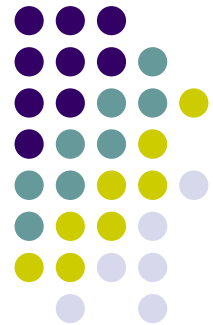


懸濁物質中の放射性セシウム 測定(ゲル化法)について

2017(平成29)年度第1回
放射能測定分析技術研究会(RADI研)セミナー

平成29年8月2日(火)
株式会社 環境総合テクノス
計測分析所
藤川 敬



1. 日環協RADI研 第5回放射能クロスチェック



(1) 概要

- ・試験名:平成28年度第5回放射能クロスチェック
- ・試験対象:懸濁物質
- ・試験項目:セシウム-134及びセシウム-137
- ・申込受付:平成28年8月8日～8月31日
- ・試料配付:平成28年10月3日
- ・結果報告期限:平成28年10月31日

(2) 配布試料



飛灰固化物 (500 g)
35000 Bq/kg

試料は重金属類の溶出を防止するため、飛灰を処理したものとする。

溶出液作成 (3 L)
5730 Bq/kg

5 L ポリ容器を用いて 24 時間振とう
溶出液を 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過。

ろ液にゼオライト添加 (50 g)
試料固体

24 時間振とうを行い、放射性セシウムをゼオライトに吸着後、ろ紙 No.2 でろ過し、試料固体を作成。

試料液 (50 L)

試料固体

塩化セシウム (安定化剤) 100 mg/L

pH 調整 (pH 2)

