ストロンチウム 90 分析法の改善に向けた検討 ～水酸化物沈殿分離法とチェレンコフ光測定法について

（一財）九州環境管理協会　調査分析部分析課　川崎　伸夫
調査分析部分析課　玉利　俊哉

1．はじめに

1．1　ストロンチウム 90 及びその分析が抱える問題

2011 年 3 月の東京電力福島第一原子力発電所の事故から 4 年以上が経過し、環境中へ放出された放射性核種をモニタリングする上では、比較的半減期の長い放射性核種に着目し、その移行を把握することが重要である。そのような放射性核種の中でストロンチウム 90（半減期 28.79 年、以下、「Sr-90」とする）は、アルカリ土類金属に属し骨に移行しやすい性質をもつ。Sr-90 を多量に摂取した場合は長期間にわたり内部被ばくが懸念されるため、Sr-90 は注目すべき重要な核種とされている。

Sr-90 分析では、試料を前処理（Sr-90 の分離・精製）し、Sr-90 の娘核種イットリウム 90（以下、「Y-90」とする）を一旦除去（スカベンジング）し、2 週間以上放置して Sr-90 と放射平衡となった Y-90 を測定する。その前処理法は極めて煩雑で、分析結果を得るまでに長時間を要する。特に Ca を分離する操作は、試料中 Ca 量に依って試料ごとに処理に要する時間も異なり、魚骨試料や貝殻のような Ca を多く含む試料では、さらに前処理時間が長くなる。このため、環境分野において適用されてきた本分析方法を、分析値の速報性や緊急性の必要という視点で評価すると、改善すべき問題点は多く、福島原発事故後にみられるような社会ニーズに適応しているとは言い難い。なお、最近では、迅速分析法として Sr レジンを用いた前処理法（Sr レジン法）[1-3]や、ICP-MS を用いた測定法（ICPMS 法）[4, 5]が報告されているが、両方法ともに供試料を増やすことが難しい等の理由から検出下限値は高く、環境濃度レベルの Sr-90 検出下限値を担保しつつ、従来法よりも迅速に濃度レベルを把握することが課題である。

そこで、本研究では Sr-90 分析法の改善に向けて、前処理法の改善法としての水酸化物沈殿分離法に加え、前処理後の溶液を直接測定が可能という特性を活かしたチェレンコフ光測定法を検討したので以下に紹介する。

1．2　カルシウムを多く含む試料に対する水酸化物沈殿分離法の適用

Sr-90 分析の前処理における Ca を分離する手法は、一般的に発煙硝酸法またはイオン交換法に依る [6, 7]。しかし魚類灰試料など Ca を多量に含む試料に対し、発煙硝酸法では処理を繰り返す必要があるため、取扱いに危険が伴うと共に、ドラフト等設備へのダメージが大きい。イオン交換法では 1 検体に対し数本の分離カラムが必要となり、一度に分析する検体の数がカラム本数により制約されてしまう。さらにカラム流出液の蒸発乾固工程もドラフトを大きく占有するなど、非効率な面を持っている。

Ca 分離法の手法に関するいくつかの文献 [8-11]では、アルカリ溶液中での Sr、Ca 水酸化物の溶解度が異なることを利用した分離法が提案されており、本研究では、この水酸化物沈殿分離法を参考に、分離条件の確認結果と環境試料（生体灰試料）にその分離条件を適用して得られた結果を紹介する。

1．3　チェレンコフ光測定法のストロンチウム 90 濃度の暫定値とその分析妥当性について

Sr-90 の測定法は、2πガスフローカウンタによりβ線を計数する方法（ガスフロー法）が主に用いられているが、液体シンチレーションカウンタによりチェレンコフ光を測定する方法（チェレンコフ光測定法）も古くから知られている。

チェレンコフ光測定法では Sr を分離精製した溶液を測定バイアルに入れて直接測定するため、放射平衡に達する前の暫定的な測定を行うことにより、濃度レベルをいち早く把握出来るメリットがある。また、放射平衡後に再測定し、確定値としてデータを得ることも可能である。

近年、液体シンチレーションカウンタは高感度化・低 BG 化を実現しているが [12]、チェレンコフ光測定法はガスフロー法と比較して BG 計数率が比較的高く、検出下限値は高い。今回、材質、容量の異なる数種類の測定用バイアルを用い BG 計数率、計数効率を測定し、検出下限値を試算し、実際の試料への適用性を検討した。また、IAEA 等から頒布されている Sr-90 濃度既知の標準試料を用いて、分析測定の妥当性を確認した。

