



「東京電力福島第一原子力発電所から放出された放射性核種の分析技術の高度化」

平成27年11月10日

原子力機構 武石 稔

ふくしまの環境回復に係るこれまでの取り組み -研究成果報告会-

福島において放射能を測るとは？

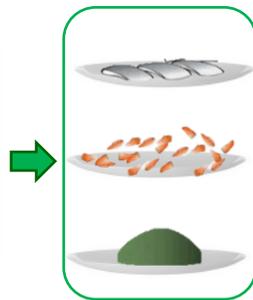
放射線：目に見えない、においもない、五感で感じるができない。
除染、環境回復、被ばく評価等のために測定が必要



【放射線の測定】：放射線測定器にて直接測定することができる。
放射線測定器の性能や測定手段が重要



【放射能(放射性物質)の測定】：土、水、動物、植物を採取し、乾燥、灰化、化学分離など、処理をして測定する。専用の設備、機材、実験室、熟練した分析技術者が必要。測定機器に加えて測定前の処理や分析技術者の熟練が重要



測定



<http://free-illustrations.gatag.net/>

http://illustration-card.livedoor.biz/archives/cat_51675.html?p=2

<http://sozai-good.com/>

福島におけるJAEAの分析環境の整備

- 平成23年3月11日 東京電力福島第一原子力発電所事故発生に伴う指定公共機関として緊急時モニタリング等の活動を開始
- 平成24年9月19日： 大量の環境試料を迅速に分析するため、福島市内に分析所(笹木野分析所)を開設、分析環境を整備。
- 文科省(後に規制庁)、福島県、JAEA等が行う環境モニタリング、除染、環境動態調査等に係る環境試料の分析を実施



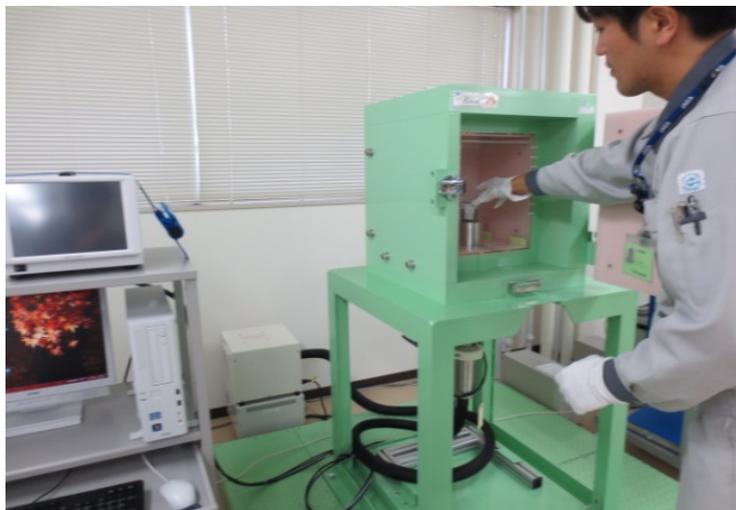
緊急時モニタリング活動



笹木野分析所



Ge半導体検出器を用いたガンマ線放出核種の測定法 (Cs-134、Cs-137分析)



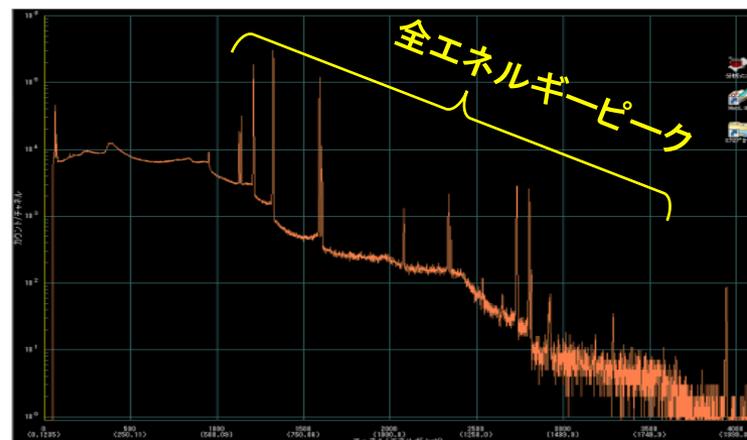
Ge半導体検出器



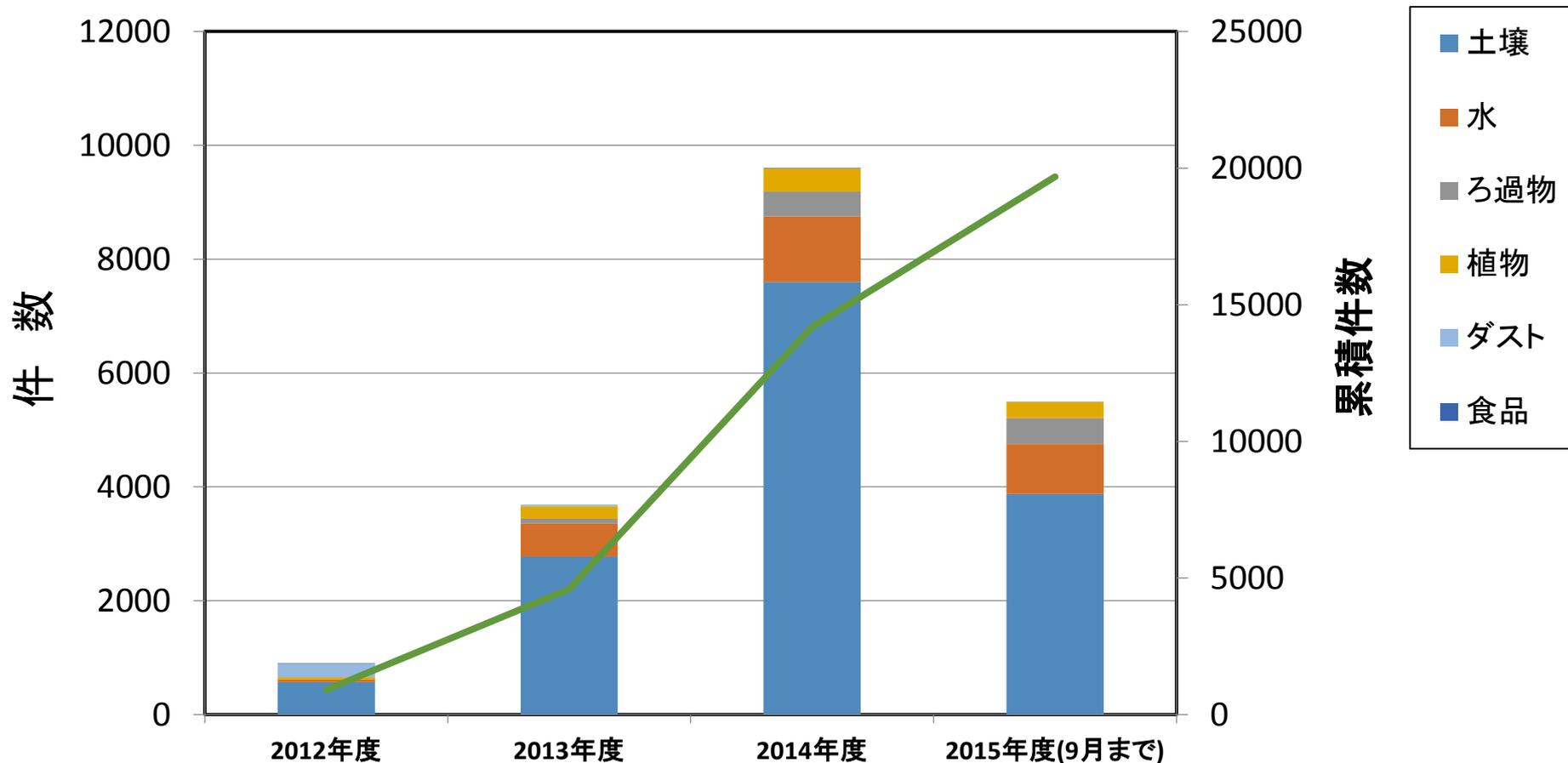
サンプルチェンジャー付Ge半導体検出器



土壌サンプラー等を用い一定の深さ、面積を採取、良く混合した後、測定容器に詰める。



測定結果:ガンマ線スペクトル図



2015年度は、これまで月約1000件の試料の分析を実施。モニタリング、除染、環境動態研究等を支えている。

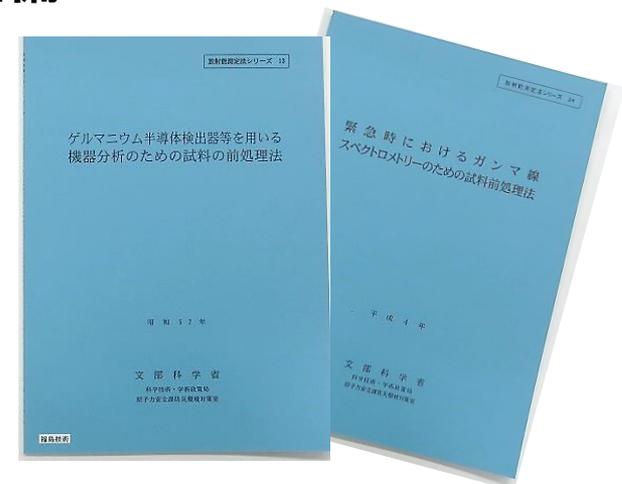
【現状の分析法】

平常時分析法:

