

令和6年度開始 廃炉・汚染水・処理水対策事業費補助金

安全システム(核燃料物質・難分析元素等の
分析の迅速化・効率化技術の開発)

最終報告

2026年10月

国立大学法人 福島大学

目次

I. 事業の全体像

- ・事業全体の目的、内容、実施方法
- ・各テーマの背景・実績、目的、内容、実施方法
- ・令和6年度開始 廃炉・汚染水・処理水対策事業(安全システム(核燃料物質・難分析元素等の分析の迅速化・効率化技術の開発))に関する情報交換会体制図
- ・実施スケジュール

II. 各テーマ報告

- ・ア. α 放射性元素の分析における迅速化、効率化のための技術開発
- ・イ. β 放射性元素の分析における迅速化、効率化のための技術開発
- ・ウ. 弱エネルギー放射性元素の迅速な前処理のための技術開発

III. 全体総括

- ・まとめ

参考資料

略語一覧

略称	正式名称
1F	Fukushima Daiichi Nuclear Power Station(福島第一原子力発電所)
AIST	National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(産業技術総合研究所)
AMS	Accelerator Mass Spectrometry(加速器質量分析)
AMS	All Matrix Solution(高マトリックス対応サンプル導入システム)
BEC	Background Equivalent Concentration(バックグラウンド相当濃度)
BGN	Background Noise(バックグラウンドノイズ)
BG強度	Background Intensity(バックグラウンド強度)
BWR法	Boiling Water Reactor Method(沸騰水型原子炉法)
CRC	Collision / Reaction Cell(コリジョンリアクションセル)
DFB	Desferrioxamine B(デスフェリオキサミンB)
DGA resin	Diglycolamide Resin(ジグリコールアミド樹脂)
DRC	Dynamic Reaction Cell(動的反応セル)
EG	Ethylene Glycol(エチレングリコール)
ELLES	Electron Energy-Loss Spectroscopy(電子エネルギー損失分光法)
HA	Hydroxamic Acid Group(ヒドロキサム酸基)
HD	Holdings(ホールディングス)

略語一覧

略称	正式名称
IAEA	International Atomic Energy Agency(国際原子力機関)
IC	Ion Chromatography(イオンクロマトグラフィー)
IC-ICP-MS/MS	Ion Chromatography-Inductively Coupled Plasma Tandem Mass Spectrometry (イオンクロマトグラフ-タンデム型高周波誘導結合プラズマ質量分析法)
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry(高周波誘導結合プラズマ発光分析法)
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(高周波誘導結合プラズマ質量分析法)
ICP-MS/MS	Inductively Coupled Plasma Tandem Mass Spectrometry(タンデム型高周波誘導結合プラズマ質量分析法)
ID-TE-NTIMS	Isotope Dilution-Total Evaporation-Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry (同位体希釈-トータルエバポレーション-負イオン表面電離型質量分析法)
IDMS	Isotope Dilution Mass Spectrometry(同位体希釈質量分析法)
IRSN	Institute for Radiological Protection and Nuclear Safety(放射線防護原子力安全研究所)
JAEA	Japan Atomic Energy Agency(日本原子力研究開発機構)
JAMSTEC	Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology(日本海洋研究開発機構)
LBC	Low Background Counter(低バックグラウンド計数装置)
LOD	Limit of Detection(検出限界)
LSC	Liquid Scintillation Counter(液体シンチレーションカウンター)
MS	Mass Spectrometry(質量分析)
N-TIMS	Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry(負イオン表面電離型質量分析法)

略語一覧

略称	正式名称
NEBガス	Nebulizer Gas(ネブライザーガス)
PMA	Poly(methacrylic acid)(ポリメタクリル酸)
Q1	Quadrupole 1(第1四重極)
Q3	Quadrupole 3(第3四重極)
QST	National Institutes for Quantum Science and Technology(量子科学技術研究開発機構)
RI	Radioisotope(放射性同位元素)
SDB	Styrene-Divinylbenzene Copolymer(スチレン-ジビニルベンゼン共重合体)
SPE	Solid Phase Extraction(固相抽出)
SSD	Silicon Semiconductor Detector(シリコン半導体検出器)
TE	Total Evaporation(トータルエバポレーション法)
TEVA	TEVA Resin(商品名)
TIMS	Thermal Ionization Mass Spectrometry(表面電離型質量分析法)
UPW	Ultra Pure Water(超純水)
USN	Ultrasonic Nebulizer(超音波ネブライザー)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy(X線光電子分光法)
GL	ジーエルサイエンス株式会社
化研	株式会社 化研

I. 事業の全体像

事業全体の目的、内容、実施方法

事業目的

福島第一原子力発電所(以下、1Fと略記)の廃炉措置に関わる安全システムにおける「核燃料物質・難分析元素等の分析の迅速化・効率化技術」の技術を開発する。燃料デブリに接触することで生じる液体処理系の循環冷却水中に含まれる核燃料物質や放射性元素を質量分析により迅速分析する上で、その分離・前処理等の工程を迅速化、効率化、自動化、または省力化するための技術開発を実施する。開発した分析技術は、1Fの現場の分析作業者が容易に実施可能なものを目指す。

事業内容

提案は、以下の実施項目(ア)～(ウ)*¹の全て*²を実施する。

(ア) α 放射性元素の分析における迅速化、効率化のための技術開発

(イ) β 放射性元素の分析における迅速化、効率化のための技術開発

(ウ) 弱エネルギー放射性元素の迅速な前処理のための技術開発

※¹ 実施項目(ア)～(ウ)は、公募要領の実施項目(1)～(3)にそれぞれ対応する。

また、実施項目(ア)～(ウ)は、申請書の実施項目(ア)～(ウ)と同一である。

※² 公募要領では、「...全て、あるいは、いずれか...」

事業全体の実施方法

基本的に誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS/MS)を用いる迅速化・効率化・自動化ならびに多核種同時分析システムを構築する。実施項目(イ)における一部の高感度化の項目に関しては、表面電離型質量分析システム等の構築を実施する。また、(ウ)に関しては、有機合成等を含めて実施し、ICP-MS/MSのみならず、放射線計測等を含めて実施する。

各テーマの背景・実績、目的、内容、実施方法

ア. α 放射性元素の分析における迅速化、効率化のための技術開発

● 背景・実績

英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業によって考案した α 線核種の全自動ICP-MS分析システムは、燃料デブリ取り出し加工時の循環冷却水に含まれる α 核種の分析に効力を発揮する可能性が高い。しかし、現時点では未検討の部分が多い(マトリックス影響、ピーク分離、自動化、RI実証試験、検出下限値等)。実運用を目的として技術開発と研究を実施する必要がある。

● 目標

本実施項目における目標は、U、Pu、Am、Cm、Np及びThについて検出下限値を1 Bq/L以下と設定し、試料注入から約1時間以内で多核種同時分析を自動分析で実現することである。

● 実施内容

- ・ 燃料デブリ取り出し加工時の循環冷却水等に含まれるアルファ線放出核種(U, Pu, Am, Cm, Np 及び Th)の多核種同時定量システムの開発。
- ・ アルファ線放出核種の分析工程の効率化、迅速化、自動化、または省力化に関する研究開発。
- ・ アルファ線放出核種とジルコニウム(Zr)の同時定量分析法の開発。
- ・ アルファ線放出核種の標準溶液使用量の少量化に配慮する実験系の構築。
- ・ 東京電力から上記の他に放射性元素が追加要望された場合における分析方法の検討。

● 実施方法

ICP-MS/MSに固相樹脂を供えるオンラインフロー分析により α 核種分析において実施する。また、同位体比の検証にICP-マルチコレクター質量分析を利用して、原理的な懸念事項である同位体比測定の精度について検証し、課題が顕在化した場合はその解決方法を提案する。

各テーマの背景・実績、目的、内容、実施方法

Ⅰ. β 放射性元素の分析における迅速化、効率化のための技術開発

● 背景・実績

Sr以外のI⁻、Cl⁻、TcO₄⁻、または、それらのオキソ酸イオンは、 α 核種と異なり陰イオン交換(IC)-リアクションセルによる複数の分離で段階的にICP-MSにて分析できることを英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業で明らかにした。しかし、ICの利用は溶出液に含まれる大過剰の塩や共存マトリックスによってICP-MS分析を阻害する。そのため、実運用を目的として掲題の技術開発と研究を実施する必要がある。

● 目標

分析時間が試料注入から1時間以内に、Sr-90、Tc-99、I-129の検出下限値がいずれも1 Bq/Lを下回るようにする。ただし、Cl-36は、安定同位体Clが常在元素であるためBGNに大きく影響されるため現時点では**Cl-36を100 kBq/Lレベルでの同時分析**を達成することを目標とする。この目標は、いずれも燃料デブリ取り出し加工時の循環冷却水等の濃度レベルにおいては十分に実用可能な濃度設定であり、他法(放射線分析:数日)と比較すると非常に高い目標設定である。また、ホウ素分析については、難易度が高く、数十ppmレベル以下のホウ素の定量を実現したい。

● 実施内容

- ・ 燃料デブリ取り出し加工時の循環冷却水や溜水等に含まれるベータ線放出核種(Sr-90、I-129、Tc-99及びCl-36)の多核種同時自動定量システムの開発。
- ・ ベータ線放出核種の分析工程の効率化、迅速化、自動化、または省力化に関する研究開発。
- ・ ベータ線放出核種の高感度分析のための技術開発。
- ・ ホウ素分析のための検討。
- ・ 東京電力から上記の他に放射性元素が追加要望された場合における分析方法の検討。

● 実施方法

ICP-MS/MSと陰イオンクロマトグラフィーを連結するシステムを構築する。また、陰イオンクロマトグラフィーをICP-MS/MSと直結するとSrを計測できなくなるため、全体をスプリット型としてSr-90、I-129、Tc-99及びCl-36を同時計測することで実現する。また、負イオン表面電離型質量分析(N-TIMS)によるホウ素イオン分析を実施する。ICP-MSによる高感度分析を実施するが、バックグラウンドノイズ制御において支障が生じた場合は、代替案としてI-129、Tc-99及びCl-36についてはN-TIMS、Sr-90に関してはICP-マルチコレクター型コリジョンリアクションMS/MS分析で対応する。

各テーマの背景・実績、目的、内容、実施方法

ウ.弱エネルギー放射性元素の迅速な前処理のための技術開発

● 背景・実績

Fe-55およびNb-93m分析のための高選択性固相樹脂を開発する。1Fでは、様々な核種を分析するための前処理を実施しているが、現状では高度な化学分離のスキルや多くの時間を費やしている。福島大学では、Feに対して強い結合力を示すヒドロキسام酸基を有するデスフェリオキサミン(DFO)を固定化した樹脂(DFO-EG80)をすでに特許を取得した(特許5610410)。しかし、これまでこれは強酸性条件におけるウランの吸着材としてのみ使用しており、Fe-55に応用した例はなかった。また、ニオブ(Nb)に関しても安価なシリカゲルを使用する吸着方法を開発し、特許申請を行っている(特願2023-204230:公開済み)。こちらも大量の試料からの濃縮分離やNb-93mに適応したことはなかった。

● 目標

Fe-55及びNb-93m分析のための高選択性材料の開発とその吸着方法を開発する。

● 実施内容

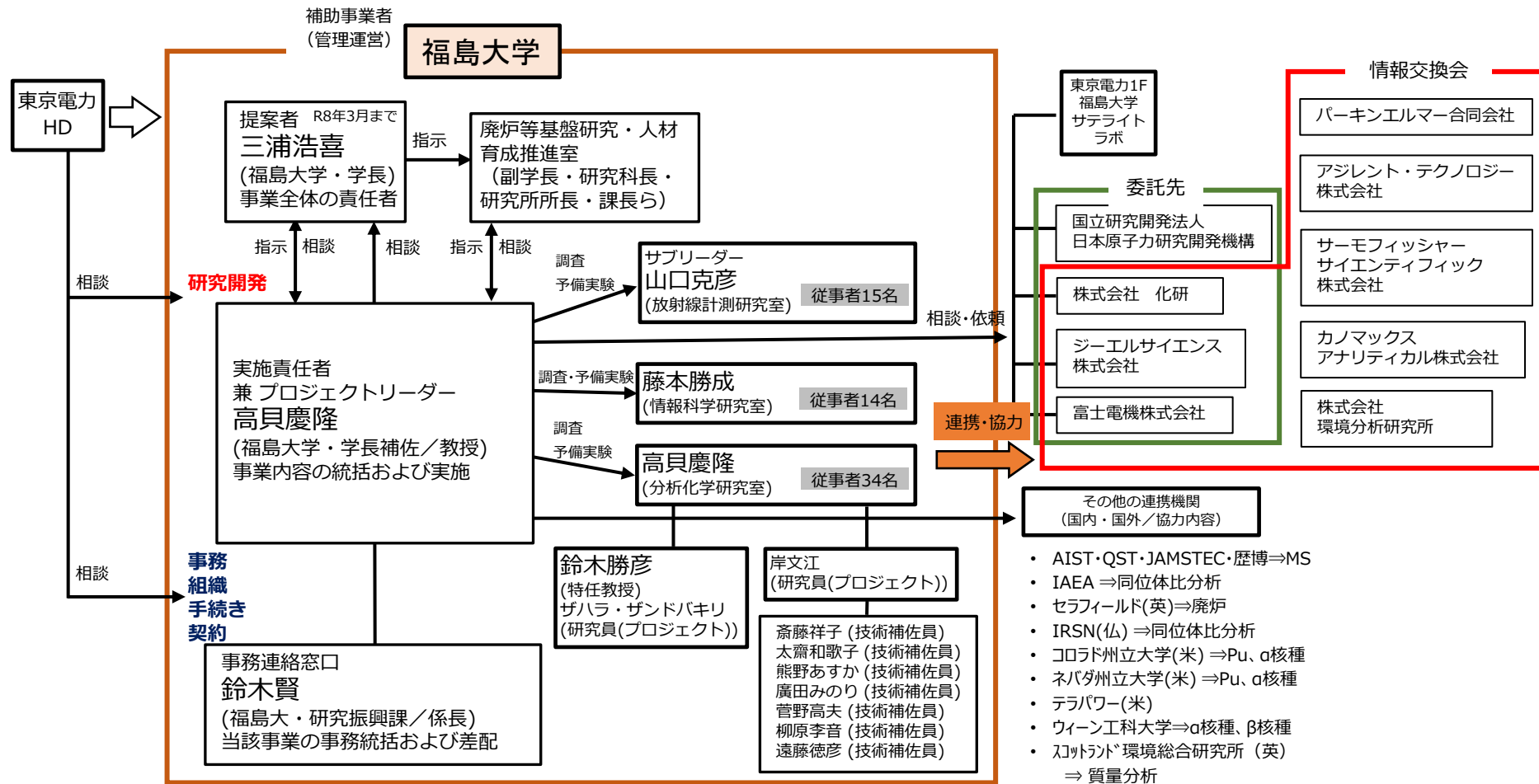
- ・ Fe-55及びNb-93m分析のための抽出または高選択性材料の開発と吸着方法の検討。
- ・ 東京電力から追加要望された場合の高選択性の吸着方法の検討。

● 実施方法

Fe-55は、DFO-EG80のようなヒドロキسام酸基を有する樹脂から検証し、分析に最適な樹脂の探索と合成を実施する。アクリル系母材を化学修飾させ、Feイオンに高選択性の官能基の導入を検討する。まずは、ヒドロキسام酸基を有する官能基を導入して検討を行う。

Nb-93mは、シリカゲルを中心に分析に最適な樹脂の探索を実施する。シリカゲルは、粒径・比表面積等を検証しつつ、吸着力を確認する。また、吸着樹脂を直接計測できるか検証する。吸着に関する基礎検討については、安定同位体を使用して原子吸光光度法等で検討する。一方、放射性同位体による検証を行う場合は、放射線計測にて検証する。

令和6年度開始 廃炉・汚染水・処理水対策事業(安全システム(核燃料物質・難分析元素等の分析の迅速化・効率化技術の開発))に関する情報交換会体制図



実施スケジュール

ア. α 放射性元素の分析における迅速化、効率化のための技術開発

■ 計画
■ 実績

小分類	担当	令和6年度												令和7年度											
		4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
(ア) α線放出核種(U、Pu、Am、Cm、Np及びTh)の多核種同時定量	福島大	装置調達・環境設営					基本設計のための試験					まとめ	計画立案・目標設定					測定原理・分離手法の構築、マニュアルフロー試験							
																									まとめ
(イ) α線放出核種分析を効率化、迅速化、自動化、または省力化	JAEA	試験準備		バッチ試験			測定原理・分離手法の構築、マニュアルフロー試験					まとめ													
		試験準備		フロー設計			代替元素を用いるトータルフローシステム構築(効率化、迅速化、または省力化)					まとめ	計画立案・目標設定					代替元素を用いるトータルフローシステム構築(効率化、迅速化、または省力化)					まとめ		
(ウ) α線放出核種とジルコニウムの同時定量分析法	GL	試験準備		フローデバイス設計			フローデバイス開発(試行錯誤による最適化)					まとめ	計画立案・目標設定					フローデバイス開発(試行錯誤法による最適化)					まとめ		
		試験準備		α核種を用いる分離の検討(上記3機関の実験結果を踏まえて)										まとめ	計画立案・目標設定					α核種を用いる分離・同時検出の検討					まとめ
(エ) α線放出核種の標準溶液の使用量の少量化の検討	化研	放射能標準溶液の調達																							
(オ) α線放出核種と多核種同時定量分析法	福島大	試験準備		安定同位体試験										まとめ	計画立案・目標設定					安定同位体試験					
																									まとめ
(カ) α線放出核種の標準溶液の使用量の少量化の検討	JAEA	試験準備		トータルフローシステム構築										まとめ	計画立案・目標設定					トータルフローシステム構築					まとめ
(キ) α線放出核種の標準溶液の使用量の少量化の検討	JAEA	試験準備		代替元素の検討										まとめ	計画立案・目標設定					代替元素の検討					まとめ
(ク) α線放出核種の標準溶液の使用量の少量化の検討	化研	試験準備		α核種を用いる分離の検討(福島大・JAEAの実験結果を踏まえて)										まとめ	計画立案・目標設定					α核種の少量化検討					まとめ

実施スケジュール

Ⅰ. β放射性元素の分析における迅速化、効率化のための技術開発

■ 計画
■ 実績

小分類	担当	令和6年度												令和7年度																										
		4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月															
(ア)β線放出核種(Sr-90、I-129、Tc-99及びCl-36)の多核種同時定量	福島大	装置調達・環境設営						基本設計のための試験						まとめ	計画立案/目標設定						測定原理・分離手法の構築、マニュアルフロー試験																			
		試験準備	バッチ試験						測定原理・分離手法の構築、マニュアルフロー試験						まとめ																									
(イ)β線放核種分析を効率化、迅速化、自動化、または省力化	JAEA	試験準備	フロー設計				代替元素を用いるトータルフローシステム構築(効率化、迅速化、または省力化)						まとめ	計画立案・目標設定						代替元素を用いるトータルフローシステム構築(効率化、迅速化、または省力化)						まとめ														
(ウ)β線放出核種の高感度分析	GL	試験準備	フローデバイス設計				フローデバイス開発(試行錯誤による最適化)						まとめ	計画立案・目標設定						フローデバイス開発(試行錯誤法による最適化)						まとめ														
		試験準備					β核種を用いる分離の検討(上記3機関の実験結果を踏まえて)						まとめ	計画立案・目標設定						β核種を用いる分離・同時検出の検討						まとめ														
(エ)ホウ素分析のための検討	化研	放射能標準溶液の調達																																						
(ア)β線放出核種の高感度分析	福島大	試験準備	濃縮分離技術の原理の立証試験												まとめ	計画立案/目標設定						濃縮分離技術の原理の立証試験						まとめ												
																												装置調達・環境設営												
																												脈動抑制に関する検討、Srピーク安定性の検討												
(イ)β線放核種分析を効率化、迅速化、自動化、または省力化	JAEA	試験準備	Tc-99およびI-129の高感度分解システム構築												まとめ	計画立案・目標設定						Tc-99およびI-129の高感度分解システム構築						まとめ												
(ウ)β線放出核種の高感度分析	富士電機	試験準備	Cl-36の高感度分析システムの構築												まとめ	計画立案・目標設定						Cl-36の高感度分析システムの構築(安定同位体/バックグラウンド制御)						まとめ												
(エ)ホウ素分析のための検討	化研													β核種を用いる分離の検討(上記3機関の実験結果を踏まえて)						まとめ	計画立案・目標設定						β核種を用いる分離の検討						まとめ							
		試験準備	放射能標準溶液の調達																																					
(ア)β線放出核種の高感度分析	福島大													測定原理・分離検出の構築						まとめ	測定原理・分離検出の構築																			
(イ)β線放核種分析を効率化、迅速化、自動化、または省力化	福島大	装置調達・環境設営・濃縮標準の調達																																	まとめ					

実施スケジュール

ウ.弱エネルギー放射性元素の迅速な前処理のための技術開発

■ 計画
■ 実績

小分類	担当	令和6年度												令和7年度											
		4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
(ア)Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材量の開発と吸着方法の検討	福島大	装置調達・環境設営					基本設計のための試験						まとめ												
		試験準備		合成(官能基修飾)、分離手法の構築、吸着性能試験								まとめ		計画立案/目標設定		合成(官能基修飾)、分離手法の構築、吸着性能試験									
																									まとめ
	GL	試験準備		合成(母材合成、骨格デザイン合成、粒径制御)、母材性能評価								まとめ		計画立案・目標設定		合成(母材合成、骨格デザイン合成、粒径制御)、母材性能評価								まとめ	

Ⅱ. 各テーマ報告

ア. α放射性元素の分析における迅速化、効率化のための技術開発

(担当：福島大学^a、原子力機構^b、化研^c、ジーエルサイエンス^d)

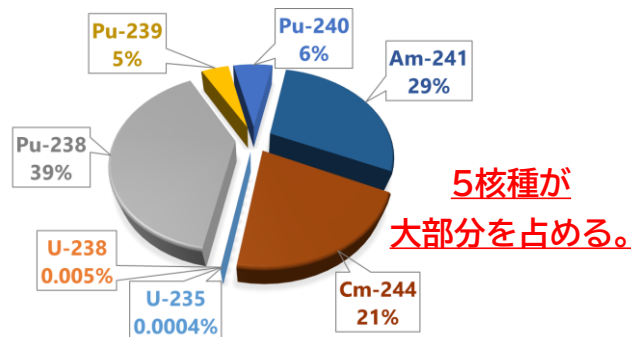
- (ア) α線放出核種（U、Pu、Am、Cm、Np及びTh）の多核種同時定量^{a,b,c,d}
- (イ) α線放出核種分析を効率化、迅速化、自動化、または省力化^{a,b,c,d}
- (ウ) α線放出核種とジルコニウムの同時定量分析法^{a,b}
- (エ) α線放出核種の標準溶液の使用量の少量化の検討^{b,c}

ア.(ア) α 線放出核種(U、Pu、Am、Cm、Np及びTh)の多核種同時定量

【背景】福島大学とJAEAにて1F汚染水の α 線放出核種分析を目的とし、

以下に示す多核種同時分析システム(特願2021-182438)を構築

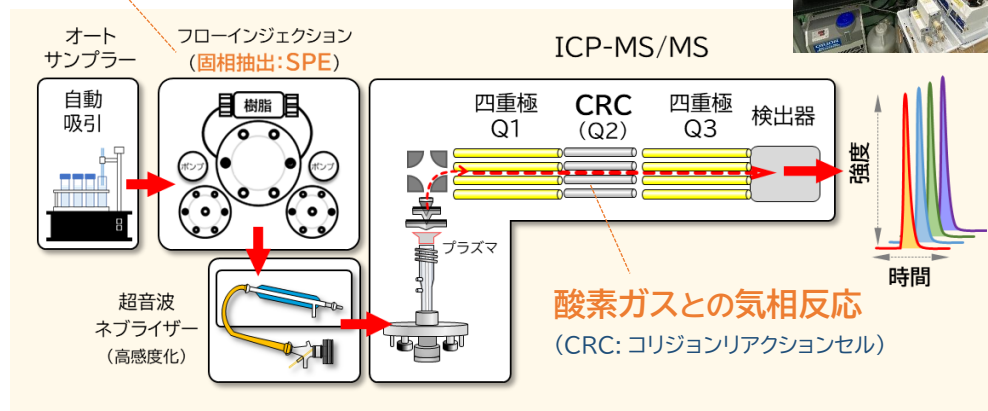
1F燃料の α 線放出核種 (放射能組成)



(西原健司 他, JAEA-Data/Code2012-018より計算)

DGA resinを採用

構築した分析システム (多段分離型ICP-MS/MS)



上記システムの最適化と独自のフローデバイスの開発について、課題などを踏まえ、分析システムの流路変更と独自デバイスの最適化を実施した。

ア.(ア) 流路変更に至る経緯と変更内容

流路の分岐によるシステムの感度・精度の向上を期待

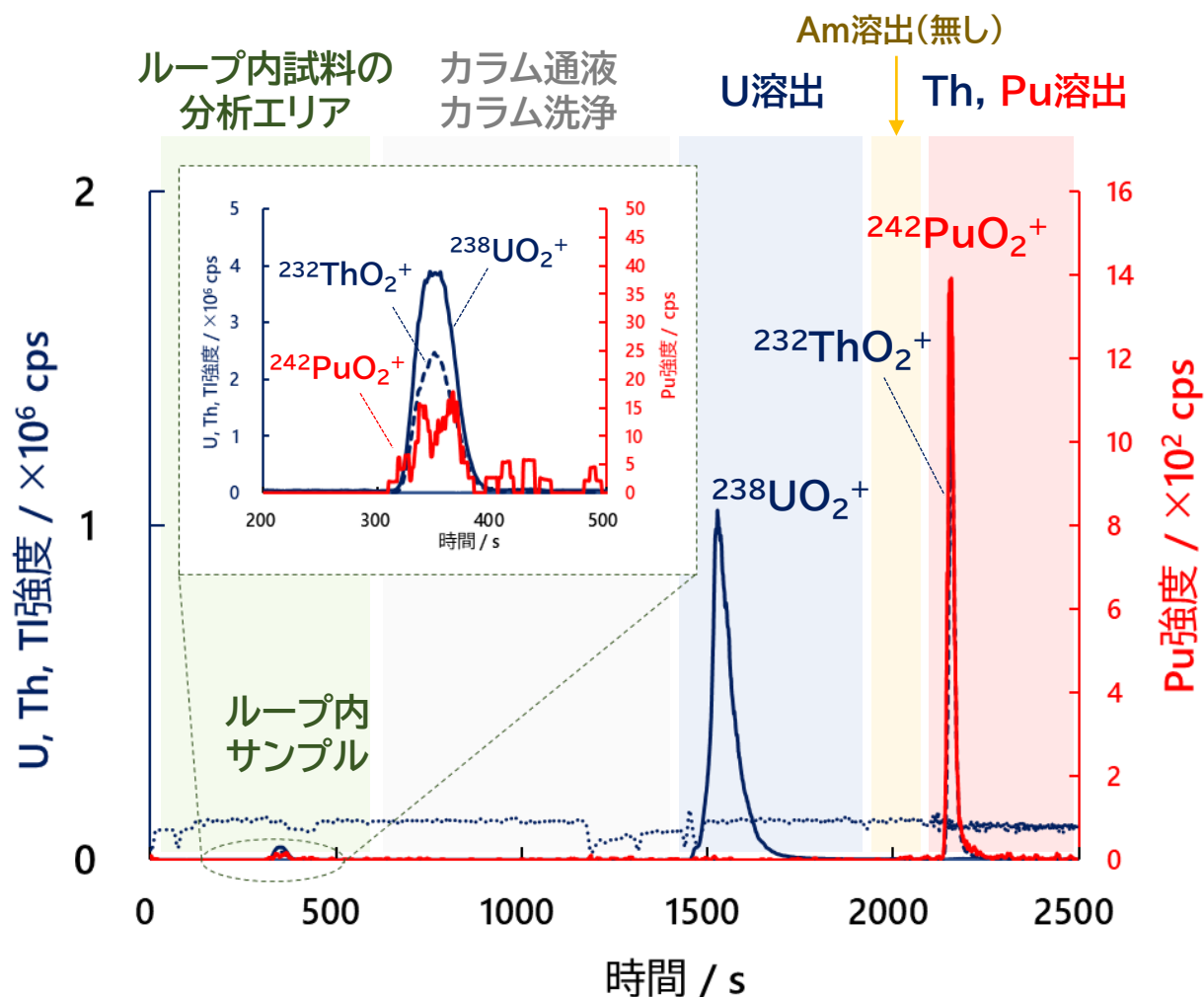
No.	課題	対処法
1	Npの回収率が低い、なおかつ一定でない	Npはほとんど干渉が無い ⇒ 分岐ラインによる直接測定
2	U、Th、Zrのバックグラウンド上昇を確認 ⇒ 反応試薬中のU、Thを濃縮している可能性	U、Th、Zrはほとんど干渉が無い ⇒ 分岐ラインによる直接測定
3	DGA resinは性能が低下しやすいため、劣化度を示す指標などが必要	カラム回収率のモニタリング機能 ⇒ 指標元素による分岐ラインとカラム抽出ラインによる回収率変動の観測



課題

- ・分岐した量とカラム通液量をどう把握するか
- ・測定試料は、様々な試薬によって調製されており、ICP-MSの直接測定では装置へのダメージが大きい

ア.(ア) 流路のシグナル確認(U、Th、Pu)



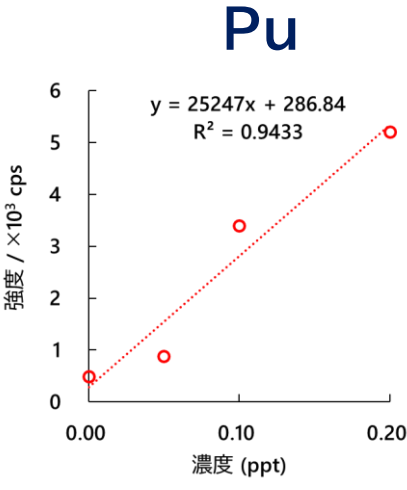
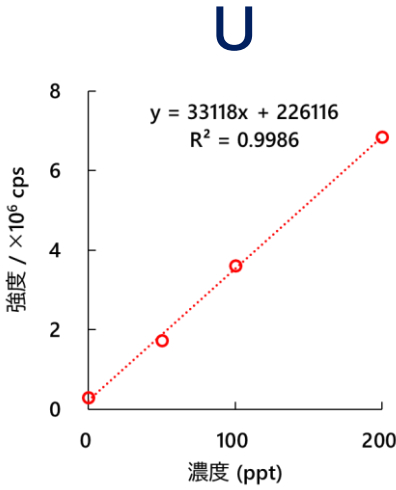
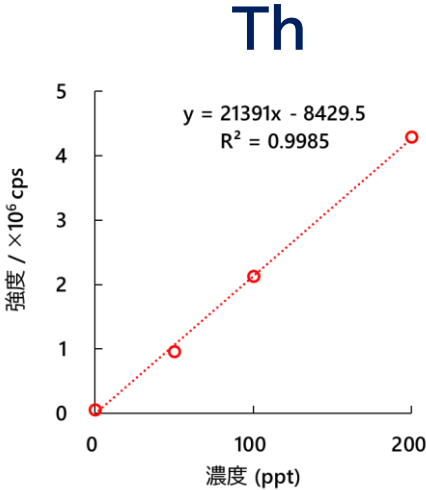
外観



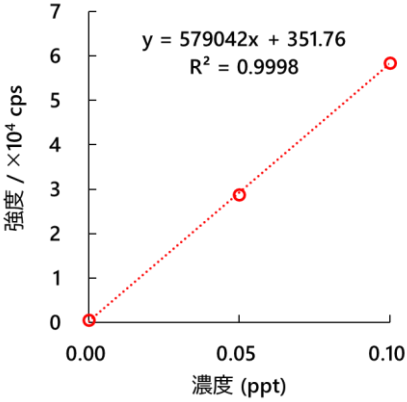
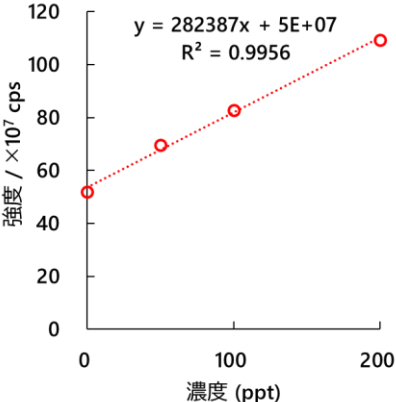
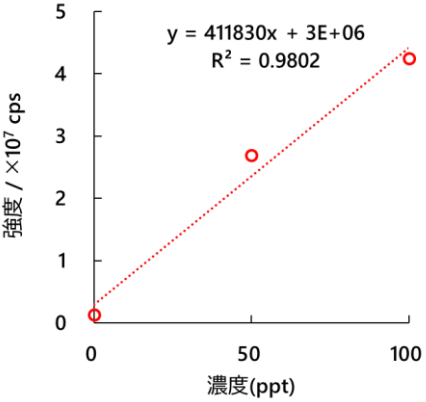
1測定でカラム通液前後の濃度を計測
(分析時間42分)

ア.(ア) 流路のシグナル確認(U、Th、Pu)

ループ内ピークによる検量線



カラム溶出ピークによる検量線



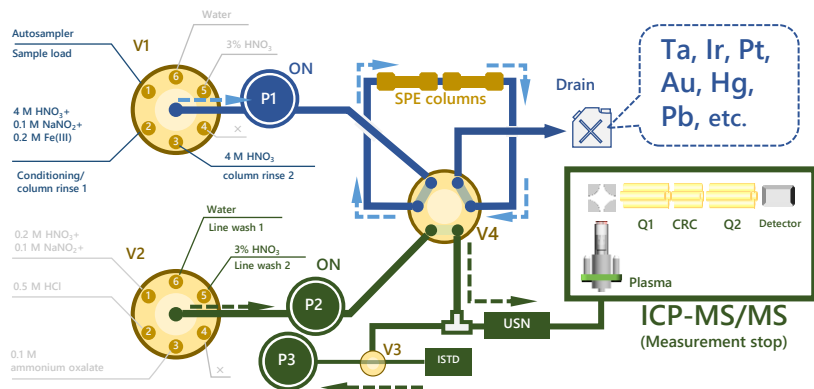
	バックグラウンド相当濃度 (BEC, mBq/L)		
	^{232}Th , ppt	^{238}U , ppt	^{242}Pu , Bq/L
ループ内シグナル	2.13	8.41	0.011
カラム溶出ピーク	3.75	180.2	0.0006

- 【新流路の構築による効果】
- ^{238}U のBECが10倍以上向上した。
 - 代替元素(Th含む)でPu, Am, Cmの回収率を評価できる流路となった。
 - 吸着率の低下からカラムの劣化度も評価できるようになった。

ア.(イ)

(α 線放出核種分析を効率化、迅速化、自動化、または省力化) α 放射性核種オンライン固相抽出装置

旧流路



従来の課題

- 送液は全てペリスタルティックポンプ
⇒チューブ劣化による溶液漏洩や流速の変動が課題
- 個別デバイスの組合せのため、電源が多く、スペースを取る
- ICP-MSの制御とデバイスの制御に2台のPCが必要



以下のパーツを追加

- 溶液漏洩の可能性が低いダブルダイヤフラムをP1とP2に採用
- 脈流の少ないシリンジポンプをP3に採用
- バルブを一つの筐体に集約
- 圧力センサー/異常停止機能の追加
- LANケーブルでPCと接続
- ICP-MSに測定開始信号を出力する機能

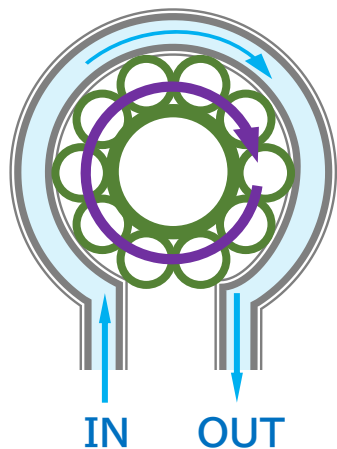
オートサンプラーの流路分岐ライン

カラムでのアクチノイド吸着液性となる
反応溶液を送り出すポンプP4

ア.(イ) P1とP4で検討した送液ポンプ

耐酸性/低流量(<10 mL/min)だと
適用できるポンプが限られる

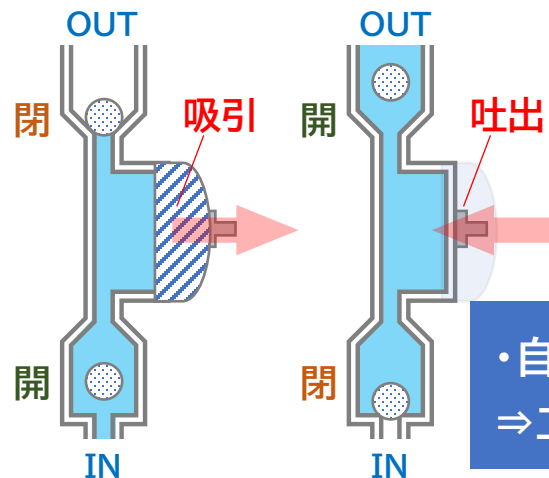
1. ペリスタルティックポンプ



複数のローラーが
チューブを押しつぶし
ながら回転して送液

・高い自給能力

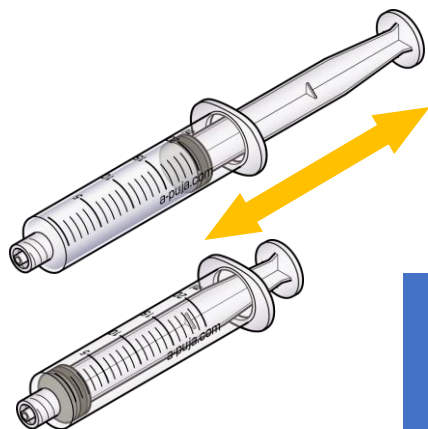
2. ダイアフラムポンプ



ポンプヘッド
が交互に往復
運動して送液

・自給能力がある
⇒エア混入に弱い

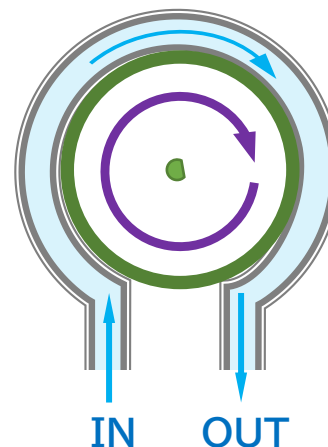
3. シリンジポンプ



シリンジで一定
量吸引し、一定量
を押しだす

・高い自給能力が
・漏洩しにくい

4. リングポンプ



大きなリングが
チューブを一回転に
一度だけ押し潰して
送液

・高い自給能力
・漏洩しにくい

ア.(イ) デバイスに装着するポンプの特性と評価結果

No.	ポンプの種類 (メーカー・型式)	P1、P4に対する評価結果
1	ペリスタルティックポンプ (ギルソン製MINIPULS 3)	送液可能。しかし、強酸やチューブのしごきで1日程度でチューブ劣化と漏洩を確認
2	ダブルダイヤフラムポンプ (タクミナ製スムーズフローポンプQ)	流路内を完全に液体でパージすることで送液可能。 流路内にエアが混入すると流速不安定化
3	シリンジポンプ (アズワン製SPS-1)	耐圧の問題で送液停止
4	リングポンプ (アクアテック製RP-GⅢ)	耐圧や耐薬品性の問題により半日程度の使用で溶液が漏洩

送液前に流路内を溶液で満たすことを前提に、ダブルダイヤフラムを使用

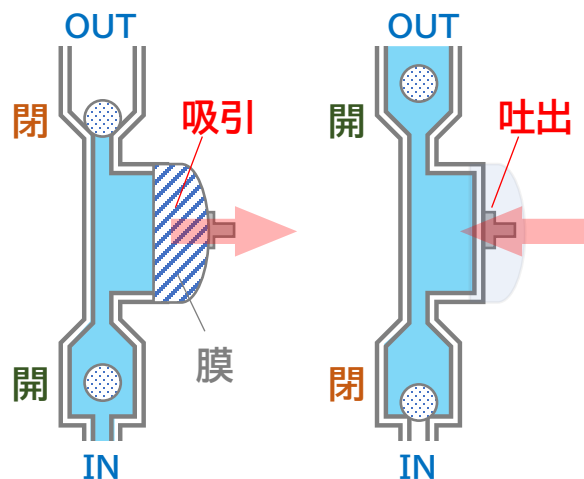
ア.(イ)

(現在デバイスに接続中：脈流の低減と合流の安定性を目指して)

P2の最適化：ダブルダイヤフラムポンプとダブルプランジャーポンプ

どちらもポンプヘッドも往復運動にて吸引・吐出

ダブルダイヤフラムポンプ
“膜”の往復運動

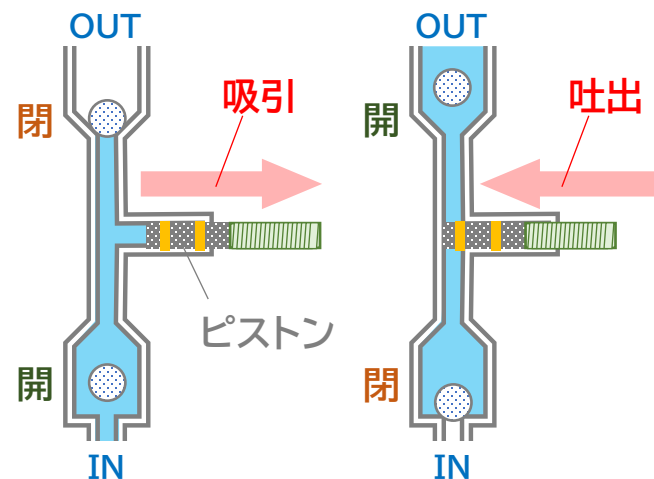


有り ← 自給能力 無し

中 → 耐圧 (安定性) 高

中 → 脈流 小?

