

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340019

研究課題名(和文) マイクロ化学チップオンライン濃縮 ICP質量分析法による放射性ストロンチウムの定量

研究課題名(英文) Development of analytical method for strontium-90 using ICP-MS coupled with micro-total analysis system

研究代表者

田副 博文 (Tazoe, Hirofumi)

弘前大学・被ばく医療総合研究所・助教

研究者番号：60447381

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)：Sr-90は高収率で生成する核分裂副産物の一つである。ベータ線しか放出しないことから難分析核種とされている。福島第一原子力発電所事故においても長期に渡り、汚染水の分析や環境モニタリングが必要であり、簡便かつ迅速な分析技術の確立が望まれている。本研究ではマイクロ化学チップおよびトリプル四重極型ICP質量分析計を組み合わせたオンライン分析システムの構築を行った。クラウンエーテルによる液-液抽出をマイクロ化学チップ上で行うことで、最大50倍の濃縮、精製した。これを超音波ネブライザーを装備したICP質量分析計へと導入することで10 Bq/Lの検出限界でSr-90を分析することが可能となった。

研究成果の概要(英文)：Radioactive strontium (Sr-90) is one of the fission products in the nuclear reactor. Because of similarity in chemical behavior with Ca, Sr-90 should be continuously monitored in waste water and environment surrounding nuclear related facilities. However, Sr-90 is scarcely-measured radionuclide due to pure beta emitter. Easy and high sample throughput analytical method is required for the long-term assessment of the nuclear reactor in the Fukushima Daiichi Nuclear Power station. Novel analytical system has been developed in combination between the μ -total analysis system (μ -TAS) and triple quadrupole ICP mass spectrometer in this study. Sr can be concentrated 50 times by liquid-liquid extraction using crown-ether on μ -TAS. The coupling of μ -TAS with ICP-MS equipped with ultrasonic nebulizer reached to 10 Bq/L of LOD.

研究分野：分析化学

キーワード：放射性ストロンチウム 福島第一原子力発電所事故 マイクロ化学チップ ICP質量分析

1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所では汚染水浄化および貯水のために不断の努力が続けられているが、度重なる漏えい事故を繰り返し、国内外から高い関心と不安とともに注目されている。この汚染水対策と信頼回復のためには、分析信頼性・透明性の担保された徹底的な監視体制の確立が求められる。そのためには国あるいは電力会社関係者だけでなく、大学や研究機関の研究者による高精度の分析と両者の相互比較は不可欠である。

研究開始当初 2014 年の時点では、汚染水貯水タンクの中に貯留された汚染水は、放射性セシウムが除去されているが、ベータ線放出核種であるストロンチウム-90 (Sr-90) およびトリチウムが高濃度に残留していた。そのため、海洋への放出を行うことができず、陸上の貯水タンクへの保持し続けることとなる。しかし、この事実はストロンチウム-90 を詳細にモニタリングすることが汚染水漏えいの指標として非常に優れていることを示唆している。

環境モニタリングとして求められる要件は、核実験由来に比べ高濃度（たとえば炉規則告示濃度限度 30 Bq/L）ではあるが、試料取得日の翌日にはデータを報告することが必要とされる。化学分離による精製・計測ともに時間を要する放射化学分析ではこれに対応することは困難である。ICP 質量分析法は高い検出感度、迅速分析そして、さまざまな試料導入形式に対応するユーザビリティを兼ね備えている。感度の点では放射化学分析の後塵を拝しているものの、近年の技術的な革新により大幅な高感度化とアバダンス感度を得られ、分析時間は一試料当たり数分程度である。感度の点では試料導入形式の幅を活かし、HPLC のような試料の前濃縮システムとの連動による向上が可能である。本研究ではこれまで放射化学分析で培ったキレート樹脂濃縮による技術と ICP 質量分析法の利点を最大限に組み合わせる方法としてマイクロ化学チップを用いたオンラインでの濃縮法を試みる。

