



質量分析法と放射化学分析法を組み合わせた 回収ウランのバイオアッセイ分析法

植頭 康裕 渡辺 均 武石 稔 篠原 邦彦

東海事業所 放射線安全部

Analytical Method Combined with Mass and Alpha Ray spectrometry for Bioassay Samples in Reprocessed Uranium

Yasuhiro UEZU Hitoshi WATANABE Minoru TAKEISHI Kunihiko SHINOHARA

Radiation Protection Division, Tokai Works

原子力施設において核種を摂取する内部被ばくが発生した場合、その被ばく線量を推定するために尿や糞試料を用いたバイオアッセイ分析を実施する。しかし、回収ウランによる内部被ばくの場合には、試料中に ^{232}U が存在するため、既存の環境試料におけるウラン分析法では、化学収率補正用トレーサとして利用している ^{232}U を添加することは困難である。また、回収ウランには、 ^{235}U (7.0×10^8 年, 4.40 MeV) にエネルギーの近い ^{236}U (2.3×10^7 年, 4.49 MeV) が存在するという特徴を有している。

このため、 ^{238}U の半減期 (4.5×10^9 年, 4.19 MeV) に注目し、前処理の簡便な誘導結合プラズマ質量分析装置^{1),2)} (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer; 以下, ICP-MS) を用いて ^{238}U , ^{236}U 及び ^{235}U を定量し、シリコン半導体検出器を用いたスペクトロメトリにおける ^{238}U の分析結果とICP-MSによる ^{238}U の定量結果から放射化学分析における回収率を補正し、 ^{234}U , ^{232}U を定量する方法を検討した。また、これまでの放射化学分析では ^{235}U とのエネルギー弁別が不可能であった ^{236}U の定量に関しても質量分析法を用いる方法を検討した。

In case of internal exposure in nuclear facilities, bioassay analysis using urine and feces is conducted to estimate the exposure. However, when reprocessed uranium was taken into worker, the environmental uranium analysis method was not used, because ^{232}U chemical tracer is contained in reprocessed uranium, as is ^{236}U (half life: 2.3×10^7 y, alpha energy: 4.49 MeV) and ^{235}U (half life: 7.0×10^8 y, alpha energy: 4.40 MeV). These equal alpha energy nuclides cannot be identified using alpha spectrometry with a silicon surface barrier detector.

Inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) was used to determine the long half-life nuclides of uranium isotopes such as ^{238}U , ^{236}U and ^{235}U . The chemical yield of uranium analysis by ICP-MS was estimated to be 100% since this procedure is only dilution. After chemical separations, ^{232}U , ^{234}U and ^{238}U were determined by alpha ray spectrometry without chemical tracer. The determined value of ^{238}U from ICP-MS was compared to that by alpha spectrometry, and this ratio was used to estimate the chemical yield of concentrations of ^{232}U and ^{234}U .

By comparison of the determined values between ICP-MS and Alpha spectrometry ^{236}U and ^{235}U were identified without chemical tracer.

キーワード

ICP 質量分析, 線スペクトロメトリ, バイオアッセイ試料, 回収率補正, 回収ウラン

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, Alpha Ray Spectrometry, Bioassay Sample, Correction for Chemical Yield, Reprocessed Uranium



植頭 康裕

環境監視課放出管理チーム
所属
副主任研究員
施設周辺環境モニタリング
及び環境試料中の放射性物質の分析・測定法の開発業務に従事



渡辺 均

環境監視課環境管理チーム
所属
副主任研究員
施設周辺環境モニタリング
業務に従事



武石 稔

環境監視課長代理
施設周辺環境モニタリング
業務に従事



篠原 邦彦

放射線安全部長
東海事業所内放射線安全管理業務に従事

1. はじめに

使用済み燃料を再処理して得られる回収ウランは、ウラン濃縮工程を経てウラン-プルトニウム混合酸化物(MOX)燃料等として原子炉で再利用される。この回収ウランの取扱による内部被ばく評価に必要な糞及び尿のバイオアッセイ分析法は、ウランやプルトニウムのような線放出核種の吸入摂取量の測定に用いられ、この値から被ばく線量を推定する。そのため、迅速かつ精度の高い分析値が要求される。

