

A Simple Method of Quantitative Analysis of Cesium for Applying Junior High School Science Education

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-05-20 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Komatsuda, Sayaka メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00061945

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



中学校理科教育現場を想定したセシウム簡易定量法の提案

小松田 沙也加

A Simple Method of Quantitative Analysis of Cesium for Applying Junior High School Science Education

Sayaka KOMATSUDA

1. はじめに

学習指導要領(中学校理科)に、約30年ぶりに放射線に関する内容が導入され、理科第一分野「科学技術と人間」の「エネルギー資源」において「放射線の性質と利用にも触れること」となった¹⁾。また、原子力発電所の事故以来、放射能に関する社会的関心が高まり、その中でも特に¹³⁷Csの放射能汚染の除去については、文部科学省が作成した「中学生・高校生のための放射線副読本」²⁾にも新たに引き上げられるようになったため、中学生からの興味も高い課題の一つとなった。Csの放射能汚染の除去実験を行う場合、¹³⁷Cs由来の662 keVの γ 線を計測することによりCsを定量分析する手法が一般的である。しかしこの手法は、高額のゲルマニウム半導体検出器等を教育現場に導入する必要があることと、機器の取扱いやデータ解析方法が中学校、高校の生徒にとって難しいことから、中学校の教育現場に導入することは極めて難しい。他の分析方法として、エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウムEDTA \cdot 2Na(以下EDTA)を用いたキレート滴定を行いMg²⁺を定量することで、間接的にCs⁺を定量分析する方法(詳細は後述)がある。しかし現行の中学校理科学習指導要領では、化学反応における定量的な概念の取り扱いはあるものの、定量分析は取り扱われていない。それだけでなく、中学生の生徒にとって滴定で使用するビュレットやホールピペット等の取扱いが難しいこと、器具を用意できないことなどの理由で教材化しにくく、中学校理

科教育現場において、セシウムの定量分析法を導入するためには課題が多いのが現状である。

そこで、高額な放射線測定機器やビュレット、ホールピペット等を使わずに、ある程度の精度を維持した、中学校教育現場に導入可能なセシウム定量分析方法を検討した。

2. 教材の紹介

2-1 一般的なセシウム定量分析方法

本研究で提案するセシウムの簡易定量分析方法は、前述のEDTAを用いたキレート滴定によりMg²⁺を定量することで、間接的にCs⁺を定量分析する一般的なセシウム定量方法を参考にしているため、初めに一般的なセシウム定量分析の方法³⁾を紹介する。Cs⁺は直接EDTAでキレート滴定することが難しいため、Cs⁺がヘキサシアノ鉄(II)イオン[Fe(CN)₆]⁴⁻、Mg²⁺との間で錯塩CsMg₆[Fe(CN)₆]₇の白色沈殿を生じることを利用する。Cs⁺水溶液に一定過剰量の[Fe(CN)₆]⁴⁻、Mg²⁺を加え白色沈殿をつくる。沈殿生成に使われずに水溶液中に残ったMg²⁺をEDTA溶液でキレート滴定することで間接的にCs⁺を定量する。具体的には、はじめに既知のCs⁺濃度となるように塩化セシウムを秤量し、[Fe(CN)₆]⁴⁻、Mg²⁺を含む水溶液で溶解する。これを複数のCs⁺濃度で作製する(これをセシウム標準溶液とする)。³⁾[Fe(CN)₆]⁴⁻、Mg²⁺、Cs⁺によるCsMg₆[Fe(CN)₆]₇の白色沈殿を生じたのち、その溶液をホールピペットで正確に計量し、EDTA溶液をビュレットから滴下して沈殿生成に使われずに余ったMg²⁺

をキレート滴定する。得られた結果から、セシウム標準溶液の濃度に対する EDTA 滴下量の関係を示す検量線を作成する。未知試料に対しても同様の手順でキレート滴定を行い、EDTA 溶液の滴下量から検量線をもとに未知試料の Cs^+ 濃度を決定する。

