

コンセンレーターを用いた蛇口水中の放射性セシウム固相抽出法の検討

富士栄 聡子^a, 三関 詞久^a, 播田實 千恵子^a, 長谷川 盛一^a, 小西 浩之^a, 守安 貴子^b

福島第一原子力発電所事故に起因する蛇口水中の放射性セシウムは、現在では多量の試料を濃縮する高感度の方法でのみ検出できる数 mBq/Lにまで低下している。今後の推移を把握するには長期的なモニタリングが必要であるが、現行の蒸発乾固法は手間と時間を要するという問題がある。このため、簡便かつ効果的な濃縮法として、水質検査で広く用いられるコンセンレーターによる固相抽出法を検討した。通水速度50 mL/分、固相ディスク2枚の抽出条件でのセシウム137濃度は蒸発乾固法の約50%であり、低値となった原因は廃液への損失で、通水速度20 mL/分では、回収率は約71%に改善した。非放射性セシウムを添加した試料を同一条件で固相抽出し、廃液へのセシウムの損失量を調べたところ、損失率は14~55%、添加量と損失量の差から求めた固相ディスクへの捕集効率は45~86%であり、捕集効率は抽出ごとに異なった。このため、放射性セシウムも同様の挙動を示すと考え、セシウム137測定値をセシウム捕集効率で補正した。蒸発乾固法との2回の併行試験の結果、平均回収率100%及び95%、変動係数6.8%及び6.6%、検出限界0.5 mBq/Lと蒸発乾固法とほぼ同程度の精度が得られ、代替法として使用できることが分かった。今後はこの方法を用いて、蛇口水中の放射性セシウムのモニタリングを実施する予定である。

キーワード：蛇口水、放射性セシウム、蒸発乾固、固相抽出、コンセンレーター、ゲルマニウム半導体検出器、非放射性セシウム、捕集効率

はじめに

東京都健康安全研究センター（以下当センターと略す）では、2011年3月に発生した福島第一原子力発電所事故以降、毎日の降下物、蛇口水中の放射性物質の測定及びモニタリングポストによる空間放射線量率の測定を実施し、ホームページ等で情報を公開している。

事故直後に検出された蛇口水中の放射性セシウムは、その後大幅に減少し、試料を直接測定する方法では、2011年7月2日以降は不検出が続いている。現在は、多量の試料を濃縮する高感度の方法でのみ検出可能な数 mBq/Lにまで低下した。セシウム137（以下Cs-137と略す）の半減期は約30年と長く、今後の蛇口水中の放射性セシウムの推移を把握するには、長期にわたるモニタリングが必要となる。しかしながら、濃縮法のうち、蒸発乾固法¹⁾は手間と時間を要し、省力化が難しく、セシウムイオンを選択的に捕集する固相ディスク法²⁾は簡便であるが専用の装置が必要という問題がある。このため、蛇口水中の放射性セシウムの長期モニタリングには、これらの方法によるか、または同等の精度が得られ、簡便かつ効果的な濃縮方法を開発する必要がある。

そこで、従来の固相ディスク法について、専用の装置に代えて水質検査で広く用いられる加圧型固相抽出装置を用いた固相抽出法（以下コンセンレーター法と略す）を検討した。あわせて、蒸発乾固法と併行試験を行い、蒸発乾固法の代替法としての精度を確認したので報告する。

実験方法

1. 試料

当センターの蛇口水50 Lもしくは100 Lを試料とした。蒸発乾固法は、試料10 Lにつき塩酸を10 mL添加した。

2. 試薬

塩酸（有害金属測定用、富士フィルム和光純薬）。セシウム標準液（1,000 µg/L、富士フィルム和光純薬）。

3. 器具及び装置

固相ディスク：3MTM社製エムポアTMラドディスクセシウム（直径47 mm、厚さ0.7 mm、孔径約0.1 µm）。加圧型固相抽出用定流量ポンプ（以下コンセンレーターと略す）：Waters社製 Sep-Pak コンセンレーターPlus。ゲルマニウム半導体検出器：CANBERRA社製 GC2018。誘導結合プラズマ質量分析計（以下ICP-MSと略す）：Agilent社製 7500ce、プラズマ出力：1,500 W、キャリアガス：0.72 L/分、メイクアップガス：0.3 L/分、積分時間：0.9 秒、測定質量数：133（セシウム）、115（インジウム：内部標準物質）。

4. 前処理方法

1) 蒸発乾固法

文部科学省放射能測定法シリーズNo.13「ゲルマニウム半導体検出器等を用いる機器分析のための試料の前処理法¹⁾」に準拠した。

^a 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部環境衛生研究科
169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

