

ICP-MS/MS を用いたベントナイト中の Np の分析について

九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学部門教授（九州環境管理協会 理事） 出光 一哉

要 旨

Np は放射性廃棄物の処分における安全評価上重要な元素である。Np の主な同位体は ^{239}Np (β -崩壊、半減期 2.4 日)と ^{237}Np (α 崩壊、同 214 万年)である。処分において重要になるのは、半減期の長い ^{237}Np であり、その微量な定量は ICP-MS で行われていたが、U の影響を受ける。

ICP-MS/MS は、Np 測定において、U の影響を低減することが可能と考えられ、その実力を調べるとともに、ベントナイト中の Np の移行挙動を調べるための試験に用いた。

^{237}Np よりも 10^6 倍以上の濃度で U が含まれたサンプルにおいても十分な精度で測定が可能であった。ベントナイト中の移行挙動を調べる際には、もともとベントナイトに含まれる不純物元素に注意する必要がある。

1. はじめに

原子炉を多く保有している我が国では、使用済み核燃料を再処理するにしても、直接処分するにしても、国内で処分する必要がある¹⁾。日本においては、使用済み核燃料の再処理によって製造される高レベル放射性ガラス固化体として最終処分される予定であり、この固化体に、①オーバーバック、②緩衝材(ベントナイト)、③岩体のバリアを含めた多重(マルチ)バリアシステムで安全性を担保しようとしている²⁾。日本の安全評価において、 ^{237}Np は重要核種となっており、地下水移行シナリオでは、 10^5 年後以降で、主要な被ばく原因核種である³⁾。Np には二つの同位体、 ^{239}Np (β -崩壊、半減期 2.4 日)と ^{237}Np (α 崩壊、同 214 万年)があり、処分において重要になるのは、半減期の長い ^{237}Np である。処分の安全性研究のためには、長期の移行挙動に関するデータ(拡散係数等)の取得が必要となる。このため、半減期の短い ^{239}Np は吸着係数等の短期での測定が可能でデータの取得には有効であるが、長期データの取得には不向きである。特に1年以上の実験期間を必要とする拡散実験には、 ^{237}Np の使用と分析が不可欠となる。本報告では、誘導結合プラズマ質量分析法(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry : ICP-MS/MS)を用いた ^{237}Np の分析とベントナイト中の移行挙動測定の際の注意点について紹介する。

2. ICP-MS/MS について

誘導結合プラズマ(ICP)質量分析法(MS)は、ガス(例えば Ar)に高周波電力を印加して生成したプラズマをイオン源とし、このプラズマ内に測定試料溶液を噴霧することで得られたイオンの質量電荷数比(m/z)を測定することで、元素や同位体の定性・定量分析を行う方法である⁴⁾。質量分析部分には、簡易な四重極型、質量分解能の高い磁場型がある。四重極型の質量分解能は $1,000((m/z)/(\Delta(m/z)))$ 程度(m/z 値で整数程度)であり、磁場型に比べ数桁低いが、測定が簡易であり、装置の価格も比較的低いので、広く用いられている。

四重極型での測定においては、以下の干渉について注意する必要がある。

- ①スペクトル干渉:測定対象の m/z に近い原子または多原子イオンによる質量スペクトルの重なり起因する干渉(^{237}Np の測定の場合は ^{238}U による影響)
- ②同重体干渉: ^{40}Ca に対する ^{40}Ar の重なりによるスペクトル干渉(^{237}Np の測定の場合は気にする必要はない)
- ③多原子イオン干渉:溶媒の水やプラズマガスに起因するイオン(ArO^+ : ^{56}Fe と干渉等、 ^{237}Np の測定の場合 $^{236}\text{UH}^+$)
- ④二価イオン干渉:測定対象の二倍の質量数の同位体を持つ共存元素が二価のイオンになることによる干渉

渉(^{237}Np の測定の場合は気にする必要は無い)

