Sr－90およびCs－137の化学分析法の検討

松　岡　信　明*

核分裂生成物（fission product）の中で，Sr-90とCs-137は，いずれもその半減期が長いため，環境汚染の立場からみたとき特に注目すべき核種である。これらの核種を検出，定量する場合，Sr-90はβ線しか放出しないためγ線スペクトロメトリーのような簡便な方法が使用できないので化学分析を併用するしか測定の手段がない。またCs-137はγ線スペクトロメトリーで分析してもよいが，化学分析によってβ線測定を行なった方がより微量なものを測定することができる。従って両者とも環境放射能を論ずる場合，化学分析法の検討が重要である。

1. 従来の分析法の概要

1.1　Sr－90

現在一般に実施されているSr－90の分析法[1]は種々の沈澱反応を組み合わせたものである。一例として土壌のSr－90分析のフローシートを図1に示す。他の試料の場合も基本的にはこれと同様で，ただ浸出法・分解法などが異なる。また海産生物・農作物などのような生試料については灰化の操作が必要である。

試料を酸分解・アルカリ分解して得られた浸出液から，はじめにK・Cs等のアルカリ元素を，次にFe・Co・Zn等の放射化学的に不純物と見られる元素を順次除いて，最終的にアルカリ土類元素だけを残し，さらに発煙硝酸法でCaを除去し，更にクロム酸バリウムの沈澱をつくってBa・Raを除きSrを分離する。このようにして分離されたSrを2週間以上放置して生成したY－90とSr－90の間に放射平衡が成立するのを待ち，水酸化第二鉄の沈澱でY－90を捕獲してこれを低バックグラウンドβカウンターで測定する。Y－90のカウント数にSrの回収率やY－90の壊変等の補正を加えてSr－90の値を求める。

1.2　Cs－137

従来のCs-137分析法[2]は，Csイオンのリンモリブデン酸アンモニウムへのイオン交換吸着と，塩化白金酸によるCsの選択的沈澱反応が骨子である。即ち適当な方法で試料を分解し，得られた溶液を酸性にして，これにリンモリブデン酸アンモニウムを加え，大部分の共存塩類および核種からCsを分離し，最終的に塩化白金酸塩として放射能測定に供する。回収率は重量法によって求める。なお操作の途中に別の抽出操作や沈澱操作を入れて，精製度をよくすることもある。[2]

2. 従来法の問題点

2.1　Sr－90

Sr－90の分析法は一応完成されたものであり，忠実に上述のフローシートによって実験している限り満足のいく測定結果が得られる。しかしながら，発煙硝酸による健康上その他の悪影響が懸念される。また分析時間も