- 正確、精度が高く、検出限界が低い(良い)。
- 試料を、乾燥、灰化、混合、化学的に精製など多くの処理が必要。時間がかかる。
- 熟練した分析技術者が必要、一度に分析できる数も少ない。
- 文部科学省放射能測定法シリーズなどが整備

緊急時分析法:

- 迅速性最優先
- 避難や食物摂取制限などの防護対策決定が判断できるレベルの検出限界値、精度があれば十分。
- 特別な技術を必要としない。可能な限り工程は少なく容易。



文部科学省放射能測定法シリーズ

http://www.kankyo-hoshano.go.jp/series/pdf_series_index.html

分析技術の高度化の必要性(2/2)

	迅速性	正確性	検出限界	分析件数	技術の難易	代表的な分析法
平常時分析法	△	◎	◎	△	難	文科省放射能測定シリーズ(環境試料採取法、ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメリーなど)
緊急時分析法	◎	△	△	◎	易	文科省放射能測定シリーズ(緊急時におけるガンマ線スペクトロメリーのための試料前処理法、緊急時におけるガンマ線スペクトル解析法など)
福島に必要な分析法	○	○	○	○	易	新たなニーズ



緊急時よりも検出限界がすぐれ、平常時よりも迅速に、かつ、多数の試料を正確に分析できる方法が必要。

分析技術の高度化

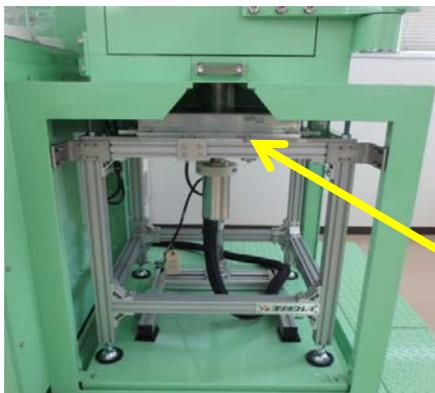
1. ゲルマニウム (Ge) 半導体検出器を用いた γ 線放出核種分析技術の向上
2. 放射能分析法 (^3H , ^{90}Sr) の高度化

1. Ge半導体検出器を用いた γ 線放出核種分析技術の向上

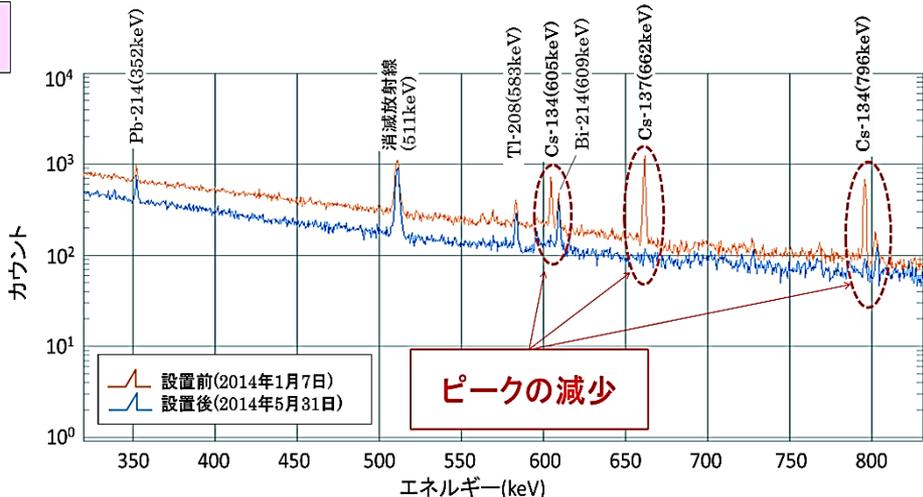
事故由来放射性核種で最も重要な放射性セシウムの分析の
精度、正確性を向上するための技術開発と品質管理活動

- ① Ge半導体検出器の環境バックグラウンド低減化
- ② Cs-134測定精度向上に係るサム効果補正法の検討
- ③ 異なる充填条件の試料に対するGe検出器の効率補正法の検討
- ④ 電気冷却式Ge検出器の日常点検(品質管理)から得られた知見
- ⑤ ISO17025取得に向けた取組み及び技能試験への参加

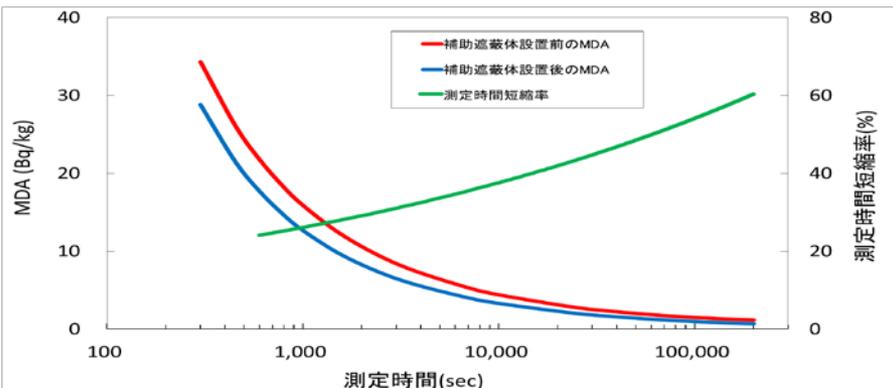
①Ge半導体検出器の環境バックグラウンド低減化



鉛補助遮蔽体設置による効果



最小検出可能放射能(MDA)と測定時間短縮率の評価

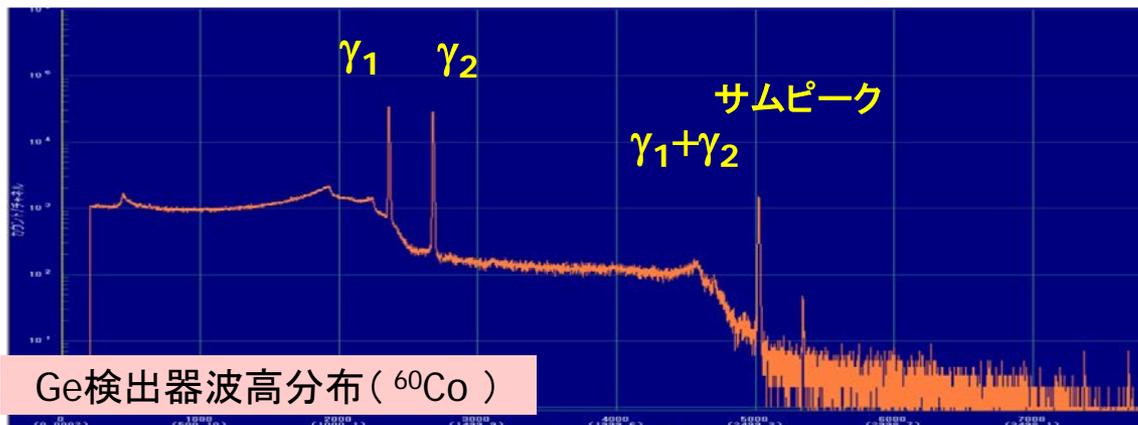


MDA (Bq/kg)	測定時間(sec)		測定時間短縮率
	補助遮蔽体設置前 t_A	補助遮蔽体設置後 t_B	
10	2,200	1,450	34%
1.5	100,000	44,000	56%