このように、 ^{237}Np の測定に気をつける必要があるのは①と③で、いずれも共存するUによるものである。

本報告で用いた装置(ICP-MS/MS:Agilent-8900)は、二つの四重極装置とその間にコリジョンリアクションセルを持つ。コリジョンリアクションセルは、最終測定前のイオンとリアクションガス(セルガス)を接触させることで、測定対象あるいは妨害元素の質量を変化させることにより干渉を低減するために設けられている(図 1)。 ^{237}Np の測定の場合、まず、最初の四重極分析装置(Q1)で粗く ^{237}Np と ^{238}U を分離する。次に酸素ガスをセルガスとし、 UH^+ の発生を抑制するとともに、 ^{237}Np を $^{237}\text{NpO}^+$ ($m/z=253$)または $^{237}\text{NpO}_2^+$ ($m/z=269$)として、次の四重極分析装置(Q2)で測定する。この場合、U が共存する場合には、 $^{238}\text{UO}^+$ ($m/z=254$) または $^{238}\text{UO}_2^+$ ($m/z=270$)が生成するが、四重極分析装置を二重にすることによる分離の向上が期待される。

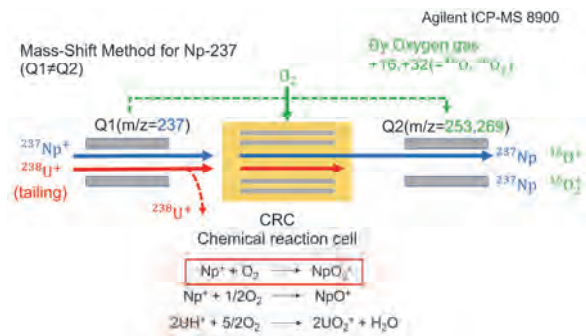


図 1 ICP-MS/MS による干渉の低減

3. ^{237}Np の検量線作成

ICP-MS/MS で ^{237}Np を測定するに当たって、検量線を作る必要がある。この測定には、東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター(茨城県大洗町)の施設を利用した。

Np 原液(0.1292 g/mL)から、約 100 ppm に希釈した母液を調整し、これを α シンチレーション法で濃度決定した($2.72 \pm 0.03 \text{ kBq/mL}$, $104 \pm 1 \text{ ppm}$)。この母液をさら

に希釈して検量線用の標準液を調整した(0.001, 0.01, 0.1, 1, 10, 100, 1,000, 10,000 ppt)。また、それぞれの標準液に 10 ppt になるよう U をスパイクした。

Q1 の $m/z = 237$ で分離後、リアクションガスとして O_2 を 0.45 mL/min で流し、Q2 の $m/z = 237, 253, 269$ でそれぞれ測定した。結果を図 2 に示す。検出された Np は NpO_2^+ がもっとも多く、ついで NpO^+ 、 Np^+ となった。なお、種々のアクチノイド元素に対するリアクションガス流量とイオン種の存在割合に関しては Suzuki らが報告している⁵⁾。U10ppb の共存による影響は、本実験範囲では確認できず、0.7cps 程度(図中の赤い矢印)の Np の検出限界以下の影響と考えられる。このように、U 濃度の 6-7 桁低い Np を良い精度で測定することが可能である。本測定条件で NpO_2^+ で測定した場合の測定限界は 0.01 ppt 程度である。

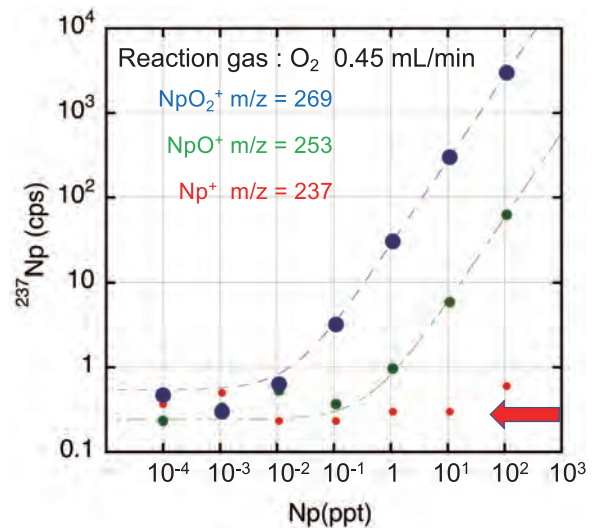


図 2 Np 検量線 (U 10 ppt を含む標準液)

4. ベントナイト中の Np の拡散係数測定への ICP-MS/MS 適用

4.1 ベントナイトからの元素抽出

拡散係数を測定する場合、透過速度を測定する定常法と、形成される濃度分布を測定する非定常法がある。前者の方法は拡散係数が比較的大きな場合に適用可能であるが、拡散係数が小さな対象の場合は定常に達するまでに時間がかかり、場合によっては、透過してこ

