放射性ストロンチウム自動分析装置の開発

| 松江 | 登久 ¹⁾ 、藤森 | 憲 ¹⁾ 、瀬戸 | 博文 ²⁾ 、児玉 | 理恵 ²⁾ 、 |
|----|----------------------------------|--------------------------|-----------------------|----------------------|
| 常井 | 博人 ¹⁾ 、守屋 | 孝樹 ¹⁾ 、増野 | 予 幹治 ¹⁾ 、三 | 宅 篤志 ¹⁾ 、 |
| 伴場 | 滋 ²⁾ 、森本 ^図 | 肇 夫 ²⁾ | | |

- 1)株式会社柴崎製作所
- 2) 公益財団法人日本分析センター

環境放射能調査において、放射性ストロンチウムを分析する場合には、文部 科学省制定の放射能測定法シリーズに定められた手法に従う場合が多い。しか し、この手法は、工程が長く、その操作も複雑であるため、熟練した分析技術 者が数週間を要して分析しなくてはならない。そこで、人手をほとんど介する ことなく、自動化した分析装置の開発を行った。この自動分析装置は灰化物試 料の分解からイオン交換樹脂カラムにおいてストロンチウムを分離するまでを ほぼ自動で約25時間で行うことができる。標準試料を分析した結果、認証値と も一致した。さらに、本自動分析装置の大きな工夫点の一つは、分析工程中に 発生する酸蒸気の配慮と処置である。配慮としては、反応容器内部を減圧状態 とし、発生する酸蒸気のリークを防止している。また、処置としては、本自動 分析装置に接続した排ガス洗浄装置を経由して排気している点である。このた め、本自動分析装置を使用した場合と通常の分析を行った場合の電気等の消費 エネルギーについて比較したところ、本自動分析装置を使用した方が、使用す る機器・設備が少ないため、消費エネルギーが小さくなることもわかった。

| 1. | はじ | どめに | Ξ | 1 |
|----|----|-----|-------------------|----|
| 2. | 装置 | 量の関 | 開発 | 4 |
| | 2. | 1 | 試料の分解 | 4 |
| | 2. | 2 | 沈殿分離 | 6 |
| | 2. | 3 | イオン交換樹脂カラム分離 | 9 |
| | 2. | 4 | ベータ線測定1 | 1 |
| | 2. | 5 | 真空制御・排酸ガス回収液処理工程1 | 8 |
| З. | 妥≝ | 鲌性研 | 准認 | 20 |
| 4. | 装置 | 目の福 | 高度化 2 | 22 |
| 5. | 環境 | 領領 | 時の評価 2 | 23 |
| 6. | まと | め | | 24 |

図表写真

参考文献

空白ページ

1. はじめに

【背景】

自然科学、試験・研究、各種製造業、医療をはじめとする多くの分野で、検 査や分析という業務は不可欠となっていることは、今では当然のこととしてよ く知られている^{1,2,3)}。また、数十年前から分析化学の進歩はめざましく、新し い分析法、新しい分析装置が開発されてきている4。特に装置開発においては、 エレクトロニクスの進歩、コンピュータの普及、小型化^{5,6}はこの開発をより推 進させてきた。一方、産業の発展や研究の近代化が進むにつれて、人手や時間 のかかる分析操作に対しては、合理化、省力化、迅速化が求められてきている。 特に、化学分析技術者による分析は、その技術の巧拙や個人差などの属人的要 素が分析結果に影響を与えるおそれがあるため、精度の維持・管理について危 惧されることがある⁴⁾。このため、これらに対応する一つの対策が分析の自動化 である⁷⁾。例えば、滴定^{1.5)}やクロマトグラフ⁷⁾などでは、比較的早期に自動化 が取り入れられていた。また、データ解析においても分析装置にコンピュータ を取り込むことで高度な解析を短時間で実施するシステムも開発されている。 さらに、定常的に、同様の操作を何度も繰り返すような場合には、試料の調製、 分析・測定、最終結果の計算処理までを含む全分析工程の自動化 ^{8,9}のための検 討・開発がなされている。

放射能分析の分野においても、分析・測定機器は着実に進歩している。特に、 ガンマ線スペクトロメトリーについては、検出器の性能向上、測定データの収 集・解析などの技術的発展により、現在では汎用機器として普及している。し かし、ガンマ線を放出しないベータ線放出核種やアルファ線放出核種について は、従来から実施されている化学分析、いわゆる放射化学分析に頼ることが今 なお続いている。

【放射能測定の現状と自動分析装置の必要性】

このような状況の中、2011 年 3 月 11 日に発生した東日本大震災に起因する東 京電力株式会社福島第一原子力発電所事故(以下「福島第一原発事故」という。) により、環境中に多種類の放射性核種が多量に放出された。その直後より、緊 急時の環境放射線モニタリングが実施されるとともに、飲食物への汚染の懸念 から、ガンマ線スペクトロメトリーにより放射性ヨウ素や放射性セシウムの定 量が行われていた。さらに、ベータ線放出核種であるストロンチウム 89、スト ロンチウム 90 やヨウ素 129、アルファ線放出核種であるプルトニウムなどの調 査も行われていた。

通常、環境放射線モニタリングにおいて用いられている放射能分析・測定法

は、文部科学省または原子力規制庁制定の放射能測定法シリーズ、通称、公定 法と呼ばれている手法が利用されている。福島第一原発事故後の緊急時の環境 放射線モニタリングにおいても、公定法の一つであるガンマ線スペクトロメト リーが広く利用され、放射性核種の定量結果が迅速に公表されていた。しかし、 ストロンチウム 89、ストロンチウム 90 やプルトニウムはガンマ線スペクトロメ トリーでは定量できないため、化学分離を行い、ベータ線またはアルファ線を 計測して、放射能量を求めていた。

その中で、食品等中のストロンチウム 90 の分析では、灰化物試料を対象とし て、酸分解からスカベンジングまでに多くの複雑な分析工程が必要であり、熟 練の分析技術者でも、約 10 日間必要である。さらに、スカベンジング後、スト ロンチウム 90 の子孫核種であるイットリウム 90 が放射平衡となるまで約 2 週 間待ち、ミルキングを行って、測定試料を調製し、3~5 日程度をかけて、ベー タ線の計測を行っている。従って、分析の開始から測定結果を得るまでに、5~ 6 週間も必要である。

このため、手法の簡便化・迅速化を目的として、固相抽出剤を利用し、複雑 な化学分離を省略した方法^{10,11)}、測定手法としてその試料調製が簡便な液体シ ンチレーション測定装置を利用した方法^{12,13,15)}、溶液試料をそのまま GM 計数管 で測定する方法¹⁴⁾、放射能測定ではなく、ストロンチウム 90 を質量で測定する ICP-MS 法¹⁶⁾などが開発されている。さらに、試料溶液からイオン交換樹脂等で ストロンチウムを分離する方法とフローセルを利用してベータ線を計測する方 法を組み合わせた自動分析装置も開発^{17,18)}されている。

一方、環境放射線モニタリングを担当している者にとっては、これら新規の 分析・測定の利便性は理解できるものの、従来から実施している分析・測定法 と異なる手法を取り入れることには、分析・測定技術の習得や測定装置の準備 が必要である。さらには、分析結果の質の変化と捉え、結果の継続性を懸念す ることが考えらえる。

【開発目標】

そこで、著者らは、従来から使用されている放射能測定法シリーズの放射性 ストロンチウム分析法¹⁹⁾(以下「公定法マニュアル」という。)を、自動化する 装置の開発を検討した。なお、自動化に際してのポイントは、

① 分析対象試料は食品を対象とし、その試料調製後の灰化物とする。

- ② 放射能の測定法としては、自動化しやすい液体シンチレーション計測を採用し、その測定目標レベルを測定試料当たり10Bqとする。
- ③ 自動化による処理能力としては、試料の分解からイオン交換樹脂カラムによるストロンチウムの分離までを約1日で完了する。
- として、開発に取組んだ。本自動分析装置によって、緊急時の環境放射線モニ

タリングだけではなく、通常の環境放射線モニタリングにおいて、ストロンチ ウム 90 の分析ができることを目標とした。 2. 装置の開発

【公定法マニュアルの自動化を困難にしている諸問題】

公定法マニュアルにおいては、灰化物試料を分析対象とした「イオン交換法」 の分析工程は、①試料の分解、②沈殿分離、③イオン交換樹脂カラム分離、④ ベータ線測定に分けられる。本自動分析装置の開発目標は、上記4つの工程を 遂行する化学反応ユニットを直列に連結した「コンピュータ制御の全自動分析 装置」の創製である。

しかし、これらの工程を自動化することが困難と思われるいくつかの課題が 存在する。それに加えて、自動分析装置を制御するコンピュータは分析試料の 種類や分析処理状況に応じて、臨機応変に試薬の量や反応時間等を調整できな い。このため機能上の制限を有するコンピュータに制御させるためには、試料 の種類によらず遂行可能となる画一的分析条件を決めるという課題もある。こ れら課題を以下に示す。

