

## 放射活性化分析によるストロンチウムの定量

## — 炭酸カルシウム中のストロンチウム量 —

東京女子医科大学大学生化学教室 (指導 松村教授)

倉 科 淳 子  
クラ シナ ジュン コ

(受付 昭和38年6月8日)

ネズミの骨灰分中のストロンチウムの定量を放射化分析を利用して行なう際に標準試料として用いるストロンチウムを、炭酸カルシウムの添加により1万倍から2万倍に希釈しなければならない。この希釈に用いる市販の炭酸カルシウム中には、30~40ppmのストロンチウムが混在しているので、ストロンチウムをのぞくために精製を行ない、どの程度除かれたかを放射化分析を用いて調べた。カルシウムとストロンチウムの分離方法は種々あるが、硝酸で硝酸塩として分離する沈澱法を用いた。この方法では、目的とする炭酸カルシウムの収量が比較的簡単に多くできることが実験結果よりわかった。

## 実験方法

|                         |                            |
|-------------------------|----------------------------|
| 試薬：炭酸カルシウム              | (純正化学 特級)                  |
| 水酸化カルシウム                | (純正化学 1級)                  |
| 発煙硝酸                    | (関東化学 1級)                  |
| 硝酸                      | (関東化学 1級)                  |
| 硝酸ストロンチウム               | (純正化学 1級)                  |
| 28% NH <sub>4</sub> OH. | (純正化学 1級)                  |
| 炭酸アンモニウム                | (純正化学 1級)                  |
| メチルレッド                  | (0.1%メチルレッド<br>60%アルコール溶液) |
| メタノール                   | (小宗化学 1級)                  |
| 水：イオン交換水                |                            |

## 1) 炭酸カルシウムの精製方法

炭酸カルシウム 600gを水 500ml に懸濁させ、硝酸 1000gを冷却し攪拌しながら徐々に加えると、炭酸ガスを発生しながら溶解する。加え終わったら80分放置後、水酸化カルシウムでリトマスに対して弱アルカリ性とし、予め希硝酸で洗った東洋濾紙1号で濾過する。この操作で混在するストロンチウムの大部分は水酸化ストロンチウムとなり、不溶解残物となるので沈澱として除去する。濾液を硝酸で弱酸性とし、蒸発濃縮して低温(0°C以下)で硝酸カルシウムを結晶させる。この時、硝酸カルシウム結晶を少量加えると結晶が出やすい。吸引濾過により結晶を分け、濾液は再び濃縮し冷却して硝酸カルシウムを結晶とする。最初の硝酸カルシウム結晶(350g)、この結晶を溶解してアンモニアで弱アルカリ性にし、80°Cに加熱し炭酸アンモニウム 200gをあらかじめ水1lに溶解させたものを徐々に加えて炭酸カルシウム(I)とする(130g)。濾液より得た硝酸カルシウム結晶についても上記と同様に処理し、炭酸カルシウム(II)を結晶させる。

## 2) ストロンチウムの分析方法

市販の炭酸カルシウムおよび前記(I)に50ppmのストロンチウムを加えたもの、および前記(I, II)をそれぞれ約2gをポリエチレン袋に入れ照射用カプセルに入れ、日本原子力研究所の原子炉-JRR-Iの気送管において2時間照射を行なった。この時の中性子束はおおよそ  $1.3 \times 10^{11}$  n/sec/cm<sup>2</sup>、原子炉からとり出したものは照射直後表面活性度が1,000 mr/h 以上であったが、30分後30mr/hに減衰した。容器から試料をとり出し次のよう

**Junko KURASHINA** (Department of Biochemistry, Tokyo Women's Medical College): Radioactivation analysis of strontium in biological materials. — Analysis of strontium content and the purification of calcium carbonate. —

に処理した。照射を行なった試料を秤量し、50ml 共栓付遠心管に移し、ストロンチウム担体 (Sr=50mg/ml) を加え、水 6 ml を加えて発煙硝酸10ml を徐々に添加し、炭酸カルシウムを溶解する。次に発煙硝酸10ml を添加し硝酸ストロンチウムを沈殿させる。氷水中で10分冷却した後、3000R PMで10分遠心して上清を除き、沈殿に水 5 ml を加え溶解し、発煙硝酸10ml を加え再沈殿を行ない、再び氷水中に冷却後遠心 (3000R PM10分) して上清を除く。沈殿を水 2 ml に溶解し15ml 遠心管に移す。50ml 遠心管は 2 ml ずつの水で 2 回よく洗って洗液を15ml 計数用ポリエチレン管に移し、シンチレーション計数器で 0.3MEV 以上のエネルギーの $\gamma$ 線を計数する。計数後17Nアンモニア水で大部分の中和を行なった後、メチルレッドを指示薬として加え、明らかにアルカリ性とする。炭酸アンモニウム粉末 0.5 g を加えると、炭酸ストロンチウムが沈殿する。沸騰水浴中に 5 分間浸漬して沈殿を成長させたのち、室温に放冷する。冷却後3000R PMで10分間遠心する。上清をのぞき沈殿はメタノール 0.5ml に浮遊させてあらかじめ秤量してある計数皿に移し、赤外ランプの照射によりメタノールをとばし、秤量を行ないストロンチウムの回収率を求めた。

