

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04956

研究課題名（和文）溶液化できない高放射性試料分析のための固体標準を混ぜるだけ迅速定量法の開発

研究課題名（英文）Simple and rapid quantitation using solid standard for hard-to-dissolve samples with high radioactivity

研究代表者

浅井 志保（ASAI, Shiho）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員

研究者番号：10370339

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：福島第一原発の汚染水処理に使用された吸着材等を処分するには、放射能評価が不可欠である。主要な汚染源核種Sr-90の分析では、液体として測定する必要があり、溶液化できない廃吸着材中Sr-90の分析は困難である。本課題ではレーザーアブレーション（LA）-誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）の『固体試料導入機能』を利用し、同位体希釈質量分析法の原理に基づき、Sr-86標準固体を少量の試料に混ぜるだけでSr-90定量できる新しい分析法を提案した。モデル吸着材を作製しLA-ICP-MSで測定したところ、Sr同位体比の測定精度は1-5%程度であり、溶液測定と同等の精度が実現できることを確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高放射性試料では高線量であるがゆえに作業負担が大きく、特殊性に配慮したシンプルな操作で完結できる方法でなければ現場へ適用できない。本課題で提案する固体測定法は、標準固体を試料に「混ぜるだけ」という現場に寄り添ったこれまでにない手法である。Sr-90に限らず幅広い核種に展開することで、測定困難な固体試料の現実的な分析手法としての道を開きたい。

研究成果の概要（英文）：Disposing of the large quantities of adsorbents used to decontaminate wastewater from the damaged reactors at the Fukushima Daiichi nuclear power plant is a major challenge for decommissioning efforts. ^{90}Sr , a significant source of contamination, require the samples to be in a liquid state. However, the process of eluting Sr from the waste adsorbent with high radioactivity is impractical. To address this technical challenge, we considered the use of laser ablation (LA) ICP-MS, which allows for the direct measurement of solid samples. To evaluate the feasibility of LA-ICP-MS for quantifying Sr-90 in waste Sr adsorbent, we prepared a model waste Sr adsorbent. The RSD of the Sr isotope ratios was ranging from 1-5%. The results demonstrate that LA-ICP-MS can effectively quantify Sr-90 in waste Sr adsorbent by optimizing the mixing volume ratio of the Sr-86 spike to the sample.

研究分野：放射化学、質量分析、計量学

キーワード：ICP-MS レーザーアブレーション Sr-90 同位体希釈質量分析法 不確かさ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所(1F)の汚染水処理に使用された吸着材等を安全に処分するには、放射能評価が不可欠である。 ^{137}Cs と並んで評価の優先度が高い ^{90}Sr の放射能を分析する際は、液体試料として測定する必要があり、高線量のため溶液化できない廃吸着材中 ^{90}Sr を分析することは困難である。本課題ではレーザーアブレーション(LA)-誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)の『固体試料導入機能』を利用し、同位体希釈質量分析法(IDMS)の原理に基づき、含 ^{86}Sr 標準固体(粒子)を少量の試料に“混ぜるだけ”で ^{90}Sr を測定できるようにする新しい分析法を提案(Fig. 1)した。

