展望

誘導結合プラズマ質量分析計を用いる 放射性同位体の迅速分析と今後の展開

原子力発電所の廃止措置によって生じる放射性廃棄物等に含まれる放射性同位体 (RI) の分析ニーズは増加の一途をたどっている.しかし,現行の RI 分析には,煩雑かつ時間 のかかる手法が多く,分析法の迅速化・簡便化・自動化を進めていく必要がある.本稿で は,近年発展している誘導結合プラズマ質量分析計を中心とした RI の迅速分析法につい て,現在の技術,課題,そして今後の発展性について述べる.

松枝 誠,高貝慶隆

1 はじめに

放射性同位体 (RI) は、原子力発電をはじめ、研究 開発・医療・農業・工業などの場において、幅広く利用 され、我々の暮らしを支えている。その一方で、世界で は、200 基以上の原子炉について廃止措置が進められて いる¹⁾.加えて、稼働中の約 420 基の大半が当初の設計 寿命を迎えようとしており、2050 年までに約半分の原 子炉が運転を終えると予想されている。見積もられてい る膨大な放射性廃棄物に対する安全かつ合理的な処理・ 処分方策の選定には、廃棄物中 RI の核種同定と濃度把 握が重要である。これには RI 分析が重要な役割を担い、 そこで得られたデータに基づき長期保管などの処理処分 における RI の移行予測などへとつながっていく。

2023年,東京電力福島第一原子力発電所(1F)は, 多核種除去設備(ALPS)処理水の海洋放出を開始した. その放出前には69種類のRIを計測する²⁾.このRI分 析は,核種ごとに分析方法,前処理方法が異なってお り,非常に多くの時間がかかる.

このように増加する RI 分析のニーズに対して,分析 人材の不足の問題が顕在化している.人材不足を補うた め、人材確保・育成だけでなく,分析精度の向上のため にも、分析手法自体の迅速化・合理化・自動化の推進が 求められている.本稿では,RI 分析における迅速化・ 合理化・自動化において,今後,積極的な活用が期待さ れる誘導結合プラズマ質量分析計 (inductively coupled plasma — mass spectrometry, ICP-MS),特に,汎用性の 高い四重極型の ICP-MS による RI 分析について,現在 抱える課題,研究開発の現状,そして今後の発展性につ いて述べる.

2 ICP-MS による RI 分析の課題と実際

2・1 放射線計測と質量分析

現行の RI 分析は、放射線計測と質量分析が主流であ る. γ線放出核種は、線スペクトルが得られるため、放 射線計測の Ge 半導体検出器によって多核種を同時定量 することが一般的である.一方で、α線ならびにβ線放 出核種は、複数の RI が混在すると放射線計測では識別 ができない.そのため、放射線計測で定量するためには 分析対象核種以外の RI を分離する必要がある。例えば、 β線放出核種である⁹⁰Sr の場合、イオン交換、炭酸塩沈 殿、蒸発乾固、鉄共沈などの化学分離工程を経て⁹⁰Sr を単離する.この分離工程が煩雑で工程数も多く、時間 がかかることが問題である.α線放出核種に関しては、 自己吸収を排除するための工夫などさらに試料調製に時 間と手間が必要である.放射線計測では、この時間と手 間が多検体処理の弊害となり、それに伴ってヒューマン エラーや被ばくリスクの増大が懸念されている.

RI 分析では検出感度も重要である.図1に RI の半減 期と1Bq当たりのグラム数の関係を示す. 放射能は半 減期と逆数の関係にあり、かつ、原子数と比例関係があ 0.693 放射能= ·原子数, 短半減期の核種 るため 半减期 は、長半減期の核種と比較して重量が同じでも相対的に 放射能が高くなり、また、長半減期の核種は、短半減期 の核種と比較して放射能が同じでも相対的に重量が多く なる. そのため、放射線計測では短半減期の核種の方が 高感度となり、質量分析では長半減期の方が高感度とな る. α線ならびにβ線放出核種では、放射線計測と質量 分析の優位性について、分析対象の核種の半減期や同重 体、核種分離の観点を総合的に判断する必要があるだろ う.しかし、近年では、質量分析の分析感度の飛躍的な 向上, さらには後述する迅速分析法の進展により, 短半 減期のα線ならびにβ線放出核種の分析例が増加して きた.

