



4. 環境監視に係わる技術小論

(4) 環境試料中 ^{147}Pm および ^{151}Sm 分析法の開発

住谷 秀一 吉田 美香
 圓尾 好宏 篠原 邦彦
 東海事業所安全管理部

資料番号: 81-21

4. Development of Technology on Environmental Monitoring
 (4) Development of a Radioanalytical Method for ^{147}Pm
 and ^{151}Sm in the Environmental Samples

Shulchi Sumiya Mika Yoshida
 Yoshihiro Maruo Kunihiro Shinohara
 (Health and Safety Division, Tokai Works)

環境試料中の低レベル ^{147}Pm および ^{151}Sm の分析法について検討した。安定ネオジムを分析回収率補正用キャリアーに用い、他のランタノイド元素とともにシュウ酸カルシウム共沈、水酸化鉄共沈、塩酸系、硝酸系および硫酸-メタノール系での陰イオン交換により精製した。精製後、乳酸-水酸化ナトリウム溶液を溶離液とした高速液体クロマトグラフィー(HPLC)装置を用いた陽イオン交換法により単離し、それぞれを液体シンチレーション測定により定量した。この方法における ^{147}Pm および ^{151}Sm の検出下限値は、約0.02Bq/試料であった。

1. はじめに

^{147}Pm および ^{151}Sm は、それぞれ半減期が2.62年、93年で、 β 線の最大エネルギーが225keV、76keVの純 β 線放出核種である。これらは、核分裂生成核種であり、それらの核分裂収率はそれぞれ2.26%、0.42%と半減期が1年以上のものとしては比較的高い核種である¹⁾。

また、プロメチウムおよびサマリウムは、成魚、海藻、軟体類等の海産物への濃縮係数が高い等、生物に移行しやすい性質を持っていることが知られている²⁾。

しかし、これらの核種は純 β 線放出核種であり、分析法上定量が難しいことから、これまで環境試料を対象とした検討があまりなされていなかった。

プロメチウムおよびサマリウム等のランタノイド元素は、化学的挙動が類似しているため、通常環境試料分析で行われている溶媒抽出法やイオン交換法では分離が難しい元素であるが、高速液体クロマトグラフィー(High Performance Liquid Chromatography: 以下HPLCと略記)を用いることによ

り、迅速に分離・分析が可能と考えられた。

このことから、HPLCを用い環境試料からプロメチウムおよびサマリウムを分離し、これらを液体シンチレーションカウンタで定量する方法を検討した。分析回収率の補正は、プロメチウムおよびサマリウムと同じランタノイド元素であるネオジムを用いることとし、HPLCで分離したネオジムを誘導結合プラズマ発光分光分析法(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry: 以下ICP-AESと略記)により定量することとした。

本報告では、HPLCによるプロメチウムおよびサマリウムならびにネオジムの分離条件、環境試料への適用試験結果について報告する。

2. 実験

2.1 装置および測定方法

(1) HPLC装置

本研究に用いたHPLC装置の構成を図-1に示す。HPLC装置は、ポンプ(日立製作所製L-6210形インテリジェントインナートポンプ、L-6010形インナートポンプ)、濃縮カラム(ガードカラム: $4\Phi \times 10$

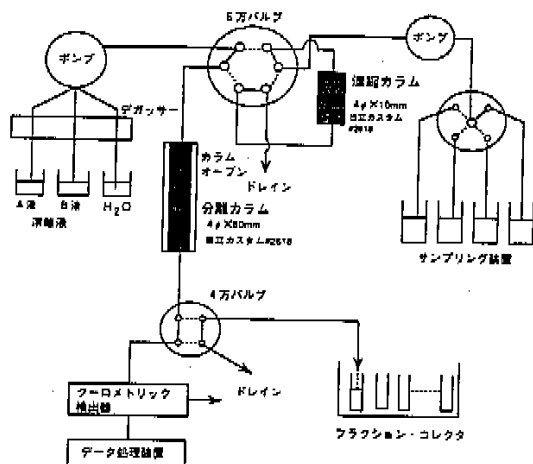


図1 HPLC装置の構成概念図

mm)、分離用カラム (4φ×80mm)、カラムオープン (日立製作所製 655A-52形)、クロマトリック検出器 (日立製作所製 630形)、データ処理装置 (日立製作所製 D-2500形)、フラクションコレクタ (アドバンテック東洋社製 SF-2120) 等から構成されている。濃縮カラムおよび分離用カラムには、陽イオン交換樹脂 (日立カスタムイオン交換樹脂 #2618: 粒形11.5μm) を用い、分離用カラムは60℃に調整した。