* 本協会研究員（業務部 環境放射能課）

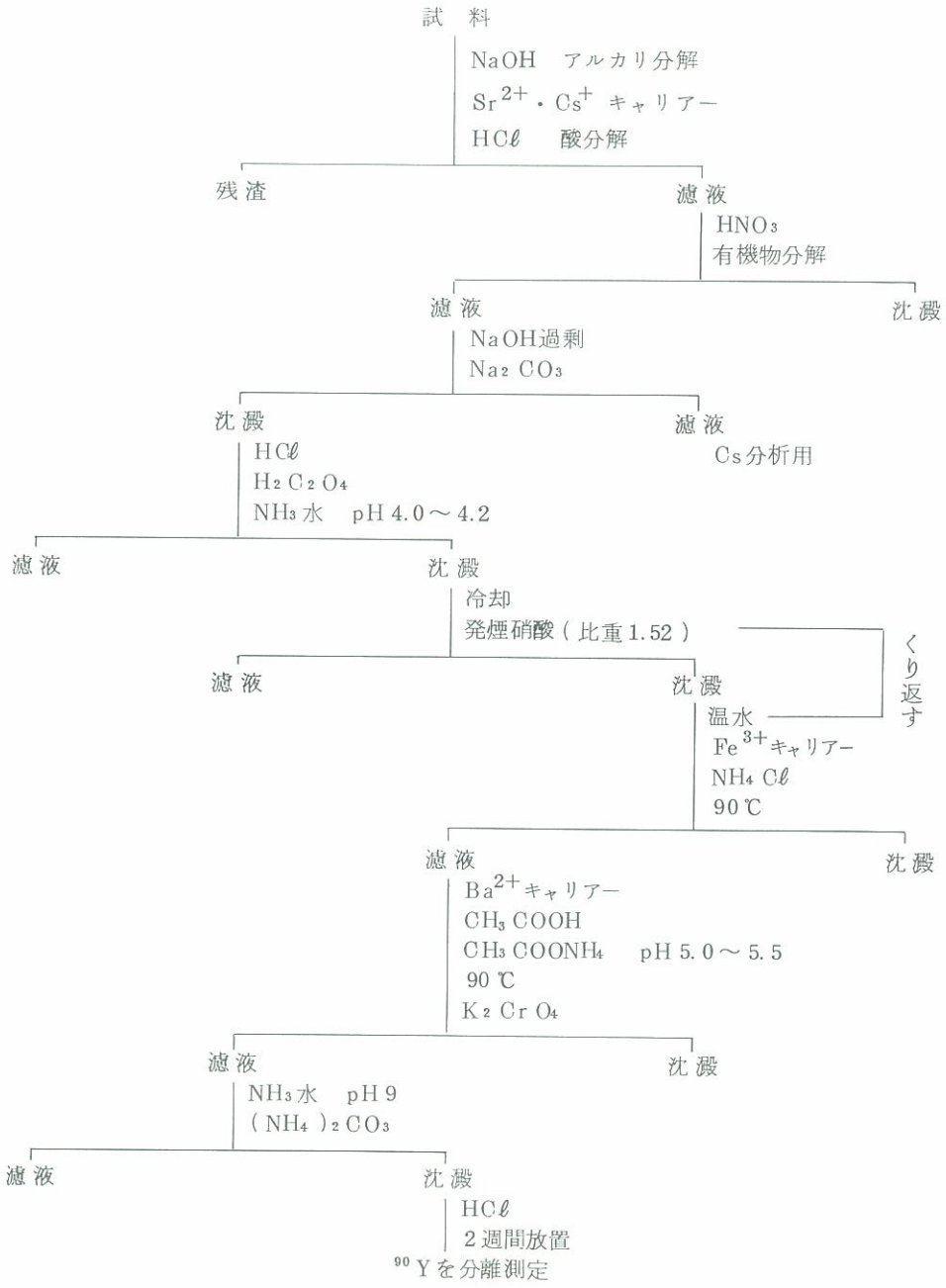

図1　土壌中のSr－90分析法（NaOH－HCℓ法）

かなり長い。これらの点から，新らしい分析法が要求されている。

2.2　Cs－137

Cs－137の場合，問題になるのは塩化白金酸のCsに対する選択性の度合いである。塩化白金酸はCsの選択的沈澱剤ではあるが，その選択性は必ずしも優れているとは言えない。他のアルカリ元素，特にRbの混入は無視できないからである。このため天然の放射性核種であるRb－87の寄与が加わり，Cs－137の値が大きくなるおそれがある。このためRbとCsをイオン交換樹脂を使って分離してこの影響を除く研究例がある。[3]

3. 新しい化学分析法の試み

上記のような従来法の問題点を解決するため，Sr－90とCs－137の分離について基本的な検討を試みた。

Sr－90については従来の発煙硝酸法をイオン交換法に変えてCaとSrの分離を行なった。またCs－137については，Sodium Tetrakis P－Fluorophenyl Borate（Na－TFPB）を使用してCsを選択的に沈澱分離する方法を試みた。

3.1　Sr－90

3.1.1　Srのイオン交換分離

アルカリ土類元素はEDTAあるいはクエン酸溶液では，陽イオン交換樹脂に対する吸着率に差違がある。これを利用してアルカリ土類元素の分離を行なうことができる。しかしこの方法をSr－90の測定に応用した例は極めて少ない。[4]

