

# バビントン型ネブライザーを用いた ICP-MS 法 による土壤中プルトリウム239の分析 — ICP-MS 法による $^{239}\text{Pu}$ と $^{240}\text{Pu}$ の定量 —

葉茸 久尚・殿内 重政

Keywords: ICP-MS 装置; プルトニウム239; プルトニウム240; バビントン型ネブライザー.

## 1 はじめに

プルトリウムは、核実験のほか、原子炉核燃料棒内でも生成され、核燃料リサイクルの観点から、使用済み核燃料中のプルトリウムを再利用することが検討されてきた。柏崎刈羽原子力発電所でもプルトリウムを含む混合酸化物燃料(MOX 燃料)を使用する予定があり、原子力発電所の影響を評価する上で、既に環境中に存在する過去の大気圏内核実験降下物起源のプルトリウムについて、その濃度分布状況を把握しておく必要が生じた。

また、核実験起源と原子炉起源では  $^{239}\text{Pu}$  と  $^{240}\text{Pu}$  の生成比が異なることがこれまでに報告されており、この比からプルトリウムの生成起源を同定することが可能とされてきた<sup>1)</sup>。しかし、従来の  $\alpha$ 線スペクトロメトリーでは、この比を求めることができず、 $^{239}\text{Pu}$  と  $^{240}\text{Pu}$  の分別測定が課題となった。

平成7年度から、誘導結合プラズマ質量分析装置(以下「ICP-MS 装置」という。)によるプルトリウムの高感度分析法について検討を開始し、平成9年度には検出器への試料導入として同軸型ネブライザーを用い柏崎刈羽原子力発電所周辺で採取した土壌及び海底土に含まれるプルトリウム放射能濃度及び放射能比  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  を求めることができた。その結果、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  の放射能比は、いずれも核実験起源の0.669に近い値であった<sup>2)</sup>。

しかし、同軸型ネブライザーの場合、ICP-MS 装置への試料導入時における試料の霧化の割合が各試料の粘性の違いにより異なり、測定試料間で試料導入効率が異なることに起因した測定感度の変動が生じた。特に、標準試料と測定試料との間には、この測定感度の違いが顕著に現れ、通常 ICP-MS による定量法で感度補正として採用されている内部標準法だけでは補正することが困難であった。

前回の報告では感度補正を考慮してプルトリウム定量法として内部標準法と標準添加法を組み合わせた方法を採用したが、定量するためには添加する標準試料量を変え数点以上の測定が必要となることから、測定時間が長くなり、試料調製も煩雑であるなどの問題点があった<sup>2)</sup>。そこで、プルトリウム定量に各測定試料の粘性に影響を受けずに

ICP-MS 装置に均一に試料を導入できるバビントン型ネブライザーを用いることで、より簡便で迅速な定量法を検討した。この方法により原子力発電所周辺の柏崎市、西山町、刈羽村及び長岡市の神社の計12カ所で採取した土壌について、プルトリウム濃度を求め、 $\alpha$ 線スペクトロメトリーにより定量した結果と比較した。また、各試料の  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  放射能比を求めることにより、土壌に含まれるプルトリウムの起源を推定したので報告する。

## 2 方法

### 2.1 試料採取

#### 2.1.1 試料採取

##### 試料採取地点

試料採取は、客土されていないと思われる神社を選定した。採取地点を選定するにあたり、環境庁発行の都道府県別メッシュマップを参照した<sup>3)</sup>。今回の試料採取の範囲は、2次メッシュで柏崎刈羽原子力発電所の周囲10kmを含む5638-14, 5638-15, 5638-04及び5638-05の4枚分の地域とした。採取地点を選定する単位区画は、各2次メッシュを4分割した縦横約5kmのメッシュ(海域のみのメッシュを除く)とした。各单位区画内の試料採取地点数は、原則1地点としたが、人口密度を考慮し、柏崎市などの各市町村の中心部を含む単位区画では2地点とし、計12カ所の神社で土壌採取を行った。今回、採取を行った地点名を表1に示した。

