

令和4年度原子力規制庁委託成果報告書

東京電力福島第一原子力発電所プラント内
核種移行に関する調査

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

令和5年3月

本報告書は、原子力規制委員会原子力規制庁からの委託により実施した業務の成果を取りまとめたものです。

本報告書に関する問合せは、原子力規制庁までお願いします。

1.	はじめに	1-1
2.	1F プラント内核種移行に係る実施項目	2-1
2.1	1F プラント内核種移行に係る試料分析手法の整備	2-1
2.1.1	Sr-90 分析手法の迅速化	2-1
2.1.2	Tc-99 分析手法の簡略化	2-6
2.2	重大事故解析	2-9
2.2.1	目的	2-9
2.2.2	解析方法	2-9
2.2.3	解析結果	2-13
2.2.4	まとめ	2-17
2.3	関連情報の収集	2-18
3.	1F 事故分析検討会に係る実施項目	3-1
3.1	1F 試料分析	3-1
3.1.1	2号機原子炉建屋スミヤ試料分析	3-1
3.1.2	有機材料の熱分解生成気体の分析	3-9
3.1.3	ALPS 処理水分析	3-74
3.1.4	まとめ	3-81
3.2	核種移行解析	3-83
3.2.1	背景及び目的	3-83
3.2.2	解析方法	3-83
3.2.3	解析結果	3-88
3.2.4	まとめ	3-92
3.3	原子炉建屋内等の汚染データの分析	3-93
3.3.1	目的	3-93
3.3.2	配管曲がり部でのエアロゾル沈着モデル	3-93
3.3.3	解析結果	3-94
4.	おわりに	4-1

添付資料

A-1	規制庁採取る紙試料に含まれる Tc-99 の分析手法と誤差解析	App-1
A-2	TG-DTA-MS 分析で得られたマススペクトルデータ	App-21
A-3	管状炉-クロマトグラフ分析で得られた各ガス成分のマススペクトル	App-39

1. はじめに

東京電力福島第一原子力発電所（1F）事故等を踏まえた重大事故時の対策や安全評価手法並びに安全対策の高度化に関連する技術的知見を取得するために、1Fプラント内における核種の移行に関する情報整理を行うとともに、重大事故時のソースターム評価に有益と考えられる1Fプラント内核種移行挙動の把握を目的とした試料分析手法の整備並びに重大事故解析を実施している。

本年度の事業では、現在進められている1F廃止措置の過程で取得される様々な試料の情報に基づき1Fプラント内における核種の移行経路やFP分布を推定するため、過年度の事業において検討された分析手法を踏まえて、水試料や固体試料を対象とした分析手法の整備を行った。また、重大事故解析により、今後の試料採取や分析に反映すべき知見を整理した。加えて、原子力規制庁が1F事故の継続的な調査・分析を行う目的で設置及び開催している1F事故の分析に係る検討会（1F事故分析検討会）で求められた1F試料の分析、配管内流動解析を実施した。具体的には、以下の通りである。

(1)1Fプラント内核種移行に係る実施項目

① 1Fプラント内核種移行に係る試料分析手法の整備

1Fプラント内の核種移行挙動を把握するため、汚染水試料、コンクリート瓦礫試料及びスミヤ試料等における核種や元素の量や形態を分析するための手法の整備を行った。特にストロンチウム 90、テクネチウム 99 といったベータ線放出核種の分析について、低バックグラウンドベータ線測定装置等を用いた分析の迅速化に関する技術的知見を整備した。

② 重大事故解析

1F事故クロノロジーや廃止措置の過程で得られた情報に基づく重大事故解析を実施し、1Fプラント内における核種の濃度や分布に関連する公開情報と解析結果の比較により放射性物質移行経路を検討するとともに、今後の試料採取や分析に反映すべき知見を整理した。

③ 関連情報の収集

OECD/NEAのFACEプロジェクト会合に出席し、本事業の遂行に有用な情報の収集を行うとともに、日本原子力学会秋の大会に出席し、各種サンプル分析状況等の情報を収集した。

(2)1F事故分析検討会に係る実施項目

① 1F試料分析

1F事故分析検討会に求められる技術情報を提供するため、1F試料の分析等を行った。

② 核種移行解析

1F事故における配管内の流動や配管内の核種沈着状態を推定するための解析を実施し、測定された線量当量率等の汚染データを合理的に説明する事故状況を検討した。

③ 原子炉建屋内等の汚染データの分析

原子炉建屋内、非常用ガス処理系配管、排気筒等で測定された表面汚染密度や線量当量率等の汚染データに基づき放射性核種等の移行挙動を推定した。

2. 1Fプラント内核種移行に係る実施項目

2.1 1Fプラント内核種移行に係る試料分析手法の整備

重大事故時のソースターム評価に有益と考えられる1Fプラント内核種移行挙動の把握を目的として、原子炉建屋等の床面や壁面に付着した核種に関するデータを取得するために、1Fプラントから採取した試料の分析を行っている。本年度は、特にベータ線放出核種（Sr-90及びTc-99）の分析について、低バックグラウンドβ線測定装置を用いた分析の迅速化に関する技術的知見を整備する。

2.1.1 Sr-90分析手法の迅速化

2.1.1.1 背景・目的

事故時に放出された核分裂生成物のうち、エアロゾルとして放出される可能性のある中・難揮発性の放射性物質のSr-90を定量するためには、試料を溶液化し、溶液からSr-90を分離・精製するといった、複雑で時間を要する前処理の必要があった。特に1F試料においては、放射性Csが大量に含まれ、Sr-90の含有量は少ない。しかし、Sr-90の子孫核種であるY-90の高いβ線エネルギーに着目すれば、Co-60、Sb-125、Cs-134及びCs-137といったβ線も放出する核種のβ線エネルギーよりも高いので、適切にエネルギー範囲（ROI）を設定して、低バックグラウンドβ線測定装置（ピコベータ）を用いて放射平衡後のY-90を直接測定することで、試料の溶液化や化学分離なしにSr-90を定量出来る可能性がある。

令和3年度は、下記の表2.1.1-1のSr-90とCs-137線源の組み合わせについて、ROIを250-320chとしたピコベータによる計測（3,600秒）を行い、Sr-90のみの計数とほぼ同じであることから、このROIにおいてはCs-137の影響を受けず、Cs-137共存下でのSr-90の定量性について、Sr-90に対しCs-137が10倍まで定量できる可能性を示した（表2.1.1-1、計数率の誤差は放射線計測における1σを付与した）。本年度は、Cs-137とSr-90の量比を変化させて、Sr-90の定量性を検討する。

表 2.1.1-1 各線源の250-320chにおける計数及び計数率

試料 No.	試料名	添加した線源 (Bq)		250-320 ch	
		Sr-90	Cs-137	計数	計数率 (cps)
#R03Sr_01	10Bq90Sr-2Bq137Cs	10	2	3,833	1.05±0.02
#R03Sr_02	10Bq90Sr-10Bq137Cs	10	10	3,833	1.05±0.02
#R03Sr_03	10Bq90Sr-100Bq137Cs	10	100	3,861	1.05±0.02
#R03Sr_04	10Bq90Sr	10	0	3,752	1.02±0.02

2.1.1.2 試験方法

Sr-90 及び Cs-137 の標準線源を用意し、表 2.1.1-2 の組成に従いタンタル板に線源を滴下し、ホットプレート上で焼き付けた。ピコベータによる測定は、バックグラウンド及び試料共に 3,600 秒の計測を 5 回実施した。試料 No. #R0404_01～#R0404_04 までは、Sr-90 の Bq 数と 250–320 ch の計数値に直線性のあるかを確認し、ピコベータの検出下限値を確認した。試料 No. #R0404_05～#R0404_08 までは、Cs-137 を 100 Bq 一定にした場合、Sr-90 をどこまで定量できるかを確認した。加えて、1F の 2 号機内で 1 階から 4 階の各階の壁面で採取されたスミヤろ紙試料（1 階から順に U2RB-1FW、U2RB-2FW、U2RB-3FW、U2RB-4FW）をピコベータで実測し、Sr-90 の含有量を見積もった。

表 2.1.1-2 各線源の Bq 数

試料 No.	試料名	添加した線源 (Bq)	
		Sr-90	Cs-137
#R0404Sr_BG	BG	0	0
#R0404Sr_01-1～3	1mBq90Sr	1.00E-03	0
#R0404Sr_02-1～3	0.01Bq90Sr	1.00E-02	0
#R0404Sr_03-1～3	0.1Bq90Sr	1.00E-01	0
#R0404Sr_04-1～3	1Bq90Sr	1.00	0
#R0404Sr_05	1mBq90Sr-100Bq137Cs	1.00E-03	100
#R0404Sr_06	0.01Bq90Sr-100Bq137Cs	1.00E-02	100
#R0404Sr_07	0.1Bq90Sr-100Bq137Cs	1.00E-01	100
#R0404Sr_08	1Bq90Sr-100Bq137Cs	1.00	100

2.1.1.3 試験結果

ピコベータによる β 線スペクトルを図 2.1.1-1 及び図 2.1.1-2 に示す。

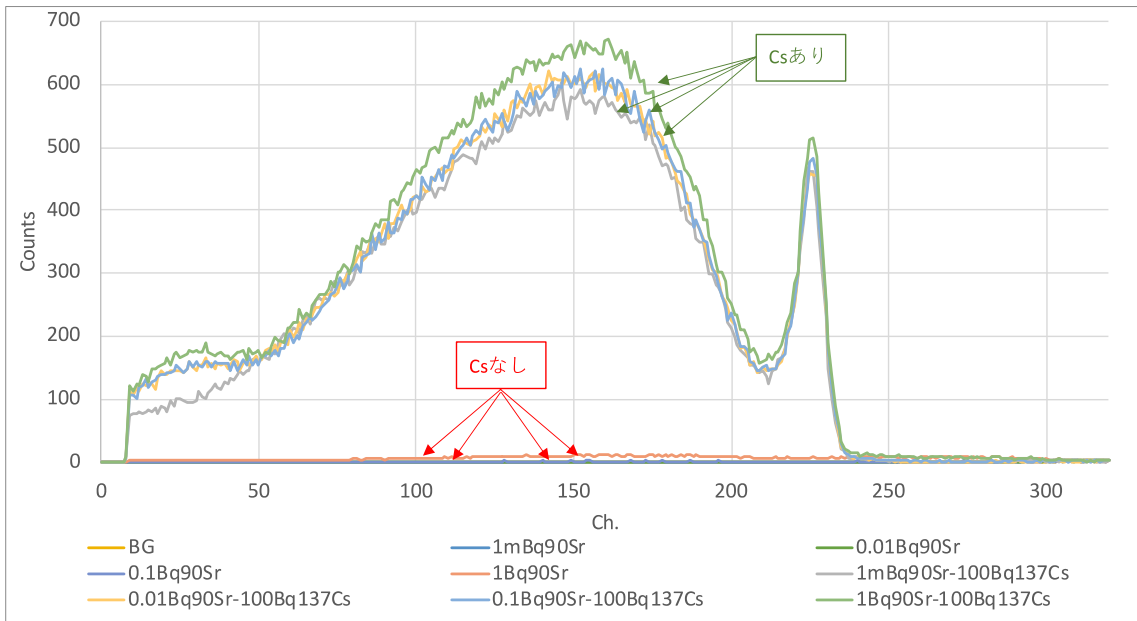


図 2.1.1-1 ピコベータによる β 線スペクトル (0-320 ch)

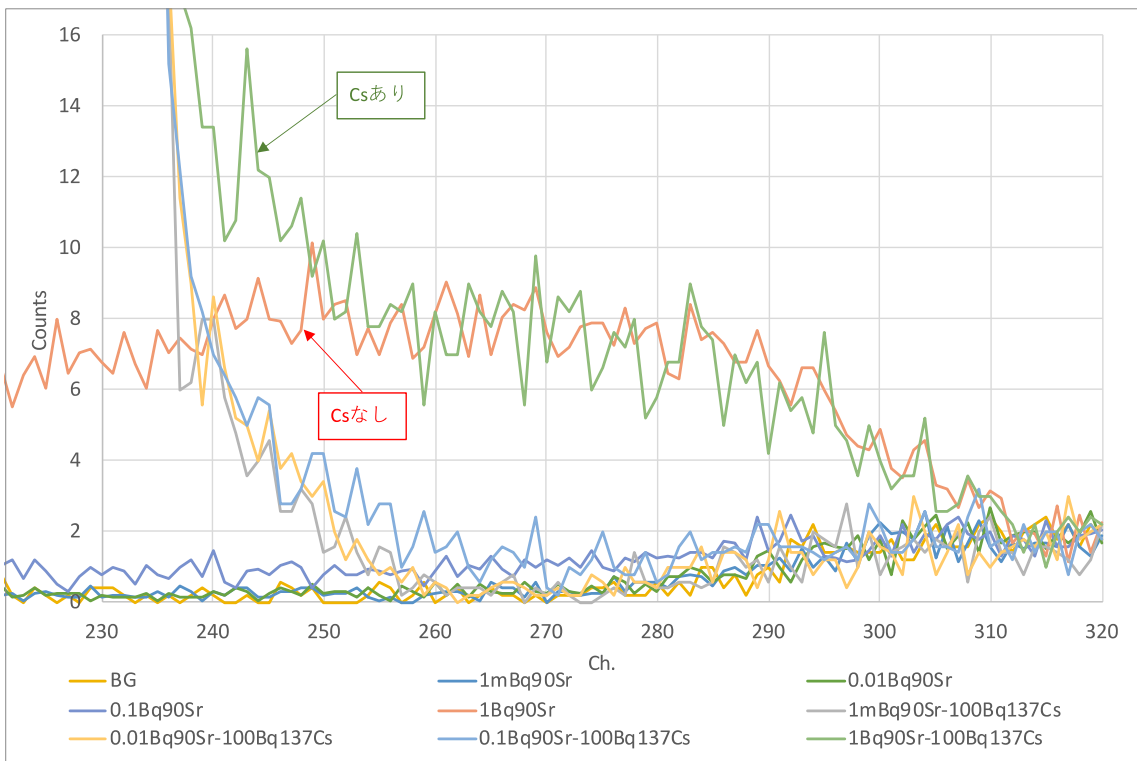


図 2.1.1-2 ピコベータによる β 線スペクトル (230-320 ch)

図 2.1.1-1 より、250 ch までは、Cs-137 の β 線によるカウント数が含まれ、Cs-137 共存下においては Sr-90 の定量は難しく、250 ch 以上の ROI においては、Cs-137 の β 線による影響は見られず (図 2.1.1-2)、Cs-137 が 100 Bq 含まれていても Sr-90 の定量は可能と思われる。

表 2.1.1-3 に 250–320 ch における正味の計数率の解析結果を示す。誤差は放射線計測における 1σ を付与した。なお、バックグラウンド計数率は、 $(1.81 \pm 0.22)E-02$ cps である。

表 2.1.1-3 250-320 ch における正味の計数率

試料 No.	試料名	正味の計数率 (cps)
#R0404Sr_01-1~3	1mBq90Sr	$(1.48 \pm 31.8)E-04$
#R0404Sr_02-1~3	0.01Bq90Sr	$(1.96 \pm 3.26)E-03$
#R0404Sr_03-1~3	0.1Bq90Sr	$(9.48 \pm 3.56)E-03$
#R0404Sr_04-1~3	1Bq90Sr	$(9.95 \pm 0.61)E-02$
#R0404Sr_05	1mBq90Sr-100Bq137Cs	$(2.44 \pm 3.28)E-03$
#R0404Sr_06	0.01Bq90Sr-100Bq137Cs	$(4.06 \pm 3.34)E-03$
#R0404Sr_07	0.1Bq90Sr-100Bq137Cs	$(1.50 \pm 0.38)E-02$
#R0404Sr_08	1Bq90Sr-100Bq137Cs	$(9.71 \pm 0.61)E-02$

検出限界正味計数率 ($n^\#$) は、酒井ら[2.1-1]に従い、ISO 11929 で規格されている手法で算出した (式 2.1.1-1)。

$$n^\# = 2k \times \sqrt{n_0 \left(\frac{1}{t_g} + \frac{1}{t_0} \right)} + \frac{k^2}{t_g} \quad (2.1.1-1)$$

ただし、 k は計数率の標準不確かさの倍数を示し、1.645 である[2.1.1-1]。 n_0 はバックグラウンド計数率 (cps)、 t_g は試料測定時間 (s)、 t_0 はバックグラウンド測定時間を示す (今回は共に 3,600 秒)。定量限界正味計数率は検出限界正味計数率の 10σ 、つまり、 $n^\#$ の 3.3 倍とした。その結果、 $n^\#$ は、 $1.12E-02$ cps であり、定量限界正味計数率は $3.69E-02$ cps となった。

誤差を考慮すると、#R0404Sr_01-1~3、#R0404Sr_02-1~3 及び #R0404Sr_05 については、有意な値が得られなかった。また、#R0404Sr_03-1~3 及び #R0404Sr_06 は検出限界正味計数率より高いものの、定量下限正味計数率より低かった。したがって、有意な値が得られたのが、#R0404_04 のみであったことから、#R0404_01~#R0404_04 までの Sr-90 の Bq 数と 250-320 ch の計数値に対する直線性の関係は不明であるが、令和 3 年度の結果 (表 2.1.1-1 参照) を考慮すると、Sr-90 が 1 Bq に対し計数率は約 0.1 cps、10 Bq に対し約 1 cps であるから、計数効率は約 0.1 cps/Bq と見積られる。また、Sr-90 を定量できる下限は 0.1 Bq 程度と想定される。

1F の 2 号機内で採取されたスミヤろ紙試料のピコベータによる β 線スペクトルを図 2.1.1-3 に示す。

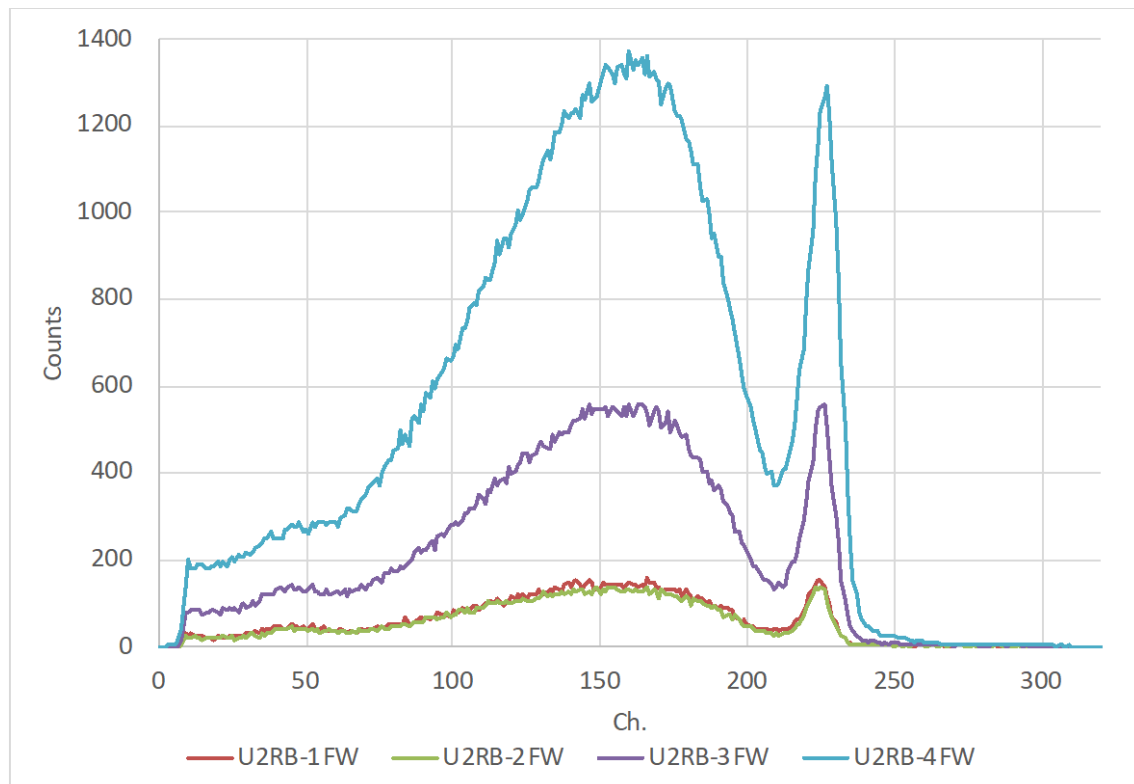


図 2.1.1-3 スミヤろ紙試料のピコベータによる β 線スペクトル (0-320 ch)

ピコベータによる予備測定で1分間のカウント数が1万カウント以上得られたことから、測定時間を60秒とし、4回測定を繰り返した。表 2.1.1-4 にスミヤろ紙試料の正味の計数率 (250-320 ch) と令和3年度に実施した γ 線測定結果を示す。誤差は放射線計測における 1σ を付与した。

表 2.1.1-4 1F の2号機内で採取されたスミヤろ紙試料の計数率 (250-320 ch) 及び γ 線測定による Cs-137 の放射エネルギー、Sr-90 の放射エネルギーの見積 (事故時 (2011/3/11) に補正)

試料 No.	正味の計数率 (cps)	Cs-137 (Bq)	ろ紙に含まれる Sr-90 (Bq)
U2RB-1FW	1.93 ± 0.18	$(2.13 \pm 0.00)E+03$	25.7 ± 2.4
U2RB-2FW	1.55 ± 0.16	$(1.82 \pm 0.00)E+03$	20.8 ± 2.1
U2RB-3FW	2.36 ± 0.20	$(8.16 \pm 0.00)E+03$	31.5 ± 2.6
U2RB-4FW	6.61 ± 0.33	$(2.28 \pm 0.00)E+04$	88.3 ± 4.4

ピコベータによるスミヤろ紙試料の正味の計数率は、1階から2階にかけて、Cs-137 の γ 線測定結果と同じ減少傾向を示し、3階と4階の正味の計数率の比と Cs-137 の放射能比はそれぞれ 2.80 と 2.79 で、ほぼ同じであった。250 ch 以上に Sr-90 以外の β 線放出核種が存在しないと仮定すると、前述した計数効率から表 2.1.1-4 で示されるように、ろ紙に含まれる Sr-90 の放射エネルギーを見積もれる。

2.1.1.4 まとめ

Sr-90 及び Cs-137 の標準試料を用いた模擬試料をピコベータ装置で測定することにより、250-320 ch の計数から、Sr-90 の計数効率を約 0.1 cps/Bq と見積もった。また、定量限界は 0.1 Bq 程度と想定された。1F の 2 号機原子炉建屋内で採取されたスミヤろ紙試料をピコベータ装置で測定し、ろ紙に含まれる Sr-90 の放射エネルギーを見積もった。

2.1.2 Tc-99 分析手法の簡略化

2.1.2.1 背景・目的

事故時に放出された核分裂生成物の Tc-99 を定量するために、試料を溶液化し、リンモリブデン酸アンモニウム (AMP) により Cs-137 を除去し、溶液から Tc-99 を分離後、ICP-MS や液体シンチレーションカウンタで測定する手法がとられてきた。しかしながら、質量分析時には同重体 (Ru-99) の影響を受ける可能性があり、また、分析後には膨大な廃液 (シンチレータ) が発生し、その処理が必要となる。そのため、Tc-99 の従来の分析手法に対し、簡略化や廃棄物の減容化を考慮した新たな分析手法の整備が必要である。そこで、Tc を選択的に捕集する固相ディスクに着目し、捕集後のディスクを直接ピコベータで β 線を測定することで分析の簡略化や廃棄物の減容化の可能性を検討した。

2.1.2.2 試験方法

Tc-99 の標準線源を用意し、固相ディスクとして 3M 製エムポア Tc ラドディスクを用いた。表 2.1.2-1 に示す添加量で線源を滴下し、乾燥後、ピコベータで測定した。ピコベータによる測定では、バックグラウンド及び試料共に 3,600 秒の計測を 5 回実施した。また、Tc-99 の Bq 数と計数値に直線性の関係があるかを確認し、ピコベータの検出下限値を確認した。

表 2.1.2-1 Tc-99 の添加量

試料 No.	試料名	添加した線源 (Bq)
		Tc-99
#R0503Tc_BG	BG	0
#R0503Tc_01	1mBq99Tc	1.00E-03
#R0503Tc_02	0.01Bq99Tc	1.00E-02
#R0503Tc_03	0.1Bq99Tc	1.00E-01
#R0503Tc_04	1Bq99Tc	1.00
#R0503Tc_05	10Bq99Tc	10.0
#R0503Tc_06	100Bq99Tc	100

2.1.2.3 試験結果

ピコベータによる Tc-99 の β 線スペクトルを図 2.1.1-4 に示す。

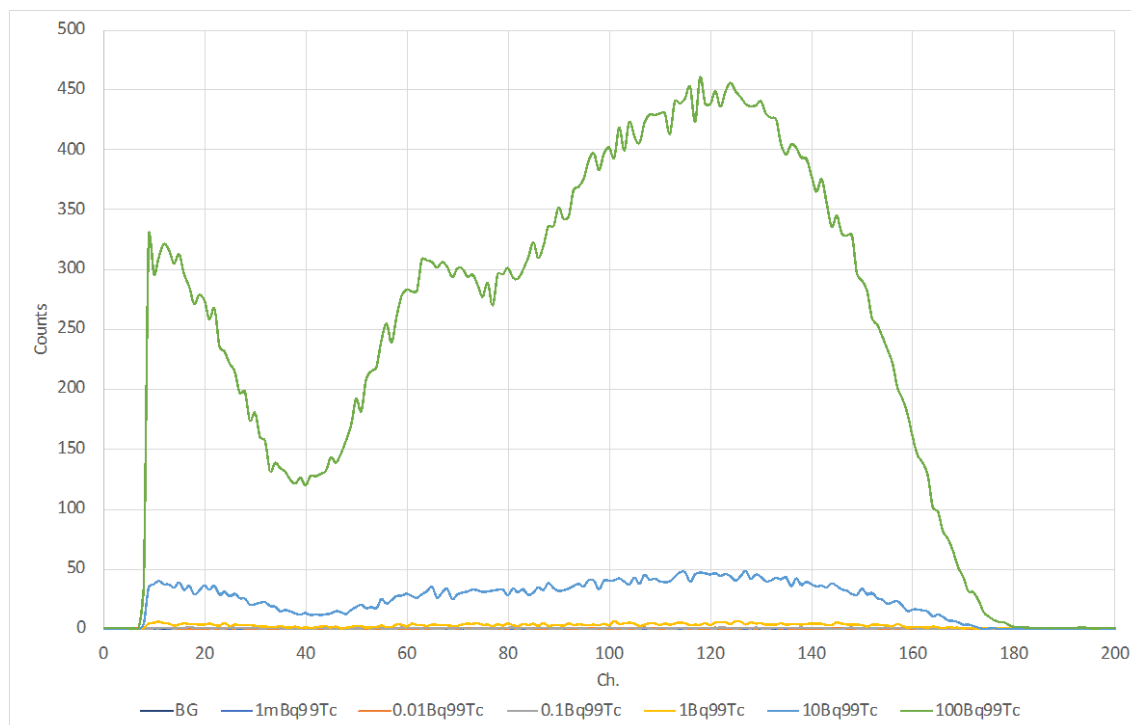


図 2.1.1-4 ピコベータによる Tc-99 の β 線スペクトル (0-200 ch)

図 2.1.1-4 のスペクトルが示すように、180 ch 以上については、有意なカウントが得られなかった。

表 2.1.2-2 に 0-180 ch における正味の計数率の解析結果を示す。誤差は放射線計測における 1σ を付与した。なお、バックグラウンド計数率は、 $(6.06 \pm 1.30)E-03$ cps である。

表 2.1.2-2 250-320 ch における正味の計数率

試料 No.	試料名	正味の計数率 (cps)
#R0503Tc_01	1mBq99Tc	$(1.94 \pm 1.98)E-03$
#R0503Tc_02	0.01Bq99Tc	$(1.72 \pm 1.96)E-03$
#R0503Tc_03	0.1Bq99Tc	$(1.39 \pm 0.27)E-02$
#R0503Tc_04	1Bq99Tc	$(1.35 \pm 0.06)E-01$
#R0503Tc_05	10Bq99Tc	1.38 ± 0.02
#R0503Tc_06	100Bq99Tc	13.2 ± 0.1

検出限界正味計数率 ($n\#$) 及び定量限界正味計数率を前節の Sr-90 と同様に求めたところ、 $n\#$ は $6.79\text{E-}03$ cps であり、定量限界正味計数率は $2.24\text{E-}02$ cps となった。

誤差を考慮すると、#R0503Tc_01 及び#R0503Tc_02 については、有意な値が得られなかった。また、#R0503Tc_03 は検出限界正味計数率より高いものの、定量下限正味計数率より低かった。有意な値が得られた#R0503Tc_04、#R0503Tc_05 及び#R0503Tc_06 の結果を用いると、Tc-99 の Bq 数と計数値に直線性の関係が見られており、計数効率は約 0.13 cps/Bq と見積もられた。この関係を用いて Tc-99 を定量できる下限は 0.17 Bq 程度と想定された。

このように、固相ディスクを用いて分離後に Tc-99 を直接測定することは可能であることが示されたものの、回収率測定においては課題が残されている[2.1-2]。亀尾ら[2.1-3]は、Tc-99m の γ 線測定から回収率を求めているが、市販の Tc-99m には Tc-99 が含まれていることが指摘されており[2.1-4]、Tc と化学的類似性を持つ他の γ 線核種を選定する等の手法を検討する必要がある。

2.1.2.4 まとめ

Tc-99 の標準試料を用いた模擬試料をピコベータ装置で測定することにより、0-180 ch の計数から、Tc-99 の計数効率を約 0.13 cps/Bq と見積もった。また、定量限界は、 0.17 Bq 程度と想定された。しかしながら、固相ディスクを用いた Tc-99 のピコベータ装置による直接測定においては回収率測定の課題があり、今後、更なる検討が必要である。

2.1 の参考文献

- [2.1-1] 酒井他「低濃度放射能測定における ISO 11929 に従った測定の不確かさと特性値の導出」RADIOISOTOPES、68(9): 659-673 (2019).
- [2.1-2] 関他「福島第一原子力発電所の廃止措置に向けた瓦礫・植物などの放射性核種分析手法に関する検討」JAEA-Technology 2016-013 (2016).
- [2.1-3] 亀尾他「研究施設等廃棄物に含まれる放射性核種の簡易・迅速分析法（分析指針）」JAEA-Technology 2009-051 (2009).
- [2.1-4] 内田他「ICP-MSによる環境水中Tc-99の迅速・簡便な分析法の検討」保健物理、33(1): 35-39 (1998).

2.2 重大事故解析

2.2.1 目的

1Fにおける事故進展を把握するため、原子炉建屋や格納容器等の内部調査やシビアアクシデント解析など様々な取組みが行われており、これら活動により徐々に事故進展の詳細の検討を行える状況になりつつある。このような活動のうち原子炉建屋の線量測定に加え、壁や床表面からサンプルを取ることも考えられることから、原子炉压力容器内のセシウムの化学挙動やウェットウェルプール内のヨウ素化学挙動を考慮できる

THALES2/KICHE([2.2-1], [2.2-2])を用いて、原子炉建屋内ヨウ素及びセシウムの化学種ごとの沈着量のような参考情報を、重大事故解析を通じ得ることとした。本年度は、原子炉建屋内スミヤ試料の分析によりモリブデンの建屋移行挙動が重要であることが示されたことから、モリブデンの燃料からの放出パラメータを最新のものに見直した

THALES2/KICHE を用いて 3 号機を対象に再解析した。

2.2.2 解析方法

本年度に実施した 3 号機解析では、観測された原子炉压力容器圧力、格納容器圧力、原子炉水位を再現するような原子炉容器や格納容器への注水、また、漏洩タイミングなどについて感度解析を通じて起こり得る事故進展を調査するとともに、原子炉ウェル上部のシールドプラグに多量のセシウムが観測されたことから、シールドプラグを經由して多くのセシウムが環境に漏洩するような事故進展を想定する。本解析で設定した事故進展を表 2.2.2-1 に示す。令和 2 年度及び令和 3 年度と本年度の解析の異なる点は、DW の圧力挙動から D/W ヘッドフランジの締結ボルトの延伸が 1 号機及び 2 号機より低い圧力で起きている可能性があることから、漏洩が始まる圧力を過去の仮定 (0.6MPa) よりさらに低く 0.42MPa に設定したこと、また 100 時間以降の D/W 圧力挙動の再現性を向上させるため、102 時間において D/W ヘッドフランジガasketに損傷が生じると仮定したことである。本解析に用いた 3 号機のノード分割図を図 2.2.2-1 に、DW の圧力挙動を図 2.2.2-2 に示す。

表 2.2.2-1 解析に用いた事故進展

時間	事象	備考
0.0	スクラム	
0.3	RCIC起動	
0.6	RCIC自動停止	
0.8	津波によるSBO発生	
1.3	RCIC手動起動	
20.8	RCIC自動停止	
21.3	S/Cスプレイ	
21.8	HPCI自動起動	
33.0	HPCI停止 (RPV圧力低による)	
35.9	HPCI手動停止 (弁閉)	
36.3	S/Cスプレイ停止	
38.3	S/Cスプレイ再開	
38.5	TIP損傷	
38.7	燃料溶融開始	
40.9	D/Wスプレイ開始	
40.9	S/Cスプレイ停止	
41.7	炉心支持板損傷	
41.9	D/Wスプレイ停止	
42.3	ADSによるRPV減圧	
42.5	格納容器ベント弁開	
42.6	代替注水開始	
42.8	SRVガスケット損傷1	
44.0	ADS-SRV 8弁中7弁閉	
44.5	格納容器ベント弁閉	
45.0	ADS-SRV閉	
45.5	代替注水停止	
45.7	格納容器ベント弁開	
45.8	SRVガスケット損傷2	
47.8	格納容器ベント弁閉	時間の調整
48.0	格納容器ペネトレーション損傷	
53.5	下部ヘッド破損	
63.2	代替注水再開	
63.3	SRVガスケット損傷3	過温損傷
68.2	建屋損傷、代替注水停止	水素爆発
70.0	代替注水再開	時間の調整
74.0	代替注水停止	
77.1	代替注水再開	
78.4	代替注水停止	
83.7	代替注水再開	
102.0	D/Wヘッドフランジガスケット損傷	

黒字は運転記録等、
赤字は解析結果、
青字は解析における仮定
を示している。

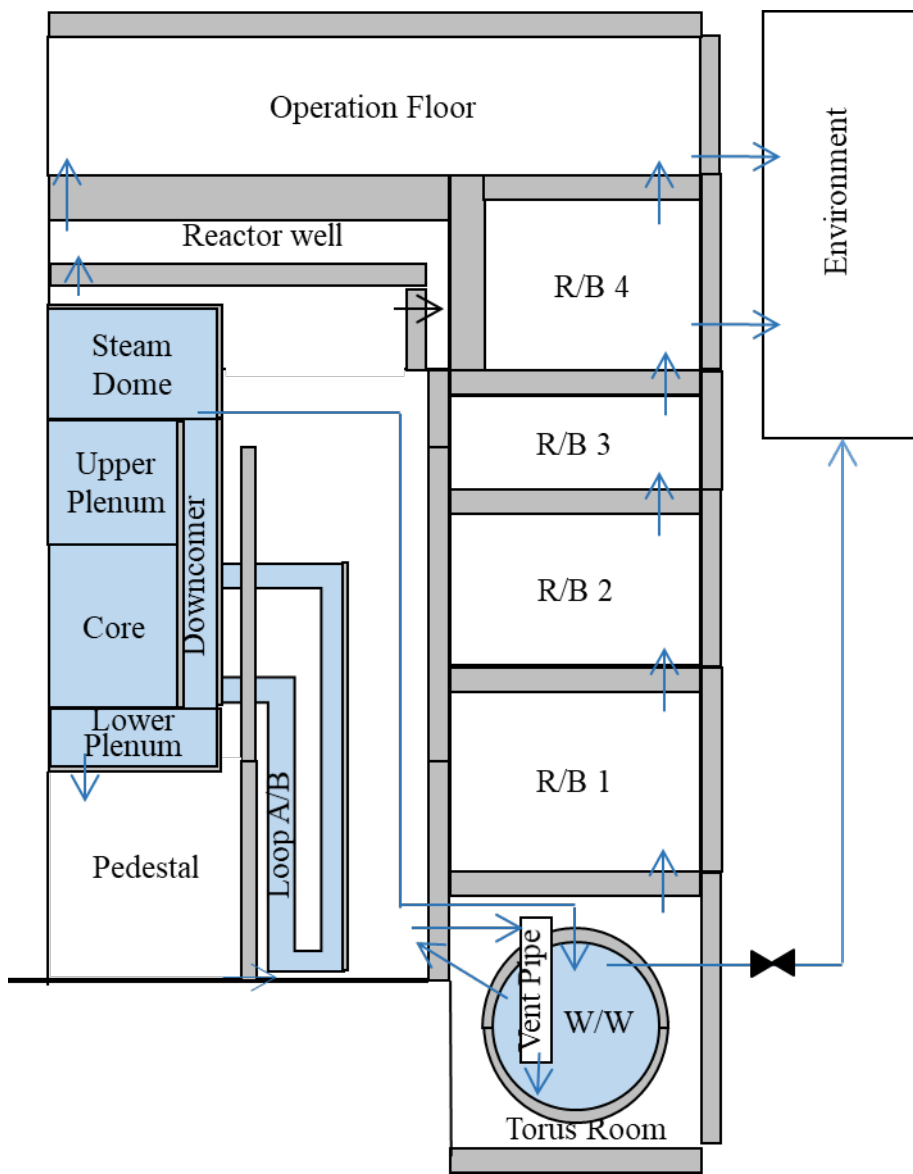


図 2.2.2-1 THALES2/KICHE における 3 号機のノード分割図

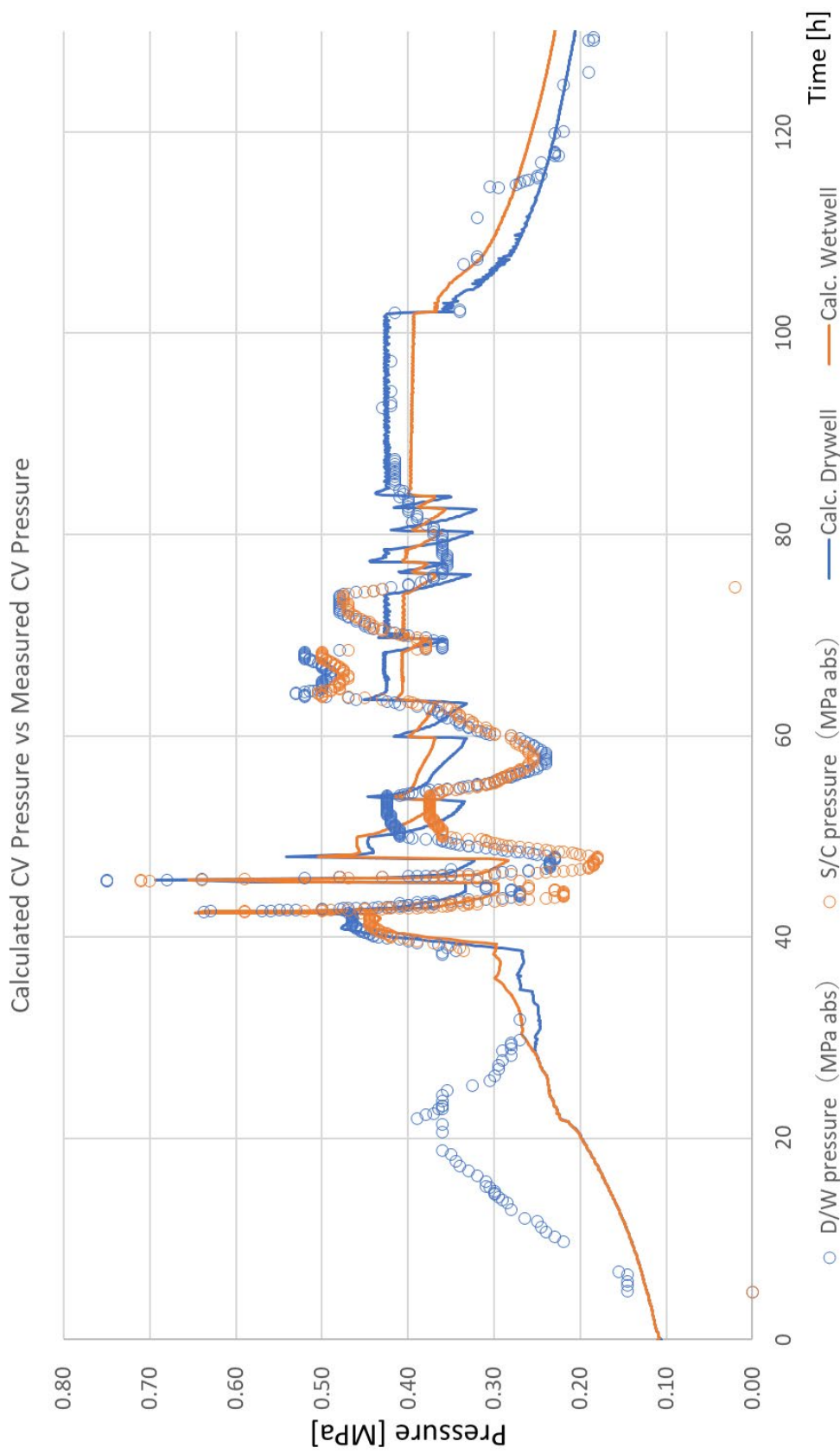


図 2.2.2-2 THALES2/KICHE による 3 号機事故進展解析結果と観測データとの比較
(格納容器圧力)

2.2.3 解析結果

2.2.2 節で仮定した事故進展に従い、セシウムの建屋内移行挙動について記したものを図 2.2.3-1~17 に示す。図 2.2.3-1 に原子炉建屋内に沈着したセシウムの量を示している。

D/W からの漏洩は、原子炉建屋 1 階及び原子炉ウェルを経由したオペレーションフロアへの漏洩であるため、該当箇所及び漏洩先の下層に多く沈着している傾向が伺える。今回の解析で、原子炉ウェルを経由してオペレーションフロアに漏洩する量を増やすため、ヘッドフランジボルトの延伸を始める格納容器圧力の低下及びヘッドフランジガasketの損傷を仮定したが、セシウム量としては主蒸気管が D/W を貫通する部位からの漏洩の方が多結果となった。特に 100 時間以降に仮定した D/W ヘッドフランジガasketの損傷により、ヘッドフランジを経由する D/W 雰囲気は増えているにもかかわらずセシウムは微増であった。これは D/W 内に沈着もしくは浮遊しているセシウム量が少ないためと考えられる。また、3 号機のシールドプラグの隙間に沈着していると推定されている量は、原子力規制庁による推定では 30 PBq ほどとされている。3 号機のセシウム 137 の初期インベントリが 17 乗オーダーであることを考慮すると、本解析結果は過小評価（数 PBq）であるといえる。セシウム放出量に関しては、大部分が格納容器ベントにより W/W に移行するため、格納容器ベント直前の D/W 圧力が上昇したタイミングでセシウムをより多く放出するような注水挙動を検討する必要がある。このため以下の建屋内挙動については傾向を検討するとどめる。

次に沈着箇所として床と壁について考察する。図 2.2.3-2 及び 2.2.3-3 に各フロアの床及び壁への沈着挙動を示す。多くのセシウムは原子炉建屋 1 階及びトールラス室に留まるが、床及び壁への挙動を見ると D/W からの直接の放出先である 1 階には壁に付着し、放出されたセシウムは重力により下層であるトールラス室に移行していく様子が本結果からうかがえる。1 階に沈着しているセシウムの化学種を図 2.2.3-4 及び 2.2.3-5 に示す。床及び壁とも CsOH が支配的であった。その他の化学種の量は CsOH と比較して 1 桁程度小さく、CsI、Cs₂MoO₄ 並びに CsBO₂ と続く。この傾向が異なる階層は、図 2.2.3-12~15 に示すオペレーションフロア及び原子炉ウェルにおける壁への沈着量であった。この 2 つの階層は D/W ヘッドフランジからの漏洩の影響を受けており Cs₂MoO₄ 及び CsBO₂ が多く付着する結果を得た。このように漏洩箇所及び漏洩タイミングの違いから支配的なセシウム化学種の傾向の違いを見ることができる。これら傾向から各フロアの壁における CsOH と Cs₂MoO₄ の比を見ることで D/W 下部からの漏洩か、D/W ヘッドフランジからの漏洩かの情報を得る手掛かりとなる。

次にモリブデンの傾向であるが（図 2.2.3-16 及び 2.2.3-17）、セシウム同様 D/W 下部からの漏洩のタイミングが支配的となっており、建屋 1 階に多くのモリブデンが漏洩する結果となった。1 階における Cs と Mo はモル比でおおよそ 1 : 16 となり非常に多くのモリブデンが検出される可能性がある。本結果と観測される Cs と Mo の比からも漏洩箇所とそのタイミングの違いを類推できる可能性を得た。

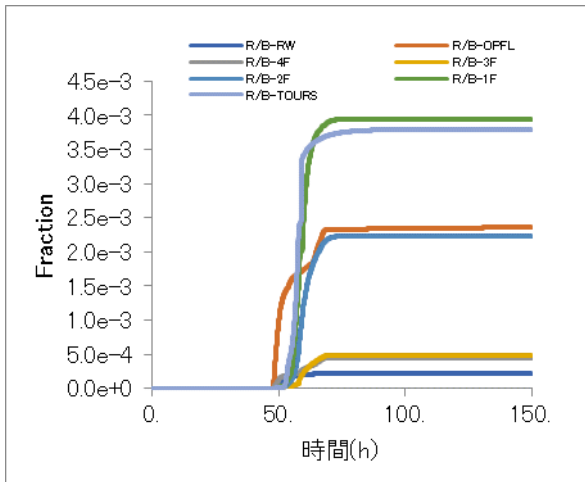


図 2.2.3-1 建屋内沈着セシウム量

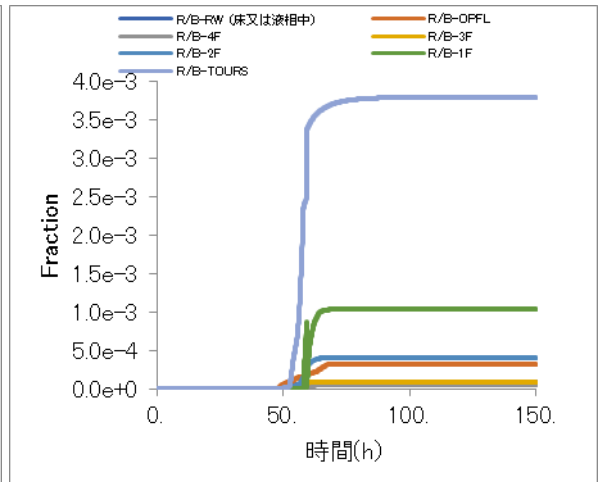


図 2.2.3-2 建屋内床沈着量

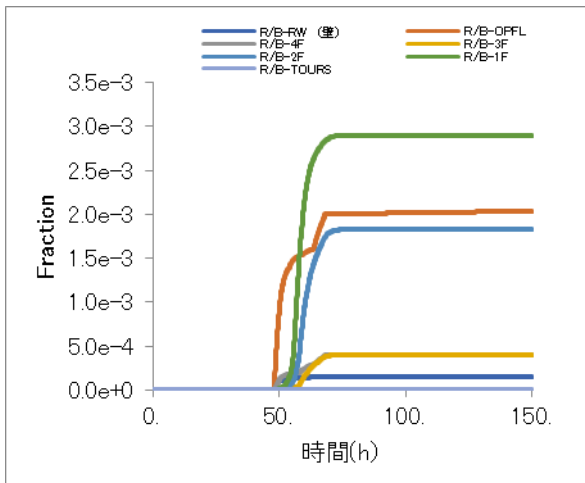


図 2.2.3-3 建屋内各階層壁沈着量

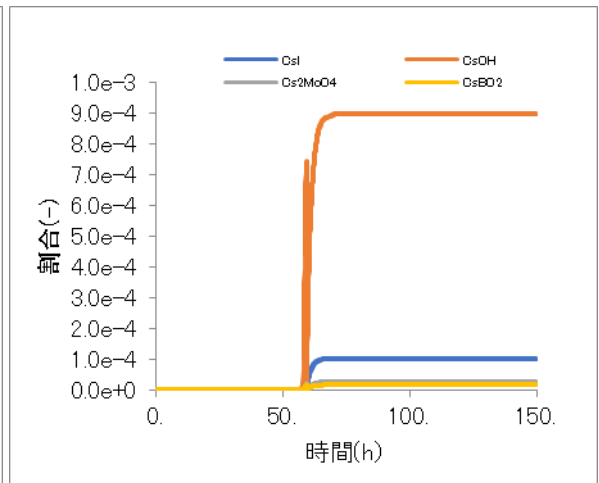


図 2.2.3-4 化学種別 1 階床沈着量

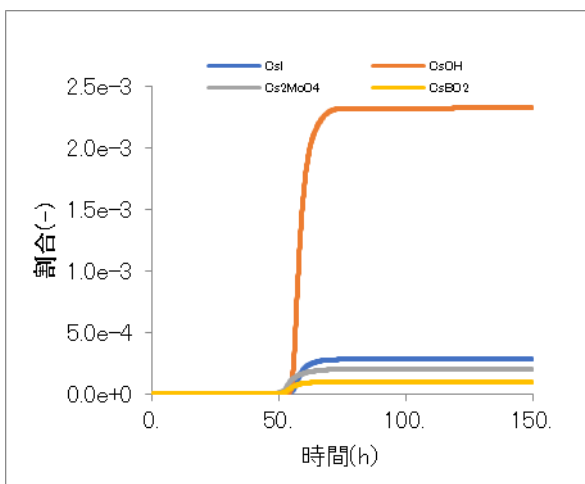


図 2.2.3-5 化学種別 1 階壁沈着量

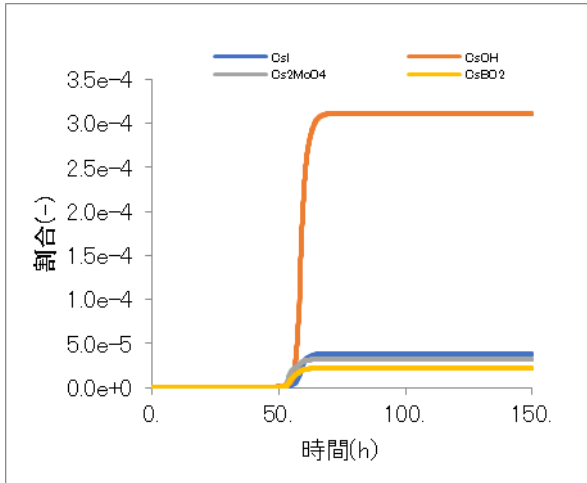


図 2.2.3-6 化学種別 2 階床沈着量

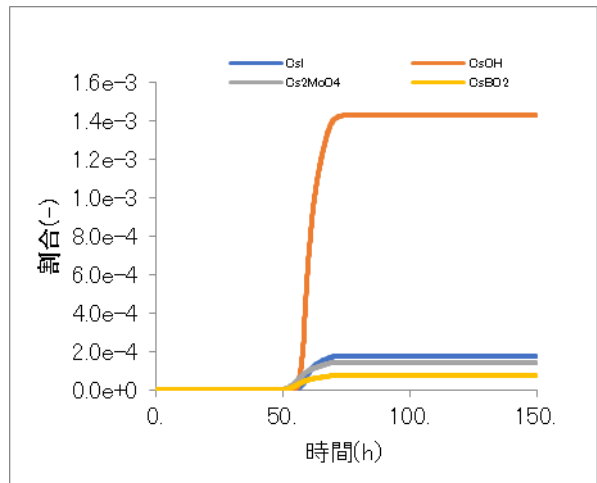


図 2.2.3-7 化学種別 2 階壁沈着量

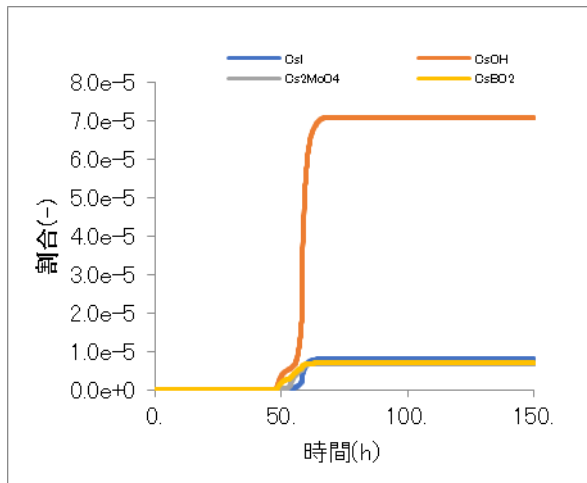


図 2.2.3-8 化学種別 3 階床沈着量

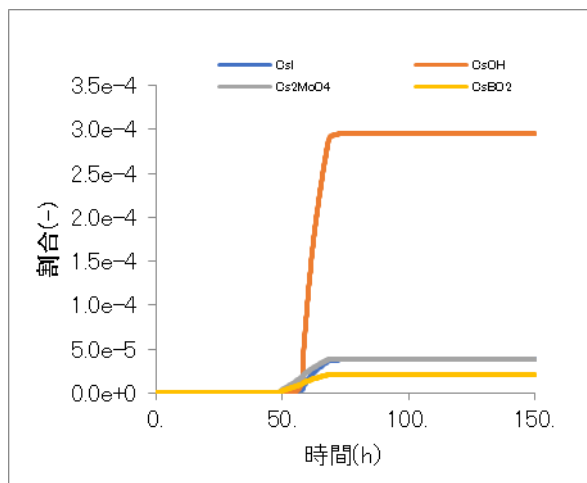


図 2.2.3-9 化学種別 3 階壁沈着量

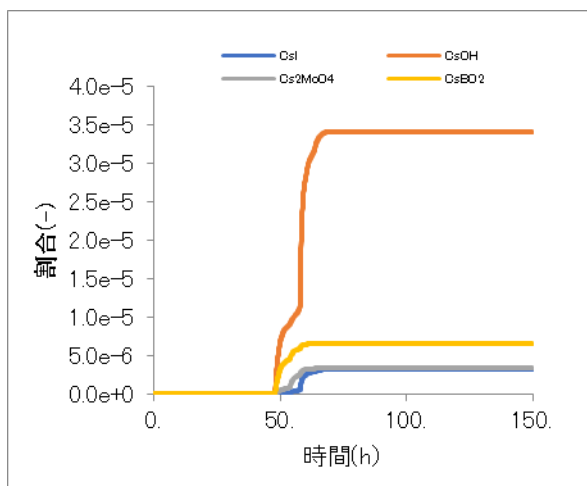


図 2.2.3-10 化学種別 4 階床沈着量

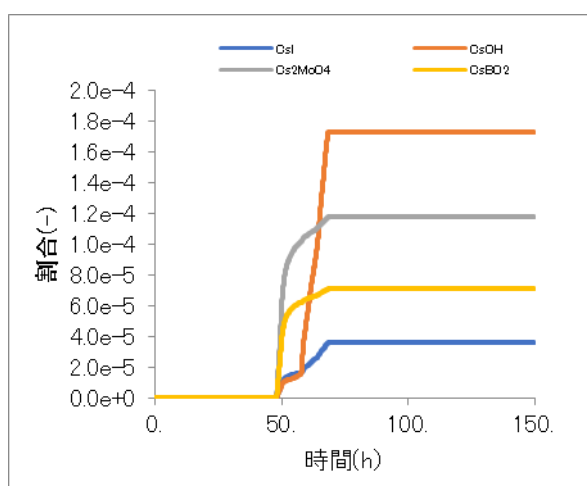


図 2.2.3-11 化学種別 4 階壁沈着量

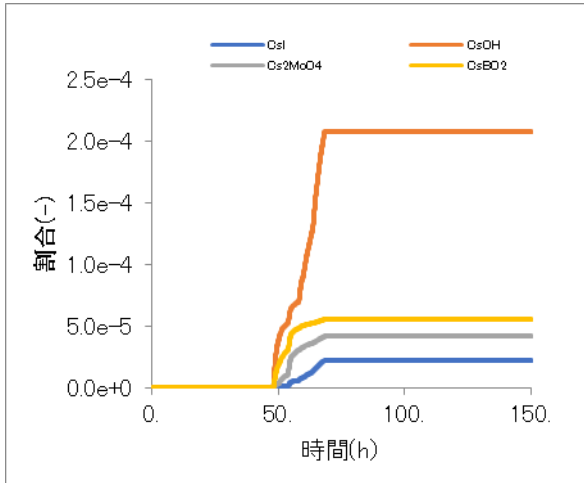


図 2.2.3-12 化学種別オペレーション
フロア床沈着量

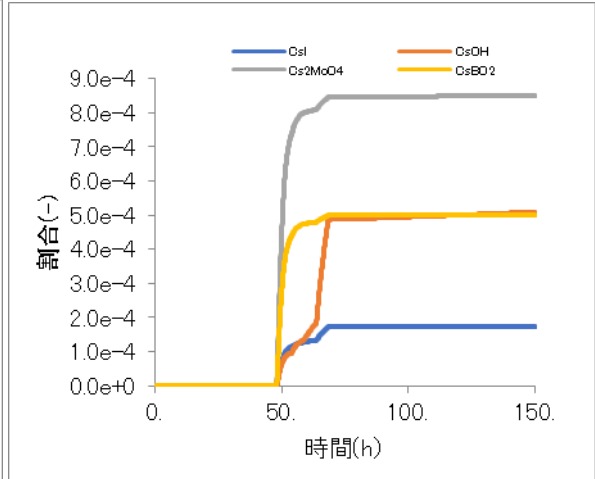


図 2.2.3-13 化学種別オペレーション
フロア壁沈着量

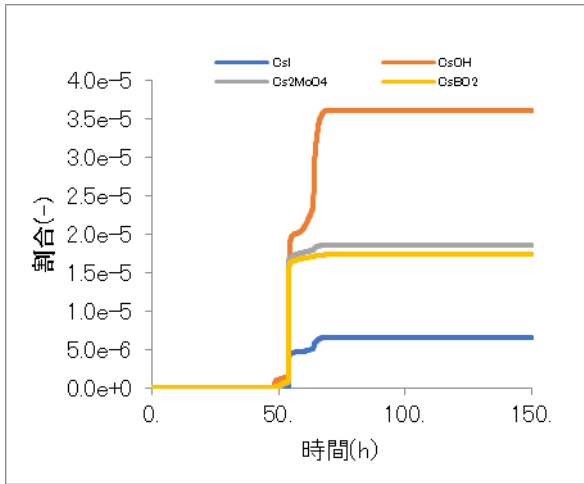


図 2.2.3-14 化学種別原子炉ウエル
床沈着量

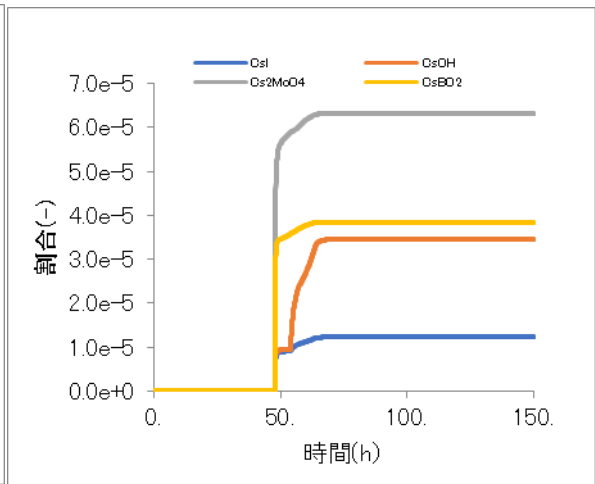


図 2.2.3-15 化学種別原子炉ウエル
壁沈着量

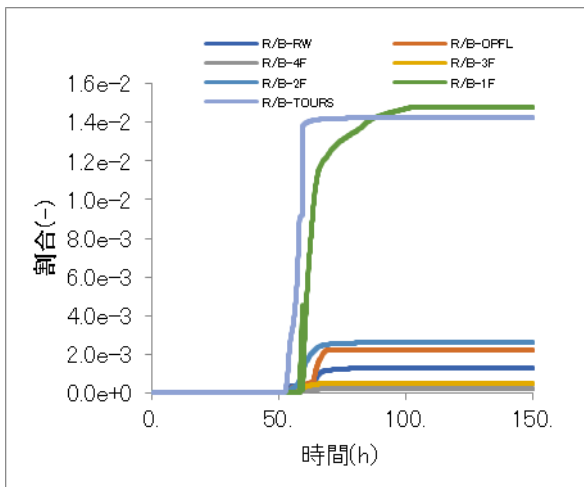


図 2.2.3-16 建屋内モリブデン床沈着量

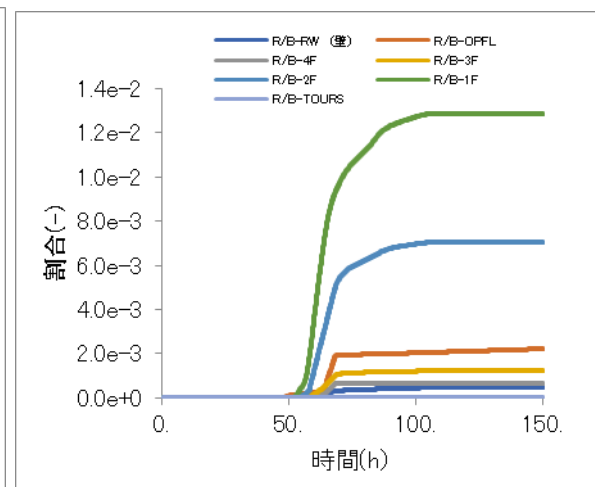


図 2.2.3-17 建屋内モリブデン壁沈着量

2.2.4 まとめ

3号機を対象に、最新版の THALES2/KICHE による事故進展解析を行った。本年度はシールドプラグに高線量率が観測されたことから、ドライウエルのヘッドフランジからの漏洩を促進させるような事故進展を想定した解析を行った。また、この事故進展に基づく建屋内の FP 移行挙動を示した。本結果からセシウム化学種、特に CsOH と Cs₂MoO₄ の比、また、Cs と Mo の比から漏洩箇所及び漏洩タイミングの違いを推察できる可能性を示した。また、シールドプラグ間の空間における FP 移行挙動解析を行うため、本解析結果を境界条件として与え、試解析に着手する。

2.2 の参考文献

- [2.2-1] 石川, 森山, "BWR4/Mark-I プラントのヨウ素化学挙動を考慮した格納容器内ソースターム評価に係わる検討", JAEA-Research 2010-051, 日本原子力研究開発機構, February 2011.
- [2.2-2] Moriyama, et al., "Kiche : A Simulation Tool for Kinetics of Iodine ,Chemistry in the Containment of Light Water Reactors under Severe Accident Conditions (Contract Research)", JAEA-Data/Code 2010-034, Japan Atomic Energy Agency, March 2011.

2.3 関連情報の収集

(1) OECD/NEA の FACE プロジェクト会合

FACE プロジェクトは、OECD/NEA の原子力施設安全委員会（CSNI）に設置された SAREF（Senior Expert Group on Safety Research Opportunities Post-Fukushima）において提案された 1F 事故の調査・分析に係わる 2 つの短期プロジェクト（ARC-F 及び PreADES）を一本化して後継するものであり、令和 4 年 7 月から 令和 8 年 7 月までの 4 年間で予定している。本プロジェクトの主な 3 つのスコープを以下に示す。

- ・スコープ 1：事故シナリオ及び関連する FP 挙動や水素燃焼に係わる詳細な検討
- ・スコープ 2：ウラン含有粒子の特性評価及び廃止措置に向けた燃料デブリ分析技術の確立
- ・スコープ 3：データ及び情報の収集・共有

これら 3 つのスコープにおけるタスクは以下の通りである。

[スコープ 1]

- ・タスク 1a：最近の調査・分析で確認されたソースタームや FP 分布に関する重要な知見の解釈
- ・タスク 1b：原子炉建屋内における特徴的な水素爆発の理解
- ・タスク 1c：不確かさ解析や感度解析を通じたシビアアクシデント解析における不確かさの定量化及びベンチマーク解析によるシビアアクシデント解析コードの予測特性の比較
- ・タスク 1d：環境中への FP 放出タイミング等に係わる評価の改善

[スコープ 2]

- ・タスク 2a：1F 試料で検出された U 含有粒子の形成メカニズムの評価を通じた事故進展と燃料デブリ特性の理解
- ・タスク 2b：実効的かつ信頼性の高い燃料デブリ分析技術と評価方法の構築と標準化
- ・タスク 2c：デブリ取出し作業によって生成する放射性微粒子の挙動調査

[スコープ 3]

- ・タスク 3a：スコープ 1 及び 2 におけるタスクを遂行する上で有用なものを含めたデータや情報の収集・整理
- ・タスク 3b：事故シナリオや廃止措置に関連する課題の理解や分析に必要な追加データや情報の検討

令和 4 年 7 月に実施された第 1 回会合では、それぞれのスコープに関連した課題や今後の取組について議論が行われた。また、令和 5 年 2 月に実施された第 2 回会合では、各タスクの進捗状況について報告があった。

(2) 日本原子力学会 秋の大会

- ・ 1F 燃料デブリ分析に関する報告があった[2.3-1～2.3-5]。誘導結合プラズマ質量分析法（ICPMS/MS）による燃料デブリ超微量分析技術を確立することを目的に、これまでに UO_2 、 $\text{ZrO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び同位体比 50% の ^{57}Fe を含む $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を $\text{U}:\text{Zr}:\text{Fe}=3:1:1$ になるような模擬デブリを作製し、メスバウアー分光、X 線回折、球面収差補正透過電子顕微鏡を用いて模擬デブリ中に存在する Fe や U の格子定数、結晶構造、化学形態等の構造解析への適用性を確認した。燃料デブリ中に含ま

れるアクチノイド等の核種の分析に関して難溶解性物質の溶解で実績のあるアルカリ融解法、新手法である塩化物化学転換法の検討に着手しているとの報告があった。

- ・ また、ALPS 処理水分析についても報告があった[2.3-6]。ALPS 処理水のトリチウム濃度を全量かつ連続的に計測することを目的として、GAGG シンチレータを用いて短時間で測定できる技術開発に着手したもので、シンチレータに効率よく ALPS 処理水を接触させるために配管系を検討し、トリチウムを検出が可能となり、連続性や検出下限値について検討を進めている。

2.3の参考文献

- [2.3-1] 樋口他「燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発(9)概要および模擬デブリ作製」日本原子力学会2022年秋の大会予稿集、2B01 (2022).
- [2.3-2] 本間他「燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発((10)メスバウアー分光ならびにX 線回折を用いた模擬デブリの評価」日本原子力学会2022年秋の大会予稿集、2B02 (2022).
- [2.3-3] 吉田他「燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発(11)球面収差補正透過電子顕微鏡を用いた模擬デブリ粒界偏析の評価」日本原子力学会2022年秋の大会予稿集、2B03 (2022).
- [2.3-4] 鈴木他「燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発(12)燃料デブリ中のアクチノイド分析のための溶解と分離フローシートの検討」日本原子力学会2022年秋の大会予稿集、2B04 (2022).
- [2.3-5] ZhuoRan Ma他「燃料デブリ分析のための超微量分析技術の開発(13)アルカリ融解法を用いたウランとジルコニウムの混合比の異なる模擬デブリの酸溶解特性」日本原子力学会2022年秋の大会予稿集、2B05 (2022).
- [2.3-6] 山本他「福島第一原子力発電所のALPS 処理水海洋放出水を想定したトリチウム連続計測」日本原子力学会2022年秋の大会予稿集、2I12 (2022).

