

# 放射性固体廃棄物のための 分析技術開発と現場への実装

古瀬 貴広

大熊分析・研究センター  
分析課

大熊分析・研究センターは、1F廃止措置に向け、ALPS第三者分析、固体廃棄物及び燃料デブリの性状分析等の研究開発を行っています。

## 施設概要



施設管理棟  
(2018年運用開始)



第1棟  
(2022年運用開始)



第2棟  
(建設準備中)

施設管理棟：分析・研究施設の設計、運転・管理及び分析技術者の育成

- 第1棟：
- ①ガレキ、伐採木、焼却灰、汚染水処理に伴い発生する二次廃棄物等の低・中線量 (**1Sv/h以下**) 試料の分析
    - ▶ 2022年10月～2023年度：簡易・迅速化分析法等分析技術の実証試験、
    - ▶ 2024年度より本格的に分析開始。
  - ②ALPS処理水の海洋放出前の第三者分析  
(2023年度6月から計10回実施し、放出基準を下回っていることを確認)
    - ▶ ISO/IEC17025の認定取得 (2024年2月13日)



鉄セル



グローブボックス



ヒュームフード

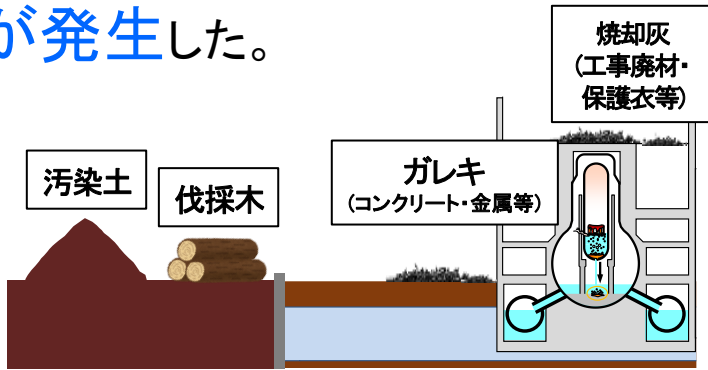
第2棟：燃料デブリ等の高線量試料の分析を行う施設 (建設準備中)

## 1F隣接地に立地

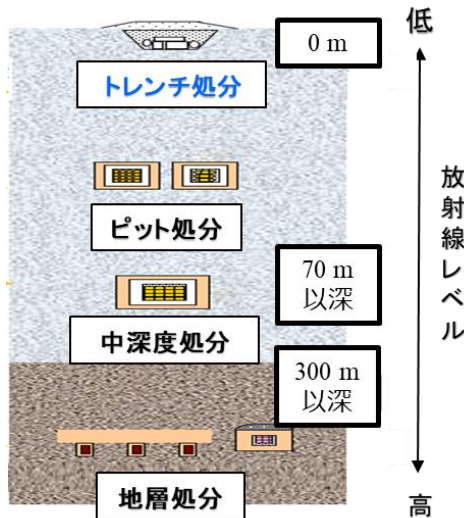


1F隣接地に建設することで、迅速かつ円滑な試料搬入が可能

福島第一原子力発電所(1F)事故では放射性物質で汚染された**大量の多種多様な廃棄物**が発生した。



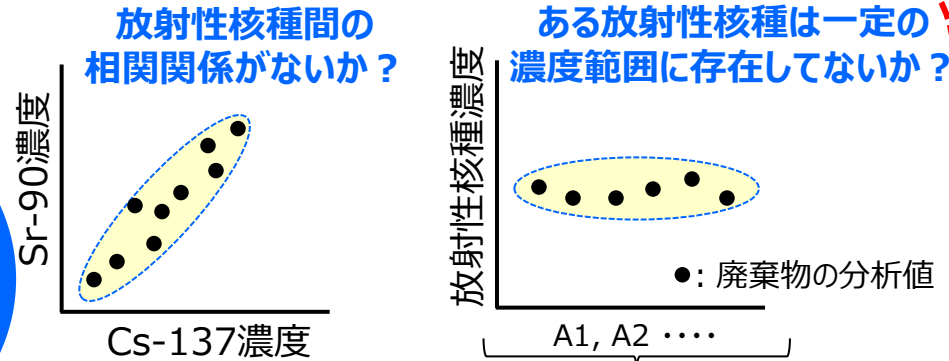
分析の結果から評価した特徴に基づき、廃棄物の**処理・処分**を行う。



出典) 資源エネルギー庁ホームページを一部変更  
[https://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity\\_and\\_gas/nuclear/rw/gaiyo/gaiyo01.html](https://www.enecho.meti.go.jp/category/electricity_and_gas/nuclear/rw/gaiyo/gaiyo01.html)

処理・処分の方法を検討するために、どのような放射性核種と化学物質がどれくらいの濃度含まれているか**分析**に基づき評価する。

**廃棄物の特徴の把握と  
それに基づく分析の合理化が重要**



**相関関係が確認された核種は、一方の核種の分析のみで済む**

**一定の濃度範囲にあることが確認されれば、それ以降の分析が不要になる**

## 1F廃棄物分析の目的

**廃棄物の特徴(性状)を把握し、これに基づき廃棄物の処理・処分方法を決定する**

## ① 大量の廃棄物と測定対象核種の多さ

既存の分析手法をそのまま適用しただけでは、1つの廃棄物分析に長時間が必要となり、分析件数も限られる。

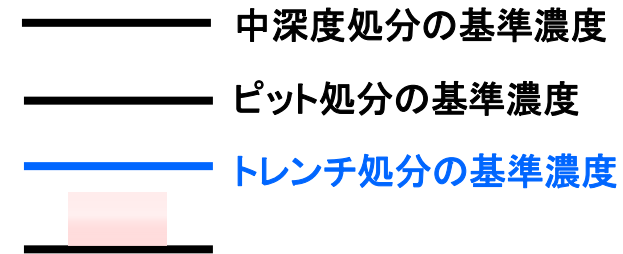
また、廃棄物の性状把握のために測定対象となる放射性核種は30核種にも及ぶ。

→簡易・迅速化した1F廃棄物分析のための新しい分析手法の開発！

## ② 微量の放射性核種の有無を判断

汚染レベルに応じた処分方法を判断するため、最も厳しい処分基準まで判断できる分析能力が必要。

→数が多いからといって分析性能は落とせない！



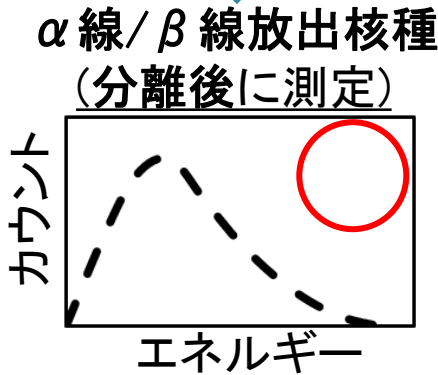
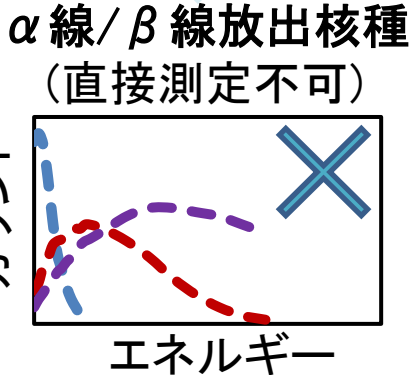
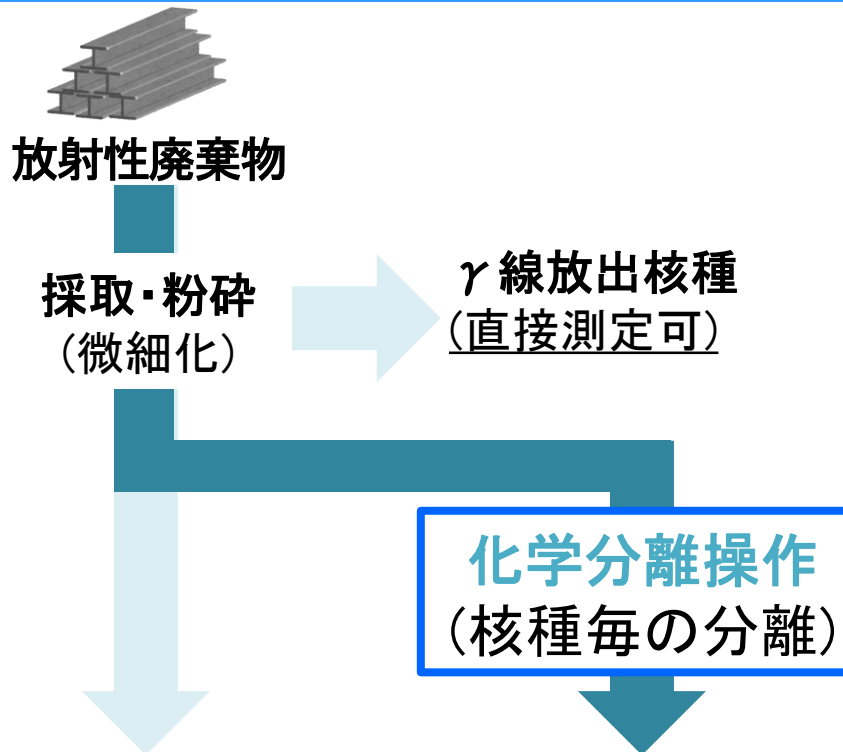
放射性核種の濃度

