

電磁誘導加熱による環境放射能用水試料濃縮法の改善

富士栄 聡子^{*}, 小西 浩之^{*}, 瀬戸 博^{*}, 矢口 久美子^{**}

Improvement of Strontium Recovery from Water Sample for Determination of Environmental Radioactivity by Using Electromagnetic Induction Heating

Satoko FUJIE^{*}, Hiroyuki KONISHI^{*}, Hiroshi SETO^{*} and Kumiko YAGUCHI^{**}

Keywords : 環境放射能 environmental radioactivity, 電磁誘導加熱 electromagnetic induction heating, 水試料 water sample, ストロンチウム strontium, 回収率 recovery

緒 言

原子炉等の事故による放射能汚染を的確に把握するには、平時における環境放射能を常に測定し、放射性物質の核種と量を掌握しておくことが重要である。当所では文部科学省からの委託を受け、1961年より環境放射能の測定をしている。そのうち、ちり等の降下物を含む雨水、河川水及び水道水中の線放出核種を分析するには、これらの試料を濃縮・蒸発し乾固物とする必要がある。濃縮法としていくつかの方法があるが、加熱濃縮してガスを使用する場合、効率はよいが安全上の理由から常時人が監視する必要があるという問題点がある。それに対し、電熱器は安全であるが効率が悪い。その点、電磁誘導型加熱器は安全性が高く、効率もよい方法であり、当所ではこれまでほうろう容器を使用して加熱濃縮する方法を実施してきた。測定後の乾固物は財団法人日本分析センター（以下、分析センター）で人工放射性核種⁹⁰Sr, ¹³⁷Csを測定するため¹⁾、濃縮する時は、あらかじめ加熱前に担体（キャリア）として一定量のストロンチウム（以下、Sr）、セシウム（以下、Cs）を加えておかなければならない²⁾。このうちCsは水に溶けるが、Srは水に溶けにくく試料水中に含まれる有機物により容器に沈着しやすい^{3,4,5)}。これを防ぐには酸を加えて加熱濃縮する必要がある。しかしながら電磁誘導加熱器による加熱濃縮の場合、鉄などの磁性体容器が必要だが、金属が露出している容器は酸で溶けるため使用することができない。表面に釉薬が塗られているほうろうは酸により表面からアンチモンが溶出するため、分析センターにおけるSr分離の妨害になるとされている⁵⁾。

そのため当所ではこれまで、電磁誘導加熱器を用いた環境放射能測定用水試料濃縮法においてほうろう容器に酸を加えず加熱濃縮する方法を実施してきたが、分析センターで処理工程を評価する際、妥当性の目安となる最終Sr回収率が60%を割ることが度々あった。この原因として、前述したように濃縮過程において酸を添加しないことによる

吸着ロスが大きいと考えられる。またほうろう容器の場合、新品ばかりでなく使い込んだ容器からも表面の釉薬が剥離し乾固物に混ざることがある⁵⁾。本報では、ほうろうに替えて電磁誘導加熱器で使用できるよう底に磁性体を塗布したガラス製容器に酸を加えて加熱濃縮することにより、Sr回収率の改善をみたので報告する。

実験方法

1. 試料

河川水 金町浄水場原水を使用。平成15年6月採取。
水道水 金町浄水場浄水を使用。平成15年6月採取。
月間総降水 平成15年4月から16年6月まで毎月ステンレス製大型水盤（面積0.5 m²）に採取されたちり等の降下物を含む雨水。なお、大型水盤は降水あるいは追加した脱イオン水により常に水が張られた状態にし、乾燥による降下物等の舞い上がりを防止している。

2. 試薬

和光純薬工業製 有害金属測定用硝酸。
日本分析センター配布 10 mg/mL Sr, 5 mg/mL Cs 担体混合溶液（以下、担体A）。
日本分析センター配布 5 mg/mL Sr, 5 mg/mL Cs 担体混合溶液（以下、担体B）。

