



## 平成30年度福島研究開発部門 成果報告会

大熊分析・研究センター 第1棟運転開始に向けた  
分析技術開発について  
～放射性核種の迅速分析技術の開発を中心に～

平成31年2月20日

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
福島研究開発部門 福島研究開発拠点  
大熊分析・研究センター 分析管理準備室

堀田 拓摩

- 1. 大熊分析・研究センターの概要**
- 2. 第1棟で用いられる分析技術とその課題**
- 3. ICP-MS/MSを用いた迅速分析技術開発**
- 4. まとめ**

- 1. 大熊分析・研究センターの概要**
- 2. 第1棟で用いられる分析技術とその課題**
- 3. ICP-MS/MSを用いた迅速分析技術開発**
- 4. まとめ**

# 大熊分析・研究センター 放射性物質分析・研究施設

## 施設管理棟

居室のほか、会議室ならびに分析作業のモックアップや作業訓練を行うワークショップを有する施設(2018年3月より運用開始)。

## 第1棟

低・中線量のガレキ類、焼却灰、水処理二次廃棄物等の分析等を行う施設。鉄セル、グローブボックス、ヒュームフード等の分析設備を使用して分析を行う。  
(2020年度末頃の運用開始に向け建設中)

## 第2棟

燃料デブリ等の分析等を行う施設  
(詳細設計中)。



施設管理棟前面



施設管理棟上



ワークショップ  
模擬鉄セル



ワークショップ  
模擬グローブボックス



第1棟完成外観図



第1棟工事状況  
2019年2月14日

運用目的：東京電力HD 福島第一原子力発電所(1F) の廃止措置等に向け、  
放射性物質の分析等による廃棄物の性状把握等をとおして、廃棄  
物等の保管、処理・処分方法に関する技術・研究開発を実施する。

## 放射性物質 の分析

1 試料あたり 38種類 の放射性核種の濃度を分析する。  
放射能測定や質量測定などを実施し、測定データより  
固体廃棄物中への各放射性物質の移行挙動等を究明する。



### ■ 施設概要

床面積: 約 9,700 m<sup>2</sup>  
階数: 3 階  
高さ: ~ 24 m

### ■ 主な設備

ヒュームフード(56),  
ホットセル (4),  
グローブボックス (10)

## 目 次

- 1. 大熊分析・研究センターの概要**
- 2. 第1棟で用いられる分析技術とその課題**
- 3. ICP-MS/MSを用いた迅速分析技術開発**
- 4. まとめ**