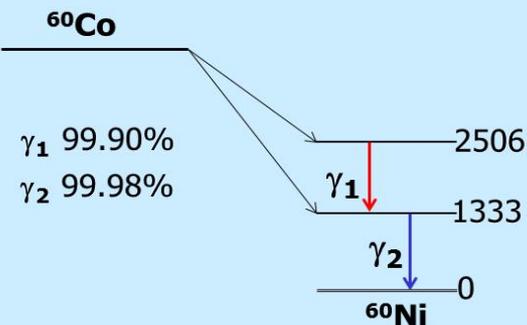
まとめ

- バックグラウンド中の放射性セシウムによる影響を低減した。
- 目的とする検出下限値(MDA)に必要な測定時間を大幅に短縮

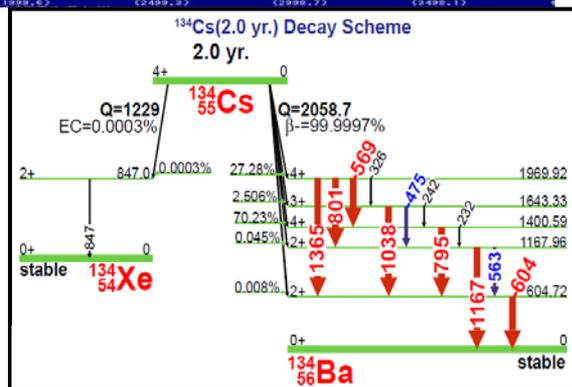
2. サム効果とは



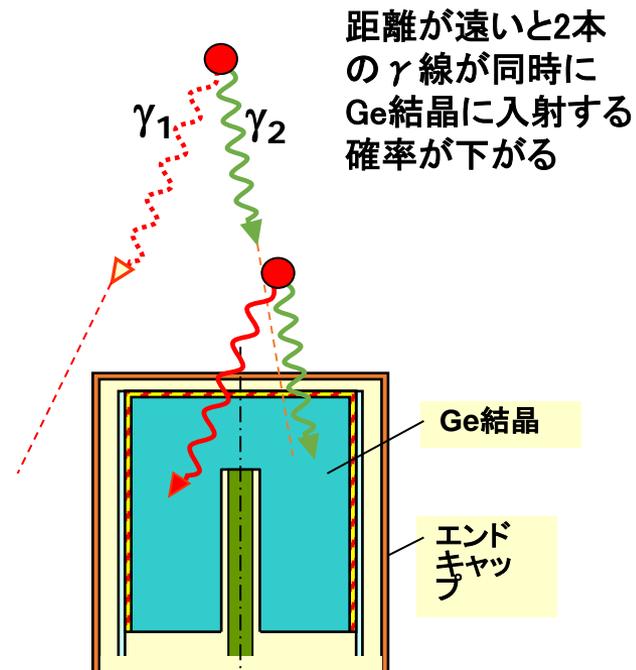
Ge検出器波高分布 (^{60}Co)



^{60}Co 崩壊図



^{134}Cs 崩壊図



サム効果影響

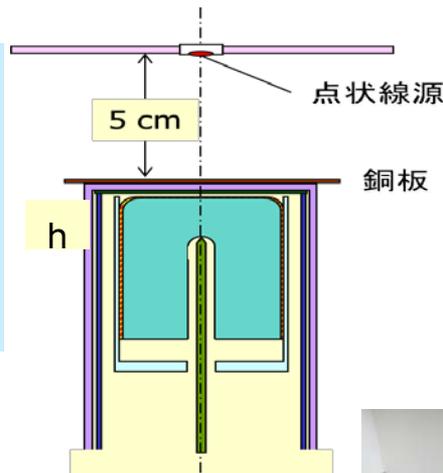
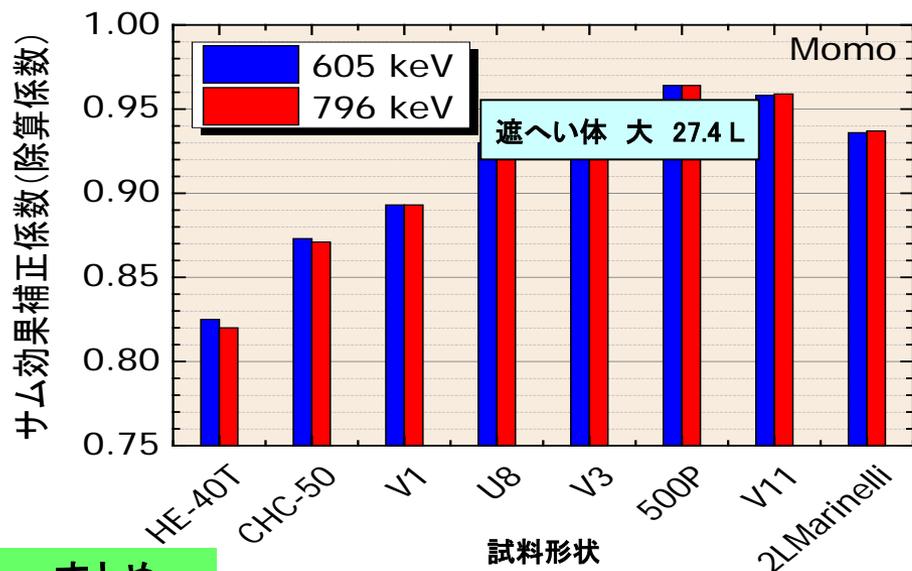
- ▶ 線源～検出器間距離に依存
- ▶ 線源強度に依存しない

実測

- ▶ 点状単核種線源 (γ 線を1本しか放出しない核種)
 $[^{241}\text{Am}, ^{109}\text{Cd}, ^{57}\text{Co}, ^{139}\text{Ce}, ^{85}\text{Sr}, ^{137}\text{Cs}, ^{54}\text{Mn}, ^{88}\text{Y}]$

計算シミュレーション

- ▶ MCNP-6コード



検出器に対して小さく、密着する程、サム効果補正が必要。 ^{134}Cs 放射能補正量: 小線源で大(18~25%)、試料のマトリックスの違いにより補正量が影響する。

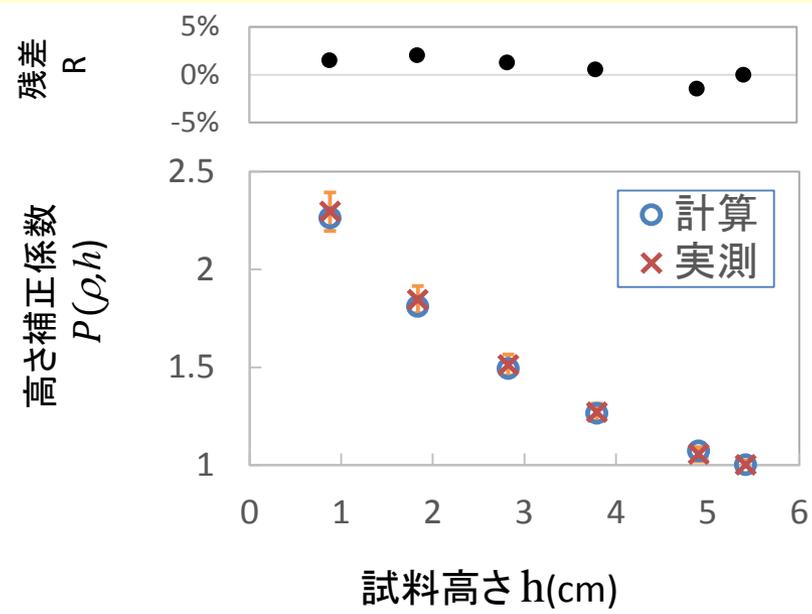
まとめ

実測及び計算シミュレーションにより、種々の測定容器に対してサム効果補正が、より精度良く評価できるようになった。

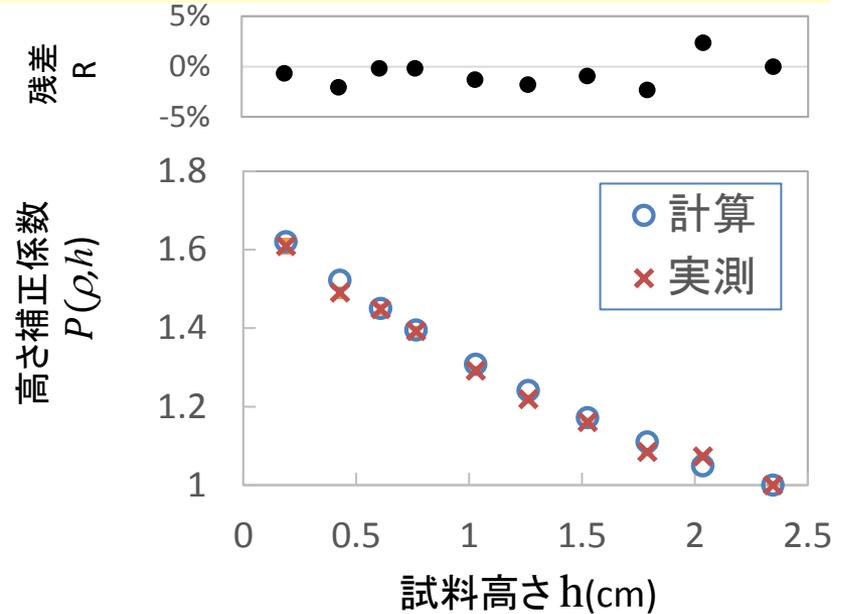


^{134}Cs 濃度や $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 放射能比の精度が向上した。

試料量が少なく測定容器にフル充填できない試料についてのMCNP-6シミュレーション計算による評価技術の検討



U-8容器 水試料比較結果

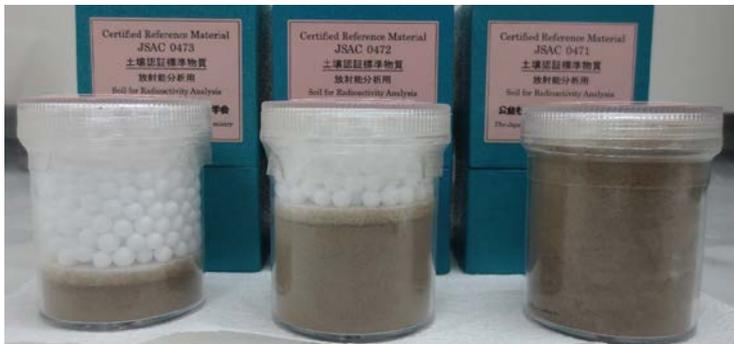


V-1容器 土壌試料比較結果

実測値と計算値の残差(差異)

