

令和元年6月4日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K12601

研究課題名(和文)環境中の放射性物質を高感度に迅速検知する小型装置の開発に向けた基本技術の検証

研究課題名(英文)Verification of basic technology for development of a small device that rapidly detects radioactive substances in the environment with high sensitivity

研究代表者

木寺 正憲(KIDERA, MASANORI)

国立研究開発法人理化学研究所・仁科加速器科学研究センター・技師

研究者番号：60360533

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文): シリカ/アルミナ比が約24のゼオライトZSM5に対して0.02mol/Lと0.1mol/Lの2種類の濃度の硝酸銀水溶液にて銀イオン置換を行った。置換は24時間攪拌を3回繰り返した。銀イオンの置換はXPSを用いて確認した。置換したZSM5(Ag-ZSM5)を乾燥後に活性化を行った。また新たに吸着脱離装置を製作した。プリフィルターと電気炉付き石英管からなる装置で、Ag-ZSM5に空気を常時暴露することができ、この装置にてキセノンの吸着脱離を行った。結果として脱離操作におけるキセノンの回収がうまくいかず目指したキセノンの濃度には達しなかったが、回収方法を見直すことでキセノン濃縮は可能と考える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

核実験や原子力発電所などの事故において放射性キセノンの迅速な検出手法を従来の放射線計測とは別の原理でかつバッテリー駆動の小型装置が開発されることで、停電などの不足の場合でも確実に監視計測ができるようになる。また、その他の環境中の微量元素の測定に応用できる。この基礎的研究はそのような装置の開発につながるものである。

研究成果の概要(英文): For zeolite ZSM5 Silica/Alumina ratio is about 24, it was subjected to silver ion substitution in silver nitrate aqueous solution of two concentrations of 0.02 mol/L and 0.1 mol/L. The substitution was carried out for 24 hours stirring three times. The substitution of silver ions was confirmed using XPS. The substituted ZSM5 (Ag-ZSM5) was activated after drying. Also, an adsorption-desorption device was newly produced. This device consists of a pre-filter and a quartz tube with an electric furnace. And, it is possible to always expose the air to the Ag-ZSM5 by using attractive machines. Adsorption and desorption of xenon was performed in this device. Although not reached the concentration of xenon aimed at recovering xenon in the elimination operation as a result is not successful, it is considered that the xenon concentration by reviewing the recovery method possible.

研究分野：イオン源工学、質量分析、同位体分析

キーワード：環境放射線 大気中放射性物質計測 質量分析 ゼオライト キセノン 同位体分析

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

原子炉または核実験などで生じる放射性核種において、現在それらを常時モニタリングすることで世界規模の監視体制が整っている。粒子性核種の監視は大気をフィルターにて収集し放射線計測を行うが、希ガスである放射性キセノン ($^{131m}, ^{133m}, ^{133g}, ^{135}\text{Xe}$) を監視するにはまずキセノンを活性炭にて捕集し、ガス処理を施した後に β 、 γ 線同時係数スペクトロメータにて計測している。いずれの場合も核種が極微量であることから最初の捕集から結果が出力されるまで粒子性核種計測で 72 時間（以後 24 時間サイクル）、放射性キセノンの場合でも 30 時間（以後 12 時間サイクル）といった長い時間を要する。またキセノン計測においては測定限界値を 1mBq/m^3 以下と定めており、高感度な監視がなされているが、先の福島原発事故などでは数 kBq/m^3 レベルの高い放出あり、計測能力の高い側の限界から不感時間が生じ、早急な放出量の推定に困難な状況となった。

単位において 1Bq とは一秒間に一個崩壊することであるので、 1mBq は放射線計測としては 1000 秒に 1 カウントという事になる。ゆえに定量的な判断には収集（12 時間）、放射線計測（11 時間）と長い時間が必要になる。しかしながら例えば ^{133m}Xe が 1mBq/m^3 ある場合、一平方メートルあたり約 600 個の ^{133m}Xe が存在することになる。つまり、半減期が極端に短い場合を除いては放射線を計測するよりも放射性核種そのものを質量分析等により計測の方が格段に高効率である。

