

(LNS Experiment : #2517, #2529, #2545, #2559, #2573)

## 加熱回収法によるコンクリート試料中放射性炭素分離法の検討

泉雄一<sup>1</sup>, 安藤佳明<sup>1</sup>, 松村一博<sup>1</sup>, 大槻勤<sup>2</sup>, 結城秀行<sup>2</sup>, 榎本和義<sup>3</sup>

<sup>1</sup>(株)日本環境調査研究所 (342-0008 吉川市旭8-3)

<sup>2</sup>東北大学理学部附属原子核理学研究施設 (982-0826 仙台市太白区三神峯1-12-1)

<sup>3</sup>高エネルギー加速器研究機構 (305-0801 茨城県つくば市大穂1-1)

## Separation Methods of Radioactive Carbon from Concrete Samples by Thermal Combustion Methods

Y. Izumi<sup>1</sup>, Y. Ando<sup>1</sup>, K. Matsumura<sup>1</sup>, T. Ohtsuki<sup>2</sup>, H. Yuki<sup>2</sup>, K. Masumoto<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Japan Environment Research Co., Ltd, Asahi8-3, Ysoshikawa, Saitama, 342-0008*

<sup>2</sup>*Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University, Mikamine, Taihaku-ku, Sendai, Miyagi, 982-0826*

<sup>3</sup>*High Energy Accelerator Research Organization, Oh1-1, Tukuba, Ibaraki, 305-0801*

In order to determine the activity of <sup>14</sup>C induced in the concrete obtained from various accelerator facilities, we studied the oxidative combustion method for extraction of <sup>14</sup>C from concrete samples quantitatively. Separation conditions, such as maximum heating temperature and time were examined using <sup>11</sup>C produced by the <sup>12</sup>C ( $\gamma, n$ ) <sup>11</sup>C reaction as a radioactive tracer instead of <sup>14</sup>C. Samples were irradiated with 30MeV-bremsstrahlung at Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University.

In this study, several types of standard rocks were combusted, because the thermal decomposition of such rocks contained in a concrete might be difficult. After irradiation, samples were heated in an IR-furnace under O<sub>2</sub> stream (flow rate ; 100ml/min). After the decomposition of sample, the gas was sequentially guided to another furnace (catalyst ; CuO, temperature ; 1073K) for oxidation of CO to CO<sub>2</sub>. Radioactive carbon dioxide was collected in 2-amino-ethanol solution of an alkali trap.

As a result, the addition of oxidants was effective to improve <sup>11</sup>C yields and yields of <sup>11</sup>C from standard rock samples were over than 70% heated at 1373K for 20 minutes. It was concluded that the yields of <sup>14</sup>C from concrete samples were also more than 70%. In case of steel samples, yields of <sup>11</sup>C were about 100%.

It was concluded that the separation by the thermal combustion method was useful to separate radioactive carbon, such as <sup>11</sup>C and <sup>14</sup>C, from concrete samples.

### § 1. 目 的

加速器施設の遮蔽体として用いられているコンクリート中には微量ではあるが、加速器から二次的に発生する中性子による放射化によって様々な核種が生成することが知られている。これらのコンクリート中の放

放射性核種の濃度を評価する方法を確立しておくことが、施設を廃止する際に発生する廃棄物のクリアランスレベルの検討にとって非常に重要である。筆者らは放射化によってコンクリート中に生成する核種のうち、測定が難しいとされている低エネルギーの $\beta$ 線のみを放出する核種の放射能測定法を検討してきた。 $^3\text{H}$ については濃度を測定する手順について検討し、コンクリート試料を加熱した後、酸化銅を用いた酸化触媒を通して、ドライアイスとエタノールによるコールドトラップで回収する方法を採用し、試料を $900^\circ\text{C}$ 程度に加熱することによって定量できることを報告した[1]。また、加熱温度と時間を正確に制御できる赤外線加熱炉により、コンクリート試料中のトリチウム濃度を効率的に測定できることを報告した[2]。一方、放射化コンクリート中の $^{14}\text{C}$ の放射能を測定するには $^{14}\text{C}$ の分離法の確立が不可欠であるが、これまで定量例はほとんど無かった[3]。最近、遠藤らは、コンクリート中の $^3\text{H}$ と $^{14}\text{C}$ の定量を行った結果を報告した[4]が、2核種を2-アミノエタノールに捕集して液体シンチレーションカウンタで同時に測定している。しかし、この同時測定では、 $^3\text{H}$ の濃度が高い場合に $^{14}\text{C}$ の計数領域への $^3\text{H}$ のテール成分の流れ込みの影響がある可能性があることも想定される。

