

表面電離型質量分析法による超微量 ^{90}Sr の定量技術と今後の展望



高貝 慶隆
Takagai Yoshitaka



青木 譲
Aoki Jo

1 はじめに

^{90}Sr (半減期 28.79 年) は、 ^{235}U (分裂収率 5.8%) 並びに ^{239}Pu (核分裂収率 2.1%) から生じる典型的な人為起源の核分裂生成物である。 ^{90}Sr は、過去の核兵器使用や大気核実験、更には原子力発電所等の事故により、世界の多くの地域で現在も地表環境に広く分布している¹⁾。チェルノブイリ (チェルノブイリ) 原子力発電所事故では、1.4~80.8 Bq/kg の高濃度の ^{90}Sr 降下物をもたらした²⁾。他方、環境のみならず生体への蓄積も知られており、1950 年代後半から ^{90}Sr の骨への蓄積が研究され、また 1961 年に Butler によって ^{90}Sr の人間の歯への蓄積が報告された³⁾。これは Sr が同族元素の Ca と比較的に類似の性質を示すため、生体内の Ca を主成分とする硬組織 (骨や歯等) に容易に吸着する傾向を有することに起因する。

^{90}Sr は 0.55 MeV の β^- 線を放出し永続平衡より ^{90}Y (半減期 64 時間) が強力なエネルギーの β^- 線 (2.27 MeV) を放出し ^{90}Zr に壊変する、いわゆる 100% の純 β^- 線放出核種¹⁾ である。 ^{90}Sr の生物学的半減期²⁾ は非常に長く、骨や歯に蓄積した組織上で強力な β^- 線を放出するため、恒常的な内部被ばくによっ

て骨肉腫や白血病等を引き起こすことが知られている。この傾向は、ヒトに限らず、野生生物でも同様であり、放射線影響の観点から多くの研究が続けられている。しかし、自然界に生育する生体 ^{90}Sr 分布の詳細な研究はほとんど行われていない。この要因は、 ^{90}Sr の測定法の分析感度に依存している。

^{90}Sr の古典的な分析法は、低バックグラウンドガスフロー計測器 (LBC) やイメージングプレートを利用する放射線計測法があるが、そのなかでも、LBC を用いる方法は、イオン交換法、発煙硝酸法、シュウ酸塩法及び溶媒抽出法の単離精製法と共に文部科学省放射能測定マニュアル⁴⁾ に記載され、いわゆる ^{90}Sr の公定分析法として用いられる。この方法は、自然界に存在する濃度レベルを計測するためには非常に多くの試料量を必要とする。図 1 に文部科学省放射能測定マニュアル⁴⁾ で用いられるシュウ酸分離-ミルキング-LBC 法における試料量と検出下限値の関係を示す。使用する LBC の性能等で感度に差異が生じる可能性があるが、筆者らのグループによる測定によると、1 Bq/kg の検出下限値を得るためには、おおよそ 10 g 程度の試料が必要となる。そのため、歯牙等 ^{90}Sr 含有量が少ない試料は、少なくとも 30 g 前後の試料量を必要とする。ヒトの歯では下顎もしくは上顎の歯をほぼすべて使用することに相当する。そのため、自然界の生体試料への放射線影響の研究は、試料量が十分に得られる牛や猪等の大型動物をモデルとすることが多い⁵⁾。

