

マルチフェーズ型研究教育による分析技術者人材育成と廃炉措置を支援加速する難分析核種の即応的計測法の実用化に関する研究開発

(受託者) 国立大学法人 福島大学

(研究代表者) 高貝慶隆 共生システム理工学類

(再委託先) 日本原子力研究開発機構、福島県環境創造センター、福島工業高等専門学校、(株) パーキンエルマージャパン、海洋研究開発機構、(株) 化研

(研究期間) 平成 27 年度～ 31 年度

1. 研究の背景とねらい

東京電力福島第一原子力発電所 (1F) 廃炉措置等にかかわる分析技術者および廃炉支援者の養成と 1F 廃炉措置で直面している放射性ストロンチウム (^{90}Sr) を中心とする難分析核種の即応的な分析技術の実用化は、1F 廃炉措置における重要な課題である。難分析核種の分析需要は益々高まり、人材確保と新技術開発の両面が同時に求められている。本事業では、その人材育成の実施とともに先駆的で実用的な分析技術開発を行っている。人材育成では、独自の教育プログラムを企画し、多機関による教育の実施、廃炉技術に資する幅広い分野への放射線教育の実施 (廃炉支援者養成)、最終的に分析技術者養成を行い、人材養成を目的とするものである。

また、研究開発の面においては、「質量分析に基づく迅速分析技術の開発と実用化」、「放射線分析の簡易化」、「処理技術の開発」に重点をおき、研究を実施している。現在、実施中であるが、前回の発表 (2016.9 月) から現在までの成果を以下の通り報告する。

2. これまでの成果

【1】人材育成 (分析技術者・廃炉支援者養成の取り組み)

新設科目「放射線科学」を含む複数の科目からなる履修パッケージ「放射線専修プログラム」を実施しており、加えて学部 1 年生を対象とした複数の必須講義 (200 名受講) において廃炉や放射線教育を実施している。また、教員層の拡充のため 4 名に客員教授等を委嘱し講義を実施している。再委託先の各機関、JAEA は管理区域に関する教育、環境センターはサンプリング・試料分析に関する教育、パーキンエルマーは質量分析装置に関する教育、JAMSTEC は同位体比分析・クリーンルームに関する教育、化研は放射線分析・前処理に関する教育を実施している。また、JAEA、教育委員会、東京電力等の外部専門家による講義を実施している。海外の研究機関であるスコットランド大学連合環境研究センター (SUERC・英)、コロラド州立大学 (米)、ネバダ州立大学 (米)、グラスゴー大学 (英)、ハノーバー大学 (独) との人材育成プログラムを連携して実施している。同時に、福島高専とともに、学びのレベルに応じて高専生-大学生-大学院生の連携教育を実施し、持続的な人材育成ができるよう編入学等と呼び掛けている。学生らには、国家資格である第一種・第二種放射線取扱主任者試験の受験を促し、平成 28 年度 9 名、平成 29 年度 8 名の合格者を出している。また、学会発表で学生らがこれまでにポスター賞など 10 件の受賞者が出ている。

【2】研究開発

質量分析に関する研究

本事業の前身であるフィージビリティスタディ (FS) では、分離カラムと金属酸化反応を併用した ^{90}Sr の ICP-MS 自動計測システム (カスケード型 ICP-MS) を開発し [1]、1F の堰内雨水につい

て実運用された[2]。その一方で、カスケード型 ICP-MS による高線量汚染水の分析は、計測機器（電子機器）に対する β 線の影響が懸念されて避けられていた。本事業では、内標準シグナル積算補正法[3]を開発することで過渡信号における内標準補正に ICP-MS で成功し、妨害成分が共存しても分析精度を担保することができた。さらに、この技術とカスケード型 ICP-MS を併用し、1F 内で高線量汚染水の適応性を検証し、高線量汚染水の分析ができることを実証した。これにより、多核種除去装置（アルプス）が正しく稼働していること（吸着率モニタリングや充てん剤の劣化度合い）を評価するための評価システムとして、2016 年秋より 1F において実運用されている[4]。