ダブルプランジャーポンプ
“ピストン”の往復運動



当初はダブルダイヤフラムを採用
⇒ 内標準との合流で脈動があったため、
耐圧が高いダブルプランジャーへ変更

ア.(イ) 製作したデバイスを用いて分析試験を実施

【P1、P4:ダブルダイヤフラム】

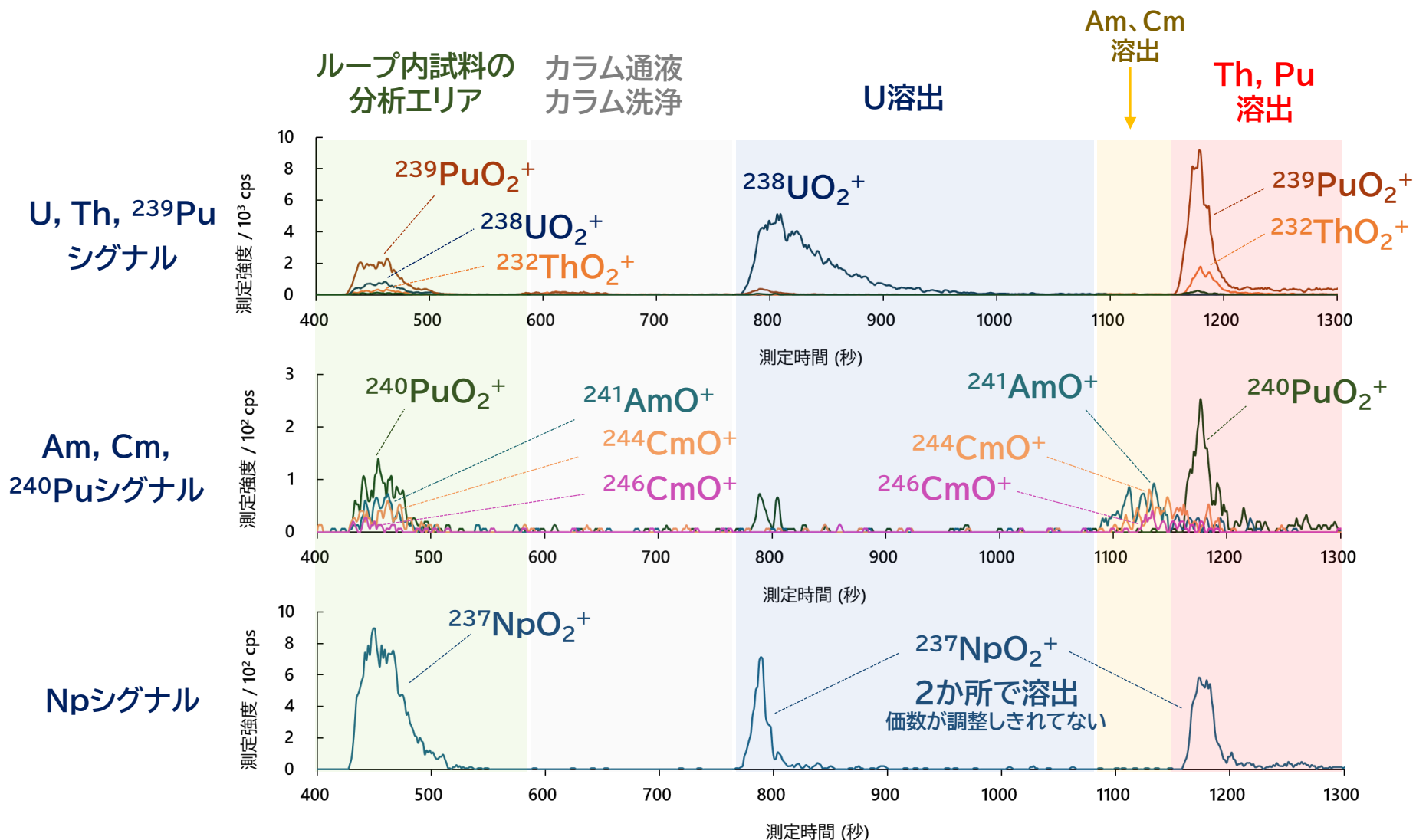
⇒ 測定開始前にオートサンプラーとポンプ間の流路に超純水をシリンジポンプで充填

【P2:ダブルプランジャー】

⇒ デバイスと連動していないため、4.0 mL/minで常時送液



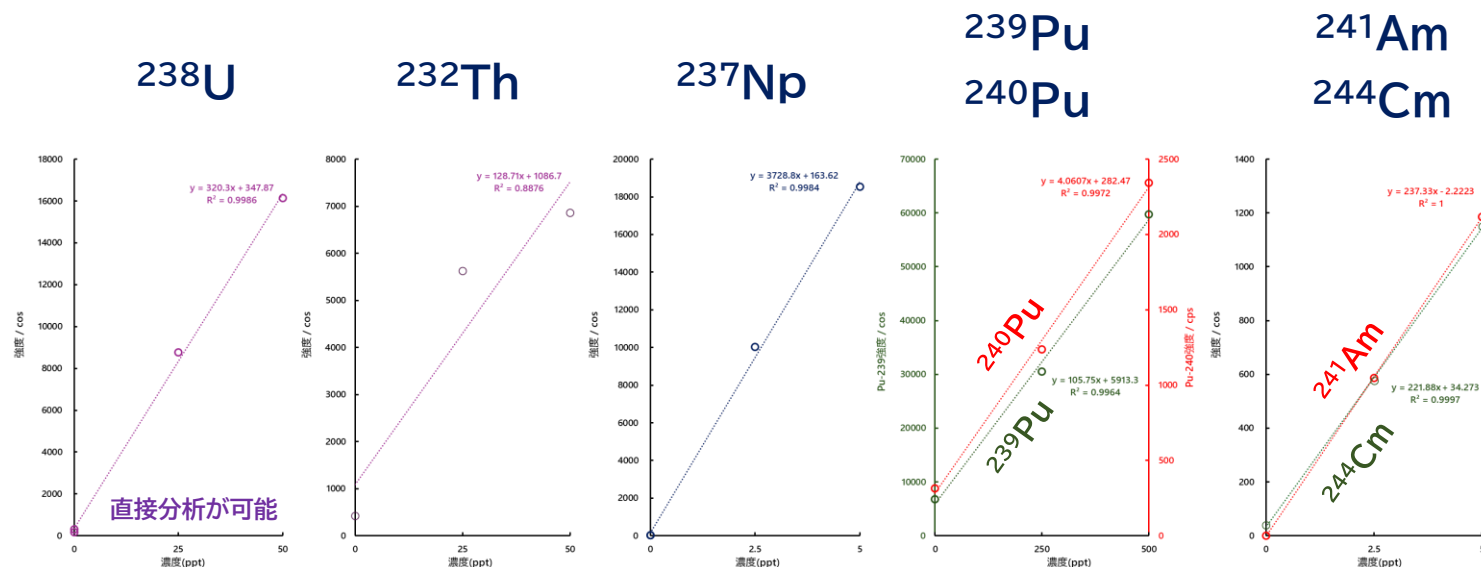
ア.(イ) アクチノイドの分析結果(STDで得られたシグナルを3つに分割)



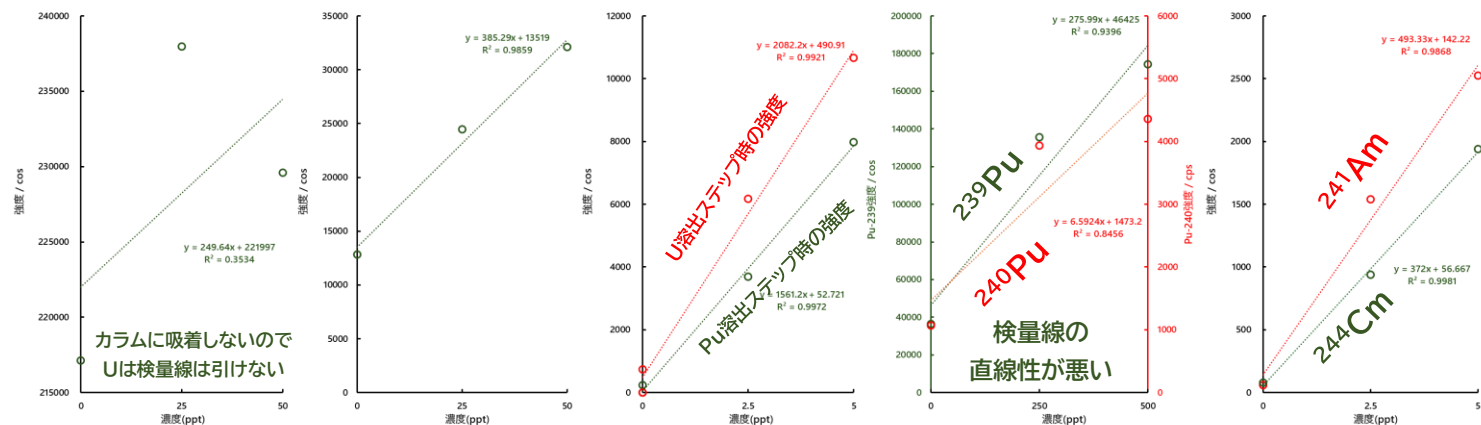
本デバイスのループ内試料及びカラム溶出液で目的のアクチノイドを検出

ア.(イ) アクチノイドの分析結果(BL, STDで得られた検量線)

ループ内試料の 直接分析



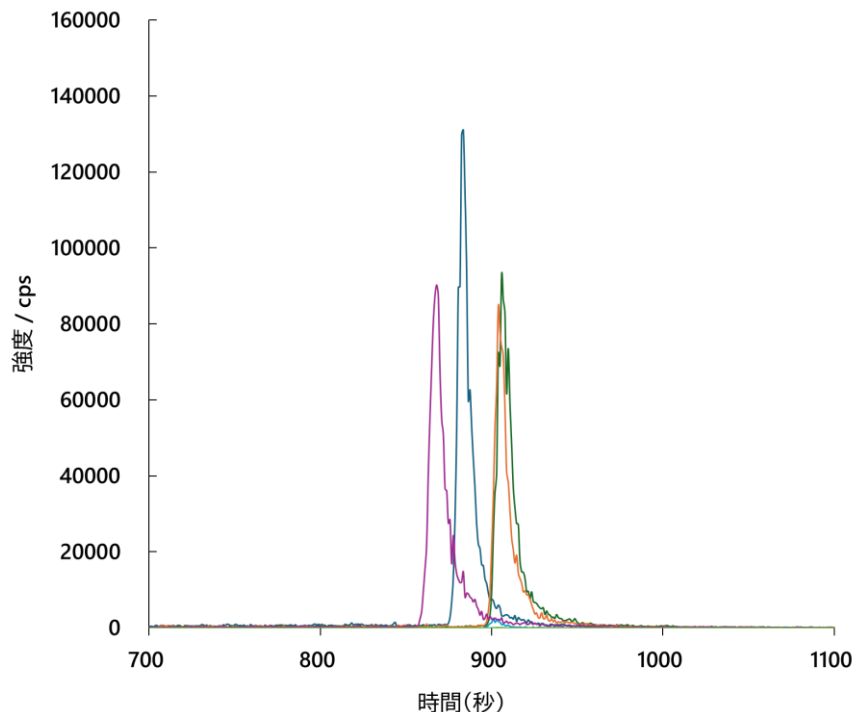
カラム溶出液の 分析



濃度と強度の相関を確認し、定量性があることを確認した。

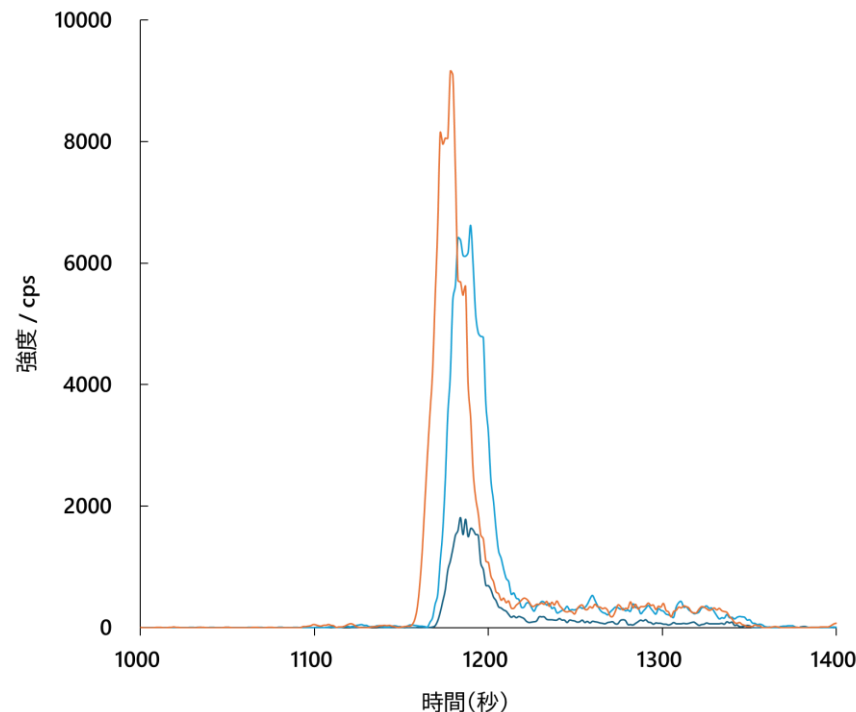
ア.(イ) 分析システムの比較(^{239}Pu の保持時間)

従来のシステム (特願2021-182438)



保持時間(秒): 892.5 ± 14.6

本事業で開発したシステム



保持時間(秒): 1183.9 ± 5.8

従来のシステムはペリスタルティックポンプで送液しており、
チューブの劣化などに依存して保持時間がばらつくことがあった。

本事業で開発したシステムは、ダブルプランジャーポンプを採用することで保持時間が安定した。

ア.(イ) α 放射性核種オンライン固相抽出装置の評価

- ・装置自体は、本体・ソフトとも正常に作動し、自動分析も実施可能であった。
- ・注入から測定までをトータルシステムとして自動で分析するコンセプトは実証でき、装置化できることが明らかとなった。
- ・ダイヤフラムポンプは、カラム未装着時には正常に稼働した。
- ・その一方で、カラム装着時には背圧の上昇により流量が設定値どおりとならず、P1・P4の合流条件では各流量の安定制御が困難な部分も見られた。
- ・日間校正試験でも流量変動が確認されており、ポンプ膜が圧力の影響を受けやすいことから、今回の流路にはダイヤフラムポンプは不向きなのかもしれない。
- ・流路内での混合後にカラムへ導入する構成では、他のポンプでも内圧上昇が観察されている。本装置のコンセプトが正常に稼働することを実証できたが、定量性や安全性の観点から流路の設計の見直しが必要かもしれない。

ア.(ウ)

(α 線放出核種分析を効率化、迅速化、自動化、または省力化)

α 線放出核種とジルコニウムを製作デバイスで同時分析

ループ内試料の
分析エリア

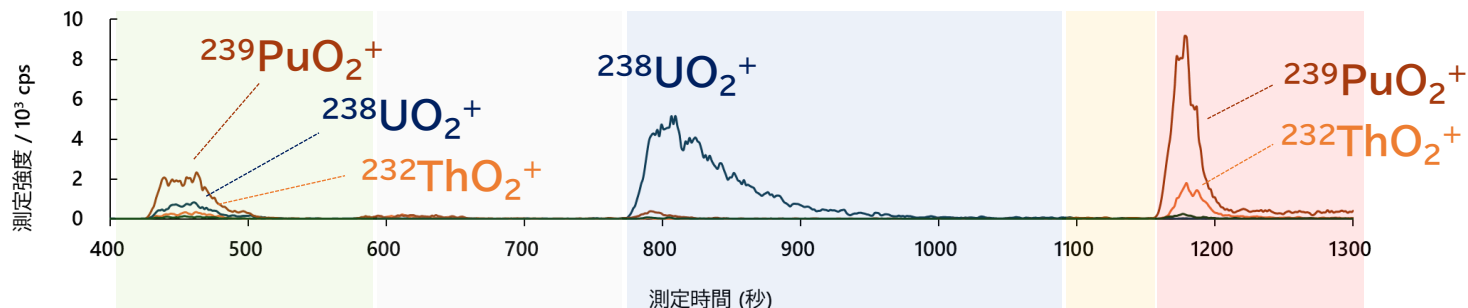
カラム通液
カラム洗浄

U溶出

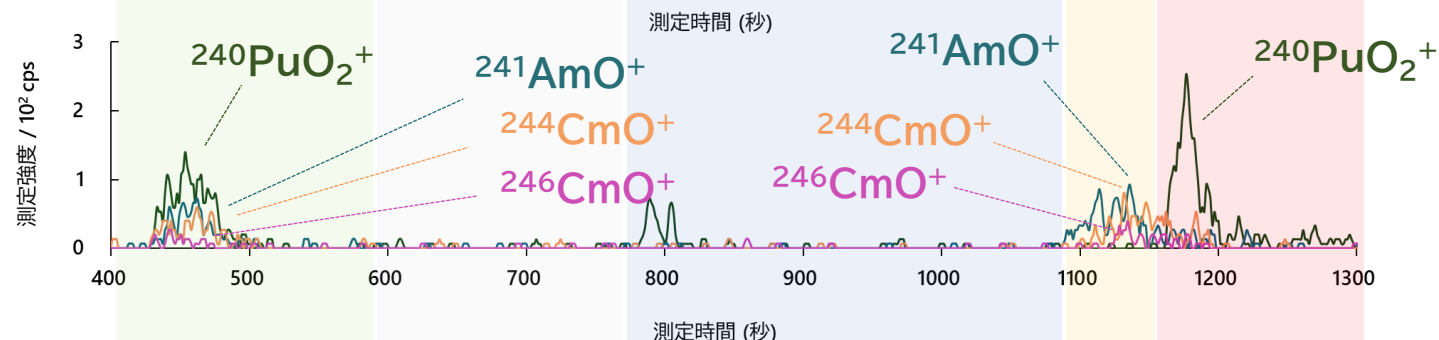
Am、Cm
溶出

Th, Pu
溶出

U, Th, ^{239}Pu
シグナル



Am, Cm,
 ^{240}Pu シグナル



Zrシグナル
パルスとアナログ

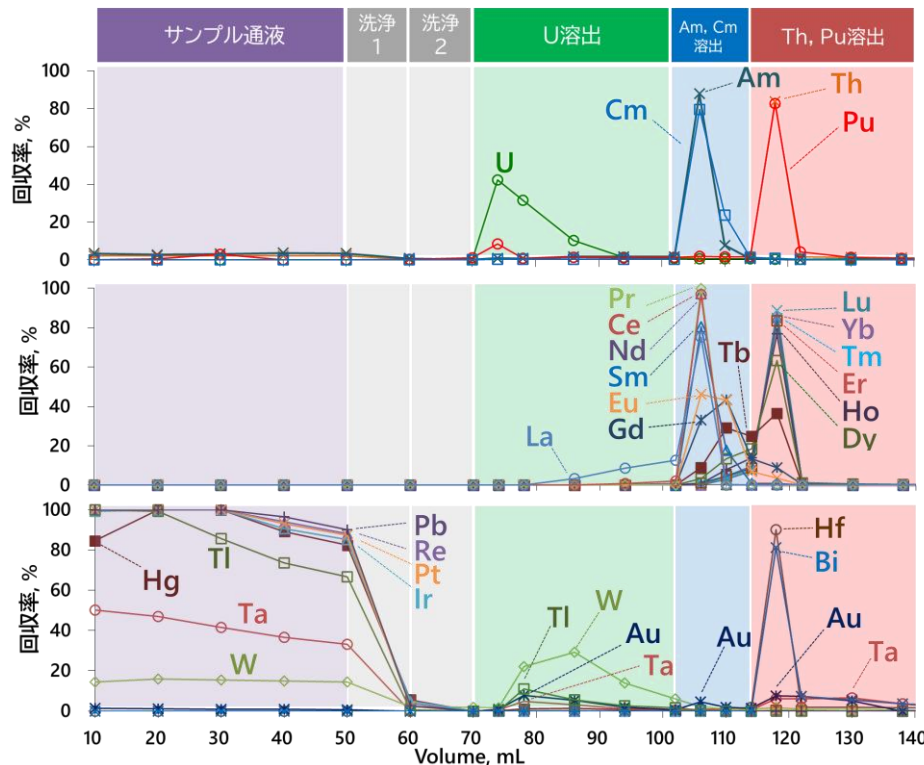


カラムだと硝酸や亜硝酸NaなどのZrが濃縮され、ブランクでもパルス信号が飽和した

⇒新流路の構築(ループでの直接計測)により、パルス信号でZrを計測可能になった

ア.(工) α 線放出核種の標準溶液の使用量の少量化の検討

目的: Pu、Am、Cmを類似挙動を持つ元素で定量



Puと挙動が近い元素

- アクチノイド: Th
- ランタノイド: Lu、Yb、Tm、Er
- 質量数170-210の元素: Hf、Bi

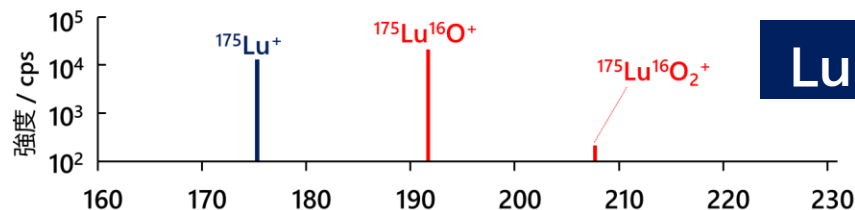
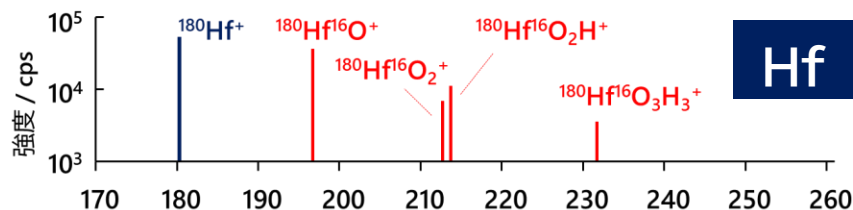
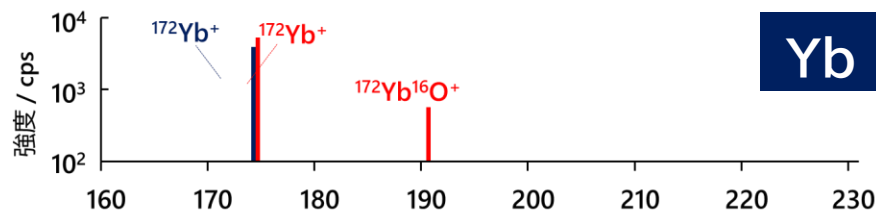
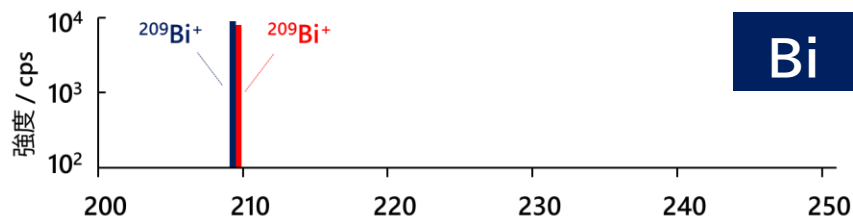
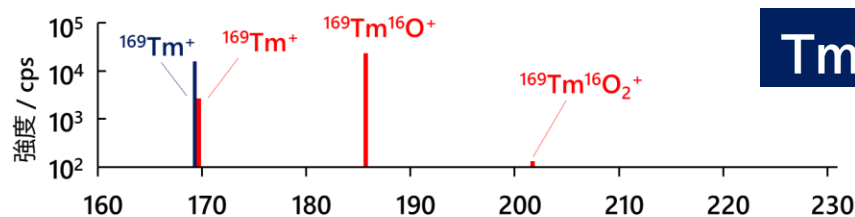
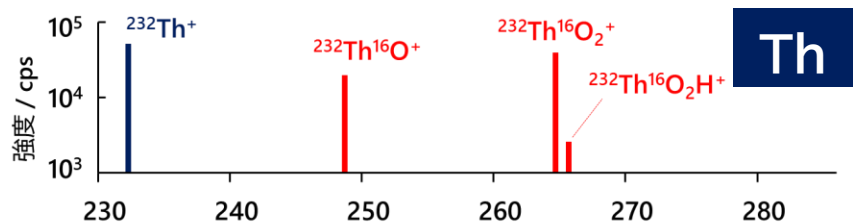
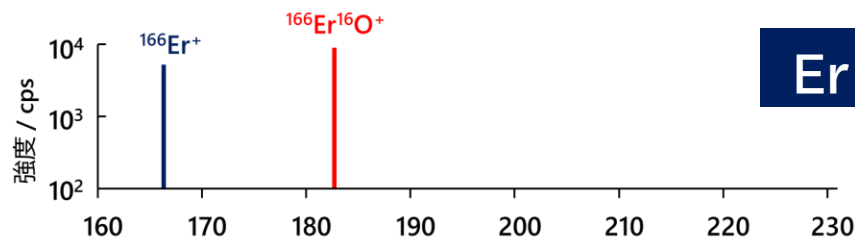
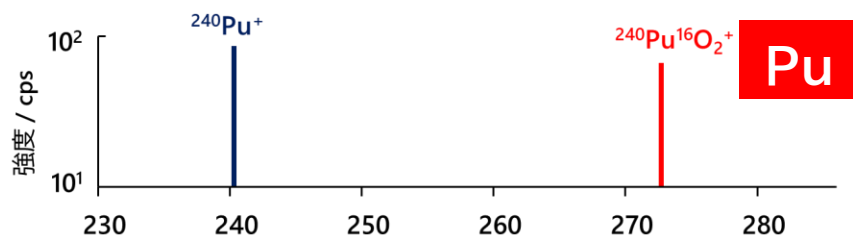
Am, Cmと挙動が近い元素

- ランタノイド: Ce、Pr、Nd、Sm

上記の類似元素群を用いてコリジョン・リアクションセル(CRC)による
気相中の挙動評価を行った

ア.(エ) CRC内でのPuと候補元素の酸化挙動

青線: CRCガス無し
赤線: $O_2 = 1.0 \text{ mL/min}$

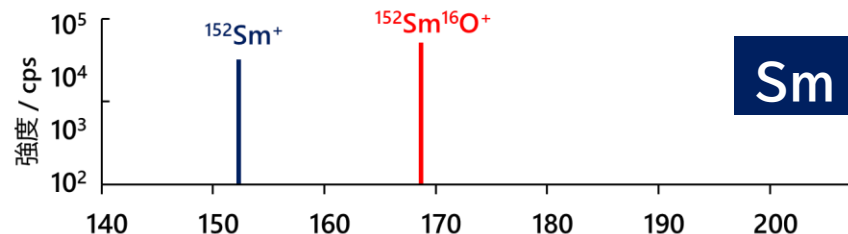
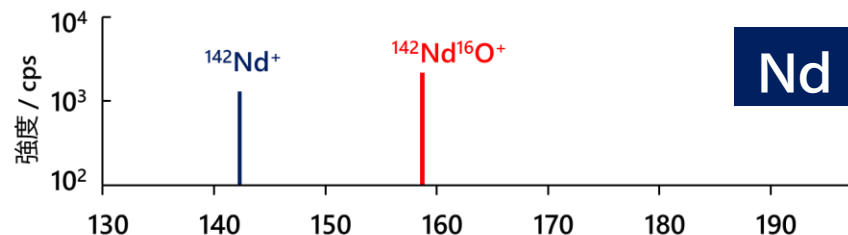
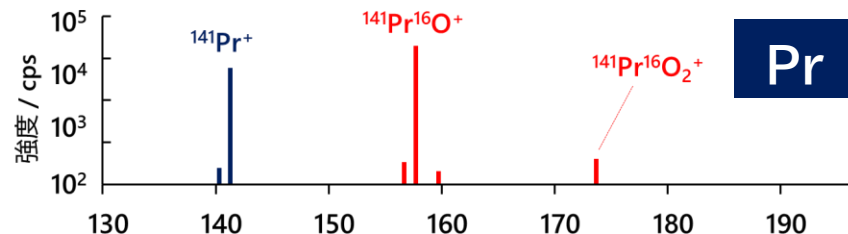
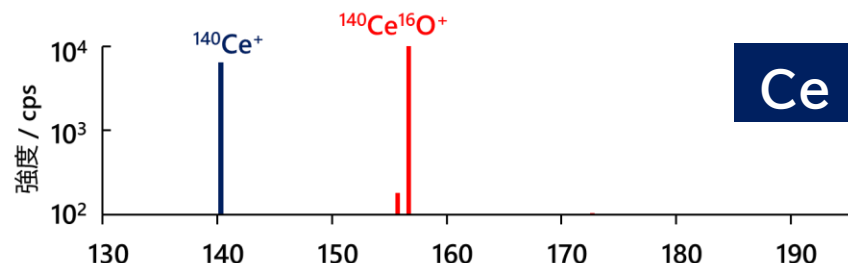
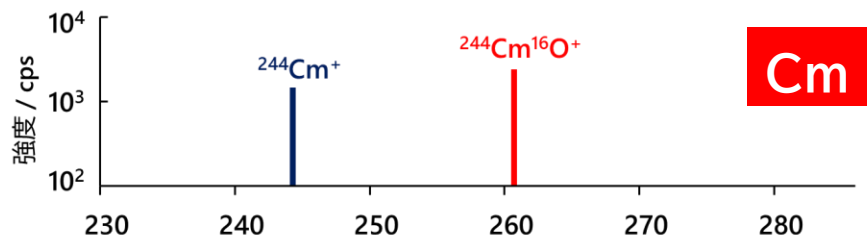
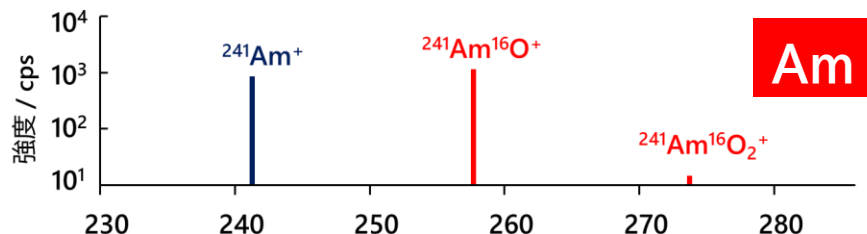


Puのカラム回収率や検量線の代替として適切な元素(Th、Hf、Tm、Lu)を選定した

ア.(エ) CRC内でのAm, Cmと候補元素の酸化挙動

青線: CRCガス無し
赤線: $O_2 = 1.0 \text{ mL/min}$

候補元素全てが類似挙動を示した
(O_2 で1酸化物を形成)



Am、Cmのカラム回収率や検量線の代替として適切な元素(Ce、Pr、Nd、Sm)を選定した

ア.(エ) 製作デバイスでの代替元素の分析結果

Hf, Tm, Lu, Ce, Pr, Nd, Sm

0, 25, 50 ppt-各10 mL

ループ内試料の
分析エリア

カラム通液
カラム洗浄

U溶出

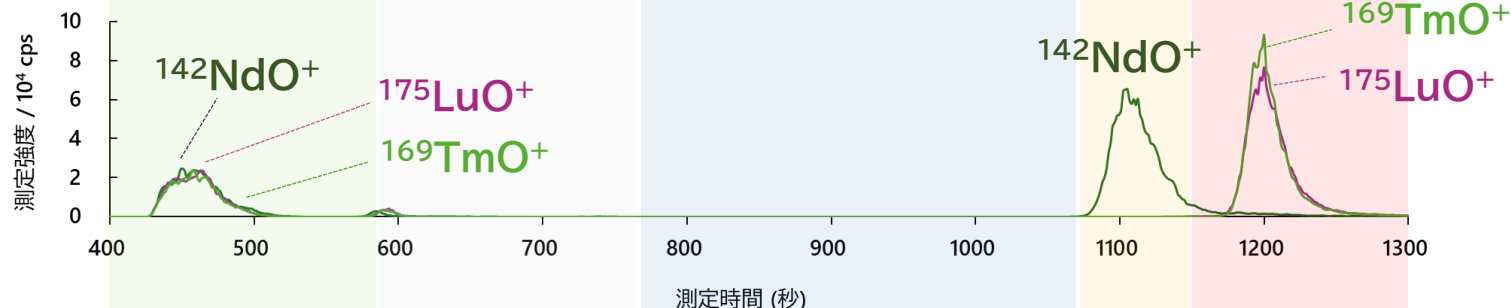
Am、Cm
溶出

Th、Pu
溶出

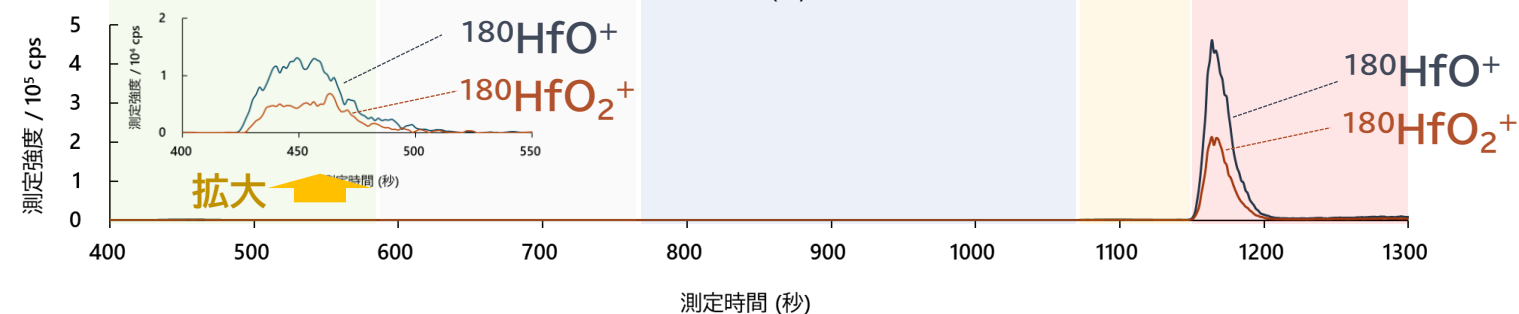
Ce, Pr, Sm
シグナル



Nd, Tm, Lu
シグナル



Hfシグナル
1酸化物と2酸化物



Am、Cm : Ce、Pr、Ndが代替元素として適切だと判断した

Pu : Tm、Lu、Hfが代替元素として適切だと判断した

既存分析との比較

分析対象	分析装置	前処理時間	計測時間	分析数	分析時間	ハンドリングに要する時間	月当たりの人件費概算 ※3
$^{239+240}\text{Pu}$	SSD※1,2	30時間	23時間	16試料/月	53時間/試料 848時間/月	480時間	96万円
^{241}Am 、 ^{244}Cm	SSD※1	70時間	23時間	5試料/月	93時間/試料 465時間/月	350時間	70万円
U, Th	ICP-MS	全工程で数分		-	0.25時間/試料 0.25時間/月	0.25時間	500円/月

※1:シリコン半導体検出器

※2: ^{239}Pu と ^{240}Pu の α 線エネルギーがほぼ同いため、 α 線測定において ^{239}Pu と ^{240}Pu の分離はできず、 $^{239+240}\text{Pu}$ の合算値として評価

※3:1日の労働時間を8時間、1ヶ月の労働時間を160時間、ハンドリング時間のみを加味した概算厚生労働省厚生労働省「令和元年賃金構造基本統計調査」に基づく一般社員の時給換算の約2000円を使用

既存法) 6核種合計:1313時間/月、人件費:166万円/月

本法は4核種を**42分**で分析

(分析時間**15.4時間**/月、人件費**3.08万円**/月)



分析時間 :**98.8%削減**

人件費 :**98.1%削減**

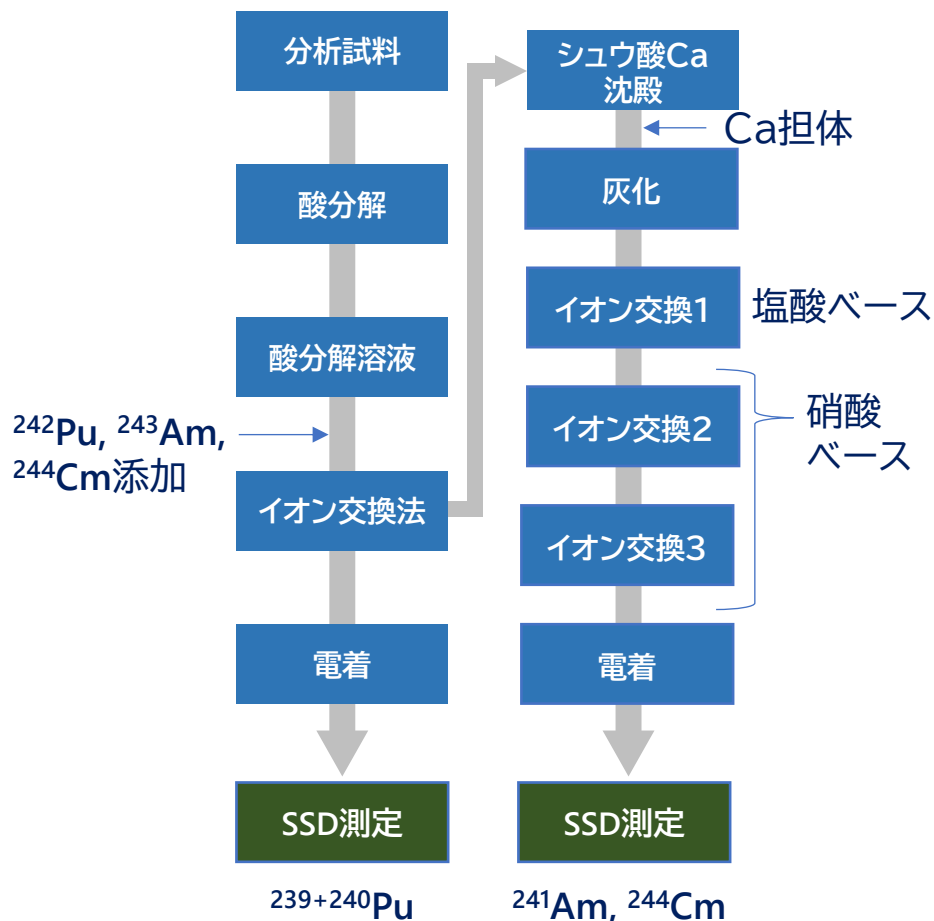
ICP-MSの使用前調整と終了動作(20時間/月)を加味しても、分析時間97.3%を削減