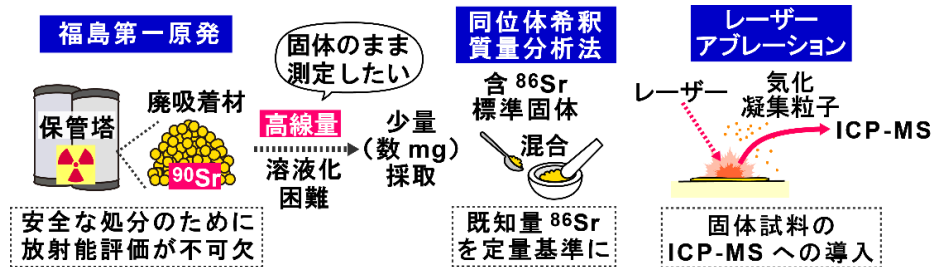


Fig. 1 LA-ICP-MSによる固体中 ^{90}Sr の直接測定の原理

2. 研究の目的

LA-ICP-MSの主な課題の1つは、計数シグナル変動であり測定値の「精度」に影響する。計数シグナルの変動は、アブレーション生成粒子サイズ等のばらつきが要因であり、単一同位体の測定では、溶液測定の精度に及ばない。しかし、同位体比を測定することで精度低下を回避できる^[1-3]。これまで、溶液化できる試料については、濃縮同位体標準液(非放射性)を用いるIDMSによって定量している。IDMSでは「標準液を添加しない試料(=試料そのもの)」と「標準液を添加した試料」における「同位体比」から試料中の対象元素濃度を算出するため、LA-ICP-MSによる定量に適している。IDMSの固体試料への適用性を評価することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

LA-ICP-MSによる廃Sr吸着材中 ^{90}Sr の定量精度の目安を得るため、まず、市販のSr吸着材(Sr Resin, Eichrom Technologies)を用いてモデル廃Sr吸着材を作製し、LA-ICP-MSでSr同位体比を測定した。つぎに、 ^{90}Sr を含む2種類の液体のSr同位体組成とSr濃度を実測し、LA-ICP-MSにおける測定精度に基づき、IDMSによって算出される ^{90}Sr 定量値の不確かさを評価した。以下、項目ごとに説明する。

3.1 LA-ICP-MSによるSr吸着材中Sr同位体の測定

天然同位体組成をもつSr溶液に、市販のSr吸着材を浸漬することによってモデル廃Sr吸着材を作製し、LA-ICP-MS(LA: NWR 213, Nd:YAG deep UV 213 nm, ICP-MS: Eran DRC II)を用いて各Sr同位体(^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr 、 ^{88}Sr)を測定した。

3.2 ^{90}Sr を含む試料溶液のSr同位体測定

Sr同位体組成が異なると予想される2種類の ^{90}Sr を含む試料溶液(S1, S2)を入手し、 ^{90}Sr を含む全Sr同位体(^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr 、 ^{88}Sr 、 ^{90}Sr)を溶液導入ICP-MS(Agilent 7700x)によって測定した。

3.3 ^{90}Sr のIDMSによる定量精度の評価

IDMSでは ^{90}Sr 濃度を直接計算するのではなく、試料中のSrのモル数(全Sr同位体の合計)を算出する。そして、試料中のSrモル数、試料の質量、 ^{90}Sr 同位体存在度から ^{90}Sr 濃度を求める。3.1で測定した2種類の試料をそれぞれSr Resinに吸着させた試料を想定し、試料中のSr原子の数 X を次式にしたがって算出した。IDMS用の同位体標準液(スパイク)には、ORNL製の ^{86}Sr 同位体標準を用いることとした。なお、ORNLにより公表された ^{86}Sr 同位体標準のSr同位体組成は、 ^{84}Sr : 0.0008(1)、 ^{86}Sr : 0.9702(4)、 ^{87}Sr : 0.0078(1)、 ^{88}Sr : 0.0212(3)である。

$$X = (A_S \cdot S_P - R_{a/b} \cdot B_S \cdot S_P) / (R_{a/b} \cdot B_N - A_N) \quad (1)$$

ここで、 A_S および B_S は、スパイク添加試料中の ^{86}Sr および ^{88}Sr の同位体存在度、 $R_{a/b}$ は、スパイク添加試料中の $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 原子数比、 A_N および B_N は、試料中の ^{86}Sr および ^{88}Sr の同位体存在度、 S_P は、スパイク添加試料中のSrモル数である。

A_N および B_N は試料ごとに異なるため、試料中の全Sr同位体(^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr 、 ^{88}Sr 、 ^{90}Sr)の測定結果から、同位体存在度を決定する。同位体存在度は、同位体比の測定値 $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 、 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 、 $^{90}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ から算出し、それらの標準不確かさは、同位体比測定値の標準不確かさとそれ

