

# 生活圏評価に用いる土壌-土壌溶液間分配係数 データセットの設定方法

2025年4月  
原子力発電環境整備機構

2025年4月 初版発行

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記へお問い合わせください。

〒108-0014 東京都港区芝4丁目1番地23号 三田NNビル2階  
原子力発電環境整備機構 技術部  
電話 03-6371-4004（技術部） FAX 03-6371-4102

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Science and Technology Department  
Nuclear Waste Management Organization of Japan  
Mita NN Bldg. 1-23, Shiba 4-chome, Minato-ku, Tokyo 108-0014 Japan

©原子力発電環境整備機構  
(Nuclear Waste Management Organization of Japan) 2025

# 生活圏評価に用いる土壌-土壌溶液間分配係数 データセットの設定方法

2025 年 4 月  
原子力発電環境整備機構



## 生活圏評価に用いる土壌-土壌溶液間分配係数データセットの設定方法

越後谷浩二<sup>\*1</sup>, 浜本貴史<sup>\*1</sup>, 石黒勝彦<sup>\*1</sup>, 石田圭輔<sup>\*1</sup>, 田上恵子<sup>\*2</sup>

### 要旨

放射性廃棄物の地層処分に関する閉鎖後長期の安全評価における生活圏評価では、地下深部の処分場から地表近傍に到達した放射性核種の地表近傍での移行挙動と、放射性核種を含む農作物などを摂取した人間の被ばくを数値解析により評価する。包括的技術報告書 (NUMO, 2021) では、処分場の地点を特定しない生活圏評価を実施した。実際の処分場を建設するサイトを対象とした生活圏評価を実施する場合は、包括的技術報告書で用いられた生活圏評価を出発点として、サイトで取得したデータに基づくサイト条件を反映した生活圏評価へ更新する。

生活圏評価においては、地表における評価対象核種の土壌-土壌溶液間分配係数 (以下,  $K_d$ ) が被ばく評価に寄与する重要なパラメータとなる。このため、実際の処分場を建設するサイトにおいて取得する  $K_d$  データには高い信頼性が求められる。

$K_d$  の取得方法は、土壌試料と溶液を混ぜた試験体へ評価対象核種の元素 (以下, 評価対象元素) を含む試薬を添加して  $K_d$  を求める方法 (以下, 添加法) と土壌試料を溶液に浸漬させ、土壌から溶出した評価対象元素を分析することで  $K_d$  を求める方法 (以下, 脱離法) がある。添加法は、適切なトレーサーが入手できれば全ての元素に対して測定が可能であり、日本原子力学会標準 (日本原子力学会, 2002) に手順が整理されている。これに対して、脱離法は実際の環境で長時間が経過した元素固有の土壌-土壌溶液間の分配を反映していると考えられている。閉鎖後長期の安全性の評価において脱離法で求めた  $K_d$  を用いた報告があるものの (Sheppard et al., 2009; 2011), これを標準化した手法がなかった。このことから、原子力発電環境整備機構 (以下, NUMO) と量子科学技術研究開発機構 (以下, QST) との共同研究において「脱離法による土壌-土壌溶液間分配係数の試験手順書」を整備した。なお、この手順書は日本保健物理学会における「土壌分配係数の試験方法に関する手順書」評価委員会におけるレビューを通じて、その妥当性が確認されている。

NUMO は、処分場を建設するサイトでの生活圏評価を念頭に、上記に示した、それぞれの取得方法の特徴を生かして  $K_d$  を取得できるようにしておくことが肝要であると判断し、これら両方の取得方法に基づく  $K_d$  のデータセットの設定方法を取りまとめた。

<sup>\*1</sup> 原子力発電環境整備機構 技術部

<sup>\*2</sup> 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 (QST) 福島再生支援研究部

## 目 次

1.	はじめに（背景・目的） .....	1
2.	生活圏評価の考え方，モデルの概念 .....	1
2.1	生活圏評価の方法 .....	1
2.2	生活圏評価における土壌-土壌溶液間分配係数の数学モデル .....	3
2.3	生活圏で考慮すべき収着現象 .....	3
3.	土壌-土壌溶液間分配係数の取得方法とその特徴 .....	4
3.1	収着 $K_d$ の取得方法 .....	5
3.2	脱離 $K_d$ の取得方法 .....	5
4.	生活圏評価に用いるデータセットの設定方法 .....	6
5.	おわりに .....	8
6.	参考文献 .....	9
付録 1	脱離法による土壌-土壌溶液間分配係数（ $K_d$ ）の試験手順書 .....	11

## 図目次

図 2-1	IAEA BIOMASS の方法論 .....	2
図 2-2	生活圏における核種移行プロセスの例 .....	3
図 2-3	生活圏における被ばくプロセスの例 .....	3
図 2-4	液相（白色部分）中の溶質の固相（灰色部分）への収着-脱離現象 .....	4
図 4-1	脱離法を中心とした土壌-土壌溶液間分配係数の取得判断フロー .....	7

## 表目次

表 3-1	収着 $K_d$ と脱離 $K_d$ の測定条件の比較 .....	6
-------	-----------------------------------	---

## 1. はじめに（背景・目的）

地層処分を対象とした生活圏評価については IAEA の国際共同プロジェクト BIOMASS (IAEA, 2003) において一般的な方法論が示されており、これに沿って、「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-(以下、第2次とりまとめ)」(JNC, 1999) や TRU 廃棄物処分技術検討書；第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ (以下、第2次 TRU レポート) (電事連・JNC, 2005) を含め、各国の安全評価ではそれぞれの生活習慣などを考慮して評価モデルの作成が行われている。なお、遠い将来にわたって人間の生活様式とその環境を科学的根拠に基づいて予想することは困難であり、生活圏評価では将来においても現在と同様の生活様式を仮定し、生活圏での放射性核種の移行を解析して線量を算出するというのが一般的な考え方である (例えば、IAEA, 2003)。

包括的技術報告書 (NUMO, 2021) では、特定のサイトを対象とせず、日本全国の代表的な生活圏環境を設定してそれに対応するパラメータ値を用いて、生活圏評価を実施しているが、実際の処分場を建設するサイトを対象とした生活圏評価においては、放射性核種が生活圏に流入する地点の周辺とそれ以降の流域で、固有の地理・地形、表層水理 (地表水系や浅層地下水流動系、それらの交流関係)、土地利用などの地表環境や人の生活様式を反映するとともに、パラメータに関しても  $K_d$  を含めサイトに依存するパラメータについてはサイトの環境条件を反映したものを取得することが必要となる。

$K_d$  の取得方法としては、土壌試料と溶液を混ぜた試験体へ評価対象元素を含む試薬を添加して  $K_d$  を求める添加法と土壌試料を溶液に浸漬させ、土壌から溶出した評価対象元素を分析することで  $K_d$  を求める脱離法がある。脱離法は長期間かけて平衡に達した元素の固液分配を反映していると考えられていることから、添加法にはない生活圏での収着プロセスを含んでいることが示唆されている (Sheppard, 2011)。これらの特徴を踏まえると、添加法と共に脱離法による  $K_d$  設定のためのデータも取得できるようにするのが肝要と判断し、脱離法で求める  $K_d$  の取得の整備も実施してきている。

本書では、まず、生活圏評価の一般的な考え方を整理することで、生活圏評価における  $K_d$  の位置づけを説明し、次に、生活圏評価に用いる  $K_d$  の取得方法を含めたデータセットの設定方法を取りまとめた。

## 2. 生活圏評価の考え方、モデルの概念

### 2.1 生活圏評価の方法

国際的に採用されている「IAEA BIOMASS」の手法 (図 2-1 参照) に従うと、まず、評価対象地域の気候、地理・地形、表層水理、土壌、生物相や人間の活動など、生活圏に流入すると想定される放射性核種の影響を計算する基盤となる地表環境の特徴や人の生活様式、処分場がある地圏環境と生活圏のインターフェース (Geosphere-Biosphere Interface (以下、GBI)) を設定し、これらの相互関係などを考慮した生活圏システムを記述する。次に、生活圏システムの構成要素のうち放射性核種の主要な移行経路となるものを、ある一定の容積を有する区画 (以下、コンパートメント) として表現し、このコンパートメン



ト間を放射性核種が移行し、分配されるプロセスをモデル化して（以下、コンパートメントモデル）、各コンパートメント間の物質収支を解析することで、生活圏における核種移行プロセスを定量的に取り扱う。特定のサイトを対象としない生活圏評価を行った包括的技術報告書（NUMO, 2021）においては、地形と気候の組み合わせ、処分場の地下施設の位置、想定される GBI の組み合わせによって日本で考えられる生活圏システムを類型化し、代表的な生活圏システムを対象にコンパートメントモデルを作成している。しかしながら、特定の地域を評価する場合には、評価対象地域固有の地理・地形、表層水理（地表水系や浅層地下水流動系、それらの交流関係）、土地利用などの地表環境や人の生活様式を反映する必要がある。このためには、これらを考慮して生活圏システムを記述したうえで、これに基づき核種移行プロセスや被ばくのグループを設定し、核種移行プロセスを表現したコンパートメントモデル（図 2-2 参照）や被ばくプロセスモデル（図 2-3 参照）を作成したうえで、コンパートメントのサイズ等の諸量、コンパートメント間の移行プロセスのパラメータ、被ばく経路に関するパラメータを設定する必要がある。また、サイトにおける生活圏評価にあたっては、生活圏対象地域の地表における核種移行プロセスを適切に反映することが必要であり、生活圏評価に用いる核種移行パラメータに対して気候や土地利用など地表環境を考慮した値が設定できるよう、サイトの特徴を反映したデータセットの整備が必要である。

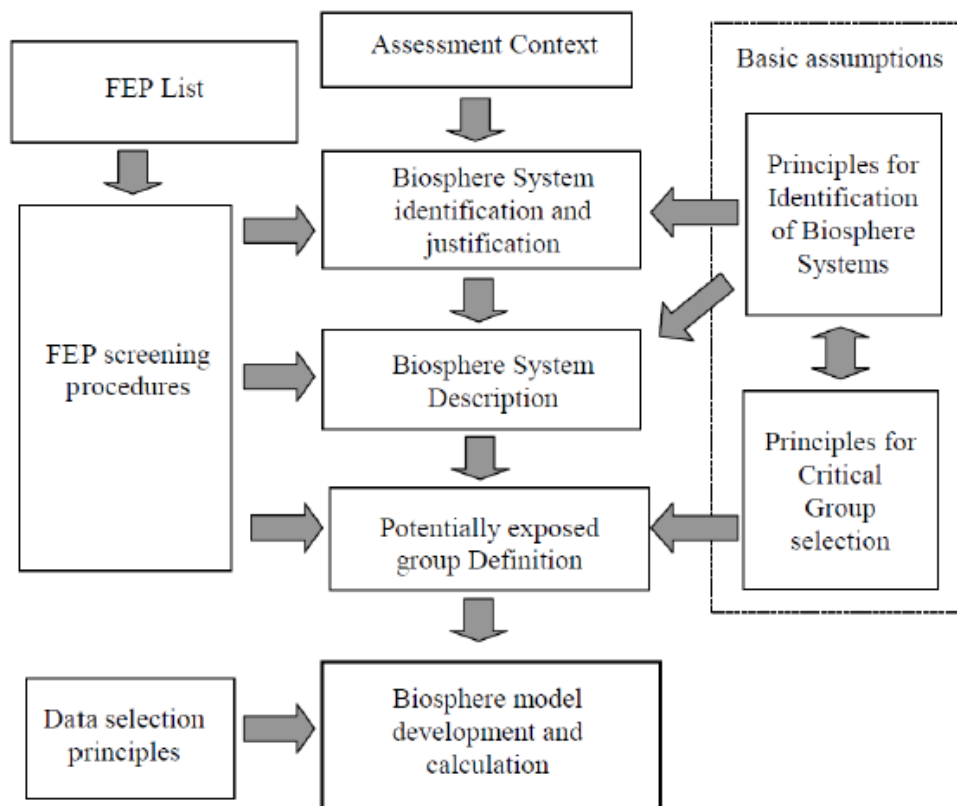


図 2-1 IAEA BIOMASS の方法論（出典：IAEA, 2003）

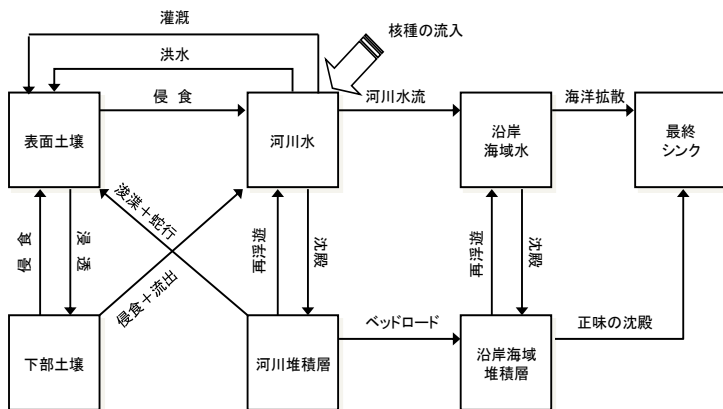


図 2-2 生活圏における核種移行プロセスの例  
(出典：NUMO, 2021)

生活圏システムをコンパートメントに分け、コンパートメント間を放射性物質が移行し、分配されるプロセスを記述することで、核種移行プロセスを表現。

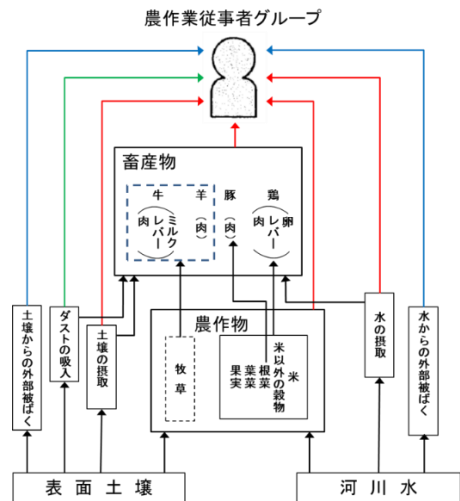


図2-3 生活圏における被ばくプロセスの例  
(出典：NUMO, 2021)

各コンパートメントに由来する被ばくプロセスを、GBI や人間の生活様式などに基づいて決定される比較的被ばく線量が高いと想定される集団（例えば、「農業従事者グループ」）に対して設定。

## 2.2 生活圏評価における土壌-土壌溶液間分配係数の数学モデル

包括的技術報告書 (NUMO, 2021) や第 2 次取りまとめ (JNC, 1999) といった、わが国における地層処分セーフティケースに該当する報告書での生活圏評価では、2.1 項で示したようにコンパートメントのサイズ等の諸量、コンパートメント間の移行プロセスのパラメータ、被ばく経路に関するパラメータを設定している。土壌における核種移行プロセスのうち流出・浸透量を定める定義式は(2.1)とおりである。ここで、 $K_d$  は表層土壌から下部土壌への核種の浸透プロセスなどにおけるパラメータとして使用されている (2.2 式参照)。 $K_d$  は、単位重量当たりの土壌に収着した放射性核種の量と溶液中に残留している放射性核種の濃度の比で定義される係数である。 $K_d$  は土壌の放射性核種の保持能力を表すパラメータであり、その値が大きいほど、その土壌は放射性核種の保持能力が高いことを意味する。

$$\frac{d_d}{Rd \cdot \theta_w \cdot d} \tag{2.1}$$

$d_d$  : 年間浸透/流出量 [m/y]

$Rd$  : 浸透/流出が起こるコンパートメントの遅延係数 [-]

$\theta_w$  : 浸透/流出が起こるコンパートメントの体積含水率 [-]

$d$  : 浸透/流出が起こるコンパートメントの深さ [m]

また、核種移行に対する遅延係数は  $K_d$  を用いて次式で表される。

$$Rd = 1 + \frac{(1 - \varepsilon) \cdot \rho_g}{\theta_w} K_d \tag{2.2}$$

- $\varepsilon$  : 土壌コンパートメントの間隙率 [-]
- $\rho_g$  : 土壌コンパートメントの真密度 [kg/m<sup>3</sup>]
- $\theta_w$  : 土壌コンパートメントの体積含水率 [-]
- Kd : 土壌-土壌溶液間分配係数 [m<sup>3</sup>/kg]

### 2.3 生活圏で考慮すべき収着現象

収着現象は、固相中を移動する液相中の核種と地質媒体との複雑な物理・化学的な相互作用で表され、Burkholder ら (1976) に依れば溶質の地質媒体への吸着、イオン交換、ろ過（通水孔における蓄積）、可逆的な沈殿、および不可逆的な鉱物化が含まれている。（図 2-4 参照）

地質媒体での核種移行を評価する際は、核種の固相への収着脱離について、液-固相間の収着・脱離が瞬時に平衡状態となると仮定して、核種の収着量を液相中の核種の量と固相中の核種の量の比で表す分配係数を用いる。通常、地質媒体において考慮される収着現象は吸着、イオン交換と考えられている（朽山修ら, 1998）。