アルファ核種分析 ($^{239+240}\text{Pu}$ 、 ^{241}Am 、 ^{244}Cm)

プルトニウム・アメリシウム逐次分析法(文部科学省放射能測定法シリーズ22)

Pu: 原体1.0kgを酸分解し、トレーサーとして ^{242}Pu を添加し、イオン交換法によりプルトニウムを分離・精製。精製したプルトニウムはステンレス板に電着させ電着試料をシリコン半導体検出器(SSD)により測定し、トレーサーとの計数率の比より放射能濃度を算出。

Am, Cm: Pu分離液にカルシウムを添加し、シュウ酸Ca沈殿を回収、灰化。塩酸ベース、および硝酸ベースでのイオン交換法による分離、精製を行い、ステンレス板に電着させ電着試料をシリコン半導体検出器(SSD)により測定し、トレーサーとの計数率の比より放射能濃度を算出。

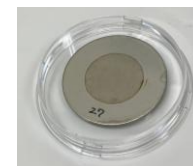


α 線測定(α 線スペクトロメトリー、シリコン半導体検出器(SSD))



イオン交換法
(イオン交換樹脂によるカラム分離)

電着
試料



SSD検出器

●成果のまとめ

- (ア) アクチノイドの回収率およびカラムの劣化度を評価できる流路に改良した。
- (イ) (ア)の結果を踏まえ、専用デバイスの構築・改良を行い、1から4号機までの試作を行った。
- (ウ) 新たな流路の構築により、パルス信号を用いたZrの高感度計測を可能とした。
- (エ) Pu、Am、Cmのカラム回収率評価および代替検量線候補として、対象アクチノイドと類似挙動を示す元素を評価・選定した。

●今後の課題

- (ア) システムは正常に作動し、コンセプトは非常に優れたものであった。
- (イ) 固相抽出前段での流路合流に起因する送液不良等が確認されることがあり、流路やポンプの見直しを行った方がよい。
- (ウ) スペクトル干渉がほとんどないと考えられる ^{91}Zr を利用して検出下限値などの評価を行う必要がある。
- (エ) 選定元素がカラム回収率評価および代替検量線として利用可能か確認するとともに、測定時に検量線を都度作成せずに定量可能な仕組みを構築する。

イ. β 放射性元素の分析における迅速化、効率化のための 技術開発

(担当：福島大学^a、原子力機構^b、化研^c、
ジーエルサイエンス^d、富士電機^e)

- (ア) β 線放出核種 (Sr-90、I-129、Tc-99及びCI-36) の
多核種同時定量^{a,b,c,d}
- (イ) β 線放核種分析を効率化、迅速化、自動化、または省力
化^{a,b,c,d}
- (ウ) β 線放出核種の高感度分析^{a,b,c,e}
- (エ) ホウ素分析のための検討^a

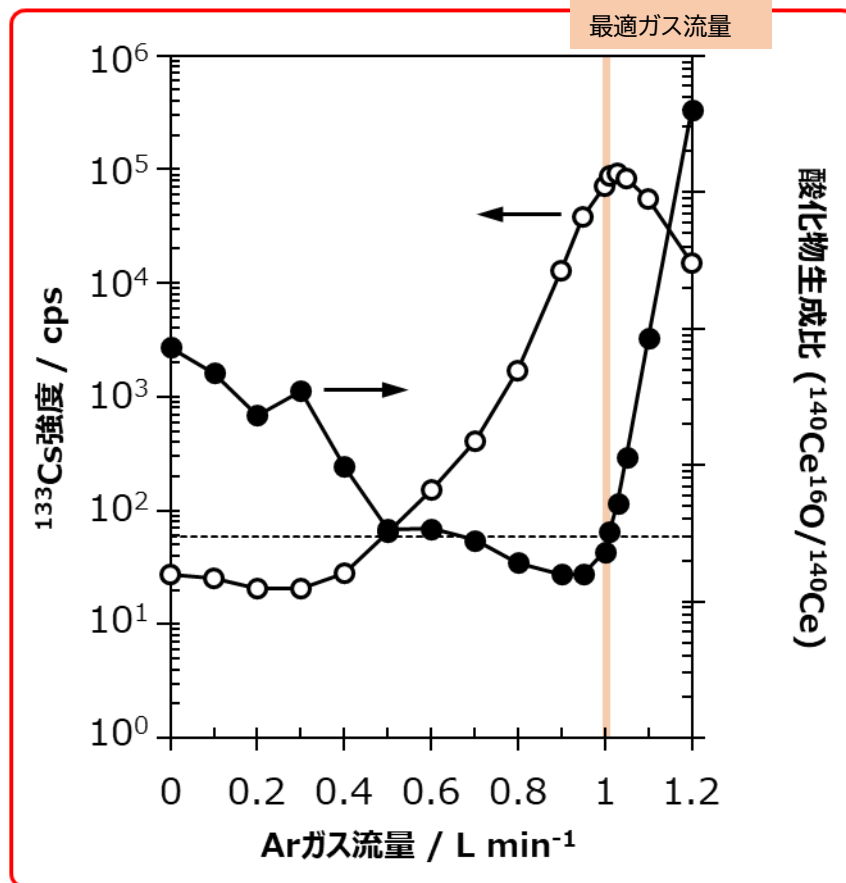
- イ.(ア) β 線放出核種(Sr-90、I-129、Tc-99及びCl-36)の多核種同時定量
- イ.(イ) β 線放核種分析を効率化、迅速化、自動化、または省力化

【本研究の概要】

溶液中でアニオンで存在する核種(^{36}Cl 、 ^{99}Tc 、 ^{129}I)を分離する
イオンクロ(IC)ラインと ^{90}Sr を分離する固相抽出(SPE)ラインを連結し、
溶出液をICP-MS/MSへ直接導入することで4核種を全自動で分離・分析できる
システムの構築を目的とする。

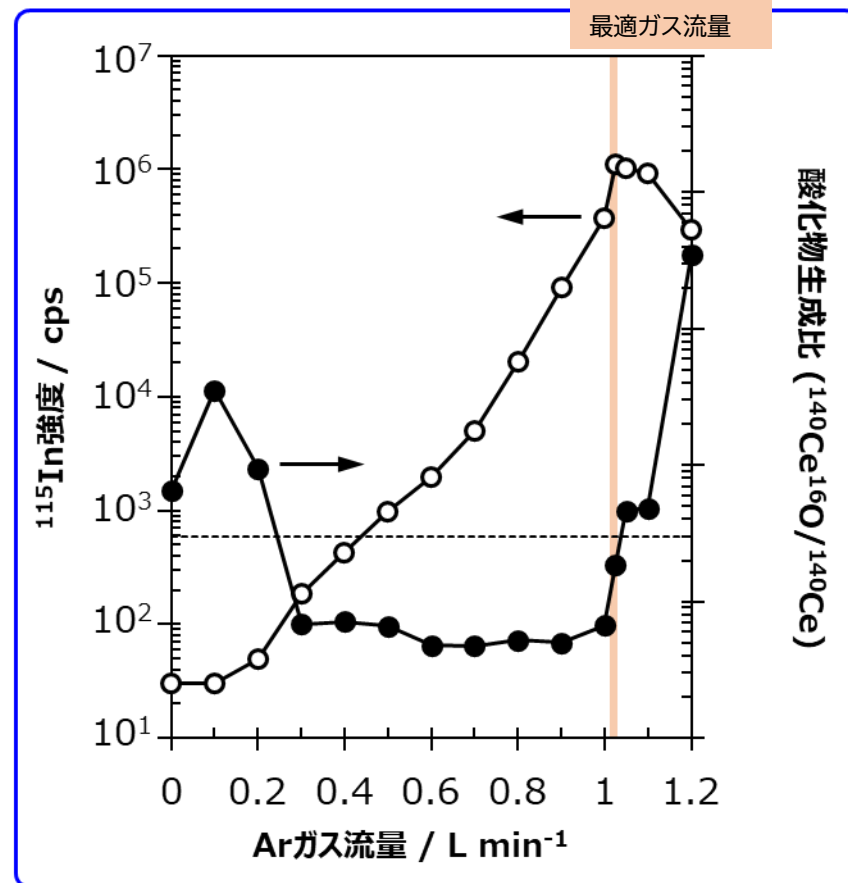
ガス流量の最適化

IC側ガスライン



最適ガス流量: 1.0 L/min
(NEBガス: 1.0 L/min)

SPE側ガスライン



最適ガス流量: 1.025 L/min
(AMSガス: 0.9 L/min + NEBガス: 0.1025 L/min)

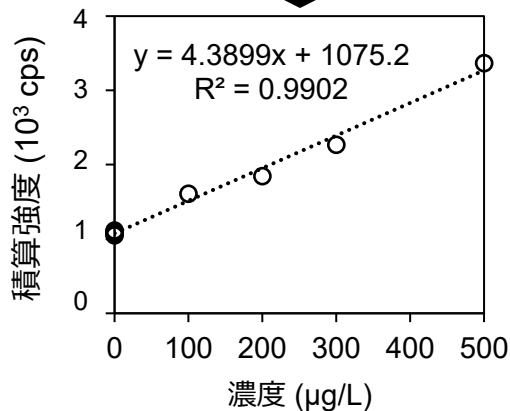
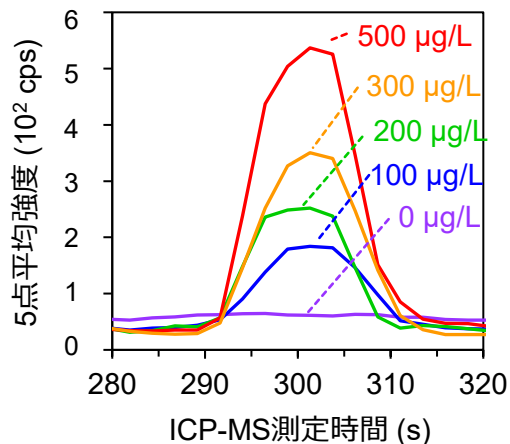
高感度検出のために最適なArガス流量を検討した。

イ.(ア)
イ.(イ)

^{36}Cl ・ ^{99}Tc ・ ^{129}I の検出限界

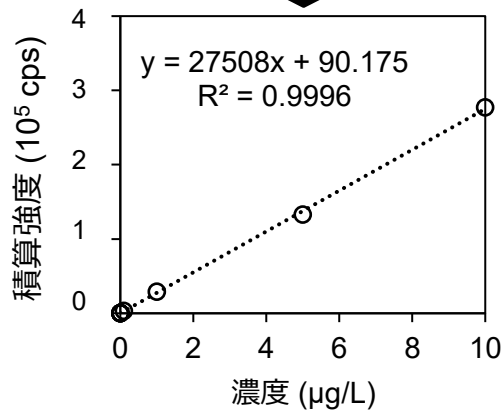
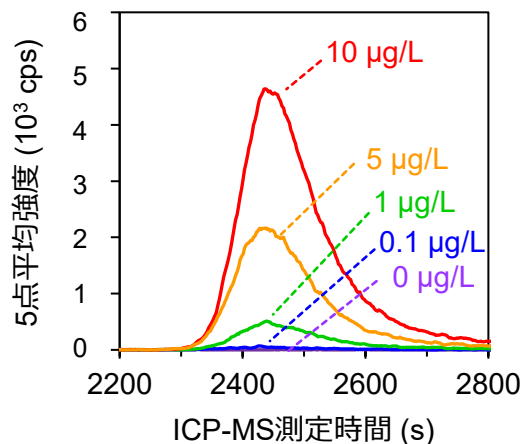
測定試料: ^{36}Cl + ^{99}Tc + ^{129}I in water

^{36}Cl



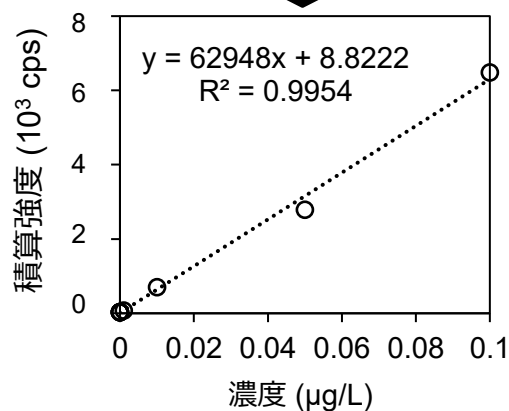
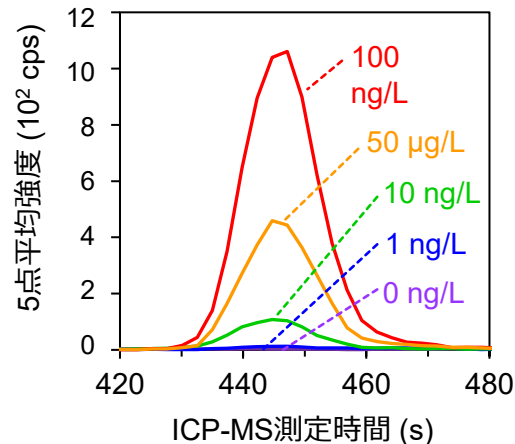
LOD: 17 $\mu\text{g/L}$
(21 kBq/L)

^{99}Tc



LOD: 0.18 ng/L
(0.12 Bq/L)

^{129}I



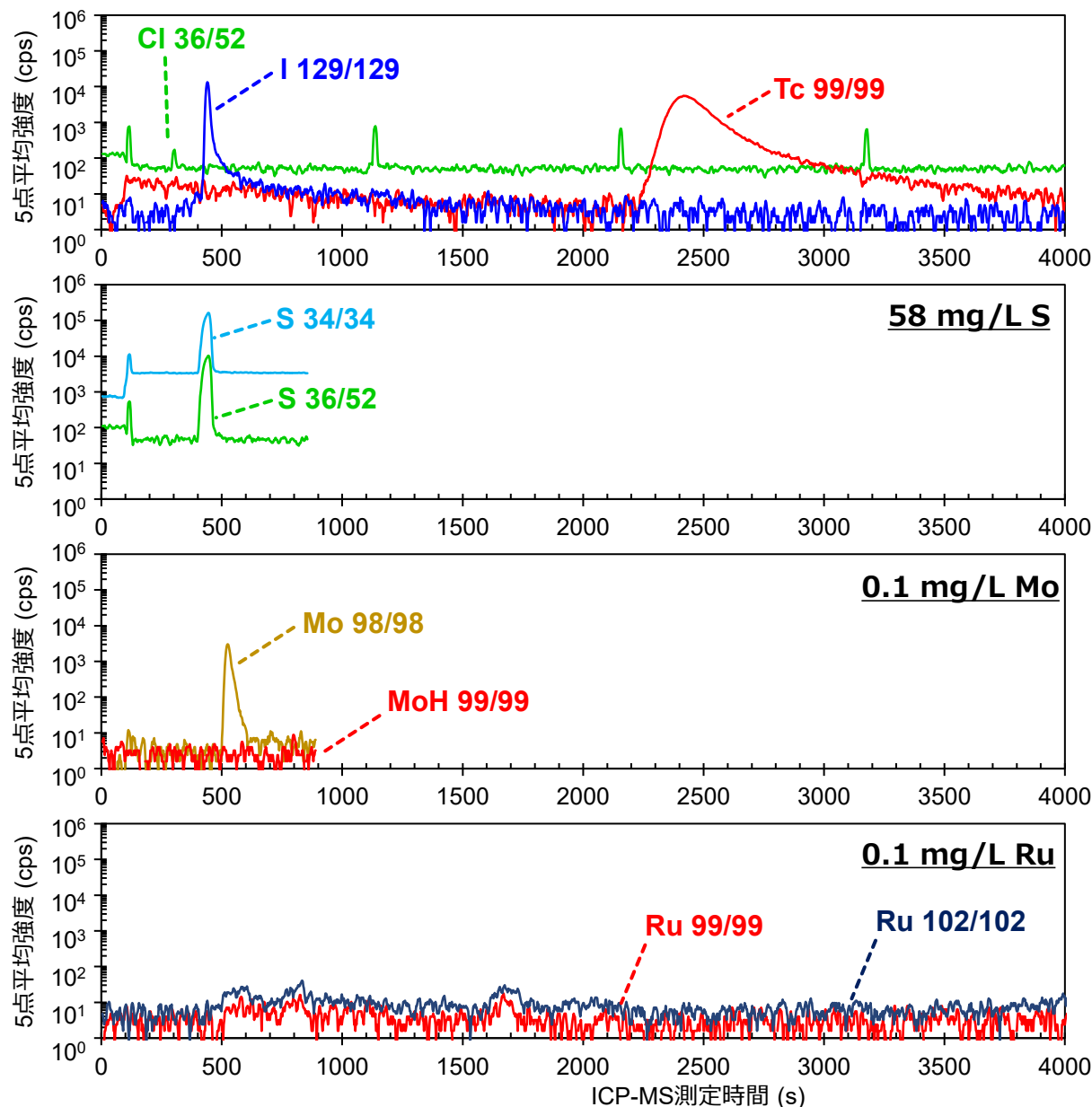
LOD: 0.066 ng/L
(0.43 $\mu\text{Bq/L}$)

ピークプロファイルを示し、対象ピークの面積値の増加を定量的に確認した。
また、ピーク面積値を用いて良好な直線性を有する検量線を作成することができた。

イ.(ア)
イ.(イ)

干渉ピークの出現位置

測定試料: 58 mg/L S (as H_2SO_4), 0.1 mg/L Mo (as K_2MoO_4), 0.1 mg/L Ru



考えられる干渉ピークの出現位置を確認した。

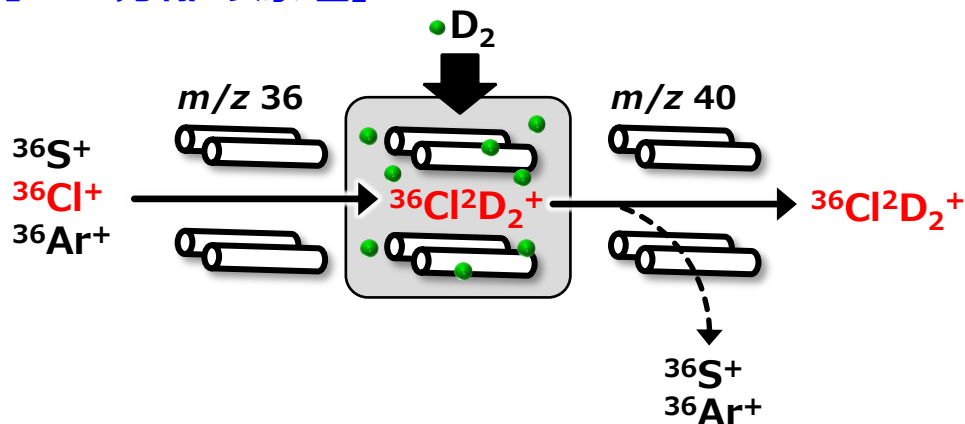
^{36}S のピーク位置は ^{36}Cl と重複しないので、干渉の影響は少ないと考えられる。

Moのピーク位置は ^{99}Tc と重複しないので、干渉の影響は少ないと考えられる。

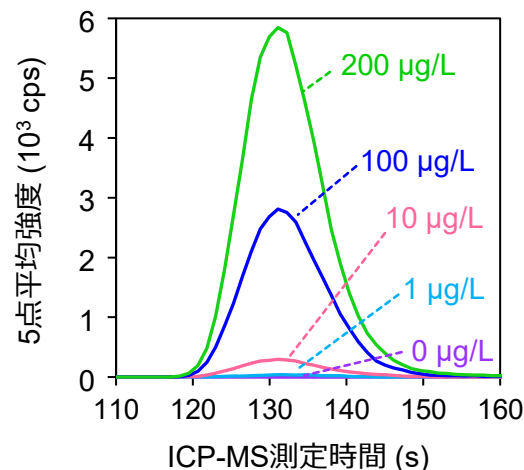
Ruは明瞭なピークが見られなかったが、強度は低いので ^{99}Ru による ^{99}Tc への干渉の影響は少ないと考えられる。

D₂リアクションによる³⁶Clの高感度化

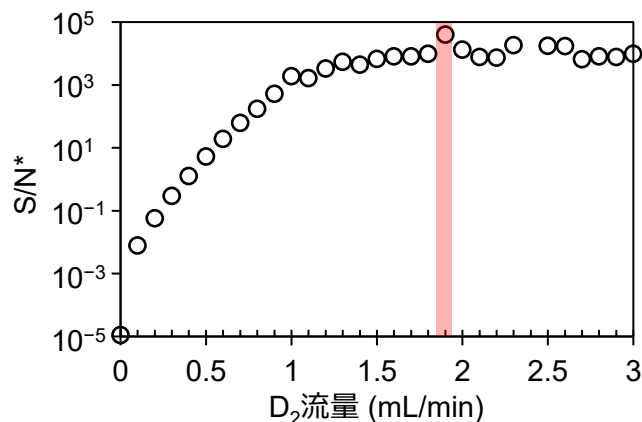
【³⁶Cl分離の原理】



【検出限界の算出】

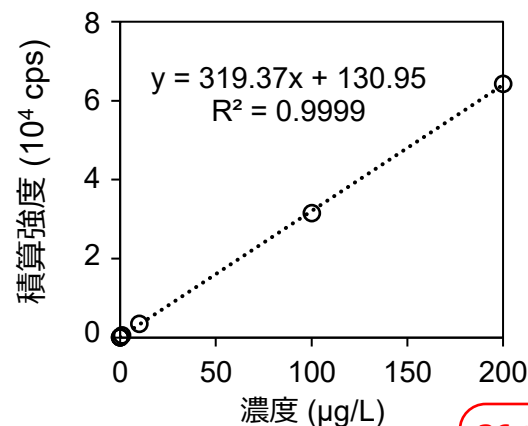


【D₂流量の最適化】



1.9 mL/minを最適流量として設定

*S/N: 1.2×10⁻⁵ mol/L HCl (≒ 0.4 mg/L Cl) を測定したときの
m/z 35/39の強度に対するm/z 36/40のBG強度の比として算出



LOD: 17 ng/L
(21 Bq/L)

³⁶Cl₂D₂⁺として
検出することにより
1000倍向上

既存分析法のまとめ

分析対象	分析装置	前処理時間		計測時間	分析数	分析時間	ハンドリングに要する時間	月当たりの人件費概算 ※3
		ハンドリング時間	放置時間					
⁹⁰ Sr	LBC※1	30時間	2週間	1時間	20試料/月	367時間/試料 7340時間/月	600時間	120万円
³⁶ Cl	LSC※2	15時間	12時間	5時間	18試料/月	32時間/試料 576時間/月	270時間	54万円
⁹⁹ Tc	ICP-MS	全工程で3日間			-	24時間/試料 24時間/月	24時間	4.8万円/月
¹²⁹ I	ICP-MS	全工程で数分			-	0.25時間/試料 0.25時間/月	0.25時間	500円/月

※1:低バックグラウンド2πガスフロー計数装置、※2:液体シンチレーションカウンター

※3:1日の労働時間を8時間、1ヶ月の労働時間を160時間、ハンドリング時間のみを加味した概算厚生労働省厚生労働省「令和元年賃金構造基本統計調査」に基づく一般社員の時給換算の約2000円を使用

既存法) 4核種合計:**7940時間/月、人件費:180万円/月**

本法は4核種を**70分**以内で分析

(分析時間**46.7時間/月、人件費9.34万円/月**)



分析時間 :**99.4%削減**

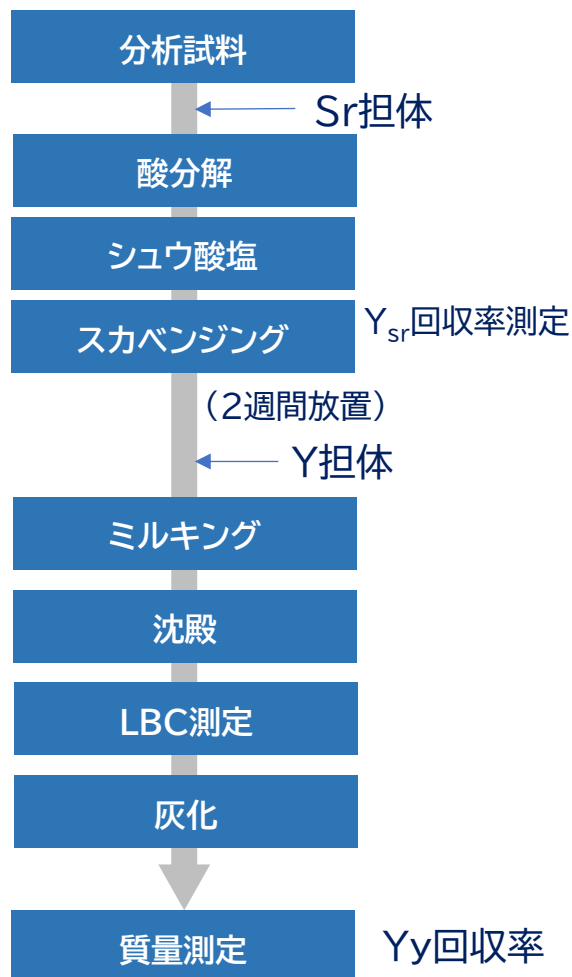
人件費 :**94.8%削減**

ICP-MSの使用前調整と終了動作(20時間/月)を加味しても、分析時間99.0%を削減

ベータ核種分析(^{90}Sr)

放射性ストロンチウム分析法(文部科学省放射能測定法シリーズ2)

原体2.0kgの分析試料を酸分解した後、Srをシュウ酸塩や炭酸塩として化学分離操作を行い、Srを分離する。分離したSrは、娘核種のY-90をスカベンジングし、2週間後、娘核種であるY-90をミルキングし、このY-90をシュウ酸イットリウムとして沈殿させLBCで β 線を計測する。計測後、加熱し酸化イットリウムの固体質量を計測し、Yの回収率を求め、Sr-90の濃度を算出する。



化学分離(シュウ酸塩法、イオン交換法、発煙硝酸法)

回収率測定(Sr: ICP-AES、Y: 重量法)

β 線測定(低バックグラウンド2 π ガスフロー計数装置(LBC))



測定試料
シュウ酸イットリウム



LBC装置

液体試料中のCl-36 分析法(電力共通法)

サンプルに硝酸と過マンガンカリウムを入れ、加熱し酸化ガスを吸収液に回収する。妨害核種が含まれないことを確認し、硝酸銀で塩化銀沈殿を回収しアンモニア水で溶解して液体シンチレーションカウンター(LSC)で計測する。

分析試料

加熱・蒸留

吸収液

γ 線チェック

乾固

溶解

加熱熟成

ろ過

乾燥

回収率測定

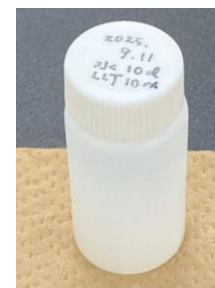
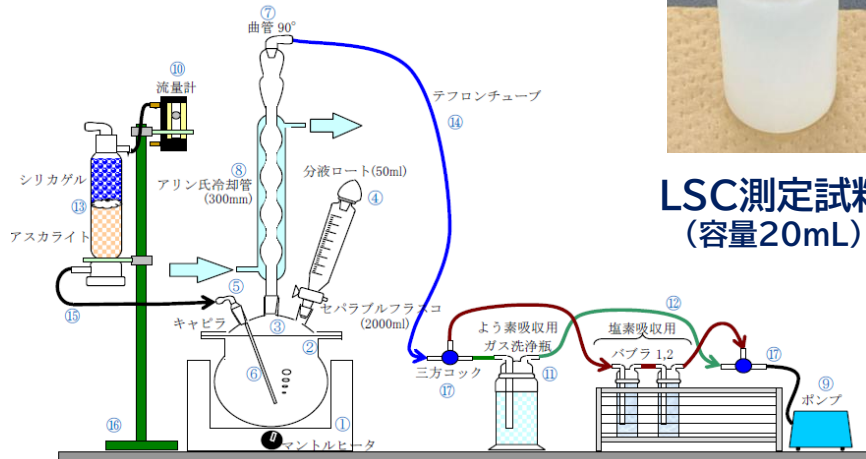
LSC測定

化学分離(BWR法)

回収率測定(Cl: IC、重量法)

β 線測定(液体シンチレーションカウンター(LSC))

加熱・蒸留



LSC測定試料
(容量20mL)

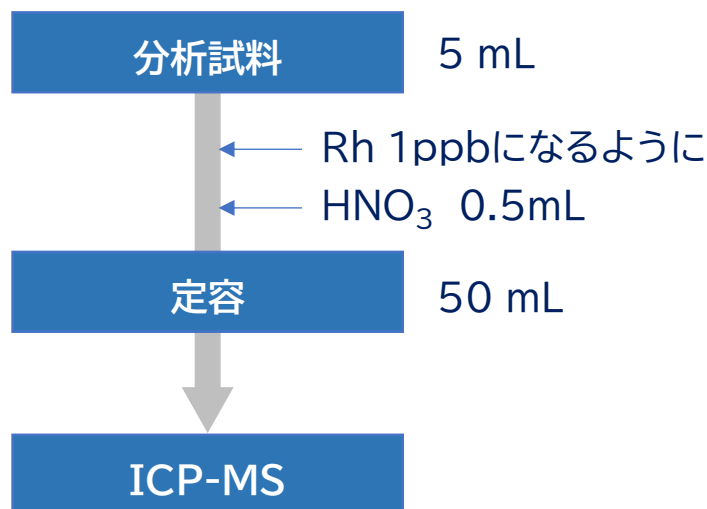


LSC装置

カクテルを混ぜるとケミカルルミネッセンスが起こるため、一晩冷却後に測定

ベータ核種分析(^{99}Tc)

1. 希釈法

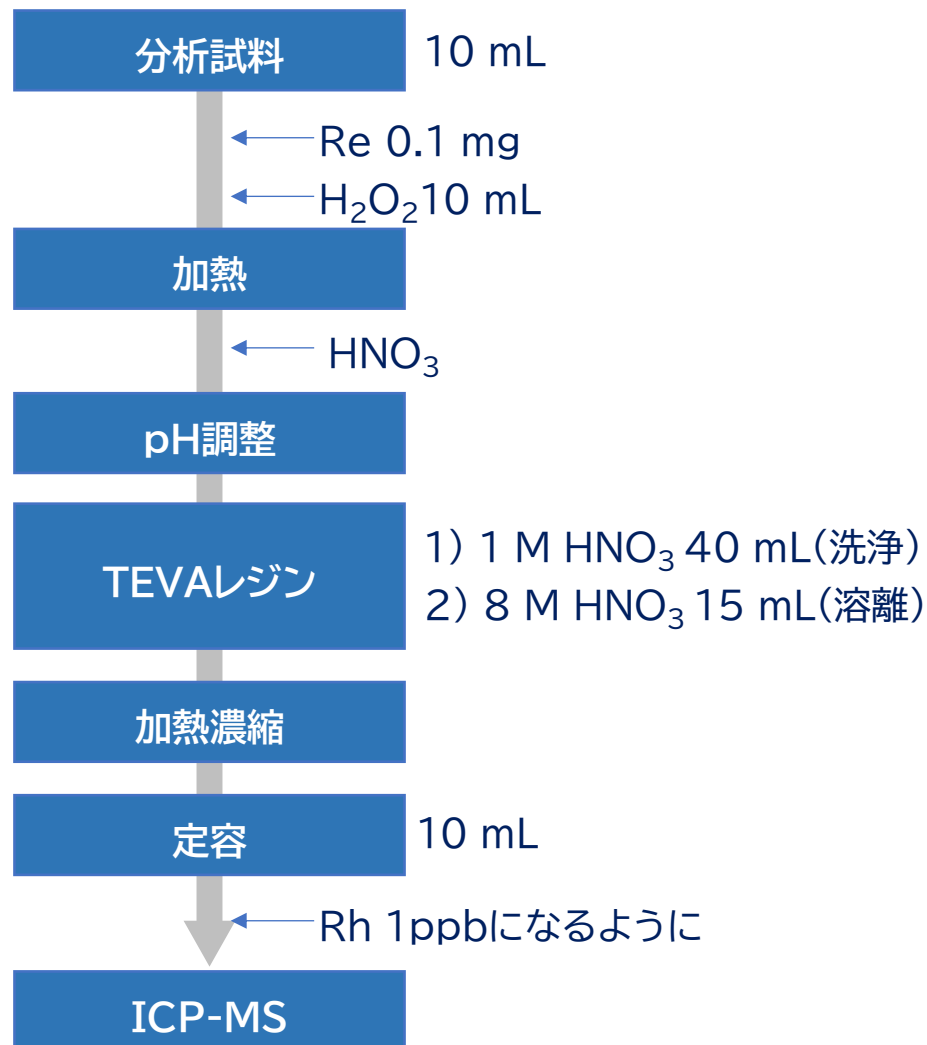


- ・同重体のRuの影響を質量数102の
カウントで確認。
- ・10 cps以上の場合は希釈法の値を
棄却しTEVA法を実施

同重体Ruの質量数99への影響
(cps比)

$$m/z\ 102:m/z99 = 10:4$$

2. TEVA法



〔本実験成果から想定される試料の適応範囲〕

- 試料中の酸濃度(HNO_3 、 H_2SO_4)が高い場合(50mM～)、ICでの保持時間が変動し、設計通りの分離ができなくなる可能性がある。酸分解試料を対象とする場合は、ICの保持時間が変化しない酸濃度(<50mM)に抑えるなどの調整が必要である。
- 環境試料など、分析対象の放射性同位体に対して、安定同位体が極めて多く存在する場合(10^7 倍以上の共存)、安定同位体由来する干渉イオン(例: $^{35}\text{Cl}^1\text{H}^+$ 、 $^{127}\text{I}^1\text{H}_2^+$)のシグナルが分析対象のシグナルと重なり、分析値を高く見積もる可能性があるため、安定同位体の濃度を事前に把握して適応する必要がある。

●成果のまとめ

- ・ 流路設計を進め、システム構築まで完了した。
- ・ 元素及び放射性核種を用いて分析性能の評価を完了した。
- ・ IC条件(カラム長、溶離液組成)を見直すことにより
保持時間を52%削減し、約1時間での分析が可能になった。

●今後の課題

- ・ 現状の流路では、バルブの切替えタイミングのずれにより
カラム通液量が変動する等の課題も抽出されている。
- ・ 課題解決に向けて、流路及びシステム制御法の見直しや
ICデバイス(サプレッサー等)の改良といった技術開発が必要である。

イ.(ウ) β 線放出核種の高感度分析

極微量濃度の計測にも対応するため、導入系による高感度化を検討

名称	脱溶媒機構	導入可能流速
①サイクロンスプレーチャンバー	チャンバー内に溶液を噴霧し、細かい霧のみを導入	0.7 mL/min ^{※1}
②APEX- Ω	①で生成した霧を140℃で加熱後に3℃で冷却 ^{※2}	0.7 mL/min ^{※1}
③超音波ネブライザー USN	振動子で霧化し、140℃で加熱後に3℃で冷却	7 mL/min

※1 ネブライザー交換で3 mL/minまで可能だが、チャンバー内の排水が間に合わない

※2 N₂導入(3.6 mL/min)とAr Sweep(3.7 L/min)による増感促進効果付き

① 標準導入系

サイクロンスプレーチャンバー



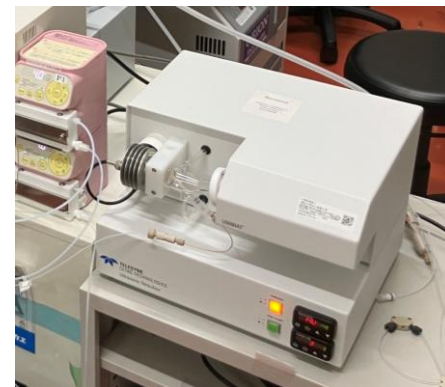
② 脱溶媒装置

APEX- Ω



③ 脱溶媒装置

USN



イ.(ウ) 各導入系における検出下限値の比較

		検出下限値(Bq/L)		
分析対象核種		^{90}Sr	^{99}Tc	^{129}I
半減期(年)		28.79	2.11×10^5	1.57×10^7
ICP(7500 K)でのイオン化率(%)		96 ^a	98 ^b	29 ^a
① 標準導入系		8.9	6.1×10^{-3}	9.6×10^{-2}
② APEX-Ω		2.2	1.3×10^{-3}	8.0×10^{-3}
③ USN	通常使用	1.1	5.0×10^{-3}	メモリー効果 ^c で 使用できず
	出口にN ₂ 合流 (N ₂ /Ar=0.009)	0.3	1.9×10^{-3}	

^a R.S.Houk, Anal.chem., 58, 1, 1986

^b Sahaの式から算出

^c 前に測定した試料の成分が、装置内に残留して次の試料の測定結果に影響する現象

脱溶媒装置ごとの感度上昇を確認

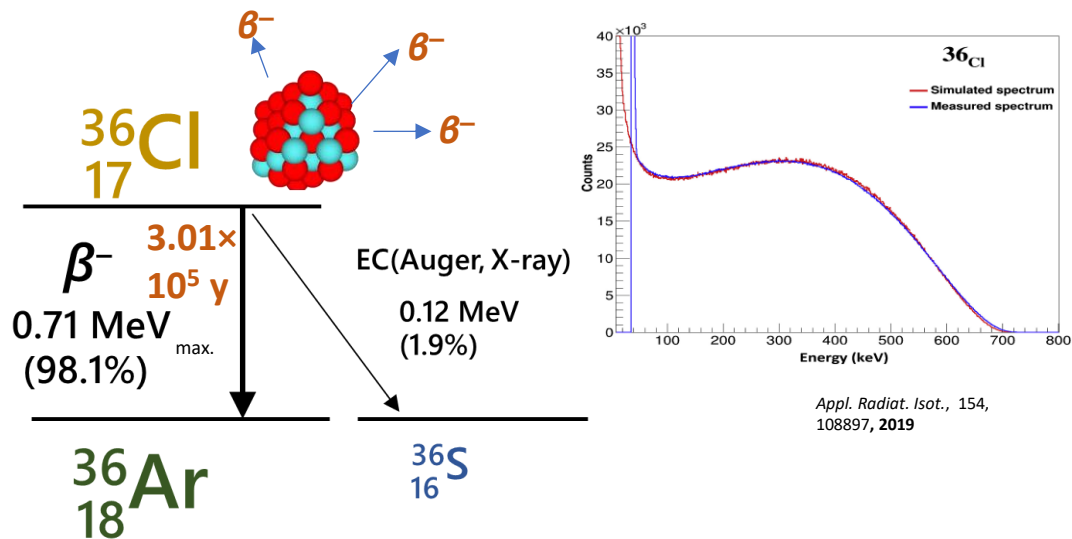
⇒ IC-ICP-MSなどの流れ分析は1.0 mL/min以上で送液するため、USNが適しているが、ヨウ素など使用できない元素もあるため注意が必要

なお、RIの検出下限値は半減期におおよそ依存するが、
元素のイオン化率、バックグラウンド、リアクションガス流量、メモリー効果なども影響する。

イ.(ウ) 高感度化のまとめ

- ・標準導入系、APEX- Ω 、USNの各導入系について検出下限値を比較し、脱溶媒装置の導入による感度向上を確認した。
- ・ ^{90}Sr および ^{99}Tc は、USNが良好な検出下限値を示し、高流量送液を伴う流れ分析への適用性が高いことを明らかにした。
- ・ ^{129}I は、APEX- Ω が有効であったのに対し、USNはメモリー効果の影響で適用が困難であった。

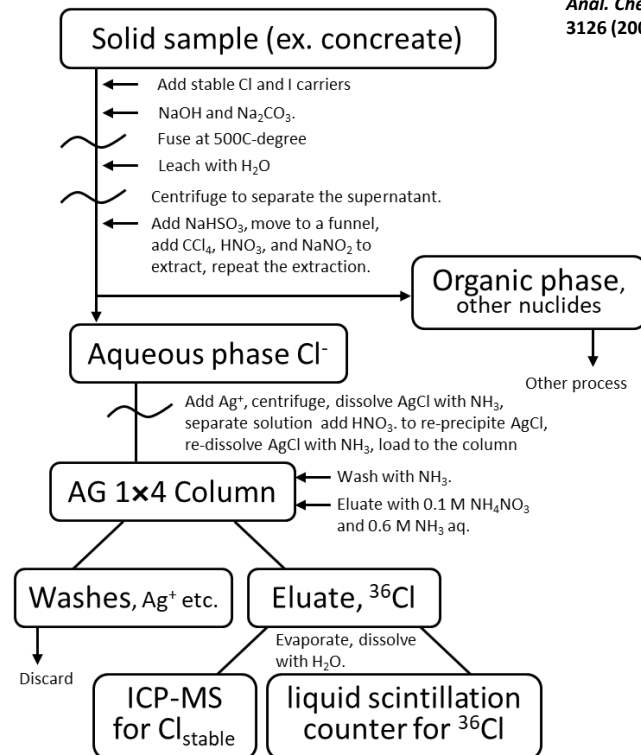
以上より、対象核種ごとに感度向上効果と適用性が異なるため、導入系の適切な選定が重要であることを示した。



- ^{36}Cl は長寿命、かつ、**ほぼ純粋なベータ線放出核種**。
- ^{36}Cl はベータ崩壊のため連続スペクトルを示す。
- 液体シンチレーションカウンター(LSC)などの放射線測定器で測定する場合、 **^{36}Cl は数段階の化学分離を行い、他の放射性核種と分離する必要がある。**
- 時間を要し、高度な化学分離に精通した人材が必要。
- 手作業による分析よりも自動化された分析の方に優位性がある。

一般的な放射線分析(LSC)

X.L. Hou, et al,
Anal. Chem., 79,
3126 (2007).