## ③ 分析設備を長持ちさせ、長期的・安定的な分析継続が必要

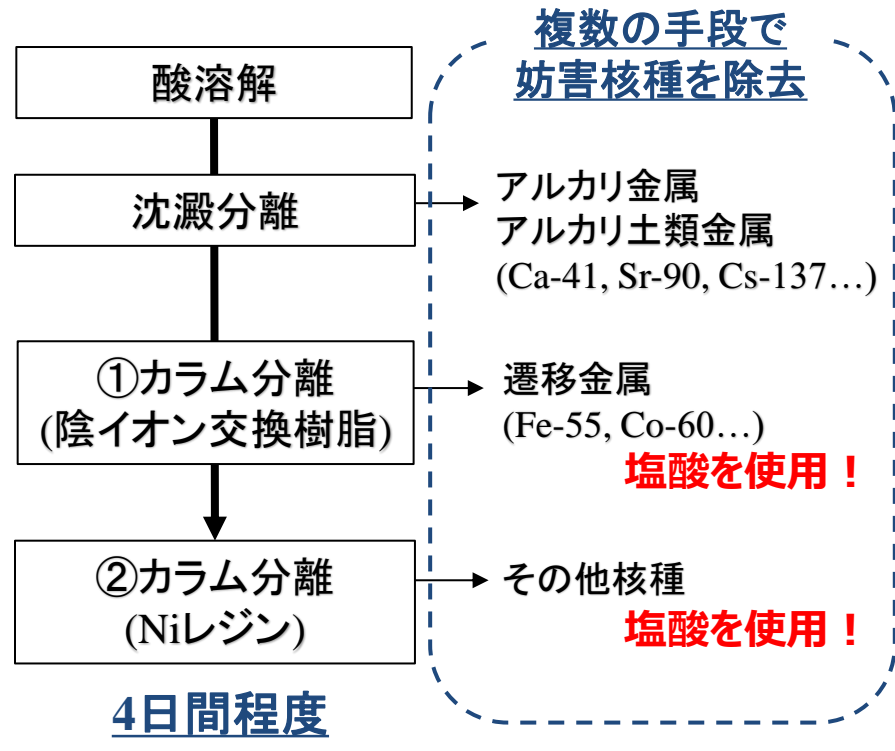
放射性物質を扱う観点から、設備には一定の物理的強度が必要であり、その構造材は主にステンレス鋼となる。一方、既存の分析手法はステンレス鋼への腐食性が高い塩酸(HCl)が多用されている。

→新しい分析手法は施設にやさしい塩酸フリーで！





## 化学分離操作の例 (Ni-63)

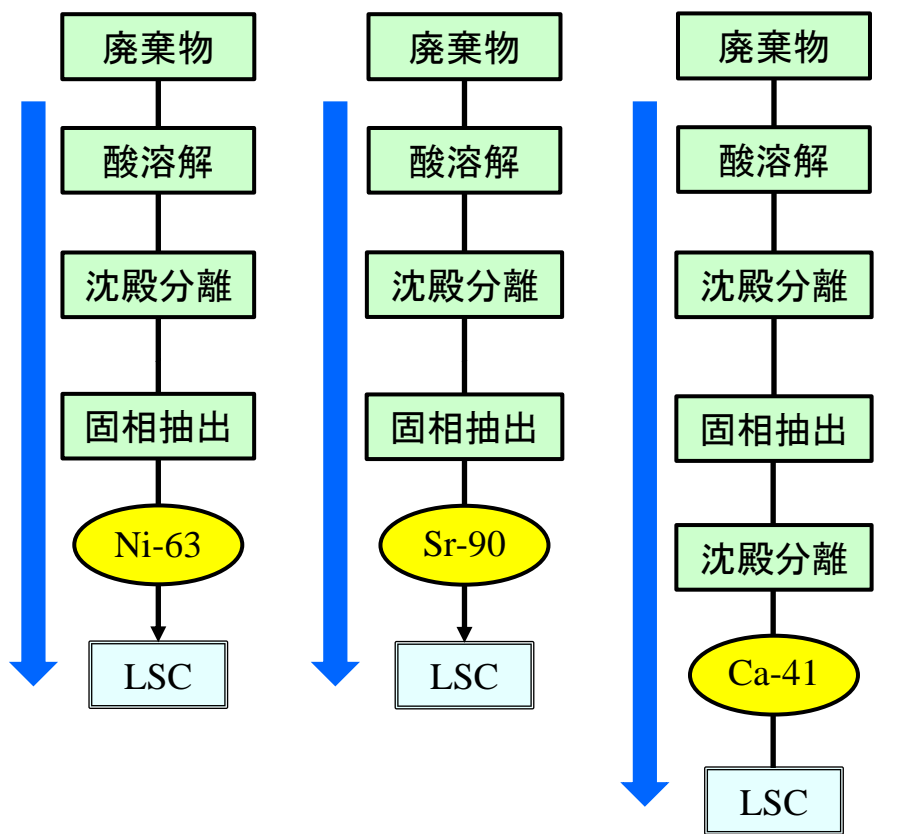


- α線/β線放出核種の分析に必要な**化学分離操作に長時間を要する。**
- 従来の分析手法では、**妨害核種の除去に塩酸(塩化物イオン:Cl<sup>-</sup>)の性質を利用した技術が多用されている。**

測定対象の放射性核種の正確な分析のために、その他の放射性核種(妨害核種)の除去が必要

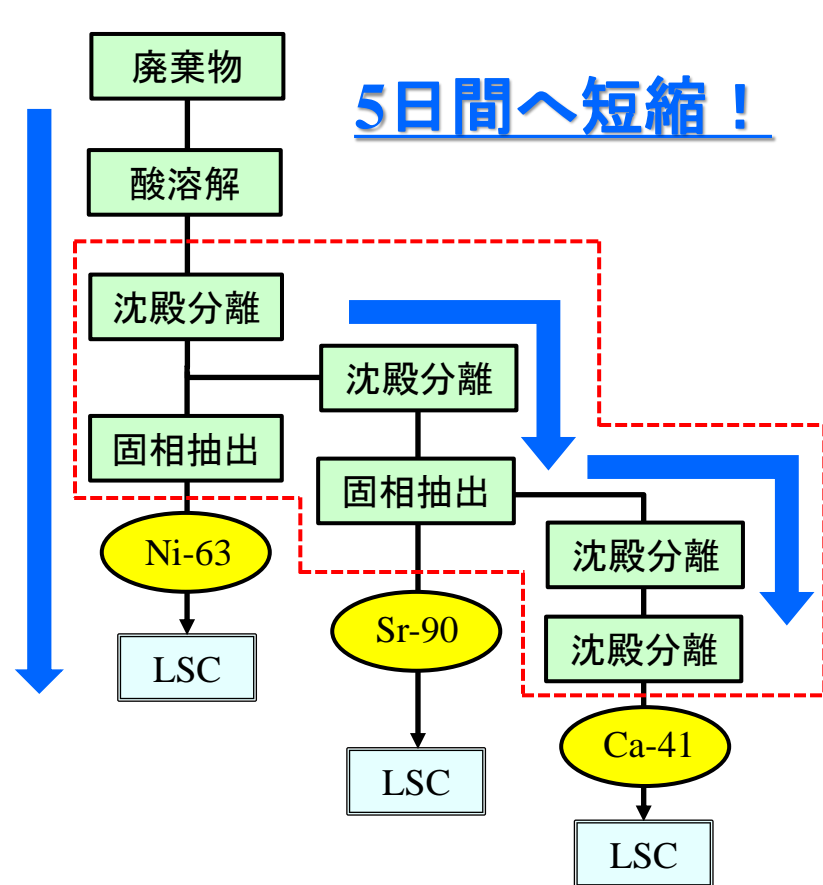
測定対象核種と妨害核種の化学的性質を再整理し、1回の操作で複数の核種を**逐次的に**分離するフローの設計をした。(Ni-63、Sr-90、Ca-41を例に)

