

水中の放射性ストロンチウムの安全、迅速、安価な分析法の開発

研究代表者	箕輪はるか(慈恵医大)
分担研究者	小島貞男(愛知医大)
	青山道夫(筑波大)
研究協力者	緒方良至(愛知医大・大阪産業大)
	加藤結花(日立製作所)
	宮部慎介(日本化学工業)
	佐久間貴志(荏原製作所)
研究参加者	有信哲哉(愛知医大)

1

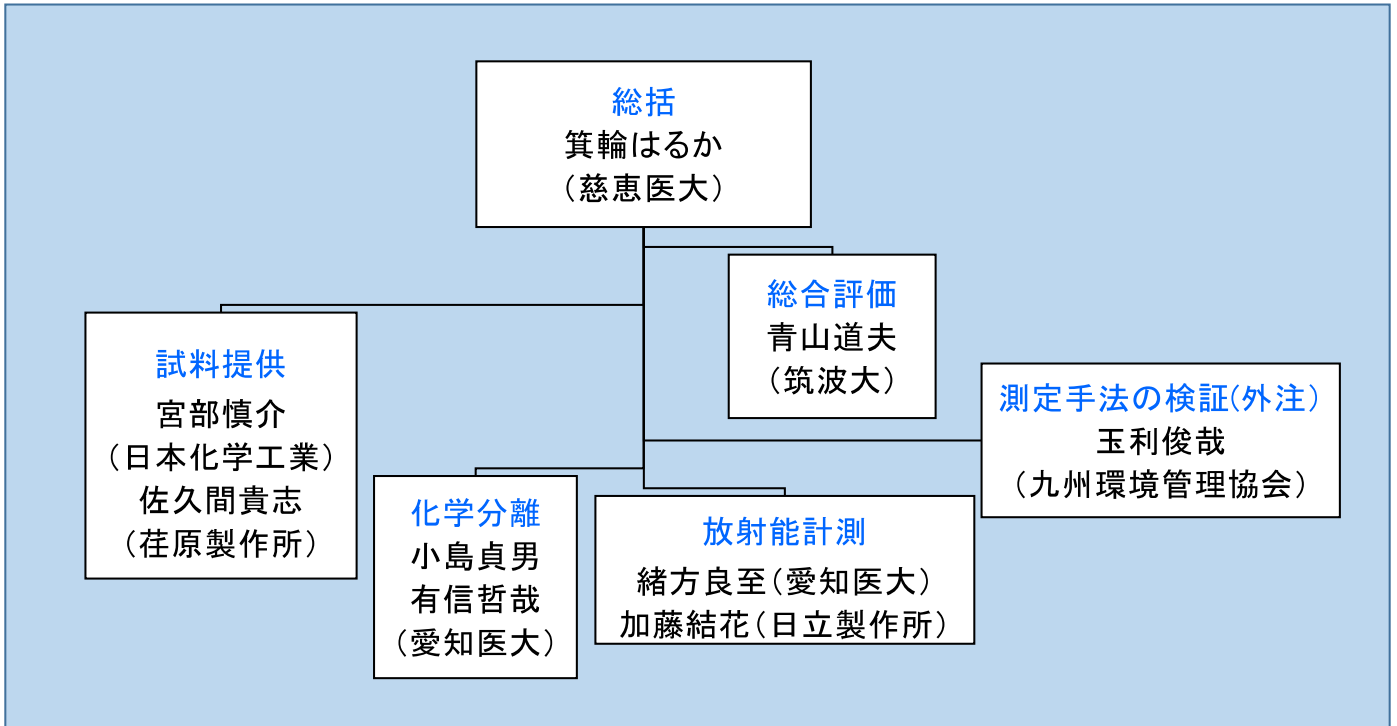
課題名 水中の放射性ストロンチウムの安全、迅速、安価な分析法の開発

研究期間: 令和3年度(1年間)

