

ストロンチウム-90 分析における溶離曲線への

試薬メーカーの違いによる影響の検討

菰田健太郎 影浦裕 青木平八郎 安永章二 二宮久

1. はじめに

愛媛県原子力センター(以下「原子力センター」という。)では、伊方原子力発電所周辺の安全監視の一環として、環境試料中に含まれるストロンチウム-90 の放射化学分析を実施している。原子力センターでは、ストロンチウムの分析法としてイオン交換樹脂法を採用しているが、今回、樹脂カラムの分離条件の検討を行うなかで、ストロンチウムの回収率が 70~90%と十分ではあるものの安定しない現象が確認された。そこで、ストロンチウムの分離工程における回収率の変動要因を調査し、最適条件を探索することとした。

今回の実験では、製造元の異なる3種類のカラム、2種類のメタノール、3種類の酢酸アンモニウムを用い、分離条件の比較検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試薬

陽イオン交換樹脂: Dowex50W × 8,
100-200mesh, H型(和光純薬)

模擬試料溶液: 炭酸カルシウム(12.5g)を塩酸で溶解後に蒸発乾固したものに、硝酸ストロンチウム(0.121g)と塩化バリウム二水和物(0.089g)を添加し、塩酸(1+23)500mL に溶解したものの。

洗浄液: 酢酸アンモニウム 15.4w/v%とメタ

愛媛県原子力センター 八幡浜市保内町宮内 1-485-1

ノールを容積比 1 対 1 で混合したものの。

溶離液: 酢酸アンモニウム 15.4w/v%

再生液: 6M 塩酸

2.2 カラム

3本のガラスカラムを用いた。各カラムに純水を充填することにより求めた内径は表1の通りである。また、各カラムの樹脂充填容量及び線流速についても同表に示した。

2.3 溶離実験

陽イオン交換樹脂を高さ 26cm まで充填したカラムに、模擬試料溶液を通した後、洗浄液 1,100mL、溶離液 600mL、純水 100mL、再生液 1500mL を順に流した。流量は 5mL/分に調整した。

カラム通過液をフラクション毎にメスフラスコを用いて採取し、分析試料とした。分析試料のうち、メタノールを含むフラクションについては、ビーカーに移してホットプレート上で一度蒸発乾固した後に、蒸留水で溶解し、再度メスフラスコで定容とした。

この分析試料中のカルシウム濃度、ストロンチウム濃度、バリウム濃度を ICP 発光分析装置で測定した。

3. 結果及び考察

結果を表 2 及び図 1 に示す。データは、測定された全流出量を 100%として規格化している。今回、A、B 社のカラムは、内径が等しいため、樹脂量、流速とも同一であり、単純に比較することができる。C 社のカラムは、内径の違いにより樹脂充填量が多くな

っており、単位時間当たりの体積流量を統一している今回の場合は、A、B 社のカラムより流出が遅れることになるため、留意して比較することが必要である。

3.1. 洗浄工程

3.1.1 メタノールの影響

図1の①と③を比較すると、ストロンチウムの流出が、①のB社のメタノールより③のA社のメタノールの方が、若干ではあるものの早くなっている。ストロンチウムの早期流出は、回収率の低下につながるため、この結果からはB社のメタノールが推奨される。

3.1.2 酢酸アンモニウムの影響

A社のメタノールを用いた図1の②③④を比較すると、酢酸アンモニウムの違いによってカルシウムの流出位置は変わらないが、ストロンチウムの流出が、④のB社の酢酸アンモニウムの場合に最も遅くなっている。ストロンチウムの流出が遅いほど、カルシウムとストロンチウムの分離が良くなるため、この結果からは、B社の酢酸アンモニウムが推奨される。

B社のメタノールを用いた図1の①⑤⑥のうち、①はカラム仕様が異なるため判断できないが、⑤と⑥を比較すると、ストロンチウムの流出は、B社よりC社の酢酸アンモニウムの方が若干ながら遅くなっており、この結果からは、C社の酢酸アンモニウムが推奨される。