2. 研究の目的

最新の ICP 質量分析計 (Agilent8800) 単体で 1200 Bq/L 程度の検出感度を見込んでいる。そのため検出感度を炉規則告示濃度限度まで上昇させるためには 40 倍濃縮を行う必要がある。本研究ではさらにその 10 倍の感度を達成し、分析時間を 1 時間まで短縮することを目標とする。

3. 研究の方法

液 液抽出系の選択

溶媒抽出法を用いた Sr の分離法は数多く検討されており (例えば Raut et al. 2010)、クロロホルムやオクタノールあるいはこれらの混合液の有機相にクラウンエーテルを溶解し、キレート剤とする。Sr はこの環状

構造の中心に補足されて、キレートを形成する。クラウンエーテルの官能基により特性が多少異なり、ピクリン酸の共存により分配係数が増加することも知られている (Chuang and Lo, 1995)。一般的には高濃度の硝酸溶液から Sr を補足することができる。その後、Sr を希塩酸あるいは水で逆抽出する。これらの分配係数を決定するために分液漏斗による溶媒抽出を行う。通常、水試料の pH はほぼ中性であるため、抽出条件によっては大量の硝酸を添加する必要があり、できる限り低い硝酸濃度で高い分配係数を持つ、抽出が可能な試薬を選定する必要がある。また、マイクロ化学チップへの移行を円滑にするため、溶媒を充填した試験管から送液ポンプによって有機溶媒を試料溶液、精製用硝酸溶液、回収用水に順次循環させ、マイクロ化学チップを簡易的に模した実験系を作成する。この循環系内で Sr が抽出、逆抽出を連続的に繰り返すことで Sr は水溶液中へと濃集される。これらの実験は Sr の安定同位体を用いて行い、定量は ICP 質量分析計を用いる。

マイクロ化学チップの流路の設計・送液速度の検討マイクロ化学チップの使用に際しては

- (i) 試料原液と有機溶媒の接触流路
- (ii) 有機溶媒と硝酸溶液の接触流路
- (iii) 水と有機溶媒の接触流路

の 3 系統となる (図 1)。(i) は Sr の有機溶媒への抽出、(ii) は Sr の精製、(iii) は Sr の逆抽出を担う。それぞれの必要とされる抽出理論段数やキレート剤濃度、流速が決まるため の分配係数とも連携した検討が必要となる。

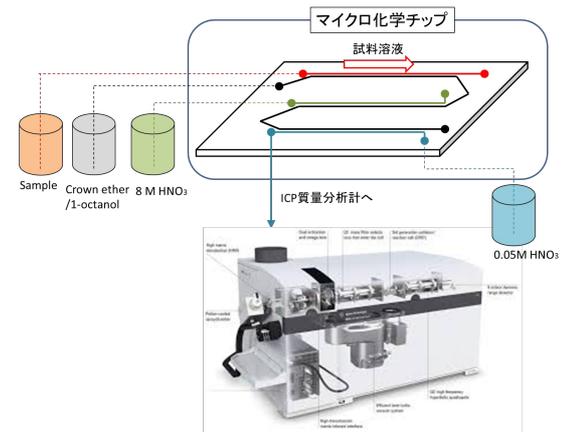


図 1 オンラインマイクロ化学チップ ICP 質量分析による放射性ストロンチウム分析の概念図

溶離液(iii)を直接 ICP 質量計へ導入するため液量が増加することは、測定濃度の低下に直結することとなる。そのため、他の溶液よりも流速を遅くし、効率良く逆抽出を行うことが不可欠です。それぞれの送液速度の最適化を行う。