背景・目的: 放射性ストロンチウム(^{90}Sr 、 ^{89}Sr)は、環境モニタリングにおける重要な核種であるが、その分析には、多量の劇物を用いた複雑な化学操作が必要で時間を要するため、十分な分析ができていないのが現状である。本研究では、放射性ストロンチウムの安全、迅速、安価な分析法として、Sr吸着剤ピュアセラムMAqを用いた測定法を開発することを目的とした。

項目	実施状況
Sr吸着剤における天然放射能 ^{210}Pb の影響評価	計画通り実施済
Sr吸着剤における ^{140}Ba の影響評価	計画通り実施済
Sr吸着率の評価	計画より遅れて実施済
Sr吸着剤のSr吸着率が予備実験の結果(98%)に及ばず、90%程度であったため、その原因の追究と対策の為研究が遅延した。大気中 CO_2 の吸収による劣化が原因と推定し、防止策を検討した。	
^{90}Sr の迅速測定法の確立	計画より遅れて実施済
迅速測定法の天然海水試料への応用	計画より遅れて実施済
精密測定における ^{90}Y のミルクキング法の開発	計画より遅れて実施済
当初予定していたSr吸着剤からの塩酸を用いたY溶出がうまくいかなかったため、方針の変更を余儀なくされた。EDTAを用いた脱離により、測定可能であることがわかり、実用化の目途は付いた。	
大容量試料への適用	2022年2月実施予定
精密測定 of 天然海水試料への応用	研究期間終了後

期待される成果: 本法の迅速測定により、**測定頻度・測定箇所を増加**し、かつ、**コスト低減**が可能となる。安心できる情報を**すみやかに公開**することができ、一般公衆の**被ばくリスクを低く抑え**、**健康・安全に貢献**すると思われる。本法の精密測定の利用により、平常時においても**信頼できる値が広範囲・高頻度で得られ**、海洋の放射性物質の広がりの実態の把握が容易に可能となることが期待できる。



研究の概要1 背景

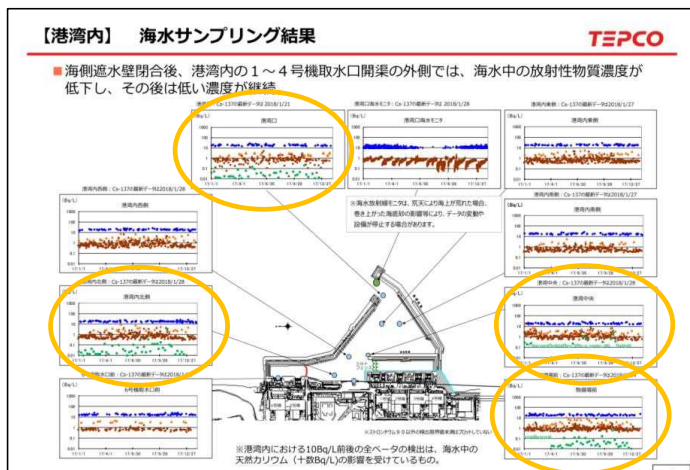
緊急時の ^{89}Sr ^{90}Sr 、および 平常時の ^{90}Sr は、環境モニタリングにおける重要な核種である。

「平常時モニタリングについて(原子力災害対策指針補足参考資料)」p.41 表A-1

目的	調査項目	対象核種
周辺住民等の被ばく線量の推定及び評価	大気中の放射性物質の濃度	Co-60、I-131、Cs-134、Cs-137
	環境試料中の放射性物質の濃度	Co-60、 Sr-90 、I-131、Cs-134、Cs-137
環境における放射性物質の蓄積状況の把握	環境試料中の放射性物質の濃度	Cs-137
緊急事態が発生した場合への平常時からの備え	環境試料中の放射性物質の濃度	H-3、Co-60、 Sr-90 、Cs-137、Pu-238、Pu-239+240