#### 2.1.2 試料採取方法

土壌採取方法は科学技術庁マニュアルに準じた<sup>4)</sup>。土壌の採取には内径7.5cm、高さ5cm(容積:220cm<sup>3</sup>)の土壌採取器を使用した。1カ所での土壌採取量は土壌採取器9回分とし、計約2,000cm<sup>3</sup>の土壌を採取した。

採取期間は平成10年11月17日と11月24日の2日間で行った。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 前処理

土壌は、採取した全量について科学技術庁マニュアルに準じて前処理を行った。各採取土壌を110℃で24時間乾燥し、放冷後、2mmメッシュの篩にかけ、植物根及び石な

どの異物を取り除いた。最後にV型ブレンダーによる混合を行った。

2.2.2 プルトニウムの分離・精製と測定試料の調製  
土壤中に含まれるプルトニウムの分離及び精製は科学技術庁マニュアルの陰イオン交換法に準じた<sup>5)</sup>。

ICP-MS 法と  $\alpha$  線スペクトロメトリーで定量するため、同一試料から100 g ずつを分取し、化学分離を行った。

試料調製法は前回報告した方法を採用し、前処理で得られた土壌約100 g を用いた<sup>2, 6)</sup>。

なお、ICP-MS 法で定量を行う試料は、プルトニウム溶出液を蒸発乾固し、硝酸及び過酸化水素で加熱溶解後、蒸発乾固したものを硝酸(1+99)で溶解し、25ml のメスフラスコに入れ定容とした。ICP-MS 装置の時間経過に伴う感度変化の補正を行うため、測定試料に内部標準物質としてタリウムを10 $\mu$ g/l となるように加えた。

### 2.2.3 試薬及び標準試料

$\alpha$  線スペクトロメトリーにより定量する試料の調製には、和光純薬工業(株)製の精密分析用塩酸、硝酸及び過塩素酸を用いた。

ICP-MS 法により定量する場合、陰イオン交換カラムによるプルトニウム分画溶液の溶出までは、和光純薬工業(株)製の精密分析用塩酸、硝酸を用いた。溶出液の蒸発乾固後の試料調製には、関東化学工業(株)製の Ultra Pure (AA10) 硝酸及び過酸化水素を使用した。ICP-MS 法で使用する試薬の調製には、(株)ミリポア製の Milli-Q sp ICP-MS システムの超純水を使用した。

ICP-MS 装置の質量軸及び大まかな測定感度の調整に、SPEX 社製 CL-ICS-4 (ウラン、トリウム及びモンブデン各濃度10mg/l の混合標準溶液)を1 $\mu$ g/l に希釈した溶液を使用した。プルトニウムの測定感度をできるだけ上げるため、ICP-MS 装置の最終的な測定感度の調整には、<sup>239</sup>Pu の標準溶液(濃度890pg/l)を使用した。

なお、<sup>239</sup>Pu と <sup>240</sup>Pu の標準物質が入手できないため、ICP-MS 法におけるプルトニウムの検量線は、<sup>240</sup>Pu の標準試料で作成し、<sup>239</sup>Pu と <sup>240</sup>Pu の定量に用いた。

### 2.2.4 ICP-MS 装置及び測定条件

ICP-MS 装置は、横河アナリティカルシステムズ(株)製の HP 4500型 ICP-MS を使用した。

ICP-MS 装置の測定条件は、測定感度を上げるため、シールド板をトーチに装着し、RF パワーを1382W とした。ネブライザーは、試料溶液の粘性による影響と高塩濃度によるネブライザー先端の目詰まりを防止し、ICP-MS 装置への試料導入をできるだけ均一化するため、バビントン型ネブライザーを採用した。

