

奨励金No.1575

# 長半減期核分裂生成核種テクネチウム-99 モニタリング手法の開発

坂口 綾

筑波大学 教授

## Development of a monitoring method for the long-lived fission product Tc-99

Aya Sakaguchi

University of Tsukuba, professor



人工放射性核種  $^{99}\text{Tc}$  は長半減期と易動性を有し、環境中に広く分布するため、その高精度測定が必須である。本研究では、環境水中  $^{99}\text{Tc}$  の迅速かつ高精度な測定法確立を目的とし、Empore<sup>TM</sup> Disk を用いた化学分離濃縮法および加速器によるスパイク・トレーサー製造法を検討した。結果として、迅速かつ高効率な Tc 濃縮と、スパイク・トレーサー核種生成条件を明らかにし、質量分析による環境モニタリングの基盤技術を提示した。

Technetium-99 ( $^{99}\text{Tc}$ ) is a long-lived radionuclide with high mobility in aquatic environments, making its precise determination essential for environmental monitoring. This study aimed to develop a rapid and reliable analytical method for  $^{99}\text{Tc}$  in environmental water samples. A chemical separation and preconcentration technique using an Empore<sup>TM</sup> Disk was evaluated, along with the production of spike and tracer nuclides via nuclear reactions. The results demonstrated efficient and rapid Tc recovery, and identified practical conditions for nuclides' production. These findings contribute to establishing a robust analytical framework for high-precision mass spectrometric monitoring of  $^{99}\text{Tc}$  in environmental samples.

### 1. 研究内容

#### 1. 背景・目的

人工放射性核種テクネチウム-99 ( $^{99}\text{Tc}$ ) は、半減期が約 21 万年と長く、水中では過テクネチウム酸イオン ( $\text{TcO}_4^-$ ) として安定に存在するため、高い移動性を持ち環境中に広く分布する。このため、放射線防護および環境動態解明の観点から、その濃度把握が重要とされている。 $^{99}\text{Tc}$  は核実験や再処理施設由来に加え、近年では核医学診断に用いられる  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  の排出に起因する供給も注目されており、国内でも ALPS 処理水の放出や再処理施設の稼働に伴い、環境動態研究の重要性が高まっている。しかし、環境水中の  $^{99}\text{Tc}$  は安定元素に比べ極低濃度で存在するため、従来の放射線計

測では大量試料と長時間測定を要し、簡便かつ迅速なモニタリングは困難である。誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) による測定も、 $^{99}\text{Ru}$  や  $^{98}\text{Mo}$  由来の干渉により高精度化には化学分離が不可欠であるうえに、スパイクが市販されていない点も課題である。そこで本研究では、環境水中  $^{99}\text{Tc}$  の高精度質量分析法の確立を目的とし、迅速な化学分離・濃縮法の開発と、加速器を用いたスパイクおよびトレーサー製造法の確立を行い、実用的なモニタリング基盤の構築を目指した。

#### 2. 方法

本研究では、環境水中の  $^{99}\text{Tc}$  測定法確立に向けて、「化学分離濃縮法の検討」と「スパイク・ト

レーザー製造」の 2 つのアプローチから検討を行った。

## 2.1 河川水試料からの Tc 化学分離濃縮法の検討

化学分離濃縮法の検討では、実環境試料として河川水を用い、迅速かつ高効率な Tc 濃縮法の確立を目的として Empore™ Technetium Rad Disk の適用可能性を評価した（図 1）。Tc は極微量であるため、検討ではアナログ元素としてレニウム（Re）を添加した河川水試料を調製し、一定流速条件下で Disk に通液することで吸着挙動を評価した。通液後の溶液および溶離液中の元素濃度は ICP-MS により測定し、吸着率および回収率を算出した。さらに、Disk による濃縮後の溶離液には ICP-MS 測定時に妨害となるモリブデン（Mo）およびルテニウム（Ru）が残存するため、後段分離法として TEVA® resin を用いたカラムクロマトグラフィーを適用した。TEVA® resin に対する Re の吸着・溶離挙動および Mo、Ru の分離挙動を評価し、分離条件の最適化を試みた。また、環境水中に含まれる有機物が分離挙動に与える影響を検討するため、Disk 溶離液に対して単純希釈処理および過酸化水素による有機物分解処理の 2 条件を

設定し、両者の分離性能および回収率を比較した。

## 2.2 高精度 Tc 質量分析のためのスパイク・トレーサー製造

質量分析における精度向上に必要なスパイクおよびトレーサーの製造法について検討した。加速器を用いて  $^{93}\text{Nb}$  に  $^7\text{Li}$  イオンビームを照射することにより、スパイク候補核種である  $^{97}\text{Tc}$  の親核種  $^{97}\text{Ru}$  およびトレーサー核種  $^{95\text{m}}\text{Tc}$  の同時生成を試みた。照射後の Nb 箔中に生成した放射性核種は Ge 半導体検出器による  $\gamma$  線測定により定量し、得られた放射能から核反応断面積を算出するとともに、照射エネルギーに対する生成量の変化（励起関数）を評価した。これにより、スパイクおよびトレーサーとして適した生成条件の検討を行った。さらに、生成した Tc を実際の分析に利用可能な化学形態で回収するため、昇華法による分離・回収手法を検討した（図 2）。具体的には、照射済み Nb 箔を高温で加熱し、揮発した Tc を石英綿により捕集した後、硝酸溶液によって抽出することで回収した。加熱時間や石英ガラス管径などの条件を変化させ、Tc の昇華率、捕集率および最終回収率を評価し、効率的な分離条件の最適化を行った。