サブドレインおよびサブドレイン処理水の分析需要も高く、これはミネラルを豊富に含む地下水と若干の海水が混合している試料である。そのため、カスケード型 ICP-MS の主要な分離機構である分離カラムにおいて Sr 回収率の低下が懸念され、カスケード型 ICP-MS による分析は見送られていた。加えて、従来の ^{90}Sr 定量では、Sr 回収率を別途求めたうえで ^{90}Sr 定量値を正しく見積もる必要があるため、異なる分析法によって複数回の分析を実施するなど手間と時間を要していた。そこで、本事業では、Sr の回収率測定と ^{90}Sr 定量を一度の測定で同時に計測できる「スプリットフロー分析」を開発した[5]。さらに、サブドレインおよびサブドレイン処理水は非常に低濃度レベルであることが事前にわかっている。そこで分析感度を上げるために混合ガスによる増感効果の検討を行った。古くから ICP-MS の Ar ガスに微量の N_2 ガスを混合させると増感する現象は見出されてきたが、Sr は増感しない（何も変化しない）というのが通例であった。本事業では、 N_2 ガスの導入ラインを一般と異なるラインから挿入して利便性を上げるとともに、超音波ネブライザーを用いた（脱水状態の）Sr のみが Ar- N_2 混合ガスによって約 4 倍分析感度を上げることに成功した[6]。これら本事業で開発した内標準シグナル積算補正法[3]、スプリットフロー分析[5]ならびに Ar- N_2 増感効果[6]を兼備したカスケード型 ICP-MS は、本事業が始まる前のオリジナルのカスケード型 ICP-MS[1]と比べると純水ベースで検出下限値(DL)が 10 倍改善され(DL: 0.3 Bq/L、重量濃度 0.05 ppq)、一般的な自然環境中の濃度レベルの成分が共存した場合でも支障なく測定できることがわかった[7]。これは同一機種 of ICP-MS と比較した場合、分析感度が 2220 倍向上していることになる（ただし、ブランク管理がなされていること、 ^{90}Sr コンタミがないこと、 ^{90}Zr 等のスペクトル干渉が除去されていることが前提である）。現在、この「内標準シグナル積算補正法[3]、スプリットフロー分析[5]ならびに Ar- N_2 増感効果[6]を兼備したカスケード型 ICP-MS」により、サブドレインおよびサブドレイン処理水に対する適応性を 1F にて検証している最中である。

このカスケード型 ICP-MS は、迅速性に優れていることが大きな特徴であるが、1F 内では作業時間が限られており、さらなる分析時間の短縮化が望まれている。制限時間内で多くの測定検体を処理するだけでなく、高い分析精度は担保しなければならない。そこで本事業では、カスケード型 ICP-MS 分析に同位体希釈法を利用し、検量線作成が不要な分析方法の開発を実施した。検量線作成に費やす時間を短縮する試みである。しかしながら、カスケード型 ICP-MS は、オンライン固相抽出を利用すること、クロマトグラム状の過渡信号を得ること、安定 Sr と ^{90}Sr には何ら相関性がないことから、そもそも同位体希釈法を適用できるケースではなかった。本事業では、QMS の同位体マスバイアス特性と測定強度比を利用した新しい同位体希釈法の形を構築した。これにより分析感度と性能を維持したまま 1 検体あたりの分析時間を 60 分から 10 分に短縮することに成功し、1F 汚染水分析において公定法やカスケード型 ICP-MS と同等の定量値を得た[8]。

カスケード型 ICP-MS は人の手を介さない自動分析であることも一つの特徴である。将来のロボ

ット分析を想定してラボオンバルブを用いた Sr と Ni の連続フロー分析システムを開発した[9]。

β 線放出核種の多核種同時定量は、連続スペクトルを元に計算する放射線分析では現実的に極めて難しい。MS も原理的には可能であるが、分析感度の点でやはり現実的ではなかった。カスケード型 ICP-MS もまた Sr 選択性の高い固相樹脂を使用するため、 ^{90}Sr 計測に特化した単核種分析であった。本研究では、カスケード型 ICP-MS 法の流路上にスプリット流路を設け、 ^{90}Sr をカラムに濃縮する待機時間を利用して ^{129}I を別流路で測定する β 線放出核種の多核種同時測定システムを構想したが、の超音波ネブライザーにおける ^{129}I バックグラウンドが高くなり連続測定に影響することが分かった。そこで、同軸ネブライザーと超音波ネブライザーなどのガス導入法を切り替えて使用できるハイブリッドチャンバーを開発した[10]。この開発により、カスケード型 ICP-MS 法の流路上にスプリット流路を設け、 ^{90}Sr と ^{129}I を同時に測定できる β 線放出核種の多核種同時測定システムが達成できた。 ^{90}Sr と ^{129}I のホット試験において、LOD はそれぞれ 30.4 および 0.01 Bq/L であった[11]。現在も性能向上のため、引き続き詳細を検討している最中である。

表面電離型質量分析装置 (TIMS) は、複数のファラデーカップ検出器と二次電子増倍管 (SEM) を有し、同位体比を高精度検出できるため、高濃度の溶質中の極微量な元素の検出に適している。この背景から、TIMS は放射性 Sr の検出に優位に作用すると考え、本事業では、 ^{90}Sr 検出のための TIMS 分析手法の開発を行っている。その一方で、TIMS は同位体比の分析に適しており、定量分析には適さないという側面を有している。そこで本事業では、検出感度を上げるために一般的なマルチスタティック (ST) 法ではなくトータルエバポレーション (TE) 法を利用し、同位体希釈 (ID) 法で安定同位体を定量し、その量から間接的に ^{90}Sr を求める研究を実施している。詳細な諸条件の検討を踏まえた結果、分析時間が約 30 分でバックグラウンド相当濃度 (BEQ) において 0.204 mBq、相対標準偏差 (RSD) は 0.109% であった[12]。極微量試料で高精度定量が達成できることがわかり、引き続き法令で定められた下限数量・濃度以下の ^{90}Sr を使用し、検証を続けている。