原子力規制庁監視情報課(平成30年4月4日、令和3年12月21日改訂)

しかし、放射性Srは純ベータ線放出核種のため、発煙硝酸など劇物を使う複雑で長時間の前処理が必須で、測定に時間がかかる。



東京電力による ^{90}Sr の2018年2月公開データでは、港内の測定点9地点のうち ^{90}Sr の測定値は4地点のみで、測定は3日に1回程度である。
※ ^{134}Cs 、 ^{137}Cs の測定は毎日

β 核種測定も γ 核種測定と同程度の測定点・測定頻度となるのが理想的である。

放射性Srの安全、迅速、安価な前処理法の開発が必要とされている。

「福島第一港湾内・周辺海域の海水モニタリング状況」
東京電力ホールディングス 2018年2月14日

目的: 環境水中のストロンチウムの安全・迅速・安価な分析方法の開発と海水・陸水への適用

方法: Sr吸着剤「ピュアセラム®MAq」を利用して海水からSrを選択的に回収し、放射性Srを測定する。

(1) 迅速測定 【緊急時モニタリング】

海水からSrを吸着させた吸着剤をそのまま測定

(2) 精密測定 【平常時モニタリング】【環境研究測定】

^{90}Y の成長を待ち、Sr吸着剤から分離して測定

(3) 天然海水試料への適用

目標検出下限値 迅速測定: ^{90}Sr 濃度 $0.4\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$

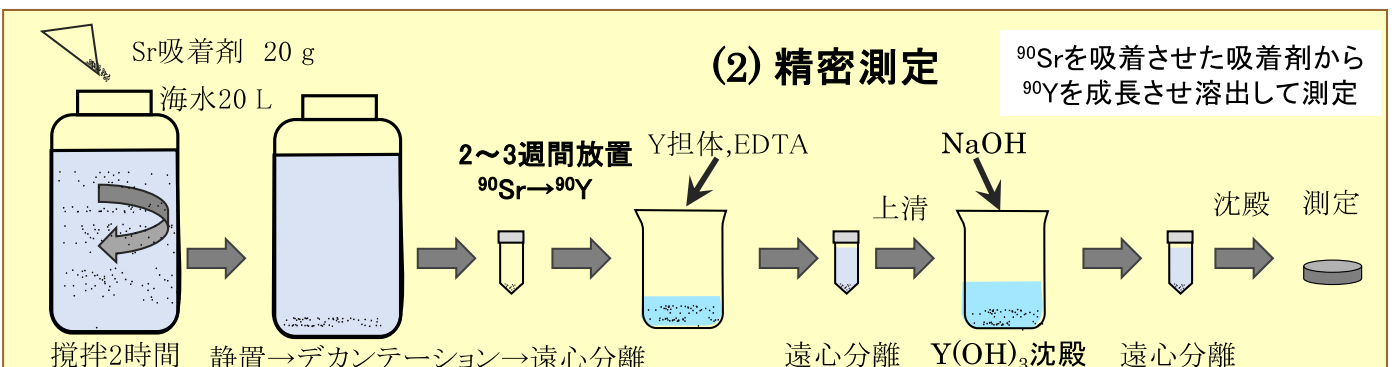
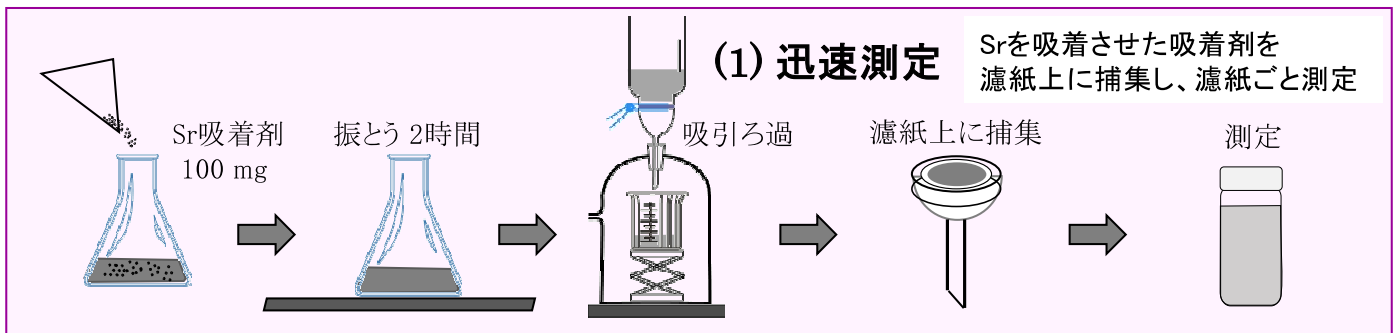
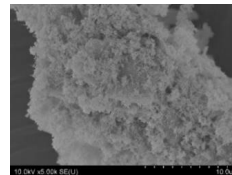
精密測定: ^{90}Sr 濃度 $0.2\text{mBq}\cdot\text{L}^{-1}$