近年、入手できる試料量が少なく、かつ、そこに

¹⁾ 娘核種の ^{90}Y は、2.27 MeV の β^- 線のほかに、極めてわずかな放出率 (0.011%) で内部転換電子を放出する。

²⁾ Sr の生物学的半減期は、摂取する化学種、生体の種類、体重によって異なり、様々な数値 (7 年, 13 年, 17 年, 30 年) が報告されている。

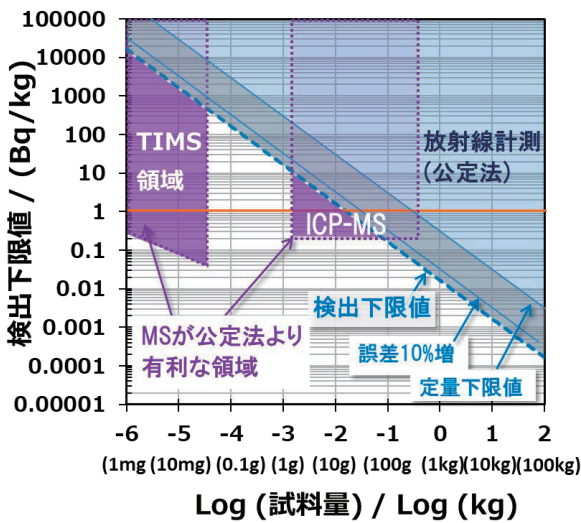


図1 試料量と検出下限値の関係
筆者らの研究室による独自計測に基づく

含まれる ^{90}Sr 濃度が極低レベルの試料に対する分析法として、表面電離型質量分析法 (TIMS) による ^{90}Sr の直接定量法が開発された。本稿では、その概要と有用性について解説すると共に今後の展望を述べる。

2 質量分析法 (MS) による ^{90}Sr 分析の課題

^{90}Sr の MS 分析の最大のメリットは、分析の迅速性である。放射線分析は ^{90}Sr を他核種から化学分離 (単離) する必要があるが、MS 分析はそれより迅速に計測することができる。しかしながら、課題も多く、第一の課題は、同重体である ^{90}Zr の存在である。 ^{90}Zr は自然界に豊富に存在し、環境中で ^{90}Sr の少なくとも 10^9 倍が存在する (ppm レベル)。 ^{90}Sr の壊変によっても ^{90}Zr が生じるが、その量は天然存在量に比べればごくわずかな量にすぎない。 ^{90}Sr 及び ^{90}Zr を識別するためには³、質量分解能 ($m/\Delta m$) 29664 以上が求められる。市販されている二重収束型 MS でも $m/\Delta m$ は最大 1 万程度であり、高分解能 MS を用いても同重体を質量分離することは難しい。したがって、 ^{90}Sr の MS 分析は、固相抽出 (SPE) 等の化学分離技術を併用する必要がある。これまで

³ 娘核種 ^{90}Y は ^{90}Sr と永続平衡であり、放射平衡にある ^{90}Y の原子数は ^{90}Sr の約 4 千分の 1 になり、その ^{90}Y が ^{90}Sr の定量値に影響を与えることはない (MS の測定誤差の範囲になる)。

SPE との併用により、様々な MS 分析による報告例がある。

第二の課題は、安定同位体 ^{88}Sr によるピークテーリング⁴である。天然元素の同位体存在度は ^{84}Sr (0.56%)、 ^{86}Sr (9.86%)、 ^{87}Sr (7.0%)、 ^{88}Sr (82.58%) であり、この 4 種類によって標準原子量 87.62 を構成している。最も大きな割合を占める ^{88}Sr は、質量分離において ^{90}Sr の質量電荷比 (m/z) にピークテーリングする可能性がある。ピークテーリングの影響は、 m/z 90 として検出されるバックグラウンドノイズ (BGN) 強度と ^{88}Sr 強度比 ($^{90}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ のアバンダンス感度) として評価することができる。しかしながら、従来の MS による ^{90}Sr 分析においてこのピークテーリングの影響を考慮しなければならないレベルまで高感度分析を達成した事例はほとんどなかった。

3 TIMS による ^{90}Sr 分析

TIMS は、同位体比の高精度計測法であり、地球科学、原子力及び考古学等の分野で利用されてきた。TIMS 測定は、単離精製した分析対象元素 (ここでは Sr) 10~100 ng 程度を測定用の金属フィラメントに塗布し焼き付けたものを試料とする。装置内の高真空条件下でこのフィラメントを電熱することで、フィラメント表面からイオンが電離されて質量分離場に引き込まれる。イオンは磁場 (マグネット) により m/z ごとに分別され、それぞれに調整された複数の検出器で同時に測定される (図 2)。例えば、安定同位体は十分な量が存在するため、 ^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、