Rapid Analysis of Radioisotopes Using Inductively Coupled Plasma — Mass Spectrometry and Future Developments.



図1 半減期と1Bqあたりのグラム数の関係

2·2 ICP-MS 分析の利点と課題

ICP-MS は, Ar の高いイオン化エネルギー(15.8 eV) により Li~U までの多くの元素をイオン化することが でき,四重極 ICP-MS は,1 検体あたり数 mL の試料量 を数分間の短時間で μg/L~ng/L の低濃度レベルを同 位体ごとに同時計測できる.また,ICP-MSの前段には, 各種クロマトグラフなどの装置を接続することで多様な 化学種の分離が実現できる.

反面,同重体物質,多原子イオンが ICP-MS による定 量を妨害する.表1に主要な RI に対する干渉物質の代

RI	壞変形式	半減期(年)	ICP-MS 測定における主な干渉物質
³⁶ Cl	β^-	30.1 万	${}^{36}\text{Ar}^+, {}^{36}\text{S}^+, {}^{35}\text{ClH}^+, {}^{24}\text{Mg}{}^{12}\text{C}^+$
⁷⁹ Se	β^-	32.6万	$^{79}\text{Br}^+, ^{78}\text{SeH}^+, ^{39}\text{K}^{40}\text{Ar}^+, ^{31}\text{P}^{16}\text{O}_3^+$
⁹⁰ Sr	β^-	28.9	${}^{90}\text{Zr}^+, {}^{90}\text{Y}^+, {}^{88}\text{SrH}_2^+, {}^{89}\text{YH}^+, {}^{74}\text{Ge}{}^{16}\text{O}^+, {}^{54}\text{Fe}{}^{36}\text{Ar}^+, {}^{50}\text{Cr}{}^{40}\text{Ar}^+, {}^{50}\text{Ti}{}^{40}\text{Ar}^+, {}^{55}\text{Mn}{}^{35}\text{Cl}^+$
⁹³ Zr	β^-	161万	${}^{93}\mathrm{Nb}^+, {}^{93}\mathrm{Mo}^+, {}^{92}\mathrm{ZrH}^+, {}^{92}\mathrm{MoH}^+, {}^{77}\mathrm{Se}^{16}\mathrm{O}^+, {}^{61}\mathrm{Ni}^{16}\mathrm{O}_2^+, {}^{53}\mathrm{Cr}^{40}\mathrm{Ar}^+, {}^{58}\mathrm{Ni}^{35}\mathrm{Cl}^+$
⁹⁴ Nb	β^-	2.0万	${}^{94}\text{Mo}^+, {}^{94}\text{Zr}^+, {}^{93}\text{NbH}^+, {}^{78}\text{Se}^{16}\text{O}^+, {}^{62}\text{Ni}{}^{16}\text{O}_2^+, {}^{54}\text{Cr}{}^{40}\text{Ar}^+, {}^{54}\text{Fe}{}^{40}\text{Ar}^+, {}^{59}\text{Co}{}^{35}\text{Cl}^+$
⁹³ Mo	EC	4000	${}^{93}\mathrm{Nb}^+, {}^{93}\mathrm{Zr}^+, {}^{92}\mathrm{MoH}^+, {}^{92}\mathrm{ZrH}^+, {}^{77}\mathrm{Se}^{16}\mathrm{O}^+, {}^{61}\mathrm{Ni}{}^{16}\mathrm{O}_2^+, {}^{53}\mathrm{Cr}{}^{40}\mathrm{Ar}^+, {}^{58}\mathrm{Ni}{}^{35}\mathrm{Cl}^+$
⁹⁹ Tc	β^-	21.1 万	${}^{99}\text{Ru}^+, {}^{98}\text{MoH}^+, {}^{81}\text{Br}{}^{18}\text{O}^+, {}^{67}\text{Zn}{}^{16}\text{O}{}_2^+, {}^{51}\text{V}{}^{16}\text{O}{}_3^+, {}^{59}\text{Co}{}^{40}\text{Ar}^+, {}^{62}\text{Ni}{}^{37}\text{Cl}^+, {}^{64}\text{Zn}{}^{35}\text{Cl}^+$
^{129}I	β^-	1570万	${}^{129}\mathrm{Xe}^{+}, {}^{127}\mathrm{IH}_{2}^{+}, {}^{97}\mathrm{Mo}^{16}\mathrm{O}_{2}^{+}, {}^{128}\mathrm{TeH}^{+}, {}^{113}\mathrm{Cd}^{16}\mathrm{O}^{+}, {}^{113}\mathrm{In}^{16}\mathrm{O}^{+}, {}^{89}\mathrm{Y}^{40}\mathrm{Ar}^{+}$
