

一般講演

9月7日(木)

2A01 - 2A06 : A会場

2B01 - 2B06 : B会場

2A01

抽出クロマトグラフィーと ICP-MS/MS による尿中 ⁹⁰Sr 迅速分析法

(JAEA)○富田純平、竹内絵里奈

【緒言】 原子力事故等の緊急時における放射線作業従事者の内部被ばく評価を実施するためには、多数のバイオアッセイ試料処理能力及び迅速な分析が必要となる。しかしながら、純β線放出核種である ⁹⁰Sr 分析では、煩雑な化学分析と、娘核種の ⁹⁰Y を放射平衡にするために2週間以上必要であることから迅速分析は困難である。また、⁹⁰Y が成長していない Sr 分離直後に測定する方法もあるが、⁹⁰Y の成長が早いため、多数の試料処理能力があるとは言い難い。近年、これらの課題を解決するために、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) による ⁹⁰Sr 測定が試みられている。本研究では、手法の汎用性に重点を置き、簡便な共沈及び抽出クロマトグラフィーによる Sr の迅速分離とトリプル四重極 ICP-MS (ICP-MS/MS, Agilent8800) による ⁹⁰Sr 濃度測定を組み合わせた尿中 ⁹⁰Sr の迅速分析法について検討した。

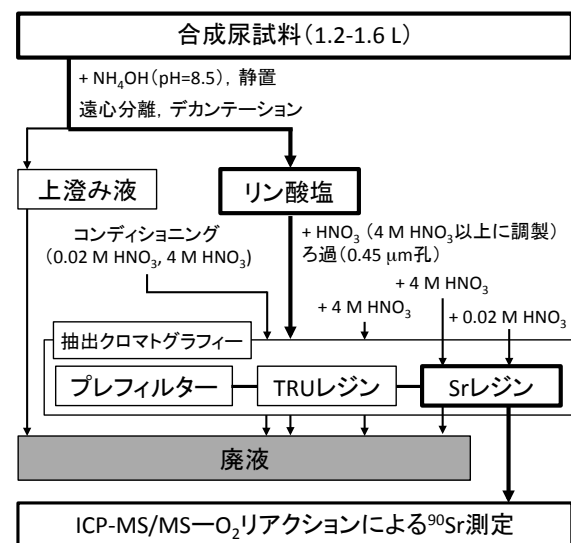
【実験】 (1) 尿中 ⁹⁰Sr 分析法：下図に示す方法により尿中 Sr を分離・精製し、溶離液中の ⁹⁰Sr 濃度を ICP-MS (MS/MS-O₂ リアクションモード) により測定した。抽出クロマトグラフィーによる Sr の分離・精製時間を短縮するために、真空吸引システムを用いた。コリジョン・リアクションセルへの O₂ ガス流量は 100% とし、m/z=90 測定の積算時間は 80 秒とした。

(2) ⁹⁰Sr 測定時の干渉: Sr を 50 mg/L 含む 0.02 M HNO₃ 溶液を上記条件により測定し、m/z=90 への ⁸⁸Sr テーリングの影響を確認した。また、50 mg/L の Sr と 0.1 mg/L の Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Ge, Se, Y, Zr をそれぞれ含む 0.02 M HNO₃ 溶液を測定し、これらの元素の干渉を確認した。

(3) 妥当性評価：合成尿 (1.2-1.6 L) に既知量の ⁹⁰Sr 及び Sr と干渉元素をそれぞれ 1 mg 添加し、下図の方法により Sr 分離及び ⁹⁰Sr 濃度測定を行い、分析法の妥当性を検証した。

【結果と考察】 尿中には Sr が比較的高濃度 (0.04-0.51 mg/L) に存在し^{*1}、測定溶液中の Sr 濃度が最大 40 mg L⁻¹ 程度となるため、⁸⁸Sr のテーリングが問題となる。50 mg/L の Sr を含む 0.02 M HNO₃ 溶液を測定したところ、m/z=90 のシグナル強度はバックグラウンドレベル (0.02M HNO₃ 溶液) と等しく、⁸⁸Sr のテーリングの影響がないことが確認された。また、同重体の ⁹⁰Zr に加え、Ge 及び Se も ⁹⁰Sr 測定に干渉することが確認されたため、合成尿 (1.6 L) に Ge, Se, Sr, Zr をそれぞれ 1 mg 添加し、右図の手法により分離・測定したところ、m/z=90 のシグナル強度をバックグラウンドレベルまで低減できた。この時の Sr 回収率は、平均 77% であった。本手法の妥当性を検証した結果、⁹⁰Sr の測定値は、添加量と誤差範囲内で一致し、その妥当性が確認された。ブランク測定の標準偏差の 3σ から見積もられた検出限界値は約 1.0 Bq/尿試料、本手法による尿試料からの Sr 分離及び ICP-MS による ⁹⁰Sr 測定に要した時間は、10 時間程度であった。

*1 Usuda et al. (2007), Environ Health Prev Med, 12, 231-237.



本研究で検討した分析法の概要

Rapid determination of ⁹⁰Sr in urine samples by extraction chromatography coupled to ICP-MS/MS
TOMITA, J., TAKEUCHI, E.

2A02

加速器質量分析法を用いた⁹⁰Sr 測定の試み

(筑波大学¹、原子力機構²)○細谷 青児¹、笹 公和¹、高橋 努¹、本多 真紀¹、
佐藤 志彦²、高野 健太¹、落合 悠太¹、山口 晃司¹、末木 啓介¹

【緒言】 福島第一原子力発電所事故によって放出された⁹⁰Sr ($T_{1/2} = 28.79 \text{ yr}$)について、迅速な測定技術開発の要望が増加している。しかしながら液体シンチレーションを用いた従来の⁹⁰Srの定量には2週間以上かかり、大量の試料を定量するのは困難である。新たにICP-MSでの⁹⁰Srの迅速測定手法が実用化されたが、その検出限界は $3.9 \text{ Bq/kg}^{[1]}$ であり、福島第一原子力発電所事故に起因する⁹⁰Srの放出量を定量するには不十分である。そこで加速器質量分析法(AMS)を用いた⁹⁰Srの測定手法を確立することによって、迅速且つ高感度な⁹⁰Srの定量が可能となる。