^b 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部

2) コンセントレーター法

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「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・分析法」²⁾の第3章 水中の溶存態放射性セシウムのモニタリング手法, 3.5. 固相ディスク抽出法に準拠した。ただし, 加圧通水装置に代えてコンセントレーターを用い, 固相ディスク1枚をセットしたフィルターフォルダーを1段もしくは2段重ねて固相抽出した。固相ディスクは自然乾燥後U-8容器に入れ, これを測定試料とした。

5. 測定方法

放射性セシウムの測定は, 文部科学省放射能測定法シリーズNo.7「ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」³⁾に準拠した。測定核種はCs-137とし, 7万秒の測定を5回行い, 5回分のスペクトルを加算処理したものを定量解析した。

廃液中の非放射性セシウムは, ICP-MSでセシウム133を測定した。

6. コンセントレーター法の抽出条件の検討

試料水100 Lを用いて, コンセントレーター法で1)~4)の手順に従って検討を行い, ①~⑥の操作後のものを測定試料としてCs-137濃度を測定し, 蒸発乾固法に対する回収率を求めた。

1) 固相ディスクへの回収率

コンセントレーターの通水速度を50 mL/分とし, 固相ディスク1枚をセットしたフィルターフォルダーを2段重ねて抽出後, ①上流側のディスク1枚をU-8容器に入れ, ディスクに捕集されたCs-137濃度を測定した。また, ②上流側及び下流側のディスクを重ねてU-8容器に入れ, 同様に測定した。

2) 採水容器への吸着

採水容器への吸着分を確認するため, 1)の固相抽出で用いた, 試料水の入っていた容器に0.1%塩酸500 mLを加えて洗浄し, ③洗浄液を加熱濃縮後, U-8容器に移して蒸発乾固し, これに1)の②のディスクを入れ, 同様に測定した。

3) 廃液への損失

固相ディスクへの未捕集分を確認するため, 1)の固相抽出後, ④廃液の全量を加熱濃縮し, U-8容器に移して蒸発乾固し, 同様に測定した。

4) 通水速度

コンセントレーターの通水速度を20 mL/分とし, 1)と同じ操作を行い, ⑤上流側のディスク及び⑥上流側及び下流側の2枚のディスクについて同様に測定した。

7. 廃液へのセシウム損失量の確認

試料水50 Lに, 10 Lあたり非放射性セシウムを100 µg添加し, 固相ディスク1枚, 通水速度50 mL/分の条件で固相抽出を行った。抽出開始後, おおむね10 L抽出するごとに

廃液を回収し, ICP-MSで廃液中のセシウム濃度を測定して固相ディスクに吸着されずに廃液中に損失したセシウム量を求めた。これを10回繰り返し (n=10), 10 Lごとの経時的な損失量の推移を求めるとともに, 添加量と損失量の差から固相ディスクへのセシウム捕集効率を求めた。

8. コンセントレーター法の補正方法の検討

試料水50 Lについて, 蒸発乾固法とコンセントレーター法によりCs-137の抽出を行い, 蒸発乾固法に対するコンセントレーター法の回収率を比較検討した。コンセントレーター法は, 固相ディスク1枚を用い, 通水速度50 mL/分で固相抽出した。試料水10 Lあたり非放射性セシウムを100 µg添加後, 廃液の全量を回収し, ICP-MSでセシウム濃度を測定して損失量及び捕集効率を求め, コンセントレーター法のCs-137測定値を捕集効率で補正した。各測定は, 蒸発乾固法をn=2, コンセントレーター法をn=5とし, これを2回繰り返し併行試験を行った。

結果及び考察

1. コンセントレーター法の抽出条件の検討

コンセントレーター法による各測定試料 (①~⑥) におけるCs-137濃度及び蒸発乾固法に対する回収率を表1に示した。

1) 固相ディスクへの回収率

各測定試料におけるCs-137濃度及び回収率は, 蒸発乾固法の1.67 mBq/Lを100%としたとき, 通水速度50 mL/分, 上流側1枚(①)では0.53 mBq/L, 約32%であった。また上流側と下流側の2枚重ね(②)でも0.84 mBq/L, 約50%で, 十分な回収率が得られなかった。

2) 採水容器への吸着

Cs-137の未回収分のうち, 一部は採水容器の内壁に吸着したと推定したが, ディスク2枚重ねの結果(②)と, これに採水容器からの洗い込み分を加えた結果(③)とで回収率に違いは見られず, 採水容器への吸着はないものと考えられた。