研究の概要3 特色

Sr吸着剤:ピュアセラム®MAq (日本化学工業)

主成分: ケイ酸バリウム(BaSi_2O_5)

Srを選択的に吸着・捕集する/海水に適用可能である



緊急時モニタリング

平常時モニタリング・環境研究試料

	TEPCO	Uesugi et al. (2018)	本研究 迅速測定	文科省 ストロンチウム分析法	田副ら (2017)	本研究 精密測定
分析法	Sr レジン	Sr RadDisk	Sr吸着剤	①イオン交換法 ②発煙硝酸法 ③シュウ酸塩法	DGA レジン	Sr吸着剤
測定機器	ピコベータ	液体シンチレーションカウンタ	液体シンチレーションカウンタ/低BG-ガスフロー	低BG-ガスフロー	低BG-ガスフロー	低BG-ガスフロー
試料量	1 L	0.1 - 1 L	0.1 L	40 L	0.5 - 3 L	20 L
分析時間 測定時間	7日間程度	4h	3h すぐに測定	操作1週間+ 2週間後測定	20hすぐに測定or 2週間後測定	3h+2週間後 測定
劇物	劇物不使用	硝酸	劇物不使用	発煙硝酸 (②の場合)	硝酸	劇物不使用
費用	高	44,000円 /試料	数千円 /試料	中	高	低
検出下限	0.3 Bq L ⁻¹	0.035Bq L ⁻¹	0.4 Bq L ⁻¹	0.6 mBq L ⁻¹	0.15 mBq kg ⁻¹	0.2 mBq L ⁻¹

進捗1:ロードマップ

実施項目	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	状況
基礎 実験	迅速・精密	天然放射能(²¹⁰ Pb)の影響評価						一部実施
	迅速・精密	140Baの影響評価						実施済
	迅速・精密	90Sr吸着率の確認						実施済
	精密	90Yミルキング法の確立 →						実施中
	迅速・精密	90Sr測定の整備						実施済
	精密	大容量試料へ適用 →						実施予定
環境水 への応 用	迅速	天然海水に応用 (迅速測定) →						実施中
	精密	天然海水に応用 (精密測定) ×						未実施
まとめ	結果のとりまとめ						実施中	

