

公衆審査におけるご意見と対応

2002年10月4日
 (社) 日本原子力学会
 標準委員会

対象標準：収着分配係数の測定方法—浅地中処分のバリア材を対象としたバッチ法の基本手順（案）

No.1
(氏名) 辻 正道 様
(ご意見) 解説p16の下から5行目、「このような、分配係数は一種の熱力学的な平衡定数であるが、・・・」とは矛盾する表現が同p17上から7, 8行目の「分配係数とはどのような拘束条件の下で与えられたものなのか、常に付帯条件の付くパラメータであり、普遍的な数値として理解すべきではない」に見られます。委員会の意見は多分後者であろうと思いますが、そうであれば、「このような、分配係数は・・・」の部分は削除したほうが誤解を生まないと思います。私は、分配係数＝平衡定数と思い込んでいる人を時々見受け、仰天しております。
(対応) ご指摘のように、解説p16の下から5行目、「このような、分配係数は一種の熱力学的な平衡定数であるが、」という分節につきましては、誤解の無いように削除いたします。

No.2
(氏名) 和達 嘉樹 様
(ご意見) 多くの人は、I. 制定の経緯と標準の意味（P 1 5～1 6）を読むに至って、ようやくバッチ法による分配係数測定法の基本手順を制定する意図が、理解できるようになると思われる。それ故、1.適用範囲（P 1）において、読む人が最初から理解できるようにすることが望ましい。
(対応) ご指摘のように解説 I に制定の経緯と標準の意味（P 1 5～1 6）を、かなり詳細に記述してあります。初めから読んで分かりやすくのご指摘ですが、経緯等につきましては、標準本体のまえがきに記載しています。 なお、1.適用範囲（P 1）では「測定者や測定方法に依存する測定値の変動を少なくすることによって測定値の信頼性や再現性を確保して測定値の相互比較を可能とするためのバッチ法による測定方法の基本手順を規定する。」と記述させて頂いており、簡単な文章ではありますがご意見に対応していると考えております。

No.3
(氏名) 和達 嘉樹 様
(ご意見) 分配係数測定のため購入する放射性核種について、特に収着に影響を与える化学形（無機塩形、錯塩形）や担体添加の有無などの仕様書への記入を、予め確約するなどして徹底する必要がある。 (P 4 4.1 d) 3), P 1 2 3. g), h) 4)及びP 3 2 d) 3)に関連)
(対応) 大変重要なお指摘と認識しております。放射性核種の質量や比放射能が記載されていれば、担体の添加の有無等が確認できるはずですが、その担体の種類や化学形も問題となることから、本文及び解説に「担体添加の有無やその化学形（無機塩形、錯塩形等）等」を加筆いたします。 (P 4 4.1 d) 3), P 1 2 3. g)及びP 3 2 d) 3))

No.4
(氏名) 和達 嘉樹 様
(ご意見) 振とう・攪拌は，“おだやか”がよい。何故ならば，長時間（7日間）にわたる激しい振とう・攪拌は，固相試料の成分溶出及び細粒化をもたらすからである。 (P 3 4.1 b) 4), P 2 1 6～8行, P 2 3 1～4行及びP 3 0 b) 4)に 関連)
(対応) ご指摘のように，固体試料の破碎による変質を生じるような激しい振とう攪拌は，好ましくありません。この「おだやか」という強さを表す表現については，以下のように解説の関係箇所に加筆，訂正いたします。 P 3 4.1 b) 4), P 2 3 1～4行目：ここは振とう攪拌機器の種類について記載されており，原案通りといたします。 P 2 1 8行目：「・・・攪拌は慎重に行う必要がある。」→「・・・攪拌はおだやかに 行う必要がある。」に修正いたします。 P 3 0 b) 4)：「また，振とう・攪拌に際しては，固体試料の破碎など測定中の条件変化 をもたらさないように配慮して行う必要がある。」と修正いたします。