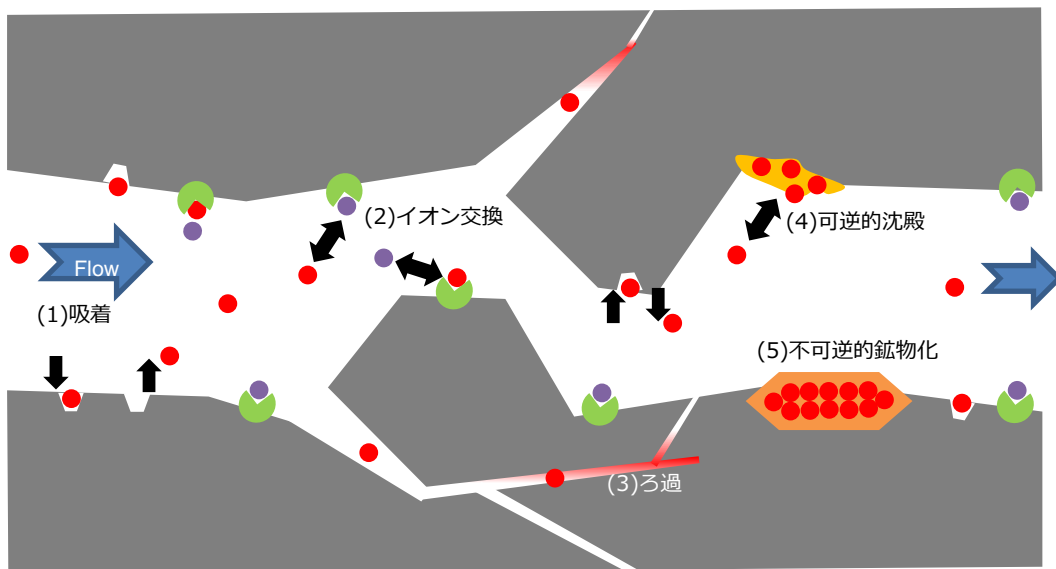


図 2-4 液相（白色部分）中の溶質の固相（灰色部分）への収着-脱離現象

### 3. 土壌-土壌溶液間分配係数の取得方法とその特徴

添加法は、土壌と評価対象元素を含む溶液とを接触させて Kd を取得（以下、収着 Kd）する方法で、標準物質が入手できれば全ての元素に対して測定が可能であり、岩石や鉱物など土壌以外の地質媒体を含め豊富な既往例（IAEA, 2010, 舘幸男ら, 2009, 陶山忠宏, 舘幸男, 2012, RWMC, 1990）があり、現在得られている Kd に係るデータの大部分は収着 Kd である。取得されているデータについては、IAEA の報告書（IAEA, 2010）や JAEA のデータベース（舘幸男ら, 2009, 陶山忠宏, 舘幸男, 2012）にまとめられている。収着 Kd の取得方法は日本原子力学会標準（日本原子力学会, 2002）に整理されており、浅地中処分場の土壌、処分場バリア材等に対する Kd の取得方法に用いられている。

これに対して、脱離法で取得した Kd（以下、脱離 Kd）は土壌中および土壌溶液中に含ま

れる元素を測定して取得するものであり、長時間が経過した状態の元素固有の土壌-土壌溶液間の分配を反映していると考えられる。閉鎖後長期の安全性の評価においては、脱離  $K_d$  を使用した報告例もある (Sheppard et al., 2009; 2011)。天然に存在する元素や環境に放出された放射性核種の脱離  $K_d$  は地表における長期的な移行プロセスを経て、様々な現象に対して平衡状態にあるときの値を反映したものと考えられ、生活圏における元素と土壌の接触に係る長期的な現象 (例えば、収着  $K_d$  では考慮されていない過、可逆的沈殿、および不可逆的鉱物化の収着現象) を反映していることが示唆されている (Burkholder ら, 1976)。

### 3.1 収着 $K_d$ の取得方法

ここでは、収着  $K_d$  の取得方法について、日本原子力学会の学会標準「収着分配係数の測定方法-浅地中処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順:2002」(日本原子力学会, 2002) に基づいて概説する。

収着  $K_d$  の取得方法としては、測定対象の元素を含む溶液と土壌試料とを混合し、固液間の濃度が平衡になるまで固液接触を十分に行った後に固相と液相とに分離し、評価対象元素の固相収着に伴い低下した液相中の評価対象元素濃度を測定し、その結果から固相への収着量を算定する方法である。学会標準においては、放射性トレーサーを用いる方法が基本となっているが、放射性核種の利用が困難な場合、安定元素の代替使用も考慮<sup>1</sup>されており、標準物質を有する評価対象元素については、全ての元素の  $K_d$  について測定可能である。

### 3.2 脱離 $K_d$ の取得方法

脱離  $K_d$  の取得方法については、NUMO と QST との共同研究を通じて、脱離  $K_d$  のデータ取得とともに脱離  $K_d$  の取得のための手順書「付録 1:脱離法による土壌-土壌溶液間分配係数 ( $K_d$ ) の試験手順書」を作成している。具体的には、固相部分は硝酸とフッ化水素酸を用い全溶解させ評価対象元素含む対象物質の固相中濃度の全量を測定する(注:この方法では、化学変化により揮散してしまうヨウ素のような元素は測定不可能である)。液相部分は溶媒に超純水を用い、液相と固相を実験的に混合させ固相から脱離してくる被対象物質の液相中濃度の上昇を測定し、その液固比より  $K_d$  を求める方法である (Sheppard et al., 2009, Zheng, J et al., 2022; 2023)。

添加法との違いは、液相部分は評価対象物質を添加しないこと、固相部分をフッ化水素で全溶解させたのち測定することであるが、脱離  $K_d$  値は収着  $K_d$  値に比べ高くなる場合 (Sheppard et al., 2007) があり、長期間かけて平衡に達した元素の固液分配を反映していると考えられている (Sheppard et al., 2009; 2011)。

脱離法は土壌試料から評価対象元素を抽出する方法であるため、土壌中に評価対象元素が存在しない場合や、抽出した液相濃度が極めて低い場合 (Tc, Am 及び Cm), 対象環境中に評価対象元素を含まない場合 (Pd, Po, Ac 及び Pa) は分配係数を求めるのが難しい。このほかにも SF-ICP-MS<sup>2</sup>や四重極型 ICP-MS の測定上の制約を受ける元素として原

<sup>1</sup> 安定元素を用いた方法もあるが、添加する安定元素濃度には注意が必要である。安定元素濃度が高ければ  $K_d$  が用いることができない (ヘンリー型の吸着式が成立しない) 場合がある。(Nao KAMEI-ISHIKAWA, 2011, 田上恵子, 内田滋夫, 2023)

<sup>2</sup> SF-ICP-MS (Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) は通常の四重極型 ICP-MS と異なり、分析部に電場収束と磁場収束を用いた二重収束型 ICP-MS で高分解能かつ高質量精度のイオンや分子の分析が可能で、かつ多様なイオン化法に適用できる特徴を有する。脱離法で対象とする Pu,

子量が小さい非金属元素は測定対象外としている。包括的技術報告書で評価している 22 核種のうち、脱離 Kd の測定では、Co, Ni, Se, Sr, Zr, Nb, Mo, Sn, Cs, Pb, Th, U, Np 及び Pu など 14 元素が測定可能である。

なお、付録 1 の手順書では、土壌試料から評価対象元素を抽出した希薄な濃度を取り扱うため SF-ICP-MS と ICP-MS を用いた測定手順と、水田や畑地土壌の環境試料の採取方法も含めて記載している。測定手順の整備にあたっては環境試料等の放射能分析・測定方法は「放射能測定法シリーズ」を参考にしている。具体的には、土壌採取方法は放射能測定法シリーズ No.16「環境試料採取法」を参考にしている。Pu 及び Np の化学分離操作及び定量操作については、放射能測定法シリーズ No.12「プルトニウム分析法」、No.28「環境試料中プルトニウム迅速分析法」、No.34「環境試料中ネプツニウム 237 迅速分析法」を参考に作成している。また、収着 Kd と脱離 Kd の測定方法とデータ間の相互比較が容易に行えるよう収着 Kd と脱離 Kd の測定方法で共通する固相の接触操作の条件を学会標準および付録 1 の手順書に基づき表 3-1 に整理した。

表 3-1 収着 Kd と脱離 Kd の測定条件の比較※

項目	収着 Kd (添加法)	脱離 Kd (脱離法)
トレーサー又は測定対象	トレーサーして添加する放射性核種 (安定元素も可)	対称試料中の放射性核種及び安定元素
測定機器	線源に応じた線量測定機器	ICP-MS, SF-ICP-MS
対象試料	土壌, 処分場バリア材等	土壌 (水田, 畑などの農耕地土壌)
粒径	2 mm 以下	2 mm 以下の風乾細土
試料量	1 g	3 g(Pu と Np は 100 g)
溶液量	10 mL	30 mL(Pu と Np は 1000 mL)
予備試験	無	無
液固比	10 mL/g	10 mL/g
固液分離法	ディスポフィルタユニット 又は遠心式フィルタ いずれも 0.45µm メンブランフィルタを使用	0.45µm メンブランフィルタ
振とう時間 (反応時間)	定常に達するまで 期間として 1 時間~数か月	定常に達するまで 期間として 3~4 週間
設定温度	標準温度 (20,23,25°Cのいずれか)	標準温度 (23±3°C)

※表の数値は一例であり、詳細は各手順書を参照。

#### 4. 生活圏評価に用いるデータセットの設定方法

Kd はサイトの環境条件に依存するため、実際の処分場を建設するサイトを対象とした生活圏評価では、サイトの環境条件や土壌の特性などを把握したうえで Kd のデータセットを設定することが必要である。サイトで Kd を取得するにあたり、添加法と脱離法を利用し

Np は質量数が高いことから、妨害となるイオンはあるものの、APEX-Q 等の溶媒除去装置を導入系として用いて十分低減できれば、極めて高感度測定ができる。

た  $K_d$  の設定フローを検討した。

添加法は、基本的には重要核種に関する概ね全ての元素の  $K_d$  について測定可能である。一方、脱離法は土壌試料から評価対象元素を抽出する方法であるため、土壌中に評価対象元素が存在しない場合や、抽出した液相濃度が極めて低い場合は  $K_d$  を求めるのが難しいという制約がある。このため、サイトで取得する  $K_d$  の設定手順は、評価対象元素の液相濃度の測定における検出の可否を基本に据え設定フローを構築した。

図 4-1 にサイトで取得する  $K_d$  の設定フローとして脱離法を中心とした  $K_d$  の取得判断フローを示す。まず、サイトで土壌採取後に評価対象元素の液相濃度の測定を行い、生活圏評価に用いる  $K_d$  の取得方法について脱離法が適用できるか判断する。土壌採取後の評価対象元素の液相濃度の測定において評価対象元素が検出限界値未満の場合は脱離法による取得は難しいため、添加法のみでの取得とし、評価対象元素が検出限界値以上の場合は、添加法と脱離法での両手法を用いた取得を行う。

データを取得した後、これらのデータから  $K_d$  の幅を評価し、それに基づき生活圏評価に用いる  $K_d$  のデータセットを設定する。

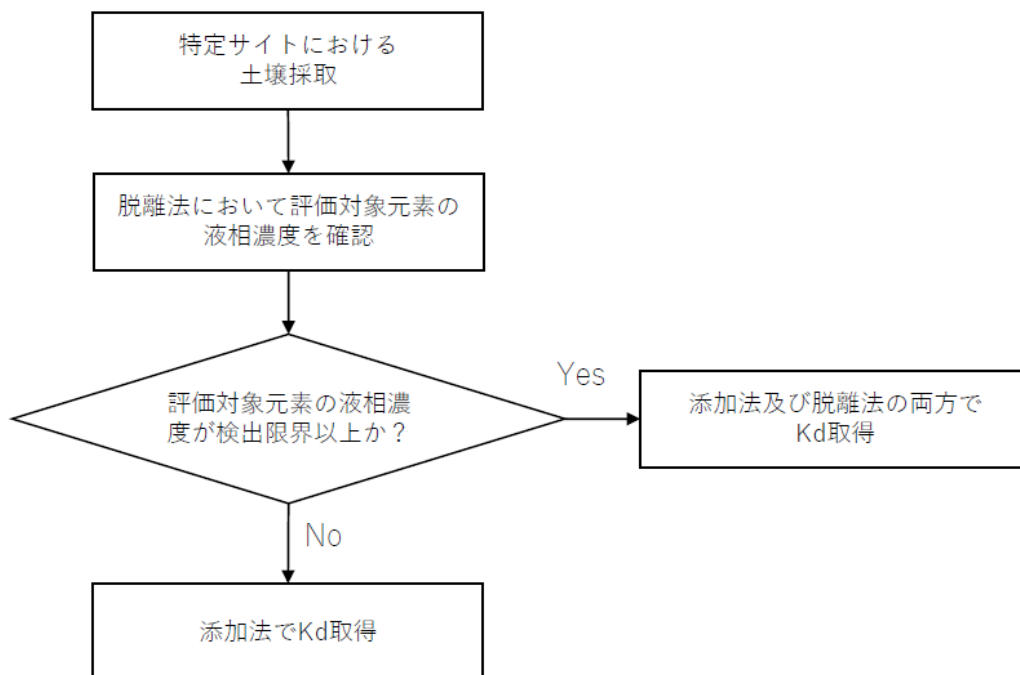


図 4-1 脱離法を中心とした  $K_d$  の取得判断フロー

## 5. おわりに

本技術報告書では、実際の処分場を建設するサイトを対象とした生活圏評価で使用する **Kd** のデータセットについて、これの設定に用いるデータの取得方法として添加法と脱離法を説明した上で、これらの特徴を踏まえた **Kd** のデータセット設定方法について述べた。

なお、添加法や脱離法を活用した生活圏評価に関する技術開発が進展した場合には、本書で構築したデータセットの設定方法を改善していく。

## 6. 参考文献

- Burkholder, H. C., Cloninger, M. O., Baker, D. A., Jansen, G. (1976) : Incentives for partitioning high-level waste. *Nuclear Technology* 31, 202-217.
- RWMC (原子力環境整備センター) (1990) : 環境パラメータシリーズ 2 土壌と土壌溶液間の放射性核種の分配係数, RWMC-90-P-13.
- NUMO (原子力発電環境整備機構) (2021) : 包括的技術報告書 : わが国における安全な地層処分の実現—適切なサイトの選定に向けたセーフティケース構築—, NUMO-TR-20-03.
- 国際原子力機関 (International Atomic Energy Agency : IAEA) (2003) : "Reference biospheres" for solid radioactive waste disposal: Report of BIOMASS theme 1 of the BIOSphere Modelling and ASSESSment (BIOMASS Programme), IAEA-BIOMASS-6.
- JNC (核燃料サイクル開発機構) (1999) : 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—分冊3 地層処分システムの安全評価, JNC TN1400 99-023.
- 日本原子力学会 (2002) : 収着分配係数の測定方法—浅地中処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順, 日本原子力学会標準, AESJ-SC-F003.
- Kamei, I.N., Soil Solution Ni Concentrations over which Kd is Constant in Japanese Agricultural Soils, J. (2011) : *NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY*, Vol. 48, No. 3, p. 337-343.
- Sheppard, M.I., Sheppard, S.C., Grant, C.A. (2007) : Solid/liquid partition coefficients to model trace element critical loads for agricultural soils in Canada. *Can. J. Soil Sci.* 87 (Special Issue), 189-201.
- Sheppard, S., Long, J., Sanipelli, B., Sohlenius, G. (2009) : Solid/liquid partition coefficients (Kd) for selected soils and sediments at Forsmark and Laxemar- Simpevarp, *Svensk kärnbranslehantering (SKB)*, 7-69.
- Sheppard, S. C. (2011) : Robust prediction of Kd from soil properties for environmental assessment, *Human and Ecological Risk Assessment* 17(1), 263-279.
- Sheppard, S., Sohlenius, G., Omberg, L. G., Borgiel, M., Grolander, S., Norden, S. (2011) : Solid/liquid partition coefficients (Kd) and plant/soil concentration ratios (CR) for selected soils, tills and sediments at Forsmark (No. SKB-R-11-24). *Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.*
- 田上恵子, 内田滋夫 (2023) : 福島第一原発事故後に収集された放射性セシウムの土壌—土壌溶液間分配係数に関する考察, *放射化学*, 第47号.
- 館幸男, 栃木善克, 陶山忠宏, 齋藤好彦, Michael OCHS, 油井三和, (2009) : 地層処分安全評価のための核種の収着・拡散データベースシステムの開発, *JAEA-Data/Code* 2008-034.
- TRU 廃棄物処分技術検討書; 第2次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ (電事連・JNC, 2005) : 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構.
- 陶山忠宏, 館幸男 (2012) : 収着データベース (JAEA-SDB) の開発 : 土壌系及びセメント系を含む収着データの拡充, *JAEA-Data/Code* 2011-022.
- 朽山修, 高須亜紀, 池田孝夫, 木村英雄, 佐藤正知, 長崎晋也, 中山真一, 新堀雄一, 古屋廣高, 三頭聰明, 山口徹治, (1998) : 核種移行モデルにおける収着分配係数の概念とその適用性.
- Zheng, J., Tagami, K., Uchida, S., Shibutani, S., Ishida, K., Hamamoto, T. (2022) : Soil-soil solution distribution coefficients of global fallout  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{237}\text{Np}$  in Japanese paddy soils. *Chemosphere* 291, 132775.



Zheng, J., Tagami, K., Uchida, S., Shibutani, S., Ishida, K., Hamamoto, T. (2023) : Assessment of soil-soil solution distribution coefficients of global fallout  $^{237}\text{Np}$  and  $^{239}\text{Pu}$  in Japanese upland soils, *Journal of Environmental Radioactivity*,266-267,107241.

