

令和3年度 放射線安全規制推進事業費
(放射線安全規制研究戦略的推進事業費)
放射線安全規制研究推進事業

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)

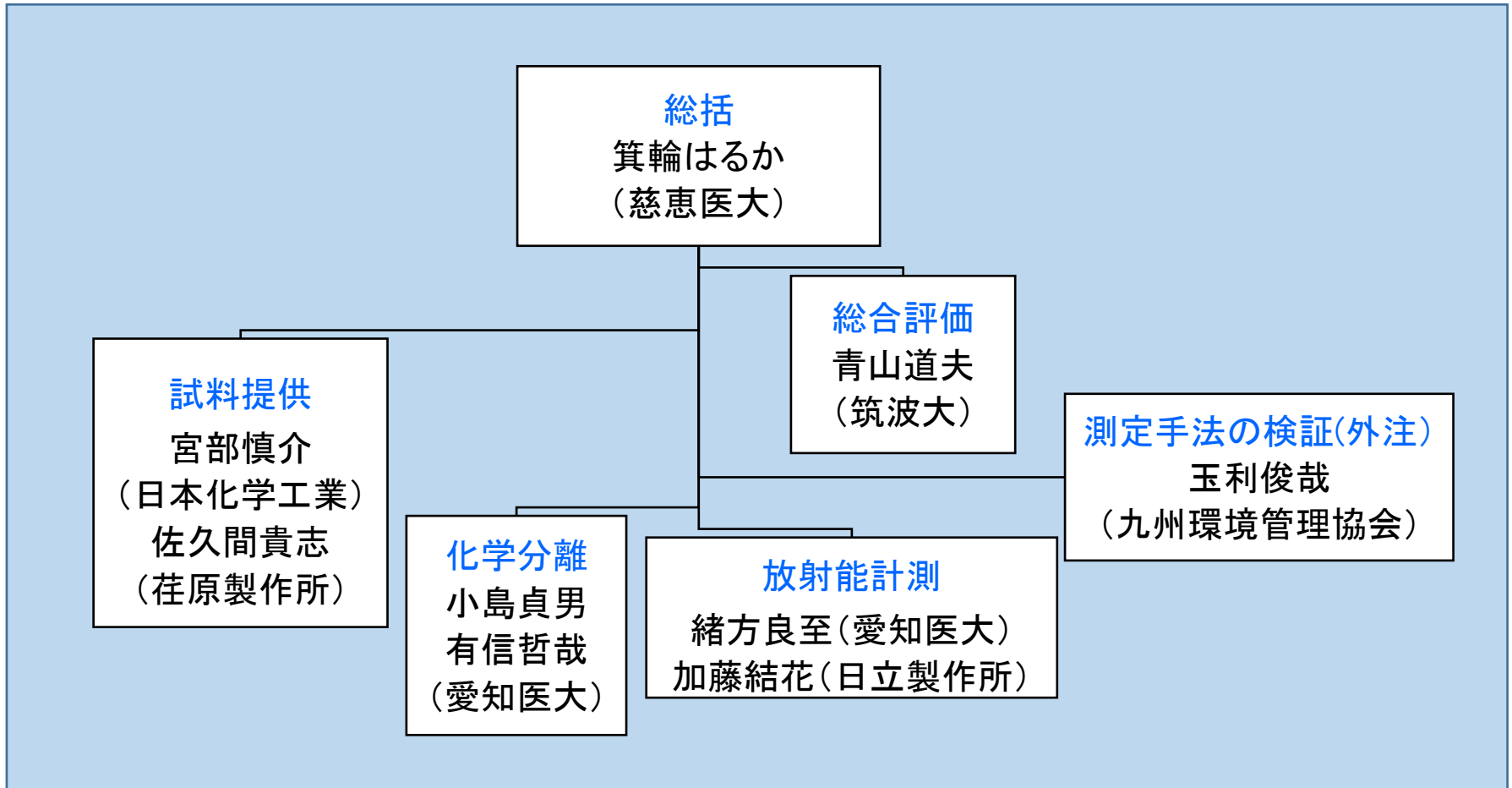
課題名 水中の放射性ストロンチウムの安全、迅速、安価な分析法の開発

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	計画より遅れて一部実施済
精密測定の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