表1に回収ウラン中における典型的なウラン同位体の放射能比¹⁾を示す。ここでは、PWRにおける燃焼度45000MWD/tUの条件で計算されている。回収ウランの中には、ウラン-234(以下、²³⁴U)、ウラン-235(以下、²³⁵U)及びウラン-238(以下、²³⁸U)以外にウラン-232(以下、²³²U)やウラン-236(以下、²³⁶U)が含まれ、しかも²³⁶Uが²³⁸Uの放射能とほぼ同等存在する。特に²³²Uについては、²³⁸Uの約一割の放射能が存在する。そのため、バイオアッセイ試料中のウラン分析には、従来から環境試料中のウラン分析に用いられてきた²³²Uを化学収率トレーサとして利用できない。また、回収ウラン中にはウランの他にプルトニウム、アメリカシウム、ネプツニウム等も含まれている可能性があり、線量評価にあたっては、これらの核種の定量も必要である。

これまでバイオアッセイ試料中のウランの分析法については、いくつかの報告がされているが²⁾、回収ウラン中の²³²UやPu等のTRU核種についての総合的定量法がなかった。本研究報告では、²³⁶Uや²³⁸Uの半減期(各々 2.3×10^7 年、 4.5×10^9 年)に注目し、放射化学分析のような複雑な化学分析の不要な誘導結合プラズマ質量分析装置³⁾⁴⁾(Induc-

tively Coupled Plasma Mass Spectrometer; 以下、ICP MS)と表面障壁型シリコン半導体検出器を併用することでウラン同位体を定量し、併せてTRU核種も定量する方法について言及した。

2. 分析法

2.1 ウラン分析

回収ウランを含んだ糞及び尿のバイオアッセイ試料中には1章で述べたとおり、環境試料中のウラン分析にトレーサとして用いている²³²Uが含まれることから、スペクトロメトリにおける回収率の補正ができない。このため、同一試料をICP MSとスペクトロメトリにより定量し、²³⁸Uの濃度を各々求める。ICP MSを用いる質量分析法は、試料の希釈のみでウラン同位体の定量が可能なることから²³⁸U濃度を回収率100%の絶対測定法として規格化し、線スペクトロメトリにて求められた²³⁸U濃度と比較することで、線スペクトロメトリによるウランの回収率を求め、その他のウラン同位体である²³⁴U及び²³²Uの濃度を補正することとした。

具体的には、試料溶液の一部を分取し、質量分析用試料として希釈し、ICP MSにより測定する。測定条件は、表2に示したとおりである。ICP MSにより測定する核種は²³⁸U、²³⁶U及び²³⁵Uである。本分析操作は、希釈のみであるため、分析回収率は100%とした。

一方、²³⁶Uの標準溶液は入手が不可能であるため、²³⁶Uの定量は、ICP MSにおける²³⁶Uと²³⁸Uの感度が等しいことを利用して、²³⁶Uのカウント数を²³⁸Uのカウント数に換算し、²³⁸Uの検量線から定量する。²³⁸Uの半減期は 4.5×10^9 年であり、²³⁶Uは 2.3×10^7 年であるため、比放射能の逆数は各々 7.7×10^{-5} 、

表1 回収ウランにおける典型的なウラン同位体の放射能比¹⁾

核種	半減期(年)	濃度(Bq/gU)	²³⁸ Uとの放射能比
²³² U	72	1.6×10^3	0.13
²³³ U	1.6×10^5	1.8	1.4×10^{-4}
²³⁴ U	2.5×10^5	4.8×10^4	3.9
²³⁵ U	7.0×10^8	6.7×10^2	5.4×10^{-2}
²³⁶ U	2.3×10^7	1.4×10^4	1.1
²³⁸ U	4.5×10^9	1.2×10^4	1.0

沸騰水型原子炉 燃焼度45000MWD/tUにて計算

表2 ICP - 質量分析装置の操作状況

パラメータ	設定値	単位
高周波	1.8	kw
検出器電圧	1780	v
測定核種	²³⁵ U, ²³⁶ U, ²³⁸ U	
滞在時間	1	msec.
掃起回数	3000	times
待機時間	2	msec.
積分時間	45	sec.
測定回数	10	times

