

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K07019

研究課題名（和文）廃Cs吸着材中Cs-135のレーザーアブレーションICP-MSによる迅速定量法

研究課題名（英文）Rapid measurement of Cs-135 in used Cs adsorbents with laser ablation ICP-MS

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） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：福島第一原子力発電所の汚染水処理に使用された廃Cs吸着材を処分するには、主要な放射線源であるCs-137だけでなく長寿命核種Cs-135の放射能評価も必要となる。Cs-135の定量にはICP-MSが用いられるが、通常、液体試料のみに対応しているため、Csの溶出処理が不可欠となる。ところが、廃Cs吸着材の線量が高く取り扱いが困難であることに加え、Csイオンが廃Cs吸着材から溶出しにくく、実測は容易ではない。本研究では、廃Cs吸着材中CsのCs-135 /Cs-137をLA-ICP-MSにより溶出操作なしで測定し、Cs-137の線測定結果を乗じてCs-135を定量する方法を開発・実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で提案するLA-ICP-MSを用いるCs-135定量法は、数mgの廃Cs吸着材中のCs-135 /Cs-137と、工程管理分析で定常的に得られるCs-137の放射能測定結果から、吸着塔に保管されたCs-135の総放射能量を知ることができ、また、原理も操作も単純であり、分析現場への導入障壁が小さい。したがって、本方法の適用により、作業者の負担や分析コストの大幅な低減を期待できる。

研究成果の概要（英文）：The long-term safety assessment of spent Cs adsorbents produced during the decontamination of radiocesium-containing water at the Fukushima Daiichi nuclear power plant requires one to estimate their Cs-135 content prior to final disposal. Cs-135 is usually quantified by ICP-MS, which necessitates the elution of Cs from Cs adsorbents. However, this approach suffers from the high radiation dose from Cs-137. To address this challenge, we herein employed laser ablation ICP-MS for direct quantitation of Cs-135 in Cs adsorbents and used a model Cs adsorbent prepared by immersion of a commercially available Cs adsorbent into radiocesium-containing liquid waste to verify the developed technique. The use of the Cs-135 /Cs-137 ratio and Cs-137 radioactivity obtained by gamma spectrometry achieved simple and precise quantitation of Cs-135.

研究分野：無機質量分析

キーワード：Cs-135 レーザーアブレーション ICP-MS 汚染水 Cs吸着材

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では、汚染水処理で使用された廃セシウム (Cs) 吸着材が大量に発生している。この廃 Cs 吸着材中には、主要な放射能汚染源である ^{137}Cs だけでなく長寿命核種である ^{135}Cs も存在している。 ^{135}Cs の半減期は 230 万年であり、長期間放射線を放出し続けるため、処分の際には放射能量の正確な評価が不可欠となる。 ^{135}Cs は、非破壊測定が可能な ^{137}Cs とは異なり、廃 Cs 吸着材から Cs を溶出させ測定する必要があるが^[1]、Cs イオンが吸着材へ強く保持され溶出が現実的でないことに加え、 ^{137}Cs による線量が高く取扱いが困難であり、現状では、放射能量の評価は進んでいない。

2. 研究の目的

本研究では、溶出操作なしで Cs 吸着材試料を直接測定できるレーザーアブレーション (LA) -ICP-MS を適用し、 ^{135}Cs の迅速・確実な分析法を確立することを目的とした (図 1)。本方法の妥当性は、核分裂性 Cs (^{133}Cs , ^{134}Cs , ^{135}Cs , および ^{137}Cs) を含む汚染水試料 (以下、汚染水試料) に市販の Cs 吸着材 (Cs Resin, Eichrom Technologies) を浸漬し、モデル廃 Cs 吸着材を作製して実際に LA-ICP-MS で測定することによって検証した。