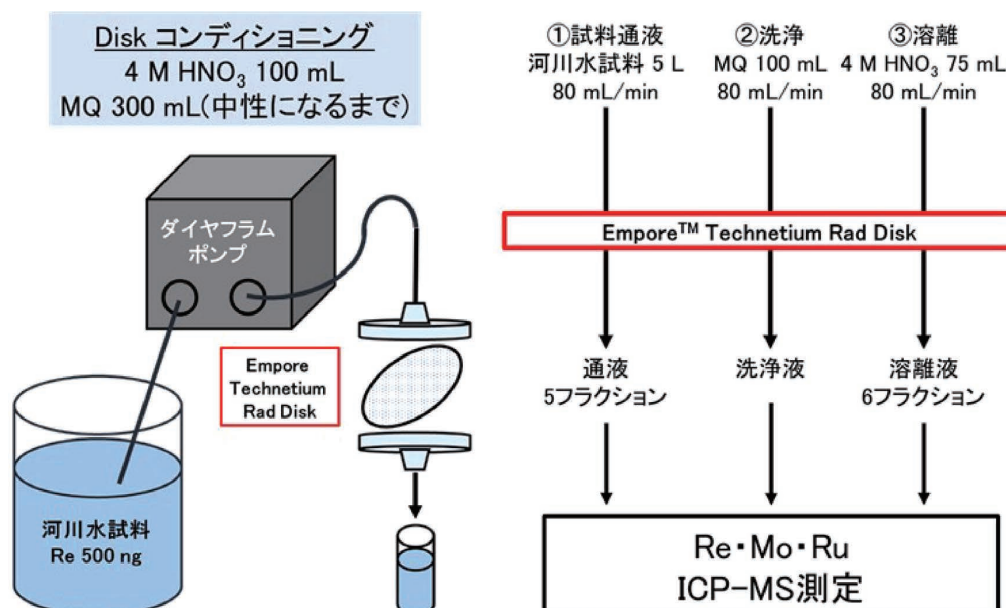


図 1 Empore™ Technetium Rad Disk による実験スキーム

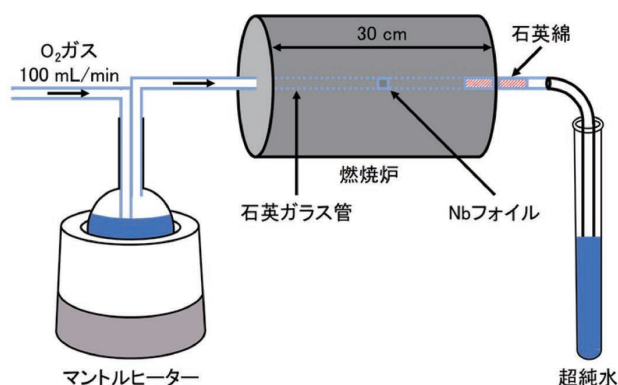


図 2 Tc 収集のための昇華実験セットアップ

### 3. 結果・考察

#### 3.1 河川水試料からの Tc 化学分離濃縮法の検討

まず、化学分離濃縮法の検討において、Empore™ Technetium Rad Disk を用いた濃縮では、5 L の河川水試料を高速通液条件で処理した場合でも、Tc のアナログ元素である Re をほぼ 100% 吸着できることが確認された。この結果は、昨年度検討したカラムクロマトグラフィー法と比較して大幅に高速な処理が可能であることを示しており、環境モニタリングにおける迅速性の観点から有用である。また、溶離工程においても約 90% の回収率が得られ、濃縮効率としても十分に高い性能を示した。さらに、本手法では従来法で数時間以上を要していた処理時間を大幅に短縮できる可能性が示され、実試料分析への適用性の高さが示唆された。一方で、Disk による濃縮では ICP-MS 測定において干渉の原因となる Mo および Ru が同時に溶離されることが確認され、単一工程では高精度な定量に必要な分離性能を満たさないことが明らかとなった。このことから、迅速な濃縮と高精度測定を両立するためには、多段階分離を組み合わせた手法の構築が不可欠であると考えられる。

後段分離として検討した TEVA® resin を用いたカラム分離では、溶離液中の有機物の影響が分離挙動に関与することが明らかとなった。Disk 溶離液を単純に希釈した条件では、Re の回収率が低下し、分離過程における保持挙動の不安定化が確認

された。これに対し、過酸化水素処理により有機物を分解した条件では、Re の回収率が約 85% まで向上し、安定した吸着・溶離挙動が得られた。この結果は、環境水試料中の溶存有機物が樹脂の吸着サイトに競合的に作用する、あるいは Tc と有機物の化合物形成によりその挙動を変化させる可能性を示唆しており、環境試料特有のマトリクス影響を考慮した前処理の重要性を示すものである。

