



4. 環境監視に係わる技術小論

(2) 誘導結合プラズマ質量分析装置を用いた環境試料中長半減期放射性核種の定量

森田 重光 清水 武彦
 坪 憲 篠原 邦彦

東海事業所安全管理部

資料番号：81-19

4. Development of Technology on Environmental Monitoring
 (2) Determination of Long-lived Radionuclides in Environmental
 Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Shigemitsu Morita Takahiko Shimizu
 Ken Akutsu Kunihiro Shinohara
 (Health and Safety Division, Tokai Works)

^{99}Tc は半減期が長く、核燃料サイクルに係わる環境影響評価上重要な核種であるが、環境中での濃度はきわめて低く、従来の放射能測定法を用いた場合、検出感度や測定時間に問題があった。

そこで、誘導結合プラズマ質量分析装置を用いたこれら長半減期放射性核種の定量法を開発した。その結果、検出下限値は、従来の放射能測定法と比べ1/10～1/10,000に向上し、測定時間も1/300～1/10,000に短縮することができた。また、各種長半減期放射性核種の標準溶液を用いて検出下限値を求めた結果、 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 、 ^{235}U 、 ^{237}Np 、 ^{238}U 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 等の核種において、放射能測定法よりも良い検出下限値が得られた。

1. はじめに

テクネチウム(Tc)は安定同位体の存在しない元素であり、質量数92～101の放射性同位体が存在する。この中で、 ^{99}Tc は ^{235}U や ^{239}Pu の核分裂によって、約6%という高い収率で生成される上に、半減期も 2.14×10^5 年と極めて長いため、核燃料サイクルに係わる環境影響評価上重要な核種である。

しかし、環境試料中の濃度はきわめて低く、また、純ベータ放射体であるため、すでに開発が進められている放射能測定法を用いた場合、試料の調製が煩雑である上、測定にも数日から数週間と長時間を要するという問題点があった。

そこで、本研究ではこれらの問題点を改善するとともに、検出下限値の飛躍的な向上を目指し、誘導結合プラズマ質量分析装置(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer：以下ICP-MSと略称)を用いた環境試料中 ^{99}Tc の高感度定量法を開発した¹⁾。

また、環境試料中の ^{99}Tc を定量するためには、多量の試料が必要となるので、 ^{99}Tc と同様に、環境影響評価上重要である ^{237}Np や ^{239}Pu 、 ^{240}Pu との系統

分析法を開発した²⁾。

2. 予備実験

2.1 灰化条件

^{99}Tc は揮発性の高い核種であるため、乾燥させた試料を前処理を行わず灰化すると、損失するおそれがある。そこで、灰化前に塩酸やアンモニア水等の還元性水溶液で処理を行い、回収率の向上を試みた。

その結果、アンモニア水で処理すると、処理を行わなかった場合と比べ、回収率は10%程度向上し、約90%となることが確認された。

なお、灰化温度および灰化時間を最適化する実験を行った結果、450℃で20時間灰化すれば、損失を最小限にできることが判明した。

^{237}Np や ^{239}Pu 、 ^{240}Pu は650℃程度で灰化しても全く損失しないので、灰化条件はアンモニア水処理を行った後、450℃で20時間行うことにした。

2.2 妨害元素の除去法

2.2.1 ^{99}Tc を定量する際に妨害となる元素の除去

環境試料中には、多量にマトリクス元素が含まれ

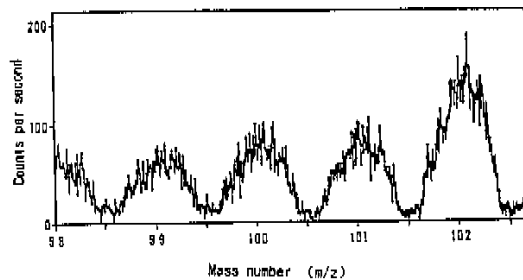


図-1 Ru除去操作を行わなかった試料溶液のマススペクトル

ている。そこで、有機マトリクスは乾式灰化法で、また、無機マトリクスは水酸化鉄共沈法と陰イオン交換法を組み合わせることにした。

図-1は、以上の方法で土壌試料を処理した後に、TIOA(tri-iso-octylamine)で抽出、水相に逆抽出し、得られた溶液をICP-MSに導入した場合のスペクトルである。表-1の同位体存在比から考えて、 ^{99}Tc と同一質量数に同位体を持つ ^{99}Ru が妨害となっていることがわかる。

そこで、 ^{106}Ru を用いて除染係数試験を行った。結果を表-2に示す。陰イオン交換法やTPAC(tetraphenylarsonium chloride)共沈法では高い除染係数は得られなかったが、一度過酸化水素水で試料溶液を酸化した後に、炭酸カリウムアルカリ性の溶液からシクロヘキサノン(cyclohexanone)で抽出すると 1.9×10^5 という高い値が得られることが判明した。よって、 ^{99}Ru はシクロヘキサノン抽出法を用いて除去することにした。