EDTA溶液中において，溶液のpHの変化にともなうSr，CaおよびMgイオンの陽イオン交換樹脂に対する吸着率の変化は図2に示すとおりである。すなわちpH5でSrイオンは100％樹脂に吸着されているが，Caイオンはほとんど吸着されていない。Mgイオンはこれらの中間である。[4]　このことからカラムにCaとSrイオンを吸着させたのち，EDTA溶液のpHを適当に選択して溶出液として使えば両イオン分離ができることが知られる。またカラムへの選択的吸着も可能である。この時のSrイオンの陽イオン交換樹脂への吸着はEDTAの濃度によってもかなり相異があり，あまり高濃度のEDTA溶液では吸着帯が広がることも知られている。[4) 5)]

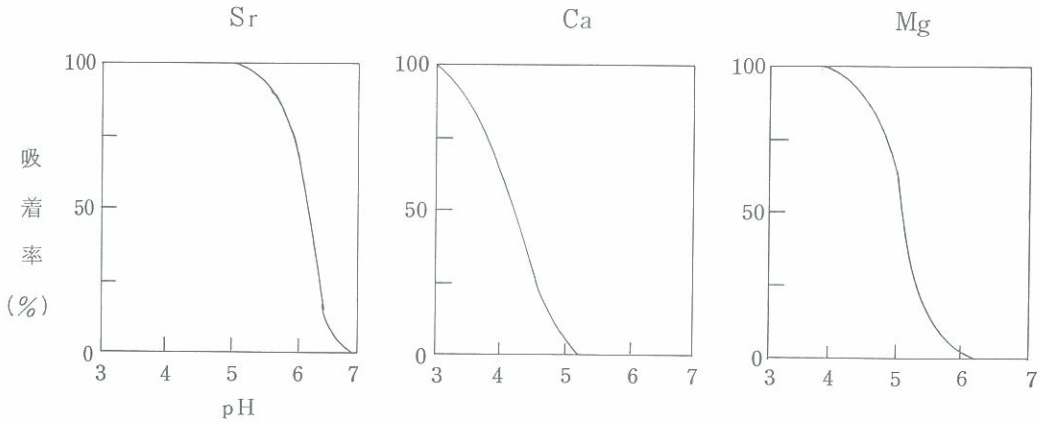

図2　EDTA溶液のpHとSr，Ca，Mgの陽イオン交換樹脂への吸着率の関係〔Ibbett（1967）〕

実際に環境試料にイオン交換法を応用する場合，全面的に従来法を変更することにも種々の問題があるので，今報では従来法の中の発煙硝酸によるSrとCaの分離法をイオン交換法に変える方法について検討した。

3.1.2　イオン交換樹脂

イオン交換樹脂はDowex 50X8，50～100 mesh を用いた。カラムは5 cm^2×40 cmのものを用いた。カラムに詰めた樹脂は6N塩酸で処理して蒸留水で洗う。次に10%塩化アンモニウム溶液を流して樹脂をNH_4^+形にする。Na^+形ではあまり好ましい結果を得られない。[6)]

3.1.3　溶出曲線の作製

溶出曲線の作製は次のような手順で行なう。前もってコンディショニングをしてNH_4^+形とした陽イオン交換樹脂カラムにpH 4.8 の2%EDTA・2Na溶液500 mlを流す。次にアルカリ土類元素を含むpH 4.8 の2%EDTA・2Na 溶液を流す。この時のEDTAの量は，含まれるCa^{++}が全てEDTA と錯体を形成するに十分な量でなければならない。次にpH5.2の2%EDTA・2Na溶液を流してCa^{++}を溶出させる。このあと蒸留水でカラムを洗浄して，3N塩酸でSr^{++}を溶出する。今回の実験ではCa^{++} Sr^{++}のみの溶出曲線をこのようにして作製した。Ca^{++}1000 mg，Sr^{++}100 mgの場合の溶出曲線を図3に示す。Ca^{++}，Sr^{++}の定量は原子吸光法を用いた。またMg^{++}の分離が必要な場合には，3N塩酸を流す前に0.75N塩酸を流すことによって分離することもできる。[6)]