3. 1F 事故分析検討会に係る実施項目

3.1 1F 試料分析

3.1.1 2号機原子炉建屋スミヤ試料分析

3.1.1.1 目的

2号機原子炉建屋内における放射性核種の移行経路を推定するため、2号機原子炉建屋の1階、4階および5階の床で採取されたスミヤ試料について γ 線放出核種、 ^{90}Sr 、 ^{99}Tc 、 Mo 同位体、 U 同位体、 Pu および Am を令和3年度に分析した[3.1.1-1]。本年度は、そのデータの補間のため、2階および3階で採取されたスミヤ試料に対して同様の分析を実施した。

3.1.1.2 試料分割及び分割試料中 Cs 量測定

(1) 試料分割

2号機原子炉建屋の、2階床面試料（U2RB-2FF）および3階床面試料（U2RB-3FF）の2試料を分析対象とした。スミヤ試料の一部を酸により溶液化して核種分析を実施するため、令和3年度にイメージングプレート法により得られた放射能分布に基づき、図3.1.1-1のように4分割した。

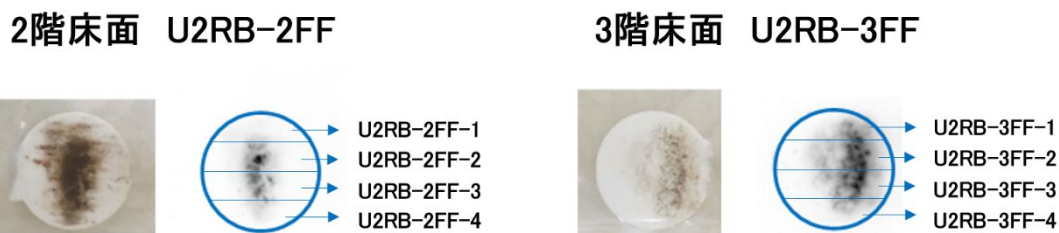


図 3.1.1-1 2号機原子炉建屋内のスミヤ試料の分割位置と分割後試料名

(2) 分割前後の試料中の ^{134}Cs 及び ^{137}Cs 量測定

分割後試料中の核種量分析値から分割前試料の核種量を算出するため、放射性Cs量を指標として分割前後の放射エネルギーを測定した。U2RB-2FF、U2RB-3FFの分割前後の試料、及び分割前試料が封入されていた袋について、Ge半導体検出器を用いて、 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs の放射エネルギーを分析した。各試料100秒で3回測定し、その平均値を表3.1.1-1に示した。

表 3.1.1-1 U2RB-2FF、U2RB-3FF の分割後試料の ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 量

試料名	$^{134}\text{Cs}(\text{Bq})$	$^{137}\text{Cs}(\text{Bq})$	試料名	$^{134}\text{Cs}(\text{Bq})$	$^{137}\text{Cs}(\text{Bq})$
U2RB-2FF-1	1.37E+03	3.89E+04	U2RB-3FF-1	4.82E+02	1.55E+04
U2RB-2FF-2	4.02E+03	1.14E+05	U2RB-3FF-2	7.33E+02	2.36E+04
U2RB-2FF-3	2.81E+03	8.41E+04	U2RB-3FF-3	7.17E+02	2.25E+04
U2RB-2FF-4	5.83E+02	1.63E+04	U2RB-3FF-4	3.20E+02	1.10E+04
U2RB-2FF(袋)	3.09E+03	8.95E+04	U2RB-3FF(袋)	4.97E+02	1.66E+04
分割後試料合計	1.19E+04	3.43E+05	分割後試料合計	2.75E+03	8.92E+04
分割前試料 (袋入) *	1.20E+04	3.51E+05	分割前試料 (袋入) *	2.82E+03	8.93E+04

* : 令和 3 年度に測定

図 3.1.1-2 は、分割後試料合計に対して減衰補正により事故時に換算した ^{134}Cs と ^{137}Cs の放射能濃度の関係を示す。同図には、ORIGEN2 解析結果[3.1.1-2]も併せて示す。2号機原子炉建屋から採取したスミヤ試料の Cs-134/Cs-137 比は、いずれも 2号機炉心の ORIGEN2 解析結果と同程度の値を示している。

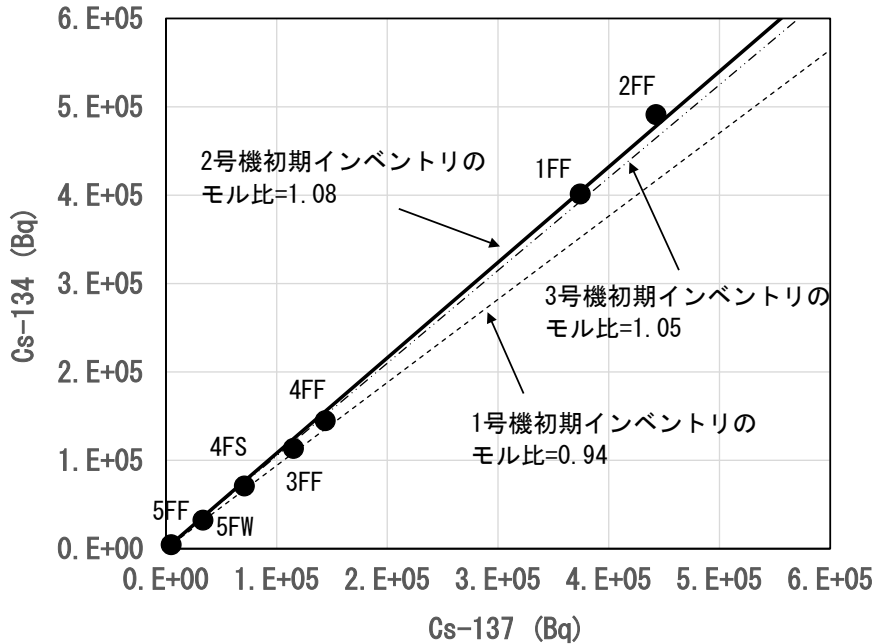


図 3.1.1-2 ^{134}Cs と ^{137}Cs の放射能濃度の関係
(分割後試料合計、減衰補正により事故時に換算)

3.1.1.3 溶液分析

令和3年度に実施した手法により、スミヤろ紙を酸分解して10 mlの1 M 硝酸溶液に調製し、これを各核種の化学分離に供した。化学分離及び測定も令和3年度と同じ手法で実施した。

3.1.1.4 分析結果

γ 線測定のためにビニール袋に封入していたスミヤろ紙を溶解のために袋から取り出すときに一部が袋の中に残る。また、溶解に用いたビーカーにも一部が付着する。加えて、溶解できなかった不溶性残渣がメンブレンフィルター上に残る。それらの各試料におけるCs-137放射エネルギーを表3.1.1-2に示した。ここで、 γ 線測定により放射能濃度を定量する場合には、測定試料と同じ形状の標準線源を用いて効率校正を行う必要がある。しかし、分割された形状のろ紙やビーカーなどの形状の標準線源はないため、形状による差を小さくし、疑似点線源として扱えるようにするために試料を検出器から離して測定を行った。

分割後ろ紙のCs-137放射エネルギーから袋に落ちた分を差し引いたものを基準として算出した各試料のCs-137放射エネルギーの百分率を表3.1.1-3に示す。この結果から、80%以上のCs-137が溶解されていることが確認できた。また、合計の放射エネルギーも90%を超えており、概ねCsについては物質収支が取れていると考えられる。Cs以外の測定対象元素の内、Sr、U、PuおよびAmについては環境試料の分析において硝酸抽出が用いられていることや[3.1.1-3~5]Csの放射エネルギー測定結果では80%以上が溶解液に溶解していることから、本溶解液を分析に供した。

Cs以外の対象核種濃度の測定にあたり、溶解液中の放射性Csを除去するため、AMP処理を実施した。

ここで、分割ろ紙試料の測定においては、放射性Csの放射エネルギーが高いためバックグラウンドが上昇し、 ^{125}Sb は検出されなかったが、放射性Csが溶解によって除去された後の各溶液試料の分析においては ^{125}Sb が検出された。 ^{125}Sb について各試料中の放射エネルギーを表3.1.1-4にまとめた。大部分の ^{125}Sb は不溶性残渣とビーカーで検出されており、溶解液中の濃度は低い。Sbは化学形態によって溶解挙動が異なり、塩酸には比較的溶けるが硝酸にはほとんど溶けないことが知られている。本試験で用いた硝酸による溶解法では、Sbはほとんど溶解しなかったと考えられる。

表 3.1.1-2 各試料中の ^{137}Cs の放射エネルギー (Bq)

試料	分割後ろ紙	袋に落ちた分	ビーカー	不溶性残渣	溶解液 (約 10 ml)
U2RB-2FF-2	1.1E+05	1.6E+04	2.1E+03	7.7E+03	7.7E+04
U2RB-3FF-2	2.3E+04	2.6E+03	3.9E+02	1.3E+03	1.7E+04

表 3.1.1-3 各部分での ^{137}Cs の放射能の百分率(%)

試料	溶解	ビーカー付着	不溶解性残渣	合計
U2RB-2FF-2	82	2	8	92
U2RB-3FF-2	86	2	6	94

表 3.1.1-4 各試料中の ^{125}Sb の放射能量 (Bq)

試料	分割後ろ紙	袋に落ちた分	ビーカー	不溶解性残渣	溶解液 (AMP 処理後)
U2RB-2FF-2	ND	14.81	58.56	162.14	0.66
U2RB-3FF-2	ND	19.37	46.45	57.94	28.92

表 3.1.1-5 にろ紙溶解液中の ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{99}Tc の放射能濃度 (測定時) および Mo 同位体と U 同位体のモル濃度をまとめた。また、Pu と Am の同位体の放射能濃度については表 3.1.1-6 にまとめた。ここで、 ^{239}Pu と ^{240}Pu の α 線のエネルギーは 5.157 MeV と 5.168 MeV であり、スペクトルを弁別できなかったため、 $^{239+240}\text{Pu}$ として求めた。また、比較のために令和 3 年度に分析した 1 階、4 階、5 階の試料の分析値についても記載した。

図 3.1.1-3 に Cs-137 濃度に対して Mo 同位体の合計濃度をプロットした。また、他機関によって報告されている 5 階の養生シートの分析結果[3.1.1-6]も併せて図に示した。直線は炉内の初期インベントリ [3.1.1-2] を示す。Mo/Cs-137 比は、1~4 階の試料では初期インベントリ比に近い傾向を示したが、5 階では初期インベントリ比より高い傾向であった。Do ら[3.1.1-7]は、全交流電源喪失事故シナリオの事故解析結果を用いて圧力容器内の水蒸気領域における酸素ポテンシャルを評価しており、モリブデン酸化物及びモリブデン酸セシウムの化合物が安定に存在する環境と考えられた。また、Mo 同位体は、高温時において酸化物の形態になると燃料から放出され易くなる性質であるため (MoO₃ 酸化物の沸点約 1430 K、金属 Mo の沸点約 4900 K)、今回の Mo/Cs-137 比を考慮すると、Cs₂MoO₄ だけでなく、Mo 酸化物としても多く存在している可能性が示唆された。

表 3.1.1-5 ろ紙溶解液中の ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{99}Tc の放射能濃度(Bq/ml)と Mo 同位体と U 同位体のモル濃度(mol/ml)の測定値

試料名	^{134}Cs	^{137}Cs	$^{90}\text{Sr}^{*5}$	$^{99}\text{Tc}^{*5}$	^{95}Mo	^{96}Mo	^{97}Mo	^{98}Mo	^{100}Mo	^{235}U	^{238}U
	Bq/ml	Bq/ml	Bq/ml	Bq/ml	mol/ml	mol/ml	mol/ml	mol/ml	mol/ml	mol/ml	mol/ml
U2RB- 5FW ^注	8.8 ±1.1*1	286 ±7*1	3.4 ±0.1	0.99 ±0.02	(6.3±0.3) E-12	(3.2±0.1) E-13	(7.1±0.4) E-12	(7.0±0.4) E-12	(7.7±0.4) E-12	(3.3±0.1) E-13	(1.8±0.0) E-11
U2RB- 5FF ^注	2.3 ±0.3*2	69 ±2*2	0.81 ±0.01	0.11 ±0.01	(1.3±0.1) E-12	(6.5±1.9) E-14	(1.4±0.1) E-12	(1.4±0.1) E-12	(1.5±0.1) E-12	(1.3±0.1) E-14	(8.5±0.1) E-13
U2RB- 4FF ^注	163 ±38*3	3680 ±160*3	18 ±1	0.41 ±0.02	(1.8±0.1) E-11	(9.8±0.5) E-13	(2.0±0.1) E-11	(2.0±0.1) E-11	(2.2±0.2) E-11	(2.3±0.2) E-14	(1.4±0.0) E-12
U2RB- 3FF	56±3*4	1700 ±14*4	0.68 ±0.02	0.79 ±0.03	(4.9±0.2) E-12	(5.4±0.7) E-13	(5.5±0.2) E-12	(5.2±0.2) E-12	(5.9±0.2) E-12	(9.6±4.6) E-14	(3.3±0.2) E-12
U2RB- 2FF	270±6*4	7710 ±30*4	0.26 ±0.01	0.30 ±0.01	(1.6±0.4) E-11	(3.0±0.2) E-12	(1.8±0.1) E-11	(1.7±0.1) E-11	(1.9±0.1) E-11	(1.1±0.5) E-13	(4.6±0.3) E-12
U2RB- 1FF ^注	406 ±56*3	9010 ±248*3	341 ±1	0.39 ±0.02	(1.9±0.1) E-11	(1.1±0.2) E-12	(2.1±0.1) E-11	(2.1±0.1) E-11	(2.3±0.1) E-11	(6.0±0.3) E-14	(4.0±0.0) E-12

注：令和3年度の測定値

*1 2021/10/25 測定 *2 2021/10/21 測定 *3 2021/9/15 測定 *4 2022/4/14 測定 *5 2021/11/26 測定

表 3.1.1-6 ろ紙溶解液中の ^{238}Pu 、 $^{239+240}\text{Pu}$ 、 ^{241}Am 、 ^{243}Am の放射能濃度(Bq/ml)の測定値

	放射能濃度 (Bq/ml)			
	^{238}Pu	$^{239+240}\text{Pu}$	^{241}Am	^{243}Am
U2RB-5FW*	0.0674 ± 0.0020	0.0296 ± 0.0013	0.0155 ± 0.0011	0.0071 ± 0.0007
U2RB-5FF*	0.0043 ± 0.0003	0.0018 ± 0.0002	0.0034 ± 0.0002	ND
U2RB-4FF*	0.0130 ± 0.0005	0.0071 ± 0.0004	0.0127 ± 0.0005	ND
U2RB-3FF	0.0162 ± 0.0078	0.0078 ± 0.0007	0.0170 ± 0.0010	0.0021 ± 0.0003
U2RB-2FF	0.0297 ± 0.0014	0.0178 ± 0.0010	0.0249 ± 0.0012	0.0029 ± 0.0004
U2RB-1FF*	0.0223 ± 0.0011	0.0106 ± 0.0008	0.0193 ± 0.0011	ND

*令和3年度の測定値

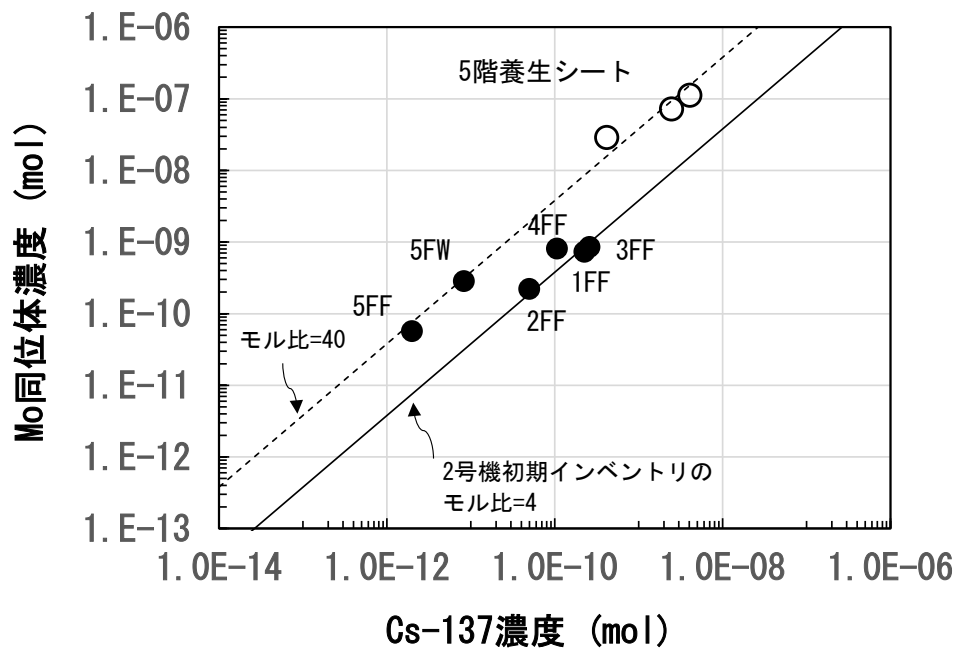


図 3.1.1-3 Mo 同位体と Cs-137 の放射能濃度の関係
(減衰補正により事故時に換算)

3.1.1.5 レーザーアブレーションシステムの導入

溶解作業により放射性核種が損失する可能性があり、これが測定値の不確かさの要因となる。そのため、固体試料を直接分析する手法を開発する目的でレーザーアブレーションシステムを導入した。レーザーアブレーションシステムでは、固体試料にレーザーを照射してプラームを発生させ、そのプラームを ICP-MS に導入して核種分析を行うため、溶解作業を行う必要が無い。今回は NIST の標準試料を用いて測定を実施し、Th などが計数可能であることを確認した。今後はろ紙に既知の元素を添加した試料を調製して測定するとともに、定量性について検討を進める必要がある。

3.1.2 有機材料の熱分解生成気体の分析

3.1.2.1 目的

1F 事故分析検討会にて実施された 3 号機原子炉建屋の水素爆発時の映像分析結果から、爆発時原子炉建屋内には水素だけではなく、有機化合物を含む可燃性ガスが発生していた可能性が示唆されている[3.1.2-1]。この確認のために、可燃性有機ガスの発生源、発生する有機ガスの成分や量について知見を得る必要がある。そこで、BWR 格納容器（ドライウェル）のシール材、ケーブル材、保温材等に使用されている代表的な有機材料に対して熱分解生成気体の分析を行い、有機材料の熱分解により生成されるガスの成分を推定する。今年度試験では、窒素雰囲気および 4%酸素/窒素混合雰囲気下で生成されるガス成分のうち、特に無機ガス及び低分子量の有機ガス成分（炭素数 1～4）に注目してその発生量の定量を試みた。このうち、低分子量の有機ガス成分については、昨年度の東京電力 HD による分析[3.1.2-2]によって水素雰囲気下及び水蒸気雰囲気下での有意量の発生が確認されており、本分析においても比類できる結果が得られるものと期待された。なお、4%酸素/窒素混合雰囲気は事故当時の格納容器内雰囲気を模擬するものであり、また、東京電力 HD により今年度実施される分析試験の条件と統一した雰囲気である。

3.1.2.2 分析対象の有機材料

昨年度試験[3.1.2-3]に引き続き、東京電力 HD より提供された以下の 4 試料を対象とした。図 3.1.2-1 に写真を示す。

- (1) 難燃性エチレンプロピレンゴム：原子炉容器下部制御・計装用エチレンプロピレン絶縁クロロプレンシースケーブル（以下、「PN ケーブル」という。）の絶縁材
- (2) 特殊クロロプレンゴム：原子炉容器下部制御・計装用 PN ケーブルのシース（保護被覆）
- (3) 難燃性特殊耐熱ビニル：高圧動力用架橋ポリエチレン絶縁ビニルシースケーブル（以下、「CV ケーブル」という。）のシース
- (4) ウレタン：原子炉補機冷却水系配管等の保温材

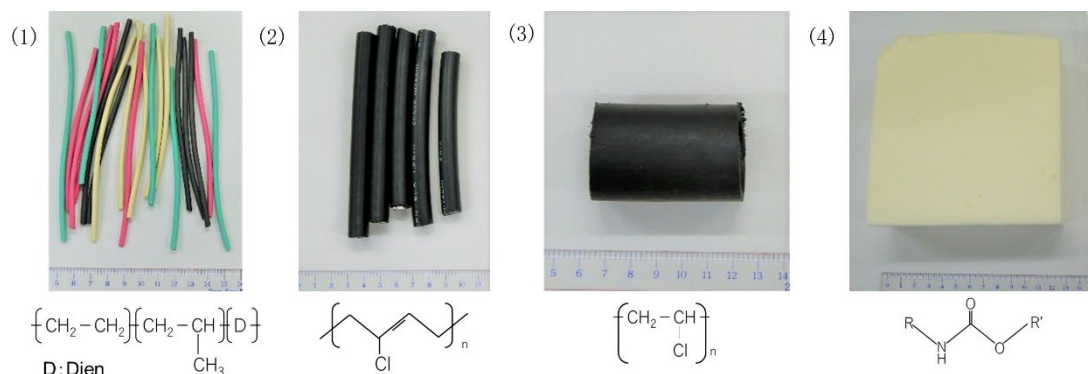


図 3.1.2-1 有機材料の写真（左から、(1)難燃性エチレンプロピレンゴム、(2)特殊クロロプレンゴム、(3)難燃性特殊耐熱ビニル、(4)ウレタン）

3.1.2.3 分析方法

示差熱天秤－質量分析同時測定 (TG-DTA-MS) 装置を使用した熱分解試験により、材料の重量減少量の測定、熱分解が進行する温度帯の区分、発生するガスの定性分析、及び発生する水分の定量分析を実施した。加えて、管状炉とガスクロマトグラフの組合せを用いた水分以外の熱分解生成気体（一酸化炭素、二酸化炭素、水素、酸素、炭素数 1～4 の有機ガス）の定量分析を実施した。これらの分析は、窒素雰囲気および 4%酸素/窒素混合雰囲気 の 2 条件で実施した。

各ガス成分の定量は、各材料の熱分解の進行を TG 測定結果から 3 つの温度帯に区分し、その温度帯ごとに実施した。温度帯の区分を表 3.1.2-1 に示す。なお、窒素雰囲気条件の温度帯区分については昨年度の TG 測定データに基づいて決定した。ただし、管状炉試験における温度コントロール精度の制約により、境界となる温度は 10℃きざみで設定した。また、4%酸素/窒素混合雰囲気条件の温度帯区分については、3.1.2.3 (1)節に記述する TG 測定結果から決定した。これらの温度帯区分の設定は、温度帯 1 および温度帯 2 は熱分解試験において観測される一段階目および二段階目の減重量、温度帯 3 はそれ以降の減重量が終息するまでと概ね相当する。

表 3.1.2-1 各材料の熱分解温度帯区分

試料名	窒素雰囲気条件			4%酸素/窒素混合雰囲気条件		
	温度帯1	温度帯2	温度帯3	温度帯1	温度帯2	温度帯3
難燃性エチレン ロピレン ゴム	室温 ～320℃	320℃ ～400℃	400℃ ～500℃	室温 ～320℃	320℃ ～400℃	400℃ ～600℃
特殊クロロ ロピレン ゴム	室温 ～310℃	310℃ ～400℃	400℃ ～530℃	室温 ～310℃	310℃ ～400℃	400℃ ～600℃
難燃性特 殊耐熱ビ ニル	室温 ～380℃	380℃ ～560℃	560℃ ～800℃	室温 ～380℃	380℃ ～560℃	560℃ ～800℃
ウレタン 系保温材	室温 ～250℃	250℃ ～420℃	420℃ ～580℃	室温 ～250℃	250℃ ～420℃	420℃ ～680℃

(1) TG-DTA-MS による熱分解試験

TG-DTA-MS による分析の目的は以下の 3 つである。

- ・ 4%酸素/窒素混合雰囲気下における材料の熱分解挙動を把握
- ・ 生成した熱分解ガス種の定性分析
- ・ 材料の熱分解にともなう水分 (H₂O) 放出量の定量

一般的に、材料の熱分解は温度の上昇ともなって段階的に進行する点を踏まえ、1つ目の目的においては、熱分解による材料の重量減少量 (TG) を測定し、その挙動に従って熱分解を 3 つの温度帯に区分した。なお、窒素雰囲気条件下における同様の目的の試験は昨年度中に既に実施されており、ここではその結果の再現性を確かめるのみに留めた。

2つ目の目的である熱分解ガス種の定性分析においては、材料の熱分解ともなって生じたガスを質量分析計に導入し、マススペクトルデータ (以下、「MS データ」という。) を得た。取得した MS データとライブラリデータを比較することで、検出されたスペクトルピーク成分の推定を試みた。昨年度試験では、窒素雰囲気に対して同様の定性分析を実施したことを受けて、今年度は 4%酸素/窒素雰囲気における比較のための分析を行った。ただし、本分析手法は、時間 (あるいは温度) に対するリアルタイム性を重視したものであり、使用した分析装置にはガスの分離機構が設置されていない。そのため、複数のガスが同温度で発生した場合の同定は困難である。

3つ目の目的である水分放出量の定量においては、放出量が既知であるシュウ酸カルシウム・一水和物 (鹿特級・関東化学) 試薬をスタンダードとした検量線法を用いた。検量線の横軸には水分放出量を、縦軸には $m/z=18$ におけるマススペクトル強度を取った。

測定には図 3.1.2-2 に示す Bruker AXS 製の TG-DTA2020SA-MS9610 を用いた。また、測定条件を表 3.1.2-2 に示す。

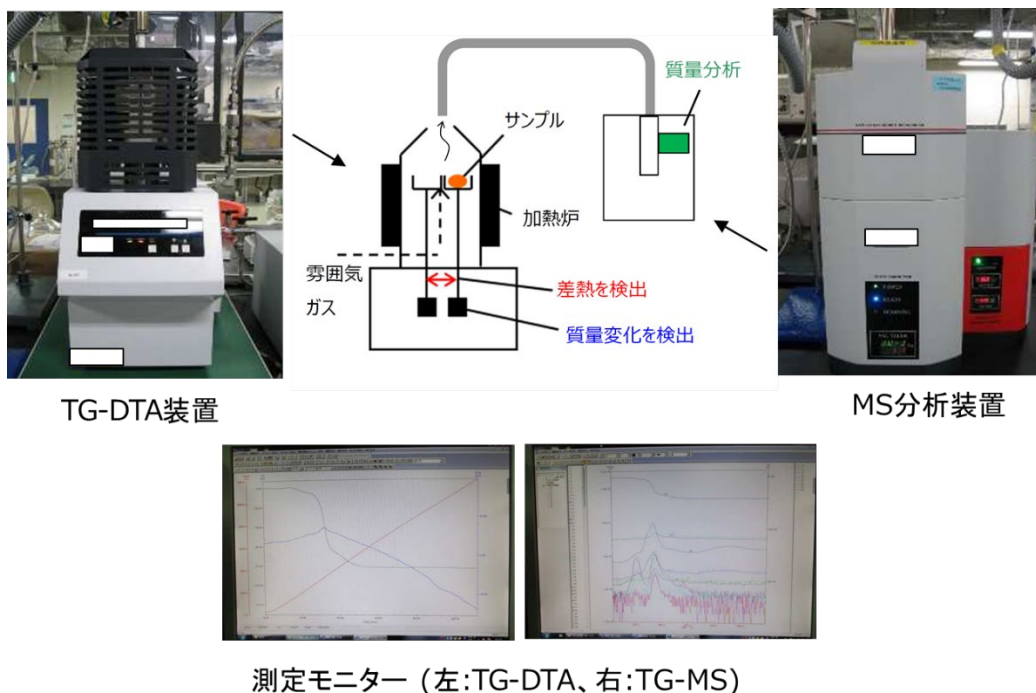


図 3.1.2-2 TG-DTA-MS 装置の写真と測定の概略図

表 3.1.2-2 TG-DTA-MS の測定条件

パン (試料容器)	白金 (開放式)
試料量	約 1.0 mg
ガス捕集温度範囲	室温 ~ 1200°C
昇温速度	10°C/分
雰囲気	窒素ガス 及び 4%酸素/窒素混合ガス (流量 200 mL / 分)
イオン化法	電子イオン化 (EI)
m/z の走査範囲	2 ~ 200

(2) 管状炉-クロマトグラフ分析による熱分解ガス成分の定量

本分析の目的は、熱分解ガス中に含まれる一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO₂)、水素 (H₂)、酸素 (O₂)、及び炭素数 1~4 の有機ガスの定量である。本分析で用いた装置のセットアップを図 3.1.2-3 に示す。本分析では、管状炉内に試料を設置後、一定の流量で雰囲気ガスを流しながら加熱・昇温し、発生した熱分解ガスをガスバッグに捕集した。表 3.1.2-3 に試料加熱時の諸条件を示す。なお、試料量は、次式で計算される評価値 (単位試料量あたりのガス滞留時間を示唆する) を東京電力 HD で実施される試験結果と比較検討できるようにするため、140 mg とした。

$$\text{評価値(分/g)} = \text{試料室容積(ml)} \div \text{キャリアガス流量(ml/分)} \div \text{試料量(g)}$$

また、ガス捕集は 1 回の試料の加熱につき表 3.1.2-1 に示した 3 つの温度帯にてそれぞれ実施した。捕集されたガス成分の同定及び定量は、熱伝導度検出計 (TCD)、水素炎イオン化検出器 (FID)、質量分析計 (MS) を備えた各ガスクロマトグラフ (以下、それぞれ「GC-TCD」、「GC-FID」、「GC-MS」という。) のいずれか又は複数を組合せて用いることで実施した。表 3.1.2-4 に各ガス成分に対する定量手法の一覧を示す。このうち、低分子量の有機ガス成分については GC-FID により検出された化合物を定量し、GC-MS による分析は化合物の同定と GC-FID により検出できない化合物の有無を調べるために実施した。また、GC-FID で検出されたすべての化合物種に対して標準試料を入手して検量線を作成することは困難なため、以下の代替手法を用いた。すなわち、炭素数 1~3 の化合物種の定量では同じ化合物の標準試料によって作成した検量線を使用し、炭素数 4 以上の化合物の定量には n-ブタンで作成した検量線を使用した。また、炭素数 4 以上の化合物の中には、ガスクロマトグラム上でピークを完全に分離することができないものが存在した。このような複合ピークの多くは直鎖の炭化水素のうち、二重結合の位置が異なる異性体が連なって検出されているものである。そのため、複合ピークを持つ化合物の定量の際には、各ピーク強度を合算して n-ブタンの検量線で換算した。なお、GC-TCD 及び GC-FID には島津製作所製の GC2014 を、GC-MS には Agilent 製の GC6890/5973 を用いた。

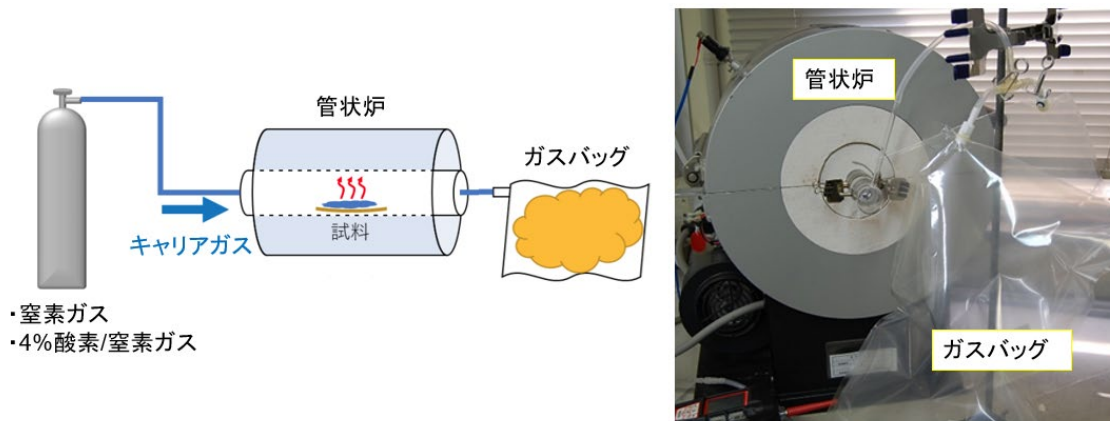


図 3.1.2-3 管状炉-クロマトグラフ分析で用いたセットアップの写真と概略図

表 3.1.2-3 管状炉-クロマトグラフ分析における加熱条件

試料量	約 140 mg
ガス捕集範囲	表 3.1.2.3-1 を参照
昇温速度	10°C/ 分
雰囲気	窒素ガス 及び 窒素/4%酸素混合ガス (流量 100 mL / 分)

表 3.1.2-4 定量したガス成分および手法

定量成分	手法
一酸化炭素	GC-TCD 法
二酸化炭素	GC-TCD 法
水素	GC-TCD 法
酸素	GC-TCD 法
低分子量の有機ガス	GC-FID 法及び GC-MS 法

3.1.2.4 分析結果

(1) 難燃性エチレンプロピレンゴム (PN ケーブルの絶縁材)

(a) TG-DTA-MS による熱分解試験の結果

TG 分析結果を図 3.1.2-4 及び表 3.1.2-3 に示す。窒素雰囲気における分析結果は昨年度に実施されたものである。一段階目および二段階目の減量挙動は両雰囲気と同様の結果となった。一方で、三段階目以降の減量挙動に雰囲気条件の差異が大きく現れた。窒素雰囲気の三段階目では急激に減量した後に約 500°C でプラトーに到達した。約 1100°C から四段階目の減量が生じ、-72% に到達した時点で測定が終了した。一方、4%酸素/窒素雰囲気では三段階目と四段階目を経て約 600°C でプラトーに到達した。その後、窒素雰囲気の場合と同様に 1100°C 付近で再び減量が始まり (五段階目)、計測終了時における減量は -74% であった。三段階目以降での減量挙動の違いに関する解釈として、材料表面での酸化反応の影響が考えられ得る。材料の酸化反応による熱分解しにくい中間生成物の生成を仮定することにより、4%酸素/窒素雰囲気における重量減少速度の低下や、第三段階目-第四段階目間の境界となった変曲点の出現を説明できる可能性がある。

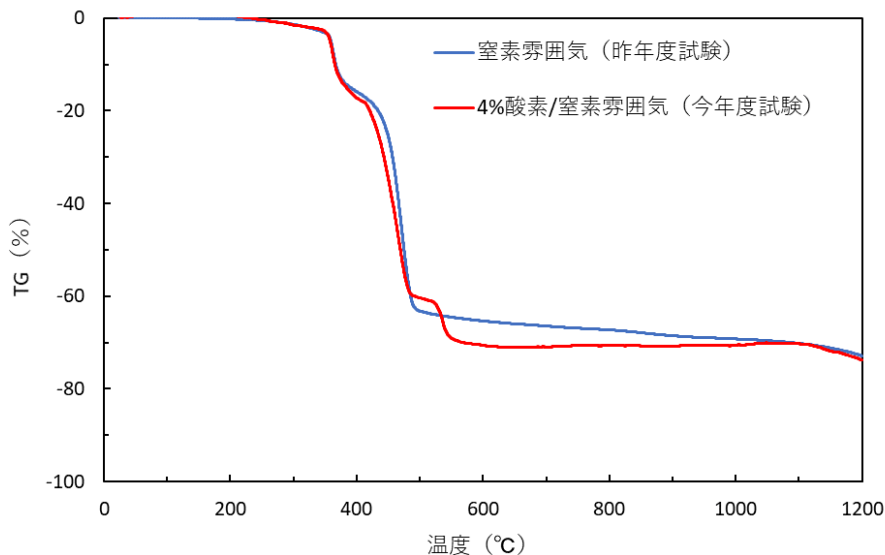


図 3.1.2-4 難燃性エチレンプロピレンゴムの TG 分析結果
(昇温速度 10°C/min)

表 3.1.2-3 難燃性エチレンプロピレンゴムの TG 分析結果 (昇温速度 10°C/min)

雰囲気条件	TG (mass%)				
	一段階目	二段階目	三段階目	四段階目	五段階目
窒素 (昨年度試験)	-2.9 (at 321°C)	-17 (at 395°C)	-65 (at 500°C)	-72 (at 1200°C)	
4%酸素/窒素 (今年度試験)	-1.9 (at 320°C)	-18 (at 406°C)	-61 (at 505°C)	-71 (at 601°C)	-74 (at 1200°C)

MS データの例を図 3.1.2-5 に、解析例を図 3.1.2-6 に示す。また、推定された発生ガス一覧を表 3.1.2-4 に示す。表中には比較のため、昨年度試験において窒素雰囲気下で生成したガスの推定結果も併記した。推定された生成ガスは、窒素雰囲気下と 4%酸素/窒素雰囲気下では概ね同様であった。差異としては、4%酸素/窒素雰囲気下では水の検出強度が増加する傾向が確認された。両雰囲気とも、有機ガスの発生が検出されたのは二段階目と三段階目であり、一段階目および四段階目以降は無機ガスを主とする放出が示唆された。MS データの詳細は Appendix 中の A-2 節を参照されたい。

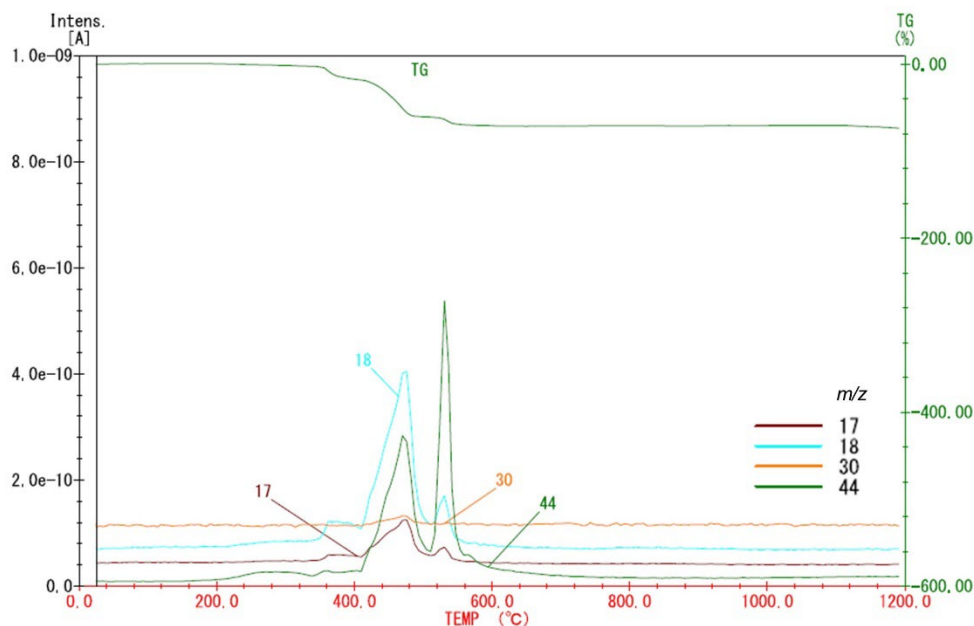


図 3.1.2-5 難燃性エチレンプロピレンゴムの MS データの例
(4%酸素/窒素混合雰囲気)

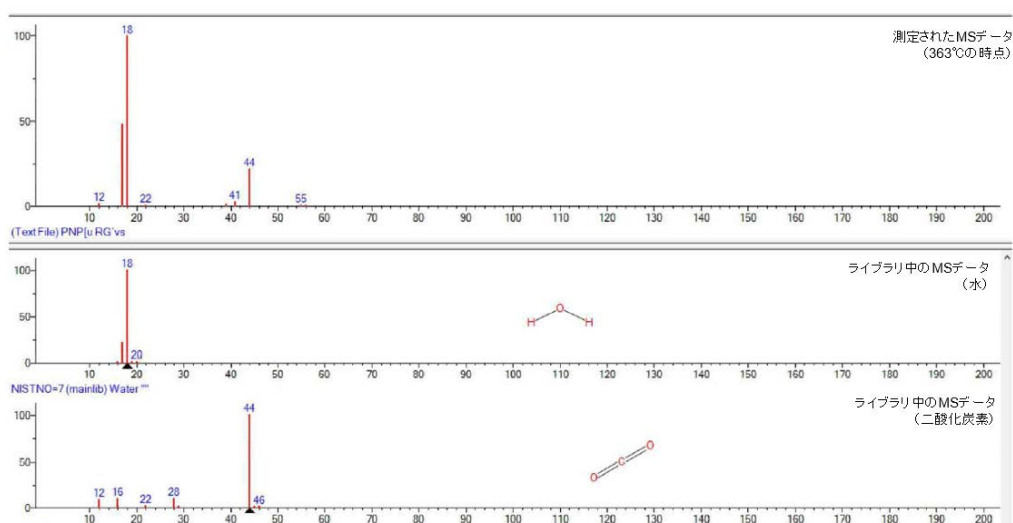


図 3.1.2-6 難燃性エチレンプロピレンゴムの MS データの解析例
(4%酸素/窒素混合雰囲気)

表 3.1.2-4 難燃性エチレンプロピレンゴムの熱分解ガスの推定結果

雰囲気条件	推定された発生ガス				
	一段階目	二段階目	三段階目	四段階目	五段階目
窒素雰囲気 (昨年度試験)	室温～ 320℃	320℃～ 400℃	400℃～500℃	500℃～ 1200℃	
	二酸化炭素	水 二酸化炭素 1-ブテン	水素 水 一酸化窒素 二酸化炭素 C7炭化水素 ベンゼン トルエン	二酸化炭素	
4%酸素/窒素雰囲気 (今年度試験)	室温～ 320℃	320℃～ 410℃	410℃～510℃	510℃～ 600℃	600℃～ 1200℃
	二酸化炭素	水 二酸化炭素 1-ブテン	水素 水 二酸化炭素 C7炭化水素 ベンゼン トルエン	水 二酸化炭素	二酸化炭素

水の定量結果を表 3.1.2-5 に示す。表中では定量値を材料の初期重量 (約 1.0 mg) で除算して wt% で示している。窒素雰囲気においては合計 4.6%、4%酸素/窒素雰囲気では合計 34.2% となった。4%酸素/窒素雰囲気では、材料由来の水素とキャリアガス中の酸素の反応による水の生成があったことが示唆される。特に 400℃以上の温度帯 3 (TG 分析における三段階目以降) において両雰囲気の差が顕著であった。

表 3.1.2-5 難燃性エチレンプロピレンゴムの水の定量結果

雰囲気条件	水の定量結果 (wt%)		
	温度帯 1 (一段階目)	温度帯 2 (二段階目)	温度帯 3 (三段階目以降)
窒素雰囲気	0.5	1.2	2.9
4%酸素/窒素雰囲気	1.6	4.0	29

(b) 管状炉・クロマトグラフ法による熱分解ガス成分の定量結果

表 3.1.2-6 に酸素の定量結果を示す。表において操作ブランクとは、試料を設置せずに加熱をして酸素濃度値を測定したものである。酸素の収支に関する現象には、雰囲気から試料への付加、試料からの放出、雰囲気中における他のガスと化合等があるが、今回の分析精度を踏まえるとこれらを詳細に議論することはできない。ここでは、捕集ガスバッグ中の酸素濃度の分析結果を示すまでに止める。表中の値は vol% であることに注意されたい。測定結果は高温域で雰囲気中の酸素の消費量が大きくなることを示唆している。なお、表中の温度帯 1 の酸素濃度が雰囲気条件及び試料の有無に関わらず系統的に高い原因としては、試験開始時にライン内に残存していた大気ガスがガスバッグ中に捕集されたものと考えられる。試験開始前にはキャリアガスによるパージ操作を行ったが、わずかに影響が残ったものと思われる。

表 3.1.2-6 難燃性エチレンプロピレンゴムの酸素の定量結果

試験条件	温度帯	捕集ガスバッグ中の酸素濃度 (vol%)	
		窒素雰囲気	4%酸素/窒素 雰囲気
試料なし (操作ブランク)	温度帯 1	0.5	4.2
	温度帯 2	0.2	4.0
	温度帯 3	0.2	4.0
試料あり (難燃性エチレン プロピレンゴム)	温度帯 1	0.4	4.2
	温度帯 2	0.2	3.8
	温度帯 3	0.1	2.7

表 3.1.2-7 に一酸化炭素、二酸化炭素、水素の定量結果を示す。定量値は試料の初期重量（約 140 mg）に対する wt% で示している。すなわち、wt% の導出は次式による。このうち、ガスバッグ中の濃度（g/L）がガスクロマトグラム上での信号強度を検量線によって換算した値である。

$$\text{定量値(wt\%)} = \frac{\text{ガスバッグ中の濃度 (g/L)} \times \text{ガスバッグに捕集されたガス量 (L)}}{\text{試料の初期重量 (g)}} \times 100$$

また、不等号を付した値は検出限界以下であったことを示している。二酸化炭素については、高温域において窒素雰囲気よりも 4%酸素/酸素雰囲気で定量値が大きくなった。これらの結果は材料に含まれる炭素の酸化反応を示唆しており、一酸化炭素の定量値もこれと同様の傾向を示している。なお、ガスバッグに捕集された水素の一部は、その分子サイズの小ささゆえにバッグ表面を透過して漏洩した可能性が否定できない。そのため、水素の定量値については参考値に留める扱いが妥当であると考えられる。

表 3.1.2-7 難燃性エチレンプロピレンゴムの
一酸化炭素、二酸化炭素、水素の定量結果

ガス成分	温度帯	定量値 (wt%)	
		窒素雰囲気	4%酸素/窒素 雰囲気
一酸化炭素	温度帯 1	< 1	< 1
	温度帯 2	< 1	< 1
	温度帯 3	< 1	4
二酸化炭素	温度帯 1	< 1	< 1
	温度帯 2	< 1	< 1
	温度帯 3	< 1	15
水素 (参考値)	温度帯 1	< 0.001	< 0.001
	温度帯 2	0.003	0.004
	温度帯 3	0.052	0.090

図 3.1.2-7~10 に GC-FID 及び GC-MS によるクロマトグラムを示す。図中の丸番号及び丸囲いのアルファベットはクロマトグラム上に現れた主なピークの識別子であり、表 3.1.2-8 中の同じ文字に対応する。表中には各ピークに相当すると推定された化学種及びその定量値を併記した。また、Appendix 中の A-3 節には、マススペクトルに基づく各ガス成分の同定例を示す。

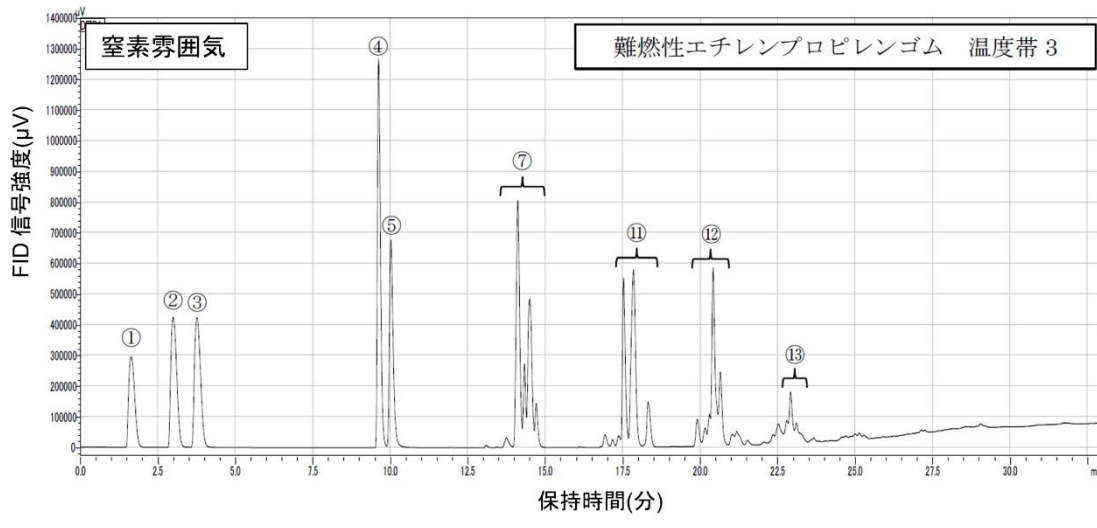
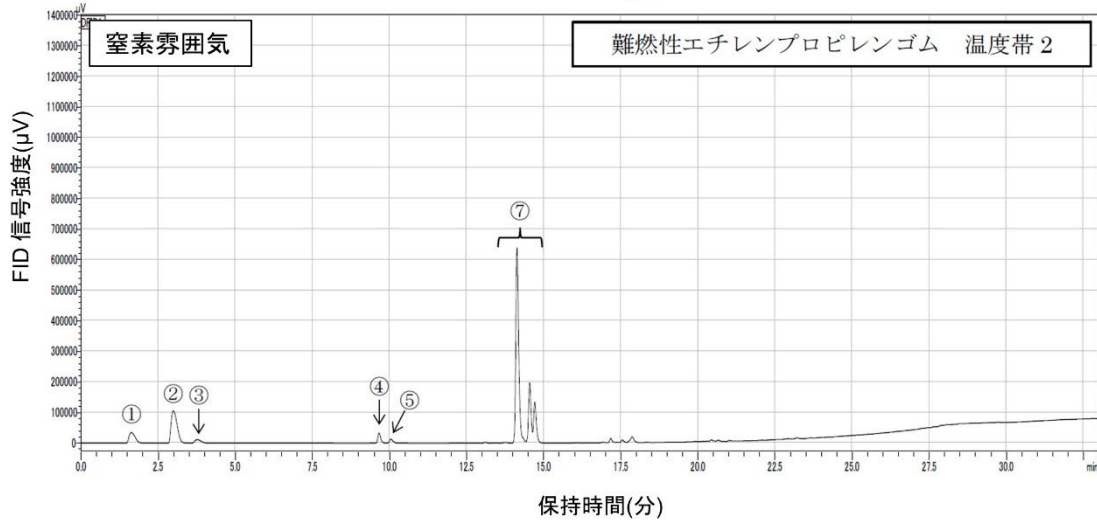
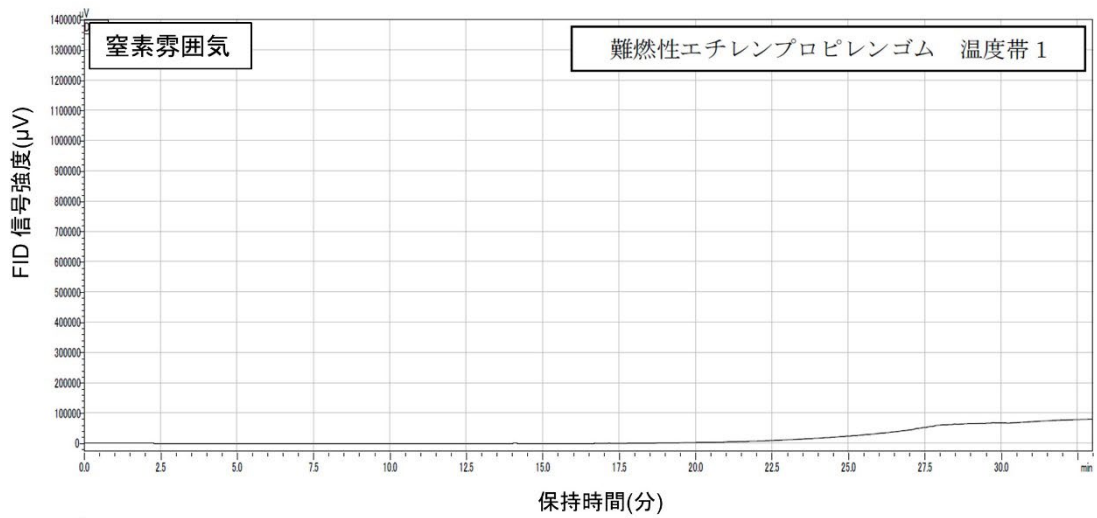


図 3.1.2-7 難燃性エチレンプロピレンゴムの GC-FID クロマトグラム
(窒素雰囲気)

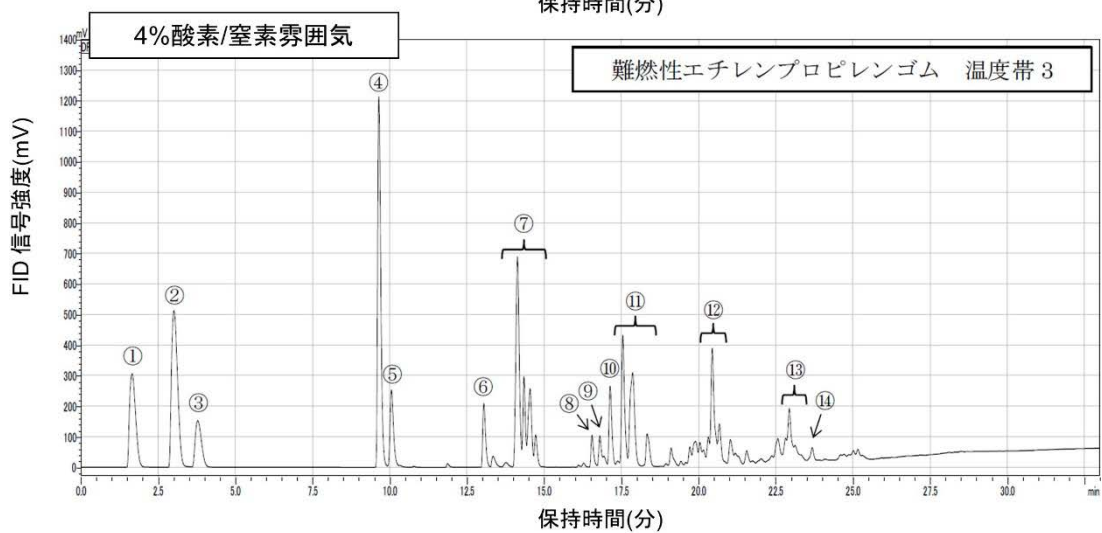
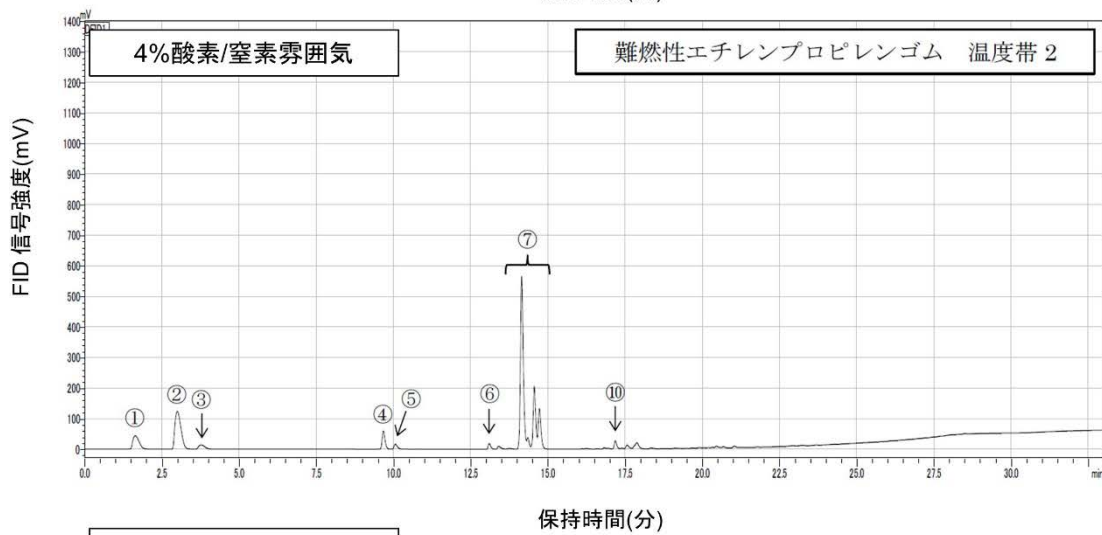
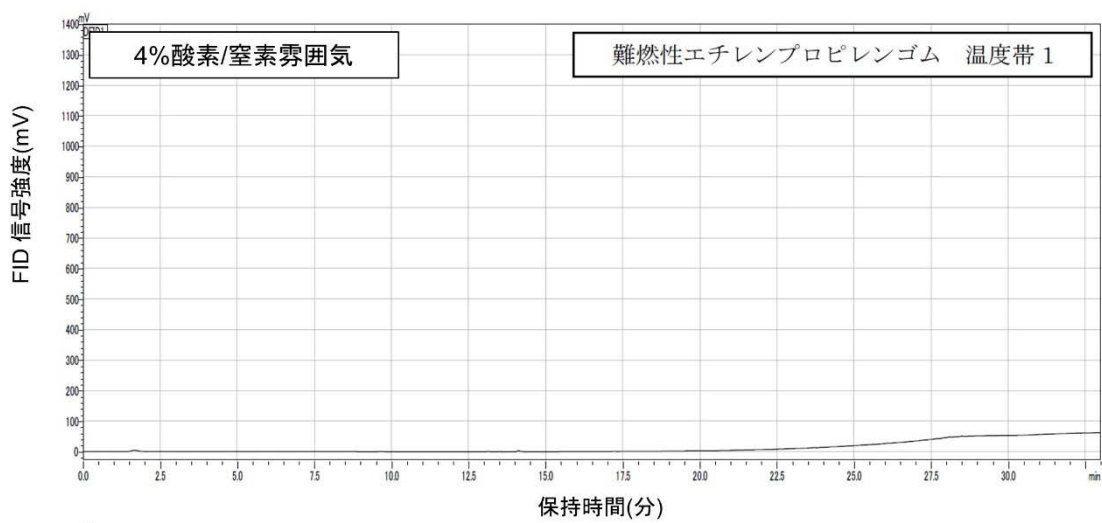


図 3.1.2-8 難燃性エチレンプロピレンゴムの GC-FID クロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気)

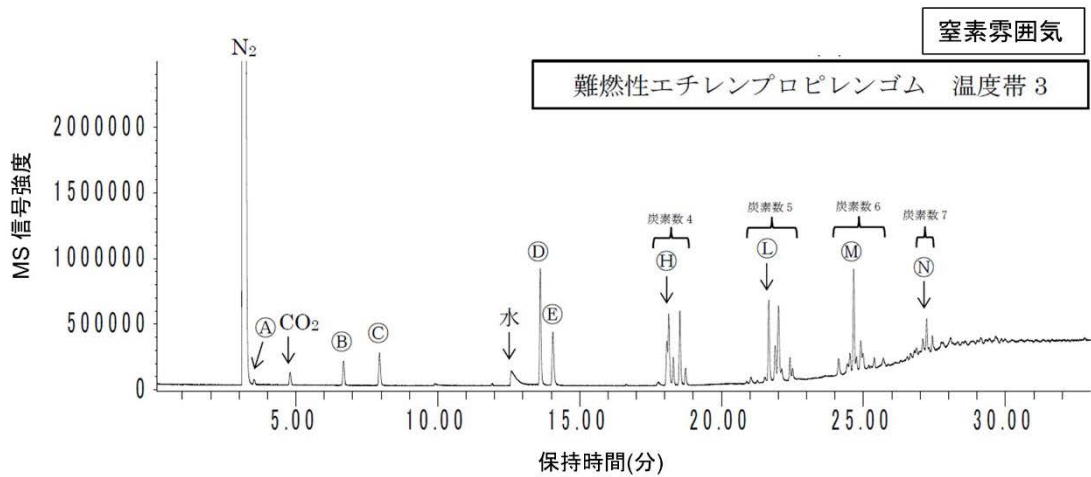
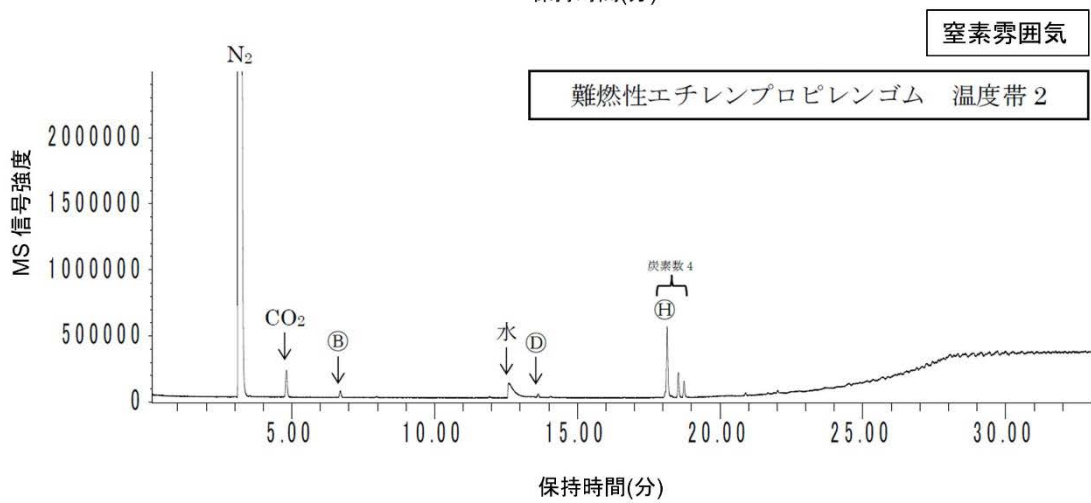
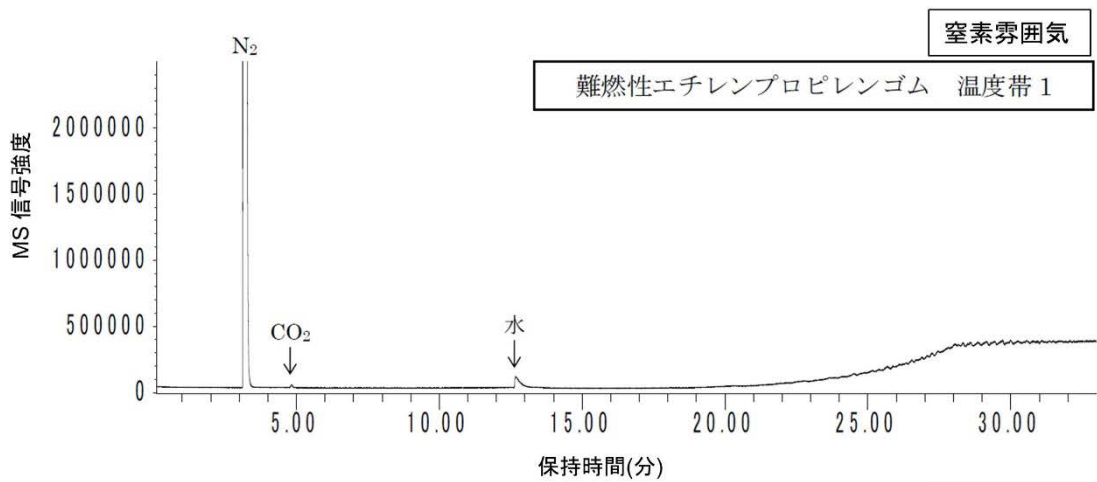


図 3.1.2-9 難燃性エチレンプロピレンゴムの GC-MS クロマトグラム
(窒素雰囲気)

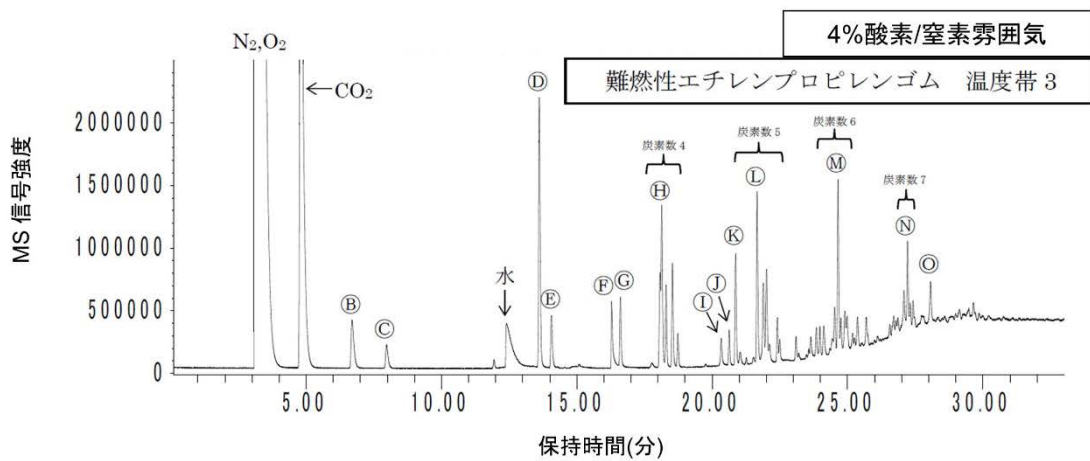
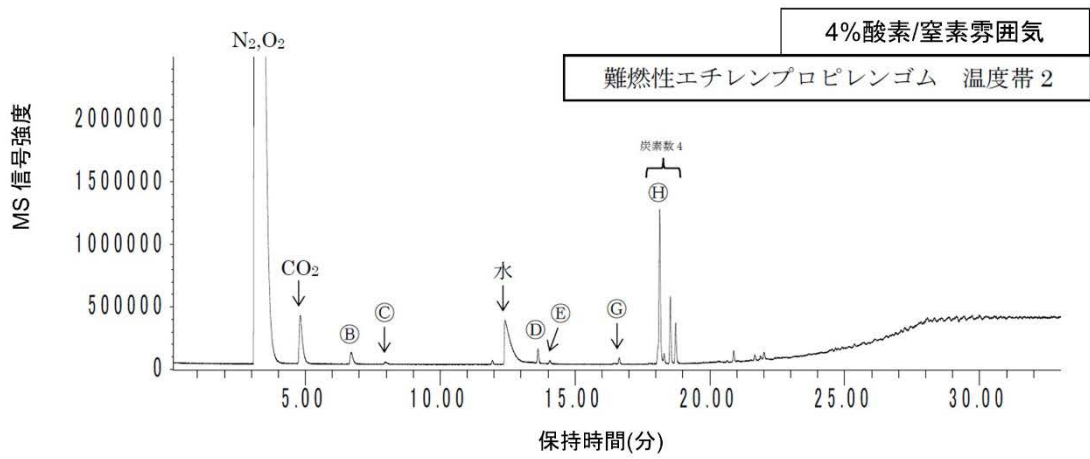
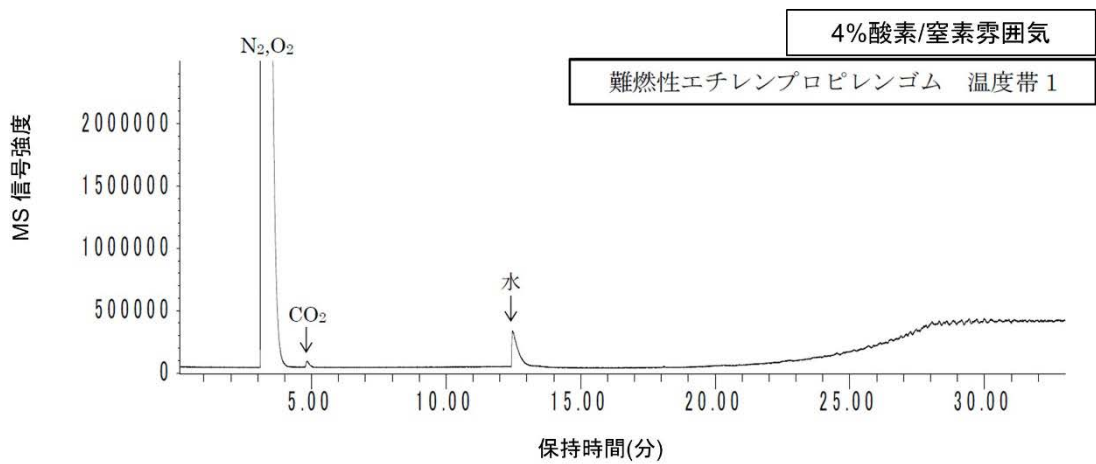


図 3.1.2-10 難燃性エチレンプロピレンゴムの GC-MS クロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気)

表 3.1.2-8 難燃性エチレンプロピレンゴムのクロマトグラム分析結果

GC-FID ピーク ID	GC-MS ピーク ID	推定化学種	定量値(wt%)		
			温度帯	窒素 雰囲気	4%酸素/ 窒素 雰囲気
①	Ⓐ	メタン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	0.3	0.5
②	Ⓑ	エチレン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	0.3	0.8
③	Ⓒ	エタン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	0.3	0.2
④	Ⓓ	プロピレン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	0.5	1.0
⑤	Ⓔ	プロパン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	0.3	0.2
非検出	Ⓕ	二酸化硫黄	温度帯 1	未定量	未定量
			温度帯 2	未定量	未定量
			温度帯 3	未定量	未定量
⑥	Ⓖ	アセトアルデヒド (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	0.2
⑦	Ⓕ	炭素数 4 の異性体群 (※2)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	0.3	0.3
			温度帯 3	0.8	1.1
⑧	Ⓖ	アクロレイン (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑨	Ⓖ	プロピオンアルデヒド (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1

※1：定量値は n-ブタンの検量線によるもの

※2：定量値はピーク強度を合算した後、n-ブタンの検量線により換算したもの

表 3.1.2-8 難燃性エチレンプロピレンゴムのクロマトグラム分析結果 (続き)

GC-FID ピーク ID	GC-MS ピーク ID	推定化学種	定量値(wt%)		
			温度帯	窒素 雰囲気	4%酸素/ 窒素 雰囲気
⑩	Ⓚ	アセトン (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	0.2
⑪	Ⓛ	炭素数 5 の異性体群 (※2)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	0.6	0.8
⑫	Ⓜ	炭素数 6 の異性体群 (※2)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	0.4	0.5
⑬	Ⓝ	炭素数 7 の異性体群 (※2)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	0.1	0.3
⑭	Ⓞ	トルエン (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1

※1 : 定量値は n-ブタンの検量線によるもの

※2 : 定量値はピーク強度を合算した後、n-ブタンの検量線により換算したもの

管状炉による加熱試験では、図 3.1.2-11 に示すようにタール状の物質が流路上に残されていることが確認された。タール状物質が多く残されていた箇所は、管状炉からの出口周辺の配管部分である。管状炉の出口周辺は炉内中央に比べて低温となり、配管部分はヒーター加熱をしていなかったため、通過するガスは室温にて冷却されることになる。これらの点を考慮すると、タール状物質の由来は、熱分解ガス中の低沸点成分がキャリアガス温度の低下にともなって凝縮、さらには成分によっては固化したものと考えられる。