V-1 土壌試料 : < 3%
U-8 水試料 : < 2%





日本分析化学会
 土壤認証標準物質(U-8容器)

試料高さ (cm)	補正前 放射能濃度(Bq kg ⁻¹)		
	¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs	⁴⁰ K
1	172	213	747
3	120	150	518
5	91.4	116	410
認証値	85.3 ± 5.9	115 ± 8	396 ± 25



拡張不確かさ(k=2)

試料高さ (cm)	補正後 放射能濃度(Bq kg ⁻¹)		
	¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs	⁴⁰ K
1	83.0 ± 6.0	109 ± 6	383 ± 29
3	84.3 ± 5.7	110 ± 5	380 ± 24
5	86.5 ± 5.8	112 ± 5	396 ± 24
認証値	85.3 ± 5.9	115 ± 8	396 ± 25

まとめ

高さ補正により認証値と合致

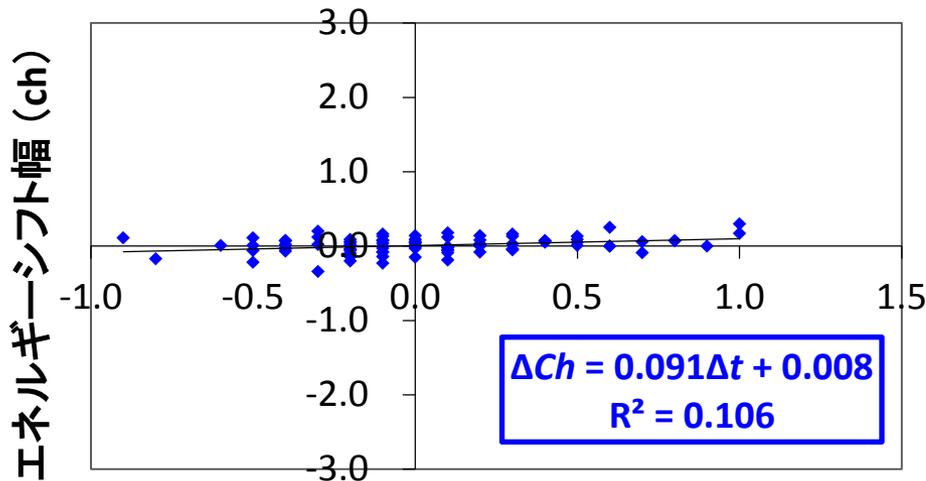
シミュレーション計算により、標準体積線源を用いずに任意の高さ試料の補正が可能であることを確認した。

④ 電気冷却式Ge検出器の日常点検から得られた知見(1/2)

スペクトルのピークがγ線エネルギーを正しく示しているか日常点検を実施している。

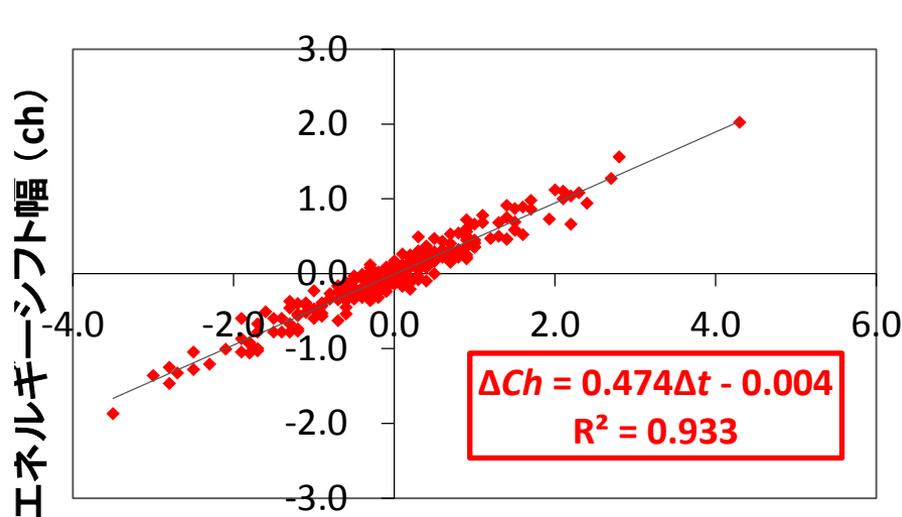
液体窒素冷却の場合

福島県原子力センター提供データ
キャンベラ製検出器



室温の変動幅 (°C)

電気冷却の場合

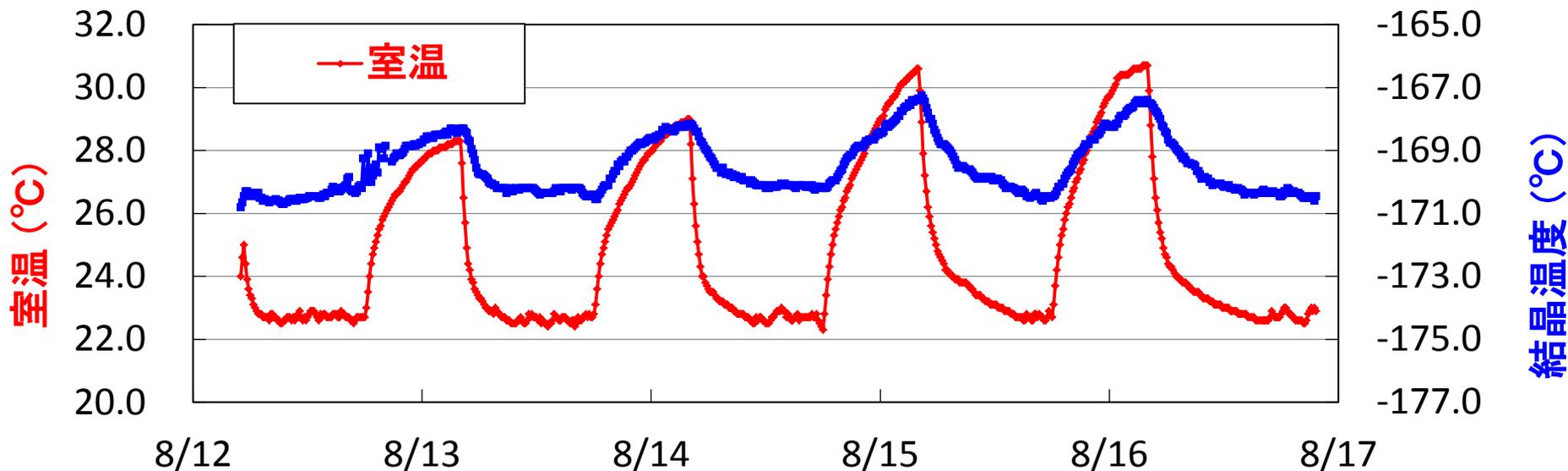


室温の変動幅 (°C)

室温変動幅1 °Cに対し、0.3~0.5 chエネルギーシフト

室温変動によるエネルギーシフト幅 電気冷却 > 液体窒素冷却

室温と結晶温度の関係

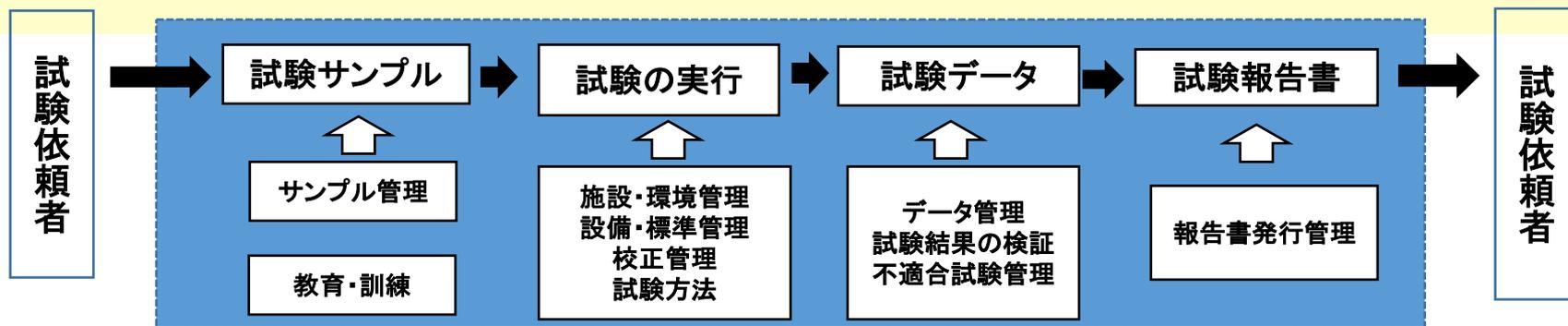


- 室温変動から20～60分後に結晶温度も変動
- 室温1°Cに対し、結晶温度は0.34°C変動

まとめ

室温を一定に維持することの重要性を定量的に確認した。

ISO17025国際標準規格(試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項)に基づく
品質管理体制の整備(2015年10月20日付け日本適合性認定協会より認定)