3) 廃液への損失

廃液の全量を濃縮したもの(④)から0.66 mBq/LのCs-137が検出された。②と④を合わせると蒸発乾固法の約90%の回収率となることから, この固相抽出条件では約半量が固相ディスクに吸着されず, 廃液中に損失していた。

表1. 蒸発乾固法及びコンセントレーター法による
蛇口水100 L中のCs-137濃度

| 抽出方法 | 測定試料 | Cs-137(mBq/L) | 回収率 |
|---|-------------------|---------------|-----|
| 蒸発乾固法 | | 1.67 ± 0.062 | |
| コ ン タ セ レ ン 法 ト レ ー タ ー 法 | ① 上流側1枚目のみ | 0.53 ± 0.037 | 32% |
| | ② 上流側・下流側の2枚重ね | 0.84 ± 0.041 | 50% |
| | ③ ②+採水容器洗込 | 0.82 ± 0.040 | 49% |
| | ④ 廃液 | 0.66 ± 0.041 | 40% |
| | ②+④ (算術計算) 2枚重+廃液 | 1.50 | 90% |
| | ⑤ 上流側1枚目のみ | 0.80 ± 0.038 | 48% |
| ⑥ 上流側・下流側の2枚重ね | 1.19 ± 0.044 | 71% | |

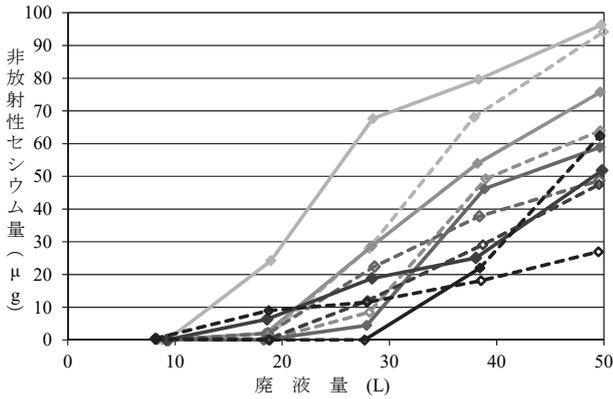


図1. 廃液10 Lごとの非放射性セシウム量の変化(n=10)
(添加量100 μg/10 L, 流速50 mL/分, 固相ディスク1枚)

4) 通水速度

通水速度を50 mL/分から20 mL/分に変更すると、上流側1枚(⑤)及び上流側と下流側の2枚重ね(⑥)でのCs-137濃度は0.80 mBq/L及び1.19 mBq/Lで、蒸発乾固法に対する回収率はそれぞれ約48%及び71%となり、通水速度50 mL/分のときと比べて回収率の改善が見られた。しかし、試料水100 Lを通水速度20 mL/分で固相抽出するためには、一日8時間抽出するとして約2週間を要することから、効率的とは言えず、また、回収率を更に向上させるため、引き続き固相抽出法を検討することとした。

2. 廃液へのセシウム損失量の確認

廃液10 Lごとのセシウム量の変化を図1に示した。「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・分析法」²⁾では、固相ディスクによる溶存態放射性セシウムの回収率は、セシウム負荷量10 mg/disk以下、通水速度400 mL/分以下、試料水のpH 2~9, 及びカリウム負荷量125 mg/disk以下の条件で回収率100%であったと記載されている。今回の実験では、1枚の固相ディスクに対し、この条件を満たすpH及びカリウム負荷量となる水道水50 Lを試料水として、非放射性セシウムを10 Lごとに100 μg, 計500 μgの抽出を行ったため、十分にディスクに吸着できる量であると考えられた。

実験の結果、最初の0~10 Lではセシウムの廃液への損失は見られなかった。しかし、通水が進むにつれて、損失量が増加した。また、10回の繰り返し実験で、試料水50 Lの抽出完了時の損失量は一定でなかった。

次に、試料水50 Lの固相抽出によるセシウム損失率及び捕集効率を図2に示した。セシウム添加量500 μgを100%としたとき、損失量から求めた損失率を下部の太いバーで、添加量から損失量を差し引いた量が固相ディスクに吸着されたのみなし、捕集効率として上部の細いバーで示した。10回の繰り返し測定による固相抽出の損失率は14~55%であり、捕集効率は45~86%で、捕集効率の差は最大で約2倍、変動係数は17%であった。このように、同一の固相抽

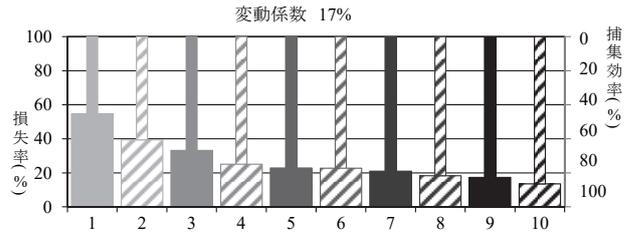


図2. セシウム損失率及び捕集効率(n=10)
(添加量500 μg/50 L, 流速50 mL/分, 固相ディスク1枚)

