

# 原子力施設における放射化量評価高精度化のための 主要元素・微量元素の分析法と分析精度

木下 哲一

(技術研究所)

## Procedures and precision for analyses of major and trace elements for a precise evaluation of activation

Norikazu Kinoshita

原子力施設の解体時における放射化量や線量評価は、実測の他には計算コードを用いた解析により行われる。放射化量の解析には、対象物質中の主要元素および微量元素の含有量が必要不可欠な情報である。特にコンクリートの放射化量評価において、微量元素の含有量は骨材の産地によるばらつきが大きく、実際の分析値を用いた計算を行うことで精度が向上する。非破壊で分析可能な蛍光 X 線分析 (XRF) と放射化分析法、化学処理による溶液化を伴う機器分析法が、様々な元素に対応可能な手法である。XRF は検出限界が高いため Co や Eu などの微量元素の分析には推奨できない。放射化分析法は Co や Eu などの微量元素の分析には適しているが Ca や Si などの主要元素には不向きである。溶液化を伴う機器分析では、化学処理による溶液化の過程で目的元素に固有の処理法が必要とされるが、多くの元素に適用可能である。地球化学標準岩石のデータベースに基づくと、目的元素が適切な分析法により定量されていれば、分析法による定量値の差異は無視できる程度に小さく、5%程度のばらつきで定量が可能である。放射化量の解析ではこのばらつきが大きさが主な不確定要素になるため、適切な分析法が必要不可欠となる。

Distributions of radioactivities and dose rates inside nuclear facilities are estimated using a simulation code as well as radiation measurements. Concentrations of trace elements in aggregates are different more than those of major elements among the aggregates collected from different location. Hence, actual analyzed data of the relevant elements in aggregates give more accurate estimation on the activation. The analysis using an x-ray fluorescence (XRF) is not recommended for the trace elements but for the major elements. An activation analysis is suitable for the trace elements but not for the major elements. An instrumental analysis accompanied by sample digestion requires specific procedures for elements analyzed; but it can be used for most of elements. According to the geochemical standard data, the discrepancy of analytical values determined with different methods is negligible small when a suitable procedure is selected; most of elements can be determined with approximately 5% for an uncertainty.

### 1. はじめに

現在、日本国内には 54 基の発電用原子炉があるが、2011 年の東京電力・福島第一原発事故により全ての原子炉の運転停止が余儀なくされた。改正原子炉等規制法が 2013 年 7 月に施行され、そこで定められた新規制基準に基づく審査をクリアした原発から順次再稼働が始まりつつある。一方で、運転期間 40 年を越え老朽化した原子炉については、原則として廃炉の方向で議論が進み、現時点では国内では 3 基 (東海 1 号機、浜岡 1 号機、浜岡 2 号機) が廃炉作業中、5 基 (美浜 1 号機、美浜 2 号機、敦賀 1 号機、玄海 1 号機、島根 1 号機) が廃炉予定である。

廃炉が決定した原子炉は、たとえば東海発電所では、燃料取出・搬出、熱交換機等撤去、放射化量の

調査、クリアランス物の搬出、放射性廃棄物ではない廃棄物の搬出、放射化物の搬出と廃炉工程が計画されている<sup>1)</sup>。放射化量の調査はコアボーリングによる実測の他、MCNP<sup>2)</sup>などのモンテカルロコードを用いた解析により行われる。解析による放射化量は、中性子フラックス、原子炉の運転履歴、コンクリートに含まれる元素の含有量より見積もられる。コンクリートに含まれる元素の含有量は実験的に測定しなければ正確な放射化量の見積もりができない。

本論文では、中性子の減速に寄与する主要元素の Ca, Si, Na, Fe と放射化量のレベルを支配する微量元素の Co と Eu の合計 6 元素に着目し、骨材の分析法およびそれぞれの手法の長所と短所について紹介する。また各分析法における分析精度について実験データと文献値を用いて紹介する。

## 2. 骨材中に含まれる元素

原子炉の運転中は核分裂により発生した中性子は施設外に漏洩しないよう、コンクリートにより遮蔽されている。コンクリートは遮蔽体としての役割がある反面、コンクリートを構成している原子が中性子を捕獲することにより不安定な原子核が生成する。これが放射化と呼ばれる現象である。放射化により生成する放射能は式(1)のように示される。

$$\text{放射能(Bq)} = f\sigma N(1 - e^{-\ln 2/\text{半減期} \times \text{照射時間}}) \quad (1)$$