我々は他の外部資金により、極微量ガスを高効率にイオン化する小型 ECR イオン源と小型四重極質量分析計とを組み合わせた可搬型の装置^①を完成させた。そこで先に述べた放射線計測法とは異なり、放射性キセノンをゼオライトにて吸着脱離し、それらを $10^5\sim 10^7$ 個集めた濃縮試料（体積比で ppq~ppt レベル）を作成したのち、その試料を捨てることなくほぼ全量を高効率にイオン化し質量分析にかけ、粒子計測することが出来れば短時間に高精度な結果を得ることができ、また極微量から高濃度の試料まで不感時間の生じないレンジの広い計測が行えることを思いついた。

2. 研究の目的

本研究においては、（1）ゼオライトによるキセノン濃縮試料作製技術の確立、（2）極微量試料の全量イオン化の検証をおこなう。（1）については、キセノンの吸着脱離法として特許レベルで技術が確立しているが、濃縮率をさらに上げ、さらに極微量（10mL 程度）の試料に仕上げる技術の確立を目指す。（2）においては、現在プラズマガスの圧力を調整する意味でイオン化室を真空排気しているが、これを行わず試料をほぼ全量イオン化するパラメータサーチを検証する。

3. 研究の方法

まず（1）「ゼオライトによるキセノン濃縮試料作製技術の確立」に対して、銀イオン交換ゼオライトによるキセノンの吸着脱離による濃縮技術は基本技術としてはすでに確立^②している。しかしながら、工業用の利用としてのアイデアのため、実験室系としては小型装置に組み込むシステムとして有効なものとするためにはさらなる最適値の探査が必要となる。

通常、シリカ/アルミナ比が 5~50 と高いゼオライト（ZSM5）を用いて、これを硝酸銀水溶液にて銀イオンにて置換することでキセノンの吸着作用能力が生まれる。この銀イオン交換量においては 30%以上が必要とされている^③が、むしろ交換量がより高い方がキセノンの吸着量が大きい。よって硝酸銀水溶液濃度、攪拌時間、および乾燥温度と時間の最適条件を探る。また粉末状のゼオライトは取扱いが困難なため乾燥後適度な粒状にする必要があり、大気を循環させる場合に取扱い易く効果的な粒の大きさと製法も模索する。

次に銀イオン交換ゼオライトのキセノンの吸着を唯一障害する一酸化炭素を事前に除去する必要がある。大気中において微量にはあるが存在する一酸化炭素を銀イオン交換ゼオライトに通す前に除去する必要がある。またゼオライトを利用した方法では大気中の水分も能力の低下を招く。よって、銀イオン交換ゼオライトによる大気中のキセノンの吸着にはそれらを事前に出来る限り除去するための前フィルターが必要になる。もっとも有効なのが触媒としての作用で除去する方法であるが、十分な能力を有するかどうかを検証する必要がある。

様々な条件で製作された銀イオン交換ゼオライトの評価試験も当然ながら行う必要がある。これは空気をバランスとして純度の異なるキセノンを充填した評価試験用ガスを数種製作してもらい、これらの標準ガスを用いて吸着脱離し、濃縮キセノンガスを作成する。どの程度吸着されたかは TCD-GC を用いて測定する。評価試験用ガスは濃度 ppq レベルのような極端に純度が低い場合、正しく評価するには濃縮度を上げるために試験用ガスを大量に必要とし現実的に不可能となるが、そのような場合においては ppb 程度の試験結果からの外挿にて見積ることとする。銀イオン交換ゼオライトからのキセノンの脱離は加熱によって行われるが、可能な限り純度の高い濃縮を行うためにキセノン脱離温度の範囲内だけ効率よく採取する方法を検討する。これらは将来的な装置内組み込む必要があるため、出来る限り簡素で確実な手法を確立する必要がある。最終的には 1 気圧換算で 10mL、純度 99%以上の濃縮ガスを作り出すことを目指す。

また（2）の「極微量試料の全量イオン化の検証」に対しては（1）で製作した高濃度濃縮キセノン試料ガスを用いて、TCD-GC を用いて小型 ECR イオン源質量分析装置の校正を行う。小型 ECR イオン源は ECR プラズマ密度を適度に調整するため真空排気装置を備えている。（図 1 参照。

左側 TMP) これは様々なイオンをイオン化する際に最適な条件を探る必要があるからである。しかしながらイオン化対象元素が一種類と限定されているならばその必要はなく、ECR イオン源側の真空排気装置を使用せず、引き出したイオンを質量分析計まで輸送するチャンバーに備えられているもう一つの真空排気装置 (図 1 右側 TMP) のみで運用が可能であると考えられる。現在の真空排気装置がプラズマイオン化室に取り付けられている系では数 ml/min の試料ガス使用量であるが、この導入量を ECR プラズマでのキセノンのイオン化に最適な量まで絞り、プラズマ中に滞在する試料ガスは時間とともにすべてイオン化させることで全量イオン化を目指す。

