

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25340078

研究課題名(和文) 広範囲時系列環境変動分析に向けた極微量多元素同時分離技術の開発

研究課題名(英文) Automatic separation technique of ultra-trace multi-elements as analytical tool for investigation of environmental variation

研究代表者

宮本 ユタカ (Miyamoto, Yutaka)

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・研究主幹

研究者番号：60219821

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：樹木年輪試料の極微量元素の濃度および同位体組成変動から長期間の時系列環境変動の記録を読み解く道具として、プルトニウム、ウラン、トリウム、鉛、希土類元素の極微量化学分離から分析まで一連の技術を確立することを目的とした。プルトニウム分離のための溶離液組成を最適化した結果、所要時間6.3時間、回収率93%以上で目的元素を逐次的に全自動で完全分離することができた。松の年輪試料を灰化・分解処理して、開発した全自動逐次分離システムで元素分離を行った後、元素濃度および同位体比を測定した。その結果、ウラン濃度0.09ng/g～鉛濃度0.21μg/gの範囲を簡単・迅速に分析することが可能となった。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study is to develop an automatic separation technique of ultra-trace elements including U, Pu, Th, Pb, and lanthanides in order to investigate chronological information regarding anthropogenic events by analysing elemental abundances and isotopic composition in a tree-ring sample. The best chemical composition of eluents for the sequential separation was optimized in order to completely separate each element of interest including Pu. This anion-exchange chromatographic procedure using an automatic system with a small column allows the sequential separation of objective elements with high recoveries (>93%) for 6.3 h. This high performance system was applied to measure abundance and isotopic ratio of the objective elements extracted from some pine tree-ring samples. High separation performance was confirmed by analyzing the abundance of objective elements ranging from 0.09 ng/g of U to 0.21 μg/g of Pb in the tree ring samples.

研究分野：放射化学

キーワード：極微量分析 イオン交換分離法 プルトニウム 逐次分離 年輪試料 ウラン 同位体比分析

1. 研究開始当初の背景

東京電力福島第一原子力発電所事故によって放出された放射性核種のように、環境中に放出された放射性核種を含む環境物質が長期的にどのように変動していくのかを予測する上で、これまでの変動履歴の測定結果が非常に役立つ。植物に取り込まれた微量元素は年輪と共に時系列で蓄積する。ヒ素などの重金属では、年輪形成年と周辺環境の変動が精度よく一致した結果が得られている。プルトニウムやウランなどに関しても、ヒ素と同様に周辺環境の変動を時系列で年輪内に閉じ込めていると期待できる。特にプルトニウムの場合、同位体比($^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$)を測定することで原爆や核実験など放出起源の推定が可能となる。しかし、年輪中に含まれる Pu 濃度は最大で数 10 ピコグラム(10^{-11} g)/kg 程度と極微量であること、分析に供することができる試料量に制限があることから、ピコグラム以下の極微量元素を分析するための化学分離技術が必要である。更に年輪毎に切断した試料を多数分析しなければならないので、化学分離は簡単かつ時間があまりかからない方法、そして外界から目的元素の混入を避けることが重要である。研究代表者は、基盤研究(C) (H22~H24)の科研費助成によって多元素同時化学分離技術を確立した。この分離技術は一本の陰イオン交換カラムでナノグラム(10^{-9} g)以下のウラン、トリウム、鉛、希土類元素を自動に分離する技術である。この逐次分離法を更に発展させてプルトニウムの分離も可能になれば年輪試料の極微量分析が可能であると考えた。研究代表者はこれまでピコグラム(10^{-12} g)以下の核物質の極微量定量・同位体分析を行ってきた。また、所属機関内で伐採された樹齢約 80 年の松の年輪試料を入手することができた。研究代表者がこれまでの研究開発で得た分離技術、核物質に対する極微量分析の知識と経験、そして適切な分析試料の入手を統合することによって、簡便な逐次分離法を使った環境物質の時系列変化を捉えることが実現可能であると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、樹木年輪試料の極微量元素の濃度および同位体組成変動から長期間の時系列環境変動の記録を読み解く道具として、プルトニウムを含む元素の極微量化学分離から分析まで一連の技術を確立することを目的とする。環境変動により量や同位体比が変わりやすいプルトニウム、ウラン、トリウム、鉛、希土類元素を分離分析対象元素とし、これまでの研究によって開発した逐次分離法を更に発展させ、プルトニウムを含む多元素同時分離技術を開発し、実試料を分析して開発した技術の実用性を評価するまでを目標とする。

