

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K12331

研究課題名（和文）誘導結合プラズマ質量分析計を用いた天然水及び尿試料中の²²⁶Ra迅速分析法の開発研究課題名（英文）Development of rapid analytical method for ²²⁶Ra in natural water and urine sample using inductively coupled plasma mass spectrometer

研究代表者

富田 純平（TOMITA, Jumpei）

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・安全研究・防災支援部門 安全研究センター・副主任研究員

研究者番号：70637280

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、放射線計測では1ヵ月程度の分析時間を必要とするラジウム-226（²²⁶Ra）分析に着目し、四重極型誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-QMS）を用いた天然水及び尿中の²²⁶Ra迅速分析法の開発を目的とした。まず、ICP-QMSによる²²⁶Ra測定条件を決定し、放射線計測よりも低い検出下限値で迅速に測定可能であることを明らかにした。また、ICP-QMSによる²²⁶Ra測定の妨害元素（タンゲステン、鉛）の影響を定量的に評価した。天然水及び尿試料からPbを除く化学分離法を検討した。以上のことから、天然水及び尿中の²²⁶Ra迅速分析法の開発に係る重要な知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

日本には、現状、ICP-QMSを用いた²²⁶Ra分析を実施できる研究機関がほとんどない。本研究において、汎用機器であるICP-QMSでも放射線計測よりも迅速に、低い検出下限値で²²⁶Raを測定可能である見通しを得た。化学分離法の課題を解決し、分析法が確立されれば、研究・モニタリングデータの取得・データベースの構築が容易となることから、今回得られた成果は、放射線防護や地球化学分野の発展に大きく貢献するものである。

研究成果の概要（英文）：Rapid analytical methods of ²²⁶Ra amount in natural water and urine samples determined by quadrupole ICP-MS (ICP-QMS) were examined. The analytical conditions, especially the helium (He) gas flow rate in the collision-reaction cell, were optimized to improve the detection limit. Obtained detection limits of ²²⁶Ra for the standard and He collision methods suggested that ICP-QMS could obtain the lower detection limit than α -ray spectrometry when 1 L of the liquid sample was concentrated to 10 mL by chemical separation. Because lead (Pb) disturbed to obtain accurate results in the He collision mode, chemical separation techniques were examined to remove Pb.

研究分野：環境放射能

キーワード：ラジウム226 四重極型誘導結合プラズマ質量分析計 迅速分析 天然水 尿

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ラジウム-226 (^{226}Ra) は、ウラン (U) 系列に属する天然放射性核種であり、アルカリ土類元素に属する。飲料水中の Ra 経口摂取による内部被ばく、油田鹹水等の高塩分地下水の排水による環境中の Ra 汚染、ウラン鉱床における作業員の被ばく管理及び環境モニタリング、核種移行研究、栄養塩の供給源となる海底湧水の有無など、Ra 同位体は放射線防護及び地球化学の観点から重要な元素である。しかしながら、その代表核種である ^{226}Ra については、適切な化学収率補正用トレーサーが存在しない、線源作成のための煩雑な化学分離が必要 (線スペクトロメトリー)、娘核種であるラドン-222 (^{222}Rn , 半減期 3.8 日) と放射平衡にするために 1 ヶ月間放置する必要がある (線スペクトロメトリー及び液体シンチレーション測定) などの課題がある。 ^{226}Ra の迅速測定法として、 ^{226}Ra の壊変に伴う線 (186.1 keV) を線スペクトロメトリーにより直接定量する方法があるが、 ^{226}Ra の低い線放出比 (3.5%)、検出器及び遮蔽材に由来するバックグラウンド、 ^{235}U の壊変に伴う線 (185.7 keV, 放出比 57.2%) との重複などにより、検出下限値が高く、精度良く測定することが困難な状況にある。このように、 ^{226}Ra の迅速分析を行うには未だ課題が多く、幅広い研究・モニタリングデータを容易に取得するためには、簡便かつ迅速で汎用性の高い手法の開発が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、通常の放射線計測では 1 ヶ月以上の分析時間を要する ^{226}Ra 分析に着目し、放射線防護及び地球化学の観点から天然水及び尿を対象試料として、「迅速な Ra の化学分離」と「ICP-MS を用いた ^{226}Ra 迅速測定」を組み合わせた ^{226}Ra 迅速分析法の開発を目的とする。