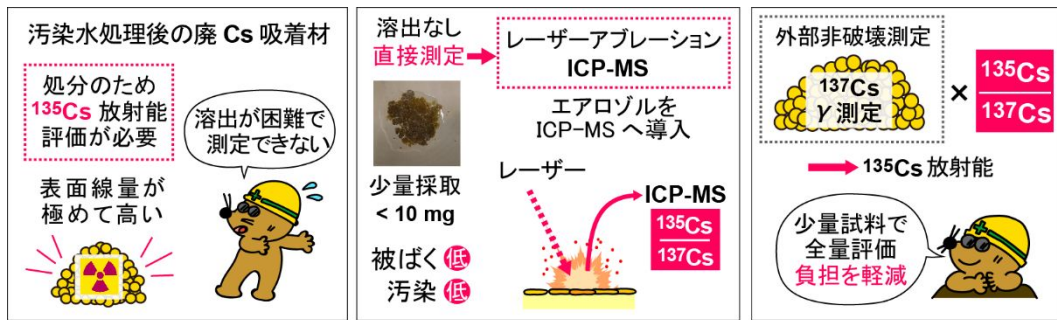


図 1 レーザーアブレーション ICP-MS を利用した迅速・確実な ^{135}Cs 定量法

3. 研究の方法

本研究では、まず、非放射性 Cs 標準液を用いて Cs 濃度既知の模擬汚染水試料を作製し、Cs Resin を浸漬させ、LA-ICP-MS 測定に適した試料調製法および測定条件について検討した。試料の調製手順を図 2 に示す。つぎに、施設から採取した汚染水試料を化学分離 (図 3) し、Cs 同位体およびスペクトル干渉要因となる Ba 同位体の各濃度を ICP-MS (溶液導入) によって測定した。最後に、妥当性検証のため、値付けした汚染水試料に Cs Resin を浸漬させてモデル廃 Cs 吸着材を作製し、LA-ICP-MS (LA: NWR 213, ICP-MS: Agilent 7700) で $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ を測定した。 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ は、 m/z 135 および 137 の各時間分解シグナルからブランク分を差し引いた正味の計数率を使って算出^[1,2,3]し、5 回測定の平均値を最終値とした。 ^{137}Cs 放射能は、Ge 半導体検出器 (ORTEC, GMX30P4-70) により定量した。なお、Cs Resin は、ニッケルフェロシアン化物 (potassium nickel hexacyanoferrate、以下、K_{Ni}FC) を基本骨格とする無機イオン交換体を造粒した吸着材であり、K_{Ni}FC が Cs イオンを選択的に捕捉する。福島第一原子力発電所内の汚染水処理設備においても類似構造をもつ材料が利用されていることから、Cs Resin により、実際の廃 Cs 吸着材への本方法の適用性を評価できると考えた。