ここで  $f$  は中性子フラックス、 $\sigma$  は核反応断面積、 $N$  は単位体積あたりに含まれるターゲットとなる原子の数を示す。 $f$  は中性子強度、 $\sigma$  は中性子の捕獲確率、 $N$  は対象元素の含有量と読み替えることができる。式(1)に従うと、短半減期の核種は長半減期の核種より短時間の照射時間で放射エネルギーは飽和に達するが、運転停止後は短時間で減衰する。数十年の運転で生成した長半減期の核種は長期間にわたり残存し、廃棄物の処分の観点では長期にわたる保管を考慮しなければならない。核反応断面積  $\sigma$  は各原子核により固有な値であり、コンクリートを構成する骨材に含まれる表-1 に示した各元素の含有量は低いが、核反応断面積が大きいと、生成核の量も大きくなる。

表-1 コンクリート中に生成する放射性核種

重要放射性核種	半減期
Mn-54	312.2 d
Co-60	5.272 yr
Cs-134	2.06 yr
Eu-152	13.33 yr
Eu-154	8.8 yr

日本国内で入手可能な岩石標準試料に含まれる主要元素と微量元素を表-2 にまとめた<sup>3)</sup>。これは日本各地で産出されるコンクリートに使われる骨材中の各元素の含有量のばらつきと解釈できる。Si のように数十%のレベルで含まれる元素は含有量の個体差は少ないが、ppm レベルの Co や Eu については岩石の種類により含有量の差が大きい。そのため一般的な代表値を用いて正確な放射エネルギーを見積もることは難しく、個々の分析値が必要不可欠になる。

骨材中の元素分析法として、非破壊で分析可能な蛍光 X 線分析 (XRF) や放射化分析法と、化学処理により溶液化を行った上で測定する方法があげられる。試料の前処理が不要な手法には、この他に放射

化分析法などが挙げられ、特に中性子放射化分析法は岩石標準試料中の Na や Co、Eu などの元素の定量にも用いられている。その一方で、化学処理による溶液化を行って測定する場合は、目的物を完全に溶液化した上で他元素による干渉の少ない最近の分析機器で分析することにより、非常に低い検出限界と測定精度を達成することができる。

表-2 岩石標準試料中の主要元素と微量元素<sup>3)</sup>

岩石名 試料番号	Ca (%)	Si (%)	Na (%)	Fe (%)	Co (ppm)	Eu (ppm)
安山岩 JA-1	4.07	29.9	2.85	4.95	12.3	1.2
玄武岩 JB-1	6.61	24.5	2.05	6.29	38.2	1.49
花崗閃緑岩 JG-3	2.64	31.5	2.94	2.58	11.7	0.9
流紋岩 JR-1	0.48	35.3	2.98	0.62	0.83	0.3
かんらん岩 JP-1	0.39	19.8	0.02	5.85	116	0.004

## 3. 分析法

### 3.1. 蛍光 X 線分析法 (XRF)

XRF を用いた測定では、一定量の試料をペレット化し、機器にセットする。真空チャンバ内でタンタルやタングステンに電子線が照射され、それにより発生した特性 X 線が試料に照射される。試料中の K 殻や L 殻など内側の軌道の電子がこの X 線照射によりはじき飛ばされ、外側の軌道電子から空いた内側の電子軌道に遷移するとき特性 X 線が放出される。この特性 X 線を測定することで、定性分析や定量分析が可能になる。粒子線励起 X 線分析法 (Particle Induced X-ray Emission: PIXE) も加速されたプロトンビームや  $\alpha$  粒子を試料に照射し発生する特性 X 線を測定する方法で、入射粒子が異なるだけで XRF と同様な手法である。

XRF は多くの分析機関が所持している機器であり、特別な技術がなくても利用可能である。一般的に検出限界は数 ppm で、本論文で紹介する放射化分析法や前処理を行った ICP-MS などによる分析法には検出限界は劣る。そのため表-2 に示した Eu などの ppm レベルで含まれる元素の定量は難しい。