分析法の開発にあたっては、研究所の管理部署や地方自治体等でも実施可能な「管理上妥当な検出限界値を担保した迅速分析法」の確立を目指す。具体的には、分析を困難とする放射性同位元素の使用を最低限度 (測定器校正にのみ使用) に抑え、化学的挙動が Ra と最も似ているバリウム (Ba) による化学収率補正を可能とする化学分離法を開発する。また、ICP-MS による ^{226}Ra 測定の大部分は、高感度な二重収束型 ICP-MS (ICP-SF-MS) が用いられてきたが、この装置は高価で汎用機器とは言い難いため、自治体等にも既に導入されている汎用性の高い四重極型 ICP-MS (ICP-QMS) を用いる。

3. 研究の方法

(1) Ra 標準溶液の調製

現在、 ^{226}Ra 標準溶液が国内で購入できない状況にあるため、人形峠環境技術センター内露天採掘場跡地で採取した岩石試料を用いて ^{226}Ra 標準溶液を調製した。まず、試料を粉末化し、450 で 5 時間強熱した。試料をテフロンピーカーに移し、8M HNO_3 - HF 及び 8M HNO_3 - HClO_4 により分解後、Lariviere et al. (2007) [1] の方法により、Ra を分離・精製した。蒸発残渣を 6M HCl に溶解し、陽イオン交換カラム法 (BioRad 社製 AG 50Wx8, 200-400 mesh, 10 mL) により Ra を試料中の不純物から分離した。溶離液を蒸発乾固後、蒸発残渣を 6M HCl に溶解し、新たに作成した陽イオン交換カラムにより再び Ra を試料中の不純物から分離した。溶離液を再び蒸発乾固後、蒸発残渣を 3M HNO_3 に溶解し、Sr レジン (Eichrom 社製、2 mL) を用いて、Ra を不純物として残っている Ba と更に分離し、得られた蒸発残渣を 1M HNO_3 に溶解した。得られた溶液から一部を分取し、 BaSO_4 共沈法により Ra を回収し、3 週間以上放置後、線スペクトロメトリーにより ^{226}Ra 濃度を定量した。得られた溶液 (^{226}Ra 濃度: 19 pg mL^{-1}) を標準溶液として本研究の実験に用いた。

(2) ICP-QMS による ^{226}Ra 測定

本研究では、ICP-QMS として、アジレントテクノロジー社製 Agilent 8800 を用いた。本装置は、コリジョン・リアクションセル (CRC) の前後に四重極マスフィルターが設置されている。本研究では、前段の四重極マスフィルターでは質量数の選択をせず、より標準的な CRC 付きの ICP-QMS として使用した。測定感度を向上させるために、PFA ネブライザー ($200 \text{ }\mu\text{L min}^{-1}$) 及び高感度仕様の s レンズを装備した。コリジョンガスには、純度 99.99995% の高純度 He ガスを使用した。アジレントテクノロジー社製チューニング溶液を用いて、使用毎に装置を自動調整した。

He コリジョン法による ^{226}Ra 測定条件の検討

本研究では、通常の測定法 (従来法) と分子イオンによる妨害を低減できる He コリジョン法による ^{226}Ra 測定法について検討した。He コリジョン法における適切な He ガス流量を調べるため、 ^{226}Ra 標準溶液 (19 pg mL^{-1}) を用いて、CRC への He ガス流量を $0 - 9.6 \text{ mL min}^{-1}$ に変化させたときの $m/z = 226$ のシグナル強度 (計数率) を測定し、最も高感度で測定できる He ガス流量を求めた。

ICP-QMS を用いた ^{226}Ra 測定における検出下限値

天然水及び尿中の非放射性 Ba 濃度を $0.01 \mu\text{g mL}^{-1}$ 程度と想定し、天然水及び尿試料 1 L から化学処理し、最終的に 10 mL の測定溶液に調製した場合、測定溶液には非放射性 Ba が $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ 含まれることとなる。そこで、測定溶液のマトリックスの影響を考慮し、 ^{226}Ra (0, 0.38, 0.95, $1.9 \mu\text{g mL}^{-1}$) と非放射性 Ba を $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ 含む 1M HNO_3 溶液を調製し、 ^{226}Ra の検出下限値を評価した。

分子イオンによる妨害の定量的評価

^{226}Ra 測定を妨害する可能性がある元素または分子イオン (表 1) の影響を定量的に評価するために、単元素標準溶液を用いて、干渉元素 ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$) と非放射性 Ba ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$) を含む 1M HNO_3 溶液をそれぞれの元素について調製し、干渉の有無及びその影響の定量的評価を行った。