【実験】⁹⁰SrのAMSを困難にしている原因は、低いビーム電流と同重体⁹⁰Zrの妨害である。単原子負イオンを形成しにくいSrについて、試料をSrF₂として負イオンを形成しやすいフッ化物の分子イオンとして引き出す手法を用いた。質量分析電磁石を用いて質量ごとの電流値を計測し、SrF₃が最もビーム電流を得ることがわかった。またSrF₂は不導体のため、イオン源内でチャージアップする可能性がある。そのため、導電性の物質を混ぜることによってビーム電流値の向上と安定性の改善を試みた。試料に添加する物質の候補として、PbF₂、Ta、Auの粉末を検討した。また、試料を装填するホルダーの材質についてAl、Ti、Taを検討し、⁹⁰Zrの混入量の違いを調べた。AMSの際には標準試料が必要となるが、⁹⁰SrのようなAMSでは主流でない核種については標準試料が存在しないため、自ら作製する必要がある。標準試料はその出処がはっきりしており、トレーサビリティが担保されていることが必要である。そこで、IAEA-PT用試料(⁹⁰Sr = $14.7 \pm 0.5, 29.6 \pm 0.8 \text{ Bq/kg}$)から標準試料を作製することによって上記の信頼性を担保した。

【結果・今後の計画】⁸⁸SrF₃の電流値として、約300 nAを得ることができた。しかし、高いビーム電流を引き出すためにイオン源を高出力にしたため、試料の消耗が激しくなり、経時的なビーム電流値の減少が見られた。また、PbF₂を添加することによって⁹⁰Zrの混入量が増えることより、試料に添加する物質については更なる検討が必要であるとわかった。試料装填ホルダーの材質による⁹⁰Zrの混入量については、Al、Ti、Taでは大きな違いが見られなかったが、コストの面から考えるとAlホルダーが適している。標準試料については⁹⁰Zrの除去操作をしないで作製したSrF₂試料では試料由来の⁹⁰Zrが多く観測され、⁹⁰Srのスペクトルが妨害された。その為、化学的なZr除去操作による試料作製が必要になることがわかった。

今後はイオン源の改良等によって⁸⁸SrF₃の電流値を500 nA程度まで引き上げ、検出効率を高める予定である。また検出器での⁹⁰Srと⁹⁰Zrの分離が不十分であるため、検出手法の改善が必要になる。以上の改善によって、AMSにより⁹⁰Sr/Sr = 10^{-13} オーダーの測定を目指す。

【参考文献】

[1] Y. Takagai et al., Analytical Method, 6 (2014) 355-362

Trial measurements of ⁹⁰Sr with accelerator mass spectrometry
HOSOYA, S., SASA, K., TAKAHASHI, T., HONDA, M., SATOU, Y., TAKANO, K., OCHIAI, Y.,
YAMAGUCHI, K., SUEKI, K.

2A03

福島第一原子力発電所から放出された ^{129}I の化学形態別分析

(筑波大学¹、環境科学技術研究所²、東京大学³)○本多 真紀¹、高久 雄一²、松崎 浩之³、笹 公和¹、末木 啓介¹

【緒言】表層環境における ^{129}I (半減期 1570 万年) 濃度は、使用済み核燃料再処理工場の稼働や原子力発電所の事故によって局所的に上昇している。福島第一原子力発電所から放出された ^{129}I はヨウ素同位体の環境動態トレーサーだけでなく、放出された放射性核種の長期的な環境動態予測に利用できること期待されている。事故由来の ^{129}I の環境動態を把握するためには、その基礎情報 (濃度分布、化学形態等) が必要である。ヨウ素は環境中では様々な化学形態で存在し、化学形態によってその動態が大きく異なることが知られている^[1]。そのため、環境中のヨウ素を化学形態別 (有機・無機物に吸着している粒子状ヨウ素、イオン性ヨウ素) に分離して分析することが重要である。陸域における事故由来の ^{129}I の環境動態を明らかにするために、陸水のヨウ素を対象として化学形態別分析を行った。

【実験】2017年7月に福島県大熊町のため池 (2地点)、2016年11月に千葉県流山市を流れる大堀川より採水した。採水した河川水のうち 50 mL を 1000°C まで徐々に温度を上げて蒸発させ、揮発した全ヨウ素をアルカリ溶液に捕集した (全ヨウ素画分)。一部の水試料を 0.45 μm 、10 kDa のフィルター、活性炭で連続的にろ過した (イオン性ヨウ素画分)。一部の水試料を 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し (0.45 μm >M>10 kDa 画分)、その後 10 kDa の限外ろ過フィルターでろ過した (M<10 kDa 画分)。M>0.45 μm 画分は、全ヨウ素画分から 0.45 μm >M>10 kDa 画分を差し引いて求めた。各画分を熱加水分解法で蒸発させて、揮発した全ヨウ素をアルカリ溶液に捕集した。このアルカリ溶液にヨウ素担体 (Woodward または Ionplus) を添加し、溶媒抽出をしてヨウ素を精製した後にヨウ化銀沈殿を生成し、乾燥して AMS 用の AgI ターゲットとした。ICP-M で ^{127}I 量を定量し、AMS の測定結果 ($^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$) と合わせて各画分の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ を求めた。

【結果・考察】大熊町のため池では、 ^{129}I は 90%以上が粒子状、 ^{127}I は 50%が粒子状であった。一方で、千葉県の河川水では、 ^{129}I は 90%以上が粒子状、 ^{127}I は数%が粒子状であった。浮遊物質のサイズごとの $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ に関しては、ため池では M>0.45 μm 画分、河川水では 0.45 μm >M>10 kDa 画分が最も高い値であった (図)。これらのことから、事故由来の ^{129}I は主に粒子状の浮遊物質に存在していることが分かった。千葉県の河川では、事故由来の ^{129}I は主に 0.45 μm >M>10 kDa 浮遊物質によって運ばれていることを示唆する。

今後は採水場所周辺の土壌を分析し、本結果と合わせて陸域における事故由来の ^{129}I の環境動態を明らかにする。

参考文献

[1] Q. Hu, P. Zhao, J.E. Moran, J. C. Seaman, *J. Contam. Hydrol.*, 78, 185-205 (2005).