¹³⁵ Cs	β^-	230万	$^{135}\text{Ba}^+, ^{134}\text{BaH}^+, ^{134}\text{XeH}^+, ^{119}\text{Sb}^{16}\text{O}^+, ^{95}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$
¹⁵¹ Sm	β^-	90	$^{151}\text{Eu}^+, ^{150}\text{SmH}^+, ^{150}\text{NdH}^+, ^{111}\text{Cd}^{40}\text{Ar}^+, ^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+, ^{119}\text{Sn}^{16}\text{O}_2^+$
²²⁶ Ra	α	1600	208 Pb 18 O ⁺ , 186 W 40 Ar ⁺ , 191 Ir 35 Cl ⁺ , 194 Pt 16 O ₂ ⁺
²³² Th	α	140.0 億	192 Pt 40 Ar $^+$, 192 Os 40 Ar $^+$, 197 Au 35 Cl $^+$
²³⁵ U	α	7.0 億	${}^{187}\text{Re}{}^{16}\text{O}_3{}^+, {}^{195}\text{Pt}{}^{40}\text{Ar}^+, {}^{200}\text{Hg}{}^{35}\text{Cl}^+, {}^{198}\text{Hg}{}^{37}\text{Cl}^+, {}^{199}\text{Hg}{}^{36}\text{Ar}^+, {}^{203}\text{Tl}{}^{16}\text{O}_2{}^+$
²³⁸ U	α	44.7 億	${}^{238}Pu^{+}, {}^{198}Pt^{40}Ar^{+}, {}^{201}Hg^{37}Cl^{+}, {}^{198}Hg^{40}Ar^{+}, {}^{202}Hg^{36}Ar^{+}, {}^{203}Tl^{35}Cl^{+}, {}^{206}Pb^{16}O_{2}{}^{+}$
²³⁷ Np	α	214.4 万	${}^{197}\!Au^{40}\!Ar^+, {}^{202}\!Hg^{35}\!Cl^+, {}^{200}\!Hg^{37}\!Cl^+, {}^{201}\!Hg^{36}\!Ar^+, {}^{205}\!Tl^{16}\!O_2^+$
²³⁸ Pu	α	87.7	${}^{238}\mathrm{U}^{+}, {}^{198}\mathrm{Pt}^{40}\mathrm{Ar}^{+}, {}^{201}\mathrm{Hg}^{37}\mathrm{Cl}^{+}, {}^{198}\mathrm{Hg}^{40}\mathrm{Ar}^{+}, {}^{202}\mathrm{Hg}^{36}\mathrm{Ar}^{+}, {}^{203}\mathrm{Tl}^{35}\mathrm{Cl}^{+}, {}^{206}\mathrm{Pb}^{16}\mathrm{O_{2}}^{+}$
²³⁹ Pu	α	2.4 万	238 UH ⁺ , 202 Hg ³⁷ Cl ⁺ , 199 Hg ⁴⁰ Ar ⁺ , 191 Ir ¹⁶ O ₃ ⁺
²⁴⁰ Pu	α	6561	$^{238}\text{UH}_2^+, ^{200}\text{Hg}^{40}\text{Ar}^+, ^{203}\text{Tl}^{37}\text{Cl}^+, ^{205}\text{Tl}^{35}\text{Cl}^+$
²⁴¹ Pu	β^-	14.3	${}^{241}\mathrm{Am}^+, {}^{204}\mathrm{Hg}^{37}\mathrm{Cl}^+, {}^{201}\mathrm{Hg}^{40}\mathrm{Ar}^+, {}^{193}\mathrm{Ir}^{16}\mathrm{O}_3^+, {}^{205}\mathrm{Tl}^{36}\mathrm{Ar}^+$
²⁴¹ Am	α	432.6	${}^{241}Pu^+,{}^{204}Hg^{37}Cl^+,{}^{201}Hg^{40}Ar^+,{}^{193}Ir^{16}O_3^{-+},{}^{205}Tl^{36}Ar^+$
²⁴⁴ Cm	α	18.1	${}^{244}Pu^+, {}^{232}Th^{12}C^+, {}^{204}Hg^{40}Ar^+, {}^{209}Bi^{35}Cl^+, {}^{207}Pb^{37}Cl^+, {}^{204}Pb^{40}Ar^+$