(3) 化学分離法の検討

天然水試料中の Ra 分離方法の検討

天然水試料 1 L から Ra を分離・精製する方法を検討した。まず、試料 1 L から Ra を Ba と分別なく回収する方法として、Eichrom 社製 MnO_2 レジンによる前濃縮を検討した。塩化ナトリウム、Ra 及び Ba を溶解した塩分の異なる溶液 (A, B) を調製し、溶液 1 L に対し、異なる固体/液体比 ($5 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-3}$) になるように MnO_2 レジンを加え、1 時間攪拌後、 MnO_2 レジンと上澄み液を分けた。上澄み液中の ^{226}Ra 及び Ba 濃度を測定し、 MnO_2 レジンへの吸着量を求めた。また、 MnO_2 レジンをカラムに充填し、1M HNO_3 を通水して Ra 及び Ba を溶離し、得られた溶液中の ^{226}Ra 及び Ba 濃度を測定し、 MnO_2 レジンからの溶出量を求めた。

次に、Eichrom 社製 DGA レジンをを用いた Ra 及び Ba と他の妨害元素の分離方法を検討した。Ra 及び Ba と妨害元素 (Ca, Sr, Y, Mo, La, Ce, W, Re, Pb, Bi) を含む 1M HNO_3 溶液を調製し、DGA レジンに通水・洗浄し、得られた溶液中の Ra 及び他の元素濃度を測定した。

尿試料中の Ra 分離方法の検討

合成尿試料を用いて、尿中 Ra の分離・精製に必要な樹脂量を調べた。合成尿 (1 L) を加熱後、アンモニア水を加えて pH を 8.5 以上とし、リン酸塩を沈殿させた。遠心分離によりリン酸塩を回収後、 HNO_3 に溶解し、再びアンモニアを加え、リン酸塩を沈殿させた。リン酸塩を回収し、蒸発乾固後、1.5M HCl に溶解し、Ba (1 mg) 及び Pb (0.1 mg) を加え、試料溶液とした。プラスチックカラム (Bio-Rad, $1.5 \times 12 \text{ cm}$, 20 mL) に陽イオン交換樹脂 (BioRad 社製 AG 50Wx8, 200-400 mesh) を 9, 12 及び 15 g 充填し、試料溶液を通水して Ba (Ra) と Pb の分離に必要な樹脂量を検討した。適切な樹脂量を決定後、試料に既知量の Ra、及び Ba と Pb を添加し、Ra, Ba 及び Pb の分離能について検討した。

4. 研究成果

(1) ICP-QMS による ^{226}Ra 測定

He コリジョン法における He ガス流量

質量数 (m/Z) 226 の計数率と CRC 内の He ガス流量 (mL min^{-1}) の関係を図 1 に示す。計数率は、He ガス流量の増加とともに高くなり、流量が 3.6 mL min^{-1} より増加すると計数率は低くなった。これは、ICP-MS の設定によりコリジョンフォークシングが起きていると考えられ、この現象は、先行研究 [2] では報告されていない。本研究では、CRC 内の He ガ

元素	妨害分子イオン
W	$^{186}\text{W}^{40}\text{Ar}^+$
Pb	$^{208}\text{Pb}^{18}\text{O}^+$
Mo	$^{94}\text{Mo}^{92}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$
Nd	$^{146}\text{Nd}^{40}\text{Ar}_2^+$
Ba-Sr	$^{138}\text{Ba}^{88}\text{Sr}^+$
Ba-Ca	$^{138}\text{Ba}^{44}\text{Ca}_2^+$
La-Sr	$^{139}\text{La}^{87}\text{Sr}^+$
Ce-Sr	$^{140}\text{Ce}^{86}\text{Sr}^+$

