技術資料

研究施設から発生する廃棄物に対する体系的な放射能分析法

亀尾 裕^{1,*}, 石森 健一郎¹, 原賀 智子¹, 島田 亜佐子¹,
片山 淳¹, 中島 幹雄^{1,†}, 高橋 邦明¹

Systematic Analysis Method for Radioactive Wastes Generated from Nuclear Research Facilities

Yutaka KAMEO^{1,*}, Ken-ichiro ISHIMORI¹, Tomoko HARAGA¹, Asako SHIMADA¹,
Atsushi KATAYAMA¹, Mikio NAKASHIMA^{1,†} and Kuniaki TAKAHASHI¹

¹Nuclear Cycle Backend Directorate, Japan Atomic Energy Agency, 2-4 Shirane, Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195, Japan

(Received November 30, 2010 and accepted in revised form March 18, 2011)

Analytical methods have been developed for the simple and rapid determination of radioactive nuclides, which are selected as important nuclides for the safety assessment of the disposal of wastes generated from research facilities. We advanced the development of a high-efficiency nondestructive measurement technique for γ -ray-emitting nuclides, simple and rapid methods for the pretreatment of hard-to-dissolve samples and subsequent radiochemical separation, and rapid determination methods for long-lived nuclides. In order to establish a system to analyze the important nuclides in various kinds of sample, actual radioactive wastes such as concentrated liquid waste, activated concrete, and metal pipes were analyzed by the present method. The results showed that the present method was well suited for a rapid and simple determination of low-level radioactive wastes generated from research facilities.

KEYWORDS: *radioactive waste, radiochemical analysis, nondestructive gamma ray measurement, beta ray spectrometry, resonance ionization mass spectrometry, accelerator mass spectrometry, microwave heating, solid phase extraction*

I. 緒 言

放射性廃棄物の処分にあたっては、廃棄物一体ごとに、その中に含まれる核種の種類と濃度を確認する必要がある。この放射能濃度の確認方法としては、処理前の廃棄物試料に対して放射化学分析を行う原廃棄物分析法や、あらかじめ放射化学分析により求めた難測定核種と key 核種との相関関係と個々の廃棄物の非破壊測定結果を組み合わせるスケーリングファクタ法などがある¹⁾。いずれの方法を適用する場合にも、廃棄物から採取した多数の試料に対する放射化学分析を行わなければならない。

これまで、このような廃棄物試料の放射化学分析には、文部科学省放射能測定法シリーズ²⁾に定められている手法などが適用されてきた。しかし、この手法は、煩雑な放射化学分離を精密に行う精度の高い分析法であるため、試料数が多い場合にはその分析費用は膨大となる。一方、国外

における対象分野では、米国エネルギー省が制定した DOE Methods for Evaluating Environmental and Waste Management Samples (DOE Methods)³⁾が広く知られている。DOE Methods では環境試料のほか、廃棄物試料に対する適用性も考慮されているが、放射能レベルや共存核種が多様である廃棄物試料に対して十分な最適化が行われているとはいえない。一部の核種(⁶³Ni, ⁹⁹Tc 等)に対しては迅速な分離手法が取り入れられているものの、処理が困難な有機溶媒を使用した抽出や煩雑な化学分離を行わなければならない核種もあり、日本原子力研究開発機構(原子力機構)で実施が予定されている廃棄物試料の分析にそのまま適用することはできない。そこで筆者らは、これらの従来の分析法に関わる問題点を考慮し、廃棄物分析を簡易かつ迅速に進めるための分析法(簡易・迅速分析法)を開発することにより、分析費用の大幅な削減と効率的な放射能データの取得を目指している。この簡易・迅速分析法は、国内では初めて種々の放射性廃棄物を対象として、体系的に整備された分析法であり、バックエンド分野における幅広い活用が期待される。本技術資料では、この簡易・迅速分析法を原子力機構から発生した種々の廃棄物試料に

¹ ㈱日本原子力研究開発機構 バックエンド推進部門

* Corresponding author, E-mail: kameo.yutaka@jaea.go.jp

† 現在、(財)核物質管理センター(Nuclear Material Control Center)

対して適用し、分析法としての妥当性および有効性について確認したので、その内容について詳しく報告する。

II. 分析法の概要

1. 基本分析フロー

本報では、原子力機構から発生する主要な低レベル放射性廃棄物として、濃縮廃液、セメント固化体、焼却灰、金属、熔融固化体を対象とした。また、分析対象核種は、原子力科学研究所(原科研)および大洗研究開発センターで保管している廃棄物を対象に予備的に抽出された処分安全評価上、重要と考えられる28核種⁴⁾(³H, ¹⁴C, ³⁶Cl, ⁴¹Ca, ⁶⁰Co, ^{59,63}Ni, ⁹⁰Sr, ⁹⁴Nb, ⁹⁹Tc, ^{108m}Ag, ¹²⁹I, ¹³³Ba, ¹³⁷Cs, ^{152,154}Eu, ^{166m}Ho, ^{234,235,238}U, ^{238,239,240,242}Pu, ^{241,243}Am, ^{242,244}Cm)とした。これらの核種に対する基本分析フローを Fig. 1 に示す。

本分析フローの構築においては、それぞれの核種分析に対する簡易化・迅速化のみならず、対象核種すべてを定常的に分析した場合の作業量が最小となるように、従来分析法とは異なる観点から分離・分析法の見直しを行った。また、予定されている分析試料数が膨大(原子力機構全体で約5,000試料)であることから、発生する二次廃棄物の性状や量についても考慮し、極力、発生する廃棄物は可燃性であること、有機溶媒などの難処理物が発生しないこと、等を本フロー構築の要件とした。この結果、分析フローの簡易化・迅速化に有効と考えられる要素技術として、① γ 線放出核種に対する非破壊高効率測定法、②多量の試料を溶解できる効率的な前処理法、③ $\alpha\cdot\beta\cdot X$ 線放出核種に対する迅速分離法、④長半減期核種等に対する迅速測定法、についてそれぞれ開発を行った。