表-2 に示した岩石試料は 50-90 機関において様々な手法により分析され、多数の分析値に基づい

て推奨値が公表されている。岩石標準試料 JA-1 において Ca、Si、Na、Fe は約半数の機関が XRF による分析を行った<sup>3)</sup>。XRF で測定されたこれら 4 元素に関して、度数分布を図-1 に示す。また Co の分析については分析値を報告した 25%の機関が XRF を用いた分析を行っており、同様に度数分布を示した。パーセントオーダーのレベルで存在する Na、Si、Ca、Fe については、中央値に対してシャープな度数分布を示し、推奨される分析法である。一方、Co は推奨値が 12.3 ppm と他の 4 元素に比べて 2 桁以上低い上、更に XRF を利用した機関数が少ない事もあり、推奨値に対して度数分布にばらつきが見られる。そのため XRF は ppm レベルの元素に関しては不向きな分析手法といえる。

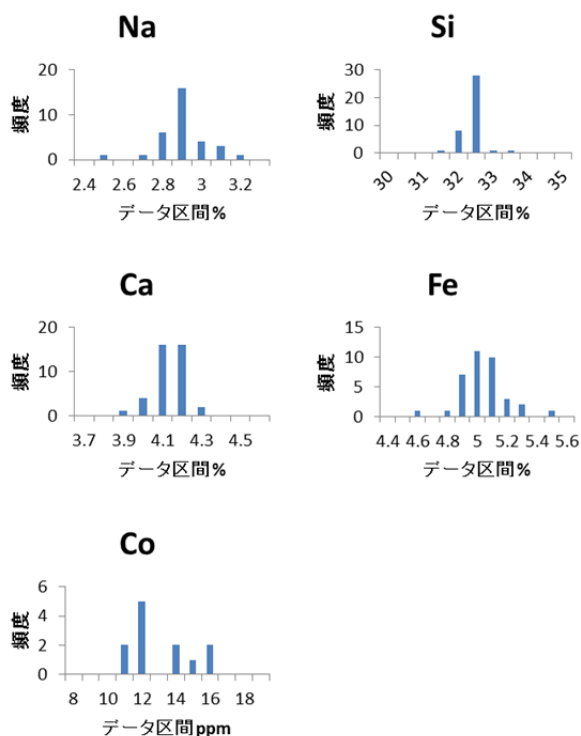


図-1 複数機関により XRF を用いて分析した標準岩石 JA-1 に含まれる元素の含有量度数分布

### 3. 2. 放射化分析法

放射化分析法には中性子照射を用いる中性子放射化分析法と制動放射線を用いる光量子放射化分析法の 2 種類がある。中性子放射化分析法では、安定同位体が中性子を捕獲すると放射性的核種が生成する。たとえば天然に安定同位体として存在するコバルト-59 ( $^{59}\text{Co}$ ) は中性子捕獲すると半減期 5.272 yr のコバルト-60 ( $^{60}\text{Co}$ ) になる。 $^{60}\text{Co}$  からのガンマ線を測定することで、試料中の Co 含有量を定量する。

光量子放射化分析は加速された電子線を白金板に照射すると制動放射線と呼ばれる高エネルギーの光子が発生する。この制動放射線を試料に照射することで中性子の放出反応が起こる。Co を例に示すと、 $^{59}\text{Co}$  は制動放射線により複数の中性子を放出し  $^{57}\text{Co}$  や  $^{58}\text{Co}$  が生成する。放出する中性子数は、電子のエネルギーに依存する。加速電子のエネルギーが 10 MeV 程度では、1,2 個の中性子放出、数十 MeV のエネルギーならば、さらに多くの中性子や他の粒子放出が起こるため様々な核が生成する。光量子放射化分析では様々な原子核が生成するため、多くの元素が様々な割合で混合した試料の分析は困難であるが、中性子捕獲による生成核の放射能が測定困難な場合に、利用されることが多い。ここではより一般的な中性子放射化分析の詳細について紹介する。

中性子放射化分析では、以下の手順で作業を進める。粉末化した試料 (0.1-1 g 程度) をよく洗浄したポリ袋やポリ容器に詰める。試薬や標準岩石など、目的元素濃度が既知の物質を既知量詰めた試料も用意する。これらをひと回り大きな施設専用のポリ容器に詰める。京都大学原子炉実験所では、炭酸ガスジェットにより照射容器は輸送管を通して原子炉中心部へ運ばれ、一定時間の中性子照射を行う。生成放射能は式(1)に基づくので、短半減期の放射性同位体を定量する場合は数分間の短時間照射、長半減期の放射性同位体を定量する場合は 1 時間程度の長時間照射を行うのが一般的である。一定時間の照射後、輸送管を通して実験室内に引き戻し、容器を解体後、HPGe 検出器を用いて  $\gamma$  線の定量を行う。そのままの  $\gamma$  線分析が困難な場合は、化学処理により目的元素のみを分離をしたり<sup>4)</sup>、一定時間おいてから  $\gamma$  線測定が行われる<sup>4)</sup>。