3. 研究の方法

(1) 25 年度は、プルトニウムを含めた目的元素(ウラン、トリウム、鉛、希土類元素)が高回収率で相互によく分離できる溶離液組成などの化学分離の最適条件を確立するため、今までの研究成果から得られている溶離液組成の条件を基に、プルトニウムを含めた目的元素が最も良く分離されるよう、溶離液組成を中心に分離条件を探った。濃度(10ppt)が既知の ICP-MS 標準混合溶液とプルトニウム溶液の混合試料を分離・分析し、回収率や分離性能について検討した。また、多数の溶離分画を自動で収集できるようにするため、フラクションコレクタを追加するとともに、分離システムを制御するパソコンのソフトウェアを改良した。

(2) 26 年度は、年輪試料を試験的に分離・分析して精度や感度から時系列変動が観測できるか性能評価を行った。これに先立ち、 ^{242}Pu のスパイク溶液を使ってプルトニウム分離に最適な溶離液組成の検討を昨年度に引き続き行った。更に松の年輪試料を試験的に分離・分析した。1999 年に伐採された所属機関に植生していた黒松を試料とした。年輪の数(88 年)と、この地域に植林された防砂林の文書記録から 1911 年に植樹されたものであると推定された。75mm 厚にスライスした年輪試料の表面をノミではぎ取り、10~20 年毎の年輪で分割した。乾燥重量(1~3g)を秤量した後、予め洗浄した石英ルツボに入れて高周波マッフル炉(550)で灰化処理した。得られた灰化物を高純度希硝酸に懸濁させてテフロン容器に移した後、高純度の硝酸、過塩素酸、塩酸、フッ化水素酸を組み合わせ、酸加熱分解処理をした。得られた溶液を最初の溶離液に溶かし、構築した全自動化学分離システムで化学分離した。分離分画は一旦、蒸発乾固させてから濃硝酸で再度蒸発乾固させ、測定溶液を硝酸溶液とした。試料の元素濃度や同位体比は既設の ICP-MS および TIMS で分析を行った。

(3) 27 年度は、同じ松の年輪試料を 2~5 年毎に細かく分割し、昨年度と同様に灰化・酸分解処理を行ってから全自動化学分離システムで化学分離し、目的元素の定量・同位体分析を行った。また、試料の灰化・酸分解処理と併行して何も入れない試料で同様の処理および化学分離を行って、周辺環境から混入するプロセスブランク量を評価した。ウラン同位体比の分析は測定試料を国内で調製した後、ウィーン大学の加速器質量分析装置(VERA)で $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比を分析した。その他の元素については、既存の ICP-MS と TIMS にて分析した。

4. 研究成果

(1) まず、プルトニウムを含めた目的元素が高回収率で相互によく分離できる溶離液組成などの化学分離の最適条件を確立した。これに先立ち、これまでの研究で開発した多元素同時化学分離技術を使った分離法では、

プルトニウムがどの分画に溶出してくるかを 10pg の ^{242}Pu を含むスパイク溶液を分離して調べた。その結果、希土類元素の溶離までプルトニウムはカラム上に保持されたが、トリウムの溶離液(12M 酢酸、1M 塩酸、0.1M フッ化水素酸の混酸)を流すとトリウムの溶出直後にプルトニウムが溶出することが分かった。したがって、このトリウム分離分画にプルトニウムが溶出しないように溶離液組成を調整することによりプルトニウムを含む逐次分離が可能になると考え、トリウムだけを溶出できる溶離液組成を探ることにした。酢酸と塩酸の濃度を変えたトリウム溶離液でスパイク溶液を分離し、トリウムとプルトニウムの溶離曲線を作成した。この実験で検討した溶液組成では、トリウムは全量回収できたが、プルトニウムは塩酸と酢酸の濃度が高くなるにつれて溶離しにくくなる傾向になることが分かった(図1)。実験の結果から 12M 酢酸、2M 塩酸、0.1M フッ化水素酸の混酸の溶離液をトリウム溶離に使うことでプルトニウムの溶出を抑えることに成功した。プルトニウムは逐次分離の最後に 6M 塩酸と 0.1M フッ化水素酸の混酸で溶出させることに成功した。

