

## ISET-R 若手育成プログラム A02-3 班主催

### 『海水中の放射性セシウムの分析および海洋地球研究船「みらい」と最先端海洋観測機器見学』 報告書

筑波大学アイソトープ環境動態研究センター

研究員 脇山義史

#### 日時

2014年10月29日(水) 15:00~10月30日(木) 17:00

#### 場所

海洋研究開発機構むつ研究所(青森県むつ市)

#### 講師

熊本雄一郎様(海洋研究開発機構)、山田正俊先生(弘前大学)

#### 内容

海水中放射性セシウム測定のためのAMPによる前処理、測定用試料の調整。測定は各機関に持ち帰り行う。世界最大級の海洋地球研究船「みらい」と海洋研究開発機構むつ研究所施設見学。海洋における放射性物質の動態に関する講義。

#### 参加者



脇山(筑波大)、曹さん(放医研)、孫さん(早稲田大)、江さん(富山大)、熊本さん(JAMSTEC, 講師)  
松尾さん(信州大)、松永さん(大阪大)、上平さん(神戸大)、綾部さん(名古屋大)、山田先生(弘前大, 講師)

## 日程

### 10月29日

13:54 下北駅到着，若手育成プログラム講師，参加者7名と合流

15:00 頃 JAMSTEC むつ研究所到着，交流棟にてオリエンテーション

\*報告書は AMP 処理したサンプルを，むつ研究所で $\gamma$ 線測定。後日，スペクトルデータなどを送付するので，そのデータと実習中の試料重量などの測定値をもとにセシウム濃度を算出。11月30日までに提出。サンプルはむつ研究所港湾で採取した海水。