(1) 灰化物試料の分解過程の安全確保と時間の短縮

(2) 固液分離操作

不溶解物や沈殿と上澄み液の分離操作でろ紙を用いる吸引ろ過、自然 ろ過または遠心機による分離

- (3)シュウ酸塩生成のためのpH調整
- (4) 電気マッフル炉によるシュウ酸塩の灰化
- (5) 画一的分析条件の設定
- (6)反応容器間の溶液の移送

(1)~(5)の課題の解決策は、各分析工程を自動化する際に検討し、その 内容は2.1と2.2に述べている。(6)の課題は分析工程内及び分析工程間 に係るため、以下のような解決策を採用した。

【溶液の移送】

反応容器間の溶液の移送は、イオン交換樹脂カラム分離部においては送液ポ ンプを用いているが、それ以外は、一方の反応容器を減圧することによって、 他方の反応容器と差圧が生じ、溶液を移し替える仕組みを利用している。さら に、この減圧の仕組みは吸引ろ過にも応用した。従って、反応容器にかかる外 圧は、大気圧を超えることはなく、安全設計になっている。

2.1 試料の分解

【公定法マニュアル】

本工程は、生1kg相当の灰化物を供試量とし、これをビーカーに入れ、濃硝酸を加え、時計皿で覆い、砂浴またはホットプレート上で加熱・蒸発乾固を繰り返し、未分解の有機物と単体の炭素を分解する。その後、乾固物に6M塩酸を

加え、加熱・溶解し、放冷後、これをろ過し、不溶解物を除去する。

【自動化】

① 反応容器

耐薬品性、耐熱性を考慮してほうけい酸ガラス製1リットルの三口丸底フラ スコを用いた。真ん中の口は分解溶液移送用ガラス管を接続した。一方の口は 灰化試料の投入や試薬溶液注入用とし、もう一方の口は硝酸蒸気を冷却コンデ ンサーへと導く管に接続した。

② 加熱分解のメカニズム

灰化物試料の調製は、食品試料等の生試料を乾燥により水分が除かれ、450℃ において灰化している。450℃の灰化においては、食品試料等に含まれる炭水化 物、セルロース、脂肪、タンパク質等の有機物は、脱水反応と酸化反応により、 水、二酸化炭素などに分解する。しかし、450℃では有機物が完全に分解するこ となく、未分解の有機物や単体の炭素が残ると考える。ストロンチウムを含む 金属イオンはこれら未分解有機物と化合し、容易には水溶液にはならない状態 で存在していると考える。このため、硝酸等を用いて、これを分解する必要性 がある。灰化物に硝酸を加え加熱することによって、有機物等と反応すると考 えるが、硝酸溶液中であるため、100℃程度で反応している。しかし、加熱によ る蒸発が進むことで、試料に含まれていた金属イオンは硝酸塩になる。乾固近 くなった時点では、砂浴等の加熱によりビーカー底部付近では 200℃程度となり、 分解反応が加速する。この時の激しい反応は、硝酸塩のラジカル分解を起点と する硝酸塩—炭素成分混合物のラジカル連鎖反応によると考える。一方、アル カリ金属の硝酸塩は加熱すると酸素を発生する。この酸素の発生は、有機物の 分解をさらに進行させるとともに、単体の炭素と酸化反応が急激に進み、まれ に、試料が発火することがある。

以上の推察から、試料の分解工程を自動化するにあたって、分解時間を短縮 する方法と安全性の担保について次のように配慮した。

(a)分解時間の短縮

上記のように推察した反応メカニズムから、アルカリ金属の硝酸塩の存在は 分解を促進する効果があると考える。分析試料中にもアルカリ金属は含まれる が、その含有量は食品によって大きく異なる。そこで当初から一定量の硝酸カ リウムを加えて分解時間の短縮できるか検討した結果、通常の分解時間の半分 程度で分解できることを確認できた。

(b) 安全性の担保

試料の分解工程における危険性の一つは、分析試料と硝酸との反応において 発生するガスが大量となることで、反応容器の内圧が急激に上昇し、接続部分 が外れたり、場合よっては容器を破損したりすることである。その他には、ガ スの発生により、試料溶液が泡立つこともあり、この泡が反応容器内に充満し、 接続したチューブへと溢れだすこともある。これらを防ぐ方策は、急激な反応 の要因である分析試料中の単体の炭素量を減少しておくことである。そのため に、灰化物を500℃から600℃で加熱処理を施すことが適切である。この処理は 自動化の工程ではないが、装置の稼働を安全に行うための処置である。 ③塩酸溶解液のろ過

硝酸による分解が終了後、乾固物を 6M 塩酸で溶解し、不溶解物を除去している。これを自動化によって次のように稼働させる。

- i. 硝酸分解後、放冷し80℃以下にとなったところで、フラスコ内の乾固 物を溶解するために、6M塩酸50mlを自動注入する。
- ii. 注入された溶液中にガラス管を挿入しフラスコ内を陰圧にすること でバブリングを開始できるようにする。
- iii. 加熱されているブロックヒーターを閉じることで温塩酸になる。温塩酸によるバブリングによって、フラスコ内の器壁に付着していた乾固物を洗浄でき、乾固物を完全に溶解する。
 - iv. 吸引ガラス管先端を容器の底まで下ろす。このガラス管は次の炭酸塩 沈殿を生成するための容器にチューブで接続している。チューブの中 間のジョイントには目皿とろ紙(50)が装着されている。炭酸塩沈殿 を生成する容器を減圧にすることで試料分解容器から塩酸溶解液が ろ紙で不溶解分を除かれながら、移送される。

上記の内容を踏まえ、試料分解部を作製した。その概要を写真 2-1 に示す。

- 2.2 沈殿分離
- 2.2.1 炭酸塩の生成
- 【公定法マニュアル】

本工程は塩酸溶解液に水酸化ナトリウムを加え、アルカリ性とし、炭酸ナト リウムを加え、加熱・撹拌し、ストロンチウムを含むアルカリ土類金属等を炭 酸塩沈殿等として生成後、この沈殿を分離するものである。この工程を自動化 するにあたっての課題は炭酸塩沈殿生成のための溶液の加熱と撹拌、沈殿生成 後の沈殿分離である。

【炭酸塩の沈殿生成とろ過】

炭酸塩沈殿生成時の加熱と撹拌には、ブロックヒーターとマグネチックスタ ーラーを利用することとした。その方法は、塩酸酸性溶液の液性をアルカリ性 とするために、フラスコ内に入れた回転子をマグネチックスターラーで撹拌し ながら、6M 水酸化ナトリウムを自動分注器を用いて加える。引き続き、撹拌し ながら炭酸ナトリウム溶液(0.2g/ml)を自動分注器を用いて加える。その後、 ブロックヒーターを閉じ、フラスコを覆う状態とし、400℃で 30 分間加熱して、 炭酸塩沈殿を熟成する。ここで、回転子はこの後の工程の妨げとなるため、フ ラスコ底部の沈殿の中にある回転子を、フラスコ底部に位置したマグネチック スターラーをフラスコの横になるまで稼働させ、その磁力によって回転子を沈 殿から除去する工夫を取り入れた。

沈殿の分離のためには、上澄み液を吸引除去することとした。その方法は、 ブロックヒーターを開放状態とし、放冷後、吸引ろ過しながらガラスフィルタ ー(G4)を用いて、上澄み液を排出するものである。ガラスフィルターは徐々 に炭酸塩沈殿によって目詰まりを起こし、吸引ろ過の効率が低下する。このた め、ろ過速度に低下が見られた場合には、ガラスフィルターを上澄み液中から 引き上げ、フラスコ内を減圧に、ガラスフィルターに接続した吸引管内を常圧 とし、ガラスフィルターの目詰まりを生じさせた沈殿を除去する仕組みとした。 この操作を数回繰り返すことで、図 2-1 に示すように、炭酸塩沈殿と上澄み液 を分離することができた。

2.2.2 シュウ酸塩の生成

【公定法マニュアル】

本工程は炭酸塩を塩酸で溶解し、シュウ酸を加え、加熱溶解し、アンモニア 水で pH4.2 に調整後、加熱することによって、ストロンチウムを含むアルカリ 土類金属をシュウ酸塩沈殿として分離するものである。この工程を自動化する にあたっての課題は pH 調整である。公定法マニュアルでは指示薬として BCG(ブ ロム・クレゾール・グリーン)溶液を使用し、アンモニア水を加え、黄色から 青緑色に変化した時点 (pH4~4.2)で、アンモニア水の滴下を終えることとな っている。