技能試験(比較試験)への参加

- 平成25年度:放射性セシウムを含む玄米試料を用いた放射能測定技能試験(産総研、農研機構)
- 平成26年度:放射性セシウムを含む玄米試料を用いた技能試験(SEIKO EG&G、産総研、農研機構)
- 平成27年度:第1回放射能分析(牛肉)技能試験(日本分析化学会)

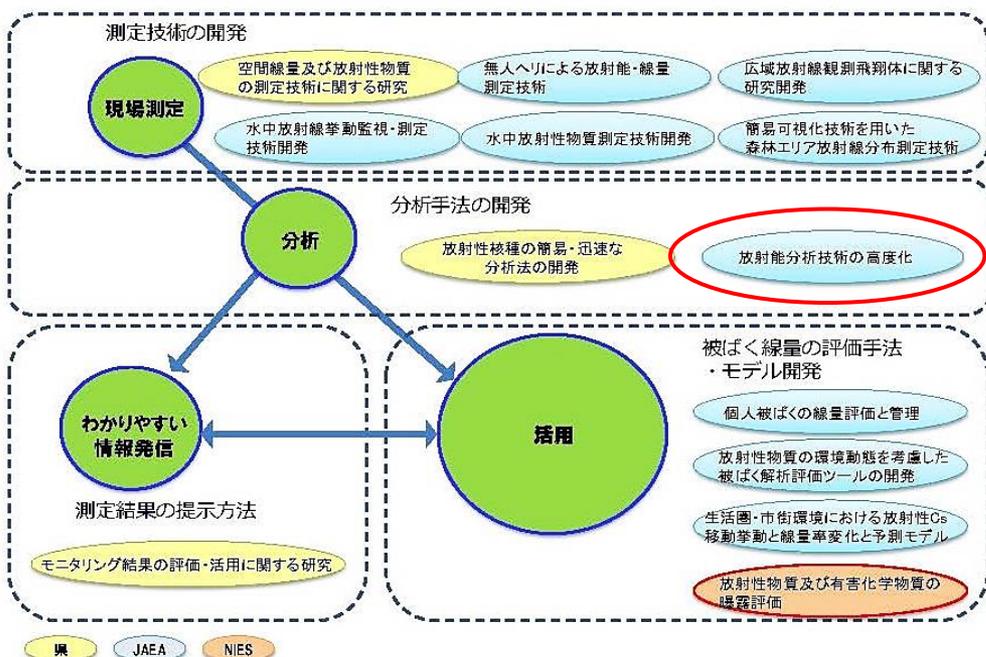


2. 放射能分析技術(^3H , ^{90}Sr)の高度化

汚染水に含まれており、海洋環境、特に海産物の分析法の迅速化、容易化が必要。



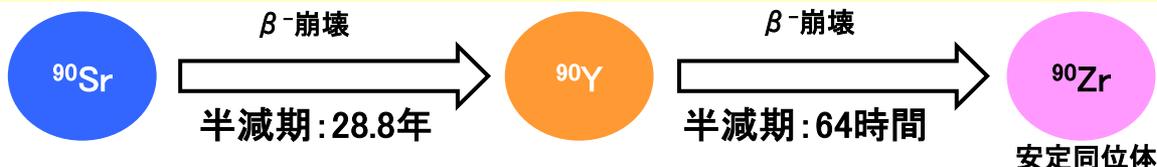
環境創造センター調査研究計画 放射線計測部門 分析手法の開発



- 環境試料中有機結合トリチウム(OBT)分析法の迅速化
- 環境試料中ストロンチウム90(^{90}Sr)分析法の高度化

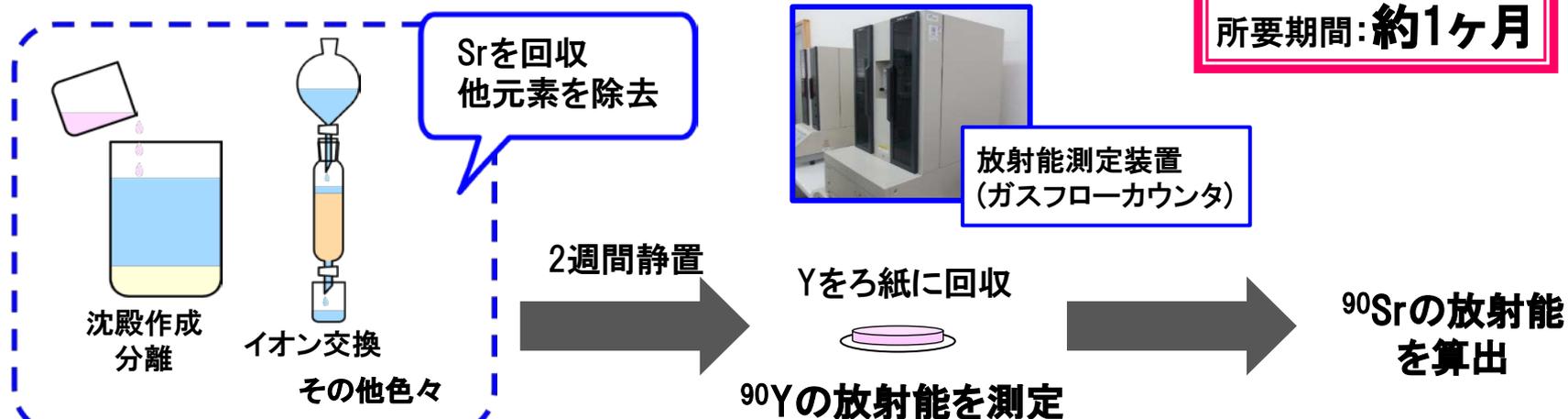
①環境試料中ストロンチウム90分析法の高度化(1/5)

現状の分析法は、 ^{90}Sr の放射能分析には多くの時間と熟練が必要



- ^{90}Sr は β 線しか放射しない。 γ 線核種に比べ測定が困難:
 → 化学分離によりSrを分離精製することが必要。
- ^{90}Sr 自身の β 線は0.546MeVと低い、崩壊生成物の ^{90}Y は2.28MeVと高い
 → ^{90}Sr と ^{90}Y が放射平衡状態になるまで2週間静置後、 ^{90}Y を分離測定(ミルクキング法)

現状(ミルクキング法)の概要



①環境試料中ストロンチウム90分析法の高度化(2/5)

☆放射能の測定では無く、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)にて直接⁹⁰Srの質量数を測定する。

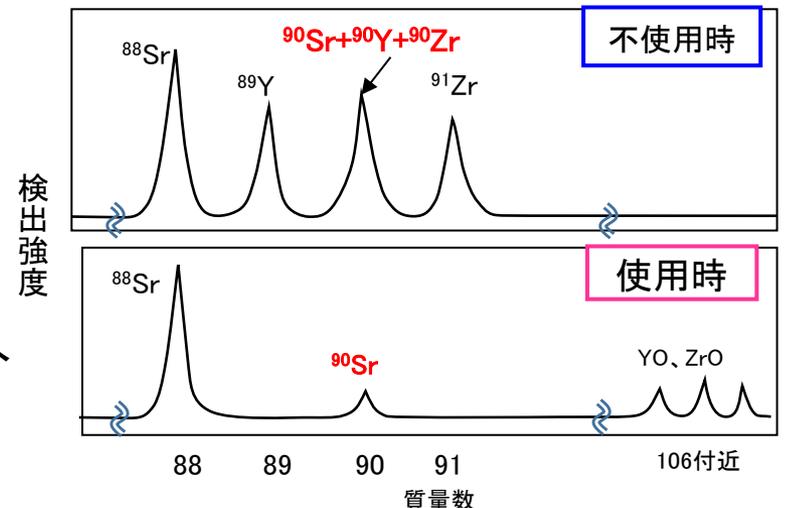
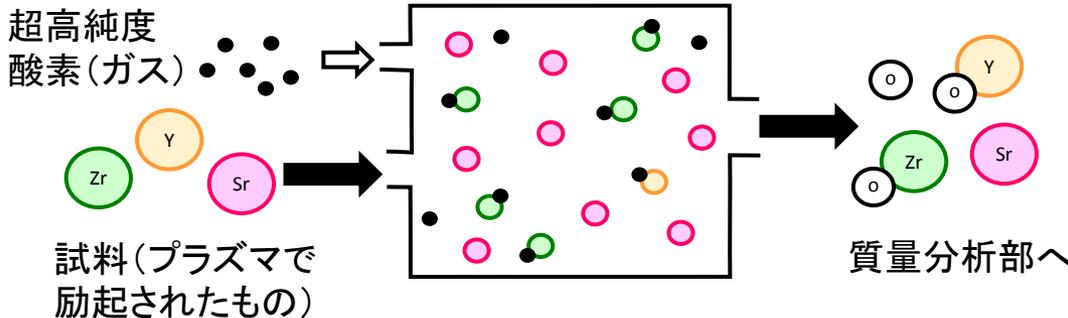
福島大学 高貝慶隆准教授が開発した方法を参考に、環境試料(海産生物)への適用を念頭により簡便、高感度を目指している。