イ.(ウ) ICP-MS の優位性と ^{36}Cl 定量における問題点



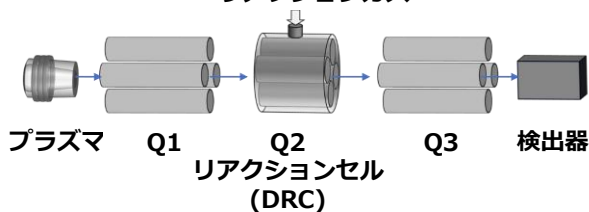
^{36}Ar (プラズマガス)
 ^{36}S (SO_4^{2-} として)
 $^{35}\text{Cl}^1\text{H}$ (自然界より)

- 極低濃度の ^{36}Cl の質量分析では、加速器質量分析装置(AMS)が一般的に利用される。
- しかしながら、AMSは多検体の試料を迅速に分析することができない。
- ICP-MSは迅速な連続分析に優れている。
- ICP-MSやAMSに限らず、質量分析法では ^{36}Cl の同重体や多原子イオン干渉を予め除去する必要がある。
- ICP-MSによる ^{36}Cl 分析では、ArやSなどが同重体として妨害する。
- 安定同位体 ^{35}Cl が大量に存在すると、多原子生成物($^{35}\text{Cl}^1\text{H}$ として)を形成するため、微量の ^{36}Cl の定量を妨害する。

	Nuclide	Mass	Natural Abundance	Resolution required for separation of ^{36}Cl
Target	^{36}Cl	35.9683	—	—
Interference	^{36}S	35.9670	0.0002	29,333
	^{36}Ar	35.9675	0.003365	47,210
	$^{35}\text{Cl}^1\text{H}$	35.9766	0.7576	4,297

ICP-MS/MS

リアクションガス



- ^{36}Cl の質量分析において、 ^{36}Ar (0.34%) と ^{36}S (0.02%)の共存は、現存する質量分析の質量分解能では分離できない。

イ.(ウ)

本開発の新規性： ^{36}Cl のICP-MS分析における2つの戦略ー

- 本開発の新規性は、 ^{36}Cl のICP-MS/MS分析を重水素(D_2)リアクションで実施する。
- 実用性(経済性)では、 ^{36}Cl のICP-MS/MS分析を水素(H_2)リアクションで実施した場合、実試料分析に耐えうるのかを検証する。

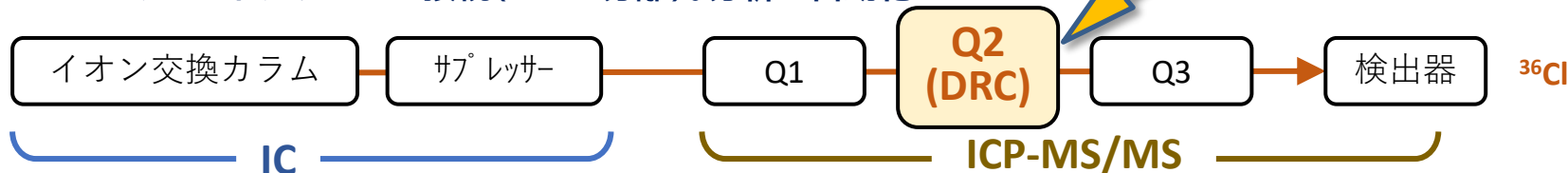
- H_2 リアクションはICP-MSでは古典的な方法。 D_2 ガスを利用することで多原子イオンの妨害(^{35}ClH)を避けることができるか？ それとも、古典的な H_2 ガスでも実用化に耐えられるか？
- イオンクロマトグラフとの接続で ^{36}S の分離できるか？

【1】 同位体に化学反応の違いはほとんどない。
それでも特性は異なる。



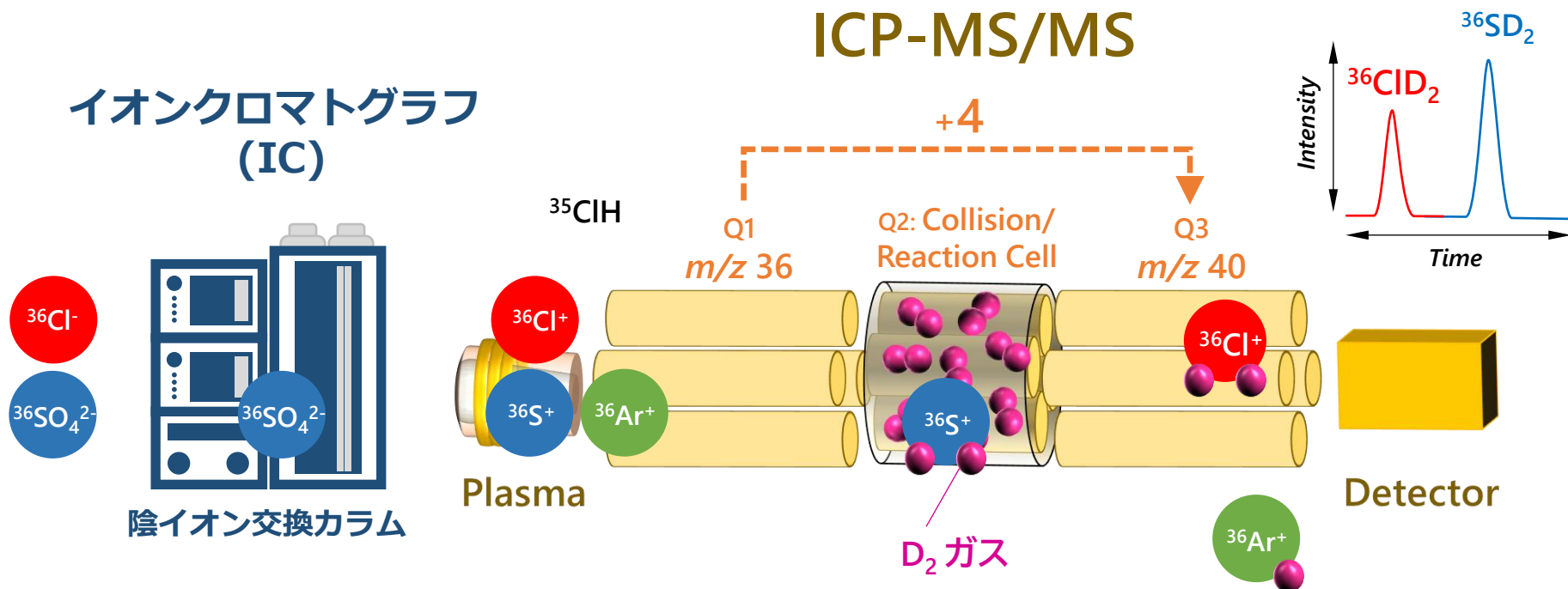
m/z	対象核種	H_2 リアクション		D_2 リアクション	
35	^{35}Cl				
36	^{36}Cl	$^{35}\text{Cl}^1\text{H}$			
37	^{37}Cl	$^{36}\text{Cl}^1\text{H}$	$^{35}\text{Cl}^1\text{H}^1\text{H}$	$^{35}\text{Cl}^2\text{D}$	
38		$^{37}\text{Cl}^1\text{H}$	$^{36}\text{Cl}^1\text{H}^1\text{H}$	$^{36}\text{Cl}^2\text{D}$	
39			$^{37}\text{Cl}^1\text{H}^1\text{H}$	$^{37}\text{Cl}^2\text{D}$	$^{35}\text{Cl}^2\text{D}^2\text{D}$
40					$^{36}\text{Cl}^2\text{D}^2\text{D}$
41					$^{37}\text{Cl}^2\text{D}^2\text{D}$

【2】 イオンクロマトグラフとの接続(^{36}S の分離)。分析の自動化



イ.(ウ) 本法の概要

重水素(D_2)リアクションについて

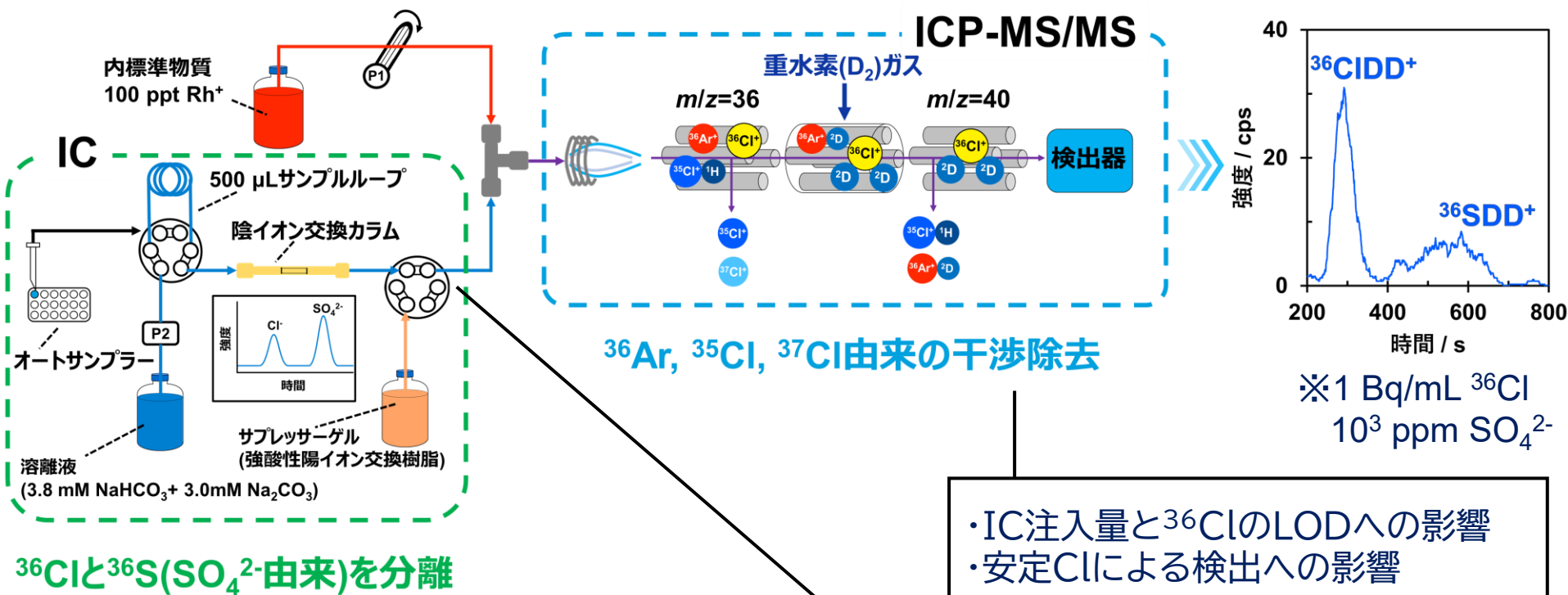


^{36}S が SO_4^{2-} として
 ^{36}Cl から分離される。

$^{36}Cl^+$ だけにDが2原子付加するため、
 $^{36}Cl^+$ は干渉物質から十分離れた $m/z=40$ にマスシフトする。
 $m/z=40$ を測定することで、多量の干渉物質
が存在する場合でも ^{36}Cl の高感度分析が可能である。

イ.(ウ) 本法の詳細と調査のねらい

分析システム



^{36}Cl と $^{36}S(SO_4^{2-}$ 由来)を分離

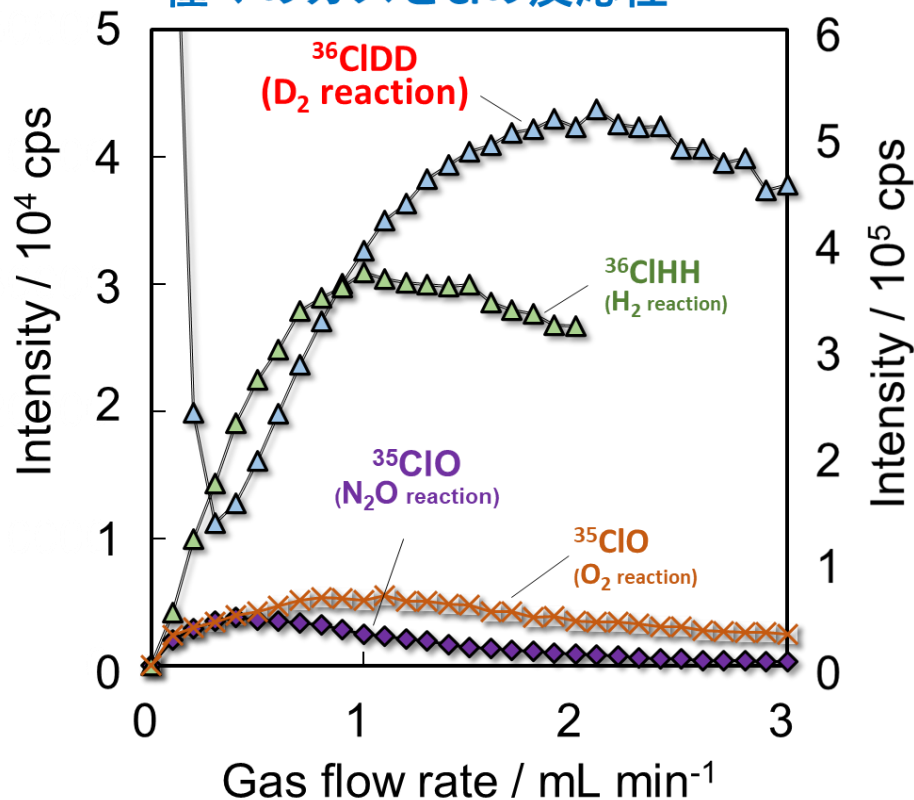
- ・ Cl^- および SO_4^{2-} との分離の検討
- ・ 安定 Cl の共存
- ・ 注入量による分離の影響

- ・ IC注入量と ^{36}Cl のLODへの影響
- ・ 安定 Cl による検出への影響

- ・ サプレッサ方式によるICP-MS検出への効果

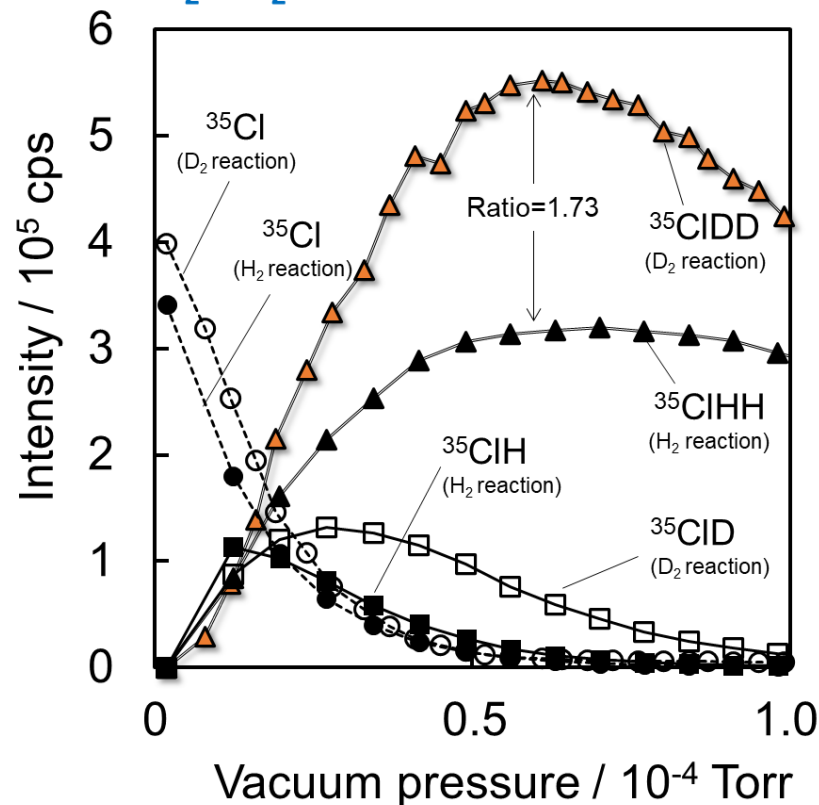
イ.(ウ) DRCにおける種々のガスとの反応

種々のガスとClの反応性



H₂ / D₂ ガス, [³⁶Cl] = 202 Bq/mL. O₂ / N₂O ガス, 安定Cl ([³⁵Cl]=0.1 mg/L).

H₂ / D₂ ガスとClの反応性



D₂リアクションガスは、H₂, N₂O, O₂リアクションガスより³⁶Clと反応性を示した。
D₂リアクションは、HH体やDD体として検出された。

イ.(ウ) ^{36}Ar の影響: MS/MS vs. single MS

^{36}Ar がバックグラウンドノイズ(BGN)強度(m/z 40: $^{36}\text{Cl}^2\text{D}^2\text{D}$) に与える影響
(^{36}Cl なしの条件)

MSモード	Q1	Q3	強度 / cps		主要な妨害イオン
			ガス無し (Q2: DRC)	D_2 リアクション (Q2: 1.0 mL/min)	
Single MS	-	36	297778601	—	→ $^{36}\text{Ar}^+$
	36	36	559339595	8682	→ $^{36}\text{Ar}^+$
MS/MS	36	38	166	827960	→ $^{36}\text{ArD}^+$
	36	40	27249	4	→ $^{36}\text{ArD}_2^+$

DRCガスなしでMS/MSを使用しても、 ^{36}Ar の干渉を完全に除去することはできない。
 D_2 リアクションは $^{36}\text{ArD}_2^+$ を形成しない。
 そのため、 ^{36}Ar 由来の干渉は D_2 ガスでほぼ除去することができる。

イ.(ウ) 塩素の安定同位体(^{35}Cl & ^{37}Cl)が与える影響

高濃度 ^{35}Cl がBGN(m/z 40: $^{36}\text{Cl}^2\text{D}^2\text{D}$) に与える影響 (^{36}Cl なしの条件)

$^{35}\text{Cl}^-$ (ppm)	強度 (cps)		
	Cl^+ Q3=36	CID^+ Q3=38	CID_2^+ Q3=40
0	6684	1199471	4
0.001	6515	1205741	4
0.01	6357	1211972	3
0.1	6358	1210973	3
1	6521	1208583	4
10	7996	1243946	3
100	24318	1621760	4
1000	174155	4296966	4
10000	1597484	35676588	4

$\text{D}_2 = 1.0 \text{ mL/min}$, $\text{Q1}=36$

D_2 リアクションを用いると安定同位体濃度 $[\text{Cl}^-]$ が増加しても $m/z=40$ ($^{36}\text{ClD}_2^+$)のバックグラウンド強度が低い値である。

高濃度の塩素安定同位体は ^{36}Cl 分析を妨害しない(BGNに影響はない)。

イ.(ウ) ^{36}S (as HSO_4^-)の許容濃度

$^{36}\text{S}^+$ のBGNへの影響(硫酸イオン)

SO_4^{2-} (ppm)	強度 / cps		$\frac{^{36}\text{SD}_2^+}{^{36}\text{S}^+}$
	S^+ Q3=36	SD_2^+ Q3=40	
0	1358	2	1.3×10^{-3}
0.01	1405	1	7.8×10^{-4}
0.1	1559	2	9.6×10^{-4}
1	3026	3	1.0×10^{-3}
10	17889	10	5.6×10^{-4}
100	199575	95	4.7×10^{-4}
1000	1542185	1073	7.0×10^{-4}

共存許容
濃度範囲

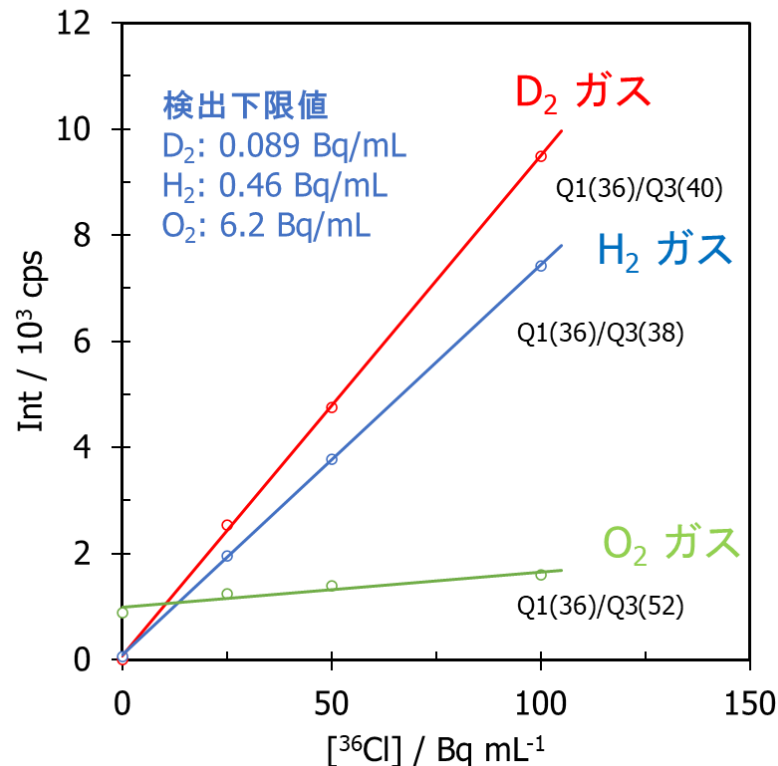
$\text{D}_2 = 1.0 \text{ mL/min}$, $\text{Q1}=36$

^{36}S 同重体は 10 ppmまで前処理なしで
共存できる。

- 高濃度の SO_4^{2-} に関してはICが必要。

$[\text{SO}_4^{2-}] \leq 10 \text{ ppm}$ の場合、標準導入系のICP-MS/MSにより ^{36}Cl を分析できる。
 $[\text{SO}_4^{2-}] > 10 \text{ ppm}$ の場合、イオンクロマトグラフ(IC)により ^{36}S を SO_4^{2-} として ^{36}Cl から
 分離する必要がある。分離後、ICP-MS/MSにより ^{36}Cl を分析できる。

^{36}Cl 検量線



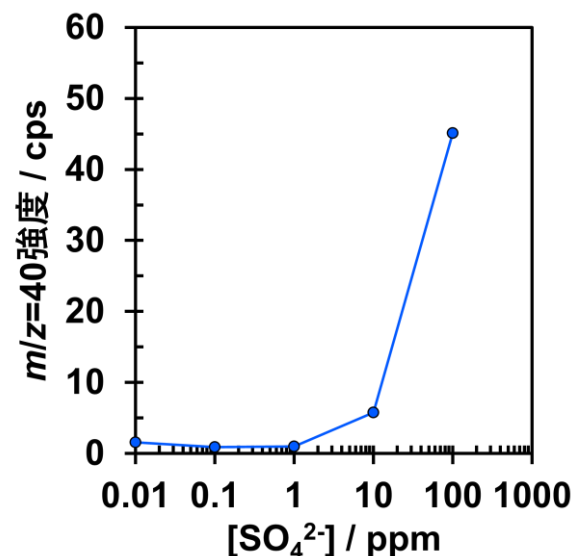
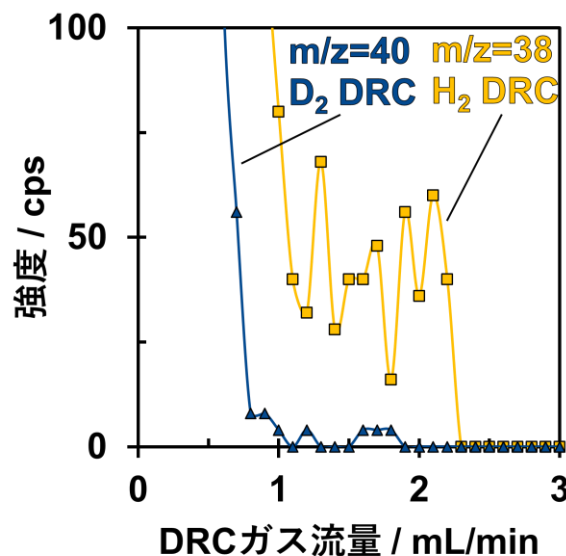
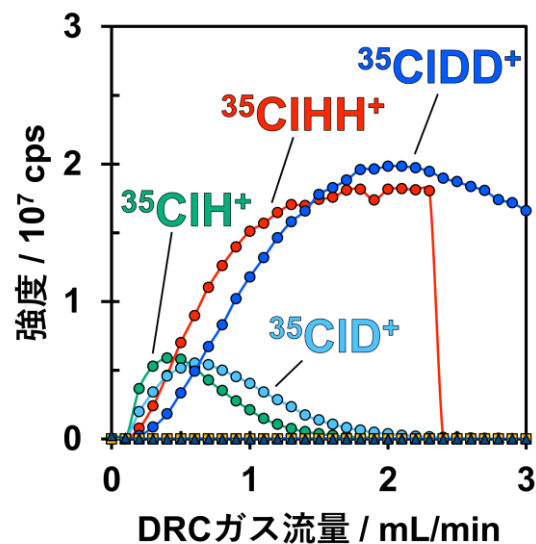
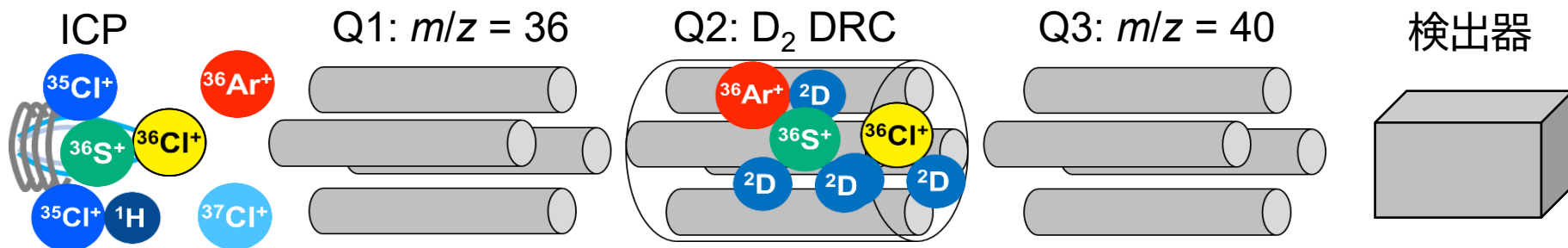
ガス流量

D_2 : 2.0 mL/L, H_2 : 1.0 mL/L, O_2 : 1.1 mL

旧式:プロトタイプIC

イ.(ウ) ICP-MS/MSによる ^{36}Cl 分析

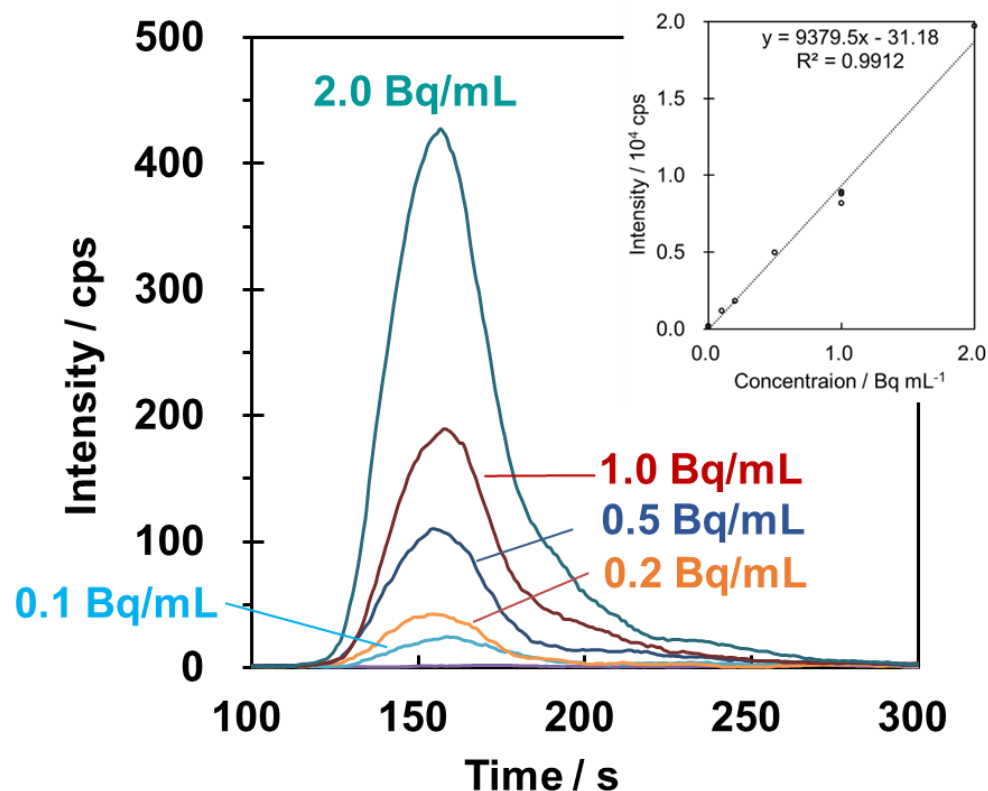
重水素(D_2)リアクション法(標準導入系)



[安定Cl⁻]=100 ppmでもバックグラウンド($m/z=40$)が低い。

^{36}S による干渉。

イ.(ウ) IC-ICP-MS/MS (イオンクロマトグラフとの接続)



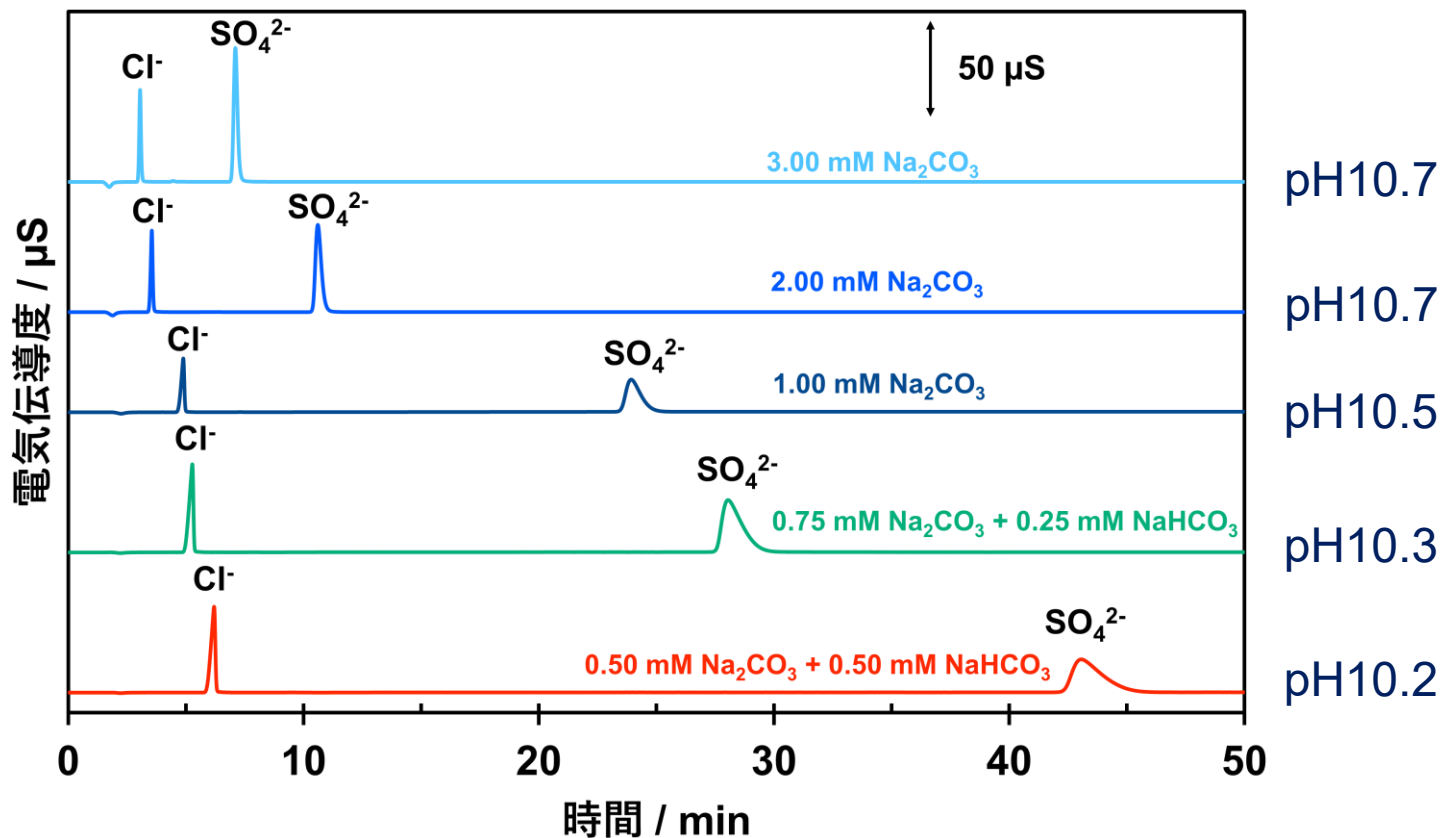
サプレッサー付きイオンクロマトグラフとICP-MS/MSを接続

^{36}Cl のクロマトグラム状のピークを得ることができる

ピーク面積とピーク高さは、 ^{36}Cl の濃度に依存する

イ.(ウ) IC溶離液の組成の違いによるイオンクロマトグラムの変化

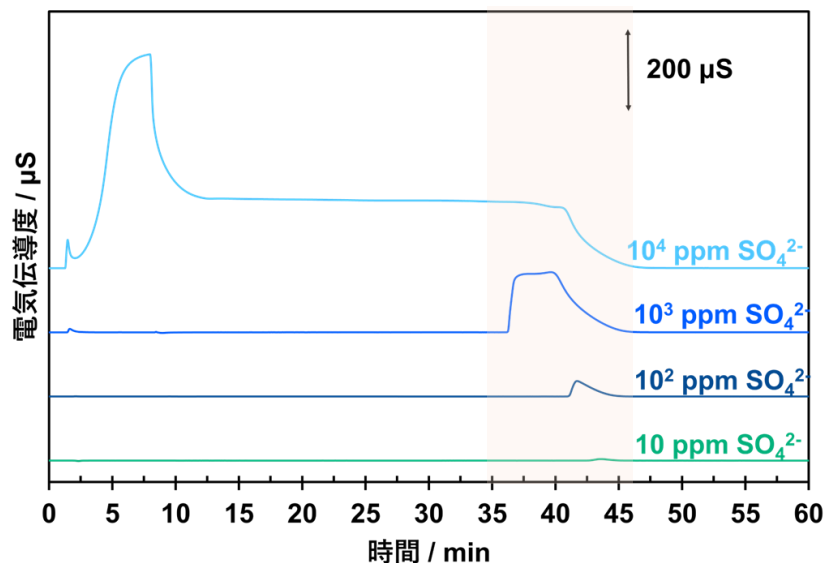
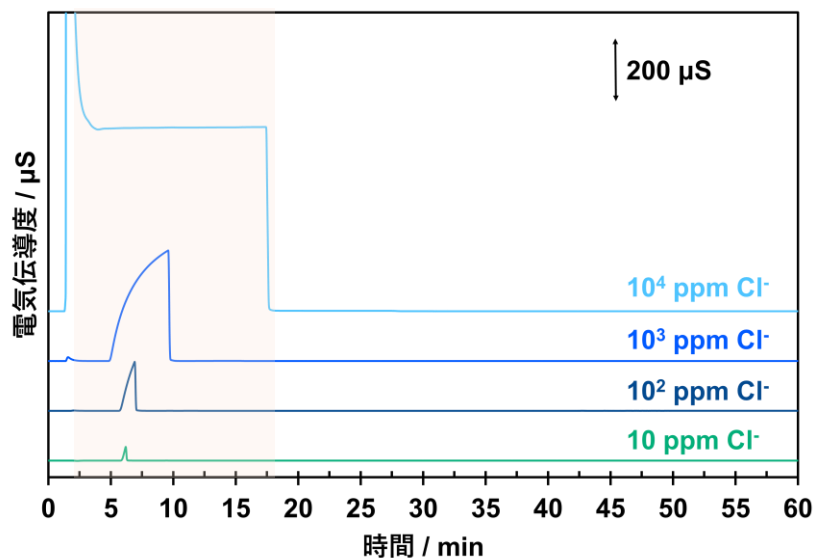
試料: 10 ppm Cl^- + 40 ppm SO_4^{2-} 溶液, ICのみで測定。



溶離液を薄めることで, Cl^- と SO_4^{2-} のピークを離した。
以降の実験は0.50 mM Na_2CO_3 + 0.50 mM NaHCO_3 溶離液を使用した。

イ.(ウ) 高濃度($10 \sim 10^4$ ppm)の安定 Cl^- および SO_4^{2-} のイオンクロマトグラム

溶離液: $0.50 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 0.50 \text{ mM NaHCO}_3$, 注入量 $100 \text{ } \mu\text{L}$, ICのみで測定