3.2. 溶離工程

3.2.1 酢酸アンモニウムの影響

A社のメタノールを用いた図1の②③④を比較すると、酢酸アンモニウムの違いによるストロンチウムの流出状況の差はなく溶離工程の前半2/3でほとんどのストロンチウムが溶離されている。この結果からは、酢酸アンモニウムの製造元による違いは認められない。

B社のメタノールを用いた図1の①⑤⑥のうち、①はカラム仕様が異なるため判断できないが、⑤と⑥を比較すると、若干ではあるがB社の酢酸アンモニウムの方が溶離が早くなっている。

4. まとめ

カルシウム及びストロンチウムの分離状況には、メタノール及び酢酸アンモニウムの製造元の違いが影響を与えることがわかった。本検討の契機となったストロンチウムの回収率のばらつきも、この違いに影響を受けた可能性が考えられる。

今回の結果を総合すると、メタノールはB社、酢酸アンモニウムはB社が推奨される。今後、試薬を変更する場合には、あらかじめ溶離曲線を確認し、最適条件を決定することが重要である。また、カラムの仕様も溶離曲線に影響することから、カラム仕様を統一することも重要である。

表1 カラムの内径等について

| | カラムの内径(直径:cm) | 樹脂充填容量 (mL) | 5mL/分の場合の 線流速(mm/sec) |
|------|---------------|----------------|--------------------------|
| カラムA | 2.65 | 143 | 0.91 |
| カラムB | 2.65 | 143 | 0.91 |
| カラムC | 3.05 | 190 | 0.68 |

表2 各フラクション中の Ca, Sr および Ba の量

| | | Ca(%) | | | | | | Sr(%) | | | | | | Ba(%) | | | | | | |
|--------------------|---|-------|----|----|----|----|----|-------|----|----|----|----|----|-------|----|----|----|----|----|---|
| カラム(A,B,Cの3種) | | A | A | B | B | C | C | A | A | B | B | C | C | A | A | B | B | C | C | |
| 酢酸アンモニウム(A,B,Cの3社) | | A | C | A | B | B | C | A | C | A | B | B | C | A | C | A | B | B | C | |
| メタノール販売元(A,Bの2社) | | B | A | A | A | B | B | B | A | A | A | B | B | B | A | A | A | B | B | |
| 流下液量(mL) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| -500~0 | 塩酸(1+23) | 11 | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| 0~200 | 洗浄液 (15.4%酢酸アンモニウム) + (メタノール) 容積比1対1混合液 | 15 | 21 | 21 | 17 | - | 0 | - | 0 | 0 | 0 | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| 200~400 | | 64 | 71 | 71 | 72 | 57 | 53 | - | 4 | 4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| 400~600 | | 9 | 8 | 8 | 10 | 37 | 40 | 9 | 6 | 6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| 600~800 | | 1 | 1 | 1 | 1 | 5 | 6 | 9 | 6 | 6 | 7 | 2 | - | - | - | - | - | - | - | |
| 800~1000 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 10 | 9 | 9 | 9 | 3 | 4 | - | - | - | - | - | - | |
| 1000~1100 | | - | - | - | - | 0 | 0 | 5 | 5 | 5 | 2 | 2 | 1 | - | - | - | - | - | - | |
| 1100~1300 | 溶離液 (15.4%酢酸アンモニウム) | - | - | - | - | - | - | 36 | 35 | 35 | 41 | 23 | 21 | - | - | - | - | - | - | |
| 1300~1500 | | - | - | - | - | - | - | 30 | 32 | 32 | 37 | 41 | 43 | - | - | - | - | - | - | |
| 1500~1700 | | - | - | - | - | - | - | 2 | 2 | 2 | 3 | 26 | 27 | - | - | - | - | - | - | |
| 1700~1800 | 純水 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1 | 3 | - | 0 | 0 | - | - | - | |
| 1800~2050 | 洗浄液 (6M塩酸) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0 | 1 | - | 17 | 17 | 14 | 1 | 0 | |
| 2050~2300 | | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 24 | 67 | 67 | 68 | 30 | 26 | |
| 2300~2550 | | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 65 | 16 | 16 | 17 | 55 | 58 | |
| 2550~2800 | | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 11 | 1 | 1 | 1 | 13 | 15 | |
| 2800~3300 | | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1 | 1 |
| | | | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