Figure 1 に示すように本フローによる分析においては、採取した試料を粉碎・攪拌等により均一化した後、一部を採取し非破壊 γ 線測定を行う。この測定は逆同時測定と同時測定を組み合わせた多重 γ 線測定法により、⁶⁰Coなどの廃棄物中に多量に存在する核種に起因するバックグラウンド計数を低減しながら、微量の⁹⁴Nb, ^{108m}Agなどを定量する。その他の $\alpha\cdot\beta\cdot X$ 線放出核種については、試料マトリックスや核種の性状に応じて、加熱、アルカリ融解、酸分解法を適用し、特に酸分解については、試料と酸をテフロン製の密閉容器に入れてマイクロ波を用いて加熱することで、核種を容器内に保持しながら迅速かつ効率的な溶解を行う。前処理後の試料溶液については、従来の溶媒抽出法等に替わり、固相抽出樹脂を用いることで迅速かつ二次廃棄物発生量を抑制した放射化学分離を行う。分離後の試料に対する放射能測定には、従来の測定法に加え、 β 線スペクトロメトリ、加速器質量分析および共鳴電離質量分析法等を適用し迅速な定量を行う。以下に、個々の分析手法の内容を詳しく示す。

2. 非破壊 γ 線測定法(⁹⁴Nb, ^{108m}Ag, ¹³³Ba, ^{152,154}Eu, ^{166m}Ho)

通常、 γ 線放出核種には高純度 Ge 検出器(HPGe)を用いた非破壊測定が適用されるが、HPGeのみによる測定では、共存核種のコンプトン散乱に起因するバックグラウンド計数の増加により、測定対象核種の検出限界が高くなることが問題であった。このため、逆同時測定と同時測定を組み合わせた多重 γ 線測定法を適用し、微量核種の検出限界の改善を図った。多重 γ 線測定装置の構成を Fig. 2 に示す。本装置は各4台のGe検出器およびコンプトンサプレッサ用ガード検出器(BGO検出器)から構成され、測定試料を正四面体で取り囲むようにこれらの検出器が配置されている。データ収集には、原子力機構の原子力基礎工学部門で開発された4 π -Geスペクトロメータ用データ収集システム⁵⁾を使用する。本測定法では、異なるGe検出器で同時に検出された2つの γ 線のエネルギー値をX軸とY軸とする2次元マトリックスを作成することにより、コンプトン散乱に起因するバックグラウンド計数を大幅に低減し、目的のピークを明瞭に識別することが可能である。

3. 不揮発性核種(⁴¹Ca, ^{59,63}Ni, ⁹⁰Sr, U, Pu, Am, Cm)分析法

(1) 前処理法

$\alpha\cdot\beta\cdot X$ 線放出核種に対する放射化学分析を行うためには、まず前処理として試料を溶液化することが必要である。熔融固化体やコンクリート等の難溶解性試料に従来の酸分解法^{6,7)}を適用した場合、すべての重要核種の分析に必要な10g程度の試料を溶解するのに、2週間程度の長時間を要する。そこで、マイクロ波加熱を用いた試料溶解フローを作成し、難溶解性試料に対する前処理を迅速化した⁸⁾。マイクロ波加熱酸分解法では、試料1g程度を硝酸やフッ化水素酸とともにテフロン製密閉容器1本に入れ、マイクロ波出力を徐々に上げながらこの容器を最大で6本同時に加熱する。分析に必要な試料量が処理できるまで、この加熱操作を繰り返す。

試料にCaが含まれている場合は、フッ化物沈殿が生成するので、いったん、蒸発乾固した後、過塩素酸を用いて再度加熱することにより、残渣のない試料溶液を調製する。焼却灰やセメント固化体のようにSiがガラス構造をもたず、Ca含有量が多い(20wt%以上)試料は、まず混酸(塩酸+硝酸)を用いたマイクロ波加熱により金属元素を抽出し、続いてSiを含む残渣をフッ化水素酸により分解除去の方が効率的である。マイクロ波加熱酸分解法による前処理において主要成分の損失がないことは、認証値のある高炉スラグ標準物質等を用いて確認している。本前処理法では、密閉性の高い分解容器を用いて加熱を行うため、突沸などによる試料の飛散が起らず、放射性核種を保持しながら安全な溶解が可能である。密閉容器には安全弁が設けられているが、容器内の圧力が高くなり過ぎないよう

Fig. 1 Basic flow of the simple and rapid analysis method for radioactive waste samples

Fig. 2 Schematic diagram of the multiple γ -ray detection system

ADC-DSP: analog-to-digital converter and digital signal processing board, FAST-TIM: fast timing signal detecting board, COINCI: coincidence signal processing board, VME Bus Adaptor: VME bus adaptor for connecting to host computer.