4.2 × 10⁻⁷ g/Bq となる。そこで、ICP-MS で得られた ²³⁶U のカウント数を質量換算し、²³⁸U との半減期の違いによる原子数の補正を行い、放射能に換算する。表3にウラン同位体の半減期及び比放射能等を示す。また、本法では、線スペクトロメトリでの化学分析及び電着における回収率補正がトレーサを添加していないために不可能であるが、質量分析が希釈のみで行えることから、ICP-MS により得られた ²³⁸U 定量値を絶対測定値（回収率100%）とし、線スペクトロメトリによるウラン同位体定量時の回収率補正法とした。回収率 r (%) は以下の式で得られる。

$$\text{回収率 } r = \frac{\text{線スペクトロメトリで得られた } ^{238}\text{U 定量値}}{\text{ICP-MS により得られた } ^{238}\text{U 定量値}} \times 100$$

一方、線スペクトロメトリを用いたウラン分析法は、灰化後に硝酸浸出を行い、TBP Xylene にて溶媒抽出を行い、Bio rad AG 1 × 8 100~200メッシュの陰イオン交換樹脂を用いて精製し、ステンレス板に電着後、シリコン半導体検出器にて測定した。測定時間は 80,000秒とした⁵⁾。本方法によるウラン同位体の検出下限値は、最終溶液において ²³⁸U がおよそ 10⁻⁷ Bq/ml、²³⁵U がおよそ 10⁻⁶ Bq/ml と見積られる。また、²³⁶U の最終溶液での検出下限値は、10⁻⁵ Bq/ml と見積られる。また、これらの計数誤差は、およそ10%程度である。

2.2 TRU 核種分析

回収ウランは、使用済み燃料を再処理したものであり、原子炉の燃焼度により、プルトニウム等 TRU 核種の組成は一樣とはいえない。燃料中のウランに中性子が照射された結果、プルトニウムが生成されるため、回収ウランによる内部被ばくでは、プルトニウム等の存在有無の確認が重要である。図1にバイオアッセイ試料分析フローを示す。プルトニウム分析に関しては、通常環境試料中プルトニウム分析⁵⁾と同様に、プルトニウム-242

表3 ウラン同位体における比放射能

核種	半減期 (年)	非放射能 (A) (Bq/g)	(A) の逆数 (g/Bq)
²³⁸ U	4.5 × 10 ⁹	1.3 × 10 ⁴	7.7 × 10 ⁻⁵
²³⁶ U	2.3 × 10 ⁷	2.4 × 10 ⁶	4.2 × 10 ⁻⁷

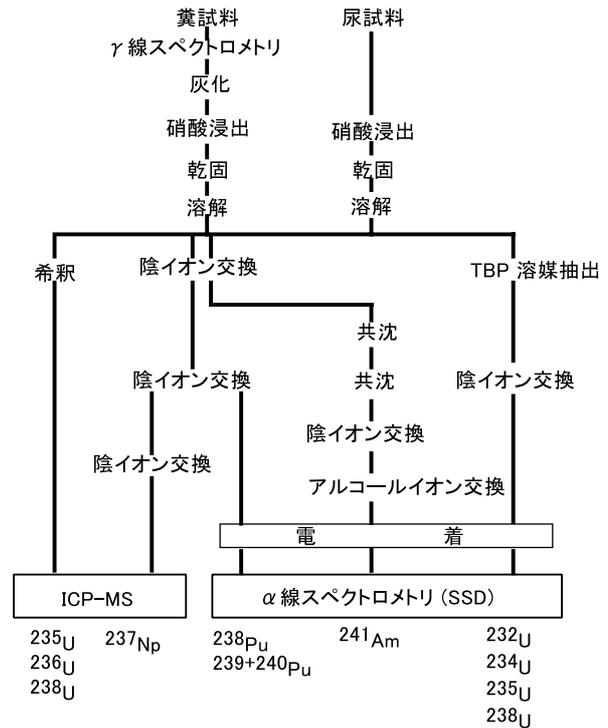


図1 バイオアッセイ試料の化学分析フロー

(以下、²⁴²Pu) を回収率トレーサとして添加し、Bio rad AG 1 × 8 100~200メッシュの陰イオン交換樹脂を用いてプルトニウムを単離し、ウラン同様に試料を1インチのステンレス板に電着し、シリコン半導体検出器を用いてその濃度を定量した。測定時間は80,000秒とした。