pH 調整は硝酸を使用

混合しながら 250 mL ポリビンに分取

平成28年度 第5回放射能クロスチェック報告書 抜粋

2. 懸濁試料の分析法



懸濁物質を含む試料は、時間と共に懸濁物質が沈降する。

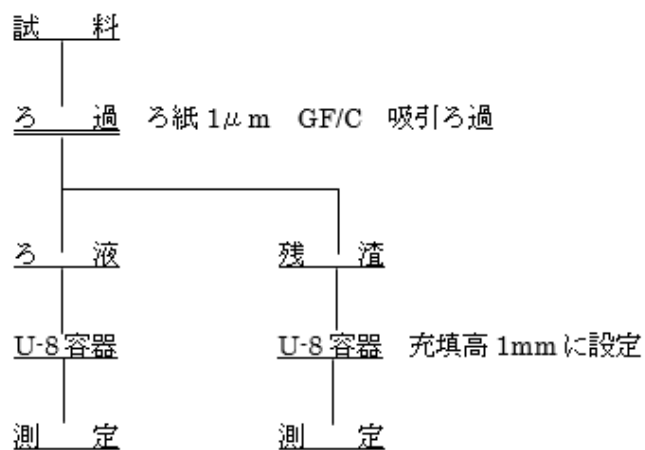
このため、振盪混合しても測定中に懸濁物質が沈降し、正しい測定ができない。

そこで、ゲル化剤を使用した懸濁物質の沈降防止対策を実施するか、若しくは濾過により懸濁物質を分離し、懸濁物質と液相を個別に測定する方法が考えられる。



2-1. 試料調製方法その1 濾過法

試料をろ過して、ろ液と残渣にわけそれぞれの放射能を測定し、合計して放射性物質濃度とする。

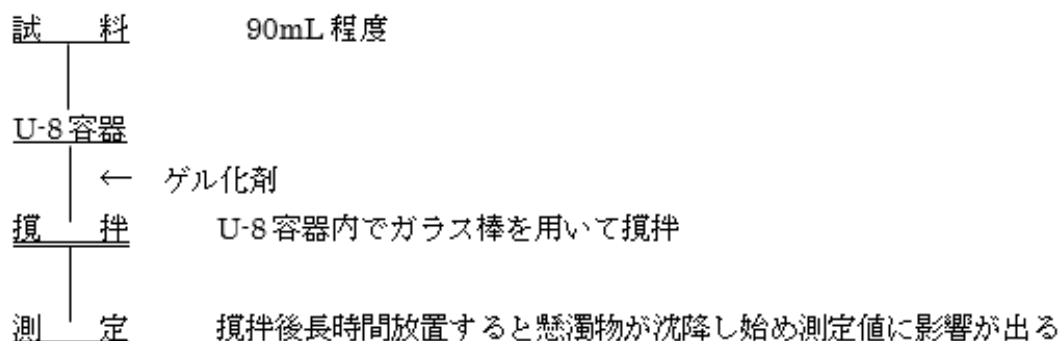


平成28年度 第5回放射能クロスチェック報告書 抜粋



2-2. 試料調製方法その2 ゲル化法

試料にゲル化剤を加え混合し、懸濁状態を維持したままで測定を行う



ゲル化試薬は種々販売されている。使用条件を確認して使用する

懸濁状態が測定時間内継続する条件で測定を行う

ゲル化剤の例)：ポリアクリル酸ナトリウム、キサンタンガム

平成28年度 第5回放射能クロスチェック報告書 抜粋

3.ゲル化法の検討



懸濁物質のゲル化剤であるが、ポリアクリル酸ナトリウム、キサンタンガム、寒天等が考えられる。

当社ではポリアクリル酸ナトリウム及びと寒天を使った検討を実施した。

(1)ポリアクリル酸ナトリウムでの検討

試料への添加量、添加方法、混合方法等の条件検討を実施した。

(2)寒天での検討

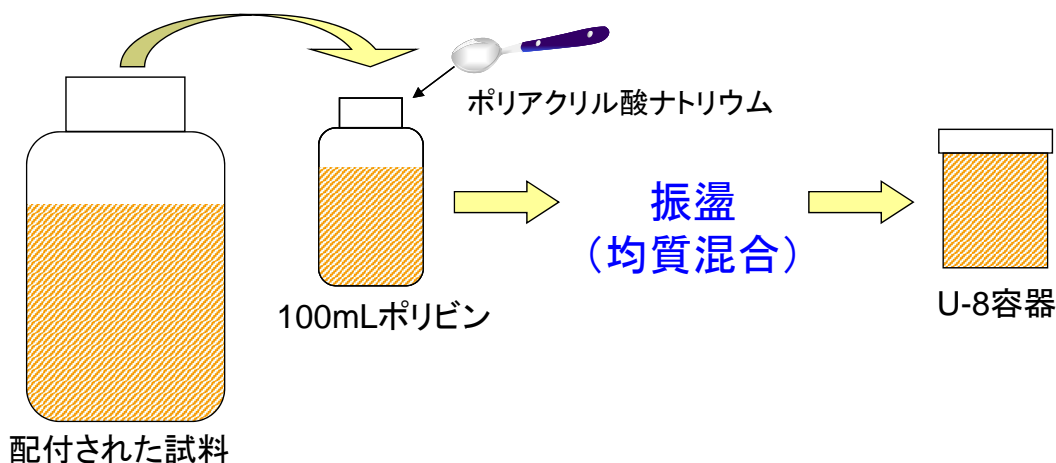
標準ガンマ体積線源を自作するときを使用することがあり、使用実績を踏まえた検討を実施した。

(1)ポリアクリル酸ナトリウムでの検討



a. 混合方法

ポリアクリル酸ナトリウムは粉体であり、その吸湿性から一度に添加した場合、ダマとなって均質に溶解しないことを確認した。均質混合のため、100mLのポリビンに分取し、ポリアクリル酸ナトリウムを添加後に強く振盪し、その後U-8容器に移す方法を用いた。