【炭酸塩の溶解とシュウ酸塩沈殿の生成】

反応容器に徐々に塩酸を加え炭酸塩を溶解させた。溶液のpHを色相系でモニ ターしながらアンモニア水で自動滴定しpHを4~4.2とし、シュウ酸塩を析出 させた。

水溶液の pH 測定は一般的に、ガラス電極を利用した pH 測定装置が利用され る。しかし、このシュウ酸塩の生成においては、溶液を沸騰近くまで加熱した 状態で pH を調整するため、通常のガラス電極を使用することができない。pH の 判定は指示薬の色の変化を目視で行っていることから、自動化においてもこの 色の変化を検知し、pH を調整する装置を開発することとした。

(1) 色の検知方法

指示薬の色の変化をデジタル信号として検知するため、色の三原色を検出可 能な 30CD デジタルカラーカメラを用いて三原色をそれぞれ R 値 (赤) G 値 (緑) B値(青)に分けて数値化し、目視による色変化と同様に、色変化を数値変化としてデジタル的に捕らえることを調べた。

① 方法

カルシウム担体1.7g、シュウ酸1.7g、BCG 溶液 3ml を含む塩酸酸性溶液 250ml を約 25℃に保った。ここに pH 電極を入れ、溶液の pH を測定した。アンモニア 水を滴下し、pH を 0 から 6 まで上昇させ、pH と RGB 値の変化を計測した。なお、 RGB 値の計測において、光源はビーカーの外に設置し、導光ファイバーにより、 光をビーカーに照射した。一方、溶液中に挿入したガラス棒に測光ファイバー を接続して、CCD カメラに接続し、RGB 値の変化を調べた。装置の概要を図 2-2 に示す。

2 結果と考察

pH と RGB 値の変化を図 2-3 に示す。pH が 0 から 0.5 では溶液の色は黄色を呈 しているが、RGB 値の測定では青が高くなることを示した。しかし、pH が 0.5 以上では目視では黄色の状態であり、pH が 3 から 4 において、青緑色に変化し ている状況を RGB 値においてもこれを示していた。さらに pH が高くなると溶液 の色は青色へ変化している状況を RGB 値も示していることを確認できた。また、 pH4~4.2 において、RGB 値の割合が変化することは確認できた。しかし、カル シウム含量の違いによって、RGB 値と pH の関係が変化することが考えられるた め、RGB 値から pH4~4.2 を決定することは容易ではないことがわかった。この ため色相による pH の自動検出を検討した。

色相は色の三属性から彩度と明度または輝度の要素を取り除いた残りである ので、カルシウムの含有量の違いによる影響を受けにくいと考える。色相を求 める算式は以下に従い、RGBの強度によって3つ式の中から選択される。

i. 赤(R)がG、Bの強度よりも強い場合(*I_{max}*がRの強度の場合)

$$H = 60^{\circ} \times \frac{B-G}{I_{max} - I_{min}}$$

ii. 緑(G)がR、Bの強度よりも強い場合(*I_{max}がB*の強度の場合)

$$H = 60^{\circ} \times \frac{B-R}{I_{max}-I_{min}} + 120^{\circ}$$

iii. 青(B)がR、Gの強度よりも強い場合(*I_{max}*がGの強度の場合)

$$H = 60^{\circ} \times \frac{R-G}{I_{max}-I_{min}} + 240^{\circ}$$

ここで、

I_{max}: R、G、B のうち一番強い強度

I_{min}: R、G、Bのうち一番弱い強度

H :色相

なお、この算式は写真編集ソフトや画像編集ソフトで一般的に採用されている。 この算式を用いて色相と pH の関係を調べるために、カルシウム量を 0.25~5 g に変化させ、上記と同様の操作を行った。pH と色相の関係を図 2-4 に示す。結 果は pH が 3.5 から 4.5 にかけて、色相が 50 から 200 に急激に変化することが わかり、色相が 160 となる点がほぼ pH4.1 であることもわかった。また、この 条件は、カルシウム量とは無関係であることも確認できた。この条件を基に、 シュウ酸塩の生成を自動化したカラー識別式全自動 pH 滴定装置を組立て、本自 動化に組込むこととした。

2.3 イオン交換樹脂カラム分離

【公定法マニュアル】

先の工程で得たシュウ酸塩沈殿をろ別し、ろ紙ごと電気マッフル炉を用いて 600℃で灰化し、灰化物を塩酸で溶解後、強酸性陽イオン交換樹脂カラムで、カ ルシウム、ストロンチウム、バリウム、鉛等を含む 0.5M 塩酸溶液から、ストロ ンチウムを分離するものである。分離条件は、0.5M 塩酸溶液をカラムに流すこ とで、上記の金属イオンを吸着させる。次に、酢酸アンモニウム(15.4w/v%)-メ タノール混液(容積比 1:1)を流し、ストロンチウムをカラムに吸着させたまま、 カルシウムや鉛を溶出させる。引き続き、酢酸アンモニウム(15.4w/v%)を流し、 ストロンチウムを溶出させる。最後に、4M 塩酸を流し、樹脂に吸着していた金 属イオンを溶出させる。

【シュウ酸塩の溶解とイオン交換樹脂カラム分離】

(1) 自動化のための工夫

本工程を自動化するにあたって、以下の点に留意した。

- シュウ酸塩の分解
- ② カラム内の液面の感知
- ③ カラムに流す溶液の流量調節

④ カラムに流す溶液の量の把握と切り替え

① シュウ酸塩の分解

シュウ酸塩の灰化は電気マッフル炉の使用が必要であるため、本自動分析装置への組込みは容易ではない。シュウ酸は還元剤として非常に強い反応性を有し、容易に2電子酸化を受けて二酸化炭素と水に変化する。そこで酸化反応後に水になる過酸化水素を酸化剤として選び、熱硝酸の存在下でシュウ酸塩と反応させた。過酸化水素は酸触媒分解による酸素ガスの発生を伴いながらシュウ酸塩を二酸化炭素等に分解し溶解した。イオン交換樹脂カラムに流す塩酸溶液とするために、蒸発乾固させ、乾固物を0.5M塩酸で溶解しガラスフィルターを通して陰圧の貯留容器に移した。

② カラム内の液面の感知

イオン交換樹脂カラムを用いた化学分離において、溶液をカラムに流す場合 に、カラム上部の樹脂表面を常に溶液に浸漬させておく必要がある。このため、 通常は、液面がある一定の範囲にあることを目視で確認している。自動化にお いては、液面センサーを用いることとした。すなわち、液面の上限と下限を光 センサーを使用し、液面が一定の範囲に維持できるように溶液を流す量を制御 することとした。また、カラムに充填したイオン交換樹脂は、流す溶液の種類 によって、その体積が変化する。この変化にも対応して液面を感知できるよう に複数の光センサーを組み込んだ。

③ カラムに流す溶液の流量調節

公定法マニュアルでは流量は約 5ml/分となっている。自動化においても、この流量に従うが、迅速化のために、流量を多くすることも考慮し、流量を調節できるようにした。また、液面を一定のレベルに維持できるように送液ポンプを制御できるようにした。

④ カラムに流す溶液の量の把握と切り替え

公定法マニュアルではカラムに流す溶液は、1M塩酸酸性の試料溶液約500ml、 酢酸アンモニウム溶液(15.4w/v%)-メタノール混液(容積比1:1)1100ml、酢酸ア ンモニウム溶液(15.4w/v%)600mlである。この後、水100ml、6M塩酸1500ml、 水1000mlを流すことによって、樹脂は再生され、繰り返し使用できる。従って、 これら5種類の溶液を流すため、耐薬品性の電磁弁を利用し、溶液を切り替え、 流す液量、廃棄する溶液、保存する溶液を区別できるようにした。搭載される 送液ポンプはポンプモーター1回転毎に1ml吐出できるため、液量についてはポ ンプモーターの回転数を監視し、流量については回転速度を監視し制御した。 イオン交換樹脂カラム自動調整装置の外観を写真2-2に示す。

(2)イオン交換樹脂カラム自動調整装置の動作確認

①方法

動作確認を行うために、カルシウム1~5g、ストロンチウム約 50mg を含む

1M塩酸溶液 500mlを調製し、本装置を使用して、カラムに流した。その後、以下に示す溶液を流した。

- i. 酢酸アンモニウム溶液(15.4w/v%)-メタノール混液(容積比 1:1) 1100ml
- ii. 酢酸アンモニウム溶液(15.4w/v%) 600ml[ストロンチウムの溶出]
- iii. 水 100ml
- iv. 6M 塩酸 1500ml
- v. 水 1000ml

また、流量を約 5ml/分、約 6ml/分とした場合のストロンチウムの回収率の変 化も調べた。

②結果と考察

結果を表 2-1 に示す。共存するカルシウム量が増加するに従って、ストロン チウムの回収率が若干低下する傾向が見られる。これは、多量のカルシウムが ストロンチウムのイオン交換樹脂への吸着を妨害しているためである。また、 流量が多くなると、ストロンチウムの回収率が若干低下する傾向が見られる。 これは流量が多くなるに従って、カラムに吸着したストロチウムのバンドが広 がり、カラムを酢酸アンモニウム溶液(15.4w/v%)-メタノール混液(容積比 1:1) で洗浄している際に、若干、流出したものと思われる。しかし、いずれの条件 においても、93.6%以上の回収率を得ているため、公定法マニュアルの解説 A に も記載されている 90%以上の回収率を確保できることを確認できた。

