

多核種除去設備等処理水の 二次処理性能確認試験の分析等について

2021年5月19日

TEPCO

東京電力ホールディングス株式会社

1 - 1 . 二次処理性能確認試験の分析について

■ 二次処理性能確認試験の分析核種

- 多核種除去設備等処理水に含まれる放射性核種（トリチウムを除く）について、除去対象としている62核種+C-14+H-3の放射能濃度を確認

■ 62核種+C-14+H-3の定量方法

● Ge半導体検出器によるγ線核種分析結果を基に定量・評価する核種

● 全α放射能測定の結果から定量・評価する核種

核種	核種測定または評価の方法	核種	核種測定または評価の方法	核種	核種測定または評価の方法
1 Rb-86	γ線核種分析	24 Cs-137	γ線核種分析	46 Pu-238	全α放射能
2 Y-91	γ線核種分析	25 Ba-137m	Cs-137と放射平衡	47 Pu-239	全α放射能
3 Nb-95	γ線核種分析	26 Ba-140	γ線核種分析	48 Pu-240	全α放射能
4 Ru-103	γ線核種分析	27 Ce-141	γ線核種分析	49 Pu-241	Pu-238からの評価値
5 Ru-106	γ線核種分析	28 Ce-144	γ線核種分析	50 Am-241	全α放射能
6 Rh-103m	Ru-103と放射平衡	29 Pr-144	Ce-144と放射平衡	51 Am-242m	Am-241からの評価値
7 Rh-106	Ru-106と放射平衡	30 Pr-144m	Ce-144と放射平衡	52 Am-243	全α放射能
8 Ag-110m	γ線核種分析	31 Pm-146	γ線核種分析	53 Cm-242	全α放射能
9 Cd-115m	γ線核種分析	32 Pm-147	Eu-154から評価	54 Cm-243	全α放射能
10 Sn-119m	Sn-123から評価	33 Pm-148	γ線核種分析	55 Cm-244	全α放射能
11 Sn-123	γ線核種分析	34 Pm-148m	γ線核種分析	●その他の方法で定量・評価する核種	
12 Sn-126	γ線核種分析	35 Sm-151	Eu-154からの評価	核種	核種測定または評価の方法
13 Sb-124	γ線核種分析	36 Eu-152	γ線核種分析	56 H-3	蒸留による分離後、β線測定
14 Sb-125	γ線核種分析	37 Eu-154	γ線核種分析	57 C-14	化学分離後、β線測定
15 Te-123m	γ線核種分析	38 Eu-155	γ線核種分析	58 Sr-90	化学分離後、β線測定
16 Te-125m	Sb-125と放射平衡	39 Gd-153	γ線核種分析	59 Sr-89	化学分離後、β線測定
17 Te-127	γ線核種分析	40 Tb-160	γ線核種分析	60 Y-90	Sr-90と放射平衡
18 Te-127m	Te-127から評価	41 Mn-54	γ線核種分析	61 Tc-99	ICP-MS測定
19 Te-129	γ線核種分析	42 Fe-59	γ線核種分析	62 Cd-113m	化学分離後、β線測定
20 Te-129m	γ線核種分析	43 Co-58	γ線核種分析	63 I-129	ICP-MS測定
21 Cs-134	γ線核種分析	44 Co-60	γ線核種分析	64 Ni-63	化学分離後、β線測定
22 Cs-135	Cs-137から評価	45 Zn-65	γ線核種分析		
23 Cs-136	γ線核種分析				

