

令和3年度 原子力規制庁

放射線安全規制研究戦略的推進事業 調査報告書

水中の放射性ストロンチウムの 安全、迅速、安価な分析法の開発

令和4年3月

東京慈恵会医科大学 箕輪はるか

筑波大学 青山道夫

愛知医科大学 小島貞男、有信哲哉 緒方良至

日立製作所 加藤結花

日本化学工業 宮部慎介

荏原製作所 佐久間貴志

目次

1	研究背景と目的	1
2	研究手法	2
2.1	Sr 吸着剤	2
2.2	迅速測定法	2
2.3	精密測定法	2
3	基礎的実験	4
3.1	Sr 吸着率の確認	4
3.1.1	ピュアセラム MAq の ^{85}Sr を用いた Sr 吸着率の測定 (2021 年 10 月実施) ...	4
3.1.2	新ロットのピュアセラム-MAq の Sr 吸着率の評価 (2021 年 12 月実施)	5
3.1.3	ピュアセラム MAq への Sr 吸着率の確認 (2022 年 1 月実施)	7
3.2	Y 吸着率の確認 (2021 年 11 月実施)	8
3.3	Ba の影響評価 (2021 年 9 月実施)	10
3.4	Pb など天然放射能の影響評価	15
4	分析手法の開発	16
4.1	迅速測定法の確立	16
4.1.1	ピュアセラム MAq による ^{90}Sr 迅速測定法の確立 (2022 年 1 月実施)	16
4.1.2	^{90}Sr をスパイクした海水を用いた迅速測定法の検証 (2022 年 1 月実施)	18
4.2	精密測定法における Y 溶出 (ミルキング) 方法の検討	20
4.2.1	ピュアセラム MAq からの硫酸による ^{90}Y の溶出 (2021 年 11,12 月実施)	20
4.2.2	酸溶出による ^{90}Y ミルキング法の検討(2021 年 12 月実施)	24
4.2.3	EDTA による脱離と $\text{Y}(\text{OH})_3$ 沈殿生成の検討 (2022 年 1 月実施)	25
4.2.4	H_2O_2 による EDTA 分解と Fe 共沈法の検討 (2022 年 2 月実施)	26
4.2.5	EDTA によるピュアセラム MAq 溶解法の検討 (2022 年 1 月実施)	27
4.2.6	EDTA 存在下における $\text{Y}(\text{OH})_3$ 沈殿生成実験 (2022 年 2 月実施)	30

4.3	大容量試料への適用.....	32
4.3.1	ピュアセラム MAq の EDTA 溶解と Y 回収方法の検討 1 (2022 年 2 月) .	32
4.3.2	ピュアセラム MAq の EDTA 溶解と Y 回収方法の検討 2 (2022 年 2 月) .	34
4.4	実海水への応用 (2022 年 1 月実施)	36
5	議論	38
5.1	ピュアセラム MAq への Sr の吸着率について	38
5.2	Sr 吸着の条件	39
5.3	⁹⁰ Y ミルキング操作の方法について	40
5.4	検出下限濃度	42
5.4.1	迅速測定.....	42
5.4.2	精密測定.....	42
5.5	放射線測定における妨害核種の評価.....	43
5.5.1	迅速測定.....	43
5.5.2	精密測定.....	43
6	課題と今後の展望.....	44
6.1	実験手法における課題.....	44
6.2	測定における課題.....	45
7	まとめ.....	47
7.1	本研究において確立した迅速測定法.....	47
7.2	本研究において提案する精密測定法.....	48
7.3	Sr 分析法まとめ	49
	参考文献	50
	研究体制	51
	付録	52

1 研究背景と目的

放射性ストロンチウム(^{90}Sr 、 ^{89}Sr)は、環境モニタリングにおける重要な核種であるが、分析は容易ではない。文部科学省放射能測定シリーズ2「放射性ストロンチウム分析法」(以下「公定法」)に示される方法では、多量の劇物を用い、複雑な化学操作が必要で、完了まで少なくとも約3週間を要する。近年、放射性ストロンチウムの迅速測定の開発が進んでいるが、課題が多く、公定法の改訂は進んでいない。**放射性ストロンチウムの安全、迅速、安価な分析法**を開発することにより、放射性ストロンチウムの濃度分布やその時間変動の正確な把握が可能となり、放射線防護措置の的確な実施にも役立つ。

本研究では、環境水の放射性ストロンチウム(^{90}Sr ・ ^{89}Sr)の安全、迅速、安価な分析法の開発を目的とする。**迅速測定**【原子力事故時を想定し、排水中の濃度限度(^{90}Sr : $30 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 ^{89}Sr : $300 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$)を迅速に確認】と、**精密測定**【平常時のモニタリングを想定し、 ^{90}Sr を $0.001 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ 程度まで分析】の二つの分析法の開発を目指す。

化学操作は、放射性トレーサー ^{90}Sr 、 ^{85}Sr を加えた海水・陸水を作成し、新規に開発された Sr 吸着剤(特許 日本化学工業株式会社 吸着剤およびその製造方法 特許第 5890568 号 2016-5-19)を加えて攪拌した後、Sr 吸着剤を回収、測定する。妨害核種として、天然放射性核種である Ra、Ac、 ^{210}Pb など、また、事故時に放出が予想される ^{140}Ba などの挙動も解析する。実際の海水を本法に適用し、従来法と比較する。

本研究は①化学操作が簡便で**迅速**、②劇物を使用せず**安全**、③**安価**、という特色がある。文部科学省が制定した「放射性ストロンチウム分析法」を改訂するための基礎資料となることが期待される。本法により、測定頻度・箇所が増加、コスト低減が可能となる。安心できる情報をすみやかに公開でき、一般公衆の被ばくリスクを低く抑え、健康・安全に貢献すると思われる。

2 研究手法

2.1 Sr 吸着剤

使用した Sr 吸着剤は「ピュアセラム®MAq」（荏原製作所・日本化学工業、以下「P-MAq」）という名称で、主成分はケイ酸バリウム BaSi_2O_5 であり、水に不溶、広い温度範囲で安定な、白色の粉末である（図 2.1）。Sr を選択的に吸着し、Na, Ca, K, Mg などの海水中の主成分元素を吸着しないことから、海水中の放射性核種 ^{89}Sr 、 ^{90}Sr の捕集剤として有用であると期待されている。淡水に対して硫酸イオン SO_4^{2-} を加えることで Sr をほぼ定量的に吸着・分離することができるため、難溶性の SrSO_4 が本吸着剤への吸着挙動に関与していることが示唆される。

2.2 迅速測定法

原子力事故時を想定し、迅速に結果を確認することを目的とする。海水に、Sr 吸着剤を加えて 2 時間振とうする。吸引ろ過でろ紙上に Sr 吸着剤を回収する。乾燥後ポリエチレンフィルムで覆い、ベータ線を測定し Sr 濃度を求める。検出感度は、 ^{90}Sr および ^{89}Sr について排水中濃度限度 $30 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $300 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ の 10 分の 1 を目指す。

2.3 精密測定法

平常時のモニタリングを想定している。 ^{90}Sr を含む海水に Sr 吸着剤を加えて 2 時間攪拌する。遠心分離により Sr 吸着剤を溶液と分離する。その後約 3 週間、 ^{90}Sr が壊変し ^{90}Y が

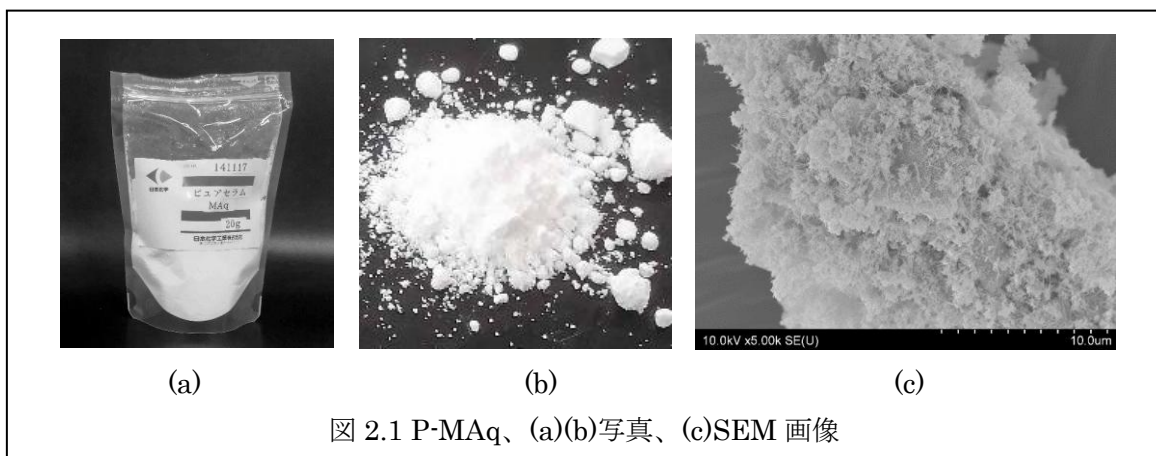
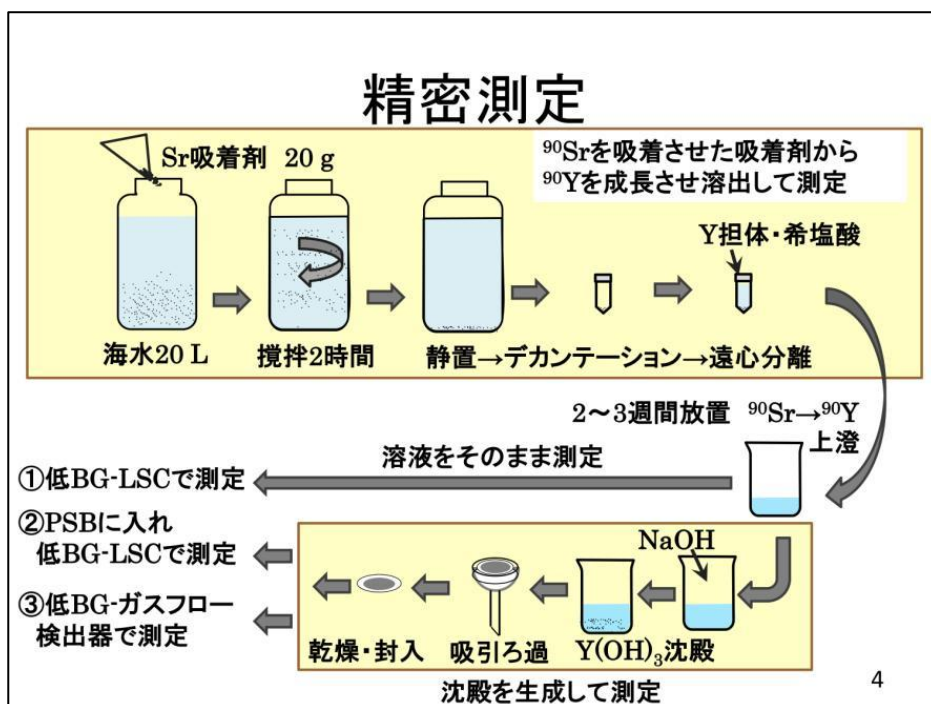
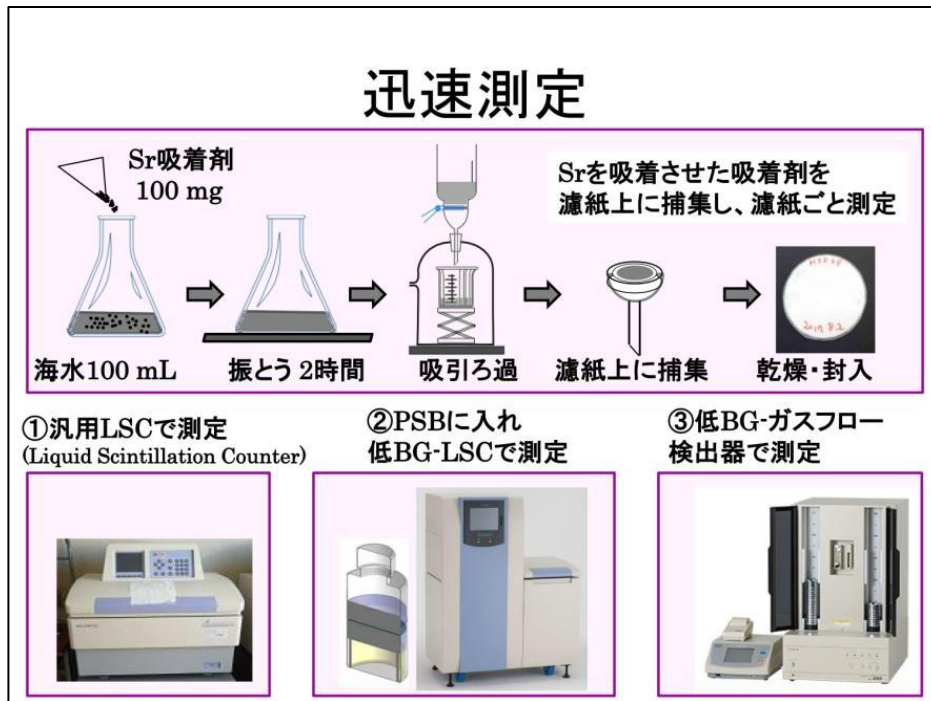


図 2.1 P-MAq、(a)(b)写真、(c)SEM 画像

成長するのを待つ。 ^{90}Y の成長後、 Y を水酸化物沈殿として回収し、吸引ろ過してろ紙上に収集し、乾燥後ポリエチレンフィルムで覆い、ベータ線を測定する。現在の海洋の平均的な ^{90}Sr 濃度である $0.001 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度が測定可能な方法となる。



3 基礎的実験

3.1 Sr 吸着率の確認

3.1.1 ピュアセラム MAq の ^{85}Sr を用いた Sr 吸着率の測定(2021 年 10 月実施)

(1) 実験の目的

長期間保存した P-MAq への Sr 吸着能を ^{85}Sr により確認する。

(2) 実験概要

300 mL 三角フラスコに人工海水¹200 mL(0.01M HCl 酸性)に ^{85}Sr 溶液を 700 μL (40 kBq)加え、攪拌後 2 mL 分取し、試験管に入れ、井戸型 Ge 半導体検出器(GWL-120230、結晶容積 120 cm^3 , ORTEC)を用いて γ 線測定を行なった。この人工海水試料に P-MAq を 200 mg に加え、マグネットスターラを用いて攪拌した。攪拌開始から 5 分後、30 分後、1 時間後、2 時間後、4 時間後にピペットを用いて懸濁液を各々 2 mL ずつ分取した。懸濁液は先端にシリンジフィルター (0.45 μm) を取り付けた 3 mL 注射器を用いてろ過し、溶液と P-MAq に分離した。溶液は試験管に採取し、液体の質量を秤量した。攪拌開始からの Sr 吸着率を測定するために、井戸型 Ge 半導体検出器を用いて、 ^{85}Sr の γ 線を測定した。

(3) 得られた結果

^{85}Sr の γ 線測定から得られた溶液中の Sr 残存率を図 3.1.1 に示す。以前の結果では 2 時間の攪拌で 98.5% の Sr が吸着し残存率は 1.5% だったが、本実験では約 20% と大きな値を示した。保存中に P-MAq の Sr 吸着能が劣化したと考えられる。

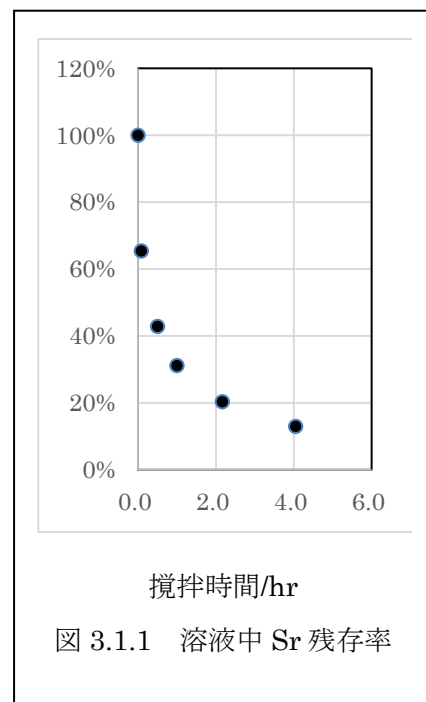


図 3.1.1 溶液中 Sr 残存率

¹ ダイゴ人工海水 SP、日本製薬(株)

3.1.2 新ロットのピュアセラム-MAq の Sr 吸着率の評価 (2021 年 12 月実施)

(1) 実験の目的

P-MAq の Sr 吸着能を測定する。これまでの実験で P-MAq を長期保存すると Sr 吸着能が低下したため、その原因を推察し吸着能の低下を防ぐことを目的とする。