試料導入量を決定するペリポンプ回転速度は、測定時間をできるだけ長くするため、0.05rps に設定し、1分間の試料導入量を0.17ml とした。

測定はプルトニウムの質量数である239, 240, 242と内部標準物質タリウムの質量数205の4質量数とした。積分時間は、質量数205は6秒、これ以外の3質量数は各180秒

とし、1試料あたりの測定時間は約30分とした。測定の再現性を確認するため、3回繰返し測定とし、その平均値を測定値とした<sup>6)</sup>。

なお、陰イオン交換法で調製した試料では、<sup>238</sup>U+<sup>1</sup>H のマトリクスによる質量数239への干渉がなく、<sup>239</sup>Pu の定量結果にほとんど影響しないことを確認しており、今回の試料測定では<sup>238</sup>U 測定を省略した。

### 2.2.5 $\alpha$ 線スペクトロメトリー

$\alpha$  線スペクトロメトリーは、CANBERRA 製 Si 半導体検出器(分解能19.1keV, 有効面積450mm<sup>2</sup>)を使用した。

1試料あたりの測定時間は300000秒(約3.5日)とした。

## 3 結 果

ICP-MS 法で得られた <sup>240</sup>Pu の検量線を図1に示す。検量線は0~890pg/l の範囲で非常に良好な直線性を示した。

なお、検量線の縦軸は、内部標準物質として加えたタリウムの単位濃度( $\mu$ g/l)当たりのカウント値と <sup>240</sup>Pu 標準試料のカウント値の強度比である。内部標準物質との強度比を用いることで ICP-MS 装置の時間経過に伴う測定感度の変動を補正することが可能となる。この検量線から得られた定量下限値は、約6pg/l であり、放射能濃度に換算すると <sup>239</sup>Pu:0.014Bq/l, <sup>240</sup>Pu:0.057Bq/l に相当する。

ICP-MS 法及び  $\alpha$  線スペクトロメトリーにより得られた結果を表1に示す。ICP-MS 法により得られた結果を放射能濃度に全て換算した。 $\alpha$  線スペクトロメトリーで得られた <sup>239</sup>Pu と <sup>240</sup>Pu の合計放射能は0.019から1.1Bq/kg 乾であり、ICP-MS 法では0.019から1.5Bq/kg 乾となり、互いに良く一致していた。

ICP-MS 法により得られた <sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu の放射能比は0.52から0.72の範囲内にあり、核実験降下物起原のプルトニウムの放射能比0.669に近い値が得られた。

## 4 考 察

図2にバビントン型ネブライザーと前回使用した同軸型ネブライザーの概略図を示す。ICP-MS 法ではネブライザーにより試料を霧化し、ある一定の粒径の霧化された試料のみが ICP-MS 装置の検出器に導入されるものである。

同軸型ネブライザーはガラス製の二重管キャピラリー構造となっており、導入された試料はネブライザー先端で霧化される。しかし、霧化の割合とその霧の粒径は、試料の粘性に非常に左右されやすい構造となっており、粘性が大きい試料では ICP-MS 装置の検出器に導入できる試料量が減少することとなる。今回使用したバビントン型ネブライザーは導入された試料をキャリアガスにより強制的に霧化する構造となっている。生成した霧の粒径は同軸型ネブライザーを用いた場合に比べ均一とはいえないが、試料の粘性によらず、ICP-MS 装置の検出器に導入できる試料量をほぼ一定にすることができるネブライザーである。