Speciation analysis of ^{129}I from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident in natural samples HONDA, M., TAKAKU, Y., MATSUZAKI, H., SASA, K., SUEKI, K.

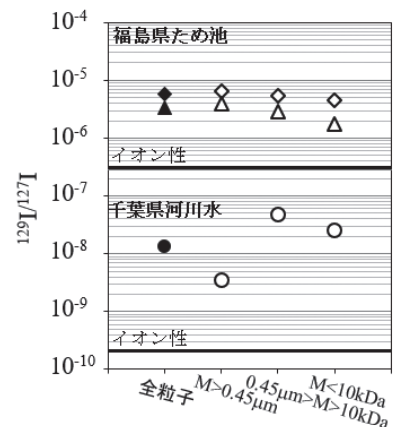


図 ため池 (福島県) と河川水 (千葉県) の粒子状ヨウ素、イオン性ヨウ素の $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$

6 MV タンデム加速器質量分析装置を用いた長寿命放射性核種の超高感度検出技術の開発

(筑波大学¹、金沢大学²) ○笹 公和¹、高橋 努¹、細谷 青児¹、高野 健太¹、落合 悠太¹、本多 真紀¹、太田 祐貴¹、松尾 一樹¹、松中 哲也²、坂口 綾¹、末木 啓介¹

【緒言】 6 MV タンデム加速器による加速器質量分析(AMS: Accelerator Mass Spectrometry)装置^[1]が、2016年から筑波大学において稼働を開始した。¹⁴C-AMSでは、0.2%の測定精度と約60,000年のマシンバックグラウンド(0.04 pMC)を達成している。またその他に、¹⁰Be, ²⁶Al, ³⁶Cl, ⁴¹Ca, ¹²⁹I等の超高感度検出が可能となっている。6 MV タンデム加速器質量分析装置における、長寿命放射性核種の超高感度検出技術の開発状況について報告する。

【実験】 筑波大学 6 MV タンデム加速器システムは、ペルトロン型タンデム(National Electrostatics Corp., USA 製, 18SDH-2)と5台の負イオン源および12本のビームラインから構成されている。国内最大規模となる6 MV タンデム加速器質量分析装置の極微量核種検出ラインには、22.5° 静電分析器と5枚電極型ガスΔE-E検出器が設置されている。また、40試料を装填できるCsスパッタ型負イオン源(MC-SNICS)が2台備わっている。そのうちの1台は¹⁴C-AMSのために、CO₂ガスから直接Cを引き出すことが可能なハイブリット型固体/ガス負イオン源となっている。6 MV タンデム加速器質量分析装置では、¹⁰Be, ¹⁴C, ²⁶Al, ³⁶Cl, ⁴¹Ca, ¹²⁹I等の多核種の高感度AMSによる核種測定が可能である。加速粒子のビーム条件及び検出器等の設定については、PHITSコードを用いて事前にシミュレーションを行った。

【結果】 ¹⁰Beの測定では、¹⁰BeOを加速電圧6.0 MVで加速して、20.3 MeVの¹⁰Be³⁺を検出する。ガスΔE-E検出器の入口にアブソーバーセルを設置して、妨害となる¹⁰Bを除去する手法を開発した。¹⁰Be-AMSのマシンバックグラウンドとしては、¹⁰Be/Be比で 2×10^{-15} 以下を得ている。¹⁴C-AMSでは、加速電圧5.0 MVにより、荷電数 $q = 4$ を用いて25.0 MeVでのAMS試験測定を実施した。¹⁴C-AMSの試験測定結果として、マシンバックグラウンドが¹⁴C/¹²C比で 2.4×10^{-16} となり、測定精度は0.2%となった。²⁶Alでは、加速電圧6.0 MVを使用しており、36.0 MeVの²⁶Al⁵⁺を検出する。²⁶Al-AMSのマシンバックグラウンドは、²⁶Al/Al比で 1×10^{-16} 以下となっている。³⁶Clについては、加速電圧6.0 MVで荷電変換に炭素フォイルを用いて荷電数 $q = 8$ として、54.0 MeVでのAMS試験測定を実施した。試料装填方法などを工夫して妨害となる³⁶Sを除去して、³⁶C/Cl比で 3×10^{-15} のマシンバックグラウンドを達成している。⁴¹Caについては、Caの電子親和力が低いことから、CaF₂試料から負分子イオンの⁴¹CaF₃⁻を引き出した。加速電圧6.0 MVにより炭素フォイルを用いて荷電数 $q = 5$ を選択して、32.5 MeVの⁴¹Ca⁵⁺を検出する手法を開発した。これまでに、検出器ガス種類と圧力の調整および入射窓に75 nm厚のSi₃N₄膜を用いて、⁴¹Ca/Ca比で 3×10^{-15} のマシンバックグラウンドを得ている。また¹²⁹I-AMSでは、加速電圧5.0 MVにより¹²⁹I⁵⁺を検出して、¹²⁹I/¹²⁷I比で 10^{-13} の測定を可能としている。¹²⁹I-AMSの測定精度としては、約1%の評価を得ている。

【まとめ】 6 MV タンデム加速器質量分析装置の初期試験として、¹⁰Be, ¹⁴C, ²⁶Al, ³⁶Cl, ⁴¹Ca, ¹²⁹Iの高感度検出に成功した。今後、⁹⁰Sr等の他核種の高感度AMS試験測定を実施して、極微量の長寿命放射性核種の検出について、システム性能評価を実施していく予定である。

参考文献

[1] K. Sasa et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 361 (2015) 124-128.

Development of ultrasensitive detection techniques for long-lived radionuclides with the 6 MV tandem accelerator mass spectrometry system

SASA, K., TAKAHASHI, T., HOSOYA, S., TAKANO, K., OCHIAI, Y., HONDA, M., OHTA, Y., MATSUO, K., MATSUNAKA, T., SAKAGUCHI, A., SUEKI, K..