(2) ICP-AES装置

HPLCによるサマリウムおよびネオジムの分離条件の検討ならびに分析回収率の補正には、ICP-AES装置 (セイコー電子工業製 SPS1100) を用いた。この装置のプラズマ用電源は周波数27.12MHz、最大出力2.5kWである。

安定ネオジムおよびサマリウムの定量は、電源出力を1.3kWとし、安定ネオジムおよびサマリウムの分析線にそれぞれ401.246nm、359.266nmの波長を用いた。

(3) 液体シンチレーションカウンタ

^{147}Pm および ^{151}Sm の定量には、低バックグラウンド液体シンチレーションカウンタ (バックカード社製2260XL型) を用いた。測定試料の調製は、HPLCで分離したプロメチウムおよびサマリウムを低トリチウム水 (地下約660mからの鉱泉水) を蒸留・精製して調製した1N塩酸2mlで溶解し、シンチレータ (NEW ENGLAND NUCLEAR社製アクアゾルII) 18mlを加え、装置内で一晩放置後測定した。

^{147}Pm および ^{151}Sm の測定条件および計数効率

は、 ^{147}Pm については、 ^{147}Pm 標準溶液 (Amersham社製) を 10^3Bq /試料程度に希釈した試料を用い、また ^{151}Sm については ^{151}Sm のβ線の最大エネルギー (76keV) とほぼ同じβ線の最大エネルギーを持つ ^{63}Ni (β_{Max} : 66keV) 標準溶液 (Amersham社製) を 10^3Bq /試料程度に希釈した試料を用いて、クエンチングを考慮して求めた。なお、環境中に存在するサマリウム中には、天然放射性核種である ^{147}Sm (半減期: 1.1×10^{11} 年、α線放出核種: 2.2MeV) が15.1%存在しているため、 ^{151}Sm の測定条件の決定には ^{147}Sm のα線の影響がないように調整した。

2.2 実験方法

2.2.1 予備実験

実験に先立ち、環境試料中の安定ネオジムの存在量を調査した。安定ネオジム量は、HPLCにおける分離において、量が多すぎるとその分離曲線が広がり、プロメチウムとの分離が悪くなることが予想される。

また、ネオジムの存在量は、火成岩で28ppm、砂岩で11ppm、石灰石で4.3ppmとの報告がなされており^{3),4)}、土壌試料の分析法の開発にあたっては、これらの分離を考慮する必要がある。

そこで、東海村周辺の海底土、海産物等について、ネオジム量を測定した。分析法としては乾燥または灰試料10gを8N硝酸で浸出し、ろ過後シュウ酸カルシウム沈殿を生成した。その後水酸化鉄沈殿によりカルシウムを除去し、8N塩酸系での陰イオン交換法により鉄を除去し、これをICP-AESにより定量した。

その結果、海底土で3.3~14ppm、表土で4.7~15ppm、海藻の灰試料で0.7~1.3ppmであった。

以上の結果から、土試料中のネオジムの存在量として20ppm程度と考え、土壌試料50gを用いた時に試料中に約1mgネオジムが存在するものとして分離法を検討した。

分析回収率の補正に用いる安定ネオジムについては、表土および海底土には試料中の安定ネオジムを用いることとし、海産物には安定ネオジムの1mg添加することとした。

2.2.2 HPLCにおける濃縮条件

環境試料を対象としHPLCによりサマリウム、プロメチウムおよびネオジムの分離するには、ランタノイド元素として分離・精製した試料をHPLCにより分離する前に濃縮する必要がある。