2．実験

2．1　水酸化物沈殿分離法の最適な pH 範囲の確認と生体灰試料への適用

蒸留水 1L に Sr 50mg（$Sr(NO_3)_2$ 溶液）、Ca 10 g（$Ca(NO_3)_2$ 溶液）を加え、NaOH 添加量を変化させることにより pH を変化させ $Ca(OH)_2$ 沈殿を生成させた。pH をガラス電極で測定するために、沈殿生成温度は室温とした。1 時間静置後、上澄みを分取、希釈して ICPAES により Sr、Ca 濃度を測定した。Sr 回収率と Ca 除去率を求めることにより、水酸化物沈殿分離のための最適な pH 範囲を求めた。Sr 回収率を向上させるために、生成した水酸化物沈殿を 0.2 mol/L NaOH 溶液（100～200 mL）で洗浄し、その洗液を上澄み液に足し合わせた。足し合わせた溶液中の Sr 濃度を ICPAES で測定し Sr 回収率を求め、水酸化物沈殿の洗浄の効果を評価した。

生体灰試料として、Ca が多く含まれる魚類（全身，アラ）、海藻類、馬骨、貝殻の灰試料を選定した。酸分解～

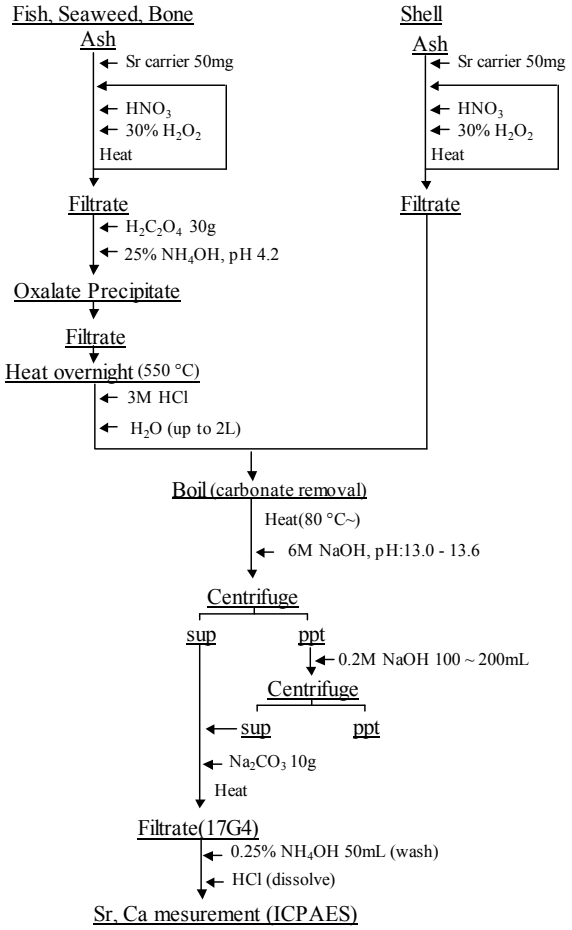

図１　水酸化物沈殿分離試験のフロー

水酸化物沈殿分離までの前処理フローを**図１**に示す。灰試料を酸分解した後（溶液Ｉ）、シュウ酸塩の生成、分離によりリン酸イオンを除去し、ろ過後の沈殿を 550℃で一晩灰化した。これを塩酸に溶解、水を加え液量約 2L とし、充分に煮沸して炭酸イオンを完全に除去した後に水酸化物沈殿分離を行った。

温度が高いほど、$Ca(OH)_2$ は溶解し難く、$Sr(OH)_2$ は溶解し易くなる [13]ため、分離時の温度条件は 80℃以上とした。煮沸後の溶液を 80℃以上に保って、6M NaOH 溶液を添加し pH を 13.0～13.6 に調整した。pH の確認には、溶液の温度が高くガラス電極が使用できないため pH 試験紙を用いた（Advantec pH Test Paper ALB）。上澄み溶液に 6M NaOH を滴下して沈殿が生じないことを確認した後, 3000rpm にて 5 分間遠心分離し、沈殿を温 0.2M NaOH 溶液 100～200 mL で洗浄，洗液を分離溶液にあわせた。その後 Na_2CO_3 を 10g 添加，加熱して炭酸塩を熟成、一