b. 添加量

ゲル化剤を多く添加すると気泡の混入等が起こるため、できるだけ添加量が少ないことが望ましい。

しかしながら、添加量が少なすぎるとゲル化が不十分となり、測定中に沈降が起こることになる。

そこで、添加量と変化させた実験を行った。

ポリアクリル酸ナトリウムを0.3g、0.4g、0.8gと添加量を変化させた試料を調製し、測定を行った。

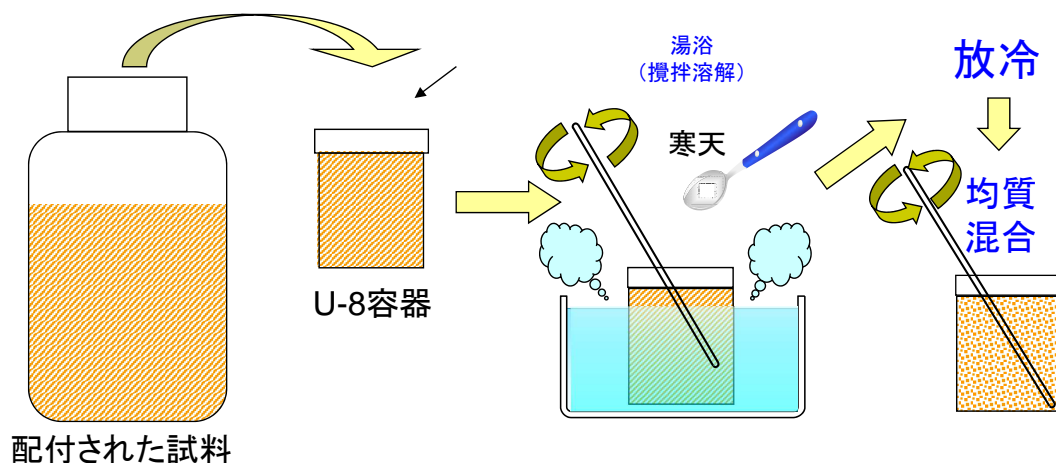
(2) 寒天での検討

a. 混合方法と添加量

寒天は水の沸点温度近くにならないと溶解しないため、80～90℃に試料を加熱してから添加した。

試料をU-8容器に移し、80～90℃の湯浴下において寒天1gを添加、攪拌溶解させた。

常温まで放冷し、固化後に粉碎均質混合した。



4. クロスチェックの評価結果



表 3.4 ゲル化法 Cs-134 解析結果概要

	試料 1	試料 2	試験所間	試験所内
試験所の数	27	27	27	27
中央値(median) : Q_2	12.70	15.50	19.37	1.84
第 1 四分位数 : Q_1	11.60	14.35	18.49	1.31
第 3 四分位数 : Q_3	13.85	16.65	21.74	2.65
四分位数範囲 $IQR = Q_3 - Q_1$	2.25	2.30	3.25	1.34
正規四分位数範囲 $IQR \times 0.7413$	1.67	1.70	2.41	1.00
ロバストな変動係数 $(IQR \times 0.7413 / Q_2) \times 100$	13.1	11.0	12.4	54.2
$ d \leq 2$ (%)	85.2 (23)	88.9 (24)	92.6 (25)	85.2 (23)
$2 < d < 3$ (%)	11.1 (3)	7.4 (2)	3.7 (1)	7.4 (2)
$3 \leq d $ (%)	3.7 (1)	3.7 (1)	3.7 (1)	7.4 (2)

表 3.5 ゲル化法 Cs-137 解析結果概要

	試料 1	試料 2	試験所間	試験所内
試験所の数	27	27	27	27
中央値(median) : Q_2	71.00	87.40	112.71	11.74
第 1 四分位数 : Q_1	68.10	83.10	107.02	10.11
第 3 四分位数 : Q_3	77.05	93.45	116.71	13.82
四分位数範囲 $IQR = Q_3 - Q_1$	8.95	10.35	9.69	3.71
正規四分位数範囲 $IQR \times 0.7413$	6.63	7.67	7.18	2.75
ロバストな変動係数 $(IQR \times 0.7413 / Q_2) \times 100$	9.3	8.8	6.4	23.4
$ d \leq 2$ (%)	85.2 (23)	88.9 (24)	85.2 (23)	74.1 (20)
$2 < d < 3$ (%)	0.0 (0)	0.0 (0)	3.7 (1)	14.8 (4)
$3 \leq d $ (%)	14.8 (4)	11.1 (3)	11.1 (3)	11.1 (3)