ICP 質量分析計での分析最適化
質量分析では Sr-90 の干渉イオンとして

Zr-90 の妨害があげられるが、海水中に存在する Zr はごく微量(約 1ppt)であることから、その影響は小さい。さらにリアクションガスとして O₂ を導入することで ZrO⁺ イオン (m/z= 106) として分別することが可能である (Feuerstein et al., 2008)。Sr の分離精製に加え、高濃度の安定 Sr が共存する状況下での放射性 Sr の分析には影響が現れる可能性がある。海水中に安定 Sr が 8 ppm の濃度で存在するが、Sr の精製を行うことでその影響は増大する。通常 100 ppm を超えるマトリックス濃度での分析は感度や分析信頼性の低下を理由に実施しないが、分析対象はマトリックスである Sr と同元素であるためその影響は最小限であると期待される。通常の四重極型 ICP 質量分析計では高濃度の Sr-88 のピークの影響を m/z=90 においても無視できない可能性があるが、2 つの四重極を備え、高いアバundance感度を有する Agilent8800 においてはこの寄与を排除することが可能である。また、Sr 同位体比 (Sr-90/Sr-84) として測定することが困難な場合には、導入系での Sr-90 混合による自動化標準添加法による分析を行うことで、安定 Sr 濃度に関わらず、Sr-90 濃度の分析が可能である。ICP 質量分析計での安定 Sr の許容範囲、溶媒抽出による有機溶媒による妨害や試料導入系やイオン源であるプラズマの不安定化も懸念されており、有機物除去に関しても状況に応じて検討を行った。

4. 研究成果

抽出条件の決定

クラウンエーテルを用いた溶媒抽出によるストロンチウム精製法はすでに多数の論文で検討されており、これらの分析の再現をパイレックス製試験管を反応容器とした簡易的なフロー反応系を作成し、連続抽出を試みた。この結果、Sr 標準溶液から調整した試料では、90%以上の回収率が得られている。一方で土壌試料では 70%まで減少することが確認された。

一般的な溶媒抽出法ではハイマトリックス試料からでも高効率でストロンチウムを分離できることが確認されているが、試料量を数 mL 以下にまで減容するためには蒸発乾固を必要として、迅速性に書ける。そこで ICPMS に直接導入することができるマイクロ化学チップを用いたオンラインシステム構築を目指した検討を行った。特注加工で試作したマイクロ化学チップによるオフラインシステムでの分離を試みた。初期段階のマイクロ化学チップとして抽出・洗浄・逆抽出の3段階でそれぞれ個別にチップを作成し、製の試験を行った。この結果いずれの段階でも水相と有機相間の液分離が不十分で、相互に購入が見られ、流路の形状や送液速度の検討が必要であることが分かった。

四重極マスフィルターを2基搭載したアジレント社製 ICP 質量分析計 ICP-QQQ (Agilent

8800) により Sr-90 の分析条件の最適化を行った。通常の ICPMS では Zr-90 との同重体干渉を除去するために、化学分離に加え、質量分析計の最適化により検出限界を低減する。ICP-QQQ では1段目の四重極において質量電荷比 m/z=90 のイオンを選別する。ここで Sr-90 および Zr-90 をオクタポールリアクションセル中へと誘導する。セル中では微量に導入した酸素ガスと Zr+を反応させるマスシフトを行うことで後段の四重極により ZrO⁺ として Sr-90 の干渉を低減させることができた。この際の BEC が 6 ppq であり、放射能濃度としては 30 Bq/L に相当する。

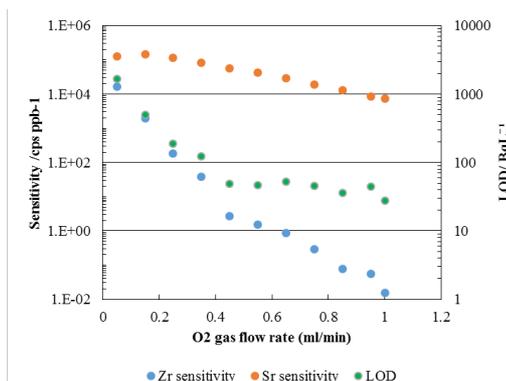


図2 Agilent 8800 ICP-MS を用いた酸素リアクションモードによる Sr および Zr の感度と 1ppb の Zr 共存下における Sr-90 の検出限界値