脱離法による  
土壌-土壌溶液間分配係数 ( $K_d$ )  
の試験手順書

2023 年 2 月

原子力発電環境整備機構  
量子科学技術研究開発機構

## 目次

1.	緒言	2
2.	土壌採取方法・前処理法	5
2.1	はじめに	5
2.2	採取場所	5
2.3	試料採取量	6
2.4	採取器	6
2.5	試料採取方法	7
2.6	試料の前処理方法	8
2.7	試料に関する記録	10
2.8	土壌試料の輸送	10
3.	Pu 及び Np の脱離 $K_d$ の試験方法	10
3.1	試薬, 器具及び装置	11
3.2	土壌試料中の Pu と Np の化学分離操作 (全量分析)	14
3.3	土壌溶液中 Pu と Np の化学分離操作	18
3.4	試薬調製方法	19
3.5	SF-ICP-MS による測定と $K_d$ 導出方法	21
3.6	標準物質	23
4.	化学アナログ (安定元素) の脱離 $K_d$ の試験方法	25
4.1	試料, 試薬, 器具及び装置	25
4.2	安定元素全量測定	26
4.3	脱離 $K_d$ 試験方法	26
4.4	$K_d$ 導出方法	27
	<b>参考文献</b>	28
	<参考 1> 日本原子力学会標準委員会によるバッチ法の基本手順	29
S. 1. 1.	分配係数の標準的な測定方法	30
S. 1. 2.	使用機器及び器具	30
S. 1. 3.	試薬類	31
S. 1. 4.	固相試料の前処理及び分析	32
S. 1. 5.	液相試料	32
S. 1. 6.	分配係数の測定	33
	<参考 2> 品質管理の手順及び計測管理に関わる用語	38
S. 2. 1.	一般的な品質管理の手順に求められる要件	38
S. 2. 2.	総合精度	39
S. 2. 3.	繰り返し精度及び回数	39

## 1. 緒言

地層処分場閉鎖後長期の安全評価においては、人間の生活環境である地表環境における核種移行プロセスと被ばくの形態（被ばく経路）を想定して、モデルの構築とデータセットの作成を行い、人間への影響を推定する。このような評価を生活圏評価と呼び（原子力発電環境整備機構，2021）、閉鎖後長期の安全性を評価するために実施される。

生活圏評価の対象は、人間の生活環境とそれを取り巻く地表環境に大別される。NUMO は、これら二つの環境について、サイト周辺の条件やわが国の一般的な知見等に基づきモデル化を行うとともに、モデルで使用するデータを設定することになる。これらのデータには、地域の特徴やわが国の一般的な特徴に関連するものも多く存在し、地域の特徴に関連するデータの一部は実際にその地域の調査によって取得する必要がある。生活圏評価において重要な地表付近の放射性核種の移行挙動を表すデータに関して、既往の生活圏評価モデルを用いた感度解析（加藤・鈴木，2008）により、モデルパラメータの一つである土壌-土壌溶液間分配係数（ $K_d$ ）が被ばく線量への感度が高いパラメータの一つであることが示されている。したがって、地層処分場の候補地域の  $K_d$  は地層処分場の安全性を評価するための重要なパラメータである。ここで  $K_d$  とは、定常状態における元素の固相中の濃度と溶液中の濃度の比を表すパラメータである。 $K_d$  の値は土壌の特性に左右されるため、生活圏評価の解析の際は、地層処分場の候補地域に分布する多様な土壌について、多種の元素の  $K_d$  のデータを用意する必要がある。

$K_d$  に関しては、収着プロセスから求める収着  $K_d$  と脱離プロセスから求める脱離  $K_d$  がある。収着  $K_d$  は土壌と対象元素を含む溶液とを実験的に接触させて求めるもので、豊富な既往例があり、IAEA の報告書（IAEA，2010）にもデータがまとめられている。また、その取得方法は日本原子力学会標準（日本原子力学会，2002）に整理されている。これに対して、環境中の土壌を分析して求めるものが脱離  $K_d$  であり、長時間が経過した状況の元素固有の土壌-土壌溶液間の分配を反映していると考えられる。閉鎖後長期の安全性の評価においては、脱離  $K_d$  を求めている報告もある（Sheppard，2011）。天然に存在する元素や環境に放出されて長い時間が経過した放射性核種の脱離  $K_d$  は元素と土壌の接触に係る長期的な実際の現象を反映していることから、生活圏評価を実施するにあたり有用なデータであり、収着  $K_d$  と共に用意する必要があるが、脱離  $K_d$  の標準化された取得方法は存在しない。

以上の背景より、本手順書では、上記の生活圏評価に用いるデータである表層土壌に対する脱離  $K_d$  の分析手順をまとめた。生活圏評価の目的に沿ったデータが適切に取得されていることに留意する必要があるため、脱離  $K_d$  の背景情報（例えば、土壌特性に関するデータ）を把握・記録する手順も記述した。本手順書は調査地域を特定せず、日本国内の土壌に共通的に適用できるよう作成した。なお、将来実施される調査の具体的な内容についてはその地域の特徴に合わせて計画を立てることから、土壌の採取方法（例えば、土壌の採取位置、使用機器、採取点数等）については地域の特徴や調査計画に応じて更新する必要がある。

本手順書は、将来の地層処分事業において複数の分析者が一定の品質を確保して効率的にデータ取得を可能とするように作成を行った。さらに、一般的な化学分析の経験を有する技術者や研究者、あるいはデータ使用者が本手順書を使用又は活用することを想定し、注釈や補足事項を充実させた。

NUMO 包括的技術報告書（NUMO，2021）で実施した生活圏評価における評価対象元素は 25 元素である（表 1）。なお、地層処分の施設に関する規制基準については今後整備される予定である

ことから、規制基準に応じて評価対象元素を更新する可能性がある。包括的技術報告書の評価対象元素のうち、既に放射性トレーサー実験により日本の土壌の収着  $K_d$  データが取得されているのは、C, Se, Sr, I, Cs であるが、C や I は分析条件の影響を受けることが示されており、変動要因を明らかにする必要があることから、本手順書では取り上げない。他の元素について、脱離  $K_d$  データ収集を考えたとき、自然環境中に存在しないか、土壌中又は土壌溶液中濃度の測定が困難と考えられるのは Cl, Tc, Pd, Po, Ra, Ac, Pa, Am 及び Cm の 9 元素であり、これらについては化学アナログの利用や新たな分析法の開発を検討する必要があるため、本手順書では対象としない。残りの 14 元素すなわち、Co, Ni, Se, Sr, Zr, Nb, Mo, Sn, Cs, Pb, Th, U, Np 及び Pu について、本手順書の対象とし、分析方法別にまとめる。評価対象元素と本手順書の対象元素との関係を表 1 に示す。

- (1) Pu 及び Np は濃度が極めて低いことから、分離・濃縮操作が必要である。その後、高分解能誘導結合プラズマ質量分析装置による分析を行う。
- (2) Co, Ni, Se, Sr, Zr, Nb, Mo, Sn, Cs, Pb, Th 及び U は、分離・濃縮操作を行わず、誘導結合プラズマ質量分析装置による分析を行う。

表1 評価対象元素と本手順書の対象元素との関係

包括的技術報告書における評価対象元素	化学分離後, 高分解能誘導結合プラズマ質量分析装置による分析 (本手順書3章)	誘導結合プラズマ質量分析装置による分析 (本手順書4章)	本手順書の対象外
C			✓
Cl			✓
Co		✓	
Ni		✓	
Se		✓	
Sr		✓	
Zr		✓	
Nb		✓	
Mo		✓	
Tc			✓
Pd			✓
Sn		✓	
I			✓
Cs		✓	
Pb		✓	
Po			✓
Ra			✓
Ac			✓
Th		✓	
Pa			✓
U		✓	
Np	✓		
Pu	✓		
Am			✓
Cm			✓

環境中に存在する放射性核種を効率よく、そして正確に分離・定量するための方法として、環境試料等の放射能分析・測定方法の基準となる「放射能測定法シリーズ」が国（文部科学省及び原子力規制庁）により制定されている（公益財団法人日本分析センターホームページ）。脱離  $K_d$  データ取得の目的と整合する手順については、放射能測定法シリーズを参考にした。具体的には、土壌採取方法は放射能測定法シリーズ No.16「環境試料採取法」を参考にした。Pu 及び Np の化学分離操作及び定量操作については、放射能測定法シリーズ No.12「プルトニウム分析法」、No.28「環境試料中プルトニウム迅速分析法」、No.34「環境試料中ネプツニウム 237 迅速分析法」を参考に作成した。なお、Pu 及び Np の分析には Pu-242 や U-233 を使用することから、核燃料物質の使用の許可を国から得ている施設が必要である。

また、土壌を対象としたバッチ法による収着  $K_d$  の測定方法について、データ間の相互比較が容易に行えるよう測定の基本となる条件を整理し、安定に収着分配係数を得るための基本手順が日本原子力学会標準「収着分配係数の測定方法—浅地中処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順：2002（AESJ-SC-F003:2002）」として制定されている。上記の学会標準の目的と本手順書の目的は合致することから、脱離  $K_d$  の試験方法のうち、収着  $K_d$  の測定方法と共通する部分である固相との接触操作の手順は上記の原子力学会標準を参考にした。

これらの参考資料に記載の内容を本試験の目的に合わせて変更した場合は本文又は注釈に示した。

表 2 本手順書の作成にあたって参考としたマニュアル

本手順書の章	参考としたマニュアル
2. 土壌採取方法	放射能測定法シリーズ No.16 「環境試料採取法」
3. Pu 及び Np の脱離 $K_d$ の試験方法	放射能測定法シリーズ No.12 「プルトニウム分析法」 放射能測定法シリーズ No.28 「環境試料中プルトニウム迅速分析法」 放射能測定法シリーズ No.34 「環境試料中ネプツニウム 237 迅速分析法」 日本原子力学会標準「収着分配係数の測定方法—浅地中処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順：2002」（AESJ-SC-F003：2002）
4. 化学アナログ（安定元素）の脱離 $K_d$ の試験方法	日本原子力学会標準「収着分配係数の測定方法—浅地中処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順：2002」（AESJ-SC-F003：2002）

## 2. 土壌採取方法・前処理法

### 2.1 はじめに

ここでは農耕地及び未耕地等の土壌一般<sup>3</sup>をサンプリング対象とする。土壌は粘土、シルト、砂、石礫及び有機物の混合物からなる。従って、大部分が粘土、砂あるいは石礫（径2mm以上）だけで構成されている場合や、泥炭土壌のようにほとんど有機物からなる場合もあるが、 $K_d$ 測定においては下記の手順により得られる風乾細土（2.6.1参照）を使用する。

なお、本節では放射能測定法シリーズNo.16「環境試料採取法」を参考にした土壌採取方法を示すが、「1.はじめに」で述べたように採取の地域の特徴や調査計画に応じて適切な方法に更新する必要がある。

### 2.2 採取場所

通常その地域の地形（斜面、平坦地等）、土壌の種類、土地利用状況等の概況を予備調査、現地調査によって把握し、その地域を代表する土壌を選定することが必要である。未耕地土壌の場

<sup>3</sup> 土壌に含まれる有機物が核種移行上重要となるため、有機物が多く含まれる土壌に対しては、土壌中の有機物の分解の程度によってサンプリング時の対応が異なることに留意する。例えば、森林土壌の採取においては、表層部分に存在する有機物を多く含む層（堆積有機物層）を取り除き、堆積有機物層の下にある鉱質土壌を土壌試料として扱う必要がある。

合は、小植物による植被があり、表面流出等による侵食及び崩壊がなく、周囲に建造物及び人為的擾乱のない場所を選定し、採取することが望ましい。採取状況が分かる写真を撮ること。

農耕地土壌の採取時期としては、土壌条件による影響が作物の生育、収量等に特徴的に現われる生育後期から次期作物の作付けまでの期間がよい。逆に施肥直後は肥料成分によって土壌溶液の組成が大きく変化するため、特に避けるべきである。未耕地では特に決める必要はないが、一般に植物の生育が止まった秋から冬にかけて行くと作業しやすい。

## 2.3 試料採取量

実験用、土壌特性分析<sup>4</sup>用、保存用等<sup>5</sup>を含めて採取量は試料土として少なくとも2-3 kgとする。

## 2.4 採取器

以下に、参考までに土壌採取で用いられる土壌採取器の一例を示す。目的の採取深度により適切な採取方法を採用する必要がある<sup>6</sup>。

### ① 土壌採取器 (a) (内径 5-8 cm, 高さ 20 cm)

地表面から探さ 20 cm 程度を採取するもので図 2.1 (a) に示すように、鋼管の上下が開いたものに取手が付けてあり、円筒の先端には刃を付けて鋭くしてあることにより、円筒内の挿入時に過剰な力がかからない。

### ② 土壌採取器 (b) (内径 5-8 cm, 高さ 70-100 cm)

図 2.1 (b) に示すように (a) と同じ太さの円筒の先端に特殊な刃を付けたもので、(a) を用いてできた穴の中に差し入れて、回転させながら押し込み採取する器具であり、主に下層土の採取に用いる。

### ③ ショベル、移植ごて等

補助的に使うことができる。

---

<sup>4</sup> 日本原子力学会標準「収着分配係数の測定方法—浅地中処分バリア材を対象としたバッチ法の基本手順：2002」(AESJ-SC-F003：2002)では、比表面積、粒度分布、化学組成、陽イオン交換容量等の特性評価が記載されている。本手順書ではそれら土壌特性の分析にまでは触れないが、得られた分配係数の妥当性などの検討のために必要なものは取得することが望ましい。

<sup>5</sup> 土壌については、生活圏評価解析におけるパラメータとして $K_d$ に加えて土壌の体積含水率、真密度、間隙率があるため、必要に応じてこれらの取得のための試料採取を検討する。

<sup>6</sup> 本手順書では、土壌の表層から深度 20-30 cm までを対象とした土壌採取法をまとめた。しかし、さらに深い土壌も採取する可能性がある。どのような深度から土壌を採取するかはサイトにより異なるため、具体的な土壌採取法は地域の特徴や調査計画に応じて作成・更新する必要がある。



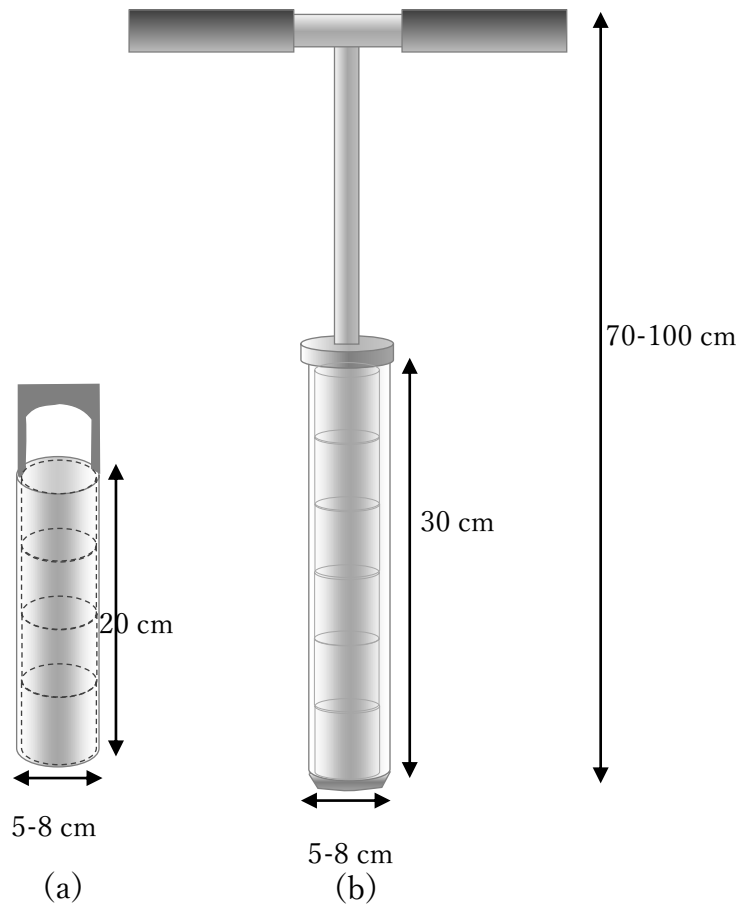


図 2.1 土壌採取器の例

## 2.5 試料採取方法

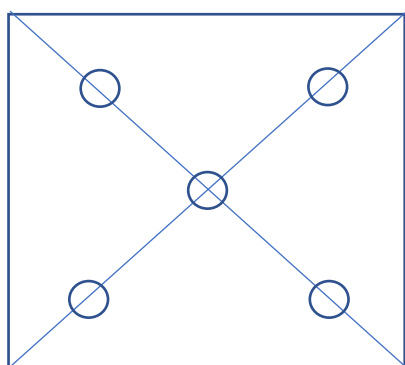
- ① 採取地点数は農耕地土壌を対象とする場合は図2.2に示すような採取地点とする。1地点(約10アール目安)当たり水田では5か所、畑では8か所(内4か所は畝, 残り4か所は畝間)の割合で試料を採取する。ただし, 既調査地で土壌特性の均質性の状態がよく判っている場合は採取地点数を減らしても良い<sup>7</sup>。
- ② 採取地点が設定されたならば, 各地点に一連番号を付し(荷札を割りばしにつけて使用すると便利である), その表面に散在する植物遺体, 木片等を取り除く<sup>8</sup>。分解が進んだ植物遺体は土壌と見分けがつきにくいため, 初めて実施する場合は経験者の指示を仰ぐと良い。
- ③ 土壌採取器 (a) を地点表面に垂直におき, ハンマーか掛矢(木槌)で目的の深さまで打ち込む。他の測定項目(例えば仮比重<sup>9</sup>)を求める際にはそれぞれ適切な方法で採取する。

<sup>7</sup> 採取地点数が増えると, 真の値からのバラツキや, 得られた値自体のバラツキを減らせる(Pennock, 2004)。既調査地には既存のデータがあるため, 採取地点数を減らしても全体としてはあまり影響を受けない。ただし, 採取地点数が少なければ, 得られた値自体のバラツキが大きくなる。

<sup>8</sup> 森林土壌を対象にする場合, 生活圏評価において  $K_d$  設定の対象とならない土壌上部に蓄積した有機物を取り除く必要がある。

<sup>9</sup> 土壌の仮比重を求める場合, 予め重量を測定したサンプラーを用いて土壌構造を壊さないように採取した土壌試料が必要である。例えば, 高さ 5 cm の円筒形サンプラー(容量 100 mL)を用いて土壌を採取する。この際, サンプラーに土壌を加圧して押し込むと仮比重が過大評価となる。これを避けるために開口部から飛び出た部分の土壌はナイフ等を用いて切り取ると良い。

- ④ ショベル，移植ごて等により，採取器を打ち込んだ深さまで，その外圍の土壌を取り除いて採取器を回収し，採取器内に採取された土壌（試料土）をポリエチレン製袋に入れる。
- ⑤ 目的に応じて，これに続く下層土も順次④の方法により採取する。また土壌採取器（b）を用いて下層土を採取することもできる。
- ⑥ 複数の地点で土壌を採取する場合は，コンタミ（別地点の土壌等目的外の物質が混入する事）を避けるため，使用した器具の土壌を取り除く。（例えば，紙タオルで拭う等）
- ⑦ 砂質土壌の場合は採取器回収に際し採取器内に採取された土壌が滑り出す恐れがあるので，採取器の先端開口部を薄い鉄板か，移植ごて等で塞いだ後，回収する。
- ⑧ 各地点から採取した試料土をポリエチレン製袋に入れて持ち帰り，重さをはかる（処理前重量）。