夜放置した。沈降分離した炭酸塩沈殿をガラスフィルター（17G4, Pyrex Inc.）でろ過し、希アンモニア水 50mL で洗浄した後、塩酸で溶解し Ca 粗分離溶液（溶液Ⅱ）を得た。Sr 回収率及び Ca 除去率は、溶液Ⅰと溶液Ⅱから一部分取、希釈して ICPAES で Sr, Ca 濃度を測定して求めた。

2．2　チェレンコフ光測定の分析妥当性確認と分析条件の検討

バイアルの違いによる測定値への影響を検討するため、**表１**に示す測定用バイアルを用いて BG 計数率、計数効率を測定して検出下限強度を求め、チェレンコフ光測定時にどのバイアルが有効か比較した。また、放射平衡を待たずに測定した場合のチェレンコフ光測定の検出下限強度について検討した。検出下限強度の計算方法は、放射能測定法マニュアル[8]に準じた。

また、分析測定の妥当性を確認するために、Sr-90 濃度既知の標準試料を分析した。標準試料を適量分取し、イオン交換法で前処理を行いスカベンジングした。スカベンジング後の溶液をテフロンバイアル（100mL）に入れて、放射平衡を待つために 14 日程放置し、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタ（日立アロカメディカル㈱； LSC-LB5）を用いて測定した。

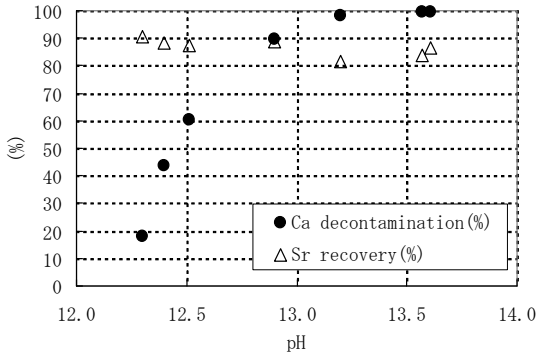

図２　各 pH における Ca 除去率と Sr 回収率

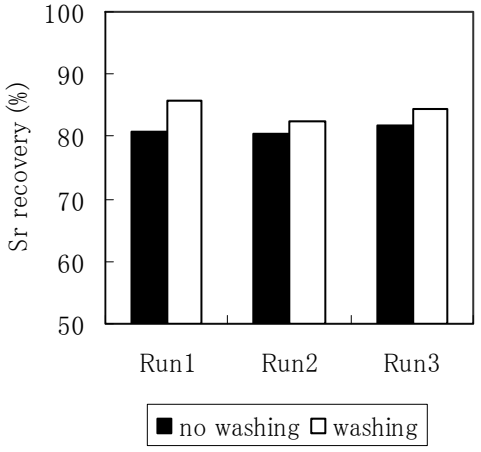

図３　Sr 回収率に対する沈殿物洗浄の効果

3．結果と考察

3．1　水酸化物沈殿分離法の検討結果

水酸化物沈殿分離における pH 条件確認試験結果を**図２**に示す。Ca の除去率は概ね pH 13 以上で 90%以上であったが、pH 13.0 を下回る pH 領域では、相当量の Sr が分離溶液側に残存していることが判った。したがって NaOH を充分に加え、水酸化物分離時の pH は 13 以上とする必要がある。

一方，本試験における Sr 回収率は 80%台に留まり，残り 20%前後の Sr は、$Ca(OH)_2$ に含まれていると推察される。そこで水酸化物沈殿を温 0.2 mol/L NaOH 溶液で洗浄して、その洗液を回収し再度、Sr 回収率を求めた（**図３**）。洗浄することにより、Sr 回収率が数％改善された。水酸化物沈殿の洗浄は、大きな効果は望めないが有効である

表１ 検討したバイアルの種類、液量、材質

名称	液量(mL)	材質
ポリバイアル 145SLD	100	Super low diffusion polyethylene with Teflon coating inside
テフロン 100mL	100	Teflon PFA
テフロン 20mL	20	Teflon PFA
低拡散ポリバイアル 20mL	20	Low-diffusion polyethylene with Teflon coating inside

表２　水酸化物沈殿分離法を適用した際の Sr 回収率と Ca 除去率

試料名	供試料 (g ash)	試料中 Ca 量 (g/sample)	Ca 残量 (mg)	Ca 除去率 (%)	Sr 回収率 (%)
魚 A (全身)	39	9.7	590	94	87
魚 B (アラ)	53	14.4	730	95	88
海草	46	3.1	260	92	86
貝殻	50	18.5	200	99	89
馬骨	50	16.7	230	99	75