図-2は、水酸化鉄共沈法と陰イオン交換法でマトリクスを除去した後に、シクロヘキサノン抽出法で ^{99}Ru を除去し、逆抽出液をICP-MSに導入して得られたスペクトルである。質量数101にピークがないことから、 ^{99}Ru が効率良く除去されていることが確認できた。

2.2.2 ^{237}Np および $^{238,240}\text{Pu}$ を定量する際に妨害となる元素の除去

表-1 安定同位体の存在比(%)

質量数 元素	97	98	99	100	101	102	103	104	105
Mo	9.6	24.1		9.6					
Tc									
Ru		1.9	12.7	12.6	17.0	31.6		18.7	
Rh							100		
Pd						1.0		11.2	22.3

表-2 Ruの除染係数とTcの回収率

分離方法	除染係数	回収率(%)
陰イオン交換法	220	91.0
溶媒抽出法		
TIOA-1M HNO_3	11.1	95.5
TBP-0.1M HNO_3	34.9	90.8
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ -1M HNO_3	9.9	78.3
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ -1M HNO_3 *	74.6	71.4
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ -1M K_2CO_3	726	83.9
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ -1M K_2CO_3 *	1.9×10^5	80.0
TPAC共沈法	27.1	65.5

*抽出前に過酸化水素水で酸化

試料溶液中の ^{238}U 濃度が高いと、 ^{238}U のピークの裾が両側の質量数237、239の領域に掛かってしまい、 ^{237}Np および ^{239}Pu の定量が不可能になってしまう。そこで効果的な ^{238}U の除去法を検討した。行った試験は ^{99}Tc の場合と同様に除染係数試験である。

その結果、酢酸系に調整した試料溶液を陰イオン交換樹脂に通すと、 ^{237}Np は交換基と反応を起こさず通過するが、 ^{238}U は高効率で交換基と反応を起こし、溶出してこないことが確認された。また、IV価のNpは、TTA(4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedion)キシレンによって抽出されるが、 ^{238}U は抽出されないことがわかった。

そこで、酢酸系の陰イオン交換法およびTTA-キシレン抽出法を組み合わせることで ^{238}U を除去することにした²⁾。

2.3 系統分析法の開発

環境試料中の ^{99}Tc や ^{237}Np 、 $^{239,240}\text{Pu}$ を定量するためには、多量の試料が必要となるので、これら核種の系統分析法を開発した。

2.3.1 ^{99}Tc の分離

水酸化鉄共沈法を用いると、 ^{237}Np と $^{239,240}\text{Pu}$ は沈殿するが、 ^{99}Tc は水相に残存する。よって、この水酸化鉄共沈法を用いて ^{99}Tc を分離することにした。

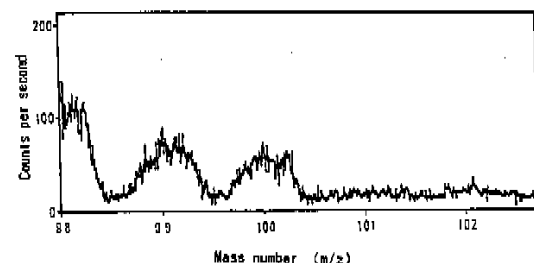


図-2 Ru除去操作を行った試料溶液のマススペクトル

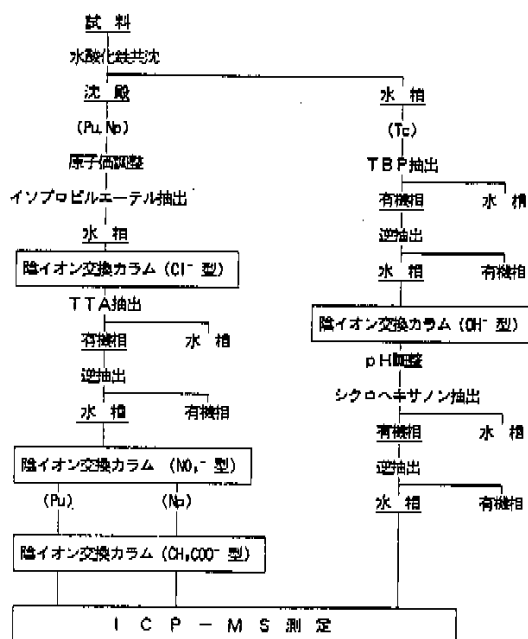


図-3 環境試料の系統分析法

2.3.2 ^{237}Np と $^{239,240}\text{Pu}$ の分離

硝酸系陰イオン交換樹脂に試料溶液を通した後、10M HCl+0.1M HI混合溶液を溶離液としてカラムに通すと $^{239,240}\text{Pu}$ が溶出し、1M HCl+0.1M HF溶液を通すと ^{237}Np が溶出する。よって、硝酸系のイオン交換法を用いて ^{237}Np と $^{239,240}\text{Pu}$ の分離を行

