

【本件リリース先】

8月5日(木) 15:00

(資料配付)

文部科学省記者会、科学記者会、原子力規制庁記者会(仮称)、茨城県政記者クラブ、報道各社社会部・科学部



令和3年8月5日

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

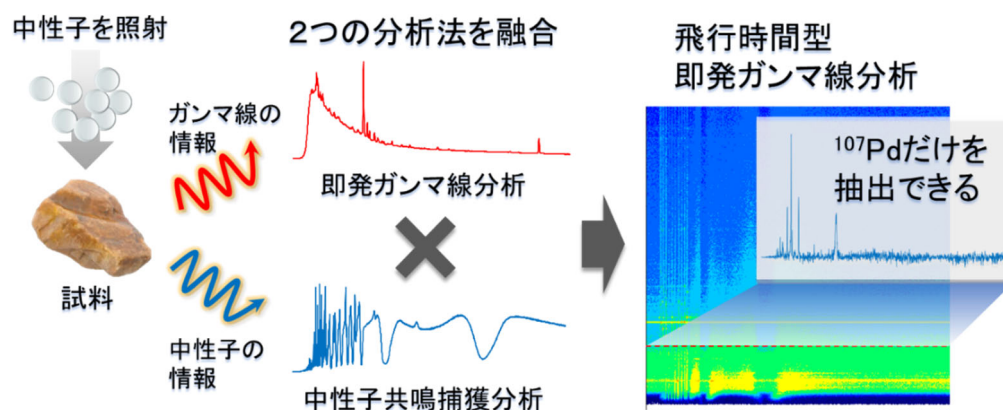
学校法人早稲田大学

## 最も分析困難な放射性核種の一つパラジウム-107の簡便な分析に成功

— 中性子を使った最先端技術により煩雑な化学的操作の必要がない分析が可能に —

### 【発表のポイント】

- パラジウム-107( $^{107}\text{Pd}$ )は、使用済核燃料に含まれる放射性核種で、650万年という長い半減期を持つため、環境に放出されれば長期間にわたって影響を及ぼす可能性があり、その存在量を正確に把握する必要があります。
- しかしながら、 $^{107}\text{Pd}$ は、ガンマ線を放出しないため放射線測定が困難な「難測定核種」であるうえ、化学的な分析も難しいことから最も分析が困難な放射性核種の一つとされています。したがって、 $^{107}\text{Pd}$ を測定するためには、煩雑な化学分析を行う必要がありました。
- このような課題を解決するため、大強度陽子加速器施設(J-PARC)に設置した中性子核反応測定装置(ANNRI)において、即発ガンマ線分析と中性子共鳴捕獲分析という2つの分析技術を組み合わせた飛行時間型即発ガンマ線分析法を開発しました。これは化学分析が不要となる簡便な分析法で、複雑な組成を持つ試料中の $^{107}\text{Pd}$ に適用したところ、その正確な分析に成功しました。
- この分析技術は、 $^{107}\text{Pd}$ と同様の性質を持つテクネチウム-99などの難測定核種にも適用でき、前処理が不要で溶解が困難な試料にも対応できるため、貴重な考古学試料、隕石・小惑星試料、先端半導体材料の分析など、学術分野や産業分野などでの広い応用も期待されます。
- 本研究成果は、米国の科学雑誌「Analytical Chemistry」に掲載されました。



中性子を使った2つの分析法を融合した飛行時間型即発ガンマ線分析は、化学的操作が不要で、共存する元素の影響を受けず、狙った元素を選択的かつ正確に分析できます。

## 【概要】

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（理事長 児玉敏雄。以下「原子力機構」）原子力基礎工学研究センターの藤 暢輔グループリーダーらと学校法人早稲田大学（理事長 田中愛治。以下「早稲田大」）教育・総合科学学術院の海老原 充教授は、即発ガンマ線分析 (PGA)<sup>1)</sup> と中性子共鳴捕獲分析 (NRCA)<sup>2)</sup> を組み合わせた分析法である飛行時間型即発ガンマ線分析法 (TOF-PGA) によって、複雑な構成を持つ試料に含まれる最も分析が困難な放射性核種の一つであるパラジウム-107 (<sup>107</sup>Pd) を化学的操作せずに分析することに世界で初めて成功しました。