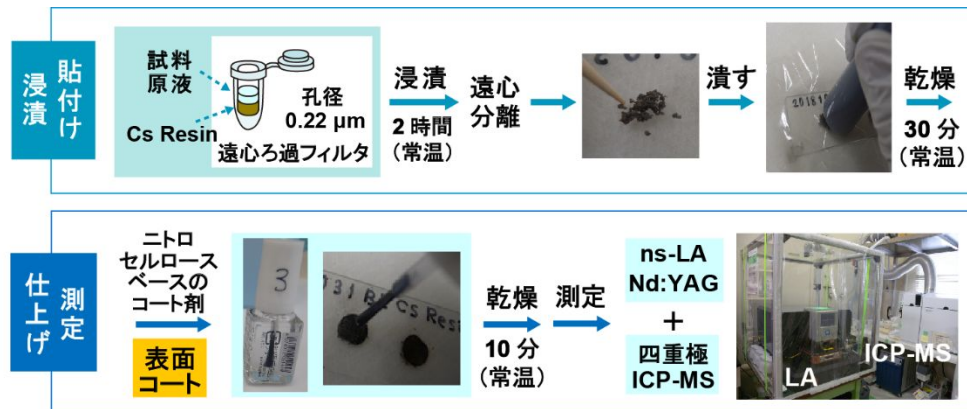


図 2 LA-ICP-MS 測定用試料の調製方法

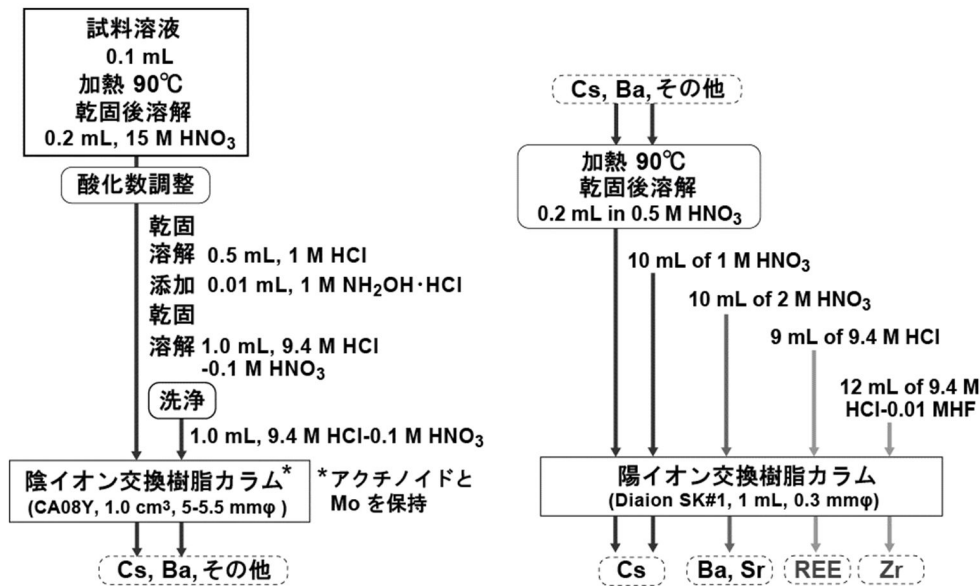


図 3 LA-ICP-MS 測定用試料の調製方法

4. 研究成果

4.1 LA-ICP-MS による測定に適した廃 Cs 吸着材試料の調製法

正確な同位体比を算出するには、数十秒間以上継続して安定した時間分解シグナルを取得する必要があり、広いアブレーション範囲を指定できるラインパターンを設定することが望ましい。しかしながら、Cs Resin は、図 4 (a) に示されるように 100-600 μm の不定形粒子であり、物理強度も弱く、アブレーション開始直後に粒子骨格が破壊され飛散する。このため、50 μm を超える大きなスポット径のラインパターン設定が困難であった。そこで、安定したシグナルを継続させる目的で、Cs (ここでは非放射性同位体 ^{133}Cs を使用) を吸着後、図 4 (b) のように Cs Resin を潰して平滑化し、カーボンテープに貼り付け (図 4 (c))、実際に、LA-ICP-MS で測定したところ、図 4 (d) に示されるようなラインパターンが刻まれ、問題なく測定できた。

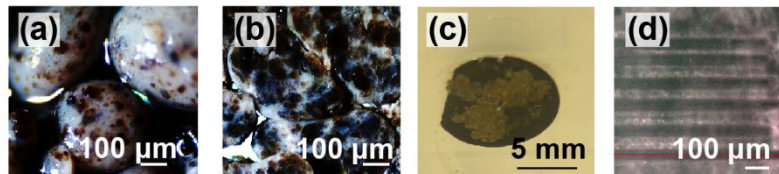


図 4 LA-ICP-MS 測定用試料の調製方法

Cs Resin の画像 : (a) 洗浄後の Cs Resin, (b) 平滑化処理後の Cs Resin, (c) カーボンテープ貼り付け測定用試料, (d) LA-ICP-MS 測定後の試料表面