カラムはメーカーが異なる3社(A,B,C)の物を使用した

酢酸アンモニウムは発売元が異なる3社(A,B,C)の物を使用した。

メタノールについては発売元が異なる2社(A,B)の物を使用した。

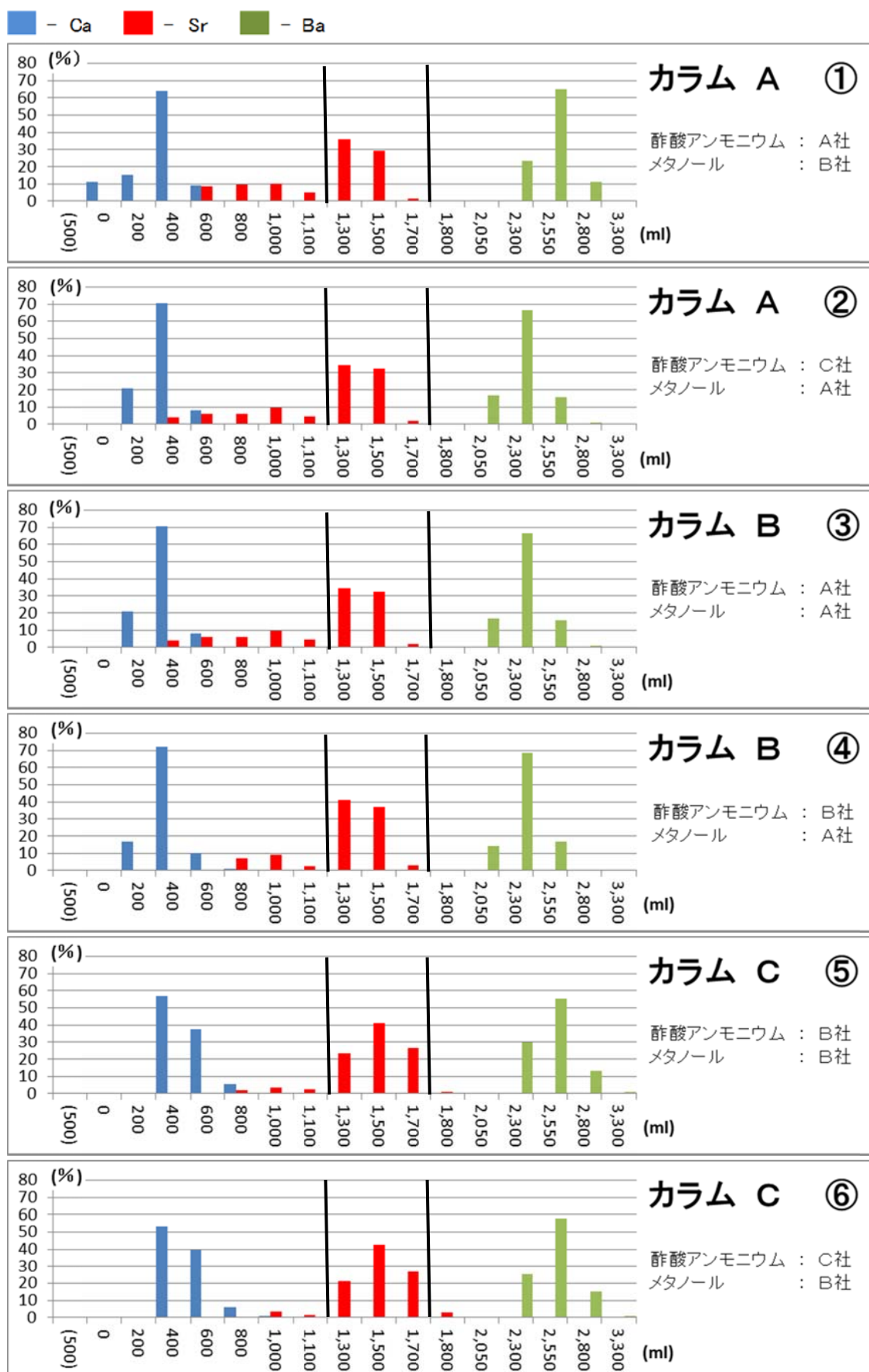


図1 溶離実験結果