

低濃度の水中の放射性Csの 測定手法とその標準化

保高 徹生

(国立研究開発法人産業技術総合研究所)

目次

1. イントロダクション
2. 環境水中の放射性Csモニタリング
3. 迅速モニタリング法の開発と実用化・技術普及
4. 精度評価・標準化

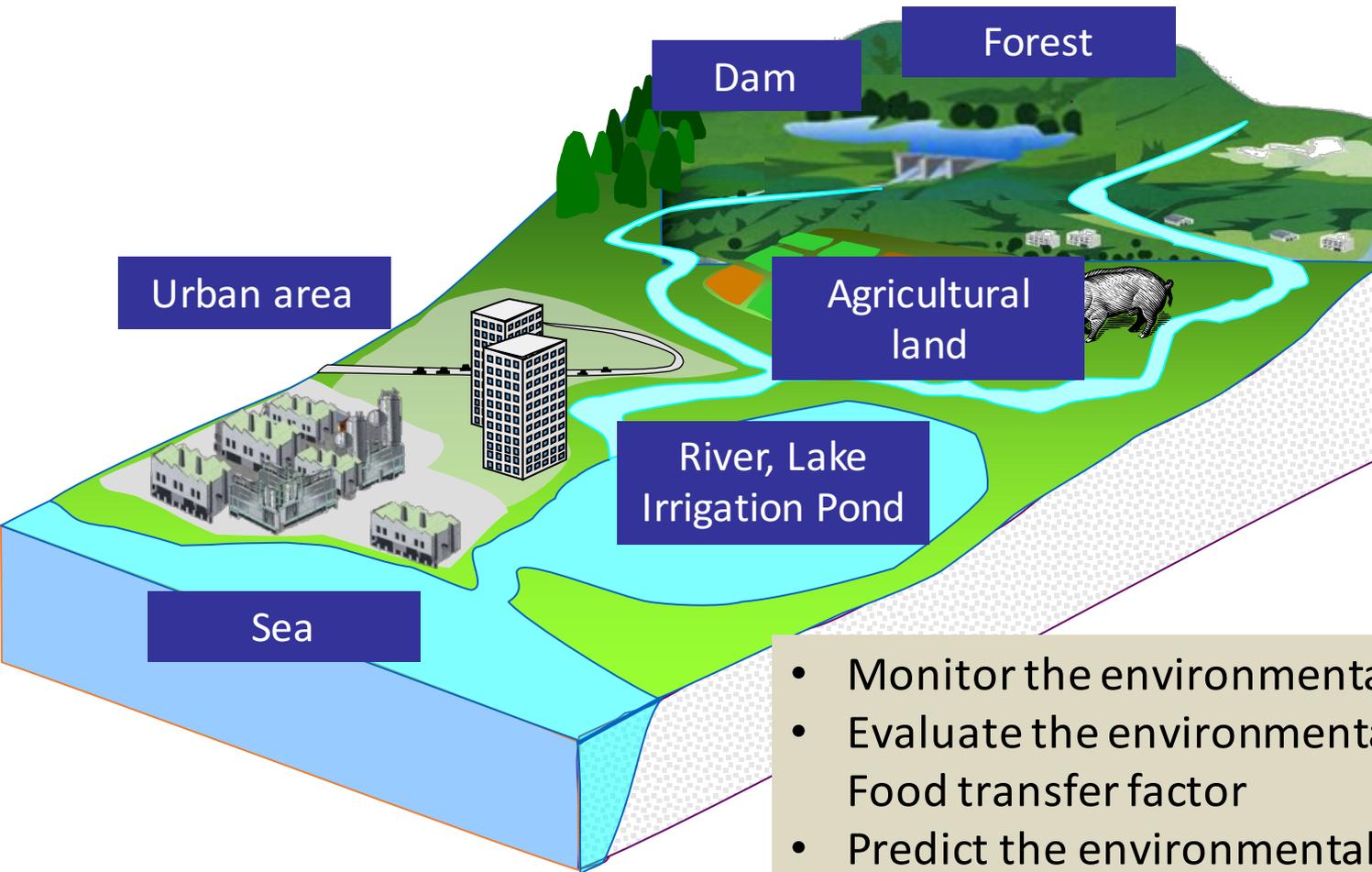
この講義の対象

水

セシウム

Our research target

To evaluate and predict the effect of Fukushima Daiichi NPP accident



- Monitor the environmental media
- Evaluate the environmental dynamics and Food transfer factor
- Predict the environmental fate
- Develop the new monitoring methods

Water

Soil

leaves

litter

Sediment

Agricultural products

○○水

○○に入るものを記載してください

環境媒体中のセシウム濃度の大小は？
(容積1Lあたり)

水

土

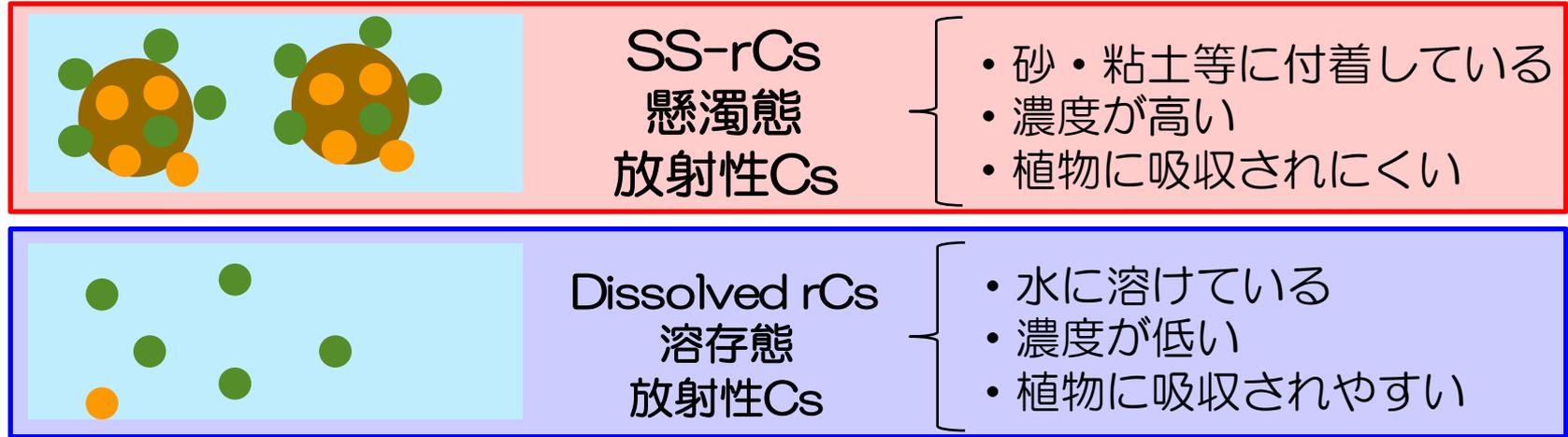
大気

何のために
水のモニタリングが必要なの？

環境水中の放射性Csモニタリング

環境水中の放射性Csのモニタリング

ポイント1: 溶存態と懸濁態の分離



ポイント2: 低濃度レベルの測定
1~100 mBq/Lの測定が必要

一般のゲルマニウム半導体検出器の直接測定では難しい



濃縮が必要な量



2Lマリネリでの測定：43200秒（12時間）で定量下限：0.1Bq/L程度のゲルマニウム半導体検出器を用いた場合、

■ 10 mBq/Lの測定のためには何時間測定が必要？

■ 10 mBq/Lを12時間で定量するためには何Lの濃縮が必要か？

1 mBq/Lは

^{137}Cs だと、○mg/L?

1-10mBq/Lの放射性セシウムの定量には 20-100Lの水の濃縮が必要

Preparation



Prepare and washing
the bottle

Sampling



Sampling the
20L-100L of water

Filtration



Separate dissolved and
Particulate Radio Cs

Concentration



Evapoation

Dissolved r-Cs: Concentrate 20-100L of filtrate

Particulate
radio Cs



Measured the Ge-semiconductor

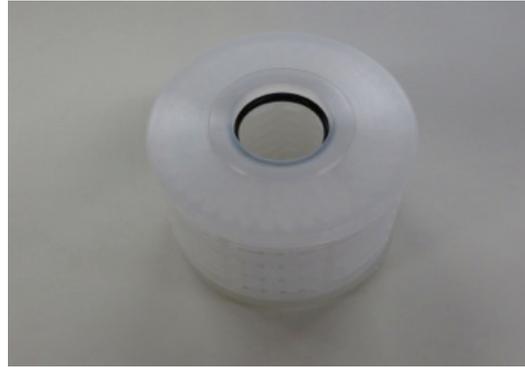
懸濁態の回収方法

写真等:「環境放射能モニタリングのための水中の放射性セシウムの前処理法・分析法」より抜粋

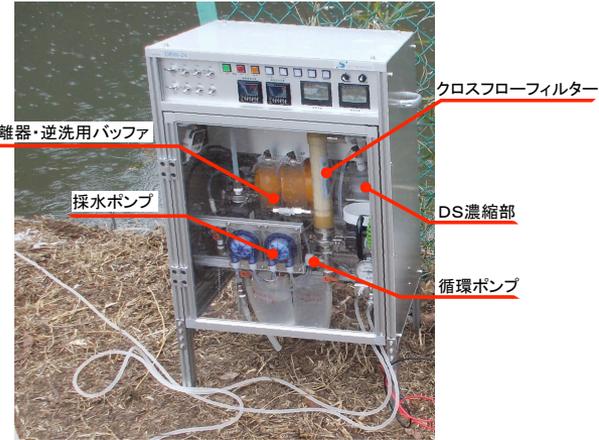
目的に応じた懸濁態の回収方法を選定する必要がある。



吸引ろ過



カートリッジフィルター法



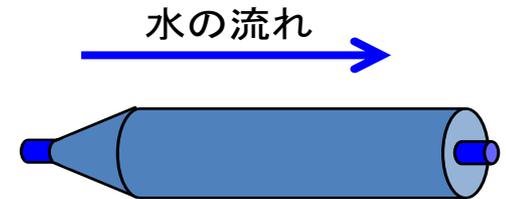
クロスフローフィルター



多段式フィルター



高速遠心分離



浮遊砂サンプラー

溶存態の濃縮方法。

写真等:「環境放射能モニタリングのための水中の放射性セシウムの前処理法・分析法」より抜粋



蒸発濃縮・乾固法 (東北農研申氏提供)



AMP法 (放医研青野氏提供)



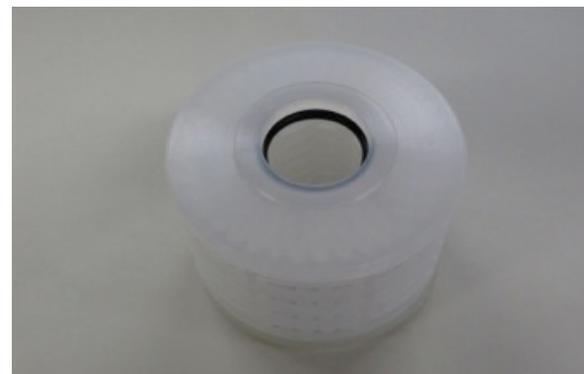
固相抽出法(Raddisk)

