

海底土中のストロンチウムの分析法について

茂木由夫：海洋汚染調査室

On the Analytical Method of Strontium in the Bottom Sediment

Yoshio Mogi : Marine Pollution Research Laboratory

1. はじめに

海洋汚染調査室では従来から我が国の沿岸及び沖合海域の海水・海底土中の⁹⁰Srの放射能調査を実施している。ストロンチウムの安定同位体（安定ストロンチウム）は地球上に普遍的に存在し、海水には約10ppm、海底土には数百ppmの濃度で含まれる。しかし、ストロンチウムの放射性同位体の一つである⁹⁰Srは天然には存在せず核分裂で生成するため、核実験や核燃料の再処理等に伴う放射能汚染をモニターするための重要な指標核種として用いられている。

海底土の⁹⁰Srの分析では、塩酸処理によって海底土から各種の金属元素を抽出し、イオン交換、中和、沈殿等の操作でストロンチウムを分離・精製し、⁹⁰Srの放射能を計測する。しかし、これらの分析操作において、ストロンチウムの分離・精製が100%の効率で行われるとは限らない。このため、海底土に既知量の安定ストロンチウムを添加し、分離・精製後のストロンチウム量と比較することにより一連の分析操作のストロンチウム回収率を求め、次式により試料の放射能濃度を算出する。

$$\text{試料の放射能濃度} = \text{放射能計測値} / \text{回収率}$$

表1に1994年及び1995年の採取試料について求めた回収率を示す。表から明らかなように東京湾、伊勢湾、大阪湾等の内湾域では低い回収率しか得られていない。

前述のように、放射能濃度は放射能計測値を回収率で補正して算出するため、回収率の高低にかかわらず放射能濃度を算出することが可能である。しかし、回収率が低いと放射能計測値が減少するため高

い精度で放射能を計測することが困難となる。

このため、⁹⁰Srの測定精度の改善を目的として、ストロンチウムの回収率を低下させている要因を検討するとともに、回収率を向上させるための分析方法について検討を行ったので報告する。

表1 海底土のストロンチウム回収率

採取海域	採取年	回収率 (%)	底質
東京湾(1)	1994	17.28	mud
東京湾(2)	1994	2.67	mud
東京湾(3)	1995	12.99	mud
東京湾(4)	1995	9.96	mud
伊勢湾	1994	18.52	mud
大阪湾	1994	19.19	mud
広島湾	1994	37.40	mud
塩釜湾	1994	53.79	mud
鹿児島湾	1994	52.10	mud
石狩湾	1994	98.99	fine sand
舞鶴湾	1994	109.13 *	fine sand
新潟沖	1994	122.13 *	fine sand
日本海中部	1994	70.53	red clay
太平洋西部	1994	69.77	red clay

*一部の海域では貝殻など試料に含まれる安定ストロンチウムのため、100%を超過回収率が得られている。

2. 分析法

従来の分析方法の詳細は「海洋汚染調査マニュアル放射能調査編」(1991年3月海上保安庁水路部)に記載されているので、ここでは分析方法の概略について述べる。なお、⁶⁰Coを同一試料から系統分析するため、科学技術庁の定めた分析方法(放射性ストロンチウム分析法、昭和58年)を一部変更して用いている。

2.1 ストロンチウムの分離・精製

乾土100gを電気炉で470℃、6時間加熱して海底土中の有機物を熱分解後、安定ストロンチウム2g

(硝酸ストロンチウム水溶液)を添加し混合した。8 N 熱塩酸で海底土を浸出し、浸出液を陰イオン交換カラム (Amberlite CG-400)に通し、カラム流出液をアンモニア水で中和してアルミニウム化合物等を沈殿・除去した。ろ液に炭酸アンモニウムを加えてストロンチウムを炭酸塩として沈殿・ろ別し、この沈殿を硝酸に溶解した。以下、この溶液を試料溶液という。

2.2 ストロンチウム回収率の測定

試料溶液のストロンチウム濃度はフレイム原子吸光分光光度計 (島津製作所 AA-6500) を用い標準添加法により測定した。最初に添加したストロンチウム担体量と試料溶液のストロンチウム量からストロンチウムの回収率を算出した。なお、厳密には元の海底土に含まれるストロンチウム量を考慮しなければならないが、海底土に通常含まれるストロンチウム量に比べて過剰量を添加しているため、これを無視しても回収率に大きな誤差は生じない。

2.3 放射能測定

試料溶液にイットリウム (Y) 担体を加え2週間以上放置後、水酸化ナトリウム溶液を加えて⁹⁰Srと放射平衡にある⁹⁰Yを水酸化マグネシウムとともに共沈させ、ろ別した。沈殿を塩酸で溶解し、りん酸水素ビス (2-エチルヘキシル) 抽出法及び陽イオン交換法によってYを分離・精製し、これをしゅう酸塩として沈殿させ、ろ別・乾燥して放射能の計測試料とした。