例として、京都大学原子炉実験所の Te-Pn (熱中性子束:  $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ ) にて 1 時間の照射を行った岩石標準試料 JA-1 の  $\gamma$  線スペクトルを図-2 に示す。岩石試料のように様々な元素が混ざった試料では、中性子捕獲により様々な半減期の核種が生成する。照射 5 日後の測定では、 $^{24}\text{Na}$  (半減期: 15 h) や  $^{46}\text{Sc}$  (半減期: 84 d) が多く存在する。 $^{24}\text{Na}$  のような大きな  $\gamma$  線のピークが存在すると、コンプトン散乱によりピークの低エネルギー側へ裾を引くような成分が見られる。たとえば、1369 keV に見られる  $^{24}\text{Na}$  により 1100 keV 付近を頂点とする低エネルギーへの高いバックグラウンドが観測される。このバックグラウンドにより埋もれて見えないピークは、充分時間が経過し  $^{24}\text{Na}$  が壊変により消滅した後に観測できるようになる。 $^{60}\text{Co}$  や  $^{59}\text{Fe}$  は照射 21 日後

のスペクトルより定量可能になり、測定時間をさらに長くすれば測定精度も向上する。放射化分析は、目的としている核種により照射時間と照射後の冷却時間を適宜調整する必要がある。しかし、原子力施設における中性捕獲により生成する核種を対象とした場合は、感度よく定量可能で、Coの検出限界は図-2に示した測定において数百ppbと見積もられる。

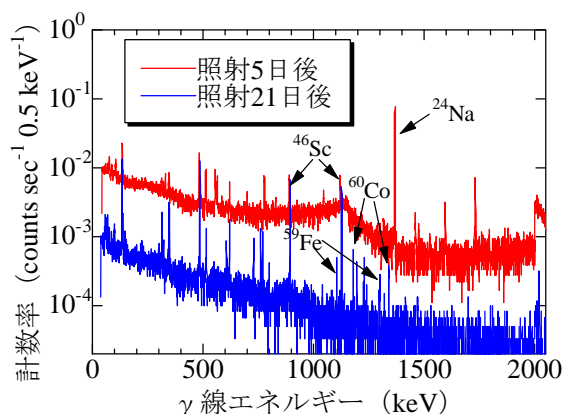


図-2 中性子放射した JA-1 標準岩石の時間経過によるγ線スペクトルの比較 (照射5日後の測定時間は10000 sec、照射21日後の測定時間は18000 sec)

岩石標準試料 JA-1 について、様々な研究機関で放射化分析により定量された含有量度数分布を図-3に示す。Siは<sup>31</sup>Si (半減期: 157 m)、Caは<sup>49</sup>Ca (半減期: 8.7 m)を測定することでこれら2元素の定量が可能ではあるが、<sup>31</sup>Siはγ線の放出確率が0.07%と非常に低く測定が困難である。またCaの分析では<sup>49</sup>Caの生成量が小さい上、<sup>49</sup>Caのγ線は3084 keVと非常に高く検出感度も低い。標準岩石 JA-1 中のSiとCaの分析は、80-90機関により分析されたが、放射化分析法を用いた分析機関は数機関のみである。一方で、XRFでは精度よく測定されていたNaは、放射化分析法では中央値に対して幅の広い度数分布となっている。図-2に示すように、放射化分析法ではNaの測定感度は非常によく、定量しやすい元素であるが、分析機関によるこの大きなばらつきは説明できない。FeはXRFでも定量可能であるが、放射化分析法でも精度よく定量可能な元素である。またCoはXRFによる定量は検出限界に近い測定になるが、放射化分析では図-2に示すように明らかなピークとして観測可能な元素である。EuはXRFでは検出限界以下で測定不可能な元素であるが、放射化分析法を用いることで、精度よく測定が可能である。Fe、Co、Euの3元素について複