に、事前に加熱条件の検討を行っておくことが必要である。

なお金属配管など廃棄物表面のみが汚染された試料に対しては、試料溶液中のマトリックス元素を増やさないように、塩酸および硝酸を用いた酸浸漬法を適用することが望ましい。

(2) ^{41}Ca 分析法

試料溶液を、陰イオンおよび陽イオン交換樹脂に通液してアルカリ土類金属を粗分離し、再度、陽イオン交換樹脂に通液し、Eu, Ba, Sr と Ca とを分離する。分離後の Ca はシュウ酸カルシウム沈殿として回収し、レーザー共鳴電離質量分析法(RIMS)により ^{41}Ca と ^{46}Ca の同位体比を求め、 ^{41}Ca の放射能を定量する。 ^{41}Ca に対する質量分析では、同重体の ^{41}K や 1 amu 違いで大量に存在する ^{40}Ca の影響が問題となっていた。この問題に対して、RIMS 法の適用により Ca に対する元素選択性を高めるとともに、回転電場偏向システムを取り入れた RIMS 装置を新規に開発した結果、アバンダンス感度(1 amu 違いの質量間でのダイナミックレンジ)を向上させた測定が可能となった⁹⁾。

(3) $^{59,63}\text{Ni}$ 分析法

$^{59,63}\text{Ni}$ に対しては、固相抽出樹脂の Ni-Resin (Eichrom 製)を用いることで、試料溶液からの Ni の選択的な分離が可能となるが、Fe や Ca が含まれると Ni の固相抽出を阻害するため、これらの元素が含まれる場合は、イオン交換分離によりあらかじめ粗分離を行う。特に Ca の存在は、固相抽出樹脂カラムを閉塞させる原因となるため注意を要する。

測定に関しては、一般に ^{59}Ni 等の X 線測定には、Si (Li) 検出器 (Si-LEPS, Low Energy Photon Spectrometer) が使用されるが、測定効率がより大きな Ge-LEPS 検出器を用いることで測定時間を Si-LEPS に比べ 1/20 以下に短縮することが可能である。Ge-LEPS は Si-LEPS に比べ、エネルギー分解能が若干低く、隣接する X 線ピークの裾が重なり合うが、ピークフィッティングを行えば、 ^{59}Ni から放出される X 線ピークを正確に求めることが可能である¹⁰⁾。 ^{63}Ni の測定には、液体シンチレーションカ

Fig. 3 Ratio of measured ^{90}Sr radioactivity to expected radioactivity as a function of elapsed time from the separation of ^{90}Sr
Expected radioactivity of ^{90}Sr was 30 Bq.

ウンタ (LSC) を適用する。

(4) ^{90}Sr 分析法

^{90}Sr に対しては、SrRadDisk (EmporeTM) または Sr-Resin (Eichrom 製)を用いることで、廃液等の二次廃棄物量を削減しつつ、試料溶液から選択的に分離する。Ca の存在は、Sr の固相抽出にほとんど影響を与えないが、Ba は Sr とともに固相抽出されるため、試料に Ba が含まれる場合には樹脂量の設定に注意を要する。

通常 ^{90}Sr の定量は、分離後の ^{90}Sr が ^{90}Y と放射平衡に達した後ミルキング操作を行い、 ^{90}Y の β 線を測定することにより行われるが、 β 線スペクトロメトリ法は、放射平衡までの待ち時間とミルキング操作を不用とし、分析の迅速化や廃液発生量の低減に対して極めて有効な方法である¹¹⁾。 ^{90}Sr 分離からの経過時間と ^{90}Sr 定量精度との関係を Fig. 3 に示す。このように、 ^{90}Sr 分離直後から生成する ^{90}Y の影響を受けることなく ^{90}Sr を正確に定量するこ

とが可能である。しかし、 β 線スペクトロメトリにおける ^{90}Sr の検出限界は、約1.2 Bq/gとミルキング法に比べ高いため、試料にほとんど ^{90}Sr が含まれていないと予想される場合には、 ^{90}Sr を分離した後、2週間程度静置し、 ^{90}Sr と ^{90}Y の合計として簡易に放射能を評価する方法が有効である。

(5) U, Pu, Am, Cm 分析法

これらの α 核種は固相抽出樹脂を用いた抽出クロマトグラフィにより迅速な分離を行う^{12,13)}。試料溶液中のUは、4および6価のアクチノイドを吸着するUTEVA-Resin (Eichrom製)により分離する。一部のPuもUTEVA-Resinに吸着するが、これを3価に還元して溶離させた後Uを溶離させ、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)または α 線スペクトロメトリにより定量する。Pu, Am, Cmの分離は、3, 4, 6価のアクチノイドを吸着するTRU-Resin (Eichrom製)を用いて分離する。試料溶液中に Fe^{3+} が存在すると3価のアクチノイドの吸着を阻害するため、このような場合にはアスコルビン酸により Fe^{2+} に還元する。また、 F^- もアクチノイド元素の回収率を低下させる原因となるため、試料の前処理にフッ化水素酸を用いた場合には、マスキング剤として硝酸アルミニウムを添加する。3価の状態ではTRU-Resinに保持させたPu, Am, Cmのうち、Puを4価に調整して吸着させたまま、先にAm, Cmを溶離する。次にPuを3価に還元しTRU-Resinから溶離する。溶離した各フラクションからフッ化ネオジム共沈法により測定用試料を作製し、 α 線測定を行う。このように、マトリックス元素や前処理に用いたフッ化水素酸の影響を抑制しながら、イオン交換法では難しかったPu, Am, Cmの迅速な逐次分離が可能である。

4. 揮発性核種(^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{99}Tc , ^{129}I)分析法

これらの核種は、酸分解を行うと揮発損失することが予想されるため、試料の前処理は、管状炉を用いた加熱法あるいはアルカリ融解法により行う。アルカリ融解は、ニッケル製坩堝に試料1gと水酸化ナトリウム10gを入れ、550°Cで30 min加熱する。 ^3H および ^{14}C に対しては、加熱法により試料からの同時分離を基本的に行うが、 ^{14}C のみを分析対象とする場合には、アルカリ融解法も適用できる。その他の核種(^{36}Cl , ^{99}Tc , ^{129}I)は、基本的にアルカリ融解法により前処理を行い、試料溶液を調製する。一方、金属試料は、アルカリ融解法が適用できないため、 ^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{129}I は加熱法で、 ^{99}Tc は酸浸漬法により試料溶液を調製する。以下に、それぞれの核種の分析手順の概要を示す。