平成28年度 第5回放射能クロスチェック報告書 抜粋

5. ゲル化法による分析結果



ゲル化剤	添加量(g)※	測定時期	測定時間(秒)	試料 1		試料 2		
				Cs-134	Cs-137	Cs-134	Cs-137	
				濃度 ± 計数誤差	濃度 ± 計数誤差	濃度 ± 計数誤差	濃度 ± 計数誤差	
ホリアクリル酸ナトリウム	0.3	調製後直ぐ	10000	19.8 ± 1.4	116 ± 3			←沈降
	0.4	調製後直ぐ	10000			25.1 ± 1.5	152 ± 3	←沈降
	0.8	調製後直ぐ	40000	12.2 ± 0.6	69.8 ± 1.1	15.0 ± 0.6	87.4 ± 1.2	
	0.8	1週間後	40000	16.5 ± 0.6	98.7 ± 1.3	20.9 ± 0.6	130 ± 1	←沈降
寒天	1	調製後直ぐ	40000	12.2 ± 0.6	72.4 ± 1.1	16.1 ± 0.7	90.1 ± 1.3	
中央値				Cs-134	Cs-137	Cs-134	Cs-137	
				濃度 ± 四分位数	濃度 ± 四分位数	濃度 ± 四分位数	濃度 ± 四分位数	
				12.7 ± 2.3	71.0 ± 9.0	15.5 ± 2.3	87.4 ± 10.4	

※供試料90gに対する添加量



6. 考察

(1) ポリアクリル酸ナトリウムによる方法

- ① 添加量0.3g、0.4gでは測定時間途中において懸濁物質の沈降が始まるため、正しい測定ができない。
- ② 添加量0.8gでは測定時間途中での懸濁物質の沈降は認められなかったが、一週間放置すると沈降による濃度変化が見られた。

(2) 寒天による方法

- ① 寒天は一度固化してしまえば懸濁物質の沈降は起こらない。
- ② 試料の加熱処理が必要であり、固化するまでに懸濁物質が沈降するため、固化後にクラッシュさせて混合し直す必要がある。

7. 評価



(1) ポリアクリル酸ナトリウムによる方法

少量添加では懸濁物質の沈降を食い止めることはできない。ある程度の量を加えることにより、一定期間（測定中）の沈降を抑えることができる。さらに添加量を増やせば長時間測定にも十分に耐えることができると考えるが、添加量を増やすとダメになる部分が増えるため、それを防ぐための対策が必要となる。