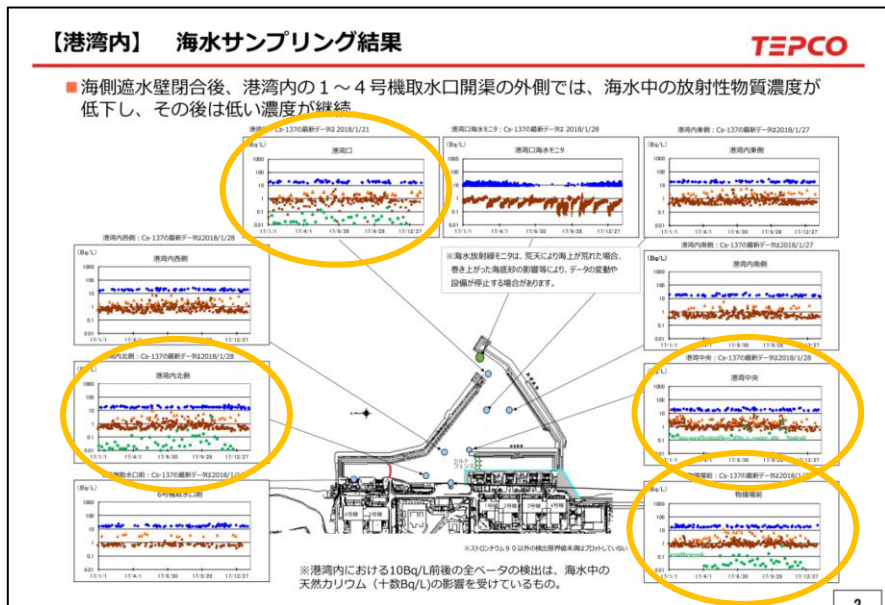
緊急時の⁸⁹Sr⁹⁰Sr、および平常時の⁹⁰Srは、環境モニタリングにおける重要な核種である。

「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

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。

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)



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

※¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs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。

- セシウム137
 - ▲ 全ベータ
 - トリチウム
 - ストロンチウム90
 - ストロンチウム90検出限界値
- ※ストロンチウム90以外の検出限界値未満はプロットしていない

「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

研究の概要2 海水のストロンチウム分析法 5

	文科省 放射能測定法シリーズ23	文科省 放射能測定法シリーズ2
	「液体シンチレーションカウンタによる放射性核種分析法」	「放射性ストロンチウム分析法」
Sr分離方法	①イオン交換法 ②シュウ酸塩法	①イオン交換法 ②シュウ酸塩法 ③発煙硝酸法
測定機器	液体シンチレーションカウンタ	低BG-ガスフロー
試料量	2 L	40 L
分析時間 測定時間	①イオン交換法 約25時間 ②シュウ酸塩法 約30時間 分離直後および2週間後に 100分測定	分離操作1週間+2週間放置後 60分測定
検出下限	40 mBq・L ⁻¹	0.6 mBq・L ⁻¹