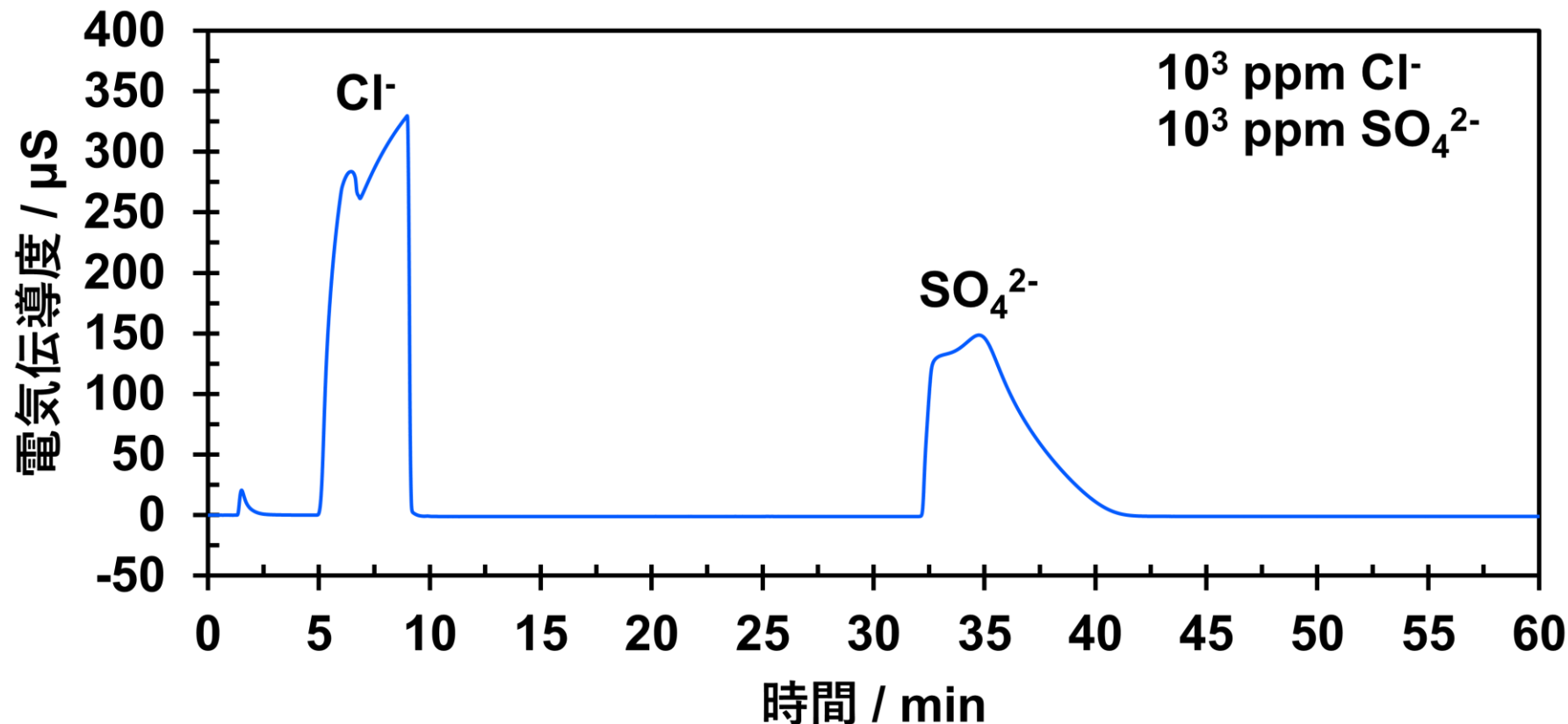


Cl^- および SO_4^{2-} は
 10^3 ppm オーダーまで注入可能

イ.(ウ) 10^3 ppm Cl⁻ + 10^3 ppm SO₄²⁻のイオンクロマトグラム

溶離液: 0.50 mM Na₂CO₃ + 0.50 mM NaHCO₃,

注入量 100 μ L, ICのみで測定

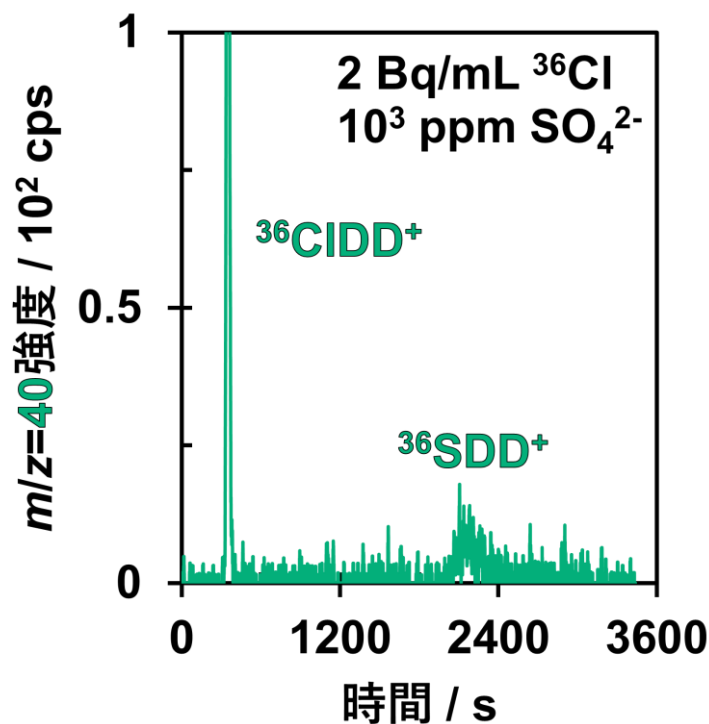


10^3 ppm Cl⁻ + 10^3 ppm SO₄²⁻混合溶液においてCl⁻とSO₄²⁻は分離された。

イ.(ウ) ^{36}Cl と $^{36}\text{S}(=\text{SO}_4^{2-})$ の分離(ICP-MSプロファイル)

溶離液: 0.50 mM Na_2CO_3 + 0.50 mM NaHCO_3 , 注入量 100 μL ,

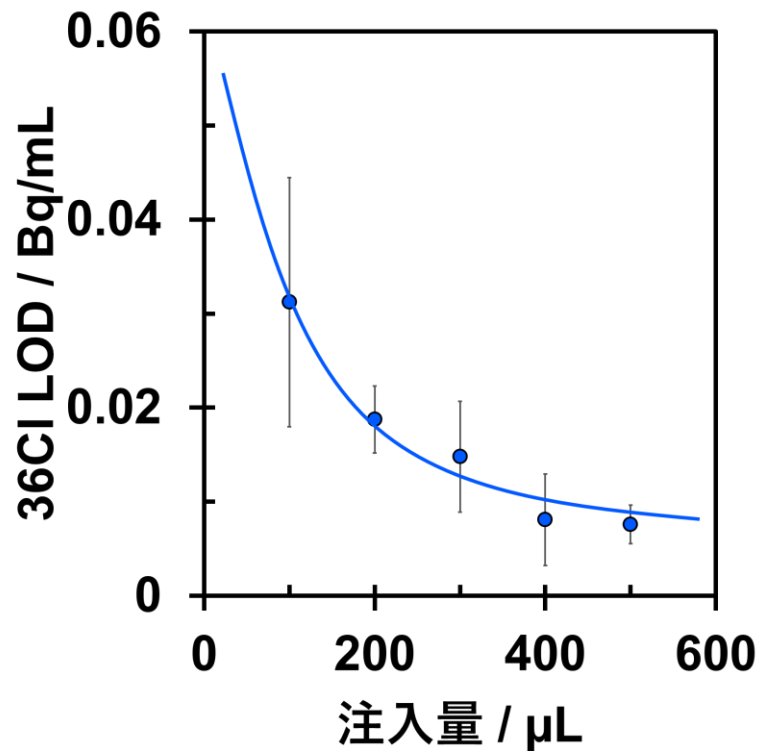
試料: 2 Bq/mL ^{36}Cl + 10^3 ppm SO_4^{2-} 混合溶液, IC-ICP-MS/MSで測定



高濃度の安定Cl存在下において, ^{36}Cl と ^{36}S は完全に分離した。

イ.(ウ) 高感度化のための注入量増加(IC注入量 vs. LOD(^{36}Cl))

溶離液: 0.50 mM Na_2CO_3 + 0.50 mM NaHCO_3 , 注入量 100~500 μL ,
 ^{35}Cl (安定)の検量線より ^{36}Cl のLODを概算, IC-ICP-MS/MSにより測定



注入量 / μL	LOD / Bq/mL
100	0.031 $\pm$ 0.013
200	0.019 $\pm$ 0.004
300	0.015 $\pm$ 0.006
400	0.008 $\pm$ 0.005
500	0.008 $\pm$ 0.002

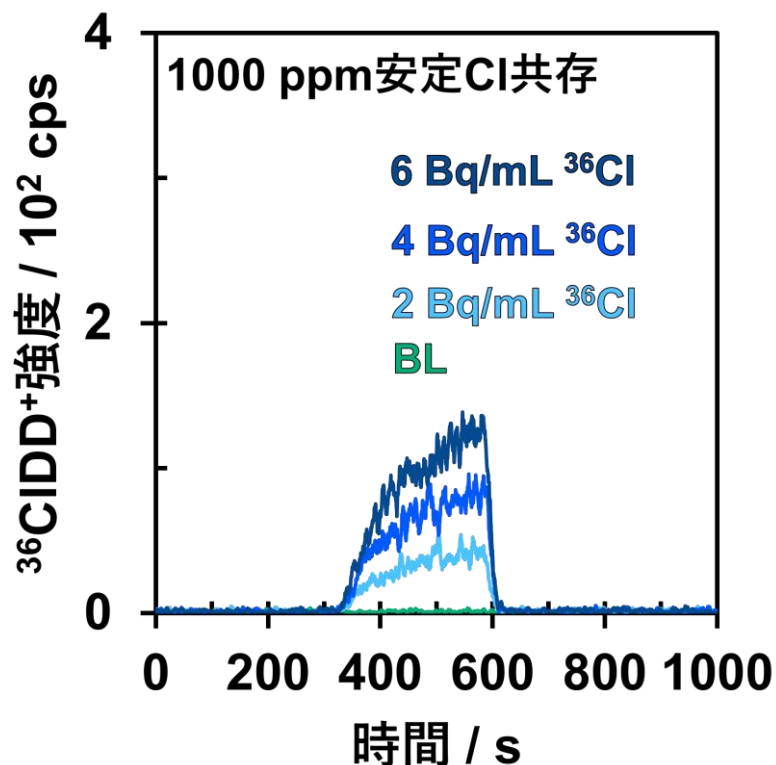
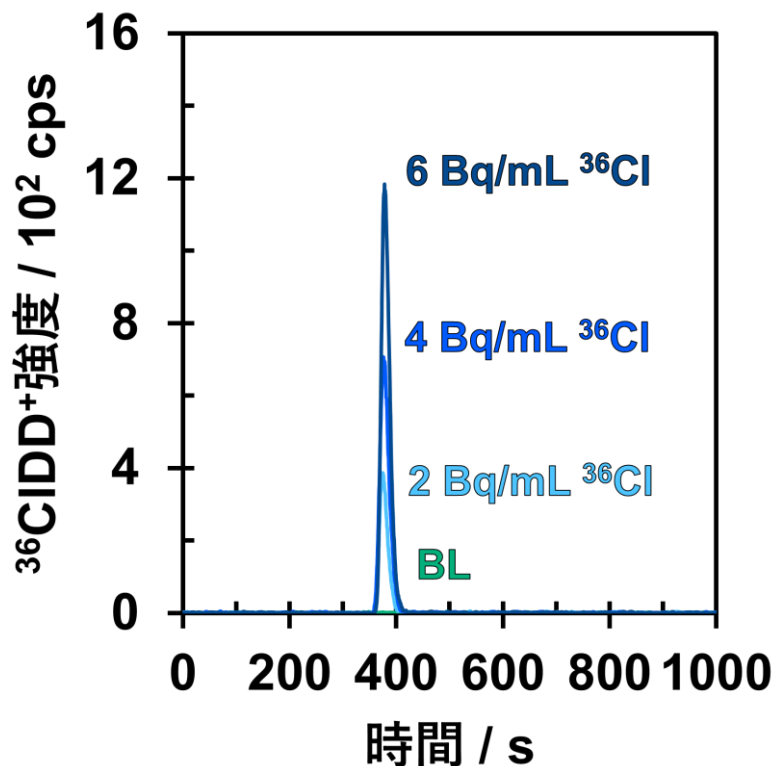
注入量の増加でLODは改善した。

イ.(ウ) 安定Clの影響調査

溶離液: 0.50 mM Na_2CO_3 + 0.50 mM NaHCO_3 , 注入量 100 μL ,

試料: 0~6 Bq/mL ^{36}Cl 溶液

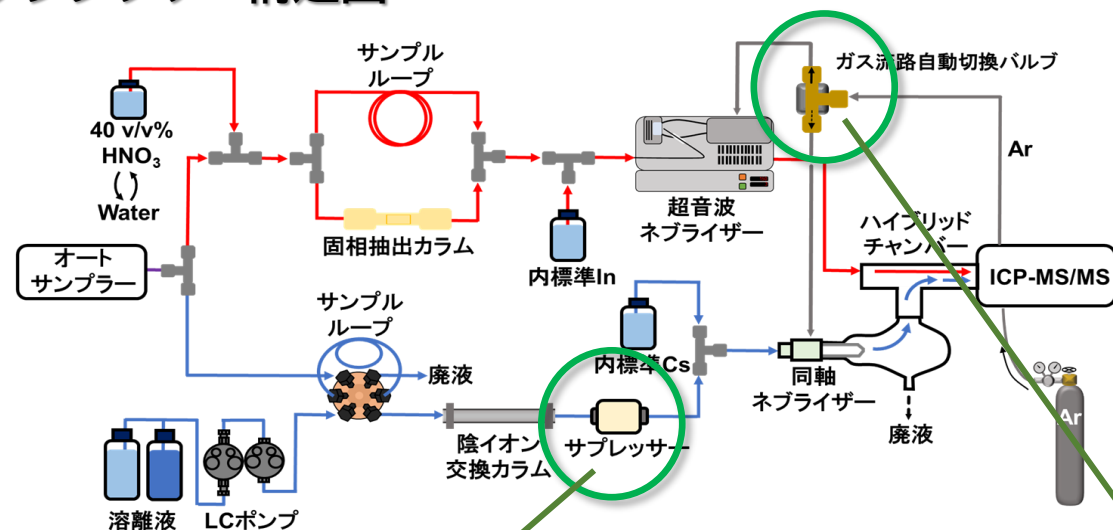
10^3 ppm 安定Cl 共存試料 (0~6 Bq/mL ^{36}Cl 溶液), IC-ICP-MS/MS により測定



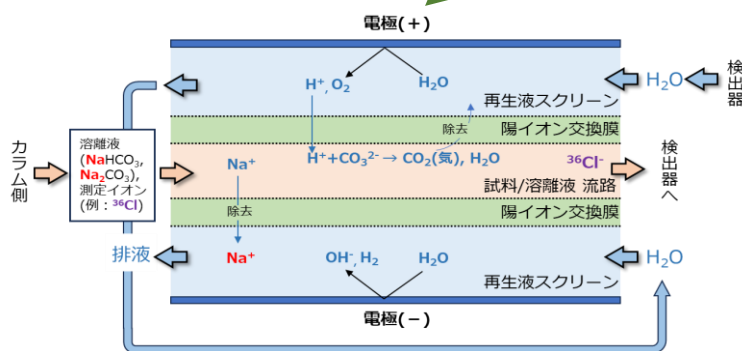
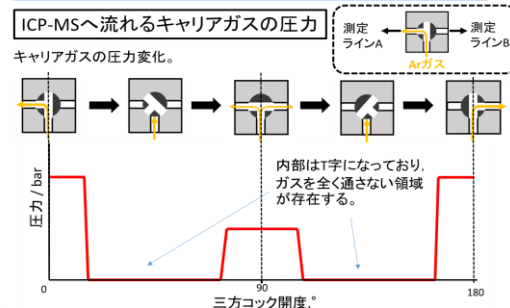
高濃度の安定塩素により ^{36}Cl のピーク幅が広がる。

イ.(ウ) ICサプレッサー方式の検討

サプレッサー構造図

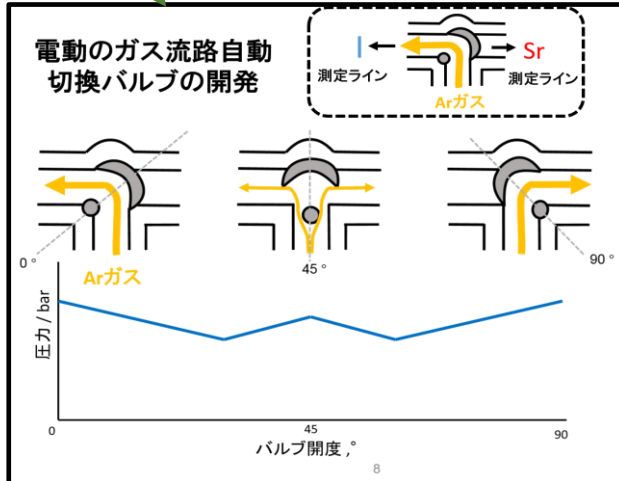


問題点 手動三方コックを用いた際のガス圧力



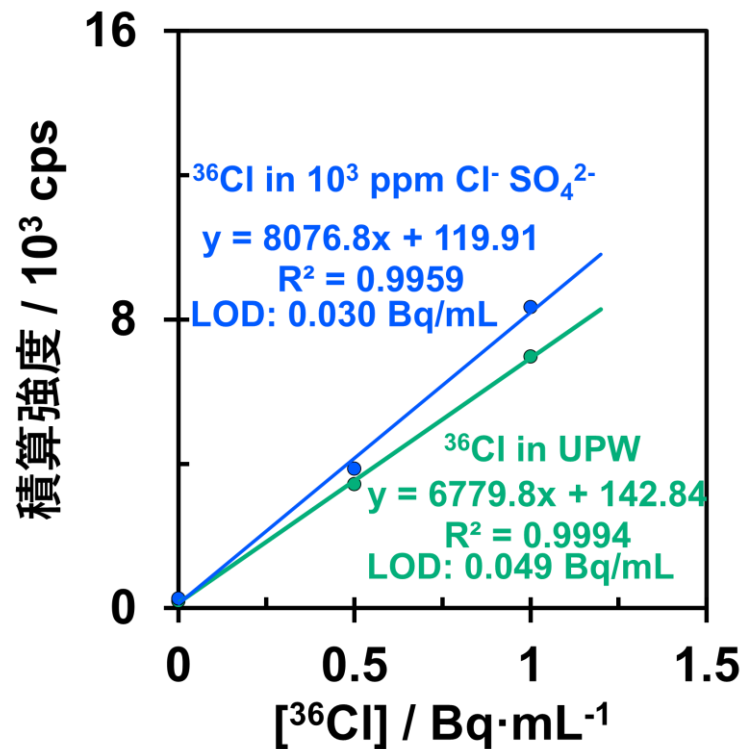
BCN低減のために、膜電極式、ゲル式のICサプレッサーを使用して検討を行った。

電動のガス流路自動切換バルブの開発

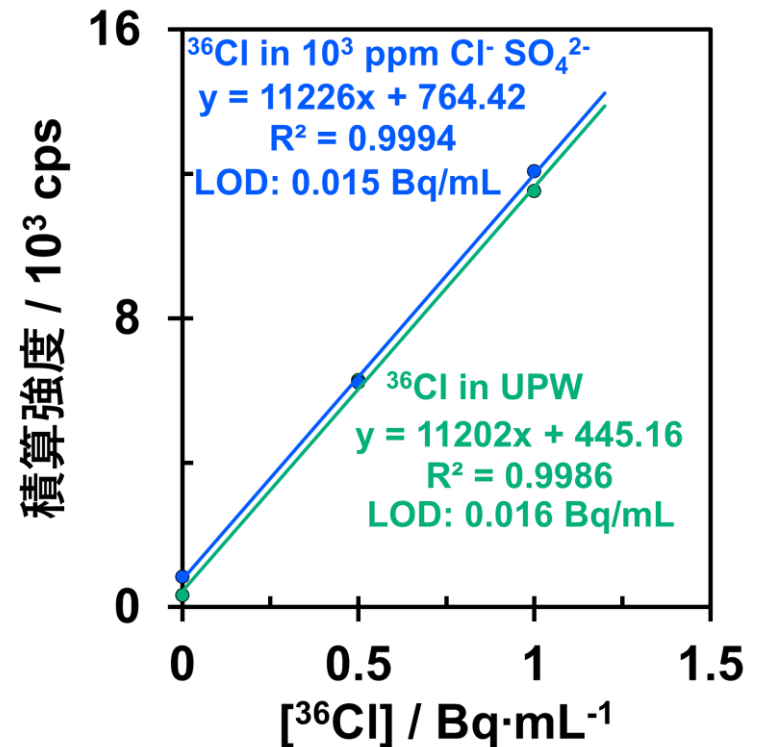


イ.(ウ) ICサプレッサー方式の検討

膜電極式IC-ICP-MS/MS@富士電機



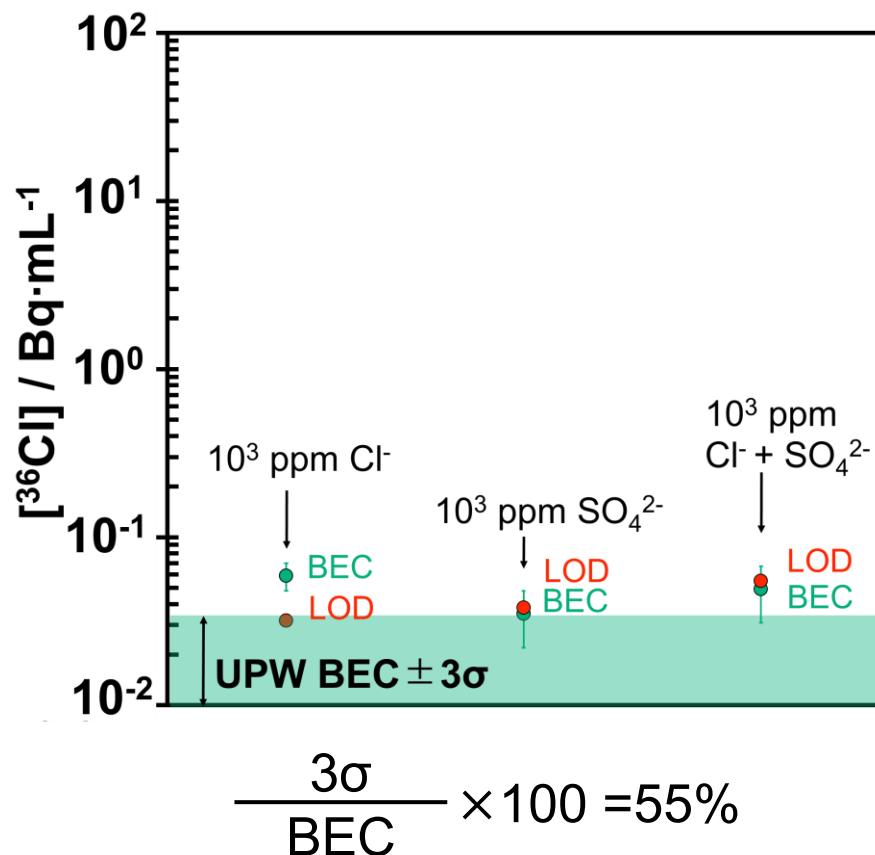
ゲル式IC-ICP-MS/MS@福島大学



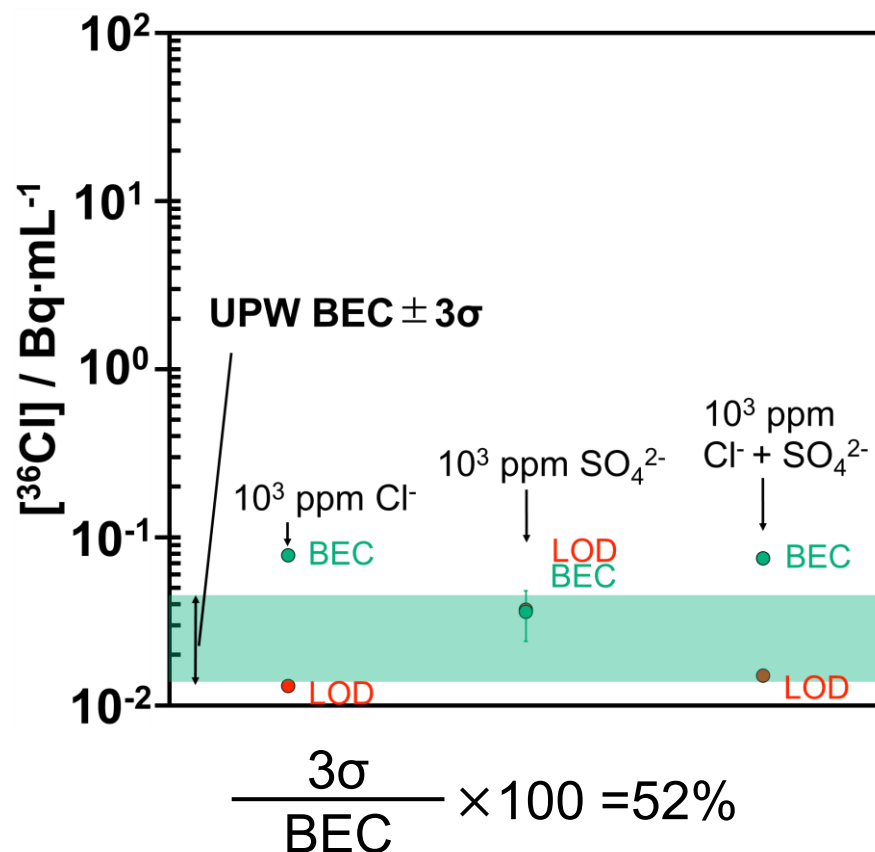
高濃度マトリックス下でも良好な検量線が得られた。

イ.(ウ) ICサプレッサー方式の検討

膜電極式IC-ICP-MS/MS@富士電機



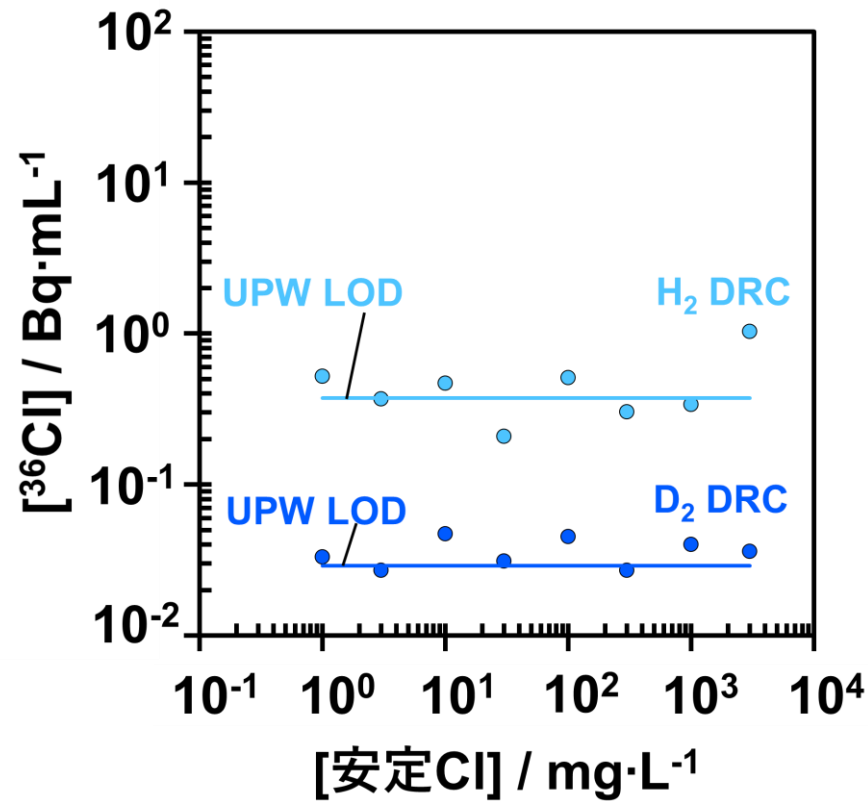
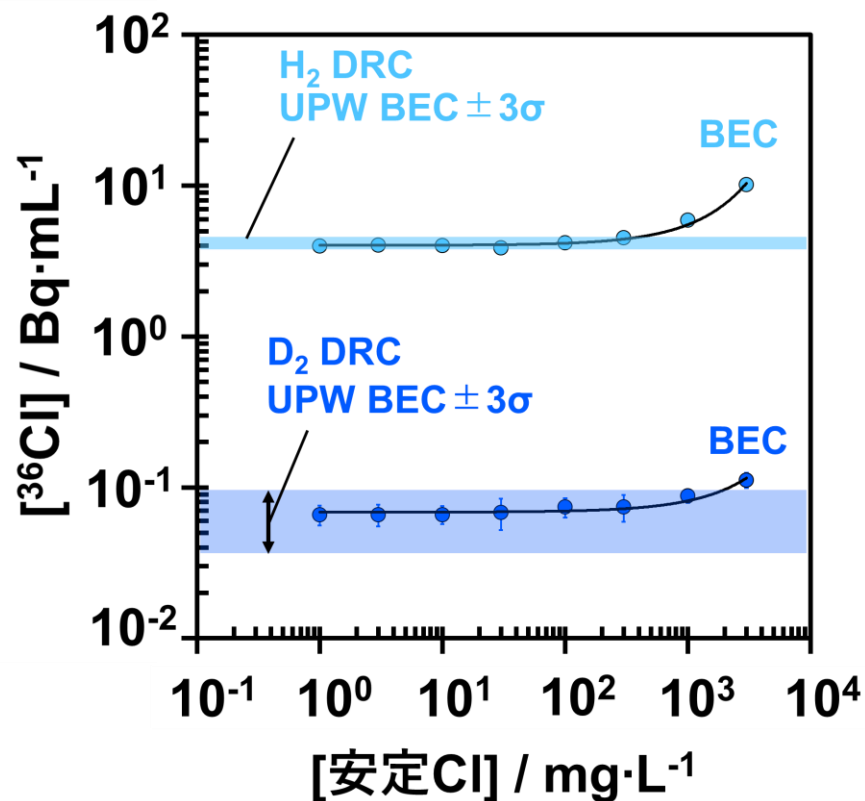
ゲル式IC-ICP-MS/MS@福島大学



サプレッサーが膜電極式とゲル式で異なる場合でも同等のバックグラウンド相当濃度(BEC)が得られた。

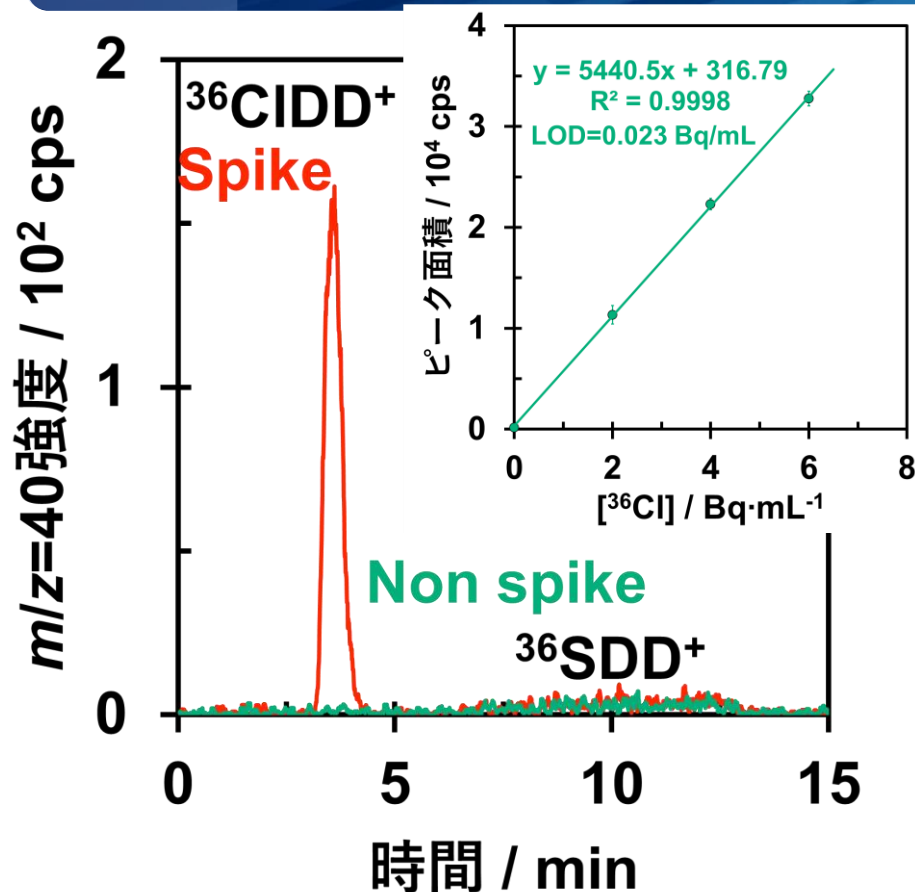
サプレッサーを利用することで、超純水を使用したときと同様のLODを求めることができた。

イ.(ウ) Cl安定同位体による³⁶Cl分析への影響



D_2 DRCの方がBECとLODが良い。
 $[\text{安定Cl}] = 10^3$ ppmからBECが悪くなる。
 しかし、 D_2 DRCは H_2 DRCよりBECの上昇を抑えられる。

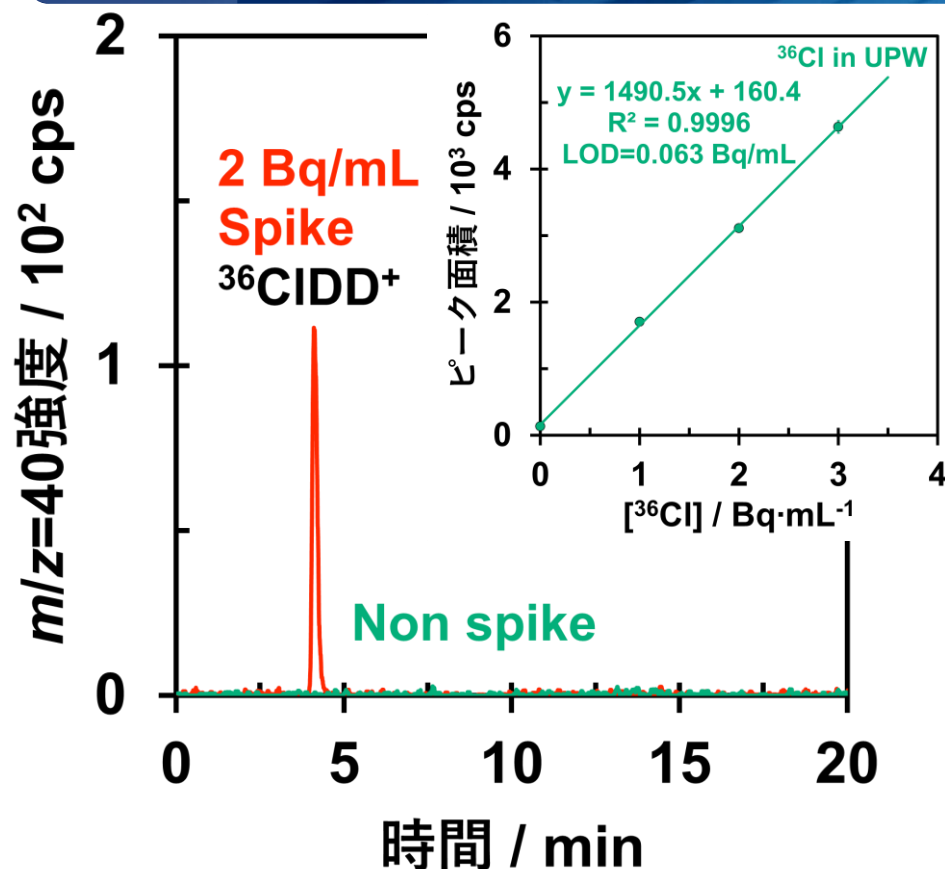
イ.(ウ) 10^3 ppm Cl^- , SO_4^{2-} 試料での添加回収試験



10^3 ppm Cl^- , SO_4^{2-} 溶液に
 ^{36}Cl を 2.0 Bq/mL スパイクして測定した。

サンプル名	添加量 / $\text{Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$	測定値/ $\text{Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$
Non spike	0.0	ND
Spike	2.0	2.1 ± 0.1

イ.(ウ) コンクリートCl抽出液での添加回収試験



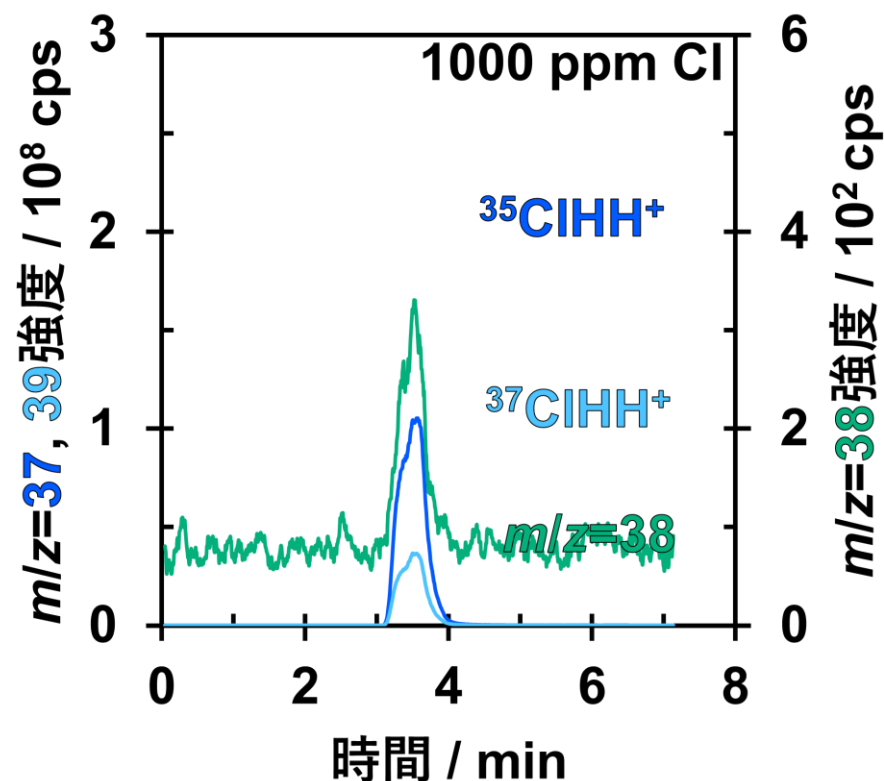
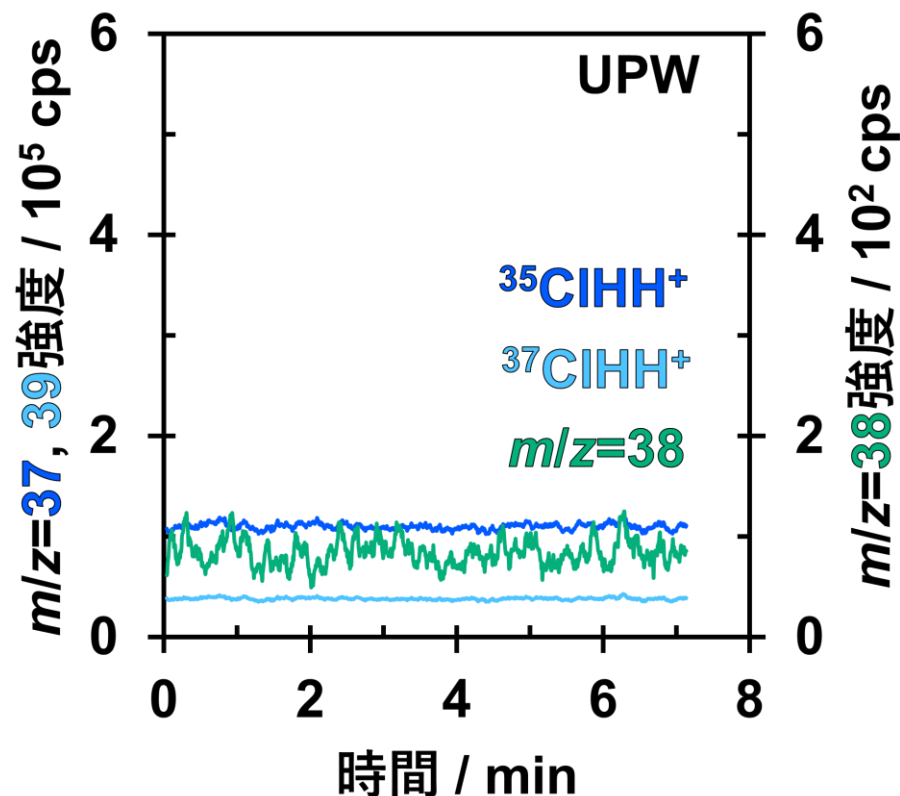
JIS A1154:2020「硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法」に準じてClを抽出した。