(3M社提供)



イオン
交換法

(筑波大末木氏提供)



PBフィルターカートリッジ法
(プルシアンブルー、亜鉛置換体PB等)

技術資料

環境放射能モニタリングのための
水中の放射性セシウムの
前処理法・分析法

平成27年9月

水中の放射性セシウムのモニタリング手法に
関する技術資料検討委員会

Technical Report

A Comparison of the Radio Caesium
Pretreatment and Analytical Methods
in Water for Environmental Radioactivity
Monitoring

September 2015

Investigative Committee of
Technical Report on Monitoring
Radio-Caesium in Water

委員会 (+事務局(保高・川本・南・宮津)・オブザーバー)

放射線医学総合研究所 福島復興支援本部 環境動態・影響プロジェクト	青野 辰雄
日本原子力研究開発機構 福島技術本部 福島環境安全センター	飯島 和毅
福島大学 うつくしまふくしま未来支援センター	石井 秀樹
放射線医学総合研究所 放射線防護研究センター	内田 滋夫
農業環境技術研究所 物質循環研究領域	江口 定夫
国立保健医療科学院 生活環境研究部 水管理研究領域	大野 浩一
★筑波大学 生命環境系・アイトープ環境動態研究センター:委員長	恩田 裕一
日本環境測定分析協会 放射能測定分析技術研究会	上東 浩
日本分析センター むつ分析科学研究所	北村 清司
農村工学研究所 水利工学研究領域	久保田 富次郎
独立行政法人森林総合研究所 企画部放射性物質影響評価監	小林 政広
福島県農業総合センター 生産環境部 環境・作物栄養科	佐藤 睦人
福島県農業総合センター 生産環境部 環境・作物栄養科	齋藤 隆
農研機構 東北農業研究センター 福島研究拠点 農業放射線研究センター	信濃 卓郎
農研機構 東北農業研究センター 福島研究拠点 農業放射線研究センター	申 文浩
福島大学 環境放射能研究所	塚田 祥文
独立行政法人森林総合研究所 水土保持研究領域	坪山 良夫
福島大学 環境放射能研究所	難波 謙二
福島大学 うつくしまふくしま未来支援センター	野川 憲夫
国立環境研究所 地域環境研究センター 土壌環境研究室	林 誠二
東京大学 生産技術研究所(現、福島県立医科大学)	村上 道夫
新潟大学 農学部	吉川 夏樹
スリーエム株 ジャパン株式会社	山口 裕顕
日本環境測定分析協会 放射能測定分析技術研究会	吉田 幸弘

オブザーバー:環境省、農水省、原子力規制庁、福島県、IAEA等

水中の放射性Csのモニタリング技術資料検討委員会(2015),環境放射能モニタリングのための水中の放射性セシウムの前処理法・分析法

技術資料目次

第1章 はじめに

第2章 水中の放射性セシウムの存在形態と濃度レベル(既往文献レビュー)

(国立環境研究所 辻英樹、産業技術総合研究所 保高徹生)

第3章 水中の溶存態放射性セシウムのモニタリング手法

3.1. 概論(産業技術総合研究所 保高徹生)

3.2. 蒸発乾固法

3.2.1. 蒸発乾固法1(日本分析センター 北村清司)

3.2.2. 蒸発乾固法2(農業環境技術研究所 江口定夫、平野七恵)

3.3. 蒸発濃縮法(農研機構 東北農業研究センター 福島研究拠点 申 文浩)

3.4. リンモリブデン酸アンモニウム(AMP)法(放射線医学総合研究所 青野辰雄)

3.5. 固相ディスク抽出法(福島大学 塚田祥文、スリーエム ジャパン株式会社 山口裕顕)

3.6. プルシアンブルー(PB)フィルターカートリッジ法(産業技術総合研究所 保高徹生)

3.7. イオン交換樹脂法(筑波大学 末木啓介)

第4章 水中の懸濁態放射性セシウムの回収およびモニタリング手法

4.1. 概論(産業技術総合研究所 保高徹生)

4.2. ろ過法(農研機構 東北農業研究センター 福島研究拠点 申 文浩)

4.3. カートリッジフィルター法(産業技術総合研究所 保高徹生)

4.4. クロスフローフィルター法(産業技術総合研究所 南公隆・川本徹)

4.5. 多段式フィルター法(福島大学 難波謙二、筑波大学 恩田裕一)

4.6. 連続遠心分離法(福島大学 難波謙二、筑波大学 恩田裕一)

4.7. 浮遊砂サンプラー法(東京大学生産技術研究所(現:福島県立医科大学) 村上道夫)

第5章 水中の放射性セシウムのモニタリング手法の精度評価試験

(産業技術総合研究所 保高徹生、農村工学研究所 宮津進)

第6章 終わりに

- 1. 手法概要
- 2. 溶存態放射性セシウムの回収率
- 3. 資機材
- 4. 濃縮手順
- 5. 分析方法
- 6. 注意点
- 7. 参考資料・文献

例：蒸発乾固法2(農環研：江口氏・平野氏)

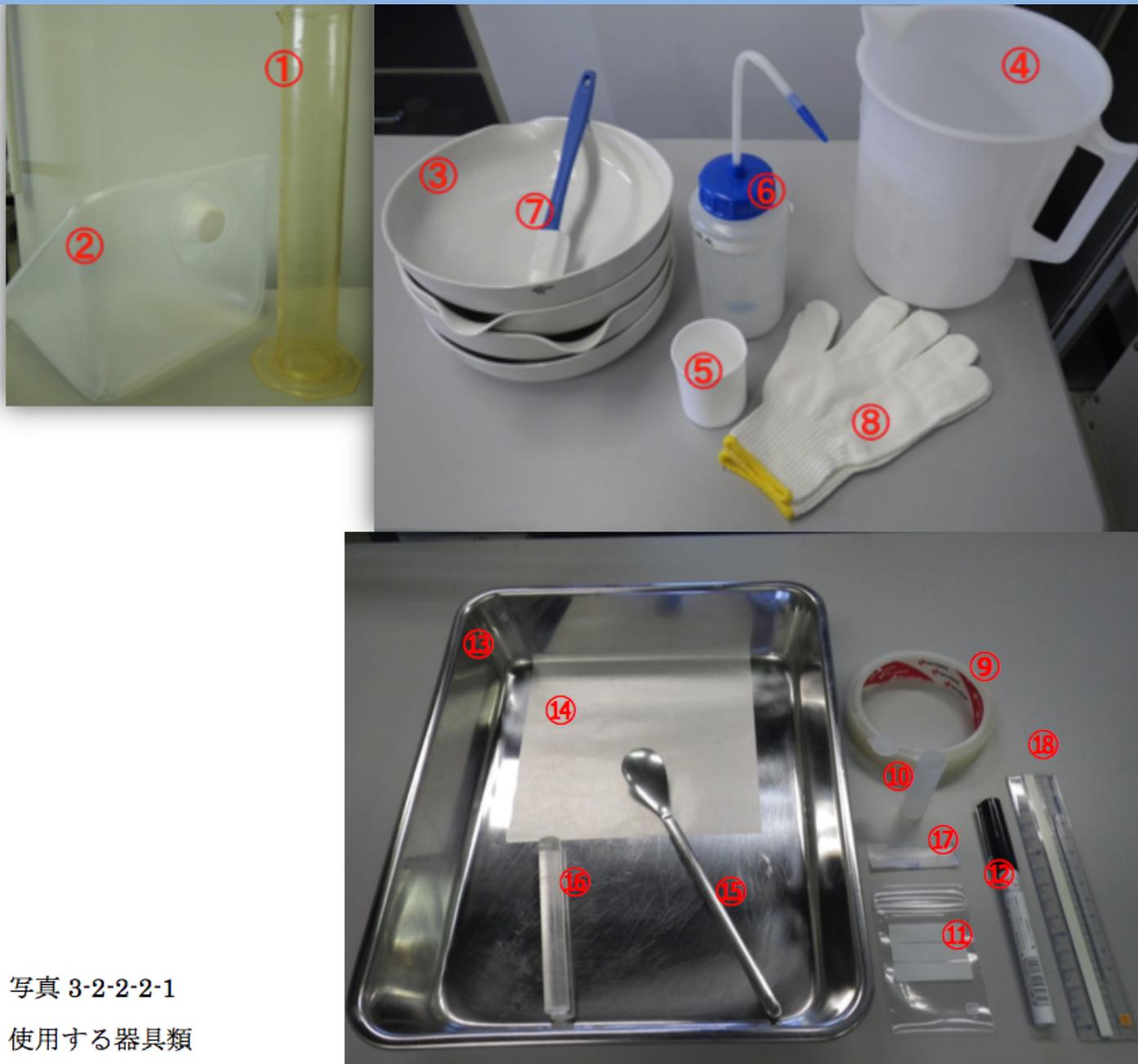


写真 3-2-2-1
使用する器具類

例：蒸発乾固法2（農環研：江口氏・平野氏）



写真3-2-2-2 試料液を静かに注ぐ



写真3-2-2-3 ドラフトチャンバー内のホットプレート上で蒸発濃縮する



写真3-2-2-4 内壁を試料液で濡らしながらヘラで良くこすり、付着物を試料液中に入れる



写真3-2-2-5 試料液量が少なくなったら、一つの蒸発皿に試料液を集める

例：蒸発乾固法2（農環研：江口氏・平野氏）



写真3-2-2-2-6 空になった蒸発皿に超純水を入れて加熱し、洗浄ビンの超純水とヘラで内壁を十分に良くこすり、付着物の取り残しができるだけ無いようにする



写真3-2-2-2-7 さらに少なくなった試料液をすべてテフロンビーカーに集める

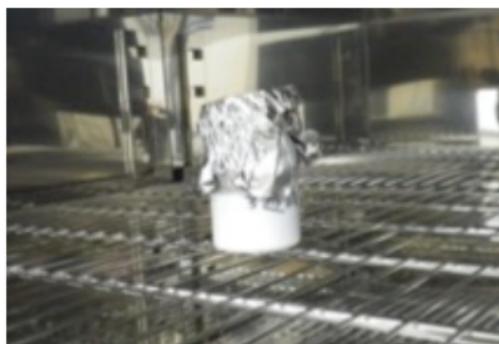


写真3-2-2-2-8 テフロンビーカーにアルミホイルで軽くフタをして、70℃の無風オーブン内で数日間以上乾燥させる

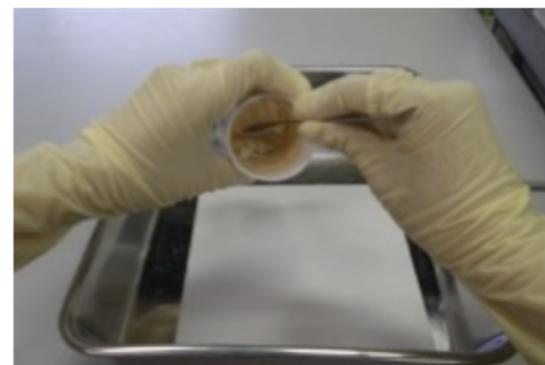


写真3-2-2-2-9 ステンレスパットの中に薬包紙を敷き、テフロンビーカー内の乾固物を掻き出す

例：蒸発乾固法2（農環研：江口氏・平野氏）



写真 3-2-2-2-10 プラスチック棒で押しながら、
乾固物をサンプルチューブに均質に詰める



写真 3-2-2-2-11 サンプルチューブ内の乾固物の重
さと充填高さを測定する

例：蒸発濃縮法2(東北農研：申氏)