■ 核種測定方法のまとめ

分析項目	分析法	検出下限	試料量・計測時間	前処理	測定機器
γ核種	ゲルマニウム半導体検出器によるγ線スペクトロメトリー (放射能測定法シリーズNo.7)	Cs-137 : 0.08Bq/L	5L 40000秒	5Lマリネリに試料を分取する	Ge半導体検出装置
Sr-89 Sr-90	Srレジン法	Sr-89 : 0.1Bq/L (Sr-90濃度により変動) Sr-90 : 0.1Bq/L	2L 10000秒	Srレジン操作にてSrを精製、炭酸Sr沈殿として回収する	β線核種分析装置 βスペクトルからSr-90・89・Y-90の割合を解析
Tc-99	直接測定	2Bq/L	2mL	試料を硝酸で希釈する	ICP-MS
I-129	直接測定	0.2Bq/L	5mL	試料に次亜塩素酸を添加してヨウ素酸イオンに調整する	ICP-MS
Ni-63	Niレジン法	20Bq/L	20mL 30分×5回	NiレジンにNi-DMGとして抽出、溶離して、シンチレータと混合する	液体シンチレーション計数装置
Cd-113m	イオン交換法	0.2Bq/L	200mL 120分×5回	イオン交換操作によりCdを精製し、シンチレータと混合する	液体シンチレーション計数装置
C-14	湿式酸化法	10Bq/L	100mL 30分×5回	試料に濃硝酸、過硫酸カリウムを添加して加熱し、発生したCO ₂ を吸収剤に捕集してシンチレータと混合する。	液体シンチレーション計数装置
H-3	トリチウム分析法 (放射能測定法シリーズNo.9)	30Bq/L	6mL 5分×10回	蒸留により精製し、蒸留液をシンチレータと混合する	液体シンチレーション計数装置
全α	塩分除去法	0.04Bq/L	200mL 14400秒	α核種を水酸化鉄に共沈させ、抽出操作により除鉄した後ステンレス皿に乾固する	α自動測定装置
全β ※2	全ベータ放射能測定法 (放射能測定法シリーズNo.1)	3Bq/L	10mL 3600秒	ステンレス皿に試料を分取・蒸発乾固する。	低バックガスフロー計数装置

※1：検出下限及び試料量・計測時間は、二次処理性能確認試験時における分析条件を示す。

※2：二次処理性能確認試験の評価項目ではないが、参考で記載。

- 分析により定量結果を得られる核種
 - 定量結果を採用（ただし，放射平衡の娘核種を除く）
- 放射平衡の関係にある核種
 - 壊変分岐比を無視した親核種：娘核種 = 1 : 1として保守的に評価

親核種(分析対象)	⇒	娘核種	親核種(分析対象)	⇒	娘核種
Sr-90	⇒	Y-90	Cs-137	⇒	Ba-137m
Ru-103	⇒	Rh-103	Ce-144	⇒	Pr-144
Ru-106	⇒	Rh-106		⇒	Pr-144m
Sb-125	⇒	Te-125m			

- 他核種の定量結果から評価する核種
 - 直接測定が困難な核種について，分析が可能な同位体や化学的性質が同じ核種の定量結果にORIGEN計算に基づく放射能インベントリ（原子炉停止から1825日（5年）経過）の比を乗じて評価

評価核種	測定が困難は理由	半減期	測定核種	半減期
Sn-119m	γ線Enが低い (23.9keV)	293.1日	Sn-123	129.2日
Te-127m	γ線En, 放出比が低い (57.6keV, 0.5%)	106.1日	Te-127	9.4時間
Cs-135	純β, Cs-137から分離不可	2.3E+6年	Cs-137	30.17年
Pm-147※	γ線放出比が低い (121keV, 0.003%)	2.62年	Eu-154※	8.59年
Sm-151※	γ線Enが低い (21.5keV)	90年	Eu-154※	8.59年
Pu-241	α線, γ線放出比が低い	14.35年	Pu-238	87.7年
Am-242m	α線, γ線放出比が低い	152年	Am-241	432.2年

※ : Pm, Sm, Euはランタノイドといわれる元素周期表における第3属, 第6周期に位置する元素であり, 化学的性質が似ている。

補足資料 1

a核種分析について

α核種分析について

- ALPS処理済水の64核種分析においてα核種の定量・評価は全α放射能の測定値に包絡されるものとし、保守的に全α放射能の値をそれぞれの核種濃度としている。
 - 64核種の内、全α放射能の値を用いている核種は以下の通り
 - Pu : Pu-238, Pu-239, Pu-240
 - Am : Am-241, Am-243
 - Cm : Cm-242, Cm-243, Cm-244
- 公定法（放射能測定法シリーズなど）により α核種を個別の分析によって定量する場合、以下のような課題がある。
 - α線スペクトロメータにより測定するが、エネルギーが近い核種を分別することができないため、厳密に核種毎の告示濃度限度比を評価することはできない。
 - 定量分析には回収率を求めるために標準物質を添加する必要があるが、標準物質としてAm-243を用いるため、試料中のAm-243を定量することができない。

- α線スペクトロメータにより測定するが、エネルギーが近い核種を分別することができないため、厳密に核種毎の告示濃度限度比を評価することはできない。
- PuとCmのα線エネルギー及び放出率は下表のとおり。
- Pu-239とPu-240のα線エネルギーは同等であり、定量時のエネルギースペクトルが重なってしまい、化学的な分離も困難なため、Pu-239及びPu-240の濃度はPu-239+240としてしか定量できない。
- 同様に、Cm-243及びCm-244の濃度はCm-243+244としてしか定量できない。