(2) 実験の概要

日本化学工業社に作製を依頼した新しいロットの P-MAq を用いて、人工海水の条件下で ^{85}Sr による Sr 吸着実験を実施し、Sr 吸着能を評価する。

(3) 実験操作

- i. ^{85}Sr 約 7 kBq をスパイクした人工海水 100 mL に、新 P-MAq を 25 mg (J1L-21), 50 mg (J1L-22), 100 mg (J1L-23), 150 mg (J1L-24), 200 mg (J1L-25) 加え、スターラーで攪拌した。
- ii. 30 分、60 分、120 分、240 分後に懸濁液を 2 mL 分取し、シリンジフィルターでろ過した後、シリンジフィルターおよびろ液をガンマカウンタ(WIZARD², PerkinElmer)で測定した。
- iii. 240 分後に試料採取したのち、攪拌を停止し、一晩放置した。
- iv. 試料を遠心分離により P-MAq と上清に分けた。
- v. 上清を三角フラスコに移し、新 P-MAq を 25 mg (J1L-21), 50 mg (J1L-22), 100 mg (J1L-23), 150 mg (J1L-24), 200 mg (J1L-25) 加え、スターラーで攪拌した。
- vi. 30 分、60 分、120 分、240 分後に懸濁液を 2 mL 分取し、シリンジフィルターでろ過した後、シリンジフィルターおよびろ液をガンマカウンタで測定した。
- vii. 240 分後に試料採取したのち、攪拌を停止し、試料を遠心分離により P-MAq と上清に分けた。

(4) 得られた結果

^{85}Sr 添加量を100とした場合の溶液および沈殿における ^{85}Sr 量の比を表3.1に示した。図3.1.2には1回目の、図3.1.3には2回目の攪拌における溶液中の値のグラフを示した。海水100 mLに対してP-MAq 100 mg、4時間攪拌の条件での吸着率は80%程度であり、以前実施した同様の実験よりも値が低い結果となった。海水100 mLに対してP-MAqを150 mg使用し、1回目の上清に再びP-MAqを加えて攪拌することにより、98%以上の吸着率でSrが吸着できることがわかった。

表 3.1 P-MAq への ^{85}Sr の吸着率

	P-MAq mg	1回目 (4時間攪拌後)			2回目 (4時間攪拌+4時間攪拌後)			合計
		溶液残 存分	途中測定 ロス分	沈殿吸着分 (溶液残存 分より算出)	溶液残 存分	途中測 定ロス分	沈殿吸着 分(溶液 残存分より 算出)	沈殿吸 着率
		%	%	%	%	%	%	%
J1L-21	25	71.4	6.66	21.9	23.3	5.01	43.1	65.0
J1L-22	50	52.2	5.43	42.4	2.87	1.72	47.6	90.0
J1L-23	100	18.0	2.92	79.1	0.19	0.28	17.5	96.6
J1L-24	150	5.92	1.01	93.1	0.19	0.12	5.62	98.7
J1L-25	200	6.20	0.96	92.8	0.22	0.12	5.86	98.7

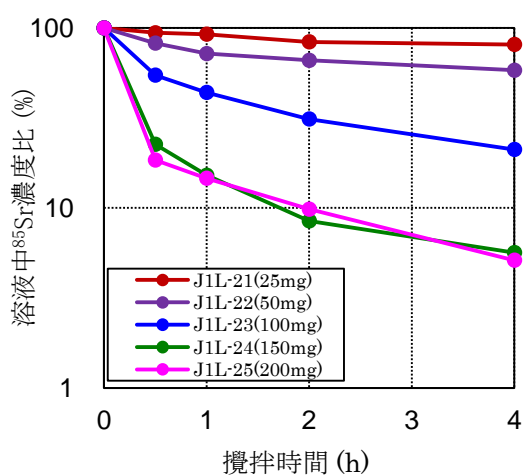


図 3.1.2 1回目攪拌における溶液中 ^{85}Sr 濃度比の変化

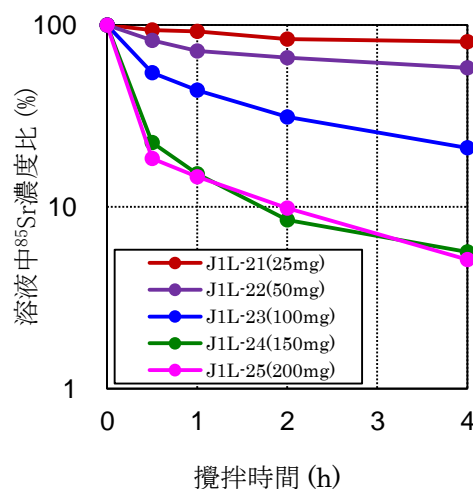


図 3.1.3 2回目攪拌における溶液中 ^{85}Sr 濃度比の変化

3.1.3 ピュアセラム MAq への Sr 吸着率の確認 (2022 年 1 月実施)

(1) 実験の目的

^{85}Sr トレーサーを添加した人工海水を用いて P-MAq へ Sr を定量的に吸着させる手順を確認する。これまでの実験では Sr 吸着率が 98%であったが、新しいロットの P-MAq では吸着率が低下しているようなので、2 回の操作で 98%以上吸着できるか確認する。

(2) 実験の概要

^{85}Sr トレーサーを添加した人工海水に新しいロットの P-MAqを加えて攪拌し、上清と沈殿物とに分離してガンマカウンタで測定する。

(3) 実験操作

- i. 人工海水 81.8 mL を三角フラスコに入れ、 ^{85}Sr (約 12 kBq/0.2g at 2022/1/17) 200 μL を加えた。混合後 2 mL 分取し、ポリバイアルに入れガンマカウンタで測定した。(J2A-2a)
- ii. 三角フラスコ内の溶液 80 mL に P-MAq を 119.9 mg 加え 2 時間攪拌した。
- iii. 懸濁液をポリ遠心管(50 mL)2 本に分けて、3000 rpm で 10 分の遠心分離後、P-MAq と上清に分けた。上清を 2 mL 分取し、ポリバイアルに入れガンマカウンタで測定した。(J2A-2b : 2.0301 g)。
- iv. 上清を用いて P-MAq を一本の遠心管に集め、遠心分離後、上清を取り除いたのち (上清全量 78 mL : 78.3189 g)、P-MAq を 0.025M Na_2SO_4 を 10 mL で洗浄した。
- v. 洗浄液 (10 mL) をプラバイアルに移して秤量し、ガンマカウンタで測定した。(J2A-2c : 9.9449 g)
- vi. P-MAq が入っている遠心管の γ 線測定を Ge 検出器で行った。
- vii. 上清 (78 mL : 78.3189 g) を三角フラスコに移し、P-MAq を 60.2 mg 追加し、再吸着操作を行った。
- viii. 1 時間の攪拌の後に、2 本の遠心管に移し、3000 rpm で 10 分の遠心分離を行った。
- ix. 上清の大部分を別の容器に移した後に、2 本の遠心管内の P-MAq を 1 本に集めて、遠心分離を行った。

- x. 上清を除いた遠心管内の P-MAq の γ 線測定を Ge 検出器で行った。(J2A-2e)
- xi. 上清より 20 mL を分取しガンマカウンタで測定した。(J2A-2f: 19.5378 g) (上清全量 57.3495 g)

(4) 結果

新ロットの P-MAq の Sr 吸着率は平均 93%であり、予備実験の結果 (98%) には劣るが、迅速測定法に使用可能であると判断した。また Sr を吸着させ P-MAq を取り除いた溶液に、さらに P-MAq を加えて 2 回吸着させることにより、98%の吸着を達成した。

3.2 Y 吸着率の確認 (2021 年 11 月実施)

(1) 実験の目的

^{90}Y の P-MAq への吸着率を確認する

(2) 試料

実験 J1K-2 の AnaLig-Sr²通過液(^{90}Y)、人工海水、HCl、Na₂SO₄溶液

(3) 実験操作

- i. 下記の組成の液 100 mL に、AnaLig-Sr 通過液(^{90}Y) 1 mL 加えた。(各全量 102 mL)
 - J1K-41:人工海水 0.01M-HCl 101 mL
 - J1K-42: (人工海水 0.01M HCl 101 mL + conc.HCl 1 mL) - 1 mL
 - J1K-43: (純水 0.1M HCl 100 mL + Na₂SO₄溶液 2 mL) - 1 mL
 - ii. 各試料から、2 mL 採取し、Clearsol II 18 mL を加え、LSC で測定した。測定試料 a
 - iii. ^{90}Y を添加した溶液に P-MAq を 100 mg 加え、2 時間攪拌した。
 - iv. 攪拌後の溶液から 2 mL 採取し、シリンジフィルターでろ過した後、液シンカクテルを
-

² 付録参照

18 mL 加え、LSC で測定した。測定試料 b

(4) 結果

J1K-41a, 42a, 43a を 100 とし、それに対する 41b, 42b, 43b の割合を求めた。b の試料は、 ^{90}Y と考えられるので、計数効率を 99% とした。上清における ^{90}Y の回収率は 90% 以上であった。即ち P-MAq への ^{90}Y の吸着率は 10% 以下であった。

表 3.2 J1K-4 測定結果

Sample	NET cpm	Eff %	Activity Bq	Yield %
J1K-41a	624	97.49	10.7	100.0
J1K-41b	605	99.00	10.2	95.5
J1K-42a	655	97.49	11.2	100.0
J1K-42b	601	99.00	10.1	90.4
J1K-42a	620	96.80	10.7	100.0
J1K-43b	571	99.00	9.6	90.0

3.3 Baの影響評価（2021年9月実施）

(1) 実験の目的

^{133}Ba トレーサーを添加した海水と、海水と同程度の Ba 濃度の人工海水からの Sr 特異的吸着剤 (P-MAq) への Ba 吸着率を測定する。

(2) 実験概要

^{133}Ba トレーサーを、現有の ^{133}Ba 標準溶液 ($9.606 \times 10^4 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ 、2021/2/1) を希釈して調製した。 ^{133}Ba トレーサーを添加した人工海水に P-MAq を加え、2 時間攪拌後、吸引ろ過し、P-MAq とろ液に分離した。P-MAq への Ba の吸着率およびろ液への残存率を得るために必要な、 ^{133}Ba 面線源と ^{133}Ba 体積線源を作製した。それぞれの試料について、Ge 半導体検出器を用いて γ 線測定を行なった。P-MAq と面線源は測定器との距離を 57 mm で、ろ液と体積線源については試料を測定器上に直接置いたジオメトリーで測定を行なった。得られた測定結果から Ba のろ液中への残存率および Ba の P-MAq への吸着率を得た。

(3) 分析試料および標準試料

作製した線源および調製した試料を表 3.3.1 に示す。Ba 濃度は ^{133}Ba 標準溶液の Ba キャリアー濃度 (BaCl_2 、 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) を基に算出した。

表 3.3.1 試料一覧

試料	^{133}Ba 溶液/g	P-MAq/ mg	Ba 濃度/ppm
SEP-02(面線源)	0.1023	—	—
SEP-03(体積線源)	0.1411	—	0.0116
SEP-04	0.3065	82.2	0.0253
SEP-05	0.1371	83.0	0.0113
SEP-07	0.0465	81.8	0.0038
SEP-06 (淡水)	0.3044	34.5	0.0251

<注>海洋における Ba の平均濃度は 0.015 ppm である。

野崎義行, 日本海水学会誌, 51, 302 (1997)

(4) 結果および考察

ろ液試料および体積線源の γ 線測定の結果および Ba の液相残存率

体積線源の γ 線スペクトルを図 3.3.1-1 に、ろ液試料の一例として SEP-04a の γ 線スペクトルを図 3.3.1-2 に示す。両者を比較するとろ液試料では計数値が大幅に減少していることが分かる。体積線源およびろ液試料の γ 線測定の結果を表 3.3.2 に示す。± σ は計数誤差 1 σ である。

表 3.3.2 体積線源およびろ液試料の γ 線測定結果

	Energy/keV	81.0		356.0	
	放出率	32.9%		62.1%	
試料	測定時間/s	計数率/s-1	± σ	計数率/s-1	± σ
SEP-03(体積線源)	1800	11.16	±0.10	7.87	±0.07
SEP-04a	144000	0.0170	±0.0008	0.0118	±0.0005
SEP-05a	60000	0.0030	±0.0007	0.0032	±0.0005
SEP-07a	75000	N.D.		0.0067	±0.0014
SEP-06a(淡水)	75000	0.0340	±0.0011	0.0271	±0.0008

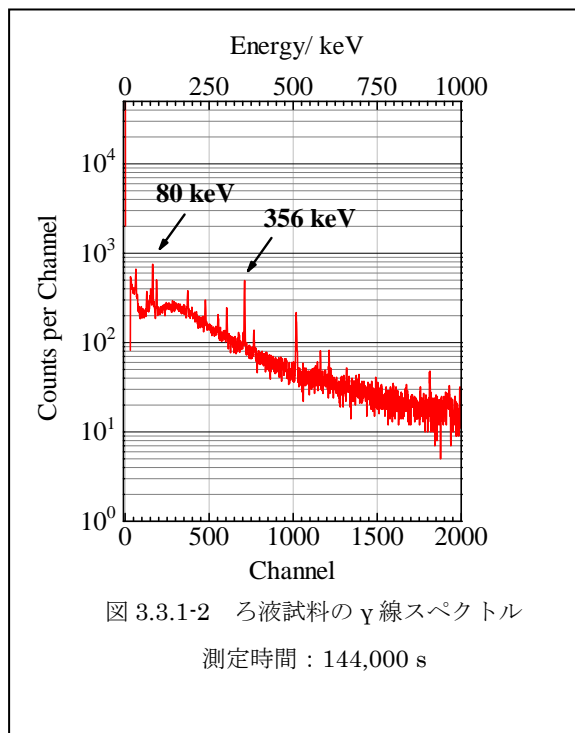
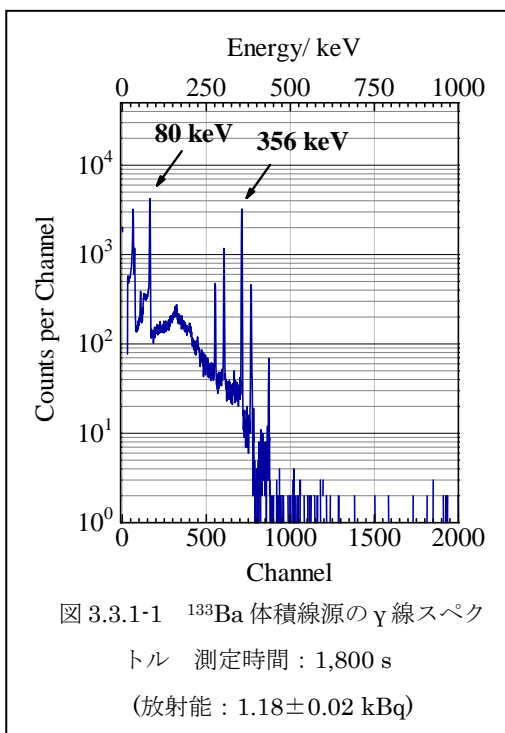
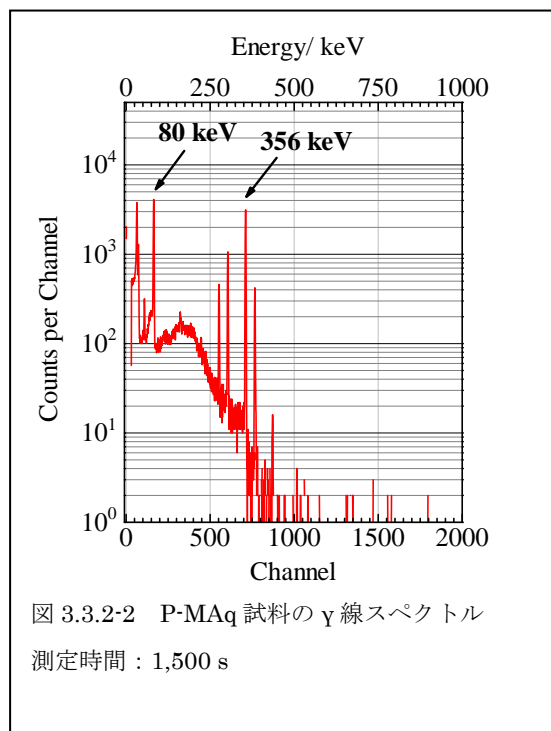
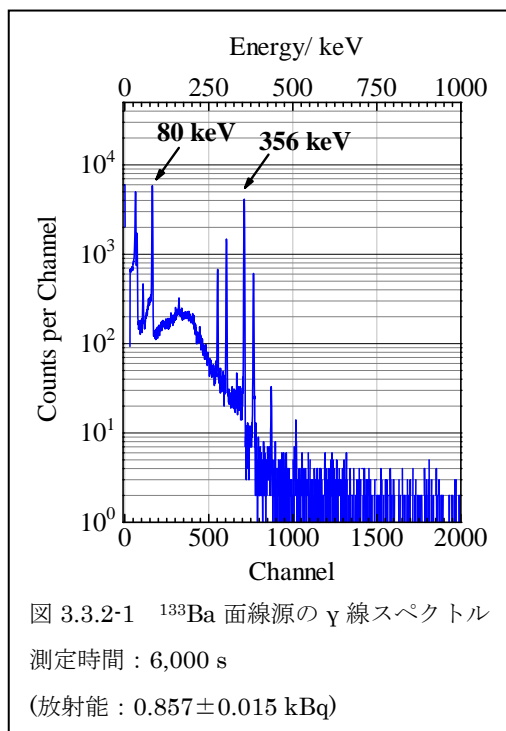


