

海水試料のガンマ線放射性核種分析における前処理法の比較について

芝啓太 武田海 金崎祥 松本純子 浮田陽一

1. はじめに

愛媛県では、伊方発電所に「緊急事態が発生した場合への平常時からの備えを目的」として、発電所前面海域の海水を採取し、高純度ゲルマニウム半導体検出器によりガンマ線放出核種分析を実施している。

通常、海水中に含まれる放射性核種濃度は低いことから、海水試料のガンマ線分析においては、大量の海水が必要となるため、海水 20L の前処理を行っている。液体試料の前処理は通常、蒸発濃縮が用いられるが、海水は塩分を多く含むため、化学分離によって目的核種のみに分ける必要がある。

海水中のガンマ線放出核種分析における前処理法として、一般にセシウム(Cs)についてはリンモリブデン酸アンモニウム捕集法、その他の核種については二酸化マンガン(酸化マンガン(IV))吸着法(以下「マンガン法」という。)、水酸化物-硫化物捕集法(以下「水酸化物・硫化物法」という。)等がよく用いられている。

マンガン法は、リンモリブデン酸アンモニウム捕集法で Cs を分離した後、塩基性の環境で二酸化マンガンによりマンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、亜鉛(Zn)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、ルテニウム(Ru)、セリウム(Ce)を捕集して分析する方法である。

水酸化物・硫化物法は、リンモリブデン酸アンモニウム捕集法で Cs を分離した後、塩基性の環境で水酸化物沈殿を生成させ、

さらにチオアセトアミドを加え硫化物沈殿を生成させ、ベリリウム(Be)、Mn、Fe、Co、Zn、Zr、アンチモン(Sb)、Nb、Ru、Ce を捕集して分析する方法である。

これらの方法は「文部科学省 放射能測定法シリーズ No. 13」¹⁾に記載があり、愛媛県では現在、水酸化物・硫化物法で前処理を行っている。

しかしながら、近年、分析操作の簡便さ等を理由に水酸化物・硫化物法からマンガン法への変更が進んでいる。

ここでは、並行測定による2つの前処理法の妥当性の確認、全国の分析機関における前処理方法の調査及び前処理工程や特性等の比較を行ったため報告する。

2. 実験内容

2.1. 試料

5 種類の放射性核種を添加した海水を用いて、前処理、分析を行った。

対象各種を以下に示す。

・ガンマ線放出核種

セシウム-137(Cs-137)

セシウム-134(Cs-134)

セリウム-139(Ce-139)

マンガン-54(Mn-54)

コバルト-60(Co-60)

2.2. 使用機器等

・試薬

(水酸化物・硫化物法)

リンモリブデン酸アンモニウム
アンモニア水
塩酸
担体 1(Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cs⁺,
Ce³⁺各 10mg/mL)
担体 2(Fe³⁺, Co²⁺各 10mg/mL)
チオアセトアミド
過酸化水素水

(マンガン法)

リンモリブデン酸アンモニウム
アンモニア水
塩酸
二酸化マンガン

・測定容器

U-8 容器

・ガンマ線放出核種測定器

(高純度ゲルマニウム半導体検出器)

ORTEC® GEM40-76-LB-C-S(1 台)
ミリオンテクノロジーズ・キャンベラ(株)
GC4018(3 台)

(多重波高分析装置)

セイコー・EG&G(株) MCA7

3. 方法

3.1. 分析機関への調査

原子力施設周辺の地方自治体の調査機関で組織する原子力施設等放射能調査機関連絡協議会(以下「放調協」という。)に加盟する全 16 機関に海水の前処理方法について調査を行った。