核種	α線エネルギー (MeV)	放出率(%)
Pu-238	5.50	71.0
	5.46	28.8
Pu-239	5.16	73.1
	5.11	11.5
	5.14	15.0
Pu-240	5.17	72.9
	5.12	27.0

核種	α線エネルギー (MeV)	放出率(%)
Cm-242	6.069	25.9
	6.113	74.1
Cm-243	5.742	11.5
	5.785	73.0
	5.992	5.68
	6.058	4.7
Cm-244	5.763	23.6
	5.805	76.4

出典：文部科学省 放射能測定シリーズNo.12 プルトニウム分析法（平成2年改訂）

文部科学省 放射能測定法シリーズ No.30 環境試料中アメリカシウム241、キュリウム迅速分析法（平成16年制定）

- 定量分析には回収率を求めるために標準物質を添加する必要があるが、標準物質としてAm-243を用いるため、試料中のAm-243を定量することができない。
- α 核種分析を行う際には、複雑な分離操作が必要であり、測定試料の回収率が変動する。
 - このため、予め既知量の標準物質を添加し、回収率を算出する必要がある。
 - 一般的に環境試料などのAm及びCm分析においては、（試料中のAm-243の影響が無視できる量の）人工的に生成したAm-243を標準物質として添加してAm-241, Cmを定量するため、試料に含まれるAm-243を定量することができない。
 - なお、Pu分析においては、除去対象核種としていないPu-242を標準物質として用いるため、この問題は起こらない

補足資料 2

放射能計測における検出下限値 について

- 放射能測定時の検出下限値は、計数の標準偏差（バラつきの指標）に一定の包含係数を掛けて下記のとおり表される

$$N_d = k\sigma \quad \sigma: \text{正味計数の標準偏差} \quad k: \text{包含係数}$$

- 放射能濃度の計算に用いられる正味の計数は測定によって得られる計数からベースラインの計数、バックグラウンドの計数、妨害核種の計数を差し引いて求められる

$$N_d = N_s - (N_1 + N_2 + \dots + N_n) \quad N_s: \text{試料の計数} \quad N_i: \text{差し引くべき計数}$$

$$\sigma = \sqrt{\sigma_s^2 + \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_n^2} \quad \sigma_s: \text{試料の計数の標準偏差}$$

$\sigma_i: \text{差し引くべき計数の標準偏差}$

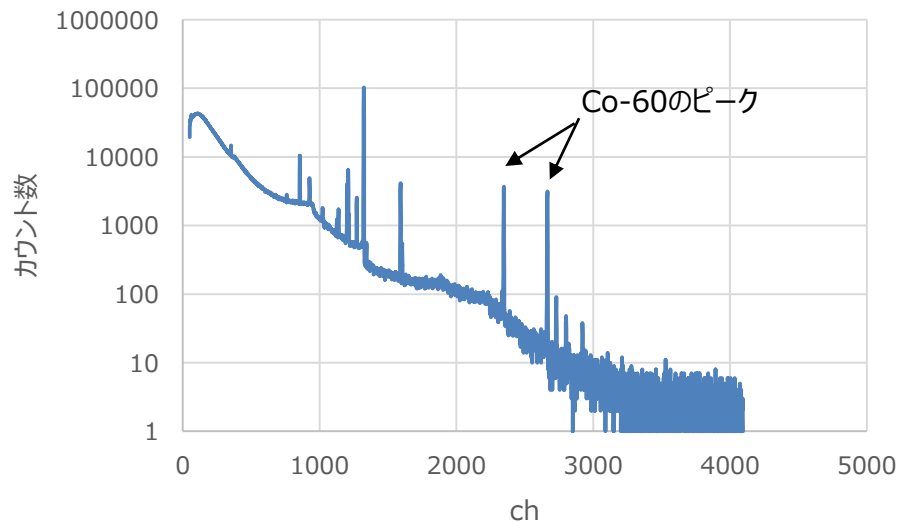
- これを解くと一般に検出下限値は下記のとおりとなる

$$N_d = \frac{k^2 + k\sqrt{k^2 + 4\{(N_1 + \sigma_1^2) + (N_2 + \sigma_2^2) + \dots + (N_n + \sigma_n^2)\}}}{2}$$

