

奨励金No.1575

長半減期核分裂生成核種テクネチウム-99 モニタリング手法の開発

坂口 綾

筑波大学 教授

Development of a monitoring method for the long half-life fission product nuclide Tc-99

Aya Sakaguchi

University of Tsukuba, Professor



環境水中に存在する人工放射性核種 Tc-99 を精度良く簡便に測定することを目指し、今年度は（1）ICP-MS の高感度化、および（2）海水からの極微量 Tc 濃集法および化学分離法について検討した。結果として、ICP-MS のバックグラウンド相当濃度（BEC）は 0.56 ppq を達成し、分析に必要な海水量を約 1.5 L とすることができた。また、TEVA[®] resin と Tc-01 レジンを組み合わせた2段階分離を行うことで、⁹⁹Tc の回収率 9 割を保った上で、⁹⁸Mo、⁹⁹Ru それぞれの除去係数、 7.3×10^4 、 6.9×10^5 を達成可能と見積もられた。

With the aim of precisely and simply measuring an anthropogenic radionuclide ⁹⁹Tc in environmental water, (1) the increment the sensitivity of ICP-MS and (2) establish the methods for the concentration and chemical separation of ultra-trace amounts of Tc from seawater were investigated in this year. As a result, a background equivalent concentration (BEC) of 0.56 ppq for ⁹⁹Tc was achieved by ICP-MS and the volume of seawater required for analysis could be reduced to approximately 1.5 L. Furthermore, it was estimated that a two-step separation using a combination of TEVA[®] resin and Tc-01 resin could achieve removal factors of 7.3×10^4 for ⁹⁸Mo and 6.9×10^5 for ⁹⁹Ru respectively, while maintaining a 90% recovery of ⁹⁹Tc.

1. 研究内容

人類の核活動により環境中に放出されている、テクネチウム-99（⁹⁹Tc）の簡便かつ精度良い検出・測定を目指し今年度は（1）誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）の高感度化および（2）海水からの簡便な ⁹⁹Tc 分離濃縮法の検討を行った。

1.1 ICP-MS の高感度化

従来の定量法^[1]と比較して分析に要する海水量を少なくし、⁹⁹Tc をより簡便に定量するため、ICP-MS（Agilent8800 series）の高感度化を試みた。

1.1.2 実験方法

試料導入効率・イオン化効率の向上、分析対象

核種のイオン透過効率向上を目指し、試料のドライエアロゾル化、インターフェース部の高真空化、スキマーコーンのオリフィス径の変更（0.4 mm、0.5 mm、0.6 mm）さらに差動排気室内のイオン取り込み位置の最適化（ガスケット枚数の変更）を行った。また、バックグラウンド（BG）強度に対する分析対象核種強度の比（S/B 比）の改善のため、コリジョン・リアクション部に He ガスを最適流量導入することで、不純物である分子イオン由来のシグナルの低減を試みた。これらすべての検討は、⁹⁹Tc に質量数の近い ¹⁰³Rh 標準試料を用いて行った。

1.1.3 結果・考察

各セットアップを表1、対応する ^{103}Rh 強度を図1に示す。ドライエアロゾル化と高真空化（③）により、通常条件（①）と比較して約35倍の強度を示した。オリフィス径0.4 mmで通常の取り込み位置（③）あるいは0.2 mm遠ざけた距離（④）のセットアップにて最大の強度を示した。ドライエアロゾル化、高真空化およびHeガス導入（1.5 ml/min）の有無とS/B比の関係を図2に示す。S/B比が最も高くなるセットアップを ^{99}Tc の質量分析に最適として、バックグラウンド相当濃度（BEC）を算出したところ0.56 ppqであった。分析に要する ^{99}Tc 濃度をBECのおよそ10倍とし、分析に要する溶液量1 gと、一般環境の海水中 ^{99}Tc 濃度：0.003 ppq^[1] から、海水中の ^{99}Tc を定量する際に必要となる海水量は最大でも、従来の定量法^[1] のおよそ130分の1である約1.5 Lと見積もられた。

1.2. 海水からの簡便な ^{99}Tc 分離濃縮法の検討

^{99}Tc の質量分析時には海水中に大量に含まれる ^{98}Mo の水素化物 $^{98}\text{Mo}^1\text{H}$ と、同重体である ^{99}Ru が妨害となる。1.1で最適化した条件において、要求される ^{98}Mo 、 ^{99}Ru の除去係数はそれぞれ 4×10^4 と 10^6 と見積もられた。本章では、高感度化したICP-MSで海水中の ^{99}Tc を定量するため、妨害核種の分離法および ^{99}Tc の濃縮法の検討を行った。