3. 器具及び装置

電磁誘導加熱器：HITACHI製 MH-B1。
電磁誘導加熱器対応ガラス容器：イワキガラス製 TBK-EL34MT。
誘導結合型プラズマ発光分析装置（以下、ICP）：日本ジャーナルアッシュ社製 ThermoSPC/CID。
ゲルマニウム半導体検出器（以下、Ge半導体検出器）：CANBERRA製 GC2018-7500RDC/ULB。

* 東京都健康安全研究センター環境保健部水質研究科 169-0073 新宿区百人町 3-24-1

* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

** 東京都健康安全研究センター精度管理室

4. 方法

1) 容器より溶出する天然放射性核種分析

電磁誘導加熱器対応ガラス容器はあらかじめ 1 %硝酸で十分煮沸洗浄し、その後 1 %硝酸を加熱濃縮したものを Ge 半導体検出器による核種分析試料とした。測定は、文部科学省放射能測定シリーズ 7「ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」⁶⁾に準じて行った。

2) 使用容器、洗い込み方法の違いによる Sr 回収率の検討

試料水として河川水 2 L をほうろう又は電磁誘導加熱器対応ガラス容器(以下、ガラス容器)に入れ、担体 A を 5 mL (Sr として 50 mg) 添加した。ガラス容器の場合はさらに 0.1 %相当になるよう硝酸 2 mL を添加した。その後試料水が沸騰により飛散しないよう注意しながら、電磁誘導加熱器で 100 mL 程度にまで濃縮した。濃縮試料水は 1 L のピーカーに移し、さらに容器壁面に付着した残留物をヘラ又はエンボス加工されたビニール手袋(以下、ビニール手袋)を用いて 1 %硝酸でよく擦り洗い落とし、ピーカーに移し込んだ。

3) 月間総降水における Sr 回収試験

文部科学省放射能測定法シリーズ 16「環境試料採取法」²⁾に準じて行った。

採取した試料水をガラス容器に移し、担体 A を 10 mL (Sr として 100 mg)、もしくは担体 B を 10 mL (Sr として 50 mg) 添加した。そして 0.1 %相当になるよう硝酸を加え、試料水が飛散しないよう注意しながら電磁誘導加熱器で加熱濃縮した。液量が少なくなったら残りの試料水を順次加え、約 100 mL まで濃縮した。その後濃縮試料水を 1 L のピーカーに移し、ガラス容器壁面に付着した降水物等をビニール手袋を用いて 1 %硝酸でよく擦り洗い落とし、ピーカーに移し込んだ。ピーカー中の濃縮試料水をホットプレートでさらに約 10 mL まで加熱濃縮した。濃縮試料水をスチロール製の測定容器(以下、U-8 容器)に移し、ピーカー壁面に付着している降水物等をビニール手袋を用いて 1 %硝酸で擦り洗い落とし、U-8 容器に移し込んだ。U-8 容器中の濃縮試料水を赤外線ランプ下でおだやかに暖め、完全に乾固させた。

5. 測定方法

ピーカーに洗い移し込んだ時の濃縮試料水より一部採取、また U-8 容器に洗い移し込んだ時の濃縮試料水より一部採取し、ICP による Sr 測定分析用試料とした。分析は誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法⁷⁾に準じて行った。