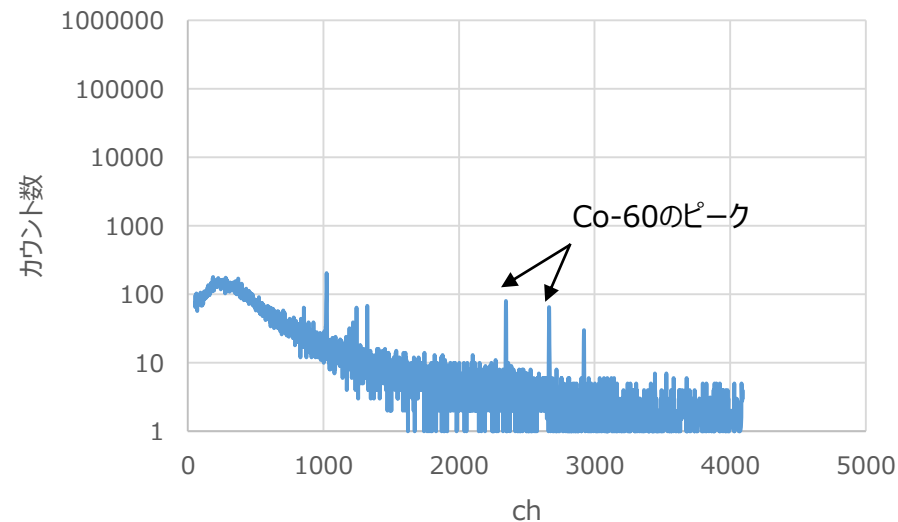
→ 差し引くべき計数が大きく、項目が多くなるほど検出下限値は高くなる

➤ Ge半導体検出器によるγ線スペクトロメトリーの場合（ベースラインの影響）

◎ 二次処理前のγ線スペクトル



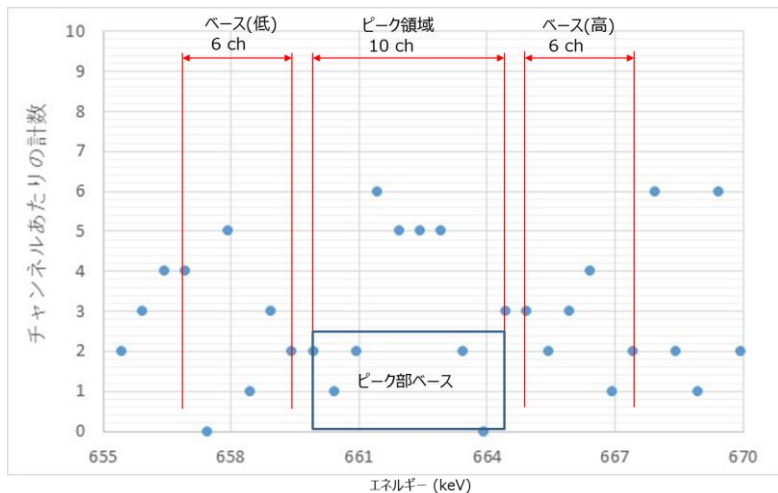
◎ 二次処理後のγ線スペクトル



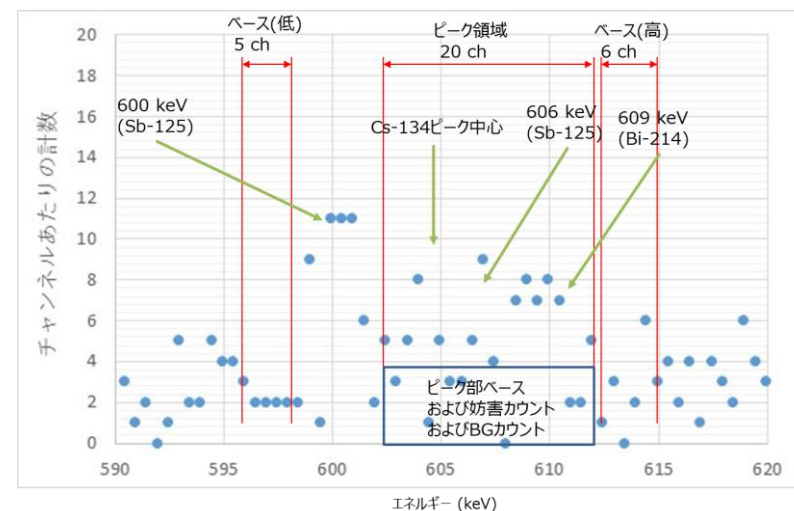
- 高エネルギー側、低エネルギー側のベースラインを差し引いて正味計数率を求めるため、ベースの高さとバラつきによって検出下限値が決定される
- 二次処理前後を比較すると処理前は高いγ線エネルギーを持つCo-60が比較的多く検出されているため（36.3Bq/L）、コンプトン散乱の影響によって、これよりも低いエネルギー側のベースが高くなり、処理後と比較して検出下限値が大きくなる
- なお、放射能を定量する際には当該ピークのγ線放出率で除する必要があるため、放出率が低い核種は相対的に検出下限値が高くなる