表 3.3.3 に、表 1 の ^{133}Ba トレーサー溶液を加えた量と表 3.3.2 の計数率を用いて算出した、Ba の液相残存率を示す。81 keV と 356 keV における残存率のデータはほぼ一致しているが、計数率の低い場合には 356 keV のデータがより信頼性が高いと考えられる。

表 3.3.3 Ba の液相残存率

試料	Energy/keV	81.0		356.0	
	Ba 濃度/ppm	残存率	$\pm\sigma$	残存率	$\pm\sigma$
SEP-04a	0.0253	0.070%	$\pm 0.003\%$	0.069%	$\pm 0.003\%$
SEP-05a	0.0113	0.012%	$\pm 0.003\%$	0.019%	$\pm 0.003\%$
SEP-07a	0.0038	—		0.012%	$\pm 0.002\%$
SEP-06a(淡水)	0.0251	0.140%	$\pm 0.005\%$	0.159%	$\pm 0.005\%$



面線源および P-MAq 試料の γ 線測定結果および Ba の固相吸着率

面線源の γ 線スペクトルを図 3.3.2-1 に、P-MAq 試料の一例として SEP-04b の γ 線スペクトルを図 3.3.2-2 に示す。 ^{133}Ba は P-MAq すなわち固相に大部分が吸着していることが明瞭である。

表 3.3.5 Ba の固相吸着率

	Energy/keV	81.00	356.01
試料	Ba 濃度/ppm	吸着率 $\pm\sigma$	吸着率 $\pm\sigma$
SEP-04b	0.0253	96.2% $\pm 1.1\%$	96.7% $\pm 1.1\%$
SEP-05b	0.0113	100.0% $\pm 1.1\%$	96.8% $\pm 1.1\%$
Sep-07b	0.0038	103.3% $\pm 1.1\%$	98.3% $\pm 1.1\%$
Sep-06b(淡水)	0.0251	101.5% $\pm 1.1\%$	97.3% $\pm 1.1\%$

面線源および P-MAq 試料の γ 線測定の結果を表 3.3.4 に示す。

表 3.3.4 面線源および P-MAq 試料の γ 線測定結果

	Energy/keV	81.0	356.0
	放出率	32.9%	62.1%
試料	測定時間/s	計数率/s ⁻¹ $\pm\sigma$	計数率/s ⁻¹ $\pm\sigma$
SEP-02(面線源)	6000	4.11 ± 0.03	3.13 ± 0.02
SEP-04b	1500	11.88 ± 0.10	9.09 ± 0.08
SEP-05b	3600	5.52 ± 0.05	4.07 ± 0.03
Sep-07b	12000	1.94 ± 0.02	1.402 ± 0.011
Sep-06b(淡水)	1800	12.45 ± 0.10	9.08 ± 0.07

表 3.3.5 に、表 3.3.1 の ^{133}Ba トレーサー溶液を加えた量と表 3.3.4 の計数率を用いて算出した、Ba の固相吸着率を示す。吸着率は 100% 近い値を示している。誤差などを考慮すると、固相吸着率は 100% から液相残存率を引いた値と見なすことができる。

P-MAq-海水系および P-MAq-淡水系における分配係数

物質の固相および液相への分配係数 K_d は以下の式 (1) で表される。

$$K_d = \frac{A_s \times V}{A_L \times W} \quad \dots (1)$$

ただし、 A_s : 固相吸着率、 A_L : 液相残存率、 W : 固相質量/g、 V : 液相体積/mL である。(1) 式に基づいた計算結果を表 6 に示す。P-MAq-海水系、P-MAq-淡水系のいずれも Ba の分配係数 K_d は 1.4×10^6 である。

表 3.3.6 P-MAq-海水系および P-MAq-淡水系における分配係数

液性	液相残存率 A_L / %	溶液量 V mL	固相吸着率 A_s / %	P-MAq W g	分配係数 K_d / $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
海水	0.07%	80	99.93%	0.082	1.4×10^6
淡水	0.16%	80	99.84%	0.035	1.4×10^6

現在までに得られた種々の元素の分配係数

今までに得られた種々の元素の分配係数を表 7 に示す。Ba の分配係数は Ra の分配係数とほぼ等しく、Sr よりも 20 倍以上大きな値となっている。

表 3.3.7 種々の元素の分配係数 K_d

元素	核種	液相 / %	溶液量 / mL	固相 / %	P-MAq / g	分配係数 K_d / $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
Na	-	99%	100	1%	0.100	1.0×10
Mg	-	99%	100	1%	0.100	1.0×10
K	-	99%	100	1%	0.100	1.0×10
Ca	-	99%	100	1%	0.100	1.0×10
Sr	^{85}Sr	1.6%	100	98.4%	0.100	6.2×10^4
Cs	^{134}Cs	99.9998%	100	0.0002%	0.100	2.0×10^{-3}
Ba	^{133}Ba	0.07%	80	99.93%	0.082	1.4×10^6
Pb	^{212}Pb	14%	100	86%	0.040	1.5×10^4
Ra	^{228}Ra	0.15%	100	99.85%	0.040	1.7×10^6
Ac	^{228}Ac	0.15%	100	99.85%	0.040	1.7×10^6

¹⁴⁰Ba の本測定法への影響評価

原子力災害時に ⁸⁹Sr や ⁹⁰Sr とともに ¹⁴⁰Ba が放出されたときには、¹⁴⁰Ba は P-MAq にはほぼ定量的に吸着されると推測される。ただし、¹⁴⁰Ba は 537 keV (分岐比 24%) の γ 線を放出することから、Ge 半導体検出器を用いた γ 線スペクトロメトリにより混入を見いだすことは容易であり、定量も比較的簡単に行なうことができる。そのため ⁸⁹Sr、⁹⁰Sr を測定する β 線測定器で ¹⁴⁰Ba および子核種 ¹⁴⁰La の計数効率を測定することで、¹⁴⁰Ba および ¹⁴⁰La の寄与を差し引くことができ、⁸⁹Sr、⁹⁰Sr の定量は可能となる。

3.4 Pb など天然放射能の影響評価

小島ら (2020) において、Th 系列である天然放射性核種の ²²⁸Ra (β 壊変、半減期 : 5.75 年)、²²⁴Ra (α 壊変、半減期 : 3.66 日) および ²¹²Pb (β 壊変、半減期 : 10.6 時間) を用いて、Ra および放射性 Pb の Sr 吸着剤への吸着挙動を明らかにした。マントルから抽出、精製した ²²⁸Ra、²¹²Pb 混合トレーサーを用い、人工海水 (液相) と Sr 吸着剤である P-MAq (固相) 間で Ra および放射性 Pb がどのように分配されるかを測定した。

三角フラスコに入れた 100 mL の人工海水に 100 μ L の ²²⁸Ra と 40 mg の吸着剤 P-MAq を加え、2 時間振とうした。振とう終了後、直ちにろ過を行ない、吸着剤 P-MAq をろ紙 5C 上に捕集し、約 10 mL の純水で洗浄後、ポリ袋に封入した。洗浄が終了した時刻を固相と液相の分離時刻とした。ろ液 100 mL は U8 型容器に移した。吸着剤 P-MAq 試料およびろ液試料については、Ge 半導体検出器で速やかに γ 線測定を開始し、その後約 1 カ月間に渡り測定を繰り返した。

Ra の溶液への残存率が 0.15% であり、99% 以上の Ra が吸着したと考えられた。²²⁸Ra とその子核種 ²²⁸Ac の吸着性能はほぼ同一であり、ほぼ全量が固相に吸着されることが明らかになった。²¹²Pb の吸着剤 P-MAq への吸着率は $69.2 \pm 0.3\%$ と推定された。²²⁸Th も ²¹²Pb と同様に溶液・吸着剤の両者に分配されることが分かった。

4 分析手法の開発

4.1 迅速測定法の確立

4.1.1 ピュアセラム MAq による ^{90}Sr 迅速測定法の確立（2022 年 1 月実施）

(1) 実験の目的

新たに提供を受けた P-MAq を用いて、海水から ^{90}Sr を迅速に分析する方法を確立し、人工海水および ^{90}Sr トレーサーにより確認する。

(2) 実験の概要

^{90}Sr トレーサーを添加した人工海水に P-MAq を加えて攪拌し、P-MAq のみを分離して ^{90}Sr を測定する。

(3) 実験操作

- i. 人工海水 101.9 mL を三角フラスコに入れ、 ^{90}Sr トレーサー (^{90}Sr 原液) を加えた。
- ii. ^{90}Sr 原液 : 9.96 kBq/100 μL at 2022.1.18
- iii. 試料溶液から 2 mL を分取して秤量し、乳化シンチレータ 18 mL と混合し、LSC 測定した。(A2A-4a : 2.0500g)
- iv. 試料溶液に P-MAq 149.4 mg を加え、2 時間攪拌した。
- v. ガラス繊維ろ紙 (GF/A, 47mm ϕ) を用いて、吸引ろ過を行った。
- vi. P-MAq を捕集したろ紙をガラスバイアル (20 mL) に入れ、乳化シンチレータ 19 mL を加え、LSC 測定を行った。(A2A-4c)
- vii. ろ液 (ろ液全量 100.1146g) から 2 mL を分取し、ポリバイアルに入れ、乳化シンチレータ 18 mL を加え、LSC 測定を行った。(A2A-4b : 2.0196 g)
- viii. ろ液を三角フラスコに入れ、P-MAq を 50.7 mg 加え、30 分攪拌を行った。
- ix. ガラス繊維ろ紙 (GF/A, 47mm ϕ) を用いて、吸引ろ過を行った。
- x. ろ液約 5 mL を使って三角フラスコを洗浄し、洗液もろ過した。
- xi. P-MAq を捕集したろ紙をガラスバイアルに入れ、乳化シンチレータ 19 mL を加え、LSC 測定を行った。(A2A-4e)
- xii. ろ液 (ろ液全量 95.9771 g) から 2 mL を分取し、ポリバイアルに入れ、乳化シン

チレータ 18 mL を加え, LSC 測定を行った。(A2A-4d : 2.0325 g)

- xiii. ろ液から 20 mL を分取し, ポリバイアルに入れ, チェレンコフ法で測定を行った。
(A2A-4d' : 19.7317 g)

(4) 結果と考察

表 4.1 に測定結果を示す。ろ液(4b)の 46.9%の放射能は、ほぼ ^{90}Y 由来と考えられる。フィルター(4c)は、沈殿が沈降した状態で測定すると 15.5%であったが、試料バイアルをシェイクして沈殿をバイアル内に拡散させて計ると 50.2%となり、ほぼ全ての ^{90}Sr がフィルター上に回収されたと考えられる。2 回目の収集フィルター(4e)上の 4.86%と合わせて、 $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ 合計値の 50%の放射能が沈殿中に存在した。ろ液中にほぼ全量の ^{90}Y が存在し、沈殿中にほぼ全量の ^{90}Sr が回収できたと考えられる。

表 4.1 放射能測定 ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$)

	Sample	Sample 放射能 (Bq)	全体の放射能 (Bq)	収率 (%)	推定核種	備考
^{90}Sr スパイク後	J2A-4a	336±6	16,871±280	100	$^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$	
1 回目ろ液	J2A-4b	160±3	7,911±144	46.9±0.9	^{90}Y	
1 回目フィルター	J2A-4c	2,611±3	2,611±40	15.5±0.2	^{90}Sr	沈殿が沈降した状態で測定
1 回目フィルター (再測定)	J2A-4c	8,469±40	8,469±128	50.2±0.8	^{90}Sr	沈殿を拡散させた状態で測定
2 回目ろ液	J2A-4d	148±3	6,976±129	41.3±0.8		
2 回目フィルター	J2A-4e	820±3	820±13	4.86±0.08		

4.1.2 ^{90}Sr をスパイクした海水を用いた迅速測定法の検証（2022年1月実施）

(1) 実験の目的

^{90}Sr をスパイクした海水を用い、迅速測定法により ^{90}Sr を定量し、迅速測定法が海水に応用できることを確認する。なお、この実験は1月17日から20日にかけて慈恵医大で実施した実験を継続するものである。

(2) 実験操作

- i. 小笠原海藻研究会より入手した海水（HCl 添加、ろ過済）に HCl を加え pH を 2 とし、 ^{90}Sr を加えた。2 mL を分取し乳化シンチレータを加え、LSC 測定を行なった。
- ii. 海水試料 100 mL に P-MAq を 150 mg 加え、2 時間攪拌後、吸引ろ過し、ろ紙に捕集した P-MAq をろ紙ごと乳化シンチレータで LSC 測定した。ろ液についてはチェレンコフ法で測定を行なった。
- iii. チェレンコフ法測定に用いたろ液試料は先のろ液と合わせ、再吸着操作を行なった。P-MAq を 50 mg 加え 30 分攪拌の後、ろ紙を LSC 測定した。また、ろ液の LSC 測定、チェレンコフ法で測定を行なった。

(3) 得られた結果

表 4.2 に初期溶液およびろ液試料の LSC による測定結果を示す。また、表 2 にろ液試料の表にチェレンコフ法での測定の結果を示す。チェレンコフ法の結果から ^{90}Y は P-MAq に吸着していないことが分かる。また、LSC の測定結果からろ液中への ^{90}Sr 残存率が 6%となっていることが示された。ただし、再吸着により ^{90}Sr はほぼ定量的に吸着していることが分かる。表 3 にろ紙試料の LSC の測定結果を示す。 ^{90}Sr の投与量が 35,150 Bq であり、 ^{90}Sr の計数効率が 75%であることが分かった。以上の実験から迅速測定法により、 ^{90}Sr は1回の吸着操作で 94%が P-MAq に吸着され、計数効率 75%で測定できることが分かった。

表 4.2 初期溶液およびろ液試料の LSC 測定による結果

測定試料		計数率 (cpm)	放射能(⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y) (Bq)	ろ液中残存率 (%)	備考
初期溶液	A2A-2a	80,031±287	1,408±22	100	⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y
ろ液	A2A-2b	46,678±216	801±13	56.2±0.9	⁹⁰ Sr 主、 ⁹⁰ Y 残存
再吸着時 ろ液	A2A-2e	43,696±209	750±12	49.6±0.8	⁹⁰ Y

表 4.3 ろ液試料のチェレンコフ法での測定による結果

測定試料		計数率 (cpm)	放射能(⁹⁰ Sr+ ⁹⁰ Y) (Bq)	ろ液中残存率 (%)	備考
ろ液	A2A-2b'	256,120±506	7,114±108	49.5±0.8	⁹⁰ Sr 主、 ⁹⁰ Y 残存
再吸着時 ろ液	A2A-2e'	249,343±499	6,926±105	46.7±0.7	⁹⁰ Y

表 4.4 ろ紙試料の LSC 測定による結果

測定試料		計数率 (cpm)
ろ液	A2A-2c	1,591,911±1262
再吸着時ろ液	A2A-2f	126,511±356

4.2 精密測定法における Y 溶出（ミルクング）方法の検討

4.2.1 ピュアセラム MAq からの硫酸による ^{90}Y の溶出（2021 年 11,12 月実施）

(1) 実験の目的

Y の化学的性質として中性、塩基性では $\text{Y}(\text{OH})_3$ 沈殿を生成し、固相中に存在する。また Sr は硫酸イオンが不足すると P-MAq への吸着能は低下する。これらを踏まえ、P-MAq に ^{90}Sr を吸着させ、放射平衡になった子核種 ^{90}Y を選択的に溶液に抽出するために適した硫酸イオン濃度および pH を実験的に明らかにする。