コンクリート中の $^{14}\text{C}$ の分離定量法を検討する際に、単に $^{14}\text{C}$ を含む溶液をコンクリート中に浸透させるなどして調製した試料を用いたとしても、浸透させた $^{14}\text{C}$ は放射化で生成した $^{14}\text{C}$ と同様の挙動を示す保証はない。親核の存在量や反応断面積を考慮すると、 $^{14}\text{C}$ は主に $^{14}\text{N}$ の $(n, p)$ 反応によって生成すると予想される。このため、窒素濃度既知のコンクリートを中性子放射化すれば $^{14}\text{C}$ 濃度既知のコンクリート試料が調整できると考えられるが、窒素は大気中に多量に含まれることから、正確に一定量の窒素を含むコンクリート標準試料の調製は困難である。

炭素の放射性同位体としては $^{14}\text{C}$ の他に $^{11}\text{C}$ がある。そこで、コンクリートから $^{14}\text{C}$ を定量的に回収できたかどうかを評価するかわりに、炭素濃度既知の試料を放射化し、生成した $^{11}\text{C}$ をトレーサーとして用いることにより、放射性炭素の分離挙動を調べることができると考えられる。

すでに、非鉄金属や鉄鋼試料中の微量炭素の光量子放射化分析では、 $^{11}\text{C}$ を酸素気流中で加熱分解し炭酸ガスとして分離捕集する方法を利用している[5]ことから、本研究では放射化した試料を用いて、赤外炉による加熱分離法での加熱温度や加熱時間等を変化させ、放射性炭素の分離条件を検討した。なお、ここでは比較的分解しにくいと思われる骨材として使用されている岩石試料を中心に検討することとした。

## § 2. 試験方法

コンクリート試料を加熱し、 $^{14}\text{C}$ を二酸化炭素として回収して $^{14}\text{C}$ 濃度を測定するためには、測定試料を加熱するときの温度、維持時間等の諸条件の設定及び $^{14}\text{C}$ の回収率の評価が必要である。

今回の試験では炭素濃度が既知の試料として地質調査所（現在、（独）産業技術総合研究所）より供給されている岩石試料（JA-1, JB-1 a, JG-1 a及びJR-1の4種）及び（社）日本鉄鋼連盟より入手した鉄鋼試料（炭素濃度39ppm及び1860ppmの2種）を東北大核理研電子ライナックで30MeVの制動放射線を照射し、 $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ 反応により生成させた $^{11}\text{C}$ をトレーサーとして利用した。

### 2.1 試料の照射

岩石試料及び鉄鋼試料は秤量して高純度アルミ箔に包んだ後、直径約10mmのペレット状に整形した。さらに、試料の前後をCu箔で挟み、さらにアルミ箔で包み込んで照射試料とした。岩石等の試料重量は200mgから300mgとし、照射量補正のための標準物質（ $\text{CaCO}_3$ ）は約30mgとした。試料の照射条件は加速エネルギー30MeV、加速電流100 $\mu\text{A}$ 、パルス幅3 $\mu\text{sec}$ 、繰り返し数300ppsとし、照射時間は原則とし

て20分とした。

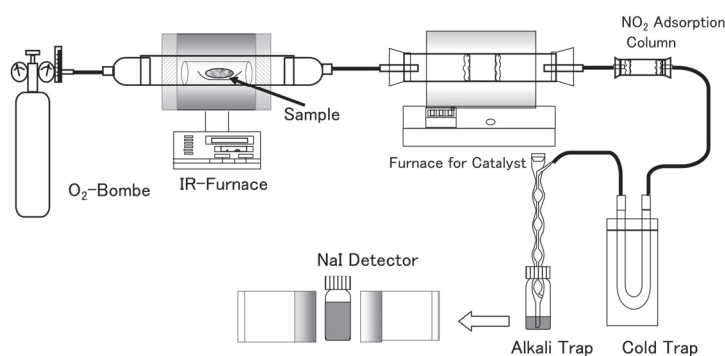
## 2.2 $\gamma$ 線照射量の補正

照射位置や加速条件の変動による各照射試料の照射線量の補正は、試料の前後に取り付けたCu箱中に生成した $^{61}\text{Cu}$ または $^{64}\text{Cu}$ の放射能をGe検出器により測定して行った。