【はじめに】日本の写経に関する最古の記述は、673年の川原寺における一切経の書写についてのものである。また、奥書をもつ最古の経典は、685年書写の金剛場陀羅尼経である。しかし、それ以前の中臣鎌足(614-669)の手になるという極札(鑑定書)を伴う経典もある。大規模な写経事業が展開された奈良時代の有名な経典としては、五月一日経(740年)、魚養経(770年前後)、百万塔陀羅尼(764-770年)などがある。百万塔陀羅尼は世界最古の印刷物としても知られている。また、それと同時期に印刷されたとされる自心印陀羅尼もある。紺紙に銀字で書写された東大寺二月堂焼経も天平期(729-767年)の遺品である。平安時代に入ると、安倍小水磨願経(871年)、神護寺経(1149年頃)、荒川経(1159年)などがある。また、紺紙に金字と銀字で一行毎交互に書写した中尊寺紺紙金銀交書経(1117~1126年)がある。本研究では、こうした経典の書写年代を自然科学の面から判定すべく、¹⁴C年代測定を行った。

【実験】測定資料は、表1に挙げた8点である。これらの端から試料を裁断し、蒸留水中に浸し、文字の書かれている本紙を裏打紙から剥離させた。その後、超音波洗浄、HCl・NaOHによる処理、グラフアイト合成を行い、(株)パレオ・ラボ Compact AMSによって¹⁴C年代を得た。

【結果】結果を表1に示す。暦年代への換算には、IntCal13 較正曲線を用いた。

表1. 飛鳥・奈良・平安時代の代表的な古写経の¹⁴C年代測定

資料名	制作時期	¹⁴ C年代[BP]	較正暦年代[cal AD]
伝中臣鎌足筆妙法蓮華経	669年以前	603±17	1299~1404
五月一日経	770年	1307±20	661~766
魚養経	770年前後	1281±22	667~776
百万塔陀羅尼	764~770年	1306±18	662~766
自心印陀羅尼	764~770年	275±17	1527~1656
東大寺二月堂焼経	729~767	1272±22	670~777
安倍小水磨願経	871	1220±23	694~886
中尊寺紺紙金銀交書経	1117~1126年	978±18	1019~1149

【考察】五月一日経・魚養経・百万塔陀羅尼・東大寺二月堂焼経・安倍小水磨願経・中尊寺紺紙金銀交書経の較正暦年代は、各々の制作時期を含む結果を示している。すなわち、文献史学や書跡史学の面から考えられてきた年代が正しいことが、¹⁴C年代から支持された。これらに対し、伝中臣鎌足筆妙法蓮華経および自心印陀羅尼の較正暦年代は、後世に制作されたものであることを示している。中臣鎌足筆とされる古写経は、いくつかその存在を知られている。しかし、その書風は鎌足の飛鳥時代ではなく、もっと後世のものである。例えば、古筆手鑑『あけぼの』に収められている経切は平安時代、『世々の友』の法華経切は鎌倉時代の書風である。『藻塩草』の多武峰切に至っては、日本のものではなく高麗で書写されたものとされている。本研究で用いた妙法蓮華経も高麗から李氏朝鮮初期にかかる書風を持っている。1299~1404[cal AD]という結果は、書風に基づく年代と整合的である。真に鎌足筆であるならば、現存最古の経典となるが、¹⁴C年代からもそれは否定されたことになる。自心印陀羅尼は、百万塔陀羅尼が日本で印刷されたのと同時期に、中国ないしは朝鮮において印刷された現存する世界最古の印刷物の一つとされてきた。しかし、1527~1656[cal AD]という結果は、その見解を否定している。一方で、百万塔陀羅尼の測定結果は、662~766[cal AD]であり、百万塔陀羅尼が764~770年に印刷された世界最古の印刷物であることを支持している。

2A06

マンガンクラスト中の太陽系外起源の ^{60}Fe と ^{244}Pu

(清水建設¹, オーストラリア国立大学², ANSTO³, ベルリン工科大学⁴, ヘブライ大学⁵, PSI⁶, 筑波大学⁷, 東京大学⁸, 日本大学⁹) ○木下 哲一¹, A. Wallner², M. B. Froehlich², M. Hotchkis³, J. Feige⁴, M. Paul⁵, S. Pavetich², S. G. Tims², L. K. Fifield², D. Schumann⁶, 本多 真紀⁷, 松崎 浩之⁸, 山形 武靖⁹

【緒言】 太陽系の年齢よりも寿命が充分短い核種は、原始太陽系に存在していたものは放射壊変し存在しないため、短寿命核種を現在の地球上で検出すれば、太陽系近傍での爆発的なイベントの活動や元素合成に関する情報を得ることができる。 ^{60}Fe (半減期 260 万年) や ^{244}Pu (半減期 8100 万年) はその候補で、超新星爆発や中性子星合体、ブラックホール中性子星合体における爆発的かつ高中性子密度環境で起こる r 過程により元素合成される。太陽系近傍でこれらの爆発的なイベントが起これば、そのときに作られた核種が太陽系内に流入し、地球上でも流入量の経時変化として観測される。我々のグループでは、海底試料より ^{60}Fe を検出し、150-320 万年前と 650-870 万年前に ^{60}Fe 流入のピークがあることを発見した¹⁾。本研究では、これまで ^{60}Fe の分析を行ったマンガンクラストの他に新たなマンガンクラストを用いて r 過程における元素合成や宇宙空間における移行に関する情報を得ることを目的に、 ^{60}Fe と ^{244}Pu の分析を行った。 ^{60}Fe 流入量の高時間分解能な情報を得ると共に、これまで観測されている 2 回の ^{60}Fe 流入時期における ^{244}Pu の流入量を得た。

【実験】 新たに入手したマンガンクラスト試料の一部を 1mm 厚にスライスし、 ^{10}Be を東大 MALT での AMS を用いて測定し、成長速度を推定した。また、オーストラリア国立大学での AMS により ^{60}Fe の深度分布の測定を行った。マンガンクラストの表層には核実験由来の Pu が含まれるため、表層 3mm 厚の 0-100 万年前の層、100-500 万年前と 500-900 万年前の層にスライスし、各層に含まれる $^{239,240,244}\text{Pu}$ を ANSTO にて AMS を用いて分析した。