(2) 実験操作

- i. Y キャリア（10 μg ）と HCl を加え、塩酸酸性にした人工海水に ^{90}Sr をスパイクした溶液 100 mL に P-MAq を 100 mg 加えた。4 個の懸濁試料を調製した。
- ii. それらを 4 時間攪拌した後に遠心分離により上澄み液と P-MAq 沈殿に分離した。ただし、P-MAq が乾燥しないように上澄み液を約 1 mL 残した。 ^{90}Sr と ^{90}Y を放射平衡にするため 2 週間放置した。
- iii. 4 個の P-MAq 試料にそれぞれ異なる濃度の硫酸と Y キャリア（10 μg ）を加え、攪拌した。これらの試料に硫酸を加え、4 個の試料中の硫酸濃度をそれぞれ①1 M (OCT-8)、②0.5 M (OCT-9)、③0.05 M (OCT-10)、④0.005 M (OCT-11) とした。
- iv. 攪拌開始 2 時間後にそれぞれの試料から懸濁溶液を各 2 mL ずつ分取し、シリンジフィルターを用いてろ過し、ろ液をバイアル瓶に入れ、チェレンコフ法で測定を行なった。その測定の後に乳化シンチレータ（クリアゾル II）18 mL を加え、液体シンチレーション測定を行なった。
- v. 攪拌開始 4 時間後にも同様に、懸濁溶液各 2 mL ずつを分取し、ろ液についてチェレンコフ法で測定および液体シンチレーション法で測定を行なった。
- vi. 翌日ろ過後 16 時間後に、残ったそれぞれの懸濁液をガラス繊維ろ紙で吸引ろ過操作を行なった。ろ紙に捕集した P-MAq に吸着している ^{90}Sr の定量を液体シンチレーション測定で行なった。
- vii. ろ液から 5 mL を分取し、乳化シンチレータを加えて、LSC 測定試料を調製した。また、ろ液から 20 mL を分取し、チェレンコフ法測定試料を調製した。
- viii. 液体シンチレーション測定およびチェレンコフ法測定は分離直後から約 2 週間続けた。

図4.1 実験操作			
OCT-8d~11	/ 200 mL三角フラスコ		
↓	2時間攪拌後		
↓	→	2 mL分取し、シリンジフィルタでろ過→OCT-8e~11e	
↓	4時間攪拌後		
↓	→	2 mL分取し、シリンジフィルタでろ過→OCT-8f~11f	
↓	吸引ろ過(ガラス繊維ろ紙GA-55、アドバンテック社)		
↓	→	↓	
GFろ紙		ろ液OCT-8h~11h	/ 100 mLポリ広口瓶
OCT-8g~11g		↓	→ 5 mL分取、乳化シンチレータ15 mL添加→OCT-8i~
		↓	→ 20 mL分取→OCT-8j~11j
		ろ液OCT-8h~11h(残液)	/ 100 mLポリ広口瓶

なお、行った実験操作を図 4.1 に示す。

(3) 得られた結果

4 時間攪拌した後、約 16 時間後にろ過を行い、P-MAq を捕集したガラス繊維ろ紙試料 OCT-8g~11g を、LSC で測定した結果を図 4.2 に示す。表ではろ過終了時刻から測定開始時刻までの経過時間の単位を日、計数率を cps で表してある。OCT-8g~11g の 4 種類ともその経時変化は同様の傾向を示しているため、図には OCT-8g と OCT-10g のみを示した。同様に、ろ液試料 OCT-8i~11i を LSC で測定した結果を図 4.3 に、ろ液試料 OCT-8j~11j をチェレンコフ法で測定した結果を図 4.4 に示す。

図 4.2 において計数率が極めて短時間に上昇し、一定となっており ^{90}Sr と ^{90}Y の放射平衡が成り立っている。黒線は LSC 測定による ^{90}Sr と ^{90}Y の計数効率が等しいと仮定したときに、OCT-8g について予想される ^{90}Sr - ^{90}Y の成長曲線を示している。測定結果と予想される成長曲線は大きく異なっている。吸引ろ過後にガラス繊維ろ紙を乾燥させることなく乳化シンチレータを加えて測定しており、比較的低エネルギーの ^{90}Sr の β 線が水相により遮蔽されていたものが、徐々にエマルジョンが形成され、水が取り除かれることで ^{90}Sr の β 線が検出されるようになったとすればこの現象を説明することができる。LSC による計数効率は ^{90}Sr 、 ^{90}Y ともにほぼ 100%であり、P-MAq に吸着されている ^{90}Sr 、 ^{90}Y

の放射能はともに 110 Bq と見なせる。

図 4.3 の紫の線は ^{90}Y 単独の減衰を表しており、ろ液中に ^{90}Sr が混入していることが分かる。ろ過直後の $t=0$ における $^{90}\text{Sr}=0.17\text{ Bq}$ 、 $^{90}\text{Y}=0.85\text{ Bq}$ としたときの計数率の経時変化は桃色の線で示してあり、実測値をよく再現できている。測定試料は 5 mL、ろ液全体では 100 mL であり、ろ液全体では $^{90}\text{Sr}=3.4\text{ Bq}$ 、 $^{90}\text{Y}=17\text{ Bq}$ である。今回の 1M H_2SO_4 による抽出法では、 ^{90}Y の脱離率は 13%、 ^{90}Sr の脱離率は 3%であった。当初の目的である ^{90}Y のみを脱離させることに成功していない。なお、チェレンコフ法での測定の結果によれば、 ^{90}Y の計数効率 は 60% であり、ろ過直後の $t=0$ において、 $^{90}\text{Y}=4.7\text{ Bq}$ であり、また、 ^{90}Sr と ^{90}Y がほぼ放射平衡に達した 15 日後の計数率から $^{90}\text{Sr}=1.3\text{ Bq}$ となる。測定に用いたろ液は 20 mL であるので、試料全体では $^{90}\text{Sr}=6.5\text{ Bq}$ 、 $^{90}\text{Y}=23\text{ Bq}$ である。チェレンコフ法での測定の結果では ^{90}Y の脱離率は 17%、 ^{90}Sr の脱離率は 6%であった。チ

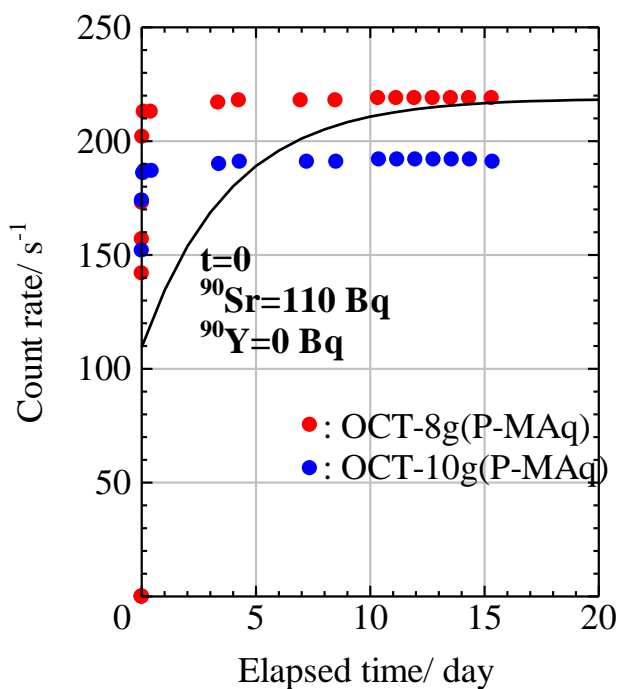


図 4.2 OCT-8g および OCT-10g (P-MAq) の LSC 測定による計数率の経時変化

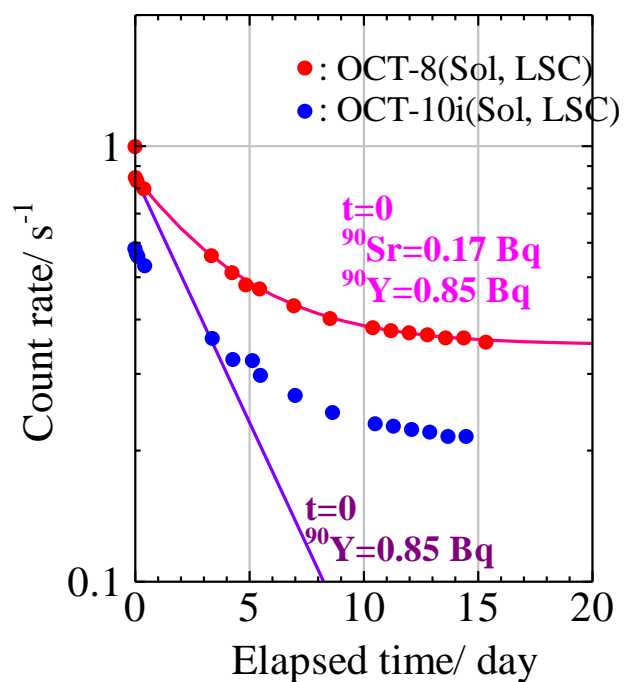


図 4.3 OCT-8i および OCT-10i (ろ液) の LSC 測定による計数率の経時変化

チェレンコフ法測定の結果は LSC 測定の結果より 1.5~1.9 倍ほど大きな値となっている。

この不一致の原因について現在検討を行なっている。

^{90}Y のミルキングに硫酸 H_2SO_4 を用いた実験では、濃度が 0.005M~1M のいずれの条件でも効率よく ^{90}Y を脱離させることができていない。P-MAq に吸着された ^{90}Sr から β 壊変で生成された ^{90}Y は P-MAq に強固に吸着（収着）していると考えられる。

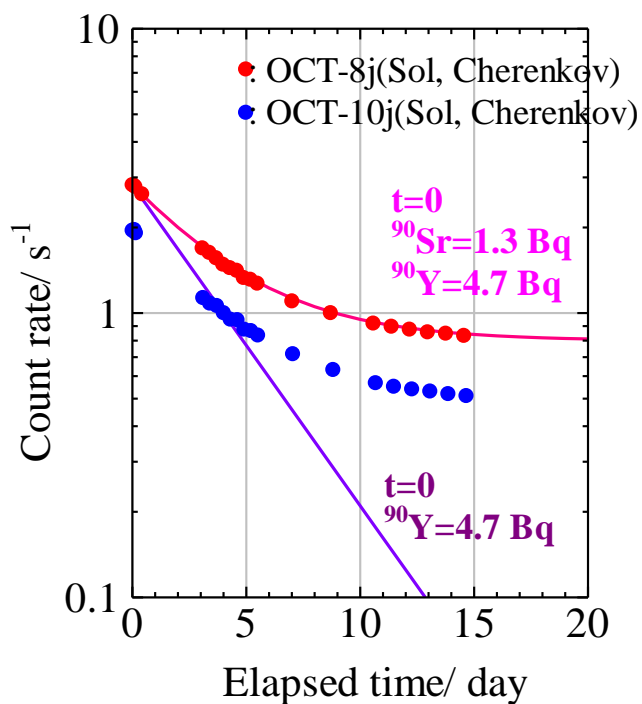


図 4.4 OCT-8j および OCT-10j (ろ液) のチェレンコフ法での測定による計数率の経時変化

4.2.2. 酸溶出による⁹⁰Y ミルキング法の検討(2021年12月実施)

(1) 実験の目的

⁹⁰Sr を吸着させた P-MAq から ⁹⁰Y を溶出 (ミルキング) する条件を確立することを目的とする。

(2) 実験の概要

⁹⁰Sr を吸着させ 2 週間以上放置し ⁹⁰Y と放射平衡になった P-MAq から、適切な溶出液を用いて ⁹⁰Y のみを脱離させる。

(3) 実験操作

i. ⁹⁰Sr を吸着させた P-MAq (11 月に実施し保管しておいた試料 J1K-31, J1K-32) を遠心分離し、上清を取り除いた。→ 上清 J1L-11a, 12a

ii. 遠心管内に残った P-MAq (J1L-11, J1L-12) に 0.01M あるいは 0.1M HCl を (1.25M Na₂SO₄ 0.8 mL, 1000 mgY/mL の Y キャリア溶液 10 μL を含む) 40 mL 加えて三角フラスコに移し、2 時間攪拌した。

iii. 懸濁液を遠心管に移し、遠心分離を行い (3000 rpm, 10 分) P-MAq 沈殿と上清に分けた。→ 上清 LSC 測定試料 J1L-11c, 12c、上清チェレンコフ測定試料 J1L-11d, 12d

(4) 得られた結果

表 4.5 に測定結果を示す。P-MAq に ⁹⁰Sr を吸着させた際の ⁹⁰Sr の添加量は約 8 kBq だったので、吸着率約 95% と考えると、P-MAq が吸着していると予測される ⁹⁰Y の量は約 7.6 kBq と算出される。本実験における溶出液の測定結果を合計しても 400 Bq 程度であり、溶出された Y は吸着量の 5% 以下と推定される。本実験の溶出条件 (0.01M あるいは 0.1M HCl, 2 時間攪拌) では、Y の大部分は P-MAq に吸着したままであると思われる。

表 4.5 ⁹⁰Y の溶出量

	上清 (40 日間保管)	LSC 測定結果 /Bq	上清 (2 時間攪拌)	LSC 測定結果 /Bq	チェレンコフ測 定結果/Bq
J1L-11	0.1M HCl	252.3 ±5.3	0.01M HCl	90.4 ±1.3	68.5 ±1.5
J1L-12	0.1M HCl	246.7 ±5.2	0.1M HCl	141.7 ±1.7	101.5 ±2.2

4.2.3 EDTA による脱離と Y(OH)₃ 沈殿生成の検討 (2022 年 1 月実施)

(1) 実験の目的

人工海水に ⁸⁵Sr をスパイクし、P-MAq に吸着させる。Y は P-MAq に吸着しないが、測定を目的とする ⁹⁰Sr については、子核種である ⁹⁰Y が P-MAq 上で生成される。⁹⁰Sr と ⁹⁰Y が放射平衡に達した状態を想定し、⁸⁵Sr を吸着させた P-MAq に ⁹⁰Y を加え、EDTA により溶液中に Y を脱離させる方法の検証を行なう。Sr と Y は塩基性の条件で EDTA を作用させると P-MAq から脱離されると考えられる。この溶液に過剰に NaOH を加えることで、[⁹⁰Y-EDTA]⁻イオンを ⁹⁰Y(OH)₃ の沈殿を生じさせる ⁹⁰Y ミルキング法で、Sr と分離できることを確認する。この方法で Ra、Ba の分離も可能となる。なお、この実験は 1 月 17 日から 20 日にかけて慈恵医大で実施した実験を継続するものである。

(2) 実験操作

- i. 人工海水 82 mL に ⁸⁵Sr をスパイクし、2 mL 分取し γ 線測定を行なった。P-MAq を 123 mg 加え、攪拌した。
- ii. 遠心分離し、上清から 2 mL 分取し、 γ 線測定を行なった。液相残存率は 7.2%であった。
- iii. P-MAq 沈殿を 5 mL の 0.05M EDTA でビーカーに移し、さらに 15 mL の 0.05M EDTA を加えた。NaOH を加え pH を 11 に調整し、20 分間攪拌した。
- iv. 遠心分離により液相と固相とに分け、それぞれ γ 線測定を行なった。液相に 2 mg の Y キャリアと ⁹⁰Y 溶液を加えた。8M NaOH を 6 mL 加え Y(OH)₃ 沈殿を生成させた。
- v. 遠心分離後、液相と固相に分け、それぞれ γ 線測定を行なった。その後、Y(OH)₃ の再沈殿操作を行なった。1 mL の 6M HCl で沈殿を溶解し、7 mL の 1M NaOH を加えて、Y(OH)₃ を再沈殿させた。
- vi. 遠心分離で上清を取り除いた。1 mL の 6M HCl で沈殿を溶解し、水 21 mL で希釈し、20 mL をチェレンコフ法での測定用に使用し、残り 2 mL を LSC 用に使用した。チェレンコフ法測定により、⁹⁰Y の回収率は 97.7%であった。

(3) 得られた結果

P-MAq に吸着させた Sr および Y は EDTA を塩基性で作用させることで、定量的に脱離させることができた。Y(OH)₃ 生成ミルキング法により、⁹⁰Y の回収率は 97.7% と高い値が得られた。一連の操作により ⁹⁰Sr を P-MAq に吸着させ、EDTA で Sr、Y を脱離させた後に NaOH を添加、Y(OH)₃ 沈殿させる ⁹⁰Y ミルキング法で、当初の目的である Ra や Ba、Pb などの妨害核種と分離できる ⁹⁰Y ミルキング法を確立することができた。