## 従来の手法



## 12日間程度

## 簡易・迅速化した手法



**5日間へ短縮!**

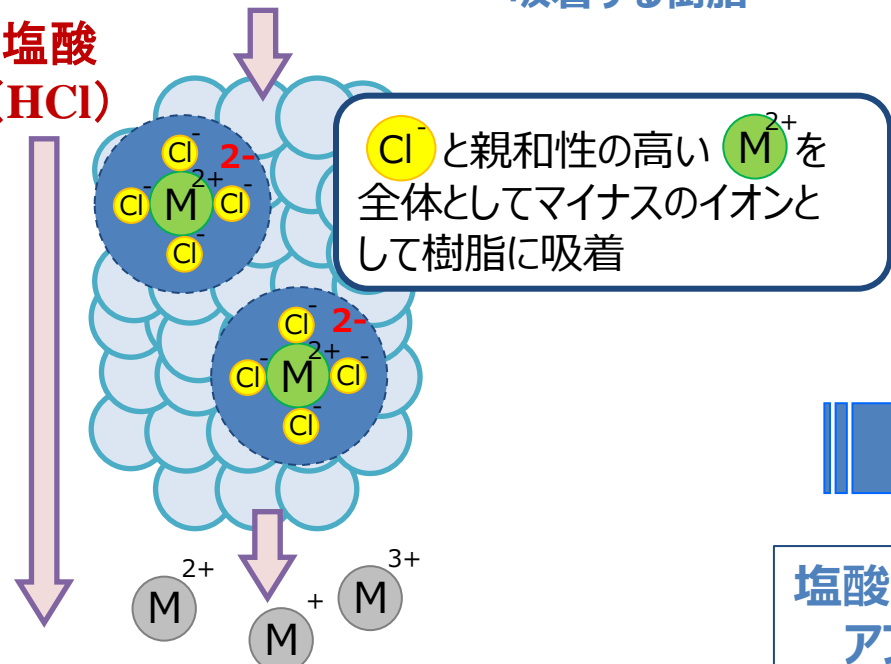
☑ 従来の手法よりも操作数を減らし、分析に要する時間を減らすことができた。

$M^{2+}$  : 対象の放射性核種

$M$  : その他の放射性核種 (妨害核種)

$Cl^-$  : 塩化物イオン     $\ominus$  : マイナスのイオンを吸着する樹脂

塩酸 (HCl)

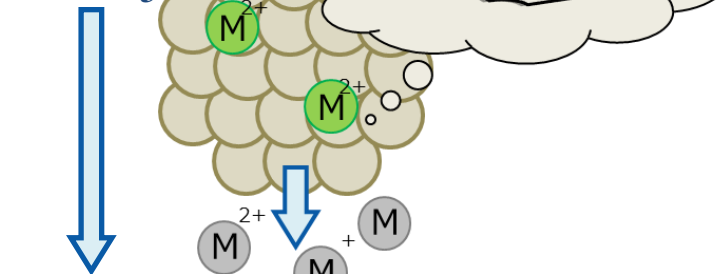


$Cl^-$  と親和性の高い  $M^{2+}$  を全体としてマイナスのイオンとして樹脂に吸着

$Cl^-$  と親和性の低い  $M$  はプラスイオンのまま樹脂に吸着しない

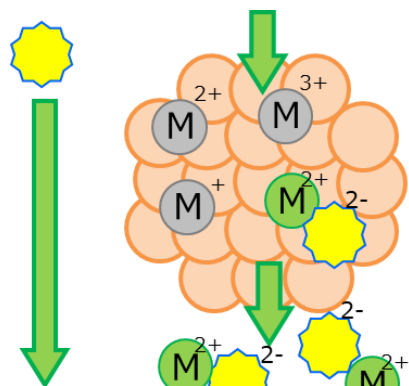
従来の塩酸を用いた化学分離の例

硝酸 (HNO<sub>3</sub>)



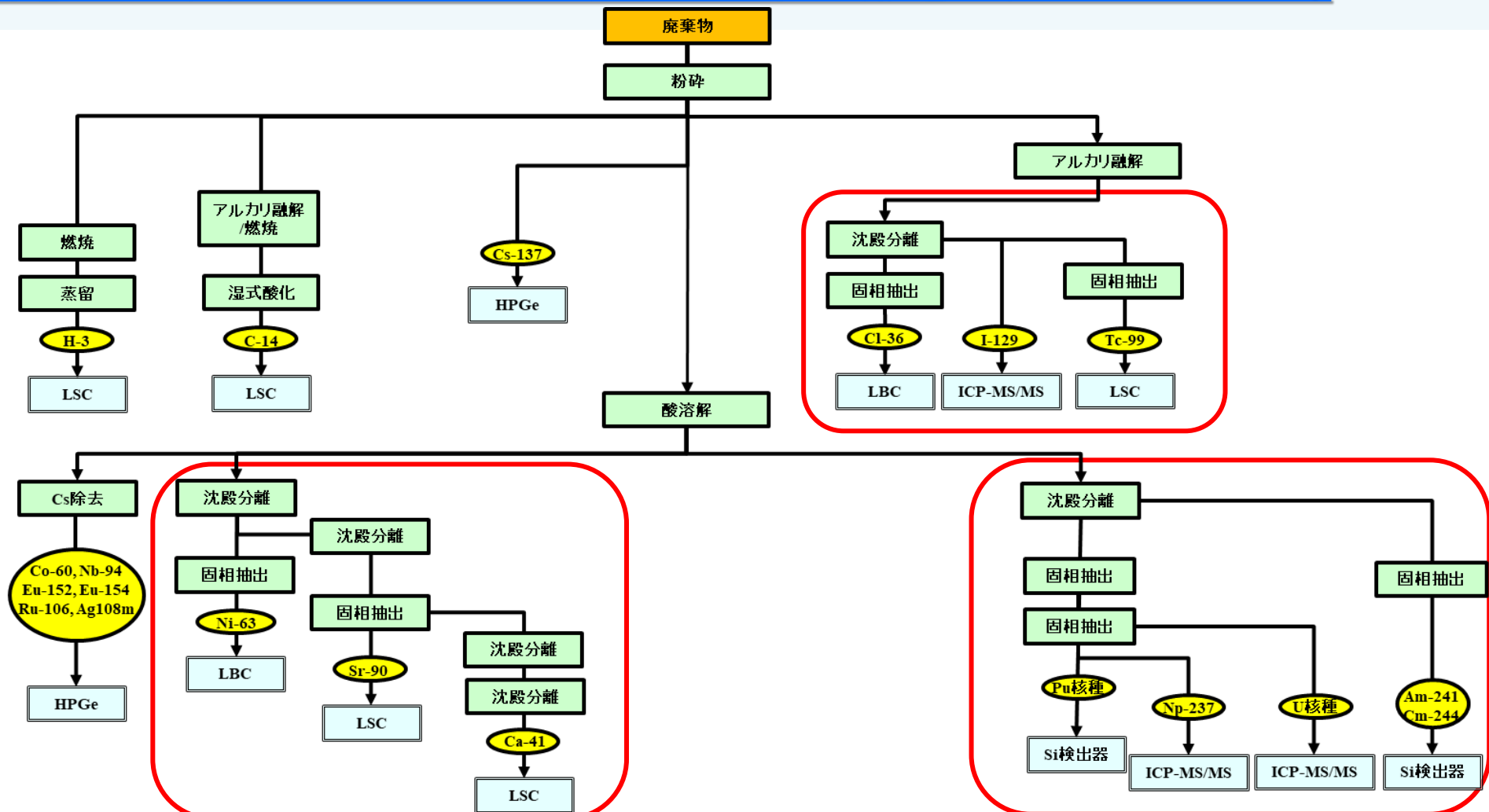
ステンレス鋼に対して**腐食性の低い硝酸環境**で  $M^{2+}$  を特異的に吸着する**樹脂 (  $\ominus$  )** とその分離条件を**新たに見出す**