3.2. 並行測定

3.2.1. 水酸化物・硫化物法

本方法は、「文部科学省 放射能測定法シリーズ No. 13」¹⁾に準じて、以下のとおりの方で行った(分析フローを図 1 に示す)。

- 1) 海水試料 20L を 5L ビーカーに 4 分割し、塩酸(1+3)100mL で試料容器を洗浄し、洗浄液は試料に加える。
- 2) かくはんしながら、担体 1 を 2mL、リンモリブデン酸アンモニウムを 2g 加える。
- 3) 30 分間かくはんしたのち、一夜静置する。
- 4) デカンテーション後、沈殿を分離型漏斗とろ紙(メンブレンフィルター0.45μm)で吸引ろ過し、塩酸(1+100)で洗浄する。
- 5) 沈殿及びろ紙を U-8 容器に移し、ろ紙は燃やして灰にし、沈殿に加える。沈殿を U-8 容器ごと乾燥機に入れ、65°C で 2~3 日乾燥させる。乾燥させた沈殿に少量の蒸留水を加え、圧着棒等で形を整える。ホットプレートで温め乾燥させ、測定試料とする。
- 6) 上澄み液とろ液を 2 分程度加熱沸騰させ、炭酸ガスを追い出す。
- 7) ガラス棒でよくかくはんしながら、未開栓の過酸化水素を 1mL 加え、アンモニア水を少量ずつ加え、pH を 9.5 程度とし、水酸化物沈殿を生成させる。
- 8) 1 時間程度、加熱熟成を行い、ガラス棒を抜き、一夜静置する。
- 9) デカンテーションを行い、上澄み液を別のビーカーに移す。
- 10) 水酸化物沈殿を遠心分離し、上澄み液を 9) のビーカーに合わせる。沈殿は少量の純水を用いて、テフロンビーカーに移す。
- 11) 水酸化物沈殿を分離した上澄み液に塩酸 5mL を加えて、酸性にする。
- 12) ガラス棒でよくかくはんしながら、担体 2 を 1mL 加え、2 分程度加熱沸騰させる。
- 13) 加熱沸騰後、アンモニア水を少量ずつ加えて、pH9.0 とし、チオアセトアミド溶液

(40g/L)を 150mL 加え、硫化物沈殿を生成させる。

- 14)1 時間程度、加熱熟成を行い、ガラス棒を抜き、一夜静置する。
- 15)デカンテーションで上澄み液を廃棄し、沈殿を 300mL ビーカーに移し、さらに 1 時間程度、加熱熟成を行い、1 時間程度放冷する。
- 16)分離型漏斗とろ紙(メンブレンフィルター 0.45 μ m)で吸引ろ過し、アンモニア水(1+100)で洗浄する。
- 17)硫化物沈殿を 10)のテフロンビーカーに移し、紙は燃やして灰にし、沈殿に加える。
- 18)テフロンビーカー内の沈殿が十分均一になるまでガラス棒でよくかき混ぜる。
- 19)テフロンビーカーごと乾燥機に入れ、105 $^{\circ}$ Cで 2~3 日乾燥させる。
- 20)乾燥後、少量の純水を用いて、沈殿を U-8 容器に移す。
- 21)沈殿を U-8 容器ごと乾燥機に入れ、65 $^{\circ}$ Cで 2~3 日乾燥させる。乾燥させた沈殿に少量の蒸留水を加え、圧着棒等で形を整える。ホットプレートで温め乾燥させ、測定試料とする。

3.2.2. マンガン法

本方法は、「文部科学省 放射能測定法 シリーズ No. 13」¹⁾に準じて、以下のとおりの方で行った(分析フローを図 2 に示す)。

- 1)~5)については 3.1 と同様(担体 1 添加を除く)
- 6)上澄み液とろ液にアンモニア水を少量ずつ加え、pH を 8.0~8.5 程度に調整する。
- 7)二酸化マンガン粉末を 10g 加えて、2 時間かくはんし、一夜静置する。
- 8)デカンテーションで上澄み液を廃棄し、分離型漏斗とろ紙(メンブレンフィルター 0.45 μ m)で吸引ろ過し、純水で洗浄する。
- 9)沈殿及びろ紙を U-8 容器に移し、ろ紙は燃やして灰にし、沈殿に加える。沈殿を U-8 容器ごと乾燥機に入れ、65 $^{\circ}$ Cで 2~3 日乾燥させる。乾燥させた沈殿に少量の蒸留水を加え、圧着棒等で形を整える。ホットプレートで温め乾燥させ、測定試料とする。

4. 結果

4.1. 並行測定の結果

表 1 に測定結果を示す。

対象核種について、水酸化物・硫化物法、マンガン法共に、En 数が ± 1.0 以下であり、測定結果が妥当であることを確認した。

表1 測定結果の比較

前処理方法	Ce-139	Cs-134	Cs-137	Mn-54	Co-60	単位
水酸化物・硫化物法 (En 数)	4.1 ±0.23 (0.3)	0.98 ±0.070 (-0.1)	0.96 ±0.068 (-0.3)	0.89 ±0.064 (-0.9)	1.0 ±0.073 (0.0)	Bq/試料
マンガン法 (En 数)	4.2 ±0.29 (0.3)	1.1 ±0.069 (0.9)	1.1 ±0.066 (0.8)	1.1 ±0.072 (0.5)	1.1 ±0.075 (0.9)	
付与値	4.00 ±0.050	1.00 ±0.011	1.00 ±0.013	1.00 ±0.012	1.00 ±0.012	