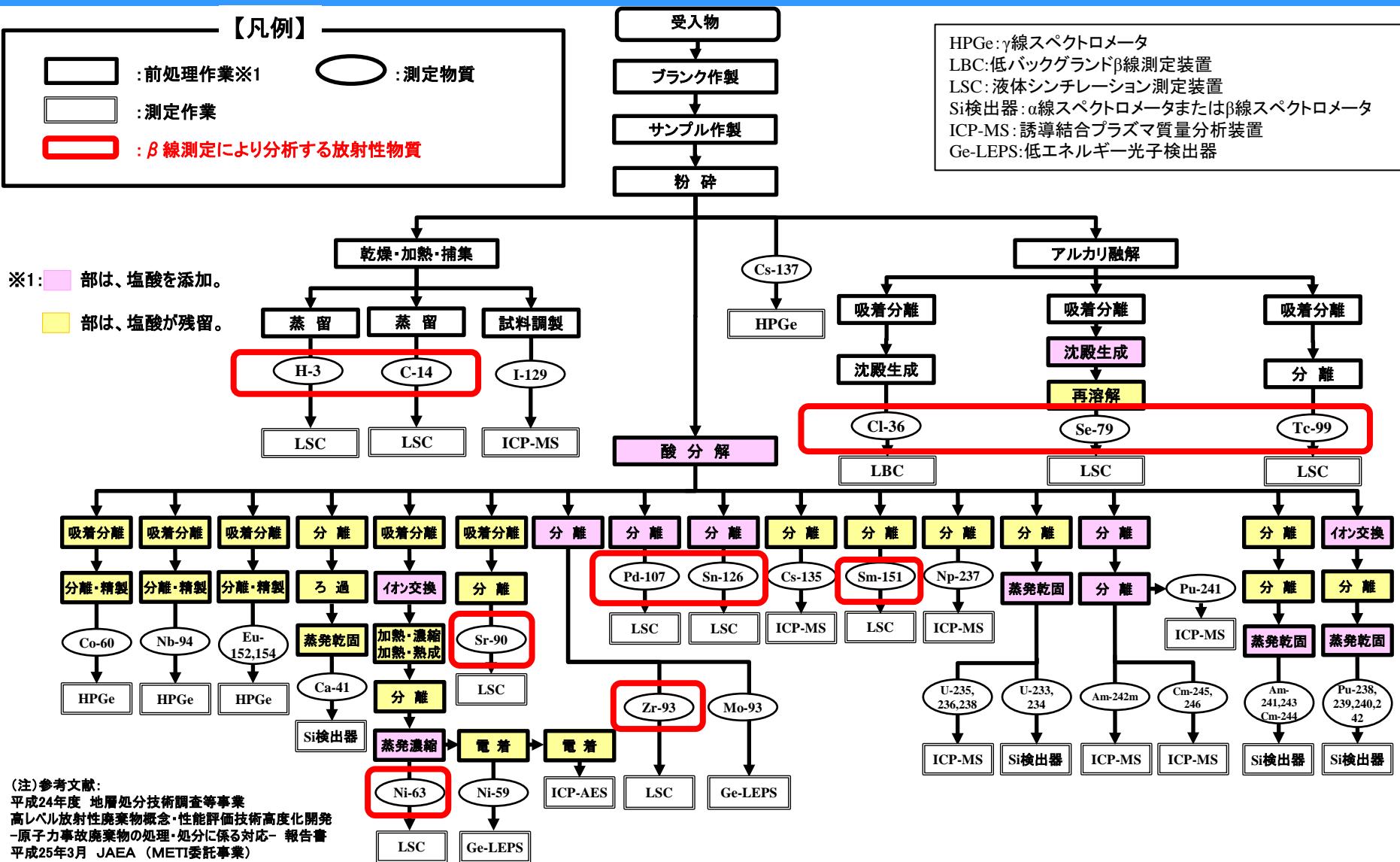
## 【凡例】

·前処理作業※

・測定物質

:測定作業

:  $\beta$  線測定により分析する放射性物質

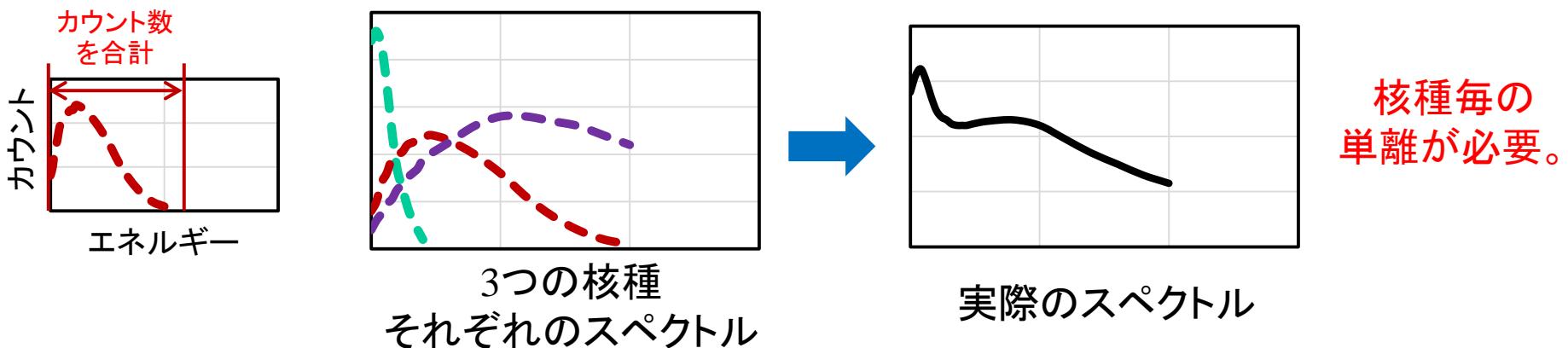


**β線を測定する場合、煩雑な測定前処理や長時間の測定が必要。**

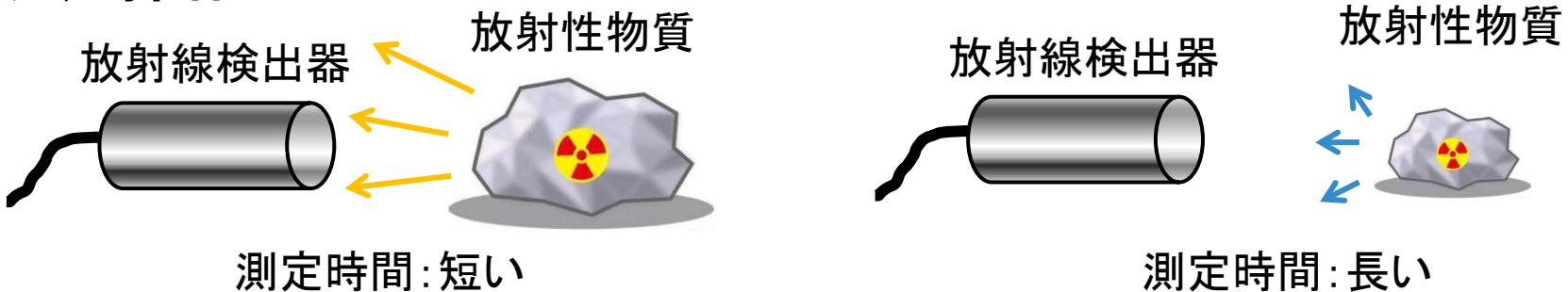
# β線測定における留意点

## ■ 前処理操作

β線は放射線のエネルギーに幅がある。そのため、幅広いエネルギー域から得られた全てのカウントを合計して濃度を算出する。他β線放出核種が混在すると、カウントが得られるエネルギー域が重複するため、正確な測定ができない。



## ■ 測定操作



放射線を出しにくい(半減期が長い)または濃度が低いと測定に長時間必要。

## 迅速分析技術の開発

性状も形態も様々な多量な  
廃棄物を分析するために

### 1F廃棄物を早期に処理・処分する方法の確立



#### 分析の合理化

- 分析試料のサンプリングの最適化
- 分離操作の合理化
- 測定の迅速化

#### 開発項目

- 大型廃棄物表面の放射能分布をスクリーニングする技術の開発
- 分離操作の自動化技術開発
- $\beta$ 線放出核種の測定を簡素化・迅速化

$\beta$  線を放出する放射性物質の分析法(現在の方法)が抱える課題

