

放射性ジルコニウム分析法

昭和 5 1 年

文 部 科 学 省

放射線審議会測定部会の委員及び専門委員

委員(部会長)	斎藤	藤田	信長	房生	東京大学理学部
	伊沢	正実			東京教育大学理学部
	井上	弥次郎			放射線医学総合研究所
	川城		巖		電子技術総合研究所
	浜田	達二			国立衛生試験所
	浜田	政彦			理化学研究所
					国立がんセンター

専門委員	阿部	史朗			放射線医学総合研究所
	石川	友清			日本原子力研究所
	浦久保	五郎			国立衛生試験所
	岡野	眞治			理化学研究所
	笠井		篤		日本原子力研究所
	葛城	幸雄			気象研究所
	小林	宏信			農業技術研究所
	塩崎		愈		海上保安庁水路部
	団野	皓文			鹿児島大学農学部
	敦賀	花人			東海区水産研究所
	山県		登		国立公衆衛生院

本分析法の作成にあたっては、上記委員のほか下記の方々の協力を得た。

岩島		清		国立公衆衛生院
亀谷	勝	昭		国立衛生試験所
河村	正	一		放射線医学総合研究所
小柳		卓		放射線医学総合研究所
壇原		宏		畜産試験場
長沢	規矩	夫		動力炉・核燃料開発事業団
長屋		裕		放射線医学総合研究所
西村	耕	一		財団法人 日本分析センター
吉田	勝	彦		東海区水産研究所

(敬称略・五十音順)

目

次

第1章 序 論	1
第2章 海 水	2
2.1 試料採取法	2
2.2 試薬および装置，器具	3
2.3 分析操作	3
2.4 測定試料の調製法	4
2.5 測 定	4
2.6 計 算	5
2.7 分析結果記録例	6
第3章 海産生物	7
3.1 試料採取法	7
3.2 分析試料調製法	9
3.3 試薬および装置，器具	10
3.4 分析操作	10
3.5 測 定	11
3.6 計 算	11
3.7 分析結果記録例	12
第4章 海底堆積物	13
4.1 試料採取法	13
4.2 分析試料調製法	14
4.3 試薬および装置，器具	14
4.4 分析操作	15
4.5 測 定	16
4.6 計 算	16
4.7 分析結果記録例	17
付録1. 必要な試薬	18
付録2. 主な海産生物の灰分(%)	19
付録3. 放射性核種減衰表	20

第 1 章 序 論

本マニュアルは、原子力施設から排出される放射性核種のうち核分裂生成物の代表的な核種である放射性ジルコニウムの分析測定法について定めたものであるが、原子力施設から排出される放射性ジルコニウムは主として排水と一緒に海域に排出されるため、本マニュアルでは海水、海産生物および海底堆積物の環境試料を対象にした。また、放射性ジルコニウムと挙動を共にする放射性ニオブが存在するが、本マニュアルではジルコニウム-95 + ニオブ-95 を測定することとした。

ジルコニウム-95 の分析測定は、NaI (Tl) シンチレーション検出器、最近では Ge (Li) 半導体検出器による機器分析が行われているが、本マニュアルは低レベルのジルコニウム-95 を簡便かつ迅速に定量するためのランタンによる共沈濃縮と低バックグラウンド GM 計数装置による放射化学分析を採用している。

なお、本マニュアルにより検出できるレベルは分析供試量、測定時間などによって決まるが、例えば海水 1 リットル、海産生物（生試料）100～200 グラムおよび海底堆積物（乾燥試料）1 グラムを使用し、30～60 分間低バックグラウンド GM 計数装置を使用し測定した場合、それぞれ 1 pCi/l 、 10 pCi/kg 生および 1000 pCi/kg 乾土である。

第 2 章 海 水

本法は海水中のジルコニウム-95 + ニオブ-95 を定量する方法である。海水にジルコニウムおよびランタンの担体を加え，ジルコニウムおよびニオブを水酸化ランタンと共沈させたのち，TBP-トルエン溶液（5 v/v%）で抽出を行ない分離する。分離したジルコニウム-95 + ニオブ-95 をマウントし β 測定を行なう。この方法により2 π ガスフロー低バックグラウンドGM計数装置（計数効率50%，バックグラウンド計数率1.6 cpm）を使用し1時間測定を行なった場合1 pCi のジルコニウム-95 + ニオブ-95 を $\pm 20\%$ の誤差で測定できる。この方法の化学的収率は97%以上であるから，収率に対する補正の必要はない。この方法の所要時間はマウント終了まで約3時間である。