プルトニウム同位体であるが、線放出核種であるプルトニウム-241 (以下、²⁴¹Pu) は、相対的に半減期が短く(14.4年)、放射能が大きいため、バイオアッセイ試料からプルトニウム() が検出された場合には、分析⁶⁾を実施する必要がある。

また、アメリシウム-241 (以下、²⁴¹Am) は線測定によるスクリーニングから、情報が得られるが、精密分析の観点から、図1に示す手法で分析⁵⁾を行う。

さらに、ネプツニウム-237 (以下、²³⁷Np) は、回収ウラン中に存在している可能性は極めて低いが、²⁴¹Pu、²⁴¹Am、²³⁷Np と壊変するため、プルトニウムやアメリシウムの存在が確認できた場合には、分析を実施する必要がある。方法としては、図1に示す様に環境試料中のNp分析⁷⁾に準ずる。

2.3 バイオアッセイ試料への本法の適用

ウラン濃縮施設で発生した吸入摂取事例により得られた糞及び尿を試料としてバイオアッセイ試料分析³⁾⁹⁾を行った。糞試料及び尿試料の重量を表4に示す。吸入の翌日は糞の排泄がなかった。糞試料の汚染状況をスクリーニングする目的でGe半導体検出器 (ORTEC 25200GMX 30190 P S) により約1,200秒間 線を測定し、試料中の、線放出核種から、その組成をおおよそ求めた。次に糞試料については、灰化の後、硝酸により試料を分解した。この際に残渣が認められなかったため、そのまま蒸発乾固させ8 mol/lの硝酸にて溶解させた。溶解液の一部をウラン測定のためICP MS (横河アナリティカルシステムズPMS2000) 用と線スペクトロメトリ (ORTEC BU 017 450 100) 用に分け、線スペクトロメトリ用の溶液を系統分析することでプルトニウム分析用、²⁴¹Am分析用及び²³⁷Np分析用試料に分けた。

表4 バイオアッセイサンプルの試料質量

試料	試料名	吸入後日数 (day)	重量 (g)
糞	F 1	0	227
	F 2	1	None
	F 3	2	198
	F 4	3	116
	F 5	4	40.5
尿	U 1	0	965
	U 2	1	712
	U 3	2	1025
	U 4	3	1230
	U 5	4	1065

3. 結果と考察

スクリーニングの目的で実施した糞試料中の線測定結果を表5に示す。²¹⁴Pb、²¹⁴Bi及び⁴⁰Kが検出された。⁴⁰Kは、食品中の⁴⁰K及び体内保有のものと考えられ、特に内部被ばく事故に由来するものではないと思われる。²¹⁴Pb及び²¹⁴Biに関しては、天然に存在するものではあるが、ウラン吸入直後の糞試料からは検出されたが、吸入後5日めの試料は確認されなかったこともあり、吸入した²³⁸U及び²³⁴Uの壊変の結果生成したものであると思われる。

ICP MSによるウランの分析結果を表6に示す。半減期の長い²³⁵U、²³⁶U及び²³⁸UはICP MSにより測定し、半減期の比較的短い²³⁴U (半減期が 2.5×10^5 年)は線スペクトロメトリを用いて定量することにした。質量分析法においては、ウラン標準溶液を希釈し、検量線を求めた。図2に²³⁸Uの検量線を示す。これと同様の²³⁵Uの検量線を作成

表5 バイオアッセイの線スペクトロメトリ結果

試料	試料名	検出核種	濃度 (Bq/sample)
糞	F 1	Bi 214	0.69 ± 0.21
		K 40	17 ± 2.1
		Pb 214	2.1 ± 0.3
	F 2	-	-
	F 3	K 40	17 ± 2.1
尿	U 1	Pb 214	1.8 ± 0.28
		Bi 214	2.1 ± 0.3
	U 4	K 40	8.3 ± 1.5
		Pb 214	3.8 ± 0.37
	F 5	Not Detected	