Sr 回収率(%) = (洗い込み全量中に含まれる試料水中 Sr 量 / 添加 Sr 量) × 100

として計算した。

結果及び考察

1. ほうろう容器、酸無添加により濃縮した試料水における Sr の回収

2003 年に行った環境水中放射能測定用試料水の濃縮に

おける Sr 回収結果を表 1 に示す。濃縮はほうろう容器を用い、酸無添加により行った。

表1. ほうろう容器、酸無添加により濃縮した試料水における Sr 及び Cs 回収率

	採水量 (L)	乾固物量 (g)	Sr 回収率*1	Cs 回収率*2
河川水	100	31.05	47.6%	107.3%
水道水	100	16.03	77.3%	77.0%
月間総降水				
2003 4月分	26	2.71	16.0%	63.7%
5月分	61	2.69	69.7%	78.1%
6月分	20	2.15	65.4%	64.0%
7月分	5	2.44	45.7%	80.9%
8月分	89	2.02	48.3%	66.6%
9月分	48	1.68	60.7%	57.1%
10月分	58	1.93	64.7%	92.3%
11月分	97	3.35	49.3%	65.3%
12月分	5	1.46	70.0%	98.1%
平均		2.27	54.4%	74.0%

*1 Sr 添加量 100mg

日本分析センター測定 最終乾固物における Sr 回収

*2 Cs 添加量 50mg

日本分析センター測定 最終乾固物における Cs 回収

Cs においては大半が、分析センターによる妥当性の評価基準となる最終回収率 60 %以上となっている。このことから加熱濃縮による試料水の飛散、移し替え時における取りこぼし等、単純損失は少ないと思われる。一方 Sr は、採水量、乾固物量の多少に関わらず、評価基準となる Sr 最終回収率が 60 %を割ることが度々あり、月間総降水 2003 年 4~12 月の平均も 60 %を割っていた。

2. ガラス容器、酸添加による濃縮の検討

1) ガラス容器より溶出する天然放射性核種

ガラス容器から溶出する天然放射性核種は自然放射能レベル以下であった。

2) 濃縮容器及び洗い込み方法による Sr 回収率の違い

試料水として用いた河川水の蒸発残留物は 108 mg/L、2 L 中の乾固物量は 0.216 g であった。電磁誘導加熱器による濃縮における使用容器、洗い込み方法による Sr 回収率を表 2 に示す。回収率はいずれの容器においても 90 %以上と非常に良好で、両者に大きな差は認められなかった。また、洗い込み方法による差も認められなかった。

表2. 容器、洗い込み方法による回収率の比較

容器	酸添加	洗い込み方法	Sr 回収率(%)
ほうろう	—	ヘラ	94.2
	—	ビニール手袋	95.2
ガラス	+	ヘラ	103.0
	+	ビニール手袋	103.3

Sr は水に溶けにくい、試料水中に不溶性有機物があると吸着し、容器に沈着する可能性がある。これに対し濃縮時に酸を加えた場合、Sr は試料水に溶けるようになるため容器に沈着する量が減り、回収率が改善される可能性が

表3. ガラス容器、酸添加により濃縮した月間総降水試料におけるSr及びCs回収率一覧表

	採水量 (L)	乾固物量 (g)	Sr添加量 ^{*1} (mg)	Sr回収率1 ^{*2}	Sr回収率2 ^{*2}	Sr回収率3 ^{*2}	Cs回収率 ^{*2}
2004 1月分	2	1.52	100	102.0%	88.2%	67.6%	86.0%
2月分	7	4.14	100	97.5%	欠測	87.7%	92.3%
3月分	72	7.42	100	101.0%	81.8%	72.1%	92.0%
4月分	15	7.00	50	93.9%	81.4%	未測定	未測定
5月分	43	1.48	50	101.9%	101.0%	未測定	未測定
平均		4.31		99.3%	88.1%	75.8%	90.1%

*1 Cs添加量は50mg

*2 Sr回収率1: ビーカーに全量を洗い込んだ段階におけるSr回収率

Sr回収率2: U-8容器に全量を洗い込んだ段階におけるSr回収率

Sr回収率3: 日本分析センター測定 最終乾固物におけるSr回収率

Cs回収率: 日本分析センター測定 最終乾固物におけるCs回収率

ある。しかしながら今回の実験において、両者の容器による相違がわずかであった。その理由は、実験に用いた試料水の乾固物量が月間総降水における乾固物量約 1.5~3.4 g (平均 2.3 g (表 1)) に比べ少なかったためと考えられる。このため含まれる不溶性有機物量も少なく、それに吸着する Sr 量も少なかったのではないと思われる。