Cl抽出液に ^{36}Cl を2.0 Bq/mLスパイクして測定した。

$[\text{Cl}^-] = 3.8 \text{ ppm}$
 $[\text{SO}_4^{2-}] = 106.3 \text{ ppm}$

サンプル名	添加量 / $\text{Bq} \cdot \text{mL}^{-1}$	測定値 / $\text{Bq} \cdot \text{mL}^{-1}$
Non spike	0.0	ND
Spike	2.0	2.2 ± 0.2

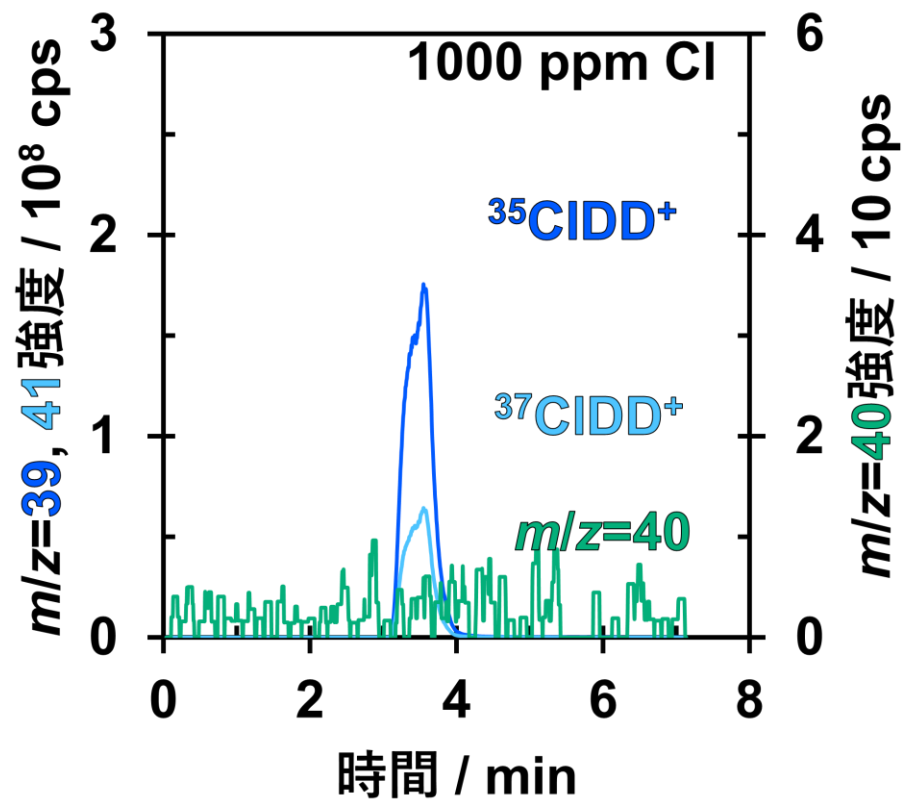
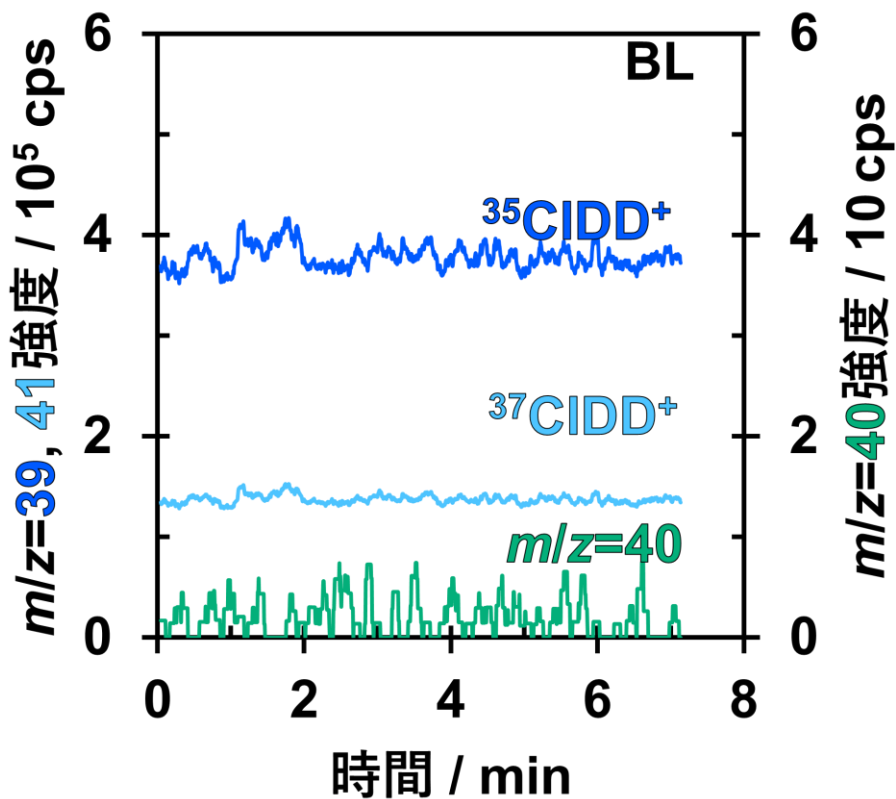
イ.(ウ) Cl安定同位体による ^{36}Cl 分析への影響



H_2 DRCは D_2 DRCよりUPW測定時のBECが高い。

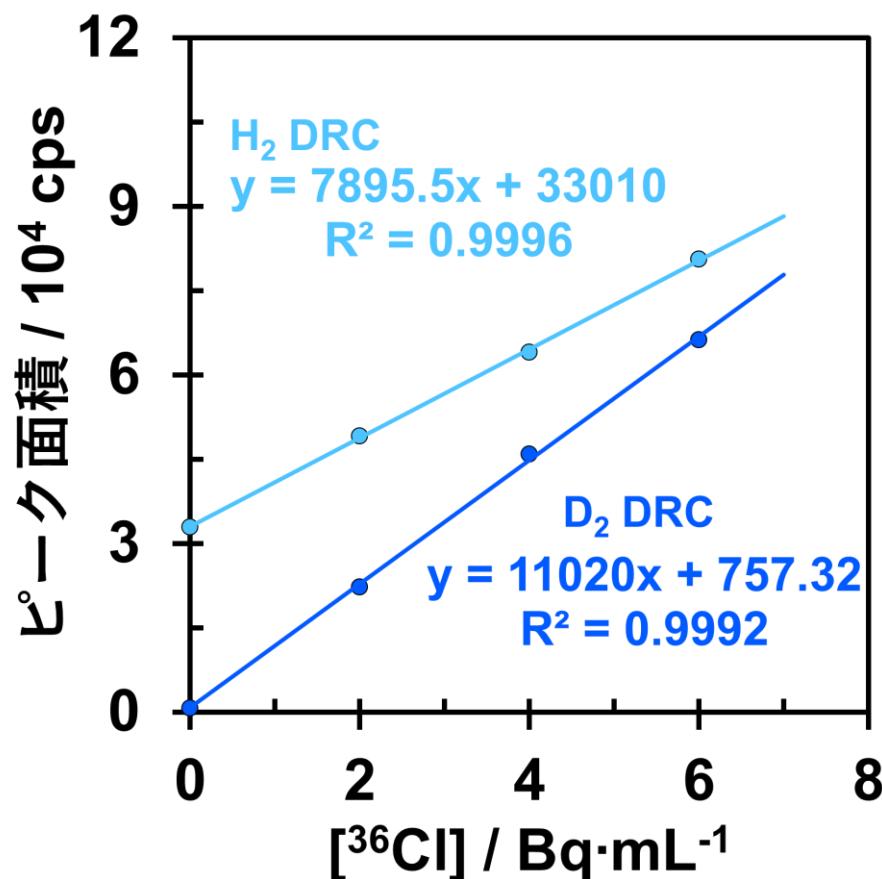
H_2 DRCは高濃度の安定Cl存在下におけるピークテーリング・リーディングの影響が大きい。

イ.(ウ) Cl安定同位体による ^{36}Cl 分析への影響



D_2 DRCは H_2 DRCよりUPW測定時のBECが低い。
 D_2 DRCは高濃度の安定Cl存在下におけるピークテーリング・リーディングの影響が小さい。

イ.(ウ) IC-ICP-MS/MS測定におけるD₂,H₂リアクションガスの違い



H₂ DRC

LOD: 0.37 Bq/mL
LOQ: 1.24 Bq/mL
BEC: 4.17 Bq/mL

D₂ DRC

LOD: 0.029 Bq/mL
LOQ: 0.097 Bq/mL
BEC: 0.066 Bq/mL

D₂リアクションガスはH₂リアクションガスより高感度かつ低バックグラウンドな検量線が得られる。

高濃度の安定Cl, SO₄²⁻が存在しても低濃度の³⁶Cl分析が可能である。

イ.(ウ) D₂リアクションによる³⁶ClのICP-MS/MS分析まとめ

- D₂リアクションによる³⁶ClのICP-MS/MS分析を開発した。
- IC-ICP-MS/MS分析によるS同重体分離法を開発した。
- 高濃度Cl⁻, SO₄²⁻溶液とコンクリートCl抽出液を用いた³⁶Clの添加回収試験を実施した。
- 膜電極式とゲル式のサプレッサーの比較に関する検証試験を実施した。
- D₂リアクション分析は、H₂リアクション分析よりBECとLODが良好だった。
- 高濃度安定Cl共存下(1000 ppm)においても、D₂はH₂より低いBECで分析を実施できることが分かった。

イ.(ウ) H₂リアクションによる³⁶ClのICP-MS／MS分析

1. 同重体・同位体の干渉による³⁶Cl検出感度への影響

1-1. 同重体の影響

(1) ³⁶Arの影響

(2) ³⁶Sの影響

1-2. 同位体の影響

(1) ³⁵Clおよび³⁷Clの影響

2. 夾雑イオンによる³⁶Cl検出感度への影響

2-1. カチオンの影響

2-2. アニオンの影響

2-3. 夾雑イオン共存下での評価

(1) Na⁺共存による影響

(2) Ca²⁺共存による影響

(3) SO₄²⁻共存による影響

3. 模擬滞留水の評価

4. 小括

イ.(ウ) 1. 同重体・同位体の干渉による ^{36}Cl 検出感度への影響

1-1. 同重体の影響

(1) ^{36}Ar による影響

- ^{36}Cl の同重体としてキャリアガスArの同位体 ^{36}Ar が存在し、 $Q1=36$ では、 ^{36}Cl と干渉する可能性がある。
- そこで、 ^{36}Ar による $m/z=38$ ($^{36}\text{ClHH}$ の質量数)の検出強度に与える影響を整理した。

MSモード	Q1	Q3	H ₂ との反応で想定される プロダクトイオン	強度(cps)	
				DRCガス無し	H ₂ リアクション (1.8mL/min)
MS/MS	36	36	$^{36}\text{Ar}^+$	2000000	2545
		37	$^{36}\text{ArH}^+$	28823	56724
		38	$^{36}\text{ArH}_2^+$	106	17

DRCガス無しの場合、 ^{36}Ar は2プロトン付加体($^{36}\text{ArH}_2^+$)として $m/z=38$ が検出される。

H₂リアクションによって、 ^{36}Ar の干渉を1/5以上低減できる。

イ.(ウ) 1. 同重体・同位体の干渉による ^{36}Cl 検出感度への影響

(2) ^{36}S による影響

- ^{36}Cl の同重体として ^{36}S が0.02%存在し、試料中の SO_4^{2-} 由来の ^{36}S が想定される。 **H_2 リアクション**では、 $^{36}\text{SH}_2^+$ が干渉する可能性がある。
- そこで、 SO_4^{2-} 濃度をパラメータとして、 ^{36}S による $m/z=38$ の検出強度に与える影響を整理した。

SO_4^{2-} 標準液 (ppm)	Q1=36時の強度(cps)	
	$^{36}\text{S}^+$ $m/z=36$	$^{36}\text{SH}_2^+$ $m/z=38$
0	2917	6
0.01	2717	11
0.1	3150	22
1	4684	6
10	22084	11
100	201308	39
1000	1392019	117

H_2 との反応で想定されるプロダクトイオン

S 同位体	存在比率 (%)	m/z							
		32	33	34	35	36	37	38	39
^{32}S	94.93	$^{32}\text{S}^+$	$^{32}\text{SH}^+$	$^{32}\text{SH}_2^+$	$^{32}\text{SH}_3^+$				
^{33}S	0.76		$^{33}\text{S}^+$	$^{33}\text{SH}^+$	$^{33}\text{SH}_2^+$	$^{33}\text{SH}_3^+$			
^{34}S	4.3			$^{34}\text{S}^+$	$^{34}\text{SH}^+$	$^{34}\text{SH}_2^+$	$^{34}\text{SH}_3^+$		
^{36}S	0.02					$^{36}\text{S}^+$	$^{36}\text{SH}^+$	$^{36}\text{SH}_2^+$	$^{36}\text{SH}_3^+$

SO_4^{2-} 濃度100ppm以下では、 H_2 ガスリアクションで
 $^{36}\text{SH}_2^+$ はほとんど検出されない。

SO_4^{2-} 濃度1000ppmでは、 $^{36}\text{SH}_2^+$ が生成する。

イ.(ウ) 1. 同重体・同位体の干渉による ^{36}Cl 検出感度への影響

1-2. 同位体の影響

(1) ^{35}Cl および ^{37}Cl の影響

- ^{35}Cl および ^{37}Cl の $m/z=38$ に対するプロダクトイオンは、 $^{35}\text{ClHHH}$ および ^{37}ClH である。
- そこで、 ^{35}Cl 濃度をパラメータとして、 $m/z=38$ の検出強度に与える影響を整理した。

H_2 との反応で想定されるプロダクトイオン

Cl 同位体	m/z					
	35	36	37	38	39	40
^{35}Cl	^{35}Cl	^{35}ClH	$^{35}\text{ClHH}$	$^{35}\text{ClHHH}$		
^{36}Cl		^{36}Cl	^{36}ClH	$^{36}\text{ClHH}$	$^{36}\text{ClHHH}$	
^{37}Cl			^{37}Cl	^{37}ClH	$^{37}\text{ClHH}$	$^{37}\text{ClHHH}$

イ.(ウ) 1. 同重体・同位体の干渉による³⁶Cl検出感度への影響

標準液 ³⁵ Cl ⁻ (ppm)	Q1=35時の強度(cps)				Q1=37時の強度(cps)			
	³⁵ Cl ⁺ m/z=35	³⁵ ClH ⁺ m/z=36	³⁵ ClHH ⁺ m/z=37	³⁵ ClHHH ⁺ m/z=38	³⁷ Cl ⁺ m/z=37	³⁷ ClH ⁺ m/z=38	³⁷ ClHH ⁺ m/z=39	³⁷ ClHHH ⁺ m/z=40
0	1683	1739	157733	33	54097	378	52061	11
0.01	1583	1483	145027	39	51933	311	50740	22
0.1	1206	1217	196543	33	50946	322	61047	22
1	1656	2478	599164	67	55262	1006	200103	56
10	5840	16020	2000000	356	110795	5762	1642238	194
100	49324	159435	2000000	2984	800366	59474	2000000	1139
1000	425537	1396890	2000000	19886	2000000	433673	2000000	6329

標準液 ³⁵ Cl ⁻ (ppm)	Q1=36時の強度(cps)		
	m/z=36	m/z=37	m/z=38
0	1633	35787	25
0.01	1575	45706	17
0.1	1775	45556	17
1	1917	85706	25
10	2709	301754	33
100	5801	2000000	200
1000	58051	2000000	1450

- H₂リアクションでは、同位体³⁵Clと³⁷Clからm/z=38のプロダクトイオンとして³⁵ClHHHと³⁷ClHが生成する。
- Q1=36では、³⁵Cl濃度100ppm以上でm/z=38の検出強度が増加した。
- ³⁶Cl分析では、高濃度の安定同位体は妨害する。

イ.(ウ) 2. 夾雑イオンによる ^{36}Cl 検出感度への影響

- 高濃度の夾雑イオンはICP-MS装置内を汚染する可能性があり、検出強度への影響が懸念される。滞留水の高濃度夾雑イオンとして、カチオンは Na^+ と Ca^{2+} 、アニオンは SO_4^{2-} が想定される。
- IC-ICP-MSでは、高濃度夾雑イオンはICで分離する。
- そこで、高濃度夾雑イオンの注入前後の ^{36}Cl 検量線を比較することで、影響度を整理した。

測定順序:

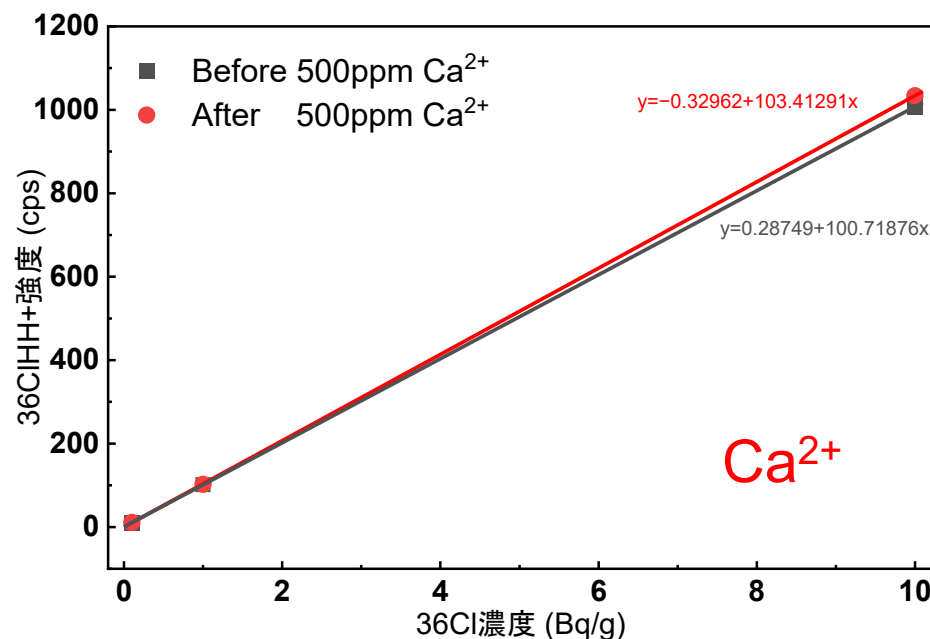
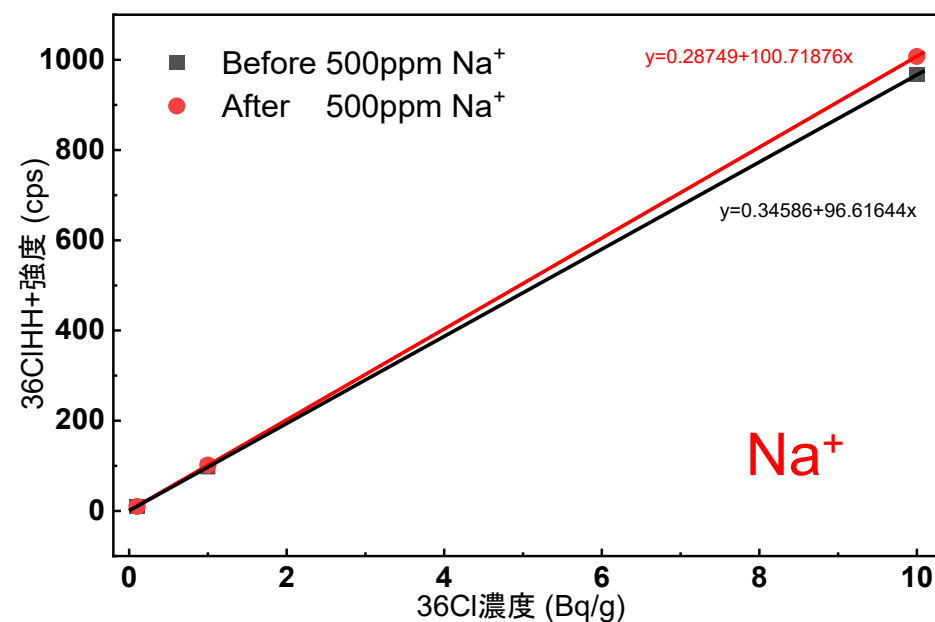
- | | |
|------------------------|--|
| ① ^{36}Cl 検量線 | : ^{36}Cl 標準試料 0.1, 1.0, 10Bq/g |
| ② カチオン | : Na^+ または Ca^{2+} 500ppm※ |
| アニオン | : SO_4^{2-} 200ppm ※ |
| ③ ^{36}Cl 検量線 | : ^{36}Cl 標準試料 0.1, 1.0, 10Bq/g |

- また、夾雑イオン共存下での ^{36}Cl HH検出強度の影響を評価した。

※) Na^+ 、 Ca^{2+} および SO_4^{2-} 濃度は、滞留水組成情報、IC分離性能を考慮し設定した。

イ.(ウ) 2. 夾雑イオンによる ^{36}Cl 検出感度への影響

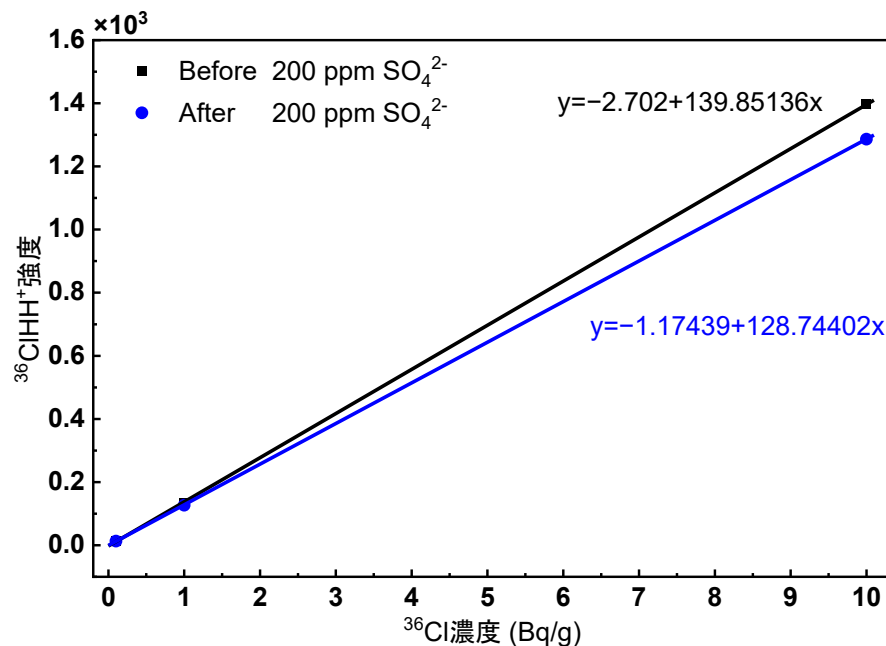
2-1. カチオンの影響



カチオン500ppmでは、汚染による ^{36}Cl 検量線(検出強度)への影響はほぼ見られない。
ICに導入されたカチオンはサプレッサーで系外に除外されるため、ICP-MSの汚染は抑制できた。

イ.(ウ) 2. 夾雑イオンによる ^{36}Cl 検出感度への影響

2-2. アニオンの影響



200ppm SO_4^{2-} では、 ^{36}Cl 検量線(検出強度)への影響が確認された。

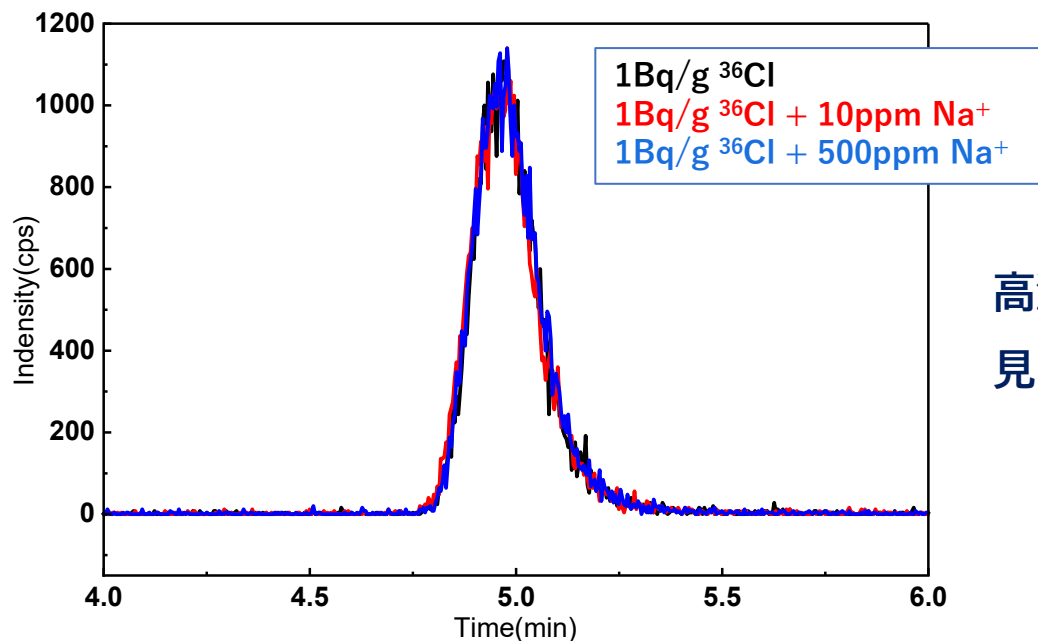
アニオンの SO_4^{2-} は、サプレッサーでは分離できないためICP-MSに導入される。

検出強度の低下は、ネブライザー、スプレイチャンバー、コーン等試料溶液が接触する箇所の洗浄により回復することから、ICP-MS入り口側の汚染であると推定される。

イ.(ウ) 2. 夾雑イオンによる ^{36}Cl 検出感度への影響

2-3. 夾雑イオン共存下での評価

(1) Na^+ 共存による影響

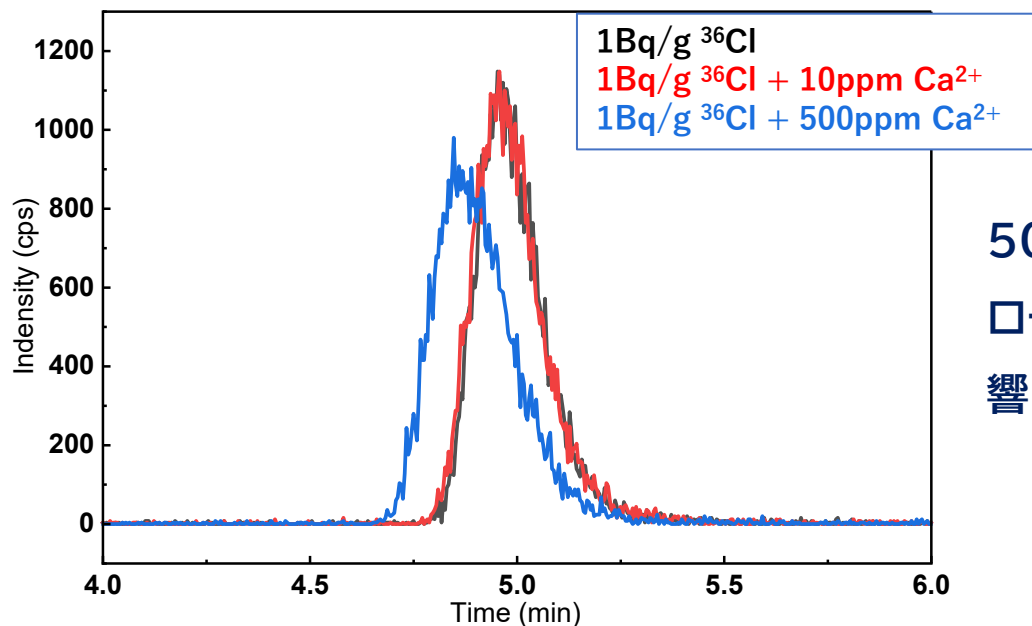


高濃度 Na^+ によるCl分析への影響はほぼ見られない

^{36}Cl	Na^+	^{36}Cl HHピーク面積	変化率
1Bq/g	-	205.139	--
1Bq/g	10ppm	207.823	+1.3%
1Bq/g	500ppm	210.185	+2.5%

イ.(ウ) 2. 夾雑イオンによる ^{36}Cl 検出感度への影響

(2) Ca^{2+} 共存による影響

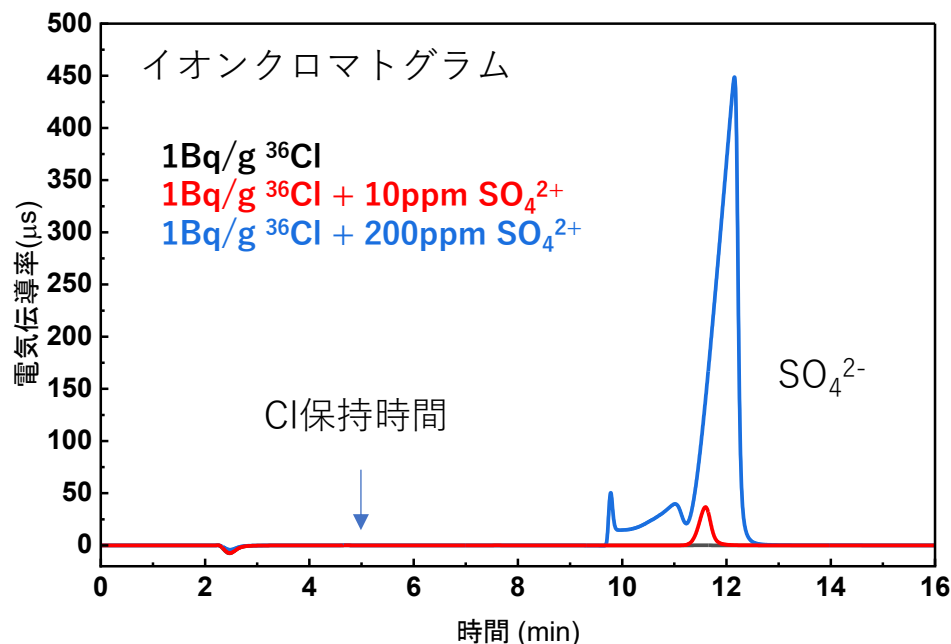
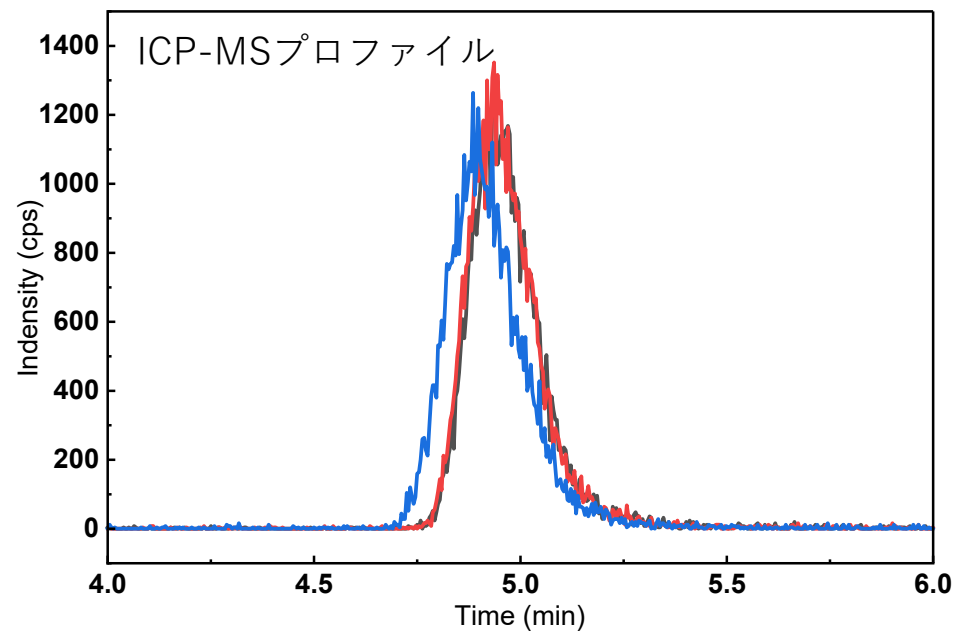


500ppm Ca^{2+} では、ピーク形状がブロードになるが、 ^{36}Cl HH検出強度への影響はなかった。

^{36}Cl	Ca^{2+}	^{36}Cl HHピーク面積	変化率
1Bq/g	-	207.2051	--
1Bq/g	10ppm	213.4853	+3%
1Bq/g	500ppm	211.7634	+2.2%

イ.(ウ) 2. 夾雑イオンによる ^{36}Cl 検出感度への影響

(3) SO_4^{2-} -共存による影響



^{36}Cl	SO_4^{2+}	^{36}Cl HHピーク面積	変化率
1Bq/g	-	226.69375	--
1Bq/g	10ppm	234.13702	+3.3%
1Bq/g	200ppm	229.29239	+1.1%

200ppm SO_4^{2-} は、ICによってClと分離ができ、 ^{36}Cl HH検出強度への影響もなかった。

イ.(ウ) 3. 模擬滞留水の評価

- 模擬滞留水について、H₂およびD₂リアクションガスの適用性を評価した。
- リアクションガス流量は、H₂ 1.8mL/min、D₂ 2mL/minとした。
- 模擬滞留水は、代表的な滞留水の組成から主要元素の最大濃度を基に作製した。
- ³⁵Cl濃度は18000ppmと高濃度であるため希釈して評価する。なお、³⁶Cl濃度は1.0Bq/gとし各試料で統一した。

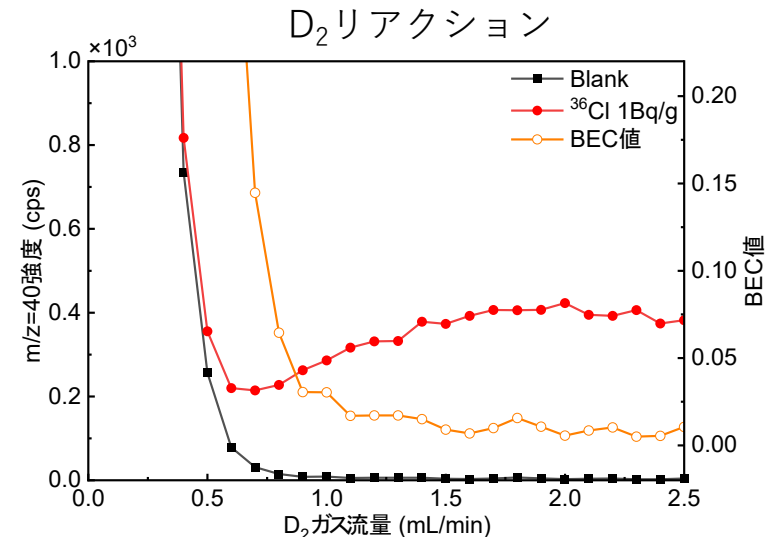
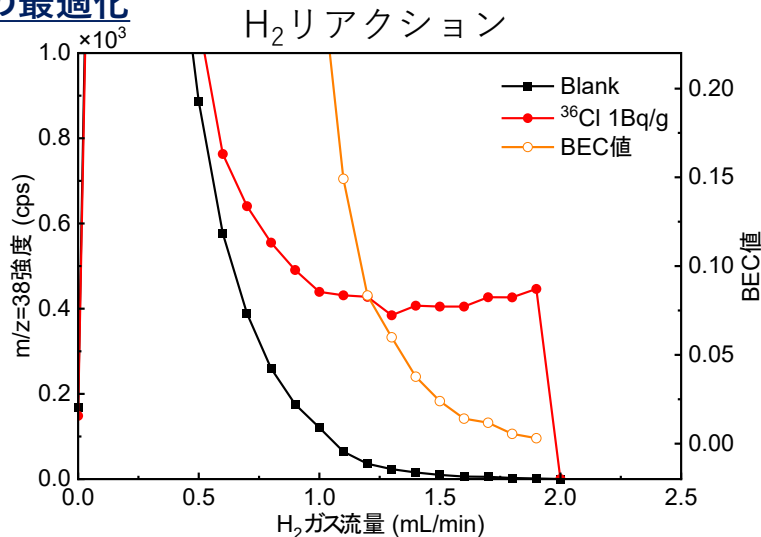
滞留水の濃度範囲

	濃度 (ppm)	
Na	2.5	~ 8600
Mg	14	~ 1300
Si	0.87	~ 12
Cl	10700	~ 18000
Ca	4.8	~ 510
Mn	0.82	~ 4.1
Fe	-	~ 6.2
Ni	-	~ 25
Sr	2.5	~ 5.9
SO ₄ ²⁻		158

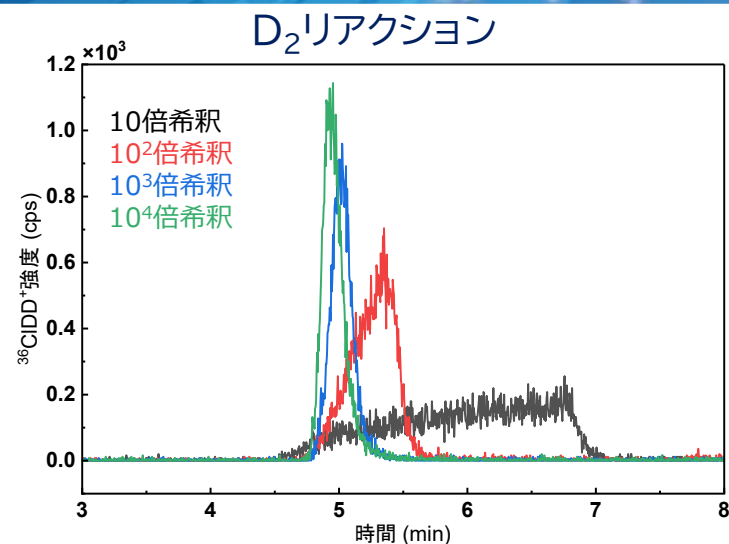
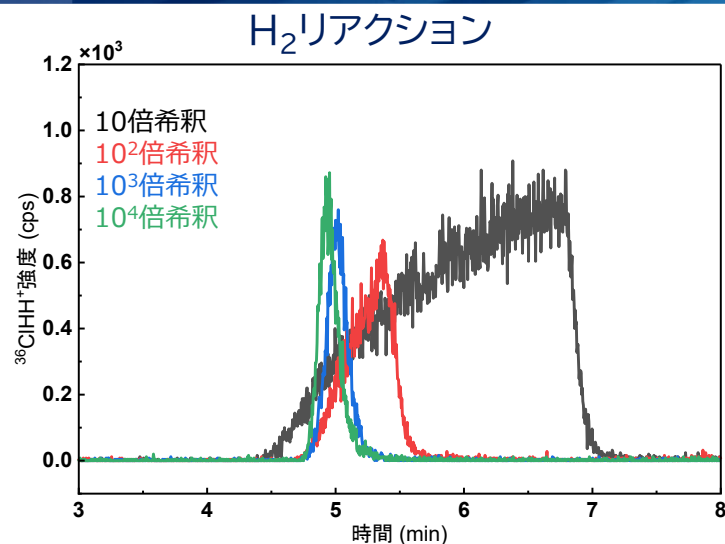
模擬滞留水の調整試薬