ないことがある。そのように拡散が遅い対象については、非定常法を用いて、形成される濃度分布から拡散係数を求める。濃度分布を求めるには、媒体から測定対象を抽出する必要がある。筆者らの研究グループは酸(主に硝酸)を用いて、測定対象の元素をベントナイト試料から抽出している。この時、ベントナイトに元々含まれている元素も抽出され、それらが濃度分布測定の影響になることがある。

そこで試験に用いるベントナイトからの元素の抽出特性(バックグラウンド)測定を実施した。この実験では、拡散実験の抽出操作に近い条件として、ベントナイト約 50 mg と種々の濃度の硝酸、塩酸、塩化カリウム溶液を 5 mL(5.0 g:約 100 倍量)を遠沈管に入れ、振盪したのち遠心分離(3000 G、10 min)し、上澄み液を 0.2 N 硝酸で更に 10 倍希釈したものを ICP-MS(Agilent-7900)で測定した。結果を表 1 に示す。

抽出液の濃度が高いほど、いずれの元素も多く抽出されている。塩化カリウムは、ベントナイトの層間にイオン交換で吸着されている元素を抽出するが、アルカリ土類の Sr と遷移金属である Fe、Cu が顕著である。硝酸と

表 1 ベントナイトからの元素の抽出量(ng/g-bentonite)

抽出溶液	Cu	Pb	U	Fe	Sr
0.1M HNO ₃	482	1,390	371	162,000	24,500
0.5M HNO ₃	898	2,740	929	961,000	164,000
1.0M HNO ₃	973	3,000	1,310	1.28E06	271,000
5.0M HNO ₃	1,130	3,370	1,650	2.24E6	464,000
0.1M HCl	354	1,340	280	183,000	26,100
1.0M HCl	809	2,490	1,150	1.32E06	394,000
0.1M KCl	106	-	17.6	-	266
1.0M KCl	67.5	-	5.6	5,500	3,090
3.3M KCl	63.4	-	3.2	24,200	8,320
H ₂ O	79.8	0.3	12.5	48,400	12.7
地殻中 (ppm)	55	13	1.8	5.00%	375

塩酸での抽出には大きな違いは無い。これらの酸では、より多くの元素が抽出されており、ベントナイトの構造も破壊していることが考えられる。Np の測定に影響を与える U はおよそ地殻中の存在率に近い量が抽出されている。このため、拡散実験を行う場合は、トレーサーと元々含まれる元素とを区別する必要がある。一方、²³⁷Np の測定に対する U の影響については、約 1,000 倍の抽出と希釈により測定溶液内の U 濃度は 1-2 ppb 程度となり、ICP-MS/MS による測定には影響しないと考えられる。

4.2 Np の回収率

拡散実験を行う場合、ベントナイト試料の片面にトレーサー(²³⁷Np)を塗布し、ある時間経過後に、ベントナイト試料をスライスし、それぞれのスライス片からトレーサーを抽出分離し、濃度を測定する(図 3、詳細は後述)。この時、塗布したトレーサーの回収率が重要となる。回収率が一定でない時、得られた濃度分布の信頼性は低く、結果、得られた拡散係数の信頼性も低くなる。

そこで、抽出条件の変動による ²³⁷Np の回収率の変化について試験した。ベントナイト約 50 mg に種々の濃度の ²³⁷Np トレーサー約 50mg を添加し、その後種々の濃度の硝酸 5 mL(5.0 g) を遠沈管に入れ、振盪したのち遠心分離(3000 G、10 min)し、上澄み液を 0.2 N 硝酸で更に 10 倍希釈したものを ICP-MS/MS (Agilent-8900)で測定した。

結果を表 2 に示す。抽出硝酸濃度が高く、トレーサー濃度が 0.01 ppb 以下の場合、回収率の異常(100%以上等)が見られるが、これは分析する際には 1,000 倍に希釈されているため、測定溶液の濃度が 0.01 ppt 以下になり、検出限界近くで誤差が大きくなったためと考えられる。特に抽出硝酸濃度 5M で塗布 ²³⁷Np 濃度 0.01ppb

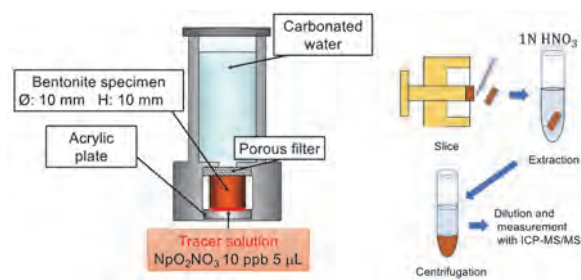


図 3 ベントナイト中の Np 拡散実験体系

の場合、U/Np 比が 6 桁を越えるため干渉が起きた可能性がある。抽出硝酸濃度 1.0 M の場合、実験範囲内で回収率は 80.5±4.9 % であり、安定している。