(2) 寒天による方法

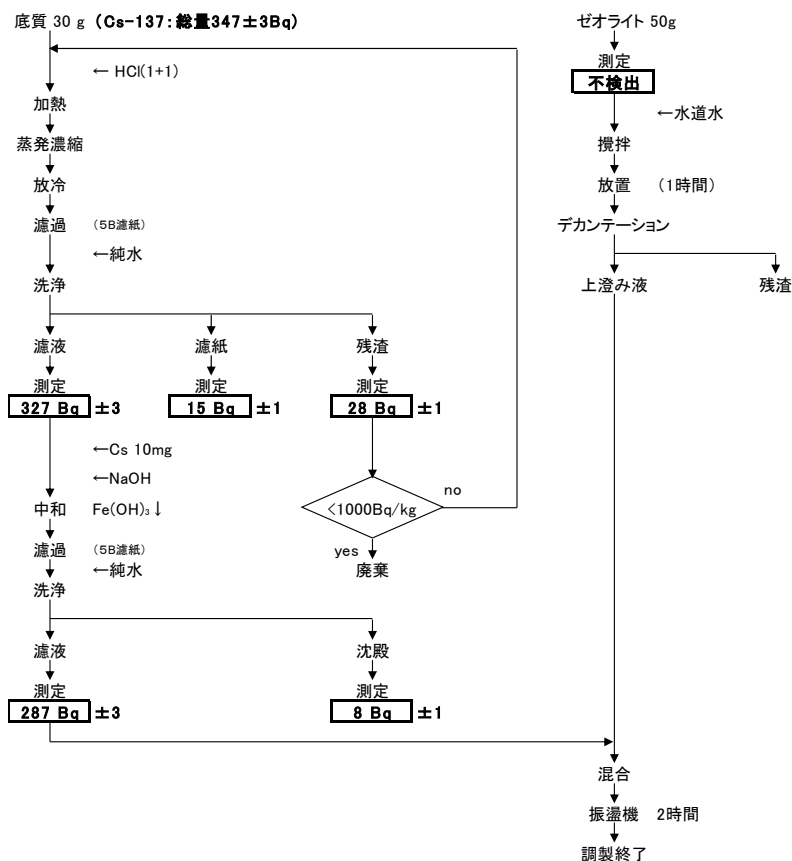
懸濁物質等の沈降成分がない試料、すなわち水溶液等においては有効である。しかし、沈降成分が存在するときは、固化するまでの時間に沈降が起こるため、一度固まったものを再度粉砕しなければならないため、非常に面倒である。このため、最適方法とは言い難い。

8. 再検討の実施

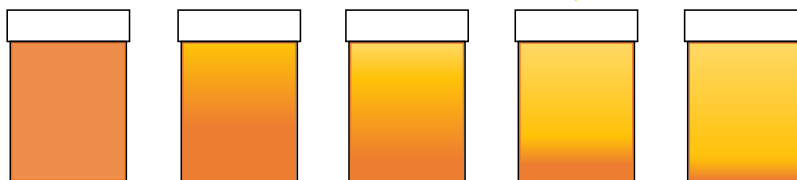
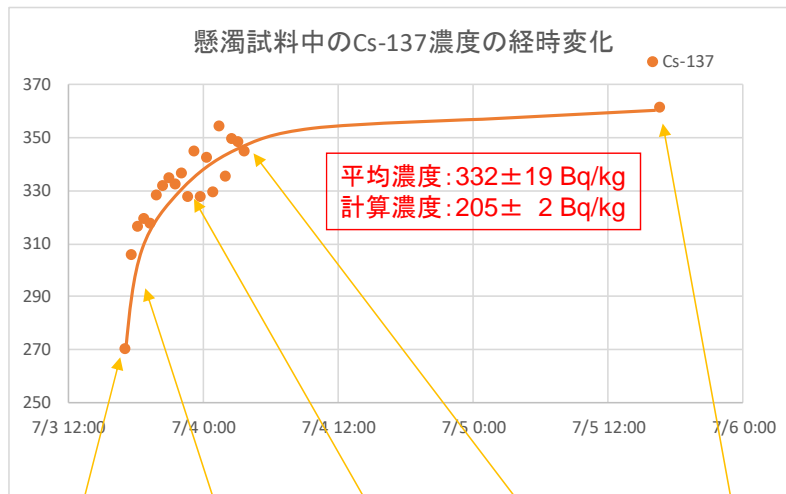


ゲル化法の時間安定性を調査するため、クロスチェックとは別に独自の検討を行った。
土壌試料に含まれる放射性セシウムを塩酸により抽出し、溶出液を作製した。
溶出液とゼオライトを分散させた水を混合し、クロスチェックを模した試料を作製した。

