相抽出剤への試料の通液は、マニホールドによる吸引方式(約 5–10 mL/min)とし た。試料は pH5 に調整し、フィード後は純水で洗浄した。溶離液(3 M 硝酸)で回収した溶液 を2インチ試料皿に入れ、蒸発乾固したものを ZnSα線シンチレーションカウンタで測定した。

なお、平均回収率R及び標準偏差SDは(4.1)式から(4.4)式を用いて算出した。測定器の条件を以下に記載する。

【ZnS α 線シンチレーションカウンタ (JDC-862、アロカ)】

- 計数効率 : 23%
- 測定時間 : 5,400 秒
- BG 測定時間 : 54,000 秒
- BG 計数 : 227 count

表 6.1 模擬廃液試料の放射能濃度と組成

項目	条件
放射能濃度	$2.0 \times 10^{-3}$
$(Bq(\alpha)/mL)$	5.0 ~ 10
	Pu-242 (8%)
核物質組成	Am-241 (Puベース 2%)
	U-232 (92%)

6.3 結果

表 6.2 及び図 6.1 に InertSep ME-2 で 10 件ずつ分析操作を実施した測定結果 (ZnS α 線シンチ レーションカウンタ)を記載する。図 6.2 に作成した試料皿の写真を示す。

標準試料及び模擬廃液試料において、70%以上の安定した回収率が得られた。また、図 6.2 より、模擬廃液試料の分析における溶離液には測定の妨害となりうる塩がほとんど含まれていないことがわかった。

表 6.2 実廃液模擬試験結果(ZnSα線シンチレーションカウンタ)

種類	回収率R(%) (10 試料の平均値 ± SD)
標準試料	$80\pm7$
模擬廃液試料	$75\pm8$



図 6.1 実廃液模擬試験結果(ZnS a 線シンチレーションカウンタ)

#### JAEA-Technology 2021-011



図 6.2 試料皿の写真 (左側 2 列が模擬廃液試料、右側 2 列が標準試料を蒸発乾固したもの)

6.4 考察

本試験において、標準試料及び模擬廃液試料を10件ずつ検証し、ZnS α線シンチレーション カウンタで測定した結果、InertSep ME-2を用いた分析により、70%以上の回収率を得られるこ とがわかった。また、模擬廃液試料と標準試料の結果及び試料皿の写真を比較した結果、塩の 析出が見られなかったことから、本前処理法で十分に塩の除去ができることを確認した。ステ ップ2の結果と比較して、回収率のばらつきが大きい(変動係数9.2–11.1%)のは、測定機器が 異なること、添加したトレーサの放射能が小さいためと考えられる。

#### 7. まとめ

本試験では、「ステップ1 最適固相抽出剤選定試験」、「ステップ2 最適固相抽出剤ばらつき 評価試験」及び「ステップ3 実廃液模擬試験」の3つのステップに分けて実施した。これらの試 験では、最適な固相抽出剤の選定及び最適な分析条件の決定、最適な固相抽出剤を用いた際のば らつき評価、並びに実廃液の模擬試料を用いた回収率の評価を行うことができた。以下に、その 結果の概要について示す。

(各試験結果の概要)

○ステップ1 最適固相抽出剤選定試験

・ 通液方法及び通液速度の調整

通液方法及び通液速度の調整において、自重落下方式及び吸引方式の通液時間を確認 し、結果として、吸引方式(約5–10 mL/min)を適用することとした。

溶離液の測定への影響

複数の溶離液の候補(0.1 Mシュウ酸水素アンモニウム、0.01 M硝酸+0.05%アスコル ビン酸、3 M硝酸)を用いたときの測定結果への影響を評価し、結果として、DGAレジン は0.1 Mシュウ酸水素アンモニウム、ノビアスキレート PA-1及びInertSep ME-2は3 M硝 酸、を適用することとした。また、測定にα線スペクトロメータを用いる場合は、蒸発乾 固操作を加えることが望ましいと考えられる。

・ pH-回収率相関

試料のpHによる回収率の変化を評価し、結果として、ノビアスキレート PA-1及び InertSep ME-2ともに、最適pHとしてpH5を適用することとした。

価数調整要否

分析手順において試料を還元させる必要があるか検討し、結果として、価数を変化さ せた場合でも回収率に大きな変動は見られなかったことから、価数調整は不要とした。

· 塩共存模擬試料回収率

各固相抽出剤を用いて、標準試料(純水)及び模擬試料(1.4 M硝酸ナトリウム)において分析を行い、回収率を評価した。結果として、ノビアスキレート PA-1及びInertSep ME-2どちらも安定して高い回収率を得られた。また、試料のフィード後に純水3 mLによる洗浄操作を加えることとした。