図3からみて1000 mg程度のCa^{++}ならば，十分に分離することができることがわかる。またSr^{++}の溶出の状況からみると，カラムの長さを半分程度にしてもよいのではないかとも思われる。

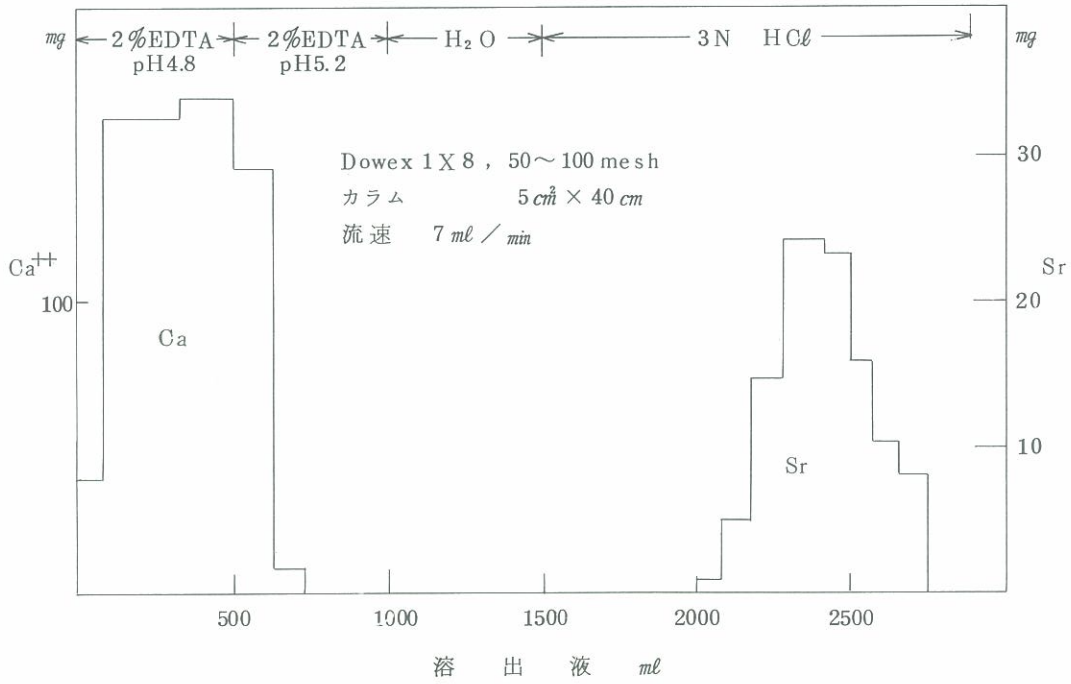

図3　Ca^{++}，Sr^{++}の溶出曲線

3.1.4　Mg^{++}の共沈

Mg^{++}をCa^{++}から分離するには，シュウ酸塩沈澱がよく用いられる方法である。Sr－90の従来の分析法でもシュウ酸塩沈澱の段階でMgイオンは沈澱せず，Sr・Caイオンから分離できると思われる。しかし実際には，Mgイオンはわずかな沈澱条件の違いで共沈する可能性が十分にある。そこで，実際の試料の場合と同じ条件でCaイオンのシュウ酸塩沈澱生成の操作をMgイオン存在下のもとに実施してみて，Mgイオンがどの程度シュウ酸カルシウム沈澱に共沈するかを調べてみた。約60㎎のMgイオンに対して，Caイオンの量を100㎎から2000㎎までとり塩酸酸性溶液としてシュウ酸5ｇを加え，アンモニア水でpH4.2とした。生成したシュウ酸塩沈澱をろ過し，0.2％シュウ酸アンモニウム溶液で洗浄し，ろ液と洗液を合わせこの中のMg^{++}を原子吸光法で定量した。この結果，上記の条件下ではいずれの場合も95％以上のMg^{++}が溶液中に残っていて沈澱していないことがわかった。従って，CaとSrイオンのイオン交換分離の際にはMgイオンの存在は考慮に入れないことにした。