放射性核種の存在量を最も容易に把握する方法は、測定対象から放出されるガンマ線を測定することです。しかしながら、使用済核燃料や福島第一原子力発電所に存在する燃料デブリに含まれている <sup>107</sup>Pd やテクネチウム-99 (<sup>99</sup>Tc) など一部の放射性核種は、ほとんどもしくは全くガンマ線を放出しないため、「難測定核種」と呼ばれています。それらの難測定核種を化学的な操作をして分析する場合、手間と時間がかかること、放射性廃棄物が発生することや作業時の被ばくのおそれがある、などの問題がありました。特に <sup>107</sup>Pd は 650 万年という長い半減期を持つため環境に放出されれば長期間にわたる影響が懸念されるうえ、化学的な分析も困難であることから最も分析が困難な放射性核種の一つとされており、その簡便な分析法の開発が待ち望まれていました。

研究グループはこれまでに、大強度陽子加速器施設 (J-PARC) 物質・生命科学実験施設 (MLF)<sup>3)</sup> に設置した中性子核反応測定装置 (ANNRI)<sup>4)</sup> において、中性子を用いた分析法である PGA と NRCA を組み合わせた TOF-PGA を開発してきました (2014 年プレス発表)。本手法は、化学的操作が不要であるうえ、2つの手法を組み合わせた相乗効果によって分析能力が大幅に向上しているため、検出器信号の数え落としを補正することで非常に複雑な組成を持つ試料でも正確に分析できる技術として確立することができました。

今回、難測定核種 <sup>107</sup>Pd や <sup>99</sup>Tc を含む模擬試料を作成して J-PARC の ANNRI において TOF-PGA を用いて分析しました。使用済核燃料の再処理過程で得られるテクネチウム-白金族グループ<sup>5)</sup> のような複雑な組成を持つ試料の測定では、PGA と NRCA はともに混在する元素が出す膨大なガンマ線によって、<sup>107</sup>Pd や <sup>99</sup>Tc からのガンマ線を覆い隠してしまうため正しい値が得られませんでした。一方、TOF-PGA は混在する元素の影響をほとんど受けずに、<sup>107</sup>Pd や <sup>99</sup>Tc を正確に分析することができました。

TOF-PGA は高い分析性能を持ち、前処理が不要で溶解が困難な試料にも対応できるため、複雑な組成を持つ放射性廃棄物の分析などでの利用のほか、工学、理学、農学、医学などの学術から産業までの幅広い分野において、例えば貴重な考古学試料、隕石や小惑星試料、最先端材料の分析への応用も期待されます。

本研究成果は、米国の科学雑誌「Analytical Chemistry」に2021年7月9日（現地時間）に掲載されました。本研究は JSPS 科研費 JP17H01076 の成果を含みます。

## 【研究の背景・経緯】

放射性物質は存在量を正確に把握する必要があります。そのなかでも長い半減期を持つ放射性物質は、長期間にわたって環境に影響を及ぼす可能性があるため重要です。放射性核種の分析は、通常は試料から放出されるガンマ線の測定によって行われます。ガンマ線のエネルギーは元素(核種)毎に異なることから、ガンマ線のエネルギーとガンマ線の数を測定することで、どのような元素がどのくらい入っているかを調べることができます。しかし、 $^{107}\text{Pd}$  や  $^{99}\text{Tc}$  など一部の放射性核種は、ほとんどもしくは全くガンマ線を放出しません。そのため、分析が非常に困難であることから「難測定核種」と呼ばれています。それらの難測定核種を分析する場合、通常は化学的な操作を伴う分析が必要ですが、手間と時間がかかること、放射性廃棄物が発生することや作業時の被ばくのおそれなどの問題がありました。特に  $^{107}\text{Pd}$  は 650 万年という長い半減期を持つうえ、化学的な操作を伴う分析を行う場合でも溶解液にパルスレーザを照射するレーザー誘起光還元法などの高度な技術が必要となり非常に困難であるため、最も分析が困難な放射性核種の一つとされ、簡便な分析法の開発が待ち望まれていました。

