

令和4年度開始 廃炉・汚染水・処理水対策事業

固体廃棄物の処理・処分に関する研究開発

～簡易・迅速化された分析技術を用いた標準的な分析法の検討～

(令和4年度及び5年度実施)

2025年1月

日本原子力研究開発機構

福島研究開発部門 大熊分析・研究センター

目次

1. 事業の背景・目的・実施内容	
(1) 福島第一原子力発電所(以下1F)固体廃棄物の性状把握の概要	P 3
(2) 本事業の目的	P 4
(3) 本事業の実施内容	P 5
(4) 本事業の実施項目	P 6
2. 事業内容	
(1) 分析設備及び装置の維持管理	P 9
① 分析設備の維持管理	P 9
② 習熟訓練輸送容器(パディラック)	P12
③ JAEA及びその請負業者による安全パトロールの実施	P13
(2) 簡易・迅速化分析の標準的な分析法としての実証	P14
① 標準的な分析法の構築方法	P14
a. 簡易・迅速化分析法の概要	P14
a-1 ICP-MS/MSを用いた質量分析法による簡易・迅速化	P14
a-2 化学分離法の合理化による簡易・迅速化	P15
b. 標準的な分析法の構築の流れ	P16
c. 標準的な分析法の検討に使用した実試料	P17
d. 妥当性評価方法の検討	P18
② ICP-MS/MSを用いた分析法の開発	P19
a. ICP-MS/MSによるSe-79分析法の妥当性評価、実試料分析	P22
b. ICP-MS/MSによるU-236(234)分析法の妥当性評価	P23
c. ICP-MS/MSによるU-236(234)分析法の実試料分析	P25
d. ICP-MS/MSによるPd-107分析法の妥当性評価、実試料分析	P26
e. ICP-MS/MSによるSn-126分析法の妥当性評価、実試料分析	P27
f. ICP-MS/MSによるZr-93, Mo-93分析法の妥当性評価、実試料分析	P28

目次

③前処理合理化・塩酸フリー化したβ線、X線測定核種分析法の開発	P29
a.前処理合理化・塩酸フリー化したSr-90、Ni-63、Ca-41分析法の妥当性評価	P30
b.前処理合理化・塩酸フリー化したSr-90、Ni-63、Ca-41分析法の実試料分析	P32
c.前処理合理化・塩酸フリー化したI-129、Cl-36分析法の妥当性評価、実試料分析	P33
④前処理合理化・塩酸フリー化したα線測定核種分析法の開発	P34
a.前処理合理化・塩酸フリー化したα線測定核種分析法の妥当性評価	P35
b.前処理合理化・塩酸フリー化したα線測定核種分析法による環境標準試料及び実試料分析	P36
⑤簡易・迅速化の効果	P37
⑥開発した分析法のマニュアル化	P39
(3)実試料分析への適用性検討	P40
①焼却灰等の酸溶解試験	P40
②金属ガレキ・土壌の分析	P41
③コンクリートガレキの粉体化及び溶解試験	P43
a. 試料採集装置による粉体化	P43
a-1 コンクリートガレキの粉体化に関する検討	P43
a-2 サンプリグドリルの構造と粉体の回収	P44
a-3 サンプリグ装置を用いた粉体化の流れ	P45
a-4 実ガレキの粉体化の実施	P46
b. 酸溶解試験	P47
3. まとめ	P48

1. 事業の背景・目的・実施内容

(1) 1F固体廃棄物の性状把握の概要

1F固体廃棄物の性状把握

⇒ 中長期的な分析戦略(中長期分析計画)を策定し、分析結果の処理・処分方策への反映・評価を進めることが重要

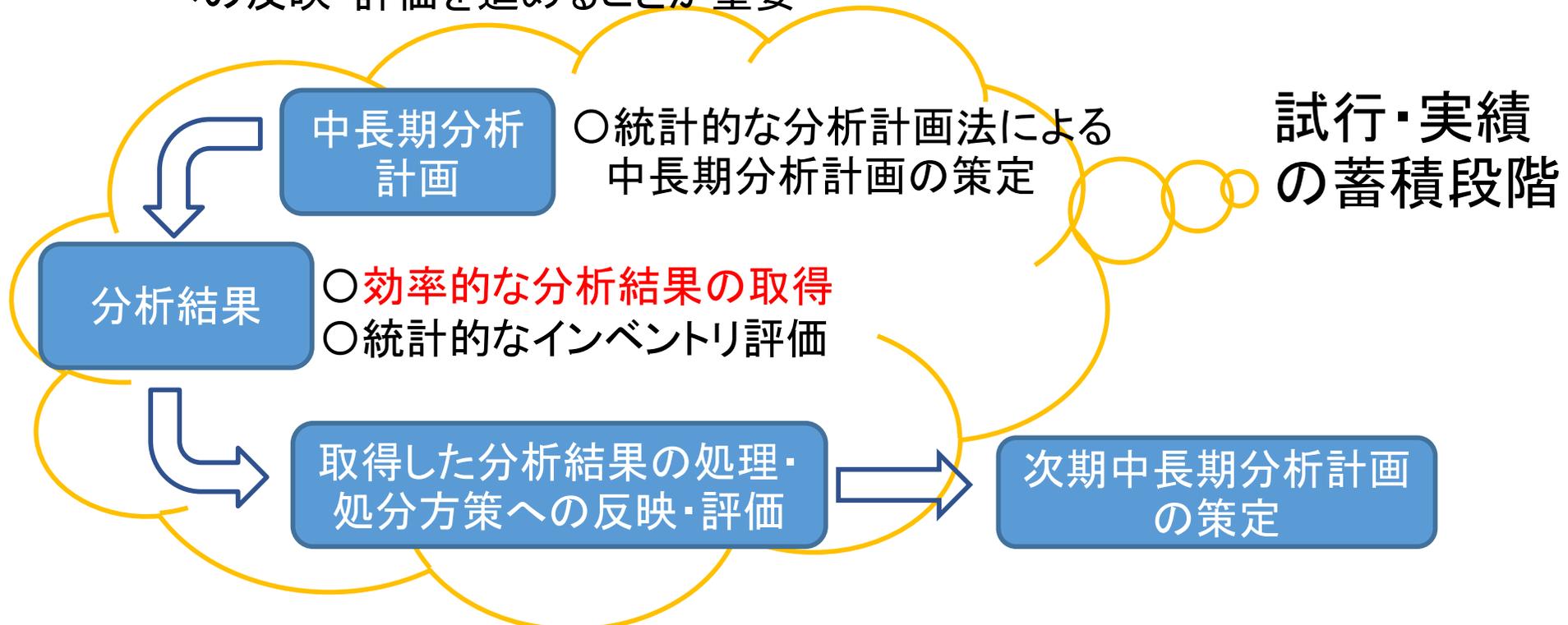


図1 1F固体廃棄物の性状把握

- 1Fの固体廃棄物の特徴 ⇒ 多様かつ物量が多い
- ・既発生廃棄物 : ガレキ類、焼却灰(伐採木・タイベック等)等
 - ・解体廃棄物 : 金属類、コンクリート類 等
 - ・水処理二次廃棄物 : 吸着材(ALPS等)、除染装置スラッジ、ALPS系スラリー 等
 - ・その他

1. (2) 本事業の目的

本事業では、信頼性のある分析結果を適時的に取得し、提供していくために、

(ア) 簡易的で迅速な分析法(簡易・迅速化)と、施設の腐食対策として塩酸を使用しない(塩酸フリー)分析法の検討、これらの分析法の成立性確認及び妥当性評価に関する手法の開発

(イ) 上記妥当性評価を経て標準的な分析法として適用が可能であることの実証

(ウ) 大量の分析値の品質を保証し、迅速に性状把握を実施する。

本事業の目的を達成するための以下の項目を実施する。

- ◆ 分析設備及び装置の維持管理
- ◆ 簡易・迅速化分析法の標準的な分析法としての実証
- ◆ 実試料分析への適用性検討

1. (3) 本事業の実施内容

本事業の実施内容

「分析設備及び装置の維持管理」、「簡易・迅速化分析法の標準的分析法としての実証」、「実試料分析への適用性検討」を行う。

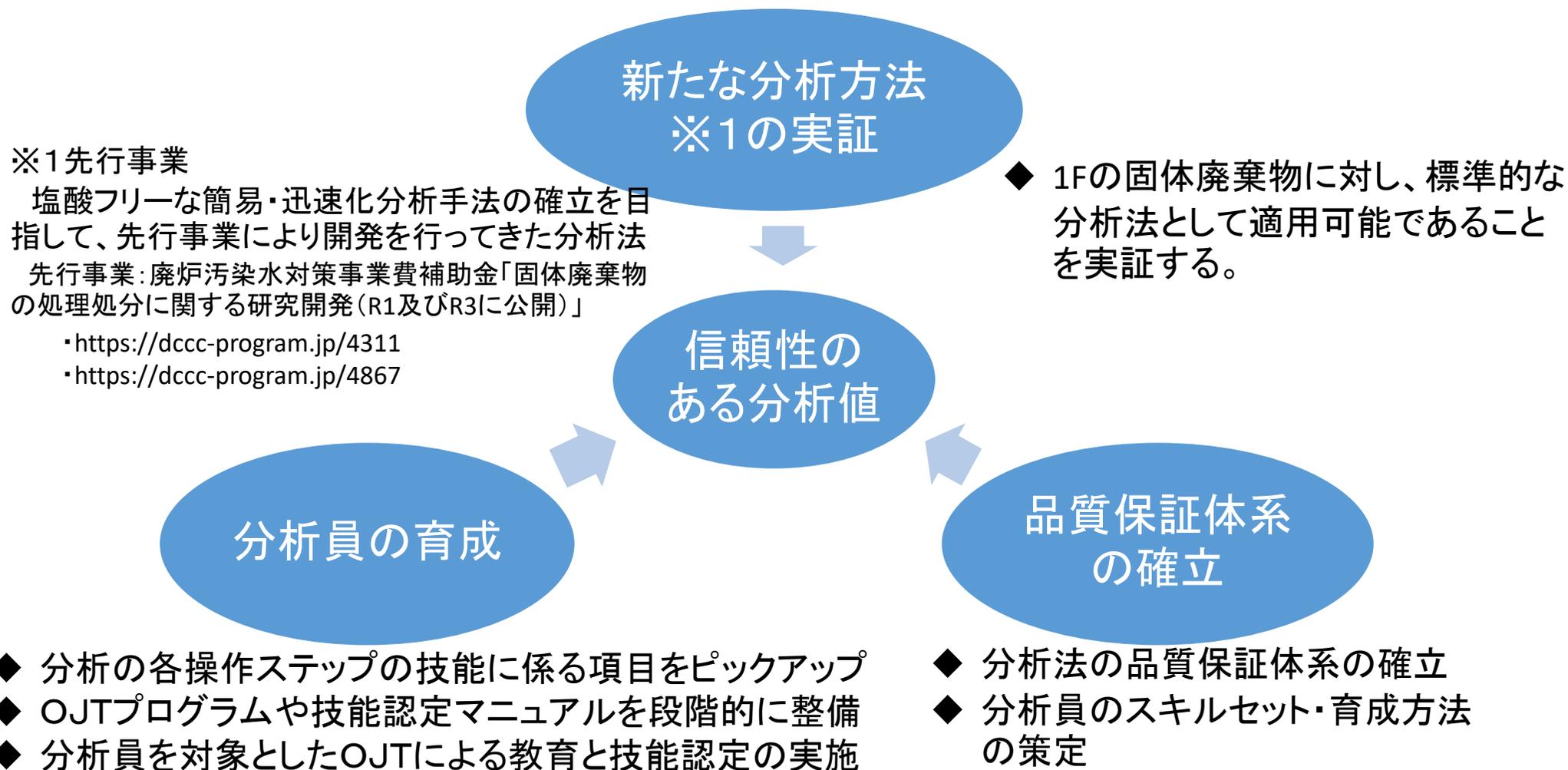


図2 本事業の目的

1. (4)本事業の実施項目

表1 本事業の実施項目

項目	概要	実施内容
1. 分析設備及び装置の維持管理	① 分析設備の維持管理	分析設備及び装置の運用に向けて準備を行うとともにその維持管理を行う。
	② 習熟訓練 輸送容器(パディラック)	高線量の試料・廃棄物を運搬するための輸送容器(パディラック)の取扱い訓練を行う。
	③ JAEA及びその請負業者による安全パトロール	安全衛生管理の強化と徹底を図るため、JAEA及び請負業者による安全推進協議会を設置し、同協議会での安全パトロールを行う。
2. 簡易・迅速化分析法の標準的分析法としての実証	① 標準的な分析法の構築方法	標準的な分析方法の構築方法(条件)を明らかにする。
	② ICP-MS/MSを用いた分析法の開発	Se-79, U-236, Pd-107, Sn-126, Zr-93, Mo-93の分析法を開発する。
	③ 前処理合理化・塩酸フリー化したβ線、X線測定核種分析法の開発	Sr-90, Ni-63, Ca-41, I-129, Cl-36の分析方法を開発する。
	④ 前処理合理化・塩酸フリー化したα線測定核種分析法の開発	α線測定核種の分析方法を開発する。
	⑤ 簡易・迅速化の効果	従来の分析方法と、新たに開発した分析方法における分析時間を比較・評価する。
	⑥ 開発した分析法のマニュアル化	新たに開発した分析方法をJAEA 大熊分析・研究センターのマニュアルとして制定する。
3. 実試料分析への適用性検討	① 焼却灰等の酸溶解試験	焼却灰を溶液化するための手法を確立する。
	② 金属ガレキ・土壌の分析	金属ガレキ及び土壌を試料として新たに開発した分析方法の成立性を確立する。
	③ コンクリートガレキの粉体化及び溶解試験	コンクリートガレキを迅速にサンプリング・溶解・分析するための手法の実証を行う。

参考-1 事業の背景・目的・実施内容(1)

背景及び目的

固体廃棄物は多様かつ物量が多い特徴から、性状把握に当たっては、効率的な分析結果の取得と統計論的なインベントリ評価を組み合わせたアプローチを行っている。今後は中長期的な分析戦略を策定し、それに基づいて分析・評価を進めることが重要となる。そのため、統計論的な分析計画法を用いた中長期分析計画の策定、分析結果の取得、取得した分析結果の処理・処分方策への反映とその効果の評価、評価結果に基づく次期中長期分析計画の策定のフローを確立することを目指しており、現在はその試行実績を蓄積していく段階にある。

放射性物質分析・研究施設第1棟(以下「第1棟」という。令和4年度6月竣工)は、多量かつ多様という固体廃棄物の特徴に対応しつつ、精度の高い分析結果を提供することにより、廃棄体の仕様や製造方法の確定に必要な分析結果取得に貢献するものである。まずは第1棟の運用を円滑に開始することが重要であり、

そのためには、

- (ア)簡易的で迅速な分析法(簡易・迅速化)の検討、本分析法の成立性確認及び妥当性評価に関する手法の開発
- (イ)上記妥当性評価を経て標準的分析法として適用が可能であることの実証
- (ウ)大量の取得した分析結果の品質を保証し迅速に性状把握が実施できる分析能力の獲得が必須である。

参考-1 事業の背景・目的・実施内容(2)

実施内容

先行事業(P.5参照)では、既に福島第一原子力発電所(以下1F)から採取されているガレキや水処理二次廃棄物等を対象に、複数の新たな分析法の開発を行ってきた。今後は、これらの開発された分析法が、1Fから実際に採取される固体廃棄物全般に対して、標準的分析法として適用可能であることを実証していく必要がある。

また、廃棄体の仕様や製造方法等を確定し、処理・処分を実現するためには、分析の品質が保証された分析結果の利用が不可欠となる。それには品質が保証された迅速な性状把握が実施可能な分析能力を獲得した上で、継続的に分析法を維持・改善することが不可欠であり、そのためには、分析法の品質保証体系の確立と分析員のスキルセット・育成方法を検討・整理する必要がある。そこで、分析法に関する各操作ステップの技能に係る項目をピックアップした上で、その内容・規準に基づくOJTプログラムや技能認定マニュアルを段階的に整備し、分析結果の信頼性確保に必要な品質管理上の重要な項目の一つである分析員を対象としたOJTによる教育と技能認定を実施していく。

本事業では、分析設備及び装置の維持管理、簡易・迅速化分析法の標準的分析法としての実証、実試料分析への適用性検討を行う。

2. 事業内容 (1)分析設備及び装置の維持管理

①分析設備の維持管理

○第1棟の分析設備及び分析装置の維持管理を行うとともに、鉄セル等の維持管理技術の難易度が高い技術の維持のため繰り返し習熟訓練を実施する。

表2 分析設備と維持管理作業の内容

対象設備	維持管理作業
設備全体	外観点検を含め日常点検や定期点検
パネルハウス	フィルタ交換、試料採取装置の動作確認、作業エリアの養生等
鉄セル	マニプレータの動作確認、把持部爪及びブーツ交換作業、パディラック(P.12参照)の確認等
グローブボックス	フィルタ、グローブ、ビニルバッグ交換作業、作業エリアの養生等
ヒュームフード	面風速測定、作業エリアの養生等
放射性廃棄物処理設備	1Fへの払出しや搬出作業等

- ◆ 放射性物質を取扱うための特殊な設備であり、かつ汚染トラブルを出さないための教育訓練の一環として
 - ✓ 維持管理作業を繰り返し行い、分析員の技術力の習熟を図る。
 - ✓ 上記の維持管理作業及び習熟作業は、施設の円滑な運用に不可欠なものであることから、計画的に繰り返し実施する。