塩酸フリー化の  
アプローチ



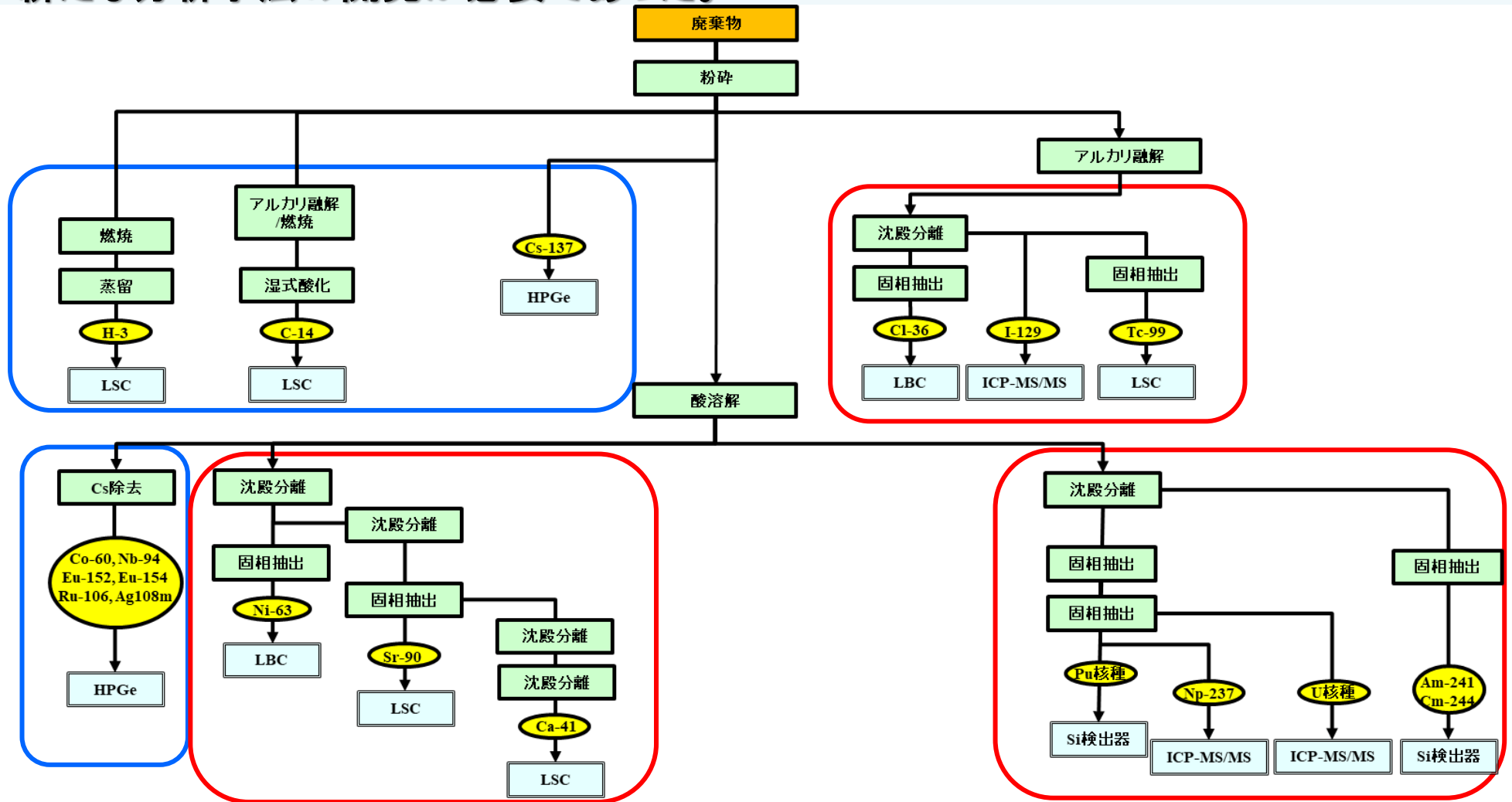
$M^{2+}$   $M$  区別なくプラスイオンを吸着する樹脂 (  $\ominus$  ) に吸着させ、その後  $M^{2+}$  のみに**特異的に反応する腐食性の低い物質**で分離・回収する  $\star$  とその分離条件を見出す。

合理化・塩酸フリー化の技術開発により対象の30核種のうち**16核種**(Cl-36、I-129、Ni-63、Sr-90、Tc-99、Ca-41、Pu 3核種、Np-237、U 4核種、Am-241、Cm-244)に対して**分析時間をおよそ半減させると共に、その化学分離を塩酸フリーとした。**

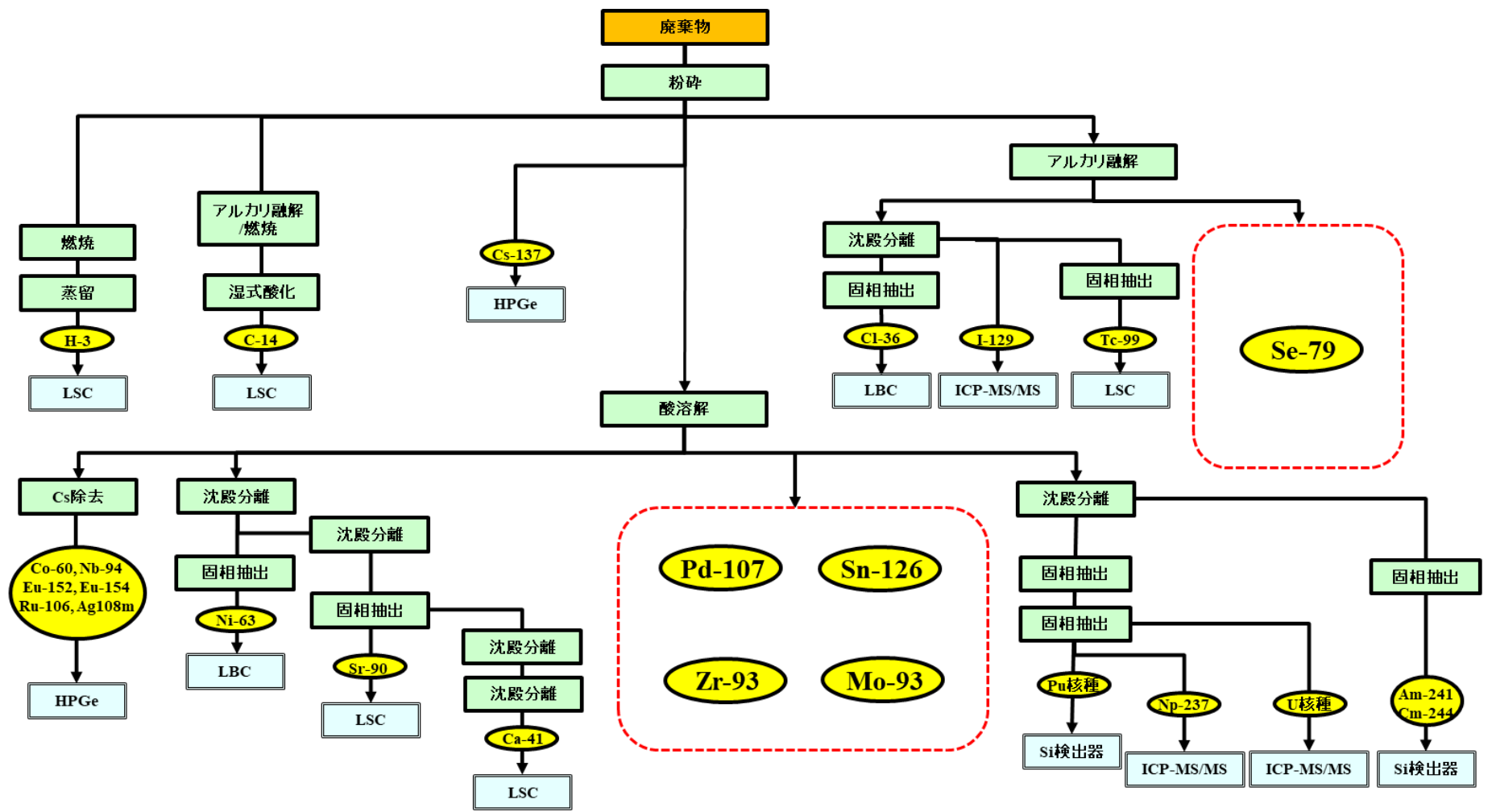




この**16核種**に、化学分離の必要ない**γ線測定核種(7核種)**と燃焼や蒸留等物理的な分離操作となる**H-3、C-14**を除いた残り5核種 (Se-79, Zr-93, Mo-93, Pd-107, Sn-126) は従来の分析法では非常に複雑な化学分離と数週間に及ぶ分析時間を必要とする場合があり、新たな分析手法の開発が必要であった。



この16核種に、化学分離の必要ない $\gamma$ 線測定核種(7核種)と燃焼や蒸留等物理的な分離操作となるH-3、C-14を除いた残り**5核種(Se-79, Zr-93, Mo-93, Pd-107, Sn-126)**は従来の分析法では非常に複雑な化学分離と数週間に及ぶ分析時間を必要とする場合があり、**新たな分析手法の開発が必要であった。**