しかしながら、Mo および Ru の除去性能に関しては、最終試料中の残存量が ICP-MS 測定における許容値を上回る結果となり、完全な干渉除去には至らなかった。これは、昨年度検討した方法と比較して処理速度は大きく向上した一方で、分離性能とのトレードオフが存在することを示している。したがって、今後は酸濃度、通液速度、洗浄条件などの最適化や、新たな分離工程の導入により、迅速性と分離性能を両立する手法の確立が求められる。

#### 3.2 高精度 Tc 質量分析のためのスパイク・トレーサー製造

スパイク・トレーサー製造に関する検討では、 $^{93}\text{Nb} + ^7\text{Li}$  反応により  $^{97}\text{Ru}$  および  $^{95\text{m}}\text{Tc}$  の生成が実験的に確認され、照射エネルギーに依存した生成量および生成比の変化が明らかとなった（図 3）。特に、約 47 MeV 付近の照射条件において、 $^{97}\text{Tc}$  スパイクおよび  $^{95\text{m}}\text{Tc}$  トレーサーとして実用的な生成比が得られることが示され、目的に応じた核種生成条件の指針を得ることができた。このように、一度の照射でスパイクとトレーサーを同時に製造できる可能性を示した点は、本研究の重要な成果である。

また、昇華法による分離・回収では、燃焼条件の最適化により Tc の昇華率は 90% 以上に達し、石英綿による捕集および硝酸抽出を組み合わせることで最終的に約 40% の回収率が得られた。この手法は、従来の溶媒抽出法と比較して操作が簡便

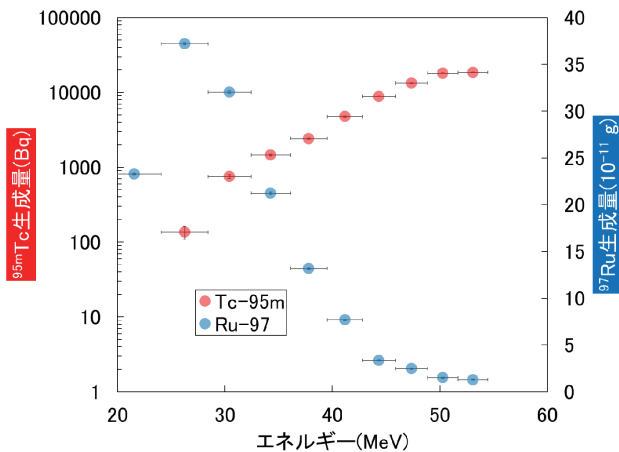


図3 スタックターゲットにおける  $^{97}\text{Ru}$  および  $^{95m}\text{Tc}$  の生成量

であり、安全性および作業効率の観点からも優れた手法であると評価できる。一方で、捕集効率や回収率には改善の余地があり、特に石英管への吸着損失の低減が今後の課題として挙げられる。

さらに、製造したスパイク・トレーサー溶液の質量分析評価において、質量数 99 におけるシグナルの大部分が Ru 由来の干渉であることが示唆され、現状では真の  $^{99}\text{Tc}$  不純物量の評価が困難であることが明らかとなった。この結果は、スパイクの実用化に向けて、Ru の混入抑制および測定系の高感度化が重要であることを示している。

#### 4. 結論

本研究では、環境水中  $^{99}\text{Tc}$  の高精度測定法確立に向けて、迅速な化学分離濃縮法およびスパイク・トレーサー製造法の検討を行った。Empore<sup>TM</sup> Technetium Rad Disk を用いた濃縮法により、短時間で高効率な Tc 回収が可能であることを示し、昨年度検討した方法に比べて大幅な処理時間の短縮を達成した。一方で、妨害核種である Mo および Ru の除去には課題が残り、さらなる分離条件の最適化が必要であることが明らかとなった。また、 $^{93}\text{Nb} + ^7\text{Li}$  反応により  $^{97}\text{Tc}$  スパイクおよび  $^{95m}\text{Tc}$  トレーサーの同時製造が可能であることを示し、実用的な生成条件および分離回収手法を提示した。本研究により、環境水中  $^{99}\text{Tc}$

の質量分析法確立に向けた基盤技術が構築され、今後の高精度モニタリングへの応用が期待される。

#### 2. 発表（研究成果の発表）

1. 佐々木暖人、高見佳、浅井雅人、塚田和明、高久雄一、重河優大、山崎信哉、坂口綾、環境水中  $^{99}\text{Tc}$  質量分析のための Tc スパイク・トレーサー製造 日本地球化学会 第 72 回年会（仙台）2025 年 9 月 17 日～19 日
2. 坂口綾（招待講演）、環境中の極微量人工放射性同位体測定のためのスパイク・トレーサー創製、東海・重イオン科学シンポジウム 2026 ータンデム加速器成果報告会ー（東海村）、2026 年 1 月 7 日～8 日