

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550073

研究課題名(和文)原子力緊急事態対応のための放射性ストロンチウム定量法の迅速化

研究課題名(英文)Rapid determination method of radioactive strontium for radiological emergency

## 研究代表者

上杉 正樹 (Uesugi, Masaki)

金沢大学・理工研究域・研究協力員

研究者番号：00622094

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：放射性ストロンチウム(Sr-89,Sr-90)は、福島第一原子力発電所事故において、汚染水に含まれたものが発電所港湾に漏洩し、海洋へ放出が続いている。本研究では、放射性ストロンチウムの迅速分析法の開発を目的とし、化学分離法と測定法について検討した。その結果、海水に適用できないとされてきた固相抽出ディスクの適用が可能となり、化学分離の時間を3.5時間に短縮することができた。また、液体シンチレーション測定において抽出シンチレーターの使用によりSr-89+Sr-90の直接測定を可能とし、迅速性と定量性を改善した。これにより、測定を含めた分析時間を1ヶ月から一日程度に短縮することができた。

研究成果の概要(英文)：Radiostrontium (Sr-89,Sr-90) in the waste water has been continuously released to the ocean from the port of Fukushima daiichi NPP after nuclear accident. A new method for the determination of radiostrontium in seawater samples has been developed for rapid monitoring of seawater. The concentration and purification steps of Sr, in combination with Sr Rad Disk which was not supposed to be applicable to seawater, allow seawater sample aliquot up to 1 L to be analyzed in 3.5 hours. The total Sr-89+Sr-90 activity is determined by liquid scintillation counting with extraction scintillator. The method is successful to reduce the analytical time including measurements from a month to a day.

研究分野：放射化学

キーワード：放射性ストロンチウム 迅速分析法 福島第一原発事故 リン酸塩沈殿法 液体シンチレーション Sr-Rad disk Sr-90 Sr-89

## 1. 研究開始当初の背景

原子力緊急事態において放射性物質による広域の汚染対策、特に、“環境放射線モニタリング”は、状況把握、放射線防護、事故からの復旧において不可欠である。本研究で対象としている Sr-89 と Sr-90 は骨に濃縮することから人体への影響が大きいとされ、汚染対策の着目核種となっている。福島第一原子力発電所の事故により原子炉内の核分裂生成物や核燃料物質が環境中に放出された。福島事故で放出された放射性ストロンチウムの影響は、陸域では放射性セシウムの 1000 分の 1 程度であることが分かったが、海域では放射性セシウムと同じ濃度水準の汚染水の放出と漏えいが続いており、監視を継続する必要があった。[1]

放射性ストロンチウム(Sr-89・Sr-90)は、共に β線を放出しないので、これらを定量するには自己吸収の少ない測定試料を調製して β線を測定しなければならない。また、β線は連続のスペクトルなので、複数の β線放出核種が存在する場合、それらの β線スペクトルは重なりあってしまうので核種の弁別はできない。そのため、化学分離は不可欠であり、合わせて測定における自己吸収などの補正も必要である。

放射性ストロンチウムの分析法として文部科学省の測定マニュアル(文部科学省放射能測定法シリーズ)が参照されるが、この方法では Y-90 の生成を待って測定をするため、試料の採取より分析結果の報告がなされるまで、1ヶ月以上を要する。すなわち、現在行われている分析手法は緊急時に適用できないので、化学分離法及び測定法の両面から迅速化に向けた改善が急務であった。[2-4]

これまで、国際的にいくつかの改善法が提案され、迅速化の検討もなされてきたが、それらの方法は放射能測定における測定器の性能、測定時間の制約、安定同位体の存在、濃縮法及び分離精製に要する技術的な問題などにより、必ずしも緊急事態において有効な方法ではなかった。特に、ストロンチウムの精製分離において共存するアルカリ土類金属との分離が課題であった。その他、現在の分析操作は高濃度の酸廃液や有害な有機廃液を生み出し、安全な手法とは言えない状況にあった。測定法においては、ガスイオン化検出器や液体シンチレーション検出器が一般的に使われるが、それぞれ自己吸収の補正や測定の安定性に課題があり、有効な改善策は無かった。[5]

## 2. 研究の目的

福島第一原子力発電所の事故に相応し、環境測定の現状を踏まえて、現実的かつ安全性が高く、他の環境試料にも応用可能な手法を探求する方針のもと、まず、海水を対象として化学分離と測定の両面から検討し、緊急事態に対応できる迅速法を開発することを目的とした。さらに、開発した方法を環境試料