4.2.4. H₂O₂ による EDTA 分解と Fe 共沈法の検討 (2022 年 2 月実施)

(1) 実験の目的

精密測定法では試料として 20 L の海水を用いることになるが、まず 1 L 程度の試料で測定が可能となる IAEA-433 試料を測定対象とする。そのために海水試料を 1 L 使用したときに必要となる P-MAq (以下 P-MAq) は 2 g となる。EDTA 溶液から Y を Y(OH)₃ 水酸化物沈殿として回収するためには多量の NaOH を必要とする。NaOH の必要量を減少させるためには、過酸化水素水 H₂O₂ で EDTA を分解する方法が考えられ、これを実証する。また、Y(OH)₃ 水酸化物沈殿は白色であり、ケイ酸塩化合物などの他の不溶残渣との識別が困難である。一般に用いられる鉄共沈法を応用することで、着色した沈殿が生成することから目視により確認することが可能となる。また、H₂O₂ による EDTA 分解においても Fe の存在で紫色に着色し、これが脱色されることが EDTA 分解の指標となる。この方法の実用化を目指す。

(2) 実験操作

- i. 2 g の P-MAq を 1 L のビーカーに入れ、400 mL の 0.05M EDTA と 5 mL の 8M NaOH を加え塩基性 (pH 11) にし、30 分攪拌した。P-MAq の大部分は溶解した。
- ii. 50 µg の Y キャリア、5 mg の Fe (鉄共沈 Y ミルキング法と同様)、10 mL の 30% H₂O₂ を加えた。赤紫色を呈した。
- iii. 時計皿をかぶせ、加熱しながら 1 時間ほど攪拌した。ごく薄い紫色になった (EDTA

が H_2O_2 により分解されたと考えられる)。

- iv. EDTA を完全に分解するために、10 mL の H_2O_2 を追加し、約 1 時間加熱しながら攪拌した。白色沈殿が生成し、pH 9 に低下した。
- v. 5000rpm で 20 分遠心分離し、白色沈殿と上清を分けた。沈殿に 6M HCl を加え、溶解したが、Fe はわずかしか沈殿していなかった。
- vi. 上清に 5 mL の 8M NaOH を加え、加熱したところ、黄色の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿を生成した。
- vii. 5000rpm で 20 分遠心分離し、白色沈殿と上清を分けた。黄色沈殿に 6M HCl を加え、溶解した。黄色の溶液が得られた。

(3) 得られた結果

海水を 100 mL から 10 倍の 1 L としても、塩基性条件下で EDTA により P-MAq の大部分は溶解し、Y の大部分は脱離できることが分かった。本実験に引き続き、 ^{85}Sr トレーサーを用いた実験を 24 日から 26 日にかけて東京慈恵会医科大学で行い、90%以上の ^{85}Sr が脱離されることが分かった。鉄(III)水酸化物共沈法により、Sr とともに脱離された Y が黄色の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿とともに $\text{Y}(\text{OH})_3$ として回収されたと考えられる。この実験事実に基づき 24 日から 26 日にかけて東京慈恵会医科大学で同様の実験を、 ^{90}Y トレーサーを用いて行った。新たに購入した LBC で ^{90}Y を測定することができることが示された。

4.2.5. EDTA によるピュアセラム MAq 溶解法の検討 (2022 年 1 月実施)

(1) 実験の目的

P-MAq から Y をミルクングする代わりに Sr を脱離させる方法を検討する。 ^{85}Sr トレーサーにより確認する。

(2) 実験の概要

^{85}Sr トレーサーを吸着させた P-MAq から、EDTA により Sr を脱離させる。抽出した $[\text{SrEDTA}]^{2-}$ 溶液 (pH 10~11) を酸性にし、不溶性の EDTA を遠心分離または吸引ろ過で除き、 $^{85}\text{Sr}^{2+}$ として回収してガンマカウンタで測定する。

(3) 実験操作

3-1. P-MAq への ^{85}Sr の吸着実験

- i. 人工海水 81.8 mL に ^{85}Sr (12 kBq/0.2g at 2022/1/17) を 200 μL 加えた。混合後 2 mL 分取し、ガンマカウンタで γ 線測定を行なった。(J2A-1a)
- ii. 試料溶液 80 mL に P-MAq を 119.6 mg 加え 2 時間攪拌し、懸濁液をポリ遠心管(50 mL)2 本に分けて遠心分離を行なった。
- iii. 3000 rpm で 10 分の遠心分離操作後、デカンテーションにより P-MAq と上清に分けた。上清を 20 mL 分取し、ポリバイアルに入れガンマカウンタで γ 線測定を行なった (J2A-1b)。
- iv. P-MAq が入っている遠心管を 0.025M Na_2SO_4 10 mL で洗浄したのち遠心分離し、上清をプラバイアルに移して秤量し、ガンマカウンタで γ 線測定を行った。(J2A-1c : 10.0072 g)
- v. P-MAq の入った遠心管を Ge 検出器で測定した。(J2A-1d : 沈殿の高さ 6 ± 2 mm)

3-2. 0.05M EDTA-2Na を用いた ^{85}Sr の脱離実験

- i. P-MAq (J2A-1d) を 0.05 M EDTA-2Na 5 mL を使って 100 mL ビーカーに移した。
- ii. 遠心管に 0.05M EDTA-2Na を 5 mL 入れ洗浄し、洗液を先の 100 mL ビーカーに加えた。この操作を計 3 回行なった (液量 20 mL)。
- iii. 0.5M NaOH を 4.5 mL 加えて、pH を 10~11 とした (液量 24.5 mL)。
- iv. スターラーで攪拌を行い、20 分後に懸濁液を遠心管に移した。
- v. ビーカーに、純水に NaOH を加え pH10 とした溶液 3 mL を入れ洗浄し、この洗液を遠心管に加えた。この洗浄操作を計 2 回行った (遠心管内の液量 : 30.5 mL)。
- vi. 遠心分離 (3000 rpm, 10 分) を行なった。P-MAq の沈殿量が前日の J2A-1d (沈殿の高さ 6 ± 2 mm) と比べると明らかに沈殿量が減少していた。P-MAq のマトリックスが溶解したと考えられる。
- vii. 上清 30.5 mL を遠心管に移し、秤量した。30.7384 g であった。ここから 5 mL をポリバイアルに分取して秤量し、ガンマカウンタで γ 線測定を行った。(J2A-1f: 4.8315 g)
- viii. P-MAq の入った遠心管を Ge 検出器で測定した。(J2A-1e)

3-3. P-MAq から Sr を脱離させた $^{85}\text{SrEDTA}$] $^{2-}$ 溶液から EDTA を除く実験

- i. ガンマカウンタで γ 線測定した溶液 J2A-1f(5 mL) を遠心管に戻した(合計 30.5 mL)。

- ii. 遠沈管に 1M HCl を 6 mL 加え、pH を 1~2 とした。白色沈殿が生成した。
- iii. 遠心分離 (3000 rpm, 10 分) を行なった。これを翌日まで静置した。
- iv. 遠心分離 (3000 rpm, 10 分) を行ない、上清と沈殿物に分けた。
- v. 上清から 1 mL 分取し、ガンマカウンタで γ 線測定を行った。(J2A-1g : 0.9992 g)
- vi. 遠心管内の沈殿物の γ 線測定を Ge 検出器で行った。(J2A-1h)
- vii. 沈殿物 (J2A-1h) を 0.1M HCl 5 mL で懸濁し、5C のろ紙で吸引ろ過を行った。さらに 5 mL で洗浄し、洗液を吸引ろ過した。この洗浄操作を 2 回行った。(合計 15mL)
- viii. ろ液の全量をポリバイアルに入れ秤量し、ガンマカウンタで γ 線測定を行った。(J2A-1i : 14.7844 g)
- ix. ろ紙上に捕集した沈殿をろ紙ごと磁性ろつぼに移した。
- x. 赤外線ランプで乾燥させた後に、電気炉で乾式灰化した。550°C で 75 分間加熱した。加熱終了後は翌日まで放置した。
- xi. 灰化した試料が入っている磁性ろつぼに 6M HCl を 2 mL 加えた。上清をビーカーに移した。残渣は黒色の塊と灰色の微小粒子が混在していた。
- xii. 6M HCl を 2 mL 加えた。上清を先のビーカーに加えた。さらに 6M HCl を 2 mL 加え、懸濁物すべてをビーカーに加えた。
- xiii. 1M HCl 2 mL でろつぼを洗い、洗液をビーカーに加えた。
- xiv. H₂O 2 mL でろつぼを洗い、洗液をビーカーに加えた。さらに H₂O 1 mL でろつぼを洗い、洗液をビーカーに加えた。磁性ろつぼ (J2A-1j) を Ge 検出器で測定した。わずかに ⁸⁵Sr が観測された。
- xv. 懸濁液を入れたビーカーに時計皿をかぶせ、ホットプレートで 30 分加熱した (設定温度 90°C)。
- xvi. 放冷後、ガラス繊維ろ紙 GF/A (47 mm ϕ) で吸引ろ過を行った。H₂O 2 mL でビーカーを洗い、洗液を吸引ろ過した。この操作は 2 回行い、さらに、H₂O 2 mL で沈殿を洗浄した。
- xvii. ろ液をプラスチックバイアルに移して秤量し、ガンマカウンタで測定した。(J2A-1k: 15.8567 g, 約 16mL)。溶解された ⁸⁵Sr は一部であった。
- xviii. 不溶性残渣を捕集したろ紙をポリ袋に封入し、Ge 検出器で測定した。

xix. 不溶性残渣に多くの ^{85}Sr が残留していることが分かった。 ^{85}Sr の多くは P-MAq に由来するケイ酸との化合物中にあると考えられる。

(4) 結果と考察

塩基性条件下で EDTA を作用させることで、P-MAq のマトリックスから Ba を脱離させ、P-MAq を溶解させることで ^{85}Sr を脱離させることができた。これを酸性にすることで EDTA⁴⁻イオンを溶解度の小さな EDTA \cdot 4H として除去することを目指したが、脱離させた Sr が不溶性のケイ酸塩化合物となったと考えられる。そのため、酸を追加しても不溶残渣は溶解することがなく、Sr を回収することが困難であることが分かった。塩基性条件下で EDTA キレート錯イオンを生成し、脱離した Sr、Y は液性を酸性とすると不溶性ケイ酸塩化合物となり、強酸によっても溶出されなくなる。これは Sr が P-MAq に吸着（収着）されると、強酸によっても Sr が脱離されないこととも関連していると考えられる。これらは Avramenko らが Si-O-Sr の結合を形成するというモデルを支持する結果となっている。EDTA がキレート錯体を生成しないようにするために pH を低くする場合は、緩衝液などを用いて pH をコントロールする必要があると考えられる。

4.2.6 EDTA 存在下における Y(OH)₃ 沈殿生成実験（2022 年 2 月実施）

(1) 実験の目的

塩基性で Y が Y(OH)₃ の沈殿を生成する条件を確認する。塩基性条件下で EDTA のために P-MAq が溶解した溶液から Y を分離できるかどうかを確認する。

(2) 実験の概要

EDTA 存在下において Y(OH)₃ 沈殿を生成する。（コールド実験）

(3) 実験操作

i. ビーカー（100 mL）に Y 標準溶液（1.00mg/mL, 1M HNO₃）2.0 mL, Sr 標準溶液（1.00mg/mL, 0.1M HNO₃）10.0 mL, 0.05M EDTA 5.0 mL を入れた（液量 17 mL）。

pH は 2 であった。

ii. 0.5M NaOH を 4 mL を加えたところ pH=3 となった。さらに、0.5M NaOH を 4 mL を加えたところ、pH は 10 となった。中和には 0.5M NaOH を 6mL 要したとみなせる。

iii. さらに 4 mL の 0.5M NaOH を加えたところ pH=11 となった。しかしながら Y(OH)₃ の沈殿は生成されなかった (液量 29 mL)。そのため、さらに NaOH を加えることとした。

iv. 6M NaOH を少量ずつ加えていったところ、8 mL 追加したところでわずかに白濁した。そのまま静置した(液量 37 mL)。過剰の NaOH は 51 mmol であり、1.38 mol/L となる。

v. 4 時間経過後には白色沈殿が生成されていた。

(4) 結果

EDTA の 200 倍の NaOH を加えることで Y(OH)₃ の沈殿が生成した。

なお、溶液中の Y³⁺、Sr²⁺、EDTA⁴⁻、Na⁺の各々の化学種のモル濃度は、以下の通りである。

$$[Y^{3+}] = 0.022 \text{ m mol} / 37 \text{ mL} = 0.61 \text{ m mol/L}$$

$$[Sr^{2+}] = 0.12 \text{ m mol} / 37 \text{ mL} = 3.1 \text{ m mol/L} \quad (\text{EDTA の安定度定数が同程度であるので、}$$

P-MAq の Ba の模擬物質として Sr を用いた)

$$[EDTA^{4-}] = 0.25 \text{ m mol} / 37 \text{ mL} = 6.8 \text{ m mol/L}$$

$$[Na^+] = [OH^-] = 51 \text{ m mol} / 37 \text{ mL} = 1.4 \text{ mol/L}$$

$$Y(OH)_3 \text{ の } K_{sp} = 1.0 \times 10^{-22}$$

$$[Y(EDTA)] \text{ の安定度定数 } \beta_{ML} = 8.1 \times 10^{-19}$$

(5) 考察

海水試料から P-MAq に吸着された ⁹⁰Sr は 0.05M EDTA·2Na, pH10~11 の条件で液相に脱離される。液相に大過剰の NaOH を加え、Y(OH)₃ の沈殿を生成させることで ⁹⁰Y のミル

キングができることが本実験により分かった。この操作で, Ra, Ba との分離が可能となる。本法を ^{90}Sr トレーサーを用いた実験で実証する必要がある。また, 溶液中の単離された ^{90}Y を放射線測定に適した化学形態にし, これを液体シンチレーションカウンタ(LSC)あるいは低バックグラウンドガスフロー検出器(LBC4601、日立製作所、以降 LBC)で測定することで, 本研究の目的が達成されると考えられる。

4.3 大容量試料への適用

4.3.1 ピュアセラム MAq の EDTA 溶解と Y 回収方法の検討 1 (2022 年 2 月)

(1) 実験概要

海水から Sr を吸着させた P-MAq を, EDTA で溶解し, Fe 水酸化物沈殿共沈法により, Y を回収し測定する方法を検討する。海水 (小笠原) 1 L を用い, ^{85}Sr トレーサーを加えて回収率を測定する。

(2) 実験操作

- i. 海水 (小笠原海藻研究会より入手) をメンブレンフィルター(0.45 μm , 47mm ϕ MILLIPORE) で濾過した。conc.HCl 1~1.3mL/L を添加し, pH=2 を確認した。
- ii. 濾過済海水 1L (1043g) を 2L ビーカーに入れ, ^{85}Sr トレーサー溶液(原液:3M Bq/mL, No.21-007)50 μL を添加し, 攪拌した。20 mL 分取し測定した。
→ 出発試料 J2B-2a、全量 1043g
- iii. P-MAq 2g (2.0013g) を入れてスターラーで 2 時間攪拌した。(十字マグネット使用)
- iv. 上清を 20 mL 分取し, 測定した。→ 上清 J2B-2b、全量 1043g
- v. ビーカー内の上清をアスピレーターで除去し, 沈殿懸濁液を 50 mL 遠沈管 2 本に移して遠心分離した。(3000 rpm, 10 min)
- vi. 上清を除き, 沈殿した P-MAq を 0.025M Na_2SO_4 20 mL を用いて洗浄しながら遠沈管 2 本に移し集めて遠心分離した。(3000 rpm, 10 min)
- vii. 上清を 20mL 分取し, 測定した。→ 洗浄液 J2B-2c、全量 20g

- viii. 遠沈管の P-MAq を 0.05M EDTA 400 mL 用いて 1 L ビーカーに移した。
- ix. 8M NaOH を 5 mL 加え、pH=11 を確認し、スターラーで 45 分攪拌した。
- x. 上清を分取しシリンジフィルターで濾過し測定した。
→上清 J2B-2d 、 シリンジフィルターJ2B-2e、全量 405g
- xi. 0.05M EDTA を 100 mL 追加して再攪拌した。30 分。
- xii. pH を確認したら pH=9 だったので 8M NaOH を 1.5 mL 加え、pH=10 を確認した。
→上清 J2B-2f、 シリンジフィルターJ2B-2g、全量 405g
- xiii. 上清を分取しシリンジフィルターで濾過し測定した。
→上清 J2B-2h、 シリンジフィルターJ2B-2i、全量 403g

(3) 結果および考察

表 4.6 に ^{85}Sr による Sr 回収率の測定結果を示す。試料量 1 L となっても、液相に大過剰の NaOH を加え、 $\text{Y}(\text{OH})_3$ の沈殿を生成させることができた。最終的には、水酸化物沈殿への Sr の混入は 10%以下であった。より低濃度の Sr を測定するため海水試料量を増やすに従い、使用する P-MAq 量も増え、NaOH の量も多量に必要となることから、今後は EDTA を酸化剤で分解し、加える NaOH 量を抑えることを検討したい。