出条件でも固相ディスクへの非放射性セシウムの捕集効率が異なることから、化学的性質が同じCs-137も同様の挙動を示し、固相ディスクへの捕集効率が毎回異なると推定された。

3. コンセントレーター法の補正方法の検討

コンセントレーター法では、固相ディスクへのセシウムの捕集効率が毎回異なることが判明したため、Cs-137濃度を求めるためには、測定値をセシウム捕集効率で補正する必要性が認められた。そこで、試料水に非放射性セシウムを添加し、Cs-137濃度の測定と併せて廃液中のセシウム濃度を測定して固相ディスクへの捕集効率を求め、Cs-137濃度を補正した。測定結果及び捕集効率で補正後のコンセントレーター法の回収率を表2に示した。

蒸発乾固法で求めた試料水中のCs-137濃度の併行試験の平均値は、1.45 mBq/L及び1.39 mBq/Lであった。一方、コンセントレーター法では、0.95 mBq/L及び1.07 mBq/Lで、蒸発乾固法に対する回収率の平均は66%及び76%で、変動係数も蒸発乾固法と比べてコンセントレーター法が大きかった。一方、廃液中のセシウム濃度から求めたコンセントレーター法での捕集効率は45~79%及び75~86%であった。そこで各回のCs-137測定値をセシウム捕集効率で補正すると、平均値は1.45 mBq/L及び1.32 mBq/L, 回収率の平均は

表2. 蒸発乾固法及びコンセントレーター法による蛇口水50 L中のCs-137濃度及び捕集効率補正後の回収率

| | 蒸発乾固法(n=3×2) | | コンセントレーター法(n=5×2) | | | | 検出限界 (mBq/L) | |
|-------------|--------------|--------------|-------------------|-------|------|-----------------|--------------|-----|
| | 測定値 (mBq/L) | 検出限界 (mBq/L) | 測定値 (mBq/L) | 回収率 | 捕集効率 | 捕集効率補正後 (mBq/L) | | |
| 1 回 目 | 1.39 ± 0.081 | 0.7 | 0.67 ± 0.062 | 46% | 45% | 1.49 | 103% | 0.5 |
| | 0.92 ± 0.070 | | 0.92 ± 0.070 | 64% | 61% | 1.53 | 105% | 0.5 |
| | 1.48 ± 0.086 | 0.6 | 0.89 ± 0.068 | 61% | 67% | 1.33 | 92% | 0.5 |
| | 1.49 ± 0.084 | 0.6 | 1.05 ± 0.067 | 72% | 77% | 1.36 | 94% | 0.5 |
| | | | 1.22 ± 0.075 | 84% | 79% | 1.55 | 107% | 0.5 |
| 平均 | 1.45 | | 0.95 | 66% | | 1.45 | 100% | |
| 変動係数 | 3.8% | | 21.3% | 21.3% | | 6.8% | 6.8% | |
| 2 回 目 | 1.29 ± 0.082 | 0.6 | 1.00 ± 0.067 | 72% | 75% | 1.34 | 96% | 0.5 |
| | | | 0.98 ± 0.070 | 70% | 77% | 1.27 | 91% | 0.5 |
| | 1.41 ± 0.082 | 0.6 | 0.99 ± 0.070 | 71% | 82% | 1.22 | 87% | 0.5 |
| | | | 1.20 ± 0.071 | 86% | 83% | 1.45 | 104% | 0.5 |
| | 1.49 ± 0.081 | 0.6 | 1.15 ± 0.084 | 83% | 86% | 1.33 | 96% | 0.5 |
| 平均 | 1.39 | | 1.07 | 76% | | 1.32 | 95% | |
| 変動係数 | 7.2% | | 9.5% | 9.5% | | 6.6% | 6.6% | |

100%及び95%で、蒸発乾固法とほぼ同等の結果が得られた。また、変動係数も補正前の21.3%及び9.5%が補正後は6.8%及び6.6%で、補正前と比べ改善された。さらに、通常の測定時間である7万秒測定におけるCs-137の検出限界は、蒸発乾固法は0.6~0.7 mBq/L、コンセントレーター法は0.5 mBq/Lでほぼ同等であった。これらの結果から、コンセントレーター法は、試料水にセシウムを添加し、その捕集効率でCs-137測定値を補正することで、蒸発乾固法の代替法となることが分かった。