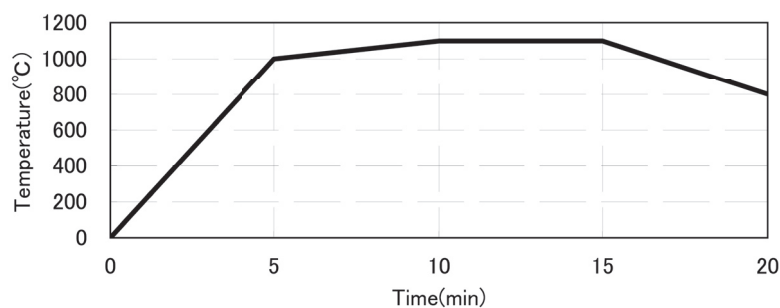
## 2.3 加熱回収装置

第1図に加熱回収装置の装置構成を示す。照射した試料から回収した岩石等の試料を秤量した後、石英製のガラスポートに乗せULVAC社製赤外炉により酸素気流中で加熱した。赤外炉による試料の加熱パターンの例を第2図に示す。このときの酸素流量は100ml/分である。試料は加熱開始後5分間で1000℃に、その後5分間で最大温度である1100℃に達するように設定した。最大温度保持時間を5分間とし、加熱開始後15分後に加熱を終了し、20分経過するまで回収した。

炭素の酸化を完全にするため、赤外炉の後段には800℃に設定した酸化銅を用いた酸化触媒用電気炉を接続し、ドライアイス・アルコールを用いたコールドトラップの後に、2-アミノエタノールによる $^{14}\text{C}$ 回収用のアルカリトラップを接続した。



第1図 Apparatus for Heating Samples by IR-Furnace.



第2図 Heating Pattern of Samples by IR-Furnace.

## 2.4 酸化剤の添加

照射した試料の分解・酸化を促進するために、四三酸化鉛と酸化硼素の1：1混合物を1 gまたはLECO社製Sn系の酸化剤を2 g添加した。

## 2.5 $^{13}\text{N}$ の分離

試料の照射によって $^{11}\text{C}$ と同時に生成する陽電子放出核種として半減期10分の $^{13}\text{N}$ がある。試料を加熱した際に、 $^{13}\text{N}$ が窒素酸化物になると、炭酸ガスと同時に捕集されることになる。この両者を分離するには半減期の違いを用いることも可能であるが、ここでは、 $^{13}\text{N}$ は酸化コバルトをシリカゲル中に分散させた吸着剤（以下、酸化コバルト-シリカゲル）を入れたカラムをアルカリトラップの前に挿入して捕集することにした。酸化コバルト-シリカゲルは硝酸コバルト飽和水溶液とオルトケイ酸エチルをかくはん、混合しゲル化させた後、電子レンジで加熱し、加水分解の結果生成したエタノールおよび水を蒸発させ、さらに電気炉中400°Cで2時間乾燥したものをを用いた。

## 2.6 $^{11}\text{C}$ 測定方法及び $^{11}\text{C}$ 回収率

2-アミノエタノール2 mlを用いたアルカリトラップに回収した $^{11}\text{C}$ はBGO検出器を用いた同時計数回路を用いて測定し、加熱終了後5分間計数率が上昇せず回収が終了したことを確認した。

回収が終了したアルカリトラップ中の2-アミノエタノールはメタノール16mlを用いてトラップ管を洗浄して回収した。洗浄液を含めて全量をバイアルに回収し、NaI (TI) 検出器を用いて同時計数率の時系列変化を測定した。得られた計数率は全て照射終了時点で減衰補正した。

$^{11}\text{C}$ 生成効率は標準物質として $\text{CaCO}_3$ を照射したときの $^{11}\text{C}$ 生成量を基準として求めた。これにより求めた照射試料に生成した $^{11}\text{C}$ 量から岩石試料等の炭素濃度を算出し、各岩石試料等の標準炭素濃度と比較することにより、加熱回収法による $^{11}\text{C}$ 回収率を求めた。

## § 3. 試験結果

### 3.1 酸化剤による分解

コンクリート試料に酸化剤を添加したときの $^{11}\text{C}$ の回収率を第1表に示す。これにより、酸化剤を添加しない場合は60%程度の回収率であったが、酸化剤特にSn系酸化剤を添加することにより $^{11}\text{C}$ の回収率が向上することが確認された。以下の測定では全てSn系酸化剤を用いた。