それぞれの感度係数から算出した。代表として ^{84}Sr 同位体存在度 $A_f(84)$ の標準不確かさ $u(A_f(84))$ の算出例を示す。ここでは、わかりやすくするために、同位体比の測定値 $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 、 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 、 $^{90}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ を a 、 b 、 c 、 d に置き換え、標準不確かさを $u(a)$ 、 $u(b)$ 、 $u(c)$ 、 $u(d)$ とした。

$$u^2(A_f(84)) = \left(\frac{1+b+c+d}{(1+a+b+c+d)^2} \right)^2 \cdot u^2(a) + \left(\frac{-a}{(1+a+b+c+d)^2} \right)^2 \cdot u^2(b) + \left(\frac{-a}{(1+a+b+c+d)^2} \right)^2 \cdot u^2(c) + \left(\frac{-a}{(1+a+b+c+d)^2} \right)^2 \cdot u^2(d) \quad (2)$$

式(1)で算出される試料中 Sr 原子数 X の標準不確かさは、 $R_{a/b}$ 、 A_N 、 B_N の実測値の標準不確かさ、 A_S と B_S の標準不確かさとそれぞれの感度係数から求めた。見やすくするため、 S_p 、 $R_{a/b}$ 、 A_N 、 B_N 、 A_S 、 B_S を n 、 g 、 h 、 j 、 k 、 f とした。

$$u_c^2(X) = \left(\frac{(k-fg)}{(gj-h)} \right)^2 \cdot u^2(n) + \left(\frac{-(jk-fh) \cdot n}{(gj-h)^2} \right)^2 \cdot u^2(g) + \left(\frac{-(k-fg) \cdot n}{(gj-h)^2} \right)^2 \cdot u^2(h) + \left(\frac{-g \cdot (k-fg) \cdot n}{(gj-h)^2} \right)^2 \cdot u^2(j) + \left(\frac{-n}{(gj-h)} \right)^2 \cdot u^2(k) + \left(\frac{gn}{(gj-h)} \right)^2 \cdot u^2(f) \quad (3)$$

4. 研究成果

4.1 モデル廃 Sr 吸着材中 Sr 同位体の LA-ICP-MS による測定とその精度

天然同位体組成をもつ Sr イオンを吸着した Sr Resin (Fig. 2) 中の Sr 各同位体を LA-CP-MS によって測定した。得られた各同位体シグナルおよびシグナル比 ($^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 、 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ 、 $^{90}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$) の経時変化を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。なお、レーザー照射径 30 μm 、Laser power 30 %、パルス繰り返し率 2 Hz の条件で粒子 1 つをスポット測定しており、Fig. 3 と Fig. 4 は別の粒子の測定結果である。同位体存在度が小さい ^{84}Sr を除いては、30 秒間以上安定してシグナルが得られた。また、シグナル比 $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ および $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ については、ばらつきが小さく、1-5% の精度で同位体比を測定できることがわかった。IDMS では、最も安定したシグナル比が得られる $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ を測定するのが適していると判断された。

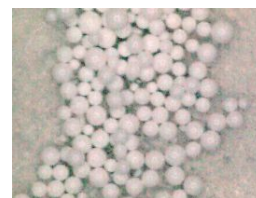


Fig. 2 Sr Resin (粒径: 100-150 μm)