15:30 頃 試料分析棟にて，AMP による試料処理

2班に分かれる（脇山・孫・曹・松永）（綾部・江・松尾・上平），各班1サンプルずつ処理，塩化セシウムの添加，PH調整，AMP添加，攪拌後静置



16:40 頃 交流棟にて渡辺所長からの施設紹介

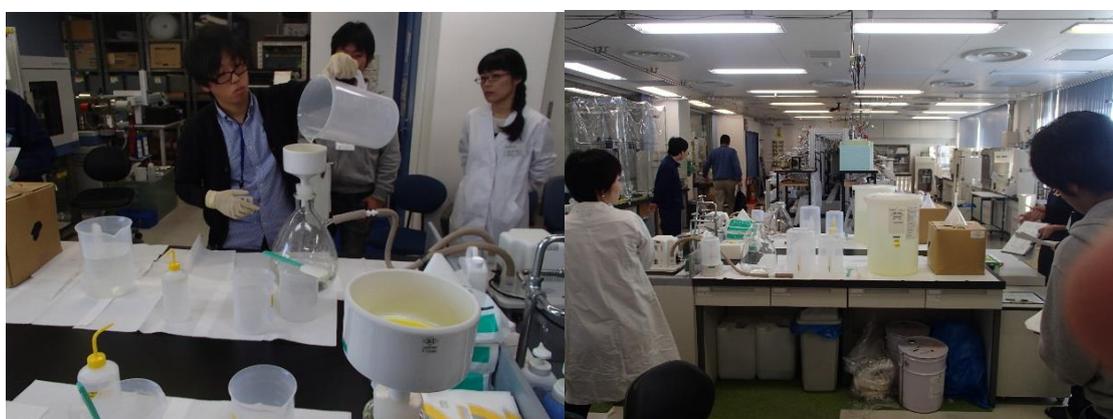
17:30 頃 ホテル到着

18:30 懇親会@陽ぼっこ

### 10月30日

8:30 頃 ホテル出発

9:00 むつ研究所到着 試料分析棟で AMP の濾過・回収



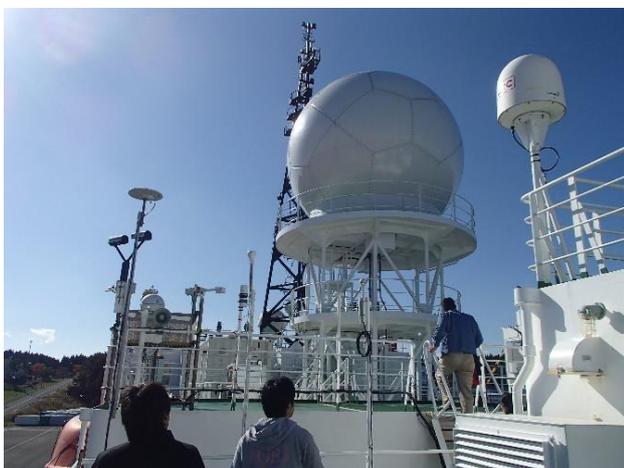
11:00 観測船「みらい」の見学



「みらい」遠景



船内図



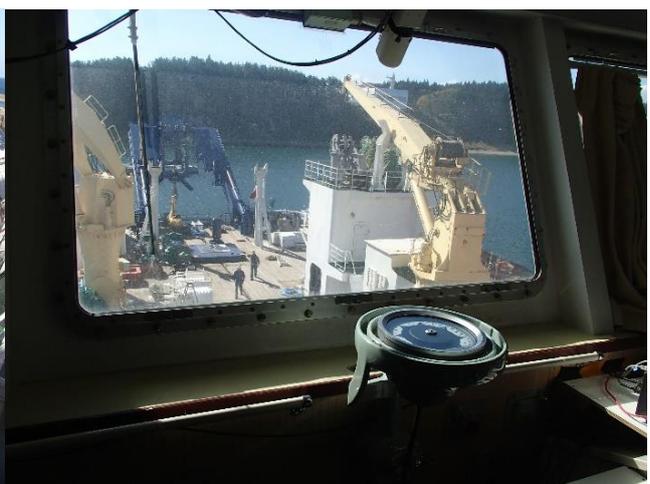
ドップラーレーダー



操舵室



救命ボート (2, 定員 80 名分, 左右両方に設置)



後部ブリッジ 調査作業の指示などを行う



生物・化学実験室 机には揺れに備えて試料等を固定する鉤がある，装置として栄養塩分析装置などがある。\*みらいには造水装置が搭載されており，化学実験用・生活水の制約はほぼない。



むつ時代の動力用原子炉が設置されていた場所，船の中心部。現在は原子炉は取り外されて，トライトンブイなどの観測機材の収容スペースとして使用されている。



学生用の寝室，4人一部屋で寝室はそれぞれ個室になっている。娯楽室・運動室などが備えられている。

12:00 交流棟食堂にて昼食

13:00 山田先生，熊本先生による講義

山田先生「海洋における放射能調査—プルトニウム」

- ・過去の環境中へのプルトニウムの放出：

- 長崎原子爆弾、核兵器搭載機衝突事件、チェルノブイリ原発事故、再処理施設事故

- ・ $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{240}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Pu}$  は ICP で測定

- ・ $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  日はソースによって異なる。Global fallout で 0.18 程度、ビキニ環礁で 0.33 程度

- ・福島近海の堆積物中および海水中の Pu は  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  比から考えて、福島原発由来とは考えられない

熊本さん「北太平洋における福島第一原子力発電所事故の影響」

- ・2000年代における海水の Cs-137 濃度  $1.5\sim 2\text{Bq/m}^3$ 、太平洋での全量  $85\text{PBq}$ 。ほとんどが Global fallout 由来。
- ・福島原発由来の放射性セシウムでは事故直後に  $^{134}\text{Cs} : ^{137}\text{Cs} = 1 : 1$
- ・事故直後には福島近海（10km）で  $10000000\text{Bq/m}^3$  に達した。
- ・実測値から求められる放出量は  $8.1\pm 2.8\text{PBq}$ 、モデル計算値  $8.8\text{PBq}$  と概ね一致する。