(1) ^3H , ^{14}C 分析法

酸素ガスを流しながら試料を石英製ガラス管内で加熱し(900°C, 1 h), ^3H を含む H_2O はコールドトラップで、 CO_2 は捕集剤(Carbo-SorbE, PerkinElmer製)によりそれぞれ回収する。加熱法では複数の試料を同時に処理するこ

とは難しいが、試料がガラス管に入る大きさであれば、特別な前処理をせずに簡易に ^3H と ^{14}C の分離が行える。一方、 ^{14}C のみを分析する場合には、複数の試料の同時処理を考慮したアルカリ融解法が適用できる。これは、アルカリ融解により調製した試料溶液に硝酸を滴下し、発生させた CO_2 ガスを捕集する方法であり、加熱法では ^{14}C を試料から十分に分離・回収できない場合にも有効である。分離した ^3H と ^{14}C は、それぞれLSCにより β 線測定を行う。

(2) ^{36}Cl 分析法

試料溶液に硝酸銀を添加し、 AgCl として回収することにより、まず ^{36}Cl を粗分離する。その後、 AgCl 沈殿を再溶解し、この中に共存する ^{129}I を、PVP含浸ディスク(SDB-XD, EmporeTMにポリビニルピロリドンを含浸させたもの)に吸着させ、通過液に含まれる ^{36}Cl を AgCl として再度回収する。この沈殿を恒量となるまでよく乾燥させてから低バックグラウンドガスフローカウンタ(LBC)で β 線測定を行う。 ^{36}Cl の測定には、一般にLSCが適用されるが、 Ag の変色等によりクエンチングが起こりやすいことが問題となる。本法では、最終的に回収した AgCl 沈殿に対してまず重量測定を行って回収率を算出し、そのままの試料で放射能測定を行うため、迅速かつ正確な ^{36}Cl の定量が可能である。

(3) ^{99}Tc 分析法

試料溶液にピロ亜硫酸カリウムを加えることにより、 TcO_4^- を TcO_2 に変化させて鉄と共沈させ、ろ液に含まれるNaや ^{137}Cs とTcとを分離する。次に、 TcO_2 を過酸化水素で酸化させて TcO_4^- とし、再度、鉄共沈を行い ^{60}Co 等と分離する。このときの上澄み液をTcRadDisk (EmporeTM)に通液してTcを吸着させ、乾燥させた後、そのままLBCにより β 線測定を行う。通常 ^{99}Tc の低エネルギー β 線を効率よく測定するためには、電着線源の作製が必要となるが、本法では電着作業を省略した迅速な測定が可能である¹⁴⁾。このTcRadDiskを用いた方法は、アルカリ性溶液からTcを回収することが特徴であり、ケイ酸塩の析出が問題となるようなSi含有量の高い試料の分析に対して特に有効である。一方、金属試料等の ^{99}Tc がほとんど検出されない試料に対しては、TEVA-Resin (Eichrom製)による分離を行った後LSC測定を行うことで、検出限界を向上させることが可能である。

(4) ^{129}I 分析法

試料溶液中の残渣をろ別した後、 ^{129}I をAnion-SR Disk (EmporeTM)に吸着させる。次にAnion-SR Diskから溶離させた ^{129}I を含む溶液に硝酸銀を添加し、 AgI 沈殿を回収する。この沈殿を乾燥後、導電性を確保するためNb粉末とよく混合し、加速器質量分析装置(AMS)で $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ の同位体比を求める¹⁵⁾。AMSは非常に高感度であり、 10^{-8} Bq オーダーの ^{129}I を検出できるが、そこまでの検出限界が必要ない場合は、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)による簡易測定が有効である¹⁶⁾。一般的なICP-MSでは、Arガスに含まれる¹²⁹Xeが¹²⁹Iの測定において妨害となるが、反応セルに少量のO₂ガスを流すことにより、この影響を抑制することができる^{17,18)}。

III. 分析法の適用性確認試験

1. 分析試料

II-2～4節に示した分析法の実廃棄物試料に対する適用性を検証するため、①原子力科学研究所の廃液処理施設でセメント固化およびアスファルト固化するために蒸発濃縮された廃液(7試料)、②濃縮廃液をセメントと混練して作製したセメント固化体(1試料)、③可燃性廃棄物の焼却により発生した焼却灰(2試料)、④新型転換炉ふげんから採取した金属配管(7試料)、⑤動力試験炉(JPDR)から採取した金属配管(5試料)を用いた分析試験を実施した。

なお、重要核種のうち、⁴¹Caは放射化コンクリートのみが評価対象となるため、JPDRの生体遮蔽コンクリート(1試料)を対象として、⁴¹Caのみの分析を実施した。

2. 非破壊γ線測定(⁹⁴Nb, ^{108m}Ag, ¹³³Ba, ¹⁵²Eu, ^{166m}Ho)

多重γ線測定法によるJPDR金属試料に対する測定結果をFig. 4に示す。この試料に対しては、通常非破壊γ線測定では、⁶⁰Coと¹³⁷Cs以外のγ線放出核種が検出されなかったが、多重γ線測定法の適用により⁹⁴Nbのピークを明瞭に確認することができた。その他の核種(^{108m}Ag, ¹³³Ba等)は検出限界以下となったが、従来の非破壊測定に比べ検出限界は1/4～1/11に改善された。ふげん金属試料については、⁶⁰Co以外の核種は検出されなかったが、同様の検出限界の改善効果が得られた。通常非破壊γ線測定と多重γ線測定法との検出限界の比較をTable 1に示す。なお、通常非破壊γ線測定法では、高計数率による定量性の低下を避けるため、パイルアップが著しくならない程度に試料を分取している。