中性子を用いる分析法には即発ガンマ線分析(PGA)と中性子共鳴捕獲分析(NRCA)がありますが、どちらも化学的な操作は必要ありません。PGAは、中性子を試料にあて、中性子が試料中の元素(核種)と反応を起こす際に放出されるガンマ線を測定します。得られるスペクトルには元素特有のガンマ線のピークが現れ、そのピークのエネルギーから元素を特定し、ピークの高さから元素の量を得る分析法です。NRCAは、中性子を試料にあてることはPGAと同じですが、中性子が試料中の元素(核種)と反応を起こす際の中性子のエネルギー(飛行時間)を測定し、得られるスペクトル上に現れる中性子ピークのエネルギーを解析することで元素を特定し、ピークの高さからその元素の量を測定する分析法です。どちらの分析法も組成が単純な試料の場合には、迅速で正確な分析を行うことができます。しか

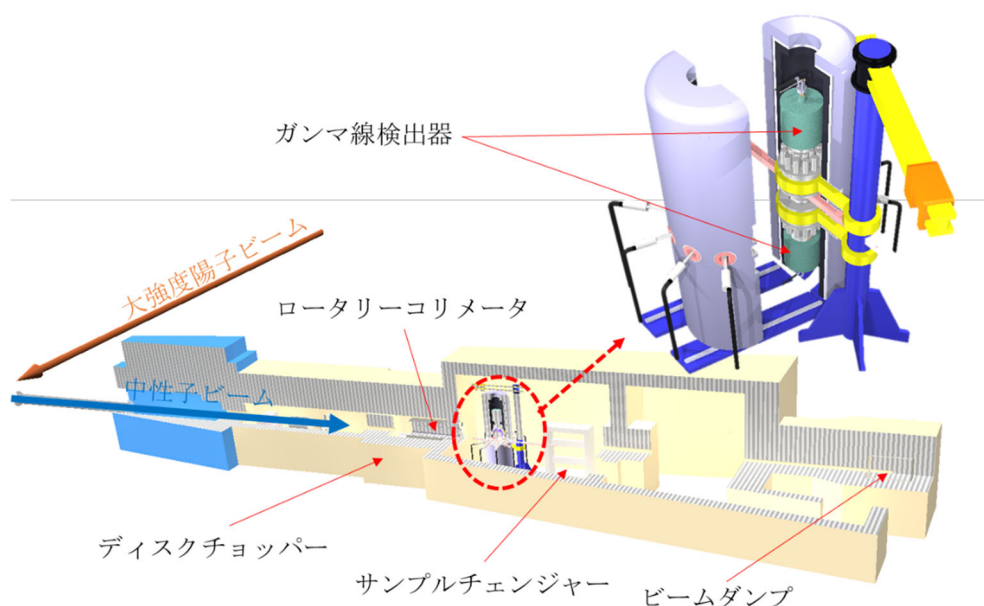


図 1 J-PARC 中性子核反応測定装置 ANNRI の概略図

しながら、複雑な組成を持つ試料を測定した場合、混在する元素からのピークが複雑に重なってしまい分析することができなくなる問題がありました。研究グループは、J-PARCに設置した中性子核反応測定装置 ANNRI (図 1)において、ガンマ線のエネルギーと中性子のエネルギー(飛行時間)を一つの検出器で同時に測定する技術を開発することによって PGA と NRCA を組み合わせ、分析性能を飛躍的に向上させた飛行時間型即発ガンマ線分析(TOF-PGA)を実現しました(2014年プレス発表)。しかし、TOF-PGA を用いて分析を行う場合、検出器の出す信号の数が膨大になるため、信号同士が重なることで判別できなくなったり、信号を受け取るコンピューターの処理が間に合わなくなったりするため、正確に信号の数を数えることが出来ませんでした。そのため、信号の数の落としを補正する手法を開発することで、膨大な信号を出す複雑な元素構成を持つ試料の分析でも正確に分析できる手法として確立しました。