このため、安定サマリウムおよびネオジムの濃縮速度、濃縮時の酸濃度および濃縮液量と濃

縮カラムからの溶出率について調査した。

2.2.3 HPLCにおける溶離条件

HPLCによるランタノイド元素の分離方法としては、乳酸-水酸化ナトリウム溶液系での陽イオン交換法が報告されている^{5),6),7)}。このため、本実験における溶離方法は、これらの溶離方法を参考として、溶離液に2種類のpHの異なる4%乳酸溶液(A液: 4%乳酸-0.1M水酸化ナトリウム溶液(pH=3.2)、B液: 4%乳酸-0.1M水酸化ナトリウム溶液(pH=4.8))を用い、混合比を変えて溶離するグラディエント法を用いた。

試料中のプロメチウム、サマリウムおよびネオジムの分離・分取方法は、サマリウムおよびネオジムの濃縮カラムに濃縮後、溶離液を濃縮カラムおよび分離用カラムに通し、クロマトリック検出器およびデータ処理装置を用いて溶離曲線を作成し、この溶離曲線から既知元素の溶離時間範囲を求め、溶離時間範囲ごとにフラクションコレクタにより、各元素を分取した。

pHの異なる2種類の4%乳酸-水酸化ナトリウム溶液を溶離液とし、その混合比を変えて、サマリウム、プロメチウムおよびネオジムの分離試験を行い、それぞれが安定して分離できる溶離条件を検討した。また、この条件においてサマリウムおよびネオジムの濃縮量を0.1~1mgまで変化させた場合の保持時間の再現性および濃縮量1mgの時の回収率について調査した。

2.2.4 環境試料への適用

海底土、海産物等の環境試料中¹⁴⁷Pmおよび¹⁵¹Smの分析フローを図-2に示す。この分析法は、大和ら⁸⁾により検討されたアメリカウム分析法を応用したものであり、鉍酸-メタノール系陰イオン交換法によりランタノイド元素の精製および溶離を行うものである。溶離した試料は、乳酸-水酸化ナトリウム系でHPLCによりサマリウム、プロメチウムおよびネオジムの分離し、液体シンチレーション測定により¹⁴⁷Pmおよび¹⁵¹Smを定量した。これらの核種の分析回収率は、安定ネオジウムをICP-AESにより定量し求めた。また、試料中の安定ネオジウムは、試料浸出液を一部分取し、予備実験で行った方法により定量した。

3. 結果と考察

3.1 HPLCにおける濃縮条件

安定サマリウムおよびネオジウムを1mg用い、濃縮速度、濃縮時の硝酸濃度および濃縮液量と濃縮カ

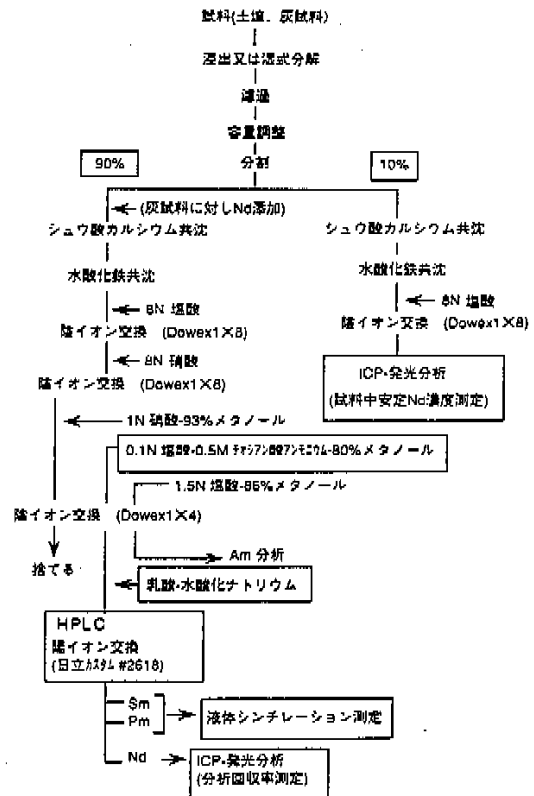


図-2 環境試料中¹⁴⁷Pmおよび¹⁵¹Sm分析フロー

ラムからの溶出率について調査した。それらの結果を表-1に示す。

濃縮速度と濃縮カラムからの溶出率の関係については、硝酸濃度を0.04N、濃縮カラムへのフィード液量を50mlに調整し、濃縮速度を0.5~5ml/minまで変化させた。結果は濃縮速度5ml/minでも濃