採取点の設定方法



土壌採取状況（円筒形サンプラー使用）

図 2.2 土壌採取場所の設定

## 2.6 試料の前処理方法

### 2.6.1 試料土の処理

- ① 採取した試料土は，ほうろう引き又はステンレス鋼製のバットに広げ，指で土塊を崩し，日陰で恒量になるまで乾燥させる。（時間短縮のために 30℃に調節した乾燥器<sup>10</sup>を使うことも可能とする。）。
- ② 乾燥させた試料は団粒を鉄製あるいは磁製の乳鉢等で軽く磨砕<sup>11</sup>し，これを 2 mm のふるいでふるい分け，植物根，石礫等を取り除く。これを「風乾細土」と呼び，重さをはかる。

### 2.6.2 縮分の方法

風乾細土は，次のいずれかの方法を用い十分混合し，その後縮分する。

<sup>10</sup> 風乾時における温度管理が困難な場合があることから乾燥器を使用しても良いが，日本の気候を考慮して 30℃を超えない設定とする。

<sup>11</sup> 土の構造を維持するため，土壌粒子をすりつぶす等の過度な粗砕を行わないこととする。

- ① 風乾細土は大型ポリエチレン製袋に入れ、左右に振り混ぜ、あるいはもむ様にして混合するか、混合機（V型ブレンダー等）を用いて混合する。
- ② 縮分は次の方法のうちいずれか又は併用して行う。なお、詳細については JIS M-8100-1973（粉塊混合物のサンプリング方法通則）を参照のこと。

1) インクリメント縮分<sup>12</sup>

風乾細土を清浄な木版、プラスチック板あるいはポリエチレン製シート等に、正方形又は長方形に厚さ15-25 mmの様な層に広げ10区分以上に等分する。次にインクリメント用スコップ3D（約40 mL）を用いて各区分から1個ずつ採取する。（スコップは試料層の底部まで差し込み、当て板を用いて採取する）この操作を繰り返して約0.6kgまでに縮分する。ただし、各区分からの採取回数は同数としなければならない。

2) 二分器による方法

6号みぞ幅6 mmの二分器（JIS M-8100-1973 粉塊混合物のサンプリング方法通則）を用い約1 kgまで縮分する。試料を通過させる場合は、付属のスコップに試料を一様の厚さに取り、二分器の幅一杯に通過させ、偏りのないようにする。

3) 縮分機による方法

カスケード型、スクリー付漏斗型縮分機等を用いて約1 kgまで縮分する。

縮分した試料は、分配係数測定用試料として全量又は必要量に分割し、ポリエチレン製袋又はポリエチレン製（ポリプロピレン製又はガラス製も可）の広口瓶に入れて密封し、室温暗所に保存する。一連の操作を図2.3に示す。

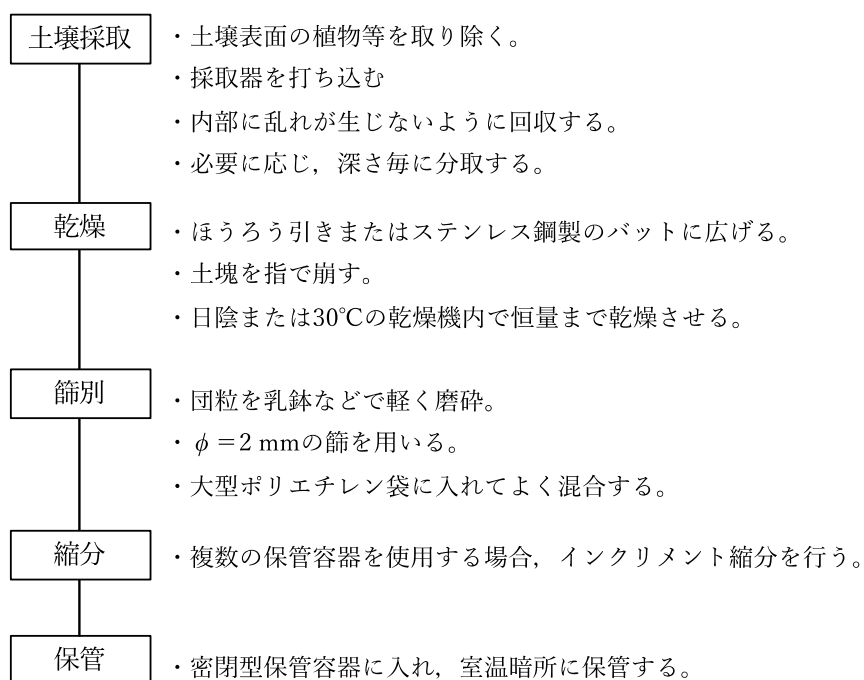


図2.3. 土壤試料採取・前処理法スキーム

<sup>12</sup> 分析対象の全体を代表すると思われる試料（インクリメント）の量にするための縮分法

## 2.7 試料に関する記録

下記の事項を記録し保存する。

- ① 採取機関名
- ② 採取者名
- ③ 試料番号
- ④ 採取日時
- ⑤ 採取場所 地名，地番，緯度，経度，採取場所写真
- ⑥ 地形・地目<sup>13</sup>
- ⑦ 地質情報<sup>14</sup>
- ⑧ 土壌の種類<sup>15</sup>
- ⑨ 採取状況
- ⑩ 採取方法 採取器の種類，採取した深さ，採取地点数
- ⑪ 採取量 採取時の試料土の重量
- ⑫ 処理状況 乾燥方法，風乾重量
- ⑬ 処理者名
- ⑭ 調製状況 ふり分け方法，縮分方法，粉碎方法，風乾細土重量
- ⑮ 調製者名
- ⑯ 輸送状況 輸送方法，試料の形態及び試料量等
- ⑰ その他参考事項 必要ならば採取日及び採取前日の天候を記入する。

## 2.8 土壌試料の輸送

試料土や，前処理及び調製をした土壌試料は，ポリエチレン製の袋又はポリエチレン製（ポリプロピレン製又はガラス製も可）の広口瓶等に入れ，破損することのないように梱包し輸送する。試料土を輸送する場合は，特に注意して梱包する。輸送に当たっては記録票の写しを添付する。

## 3. Pu 及び Np の脱離 $K_d$ の試験方法

土壌中に既に存在しているグローバルフォールアウト起源の Pu と Np に着目し，これらの元素の土壌中の全量測定と合わせて，土壌からの溶出量を測定して脱離  $K_d$  を取得する。本手順書では，脱離  $K_d$  を求めるのに土壌試料として 2.6 で述べた風乾細土を用いている。

JAERI-Review 95-009 には，十分な固液接触を確保するために，固液比<sup>16</sup>1:1000-1:10 が示されている。本手順書では Pu 濃度が低いことを考慮し，固液比 1:10 を採用する。土壌から溶出した Pu と Np の濃度を測定するために 1 検体あたり風乾細土 100 g を使用する。この際，サンプルの十分な攪拌を行うため，試料を 2 分割して作業を行う。すなわち 1000 mL のポリエチレン又はポリブ

<sup>13</sup> 地目：農耕地の場合，水田，畑，樹園地（果樹園，桑園，茶園），牧草地。未耕地の場合，草地，砂地等。

<sup>14</sup> 地質情報に関しては，地質図ナビ（<https://gbank.gsj.jp/geonavi/>）等を用いることも可能である。

<sup>15</sup> 土壌の種類：国土庁土地分類基本調査（1/20 万），農林水産省農産課所管のもとに行われた地力保全基本調査（1/50,000）等の土壌分類に従って判定することが望ましいが，これが困難な場合は少なくとも，粘り具合や砂の含量の違いによって砂質，壤質，粘質に分け，また材料の違いによって火山灰質と非火山灰質に分ける。また，e-土壌図Ⅱ（<https://soil-inventory.rad.naro.go.jp/eSoilMap.html>）を利用することも可能である。

<sup>16</sup> 固相と液相の量の比。固相は重量（g），液相は容量（mL）が使われる。液相に添加する水の比重は，通常は 1.00 なので，液相を重量で記載してもそのまま mL に変換することができる。

ロピレン製容器に風乾細土 50 g ずつ分取し、超純水を 500 mL 添加（固液比 1 g:10 mL）したものを 2 つ作成し、固液接触期間は 21-28 日間の連続振とう（23℃±3℃）する。振とう後、遠心分離により土壤溶液を取り出し、さらにろ過後、化学分離を行う。化学分離以降は 2 分割していた土壤溶液試料を合わせて 1 検体として扱う。ろ過した土壤溶液試料に Pu-242 をスパイクして化学分離の後、高分解能誘導結合プラズマ質量分析装置（以下、SF-ICP-MS と記す）を用いて Pu と Np を測定する。土壤中の全量分析については風乾細土 5 g を使用し、灰化处理を行った試料を同様の化学分離の後、SF-ICP-MS で定量を行う。本手順書では、先述の通り、Pu の放射能濃度が低いことに加え、一般に環境試料中の Np の放射能濃度は Pu に比べて 3 桁低い<sup>17</sup>ことから、極低濃度でも測定可能な SF-ICP-MS を用いた測定方法について説明する。なお、放射能測定法シリーズ No. 12（プルトニウム分析法）では、 $\alpha$  線スペクトロメータを測定機器として用いていたが、後発の No. 28（環境試料中プルトニウム迅速分析法）では、分析技術の発達により、ICP-MS も用いられるようになった。同様に、No. 34（環境試料中ネプツニウム 237 迅速分析法）でも、ICP-MS が用いられている。

### 3.1 試薬、器具及び装置

#### 3.1.1 試薬及び標準溶液類

##### ① 標準溶液

- ・ Pu-242<sup>18</sup>標準溶液（回収率補正用）
- ・ U-233<sup>19</sup>内部標準溶液（感度補正用）

##### ② 標準物質

SRM-IAEA385 又は NIST4357（表 4、表 5 参照）

##### ③ 試薬類

- ・ HNO<sub>3</sub>（60-68%）濃硝酸<sup>20</sup>（特級）
- ・ HF（46-48%）フッ化水素酸<sup>21</sup>（特級）
- ・ H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ホウ酸（生化学試薬）
- ・ TiCl<sub>3</sub>（20%）塩化チタン溶液（鹿 1 級グレード）
- ・ HNO<sub>3</sub>（68%）超高純度硝酸（Tama pure AA-100 グレード）
- ・ HBr 臭化水素（特級）
- ・ HCl（35-37%）塩酸（特級）
- ・ NaNO<sub>2</sub> 亜硝酸ナトリウム（特級）
- ・ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（30-35.5%）過酸化水素水（特級）

<sup>17</sup> Np-237 の物理的半減期は Pu-239 より 2 桁長いこと、質量分析法では同程度のカウント数が得られる。

<sup>18</sup> 1 試料あたり 0.5-1.0 pg の範囲で添加量を調整する。ただし、Pu-242 標準溶液の添加量は全ての試料で統一させること。本手順書で使用する Pu-242 は核燃料物質であり、それらを含んでいる廃棄物はすべて核燃料廃棄物として処分しなければならない。

<sup>19</sup> ICP-MS 測定時の感度補正に使用し、試料溶液中に添加することから、内部標準溶液と呼ばれる。SF-ICP-MS 用試料中に 0.002-0.004 µg/L の範囲で調整する。本手順書で使用する U-233 は核燃料物質であり、それらを含んでいる廃棄物はすべて核燃料廃棄物として処分しなければならない。

<sup>20</sup> 高温処理下にて分解力が高まる。多くの金属分解に適している。

<sup>21</sup> 濃フッ化水素酸:ケイ酸化合物（SiO<sub>2</sub>）の分解の際に硝酸との混酸として用いられる。ガラスを侵食する為、取り扱いや保存にガラス器具は使用できない。

- ・  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  硝酸カルシウム・四水和物 (特級)
- ・  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  硝酸ランタン・六水和物 (特級)

④ 混合試薬類 (希釈水は超純水。18 M $\Omega$ ·cm, TOC 5 ppb 以下)

具体的な調整方法は、3.4 試薬調整方法の3.4.2 試薬 (P.18) に記述している。数バッチ分の分析期間 (概ね1ヶ月以上) を超えての長期保存が分析に影響する試薬は、その旨を記した。

- ・ 7.2M  $\text{HNO}_3$  硝酸 (1 試料あたり 85-95 mL。1バッチ分析前に使用分調整 [長期保存不可], 1L ポリエチレン又はポリプロピレン製容器使用)
- ・  $\text{Ca}^{2+} + \text{La}^{3+}$  (100 mg/mL) カルシウムランタン (保存可, 250 mL ポリエチレン又はポリプロピレン製容器保存)
- ・ 7.2M  $\text{HNO}_3 + 0.4\text{M NaNO}_2$  (1バッチ分析前に使用分調整 [長期保存不可], 250 mL ポリエチレン又はポリプロピレン製容器保存)
- ・ 濃  $\text{HCl} +$  濃  $\text{HNO}_3$  (20 mL : 0.3 mL。使用直前に混合, 250 mL ポリエチレン又はポリプロピレン製容器へ一時的に保存し, すぐに使用<sup>22</sup>。)
- ・ 10M  $\text{HCl}$  塩酸 (1バッチ分析前に使用分調整 [長期保存不可], 250 mL ポリエチレン又はポリプロピレン製容器保存)

⑤ 陰イオン交換樹脂

- ・ AG MP-1M 樹脂 100-200 mesh 分析用一般

### 3.1.2 器具及び装置

① 器具

- ・ 磁製るつぼ (サイズ: 30 mL 程度)
- ・ ガラススクルー管 (30 mL)
- ・ デシケータ (高さ 10 cm, 容量 30 mL 程度の磁製るつぼ 7 個を安定して立てて保存できるサイズ)
- ・ メスシリンダー (250 mL 及び 500 mL)
- ・ 120 mL PTFE 蓋付き容器 (※250°C以下で使用。重金属の汚染と吸着が少ない材質であること。例えば Savilex PFA 300-120-03)
- ・ 120 mL PTFE 蓋付き容器の蓋を締める治具 (Savilex 製品の場合, 58 mm 蓋用締付レンチセット 730-0055)
- ・ マイクロピペット及びピペットチップ (50  $\mu\text{L}$ -10 mL 対応。事前に精度確認を行う。)
- ・ PTFE ビーカー (50 mL)
- ・ ガラスビーカー (50 mL 及び 1000 mL)
- ・ 遠沈管 (ポリエチレン又はポリプロピレン製 50 mL 及び 250 mL)
- ・ 遠沈管スタンド
- ・ 温度計 (レーザー式 0-300°C程度対応)
- ・ 薬包紙 (80×80 mm パラピン)
- ・ 円錐形ガラス漏斗  $\phi=750$  mm

<sup>22</sup> 本試薬は調整後、赤褐色になる。

- ・ ろ紙 (φ=125-150 mm 5種 C, αセルロース)
- ・ メンブレンフィルター (直径 25 mm, 孔径 0.45 μm, セルロースアセテート)
- ・ メンブレンフィルター (直径 37 mm, 孔径 0.45 μm 及び 0.7 μm, セルロースアセテート)
- ・ イオン交換樹脂カラム (φ7 mm, 高さ 60 mm。例えば, ムロマックMサイズ。目皿 36 μm 多孔質の焼成ポリエチレン製等。陰イオン交換樹脂 2 mL を充填)
- ・ 連結キャップ (イオン交換樹脂カラムとシリンジの連結用)
- ・ ポリエチレン又はポリプロピレン製シリンジ (筒先スリップタイプ。無針, 2.5, 25, 50 mL)
- ・ ポリエチレン又はポリプロピレン製マイクロチューブ (目盛付き, 2 mL)
- ・ カラム分離台
- ・ バット
- ・ キムワイプ
- ・ キムタオル
- ・ スパーテル (プラスチック製)
- ・ ビニール袋
- ・ パラフィルム
- ・ 65 mL 程度の廃液回収用耐酸容器
- ・ 洗瓶
- ・ ガラス棒 (長さ 30-40 cm 程度)
- ・ 時計皿
- ・ 各記録表

## ② 装置

- ・ 電気炉 (マッフル炉)
- ・ 電子精密天秤 (最少表示 0.0001 g 小数点以下 4 桁対応 0.2000 g - 50 g 程度及びるつぼの測定に応じるもの)
- ・ 超純水製造装置 (18 MΩ・cm, TOC 5 ppb 以下)
- ・ 遠心分離機 (50 mL 及び 250 mL 遠沈管対応のもの)
- ・ 吸引ろ過 (ガラス製) 器具一式 (真空ポンプ含む)
- ・ 簡易 pH 計・電気伝導率 (以下, EC) 計
- ・ ホットプレート (200°C程度を保持できるもの)
- ・ 恒温槽 (40°Cを保持できるもの)
- ・ 振とう機 (1L ポリ容器対応 温度設定可能なもの, 振とう方法は粒子を壊さない程度に十分攪拌できれば往復でも回転でも良い。)
- ・ 高分解能誘導結合プラズマ質量分析装置 (SF-ICP-MS)
- ・ SF-ICP-MS 用試料導入装置 (脱溶媒装置)

### 3.1.3 その他

- ・ 核燃料廃液タンク

- ・ 放射性 HCl 用廃液ボトル・放射性 HNO<sub>3</sub> 用廃液ボトル（管理区域内で保管し、実験終了後に中和作業を行う。）

詳細は施設の規定に従う。

### 3.2 土壌試料中の Pu と Np の化学分離操作（全量分析）

本項では、Pu-242 トレーサーを用いた土壌試料中の Np-237 と Pu 同位体の全量を測定するための化学分離操作を示す。分析の確からしさを確認するための標準物質も同様に処理する。本手順書では、トレーサーに Pu-242 を用いており、同位体希釈法の原理で Np-237 と Pu 同位体を定量している点は、放射能測定法シリーズ No. 34 と共通している。本手順書では、灰化温度や化学分離において、温度やカラムの選定、さらに試薬を変更し、ICP-MS に最適な化学分離法を設定している。これにより、測定における多原子干渉を防ぎ、検出下限を約 3 桁下げることができるため、従来の約 1/10 の風乾細土量で Np-237 と Pu 定量を行うことが可能である。

#### 3.2.1 サンプルの灰化処理

- ① 風乾細土 5.00 g を磁製のつばに量り取り、電気炉に入れて 105°C で約 4 時間加熱する（乾燥細土）。放冷後（約 30 分）に重量を測定し、風乾細土の含水率を記録する。
- ② ガラススクリー管に入れ、デシケータに入れて保管する。
- ③ 乾燥細土 2.00 g を磁製のつばに量り取り、電気炉に入れて 450°C<sup>23</sup> で約 4 時間加熱し、有機物を分解する。放冷後重量を測定し、乾燥細土の強熱減量を記録する。