さらに高感度化と前処理の簡略化を達成するため、脱溶媒試料導入装置および脱溶媒試料導入機構付き超音波ネブライザの導入による効果を検討した。脱溶媒試料導入装置 (Aridus II, Teledyne CETAC 社) の導入によりプラズマへの導入効率の増加と酸化物・水素化物発生の抑制によるスペクトル干渉の低減を試みた。この結果、Sr-88 に対して約 8 倍の感度増加が見られた。

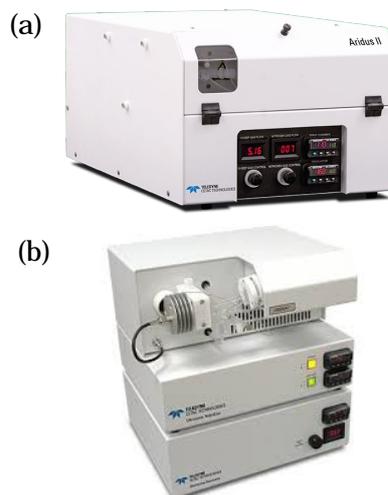


図3 脱溶媒試料導入装置 Aridus II および脱溶媒試料導入機構付き超音波ネブライザ U6000AT+の外観図

しかし、Aridus II の使用にあたっては分離精製後の溶離液量が 5mL 程度と質量分析に必要な液量に対して過剰であるため、加熱濃縮により減容し、酸溶媒に再溶解する作業が必要となる。これらの時間・作業工程の短縮とオンラインシステムとしての構築を行うため、脱溶媒試料導入機構付き超音波ネブライザ (CETAC U6000AT+, Teledyne CETAC 社) を導入し、その効果を検証した。CETAC U6000AT+ は超音波を用いた高い噴霧能力により試料導入効率を向上、さらに霧状の試料エアロゾルから水溶媒を揮発させることにより、感度の向上が期待された。しかしながら通常のネブライザーに対する感度と比較して 10 倍程度の感度向上に留まっている。このことから、Aridus II によって分析する方が分析手法全体の検出限界は低減することが可能である。一方で比較的高濃度あるいは要求される検出下限値が高い分析試料については連続的に効率良く分析するために U6000AT+ を持ちることが有効であり用途や試料濃度に応じた使い分けが必要である。

マイクロ化学チップを用いて 50 倍の前濃縮を行い、直接超音波ネブライザを接続した ICP 質量分析計に導入することで 10 Bq/L の検出限界を得ることが可能となった。この値は炉規則告示濃度限度とされる 30 Bq/L を下回ったが、当初の目標とする 3 Bq/L には到達しなかった。一方で、オフラインシステムとして極微量まで濃縮し、脱溶媒システムによる導入を行うことで最も低い検出限界値 2 Bq/L に到達することが可能であった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 10 件)

1. Wakaki, S., Obata, H., Tazoe, H. and Ishikawa, T. (2017) Precise and accurate analysis of deep and surface seawater Sr stable isotopic composition by double-spike thermal ionization mass spectrometry *Geochemical Journal*, 51, in press, 査読有
2. Tazoe, H., Obata, H., Tomita, M., Namura, S., Nishioka, J., Yamagata, T., Karube, Z., and Yamada, M. (2017) Novel method for low level Sr-90 activity detection in seawater by combining oxalate precipitation and chelating resin extraction. *Geochemical Journal*. 51 1-5 , 査読有
3. Hain, K., Faestermann, T., Fimiani, L., Golser, L., Gómez-Guzmán, J., Korschinek, G., Kortmann, F., von Gostomski, C.L., Ludwig, P., Steier, P., Tazoe, H., and Yamada, M. (2017) Plutonium Isotopes ($^{239-241}\text{Pu}$) Dissolved in Pacific Ocean Waters Detected by Accelerator Mass Spectrometry: No Effects of the Fukushima