表-1 濃縮条件の違いによる安定SmおよびNdの濃縮カラムからの溶出率

濃 縮 条 件		溶 出 率 (%)	
		Sm	Nd
・ 流 速: 5.0 ml/min ・ 硝酸濃度: 0.04 N ・ 液 量: 50 ml	0.5	<0.1	<0.1
	1.0	<0.1	<0.1
	2.0	<0.1	<0.1
	3.0	<0.1	<0.1
	5.0	<0.1	<0.1
・ 硝酸濃度(N) ・ 流 速: 5.0 ml/min ・ 液 量: 50 ml	0.01	<0.1	<0.1
	0.05	<0.1	<0.1
	0.1	<0.1	<0.1
	1	51.4	38.4
	3	97.3	100
・ 流 量 (ml) ・ 流 速: 5.0 ml/min ・ 硝酸濃度: 0.1 N	8	100	100
	50	<0.1	<0.1
	100	<0.1	<0.1
	300	<0.1	<0.1

縮カラムからの溶出は検出されなかった。

また、ランタノイド元素として分離・精製した試料をHPLCにフィードするには、分離・精製した試料の液性を調製することが必要である。このため、0.1N塩酸-0.5Mチオシアン酸-80%メタノールによりランタノイド元素を溶離した試料を乾固し、これを硝酸で溶解し、HPLCにフィードすることとした。このことから、HPLCにフィードする場合の酸濃度と濃縮カラムからの溶出率の関係について硝酸濃度を0.01Nから8Nまで変化させ、フィード液量を50ml、濃縮速度5 ml/minとして調査した。その結果、硝酸濃度0.1Nまでは濃縮カラムからの溶出は見られなかった。

フィード液の酸濃度を希釈等により0.1N以下に調製することが必要になることが分ったため、フィード液量を50mlから300mlまで変化させて濃縮カラムからの溶出率について調査した。実験条件としては、硝酸濃度を0.1N、濃縮速度5 ml/minとした。その結果フィード液量を300mlとしても濃縮カラムからの溶出は見られなかった。

以上の結果から、HPLCにおける濃縮条件として、濃縮速度5 ml/min以下、酸濃度0.1N以下、フィード液量300ml以下とすれば、濃縮カラムからの溶出はなく濃縮が可能であることが分かった。

3.2 HPLCにおける溶離条件

pHの異なる2種類の4%乳酸-水酸化ナトリウム溶液を溶離液とし、その混合比を変えて、安定サマリウムおよびネオジムの分離試験を行い、サマリウムとネオジムのスペクトルの間が各々のスペクトルの約1.5倍程度になる溶離パターンを設定した。この溶離パターンは、B液の混合割合を20%から80分後に30%、さらに40分後に40%にするものである。この条件において、 ^{147}Pm はサマリウムおよびネオジムと十分分離できていることが確認できた。

さらに、この溶離パターンにおいて安定サマリウムおよびネオジムの濃縮量を各々0.1mg~1mgまで変化させた場合の保持時間を調査した。この結果、試料中の安定サマリウムおよびネオジムの量が変化しても保持時間は、変動係数として2%未満とほとんど変化しないことが確認できた。また、安定サマリウムおよびネオジムの濃縮量を各々1mgにし、フラクションコレクタによりそれぞれを分画・分取し、HPLCにおける各元素の回収率を調査した。その結果を表-2に示す。この結果から安定サマリウム、 ^{147}Pm およびネオジムはほぼ90%以上の回収率であることが分かった。なお、ICP-AESによる各元素の定量は、乳酸系の溶離液の影響を補正した。