今回のバビントン型ネブライザーを用いた ICP-MS 装置による測定でも、試料の強い粘性による検出器への試料

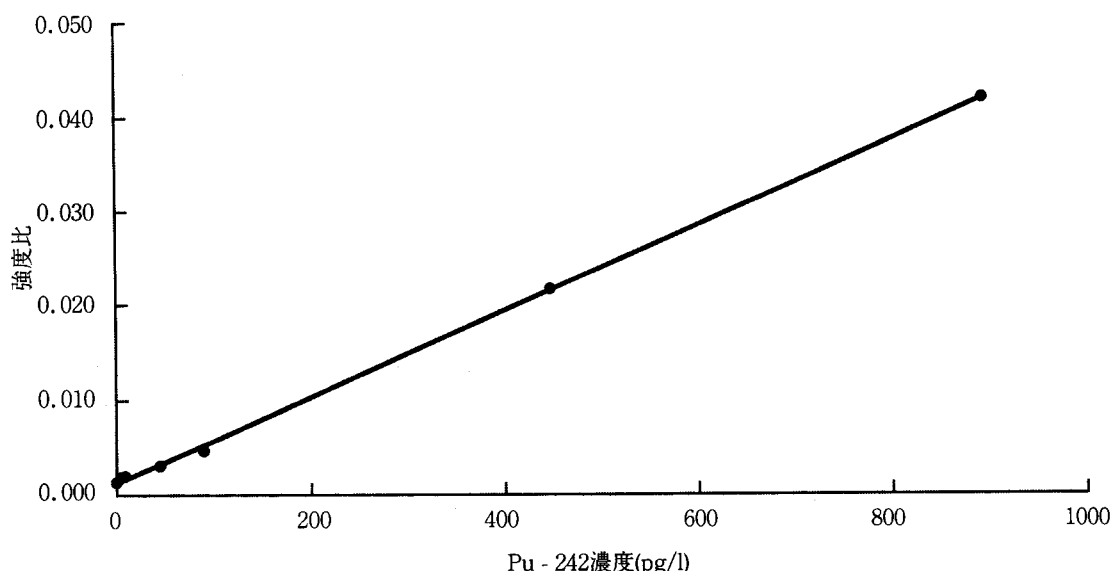


図1 プルトニウム検量線

表1 ICP-MS法と $\alpha$ 線スペクトロメトリーにより求めた柏崎刈羽地域で採取した土壌中のプルトニウム定量結果

| 試料名(採取地名)       | 採取年月日    | ICP-MS法                       |                               |                                      |                                             | $\alpha$ 線スペクトロメトリー $\gamma$ 線スペクトロメトリー |                               |                                                    |
|-----------------|----------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------|
|                 |          | $^{239}\text{Pu}$<br>(Bq/kg乾) | $^{240}\text{Pu}$<br>(Bq/kg乾) | $^{239}+^{240}\text{Pu}$<br>(Bq/kg乾) | $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$<br>(放射能比) | $^{239}+^{240}\text{Pu}$<br>(Bq/kg乾)    | $^{137}\text{Cs}$<br>(Bq/kg乾) | $^{137}\text{Cs}/^{239}+^{240}\text{Pu}$<br>(放射能比) |
| 柏崎神社(柏崎市西本町1丁目) | 98 11/17 | 0.11                          | 0.082                         | 0.19                                 | 0.72                                        | 0.20                                    | 7.1                           | 36                                                 |
| 日吉神社(柏崎市長浜町)    | 98 11/17 | 0.20                          | 0.14                          | 0.34                                 | 0.70                                        | 0.23                                    | 10                            | 44                                                 |
| 神明神社(柏崎市下大新田)   | 98 11/17 | 0.046                         | 0.024                         | 0.070                                | 0.52                                        | 0.076                                   | 5.3                           | 70                                                 |
| 多々神社(柏崎市曾地)     | 98 11/17 | 0.12                          | 0.065                         | 0.18                                 | 0.56                                        | 0.20                                    | 11                            | 53                                                 |
| 石動神社(刈羽村井岡)     | 98 11/17 | 0.040                         | 0.023                         | 0.063                                | 0.59                                        | 0.064                                   | 3.8                           | 59                                                 |
| 見日神社(刈羽村刈羽本村)   | 98 11/17 | 0.89                          | 0.57                          | 1.5                                  | 0.64                                        | 1.1                                     | 69                            | 62                                                 |
| 鎌田神社(西山町鎌田)     | 98 11/24 | 0.63                          | 0.41                          | 1.0                                  | 0.65                                        | 1.0                                     | 31                            | 31                                                 |
| 多岐神社(西山町別山)     | 98 11/24 | 0.44                          | 0.28                          | 0.72                                 | 0.63                                        | 0.66                                    | 49                            | 74                                                 |
| 田尻神社(柏崎市上田尻)    | 98 11/24 | 0.23                          | 0.14                          | 0.37                                 | 0.60                                        | 0.36                                    | 18                            | 51                                                 |
| 諏訪神社(柏崎市北条)     | 98 11/24 | 0.011                         | 0.0076                        | 0.019                                | 0.67                                        | 0.019                                   | 0.77                          | 41                                                 |
| 石動神社(長岡市大積田代)   | 98 11/24 | 0.74                          | 0.48                          | 1.2                                  | 0.66                                        | 0.99                                    | 69                            | 69                                                 |
| 大積神社(長岡市大積)     | 98 11/24 | 0.034                         | 0.019                         | 0.054                                | 0.57                                        | 0.058                                   | 3.0                           | 52                                                 |