2-2 実験の簡易化

本研究では、EDTA 溶液を滴下するビュレットの代わりに、50 mL 容量の点眼瓶 (図1) を用いた。点眼瓶はビュレットと異なり操作が単純で使用方法を説明することなく生徒が容易に使いこなすことができる。また1個当たり60円と安く手軽に準備できる。しかし点眼瓶はビュレットと異なり体積を測定するための目盛がないため、EDTA 滴下量を測定できない。そこで、電子天秤による質量測定を用いた。EDTA 溶液を点眼瓶に入れた状態で初めの質量を測定しておき、ここから定量後の質量を差し引くことで、加えた EDTA 溶液の質量が分かる。EDTA 溶液 1 g を近似的に 1 mL とみなし、EDTA 溶液の質量から体積を決定する。質量を計量する電子天秤は、中学校でも利用されている最小単位 0.1 g の電子天秤を採用した。他に、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 Mg^{2+} を含む溶液や、 Cs^+ 溶液を正確にとるホールピペットの代わりに、メスシリンダーを用いた。メスシリンダーはホールピペットと異なり操作が容易で中学校教育現場でも用いられる実験器具であるため、生徒が容易に使いこなすことができる。しかしながらホールピペットよりも計量誤差が大きい (メスシリンダーの体積許容差は約 $\pm 0.5 \text{ cm}^3$ 程度 (100 mL 用)、ホールピペットの体積許容差は $\pm 0.02 \text{ cm}^3$ (1-25 mL 用)) ことから、滴定値の誤差が一般的な Cs^+ 定量分析法よりも大きくなる可能性に留意する必要がある。他にも、滴下した溶液の体積を計量する際は、点眼瓶から滴下する溶液 1 滴当たりの体積を予め算出しておき、滴定に用いた溶液の滴数から体積を算出することも可能だが、点眼瓶を扱う実験者の力の入れ方で 1 滴当たりの体積が



図1 本研究の実験で用いた点眼瓶

大きく変わってしまうため、電子天秤を用いる手法に比べ、非常に大きな誤差が出たことも記載しておく。

3. 実験と結果

3-1 試薬の調製

3-1 (a) セシウム標準溶液の調製

Cs^+ の濃度が 100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、400 mg/L となるように塩化セシウム CsCl を 63.34 mg、126.7 mg、190.0 mg、253.3 mg 秤量し、500 mL 容量のメスフラスコに各々入れ、水を加えて全量を 500 mL とした。これとは別に、 MgSO_4 を 0.740 g と、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を 0.844 g とを 1 L メスフラスコに入れ、水を加えて全量を 1 L とした。この MgSO_4 と $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の混合水溶液 50 mL と、塩化セシウム水溶液 50 mL をメスシリンダーで計量し、混合して全量を 100 mL とした。数分後、 $\text{CsMg}_8[\text{Fe}(\text{CN})_6]_7$ の白色沈殿を生じた。この溶液をセシウム標準溶液とした。この混合後のセシウム標準溶液に含まれる最終的な Cs^+ 濃度は、50 mg/L、100 mg/L、150 mg/L、200 mg/L となる。錯塩 $\text{CsMg}_8[\text{Fe}(\text{CN})_6]_7$ の形成反応には時間がかかる。錯塩の形成が完了する前に、言い換えると、未反応の Mg^{2+} があるうちにキレート滴定を行うと、EDTA の滴下量の変動してしまい実験誤差となるので、確実に $\text{CsMg}_8[\text{Fe}(\text{CN})_6]_7$ の錯塩を形成したのちに滴定操作に移るよう注意する必要がある。

3-1 (b) EDTA 溶液の調製

市販の 0.1 mol/L エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム(0.1 mol/L EDTA・2Na、株式会社 同仁化学研究所)を 10 倍希釈し、0.01 mol/L EDTA 溶液を得た。EDTA 溶液の濃度は、定量分析の試料に含まれるセシウムの濃度によってその都度調整する必要がある。

3-1 (c) 標準溶液のセシウム定量分析と検量線の作成

3-1 (b)で調製した EDTA 溶液を 50 mL 容量の点眼瓶に入れ、電子天秤で質量を測定した。3-1 (a)で作製したセシウム標準溶液 100 mL に、NH₃-NH₄Cl 緩衝液 (pH = 10)を約 2 mL 投入後、EBT 指示薬を加えてよく振り混ぜた。この溶液に EDTA 溶液を滴下していき、溶液の色が赤紫色から青色になったところを終点として滴定した。滴定後の点眼瓶の質量を測定し、滴定前の点眼瓶の質量との差から、滴下した EDTA 溶液の体積を算出した。以上の操作を合計 3 回繰り返し、大きな差が無いことを確認してその平均値をとった。表 1 に本研究で提案する簡易定量分析法の結果と通常定量分析法で得られた EDTA 滴下量、その平均値及び標準偏差をまとめた。得られた結果から、セシウム標準溶液のセ

