環境モニタリングのための海水中の ^{137}Cs と ^{60}Co 分析法笠井 篤^{*1}, 今井利夫^{*1}

(1975 年 6 月 18 日 受理)

Determination of ^{137}Cs and ^{60}Co in Seawater for Environmental MonitoringAtsushi KASAI^{*1} and Toshio IMAI^{*1}

I はじめに

海水中の ^{137}Cs と ^{60}Co の分析法は、すでにいくつかの方法があり、とくに目新しいことではない¹⁻³⁾。 ^{137}Cs はリンモリブデン酸アンモニウムかフェロシアン化ニッケル共沈法が、 ^{60}Co は硫化コバルト法が一般的である。しかしそれらの方法は、いずれも単一核種についての分析法であるため、それ単独で用いるのにはよいが、たとえば環境モニタリングなどのルーチン作業に要求されるような、海水中に共存する複数核種を同一試料から同時に定量する方法としては十分でない。その目的を指向した方法として、金属塩-イオン交換樹脂法⁴⁾が報告されているが、まだ実用化の段階にいたっていない。

この目的にかなった方法としては、対象の複数核種(γ 線放出核種)を適当な沈殿と共沈させ、その沈殿を Ge (Li) 検出器、あるいは NaI (Tl) 検出器による γ 線スペクトル分析するのが最も適しているといえる。

その方法として、ここでは海水中の ^{137}Cs と ^{60}Co の独立した分析方法を組合せ、しかも高い検出感度を得るため、海水 50 l から ^{137}Cs と ^{60}Co を共沈させて Ge (Li) 検出器- γ 線スペクトル分析による方法を検討し、実際の海水試料の分析に適用した。

II 分析 方 法

海水中の ^{137}Cs を定量的に共沈させる方法は、リンモリブデン酸アンモニウム共沈法が一般的であり、 ^{60}Co については硫化物沈殿として共沈させる硫化コバルト法が報告されている⁵⁾。

この ^{137}Cs のリンモリブデン酸アンモニウム共沈法と

^{60}Co の硫化コバルト法を組合せて、20 l 海水から ^{137}Cs と ^{60}Co を共沈させ、Ge (Li) 検出器- γ 線スペクトル分析を行なった例がある⁶⁾。基本的にはその方法を基にしたのであるが、海水 20 l では要求される検出感度が得られないため、その方法を海水 50 l 用に改良した。海水 50 l を必要とするのは、次の事柄による。

現在の沿岸海水中の ^{137}Cs 濃度は、平均的な値として 0.3 pCi/l である。したがって最低検出限界濃度としては、0.1 pCi/l が要求される。 γ 線スペクトル測定で Ge (Li) 検出器の検出感度は、5 pCi である。したがって ^{137}Cs の 0.3 pCi/l を検出するには、最低 50 l の海水が必要となる。分析方法の概要は、次のとおりである。

海水 50 l を塩酸酸性 ($\sim 0.06\text{N}$) にし、これにキャリアとして Cs 100 mg, Co 500 mg, Fe 100 mg, Mn 100 mg を加える。十分に乾燥したリンモリブデン酸アンモニウム 50 g を加え、30 分間攪拌する。沈殿が十分に沈降するまで (3~4 時間) 放置した後、上澄液は Co 用としてサイホンで別の容器に移す。沈殿は、大型遠心分離器で分離する。沈殿を乾燥秤量し、 ^{137}Cs の測定試料とする。

上澄液に濃アンモニア水約 200 ml を加えて中和する (pH 7~8)。投込みヒータでもって約 90°C に加熱し、さらに濃アンモニア水 100 ml を加えて pH ~9 にした後、チオアセトアミド 50 g を 1 l の水に溶かして加える。90~95°C で 2 時間加熱する。加熱を止めて、沈殿が十分に沈むまで放置する。サイホンで上澄液を捨て、沈殿を遠心分離で分離し、測定用容器に入れて乾燥秤量する。この上にリンモリブデン酸アンモニウムの沈殿を重ねて、測定試料とする。この手順を Fig. 1 に示した。

この測定試料を Ge (Li) 検出器で γ 線スペクトル測定を行ない、スペクトル解析して ^{137}Cs , ^{60}Co 濃度をもとめる。

^{*1} 日本原子力研究所保健物理安全管理部; 茨城県那珂郡東海村 (〒319-11)
Japan Atomic Energy Research Institute; Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken.

Fig. 1 Procedure for analysis of ^{137}Cs and ^{60}Co in seawater.

III 方法の検討と実際への適用

本方法が十分に実用になるかどうかを検討するために, 50 l 海水に ^{137}Cs 標準溶液 46.3 pCi と ^{60}Co 標準溶液 46.0 pCi を加え, この方法で分析測定し, 回収率を検討した。