海水からSrを分離するのが困難で、時間や手間・費用がかかるのが問題である。

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】

⁹⁰Y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: ⁹⁰Sr濃度 0.4Bq・L⁻¹

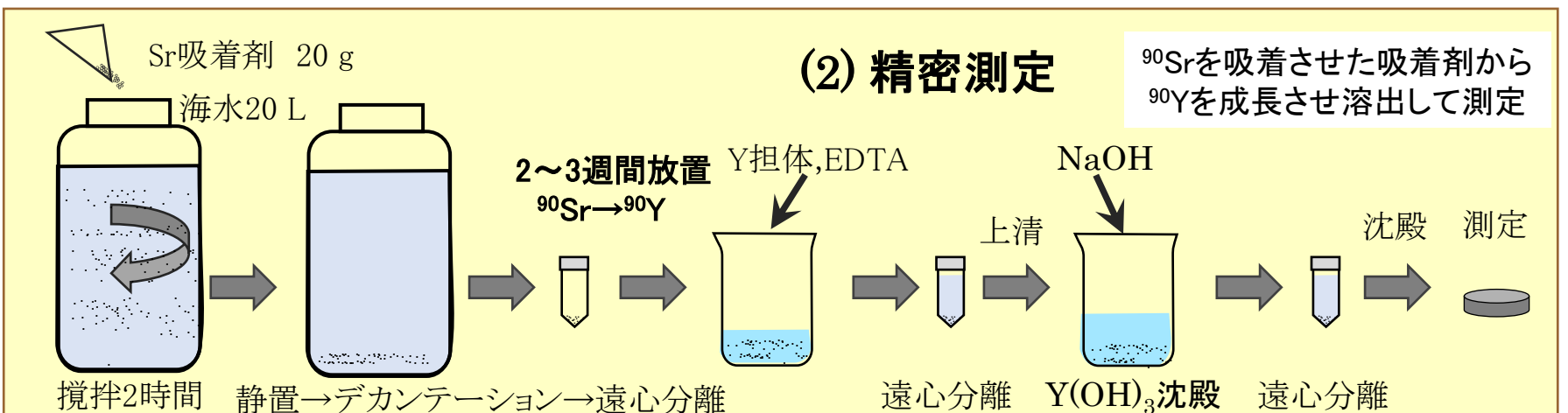
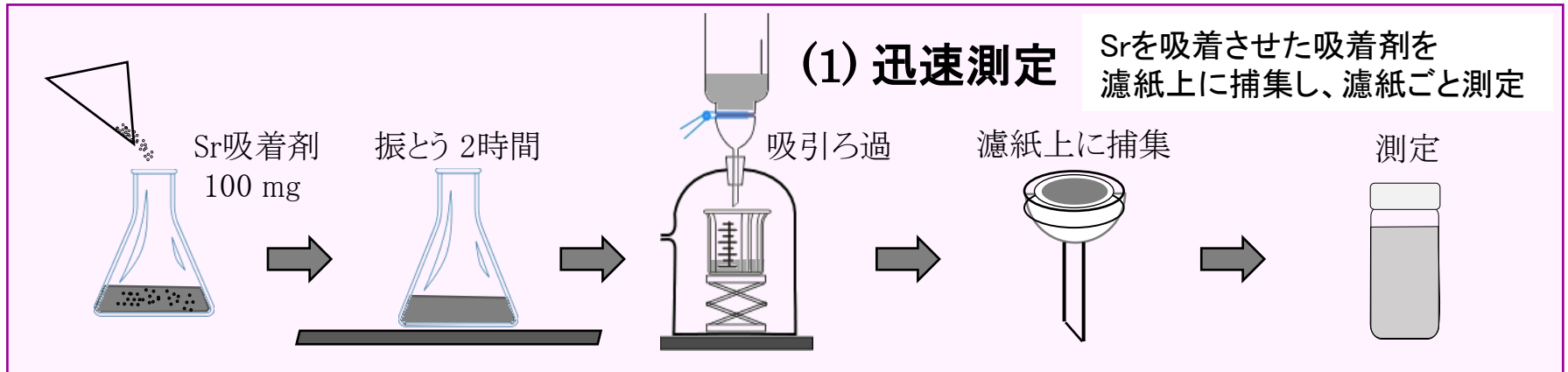
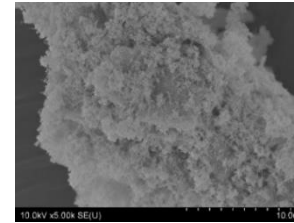
精密測定: ⁹⁰Sr濃度 0.2mBq・L⁻¹

研究の概要4 本研究の特色

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



研究の概要5 期待される成果




8

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シュウ酸塩法 ③発煙硝酸法	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 (③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	0.035 Bq・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	^{140}Ba の影響評価							実施済
	迅速・精密	^{90}Sr 吸着率の確認							実施済
	精密	^{90}Y ミルクキング法の確立 							実施済
	迅速・精密	^{90}Sr 測定の整備							実施済
	精密	大容量試料へ適用 							一部実施
環境水 への応 用	迅速	天然海水に応用 (迅速測定) 							実施済
	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			実施済

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回の攪拌(2時間と30分)で98%以上

(2) Sr吸着剤の ^{90}Sr 測定における ^{140}Ba の影響評価(2021年9月実施)

☞ 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。

(3) 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)

(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(2022年1月実施)

海水 100 mL、吸着剤 150 mg、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(2022年1月実施)

☞ ^{90}Sr トレーサで確認(2022年1月実施) → Sr回収率: 1回 2.4%, 2回合計97.6%

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(ミルキング)方法

☞ 当初の考え通りにYを酸溶出するのは困難→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)