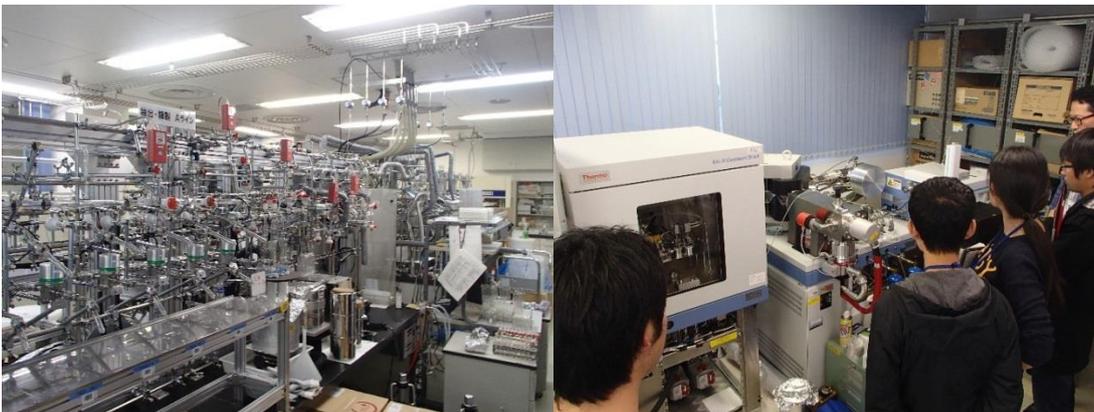
#### 14:30 頃 AMP 処理実習 3

乾燥した AMP の秤量・測定

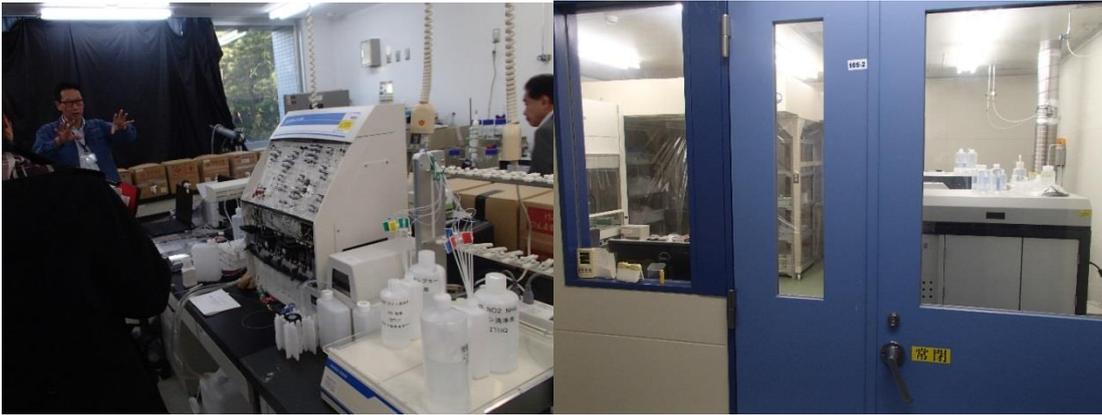


\* 試料はおおよそ 5 日ほど測定を行う。

#### 15:40 頃 試料分析棟施設見学



海水試料からの気体捕集ラインおよび気体試料用の質量分析機。左は固体試料（貝・堆積物など）にリン酸を添加し、気体を発生させる装置。気体中の炭素・窒素・酸素の安定同位体の測定が可能。



左は栄養塩分析装置，海水試料をラインに流して，リン・硝酸・亜硝酸など一度に測定。原理は比色法。  
右は質量分析器，感度が高く高精度測定が可能。コンタミを防止するため，部屋はよう圧がかかっている。そのほか CFC 定量装置がある。CFC 濃度 10-15g/L 程度まで測定可能。CFC の移動を追跡し，海流の動きを予測するために測定。