写真 3-3-3-3 2L ビーカー3 つで加熱



写真 3-3-3-4 手で触れる程度の温度



写真 3-3-3-5 試料の追加



写真 3-3-3-6 ビーカー1 つにまとめる

例：蒸発濃縮法2(東北農研：申氏)

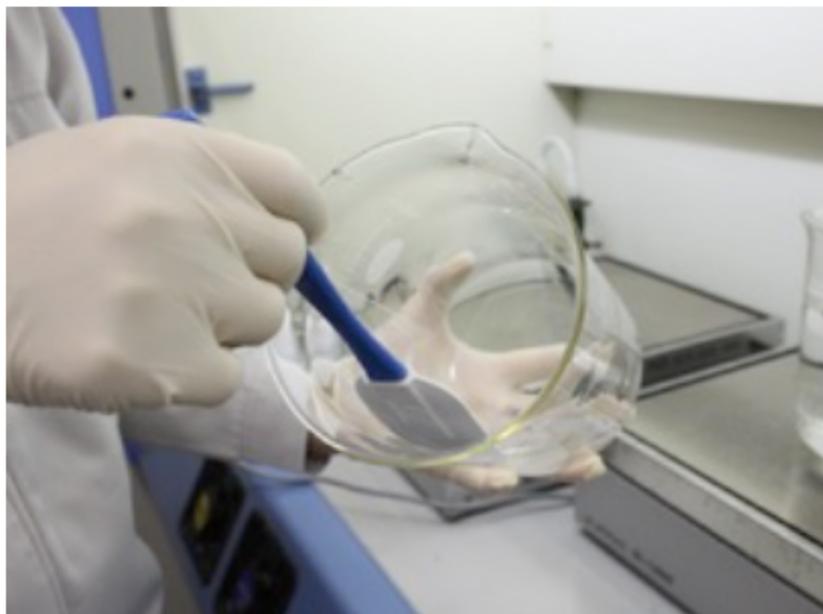


写真 3-3-3-7 シリコン製ヘラで壁面をこする

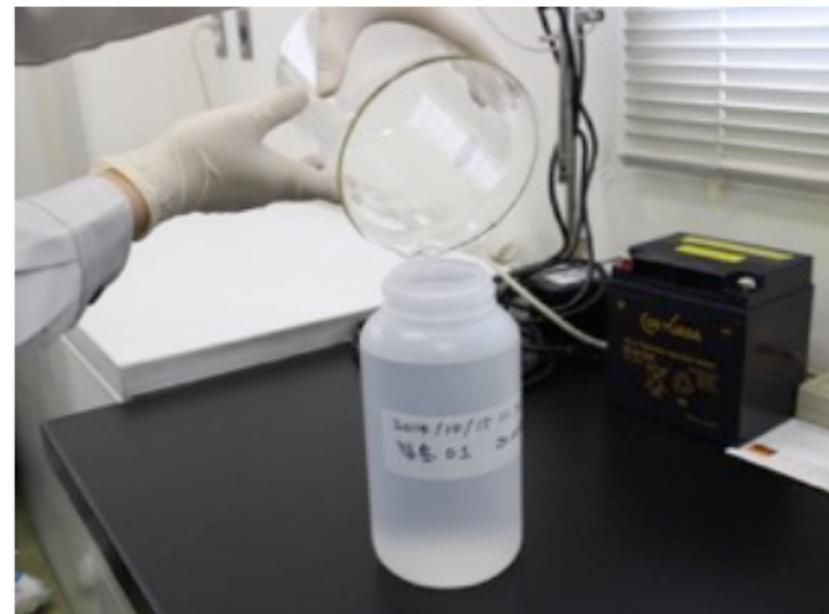


写真 3-3-3-8 ポリ容器に移す

例：AMP法（放医研：青野氏）



写真 3-4-4-1 ろ過操作



写真 3-4-4-2 攪拌操作
(蓋なし)



写真 3-4-4-3 攪拌操作
(蓋あり)



写真 3-4-4-4 沈殿静置



写真 3-4-4-5 ろ過操作



写真 3-4-4-6 乾燥



写真 3-4-4-7 測定試料の調整

例：固相ディスク抽出法（福島大：塚田氏、3M：山口氏）



写真 3-5-3-1 加圧通水装置



写真 3-5-3-2 懸濁態ろ過用ディスクと固相ディスクのセット



例：PBフィルターカートリッジ法（産総研：保高）

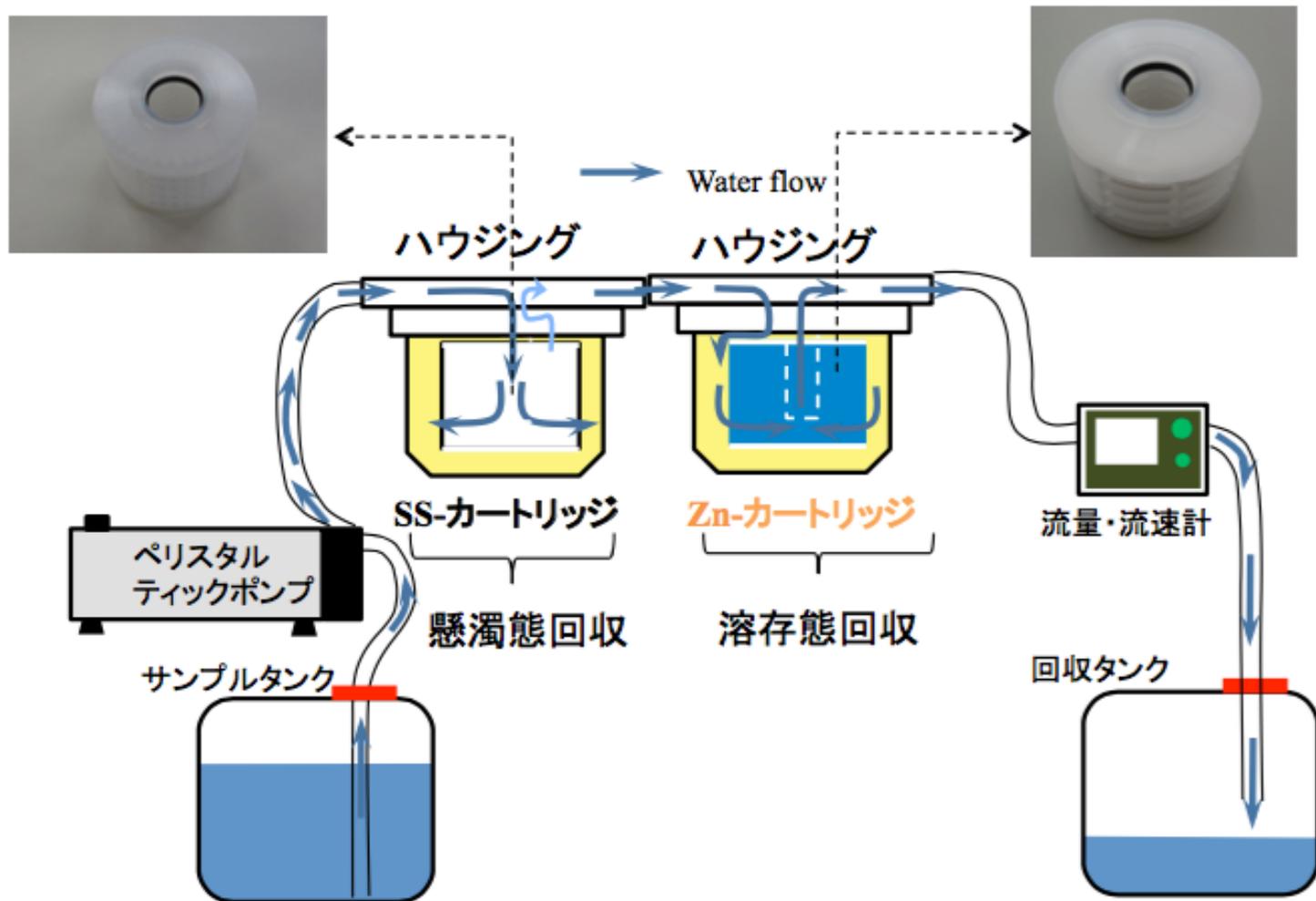


図 3-6-3-1 本方法に関わる資機材と接続方法 1),2),4)