	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	MnCl ₂	FeCl ₃	NiCl ₂	SrCl ₂	NaSiO ₃ · 9H ₂ O	Na ₂ SO ₄
濃度 (g/kg-水)	21.9	5.09	1.41	0.01	0.02	0.06	0.01	0.12	0.24

ガス流量の最適化



イ.(ウ) 3. 模擬滞留水の評価



模擬滞留水 (ppm)					³⁶ Cl検出強度 (相対値 1.0 = 1Bq/g)	
希釈率	Cl ⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	H ₂ リアクション	D ₂ リアクション
—	18000	8600	510	158	(未測定)	(未測定)
10倍	1800	860	51	15.8	8.55	1.26
10 ² 倍	180	86	5.1	1.58	1.82	1.12
10 ³ 倍	18	8.6	0.51	0.158	0.96	0.84
10 ⁴ 倍	1.8	0.86	0.051	0.0158	1.02	0.99

- ・ 想定される最大濃度の夾雑イオンを含む模擬滞留水の場合、D₂リアクションでは10²倍希釈で測定できる。
- ・ H₂リアクションでは10³希釈が必要であり、D₂リアクションに比べて適用上限濃度が低い。
- ・ 高濃度の夾雑イオンを含む滞留水は、D₂リアクションで高感度測定が可能である。

イ.(ウ) 4. 小括

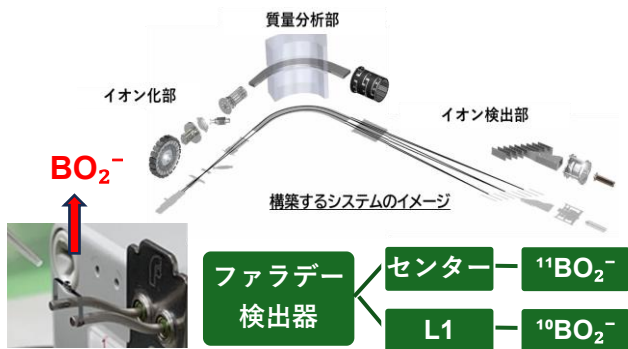
- ^{36}Cl 迅速分析の効率化・高感度化に向けて、試料注入量増加による高感度化を検討した。
- H_2 リアクションについて、同重体、同位体および夾雑イオン(Na^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-})の ^{36}Cl ($^{36}\text{ClHH}$)検出感度への影響を整理した。
- 想定される最大濃度の夾雑イオンを含む模擬滞留水について、 H_2 、 D_2 リアクションガスの適用性を評価した。その結果、 D_2 リアクションは H_2 リアクションに比べて低希釈率で測定でき、高感度測定が可能であった。

イ.(エ) ホウ素分析のための検討

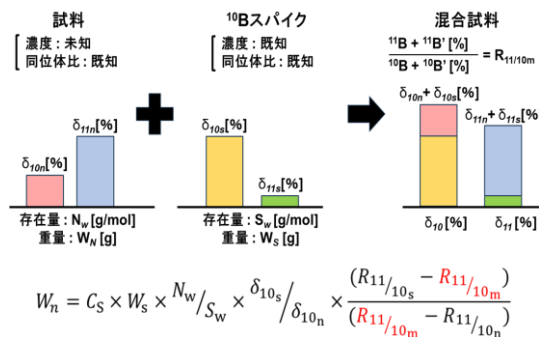
【本研究の概要】

通常の同位体分析においては、質量分析計にて正イオンを分析するのが一般的であるが、本法ではホウ素の二酸化物の負イオンを表面電離型質量分析計(TIMS)によって分析することによって、ホウ素同位体の超高感度分析が可能とする。これまでに、**数pgのホウ素の同位体の分析が可能となった。**

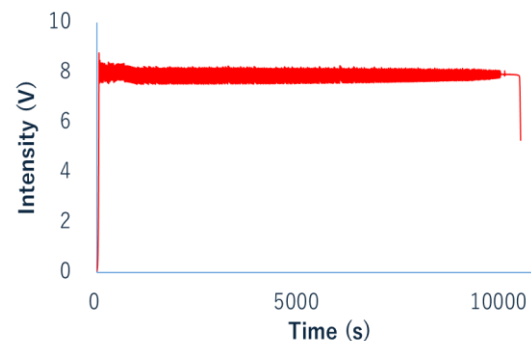
#正イオン法では, 1万倍以上の数100ngが必要



N-TIMS



IDMS



TE

本研究では、ホウ素酸化物の負イオン検出質量分析(N-TIMS)技術を基盤として、トータルエバポレーション(TE)法と同位体希釈(IDMS)法を組み合わせることにより、ホウ素同位体分析およびホウ素定量をサブナノグラムレベルで実現する高感度かつ高精度な手法を提示する。

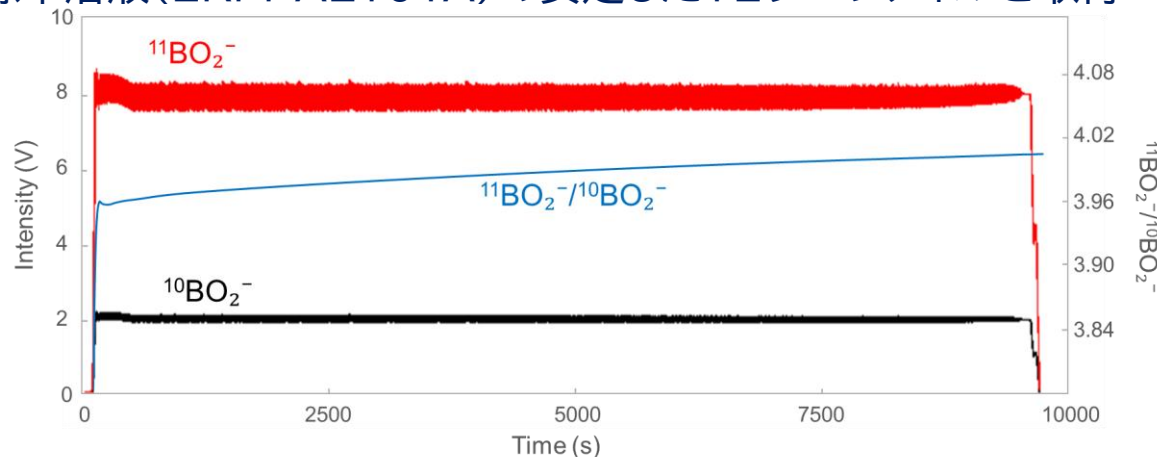
イ.(工)

ホウ素分析のための検討 【Total Evaporation (TE)】

Total Evaporation (TE) 法の使用:

- 初期電流 = 1200 mA(10分間)
- $^{11}\text{BO}_2^-$ イオン電流を検出 → ピークセンター & ピークスキャン
- イオンレンズのフォーカスパラメータを最適化後、TE開始
- フィラメント最大電流 3900 mA、イオンビームを最大 8 Vになるように電流を調整

標準溶液(ERM-AE101A)の安定したTEプロファイルを取得



Measured Boron standard solution	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	SD	RSD	n
	3.5439	0.015	0.44	24

ERM-AE101a certified
 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio: 3.5446 ± 0.0048

認証値と極めて良好な一致 → TE法によるホウ素同位体分析の精度と信頼性を確認

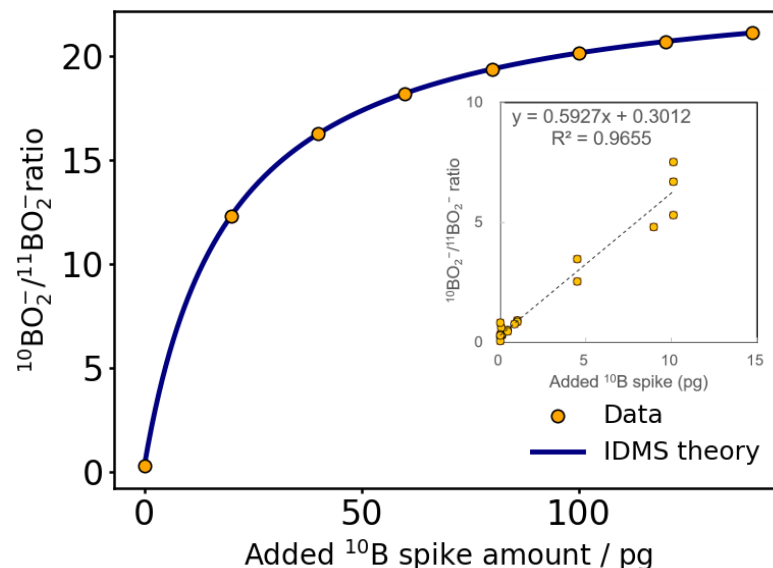
ID-TE-NTI-MS による BのBEC計測

スパイク ^{10}B 添加による $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ 同位体比計測(BEC計測)

ID理論式

$$N = S \left[\frac{Ab\ 87_N - R \cdot Ab\ 85_S}{R \cdot Ab\ 85_N - Ab\ 87_S} \right]$$

$$R = \frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{85}\text{Rb}} = \frac{Ab\ 87_N \cdot N + Ab\ 87_S \cdot S}{Ab\ 85_N \cdot N + Ab\ 85_S \cdot S}$$



- 本式より計算された理論曲線を右グラフの青色曲線で示す。
- 測定によって得られた実測値を黄色プロットで示す。
- 実測値は、理論曲線上に完全に一致した。
- このことは、 $^{10}\text{BO}_2^-/^{11}\text{BO}_2^-$ 比から正確なBECを導き出せるものであった。

校正曲線

$$y = 0.8534x - 0.0604$$

$$y = 1.1864x - 1.5208$$

BEC $\approx$ ZERO(切片から算出) 環境や装置からのホウ素汚染は 検出されず

イ.(エ) ホウ素分析のための検討 【バックグラウンド等価濃度(BEC)および検出限界(LOD)の評価】

検出限界(LOD)

^{10}B 濃縮スパイクの連続希釈液について、 $^{10}\text{BO}_2^-/^{11}\text{BO}_2^-$ 比を測定した。
ブランク(B無添加)の値を11回繰り返し、測定してブランクの標準偏差を求めた。
0.0001pgから10pgまでの超微量ホウ素に対して、同位体比は直線性を示した。

検出下限値は、一般的な質量分析における計算式にて計算することができ、以下のように求められる。

$$LOD = \frac{3\sigma_{blank}}{Slope} = 0.04 \text{ pg}$$

非常に高い感度と低い検出限界を示す
本手法が 極めて低濃度のホウ素測定に非常に有用であることを確認

イ.(工) ホウ素分析のための検討 【イオン化促進剤の作成】

従来法

- 従来の分析にはホウ素を除去した海水をイオン化促進剤として使用。
- 天然海水を用い、イオン交換樹脂(AMBERLITE IRA743)を 20 回通過させてイオン化促進剤を作成。

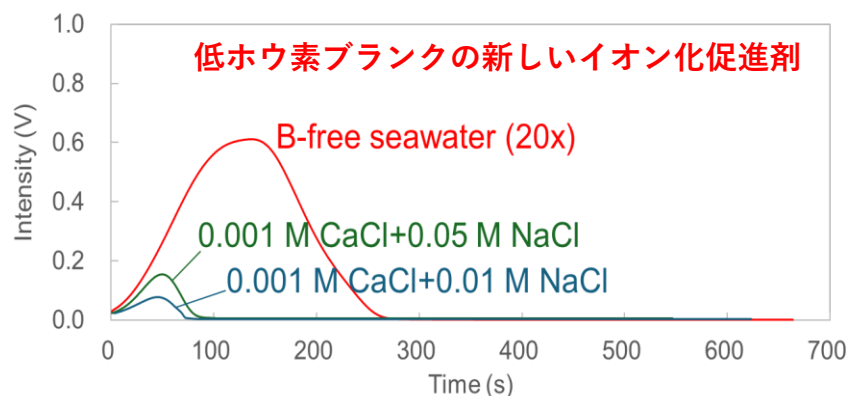
課題

- 時間がかかり、手順が煩雑。

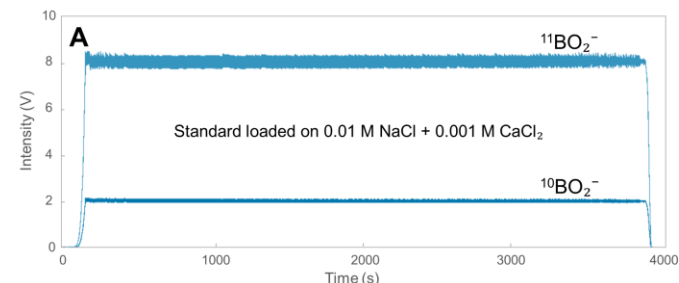
本研究の取り組み

- 樹脂処理を必要としない試薬の組み合わせによって新しいイオン化促進剤の探索を試みた。

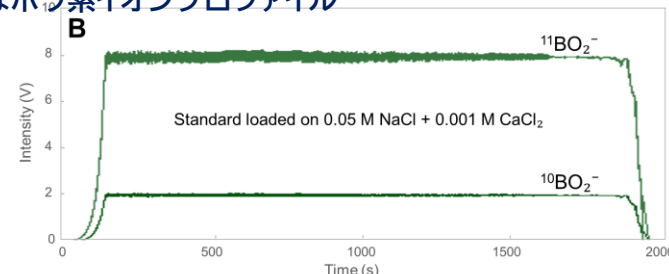
適切な試薬から調製したNaCl +CaCl₂が低ブランク， 安定な促進剤として有効であることを発見



Activator	¹¹ B/ ¹⁰ B	SD	n	B (pg)
B-free SW	3.9855	0.02	24	15
0.001 M CaCl ₂ +0.01 M NaCl	3.9901	0.01	6	7
0.001 M CaCl ₂ +0.05 M NaCl	3.9736	0.03	20	5



塩化カルシウムと塩化ナトリウムの組み合わせによる安定なホウ素イオンプロファイル



●成果のまとめ

- ・超微量ホウ素をホウ素酸化物として、負イオン検出質量分析法(N-TIMS)を用いる定量方法を開発した。
- ・このとき、トータルエバポレーション(TE)法と同位体希釈(IDMS)法を組み合わせることにより、ホウ素同位体分析およびホウ素定量をサブナノグラムレベルで実現することができた。
- ・モデル試料として認証物質を測定した結果、認証値と一致したため、有用な分析方法と考えられる(ICP-MSよりも十分に低い検出下限値)。
- ・新しいイオン化促進剤を見出した。
- ・N-TIMSには、これまで検出下限値の考え方は存在しなかったが、新たに検出下限値の求め方を提案した。

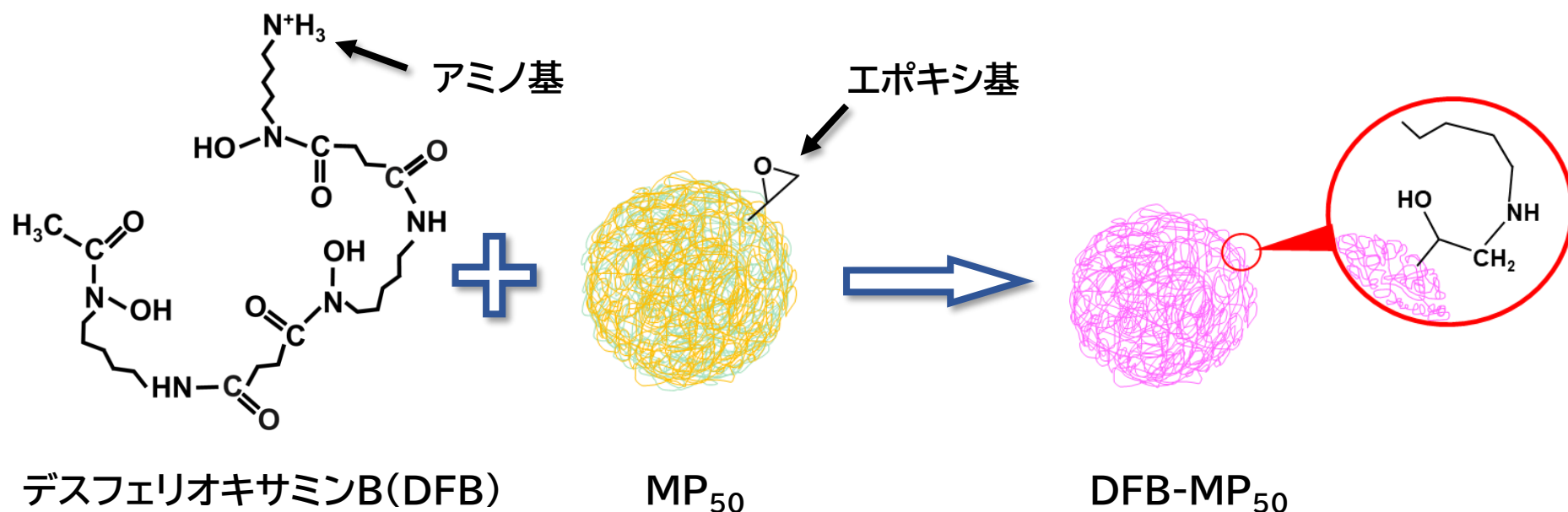
ウ.弱エネルギー放射性元素の迅速な前処理のための 技術開発（担当：福島大学^a、ジーエルサイエンス^b）

（ア）Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材量の開発と
吸着方法の検討^{a,b}

ウ.(ア) Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材料の開発と吸着方法の検討

【R6年度】Fe-55に関して:

アクリル系ポリマーであるMP₅₀にデスフェリオキサミンB(DFB)を修飾したFe-55分析のための吸着材(DFB-MP₅₀)を合成し, Feを吸着するための最適条件を検討した。



【R7年度】MP₅₀を含め, 様々な種類の吸着材を使用し, Fe-55を単離する条件を探索した。

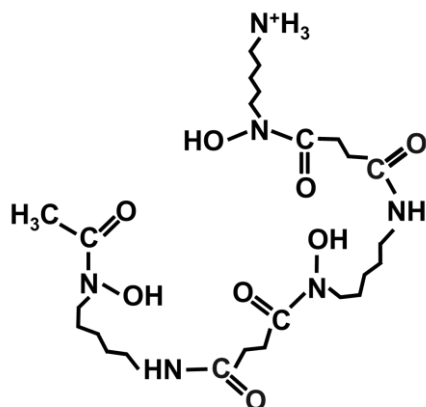
ウ.(ア) Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材料の開発と吸着方法の検討

【Fe-55分析における最適条件の検討】使用した樹脂の一覧

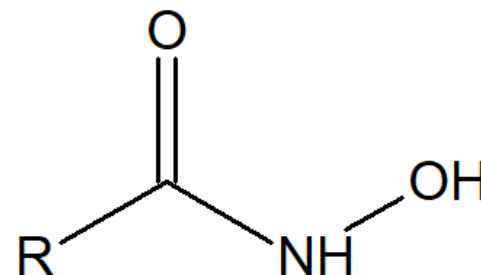
樹脂名	母材	官能基	粒径 / μm
DFB-MP ₅₀	アクリル酸	DFB	45–90
DFB-MP _{80(L)}			7–12
DFB-MP _{80(S)}			38±22
HA-MP _{PMA}	メタクリル酸	ヒドロキシサム酸	43±16
HA-MP _{SDB}	ジビニルベンゼン		

DFB: デスフェリオキサミンB, HA: ヒドロキシサム酸基

PMA: ポリメタクリル酸, SDB: スチレン-ジビニルベンゼン共重合体



デスフェリオキサミンB (DFB)

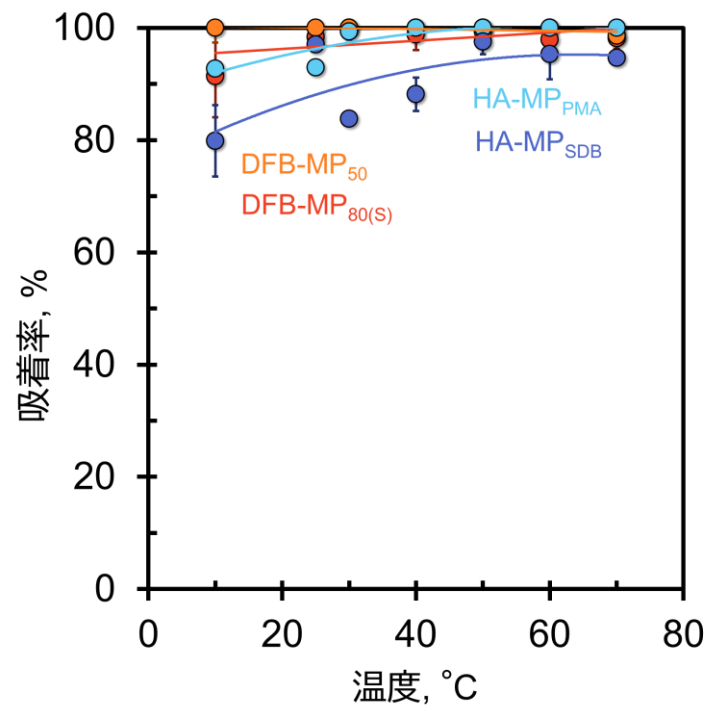
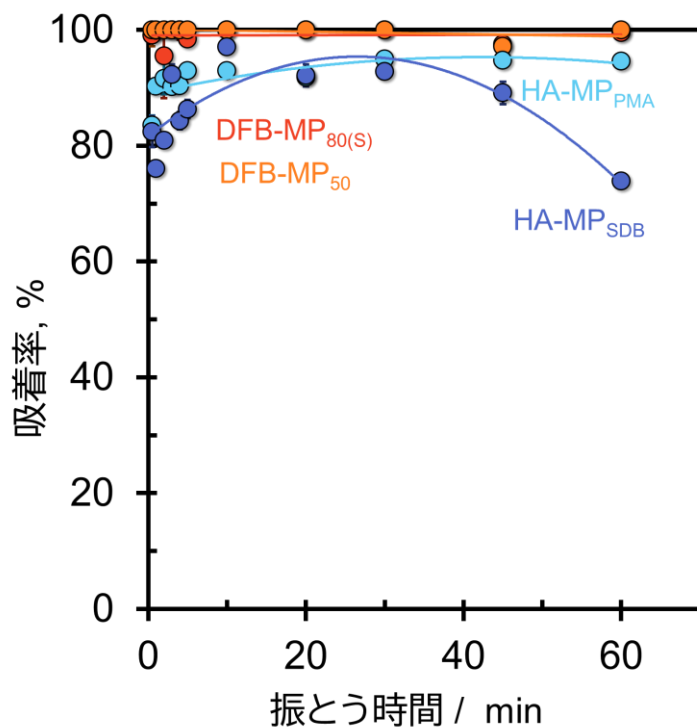


ヒドロキシサム酸(HA)

ウ.(ア) Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材料の開発と吸着方法の検討

【Fe-55分析における最適条件の検討】

それぞれの樹脂に対する吸着条件の検討(振とう時間、温度)を行った。

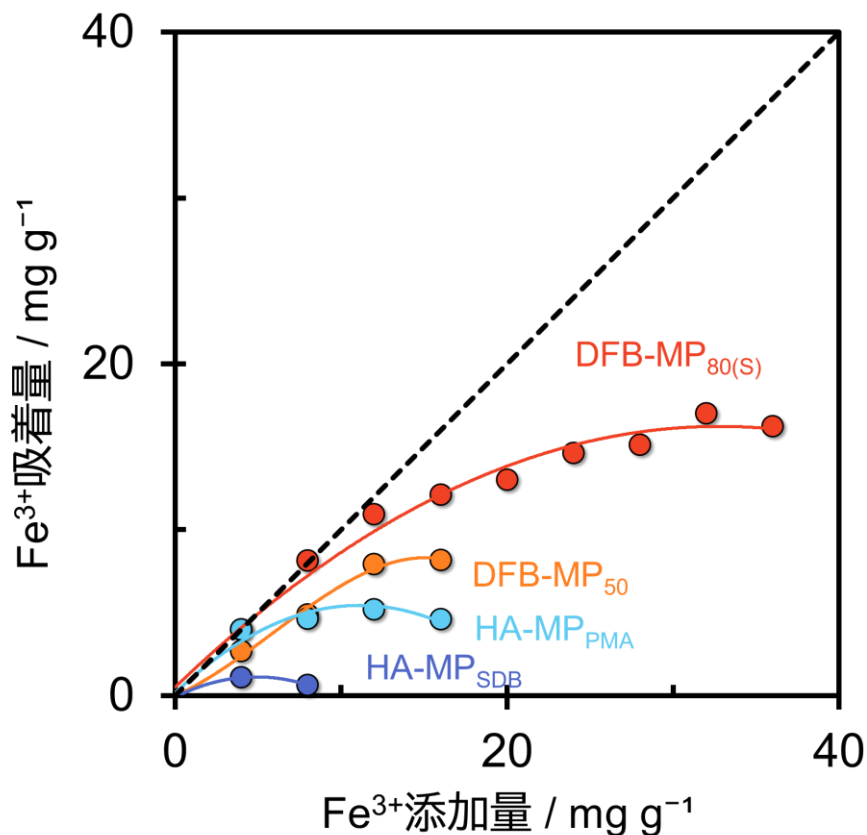


いずれの樹脂も高い吸着率を示した。

いずれの樹脂も温度を上げると吸着率が増加した。

ウ.(ア) Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材料の開発と吸着方法の検討

【Fe-55分析における最適条件の検討】



樹脂	最大吸着量 / mg g ⁻¹
----	----------------------------

DFB-MP ₅₀	8.2
----------------------	-----

DFB-MP _{80(S)}	17.0
-------------------------	------

HA-MP _{PMA}	4.6
----------------------	-----

HA-MP _{SDB}	1.1
----------------------	-----

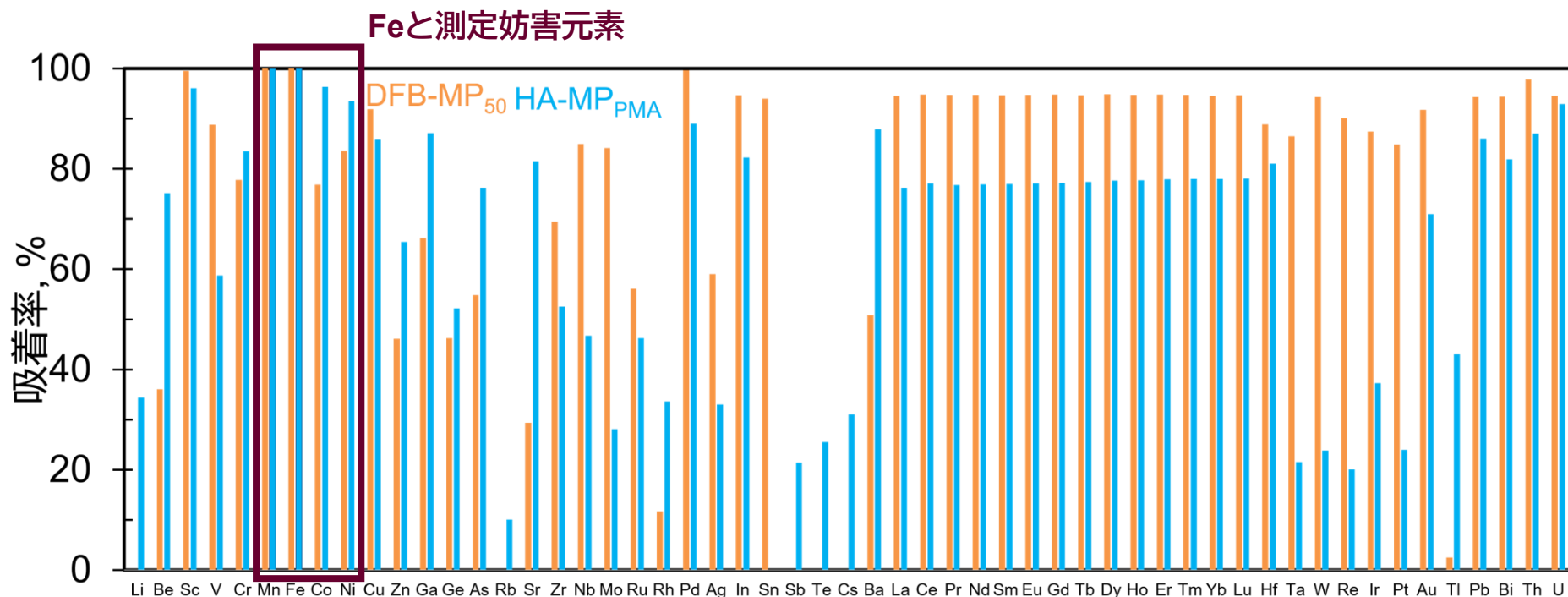
官能基にDFBを修飾した樹脂が、Fe³⁺に対して高い最大吸着量を示した。

HA-MP_{SDB}については、他3種の樹脂と異なる挙動を示したため、再度検討する必要がある。

ウ.(ア) Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材料の開発と吸着方法の検討

【Fe-55分析における選択性試験】

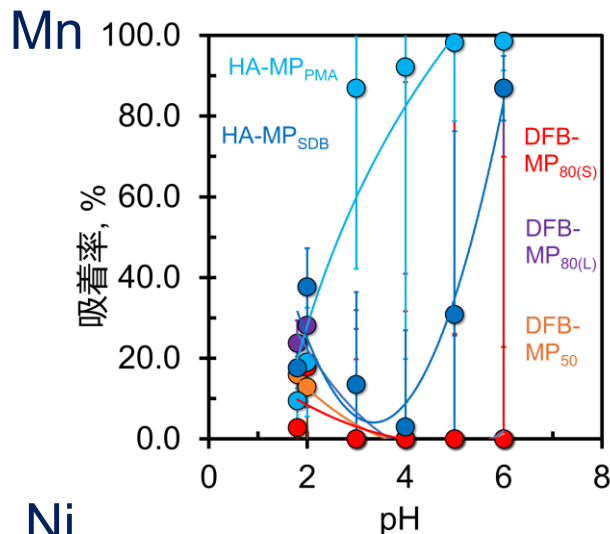
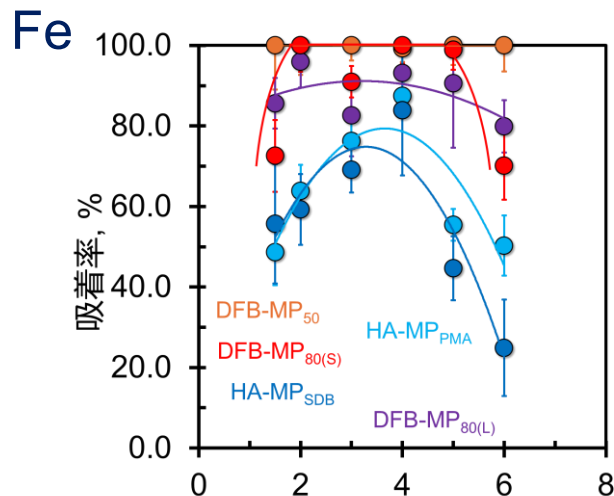
検討した樹脂の中から官能基が異なる典型的な2種類(DFB-MP₅₀とHA-MP_{PMA})について示す。



DFB-MP₅₀とHA-MP_{PMA}のどちらも、様々な元素を吸着した。

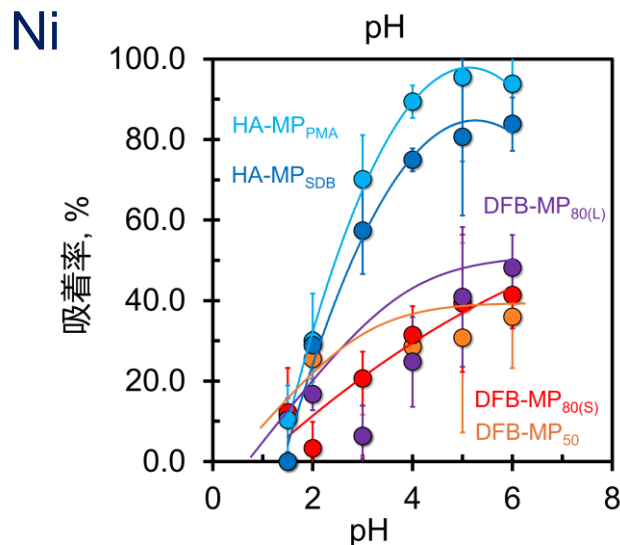
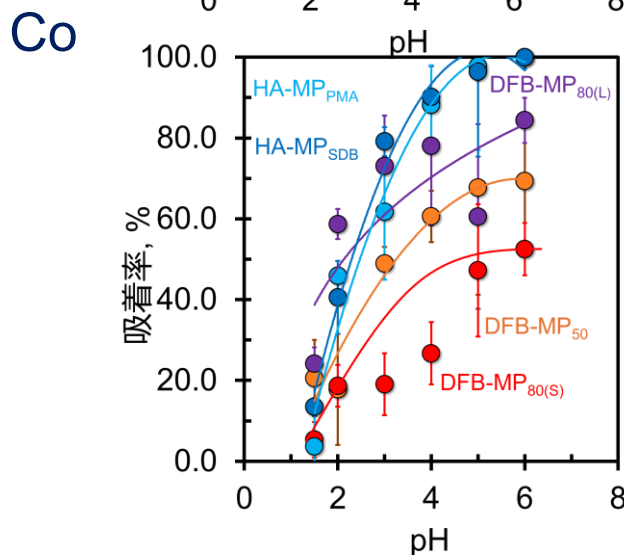
ウ.(ア) Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材料の開発と吸着方法の検討

【Feおよび測定妨害元素の吸着挙動】



【Fe】

- DFB-MP₅₀は、pHによらず100%だった。
- DFB-MP_{80(S)}は、pH2~5で100%だった。
- DFB-MP_{80(L)}、HA-MP_{PMA}およびHA-MP_{SDB}は、pH4で吸着率が最も高くなった。

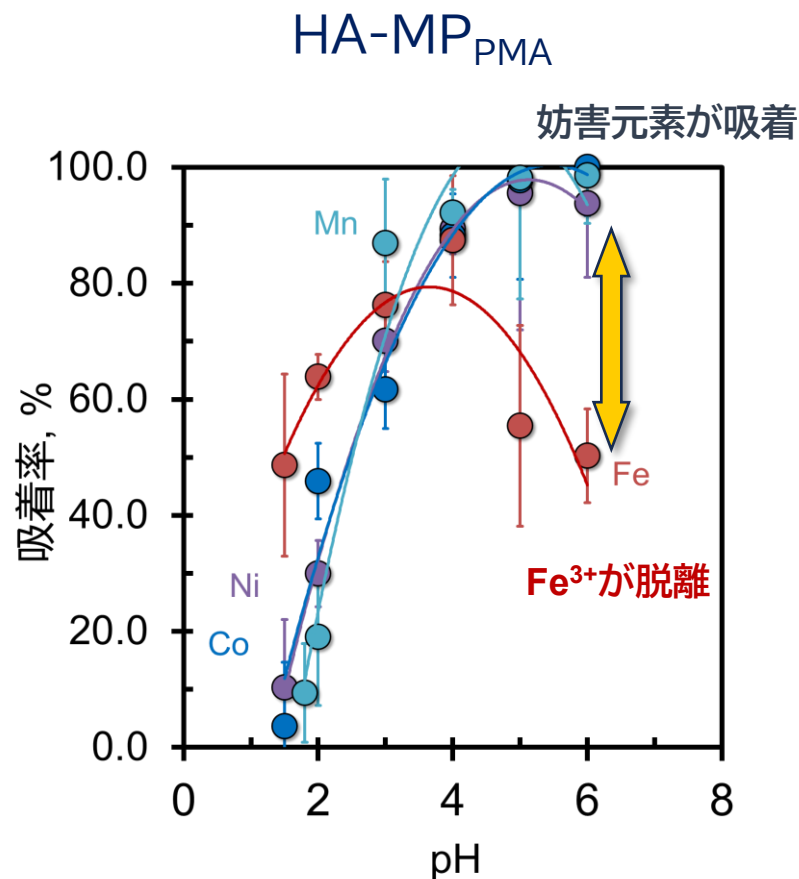
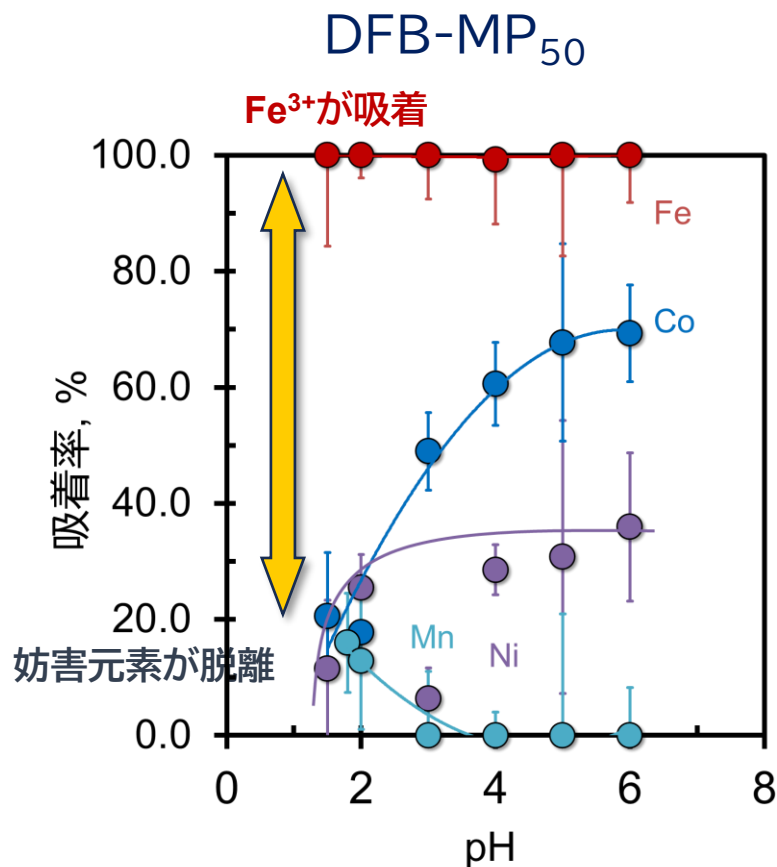


【Mn、CoおよびNi】

- 酸性で吸着率が低く、中性で吸着率が高かった。

ウ.(ア) Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材料の開発と吸着方法の検討

【Fe-55分析における分離条件の検討】



⁵⁵Feと妨害元素の分離の指針

[A] DFB-MP₅₀に関しては、pH1.5でFeを吸着分離できる可能性がある。

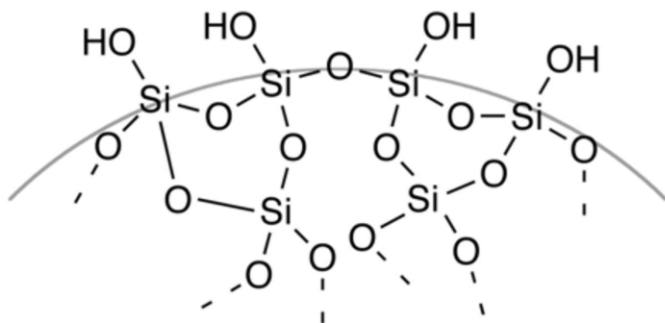
[B] HA-MP_{PMA}に関しては、pH6でNi, CoおよびMnを吸着分離できる可能性がある。