導入率の低下が原因と考えられる測定感度の減少が一部の試料で確認された。この試料の粘性は、試料中に含まれる塩濃度に影響を受け、高塩濃度試料ほど粘性が強くなると考えられる<sup>8)</sup>。しかし、試料を強制的にペリポンプで導入し、アルゴンガスで霧化するバビントン型ネブライザーを使用したことで、試料の霧化効率をほぼ一定にすることができ、標準試料と測定試料間での感度の違いが約10%程度に抑えられることがわかった。

前回報告した同軸型ネブライザーを用いた測定では、試料溶液の粘性に影響され、標準試料と測定試料とでは感度が著しく異なり、測定試料の中には標準試料と50%以上の感度の違いが生じ、内部標準法だけでは感度補正することが困難なものもあった。結局、同軸型ネブライザーを用いた前回の測定では、測定試料に標準物質を添加する標準添

加法による定量を行わざるをえなかった。

今回、バビントン型ネブライザーを用いた ICP-MS 法による測定では、試料ごとの粘性の違いに影響を受けず、試料の導入率を一定にすることができ、検量線法による定量が可能となった。検量線法が適用できることから、同軸型ネブライザーによる前回の測定に比べ、測定に使用できる1試料当たりの試料量を多くでき、1質量数当たりの積分時間をその分長くすることができた。その結果、定量下限値を下げることに測定値の再現性が非常に良好となった。

プルトニウムの低濃度試料の測定には、ICP-MS 装置のバックグラウンドの変動にかなり影響を受けることから、できるだけバックグラウンド値そのものを抑えるか、バックグラウンドの変動を少なくする必要がある。バックグラウンドの