- 《目標》
- ①⁹⁰Sr測定の妨害となる⁹⁰Zrの影響のさらなる低減化。
 - ②ICP-MSのみの場合の検出下限値(数ppt)をさらに下げる。

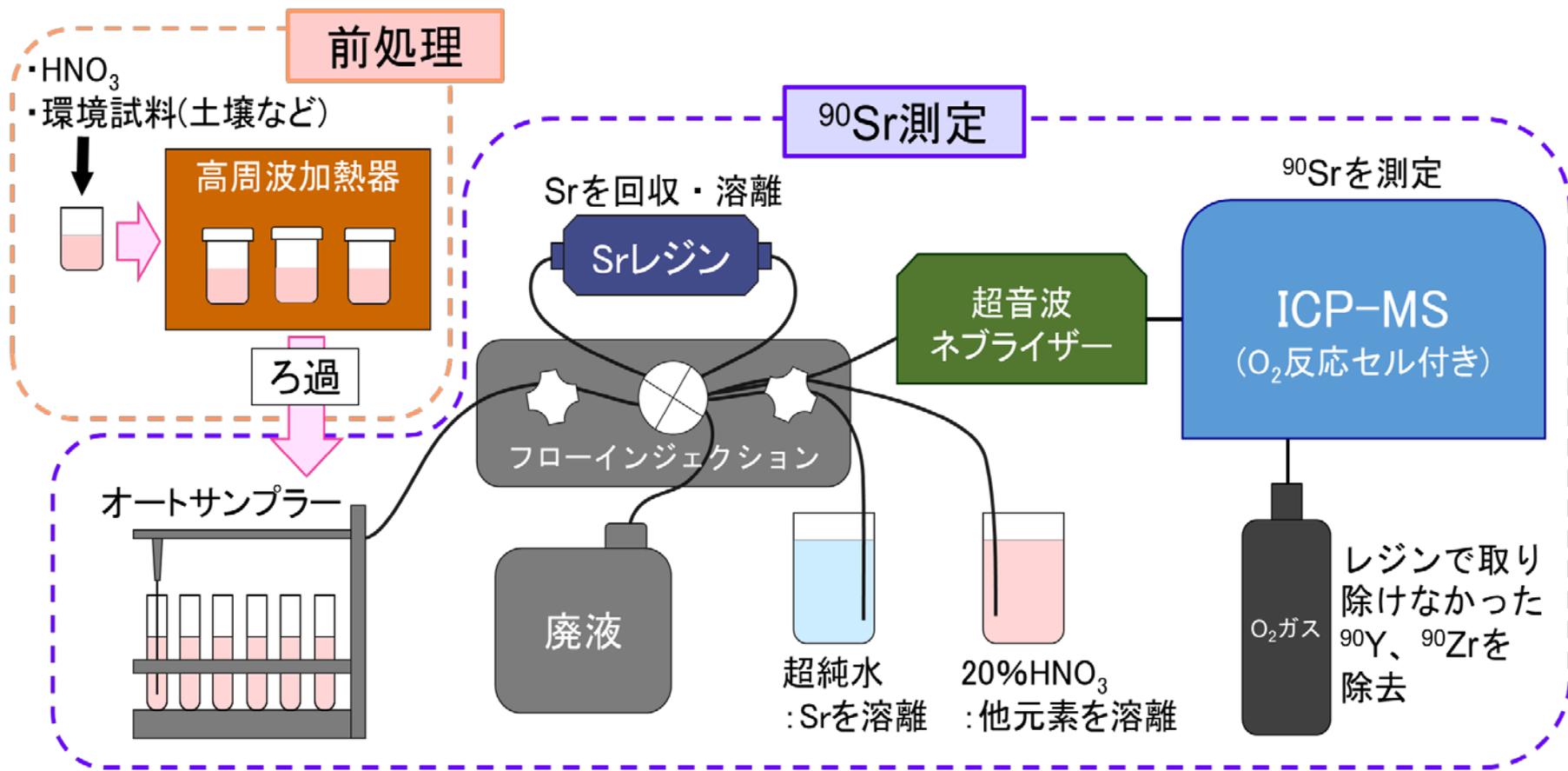


- ・SrレジンでSr以外の元素を可能な限り除去し、Srを含む溶離液を直接ICP-MSに導入。
- ・Srレジンで除去し切れなかった⁹⁰Zrを酸素原子と反応させZrOとし見かけの質量数を変え影響を低減化する。

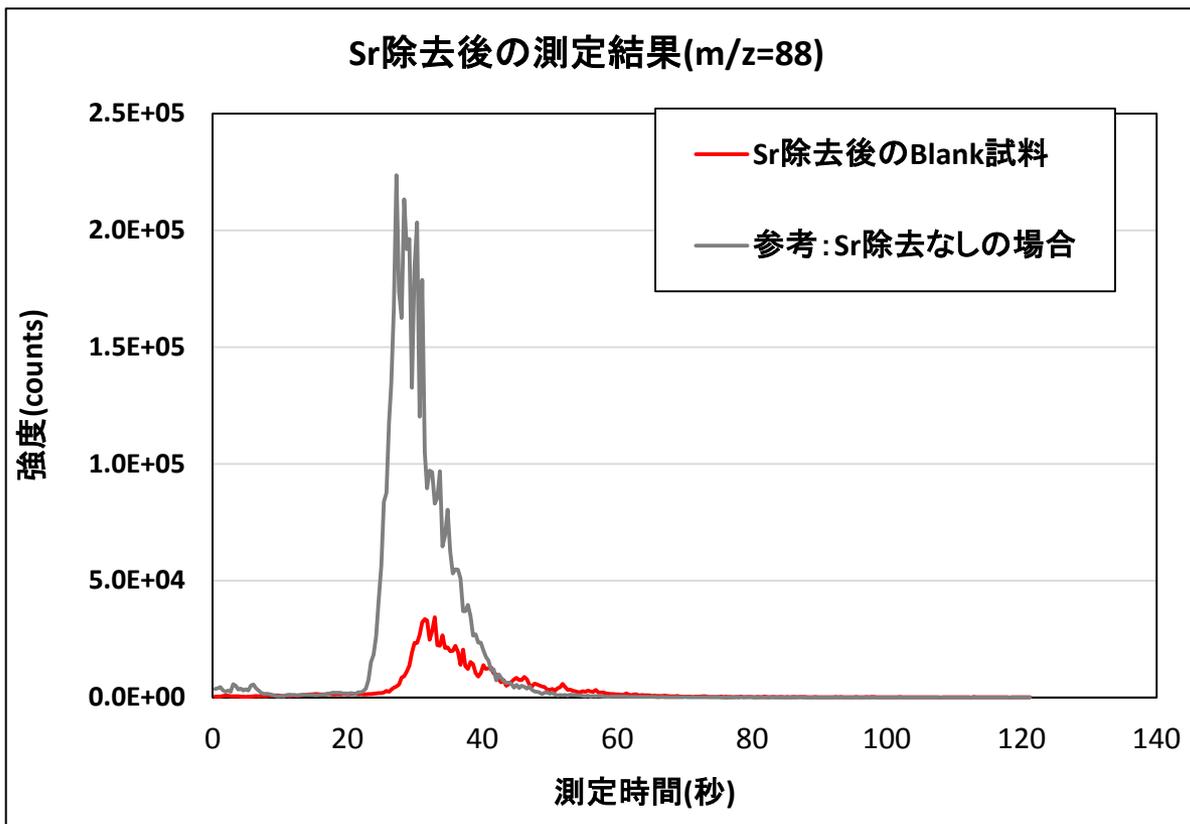
コリジョン・リアクションセルによるZr除去の概念



①環境試料中ストロンチウム90分析法の高度化(3/5)



安定ストロンチウム (^{88}Sr) を用いた検量線検討におけるBGの影響



Eichrom社のSrレジン
(カートリッジタイプ)

Srレジンによる硝酸のSr除去処理が有効。

まとめ

- 高純度硝酸であっても微量含まれる安定Srが妨害となった。Srレジン等で高純度硝酸をさらに精製することが有効であることを確認した。
- 流路内でのコンタミの防止対策の改善が必要であることを確認した。
 - シンプルな流路を検討する。
 - 独立した前処理としてSrレジンを使用する。



- 試薬の精製及び妨害元素の除去
- 検量線の検討
- 検出限界の向上
- ^{90}Sr を用いた試験
- 実試料を用いた試験



実試料への適用に係る前処理法の改善課題が明確化された

② 環境試料中有機結合トリチウム(OBT)分析法の迅速化(1/5)