その他、これらの検証を実施するために、管理区域内でのホット試料を使用した RI による実証実験ならびに公定法試験 (文部科学省法) によるクロスチェックをしながら進めている。

その他の研究

概略のみを記載するが、下記のような難分析核種の分析に関する研究を実施している。

放射能計測に関する研究： ^{90}Sr の短時間放射線計測を目的として、グロスベータ計測において海水試料を使用し共沈法を開発している[13]。

前処理技術の開発：均一液液抽出法による放射性核種の超高倍率濃縮法の開発と分析方法の前処理法への展開を実施し、Cs をモデル核種として研究を実施している。

^{90}Sr 吸着剤の開発：海水からストロンチウムに対して吸着能力を有するゼオライト系の吸着剤を中心に開発し、分析化学的応用を進めている。

3. 今後の研究

人材育成では、廃炉分野ならびに分析という固定化した枠にとらわれず、放射線の幅広い知識を備えつつ様々な専門的スキルを備えた人材の育成が必要になってくると思われる。計測分野を本課題の特長として位置づけつつも様々な人材を輩出していく。

研究開発では、質量分析の超高度化、微粒子分析、また、放射能計測の新しい概念における計

測技術を確立させていく。同時に、開発した技術を 1F で運用すべく東京電力（TEPCO）と共同で実施していく。

以上、これまでの成果を踏まえた上で、廃炉措置等にかかわる技術者ならびに廃炉支援者の養成と廃炉現場で運用に資する研究開発を進めていきたい。

4. 参考文献

- [1] Y. Takagai, M. Furukawa, Y. Kameo, K. Suzuki, Sequential inductively coupled plasma quadrupole mass-spectrometric quantification of radioactive strontium-90 incorporating cascade separation steps for radioactive contamination rapid survey, *Anal. Methods*. 6 (2014).
- [2] 東京電力株式会社, ICP-MSによるストロンチウム分析の によるストロンチウム分析の 運用開始について, TEPCOホームページ. (2014).
http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/141127/141127_01_023.pdf.
- [3] 古川真, 松枝誠, 高貝慶隆, オンライン固相抽出/ICP-MSにおける放射性ストロンチウム分析のための内標準補正シグナル積算法の開発, *分析化学*. 66 (2017) 181-187.
- [4] ストロンチウムの分析手法範囲拡大～第一原発～, 福島民友新聞. (2017) 2面.
- [5] M. Furukawa, Y. Takagai, Split Flow Online Solid-Phase Extraction Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry System for One-Shot Data Acquisition of Quantification and Recovery Efficiency, *Anal. Chem.* 88 (2016) 9397-9402.
- [6] M. Furukawa, M. Matsueda, Y. Takagai, Ultrasonic Mist Generation Assist Nitrogen-Argon Gas Mix Effect on Radioactive Strontium Quantification by Online Solid-Phase Extraction with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Sci.* (2017) in press.
- [7] 高貝慶隆, 古川真, 亀尾裕, 松枝誠, 鈴木勝彦, 多段濃縮分離機構を備えるICP-MSによる放射性ストロンチウム分析, *分析化学*. 66 (2017) 223-231.
- [8] M. Odashima, M. Furukawa, K. Suzuki, Y. Takagai, Online Solid Phase Extraction with Isotope Dilution ICP Mass Spectrometry of Radioactive ^{90}Sr and Its Application to Radioactive Waste Water in Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant, in: *Proc. 7th Asia-Pacific Winter Conf. Plasma Spectrochem.*, 2017: p. K-08.
- [9] A. Ayala, Y. Takagai, Sequential Injection Analysis System Exploiting On-line Solid-phase Extraction for Determination of Strontium and Nickel by Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometry, *Anal. Sci.* (2017) in press.
- [10] 古川真, 高貝慶隆, 試料導入部品及び試料導入方法, 特願2017-129673, 2017.
- [11] 尾形洋昭, 古川真, 高貝慶隆, スプリット流路を利用するカスケード型ICP-MS法による放射性ストロンチウムと放射性ヨウ素の同時定量分析, in: 第77回分析化学討論会, 2017: p. Y1100.
- [12] 伊藤千尋, 宮崎隆, 若木重行, 鈴木勝彦, 高貝慶隆, 表面電離型質量分析計を用いる放射性ストロンチウム分析への挑戦, in: 2017年度質量分析学会同位体比部会, 2017.
- [13] M. Konno, Y. Takagai, Simple Radiometric Quantification for Strontium-90 Using Iron-Barium Coprecipitation Following Gross Beta Measurement and the Application to Sea Water Around Fukushima, in: *Proc. Pittcon 2017 Conf. Expo, Chicago*, 2017.