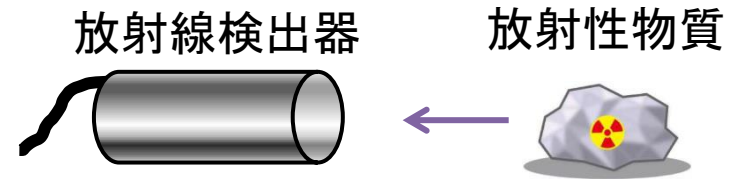
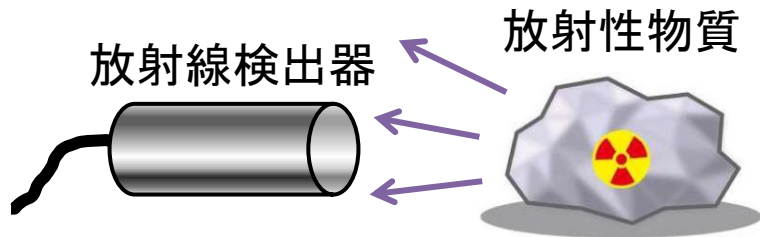
## ① 5核種共通する課題

Sr-90, Ni-63など（短半減期核種）

難測定核種5核種（長半減期核種）

放射線を出しやすい

放射線を出しにくい



測定時間：短時間

測定時間：長時間

## ② 各核種それぞれに特徴的な課題

- 妨害核種と化学的性質が似ている等化学分離が難しい（複雑な化学分離操作）  
→ **Se-79, Zr-93, Mo-93, Pd-107**
- 塩酸の使用を基本とした化学分離操作 → **Se-79, Pd-107**
- 放出される放射線のエネルギーが低く、検出効率が低い。また妨害核種の影響を受けやすい → **Mo-93, Pd-107, Sn-126**

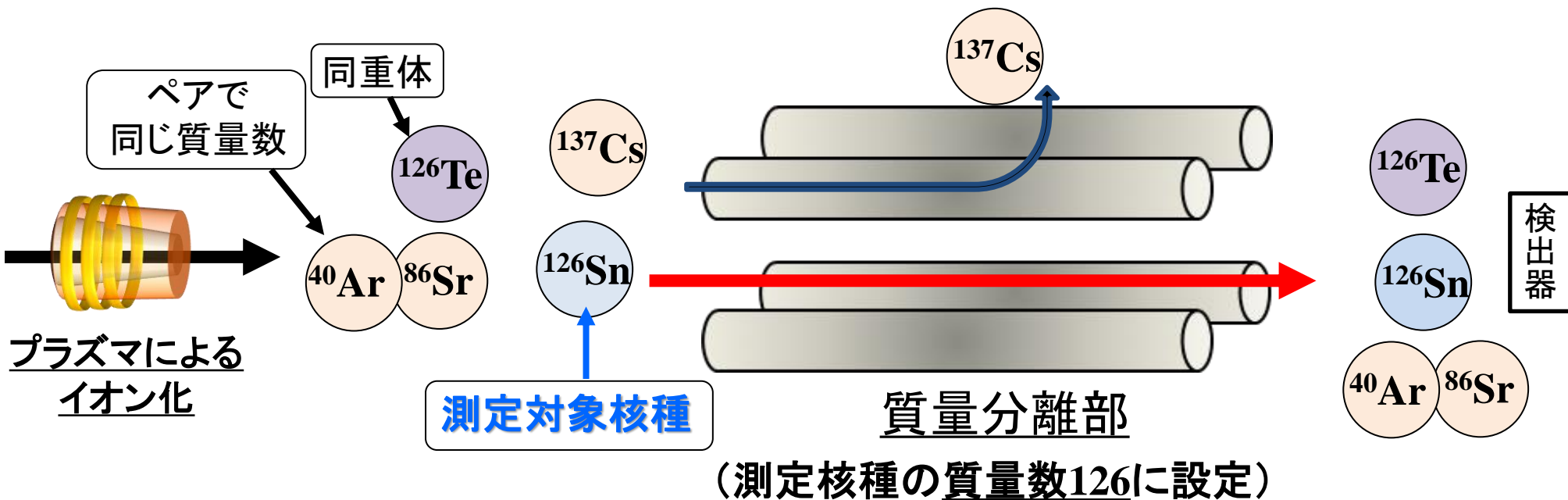


従来の放射線を計測する分析手法の改善では、1F廃棄物分析に適用できない。

→ **新しい分析技術の開発が必要**

## 誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS : Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer)

- ・特定の質量数(重さ)の**原子の数を直接計測**する。
- ・**短い測定時間**(約5分/1サンプル)。
- **放射線計測の課題を解決できる**



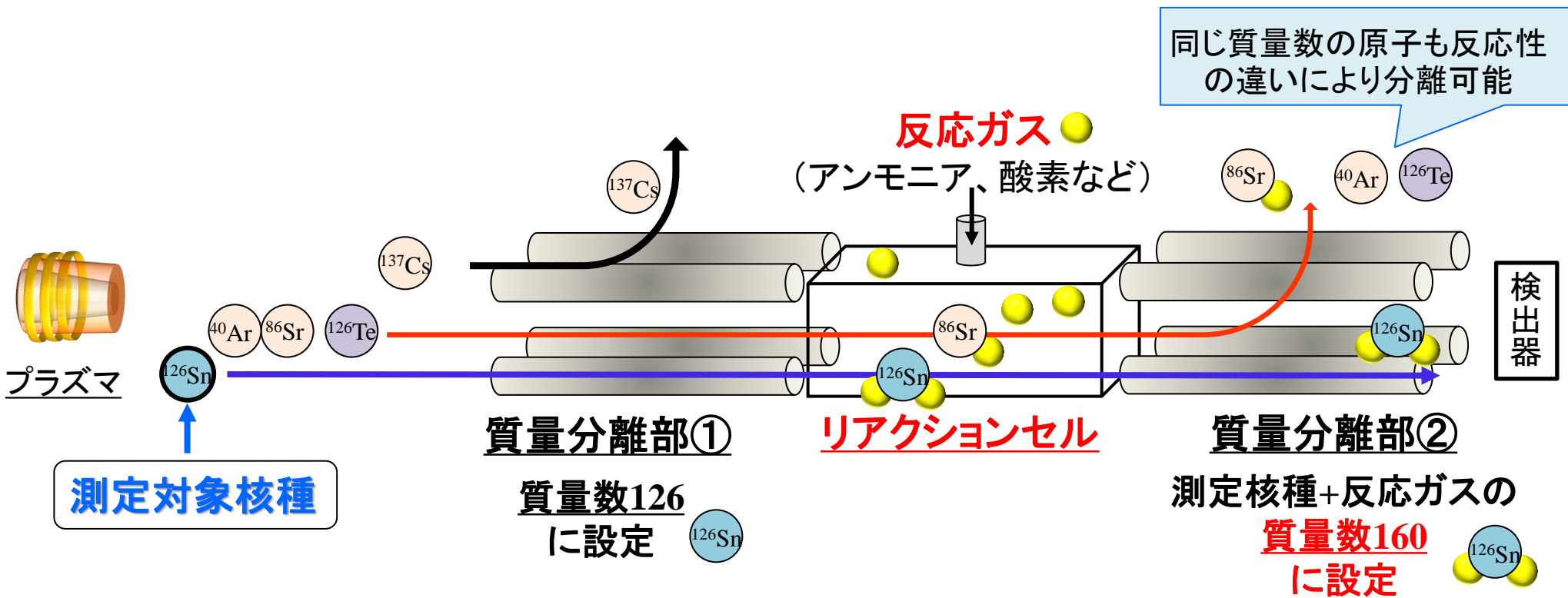
➤ 従来のICP-MS法では、同じ質量数(ペアも含めて)との分離ができないため、**事前の複雑な化学分離が必要であり、完全な課題の解決には至らなかった。**