表6 ICP 質量分析器によるバイオアッセイ試料中ウラン同位体測定結果

試料	試料名	²³⁸ U Bq/sample	²³⁶ U Bq/sample	²³⁵ U Bq/sample
糞	F 1	$5.8 \times 10^{-1} \pm 1.7 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-1} \pm 2.3 \times 10^{-2}$	$3.3 \times 10^{-2} \pm 1.7 \times 10^{-3}$
	F 2	-	-	-
	F 3	$4.9 \pm 2.9 \times 10^{-1}$	$2.6 \pm 1.7 \times 10^{-1}$	$3.0 \times 10^{-1} \pm 1.6 \times 10^{-2}$
	F 4	$2.8 \times 10^{-1} \pm 1.3 \times 10^{-2}$	$1.4 \times 10^{-1} \pm 2.0 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^{-2} \pm 1.3 \times 10^{-3}$
	F 5	$6.9 \times 10^{-2} \pm 3.1 \times 10^{-3}$	$3.8 \times 10^{-2} \pm 1.1 \times 10^{-2}$	$4.2 \times 10^{-3} \pm 5.3 \times 10^{-4}$
尿	U 1	$7.6 \times 10^{-1} \pm 1.8 \times 10^{-2}$	$4.2 \times 10^{-1} \pm 2.0 \times 10^{-2}$	$4.6 \times 10^{-2} \pm 1.4 \times 10^{-3}$
	U 2	$6.4 \times 10^{-2} \pm 2.6 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-2} \pm 2.1 \times 10^{-3}$	$3.9 \times 10^{-3} \pm 2.2 \times 10^{-4}$
	U 3	$3.7 \times 10^{-2} \pm 1.1 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-2} \pm 3.6 \times 10^{-3}$	$2.3 \times 10^{-3} \pm 2.0 \times 10^{-4}$
	U 4	$2.3 \times 10^{-2} \pm 1.2 \times 10^{-3}$	$< 1.5 \times 10^{-2}$	$1.4 \times 10^{-3} \pm 1.1 \times 10^{-4}$
	U 5	$6.9 \times 10^{-2} \pm 5.7 \times 10^{-4}$	$3.8 \times 10^{-2} \pm 1.9 \times 10^{-3}$	$4.2 \times 10^{-3} \pm 8.8 \times 10^{-5}$

し、これら検量線から定量した。

一例としてU 1試料における定量方法を示す。なお、U 1以外の試料についても同じ方法により定量した。質量分析によるU 1試料中の ^{238}U 濃度は、323,757カウントで $2.0 \times 10^{-4} \text{Bq/ml}$ であり、これを重量換算すると、 $1.6 \times 10^{-8} \text{g/ml}$ となる。

一方、 ^{236}U は、937カウント存在しており、 ^{238}U との比例計算から、 $4.7 \times 10^{-11} \text{g/ml}$ となり、放射能に換算すると $1.1 \times 10^{-4} \text{Bq/ml}$ となる。これらに、希釈倍率をかけたものが、ICP MSにて得られたウラン同位体の濃度 (^{238}U : $7.6 \times 10^{-1} \text{Bq/sample}$, ^{236}U : $4.2 \times 10^{-1} \text{Bq/sample}$) となる。

さらに、上記 ^{238}U の濃度と線スペクトロメトリにて求められた ^{238}U の濃度を比較することで、回収率が求められる。U 1の場合、線スペクトロメトリにて得られた ^{238}U は $6.7 \times 10^{-1} \text{Bq/sample}$ であったため、回収率は88%と計算できる。

よって、他のウラン同位体の測定値をこの回収率で補正し、ウラン同位体の試料当たりの濃度を求めることが可能となった。なお、他の試料についても回収率は80~90%であった。線スペクトロメトリにより求めたバイオアッセイ試料中のウラン同位体の線スペクトルを図3に示す。ここでは、横軸に線の放出エネルギー、縦軸がカウント数を示している。この図からは、線放出エネルギーの近似した ^{235}U と ^{236}U は弁別できないことがスペクトル上からも分かる。

一方、同一試料をICP 質量分析装置を用いて分析した結果を図4に示す。この図では、横軸が質量数(m/z)であり、縦軸がカウント数である。この図では、半減期の長い ^{235}U と ^{236}U が弁別できた

