

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：11601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870083

研究課題名(和文)カスケード濃縮分離内蔵型ICP-MSによる放射性ストロンチウムの飛散調査

研究課題名(英文) Investigation of radioactive strontium despersion using cascade preconcentration and separation system built-in ICP-MS method

研究代表者

高貝 慶隆 (Takagai, Yoshitaka)

福島大学・共生システム理工学類・准教授

研究者番号：70399773

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：福島第一原子力発電所事故によって飛散した放射性ストロンチウム90を金属酸化反応とラボオンバルブに基づくオンラインキレートカラム濃縮分離を組み合わせた高周波誘導結合プラズマ質量分析計により定量した。この方法により、Sr-90に対して、100万倍以上の過剰な濃度で含まれている天然のZr-90などの同重体の影響を除去できた。

研究成果の概要(英文)：Radioactive strontium-90 scattered by TEPCO fukushima daiich nuclear power plant accident was specifically quantified by conventional inductively coupled plasma quadrupole mass-spectrometry (ICP-QMS) preceded by on-line chelate column separation (based on lab-on-valve) and oxygen reaction (designated the cascade step). The proposed system overcomes the isobaric interference of Zr-90, whose soil concentration exceeds that of Sr-90 by more than six orders of magnitude. In addition, the system requires no ultimate mass spectrometry or radioactive Sr-90 standards.

研究分野：分析化学

キーワード：ICP-MS 東京電力福島第一原子力発電所事故 放射性ストロンチウム カスケード濃縮分離 Sr-90 濃縮

1. 研究開始当初の背景

東京電力福島第一発電所(以下、原発と略記)事故からの復旧は、日本の優先すべき課題の一つである。しかし、未だ汚染状況が不明瞭な⁹⁰Sr等の核種【⁹⁰Sr: 骨肉腫(癌)発症の原因物質】の存在が、風評被害等の要因となり、我々は、測定を通して住民の不安を払拭しなければならない。

γ 線核種の定量は、Ge半導体検出器やNaI検出器を用いて容易に測定できる。しかしながら、 β 線核種である⁹⁰Srの公定分析法(ミルキング法)は、⁹⁰Srを分離して放射平衡を待つために、分析時間が1ヵ月かかる。また、放射性元素を計測する際は、そのRI標準溶液が必要であり、放射線業務を行わない一般の分析事業所ではRI取り扱いに規制を受けるため、市民からの強い測定の要望に反して分析が進まない。この点からも、緊急事態において一般分析事業所でも分析できる測定手法が必要であった(文部科学省、研究開発プラットフォーム委員会 先端計測分析技術・機器開発小委員会(第4回), 2011)。

この課題に対して、震災前より質量分析(MS)法の利用が試みられてきたが(Chemistry and Analysis of Radionuclides, Wiley-VCH (2011)), 加速器質量分析法(AMS)や表面電離型質量分析法(TIMMS)等の大型MSの使用は、設備投資にかかる高額な費用面から国内設置数も少なく、汎用的ではなかった。

その一方で、高周波誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)は、pptレベルの金属元素の多元素同時定量や多検体連続分析に優れた汎用機器である。しかしながら、他のMSと同様に、環境中の⁹⁰Srを分析するためには以下のような課題があった(Inorganic Mass Spectrometry, Wiley (2007))。

(課題1) 過剰に含まれる同重体(⁹⁰Zr)との分離

(課題2) 放射平衡(⁹⁰Yとの)における速度論

(課題3) 検出感度が乏しい【必要感度→⁹⁰Sr: 20 Bq/kg = 4 ppq】

そこで、本研究では『濃縮分離機構が異なる手法を2つ以上連結させて試料濃度を飛躍的に濃縮分離させるカスケード型濃縮分離法(高貝慶隆, 分析化学(総合論文), in press (2012).)』を応用して、これまで分析装置外で行っていたカスケード型の濃縮分離を、装置内にビルトインしてカスケード型濃縮分離を自動的に行うICP-MSの開発を試みることにした。

2. 研究の目的

本研究は、放射性ストロンチウム(⁹⁰Sr)分析に特化した高周波誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)システムを開発し、福島県下の⁹⁰Sr汚染状態を解明することである。⁹⁰SrのICP-MS分析において、最も困難な「同重

体分離」、「放射平衡」、「検出感度」の問題を、「装置内酸化反応」と「カラム濃縮分離」をカスケード型に配置することで解決し、⁹⁰Sr標準溶液を使用しない誰もがができる分析手法を構築することが目的である。測定の自動化により、分析の高速化、放射線防護、核種の誤認識防止を同時に達成できることを目標とする。