測定により得られた時間分解チャートを図 5 に示す。ここで、同位体シグナルのばらつきをモニターするため、KNiFC 骨格の主要成分である Ni の同位体比 ($^{61}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}$, $^{62}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}$) も併せて取得した。m/z 133 のシグナルは、定量に十分な強度であったが、スパイクピークが観察され、Ni 同位体比は大きくばらついた (図 5 (a) および (b))。このばらつきは、アブレーションにより生成される粒子の粒径分布幅が大きいため、シグナルの読み取り速度に対して導入量の変動が顕著に大きくなることに関連しているとみられる。そこで、平滑化した Cs Resin 表面にコート剤を塗布し、アブレーションにより付与されるエネルギーの一部を吸収させたところ、大きな粒子の生成が抑えられ、スパイクピークは消失し、同位体比のばらつきが減少するとともに参照値 (天然存在比) に一致した (図 5 (c) および (d))。

4.2 汚染水試料の値付け

汚染水試料を化学分離して得られた Cs 分離液および Ba 分離液の ICP-MS 測定結果 (溶液導入) を表 1 に示す。結果から、本試料に含まれる Cs 同位体は核分裂生成物であり、放射能濃度や同位体組成が福島第一原子力発電所内で発生する汚染水に近く、妥当性検証に最適であることを確認できた。Ba 同位体については、核分裂生成物の組成を示さず、 ^{134}Cs および ^{137}Cs の崩壊生成物と天然由来の Ba が混合した状態であることが示唆された。仮に、モデル廃 Cs 吸着材に Ba が捕捉されると、 ^{135}Ba と ^{137}Ba も計数され、正しい $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ が得られない。そこで、質量数 138 が Ba のみであることを利用して m/z 138 も同時に計測し、Ba の影響をモニターすることとした。

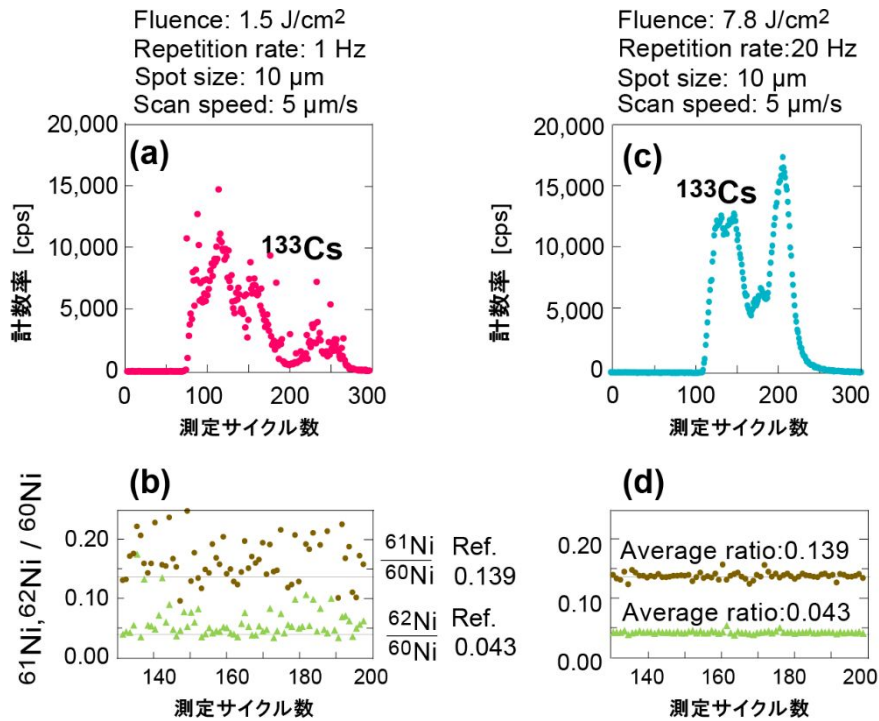


図 5 Cs (^{133}Cs) を吸着した Cs 吸着材の LA-ICP-MS 測定結果

コート剤なし試料の (a) ^{133}Cs 時間分解チャートおよび (b) ニッケル同位体比，
コート剤を塗布後試料の (c) ^{133}Cs 時間分解チャートおよび (d) ニッケル同位体比