放射能測定は低バックグラウンド 4 π ガスフローカウンター (アロカ LBC-3 型) を用いて⁹⁰Yの β 線を計測した。なお、計測時間は海底土試料及びバックグラウンドについて80,000秒又は79,600秒である。

3. 結果及び考察

3.1 回収率低下の要因

海底土の分析操作は、有機物の熱分解、塩酸処理及びストロンチウムの分離・精製の各過程に区分できる。このうち、ストロンチウム化合物の融点等を考慮すれば有機物の熱分解過程でストロンチウムが蒸発・揮散することは考えられず、また、陰イオン

交換、中和及び炭酸ストロンチウムの沈殿の各反応は定量的に進行するためストロンチウムが逸散することも考えられない。このため、ストロンチウム回収率の低下は塩酸処理の過程で生じている可能性が高い。

塩酸処理の過程でストロンチウムの回収率が低下する要因としては、粘土鉱物への配位、有機物との不溶性錯体の生成及び不溶性の硫酸塩の生成が考えられる。

(1) 粘土鉱物への配位

海底土の構成鉱物の一つである粘土鉱物はイオン交換性を有しているため、ストロンチウム等の陽イオンは粘土鉱物の表面又は層間に配位する。しかし、これらの陽イオンは酸処理によって容易に置換すること及び深海域の red clay 試料で回収率の低下が見られないことから粘土鉱物への配位が回収率を低下させる要因とは考えられない。

(2) 有機物との不溶性錯体の生成

海底土に含まれる有機物、特にフミン物質は各種の金属イオンと酸に不溶の錯体を形成することが知られている (早野ら1983)。しかし、海底土の示差熱分析の結果によれば (海上保安庁水路部1977)、大部分の有機物は470°Cまでの加熱処理で燃焼・分解するため、有機物との錯体形成がストロンチウム回収率を低下させる要因とは考えられない。

(3) 不溶性の硫酸塩の生成

海底土試料に硫酸イオン (SO_4^{2-}) が含まれていれば添加した安定ストロンチウムは SO_4^{2-} と反応して不溶性の硫酸ストロンチウムを生成し、回収率が低下する要因となり得る。

ストロンチウムの分析試料は、湿土を80°Cで乾燥しこれを470°Cで加熱処理して調製する。この過程で湿土に含まれる間隙水は蒸発し、 SO_4^{2-} 等の溶存成分は乾土に残留する。また、内湾域の海底土には硫化物が含まれており、加熱処理の過程で硫化物が酸化され SO_4^{2-} を生成する可能性もある。

海水中の SO_4^{2-} 濃度は一般に0.028mole / ℓ とされており、間隙水の SO_4^{2-} 濃度については0.025mole / ℓ という報告 (熊谷, 西村ら1980及び加藤ら1996)がある。また、東京湾の海底土中の硫化物濃度

(S^{2-})については0.07mole/kg乾土という報告(環境庁水質保全局1988)がある。このため、これらに起因する SO_4^{2-} によってストロンチウムの回収率が大きな影響を受けている可能性がある。

3.2 硫酸イオンの定量

前述の考察を実証するため、東京湾の470°C加熱試料の塩酸浸出液に塩化バリウム溶液を加え、生成した硫酸バリウムの沈殿重量から SO_4^{2-} 量を求めた。その結果、乾土100g当たりの SO_4^{2-} 濃度として0.024moleの値が得られた。この値は添加した安定ストロンチウム量(乾土100g当たり0.023mole)とほぼ同量であり、 SO_4^{2-} の存在がストロンチウムの回収率低下に大きな影響を及ぼしていることが明らかである。

試料中の SO_4^{2-} の総量は間隙水の量によって変化する。内湾の泥質海底土の含水率は通常65~75%であるが、採泥時の状況によっては海水が混入してこれ以上の含水率になる場合もある。表2に示すように含水率65%の海底土と75%の海底土では間隙水の量が大きく異なり、 SO_4^{2-} の総量も変化する。表1に示す東京湾のストロンチウム回収率に大きな幅が見られるのは含水率の違いに基づくものと推定される。