表1 ICP-MS 高感度化時の各パラメータ

	ドライ エアロゾル化	高真空化	オリフィス 径 (mm)	ガスケット 枚数 (枚)
①	無	無	0.4	1
②	有	無	0.4	1
③	有	有	0.4	1
④	有	有	0.4	2
⑤	有	有	0.4	3
⑥	有	有	0.5	1
⑦	有	有	0.5	2
⑧	有	有	0.5	3
⑨	有	有	0.6	1
⑩	有	有	0.6	2
⑪	有	有	0.6	3

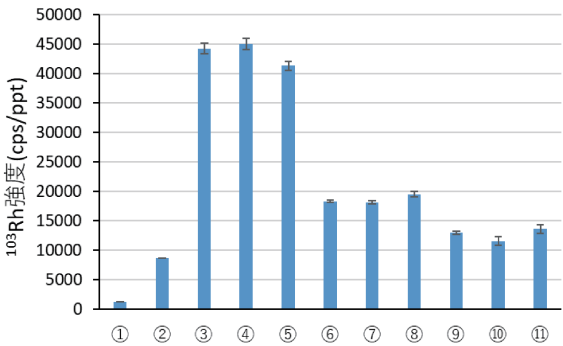


図1. 高感度化による ^{103}Rh 強度の推移

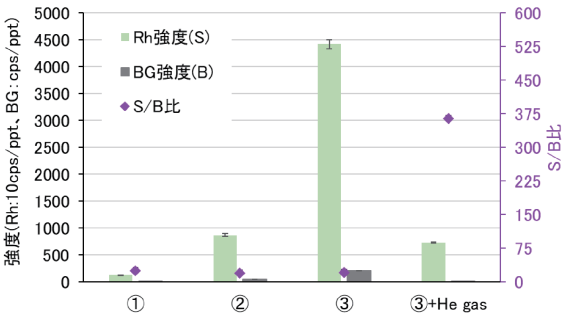


図2. He ガス導入前後の S/B 比の比較

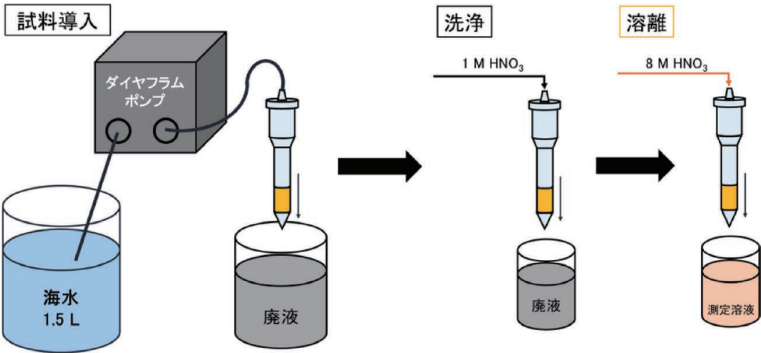


図3. 粗分離過程の概念図（海水からの濃縮、洗浄、溶離）

1.2.1 実験方法

1.2.1.1 粗分離過程における効率的な妨害核種除去に向けた検討

海水からの、Tc粗分離過程にTEVA[®] resin（2 ml）を用いることとした（図3）。ここでは、必要な洗浄液量、洗浄液導入速度に関して主に検討を行った。Ru 20 ng、Mo 80 μ gを添加した模擬海水を樹脂に通液させた。その後、1 M 硝酸を4 mlずつ通液（1 ml/min）、総洗浄量100 mlの合計25個の洗浄フラクション中のRu、Moを定量し、その結果をもとに洗浄量を決定した。また、前述実験の結果から最適化された量の1 M 硝酸100 mlを、1、2.5、5、10 ml/minの速度条件でそれぞれ通液した。8 M 硝酸6 mlを通液することで得られる溶離液中のRuを定量した。別の洗浄条件として、1 M 硝酸を10 ml/minの速度で10、20、30、40、50、60分と変化させ、同様に、溶離液中のRuを定量した。これら実験において妨害元素の除去係数が最も大きい条件を最適洗浄条件とした。実海水（式根島海水）1.5 Lにこれら実験で得られた最適条件を適用し、Tcの回収率とMo、Ruの除去

