



# 展 TENBO 望

## ICP 質量分析法による放射性 $^{90}\text{Sr}$ の迅速分析とその適用事例



**高貝 慶隆**  
*Takagai Yoshitaka*  
(福島大学共生システム理工学類, 福島大学環境放射能研究所)



**古川 真**  
*Furukawa Makoto*  
(株)パーキンエルマー  
ジャパン)



**亀尾 裕**  
*Kameo Yutaka*  
(独)日本原子力研究  
開発機構)



**鈴木 勝彦**  
*Suzuki Katsuhiko*  
(独)海洋研究開発機構)

### 1 はじめに

2011年3月11日に発生した東北地方太平洋沖地震に伴い発生した東京電力(株)福島第一原子力発電所事故では、大量に放射性物質が環境に放出されるという深刻な問題が起こった。当初、その危険性、拡散のしやすさから注視されたのは  $^{131}\text{I}$  と  $^{134}\text{Cs}$  及び  $^{137}\text{Cs}$  であった。これらの放射性核種は、 $\gamma$ 線を放出する  $\gamma$ 線源であり、Ge 半導体検出器や NaI 検出器で測定できるため比較的早いモニタリングデータを得やすい。一方で、 $^{90}\text{Sr}$  は発生した事実は把握されていたものの、測定が難しいことに起因して、当初放射性 Cs 量から推し量る試みがなされた。一定の相関や成果が認められたが、性質の異なるこれらの物質の挙動は完全には一致しないことは明白であり、 $^{90}\text{Sr}$  自体の測定が急務となった。そこで筆者らは汎用性の高い ICP-MS を利用した迅速分析法の開発と実用性の検証を進め

てきた。本稿では、その概要と実験データについて述べる。なお、本法は従来法に代わる手法という位置づけではなく、従来法では適用が難しかった迅速分析のニーズや、自動化、スクリーニング、汚染源の特定などに対し効力を発揮する手法である。

### 2 放射性 Sr の質量分析とその問題点

質量分析法は、分析対象物をイオン化し、磁場型や四重極型などでその質量数/電荷数の大きさに応じて分離して得られたイオン強度から定量分析を行うものである。そのため、 $^{90}\text{Sr}$  は質量で分離するため、核種分離作業は不要である。しかし、 $^{90}\text{Sr}$  と娘核種の  $^{90}\text{Y}^{*1}$ 、及び、最終生成物の  $^{90}\text{Zr}$  (天然にも多量に存在する) はいずれも質量数が 90 で同重体になっているため、使用する質量分析計が非常に高い質量分解能を有していても分離は難しい。これまでの Sr の

同位体分析には、表面電離型質量分析計 (TIMS)<sup>1)</sup> や加速器質量分析計 (AMS)<sup>2,3)</sup>、レーザ共鳴イオン化質量分析計 (RIMS)<sup>4,5)</sup>、グロー放電質量分析計 (GDMS)<sup>6)</sup>、二重集束セクターフィールド誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-SFMS)<sup>7)</sup>、電気加熱気化-誘導結合プラズマ質量分析計 (ETV-ICP-MS)<sup>8,9)</sup>、ほかにも、電子線マイクロアナライザー (EPMA) と質量分析計を連結して使用する手法<sup>10)</sup> などの試みがなされたが、その多くは化学分離と併用されている。また、これら用途は、原子力事故における<sup>90</sup>Srの迅速定量の観点よりも、フォールアウトした<sup>90</sup>Srをトレーサとして地球科学的、地学的な学術視点から研究が進められている。これらの質量分解能が高い質量分析計は、国内にも特定の研究機関にしか設置されておらず、原子力事故などの緊急時において分析ニーズに対してその要求を満たすことは難しい。東日本大震災では、地震や津波により多くの研究機関が被災したため、分析要求が最も高い被災地の研究機関で分析対応がほとんどできなかったのが実情である。特に、東京電力(株)福島第一原子力発電所の事故では、衣食住、環境から工業製品に至るまで身の回りのほぼ全ての物にその測定が求められた。このような状況を鑑みると、特定の機関が有する特殊な装置ではなく、様々な研究機関や分析機関が常設する汎用分析装置で<sup>90</sup>Srを測定する手法の需要が大きい。その分析手法の候補の一つが、誘導結合プラズマ四重極型質量分析計 (ICP-QMS) の利用である (図1)。