【結果と考察】 新たに入手したマンガンクラストへの太陽系外起源の ^{60}Fe と ^{244}Pu の蓄積量経時変化を図 1 に示す。新たなマンガンクラストからも 200 万年前と 600 万年前付近に 2 回の ^{60}Fe の流入があったことを改めて確認した。また、これまでの研究では ^{244}Pu は 1 カウントしか検出されず、上限値しか示せない状況であったが、本研究では各層より 10 カウント以上の ^{244}Pu が検出することに成功した。 ^{239}Pu と ^{240}Pu の深度分布より、マンガンクラストへの Pu の取り込み率を明らかにした上で、地球上への ^{60}Fe と ^{244}Pu フラックスを推定した。マンガンクラスト中の $^{244}\text{Pu}/^{60}\text{Fe}$ 比より推定される r 過程における生成量比や、生成量比より推定される起源について報告する。

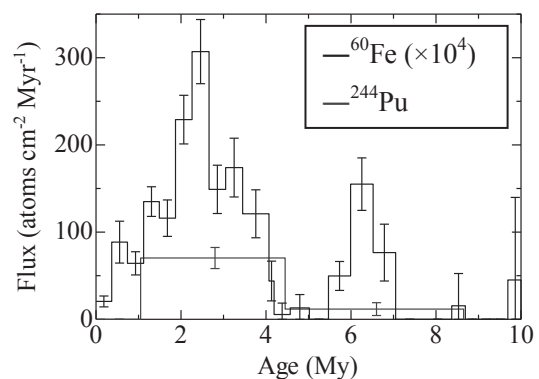


図1 マンガンクラストへの太陽系外起源の ^{60}Fe と ^{244}Pu の蓄積量経時変化

【参考文献】 [1] A. Wallner, J. Feige, N. Kinoshita, M. Paul, et al., Nature 532, 69-72 (2016).

Search for extraterrestrial ^{60}Fe and ^{244}Pu in manganese crusts

KINOSHITA, N., WALLNER, A., FROEHLICH, M. B., HOTCHKIS, M., FEIGE, J., PAUL, M., PAVETICH, S., TIMS, S. G., FIFIELD, L. K., SCHUMANN, D., HONDA, M., MATSUZAKI, H., YAMAGATA, T.

2B01

塩化揮発法を用いたセシウム濃度低減処理における 化学反応と状態変化

(清水建設¹, 中部大学², 筑波大学³)○木下 哲一¹, 焦 発存², 二宮 善彦²,
本多 真紀³, 末木 啓介³, 浅田 素之¹, 川口 正人¹

【緒言】 福島原発事故に伴い福島県内では除染作業が行われ、発生した廃棄物は中間貯蔵施設にて保管されるが、保管場の負担軽減のため、様々な手法での減容技術が検討されている。塩化揮発法を用いた濃度低減技術は、塩素を含む添加剤と混ぜ合わせた廃棄物を 1000~1500℃の温度で加熱し、Cs を揮発・回収する手法なので、廃棄物の種類に関係なく、一定の濃度低減率を得ることができる。添加剤として通常は CaCl₂ を用いるが、MgCl₂ を用いた場合は Cs 濃度低減率が低下する。また CaO と CaCl₂ の混合物を添加剤に用いると、少ない CaCl₂ 添加量で高い Cs 濃度低減率を得ることができる。塩化揮発法を用いた Cs 濃度低減において最適な条件を探るため、本研究では焼却灰をターゲットに塩化揮発法を用いた濃度低減処理を行い、濃度低減率の分析、XRD による Cs の化学状態の分析、処理前後の試料の溶出実験、相平衡計算により Cs の揮発過程の解明を試みた。

【実験】 焼却灰中の Cs 濃度は ppm レベルで、XRD による状態変化の分析が困難なため、Cs₂CO₃ を混ぜ合わせ、900℃まで昇温し、Cs を 1%程度含む焼却灰を調整した。この焼却灰に、一定量の CaCl₂、MgCl₂、もしくは、CaO と CaCl₂ の混合物を混ぜ合わせ、500~1500℃で一定時間加熱した。揮発されずに残った溶融物（スラグ）を粉砕し、XRD スペクトルを測定した。また、粉砕したスラグを水と混ぜ合わせ、Cs の溶出割合を測定した。またスラグに残存する Cs 濃度も測定した。

【結果と考察】 例として添加剤に CaCl₂ を用いた場合の、処理温度と Cs 濃度低減率を図 1 に示す。CaCl₂ を 10%もしくは 30%添加し、600~1200℃にて処理した際の揮発した Cs とスラグに残存した水溶性と不溶性の Cs の割合を図 2 に示す。XRD より 700~900℃で加熱した試料からは CsCaCl₃ の存在が確認された。水溶性の Cs の大半は CsCaCl₃ であり、これが高温環境下で SiO₂ や Al₂O₃ と化学反応し、分解することにより CsCl が揮発する。また添加剤に CaO と CaCl₂ の混合物を用いた場合は、Ca-Al-Si-O-Cl が一旦形成し、その分解により発生した Cl が Cs と反応する。反応した Cs は CsCl として揮発するが、Ca-Al-Si-O-Cl の分解温度が高いため、より効率的に CsCl が揮発することが明らかになった。

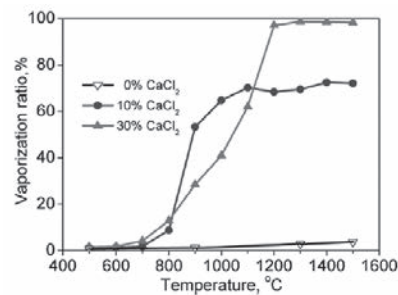


図 1 CaCl₂ を添加した際の温度と Cs 濃度低減割合

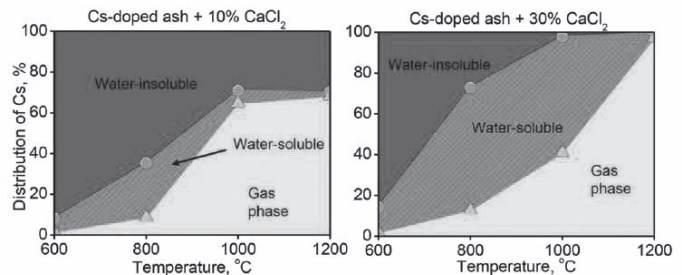


図 1 CaCl₂ を 10%もしくは 30%添加した際の Cs の存在割合

Chemical reaction and property transformation of cesium during concentration reduction process using chlorination-volatilization treatment

KINOSHITA, N., JIAO, F., NINOMIYA, Y., HONDA, M., SUEKI, K., ASADA, M., KAWAGUCHI, M.