#### 3.2.2 土壌からの溶出

- ① 灰化した土を 120 mL PTFE 蓋付き容器に移し、約 10 mL の濃 HNO<sub>3</sub> を加え、その使用量を記録する。
- ② Pu-242 標準溶液（ここでは 11.4 ng/L）から 50 μL を正確に加える。
- ③ 濃 HF 1 mL を加える。
- ④ PTFE 容器の蓋を専用治具<sup>24</sup>で締めた後、蓋に溶液がつかない様、水平に円を描くように揺らし混ぜる。  
160°C に設定したホットプレート上で、30 分毎に 10 秒程度揺らし混ぜ、4 時間加熱する。  
（ただし、容器の耐熱性や試料の突沸を避けるため、200°C を超えないようにする。）
- ⑤ 室温まで冷却した後、ろ紙（5 種 C）でろ過し、50 mL ポリエチレン又はポリプロピレン製の遠沈管で受ける。
- ⑥ PTFE 容器を 6 mL の超純水で洗浄し、ろ紙に回し入れる作業を 3 回繰り返す。ろ紙上の残留物は、6 mL の超純水で洗浄する。ろ液は総量 35-37 mL までとする。

#### 3.2.3 フッ化物共沈

3.2.3 から 3.2.5 までの作業はドラフト内で行う

<sup>23</sup> 500°C を超えると、冷える際に不溶性ケイ酸塩等にプルトニウムが取り込まれ、溶出率が悪くなることもある (Wang et al., 2015)。

<sup>24</sup> 加熱を始めると反応により膨張して蓋が緩み、漏れにつながる為必ず治具で締めること。



- ① 遠沈管に 20%  $\text{TiCl}_3$ <sup>25</sup>を 1.8-2.0 mL を加えて振り，攪拌した後スタンドに立て約 5 分間静置する。
- ② 静置後， $\text{Ca}^{2+}+\text{La}^{3+}$  (100 mg/mL) を 1 mL 添加し，軽く攪拌する。さらに HF を 7 mL 添加する。
- ③ 蓋を締め，20-30 回攪拌すると， $\text{CaF}_2+\text{LaF}_3$  の白色沈澱を生じる。
- ④ 15-20 分間静置した後，遠心分離 (3000 rpm, 15 分) を行う。
- ⑤ 上澄み液<sup>26</sup>を傾斜法により取り除く。
- ⑥ 残存フッ素の影響を抑制するため，遠沈管に  $\text{H}_3\text{BO}_3$ <sup>27</sup>を 0.4 g 添加する。
- ⑦ 7.2M  $\text{HNO}_3$  を 20 mL 加え，沈殿物を溶解する。沈殿物が完全に溶解していない場合<sup>28</sup>は⑥を加えた添加総量 0.5g までの範囲で  $\text{H}_3\text{BO}_3$  を加えて溶解する。添加総量を記録する。

### 3.2.4 カラム分離

イオン交換水中に保存した AG MP-1 樹脂をイオン交換樹脂カラム M サイズに 2 mL 充填しておく。充填済みカラムを真空吸引システムスタンド (カラム分離の流速をコントロールするため真空ポンプを使用) にセットし，上部に 50 mL シリンジを接続し，下部にはガラスビーカーを置き溶出液を受ける。

- ①  $\text{NaNO}_2$  (0.3 g) を遠沈管内の溶液に添加し，蓋をしてよく混ぜた後，遠沈管を恒温装置に入れ，40°C で 30 分加熱する。これにより Pu と Np を 4 価に調整する。
- ② カラムのコンディショニングを，20 mL の 7.2M  $\text{HNO}_3+0.4\text{M NaNO}_2$  により行う。溶出液は廃棄する。
- ③ ①の溶液を室温まで冷却の後，カラム上部に接続したシリンジに流し入れ，重力落下で流す。
- ④ 溶液が無くなったら，5 mL の 7.2M  $\text{HNO}_3$  により遠沈管を洗浄し，シリンジに流し入れ，重力落下させる (最大繰り返し 3 回)。溶出液は廃棄する。
- ⑤  $\text{HCl}+\text{HNO}_3$  (20 mL+0.3 mL) を直前に混合した溶液を 20.3 mL 流し入れ，流速を 1-2 mL/min に設定した真空ポンプを稼働させて，カラムを洗浄し，溶出液を廃棄する。
- ⑥ シリンジに 7.2M  $\text{HNO}_3$  を 20 mL ずつ 3 回に分けて流し入れ (総量 60 mL)，U を除去する。
- ⑦ シリンジに 10M  $\text{HCl}$  を 10 mL 流し入れ，残留した  $\text{HNO}_3$  と U を更に除去する。終了後，真空ポンプを止める。
- ⑧ 受容器を 50 mL ガラスビーカーから 50 mL PTFE ビーカーに替え， $\text{HBr}$  を 10 mL ずつ 2 回<sup>29</sup>に分けて入れ (試薬総量 20 mL)，Pu と Np を含む溶出液を集める。

<sup>25</sup> 塩化チタンで還元することにより Pu が 4 価から 3 価になり，沈澱しやすくなる。最大 2.0 mL まで添加可能。

<sup>26</sup> 核燃料廃棄物。

<sup>27</sup> フッ素が Pu と錯形成すると，陰イオン交換樹脂に Pu が吸着しなくなることから，フッ素と結合しやすいホウ酸を入れて  $\text{BF}_4^-$  を形成することで，陰イオン交換カラムを用いた Pu の分離操作を妨害する残存フッ素の影響を抑制することができる。

<sup>28</sup> 通常 10 分程度で溶解する。まれに針状の光る結晶 (カルシウムランタン結晶) が発生することがある (目視で確認)。ホウ酸は多く入れない方がよい。底部にホウ酸の結晶が見られても問題ない。

<sup>29</sup>  $\text{HBr}$  試薬総量は 16 mL で十分だが，カラムによる保持容量 (2 mL) を勘案し，20 mL とすることで Np と Pu の回収率を安定させることができる。

### 3.2.5 SF-ICP-MS 用試料調整

- ① 200℃に設定したホットプレート上で、試料液が直径 0.5-0.7cm 程度の水滴になるまで溶液を加熱し濃縮する。
- ② 室温まで冷却の後、超高純度硝酸を 1 mL を加え、試料を溶解させる。
- ③ ホットプレートを 220℃に設定し、溶解した試料が米粒大になったら PTFE ビーカーを下ろし、放冷する。
- ④ 冷却後、<sup>233</sup>U 内部標準溶液（ここでは 0.0022 μg/L）を含む 4% HNO<sub>3</sub> を 0.8 mL 加え、定容する。溶解した溶液をビーカー内壁に回し、Pu と Np を回収する。
- ⑤ 得られた溶液を 0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、2 mL マイクロチューブに入れ、SF-ICP-MS 用試料とする。

本操作のフローチャートを図 3.1 に示す。

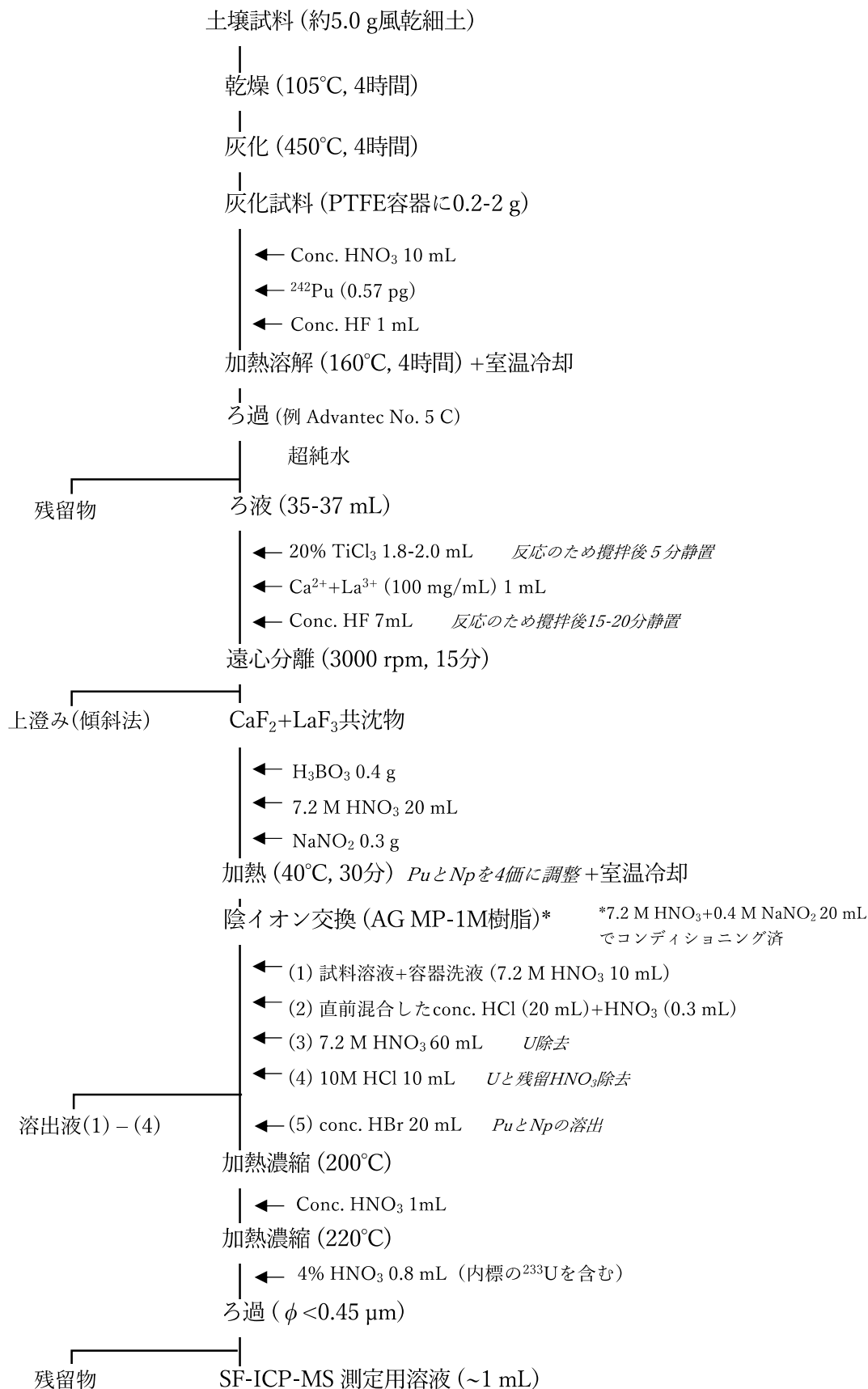


図 3.1 土壤中の Pu 及び Np 測定のためのフローチャート

### 3.3 土壌溶液中 Pu と Np<sup>30</sup>の化学分離操作

本項では、土壌溶液試料中の Np-237 と Pu 同位体の溶出量を定量するための Pu-242 トレーサーを用いた化学分離操作を示す。

#### 3.3.1 風乾細土からの Pu と Np の溶出

- ① 風乾細土 50.0 g を 1000 mL のポリエチレン又はポリプロピレン容器に量り取る。1 試料あたり 2 つ作成し、用いる風乾細土の総量は 100 g とする。
- ② 各容器にメスシリンダーで計量した超純水<sup>31</sup>を 500 mL 加える。添加容量 (mL) を記録する。
- ③ 蓋をし、容器を上下に振ってよく振とうする。
- ④ 遮光した振とう機に入れ、終日連続振とうする (120 rpm, 23°C ± 3°C)。例えば、水田土壌は 21 日間、畑土壌は 28 日間の振とう<sup>32</sup>を行う。この期間中は 1 日 1-2 回、手動で試料を補助的に攪拌する。

#### 3.3.2 溶液の分離

- ① 振とう終了後、混合溶液試料を 250 mL ポリエチレン又はポリプロピレン製の遠沈管 4 つに均等に移し、遠心分離 (3000 rpm, 20 分) を行う。
- ② 上澄み液を 1 L のガラスビーカーに移す。溶液量を記録する。固相は廃棄する。
- ③ 得られた溶液約 1 L から 2 mL 程度分取し簡易 pH 計と EC 計で測定<sup>33</sup>し、記録する。
- ④ 吸引ろ過装置で 0.70 µm と 0.45 µm のフィルターを重ねて使い、ろ過を行う。
- ⑤ ろ液を 1 L ガラスビーカーに戻し、ろ液中の Pu と Np が器壁に付着しないようにするため、HNO<sub>3</sub> (特級) を 1 mL 添加し、ガラス棒で攪拌する(Ni et al., 2018; Zheng et al., 2022)。
- ⑥ ガラスビーカーに時計皿を被せる。

#### 3.3.3 土壌溶液の蒸発濃縮

- ① ろ液に Pu-242 標準溶液 (ここでは 11.4 ng/L) 50 µL を加える。
- ② 200°C に設定したホットプレート上で 5 mL 程度まで濃縮する。
- ③ 放冷後、HNO<sub>3</sub> (特級) を 10 mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (特級) を 10 mL 添加する。
- ④ 200°C に設定したホットプレート上で 5 mL 程度まで濃縮する。
- ⑤ 放冷後、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (特級) を 10 mL 添加する。発泡がなくなるまで④-⑤をさらに 3 回程度繰り返し、最後は液量が 1 mL 程度になるまで濃縮する。

<sup>30</sup> グローバルフォールアウト核種をトレーサーとして分配係数を求める場合は、溶液中の対象核種濃度が非常に低いことを考慮し、十分な溶液量を確保する必要がある。対象核種の濃度に依るが、500 mL や 1000 mL の容器を用いて、分析可能な溶液量を確保する場合がある。

<sup>31</sup> 超純水を用いる手法はいくつかの論文 (Muramatsu, et. al. 1990, Nakamaru and Uchida, 2008, Ishikawa, et. al., 2009a, Ishikawa, et. al., 2009b) に示されている。もし、現地で土壌溶液を採取することができればそれを用いて実験を行うことも可能である。また、現地で使用されている灌漑水などを用いることも可能である。現地で採取した溶液を使用する場合は、採取後から実験室で実験に使用するまでの間、水質などが変化しないように保管には十分注意が必要である。

<sup>32</sup> 水田土壌と畑土壌については平衡になるまでの期間を確認して決定してある (Zheng et al., 2022)。草地や森林等、他の地目の土壌については、振とう実験中に溶液中の対象元素濃度を測定し、濃度が一定になるのを確認する等、平衡状態が達成されるまでの期間を確認した方が良い。

<sup>33</sup> 対象核種により、pH や EC の他に、共存イオンや酸化還元電位 (Eh) を測定するほうが望ましい場合もある。

- ⑥ 放冷後、 $\text{HNO}_3$ （特級）を 10 mL（5 mL×2 回）により 50 mL ポリエチレン又はポリプロピレン製の遠沈管へ移し入れる。
- ⑦ 超純水 25 mL を 3-4 回に分けて、1 L ビーカー内を洗い、洗液を遠沈管へ併せる。

### 3.3.4 フッ化物共沈，カラム分離，及び SP-ICP-MS 用試料調製

手順書 3.2.3-3.2.5 と同じ操作を行う。

本操作のフローチャートを図 3.2 に示す。

## 3.4 試薬調製方法

本分析法に記載された方法に従って分析を行う場合に必要な試薬とその調製方法を示す。

### 3.4.1 放射能標準溶液

分注用の 4%硝酸溶液は、超高純度硝酸（68%）2.32 mL を 37.68 g の超純水と混合して作成する。

#### ① Pu-242

- ・アンプルを開封し、既知量の 4% $\text{HNO}_3$  で全量を密封可能な容器に移す。必要に応じてさらに分注し、4% $\text{HNO}_3$  で希釈しておく（Pu-242 ストック溶液）。
- ・分析に用いる Pu-242 標準溶液（10.0 mL）は、ストック溶液から分注して 4% $\text{HNO}_3$  で 10-20 ng/L になるように調整する。本手順書では 11.4 ng/L に調整した。

#### ② U-233（in 4% $\text{HNO}_3$ ）の調製

- ・アンプルを開封し、既知量の 4% $\text{HNO}_3$  で全量を密封可能な容器に移す。必要に応じてさらに分注し、4% $\text{HNO}_3$  で希釈して 0.1  $\mu\text{g/L}$  程度に調整しておく（U-233 ストック溶液）。
- ・1 mL の U-233 ストック溶液を、4%  $\text{HNO}_3$  49 mL と混合する。本手順書では 0.0022  $\mu\text{g/L}$  に調整した。

### 3.4.2 試薬

- ① 7.2M  $\text{HNO}_3$  :  $\text{HNO}_3$ （特級）274 mL と超純水 226 mL を混合する。
- ② 10M  $\text{HCl}$  :  $\text{HCl}$  431 mL（特級）と超純水 69 mL を混合する。
- ③ 7.2M  $\text{HNO}_3$  + 0.4M  $\text{NaNO}_2$  : 7.2M  $\text{HNO}_3$  100 mL に 1.5g  $\text{NaNO}_2$  を混合する<sup>34</sup>。
- ④  $\text{Ca}^{2+} + \text{La}^{3+}$ （100 mg/mL）: 超純水 100.0 g に  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  を 59.0 g と  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を 31.2 g を量り加えた後、よく混合する。
- ⑤  $\text{HCl} + \text{HNO}_3$  :  $\text{HCl}$ （特級）200 mL と  $\text{HNO}_3$ （特級）3 mL を混合する。