表-2 HPLC分離におけるSm、 ^{147}Pm およびNdの回収率の再現性

Run No.	Sm	^{147}Pm	Nd
1	90.3	94.0	93.0
2	90.6	94.6	91.9
3	90.6	95.2	95.4
平均±1σ	90.5±0.17	94.6±0.60	93.4±1.79
変動係数(C.V.) (%)	0.19	0.63	1.9

また、HPLCによるサマリウム、プロメチウムの分画・分取試料中の妨害元素の影響を調査した。サマリウムの分画・分取試料についてはユーロビウムおよびプロメチウムを、プロメチウムの分画・分取試料についてはサマリウムおよびネオジウムを調査した。その結果を表-3に除染係数(DF)として示す。この結果から、各分画・分取試料中の妨害元素の除去は、DFとして250以上とこれまで分離が困難とされていたランタノイド元素の分離としては十分満足できることが分かった。

3.3 環境試料への適用

HPLCにおける溶離条件および濃縮条件が確立したことから、環境試料への適用について検討した。

海底土試料50gを用い、HPLCにフィードする前までのランタノイド元素の生成・分離工程での分析回収率および分析回収率の補正に安定ネオジウムを用いることの妥当性について調査した。ランタノイド元素は、鉍酸-メタノール系陰イオン交換工程における0.1N塩酸-0.5Mチオシアン酸-80%メタノールにより溶離されるため、この溶出液をICP-AESにより定量した。その結果、サマリウムおよびネオジムはともに約90%回収され、また、サマリウム/ネオジム比は1となった。このことからHPLCにフィードする前までの工程において、サマリウムおよびネオジムは良い分析回収率を示し、かつネオジムはサマリウムと同一挙動を示していることから、ネオジウムを用いサマリウムおよびプロメチウムの分

表-3 HPLC分離におけるEu、Sm、 ^{147}Pm およびNdの除染係数

採取 フラクション	Eu	除染係数 Sm	^{147}Pm	Nd
Sm フラクション	250	—	>700	—
^{147}Pm フラクション	—	450	—	370

表-4 海底土試料における ^{151}Sm および ^{147}Pm 濃度ならびに安定Ndの分析回収率の再現性

Run No.	濃度(Bq/kg・乾土) ^{151}Sm	^{147}Pm	分析回収率(%) Nd
1	1.08 ± 0.10	N.D.	91.9
2	1.21 ± 0.12	N.D.	76.4
3	1.03 ± 0.10	N.D.	95.7
4	0.959 ± 0.10	N.D.	87.0
5	1.17 ± 0.11	N.D.	81.3
平均±σ (標準偏差)	1.09 ± 0.11	—	86.5 ± 7.80
変動係数(C.V.) (%)	9.4	—	9.0

析回収率を補正することは妥当と考えられる。

次に、全分析工程における繰り返し分析を海底土を用いて行った。その結果を表-4に示す。 ^{147}Pm については有意に検出されなかったが、 ^{151}Sm およびネオジムの変動係数はそれぞれ9.4%、9.0%であった。分析回収率としては平均約85%が得られた。分析工程が長く、かつ低レベル放射能の分析を考慮すると、本分析法は十分満足のいく方法であると考えられる。

3.4 環境試料の測定結果

本分析法を表土、湖底土、海底土および海産物に適用し、 ^{147}Pm および ^{151}Sm を分析した。その結果を表-5に示す。 ^{147}Pm 濃度および ^{151}Sm 濃度は、それぞれ、表土試料において $<0.3 \sim 1.1 \text{ Bq/kg} \cdot \text{乾}$ 、 $1.2 \sim 5.6 \text{ Bq/kg} \cdot \text{乾}$ 、湖底土試料において $2.1 \pm 0.1, 7.5 \pm 0.2 \text{ Bq/kg} \cdot \text{乾}$ 、海底土試料において $<0.3 \sim 0.59 \text{ Bq/kg} \cdot \text{乾}$ 、 $0.40 \sim 1.8 \text{ Bq/kg} \cdot \text{乾}$ 、海産物試料については、 ^{147}Pm および ^{151}Sm ともに有意には検出されなかった。