(1). 実験用試料の調製



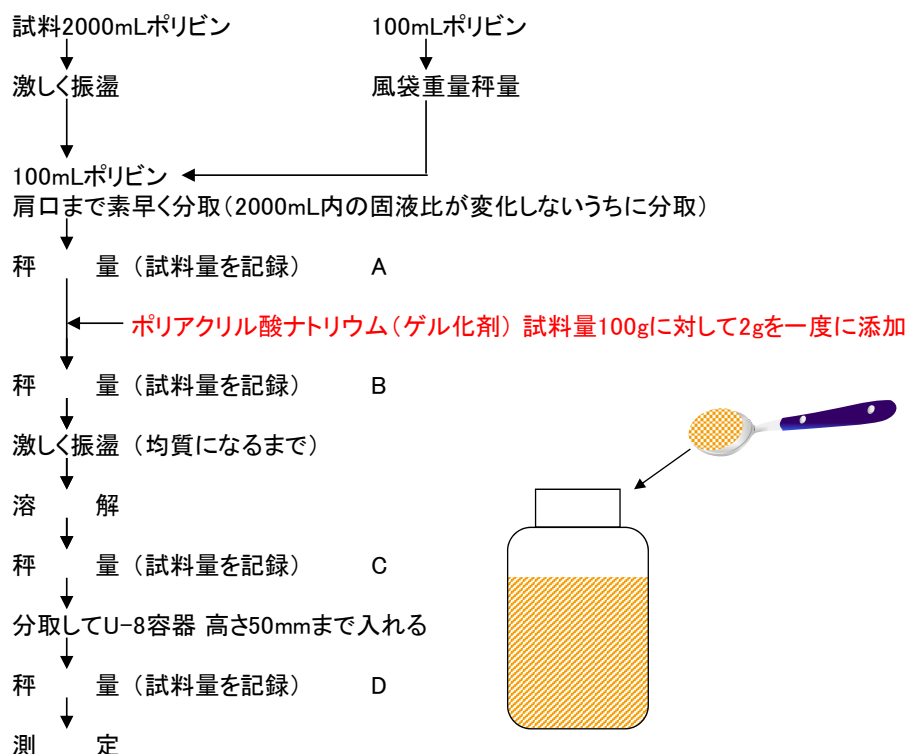
(2) 懸濁物質の沈降と見かけ濃度変化



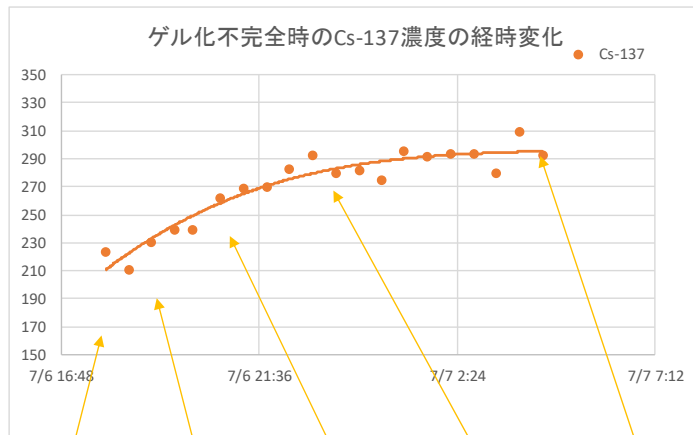
ゼオライトの沈降により、見かけ濃度が上昇する。

KANSO自作試料による実験結果

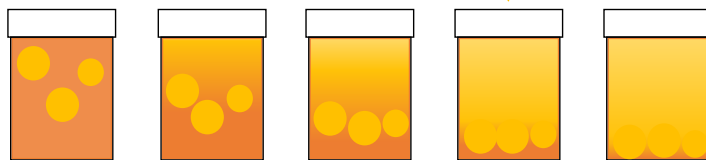
(3). ゲル化剤を一度に添加



ポリアクリル酸ナトリウムを一度に全部添加すると、溶液中にゼラチン状の大きな塊(ダマ)ができ、懸濁物質を固定できない。このため、ゲル化しないときと同様に懸濁物質の沈降が起きる。