- ①測定対象物質を分離する煩雑な測定前処理操作
- ②長時間の測定が必要な放射線測定

### 【ICP質量分析法を用いた迅速分析法を提案】

ICP質量分析法 : ICP(誘導結合プラズマ : Inductively Coupled Plasma) によって物質をイオン化させ、イオンの質量により弁別してイオンの数を計数する方法。

- ①イオンの質量に対して分離機能を有する。
- ②高感度・短時間での測定が可能。

分析の迅速化を図る

課題 : 同じ質量のイオン(同重体)は分離不可。

同重体の例  
 $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ や  
 $^{93}\text{Zr}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{93}\text{Mo}$

近年開発された新型のICP-MS(タンデム型ICP-MS:ICP-MS/MS)を用いて、上記の課題を解決できる迅速分析法の開発を検討する。

## 目 次

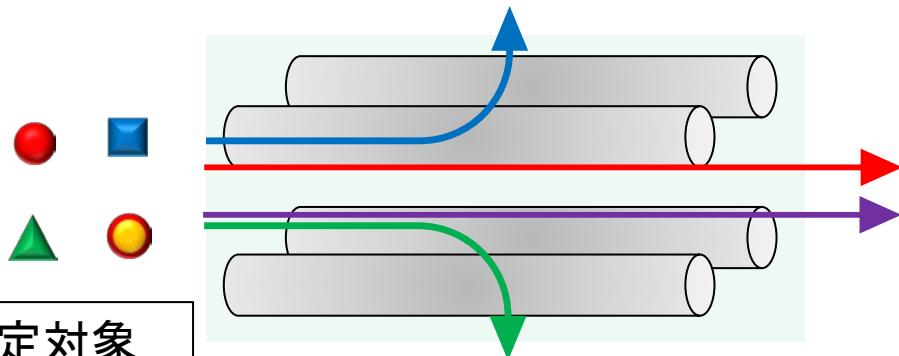
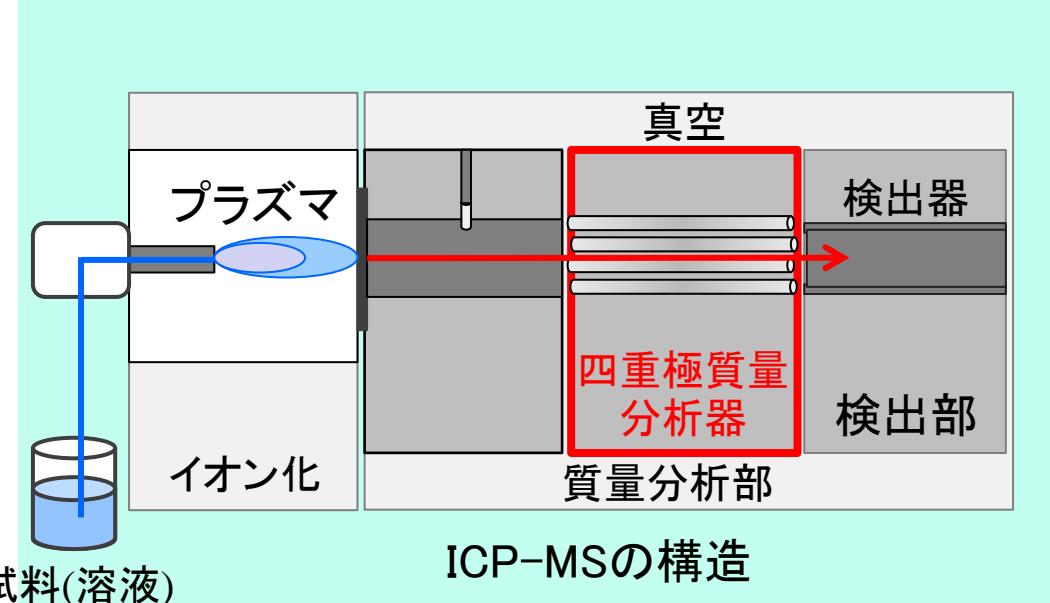
- 1. 大熊分析・研究センターの概要**
- 2. 第1棟で用いられる分析技術とその課題**
- 3. ICP-MS/MSを用いた迅速分析技術開発**
- 4. まとめ**