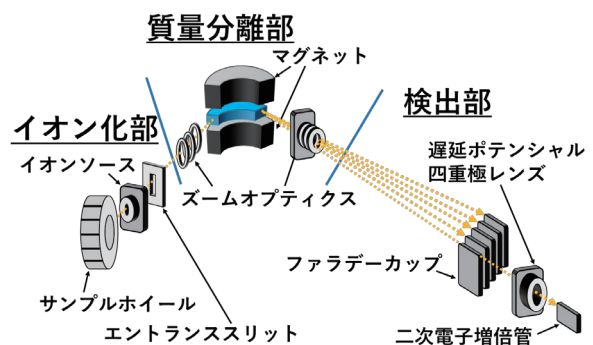


図2 TIMS 装置と構成部位

⁴ テーリング：マススペクトルのピークの裾が隣接する m/z に重なること (ここでは ^{88}Sr のイオンが ^{90}Sr の m/z として計測されること)。

^{88}Sr はファラデーカップ検出器 (FC), 極めて存在量が少ない放射性 ^{90}Sr は二次電子増倍管 (EM) を使用して精確な同位体比を決定する。このとき, フィラメントより発生したイオンビームは (ゆらぎの少ない) 安定した十分な強度イオンビームが必要である。同位体希釈法 (ID) は, 同位体が同一の化学的挙動を示すことを利用した定量法である。同位体比が天然存在度と大きく異なるが, その比は既知である「スパイク」を試料に一定量添加して, その同位体比を測定することで試料中の目的元素を定量する方法である。ID では人工放射性同位体 (ここでは ^{90}Sr) を直接定量することはできなかった。

2020 年 ID を応用した ID-TIMS による ^{90}Sr の直接定量法が報告された⁶⁾。更にこれを改良した遅延ポテンシャル四重極レンズ (RPQ: Retarding potential quadrupole lenses) を利用する BGN 補正法が開発され, その検出感度は飛躍的に向上した。この ID-RPQ-TIMS 法⁶⁻⁸⁾ (以下, 本法と記す) について解説する。

本法には 3 つの特徴があり, [1] フィラメントによる表面電離イオン化により, Sr と同重体となる Zr を前処理なしで分離できる点⁵⁾, [2] ID 法によって安定 Sr 量を決定したうえで, その存在量を指標として人工放射性同位体である ^{90}Sr 量を換算する点, [3] 安定 Sr のテーリングに由来する BGN を減算することで非常に微量な ^{90}Sr を定量できる点にある。

4 ID-RPQ-TIMS による ^{90}Sr 分析

[1] フィラメントの電熱によるイオン化は, その電熱温度の調節により干渉ノイズ, つまり同重体である Zr のイオン化を抑制しながら Sr をイオン化することができる。図 3 に安定 Sr のみをフィラメント上に塗布したときのイオン化の状況を示す。フィラメント温度 (赤丸) の上昇と共に安定 Sr (緑三角: ここでは ^{86}Sr) がイオン化され, 設定したイオン強度 (V) で出力される。1640 °C までは Sr のビームを発するが, 1640 °C を超えると ^{90}Zr がイオン化されて m/z 90 の BGN (黄丸) も次第に大きくなる。言い換えれば, 1640 °C までの範囲であれば, ^{90}Sr の

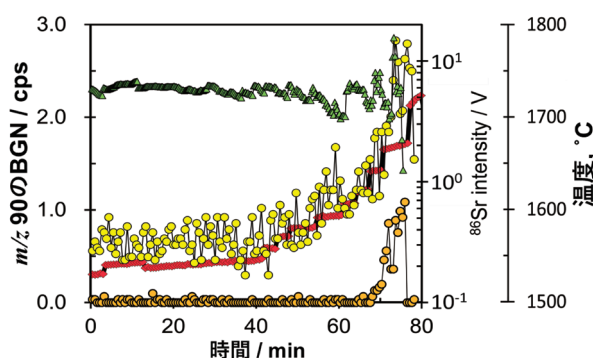


図 3 TIMS による Sr 分析の測定プロファイル⁷⁾

緑三角は FC で測定した ^{86}Sr 強度, 黄色丸は EM で測定した m/z 90 における BGN (RPQ 無, EM 検出器), 及び, 赤菱形はフィラメント温度を示す。なお, 橙丸は RPQ を用いたときの m/z 90 における BGN (EM 検出器) を示す。定量計算に用いる強度の積算範囲は 0~60 min