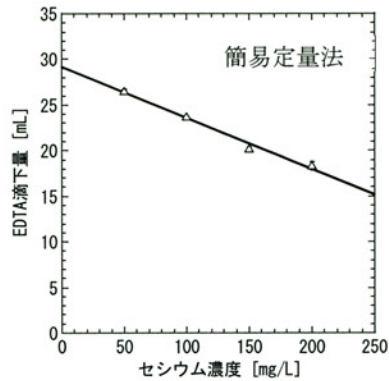


図 2 Cs+濃度-0.1 mol/L EDTA 滴下量の検量線(簡易滴定法)

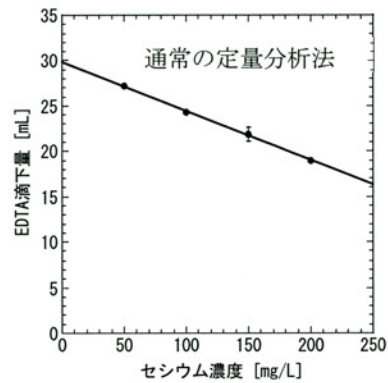


図 3 Cs+濃度-0.1 mol/L EDTA 滴下量の検量線(通常の定量分析法)

表 1 滴定結果のまとめ⁴⁾

セシウム標準溶液の濃度	EDTA滴下量 [mL]					
	簡易定量分析法	平均	標準偏差	通常の定量分析法	平均	標準偏差
50mg/L	1回目	26.4		27.29		
	2回目	26.3	26.5	27.26	27.19	0.196
	3回目	26.8		27.01		
100mg/L	1回目	23.8		24.31		
	2回目	23.7	23.7	24.08	24.33	0.0246
	3回目	23.7		24.61		
150mg/L	1回目	20.1		22.90		
	2回目	20.0	20.2	20.92	21.89	0.241
	3回目	20.6		21.85		
200mg/L	1回目	18.9		19.01		
	2回目	18.1	18.3	18.99	18.99	0.422
	3回目	18.0		18.98		

シウム濃度に対する EDTA 滴下量をプロットして検量線を得た(図2)。滴定の正確性を確認するために、2-1に前述した一般的なセシウム定量分析法を用いて同様の実験を行い、検量線を作成して正確性を比較した(図3)。

4. 考察

表1より、本研究で提案した EDTA 滴下量のばらつきは、どの濃度のセシウム標準溶液についても1~3回目を通じて平均値に対し ± 0.6 mL以内に収まっている。通常の定量分析法の結果は、セシウム濃度150 mg/Lの時を除けば、滴下量のばらつきは ± 0.3 mL以内に収まっている⁴⁾ため、滴定の正確性は通常の定量分析法の方が高いことがうかがえる。しかし、平均値に対して ± 0.6 mL以内のばらつきは、メスシリンダーの計量誤差(± 0.5 mL)とほとんど同程度で、点眼瓶の質量差から滴下量を算出する手法に大きな誤差はないと考えられる。また、各手法の実験結果から計算した標準偏差についても、簡易定量法は通常の定量法と遜色のない値が得られた。図2、3について、得られた検量線の式は簡易定量法で、 $y = 29.8x - 0.0540$ 、一般的な定量分析法で $y = 29.20x - 0.05598$ となった。式の傾き、切片の値ともに遜色のない値が得られた。以上のことから中学校の教育現場で実践することを仮定すれば、簡易定量法でも十分に精度の良いセシウム定量が行えると考える。