ウ.(ア) Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材料の開発と吸着方法の検討

【R6年度】Nb-93に関して:

シリカゲルにNb-93分析が吸着することを見出し, 吸着材としての評価ならびに最適条件を検討した。

シリカゲル

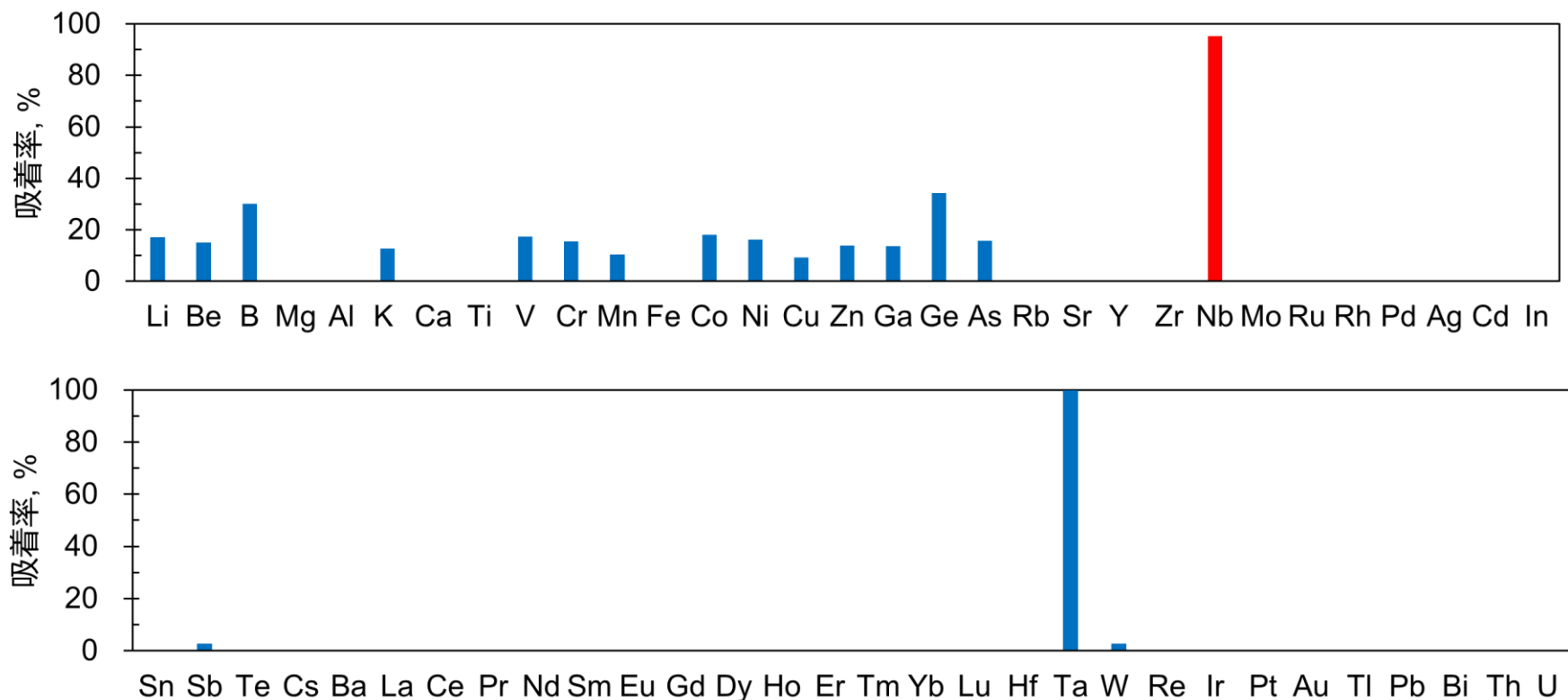


- ・HF、強アルカリ以外に安定。
 - ・腐食性がない。
 - ・融点が1600-1750℃と高い。
 - ・原料である二酸化ケイ素は地殻の約60%を占める。
→大量生産が可能であり、安価(7千円/kg)である。
- 化学的にとても安定

ウ.(ア) Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材料の開発と吸着方法の検討

シリカゲルに対する多元素吸着特性

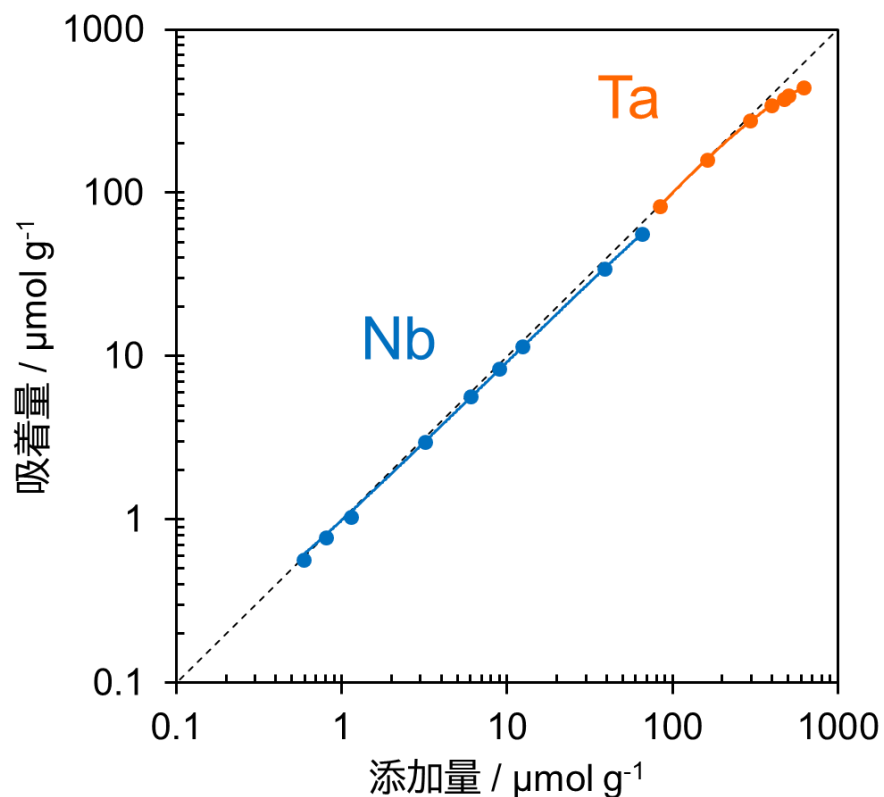
シリカゲルに67元素混合溶液を吸着させた。



NbイオンとTaイオン以外に高い吸着率は見られなかった。
→他の吸着剤と比べNbイオンの分離に優れている。

ウ.(ア) Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材料の開発と吸着方法の検討

NbとTa(先行研究)の吸着容量を比較した。



シリカゲル1 gあたりの吸着量

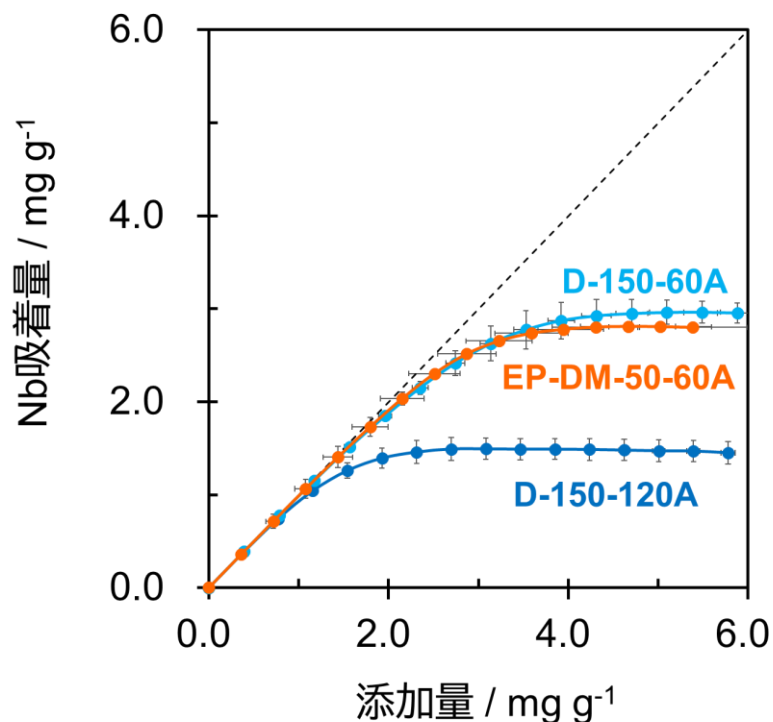
Ta
440 μmol
(78.9 mg)

Nb
56 μmol
(5.2 mg)

NbとTaの吸着容量は7.9倍の差があった。

ウ.(ア) Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材料の開発と吸着方法の検討

粒径・細孔・比表面積の影響を見るために
吸着率の低い条件で吸着限界を調査した。



	D-150-120A	D-150-60A	EP-DM 50-60A ¹⁾
粒径(μm)	150	150	50
細孔(nm)	12	6	6
比表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	320	650	650
吸着容量 (mg g^{-1})	1.5	2.9	2.8

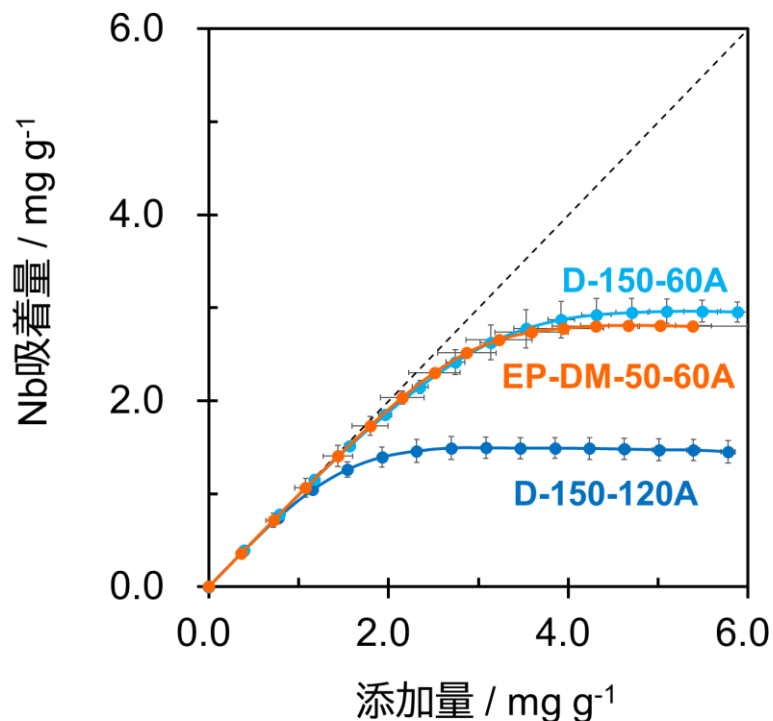
粒径は吸着容量に影響しない。

通液試料: 100 ppm Nb 溶液 in 1 M HCl 1 mLずつ通液

1) 商品コード名

ウ.(ア) Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材料の開発と吸着方法の検討

粒径・細孔・比表面積の影響を見るために
吸着率の低い条件で吸着限界を調査した。



	D-150-120A	D-150-60A	EP-DM 50-60A ¹⁾
粒径(μm)	150	150	50
細孔(nm)	12	6	6
比表面積 (m ² g ⁻¹)	320	650	650
吸着容量 (mg g ⁻¹)	1.5	2.9	2.8

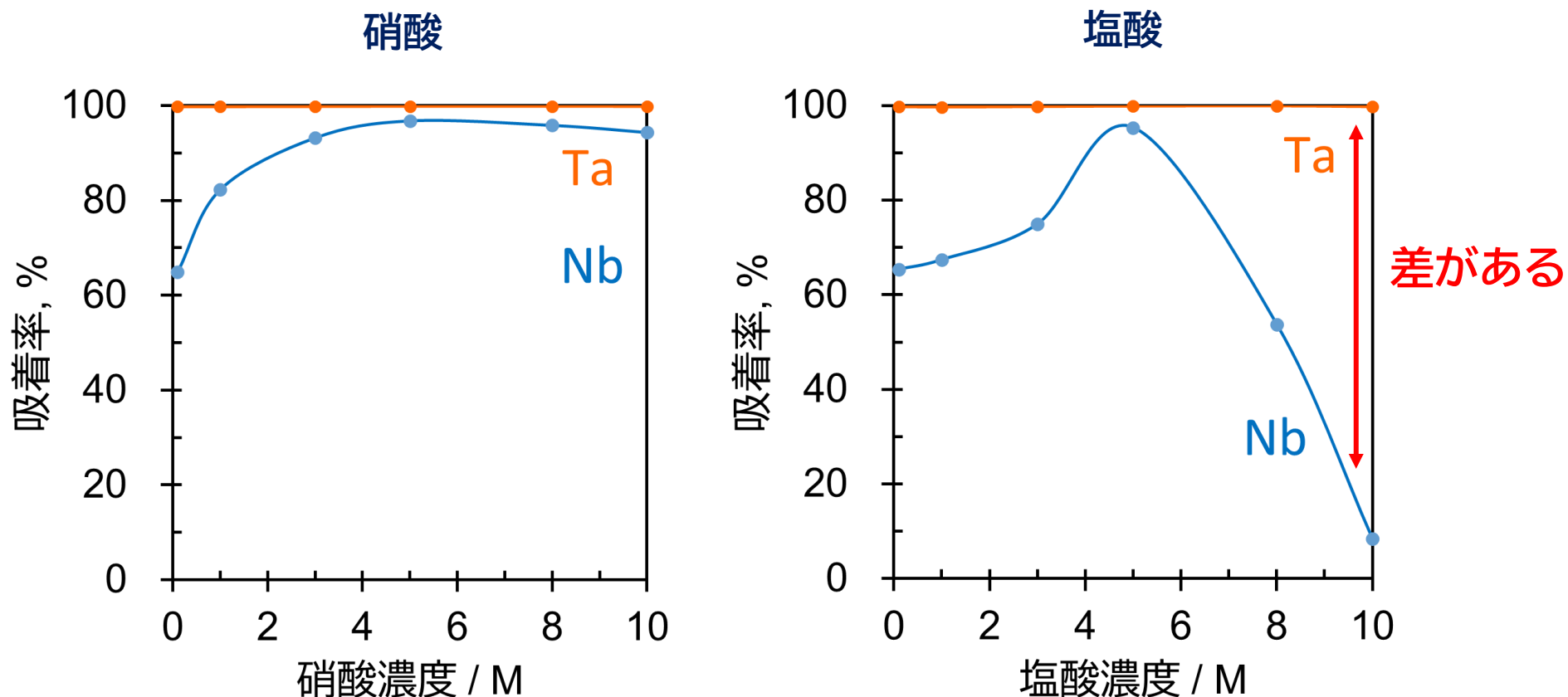
細孔が小さく比表面積が大きいと吸着容量は大きくなる。
→吸着反応は表面で起きていると考えられる。

通液試料: 100 ppm Nb 溶液 in 1M HCl 1 mLずつ通液

1) 商品コード名

ウ.(ア) Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材料の開発と吸着方法の検討

67元素混合溶液の硝酸・塩酸濃度を変化させ吸着させた。



高濃度の塩酸でNbとTaの分離が可能であることが示唆された。

ウ.(ア) Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材料の開発と吸着方法の検討

ケイ素化合物へのNb吸着

さまざまなケイ素化合物にNbイオンを吸着させた。

材料	吸着率, %
シリカゲル	95.8
石英粉末	1.2
ガラスビーズ (φ0.105～0.125mm)	2.1
ケイ素粉末	4.0
モレキュラーシーブ	0.0

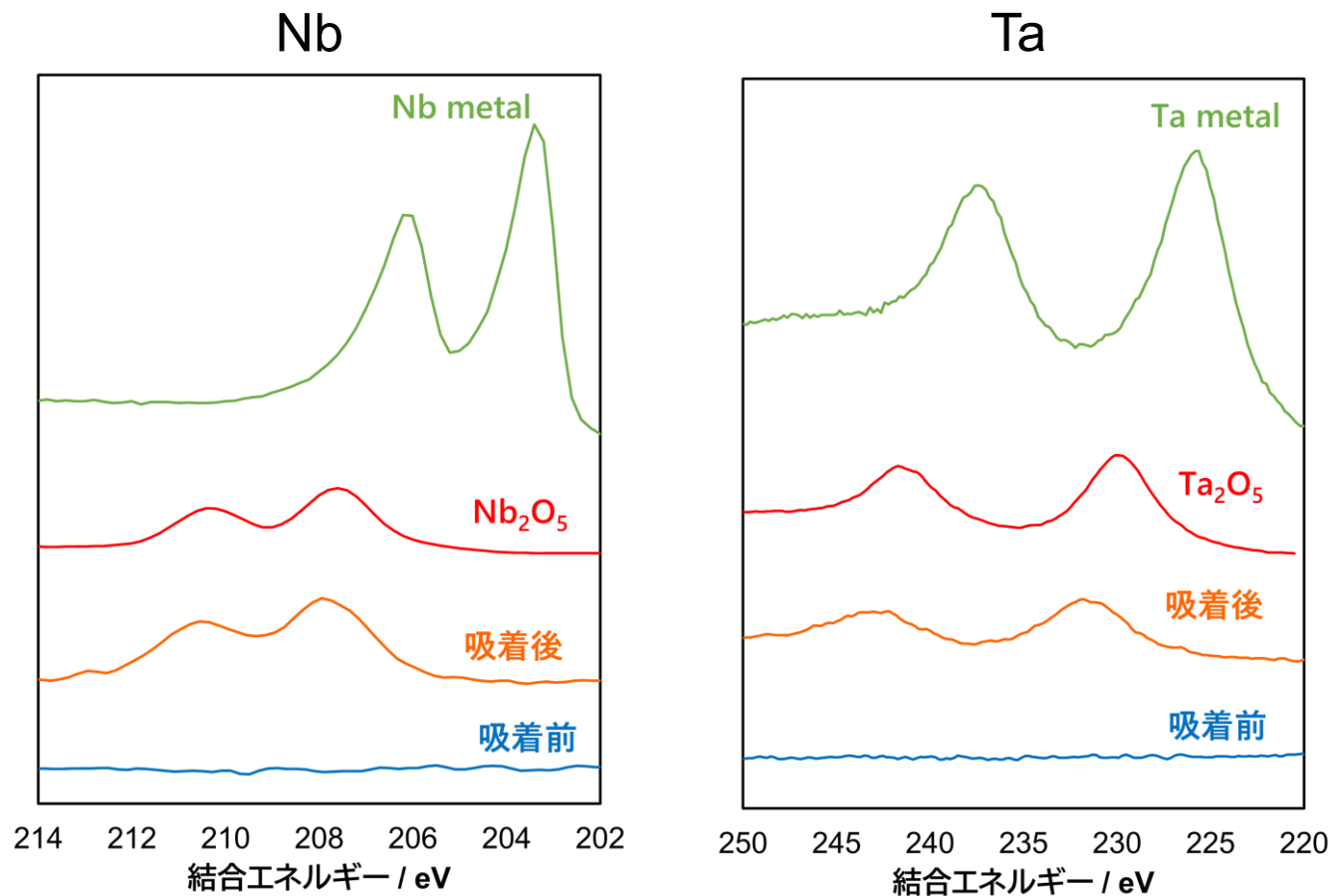
シリカゲル以外に高い吸着率を示されなかった。



シリカゲルに対するNbイオンの吸着特性を評価した。

ウ.(ア) Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材料の開発と吸着方法の検討

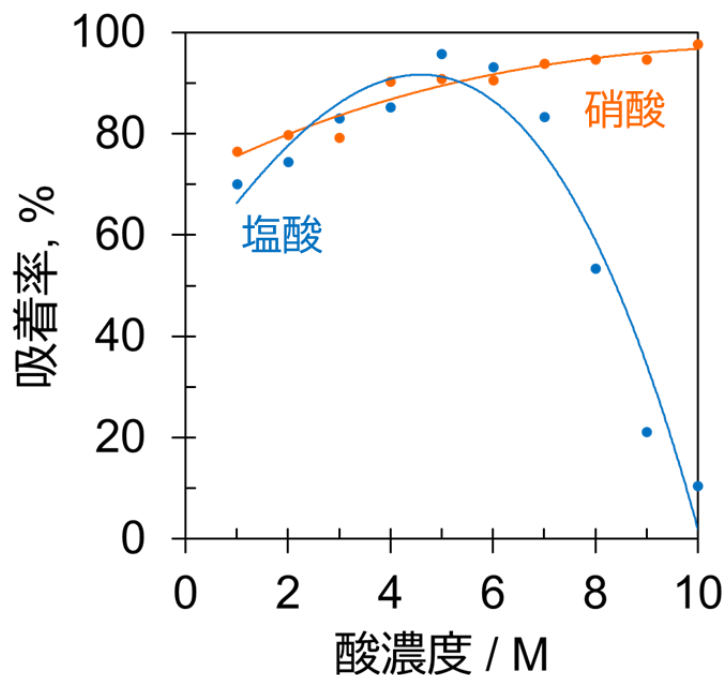
吸着前後のシリカゲルと標準試料をXPSで測定した。



M_2O_5 のピークとは少しずれているが、
NbやTaはOと結合している可能性がある。
(ラマン分光光度計でも同様の結果を得られた。)

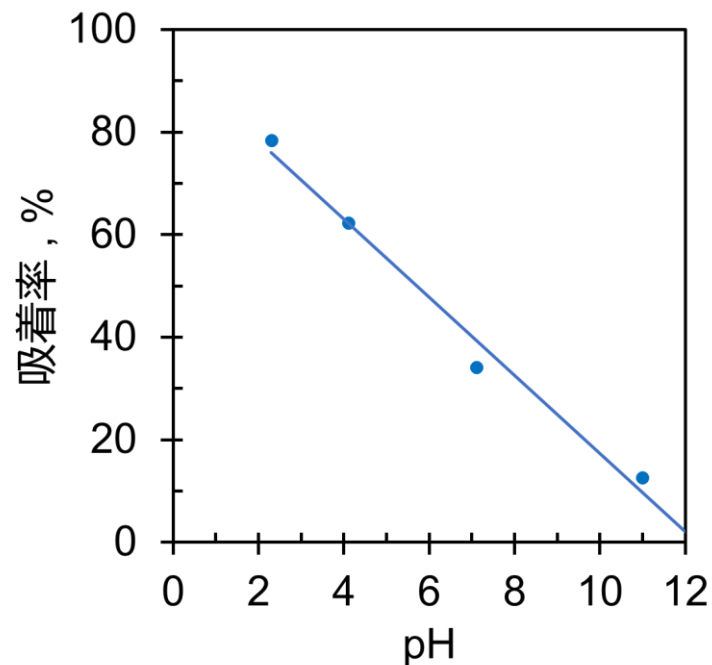
ウ.(ア) Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材料の開発と吸着方法の検討

硝酸・塩酸濃度の変化



高濃度硝酸で吸着できる。
高濃度塩酸では、クロロ錯体の生成により吸着率の減少を確認。

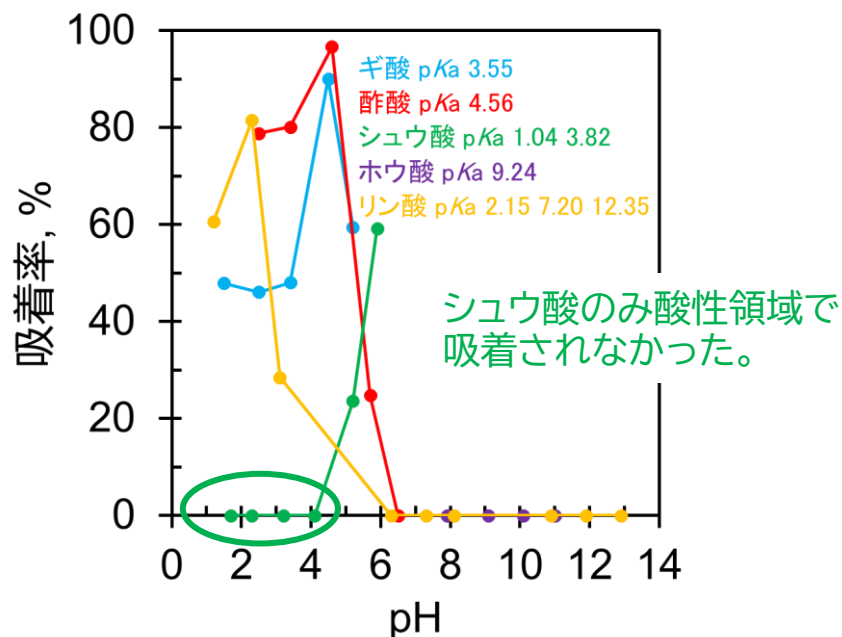
広域pH緩衝溶液によるpHの変化



広域pH緩衝溶液で酸性条件で吸着できることを確認。

ウ.(ア) Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材料の開発と吸着方法の検討

広域pH緩衝溶液の成分である有機酸を細分化して、それぞれの有機酸を用いてpHを調整し、吸着挙動を確認した。



Nbの脱離検討

Nb 1 μ gを吸着後、10 mM脱離液 10 mLで通液させたときの脱離率。

脱離液	脱離率, %
シュウ酸	102.1 $\pm$ 0.4
ギ酸	2.8 $\pm$ 0.1
酢酸	0.4 $\pm$ 0.0
マロン酸	0.2 $\pm$ 0.1
マレイン酸	0.3 $\pm$ 0.0
クエン酸	0.5 $\pm$ 0.1

シュウ酸でのみ脱離された。

Nbとシュウ酸は、pH 0.3～4.3において安定な錯体を形成する報告がある。²⁾

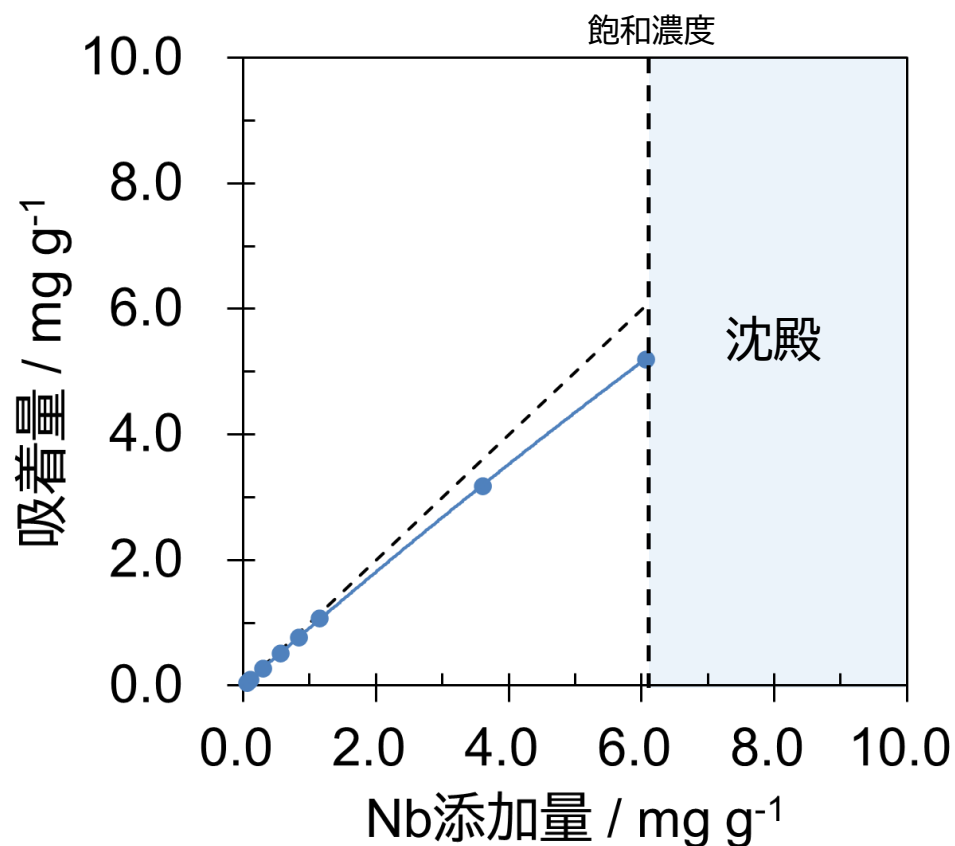
2) Zhu Z., Cheng C. Y., Hydrometallurgy, 107, 1-12 (2011).

シュウ酸とNbが錯体を形成し吸着されなかったと考えられる。
→シュウ酸を含むカルボン酸での脱離を検討。

ウ.(ア) Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材料の開発と吸着方法の検討

吸着容量

Nbのシリカゲルへの飽和吸着量の測定

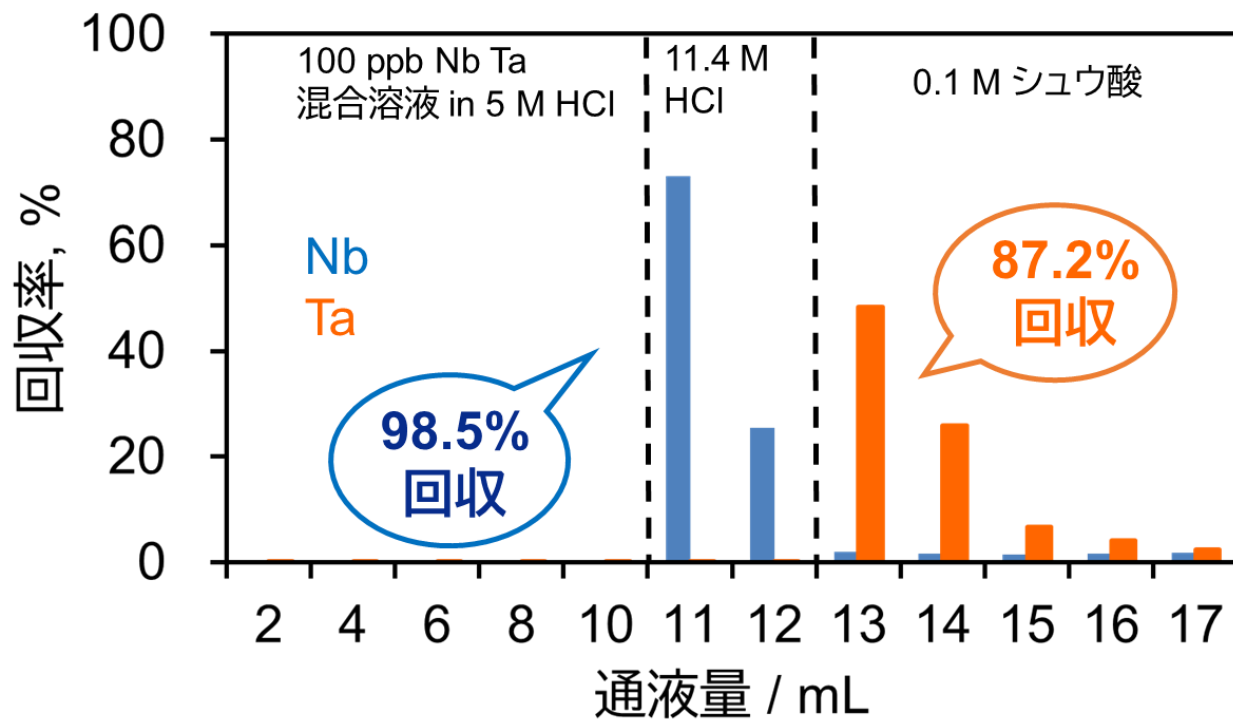


シリカゲル1 gあたり最大5.2 mgのNb(元素として)が吸着した。

ウ.(ア) Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材料の開発と吸着方法の検討

NbとTaの分離試験

Nb・Ta混合溶液を吸着させ、塩酸とシュウ酸で脱離した。



NbとTaを分離・回収することができた。

【Nb分析のための吸着材の開発まとめ】

- シリカゲルを用いるNbの吸着分離条件を検討した。
- Nbイオンの吸着メカニズムや脱離条件を検討した。
- 様々なケイ素化合物への吸着を検討して、シリカゲルへの吸着の特異性を明らかにした。

【残った課題】

- 実際のNb-93分析法へステージアップする必要がある。

Ⅲ. 全体総括

まとめ 本測定法および従来の測定法の利点と欠点

記号	本測定法(本事業)	比較対象(従来法)	利点と欠点
ア-(ア) ア-(イ)	オンラインSPE-ICP-MS/MSによる α 線放出核種(U、Pu、Am、Cm、Np及びTh)の多核種同時定量	・ アルファ線スペクトロメトリー ・ 化学分離、ICP-MS	【利点】 迅速、省人(自動分析)、試薬・溶媒量減、高度専門人材が不要、トータルコスト減。 【欠点】 時間がかかる、高度専門人材が必要、試薬・溶媒・トータルコストが大
ア-(ウ)	オンラインSPE-ICP-MS/MSによる α 線放出核種(U、Pu、Am、Cm、Np及びTh)とジルコニウムの同時定量分析法	・ アルファ線スペクトロメトリー ・ 化学分離、ICP-MS	【利点】 迅速、省人(自動分析)、試薬・溶媒量減、高度専門人材が不要、トータルコスト減。 【欠点】 時間がかかる、高度専門人材が必要、試薬・溶媒・トータルコストが大
ア-(エ)	間接定量	直接定量	【利点】 核原料物質とその管理区域が必要。 【欠点】 校正が必要。
イ-(ア) イ-(イ)	β 線放出核種(^{90}Sr 、 ^{129}I 、 ^{99}Tc 及び ^{36}Cl)の多核種同時定量	化学分離、燃焼-吸着、LSC、LBC、ICP-MS/MS、AMS	【利点】 迅速、省人(自動分析)、試薬・溶媒量減、高度専門人材が不要、トータルコスト減、超大型装置不要 【欠点】 時間がかかる、高度専門人材が必要、試薬・溶媒・トータルコストが大
イ-(ウ)	β 線放出核種の高感度分析 ● 様々な高感度デバイス ● D_2リアクションによる^{36}ClイオンのICP-MS/MS分析システム	・ 様々な高感度デバイスは市販品 ・ 燃焼-吸着、LSC	【利点】 デバイスごとに核種の向き・不向きが分かった 【欠点】 特になし 【利点】 迅速、省人(自動分析)、試薬・溶媒量減、高度専門人材が不要、トータルコスト減、超大型装置不要 【欠点】 時間がかかる、高度専門人材が必要、試薬・溶媒・トータルコストが大
イ-(エ)	N-TIMSによるホウ素分析	・ 吸光光度法 ・ ICP-MS ・ ELLES、オージェ分光法	【利点】 超微量定量、超少量分析 【欠点】 定量値の代表性
ウ-(ア)	Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材量の開発と吸着方法の検討	・ 溶媒抽出 ・ 固相抽出 ・ イオン交換樹脂 ・ キレート樹脂	【利点】 選択性が高い 【欠点】 Fe-55用の樹脂に関しては、複数の樹脂を利用する必要がある

最終まとめと考えられる課題

記号	分類名	最終まとめ	残った課題
ア-(ア)	α 線放出核種(U、Pu、Am、Cm、Np及びTh)の多核種同時定量	α 線放出核種(U、Pu、Am、Cm、Np及びTh)の多核種同時定量ができるようになった。	一部の流路において背圧などの部分的な箇所において、流量の安定制御が難しい箇所が出ている。流路やポンプの種類を見直し、安定的な稼働が必要である。
ア-(イ)	α 線放出核種分析を効率化、迅速化、自動化、または省力化	1～4号機までのデバイスを作製し、アクチノイドの自動分析ができ、迅速化につなげた。	
ア-(ウ)	α 線放出核種とジルコニウムの同時定量分析法	製作デバイスで α 線放出核種とジルコニウムの同時定量分析が可能になった。	
ア-(エ)	α 線放出核種の標準溶液の使用量の少量化の検討	アクチノイドの代替元素候補を選定し、製作デバイスで分析できることを確認した。	天然のZrイオンは定量可であるが、原子炉内の同位体比が天然同位体比と異なった場合の検証が必要である。
イ-(ア)	β 線放出核種(^{90}Sr 、 ^{129}I 、 ^{99}Tc 及び ^{36}Cl)の多核種同時定量	^{90}Sr 、 ^{129}I 、 ^{99}Tc 及び ^{36}Cl の4核種同時定量システムを開発した。分離条件を検討し、1時間程度での一斉分離が可能になった。 様々な高感度デバイスの比較検討を行い、実装化の指針を得た。 D_2 リアクションによる ^{36}Cl イオンのICP-MS/MS分析システムを開発し、従来よりも高感度分析を達成した。	市販品のイオンクロマトグラフ(IC)を使用したため、完全な制御ができず試料溶液を分割する必要があった。人為的なミスを防ぐために完全自動化を目指した方が良い。
イ-(イ)	β 線放核種分析を効率化、迅速化、自動化、または省力化		
イ-(ウ)	β 線放出核種の高感度分析		
イ-(エ)	ホウ素分析のための検討	ホウ素のN-TIMS定量に成功した。	特に見られないが、他の核種への展開が期待される。
ウ-(ア)	Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材量の開発と吸着方法の検討	FeおよびNbを吸着させる樹脂を合成し、選択性を確認した。	実際のRIへの適応と分析方法へのステージアップが望まれる。

事業の目標達成の評価（技術成熟度:TRL）

実施項目	技術成熟度(TRL)	
	終了時評価目標	終了時評価
ア-(ア)α線放出核種(U,Pu,Am,Cm,Np及びTh)の多核種同時定量が可能	4(実用化研究)	4(実用化研究)
ア-(イ)α線放出核種の分析の効率化、迅速化、自動化、または省力化	4(実用化研究)	4(実用化研究)
ア-(ウ)α線放出核種とジルコニウムの同時定量分析法検討	3(応用研究)	3(応用研究)
ア-(エ)α線放出核種の標準溶液の使用量の少量化検討	2(応用研究)	2(応用研究)
イ-(ア)β線放出核種(Sr-190,I-129,Tc-99及びCl-36)の多核種同時定量が可能	4(実用化研究)	4(実用化研究)
イ-(イ)β線放出核種の分析の効率化、迅速化、自動化、または省力化	4(実用化研究)	4(実用化研究)
イ-(ウ)β線放出核種の高感度分析の為の技術開発	3(応用研究)	3(応用研究)
イ-(エ)ホウ素分析のための検討	3(応用研究)	3(応用研究)
ウ-(ア)Fe-55およびNb-93m分析のための吸着材量の開発と吸着方法の検討	3(応用研究)	3(応用研究)

放射線	放射性核種	半減期	エネルギー
α線	^{235}U	7.038×10^8 年	4.6Mev
	^{238}U	4.468×10^9 年	4.2Mev
	^{229}Ra	1601年	4.8Mev
	^{238}Pu	87.74年	5.5Mev
	^{239}Pu	2.41×10^4 年	5.1Mev
	^{241}Am	432.2年	5.4Mev
	^{242}Cm	160日	6.1Mev
	^{243}Cm	29.1年	6.1Mev
	^{235}Np	391.1日	5.1Mev
	^{236}Np	1.54×10^5 年	5.0Mev
	^{228}Th	1.9116年	5.5Mev
	^{229}Th	7340年	5.1Mev
β線	^{90}Sr	28.90年	0.54Mev
	^{129}I	15.7×10^6 年	0.19Mev
	^{99}Tc	2.111×10^5 年	0.29Mev
	^{36}Cl	3.01×10^5 年	0.70Mev