数機関による定量値は、中央値に対して幅の狭い度数分布となっており、放射化分析法も推奨される測定法であると考えられる。

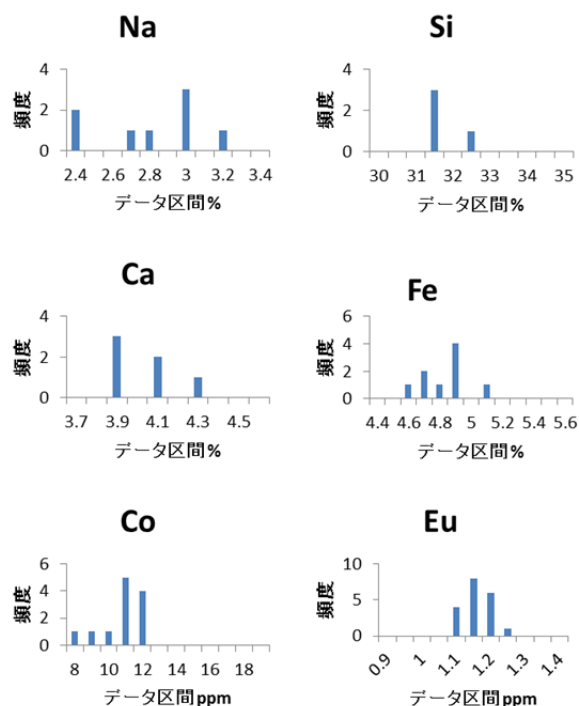


図-3 放射化分析法による標準岩石 JA-1 分析値の度数分布

放射化分析法を用いた分析を行う場合は、施設の利用申請、放射線業務従事者登録を行った上で実施する必要があり、半年以上前から準備しなければならない。中性子放射化分析は、京都大学原子炉実験所や日本原子力研究開発機構 JRR-3 などの原子炉施設を用いて実施可能である。2011年3月の福島原発事故以来、国内の研究用原子炉を利用した実験も困難になり、2015年度は国内における全ての研究用原子炉施設は停止を余儀なくされている。実際の分析においては、適切な照射時間と測定時間、γ線解析において本来あるはずのないところにピークが現れる現象による定量値の補正など、高い専門性が必要とされる。そのため一部のユーザーに限られた分析法になっている。微量元素を非破壊で多元素同時分析が可能であるが、元素により大きく検出感度が異なる上、定量値が出るまでに時間がかかる欠点がある。

### 3.3. 化学処理による溶液化を行った機器分析法

現在では、原子吸光分析、誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) や誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) など、様々な元素分析装置が容易に利

用可能となってきた。原子吸光分析では、原子化された対象元素について特定の波長域の吸収量により定量が行われる。ICP-AESでは、プラズマ雰囲気中に噴霧された目的元素が、一旦励起された後に脱励起する。この時に発する光を分析に利用する。またICP-MSでは、それぞれ特有の質量数を持つ目的元素が、プラズマ中でイオン化され、一定質量をもったイオンを分析することにより定量が行われる。ICP-MSは、コリジョンセルの導入により、分子イオンによる干渉により従来では測定困難な元素が高感度に測定可能になり、近年では多元素同時分析においてXRFや放射化分析を超える分析機器となってきた。これらの機器は、通常はサンプルチューブを通して溶液を機器へ導入することにより分析が行われる。そのため、骨材などの固形物を対象とする場合は化学処理により試料を完全に溶液化した後に、分析を行う手間が必要である。

シリカを主成分とする骨材などは、塩酸や硝酸には溶解しないため、通常はフッ酸と硝酸の混酸中で加熱することで溶解する<sup>5)</sup>。その後、過塩素酸を添加し過塩素酸の白煙が出るまで濃縮することによりフッ酸を除去し、秤量後に機器分析により目的元素を定量するのが一般的である(図-4 分析法①)。