表2 海底土の含水率と間隙水

含水率 (%)	乾土100g当たりの間隙水 (ml)
80	400
75	300
70	233
65	186
60	150

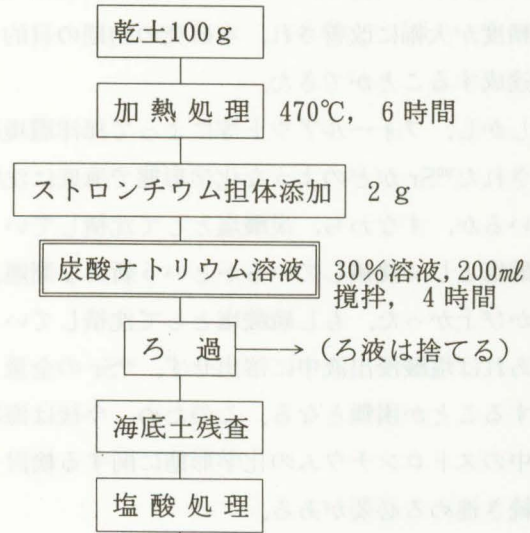
3.3 硫酸イオンの除去

以上の結果から、海底土から SO_4^{2-} を除去することができれば、ストロンチウムの回収率を向上させることが可能となる。

そこで、 SO_4^{2-} を除去するために炭酸ナトリウム溶液による海底土の洗浄処理を行った(図1)。海底土中の SO_4^{2-} は水溶性であるため炭酸ナトリウム溶液に溶出し、ろ液として海底土から除去される。一方、海底土に含まれる ^{90}Sr は炭酸ナトリウムと反応して不溶性の炭酸ストロンチウムを生成し海底土残

査中に溜まるため、ろ過操作中に失われることはない。なお、炭酸ストロンチウムの沈殿は塩酸に容易に溶けるため以後の塩酸浸出操作を妨害することはない。

前記の炭酸ナトリウム処理を行った試料のストロンチウム回収率を表3に示す。



(以下、2.1と同様の操作)

図1 硫酸イオンの除去操作のフローチャート

表3 炭酸ナトリウム処理によるストロンチウム回収率の変化

試料	処理の有無	回収率 (%)	放射能計測値 (CPS)	放射能濃度 (Bq/kg-乾土)
試料1	処理	84.79	0.00657 ± 0.00050	0.13 ± 0.01
	無処理	8.41	0.00066 ± 0.00041	0.13 ± 0.08
試料2	処理	82.84	0.00348 ± 0.00049	0.16 ± 0.02
	無処理	12.99	0.00051 ± 0.00044	0.14 ± 0.12

試料1：東京湾 1994年採取試料
試料2：東京湾 1995年採取試料

表から明らかのように、炭酸ナトリウム処理によってストロンチウム回収率は大幅に向上し、これに伴って測定精度も改善された。すなわち、無処理試料の放射能濃度は計数誤差の3倍以下であったが、炭酸ナトリウム処理を行った試料の放射能濃度は計数誤差の3倍を超え、有意な放射能濃度が得られるようになった。

さらに、炭酸ナトリウム処理の有無にかかわらず回収率で補正した放射能濃度はよく一致している。なお、試料2を用いた再現性試験の結果、放射能濃度に若干の差が認められた。この差が分析法自体の

問題によるものか、それとも海底土試料の不均一さによるものかについて、今後引き続き検討を進めることにしている。

4. おわりに

炭酸ナトリウム処理の導入によって、ストロンチウム回収率が向上し、内湾域の海底土試料の⁹⁰Sr測定精度が大幅に改善され、本研究の初期の目的をほぼ達成することができた。

しかし、フォールアウト等によって海洋環境に負荷された⁹⁰Srがどのような化学形態で海底に沈積しているか、すなわち、炭酸塩として沈積しているか硫酸塩として沈積しているかという新たな問題点も浮かび上がった。もし硫酸塩として沈積しているのであれば塩酸浸出液中に溶出せず、⁹⁰Srの全量を分析することが困難となる。このため、今後は海洋環境中のストロンチウムの化学形態に関する検討を引き続き進める必要がある。

最後に、本研究について指導・示唆をいただいた第二管区海上保安本部宮本哲司水路部長及び海上保安試験研究センター柴多喜男専門官、宇野俊昭官にこの場を借りて感謝の意を表します。

参 考 文 献

早野茂夫, 篠塚則子, 斉藤喜二, 百武昌夫, 池ノ上芳章, 新治修: 海底沈積物中のフミン物質に関する研究, 東京大学生産技術研究所大型共同研究成果概要, 第2号, p62-82, (1983)

海上保安庁水路部: 海洋汚染調査報告—昭和50年調査結果一, p47, (1977)

海上保安庁水路部: 海洋汚染調査マニュアル放射能調査編, (1981)

科学技術庁: 放射性ストロンチウム分析法, (昭和58年)

熊谷幹郎, 西村肇: 沿岸底泥中の硫化物生成速度・パイライト生成速度, 1980年度日本海洋学会春季大会講演要旨集, p204, (1980)

加藤義久, 南秀樹, 岡部史郎, 和田秀樹, 北里洋: 浜名湖底泥における親生物元素の再生, 海の研究, Vol. 5, No. 4, p221-234, (1966)

環境庁水質保全局: 昭和62年度日本近海海洋汚染実態調査報告書, p176, (1988)

水質調査結果表

(a) 水質調査項目	(b) 測定値
101	0.05
102	0.03
103	0.02
104	0.01