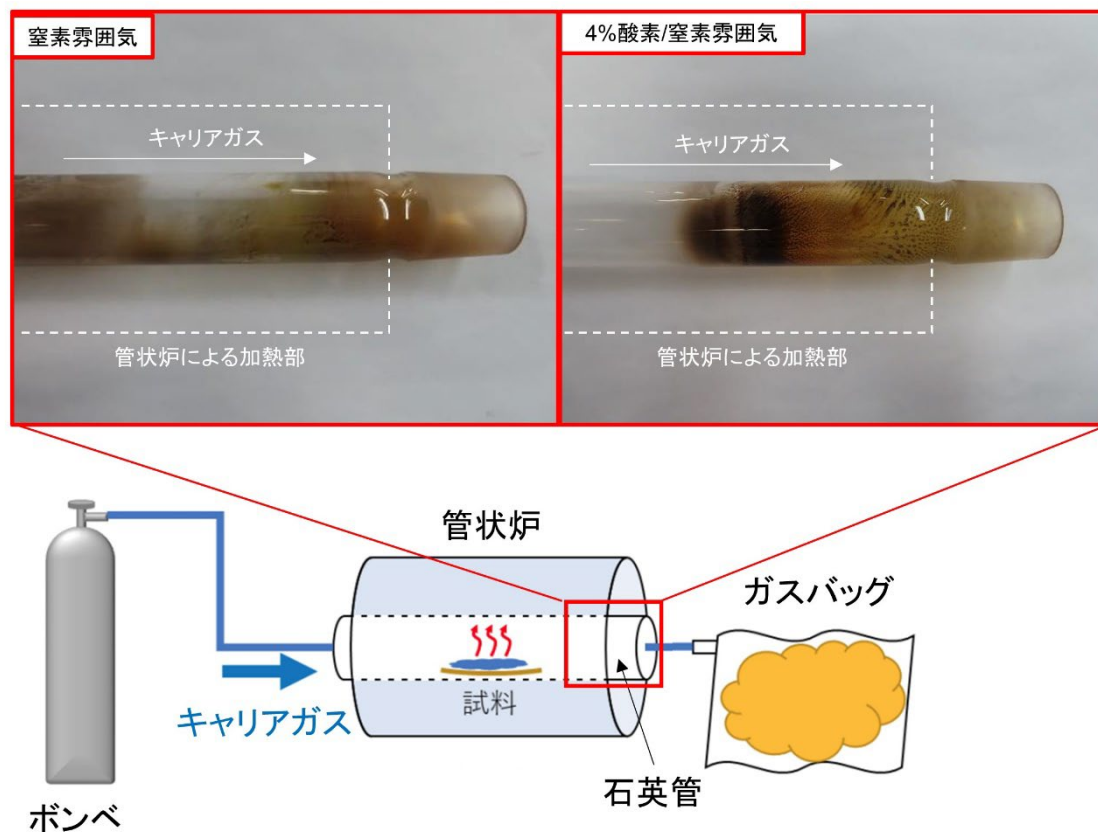


図 3.1.2-11 管状炉内に残る難燃性エチレンプロピレンゴム由来のタール状物質

(c) 定量結果及びマスバランスに関する考察

表 3.1.2-9 に各定量値及び TG-DTA-MS において測定された減量 (ΔTG) を試料の初期重量 (約 140 mg) に対する wt% で示す。表を概観すると、放出ガスの内訳としては無機ガス成分の割合が大きいたことが示唆される。特に、4%酸素/窒素雰囲気の高温度域で水や二酸化炭素の生成量が大きく、それらの生成反応速度は温度に強く依存するものと考えられる。一方で、低分子量の有機ガスが占める割合は合計でも数 wt% 程度であった。

また、窒素雰囲気においては ΔTG と放出ガスの合計量がバランスするものと考えられるが、今回の分析で定量したガス種のみ合計 (8.6 wt%) では ΔTG の合計 (71.9 wt%) に及ばなかった。この結果は、今回の分析で定量対象としなかった高分子化合物の放出量が大いたことを示唆する。前述のタール状の物質が流路上に残されていることは高分子化合物の放出があったとする仮説と矛盾しない。なお、4%酸素/窒素雰囲気においては、 ΔTG の合計が 73.9 wt% であるのに対し、定量したガス種の合計は 59.8 wt% であった。このガス定量値の合計にはキャリアガス由来の酸素の重量が含まれているが、その点を考慮してもマスバランスが取れている可能性は小さい。そのため、4%酸素/窒素雰囲気においてもタール状物質を構成する高分子化合物の放出量が大いたものと考えられる。

表 3.1.2-9 難燃性エチレンプロピレンゴムの定量結果(wt%)

	窒素雰囲気			4%酸素/窒素雰囲気			測定法	
	室温～ 320℃	320℃～ 400℃	400℃～ 500℃	室温～ 320℃	320℃～ 400℃	400℃～ 600℃		
ΔTG	2.9	14	55	1.9	16	56	TG-DTA-MS	
水	0.5	1.2	2.9	1.6	4	29		
CO	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	4		GC-TCD
CO ₂	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	15		
水素 (参考値)	< 0.001	0.003	0.052	< 0.001	0.004	0.09		
C1 有機物	< 0.1	< 0.1	0.3	< 0.1	< 0.1	0.5	GC-FID 及び GC-MS	
C2 有機物	< 0.1	< 0.1	0.6	< 0.1	< 0.1	1.4		
C3 有機物	< 0.1	< 0.1	0.8	< 0.1	< 0.1	1.2		
C4 有機物	< 0.1	0.3	0.8	< 0.1	0.3	1.1		
C5 有機物	< 0.1	< 0.1	0.6	< 0.1	< 0.1	0.8		
C6 有機物	< 0.1	< 0.1	0.4	< 0.1	< 0.1	0.5		
C7 有機物	< 0.1	< 0.1	0.1	< 0.1	< 0.1	0.3		

前述のマスバランス不整合の要因の一つとして、TG-DTA-MS 分析と管状炉-クロマトグラフ分析における試料への入熱量の差が考えられたため、以下に述べる追加調査を実施した。その調査は、管状炉試験で加熱した材料の残渣を秤量し、TG-DTA-MS 分析での残渣量を比較するというものである。ただし、管状炉試験で加熱した材料は、装填用の石英ボートに付着しており、スクレイパーにより石英ボートから削ぎ落して秤量するという方法を用いた。試験前に石英ボートの秤量を行っていなかったため、試験後の石英ボートごと試料を秤量するという方法は用いられなかった。そのため、この秤量値には大きな誤差が含まれる可能性があることに注意されたい。なお、図 3.1.2-12 に石英ボートに装填された試験前後の試料の写真を示す。

表 3.1.2-10 に以上の追加調査の結果を示す。同表の結果は、TG-DTA-MS 分析と管状炉-クロマトグラフ分析においては試料の減量はおおむね同程度であることを示す。この結果が示唆するところは、マスバランス不整合の直接的な原因が、両分析における試料への入熱量の差であるとは考えにくいということである。よって、現段階における最も確からしいマスバランス不整合の原因は、前述のようなタール状物質の生成だと考えられる。

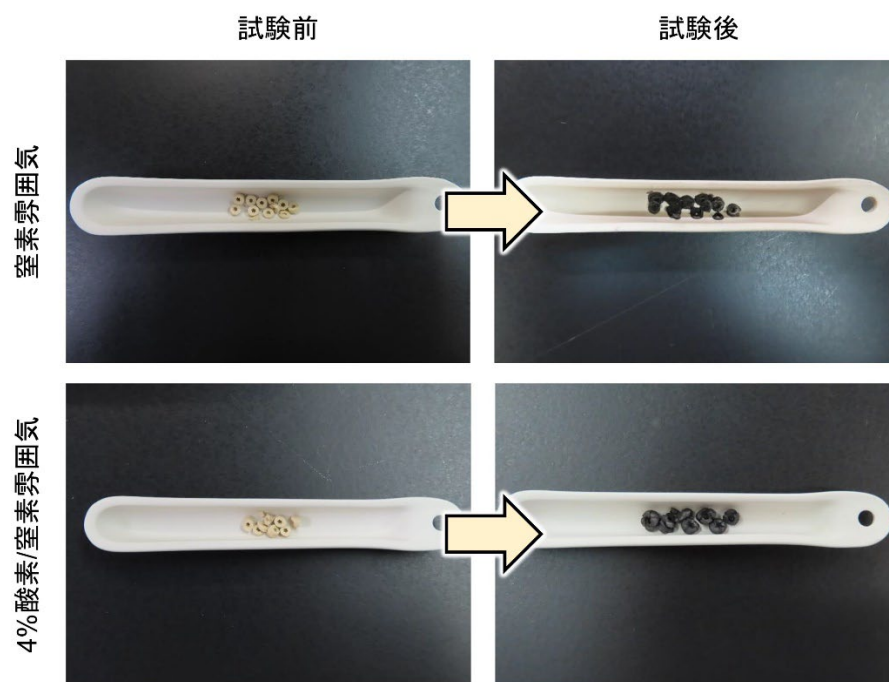


図 3.1.2-12 管状炉試験前後の試料外観（難燃性エチレンプロピレンゴム）

表 3.1.2-10 2種の分析方法における試料の総減量の比較
(難燃性エチレンプロピレンゴム)

分析方法	試料の総減量 (wt%)	
	窒素雰囲気	4%酸素/窒素雰囲気
TG-DTA-MS 分析	71.9	73.9
管状炉-クロマトグラフ分析	※ 66.2	※ 71.2

※誤差が大きい可能性がある

(2) 特殊クロロプレングム (PN ケーブルのシース)

(a) TG-DTA-MS による熱分解試験の結果

TG 分析結果を図 3.1.2-13 及び表 3.1.2-11 に示す。比較のため、昨年度に実施された窒素雰囲気における分析結果も示した。一段階目および二段階目の減量挙動は両雰囲気中で似通う結果となった。三段階目も傾向は概ね一致するが、4%酸素/窒素雰囲気の方が窒素雰囲気より減量の進行が高温側へシフトした。この高温側へのシフトは酸化反応による中間生成物の発生により説明できる可能性がある。四段階目以降は両雰囲気での傾向が大きく異なった。窒素雰囲気では、四段階目の減量によって-44%のプラトーに到達した。その後、1000℃付近における五段階目の減量によって-49%の二つ目のプラトーに到達して測定を終了した。一方で、4%酸素/窒素雰囲気の四段階目では急激な減量が生じ、620℃にて-69%のプラトーに到達し、その後はほぼ重量変化することなく測定が終了した。4%酸素/窒素雰囲気における急激な減量は窒素雰囲気では観察されなかったことから、雰囲気中の微量な酸素と材料の反応が顕著に進行したことが示唆される。

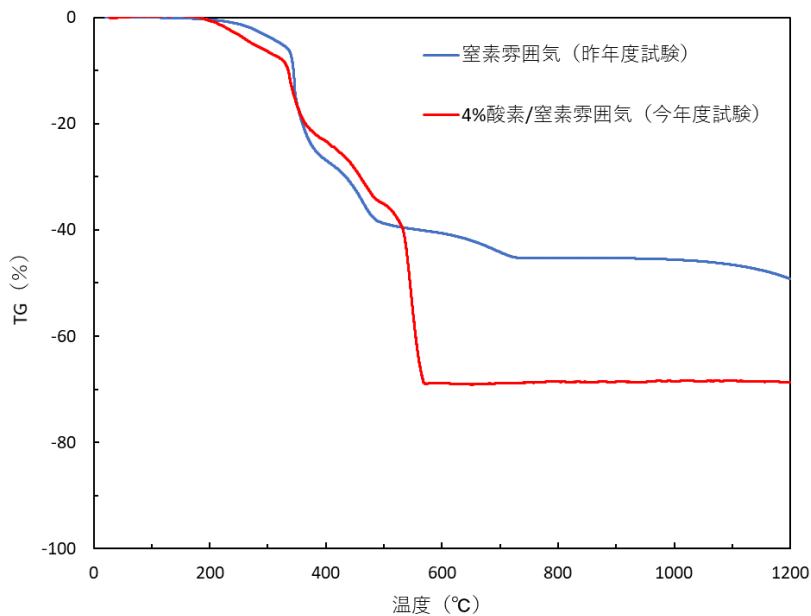


図 3.1.2-13 特殊クロロプレングムの TG 分析結果
(昇温速度 10°C/min)

表 3.1.2-11 特殊クロロプレングムの TG 分析結果 (昇温速度 10°C/min)

雰囲気条件	TG (mass%)				
	一段階目	二段階目	三段階目	四段階目	五段階目
窒素 (昨年度試験)	-6.7 (at 307°C)	-27 (at 404°C)	-41 (at 527°C)	-44 (at 700°C)	-49 (at 1200°C)
4%酸素/窒素 (今年度試験)	-7.0 (at 309°C)	-23 (at 398°C)	-35 (at 501°C)	-69 (at 620°C)	

MS データの例を図 3.1.2-14 に、解析例を図 3.1.2-15 に示す。また、表 3.1.2-12 に推定された発生ガス一覧を示す。表中には比較のために昨年度試験における窒素雰囲気での推定結果も併記した。推定された発生ガスは、窒素雰囲気下と 4%酸素/窒素雰囲気下で概ね同様であった。わずかな差異としては、4%酸素/窒素雰囲気下では窒素雰囲気と比較して、検出される有機化合物や含塩素化合物が減少した。MS データの詳細は Appendix 中の A-2 節を参照されたい。

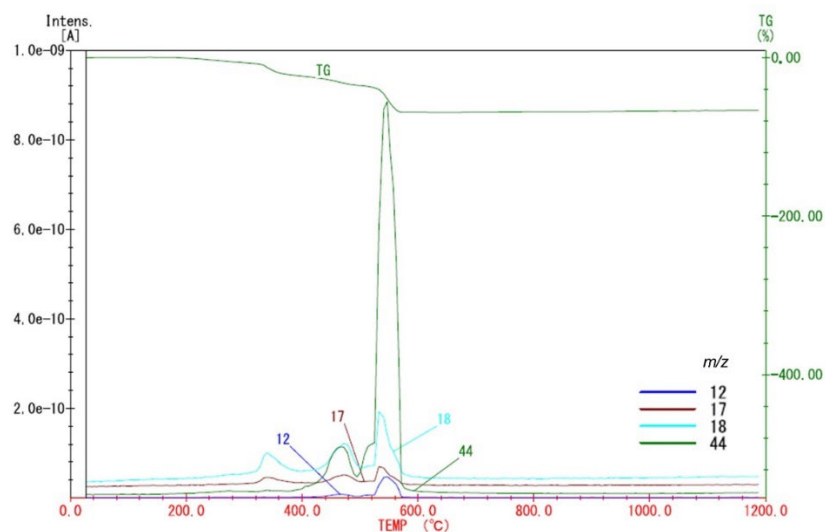


図 3.1.2-14 特殊クロロプレンゴムの MS データの例
(4%酸素/窒素混合雰囲気)

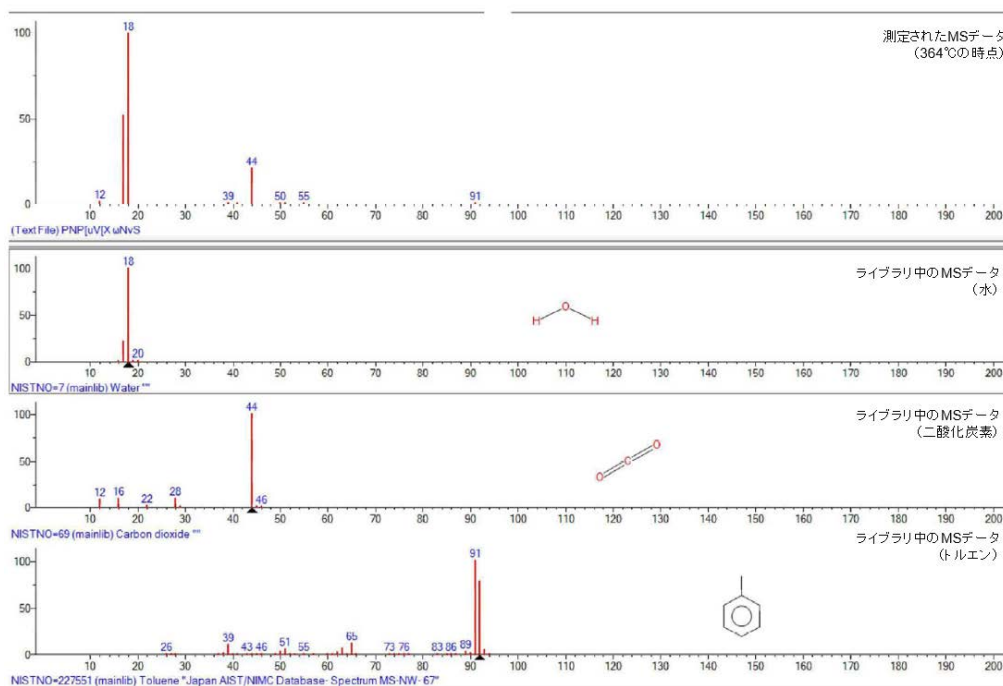


図 3.1.2-15 特殊クロロプレンゴムの MS データの解析例
(4%酸素/窒素混合雰囲気)

表 3.1.2-12 特殊クロロブレンゴムの熱分解ガスの推定結果

雰囲気条件	推定された発生ガス				
	一段階目	二段階目	三段階目	四段階目	五段階目
窒素雰囲気 (昨年度試験)	室温～ 310℃	310℃～ 400℃	400℃～ 530℃	530℃～ 700℃	700℃～ 1200℃
	水 二酸化炭素	水 二酸化炭素 2-クロロ-2- メチルプロ パン 塩素 ベンゼン トルエン	水素 水 二酸化炭素 2-クロロ-2- メチルプロ パン 塩素 C7 炭化水 素 ベンゼン トルエン	水素 水 二酸化炭素	二酸化炭素
4%酸素/窒素雰 囲気 (今年度試験)	室温～ 310℃	310℃～ 400℃	400℃～ 500℃	500℃～ 620℃	
	水 二酸化炭素	水 二酸化炭素 トルエン	水素 水 二酸化炭素 2-クロロ-2- メチルプロ パン 塩素 トルエン	水 二酸化炭素	

水の定量結果を表 3.1.2-13 に示す。表中では定量値を材料の初期重量（約 1.0 mg）で除算して wt%で示している。窒素雰囲気においては合計 5.4%、4%酸素/窒素雰囲気では合計 17.2%となった。4%酸素/窒素雰囲気では、材料由来の水素とキャリアガス中の酸素の反応による水の生成があったことが示唆される。特に 400℃以上の温度帯 3（TG 分析における三段階目以降）において両雰囲気の差が顕著であった。

表 3.1.2-13 特殊クロロプレングムの水の定量結果

雰囲気条件	水の定量結果 (wt%)		
	温度帯 1 (一段階目)	温度帯 2 (二段階目)	温度帯 3 (三段階目以降)
窒素雰囲気	0.8	2.6	2.0
4%酸素/窒素雰囲気	1.3	3.9	12

(b) TG-DTA-MS 及び管状炉・クロマトグラフ法による熱分解ガス成分の定量結果

表 3.1.2-14 に酸素の定量結果を示す。表中の値は難燃性エチレンプロピレンゴムの場合と同様に vol% である。測定結果は高温域で雰囲気中の酸素の消費量が大きくなることを示唆している。なお、表中の温度帯 1 の酸素濃度が雰囲気条件及び試料の有無に関わらず系統的に高い原因としては、試験開始時にライン内に残存していた大気ガスがガスバッグ中に捕集されたものと考えられる。試験開始前にはキャリアガスによるパージ操作を行ったが、わずかに影響が残ったものと思われる。

表 3.1.2-14 特殊クロロプレンゴムの酸素の定量結果

試験条件	温度帯	捕集ガスバッグ中の酸素濃度 (vol%)	
		窒素雰囲気	4%酸素/窒素 雰囲気
試料なし (操作ブランク)	温度帯 1	0.5	4.3
	温度帯 2	0.2	4.1
	温度帯 3	0.2	4.0
試料あり (特殊クロロプレン ゴム)	温度帯 1	0.5	4.3
	温度帯 2	0.2	4.0
	温度帯 3	0.1	3.2

表 3.1.2-15 に一酸化炭素、二酸化炭素、水素の定量結果を示す。表の記載方法及びその解釈については難燃性エチレンプロピレンゴムの場合と同様である。

表 3.1.2-15 特殊クロロpreneゴムの
一酸化炭素、二酸化炭素、水素の定量結果

ガス成分	温度帯	定量値 (wt%)	
		窒素雰囲気	4%酸素/窒素 雰囲気
一酸化炭素	温度帯 1	< 1	< 1
	温度帯 2	< 1	< 1
	温度帯 3	< 1	2
二酸化炭素	温度帯 1	< 1	< 1
	温度帯 2	< 1	< 1
	温度帯 3	< 1	17
水素 (参考値)	温度帯 1	< 0.001	< 0.001
	温度帯 2	0.002	0.002
	温度帯 3	0.170	0.240

図 3.1.2-16~19 に GC-FID 及び GC-MS によるクロマトグラムを示す。図中の丸番号及び丸囲いのアルファベットはクロマトグラム上に現れた主なピークの識別子であり、表 3.1.2-16 中の同じ文字に対応する。表中には各ピークに相当すると推定された化学種及びその定量値を併記した。また、Appendix 中の A-3 節には、マススペクトルに基づく各ガス成分の同定例を示す。

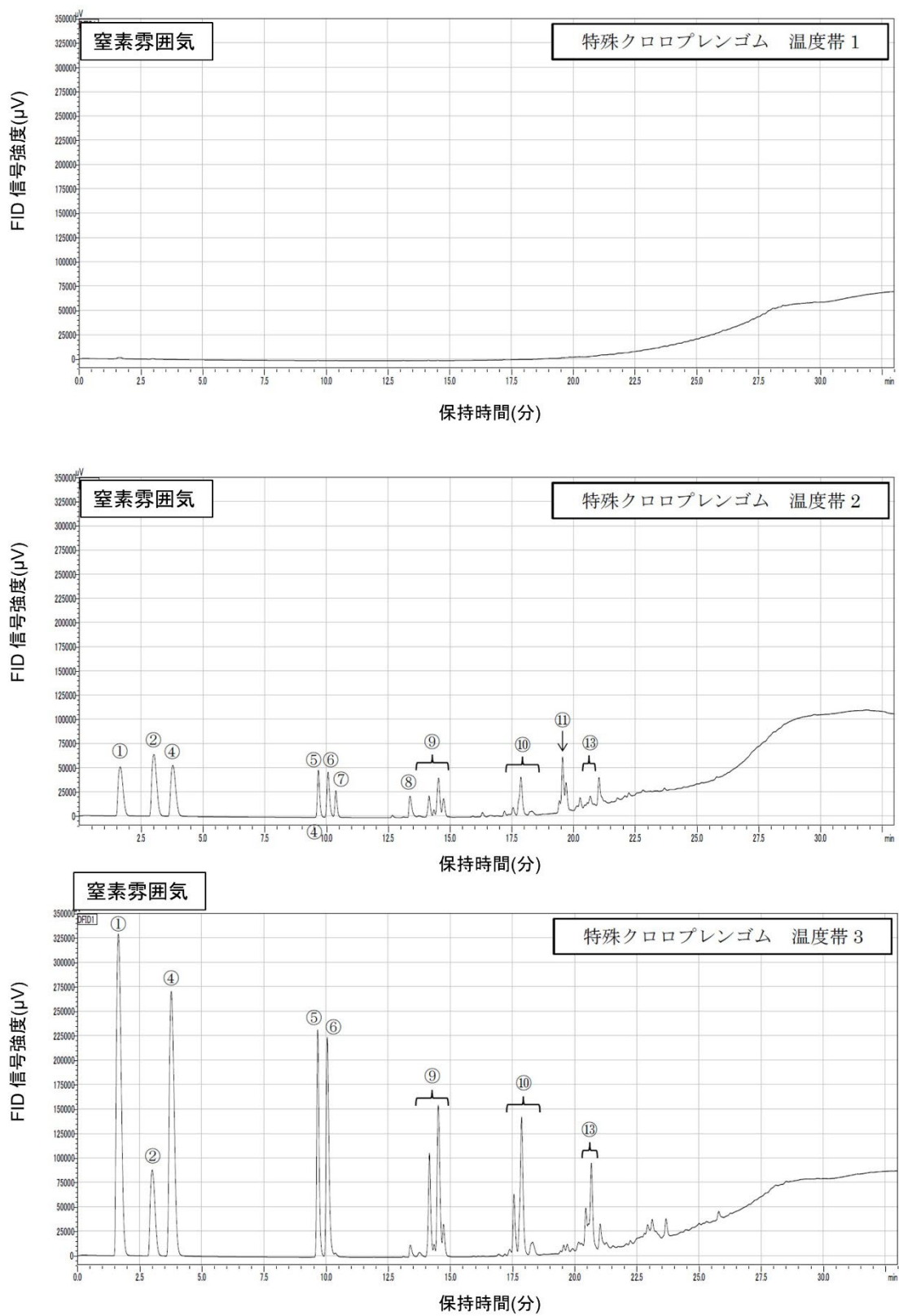


図 3.1.2-16 特殊クロロprenゴムの GC-FID クロマトグラム
(窒素雰囲気)

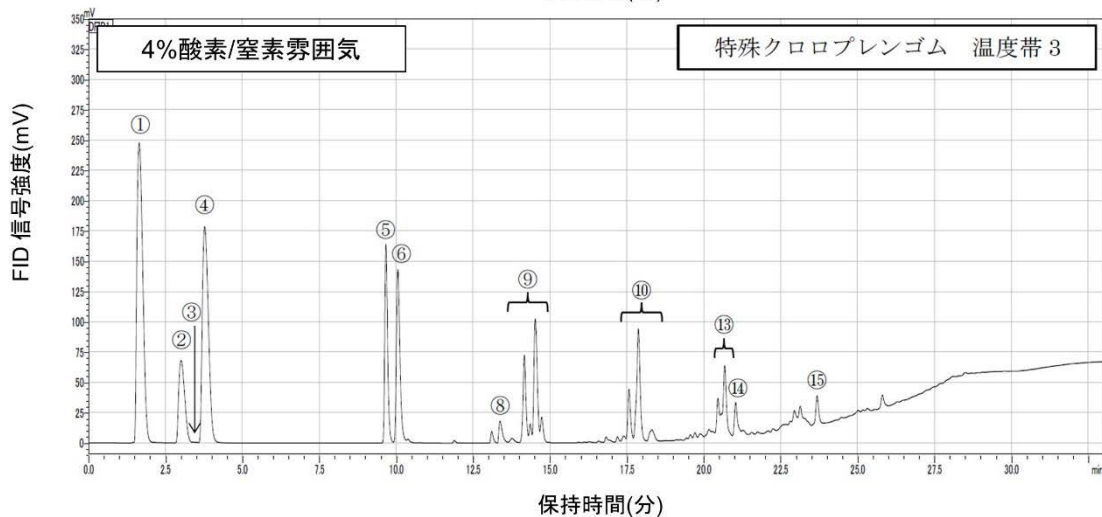
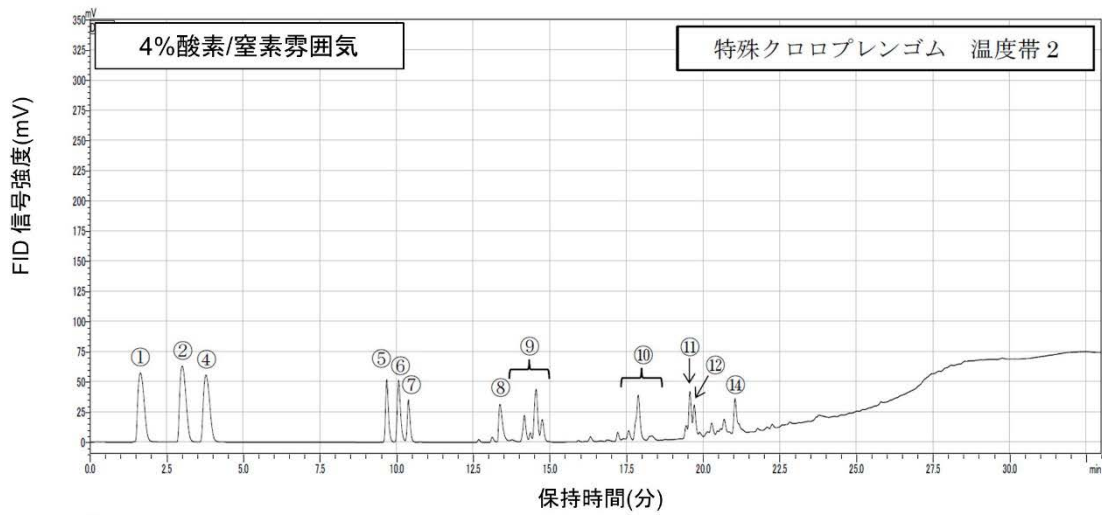
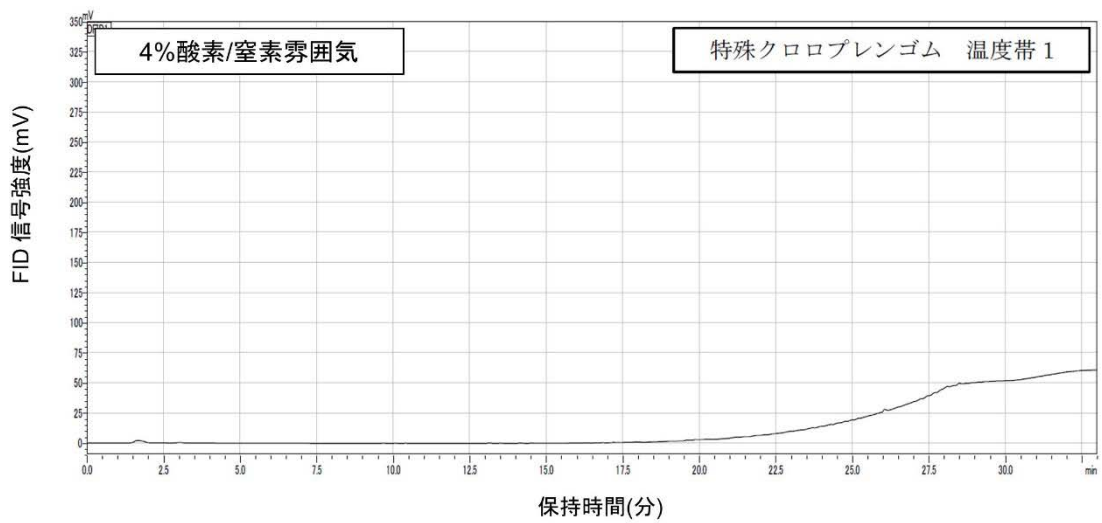


図 3.1.2-17 特殊クロロプレングムの GC-FID クロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気)

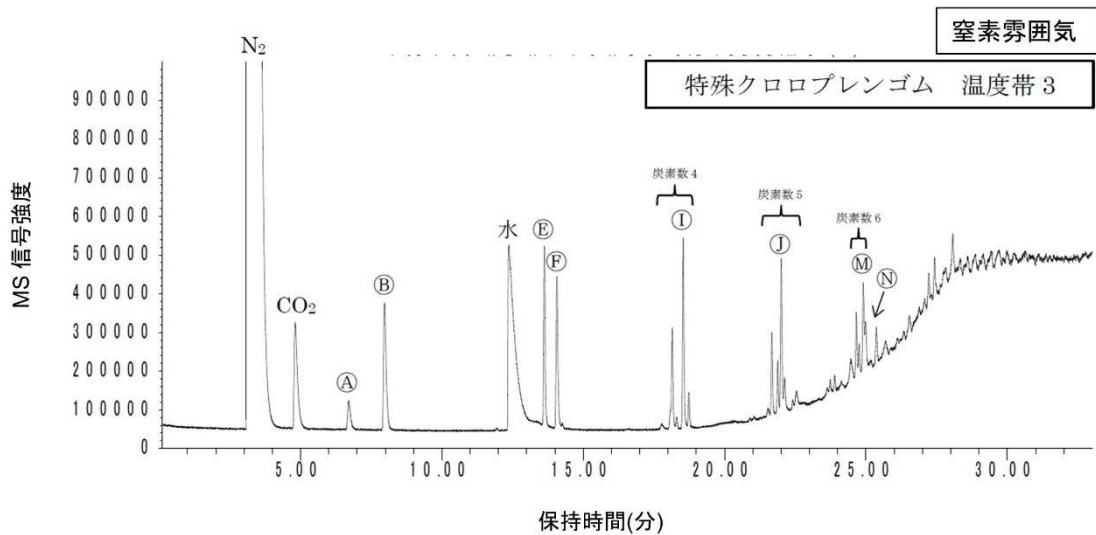
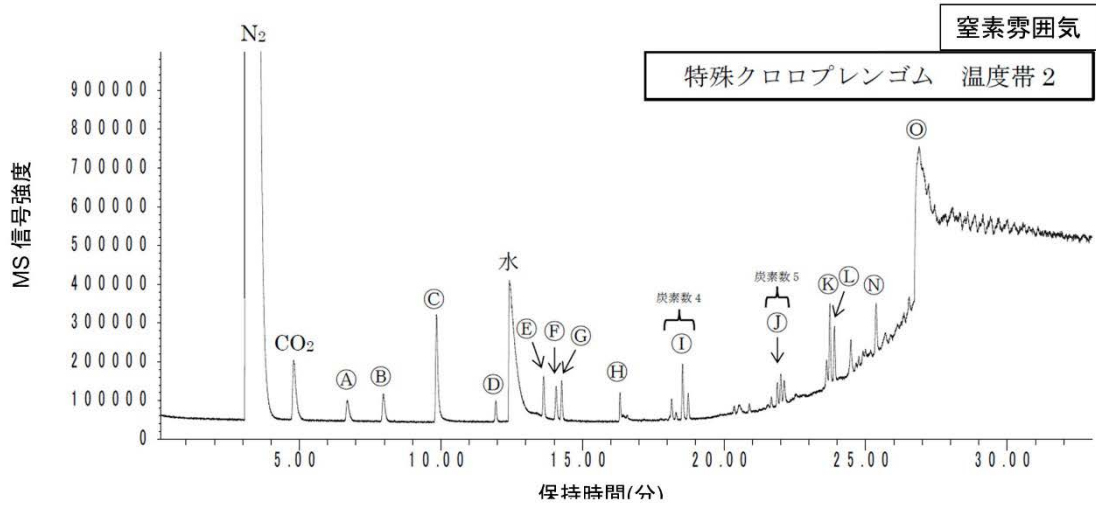
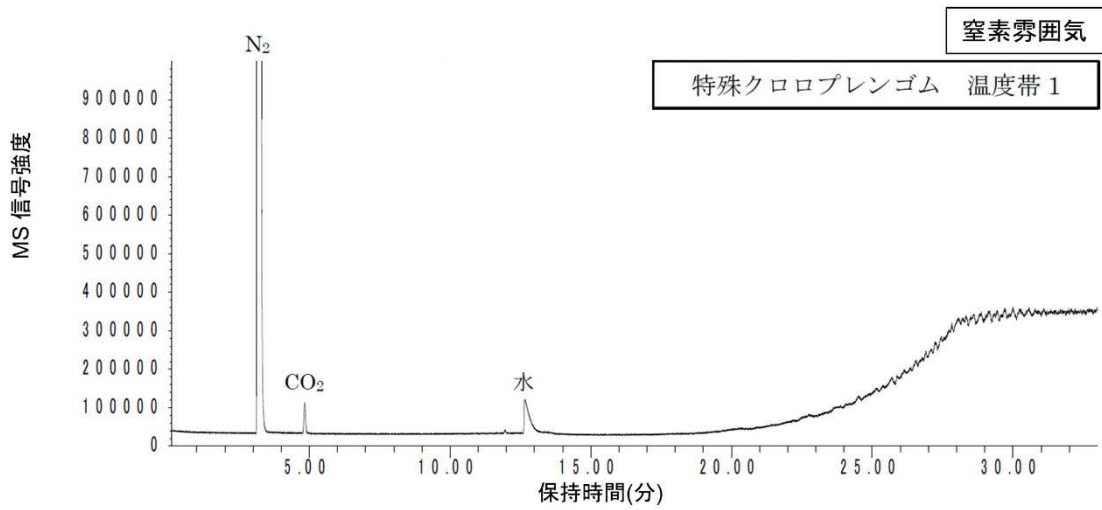


図 3.1.2-18 特殊クロロプレンゴムの GC-MS クロマトグラム
(窒素雰囲気)

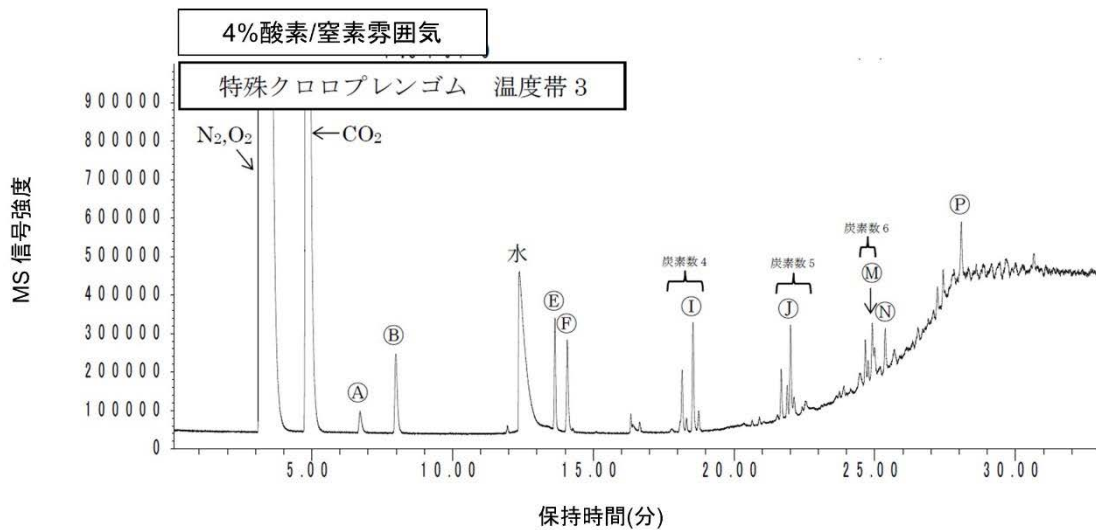
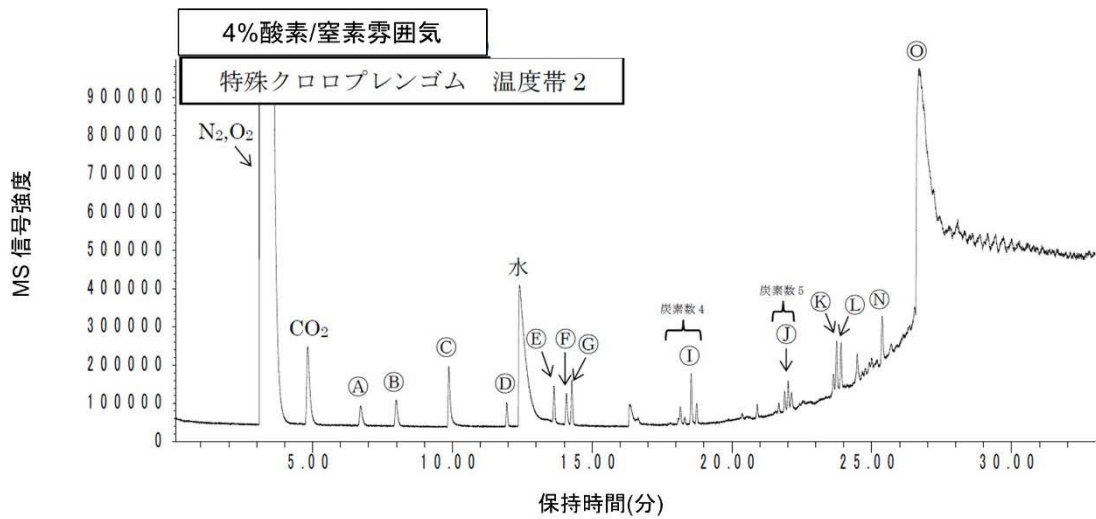
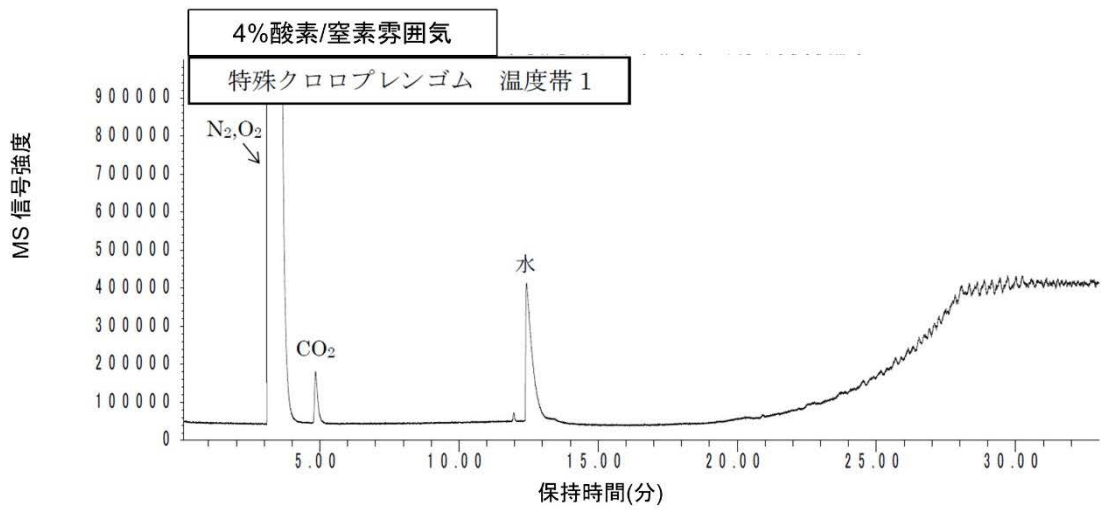


図 3.1.2-19 特殊クロロプレンゴムの GC-MS クロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気)

表 3.1.2-16 特殊クロロpreneゴムのクロマトグラム分析結果

GC-FID ピーク ID	GC-MS ピーク ID	推定化学種	定量値(wt%)		
			温度帯	窒素 雰囲気	4%酸素/ 窒素 雰囲気
①	非検出	メタン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	0.4	0.4
②	Ⓐ	エチレン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	0.1
③	非検出	アセチレン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
④	Ⓑ	エタン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	0.3	0.3
非検出	Ⓒ	硫化水素	温度帯 1	未定量	未定量
			温度帯 2	未定量	未定量
			温度帯 3	未定量	未定量
非検出	Ⓓ	硫化カルボニル	温度帯 1	未定量	未定量
			温度帯 2	未定量	未定量
			温度帯 3	未定量	未定量
⑤	Ⓔ	プロピレン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	0.1	0.1
⑥	Ⓕ	プロパン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	0.1	0.1
⑦	Ⓖ	クロロメタン (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
非検出	Ⓖ	二酸化硫黄	温度帯 1	未定量	未定量
			温度帯 2	未定量	未定量
			温度帯 3	未定量	未定量

※1：定量値は n-ブタンの検量線によるもの

※2：定量値はピーク強度を合算した後、n-ブタンの検量線により換算したもの

表 3.1.2-16 特殊クロロプレンゴムのクロマトグラム分析結果 (続き)

GC-FID ピーク ID	GC-MS ピーク ID	推定化学種	定量値(wt%)		
			温度帯	窒素 雰囲気	4%酸素/ 窒素 雰囲気
⑧	非検出	不明 (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑨	①	炭素数 4 の異性体群 (※2)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	0.2	0.2
⑩	②	炭素数 5 の異性体群 (※2)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	0.1	0.1
⑪	③	2-クロロ-1,3-ブタジエン (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑫	④	2-クロロ-2-ブテン (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑬	⑤	炭素数 6 の異性体群 (※2)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑭	⑥	ベンゼン (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
非検出	⑦	塩化水素 (※1)	温度帯 1	未定量	未定量
			温度帯 2	未定量	未定量
			温度帯 3	未定量	未定量
⑮	⑧	トルエン (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1

※1 : 定量値は n-ブタンの検量線によるもの

※2 : 定量値はピーク強度を合算した後、n-ブタンの検量線により換算したものの

管状炉による加熱試験では、図 3.1.2-20 に示すようにタール状の物質が流路上に残されていることが確認された。この点は難燃性エチレンプロピレンゴムの場合と同様である。

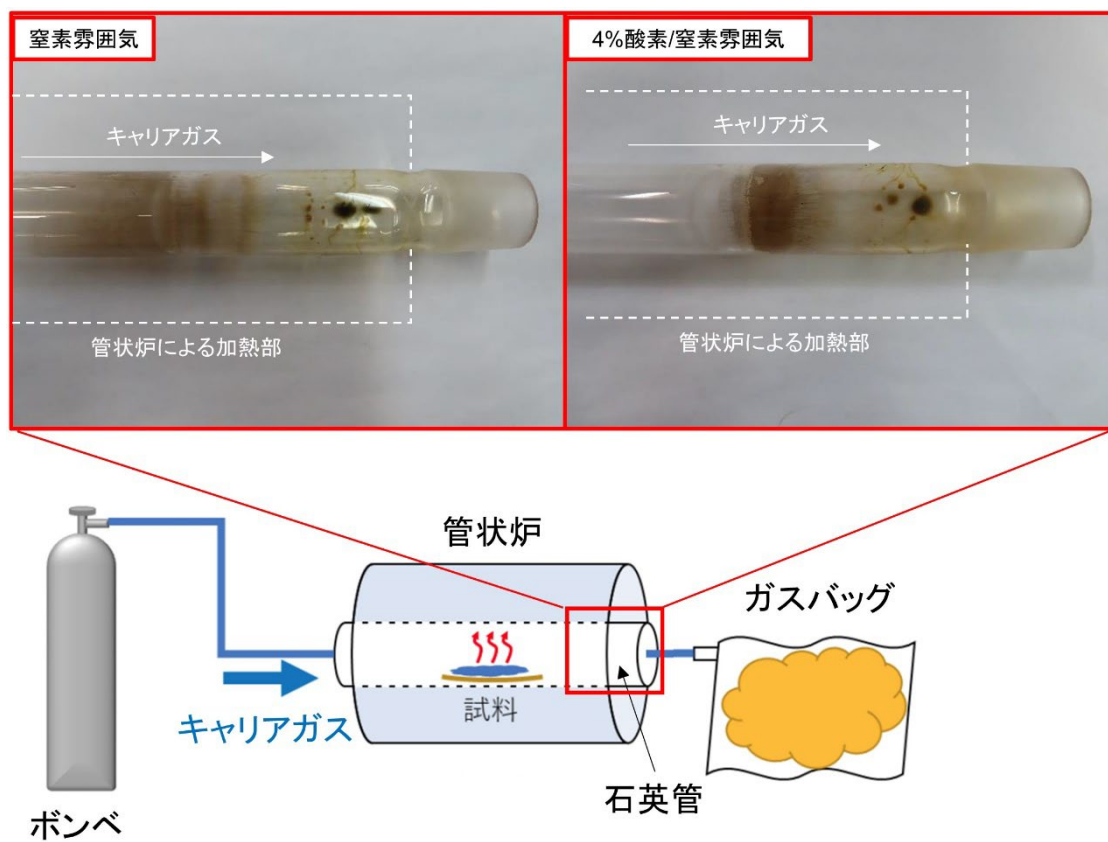


図 3.1.2-20 管状炉内に残る特殊クロロブレンゴム由来のタール状物質

(c) 定量結果及びマスバランスに関する考察

表 3.1.2-17 に各定量値及び TG-DTA-MS において測定された減量 (Δ TG) を試料の初期重量 (約 140 mg) に対する wt% で示す。表 3.1.2-18 に、難燃性エチレンプロピレンゴムの場合と同様に実施した追加調査の結果を示す。また、図 3.1.2-21 に石英ボートに装填された試験前後の試料の写真を示す。

結果の傾向及びその解釈については難燃性エチレンプロピレンゴムの場合と同様である。

表 3.1.2-17 特殊クロロpreneゴムの定量結果(wt%)

	窒素雰囲気			4%酸素/窒素雰囲気			測定法
	室温～ 310℃	310℃～ 400℃	400℃～ 530℃	室温～ 310℃	310℃～ 400℃	400℃～ 600℃	
Δ TG	6.7	20	22	7	16	46	TG- DTA- MS
水	0.8	2.6	2	1.3	3.9	12	
CO	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2	GC- TCD
CO ₂	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	17	
水素 (参考値)	< 0.001	0.002	0.17	< 0.001	0.002	0.024	
C1 有機物	< 0.1	< 0.1	0.4	< 0.1	< 0.1	0.4	GC- FID 及び GC- MS
C2 有機物	< 0.1	< 0.1	0.3	< 0.1	< 0.1	0.4	
C3 有機物	< 0.1	< 0.1	0.2	< 0.1	< 0.1	0.2	
C4 有機物	< 0.1	< 0.1	0.2	< 0.1	< 0.1	0.2	
C5 有機物	< 0.1	< 0.1	0.1	< 0.1	< 0.1	0.1	
C6 有機物	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	
C7 有機物	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	

表 3.1.2-18 2種の分析方法における試料の総減量の比較
(特殊クロロプレングム)

分析方法	試料の総減量 (wt%)	
	窒素雰囲気	4%酸素/窒素雰囲気
TG-DTA-MS 分析	52.7	69.0
管状炉-クロマトグラフ分析	※ 40.0	※ 54.7

※誤差が大きい可能性がある

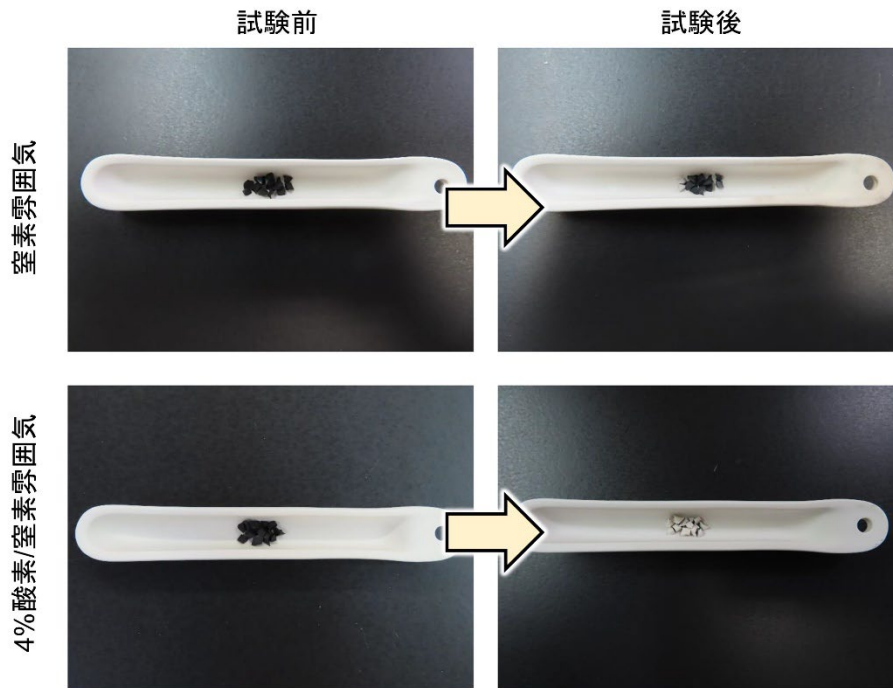


図 3.1.2-21 管状炉試験前後の試料外観 (特殊クロロプレングム)

(3) 難燃性特殊耐熱ビニル (CV ケーブルのシース)

(a) TG-DTA-MS による熱分解試験の結果

TG 分析結果を図 3.1.2-22 及び表 3.1.2-19 に示す。比較のため、昨年度に実施された窒素雰囲気における分析結果も示した。一段階目および二段階目の減量挙動は両雰囲気中で似通う結果となった。窒素雰囲気の二段階目以降の減量はプラトーを挟みながら断続的に進行した。三段階目が終わると減量-71%を保つ長いプラトーに到達した。その後、1100℃付近にて四段階目の減量が始まり、-75%にて測定が終了した。一方で、4%酸素/窒素雰囲気では三段階目及び四段階目の減量は、間に明瞭なプラトーを挟まずに連続的に進行した。四段階目が終わると減量-77%を保つ長いプラトーに到達した。その後、1100℃付近にて五段階目の減量が始まり、-83%にて測定が終了した。両雰囲気において 1100℃付近からの減量挙動は似通っており、雰囲気による減量挙動の大きな違いはその前の区間、すなわち、窒素雰囲気の三段階目、4%酸素/窒素雰囲気の三段階目及び四段階目に現れているといえる。この区間における 4%酸素/窒素雰囲気での減量挙動の特徴は、窒素雰囲気と比較して減量が連続的に進行したことと、総減量が大きかったことである。この特徴は、この区間において雰囲気中の微量酸素と材料との反応が連続的に進行したことを示唆する。

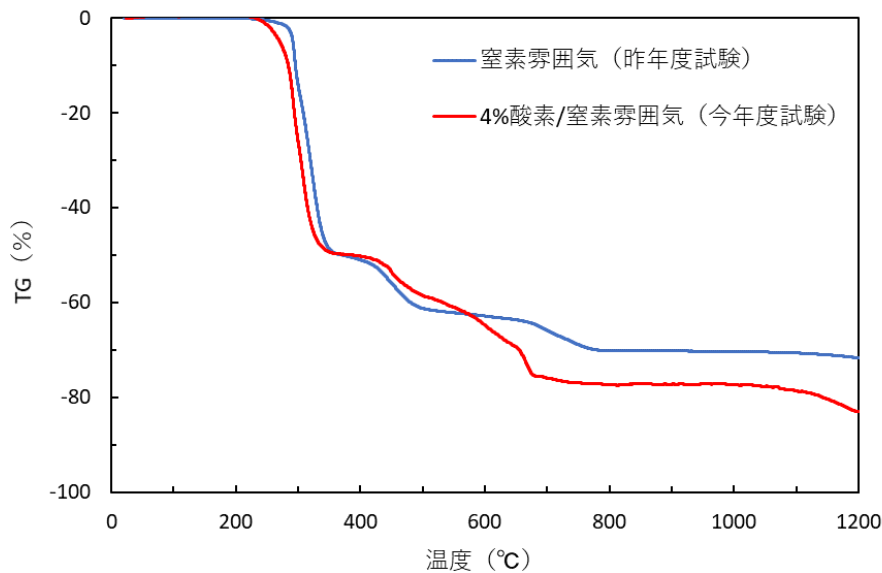


図 3.1.2-22 難燃性特殊耐熱ビニルの TG 分析結果
(昇温速度 10°C/min)

表 3.1.2-19 難燃性特殊耐熱ビニルの TG 分析結果 (昇温速度 10°C/min)

雰囲気条件	TG (mass%)				
	一段階目	二段階目	三段階目	四段階目	五段階目
窒素 (昨年度試験)	-51 (at 376°C)	-62 (at 560°C)	-71 (at 800°C)	-75 (at 1200°C)	
4%酸素/窒素 (今年度試験)	-50 (at 370°C)	-60 (at 520°C)	-69 (at 646°C)	-77 (at 750°C)	-83 (at 1200°C)

MS データの例を図 3.1.2-23 に、解析例を図 3.1.2-24 に示す。また、表 3.1.2-20 に推定された発生ガス一覧を示す。表中には比較のために昨年度試験における窒素雰囲気での推定結果も併記した。推定された発生ガスは、窒素雰囲気下と 4%酸素/窒素雰囲気下では概ね同様であった。わずかな差異としては、4%酸素/窒素雰囲気下では水の検出強度が増加する傾向が確認された。なお、4%酸素/窒素雰囲気における五段階目の減量は極めて緩やかであるため、MS スペクトル上では有意なシグナルの変動を検出できなかった。MS データの詳細は Appendix 中の A-2 節を参照されたい。

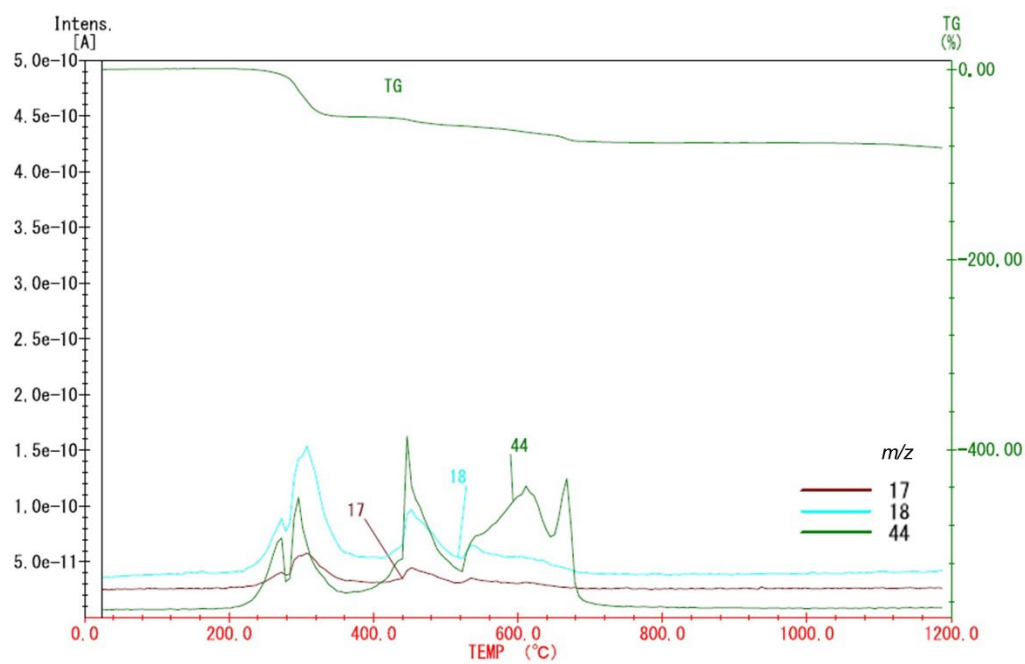


図 3.1.2-23 難燃性特殊耐熱ビニルの MS データの例
(4%酸素/窒素混合雰囲気)

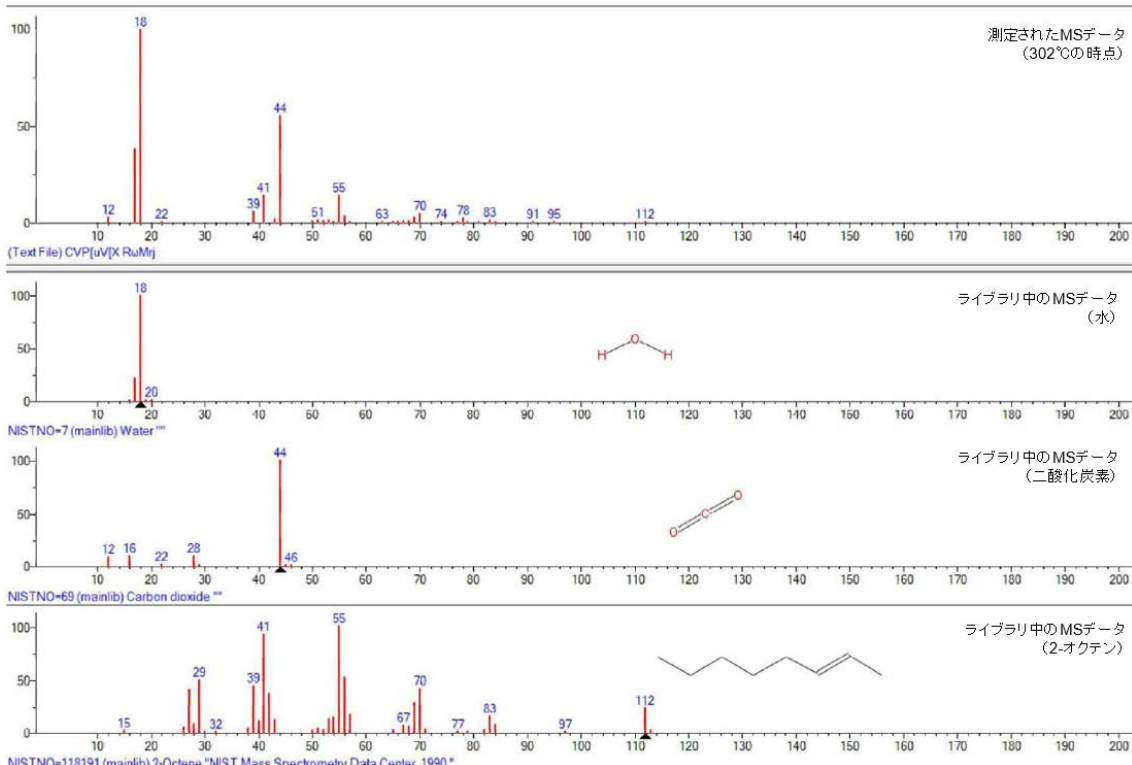


図 3.1.2-24 難燃性特殊耐熱ビルの MS データの解析例
(4%酸素/窒素混合雰囲気)

表 3.1.2-20 難燃性特殊耐熱ビルの熱分解ガスの推定結果

雰囲気条件	推定された発生ガス				
	一段階目	二段階目	三段階目	四段階目	五段階目
窒素雰囲気 (昨年度試験)	室温～ 380°C	380°C～ 560°C	560°C～800°C	800°C～ 1200°C	
	水 二酸化炭素 2-オクテン	水 二酸化炭素 ベンゼン トルエン	水素 水 二酸化炭素	二酸化炭素	
4%酸素/窒素 雰囲気 (今年度試験)	室温～ 370°C	370°C～ 520°C	520°C～650°C	650°C～ 750°C	750°C～ 1200°C
	水 二酸化炭素 2-オクテン	水 二酸化炭素 トルエン	水 二酸化炭素	水 二酸化炭素	不検出

水の定量結果を表 3.1.2-21 に示す。表中では定量値を材料の初期重量（約 1.0 mg）で除算して wt%で示している。窒素雰囲気においては合計 11.5%、4%酸素/窒素雰囲気では合計 20.2%となった。4%酸素/窒素雰囲気では、材料由来の水素とキャリアガス中の酸素の反応による水の生成があったことが示唆される。本材料の特徴として、窒素雰囲気での水分発生量が多いことと、4%酸素/窒素雰囲気での水分増加量が少ないことが挙げられる。

表 3.1.2-21 難燃性特殊耐熱ビニルの水の定量結果

雰囲気条件	水の定量結果 (wt%)		
	温度帯 1 (一段階目)	温度帯 2 (二段階目)	温度帯 3 (三段階目以降)
窒素雰囲気	7.6	2.5	1.4
4%酸素/窒素雰囲気	11	6.8	2.4

(b) TG-DTA-MS 及び管状炉・クロマトグラフ法による熱分解ガス成分の定量結果

表 3.1.2-22 に酸素の定量結果を示す。表中の値は難燃性エチレンプロピレンゴムの場合と同様に vol% である。測定結果は高温域で雰囲気中の酸素の消費量が大きくなることを示唆している。なお、表中の温度帯 1 の酸素濃度が雰囲気条件及び試料の有無に関わらず系統的に高い原因としては、試験開始時にライン内に残存していた大気ガスがガスバッグ中に捕集されたものと考えられる。試験開始前にはキャリアガスによるパージ操作を行ったが、わずかに影響が残ったものと思われる。

表 3.1.2-22 難燃性特殊耐熱ビニルゴムの酸素の定量結果

試験条件	温度帯	捕集ガスバッグ中の酸素濃度 (vol%)	
		窒素雰囲気	4%酸素/窒素 雰囲気
試料なし (操作ブランク)	温度帯 1	0.4	4.3
	温度帯 2	0.2	4.1
	温度帯 3	0.2	4.0
試料あり (難燃性特殊 耐熱ビニル)	温度帯 1	0.4	4.2
	温度帯 2	0.2	3.5
	温度帯 3	< 0.1	3.4

表 3.1.2-23 に一酸化炭素、二酸化炭素、水素の定量結果を示す。表 3.1.2-15 に一酸化炭素、二酸化炭素、水素の定量結果を示す。表の記載方法及びその解釈については難燃性エチレンプロピレンゴムの場合と同様である。ただし、一酸化炭素については窒素雰囲気の方が定量値は大きくなった。この一酸化炭素が逆転する結果は、他の材料と比較して例外的である。

表 3.1.2-23 難燃性特殊耐熱ビニルの
一酸化炭素、二酸化炭素、水素の定量結果

ガス成分	温度帯	定量値 (wt%)	
		窒素雰囲気	4%酸素/窒素 雰囲気
一酸化炭素	温度帯 1	< 1	< 1
	温度帯 2	< 1	< 1
	温度帯 3	3	< 1
二酸化炭素	温度帯 1	4	5
	温度帯 2	2	11
	温度帯 3	7	25
水素 (参考値)	温度帯 1	0.001	0.002
	温度帯 2	0.054	0.048
	温度帯 3	0.083	0.013

図 3.1.2-25～28 に GC-FID 及び GC-MS によるクロマトグラムを示す。図中の丸番号及び丸囲いのアルファベットはクロマトグラム上に現れた主なピークの識別子であり、表 3.1.2-24 中の同じ文字に対応する。表中には各ピークに相当すると推定された化学種及びその定量値を併記した。また、Appendix 中の A-3 節には、マススペクトルに基づく各ガス成分の同定例を示す。

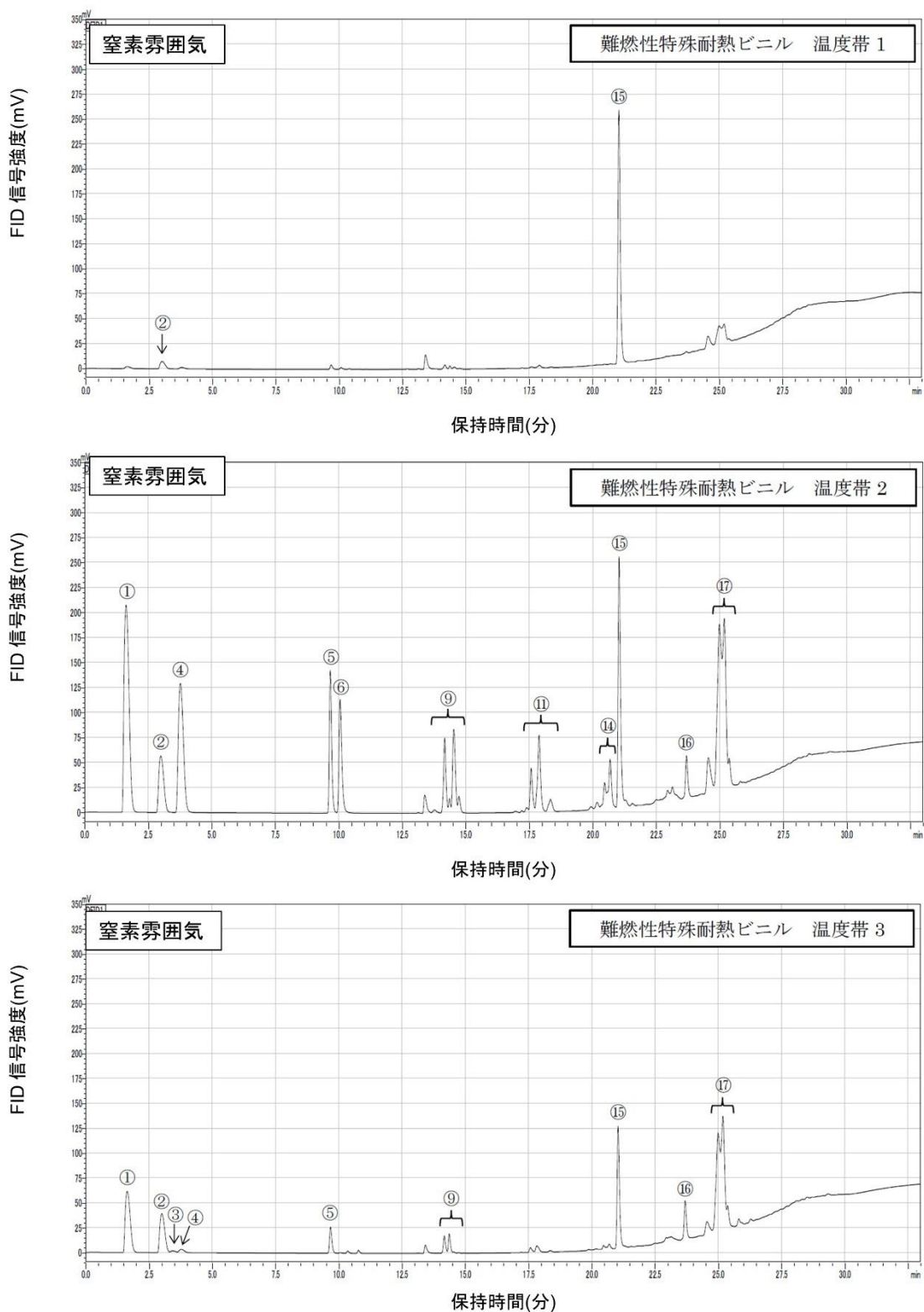


図 3.1.2-25 難燃性特殊耐熱ビニルの GC-FID クロマトグラム
(窒素雰囲気)