参考-2 事業内容 (1)分析設備及び装置の維持管理

①分析設備及び装置の運用への準備

第1棟は新規施設であるため、次に示す分析設備及び装置の運用に向けて準備を行う。

○対象分析設備

パネルハウス、鉄セル、グローブボックス、ヒュームフード、放射性廃棄物(固体及び液体廃棄物)処理設備

○対象分析装置

γ線スペクトロメータ、液体シンチレーションカウンタ、β線スペクトロメータ、α線スペクトロメータ、ZnS(Ag)シンチレーション検出器、低バックグラウンドガスフローカウンタ、ICP-MS/MS、ICP-AES、イオンクロマトグラフィー

具体的には、第1棟では、分析設備及び装置の機能や性能を確認・維持するために、

- (ア)各分析設備及び装置の外観確認、動作状況確認、作動確認、備品の交換等の保守等の維持管理作業
- (イ)模擬試料、放射性同位体(RI)及び実試料を用いた確認分析等の分析に関する習熟作業

参考-2 事業内容 (1)分析設備及び装置の維持管理

②維持管理・習熟作業

○維持管理作業

分析設備及び装置の維持管理作業として、外観点検等の日常点検等の維持管理を行う。分析装置については放射線測定器、ICP-MS/MS、ICP-AES、イオンクロマトグラフィーとしての性能を維持するために必要となる定期的な点検と校正を行う。さらに、分析設備及び装置に応じて特に必要となる以下の維持管理作業を実施する。

- ・パネルハウス:フィルタ交換、試料採取装置の動作確認、作業エリアの養生等
- ・鉄セル:マニプレータの動作確認、把持部爪及びブーツ交換作業、パディラックの確認等
- ・グローブボックス:フィルタ、グローブ、ビニルバッグ交換作業、作業エリアの養生等
- ・ヒュームフード:面風速測定、作業エリアの養生等
- ・放射性廃棄物(液体及び固体廃棄物)処理設備:東電への払出しや搬出作業等
- ・分析装置:日常及び定期点検、標準線源や標準試料を用いて必要な校正を実施

○習熟作業

パネルハウス、鉄セル、グローブボックス、ヒュームフード、放射性廃棄物(液体及び固体廃棄物)処理設備、分析装置について、維持管理作業を繰り返し行い、分析員の技術力の習熟を図る。

なお、施設立ち上げの期間後においても、上記の維持管理作業及び習熟作業は、施設の円滑な運用に不可欠なものであることから、計画的に繰り返し実施する。

2. (1) 分析設備及び装置の維持管理 ② 習熟訓練 輸送容器(パディラック)

○1F構内から第1棟まで放射線量の高い分析試料を安全に輸送するには、輸送容器表面での放射線量の低減(被ばく低減)及び試料漏えいの防止対策が求められる。放射線量の高い分析試料の輸送を目的とした、鉄セル専用の輸送容器(パディラック)は、表面の γ 線量が1Sv/hの試料を格納しても、容器表面線量が1mSv/h以下に低減できる遮へい能力を有しており、容器内部は密閉構造になっている。

そのため、1mSv/hを超え、1Sv/h未満の分析試料はパディラックを用いて第1棟の鉄セルへ受け入れるための習熟訓練を行った。(図4 参照)

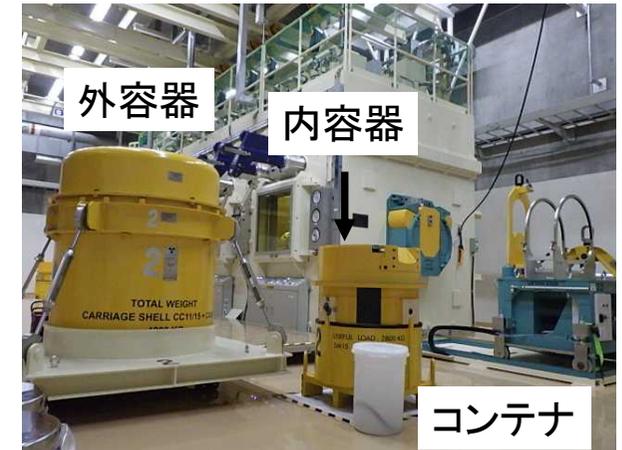


図3 輸送容器(パディラック)



図4 輸送容器(パディラック)の習熟訓練の様子

2. (1)分析設備及び装置の維持管理

③JAEA及びその請負業者による安全パトロールの実施

JAEAでは福島研究開発拠点における請負業者(第1棟の分析請負、換気等の運転管理請負を含む)の作業に係る安全衛生管理の強化と徹底を図るため、JAEA及び請負業者により安全推進協議会を設置している。安全推進協議会では、年1回の総会、月1回の定例会及び安全パトロールを実施している。

令和5年10月27日に、安全協議推進協議会(参加各業者のJAEAの業務の総括責任者が参加)による第1棟の安全パトロールを行った。本パトロールでは、整理・整頓、危険物・化学物質の管理状況、火気、消火及び避難設備の管理状況、コンセントを使用している電気機器及びその周辺の状況を重点項目とした。



事前打合せ



フード室



フード室



鉄セル室



グローブボックス室



試薬調整室



測定室



監視制御室

図5 安全パトロールの状況

2. (2)簡易・迅速化分析の標準的な分析法としての実証

① 標準的な分析法の構築方法 a.簡易・迅速化分析法の概要

a-1. ICP-MS/MSを用いた質量分析法による簡易・迅速化

- Se-79,Zr-93,Mo-93,Pd-107,Sn-126は長半減期核種であることに加え、純β核種または弱いX線、γ線を放出する核種であるため、従来の放射能分析では非常に複雑な化学分離操作に加え、長時間の測定時間が必要であった。
- 先行事業(P.5参照)を含めた本事業では、リアクションガスとの反応及び2つの質量分離機構を持ち、装置自体に高い分離性能を持つICP-MS/MSによる測定と簡易な化学分離操作を組み合わせることで、ICP-MS/MS装置が市販される以前からICP-MS法が適用されてきたU核種及びI-129に加え、これら難測定核種を簡易かつ迅速に分析する手法を開発してきた。

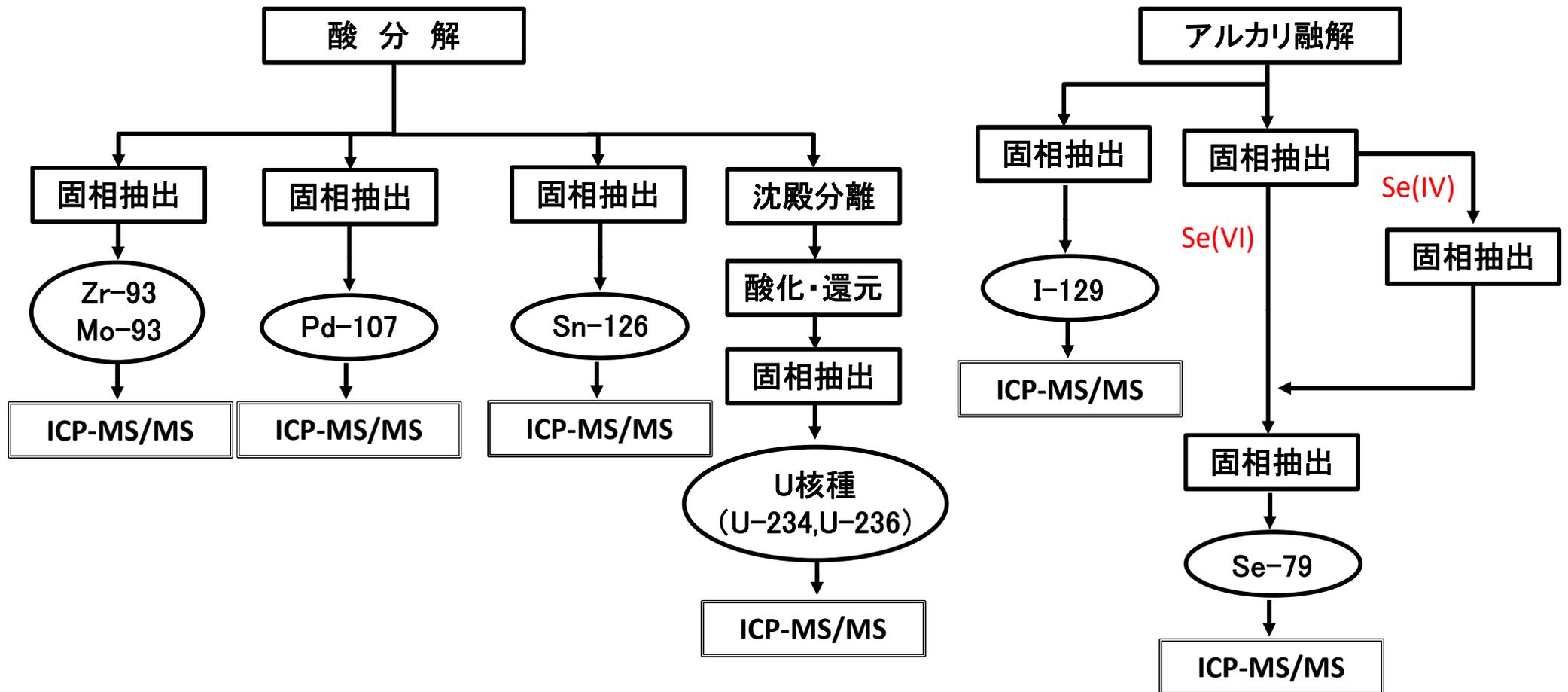


図6 ICP-MS/MSを用いた質量分析法による簡易・迅速化

2. (2)簡易・迅速化分析の標準的な分析法としての実証

① 標準的な分析法の構築方法 a.簡易・迅速化分析法の概要

a-2. 化学分離法の合理化による簡易・迅速化

- 質量分析法(ICP-MS/MS)による測定が有効でなく、放射線測定のために化学分離による精製が必要な核種(α線、β線、X線測定核種)については、一つの試料から一つの核種を測定するのではなく、逐次的に複数の核種を一度に分離する合理化を図り、全体としての簡易・迅速化を試みた。
- また、本事業ではこれらの合理化された分析手法を長期的な分析施設(第1棟)の安定運転のために腐食性の高い塩酸を用いないHClフリーな手法とした。

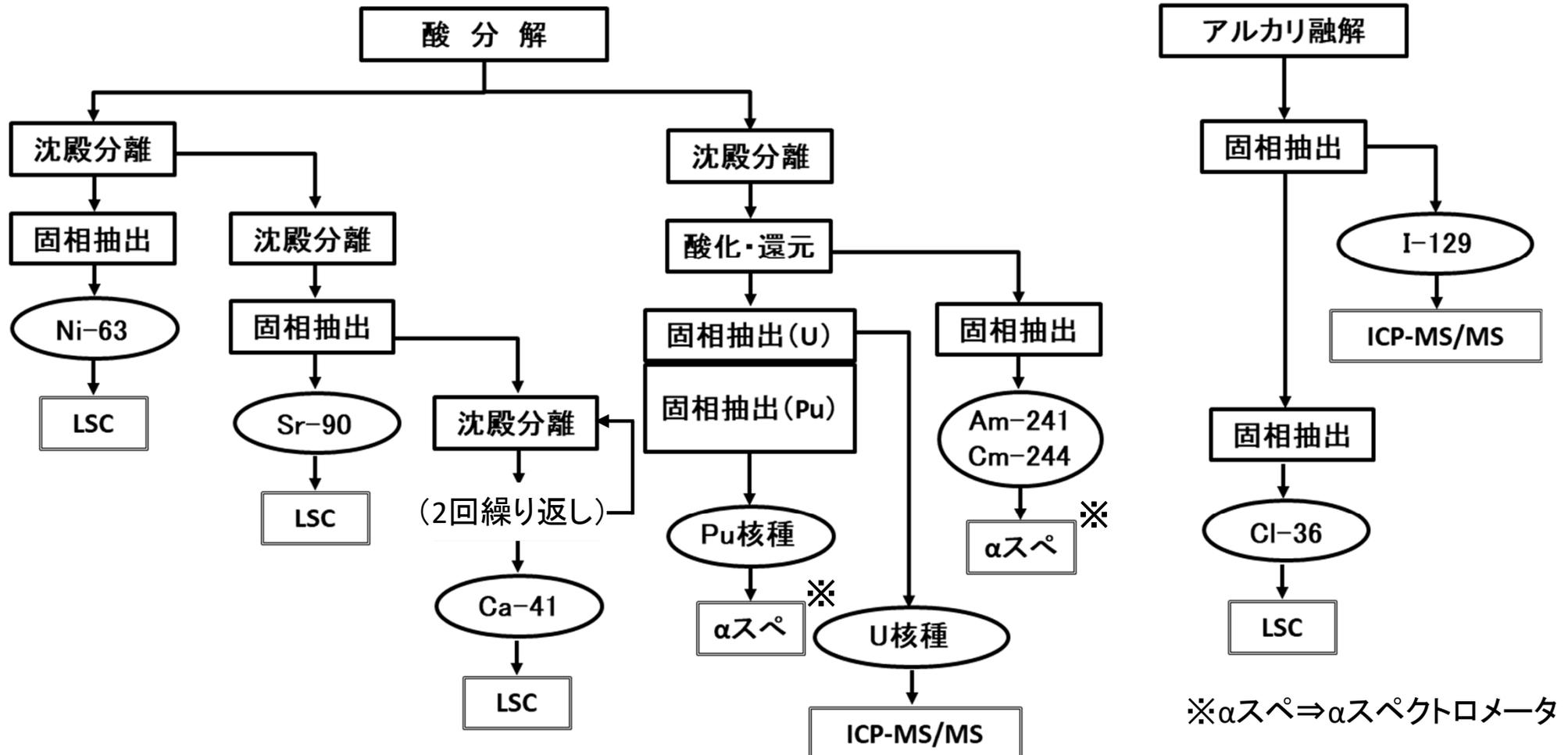


図7 化学分離法の合理化による簡易・迅速化

2. (2)①b. 標準的な分析法の構築の流れ

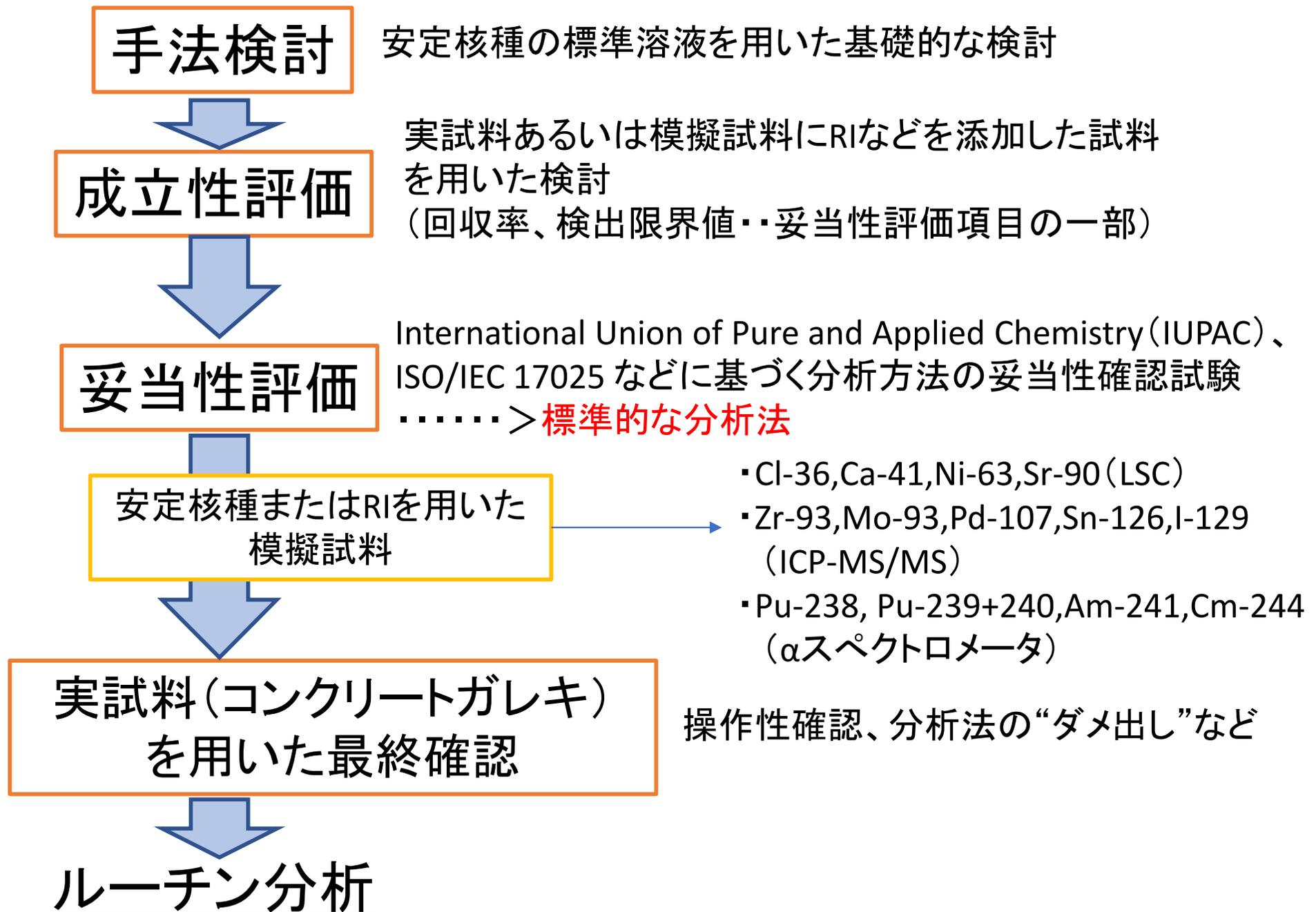
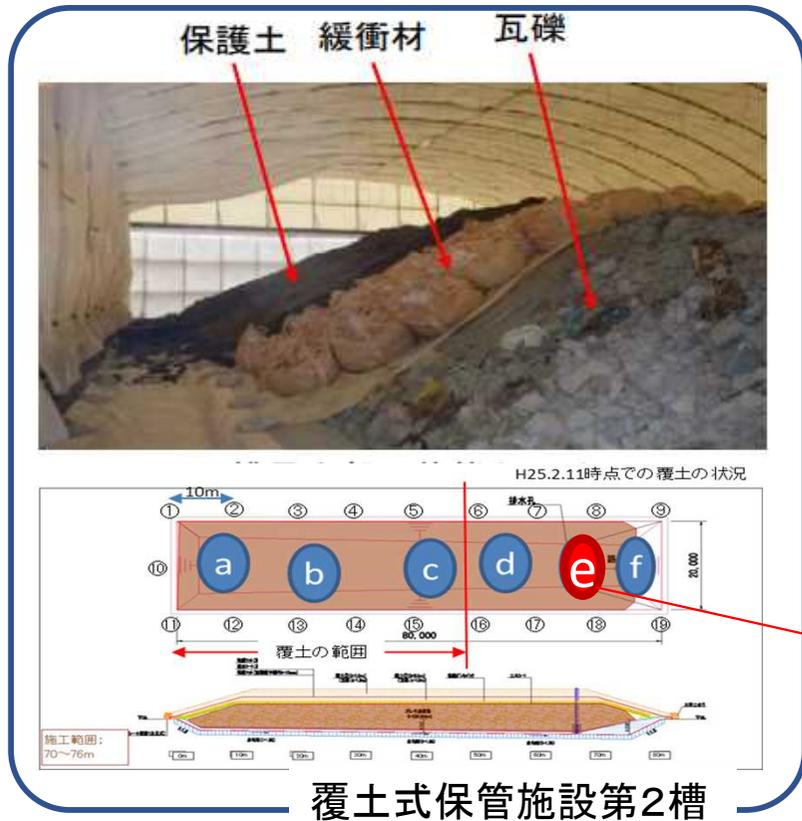