2. 4 ベータ線測定

本工程は、公定法マニュアルにおいては、分離・精製したストロンチウム 90 と放射平衡状態にある子孫核種のイットリウム 90 を化学分離して、そのベータ 線を低バックグラウンド GM 計数装置で測定するものである。一方、放射能測定 法シリーズ 23 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²⁰で は放射性ストロンチウムの測定に液体シンチレーション計数装置を用いる方法 もベータ線測定に含まれる。

(1) 測定手法の選定

ストロンチウム 90 のベータ線測定にはいくつかの方法がある。一般的には、 放射平衡となったイットリウム 90 を化学分離(ミルキング)して低バックグラ ウンドベータ線計数装置や液体シンチレーション計数装置で測定する方法、ス トロンチウム 90 を低バックグラウンドベータ線計数装置、ベータ線スペクトロ メータや液体シンチレーション計数装置で測定する方法などがある。自動化に 際しては、測定試料の調製手順も考慮する必要がある。上記の測定法の中で、 測定試料の調製が比較的容易であるのは液体シンチレーション計数装置を用い る場合である。しかし、市販の装置は高価であり、大型でもあることから自動 化する装置に組込むことは容易ではない。そこで、小型の液体シンチレーショ ン計数装置として、シンチレーション発光を検出できる市販の光検出器(Multi Pixel Photon Counter;以下「MPPC」という。)を利用した小型の測定装置を開 発した。

(2) 測定原理²¹⁾

MPPC はガイガーモードのアバランシェフォトダイオード(以下「APD」という。) ピクセルが受光面内に、多数並んだ光子計測デバイスである²¹⁾。MPPC の1ピク セルである APD の構造の概念図を図 2-5 に示す。

APD の動作原理は APD に逆電圧をかけると半導体の PN 接合部に高電圧領域が 形成される。ここに、光子が入射すると電子-正孔対に変換される。電子はN⁺ 側に、正孔は P⁻側にドリフトする。電子は高電場領域で雪崩増幅を起し、さら に、印加電圧を上げていくと放電現象 (ガイガー放電)を起す。この時、増幅さ れた電荷をシグナルとして読み出せる。各ピクセルのこの電荷の総和が MPPC の シグナルとなる。光子を受光したピクセルの数と各ピクセルの電荷量の総和が MPPC 全体の電荷量 (シグナル)となるため、MPPC の電荷量から光子量が求められ る。MPPC により検出されたシンチレーション光による電気信号は、さらに MCA (Multi Channel Analyzer) とよばれる電子回路によって、その信号の強度別 に分別して記録される。MCA とは入力パルス (電気信号)のエネルギー(信号強 度)を信号強度別に各チャンネルに分けて出力する電子回路のことである。複 数のエネルギーの放射線の数を同時に計数でき、特に放射線スペクトルの解析 に用いられる技術である。シンチレーション光のエネルギースペクトルを計測 し、結果は専用のデータ解析ソフトウエアにより横軸にチャンネル (エネルギ

一)縦軸に計数値をプロットし、スペクトルグラフとして表示される。

(3) 測定装置の組立

液体シンチレーション計数で良く利用されている 20ml ガラスバイアルを測定 試料容器として使用できるように装置を組み立てた。その概要を写真 2-3 に示 す。シンチレーション測定の感度を向上させる工夫として、測定部のオプチカ ルユニットは測定試料から発する光を効率的に反射する塗装をしたり、集光効 率を向上させるために積分球のような構造にした。

(4)測定装置の性能評価

既知量のストロンチウム 90 等を含む測定試料を調製し、これを計測して組立 てた測定装置の性能を調べた。

① ストロンチウム 90、イットリウム 90、ストロンチウム 89 の測定

i) 方法

ストロンチウム 90 約 2500Bq と放射平衡状態にあるイットリウム 90 を含 む溶液とストロンチウム担体 50mg を 20ml ガラスバイアルに分取し乾固し た。0.1M 塩酸 2ml で乾固物を溶解し、シンチレーターである ULTIMA GOLD LLT 18ml を加え、混合した。これを作製した測定装置で 10~15 分間測定 を繰り返した。なお、測定試料間のばらつきを調べるために、同様の試料 を 3 試料調製し測定を行った。また、福島第一原発事故後時において検出 することがあった短半減期のストロンチウム 89 との違いを把握するため に約 1700Bq 含む溶液を上記と同様に調製し測定した。

ii) 結果と考察

ストロンチウム 90+イットリウム 90 とストロンチウム 89 を測定したス ペクトルを図 2-6、図 2-7 に示す。いずれも、5ch 付近にピークがあり、ch 数が大きくなると計数値が下がり、8ch 付近で最低値を示している。その 後、10ch 程度までに計数値が急上昇し、その後は徐々に計数値が減少する。 150ch 付近では、数カウントとなった。

各測定試料の計測から求めた計数効率を表 2-2 に示す。なお、ストロン チウム 90+イットリウム 90 の測定試料は、2 核種が放射平衡状態にあると して、ストロンチウム 90 の添加放射能の2 倍量を測定試料中の放射能とし、 これと測定した計数値との比を見かけ上の計数効率として計算した。ch 領 域が広い方が、計数値が多いため、計数効率が約 10%高い。ストロンチウ ム 89 の計数効率はストロンチウム 90 に比べて約 15%高い値を示した。

② バックグラウンド

本装置のバックグランウドを確認するために、ストロンチウム 90 等を含 まない測定試料を上記と同様の方法で調製し、12 時間測定した。そのスペ クトルを図 2-8 に示す。バックグラウンドの測定においても、ストロンチ ウム 90 等の測定と同様、低 ch においてピークが見られ、その後計数値が 下がり、8ch 付近で最低値を示した。その後 10~15ch で上昇するが、その 後は徐々に計数値が減少し、150ch 付近では、数カウントとなった。上記 ①及びバックグラウンドの測定結果ともに、5~170ch と 10~170ch の領域 での計数値の総和値の違いは、前者の領域に対する後者の割合は約 70%で あった。なお、バックグラウウンドの計数率を表 2-3 に整理した。

③ イットリウム 90 の測定

本装置を用いた測定において、測定試料中の放射能強度の違いで、数え 落としなどが生じていないか、また、クエンチングの影響を受けていない を確認するために、ミルキング後に減衰するイットリウム 90 の測定を行っ た。

i)方法

ストロンチウム 90 約 2500Bq と放射平衡状態にあるイットリウム 90 を 含む溶液とストロンチウム担体 50mg に 0.1M 塩酸を加え、40~50ml とし、 鉄担体 5mg を加え、加熱した。この後のミルキングの操作は公定法マニュ アルに従った。ただし、最後の水酸化鉄沈殿は 1M 塩酸で溶解し、その溶液 を 20ml ガラスバイアルに入れ、蒸発乾固した。その後は、(4)① i)と 同様の操作を行い、測定試料とした。

ii) 結果と考察

領域 5-170ch の総計数値から求めた減衰の結果を図 2-9 に示す。また、 イットリウム 90 の半減期に従った減衰曲線も併せて示した。ミルキング後 150 時間までの測定値は減衰曲線上にあるが、150 時間を超えると測定値は 減衰曲線からわずかに低い値を示すことを確認できた。

イットリウム 90 の計数効率を求めるために、ミルキングを行った時点を 経過時間ゼロとし、また、その時のイットリウム 90 の放射能をストロンチ ウム 90 と同じとし、測定を行った時点でのイットリウム 90 の放射能を計 算した。この値と計数率との比(計数効率)とミルキング後の時間との関 係も図 2-9 に併せて示した。ミルキング後 150 時間までは 50%程度である が、150 時間を超えると、やや小さくなった。330 時間の測定範囲で 52~ 42%であることがわかった。

領域 10-170ch の場合はいずれの測定値もイットリウム 90 の半減期に従った減衰を示し、計数効率も 34%でほぼ一定であった。ミルキング後 350 時間までに測定した結果から求めた計数効率を表 2-4 に示す。

イットリウム 90 の測定試料は、水酸化鉄沈殿を塩酸で溶解した溶液を測 定試料としている。このため、測定試料中には鉄イオン(Fe³⁺)が含まれ ている。鉄イオンは塩酸溶液中において黄色を呈している。液体シンチレ ーションの測定では、黄色はクエンチング現象、いわゆる色クエンチング を引き起こすことが知られている²²⁾。従って、本測定においても色クエン チングの影響を受けていることが考えられる。そこで、これを確認するた めに、抽出クロマトカラムである SR カラム^{10,11)}を用いて、ストロンチウム 90 とイットリウム 90 を分離し、イットリウム 90 を上記と同様の測定試料 の調製を行い、本装置で測定し、減衰を調べた。その結果を図 2-10 に示す。 イットリウム 90 の測定値と減衰曲線との関係を確認したところ、領域 5-170ch では、いずれの測定値も減衰曲線上にあり、計数効率も 66%程度で ほぼ一定であった。ミルキング後 330 時間までの範囲で測定した結果から 求めた計数効率を表 2-5 に示す。