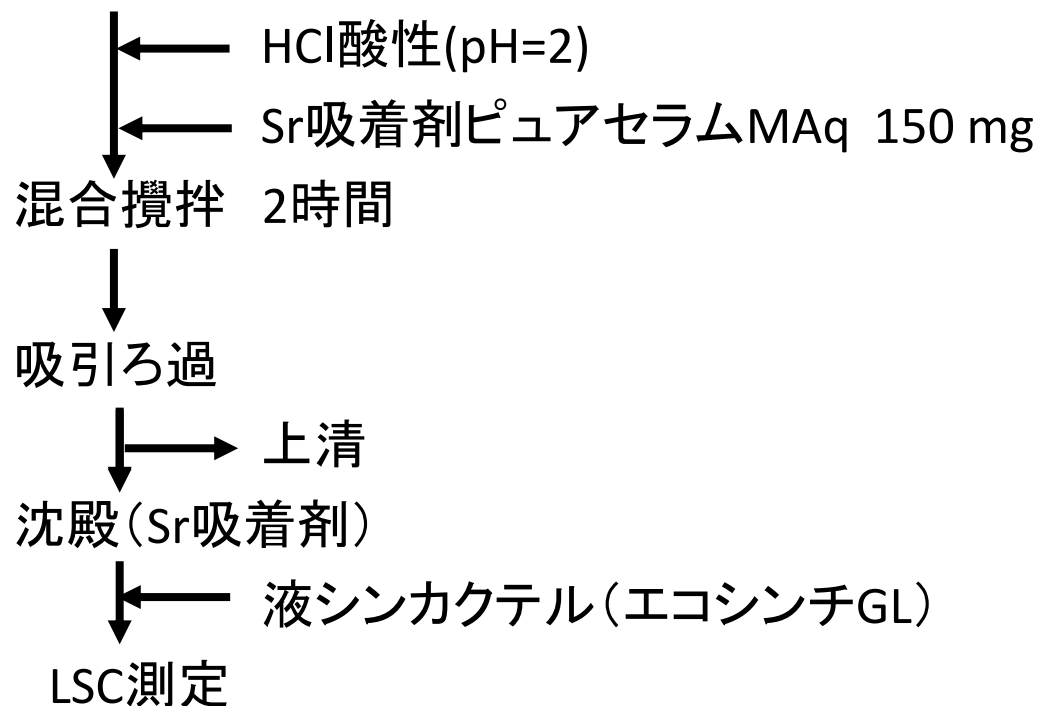
☞ 1 L海水試料に適用. ^{85}Sr トレーサで確認. P-MAqへのSr吸着率95%

[EDTA分解 + NaOH過剰添加]によりYをミルキングし回収←改善の余地あり

(10) 精密測定法の天然海水試料への応用(本研究期間外)

実験操作

海水試料 100 mL (ろ過済)



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
を用いた海水中の放射性
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

⇒ $\text{MDC} = 0.00046 \text{ Bq} \cdot \text{mL}^{-1} = 0.46 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$

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 100 mL と Sr 吸着剤 150 mg 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 100 mL で 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 100 mL, Sr 吸着剤 120 mg 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。

自己評価

14

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100 mLに対し、100 mg、2時間攪拌でSr吸着率 98%	試料100 mLに対し150 mg × 2時間攪拌でSr吸着率 90%、さらに50 mg × 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 0.4 Bq・L ⁻¹	Sr検出下限値 0.46 Bq・L ⁻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 1 L - 20 L	試料量1Lまで実施済	目標をほぼ達成した
精密測定法の天然海水試料への応用	Sr検出下限 目標値 0.2 mBq・L ⁻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。

研究評価委員会による評価結果への対応 15

(1) 不純物(妨害核種等)の吸着率データ

元素	測定核種	液相 %	溶液量 mL	固相 %	P-MAq g	分配係数 K_d $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
Na	-	99%	100	1%	0.100	1.0×10
Mg	-	99%	100	1%	0.100	1.0×10
K	-	99%	100	1%	0.100	1.0×10
Ca	-	99%	100	1%	0.100	1.0×10
Sr	^{85}Sr	1.6%	100	98.4%	0.100	6.2×10^4
Cs	^{134}Cs	99.9998%	100	0.0002%	0.100	2.0×10^{-3}
Ba	^{133}Ba	0.07%	80	99.93%	0.082	1.4×10^6
Pb	^{212}Pb	14%	100	86%	0.040	1.5×10^4
Ra	^{228}Ra	0.15%	100	99.85%	0.040	1.7×10^6
Ac	^{228}Ac	0.15%	100	99.85%	0.040	1.7×10^6

研究評価委員会による評価結果への対応 16

(2) 海水を用いた迅速測定の実証試験(2022年1月実施)

試料: 海水(小笠原・表面海水, HCl添加) + ⁹⁰Srトレーサー

実験操作: 試料100 mLにP-MAqを154.2 mg添加し、2時間攪拌後、

ガラス繊維フィルタにて吸引濾過し、分取したろ液およびフィルタに乳化シンチレータを加え液体シンチレーションカウンタにて測定した。(1回目)

残りのろ液にP-MAq 50.0 mgを加え、30分攪拌した後、同様に測定した。(2回目)