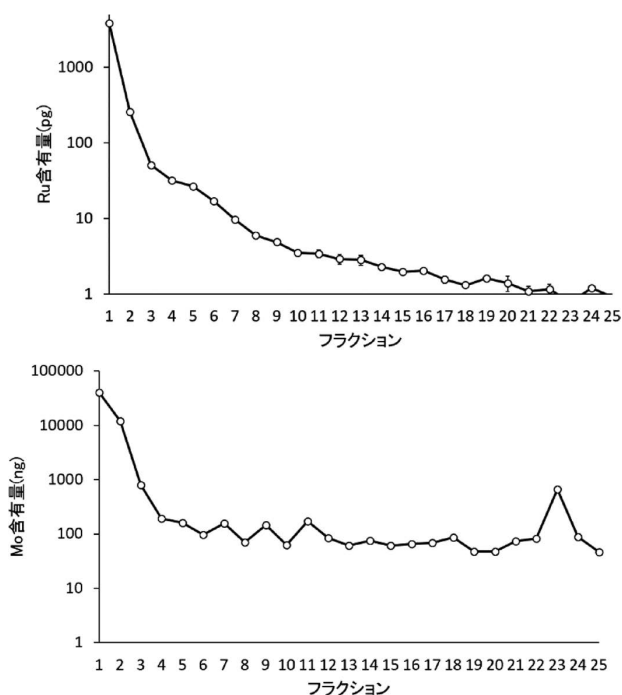


図4. 洗浄フラクション中の妨害元素（Mo、Ru）含有量

係数を見積もった。

1.2.1.2 精製分離過程におけるRuのさらなる除去法の検討

クラウンエーテル系の樹脂であるTc-01レジン（IBC Advanced Technologies）を用いてRuのさらなる除去を目指した。Tc-01レジン0.1 ml充填したカラムに、⁹⁹Tc 0.5 pg、Ru 100 pgが含まれる模擬溶離液（pH1）を通液した。超純水1 mlずつ、合計10 mlの超純水で樹脂を洗浄した。続けて、1 M 硝酸を1.5 ml導入することでTc溶離液を得た。溶離に用いる硝酸濃度を4 Mにして同様の実験を行った。

1.2.2 結果・考察

1.2.2.1 粗分離過程における効率的な妨害核種除去に向けた検討

洗浄フラクション中のRuは（図4上図）洗浄溶液量が増えるにつれ、溶離されるRu量は減少していき、23、25フラクション（89-92 ml、96-100 ml）では、検出下限以下になった。Moに関しては（図4下図）、6フラクションまでは効果的な洗浄が行えるものの、それ以降は、効率的に洗浄を行うことができなかった。Ruの結果を考慮し、洗浄溶液量を100 mlとした。洗浄速度を1、2.5、5、10 ml/minで変化したときのRu除去係数を比較すると、洗浄速度が遅くなるほど、除去係数は大きくなった（図5）。10 ml/minの流速で洗浄した際のRuの除去係数は、洗浄量が多いほど除去係数は大きくなった（図6）。洗浄液量が600 ml

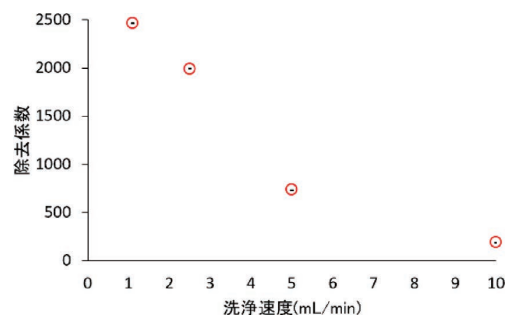


図5. 洗浄速度による除去係数の違い

の際に 1 ml/min の洗浄速度で 100 ml 洗浄を行うときと同程度の除去係数であったため、廃液量を大幅に軽減することのできる、1 ml/min での 100 ml 洗浄の洗浄方式を採用することとした。

実海水を用いた粗分離実験における Re (Tc) の収率 (N=2) は $91.9 \pm 5.0\%$ 、 $93.0 \pm 5.1\%$ であった。 ^{98}Mo は、目標除去係数を達成することができた一方で、 ^{99}Ru はさらに約 300 分の 1 の質量まで除去が必要であることを示す結果となった (表 2)。