表1 分析対象 RI と主要な同重体干渉

表例を示す.例えば、⁹⁹Tc分析では,同重体の⁹⁹Ru⁺が 主要な干渉となる.⁹⁸MoH⁺や⁵⁹Co⁴⁰Ar⁺などの多原子イ オンは生成率が比較的小さいが,試料中の含有量によっ て*m/z*99のバックグラウンド(BG)を上昇させる.Tc は安定同位体が存在せず,放射性同位体のみになるた め,天然存在比の同位体パターンから識別することがで きない.RI分析では,試料中のRI濃度に比べて干渉物 質が数千倍以上共存する場合が多い.干渉物質をMSが 有する質量分解能だけで分離することは難しく,化学分 離などを利用して除去する場合がほとんどである.

3 RI 分析の迅速化・合理化に向けた ICP-MS の研究開発

図2に筆者が考える ICP-MS による RI 分析の先進化 に必要な技術進展と期待できる効果を示す.円の大きさ は、いまだ発展途上の部分が多く、今後の技術開発の期 待度を示す.その期待度は、RI 分析を利用する分野(廃 炉,環境調査,地球・宇宙科学,医学など)へと与える 波及性の大きさを表すものでもある.これらの技術進展 は、効率的な RI 分析体系の構築、検体処理速度の向上、 今まで分析が難しかった試料の適用へつながると考え る.以下に、各技術開発の現状とこれからの展望につい て述べる.

3·1 同重体の分離

従来の RI 分析では,溶媒抽出,イオン交換,再結晶, 共沈などが主流だったが,近年では,固相抽出 (solidphase extraction, SPE) や ICP-MS 内のコリジョン・リ アクションセル (CRC) における気相反応といった代替 手法が開発され,ハンドリング操作の簡便化・省略化・ 迅速化が進んでおり,すでに ICP-MS による RI 分析に おいて必須の技術となっており,さらなる改良・開発が 求められている.



図 2 ICP-MS を用いた RI 分析の先進化に必要な技術開発と期 待できる効果

SPE は、元素選択性を有する抽出剤を固体サポートに 担持することで、RI分析の分離工程の簡便化に多大な 貢献をしている³⁾. SPE はカートリッジタイプ, ディス クタイプ、フィルタータイプなども開発されており、取 扱いの容易さや、必要な濃縮倍率等、目的に応じて使い 分けることができる.しかし、一部の樹脂は、マトリッ クス耐性,吸着容量,適応可能な試料量に難点がある. 確立した技術が定まっていないこともあり、近年、RI 分析の SPE 樹脂の種類は飛躍的に増えている(放射線 計測用, 質量分析用, 医療利用など). これまでに³⁶Cl. ⁹⁰Sr, ⁹³Zr, ⁹⁴Nb, ⁹³Mo, ⁹⁹Tc, ¹²⁹I, ¹³⁷Cs, ²²⁸Ra, アクチ ノイドなど多くの RI に対する高選択性の SPE 樹脂が市 販されている. 更なるバリエーションならびに核種選択 性の高い樹脂が求められ、今後の廃炉措置においても ⁷⁹Se, ¹⁰⁷Pd, ¹²⁶Sn など SPE 技術は大きな需要があり、 研究の進展が期待される.

