

平成 31 年 4 月 23 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00592

研究課題名(和文)環境アクチノイド元素の放出起源・履歴分析に向けた極微量多元素全自動分離の開発

研究課題名(英文) Automatic system for sequential separation of ultra-trace elements to analyze release origins and history of the actinides in environment

研究代表者

宮本 ユタカ (Miyamoto, Yutaka)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・安全研究・防災支援部門 安全研究センター・研究主幹

研究者番号：60219821

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：一本の陰イオン交換カラムを使って、高純度の酸(塩酸、硝酸、酢酸、フッ化水素酸)の混合組成を最適化することにより、環境試料で分析対象となるアメリシウム、ランタノイド、プルトニウム、ウラン、トリウムおよび鉛を逐次的に完全分離することに成功した。更には環境試料の主成分元素である鉄やナトリウム、カルシウムなどの元素も目的元素から除去することに成功した。この逐次分離は独自に開発したシステムを使うことによって全自動で分離することが可能であり、分離された元素を順番に溶出させることができる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アメリシウムとランタノイドは化学的性質が類似しているため、複雑な化学分離の組み合わせや高価な機能性カラムを使うなどしなければ相互分離は難しかった。本研究で得られた成果を使うことで、安価で一般的な陰イオン交換樹脂と容易に入手可能な塩酸や硝酸、酢酸、フッ化水素酸を組み合わせるだけでその分離が可能となることを示した。アクチノイドの化学分離が必要な環境化学やアクチノイドによる内部被ばく評価などの研究において分離作業の簡素化が期待できる。

研究成果の概要(英文)：A technique of sequential separation for Am, lanthanides, Pu, U, Th, and Pb by using an anion-exchange column and mixed acids media, including highly pure hydrochloric acid, nitric acid, acetic acid, and hydro fluoric acid by an automatic system, was developed. The elements of interest, and also major elements in environmental samples including Fe, Na, and Ca were sequentially and perfectly separated. It is notable achievement that americium was completely separated from lanthanides, which are chemically homologous by changing the component ratios of highly pure these acids without any special chelate reagents.

研究分野：放射化学

キーワード：逐次分離 アメリシウム 陰イオン交換分離 全自動 極微量

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

環境変動により濃度や同位体組成が変動しやすい U, Th, Pb などに加えて、東京電力福島第一発電所事故によって放出された放射性核種のように、環境中に放出された放射性核種を含む環境物質の量や組成を把握することは、今後、それらが長期的にどのように変動していくのかを予測する上で非常に役に立つ。特に人工放射性元素である Pu については、同位体比 ($^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$) を測定することで原子力事故や核実験などの放出起源の推定が可能となる。Pu の放射壊変生成物である Am の半減期と生成比 ($^{241}\text{Am}/^{241}\text{Pu}$) からは、経過時間などの履歴の推定が可能となる。これまでの原発事故で環境に放出された Pu は、酸化物の微細粒子のような形態をとっていることが報告されている[1]。その Pu 酸化物粒子を分析することで、放出起源や時間的な履歴の推定が可能となるが[2]、例えば福島原発周辺土壌に含まれる Pu 濃度は最大数 10^{-10} g/kg、Am 濃度は最大 10^{-12} g/kg と非常に極微量である[3]。このような環境中に存在する極微量の Pu や Am を分析するためには試料の主要構成元素からの分離が必須である。特に極微量 Am 分析では、Am と化学的性質が類似している希土類元素が土壌試料には 10^{10} 倍量も含まれている。これらの元素分離に有効な抽出クロマトカラムは開発されているが、今までの化学分離方法はどれも複雑で専門的であったり、分離剤が高価であったりするため、幅広い分野の研究者が極微量分析する上で大きな障害となっている。測定結果の解析に研究の重点を置く場合では、研究の手段である化学分離は簡単かつ時間がかからない方法が良く、極微量分析では外界から目的元素の混入を避けることが正確な分析に必須である。研究代表者はこれまでの科研費助成によって、多元素同時化学分離技術ならびに樹木年輪試料の極微量 Pu を含む元素分離分析技術を確立してきた[4][5]。これは一本の陰イオン交換カラムだけで $10^{-12}\text{g} \sim 10^{-9}\text{g}$ 量の Pu, U, Th, Pb、希土類元素を自動で分離する技術である。この逐次分離法の開発中に Am を含む試料を分離してみたところ、希土類元素から Am を分離できる可能性があることを偶然に発見した。研究代表者がこれまでの研究開発で得た分離技術、核物質に対する極微量分析の知識や経験、研究環境、そして研究開発の過程で得た新たな展開への可能性、これらを統合することによって簡便な極微量核物質の逐次分離法の開発が実現可能であると考えつき、本研究課題を進めるに至った。