表 1 汚染水試料中 Cs および Ba の同位体組成 (溶液導入法で測定)

Cs 同位体	質量濃度 [µg/g]	放射能濃度[Bq/g]	Ba 同位体	質量濃度 [µg/g]
^{133}Cs	1.03 ± 0.10		^{134}Ba	0.074 ± 0.006
^{134}Cs	0.0060 ± 0.0006	2.9×10^5	^{135}Ba	0.013 ± 0.001
^{135}Cs	0.37 ± 0.02	1.6×10^1	^{136}Ba	0.016 ± 0.001
^{137}Cs	0.90 ± 0.09	3.0×10^6	^{137}Ba	0.17 ± 0.01
			^{138}Ba	0.14 ± 0.01
Total Cs	2.30 ± 0.14		Total Ba	0.41 ± 0.02

4.3 モデル廃 Cs 吸着材の LA-ICP-MS

モデル廃 Cs 吸着材の LA-ICP-MS 測定で得られた時間分解チャートと $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ を図 6 に、 ^{135}Cs の定量値算出に用いる廃 Cs 吸着材模擬試料の調製条件と線測定結果、そして LA-ICP-MS 測定結果を、それぞれ表 2 および表 3 に示す。時間分解チャートから、 ^{135}Cs および ^{137}Cs の計数率はいずれも定量に十分な高さであることがわかった。また、スパイクピークは観測されず、 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ は一定の値を示した。なお、同時に計測した m/z 138 のシグナルがバックグラウンドレベルであったことから、Cs Resin へ Ba (^{135}Ba , ^{137}Ba) が捕捉されず、影響を無視できることも確認した。

算出された $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ は 0.41 ± 0.02 となり、Cs 分離液の溶液測定結果と同等精度 (不確かさ約 5%) で一致した。また、 ^{137}Cs の線測定結果を乗じて算出された ^{135}Cs 放射能は 0.36 Bq となり、値付けした放射能値 (汚染水試料の ^{135}Cs 濃度, Cs Resin の回収率、汚染水重量から算出) に等しくなったことから、本方法の妥当性を検証できた。

LA-ICP-MS では、少量の廃 Cs 吸着材 (<10 mg) であっても十分に安定したシグナルが得られる。このため、試料調製操作において、汚染の可能性のあ

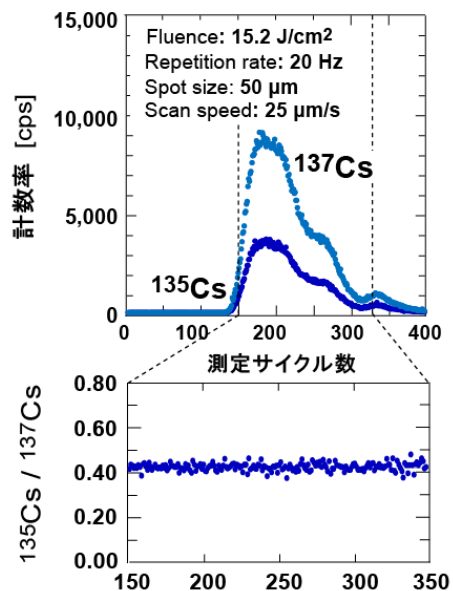


図 6 廃 Cs 吸着材模擬試料の LA-ICP-MS 測定結果 (時間分解チャート、 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$)

る作業域を小さく限定できる。また、簡便操作で作業が完結するため、作業者の被ばく量や分析廃棄物の発生量を抑制できる。さらに、Cs 吸着材保管容器中の ^{137}Cs 全放射エネルギーが明確になれば、廃 Cs 吸着材数粒の測定で保管容器内の ^{135}Cs 全放射エネルギーを算出でき、作業者の負担や分析コストの大幅な低減につながると期待される。