➤ Ge半導体検出器によるγ線スペクトロメトリーの場合（妨害核種について）

◎バックグラウンド、妨害核種が無い場合（Cs-137の例）

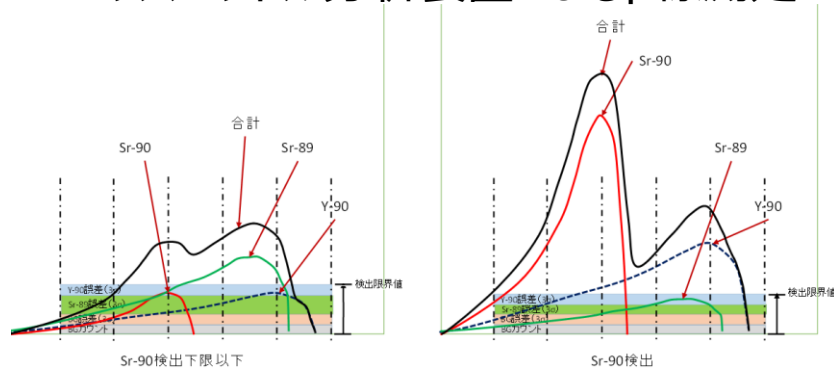


◎バックグラウンド、妨害核種がある場合（Cs-134の例）

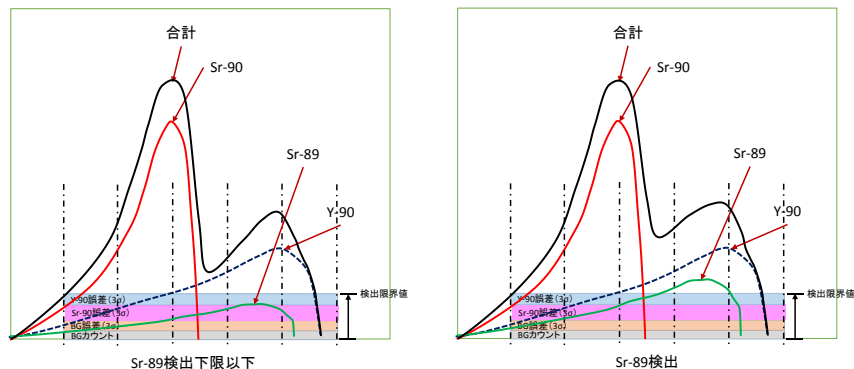


- ベースライン以外にバックグラウンド（天然放射性核種）や他の放射性核種の影響を受ける場合、前述のとおり、差し引くべき計数が多くなり、相対的に検出下限値は高くなってしまふ
- なお、Ge半導体検出器によるγ線スペクトロメトリーでは検出下限値の包含係数kは3としている

➤ベータスペクトル分析装置によるβ線測定の場合 (Sr-90, Sr-89)



Sr-90の場合



Sr-89の場合

- ベータスペクトル分析装置によるβ線スペクトル測定では上図のようにSr-90, Sr-89, Y-90のβ線スペクトルが合成された形となる
- 試料のβ線スペクトルを5領域に分割し、各領域の計数からバックグラウンド計数を差し引いた正味計数が最適化するように各放射能強度を算出する