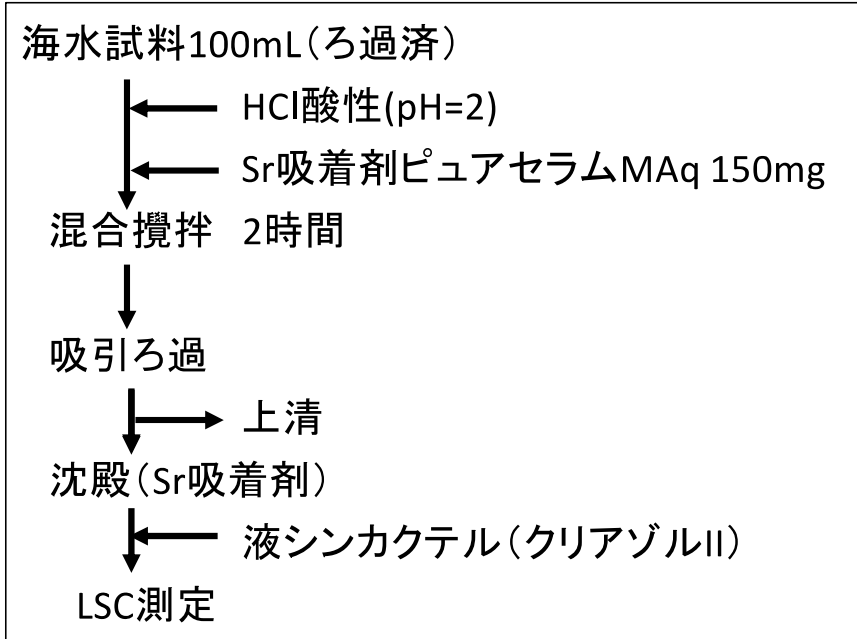
迅速測定法を確立し、海水に応用した。

精密測定法については 克服すべき課題が生じ開発が遅れたが、実用化への目途がついた。

- (1) Sr吸着剤の ^{90}Sr 測定における ^{140}Ba の影響評価
 - ☞ BaはSr吸着剤にほぼ定量的に吸着する。混入が疑われる場合は寄与を見積もり差し引くことで補正できる。
- (2) Y吸着率の確認
 - ☞ 吸着率は10%以下であり、 ^{90}Sr 分析の妨害とならない。
 ^{90}Y トレーサによる実験(2021年11月実施)
- (3) Sr吸着率の確認
 - ^{90}Sr トレーサによる実験(2021年9月、12月実施)
 - ^{85}Sr トレーサによる実験(2021年10、11、12月実施)
 - ☞ 予備実験と同等の98%以上にはならず、1回操作で90%以上
 - ☞ ピュアセラムMAqの劣化と推定 ☞ 2回の操作で98%以上を達成
- (4) ピュアセラムMAqにおけるSr吸着率の安定性の評価
 - ☞ 吸着率の低下は大気中の CO_2 によるものと推定
 - ☞ 保存状態による劣化の影響の確認、劣化の予防法を検討

- (5) ^{90}Sr の測定の整備
 - 低BGガスフローカウンタの導入と、 ^{90}Y 計数効率の測定
- (6) 迅速測定法の確立
 - 海水100mL、吸着剤150mg、2時間攪拌
 - ☞ 人工海水+ ^{90}Sr トレーサで確認 → Sr回収率 平均93%
- (7) 迅速測定法の天然海水試料への応用
 - ☞ ^{90}Sr トレーサで確認(2022年1月実施)
 - 適用条件: 塩酸酸性pH=2、Y担体の添加、 SO_4^{2-} イオン存在下
- (8) 精密測定法の確立
 - ^{90}Sr 吸着～ ^{90}Y 溶出(ミルクング)方法
 - ☞ 当初考えていたYのみ酸溶出は困難→EDTAによる脱離
 - ☞ ^{85}Sr , ^{90}Y トレーサで確認(2021年12月,2022年1月実施)
- (9) 精密測定法の大容量試料への適用←2022年2月実施予定
- (10) 精密測定法の天然海水試料への応用←未実施

実験操作



実験操作に要する時間
3時間

天然海水(小笠原,表層水)
+ ^{90}Sr トレーサー
で検証した結果:
Sr回収率 平均93%

Sr吸着剤ピュアセラムMAq
を用いた海水中的放射性
Srの迅速測定法を確立した

検出下限濃度 (MDC: the minimum detectable concentration)