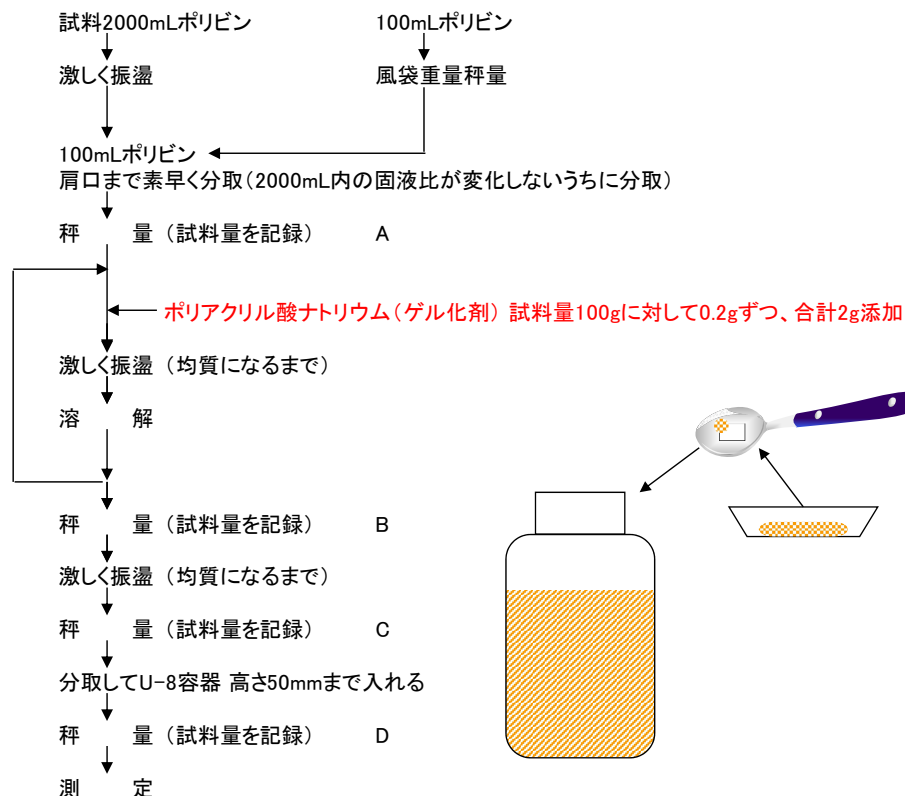
平均濃度: 271 ± 28 Bq/kg
計算濃度: 205 ± 2 Bq/kg