2. 研究の目的

本研究は Am, Pu, U, Th, Pb、希土類元素を分離対象とし、これらの多元素を一本の陰イオン交換カラムで自動に分離する方法を開発し、アクチノイド元素の定量および同位体分析を行うとともに、濃度既知の標準堆積試料を分離・分析することでこの化学分離の性能を評価する。さらに Am/Pu 比が既知の粒径 $1 \mu\text{m}$ の Am 含有 Pu 合成粒子を土壌試料に混ぜた模擬試料を調製し、化学分離および分析精度の性能評価を行う。これらの目標達成のため、アメリカシウムを含めた全自動イオン交換分離の最適条件を求めることを本研究の目的とした。

これまでの研究で得られた Am 分離に可能性がある溶離液組成を基に、Am を希土類元素から完全に、高収率かつ高分解能で分離できるように溶離液組成や溶離液量などの分離条件全体を検討する。Am の逐次分離ができるように全自動分離システムを改良し、Am トレーサー溶液を用いた分離実験によって最適分離条件を求める。さらには、開発した全自動分離システムの分離性能を評価するため、Am 濃度や Pu 同位体比が既知の標準物質を化学分離した後、定量・同位体分析を行って、目的元素の回収率や分離度、分析値の正確さや精度などを評価するとともに、模擬試料などを分析して実試料への適用可能性を探る。

3. 研究の方法

以下に述べるように、研究は分離方法の開発と環境試料への応用に分けて進めることを計画した。28年度は、一般的に用いられている Am と希土類元素の陰イオン分離法の性能を確認するとともに、Am や Pu を含めた目的元素を逐次分離できる溶離液組成とイオン交換分離条件を最適化することを計画した。更に濃度既知の校正溶液を試料として用い、分離した溶液の元素濃度を既存の質量分析装置で測定して回収率や分離性能を評価することも計画した。分離システムは Am も含めた逐次分離ができるように既存部品を有効に利用して再構築した。29年度以降は、得られた最適条件で標準試料および模擬試料を化学分離した後、同位体比測定して精度などの分析性能を評価するとともに、本法の特徴および有効性を明らかにすることを計画した。環境試料の極微量 ($<10^{-15}$ g) Pu 同位体比については、その高感度測定が可能で加速器質量分析装置(AMS)を所有する大学や研究機関に分析依頼すること計画した。

4. 研究成果

28年度は、化学的挙動が類似する Am と希土類元素を陰イオン交換で化学分離する際に一般的に用いられている、チオシアン酸アンモニウムを添加したアルコールと塩酸の混合溶媒で分離する方法の性能を評価した。 ^{243}Am スパイク (47 pg) と希土類元素を含む ICP-MS 校正溶液 (50 ng) をそれぞれ 90 vol% エタノール - 1 M HNO_3 3.3 mL に溶かして試料溶液とし、陰イオン交換カラム (MCI-GEL CA08P, 粒径 75-150 μm , NO_3^- 形, カラム内径 4 mm, 長さ 70 mm, カラム容量 0.84 mL) にそれぞれ流して樹脂上に吸着させた後、80 vol% エタノール - 0.1 M HCl - 0.5 M NH_4SCN を 8 mL 流して希土類元素を溶離させた。次いで 80 vol% エタノール - 0.1 M HCl を 10 mL 流して Am を溶離させた。Fig.1 に示すように、Am は希土類元素よりも SCN 陰イ

オンと錯形成しやすいため、Am は溶出せず希土類元素のみが溶出した。希土類元素は原子番号が小さい順に La から溶出したが、Sm 以降の元素はカラムに流した溶液量では溶出せず Am 分画に溶出した。このように従来のエタノール混合溶媒では Am と希土類元素の分離は不十分であることが確かめられた。

今までの研究成果[4][5]から得られている Pu を含めた逐次分離法の溶離液組成の条件を基に、Am を含めた分離目的元素が最も良く分離および回収できるように溶離液の組成と液量を中心に最適な分離条件を探った。濃度既知(10ppt)の ICP-MS 標準混合溶液と Am および Pu のトレーサー溶液の混合試料を分離した後、所属機関内の質量分析装置 (ICP-MS)(既存品)で分析し、回収率や分離性能について検討した。分離目的元素数の増加に伴って溶離液の種類も増加するため、既存のソルベントセレクトバルブでは対応できないので、数多い溶離液を分離目的元素に合わせて切り替えられるように耐酸・耐圧製の多チャンネル(10チャンネル)のものを新規に購入した。さらに多チャンネルのバルブ切り換えを自動で対応できるように逐次分離システムを制御するパソコンのソフトウェアも改良し、分離システム全体を再構築した。これらの実施内容をまとめ、第60回日本放射化学会で研究成果を発表した。