No.5
(氏名) 和達 嘉樹 様
(ご意見) 容器(反応容器)材質については，ブランクテストを行うことにより選択することが よい。経験からも，容器材質を特定することは，難しいと考える。 (P 3 4.1 c) 2), P 2 1 11～12行, P 2 2 10～13行及びP 3 1 2) 16～17 行に 関連)
(対応) ご指摘のように容器材質の選択に当たっては，使用する材料の性質や核種の化学的性 質を十分認識した上で選定することが必要です，いずれの場合もブランクテストを必ず 行うことが基本と考えております。 本標準では，これまでの実験データから，テフロンの有効性を示しましたが，核 種によっては，容器壁への収着は避けられない場合もあるものと思われま す。そのた め，ブランクテストをその都度行い，確認することが大変重要になるものと考えてお り，関係箇所(標準本体, p.3, 4.1c) 2), p.34, 4.2 d) にその旨を記載して おります。

No.6
(氏名) 和達 嘉樹 様
(ご意見) 放射性核種の代替使用について 本案では言及していないが，対象放射性核種が入手困難な場合，同一元素の他の放射 性核種の代替使用を認めるか否かについては，予め明確にしておくべきである。認める 場合は，条件，注意等を記す必要がある。 具体的には，長半減期の放射性核種を同一元素の短半減期の放射性核種で代替する場 合で，長半減期の比放射能 (Bq/g) の小さい核種を，短半減期の比放射能 (Bq/g) の大 きい核種で代替する際は，核種の化学濃度 (g/ml) の検討が重要になってくる。他方， 短半減期の核種をトレーサに用い，非放射性同位体により長半減期の核種の分配係数を 求める方法も考えられる。
(対応) ご指摘の，放射性核種の同位体の代替使用については，一般的に物理，化学的に相互 に性質の差が小さく，種々の変化や反応等において同一挙動を示すことが，トレーサと しての化学的な利用の基礎になっている訳ですから，代替えについては認められるもの と認識しております。また，実験のデータとして，どの同位体で測定されたのかは明確 に記録されますので，あえて言えば，安全評価などにおいて，使用されるデータがどの 同位体で，どのように測定されているのかなど十分に確認した上で，利用することが必 要に思われます。そのため，測定記録に関する項目として，実験データには p 1 0～p 1 4に記載した各項目をできるだけ記録するよう示しています。 ご指摘にもありますように，本標準においては，このような代替えについては言及し

ておりませんが、このような代替は、安全評価における核種の分配係数の利用に関して、良く行われています

(例えば、 $^{59}\text{Ni}(7.5 \times 10^4\text{y, EC}) \rightarrow ^{63}\text{Ni}(100\text{y}, \beta^-)$, $^{90}\text{Sr}(28.8\text{y}, \beta^-) \rightarrow ^{85}\text{Sr}(64.8\text{d, EC})$, $^{93}\text{Zr}(1.5 \times 10^6\text{y}, \beta^-) \rightarrow ^{95}\text{Zr}(64\text{d}, \beta^-)$, $^{94}\text{Nb}(2.0 \times 10^4\text{y}, \beta^-) \rightarrow ^{95}\text{Nb}(35\text{d}, \beta^-)$, 等々)。

したがって、解説IV章 P 2 1 2～4 行目に、トレーサの濃度や化学的性質について記載致しましたが、言葉不足でもありますので、以下の注意事項等を解説 P 4 0 4.5.3 b)放射核種等に関する事項に追加いたします。

「対象とする放射性核種の利用が困難な場合では、同一元素の他の核種（安定元素を含む）の代替使用による測定が行われている。いずれの場合についても分配係数の算出に必要な核種の化学的濃度（g/ml）や放射性核種濃度（Bq/ml）などを放射性核種の購入時に添付された仕様書等を基に確認しておくことが必要である。」

No.7
(氏名) 辻 正道 様
(ご意見) p1 3a) 収着分配係数の定義：「収着」は物質の移行を意味する用語であることを念頭におくと、「・・・液相に収着された放射性核種・・・」までを読むと、想定している系は固相、液相のほかに第3相として気体があり、3相分配に関する定義を記述することを意図しているように読めますが、それでよろしいですか。なお、ここにp16にその詳しい解説がある「収着」の定義を記載する方が分かり易い。p15以降は測定にかかる技術基準の記載が中心となっています。p2以降にも「収着」が出てきます。
(対応) ご指摘のように3相分配については、考慮すべき事項ではありますが、ここでは、固相と液相の2相の分配について記述しております。3相分配については、ガス化する元素等 を対象とした場合には考慮しなくてはならない問題と認識しております。また、用語に書ききれない説明につきましては、解説に記載しておりますので参照ください。 「・・・液相に収着された放射性核種・・・」につきましては「・・・液相中の放射性核種・・・」と修正いたします。また、p 2以降の収着については、「収着分配係数」を「分配係数」として記述しています。その他は収着状態、収着時間と記載していますので、これらは変更なしといたします。