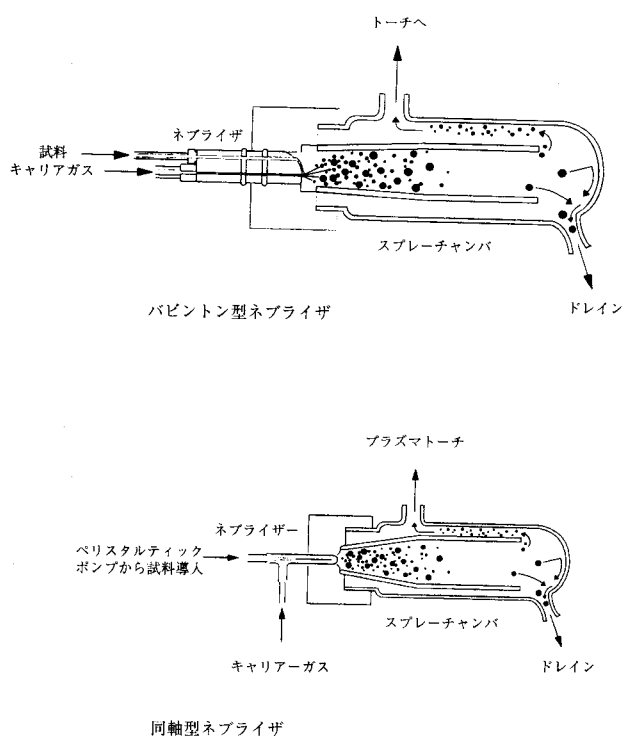


図2 バビントン型ネブライザーと  
同軸型ネブライザーの概略図

変動の原因としては、機器本体の測定感度の時間に伴う変動と高濃度試料導入に伴うメモリー効果によるものが考えられる。前者は内部標準法により補正することが可能であるが、後者は補正することができず、その影響も大きいことから、ICP-MS装置への試料導入前の洗浄条件について充分検討する必要がある。今回は、プルトニウムの検量線作成時に用いた標準試料の中で、最も高濃度の890pg/lの標準試料をICP-MS装置に導入後、洗浄用硝酸溶液及び洗浄用超純水を導入して、質量数239、240及び242の信号がバックグランド値に達する時間を確認し、その要した時間を各測定試料間の洗浄時間とした。

その結果、今回のICP-MS法による測定では、土壤試料100gを調製することにより、 $^{239}\text{Pu}$ 及び $^{240}\text{Pu}$ の合計放射

能濃度で0.019Bq/kg乾までの定量が可能となった。

今回測定した土壤中の $^{239+240}\text{Pu}$ 放射能濃度は最小値0.019Bq/kg乾、最大値1.5Bq/kg乾、平均0.48Bq/kg乾であり、最大値と最小値では約80倍の濃度差が確認された。この傾向は表1に示すとおり、各土壤中に含まれる $^{137}\text{Cs}$ 放射能濃度をγ線スペクトロメトリーにより測定した結果と一致していた。 $^{137}\text{Cs}$ は天然には存在しない放射性核種であり、その起源は $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{240}\text{Pu}$ と同様に、過去に行われた大気圏内核実験降下物起源である。このことから、 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{240}\text{Pu}$ 放射能濃度の低い土壤は、過去の大気圏内核実験以後客土された可能性が非常に高いと考えられる。また、土質または土壤の粒度分布による影響も考えられるが、今回採取した土壤は全て粘土質であり、その影響はほとんどないと考えられた。

## 5 ま と め

今回、次の知見が得られた。

- (1) ICP-MS法にバビントン型ネブライザーを用いたことで検量線法が適用でき、 $^{239}\text{Pu}$ 及び $^{240}\text{Pu}$ の合計放射能濃度で0.019Bq/kg乾までの定量が可能となった。
- (2) 今回測定した土壤中に含まれる $^{239}\text{Pu}$ 及び $^{240}\text{Pu}$ は $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ の放射能比が0.52から0.72の範囲内にあり、核実験降下物起源の放射能比0.669に近いことから、全て核実験降下物起源と考えられた。

## 参 考 文 献

- 1) 佐伯誠道編：環境放射能，ソフトサイエンス社（1984）。
- 2) 葉葺久尚，加藤健二，殿内重政：新潟県保健環境科学研究所年報，13，96（1998）。
- 3) 環境庁：都道府県別メッシュマップ 15 新潟県，平成9年3月，財団法人自然環境研究センター。
- 4) 科学技術庁編：環境試料採取法（1993）。
- 5) 科学技術庁編：プルトニウム分析法（1991）。
- 6) 殿内重政：新潟県公害研報告，6，118（1981）。
- 7) 横河アナリティカルシステムズ(株)：ICP質量分析装置HP 4500アプリケーションハンドブック（1996）。
- 8) 松岡信明他：分析化学，45，201（1996）。