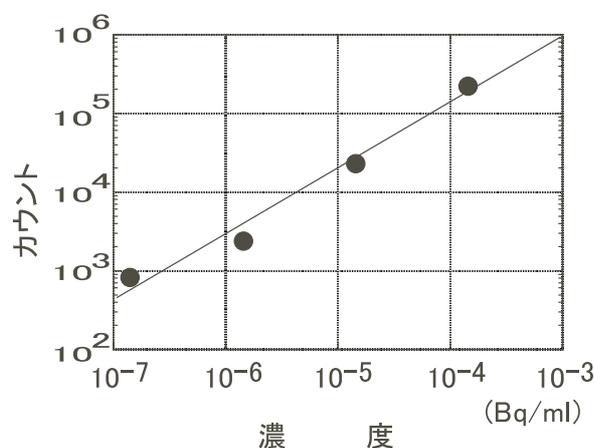


図2 ICP 質量分析装置における ^{238}U の検量線

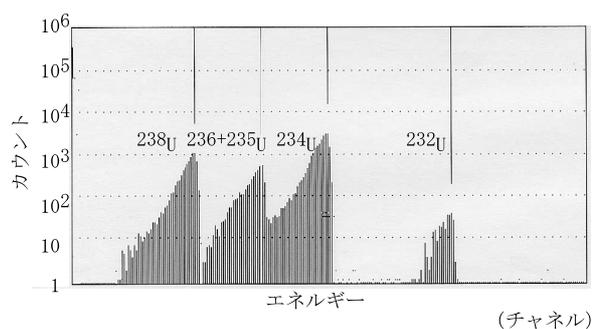


図3 バイオアッセイ試料における同位体の線エネルギースペクトル

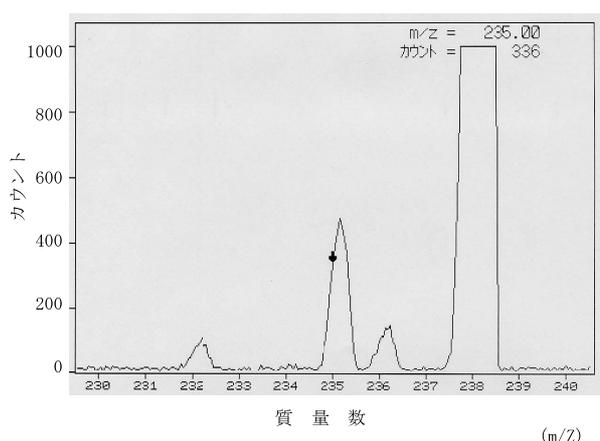


図4 バイオアッセイ試料におけるウラン同位体の質量スペクトル

ことを示している。

本法を用いることで、回収率トレーサを添加せずに線スペクトロメトリにて測定されたウラン同位体の定量が可能となった。 ^{238}U の測定値による回収率の補正を行った場合においても、 ^{232}U 及び ^{234}U の定量値に対する誤差は、およそ10%程度であり、糞及び尿中のウラン同位体の定量法としては、精度の高い分析値が得られた。ウラン同位体の定量結果を表7に示す。

ウラン濃縮施設で発生した吸入摂取事例により得られた尿及び糞中のウラン同位体の排出カーブを参考までに図5及び図6に示す。

プルトニウム()分析の結果すべて検出下限値未満であった。このため、線放出核種である ^{241}Pu 及びその壊変生成物である ^{241}Am 、更にその壊変生成物である ^{237}Np については分析を行わなかった。

4. おわりに

質量分析法の一種であるICP MSと表面障壁型シリコン半導体検出器を用いた線スペクトロメ

表7 バイオアッセイ試料中のウラン同位体測定結果

試料	試料名	重量(g)	²³² U (Bq/g)	²³⁴ U (Bq/g)	²³⁵ U (Bq/g)	²³⁶ U (Bq/g)	²³⁸ U (Bq/g)
糞	F 1	227	8.8E 05±1.1E 05	7.0E 03±7.9E 04	1.5E 04±7.5E 06	1.2E 03±1.0E 04	2.6E 03±7.5E 05
	F 2	None	-	-	-	-	-
	F 3	198	9.1E 04±1.7E 04	7.6E 02±1.1E 02	1.5E 03±8.1E 05	1.3E 02±8.6E 04	2.5E 02±1.5E 03
	F 4	116	8.5E 05±2.3E 05	1.9E 02±1.3E 03	1.5E 04±1.1E 05	1.2E 03±1.7E 04	2.4E 03±1.1E 04
	F 5	40.5	< 3.2E 04	< 2.2E 02	1.0E 04±1.3E 05	9.4E 04±2.7E 04	1.7E 03±7.7E 05
尿	U 1	965	2.8E 05±3.4E 06	2.3E 03±2.5E 04	4.8E 05±1.5E 06	4.4E 04±2.1E 05	7.9E 04±1.9E 05
	U 2	712	2.7E 06±4.6E 07	2.4E 04±3.4E 05	5.5E 06±3.1E 07	4.9E 05±2.9E 06	9.0E 05±3.7E 06
	U 3	1025	< 3.0E 06	< 1.2E 04	2.2E 06±2.0E 07	2.1E 05±3.5E 06	3.6E 05±1.1E 06
	U 4	1230	< 3.3E 06	< 1.8E 04	1.1E 06±8.9E 08	< 1.2E 05	1.9E 05±9.8E 07
	U 5	1065	< 3.9E 06	< 5.4E 05	8.4E 07±8.3E 08	8.0E 06±1.8E 06	1.4E 05±5.4E 07