- 検出下限値は、当該核種以外の誤差とBG誤差を基に算出する

$$N_{Sr90} = N_S - (N_b + N_{Sr89} + N_{Y90})$$

$$N_{Sr89} = N_S - (N_b + N_{Sr90} + N_{Y90})$$

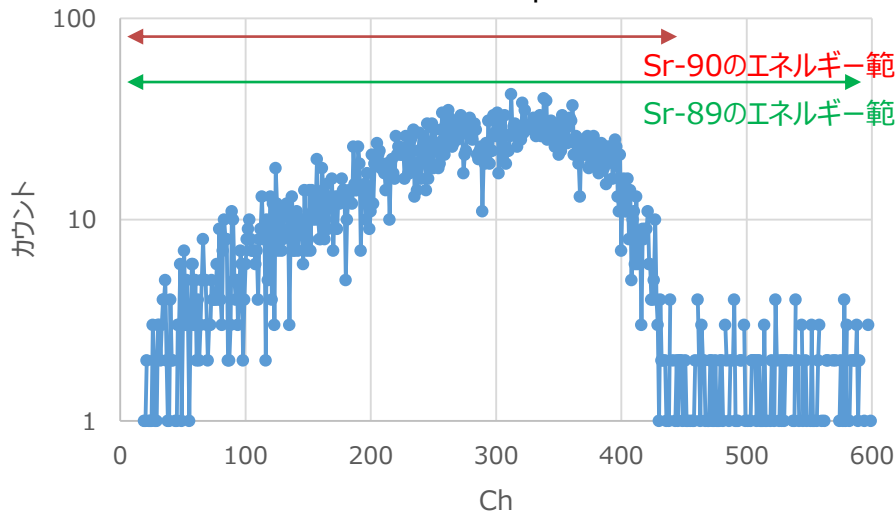
$$N_{Sr90} = \frac{k^2 + k \sqrt{k^2 + 4\{(N_b + \sigma_b^2) + (N_{Sr89} + \sigma_{Sr89}^2) + (N_{Y90} + \sigma_{Y90}^2)\}}}{2}$$

$$N_{Sr89} = \frac{k^2 + k \sqrt{k^2 + 4\{(N_b + \sigma_b^2) + (N_{Sr90} + \sigma_{Sr90}^2) + (N_{Y90} + \sigma_{Y90}^2)\}}}{2}$$

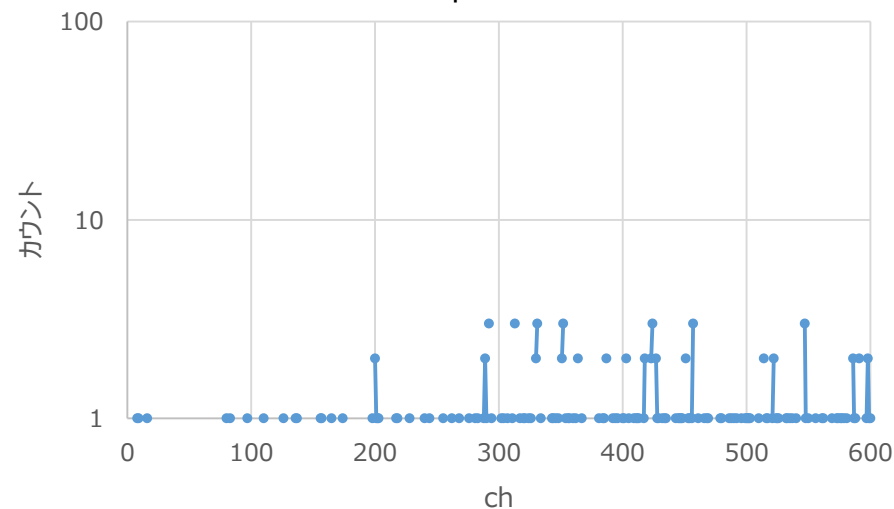
- よって、本分析では差し引くべき計数が大きくなる場合、相対的に検出下限値は大きくなる
- また、Sr-90の包含係数kは3としているが、試料計数に対するSr-90及びY-90の計数の割合が大きいため、誤検出を防ぐためにSr-89の包含係数kは6としている。このため、Sr-89の検出下限値は相対的に大きくなる

➤ベータスペクトル分析装置によるβ線測定の場合 (Sr-90, Sr-89)

◎二次処理前のβ線スペクトル



◎二次処理後のβ線スペクトル



- 二次処理前後のβ線測定におけるスペクトルを上図に示す
- 処理前のスペクトルでは, Sr-90の明確なピークが確認された
- Sr-89の検出下限値はSr-90とSr-89のエネルギー範囲が重なる部分のカウント数の影響を受けるため, Sr-90のカウントが低い処理後と比較して, 処理前の検出下限値は大きくなってしまう

➤ ICP-MS の場合 (Tc-99 及び I-129)

- ICP-MS を用いて測定においては、当該質量数で妨害となるような核種はなく、高分解能測定を行うことが出来るため、他の核種の影響を受けない
- 検出下限濃度 (n_d ; Bq/cm³) はブランク試料の測定結果に依存し、下記の式で表される

$$n_d = \sqrt{2 \times k^2} \times \Delta_{C_N} \times L_N \times \frac{1}{L_0} \times \frac{1}{1000}$$

ここで

k : 包括係数 (3)

Δ_{C_N} : ブランク操作の核種 N (I-129/Tc-99) の濃度誤差 (mBq/cm³)

L_N : 核種 N (I-129/Tc-99) 測定試料液量 (cm³)

L_0 : 供試料量 (cm³)