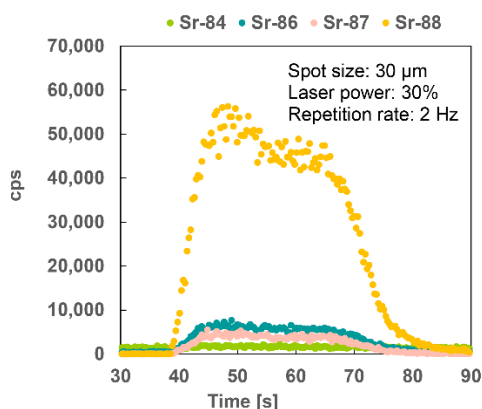


Fig. 3 LA-ICP-MS により得られた Sr Resin 中 Sr 同位体シグナルの時間変動

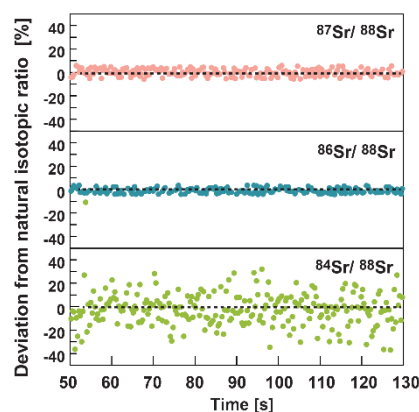


Fig. 4 LA-ICP-MS により得られた Sr Resin 中 Sr 同位体シグナル比のばらつき

4.2 ^{90}Sr を含む 2 種類の試料中の Sr 濃度および同位体組成の決定

溶液導入 ICP-MS において十分に測定可能な濃度範囲 ($> \text{ng/g}$) で ^{90}Sr を含む 2 種類の液体試料を用意し、それぞれ 0.32 M 硝酸で希釈して ICP-MS で測定した。各 Sr 同位体存在度を Table 1 に示す。S1 は、 ^{88}Sr と ^{90}Sr がほぼ同等の割合で存在し、 ^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr の寄与は極端に少なかった。一方、S2 は、天然の同位体組成に近く、 ^{90}Sr の同位体存在度は他の同位体よりも著しく低い値 (0.0003) となった。S1 および S2 中の Sr は検量線法に基づき概算し、それぞれ、およそ 1.20 ng/g および 2.12 ng/g という結果が得られた。S1 および S2 の同位体組成および Sr 濃度から、 ^{86}Sr 濃縮同位体をスパイクとして使用することを想定した際、試料とスパイクの混合質量比を適切に設定することで、LA-ICP-MS を用いる IDMS で ^{90}Sr 定量が可能であると推定された。

Table 1 ^{90}Sr を含む 2 種類の試料溶液中の Sr 同位体存在度実測値

	^{84}Sr	^{86}Sr	^{87}Sr	^{88}Sr	^{90}Sr
Sample 1 (S1)	0.0003	0.0010	0.0236	0.5302	0.4449
Sample 2 (S2)	0.0053	0.0940	0.0898	0.8106	0.0003

4.3 IDMS による ^{90}Sr 定量値の不確かさの評価

4.1 で得られた LA-ICP-MS による同位体比の測定精度と 4.2 で得られた ^{90}Sr を含む 2 種類の試料溶液中 Sr の同位体存在度実測値に基づき、 ^{86}Sr 濃縮同位体をスパイクとする IDMS によって ^{90}Sr の濃度を定量した場合の精度 (不確かさ) を推定した。LA-ICP-MS で得られる同位体比の測定精度を、S1 については、 $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$: 20 %、 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$: 8 %、 $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$: 20 %、 $^{90}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$: 3 %、S2 については、 $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$: 10 %、 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$: 5 %、 $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$: 5 %、 $^{90}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$: 15 %、混合体中 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ は 2.5 % とした。S1 および S2 の各同位体存在度の不確かさは、スパイク、試料、およびそれらの混合体は、式(1)に対応して Fig. 5 のように設定し、S1 および S2 中の Sr モル数 (X_1 、 X_2) の標準不確かさをそれぞれ評価した (Table 2, Table 3)。