2.1 試料採取法

採取用具

(1)捲上機 (2)ワイヤー（直径3 mm以上）, (3)ワイヤーゲージ (4)採水器（プラスチック） (5)傾角度盤 (6)ポリエチレンビン (7)ポリエチレンバケツ (8)ナイロンロープ（直径1 cm以上）

2.1.1 表面水の採取

ポリエチレンバケツまたは布バケツで，表面水をポリエチレンビン（20 l）にくみとる。ビン，バケツ，漏斗などはあらかじめ塩酸または純水で洗浄したものを用いる。また，使用時に試料水で2～3回洗浄する。採水は船がとまる寸前に船の前部にておこなうのが望ましい（ゆき足のついている状態）。船が完全に止まると船からのビルジなどが混入することがある。採水後直ちに海水1 lにつき10 mlの割合で塩酸を加える。ポリエチレンビンに試料番号，採水年月日，時刻，位置，水温などを記録する。

2.1.2 表面以深の水の採取

表面以深の水の採取には通常，採水器を用いる。ワイヤーの先端に採水器をとりつけ，所定の深度まで降ろす。この際ワイヤーのくり出し速度は毎秒1 m位にする。くり出したワイヤーの長さをワイヤーゲージから読み取る。ワイヤーの角度を傾角度板ではかる。傾角補正図からワイヤーの補正長を求め，さらにその長さだけワイヤーをくり出し巻上機を止めメッセンジャーを入れる。メッセンジャーの落下速度は毎分約250 mであるので所定のワイヤーの長さを落下するのに十分な時間を待ったのち巻上げを始める。メッセンジャーの採水器への到達はワイヤーを伝わってくる採水器の作動時の衝撃によっても判る。船上に回収された採水器から，海水をポリエチレンビンにとり，表面水の場合と同様，塩酸を加える。ポリエチレンビンに試料番号，採水年月日，時刻，位置，水温，ワイヤーの長さおよび傾角などを記録する。

2.2 試薬および装置，器具

担体溶液	ジルコニウム溶液 ($5\mu\text{g Zr}^{4+}/\text{ml}$) ランタン 溶液 ($10\text{mgLa}^{3+}/\text{ml}$) 鉄溶液 ($1\text{mgFe}^{3+}/\text{ml}$)
酸	塩酸， 塩酸 (5 + 1)， (1 + 2 3)
アルカリ	アンモニア水，アンモニア水 (1 + 1)， (1 + 7 4)
塩 類	塩酸ヒドロキシルアミン
そ の 他	TBP-トルエン溶液 ($5\text{ v/v}\%$) エチルアルコール ($99.5\text{ v/v}\%$)
装 置	2 π ガスフロー低バックグランドGM計数装置，遠心分離器
器 具 類	ビーカー，分液漏斗，分離型フィルター，遠心分離管等

2.3 分析操作

- (1) 2.1に従って採取した海水1 l をビーカーにはかりとり，ランタン溶液 ($10\text{mgLa}^{3+}/\text{ml}$) 10 mlおよびジルコニウム溶液 ($5\mu\text{g Zr}^{4+}/\text{ml}$) 1 mlを加える。
- (2) アンモニア水 25 mlを加え加熱して水酸化ランタンを沈殿させ放冷後，遠心分離して上澄み液を捨てる。遠心分離管中の沈殿にアンモニア水 (1 + 7 4) 300 mlを加えかき混ぜ，再び遠心分離した後，上澄み液は捨てる。
- (3) 沈殿を温塩酸 (5 + 1) 20 ~ 25 mlに溶解し，水を加えて，200 mlに希釈したのち，アンモニア水 (1 + 1) の小過剰¹⁾を加え，加熱して水酸化ランタンを沈殿させ放冷後，遠心分離して上澄み液を捨てる。沈殿中にアンモニア水 (1 + 7 4) 100 mlを加え，かき混ぜ再び遠心分離した後，上澄み液は捨てる。
- (4) 沈殿を温塩酸 (5 + 1) 20 ~ 25 mlに溶解し少量 (~100 mg) の塩酸ヒドロキシルアミンを溶かし100 mlの分液漏斗に移し，TBP-トルエン溶液 ($5\text{ v/v}\%$) 20 mlを加え3分間振りまぜジルコニウム-95 + ニオブ-95を抽出する。水層 (下層) は分離して捨てる。
- (5) 有機層を塩酸 (5 + 1) 20 mlで洗浄し水層は分離して捨てる。
- (6) 有機層に塩酸 (1 + 2 3) 20 mlを加え3分間振りまぜジルコニウム-95 + ニオブ-95を水層に逆抽出する。水層をビーカーにとる。有機層は捨てる。水層は次の2.4，測定試料の調製にしたがって，ジルコニウム-95 + ニオブ-95をマウントする。