水酸化鉄沈殿を調製した測定試料と抽出クロマトカラムを利用して調製 した測定試料の測定から求めた計数率は、ミルキング直後から 330 時間後 までの測定範囲において、イットリウム 90 の半減期にほぼ従った減衰をし ていることがわかった。このことは、測定試料中の放射能強度は計数に影 響を与えていないことから、数え落としは生じていないと考える。また、 計数効率を比較すると、抽出クロマトカラムを用いて調製した場合の方が 15%ほど高いことがわかった。この原因は測定試料中の鉄イオンの黄色がク エンチング現象を引き起こし、水酸化鉄沈殿で調製した方が計数効率は低 くなったと考える。

先に、ストロンチウム 90+イットリウム 90 の放射平衡状態で測定した 場合の計数効率を表 2-2 に示したが、この値は表 2-5 に示すミルキング後 のイットリウム 90 を測定した場合の計数効率より低い。両測定試料には鉄 イオンは含まれていないため、クエンチングの影響は無い。表 2-2 に示す 計数効率はストロンチウム 90 とイットリウム 90 でその差が無いと仮定し て計算したため、見かけ上の計数効率としていた。そこで、表 2-5 に示す イットリウム 90 の計数効率を用いて、ストロンチウム 90+イットリウム 90 の放射平衡状態で測定した計数値からイットリウム 90 に寄与する計数 値を差し引き、ストロンチウム 90 に起因する計数値からストロンチウム 90の計数効率を再計算した。結果を表 2-6 に示す。ストロンチウム 90の 計数効率は領域 5~170ch では 2%程度と非常に小さい値となった。一般的 に、市販の液体シンチレーション計数装置でこれら核種を測定した場合の 計数効率は 90%以上であることが知られている^{14,22)}。しかし、本装置で測 定した場合には、放出するベータ線の最大エネルギーが大きいほど、計数 効率が高くなることは図 2-11 に示すように確認できた。このような違いの 一つは、装置の構造によるものである。市販の液体シンチレーション計数 装置は、微弱なシンチレーションを効率良く計測するために、測定試料を 挟み込むように2本の光電子増倍管があり、さらに、様々な電子回路を利 用している。一方、本装置では光子が MPPC に入射する物理的な工夫はして いるが、検出器は MPPC が測定試料の片方にのみ設置していることからも、 市販の装置の計数効率には到達できなかったと考える。さらに、測定試料 から発する光の感度について両装置で差がある。すなわちシンチレーショ ン現象からの発光波長は300~500nmであり、光電子増倍管の量子効率はこ の範囲で高い値を示すことが知られている²²⁾。一方、MPPCの受光感度は、 400~700nm で比較的高いと示されている²¹⁾。これらのことから、MPPC で はシンチレーションによる発光の感度がやや低い領域で測定されているこ とも、計数効率に差が生じた原因の一つと考える。

(5) まとめ

本装置で測定した場合の計数効率を求めた。公定法マニュアルでも採用 されているように、スカベンジング後、約2週間経過し、ミルキングを行 い、分離したイットリウム 90を計測することで、ストロンチウム 90の結 果を求める見通しはできた。また、スカベンジング後に分離したストロン チウムの計測を利用して、以下の関係式からストロンチウム 90を定量で きると考える。

 $TC = A_{90}^{Sr} \times Ef_{90}^{Sr} + A_{90}^{Y} \times Ef_{90}^{Y} \qquad \dots \dots \exists (1)$

- TC :全計数率(cps)
- A^{Sr} : Sr90の放射能(Bq)
- *Ef^{Sr}* : Sr90の計数効率
- A^Y₉₀ : Y90 の放射能(Bq)
- $Ef_{90}^{\mathcal{Y}}$: Y90 の計数効率

Y90の放射能は次の関係で示せる。

 $A_{90}^{Y} = A_{90}^{Sr} \times \left(1 - e^{-\lambda t}\right) \quad \dots \quad \exists \quad (2)$

λ:イットリウム 90 の壊変定数
 t:スカベンジング後から計測時までの時間

ここで

TCは実測値

 Ef_{90}^{Sr} 、 Ef_{90}^{y} は実験で求めることができる

λ:イットリウム 90 の壊変定数

t:スカベンジング後から計測時までの時間

であることからA^{sr}すなわち、Sr90の放射能(Bq)を求めることができる。

これを確認するために、一定量のストロンチウム 90 を含む溶液から公 定法マニュアルに従ったスカベンジング操作を行い、(4)① i)と同様 の操作を行って、測定試料を調製した。測定は、スカベンジング後、5 時 間から 320 時間まで行い、計数率の変化を調べた。結果を図 2-12 に示す。 また、式(3)に従って、求めた計算値も併せて示した。両者の値を比較 すると、スカベンジング直後は、イットリウム 90 に起因する計数値が小 さいため、差が見られたが、200 時間後では、両者の値は一致しているこ とを確認できた。このことから、スカベンジング 3 日後に計測し、式(3) からストロンチウム 90 の放射能を求めることができることがわかった。

本装置を使用した場合の検出限界を求めるために、検出できる限界の計 数率*n_{DL}* (cpm)を以下の式²⁰⁾に従って求めた。

$$n_{DL} = \frac{K}{2} \left\{ \frac{K}{t_s} + \sqrt{\left(\frac{K}{t_s}\right)^2 + 4n_b \left(\frac{1}{t_s} + \frac{1}{t_b}\right)} \right\}$$

K: 定数 通常 3を用いる
 t_s:試料の測定時間(分)
 t_b:バックグラウンドの測定時間(分)
 n_b:バックグラウンド計数率(cpm)

計算した結果、 n_{DL} は、4cpm 程度であり、これより、分析目標値(A_{DL})を以下の式²⁰⁾に従って求めた。

$$A_{DL} = \frac{n_{DL}}{60 * Ef * R}$$

Ef : 計数効率

R : 回収率

計算した結果、ストロンチウム 90 は約 5Bq/kg 生、ストロンチウム 89 は約 0.2Bq/kg 生、イットリウム 90 は約 0.2Bq/kg 生となった。IAEA の手法¹⁰による 下限値が 37.5Bq/測定試料、LSC を用いた清水らや中野らの手法では、0.1~ 0.2Bq/測定試料¹⁵⁾、0.25Bq/測定試料¹²⁾、ICP-MS を用いた手法¹⁰で、0.02~ 0.03Bq/試料であることから、本測定法の下限値はそれほど高い値ではない。し かし、公定法マニュアルと比較すると 2 桁ほど高い。これは本装置のバックグ ランウンドが通常使用されている低バックグランド仕様の測定器のバックグラ ンウンドより高いためである。当初の目標は 10Bq/kg 生としていたことから、 これを達成できたことは確認できた。また、IAEA の手法¹⁰による目標値と同程 度あることから、緊急時のような場合の試料の分析にも使用できると考える。 従って、スカベンジング後、計測を開始すれば、ストロンチウム 90 の放射量を 求めることができるため、ストロンチウム分析の迅速性にも貢献できると考え る。

2.5 真空制御・排酸ガス回収液処理工程

各工程の送液、フラスコ内の洗浄のためのバブリング、吸引ろ過等に陰圧を 利用するが、その陰圧を発生し制御する手法を分析工程に組込んだ。一方、試 料の分解工程、沈殿分離工程やイオン交換樹脂カラム分離工程において発生す る排液を本自動分析装置内で処理する工程も工夫した。自動分析を支援する機 構も作製した。

(1)開発上の工夫点

本機構を作製するにあたって、以下の点に留意した。

- 使用する機器と器具
- ② 陰圧制御と排酸ガス回収液処理の仕組み
- 3 本装置内で完結する
- 使用する機器・器具

本自動分析装置において必要とする陰圧は 2 系統あり、水流方式のアスピレ ータで発生する陰圧(低真空系統)と、到達圧力が 0.8kPa のポンプで発生する陰 圧(高真空系統)である。各系統の役割は、低真空系統は各工程で生じる排液の 回収を行い、高真空系統は各工程間の送液やバブリング攪拌や吸引ろ過などを 行う。これらの機能を果たすために、以下の要件を満たす機器・器具を採用し た。

- i. 高真空系統の陰圧に耐える容器、配管、制御機器であること
- ii. 耐薬品性に優れた容器、配管、制御機器であること

② 陰圧制御と排酸ガス回収液の処理の仕組み

高真空系統は、接続された真空ポンプに排液が直接流れ込むことがないよう

に、その手前にトラップを設け接続し、そこを陰圧にする。高真空系統はトラ ップを起点とし制御バルブを介して各部に接続され、その陰圧によって各動作 を実現する。陰圧によって送液される排液はトラップに集められる。集められ た排液がトラップの上限に達した際には、底に設けたバルブを開放し排液タン クに放流する。本系統の概要を図 2-13 に示す。