3.1.5　環境試料分析への応用

上記のSr^{++}とCa^{++}のイオン交換樹脂による分離を実際の試料分析に応用した。

シュウ酸塩沈澱を得るまでは従来の分析法に従って分析する。Srの担体は100㎎程度にする。シュウ酸塩沈澱は硝酸に溶解し，蒸発乾固後塩酸に溶解し蒸発乾固をくり返してCa^{++}，Sr^{++}を塩化物にする。この塩化物にEDTA・2Na粉末を加え，アンモニア水で溶解して蒸留水で希釈した後塩酸でpHを4.8に調節する。このとき，この溶液を2％のEDTA・2Na溶液にたもち，また加えたEDTA・2Naの量が試料中のCaすべてが錯体を形成するのに十分な量である必要がある。このため試料中のCa量は別に定量しておく。　こうして得られたpH 4.8の2％EDTA・2Na溶液を，前記溶出曲線の作製で述べた手順で陽イオン交換カラムに流し，Sr^{++}とCa^{++}の分離を行なう。溶出の速度はいずれも7㎖／㎜とする。溶離液の量はpH 5.2の2％EDTA・2Na溶液，蒸留水各500㎖を流し，3N塩酸は1200㎖とする。3N塩酸の溶出液のうち後半の600㎖をとり蒸発乾固し，従来法の手順に従ってBa^{++}，Ra^{++}等の不純物を除いてSr^{++}のみを分離する。最終的には前述のように2週間後にY－90を水酸化第二鉄で捕獲して，低バックグラウンド2πガスフローカウンターでβ線の測定を行なう。

Sr－90の放射能強度はY－90のβ線測定によって次の式から求められる。

$$A \pm \Delta A = \frac{(n \pm \Delta n) \times 10^4}{2.22 \times e^{-\lambda t} \cdot E \cdot R}$$

ここで

A±ΔA：Sr－90の放射能強度　pCi

n±Δn：Y－90の計数率　cpm※

E　：Y－90の計数効率（31.22±0.11％）

R　：Srの回収率

λ　：Y－90の壊変定数

t　：Y－90の分離から測定までの経過時間

各種の環境試料の中でも土壌がもっとも分析が面倒であるが，特に比較的Ca含量の多い海岸砂を選んで従来法とイオン交換法の比較をしてみた。試料50ｇをとって分析した結果

※ cpmとは1分間にカウンターが計数した数のこと。これを計数効率で割ればdpmである。これは1分間に壊変した放射性核種の原子核の数のことである。つまり1dpmは1分間に1個の原子核が壊変して放射線を放出するという意味で，1pCiは2.22dpmに相当する。

は表1のとおりであった。

表1　海岸砂のSr－90分析結果

	Ca含量	Sr回収率	Sr－90
従来法	1591 mg／50 g	97.8 %	32.52±6.50 pCi／kg
イオン交換法	1591 mg／50 g	92.4 %	30.76±6.26 pCi／kg

従来法の場合は常に90%以上の回収率が得られるが，イオン交換法でもほぼ同じような結果が得られる。分析時間はイオン交換法によってかなり短縮できる。

3.2　Cs－137

3.2.1　Na－TFPB

従来，Sodium Tetraphenyl Borate等がアルカリ元素の沈澱剤として広く用いられていたが，最近，Sodium Tetrakis p－Fluorophenyl Borate（Na－TFPB）がCsの優秀な選択的沈澱剤として注目され，[7] これをCs－137の分析に応用することが行なわれ始めている。[8]

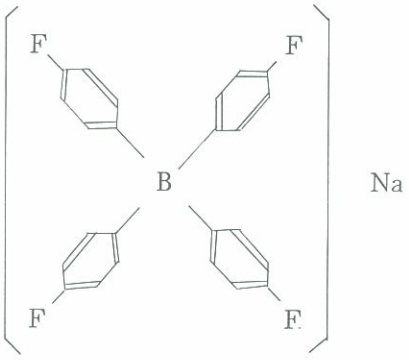

図4　Na－TFPBの構造

Na－TFPBの水溶液は冷暗所に保存しておけば3ヶ月の後でもCsの定量的な沈澱を得ることができ，溶解度もpH 3.3～9.5の間で一定である。[8] また，放射化学的な定量値と重量分析による定量値もよく一致する。[8] Csの回収率は試料のpHが4.5～8.0の間で一定であり，300 mg／20 mlまでのKの存在は回収率に影響しない。[8] 除染係数※はほとんどの核種に対して10^4以上であり，一番問題になるRbも300程度であるので，選択性は十分であると言える。[8]