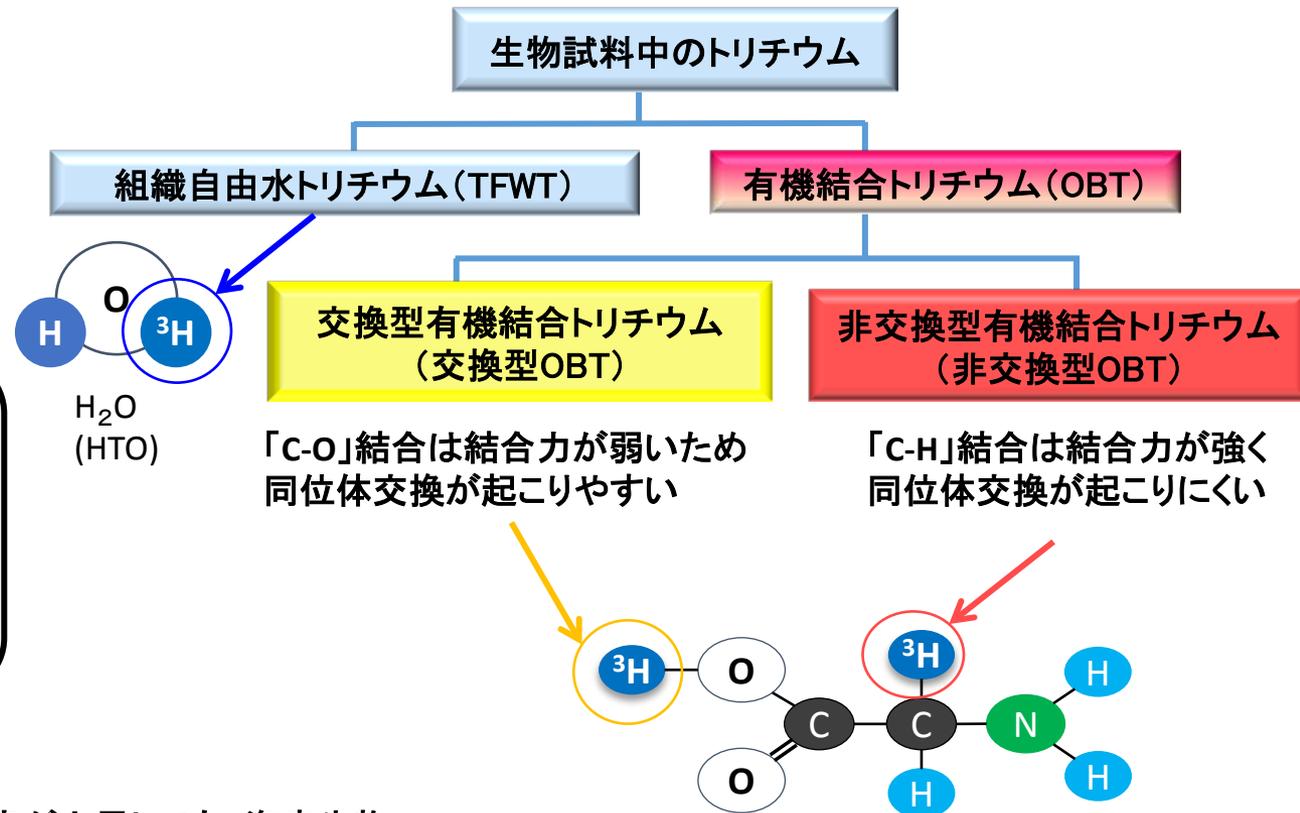
トリチウムとは？

- ・水素(H)の同位体、**三重水素(^3H)**
- ・**弱いβ線**(約18keV)
- ・宇宙線と上層大気の影響で**自然界でも作られる**
- ・半減期:**約12.3年**

実効線量係数:

HTO(水) : 1.8×10^{-8} (mSv/Bq)
 OBT: 4.2×10^{-8} (mSv/Bq)
 Cs137: 経口摂取、 1.3×10^{-5} (mSv/Bq) に対して、HTOは722分の1、OBTは310分の1と被ばくへの影響は小さい。

- ・ 周囲の海水中トリチウム(HTO)濃度が上昇しても、海産生物中の非交換型OBTは上昇し難い。
- ・ OBTは、主にエサを経由して取り込まれ、代謝に伴って身体の外に排出されると考えられる。

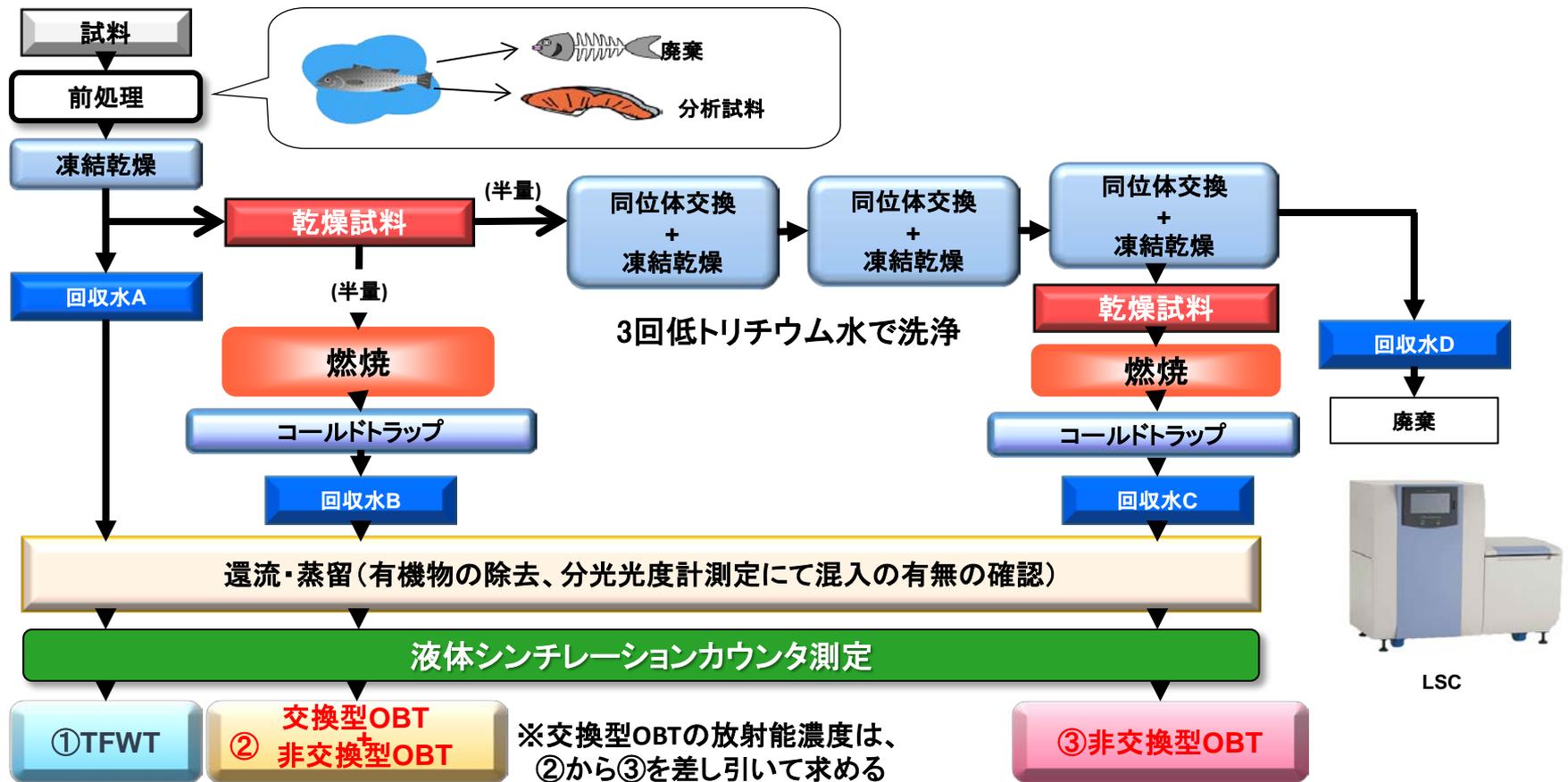


例) アミノ酸の一つグリシン(HOOC-CH₂-NH₂)