図8 簡易・迅速化分析法の標準的な分析法としての実証

2. (2)①c. 標準的な分析法の検討に使用した実試料

- 標準的な分析法の検討で使用した実試料の情報を示す。試料の粉体化及び溶解方法の検討結果は2. (3)③項に示す。



試料番号:[23C-25-F](左写真の下図のeの位置で採取)試料重量:97 g
 表面線量率(γ)※:30.9 μ Sv/h 表面線量率($\beta\gamma$)※:175 μ Sv/h
 ※:2023年5月30日測定

表3 分析結果(2023年10月13日 測定・評価)

Co-60 [Bq/g]	Nb-94 [Bq/g]	Cs-134 [Bq/g]	Cs-137 [Bq/g]	Eu-152 [Bq/g]	Eu-154 [Bq/g]
<9.8E-01	<9.2E-01	2.2E+01	1.6E+03	<4.4E-02	<3.1E-02



eの位置で採取した
 コンクリートガレキ

- コンクリートガレキ試料粉体化

コンクリート
 ガレキ



図9 実試料分析に用いたコンクリートガレキ

2.(2) ① d. 妥当性評価方法の検討

- 成立性を確認した核種については、下記の評価項目及び評価基準にて模擬試料+RIもしくは実試料を用いた妥当性評価試験を実施

表4 妥当性評価方法

① 評価項目 (核種・方法によらず 満足すべき項目)	② 検討項目	③ 評価基準
選択性	(1)妨害核種除染係数: β線測定核種、X線測定核種 (2)スペクトル干渉(同重体、試料のマトリック スの影響): ICP-MS/MS (3)天然核種の影響除去: α線測定核種	(1)1回の分離操作の除染係数 ≥ 100 (2)マトリックスブランク試験の B.E.C(※1)がトレンチ処分濃度以下 (3)U、Thなどの天然核種のピーク干渉の有無、 対象ピーク形状
校正	(1)トレーサビリティ (2)検量線、校正曲線の決定係数 (3)標準物質の測定値と認証値のBias	(1)標準物質証明 (2)(3)各分析装置で定めた管理基準
真度	標準物質による回収率評価。またはマトリック スブランクを用いた添加回収率評価	回収率70%~130%(極微量のRI標準物質の場 合60%~140%)
精度	回収率評価の繰返し試験の併行精度(N=6以上)(※2)	併行相対標準偏差: 30%以下
検出下限値	マトリックスブランクの繰返し試験	方法検出下限値がトレンチ処分における線量 当量濃度(トレンチ処分濃度)以下(※3)

(※1):バックグラウンド相当濃度 (※2):同一条件(人、装置、環境等)で同一試料を繰返し測定する場合の精度

(※3):「低レベル放射性固体廃棄物の埋設処分に係る放射能濃度上限値について」平成19年 原子力安全委員会

①「評価項目」:国際的なガイドラインに基づく妥当性評価項目

②「検討項目」:1Fの放射性廃棄物の特徴を考慮し明確化

③「評価基準」:評価基準の明確化(国内外の実績のある妥当性評価ガイドライン等(※4)に基づき実施)

※4 妥当性評価ガイドラインの例

・「IAEA-TEL-2021-04 ALMERA Proficiency Test Exercise, Pie-charts, S-Shapes and Reported Results with Scores」(IAEA, 2021)

・日本薬局方(JP)、米国薬局方(USP)およびEU 薬局方(EP)の元素不純物試験法(定量法)等

2.(2)② ICP-MS/MSを用いた分析法の開発

- ICP-MS/MSを用いた分析技術開発では、その妥当性評価において、スペクトル干渉の影響とそれが方法検出下限値に及ぼす影響を定量的に評価することが、回収率等その他の評価項目と比較し、特長かつ重要となってくる。
(表5、選択性(2)が該当)
- 本事業ではマトリックスブランクのB.E.Cを評価し、それが目標とする方法検出下限値(トレンチ処分濃度)以下であることを確認することで、スペクトル干渉の影響を定量的に評価すると共に、そのB.E.Cを加味した方法検出下限値評価を行い、実用的な値を提案する。(表5、検出下限値が該当)

表5 ICP-MS/MSを用いた分析手法の妥当性評価

① 評価項目 (核種・方法によらず満足すべき項目)	② 検討項目	③ 評価基準
選択性	(1)妨害核種除染係数:β線、X線測定核種 (2)スペクトル干渉(同重体、試料のマトリックスの影響):ICP-MS/MS (3)天然核種の影響除去:α線測定核種	(1)1回の分離操作の除染係数 ≥100 (2)マトリックスブランク試験の B.E.C(※1)がトレンチ処分濃度以下 (3)U、Thなどの天然核種のピーク 干渉の有無、対象ピーク形状
校正	(1)トレーサビリティ (2)検量線、校正曲線の決定係数 (3)標準物質の測定値と認証値のBias	(1)標準物質証明 (2)(3)各分析装置で定めた管理基準
真度	標準物質による回収率評価。またはマトリックスブランクを用いた添加回収率評価	回収率70%~130%(極微量のRI標準物質の場合60%~140%)
精度	回収率評価の繰返し試験の併行精度(N=6以上)(※2)	併行相対標準偏差:30%以下
検出下限値	マトリックスブランクの繰返し試験	方法検出下限値がトレンチ処分における線量当量濃度(トレンチ処分濃度)以下 ※3

(※1):バックグラウンド相当濃度 (※2):同一条件(人、装置、環境等)で同一試料を繰返し測定する場合の精度

(※3):「低レベル放射性固体廃棄物の埋設処分に係る放射能濃度上限値について」平成19年 原子力委員会

2.(2)② ICP-MS/MSを用いた分析法の開発

ICP-MS/MS分析法における同重体及び試料のマトリックスによるスペクトル干渉の影響評価 (Se-79測定における同重体Br-79の影響評価を例に)

ICP-MS/MS分析法によりSe-79を測定する際には、同重体であるBr-79のスペクトル干渉を考慮する必要がある。図10に示すように100ppb以上のBrが測定試料に含まれる場合、測定結果への影響が無視できない。このような場合には測定試料を希釈して対応することになるが、その場合、方法検出下限に影響する。

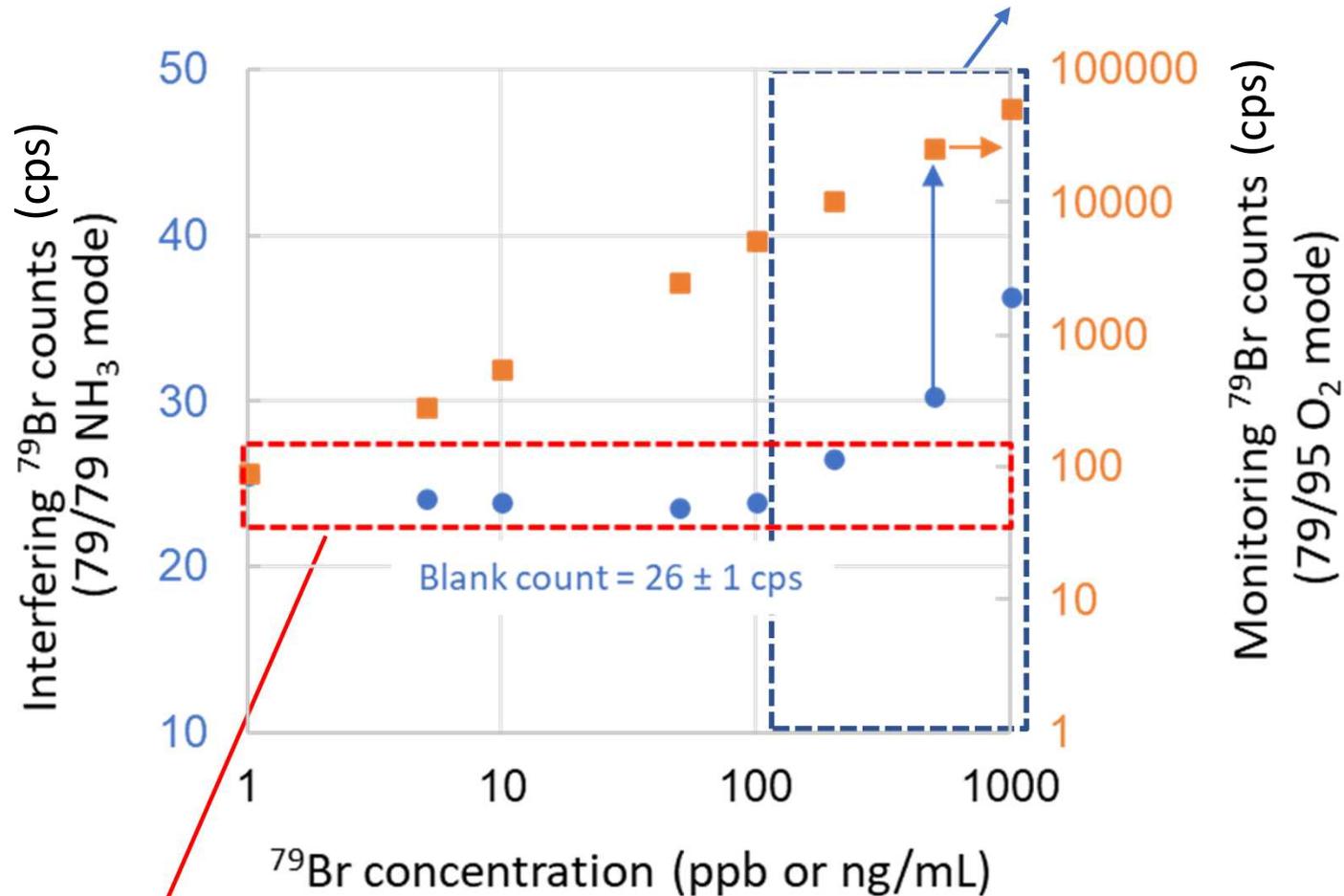


図10 測定試料中の同重体(^{79}Br)濃度がB.Gへ与える影響

**B.E.Cに相当。
トレンチ処分濃度がこれより小さい場合は、
要求を満たせない。**

2.(2)② ICP-MS/MSを用いた分析法の開発

マトリックスブランクを用いた繰返し試験によるバックグラウンド相当濃度(B.E.C)と方法検出下限(MLOD)の評価方法

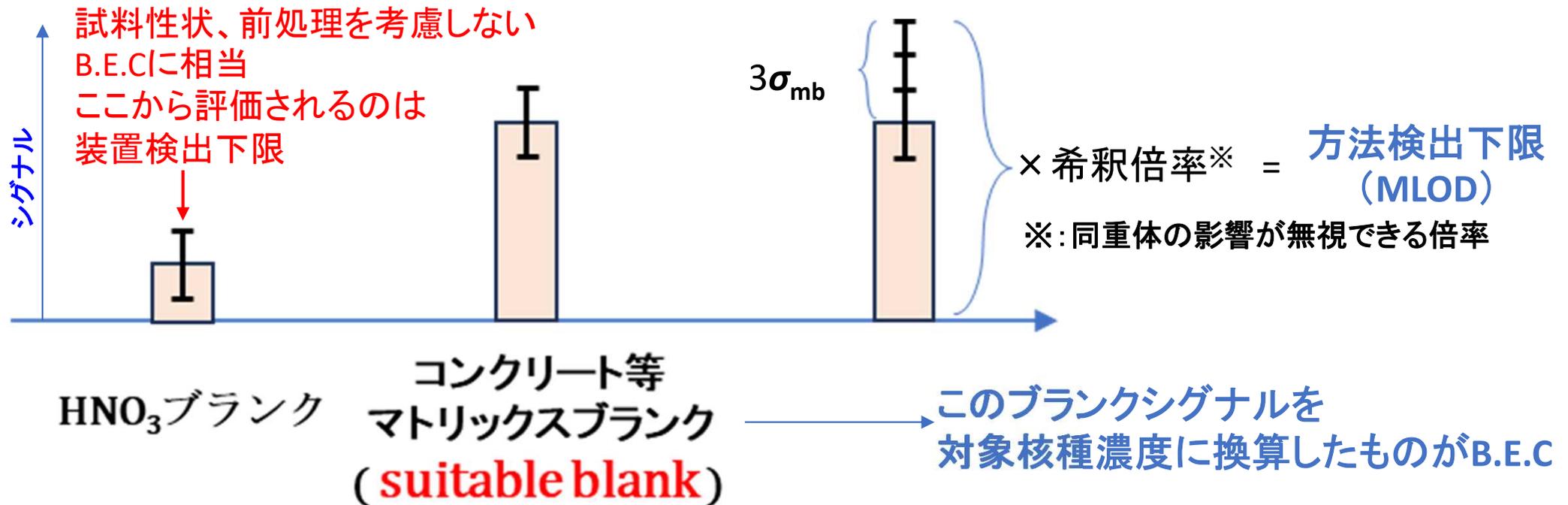


図11 MLODとB.E.Cの評価方法

IUPACによる方法検出下限の定義

The smallest concentration or absolute amount of analyte that has a signal significantly larger than the signal from a **suitable blank**

[IUPAC Compendium of Chemical Technology, Electronic Version]

$$(S_A)_{DL} = S_{mb} \pm Z\sigma_{mb}$$

$(S_A)_{DL}$: Analyte's detection limit

S_{mb} : Average signal for a method blank

σ_{mb} : method blank's standard deviation

Z: Typically, Z is set to three

2.(2)② a. ICP-MS/MSによるSe-79分析法の妥当性評価、実試料分析

- Se-79の化学分離フロー案の成立性を確認したことに加え、リアクションガスとしてアンモニアガスを用いることで、同重体であるBr-79と分離が可能となる最適なICP-MS/MS測定条件を見出した(図12)。
- 模擬試料を用いた回収率評価試験において、Se(IV)とSe(VI)の両方を90%程度回収可能なことを確認した(表6)。また、方法検出下限値は、トレンチ処分濃度を下回る(表7)。このため、本手法は1F廃棄物の処分方法を検討するための分析手法として十分な感度を有しており、その妥当性を確認することができた。
- 実試料を分析した結果、模擬試料と同様の良好なSe回収率が得られた。また、分析結果は方法検出下限値未満となり、実試料においてもトレンチ処分濃度以下を測定できることを確認した(表8)。

表6 Seの回収率評価結果(模擬試料)

Se価数	Se(IV)	Se(VI)
回収率[%] (併行相対標準偏差[%])※	87 (2.8 [%])	89 (2.8 [%])

※: 同一試験に対して同一の方法により独立した試験を行って得られた複数の分析値(回収率)に対してその標準偏差を平均で割った値

表7 ICP-MS/MSによるSe-79分析手法の方法検出下限値

方法検出下限値 (B.E.C)	トレンチ処分濃度
2.0 [Bq/g] (0.7[Bq/g])	23 [Bq/g]

表8 実試料中のSe-79分析結果

Se(IV)回収率	Se(VI)回収率	分析結果
87 [%]	93 [%]	< 2.0 [Bq/g]