結果:

海水による迅速測定の実証試験の結果 (3週間後の測定値により補正済)

Sample	No.	全体の放射能 Bq	Sr回収率 %	1回目計算値 %	2回目計算値 %	合計 %
⁹⁰ Srスパイク後	J2A-7a	6159±32	100	100	-	-
1回目ろ液	J2A-7b	466.0±9.2	7.6	7.6	100	-
1回目フィルタ	J2A-7c	8706±5	141	92.4	-	-
2回目ろ液	J2A-7d	149.1±5.6	2.4	-	31.6	97.6
2回目フィルタ	J2A-7e	411.1±1.2	6.7	-	68.4	-

考察: 1回目ろ液の⁹⁰Sr回収率が7.6%だったことから、2時間の攪拌で92.4%の⁹⁰SrがP-MAqに吸着されたと考えられる。2回の攪拌で合計97.6%が回収できた計算となる。1回目フィルタの⁹⁰Sr回収率が100%を超えたのは、粉末が沈殿したためと考えられる。本方法を適用する際には、バイアル内に均一に分散させるためゲル状の乳化シンチレータを使うなどの工夫が必要である。

研究評価委員会による評価結果への対応 17

(3) 吸着剤の実用上の課題

・吸着率の低下

旧ロット 98.5%→79.7%

新ロット 平均93.5%

👉 吸着率低下の原因:

空気中CO₂の吸着による
炭酸バリウムの生成

実験 No.	実験 年月	試料容量 mL	P-MAq g	Sr吸着率 %	ロット
MTK-1	2019/1	100 mL	0.1 g	98.5±14.3	旧ロット (予備実験)
J1K-3	2021/10	100 mL	0.15 g	79.7±7.6	
J2B-2	2022/2	1,000 mL	1.5 g	94.7±2.3	新ロット
J2A-1	2022/1	80 mL	0.12 g	93.6±2.2	
A2B-41	2022/2	80 mL	0.12 g	93.0±1.7	
A2A-1	2022/1	89 mL	0.12 g	92.8±2.8	
平均				93.5±2.3	新ロット平均

課題の解決策とその実現性について

試薬提供方法: 包装フィルムをガスを透過しにくい素材とする。
販売時に使用量ごとの個包装とする。

保管の方法: デシケーター内で二酸化炭素吸着剤とともに保管を推奨。

(4) Sr吸着の条件

- ・ SO_4^{2-} イオンが必要：海水中平均 SO_4^{2-} 濃度 0.28 M. 淡水の場合は添加する.
- ・海水試料を弱酸性とする(海水 1 Lあたり濃塩酸 1 mLを添加する.)
- ・安定Sr量から考慮したP-MAqの適量：
海水中平均Sr濃度 7mg kg^{-1} として、海水 1 Lあたり P-MAq 1.5 mg

(5) 課題と今後の展望

- ・迅速測定における回収率の再現性・測定システムの構築
- ・精密測定におけるYミルキングにおける最適条件の検討
- ・精密測定におけるY測定の測定機器別の最適条件の検討
- ・迅速測定法と精密測定法の中間となる基本(Basic)測定法の提案

放射線規制及び放射線防護分野への活用 19

	目的	試料量	所要時間	検出下限値
迅速測定法	事故時・緊急時	100 mL	4時間	400 mBq L ⁻¹
基本測定法	日常モニタリング	1 L	2-3日	1 - 10 mBq L ⁻¹
精密測定法	研究・長期影響	> 10 L	2 - 3週間	0.2 mBq L ⁻¹

(1) 迅速測定法 Emergency

- ・試料採取後、3時間の分析操作＋1時間の測定後に結果を得ることができる。
- ・劇薬を用いることなく、簡便な操作で分析が可能である。
- ・1試料あたり数千円の費用で分析が可能である。

☞ 本法の適用により、測定頻度・測定箇所を増加し、安心できる情報をすみやかに公開することができる。

(2) 基本測定法 Basic

- ・試料採取後、煩雑な操作を伴わず、2-3日の分析時間で結果を得ることができる。

☞ 平常時の環境モニタリングに適用すれば、信頼できる値が広範囲・高頻度で得られる。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。

(3) 精密測定法 Low level

- ・特別の装置や設備を必要とせずに分析が可能である。
- ・検出下限値 0.2 mBq L⁻¹ 程度まで測定可能である。

☞ 低濃度の環境試料に適用すれば、海洋の放射性物質の広がりの実態の把握が可能となり、長期的な影響の把握や環境研究に役立つと考えられる。