### 実験結果

| 試料                 | 量 (g)  | ストロンチウム回収率% | c.p.m/g | ストロンチウム含量ppm |
|--------------------|--------|-------------|---------|--------------|
| A                  | 1.9584 | 51          | 4,980   | 25           |
| B                  | 1.9312 | 62          | 3,040   | 15           |
| C                  | 1.9546 | 64          | 7,320   | 37           |
| A'                 | 1.9029 | 63          | 5,020   | 26           |
| B'                 | 1.9609 | 55          | 1,554   | 8            |
| C'                 | 1.9272 | 63          | 6,570   | 35           |
| B'中ストロンチウム50ppm.含有 | 1.9994 | 56          | 11,580  | 58           |
| "                  | 1.9608 | 61          | 10,520  |              |

注：A, A'市販の炭酸カルシウム

B, B'精製1回目の炭酸カルシウム (I)

C, C'精製2回目の炭酸カルシウム (II)

ストロンチウム p.p.m の算出方法

試料 B' 中の Sr 含有量を  $x$  とする。B' 中に50ppm を入れたものとの関係式より

$$x \rightarrow 1,554 \text{ cpm/g}$$

$$50 + x \rightarrow 11,050 \text{ cpm/g (2回の平均)}$$

$$x = \frac{50 \times 1554}{9496} \approx 8 \text{ ppm}$$

上の表より市販の炭酸カルシウム中には約25~26ppmのストロンチウムが混在しているが1回の純化で8ppmに減少させることができた。

### 考 按

炭酸カルシウム中の微量のストロンチウムをのぞき、純粋な炭酸カルシウムを得ることが実験の目的であるが、カルシウムとストロンチウムの分離方法としてはこの他種々の方法がある。

1) ストロンチウムを硫酸塩として沈殿させる方法

ストロンチウム除去後、全容4倍の96%アルコールを加えかきまぜ、一晝夜放置後濾別し、75%アルコールで数回洗浄を行なうので、沈殿法にくらべ時間を要することと、大量のアルコールを使うので不適である。

2) アルコール・エーテル法

ストロンチウムの硝酸塩はアルコール・エーテル混液に不溶で、カルシウムの硝酸塩は可溶である性質を用いて分離する。硝酸塩に変え 150~160°Cに加熱して完全に乾燥する。これに数mlの無水アルコール (CaO 又は EaO を共存させて蒸留したもの) を加えて栓をして振りまぜながら2時間放置後、さらに同量の無水エーテル (CaCl<sub>2</sub> を共存させて蒸留したもの) を加えて、さらに20時間ときどき振りまぜて放置した後、濾別する。この方法は時間がかかることと、湿分があるとストロンチウムの分離が完全となるので不適当と思われる。

3) 硝酸法 (抽出法)

われわれの行なった沈殿法に比して、操作は簡単であるが微量のストロンチウムを除くためには操作条件と試薬の吟味が煩雑である。

4) イオン交換分離

アンモニウム形陽イオン交換樹脂を用い、酢酸一酢酸アンモニウムを溶離剤とする方法。EDTAを用いる方法、クエン酸を用いる方法もあるが、これは溶離剤の分離除去に手数を要することと、微量 (mg単位) の場合の分離にはきわめて有効であるが、われわれが使用する炭酸カルシウムの量は (g単位) を必要とするので比較的簡単な方法で大量得られる硝酸沈殿法を用いた。カルシ

ウム中のストロンチウムの分析法としては、今回採用した放射活性化分析法の他に吸光光度法、蛍光分析法、発光分析法等があるが、いずれの方法も大量のカルシウム中の微量のストロンチウムを検出するには困難である。

発光分析は Sr : Ca = 0.001 : 100 の試料中の SrO を 0.00001% まで定量できるとされているので、感度は放射活性化分析に匹敵すると思われるが、実際に国産の蛍光光度計を用いた場合には、これ程の感度は得られないようである。

#### 結 論

- 1) 市販の炭酸カルシウムには 25~26ppm のストロンチウムが含まれている。
- 2) 炭酸カルシウムを硝酸塩として再結することにより、ストロンチウム量を 8ppm まで低下せしめ得た。
- 3) 微量ストロンチウムの分析方法として、放

射化分析を利用して所期の精度を得た。

(本研究の経費の一部は文部省科学研究費によつた。)

稿を終るにのぞみ終始御懇篤なる御指導御校閲を賜りました松村教授に厚く感謝いたします。また JRR-1 使用の便宜を供与された日本原子力研究所東海研究所の諸氏に感謝する。

(本稿の 大要は、東京女子医科大学々会第 118 回例会 (昭和 38 年 2 月) において発表した)

#### 文 献

- 1) 松村義寛：放射化分析。最新医学 15 (4) 918—917 (昭 35)
- 2) Yoshihiro Matsumura, Reiko Fujino : Radioactivation analysis of Strontium in Rat Bone Ash. J Biochem 49 (6) (1961)
- 3) 藤野冷子：東女医大誌 30 3021—3026 (昭 35)
- 4) 岡宗次郎ら編：分析化学便覧，日本分析化学会編 276—285 (昭 36)
- 5) 日本化学会編：実験化学講座。12. 放射化学。13. トレーサー技術。15. 分析化学 (下) (昭 32) 丸善