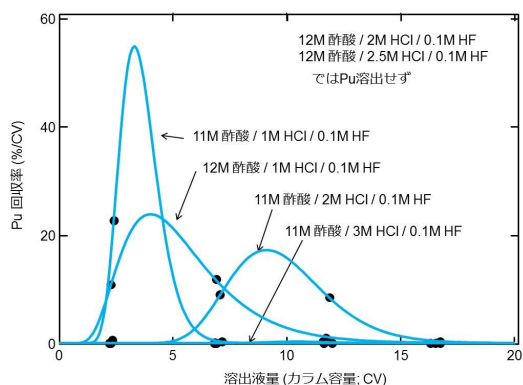


図1 Pu 溶出を抑えるための Th 溶離液組成の最適化

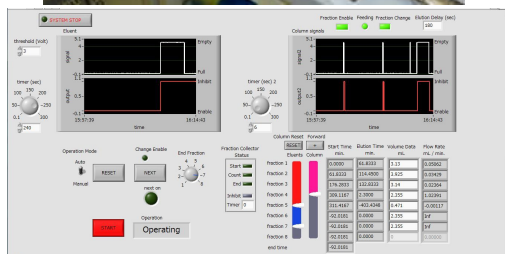


図2 全自動多元素同時分離システム (PASSUCAL)の外観と制御画面

また、分離元素数の増加とフラクションコレクタ制御に伴って改造した制御ソフトウェア(図2)が正常に動作することを確認した。この溶離液組成と構築した分離システムを用いて目的元素を含む標準溶液で全自動逐次分離を行った結果、プルトニウムを含めた目的元素を回収率93%以上で6.3時間以内に全自動逐次分離することに成功した(図3) この逐次分離法ではプルトニウムをウランから除染係数 1700 で分離することができた。

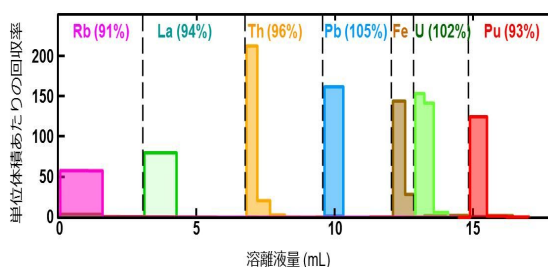


図3 最適化した溶離組成と分離システムを使った Pu を含む標準溶液の全自動逐次分離実験結果。カッコ内の数字は回収率を示す。

最適化したトリウム溶離液でプルトニウムからトリウムを分離できる機構については、既存の知識から推測すると、プルトニウムは塩酸存在下でクロロ陰イオン錯体を生成してイオン交換カラムに吸着するのに対して、トリウムはそのような陰イオン錯体を生じないことの違いによって分離できるものと思われる。更に極性溶媒である酢酸が高濃度に共存することでプルトニウム原子周辺の水和イオンを排除するため、プルトニウム陰イオン錯体がより強固にイオン交換カラムに吸着するとの報告もある。酸、錯イオン形成剤そして極性溶媒として様々な役割を果たす酢酸系溶媒存在下での元素の吸着機構については、今後、別途実験を行って追求すべき興味深い実験結果である。

(2) 10~20年毎の年輪で分割した環境試料を構築した全自動化学分離システムで試験的に化学分離した結果、分離目的の元素は予定していた分離分画に溶出してくれに相互分離できており、分離度が高いこと、外部環境からの汚染混入が少ないことを確認した。測定試料に含まれているプルトニウム量がTIMSの検出限界(10^{-15}g)以下であったため有意な同位体比は得られなかった。

(3) 2~5年毎の年輪に細かく分割した年輪試料を灰化・酸分解処理により溶液試料とした後、開発した技術で目的元素を逐次分離した。得られた試料の定量・同位体測定は既存のICP-MSとTIMSで行うとともに、ウィーン大学に試料を送付して加速器質量分析装置(VERA)でも極微量分析を行った。年輪試料を入れずに灰化~逐次分離まで一連の操作で混入するプロセスブランク量はウランで0.070ng、希土類元素で0.05~0.2ng、トリウ

ムで 0.15ng、鉛で 14ng だった。各元素の乾燥試料中の濃度は鉛では 100ng/g、希土類元素では 2~9ng/g、トリウムでは 0.1~0.3ng/g、ウランでは 0.09ng/g であった。杉などの年輪試料では、細胞が枯死した中心部(心材)よりも活動している周辺部(辺材)では元素濃度が高くなる研究報告もある。この研究で用いた黒松では外観の違いから 1988 年の年輪に心材と辺材の境界があると思われるが、年輪による元素濃度の系統的な違いはこの試料では認められなかった。希土類に属する元素は化学的挙動が類似しているが、イオン半径の違いを反映して岩石や植物に含まれる濃度に系統的な違いを生じる。始原隕石(CI)で規格化した希土類元素濃度を各年輪試料で比較した(図 4)が、部位による違いは認められなかった。 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比や $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比から原子力爆弾や核実験による影響が記録されているかを調べた。 ^{236}U やプルトニウムは、ウランの核分裂反応の際に副反応物として多量に生成するので、これらの事象を検知する鋭敏なマーカーとなるが、VERA で測定した $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位体比はどの試料も $2 \cdot 10^{-8} \sim 4 \cdot 10^{-8}$ の範囲と、宇宙線による中性子捕獲反応によって自然界で生成する程度であった。プルトニウムについては、どの試料も測定に必要な量が測定試料になく、同位体比を測定できなかった。