表 2 廃 Cs 吸着材模擬試料の調製条件と 線測定結果

測定用試料の調製条件		線測定	
浸漬した Cs Resin 重量 [g]	0.0100 ± 0.0005	Cs Resin 中 ^{137}Cs 放射能 [Bq]	$(6.68 \pm 0.36) \times 10^4$
ガラス板上 Cs Resin 重量 [g]	0.0078 ± 0.0004	Cs Resin 中 ^{137}Cs 存在量 [μg]	0.0208 ± 0.0011
汚染水重量 [g]	0.0306 ± 0.0015	Cs Resin 中 ^{137}Cs 放射能 [Bq/g-Cs Resin]	$(8.84 \pm 0.44) \times 10^6$
		Cs Resin 中 ^{137}Cs 存在量 [$\mu\text{g/g-Cs Resin}$]	2.75 ± 0.14

表 3 廃 Cs 吸着材模擬試料の ICP-MS 測定結果

Cs Resin 中 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ (LA)	0.41 ± 0.02	ガラス板上 Cs Resin 中 ^{135}Cs 放射能 [Bq], k=2	0.36 ± 0.05
Cs Resin 中 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ (溶液測定)	0.41 ± 0.03	Cs Resin 中 ^{135}Cs 放射能濃度 [Bq/g-Cs Resin], k=2	46.9 ± 7.0
ガラス板上 Cs Resin 中 ^{135}Cs 存在量 [μg], k=2	0.0086 ± 0.0012	Cs Resin 中 ^{135}Cs 質量濃度 [$\mu\text{g/g-Cs Resin}$], k=2	1.10 ± 0.16

参考文献

- [1] Asai et al., Anal. Chem. 2020, 92, 3276-3284
- [2] Asai et al., Talanta 2018, 185, 98-106
- [3] Asai et al., Anal. Bioanal. Chem. 2019, 411, 973-983

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Asai Shiho, Ohata Masaki, Hanzawa Yukiko, Horita Takuma, Yomogida Takumi, Kitatsuji Yoshihiro	4. 巻 92
2. 論文標題 Direct Quantitation of ¹³⁵ Cs in Spent Cs Adsorbent Used for the Decontamination of Radiocesium-Containing Water by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 3276 ~ 3284
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.analchem.9b05161	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 浅井 志保, 大畑 昌輝, 半澤 有希子, 堀田 拓摩, 蓬田 匠, 北辻 章浩
2. 発表標題 Cs吸着材に捕捉された長寿命核種Cs-135のレーザーアブレーションICP-MSによる定量
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浅井 志保, 大畑 昌輝, 半澤 有希子, 堀田 拓摩, 蓬田 匠, 北辻 章浩
2. 発表標題 汚染水処理用Cs吸着材中Cs-135のレーザーアブレーションICP-MSによる直接測定
3. 学会等名 日本原子力学会2020年春の年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shiho Asai
2. 発表標題 Determination of Pd-107 in spent nuclear fuel by laser ablation ICP-MS
3. 学会等名 Nu-ACT 2019 (International Workshop on Application of Chemical and Analytical Technologies in Nuclear Industries, Joint with Korea Radioactive Waste Society Conference) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 和田 彩佳, 浅井 志保, 大畑 昌輝, 半澤 有希子, 堀田 拓摩, 蓬田 匠, 北辻 章浩
2. 発表標題 Direct Measurement of Cs-135/Cs-137 by Laser Ablation ICP-MS for Evaluation of 135Cs Radioactivity in Cs Adsorbent Used for Water Decontamination
3. 学会等名 CJK 2019 China-Japan-Korea Symposium on Analytical Chemistry ((国際学会))
4. 発表年 2019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	大畑 昌輝 (Ohata Masaki) (80349224)	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 (82626)	
研究分担者	和田 彩佳 (Wada Ayaka) (80711176)	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・研究員 (82626)	
連携研究者	半澤 有希子 (Hanzawa Yukiko) (30354856)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・999・技術副主幹 (82110)	
連携研究者	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・999・職員 (82110)	