3・1・2 コリジョン・リアクションセル (CRC) にお ける気相反応による分離

RI分析では、測定対象に応じて様々なガス(He. Ne, Ar, Xe, H₂, CH₄, NH₃など) 又はそれらの混合 ガスを ICP-MS 内に搭載されている CRC に導入し、気 相内で反応させて干渉除去に利用することが一般的であ る、今までにコリジョンによる運動エネルギー弁別、酸 化反応,水素原子移動反応,クラスターイオン生成反 応、電荷移動反応などを用いた RI 分離法が開発されて いる⁴⁾. これらは CRC 内にガスを導入するだけの簡便 な操作性に加え、試薬・器具などの消耗品を使用しない ため廃棄物抑制につながる. ある意味, 化学分離よりも 高効率で合理的な分離手法と言える. 適応例として, ²⁴¹Puと²⁴¹Am は同重体であるが, CO₂ ガスを用いて 241 Am を 241 AmO⁺ (m/z 257) に, 他 方, 241 Pu を ²⁴¹PuO₉⁺ (*m*/*z* 273) に質量をシフトさせて分離検出す る方法がある⁵⁾. このようにアクチノイド分析 (U, Pu, Am, Cm) において, O₂, CO₂, NO 等のガスを用 いて金属酸化反応により質量分離する試みが多数行われ ている. 当然, CRC 技術は RI 分析のみならず, 多くの 分野にとっても魅力的な技術である.

また、CRCの前段に四重極をさらに一つ兼備したタ ンデム型 ICP-MS (ICP-MS/MS) が登場して久しいが、 その RI 分析における活躍も目覚ましい.例えば、¹²⁹I 分析の主要な干渉物質である¹²⁹Xe は、CRC 内への O₂ ガス導入により除去できる.しかし、試料に Mo や Cd が含まれると、CRC で⁹⁸Mo¹⁶O₂⁺や¹¹³Cd¹⁶O⁺が形成さ れて m/z 129 となり¹²⁹I 分析を妨害する. Ohno らは、 ICP-MS/MSを用いて Q1 により Mo および Cd を除去し て CRC を併用した¹²⁹I 分析に成功している⁶⁾.また最 近、四重極のみならず、ICP-マルチコレクター型 MS (MC-ICP-MS) にも CRC が兼備された装置が市販され るようになり, RI 分析も近い将来, 広がりをみせるこ とが考えられる.

3・2 自動化・遠隔化

高濃度 RI の取り扱いは、手作業が制限され、グロー ブボックスや特殊なセル内でマニプレータによる遠隔操 作で行われる.これには熟練の経験と技術が必要であ り、スキルを有した技術者の人手と時間がかかる.それ に対比して検体数や分析の需要が急増していることは冒 頭でも記載した通りである.溶液試料の自動分析や固体 試料の直接分析などといった手法は、これらの課題を解 決する方法として有効となる.

3・2・1 流れ分析システム

フローインジェクション (flow injection, FI), ラボオ ンバルブ (lab-on-valve, LOV) などの流れ分析装置は, SPE 樹脂を充填したカラムを利用して ICP-MS と接続し, ソフトウェア (送液プログラム) で制御することで迅速 な自動計測システムを構築できる (ICP-MS 内の CRC や MS/MS も組み込むことが出来る). この流れ分析と ICP-MS を連動させたシステムは, $U^{7)}$, $Pu^{8)}$, ${}^{90}Sr^{9)}$ と いった単核種分析だけでなく,多核種同時分析法として も開発されている¹⁰⁾. FI-ICP-MS の例として 99 Tc の全自 動分析法を図 3 に示す¹¹⁾. 系内に SPE (99 Tc を選択的に 捕捉する樹脂) と CRC 内での酸化反応を組み込み,干 渉物質 (98 MoH⁺, 99 Ru など)を効率的に分離する. 本 法は,溶液試料を 1 検体当たり 30 分以内で分析する (検出下限値 5.9 mBq/L).

流れ分析は,耐圧や適応可能な溶媒の種類によりその 発展の可能性が大きく変わる.脈流が小さいペリスタル



図 3 ⁹⁹Tcの FI-ICP-MS 分析システム

ティックポンプによる送液は、計測系の BG に正の効果 を示すが、SPE カラムを接続した場合、高い送液圧力を かけることができない. このことは、小さな粒径の樹脂 やカラムを長くするなどの工夫に制限が生じるため、鋭 敏なピークや高い分離能が得にくい欠点がある.また. 強酸、強塩基や有機溶媒を流せる利点があるが、摩耗す るため頻繁に劣化する欠点もある.一方、プランジャー ポンプやシリンジポンプの利用は、高い圧力で送液でき るが、超微量分析では脈流の影響により BG の制御にお いて課題が生じる.プランジャーヘッドにフッ素樹脂を 使用することで耐酸性を向上することができる利点もあ る.近年,送液ポンプの小型化,ミクロ流路,無脈流プ ランジャーポンプやダイヤフラム式送液ポンプなども市 販されるようになり、ICP-MSのためのFIシステムとし ての広がりが期待でき、全体設計も更に発展することが 期待出来る.