3. 研究の方法

本研究では、カスケード濃縮分離内蔵型ICP-MSシステム、すなわち、「装置内酸化反応」と「カラム濃縮分離」をICP-MS装置内でカスケード型に連結した測定システムを完成させ、福島県の⁹⁰Sr広域環境調査(土壌・海底土・海水)を行うために、下記の3項目を検討した。

(1) カスケード濃縮分離内蔵型ICP-MS法の諸条件最適化と環境要因の検証

(2) 管理区域内における⁹⁰Sr標準溶液を用いた分析性能の検証

(3) 福島県広域土壌ならびに海底土の分析と汚染マップの作製

4. 研究成果

(1) カスケード濃縮分離内蔵型ICP-MS法の諸条件最適化と環境要因の検証

装置の主要部4カ所の諸条件の検討を行った。まず、試料処理においては、マイクロウェーブ分解装置を用いて、様々な条件下で土壌・海底土からの溶出・回収率の検討を行った。その結果、良好な回収率で試料を分解することができた。また、オンラインカラム濃縮では、濃縮倍率、他元素除去率を求めた。その際に、試料分解液の酸濃度の影響、ならびに、試料含有の大過剰なCa, Fe等の元素、放射化学分析において誤認識の懸念がある放射性PbやBa等の元素の除去を詳細に検討した。その結果、高濃度の他元素が含まれている場合でも良好なSr回収率が得られた。また、カラム充填剤の粒径、カラム長、順送またはバックフラッシュの濃縮効果、耐圧条件、繰り返し分析等を検討した。その結果、順送・逆送のいずれにおいても可能であった。また、装置内でのスペクトル干渉除去では、これまでの知見を元に、ガスの種類(O₂及びN₂O)とガス量の検討を行い、最適値を算出した。安定同位体と放射性同位体のピーク強度比を計測して、安定同位体(⁸⁸Sr)からマスバイアス補正した⁹⁰Srの検量線を作製することができた。最終的に全体を通して、標準土壌を使用して添加回収実験を行った。他元素除去率、濃縮倍率、分析感度、繰り返し再現性などを求め、良好な結果が得られた。実試料である土壌、海水、海底土を分析し、環境要因が分析値に与える影響を検証した。その結果、土壌や海底土では分析値に弊害を与えなかった。土壌や

石灰岩中の過剰 Ca, Ba の影響も検討したが、検討した試料では特段問題がなかった。

(2) 管理区域内における ^{90}Sr 標準溶液を用いた分析性能の検証

RI管理区域において ^{90}Sr 標準液を使用し*、検出感度や公定法(ミルキング法)との比較に関する検討を行った。放射性の同重体(^{90}Sr , ^{90}Y , ^{90}Zr)の除去率と ^{90}Sr の検出下限値を求めた。その結果、10 mL の試料導入時における検出下限値(3 σ)は、土壌濃度で約 5 Bq/kg (重量濃度換算: 0.9 pg/kg)、溶液濃度で約 3 Bq/L(0.5 ppq)であった。*放射性同位体の取扱いについては、日本原子力研究機構(JAEA)の管理区域内で実施した。 ^{90}Sr 高濃度汚染土(福島県大熊町)を使用して、本法と公定法を比較検証した。

(3) 福島県広域土壌ならびに海底土の分析と汚染マップの作製

福島県内の比較的放射線量の高い120箇所から採取した土壌試料を分析した。分析結果から、 ^{90}Sr 汚染マップの作成を行うことを計画していたが、検出下限値 5 Bq/kg ではほとんどの地域で検出されなかった(2ヶ所において検出された)。言い換えるならば、閾値 5 Bq/kg のレベルでの汚染は確認できなかった。また、海底土に関しては、震災後に採取・保管している海底土を用いて分析を行った。海底土は、海洋研究開発機構が採取したものをを使用した。分析の結果、その海底土からは ^{90}Sr は検出されなかった。

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 5 件)

1. Y. Takagai, M. Furukawa, Y. Kameo, K. Suzuki, Analytical Methods, 6(2), 355-362 (2014). (査読有) “Sequential Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass-spectrometric Quantification of Radioactive Strontium-90 Incorporating Cascade Separation Step for Radioactive Contamination Rapid Survey”
2. 高貝慶隆, 古川 真, ふんせき, 10, 551-554 (2014). (査読無) “高周波誘導結合プラズマ質量分析法による東京電力福島第一原子力発電所事故にかかわる環境試料中の ^{90}Sr 分析”
3. Y. Takagai, Y. Kameo, K. Suzuki, M. Furukawa, Perkin-Elmer Inc. Application Brief, No.011824_01 (2014). (査読無) “Measurement of ^{90}Sr by Preconcentration/Matrix Separation and Reaction Cell ICP-MS”