上記5つの試験結果から、全α放射能濃度分析のための脱塩処理に用いる固相抽出剤としてノ ビアスキレート PA-1及びInertSep ME-2が候補となったが、そのうち、pH2–7の範囲において高 い回収率が得られたInertSep ME-2を最適な固相抽出剤として選定した。

○ステップ2 最適固相抽出剤ばらつき評価試験

ステップ1において選定した固相抽出剤(InertSep ME-2)及び最適な分析条件を用いて、標 準試料(純水)及び模擬試料(1.4 M 硝酸ナトリウム)の分析を行い、α線スペクトロメータで 測定し、固相抽出剤の回収率(塩の除去)のばらつきを評価した。その結果、安定して高い回 収率を得られることを確認した。

### ○ステップ3 実廃液模擬試験

ステップ1において選定した固相抽出剤(InertSep ME-2)及び最適な分析条件を用いて、J-MOX分析済液処理工程の実廃液を模擬した試料条件(表 6.1 参照)に調整した標準試料(純水) 及び模擬廃液試料(1.4 M 硝酸ナトリウム)で回収率(塩の除去)のばらつきを評価した。その 結果、標準試料及び模擬試料ともに約70%以上の回収率が得られ、塩の析出も見られなかった。

本試験で得られた結果により、JNFL が考案した分析前処理操作は、制約条件(作業スペース、 分析時間、試薬制限)の下、本試験で得られた最適条件をもって、高い回収率を確保しつつ、測 定に支障のない硝酸塩除去ができると考えられる。また、脱塩処理法の一つである鉄共沈マウン ト法では前処理から測定までに約2日間を要していたが、本試験で確立した処理法では前処理か ら測定まで約1日で実施できる。

以上より、これらの成果は、全 α 放射能濃度分析のための脱塩処理方法の確立に貢献するもの である。

### 参考文献

- 桜井 直行,他:"動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所 標準分析作業法 放出管理編", PNC TN8520 93-003 (1994), 410p.
- 2) H. Tazoe, et al.: "Determination of strontium-90 from direct separation of yttrium-90 by solid phase extraction using DGA Resin for seawater monitoring", Talanta, 152, pp.219-227 (2016).
- K. Kołacińska, et al.: "Sequential injection analysis system with DGA resin for sample pretreatment in ICP-MS determination of <sup>239</sup>Pu in nuclear industry samples", Microchem. J., 152 104426 (2020).

付録 分析フロー図

ステップ1 通液方法及び通液速度の調整

DGA レジン、ノビアスキレート PA-1、InertSep ME-2



# ステップ1 溶離液の測定への影響評価



1項目につき、3検体ずつ実施







※各 pH につき、3 検体ずつ実施 なお、pH4-6 については、Pu のみ追試験を実施

ステップ1 価数調整要否 ノビアスキレート PA-1、InertSep ME-2 (吸引方式(約 5-10 mL/min)) - 純水 10 mL + トレーサ ( <u>還元剤の検討</u> ( 0.2 M 塩酸ヒドロキシルアミン) 0.2 M 塩酸ヒドロキシルアミン 1 mL または 0.2 M アスコルビン酸 1 mL 約1分加温 ← 0.1 M 酢酸アンモニウム 10 mL 最適pH(pH5)に調整 フィード液は廃棄保管 <----- 3 M 硝酸 10 mL(溶離液) 溶離液の蒸発乾固 ←───(1+19)硫酸 + チモールブルー試薬 <----- (1+1) アンモニア水 ←── (1+19) 硫酸 電着 (DC 1 A, 2h) ←── (1+1) アンモニア水 電着 (DC1A, 1min) α 線スペクトロメータ

※1項目につき、3検体で実施



# ※1 項目につき、3 検体で実施 なお、\*の操作を加えるケースも実施



なお、\*の操作を加えるケースも実施

# ステップ2



固相抽出剤への試料等の通液は、吸引方式にて実施

# ステップ3



※標準試料、模擬廃液試料は10検体で検討 固相抽出剤への試料等の通液は、吸引方式にて実施 This is a blank page.