5. 実践例「中学生を対象とした塩化セシウム水溶液中のセシウムイオンの吸着除去実験」

本研究で提案する簡易定量法を用いて、国立研究開発法人科学技術振興機構の受託事業である、金沢大学ジュニアドクター育成塾の受講生の中学生を対象として実践を行った。塩化セシウム水溶液を作製し、この試料を対象として、中学生が独自に提案した様々なセシウム吸着剤をつかい、セシウムの吸着除去実験を行った。試した吸着剤は、麦茶の茶葉、笹の葉、コーヒー豆、吸水性ポリマー、炭、の計5種である。吸着除去実験前後のセシウム濃度を、本研究で提案する上述の簡易定量法を用いて測定し、吸着剤の評価を行った。吸着除去実験は2回行い、値に大きな差が無いことを予め確認した。表2に得られた実験結果をまとめた。いずれの吸着剤も、除去実験前に比べると除去後のセシウム濃度が減少している傾向が確認された。また5種の吸着剤の中で、参考文献⁵⁾より、最も吸着材としての性能が高いと予想された、多孔質構造をもつ炭の結果について、5種の吸着材の中で最も優れた吸着除去効果を示した。この傾向は1,2回の実験どちらにも共通して見られた。この結果は、本研究で提案する簡易定量法が一定の正確性をもつことを示している。従って、本研究で提案する簡易定量法は、中学生を対象としたセシウムイオンの吸着除去実験の評価実験に適用可能であると考えられる。しかし、実践した対象生徒の人数が1名と非常に少ないため、今後さらに実践を行う必要がある。

6. まとめ

本研究では、高額な放射線測定器や、ビュレット、ホールピペット、を使用しない中学生でも実験可能な簡易的なキレート滴定法を利用して

表2 セシウム吸着除去実験結果のまとめ

実験回数	セシウム濃度 [mg/L]					
	除去前	麦茶の茶葉	笹の葉	コーヒー豆	吸水性ポリマー	炭
1回目	221.3	214.9	171.3	161.3	148.5	138.4
2回目	221.3	214.5	170.6	160.0	145.6	140.6

セシウム濃度を簡易的に定量する方法を提案した。また実践として、中学生を対象としてセシウム吸着除去剤の除去能の評価に本定量法を適用したところ、セシウム除去剤の除去能の評価に使用できる可能性が示された。具体的には、簡易定量法では点眼瓶の質量差を天秤で計量して EDTA 溶液の滴下量とみなすことで、ビュレットを使用せず簡易的に EDTA 滴下量を算出することができる。また、様々なセシウム濃度で調製した、濃度既知のセシウム溶液を本定量法で滴定し、EDTA 溶液の滴下量との関係を調べて検量線を作成することで、物質量の概念を必要とせずに EDTA の滴下量からセシウム濃度を計算することが可能となる。また、作成した検量線データは、通常のビュレットやホールピペットを用いるセシウム定量方法と遜色のないものが得られた。本手法を用いて、国立研究開発法人科学技術振興機構の受託事業である、金沢大学ジュニアドクター育成塾の受講生がセシウムの吸着除去剤の除去能を評価したところ、除去能が高いとされる炭を除去剤に用いたときに最もセシウム濃度が減少した。このことから、本研究で提案する簡易定量法は、セシウム吸着除去剤の除去能を評価しうる程度の比較的高い精度でセシウムの定量が可能であることが分かった。

福島原発の事故後、国民の放射線やセシウムの除染に対する興味関心が高まっている。また学習指導要領(中学校理科)に、約 30 年ぶりに放射線に関する内容が導入されたことから、今後ますます放射線教育を支える多種多様な実験教材やその実施例が求められるだろう。本研究はその 1 つの例を示したと言える。

7. 謝辞

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構の受託事業である、金沢大学ジュニアドクター育成塾の支援を受けて行われました。また、セシウム定量分析の実践は、金沢大学ジュニアドクター育成塾の受講生、宮田結翔さんが行いました。ご支援をいただいた金沢大学ジュニア

ドクター育成塾に関する諸先生方、受講生の宮田結翔さんに深く感謝いたします。

参考

- 1) 文部科学省 (2018) 「中学校学習指導要領(平成 29 年 3 月告示)」
- 2) 文部科学省 (2018) 「中学生・高校生のための放射線副読本」
- 3) K. Boguslawska and A. Cygan [´]ski, *Fresenius Z Anal Chem (Fresenius' Zeitschrift fuer Analytische Chemie)* "Komplexometrische Caesiumbestimmung als Caesium-Magnesium-Hexacyanoferrat(II)." , 273, 4 (1975)
- 4) 通常の定量分析法の結果の中で、セシウム濃度 150 mg/L の滴定量のばらつきが 1 mL と大きいのは、終点を見極めるために用いる EBT 指示薬の反応に時間がかかることに起因することが原因の一つとして考えられる。
- 5) 小林 真 (2011) 「木炭・竹炭を用いた土壤中からの放射性セシウムの除去の可能性」『大気環境学会誌』46 巻 4 号, 21