4. Y. Takagai, M. Furukawa, Asian Environmental Technology, published on the issue of 03rd Sep, pp.8-9 (2014). (査読無) “Introduction of Isotope Ratio Analyses of ^{235}U and ^{238}U Nuclide in the Soil Using ICP-MS and Microwave Digestion — Wide-Area Soil Survey Related to the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident”
5. 高貝慶隆, 古川真, 亀尾裕, 鈴木勝彦, Isotope News, 721, 2-7 (2014). (査読無) “ICP 質量分析法による放射性ストロンチウム (^{90}Sr) の迅速分析とその適用事例”。

〔学会発表〕(計 10 件)

1. 松枝誠, 古川真, 亀尾裕, 鈴木勝彦, 高貝慶隆, “カスケード型誘導結合プラズマ質量分析計の機能化による淡水試料中の放射性ストロンチウム分析”, 日本化学会第 95 回春季年会(千葉, 日本大学理工学部) 2015.03.28.
2. 高貝慶隆, 福島第一原子力発電所事故に向き合う地元化学者の取り組み—分析を通して見る未来と障壁—, 日本化学会北海道支部北見地区講演会(北海道, 北見工業大学), 2015.1.13.
3. 高貝慶隆, “福島第一原子力発電所廃止措置に向けた研究教育に対する福島大学の取り組み”, 第 5 回南東北原子力シンポジウム(コラッセ福島, 福島), 2014.11.13.
4. 紺野慎行, 高貝慶隆, “海水中 Sr-90 の短時間定量を目的とする鉄-バリウム共沈グロスベータ計測法”, 環境放射能除染学会第 3 回研究発表会・国際シンポジウム(福島, 郡山市民文化センター) 2014.07.03.
5. M. Furukawa, Y. Takagai, Y. Kameo, K. Suzuki, Isotope Ratio Analysis of ^{235}U and ^{238}U Nuclide Using a Microwave Digestion Associated with ICP-MS and the Soil Survey Related to Fukushima Daiichi Nuclear Disaster, Pittsburg Conference & Exposition 2014 (Chicago, USA), 2014. 3. 6.
6. Y. Takagai, M. Furukawa, Y. Kameo, K. Suzuki, K. Tanaka, Quantification of Radioactive Strontium-90 Using ICP-QMS with On-Line Serial Separation and its Application to Radioactive Contamination Survey, Pittsburg Conference & Exposition

2014 (Chicago, USA), 2014. 3. 2

7. 高貝慶隆, 古川真, 亀尾裕, 鈴木勝彦, “オンライン濃縮-酸素リアクションの連続自動前処理システムによる放射性ストロンチウム90のICP-MS分析法と福島第一原子力発電所事故に関わる広域土壌調査”, 日本分析化学会第62年会(大阪, 近畿大学東大阪キャンパス)2013. 9. 12.
8. 高貝慶隆, 古川真, 亀尾裕, 鈴木勝彦, “ICP-QMSによる福島第一原子力発電所事故に関わる土壌中90Srモニタリング”, 第22回環境化学討論会 夜間自由集会 ストロンチウム90 WG (東京農工大, 府中) 2013.8.1 [招待講演]
9. 高貝慶隆, 古川真, 亀尾裕, 鈴木勝彦, “ICP-QMSによる放射性ストロンチウム(⁹⁰Sr)のためのカスケード分離型システムと福島第一原子力発電所事故に関わる⁹⁰Sr飛散調査への応用”, 環境放射能除染学会第2回研究発表会(タワーホール船堀, 東京) 2013.6.5 [招待講演]
10. 高貝慶隆, 古川真, 亀尾裕, 石森健一郎, 鈴木勝彦, “放射性ストロンチウムのカスケード濃縮分離内蔵型ICP-MSの開発と福島第一原子力発電所事故に関わる土壌調査のための実証実験”, 第73回日本分析化学会討論会(函館, 北海道大学函館キャンパス) 2013.5.19

〔図書〕(計 1件)

(分担執筆)高貝慶隆, 古川真, 亀尾裕, 鈴木勝彦, “第5章第7節 「ICP-QMSによる放射ICP-QMS性ストロンチウム(⁹⁰Sr)の分析とその応用”, pp385-392 (2014), 藤本登 企画編集, 技術情報協会, “放射性物質の吸着・除染および耐放射線技術における材料・施工・測定の新技術”.

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1件)

名称: ストロンチウム 90 の分析方法および分析装置

発明者: 高貝慶隆, 古川真, 亀尾裕, 鈴木勝彦

権利者: 福島大学, (株)パーキンエルマージャパン, (独)海洋研究開発機構

種類: 特許

番号: 特願 2013-228690

出願年月日: 2013年11月1日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.takagai-lab.com>

6. 研究組織

(1)研究代表者

高貝 慶隆 (TAKAGAI Yoshitaka)

福島大学共生システム理工学類、准教授

研究者番号: 70399773