16：30 頃 プログラム終了

## 課題

### リンモリブデン酸アンモニウム(AMP)による濃縮法を用いた海水試料の Cs-137 濃度定量

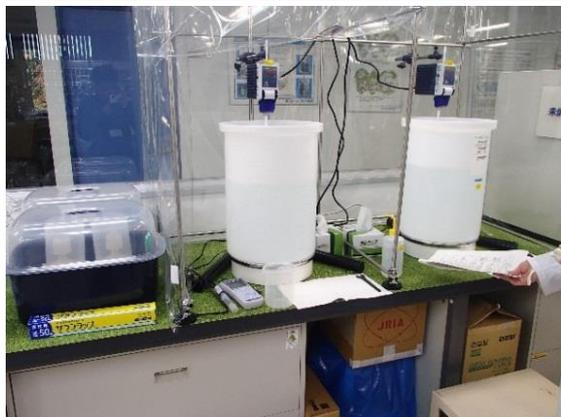
試料：むつ研究所港湾で採取した海水

試料名：1207\_関根浜 0dbar(No. ISET-R①) 試料 ID 0329

作業者：脇山・孫・曹・松永

作業手順について、「青山道夫・濱島靖典（2014）極微量分析技術を用いた北太平洋での放射性セシウムの分布. ぶんせき, 10, 543-546. 『3.1 (1) リンモリブデン酸アンモニウム(AMP)による濃縮法』」の手順を下線つきで示したのち、対応する実際の作業における記録（試料添加重量、乾燥時間等の数値および写真）を簡条書きで示す。

#### ①一定量の海水を適切な用量のタンクに移す。



◆ロンテナへの採取重量 19.310 kg

◆バケツへの採取重量 19.305 kg

#### ②濃硝酸を加え、海水の pH を 1.6 ないし 2.0 に調整する（2L の海水に 4mL の濃硝酸を加えると pH はほぼ 1.6 となる）

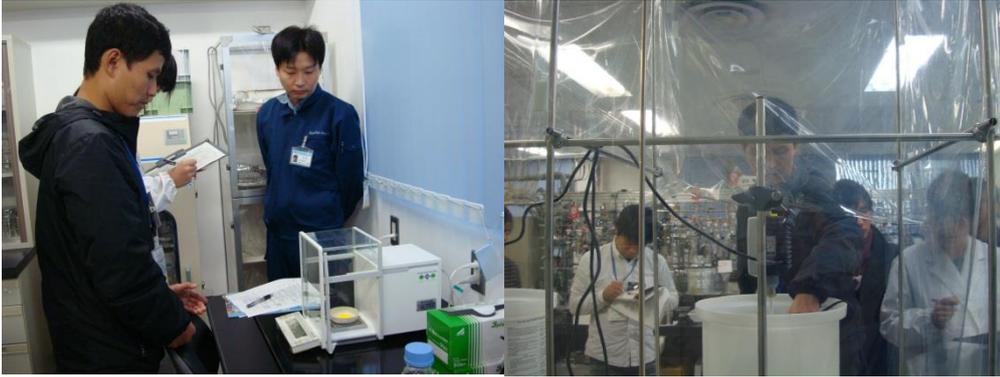
◆濃硝酸添加後（pH 1.54）の 12M NaOH 添加により pH1.60 に調整

#### ③0.26g の塩化セシウムを担体として加え 1 時間混合する。（この量は AMP に対し当量の塩化セシウムの 75%に相当する。）

◆CsCl 添加重量 0.260091 g

◆攪拌時間 16 分

#### ④AMP 4g をタンクに加え、1 時間混合を行う。



◆AMP 添加重量 4.0064 g

◆攪拌時間 65 分

⑥6 ないし 12 時間静置後、上澄み液を取り除く。ただし、24 時間以上放置しないこと。(あるいは収率をあげるにはステップ⑤からステップ⑦を飛ばしてステップ⑧に行き、全量をろ過する。)