表 2 ベントナイトからの ^{237}Np の回収率

(ベントナイト 50 mg にトレーサー 50 mgL を添加後、硝酸 5mL で抽出し、その上澄液を 0.2 N 硝酸で 10 倍に希釈して ICP-MS/MS で測定)

添加トレーサー濃度 (ppb)	抽出硝酸濃度 (M)	回収率 (%)
1,000	1.0	71.6
100	1.0	78.2
10	1.0	81.7
1	1.0	83.2
0.1	1.0	87.1
0.01	1.0	82.8
1,000	2.0	76.3
100	2.0	77.8
10	2.0	77.9
1	2.0	77.8
0.1	2.0	120
0.01	2.0	350
1,000	5.0	84.7
100	5.0	79.8
10	5.0	83.1
1	5.0	85.0
0.1	5.0	99.5
0.01	5.0	460

4.3 ベントナイト中 Np の拡散係数測定

ベントナイト中の拡散実験の一例を示す。図 3 に実験体系の模式図を示す。ベントナイト粉末は所定の乾燥密度(今回は 1.0Mg/m³)になるよう秤量し、直径 10 mm、高さ 10 mm に圧密する。この試料をアクリル製のカラムに図のように組み込み、1ヶ月以上溶液(ここでは 0.1 M 重炭酸溶液を使用)と接触させ、膨潤させる(空隙を溶液で満たす)。膨潤させた後、一旦カラムを解体し、ベントナイト試料の下部面にトレーサー溶液(ネプツニル硝酸溶液: NpO₂NO₃, 10 ppb)を 5-10 μL 塗布して、再びカラムに組み込み、拡散を開始した。拡散期間後、図の右側に示すような治具を用いて、ベントナイト試料をスライスし、各スライスから 1M 硝酸溶液(スライス片重量の 100 倍量)を用いて ^{237}Np を抽出した。抽出液とベントナイトの混合スラリーを遠心分離(3000 G、10 min)し、上澄み液を 0.2 N 硝酸で 10 倍に希釈し、ICP-MS/MS(コリッショニングガス O₂, 0.45 mL/min)で測定した。

得られた濃度分布を図 4 に示す。解析のため、横軸は塗布面からの距離の自乗を拡散時間(今回は約1ヶ月)で除したものであり、縦軸はベントナイト重量当たりの Np 重量の対数である。同時に測定した U の濃度も示している(U の縦軸は Np とは 1,000 倍異なることに注意)。U 濃度(ベントナイト重量当たり)はどのスライス片でも約 300 ppb であった。一方、 ^{237}Np の濃度は 10-100 ppt 程度であった(実際の測定溶液の濃度は 0.05-0.5 ppt)。共存する U の影響を受けていないことが分かる。 ^{237}Np はベントナイト試料中を約 2 mm ほど拡散した。

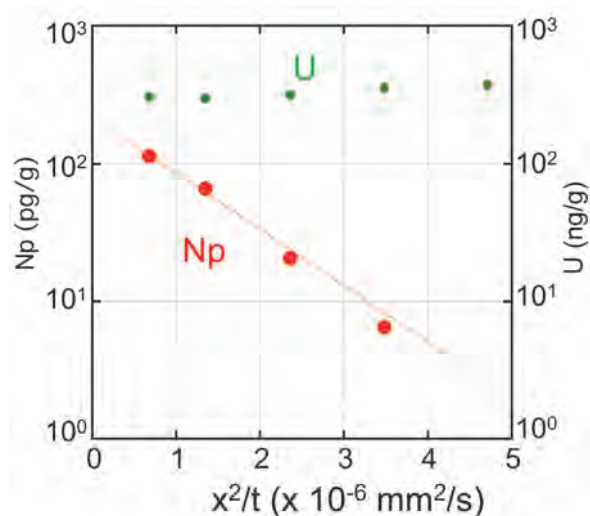


図 4 ベントナイト中の Np と U の分布

濃度分布から拡散係数を求めるため、以下の薄膜拡散源モデルでの解析を行った。

拡散方程式(Fick's 2nd law)は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

ここで、 D_a は見かけの拡散係数(吸着による遅延効果を含む)、 C はトレーサー濃度、 x は拡散距離(トレーサー塗布面からの距離)である。

初期条件および境界条件は、

$$\begin{aligned} C(x = 0, t = 0) &= \infty \\ C(x > 0, t = 0) &= 0 \\ C(x = \infty, t > 0) &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