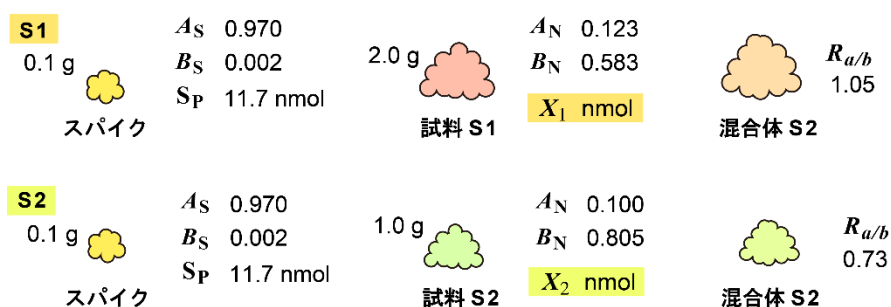


Fig. 5 S1 および S2 のスパイクと試料の混合体 (IDMS 測定用試料) の調製

試料中 Sr モル数の相対標準不確かさは、それぞれ S1: 5.7%、S2: 3.3% と算出され、マイナー同位体を含む同位体比ペアの測定精度が低くても、Sr モル数の不確かさには大きく影響しないことが示唆された。S1 では、シグナル比 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ ($R_{a/b}$) と S1 の ^{88}Sr の同位体存在度が主たる不確かさ要因である結果となった。一方、S2 では、 $R_{a/b}$ の不確かさの寄与が 80% 以上を占めた。また、S1 および S2 の ^{90}Sr 濃度とその相対標準不確かさは、それぞれ、42.4 ng/g (5.6 %)、0.63 ng/g (18 %) となり、LA-ICP-MS を用いる固体 IDMS によって ^{90}Sr は実務的に適用可能な範囲で定量できる見込みが得られた。

Table 2 S1 中の Sr モル数における不確かさと各不確かさ要因の寄与率

		値	相対標準不確かさ	不確かさ寄与率
X_1	試料中 Sr [mol]	2.37.E-08	5.7 %	
S_p	スパイク中 Sr [mol]	1.17.E-08	0.01 %	< 0.01 %
$R_{a/b}$	試料 + スパイクの補正済み同位体比	1.0308	2.5 %	30 %
A_N	試料中 ^{86}Sr 同位体存在度	0.1234	8.6 %	15 %
B_N	試料中 ^{88}Sr 同位体存在度	0.5825	3.9 %	55 %
A_S	スパイク中 ^{86}Sr 同位体存在度	0.9702	0.04 %	0.02 %
B_S	スパイク中 ^{88}Sr 同位体存在度	0.0021	14.15 %	0.01 %

Table 3 S1 中の Sr モル数における不確かさと各不確かさ要因の寄与率

		値	相対標準不確かさ	不確かさ寄与率
X_2	試料中 Sr [mol]	2.33.E-08	3.3 %	
S_p	スパイク中 Sr [mol]	1.17.E-08	0.01 %	< 0.01 %
$R_{a/b}$	試料 + スパイクの補正済み同位体比	0.7249	2.5 %	86 %
A_N	試料中 ^{86}Sr 同位体存在度	0.0974	6.1 %	7.8 %
B_N	試料中 ^{88}Sr 同位体存在度	0.8066	1.5 %	6.2 %
A_S	スパイク中 ^{86}Sr 同位体存在度	0.9702	0.04 %	0.02 %
B_S	スパイク中 ^{88}Sr 同位体存在度	0.0021	14.2 %	0.01 %

参考文献

- [1] Asai et al., Talanta 2015, 135, 41-49
- [2] Asai et al., Anal. Bioanal. Chem. 2019, 411, 973-983
- [3] Asai et al., Anal. Chem. 2020, 92, 3276-3284

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 浅井志保
2. 発表標題 難測定核種分析の負担軽減を目的とした レーザーアブレーション(LA)-ICP-MSの利用法
3. 学会等名 日本放射化学会第66回討論会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浅井志保
2. 発表標題 ICP-MSを用いた長寿命核種の定量分析
3. 学会等名 第59回アイソトープ・放射線研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浅井志保
2. 発表標題 Determination of long-lived radionuclides by ICP-MS for radioactive waste disposal in Japan
3. 学会等名 CCRI-CCQM Workshop on the Use of Mass Spectrometry in Radionuclide Metrology: Opportunities and Challenges（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 浅井志保
2. 発表標題 長寿命放射性セシウム ¹³⁵ Cs分析法の開発
3. 学会等名 第82回分析化学討論会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 今田未来, 堀田拓摩, 浅井志保, 半澤有希子, 斎藤恭一, 藤原邦夫, 須郷高信, 石森健一郎, 亀尾裕
2. 発表標題 Sr-90のその場分析のためのクラウンエーテル誘導体担持繊維の開発 安全なSr吸着操作のための硝酸代替試薬の検討
3. 学会等名 第18回放射線プロセスシンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	堀田 拓摩 (Horita Takuma) (20767678)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・福島研究開発部門 福島研究開発拠点 大熊分析・研究センター・技術・技能職 (82110)	
研究分担者	昆 慶明 (Kon Yoshiaki) (80709634)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・地質調査総合センター・主任研究員 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------