◆静置時間 16 時間



⑥このとき、上澄み液の一部 (50ml) を採取して残留 Cs 測定 (回収率測定) 試料とする。

◆上澄み液はすべてタンクに回収。

⑦AMP/Cs 沈殿を含む溶液を、タンクから 1~2L のビーカーに移し、静置後、上澄み液を取り除く。

⑧No.5B ろ紙を用い、ろ過を行い、沈殿を回収する。なお、ろ紙上の沈殿は海塩を除去するために 1M 硝酸溶液で洗浄する。

◆吸引ろ過、

◆ろ過作業 10/30 9:25~10:36

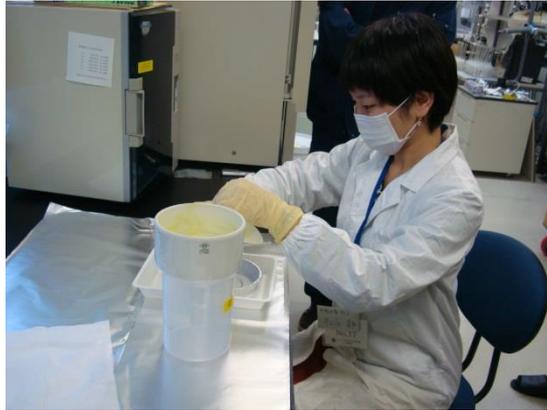
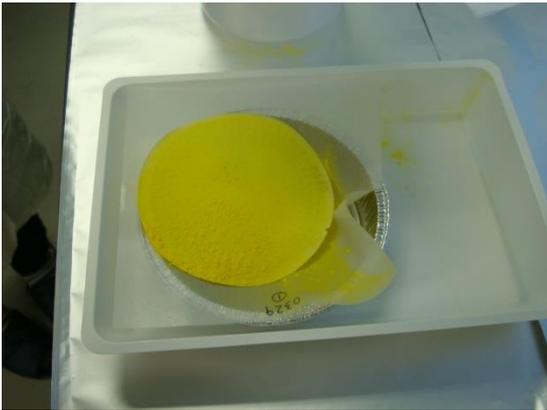
◆タンクやポリ容器に付着した AMP をできる限り硝酸溶液で洗浄し、ろ紙上に回収した。

⑨ろ紙上の沈殿は数日間室温でドライデシケータ中で乾燥する。

◆乾燥時間 温度 70°C、乾燥時間 211 分

⑩乾燥した沈殿の重量を測定し重量収率を求める (4.21g が 100%)。

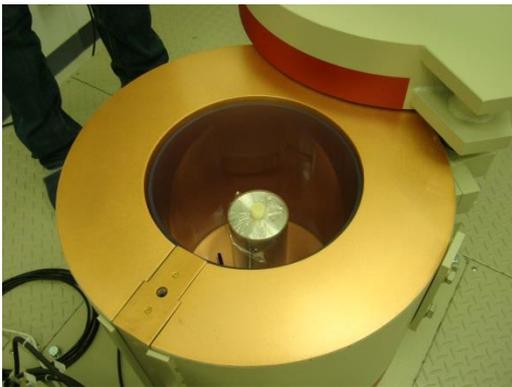
◆沈殿回収量[ろ紙] (g) 3.8775



- ◆ピンセット等を用いて、漏斗からろ紙を剥がし、漏斗に残った AMP/Cs 沈殿をできるだけ回収した。

①乾燥したリンデンをテフロン®チューブ（直径 15 mm程度、4ml）の測定容器に写し、緯度ガラ Ge 半導体検出器で  $^{137}\text{Cs}$  の放射能を測定する。

- ◆沈殿回収量[チューブ] (g) 3.6674
- ◆沈殿高さ 平均 11.8 mm
- ◆測定時間 420000 秒



*Cs-137* 濃度計算に必要な測定値

- (1) Weight of seawater (海水試料重量 (kg))  
19.305
- (2) Addition amount of CsCl (塩化セシウム添加重量 (g))  
0.260091
- (3) Addition amount of AMP (AMP 添加重量 (g))  
4.0064
- (4) Theoretical weight of AMP+Cs compound added ([AMP+Cs]理論回収量 (g))  
which is calculated by an equation:  $(2) \times 0.7894 + (3)$ .  
4.2117
- (5) Recovery amount of AMP+Cs compound in the teflon tube (沈殿回収量[チューブ] (g))  
3.6674
- (6) The total (or tube) recovery of AMP+Cs compound in the teflon tube (回収率[チューブ] (%)), which

is calculated by an equation: (5) / (4) x 100.