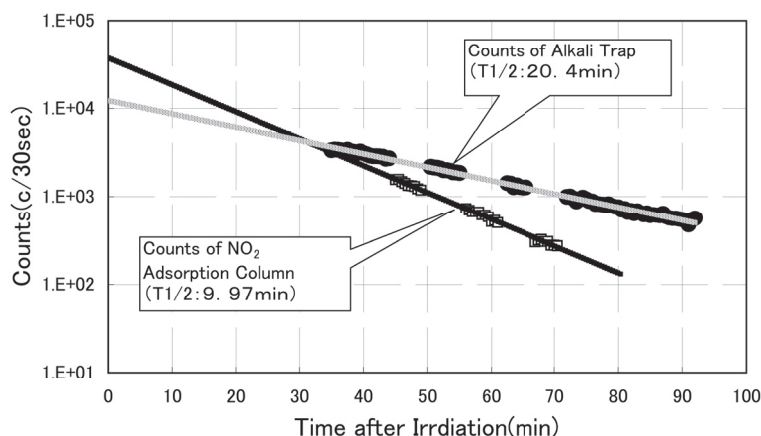
第1表 Effect of Oxdants Addition to  $^{11}\text{C}$  Yields.

Sample	Oxidants	Yield of carbon (%)
JA-1	No Addition	57.8
	$\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{B}_2\text{O}_3$	71.9
	Sn Oxidants	111.6
JB-1a	No Addition	60.7
	$\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{B}_2\text{O}_3$	63.3
	Sn Oxidants	73.7

### 3.2 $^{13}\text{N}$ の分離

第3図に $^{11}\text{C}$ を回収したアルカリトラップ試料と $^{13}\text{N}$ を吸着させたカラムから取り出した酸化コバルト-シリカゲルのNaI (TI) 検出器による計数率の時間変化を示す。これにより、アルカリトラップ試料では半

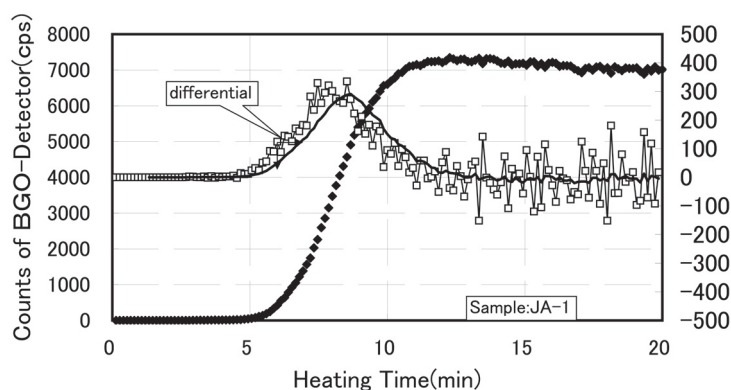
減期20.4分のみ減衰が、酸化コバルト-シリカゲル試料では半減期9.97分のみ減衰が確認された。これにより、酸化コバルト-シリカゲルにより $^{13}\text{N}$ が回収されており、 $^{11}\text{C}$ の測定に $^{13}\text{N}$ の影響を排除できることが分かった。



第3図 Separation of  $^{13}\text{N}$  and  $^{11}\text{C}$  by Adsorption Column.

### 3.3 アルカリトラップ段数

$^{11}\text{C}$ を回収するときに必要なアルカリトラップ段数を確認するため、複数のトラップを取り付けたときの回収率を求めた。この結果、2段目以降のアルカリトラップの計数率は、1段目に比較して1/1000以下であった。よって、アルカリトラップは1段で十分回収できることが分かった。なお、斉藤らは炭素量として約40mg程度までアルカリトラップによりほぼ定量的に回収できることを報告している[5]。これに対し、今回加熱回収した試料の炭素量は最大でも鉄鋼試料の0.6mgであり、十分低い炭素量となっている。



第4図 Counts of  $^{11}\text{C}$  by BGO-Detector.