# ICP-MSとは？

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



従来型のICP-MS  
(Agilent 7700)



四重極質量分析器(QMS)  
の質量を設定

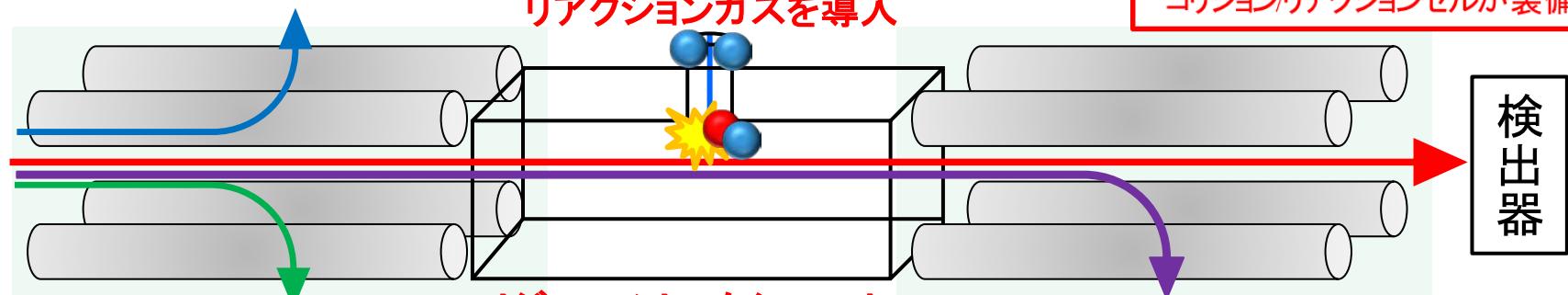
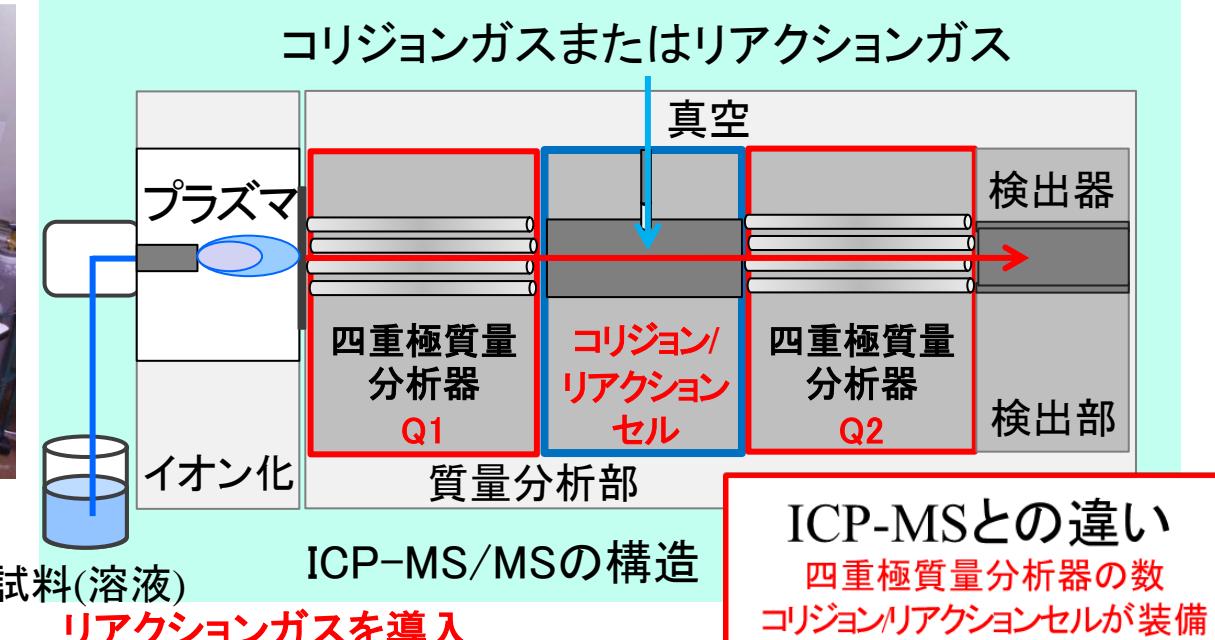
- 測定対象
- 同重体
- その他
- ▲