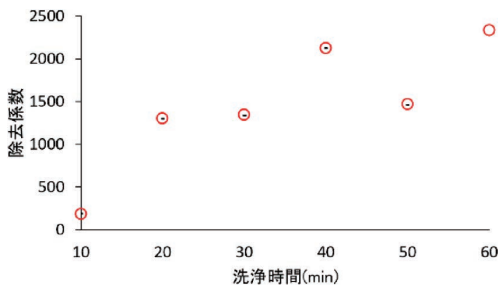


図 6. 10 ml/min で洗浄した際の時間による除去係数の違い

表 2 粗分離過程における Mo と Ru の除去係数

	1.5 L 海水中 (g)	溶離液中 (g)	除去係数	目標 除去係数
^{98}Mo	3.7×10^{-6}	5.0×10^{-11}	7.3×10^4	4.0×10^4
^{99}Ru	1.9×10^{-10}	6.5×10^{-14}	3.0×10^3	1.0×10^6

1.2.2.2 精製分離過程における Ru のさらなる除去法の検討

1 M 硝酸と 4 M 硝酸の溶離による ^{99}Tc 回収率を比較した結果、4 M 硝酸を用いることで 100% に近い回収率が得られるとともに、Ru をさらに 230 分の 1 の質量まで除去できた。

1.3. 結論

粗分離濃縮過程における TEVA[®] resin の化学分離では、洗浄溶液量・洗浄速度について検討し、より妨害核種を除去することのできる、1 ml/min

での 100 分間洗浄を実海水に適用した。その結果、粗分離濃縮過程での、 ^{98}Mo 、 ^{99}Ru の除去係数をそれぞれ 7.3×10^4 、 3.0×10^3 であった。また、このときの Re (Tc) の回収率は $92.5 \pm 5.1\%$ であった。クラウンエーテル系の樹脂である Tc-01 レジンをを用いてさらなる Ru の除去を目指した。溶離濃度変化における ^{99}Tc 回収率の違いから、Tc-01 レジン使用時の溶離液硝酸濃度を 4 M に決定した。この条件では、 ^{99}Tc 回収率は $94.6 \pm 5.3\%$ であり、そのときの Ru の除去係数は 2.3×10^2 であった。

TEVA[®] resin と Tc-01 の化学分離を組み合わせた 2 段階分離を行うことで、 ^{99}Tc の回収率 9 割を保った上で、 ^{98}Mo 、 ^{99}Ru それぞれの除去係数、 7.3×10^4 、 6.9×10^5 を達成できると考えられる。確立した分離スキームを図 7 に示す。

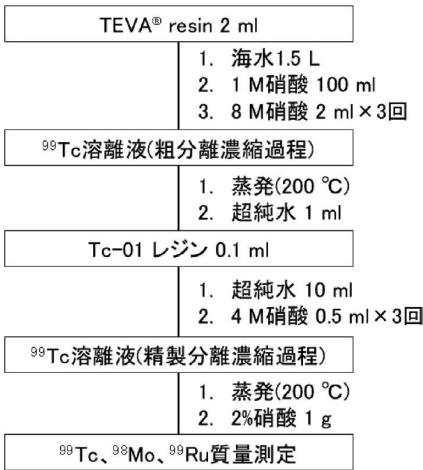


図 7. TEVA[®] resin と Tc-01 による 2 段階分離の分離スキーム

参考文献

[1] Shi, K.; Qiao, J.; Wu, W.; Roos, P.; Hou, X. *Anal. Chem.* 2012, 84, 6783–6789.

2. 発表（研究成果の発表）

1. 坂口 綾；高久 雄一；田副 博文；高田 兵衛、環境水中の極微量放射性核種測定法の開発、Environmental Radioactivity Research Network

Center キックオフミーティング 2024、(弘前、
2024年5月20日-21日)

2. 佐々木 暖人；高見 佳；鍋山 雄樹；浅井 雅人；
塚田 和明；初川 雄一；末木 啓介；山崎 信哉；
高久雄一；坂口 綾、環境水中 ^{99}Tc 測定のため
の Tc スパイク・トレーサー製造および化学分
離法の検討、日本放射化学会第68回討論会
(2024)（静岡、2024年9月23日～25日）