算出条件: 試料容量100mL, Sr回収率90%, 計数効率97%, バックグラウンド 42cpm, 計測時間60min
⇒ $\text{MDC} = 0.00046 \text{ Bq} \cdot \text{mL}^{-1} = 0.46 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$

成果

学会発表(口頭)

小島貞男(愛知医大)、緒方良至(愛知医大・大阪産業大)、加藤結花(日立製作所)、高宮幸一(京大複合研)、箕輪はるか(慈恵医大)

「ケイ酸バリウム(BaSi_2O_5)を主成分とする Sr 吸着剤への Ba の 吸脱着特性」

日本放射化学会第 65 回討論会 Web 開催(2021/9/22-24) 講演番号2K07

緒方良至(愛知医大・大阪産業大)、小島貞男(愛知医大)、箕輪はるか(慈恵医大)、加藤結花(日立製作所)

「ケイ酸バリウムを主成分とする Sr 吸着剤を用いた ^{90}Sr の測定 -子核種 ^{90}Y のチェレンコフ測定-」

日本放射化学会第 65 回討論会 Web 開催(2021/9/22-24) 講演番号2K08

(1) 迅速測定法の確立と海水試料への応用 →成果発表準備中

・迅速測定法の実験操作

- ☞ 海水試料100mLとSr吸着剤150mgを混合攪拌2時間, Sr回収率 90%以上
適用条件: 塩酸酸性pH=2、Y担体の添加、 SO_4^{2-} イオン存在下

・迅速測定法における ^{90}Sr の検出下限値

- ☞ 海水試料量100mLで $\text{MDC}=0.46 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$
目標値 $0.4 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ ほぼ達成。排水濃度基準 $30 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ の 1/65

(2) 精密測定法の実用化への目途

ピュアセラムMAq吸着 ^{90}Sr からの ^{90}Y ミルクキング法の確立

- ☞ Sr吸着剤にYキャリアを加え0.05M-EDTAでSr, Y脱離→NaOHで $\text{Y}(\text{OH})_3$ 沈殿を生成、回収し測定
※最終的に ^{90}Y を測定するため、Pb,Raなど天然RIの影響が少ない
- ☞ 海水試料量100mL, Sr吸着剤120mgで ^{90}Y 回収率98% を確認
大容量試料へ適用できる目途がついた。

項目	計画	成果	評価
Sr吸着剤ピュアセラムMAqのSr吸着能評価	試料100mLに対し100mg、2時間攪拌でSr吸着率98%	試料100mLに対し150mg×2時間攪拌でSr吸着率90%、さらに50mg×2時間攪拌で吸着率98%	代替手段によって目標を達成した
放射性妨害核種の評価	Pb, Ba, Raの吸着率を測定し評価する	吸着率 Pb 86% Ba 99.93%, Ra 99.85%	目標を達成した
迅速測定法の確立	操作時間3時間 Sr回収率98%	操作時間3時間 Sr回収率90%以上	目標をほぼ達成した
迅速測定法の海水試料への応用	Sr検出下限 目標値 0.4BqL ⁻¹	Sr検出下限値 0.46BqL ⁻¹	目標をほぼ達成した
精密測定法の確立	酸によるYのミルクング	EDTAによるSrとYの脱離、 Y回収率98%	代替手段によって目標を達成した
精密測定の大容量試料への適用	試料量1L - 20L	2022年2月実施予定	現段階ではまだ目標を達成していない
精密測定法の天然海水試料への応用	Sr検出下限 目標値 0.2mBqL ⁻¹	実施は研究期間終了後	目標を達成しなかった

評価の視点	自己評価	コメント
評価時点までの研究の実施が研究計画に沿って行われているか	4. 計画を達成できないが代替手段によって今年度の目標を達成した	迅速測定法を確立し、海水に応用した。精密測定法については克服すべき課題が生じ開発が遅れたが、実用化への目途がついた。