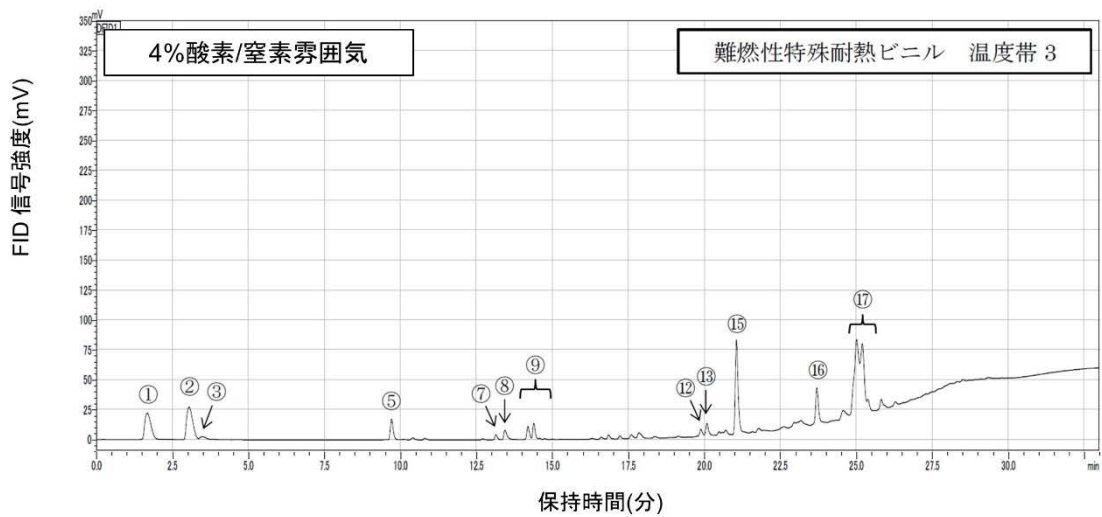
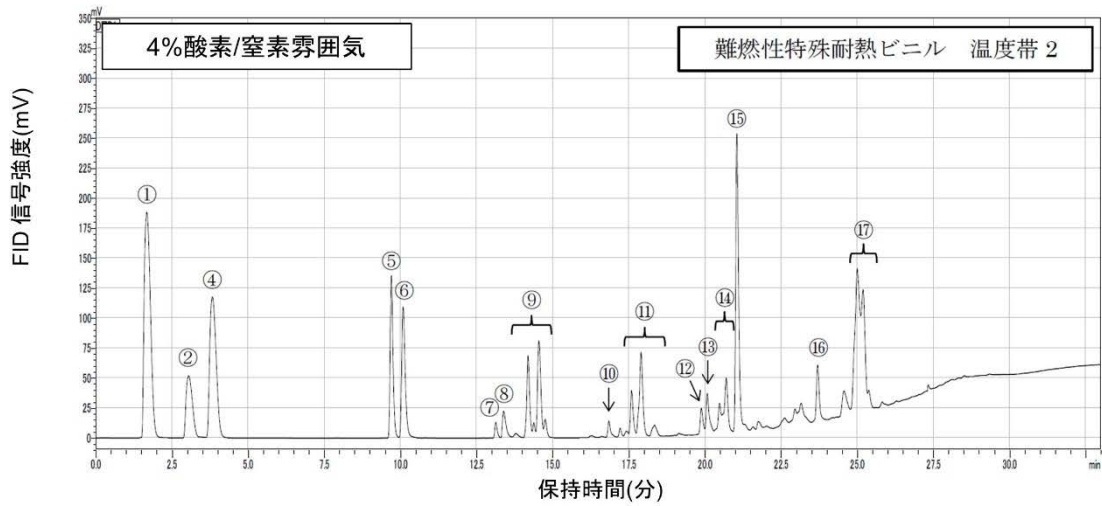
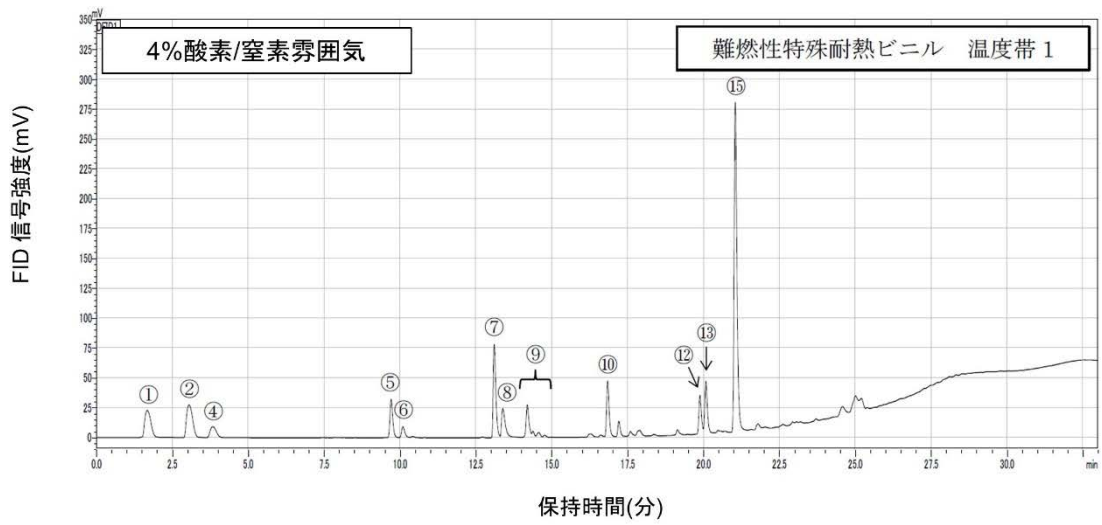


図 3.1.2-26 難燃性特殊耐熱ビニルの GC-FID クロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気)

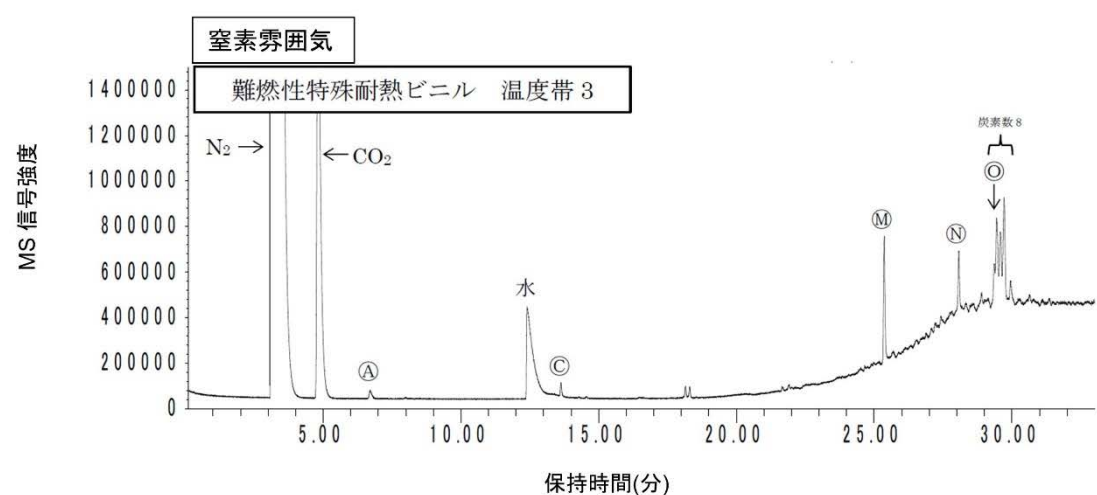
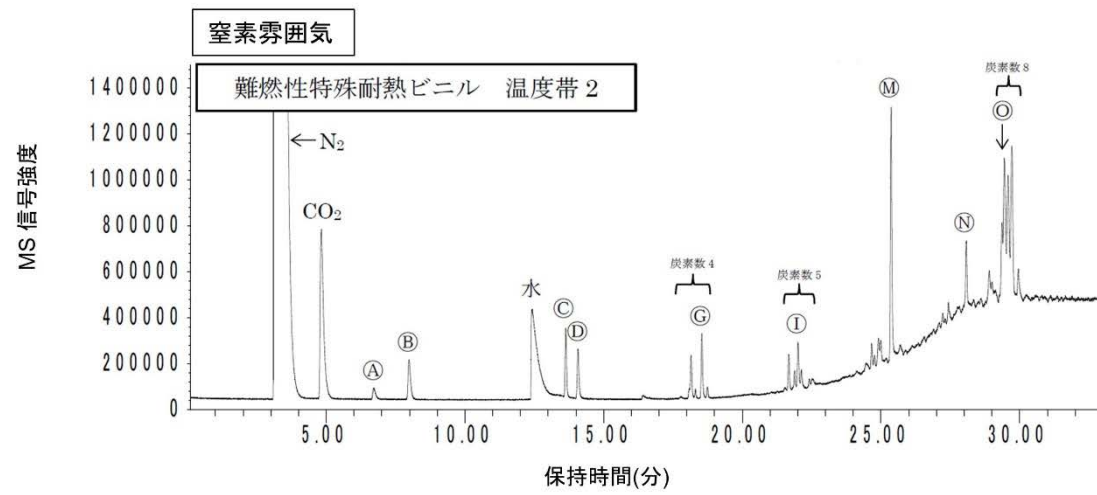
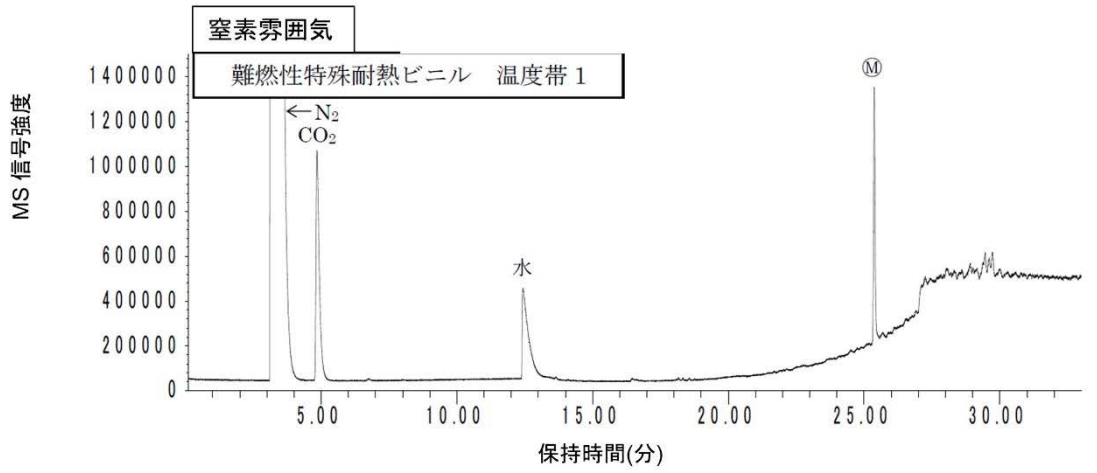


図 3.1.2-27 難燃性特殊耐熱ビニルの GC-MS クロマトグラム (窒素雰囲気)

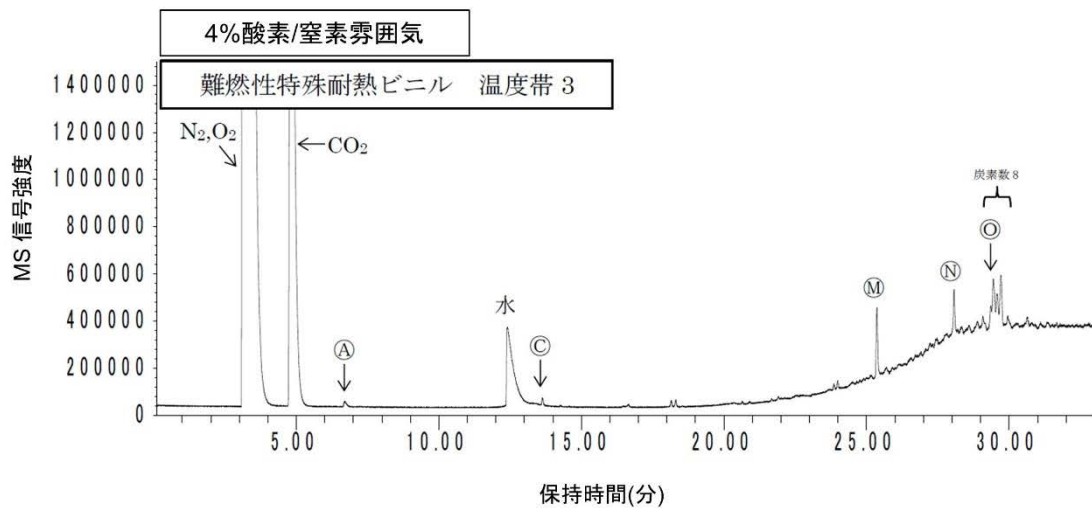
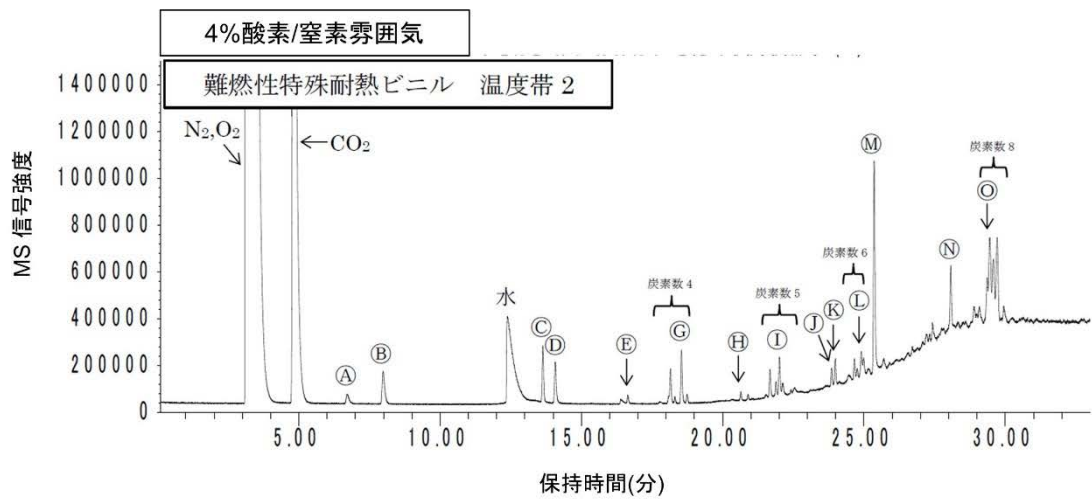
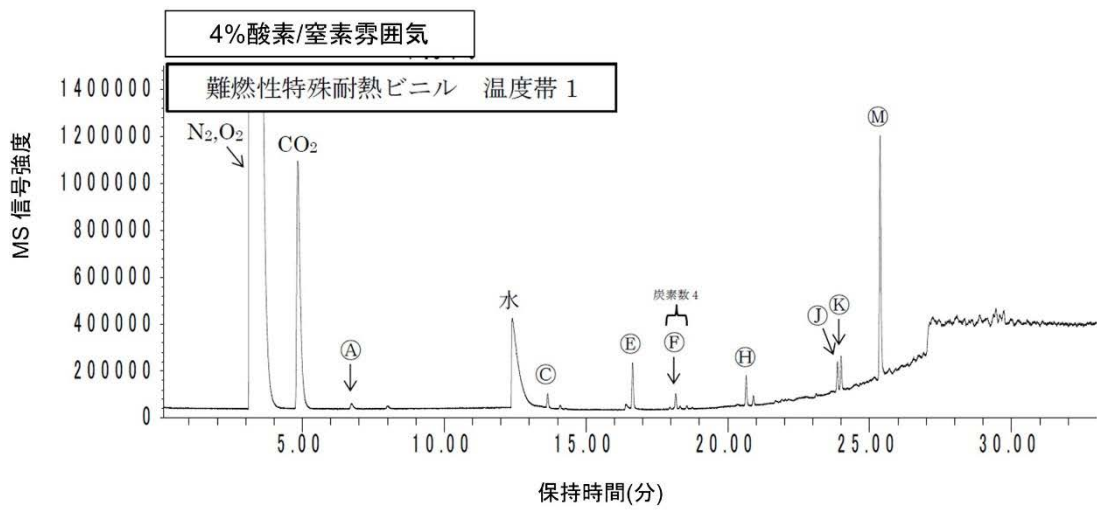


図 3.1.2-28 難燃性特殊耐熱ビニルの GC-MS クロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気)

表 3.1.2-24 難燃性特殊耐熱ビニルのクロマトグラム分析結果

GC-FID ピーク ID	GC-MS ピーク ID	推定化学種	定量値(wt%)		
			温度帯	窒素 雰囲気	4%酸素/ 窒素 雰囲気
①	非検出	メタン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	0.3	0.3
			温度帯 3	0.1	< 0.1
②	Ⓐ	エチレン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
③	非検出	アセチレン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
④	Ⓑ	エタン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	0.2	0.2
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑤	Ⓒ	プロピレン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑥	Ⓓ	プロパン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑦	Ⓔ	アセトアルデヒド (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑧	非検出	不明 (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑨	Ⓕ Ⓖ	炭素数 4 の異性体群 (※2)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	0.1	0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑩	Ⓖ	プロピオンアルデヒド (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1

※1：定量値は n-ブタンの検量線によるもの

※2：定量値はピーク強度を合算した後、n-ブタンの検量線により換算したもの

表 3.1.2-24 難燃性特殊耐熱ビニルのクロマトグラム分析結果 (続き)

GC-FID ピーク ID	GC-MS ピーク ID	推定化学種	定量値(wt%)		
			温度帯	窒素 雰囲気	4%酸素/ 窒素 雰囲気
⑪	①	炭素数 5 の異性体群 (※2)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	0.1	0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑫	①	ブタナール (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑬	①	メチルエチルケトン (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑭	①	炭素数 6 の異性体群 (※2)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑮	①	ベンゼン (※1)	温度帯 1	0.3	0.4
			温度帯 2	0.2	0.2
			温度帯 3	0.1	< 0.1
⑯	①	トルエン (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑰	①	炭素数 8 の異性体群 (※2)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	0.4	0.2
			温度帯 3	0.3	0.2

※1 : 定量値は n-ブタンの検量線によるもの

※2 : 定量値はピーク強度を合算した後、n-ブタンの検量線により換算したもの

管状炉による加熱試験では、図 3.1.2-29 に示すようにタール状の物質が流路上に残されていることが確認された。この点は難燃性エチレンプロピレンゴムの場合と同様である。

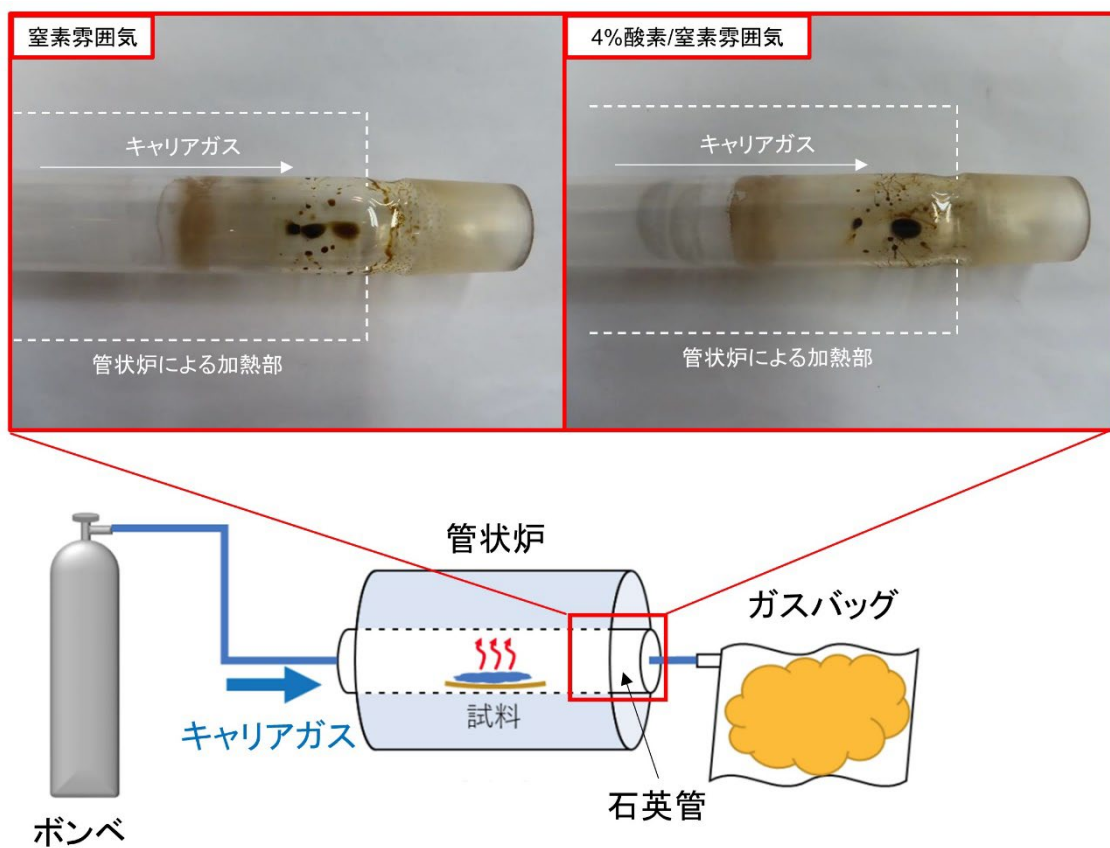


図 3.1.2-29 管状炉内に残る難燃性特殊耐熱ビニル由来のタール状物質

(c) 定量結果及びマスバランスに関する考察

表 3.1.2-25 に各定量値及び TG-DTA-MS において測定された減量 (Δ TG) を試料の初期重量 (約 140 mg) に対する wt% で示す。表 3.1.2-26 に、難燃性エチレンプロピレンゴムの場合と同様に実施した追加調査の結果を示す。また、図 3.1.2-30 に石英ボートに装填された試験前後の試料の写真を示す。

結果の傾向及びその解釈については難燃性エチレンプロピレンゴムの場合と同様である。

表 3.1.2-25 難燃性特殊耐熱ビニルの定量結果(wt%)

	窒素雰囲気			4%酸素/窒素雰囲気			測定法
	室温～ 380℃	380℃～ 560℃	560℃～ 800℃	室温～ 380℃	380℃～ 560℃	560℃～ 800℃	
Δ TG	51	11	13	50	10	23	TG- DTA- MS
水	7.6	2.5	1.4	11	6.8	2.4	
CO	< 1	< 1	3	< 1	< 1	< 1	GC- TCD
CO ₂	4	2	7	5	11	25	
水素 (参考値)	0.001	0.054	0.083	0.002	0.048	0.013	
C1 有機物	< 0.1	0.3	0.1	< 0.1	0.3	< 0.1	GC- FID 及び GC- MS
C2 有機物	< 0.1	0.2	< 0.1	< 0.1	0.2	< 0.1	
C3 有機物	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	
C4 有機物	< 0.1	0.1	< 0.1	< 0.1	0.1	< 0.1	
C5 有機物	< 0.1	0.1	< 0.1	< 0.1	0.1	< 0.1	
C6 有機物	0.3	0.2	0.1	0.4	0.2	< 0.1	
C7 有機物	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	

表 3.1.2-26 2種の分析方法における試料の総減量の比較
(難燃性特殊耐熱ビニル)

分析方法	試料の総減量 (wt%)	
	窒素雰囲気	4%酸素/窒素雰囲気
TG-DTA-MS 分析	75	83
管状炉-クロマトグラフ分析	※ 52.9	※ 57.5

※誤差が大きい可能性がある

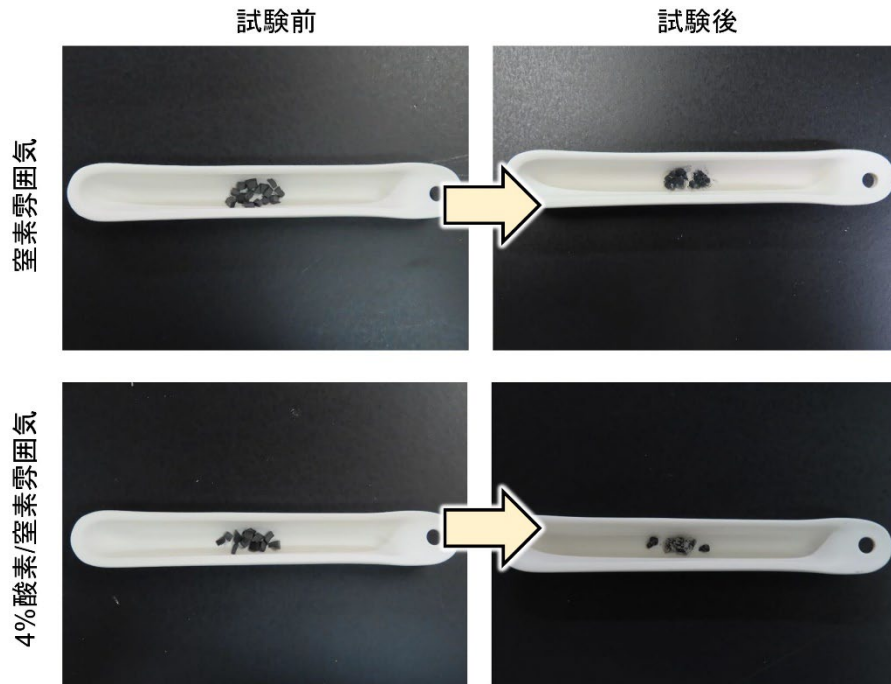


図 3.1.2-30 管状炉試験前後の試料外観 (難燃性特殊耐熱ビニル)

(4) ウレタン (保温材)

(a) TG-DTA-MS による熱分解試験の結果

TG 分析結果を図 3.1.2-31 及び表 3.1.2-27 に示す。比較のため、昨年度に実施された窒素雰囲気における分析結果も示した。両雰囲気ともに三段階の減量挙動が観察された。このうち、一段階目の減量挙動は両雰囲気でも似通った結果となった。二段階目の減量もほぼ同じ温度で終息したが、窒素雰囲気の方が大きく減量する点が特徴的であった。窒素雰囲気の三段階目の減量では 580℃にてプラトーに到達し、その後は測定終了まで重量変化はほとんど見られなかった。一方で、4%酸素/窒素雰囲気の三段階目の減量では 682℃にてプラトーに到達した。両雰囲気における材料の残重量は、この三段階目で逆転し、測定終了時においては 4%/窒素雰囲気の方が総減量は大きくなった。4%酸素/窒素雰囲気の二段階目における減量が抑えられた傾向は、酸化反応による中間生成物の発生を仮定することで説明できる可能性がある。

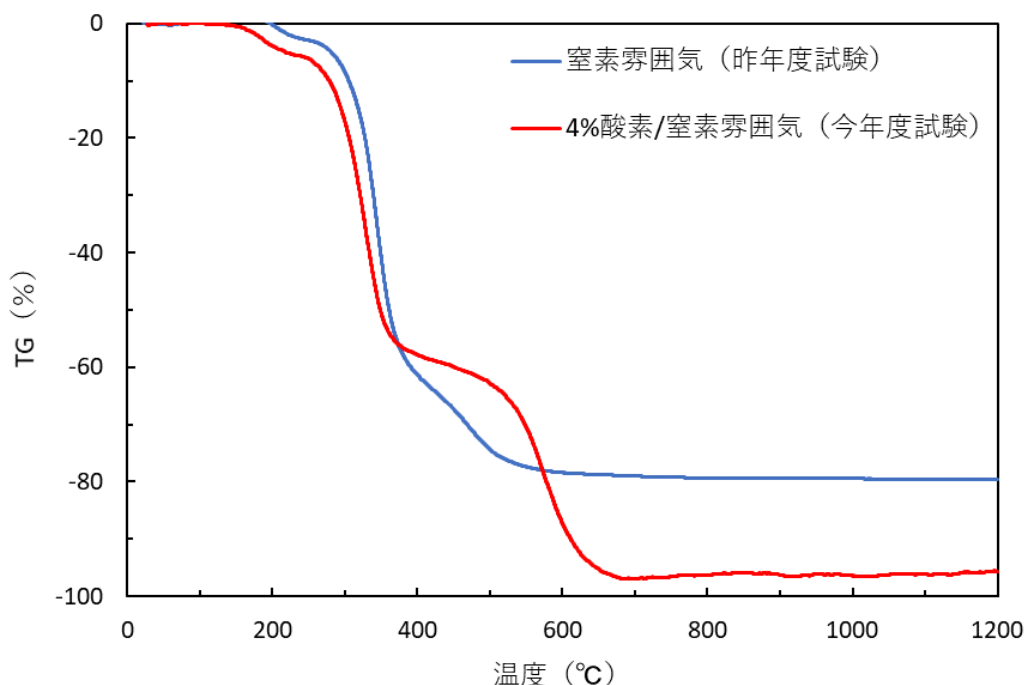


図 3.1.2-31 ウレタンの TG 分析結果
(昇温速度 10°C/min)

表 3.1.2-27 ウレタンの TG 分析結果 (昇温速度 10°C/min)

雰囲気条件	TG (mass%)		
	一段階目	二段階目	三段階目
窒素 (昨年度試験)	-5.3 (at 246°C)	-68 (at 421°C)	-78 (at 580°C)
4%酸素/窒素 (今年度試験)	-5.5 (at 230°C)	-59 (at 440°C)	-97 (at 682°C)

MS データの例を図 3.1.2-32 に、解析例を図 3.1.2-33 に示す。また、表 3.1.2-28 に推定された発生ガス一覧を示す。表中には比較のために昨年度試験における窒素雰囲気での推定結果も併記した。一段階目および二段階目で推定された有機ガスとして、窒素雰囲気では塩化アリル、水素、イソ酪酸が含まれ、4%酸素/窒素雰囲気ではそれらの代わりにプロペン、ブタンが含まれるという違いが見られる。しかしながら、これらの成分によるシグナルは MS スペクトル上で支配的ではなく、ノイズ（他成分由来のシグナルとの混合等）による誤推定の可能性が残る。三段階目においては、窒素雰囲気ではベンゼンやトルエンの発生が推定されたが、4%酸素/窒素雰囲気ではそれらの代わりに水や二酸化炭素の発生が推定された。この差異からは、キャリアガス中に含まれる酸素による酸化反応が示唆される。MS データの詳細は Appendix 中の A-2 節を参照されたい。

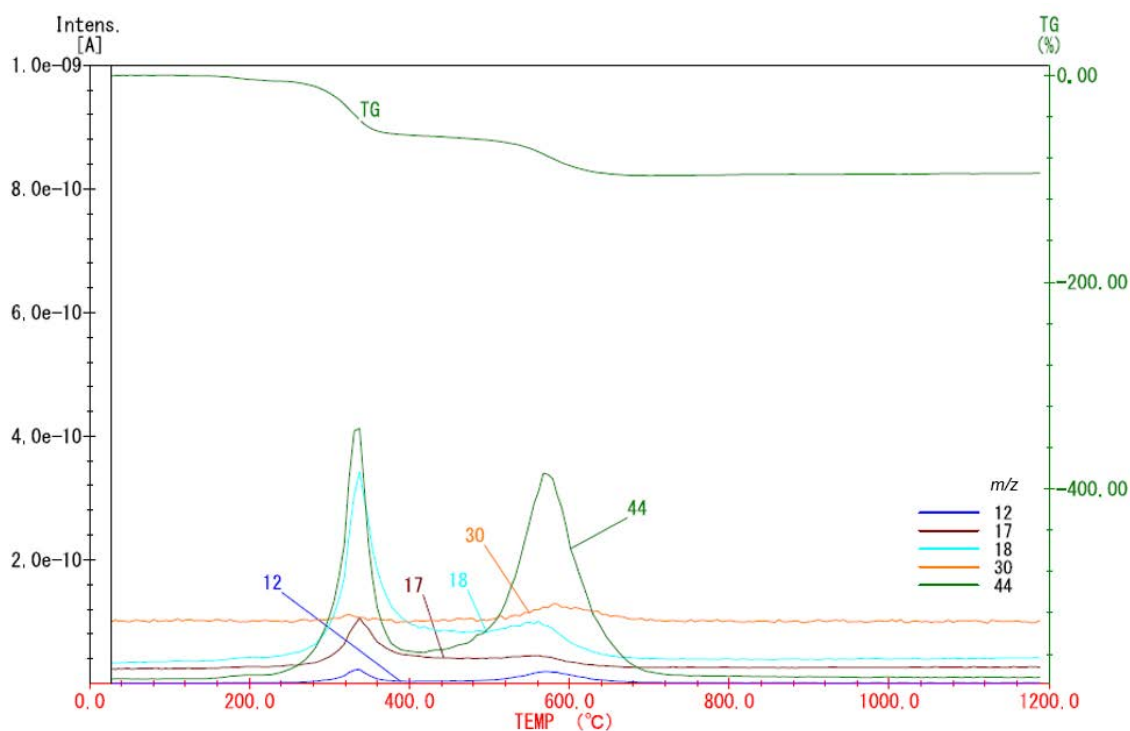


図 3.1.2-32 ウレタンの MS データの例
(4%酸素/窒素混合雰囲気)

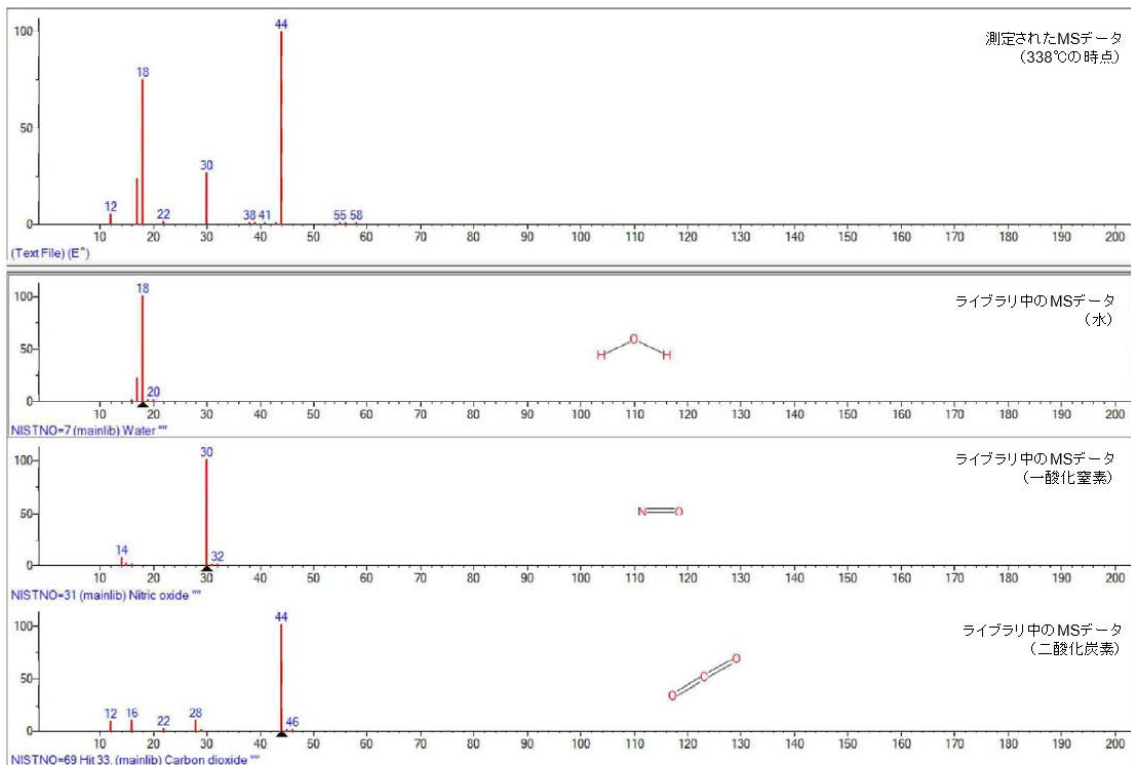


図 3.1.2-33 ウレタンの MS データの解析例
(4%酸素/窒素混合雰囲気)

表 3.1.2-28 ウレタンの熱分解ガスの推定結果

雰囲気条件	推定された発生ガス		
	一段階目	二段階目	三段階目
窒素雰囲気 (昨年度試験)	室温～250°C	250°C～420°C	420°C～580°C
	水 二酸化炭素 塩化アリル	水 一酸化窒素 二酸化炭素 水素 イソ酪酸	ベンゼン トルエン
4%酸素/窒素 雰囲気 (今年度試験)	室温～230°C	230°C～440°C	440°C～680°C
	水 二酸化炭素 プロパン	水 一酸化窒素 二酸化炭素 ブタン	水 一酸化窒素 二酸化炭素

水の定量結果を表 3.1.2-29 に示す。表中では定量値を材料の初期重量（約 1.0 mg）で除算して wt%で示している。窒素雰囲気においては合計 7.5%、4%酸素/窒素雰囲気では合計 39%となった。4%酸素/窒素雰囲気では、材料由来の水素とキャリアガス中の酸素の反応による水の生成があったことが示唆される。両雰囲気の差は、250°C以上の温度帯（二段階目及び三段階目の減量が生じた温度帯）において顕著であった。

表 3.1.2-29 ウレタンの水の定量結果

雰囲気条件	水の定量結果 (wt%)		
	温度帯 1 (一段階目)	温度帯 2 (二段階目)	温度帯 3 (三段階目以降)
窒素雰囲気	0.7	4.6	2.2
4%酸素/窒素雰囲気	1.0	24	14

(b) TG-DTA-MS 及び管状炉・クロマトグラフ法による熱分解ガス成分の定量結果

表 3.1.2-30 に酸素の定量結果を示す。表中の値は難燃性エチレンプロピレンゴムの場合と同様に vol% である。測定結果は高温域で雰囲気中の酸素の消費量が大きくなることを示唆している。なお、表中の温度帯 1 の酸素濃度が雰囲気条件及び試料の有無に関わらず系統的に高い原因としては、試験開始時にライン内に残存していた大気ガスがガスバッグ中に捕集されたものと考えられる。試験開始前にはキャリアガスによるパージ操作を行ったが、わずかに影響が残ったものと思われる。

表 3.1.2-30 ウレタンの酸素の定量結果

試験条件	温度帯	捕集ガスバッグ中の酸素濃度 (vol%)	
		窒素雰囲気	4%酸素/窒素 雰囲気
試料なし (操作ブランク)	温度帯 1	0.6	4.4
	温度帯 2	0.2	4.0
	温度帯 3	0.2	4.0
試料あり (ウレタン)	温度帯 1	0.6	4.3
	温度帯 2	0.1	3.1
	温度帯 3	0.1	1.7

表 3.1.2-31 に一酸化炭素、二酸化炭素、水素の定量結果を示す。表の記載方法及びその解釈については難燃性エチレンプロピレンゴムの場合と同様である。

表 3.1.2-31 ウレタンの一酸化炭素、二酸化炭素、水素の定量結果

ガス成分	温度帯	定量値 (wt%)	
		窒素雰囲気	4%酸素/窒素 雰囲気
一酸化炭素	温度帯 1	< 1	< 1
	温度帯 2	< 1	2
	温度帯 3	< 1	28
二酸化炭素	温度帯 1	< 1	< 1
	温度帯 2	10	14
	温度帯 3	< 1	44
水素 (参考値)	温度帯 1	< 0.001	< 0.001
	温度帯 2	< 0.001	0.001
	温度帯 3	0.034	0.025

図 3.1.2-34~37 に GC-FID 及び GC-MS によるクロマトグラムを示す。図中の丸番号及び丸囲いのアルファベットはクロマトグラム上に現れた主なピークの識別子であり、表 3.1.2-32 中の同じ文字に対応する。表中には各ピークに相当すると推定された化学種及びその定量値を併記した。また、Appendix 中の A-3 節には、マススペクトルに基づく各ガス成分の同定例を示す。

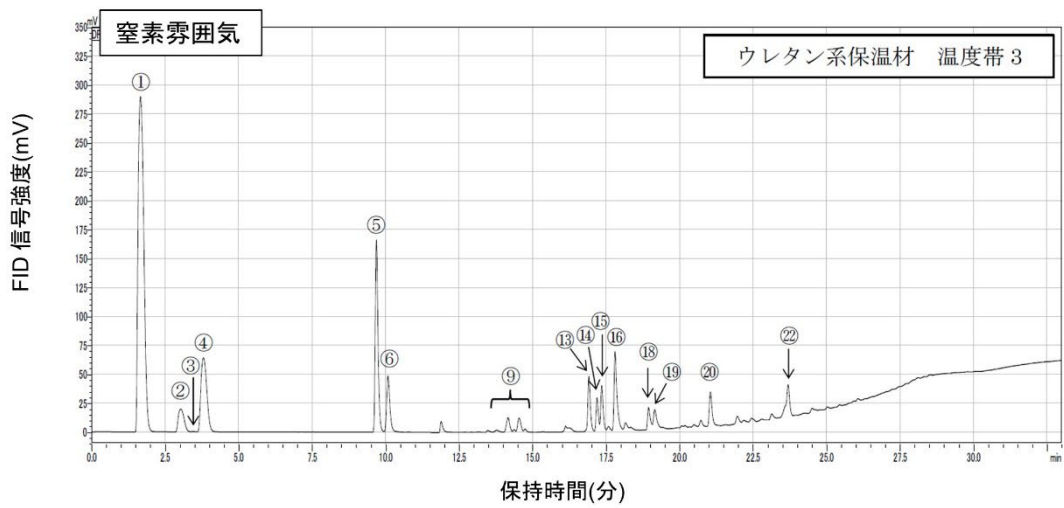
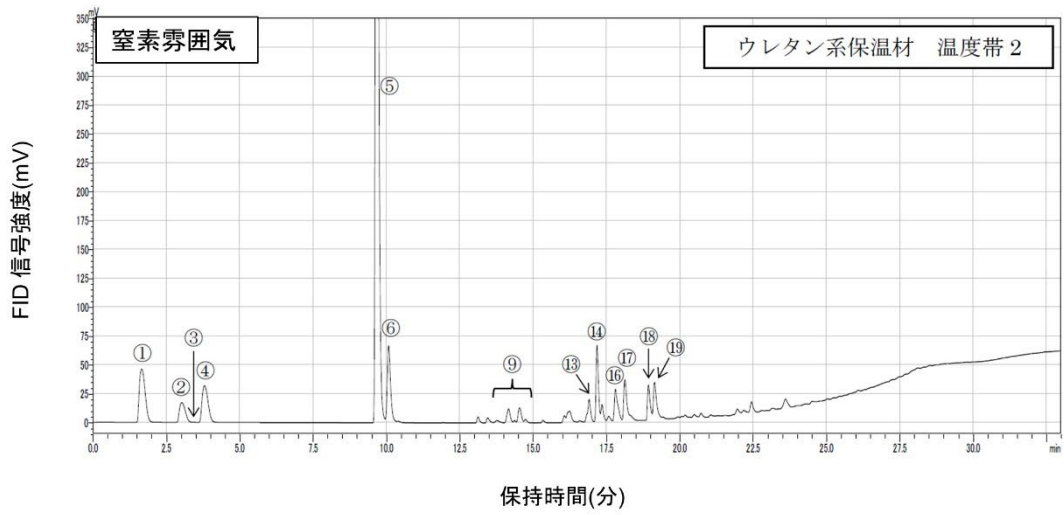
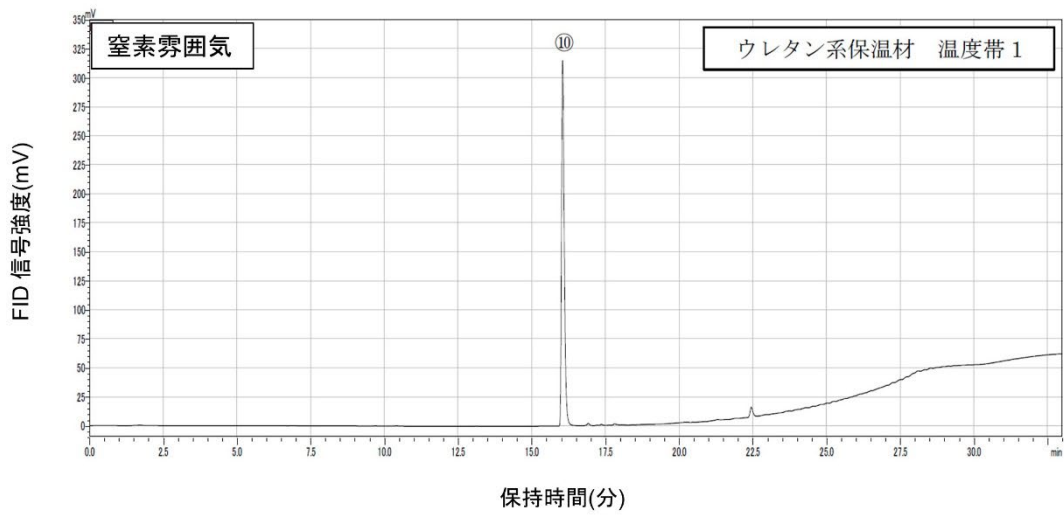


図 3.1.2-34 ウレタンの GC-FID クロマトグラム
(窒素雰囲気)

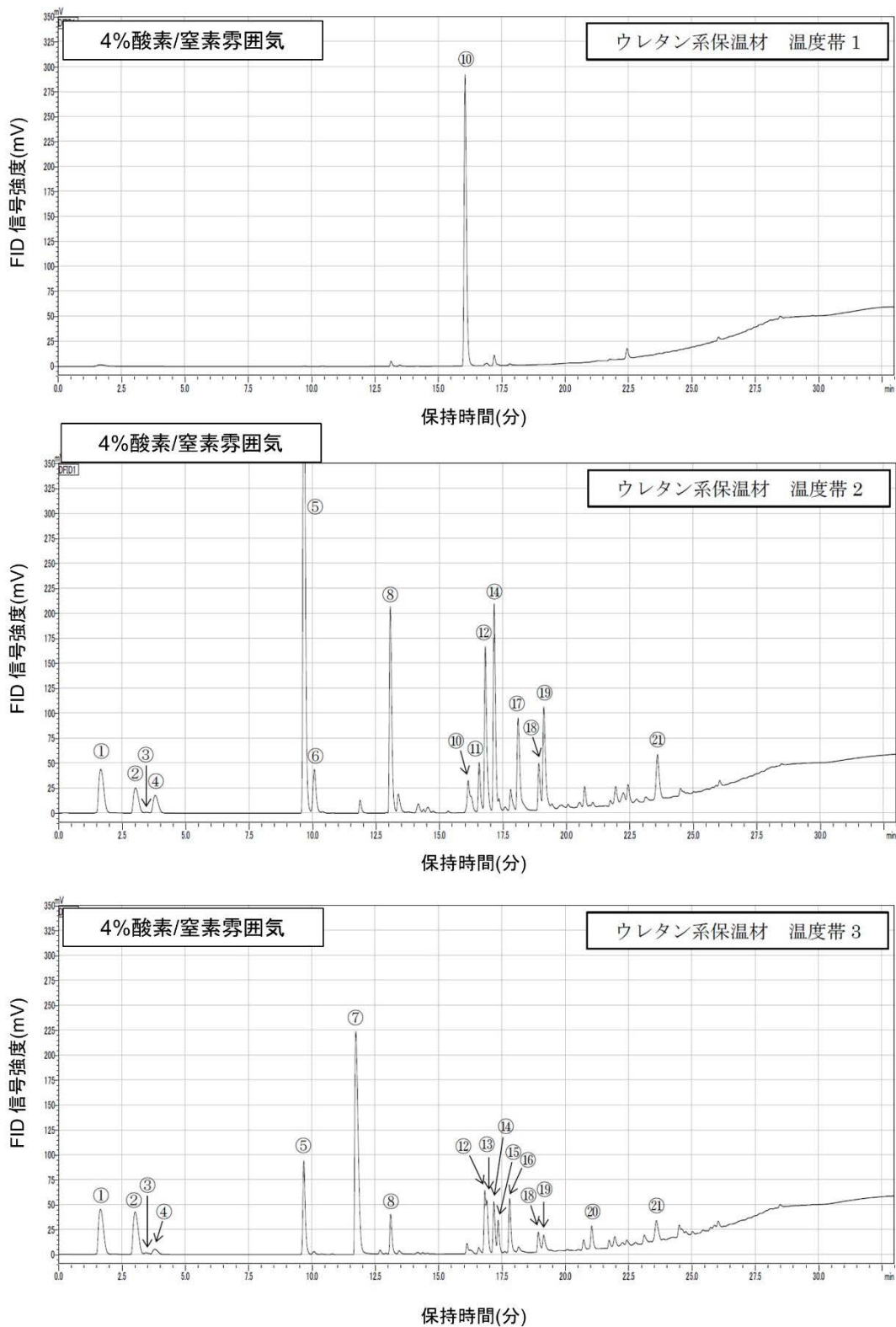


図 3.1.2-35 ウレタンの GC-FID クロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気)

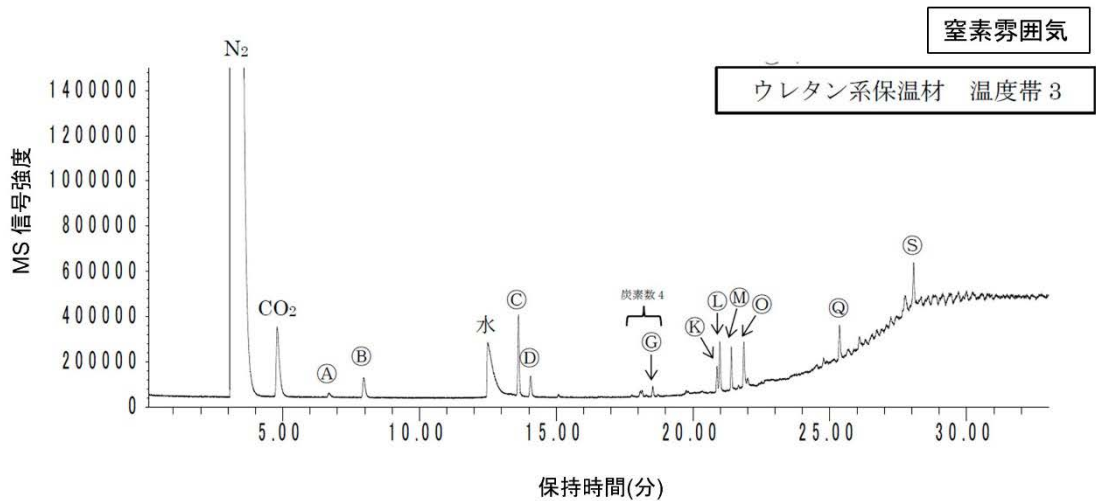
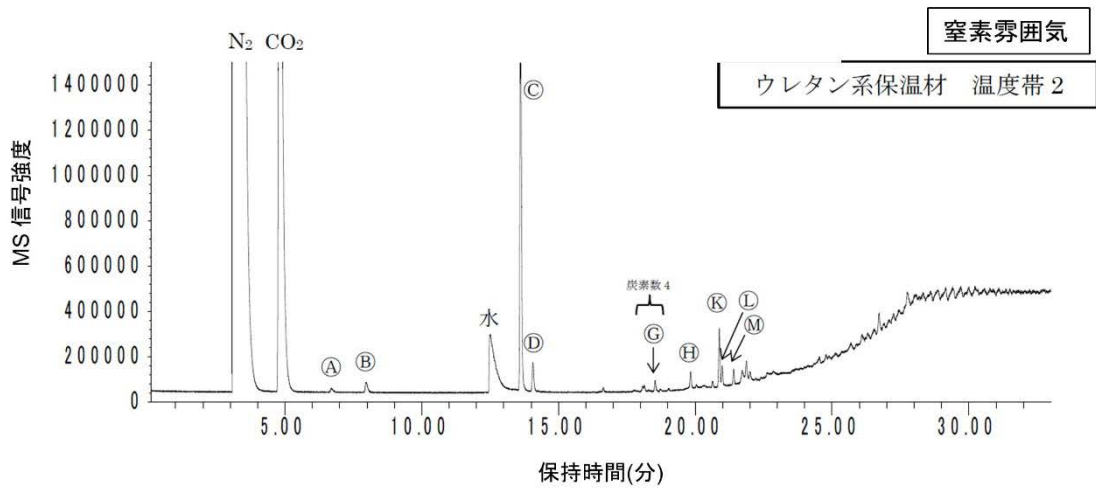
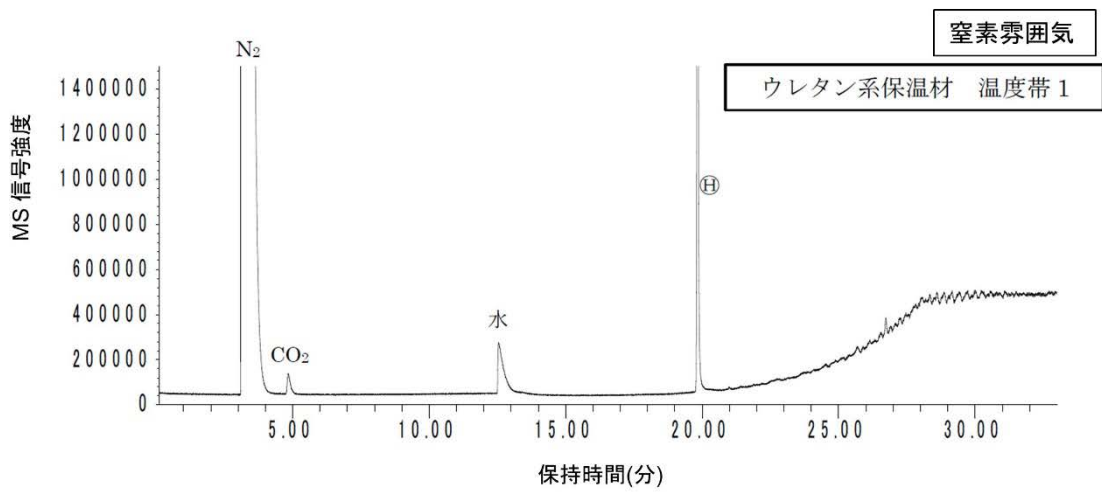


図 3.1.2-36 ウレタンの GC-MS クロマトグラム
(窒素雰囲気)

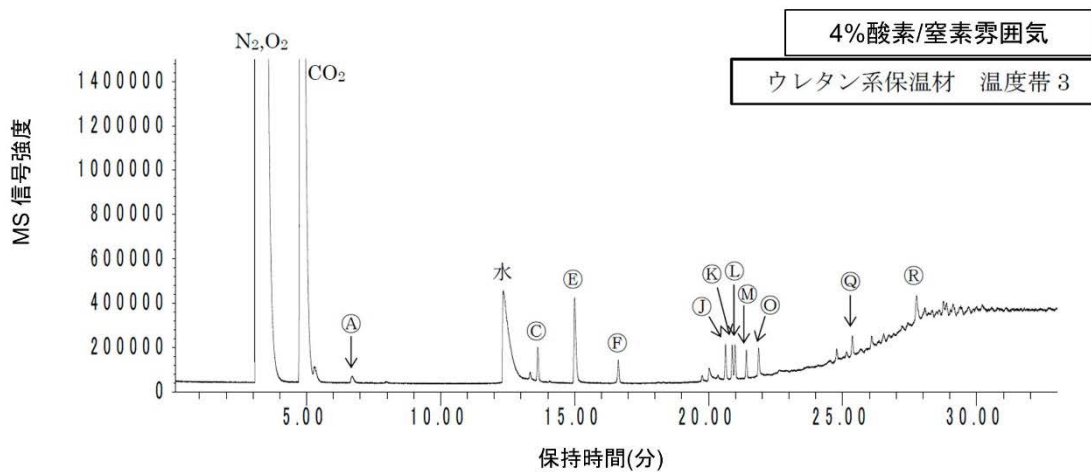
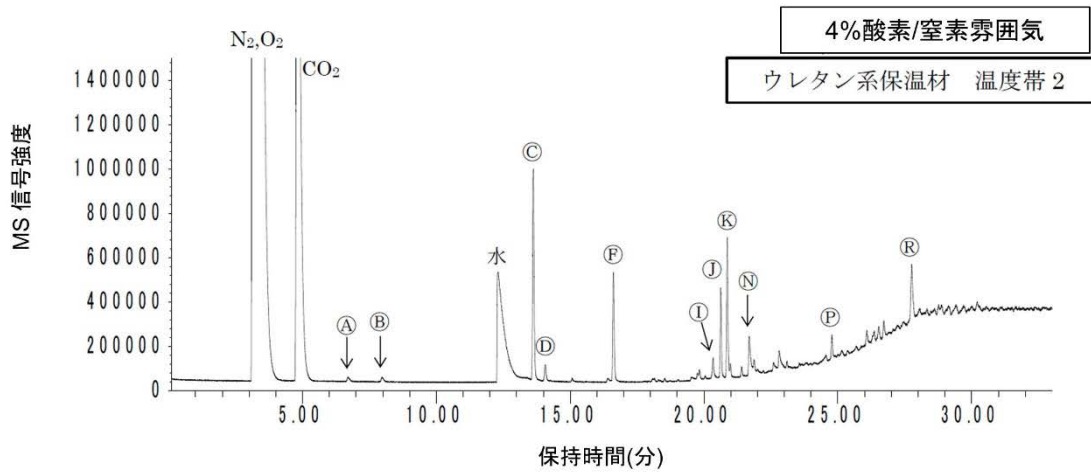
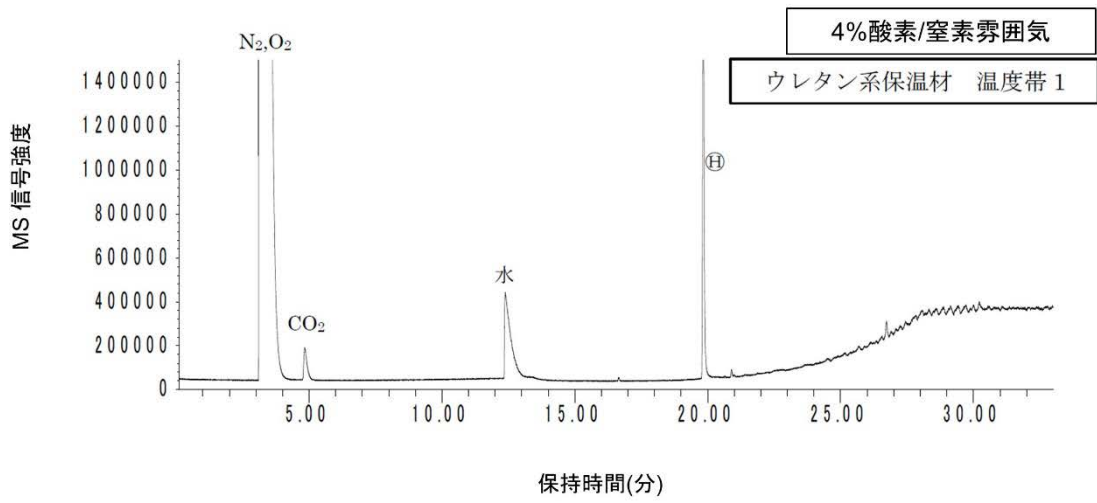


図 3.1.2-37 ウレタンの GC-MS クロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気)

表 3.1.2-32 ウレタンのクロマトグラム分析結果

GC-FID ピーク ID	GC-MS ピーク ID	推定化学種	定量値(wt%)		
			温度帯	窒素 雰囲気	4%酸素/ 窒素 雰囲気
①	非検出	メタン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	0.4	0.1
②	Ⓐ	エチレン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
③	非検出	アセチレン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
④	Ⓑ	エタン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑤	Ⓒ	プロピレン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	0.7	0.4
			温度帯 3	0.1	< 0.1
⑥	Ⓓ	プロパン	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑦	Ⓔ	シアン化水素 (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	0.3
⑧	Ⓕ	アセトアルデヒド (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑨	Ⓖ	炭素数 4 の異性体群 (※2)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑩	Ⓖ	不明 (※1)	温度帯 1	0.3	0.2
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1

※1：定量値は n-ブタンの検量線によるもの

※2：定量値はピーク強度を合算した後、n-ブタンの検量線により換算したもの

表 3.1.2-32 ウレタンのクロマトグラム分析結果 (続き)

GC-FID ピーク ID	GC-MS ピーク ID	推定化学種	定量値(wt%)		
			温度帯	窒素 雰囲気	4%酸素/ 窒素 雰囲気
⑪	①	アクロレイン (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑫	①	プロピオンアルデヒド (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑬	非検出	不明 (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑭	①	アセトン (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑮	①	1-クロロ-1-プロペン (※3)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑯	①	イソプロピルアルコール (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑰	①	1-クロロ-1-プロペン (※3)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
非検出	①	1-クロロ-1-プロペン (※3)	温度帯 1	未定量	未定量
			温度帯 2	未定量	未定量
			温度帯 3	未定量	未定量
⑱	非検出	不明 (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
⑲	非検出	不明 (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1

※1：定量値は n-ブタンの検量線によるもの

※2：定量値はピーク強度を合算した後、n-ブタンの検量線により換算したもの

※3：異性体と思われる複数のピークが出現。ピーク別に n-ブタンの検量線で定量

表 3.1.2-32 ウレタンのクロマトグラム分析結果 (続き)

GC-FID ピーク ID	GC-MS ピーク ID	推定化学種	定量値(wt%)		
			温度帯	窒素 雰囲気	4%酸素/ 窒素 雰囲気
非検出	⒫	2-メチル-1,3-ジオキサラン	温度帯 1	未定量	未定量
			温度帯 2	未定量	未定量
			温度帯 3	未定量	未定量
⑳	Ⓖ	ベンゼン (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
㉑	Ⓗ	不明 (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	< 0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1
㉒	Ⓙ	トルエン (※1)	温度帯 1	< 0.1	< 0.1
			温度帯 2	< 0.1	0.1
			温度帯 3	< 0.1	< 0.1

※1 : 定量値は n-ブタンの検量線によるもの

管状炉による加熱試験では、図 3.1.2-38 に示すようにタール状の物質が流路上に残されていることが確認された。この点は難燃性エチレンプロピレンゴムの場合と同様である。

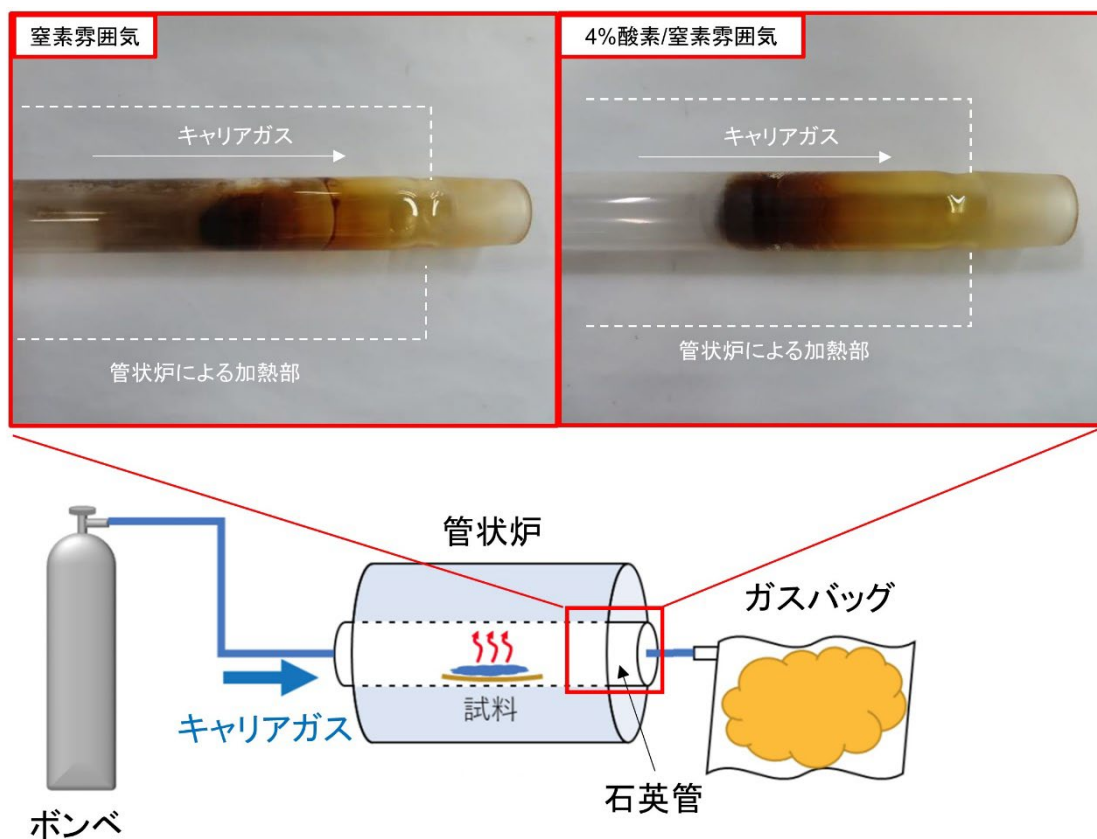


図 3.1.2-38 管状炉内に残るウレタン由来のタール状物質

(c) 定量結果及びマスバランスに関する考察

表 3.1.2-33 に各定量値及び TG-DTA-MS において測定された減量 (Δ TG) を試料の初期重量 (約 140 mg) に対する wt% で示す。表 3.1.2-34 に、難燃性エチレンプロピレンゴムの場合と同様に実施した追加調査の結果を示す。また、図 3.1.2-39 に石英ボートに装填された試験前後の試料の写真を示す。

結果の傾向及びその解釈については難燃性エチレンプロピレンゴムの場合と同様である。

表 3.1.2-33 ウレタンの定量結果(wt%)

	窒素雰囲気			4%酸素/窒素雰囲気			測定法
	室温～ 250℃	250℃～ 420℃	420℃～ 580℃	室温～ 250℃	250℃～ 420℃	420℃～ 680℃	
Δ TG	5.3	63	10	5.5	54	38	TG-DTA-MS
水	0.7	4.6	2.2	1	24	14	
CO	< 1	< 1	< 1	< 1	0.2	28	GC-TCD
CO ₂	< 1	10	< 1	< 1	14	44	
水素 (参考値)	< 0.001	< 0.001	0.034	< 0.001	0.001	0.025	
C1 有機物	< 0.1	< 0.1	0.4	< 0.1	< 0.1	0.4	GC-FID 及び GC-MS
C2 有機物	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.1	
C3 有機物	< 0.1	0.7	0.1	< 0.1	0.6	< 0.1	
C4 有機物	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	
C5 有機物	—	—	—	—	—	—	
C6 有機物	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	
C7 有機物	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	

— : 検出されず

表 3.1.2-34 2種の分析方法における試料の総減量の比較 (ウレタン)

分析方法	試料の総減量 (wt%)	
	窒素雰囲気	4%酸素/窒素雰囲気
TG-DTA-MS 分析	82.3	97.5
管状炉-クロマトグラフ分析	※ 74.4	※ 86.5

※誤差が大きい可能性がある

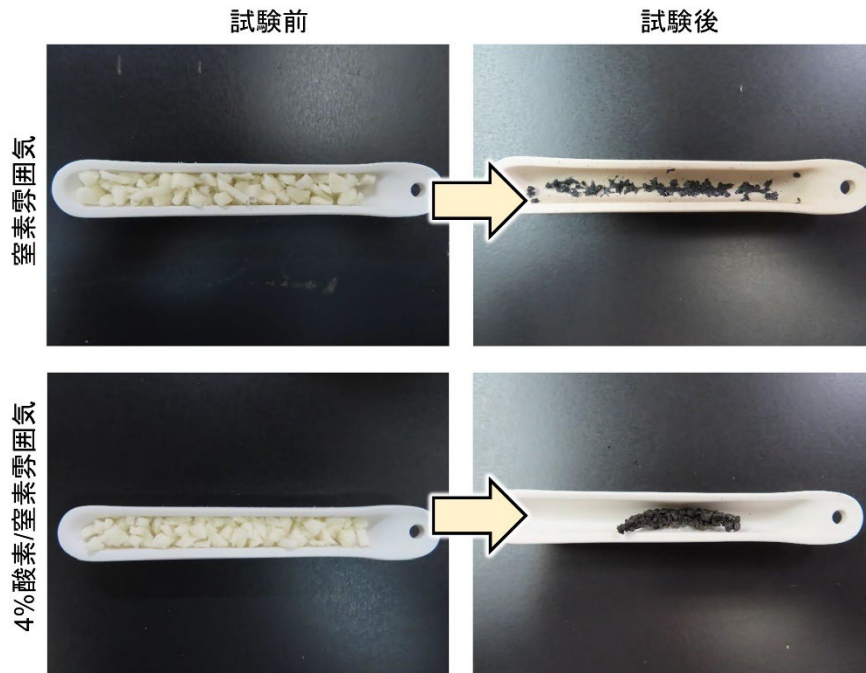


図 3.1.2-39 管状炉試験前後の試料外観 (ウレタン)

3.1.3 ALPS 処理水分析

3.1.3.1 目的

IAEA の General Safety Guide No.GSG-9 において、環境への放射性排出物の規制管理のために規制機関による独立モニタリングを実施することが記載されている。これを受けて原子力規制委員会は、東京電力 HD 福島第一原子力発電所において実施される ALPS 処理水の排出に対して独立モニタリングを実施する。これに資するため、ALPS 処理水の分析を実施した。なお、IAEA においても透明性を示すために ALPS 処理水や海水試料等の分析が実施される。

3.1.3.2 試料・測定対象核種

IAEA が東京電力 HD の分析を検証するために 2022 年 3 月 24 日に ALPS 処理水のサンプリングを行った際に、同時に採取された試料を分析試料とした。キュービテナー容器に採取された ALPS 処理水試料を原子力機構 (JAEA) に輸送し、実験室に搬入した後、500 mL のポリ瓶に 8 つに小分けを行った。