低真空系統については、ポリタンク(10L)を中和槽として本自動分析装置に搭載している。ポリタンクには排酸ガス回収液の中和を行う目的で、中和液の循環経路にアスピレータを組み込んでいる。このアスピレータが低真空系統において真空ポンプの役目を担っている。アスピレータは高真空系統と同様に、直接排液が流れ込むことがないように排液タンクに接続し、そこを陰圧にする。低真空系統は排液タンクを起点とし制御バルブを介して、各工程に接続されている。適宜バルブを開放にすることで、処理中に発生する排気液は排液タンクに集められる。排液がタンク上限に達する手前でセンサーが感知し、警報を発令しオペレーターに排液の回収を促す。本系統の概要を図 2-14 に示す。

③ 本自動分析装置内で完結する

以上のように、送液や排酸ガスの処理の制御を陰圧で行うことによって、排 酸ガス回収液の中和を同時に実現できた。 3. 妥当性確認

ストロンチウム 90 分析における試料の分解、沈殿分離、イオン交換樹脂カラ ム分離の各工程と試料溶液等を移送できる装置は作製できた。そこで、この装 置を使用して標準試料等を分析するとともに、微細な部分の調整も実施しなが ら、自動分析装置としての妥当性の確認を行った。

(1) 方法

使用した標準試料等は、公益社団法人日本分析化学会から頒布されている標 準試料「魚骨」と環境試料のスキムミルク、茶である。なお、分析工程として は試料の分解からイオン交換樹脂カラム分離で、ストロンチウムを溶離し、ス カベンジング、ミルキング、低バックグラウンドベータ線測定装置での測定は ほぼ公定法マニュアルに従った。

また、本自動分析装置で分析を行った場合の性能の一つであるストロンチウム担体の回収率について調べるために、35 種類の試料についてそれぞれ3回、 合計約 100 試料についてスカベンジング操作まで行い、ストロンチウム担体の 回収率を求めた。

さらに、本自動分析装置で分析処理を行った後、試料溶液が残存していない かを調べるために、ブランク試験も行った。

(2) 結果と考察

標準試料等の分析

分析結果を標準試料の認証値及び公定法マニュアルに従った方法(従来法)で 分析した結果とともに表 3-1 に示した。放射能濃度は認証値とよく一致した。 また、従来法とも差がないことも確認できた。

② ストロンチウム担体の回収率

約100 試料の回収率測定の結果を表 3-2 に示す。また、この度数分布を図 3-1 に示す。これらの結果、回収率は 44.2~95.5%であり、平均は 81.1%であった。 最低の回収率を示した試料はホウレンソウであった。低くなった原因は、試料 の酸分解中に発生したガスや沸騰によって、灰化物の一部がフラスコの上部に 飛散し、フラスコ内壁に付着し、硝酸溶液と接触しなかったためと考える。ま た、分解後に送液する際にバルブ弁の劣化で分解液が一部漏洩した可能性も考 えられる。これ以外の試料については、このような現象は確認されなかったこ とから、非常に稀な現象であったと考えるが、装置の改良点の一つとなること がわかった。

③ ブランク試験

本自動分析装置を使用して分析を行った場合に、その時の残液等が容器・器 具等に付着し、次の試料の分析を行った場合に、これら付着物が影響していな いか、いわゆる汚染の有無を調べた。まず、フラスコ内にストロンチウム担体 が残存していないかを確認するために、同フラスコ内を 6M 塩酸で洗浄し、その 洗浄液中のストロンチウムを定量した。その結果、0.01mg 程度であったことか ら、除染係数で 5×10³であることを確認した。さらに、試料の分析を行った後、 ストロンチウム担体のみを含む水溶液を分解操作からイオン交換樹脂カラムの 通過を行い、得られた溶液中の放射能を調べた。その結果、不検出であった。 これらのことから、分析を同装置で繰り返し使用しても、処理間での汚染はな いことを確認した。

(3) まとめ

本自動分析装置を使用し、標準試料、種々の環境試料の分析を行った。標準 試料は認証値と差が無い結果を得られた。約 100 試料の分析を行った結果、ス トロンチウム担体回収率が 44.2%と低くなった例があったが、それ以外は 61%以 上の回収率でその平均は約 80%であった。また、本自動分析装置を使用して連続 して分析した場合でも、分析処理間での汚染はないことを確認した。これらの ことから、本自動分析装置の一部改良の余地はあるものの、人手で分析した場 合と比較しても、ストロンチウム担体の回収率、ストロンチウム 90 の分析結果 ともに差が無いことから、ストロンチウム 90 分析の精度は維持できることを確 認できた。 4. 装置の高度化

自動分析装置として試料分解部、沈殿分離部、イオン交換樹脂カラム分離部、 ベータ線測定部の各部は完成し、その機能を果たすことは確認できた。しかし、 これら各部それぞれは自動的に稼働するが、各部間の送液がいまだ不十分であ る。このため、自動化をさらに高度化するために各部間を連結し、送液するこ とを検討した。なお、ベータ線測定部については、2.4 でも述べたように、 測定器としての性能が市販の低バックグラウンド計数装置までには至っていな いこことから、現時点では、高度化のための自動分析装置としては、試料分解 部、沈殿分離部、イオン交換樹脂カラム分離部を連結することにした。完成し た装置の外観を図 4-1 に示す。また、この装置の性能を評価した。

(1) 方法

3.(1)と同様、標準試料の分析を行った。なお、スカベンジング、ミルキング、低バックグラウンドベータ線測定装置での測定は公定法マニュアルに従った。

(2) 結果と考察

分析結果を認証値とともに表 4-1 に示す。放射能濃度は認証値とよく一致した。この結果、高度化した自動分析装置でも、妥当性を確認することができた。

(3) まとめ

試料分解部、沈殿分離部、イオン交換樹脂カラム分離部を連結し、試料の分 解からイオン交換樹脂カラムでストロンチウムを溶出するまでをほぼ完全自動 化した装置を作製することができた。この工程は20時間程度で完了することか ら、引き続く、スカベンジングや測定操作を含めるとほぼ25時間で終了できる 見通しができた。

5. 環境負荷の評価

ストロンチウム90分析の公定法マニュアルの操作を自動化することを目的と して試料分解部、沈殿分離部、イオン交換樹脂カラム分離部、ベータ線測定部 の各部を自動化する装置を開発し、これらを組み合わせた。この装置の特徴の ーつは、分解時や溶液の蒸発乾固時に発生する酸の蒸気の揮散防止策や排液を 貯留する工夫を行っている点である。一方、公定法マニュアルにおいては、加 熱のために砂浴やブンゼンバーナーを使用したり、発生する酸の蒸気やアンモ ニアの蒸気の揮散防止のために、排ガス洗浄装置に接続されたドラフトを使用 したり、沈殿の分離やろ過を行う際に、遠心分離機やアスピレータなどを使用 したりする。これら設備器具等を使用するためには、電力、ガスを使用する。 公定法マニュアルに従った工程(試料の分解からイオン交換樹脂カラムでスト ロンチウムを溶出するまで)を行った場合の消費エネルギーの表 5-1 に示す。 一方、同工程を本自動分析装置を使用した場合の消費エネルギーも表 5-1 に併 せて示す。公定法マニュアルに従って分析した場合は本装置を使用した場合の 約15 倍の消費エネルギーが必要であることから、本装置を使用して分析した場 合は、環境への負荷が小さいことがわかった。

6. まとめ

環境放射線モニタリングで実施されている放射化学分析は、一般的には公定 法である放射能測定法シリーズに従った操作で実施されている。特に、ストロ ンチウム 90 分析においては、分析工程も長く、複雑であるため、分析者の熟練 度が分析値の精度に影響する場合がある。このような現状を改善する方法の一 つとして、人手にほとんど頼ることのない自動分析測定装置の開発を行った。 分析対象試料としては、食品等の試料の灰化物を対象とした。装置開発として は、分析工程を試料分解部、沈殿分離部、イオン交換樹脂カラム分離部、ベー タ線測定部の4つに区分し、それぞれについて設計開発を行った。試料分解部 については、フラスコとブロックヒーターを用いることで、短時間で効率よく 試料を酸分解できる装置を作製した。沈殿分離部においてもフラスコとブロッ クヒーター、さらに、マグネチックスターラーを使用して沈殿を調製した。沈 殿を分離するために上澄み液を吸引ろ過する方法を取り入れた。さらに、シュ ウ酸塩の調製では、溶液の pH を調整するために、カラー識別式全自動 pH 滴定 装置を開発し、これをフラスコと組み合わせた装置を開発した。イオン交換樹 脂カラム分離部については、ストロンチウム 90 を含む試料溶液を流し、カラム を洗浄・溶離・樹脂再生するために、4 種類の溶液を電磁弁とポンプを利用して 一定流量で流すことができるイオン交換樹脂カラム自動調整装置を開発した。 ベータ線測定部については、液体シンチレーション発光を検出するベータ線測 定装置を開発した。各部において工夫した点は、試料分解部では、酸の蒸気の 揮散防止、効率的な加熱方式、沈殿分離部では、沈殿物の上澄み液の分離には 吸引部が上下稼働できる機能を組込んだこと、シュウ酸塩生成における pH 調整 に光センサーを採用したこと、イオン交換樹脂カラム分離部では、流量の調整 方法や液面センサーを利用し、安定した通液を可能としたこと、ベータ線計測 では MPPC を利用したことである。この自動分析装置での分析結果も満足できる 結果を得た。さらに、消費エネルギーの点からも公定法マニュアルに従った場 合と比べて、自動分析装置を利用した方が環境への負荷が少ないことを評価し た。以上の結果から、人の手を可能限り使わずに分析でき、環境にやさしい自 動分析装置を作製することができた。