### 【今回の成果】

原子力発電所で使用した核燃料である使用済核燃料を処理する際に発生する放射性廃液は、再処理の過程で幾つかのグループに分けられますが、その中にテクネチウム-白金族元素と呼ばれるグループがあります。これは難測定核種である  $^{107}\text{Pd}$  や  $^{99}\text{Tc}$  を含んでいるため、最も分析が困難なものの一つです(図 2)。

研究グループは、開発した TOF-PGA をテクネチウム-白金族元素グループを正確に模擬した試料に適用して  $^{107}\text{Pd}$  と  $^{99}\text{Tc}$  の分析を試みました。模擬試料は組成が分かっていますので、実験により得られた分析値と比べることで分析法の精度を評価

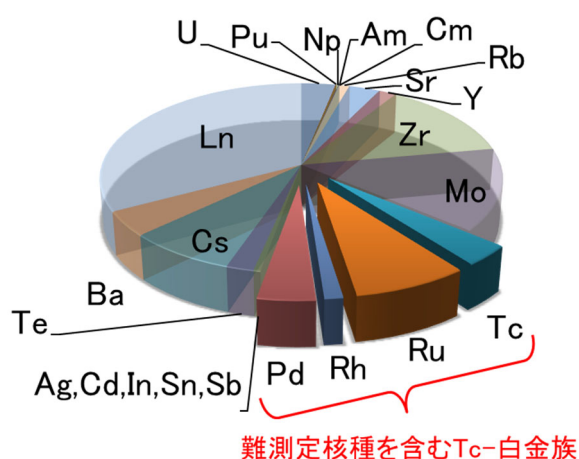


図 2 使用済核燃料を処理した放射性廃液に含まれるテクネチウム-白金族の割合(モル比)の例。難測定核種である  $^{107}\text{Pd}$  と  $^{99}\text{Tc}$  を含んでいます。

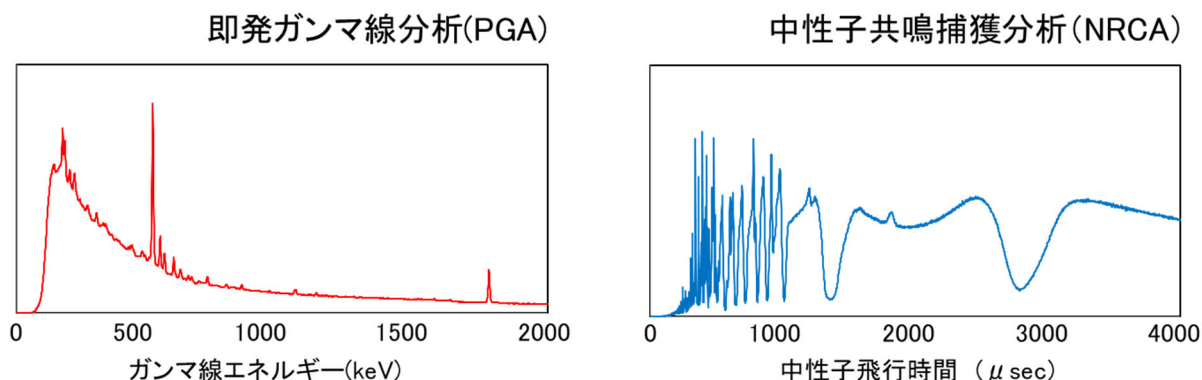


図 3 従来法の即発ガンマ線分析と中性子共鳴捕獲分析のスペクトル。多くの元素を含む試料は、それらの元素がそれぞれピークを形成して重なりあうため、スペクトルが複雑な形状となり分析が困難になります。