測定対象核種は、IAEA において分析される主要 7 核種 (Co-60, Sr-90, Ru-106, Sb-125, I-129, Cs-134, Cs-137) 及び H-3, C-14, Tc-99 の 10 核種に、難測定核種であり存在を確認するために対象とした Cl-36, Fe-55 及び Se-79 の 3 核種を加えた 13 核種である。

3.1.3.3 分析及び解析方法

(1) γ 線放出核種の分析

γ 線放出核種 (Co-60, Ru-106, Sb-125, Cs-134, Cs-137) の分析は、放射能測定シリーズ 7 ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー[3.1.3-1]に基づき実施した。ポリ瓶ごとガンマ線測定に用いられるため、効率校正用線源も 500 mL のポリ瓶を用いて調整した。ろ過による影響については、誤差を解析して、影響が無いことを確認した。試料の測定時間は、1,885,740 秒 (21.8 日) とした。また、誤差は、 2σ を付与した。

(2) Sr-90 の分析

JAEA-Technology 2009-051 の「10 節 ^{90}Sr 分析法」に記載されている Sr レジンを用いた化学分離法により Sr の分離を行った[3.1.3-2]。なお、ALPS 処理水中の Sr-90 濃度は非常に低いと想定されたため、0.5 L を試料とした。0.5 L の ALPS 処理水に担体として 2mg の Sr を添加した。次に、硝酸を加えて試料の硝酸濃度を約 8 M とした。5 ml の Sr レジンのカラムを 6 本用意し、予め 8 M 硝酸を通液してコンディショニングを行った。110 ml の 8 M に調製した ALPS 処理水を Sr レジンカラムに通液した。0.05 M のシュウ酸を含む 3 M 硝酸溶液と 8 M 硝酸でカラムを洗浄した後、Sr レジンに吸着している Sr を 0.05 M 硝酸で回収した。同じカラムを用いてもう一度同様の化学分離を行い、8 M に調製した ALPS 処理水全てを通液した。回収液は一つに合わせ、蒸発乾固した。残渣を 0.05 M 硝酸で溶解し、その一部を希釈して Sr 濃度を定量し、回収率をもとめた。また、残りの溶解液から 5 ml 採取し、シンチレータを加えて、Sr-90 と Y-90 の平衡が成立するまで待ち、液体シンチレーションカウンタにより測定した。

(3) I-129 の分析

放射能測定シリーズ 32 環境試料中ヨウ素 129 迅速分析法[3.1.3-3]に準拠して実施した。ALPS 処理水 20 ml に 50 ng 相当のヨウ素を含む KIO_3 溶液を添加した試料（スパイク試料）と添加しない試料（ノンスパイク試料）を調製し、硝酸で pH を 2 に調製した後、ピロ亜硫酸カリウムを添加して、試料に含まれるヨウ素の化学形態をヨウ化物イオンにした。あらかじめコンディショニングを行った Anion-SR に調製した試料を通液し、さらに超純水で洗浄を行って、トリチウム水等を溶出させた。Anion-SR に吸着したヨウ化物イオンは 1 M 硝酸で回収し、 NaClO を添加してヨウ素酸イオンとした後、回収液を 10 ml にメスアップして測定用試料とした。測定は ICP-MS により行った。プラズマガスである Ar に含まれる Xe には Xe-129 が含まれるため、 O_2 ガスを 0.3 ml/min でリアクションセルに流し、 Xe^+ を選択的に中性化して Xe-129 の影響を低減した。スパイク試料とノンスパイク試料から分離したヨウ素の質量数 127 と 129 の比を ICP-MS で測定し、その比とスパイク試料への添加量からもとの ALPS 処理水に含まれていた I-127 と I-129 の濃度を算出した。

(4) H-3 の分析

放射能測定シリーズ 9 トリチウム分析法[3.1.3-4]に準拠して実施した。ALPS 処理水 10 ml を蒸留し、蒸留後の試料にシンチレータ（パーキンエルマー製ウルティマゴールド LLT）を加え、液体シンチレーションカウンタ（パーキンエルマー製 Tri-Carb 3110TR）で測定を行った。測定データの解析も放射能測定シリーズに従って行った。

(5) C-14 の分析

分離の原理は放射能測定シリーズ 25 放射性炭素分析法[3.1.3-5]の「第 2 章 水」に記載のとおりであり、水中の無機炭素は、pH にもよるが、一般に HCO_3^- の形で存在するので、液性を酸性とした後で窒素を通じることで二酸化炭素の形で追い出すものである。ただし、放射能測定シリーズは環境試料を対象としていることから、100 L 規模の試料を取り扱う手法となっているが、ALPS 処理水に含まれる C-14 濃度は数十 ml の試料量で十分測定可能な量であるため、JAEA-Technology 2009-051[3.1.3-2]の 5.4.1 に記載の装置を用い、ALPS 処理水 25ml から C-14 を化学分離した。また、測定においても JAEA-Technology 2009-051 に準拠し、液体シンチレーションカウンタで行った。なお、液体シンチレーションカウンタで測定されたデータの棄却や解析はトリチウム分析法の手法に従って行った。

(6) Tc-99 の分析

内田らの報告[3.1.3-6]及び田上の報告[3.1.3-7]に準拠して実施した。ALPS 処理水 100 ml に Tc の担体として Re を添加し、硝酸を加えて pH を 1 程度に調製した。これを、あらかじめコンディショニングを行った TEVA レジンカラムに通液し、質量分析において妨害となる Ru や、ALPS 処理水の主な放射性核種である H-3 と分離した。カラムを 40 ml の 1 M 硝酸で洗浄した後、TEVA レジンに吸着している Tc を 8 M 硝酸で回収した。回収液を緩やかに蒸発乾固させた後、残渣を 1 M 硝酸で溶解し、ICP-MS により試料中の Tc と Re の濃度を測定した。

(7) Cl-36 の分析

JAEA-Technology 2009-051 の「6 節 ^{36}Cl 分析法」に準じて分析を行った[3.1.3-2]。ALPS 処理水にはもともと海水由来の Cl が含まれているため、担体の Cl の添加量は、0、10、20、30 mg とした。硝酸を加えて約 1 M 硝酸溶液とした後、10%硝酸銀溶液を加えて塩化銀沈殿を生成させた。ろ過後、沈殿を乾燥させて重量を測定した後、亜鉛と硫酸で沈殿を溶解した。ろ過して亜鉛を除いた後、ろ液に硝酸を加えて pH を 1~2 に調製した。これにヨウ素の担体 (KI により 1 mg) を加えた後、1% KHSO_3 および 5% NaNO_2 を加えてヨウ素の化学形を I_2 とした。あらかじめアセトン、メタノール、超純水、10%PVP メタノール溶液でコンディショニングを行った SDB-XD ディスク (3M 社製、エムポアディスク SDB-XD) に通液し 5% NaNO_2 で洗浄した。この操作によりヨウ素はディスクに吸着するため除去される。通過液に硝酸を加えて約 1 M とした後、硝酸銀を加えて塩化銀沈殿を生成させた。乾燥後重量測定し、ステンレス試料皿に入れてガスフローカウンタで測定した。

(8) Fe-55 の分析

市毛らの報告[3.1.3-8]に準拠し、Fe の水酸化物沈殿とシュウ酸カルシウム沈殿を共沈させて試料を調製した。ALPS 処理水 250 ml の 2 試料にそれぞれ Fe 担体 (5 mg) と Ca 担体 (10 mg) を添加した。5%シュウ酸溶液を 5 ml 添加した後、アンモニア水を加えて pH を 8~9 に調製した。ビーカーをホットプレートの上のせ、軽く加温して沈殿を熟成させた。2 つの試料に析出した沈殿を 1 枚の 5C のろ紙でろ過し、沈殿を 70°C で 1 時間乾燥した。乾燥後の沈殿をろ紙ごとアクリルディスクに載せ、マイラー膜をかぶせてテフロンリングで固定した。沈殿面が下に来るようにし、Ge 半導体検出器で測定を行った。

ろ過器やビーカーなどに付着した沈殿物は、1 M 硝酸で溶解してろ液と合わせた。ろ液を酸性にして沈殿物を溶解させてから、ろ液重量を測定し、500 倍ほど希釈してろ液中の Fe および Ca 濃度を測定し、沈殿への回収率を算出した。

(9) Se-79 の分析

JAEA-Technology 2009-051 の「9 節 ^{79}Se 分析法」に準拠して ^{79}Se を分析した[3.1.3-2]。ALPS 処理水 20 ml を 2 試料用意し、それぞれ Se 担体 (20 mg) と 2 M 塩酸 25 ml を加えてから、Cs 担体 (1 mg) とリンモリブデン酸アンモニウムを加えて 1 時間攪拌し、ろ過して放射性 Cs を除去した。ろ液に水酸化ナトリウムを加えて pH を 10 とした後、さらに炭酸ナトリウムを加え、加熱して沈殿を熟成させた。一晩放置してから、ろ過を行った。ろ液を 30ml 程度まで濃縮した。放冷後のろ液に硝酸を加えて pH を 2 程度とし、過酸化水素水 0.5 ml と Fe 担体 (2 mg) を加え、アンモニア水で pH を 10 とした。加温して沈殿を熟成させ、放冷後にろ過した。ろ液に硝酸を加えて pH を 1 とした後、予め 0.1 M 硝酸でコンディショニングを行った TEVA レジンに通液した。さらにカラムを 0.1 M 硝酸で洗浄し、通過液に洗液を合わせた。これに臭化水素酸を加え 10 分静置した後、25%塩酸ヒドロキシルアミン 10ml を加え、ホットプレートで加温して金属 Se を析出させた。放冷後、ガラス繊維ろ紙でろ過して金属 Se を捕集した。ろ紙を液体シンチレーションカウンタ測定用のガラスバイアルに金属 Se が下になるように入れ、ろ紙の裏側から濃硝酸を加えて加熱して Se を溶解した。1 枚目のろ紙の Se 溶解後、2 枚目のろ紙を

入れ、0.1 ml の濃硝酸を追加して Se を溶解した。水酸化ナトリウムで中和した後、ろ紙を超純水で洗浄して取り出した。溶解液の一部を採取して回収率を求めた。また、溶解液にシンチレータを加えて液体シンチレーションカウンタで測定を行った。

3.1.3.4 分析における不確かさの見積もり

不確かさの見積もりの一例として、H-3 の分析における不確かさの見積もりを示す。まず、測定モデルとして、放射能濃度を算出するために必要な要素を洗い出し、放射能濃度計算式として測定モデルを作成する必要がある。トリチウムの放射能濃度 A の算出式は、放射能測定シリーズにある通り以下の式で表すことができる。

$$A = \left[\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right] \times \frac{100}{Eff} \times \frac{1}{60} \times \frac{1000}{V} \times \frac{1}{F}$$

ここで、

A : 試料採取時におけるトリチウムの放射能濃度

N_s : バックグラウンドを含む総計数値 (カウント)

t_s : 試料の測定時間 (分)

N_b : バックグラウンド試料の総計数値 (カウント)

t_b : バックグラウンド試料の測定時間 (分)

Eff : 計数効率 (%)

V : 供試料量 (ml)

F : 半減期補正係数 = $0.5^{(t/12.32)}$

ただし、 t : 基準日 (2022/3/24) から測定日までの経過時間 (年に換算)

12.32 : トリチウムの半減期 (年) である。

次に、試料中 H-3 濃度の不確かさに影響を与える要因図及びバジェットシートを図 3.1.3-1 と表 3.1.3-1 に示す。

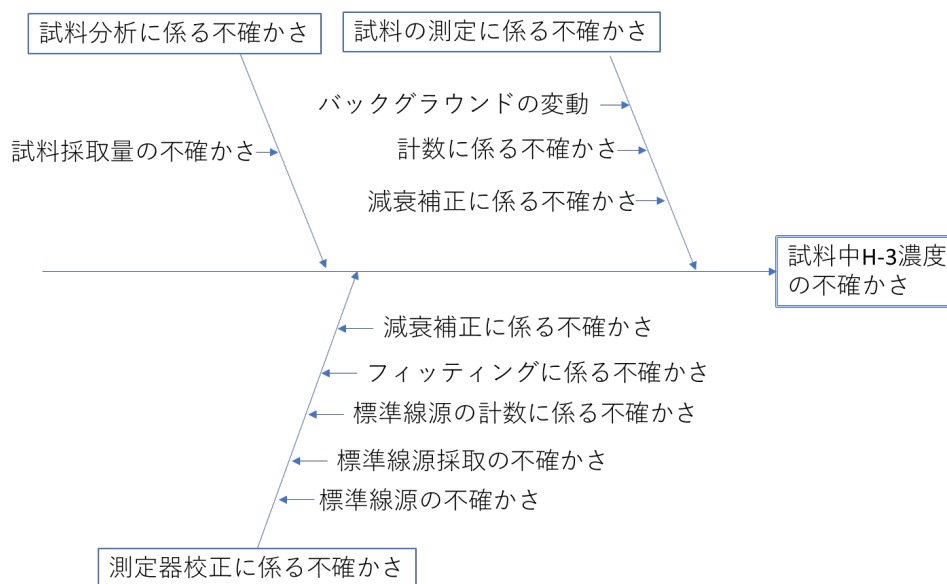


図 3.1.3-1 H-3 濃度の不確かさに影響を与える要因図

表 3.1.3-1 H-3 濃度測定の不確かさのバジェットシート

不確かさの要因	相対標準不確かさ	値
試料の分析に係る不確かさ		
試料採取量の不確かさ	μ_1	0.618
測定器校正に係る不確かさ		
標準線源の不確かさ	μ_2	2.550
標準線源採取の不確かさ	μ_3	1.020
計数に係る不確かさ	μ_4	0.854
校正式のフィッティング	μ_5	0.654
減衰補正に係る不確かさ	μ_6	0.004
試料の測定に係る不確かさ		
バックグラウンドの変動	μ_7	2.438
計数に係る不確かさ	μ_8	0.432
減衰補正に係る不確かさ	μ_9	0.007

まず、試料分析に係る不確かさとして、試料の採取量に係る不確かさ μ_1 がある。今回は、蒸留後の試料をピペットマンで 5 ml 採取したため、ピペットマンの相対標準不確かさとした。次に測定器の校正に係る不確かさとして、標準線源の不確かさ μ_2 、標準線源採取の不確かさ μ_3 、計数に係る不確かさ μ_4 、校正式フィッティングの不確かさ μ_5 、減衰補正に係る不確かさ μ_6 がある。標準線源の不確かさ μ_2 は購入した H-3 標準溶液の校正成績書に付されている値である。標準線源採取の不確かさ μ_3 は、クエンチングカーブ作成用に作成した 6 つの標準試料における標準液採取の不確かさであり、ピペットマンの不確かさ

さである。計数に係る不確かさ μ_4 は、複数回の標準試料の測定から平均値と標準偏差を求め、その相対標準偏差を求めたもので、6つの結果のなかで最も大きくなったものを選出した。校正式は、6つの標準試料に対して測定値から効率を求め、その効率をクエンチングの指標に対してプロットし、2次式でフィッティングを行って得た。この校正式に各標準試料測定時のクエンチングの指標を代入して得られる効率の計算値を測定より求めた効率で割って（計算値／実測値）を得た。この（計算値／実測値）の相対標準偏差を変動係数（%）とし、これを校正式フィッティングの不確かさ μ_5 とした。減衰補正に係る不確かさ μ_6 は、半減期の不確かさを用いて計算した。試料の測定に係る不確かさとしては、バックグラウンドの変動による不確かさ μ_7 と計数に係る不確かさ μ_8 、減衰補正に係る不確かさ μ_9 がある。バックグラウンドの変動による不確かさ μ_7 は、ブランク試料の複数回の測定結果の相対標準偏差である。計数に係る不確かさ μ_8 は、ALPS 処理水の試料に対する複数回の測定の相対標準偏差である。減衰補正に係る不確かさ μ_9 は、半減期の不確かさを用いて算出した。

このようにして算出したすべての相対標準不確かさの二乗和に包含計数 2 をかけて H-3 濃度の不確かさとした。他の核種についても同様の手法により不確かさを評価した。

3.1.3.5 分析結果

表 3.1.3-2 に本分析結果と東京電力 HD による分析結果[3.1.3-9]の比較を示す。ここで、ISO/IEC17043:2010 (JIS Q 17043:2011) の B.3 パフォーマンスの統計計算に記載されている以下の式を用いて En 数を算出した結果も示す。 En 値による評価では、 En 数の絶対値が 1.0 以下の場合には満足、1.0 を超えた場合には不満足で対策が必要となる。今回の分析において検出下限値を超え定量された 7 核種のうち、C-14 を除く 6 核種で満足となったが、C-14 のみ不満足となった。

そこで、東京電力 HD に聞き取りを行い、お互いの C-14 分析方法の検証を行うこととした。

$$En = \frac{x - X}{\sqrt{U_{東電}^2 + U_{JAEA}^2}}$$

- x: 東京電力 HD 分析値、X:JAEA 分析値、
- $U_{東電}$:東京電力 HD 分析結果の拡張不確かさ (=2)
- U_{JAEA} :JAEA 分析結果の拡張不確かさ (=2)

表 3.1.3-2 本分析結果と東京電力 HD による分析結果の比較

核種	JAEA 分析値			東京電力 HD 分析値 [3.1.3-9]		En
	濃度 (Bq/L)	不確かさ	検出下限値	濃度 (Bq/L)	不確かさ	
Co-60	0.38	0.06	0.07	0.373	0.0745	0.1
Sr-90	0.38	0.04	0.01	0.399	0.0383	0.4
Ru-106	<0.66	—	—	<0.415	—	—
Sb-125	<0.18	—	—	0.15	0.0749	—
I-129	2.2	0.3	0.02	2.13	0.162	0.2
Cs-134	<0.066	—	—	<0.0573	—	—
Cs-137	0.49	0.07	0.06	0.517	0.1	0.2
H-3	1.5E+5	2.1E+4	4.6	1.46E+5	1.02E+4	0.0
C-14	19	3	0.4	13.8	1.9	1.5
Tc-99	0.65	0.09	0.01	0.735	0.412	0.2
Cl-36	<1.5	—	—	未公開		—
Fe-55	<0.34	—	—	未公開		—
Se-79	<0.28	—	—	未公開		—

3.1.4 まとめ

2号機原子炉建屋内における放射性核種の移行経路を推定するため、2階及び3階で採取されたスミヤ試料に対して、イメージングプレート分析による放射能分布測定、酸分解による溶解試験を実施した。溶解液のガンマ線核種分析、 β 線スペクトロメータや ICP-MS 分析により、 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{99}Tc 、Mo 同位体、U 同位体、Pu 同位体及び Am 同位体に関する定量データを取得した。

有機材料の熱分解生成気体の分析では、TG-DTA-MS 法及び管状炉-クロマトグラム法により、格納容器内で使用されている4種類の材料（難燃性エチレンプロピレンゴム、特殊クロロプレンゴム、難燃性特殊耐熱ビニル、ウレタン）について熱分解試験を実施し、生成ガスの分析を行った。TG-DTA-MS 分析では、4%酸素/窒素雰囲気下における熱分解挙動について、TG 分析により顕著な重量減少のある温度領域を把握した。また、MS 分析により水や二酸化炭素といった無機化合物の他、ベンゼン、トルエンといった比較的単純な組成・構造の有機化合物を推定した。さらに、窒素雰囲気および4%酸素/窒素雰囲気での熱分解にともなう水の発生量を定量した。一方、管状炉-クロマトグラム法による分析では、両雰囲気下における熱分解にともなう一酸化炭素、二酸化炭素、水素、酸素および低分子有機ガスの発生量の定量を行った。定量結果の傾向としては、いずれの材料でも無機ガス成分の放出量が大きく、有機ガス成分の放出量は小さく示唆された。また、試験後の管状炉内にはタール状物質が残されていた。各ガス成分の定量結果と TG のマスバランスは整合しなかったが、その原因はこれらタール状物質の由来である低沸点成分の放出によるものと推定された。

ALPS 処理水試料の分析では、IAEA が 2022 年 3 月 24 日に ALPS 処理水のサンプリングを行った際に同時に採取された ALPS 処理水に含まれる主要7核種(Co-60, Sr-90, Ru-106, Sb-125, I-129, Cs-134, Cs-137) 及び H-3、C-14、Tc-99、難測定核種である Cl-36、Fe-55 及び Se-79 の 13 核種の分析を実施し、東京電力 HD による分析値と比較を行った。その結果、定量値が得られた7核種のうち6核種については不確かさの範囲内で一致した。C-14 についてはわずかな違いが認められたため、検証を進めることとなった。

3.1 の参考文献

(3.1.1 の参考文献)

- [3.1.1-1] 原子力施設等防災対策等委託「東京電力福島第一原子力発電所プラント内核種移行に関する調査」事業、受託報告書
- [3.1.1-2] 西原健司、岩元大樹、須山賢也、福島第一原子力発電所の燃料組成評価、JAEA-Data/Code 2012-018
- [3.1.1-3] 文部科学省、放射能測定シリーズ No.2、放射性ストロンチウム分析法、平成 15 年
- [3.1.1-4] 文部科学省、放射能測定シリーズ No.14、ウラン分析法、平成 14 年
- [3.1.1-5] 文部科学省、放射能測定シリーズ No.22、プルトニウム・アメリシウム逐次分析法、平成 2 年
- [3.1.1-6] 東京電力 HD 「1～3号機原子炉格納容器内部調査関連サンプル等の分析結果」特定原子力施設監視・評価検討会（第 62 回）資料 3-2

[3.1.1-7] Thi-Mai-Dung Do, Supamard Sujatanond, Yu Tachibana, Toru Ogawa
"Vaporization and deposition of cesium dimolybdate, Cs₂Mo₂O₇" JOURNAL
OF NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY, VOL. 54, NO.3, 330-336

(3.1.2 の参考文献)

- [3.1.2-1] 原子力規制委員会, “原子炉建屋での水素爆発発生時の映像を用いた分析”, 東京電力福島第一原子力発電所における事故の分析に係る検討会 第12回会合資料 2, 2020.
- [3.1.2-2] 原子力規制委員会, “ケーブル・塗料・保温材の可燃性ガス発生量評価試験結果”, 東京電力福島第一原子力発電所における事故の分析に係る検討会 第29回会合資料1-2, 2022.
- [3.1.2-3] 日本原子力研究開発機構, “東京電力福島第一原子力発電所プラント内核種移行に関する調査”, 令和3年度原子力規制庁委託成果報告書, 2022

(3.1.3 の参考文献)

- [3.1.3-1] 原子力規制庁監視情報課、放射能測定シリーズ No.7。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、令和2年
- [3.1.3-2] 亀尾裕、島田亜佐子、石森健一郎、原賀智子、片山淳、星亜紀子、中島幹雄、研究施設等に含まれる放射性核種の簡易・迅速分析法(分析指針)、JAEA-Technology2009-051
- [3.1.3-3] 文部科学省、放射能測定シリーズ No.32、環境試料中ヨウ素 129 迅速分析法、平成 16 年
- [3.1.3-4] 文部科学省、放射能測定シリーズ No.9、トリチウム分析法、平成 14 年
- [3.1.3-5] 文部科学省、放射能測定シリーズ No.25、放射性炭素分析法、平成 5 年
- [3.1.3-6] 内田ら(1998) ICP-MS による環境水中 Tc-99 の迅速・簡便な分析法の検討, 保健物理, 1998, 33 巻, 1 号, p. 35-39
- [3.1.3-7] 田上 恵子(2003), 環境試料中の Tc-99 の分析ならびに環境挙動の解明に関する研究, 放射化学ニュース, 2003, 8 号, p. 3-8
- [3.1.3-8] 市毛ら(2010) コンクリート廃棄物中の Ca-41 の放射能分析法の検討, *RADIOISOTOPES*, 2010, 59, p.367-378
- [3.1.3-9] 原子力規制委員会面談資料「ALPS 処理水の分析結果に関する面談 (令和 5 年 2 月 22 日)」資料 1
<https://www2.nra.go.jp/disclosure/meeting/FAM/202302.html>

3.2 核種移行解析

3.2.1 背景及び目的

1Fの1号機から3号機のオペレーションフロアにアクセスが可能となってきたことから、原子力規制庁ではオペレーションフロアの線量率測定を詳細に実施した。その結果、3つの部位で構成されるシールドプラグの接合付近に高線量率が確認された[3.2-1]。この観測結果から核分裂性生成物であるセシウムは3層のシールドプラグの接合部を經由してオペレーションフロア及び環境に放出されたと推察される。このような移行経路によるセシウムの移行挙動の理解に資するため、この現象に着目した解析を実施する。本年度は、解析モデルの構築を目的に試解析を実施する。

3.2.2 解析方法

3.2.2.1 解析対象及び解析コード

本年度解析を行った3号機を対象にセシウムの移行挙動解析を行う。シールドプラグ内に流入するセシウム量や熱流動条件については2.2節で行ったTHALES2/KICHEの解析結果を用いる。次にシールドプラグ間の移行挙動については、薄く広い体系でありTHALESの解析では不安定であることから、原子炉ウエル、シールドプラグ空間及びオペレーションフロアのみを解析モデル化してMELCOR[3.2-2]による熱流動解析を行うこととした。

3.2.2.2 解析体系

格納容器からの漏洩、特にドライウエル(D/W)ヘッドフランジを經由した漏洩が生じると、原子炉ウエルの空間にセシウムを含む放射性物質が放出される。原子炉ウエル上部はシールドプラグが設置されている。円形のシールドプラグは図3.2.2-1に示すように3つの部位で構成され、これら接合部が互い違いになるように3層設置されている。解析モデルはシールドプラグ間に生じる2つの空間に着目し、原子炉ウエルは境界ボリューム、オペレーションフロアを環境ボリュームとして設定した。また、3つのシールドプラグはコンクリートの熱構造体として設定した。構築した解析モデルを図3.2.2-2に、また、ボリューム、や熱構造物、流路を立体的に示したものを図3.2.2-3に示す。解析上、移行パスが一続きにならないように、隙間の空間を4つのボリュームに分割し、流入するボリュームと流出するボリュームに分けることでシールドプラグ間の空間内に広がる様子を模擬する。ただし解析では移行挙動は対称であると仮定して、2つのボリューム、2つの漏洩パスで構成される体系とした。体系の大きさや経路の面積などは資料等[3.2-3][3.2-4]を参考に設定した。設定した解析体系における解析パラメータを表3.2.2-1に示す。

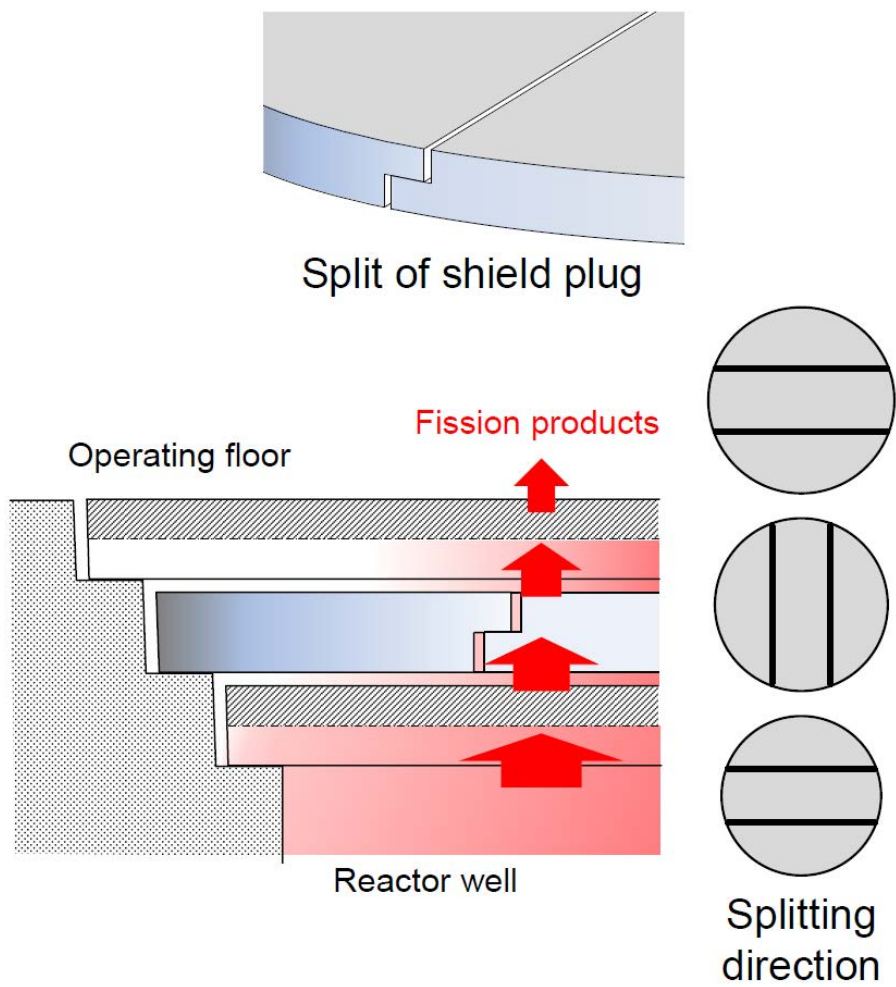


図 3.2.2-1 シールドプラグ構成図

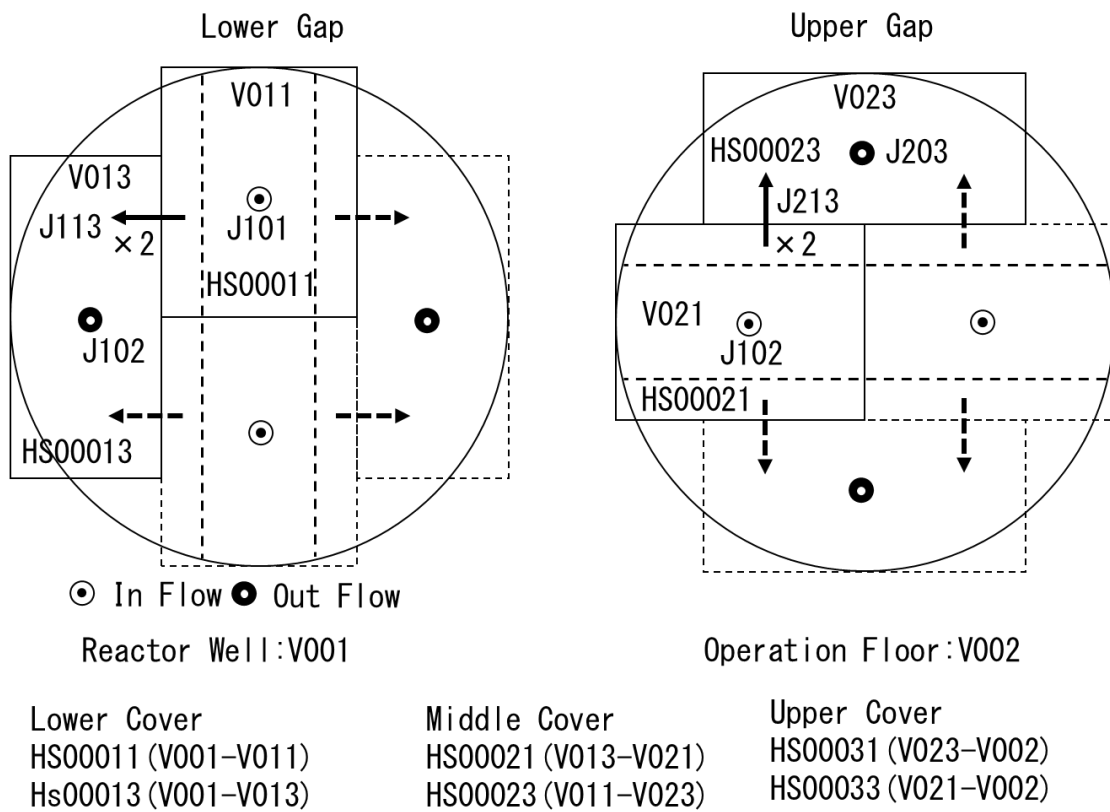


図 3.2.2-2 シールドプラグ間を模擬した解析体系図

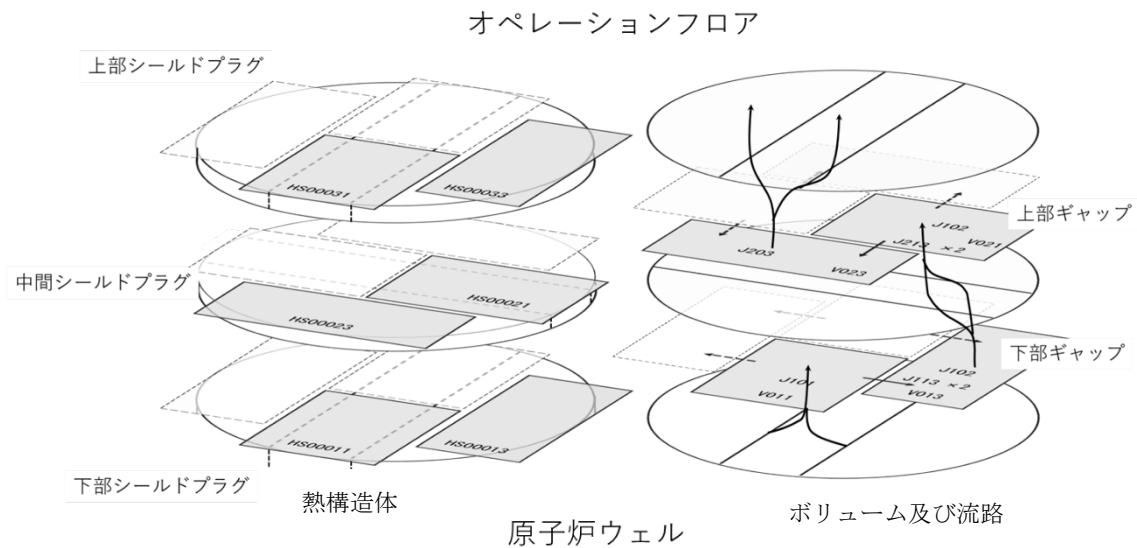


図 3.2.2-3 解析体系図 (3D)

表 3.2.2-1 解析条件等

		体積(m ³)	高さ(m)	初期温度(K)		
Volume	V011	0.2507	0.01	300		
	V013	0.2507	0.01	300		
	V021	0.2507	0.01	300		
	V023	0.2507	0.01	300		
		表面積(m ²)	厚さ(m)	分割数	素材	接触ボリューム
Heat Structure	HS00011	25.7	0.6	4	コンクリート	V001 V011
	HS00013	25.7	0.6	4	コンクリート	V001 V013
	HS00021	25.7	0.6	4	コンクリート	V013 V021
	HS00023	25.7	0.6	4	コンクリート	V011 V023
	HS00031	25.7	0.6	4	コンクリート	V023 V002
	HS00033	25.7	0.6	4	コンクリート	V021 V002
		面積(m ²)	長さ(m)	水力等価直径(m)	接続ボリューム	
Flow Path	J101	0.018	0.6	6.55E-03	V001	V011
	J113	0.08	2	2.91E-02	V011	V013
	J102	0.018	0.6	6.55E-03	V013	V021
	J213	0.08	2	2.91E-02	V021	V023
	J203	0.018	0.6	6.55E-03	V023	V002

3.2.2.3 境界条件

2.2 節で行った THALES2/KICHE による 3 号機の解析結果から、原子炉ウェル気相温度、圧力及び各気体 (H₂O、H₂、O₂、N₂) の分圧を境界条件として与える。本解析では解析モデルや解析可能性を調査するため、急激な変化を伴う挙動により計算が異常終了しないよう、その挙動を緩やかにするような変更を加えた。図 3.2.2-4~6 に原子炉ウェルの温度、圧力及び水蒸気分圧について、THALES2/KICHE の解析結果と本解析に使う挙動を示す。また、その他の気体の分圧は THALES2 の結果を緩やかにするように設定した点の時刻における計算結果を参照した。

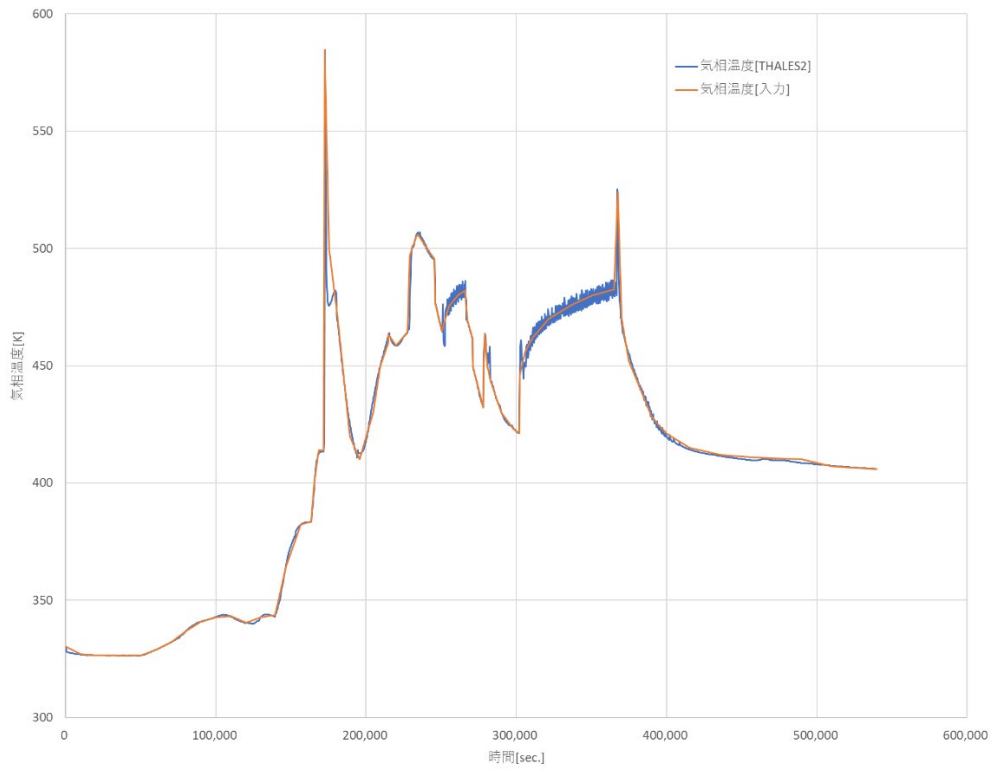


図 3.2.2-4 原子炉ウェル気相温度

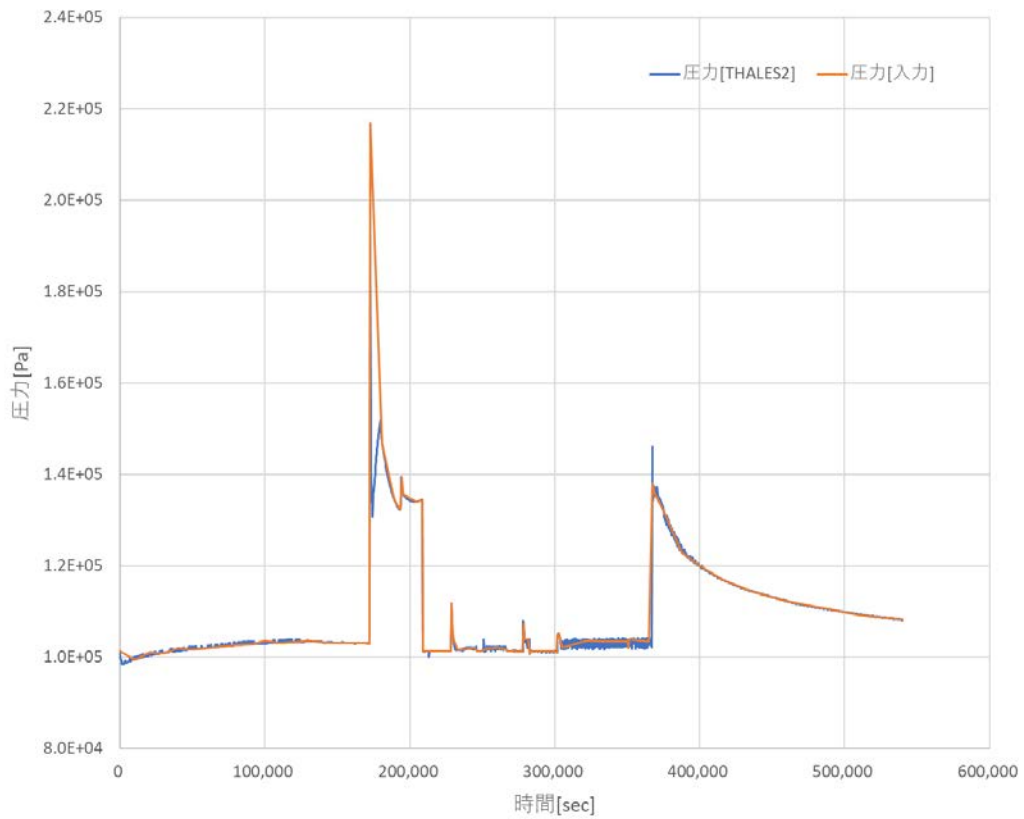


図 3.2.2-5 原子炉ウェル圧力

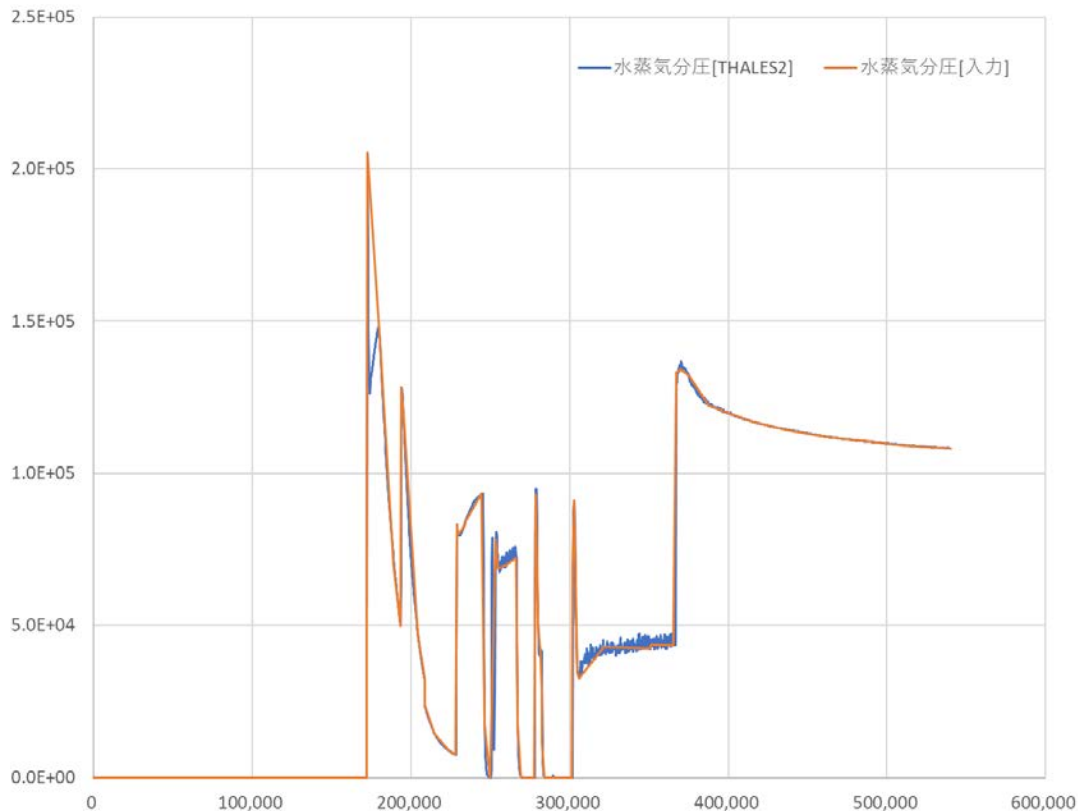


図 3.2.2-6 原子炉ウェル水蒸気分圧

3.2.3 解析結果

MELCOR による解析結果を図 3.2.2-7~12 に示す。

格納容器ヘッドフランジから漏洩した格納容器雰囲気により原子炉ウェル圧力及び温度が上昇し、それに伴いシールドプラグの隙間の空間に流れ込む。この時シールドプラグコンクリートは雰囲気温度であることから水蒸気凝縮が促され、隙間体積の約半分を占めるほどの水相が形成される。下層では、その後シールドプラグ自体の昇温及び流量の低下に伴い水相が無くなる様子が示された。また、上層の隙間には、下層同様一旦水相は解消されるが、約 61 時間から 30 時間ほど水位が形成されたままの状態にあることが示された。100 時間 (360,000sec) 以降に D/W ヘッドフランジガスキットの損傷を仮定したため、外部注水により生じた多量の水蒸気が原子炉ウェルに流入するが、シールドプラグ自体の温度が 100℃付近のため凝縮する様子は見られない。

MELCOR 用いた熱流動解析により簡略化した解析モデルであってもその挙動の傾向を把握することができた。今回の解析で、2つの隙間のうち上部の空間で長い時間水位が形成されていることが分かった。およそ 210,000 秒から 300,000 秒付近まで原子炉ウェルの圧力が大気圧付近まで低下していることから一時的に上層から下層への流れが生じている。また、下層から上層への流れも非常に小さい流速であり、気相の上向きの流れに対して水が下に流れた可能性がある。今後セシウムの挙動を検討するにあたり、隙間中の水相

を經由する挙動を検討するとともに、流路の形状や気相と水相の対向流を考慮するような解析モデルの検討を行う必要がある。

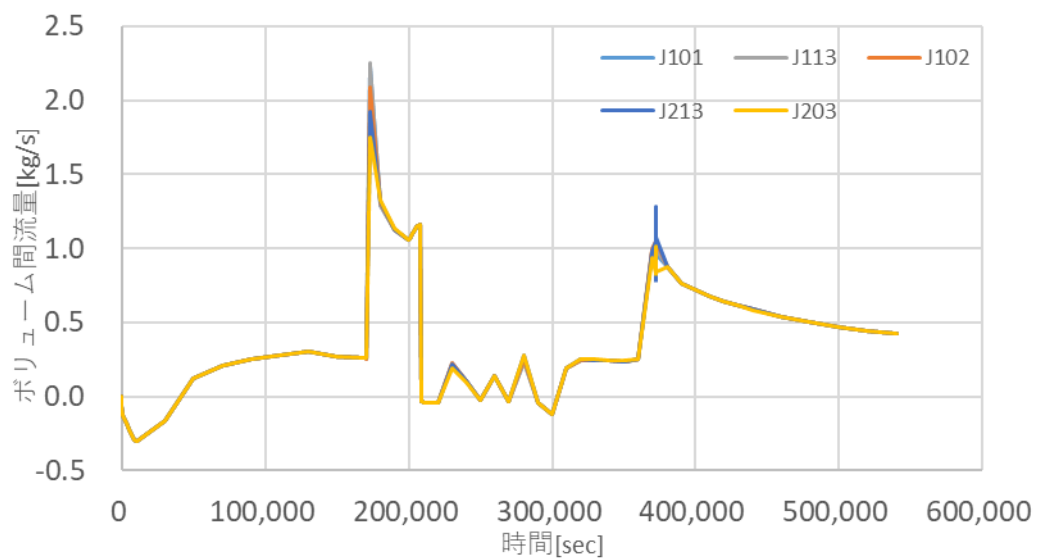


図 3.2.2-7 ボリューム間質量流量

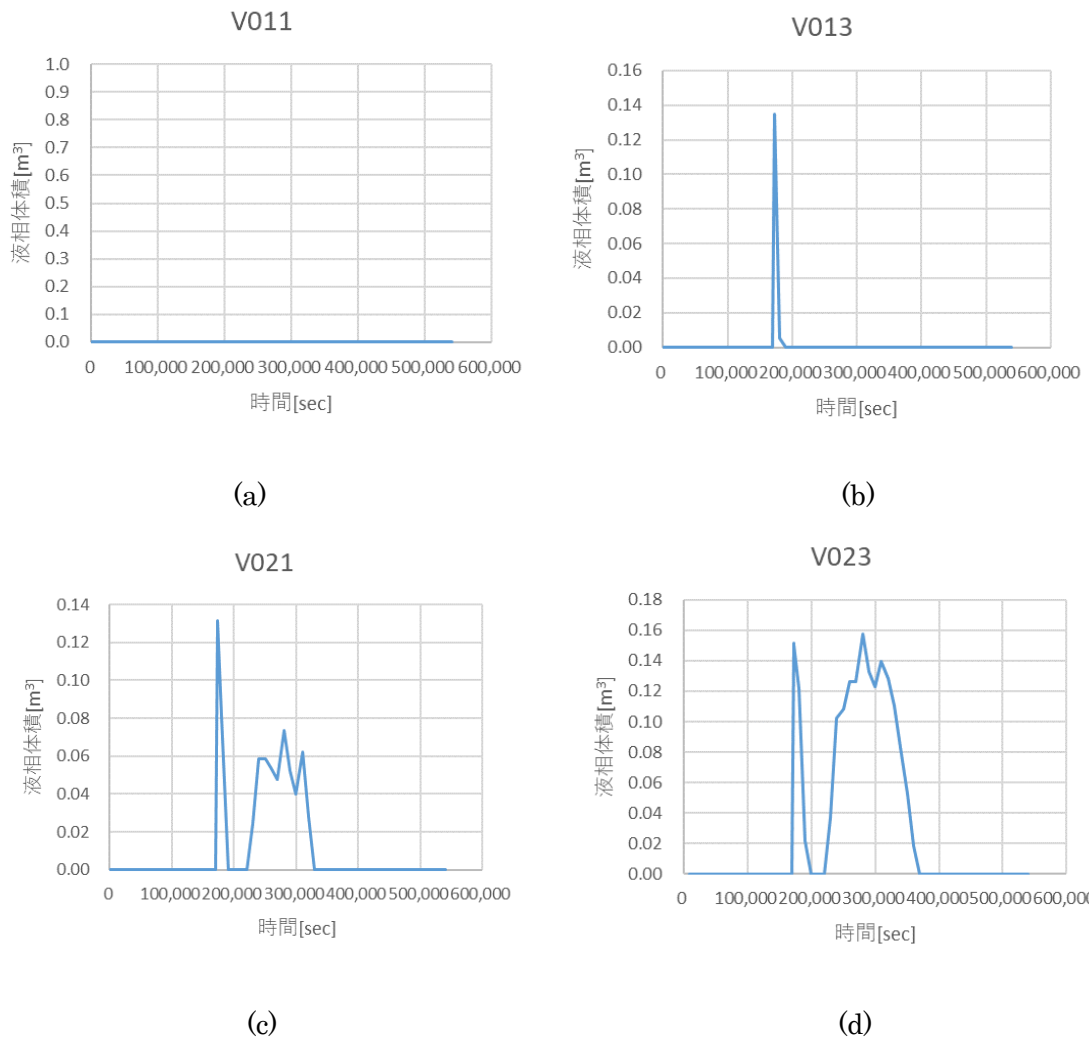


図 3.2.2-8 ボリューム内水相体積

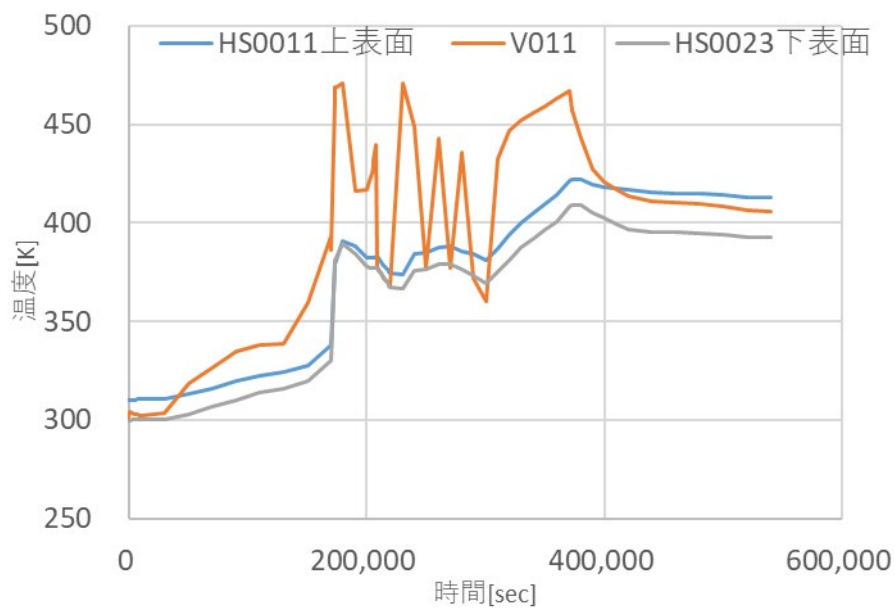


図 3.2.2-9 ボリューム V011 内気相温度及び壁温度

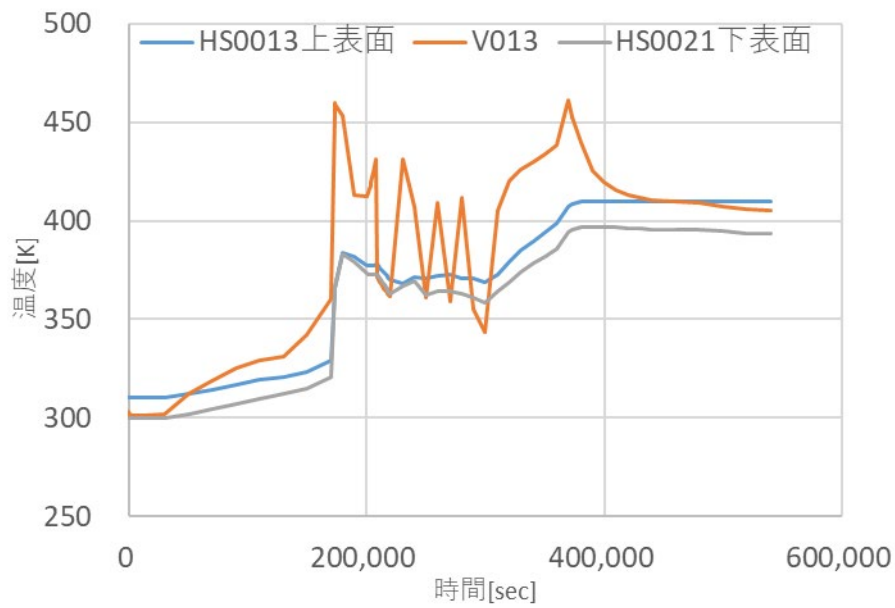


図 3.2.2-10 ボリューム V013 内気相温度及び壁温度

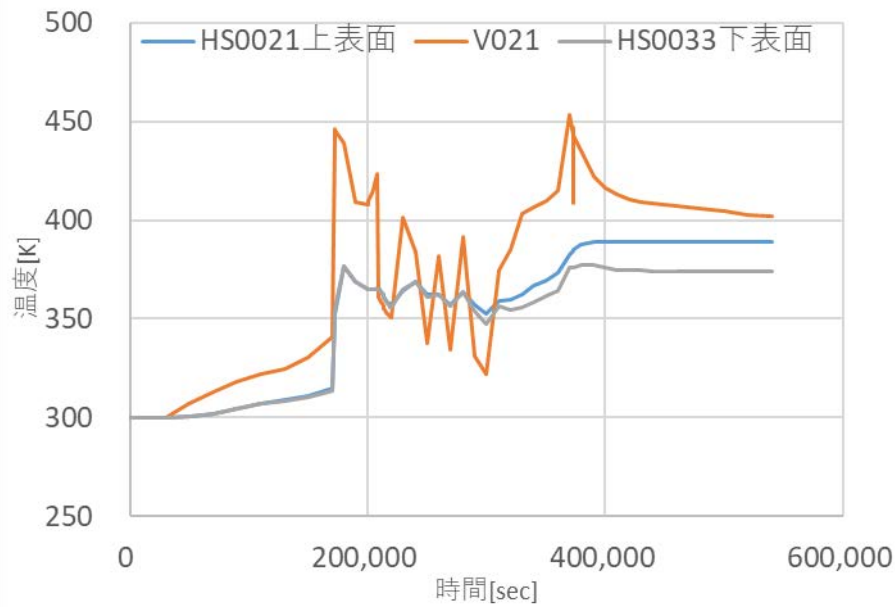


図 3.2.2-11 ボリューム V021 内気相温度及び壁温度

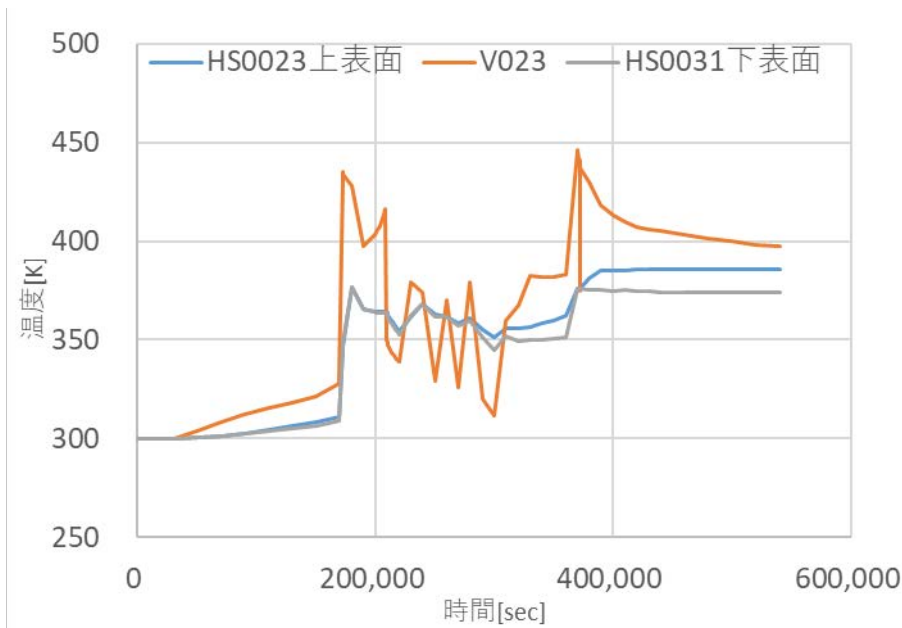


図 3.2.2-12 ボリューム V023 内気相温度及び壁温度

3.2.4 まとめ

シールドプラグ間に多量のセシウムが観測されたことから、シールドプラグ間を経由するセシウム沈着挙動の検討に着手した。本年度は非常に小さい体系における熱流動挙動傾向を把握するため、単純化した解析体系を構築し、2.2 節で検討した THALES2/KICHE の解析結果を境界条件に MELCOR を用いて試解析を行った。本解析によりシールドプラグ間に水相が形成されることが把握できた。今後セシウムの移行挙動の解析に向け、解析ツールの詳細度の検討や解析体系の更新の必要性を示した。

3.2 の参考文献

- [3.2-1] 東京電力福島第一原子力発電所における事故の分析に係る検討会、“東京電力福島第一原子力発電所事故の調査・分析に係る中間取りまとめ～2019年9月から2021年3月までの検討～”、2021年3月5日
- [3.2-2] R.O.Gaunt, et al, “MELCOR Computer Code Manuals Vol.1 : Primer and Users’ Guide Version 1.8.5 May 2000”, NUREG/CR-6119, May, 2000
- [3.2-3] 原子力規制庁東京電力福島第一原子力発電所事故対策室、“福島第一原子力発電所2号機シールドプラグの変形（これまでの検討内容等のまとめ）”、東京電力福島第一原子力発電所における事故の分析に係る検討会第33回会合資料5-2、2022年12月5日
- [3.2-4] 真野他、“シールドプラグの隙間の断面積の評価”、東京電力福島第一原子力発電所における事故の分析に係る検討会第32回会合資料4-2、2022年10月31日

3.3 原子炉建屋内等の汚染データの分析

3.3.1 目的

原子炉建屋内、非常用ガス処理系(SGTS)配管、排気筒等で測定された表面汚染密度や線量当量率等の汚染データや解析的な検討に基づき、放射性核種等の移行挙動を推定する。昨年度は配管内熱流動解析結果より得られた熱流動条件を境界条件として、放射性物質移行挙動解析コードART(Analysis of Radionuclide Transport)を用いてセシウム化学種、テルル、モリブデンの格納容器ベント系配管内における移行挙動に着目した予備解析を行った。本年度は解析精度の向上を目指し、配管曲がり部での沈着について2種類の解析モデルを追加した解析を実施する。

3.3.2 配管曲がり部でのエアロゾル沈着モデル

ARTコードによるエアロゾル移行解析において、次の2モデルによるベント部でのエアロゾル沈着を考慮した。

1) Pui ベンドモデル[3.3-1]

$10^2 < Re < 10^4$ の配管内の流れに適用するPuiらにより提案された実験相関式である。VICTORIAコードに採用されている。提案される相関式は、ベンド角が 90° のベンド部でのエアロゾルの沈着効率: η_b をストークス数: St の関数として(1)式で表される。[3.3-1]では、沈着面積の補正值として、“0.706”を推奨している。

$$\eta_b = 1 - 10^{-0.963St} \quad (1)$$

2) McFarland ベンドモデル[3.3-2]

配管内半径: r [m] に対するベンド部の曲率半径: R [m] の比: δ [-]、ベンド角: θ [rad] をパラメータとして、ベンド部での通過率: P [%]を実験結果から求めた相関式である。なお、[3.3-2]では、係数 d の分子第2項の係数が“0.132”となっているが“0.0132”が正しい。

$$\left. \begin{aligned} \ln P &= \frac{4.61 + a\theta St}{1 + b\theta St + c\theta St^2 + d\theta^2 St} \\ a &= -0.9526 - 0.05686\delta \\ b &= \frac{-0.297 - 0.0174\delta}{1 - 0.07\delta + 0.0171\delta^2} \\ c &= -0.306 + \frac{1.895}{\sqrt{\delta}} - \frac{2.0}{\delta} \\ d &= \frac{0.131 - 0.0132\delta + 0.000383\delta^2}{1 - 0.129\delta + 0.0136\delta^2} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

η_b 及び P には、(4)式の補完関係がある。

$$\eta_b = 1 - P/100 \quad (3)$$

η_b 及び P は、それぞれベンド部の新着効率及び通過率である。これらの値からベンド部での沈着速度: v_b [m/s]は、(5)式で変換できる。ここで、管内流速: v [m/s]である。

$$v_b = v \frac{r}{2L} (1 - P/100) = v \frac{r}{2R\theta} (1 - P/100) = v \frac{1}{2\delta\theta} \eta_b \quad (4)$$

[3.3-2]では、McFarland モデルの適用範囲として次が示されている。この適用範囲を Pui モデルにも適用した。

$$0.07 < St < 1.2$$

$$\pi/4 < \theta < \pi$$

$$2.0 < \delta < 10.0$$

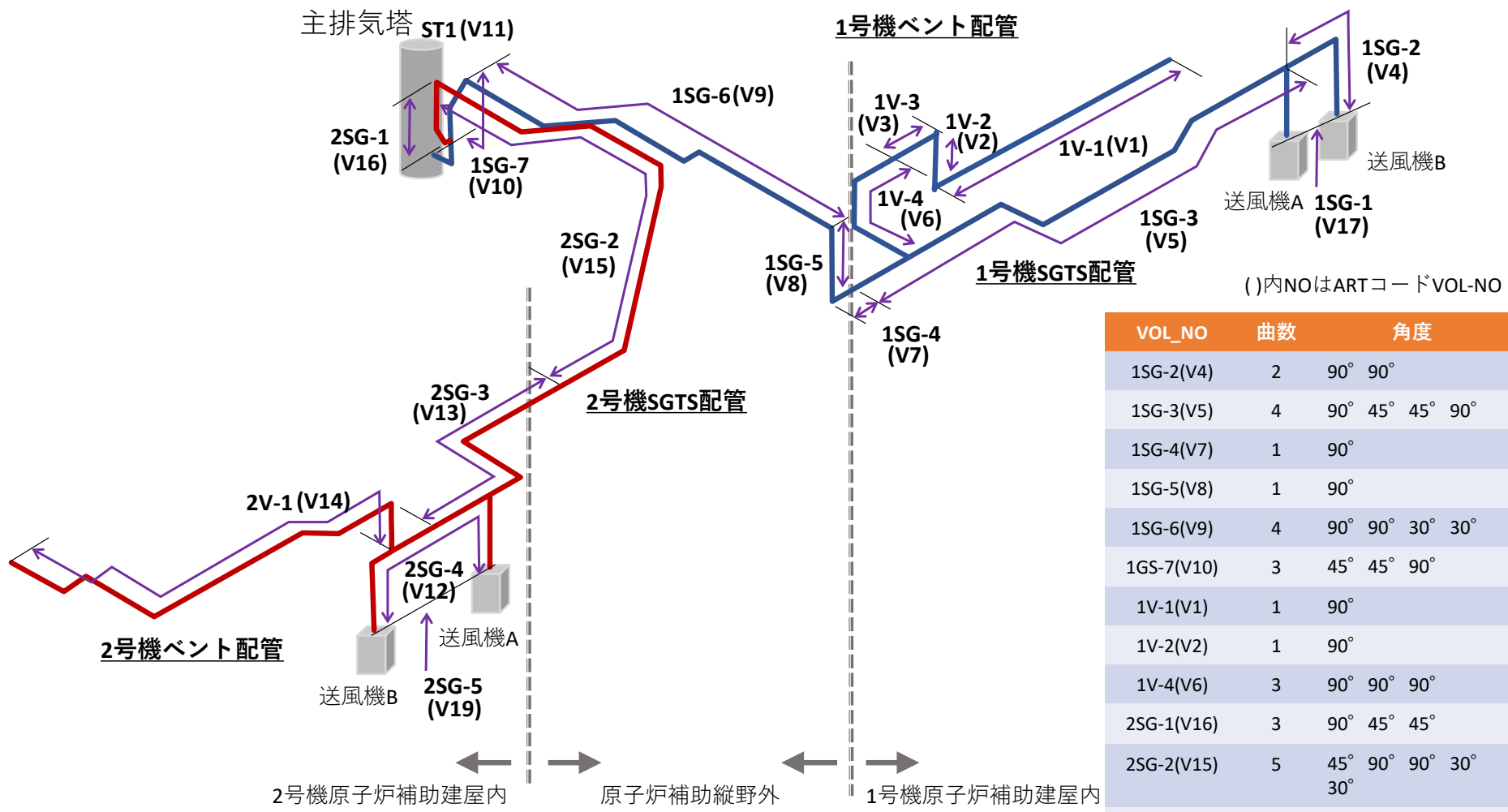
3.3.3 解析結果

図 3.3.3-1 に解析対象とする配管の鳥観図を示す。ART 解析でのボリューム番号を解析区画の識別名にカッコ書きで併記する。また、各区画に含まれるバンド部を仮定したバンド角とともに図中右側の表で示す。配管曲がり部での曲率半径は、当該配管の呼び径に関するエルボ(ロング)の規格[3.3-3]に従うと仮定し、曲率半径は、1号機では R=457mm、2号機では R=533mm とした。

図 3.3.3-2~4 に、それぞれ、Pui モデル、McFarland モデル及びバンド沈着非考慮の各解析結果として、配管内のエアロゾル総量、気相部、重力沈降及びその他のメカニズムによる沈着量(バンド部での感染沈着を含む)の比率を示す。図 3.3.3-5 には、各解析ケースの沈着総量の比較を示す。感染沈着を考慮していない“非考慮”に対する Pui モデル及び McFarland モデルの差が、概ね慣性沈着量を表している。[3.3-2] の Figure 10 には両者のモデルの透過率の比較が示されている。それによれば、McFarland モデルの方が透過率が大きいので、慣性衝突による沈着量は少なくなると想定されるが、解析結果では、McFarland モデルを用いた解析の方が、総沈着量がわずかに多くなる傾向となった。

東京電力が計測した 1号機及び 2号機非常用ガス処理系配管の線量率[3.3-4]では、2号機 SGTS 配管の排気筒入り口近くに設置のバタフライ弁付近及び弁より 2号機側で登り配管以降の水平配管に高線量が確認された。

一方、今年度の結果では、1号機ベント配管エルボ部(1V-2)や 1号機 SGTS 配管の建屋側(1SG-3)に多くの沈着が見られ、高線量が確認された 2号機 SGTS 配管(2SG-2)には多くの沈着は見られない結果であった。



VOL_NO	曲数	角度
1SG-2(V4)	2	90° 90°
1SG-3(V5)	4	90° 45° 45° 90°
1SG-4(V7)	1	90°
1SG-5(V8)	1	90°
1SG-6(V9)	4	90° 90° 30° 30°
1GS-7(V10)	3	45° 45° 90°
1V-1(V1)	1	90°
1V-2(V2)	1	90°
1V-4(V6)	3	90° 90° 90°
2SG-1(V16)	3	90° 45° 45°
2SG-2(V15)	5	45° 90° 90° 30° 30°
2SG-3(V13)	2	90° 90°
2SG-4(V12)	2	90° 90°
2V-1(V14)	7	90° 90° 30° 30° 90° 90° 90°