2B02

Removal of iodide in water by bismuth-based adsorbents

(Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo) ○Sang-Ho Lee, Yoshio Takahashi

[Introduction] Radioactive iodine (I) is an inevitable radioactive contaminant from the processing of nuclear power plant and nuclear accident. Iodine is highly toxic to human and its exposure increases incidences of thyroid cancer, leukemia and metabolic disorders. In general, the dominant chemical species of iodine in solution are iodide(I⁻) and iodate(IO₃⁻): iodide can be more easily absorbed than iodate to human thyroid. Therefore, the effective management of iodide in water is important to improve public health and sustainability of nuclear power industry. Recent studies have shown that silver-based adsorbents such as silver oxide, silver-impregnated activated carbon and iron oxide are effective for the removal of iodide in water. Although the silver-based adsorbent has provided effective removal of iodide species in wastewater, high cost is still a challenge to its field application. In order to overcome this limit of silver-based material in wastewater treatment system, various adsorbents such as copper oxide, graphene oxide and manganese oxide have been investigated in an attempt to develop cost-effective adsorbents. Recent studies also have reported that bismuth is one of the promising material for the removal of iodine in wastewater. In this study, various types of bismuth(Bi)-based materials were studied as promising adsorbents for the replacement of silver-based adsorbents.

[Materials and methods] In order to investigate the feasibility of iodide adsorption in water by the bismuth-based adsorbents, several types of bismuth-based materials such as bismuth oxide, bismuth nitrate, bismuth carbonate and bismuth-containing Mg/Al layered double hydroxide (Mg/Al/Bi LDH) were prepared by facile co-precipitation method using sodium hydroxide and sodium carbonate. In addition, each adsorbents were calcined at different temperature (200 to 600 °C) to investigate the adsorption efficiency by the difference of their crystallographic properties. Iodide adsorption experiments were carried out using sodium iodide (NaI) solution and the concentration of iodide was analyzed by ion chromatography.

[Results and Discussion] The results showed that calcined Mg/Al/Bi LDH shows the higher adsorption capacity (140 mg/g) than bismuth oxide (71 mg/g), bismuth nitrate (30 mg/g), bismuth carbonate (102 mg/g) and even in calcined Mg/Al LDH (96 mg/g). This results can be originated from the porous structure of Mg/Al/Bi due to the formation of layered structure. The Mg/Al/Bi LDH was successfully applied to removal iodide in laboratory experiments. Thus, this material can be regarded as a competitive candidate in the future research of iodide removal in wastewater.

Removal of iodide in water by bismuth-based adsorbents

LEE, S.-H. and TAKAHASHI, Y.

【緒言】原子炉で使用した燃料には、様々な核種が含まれており、それらを適切に分離して処分することは放射性廃棄物低減の観点から重要度を増して来ている。その中で Cs は発熱性が強い放射線を持つが比較的半減期の短い Cs-137 が主なものであるため、ガラス固化体に混ぜずに別途処分することが考えられている。本研究では高レベル放射性廃液から直接、Cs を除去・回収する方法としてヘテロポリ酸塩であるモリブドリン酸アンモニウム(AMP)、タングストリン酸アンモニウム(AWP)に注目して研究を行った。我々は、塩酸系で核種分離を伴う再処理技術を提案しており、塩酸系で試験を中心とし、既存のシステムである硝酸系も含めて試験した。また、カラム分離で利用出来るよう多孔性シリカビーズに担持させて造粒したものを作成し、カラム分離試験も行ったので報告する。

【実験】市販されている AMP および AWP を用いて、塩酸系でのバッチ試験によりアルカリ金属およびアルカリ土類金属の分配係数を評価した。アルカリ金属とアルカリ土類で別々に試験を行い、各イオンの濃度を 10mmol/L とし、塩酸濃度 0.1~5mol/L で行った。AMP または AWP を 1g、溶液量を 10mL とし、25°C で 24 時間振盪させ、分配係数を求めた。

シリカビーズに担持させた AMP(AMP-Silica)は、シリカビーズにモリブドリン酸を浸み込ませてから乾燥させ、そこに塩化アンモニウム水溶液を加え反応させることにより合成した。AWP-Silica も同様の手法で合成した。合成した AMP-Silica、AWP-Silica のシリカ 1g あたりの AMP, AWP の含有量はそれぞれ 2.1g, 1.0g であった。合成した AMP-Silica, AWP-Silica でも、分配係数を評価した。また、AMP-Silica はカラムに充填し、硝酸系模擬廃液、塩酸系模擬廃液を用い破過試験及び吸着・溶離試験を行った。カラムへの充填量は 0.8g で高さ 3cm とした。なお、塩酸系模擬廃液は硝酸系廃液を一度蒸発乾固させたあと、2mol/L の塩酸で溶解して作成した。吸着・溶離試験では、それぞれの模擬廃液を 0.5mL 着点した後、1.5mol/L 硝酸もしくは 2mol/L 塩酸で溶離した。流速 0.2mL/min、実験温度は室温(25°C)であった。

【結果とまとめ】市販された AMP, AWP を用いて Cs を選択的に吸着できることを確認すると共に、合成した AMP-Silica, AWP-Silica でも同様の傾向を示すことを確認した。Fig.1 に塩酸系での破過曲線の結果を示す。Cs が強く吸着することが確認できる。なお、硝酸系では、Pd が Cs よりも強く吸着することが確認されている。また、この塩酸系での結果も硝酸イオンが残っていることから、Pd が強く吸着している可能性もあり、更なる調査が必要である。また、吸着・溶離試験により、Cs を除去・回収できることを確認した。塩酸系・硝酸系でも Pd が Cs とともに回収されること Rb も付随することが確認されており、分離条件も含めて更なる検討を行う予定である。