3・2・2 固体の直接分析

ICP-MS は一般的に液体試料を導入するため、金属、 土壌、堆積物、生物試料などの固体試料は溶液にする必 要がある、固体試料の分解工程は、灰化(必要に応じ て)、酸分解、アルカリ融解、蒸発乾固、メスアップ、 フィルタリングなど、数時間から数日程度を必要とす る.また、¹²⁹I など揮発しやすい元素は、前処理工程に おける損失に注意を払わなければならない、このよう に、ICP-MS に直接固体試料を導入できる手法は RI 分 析でも非常に魅力的な技術である.

直接分析として知られる方法として、エネルギー分散 型 X 線分析, X 線光電子分光分析, 電子プローブマイ クロアナライザーなどがあげられるが、 微量元素の検出 や定量は難しい、微小量の試料を数百~数千度まで加熱 気化させて導入する電熱気化装置(electrothermal vaporization, ETV)¹²⁾や固体表面にレーザー (µm オー ダーのスポット径)を照射して導入するレーザーアブ レーション (LA)¹³⁾は, ICP-MS における固体分析の導 入系として広く研究されている. ETV-ICP-MS は,導入 効率が高く,通常の溶液測定よりも高い感度が得られ る. 固体・液体標準を用いた定量や、加熱プログラムで 異なる沸点を持つ物質の分離も可能である. LA-ICP-MS は、試料表面や深さ方向への元素・同位体分布を知るこ とができる. 試料の表面状態による気化の変動や元素分 別効果により、定量に課題を抱えるものの、放射性廃棄 物などに含まれる RI・同位体比計測の迅速スクリーニ ング法として活用できる.

これらの技術では、干渉物質が含まれる場合、主に ICP-MS内のCRCやMS/MSの性能に依存するため、干 渉物質の共存量によっては分離が難しくなる.前処理に よる分離が出来ないため、今後のETVやLAにおける 大過剰な干渉成分の分離手法の開発がRI分析において

3·3 高感度化

環境や生体試料に含まれる RI は、極微量(アトグラ ム~ピコグラム)で存在していることが多く、ICP-MS では感度不足のため、前処理濃縮や装置の高感度化が必 要となる.また、高いアバンダンス感度が求められる試 料に対して、加速器質量分析装置(AMS)は非常に有 効である.しかし、保有機関が限られ、占有してこれを 使用することは現実的に難しい.ICP-MSの適用範囲を 拡げ、AMS が担う試料の一部を測定することができれ ば有用である.

3・3・1 前処理濃縮法と装置の高感度化

海水に含まれる⁹⁰Sr,⁹⁹Tc,¹²⁹I,アクチノイドなどを 検出するためには,100~1000倍程度の試料濃縮が必要 となる.これに対して,大容量試料(数10 L~数100 L) の採取・ろ過・濃縮プロセスは,取扱い,輸送,資機材 の準備,試料の保管場所などで多くの制約や問題を抱え ている.オンサイトでの濃縮技術¹⁴⁾は有用な手段である が,多くの課題が顕在化しておりこれから研究開発が期 待される分野である.現在,様々な大容量 RI 吸着カー トリッジなど負担軽減の技術開発が進んでいる.

大量注入によるオンライン濃縮も RI 分析において魅 力的な技術である. その反面, SPE による RI の高倍率 濃縮は, 共存する安定同位体を高倍率に濃縮することで もあり, ICP-MS に濃縮成分をオンラインで直接導入し ても分析感度が向上せずに逆に感度が低下する減感現象 を生じる. オンライン濃縮における減感補正法などの対 応策も報告されているが, この減感の抑制技術の開発も 期待される.

また, ICP-MS 本体の高感度化も, 試料量を抑える有 効な手段である. 例えば, 脱溶媒による高感度化 (2~ 10 倍程度), Ar+N₂の混合プラズマ¹⁵⁾や有機溶媒の導 入による増感効果 (最大 3~4 倍程度)¹⁶⁾, インター フェースの真空度調整によるイオン透過率の向上, 装置 のパラメータ調整や CRC 内での気相反応による BG の 低減などがあげられる.