**4本の電極**により  
イオンの振動を変化させ  
目的とする質量数の  
イオンだけを分離できる。

重さが同じイオン(同重体など)  
は従来型のICP-MSでは  
分離できない。



新型のICP-MS/MS  
(Agilent 8900)



Q1

- の質量を設定
- その他の物質を
- ▲ すべて除去

コリジョン/リアクションセル  
(CRC)

<span style="color: red;">●</span>	測定対象物
<span style="color: yellow;">●</span>	同重体
<span style="color: blue;">●</span>	リアクションガス
<span style="color: blue;">■</span>	その他

Q2

- の質量を設定
- 同重体を除去

<sup>93</sup>Zr は半減期が長く(153万年)、廃棄物の保管、処理・処分に**長期的に影響**するβ線を放出する放射性核種。→ **分析による評価が必要。**

### <sup>93</sup>Zr 分析の課題

1. 従来の放射能測定は分離操作が煩雑
2. ICP質量分析法では<sup>93</sup>Mo や<sup>93</sup>Nb などの同重体の存在が問題



**ICP-MS/MSで解決を目指す。**

### 検討内容

- Zr, Nb, Mo とリアクションガスの反応による生成イオンを把握
- 各イオンの生成量の違いから Mo, NbからのZrの最適な分離条件を検討

### 現行の <sup>93</sup>Zr 分析フロー

試料を溶液化  
(溶解、酸抽出)

加熱・濃縮

TEVAレジンによる  
分離

放射能測定(LSC法)

省略または簡略化

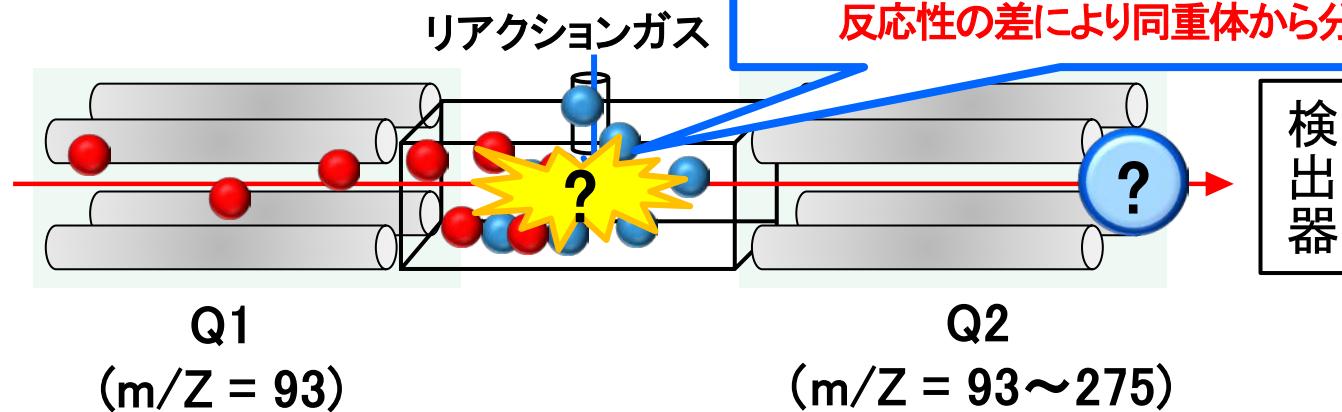
ICP-MS/MSで解決を目指すには、

種々のリアクションガスに対する

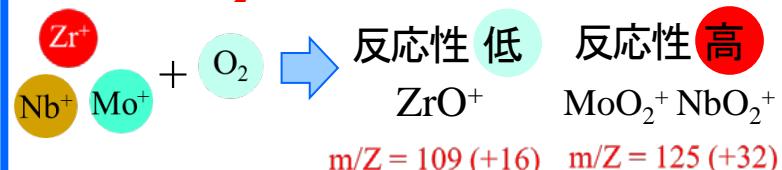
測定対象元素および妨害元素の化学反応挙動の把握が必要。

元素の化学反応挙動の違いを利用して  
同重体の分離測定の可能性を模索。

$^{93}\text{Zr}$   
または  
 $^{93}\text{Nb}$   
または  
 $^{93}\text{Mo}$



例:  $\text{O}_2$  ガスと反応させた場合



反応性の差により同重体から分離

それぞれの元素の、リアクションガスとの反応性を確認 → 生成する分子イオンを把握

Zrとの反応性の差を見出し、  
同重体による影響を低減できる最適な分離条件を見つける!!