Accident Observed. *Environmental Science and Technology*, 51 (4), 2031-2037, 査読有

4. Tazoe, H., Obata, H., Yamagata, T., Karube, Z., Nagai, H. and Yamada, M. (2016) Determination of strontium-90 from direct separation of yttrium-90 by solid phase extraction using DGA Resin for seawater monitoring. *Talanta*, 152 219-227, 査読有
 5. Mashio, A.S., Obata, H., Tazoe, H., Tsutsumi, M., Ferrer Santos, A. and Gamo, T. (2016) Dissolved platinum in rainwater, river water and seawater around Tokyo Bay and Otsuchi Bay in Japan. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 180, 160-167, 査読有
 6. Yang, G., Tazoe, H. and Yamada, M. (2016) ^{135}Cs activity and $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ atom ratio in environmental samples before and after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *Scientific Reports* 6, 24119, 査読有
 7. Yang, G., Tazoe, H. and Yamada, M. (2016) Rapid determination of ^{135}Cs and precise $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ atomic ratio in environmental samples by single-column chromatography coupled to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 908, 177-184, 査読有
 8. Yang, G., Tazoe, H. and Yamada, M. (2016) Determination of ^{236}U in environmental samples by single extraction chromatography coupled to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry *Analytica Chimica Acta* 944, 44-50, 査読有
 9. D.-J. Kang, H. Tazoe, M. Yamada and Y. Ishii, Differences in Remediation Effect of ^{137}Cs in Napiergrass (*Pennisetum purpureum* Schum.) under Different Land-Use Soil and Cutting Frequency Conditions. *Water, Air, & Soil Pollution* 225, 1-10, 2014, 査読有
 10. H. Tazoe, T. Yamagata, H. Obata and H. Nagai, Determination of picomolar beryllium levels in seawater with inductively coupled plasma mass spectrometry following silica-gel preconcentration. *Analytica Chimica Acta* 852, 74-81, 2014, 査読有
- 〔学会発表〕(計 16 件)
1. Tazoe H., Yamagata T, Karube Z & Yamada M., Development of Automated Separation System for Determination of Strontium-90 in Soil and Fish Bone Samples. Goldschmidt conference, Pacifico Yokohama (Yokohama, Japan) 2016/6/26-7/1. poster presentation