(注) En 数:測定値と付与値(不確かさを含む)を比較し, 測定の妥当性を判断する評価法
|En 数| ≤ 1 で「満足」, |En 数| > 1 で「不満足」と評価される。

$$En \text{ 数} = \frac{x - X}{\sqrt{U_{\text{測定値}}^2 + U_{\text{付与値}}^2}}$$

x:測定値

X:付与値

$U_{\text{測定値}}$:測定値の拡張不確かさ(k=2)*

$U_{\text{付与値}}$:付与値の拡張不確かさ(k=2)

* 拡張不確かさ(k=2): ISO 国際文書”Guide to expression of Uncertainty in Measurement(1995)”(「計測における不確かさの表現ガイド」)に基づき,合成標準不確かさと包含係数 k=2 から決定されたもので,約 95%の信頼の水準を持つと推定される区間を定めたものである。

4.2. 調査結果

調査の結果,16 機関のうち,14 機関がマンガン法,愛媛県のみ水酸化物・硫化物法であった。

また,(公財)日本分析センターでの都道府県機関対象の分析研修では,水酸化物・硫化物法を実施している機関が少ないことから,近年,マンガン法の実習のみ行われている。

5. 水酸化物・硫化物法とマンガン法の比較

5.1. 前処理方法

3.2.で述べたとおり,マンガン法は水酸化物・硫化物法と比較して,かくはん,ろ過, pH 調整(8.0~8.5)のみのため操作が簡易であり,使用する試薬も少なく,処理期間が短い(マンガン法 4 日,水酸化物・硫化物法 7 日)。

水酸化物・硫化物法はマンガン法より精密な pH 調整が必要であり、操作を誤ると一部核種を捕集できなくなる。

5.2. 捕集可能な核種

マンガン法はベリリウム-7(Be-7)、アンチモン-125(Sb-125)等の一部放射性核種の捕集が十分にできないため、定量できないものがある。

この原因の一つとして、Sb 及び Be は塩基性環境下において水酸化鉄(III)沈殿に定量的に共沈することが明らかになっており²³⁾、水酸化物・硫化物法は pH9.5 程度

で共沈させるのに対し、マンガン法では pH8.0~8.5 と水酸化物・硫化物法と比べて pH が低いため、Be-7 と Sb-125 が十分捕集できないものと考えられる。

また、マンガン法では鉄担体を加えていないため、pH を高くしたとしても十分沈殿が生成しない可能性がある。水酸化物・硫化物法とマンガン法を比較した詳細は表 2 のとおりである。

表 2 分析方法の比較

	リンモリブデン酸アンモニウム- 水酸化物-硫化物捕集法	リンモリブデン酸アンモニウム- 二酸化マンガン吸着法
捕集可能な 放射性核種	Cs, <u>Be</u> , Mn, Fe, Co, Zn Zr, <u>Sb</u> , Nb, Ru, Ce, Cr	Cs, Mn, Fe, Co, Zn, Zr, Nb, Ru, Ce
試薬	リンモリブデン酸アンモニウム アンモニア水 塩酸 担体 1(Mn, Fe, Co, Zn, Cs, Ce) 担体 2(Fe, Co) チオアセトアミド 過酸化水素水(未開栓)	リンモリブデン酸アンモニウム アンモニア水 塩酸 二酸化マンガン
作業効率	かくはん, ろ過, <u>加熱</u> , 遠心分離 (ガスコンロとドラフト必要) pH 調整あり(9.5)	かくはん, ろ過 (ガスコンロとドラフト不要) pH 調整あり(8.0~8.5)
処理日数	約 7 日	約 4 日
実施機関数 (全 16 機関)	愛媛県のみ	14 機関
研修の有無	実習なし	実習あり

6. まとめ

6.1. 測定結果

水酸化物・硫化物法, マンガン法共に, 測定結果が妥当であることを確認した。

6.2. 各機関における前処理方法

放調協に加盟する 16 機関に海水の前処理方法について調査を行ったところ, 14 機関がマンガン法, 1 機関がその他であり, 水酸化物・硫化物法を用いているのは愛媛県のみであった。