分析、汚染水処理、食品分析などの分野に適用できるように検討を進めた。なお、迅速性として試料の採取後 1 日程度で定量結果が得られるようにすること、及び原子力発電所の事故では Sr-90 と同様に Sr-89 も放出されるので、Sr-90 と共に Sr-89 の定量にも対応することを目標として定めた。また、Sr-90 の子孫核種である Y-90 による Sr-90 の間接定量法についても検討することにした。

## 3. 研究の方法

放射性ストロンチウムを迅速に測定するには、ストロンチウムを精製分離して Sr-89 及び Sr-90 の β線を直接測定する方法と Sr-90 と平衡状態にある子孫核種の Y-90 の β線を測定する方法がある。本研究では、Sr-89 の定量も行うのでストロンチウムを分離測定する方法を優先することとした。対象試料は、緊急性の観点から海水を最優先し、順次生物や土壌試料に応用することとした。

### (1) 化学分離方法

迅速分析には、濃縮処理、精製分離、測定、化学回収率補正の各工程における課題を解決する必要があった。新技術の固相抽出ディスクの適用は有力な分離精製手段であり、迅速化のため積極的に導入することとした。ただし、Sr の交換容量が少なく、多量に陽イオンが共存すると化学回収率が低下するなどの妨害を受ける。そこで前処理濃縮の段階で沈殿分離法によりストロンチウムの精製を妨害する物質を除去する必要があった。本研究では水溶性の錯形成剤(クエン酸イオン)のマスクング効果を利用した化学分離を検討することにした。この際、分離条件の検討及び化学回収率測定には Sr-85 及び Y-88 トレーサーを用いた。

### (2) 測定方法

Sr-90 の β線(0.546 MeV)を直接測定するには自己吸収の影響が無視でき、β線スペクトルの情報が得られる液体シンチレーション法を採用した。この測定方法は測定試料の調製が簡単で、機器汚染対策にも優れているので緊急時対応の迅速測定に適している。また、放射性ストロンチウムの測定方法には、子孫核種の Y-90 の β線(2.28 MeV)を間接的に測定する方法があるが、これも液体シンチレーション法の適用が可能である。これまで液体シンチレーション法は、バックグラウンドが高いので濃度の低い試料の測定には使われてこなかった。一方で、ガスイオン化検出器による測定方法は、検出下限が低いのと、Y-90 を測定する際、妨害物質の除去が確実なため一般的に使われて来た方法である。しかし、この測定法は自己吸収の無い試料調製が必要なこと、β線スペクトルが得られないこと[6]及び Y-90 の生成に 2 週間以上の時間がかかることなど、迅速法には適さない。

### (3) 線スペクトル測定

Sr-89 の測定法として Sr-89、Sr-90、Y-90 の弁別定量のため、抽出シンチレータを用いた液体シンチレーション測定法について検討を進めた。なお、Sr-89 と Y-90 の測定について、海外では水中のチェレンコフ光を測定する方法が既に開発されているが、計数効率が 50% 程度であり、バックグラウンドの変動が大きい欠点がある。また、ガスフロー式線スペクトロメータ（ピコ）は、東京電力や一部の原発立地県に配備されており、有力な測定器ではあるが、操作性と性能はあまり良くない。

## 4. 研究成果

### (1) 放射性ストロンチウムの化学分離

我々は、福島第一原子力発電所の事故後、ただちに開発に着手し、濃縮処理にはリン酸塩沈殿法を適用することにより、Sr の精製に適用不能とされていた固層抽出ディスク法（3M 社：Sr Rad-disk）の適用を可能にした。

海水の分析においては、海水中に共存するイオンや安定ストロンチウムが多量に存在することもあり、陸水の定量方法は適用できない。本研究の検討結果に基づき、図 1 の分析スキームを構築した。この方法では、クエン酸イオンの錯形成力を利用し、まず pH の変化によってアルカリ金属元素及びマグネシウムをリン酸塩として沈殿分離し、次に Sr Rad-disk によってカルシウムとストロンチウムを分離する。さらに Sr Rad-disk からストロンチウムを溶離するため、少量の NaOH を加えたクエン酸溶液を用いる方法を検討し、最適条件の取得に成功した。この一連の手順によるストロンチウムの回収率は、約 80% であった。