3・3・2 アバンダンス感度の向上

分析対象の RI に対してその安定同位体が過剰に含ま れる試料(³⁶Cl, ⁹⁰Sr, ¹²⁹I など)では,安定同位体由来 のピークテーリング^{*注}や水素化物が干渉となることが 多い. この分析にはアバンダンス感度を向上させるこ とが重要となる.例えば, ⁹⁰Sr (*m*/*z* 90)を分析する場 合、高濃度の⁸⁸Srのピークテーリングや水素化物 (⁸⁸SrH₂⁺)の影響を受けるが、この時の ICP- シングル MS のアバンダンス感度は、 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ 程度である. これを ICP-MS/MS により 1 段目の四重極で⁸⁸Sr を除去 することで $10^{-11} \sim 10^{-12}$ 程度まで改善できる¹⁷⁾. また、 ICP-MS の前段に ETV や脱溶媒装置を用いて脱水するこ とで水素化物発生を抑制することも可能である.他方、 CRC により水素化物を除去する技術なども報告されて いる¹⁸⁾.

質量分解能が高い MS を用いて干渉物質の影響を低減 することも可能であろう.例えば、³⁶Cl⁺ (35.9683070) に対する ³⁵ClH⁺ (35.9766519)の干渉を除去するには、 4310以上の質量分解能が必要となるが、現行の二重収 束型 ICP-MS やイオントラップ型¹⁹⁾やマルチターン飛行 時間型²⁰⁾などの利用は改善が期待できる.

3·4 定量値の担保

新しい分析法はその性能や妥当性を評価して信頼性を 確保する必要がある. その評価には、米国国立標準技術 研究所 (NIST), 国際原子力機関 (IAEA), 日本アイソ トープ協会などから入手できる放射能標準や認証標準物 質を用いて定量値を確認する方法が一般的である. ICP-MSは、検量線による標準溶液との相対定量が主流であ るため、放射能標準の準備が必要となる(安定同位体や 代替元素を用いた例もある). ⁹⁹Tc や ²²⁶Ra など安定同位 体を持たない RI の収率評価には、トレーサーも必要で ある. 例えば、⁹⁹Tcの収率トレーサーには、^{95m}Tc(半 減期 61 日) がよく使用され、204 keV の y 線計測によ り収率を比較的簡単に求められる²¹⁾. なお, RI利用に は基本的に管理区域を有する事業所の協力が必要だが. 下限数量以下の非密封 RI は法的規制の対象外であり、 管理区域を持たない事業所でも使用できる. また,環境 試料・食品試料などの認証標準物質を測定して、定量値 を確認する方法がある.しかし、一部のRI (⁹⁴Nb. ⁹³Zr, ⁹³Mo, ⁷⁹Se, ¹³⁵Cs など)は, 放射能標準・認証標 準物質の入手が難しく, 今後の分析ニーズに沿って対応 (放射能標準・認証標準物質の入手方法や作製)を考え ていく必要がある.

4まとめ

RIの利用分野の増加に伴い,分析対象の多様化が進み,様々なアプリケーション整備が必要になってきた. ICP-MSは,数日から数週間必要とした RI分析(放射線計測)を大幅に短縮できる能力を有しており,今後の RI分析体系を支える強力なツールになると思われる. また,ICP-MSは,元素分析・同位体比分析だけでなく, 形態分析,微粒子分析,バイオ分析など多方面に拡がり を見せており,それらの RI分野での更なる活躍が予想 される.本稿では,RIの ICP-MS 分析において望まれ

^{*&}lt;sup>i</sup> ピークテーリング: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(例:大過剰の⁸⁸Sr のイオンが ⁹⁰Sr の m/zとして計測されること)

ている技術開発とその課題,展望を記載した.その一方 で,AMS,希ガス質量分析計,表面電離型質量分析計 などを用いた技術開発も行われているが,ICP-MSにお ける迅速性,普及率,拡張性を考慮するとその優位性は 非常に大きい.計測技術に対する多変量解析や人工知能 の機械学習によるビッグデータの活用も検討されてい る.多くの技術が RI分析における迅速化・合理化・高 精度化に役立ち,高性能化が進むことを期待する.