表 1 ^{226}Ra 測定に影響を及ぼす元素及び分子イオン

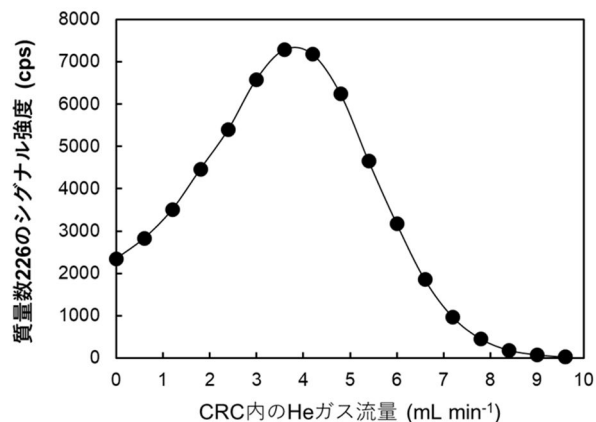


図 1 ^{226}Ra シグナル強度とCRC内のHeガス流量の関係

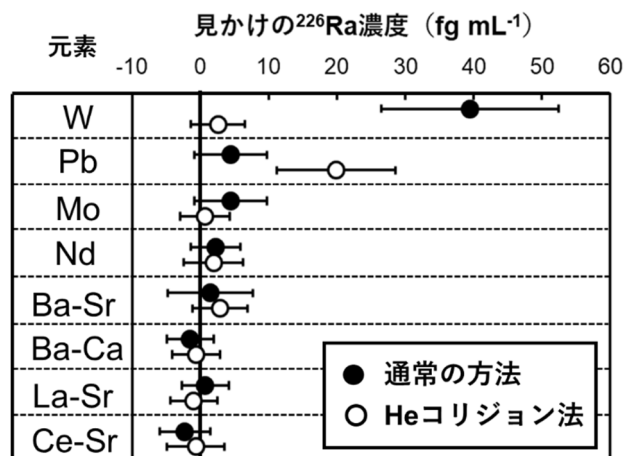


図 2 妨害元素が ^{226}Ra 定量値に及ぼす影響

ス流量を最も高感度で測定可能な 3.6 mL min^{-1} とした。

検出下限値

通常法及び He コリジョン法における感度 (1 fg mL^{-1} あたりの計数率) 及びブランク (非放射性 Ba を $1 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ 含む 1M HNO_3 溶液) の標準偏差の 3 から、ICP-MS による ^{226}Ra 測定の検出下限値を算出した。通常法の測定感度及び検出下限値は、それぞれ $0.45 \text{ cps}/(\text{fg mL}^{-1})$ 及び 8 fg mL^{-1} (0.28 mBq mL^{-1}) であった。He コリジョン法の測定感度は $0.35 \text{ cps}/(\text{fg mL}^{-1})$ であり、通常の測定法の 8 割程度であった。一方、検出下限値は 10 fg mL^{-1} (0.38 mBq mL^{-1}) であり、測定時の積算時間を従来法の 3 倍 (3 秒) にすることで通常法と同程度の検出下限値を得ることができた。

Ra を BaSO_4 により回収し、放射平衡後、Ge 半導体検出器を用いて 90000 秒測定した場合、 ^{226}Ra の検出下限値は 1.4 pg (50 mBq) 程度であり [3]、試料を 1 L 用いて分析した時の検出下限値は 1.4 fg mL^{-1} (0.05 mBq mL^{-1}) となる。よって、化学処理により 100 倍濃縮し、ICP-MS で ^{226}Ra を測定した場合、通常法及び He コリジョン法のいずれの場合においても、線スペクトロメトリーよりも低い検出下限値で迅速に測定可能である見通しを得た。

分子イオンによる妨害の定量的評価

干渉を及ぼす可能性のある元素を含む溶液を通常法及び He コリジョン法で測定したときの見かけの ^{226}Ra 濃度を図 2 に示す。通常法では W、He コリジョン法では Pb が ^{226}Ra 濃度測定に有意な影響を与えた。測定溶液中の W 及び Pb 濃度が $1 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ の場合、W や Pb の多原子イオンが妨害することで、 ^{226}Ra 濃度が本来の値よりもそれぞれ 40 fg mL^{-1} 、 20 fg mL^{-1} 高い値を示すことが明らかになった。

(2) Ra の化学分離法

天然水中の Ra 分離法

MnO_2 レジンへの Ra 及び Ba の吸着割合と固体/液体比の関係を図 3 に示す。固体/液体比が高くなるにつれ、Ra 及び Ba の MnO_2 レジンへの吸着割合も高くなったが、Ra と Ba の吸着率は一致せず、Ra の方が高かった。また、 MnO_2 レジンへの吸着率は、より高塩分の溶液 B の方が高く、先行研究 [4] とは異なる結果であった。一方、 MnO_2 レジンに吸着した Ba は 1M HNO_3 で概ね 100% 溶離されるが、Ra は 8 割程度しか溶離されなかった。このように、Ra 及び Ba の MnO_2 レジンへの吸着・溶離特性は同一ではないことが明らかとなり、その使用には使用条件をより詳細に検討する必要があることがわかった。

DGA レジンによる化学分離では、Ra の回収率 ($94 \pm 2\%$) は Ba ($93 \pm 1\%$) と等しく、Ra と Ba を分別なく回収できた。また、DGA レジンを用いた場合、従来法による ^{226}Ra 測定を妨害する W を Ra と分離することはできないが、He コリジョン法による ^{226}Ra 測定を妨害する Pb は除去できることがわかった。