例：イオン交換樹脂法（筑波大・末木氏）



写真 3-7-1-1 Na 型陽イオン交換樹脂

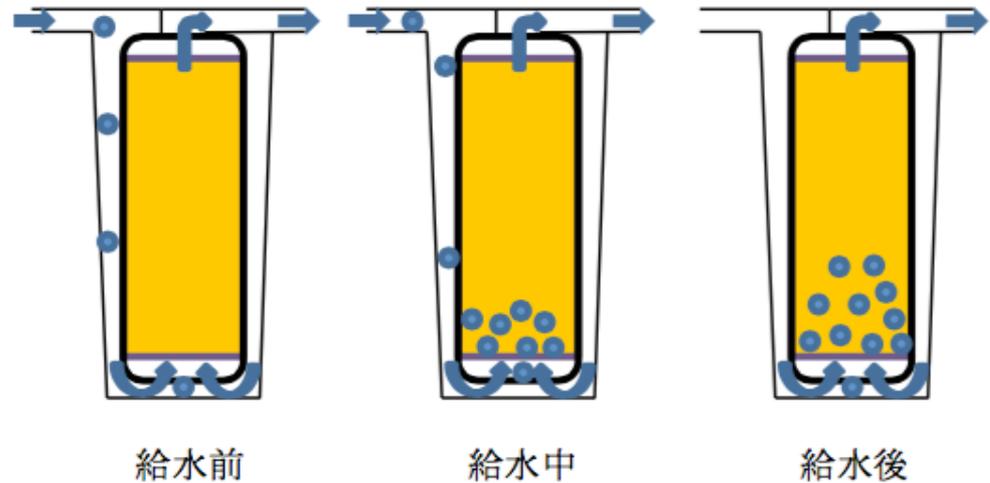


図 3-7-1-1 カートリッジ内の放射性セシウム回収の概念図

迅速モニタリング法の開発と実用化・技術普及



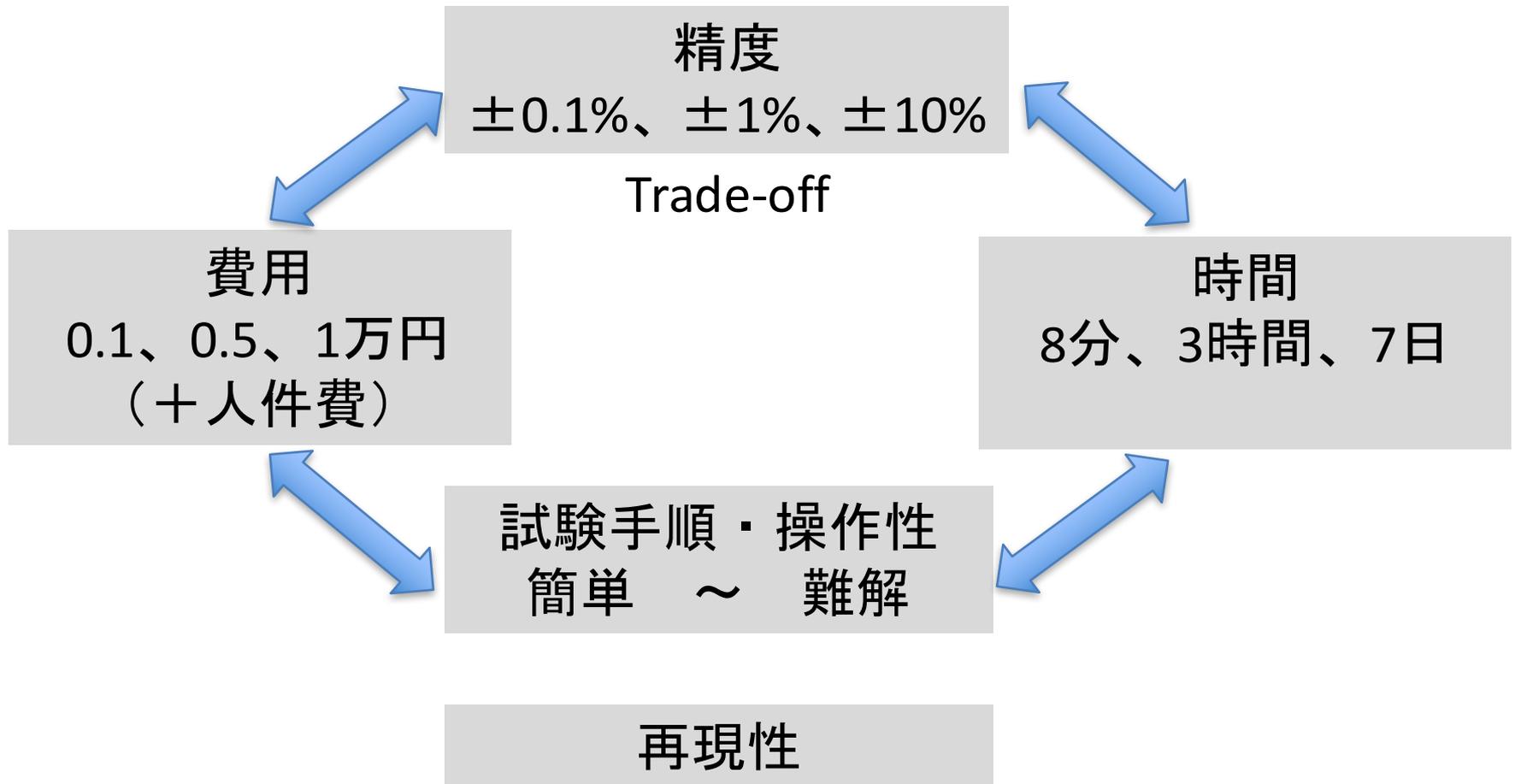
共同開発者

- ・産総研 川本氏、南氏、高橋氏、
- ・日本バイリーン 今藤氏
- ・国環研 辻氏
- ・農工研 宮津氏
- ・福島県農業総合センター 佐藤氏、鈴木氏、矢吹氏
他、多数の方の協力により研究を推進

JST先端計測プロジェクト、科研費26241023等のサポートを得て研究を推進しています。

モニタリング・分析で重要なことは？

モニタリングで重要なこと

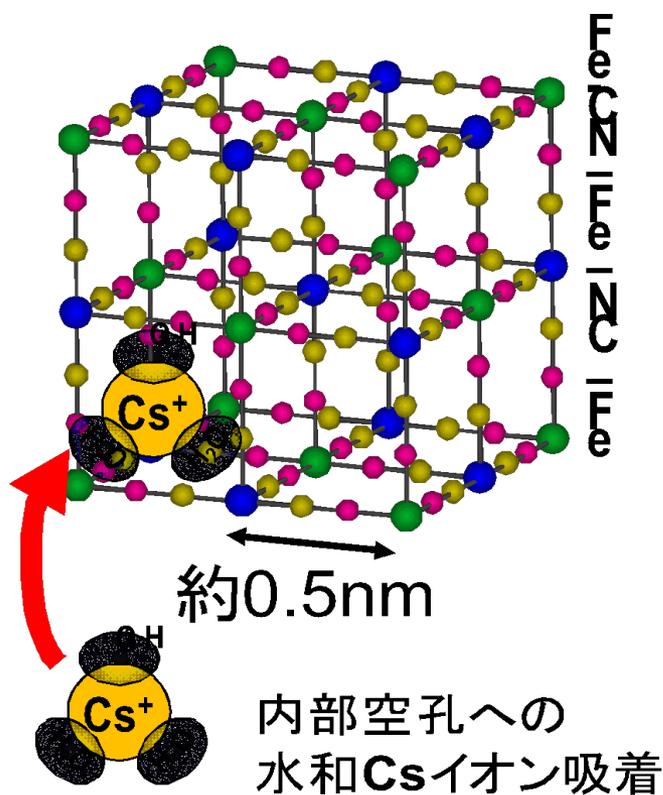


どれを重要視しますか？
行政、研究者、民間、

初期のプルシアンブルーのモニタリングディスク



プルシアンブルー (Prussian Blue)



代表的材料：プルシアンブルー (PB, $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_x$)

- 1704年に合成、顔料としての長い歴史

Csイオンの吸着機構

- 内部に空孔を有し、アルカリイオン、特にCsイオンを選択的に吸着

組成制御による多様な置換体

- $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ など、多彩な金属置換などの組成制御により、吸着特性等をコントロールできる

安全性

- チェルノブイリ事故時に大量に利用。安全との認識
- 水分散性ナノ粒子のマウス毒性検査実施済
- 毒劇物法該当せず。ただし、水質汚濁防止法における排出基準抵触、環境への排出には注意が必要
- プルシアンブルーはアルカリ下で分解するので注意

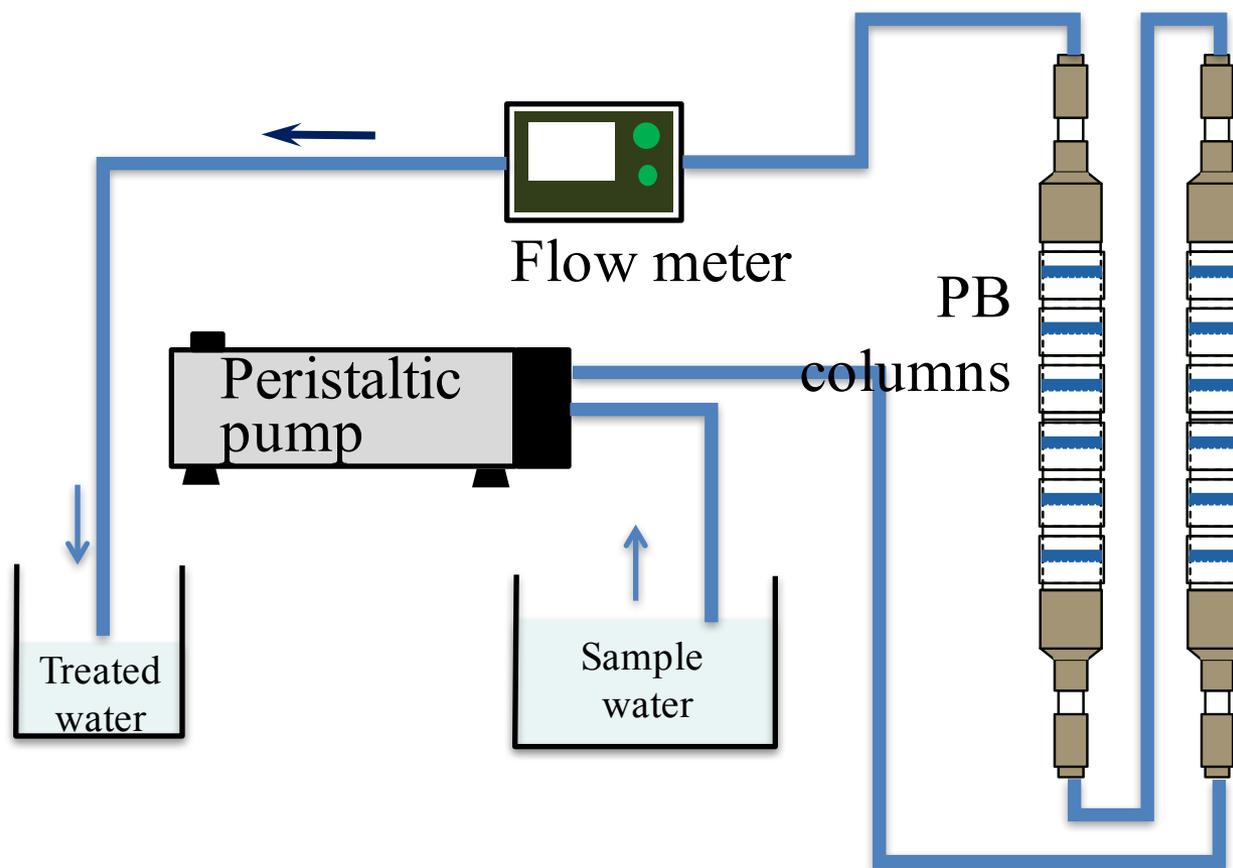
水に溶解したイオンの吸着が基本

図等：川本(2012)