環境試料への本分析法の適用により、表土、湖底土、海底土試料において、 ^{147}Pm および ^{151}Sm が有意に検出されることが分かった。検出された ^{147}Pm および ^{151}Sm の生成源については、過去に実施された大気圏内核爆発実験において ^{147}Pm および ^{151}Sm と同じ希土類元素である ^{144}Ce が有意に検出されていること、また1975年から1982年までに検出された海底土中 ^{144}Ce 濃度から ^{235}U および ^{239}Pu の核分裂に伴う ^{147}Pm および ^{151}Sm の収率ならびに半減期を考慮して計算すると、今回検出された ^{147}Pm およ

表-5 環境試料中 ^{147}Pm および ^{151}Sm の放射能濃度

試料名	採取場所	採取年月	放射能濃度 ^{147}Pm (Bq/kg・乾土 または Bq/kg・生)	^{151}Sm
表土-A	茨城県勝田市	1990年5月	<0.3	1.2 ± 0.1
表土-B	茨城県勝田市	1990年11月	<0.3	1.3 ± 0.1
表土-C	青森県六ヶ所村	1989年7月	0.41 ± 0.12	1.3 ± 0.1
表土-D	福井県敦賀市	1991年3月	0.35 ± 0.11	2.4 ± 0.1
表土-E	福井県敦賀市	1991年3月	1.1 ± 0.2	5.6 ± 0.2
湖底土	青森県東津軽郡	1989年10月	2.1 ± 0.1	7.5 ± 0.2
海底土-A	茨城県東海沖	1989年6月	<0.3	0.40 ± 0.05
海底土-B	茨城県東海沖	1989年6月	0.51 ± 0.05	1.8 ± 0.04
海底土-C	茨城県東海沖	1989年8月	<0.3	0.83 ± 0.06
海底土-D	茨城県日立沖	1989年4月	0.59 ± 0.04	1.8 ± 0.04
海底土-E	青森県六ヶ所村沖	1989年7月	<0.4	1.1 ± 0.1
海産-A	茨城県東海沖	1990年6月	<0.03	<0.03
海産-B	青森県六ヶ所村沖	1989年8月	<0.04	<0.04
海産-C	福井県敦賀沖	1989年8月	<0.06	<0.04

び ^{151}Sm 濃度と同程度になることから、生成源としては過去に実施された大気圏内核爆発実験によるものと考えられる。

4. まとめ

今回検討したHPLCを用いた ^{147}Pm および ^{151}Sm 分析法は、海底土等の土試料および海産物の灰試料に適用できることが分かった。 ^{147}Pm および ^{151}Sm の定量については、他のランタノイド元素および天然放射性核種である ^{147}Sm と分離して測定できた。また、土壌試料中に過去に実施された大気圏内核爆発実験に起因する ^{147}Pm および ^{151}Sm が検出された。

本分析法における検出下限値は、500分の測定において ^{147}Pm および ^{151}Sm ともに約 0.02 Bq/試料 であった。

参考文献

- 1) 菅野永夫, 核分裂生成物の化学, JAERI-M7873 (1978)
- 2) Technical Reports Series No.247, Sediment Kds and Concentration Factors for Radionuclides in the Marine Environment, IAEA VIENNA, (1985)
- 3) S.R.Taylor, Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, Geochim. et Cosmochim. Acta, 28 (1964) 1273-1285
- 4) L.Haskin and M.A.Gehl, The rare earth distribution in sediments, J.Geophys.Rev., 67 (1962) 2537-2541
- 5) J.N.Story and J.S.Fritz, Forced-flow chromatography of the lanthanides with continuous in-stream detector, Talanta, 21 (1974) 892-896
- 6) S.M.Jerome, An improved method for the analysis of promethium-147, Sci.Total Environ., 70 (1988) 275-298
- 7) 高田芳郎, 有川喜次郎, 希土類元素の迅速陽イオン交換クロマトグラフィー, 分析化学, 24 (1975) 762-767
- 8) A.Yamato, An anion exchange method for the determination of ^{241}Am and plutonium in environmental and biological samples, J.Radianal.Chem., 75 (1982) 265-273