No.8
(氏名) 辻 正道 様
(ご意見) p6の式(1)に現れる量の説明は、上の定義と異なっています。例えば、Csに対しては「固相に含まれる放射性核種濃度」が用いられています。なぜ、変える必要があるのか、よく分からない。p5 4.4のa)に見られる分配係数の定義はいずれとも異なる。統一できませんか。
(対応) 分配係数の定義に関する用語ですが、同じ意味で使用していますので「固相中の放射性核種濃度」に統一いたします。

No.9
(氏名) 辻 正道 様
(ご意見) p11 c) 6) 鉍物組成：「鉍物組成を求める方法として、化学分析による定量的鉍物組成を求める場合」の具体的な手順について例示していただけますか。「X線回折などにより定性的鉍物組成を求める場合」はよくあります。
(対応) 鉍物組成を定量的に求めることは非常に難しく、決まった手順は明確には示されていないことからの御指摘と思われます。鉍物の組成を定量的に推定するには、化学分析に

よる化学組成 (SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, MnO, FeO, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O等) を求め, X線回折による鉱物の推定及び, 推定鉱物の定量化を行い, 化学分析による組成からノルム計算により鉱物組成を推定する方法などがとられていると思われます。

「定量的」と記入することで誤解が生じないように「化学分析結果に基づいたノルム計算等により鉱物組成を推定する場合と, . . .」に修正いたします。

No.10
(氏名) 辻 正道 様
(ご意見) p15, I 第3節: 「. . . 測定方法に必ずしも明確な根拠がなく」行われているとありますが, 科学的な根拠ではなく, どこかで作成されたガイドラインを指すのであれば, その通りかも知れません。しかし, 明確な「科学的根拠」がない, という意味にも取れますが, どうでしょうか。また, 「その作業方法の技術的な合理性について十分検討を加えた上で」定めるとありますが, 「科学的合理性」は無くても構いませんか。
(対応) ご指摘の文章の「. . . 根拠がなく. . .」は, 「. . . 測定方法に必ずしも明確な根拠が示されないまま. . .」と修正いたします。 「科学的合理性」につきましては, 当然, 「科学的合理性に基づいた技術的な合理性」として本文中に含まれているものと考えております。「技術的」は「科学的・技術的」と修正いたします。

No.11
(氏名) 辻 正道 様
(ご意見) p16 II: 固相の「表面」, 「内部」の定義は, 主として気体の吸着に関する説明であり, 引用文献も適切ではないと思われます。IAEA-TEC DOC-447の用語集 (これも新しくはなく, 定義は必ずしも明確ではありませんが) など, 固液分配に関する文献を引用していただきたい。原子力バックエンド研究vol.5, 3-19 (1998)はどうなのでしょう。化学工学分野では, 固液分配で, 電解質溶液中の溶媒や電解質が構成成分のアニオン・カチオンの両方が固体相に取り込まれる現象を指して「収着」と呼んでいるようです。
(対応) ご指摘のように, 主として気体の吸着に関する事項ではありますが, 定義にもありますように固相と液相中の核種の分配を表す係数として, 希薄溶液における放射性核種の吸着の場合に一般的に使用されております。吸着に関する一番基礎的な代表的な参考文献を示しました。また, ご指摘の参考文献: 原子力バックエンド研究vol.5, 3-19 (1998) は, p 17 III 1) にも引用しておりますので, 参照されるものと考えております。

No.12
(氏名) 辻 正道 様
(ご意見) p17, 第3パラグラフ: 「実験条件や測定方法を標準化することによって付帯条件が明確になり, 異なる実験者によって得られたデータ間の相互比較が可能となる」ことは無いと思われます。それは, 同一試料を用いて幾つかの研究機関が参加してデータをクロスチェックし, 認証値として頒布する作業をしない限り, 無理でしょう。異なる試料を用いれば, データが異なるのは当然ですから, 試料自体の記載が極めて重要となります。しかし, 原子力学会誌等に出ているKd値がどのような試料を用いたのか, そのXRDパターン, IRスペクトル, 共存成分表, すらないものが多い。分配係数の設定にあっても, 固体試料そのものの記述が大変重要で, それによってKdはほぼ決まると言っても言い過ぎではないとさえ思われます。
(対応) ご指摘にありますクロスチェックなどは, 数年前になりますが, 日本原子力研究所から測定器具や測定試料などの配布を行い, 検討を行っております。検討内容につきましては, p 20 に一部記載しておりますが, 参考文献 26, 27 を参照ください。