することができます。テクネチウム-白金族元素グループを模擬した試料を作成し、PGAとNRCAによって測定したところ、 $^{107}\text{Pd}$ も $^{99}\text{Tc}$ も共存する元素からのピークが重なって複雑なスペクトルとなり、正確な分析が困難であることが分かりました(図3)。

そのテクネチウム-白金族元素グループ模擬試料をTOF-PGAで測定した場合、ガンマ線のエネルギーと中性子の飛行時間の2つの情報を持つ3次元(縦軸：ガンマ線エネルギー、横軸：中性子飛行時間、色の違い：イベント数)スペクトル<sup>6)</sup>が得られます(図4左)。この3次元スペクトルをガンマ線エネルギー側に射影したものは、従来のPGAスペクトルと等しく、中性子飛行時間側に射影したものはNRCAスペクトルと同じになります。前述のとおり、PGAおよびNRCAスペクトル上では、共存する元素のピークが重なってしましますが、TOF-PGAの場合には3次元上に引き伸ばされているため、共存する元素の影響を受けない純粋な $^{107}\text{Pd}$ のスペクトル(図4右下)や $^{99}\text{Tc}$ のスペクトル(図4右上)だけを抜き出すことができます。図3のスペクトルと比べると、ピークの数大幅に減っており解析が容易であることは明らかです。ピークを抜き出すとき、抜き出す軸の方向(ガンマ線エネルギーもしくは中性子飛行時間)は、元素毎に分析感度が高くなる方を選ぶことができます。 $^{107}\text{Pd}$ の場合は、3次元スペクトルから切り出した中性子飛行時間スペクトルの分析感度が高く、 $^{99}\text{Tc}$ の場合はガンマ線スペクトルが適していました。これらのスペクトルを解析することで、従来のPGAとNRCAでは分析が困難であったテクネチウム-白金族元素グループ模擬試料に含まれる $^{107}\text{Pd}$ と $^{99}\text{Tc}$ を正確に分析することに成功しました(図5)。