現在装置に組み込まれている小型の質量分析計においてはイオン検出器にチャンネルトロンを用いているが、バックグラウンドが数 pA と高く、ppq レベルのイオンを検出できない。本研究計画には含んでいないが、最終目標としては電極電場と永久磁石の組み合わせによる二重収束系と検出器に IonCCD を用いた位置感応型粒子カウンティングとを組み合わせたシステムを考えている。これによって全量イオン化とそれを余すことなく計測するシステムが完成する。新たな質量分析部は、本申請課題の進行状況によっては新たな外部資金を獲得することで開発に着手したいと考えている。

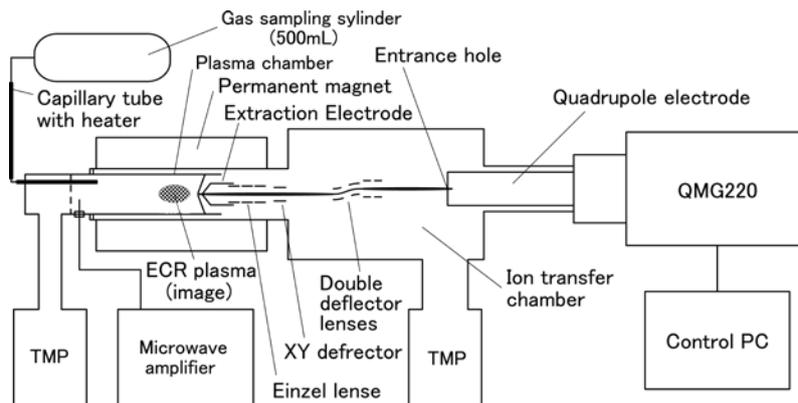


図 1. miniECRIS-MS のブロック図。W×D×H: 約 900×350×600mm、バッテリー駆動で大気を直接吸引し測定できる^①。

4. 研究成果

(1) まずゼオライト (ZSM5) の銀イオン置換から行った。ZSM5 はプロトン型のシリカ/アルミナ比が比較的小さいものが好ましく、東ソー(株)からシリカ/アルミナ比が約 24 (822HOA) と約 40 (840HOA) の ZSM5 を購入した。本事業ではシリカ/アルミナ比が約 24 の 822HOA を使用した。

銀イオン置換の手順は、まず 0.02mol/L の硝酸銀水溶液 500mL に 100g の ZSM5 を入れスターナーにて 24 時間攪拌後にろ紙にてろ過することを 3 回繰り返した。また硝酸銀水溶液の濃度が 0.1mol/L の場合も同様に行い 2 種類の銀イオン置換ゼオライト (Ag-ZSM5) を製作した。ただし、吸引脱離装置 (後述) には約 300g の Ag-SSM5 が必要であるが、一度には 100g ずつしか銀イオン置換操作できず、一回の操作で約 10 日必要なことから、一つの条件で 300g の Ag-ZSM5

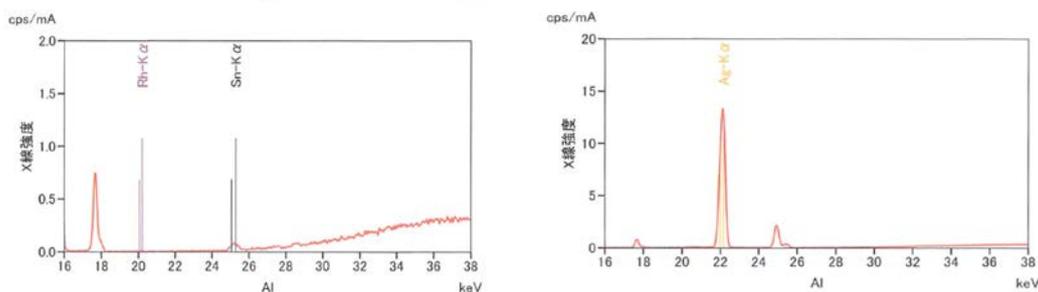


図 2. 銀イオン置換前の ZSM5 の XPS によるスペクトル (左) と硝酸銀水溶液による銀イオン置換後の XPS のスペクトル (右)。右図には銀の K α が確認される。