多重γ線測定において、通常測定と同程度の検出限界が得られればよい場合は、測定時間を1/16～1/120に短縮することができる¹⁹⁾。本報では多重γ線測定装置が設置されている実験室の許可上、廃液、セメント固化体、および焼却灰試料の測定ができなかったため、これらの試料については通常のHPGe検出器でγ線核種分析を実施した。

3. 不揮発性核種(⁴¹Ca, ⁵⁹, ⁶³Ni, ⁹⁰Sr, U, Pu, Am, Cm)の分析

(1) 前処理

マイクロ波加熱酸分解法は、主に熔融固化体を対象に開発したものであるが、消泡剤(シリコンオイル)やスラッジ等を含む廃液およびコンクリート試料の前処理にも、そのまま適用可能であった。消泡剤等に含まれるSi分をフッ

Fig. 4 Gamma-ray spectrum of a pipe sample measured by the multiple γ-ray detection system

Table 1 Comparison of limit of detection between conventional and multi parameter coincidence methods

Nuclide	Ratio of detection limit to radioactivity concentration of ⁶⁰ Co in sample		A/B
	Conventional method (A)	Multi parameter coincidence method (B)	
⁹⁴ Nb	5 × 10 ⁻⁴	7 × 10 ⁻⁵	7
^{108m} Ag	5 × 10 ⁻⁴	7 × 10 ⁻⁵	7
¹³³ Ba	4 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻⁴	4
¹⁵² Eu	7 × 10 ⁻⁴	9 × 10 ⁻⁵	8
^{166m} Ho	9 × 10 ⁻⁴	8 × 10 ⁻⁵	11

化水素酸により揮発させる際、従来のピーカーとホットプレートを用いた外部加熱法では2週間程度要していたが、マイクロ波加熱法を適用することにより、この操作を

3 日間に短縮することができた。この前処理において試料溶液に Si 分が残留すると、その後に行うイオン交換分離や固相抽出分離の際にケイ酸塩が析出し、カラムの閉塞などの問題を生じさせるため、Si 分を十分に分解除去しておくことが重要である。

一方、セメント固化体および焼却灰試料は、Ca を多く含んでいたため、フッ化水素酸を添加して加熱するとフッ化カルシウムの沈殿が多量に生成し、その後の溶解処理が困難となった。このため、焼却灰等に対しては、熔融固化体を対象としたフローを一部変更し、まず硝酸と塩酸によるマイクロ波加熱とろ過を行い、ろ液に大部分の金属を回収した。その後ケイ酸塩をフッ化水素酸により分解することで、これらの試料に対する残渣の発生を抑制した迅速な前処理が可能となった。固体状の試料であれば、高压分解容器 (100 ml) に 1 g まで、液体試料なら 10 ml までを投入し、同時に 6 g または 60 ml まで処理することが可能である。本報では、各試料の放射能を勘案し、廃液 10 ml、セメント固化体 6 g、焼却灰 3 g、コンクリート 1 g をそれぞれ処理し、以降の核種分析を行った。

金属試料に関しては、硝酸、塩酸および水を 1 : 1 : 4 の割合で混合した溶液に試料の汚染面を 2 時間浸漬し、その後水中で 20 分間超音波洗浄を行った。前処理前後の ^{60}Co の放射能測定結果から、JPDR およびふげん金属試料の放射能除去率に大きな差はなく、本条件により 99% 以上の放射能を試料溶液中に回収できることがわかった。

(2) ^{41}Ca 分析

放射化コンクリート試料の溶解液からイオン交換法により分離した Ca フラクションには、微量の ^{152}Eu が混入していた。通常の X 線スペクトロメトリでは、 ^{152}Eu の混入が大きな問題となるが、Ca だけを選択的にイオン化できる RIMS 測定では特に妨害となることはなかった。放射化コンクリートに含まれる ^{41}Ca の測定例を Fig. 5 に示す。本測定に用いた試料は Itoh ら²⁰⁾ が X 線スペクトロメトリにより ^{41}Ca の放射能濃度を $27 \pm 2.1 \text{ Bq/g}$ と報告している。一方、本 RIMS 測定では $35 \pm 7 \text{ Bq/g}$ と求められ、両者は比較的良好に一致することがわかった。本法では、Ca の分離に 3 日間を要し、コンクリート中の Ca 含有量から求めた回収率は 60% 程度であった。また RIMS 測定においては、1 時間で 1 Bq/g (供試料 1 g) 程度の検出限界が得られた。X 線スペクトロメトリにおける、検出限界は 8 Bq/g (回収率 99%, 供試料 1 g, $2.3 \times 10^5 \text{ s}$ 測定) であり²⁰⁾、大幅な測定時間の短縮と高感度化が図れた。

(3) $^{59,63}\text{Ni}$ 分析

廃液、セメント固化体および焼却灰試料は、腐食生成核種 (CP 核種) に比べ核分裂生成核種 (FP 核種) の濃度が高いため ($^{137}\text{Cs}/^{60}\text{Co} = 10 \sim 4,000$)、Ni-Resin による分離の前に ^{90}Sr 、 ^{137}Cs およびマトリックスとして含まれる Ca を、それぞれ沈殿分離とイオン交換分離により粗分離しておく必要があった。特にセメント固化体や焼却灰試料は

Fig. 5 Detection image of Ca isotopes separated from an activated concrete sample
Labels indicate m/z values.