87.1

(7) Average of sample height in the teflon tube (沈殿高さ、平均、mm)

11.8

### Cs-137 濃度計算

※計算はすべて表計算ソフトである Microsoft Excel を用いて行ったため、計算途中での数字の丸め込みをしていない。下記の整数でないもの、資料中で桁数が指定されているものを除いて、すべて有効数字3桁で表記した。

#### ①Net Count の算出

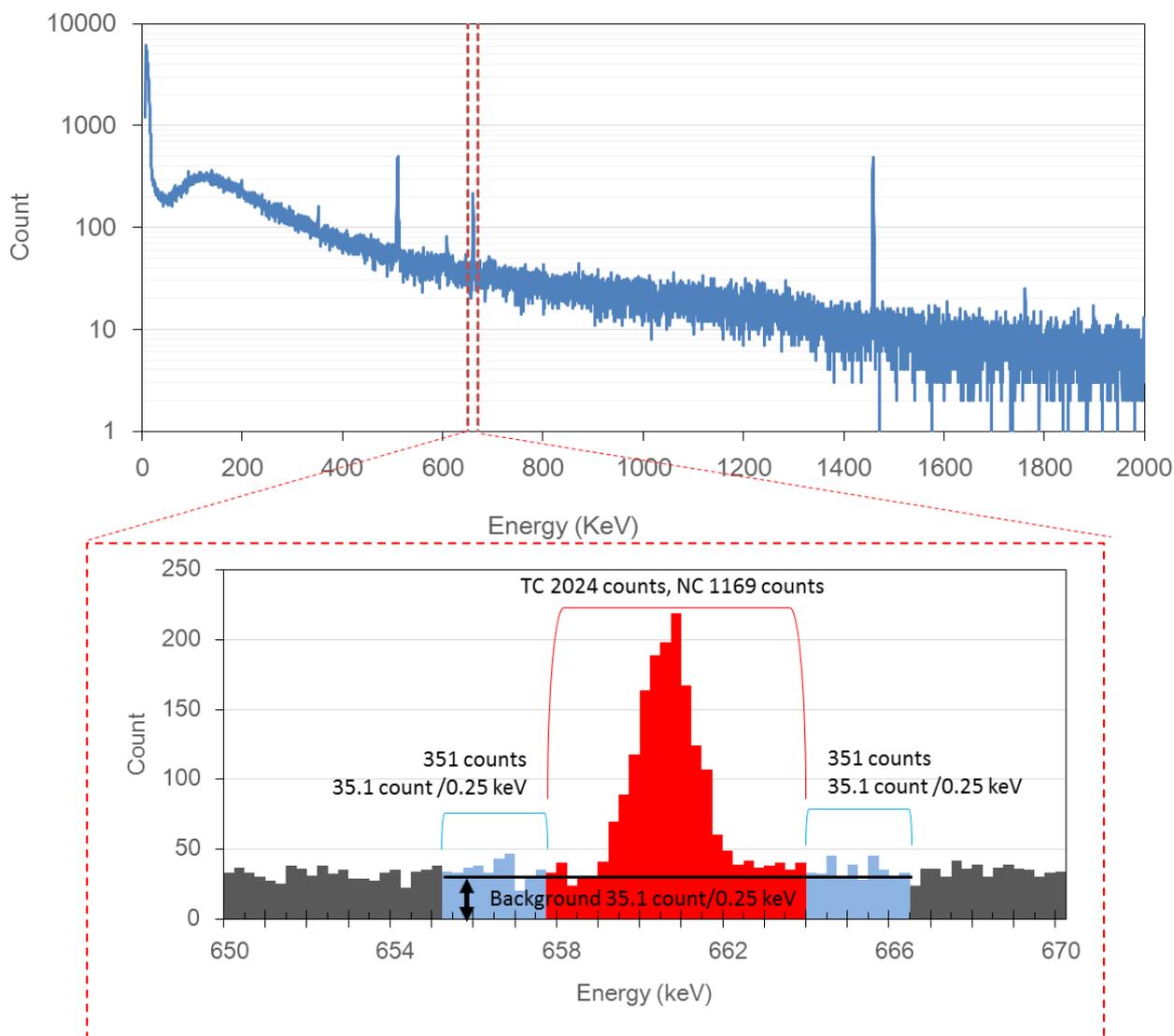


図 分析に供した AMP/Cs 沈殿の測定スペクトル (上: 全体、下: 650~670 keV 範囲拡大図)。配布資料[No.1.xls]をもとに作成。縦軸は 0.25keV あたりの計数。計測時間は 420000 秒。下図内の TC は Total Count、NC は Net Count を意味する。

図のように 655.25~657.50 keV および 664.00~666.25 keV の計数平均値 (35.1count / 0.25keV) を

算出し、バックグラウンド計数とした。この値を 657.75～663.75keV の範囲のエネルギー毎の計数から差し引き、積算することで NC とした。ただし、計数が 35.1count 以下の場合には計数を 0 とみなした。

$$NC = 1169$$

## ②Cs-137 放射能の算出

$$\{Cs-137\}(\text{m Bq}) = NC / B / T / E$$

ネット計数  $NC$ : 1168

放出率  $B$ : 0.851

測定時間  $T$ : 420000 秒

$$\text{計数効率 } E = a \times H^2 + b \times H + c = 0.132$$

$$H = 11.8 \text{ mm}, a = -6.58 \times 10^{-6}, b = -1.06 \times 10^{-3}, c = 1.45 \times 10^{-1}$$

$$\therefore \{Cs-137\}(\text{m Bq}) = 1168 / 0.851 / 420000 / 0.132 = 0.0249$$