また、測定条件などが明確になれば、比較してよいものと比較できない条件で測定されているものなどの区別も容易となり、比較して良いと判断された場合には、得られた値について、ある程度の相互比較を行うことが可能と思われます。従って、「・・・の相互比較が可能となる・・・」については「・・・の相互比較が容易となる・・・」と修正いたします。また、ご指摘のように、固相試料そのものの特性に関する記述につきましては、大変重要であり、固相試料の特性や、測定条件などをできるだけ明確に記載することなどを、本文付属書1のp10以降に記載しておりますので参照ください。

No.13

(氏名) 辻 正道 様

(ご意見)

p19: 「ただし、Sr, Cs, Pb, Raについては、バッチ法の値を補正して使用している。岩石における分配係数の設定については、粒度、構成鉱物等の一般的なバッチ法の適用性が議論されているだけである。・・・」この前半にある「補正」はどのような根拠に基づいて行われているのか、ご説明ください。後半の文は、意味が判然としません。英訳するとどうなるでしょうか。

(対応)

コメントにある前半の部分は、スイスNagraのKristallin-Iにおける圧縮ベントナイトにおける分配係数(Kd)の設定方法であり、単にバッチ法のみでなく拡散実験による値との整合性について記述しています。理論的には、Kdが小さければ、拡散実験によりKdを算出することは可能ですが、実効拡散係数をどう設定するか、すなわち、圧密された系において収着による遅延と拡散による遅延をどう分離するかが課題となります。“ただし”の前の文章はそのような状況を簡潔に記述したものであり、“ただし”の後は、具体的にバッチ法の値を補正した場合を述べています。“ただし”より、“特に”の方が妥当なので修正します。補正方法は、バッチ法のKdを圧縮(または、インタクト)系に応用するときの補正係数の導入で、実効拡散係数をどう与えるかで変動します。本引用部分の詳細(Stenhouse, 1995)によれば、イオン交換反応が主たるメカニズムと考えられるSr, Cs, Pb, Raについては、性能評価で設定した実効拡散係数は、実験で得られたこれら元素の実効拡散係数より約2桁小さいため(表面拡散の効果と推定されている)、補正係数として

0.01を用いるとしています。その他の元素は、補正係数を1(補正なし)としています。

後半の部分は、岩石の分配係数の設定に関する記述であり、バッチ法Kdの原位置条件への適用に当たって、分配係数に影響を与える各項目が議論されている(例えば、Stenhouse, 1995)だけで、基準等は示されていないということです。このような状況を踏まえ、本節にあるようにOECD/NEAは様々なプロジェクトに取り組んでいます。

(参考文献)

Stenhouse, M. J. (1995): Sorption Database for Crystalline, Marl, and Bentonite for Performance Assessment, Nagra Technical Report NTB 93-06

No.14

(氏名) 辻 正道 様

(ご意見)

p19: 変動要因として「・・・これらの影響因子は、液相のpHによって溶出成分組成が変化し、結果として固相の交換可能なイオン量に変化する等、相互に複雑に関連しており、・・・」の下線部分はどのような反応なのか、よく分かりません。

変動因子として物理的、化学的因子が示されています。互いに関係している実験技術要因ですが、固液比と水溶液中濃度(目的元素濃度の意?)が関係する因子として見落とされやすいのが、「固相単位質量あたり添加される目的元素の量」です。これらは、変動要因というよりも、固液分配の基本因子として決定的に重要な因子と考えられますが、どのようにお考えでしょうか。

(対応)

液相のpHの変化により、固相から液相へ溶出する溶解成分も異なり、相対的に固相表面の吸着サイトの状況も変化するものと考えられます。pHというひとつの影響因子ですが、相互に関連して状況が変化していることから「・・・これらの影響因子は、液相のpHによって固相から液相へ溶出する成分も変化し、結果として固相の交換可能なサ