表 4.6 ^{85}Sr による Sr 回収率の測定結果

	Sample	重量 g	^{85}Sr 濃度 Bq/g	全重量 g	全量換算 ^{85}Sr Bq	Sr %
出発試料	J2B-2a	20.3448	352 ±6	1043	18,053 ±290	100
PMAq 上清	J2B-2b	19.9327	18.2 ±0.3	1043	950 ±17	5.3
洗浄液	J2B-2c	19.3831	3.15 ±0.10	20	3.3 ±0.1	0.02
上清	J2B-2d	1.9930	73.09 ±2.19	405	14,872 ±446	82.4
沈殿	J2B-2e	-	10.1 ±0.8	405	2,060 ±157	11.4
上清	J2B-2f	1.9849	72.99 ±2.19	405	14,819 ±444	82.1
沈殿	J2B-2g	-	6.38 ±0.62	405	1,296 ±126	7.2
上清	J2B-2h	2.0028	65.6 ±1.1	403	16,447 ±285	91.1
沈殿	J2B-2i	-	0.71 ±0.09	403	179 ±22	0.99

4.3.2 ピュアセラム MAq の EDTA 溶解と Y 回収方法の検討 2 (2022 年 2 月)

(1) 実験の概要

海水から Sr を吸着させた P-MAq を、EDTA で溶解し、Fe 水酸化物沈殿共沈法により、Y を回収し測定する方法を検討する。海水（小笠原海藻研究会）1 L を用い、⁹⁰Y トレーサーを加えて回収率を測定する。

(2) 実験操作

- i. 海水（小笠原海藻研究会より入手）をメンブレンフィルター(0.45 μm , 47 mm ϕ MILLIPORE) で濾過した。conc.HCl 1~1.3 mL/L を添加し、pH=2 を確認した。
- ii. 濾過済海水 1 L (1023 g) を 2 L ビーカーに入れ、P-MAq 2 g (2.009g) を入れてスターラーで 2 時間攪拌した（十字マグネット使用）。ホットスターラーが 90°C にセットされていて加熱してしまった。
- iii. スターラー OFF にしてそのまま一晩静置した。
- iv. ビーカー内の上清をアスピレーターで除去し、沈殿懸濁液を遠沈管 2 本に移して遠心分離した。(3000 rpm, 10 min)
- v. 上清を除き、沈殿した P-MAq を 0.05M EDTA 400 mL を用いて 1 L ビーカーに移した。
- vi. 8M NaOH を 5 mL 加え、pH=11 を確認し、スターラーで 1 時間攪拌した。
- vii. 溶解しないので 0.05M EDTA を 100 mL 加え、加熱した。
- viii. 8M NaOH を 1.5 mL 加え、pH=11 を確認し、加熱攪拌した。65°C 程度、約 25 分。
- ix. 300mL 遠沈管に移し (278g+231.5g)、遠心分離 (3000 rpm, 10 min) し、上清をアスピレーターで吸引除去したのち、沈殿懸濁液をガラス濾紙(GF/A 47mm ϕ) で吸引濾過した。
- x. 上清を 1L ビーカーに入れ（液量 507g）、Y キャリア (1mgY/mL) 50 μL と ⁹⁰Y トレーサー溶液(2,875 \pm 48 Bq/g)1mL(2,875 \pm 48 Bq)を添加し、攪拌した。
- xi. 20mL 分取 J2B-1c 測定後、戻した。
- xii. Fe キャリア溶液(1 mgFe/mL)を 5 mL 加え、30% H₂O₂ を 10 mL 加えホットスターラー（液温約 60°C）で加熱攪拌した。
- xiii. 無色になったので、30% H₂O₂ を 1 mL 加え、液温約 80°C で約 30 分加熱攪拌した。

- xiv. 8M NaOH を 5 mL 加えた。(沈殿生成せず、紫色に戻った)
- xv. 30% H₂O₂ を 5 mL 加えホットスターラー (液温約 60°C) で約 1 時間加熱攪拌した。
- xvi. 30% H₂O₂ を 4 mL 加えホットスターラー (液温約 60°C) で約 1 時間加熱攪拌した。
- xvii. 白濁してきたため攪拌を止め、上清を分取しシリンジフィルターで濾過し測定した。
→上清 J2B-1d、沈殿 (シリンジフィルター) J2B-1e
- xviii. 30% H₂O₂ を 1 mL 加えたら紫色になったため、さらに 30% H₂O₂ を 4 mL 加え、ホットスターラー (液温約 60°C) で加熱攪拌した。
- xix. 30% H₂O₂ を 5 mL 加え、ホットスターラー (液温約 60°C) で約 2 時間加熱攪拌した。
- xx. 上清を分取しシリンジフィルターで濾過し測定した。
→上清 J2B-1f、沈殿 (シリンジフィルター) J2B-1g、全量 550 g
- xxi. 上清を 300 mL 遠沈管 2 本に入れ遠心分離した (5000 rpm, 20 min)。上清 20 mL をチェレンコフ測定後、戻した。→J2B-1h
- xxii. ガラス濾紙(GF/A 47mm φ)で吸引濾過した。上清 2 mL に D.W 8 mL 加えてチェレンコフ測定した。→ J2B-1 i, 沈殿 (ガラスろ紙) J2B-1j

(4) 結果および考察

表 4.7 に ⁹⁰Y による Y 回収率の測定結果を示す。海水試料量 1 L でも P-MAq の吸着および分離回収は問題なく行うことができた。しかし、EDTA による分解および水酸化物沈殿生成に関しては、Y の 70%以上が上清に留まり、期待したように Y を回収できなかった。

表 4.7 ⁹⁰Y による Y 回収率の測定結果

	Sample	重量 g	⁹⁰ Y 濃度 Bq/g	全重量 g	全量換算 ⁹⁰ Y Bq	Y %
出発試料	J2B-1c	19.6866	108.8 ±1.8	508	2,808 ±47	100
上清	J2B-1d	10.4989	16.9 ±0.3	508	2,152 ±36	81.8
沈殿	J2B-1e	-	0.35 ±0.01	508	45 ±1	1.7
上清	J2B-1f	9.9148	7.8 ±0.1	550	2,238 ±37	97.5
沈殿	J2B-1g	-	0.166 ±0.003	550	48 ±1	2.1
上清	J2B-1h	19.9017	59.6 ±1.0	521	21,560 ±26	68.4
上清	J2B-1i	2.0346	6.9 ±0.1	521	1,761 ±1	78.7

4.4 実海水への応用 (2022 年 1 月実施)

(1) 実験の目的

確立した P-MAq 迅速測定法を海水に応用する。 ^{90}Sr をスパイクした海水（小笠原海藻研究会）を用いて確認する。

(2) 実験の概要

海水（小笠原海藻研究会）に HCl を添加し、ろ過した後に ^{90}Sr を加えた試料を調製した。試料 100 mL に P-MAq を 150 mg 加え、2 時間攪拌後、吸引ろ過し、ろ紙に捕集した P-MAq をろ紙ごとバイアルに入れ乳化シンチレータを加えて LSC 測定した。ろ液にさらに P-MAq を 50 mg 加え再吸着させ、LSC 測定した。

(3) 実験操作

- i. 20L ポリタンクに入っている海水（小笠原海藻研究会）より約 1 L をビーカーに移した。これに conc.HCl 1mL を入れ、メンブレンフィルター（ミリポア社製、0.45 μm , 47 mm ϕ ）を用いて、吸引ろ過した。保管用の 1 L ポリ容器にいった。
- ii. ろ過済の海水 102 mL を三角フラスコに入れ、 ^{90}Sr 原液（9.96 kBq/100 μL at 2022.1.18）100 μL を加えて攪拌後 2 mL 分取し、乳化シンチレータ（クリアゾル II）18 mL を加え、LSC 測定を行った（J2A-7a : 2.0425 g）。
- iii. ^{90}Sr をスパイクした海水試料 J2A-7 に P-MAq 154.2 mg を加え、2 時間攪拌した。
- iv. ガラス繊維ろ紙(GF/A, 47 mm ϕ)を用いて吸引ろ過を行った（ろ液全量 104.2627 g）。
- v. ろ液を 2mL 分取し、乳化シンチレータ 18mL 加え、LSC 測定を行った（J2A-7b : 2.0363 g）。
- vi. P-MAq を収集したガラス繊維ろ紙をガラスバイアルに入れ、乳化シンチレータ 19 mL を加え、LSC 測定を行った（J2A-7c）。
- vii. ろ液を三角フラスコに戻し、P-MAq 50.0 mg を加え 30 分攪拌した。

- viii. ガラス繊維ろ紙(GF/A)で吸引ろ過を行った。(ろ液全量：101.0478 g) ろ液から 2 mL 分取し、乳化シンチレータ 18 mL を加え LSC 測定を行った (J2A-7d：2.0380 g)。同様にろ液から 20 mL 分取しチェレンコフ測定を行った (J2A-7d'：19.2193 g)。
- ix. P-MAq を捕集したろ紙を LSC バイアルにいれ、乳化シンチレータ 19 mL を加え、LSC 測定を行った (J2A-7e)。

(7) 結果と考察

表 4.4.1 に測定結果を示す。放射能は、 ^{90}Sr と ^{90}Y の合算値である。1 回目のろ過液中の放射能の投与量に対する割合＝収率は、6.46%であり、これが ^{90}Y だとすると、 ^{90}Y のうち 87%が P-MAq に吸着したこととなる。また、1 回目の P-MAq には、投与量の 1.18 倍の放射能が検出された。2 回目のろ液の収率は 1.88%、P-MAq の収率は 5.26%であった。

表 4.4.1 放射能測定 (^{90}Sr + ^{90}Y)

Sample	Sample 放射能 (Bq)	全体の 放射能 (Bq)	収率 (%)
^{90}Sr スパイク後 J2A-7a	128 ±2.0	6,505 ±103	100
ろ液 J2A-7b	8 ±0.2	420 ±11	6.46 ±0.20
フィルター J2A-7c	7,704 ±116	7,704 ±116	118 ±2.59
ろ液 J2A-7d	2 ±0.1	122 ±5	1.88 ±0.09
フィルター J2A-7e	342 ±5.2	342 ±5	5.26 ±0.12

5 議論

5.1 ピュアセラム MAq への Sr の吸着率について

Sr の P-MAq への吸着率（正確には「収着率」）は、本研究実施期間前に行った実験では、海水における 4 時間の攪拌で 98%以上であった。しかし、その後の実験では吸着率が低く、2021 年 10 月には同じ条件で 80%程度であった。提供された P-MAq を製造元の日本化学工業社に返送して調査してもらったところ当初含まれていなかった「炭酸バリウム」が含まれており、このことが吸着率の低下につながった可能性が高いとの結果であった。P-MAq は、密閉容器に入れ、デシケータ中で保管していたが、それでも空気中の二酸化炭素と反応して炭酸バリウムに変化したものと考えられる。その後、2021 年 12 月および 2022 年 1 月にそれぞれ新しい P-MAq の提供を受けた（実質、新しい P-MAq を用いて本格的な実験を行うことができたのがこの後であり、本研究遂行にあたって大きな障害となった）。日本化学工業社によると、これまでの P-MAq と新たなロットの P-MAq とは、製造方法、特に粉碎方法が異なるとのことであった。

P-MAq は製造方法が完成しているものではなく、未だ、試行錯誤の部分もあり、ロットや保管方法により吸着性能に差が出ると考えられる。また、吸着率は P-MAq の粒径によっても異なる。粉碎方法、粒度選別法などが影響することが分かっている。

表 5.1 に最近の吸着率を示す。実験は、固液比（固液重量比）1.5 : 1000 即ち、1,000 mL の海水に対し 1.5 g の割合で P-MAq を投入し、2 時間攪拌した結果である。この 4 つの実験では、吸着率は比較的安定していた。保守的な設定で、吸着率を 90%とすれば、安全側の評価となる。なお、2 時間攪拌後、遠心分離で P-MAq と上静を分離し、上静にさらに固液比 0.5 : 1000 で P-MAq を加えて 30 分攪拌することにより、合計の吸着率が 98%を超えることを確認している。精密測定の場合、吸着率を上げておくことが望ましいと考える。また、保管の方法としては、デシケータ中に水酸化ナトリウムなどの二酸化炭素吸収剤を入れておく方法や使う量ごとに個包装とすることなどを検討している。

表 5.1 P-MAq への Sr 吸着率

実験番号	実験年月	試料容量 (mL)	Sr 吸着率 (%)
J2B-2	2022 年 2 月	1,000	94.7±2.3
J2A-1	2022 年 1 月	80	93.6±2.2
A2B-41	2022 年 2 月	80	93.0±1.7
A2A-1	2022 年 1 月	80	92.8±2.8
平均			93.5±2.3

5.2 Sr 吸着の条件

P-MAq の組成 (ケイ酸バリウム BaSi_2O_5) および本実験の結果から Sr は難溶性の硫酸塩として P-MAq に吸着していると推測する。純水を用いた実験で SO_4^{2-} イオンがない状態では Sr の吸着は 0.1% 以下であった。海水には SO_4^{2-} イオンが 0.28M の濃度で存在する。また、Sr と同様に難溶性の硫酸塩となる Ba、Ra、Ac、Pb など P-MAq に 70% 以上吸着することも分かった。日本化学工業社によると試料水中の Sr 存在量を ICP-AES で測定することにより固液比 1 : 1000 で 4 時間攪拌することにより 97% 以上吸着すると報告している。この場合、試料は人工海水を用いたとのことで、2 月に行った会合で、我々が有していた小笠原海藻研究会より入手した海水を持ち帰ってもらい、「実海水」での試験を依頼した。

海水および陸水は、0.45 μm のメンブランフィルターで懸濁物を除去した後、プランクトンなどの繁殖を防ぐため、1 L あたり 1 mL の濃塩酸を加えている。イットリウム(Y)や鉄(Fe)などが水酸化物沈殿を形成しないためにも弱酸性としておくことが必要となる。

海水中には Sr が約 7 mg kg^{-1} 含まれている。メーカーによれば、この量の Sr を吸着させるに必要な P-MAq は、1 g である。我々は、Sr を確実に吸着させる量として、1 L あたり 1.5 g 投入し 2 時間攪拌することにより 90% 以上吸着、さらに、遠心分離した上静に 0.5 g 投入し 30 分間攪拌することにより 98% 以上吸着することを推奨する。陸水の場合、含有する Sr の量によるが、1 ppm 以下であれば、海水の半分の量の P-MAq で 1 回の投入で 98% 以

上吸着することが分かっている。一旦 P-MAq に吸着（収着）した Sr を脱離しようと様々な濃度の酸やアルカリを用い、加温などを行ったが、芳しい結果は得られなかった。Sr は P-MAq に非常に安定して吸着している。

5.3 ^{90}Y ミルキング操作の方法について

海水試料が 1 L 当たり 2 g の P-MAq で ^{90}Sr は 98% 以上吸着され、吸着された ^{90}Sr から放射壊変により生成した ^{90}Y は塩基性で 20 mmol の EDTA を作用させることで、 ^{90}Sr 、 ^{90}Y ともにほぼ定量的に脱離することができる。しかし、塩酸、硫酸などの酸によっては Sr、Y は脱離されない。これは、V. A. Avramenko ら (Pacific Science Review, vol. 15, A. No. 3, pp. 40-47, 2013) が指摘しているように、Sr、Y がケイ酸バリウムに吸着されているのではなく、ケイ酸塩と化学結合を形成していることによると考えられる。従って、P-MAq による Sr の捕集現象は「吸着(adsorption)」ではなく、「収着(sorption)」とすべきであると考えられる。また、Ba と EDTA の安定度定数 $\log K$ は 7.76 と大きな値であり、P-MAq の主要構成成分である Ba が EDTA キレート錯イオン $[\text{Ba-EDTA}]^{2-}$ として溶解されるとともに、Sr、Y も同様に、 $[\text{Sr-EDTA}]^{2-}$ 、 $[\text{Y-EDTA}]^{-}$ として脱離されたと推測される。P-MAq の Ba 含有率は $50 \pm 1\%$ (放射化分析による測定結果、未発表) であり、2 g 中の Ba は 7.3 mmol となり、化学量論的にも説明できる。

脱離された Y を回収する方法は、NaOH を大過剰に加えることで $\text{Y}(\text{OH})_3$ 沈殿を生成し、遠心分離や吸引ろ過により、Sr との分離を行なうことが最も簡便である。しかし EDTA 存在下で水酸化物沈殿を生成するためには、NaOH の溶液中濃度を $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上としなければならない。廃液処理のことを考慮するならば、EDTA を酸化剤で分解し、加える NaOH 量を抑えることが必要である。そのため、30%過酸化水素水 H_2O_2 を用いて EDTA を酸化分解した。また、Y(III)キャリアとともに Fe(III)キャリアを加え、 $\text{Y}(\text{OH})_3$ の沈殿を $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿との共沈により捕集することで、黄色の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿生成を目視・観測できる利点