---

<sup>34</sup>  $\text{NaNO}_2$  を混合すると赤煙が発生するので、少量加え発煙が収まったらまた少量を加える、という作業を繰り返す。

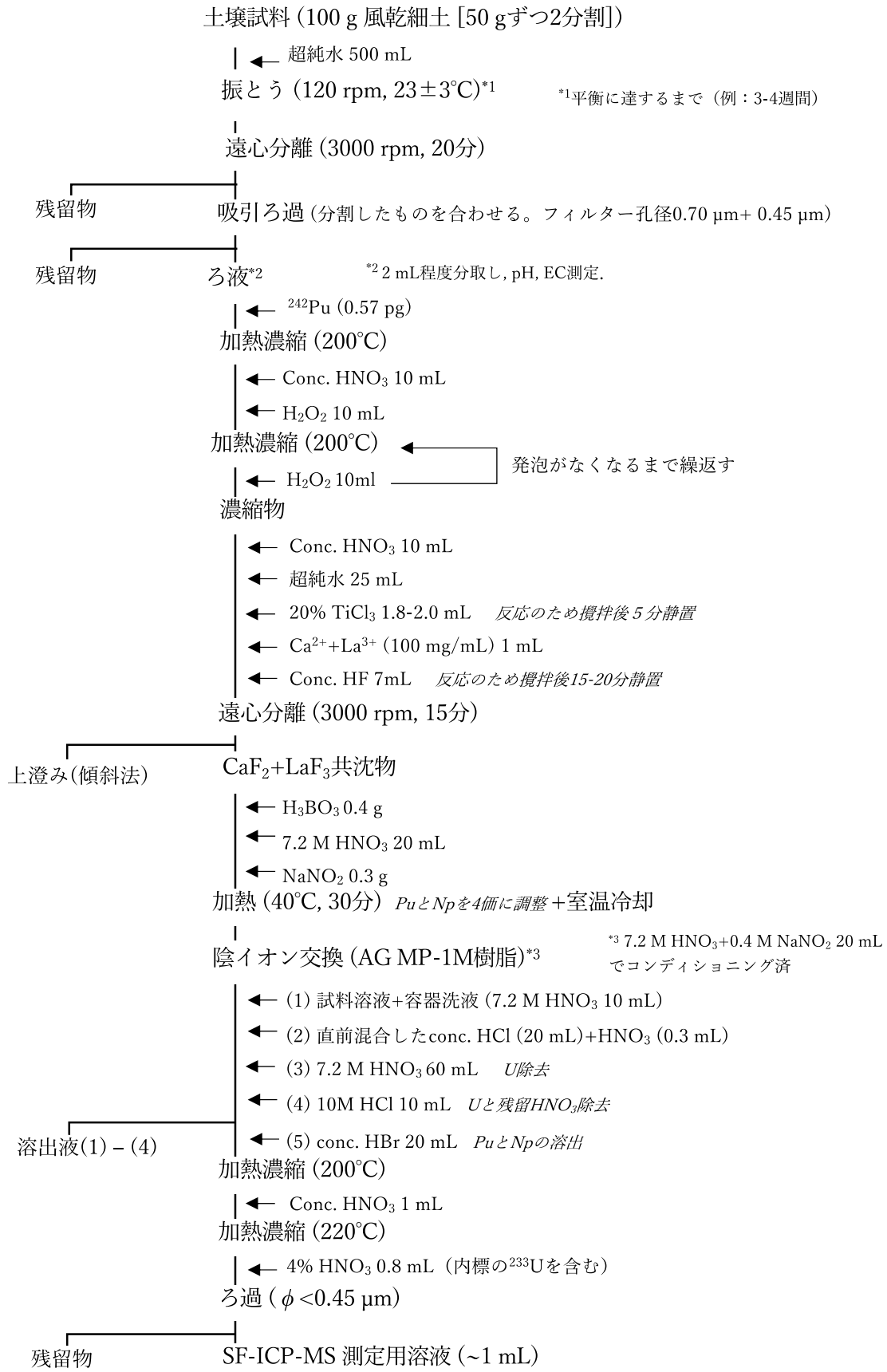


図 3.2 土壌溶液中の Pu 及び Np 測定のためのフローチャート

### 3.5 SF-ICP-MS による測定と $k_d$ 導出方法

#### ① SF-ICP-MS による測定

SF-ICP-MS は通常の四重極型 ICP-MS と異なりバックグラウンドカウントが低い一方で、低分解能モードでは感度も高い特徴を有する。本章で対象とする Pu, Np の質量数が高いことから、妨害となるイオンはあるものの、APEX-Q 等の溶媒除去装置を導入系として用いて十分低減できれば、極めて高感度測定ができる。測定条件の例を表 3.1 に示す。

表 3.1. SF-ICP-MS の測定条件 (Element XR による一例)

機器設定条件	
RF パワー	1200 W
ネブライザー	Conical concentric 及び PFA Aspire ネブライザー
サンプリングコーン	Ni 製, オリフィス径 1.1 mm
スキマーコーン	Ni 製, オリフィス径 0.8 mm 又は X-コーン with Jet-interface
トーチ	ファッセル型トーチ
冷却ガス流量	16 L/min
補助ガス流量	0.85 L/min
試料ガス (ネブライザーガス) 流量	0.97-1.00 L/min (使用回毎に高感度 U <sup>+</sup> -238 かつ低い酸化物生成比に調整)
データ取得条件	
	低分解モード ( $m/Dm = 300$ )
走査モード	E 走査 (ピークジャンピングモード)
測定対象の同位体	U-238, Pu-239, Pu-240, Pu-241, Pu-242, Np-237
測定回数 (runs × passes)	12 × 5
質量ウインドウ	10%
ピークあたりのサンプル	100
サンプル時間	U-238=10 ms; Pu-239=30 ms; Np-237, Pu-239, and Pu-240=100 ms
積分タイプ	平均値
合計測定時間	150 s
試料導入装置 APEX-Q 設定条件	
サンプル取り込み速度	0.2 mL/min (コニカルネブライザー)
スプレーチャンバー温度	140 °C
コンデンサー温度	2 °C
スイープガス (Ar)	3 L/min
追加ガス (Ar) 流量	0.1 L/min
N <sub>2</sub> ガス流量	ca. 10 mL/min

## ② 同位体希釈法による定量

本分析法で用いているのは、同位体希釈法である。すなわち、既知量の Pu-242 を添加し、化学操作終了後、SF-ICP-MS で得られる Pu-242 のネットカウント数 ( $X_{\text{Pu-242}}$  cps) と添加既知量 ( $M_{\text{Pu-242}}$  pg とする。本説明では 0.57 pg) の間には次式が成立する。

$$M_{\text{Pu-242}} = a \times X_{\text{Pu-242}} \quad (\text{式 1})$$

ここで、 $a$  は量に換算するための定数であるが、 $X_{\text{Pu-242}}$  は測定結果から得ることができ、 $M_{\text{Pu-242}}$  は既知量であるため次式から求めることができる。

$$a = M_{\text{Pu-242}} / X_{\text{Pu-242}} \quad (\text{式 2})$$

SF-ICP-MS では、この関係は、同じ元素であれば変わらないため、Pu-239 のネットカウント ( $X_{\text{Pu-239}}$  cps) が得られれば、定数  $a$  を使って Pu-239 の量 ( $M_{\text{Pu-239}}$ ) を定量することができる。

$$M_{\text{Pu-239}} = a \times X_{\text{Pu-239}} \quad (\text{式 3})$$

Np-237 は Pu と同じ化学分離挙動を示し、また、SF-ICP-MS でも同じ換算定数が見えることから (Huang et al., 2019), Np-237 の量 ( $M_{\text{Np-237}}$ ) はネットカウント数  $X_{\text{Np-237}}$  を使って導出できる。

$$M_{\text{Np-237}} = a \times X_{\text{Np-237}} \quad (\text{式 4})$$

なお、 $X_{\text{Pu-239}}$  も  $X_{\text{Np-237}}$  もネットカウントを示しており、同じ質量数を測定して得られるプロセスブランク試料のデータを差し引いて得ることができる。

したがって、この方法では、回収率を求めることは不要であり、また、検量線も不要である。ただし、試料によっては SF-ICP-MS 用の試料中の共存元素量や組成が変わることから、U-233 を内部標準元素とし、感度を補正することが必要である。

分析法の確からしさについては、3.1.1 の②に挙げた標準物質 (Standard Reference Materials) を分析してその定量結果が推奨値の範囲内に入っていることで、確認することができる。

得られた土壌及び土壌溶液中の  $M_{\text{Pu-239}}$  を使用した試料量 (乾燥細土であれば、0.002 kg, 土壌溶液であれば約 1 L) で除すことで濃度に換算することができる。 $M_{\text{Np-237}}$  も同様である。

## ③ $K_d$ 導出方法

定量結果から、Pu-239 又は Np-237 の脱離  $K_d$  (L/kg) は次式で表される。

$$\text{脱離 } K_d = \{(C_{\text{soil\_init}} \times S - C_{\text{liquid}} \times L) / S\} / C_{\text{liquid}} \quad (\text{式 5})$$

$C_{\text{soil\_init}}$ : 対象元素の風乾細土中濃度 (Bq/kg)



$C_{liquid}$ : 振とう後の対象元素の土壌溶液中濃度 (Bq/L)

S: 風乾細土重 (kg)

L: 風乾細土への超純水添加量 (L)

$C_{soil\_init}$  は 3.2 項による核種の定量結果 (Bq/kg) であり,  $C_{liquid}$  は 3.3 項による溶出した核種の定量結果 (Bq/L) である。

### 3.6 標準物質

現在, Pu 分析用の土壌標準試料にする適当な土壌試料がないので, 土壌と構成元素が似ているこの海底土標準試料を用いて, 土壌の Pu 分析の品質管理を実施することが望ましい。本方法を用いて海底土標準試料 (IAEA-385 と NIST-4357) の分析も並行して行い, 検出された Pu-239+240 放射能濃度及び Pu-240/Pu-239 原子数比を認証値・文献値と比較することにより, 本分析法で適切に分析値が得られたかどうかを確認できる。

表 4 国際原子力機関 (IAEA) の標準物質 (【IAEA385】アイリッシュ海沿岸海底土)

放射性核種	中央値	信頼区間( $\alpha=0.05$ )
推奨値		
Cs-137	33.7	32.4-34.7
Ra-226	22.7	21.8-24.0
Th-232	33.8	32.6-34.5
U-235	1.36	1.24-1.51
U-238	29.4	28.0-30.5
Pu-238	0.47	0.42-0.50
Pu-239+240	2.98	2.81-3.13
参考値		
Sr-90	0.59	0.42-0.68
Po-210	28.0	23.8-36.6
Pb-210	35.5	31.2-38.9
Bi-212	34.2	31.1-39.0
Pb-212	37.4	17.8-21.0
Bi-214	19.6	20.0-22.4
Ac-228	21.6	29.8-32.6
Ra-228	31.5	30.7-35.0
Th-228	32.9	32.0-35.0
Th-230	34.0	30.0-34.9
Th-234	31.8	22.4-34.1
U-234	28.7	25.8-28.6
Pu-239	1.92	1.30-2.07
Pu-240	1.18	0.97-1.32

表 5 NIST (米国) の標準物質 (【NIST4357】 海底土)

測定結果に基づく正規分布評価による質量当たりの認証放射性核種濃度					
放射性核種	平均±2s <sub>m</sub> [a] (mBq/g)	2.5%-97.5% 信頼区間 (mBq/g)	データ 報告数	半減期(年)	分析法 [b] 下記参照
K-40	225±5	190-259	31	1.277×10 <sup>9</sup>	3a
Ra-226	12.7±0.4	10.3-15.0	21	1600	3a
Ra-228	13.3±0.8	9.2-17.4	20	5.75	3a
Th-228	12.1±0.3	9.7-14.6	40	1.9116	1c, 3a
Th-230	12.0±0.5	9.6-14.4	18	75380	1c
Th-232	13.0±0.3	11.6-14.3	18	1.405×10 <sup>10</sup>	1c
測定結果に基づく非正規分布評価による質量当たりの認証放射性核種濃度					
放射性核種	平均±2s <sub>m</sub> [a] (mBq/g)	2.5%-97.5% 信頼区間 (mBq/g)	報告数	半減期(年)	分析法 [b] 下記参照
Sr-90	4.4±0.3	2.1-8.4	49	28.78	1b, 2d
Cs-137	12.7±0.2	10.8-15.9	76	30.07	3a
Pu-238	2.29±0.05	1.96-2.98	65	87.7	1c, 4c
Pu-239+240	10.4±0.2	9.3-13.2	84	Pu-239: 24110 Pu-240: 6563	1c, 3a, 4e

[a] 不確かさは平均の標準偏差の2倍である。

[b] 分析法組み合わせ

- 1 フッ酸—硝酸 もしくはフッ酸—硝酸—過塩素酸を用いた溶解
- 2 水酸化ナトリウム-塩酸 浸出
- 3 非破壊分析
- 4 溶融

a ゲルマニウム半導体検出器

b ベータ粒子ガイガーカウンター

c シリコン半導体検出器 アルファ線スペクトロメータ

d プラスチックりん光物質ベータ粒子液体シンチレーションカウンター

e 表面電離型質量分析計 (TIMS)

## 4. 化学アナログ（安定元素）の脱離 $K_d$ の試験方法

生活圏評価においては極めて長期の評価が必要であることから、スウェーデン（Sheppard et al., 2011）等と同様に賦存元素を用いて得られる脱離  $K_d$  について記載する。対象とする元素は、Co, Ni, Se, Sr, Zr<sup>35</sup>, Nb, Mo, Sn, Cs, Pb, Th 及び U である（「1. 緒言」参照。）。本試験では、低濃度の安定元素を同時に測定できる利点から、実績が多数ある ICP-MS を測定法として採用している。

### 4.1 試料, 試薬, 器具及び装置

#### 4.1.1 試料

試料は風乾・篩別（ $\phi < 2 \text{ mm}$ ）の後、容器に密閉し室温・暗所で保管した風乾細土である。

#### 4.1.2 標準物質

地球化学標準物質（産業技術総合研究所）を使用。例えば JG-1 や JB-3 等。

#### 4.1.3 試薬及び水

- ・ HNO<sub>3</sub>（68%） 超高純度硝酸（Tama pure AA-100 グレード）
- ・ HF（38%） 超高純度フッ酸（Tama pure AA-100 グレード）
- ・ HClO<sub>4</sub>（70%） 超高純度過塩素酸（Tama pure AA-100 グレード）
- ・ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（35%） 超高純度過酸化水素水 35%（Tama pure AA-100 グレード）
- ・ ICP 用多元素混合標準溶液
- ・ 超純水（メルクミリポア, Milli-Q 微量元素分析タイプ, 18 M $\Omega$ ·cm, TOC 5ppb 以下）（以下、超純水又は Milli-Q と記す。）

#### 4.1.4 測定装置及び容器他

- ・ ICP-MS（検量線：0-1 ppb 複数点検量）
- ・ 簡易 pH 計
- ・ 簡易 EC 計
- ・ 振とう機
- ・ 遠心分離機
- ・ 上皿精密天秤（小数点以下 4 桁）
- ・ 真空ポンプ
- ・ マイクロウェーブ分解装置
- ・ 遊星型ボールミル
- ・ ホットプレート
- ・ マイクロピペット（適宜）
- ・ 容器類：ポリエチレン又はポリプロピレン製容器（50 mL, 20 mL, 13 mL, 6 mL）
- ・ PTFE 容器（500 mL）

---

<sup>35</sup> Zr は、土壌試料や標準岩石に含まれる鉱物によっては、酸分解では完全に溶解しないため、本法での全量分析では過小評価になる可能性がある（Yamasaki et al. 2016）。この場合、岩石標準物質の分析だけでは妥当性を担保できない場合があるため、特に酸分解後に残渣が確認される場合には、蛍光 X 線法やアルカリ溶融等の分析法とのクロスチェックを行う。

- ・ディスポフィルター (0.45  $\mu\text{m}$ )
- ・ディスポフィルターユニット (0.45  $\mu\text{m}$ ) ろ液受け容器付属

## 4.2 安定元素全量測定

土壤中安定元素全量測定は以下の通り。本分析法は酸を使用することからヨウ素や塩素は揮散しやすいため、ハロゲン元素測定には適用できない。

- ① 上記3章で使用した風乾細土を遊星型ボールミルにより粉砕する。
- ② 粉砕試料 0.100 g を精密天秤で正確に計り取り、マイクロウェーブ分解装置専用 PTFE 容器に入れる。
- ③ 硝酸を 7 mL, フッ酸を 7 mL 加え、密閉し、分解容器をマイクロウェーブ分解装置にセットし、約 10 分の加熱・加圧を 3 回繰り返す。
- ④ 放冷後、蓋を取り、過塩素酸を 1 mL 加え、ホットプレート上 (200°C) で加熱し乾固させる。
- ⑤ さらに試料に硝酸 1 mL と過酸化水素水 0.5 mL を添加して残さを溶かした後、再度乾固する。
- ⑥ 再乾固した試料に 40% に調整した硝酸を 2.5 mL 加え 50 mL ポリエチレン又はポリプロピレン製容器に移し、超純水を用いて全量を 50 mL とする。
- ⑦ ⑥ を母液とし、適宜希釈を行い、ICP-MS で安定元素の定量を行う。

標準物質の定量結果を認証値と比較し、認証値の範囲内にあることを確認することで、適切に全量測定できていることを示す。

## 4.3 脱離 $K_d$ 試験方法

図 4.1 に簡単なフローを示す。容量 50 mL のポリエチレン又はポリプロピレン製容器に風乾細土  $3.00 \pm 0.10$  g を分取し、超純水を 30 mL 添加し (固液比 1 g : 10 mL), 7 日間連続振とう<sup>36</sup> (120 rpm, 23°C  $\pm$  3°C) の後、3000 rpm, 10 分の遠心分離後に 0.45  $\mu\text{m}$  のディスポフィルターでろ過をする。採取したろ液中の元素濃度を ICP-MS を用いて測定する。試験方法の詳細については、以下を参照のこと。

- ① ポリエチレン又はポリプロピレン製容器 (50 mL。超純水による表面洗浄済) に土壌  $3.00 \pm 0.10$  g を精密天秤で正確に計り取り、分取試料重を記録する。
- ② ① に超純水を 30 mL 添加する。容器ごと精密天秤で測定し、添加水量を記録する。速やかに連続振とうを開始する (120 rpm, 23°C  $\pm$  3°C)。なお、振とう期間が 1 日以上の場合、容器底部に土壌が溜まるため、1 日 1 回容器を上下に振ってよく振とうする。
- ③ 超純水添加から 7 日間経過後、② の試料を取り出し、3000 rpm で 10 分間遠心分離ののち、0.45  $\mu\text{m}$  ディスポフィルターユニットにより真空ポンプを使って吸引ろ過し、25-26 mL 以上を得る。
- ④ ろ液 20 mL を 20 mL のポリエチレン又はポリプロピレン製容器に分取し、超高純度濃硝酸 1 mL を添加する (ICP-MS 用)。希釈補正のため、分取ろ液量を記録する。