2. Takuya Hara, Hirofumi Tazoe, Hajime Obata, Toshitaka Gamo, Distributions of neodymium isotopic composition and rare earth elements concentrations in the surface water of the North Pacific Ocean, the Bering Sea and the Chukchi Sea, AOGS 13th Annual Meeting, China National Convention Centre (Beijing, China) 2016/7/31-8/5, poster presentation
 3. 田副 博文, 山形 武靖, 苅部 甚一, 山田 正俊 DGA レジンを用いた環境中放射性ストロンチウムの分析, 第 25 回環境化学討論会, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市) 平成 28 年 6 月 8 日 (水) ~6 月 10 日 (金)
 4. 田副 博文, 山形 武靖, 永井 尚生, 小畑 元, 北太平洋における北緯 47 度および東経 150 度横断観測による Nd 同位体比分布 日本海洋学会, 鹿児島大学 (鹿児島県鹿児島市) 平成 28 年 9 月 12 日~9 月 14 日
 5. 田副 博文, 山田 正俊, 耐強酸および耐フッ化水素酸仕様の自動固相抽出システムの開発, 日本地球化学会, 大阪市立大学 (大阪府大阪市) 平成 28 年 9 月 14 日~9 月 16 日
 6. 早川耕平, 田副博文, 山田正俊, 生体試料を指標とした福島県請戸川における放射性ストロンチウムの経年変動, 第 18 回「環境放射能」研究会, 高エネルギー加速器研究機構 (茨城県つくば市) 平成 29 年 3 月 14 日~3 月 16 日
 7. 立崎凌之, 田副博文, 山田正俊, 福島原発事故により放出された放射性セシウムの請戸川流域における濃度分布と存在形態の解析, 第 18 回「環境放射能」研究会, 高エネルギー加速器研究機構 (茨城県つくば市) 平成 29 年 3 月 14 日~3 月 16 日
 8. 本間あかり, 田副博文, 山田正俊, 誘導結合プラズマ質量分析法を用いた福島原発事故関連生体試料中の放射性核種の定量, 第 18 回「環境放射能」研究会, 高エネルギー加速器研究機構 (茨城県つくば市) 平成 29 年 3 月 14 日~3 月 16 日
 9. 楊国勝, 田副博文, 山田正俊, Apply a novel technique to measure ^{236}U rapidly in the soil contaminated by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP) accident using single extraction chromatography combined with triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry, 第 18 回「環境放射能」研究会, 高エネルギー加速器研究機構 (茨城県つくば市) 平成 29 年 3 月 14 日~3 月 16 日
 10. 苅部甚一, 鈴木貴大, 川上拓磨, Park Soeun, 上田仁, 中里亮治, 鈴木仁根, 加藤健一, 田副博文, 田中敦, 避難指示区域内の渓流域における福島第一原子力発電所事故由来の放射性ストロンチウムの分布, 第 51 回日本水環境学会年会, 熊本大学 (熊本県熊本市) 平成 29 年 3 月 15 日~3 月 17 日
 11. Tazoe, H., Yamagata, T., Obata, H. and Nagai, H. Determination of Picomolar Beryllium in Seawater with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry After Silica-gel Preconcentration. Asia Oceania Geosciences Society, Sapporo, 2014, Hokkaido University (Spporo, Hokkaido) Poster presentation.
 12. 田副 博文 「キレート樹脂を用いた環境試料中の放射性ストロンチウム分析法」 青森県環境放射線研究会 弘前大学(青森県弘前市) 平成 26 年 12 月
 13. 田副 博文 分析化学と化学分析の青森フォーラム 2014 「キレート樹脂を用いた環境試料中の放射性ストロンチウム分析法」 日本分析化学会東北支部青森地区講演会 弘前大学 (青森県弘前市) 平成 26 年 11 月
 14. 田副博文 放射能汚染とその分析の現状 ~放射性ストロンチウム分析法の迅速化~ 環境化学討論会自由集会 京都大学 (京都府京都市) 平成 26 年 5 月
 15. 田副博文, 山形武靖, 小畑元 DGA レジンを用いたイットリウム迅速分離によるストロンチウム-90 の定量 土壌および水試料への適用 - 環境化学討論会, 京都大学(京都府京都市) 平成 26 年 5 月 ポスター発表
 16. 田副博文, 山形武靖, 辻田一樹, 永井尚生, 小畑元, 山田正俊, 福島第一原発近海の放射性ストロンチウムの分布 日本地球化学会, 富山大学 (富山県富山市) 平成 26 年 9 月 口頭発表
- 〔図書〕(計 0 件)
- 〔産業財産権〕
- 出願状況 (計 0 件)
- 名称 :
 発明者 :
 権利者 :
 種類 :
 番号 :
 出願年月日 :
 国内外の別 :
- 取得状況 (計 0 件)
- 名称 :
 発明者 :
 権利者 :
 種類 :
 番号 :
 取得年月日 :
 国内外の別 :
- 〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田副 博文 (TAZOE Hirofumi)

弘前大学, 被ばく医療総合研究所, 助教

研究者番号: 60447381

(2) 研究分担者

該当なし ()

研究者番号:

(3) 連携研究者

該当なし ()

研究者番号:

(4) 研究協力者

該当なし ()