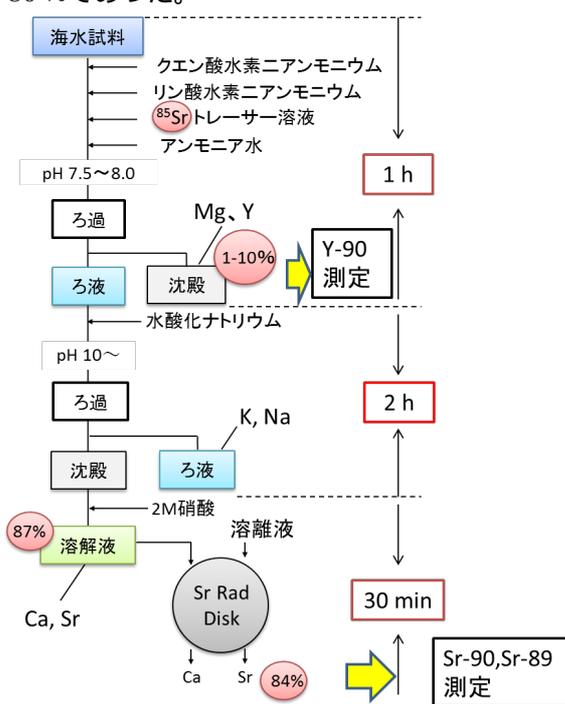


図 1 海水中のストロンチウム分離手順

また、福島海水試料を分析した結果から、Sr Rad-disk が海水に適用可能であることが実証された。分離時間は約 3.5 時間であり、分離時間を短縮することができた。ただし、海水の供試量は Sr Rad-disk の交換容量の制限から 1 L とした。

### (2) 測定

液体シンチレーション計数装置による測定方法に適した測定試料の調製方法として液状陽イオン交換体（HDEHP）をトルエンに溶解した抽出シンチレータを用いた。ここで、水溶液のストロンチウムをシンチレータに抽出する際の最適条件を求めた。この測定法により Sr-90 の即時定量及びクエンチング（消光）現象を低減できた。ストロンチウムを精製分離した後、Sr-90 の測定を繰り返したとき、Y-90 が生成してくる様子を図 2 に示す。なお、同一試料から Y-90 を逐次分離することにより Sr-90 + Sr-89 の定量と同時に Y-90 の定量値から Sr-90 の定量を行い Sr-89 を定量することが可能となった。なお、化学回収率の補正方法については Sr-85 トレーサーの添加により線測定の際に、線によるコンプトン電子が疑似計数を発生することが分かり、課題が残った。

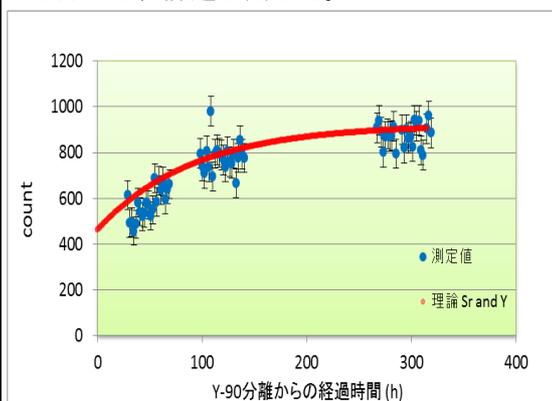


図 2 Sr-90 精製試料からの Y-90 の生成

### (3) 成果の国内外における位置づけ等

原子炉事故の終息・復旧までには、膨大な分析データが必要となることが考えられる。特に、環境汚染対策、炉水や炉内汚染物の処理対策において放出された放射性物質の定量と評価は重要である。すなわち、放射線防護、食品の安全、環境動態による安全評価などの分野で、今後、精度の高い分析結果が必要とされる。緊急事態発生後は、使用できる実験設備や器材の不足、測定器の種類と台数が限られるので、線量率測定に比較して放射性物質の濃度は重要視されなかった。しかし、事故の終息に向けて放射性物質のモニタリングは一段と重要性を増すことから、この分野への技術提供の意義は大きい。