<sup>36</sup> 日本原子力学会標準「収着分配係数の測定方法—浅地中処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順：2002」(AESJ-SC-F003：2002)

- ⑤ ③の残りの溶液で pH と電気伝導率 (EC) を測定する。
- ⑥ ④を母液とし, ICP-MS で安定元素の定量を行う。

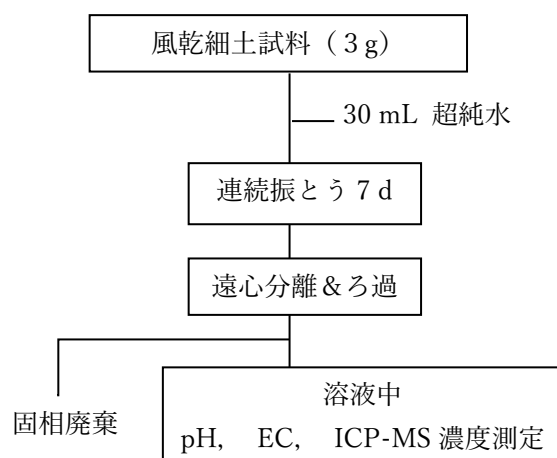


図 4.1 土壤溶液中の元素測定のためのフローチャート

#### 4.4 $K_d$ 導出方法

各元素の定量結果から, 脱離  $K_d$  (L/kg) は次式で表される。

$$\text{脱離 } K_d = \{(C_{\text{soil\_init}} \times S - C_{\text{liquid}} \times L) / S\} / C_{\text{liquid}}$$

$C_{\text{soil\_init}}$ : 対象元素の風乾細土中濃度 (mg/kg)

$C_{\text{liquid}}$ : 振とう後の対象元素の土壤溶液中濃度 (mg/L)

S: 風乾細土重 (kg)

L: 土壤への超純水添加量 (L)

## 参考文献

- 原子力発電環境整備機構 (2021) : 包括的技術報告 : わが国における安全な地層処分の実現—適切なサイトの選定に向けたセーフティケースの構築—. NUMO-TR-20-01.
- 原子力規制委員会 (1990) : プルトニウム分析法. 放射能測定法シリーズ No. 12.
- 原子力規制委員会 (1983) : 環境試料採取法. 放射能測定法シリーズ No. 16.
- 原子力規制委員会 (2002) : 環境試料中プルトニウム迅速分析法. 放射能測定法シリーズ No. 28.
- 原子力規制委員会 (2008) : 環境試料中ネプツニウム 237 迅速分析法. 放射能測定法シリーズ No. 34.
- 放射線医学総合研究所 (2003) : 放射性核種生物圏移行パラメータ調査 (平成 14 年度委託事業報告) .
- Huang, Z., Ni, Y., Wang, H., Zheng, J., Yamazaki, S., Sakaguchi, A., Long, X., Uchida, S. (2019) : Simultaneous determination of ultra-trace level <sup>237</sup>Np and Pu isotopes in soil and sediment samples by sector-field ICP-MS with a single-column chromatographic separation. *Microchemical Journal*, 148, 597-604.
- IAEA (2010) : Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments. Technical Reports Series No. 472.
- Ishikawa, N., Uchida, S., Tagami, K. (2009a) : Estimation of soil-soil solution distribution coefficient of radiostrontium using soil properties., *Applied Radiation and Isotopes*, 67, 319–323.
- Ishikawa, N., Uchida, S., Tagami, K. (2009b) : Radiocesium sorption behavior on illite, kaolinite, and their mixtures. *Radioprotection*, 44, 141–145.
- 加藤智子, 鈴木祐二 (2008) : 地層処分生物圏評価における感度解析による重要パラメータの抽出に関する検討, 日本原子力研究開発機構. JAEA-Research 2008-021.
- Muramatsu, Y., Uchida, S., Sriyotha, P., Sriyotha, K. (1990) : Some considerations on the sorption and desorption phenomena of iodide and iodate on soil. *Water, Air, and Soil Pollution* 49: 125-138.
- Nakamaru, Y., Uchida, S. (2008) : Distribution coefficients of tin in Japanese agricultural soils and the factors affecting tin sorption behavior. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99, 1003-1010.
- Ni, Y., Zheng, J., Guo, Q., Tagami, K., Uchida, S. (2018) : Comparisons of soil pretreatment methods for SF-ICP-MS determination of ultra-trace level plutonium in water soluble and exchangeable fractions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 315, 643-651.
- 日本原子力学会 (2002) : 収着分配係数の測定方法 -浅地中処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順 : 2002. 日本原子力学会標準, AESJ-SC-F003:2002.
- Pennock, D. J. (2004) : Designing field studies in soil science. *Canadian Journal of Soil Science*, 84, 1-10.
- Sheppard, S., Sohlenius, G., Omberg, L. G., Borgiel, M., Grolander, S., Norden, S. (2011) : Solid/liquid partition coefficients (Kd) and plant/soil concentration ratios (CR) for selected soils tills and sediments at Forsmark (No. SKB-R-11-24). Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/43/084/43084409.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/43/084/43084409.pdf) (Accessed on 17 Feb 2020) .
- 内田滋夫, 保田浩志, 馬原保典, 佐々木則行, 高橋知之, 木村英雄, 松鶴秀夫 (1995) : 分配係数の測定方法及び利用法. *JAERI-Review-95-009*, 1-64.

- Wang, Z., Yang, G., Zheng, J., Cao, L., Yu, H., Zhu, Y., Tagami, K., Uchida, S. (2015) : Effect of ashing temperature on accurate determination of plutonium in soil samples. *Analytical Chemistry*, 87, 5511-5515.
- Yamasaki, S., Takeda, A., Kimura, K., Tsuchiya, N. (2016) : Underestimation of chromium and zirconium in soils by hydrofluoric acid digestion and inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Soil Science and Plant Nutrition*, 62, 121-126.
- Zheng, J. (2015) : Evaluation of a new sector-field ICP-MS with Jet interface for ultra-trace determination of Pu isotopes: from femtogram to attogram Levels. *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*, 15, 7-13.
- Zheng, J., Tagami, K., Uchida, S., Shibutani, S., Ishida, K., Hamamoto, T. (2022) : Soil-soil solution distribution coefficients of global fallout  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{237}\text{Np}$  in Japanese paddy soils. *Chemosphere*, 291, 132775.

## <参考1> 日本原子力学会標準委員会によるバッチ法の基本手順

ここでは、3章及び4章に示した脱離 $K_d$ の試験方法の作成にあたって、参照した日本原子力学会標準委員会発行の技術レポート「収着分配係数の測定方法 — 浅地中処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順及び深地層処分のバリア材を対象とした測定の基本手順」(AESJ-SC-TR001:2006)における標準的な試験方法の概要を示す。記載にあたり、同技術レポートの記載内容のうち、脱離 $K_d$ の試験方法と関連しない事項(例えば、雰囲気制御グローブボックスの使用における留意事項)は削除した。なお、以下の記載は3章及び4章に示す試験手順を規定するものではない。

### S.1.1. 分配係数の標準的な測定方法

合理的かつ標準的と考えられる測定条件を設定することによって、異なる実験者によって得られたデータ間の相互比較が可能になることや、実験条件が明示されることによりデータ適用の可能性の判断が容易になり、また必然的にデータの追跡性が向上する。ただし、ここでは標準的と考えられる手順を示したものであって、測定の対象である放射性核種の種類や固相の種類によっては、ここに示す方法が最も適した方法ではないことも有り得る。明確な目的の下で種々に条件を変えて測定を行うことは各研究者の判断に委ねられ、ここで記した標準的な手順に拘束される必要はない。

放射性核種を使用した場合の方法を記述するが、安定同位体が存在する元素に対しては、必ずしも放射性核種を用いて分配係数を測定する必要はない。

### S.1.2. 使用機器及び器具

#### a) 天秤

表示が小数点3桁以上、精度 $\pm 0.1\%$ 以上の電子天秤を使用する。

#### b) ろ過器

ろ過方式としては、フィルターユニット法と遠心ろ過法があげられる。固液分離方法としてフィルターユニット法か遠心ろ過法かは問わないが、公称孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ のフィルターによるろ過を標準とする。分離液容量等を考慮して、適切なものを選定すること。具体的なろ過方法としては、マイクロシリンジによるフィルターユニット方式では、反応時間が終了した測定試料からおよそ $3\text{--}5\ \text{mL}$ をマイクロピペットで分取し、 $0.45\ \mu\text{m}$ フィルターユニットを接続したマイクロシリンジに移し入れ、シリンジのピストンを挿入し、圧力をかけろ過を行う。なお、フィルター材質については、試験対象溶液の液性等を考慮し、適切なものを選択することが必要であり、耐酸、耐アルカリ性に優れるポリビニリデンジフロライド(PVDF)、ポリテトラフロロエチレン(PTFE)等が推奨される。フィルターに保湿剤が塗布されていることがあるので、必要に応じて洗浄等の前処理を実施すること。

#### c) 恒温槽

恒温槽は、 $\pm 1^\circ\text{C}$ を維持できる機器が望ましい。槽の形式は、水槽式、空気槽式があるが、状況に応じて選択する。

標準温度については、JIS Z 8703「試験場所の標準状態」によると「標準状態の温度は、試験の目的に応じて、 $20^\circ\text{C}$ 、 $23^\circ\text{C}$ 又は $25^\circ\text{C}$ のいずれかとする。」と規定されている。



国内外合わせてこれまでの報告を考慮すると試験場所の標準的な温度としては、「およそ 20 - 25℃の範囲」が標準温度として考えられているようである。

d) 振とう器

振とうは、試料内を攪拌し固相と液相を十分接触させるために実施するものであり、攪拌振とう器を用いることを標準とする。試料容器の形態に応じて、容器内に試料面が形成されないような攪拌振とう方式の機器を使用する。例えば、回転振とう器等、十分な攪拌が行える機器を選択する。また、攪拌方法による測定値の違いについて比較し、試料が十分に攪拌でき、安定した測定値が得られ、放射線作業上も安全と考えられる方法として、例えばローラー式回転器が有効であるとの意見もある。ただし、安定した分配係数値が得られる方法であれば、状況に応じて振とう方法（例えばハンドシェイク）を選択してもよい。ハンドシェイクは1日1回程度行う。振とうの程度は、固相と液相とが十分混じり合っていることが目視により確認できればよい。

e) pH 計

測定方法は、JIS Z 8802 「pH 測定方法」に従い、ガラス電極による pH 測定装置を用いること。JIS に規定されている pH 計の形式については、繰り返し性が、 $\pm 0.1$  である III で十分である。計器の種類は携帯用、卓上用、定置用等、使用状況に合わせて選択する。

f) 電気伝導度計

測定方法は、JIS K 0102 「工場排水試験方法」の 13. 「電気伝導率」等に従い、伝導率測定セルによる。

g) 反応容器

反応容器は、試料が十分に攪拌振とうできる場合には、瓶型、遠心管型等、形状にこだわらない。確実な攪拌が可能な形状を選択する。

反応容器材質については、ブランクテストを適宜行うことによって、対象核種や実験条件に対応した材質を選択する。特に容器壁への収着が無視できない核種や条件については、PTFE 製やポリプロピレン製容器を用いることによって収着を低く抑えることが可能である。一般には、放射性廃棄物の低減化の観点からは 10 - 50 mL、材質としては、焼却処理可能なポリプロピレン製が望まれる。

反応容器は洗浄滅菌処理済み以外のものについては、約 0.1N HNO<sub>3</sub> に 1 昼夜浸漬し、JIS K 0557 「用水・排水の試験に用いる水」に定義された A3 レベルの水で十分洗浄し、低温乾燥器等で乾燥しておく。

### S. 1. 3. 試薬類

a) 水

実験水、放射性保存溶液及び試薬等の調製に使用される水は JIS K 0557 「用水・排水の試験に用いる水」に定義された A3 レベル以上の試薬調製用を用いる。

b) 試薬

試薬は、該当する日本工業規格がある場合にはその種類の最上級又は適切な用途のものを用い、該当する日本工業規格がない場合には、測定に支障のない品質であることを確認して用いる。

#### S. 1. 4. 固相試料の前処理及び分析

##### a) 前処理（乾燥，粉碎，ふるい分け）

固相試料は，JIS A 1201「土質試験のための乱した土の試料調整方法」に従い，空気乾燥法により風乾処理を施した後，粉碎する。その後，JIS A 1204「土の粒度試験方法」に従い，2.0 mm 標準網でふるい分けを行い，ふるいの通過分を測定に用いる試料とする。

##### b) 特性評価

前処理を行った試料に対し，以下特性評価を実施する。

###### (1) 含水比

測定方法は，JIS A 1203「土の含水比試験方法」に従う。

###### (2) 比表面積

測定方法は，JIS R 1626「ファインセラミックス粉体の気体吸着 BET 法による比表面積の測定方法」，「土壌物理環境測定法」，「実験化学講座」等に示された BET 法による。

###### (3) 粒度分布

測定方法は，JIS A 1204「土の粒度試験方法」に従う。

###### (4) 密度

測定方法は，JIS A 1202「土粒子の密度試験方法」に従う。

###### (5) 等電点

測定方法は，JIS R 1638「ファインセラミック粉末の等電点測定方法に示された方法等，試料の性状及び目的に応じて対応する。

###### (6) 化学組成

測定方法は，分析化学便覧「土壌の無機成分」による。

###### (7) 鉱物組成

X線回折法による定性分析は必須とする。その他，X線回折法による定量分析，化学分析結果に基づいたノルム計算，重液分離をした後に偏光顕微鏡により1粒ずつ同定する方法（分析化学便覧「土壌の鉱物学的性質」）等がある。これらについては，試料の性状及び目的や必要性に応じて対応する。

###### (8) 全有機炭素含有量

測定方法は，地盤工学会基準 JGS0231-2000「土の有機炭素含有量試験」に従う。

###### (9) 陽イオン交換容量（CEC）

測定方法は，日本粘土学会編「粘土ハンドブック」に示されたカラム浸透法等に従う。

#### S. 1. 5. 液相試料

##### a) 実験水の調製

測定に使用する固相試料と A3 レベル以上の水とを分配係数の測定と同一の固液比（以下では，液相試料容量  $V$  (mL) 及び固相試料重量  $M$  (g) を用い， $V/M$  のように記述する）で，1 昼夜を目安として，振とう，攪拌しながら接触させる。ただし，溶液の化学的な性質が安定するまでに 1 から 2 週間かかる場合もあるので，pH，Eh 及び主要なイオン濃度を測定して安定性を確認することが望ましい。固有の環境特性における測定を行う場合には，目的に応じて現地の地下水あるいは人工地下水を実験水として用いることもある。

いずれの実験水の場合も、0.45  $\mu\text{m}$  メンブレンフィルターでろ過したものを実験水として収着試験に供する。

なお、保管中に温度条件等の変化によって沈殿やコロイドが生成することがあるので、保管中の条件に注意する。

#### b) 放射性保存溶液の調製

放射性廃棄物処分の安全評価上の重要元素であっても、定量・分析がより容易な安定同位体が存在する場合は、必ずしも当該の放射性同位体を用いて収着試験を行う必要はない。しかし、ここでは、放射性核種を利用した試験方法を想定し、説明を行う。

放射性核種の場合、多くは塩酸や硝酸溶液の形態で頒布されている。これを所定の濃度になるように希釈して保存溶液とする。通常は同一の媒体（塩酸、硝酸等）で希釈する。濃度については、収着試験の初期濃度に求められる諸条件と現実的な添加液量を考慮して決定することが望ましい。中性や弱アルカリ性でも安定に溶存する元素に対しては、実験水に添加する際に試験溶液の pH が変化することを避ける為、この希釈の時点で実験水と同じ pH に調整することが望ましい。

調製に用いた放射性核種の原液については、購入時に添付される仕様書を参照し、放射能濃度、共存担体濃度、比放射能、放射能濃度、放射化学的純度、溶液量、溶液組成、pH 等の項目を記録する。さらに、調製した保存溶液については、保存溶液作成時の担体添加の有無やその化学系、保存溶液作成時の酸化還元状態等の操作、酸化状態、Eh に関する記録、及び原液と同様の項目に関する記録を行う。これらの記録項目のうち、pH、及び酸化還元に鋭敏な元素については酸化状態の確認は必須項目とする。

なお、放射性核種を用いずに、安定同位体を用いて、添加のための保存溶液を調製する場合は、頒布されている分析用標準溶液を同様に希釈するか、又は試薬として販売されている固相を水に溶解して所定濃度の溶液とする。

### S.1.6. 分配係数の測定

バッチ法による分配係数の標準的な測定手順を図 S.1.6.に示す。

収着反応は、実験水に面相試料を接触させた固液混合試料に、放射性保存溶液を添加することによって開始させる。分配係数測定値の再現性を確認するためには同一条件で最低 3 個の試料による分配係数測定を行う。