50 l の海水を処理するには, 普通のビーカー類ではできないので, 容器, 器具類は次のようなものを使用した。

海水処理容器 (沈殿生成槽): 100 l 用ホロータンク, 蓋付

攪拌器: プロペラ式フレキシブル攪拌器

加熱器: 投込みヒータ, ステンレス製, 1 kW $\times$ 2, 加熱時はタンクの周囲を保温材で包む

遠心分離器: 250 ml $\times$ 6 本掛け, 上澄液はサイホンで移動

測定用試料容器: 直径 6 cm, 高さ 3 cm, プラスチック製

この種の操作を行なうのには, あらかじめ手順からタンクの位置, 高さ, 攪拌器の固定個所などを決めておき

操作の途中で動かすことのないようにし, 流れ作業としてできるようにすることが重要である。

得られた沈殿の γ 線スペクトル測定は, 次の機器および測定条件で行なった。

Ge(Li) 検出器: 相対数効率 10.7%, 分解能 2.8 keV (有効体積 60 ccc), 鉛 15 cm しゃへい

バイアス電圧: 2,300 V

PHA: 4,000 CH

データ出力: 穿孔紙テープ

測定エネルギー幅: 1 keV/CH

測定時間: 80 k sec

γ 線スペクトルの解析は計算コード BOB 73⁷⁾ を用いて行ない, 定量値を求めた。検出器の計数効率と試料の厚さのちがいが (この海水試料の場合はほとんど一定) による補正は, 別に調製した ^{137}Cs , ^{60}Co 標準試料を測定した結果を用いたが, その計算はすべて計算コードに含まれている。

50 l 海水に ^{137}Cs と ^{60}Co を加えて分析した結果は, Table 1 に示した。ここで ^{137}Cs の回収率は, 実際の海水を使用しているので, その中にもともと ^{137}Cs が含ま

Table 1 Recovery of ^{137}Cs and ^{60}Co in seawater.

	^{137}Cs	^{60}Co
Added activity, pCi	46.3	46.0
Found activity, pCi	49.7	44.6
Recovery, %	107	97

Table 2 Concentration of radio-nuclides in seawater.

Sample No.	Concentration (pCi/l)	
	^{137}Cs	^{60}Co
1	0.33	<0.05*
2	0.29	<0.06*
3	0.26	<0.06*
4	0.27	<0.06*
5	0.19	<0.06*
6	0.21	<0.03*
7	0.35	<0.04*
8	0.20	<0.03*
9	0.23	<0.06*
10	0.22	<0.06*
11	0.20	<0.05*
12	0.23	<0.03*
13	0.22	<0.05*
14	0.23	<0.06*

* Three sigma value was given.

れているため、同じ海水でその ^{137}Cs を別に分析してもとめその値を差引いてある。 ^{137}Cs 、 ^{60}Co とも、良い回収率を得ている。一方、加えたキャリアの回収率も95%以上となっている。

以上の検討結果から、本方法は十分に実用的な方法として用いられることが分かったので、実際のモニタリング用海水試料に適用した。

1974年6月から8月の間、同一海域で採取された表面海水 14 試料について、 ^{137}Cs と ^{60}Co を本方法で分析測定した。その結果を **Table 2** に示した。 ^{137}Cs は 0.19 pCi/l~0.35 pCi/l の範囲であり、その平均値は 0.25 pCi/l である。

一方 ^{60}Co は、いずれの試料にも検出されないため、検出限界として ^{60}Co の 1.333 MeV エネルギー領域の計数率標準偏差の3倍値をとり、その値を Table に示

してある。その値は 0.03 pCi/l~0.06 pCi/l の範囲であり、この値は ^{60}Co の検出限界濃度に相当する。

また 14 試料の加えたキャリアの回収率は 90% 以上であり、再現性も良い結果となっている。

IV おわりに

本分析法は ^{137}Cs と ^{60}Co 、および検出されないが ^{59}Fe 、 ^{54}Mn を対象としたものであるが、キャリアとしてさらに Ru, Ce, Zn を加えることにより、 $^{103,106}\text{Ru}$ 、 $^{141,144}\text{Ce}$ 、 ^{65}Zn も硫化物沈殿として定量的に共沈することが分っている^{8,9)}。それゆえ、海水中にそのような核種が存在する場合の分析法としても、本方法をそのまま適用することが可能である。

したがって本方法は、原子力発電所および再処理施設から海洋へ放出された、それらの放射性核種の分析測定法としても用いることができる。

終りに本実験に協力していただいた日本原子力船開発事業団山本昭夫、長根悟両氏および東海研燃焼率測定開発室梅沢弘一副主任研究員ほかの諸氏に、また全面的に協力された環境放射能課長今井和彦氏と課員に、それぞれ深く謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) IAEA/WHO; Methods of Radiochemical Analysis, WHO, Geneva (1966).
- 2) 放射能測定法標準化委員会; セシウム 137 分析法(改訂案), 科学技術庁 (1972).
- 3) 放射能測定法標準化委員会; 放射性コバルト分析法(案) 科学技術庁 (1972).
- 4) 渡辺一夫, 坪田博行, 小柳 卓, 伊沢正実; 日本原子力学会誌, 8, 130, 182 (1966).
- 5) N. YAMAGATA and K. IWASHIMA; Cobalt sulfides, an effective collector for radiouranium complexes in seawater, (SM-148/79) IAEA, Vienna.
- 6) 浜田達二; 私信.
- 7) H. BABA, S. SEKINE, S. BABA and H. OKASHITA; A method of gamma-ray spectrum analysis, JAERI 1227 (1973).
- 8) K. IWASHIMA; *J. Radiat. Res.*, 13, 127 (1972).
- 9) K. IMAI, K. WATARI and M. IZAWA; *J. Radiat. Res.*, 14, 369 (1973).