かつてより ICP-QMS による <sup>90</sup>Sr の定量は試みられてきた。しかしながら、四重極型 (QMS) の質量分析計では、同重体を分離できるほどの質量分解能を有していないことと、現実的な <sup>90</sup>Sr の濃度レベルを定量できるほどの分析感度



図1 誘導結合プラズマ四重極型質量分析計 (ICP-DRC-QMS) 例

を有していないことが問題であった。F. Baumgartner は、ICP-QMS と AMS、放射能分析の3種類の分析法による <sup>90</sup>Sr の定量について比較評価している<sup>11)</sup>。

### 3 <sup>90</sup>Sr の ICP-MS 分析におけるダイナミックリアクションセル (DRC) の利用と課題

ICP-QMS による同重体分離の問題を解決するため、1997年 Eiden らは ICP-QMS の装置内に少量の反応ガスを導入し、同重体とそのガスに対する反応性の違いを利用して質量分離する手法を開発した<sup>12)</sup>。この方法は、ICP-QMS を製造する複数のメーカーが提供するコリジョン・リアクションセル、若しくは、ダイナミックリアクションセル (DRC)<sup>13,14)</sup> を利用する手法である。DRC とは、ICP-MS の質量分析装置内の分離機構の1つであり、一般的には ICP-MS 測定における多原子イオン干渉を除去する目的で使用されるものである。例えば、<sup>56</sup>Fe (質量数 56) 分析においてアルゴンプラズマから生じる <sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O (質量数 56) が干渉を引き起こすが、その際に、DRC 内にアンモニアガスまたはメタンガスなどの反応性のガスを導入することで、多原子イオン (<sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O) の状態を解消する電荷移動反応を引き起こすことができる。この例のような電荷移動反応のほかに、プロトン移動反応や分析対象物の酸化・ハロゲン反応などの化学反応を DRC 内で利用すること

\*1 <sup>90</sup>Sr とその娘核種 <sup>90</sup>Y が共存する場合、放射能は <sup>90</sup>Sr と放射平衡の関係にあるが、原子数においては、<sup>90</sup>Sr に比べて <sup>90</sup>Y の原子数が極微量のため、実質的に <sup>90</sup>Sr の質量分析において共存する <sup>90</sup>Y が定量値に影響を与えることはほとんどない。

ができる<sup>15)</sup>。Eidenらの手法<sup>12)</sup>は、これまでのDRCの酸化反応を応用させたものであり、つまり、干渉物質である同重体( $^{90}\text{Y}$ や $^{90}\text{Zr}$ )を酸素(酸化剤)と反応させて質量転換し除去し(質量数=90+16: cf.  $\text{ZrO}$ や $\text{YO}$ )、酸素との反応しにくい $^{90}\text{Sr}$ (分析対象物)を残存させて検出するという分離機構である(図2)。

Favreらによって、この酸化反応の反応機構が詳細に検討され<sup>16)</sup>、さらにAmrらは、DRC内の酸化反応を用いるICP-QMSと高質量分解能であるICP-SFMSについて比較評価している<sup>17)</sup>。また、Feuersteinらは、チェルノブイリ原子力発電所事故によって高濃度に放射能汚染された土壌をこのDRC内酸化反応を利用したICP-QMSで $^{90}\text{Sr}$ の定量を行った<sup>18)</sup>。しかしながら、土壌に含まれる安定同位体の $^{90}\text{Zr}$ 濃度は6~10 ppm程度を含有するため、環境モニタリングを要する $^{90}\text{Sr}$ の濃度(数ppq~数十ppqレベル以下)と比較すると、100万倍以上の濃度差がある。したがって、たとえDRC内でのZrと酸素ガスの反応が99.9%の効率で進行したとしても、除去後に残存する同重体( $^{90}\text{Zr}$ )のマススペクトルのピーク強度は $^{90}\text{Sr}$ のそれに対して無視することはできず、この