謝辞

本装置開発に当たり、ご指導ご助言をいただきました東京都市大学名誉教授 平井昭司先生*、大阪大学名誉教授 志水隆一先生*、帝京平成大学教授杉山英男 先生*、(財)日本冷凍食品検査協会試験課長 鈴木剛先生*、千葉県醤油工業協 同組合 田中正男先生*、福島県原子カセンター 紺野慎行先生*、青森県原子カ センター 吹越恵理子先生*、茨城県工業技術センター 産業連携室長 児玉弘 人先生*、本研究開発資金を援助していただいた国立研究開発法人科学技術振興 機構に心より感謝致します。

本開発は、科学技術振興機構「研究成果展開事業」平成24年度,先端計測分 析技術,機器開発プログラム(重点開発領域:放射線計測領域)の予算で実施い たしました。

*:平成24年度から平成26年度における所属名、職名を記しております。



図 2-1 炭酸塩沈殿と上澄み液の分離



図2-2 カラー識別式全自動pH滴定装置の概要



図 2-3 pH と RGB 値の関係



図 2-4 pH と色相の関係







図 2-6 ストロンチウム 90+イットリウム 90 のスペクトル



図 2-7 ストロンチウム 89 のスペクトル



図 2-8 バックグラウンドのスペクトル (12 時間の計測)



図 2-9 イットリウム 90 の減衰(水酸化鉄沈殿)

(領域 5~150ch)



図 2-10 イットリウム 90 の減衰(抽出クロマトカラム)

(領域 5~150ch)



図 2-11 ベータ線の最大エネルギーと計数効率の関係



図 2-12 イットリウム 90 の成長



図 2-13 高真空系統の仕組みの概要



図 2-14 低真空系統の仕組みの概要





図 4-1 高度化した自動分析装置

| | 流量 | 約5ml/分 | 流量 | 約6ml/分 |
|--------|---------|----------|---------|----------|
| Ca量(g) | Sr量(mg) | Sr回収率(%) | Sr量(mg) | Sr回収率(%) |
| 1.0 | 51.5 | 103 | 50.7 | 101 |
| 3.0 | 49.3 | 98.6 | 50.5 | 101 |
| 5.0 | 48.5 | 97.1 | 46.8 | 93.6 |

表 2-1 イオン交換樹脂カラム自動調整装置の動作確認

表 2-2 計数効率

| | 5 | ~170 | ch | | 10~170ch | | | |
|-----------------------------------|------|--------|----|------|----------|------|--------|------|
| | 計 | 数効率(%) | | | 計数効率(%) | | | |
| 核種 | | 1 | 平均 | | | 平均 | | |
| ⁹⁰ cr- ⁹⁰ V | 34.4 | | Ŧ | 0.05 | 24.0 | 23.9 | ± 0.08 | |
| (井白亚海)* | 34.3 | 34.3 | | | 23.8 | | | 0.08 |
| (放射平衡) | 34.3 | | | | 23.9 | | | |
| | 51.6 | | | 0.29 | 35.9 | 35.6 | ± | 0.25 |
| ⁸⁹ Sr | 51.4 | 51.3 | ± | | 35.7 | | | |
| | 50.9 | | | | 35.3 | | | |
| | | | | | | | | |

*:2核種が放射平衡の状態にあるとして、ストロンチウム90の添加放射能の2 倍量が測定試料中の放射能とし、測定した計数値との比を見かけ上の計数効 率として計算

表 2-3 バックグラウンドの計数率

| | | | | | | (cpm) | |
|----------|------------------|---|------|-------------------|---|-------|--|
| | 5 ~ 170ch | | | 10 ~ 170ch | | | |
| バックグラウンド | 14.0 | ± | 0.14 | 13.1 | ± | 0.13 | |

表 2-4 イットリウム 90 の計数効率

| | 5~170ch | | | 10~170ch | | | | |
|-----------------|-------------|--------|---|----------|-------------|--------|---|-----|
| | 計数効率(%) | | | 計数 | 効率(% |) | | |
| | 平均 | 3試料の平均 | | н Т | 平均 | 3試料の平均 | | нч |
| | (範囲) | | | 平均 | (範囲) | | | 平均 |
| 00 | 46.8 | | | . 0.4 | 33.7 | 34.0 | Ŧ | 0.4 |
| ⁹⁰ Y | (42.6~52.0) | | ± | | (31.0~36.1) | | | |
| (水酸化鉄沈殿) | 47.7 | 47.1 | | | 34.5 | | | |
| | (44.4~52.4) | 17.1 | | | (32.8~36.0) | | | |
| | 46.7 | | | | 33.7 | | | |
| | (41.9~52.2) | | | | (30.5~36.2) | | | |

| | 5~170ch | | | 10~170ch | | | | |
|-----------------|---------|--------|---|-------------|----------------------|--------|---|-----|
| | 計数効率(%) | | | | 計数 | 効率(% |) | |
| | 平均 | 3試料の平均 | | ц Т Т | 平均 | | | |
| | (範囲) | | | 十均 | (範囲) | いまたの手が | | 千均 |
| 22 | 67.0 | | | = 0.5 | 56.0 | 54.6 | Ŧ | 1.0 |
| ⁹⁰ Y | (64~69) | | ± | | (47~63) | | | |
| (抽出クロマトカラム) | 66.0 | 66.3 | | | 53.7 | | | |
| | (60~68) | | | | (44.8 ~ 59.7) | •• | | |
| | 66.0 | | | | 54.0 | | | |
| | (62~68) | | | | (45.7~59.0) | | | |

表 2-5 イットリウム 90の計数効率

表 2-6 再計算したストロンチウム 90 の計数効率

| | 5~170ch | | | | | |
|------------------|---------|---|------|--|--|--|
| | 計数効率(%) | | | | | |
| ⁹⁰ Sr | 2.3 | Ŧ | 0.09 | | | |

| | | | (mBq/g灰) | | | | |
|---------------------------------------|---------------|------------|----------------------|--|--|--|--|
| ≣式坐社夕 | 分析結果 | 韧証佑 | ☆ ★ ★ * ¹ | | | | |
| 武不十つ | 自動分析 | 心正但 | 促术法 | | | | |
| 在 | 12 ± 1.6 | 115 + 12 | | | | | |
| ————————————————————————————————————— | 13 ± 1.6 | 11.5 - 1.2 | | | | | |
| | 530 ± 130 | | | | | | |
| スキムミルク | 390 ± 130 | | 370 ± 29 | | | | |
| | 410 ± 130 | | | | | | |
| | 460 ± 30 | | | | | | |
| 茶 | 540 ± 33 | | 600 ± 31 | | | | |
| | 550 ± 35 | | | | | | |
| | | | | | | | |
| *1 マニュアルに従った手操作による分析 | | | | | | | |
| *2 日本分析化学会から頒布されている標準物質 | | | | | | | |