ゲル化が不完全な状態(大きなダマができる)であるため、全体としての粘度が低下し、ゼオライトの沈降により、見かけ濃度が上昇する。

KANSO自作試料による実験結果

(4). ゲル化剤を徐々に添加

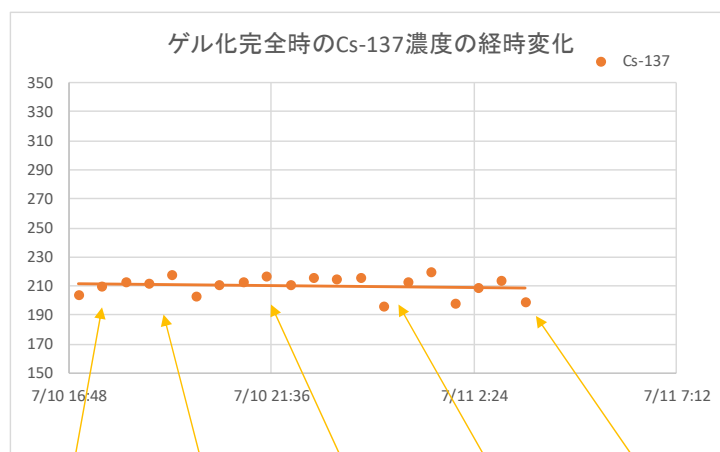


ゲル化剤の水への添加

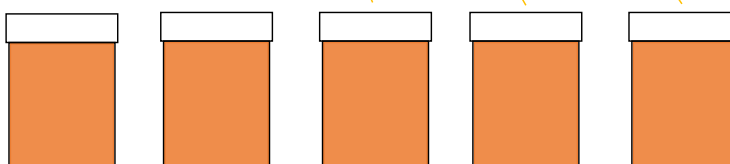
ゲル化剤を水に少量添加すると、膜のように広がる。
この状態で振盪混合するのが良い。
膜が張った状態から更に添加すると、膜の上にゲル化剤の塊ができる。
この塊ができると溶かすのは難しく、少量ずつの添加が好ましい。



ポリアクリル酸ナトリウムを0.2g添加する毎に振盪し、ダマができないように溶解させた。
その結果、時間経過による懸濁物質の沈降を防ぐことができ、安定した測定値を得ることができた。



平均濃度: 210 ± 7 Bq/kg
計算濃度: 205 ± 2 Bq/kg

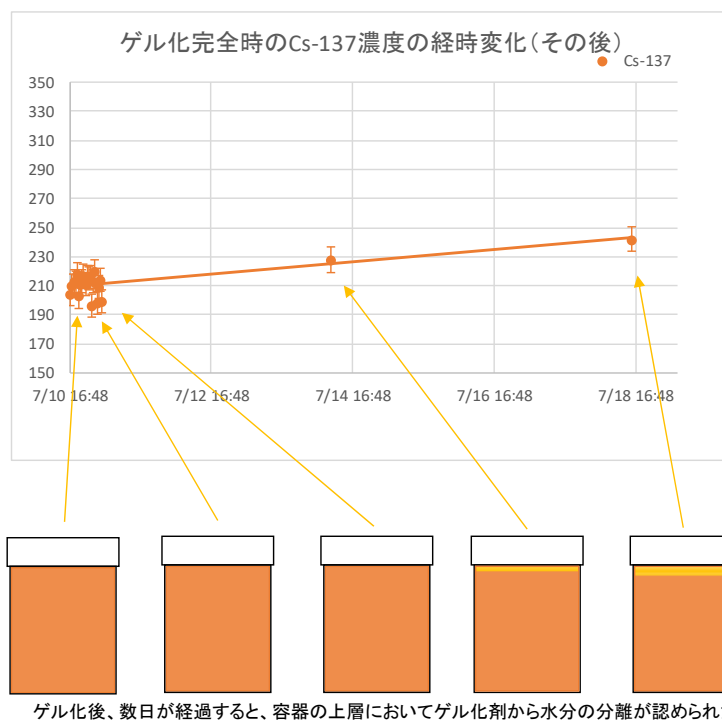


ゲル化が完全であり、ゼオライトの沈降による濃度変化がない。

KANSO自作試料による実験結果



しかし、その後放置を続けたところ、Cs-137濃度の上昇が認められた。
8日後においては、調製時の約15%の濃度上昇があり、容器内の表層部には
ゲル化剤から分離した水層が認められた。
ゲル化層が検出器側に偏ることにより、Cs-137濃度の上昇した。



9. まとめ



懸濁物質を溶液内に均一に分散させるため、ゲル化剤の使用は有効である。

しかし、ゲル化剤の添加量が少なかったり、ゲル化剤がダメになったりしたときにはゲル化が不完全となり、懸濁物質を均一に留め置くことができなくなる。

ゲル化剤の添加量が適性且つ均質であれば、懸濁物質の沈降を防ぐことができ、正しい分析値を得ることが出来る。

但し、比重の大きい懸濁物質は沈降速度が速くなるため、懸濁物質に応じた添加量の検討が必要となる。

また、完全なゲル化を実施できたとしても、数日の静置によりゲル化剤の沈降が生じたことから、長時間ゲル化状態を保つには、さらなる条件検討が必要であることがわかった。