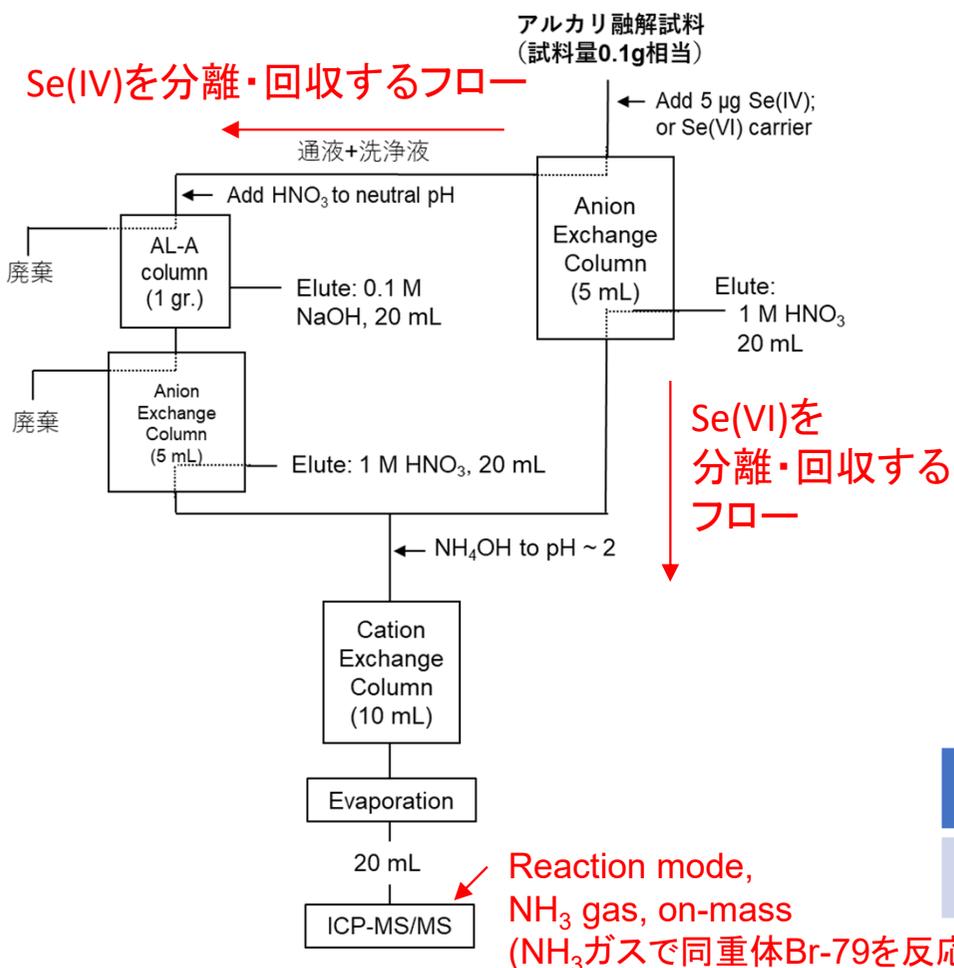


図12 Se-79化学分離フロー

2.(2)② b. ICP-MS/MSによるU-236(234)分析法の妥当性評価-1

- 質量分析法(ICP-MS/MS)におけるU核種分析では、測定対象の1つ下の質量数を持つウラン水素化物イオン(UH⁺)の生成が最大の干渉要因となる。ICP-MS/MSにおいて酸素と反応させることによりその影響を抑制できることが知られている(図13)。
- 本研究では質量数270まで測定可能なICP-MS/MS(Agilent 8900)を用いてUに酸素を2つ反応させる。これによりウラン水素化物イオン(UH⁺)の生成を更に抑制させ、より高感度なU核種分析が可能となる測定条件を見出した(図14)。

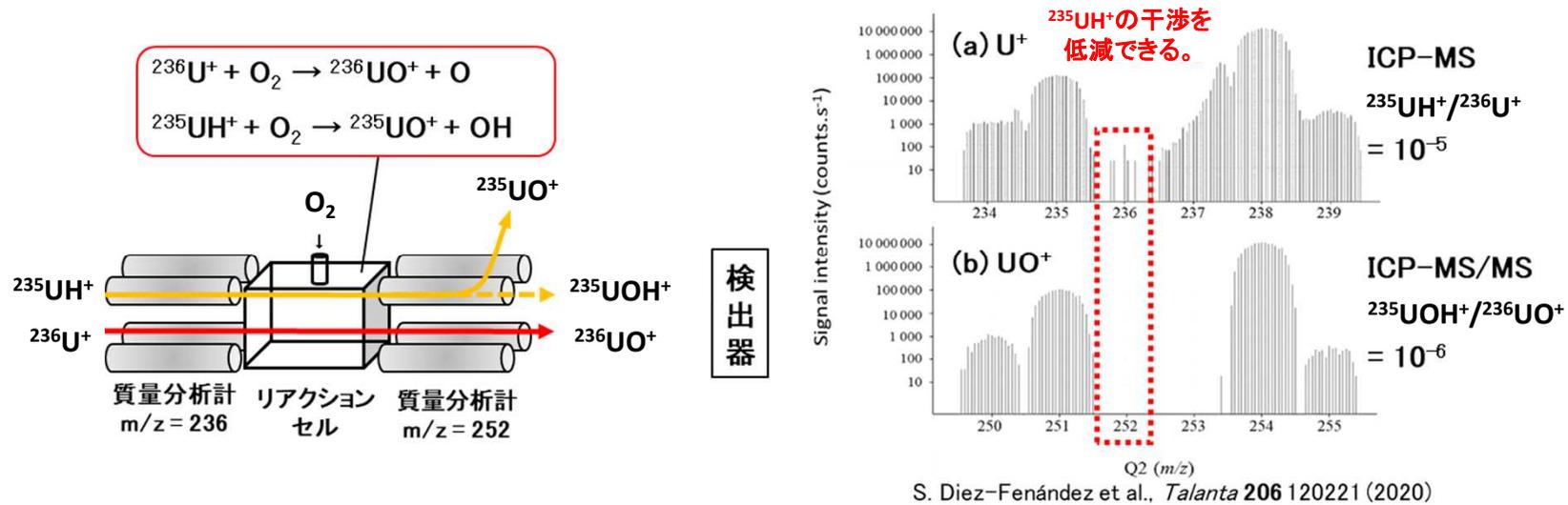


図 13 ICP-MS/MSによるウラン水素化物イオン(²³⁵UH⁺)による干渉の低減化

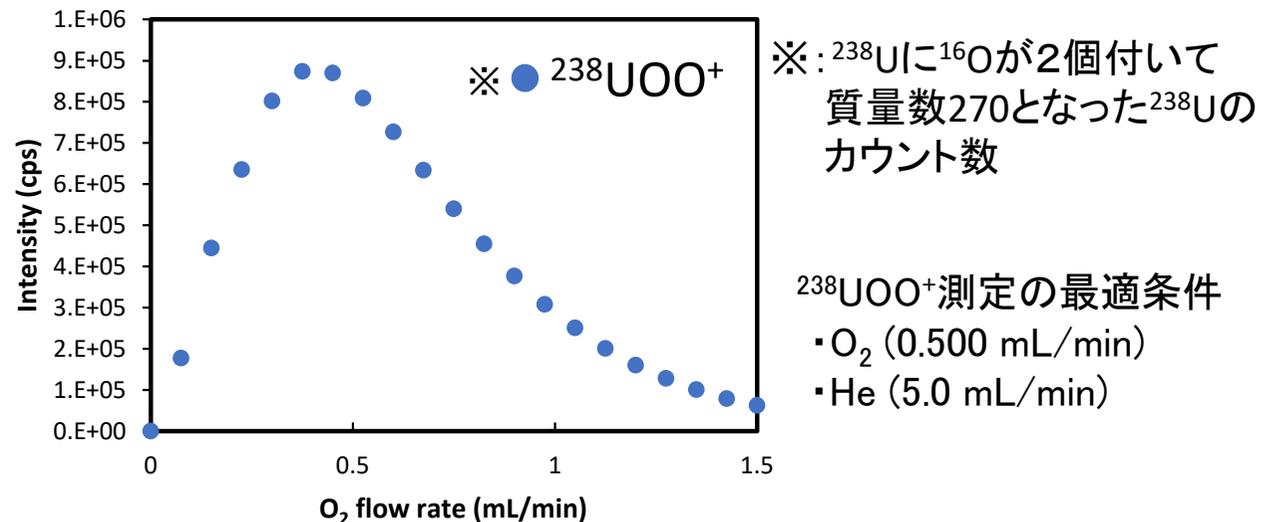


図 14 ICP-MS/MSによるU核種測定条件の最適化

2.(2)② b. ICP-MS/MSによるU-236(234)分析法の妥当性評価 -2

- 模擬試料を用いた回収率評価試験において、Uの回収率及び併行相対標準偏差が妥当性評価基準を満足することを確認した(表9、図15)。また、U-236の方法検出下限値は、トレンチ処分濃度を下回る(表10)。このため、本手法は1F廃棄物の処分方法を検討するための分析手法として十分な感度を有しており、その妥当性を確認することができた。なおUの添加した試料は既知濃度のUの標準溶液(SPEXertificate XSTC-1407-100)を添加することにより求めた。

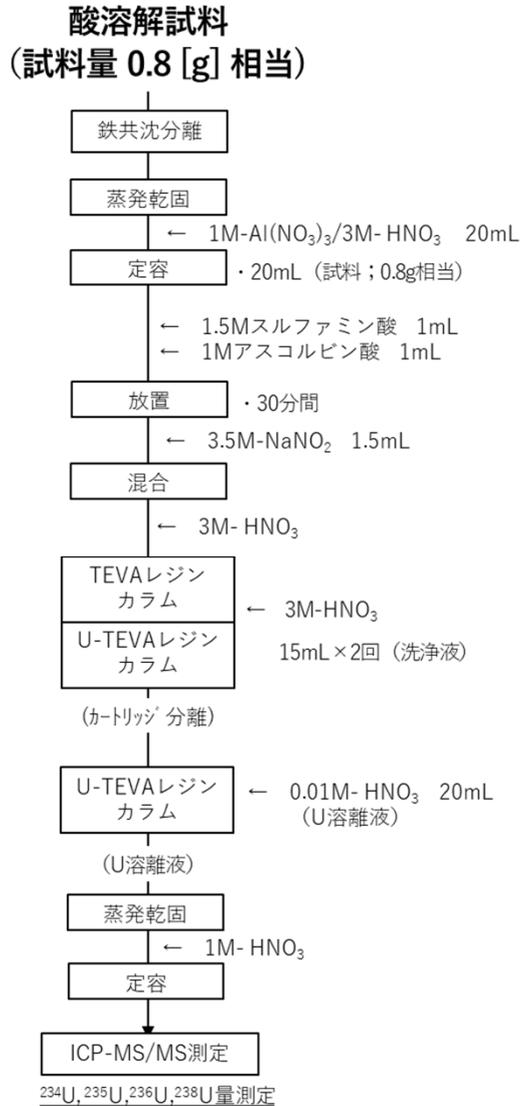


表9 Uの回収率評価結果(模擬試料)

U回収率	併行相対標準偏差
80 [%]	9.7 [%]

表10 ICP-MS/MSによるU-236分析手法の方法検出下限値

方法検出下限値 (B.E.C)	トレンチ処分濃度
2×10^{-6} [Bq/g] (5×10^{-7} [Bq/g])	100 [Bq/g]

図15 U核種の化学分離フロー

2.(2)② c. ICP-MS/MSによるU-236(234)分析法の実試料分析

- 環境試料中においてもICP-MS/MSにて有意に検出されるU-234については、U-234のU-238に対する同位体比が認証されている環境標準試料IAEA-385(海底堆積物)を分析し、その妥当性を評価した。その結果、U-234/U-238の測定結果は不確かさの範囲で認証値とよく一致した(表11)。回収率は、ここで用いた環境標準試料のCertified valueから計算を行った。
- 実試料を分析した結果、模擬試料と同等の良好なU回収率が得られた。また、U-236分析結果は方法検出下限値未満となり、実試料においてもトレンチ処分濃度以下を測定できることを確認した(表12)。

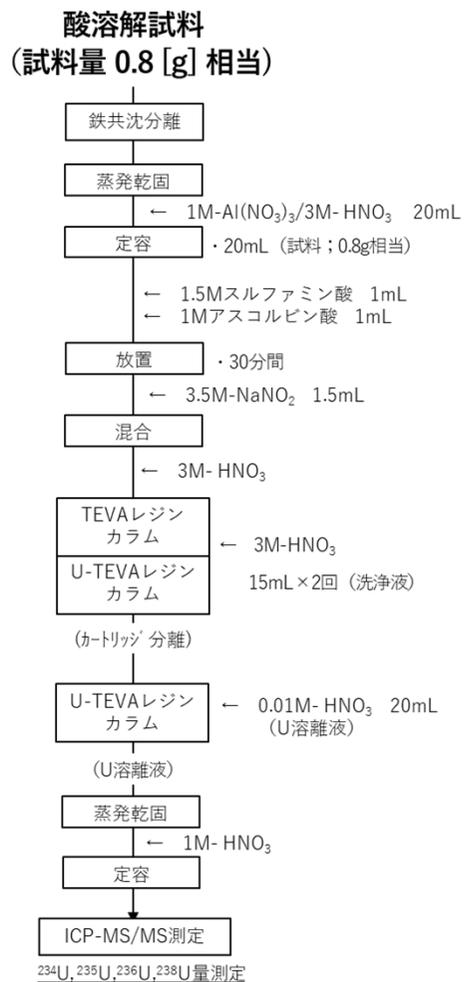


表11 環境標準試料 IAEA-385のU-234,U-238
同位体比の測定結果

	$^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$	
	Average	S.D.
測定値	5.5×10^{-5}	0.3×10^{-5}
認証値	5.0×10^{-5}	0.3×10^{-5}

表12 実試料中のU-236分析結果

U回収率	U-236分析結果
93 [%]	$< 2 \times 10^{-6}$ [Bq/g]

2.(2)② d. ICP-MS/MSによるPd-107分析法の妥当性評価、実試料分析

- Pd-107の化学分離フロー及び同重体であるAg-107と分離が可能となる最適なICP-MS/MS測定条件を検討し、その成立性を確認した(図17)。
- 模擬試料を用いた回収率評価試験において、既知量の天然のPdを含む分析用標準溶液を既知量添加して、回収率を求めたところPdを90%以上回収可能なことを確認した(表13)。また、方法検出下限値は、トレンチ処分濃度を十分下回る(表14)。このため、本手法は1F廃棄物の処分方法を検討するための分析手法として十分な感度を有しており、その妥当性を確認することができた。
- 実試料を分析した結果、模擬試料と同様な手法でPdの回収率を求めたところ同様に良好なPd回収率が得られた。また、分析結果は方法検出下限値未満となり、実試料においてもトレンチ処分濃度以下を測定できることを確認した(表15)。

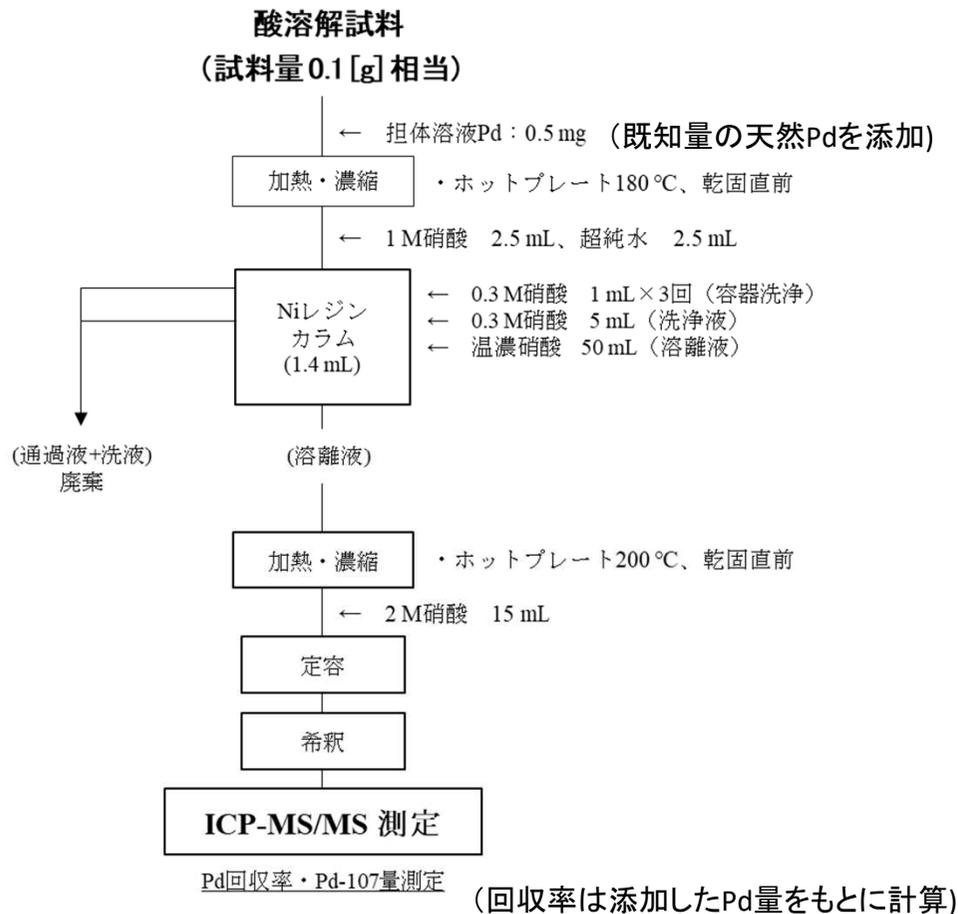


表13 Pdの回収率評価結果(模擬試料)

Pd回収率	併行相対標準偏差
93 [%]	3.0 [%]

回収率は、既知量の天然のPdを含む分析用標準溶液の添加試験により算出

表14 ICP-MS/MSによるPd-107分析手法の方法検出下限値

方法検出下限値 (B.E.C)	トレンチ処分濃度
1.0 [Bq/g] (0.1[Bq/g])	1.2×10^3 [Bq/g]