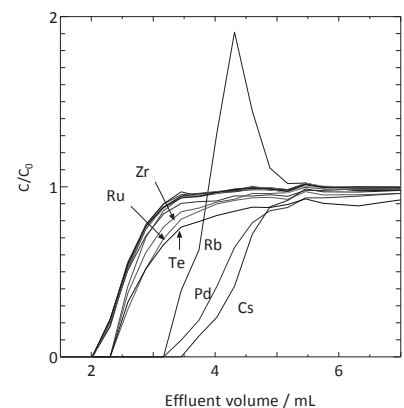


Fig. 1 Breakthrough curve of simulated HCl type HLW

なお、本研究は JSPS 科研費基盤(B) 16H04628 の助成を受けたものです。

2B04

緑茶中のトリチウム直接測定におけるクエンチング挙動とその低減化

(静岡大院¹, 富山大水素研², 静岡大³) ○戸莉 陽大¹, 東 奎介¹,
周 啓来³, 波多野 雄治², 原 正憲², 近田 拓未¹, 大矢 恭久¹

【緒言】液体中のトリチウム直接測定には、一般に液体シンチレーションカウンタ(LSC)が用いられる。蛍光体として用いられるジフェニルオキサゾール(PPO)の発光スペクトルは、近紫外部から可視部にかけて 350 nm - 450 nm の領域に存在する。しかし、緑茶中に含まれるトリチウムを測定する際、緑茶の呈色成分であるクロロフィル類の短波長側吸収スペクトルが 300 nm- 500 nm 付近に存在し、PPO の発光スペクトルと重複するため、クエンチング(消光)現象により計数効率を過小評価することが知られている。これを避けるためには、試料を蒸留し、トリチウム水を単離したのち測定する必要があるが、試料を化学的に漂白することができれば、より簡便に直接測定を行うことが可能となる。本実験では、トリチウム水を混合した緑茶を化学処理により漂白し、吸光光度計および LSC を用いて測定を行い、クエンチング挙動および低減化の効果を評価した。

【実験】市販の緑茶飲料をろ過したのちトリチウム水を混合した試料に対し、30 wt%過酸化水素水を異なる濃度に希釈した溶液を滴下し、紫外可視吸光光度計を用いて吸光度を、LSCを用いて放射能を測定した。さらに、反応の加熱影響を評価するため、各試料を50℃の湯浴で30分間加熱したのち、吸光度・放射能測定を行った。

【結果】緑茶にトリチウム水を混合した試料の LSC 測定では、トリチウム水単独と比較して最大で約10%の計数効率低下が見られた。過酸化水素水を滴下した試料では、最大で対照の約98%まで計数効率が増加したことから、色クエンチングが抑制されたと考えられる。また、加熱後の測定においては、過酸化水素を滴下しないものを含めた全試料について、計数効率の増加が見られた。また、吸光光度計による測定結果は、300-500 nm の吸光度が LSC による測定の結果と対応した。

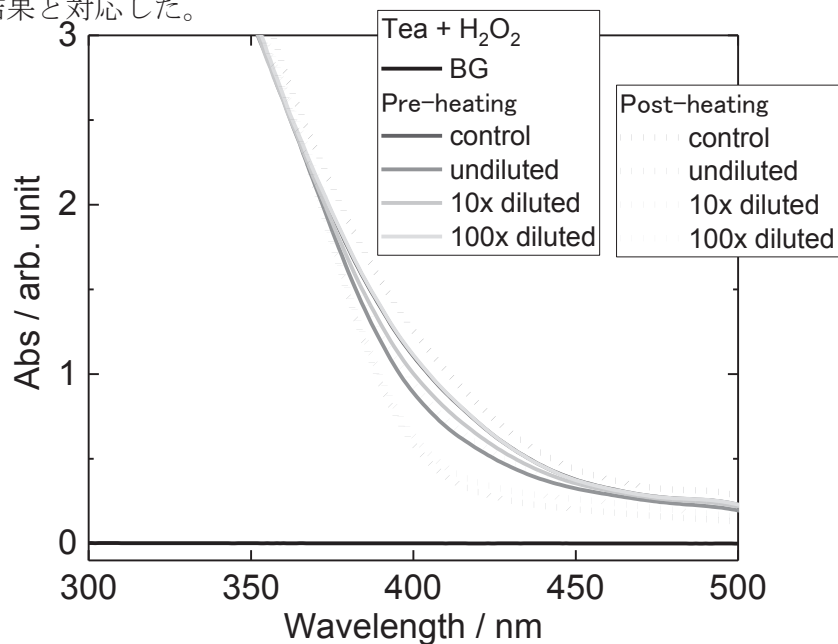


図 300 - 500 nm における緑茶・過酸化水素混合試料の吸光度

The effect of quench and its reduction for direct measurement of tritium in green tea
TOGARI, A., AZUMA, K., ZHOU, Q., HATANO, Y., HARA, M., CHIKADA, T., OYA, Y.

【緒言】

原子炉中性子を励起源とする中性子放射化分析法は、中性子と標的原子核との核反応に基づいており、試料中の目的元素の存在状態（酸化数、錯形成等）に全く影響されない分析法である。また、中性子を照射した試料から放出される γ 線を検出手段として用いることで試料を分解・溶液化をすることなく、いわゆる非破壊での全量分析が可能な分析法である。これらの特徴を持つ中性子放射化分析法は SI トレーサビリティの確保が容易であり、国際度量衡委員会物質諮問委員会（CIPM/CCQM）で特に信頼性が高い一次標準比率法の潜在的な能力を持つ分析法として合意されている。しかしながら、分析法・分析結果の信頼性は実施時に、そのつど評価されるべきものである。本発表では、プラスチック試料中の臭素の中性子放射化分析を実例として、中性子放射化分析法の定量に用いる検量線の妥当性評価について検討したので、その結果を報告する。

【実験】

臭素系難燃剤 Deca-bromodiphenyle ether (DBDE) を添加したポリプロピレン樹脂ペレットを候補標準物質として作成した。調製値は臭素の質量分率として約 300 mg kg^{-1} である。臭素の定量を目的として研究用原子炉による中性子放射化分析を行った。臭素定量の基準として、電量沈殿滴定法及び重量分析法で純度を確定した臭化カリウムを原料に調製した臭化物イオン標準液を用いた。照射に用いた原子炉及び照射設備は日本原子力研究開発機構研究炉 JRR-3 PN1 (Thermal; $5.2 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)、京都大学原子炉実験所 KUR Pn3 (Thermal; $4.7 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) 及び TcPn (Thermal; $8.0 \times 10^{10} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) である。照射時間は JRR3 PN1 では 5 分間、KUR Pn3 では 10 分間、KUR TcPn では 30 分間照射した。適宜冷却後、臭素から生成した ^{82}Br 及び内標準として添加した Au から生成する ^{198}Au の γ 線を複数回測定した。標準物質の値付けであるので、定量値の拡張不確かさは相対値で 3% 以下を目標とした。