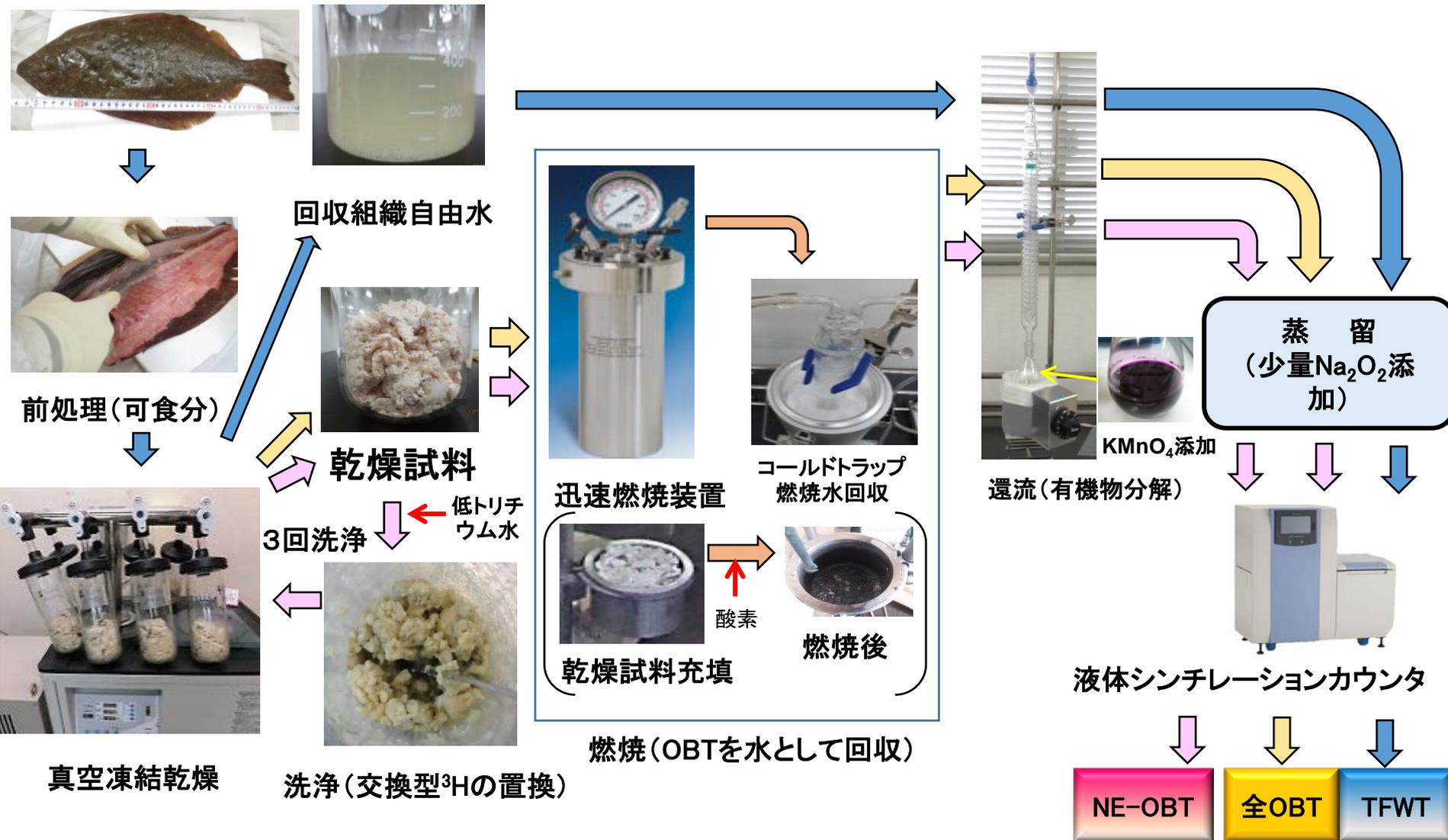
② 環境試料中有機結合トリチウム(OBT)分析法の迅速化(2/5)

【目標】 現状の分析法は技術と時間が必要

- ・TFWT: 1ヶ月 → 2週間程度
- ・非交換型-OBT: 3ヶ月 → 40日程度

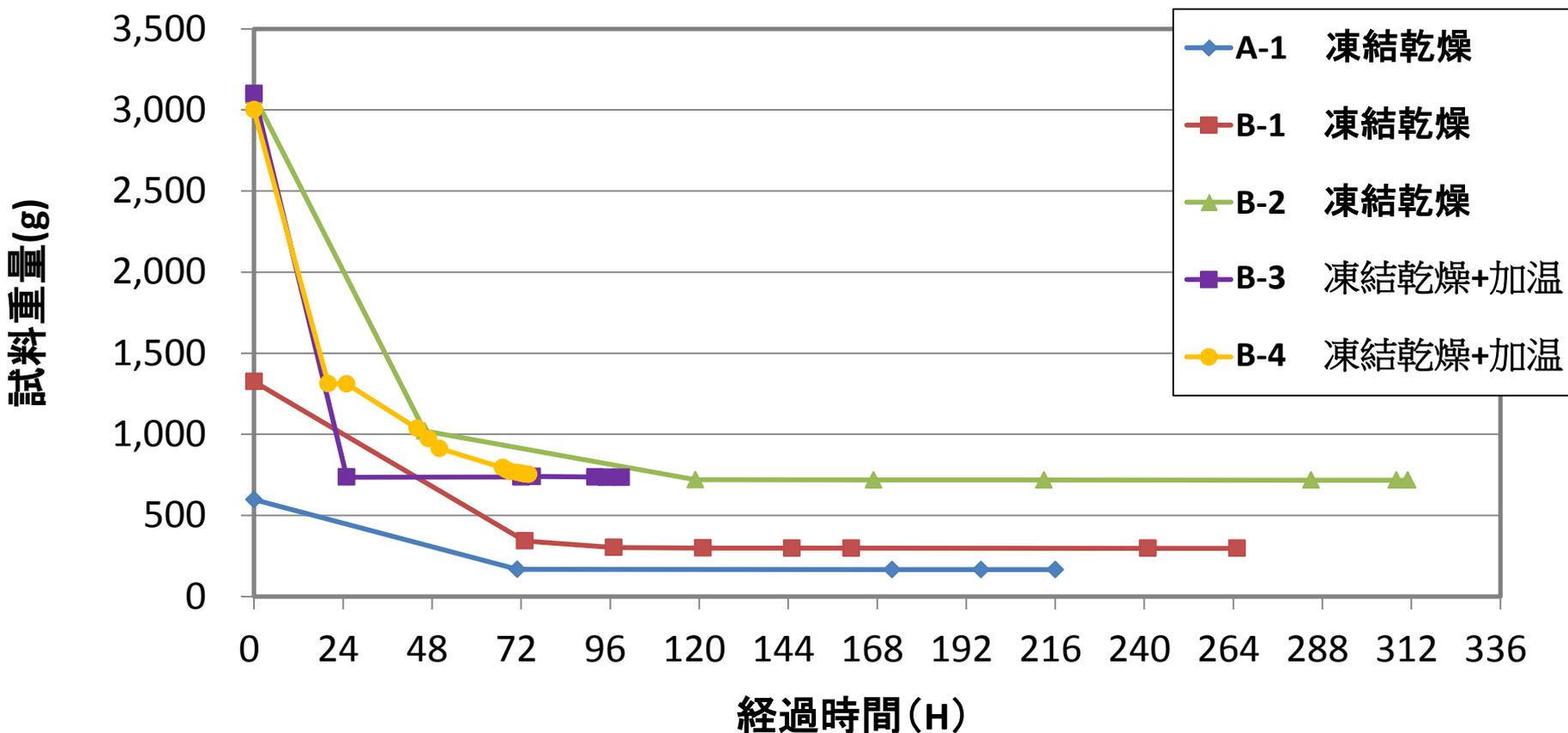


② 環境試料中有機結合トリチウム(OBT)分析法の迅速化(3/5)



② 環境試料中有機結合トリチウム(OBT)分析法の迅速化(4/5)

- 一度に処理する試料の量が多いと恒量になるまでの時間もかかる。
- 凍結乾燥で十分な量の組織自由水が採取できた後は、加温により乾燥させ時間短縮を図る。



B-4: 約1日間(25時間)凍結乾燥後、約2日間(50時間)加温乾燥→経過時間74時間(約3日)

② 環境試料中有機結合トリチウム(OBT)分析法の迅速化(5/5)

	乾燥条件	乾燥時間 (H)	供試料量 (g)	乾燥重量 (g)	乾燥率 (%)	組織自由水(TFW)	
						回収重量(g)	回収率 (%)
A-1	凍結乾燥	216	597.1	165.4	27.7	—	—
B-1	凍結乾燥	265	1325.1	297.7	22.5	1029	100
B-2	凍結乾燥	311	3089.6	717.1	23.2	2370	100
B-3	凍結乾燥+加温	71+27(98)	3100.0	735.0	23.7	2310	98
B-4	凍結乾燥+加温	25+49(74)	3000.8	753.5	25.1	1789	80

※B-1、B-2、B-3、B-4は同一試料を用いて、条件を変えて検討したものである

まとめ

- 処理時間の短縮、最適化のための基礎データが得られた。(約7日→約3日間に短縮)
- OBT分析における前処理法の迅速化、容易化に関する有益な知見が得られた。

まとめ & 環境創造センターに向けて

1. ガンマ線核種に係る分析技術・品質の向上。

⇒ モニタリング、除染、環境動態研究におけるデータの信頼性確保に貢献。

2. トリチウム、ストロンチウム90分析法の高度化

⇒ 迅速化につながる有益な知見を得た。今後、分析法を早急に高度化し、海洋環境のモニタリングへ貢献していく。



福島の実情・ニーズに応じた分析技術の開発

- 福島の実情、ニーズに応じた分析技術の開発
- 分析技術者の育成

ご清聴ありがとうございました。

ポスターもご覧ください

➤ 放射能分析技術の高度化

—放射性Sr及び非交換型有機結合トリチウム(非交換型OBT)の分析法—

➤ 土壌等環境試料に対するGe半導体検出器を用いたガンマ線スペクトロメトリの
高度化