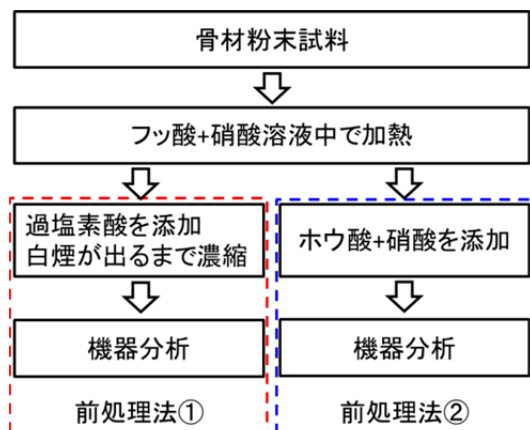


図-4 化学処理による骨材試料溶液化方法

CoやFeなどの遷移金属の大半は、フッ酸に溶解するが、アルカリ土類元素、希土類元素、銀や鉛などはフッ化物の沈殿を生成する。これらの濃度が低い場合の沈殿は、目に見えない微小なサイズではあるが、溶液を導入するタイプの機器においては測定精度が悪くなる。そのため、フッ酸処理で生じたフッ化物沈殿を溶解する処理が必要になる。一方でフッ化物沈殿は強酸には溶解しないが、ホウ酸溶液に溶解する。図-4の分析法②に示すように、フッ酸と硝酸の混酸中で加熱した後、ホウ酸と硝酸の混酸

を添加することで生じたフッ化物沈殿を溶解し、分析機器を用いて定量することで、分析精度の向上が見込まれる。

図-4に示した前処理法①と②の手法を用いて定量された岩石標準試料JA-1中の34元素について、ICP-MS(Agilent8800)を用いて分析した際に得られた、分析値/推奨値を図-5に示す。なお推奨値には、多数の機関による分析値に基づき産総研より公表されている値を用いた。分析値/推奨値が1であれば推奨値通りの定量ができており、1よりも小さい場合は分析値が小さく、1よりも大きい場合は何らかの干渉により大きな値と分析されている。前処理法①を用いた場合は、Mg, Ca, Sc, Rb, Srおよびランタノイドの濃度が、推奨値の20%程度の分析値となった。これらの元素は、前述のようにフッ化物イオンの存在下では沈殿を形成する元素である。一方で、前処理法②を用いると、MgとCaの2元素以外はほぼ推奨値通りの分析値が得られた。MgとCaの分析については、ホウ酸の添加量を増やすことで改善できるものと考えられる。

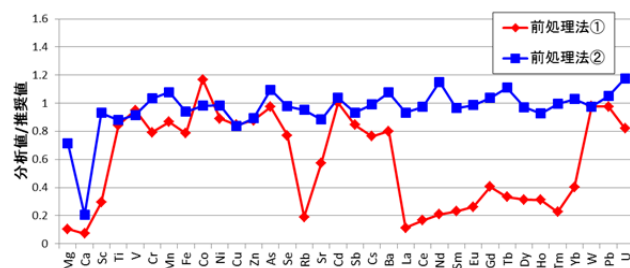


図-5 前処理法による分析値の違いの比較

化学処理による試料の溶液化を行い、原子吸光、ICP-AESもしくはICP-MSを用いて多数の研究機関により定量された岩石標準試料JA-1中のいくつかの元素の含有量の度数分布を図-6に示す。ほとんどの機関はフッ酸と硝酸により岩石試料を溶解し、図-4の前処理法②に示したようなフッ化物イオンのマスク処理を行った後に、元素分析が行われている。Coについては、20ppmを超えるデータも存在するが、これを除けばXRFや放射化分析による測定値と同様な値が得られている。他の5元素は度数分布上でのばらつきは小さい。Siはフッ酸中で加熱するとSiF<sub>4</sub>となり揮発除去されるので他の処理法が必要である。Siの分析はアルカリ溶融により、機器分析が可能になるが、高塩濃度の溶液を測定することになるため機器の劣化につながり、推奨できない。化学処理による試料の全分解は、目的元素全量を可能な限り溶解しなければならず、わずかに残っ