初期のプルシアンブルーのモニタリング カラム



初期のプルシアンブルーのモニタリングシステム



84枚で95%以上回収

課題

- 準備が大変
- SS除去が大変



結果

Over 95% of Dissolved r-Cs was recovered using 12 column

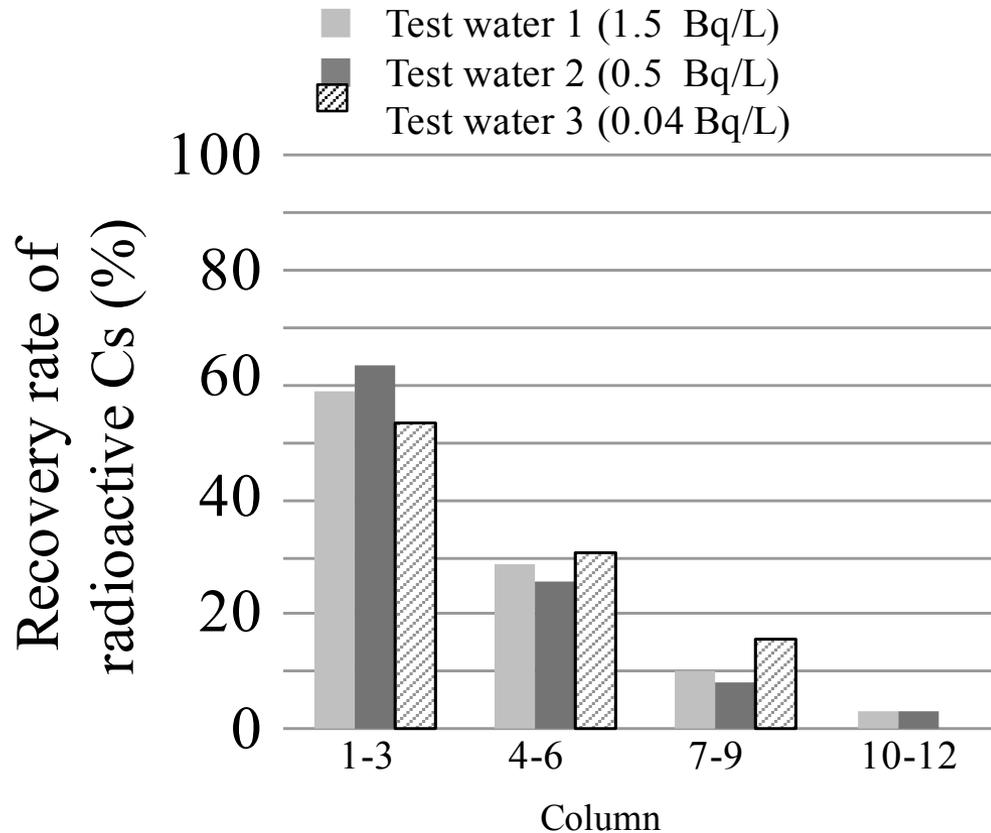


Figure 6. Recovery rates of radiocesium for each column of PB-impregnated nonwoven fabric for test water 1, 2 and 3. The recovery rate of test water 1 was average value of four experiments. The original water sample concentration was set equal to 100%.

新型のプルシアンブルーのモニタリングディスク



懸濁物質捕捉用カートリッジ



溶存態Cs捕捉用カートリッジ

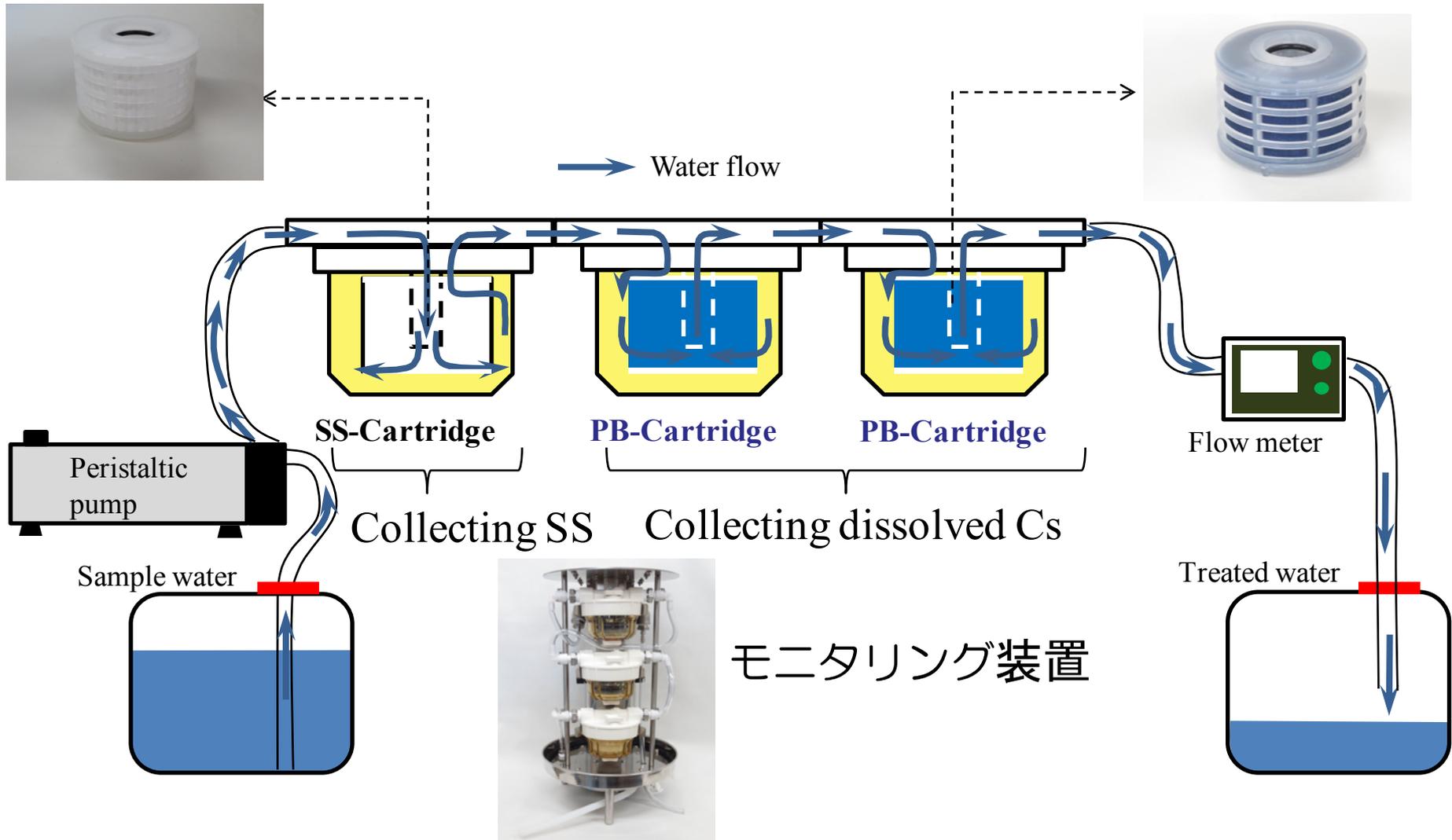
新型のPB不織布の開発



薄い不織布を使用し、
固着剤等を工夫

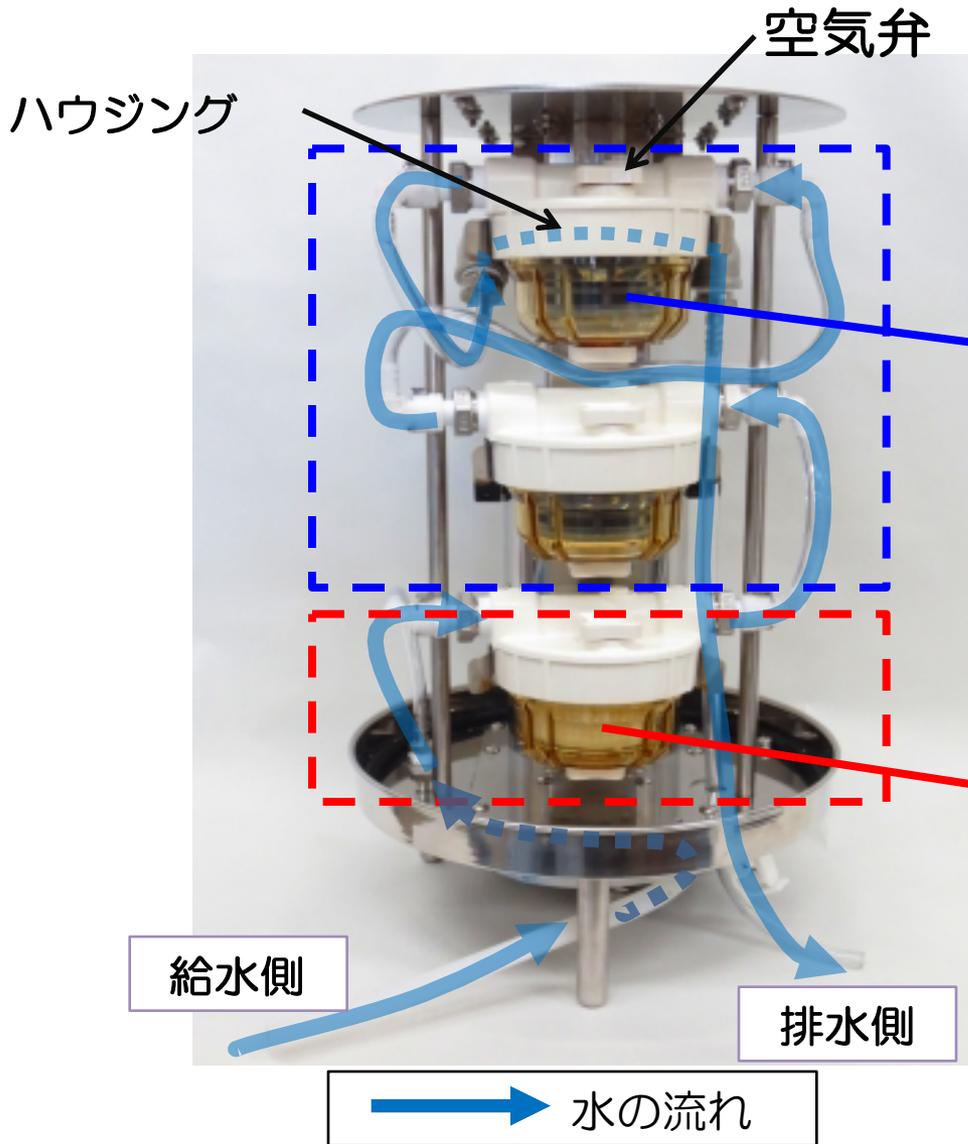
カートリッジへの加工

モニタリングシステム概要



20~100 Lを通水して、水中の放射性セシウムを濃縮

「迅速くん」 外観（正面）



② 溶存態セシウムの回収

プルシアンブルー (PB) 担持
不織布カートリッジ

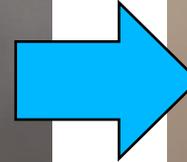
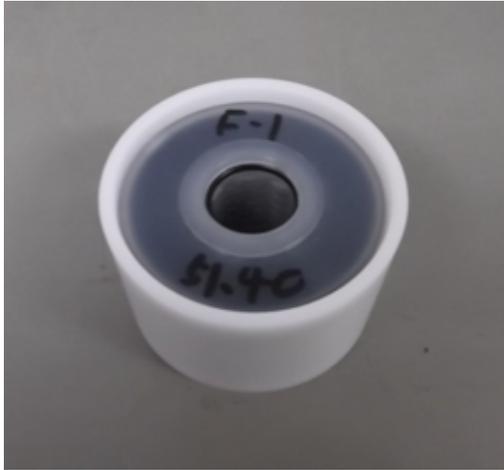


① 懸濁物質の回収

懸濁物質 (SS) 捕捉用
不織布カートリッジ



分析方法



専用容器にカートリッジを入れて、直接測定

水中濃度 (Bq/L)

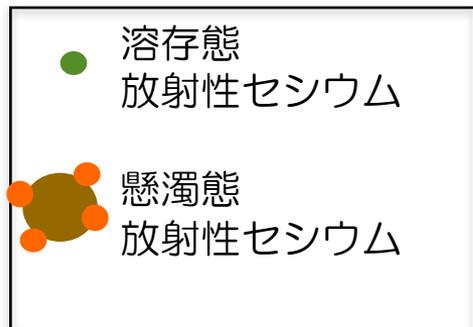
= 分析結果 (Bq/kg) × 補正係数* × 重量 (kg) / 通水量 (L)