### 3.4 岩石試料等の $^{11}\text{C}$ 回収率

第4図に加熱経過時間とBGO検出器の計数率変化の例を岩石試料JA-1について示す。加熱開始後ほぼ5分経過した時点から計数率が上昇したのち、8分前後で急激に上昇し、約12分後に計数率の上昇は終了する。

加熱する試料の位置が加熱用ガラス管（内径30mm，長さ500mm）の中央にあるとし、試料からアルカ

リトラップまでの回収経路の体積を求めると約440cm<sup>3</sup>である。<sup>11</sup>Cが酸素供給でのみ移動すると仮定すれば、<sup>11</sup>Cが試料から放出されてからアルカリトラップに到達するまでに約4分必要である。よって、最も<sup>11</sup>Cが放出される温度は第2図に示す加熱パターンから赤外炉の設定温度は800℃前後と推定される。ただし、実際の試料温度は酸化剤の添加によりさらに高い温度となっている可能性がある。また、第4図に示した計数率の変化量によれば加熱開始後20分経過すれば<sup>11</sup>Cは十分回収できているものと考えてよい。

第2表に各種の試料を用いて得られた<sup>11</sup>Cの回収率を示す。この結果、炭素濃度が70.8ppmから312ppmの範囲の岩石試料では試料によって多少異なるものの<sup>11</sup>Cの回収率はほぼ70%以上であった。また、鉄鋼試料ではほぼ定量的に回収できることが分かった。

第2表 Yields of Carbon.

Sample	Carbon Concentrations (ppm)	Measured (ppm)	Yields of carbon (%)
JA-1	271.0	196.7	72.6
JB-1a	312.0	233.3	74.8
JG-1a	295.0	257.3	87.2
JR-1	70.8	51.7	73.0
Carbon Steel-1	39.0	42.7	109.5
Carbon Steel-2	1860.0	1822.4	98.0

前述のようにNaI (TI) 検出器による<sup>13</sup>N吸着カラムの測定結果では<sup>11</sup>Cは確認されなかった。また、標準物質を乗せた石英ガラスポートでも<sup>11</sup>Cが残存していないことを確認した。しかし、岩石試料を加熱した石英ガラスポートの測定結果では計数率が高いものの、種々の核種が生成しているため、半減期を考慮した<sup>11</sup>C成分の分離によってその残存量を定量することは困難であった。岩石試料で<sup>11</sup>Cの回収率が低い理由は明らかではないが、加熱後の試料に残存している可能性もあると推定される。

以上のように岩石試料で若干回収率が低かったものの、今回用いた赤外炉による放射性炭素の加熱回収法では安全管理上は十分な回収率が得られた。

コンクリート中または空気中の窒素が中性子照射されることにより生成する<sup>14</sup>CはCO<sub>2</sub>を経由してコンクリート中に含まれると仮定すると、コンクリートの中性化により生じるCaCO<sub>3</sub>は骨材としての岩石より熱分解が容易であることから、実際のコンクリート試料ではさらに回収率が高くなると思われる。

#### §4. まとめ

コンクリート試料中の<sup>14</sup>C濃度評価のモデルとして、<sup>12</sup>C( $\gamma, n$ )により生成させた<sup>11</sup>Cを用い、鉄鋼試料及びコンクリート組成のうち加熱分解しにくいと思われる骨材用の岩石試料について加熱回収法による回収率を求めた。この結果、最大加熱温度1100℃、加熱時間合計20分で70%以上の回収率が得られた。よって、<sup>14</sup>Cについても岩石試料ではほぼ同様の回収率が得られるものと考えられる。実際のコンクリートでは骨材である岩石以外に、熱分解の容易なCaCO<sub>3</sub>の成分があるため、<sup>14</sup>Cの回収率はさらに高いものと考えてよい。

以上から、コンクリート試料中の放射性炭素濃度測定には加熱回収法による分離回収が有効であることが分かった。

## 参 考 文 献

- [1] 泉雄一, 松村一博, 草野正彦: KEK Proceedings **2001-14** (2001) 53.
- [2] Q. Wang, K. Masumoto, K. Bessho, H. Matsumura, T. Miura: J. Radioanal. Nucl. Chem. (2004) 262.
- [3] 榎本和義, 大槻勤, 笠木治郎太, 泉雄一, 大和一朗: 保健物理, **34** (1999) 151.
- [4] A. Endo, Y. Harada, K. Kawasaki, M. Kikuchi: Int. J. Appl. Radiat. and Isotopes **60** (2004) 955.
- [5] K. Masumoto, K. Shikano, T. Ohtsuki, Y. Itoh: Anal. Sci. **17** (suppl.) (2001) 641.
- [6] 斉藤智雄他: Radioisotopes **25** (1976) 36.