ま と め

蛇口水中の放射性セシウム濃縮法として、手間と時間を要する蒸発乾固法の代替法として、水質検査で広く用いられるコンセントレーターを用いた簡便な固相抽出法を検討した。

コンセントレーター法でのCs-137回収率は、通水速度50 mL/分、固相ディスク1枚の抽出条件では蒸発乾固法の約32%、固相ディスク2枚でも約50%であり、十分な回収率が得られなかった。その原因は、一部のCs-137が固相ディスクに吸着せず、廃液へ損失しているためであった。通水速度を50 mL/分から20 mL/分に低減することで、回収率はそれぞれ約48%、約71%に改善した。

回収率を更に向上させるため、試料水50 Lに非放射性セシウムを添加し、廃液へのセシウム損失状況を10回の繰り返し実験で調べた結果、いずれも最初の10 Lを超えて通水が進むにつれ廃液へのセシウム損失量が増加したが、試料水50 Lの抽出完了時の損失量は一定ではなかった。添加量に対する固相抽出での損失率は14~55%、固相ディスクへの捕集効率は45~86%で、捕集効率の差は最大で約2倍、変動係数は17%であり、同一の固相抽出条件でも固相ディスクへの捕集効率が異なっていた。このことから、化学的性質が同じ放射性セシウムも同様の挙動を示し、固相ディスクへの捕集効率が抽出ごとに異なると推定された。

コンセントレーター法は、固相ディスクへのセシウム捕集効率が毎回異なるため、試料水に非放射性セシウムを添加し、廃液中のセシウム濃度から求めた捕集効率でCs-137測定値を補正した。蒸発乾固法との併行試験を2回行った結果、コンセントレーター法でのCs-137回収率の平均は66%及び77%であったが、補正後は100%及び95%となり、捕集効率での補正により蒸発乾固法とほぼ同等の結果が得られた。また、変動係数も21.3%及び9.5%から補正後は6.8%及び6.6%へと改善された。さらに、Cs-137の検出限界は蒸発乾固法の0.6~0.7 mBq/Lに対して、コンセントレーター法は0.5 mBq/Lでほぼ同等であった。これらの結果から、コンセントレーター法は、試料水にセシウムを添加し、その捕集効率でCs-137測定値を補正することで、蒸発乾固法の代替法となることが分かった。

今後はこの方法を用いて、蛇口水中の放射性セシウムのモニタリングを実施する予定である。

文 献

- 1) 文部科学省：ゲルマニウム半導体検出器等を用いる機器分析のための試料の前処理法，放射能測定法シリーズ13，1982制定。
- 2) 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：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・分析法，2015。
- 3) 文部科学省：ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー，放射能測定法シリーズ7，1976年制定。

Solid-phase extraction of radioactive cesium using a concentrator

Satoko FUJIE^a, Norihisa MISEKI^a, Chieko HATAMI^a, Morikazu HASEGAWA^a,
Hiroyuki KONISHI^a, and Takako MORIYASU^a

Radioactive cesium released during the accident at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant has decreased to a few mBq/L. Therefore, in order to detect, it is necessary to employ a high sensitivity method to concentrate cesium from a large amount of samples. Long-term monitoring is needed in order to understand future trends, but currently, a problem with the evaporation to dryness method exists because of the immense time and effort required. For a simpler and more effective concentration method, the solid-phase extraction method by concentrator was examined, which is commonly used in water testing.

When extracted at a flow rate of 50 mL/min using two solid-phase discs, the recovery rate of cesium-137 was only about 50% using the evaporation to dryness method. Because of the loss of waste liquid, the recovery rate was improved to about 71% when the flow rate was slowed to 20 mL/min. A sample was extracted with non-radioactive cesium under the same conditions. The amount of loss of cesium in the waste liquid was examined, and the loss rate was 14-55%. The collection efficiency of the solid-phase disc determined from the difference in the amount and the loss, was between 45-86%, differing for every extraction. For this reason, radioactive cesium was also considered that the same action is shown and rectified cesium-137 measured value with cesium collection efficiency.

In two parallel tests using the concentrator method, the recovery rates were 100% and 95%, and the coefficient of variation was 6.8% and 6.6%, respectively, with a detection limit of 0.5 mBq/L. The concentrator method was shown to be almost as accurate as the evaporation to dryness method, showing that it can be used as an alternative method which required less time and effort.

We will monitor radioactive cesium in tap water using this method.

Keywords: tap water, radioactive cesium, evaporation to dryness, solid-phase extraction, concentrator, germanium semiconductor detector, non-radioactive cesium, collection efficiency

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan

