

地域復興人材育成のための 新規専攻科学生実験テーマの導入事例

Development of a New Laboratory Experiment
for the First Year Students in Advanced Course

羽切 正英^{***}・佐藤 潤^{**}^{***}・押手 茂克^{***}・青柳 克弘^{***}

*福島工業高等専門学校・物質工学科

**福島工業高等専門学校・地域復興支援室

***福島工業高等専門学校・モノづくり教育研究支援センター

Masahide Hagiri^{***}, Jun Sato^{**}^{***}, Shigekatu Oshite^{***}, Katsuhiko Aoyagi^{***}

*Fukushima National College of Technology, Department of Chemistry and Biochemistry

**Fukushima National College of Technology, Community Reconstruction Support Room

***Fukushima National College of Technology, Manufacturing Support Center for Education and Research

(2013年9月17日受理)

The Great East Japan Earthquake of March 11, 2011, and subsequent tsunami struck off the eastern coast of Tohoku leading to an unprecedented loss of life and houses. Since then, the inhabitants in the Tohoku region are now striving for its reconstruction. Fukushima National College of Technology started offering reconstruction education support program in December 2011, contributing to the core engineer development and fostering momentum among students for reconstruction through education. In this paper, we described the development of a new laboratory experiment on isotopic analysis techniques which are important for the local reconstruction of Fukushima.

Key words: advanced course, lab experiment, gamma spectrometry, community/local reconstruction

1. はじめに

福島高専は、平成23年度に文部科学省の「大学等に於ける地域復興のためのセンター的機能整備事業」に採択され「原子力に依存しないエネルギーと安全・安心な社会を目指す地域復興人材育成事業（以下、復興人材育成事業）」を展開している。その事業内容としては、福島県およびいわき市等との連携を図り「福島高専地域復興支援室」を中心に「再生可能エネルギー」「原子力安全」「減災工学」の3分野で地域の復興を支援する人材育成を図るとともに地域産業創出を支援するものとしている¹⁾。また、地域支援のため、放射線計測や企業復興技術相談並びに復興関連学術講演会等を実施することも事業の柱として設定している。復興人材育成事業の中では平成25年度に専攻科に復興人材育成特別コースを設置し、本科にも平成24年度より復興支援特別科目を開講して地域復興人材の育成を進めている。また、これに合わせて教育・研究環境の整備も進められ、震災復興に従事する技術者育成教育

を展開するための特任教員が配置され、高度な超微量分析機器なども導入されている。福島県内においては、福島第一原子力発電所の事故以降、環境放射線量や食品中の放射能の定量分析などが継続して行われている状況であり、今後もこの状態がしばらく維持されるものと予測される²⁾。また、福島第一原子力発電所における廃炉計画において、使用済燃料プールからの燃料取り出しは2017年頃に実施される想定であり、しばらくは発電所の周辺作業が継続される可能性が高い³⁾。これらの状況に鑑みると、放射線量の測定や放射能の定量分析などの技術習得は、福島県における地域復興を支える技術者にとって、放射線関連業種に携わるか否かを別としても、重要な素養であると考えられる。

本報文では、化学分野や環境分野で活躍する復興人材育成を指向し、専攻科実験の一テーマについて新たに検討を行った結果について述べる。また、専攻科工学実験の実験テーマとして、実際に専攻科生を対象と

して実施したケースについて、実施状況と種々の結果について報告する。

2. 実験テーマの設定と背景

2.1 専攻科工学実験の位置付け

筆者らの属する物質工学科から多くの学生が進学する物質・環境システム工学専攻では、専攻科1年生における2単位の必修科目として物質・環境システム工学実験が設定されている。この授業科目の概要と方針は『物質・環境システム工学に関する基礎的事項の理解と実験技術の習得を図る。』とされており、同専攻の教育目標に適合した内容、とりわけ物質工学や環境工学の分野に関連する知識や技術の習得に資するものであれば、新規の実験テーマとしての設定は可能であると考えた⁴⁾。

2.2 実験内容策定の背景

物質・環境システム工学実験においては、1テーマあたりの充当時数は2週分12時間であり、1週あたりの充当時数は6時間である。充当された時間内に、実験前の解説、学生による実験準備、実験、結果の整理と解析が完了することを前提として、実験テーマを設定する必要がある。

受講学生の内訳としては、およそ半数が応用化学や生物工学を専門とする学生である。これらの学生は、本科での学修で、化学実験についてある程度の基礎的内容を身につけている。一方、残る半分の学生は、環境科学および環境分析などに関する知識を有するが、専門的な化学実験の習熟度は前者よりやや劣るものと推測された。この様な状況において、実験の中に不慣れな化学的操作を多く取り入れ、それらを追うことに特化させてしまうと、実験内容の理解度向上に繋がらない可能性があると考えた。よって、今回の実験においては実験操作そのものについては簡便なものとし、解析的な要素を多く含むことにより、理解を深めさせることをねらいとした。

2.3 実験内容の検討

復興人材育成事業の一環として、本学に複数の分析装置が配備された。このうち、ゲルマニウム半導体検出器を備えた高精度食品・環境放射能測定装置(以下、本報文内ではゲルマニウム半導体検出器と呼ぶ)および誘導結合プラズマ質量分析装置(以下、ICP-MS)を用い、地域復興に関する素養を身につけさせることがで

きる実験テーマの選定を行った。ゲルマニウム半導体検出器を用いた単純な放射性核種の同定や定量実験は実施しやすいテーマであるが、オペレーションソフトウェアなど装置の周辺環境が非常に整っているため測定実験がブラックボックスになりやすい点や、単純な測定については就業後の実務訓練により十分に対応できるものと考えられる点などから、単独で実施することは学生にとってさほど有益でないと考えた。一方、ICP-MSを用いた極微量分析も重要なテーマであるが、極微量分析のみを取り上げると、『極微量』という部分に焦点があたり、原子力や核化学分野との関連性を直感的に理解しづらい。そこで、我々は両者を併用し、ある元素に対して『核種分析』『ガンマ線スペクトロメトリー』『同位体分析』『質量分析』を一貫して行い、放射性同位体を含む元素の自然同位体比を求める実験を検討した。

当然のことながら、測定対象とするのは安全性の高い物質でなければならない。そこで、一般に入手可能であり、極微量の放射性同位体を天然に含む、カリウムを用いた実験を検討した。カリウムは原子番号19の元素であり、食品、土壌、生体内などにも多量に含まれる。天然にはTable 1に示す³⁹K、⁴⁰K、⁴¹Kの3種類の同位体が存在する。

Table 1 Isotope ratio of potassium⁵⁾

同位体	同位体比
³⁹ K	0.9326
⁴⁰ K	0.000117
⁴¹ K	0.06730

このうち天然存在比0.0117%の⁴⁰Kは放射性同位体である。カリウムは、構成要素のほとんどが安定同位体である点や、ガンマ線スペクトロメトリーで検出可能である点、ある程度の原子量を持っていて質量分析の対象にしやすい点などを考慮すると、今回の実験に好適であると考えた。以上の検討の結果から、カリウムを含む試料の、ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線測定と、ICP-MSを用いた質量分析により、カリウムの天然同位体比を決定する実験を企画するものとした。具体的な実験内容の検討および予備実験の結果を次項に示す。

3. 実験の実施内容と予備実験結果の評価

3.1 実験方法の検討

学生実験に先立って、カリウムの天然同位体比を決定する実験方法について検討した。カリウムの天然同位体比を決定するには、カリウムを含む試料中の ^{39}K 、 ^{40}K 、 ^{41}K の存在量を何らかの手段で決定する必要がある。そこで、放射性同位体である ^{40}K についてはガンマ線測定によって、 ^{39}K および ^{41}K については質量分析によって決定するものとした。後者については、試料中の同位体の定量よりも、 ^{39}K と ^{41}K の比率を求めることに主眼を置いて実験方法を検討した。

まず、ガンマ線測定によって、試料中の ^{40}K を定量する実験について検討を行った。 ^{40}K は電子捕獲によって安定な ^{40}Ar に崩壊するが、これは全体の 11.2% である。このため、解析が行いやすい十分な強度のガンマ線計測カウンタ値を得るためには、カリウム含有量が大きい方がよい。また、取り扱う上では毒性が低く、潮解性や昇華性のないものが望ましい。そこで、カリウムの無機塩を試料に用いる事とした。また、単一試料による 1 点計測では、計測の信頼性や学修要素に乏しい。そこで、検量線の作成や回帰分析などの学修要素を取り入れながら計測の信頼性を高める手段として、カリウム含有量の異なる数種類の無機塩を準備し、それらの ^{40}K 含有量をガンマ線測定で決定し、カリウム含有率- ^{40}K 含有量の関係を示すグラフの傾きから ^{40}K の存在比を計算させるものとした。実験に用いた無機塩類とカリウム含有率の関係を Table 2 にまとめた。

Table 2 Potassium content of samples

試料名	カリウム含有率[%]
塩化ナトリウム	< 0.005
硫酸カリウムアルミニウム十二水和物	8.24
減塩調味料	27.6 ⁶⁾
硝酸カリウム	38.7
硫酸カリウム	44.9
塩化カリウム	52.4

続いて、 ^{39}K および ^{41}K の存在比について質量分析によって決定する実験について検討を行った。ICP-MS による質量分析において、 ^{39}K および ^{41}K と同時に ^{40}K の存在比を決定するのは非常に困難である⁷⁾。ICP-MS では、プラズマガスやキャリアガスとしてアルゴンが

用いられるため、アルゴンのうち 99.60% をしめる 39.962 amu の ^{40}Ar が、39.963 amu である ^{40}K の検出を著しく妨害する。また、試料中にカルシウムが含まれると 39.963 amu の ^{40}Ca の妨害を受ける。このため、試料には高純度の塩化カリウムを用い、測定には ^{40}Ar による干渉除去のためアンモニアガスを用いたコリジョンリアクションセルを利用した⁸⁾。その上で、 ^{39}K および ^{41}K の質量ピークのみを分析対象とした。実験操作としては、繰り返し洗浄を行って清浄にした器具を用いて、高純度塩化カリウムの水溶液を調製し、濃度を 1 $\mu\text{g/L}$ 程度として ICP-MS による分析を行った。

3.2 実験操作

予備実験および学生実験において行った実験操作はおおよそ以下の通りである。

U-8 容器内部にポリエチレン袋を被せ、容器上部まで十分な量の試料を入れたのち、ポリエチレン袋の口を閉め、密閉した。このとき、電子天秤を用いて容器に加えた試料の質量を測定し、またノギスを用いて試料上面の底面からの高さを測り、記録した。U-8 容器に入れた試料について、ゲルマニウム半導体検出器を備えた高精度食品・環境放射能測定装置 SEG-EMS (セイコー・イージーアンドジー社製) でガンマ線測定を行い、試料中の放射エネルギーを測定した。測定の積算時間は 15 分間とした。塩化カリウム (和光純薬, 特級), 硫酸カリウム (和光純薬, 特級), 硝酸カリウム (小宗化学, 特級), 硫酸カリウムアルミニウム十二水和物 (和光純薬, 特級), 塩化ナトリウム (和光純薬, 特級, カリウム含有量 < 0.005%) および市販の減塩調味料 (カリウム含有量 27.6%, 商品表示情報から) を試料として測定を行った。また、同様の試料をシャーレに充填し、質量を測定した上で、それぞれの試料の同一箇所にて CsI シンチレーションサーベイメータのプロープ部を押し当てて線量当量率の測定を行った。

塩化カリウム (高純度化学研究所, 純度 > 99.999%) を精秤して、清浄な容器中で超純水に溶解させ、塩化カリウム水溶液を調製した。この溶液を清浄な容器を用いて繰り返し希釈し、塩化カリウム濃度を 1 $\mu\text{g/L}$ 程度とした。この水溶液について誘導結合プラズマ質量分析装置 NexION300 (パーキンエルマー社製) を用いて $m/z=38$ から $m/z=42$ 周辺の質量ピークを中心に質量分析を行った。

3.3 予備実験結果とその評価

塩化カリウム、硫酸カリウム、硝酸カリウム、硫酸カリウムアルミニウム十二水和物、塩化ナトリウム、および市販の減塩調味料の各試料について、比放射能を測定した結果を Table 3 にまとめた。また、それらの結果に基づいて、横軸をカリウムの含有率(質量比)、縦軸を⁴⁰K比放射能[Bq/kg]として表したものを Fig. 1 に示す。ここで図中の丸印は測定値を、直線は最小二乗法によるフィッティングの結果を、またエラーバーは2σを表している。比放射能はカリウムの含有量に対して単調増加した。決定係数R²は0.99925と高く、信頼性のあるデータであることを表している。

Table 3 Potassium-40 content of samples

試料名	⁴⁰ K比放射能[Bq/kg]
塩化ナトリウム	N. D.
硫酸カリウムアルミニウム十二水和物	2.57 × 10 ³
減塩調味料	8.86 × 10 ³
硝酸カリウム	1.27 × 10 ⁴
硫酸カリウム	1.42 × 10 ⁴
塩化カリウム	1.77 × 10 ⁴

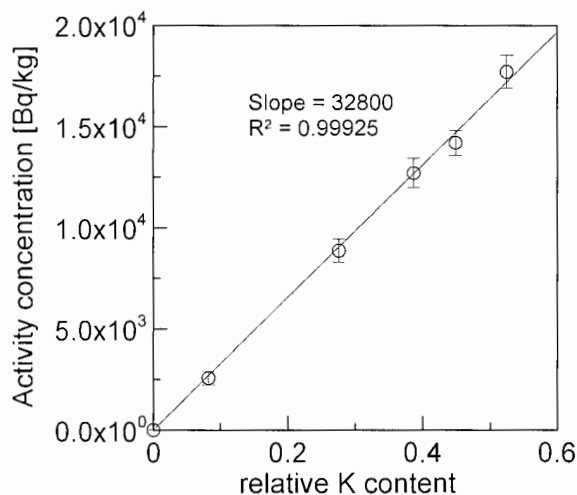


Fig.1 ⁴⁰K activity concentration as a function of potassium content of samples

プロットより得られた傾きは32800であるので、カリウムの質量分率が100%であるときの比放射能は32800[Bq/kg]となると推定される。ここから⁴⁰K同位体存在比を計算すると、以下の様になる。

壊変率 A [Bq/kg], 半減期 T_{1/2} [s] の放射性核種の原子数 N は次の式で表される。

$$N = \frac{1}{\lambda} A = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} A \quad (1)$$

ここでλは壊変定数[s⁻¹]を表す。ここでλは電子捕獲の部分壊変定数λ_{EC} およびβ⁻崩壊による部分壊変定数λ_{β⁻}の和、すなわちλ=λ_{EC}+λ_{β⁻}である。⁴⁰Kの半減期 T_{1/2} は 1.277 × 10⁹[y]すなわち 4.030 × 10¹⁶[s]であり⁹⁾、実験によって求められた⁴⁰K比放射能は32800[Bq/kg]であるので、(1)式より⁴⁰Kの原子数 N は 1.907 × 10²¹[kg⁻¹]である。ここでカリウム 1.000[kg]の物質量は 25.58[mol]であり、アボガドロ定数を 6.022 × 10²³[mol⁻¹]とすれば、⁴⁰Kの同位体比は 0.000124 となる。文献値の 0.000117 と比較すると相対誤差は10%以内であり、近い値が得られていることがわかる。

続いて、1 μg/L 塩化カリウム水溶液について ICP-MS を用いて m/z=38 から m/z=42 周辺の質量ピークを中心に質量分析を行った結果について示す。マススペクトルより得られた³⁹K(38.964 amu)および⁴¹K(40.962 amu)のピークにおける積分カウント値を Table 4 にまとめる。

Table 4 Counts at the mass spectral peak of atomic ions

質量ピーク	積分カウント値/cps
³⁹ K (38.964 amu)	117000 (92.4%)
⁴¹ K (40.962 amu)	9560 (7.55%)

積分カウント値の比から、試料中の³⁹Kと⁴¹Kの比は0.924 および 0.0755 となった。これに先に求めた⁴⁰Kの同位体比を加味することで、Table 5 に示す同位体比が予備実験により得られた。

Table 5 Isotope ratio of potassium determined by this work

同位体	存在比 ^{※実験値}
³⁹ K	0.924
⁴⁰ K	0.00012
⁴¹ K	0.0755

Table 1 に示した文献値と比較し、完全な一致はみられないが、近い値を得られている事が見てとれる。Fig.1 に示した実験結果も良好であり、ICP-MS による同位体比の測定結果も概ね学生実験に適用できる範囲にあると考えられた。実験の再現性を確認しても、ほぼ同様の結果を得られたため、この内容で学生実験を行った。

3.4 学生実験の実施と結果

前述した実験手順に従い、実際に学生実験を行った。2週12時間のうち、第1週目にゲルマニウム半導体検出器による ^{40}K の定量実験を、第2週目に ^{39}K および ^{41}K のICP-MSによる質量分析実験を実施した。各週の実験開始時に30分程度、実験内容および背景について概説した。説明後、グループ毎に試料の充填などの測定準備、測定実験を行った。第1週における測定実験の様子をFig.2に示す。図中では、各グループが充填した試料を分析装置の遮蔽体内に設置し、測定を行っている。



Fig.2 A view of laboratory experiment

第1週実験終了時においては、Fig.3の様に各グループの測定結果を持ち寄ってとりまとめる作業を行った。実験データ（ここでは ^{40}K 比放射能）が、カリウム含有率に対して直線的に変化していることを確認し、実験を終えた。

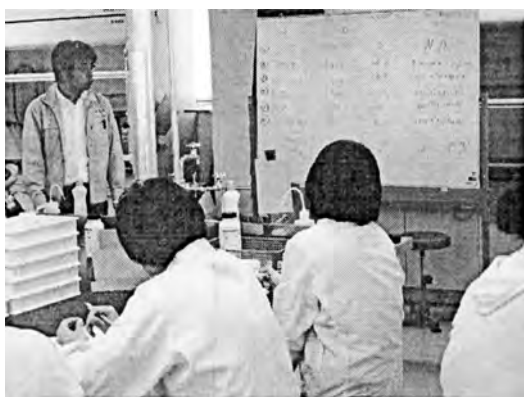


Fig.3 A view of laboratory experiment

第2週においては、実験室で $1\ \mu\text{g/L}$ の塩化カリウム水溶液を調製し、ICP-MSによる測定を行った。測定終

了後、グループ毎に繰り返し測定の積算値、平均値などの計算を行い ^{39}K と ^{41}K の比率を算出した。実験後に学生から提出されたレポートの報告値を、計算方法等について精査した上で評価すると、多くの学生の報告において ^{39}K 、 ^{40}K および ^{41}K の同位体比はおおよそ92~93%、0.011~0.012%、7~8%と記されていた。このことから、学生実験においても比較的文献値に近い、良好な実験結果が得られていたことが確認できた。

4. アンケート調査

受講者全員の実験レポートが提出されたことを確認した上で、アンケート調査を実施した。対象者は受講者12名であり、アンケート回答率は83%(10/12件)であった。調査項目は以下の通りである。

- (1) 今回の実験内容に興味は持てましたか？
- (2) 今回の実験を通じ、以下の項目について、理解は深まったと感じましたか？
 - a) 同位体・放射性同位体
 - b) ゲルマニウム半導体検出器による比放射能の定量
 - c) ICP-MSによる同位体の分析

なお、設問(1)については次に示す4項目で、設問(2)についてはa)~c)のそれぞれについて、理解度を『理解が深まった』を5、『以前と変わらない』を1として5段階で自己評価してもらった。

設問(1)においては『とても興味をもてた』が回答数4、『それなりに持てた』が回答数5であり、実験内容に対する興味としては概ね好意的な反応が得られた。実験担当者の視点からも、学生は意欲的に受講している感じられた。一方で『あまり持てなかった』が回答数1、『全く持てなかった』が回答数0であり、一部に否定的な結果が見受けられた。設問(2)については、それぞれ理解度評点の平均値が(a)4.3、(b)4.2、(c)4.3となっており、これは比較的高い数値であると考えている。

5. 考察および今後の課題

全2週の学生実験でカリウムの3種の自然同位体比を、文献値とおおよそ一致するレベルで決定することができた。近年、核化学や環境分析の分野において同位体比のモニタリングの重要性が特に高まっており¹⁰⁾、ここに報告した新規の学生実験テーマは地域に資する復興人材を育成する上で有効であるものと考えられる。この実験テーマをさらに改良し、今後とも復興人材育成に寄与していきたい。

今回実験に用いたゲルマニウム半導体検出器では、測定されたガンマ線スペクトル中の 1460.75 keV のピークのカウント数より、感度等の補正係数を考慮した上で ^{40}K 比放射能 [Bq/kg] を算出している。このとき解析ソフトウェア上では、軌道電子捕獲によるガンマ線の放出率 10.67 %、半減期 1.277×10^9 [y] を計算に用いている。今回行った学生実験では、この解析ソフトウェアより出力された比放射能を用いて ^{40}K 含量の解析や同位体比の計算を行っているため、いわば壊変に関する定数を二重に用いていることになる。感度等の補正係数を与えた上で実計測データであるカウント数から直接計算を行わせる方が、原理の理解に繋がるとも考えられ、今後はこの点について検討を行う必要があると考える。また、1 回あたりの測定にかかる積算時間が長いため、学生の待機時間が長くなり、実験が間延びした印象となってしまう点も問題と考えられた。この点についても検討を進めたい。

また、ICP-MS による実験では、高純度な試料を用いた上で、アンモニアガスによるコリジョンリアクションセルで ^{40}Ca や ^{40}Ar による妨害を排除したが、最終的に得られた ^{39}K および ^{41}K のピークにおける積分カウント値の比は、カリウムの天然同位体比とは完全に一致しなかった。これは、キャリアガスとして多量に用いているアルゴン中の ^{40}Ar の影響を排除しきれず、測定ベースラインの不安定性が生じたためと考えられる。セルガスの検討やガス導入量の最適化、マスピークの感度補正など、測定条件についても今後さらなる検討が必要である。

謝 辞

本校地域復興支援室技術支援員の薄葉ゆかり氏、大久保洋美氏に技術的なご支援を頂きました。ここに御礼申し上げます。またアンケートの協力者である物質・環境システム工学専攻の学生達に感謝します。

今回の研究の一部は、平成 23 年度文部科学省採択事業「大学等における地域復興のためのセンター的機能整備事業」による「原子力に依存しないエネルギーと安全・安心な社会を目指す地域復興人材育成事業」によって行われました。ここに感謝申し上げます。

文 献

- 1) 福島工業高等専門学校地域復興支援室: 地域復興人材育成事業 事業報告書, pp.1-7 (2013).
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長: 農畜水産物等の放射性物質検査について (食安発 0319 第 2 号, 2013).
- 3) 東京電力: 福島第一原子力発電所 1～4 号機の廃炉措置等に向けた中長期ロードマップ (<http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/roadmap/conference-j.html>, 2013 年 9 月 10 日閲覧).
- 4) 福島工業高等専門学校: 福島工業高等専門学校シラバス, 4-03 (2013).
- 5) J. De Laeter, J. K. Böhlke, P. De Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor: *Pure Appl. Chem.*, 75, 683–800 (2003).
- 6) 味の素グループ: 味の素 KK 商品栄養成分一覧 (http://www.ajinomoto.co.jp/okyakusama/allergy/eiyou_20130820.pdf, 2013 年 11 月 7 日閲覧).
- 7) S. J. Jiang, R. S. Houk, M. A. Stevens: *Anal. Chem.*, 60, 1217–1221 (1988).
- 8) 高橋純一, 山田憲幸: 分析化学, 53, 1257-1277 (2004).
- 9) 海老原充: 現代放射化学, pp.48-51 (化学同人, 京都, 2005).
- 10) 高貝慶隆, 古川真, 長橋良隆, 高瀬つぎ子, 敷野修: 分析化学, 60, 947-957 (2011).