Ca の含有量が多く、Ni-Resin による分離に先立ち、Ca を除去しておかないとクエン酸カルシウムの沈殿が生成し、カラムの閉塞や除染係数低下の原因となることがわかった。これらの試料に対する回収率を、安定 Ni を添加することにより確認したところ、76~91% であった。

一方、JPDR およびふげん金属試料では、FP 核種および Ca 含有量が少ないため、これらの粗分離を省略することで迅速な分析が可能であった。また、金属試料のステンレス成分に由来する安定 Ni 量から求めた回収率は 96~100% であった。廃液、セメント固化体および焼却灰試料からの Ni の分離は 5 日間、金属試料からの分離は 3 日間程度で行え、 ^{63}Ni および ^{59}Ni の検出限界は、それぞれ 0.03 Bq/g (回収率 80%, 供試料 1 g, $3.0 \times 10^4 \text{ s}$ 測定) と 0.07 Bq/g (回収率 80%, 供試料 1 g, $2.5 \times 10^5 \text{ s}$ 測定) であった。

(4) ^{90}Sr 分析

廃液、セメント固化体および焼却灰試料に対しては、SrRadDisk だけで十分に Sr を単離・精製することが可能であり、さらに、 β 線スペクトロメトリを適用することで、 ^{90}Y との放射平衡を待つことなく短時間で ^{90}Sr を定量することができた。 ^{85}Sr を添加することにより確認した回収率は、93~100% であった。また、廃液試料に対して、従来のミルキング法とスペクトロメトリを比較したところ、 ^{90}Sr に対する定量値は 10% 以内の精度でよく一致することがわかった。Sr の分離から測定までは、半日程度で行うことができ、従来のミルキング法に比べ分析時間の大幅な短縮化が図れた。一方、CP 核種が主体となる金属試料では、イオン交換法により ^{60}Co を除去した後、SrRadDisk による分離と β 線スペクトロメトリを適用したが、 ^{90}Sr は検出限界以下 ($< 1.2 \text{ Bq/g}$, 供試料 1 g) とな

った。そこで再度、イオン交換法による ^{60}Co の除去とSr-Resinを用いた分離を行った後、放射平衡に達するまで2週間以上静置して ^{90}Sr と ^{90}Y の放射能の合計をLSCにより求めた。その結果、検出限界として 0.01 Bq/g が得られた(回収率90%, 供試料1 g, $3.0 \times 10^4\text{ s}$ 測定)。なお、放射平衡に達した試料溶液から ^{90}Sr の放射能を求める場合は、 ^{90}Sr (半減期50.5日)が十分に減衰していることを、試料採取・保管記録などにより確認しておく必要がある。このように、 ^{90}Sr の分析に関しては、対象試料の核種組成に応じて適切な方法を選択することで分析の効率化が図れる。

(5) U, Pu, Am, Cm 分析

これらすべての核種を対象とした一連の α 核種分析フローにより、廃液、セメント固化体および焼却灰試料の分析を行い、各回収フラクションに混入する妨害核種の影響を調べたところ、本フローにより十分な分離性能が得られ、定量値に大きな誤差は生じていないことが確認できた。III-3-(1)項で述べたように、廃液試料等のSiを含む試料の前処理にはフッ化水素酸を用いるため、試料溶液中には微量のフッ化物イオンが残留し、これがアクチノイド元素の回収率を低下させる原因となることがわかった。この対策として、硝酸アルミニウムをマスキング剤として試料溶液に $2 \times 10^{-3}\text{ mol}$ 添加した。各試料にスパイクした ^{233}U 、 ^{242}Pu および ^{243}Am を測定したところ、回収率はUが74~98%、Puが74~100%、Amが69~94%であった。一方、金属試料に関しては、試料溶液中に高濃度で存在する Fe^{3+} により、アクチノイド元素の吸着が阻害され回収率が低下した。そこで試料溶液に Fe^{3+} とのモル比で1.3倍のアスコルビン酸を添加し Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元した結果、いずれの金属試料に対しても廃液試料等に適用したのと同様のフローでアクチノイド元素を分離・回収することができ、その回収率はUが99~100%、Puが98~100%、Amが81~100%であった。

ICP-MSを用いた ^{238}U の検出限界は、 $5 \times 10^{-4}\text{ Bq/g}$ (回収率90%, 供試料0.1 g)であった。また、 α 線スペクトロメトリでは、Puの検出限界が 0.2 Bq/g (回収率90%, 供試料0.05 g, $2 \times 10^5\text{ s}$ 測定)、AmおよびCmは 0.07 Bq/g (回収率90%, 供試料0.05 g, $2 \times 10^5\text{ s}$ 測定)であった。以上の α 核種に対する一連の分離操作と測定用試料の調製は3日間程度で行うことができた。従来法のイオン交換法による分離では、約2週間を要していたが、TRU-Resin等の固相抽出樹脂を用いることで、これを大幅に迅速化することができた。

4. 揮発性核種(^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{99}Tc , ^{129}I)の分析

(1) ^3H , ^{14}C 分析

廃液、セメント固化体、焼却灰、ふげんおよびJPDR金属の各試料に対して、加熱法により ^3H と ^{14}C を同時に分離・回収することができた。このうち、焼却灰等の粉末