となる。この条件で(1)式を解くと以下の解析解が得られる⁶⁾。

$$C(x, t) = \frac{1}{\rho} \frac{M}{\sqrt{\pi D_a t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_a t}\right) \quad (3)$$

ここで、 M は拡散種の全量(pg/mm^2)、 ρ はベントナイトの乾燥密度(g/mm^3)である。図 4 に示されるように、 ^{237}Np の濃度(対数)は、 x^2/t に対して、直線的な関係を示しており、(3)式と整合している。得られた拡散係数は $(2.6\pm 0.2)\times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{s}$ であった。また、同時に得られた M の値はおよそ $0.4 \text{ pg}/\text{mm}^2$ であり、塗布量 $10 \text{ ppb} \times 5 \text{ }\mu\text{L} / 78.5 \text{ mm}^2 = 0.6 \text{ pg}/\text{mm}^2$ (実験条件での理論値)と回収率(約 80%)を考慮すると、比較的良い一致を示していた。得られた拡散係数は、他の研究者による値⁷⁾と比べやや小さかった。この理由は、今回の実験では重炭酸溶液を膨潤に用いたため、 Np が炭酸錯体を形成したためと考えられる⁸⁾。

5. まとめ

地層処分の重要核種である ^{237}Np の分析を ICP-MS/MS で実施した。共存する U のスペクトル干渉を低減するため、酸素ガスをコリジョンガスとして用い、 ^{237}Np よりも 10^6 倍以上の濃度で U が含まれたサンプルにおいても十分な精度(検出下限 0.01ppt)で測定が可能であった。

ベントナイト中の ^{237}Np の移行挙動を調べるため ICP-MS/MS 分析を適用した。この際には、もともとベントナイトに含まれる不純物元素(U)に注意する必要がある。ベントナイトからの ^{237}Np の抽出溶液として 1.0 M 硝酸を使用した時、回収率は約 80%であった。より濃度の高い硝酸を抽出溶液とした場合は、ベントナイトからの U の溶出によると思われるスペクトル干渉のため、検出感度が低下(0.01ppt から 0.1 ppt)する。1.0 M 硝酸を抽出に用いる方法で、ベントナイト重量あたりの濃度で 0.01 ppb までの ^{237}Np の濃度を、ベントナイト中に共存する U(1-3 ppm)の影響を受けずに測定することが可能であり、精度の良い長期の拡散実験を行うことができる。

謝辞: 研究の一部は、文部科学省原子力人材育成事業委託費の予算で行われた。 Np の原液調整をいただいた京都大学山村朝雄教授(当時、東北大学)、ICP-MS/MS の分析補助をいただいた東北大学の阿部千景技術職員、共同利用関係者各位に感謝いたしま

す。装置の詳細について教えていただいたアジレント・テクノロジーの鹿籠康行氏に感謝いたします。九州大学分析センターの ICP-MS の使用に当たりご援助いただいた渡辺助教に感謝いたします。

参考文献

- 1) IAEA: The Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management(使用済燃料管理及び放射性廃棄物管理の安全に関する条約), (2001).
- 2) 動力炉・核燃料開発事業団: 高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書-平成3年度-, PNC TN1410 92-081, (1992).
- 3) 核燃料サイクル開発機構: わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性-地層処分研究開発第2次取りまとめ- 総論レポート, JNC TN1400 99-020, V-76(1999).
- 4) Agilent: ホームページ
<https://www.chem-agilent.com/contents.php?id=35074>.
- 5) T. Suzuki, et al.: Actinide molecular ion formation in collision/reaction cell of triple quadrupole ICP-MS/MS and its application to quantitative actinide, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 318(1) 221-225 (2018).
- 6) J. Crank : The Mathematics of Diffusion, 2nd ed., 13 (1975).
- 7) H. Sato et.al.: Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Sodium Bentonite, *J. Nucl. Sci. Tech.*, 29(9) 873-882 (1992).
- 8) Y. Tachi et.al., Integrated sorption and diffusion model for bentonite Part 2 porewater chemistry sorption and diffusion modeling in compacted systems, *J. Nucl. Sci. Tech.*, 51(10) 1191-1204 (2014).