- ブランク操作の核種 N の濃度誤差は測定を 10 回行って求めている

➤ その他の分析機器測定の場合

- 液体シンチレーションカウンタを用いた測定においては、蒸留や化学分離による核種の精製を行っているため、他の核種の影響を受けない
- ZnSシンチレーションカウンタは全てのα線を検出している
- よって、その他の分析機器測定の場合は、ブランク試料の測定結果またはバックグラウンドの測定結果を差し引くのみであり、検出下限値はブランク試料またはバックグラウンドの計数に依存し、下記の式で表される（包含係数 $k=3$ ）

$$n_d = \frac{k}{2} \left\{ \frac{k}{T_s} + \sqrt{\left(\frac{k}{T_s}\right)^2 + 4n_{BG} \left(\frac{1}{T_s} + \frac{1}{T_{BG}}\right)} \right\}$$

- ただし、化学分離を行っている場合には放射能計算時に回収率で除する必要があるため、化学操作の回収率が低い場合は相対的に検出下限値は高くなってしまう

補足資料 3

多核種除去設備の除去対象核種選定の 考え方

ALPSで除去対象としている核種選定の考え方

- ALPSで除去対象としている62核種は、以下の考え方に基づき選定（『実施計画Ⅱ.2.16.1多核種除去設備』に記載し、原子力規制委員会に認可された内容の概要）

【核分裂生成物（核分裂により生成した核種）】

- 原子炉停止30日後の炉心に存在する核種を評価※1，その中からトリチウム，不溶解性核種（滞留水へ移行し難い），希ガスといった核種を除外
- 滞留水に含まれるCs-137の放射能濃度測定結果等から各核種の滞留水への移行※2を評価し，原子炉停止365日後の滞留水中の放射能濃度を推定
- 滞留水中の放射能濃度が告示濃度限度の1/100を超える核種を除去対象として抽出（56核種を抽出）

【腐食生成物（原子炉冷却系等で使用している金属が放射化された核種）】

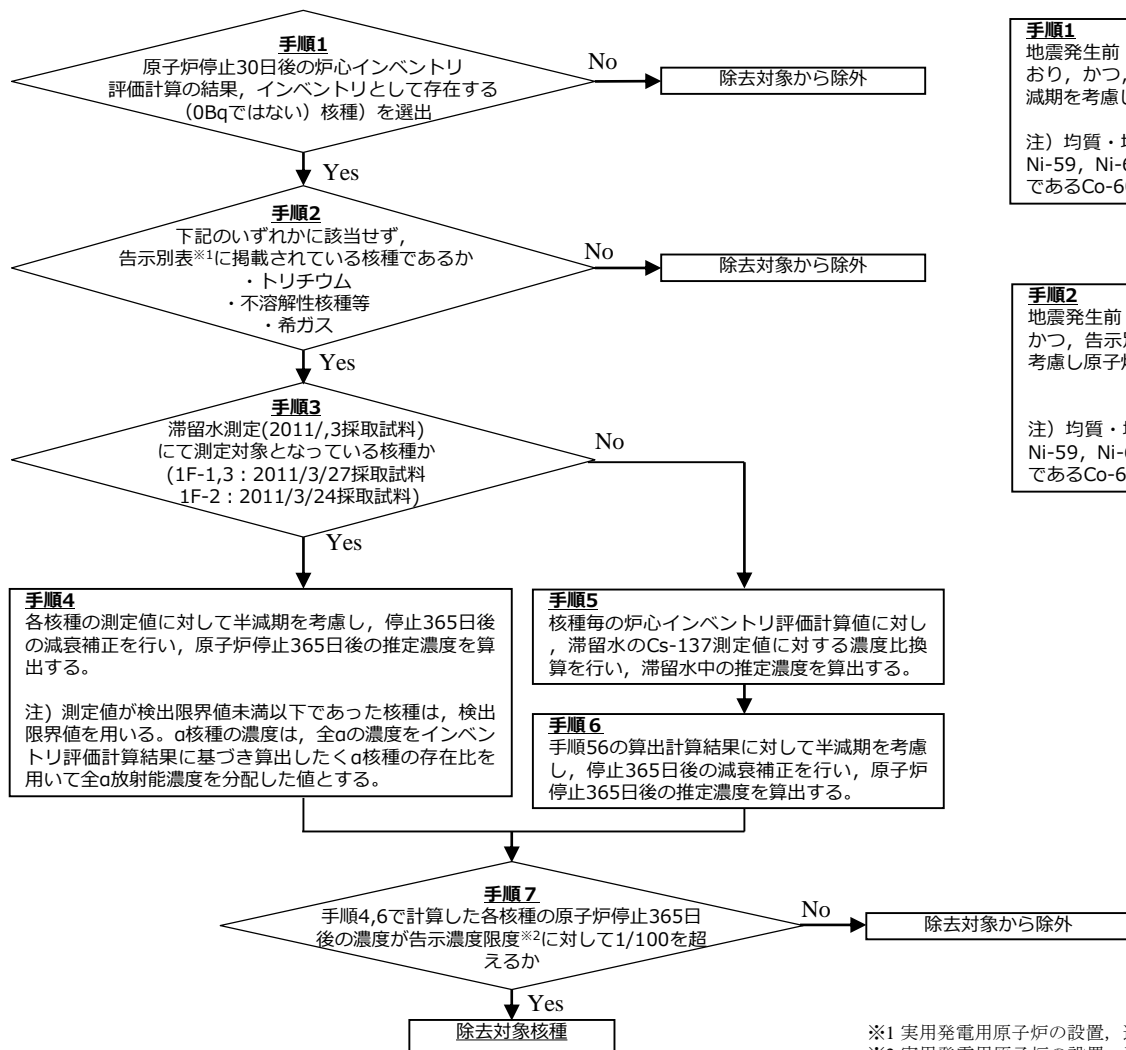
- 震災の影響による1～3号機の原子炉保有水，濃縮廃液タンクから滞留水への移行を考慮
- 地震発生前における1～3号機原子炉保有水の放射能濃度測定結果及び濃縮廃液タンク保有水の放射能濃度測定結果から，海水流入等による希釈及び1年後の減衰を考慮し，滞留水中の放射能濃度が告示濃度限度の1/100を超えるものについて，除去対象核種として抽出（6核種を抽出）