文 献

- 1) IAEA : "Nuclear Decommissioning", (2023).
- 東京電力ホールディングス株式会社: "ALPS 処理水海洋 放出の状況について", (https://www.meti.go.jp/earthquake/ nuclear/decommissioning/committee/osensuitaisakuteam/ 2023/10/10/3-1-3.pdf), (accessed 2024.1.21).
- マカリスター ダニエル,黒嵜 拓,ハッペルステファン,ホーウィッツ E.フィリップ:ぶんせき (Bunseki), 2020, (44).
- S. Diez-Fernández, H. Isnard, A. Nonell, C. Bresson, F. Chartier : J. Anal. At. Spectrom., 35, 2793 (2020).
- M. Matsueda, T. Kawakami, K. Koarai, M. Terashima, K. Fujiwara, K. Iijima, M. Furukawa, Y. Takagai : *Chem. Lett.*, 51, 678 (2022).
- T. Ohno, Y. Muramatsu, Y. Shikamori, C. Toyama, N. Okabe, H. Matsuzaki : J. Anal. At. Spectrom., 28, 1283 (2013).
- J. Avivar, L. Ferrer, M. Casas, V. Cerdà : J. Anal. At. Spectrom., 27, 327 (2012).
- 8) 文部科学省:環境試料中プルトニウム迅速分析法(平成 14年改訂),(2002).
- 9) Y. Takagai, M. Furukawa, Y. Kameo, K. Suzuki : Anal. Methods, 6, 355 (2014).
- 10) W. Wang, R. D. Evans, H. E. Evans : *Talanta*, 233, 122507 (2021).
- M. Matsueda, K. Yanagisawa, K. Koarai, M. Terashima, K. Fujiwara, H. Abe, A. Kitamura, Y. Takagai : ACS Omega, 6, 19281 (2021).
- 12) M. Resano, F. Vanhaecke, M. T. C. De Loos-Vollebregt : J. Anal. At. Spectrom., 23, 1450 (2008).

- 13) J. S. Becker: Int. J. Mass Spectrom., 242, 183 (2005).
- 14) 産業技術総合研究所:保高徹生、川本 徹、川辺能成、佐藤利夫、特許第5354627号、"水中の低濃度の放射性セシウムのモニタリング方法及びモニタリング装置"(2013.9.6).
- 15) M. Furukawa, M. Matsueda, Y. Takagai : Anal. Sci., 34, 471 (2018).
- 16) T. Ariga, Y. Zhu, K. Inagaki : J. Anal. At. Spectrom., 34, 1865 (2019).
- 17) T. Ohno, M. Hirono, S. Kakuta, S. Sakata : J. Anal. At. Spectrom., 33, 1081 (2018).
- 18) M. Matsueda, J. Aoki, K. Koarai, M. Terashima, Y. Takagai : *Anal. Sci.*, **38**, 1371 (2022).
- 19) T. Mohring: ぶんせき (Bunseki), 2018, (526).
- 20) 豊田岐聡,新間秀一,青木 順,石原盛男: J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 60, 87 (2012).
- 21) K. Tagami, S. Uchida : Appl. Radiat. Isot., 47, 1057 (1996).



松枝 誠 (MATSUEDA Makoto) 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 廃炉環境国際共同研究センター(〒963-7700 福島県田村郡三春町深作10-2 福島 県環境創造センター研究棟).福島大学大 学院共生システム理工学研究科博士後期課 程修了.博士(理工学),第1種放射線取 扱主任者.《現在の研究テーマ》環境中放 射性同位体の分析法開発.《趣味》サイク リング.

E-mail: matsueda.makoto@jaea.go.jp

高貝 慶隆(Такадат Yoshitaka)

福島大学共生システム理工学類環境システ ムマネージメント専攻,福島大学環境放射 能研究所(兼務)(〒960-1296福島市金谷 川1番地).茨城大学大学院理工学研究科 博士後期課程修了.博士(工学).《現在の 研究テーマ》濃縮分離法と高感度分析,ナ ノ微粒子制御,放射性核種の分析方法の開 発.《主な著書》"Agricultural Implications of the Fukushima Nuclear Accident (III)", (分担執筆),(2019),(Springer 社).《趣 味》研・道・猫・庭・苔・釣・旅.