# 実際の実験方法

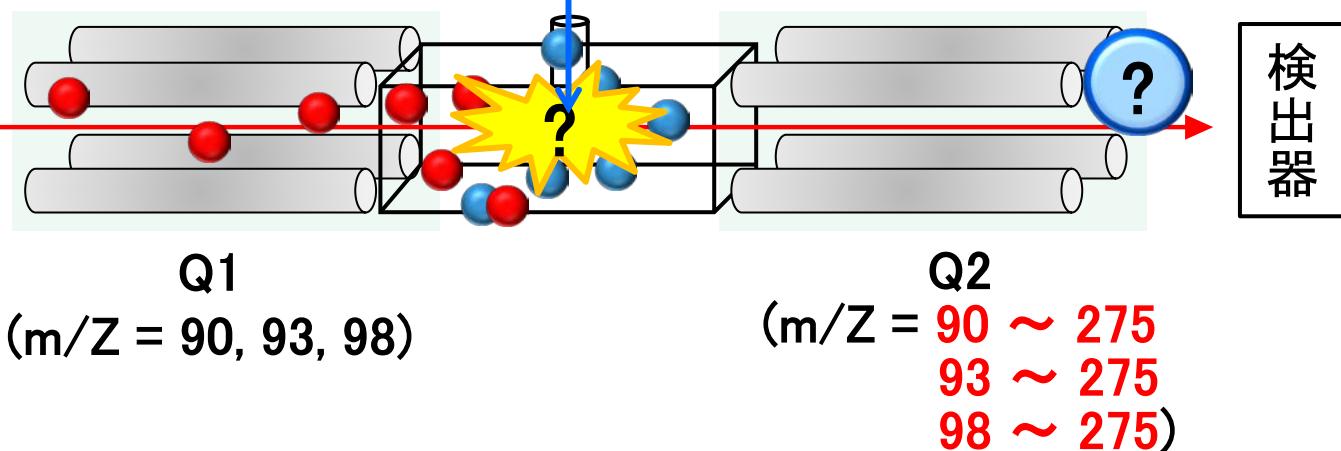
酸素ガス( $O_2$ )およびアンモニアガス( $NH_3$ )との化学反応挙動を  
それぞれの元素ごとに確認し、生成する分子イオンを把握。