図 3.3.3-1 1号機および2号機のベント配管及びSGTS配管分割の鳥瞰図

1号機曲率半径
457mm
2号機曲率半径
533mm

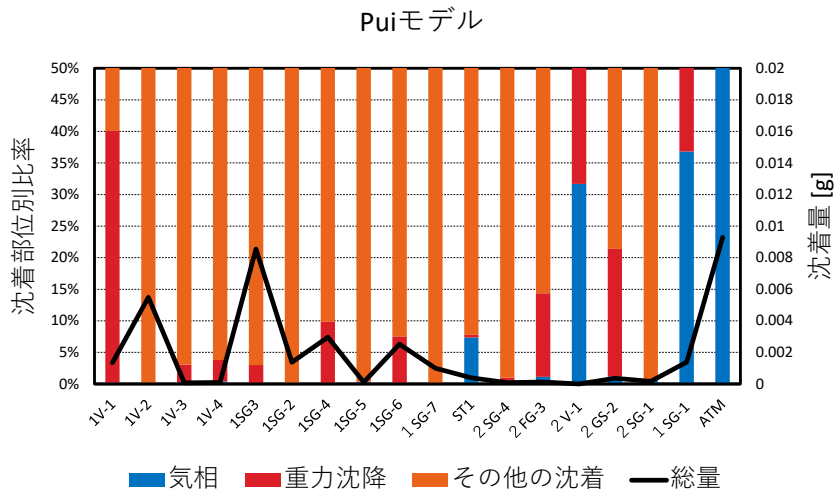


図 3.3.3-2 Pui モデル解析での沈着総量と部位別比率

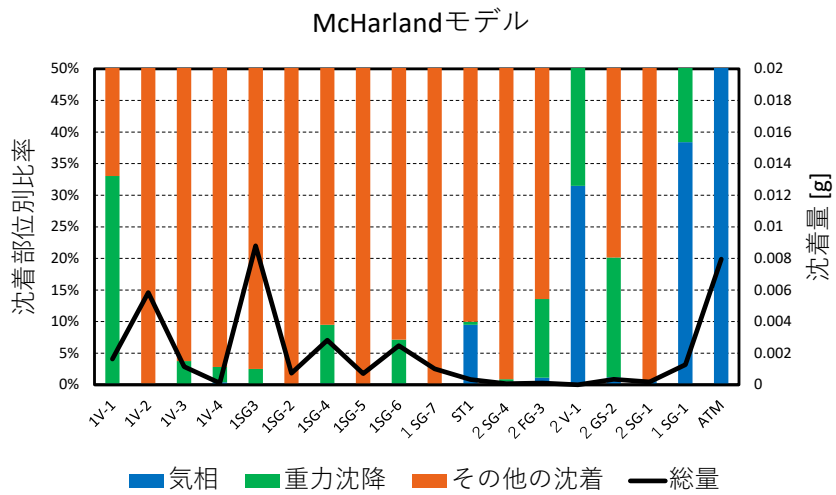


図 3.3.3-3 McFarlend モデル解析での沈着総量と部位別比率

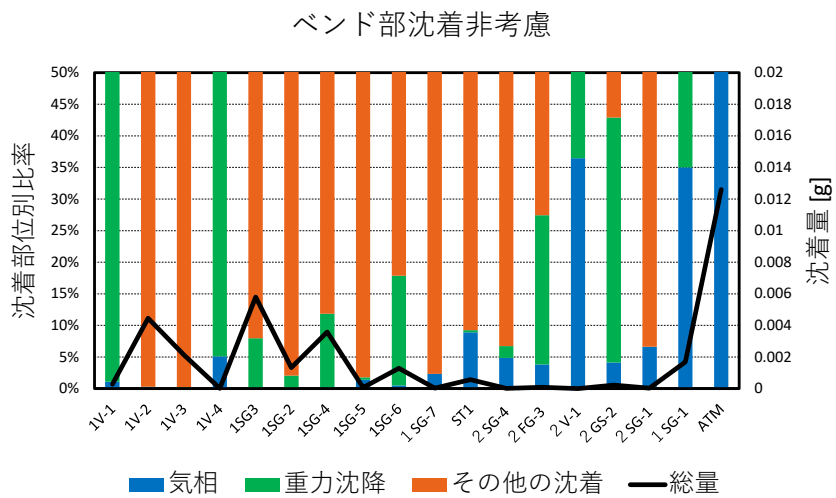


図 3.3.3-4 バンド沈着非考慮解析での沈着総量と部位別比率

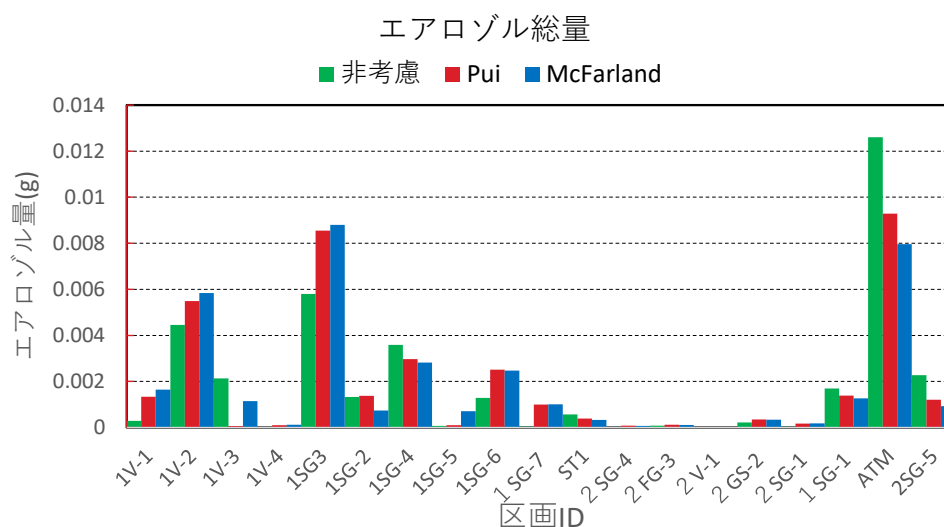


図 3.3.3-5 各解析ケースの沈着総量の比較

3.3.4 まとめ

1号機及び2号機の排気筒や接続される非常用ガス処理系配管において高線量が観測されたことから、FP核種移行挙動を推定するため、ARTを用いて解析を進めている。本年度は解析精度の向上を目指し、バンド配管における沈着の推定に着目し、2種類の解析モデルを導入し、その沈着傾向を把握した。解析による沈着量結果と観測された線量率では傾向が異なる。本解析は境界条件である熱流動結果に大きく影響を受け、ARTにおける解析パラメータの感度解析では傾向を再現するには至らないため、熱流動条件に関する検討を進める必要があると考えられる。

3.3 の参考文献

- [3.3-1] David Y.H. Pue et al., “Experimental Study of Particle deposition in Bends of Circular Cross Section,” *Aerosol Sci. and Technol.*, Vol.7, No.3, pp301-315, 1987.
- [3.3-2] A.R. McFarland et al., “Aerosol Deposition in Bends with Tubulent Flow,” *Environ. Sci. Tcchnol.* Vol.31, No.12, pp3371-3377, 1997.
- [3.3-3] “ロングエルボ突合せ溶接継手[EL]の規格、サイズ、寸法、質量、配管用 鋼製突合せ溶接式管継手 JIS B 2311,2312,” JIS 規格ポケットブック, <https://jis.jst-tokyo.com/long-elbow-fittings-standards/> (参照 2022年06月03日)
- [3.3-4] 東京電力ホールディングス、“福島第一原子力発電所1号機及び2号機非常用ガス処理系配管の一部撤去について”、第28回東京電力福島第一原子力発電所における事故の分析に係る検討会、資料4-4、2022年2月28日

4. おわりに

本事業では、1F 事故等を踏まえた重大事故時の対策や安全評価手法並びに安全対策の高度化に関連する技術的知見を取得するために、1F プラント内における核種の移行に関する情報整理を行うとともに、重大事故時のソースターム評価に有益と考えられる 1F プラント内核種移行挙動の把握を目的とした試料分析手法の整備並びに重大事故解析を実施した。加えて、1F 事故分析検討会で求められた 1F 試料の分析、配管内流動解析を実施した。主な成果は以下のとおりである。

(1) 1F プラント内核種移行に係る実施項目

① 1F 事故で放出された放射性核種分析法の開発

Sr-90 及び Cs-137 の標準試料を用いた模擬試料をピコベータ装置で測定することにより、250-320 ch の計数から、Sr-90 の計数効率を約 0.1 cps/Bq と見積もった。また、定量限界は 0.1 Bq 程度と想定された。1F の 2 号機原子炉建屋内で採取されたスミヤろ紙試料をピコベータ装置で測定し、ろ紙に含まれる Sr-90 の放射エネルギーを見積もった。

Tc-99 の標準試料を用いた模擬試料をピコベータ装置で測定することにより、0-180 ch の計数から、Tc-99 の計数効率を約 0.13 cps/Bq と見積もった。また、定量限界は、0.17 Bq 程度と想定された。しかしながら、固相ディスクを用いた Tc-99 のピコベータ装置による直接測定においては回収率測定の課題があり、今後、更なる検討が必要である。

② 重大事故解析

3 号機を対象に、最新版の THALES2/KICHE による事故進展解析を行った。本年度はシールドプラグに高線量率が観測されたことから、ドライウェルのヘッドフランジからの漏洩を促進させるような事故進展を想定した解析を行った。また、この事故進展に基づく建屋内の FP 移行挙動を示した。本結果からセシウム化学種、特に CsOH と Cs₂MoO₄ の比、また、Cs と Mo の比から漏洩箇所及び漏洩タイミングの違いを推察できる可能性を示した。また、シールドプラグ間の空間における FP 移行挙動解析を行うため、本解析結果を境界条件として与え、試解析に着手する。

③ 関連情報の収集

FACE プロジェクト会合に出席し、関連情報の収集を行った。また、日本原子力学会秋の大会に参加し、各種サンプル分析状況等の情報を収集した。

(2) 1F 事故分析検討会に係る実施項目

① 1F 試料分析

2 号機原子炉建屋内における放射性核種の移行経路を推定するため、2 階及び 3 階で採取されたスミヤ試料に対して、イメージングプレート分析による放射能分布測定、酸分解による溶解試験を実施した。溶解液のガンマ線核種分析、β線スペクトロメータや ICP-MS 分析により、¹³⁴Cs、¹³⁷Cs、⁹⁰Sr、⁹⁹Tc、Mo 同位体、U 同位体、Pu 同位体及び Am 同位体に関する定量データを取得した。

有機材料の熱分解生成気体の分析では、TG-DTA-MS 法及び管状炉-クロマトグラム法により、格納容器内で使用されている 4 種類の材料（難燃性エチレンプロピレンゴム、特殊クロロプレンゴム、難燃性特殊耐熱ビニル、ウレタン）について熱分解試験を実施し、生成ガ

スの分析を行った。TG-DTA-MS 分析では、4%酸素/窒素雰囲気下における熱分解挙動について、TG 分析により顕著な重量減少のある温度領域を把握した。また、MS 分析により水や二酸化炭素といった無機化合物の他、ベンゼン、トルエンといった比較的単純な組成・構造の有機化合物を推定した。さらに、窒素雰囲気および4%酸素/窒素雰囲気での熱分解にもなう水の発生量を定量した。一方、管状炉・クロマトグラム法による分析では、両雰囲気下における熱分解にもなう一酸化炭素、二酸化炭素、水素、酸素および低分子有機ガスの発生量の定量を行った。定量結果の傾向としては、いずれの材料でも無機ガス成分の放出量が大きく、有機ガス成分の放出量は小さく示唆された。また、試験後の管状炉内にはタール状物質が残されていた。各ガス成分の定量結果と TG のマスバランスは整合しなかったが、その原因はこれらタール状物質の由来である低沸点成分の放出によるものと推定された。

ALPS 処理水試料の分析では、IAEA が 2022 年 3 月 24 日に ALPS 処理水のサンプリングを行った際に同時に採取された ALPS 処理水に含まれる主要 7 核種 (Co-60, Sr-90, Ru-106, Sb-125, I-129, Cs-134, Cs-137) 及び H-3, C-14, Tc-99、難測定核種である Cl-36、Fe-55 及び Se-79 の 13 核種の分析を実施し、東京電力 HD による分析値と比較を行った。その結果、定量値が得られた 7 核種のうち 6 核種については不確かさの範囲内で一致した。C-14 についてはわずかな違いが認められたため、検証を進めることとなった。

②核種移行解析

シールドプラグ間に多量のセシウムが観測されたことから、シールドプラグ間を經由するセシウム沈着挙動の検討に着手した。本年度は非常に小さい体系における熱流動挙動傾向を把握するため、単純化した解析体系を構築し、2.2 節で検討した THALES2/KICHE の解析結果を境界条件に MELCOR を用いて試解析を行った。本解析によりシールドプラグ間に水相が形成されることが把握できた。今後セシウムの移行挙動の解析に向け、解析ツールの詳細度の検討や解析体系の更新の必要性を示した。

③原子炉建屋内等の汚染データの分析

1 号機及び 2 号機の排気筒や接続される非常用ガス処理系配管において高線量が観測されたことから、FP 核種移行挙動を推定するため、ART を用いて解析を進めている。本年度は解析精度の向上を目指し、ベンド配管における沈着の推定に着目し、2 種類の解析モデルを導入し、その沈着傾向を把握した。解析による沈着量結果と観測された線量率では傾向が異なる。本解析は境界条件である熱流動結果に大きく影響を受け、ART における解析パラメータの感度解析では傾向を再現するには至らないため、熱流動条件に関する検討を進める必要があると考えられる。

添付資料

A-1 規制庁採取ろ紙試料に含まれる Tc-99 の分析手法と誤差解析

○概要

1F 内で採取されたるろ紙に含まれる Tc 量を評価するために、ろ紙を灰化後、酸溶解し、AMP（リンモリブデン酸アンモニウム）を用いて Cs を除去した後の溶解液に含まれる Tc-99 の量を分析する。

○分析対象試料

分析対象試料は、1F 内で採取されたるろ紙（U2RB-2FF-2, U2RB-3FF-2）とブランク（回収率算出用）のろ紙をそれぞれ溶解した液（約 10 mL）である。回収率を算出するために Tc-99 の化学的類似性を持つ Re をそれぞれのろ紙に 10 μg ずつ添加した（図 App.11 参照）。

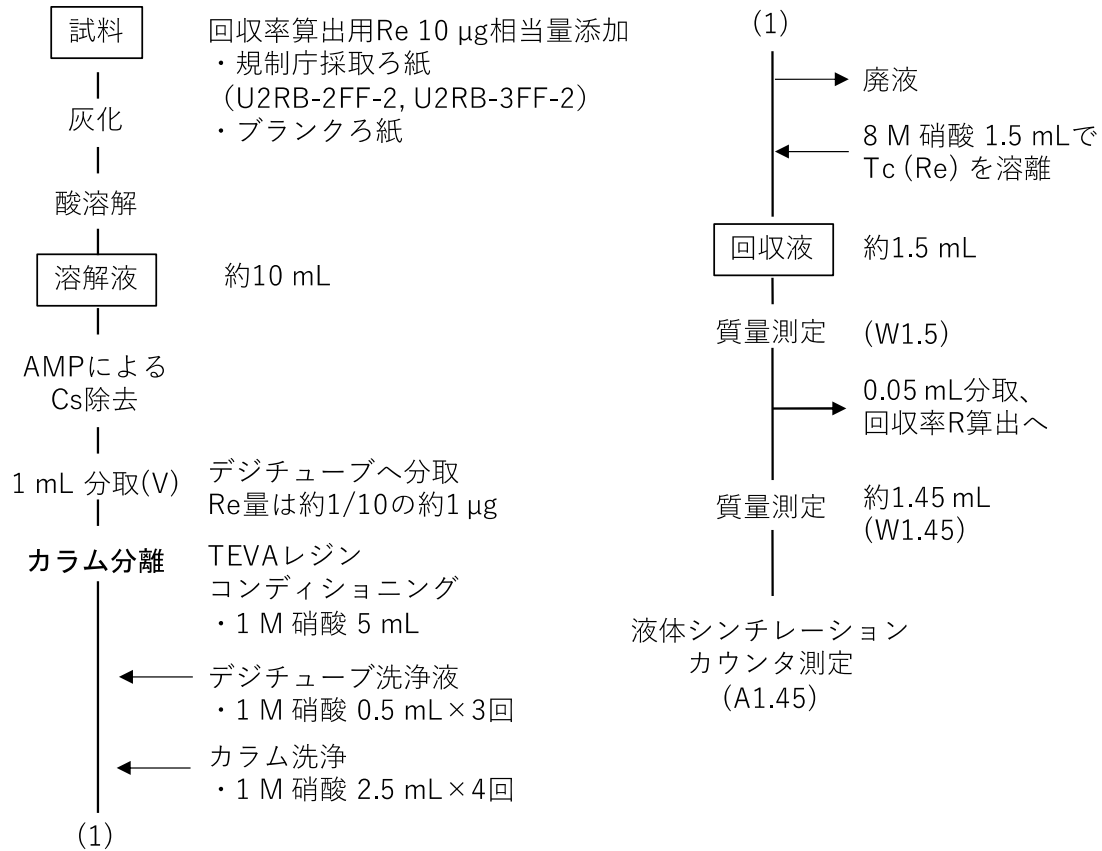


図 App.1-1 Tc-99 分析フロー

○手順

約 10 mL の溶解液から 1 mL（これを V とする）をデジチューブに分取した。この時点で損失が無ければ、溶解液中の Re 濃度は約 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ となる。

TEVA レジンを充填したカラムに分取した 1 mL の溶解液を通液して、溶解液に含まれる

Tc または Re を分離した。TEVA レジンは超純水で膨潤させ、1 M 硝酸 5 mL を加えて洗浄し、コンディショニングしたものをを用いた。1 mL の溶解液が入っていたデジチューブを 1 M 硝酸 0.5 mL で 3 回洗浄し、カラムに通液した。さらに、カラムを 1 M 硝酸 2.5 mL で 4 回洗浄し、カラムに通液した。通液後の液は廃棄した。

8 M 硝酸 1.5 mL をカラムに通液し、レジんに吸着している Tc または Re を溶離した。溶離により得られた回収液中の Re 濃度は、損失が無ければ約 1 µg/1.5 mL である。この回収液の質量を測定した（これを W1.5 とする）後、回収率 R (%) を算出するために、0.05 mL を分取した。この 0.05 mL に含まれる Re 量は、損失が無ければ約 1/30 µg である。

約 1.45 mL となった回収液の質量を測定し（これを W1.45 とする）、この回収液に含まれる Tc-99 の放射能（これを A1.45 とする）を液体シンチレーションカウンタで測定した。なお、溶解液中の Tc-99 濃度を C とすれば、以下の式(1)により求められる。

$$C (\text{Bq/mL}) = \frac{A1.45}{V} \times \frac{W1.5}{W1.45} \times \frac{100}{R} \quad (1)$$

液体シンチレーションカウンタ（パーキンエルマージャパン製 Tri-Carb 3110 TR）による放射能分析は、Tc-99 標準液（スタンダード、表 App.1-1 参照）を用いてクエンチングカーブを作成し、計数効率 (cps/Bq) を求めることで、試料の計数率から放射能が求められる。クエンチングカーブ作成用のスタンダード溶液は、ブランク (BL) を含め 6 種類を調製した（表 App.1-2）。調製には、TAMAPURE-AA-A10 硝酸及びカクテルとしてパーキンエルマージャパン製 UltimaGold LLT を用い、表 App.1-3 の条件で液体シンチレーションカウンタによる測定を行った。

表 App.1-1 Tc-99 標準液の情報

放射能濃度 (Bq/g)	210
基準日時	2020/8/17 12:00
相対拡張不確かさ (k=2, %)	3.1

表 App.1-2 クエンチングカーブ作成用のスタンダード溶液調製内容

ラベル	硝酸添加量 (mL)	UltimaGold LLT 添加量 (mL)	Tc-99 標準液添加量(mL)
BL	1.0 M HNO ₃ 5.8	14.2	0
Std1	0.5 M HNO ₃ 5.7	14.2	0.1
Std2	1.0 M HNO ₃ 5.7	14.2	0.1
Std3	1.5 M HNO ₃ 5.7	14.2	0.1
Std4	2.0 M HNO ₃ 5.7	14.2	0.1
Std5	2.5 M HNO ₃ 5.7	14.2	0.1

表 App.1-3 クエンチングカーブ作成のための液体シンチレーションカウンタ測定条件

エネルギー測定範囲	0 – 294 keV
測定時間及び回数	60 min. × 10 cycles
測定開始日：	2022/5/19
半減期(年)：	2.111E+05[1]
基準日時：	2020/8/17 12:00

[1] アイソトープ手帳 11 版

回収率 R を算出するために、ICP-QQQ を用いて Re の濃度分析を行った。回収率 R は回収液に存在する Re 量 (Re_sample) とろ紙に添加した Re 量 (回収率 R が 100%となる場合の Re 量、Re_100) の比で求められる。回収率 R の分析フローを図 App.1-2 に示す。

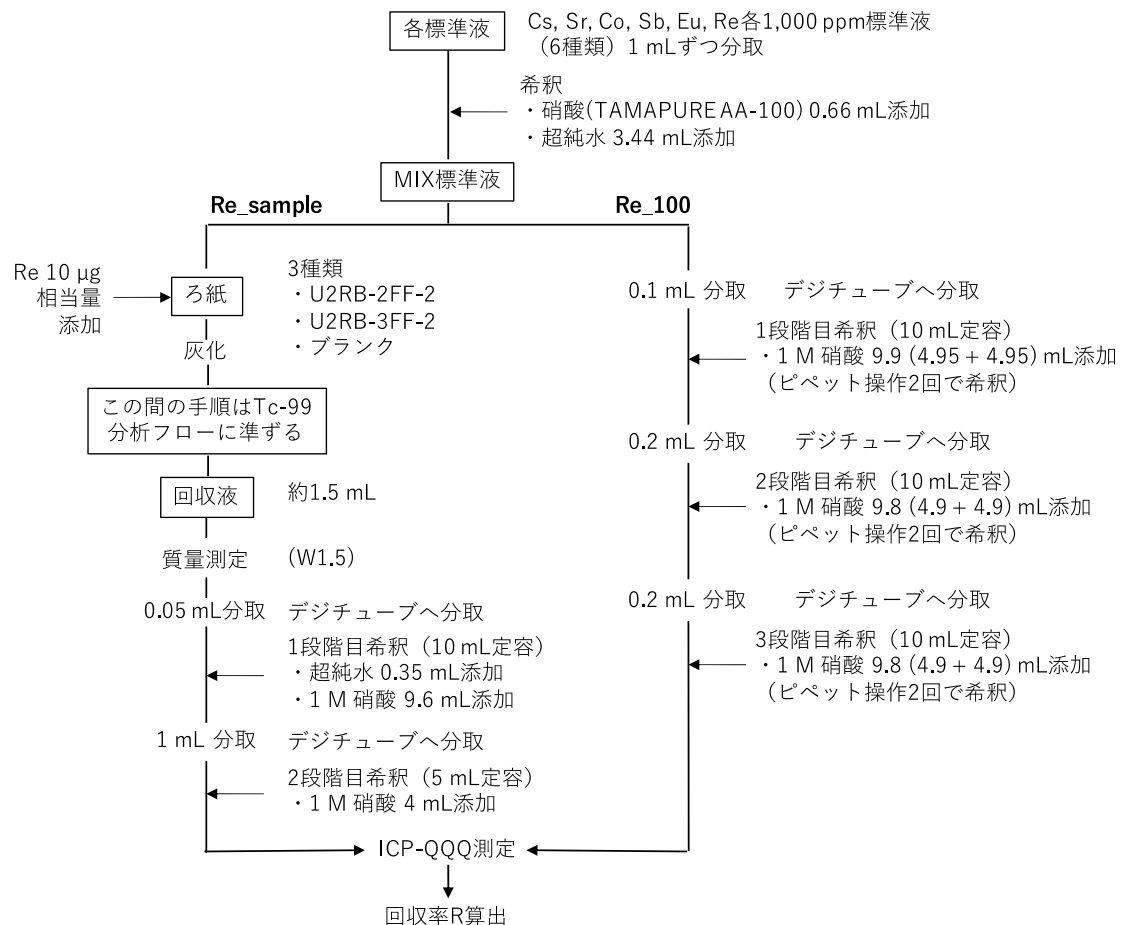


図 App.1-2 回収率 R 分析フロー

ろ紙試料へ添加した MIX 標準液は、デジチューブに Cs, Sr, Co, Sb, Eu, Re の各 1,000 ppm 標準液を 1 mL ずつ分取し、硝酸 (TAMAPURE AA-100) を 0.66 mL、超純水を 3.44 mL 加え、10 mL に定容したものである。このとき、MIX 標準液中の名目上の Re 濃度は、100 µg/mL (100 ppm) である。

ICP-QQQ による Re の濃度分析においては、装置が高感度であるため、測定にあたり、Re_sample 及び Re_100 共に十分に希釈を行う必要がある。Re_sample については、前述のように、回収液 0.05 mL に含まれる Re 量は、損失が無ければ約 1/30 μg である。これを 1 段階目希釈として 10 mL に定容したので、Re 濃度は、約 1/300 $\mu\text{g/mL}$ となる。さらに、これを 1 mL 分取し、2 段階目希釈として 5 mL に定容したので、Re 濃度は、約 1/1,500 $\mu\text{g/mL}$ となる。したがって、溶解液中の Re 濃度が約 1 $\mu\text{g/mL}$ であったことから、約 1,500 倍に希釈されたことになる。これを ICP-QQQ で測定した。なお、正確な希釈倍率は、希釈操作の際の溶液の密度測定から算出した。

Re_100 については、MIX 標準液中の Re 濃度が名目上 100 $\mu\text{g/mL}$ (100 ppm) であり、これを 0.1 mL 分取し、2,500 倍に希釈して ICP-QQQ で測定し、Re 濃度を確認した。具体的には、1 段階目希釈として 0.1 mL を 10 mL に定容したので、Re 濃度は、名目上 1 $\mu\text{g/mL}$ (1 ppm) となる。さらに、これを 0.2 mL 分取し、2 段階目希釈として 10 mL に定容したので、Re 濃度は、名目上 1/50 $\mu\text{g/mL}$ となる。続けてこの希釈した溶液から 0.2 mL 分取し、3 段階目希釈として 10 mL に定容したので、測定した Re 濃度は、名目上 1/2,500 $\mu\text{g/mL}$ (0.4 ppb) となる。

○誤差解析

式(1)で示した溶解液中の Tc-99 濃度 C の誤差解析にあたり、不確かさの要因を特定するために不確かさの要因図を作成した (図 App.1-3)。なお、ここでの誤差の評価は、特に断りが無い限り、 1σ とする。

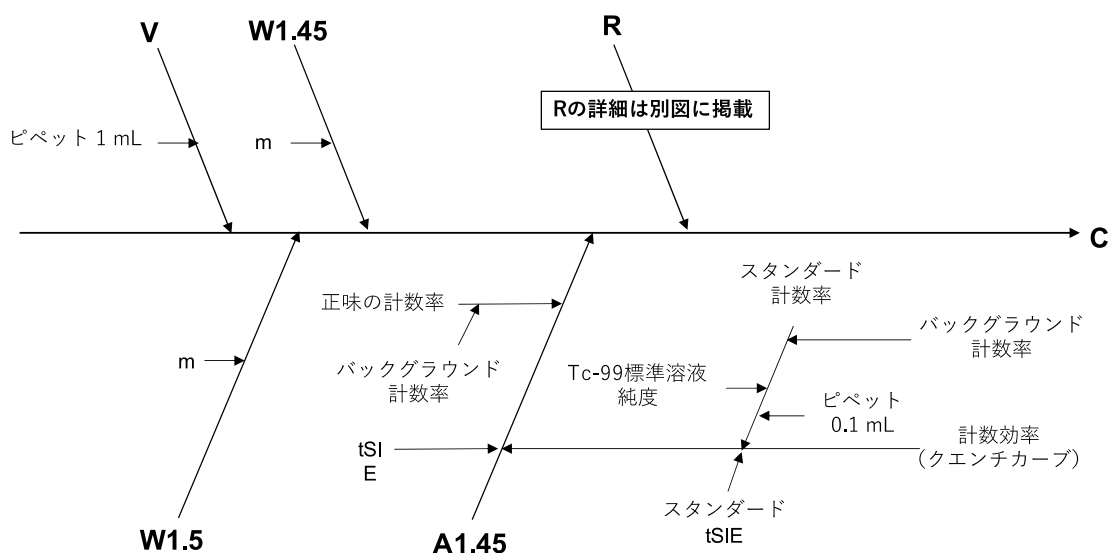


図 App.1-3 Tc-99 分析における不確かさ要因図

ここで、図中の m は、ザルトリウス製電子天秤 ENTRIS224-1S の直線性を示す。直線性は、真の値から最大で外れる可能性のある範囲を示し、この電子天秤の場合、 $\pm 0.0002 \text{ g}$ であり、この不確かさは矩形分布すると仮定した。

ピペット操作にかかる誤差をカタログ値から表 App.1-4 にまとめた。実験で用いたピペットは、エッペンドルフ製リサーチプラス V (容量可変ピペット) である。不確かさとして、統計的に評価しうるタイプ A の誤差である偶然誤差に加え、統計的にはなく、それ以外により評価されるタイプ B の誤差である系統誤差を考慮した。系統誤差は矩形分布すると仮定した。表 App.1-4 中のラベルは、説明のために便宜的に割り当てた。例えば、A_50 の合成相対標準不確かさ ($u_{A,50}$) は、式(2)のように計算される。

$$u_{A,50} = \sqrt{0.3^2 + \left(\frac{1.0}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.6506 \quad (2)$$

表 App.1-4 ピペット操作にかかる誤差

容量範囲	ラベル	精度チェック 容量	偶然誤差 (%)	系統誤差 (%)	合成相対標準 不確かさ(%)
10-100 μL	A_50	50 μL	± 0.3	± 1.0	± 0.6506
	A_100	100 μL	± 0.2	± 0.8	± 0.5033
100-1,000 μL	B_100	100 μL	± 0.6	± 3.0	± 1.833
	B_500	500 μL	± 0.2	± 1.0	± 0.6110
	B_1000	1,000 μL	± 0.2	± 0.6	± 0.4000
0.5-5 mL	C_2.5	2.5 mL	± 0.25	± 1.2	± 0.7365
	C_5	5 mL	± 0.15	± 0.6	± 0.3775

V について、約 10 mL の溶解液から 1 mL 分取した時の合成相対標準不確かさは、表 App.1-4 中の B_1000 の値 (± 0.4000) を割り当てた。

W1.5 である約 1.5 mL の回収液質量は、回収前後の質量差から求めているため、その相対誤差は、回収前の容器の質量にかかる誤差と回収後の質量にかかる誤差 (m) を伝播させて算出した。

W1.45 は、約 1.5 mL の回収液から 0.05 mL を分取して約 1.45 mL となった回収液の質量である。W1.5 の値から 0.05 mL 分取後の質量を差し引いて求めているため、その相対誤差は、W1.5 の相対誤差と分取後の質量にかかる誤差 (m) を伝播させて算出した (表 App.1-5 参照)。

表 App.1-5 W1.5 及び W1.45 の値、誤差及び相対誤差

項目／ラベル	U2RB-2FF-2	U2RB-3FF-2	BL
W1.5 (g)	1.740	1.722	1.743
W1.5 の誤差 (g)	1.633E-04	1.633E-04	1.633E-04
W1.5 の相対誤差 (%)	9.385E-03	9.485E-03	9.369E-03
W1.45 (g)	1.681	1.6631	1.6840
W1.45 の誤差 (g)	2.000E-04	2.000E-04	2.000E-04
W1.45 の相対誤差 (%)	1.190E-02	1.203E-02	1.188E-02

回収液約 1.45 mL に含まれる Tc-99 の放射エネルギーを示す A1.45 の不確かさは、主にクエンチングカーブ作成における計数効率の誤差と試料の放射能測定にかかる誤差から構成される。

クエンチングカーブ作成に用いる各スタンダード (STD) 溶液の計数効率 (cps/Bq) は、STD 溶液ごとに計数率の平均値を求め、バックグラウンド計数率としてブランク (BL) の計数率の平均値を差し引き、正味の計数率を求め、それぞれスタンダード溶液に 0.1 mL ずつ添加した Tc-99 の Bq 数 (21 Bq) で割って算出した。このため、各スタンダード溶液の計数効率の不確かさは、表 App.1-6 に示す Tc-99 標準線源、分取及び正味計数率の相対誤差を伝播させて求めた。なお、Tc-99 標準線源の相対誤差は、表 App.1-1 に示す相対拡張不確かさが $k=2$ であるから、2 で割った値を用いている。

今回、放射能測定に用いたパーキンエルマー・ジャパン製 Tri-Carb 3110 TR 液体シンチレーションカウンタでは、クエンチングの強さは Ba-133 の外部標準線源を用いて測定される。このクエンチングの指標は、tSIE (transformed Spectral Index of External standards) と呼ばれ、この tSIE 値は外部標準線源のスペクトル分布から算出され、160,000 カウント (2σ で相対誤差 0.5% の精度) となるまで外部標準線源の照射が行われる。全くクエンチングされていない場合を 1,000 と規格化され、tSIE 値が小さいほど、クエンチングが大きいことを示す。tSIE 値は液体シンチレーションカウンタによる測定サイクルごとに異なる値が示されることから、STD 溶液ごとに tSIE 値の平均値を求め、tSIE 値の誤差として、不偏分散を計算し、標準偏差を求めた。

表 App.1-6 クエンチングカーブ作成にかかる STD 溶液の測定値と誤差

項目/ラベル	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	BL
Tc-99 標準線源の 相対誤差 (%)	1.550	1.550	1.550	1.550	1.550	-
分取による相対誤差 (%)	0.5033	0.5033	0.5033	0.5033	0.5033	-
x: tSIE 平均値	344.1	307.6	260.1	223.6	192.4	199.0
u(x): tSIE の誤差	2.6	2.6	1.9	2.0	1.3	1.8
tSIE の相対誤差 (%)	0.7540	0.8562	0.7251	0.8856	0.6633	0.9025
STD 計数率 (cpm)	1177	1183	1173	1165	1152	23.69
STD 計数率の誤差 (cpm)	1	1	1	1	1	0.20
STD 計数率の相対誤差 (%)	0.1190	0.1187	0.1192	0.1196	0.1203	0.8388
正味の計数率 (cpm)	1153	1159	1150	1141	1128	-
正味の計数率の誤差 (cpm)	1	1	1	1	1	-
正味の計数率の相対誤差 (%)	0.1227	0.1223	0.1229	0.1233	0.1241	-
y: 計数効率 (cps/Bq)	0.9152	0.9199	0.9124	0.9059	0.8956	-
u(y): 計数効率の誤差 (cps/Bq)	0.0145	0.0150	0.0150	0.0148	0.0146	-
計数効率の相対誤差 (%)	1.634	1.634	1.634	1.634	1.634	-

クエンチングカーブ作成にあたり、表 App.1-5 に示すように、x 軸 (tSIE 値) 及び y 軸 (計数効率、cps/Bq) それぞれに不確かさがあるため、回帰係数が多項式となる場合 (今回は 2 次式、式(3)) においても回帰分析可能な Deming の方法による重み付き回帰分析[2]を行った。今回、重み付き回帰分析を行うので、ブランクの標準偏差が x や y の単純な関数にならないことから、ブランクのデータは含めなかった[3]。

[2] 産業技術総合研究所, ようこそ、化学標準物質の不確かさへのいざない,

https://unit.aist.go.jp/mcml/rg-orgp/uncertainty_lecture/demingmethod.html

[3] 丹羽 誠, これならわかる化学のための統計手法-正しいデータの扱い方-, 化学同人, 2010.

$$y = b_1 + b_2x + b_3x^2 \quad (3)$$

計数効率の誤差、つまり、予測値 y (計数効率) の標準不確かさ (標準偏差) u(y)は、回帰曲線の式に不確かさの伝播則 (誤差伝播則) を適用することにより、次式(4)から得られる。

$$u^2(y) = \left\{ \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right) u(x) + \left(\frac{\partial y}{\partial b_1} \right) u(b_1) + \left(\frac{\partial y}{\partial b_2} \right) u(b_2) + \left(\frac{\partial y}{\partial b_3} \right) u(b_3) \right\}^2$$

$$= (b_2 + 2b_3x)^2 \sigma_x^2 + \sigma_{b_1}^2 + x^2 \sigma_{b_2}^2 + x^4 \sigma_{b_3}^2 + 2\{x\sigma_{b_1b_2} + x^3\sigma_{b_2b_3} + x^2\sigma_{b_3b_1}\} \quad (4)$$

回帰分析には、産業技術総合研究所[2]で配布されているエクセルのマクロファイル (Fitting4_3.xls) を用いた。図 App.1-4 中の X(I) が tSIE 平均値であり、UX(I) がその後差、Y(I) が計数効率であり、UY(I) がその誤差を示す。得られたクエンチングカーブを図 App.1-5 に示す。

Curve Fitting by Deming's Least Squares Method *** Fitting4_3.xls Ver.3.0 *** coded by S. Shin, H. Watanabe, and H. Imai (2004/02/15)
 Ver.3.1 Revised by Shigemitsu Shin (2005/05/02)
 このマクロでは観測値 X(I), Y(I) の重み WX(I), WY(I) は $WX(I) = \sigma_0^2 / UX(I)^2$ および $WY(I) = \sigma_0^2 / UY(I)^2$ と定義しています。

観測方程式 $F = Y - (b_1 + b_2 * X + b_3 * X^2 + b_4 * X^3 + \dots)$					計算実行
ND =	5	←観測値 (X,Y) の数			
MM =	3	←パラメータ b_j の数			

I	X(I)	UX(I)	Y(I)	UY(I)	$\sigma_0^2 =$ 1
1	344.132	2.594669	0.915224	0.014957	(重みが1に相当する分散であるが、通常任意の定数でよい)
2	307.556	2.63333	0.919939	0.015034	
3	260.075	1.885843	0.912378	0.014911	
4	223.591	1.980104	0.905862	0.014805	
5	192.408	1.276295	0.895557	0.014637	

回帰係数	近似値	収束条件
b1	1	0.0000001
b2	1	0.0000001
b3	1	0.0000001
b4	1	0.0000001

***** 計算結果 *****

Iteration = 4
 回帰残差平方和 $SSD = \sum (Y(I)_{obs} - Y(I)_{calc})^2$ と回帰残差分散 $\sigma^2 = SSD / (ND - MM)$
 $SSD =$ 0.031028
 $\sigma^2 =$ 0.015514

係数行列の逆行列 $R(i, k)$: 回帰係数の誤差分散 (対角要素) $u(b_j)^2$ と共分散 (非対角要素) $u(b_j, b_k)$

0.040136	-0.00031	5.66E-07
-0.00031	2.38E-06	-4.4E-09
5.66E-07	-4.4E-09	8.2E-12

回帰係数 b_j とその分散 $\sigma^2(b_j)$ と標準偏差 $\sigma(b_j)$ および共分散 $\sigma(b_j, k)$

b1 =	0.760148	$\sigma^2(b_1) =$	0.040136	$\sigma(b_1) =$	0.20034
b2 =	0.001019	$\sigma^2(b_2) =$	2.38E-06	$\sigma(b_2) =$	0.001542
b3 =	-1.6E-06	$\sigma^2(b_3) =$	8.2E-12	$\sigma(b_3) =$	2.86E-06
		$\sigma(b_1, 2) =$	-0.00031		
		$\sigma(b_1, 3) =$	5.66E-07		
		$\sigma(b_2, 1) =$	-0.00031		
		$\sigma(b_2, 3) =$	-4.4E-09		
		$\sigma(b_3, 1) =$	5.66E-07		
		$\sigma(b_3, 2) =$	-4.4E-09		

図 App.1-4 マクロファイルのスクリーンショット

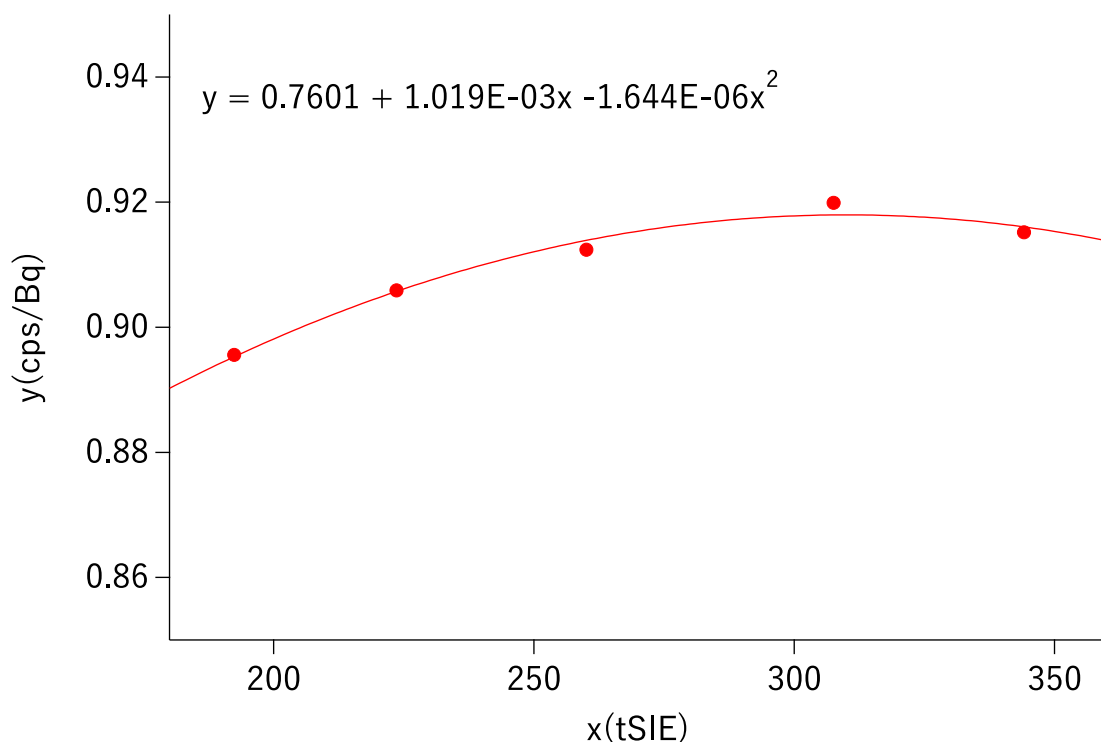


図 App.1-5 Tc-99 スタンダードのクエンチングカーブ

液体シンチレーションカウンタによる試料 (sample) あたりの放射能濃度 (A1.45) 分析結果を誤差解析も含めて表 App.1-6 に示す。試料の tSIE 平均値とクエンチカーブより、計数効率 (cps/Bq) を求め、正味の計数率から放射能濃度を算出した。tSIE、各計数率及び計数効率の誤差は、クエンチングカーブ作成時と同じ考え方で算出される。A1.45 の誤差は、正味の計数率の誤差と計数効率の誤差を伝播させて算出される。

表 App.1-6 液体シンチレーションカウンタによる試料 (sample) あたりの放射能濃度
(A1.45) 分析結果

項目/ラベル	U2RB-2FF-2	U2RB-3FF-2	BL
x: 試料の tSIE 平均値	295.5	300.5	297.4
u(x): 試料の tSIE の誤差	4.5	3.3	2.8
試料の tSIE の相対誤差(%)	1.104	1.517	0.9472
試料の計数率(cpm)	54.88	35.68	23.09
試料の計数率の誤差(cpm)	0.28	0.22	0.18
試料の計数率の相対誤差(%)	0.5031	0.6239	0.7756
正味の計数率(cpm)	31.79	12.59	-
正味の計数率の誤差(cpm)	0.33	0.29	-
正味の計数率の相対誤差(%)	1.035	2.269	-
y: 計数効率(cps/Bq)	0.9176	0.9199	-
u(y): 計数効率の誤差(cps/Bq)	0.0101	0.0098	-
計数効率の相対誤差(%)	1.100	1.069	-
A1.45: 放射能濃度(Bq/sample)	0.5774	0.2286	-
放射能濃度の誤差(Bq/sample)	0.0087	0.0057	-
放射能濃度の相対誤差(%)	1.511	2.508	-

回収率 R を求めるためのフロー図 (図 App.1-2) を元に、不確かさの要因を特定するために不確かさの要因図を作成した (図 App.1-6)

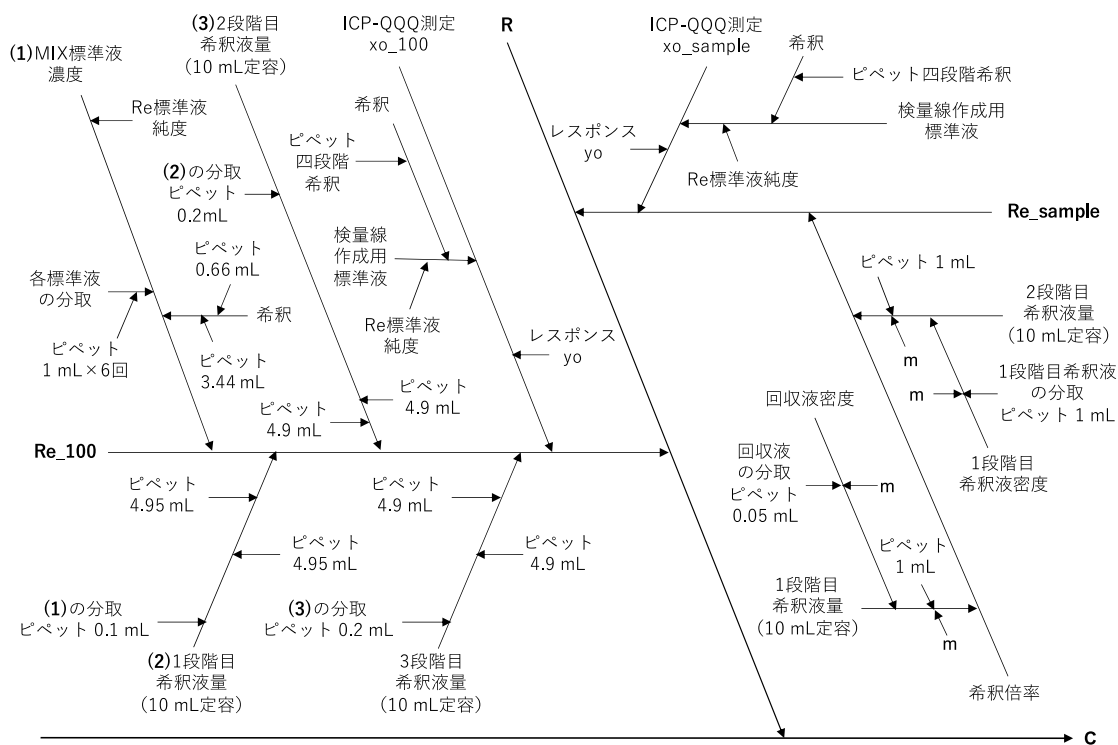


図 App.1-6 回収率 R の算出における不確かさ要因図

回収液に存在する Re 量 (Re_sample) を ICP-QQQ で分析するために、2 段階の希釈を行っており、その希釈倍率を求める必要がある。希釈にあたり、まず、損失が無いと仮定した場合の回収液中の正確な Re 濃度を求める。前述のように、損失が無ければ約 1 μg の Re がカラム中の TEVA レジンに吸着されており、8 M 硝酸 1.5 mL をカラムに通液することで回収液中の Re 濃度は、損失が無ければ約 1 $\mu\text{g}/1.5 \text{ mL}$ 、つまり約 1.5 倍に希釈される。したがって、希釈倍率を求めるには正確な回収液量 (W1.5 の液量) を求める必要があり、W1.5 の液量は、回収液の密度と W1.5 の質量 (表 App.1-5 参照) から求められる。回収液の密度は、回収液を 0.05 mL 分取した際に、その分取前後の容器の質量差から回収液 0.05 mL の質量を求め、容積の 0.05 mL で割ることで算出される。回収液量の相対誤差は、回収液 0.05 mL を分取するにあたり、表 App.1-4 にあるラベル A_50 のピペットを用いたことから、その不確かさと回収液密度の相対誤差及び W1.5 の質量の相対誤差を伝播させて求められる (表 App.1-7 参照、Re 濃度は、希釈倍率がわかりやすいように、分数で示している)。

表 App.1-7 回収液の希釈結果

項目/ラベル	U2RB-2FF-2	U2RB-3FF-2	BL
ラベル A_50 の不確かさ (%)	0.6506	0.6506	0.6506
回収液 0.05 mL の質量 (g)	0.0591	0.0587	0.0592
回収液 0.05 mL の質量の誤差 (g)	1.633E-04	1.633E-04	1.633E-04
回収液 0.05 mL の質量の相対誤差 (%)	0.2763	0.2782	0.2758
W1.5 (g)	1.740	1.722	1.743
W1.5 の誤差 (g)	1.633E-04	1.633E-04	1.633E-04
W1.5 の相対誤差 (%)	9.385E-03	9.485E-03	9.369E-03
W1.5 の液量 (mL)	1.472	1.466	1.472
W1.5 の液量の誤差 (mL)	0.01041	0.01038	0.01040
W1.5 の液量の相対誤差 (%)	0.7069	0.7077	0.7068
回収液中の名目上の Re 濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	1/1.472	1/1.4664	1/1.472
回収液の希釈倍率	1.472	1.466	1.472
回収液の希釈倍率の誤差	0.01041	0.01038	0.01040
回収液の希釈倍率の相対誤差 (%)	0.7069	0.7077	0.7068

次に、回収液から 0.05 mL をデジチューブに分取し、1 段階目希釈として超純水を 0.35 mL、1 M 硝酸を 9.6 mL 加えて 10 mL に定容した（1 段階目希釈液）。1 段階目希釈液時の希釈倍率を求めるために、まず、分取及び希釈前後の容器の質量差（1 段階目希釈液質量）と 1 段階目希釈液の密度から正確な 1 段階目希釈液量を算出した。1 段階目希釈液の密度は、1 段階目希釈液を 1 mL 分取して、その分取前後の容器の質量差から 1 段階目希釈液質量を求め、容積の 1 mL で割ることで算出される。1 段階目希釈液量の相対誤差は、回収液 0.05 mL と 1 段階目希釈液 1 mL の分取に使用したピペット（表 App.1-4 のラベル A_50 及び B_1000）を用いたことから、それらの不確かさと 1 段階目希釈液密度の相対誤差及び 1 段階目希釈液質量の相対誤差を伝播させて求められる。1 段階目希釈液中の名目上の Re 濃度は、回収液中の名目上の Re 濃度に 0.05 を掛けて 1 段階目希釈液量で割ることで求められる。したがって、1 段階目希釈時の希釈倍率の相対誤差は、回収液の希釈倍率の相対誤差（表 App.1-7 参照）及びラベル A_50 の不確かさ、1 段階目希釈液量の相対誤差を伝播させて求められる。

表 App.1-8 1 段階目希釈結果

項目／ラベル	U2RB-2FF-2	U2RB-3FF-2	BL
ラベル A_50 の不確かさ (%)	0.6506	0.6506	0.6506
ラベル B_1000 の不確かさ (%)	0.4000	0.4000	0.4000
1 段階目希釈液 1 mL の質量 (g)	1.041	1.041	1.043
1 段階目希釈液 1 mL の質量の誤差 (g)	1.633E-04	1.633E-04	1.633E-04
1 段階目希釈液 1 mL の質量の相対誤差 (%)	0.01568	0.01568	0.01565
1 段階目希釈液質量 (g)	10.27	10.26	10.30
1 段階目希釈液質量の誤差 (g)	1.633E-04	1.633E-04	1.633E-04
1 段階目希釈液質量の相対誤差 (%)	1.590E-03	1.591E-03	1.585E-03
1 段階目希釈液量 (mL)	9.861	9.857	9.875
1 段階目希釈液量の誤差 (mL)	0.03948	0.03946	0.03953
1 段階目希釈液量の相対誤差 (%)	0.4003	0.4003	0.4003
1 段階目希釈液中の名目上の Re 濃度 (µg/mL)	1/290.3	1/289.1	1/290.7
1 段階目希釈液時の希釈倍率	290.3	289.1	290.7
1 段階目希釈時の希釈倍率の誤差	3.022	3.010	3.026
1 段階目希釈時の希釈倍率の相対誤差 (%)	1.041	1.041	1.041

2 段階目の希釈は、1 段階目希釈液から 1 mL をデジチューブに分取し、1 M 硝酸を 4 mL 加えて 5 mL に定容した (2 段階目希釈液)。2 段階目希釈液時の希釈倍率を求めるために、まず、分取及び希釈前後の容器の質量差 (2 段階目希釈液質量) と 2 段階目希釈液の密度から正確な 2 段階目希釈液量を算出した。2 段階目希釈液の密度は、2 段階目希釈液を 1 mL 分取して、その分取前後の容器の質量差から 2 段階目希釈液質量を求め、容積の 1 mL で割ることで算出される。2 段階目希釈液量の相対誤差は、1 段階目希釈液 1 mL と 2 段階目希釈液 1 mL の分取に使用したピペット (表 App.1-4 のラベル B_1000 を 2 回) を用いたことから、それらの不確かさと 2 段階目希釈液密度の相対誤差及び 2 段階目希釈液質量の相対誤差を伝播させて求められる。2 段階目希釈液中の名目上の Re 濃度は、1 段階目希釈液中の名目上の Re 濃度に 1 を掛けて 2 段階目希釈液量で割ることで求められる。したがって、2 段階目希釈時の希釈倍率の相対誤差は、1 段階目希釈液時の希釈倍率の相対誤差 (表 App.1-8 参照) 及びラベル B_1000 の不確かさ、2 段階目希釈液量の相対誤差を伝播させて求められる。

表 App.1-9 2 段階目希釈結果

項目／ラベル	U2RB-2FF-2	U2RB-3FF-2	BL
ラベル B_1000 の不確かさ (%)	0.4000	0.4000	0.4000
2 段階目希釈液 1 mL の質量 (g)	1.042	1.0399	1.0376
2 段階目希釈液 1 mL の質量の誤差 (g)	1.633E-04	1.633E-04	1.633E-04
2 段階目希釈液 1 mL の質量の相対誤差 (%)	0.01567	0.01570	0.01574
2 段階目希釈液質量 (g)	5.154	5.149	5.151
2 段階目希釈液質量の誤差 (g)	1.633E-04	1.633E-04	1.633E-04
2 段階目希釈液質量の相対誤差 (%)	3.168E-03	3.172E-03	3.170E-03
2 段階目希釈液量 (mL)	4.947	4.951	4.964
2 段階目希釈液量の誤差 (mL)	0.01980	0.01982	0.01987
2 段階目希釈液量の相対誤差 (%)	0.4003	0.4003	0.4003
2 段階目希釈液中の名目上の Re 濃度 (μg/mL)	1/1436	1/1431	1/1443
2 段階目希釈液時の希釈倍率	1436	1431	1443
2 段階目希釈時の希釈倍率の誤差	17.01	16.96	17.10
2 段階目希釈時の希釈倍率の相対誤差 (%)	1.185	1.185	1.185

Re₁₀₀ (回収率 R が 100%となる場合の Re 量、マテリアルバランス) を求めるにあたり、MIX 標準液の調製に用いた Re の標準液は、富士フイルム和光純薬製レニウム標準液 (Re 1000、189-03441 Lot No. ESN1587) である。この検査成績書に Re 濃度 1,001 mg/L に対し、規格値として ±10 mg/L が与えられているので、不確かさを矩形分布として仮定した。

ろ紙試料へ添加した MIX 標準液の調製は、デジチューブに Cs, Sr, Co, Sb, Eu, Re の各 1,000 ppm 標準液を 1 mL ずつ分取し (表 App.1-4 のラベル B_1000 を 6 回)、硝酸 (TAMAPURE AA-100) を 0.66 mL (表 App.1-4 のラベル B_500)、超純水を 3.44 mL 加えて (表 App.1-4 のラベル C_2.5) 希釈し、10 mL に定容されている。したがって、MIX 標準液濃度の合成相対標準不確かさは、Re 標準液純度と各標準液の分取操作、希釈操作にかかる相対標準不確かさを伝播させて求められる (表 App.1-10 参照)。

表 App.1-10 MIX 標準液濃度の合成相対標準不確かさ

項目	相対標準不確かさ (%)
Re 標準液純度	0.5768
各標準液の分取操作	0.9798
希釈操作	0.9570
合成相対標準不確かさ	1.486

手順で説明したように、MIX 標準液は 3 段階の希釈により 2,500 倍に希釈し、ICP-QQQ で測定されている。具体的には、1 段階目希釈として MIX 標準液を 0.1 mL 分取し (表 App.1-4 のラベル A_100)、1 M 硝酸 9.9 mL (4.95 mL を 2 回、表 App.1-4 のラベル C_5) を加えて 10 mL に定容した。さらに、2 段階目希釈として、これを 0.2 mL 分取し (表 App.1-4 のラベル A_100)、1 M 硝酸 9.9 mL (4.95 mL を 2 回、表 App.1-4 のラベル C_5) を加えて 10 mL に定容したので、Re 濃度は、名目上 1/50 $\mu\text{g/mL}$ となる。続けて同じ操作を、3 段階目希釈として実施した。希釈は、2 段階目希釈液から 0.2 mL 分取し (表 App.1-4 のラベル A_100)、1 M 硝酸 9.8 mL (4.9 mL を 2 回、表 App.1-4 のラベル C_5) を加えて 10 mL に定容したので、Re 濃度は、名目上 1/2,500 $\mu\text{g/mL}$ (0.4 ppb) となる。したがって、Re_100 の希釈倍率の合成相対標準不確かさは、MIX 標準液濃度の合成相対標準不確かさ (表 App.1-10 参照) と、1~3 段階目の希釈倍率の合成相対標準不確かさを伝播させて求められ (表 App.1-11 参照)、MIX 標準液の希釈倍率は、(2,500 \pm 79)倍となる。

表 App.1-11 希釈操作にかかる希釈倍率の合成相対標準不確かさ

項目	相対標準不確かさ (%)
MIX 標準液 0.1 mL 分取	0.5033
1 M 硝酸 9.9 mL 添加	0.5339
1 段階目希釈倍率の合成相対標準不確かさ	0.7337
希釈液 0.2 mL 分取	1.833
1 M 硝酸 9.8 mL 添加	0.5339
2, 3 段階目希釈倍率の合成相対標準不確かさ	1.909
Re_100 の希釈倍率の合成相対標準不確かさ	3.168

ICP-QQQ での Re 濃度分析にあたり、Re 標準液濃度が 0.1, 0.3, 0.6, 1 ppb となるような溶液を調製し (表 App.1-12 参照)、検量線を作成した。検量線用の各 Re 濃度の合成相対標準不確かさは、分取する液、分取操作及び希釈操作にかかる相対標準不確かさを伝播させて求められる。

表 App.1-12 検量線用の Re 標準液調製

項目／ラベル	10 ppm	100 ppb	10 ppb	1 ppb	0.6 ppb	0.3 ppb	0.1 ppb
分取する液	Re 標準 原液	10 ppm 標準液	100 ppb 標準液	10 ppb 標準液	10 ppb 標準液	10 ppb 標準液	10 ppb 標準液
分取する液の相対 標準不確かさ (%)	0.5768	0.9333	1.187	1.362	1.362	1.362	1.362
分取量 (mL)	0.1	0.1	1	1	0.6	0.3	0.1
使用ピペット	A_100	A_100	B_1000	B_1000	B_500	B_500	A_100
分取操作にかかる 相対標準不確かさ (%)	0.5033	0.5033	0.4000	0.4000	0.6110	0.6110	0.5033
希釈量 (mL) (半量をピペット 操作 2 回で希釈)	9.9	9.9	9.0	9.0	9.4	9.7	9.9
使用ピペット	C_5	C_5	C_5	C_5	C_5	C_5	C_5
希釈操作にかかる 相対標準不確かさ (%)	0.5339	0.5339	0.5339	0.5339	0.5339	0.5339	0.5339
合成相対標準不確 かさ (%)	0.9333	1.187	1.362	1.516	1.585	1.585	1.547

表 App.1-12 に示される一番大きい合成相対標準不確かさを検量線作成用 Re 標準液調製にかかる合成標準不確かさとした (1.585%)。

検量線作成のために Re 標準液の濃度を ICP-QQQ で分析した結果を表 App.1-13 に示す。各測定点 ($i = 0 \sim 4$) について、観測値 (レスポンス、 y_i) の誤差が測定点ごとに異なることから、重み付き直線回帰を行った。合わせて誤差解析[4]した結果を表 App.1-14 に示す。

回帰直線を式(5)に示す。ここで、重みを $w_i = \frac{1}{\sigma_i}$ とし、 $S = \sum_{i=1}^{n=4} w_i$ 、 $S_x = \sum_{i=1}^{n=4} w_i x_i$ 、 $S_y = \sum_{i=1}^{n=4} w_i y_i$ 、 $S_{xy} = \sum_{i=1}^{n=4} w_i x_i y_i$ 、 $S_{xx} = \sum_{i=1}^{n=4} w_i x_i^2$ 、 $S_{yy} = \sum_{i=1}^{n=4} w_i y_i^2$ とすれば、a 及び b は、それぞれ式(6)及び式(7)で表される。また、a 及び b の誤差は、それぞれ式(8)及び式(9)で表される[5]。

[4] 田中 秀幸, (高津 章子 協力), 分析・測定データの統計処理 分析化学データの扱い方, 朝倉書店, 2014.