状試料は、静電気により飛散しやすいため、分析に当たっては加熱用試料皿を湿らせるなどの除電対策を十分に行うことが必要であった。また金属以外の試料に対する ^{14}C 分析に対しては、アルカリ融解法の適用も有効であることがわかった。アルカリ融解法による ^{14}C 分析法は、熔融固化体のようなガラス構造を有する試料からの ^{14}C の分離を想定して開発した方法であるが、焼却灰およびセメント固化体試料に対して適用したところ、加熱法とよく一致する ^{14}C の定量値が得られた。各試料に既知量の ^{14}C を添加することにより確認した回収率は、ほぼ100%であった。同様に ^3H の回収率を調べたところ、蒸留操作における損失のため、84~93%の回収率となった。 ^3H の検出限界は、 0.03 Bq/g (回収率90%, 供試料1 g, $3 \times 10^4\text{ s}$ 測定)であり、 ^{14}C は、加熱法、アルカリ融解法ともに、 0.05 Bq/g (回収率100%, 供試料1 g, $3 \times 10^4\text{ s}$ 測定)であった。アルカリ融解法は、複数の試料を同時に処理できるため、多数の試料を分析する場合には、加熱法に比べて作業を効率化できる。加熱法の場合、1~2試料/日程度の分析が限度であるが、アルカリ融解法であれば4試料/日程度の分析が可能である。

(2) ^{36}Cl 分析

廃液、セメント固化体および焼却灰試料に対しては、アルカリ融解法による前処理とそれに続く分離精製操作が問題なく行えた。各試料に安定Clを添加することにより求めた ^{36}Cl の回収率は、77~99%であった。AgCl沈殿の重量測定の際、静電気の影響により負の誤差を生じやすく、除電対策が必要であったが、従来適用されていたイオンクロマトグラフィ等と比べ極めて簡易な回収率の評価が可能であった。また回収したAgCl沈殿はマイラ膜で被うだけで、LBCによる放射能測定が可能であり、特に窓なしタイプのLBCを使用した場合、後方散乱電子も計測できるため、 $50\%/4\pi$ 程度の計数効率が得られた。

各金属試料に対しては、前処理に加熱法を適用したが、それ以外の部分については他の試料と同様の分離挙動であった。回収率は66~100%であった。分離と測定試料の調製は、3日間程度で行え、検出限界は 0.005 Bq/g (回収率90%, 供試料1 g, $7.2 \times 10^4\text{ s}$ 測定)が得られた。LBCによる測定は、LSCを用いた場合に比べ検出限界が1/4以下となった。

(3) ^{99}Tc 分析

廃液、セメント固化体、焼却灰試料のようにSiを多く含む試料では、溶液を酸性にした場合、ケイ酸塩が析出し、これがTcRadDiskやTEVA-Resinによる固相抽出分離を阻害した。TcRadDiskはpH 1~12の広い範囲においてTcを吸着させることができるため、試料溶液をアルカリ性にしてTcRadDiskに通液することにより、この問題を解決することができた。TcRadDiskの表面に吸着させたTcは、乾燥させるだけでLBCによる測定を行うことができ、分離と測定用試料の調製を一体として効率よ

く行えた。 ^{99}Tc の定量を正確に行うためには、測定試料の線源効率を一定に保つ必要があるが、試料および放射能標準の塩濃度を一定に保つことで線源効率の均一性(10%以内)を確保できた。各試料に $^{99\text{m}}\text{Tc}$ を添加することにより確認した回収率は、38~85%であった。

一方、金属試料のように ^{60}Co が多く ^{99}Tc がほとんど含まれない場合には、TEVA-Resinを用いた方が、 ^{60}Co に対して高い除染係数が得られた。各金属試料について ^{99}Tc を添加することにより確認した回収率は、72~88%であった。廃液試料等に対してTcRadDiskを適用した場合、分離には3日間程度を要し、検出限界は0.03 Bq/g(回収率60%, 供試料1 g, 7.2×10^4 s 測定)であった。金属試料にTEVA-Resinを適用した場合も、分離には3日間程度を要し、LSC測定による検出限界は、0.03 Bq/g(回収率90%, 供試料1 g, 3×10^4 s 測定)であった。

(4) ^{129}I 分析

廃液試料からの ^{129}I の分離に、Anion-SR Diskを適用することで、 ^{137}Cs 等から極めて簡易にIを分離・精製することができ、添加した安定Iにより確認した回収率や分離性能は、従来の溶媒抽出法と同等以上であった。最終的に調製した測定用試料に ^{129}I 以外の妨害核種は検出されず、またAMS装置の高真空中でも、試料からのガスの発生等は起きず、安定した測定を行うことができた。分離は2日間程度で行え、AMS測定における検出限界は、 10^{-8} Bq/g(回収率70%, 供試料1 g)であった。一方、焼却灰、セメント固化体および金属試料には、加熱法による分離とDRC-ICP-MSによる測定を行った。分離は半日程度で行え、安定Iの添加により確認した回収率は、いずれの試料に対しても、90%程度が得られた。また検出限界は、 10^{-4} Bq/g(回収率90%, 供試料1 g)であった。今回の分析では問題となるレベルではなかったが、Iの回収液には、試料中の ^3H と ^{14}C も含まれている。これらの核種を、装置の汚染防止等の観点から除去する必要がある場合には、Anion-SR Diskを使用することで簡易に分離・精製を行うことが可能である。

IV. 結 言

本報では、これまでに開発した簡易・迅速分析法の妥当性および有効性を確認することを目的として、原子力機構で発生した濃縮廃液、セメント固化体、焼却灰、金属および放射化コンクリートの各廃棄物試料の分析を行った。多量の ^{60}Co を含む試料の非破壊 γ 線測定に対しては、多重 γ 線測定法の適用により、従来の測定法に比べ検出限界を1/4以下に低減できた。前処理については、マイクロ波加熱酸分解、アルカリ融解、酸浸漬の各方法を、試料の性状および対象核種に応じて適切に使い分けることにより、核種の損失を抑制しながら試料溶液を調製することができた。また、それに続く核種分離については、固相抽出樹脂の導入により分離の迅速化と二次廃棄物量の低減が可能で