水酸化物・硫化物法を実施している機関が少ないことから, 近年, (公財)日本分析センターの研修もマンガン法の実習のみとなっている。

6.3. 水酸化物・硫化物法とマンガン法の比較

マンガン法は水酸化物・硫化物法と比較して, 操作も簡易であり, 使用する試薬も少なく, 処理期間が短い。

マンガン法では Be-7, Sb-125 等の一部放射性核種の捕集が十分にできないため, 定量できないものがある。

7. おわりに

最後に, 多大な助言や協力をいただいた(公財)日本分析センター及び放調協加盟機関の方々に深謝いたします。

【参考文献】

1) 放射能測定法シリーズ No.13 ゲルマニウム半導体検出器等を用いる機器分析のための試料の前処理法, 文部科学省, (1982)

2) 藤永太一郎, 小山睦夫, 伊豆津公佑, 姫野貞之, 川嶋宗継, 日本化学会誌, 8 (1974)1489.

3) 重松恒信, 田伏正之, 磯島文雄, 生物, 11 (1962)752.

4) 2020/2021 年報告書, UNSCEAR, 第 II 卷科学的附属書 B, 177.

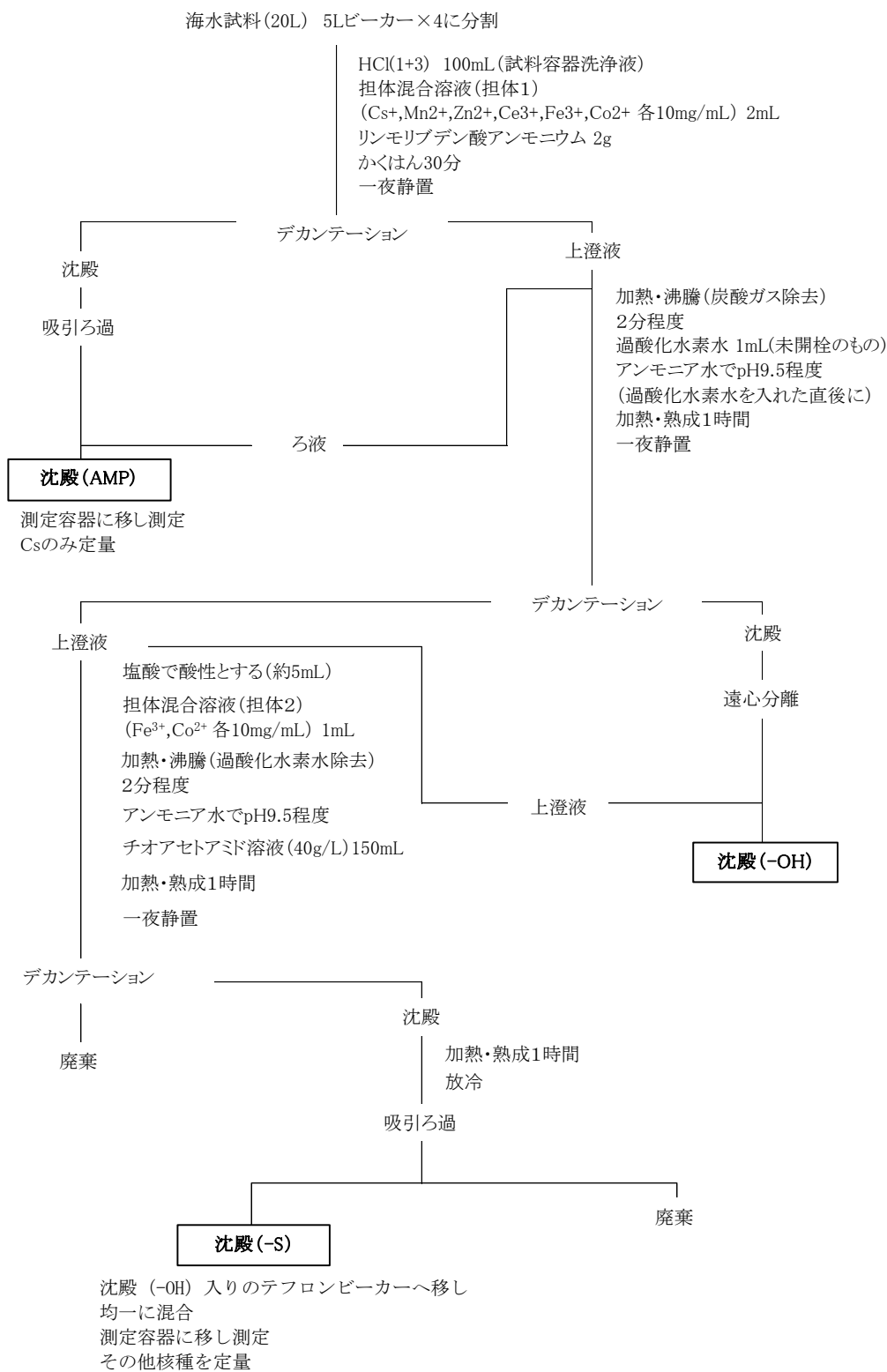


図1 リンモリブデン酸アンモニウム・水酸化物・硫化物捕集法フローシート

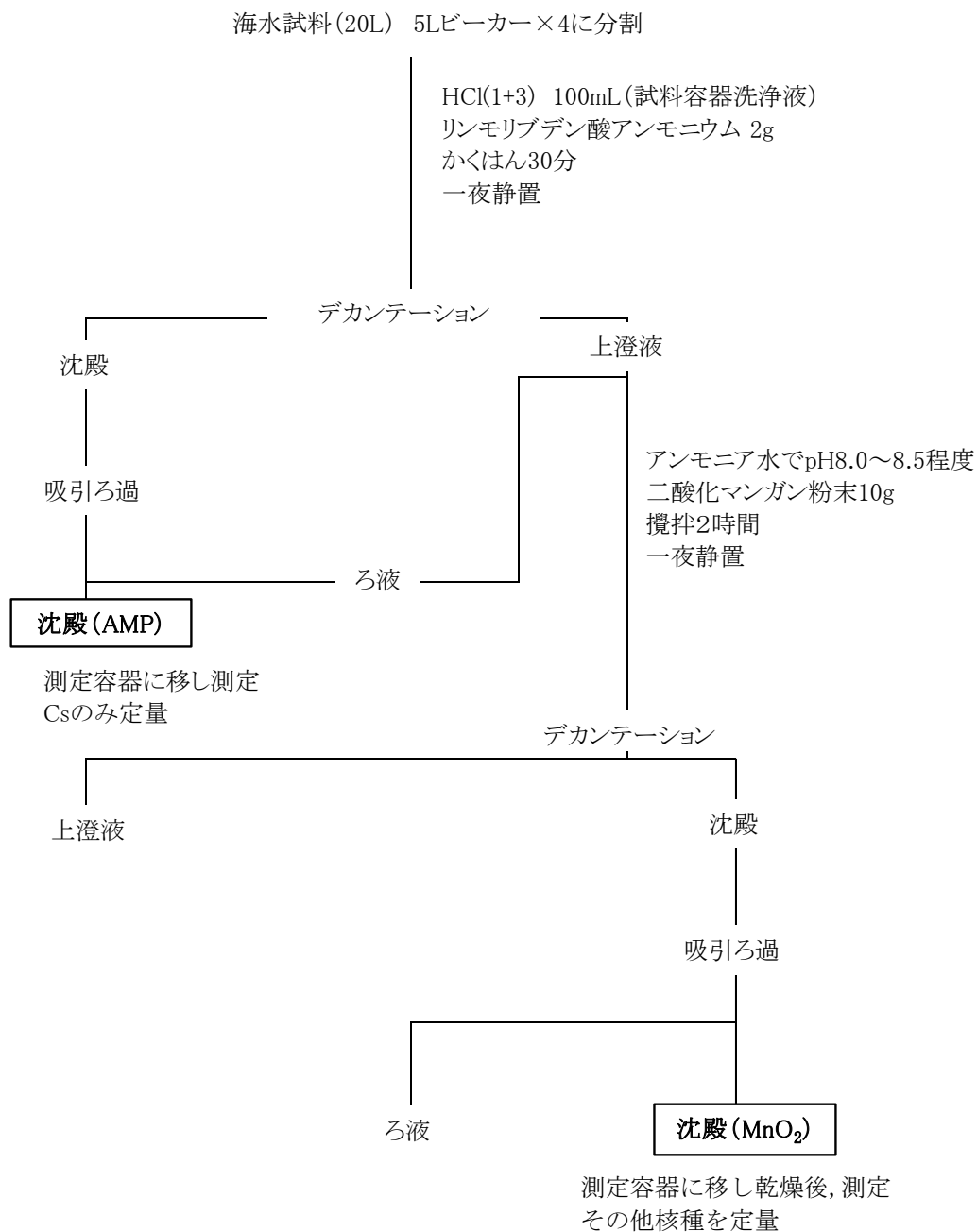


図2 リンモリブデン酸アンモニウム-二酸化マンガン捕集法フローシート