DRCの酸化反応だけでは、同重体の妨害を完全に除去することはできなかった。他方では、東京電力(株)福島第一原子力発電所事故での土壌中の $^{90}\text{Sr}$ 定量において、検出限界値が25 Bq/kg以下を求められた。

この $^{90}\text{Sr}$ 検出感度を解決するために、DRC内での酸化反応をICP-QMSではなく、高質量分解能のMS、例えば、ICP-SFMS<sup>7,19)</sup>や同位体二重希釈法を用いるICP-SFMS<sup>20)</sup>へと展開する試みが行われてきた。このアプローチは、検出器に到達する同重体の量を減らすことでMSにかかる負荷を減らすことができ、同時に、バックグラウンドノイズを低減させることによって、相乗的に検出感度を向上させる目的で使用された。また、Taylorらによって、超音波ネブライザーの使用<sup>21)</sup>やリアクションセルにチューナブルバンドパス機構を使用<sup>22)</sup>するなどの様々なアプローチが試みられたが、実際の環境中の放射能汚染を判断できる検出下限値25 Bq/kgのレベルを達成することはできなかった。

さらに、これまでの研究において、DRCの酸素リアクションによる $^{90}\text{Sr}$ 定量は、同重体だけでなく天然中の安定同位体の $^{74}\text{Ge}$ の多原子イオン、すなわち、 $^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}$ (質量数90)が生成されて妨害することが分かった。ほ

かにも共存元素に伴って質量数90となる $^{54}\text{Fe}^{36}\text{Ar}$ 、 $^{55}\text{Mn}^{35}\text{Cl}$ 、 $^{89}\text{Y}^1\text{H}$ などの多原子イオンの存在も明らかになった<sup>17,21)</sup>。これらの同重体はプラズマ内でも生成され、装置内へと導入されている。このようにDRC内での酸素リアクションにはICP-MS分析において大きな利点がある一方で、環境レベルの分析を行う上で妨害する元素があることが問題であった。

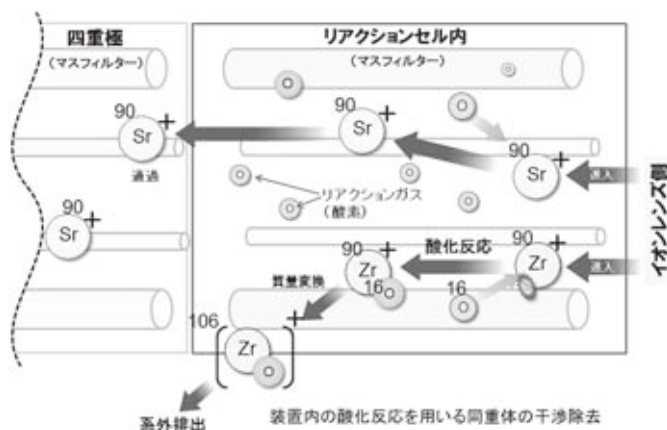


図2 DRC内でのスペクトル干渉除去機構概念図

リアクションセル内で酸素との反応性の違いを利用することで、Srは質量数90 ( $m/z=90$ )のまま四重極へと導くことができる。一方でZrは酸化物を作りやすく質量変換が行われ分離される