尿中の Ra 分離法

尿試料 1 L から、Ba (Ra) を Pb から分離するために必要な陽イオン交換樹脂量を検討した結果を図 4 に示す。樹脂量 9 g 及び 12 g では、試料導入及び HCl フラクション (Pb の除去) において Ba がわずかに溶出している。一方、Pb については、いずれの場合においても 95% 以上除去できている。本研究では、他のマトリックス成分から Ra と Ba を分別なく分離することが重要であり、Ba の損失が少ない方法が望ましいため、樹脂量を 15 g とした。また、試料導入後、 3M HCl による洗浄は 30 mL 、Ba (Ra) の回収には 30 mL 必要であることがわかった。合成尿試料に Ra、Ba 及び Pb を添加し、この方法の妥当性を

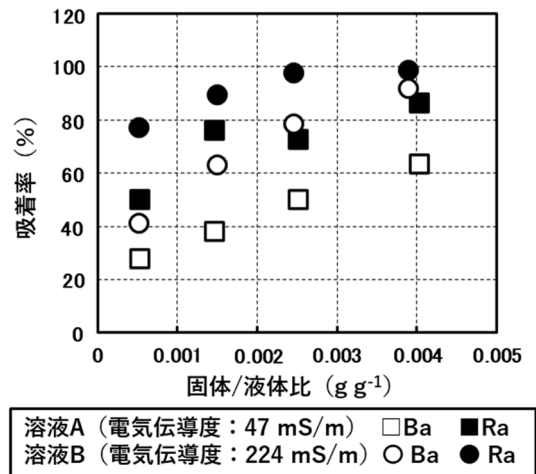


図3 MnレジンへのRa及びBaの吸着割合と固体/液体比の関係

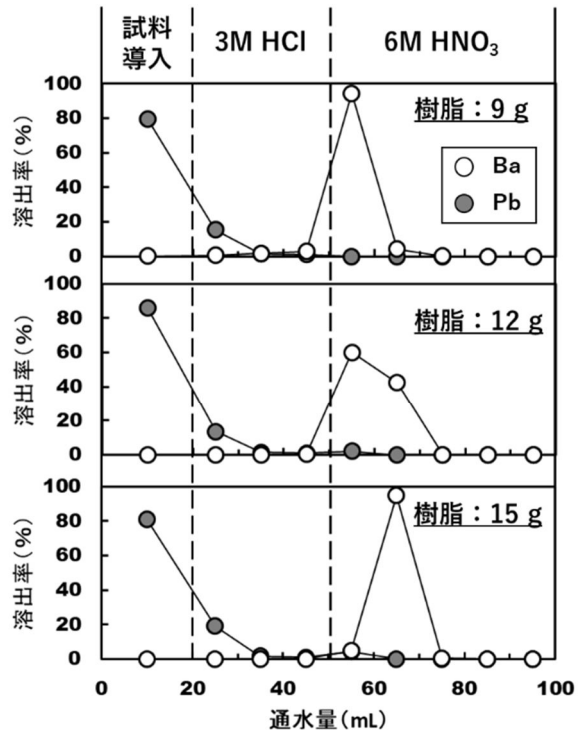


図4 樹脂量とBa及びPb溶出率の関係

検討したところ、尿成分の除去が不十分であり、ICP-MS 測定における感度等に影響を与えることが明らかとなり、DGA レジンによる分離・精製等、更なる化学分離が必要であることが示唆された。

引用文献

- [1] Lariviere et al. (2007): J. Radioanal. Nucl. Chem., 273, 337-344.
- [2] Dalencourt et al (2018): J. Anal. At. Spectrom., 33, 1031-1040.
- [3] 富田純平、阿部卓也 (2017): JAEA-Research, 2016-026.
- [4] Moon et al. (2003): Appl. Radiat. Isot., 59, 255-262.

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 1件）

1. 著者名 富田純平、小澤麻由美、小原義之、宮本ユタカ	4. 巻 -
2. 論文標題 四重極型ICP-MSを用いた天然水中の226Ra迅速分析法の検討	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Proceedings of the 22nd Workshop on Environmental Radioactivity	6. 最初と最後の頁 130-134
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 富田純平、小澤麻由美、小原義之、宮本ユタカ
2. 発表標題 四重極型ICP-MSを用いた天然水中の226Ra迅速分析法の検討
3. 学会等名 「環境放射能」研究会
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
研究協力者	小澤 麻由美 (OZAWA Mayumi)		
研究協力者	小原 義之 (OHARA Yoshiyuki)		
研究協力者	宮本 ユタカ (MIYAMOTO Yutaka)		

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
---------	---------