## ICP-MS/MS: 2つの質量分離部と、反応ガスとの反応性の違いを利用して 同じ質量数の原子の分離が可能



### もう一つの課題(複雑な化学分離)の解決が可能。

ICP-MS/MSによる同じ質量数の原子の分離原理

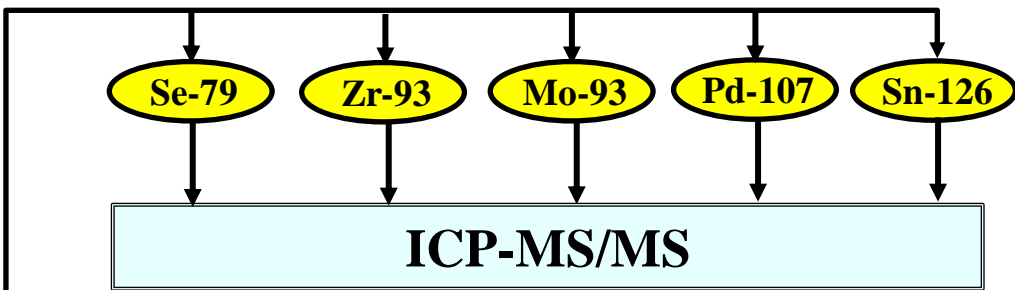
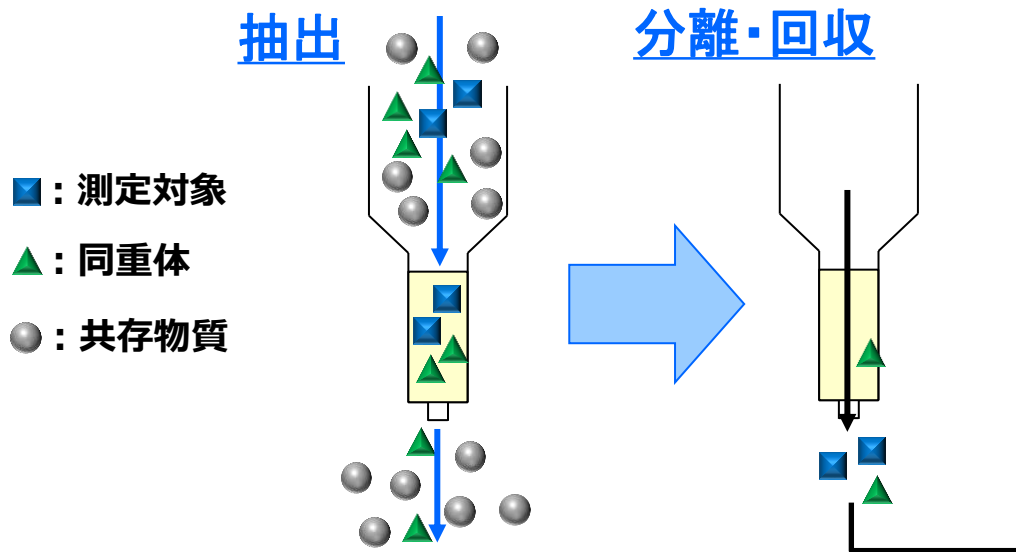




- 1段の簡単な化学分離操作とICP-MS/MSを組み合わせることにより、難測定核種5核種を簡易・迅速に測定できる新しい分析手法を開発
- 従来数週間かかる分析を数日程度に大幅に短縮できた

5核種それぞれにICP-MS/MSでの測定を前提とした1段の簡単な化学分離手法を開発

5核種それぞれに同重体の分離が可能な最適なICP-MS/MSによる測定条件を開発



- 下記の条件を満たす簡単な化学分離手法の検討
- ①: 装置保護のための試料構成物質の除去
  - ②: 同重体の簡易的な分離も可能
  - ③: もちろん塩酸フリー

- ①: 同重体分離のための反応ガスの選定
- ②: 反応ガスとの最適な反応条件(分離条件)の検討

## ICP-MS/MSを用いて新規開発した分析手法は、3核種を査読付き論文として国際誌に公表し、残り2核種についても投稿準備(Se-79)、執筆中(Pd-107)である。

その他、原子力学会、国際会議等で成果を発信している。

Development of HCl-free solid-phase extraction combined with ICP-MS/MS for rapid assessment of difficult-to-measure radionuclides. Part I: Selective measurement of <sup>93</sup>Zr and <sup>93</sup>Mo in concrete rubble

Van-Khoai Do<sup>1,2</sup>, Takahiro Furuse<sup>1,2</sup>, Erina Murakami<sup>1,2</sup>, Irena Aita<sup>1,2</sup>, Yuki Ohta<sup>1,2</sup>, Soichi Sato<sup>1,2</sup>

Received: October 2022 / Accepted: 16 November 2022 / © The Author(s) 2023

**Abstract**  
A new HCl-free chromatographic separation procedure has been developed for separation of Zr and Mo from concrete matrices for selective measurement of <sup>93</sup>Zr and <sup>93</sup>Mo by ICP-MS/MS. The recovery of greater than 95% for Zr and Mo from concrete could be achieved. The measurement condition was optimized for complete suppression of interferences from <sup>90</sup>Y and peak tailing from chemical isomers of Zr and Mo in concrete matrices. The removal of matrix effect was verified by measurement of radionuclide in concrete and soil sample matrix blank. Method detection limits of 1.7 mBq g<sup>-1</sup> and 0.2 Bq g<sup>-1</sup> were achieved for, respectively, <sup>93</sup>Zr and <sup>93</sup>Mo in the concrete matrices. The interference removal factor for Mo equivalent to the decontamination factor in radiochemical separation was of the order of 10<sup>3</sup>, and the analytical sensitivity was of the order of 10<sup>-3</sup>, indicating that the developed method is reliable for verifying the presence of minute concentrations of <sup>93</sup>Zr and <sup>93</sup>Mo. The present method is suitable for the rapid assessment of <sup>93</sup>Zr and <sup>93</sup>Mo in radionuclide inventory of concrete rubble.

**Keywords** <sup>93</sup>Zr · <sup>93</sup>Mo · Difficult-to-measure radionuclides · ICP-MS/MS · Decontaminating matrix

**Introduction**

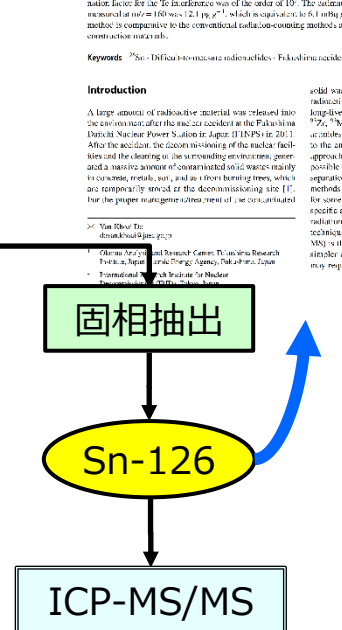
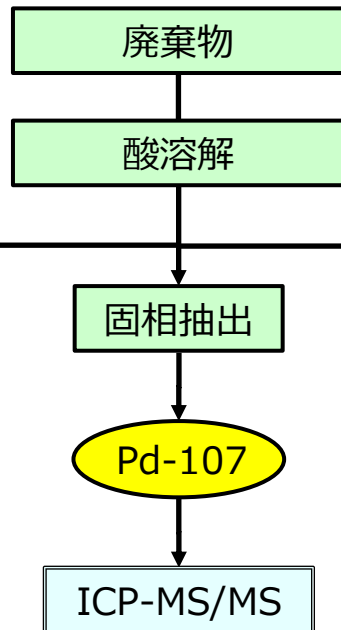
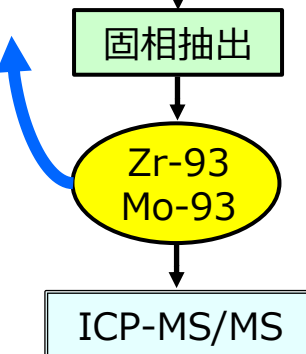
A nuclear reactor accident occurred at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (FNPS, Japan) in 2011, causing the release of a large amount of radioactive materials into the environment. Due to the accident, damaged materials such as concrete and steel were ejected from the reactor building, covering a large quantity of contaminated rubble. In 2022, 210,000 m<sup>3</sup> of contaminated rubble (concrete and metals) contaminated with a surface radioactivity lower

than 1 mSv a<sup>-1</sup>, which was generated mainly by the collapsed and dismantling of reactor buildings were stockpiled at the FNPS site [1]. To store and dispose of the rubble in a safe manner, the final inventory of radionuclides needs to be established, which requires identification of radionuclides. Accordingly, accurate radionuclides were selected for characterization on the basis of the safety assessment of the rubble from impact on the environment [2, 3]. Radioactively contaminated rubble contains several radionuclides that have been measured, including gamma-ray-emitting radionuclides such as <sup>137</sup>Cs, <sup>134</sup>Cs, <sup>138</sup>La, and <sup>137m</sup>La, and beta-ray-emitting radionuclides like <sup>90</sup>Y, <sup>90</sup>Sr, <sup>91</sup>Y, <sup>90</sup>Zr, <sup>91</sup>Zr, <sup>93</sup>Zr, <sup>93</sup>Y, and <sup>93</sup>Mo. In addition, alpha-ray-emitting radionuclides were found to be present in concentrations lower than the detection limit capability of conventional radionuclide analyzers [4]. Meanwhile, data of concrete <sup>93</sup>Zr, <sup>93</sup>Mo, <sup>93</sup>Y, and <sup>93</sup>Nb in the rubble have been not available. As a newly established laboratory in charge of conducting analysis of the decommissioning wastes, we have been analyzing for both the rapid assessment of the radionuclides in various types of decommissioning wastes and rubble

metals supplementary material. To make use of the article for personal or classroom use, the article number must be obtained from the publisher.