※1 ORIGEN（放射性物質の生成，壊変，減損について計算を行うためのコードシステム）による評価

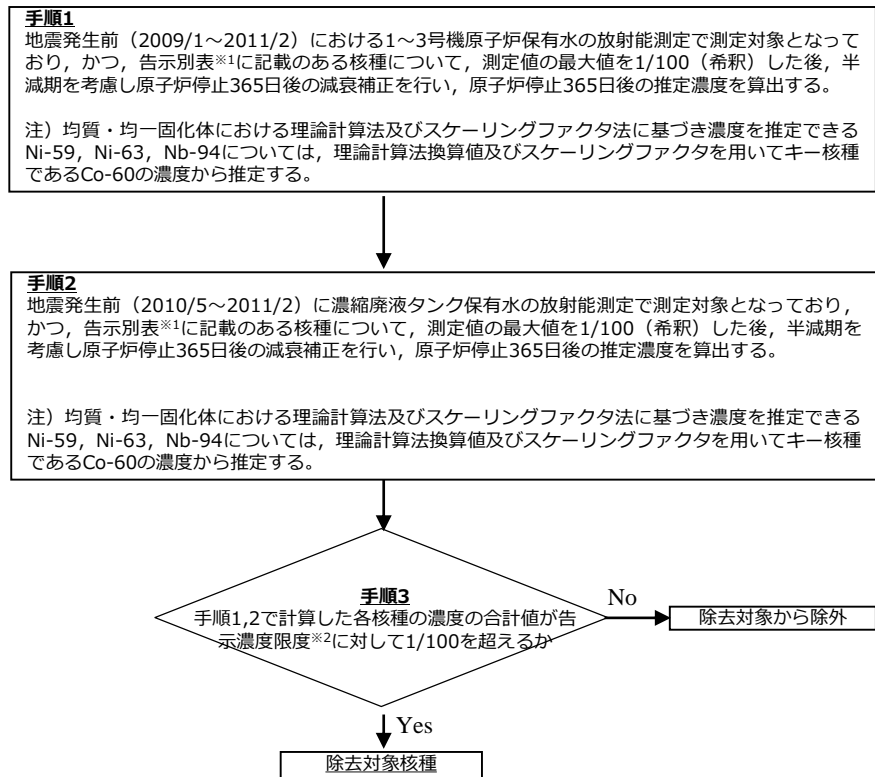
※2 滞留水におけるCs-137等の測定結果及び事故解析コード（MAAP）による滞留水への移行を評価

【参考】除去対象核種の選定フロー

＜核分裂生成物＞



＜腐食生成物＞



※1 実用発電用原子炉の設置、運転等に関する規則の規定に基づく線量限度等を定める告示(別表第2第六欄)
 ※2 実用発電用原子炉の設置、運転等に関する規則の規定に基づく線量限度等を定める告示(別表第2第六欄)周辺監視区域外の水中の濃度限度