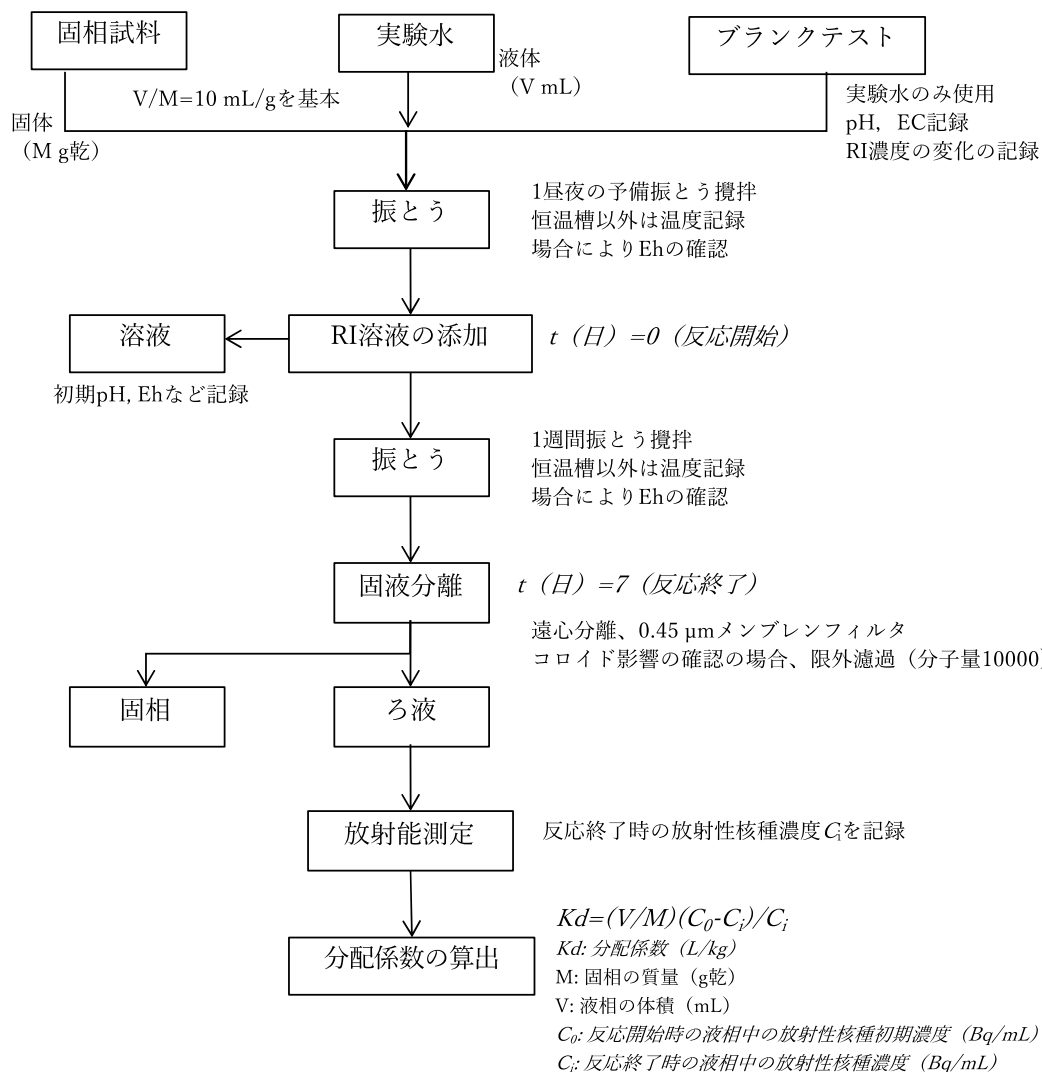


図 S. 1. 6. 「収着分配係数の測定方法」図 5. 1. 2 参照に改編（日本原子力学会標準委員会，2006）

### S. 1. 6. 1. 固液混合試料の調製

分配係数測定試料の調製は、分取した固相試料を反応容器に入れ、所定量の実験水を加え、恒温槽内で1 昼夜振とうする。固液比 ( $V/M$ ) は、基本的に  $10 \text{ mL/g}$  とするが、測定試料の状態、目的に応じて選択する。また、添加する核種のほぼ全量が固相試料に収着してしまうような場合には、僅かな液中濃度の差異が分配係数値に大きく影響を及ぼすことから、初期濃度等を考慮しつつ、適切な収着率（例えば、1-99%）になるように固液比を設定することが望ましい。

### S. 1. 6. 2. ブランクテストと初期濃度 $C_0$ の決定

#### a) ブランクテスト

ブランクテストとは、固相試料を用いない他は分配係数測定と同一の条件で行う試験である。これは、測定に使用する機器、器具、試薬、容器、水等に由来する不純物の影響や測定誤差等、

固相起源の影響を除く全ての影響を観察する試験であるが、実際には、対象物質の反応容器壁への付着状況を確認することを主目的とすることが多い。

多くの分配係数測定では、固相に収着した量を精度良く直接測定することが難しいため、液相中における対象物質の初期濃度と収着反応後の濃度との差から固相への収着分を推定する。この推定を正確に行うためには、液相中の核種が固相への収着以外の反応によって液相から除去される量を把握する必要がある。そのような反応とは、沈殿生成、容器壁への収着、分析過程での固液分離用フィルターへの収着等である。

これらのうち、沈殿生成による損失は、理論的には、初期濃度を調整することによって回避可能であるが、念のため、沈殿生成の確認もブランクテストの役割の一つである。

これらの反応を回避した上で、ブランクテストにおいて、一定期間後の液相中における核種濃度が初期濃度より低下していたとすれば、その減少分は反応容器壁への収着による損失分である。しかしながら、この容器壁収着分を、固相試料が共存する収着試験において得られた初期濃度からの減少分から差し引いた値が、固相への収着分に等しいとは必ずしも言えない。固相試料が共存する場合の容器壁への収着分は、固相への収着と容器壁への収着との競合で決まるからである。つまり、容器壁への収着分は固相への収着分と独立ではない。したがって、ブランクテストを行ったからといって、固相試料共存下における容器壁収着分を正確に求めることは不可能である。

このように考えると、ブランクテストのより実際的な目的は、反応容器壁への収着がある程度少ないことを確認することである。ブランクテストにおいて、もし、対象物質の無視できない量が液相から容器壁に奪われるのであれば、それは固相試料が共存する実際の分配係数測定においては、容器の材質を変えるか、又は固液比を高くして固相の表面積を容器壁面積より圧倒的に大きくするような条件を採用するべきであることを示唆している。

また、そのような場合には、収着反応終了後に反応容器を酸で洗浄するなどして、容器壁への収着を定量する操作が行う。

#### b) 初期濃度 $C_0$

ブランクテストによって、容器壁への吸着が認められない場合には、ブランクテストにおける試験後液中濃度を  $C_0$  とすることができる。ただし、試験開始後の還元剤の添加等によりバッチ毎に溶液量に変化する場合は、必要な補正を実施すること。また、容器壁への吸着が認められる場合には、上述のように、ブランクテストで容器壁収着分を正確に推定することは不可能である。容器壁への収着分は、収着試験終了後に容器を酸で洗浄するなどして定量する。この値を、初期に添加した放射性核種量から差し引くことによって初期濃度  $C_0$  を決定する。

#### S. 1. 6. 3. 収着反応時間

放射性保存溶液を添加した時間を反応開始時間 ( $t=0$  日) とし、基本的には1週間を目安として、恒温層内で振とう攪拌する。トレーサー物質の添加から固液分離までの時間を反応時間とする。ただし、収着平衡については、経時変化を予め測定し、収着時間が長時間となるものについては経時変化の差が有位な変化が見られなくなるまでの時間を反応時間とする。

反応期間中、温度はなるべく変化が無いことが望ましく、恒温槽を用いた温度管理を基本とする。固有の環境特性における測定を行う場合には、目的に応じて対応した環境温度に設定すること等の措置を講ずる。

#### S. 1. 6. 4. 分析試料の分取・固液分離

反応時間が終了した測定試料から、マイクロピペットにより数 mL の上澄み液を採取する。

マイクロシリンジによるフィルターユニット方式では、およそ 3-5 mL をマイクロピペットで分取し、0.45  $\mu\text{m}$  フィルターユニットを接続したマイクロシリンジに移し入れ、シリンジのピストンを挿入し、圧力をかけろ過を行う。

最初のろ過容器 1 容量分のろ液は捨てる。最初の上澄み液に含まれる核種の一部は、フィルター表面及びろ液受け容器内壁上の収着サイトを消費するのに使われる。また、上澄み液を通過させることによって、フィルター表面及びろ液受け容器内壁が上澄み液に浸され、ろ過によって液性が変化することによる核種の化学形の変化とそれに伴う収着挙動の変化を抑制するためである。ろ過容器 2 容量分目以降に、ろ液受け容器に受けたろ液から、マイクロピペットを用いて所定量を分取 (1-4 mL) し、放射能測定容器 (例えば液シンバイアル瓶等) に移し入れる。

サンプリングした残りの測定試料については、pH, Eh, 共存イオン種類及び濃度を測定し記録する。さらに、酸化還元に鋭敏な核種を対象としている場合で、分析が適用可能な場合には溶存種の酸化状態の測定を行う。

ブランクテストにより容器壁への収着が認められる場合には、収着試験終了後に収着試験に用いた容器を酸で洗浄し、洗浄液中の核種濃度から容器壁への収着量を定量する。この値を、収着試験開始時に添加した放射性核種量から差し引くことによって初期濃度  $C_0$  を決定する。

#### S. 1. 6. 5. 化学分析

pH については、JIS Z 8802 「pH 測定方法」に従い、ガラス電極を用いて測定する。用いる電極は、使用前に校正を行うこと。Eh については、ORP 電極を用いて測定する。使用前にキノヒドロソル溶液等の標準溶液の値を測定し、正常に機能していることを確認すること。

共存イオン種及び濃度については、実験水は非放射性水溶液中であるので、原子吸光法、プラズマ発光法、プラズマ質量分析法、イオンクロマトグラフ法、吸光光度法等、対象元素及びその濃度に応じて適切に選択する。各元素に対する一般的な分析法は「分析化学便覧」(日本分析化学会, 1991) 等に詳述されている。JIS 規格 (日本工業標準調査会) も参照のこと。サンプリングした残りの溶液に対する分析については、放射性物質を用いた場合は分析手法が制限される。分析機器の汚染が生じないように十分注意することが必要である。また、試験前後で電気伝導度 (EC) を測定することで、全溶存成分の変化に関する情報を得ることもできる。

放射能濃度は放射能濃度測定法シリーズ No. 1-15, 19, 21-26 により測定する。

#### S. 1. 6. 6. 分配係数の算出

分配係数は固相中の対象元素又は放射性核種濃度と液相中の対象元素又は放射性核種濃度の比で表されるが、一般に、固相中の濃度を正確に求めることが難しいことから実験開始時及び平衡後の液相中の濃度を測定して、以下の式に従って計算する。

$$K_d = C_s/C_L \times 10^{-3} = V/M \times (C_0 - C_i) / C_i \times 10^{-3}$$

ここで,  $K_d$  : 分配係数 ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )

$C_s$ : 固相中の放射性核種濃度 ( $\text{Bq/g}$ )

$C_L$ : 液相中の放射性核種濃度 ( $\text{Bq/mL}$ )

$C_0$ : 反応開始時 ( $t=0$  日) の液相中の放射性核種初期濃度 ( $\text{Bq/mL}$ )

$C_i$ : 反応終了時 ( $t=7$  日) のろ液中の放射性核種濃度 ( $\text{Bq/mL}$ )

$M$ : 固相試料の乾燥質量 ( $\text{g}$ )

$V$ : 反応終了時の液相の体積 ( $\text{mL}$ )

$C_0$  については, 容器壁への吸着を考慮して値を設定する。 $M$  については, 水分を含むはかり取り重量 ( $M_{tot}$ ) と測定された含水比 ( $w\%$ ) を用いて, 以下の式に従って計算される。

$$M = M_{tot} / (1 + w/100)$$

$V$  については, 実験水として量り取った溶液容量に, 固相試料から持ち込まれる水分を補正する。

なお, ここでは放射性核種による測定を想定しているが, 一般の微量元素を対象にする場合にもこれに準じて行うものとする。

## 参考文献

地盤工学会, 土の有機炭素含有量試験方法 JGS 0231-2000 (2000) .

原子力規制委員会, 放射能測定法シリーズ No. 1-15, 19, 21-26.

中野政詩他, 土壌物理環境測定法, 東大出版会 (1995) .

日本分析化学会, 分析化学便覧 (改訂四版), 丸善 (1991) .

日本原子力学会, 吸着分配係数の測定方法-浅地層処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順及び深地層処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順-, AESJ-SC-TR001:2006, 日本原子力学会 (2006) .

日本工業標準調査会, 試験場所の標準状態 JIS Z 8703:1983, 日本規格協会 (1983).

日本工業標準調査会, pH 測定方法 JIS Z 8802:1984, 日本規格協会 (1984).

日本工業標準調査会, ファインセラミックス粉体の気体吸着 BET 法による比表面積の測定方法 JIS R 1626:1996, 日本規格協会 (1996).

日本工業標準調査会, イオン電極測定方法通則 JIS K 0122:1997, 日本規格協会 (1997).

日本工業標準調査会, 工場排水試験方法 JIS K 0102:1998, 日本規格協会 (1998).

日本工業標準調査会, 用水・排水の試験に用いる水 JIS K 0557:1998, 日本規格協会 (1998).

日本工業標準調査会, 土粒子の密度試験方法 JIS A 1202:1999, 日本規格協会 (1999).

日本工業標準調査会, 土の含水比試験方法 JIS A 1203:1999, 日本規格協会 (1999).

日本工業標準調査会, 土質試験のための乱した土の試料調製方法 JIS A 1201:2000, 日本規格協会 (2000).

日本工業標準調査会, 土の粒度試験法 JIS A 1204:2000, 日本規格協会 (2000).

日本工業標準調査会，イオンクロマトグラフ分析通則 JIS K 0127:2001，日本規格協会（2001）.  
日本化学会，実験化学講座（第4版），12. 物質の機能性，484，丸善（1993）.  
日本粘土学会編，粘土ハンドブック（第2版），技法堂出版（1987）.

## <参考2>品質管理の手順及び計測管理に関わる用語

手順書に従って求めた  $K_d$  の品質を確保していくためには，適切な精度管理の下で一連の作業がなされる必要がある。ここでは，一般的な品質管理の手順に求められる要件や計測管理に関わる用語について示す。

### S. 2. 1. 一般的な品質管理の手順に求められる要件

手順書に従って  $K_d$  を求めるにあたっては，適切な精度管理の下で一連の作業がなされる必要があり，以下について整備することが重要である。

$K_d$  は土壌試料の分析から得られた分析値から計算で求めることから，精度管理は分析精度管理となる。分析精度管理は，内部精度管理と外部精度管理に分けることができる。

内部精度管理は①標準作業手順書（SOP<sup>37</sup>），②分析方法の妥当性評価（バリデーション），③測定値の信頼性の評価によって実施される。

標準作業手順書は，どの分析作業者が分析を行っても，一定の品質のデータが得られるように作成する指示書であり，器具の取扱い，標準溶液の取扱い，試薬調製方法，試料分取方法，前処理方法，分析機器取扱い，及び各工程の記録方法など全分析作業に係る手順が網羅される。

分析方法の妥当性評価は，分析を実施するにあたり，試料採取，分析室環境，使用する機器・器具・試薬類の選定，分析方法の妥当性を評価することにある。標準物質の分析により，使用する機器・器具・試薬類と分析方法の妥当性は，手順書に示す分析機器・器具・試薬類を用いた分析操作を行う限りは，日々の作業における作業室環境と分析機器の性能確認が必要となる。特に微量の目的元素や核種を含む低濃度溶液が分析対象となることから，濃度算出に係る機器（具体的には ICP-MS 等）の検出下限値確認，分析方法検出下限値確認が必要である。操作ブランク，検量線法や内標準法に係る評価は通常の実験における評価手法と同じである。

測定値の信頼性の評価は，認証標準物質によるチェックが望ましいが，手順書が対象とする  $K_d$  を目的とした標準物質はない。したがって，未知土壌試料の  $K_d$  を算出するにあたっては，手順書に示されている土壌試料採取方法と前処理により調製した細土試料について2つ以上の測定値（測定値の適正な数については要検討）を求め，その平均及び標準偏差から評価することになる。また，未知土壌試料の  $K_d$  分析と並行して日常の精度管理用試料による元素濃度等の測定値の信頼性のチェック（x-R 管理図法）を実施することにより安定状態で分析が行われていることを確認することは有効である。安定状態であれば未知土壌試料の分析も安定状態にあると考えることができるであろう。いずれにせよ測定値の信頼性に直接かかわる測定装置の維持管理と装置の安定性の確認は重要である。

外部精度管理としては，国や国際機関が実施する技能試験への参加が考えられるが， $K_d$  を対象とした技能試験が実施される可能性は低いと思われる。したがって内部精度管理が中心となると考えられる。

<sup>37</sup> SOP（Standard Operating Procedures）：ISO/IEC 17025 試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項。ISO/IEC 17025 は2017年11月に改正され，対応する JIS Q 17025 の改正が2018年7月に公示されている。



その他精度管理に関する事項としては、教育訓練に関する事項、不適合に関する事項（機器の不具合、汚染等による測定ミスへの対応（是正措置）、予防処置（不適合事例が起こらないための事前処置）、内部監査（定期的に精度管理システムが機能していることを分析組織とは別の組織が確認）及び外部委託制度管理がある。本手法による分析を外部機関に依頼する場合は、発注責任者として、信頼性の確保は重要な事項で精度管理状況の確認が必要である。外部委託精度管理には、実施体制・精度管理についての事前調査、委託期間中における調査・確認、結果の確認がある。ISO/IEC17025の技術的要求事項においては、要員、施設及び環境条件、試験・校正方法及び妥当性の検討、設備、測定のトレーサビリティ、サンプリング、試験・校正品の取扱い、試験・校正結果の品質保証、技術的記録、測定不確かさの評価、結果の妥当性の確保、結果の報告、データの管理並びに情報マネジメント結果の報告を定めるように求めている。測定業務においては、試料の採取から報告書を作成するまでが品質保証、精度管理の対象となる。

### S. 2. 2. 総合精度

この分析方法に使用する装置及び器具等は、それぞれ固有の許容誤差を有する。誤差表示についてできるだけ客観的に表示することを第一義とする観点から、それらの許容誤差に基づき式(1)で計算される値を総合精度Pとするのが適切である。

$$P = (a^2 + b^2 + c^2 + \dots)^{0.5} \dots \dots \dots (1)$$

ここに、*a*, *b*, *c*, …は、装置及び器具等が有する許容誤差を示す。

なお、総合精度を求めるタイミングは、分析室にて分析を開始する前や社内標準作成時までに確認しておくことが望ましい。

### S. 2. 3. 繰り返し精度及び回数

繰り返し精度は、対象物の定点を繰り返し測定したときのばらつきを相対標準偏差（RSD）等で表すものである。

繰り返し精度を求める場合の測定回数は、3, 5, 7回等が一般的である。

なお、繰り返し精度を確認するタイミングは、分析室にて分析を開始する前や社内標準作成時までに確認しておくことが望ましい。



# 原子力発電環境整備機構

（略称：原環機構）

Nuclear Waste Management Organization of Japan (NUMO)