[5] John R. Taylor, (林 茂雄, 馬場 涼 訳), 計測における誤差解析入門, 東京化学同人, 2000.

$$y = a + bx \quad (5)$$

$$a = \frac{S_{xx}S_y - S_x S_{xy}}{S S_{xx} - S_x^2} \quad (6)$$

$$b = \frac{SS_Y - S_X S_y}{SS_{xx} - S_x^2} \quad (7)$$

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{S_{xx}}{SS_{xx} - S_x^2}} \quad (8)$$

$$\sigma_b = \sqrt{\frac{S}{SS_{xx} - S_x^2}} \quad (9)$$

ここで、レスポンスの変動の全体、つまり全変動 (S_T 、総変動とも言う) は、回帰で説明できる変動 (回帰変動、 S_R 、級間変動とも言う) と説明できない残りの変動 (残差変動、 Q 、級内変動とも言う) とに分割できる (式(10)参照)。

$$S_T = S_R + Q \quad (10)$$

なお、 S_T 、 S_R 及び Q は、式(11)~(13)で定義される。

$$S_T = \sum_{i=1}^n S_{Ti} = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - \bar{y}_w)^2 \quad (11)$$

$$S_R = \sum_{i=1}^n S_{Ri} = \sum_{i=1}^n w_i (\hat{y}_i - \bar{y}_w)^2 \quad (12)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n Q_i = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (13)$$

ただし、推定値 (\hat{y}_i) と重み付き平均値 (重心、 \bar{x}_w, \bar{y}_w) は、次のように定義される。

$$\hat{y}_i = a + bx_i \quad (14)$$

$$\bar{x}_w = \frac{\sum_{i=1}^n w_i x_i}{\sum_{i=1}^n w_i}, \bar{y}_w = \frac{\sum_{i=1}^n w_i y_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (15)$$

S_R と S_T の比から決定係数 r^2 は 0.9999 と算出された (表 App.1-14 参照)。

表 App.1-13 の分析結果を基に作図した検量線を図 App.1-7 に示す。この検量線を用いて、逆推定を行い、回収液に存在する Re 量 (Re_{sample}) と回収率を評価した結果を表 App.1-15 に示す。 y_0 が同一の未知の x_0 での m 個の観測値からの平均値である場合、正規分布の再生性から y_0 の分散の推定値である誤差分散 (式(16)参照) は、 V_e/m となり、 x_0 の誤差分散 $\sigma_{x_0}^2$ は、式(17)で求められる[4]。

$$V_e = \frac{Q}{n-2} \quad (16)$$

$$\sigma_{x_0}^2 = \frac{1}{b^2} \left[\frac{V_e}{m} + \frac{1}{S} + \frac{(y_0 - \bar{y}_w)^2}{b^2(S_{xx} - S_{x_w}^2)} \right] \quad (17)$$

今回、 y_0 は未知の x_0 の値に対し、1 個の観測値であるので、 $m=1$ である。なお、誤差分散 V_e は、標本数 n (今回はブランクを用いないので $n=4$) から推定するパラメータ (今回は回帰直線を求めるので a と b) の数を引いた数として定義される自由度の $n-2$ で Q を割ったもので表される。

未知の x_0 とその信頼区間は、 t 分布表 (今回は両側確率の 1σ) の値と標準偏差 (誤差分散の平方根) を掛け合わせて次のように表される。

$$x_0 \pm t(\phi, n-2)\sigma_{x_0} \quad (18)$$

Re 量は x_0 に希釈倍率を掛けて求められ、回収率 R は Re_{sample} の Re 量を Re_{100} の Re 量で割って求められる。

表 App.1-13 Re 標準液濃度分析結果

i	0	1	2	3	4
Re 標準液濃度 (x_i , ppb)	0	0.1	0.3	0.6	1
レスポンス (y_i , cps)	10.00	2.077E+04	5.974E+04	1.197E+05	2.003E+05
各 x_i に対する y_i の 相対標準偏差 (%)	70.70	1.500	2.100	2.900	1.000
Re 標準液調製に かかる合成標準 不確かさ (%)	1.585	1.585	1.585	1.585	1.585
レスポンスに対する 合成相対標準 不確かさ (%)	70.72	2.182	2.631	3.305	1.874
レスポンスに対する 合成標準偏差 (σ_{y_i} , cps)	7.072	453.2	1572	3956	3753
$w_i = 1/(\sigma_{y_i})^2$	2.000E-02	4.868E-06	4.047E-07	6.390E-08	7.098E-08
各 x_i の $w_i x_i$	0	4.868E-07	1.214E-07	3.834E-08	7.098E-08
各 x_i の $w_i y_i$	0.2000	1.011E-01	2.418E-02	7.649E-03	1.422E-02
各 x_i の $w_i x_i y_i$	0	1.011E-02	7.254E-03	4.589E-03	1.422E-02
各 x_i の $w_i x_i^2$	0	4.868E-08	3.642E-08	2.300E-08	7.098E-08
各 x_i の $w_i y_i^2$	2.000	2.100E+03	1.445E+03	9.155E+02	2.847E+03
Q_i	1.518E+04	9.614E-03	1.793E-01	3.676E-03	6.588E-02
S_{Ri}	1.386E+07	2.048E+02	4.461E+02	5.494E+02	2.102E+03
S_{Ti}	1.479E+07	2.020E+02	4.283E+02	5.466E+02	2.126E+03

表 App.1-14 検量線の誤差解析結果

検量線の切片: $a \pm \sigma_a$	881.3 ± 628.4
検量線の勾配: $b \pm \sigma_b$	(1.984 ± 0.035)E+05
残差変動: Q	0.2585
回帰変動: S_R	3303
全変動: $S_T = S_R + Q$	3303
決定係数: $r^2 = S_R/S_T$	0.9999

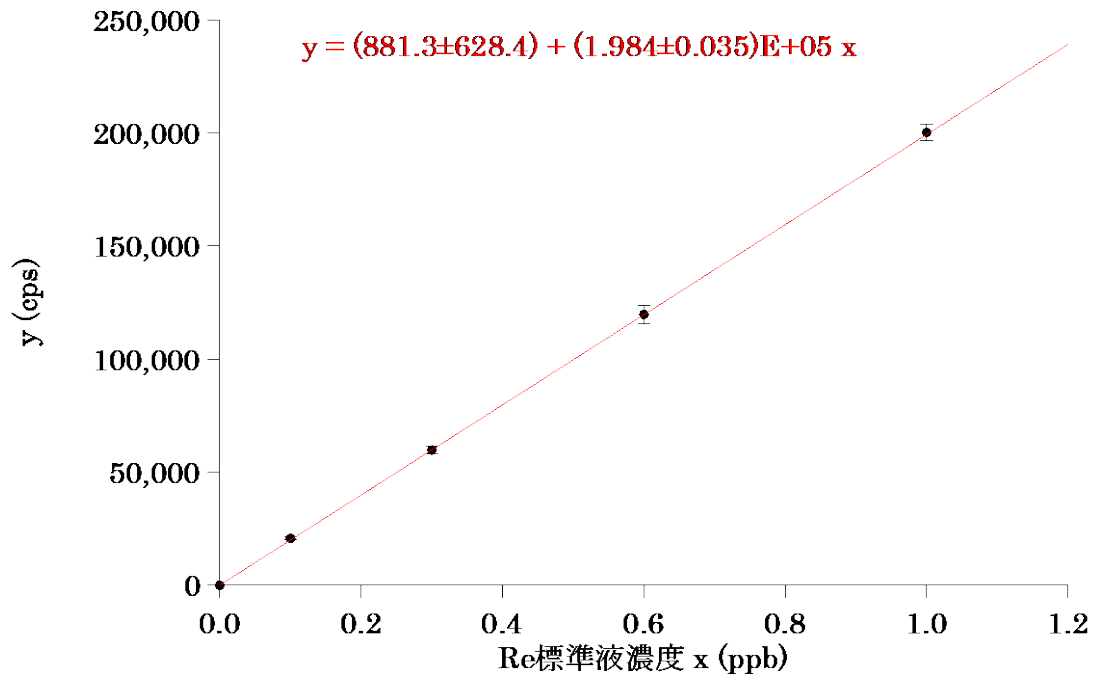


図 App.1-7 Re 標準液の検量線

表 App.1-15 回収液に存在する Re 量と回収率の評価

項目/ラベル	Re_sample	Re_sample	Re_100
	U2RB-2FF-2	U2RB-3FF-2	マテリアルバランス
レスポンス (y_0 , cps)	9.928E+04	1.035E+05	7.515E+04
各 y_0 の相対標準偏差(%)	1.200	2.100	2.100
各 y_0 の標準偏差 (σ_{y_0} , cps)	1.191E+03	2.173E+03	1.578E+03
Re 濃度 (x_0 , ppb)	0.4959	0.5172	0.3743
各 x_0 の標準偏差 (σ_{x_0} , ppb)	6.682E-03	7.032E-03	4.730E-03
各 x_0 の誤差 ($t \times \sigma_{x_0}$, ppb)	8.764E-03	9.223E-03	6.203E-03
各 x_0 の相対誤差 (%)	1.767	1.784	1.657
希釈倍率	1436	1431	2500
希釈倍率の誤差	17	17	79
Re 量 (ppb)	712.2	740.2	935.7
Re 量の誤差 (ppb)	15.2	15.9	33.5
各 Re 量の相対誤差 (%)	2.128	2.141	3.575
回収率 R (%)	76.12	79.11	-
回収率 R の誤差 (%)	3.167	3.297	-
回収率 R の相対誤差 (%)	4.161	4.168	-

表 App.1-16 Tc-99 濃度分析結果

項目／ラベル	U2RB-2FF-2	U2RB-3FF-2
A1.45: 放射能濃度 (Bq/sample)	0.5774	0.2286
A1.45 の相対誤差 (%)	1.511	2.508
V (mL)	1.000	1.000
V の相対誤差 (%)	0.4000	0.4000
W1.5 (g)	1.740	1.722
W1.5 の相対誤差 (%)	9.385E-03	9.485E-03
W1.45 (g)	1.681	1.6631
W1.45 の相対誤差 (%)	1.190E-02	1.203E-02
回収率 R (%)	76.12	79.11
回収率 R の相対誤差 (%)	4.161	4.168
C: Tc-99 濃度 (Bq/mL)	0.7852	0.2992
C の誤差 (Bq/mL)	0.0349	0.0146
C の相対誤差 (%)	4.444	4.881

表 App.1-16 に Tc-99 濃度分析結果を示す。Tc-99 濃度 C Bq/mL は、式(1)で求められる。
 なお、表 App.1-16 で示した C の相対誤差は、A1.45、V、W1.5、W1.45 及び R の相対誤差
 を合成したものと一致する。

A-2 TG-DTA-MS 分析で得られたマススペクトルデータ

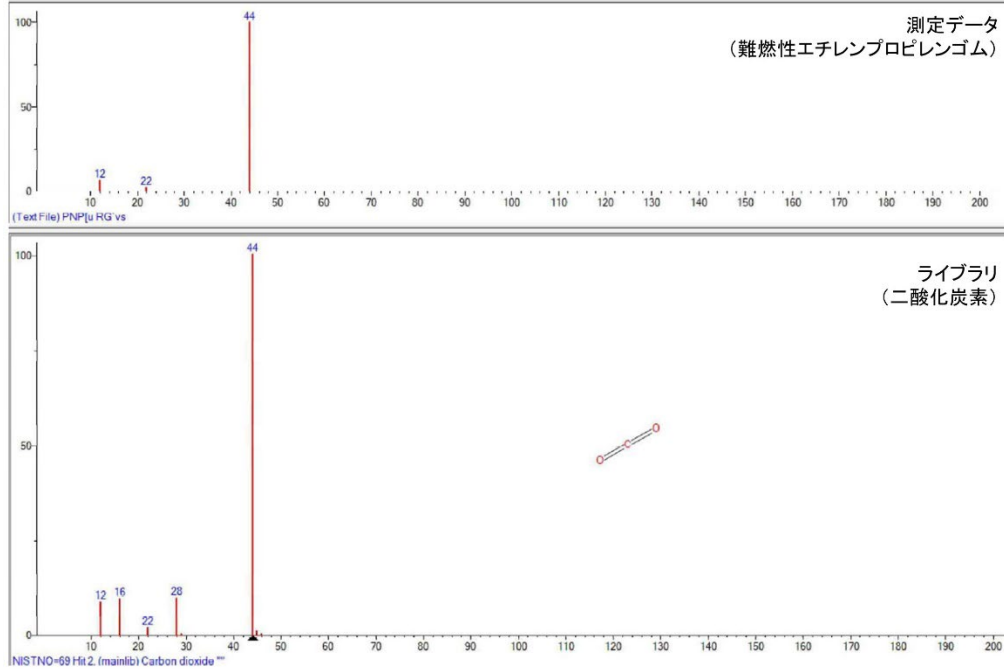


図 App.2-1 難燃性エチレンプロピレンゴムの MS 測定データとライブラリの比較
(4%酸素/窒素雰囲気・温度 284°C)

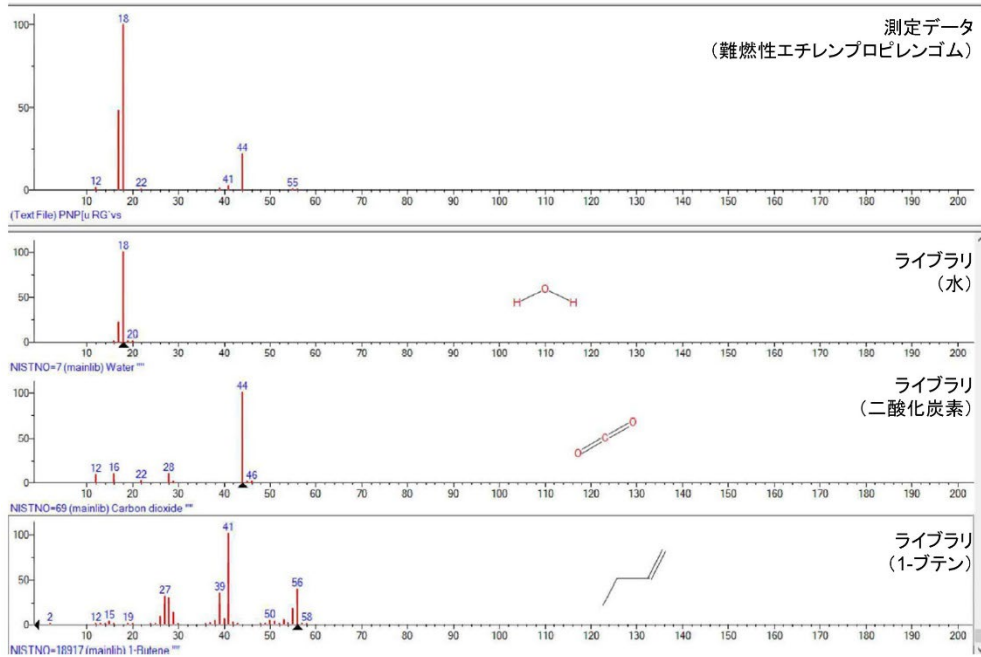


図 App.2-2 難燃性エチレンプロピレンゴムの MS 測定データとライブラリの比較
(4%酸素/窒素雰囲気・温度 363°C)

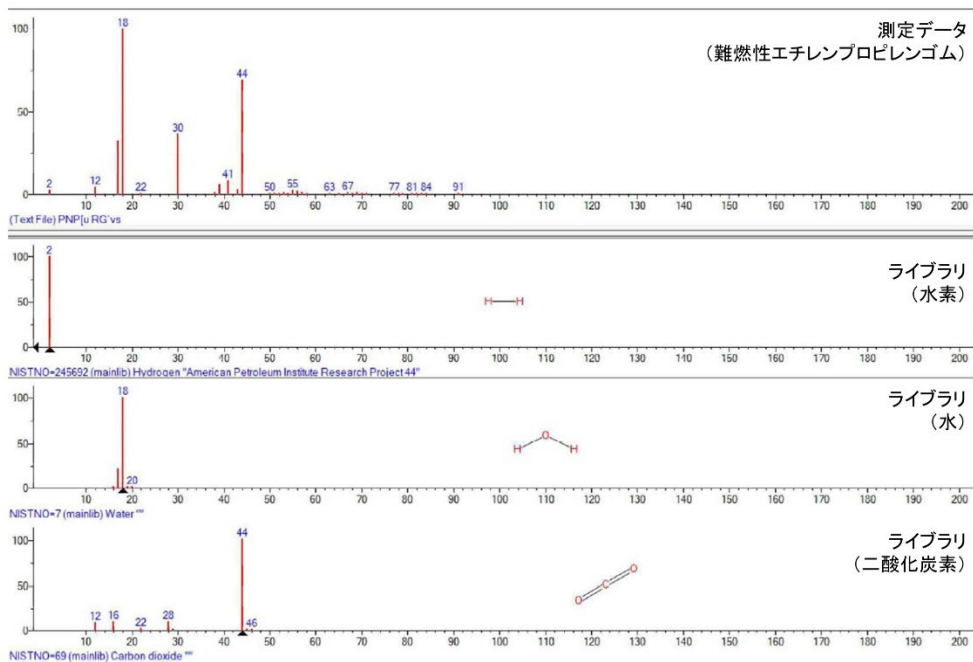


図 App.2-3 難燃性エチレンプロピレンゴムの MS 測定データとライブラリの比較
(4%酸素/窒素雰囲気・温度 464℃) その 1

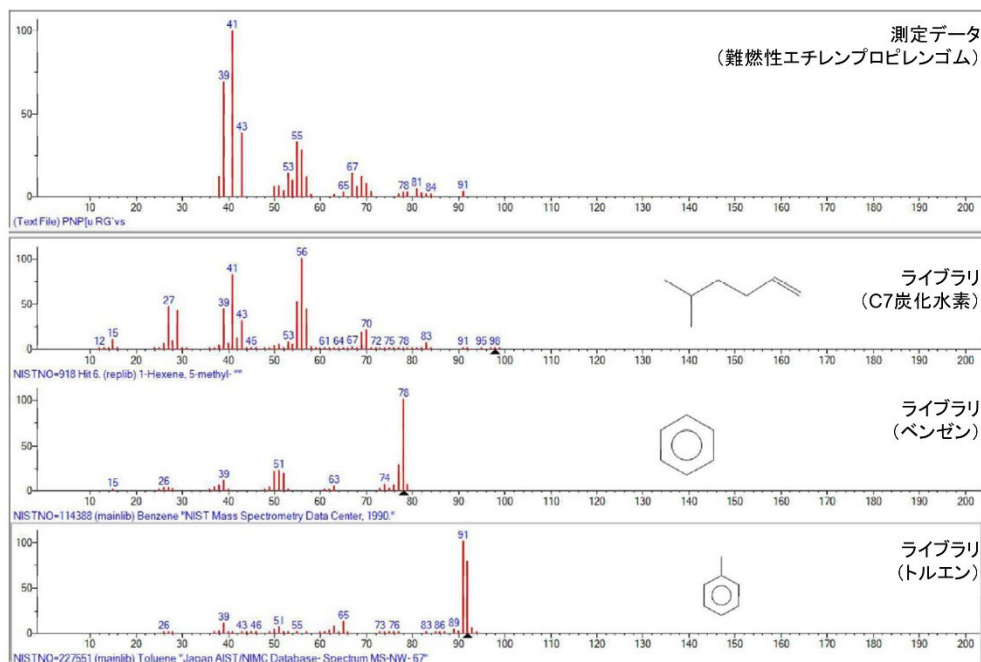


図 App.2-4 難燃性エチレンプロピレンゴムの MS 測定データとライブラリの比較
(4%酸素/窒素雰囲気・温度 464℃) その 2

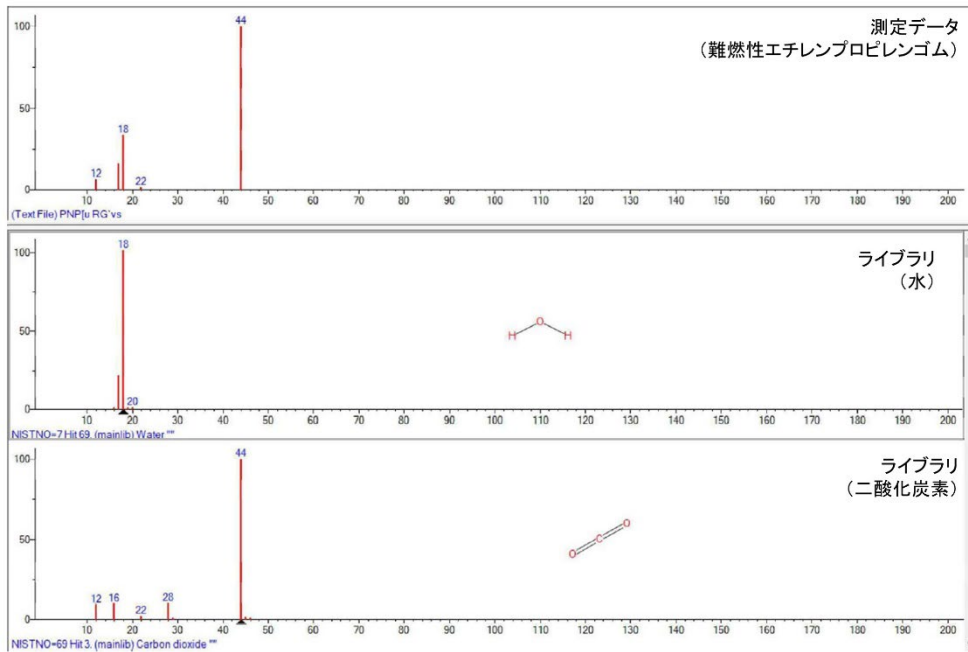


図 App.2-5 難燃性エチレンプロピレンゴムの MS 測定データとライブラリの比較
(4%酸素/窒素雰囲気・温度 536°C)

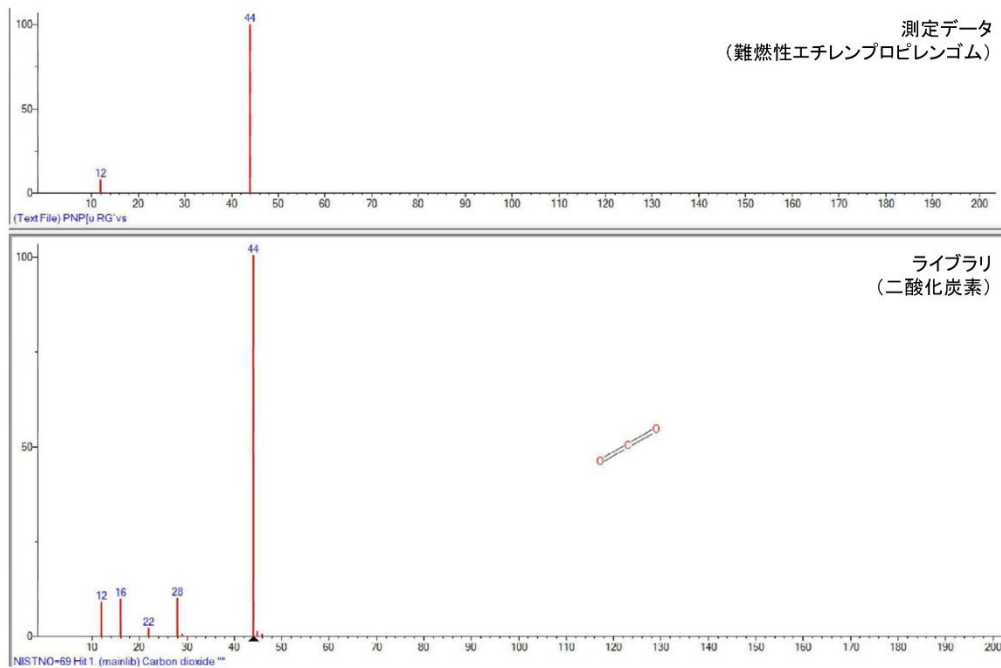


図 App.2-6 難燃性エチレンプロピレンゴムの MS 測定データとライブラリの比較
(4%酸素/窒素雰囲気・温度 1190°C)

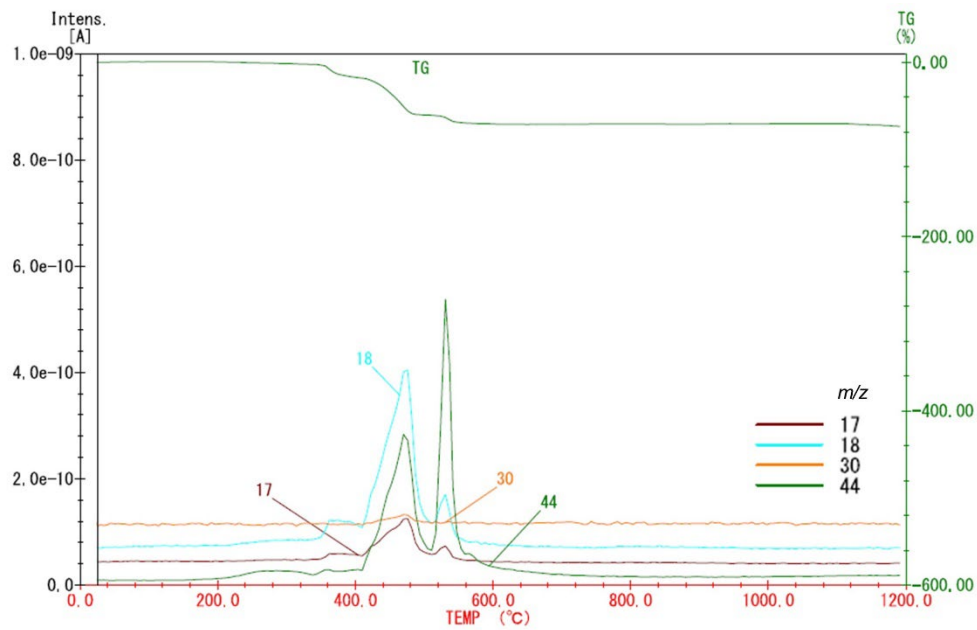


図 App.2-7 難燃性エチレンプロピレンゴムのマスクロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気・無機ガスを示唆する m/z を抽出)

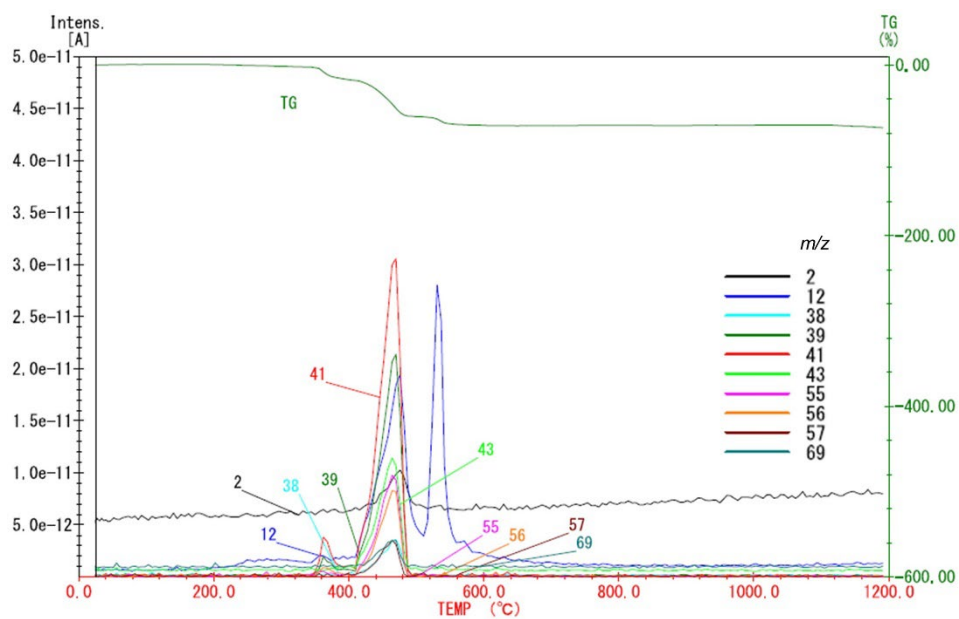


図 App.2-8 難燃性エチレンプロピレンゴムのマスクロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気・ $m/z=2\sim 69$ を抽出)

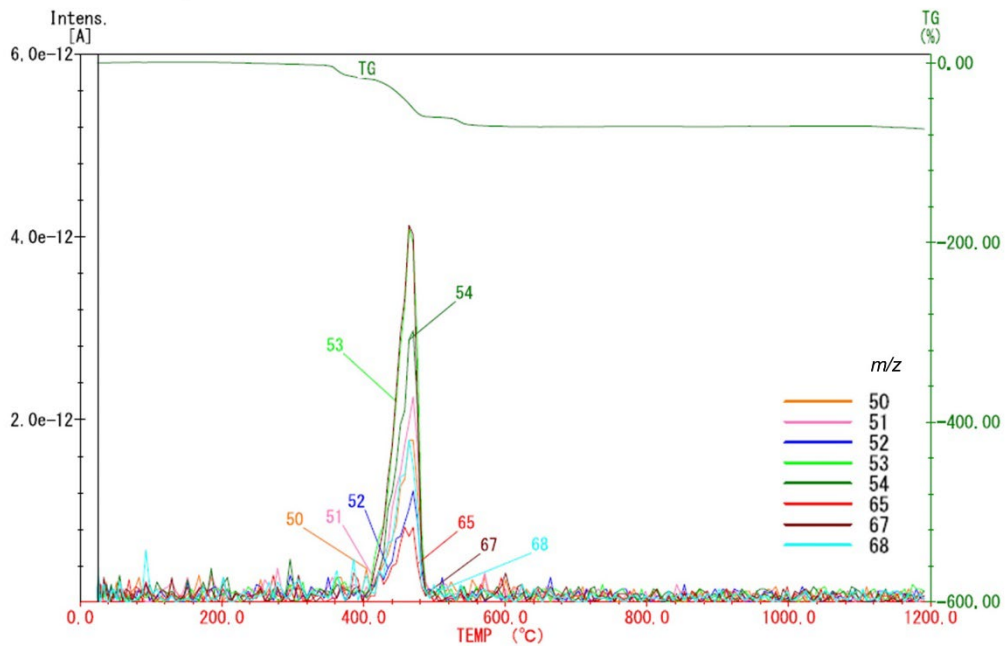


図 App.2-9 難燃性エチレンプロピレンゴムのマスクロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気・ $m/z = 50 \sim 68$ を抽出)

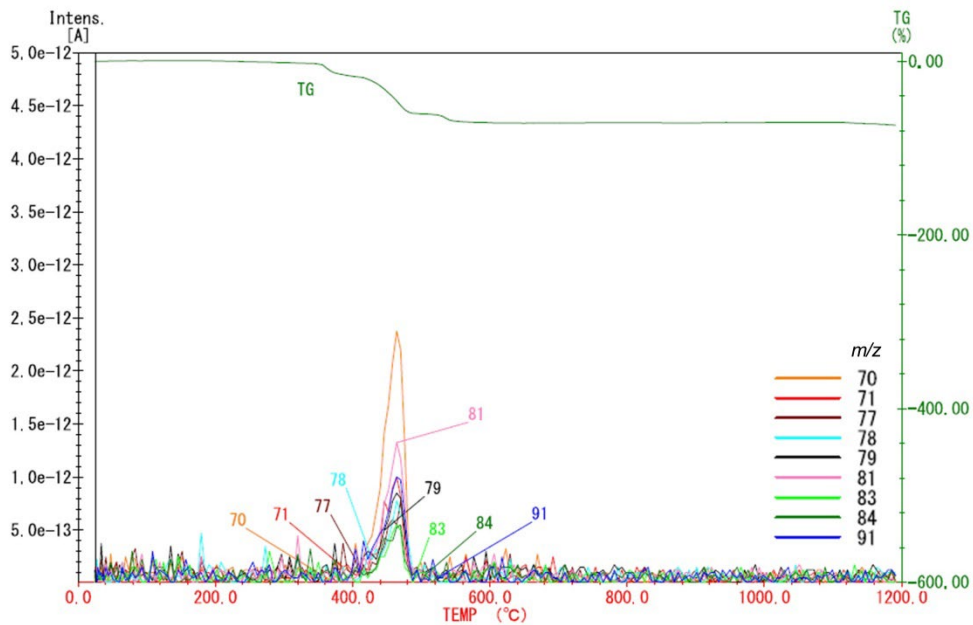


図 App.2-10 難燃性エチレンプロピレンゴムのマスクロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気・ $m/z = 70 \sim 91$ を抽出)

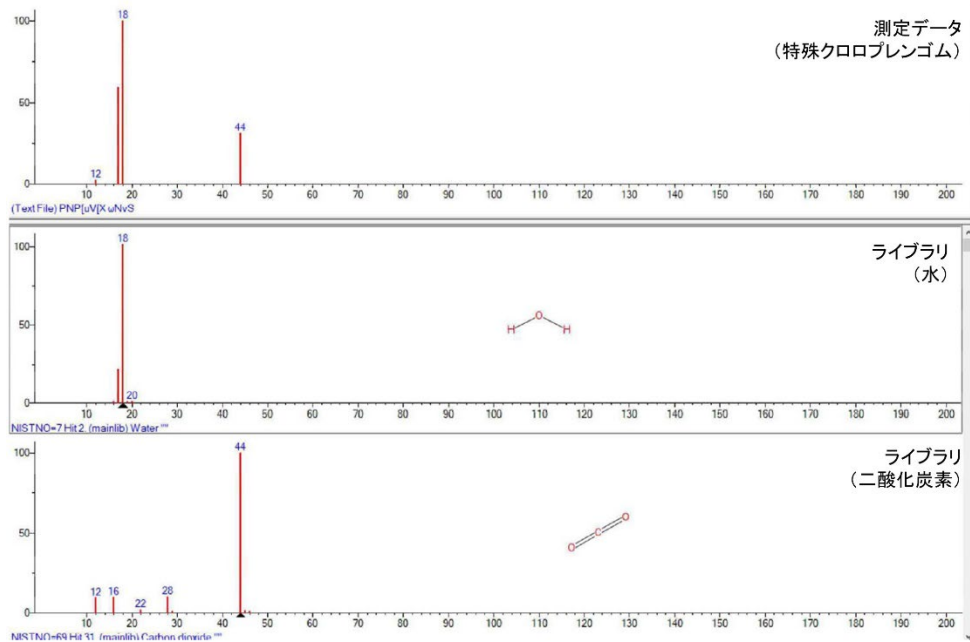


図 App.2-11 特殊クロロプレングムの MS 測定データとライブラリの比較
(4%酸素/窒素雰囲気・温度 274°C)

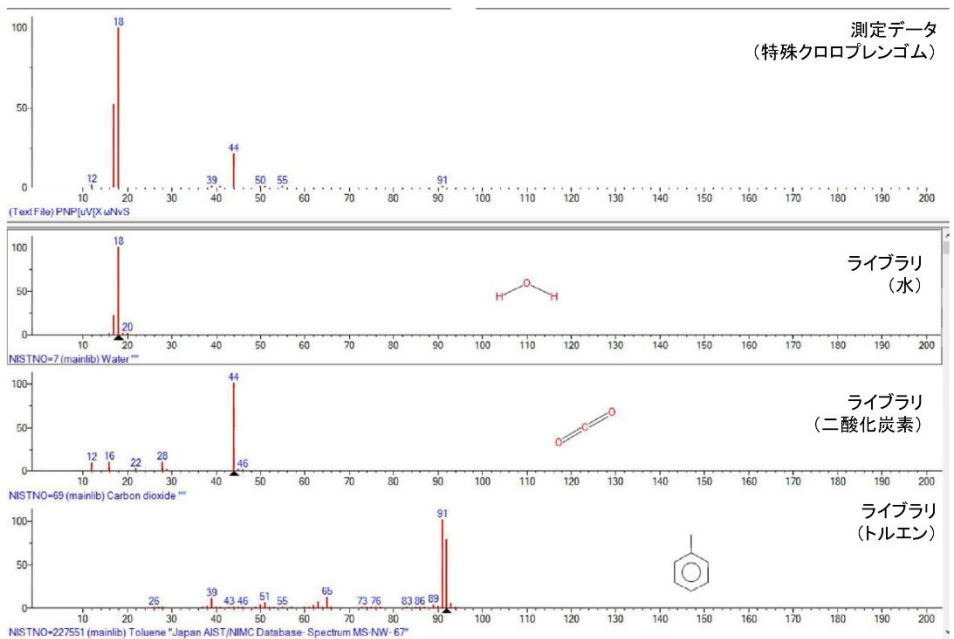


図 App.2-12 特殊クロロプレングムの MS 測定データとライブラリの比較
(4%酸素/窒素雰囲気・温度 364°C)

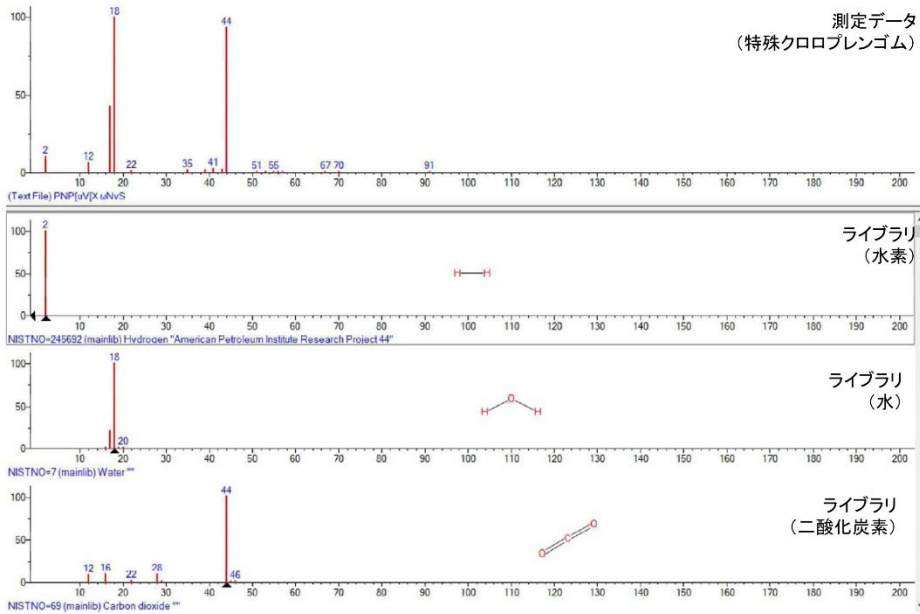


図 App.2-13 特殊クロロプレングムの MS 測定データとライブラリの比較
(4%酸素/窒素雰囲気・温度 478°C) その 1

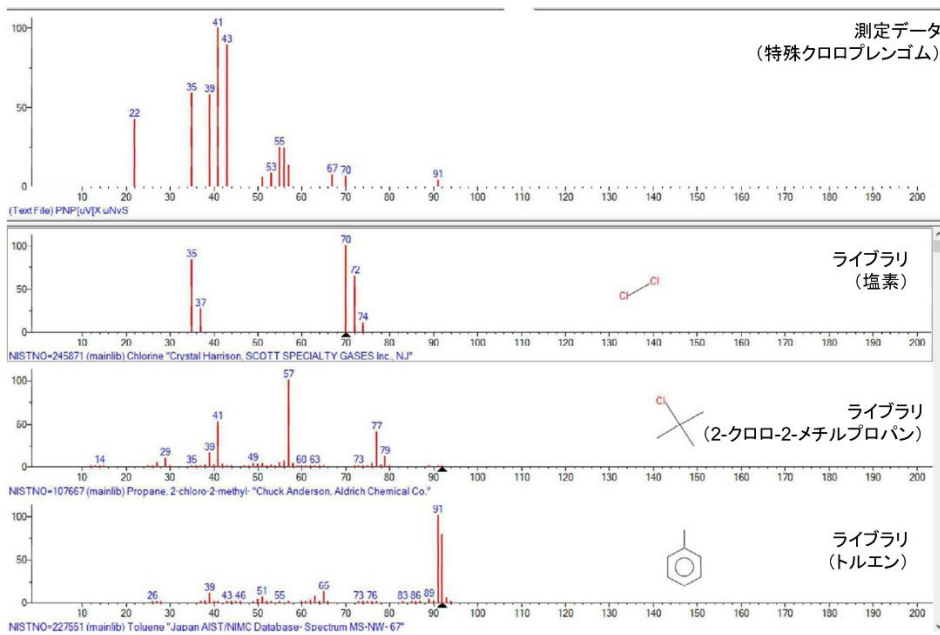


図 App.2-14 特殊クロロプレングムの MS 測定データとライブラリの比較
(4%酸素/窒素雰囲気・温度 478°C) その 2

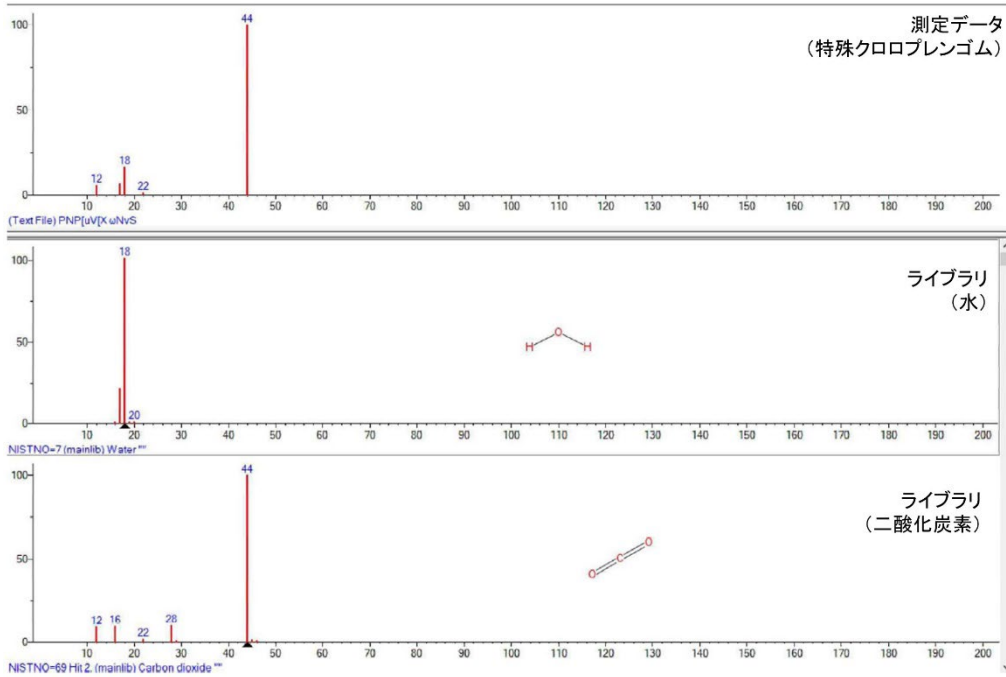


図 App.2-15 特殊クロロプレンゴムの MS 測定データとライブラリの比較
(4%酸素/窒素雰囲気・温度 552°C)

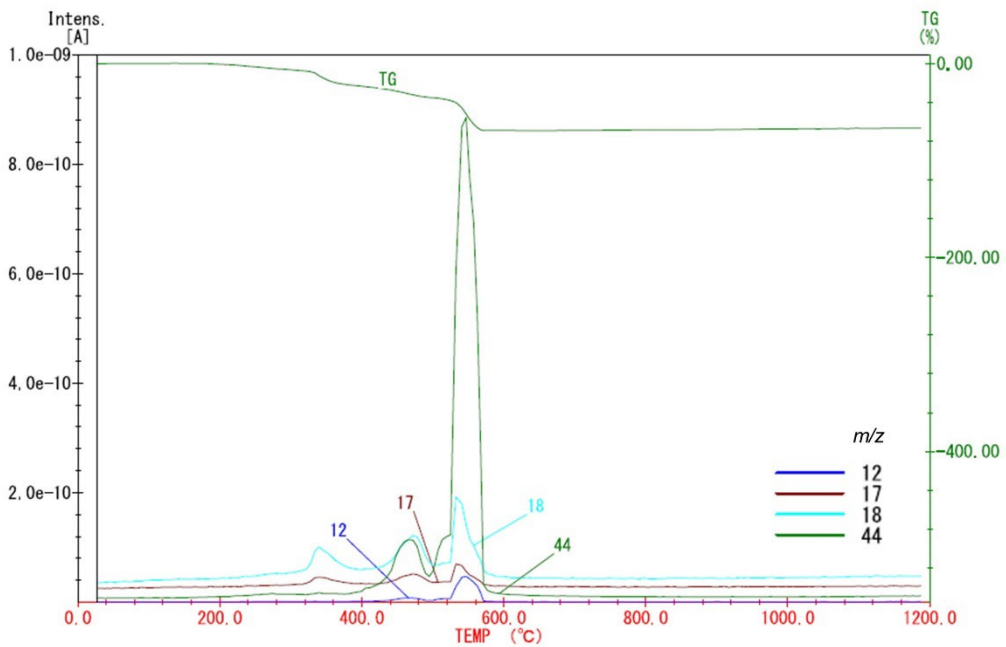


図 App.2-16 特殊クロロプレンゴムのマスクロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気・無機ガスを示唆する m/z を抽出)

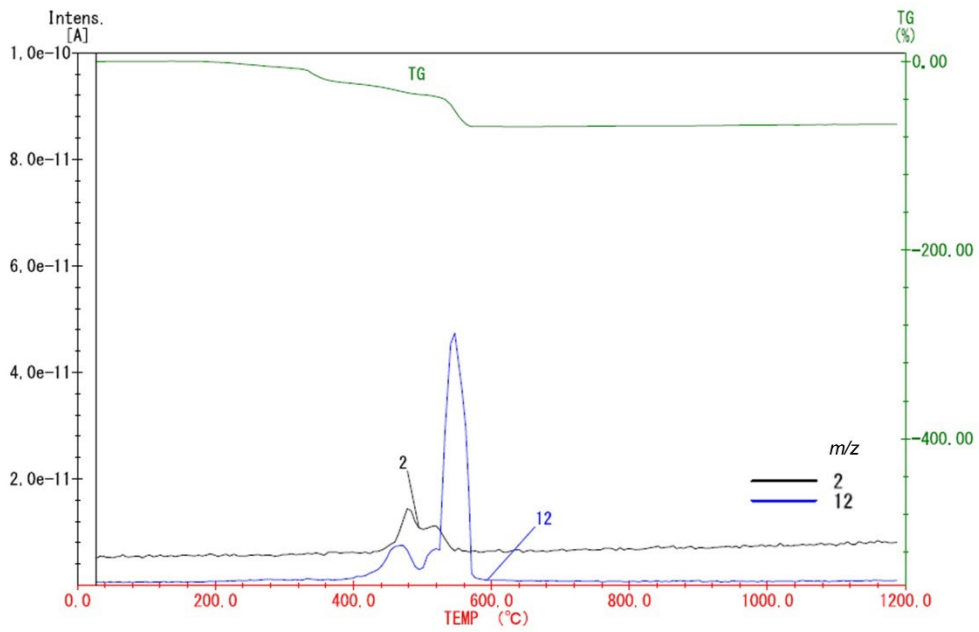


図 App.2-17 特殊クロロプレングムのマスクロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気・ $m/z=2$ および 12 を抽出)

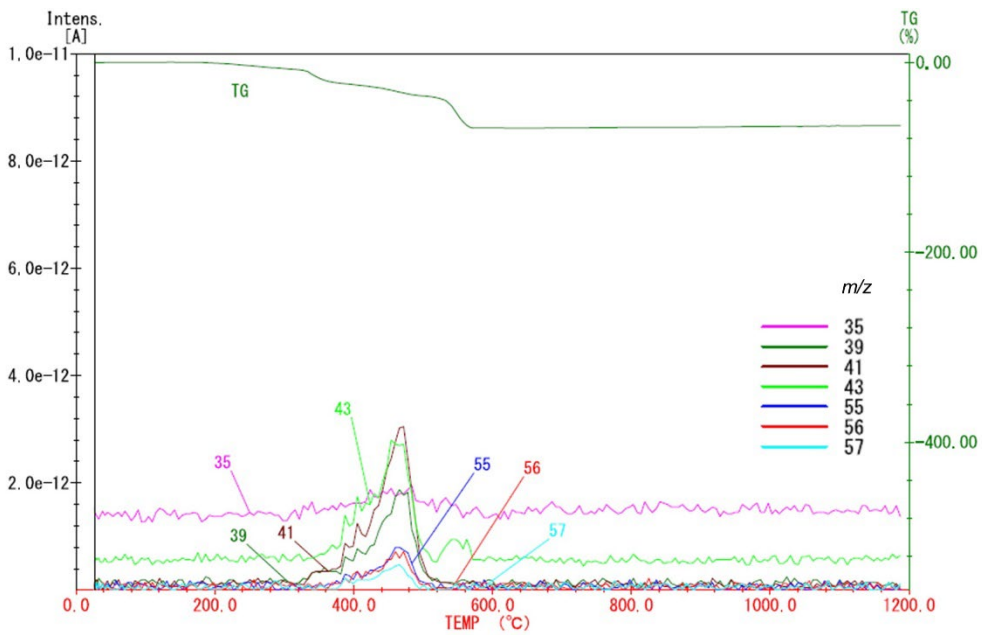


図 App.2-18 特殊クロロプレングムのマスクロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気・ $m/z=35\sim57$ を抽出)

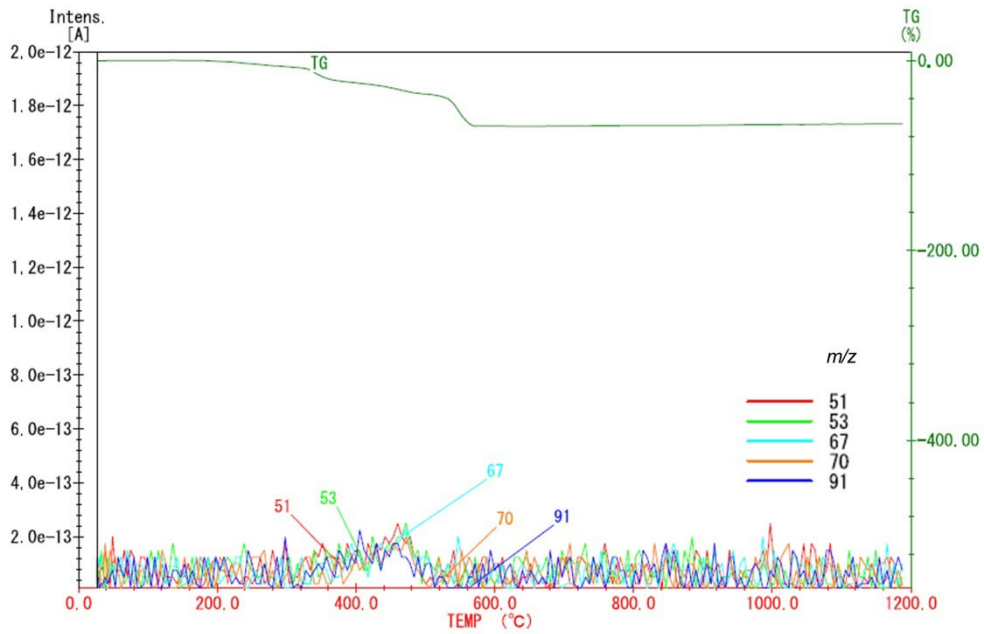


図 App.2-19 特殊クロロプレングムのマスクロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気・ $m/z = 51 \sim 91$ を抽出)

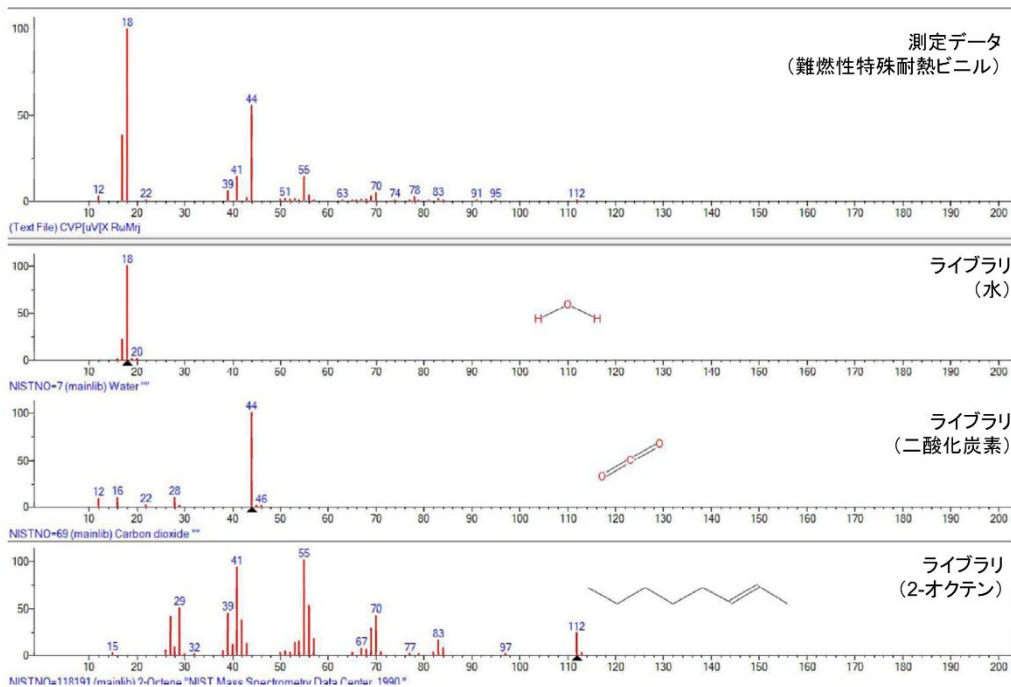


図 App.2-20 難燃性特殊耐熱ビニルの MS 測定データとライブラリの比較
(4%酸素/窒素雰囲気・温度 302°C)

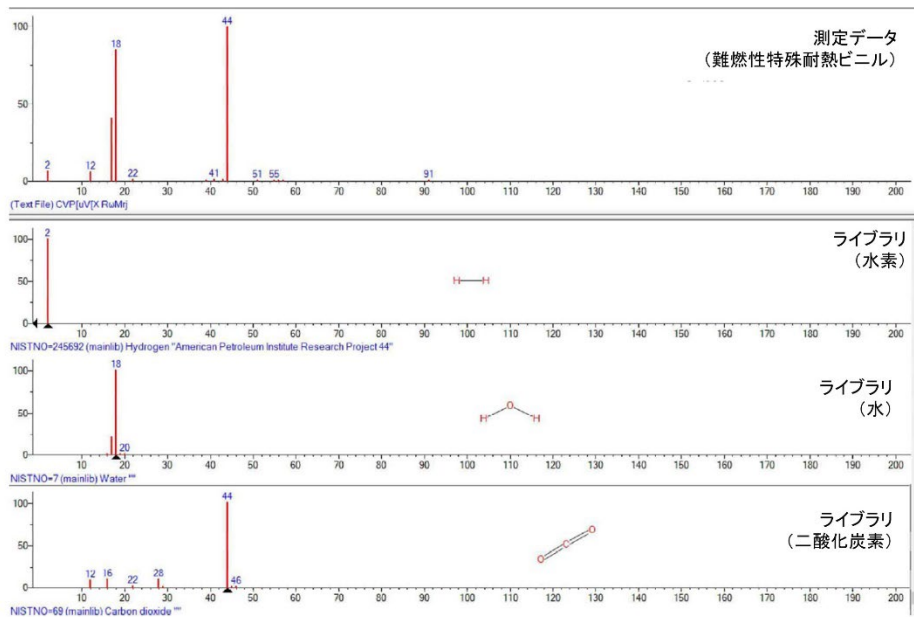


図 App.2-21 難燃性特殊耐熱ビニルの MS 測定データとライブラリの比較
(4%酸素/窒素雰囲気・温度 458°C) その 1

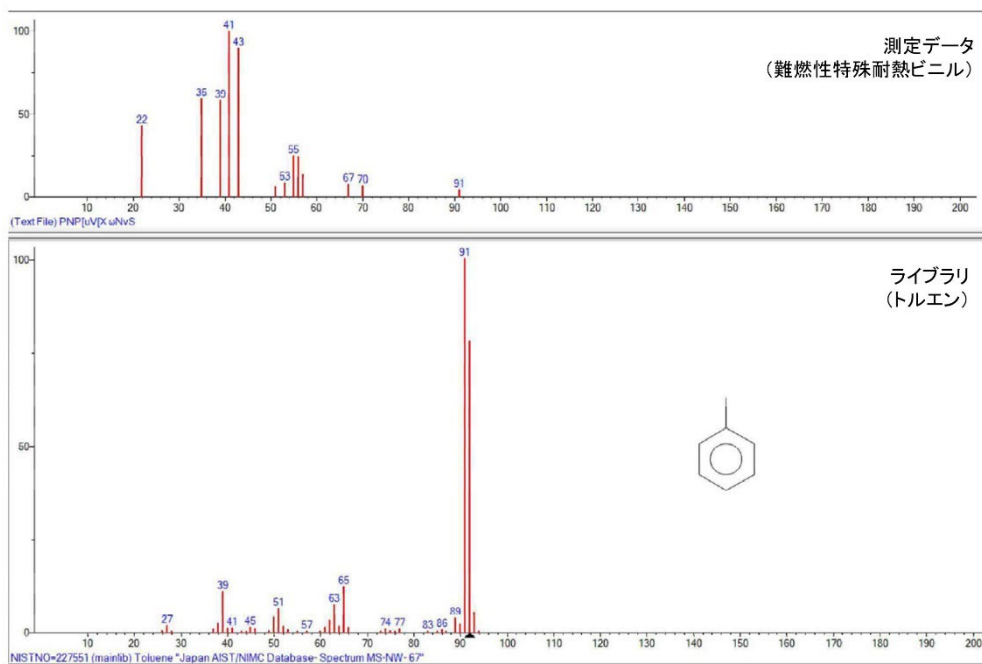


図 App.2-22 難燃性特殊耐熱ビニルの MS 測定データとライブラリの比較
(4%酸素/窒素雰囲気・温度 458°C) その 2

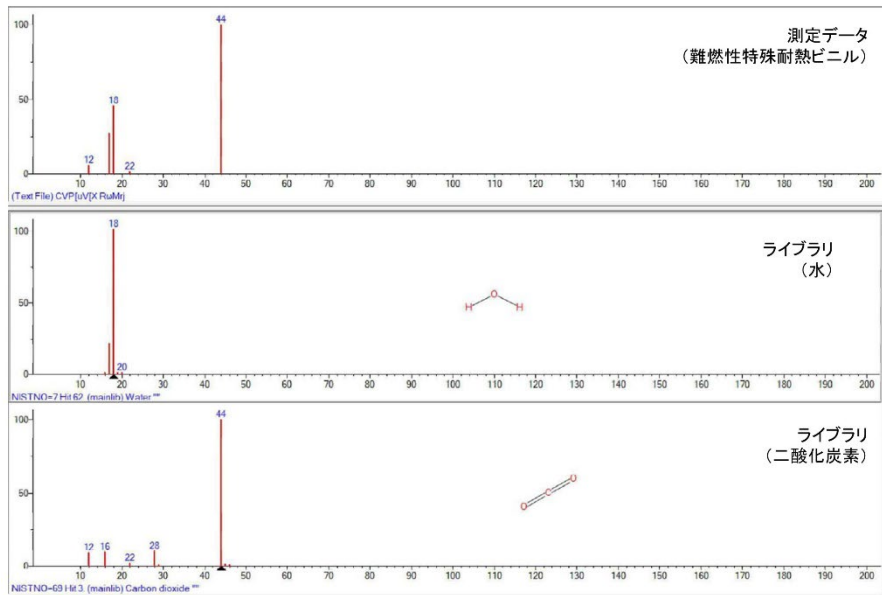


図 App.2-23 難燃性特殊耐熱ビニルの MS 測定データとライブラリの比較
(4%酸素/窒素雰囲気・温度 610°C)

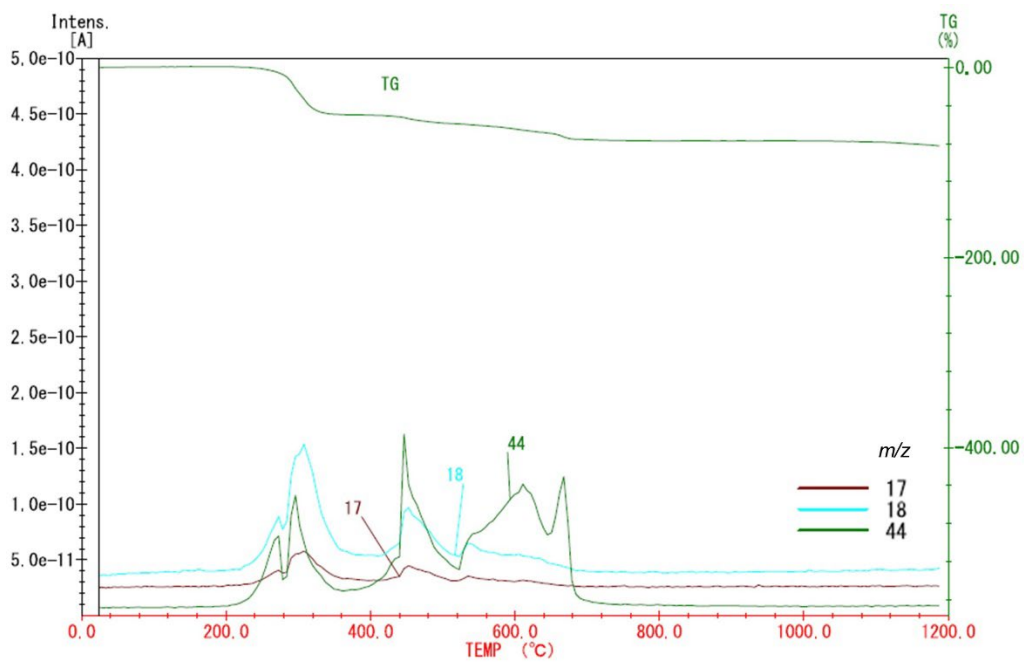


図 App.2-24 難燃性特殊耐熱ビニルのマスクロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気・無機ガスを示唆する m/z を抽出)

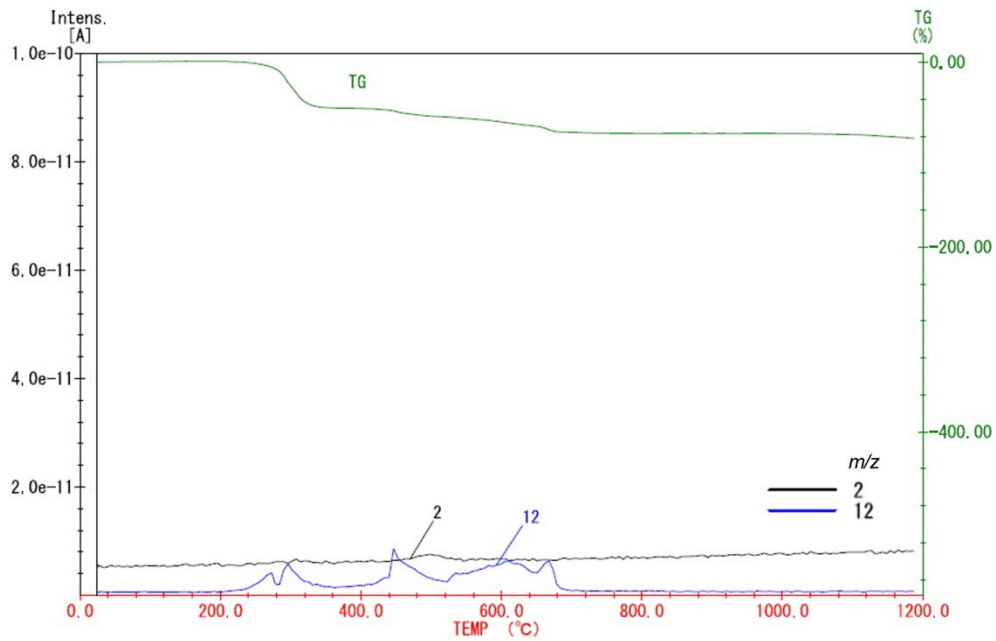


図 App.2-25 難燃性特殊耐熱ビニルのマスクロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気・ $m/z = 2$ および 12 を抽出)

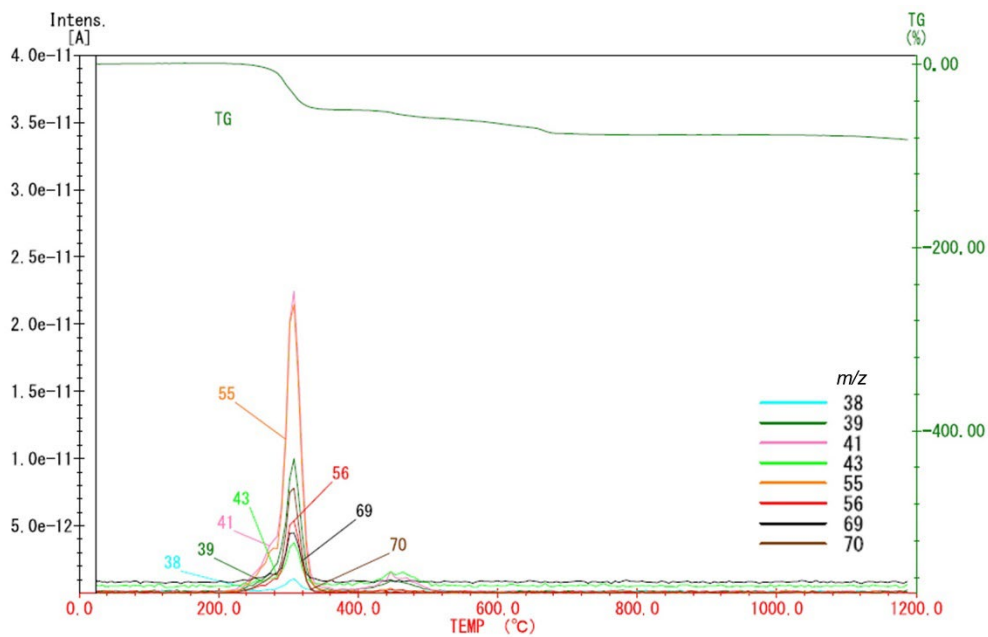


図 App.2-26 難燃性特殊耐熱ビニルのマスクロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気・ $m/z = 38 \sim 70$ を抽出)

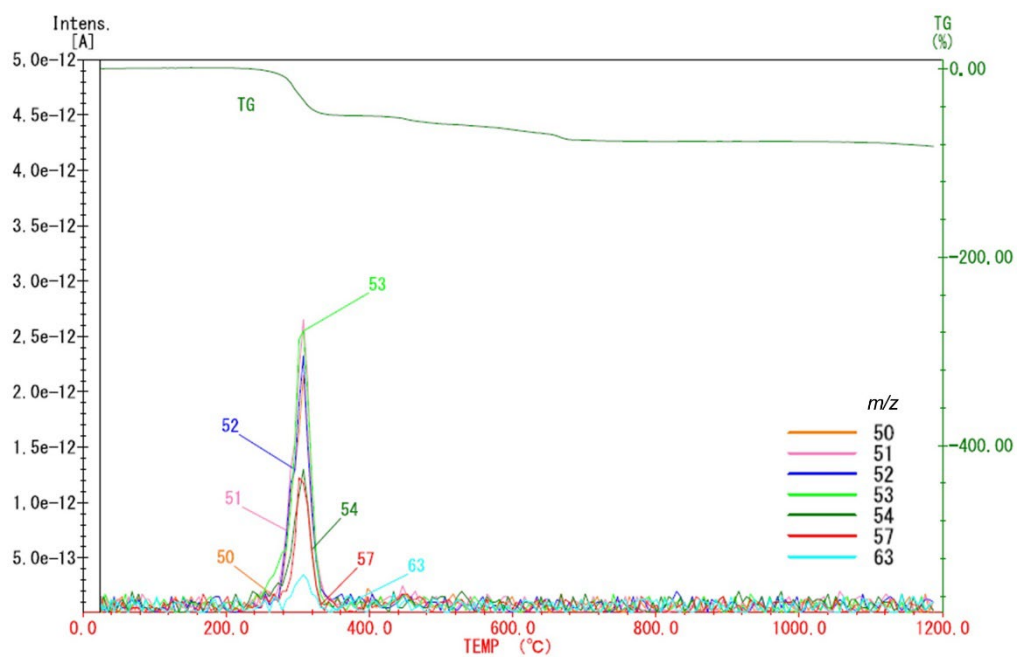


図 App.2-27 難燃性特殊耐熱ビニルのマスクロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気・ $m/z = 50 \sim 63$ を抽出)

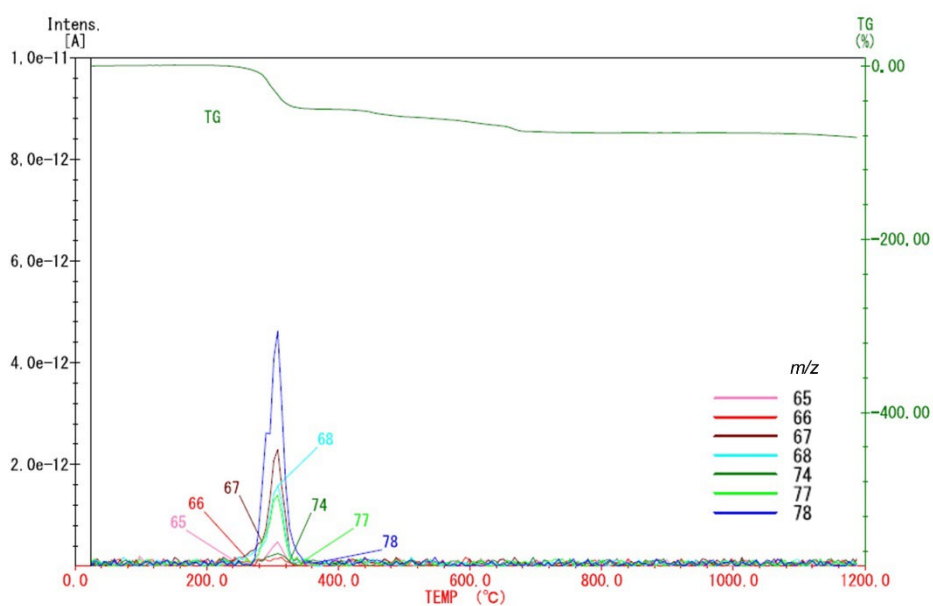


図 App.2-28 難燃性特殊耐熱ビニルのマスクロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気・ $m/z = 65 \sim 78$ を抽出)

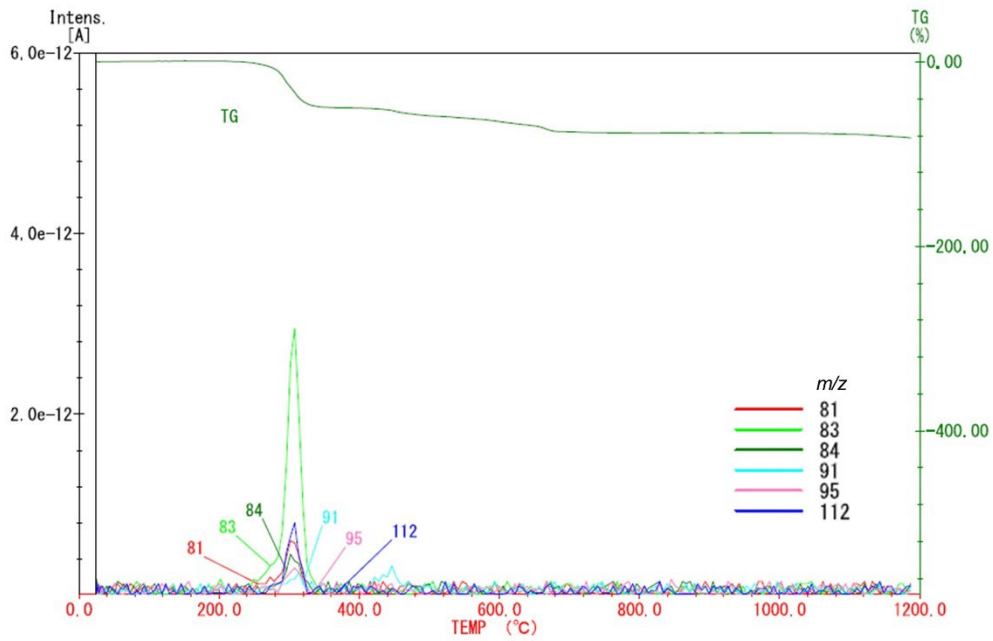


図 App.2-29 難燃性特殊耐熱ビニルのマスクロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気・ $m/z=81\sim112$ を抽出)

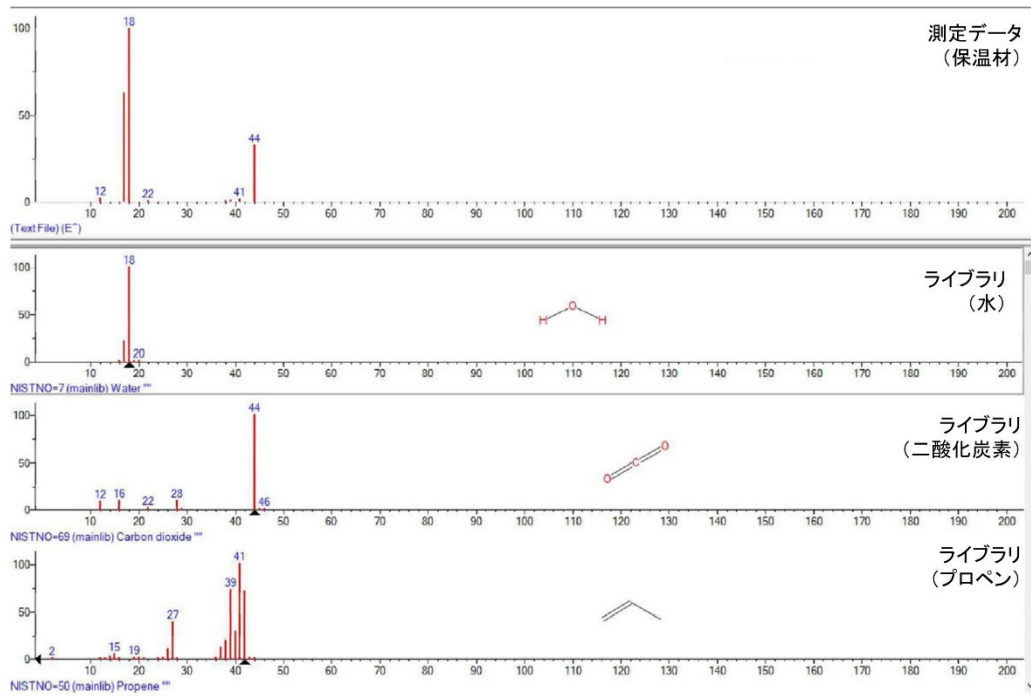


図 App.2-30 保温材のMS測定データとライブラリの比較
(4%酸素/窒素雰囲気・温度211°C)