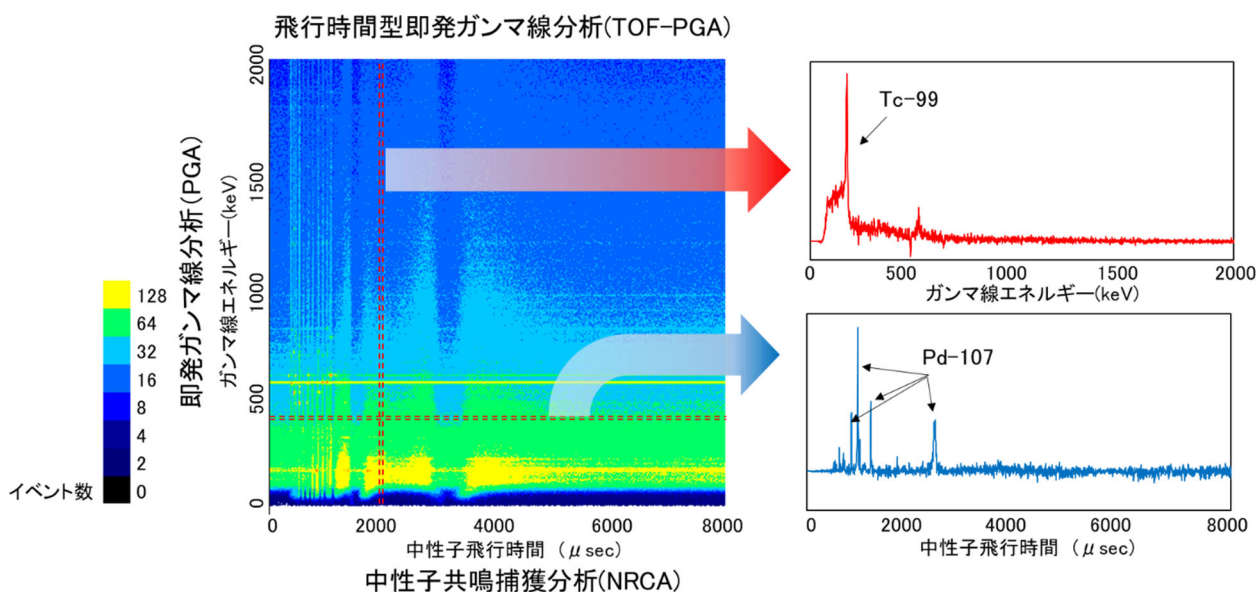


図4 飛行時間型即発ガンマ線分析(TOF-PGA)のスペクトル。PGAとNRCAを組み合わせた3次元スペクトルであり、共存する元素の影響を受けない純粋なスペクトルを抜き出すことができます。

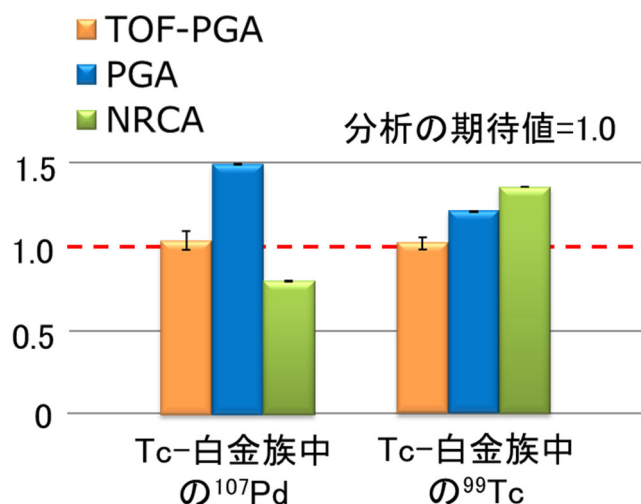


図 5 分析値の精度比較。正確に分析できた場合は 1.0 となり、例えば、1.5 の場合には他の元素からの影響が含まれるため本来得られるべき分析値の 1.5 倍の値になってしまいます。Tc-白金族中の<sup>107</sup>Pd と <sup>99</sup>Tc は TOF-PGA だけが正確に分析できました。

### 【今後の展望】

飛行時間型即発ガンマ線分析 TOF-PGA によって <sup>107</sup>Pd と <sup>99</sup>Tc の分析に成功したことにより、放射性廃棄物に含まれるほとんどの放射性核種の分析にも適用できると考えられます。また、TOF-PGA は高い分析性能を持ち、煩雑な化学的操作を伴う前処理が不要で溶解が困難な試料にも対応できるため、非放射性元素にも適用できるほか、原子力分野に限らず、工学、理学、農学、医学から環境や産業などの幅広い分野における貴重な試料、高価な試料、再取得が困難な試料や溶解が困難な試料などの分析にも有効であり、それらの研究開発において欠かせない分析技術になることが期待されます。

### 【論文情報】

雑誌名 : Analytical Chemistry

タイトル : Non-destructive quantitative analysis of difficult-to-measure radionuclides <sup>107</sup>Pd and <sup>99</sup>Tc

著者 : Yosuke Toh<sup>1</sup>, Mariko Segawa<sup>1</sup>, Makoto Maeda<sup>1</sup>, Masayuki Tsuneyama<sup>1</sup>, Atsushi Kimura<sup>1</sup>, Shoji Nakamura<sup>1</sup>, Shunsuke Endo<sup>1</sup>, Mitsuru Ebihara<sup>2</sup>

所属 : 1 日本原子力研究開発機構、 2 早稲田大学

DOI 番号 : <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c01233>

### 【助成金の情報】

本研究の一部は JSPS 科研費 JP17H01076 の助成を受けたものです。

【付記】

各研究機関の役割は以下の通りです。

原子力機構：研究統括、分析実験、考察

早稲田大：考察

【本件に関する問合せ先】

(研究内容について)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

原子力科学研究部門

原子力基礎工学研究センター

原子力センシング研究グループ

藤 暢輔

TEL: 029-282-6211、Mail: [toh.yosuke@jaea.go.jp](mailto:toh.yosuke@jaea.go.jp)