分析を行ううえで同重体である Zr の分離を必要としない。

[2] 未知試料中の天然 Sr の定量は, $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の試料を測定して得た値, 天然 Sr とスパイクとして加えた Sr の値から算出される。また, 同時に測定した $^{90}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比 Sr 量に乘算することで, 見かけの ^{90}Sr 量 ($W_{\text{app.Sr-90}}$) が決定できる。このとき m/z 90 の BGN (図 3 黄丸) は 0.641 ± 0.172 cps (測定時間 0~60 分) であり, これを低減することで LOD を更に改善できる。BGN の要因は, 主に反跳イオンやピークテーリングによるものであり, RPQ の使用は図 3 橙丸に示すように, BGN を大きく低減することができる (0.009 ± 0.001 に低減)。

FC で Sr 同位体の十分かつ安定なビーム強度を得るために, 一定量の天然 Sr をフィラメント上に塗布する必要があるが, その天然 Sr は EM における BGN を上昇させる。従来, 一定量の十分な天然 Sr をあらかじめ塗布することで BGN を一定値に御して測定していた。仮にフィラメント上の天然 Sr 量が一定量でない場合, 試料によって BGN が変化する課題があった。

[3] 筆者らは, 塗布する天然 Sr 量と BGN に直線的な相関性を見出した。本法の BGN は少なくとも半年間はその値が変動することがないため, ID によって算出された天然 Sr 量から, この相関性を用いることで m/z 90 の BGN を ^{90}Sr のバックグラウンド相当量と見立てることができる。見かけの定量値 ($W_{\text{app.Sr-90}}$) からこれを差し引くことで正味の ^{90}Sr 量を算出できる。

⁵⁾ Sr スパイク 10 ng の添加条件では, Zr 5 ng まで許容でき分離の必要がない。ただし, 有機物由来の BGN も検出されるため, フィラメントの赤熱処理等の工夫が必要である。

5 ⁹⁰Sr 分析における LOD と他法との比較

共存する天然 Sr 量に依存して BGN が変化するという事は、それに伴って LOD も変化することを意味する。具体的には、試料 1 μL に含まれる天然 Sr が 0, 100, 300 ng のときそれぞれの LOD は 0.06, 0.15 及び 0.39 ag (アトグラム) であり、これは放射能濃度として 0.31, 0.77, 2.0 μBq に相当する。図 4 に種々の MS の LOD を示すが、本法はそれと比較して低濃度 ⁹⁰Sr を検出することができる。

本法は、放射能分析法（公定法）及び天然 ICP-MS との定量値の一致も良い。表 1 に生体成分や歯牙試料等の微量の試料の測定データを示す。これから多くの試料への適応や環境動態解析への応用が期待できる。

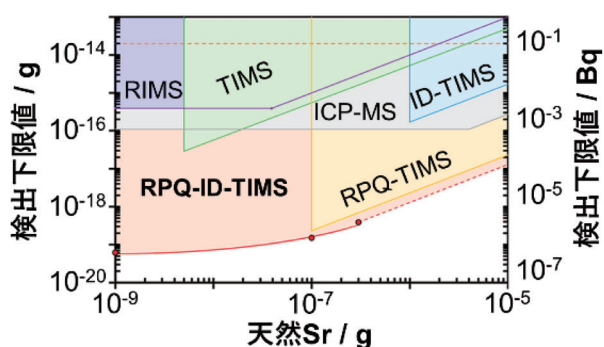


図 4 種々の MS による ⁹⁰Sr 分析の検出下限値

表 1 微量の試料の分析（上段：無添加 / 下段：添加）⁷⁾

試料	⁹⁰ Sr [Bq/kg]		天然 Sr [mg/kg] ³⁾	
	添加量	定量値	本法 ⁴⁾	ICP-MS
ヒト涙	— ¹⁾	ND ²⁾	0.05 ± 0.02	—
	5.05 ± 0.01	4.90 ± 0.54	0.05 ± 0.02	—
ヒト 臼歯	— ¹⁾	4.30 ± 1.74	50.3 ± 0.1	51.6
	5.04 ± 0.01	10.2 ± 2.2	52.1 ± 2.0	—
人工歯	— ¹⁾	ND ²⁾	4.95 ± 0.36	5.01
	5.04 ± 0.01	4.99 ± 0.10	4.80 ± 0.58	—
イノシシ 犬歯	— ¹⁾	108 ± 4	240 ± 5	239
	5.04 ± 0.01	114 ± 6	238 ± 1	—
ねずみ 門歯	— ¹⁾	41.5 ± 0.01	88.7 ± 0.6	88.6
	5.05 ± 0.01	47.8 ± 6.0	88.7 ± 0.1	—