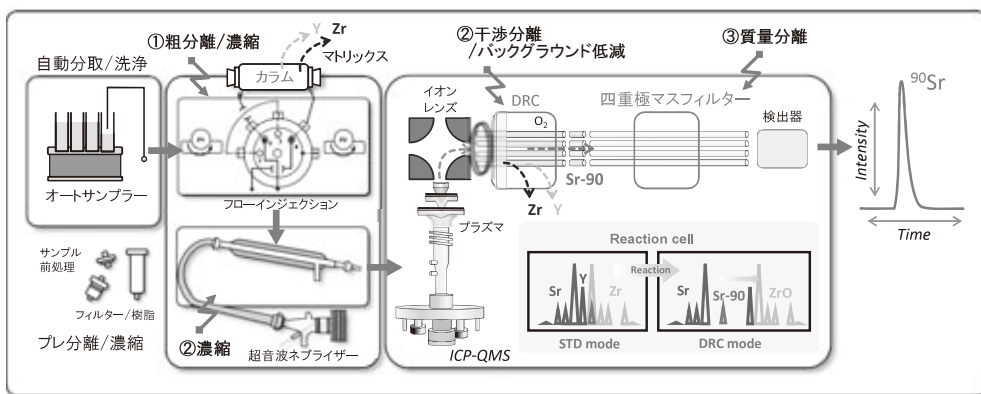


図3 ICP-MS を利用した  $^{90}\text{Sr}$  分析技術の概要図  
連続的な一連の中で、多段階の分離と濃縮を段階的に行い、干渉の完全除去と感度向上を行うシステム

#### 4 カスケード濃縮分離型 ICP-QMS による $^{90}\text{Sr}$ 迅速分析法<sup>23)</sup>

筆者らが開発した Sr 特化型 ICP-QMS システムは、ICP-MS 部とフローインジェクション (FI)-カラム分離/濃縮部から成る。自動化された一連の流れの中で、 $^{90}\text{Sr}$  に対する干渉と感度の問題を段階的 (カスケード型) に解決するものである (図 3)。

まず前段であるカラム分離/濃縮部では、Sr 吸着樹脂を使用して、土壌中の  $^{90}\text{Zr}$ 、 $^{90}\text{Y}$ 、 $^{74}\text{Ge}$  等の干渉となり得る元素の粗分離と過剰に存在するマトリックスの除去を行う。次に、高感度に測定することと、多原子イオンの発生を抑制するために超音波ネブライザーを利用した脱溶媒<sup>\*2</sup>による ICP-MS への高効率導入を行い、ICP-MS 装置内においては、同重体の精密分離を行うために、リアクションセルに酸素ガスを流して、元素に対する酸化性の違いを利用し干渉元素のみを質量変換 (酸化分離) させることで同重体の干渉を除去する。この方法によって、試薬や水、流路に含まれる  $^{90}\text{Zr}$  コンタミ

ネーションも完全に除去できるため、 $m/z=90$  のバックグラウンドはほぼゼロに近い。最終的には、イオン分離場である四重極にて質量分離することで  $^{90}\text{Sr}$  のみを検出する。得られるデータはクロマトグラム状のピークプロファイルである (図 4)。

検出の際にはほかの安定同位体元素  $^{88}\text{Sr}$  や  $^{86}\text{Sr}$  も同時モニタリングすることができるため、装置状態 (汚染や感度) やカラム溶出挙動を把握することも可能である。分析システム内において、3 種類の異なるメカニズムの分離機構 (カラム分離-リアクションセルによる分離-四重極による質量分離) をカスケード型に備えることで、効率的かつ段階的に感度を上げ干渉を分離し、自動分析できることが特徴となっている。この技術は、ICP-MS の酸素リアクション法によって完全に除去しきれない場合の多原子イオン干渉 ( $^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}$ 、 $^{54}\text{Fe}^{36}\text{Ar}$  等) や  $^{90}\text{Zr}$  の大過剰な共存時の問題を Sr 固相樹脂で解決して、同時に、天然放射性核種も除去できるといった包括的かつ相補的に解決する利点もある。また、流路内にスイッチングバルブシステムを取り入れることで、固相抽出分離時にサンプル中の大部分の夾雑物は ICP-MS 本体へ導入されることなく系外へ排出させるため、装置への負荷も少ない。これらの作業は、分析装置からの