学校法人早稲田大学

教育・総合科学学術院 海老原 充

TEL: 03-5286-1511、Mail: [ebiharamitsuru@aoni.waseda.jp](mailto:ebiharamitsuru@aoni.waseda.jp)

(報道担当)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

広報部 報道課長 児玉 猛

TEL: 029-282-0749、Mail: [kodama.takeshi@jaea.go.jp](mailto:kodama.takeshi@jaea.go.jp)

学校法人早稲田大学

広報室広報課 担当 志熊

TEL: 03-3202-5454、Mail: [koho@list.waseda.jp](mailto:koho@list.waseda.jp)

## 【用語の説明】

### 1) 即発ガンマ線分析 (PGA)

中性子ビームを用いる代表的な元素分析手法の一つであり、化学的な操作を必要としません。中性子ビームを試料に照射し、中性子が試料に吸収される際に放出されるガンマ線のエネルギーとその数を測定する事によって元素の種類と含有量の分析を行うことが出来る手法です。水素(H)、ホウ素(B)、ケイ素(Si)などの軽元素の分析に用いられるほか、カドミウム(Cd)、サマリウム(Sm)等の重元素の分析にも用いられます。

### 2) 中性子共鳴捕獲分析 (NRCA)

中性子ビームを用いる代表的な元素分析手法の一つであり、化学的な操作を必要としません。中性子がある特定のエネルギーを持つときに非常に良く中性子を捕獲(吸収)することがありますが、そのエネルギーが元素毎に異なることを用いた手法です。吸収された中性子のエネルギーとその数から元素の種類と含有量を得ることが出来ます。銅(Cu)、スズ(Sn)、ヒ素(As)などの比較的重い元素の分析に用いられます。

### 3) 大強度陽子加速器施設(J-PARC) 物質・生命科学実験施設(MLF)

日本原子力研究開発機構と高エネルギー加速器研究機構が共同で建設・運営しているJ-PARC (Japan Proton Accelerator Research Complex) は、素粒子物理、原子核物理、物質科学、生命科学、原子力など幅広い分野の最先端研究を行うための陽子加速器群と実験施設群の呼称です。物質・生命科学実験施設(MLF)は、加速器からのパルス陽子ビームにより世界最高強度のパルス中性子ビーム及びミュオンを発生させ、これらを用いて、物質科学・生命科学研究を推進させることを目的としています。

### 4) 中性子核反応測定装置(ANNRI : BL04)

J-PARC MLF に設置した中性子核反応測定装置:Accurate Neutron-Nucleus Reaction measurement Instrument (ANNRI) は、元素分析、核データ測定、天体核物理、基礎物理などの実験を実施するための装置です(図 1)。様々なガンマ線および中性子検出器、中性子ビーム整形用装置、サンプルチェンジャーなどを備えており、中性子を用いた最先端研究を実施することができます。

### 5) テクネチウム-白金族グループ

使用済核燃料の再処理に伴って発生する高レベル放射性廃液には、ウランやプルトニウムの核分裂生成物として放射性核種が含まれています。テクネチウム-白金族グループは、高レベル放射性廃液を半減期、元素の化学的性質、利用目的等に応じていくつかの群に分離回収する群分離の過程で得られるもので、放射性核種の $^{107}\text{Pd}$  や $^{99}\text{Tc}$  のほか安定同位体のルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)などを含んでいます。



#### 6) 3次元スペクトル

TOF-PGA で得られる全てのイベント(検出器信号)は、ガンマ線のエネルギーと中性子の飛行時間の2つの情報を持っており、解析には3次元スペクトルを用います。3次元スペクトルは、縦軸がガンマ線のエネルギー、横軸が中性子の飛行時間となっており、色の違いはイベント数の違いを表しています。図4では、黒色は0イベントであり、黄色は128イベントとなっています。