反応性は同じなため  
**安定同位体**を用いて  
検討

標準溶液 または  
1 ppb  
0.5 M  $HNO_3$  または  
 $^{90}Zr$   
 $^{93}Nb$   
 $^{98}Mo$

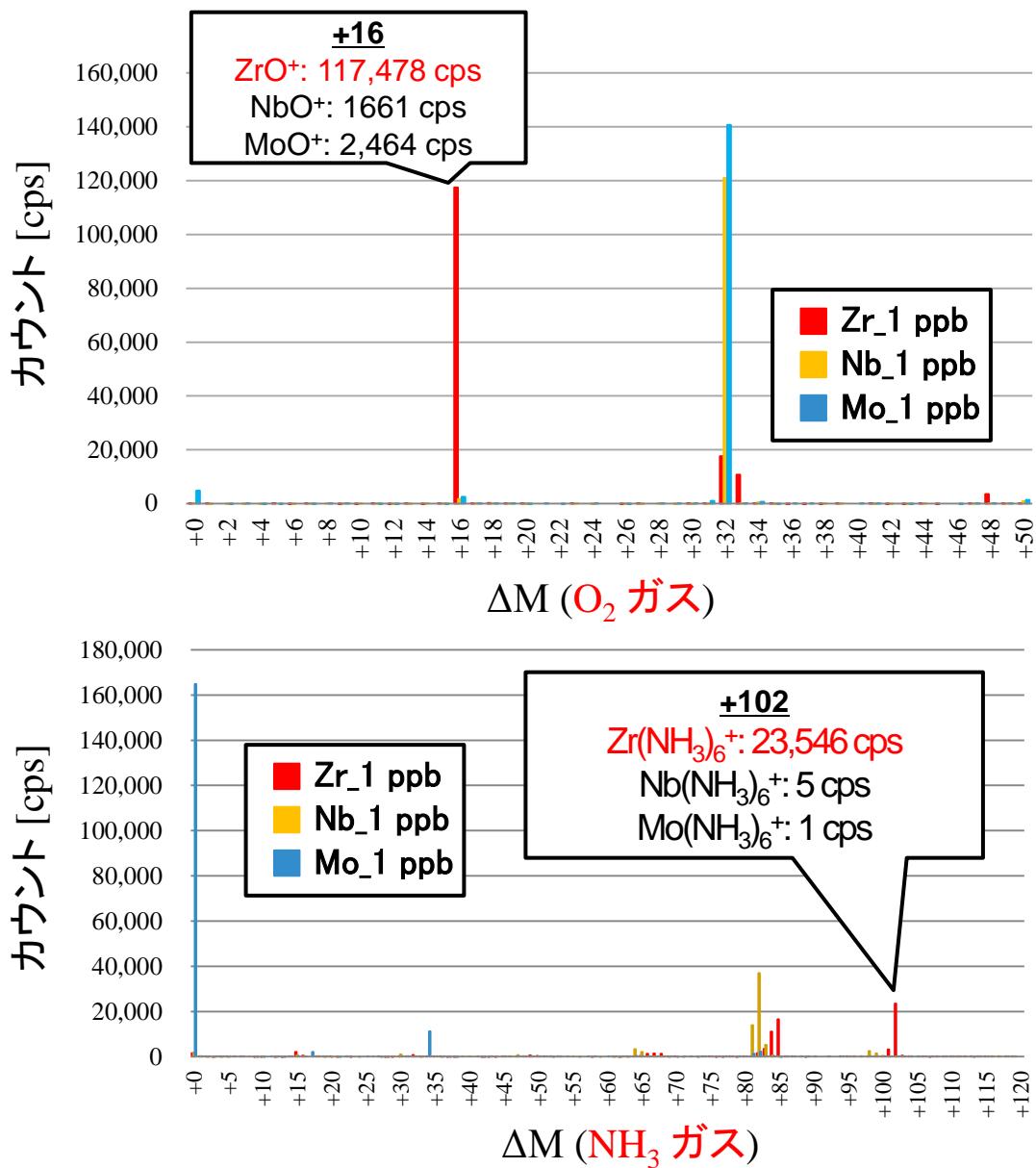
リアクションガスを導入  
( $O_2$  : 0.3 mL/min または  $NH_3$  : 3 mL/min)

積分時間 : 1 sec



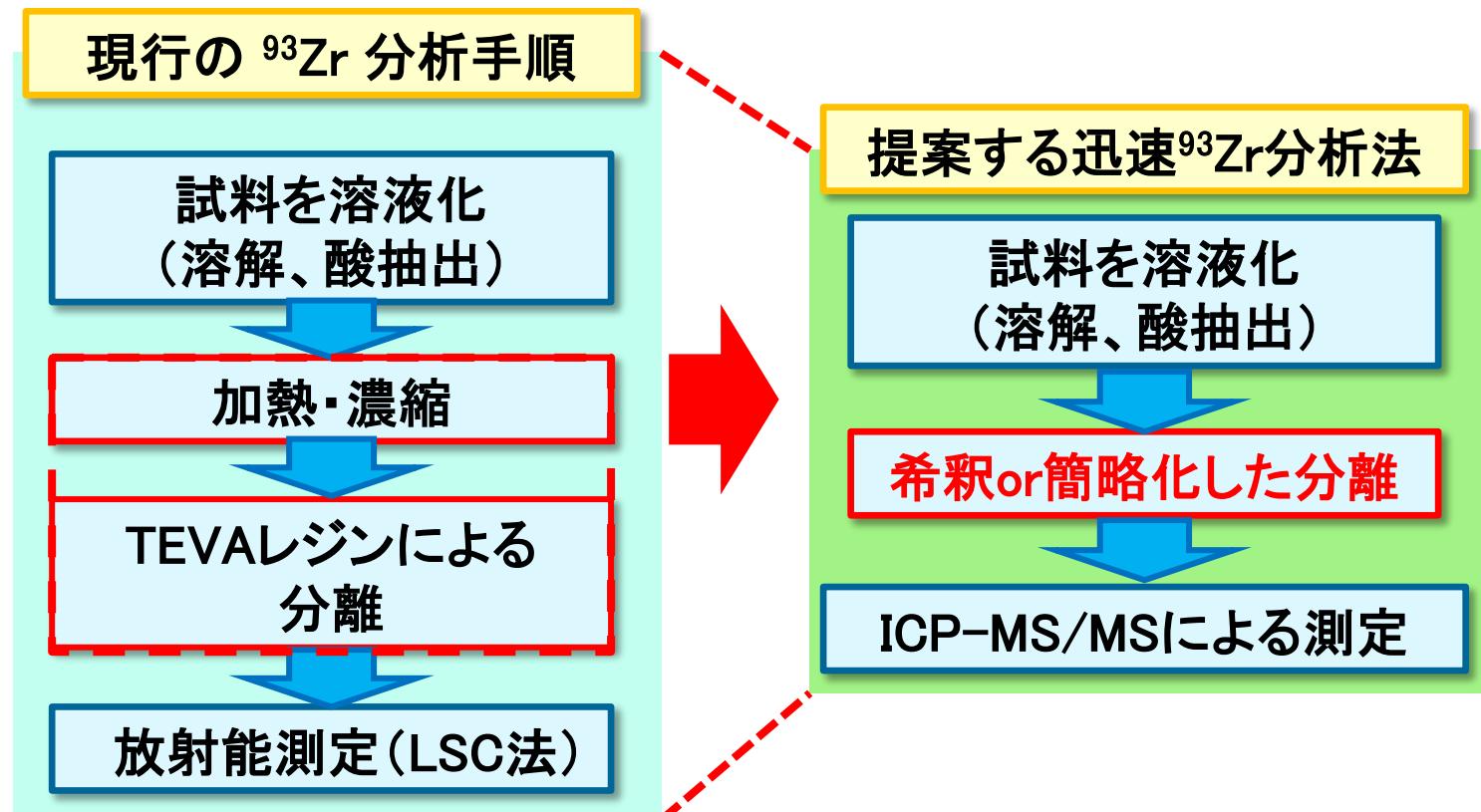
リアクションガスとの反応後、  
検出されたQ2の $m/Z$ から、Q1からの増加数 ( $\Delta M$ ) を求め、生成分子イオンを推定。