表３　Ca 分離工程における試薬使用量の比較

試料名	方法	試薬量
魚 A（全身）	水酸化物沈殿分離法（本手法）	水酸化ナトリウム ca. 40 g
	イオン交換法	酢酸アンモニウム: 530 g メタノール : 1.7 L
	発煙硝酸法	発煙硝酸 : > 1.0 L

と考えられる。

生体灰試料に対して水酸化物沈殿分離法を適用した結果を**表２**に示す。Sr 回収率は馬骨を除いて 80%以上、Ca 除去率は 90%以上と良好な結果であった。馬骨の Sr 回収率が 75%とやや悪いが、これはシュウ酸塩灰化時の熱分解が不完全であり、その後の水酸化物沈殿分離の工程でシュウ酸塩として Sr は Ca を多く含む水酸化物沈殿と一緒に除去されたと考えられる。

Sr の回収率測定の方法は、ICPAES 等の機器分析による方法と、精製した Sr を炭酸 Sr として秤量する重量法がある。重量法では、Ca が残存すると、回収率を正確に測定することが出来なくなるため、Ca は完全に除去する必要がある。水酸化物沈殿分離法により大半の Ca は分離されるが、完全には除去されないため（**表２**）、回収率を重量法で測定する場合は、発煙硝酸法またはイオン交換法による更なる Ca 分離は必要である。しかし大部分の Ca は除去された後のため、試薬使用量や手間は大幅に改善される。

魚 A（全身）灰試料の処理を行った場合の Ca 分離工程における試薬使用量を、発煙硝酸法、イオン交換法と比較し**表３**に示す。発煙硝酸法の場合、発煙硝酸使用量は 1L 以上、イオン交換法の場合は、酢酸アンモニウム 530g、メタノール 1.7L 程度が必要となる（内径 3cm，樹脂充填高さ 26cm のカラム 3 本使用した場合）。これらと比較すると、水酸化物沈殿分離法の試薬使用量は極めて少量で済み、コストや安全管理上の改善に繋がる。

３．２　チェレンコフ光測定の検討結果

表４に測定バイアル毎の BG 計数率、計数効率を示す。分析操作性は、容量の大きい 100、145mL バイアルが良いが、BG 計数率は小容量の 20mL バイアルが低かった。2 種類の小容量バイアル（20ml）を比較すると、低拡散ポリエチレンバイアルは、テフロンバイアルよりも BG 計数率が低く、且つ安価であるため、実用的であると考えられる。なお、計数効率はバイアル毎に殆ど変わらなかったため、検出下限値は 20ml バイアルが低く計算されている。

チェレンコフ光測定は、Y-90 単離のための試料調製が不要である等のメリットがあるが、検出下限値はガスフロー法（約 0.02 Bq / 供試料 [注1]）と比較して高い。スカ

[注1] 計数効率 40％、BG 計数率 0.20cpm、測定時間 60 分の場合。

ベンジングから 14 日後に測定した際のチェレンコフ光測定の検出下限強度（Bq/供試料）は、低拡散ポリエチレンバイアル 20ml を使用しても 0.032 Bq/供試料と、ガスフロー法と比較して依然高かった。しかし、この差は 1.5 倍程度であるため、チェレンコフ光測定の測定時間をおよそ 2 倍長くすることにより、ガスフロー法と同程度の検出下限値を得ることが出来ることから、一般環境レベルの Sr-90 測定方法としても有効であると考えられる。

放射平衡を待たずに測定した場合のチェレンコフ光測定の検出下限強度は、スカベンジング日から 1 日経過後（Y-90 成長率 24%）で 0.13～0.17、3 日経過後（Y-90 成長率 54%）で 0.058～0.074 と計算され、暫定的な測定としては十分な検出下限強度である。ただし、前処理操作において実験室雰囲気からラドン・トロンが試料に混入してしまった場合は、その直後から数日間は、それらの娘核種が放出する β 線による偽計数により計数率が高くなる恐れがあることに留意する必要がある。このためには、測定を数回繰り返し、正味計数率が Y-90 の生長曲線に沿って増加していることを確認することが重要である。

チェレンコフ光測定法による標準試料の分析結果を**表 5** に示す。どの分析結果も認証値の拡張標準不確かさ（95%信頼区間、k=2）の範囲内にあり、分析測定の妥当性を確認することが出来た。