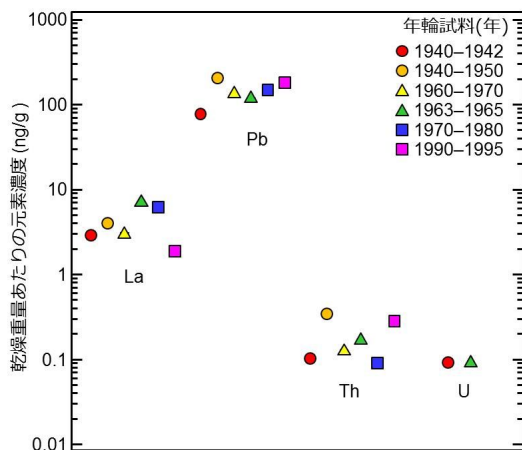


図 3 ICP-MS で定量した年輪試料の元素濃度

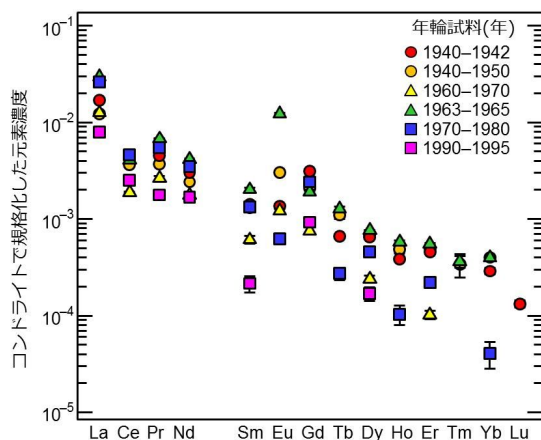


図 4 年輪試料の希土類元素濃度パターンの比較

(4) 以上の研究開発で得られた成果から目的元素の分離度が高く、外界からの汚染混入を非常に少なく抑えて分析できることが確認でき、本研究で開発した極微量化学分離技術は実用的であることが分かった。研究機関全体を通じて実施した研究成果は、5. 「主な発表論文等」に掲げた研究会で発表するとともに国際論文誌にまとめ、研究者に広く公開した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Yutaka Miyamoto, Kenichiro Yasuda, Masaaki Magara, "Automatic sequential separation with an anion-exchange column for ultra-trace analysis of Pu, U, Th, Pb, and lanthanides in environmental samples", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 査読有, 2016 年, 印刷中
DOI: 10.1007/s10967-016-4837-y

〔学会発表〕(計 6 件)

宮本ユタカ、安田健一郎、間柄正明「Pu を含む極微量多元素逐次分離法の開発とその応用」2015 日本放射化学年会・第 59 回放射化学討論会, 2015 年 09 月 25 日~27 日, 東北大学(宮城県・仙台市)

宮本ユタカ、安田健一郎、間柄正明 "Sequential separation of ultra-trace multi-elements with a single column", International Conference on Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences (NAMLS-11), 2015 年 8 月 23 日~28 日, デルフト(オランダ)

宮本ユタカ、安田健一郎、間柄正明「環境試料の極微量多元素分離法の開発」第 16 回「環境放射能」研究会, 2015 年 3 月 9 日~11 日, 高エネルギー研究開発機構(茨城県・つくば市)

宮本ユタカ、安田健一郎、間柄正明「Pu を含む極微量多元素逐次分離法」第 58 回放射化学討論会, 2014 年 9 月 11 日~13 日, 名古屋大学(愛知県・名古屋市)

宮本ユタカ、安田健一郎、間柄正明 "Sequential separation of trace Pu, U and other elements in environmental samples", 17th Radiochemical Conference (RadChem 2014), 2014 年 5 月 11 日~16 日, Marianske Lazne (チェコ)
宮本ユタカ、安田健一郎、間柄正明「Pu を含む極微量多元素同時分離」第 15 回「環境放射能」研究会, 2014 年 3 月 6 日~8 日, 高エネルギー研究開発機構(茨城県・つくば市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮本 ヌタカ (MIYAMOTO, Yutaka)
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・研究主幹
研究者番号：60219821

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

安田 健一郎 (YASUDA, Kenichiro)
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・技術副主幹
研究者番号：20354871