たフッ化物イオンの影響など、些細な問題が図-5に示したような分析値に影響を及ぼすので、細心の注意が必要である。

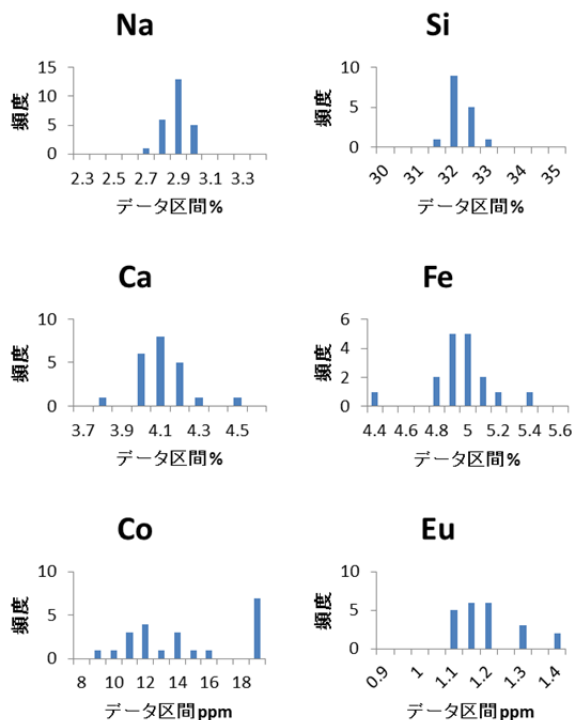


図-6 溶液化を伴う分析による岩石標準試料 JA-1 の分析値の度数分布

### 3.4. 各分析方法による分析値の比較

これまで XRF、放射化分析法、溶液化を伴う機器分析による岩石標準試料 JA-1 の分析例を示した。多数の分析機関によりこれら 3 つの手法を用いて分析された平均値と推奨値を表-3 にまとめた<sup>3)</sup>。前に示したように、XRF による Co の分析および放射化分析による Na の分析は、分析機関によるばらつきが大きいと誤差が 10% を超えている。しかしながら、3 つの手法による分析値は、本論文で対象とした 6 元素については全て誤差内で一致している。XRF、放射化分析、ICP-AES では混み合ったピークの重なりの影響、原子吸光では吸収波長の重なり、ICP-MS では O や H と結合した分子イオンによる干渉が起こる。標準物質の多数の機関による分析のように、核種の分析法の特徴を適切に考慮した分析を行うことができれば、分析手法による定量値の差異は見られなくなる。目的元素に適した分析法が用いられれば、分析法によらず、5% 程度のばらつきで定量可能である。

表-3 標準岩石試料 JA-1 における各分析法による分析値と推奨値

	推奨値	XRF	放射化分析	前処理+機器分析
Na %	2.85	2.85 ± 0.13	2.77 ± 0.28	2.84 ± 0.08
Si %	29.9	32.1 ± 0.3	31.5 ± 0.6	31.9 ± 0.3
Ca %	4.07	4.08 ± 0.08	3.99 ± 0.15	4.07 ± 0.14
Fe %	4.95	4.98 ± 0.16	4.77 ± 0.16	4.91 ± 0.20
Co ppm	12.3	13.1 ± 1.8	11.0 ± 0.7	12.3 ± 2.1*
Eu ppm	1.2	—	1.15 ± 0.05	1.22 ± 0.16

\*濃度が 20 ppm を超えるデータは除外した

## 4. まとめ

骨材に含まれる分析例として、非破壊で分析可能な XRF と放射化分析法、前処理を伴う機器分析の 3 つの分析法について紹介した。XRF は含有量が数十 ppm を下回る元素の定量が困難になる。放射化分析は、Si や Ca などは定量困難であるが、Co や Eu は非破壊で分析可能な XRF よりも分析感度は優れている。前処理による溶液化を伴う機器分析では、多元素同時分析において放射化分析に取って代わる分析法である。試料の前処理において些細な部分にまで配慮した処理を行えば、ICP-MS を用いることで高感度に測定可能な元素数において XRF や放射化分析法を上回る。本論文で紹介した主要元素と微量元素の分析では、目的元素に最適な分析手法が用いられれば、5% 程度のばらつきで分析が可能である。放射化量の解析では、このばらつきの大きさが主な不確定要素になるため適切な分析法が必要不可欠となる。

### <参考文献>

- 1) “東海発電所の廃止措置”, 日本原子力発電株式会社 Web サイト(<http://www.japc.co.jp/project/haishi/>).
- 2) “X-5 Monte Carlo Team, MCNP – A General Monte Carlo N-Particle Transport Code, Version 5”, LA-UR-03-1987, Los Alamos National Laboratory (LANL) (2003).
- 3) “地球化学標準物質データベース”, 国立研究開発法人産業技術総合研究所 AIST Web サイト (<https://gbank.gsj.jp/geostandards/>).
- 4) Sekimoto, S., Ebihara, M., Anal. Chem. 85, 6336 (2013).
- 5) 松本建, “難溶解性物質の分解法”, ぶんせき, p. 60-66 (2002).