\*2 超音波ネブライザーは、試料溶液の溶媒のみを蒸留によって除去し目的溶質を気化することで通常よりも多量に試料を注入できる方法。

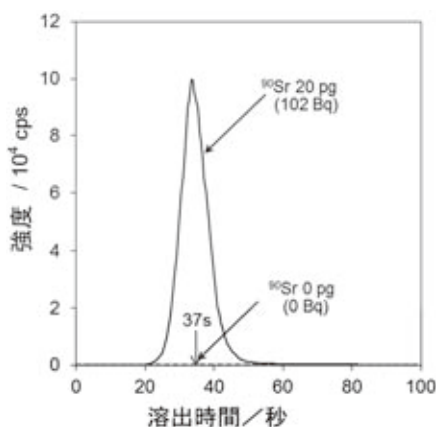


図4 本システムから得られる<sup>90</sup>Srの溶出プロファイルクロマトグラム状の結果が得られ、同時にほかの安定同位体元素を測定することで<sup>90</sup>Srが検出されなくても装置状態を確認することができる

プログラム機能によって制御するため、試料セット以外の作業過程において測定者が放射性物質に触れることがなく、被ばくの懸念が少ない機構となっている。この手法によって、これまで2週間～1か月要した分析時間を（水溶液であれば）15分以内で定量できる。土壌試料などの固体試料（6g）は、試料分解をマイクロウェーブ加熱分解装置などを使用することでスピーディーに、かつ密閉雰囲気中で試料分解することができ、全ての作業工程を含めても8検体を3時間（＝1検体当たり約20分）の処理時間で分析できている。10 mLの試料導入時における検出下限値（3σ）は、土壌濃度で約5 Bq/kg（重量濃度換算：0.9 pg/kg）、溶液濃度で約3 Bq/L（0.5 ppq）であった。検出下限値に関しては、オンライン濃縮を使用しているので、試料量（g）を増やすことで改善が期待できる。さらに、この分析技術は、質量分析計における<sup>88</sup>Srと<sup>90</sup>Srのイオン検出効率がほぼ同じことを利用して、安定同位体の<sup>88</sup>Srを標準物質として<sup>90</sup>Srの間接定量に成功している（図5）。

この知見は、法的管理が必要な放射性物質を使用することなく、誰もが容易に入手できる安定同位体で<sup>90</sup>Srの定量ができる手法となってい

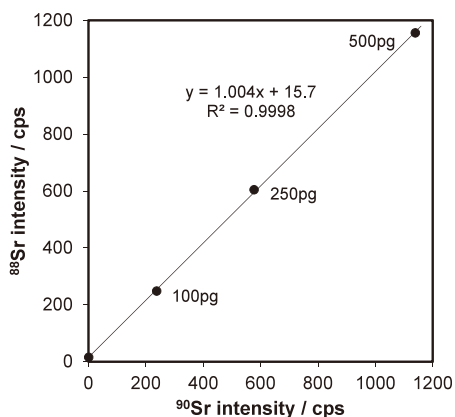


図5 <sup>90</sup>Srと<sup>88</sup>Srの相関関係  
良好な相関関係が得られるため、<sup>90</sup>Srの標準液がなくても<sup>88</sup>Srを利用して検量線を作成し間接定量することができる

る。この論文<sup>23)</sup>では、実際の汚染土壌を用いて放射能分析による従来法（ミルクング法-ガスフロー計数管測定）とクロスチェックを行い定量値に有意差がないことを実証している。現段階では、土壌以外にも<sup>90</sup>Srを含む環境水などにも適用され、良好な結果が得られている。