うことにした。以上の結果から、図-3に示す系統分析法を開発した。

3. 実試料の定量

3.1 機器および試薬

ICP-MSは横河電機社製PMS-2000を使用した。ICP-MSの概略図を図-4に示す。また、プラズマへの試料の導入効率を高めるため、試料導入系にARL社製の超音波ネブライザーARL-USNを接続した。

なお、本実験で使用した試薬は、すべて精密分析用、または、超精密分析用(多摩化学製TAMAPURE-AA-SUPER)である。

3.2 回収率補正用トレーサ

適当な半減期を持つ各核種の同位体を調査したところ、 ^{99}Tc の分析には $^{85\text{m}}\text{Tc}$ ($T_{1/2}=61\text{d}$, $E\gamma=204.1\text{keV}$)が、 ^{237}Np の分析には ^{239}Np ($T_{1/2}=2.35\text{d}$, $E\gamma=277.6\text{keV}$)が有効であることが判明した。

また、 $^{239,240}\text{Pu}$ の分析には、従来 ^{236}Pu ($T_{1/2}=2.85\text{y}$, $E\alpha=5.77\text{MeV}$)がトレーサとして用いられているが、ICP-MSで測定する際は、 ^{242}Pu を添加し、質量を測定することにより電着等の煩雑な操作を省けるので、 ^{242}Pu を利用することにした。

3.3 測定試料

青森県、茨城県、福井県において、有機物含量が多いと推定される表層土(0~10cm)を各2試料ず

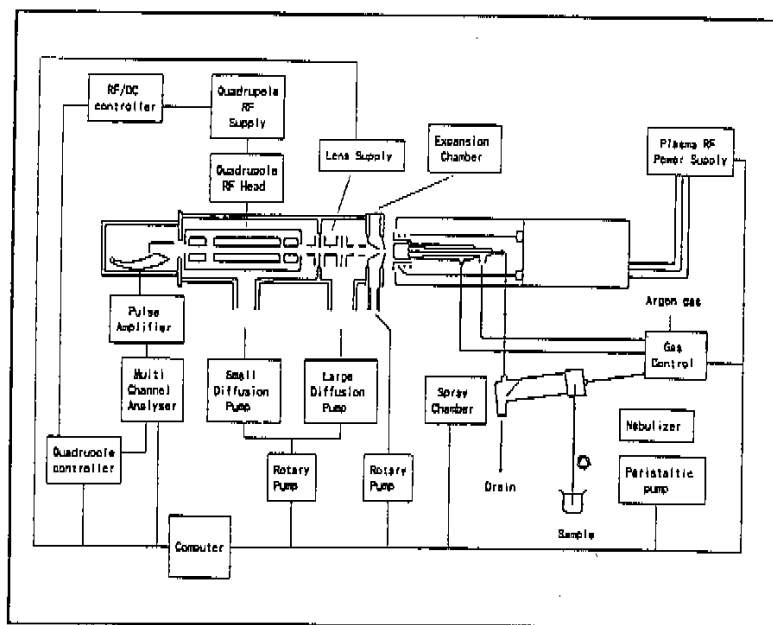


図-4 ICP-MSの概略図

表-3 表層土中の各核種の濃度

試料	濃度 (Bq/kg.dry)		
	Tc-99	Np-237	Pu-239, 240
青森県 A	$(1.3 \pm 0.04) \times 10^{-1}$	$(5.0 \pm 0.15) \times 10^{-3}$	$(5.8 \pm 0.56) \times 10^{-1}$
青森県 B	$(1.0 \pm 0.04) \times 10^{-1}$	$(4.2 \pm 0.10) \times 10^{-3}$	$(3.0 \pm 0.27) \times 10^{-1}$
茨城県 A	$(1.8 \pm 0.06) \times 10^{-1}$	$(8.0 \pm 0.20) \times 10^{-3}$	2.8 ± 0.22
茨城県 B	$(1.0 \pm 0.03) \times 10^{-1}$	$(3.3 \pm 0.10) \times 10^{-3}$	$(8.0 \pm 0.54) \times 10^{-1}$
福井県 A	$(5.8 \pm 0.09) \times 10^{-1}$	$(2.1 \pm 0.03) \times 10^{-3}$	4.4 ± 0.32
福井県 B	$(1.9 \pm 0.06) \times 10^{-1}$	$(9.5 \pm 0.48) \times 10^{-3}$	$(9.0 \pm 0.82) \times 10^{-1}$