- Van-Khoai Do: dovan@nsl.go.jp
- Erina Murakami: erina@nsl.go.jp
- Soichi Sato: sato@nsl.go.jp

Published online: 16 January 2023



Development of HCl-free solid-phase extraction combined with ICP-MS/MS for rapid assessment of difficult-to-measure radionuclides. Part II: Highly sensitive monitoring of <sup>126</sup>Sn in concrete rubble

Van-Khoai Do<sup>1,2</sup>, Takahiro Furuse<sup>1,2</sup>, Yuki Ohta<sup>1,2</sup>, Himeyuki Iwahashi<sup>1,2</sup>, Takashi Hirotsawa<sup>1,2</sup>, Masahisa Watanabe<sup>1,2</sup>, Soichi Sato<sup>1,2</sup>

Received: 18 August 2022 / Accepted: 5 October 2022 / Published online: 16 October 2022

**Abstract**  
<sup>126</sup>Sn is one of the long-lived fission products that might have been released into the environment after the Fukushima nuclear accident in Japan in 2011. The presence of radionuclides must be monitored for the proper treatment of waste obtained from decommissioning accident-related nuclear facilities and the surrounding environment. In this work, we propose a reliable method for verifying the presence of <sup>126</sup>Sn in concrete matrices by combining HCl-free solid-phase extraction on TEVA resin and selective measurement by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS). The method has been evaluated and characterized. More than 95% of chemical recovery was achieved for Sn from typical concrete matrices. The interferences caused by an isobar <sup>126</sup>Te and possible polyatomic interferences from matrices were effectively suppressed by the chemical isobaric separation and the matrix MS/MS separation. The final decontamination factor for the Te interference was of the order of 10<sup>3</sup>. The obtained method detection limit for <sup>126</sup>Sn in concrete was measured to be 10 mBq g<sup>-1</sup> (2.1 ppb g<sup>-1</sup>), which is equivalent to 10 mBq g<sup>-1</sup>. In conclusion, the sensitivity of the developed method is comparable to the conventional radiochemical methods and suitable for verifying the presence of <sup>126</sup>Sn in construction materials.

**Keywords** <sup>126</sup>Sn · Difficult-to-measure radionuclides · Fukushima accident · Decontaminating matrix · ICP-MS/MS

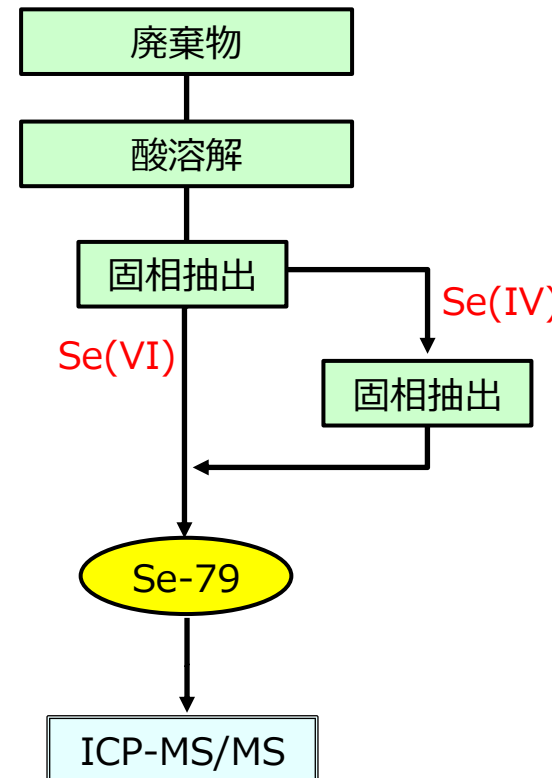
**Introduction**

A large amount of radioactive material was released into the environment after the nuclear accident at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station in Japan (FNPS in 2011). After the accident, the decommissioning of the nuclear facilities and the decontamination of the surrounding environment and a massive amount of contaminated solid wastes mainly in concrete, metals, soil, and so on from burning trees, which are temporarily stored at the decommissioning site [1]. For the proper management of these wastes, it is essential to

avoid wastes, aside from monitoring the important, highly radioactive isotopes (e.g., <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr), also verifying the long-lived fission products (PFM) radionuclides (e.g., <sup>93</sup>Zr, <sup>93</sup>Mo, <sup>93</sup>Y, <sup>90</sup>Y, <sup>90</sup>Sr, <sup>91</sup>Y, <sup>90</sup>Zr, <sup>91</sup>Zr, and <sup>93</sup>Mo) and actinides is also required because of their long-term impact to the environment [2]. As a decontamination approach, the PFM radionuclides must be isolated from all the possible radioactive interferences by multiple-step chemical separations followed by their counting with an counting method [2–5]. Mass spectrometry (MS) is more suitable for some of the long-lived radionuclides because their low specific activities favor an anti-coincidence technique over a radiation counting technique [4]. Among the various MS techniques, inductively coupled mass spectrometry (ICP-MS) is the most suitable for routine practice because of its simple operation. Compared to the radioactivity, ICP-MS may require a simplified sample preparation because the

Van-Khoai Do: dovan@nsl.go.jp

- Erina Murakami: erina@nsl.go.jp
- Himeyuki Iwahashi: iwahashi@nsl.go.jp
- Takashi Hirotsawa: hirotsawa@nsl.go.jp
- Masahisa Watanabe: watanabe@nsl.go.jp
- Soichi Sato: sato@nsl.go.jp



## ① 大量の廃棄物と測定対象核種の多さ

既存の分析手法をそのまま適用しただけでは、1つの廃棄物分析に長時間が必要となり、分析件数も限られる。

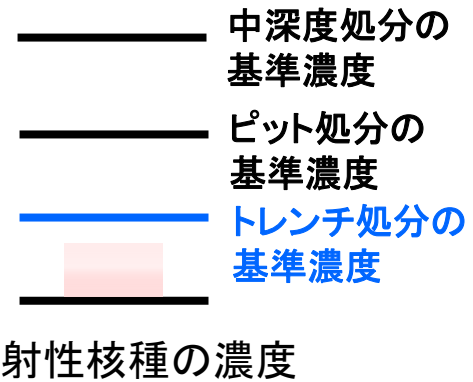
また、廃棄物の性状把握のために測定対象となる放射性核種は30核種にも及ぶ。

→簡易・迅速化した1F廃棄物分析のための新しい分析手法の開発！

## ② 微量の放射性核種の有無を判断

汚染レベルに応じた処分方法を判断するため、最も厳しい処分基準まで判断できる分析能力が必要。

→数が多いからといって分析性能は落とせない！



## ③ 分析設備を長持ちさせ、長期的・安定的な分析継続が必要

放射性物質を扱う観点から、設備には一定の物理的強度が必要であり、その構造材は主にステンレス鋼となる。一方、既存の分析手法はステンレス鋼への腐食性が高い塩酸(HCl)が多用されている。