洗い込み方法においても、従来のヘラを用いる方法では、容器壁面残留物の洗い残しが認められたため、ビニール手袋を装着し、手で擦り落とす方法を検討したが、両者に回収率の差は認められなかった。同様に乾固物の量が少なかったことにより明確な差が表れなかったと思われる。しかし乾固物の質によっては洗い込み方法による回収率への影響に相違があるものと考えられる。月間総降水における降水物等の乾固物には、ディーゼル粒子など油性で容器壁面に強力に粘着するものが多く含まれていること、採水される雨水は pH 3~5 の酸性雨であり、含まれる硫化物イオンにより難溶性の硫酸ストロンチウムが沈殿、生成し、容器底・壁面に付着すると思われることから、月間総降水においては、これらを損失なく回収するために、丁寧に底・壁面から付着物を擦り落とす必要がある。一方、河川水では水中の土砂などの成分がほとんどであり、さらに難溶性の Sr 沈殿を生成する要因は少ないため、底・壁面に強固に付着することは少ない。今回の実験では河川水を用いたため、濃縮後の残留物はヘラでも十分落ち、このため洗い込み方法による違いがなかったのではないと思われる。

3. 実試料水へのガラス容器、酸添加による濃縮法の適用

2004年1月から5月までの毎月の総降水試料の濃縮に、改良した濃縮法を適用した。ガラス容器を用い、酸を加えて濃縮し、容器壁面残留物の洗い込みはビニール手袋により行った。Sr 回収率を濃縮法の各段階ごとに表 3 に示す。

表 1 に示したように度々 60 % を割り、平均でも 60 % を割っていた最終 Sr 回収率 (Sr 回収率 3) が、酸を加えたガラス容器濃縮法を用いた場合、まだデータは少ないが 60 % を割ることはなくなった。また 2004 年 4,5 月分の試料に関しても、最終の Sr 回収率 3 の結果は日本分析センターから報告されていないが、最初の段階である Sr 回収

率 1 においては常に 93.9 % ~ 102.0 %、さらに次段階での Sr 回収率 2 は 80 % 以上であるため最終 Sr 回収率 3 においても良好な結果が期待できる。これは加熱濃縮時に酸を加えることにより、難溶性の Sr 化合物が溶解しやすくなったこと、容器入れ替え時に酸を加えた溶液で洗い込んだため底・壁面の付着物についた Sr 化合物も十分擦り落とされ物理的損失が少なくなったためと考えられる。

ま と め

環境放射能測定用水試料濃縮において、ほうろう容器に替えて電磁誘導加熱で使用可能な磁性体底構造のガラス製容器を用いバックグランドレベルのチェック及び Sr 回収率を検討した。ガラス製容器から溶出する天然放射性核種は自然放射能レベル以下であった。濃縮時に酸を加えて加熱濃縮することにより、Sr 回収率の向上が認められた。本法は、従来のほうろう容器を使用する加熱濃縮方法に比べて、ほうろう剥離の心配がなく、酸が使用できることから環境放射能測定用水試料の濃縮法として優れていると考えられる。

文 献

- 1) 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」, 20-25, 1983.
- 2) 文部科学省放射能測定法シリーズ 16「環境試料採取法」, 14-15, 1983.
- 3) 樋渡章子, 斉藤明子, 庄子隆, 他: JACAC, **27**, 76-79, 1995.
- 4) 財団法人日本分析センター研修テキスト「放射性ストロンチウム分析法解説」p.15.
- 5) 虻川成司, 川上欽也, 室井隆彦, 他: 第 20 回環境放射能調査研究成果論文抄録集, **20**, 154-157, 1977.
- 6) 文部科学省放射能測定法シリーズ 16「ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」, 110-115, 1992.
- 7) 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法 (平成 15 年 7 月 22 日厚生労働省告示第 261 号): 別表第 5「誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法」