## ③Cs-137 濃度 (Cs-137 比放射能) の算出

$$[Cs-137] = (\{Cs-137\} \times 1000 - Bk \times R) / W / R$$

$$\text{ブランク } Bk(\text{mBq}) = Bk[\text{AMP}] (\text{mBq}) + Bk[\text{CsCl}] (\text{mBq})$$

$$Bk[\text{AMP}] (\text{mBq}) = 0.023(\text{mBq/g}) \times \text{AMP 添加重量}(\text{g}) = 0.023 \times 4.0064 = 0.0921$$

$$Bk[\text{CsCl}] (\text{mBq}) = 0.179 (\text{mBq/g}) \times \text{CsCl 添加重量}(\text{g}) = 0.179 \times 0.260 = 0.0466$$

$$\therefore Bk = 0.0921 + 0.0466 = 0.139$$

$$\text{回収率 } R (\text{g/g}) = \text{沈殿回収量}[\text{チューブ}](\text{g}) / [\text{AMP} + \text{Cs}] \text{理論回収量}(\text{g})$$

$$[\text{AMP} + \text{Cs}] \text{理論回収量}(\text{g}) = \text{塩化セシウム添加重量}(\text{g}) + \text{AMP 添加重量}(\text{g}) = 4.27$$

$$\text{沈殿回収量}[\text{チューブ}](\text{g}) = 3.6674$$

$$\therefore \text{回収率 } R = 3.6674 / 4.21 = 0.871$$

$$\text{試料重量 } W = 19.305 \text{ kg}$$

$$\therefore [Cs-137](\text{mBq/kg}) = (0.0249 \times 1000 - 0.139 \times 0.871) / 19.305 / 0.871 = 1.47$$

## ④減衰補正

$$[\text{減衰補正 } Cs-137](\text{mBq/kg}) = [Cs-137] \times (1/2)^{(-t / \text{半減期})}$$