この方法は、従来のミルクング法と比較して迅速性に優れ、現状のスクリーニング法としての利用が期待できる。

## 5 <sup>90</sup>Sr分析におけるICP-QMS技術の展望

ICP-QMS装置は、近年、様々な分析機関に広く導入されている汎用分析機器である。放射線の専門機関や特殊な（若しくは特別な）分析装置を有する特定機関だけが放射性Srを分析し得る状況は、原子力災害などの緊急時において即応できなかったことを筆者らは経験した。その苦い経験を繰り返さないためにも、一般の分析機関が常設する汎用分析機器によって、放射性Srを測定することが望まれている。つまり、放射能測定の実選択肢の1つに汎用機器による分析方法があることによって、多種多様な分析が過剰集中する緊急時の分析業務の負荷を

様々な機関で分散することができる。また、多くの測定値が公表されることで自治体を含め多角的な判断や解釈ができるようになる。同時に、分析業務従事者の被ばくを最小限に抑えつつ、正確で信頼性の高いデータを提供しなければならない。これらの点を考慮すると近年、高感度化・高性能化が進む ICP-QMS の存在は注目すべき点がある。今回、緊急時に放射能分析の選択肢の1つとして対応できる  $^{90}\text{Sr}$  の ICP-QMS 分析法について筆者らの開発した方法を紹介した。本法は従来よりも短時間で  $^{90}\text{Sr}$  を測定することが出来るため、緊急時における環境・食品調査や、高濃度汚染水管理などにおいて活用が期待できる。

#### 【謝辞】

本研究を遂行するに当たり文部科学省科学研究費補助金及び新化学技術推進協会 (JACI)、新技術開発財団 (東日本大震災復興支援特別プログラム) の支援を受けていることを付記する。

#### 参考文献

- 1) Lehto, J. and Hou, X.J., *Chemistry and Analysis of Radionuclides*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim (2011)
- 2) Arslan, F., *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34**, 183–186 (1995)
- 3) Tumey, S.J., *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **266**, 224–2245 (2008)
- 4) Wendt, K., *et al.*, *Radiochimica Acta*, **79**, 183–190 (1997)
- 5) Lantzsch, J., *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34**, 181–183 (1995)
- 6) Betti, M., *et al.*, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **355**, 642–646 (1996)
- 7) Zoriy, M.V., *et al.*, *Int. J. Mass Spectrom.*, **242**, 203–209 (2005)
- 8) Berryman, N. and Probst, T., *Radiochimica Acta*, **76**, 191–195 (1997)
- 9) Grinberg, P., *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **22**, 1409–1414 (2007)
- 10) Lefèvre, O., *et al.*, *Microchim. Acta (Suppl.)*, **13**, 399–408 (1996)
- 11) Baumgartner, F., *et al.*, *Radiochim. Acta*, **61**, 235–240 (1995)
- 12) Eiden, G.C., *et al.*, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **11**, 37–42 (1997)
- 13) Technical Note for ICP-Mass spectrometry; The 30-Minute Guide to ICP-MS, PerkinElmer, Inc., Waltham, MA; [http://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/tch\\_icpmsthirtyminuteguide.pdf](http://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/tch_icpmsthirtyminuteguide.pdf).
- 14) Becker, J.S., *Inorganic Mass Spectrometry, Principles and Applications*, pp.123–131 John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, UK (2007)
- 15) 川端克彦, *地球化学*, **42**, 157–163 (2008)
- 16) Favre, G., *et al.*, *Int. J. Mass Spectrom.*, **265**, 15–22 (2007)
- 17) Amr, M.A. and Abdel-Lateef, A.M., *Int. J. Mass Spectrom.*, **299**, 184–190 (2011)
- 18) Feuerstein, J., *et al.*, *J. Environ. Radioact.*, **99**, 1764–1769 (2008)
- 19) Vonderheide, A.P., *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 675–680 (2004)
- 20) Isnard, H., *et al.*, *Spectrochim. Acta, Part B*, **61**, 150–156 (2006)
- 21) Epov, V.N., *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **258**, 473–482 (2003)
- 22) Taylor, V.F., *et al.*, *J. Anal. Bioanal. Chem.*, **387**, 343–350 (2007)
- 23) Takagai, Y., *et al.*, *Anal. Methods*, **6**, 355–362 (2014)