つ採取し、分析に供した。

また、東海事業所近辺の土壌をコアサンプラーを用いてコア状に採取し、5 cm刻みで20 cmまでの4層と、それ以下30 cmまでの屑とに分けて垂直分布調査用の試料とした。

3.4 定量結果

表層土の定量結果を表-3に、また、垂直分布調査試料の定量結果を表-4に示す。

表-4の括弧内の値は、放射能測定法による定量結果であるが、ICP-MSの定量結果と一致している。

また、放射能測定法では測定が不可能であった深層試料の定量も可能であったことから、ICP-MSを用いた定量法は、環境分析の分野においても非常に有効な手法であると言える。

4. 検出下限値

各種長半減期放射性核種の標準溶液をICP-MSで測定して求めた検出下限値を表-5に示す。いずれの核種も従来の放射能測定法と比べ、飛躍的に向上させることが可能であった。

表-4 各核種の土壌中での垂直分布

深さ (cm)	濃度 (Bq/kg.dry)		
	Tc-99	Np-237	Pu-239, 240
0-5	1.8×10^{-1} (1.8×10^{-1})	8.0×10^{-3}	2.6 (2.6)
5-10	1.3×10^{-1} (1.3×10^{-1})	1.1×10^{-3}	5.2×10^{-1} (5.3×10^{-1})
10-15	7.2×10^{-2} (N.D.)	2.7×10^{-4}	1.6×10^{-2} (N.D.)
15-20	2.4×10^{-2} (N.D.)	7.3×10^{-5}	2.1×10^{-3} (N.D.)
20-30	1.4×10^{-3} (N.D.)	3.1×10^{-5}	1.6×10^{-3} (N.D.)

() 内は放射能測定値

表-5 各種長半減期放射性核種の検出下限値

核種	検出下限値 (mBq/ml)	
	フローネブライザー	超音波ネブライザー
Tc-99	1.0×10^{-1}	2.1×10^{-2}
Ra-226	1.1	4.7×10^{-1}
Th-232	4.3×10^{-5}	8.9×10^{-7}
Np-237	9.4×10^{-8}	4.7×10^{-8}
U-238	2.4×10^{-7}	9.9×10^{-9}
Pu-239	6.2×10^{-2}	1.0×10^{-2}
Pu-240	1.9×10^{-1}	3.2×10^{-2}

5. まとめ

ICP-MSは非常に強力な超微量元素分析装置であり、数多くの優れた特徴を有している^{4)~7)}。そこで、環境試料中に存在する長半減期放射性核種の定量への応用を検討した。その結果を以下に示す。

- ① 試料から酸抽出した溶液中には、多くの妨害成分が含まれているので、直接ICP-MSに導入することはできない。そこで、共沈法やイオン交換法、溶媒抽出法等、様々な化学分離操作を組み合わせて妨害成分を除去した。その結果、環境試料中の長半減期放射性核種を定量することに成功した。
- ② 系統分析法を用いることにより、供試料量を従来の1/3程度に減量させることに成功した。
- ③ 従来の放射能測定法と比べ、検出下限値は1/10~1/10000に向上し、測定時間は1/300~1/10000に、また、化学分離操作も含めた総分析時間は1/2に短縮できた。

今後は、試料導入系としてイオンクロマトアナライザや電熱気化装置を接続し、分離・精製工程の簡略化、および極微量試料の定量技術の開発を進める予定である。

参考文献

- 1) S.MORITA, C.K.KIM et al., Determination of Technetium-99 in Environmental Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Appl. Radiat. Isot., Vol.42, No.6, 531-534, 1991
- 2) C.K.KIM, R.SEKI, S.MORITA et al., Application of High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer to the Measurement of Long-lived Radionuclides, J. Anal. Atom. Spectrom., April Vol.6, 205-209, 1991
- 3) C.K.KIM, S.MORITA et al., Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to the Measurement of Tc-99, Np-237 and Pu-239, Pu-240 Ratio in Coastal and Estuarine sediment of the Irish Sea, J. Radio. Anal. Nucl. chem. Articles, (In press)
- 4) A.R.DATE, A.L.GRAY, Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Blackie and Son Ltd. ISBN 0-412-01721-0
- 5) 片上風康人, 白石久二雄, 高久雄一, 「環境放射能分野への誘導結合プラズマ質量分析法の応用」 RADIOISOTOPES, 40, 42-52, 1991
- 6) 飯田隆生 「環境における長半減期放射性核種の最近の話題」 JACAC, No.8, 2-11, 1990
- 7) 石井紀明 「誘導結合プラズマ質量分析法」 放射線科学 Vol.33, No.3, 1990