を用意するには一か月以上の日数が必要となった。銀イオン置換が行われていることを確認するために X 線光電子分光分析 (XPS) にて解析した (図 2)。XPS では銀の含有を確認するためにアルミニウムからの X 線を用いるためゼオライトの主成分であるアルミナの量が測定できないので、XPS では銀イオンへの交換率を割り出せないが、0.02mol/L のもので Ag が質量比約 0.15% であった。Ag-ZSM5 は余分な硝酸銀水溶液を取り除くため Milli-Q 水で 6 回洗浄したのちに 130°C で 24 時間オープンにて乾燥させた。活性化は 100°C/h で 500°C まで昇温しその後 3 時間 500°C を維持したのち自然冷却させた。この Ag-ZSM5 を特別に製作した打錠機で径 4 mm のペレット状にした。

吸着脱離装置の開発も行った。吸着脱離装置は図3に見られるとおり、フロー量を測定する流量計とプリフィルター、また Ag-ZSM5 を入れた石英管を電気炉にセットしたものと吸引機からなる。プリフィルターは埃を取り除く簡単な HEPA フィルターと空気中の水分を除去するモレキュラーシーブが入っている。モレキュラーシーブは 9L の容器で計算では 200g の水分を吸収できる能力がある。この装置の無負荷状態での流量は 18m³/h であった。

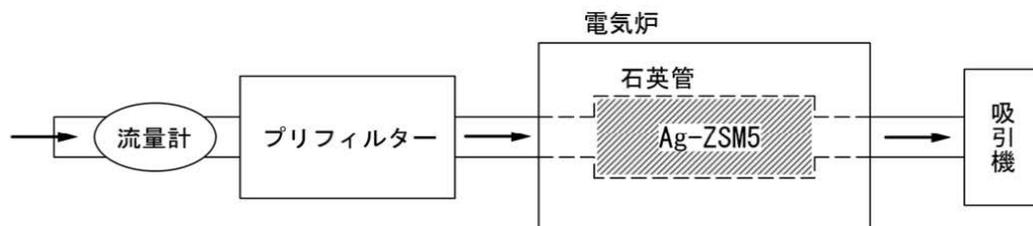


図 3. 吸着脱離装置。この装置でゼオライトの活性化、大気中キセノンの吸着および脱離が可能である。

最初のテストでこの吸着脱離装置にて Ag-ZSM5 を入れ約 10 日間吸着させ、ラインを切り替えてキセノンの脱離操作を行ったのち、キセノンが濃縮されたであろう試料をガスクロマトにかけて Xe の量を見積もろうとしたところ、期待されたキセノンの濃縮量には遠く及ばず、その原因を探った。一番疑っているのが、脱離作業でのキセノンの回収である。今回は液体窒素トラップにて行ったが U 字管内にうまく吸着されず、脱離したキセノンは排出された可能性があるため、現在は脱離させたキセノンの回収をどのようにするかを検討している。また、脱離したキセノンの効率的な回収を模索している。

研究目的 (2) についてはまず IonCCD がイオンの入射エネルギーに対する耐久性の問題で全量カウントには不向きであることが実際の使用者からの助言でわかり、検討から外れるところになった。イオンの引出し電圧が数 kV に対してその入射エネルギーに耐えうるイオンカウンティングが必要であるが現在他の検出器がないかを模索中である。

MiniECRIS-MS でのプラズマイオン化室を真空中に引いている排気装置を止めてプラズマの立ち上げをおこなった結果、プラズマの安定性が多少悪くなったがイオン化には問題ないことがわかった。プラズマ室へ入れるガスの流量の最適化も必要だが、とりあえず検出器に目処がたてば全量イオン化の可能性が高くなると考えられる。

<引用文献>

- ① T. Urabe, et. al. “Development of portable mass spectrometer with electron cyclotron resonance ion source for detection of chemical warfare agents in air”, *Spectrochimica Acta Part A*, Volume 120, 24 Feb. 2014
- ② 特許 WO 2010021127 A1 「キセノン吸着剤、キセノン濃縮方法、キセノン濃縮装置および空気液化分離装置」藤江 和彦、他 11 名

5. 主な発表論文等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：高橋 和也

ローマ字氏名：(TAKAHASHI, kazuya)

所属研究機関名：国立研究開発法人理化学研究所

部局名：仁科加速器科学研究センター

職名：専任研究員

研究者番号 (8 桁)：70221356

※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。