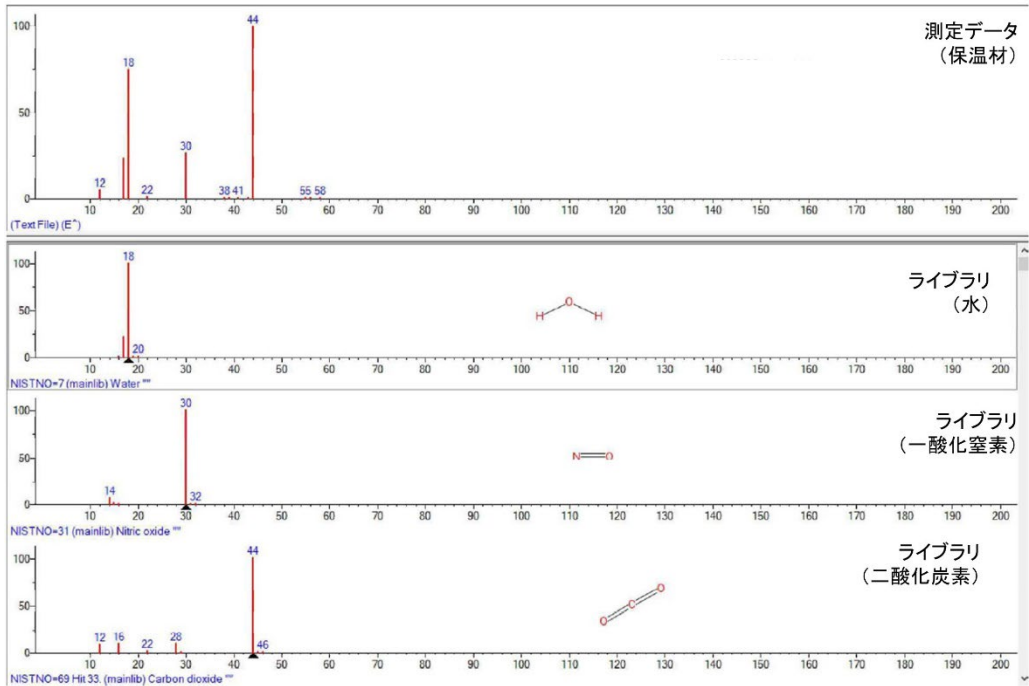


図 App.2-31 保温材の MS 測定データとライブラリの比較
(4%酸素/窒素雰囲気・温度 338℃) その 1

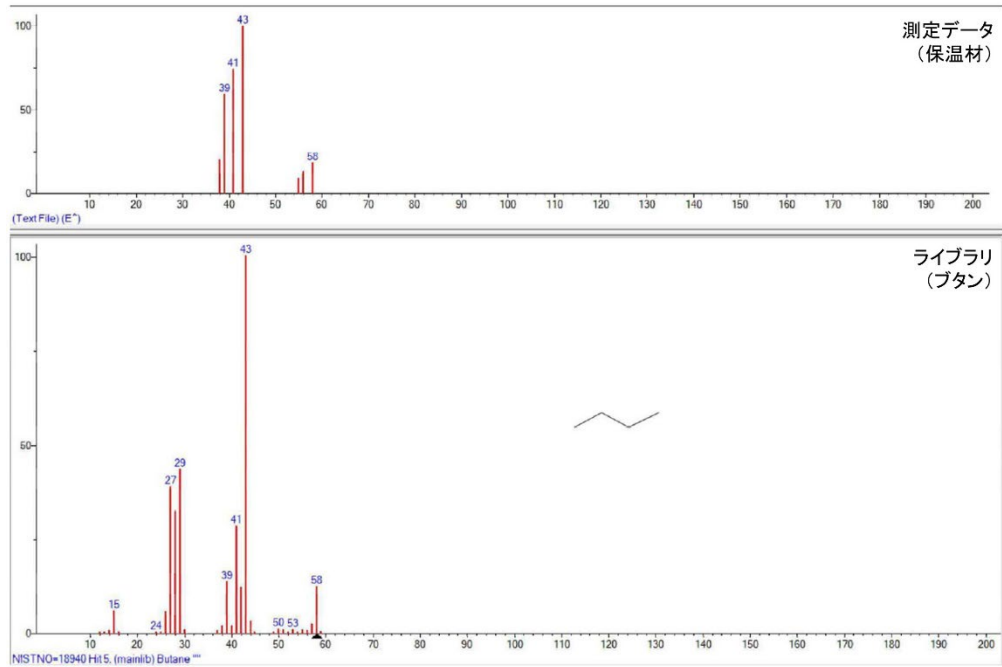


図 App.2-32 保温材の MS 測定データとライブラリの比較
(4%酸素/窒素雰囲気・温度 338℃) その 2

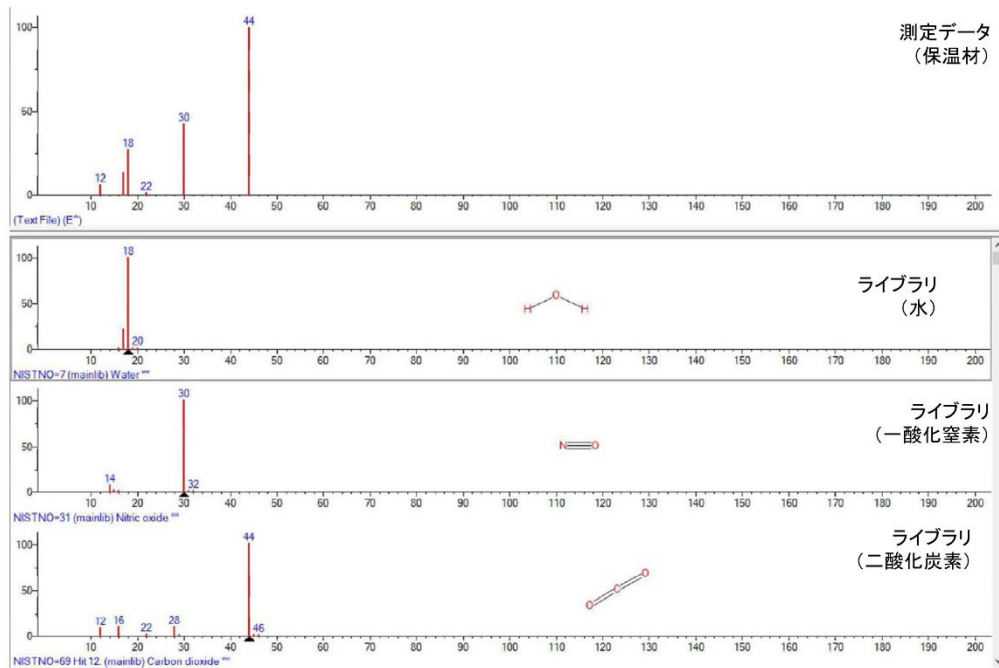


図 App.2-33 保温材の MS 測定データとライブラリの比較
(4%酸素/窒素雰囲気・温度 585°C)

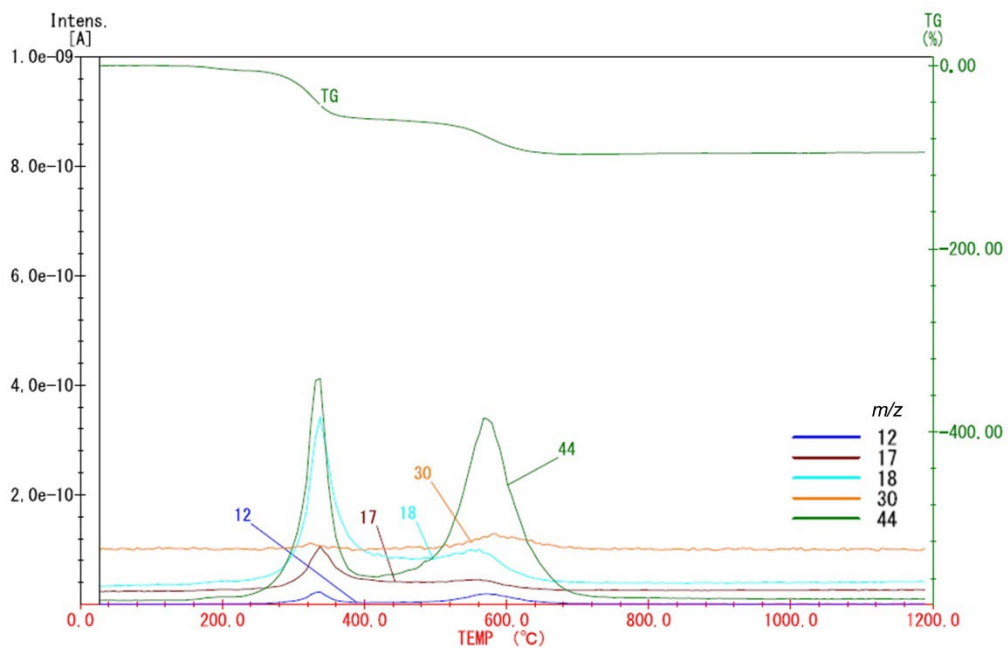


図 App.2-34 保温材のマスキロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気・無機ガスを示唆する m/z を抽出)

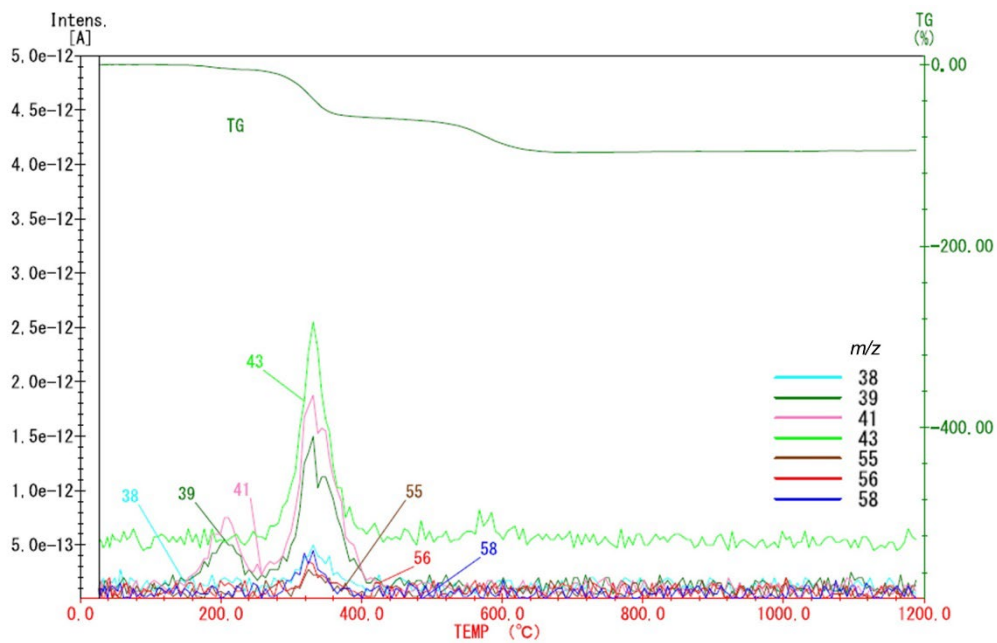


図 App.2-35 保温材のマスキロマトグラム
(4%酸素/窒素雰囲気・ $m/z = 38 \sim 58$ を抽出)

A-3 管状炉-クロマトグラフ分析で得られた各ガス成分のマススペクトル

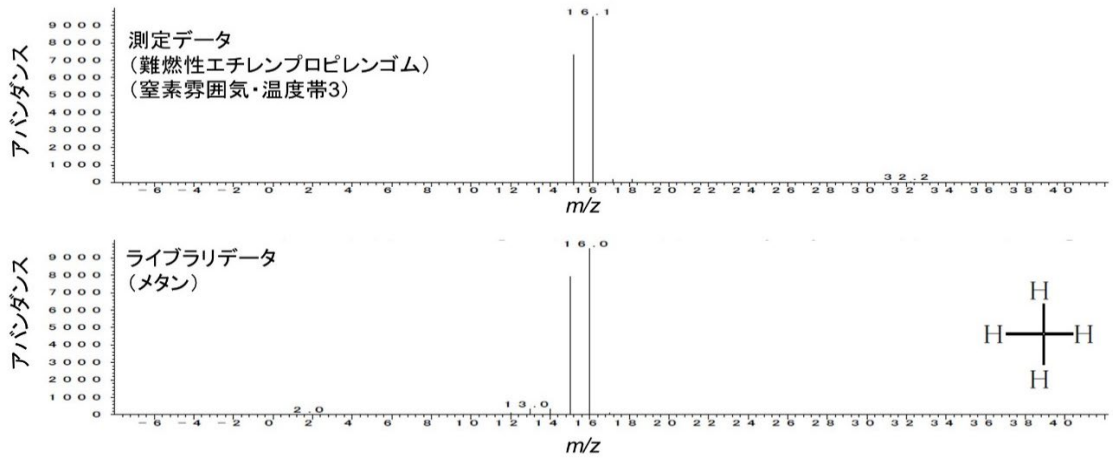


図 App.3-1 メタンのマススペクトル

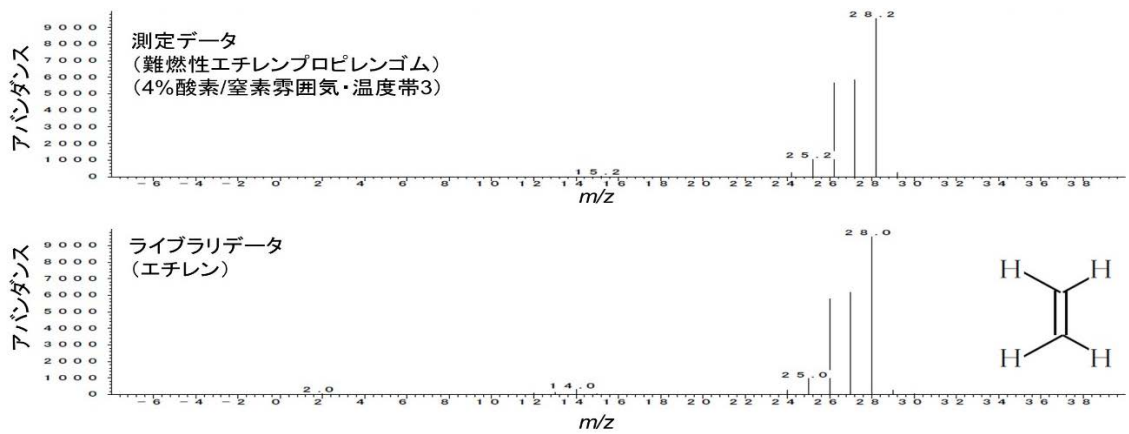


図 App.3-2 エチレンのマススペクトル

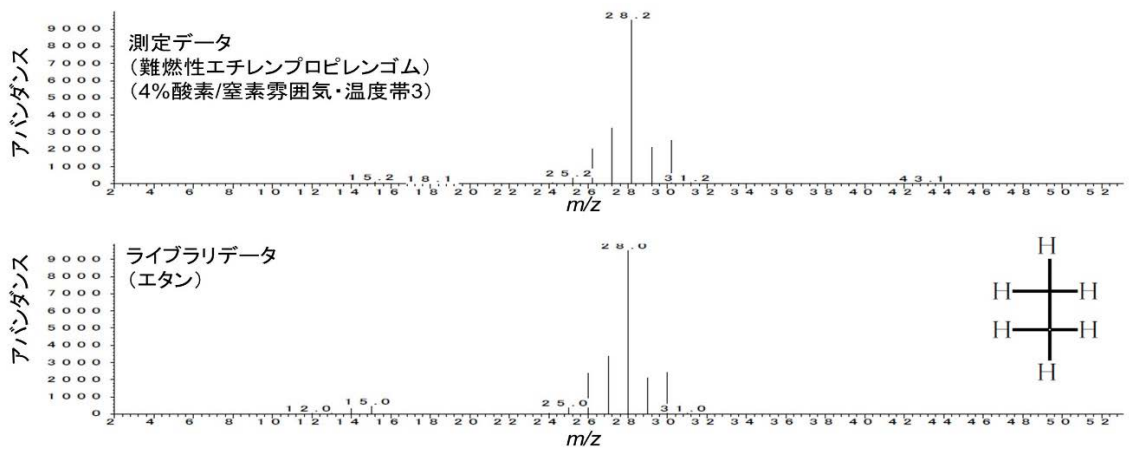


図 App.3-3 エタンのマススペクトル

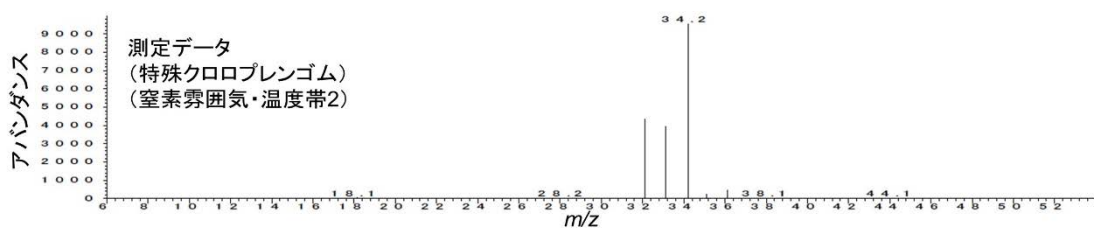


図 App.3-4 硫化水素のマススペクトル

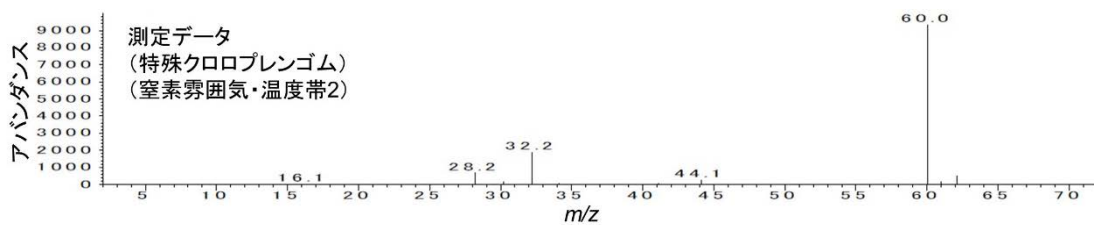


図 App.3-5 硫化カルボニルのマススペクトル

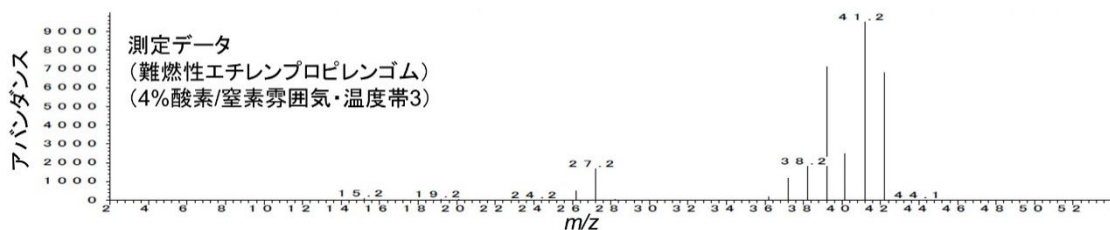


図 App.3-6 プロピレンのマススペクトル

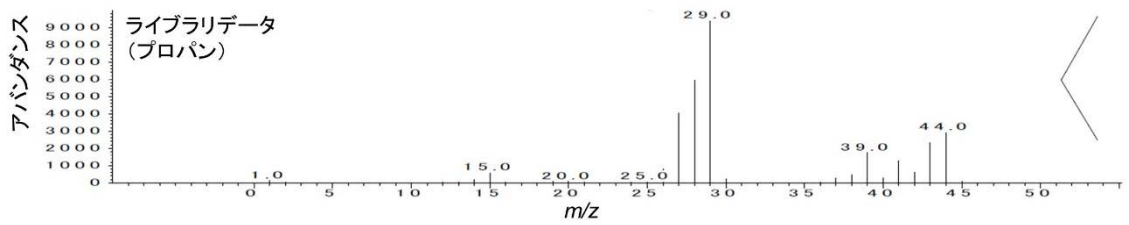
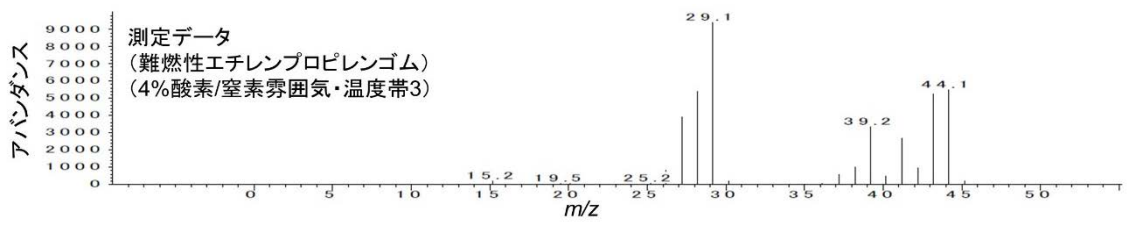


図 App.3-7 プロパンのマススペクトル

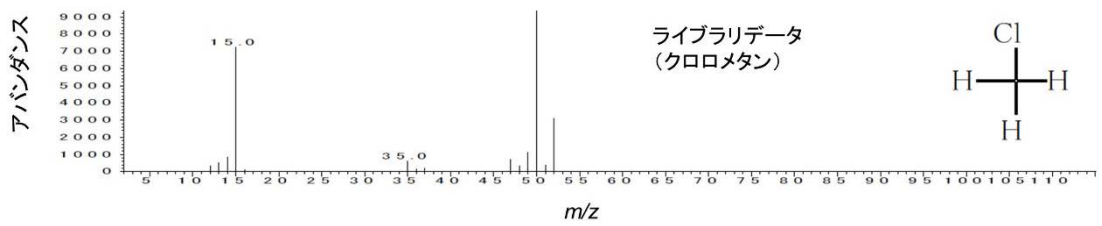
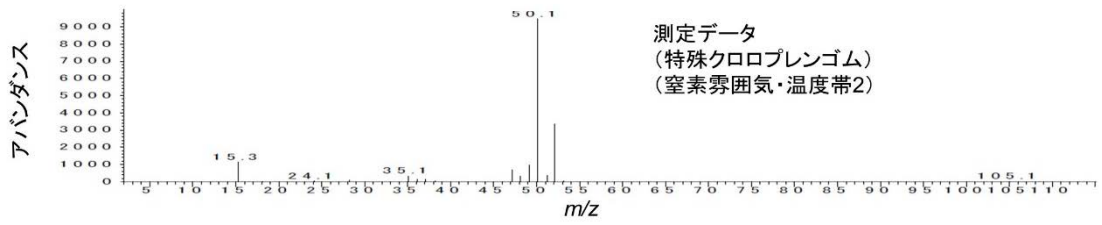


図 App.3-8 クロロメタンのマススペクトル

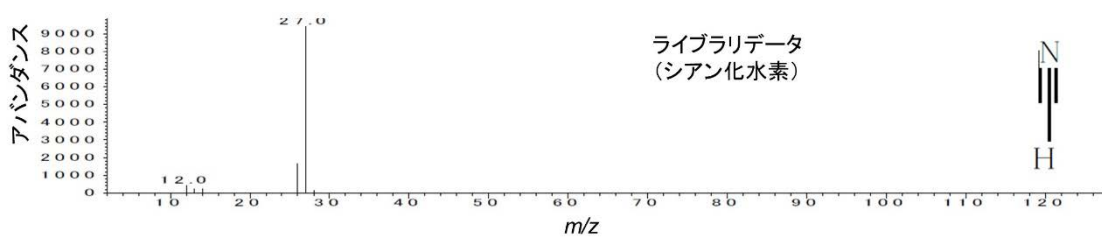
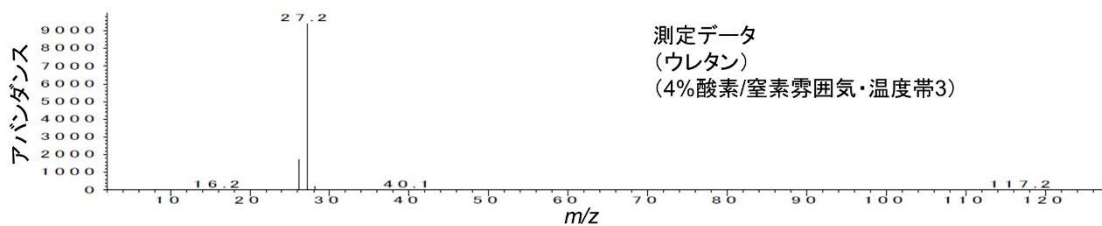


図 App.3-9 シアン化水素のマススペクトル

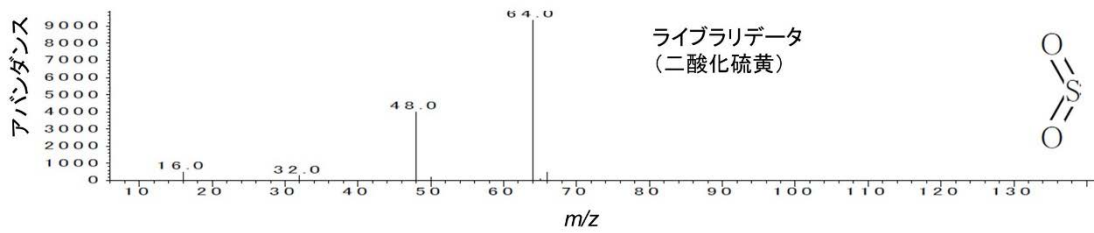
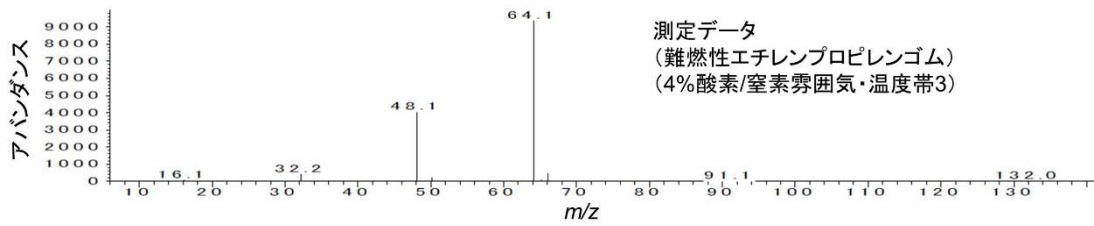


図 App.3-10 二酸化硫黄のマススペクトル

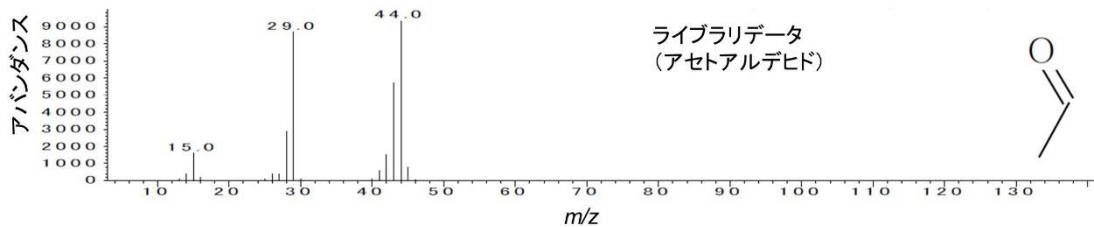
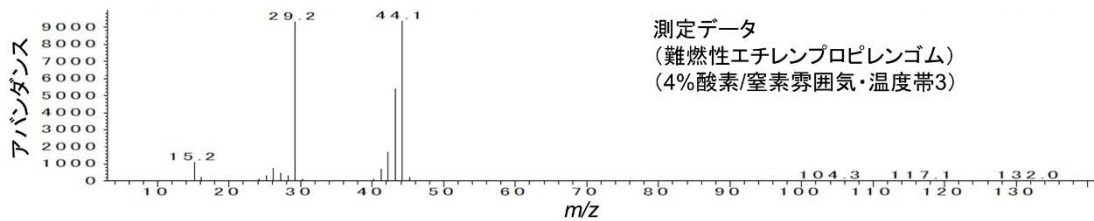


図 App.3-11 アセトアルデヒドのマススペクトル

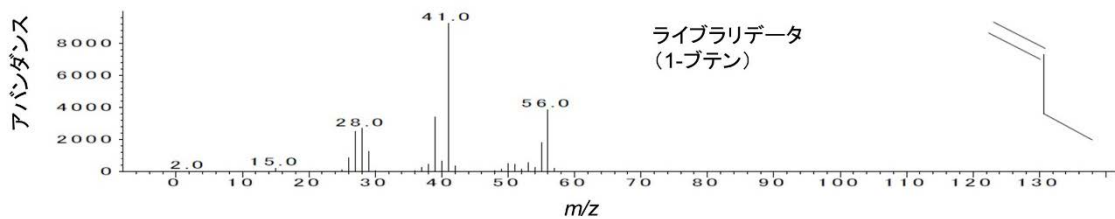
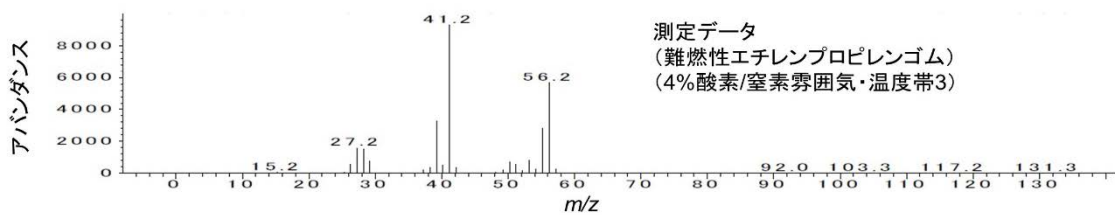


図 App.3-12 1-ブテンのマススペクトル

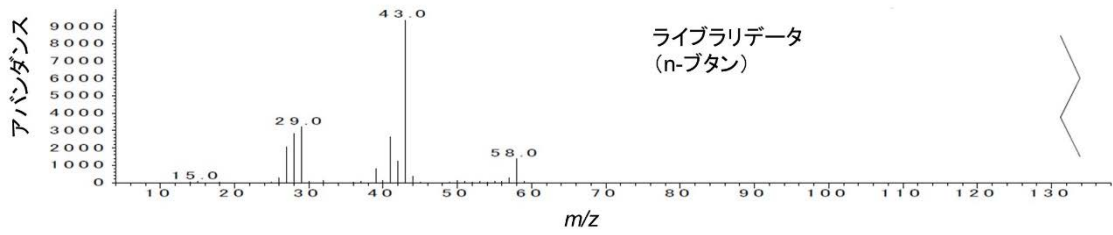
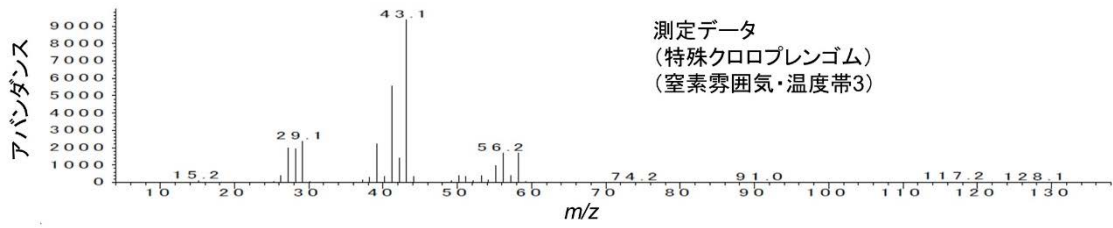


図 App.3-13 n-ブタンのマススペクトル

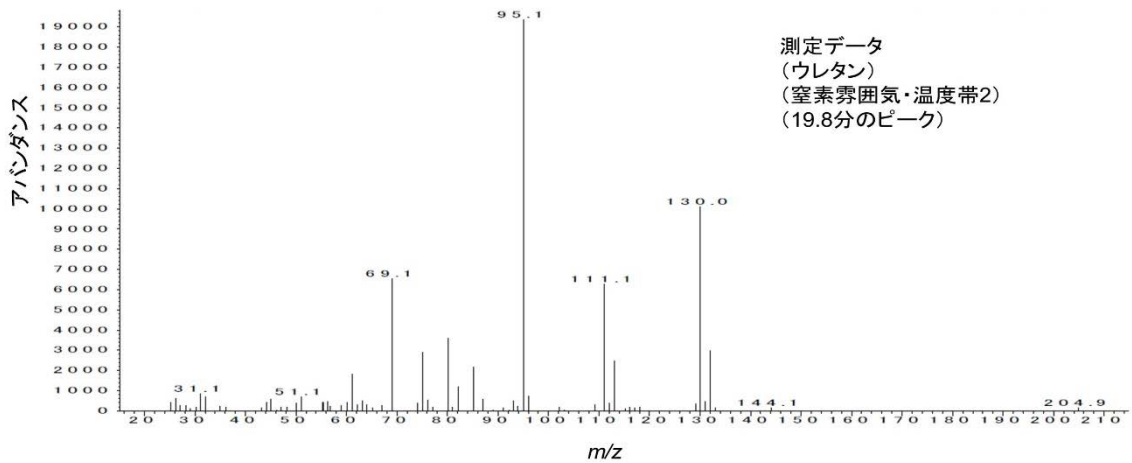


図 App.3-14 未同定のマススペクトル (ウレタンのピーク ⑧)

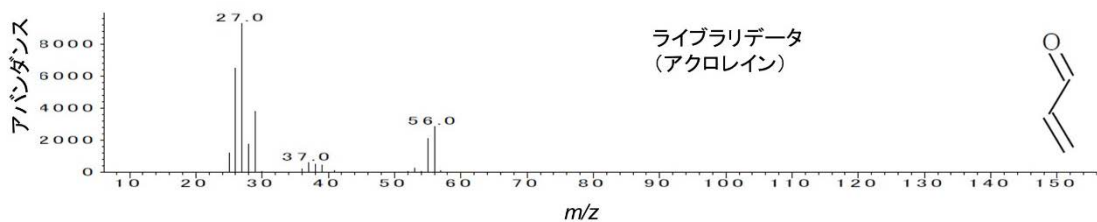
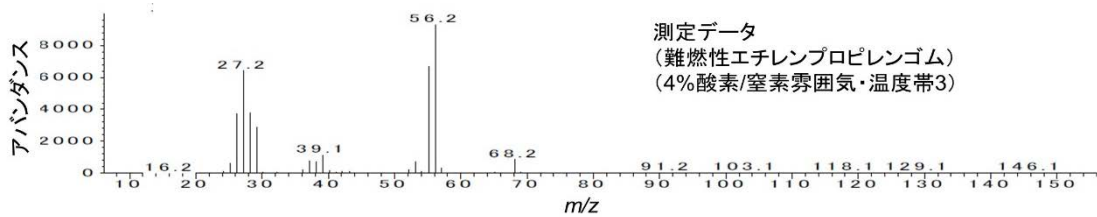


図 App.3-15 アクロレインのマススペクトル

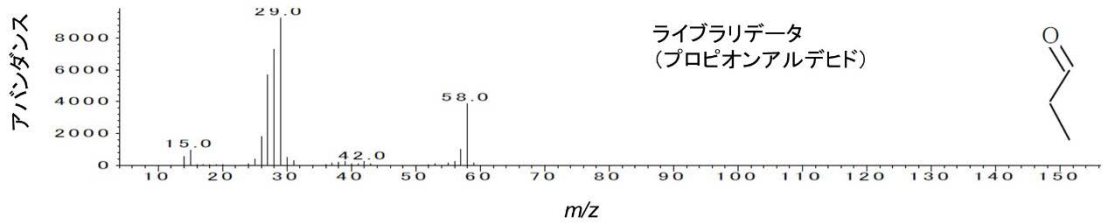
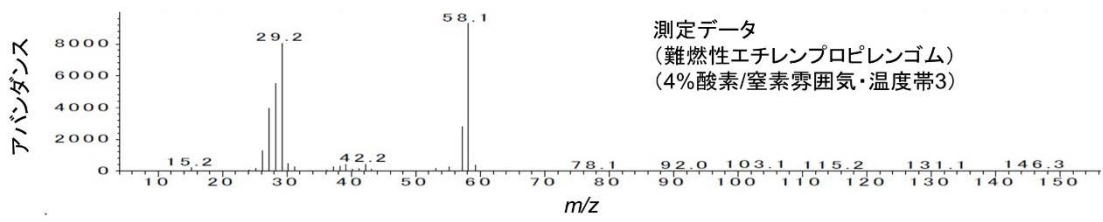


図 App.3-16 プロピオンアルデヒドのマススペクトル

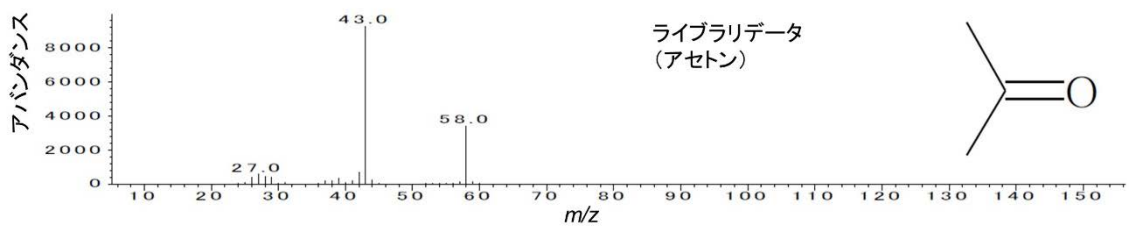
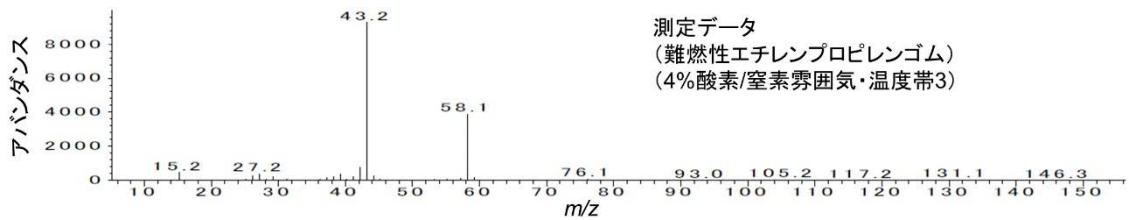


図 App.3-17 アセトンのマススペクトル

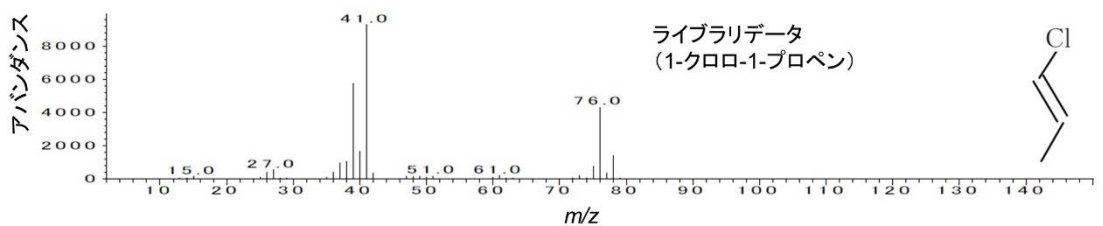
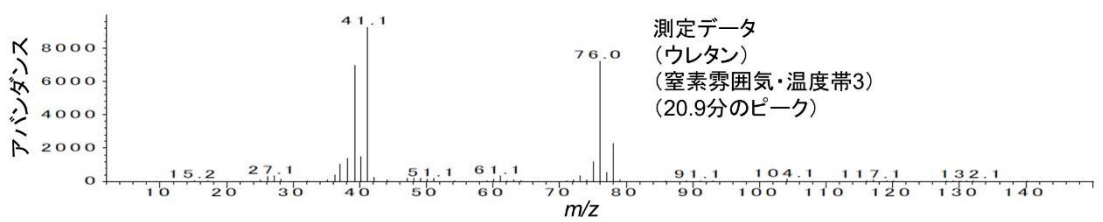
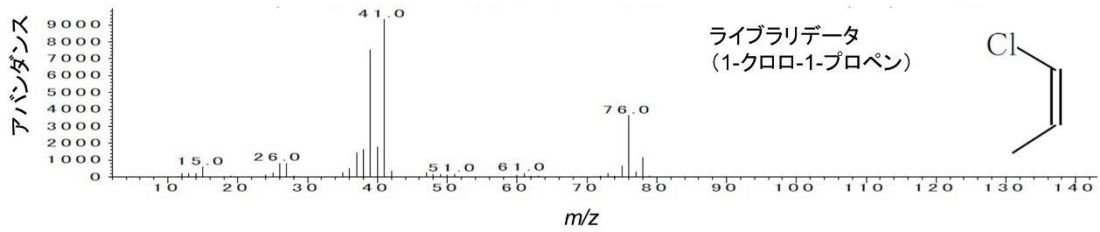
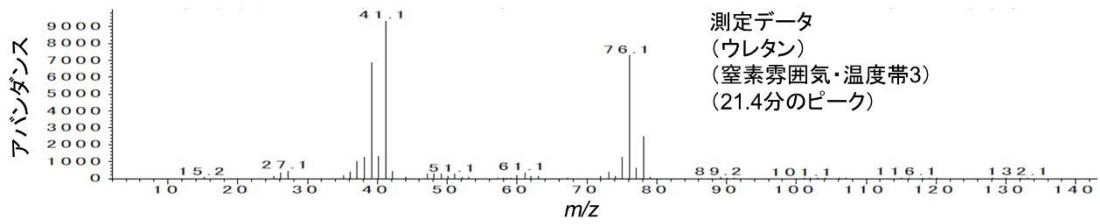
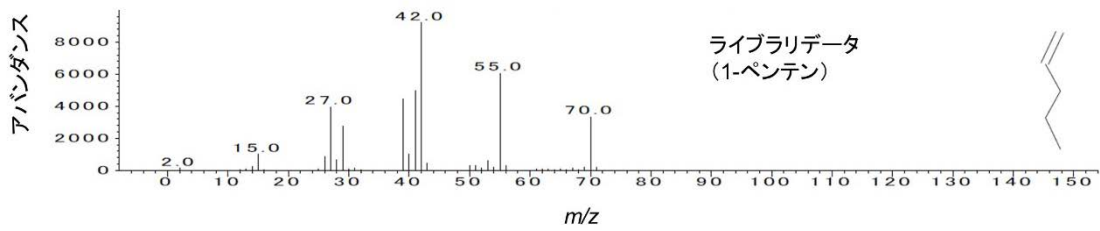
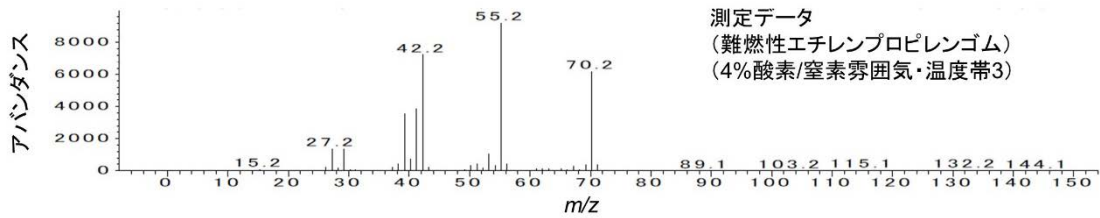


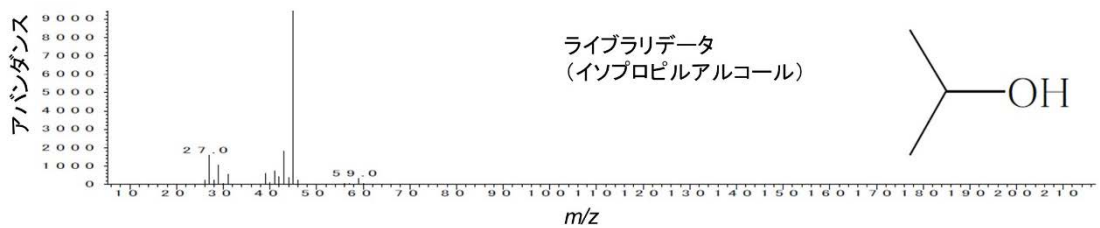
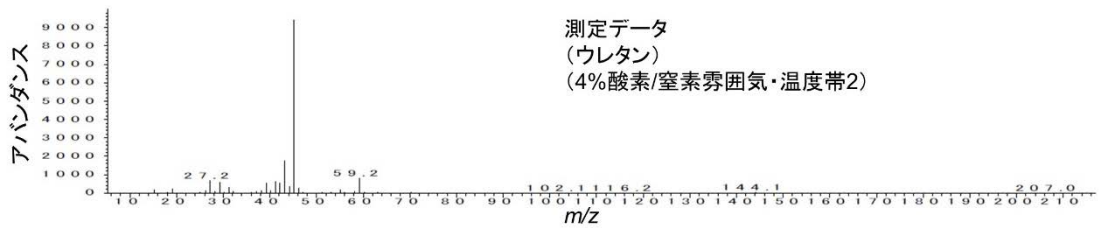
図 App.3-18 1-クロロ-1-プロペンのマススペクトル (ウレタンのピーク ①)



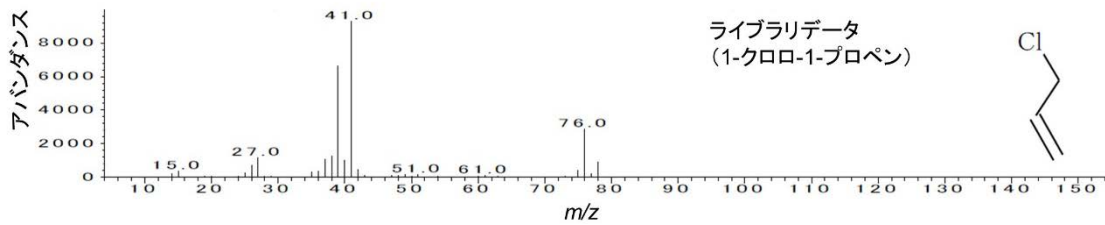
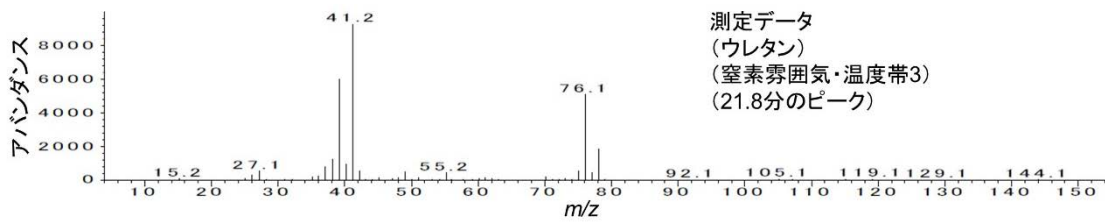
☒ App.3-19 1-クロロ-1-プロペンのマススペクトル (ウレタンのピーク ㊟)



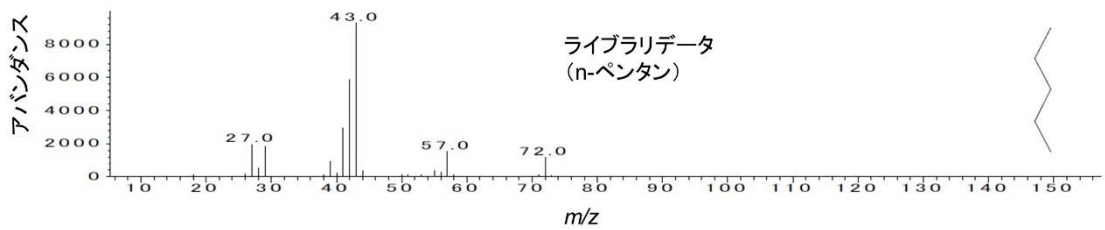
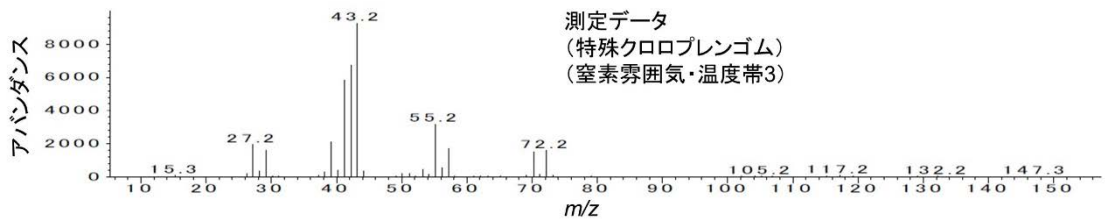
☒ App.3-20 1-ペンテンのマススペクトル



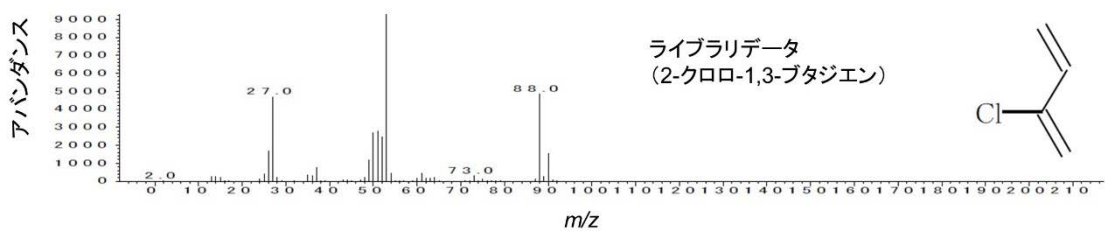
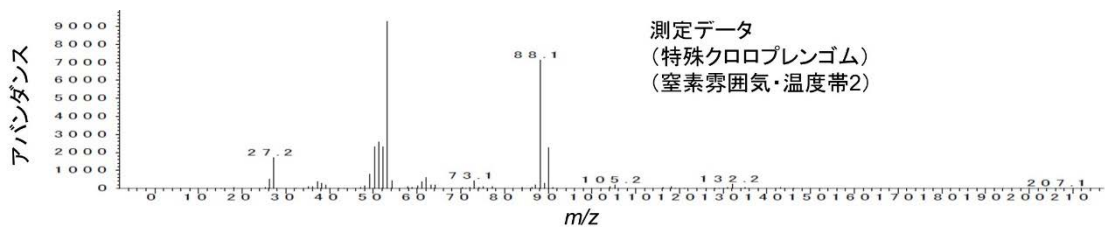
☒ App.3-21 イソプロピルアルコールのマススペクトル



☒ App.3-22 1-クロロ-1-プロペンのマススペクトル (ウレタンのピーク ㊸)



☒ App.3-23 n-ペンタンのマススペクトル



☒ App.3-24 2-クロロ-1,3-ブタジエンのマススペクトル

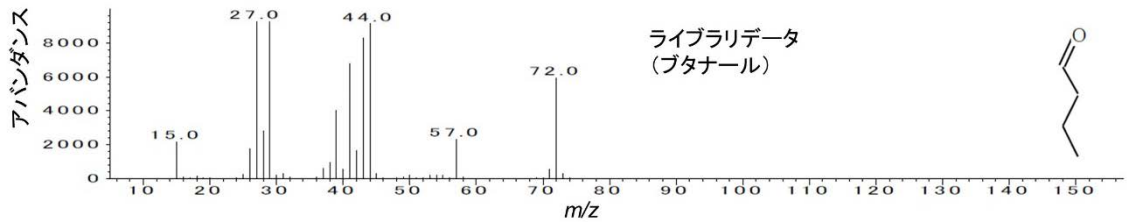
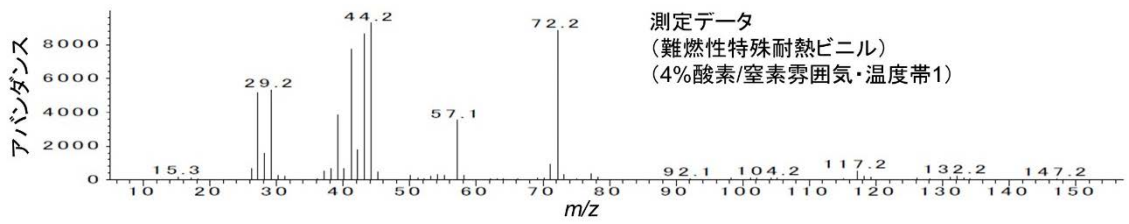


図 App.3-25 ブタナルのマススペクトル

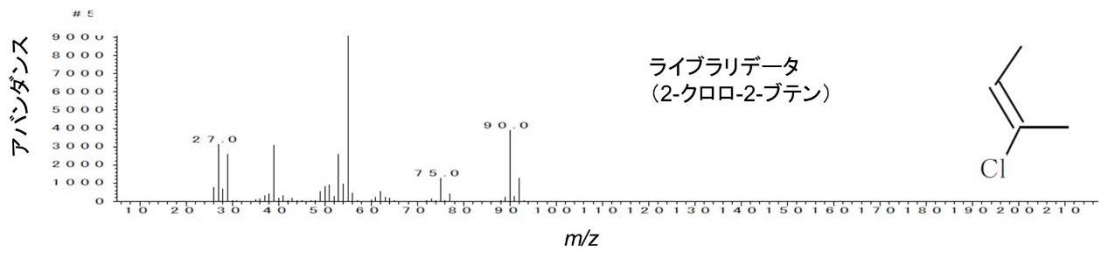
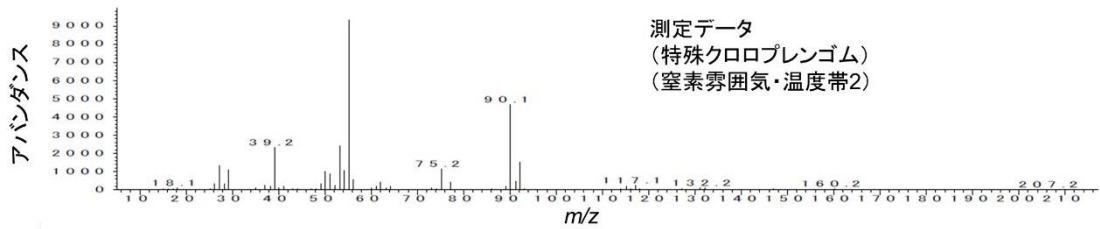


図 App.3-26 2-クロロ-2-ブテンのマススペクトル

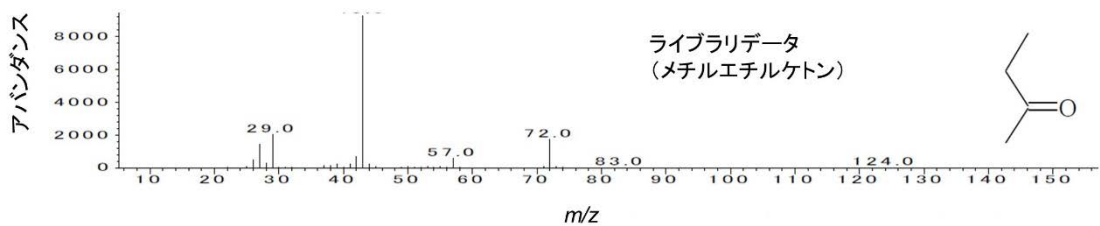
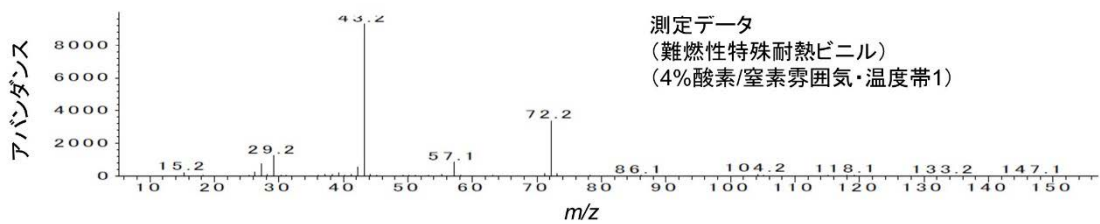


図 App.3-27 メチルエチルケトンのマススペクトル

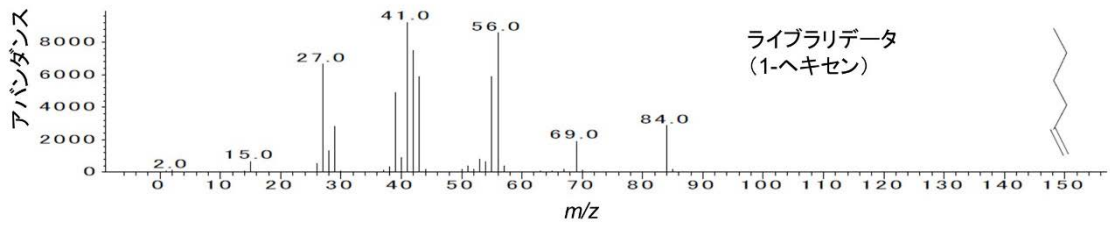
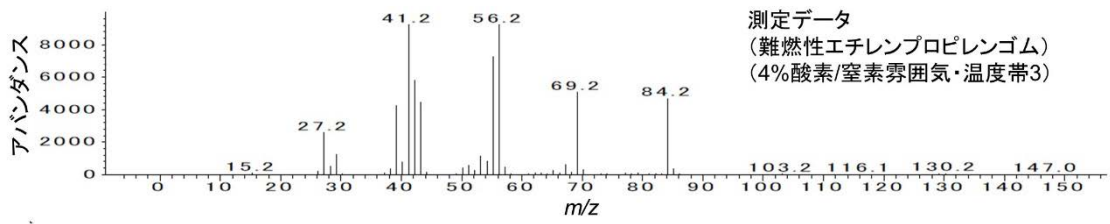


図 App.3-28 1-ヘキセンのマススペクトル

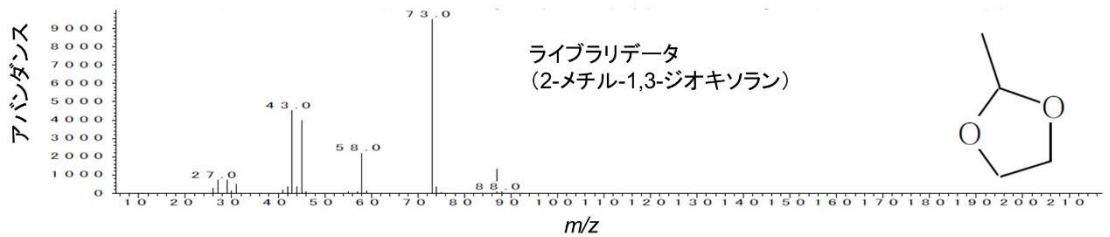
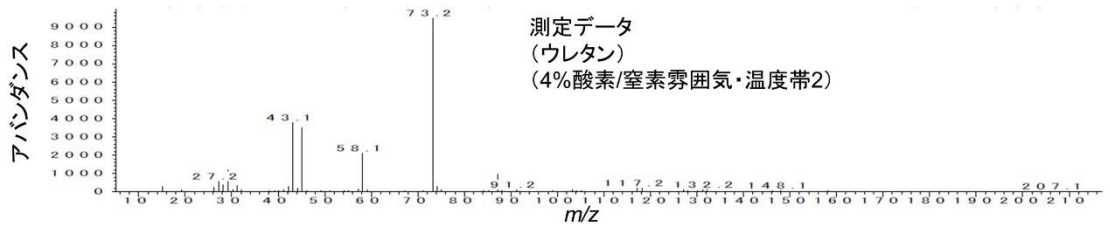


図 App.3-29 2-メチル-1,3-ジオキサランのマススペクトル

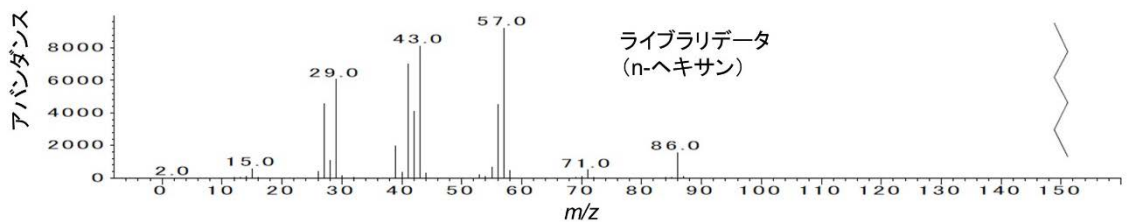
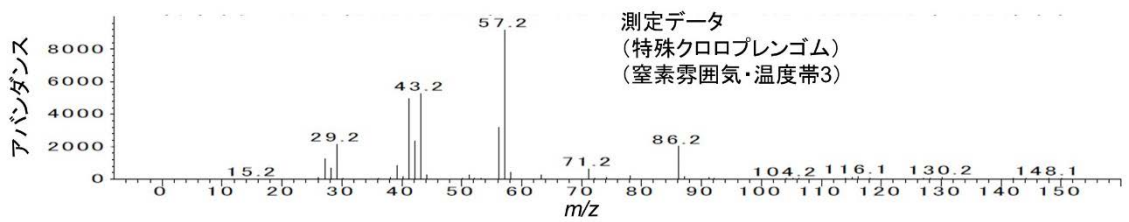


図 App.3-30 n-ヘキサンのマススペクトル

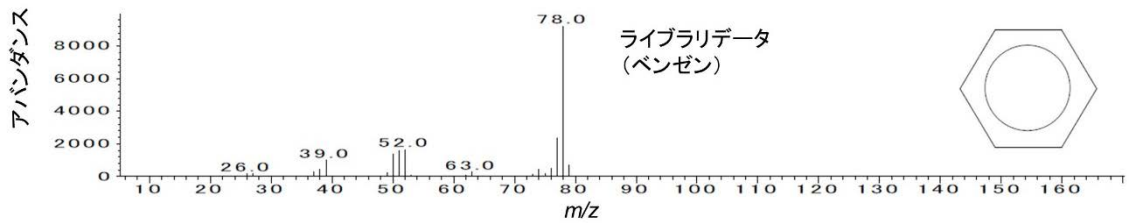
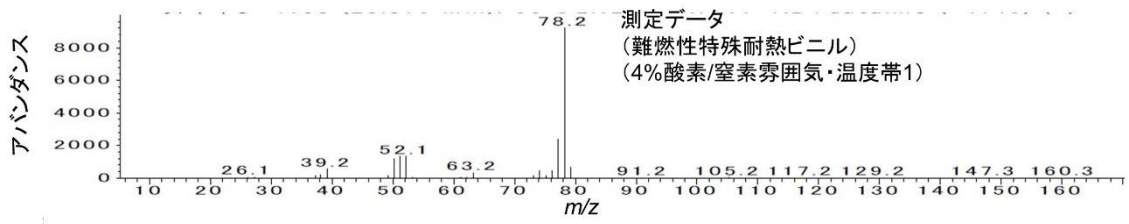


図 App.3-31 ベンゼンのマススペクトル

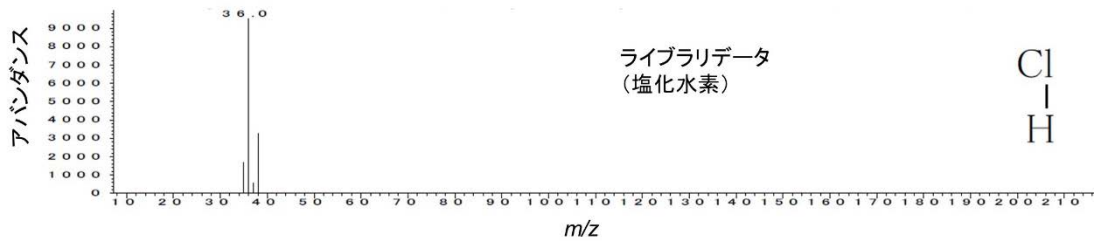
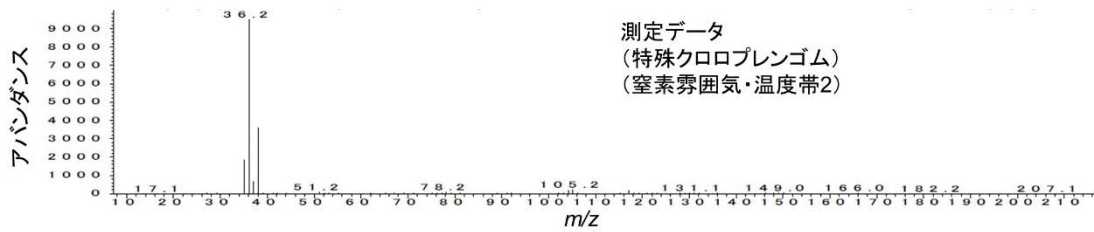


図 App.3-32 塩化水素のマススペクトル

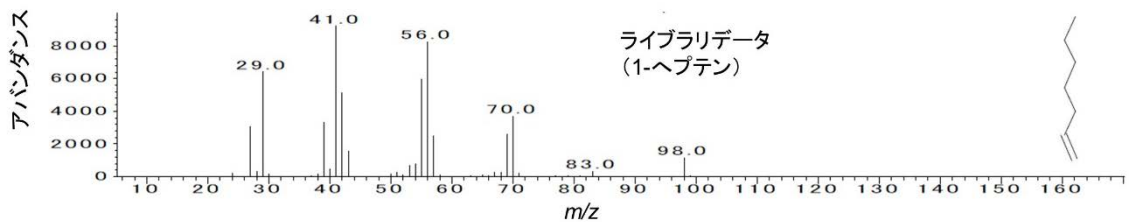
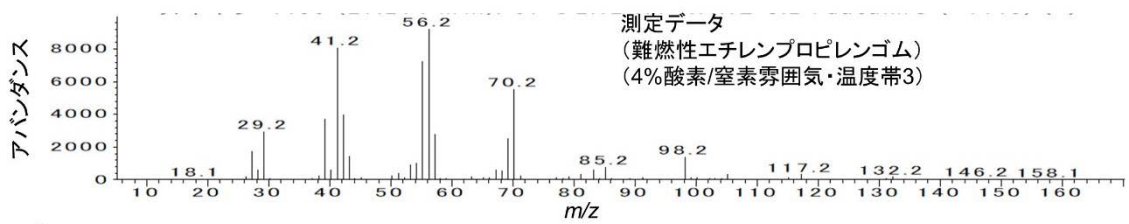


図 App.3-33 1-ヘプテンのマススペクトル

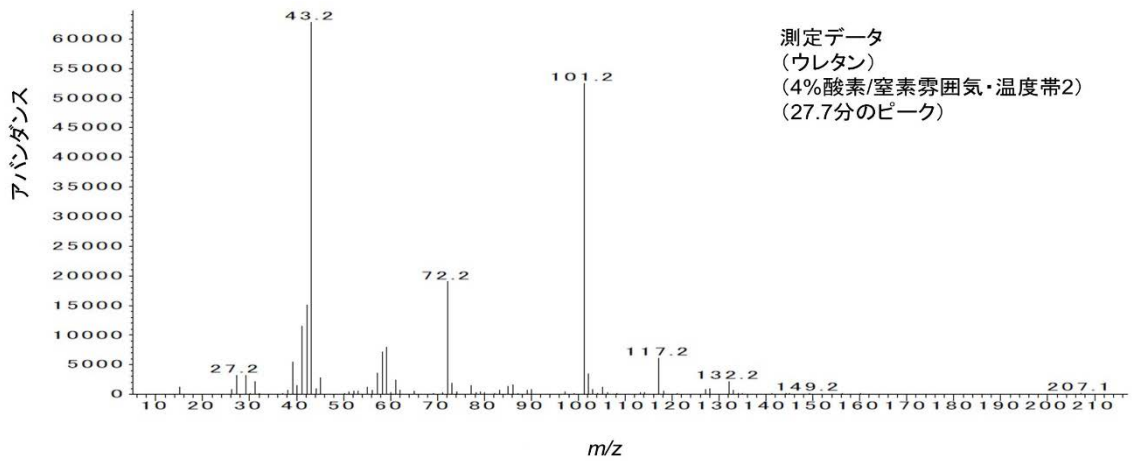


図 App.3-34 未同定のマススペクトル (ウレタンのピーク ⑤)

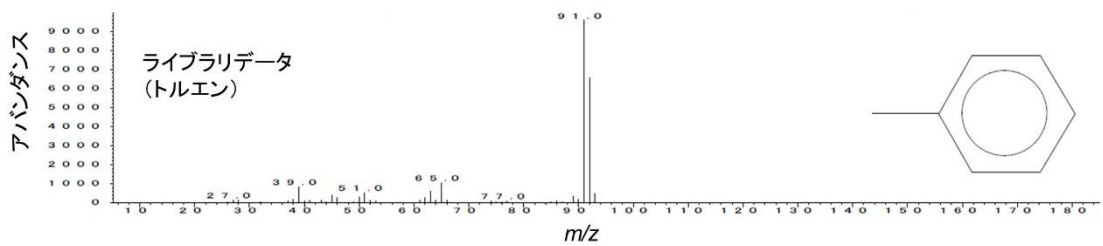
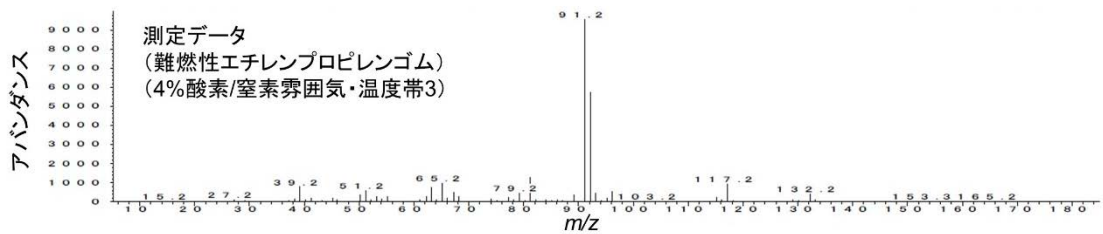


図 App.3-35 トルエンのマススペクトル

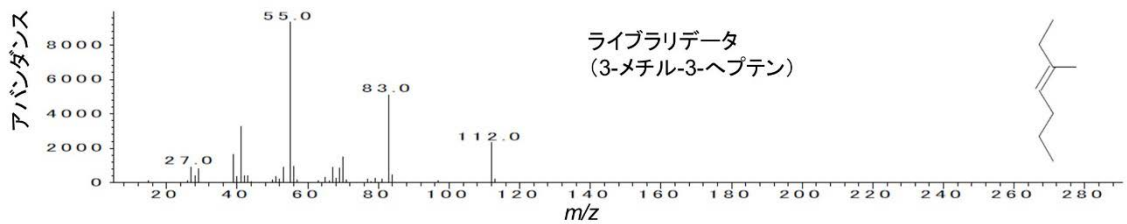
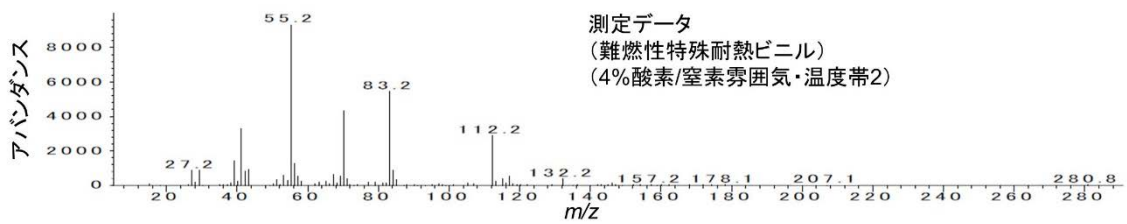


図 App.3-36 3-メチル-3-ヘプテンのマススペクトル