表15 実試料中のPd-107分析結果

Pd回収率	分析結果
95 [%]	< 1.0 [Bq/g]

2.(2)② e. ICP-MS/MSによるSn-126分析法の妥当性評価、実試料分析

- Sn-126の化学分離フロー及び同重体であるTe-126と分離が可能となる最適なICP-MS/MS測定条件を検討し、その成立性を確認した(図18)。
- 模擬試料を用いた回収率評価試験において、Snを90%以上回収可能なことを確認した(表16)。また、方法検出下限値は、トレンチ処分濃度を十分下回る(表17)。このため、本手法は1F廃棄物の処分方法を検討するための分析手法として十分な感度を有しており、その妥当性を確認することができた。
- 実試料を分析した結果、模擬試料と同等の良好なSn回収率が得られた。また、分析結果は方法検出下限値未満となり、実試料においてもトレンチ処分濃度以下を測定できることを確認した(表18)。

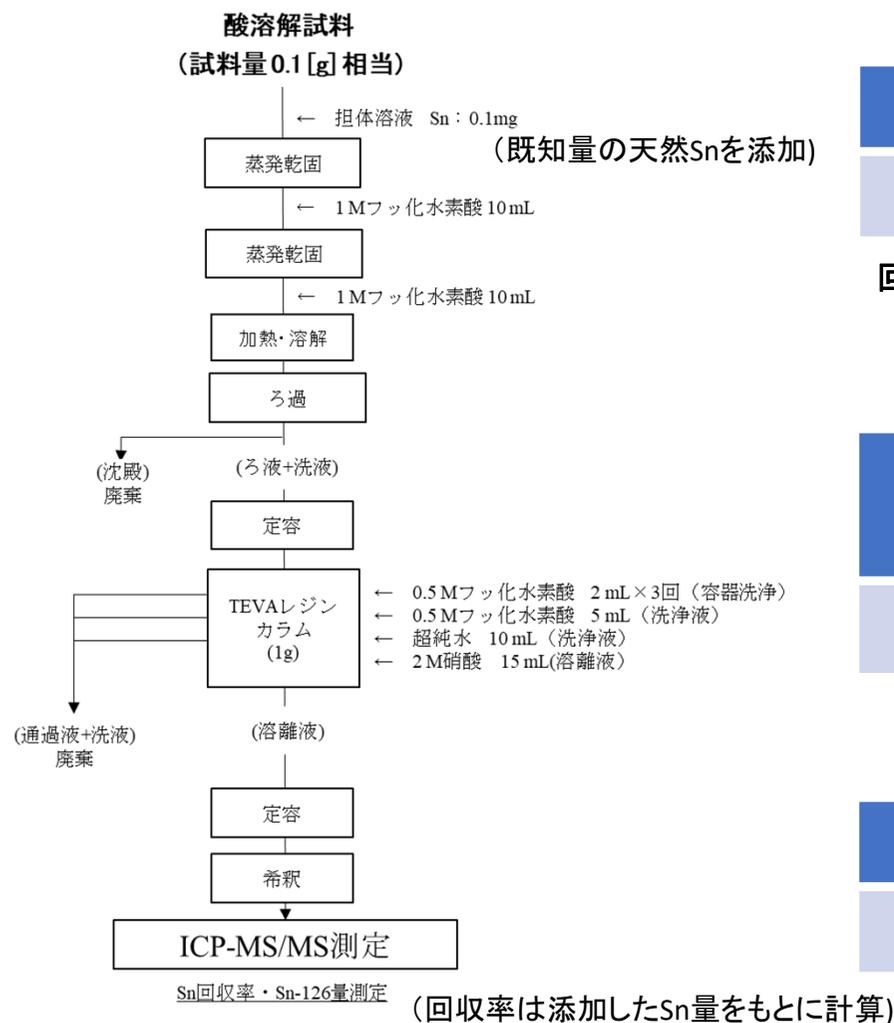


表16 Snの回収率評価結果(模擬試料)

Sn回収率	併行相対標準偏差
98 [%]	3.0 [%]

回収率は、既知量の天然のSnを含む分析用標準溶液の添加試験により算出

表17 ICP-MS/MSによるSn-126分析手法の方法検出下限値

方法検出下限値 (B.E.C)	トレンチ処分濃度
1.0 [Bq/g] (0.02[Bq/g])	1.2×10^3 [Bq/g]

表18 実試料中のSn-126分析結果

Sn回収率	分析結果
96 [%]	< 1.0 [Bq/g]

2.(2)② f. ICP-MS/MSによるZr-93, Mo-93分析法の妥当性評価、実試料分析

- Zr-93, Mo-93の化学分離フロー及び同重体であるNb-93と分離が可能となる最適なICP-MS/MS測定条件を検討し、その成立性を確認した(図19)。
- 模擬試料を用いた回収率評価試験において、Zr及びMoを90%以上回収可能なことを確認した(表19)。また、方法検出下限値は、トレンチ処分濃度を下回る(表20)。このため、本手法は1F廃棄物の処分方法を検討するための分析手法として十分な感度を有しており、その妥当性を確認することができた。
- 実試料を分析した結果、模擬試料と同等の良好なZr, Mo回収率が得られた。また、分析結果は方法検出下限値未満となり、実試料においてもトレンチ処分濃度以下を測定できることを確認した(表21)。

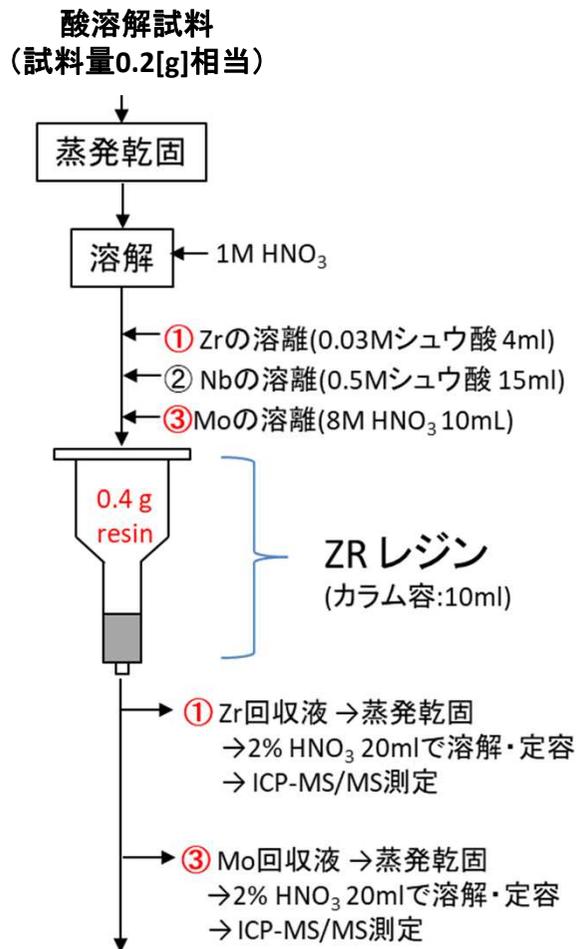


表19 Zr, Moの回収率評価結果(模擬試料)

	Zr	Mo
回収率[%] (併行相対標準偏差[%])	92% (11%)	94% (3.9%)

回収率は、既知量の天然のZr, Moを含む分析用標準溶液の添加試験により算出

表20 ICP-MS/MSによるZr-93, Mo-93分析手法の方法検出下限値

	方法検出下限 (B.E.C)	トレンチ処分濃度 [Bq/g]
Zr-93	1.0E-01 [Bq/g] (4.0E-02 [Bq/g])	1.2E+03
Mo-93	1.0 [Bq/g] (4.0E-01 [Bq/g])	11

表21 実試料中のZr-93, Mo-93分析結果

	回収率(元素)	分析結果
Zr-93	92 [%]	< 1.0E-01 [Bq/g]
Mo-93	93 [%]	< 1.0 [Bq/g]

図19 ICP-MS/MSによるZr-93, Mo-93分析フロー

2.(2)③ 前処理合理化・塩酸フリー化したβ線、X線測定核種分析法の開発

- 主に液体シンチレーションカウンタにより測定する当該核種は、他の放射性核種が混在した場合弁別ができないため、試料マトリクスからの対象核種の精製が求められる。このため、分析手法(化学分離操作)には共存する放射性核種の高い除去性能が求められるところが特徴である。(表22、選択性(1)が該当)
- 本事業では当該分析手法に対して妨害核種除染係数の基準を100以上とし、必要に応じて操作を繰り返すことで $10^4, 10^6$ と除染効率を高めることを想定した。

表22 β線、X線測定核種分析法の妥当性評価

① 評価項目 (核種・方法によらず満足すべき項目)	② 検討項目	③ 評価基準
選択性	(1)妨害核種除染係数:β線、X線測定核種 (2)スペクトル干渉(同重体、試料のマトリクスの影響): ICP-MS/MS (3)天然核種の影響除去:α線測定核種	(1)1回の分離操作の除染係数 ≥100 (2)マトリックスブランク試験のB.E.C(※1)がトレンチ処分濃度以下 (3)U、Thなどの天然核種のピーク干渉の有無、対象ピーク形状
校正	(1)トレーサビリティ (2)検量線、校正曲線の決定係数 (3)標準物質の測定値と認証値のBias	(1)標準物質証明 (2)(3)各分析装置で定めた管理基準
真度	標準物質による回収率評価。またはマトリックスブランクを用いた添加回収率評価	回収率70%~130%(極微量のRI標準物質の場合60%~140%)
精度	回収率評価の繰り返し試験の併行精度(N=6以上)(※2)	併行相対標準偏差:30%以下
検出下限値	マトリックスブランクの繰り返し試験	方法検出下限値がトレンチ処分における線量当量濃度(トレンチ処分濃度)以下(※3)

(※1):バックグラウンド相当濃度 (※2):同一条件(人、装置、環境等)で同一試料を繰り返し測定する場合の精度

(※3):「低レベル放射性固体廃棄物の埋設処分に係る放射能濃度上限値について」平成19年 原子力委員会

2.(2)③ a.前処理合理化・塩酸フリー化した Sr-90、Ni-63、Ca-41分析法の妥当性評価(Sr-90、Ni-63)

- 先行事業にて化学分離フローの成立性を確認しているSr-90,Ni-63,Ca-41(図20)は妥当性評価基準に基づき確認試験を実施。
- Sr-90及びNi-63は模擬試料+RIを用いた試験で妨害核種除染係数、回収率、併行相対標準偏差、方法検出下限値で基準を満たす結果が得られ、その妥当性を確認した(表23～表25)。

表23 Sr及びNi回収率評価結果

	Sr	Ni
回収率[%] (併行相対標準偏差[%])	76% (9.6%)	97% (2.4%)

回収率は、既知量の天然のSr,Niを含む分析用標準溶液の添加試験により算出

表24 Sr-90及びNi-63の方法検出下限値評価

	方法検出下限値 [Bq/g]	トレンチ処分濃度[Bq/g]
Sr-90	4.0E-02	4.2E-01
Ni-63	1.0E-01	1.6E+03

表25 Sr-90及びNi-63分析法の妨害核種除染係数

妨害核種	妨害核種除染係数 (Sr-90分析)	妨害核種除染係数 (Ni-63分析)
Co-60	4.7E+04	7.7E+04
Sr-85(Sr-90を想定)	- (測定対象のため)	1.0E+05
Cs-137	>5.1E+04	>1.1E+05
Y-88(Y-90を想定)	>7.4E+04	>9.1E+04
Ba-133	>3.1E+03	>5.9E+04
Sb-125	>1.1E+04	>5.8E+04
Ru106	>1.3E+04	>3.4E+04
Eu-152	>2.1E+04	>4.8E+04

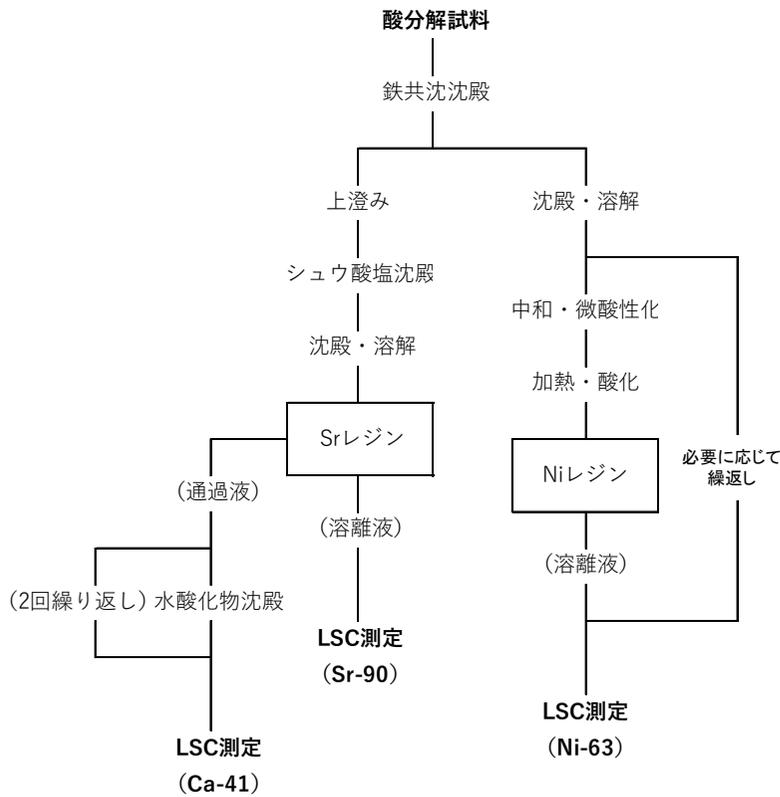


図20 Sr-90,Ni-63,Ca-41 化学分離フロー

2.(2)③ a.前処理合理化・塩酸フリー化したSr-90、Ni-63、Ca-41分析法の妥当性評価(Ca-41)

- 先行事業にて化学分離フローの成立性を確認しているSr-90,Ni-63,Ca-41(図21)は妥当性評価基準に基づき確認試験を実施。
- Ca-41は模擬試料+RIを用いた試験で妨害核種除染係数、回収率、併行相対標準偏差、方法検出下限値で基準を満たす結果が得られ、その妥当性を確認した(表26～表28)。

表26 Caの回収率評価結果

Ca回収率	併行相対標準偏差
74 [%]	10 [%]

回収率は、既知量の天然のCaを含む分析用標準溶液の添加試験により算出

表27 Ca-41の方法検出下限値評価

	方法検出下限値 [Bq/g]	トレンチ処分濃度[Bq/g]
Ca-41	1E+00	7.1E+01

表28 Ca-41分析法の妨害核種除染係数

妨害核種	妨害核種除染係数 (Ca-41分析)
Co-60	9.0E+02
Sr-85 (Sr-90を想定)	5.9E+02
Cs-137	5.5E+05
Y-88 (Y-90を想定)	>4.19E+05
Ba-133	1.5E+02
Sb-125	>1.5E+04
Ru106	>1.5E+04
Eu-152	>1.1E+04

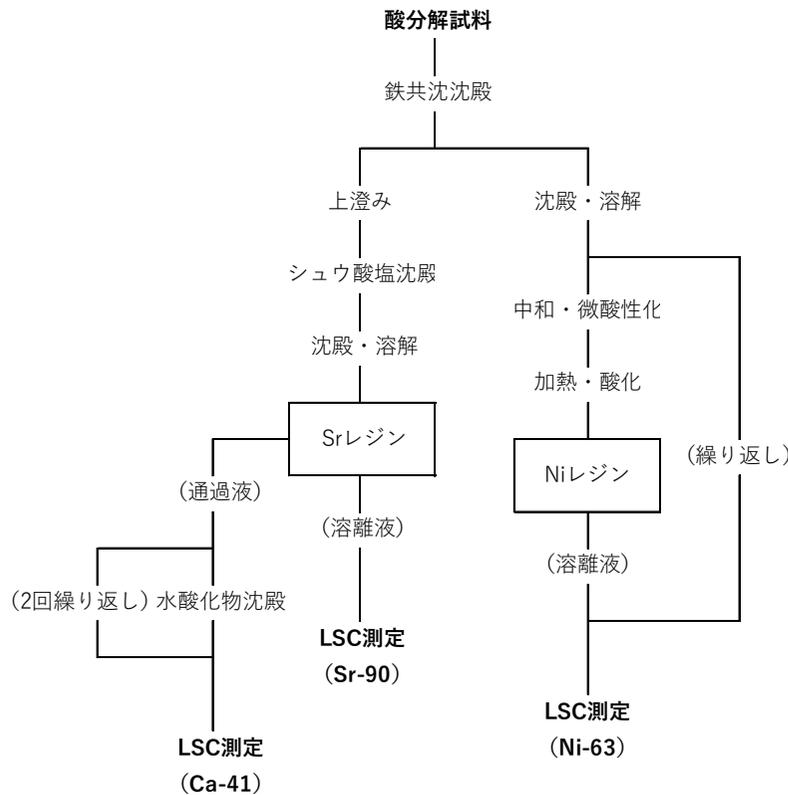


図21 Sr-90,Ni-63,Ca-41 化学分離フロー

2.(2)③ b.前処理合理化・塩酸フリー化したSr-90、Ni-63、Ca-41分析法の実試料分析

- 実試料中のSr-90、Ni-63及びCa-41を分析した結果、模擬試料と同等の回収率が得られ、対象核種が選択的に分離・回収できることを確認した。(表29～表31)。また、Ni-63、Ca-41は共存する妨害核種(Cs-137,Sr-90等)から分離され、トレンチ処分濃度を干渉なく評価できることを確認した。Sr-90は有意値として確認された(表29～表31)。