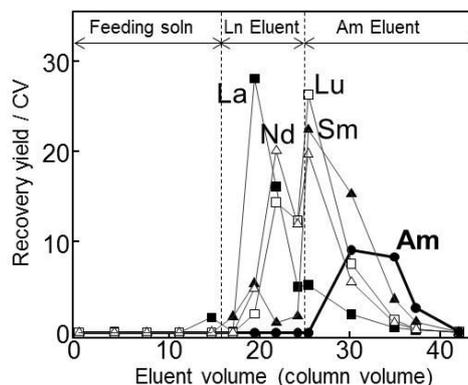


Fig.1 Anion-exchange separation of Am and lanthanides with ethanol-acid media

29年度は、改良した全自動逐次分離システムを使い、目的元素である希土類元素, Am, Pu, Th, U に対して分離度や回収率が最も良くなるように、溶離液の成分である酢酸、塩酸、硝酸およびフッ化水素酸の混合比率を変えて分離条件を最適化した。得られた分離条件で濃度既知の標準堆積試料を最適化した分離条件で目的元素の逐次分離を試みた。しかし、多チャンネルソルベントセレクトバルブの故障や研究組織の事情による一時的な実験作業の中止など、当初予期していなかった事態が生じたため予定していた評価試験に遅れが生じた。これまでに得られた研究成果は国際学会2件(6th APSORC と INCC-2017)で発表し、研究者に広く公開した。特に6th APSORC では招待講演として扱われ、国際的に高い評価を得た。

30年度は、研究計画に基づき、前年度に実施できなかった分離条件の最適化を実施し、希土類元素、アメリカシウムおよびプルトニウムの分離性能を上げた。特に Am の分離条件にこだわり、類似の化学的性質を有する希土類元素との分離性能を上げた。環境模擬試料による分析値の正確さや精度、分析下限値などの検討を試みたが、新規に交換した多チャンネルソルベントセレクトバルブの制御不具合などシステムを安定に動作させるために長時間がかかり、実試料への応用に展開することができなかった。これまでに得られた研究成果は国際学会2件(Radchem2018 と ERA13)で発表し、研究者に広く公開し、国際的に高い評価を得るとともに、Am と希土類元素の分離条件について論文誌にまとめ、広く一般に公開した。

本研究計画内で展開を考えていたが実施することができなかった環境試料(土壌や植物)に含まれる極微量核物質の逐次分離と同位体組成の測定について、30年度にチューリッヒ工科大学(ETH)の加速器質量分析施設を訪問し、装置の分析下限や精度、依頼分析の可能性や分析における課題、国際共同研究加速基金(国際共同研究強化)による分析の実施の可能性などを極微量分析の専門家等と議論し、今後への研究展開を深めた。

本研究計画内で展開を考えていたが実施することができなかった環境試料(土壌や植物)に含まれる極微量核物質の逐次分離と同位体組成の測定について、30年度にチューリッヒ工科大学(ETH)の加速器質量分析施設を訪問し、装置の分析下限や精度、依頼分析の可能性や分析における課題、国際共同研究加速基金(国際共同研究強化)による分析の実施の可能性などを極微量分析の専門家等と議論し、今後への研究展開を深めた。

<引用文献>

- [1] T.Shinonaga, P.Steier, M.Lagos, T.Ohkura, Environm. Sci. Technol., 48 (2014) 3808-3814.
- [2] Y.Miyamoto, D.Suzuki, F.Esaka, M.Magara, Anal. Bioanal. Chem. 407 (2015) 7165-7173.
- [3] M.Yamamoto, T.Takada, S.Nagao, T.Koike, K.Shimada, M.Hoshi, K.Zhumadilov, T.Shima, M.Fukuoka, T.Imanaka, S.Endo, A.Sakaguchi, S.Kimura, Geochim. J., 46 (2012) 341-353.
- [4] Y.Miyamoto, Y.Kenichiro M.Magara, Analyst, 140 (2015) 4482-4488
- [5] Y.Miyamoto, Y.Kenichiro M.Magara, J. Radioanal. Nucl. Chem., 309 (2016) 303-308.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1 件)

Yutaka Miyamoto, Kenichiro Yasuda, "Anion-exchange separation of americium and the lanthanides using a single column" Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences, 査読有, Vol.18, 2018年, pp.13-15
<http://www.radiochem.org/en/jnrsonline.html>

[学会発表](計 5 件)

Yutaka Miyamoto, Kenichiro Yasuda, "Sequential separation of ultra-trace actinides and lanthanides with an anion-exchange column", 13th International Symposium on Nuclear and Environmental Radiochemical Analysis (ERA13), 2018 年

Yutaka Miyamoto, Kenichiro Yasuda, Masaaki Magara, "Automatic sequential anion-exchange separation of ultra-trace actinides and lanthanides", 18th Radiochemical Conference (RadChem 2018), 2018 年

Yutaka Miyamoto, Kenichiro Yasuda, Masaaki Magara, "Sequential anion-exchange separation of ultra-trace actinides with automatic system ", 6th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry (APSORC-17), 2017 年

Yutaka Miyamoto, Kenichiro Yasuda, Masaaki Magara, "Sequential anion-exchange separation of ultra-trace actinides with automatic system", 5th International Nuclear Chemistry Congress (5th INCC 2017), 2017 年

宮本ユタカ、安田健一郎、間柄正明、「アクチノイドを含む全自動極微量多元素逐次分離法の開発」、第 60 回放射化学討論会、2016 年

6 . 研究組織

(1)研究分担者

(2)研究協力者

研究協力者氏名：安田 健一郎

ローマ字氏名：(Yasuda Kenichiro)

研究者番号(8桁)：20354871

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。