→新しい分析手法は施設にやさしい塩酸フリーで！

## ① 大量の廃棄物と測定対象核種の多さ

既存の分析  
分析件数も  
また、廃棄物  
→簡易・迅速化

化学分離操作が必要な核種分析の合理化及び  
ICP-MS/MSを用いた新規分析手法の開発により  
**分析手法を簡易・迅速化を達成！**

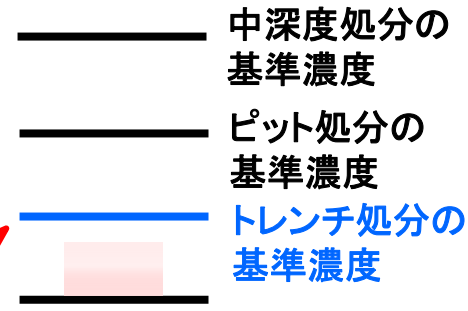
必要となり、  
ぶ。



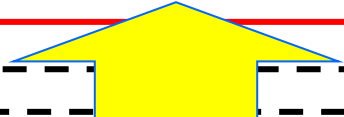
## ② 微量の放射性核種の有無を判断

汚染レベルに応じた加減方法を判断するため、最も厳しい

新たに開発した分析手法が1F放射性廃棄物分析に適用可能か？  
→トレンチ処分の基準濃度を判断できる性能を有しているか？



放射性核種の濃度



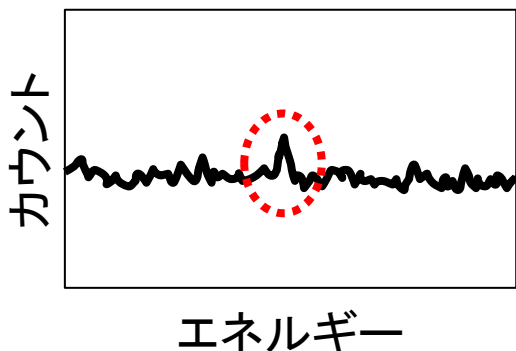
## ③ 分析設備を長持ちさせ、長期的・安定的な分析継続が必要

放射性物質  
主にステン  
(HCl)が多  
→新しい

対象核種すべての分析手法について**塩酸フリー**を達成！

構造材は  
高い塩酸

**検出下限値**とは、これ以上低い濃度は検出できない限界の濃度のこと。



測定対象の核種によるピークなのか？  
ノイズなのか？



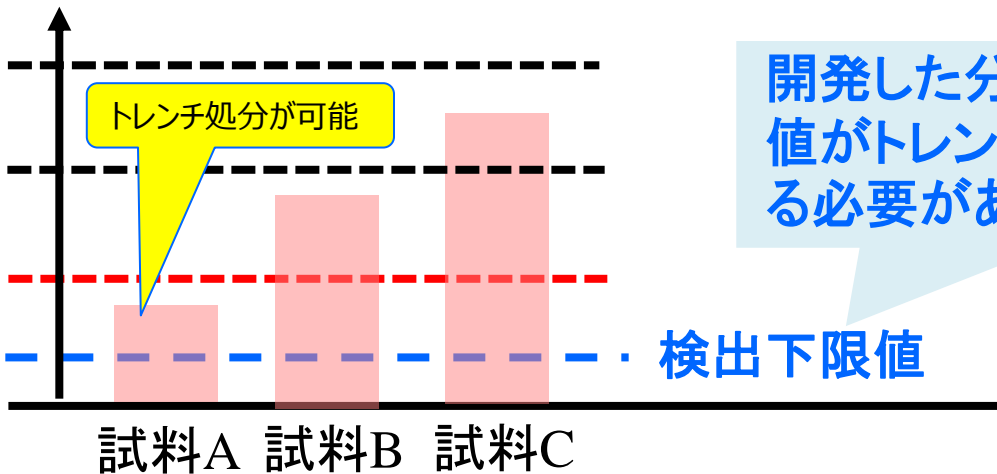
検出下限値を超えたら、測定対象核種が”その計測値で検出された”と判断する。

放射能濃度

中深度処分濃度基準

ピット処分濃度基準

トレンチ処分濃度基準



開発した分析手法の検出下限値がトレンチ処分濃度以下である必要がある。

模擬試料及び濃度の分かっている放射性物質を用いて試験試料を作成し、開発したすべての分析手法に対して検出下限値の評価を実施。



開発したすべての分析手法の検出下限値は、トレンチ処分濃度を下回ることが確認できた。

→1F廃棄物の処理・処分の方法を判断する分析に適用可能

開発方針	核種	検出下限値(Bq/g)	トレンチ処分濃度 (Bq/g) <sup>※2</sup>
化学分離操作の 合理化	Cl-36	0.43	1.4
	Ca-41	1.0	71
	Ni-63	0.10	$1.6 \times 10^3$
	Sr-90	0.040	0.42
	Tc-99	0.28	1.1
	I-129	0.010	0.61
	U-236 <sup>※1</sup>	$2.0 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^2$
	Pu-238	$1.7 \times 10^{-3}$	32
	Pu-239+240	$1.7 \times 10^{-3}$	40
	Am-241	$1.2 \times 10^{-3}$	24
Cm-244	$1.2 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^2$	
新規分析手法の 開発	Se-79	2.0	23
	Zr-93	0.10	$1.2 \times 10^3$
	Mo-93	1.0	11
	Pd-107	1.0	$1.2 \times 10^3$
	Sn-126	1.0	1.3

全ての核種で検出下限値がトレンチ処分濃度以下

※1ウラン核種は天然核種ではないU-236を評価

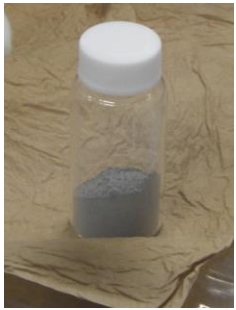
※2「低レベル放射性固体廃棄物の埋設処分に係る放射能濃度上限値について」、平成19年 原子力委員会

- 技術開発(簡易・迅速化、塩酸フリー化)及び適用性評価を経て、**開発した手法の現場実装を2023年度までに完了**
- 2024年度より本格的な廃棄物分析を開始。**100試料を超える廃棄物の受入れ及び分析を実施中**

土壌試料



焼却灰試料  
(防護具等)



金属ガレキ試料

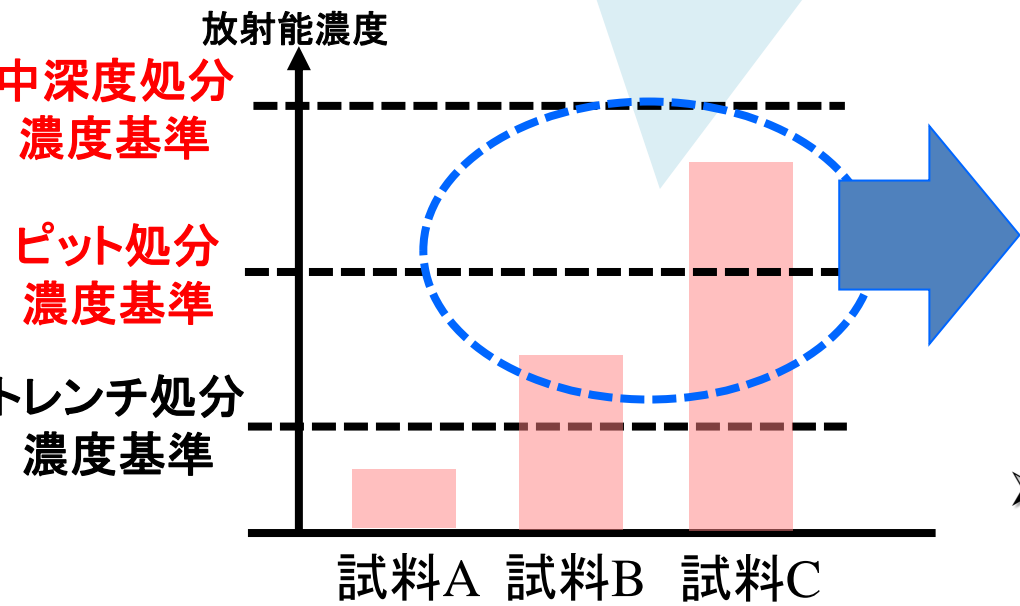


## 【まとめ(成果・貢献)】

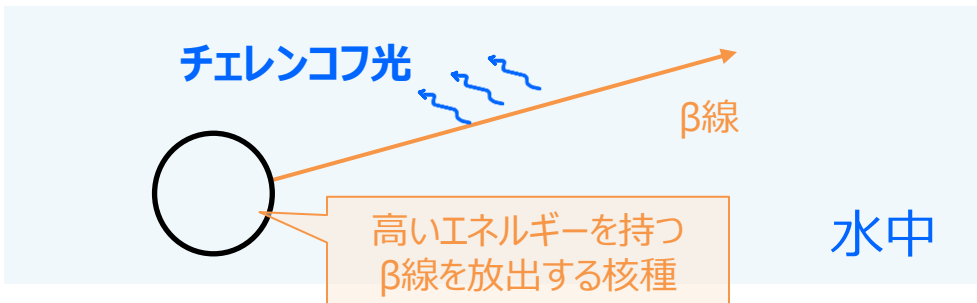
1F廃炉の迅速化及び事業継続性(塩酸フリーによる設備負荷低減)に寄与する分析体制を構築することができた。

## 【今後の方針】

汚染レベルの高い廃棄物に注目して  
更なる分析手法の迅速化を目指す！



- 放射線によって引き起こされる2次的な現象が観測しやすくなる。  
→発生源の核種を特定できる現象を観測することで、化学分離の必要ない分析手法を開発



- そもそも放射線が計測されやすくなる。  
→コンパクトで安価な新しい分析装置を開発。複数台の運用で処理件数を向上させる。

ご清聴ありがとうございました