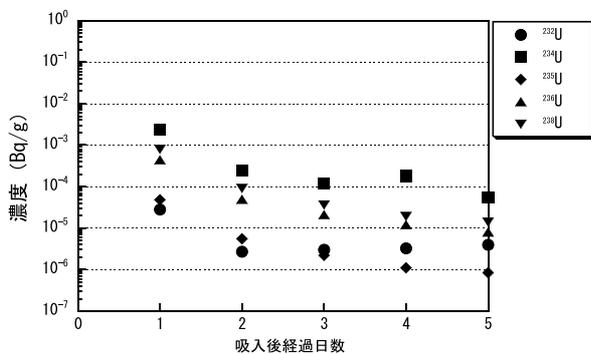


図5 吸入後経過日数と尿中ウラン濃度

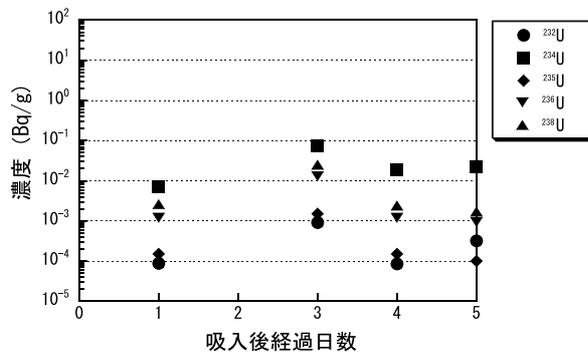


図6 吸入後経過日数と糞中ウラン濃度

トリを組み合わせることで、これまで、定量が不可能であった、測定試料中に回収率トレーサ²³²Uが含まれている回収ウランによる内部被ばく時のバイオアッセイ試料が総合的に定量及び評価が可能となった。

このことは、今後、核燃料サイクルにおいて、回収ウランの再転換や再処理時に作業員の内部被ばくや環境汚染が発生した場合でも、試料の定量が可能となり、施設放射線管理技術の高度化に繋がるものである。

本手法により、回収率トレーサが使用不可能若しくは入手困難な核種に対しても、複数の定量法による測定値の比較を行うことで回収率を補正することが可能となる。本手法は応用範囲が広く、ウラン同位体の定量のみならず、長半減期放射性核種の定量には有益な方法である。

参考文献

- 1) G. Bulter: Re-enrichment of Reprocessed Uranium, ENC(1986).
- 2) E.J. Wyse, J.A. MacLellan, et. al: J Radioanal. Nucl. Chem, 234 1 2 p. 165 170 (1998).
- 3) E. Werner, P. Roth, et. al: J Radioanal. Nucl. Chem, 226 1 2 p. 201 203 (1997).
- 4) L. Holmes and R. Pilvio: Appl. Rad. and Iso., 53 p. 63-68 (2000).
- 5) 動力炉・核燃料開発事業団東海事業所標準分析作業法 - 周辺環境管理編 - : PNC TN8520 93-003(1993).
- 6) Y. UEZU, N. MIYAGAWA, et. al: The 5th Low Level Conference Using Liquid Scintillation Analysis p. 289 297 (1996)
- 7) S. Sumiya, S. Morita, et. al: J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 177, No.1, p. 149 159 (1994).
- 8) 伊藤公雄, 古田定昭, 他: 日本保健物理学会第34回研究発表会講演予稿集, 89 (1999).
- 9) 森田重光, 渡辺 均, 他: 日本保健物理学会第34回研究発表会講演予稿集, 90 (1999).