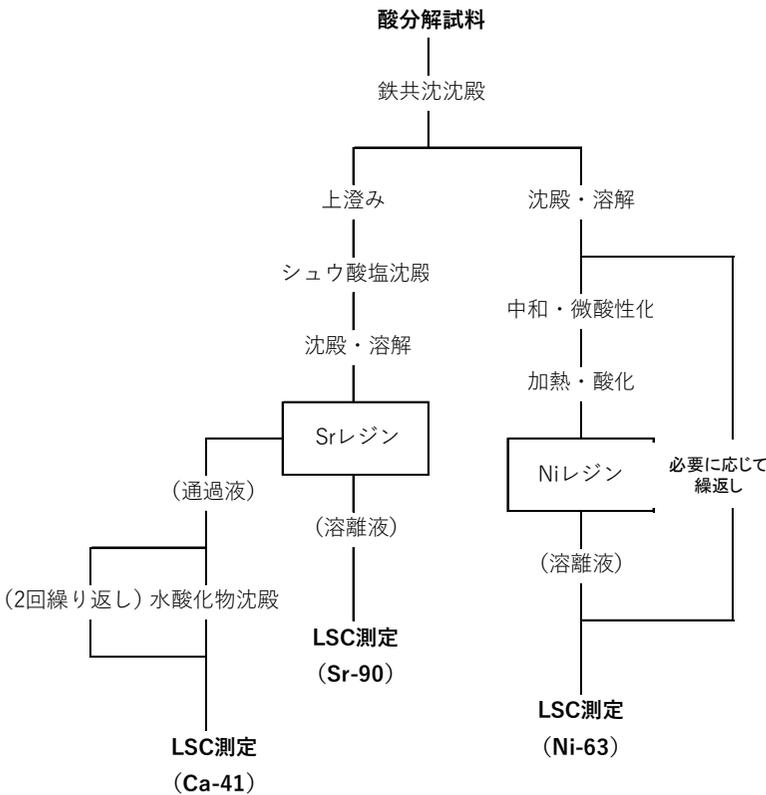


図22 Sr-90,Ni-63,Ca-41 化学分離フロー

表29 実試料中のSr-90分析結果

Sr回収率	分析結果
76%	4.5 [Bq/g]

回収率は、既知量の天然のSrを含む分析用標準溶液の添加試験により算出

表30 実試料中のNi-63分析結果

Ni回収率	分析結果
90 [%]	< 1.0 [Bq/g]

回収率は、既知量の天然のNiを含む分析用標準溶液の添加試験により算出

表31 実試料中のCa-41分析結果

Ca回収率	分析結果
88[%]	< 1.0 [Bq/g]

回収率は、既知量の天然のCaを含む分析用標準溶液の添加試験により算出

2.(2)③ c.前処理合理化・塩酸フリー化した I-129, Cl-36 分析法の妥当性評価、実試料分析

- 先行事業にて化学分離フローの成立性を確認しているI-129,Cl-36(図23)は妥当性評価基準に基づき確認試験を実施。
- 模擬試料+RIを用いた試験で妨害核種除染係数(※)、回収率、併行相対標準偏差、方法検出下限値で基準を満たす結果が得られ、その妥当性を確認した。(表32～表34) ※:I-129はICP-MS/MSによる質量分析のため妨害核種除染係数評価はCl-36のみとした。
- 実試料中のCl-36及びI-129を分析した結果、70%以上の回収率が得られ、対象核種が選択的に分離・回収できることを確認した。(表35)。また、共存する妨害核種(Cs-137,Sr-90等)から分離され、トレンチ処分濃度を干渉なく評価できることを確認した。

表32 I及びClの回収率評価結果

	I	Cl
回収率[%](併行相対標準偏差[%])	102% (1.7 %)	109% (1.1 %)

回収率は、既知量の天然のI,Clを含む分析用標準溶液の添加試験により算出

表33 I-129及びCl-36の方法検出下限値評価

	方法検出下限値 [Bq/g]	トレンチ処分濃度[Bq/g]
I-129	1.0E-02	6.1E-01
Cl-36	8.0E-01	1.4E+00

表34 Cl-36分析法の妨害核種除染係数

妨害核種	妨害核種除染係数	妨害核種	妨害核種除染係数
Co-60	5.0E+05	Cs-137	1.1E+05
Sr-90	1.5E+03	Ba-133	1.2E+02
Y-90	3.6E+06	Eu-152	3.1E+06
		I-129	9.3E+02

表35 実試料中のCl-36,I-129分析結果

	回収率(元素)	分析結果
I-129	91 [%]	< 1.0E-02 [Bq/g]
Cl-36	78 [%]	< 8.0E-01 [Bq/g]

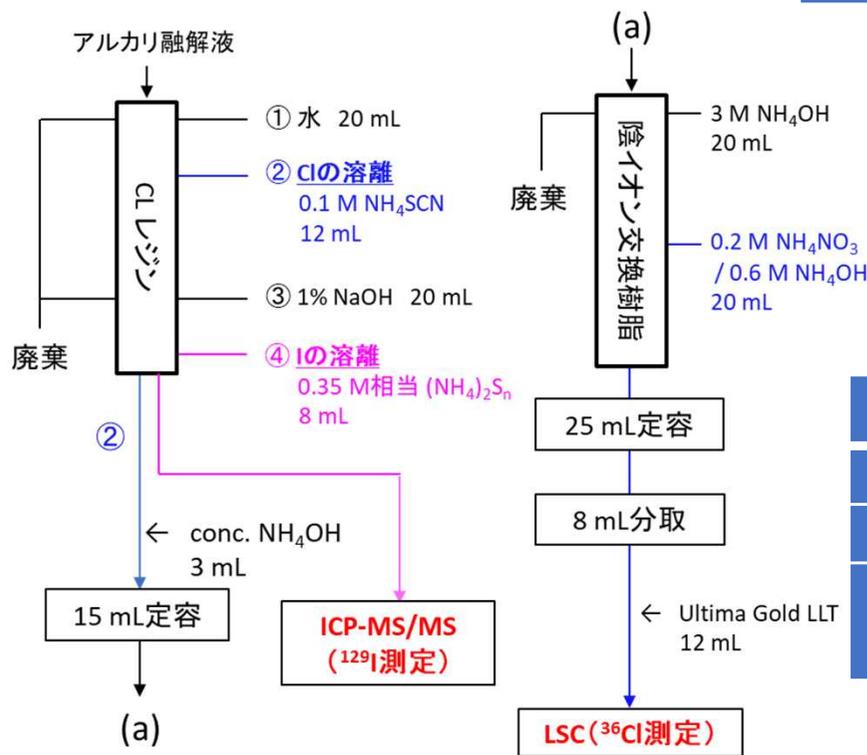


図23 I-129,Cl-36 化学分離フロー

2.(2)④ 前処理合理化・塩酸フリー化したα線測定核種分析法の開発

- α核種は天然に存在し、かつ測定エネルギーの近似したU及びThが測定試料に共存すると測定ピークに干渉する。また、透過力が低いことから測定試料(フィルターに回収)に他の元素が大量に共存すると測定ピークがブロードとなり近接するピークと干渉し合う。(表36、選択性(3)が該当)
- 本事業では当該分析手法に対して、環境試料レベルの測定値でのピークへの干渉の有無及び形状を確認し、その妥当性を確認した。

表36 α線測定核種分析法の妥当性評価

① 評価項目 (核種・方法によらず満足すべき項目)	② 検討項目	③ 評価基準
選択性	(1)妨害核種除染係数:β線、X線測定核種 (2)スペクトル干渉(同重体、試料のマトリックスの影響):ICP-MS/MS (3)天然核種の影響除去:α線測定核種	(1)1回の分離操作の除染係数 ≥ 100 (2)マトリックスブランク試験のB.E.C(※1)がトレンチ処分濃度以下 (3)U、Thなどの天然核種のピーク干渉の有無、対象ピーク形状
校正	(1)トレーサビリティ (2)検量線、校正曲線の決定係数 (3)標準物質の測定値と認証値のBias	(1)標準物質証明 (2)(3)各分析装置で定めた管理基準
真度	標準物質による回収率評価。またはマトリックスブランクを用いた添加回収率評価	回収率70%~130%(極微量のRI標準物質の場合60%~140%)
精度	回収率評価の繰返し試験の併行精度(N=6以上)(※2)	併行相対標準偏差:30%以下
検出下限値	マトリックスブランクの繰返し試験	方法検出下限値がトレンチ処分における線量当量濃度(トレンチ処分濃度)以下(※3)

(※1):バックグラウンド相当濃度 (※2):同一条件(人、装置、環境等)で同一試料を繰返し測定する場合の精度

(※3):「低レベル放射性固体廃棄物の埋設処分に係る放射能濃度上限値について」平成19年 原子力委員会

2.(2)④ a. 前処理合理化・塩酸フリー化した α線測定核種分析法の妥当性評価

- 令和5年度までに化学分離フローの成立性を確認しているPu核種,Am-241,Cm-244(図24)は妥当性評価基準に基づき確認試験を実施。
- 模擬試料にPu核種のトレーサとしてPu-242、Am、Cm核種のトレーサとしてAm-243をそれぞれ0.04Bq添加し、回収率、併行相対標準偏差、方法検出下限値評価試験を実施した。その結果、基準を満たす結果が得られ、その妥当性を確認した(表37～表38)。

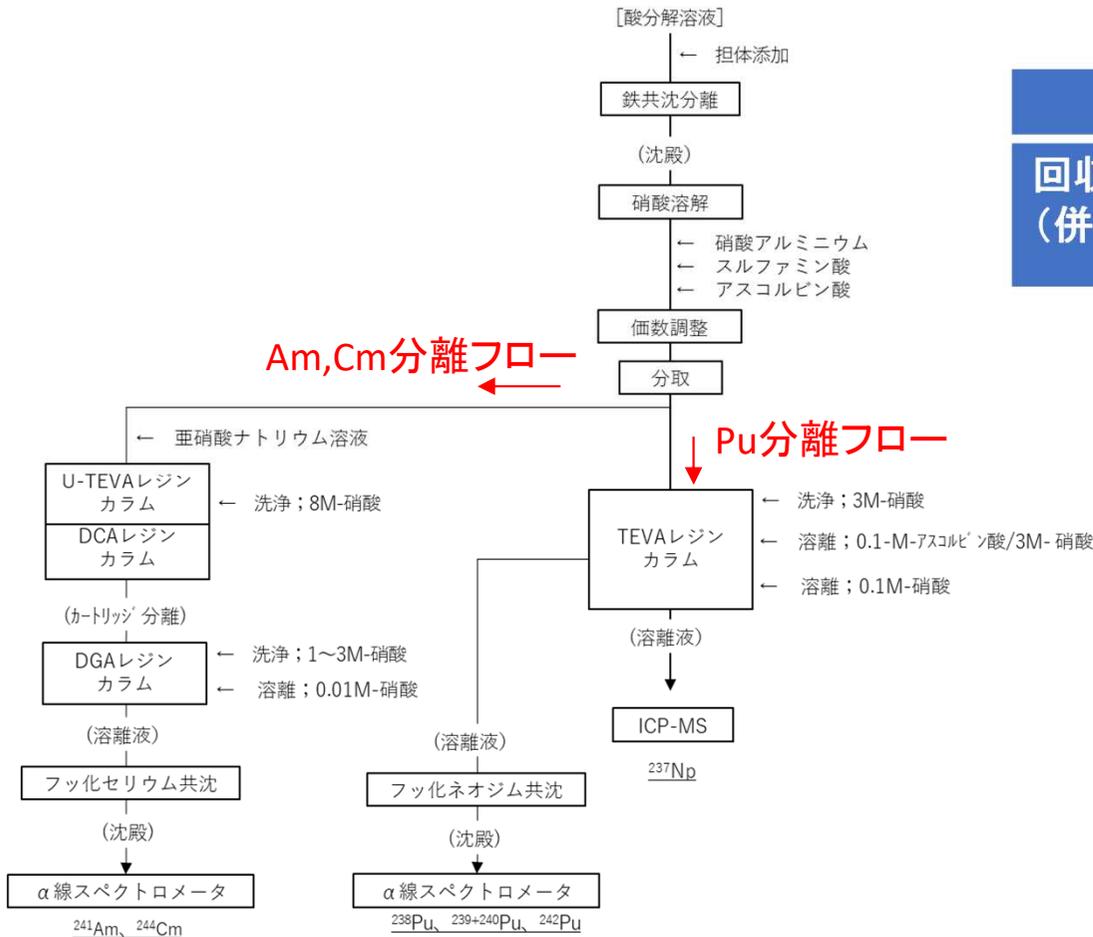


図24 Pu,Am,Cm 化学分離フロー

表37 Pu-242及びAm-243の回収率評価結果

	Pu-242	Am-243
回収率[%] (併行相対標準偏差[%])	89 (7.8)	84 (3.7)

表38 開発したα核種分析手法の方法検出下限値
(160000 [s]測定)

	方法検出下限値 [Bq/g]	トレンチ処分濃度 [Bq/g]
Pu-238	1.7E-03	3.2E+01
Pu-239+240	1.7E-03	4.0E+01
Am-241	1.2E-03	2.4E+01
Cm-244	1.2E-03	2.5E+02

2.(2)④ b.前処理合理化・塩酸フリー化した α線測定核種分析法による環境標準試料及び実試料分析

- 実試料及びPu,Amについて認証値のある環境標準試料IAEA-385(海底堆積物)の測定を実施。
- IAEA-385中のPu-238, Pu-239+240, Am-241の認証値と測定値を比較した結果を表39に示す。測定値は不確かさの範囲で認証値と良く一致した。
- 実試料の測定結果を表40、α線スペクトルメトリーでのスペクトルを図25にそれぞれ示す。トレンチ処分濃度を十分下回る方法検出下限値の測定条件においても、U,Thなどの天然核種による測定対象ピークへの干渉は見られなかった。環境標準試料の測定結果も踏まえると、実試料においても妨害核種を除去し、トレンチ処分濃度以下の測定を正確に実施できることを確認した。

表39 環境標準試料 IAEA-385のPu-238, Pu-239+240, Am-241の認証値と測定値の比較結果(604800 [s]測定)

	Pu-238	Pu-239+240	Am-241
測定値	0.38 ±0.15 [mBq/g]	3.2 ±0.43 [mBq/g]	4.4 ±0.51 [mBq/g]
認証値	0.392 ±0.021 [mBq/g]	2.98 ±0.26 [mBq/g]	4.4 ±0.23 [mBq/g]

表40 実試料の測定結果(604800 [s]測定)

	分析結果 [Bq/g]
Pu-238	2.8E-03
Pu239+240	1.2E-03
Am-241	2.2E-03
Cm-244	5.4E-04

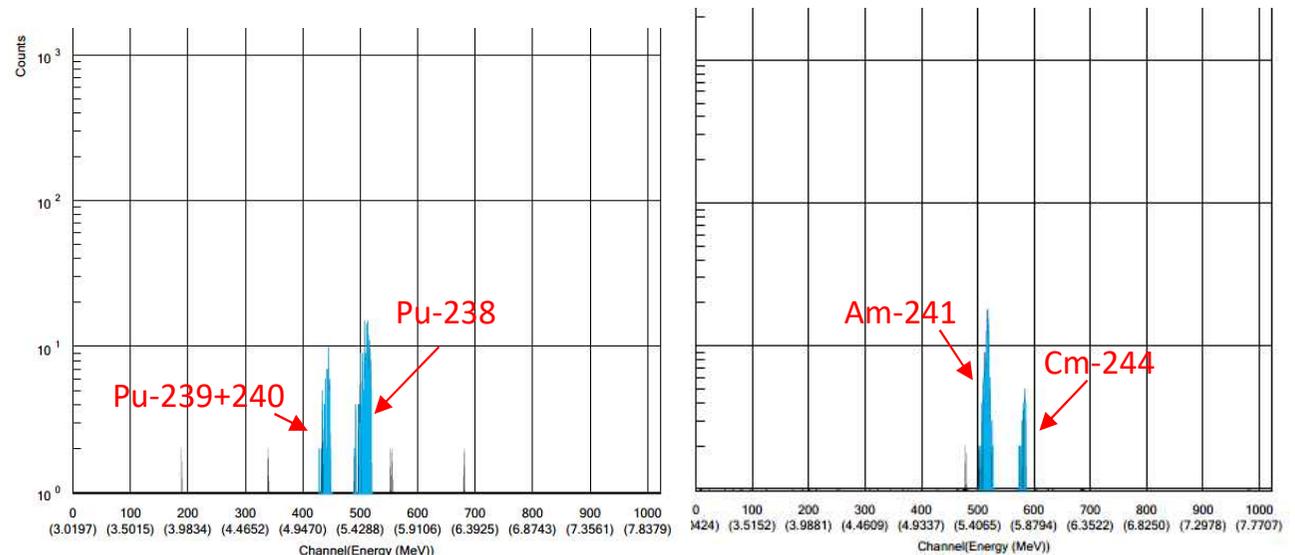


図25 実試料測定におけるPu,Am,Cm スペクトル

2.(2)⑤ 簡易・迅速化の効果 (ICP-MS/MSによる質量分析)

- 従来の放射能分析では、1週間以上の長時間の分析時間が必要と考えられる難測定核種に対して、トレンチ処分濃度レベルを数日で分析できるルーチン分析として実用的な分析手法を開発した(図26)。
- また、当該分析手法を実際のコンクリートガレキ分析へ適用し、その適用性を実証することができた。