あった。従来、煩雑なミルキング法が適用されていた ^{90}Sr 分析については、 ^{90}Sr が1.2 Bq以上含まれる試料であれば、迅速な β 線スペクトロメトリを適用し、それ以下であれば、LSCによるグロス測定が有効であった。また、 ^{99}Tc 分析に関しては、TcRadDiskとTEVA-Resinを使い分けることで、種々の試料への対応を可能とした。一方、長半減期核種である ^{41}Ca や ^{129}I に対しては、RIMSやAMSのような質量分析法の適用により迅速な定量を実現した。

実廃棄物試料への適用性試験の結果から、本簡易・迅速分析法の性能(回収率、検出限界、二次廃棄物量等)は、従来の分析法と同等以上であり、本法が十分に実用的であることを明らかにすることができた。また、分析所要時間の比較においては、試料数や設備などの条件に依存するが、おおそ従来法の約1/3程度に短縮できる見通しが得られており、今後、原子力機構において本格的に進める廃棄物分析を大幅に効率化できると考えられる。なお、本分析法は、原子力機構のみならず、発電所から発生する廃棄物に対しても十分適用できるものであり、本法の一部を用いて発電所廃棄物のクロスチェック分析も実施されている。

本報を進めるに当たって、廃棄物試料の提供や分析作業に協力を頂いた原子力機構原子力科学研究所バックエンド技術部の星 亜紀子、渡辺幸一、田中 究、加藤健一、安田麻里の各氏に感謝いたします。

— 参考文献 —

- 1) 日本原子力学会標準 放射性廃棄物の放射能濃度決定方法—原子力発電所から発生する低レベル放射性廃棄物の放射能濃度決定方法に関する基本手順：2007—浅地中ピット処分廃棄物について—, AESJ-SC-F010:2007, (財)日本原子力学会, 東京(2008).
- 2) 文部科学省, 放射性ストロンチウム分析法, (財)日本分析センター, 千葉 (2003).
- 3) DOE Methods for Evaluating Environmental and Waste Management Samples, RP530, DOE/EM-0089T-Rev. 2, U. S. Department of Energy (1994).
- 4) 坂井章浩, 天澤弘也, 仲田久和, 他, 研究施設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3)—RI・研究所等廃棄物に係る主要放射性廃棄物発生施設毎の重要核種の予備評価—, JAEA-Technology 2010-012, 日本原子力研究開発機構 (2010).
- 5) A. Kimura, Y. Toh, M. Koizumi *et al.*, “Development of a data acquisition system for a multiple γ -ray detection method,” *Am. Inst. Phys. Conf.*, **769**, 792 (2005).
- 6) 桂 敬, “入門講座 溶解に用いられる試薬—融剤—,” *ぶんせき*, 648 (1979).
- 7) 松本 健, “解説 難溶解性物質の分解法,” *ぶんせき*, 60 (2002).
- 8) 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**[1], 51 (2006).
- 9) 片山 淳, 亀尾 裕, 中島幹雄, “画像検出器と回転電場偏向

- 電極を用いた飛行時間型質量分析装置の開発,” 質量分析, **56**, 229 (2008).
- 10) 亀尾 裕, 原賀智子, 片山 淳, 他, “研究施設等廃棄物に含まれる ^{59}Ni 及び ^{63}Ni の分析法,” *RADIOISOTOPES*, **58**, 153 (2009).
- 11) Y. Kameo, A. Katayama, A. Fujiwara *et al.*, “Rapid determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr in radioactive waste using Sr extraction disk and beta-ray spectrometer,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **274**, 71 (2007).
- 12) A. Fujiwara, Y. Kameo, A. Hoshi *et al.*, “Application of extraction chromatography to the separation of thorium and uranium dissolved in a solution of high salt concentration,” *J. Chromatogr. A*, **1140**, 163 (2007).
- 13) 星 亜紀子, 渡辺幸一, 藤原亜佐子, 他, “廃棄物に対する簡易・迅速な α 核種分離手法の検討,” 日本原子力学会和文論文誌, **7**[3], 177 (2008).
- 14) Y. Kameo, A. Katayama, A. Hoshi *et al.*, “Simple determination of ^{99}Tc in radioactive waste using Tc extraction disk and imaging plates,” *Appl. Radiat. Isot.*, **68**, 139 (2010).
- 15) 片山 淳, 亀尾 裕, 中島幹雄, “加速器質量分析法を利用する放射性廃棄物中の ^{129}I の分析,” *RADIOISOTOPES*, **56**, 787 (2007).
- 16) 石森健一郎, 原賀智子, 島田亜佐子, 他, 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, JAEA-Technology 2010-016, 日本原子力研究開発機構 (2010).
- 17) G. C. Eiden, C. J. Barinaga, D. W. Koppenaal, “Beneficial ion/molecule reactions in elemental mass spectrometry,” *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **11**, 37 (1997).
- 18) 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.*, **19**, 1278 (2004).
- 19) 実用ガンマ線測定ハンドブック, G. Gilmore, J. D. Hemingway 著, 米沢伸四郎, 松江秀明, 他訳, 日刊工業新聞社, 東京 (2002).
- 20) M. Itoh, K. Watanabe, M. Hatakeyama *et al.*, “Determination of ^{41}Ca in biological-shield concrete by low-energy X-ray spectrometry,” *Anal. Bioanal. Chem.*, **372**, 532 (2002).
-