| | | ᄴᇕ을 | 回収率 | 回収率 | 回収率 | 回収率 | 趰淮 |
|-----|---------------|--------|-------|-------|-----------|------|-----------------|
| No. | 試料名 | 供武里 | n=1 | n=2 | n=3 | 平均 | 伝华 石羊 |
| | | g | % | % | % | % | 1. 而 左 |
| 1 | 魚骨 | 10.00 | 64.3 | 94. 3 | 91.0 | 83.2 | 13. 4 |
| 2 | シャケ | 20.00 | 82.9 | 93.3 | 84. 3 | 86.8 | 4.6 |
| 3 | 牛乳 | 7.40 | 77.3 | 92.8 | 93.8 | 88.0 | 7.6 |
| 4 | わかめ | 14.10 | 75.6 | 61.2 | 81.7 | 72.8 | 8.6 |
| 5 | あじ | 18.05 | 76.0 | 78.2 | 80.6 | 78.3 | 1.9 |
| 6 | キャベツ | 4. 30 | 84. 2 | 82.4 | 77.8 | 81.5 | 2. 7 |
| 7 | かさご | 17.80 | 61.5 | 66.7 | 78.0 | 68.7 | 6.9 |
| 8 | ホウレンソウ | 16.50 | 44. 2 | 83.0 | 70.3 | 65.8 | 16.2 |
| 9 | ハクサイ | 6.66 | 75.0 | 83.7 | 87.0 | 81.9 | 5. 1 |
| 10 | たら <u>こ</u> | 15.90 | 85.5 | 84.9 | 85.4 | 85.3 | 0.3 |
| 11 | いくら | 20.00 | 71.3 | 70.8 | 69.8 | 70.6 | 0.6 |
| 12 | コンブ | 20.00 | 80.9 | 86.6 | 81.9 | 83.1 | 2.5 |
| 13 | マダラ | 14.00 | 91.4 | 77.9 | 84.8 | 84.7 | 5.5 |
| 14 | にしんの卵 | 20.00 | 87.7 | 64.4 | 87.3 | 79.8 | 10.9 |
| 15 | くろ <u>まぐろ</u> | 11.30 | 77.4 | 84.5 | 81.2 | 81.0 | 2.9 |
| 16 | ホウレンソウ(2) | 15.70 | 78.9 | 74.0 | 83.7 | 78.9 | 4. 0 |
| 17 | アサリ | 20.00 | 64.2 | 91.3 | 86.1 | 80.5 | 11.7 |
| 18 | 大根(鹿児島県) | 6.99 | 65.7 | | | 65.7 | 0.0 |
| 19 | スキムミルク | 7.87 | 92.0 | 71.2 | 64.6 | 75.9 | 11.7 |
| 20 | アカ <u>モク</u> | 20.00 | 75.8 | 62.9 | 79.3 | 72.7 | 7.0 |
| 21 | 大根(鳥取県) | 6.66 | 69.8 | 93.9 | 86.6 | 83.4 | 10. 1 |
| 22 | キス | 20.00 | 89.8 | 88.0 | 94.1 | 90.6 | 2.6 |
| 23 | 精米 | 7.16 | 95.5 | | | 95.5 | 0.0 |
| 24 | シシャモ | 20.00 | 84. 7 | 86.4 | 85.7 | 85.6 | 0.7 |
| 25 | IAEAホウレンソウ | 20.00 | 87.5 | 93.6 | 76.1 | 85.7 | 7.3 |
| 26 | ワカサギ | 20.00 | 65.6 | 86.6 | \square | 76.1 | 10.5 |
| 27 | ゴボウ | 12.40 | 88.4 | 88.7 | 89.2 | 88.8 | 0.3 |
| 28 | サバ | 11.00 | 92.0 | 69.9 | 86.2 | 82.7 | 9.4 |
| 29 | イカナゴ | 20.00 | 88.4 | 88.1 | 86.4 | 87.6 | 0.9 |
| 30 | イワシ | 20.00 | 82.9 | 78.2 | 84.4 | 81.8 | 2.6 |
| 31 | カレイ | 20.00 | 88.3 | 84.8 | 85.2 | 86.1 | 1.6 |
| 32 | コマツナ | 11.40 | 83.4 | 72.0 | 85.0 | 80.1 | 5.8 |
| 33 | ベンリナ | 10.70 | 90.0 | 84.3 | 78.9 | 84.4 | 4.5 |
| 34 | タマネギ | 4.38 | 90.3 | 83.8 | 79.1 | 84.4 | 4.6 |
| 35 | 茶 | 13, 40 | 83.7 | 89.1 | 82.4 | 85.1 | 2.9 |

表 3-2 ストロンチウム担体の回収率

| | | (mBq/g灰) | | |
|------------------------|----------|----------------|--|--|
| 試料名 | 分析結果 | 認証値 | | |
| 魚骨* | 12 ± 1.0 | | | |
| | 12 ± 1.1 | 11.5 ± 1.2 | | |
| | 15 ± 1.2 | | | |
| | | | | |
| *:日本分析化学会から頒布されている標準物質 | | | | |

表 4-1 高度化した装置を用いた分析

表 5-1 分析に係る消費エネルギー

| | | | (kW) |
|----------|-----|---------|------|
| マニュアル | | 自動装置 | |
| 砂浴 | 448 | チラー | 8 |
| スクラバー | 36 | ヒーター | 7 |
| 電気炉 | 16 | スクラバー | 4 |
| ブンゼンバーナー | 13 | 装置制御 | 6 |
| アスピレーター | 1 | PC | 2 |
| 遠心分離機 | 1 | イオン交換装置 | 1 |
| | | 真空ポンプ | 1 |
| | 515 | | 29 |



写真 2-1 試料分解部の概要



写真 2-2 イオン交換樹脂カラム

自動調整装置の外観



写真 2-3 ベータ線測定装置の概要

参考文献

- 1)山下直、保志尚、白川忠、鈴木直雄:自動滴定装置の試作、計測と制御、第6巻、第8号、 590-593(1967)
- 2)高橋武雄:機器分析法の史的展望、分析化学、13巻、275-281(1964)
- 3)中村洋:分析によって知る世界、財団法人放送大学教育振興会(2007)
- 4)松本龍太郎:鉄鋼化学分析の自動化、鉄と鋼、第59年、第7号、979-987(1973)
- 5)高橋武雄:分析化学の歩み(Ⅱ)、分析化学、20巻、899-912(1971)
- 6)石塚唯之:コンピュータを組込んだ分析機器、調理科学、14巻、2号、91-94(1981)
- 7)波多野博行:自動液体クロマトグラフとその応用、分析化学、12巻、301-312(1963)
- 8)立川涼:土壤分析、進歩総説、147R-151R(1969)

9)樫田良精、自動化学分析の歴史的展望、臨床化学、第1巻、第3号、227-230(1972)

- 10)IAEA, IAEA Analytical Quality in Nuclear Application No.IAEA/AQ/27, Rapid Simultaneous Determination of ⁸⁹Sr and ⁹⁰Sr in Milk:A Procedure Using Cerenkov and Scintillation Coubting. 2013
- 11)M.Filss, W. Botsch, J. Handl, R. Michel, V.P.Slavov, V.V.Borschtschenko, A Fast Method for the Determination of Strontium-89 and Strontium-90 in Environmental Samples and its Application to the Analysis of Strontium-90 in Ukrainian Soils, Radiochim. Acta, 83, 81-92(1998)
- 12)中野政尚、檜山佳典、渡辺均、住谷秀一、液体シンチレーションカウンターを用いた排水 中⁸⁹Sr 及び⁹⁰Sr 迅速分析法, Radioisotopes,Vol.59,No.5.319-328(2010)
- 13) 大沼高志、駿河谷直樹、檜山敏明、アルカリ沈殿分離/液体シンチレーション計測法によ る高放射性試料中の⁹⁰Sr の簡易分析、BUNSEKI KAGAKU, Vol.58、No.7、633-638(2009)
- 14)平山英夫、近藤健次郎、海野泰裕、松村宏、岩瀬広、柚木彰、佐々木慎一、水中⁹⁰Sr 放 射能濃度の⁹⁰Y β 線測定による迅速簡便測定法、日本原子力学会和文論文誌 (2015),Advance Publication by J-stage, doi:10.3327/taesj.J14.048
- 15)清水武彦、林直美、圷憲、野村保、大和愛司、岩井誠、チェレンコフ光測定と液体シンチレ ーション測定による⁸⁹Srと⁹⁰Srの迅速測定法の検討、保健物理、20、139-143(1985)
- 16)古川真、高貝慶隆、ICP-MS によるストロンチウム 90 の迅速分析法、Radioisotopes, Vol.67, No.2, 17-30(2018)["]
- 17)北口博司、出海滋、前小屋千秋、藤谷十一、綿引一男:原子力発電所とその周辺環境に おける放射性ストロンチウム自動分析装置の開発、日本原子力学会、 Vol.30.No.2,165-171(1988)"
- 18)Victor Vicente Vilas, Sylvain Millet, Miguel Sandow, Laura Aldave de las Heras, Automated
 ⁹⁰Sr Separation and Preconcentration in a Lab-on-Valve System at Ppq Level, Journal of
 Visualized Experiments, June 2018 136 e57722 1-7

19)文部科学省、放射能測定法シリーズ 2 放射性ストロンチウム分析法、平成 15 年 20)文部科学省、放射能測定法シリーズ 23 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、平成 8 年

21)浜松ホトニクス株式会社カタログ Si APD, MPPC https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/ssd/03_handbook.pdf#search=%27%E6%B5%9 C%E6%9D%BE%E3%83%9B%E3%83%88%E3%83%8B%E3%82%AF%E3%82%B9+Si+APD+MPPC%27
22)石河寛昭、最新液体シンチレーション測定法、南山堂、1992