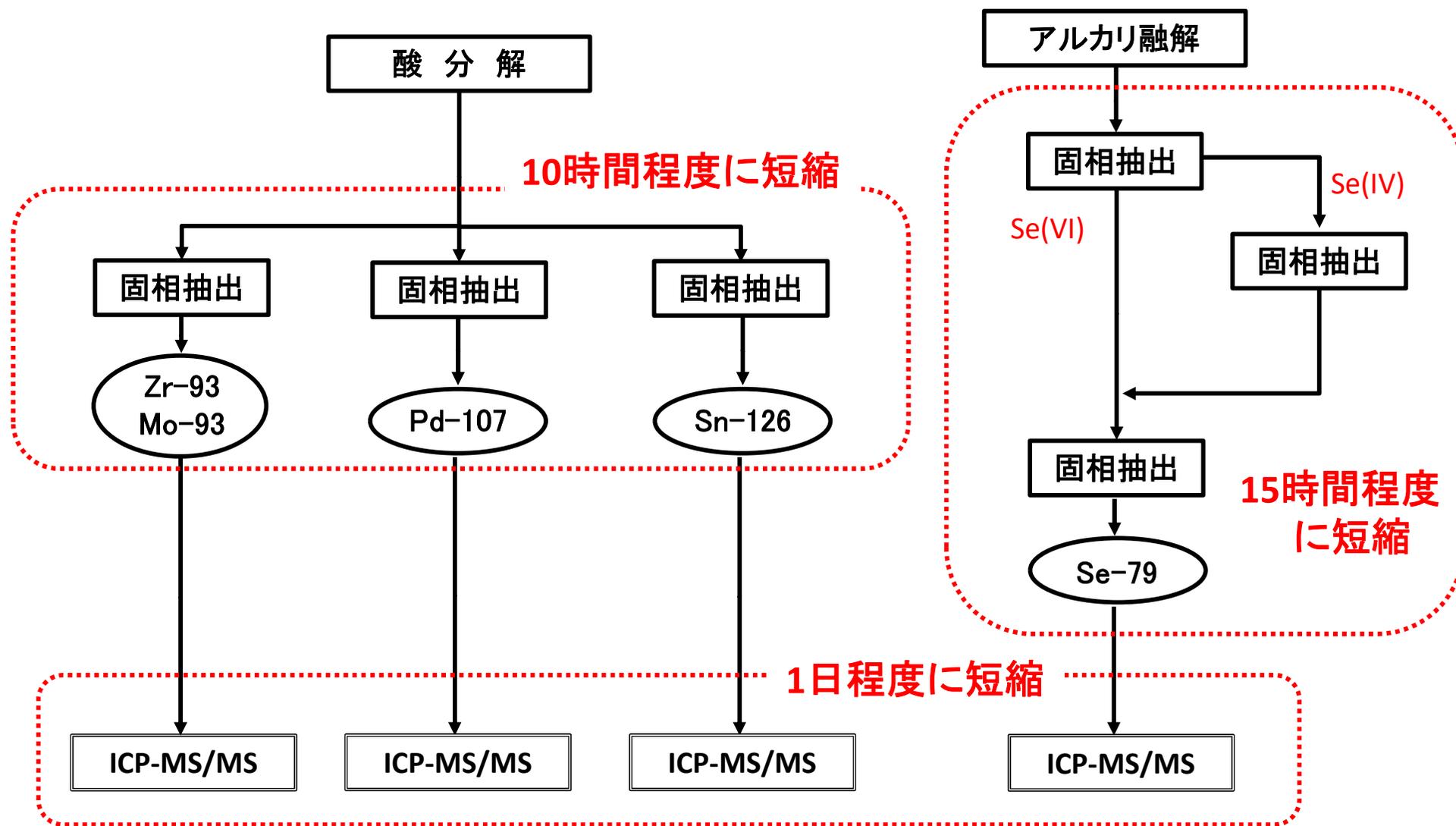


図26 簡易迅速化の効果 (ICP-MS/MSによる質量分析)

2.(2)⑤ 簡易・迅速化の効果(放射能分析)

- 質量分析法による測定が有効でない等、その他の核種については、[図27](#)に示すように化学分離操作を合理化することにより、必要な時間を従来(設計)の分析手法と比較し半分程度に低減することができた。また塩酸フリーとすることにより設備負荷の少ない手法とすることができた。
- また、当該分析手法を実際のコンクリートガレキ分析へ適用し、その適用性を実証することができた。

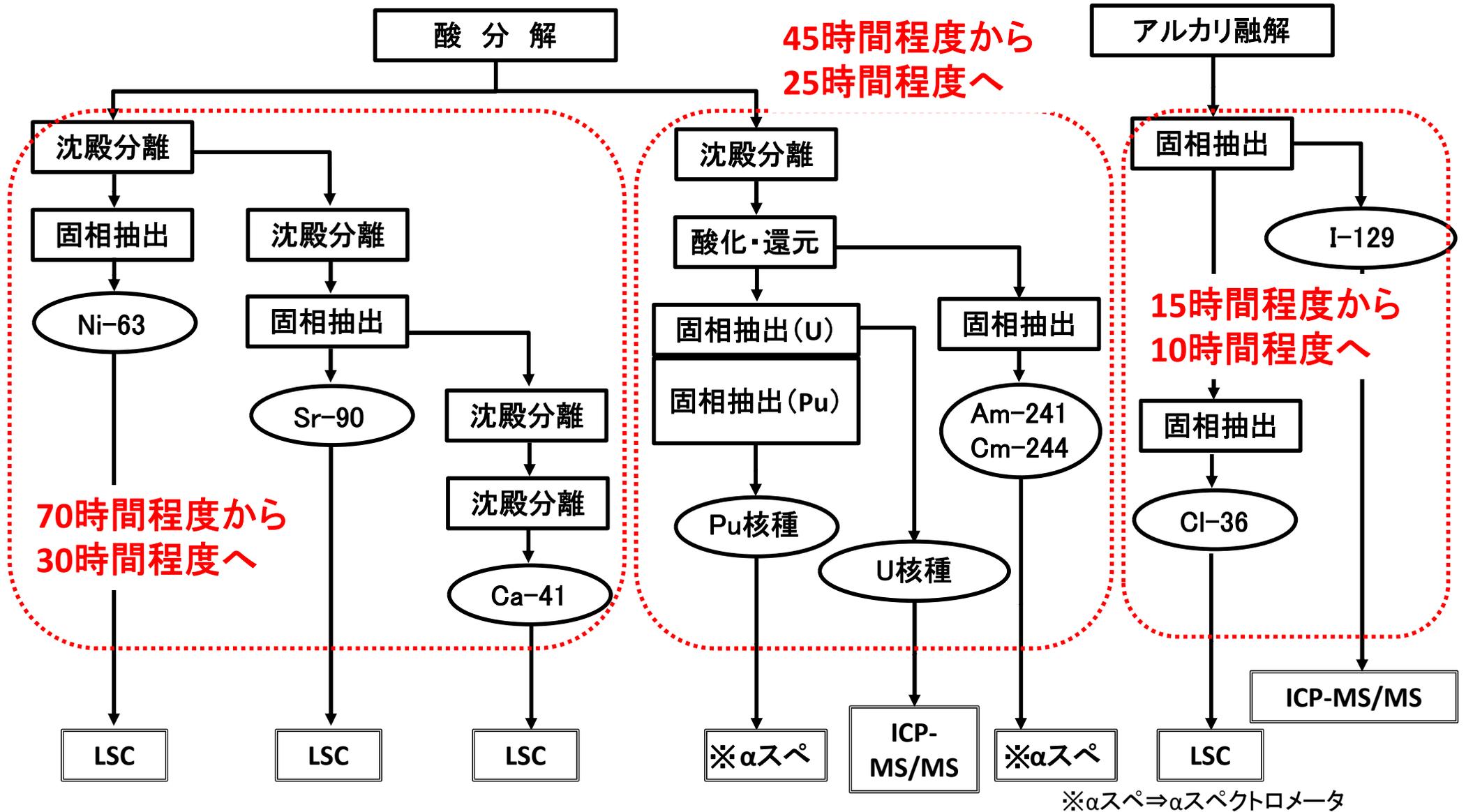


図27 簡易迅速化の効果(放射能分析)

2.(2)⑥ 開発した分析法のマニュアル化

- 本事業で開発した分析手法は全核種に対してマニュアル化し、第1棟での固体廃棄物分析に実装可能とした。
(一例として図28にZr-93,Mo-93分析マニュアルの一部を示す。)

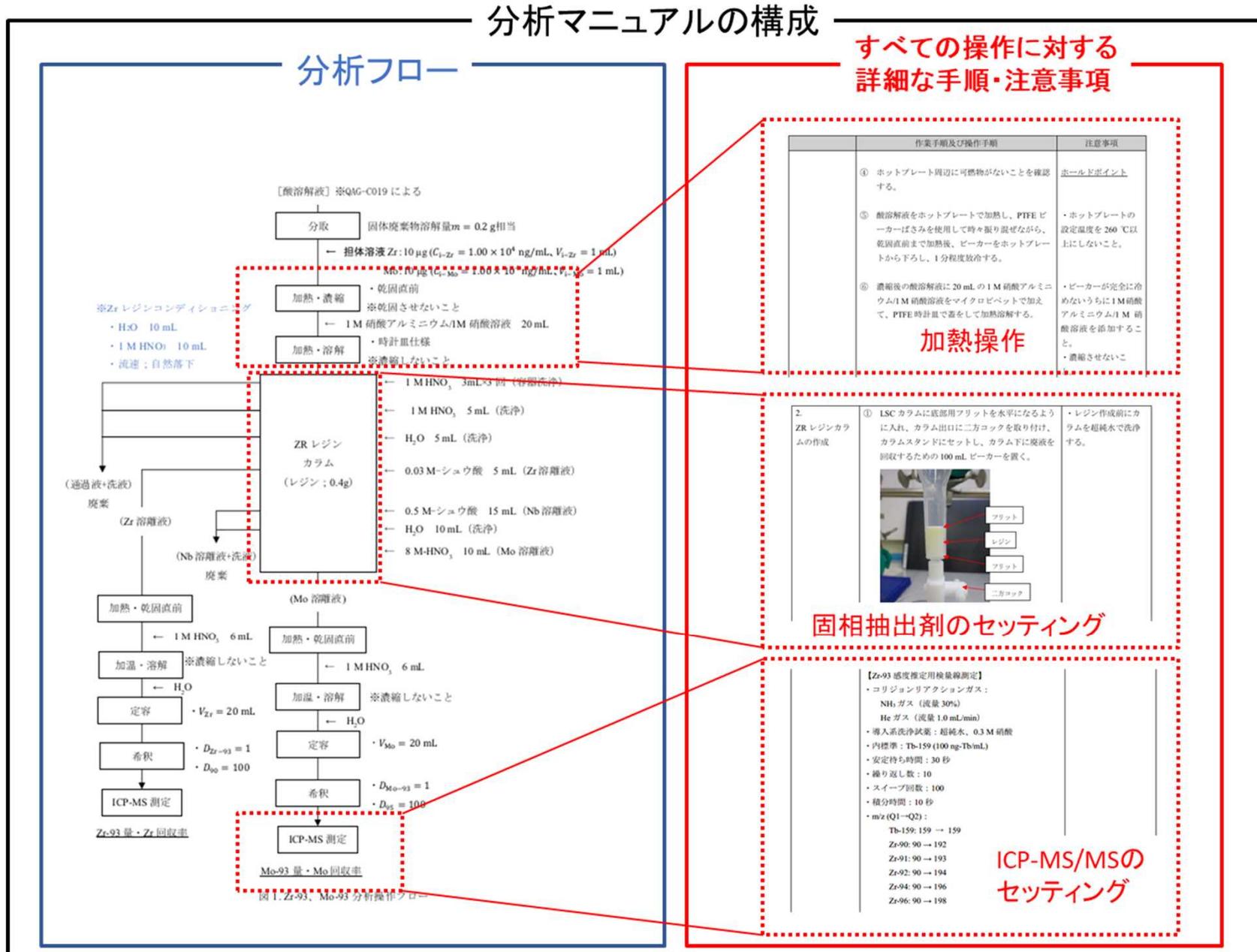


図28 分析マニュアルの構成例

2.(3)実試料分析への適用性検討 ①焼却灰等の酸溶解試験

- 焼却灰、金属ガレキ、土壌及び炭酸塩スラリーの溶解試験を実試料を用いて実施。コンクリートガレキと同様の酸溶解方法を適用(焼却灰の溶解前後を図29,30にそれぞれ示す)。
- 各試料の溶解後の残渣の重量を測定した結果、各試料で96%以上を溶解できることを確認した。
- 溶解液中及び残渣中のγ線測定対象核種をそれぞれ測定した結果、Cs-137を溶解液として回収できることを確認し、各試料性状に対する酸溶解手法の妥当性を確認した。焼却灰の結果を表41に示す。



図29 焼却灰試料の分取作業の様子

表41 焼却灰溶解液及び溶解残渣中のγ線測定対象核種濃度

	酸溶解液 [Bq/g]	溶解残渣 [Bq/g]
Co-60	1.4E+00	<5.1E-01
Nb-94	<5.9E-01	<4.5E-01
Cs-134	2.4E+01	<5.6E-01
Cs-137	1.2E+03	6.5E+00
Eu-152	<2.9E+00	<2.0E+00
Eu154	<1.7E+00	<4.5E-01



図30 焼却灰溶解残渣

2.(3)② 金属ガレキ・土壌の分析 (対象試料と対象核種)

金属ガレキ試料

試料番号:[M-3SR-1]

試料重量:960 g

表面線量率(γ):960 $\mu\text{Sv/h}$



試料表面を研磨し、粉体として回収

図31 金属ガレキ試料

土壌試料

試料番号:[A-S2]

試料重量:582 g

表面線量率(γ):13 $\mu\text{Sv/h}$



図32 土壌試料

対象核種

- 対象試料性状におけるこれまでの分析実績等を踏まえ、測定対象核種を下記の通り選定。
- 回収率等妥当性評価基準より分析手法の金属ガレキ及び土壌試料への適用性を確認した。

測定対象核種

Co-60, Ni-63, Sr-90, Nb-94, Mo-93, Zr-93, Tc-99, Cs-137, Eu-152, Eu-154, Pu-238
Pu-239+240, Am-241, Cm-244

2.(3)② 金属ガレキ・土壌の分析（分析結果）

- 測定対象核種すべてにおいて、良好な回収率が得られ、金属ガレキ及び土壌においても試料マトリクスから測定対象核種を選択的に分離回収できることを確認した。
- また、方法検出下限値についてもトレンチ処分濃度を下回る結果が得られ、回収率の結果と併せて、本事業で開発した分析手法の金属ガレキ及び土壌への適用性を確認した（分析結果の評価日は2011年3月11日とした）。

表42 金属ガレキ試料の分析結果

金属試料	Co-60 ^{※1}	Nb-94 ^{※1}	Cs-137 ^{※1}	Eu-152 ^{※1}	Eu-154 ^{※1}
分析結果[Bq/g]	1.71E+01	<1.90E-01	1.56E+04	<1.97E+00	<1.26E+00
方法検出下限値[Bq/g]	1.01E+00	1.90E-01	4.71E+00	1.97E+00	1.26E+00

金属試料	Ni-63	Sr-90	Zr-93	Mo-93	Tc-99	Pu-238 ^{※2}	Pu-239+240 ^{※2}	Am-241 ^{※2}	Cm244 ^{※2}
回収率（元素）[%]	93	95	88	93	99	94 ^{※3}	81 ^{※3}	74 ^{※3}	
分析結果[Bq/g]	9.7E-01	7.6E+00	<1E-02	<1E-01	<1E-01	7.9E-03	3.3E-03	5.4E-03	1.2E-05
方法検出下限値[Bq/g]	5.5E-02	3.6E-02	1.0E-02	1.0E-01	1.0E-01	1.3E-05	7.6E-06	1.5E-03	9.1E-06

表43 土壌試料の分析結果

土壌試料	Co-60 ^{※1}	Nb-94 ^{※1}	Cs-137 ^{※1}	Eu-152 ^{※1}	Eu-154 ^{※1}
分析結果[Bq/g]	<1.83E+01	<1.00E+00	3.59E+01	<2.89E+01	<2.24E+01
方法検出下限値[Bq/g]	1.83E+01	1.00E+00	4.63E+00	2.89E+01	2.24E+01

土壌試料	Ni-63	Sr-90	Zr-93	Mo-93	Tc-99	Pu-238 ^{※2}	Pu-239+240 ^{※2}	Am-241 ^{※2}	Cm244 ^{※2}
回収率（元素）[%]	91	78	99	98	96	97 ^{※4}	108 ^{※4}	87 ^{※4}	
分析結果[Bq/g]	<1.0E-01	2.6E-00	<1E-01	<1.0E+00	<1.0E+00	3.7E-04	<1.3E-04	3.2E-04	1.5E-04
方法検出下限値[Bq/g]	1.0E-01	1.0E-01	1.0E-01	1.0E+00	1.0E+00	1.6E-04	1.3E-04	1.8E-04	1.3E-04