がある。また、 H_2O_2 による EDTA 酸化分解時にも Fe^{3+} イオンの存在で赤紫色に発色し、 H_2O_2 の分解も目視・観測できる。

加える鉄キャリアの量は公定法と同様に 5 mg としている。低バックグラウンドガスカウンタ LBC により ^{90}Y の β 線を測定する際に、5 mg 程度の鉄キャリアでは自己吸収はほとんど影響しないことが確認されている。Y を脱離させた条件、0.05M EDTA、pH11 から NaOH が加えられ、 $\text{Y}(\text{OH})_3$ および $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿が生成されるときに考慮すべきは Y^{3+} 、 Fe^{3+} と EDTA との安定度定数 $\log K_{\text{ML}}$ 、およびそれぞれの溶解度積 K_{sp} である。表 5.3 に Y^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} の EDTA との安定度定数および溶解度性を示す。EDTA、NaOH の濃度が高く、モル濃度ではなく活動度 α で取り扱わなければならないなど、定量的に計算で求めることは困難であり、実験により最適条件を得る必要がある。現時点では水酸化物イオンの物質量が EDTA の 200 倍必要であることが得られている。過酸化水素による EDTA の分解方法について、過酸化水素水の濃度、反応時間、反応温度などに関して最適の条件をまだ見いだしていない。

表 5.3 EDTA の安定度定数 $\log K_{\text{ML}}$ および溶解度積 K_{sp}

	Y^{3+}	Fe^{3+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
安定度定数 $\log K_{\text{ML}}$	18.09	25.1	8.6	7.76
水酸化物の K_{sp}	1.0×10^{-22}	2.8×10^{-39}	—	—

加える鉄キャリアを増加させることで $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿は生成しやすくなる。Fe、Y の水酸化物の混合物から Fe を除去する方法は、陰イオン交換法、溶媒抽出法などがあり、いずれも操作は簡単である。Y キャリアを 5 mg 以下にすれば、LBC で ^{90}Y の β 線を自己吸収なく計測できる。

また、塩基性条件下で EDTA により P-MAq を溶解した後に、pH を適切にコントロールすることで、Y を含まない不溶性ケイ酸塩化合物を生成し、遠心分離などでケイ酸塩化合物

を除去できる可能性がある。このような方法も今後検討されるべきであるとする。

5.4 検出下限濃度

5.4.1 迅速測定

試料水 100 mL に対し P-MAq を 150 mg 投入し、2 時間攪拌の後、P-MAq をメンブランフィルター上に捕集し、乾燥後、熱圧着ポリエチレンフィルムで被覆する。この試料をプラスチックシンチレーターで挟み、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタで測定する場合を想定した。迅速測定における検出下限濃度(MDC)は、以下の式で計算した。

$$n_{DL} = \frac{2}{t} + \sqrt{\frac{4}{t^2} + 8 \frac{n_b}{t}} \quad (1)$$

$$A_{DL} = \frac{n_{DL}}{60 \cdot \varepsilon \cdot Y} \quad (2)$$

$$MDC = A_{DL} \frac{1000}{V} \quad (3)$$

ここで、 t は測定時間(分)、 ε は計数効率、 Y は Sr の化学収率、 n_{DL} は検出下限計数率(cpm)、 A_{DL} は検出下限放射能(Bq)、 n_b はバックグラウンド(BG)計数率(cpm)、 V は試料容積(mL)である。BG 計数率 8.1 cpm、化学収率 90%(投入 1 回)、試料容積 100 mL を入れた。計数効率に分離直後(^{90}Sr のみ)で 45%、2 週間後(^{90}Y 成長後)で 43% ($^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$) を代入し、60 分測定した。MDC は、分離直後で $0.5 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ 、2 週間後で $0.14 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ となった。この値は、分離直後で当初の目標値、即ち、 ^{90}Sr で排水中濃度限度($30 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$)の 10 分の 1 の 60 分の 1であり、目標値を確実に測定できることが分かった。

5.4.2 精密測定

試料水 10 L に P-MAq を 15 g 投入し、2 時間攪拌、1 日後にデカンテーションで P-MAq を分離し、上静にさらに P-MAq を 5 g 投入し、30 分攪拌する。この 2 回の P-MAq への Sr 吸着率は 99% を超える。この P-MAq を合わせ、容積と同量の 0.28M Na_2SO_4 溶液に浸して ^{90}Y の成長を 2 週間待つ。この P-MAq から Y を溶出させ、水酸化イットリウムとしてろ紙上に捕集する。この操作での Y の回収率を 90% とした。この試料を低バックグラウン

ドガスフロー検出器で測定する。測定時間を 10 時間とすると、その 10 時間での ^{90}Y の減衰は、10%であるため、これも考慮に入れる。 MDC は、上述の式を用い、計算値から 5% の減衰補正を行う。

BG 計数率 0.1 cpm、化学収率 90%、試料容積 10 L、計数効率 35%を代入すると MDC は $0.22 \text{ mBq}\cdot\text{L}^{-1}$ となり、現在の大洋中の ^{90}Sr 濃度=約 $1 \text{ mBq}\cdot\text{L}^{-1}$ を測定できる。

5.5 放射線測定における妨害核種の評価

5.5.1 迅速測定

迅速測定では P-MAq に吸着される難溶性硫酸塩を生じる元素 Ba、Ra、Pb の放射性同位体が ^{90}Sr 、 ^{89}Sr 測定の妨害となる。天然放射性核種 ^{226}Ra の海洋中濃度は $1\sim 4 \text{ mBq}\cdot\text{L}^{-1}$ (参考文献、Radionuclides in the Environment, Editor, D. A. Atwood, pp. 97-108, 2010, John Wiley & Sons Ltd., USA) であり、その子孫核種である ^{210}Pb はその値より低くなる。従ってこれらの核種が影響を与えることはないと考えられる。一方、原子力災害が発生したときに影響を与える核種としては ^{140}Ba が挙げられる。 ^{90}Sr 、 ^{89}Sr と同じように核分裂収率が大きく、また、同じアルカリ土類金属元素であり、その化学的挙動は Sr と類似している。ただし、 ^{140}Ba とその子核種である ^{140}La はともに γ 線放出核種であり、非破壊 γ 線スペクトル分析により容易に定量でき、その影響を評価することができる。また、 ^{140}Ba の半減期は 12.7 日であり 1~2 か月程度でその影響は無視できるようになる。

5.5.2 精密測定

精密測定では分析に供する試料の量が多く、天然レベルの ^{226}Ra 、 ^{210}Pb が測定に影響を与える可能性がある。前述したように ^{226}Ra の海水中の濃度は $1\sim 4 \text{ mBq}\cdot\text{L}^{-1}$ であり、現在の ^{90}Sr の濃度 $1 \text{ mBq}\cdot\text{L}^{-1}$ の 1~4 倍となっている。ただし、 ^{90}Y ミルキング法を採用することで ^{90}Sr を分離するときに、同時に ^{226}Ra とも分離され、 ^{90}Y の測定に影響を及ぼさない。 ^{210}Pb も ^{90}Y ミルキング操作により水酸化物沈殿を生成せず、分離されることが考えられる。高

濃度の NaOH 水溶液中では両性元素である Pb はテトラヒドロキソ鉛酸イオン $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$ となり溶解する。しかしながら、 ^{210}Pb の子核種 ^{210}Bi は $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 沈殿を生成し、分離されない。また ^{210}Bi の半減期は 5.0 日、 β 線の最大エネルギーが 1.16 MeV であり、 ^{90}Y の半減期 2.7 日、 β 線の最大エネルギーが 2.28 MeV の測定に影響を与える可能性があり注意が必要となる。 ^{210}Bi による妨害が懸念される場合は、鉄キャリアを除く操作で挙げた Cl 型陰イオン交換樹脂を用いた分離法を用いれば、Bi も Fe と同じように陰イオン交換樹脂に吸着され、吸着されない Y と分離される。

6 課題と今後の展望

6.1 実験手法における課題

迅速測定法においては少量の試料を用いて、短時間で測定結果を得ることを主たる目的としているために、Sr の化学収率が 90%程度となっている。この化学収率の値の統計的な取扱は不十分であり、測定の再現性についてさらなる調査が必要である。Sr の化学収率は P-MAq を加える前の試料中の安定 Sr の濃度、および 2 時間の攪拌を行ない P-MAq をろ過したろ液中の安定 Sr の濃度を比較することで得られる。海水では 8 ppm 程度であり、ICP 発光分析法などで定量することができる。本研究では安定 Sr の定量分析を行っていない。

迅速測定法では試料が 0.1 L であり、精密測定法では試料が 10 L 以上となる。日常モニタリングとして試料が 1 L 程度で検出下限濃度も両者の中間となる測定法の確立を目指す必要がある。

精密測定法においてはいくつかの課題が存在している。

- ① pH=11、EDTA 溶液で P-MAq を溶解し Y を脱離させた後に、 H_2O_2 で EDTA を分解するときの、加える H_2O_2 の濃度、反応温度、反応時間などに関する最適条件の検討が不十分である。

- ② $Y(OH)_3 \cdot Fe(OH)_3$ 共沈法により沈殿生成させるときの最適な鉄キャリア量および最適な鉄除去法の検討が不十分である。鉄キャリアの量を増やすことで Y の化学収率を上げることが期待される。
- ③ Sr、Y を脱離させた EDTA 溶液を酸性にすることで、Y を含まない不溶性ケイ酸化合物の生成条件の検討が不十分である。不溶性ケイ酸化合物を遠心分離などで除去することで塩濃度を低下させることができ、 ^{90}Y のミルキングを容易にすることができると期待される。
- ④ 塩基性条件下で EDTA により P-MAq を溶解した後に、pH を適切にコントロールすることで、Y を含まない不溶性ケイ酸塩化合物を生成し、遠心分離などでケイ酸塩化合物を除去できる可能性がある。このような方法も検討されるべきである。
- ⑤ EDTA を用いない ^{90}Y ミルキング法の開発が必要である。EDTA を用いると P-MAq の主要構成成分である Ba が溶出されてしまい、高濃度のケイ酸溶液が生成されてしまう。これを避けるために Y^{3+} との安定度定数が大きく、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} との安定度定数が小さい配位子により、Y 錯イオンを生成する試薬の検討が必要である。

6.2 測定における課題

今回、迅速測定法では、我々の開発したプラスチックシンチレーターボトル(Plastic Scintillator Bottle, PSB)を用い、100 mL の試料を測定することのできる日立社製の低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタでの測定を想定して掲出下限を計算した。一方、今回、本研究費で購入した低バックグラウンドガスフロー検出器(LBC)や通常の 20 mL のバイアルを用いる液体シンチレーションカウンタなどでの測定も今後の課題とする。低バックグラウンドガスフロー検出器で P-MAq を測定する場合、乾燥後の P-MAq が飛散しないように固める必要がある。分析シリーズで用いている「コロジオン」の 20 倍希釈液で固めることを試したが、乾燥後にひび割れてしまい、飛散を防ぐことはできなかった。市

販の 5%コロジオン溶液を用いるか、希釈倍率を低くし、乾燥後も P-MAq がしっかり固まった状態を保つ条件を探るか、また、異なる試薬を用いる必要がある。そして、その条件での自己吸収を評価することにより、検出下限を計算することができる。例えば、計数効率を 30%、バックグラウンドを 0.2 cpm とした場合、*MDC*は 0.12 Bq·L⁻¹となり PSB 法の場合の 3.7 分の 1 になる。通常型の液体シンチレーションカウンタを用いる場合、P-MAq がバイアル下部に落下すると計数効率に変化することが予想される。P-MAq をろ紙上に保持したまま計測するため、ゲル状の乳化シンチレータで測定する必要がある。また、メンブランフィルターは、キシレン系有機溶媒の液体シンチレーションカクテルに溶解、茶色を呈するため使用できない。ガラスろ紙もしくはシリカろ紙を用いる必要がある。この場合、計数効率は 100%に近い。計数効率を 99%、バックグラウンドを 30 cpm とした場合、*MDC*は 0.4 Bq·L⁻¹となり PSB 法の場合とほぼ同等になる。

迅速測定では、日常モニタリングあるいは緊急時モニタリングで、少量の漏洩の早い検知を目的とし、より低いレベルまで測定する要望もある。試料容量・化学操作法や測定系を選ぶことにより、迅速測定でも、より低いレベルまで測定できるシステムの構築も可能である。今後の課題の一つである。

精密測定では、⁹⁰Y 水酸化物沈殿を低バックグラウンドガスフロー検出器で測定することが最も低い *MDC* となる。他の測定法では、*MDC* は、より高い値となる。ただ、P-MAq から ⁹⁰Sr を抽出することができれば、長時間測定での ⁹⁰Y の減衰を考慮することなく、また、⁹⁰Y の再成長を待つことができれば、より低濃度まで測定することは可能である。本件も今後の課題の一つである。

7. まとめ

7.1. 本研究において確立した迅速測定法

本研究で確立した迅速測定法の実験操作は以下のとおりである。

- i. 海水(ろ過済・conc.HCl 1mL/L 添加) 100 mL に P-MAq 150 mg 入れ 2 時間攪拌する。
- ii. 吸引ろ過し、沈殿を①ガラスろ紙(シリカろ紙)あるいは②メンブレンフィルター上に回収する。
- iii. 回収した沈殿からの ^{90}Sr によるベータ線を測定する
- iv. 沈殿をろ紙ごとガラスバイアルに入れ、液体シンチレーションカクテル^{*}20 mL を加えて液体シンチレーションカウンタで測定する。
- v. メンブレンフィルター上の沈殿を乾燥後、ポリエチレンフィルムで圧着し、プラスチックシンチレータを用いて液体シンチレーションカウンタで測定する。

迅速測定法における留意事項

- 沈殿を直接液体シンチレーションカウンタで測定する場合、バイアル内に均一に分散させるため、ゲル状の乳化シンチレータ(例えば、エコシンチ GL, National Diagnostics)で測定することが望ましい。通常のシンチレーションカクテルの場合、混合直後の沈殿が分散している場合と時間をおいて沈殿が沈降した後では、値が異なるため注意が必要である。
- 沈殿をろ紙ごとガラスバイアルに入れて測定する場合、メンブレンフィルターは、キシレン系有機溶媒のカクテルに溶けて茶色を呈し、測定不能になる。ガラスろ紙あるいはシリカろ紙を使う必要がある。

7.2. 本研究において提案する精密測定法

精密測定法については、前述のようにいくつか課題が存在するため、さらに検討し最適化の条件を定める必要がある。現時点で提案できる実験操作は以下のとおりである。

- i. 海水 (ろ過済・conc.HCl 1mL/L 添加) 10 L に P-MAq を 15 g 入れ、2 時間攪拌する。
- ii. 攪拌停止後、一晚静置し、デカンテーションで上清と P-MAq を分離する。
- iii. 上清に P-MAq を 5 g 入れ、30 分攪拌する。
- iv. 2 回の P-MAq を合わせ、等容の 0.28M Na₂SO₄ 溶液に浸して約 2 週間置き、⁹⁰Y の成長を待つ。
- v. デカンテーションで上清を除き、P-MAq に EDTA および NaOH を加え、加熱攪拌して溶解する。
- vi. この溶液に Y キャリアおよび Fe キャリアを加えた後、EDTA を分解するために H₂O₂ を加え、80°C で約 1 時間加熱する。
- vii. 冷ました後、NaOH で pH 11 とし、H₂O₂ を入れて 80°C で約 1 時間加熱する。
- viii. 生成した水酸化物沈殿を遠心分離で回収する。
- ix. 沈殿を 6M HCl 少量で溶解し、遠心分離で不溶残渣を除き、上清を回収する。
- x. 上清に NH₄Cl およびアンモニア水を加え水酸化物沈殿を生成し、50°C に加熱して沈殿を熟成させる。
- xi. 上清を除き、吸引濾過で沈殿を捕集する。
- xii. 乾燥後、コロジオン溶液を滴下し、LBC で測定する。

7.3. Sr 分析法まとめ

Sr の迅速測定法を確立し、海水に応用した。海水試料 100 mL と Sr 吸着剤 150 mg を混合し 2 時間攪拌するという条件で、Sr 回収率は 90%以上であった。実験操作にかかる時間は約 3 時間で、分離直後に測定した場合 $0.5 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ 、2 週間後の測定で $0.14 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ の検出下限値が達成された。この方法は、排水濃度の測定や、原子力災害等事故時の緊急モニタリングに利用できる。