4．まとめ

Sr-90 分析は、極めて煩雑で手間がかかり、安全管理面およびコスト面で改善が求められているだけでなく（特に Ca 量が多い試料）、分析値を得るまでに多大な時間を要することも問題視されているため、Sr-90 分析の改善に向けて、水酸化物沈殿分離法とチェレンコフ光測定の検討を行った。

今回、Ca 含有量の多い生体灰試料を対象に、水酸化物沈殿分離法による pH と Sr 回収率、Ca 除去率との関係を検証し、適用の妥当性を確認した。本法は発煙硝酸法、イオン交換法に比較して使用試薬量が少なく、安全管理面やコスト面で有効な方法であると考えられる。

液体シンチレーションカウンタによるチェレンコフ光測定では、4 種類の測定バイアルの BG 計数率と計数効率を測定し、低拡散ポリエチレンバイアル（20ml）が比較的 BG 計数率が低く、コスト面上でも有効であることが判った。分析測定の妥当性は、Sr-90 濃度既知の IAEA

表４　測定バイアル毎の BG 計数率、計数効率、スカベンジング日から経過した日数における検出下限強度

測定バイアル	BG (cpm)	eff (%)	検出下限強度 (Bq/供試料)*		
			1 日後	3 日後	14 日後
ポリバイアル 145SLD	4.6	67	0.16	0.074	0.041
テフロン 100mL	4.4	66	0.17	0.072	0.040
テフロン 20mL	3.4	69	0.14	0.061	0.034
低拡散ポリ 20mL	2.8	66	0.13	0.058	0.032

*測定時間 60 分、回収率 100％として計算した。

表５　チェレンコフ光測定による標準試料の分析結果

番号	種類	認証値（Bq/kg）*	測定結果（Bq/kg）*
IAEA-330	ほうれん草	20.1±2.1	20.2±1.8
IAEA-PT（2012）	土壌	30.4±2.6	29.0±1.8
JSAC-0785	魚骨灰	11.5±1.2	11.6±1.2
IAEA-443	海水	0.107±0.026	0.107±0.007

*不確かさは包含係数 k=2（95%信頼区間）として示した。

標準試料等を分析することによって確認した。なお、前処理後の溶液を直接測定出来るため、スカベンジング後の Y-90 の生長過程を確認することが出来る。これにより、ガスフロー法による測定とのクロスチェックが可能となり、分析の信頼性向上につながると考えられる。

今後は、環境放射能測定における天然放射性核種によるバックグラウンド影響等に傾注し、引き続き検討・改善していきたい。

参考文献

1）N. Vajda, C. Kim, *Applied Radiation and Isotopes*, **68**, (2010) 2306.

2）東京電力（株）報道発表資料：ストロンチウム-90 分析における Sr レジン法の導入について。平成 26 年 8 月 19 日，
http://www.tepco.co.jp/nu/fukushima-np/handouts/2014/images/handouts_140819_05-j.pdf

3）R. Jakopic, L. Benedik, *Acta. Chim. Solv.* , **52**, (2005) 297-302.

4）高貝慶隆，古川真，ぶんせき，10 (2014) 551.

5）東京電力㈱報道発表資料：ICP-MS によるストロンチウム分析の運用開始について,平成 26 年 11 月 27 日，
http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/pdf/141127/141127_01_023.pdf

6）放射能測定法シリーズ 2，放射性ストロンチウム分析法，文部科学省（平成 15 年改訂）

7）放射能測定法シリーズ 23，液体シンチレーションカウンタによる放射性核種分析法，文部科学省（平成 8 年改訂）

8）大江俊昭，福島政法，中岡章，電力中央研究所研究報告，283053，昭和 59 年 3 月

9）L. Popov, G. Mihailova, I. Hristova, P. Dimitrova, R. Tzibranski, V. Avramov, I. Naidenov, B. Stoenelova, *Radioanal. Nucl. Chem*. **279**, (2009) 49.

10）L. Popov, X. Hou, S. P. Nielsen, Y. Yu, R. Djingova, I. Kuleff, J. *Radioanal. Nucl. Chem*. **269**, (2006) 161.

11）Qingjiang Chen, Xiaolin Hou, Yixuan Yu, Henning Dahlgaard, Sven P. Nielsen, *Anal. Chem. Acta.* **466**, (2002) 109.

12）萩原清，加藤結花，吉村共之，松原昌平，*RADIOISOTOPES*, **61** (2012) No.2, 79-85.

13）化学便覧，日本化学会編 (1975) ，丸善