イトの状況が変化する等、相互に複雑に関連しており、・・・」と修正いたします。

また、「固相単位質量あたり添加される目的元素の量」につきましては、重要な事項として認識しております。特に添加されます対象元素の担体濃度やその化学形なども重要となりますので、それらについては、明確に記述する項目として p 4 3) 及び p 1 2 g) に放射エネルギーと質量、体積、放射能濃度、比放射能などを記述するよう示してありますが、さらに、ここに「担体の添加の有無やその化学形（無機塩形、錯塩形等）」を追加いたします。

No.15

(氏名) 辻 正道 様

(ご意見)

p20, 第5パラグラフ: 「液相と固相とが接触することで、固相構成成分が溶解し液相と平衡状態になる。」これは、特殊な条件かと思われませんが、どんな液相を用いた場合でしょうか。それとも一般性のある現象でしょうか。

(対応)

「固相構成成分が平衡になる」というのは、鉱物の主な構成成分となるSiO₂やAl₂O₃などが水で溶解して平衡になるという意味ではなく、主な構成成分も水で極僅かに溶解するかもしれませんが、ここでは水に溶解しやすい水溶性の成分について示したものでありますので、「固相構成成分・・・」を「固相の水溶性成分・・・」に修正いたします。

No.16

(氏名) 辻 正道 様

(ご意見)

p30, 2行目: 「・・・液体試料の前処として・・・」→「・・・液体試料の前処理として・・・」

(対応)

「・・・前処・・・」→「・・・前処理・・・」に訂正いたします。

No.17

(氏名) 辻 正道 様

(ご意見)

p33, b) の第1パラグラフの終わり: 「一般的な環境試料などの溶出性成分の調製・・・」から、終わりまでの3文は、前半の記述とどのように関係するのか、読みづらいです。とくに、「分配係数の測定においては、・・・1昼夜の浸漬時間を設定した」は、p35の反応時間を1週間としたことと異なる。

(対応)

ご指摘のp33, b) の第1パラグラフについては、「一般的な環境試料などの溶出水の調製方法として、環境庁告示第46号に、固液比(ml/g)は10、振とう時間は約6時間、0.45 μm メンブレンフィルタを用いてろ過した液を使用して行うことが示されている。しかし、分配係数の測定においては、実験水のpHや共存イオン濃度が測定値に影響を与えることから、実験水のpHや共存イオン濃度がほぼ一定と見なせる時間として1昼夜の浸漬時間を設定した。」と修正いたします。また、反応時間として、1週間としたのは、p 3 5 3) にも記載しましたが、収着量のわずかな変化でも測定値に影響することから、収着量がある程度一定と見なせる時間として1週間を設定しています。

基本的には、共に1週間を設定することが良いと思われませんが、浅地層における一般的な固相試料を対象とした場合には、固相と液相の平衡において、1昼夜と1週間における液相のイオン強度やpHなどはほとんど変化が見られないことなどから、実験水の調製条件として、1昼夜(24時間)を設定いたしました。

No.18

(氏名) 辻 正道 様

(ご意見)

p35 3) 第2パラグラフに対するコメント: 大きなKdが得られる場合は、固相中の特定サイト、従って特定の成分が関係していることがある。この場合には、競合イオン濃度を変化させて測定すれば所要の競合イオン濃度におけるKdは計算で出すことができます。

(対応)

ここでは特定のサイトの話ではなく一般的な問題として、分配係数値の変化について示したもので、収着率のわずかな変化により値が大きく変化してくることを示したものです。

ご指摘のような特殊なサイトに関する問題は、試料の粒径ごとの分配係数を比較した場合に顕著に表れる問題です。特に微細な粒子には多くの粘土鉱物が含まれるため、極端に大きな分配係数になります。このような問題については、解説 p 29 粉碎粒径の部分に注意する事項として記載しております。

競合イオン濃度の変化に関する問題は、解説Ⅲ 2 国外における最近の動向に示しましたように、収着モデルがあって、それらの補正ができるものであり、収着モデルに関する問題と考えられます。この収着モデルにつきましては、いまだにその利用性・適用性に関して様々な問題が指摘されており、今後も検討を進めて行く課題であると考えております。