平常時モニタリングレベルの精密測定法については、克服すべき課題が生じ開発が遅れたが、実用化への目途がついた。海水試料 10 L と Sr 吸着剤 15 g を混合し 2 時間攪拌後、さらに Sr 吸着剤 5 g を加えて 30 分攪拌し、2 週間以上経過した後に ^{90}Y を回収して測定するという実験操作で、 $0.22 \text{ mBq}\cdot\text{L}^{-1}$ の検出下限値が達成できると考えられる。

参考文献

- a) 文部科学省、放射能測定法シリーズ2 放射性ストロンチウム分析法 (2003)
- b) 箕輪はるか、緒方良至、小島貞男、加藤結花、ケイ酸バリウムを主成分とする吸着剤の海水・陸水における Sr の吸着特性, *Proceedings of the 21st Workshop on Environmental Radioactivity*, KEK Proceedings 2020-4、176-179 (2020)
- c) 小島貞男、緒方良至、箕輪はるか、加藤結花、ケイ酸バリウムを主成分とする吸着剤への Ra および放射性 Pb の吸着特性, *Proceedings of the 21st Workshop on Environmental Radioactivity*, KEK Proceedings 2020-4、186-191 (2020)
- d) 加藤結花、箕輪はるか、緒方良至、プラスチックシンチレータボトルを用いた放射性ストロンチウムの測定法の開発, *Proceedings of the 19th Workshop on Environmental Radioactivity*, KEK Proceedings 2018-7、85-90 (2018)
- e) 緒方良至、加藤結花、箕輪はるか、小島貞男、プラスチックシンチレータボトルを用いた海水中の放射性ストロンチウム測定法, *Proceedings of the 33th Workshop on Radiation Detectors and Their Uses*, KEK Proceedings 2019-4、33-41 (2019)
- f) Avramenko, V. A. et.al. Sorption Recovery of Strontium from Seawater. *Radiochemistry* 43, 433-436 (2001)
- g) Avramenko, V. A. et.al. Management of Liquid Radioactive Wastes Containing Seawater. *Pacific Science Review* 15, 40-47 (2013)
- h) Aoyama, M., HAMGlobal2021: Historical Artificial radioactivity database in Marine environment, Global integrated version 2021, <http://www.ied.tsukuba.ac.jp/database/00085.html>
- i) 出水丈志、佐久間貴志、小松誠、(荏原製作所) 特開 2020-60385, 2020/4/16 公開、放射性ストロンチウム 90 の迅速分析方法
- j) 木ノ瀬豊、宮部慎介、小指健太、山岡かおり (日本化学工業) 特許第 5890568 号 2016/2/26 登録、吸着剤及びその製造方法
- k) 木ノ瀬豊、宮部慎介、小指健太、山岡かおり (日本化学工業) 特許第 6526511 号 2019/5/17 登録、吸着剤及びその製造方法

研究体制

研究代表者

東京慈恵会医科大学 アイソトープ実験研究施設 准教授 箕輪はるか

分担研究者

愛知医科大学 名誉教授 小島貞男

筑波大学 客員教授 青山道夫

研究協力者

愛知医科大学 緒方良至

日立製作所 加藤結花

日本化学工業 宮部慎介

荏原製作所 佐久間貴志

付録

付録1. AnaLig-Sr を用いた ^{90}Y 溶液の作成

AnaLig®-Sr は、ジーエルサイエンス社が製造する固相抽出剤を用い、IBC Advanced Technologies 社が販売する Sr 固相抽出用カラム*である。このカラムを用いることにより、簡便に ^{90}Y 溶液を得ることができる。この固相抽出剤には、Sr のみ吸着する。このため、 ^{90}Y と放射平衡にある ^{90}Sr 溶液をロードすると ^{90}Y のみカラムを通過する。また、 ^{90}Y が成長する 2~3 週間後に再び ^{90}Y 溶液を得ることができる。

・初回の ^{90}Sr ロードと ^{90}Y 溶液取得

1) Y キャリアー(1 mg/mL 程度)を含む 0.1M HCl 溶液をカラム容量の3倍程度=6mL 程度通液する(カラムが乾燥し、通液できない場合、カラムの下に三方活栓をつなぎ、別のシリンジで吸引することにより通液できる)。

2) ^{90}Sr 溶液を適量カラムにロードする。

3) Y キャリアーを含む 0.1M HCl 溶液を適量ロードする。自然落下に任せて液を集める。およそ15分かかる。

この操作で、カラム通過液として ^{90}Y 溶液を得ることができる。

・2回目以降の ^{90}Y 溶液取得

1) ^{90}Sr を吸着した Analig カラムカラムの上から、Y キャリアーを含む 0.1M HCl 溶液を注ぐ。

2) カラムの通過液を回収する(カラムが乾燥し、通液できない場合、カラムの下に三方活栓をつなぎ、別のシリンジで吸引することにより通液できる)。自然落下に任せて液を集める。およそ15分かかる。



図 付録-1 AnaLig®-Sr カラムからの ^{90}Y 溶液取得

付録2. ^{90}Y 溶液を用いた計測器の計数効率の確認

^{90}Y は、 β 線最大エネルギーが高い(2.28 MeV)ため液体シンチレーション計測での計数効率は 98%前後となる。また、効率トレーサ(ETM)法が利用できる液体シンチレーションカウンタの場合、校正された ^{14}C 標準バイアルがあればそれを用いてサンプルの放射能を決定できる。この方法で、上記の操作で得られた ^{90}Y 溶液の放射能濃度を求める。次に、同じ溶液で液体シンチレーションカウンタを用いてチェレンコフ法で測定し、この液体シンチレーションカウンタでのチェレンコフ法による ^{90}Y の計数効率を求める。本実験では、東京慈恵会医科大学のアイソトープ実験研究施設の液体シンチレーションカウンタ(LSC-6100、アロカ社)の ^{90}Y の計数効率は、あまり計数効率の体積依存性がなく、 $60\pm 0.6\%$ であった。また、愛知医科大学核医学センターの液体シンチレーションカ

ウンタ(LSC-6100、アロカ社)の⁹⁰Yの計数効率も、あまり計数効率の体積依存性がなく、63±0.6%であった。

さらに、本研究費で購入した低バックグラウンドガスフロー検出器(LBC4601、日立製作所)の計数効率を求めた。公定法でのサンプルと同様に鉄共沈 Y 沈殿を 5C ろ紙に集め、試料皿に糊付けし、その上に上記の⁹⁰Yを滴下し乾燥の後、20 倍希釈のコロジオン溶液を滴下、乾燥しサンプルとした。また、鉄共沈 Y 沈殿作成段階、ろ紙に集める前に⁹⁰Yを加え、鉄共沈 Y 沈殿を 5C ろ紙に集め、上記と同様の方法で測定試料を作製した。この実験で、⁹⁰Yの LBC での計数効率は、35.0±0.4%となった。上記の2つの方法で、計数効率に差はなかった。

備考

*参考 URL: https://www.gls.co.jp/brochure/individual_catalogues/MetaSEPAAnaLig.pdf
ジーエルサイエンス社は、現在、固相抽出剤の AnaLig-Sr の販売を終了している。

付録 3. ⁹⁰Sr のチェレンコフ測定 の計数効率 (2021 年 12 月実施)

以下の方法で⁹⁰Srのチェレンコフ測定 の計数効率を実験的に確認した。

- 1) ⁹⁰Sr-⁹⁰Yの放射平衡にある溶液に安定 Y キャリアを加え、pH=10~11とし、Yの水酸化物沈殿を形成した。この試料をろ過して⁹⁰Yを除去した。この操作を2回行った。
- 2) ⁹⁰Yを除去した試料の一部を、除去直後に通常の液体シンチレーション計測(LSC)法で⁹⁰Srの放射能を評価すると同時に他の一部をチェレンコフ測定した。
- 3) LSC法で確認した⁹⁰Srの放射能濃度は696±12 Bq g⁻¹であった。他方、同じ溶液100 μL(98.2 mg)をチェレンコフ法で測定した結果、正味計数率で35±8 cpmであった。

この実験の結果、⁹⁰Srのチェレンコフ測定 の計数効率は、0.9±0.2%であることが分かった。チェレンコフ測定の結果は、ほぼ⁹⁰Yの放射能を示していることを実証した。

付録 4. 学会発表要旨

- a) 小島貞男、緒方良至、加藤結花、高宮幸一、箕輪はるか「ケイ酸バリウム(BaSi₂O₅)を主成分とする Sr 吸着剤への Ba の吸着特性」日本放射化学会第 65 回討論会 (2021 年 9 月 23 日・オンライン開催)
- b) 緒方良至、小島貞男、箕輪はるか、加藤結花「ケイ酸バリウムを主成分とする Sr 吸着剤を用いた⁹⁰Srの測定-子核種⁹⁰Yのチェレンコフ測定」日本放射化学会第 65 回討論会 (2021 年 9 月 23 日・オンライン開催)

2K07

ケイ酸バリウム (BaSi_2O_5) を主成分とする Sr 吸着剤への Ba の吸脱着特性

(愛知医大¹、大阪産業大²、日立製作所³、京大複合研⁴、慈恵医大アイソトープ⁵) ○小島貞男¹、緒方良至^{1,2}、加藤結花³、高宮幸一⁴、箕輪るか⁵

【緒言】我々は、ケイ酸バリウム (BaSi_2O_5) を主成分とする Sr 吸着剤であるピュアセラム®MAq (日本化学工業社製) が海水中の放射性核種 ^{89}Sr 、 ^{90}Sr の捕集剤として有用であることを、明らかにしてきた。また、難溶性硫酸塩が本吸着剤への吸着挙動に大きく関与していること、天然の放射性元素である Ra は全量が、放射性 Pb の多くの部分が本吸着剤に捕集されることを、明らかにしてきた。原子力災害時に本吸着剤を用いた分析を行なうためには、Ba の硫酸塩が難溶性であることから、 ^{140}Ba の影響を予め評価しておく必要がある。本研究では、京都大学研究用原子炉 (KUR) で中性子放射化した Ba の化合物を放射性 Ba トレーサーとして利用し、本吸着剤への Ba の吸着特性を明らかにすることを目的とする。

【実験】KUR で 20 分間照射 (Pn-2) した 79.8 mg の BaCO_3 試料を、照射 9 日後に 1 mL の 1 M HCl に溶解し、放射性 Ba トレーサー溶液を調製した。80 mL の人工海水 (0.01 M HCl 性) に放射性 Ba トレーサー溶液 50 μL および吸着剤 32 mg を加え、2 時間振盪した。また、80 mL のイオン交換水 (0.01 M HCl 性) に放射性 Ba トレーサー溶液 50 μL 、吸着剤 32 mg および 1.6 mL の 1.25 M Na_2SO_4 を加え、2 時間振盪した。吸着過程によりメンブレンフィルタ (0.45 μm 、47 mm ϕ) 上に吸着剤を捕集し、乾燥後ポリ袋に封入し、 γ 線測定用試料とした。ろ液は U8 容器に移し、 γ 線測定用試料としたメンブレンフィルタ上に放射性 Ba トレーサー溶液 100 μL を滴下、乾燥させ面線源を作成した。また U8 容器に 80 mL の 0.01 M HCl および放射性 Ba トレーサー溶液 150 μL を加え体積線源を作成した。Ge 半導体検出器の直上に測定試料を置き、フィルタ試料、面線源については 600~1000 秒、ろ液試料、容積線源については 1800~3000 秒の測定時間で γ 線測定を行なった。

【結果および考察】面積線源および体積線源の測定では、半減期 11.5 日の ^{133}Ba の 496.3 keV (分岐比 48%) の γ 線が最も顕著であった。それぞれの試料のピーク計数率の測定値を表 1 にまとめた。ろ液中に残存する Ba は検出限界以下であった。また、吸着剤への

ろ液、吸着剤への Ba の分配率

測定試料	計数率/ s^{-1}	分配率/%
体積線源	11.71 \pm 0.06	(100%)
ろ液(人工海水)	ND	<1%
ろ液(イオン交換水)	ND	<1%
面線源	24.0 \pm 0.2	(100%)
吸着剤(人工海水)	11.2 \pm 0.1	96%
吸着剤(イオン交換水)	11.5 \pm 0.1	96%

ろ液、吸着剤への Ba の分配率 96% が得られた。100% より小さな値となった理由としては、吸着剤がフィルタ上に捕集された状態と、放射性 Ba トレーサー溶液をフィルタに吸収させた面線源による、幾何学的条件の相違を反映している可能性がある。以上のことから、Ba が吸着剤に定量的に吸着されたと評価して良いと見なされる。しかしながら、本実験で行なった吸着実験では、試料溶液中の Ba 濃度が約 700 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ と海水と比べて著しく高い値となっており、Ba が低濃度である天然海水と本吸着剤との吸着挙動を反映していない可能性がある。市販の ^{133}Ba トレーサーを用いることで、Ba 濃度を天然海水と同程度にした吸着実験を現在計画している。

Characterization of barium silicate-based adsorbent for Ba in seawater
KOJIMA, S., OGATA, Y., KATO, Y., TAKAMIYA, K., MINOWA, H.

2K08

ケイ酸バリウムを主成分とする Sr 吸着剤を用いた ^{90}Sr の測定 -子核種 ^{90}Y のチェレンコフ測定-

(大阪産業大¹、愛知医大²、慈恵医大アイソトープ³、日立製作所⁴)

○緒方良至^{1,2}、小島貞男²、箕輪はるか³、加藤結花⁴

【緒言】 ケイ酸バリウム (BaSi_2O_5) を主成分とする Sr 吸着剤(商品名: ピュアセラム MAq[®]、日本化学工業・荏原製作所)は選択的に Sr を吸着する性質を有しており、我々はその性質を利用した水溶液(海水、陸水)中の ^{90}Sr の分離・定量法の開発を行ってきた。本吸着剤 100 mg で 1 mg 程度の Sr を吸着する能力がある。測定条件にもよるが、測定試料が 100 mg を超えると、吸着剤中での β 線の自己吸収の影響で定量的な測定が困難となる。そこで、 ^{90}Y と平衡状態にある ^{90}Sr 水溶液に本吸着剤を加え ^{90}Sr を吸着させ、水溶液中に分離した ^{90}Y を測定することを試みた。今回は、 ^{90}Y をチェレンコフ法で測定した場合の計数効率、バックグラウンド、検出下限放射能を報告する。

【実験】 硫酸イオン濃度 0.02 M の水溶液 40 mL に ~ 20 Bq の ^{90}Sr (同量の ^{90}Y を含む)および 80, 100, 140mg の Sr 吸着剤を加え 2 時間攪拌し、Sr を吸着剤に吸着させた。吸引ろ過により Sr 吸着剤をメンブランフィルタ(孔径 40 μm)上に捕集し、ろ液中に ^{90}Y を分離した。ろ液の一部を液体シンチレーションカクテルと混合し、汎用の液体シンチレーションカウンタ (LSC-7400、日立製作所) で測定し放射能濃度を評価した。ろ液の残りを 20mL のプラスチックバイアルに入れ、LSC-7400 と低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタ (LSC-LB7、日立製作所) を用いチェレンコフ測定モードで測定した。

【結果と考察】 ^{90}Y のチェレンコフ測定の計数効率は、LSC-7400 で $61 \pm 2\%$ 、LSC-LB7 で $59 \pm 2\%$ とほぼ同じ値であった。これは、過去の文献値とも一致した。以下の式で検出下限濃度(MDC)を求めた。

$$n_{DL} = \frac{2}{t} + \sqrt{\frac{4}{t^2} + 8 \frac{n_b}{t}} \quad (1)$$

$$A_{DL} = \frac{n_{DL}}{60 \cdot \varepsilon \cdot Y} \quad (2)$$

$$MDC = A_{DL} \frac{1000}{V} \quad (3)$$

ここで、 t は測定時間(分)、 ε は計数効率、 Y は化学収率、 n_{DL} は検出下限計数率(cpm)、 n_b はバックグラウンド計数率(BG、cpm)、 A_{DL} は、検出下限放射能、 V はサンプル容量(cm^3)である。BG は、LSC-7400 および LSC-LB7 で、それぞれ 8.82 cpm、3.30 cpm であった。化学収率を 90%、試料容量(初期容量)を 10 L、測定時間を 240 分とすると、MDC は、LSC-7400 および LSC-LB7 で、それぞれ 1.7 mBq L^{-1} 、1 mBq L^{-1} だと評価された。この値から、 ^{90}Sr の濃度を推定することができる。劇物を使用することなく、極めて簡単な操作で ^{90}Sr の測定ができることが分かった。本吸着剤は、日本化学工業・荏原製作所から提供を受けた。感謝の意を表す。

Estimation of ^{90}Sr activity with bariumsilicate-based adsorbent - application of Cerenkov measurement of progeny nuclide, ^{90}Y -
OGATA Y., KOJIMA S., MINOWA H., KATO Y.