半減期 = 30.04 year

$$\text{経過時間 } t (\text{year}) = \frac{2011 \text{ 年 } 3 \text{ 月 } 15 \text{ 日から } 2014 \text{ 年 } 10 \text{ 月 } 30 \text{ 日までの日数}(\text{day})}{365(\text{day/year})} \\ = \frac{1325}{365} = 3.63$$

$$[\text{減衰補正 } Cs-137] (\text{mBq/kg}) = 1.47 \times (1/2)^{(-3.63 / 30.04)} = 1.47 / 0.920 = 1.60$$

※指摘により減衰補正の基準日を訂正

$$\text{経過時間 } t (\text{year}) = \frac{2012 \text{ 年 } 5 \text{ 月 } 15 \text{ 日から } 2014 \text{ 年 } 10 \text{ 月 } 30 \text{ 日までの日数}(\text{day})}{365(\text{day/year})} \\ = 898 / 365 = 2.46$$

$$[\text{減衰補正 } Cs-137] (\text{mBq/kg}) = 1.47 \times (1/2)^{(-3.63 / 30.04)} = 1.47 \times 1.06 = 1.56$$

### ⑤誤差の計算

$$\text{相対誤差 } U(\%) = \frac{\sqrt{TC+BC}}{NC} \times 100$$

$$U = \frac{\sqrt{2024+702}}{1169} \times 100 = 3.95$$

$$\text{絶対誤差 } A \times U = 1.47 \times 0.0395 = 0.0631$$

### 回答

海水試料の Cs-137 濃度:  $1.47 \pm 0.0631$  mBq/kg

(2012年5月15日 ~~2011年3月15日~~を基準に減衰補正した Cs-137 は  $1.56 \pm 0.060$  mBq/kg)

### 測定結果付記

AMP/Cs の収率 0.871 (87.1%) について、青山・濱島 (2014) では「本方法では、2L の資料では AMP/Cs 沈殿の重量収率は操作ミスがなければ 99% を常に超える結果が得られている。」と記載されており、今回の作業における回収率は低いことがわかる。これは、攪拌時間の短縮 (ステップ③)、沈殿の熟成時間の短縮や乾燥の際の加熱など本来の方法とは異なる作業工程をとったため、一部の資料が損逸したためであると考えられる。

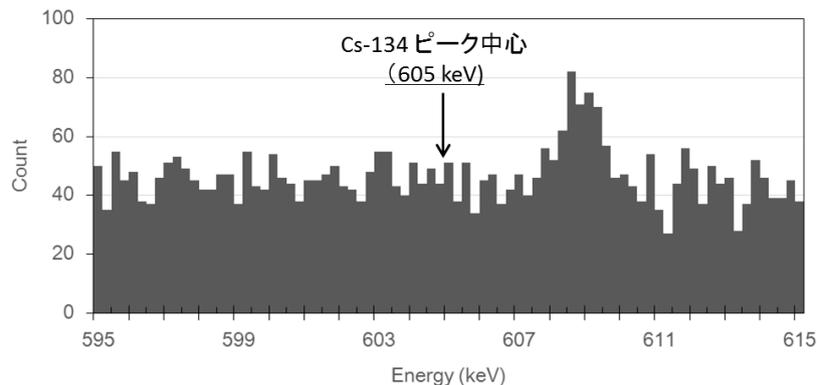


図 595~615keV の範囲の測定スペクトル。Cs-134 のピークは明瞭ではなかった。

海水試料の Cs-137 濃度  $1.47$  mBq/kg (減衰補正後  $1.56$  Bq/m<sup>3</sup>) という値について、事故直前の 2000 年代には  $1 \sim 2$  Bq m<sup>-3</sup> の範囲内にある。福島原発事故由来の放射性セシウムであれば、2014 年 10 月 30 日現在では Cs-137 とともにその 3 分の 1 程度の Cs-134 が含まれるはずであるが、図に示すように、同試料のスペクトルにおいて、602keV を中心とする Cs-134 のピークは明瞭ではない。以上のことから今回分析に供した海水試料の放射性セシウムのほとんどが 1960 年代初頭の大規模核実験由来の Cs-137 であると推察される。

以上