補正係数算定方法

- ^{137}Cs 濃度既知の含有水を通水することで、 ^{137}Cs 含有量 4 Bq~20 Bqの標準カートリッジを作成し、そのカートリッジの分析結果と比較
- 同一形状の標準線源 (^{137}Cs 含有量263 Bq) を作成 (日本アイソトープ協会)

*補正係数は、通水速度等により異なる定数を使用。

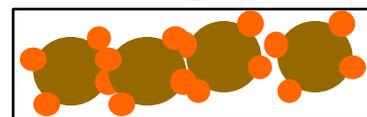
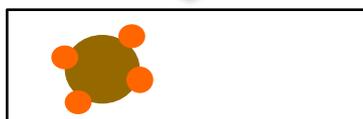
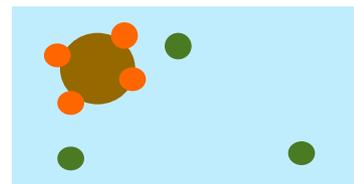
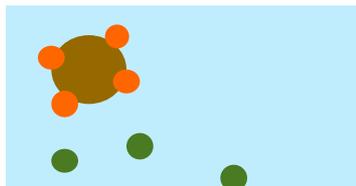
測定の原理



環境水

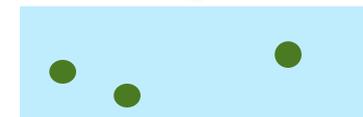
濃縮開始

濃縮終了時



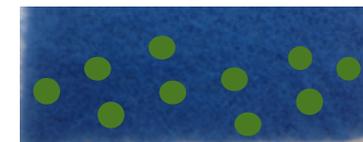
→ 分析

SS捕集不織布
カートリッジ



→ 分析

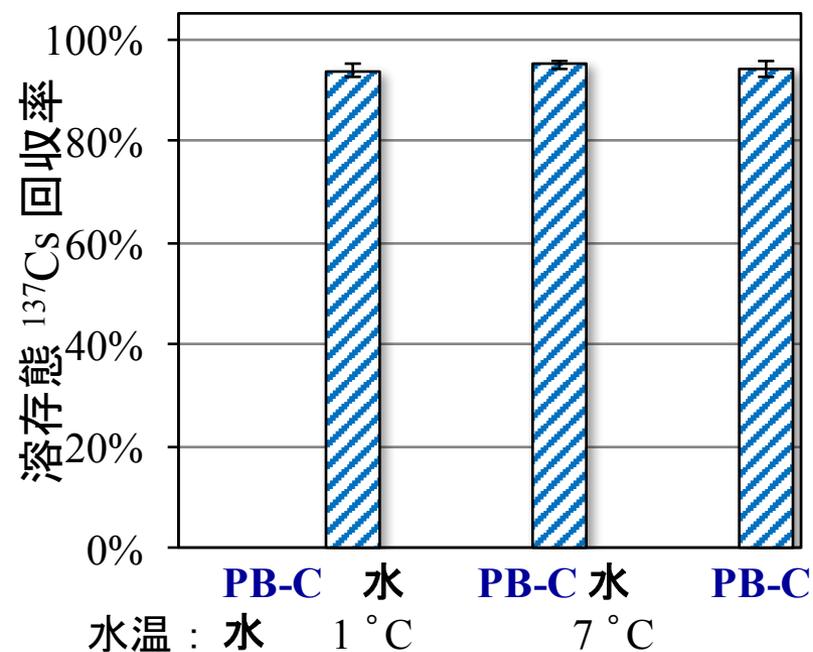
PB担持不織布
カートリッジ



PBカートリッジ(PB-C)の溶存態放射性Cs回収性能

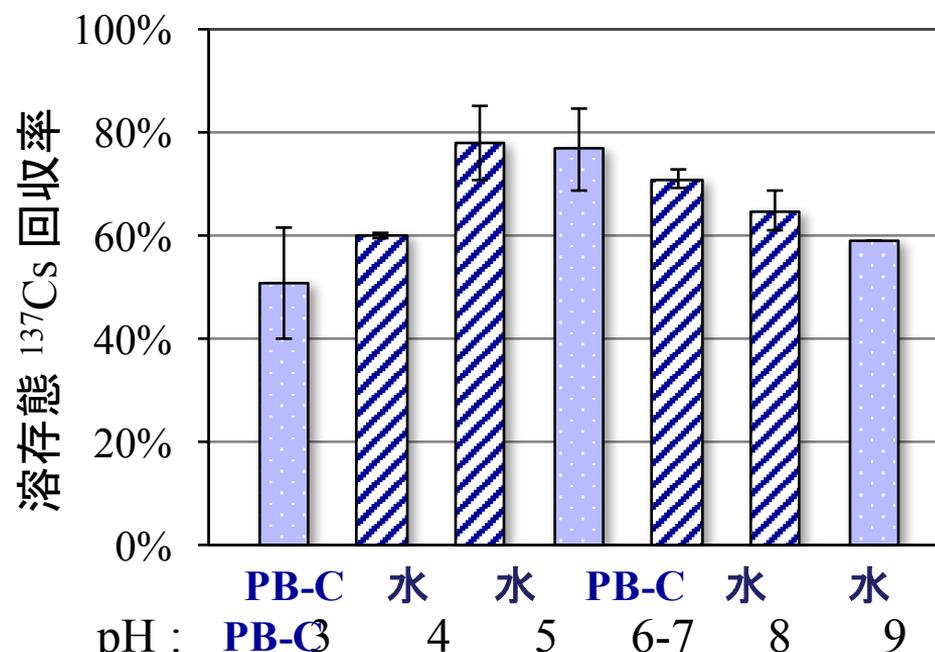


水温と溶存態¹³⁷Cs回収率



溶存態¹³⁷Cs回収率は**温度に関係なく**
1個：**73~80%**
2個：**92~99%**

pHと溶存態¹³⁷Cs回収率

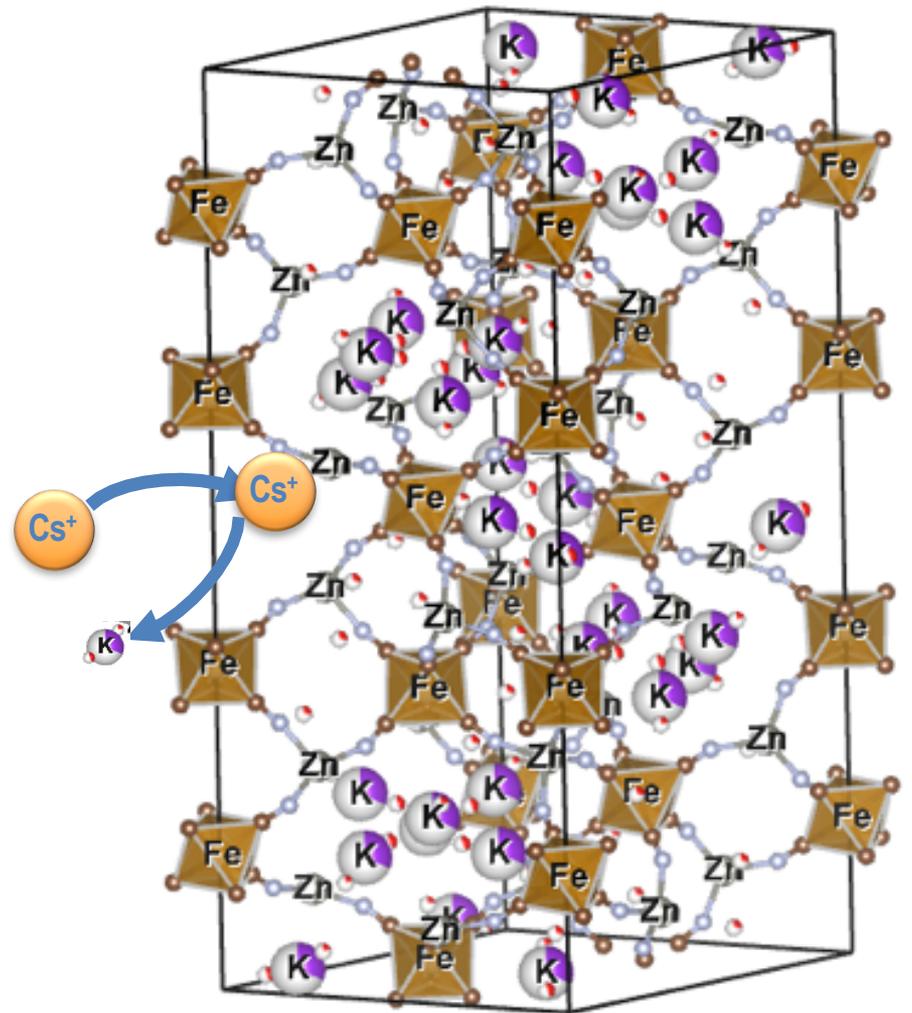
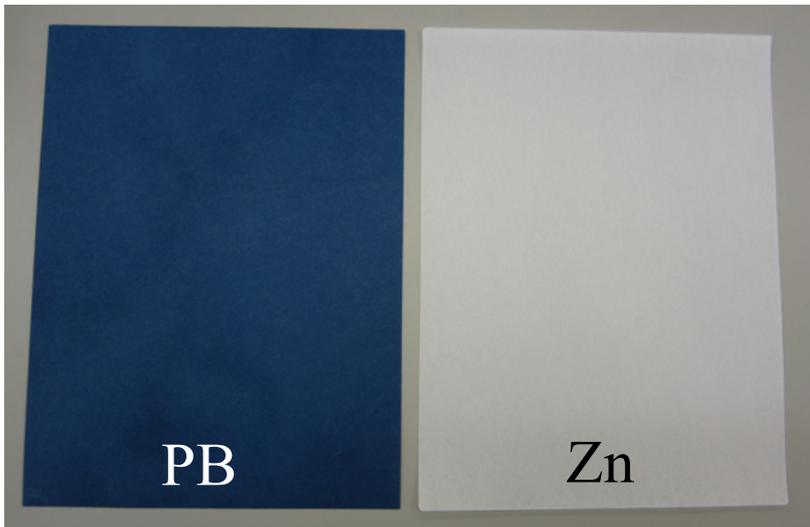


• 溶存態¹³⁷Cs回収率は**5~7でピーク(77~78%)**
• 酸性・アルカリ性が強いと
回収率が**50%程度**まで低下

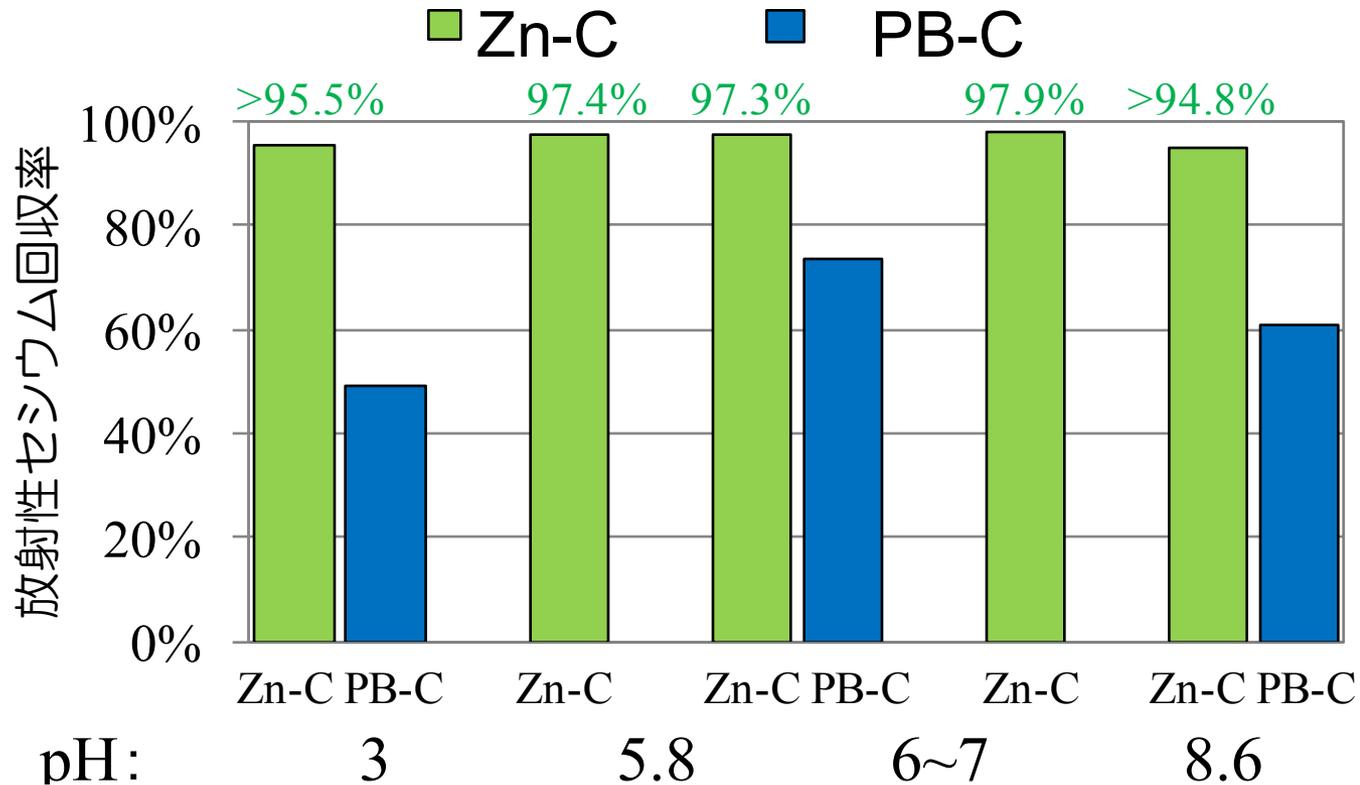
(いずれも ¹³⁷Cs濃度：5 Bq/L、流量：2.5 L/min、通水量：20 Lで実施)

Tsuji et al. (2014)より引用

新型の吸着材の開発：亜鉛置換体PB不織布

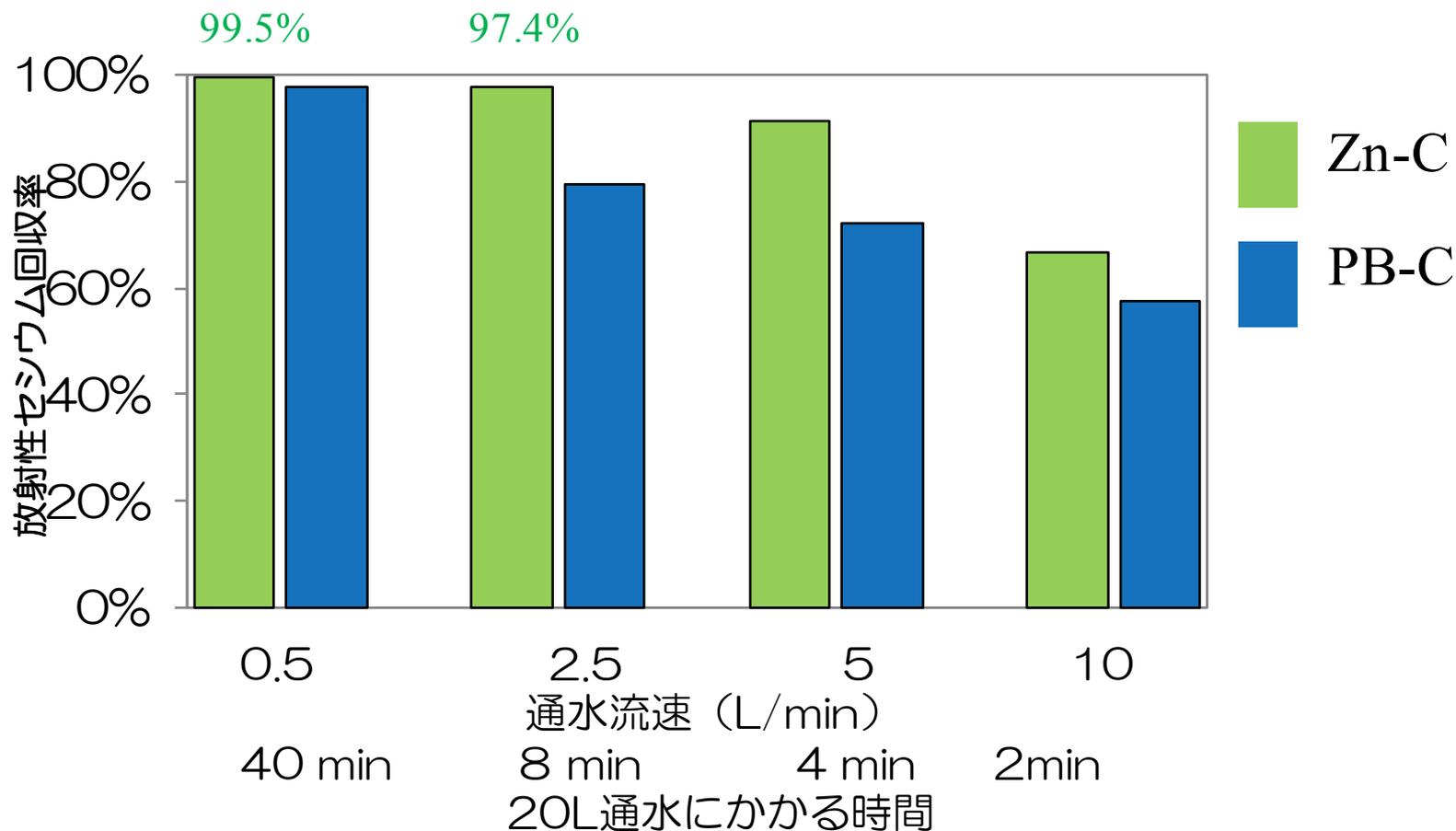


Zn-Cの性能(pH)



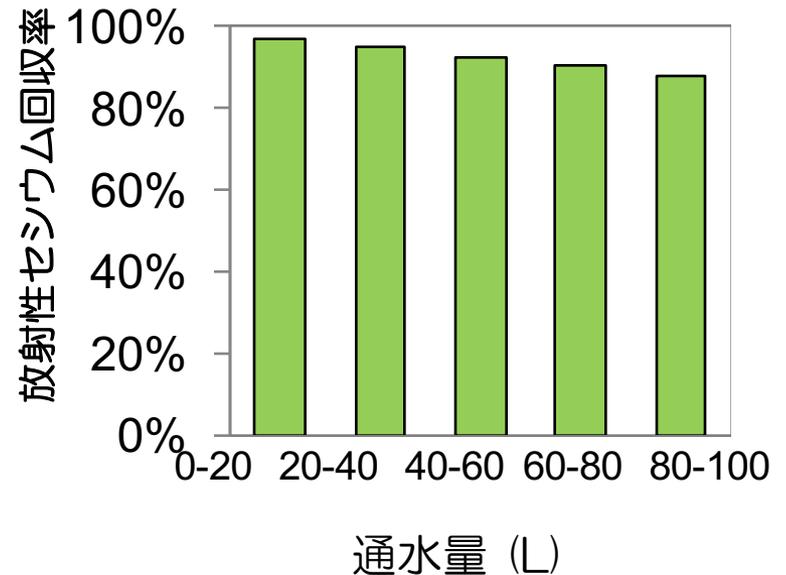
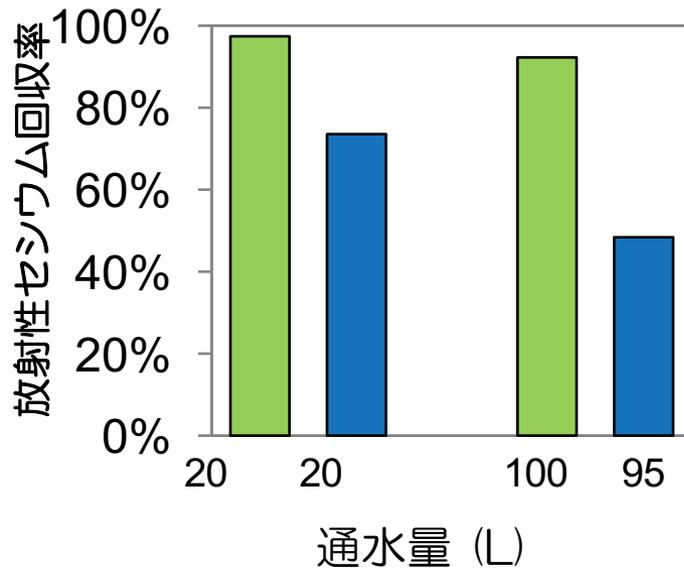
放射性セシウム回収率のpH依存性。(流量2.5 L/min, 処理水量20 L)
PB-Cは、酸性および塩基性条件で回収率が低下したが、Zn-Cはほとんど変化せず、Zn-CはpH3・10においても**94.8%以上の高い回収率を確保**

Zn-Cの性能(流量)



*回収率は、処理水中の放射性セシウムが不検出の検体は可能最低回収率 (>97.8%であれば97.8%) を用いて算定。
(4個中3個のZn-C処理水で放射性セシウム不検出。そのため、Zn-C 2.5 L/min処理での平均回収率は97.5%以上。)
**PB-C・2.5L/minでの回収率はロットによる差があるため、回収率の最大値・最小値をエラーバーの端点で表現した。

通水量に関する影響



Zn-C PB-C

- 通水量の増大とともに、放射性セシウムの回収率は低下する。
- 回収率の低下はZn-Cの方が少なく、100L通水時でも90%以上の回収率を確保

精度評価・標準化

本研究の推進にあたり、水中の放射性Csのモニタリング技術資料検討委員会(2015)の皆様、特に東北農研の信濃様、申様および東北農研のスタッフの皆様に多数のご協力を頂きました。ありがとうございます。

体制

水中の放射性Csのモニタリング技術資料検討委員会

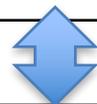
委員長: 恩田祐一(筑波大)

事務局: 保高徹生、宮津進、川本徹、南公隆(産総研)

メンバー: 24 (18 機関)

オブザーバー: 11 (省庁等)

開催日: 2014.7、2014.9、2015.、2015.9



水中の放射性Cs・・・研究会

研究会開催: 4回

シンポジウム: 1回

技術資料作成WG

執筆: 14人

2015.9公開

精度評価試験WG

17 機関

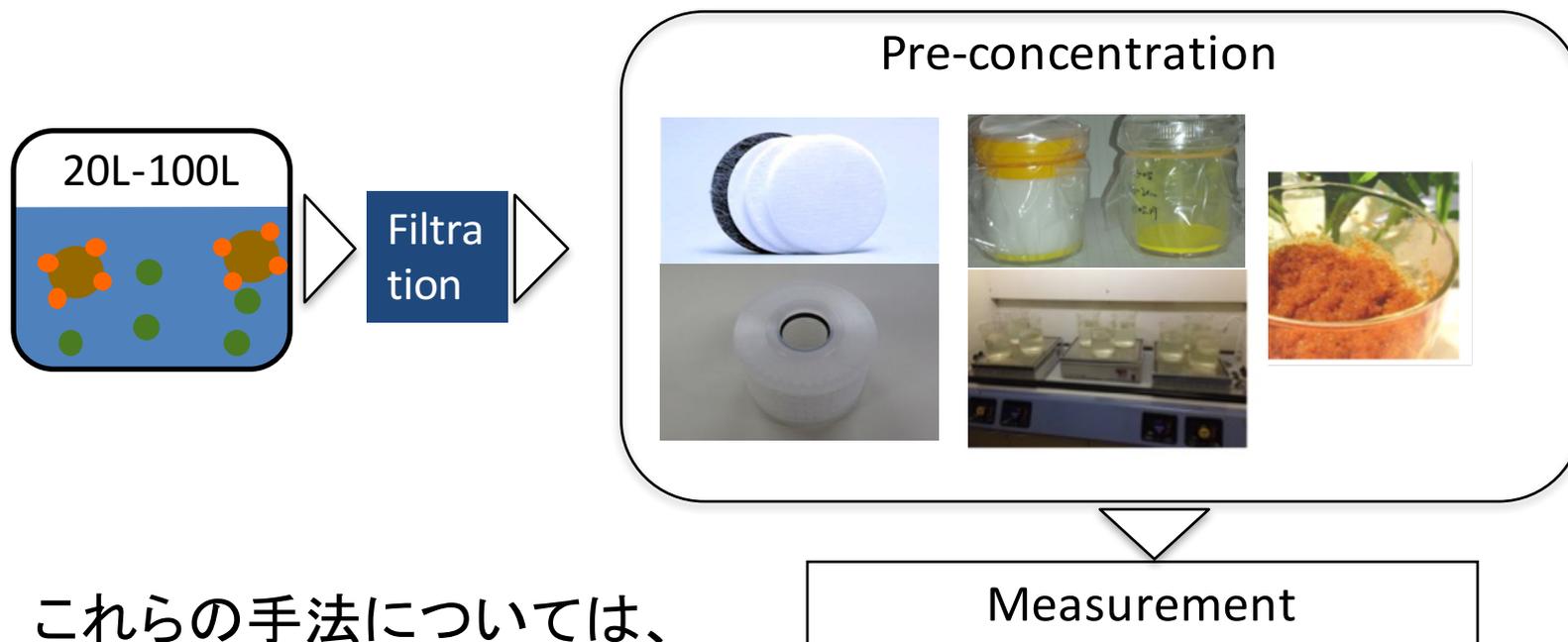
5 サンプル実施

1回目 2014.8

2回目 2014.11

精度評価試験

水中の低濃度の溶存態放射性セシウム(Cs)のモニタリング技術は様々な方法があり、その濃縮理論もその手法も多様である。



これらの手法については、共通試料を用いた測定精度確認等は実施されておらず、手法の相互比較がされていない、という課題があった。また同一手法の中でも、手順が異なるケースが有り、それらによる影響があるのか、という課題もあった。

多機関・多方法による精度評価試験の実施

■ 参画機関（17機関）

福島大、筑波大、新潟大、東京大、放医研、
東北農研、農環研、国環研、産総研、
国立保健医療科学院、農村工学研究所、
福島県農業総合センター、JAEA/ 東京都市大学、
スリーエム ジャパン、環境管理センター、
IAEA

■ 試験方法

- ・5種類の濃縮方法
- ・ $0.45\mu\text{m}$ と $0.025\mu\text{m}$ の比較
- ・蒸発濃縮法の酸影響

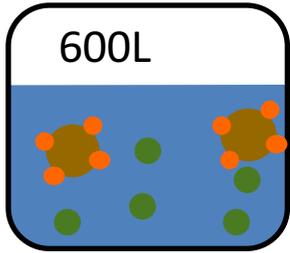


試料

試験名	第1回精度評価試験		第2回精度評価試験		
試験実施時期	2014年8月～11月		2014年11月～2015年2月		
サンプル名	Sample 1-1	Sample 1-2	Sample 2-1	Sample 2-2	Sample 2-3
対象水	イオン交換水	イオン交換水	ため池水	河川水	河川水
$^{137}\text{Cs}^*$ Bq/L	1	0.01	0.098	0.056	0.292
試験数	20	21	21	20	21
蒸発濃縮・乾固法	7	8	9	9	10
AMP法	3	3	4	4	4
固相ディスク抽出法	5	5	3	3	1
PB-FC法	4	4	4	3	5
イオン交換樹脂法	1	1	1	1	1

サンプルの準備

Sampling



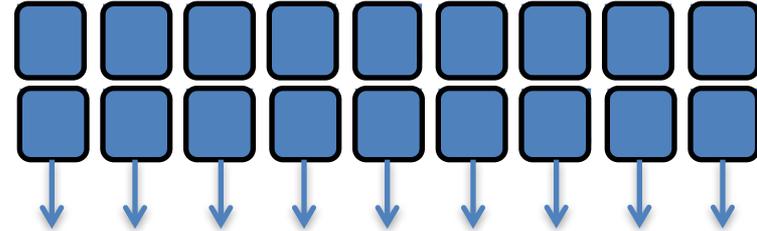
In situ filtration (1 μm)



Lab filtration (0.45 μm)



Packing water to 20L tank



Deliver for each institutes



Pre-concentration



Measurement

統計解析手法

統計解析には、Z値を用いた。

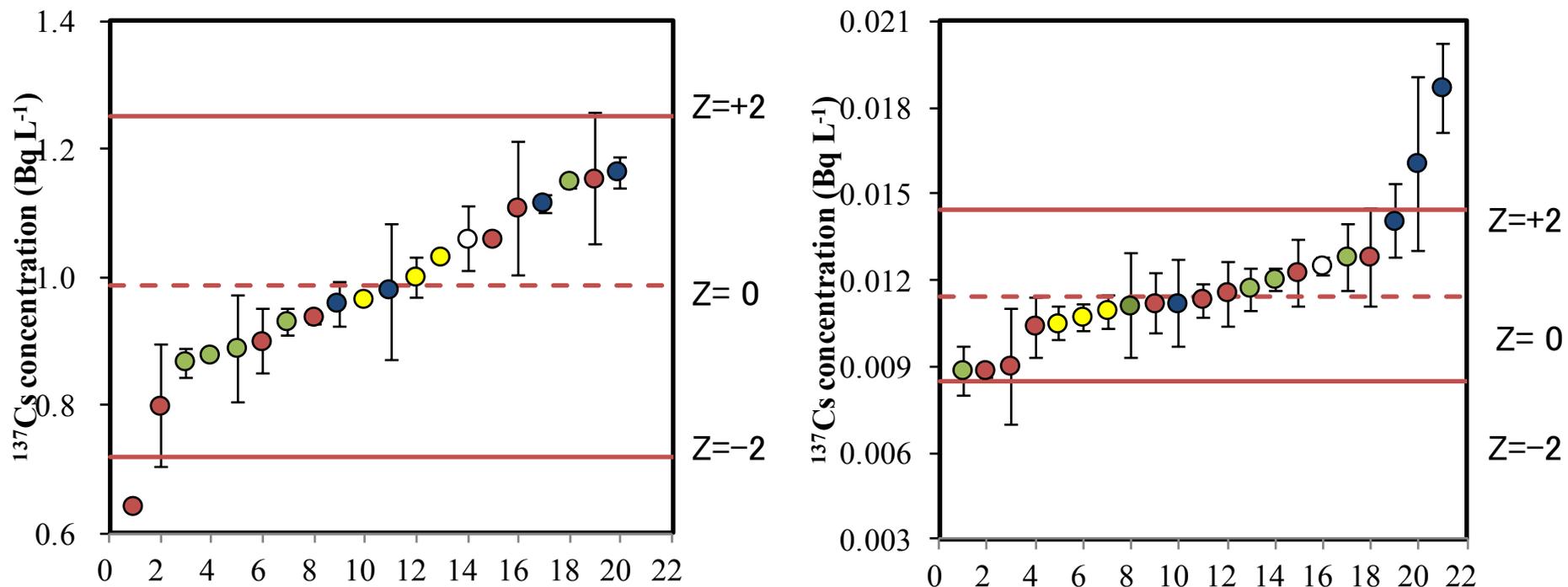
Z値はJIS Z 8405に従い、以下の方法で推定した。

$$Z = \frac{x_i - X}{\sigma}$$

Where x_i is concentration of sample i , X is an median value of corrected concentration, and σ is a standard deviation of corrected concentration.

$ Z \leq 2$: satisfactory
$2 < Z \leq 3$: doubtful
$ Z > 3$: unsatisfactory

結果1: イオン交換水: Z-score of ^{137}Cs , Sample1-1 and 1-2



- Evaporative Concentration
- AMP-Co-precipitation
- Ion-exchange concentration
- Zn-PB impregnated filter cartridge
- Solid-phase extraction disk

The results of proficiency tests are good agreement.
IAEA, JCAC and AIST permitted us to open their result.

まとめ

1. 福島県内の水中の溶存態放射性セシウム濃度は1-100 mBq/Lと低濃度である。
2. 低濃度の水中の溶存態放射性セシウムを測定するためには、①長時間測定、②セシウムの濃縮、をする必要がある。
3. 水中のセシウムの濃縮法は、①蒸発濃縮・乾固法、②AMP法、③固相抽出法、④PBフィルターカートリッジ法、⑤イオン交換法がある。③～⑤は、2011年以降に、主に日本で開発・実用化された方法である。
4. 濃縮方法は、各方法で精度、コスト、時間、操作性等が異なり、各方法で特徴がある。
5. 一方、①～⑤の精度評価試験を実施した結果、どの手法も測定に耐えうる十分な精度を確保できていた。
6. これらのどの手法を採用するかは、目的に応じて、ユーザーが判断するべきである。その判断には、2015年に発行された「環境放射能モニタリングのための水中の放射性セシウムの前処理法・分析法」などを参考にすることも可能である。