※1 γスペクトロメータの測定時間は5000[s]とした。

※2 αスペクトロメータの測定時間は604800[s]とした。

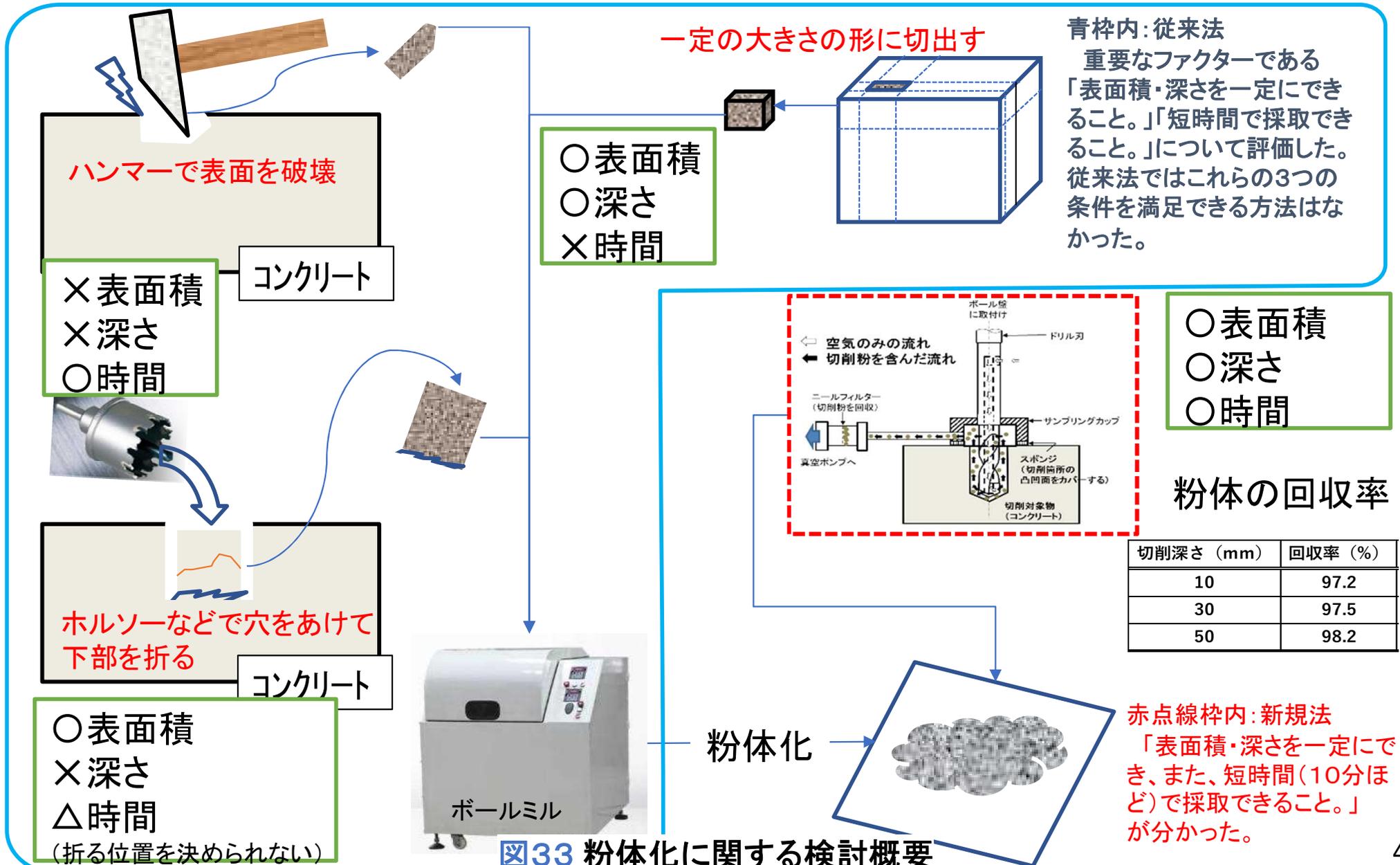
※3 分離操作を繰り返し、その差分から回収率を評価

※4 認証値のある標準試料を添加した試料を並行分析して評価

2.(3)③ コンクリートガレキの粉体化及び溶解試験

a. 試料採集装置による粉体化 a-1. コンクリートガレキの粉体化に関する検討

コンクリートガレキ試料から、一定の表面積(8mmΦ)で深さ(1~5cmの範囲)で短時間(10分ほど)で粉体の試料を採取できる方法を構築した。



2.(3)③ a. 試料採集装置による粉体化

a-2. サンプリグドリルの構造と粉体の回収

穴の内部入口ともに、粉が残存していないことから、これらの粉はほとんどがフィルターに回収された。

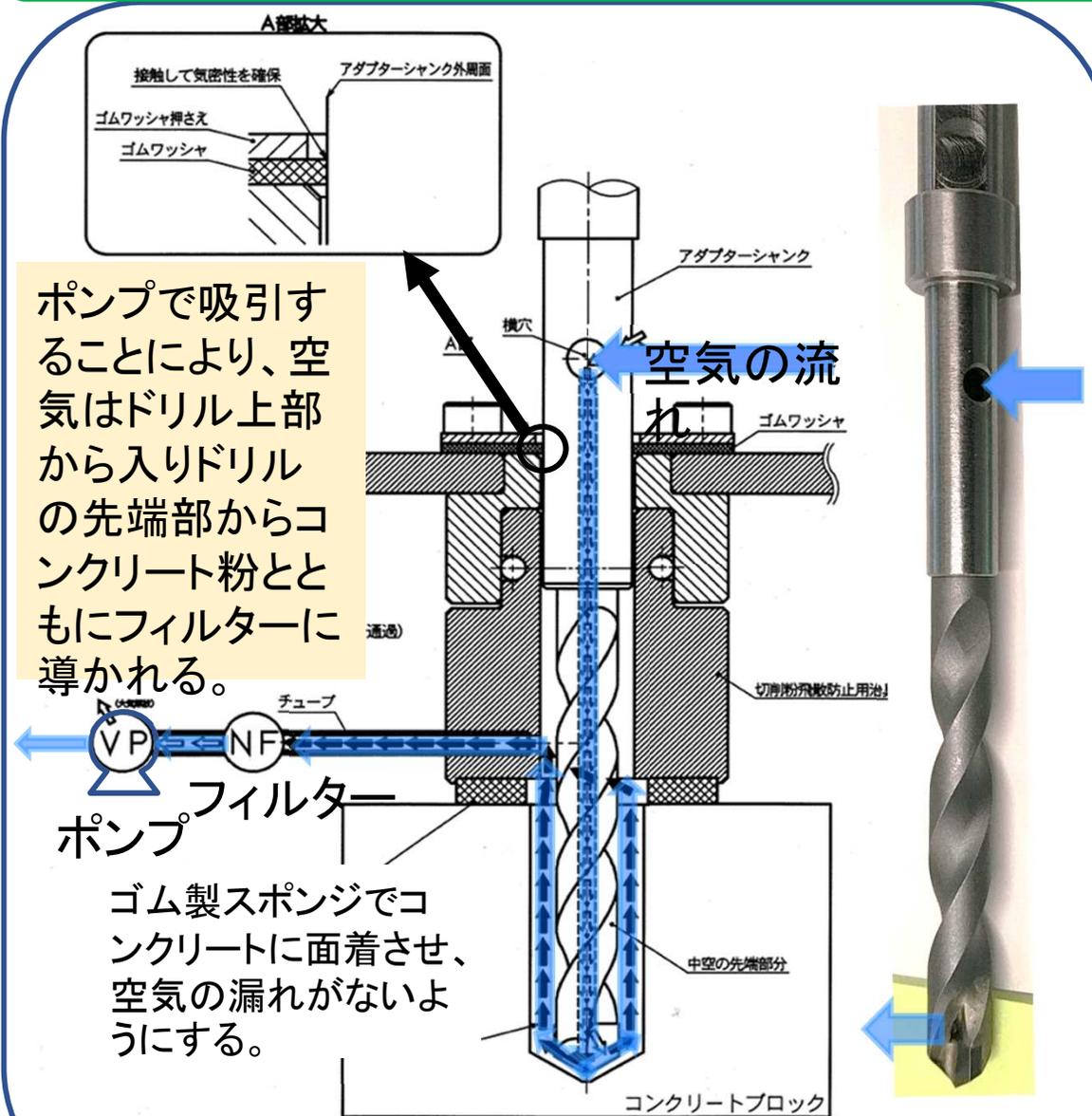
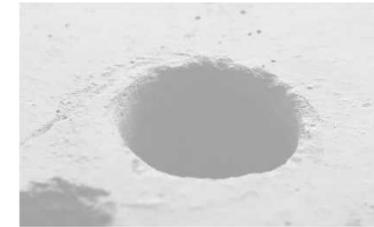
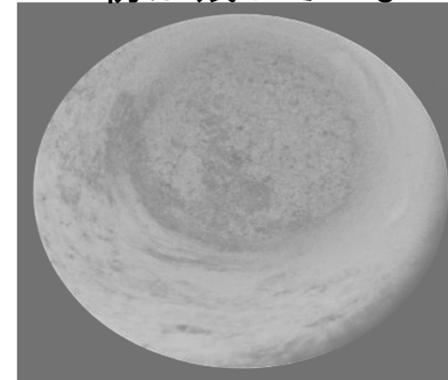


図34 サンプリグドリルの構造と粉体の回収



穴部の入口周り
⇒ 粉が残っていない。



穴部の内部
⇒ 粉が残っていない

図35 試料採取時の穴の様子 (コールド試験)

2.(3)③ a. 試料採集装置による粉体化 a-3. サンプルング装置を用いた粉体化の流れ

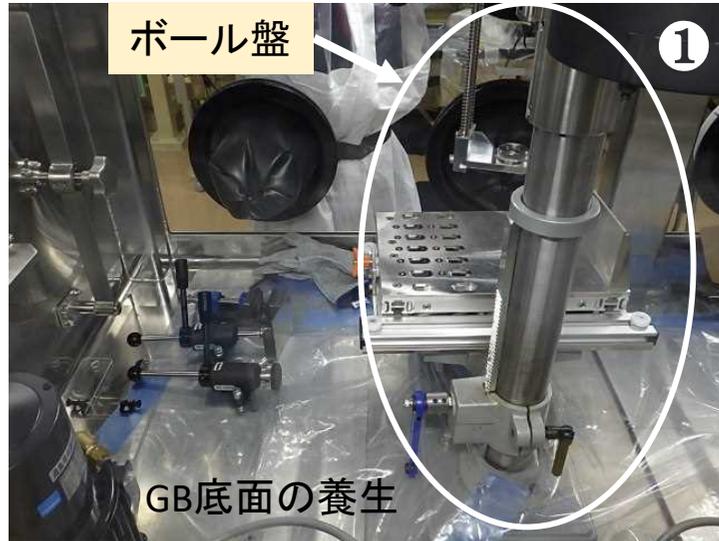


図36 サンプルング装置を用いた粉体化の流れ

検討条件

- ・ 1つのサンプルングポイントから”1g”の粉体を得られるように深さを決定。
- ・ 1面からできるだけ多くのポイントを選定。

2.(3)③ a. 試料採集装置による粉体化 a-4. 実ガレキの粉体化の実施



GB内での装置(ボール盤)の設置
とビニルシートによる養生



サンプリング後の様子

実際に1F内で採取されたコンクリートガレキから試料を採取した。

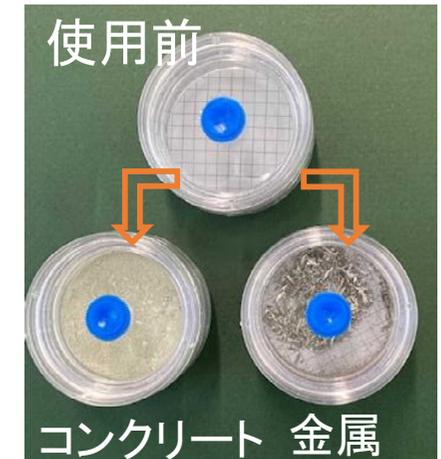
ガレキから一定の面積(8mmφ)で一定の深さ(10mm)の分析用試料(粉体)を得ることができた。



GB内でのサンプリングの様子
(直径:8mmφ 深さ:10mm)



フィルター内に回収された粉体の様子



(コールド試験)

フィルター:37mmφ

図37 実ガレキサンプリングの実施状況

2.(3)③ b. 酸溶解試験

- 固体試料(コンクリート)の酸溶解は下図のフローに基づき実施した(図38)。
- コンクリートの放射化核種及び同位体比での評価が必要な核種(Ca-41, Co-60, Ni-63, U核種)については、その元素全量が溶解される必要があるため、対象元素の認証値を持ち、コンクリート骨材と類似した物質である岩石標準JSd-1を用いて酸溶解試験を実施した。酸溶解試験の結果すべての対象元素にて認証値をもとに回収率を算出したところ、80%以上の良好な回収率が得られた(表44)。
- FP核種(表面に沈着した核種)については模擬試料に元素標準物質を添加した酸溶解試験を実施した。酸溶解試験の結果すべての対象元素にて92%~112%の間で良好な回収率が得られた(表45)。

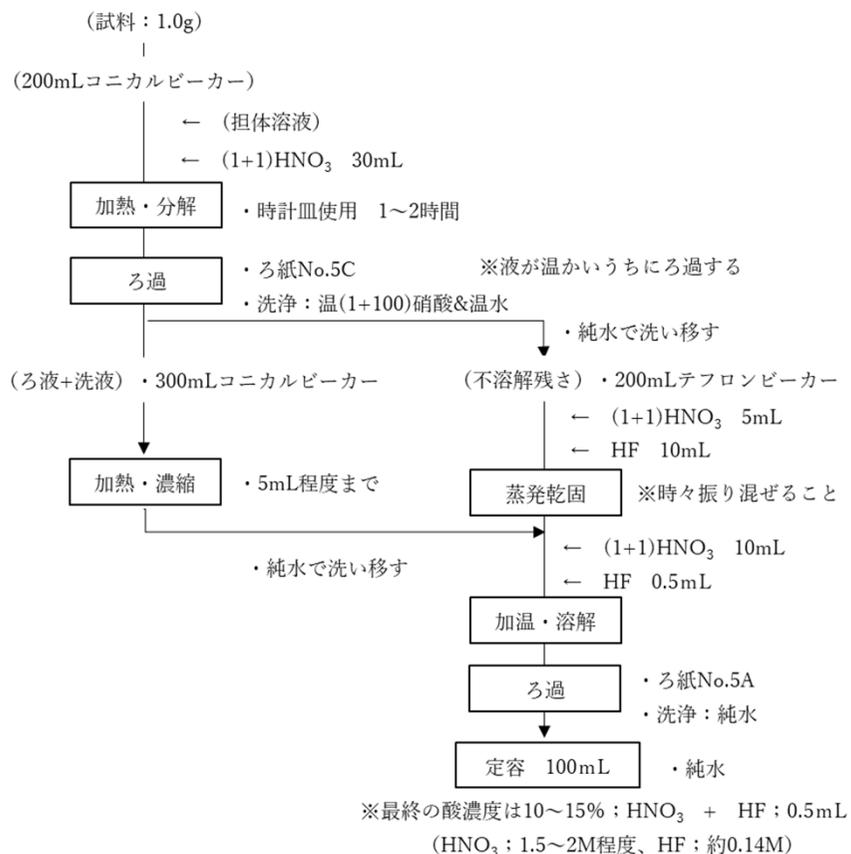


表44 岩石標準JSd-1溶解試験によるCa,Co,Ni,U回収率

元素	Ca	Co	Ni	U
認証値	21.7[mg/g]	11.2[μg/g]	11.1[μg/g]	1[μg/g]
回収率	85.1[%]	98.7[%]	97.6[%]	87.6[%]

表45 模擬試料溶解試験によるFP核種(元素)の回収率

元素	Zr	Nb	Mo	Pd
回収率	112[%] ^{※1}	95.7[%]	112[%] ^{※1}	96.8[%]

元素	Sn	Cs	Eu
回収率	92.3[%]	92.0[%]	96.5[%]

※1: 対象元素の標準物質を添加したものとしてないものを処理し、その差から回収率を評価している。測定対象の元素がもともとコンクリートに含まれる場合、2試料の測定値が持つ不確かさの影響をうけるため、バラツキが大きくなる傾向にありそのため100%を超える可能性が出てくると考えられる。

図38 固体試料の酸溶解フロー

3. まとめ

■ 分析設備及び装置の維持管理

新規施設である放射性物質分析・研究施設第1棟の設備・分析装置の準備を確実にを行い、運用を開始した。また、それらの維持・管理業務を継続的にを行い、分析を適切に行える環境を維持した。

■ 簡易・迅速化分析の標準的な分析法としての実証

品質管理上必要な項目の一つである標準的な分析法の妥当性評価方法の確立を目的に、検討項目の具体的な基準や国内外で実績のある妥当性評価ガイドライン等に基づき、妥当性評価方法における評価基準を明確化した。また、当該評価基準に基づき、開発した簡易・迅速化分析手法の模擬試料を用いた妥当性評価試験を実施した。その結果、すべての分析手法に対して評価基準を満足することを確認し、その妥当性を確認した。さらに、その分析手法を福島第一原子力発電所(1F)から採取されたコンクリートガレキ試料に適用した結果、妥当性評価試験と同等な結果が得られることを確認し、実試料への適用性を実証した。これらの成果は分析品質保証へも展開し、分析員の分析技能を確保するための技能認定マニュアルを整備した。

■ 実試料分析への適用性検討

標準的な分析手法として実証した簡易・迅速化分析法の実試料への適用性・汎用性を検討する観点から、コンクリートガレキだけでなく土壌試料、金属試料等に対してその適用性を試料の粉碎、溶解操作も含め評価した。その結果コンクリートガレキと同様にその妥当性が確認でき、試料性状の複雑な1F廃棄物分析への適用性を確認した。

以上により、放射性物質分析・研究施設第1棟において分析を行うため、分析設備及び装置の維持管理、簡易・迅速化分析法の標準的な分析法としての実証、実試料分析への適用性検討を行いこれらの技術を確立した。