【結果】

JRR3 PN1、KUR Pn3、KUR TcPn の各照射回で得られた ^{198}Au を内標準とした ^{82}Br 検量線を比較した。その結果、JRR3 PN1 の照射で得られた検量線が直線性に問題があり、検量線としての信頼性が低いことが分かった。JRR3 PN1 での検量線で、臭素を定量すると定量値の相対拡張不確かさは 8.3% に達した。一方、KUR では Pn3、TcPn での定量値の相対拡張不確かさは 1.2%、2.4% と当初の目標を満たす精確さでの定量が達成できた。KUR Pn3、TcPn による定量値を重みづけ平均した最終的な臭素定量値は $(306 \pm 4.6) \text{ mg kg}^{-1}$ であった。中性子放射化分析法と原理の異なる独立した分析法である、同位体希釈 ICP 質量分析法による同一試料の臭素定量値は $(299.4 \pm 5.4) \text{ mg kg}^{-1}$ であり、本法による定量値と拡張不確かさの範囲で一致した。

JRR3 PN1 での不良な検量線の原因は中性子照射による臭素の損失があったと考えている。臭素定量時の内標準として Au (^{198}Au) を用いたことで各照射回での問題点を容易に区別することができ、内標準の併用は中性子放射化分析法の信頼性の向上に有効であった。

1. T. Miura, R. Okumura, Y. Iinuma, S. Sekimoto, K. Takamiya, M. Ohata, A. Hioki: J. Radioanal. Nucl. Chem., 303, 1417-1420, 2015

Evaluation of calibration curve in neutron activation analysis
MIURA, T.(NMIJ)

2B06

光量子放射化分析のための光核反応収率の測定

(首都大) ○大浦泰嗣, 寺岬仁志, 山口優貴, 池田瞳, 黒岩憲明, 遠藤勇,
三浦義隆, 田中義久

【はじめに】 放射化分析法の一つである光量子放射化分析法(PAA)は, 電子の制動放射線を用いた(γ, n)反応を利用するが, 中性子による(n, γ)反応を利用する中性子放射分析(NAA)ほど利用されていないのが現状である. この理由はいろいろあると思うが, PAA を利用する上で不便な点の一つは, NAA の様にまとまった核反応断面積データがそろっていないことである. そのため, どれくらいの誘導放射能が生成するか計算が困難であり, このことが PAA の利用が少ない理由のひとつではないかと考えている. Segabade ら¹⁾の PAA の書籍に掲載されている表は, もっともよく整備されている PAA のための反応収率に関するデータ($E_0 = 30$ MeV で 1 時間照射した時の誘導放射能比)の一つであると思われる. そこで, これらの値を確認すると共に, 掲載されていないエネルギーの制動放射線を照射した時の核反応収率を測定している.

【実験】 炭素から鉛の単体, 酸化物, あるいは塩化物の試薬約 50 mg を Al 箔で包み, 直径 10 mm または 8 mm のペレット状の照射試料を作った. これを同じ直径の Ni 箔とともに石英管に封入し, 東北大学電子光物理学研究センター(ELPH)または京都大学原子炉実験所(KURRI)の電子線形加速器にて最大エネルギー(E_0)が 20 MeV ~ 30 MeV の制動放射線を 5 分間 ~ 30 分間照射した. 照射後, 適度な時間をおいて, 試料を Ge 半導体検出器で複数回測定し, 光核反応収率を $^{58}\text{Ni}(\gamma, n)^{57}\text{Ni}$ 反応収率との比として求めた.

【結果と考察】 図 1 に ELPH にて最大エネルギー 30 MeV の制動放射線で照射した時の反応収率比を標的核質量数(A_t)に対して示す. 概して, 反応収率比は A_t の増加と共に, 系統的に増加したが, 大きく外れる核種もあった. 基準とした ^{58}Ni の収率比を \times で示したが, 系統性よりも低い. また, \circ で示した核異性体を生成する反応収率比は, \bullet の基底状態核よりも収率が小さく, これらは相対的に生成しにくいことがわかった. KURRI の加速器を用いて, 一部の元素で反応収率比を測定したが, 照射方法が異なることにかかわらず, 反応収率比はほぼ同じであった. 一方, 本研究で得た反応収率比は Segabade らの値よりも小さいことが多かった. E_0 が 20 MeV での反応収率比は, 30 MeV での値よりも A_t が大きい領域では高く(1~3 倍), A_t が小さい領域では低い(~70%)傾向が見られた. これは, 巨大共鳴が生じるエネルギーが A_t が小さいほど高いことに対応していると考えられる. 講演では, 反応収率比を用いたシングルコンパレータ法による標準試料の定量結果についても報告する.

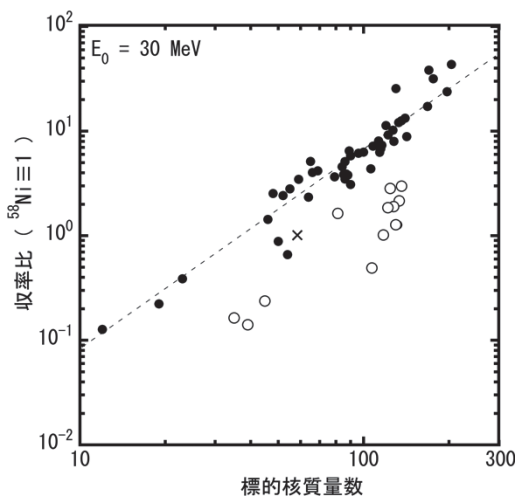


図1 ELPHにおける $E_0 = 30$ MeVでの反応収率比. \times は ^{58}Ni の収率比, \circ は核異性体を生成する反応収率比を示す. 点線は目安.

1) C. Segabade et al., "Photon Activation Analysis" de Gryter (1983).

Radiochemical measurement of photonuclear reaction yields for photon activation analysis.

OURA, Y., TERASAKI, H., YAMAGUCHI, Y., IKEDA, H., KUROIWA, N., ENDO, I., MIURA, Y., TANAKA, Y..