1) 無添加, 2) ND: 検出下限値以下 (LOD 0.02 Bq/L), 3) 試料に含まれる正味の濃度, 4) ⁸⁶Sr スパイクを 10 ng 添加

6 濃縮分離を併用する ID-RPQ-TIMS の高感度化（雨水分析への応用）

前述のとおり TIMS は同位体比を測定する分析装置であり、試料はフィラメント上で乾固されたものを測定する。そのため、測定において濃度が高すぎると判断される場合は、試料を希釈もしくは一部を測定する。逆に濃度が低い場合は、大量の試料を乾固すれば測定できる。つまり、検出するために適した十分に安定したビーム強度を得さえすれば良い。一方、⁹⁰Sr 分析 (ID-RPQ-TIMS) では、環境中の ⁹⁰Sr が極低濃度であるため、EM で検出する (BGN との差異を出す) には試料量の増加が必須になる。ところが、試料量の増加は、共存する多量の天然 Sr も更に増加し、⁹⁰Sr 分析を妨害すること (テーリングの原因) となり分析感度を低下させる。つまり、⁹⁰Sr の TIMS 分析には試料量の塩梅が重要になる。しかし、天然 Sr をあまり含まない試料、例えば、雨水等は、TIMS 以外の方法と同様に試料量を増やし、⁹⁰Sr の LOD を改善させることができる。筆者ら⁸⁾ は、天然 Sr 同位体と ⁹⁰Sr の同位体比を固定した後に SPE で試料を濃縮し、その後、本法で計測することで fg/L (μBq/L) レベルの検出に成功した。このときの LOD は、従来の放射性分析法よりも 10⁵ 倍改善され、最適化された条件での LOD は、放射能濃度 46.1 μBq/L であった。

7 まとめと展望

本記事では、TIMS による極微量の ⁹⁰Sr の直接定量法について解説した。TIMS は高精度同位体比分析法であり、直接的な定量分析には適さなかったが、種々の工夫により ID-RPQ-TIMS 法が開発された。現在では、生体試料等の微量の試料 (液体では μL, 固体では mg) や環境によって採取が難しい試料に対しても適応可能である。LOD は、mBq/L, 状況によっては μBq/L まで到達でき、一般的な放射線分析や MS 分析では計測できなかった領域を計測できるようになった。涙や唾液の分析も可能であり⁷⁾、緊急被ばくにおける内部被ばく影響評価に役立つだけでなく、廃炉措置等において、十分に希釈された安全なわずかな量の試料によっても定量が可能である。また、小動物の歯牙に、サブ Bq/kg レ

ベルの ^{90}Sr の蓄積を確認することができるようになり、動物の食歴や生活環境を解析できる可能性がある。今後の環境放射能計測や食物連鎖を含めた物質循環 (^{90}Sr をトレーサとする) を解明する上で大きな役割を担うことが期待される。非意図的な降下物である ^{90}Sr は、超高感度計測の開発により環境や生体に微量レベルで浸潤した状況をつまびらかにされ、物質循環や動態を理解するトレーサとして今後利用されることになるであろう。今後の技術の進展により、より高性能な分析手法の開発が進むことが期待される。

参考文献

- 1) Hirose K., *et al.*, *Appl. Radiat. Isot.*, **66**, 1675-1678 (2008)
- 2) Steinhäuser G., *et al.*, *Sci. Total Environ.*, **470-471**, 800-817 (2014)
- 3) Butler F. E., *Nature*, **189**, 848-849 (1961)
- 4) 文部科学省, No.2 放射性ストロンチウム分析法 (2003)
- 5) Koarai K., *et al.*, *Sci. Rep.*, **6**, 24077 (2016)
- 6) Ito C., *et al.*, *Anal. Chem.*, **92**, 16058-16065 (2020)
- 7) Aoki J., *et al.*, *Anal. Chem.*, **95**, 4932-4939 (2023)
- 8) Aoki J., *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom* (2024)

(福島大学共生システム理工学類)