#### 位置付け

環境放射能測定法として文部科学省の公定法があるが、緊急時に対応できる迅速法は整備されておらず、新しい分析法の提案が求

められている。また、福島第一原子力発電所から海域への放出は継続しており、放射性ストロンチウムの迅速分析法として利用されることを望む。

#### インパクト

迅速法の開発は、国際的に緊急課題であり、現在のところ、放射性ストロンチウムの直接測定法として国際的には、化学分離に8時間程度は必要であるとされている。我々は、これを4時間以内とした。これは、放射性イットリウムを用いたストロンチウムの間接測定による迅速法と比べても迅速性は劣らず、国際的にも最速の水準である。[6,7]

開発目標の迅速化については、1日で十分に分離、測定、解析までを行うことができる。堅牢性、安全性についても、特に複雑な操作を行わない上に、リン酸は廃液を希釈放出しても安全であると言える。

#### (4)今後の展望

福島事故において線を放出しない核種の定量には化学分離が必要不可欠のため十分な調査が行われているとは言いがたく、今後はこれらの核種の調査に重点が移るものと考えられる。すなわち分析方法の迅速化は汚染水対策や廃炉に向けた環境放射線モニタリングでは大きな課題である。

本研究では、放出が続いている福島原発港湾口の海水を対象としたモニタリングに適用できるように開発を急いだが、海水以外の環境試料にも適用できる部分が多々あるので、適用範囲を拡大していかねばならないと考えている。ただ、検討の中で生物試料への適用を試み、安定ストロンチウムの存在量が供試料の限界となることも分かったので考慮が必要である。開発した迅速分析法は、平常時のモニタリングには、検出下限値の点で性能が足りないが、緊急時対応(平常レベルの10~1000倍)には十分対応できる性能を有しているので緊急時の迅速法や放射性汚染水の測定法として発展が見込まれる。

#### <引用文献>

- [1] 原子力規制委員会、東京電力福島第一原子力発電所事故による環境モニタリング等データベース (<http://radioactivity.nsr.go.jp/ja/index.html>)
- [2] ISO-13160, Water quality-Strontium 90 and strontium89 Test methods using liquid scintillation counting or proportional counting, 2012
- [3] 文部科学省、放射性ストロンチウム分析法(昭和58年3訂)
- [4] 文部科学省、液体シンチレーションカウンタによる放射性核種分析法(平成8年改訂)
- [5] N. Vajda, C-K. Kim, Determination of radio strontium isotopes, A review of analytical methodology, Applied Radiation and isotopes, Vol. 68, 2010, pp. 2306-2326
- [6] S. L. Maxwell, B. K. Culligan, R. C.

Utsey, Rapid determination of radiostrontium in seawater samples, J. Radioana. Nucl. Chem., Vol. 298, 2013, pp. 867-875

[7] F. Heynen, E. Minne and S. Hallez., Empore™ strontium rad disks: validation procedure for strontium-90 analysis in radioactive waste, Radiochim. Acta, Vol.95, 2007, pp. 529-534

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

上杉正樹、渡辺良祐、横山明彦、中西孝、海水中Sr-90分析における濃縮法と測定法の検討、KEK Proceedings、査読有、2014-7巻、2014、pp. 300-305

〔学会発表〕(計 3 件)

上杉正樹、渡辺良祐、酒井浩章、横山明彦、原子力緊急事態対応のための放射性ストロンチウム定量法の迅速化、第16回環境放射能研究会、2015年3月9-11日、高エネルギー加速器研究機構(茨城県・つくば市)

渡辺良祐、上杉正樹、酒井浩章、横山明彦、液体シンチレーション測定を用いた海水中の放射性Sr迅速分析の検討、第58回放射化学討論会、2014年9月11-13日、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

渡辺良祐、上杉正樹、横山明彦、中西孝、海水中Sr-90分析における濃縮法と測定法の検討、第15回環境放射能研究会、2014年3月6-8日、高エネルギー加速器研究機構(茨城県・つくば市)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

上杉 正樹 (UESUGI, Masaki)  
金沢大学・理工研究域・研究協力員  
研究者番号: 00622094

### (2)研究分担者

中西 孝 (NAKANISHI, Takashi)  
金沢大学・学内共同利用施設・名誉教授  
研究者番号: 00019499

### (3)連携研究者

横山 明彦 (YOKOYAMA, Akihiko)  
金沢大学・理工研究域・教授  
研究者番号: 80230655

### (4)協力研究者

渡辺 良祐 (WATANABE, Yoshihiro)  
酒井 浩章 (SAKAI, Hiroaki)