3.2.2　環境試料分析への応用

実際に環境試料にNa－TFPBを使う場合には，リンモリブデン酸アンモニウムと併用することにした。土壌の場合には，Sr－90の場合と同様に酸分解・アルカリ分解を行ない，アルカリ土類元素や他の元素を除いた溶液を塩酸酸性として，リンモリブデン酸アンモニウムを加えて攪拌する。Cs^+が十分にリンモリブデン酸アンモニウムに吸着した後，これをろ過し水酸化ナトリウム溶液で溶解してpH 6～7とする。この溶液に3%のNa－TFPB溶液3 mlを加え，冷所に放置してCs－TFPBの沈澱を生成させる。生体試料の場合には，試料を灰化した後塩酸で浸出して得られた溶液にリンモリブデン酸アンモニウムを加えて土壌と同様に分析する。いずれの場合もCsの担体は10 mg程度にする。Cs－TFPBの沈澱はろ過してβ線測定に供する。Cs－137

※ 除染係数は次の式で表わされる。

$$除染係数 = \frac{除去すべき物質の処理前の濃度}{除去すべき物質の処理後の濃度}$$

の濃度は次の式によって求められる。

$$A \pm \Delta A = \frac{(n \pm \Delta n) \times 10^4}{2.22 \times E \cdot R}$$

ここで

A±ΔA：Cs－137の放射能強度 pCi

n±Δn：Cs－137の計数率　cpm

E　：Cs－137の計数効率（16.69±0.13％）

R　：Csの回収率

海岸砂50g，松葉の灰，ホンダワラの灰，サザエの灰それぞれ10gをとってCs担体10mgを加えて分析を行なった結果を表2に示す。いずれの試料も回収率が100％を越したが，これはstableなCsまたは他の塩類等の影響と考えられる。

4. 結　語

Sr－90とCs－137の環境放射能分析について新らしい試みを基本的に検討した。しかし分析例が少く，また他の核種の混入のチェックや分析の各段階の反応についての細い検討なども入念にやってみる必要がある。更にSr－90とCs－137を同一の試料から分析できるようにすることが望ましい。また今後，別の角度からの試みも検討する必要もある。たとえば，β線によるチェレンコフ効果を利用して，液体シンチレーションカウンターで，Caを分離することなくSr－90，Sr－89及びY－90を測定する方法[9]なども検討する考えである。

最後に，当研究を行なうにあたり，日頃御指導を下さっている九州大学理学部高島良正教授に厚く御礼申し上げます。

〔文　献〕

1）科学技術庁(1975)：放射性Sr分析法；
2）山県登：「環境放射能分析法」（共立出版）
3）日本分析センター（1976）：「Cs－137分析法」
4）R.D.Ibbett（1967）；Analyst, 92, 417
5）第20回放射化学討論会講演予稿集（1976）2B7
6）第20回放射化学討論会講演予稿集（1976）3B10
7）C.E.Moore, F.P.Cassaretto, H.Posvic, J.J.Mclafferty（1965）；Anal.Chim.Acta, 32, 110
8）C.M.Tsai, G.Izawa, T.Omori, T.Shiokawa（1975）；Radiochem.Radioanal.Lett, 20, 3
9）J.G.T.Regan, J.F.C.Tyler（1976）；Analyst, 101, 32

表2　Cs－137の分析結果

試料名	海岸砂	松葉	ホンダワラ	サザエ
Cs－137	48±9	0.15±0.01	0.33±0.05	0.33±0.05
単位	pCi／kg乾土	pCi／kg ash	pCi／kg ash	pCi／kg ash

※灰化率はいずれも7％程度