$O_2$  ガスおよび  $NH_3$  ガスとの反応により  
Mo および Nb から Zr を最も分離できる Q2 の  $m/Z$  を決める。



- O原子1つと反応したZrO<sup>+</sup>が最もNbおよびMoからZrを分離できる。  
カウント比  
 $\text{NbO}^+/\text{ZrO}^+ = 2.7 \times 10^{-2}$   
 $\text{MoO}^+/\text{ZrO}^+ = 9.8 \times 10^{-3}$
- O<sub>2</sub>ガスでは、Q2をQ1 + 16で設定するのが最適。
- NH<sub>3</sub>分子6つと反応したZr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>+</sup>が最もNbおよびMoからZrを分離できる。  
カウント比  
 $\text{Nb}(\text{NH}_3)_6^+/\text{Zr}(\text{NH}_3)_6^+ = 4.1 \times 10^{-4}$   
 $\text{Mo}(\text{NH}_3)_6^+/\text{Zr}(\text{NH}_3)_6^+ = 2.5 \times 10^{-5}$
- NH<sub>3</sub>ガスでは、Q2をQ1 + 102で設定するのが最適。

- ◆リアクションガスに  $\text{O}_2$  及び  $\text{NH}_3$  ガスを用いた、Nb, Mo からの Zr の分離条件を検討した。
- ◆ICP-MS/MS を用いることで  $^{93}\text{Zr}$  測定における  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{93}\text{Mo}$  (同重体) の影響を大幅 (最大数万分の一) に低減できることが分かった。



最も操作が煩雑で作業ミスが起きやすい、分離操作を省略・簡略化できる

## 目 次

- 1. 大熊分析・研究センターの概要**
- 2. 第1棟で用いられる分析技術とその課題**
- 3. ICP-MS/MSを用いた迅速分析技術開発**
- 4. まとめ**

- 1Fの廃止措置に貢献するため、大熊分析・研究センター第1棟を建設中。
- 第1棟では固体廃棄物、1試料あたり38種の放射性核種を分析する。
- センターの運用開始に向けて、1F廃棄物を迅速に分析する技術開発を実施している。
  - ①大型廃棄物表面の放射能分布をスクリーニングする技術の開発
  - ②分離操作の自動化技術開発
  - ③ $\beta$ 線放出核種の測定を簡素化・迅速化
- 新型のICP-MS/MSを用いて、大熊分析・研究センターにおいて導入する効率的な分析技術開発を実施している。  
⇒  $O_2$ 及び $NH_3$ ガスをリアクションガスとして使用することで  $^{93}Zr$ 分析の迅速化の見込みを得た。

### 今後の予定

ICP-MS/MS法の実試料への適用を目指した測定条件検討を実施する。

ICP-MS/MSを用いた分析技術開発は、IRIDが補助事業者として実施した補助事業の成果の一部を取りまとめたものである。

ご清聴ありがとうございました