1) リトマス試験紙の青変，あるいはアンモニア臭で知ることができる。

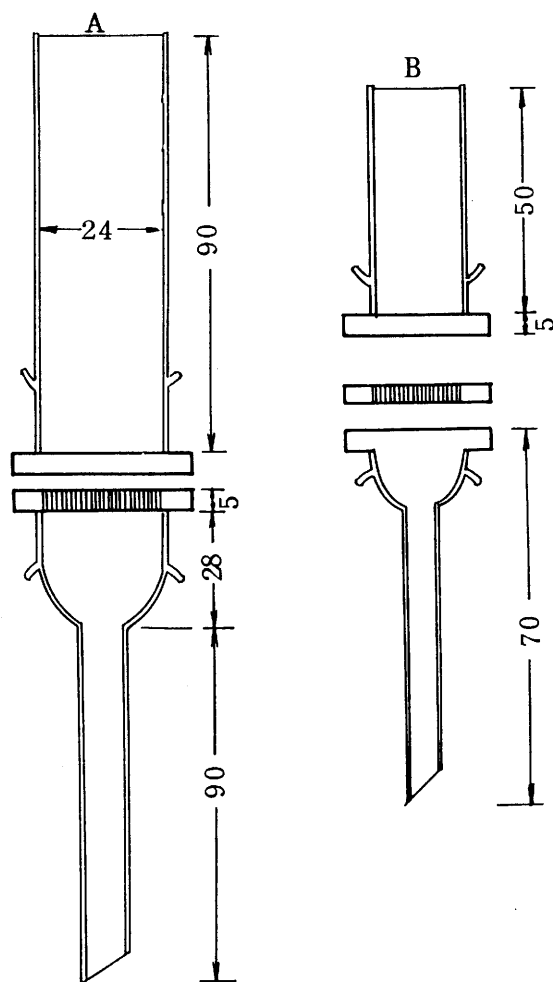
2.4 測定試料の調製法

- (1) ジルコニウム-95 + ニオブ-95 を含む水層に鉄溶液 ($1 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{ml}$) 2 ml を加えたのち、アンモニア水 (1 + 1) 3 ml を加え加熱して水酸化第二鉄の沈殿を生成させる。
- (2) 沈殿は分離型フィルター (第 2.1 図) を用いてろ紙 (J I S 5 種 C) でろ過する。沈殿を最初にアンモニア水 (1 + 23), 次にエチルアルコールで洗浄する。ろ液および洗液は捨てる。
- (3) ろ紙上の沈殿をろ紙と共に試料皿にはりつけて赤外ランプで乾燥する。

2.5 測定

2.4 (3) で得た測定試料を原則として 2π ガスフロー低バックグラウンド GM 計数装置を使用してジルコニウム-95 + ニオブ-95 の β 線を以下の順序にしたがって測定する。

- (1) 使用機器の型式, 名称, 試料の形などを記録する。
- (2) 適当なチェック用線源 (Ra D+E+F など) を用いて, 計数装置の動作が正常か否かを確認する。
- (3) バックグラウンド計数を 30 分 ~ 60 分間測定する。
- (4) 試料を 30 分 ~ 60 分間測定する。
- (5) 一連の測定の最後にふたたびバックグラウンド計数を測定し, 最初の値との平均値を採用する。
- (6) 試料の計数率からバックグラウンド計数率を差引き, 真の計数率 (cpm) および標準偏差を求める。



第 2.1 図 分離型フィルター

(単位: mm)

2.6 計 算

海水中のジルコニウム-95 + ニオブ-95 の濃度 (pCi/l) を次式にしたがって計算する。

$$a = \frac{\left[\left(\frac{N_s}{T_s} - \frac{N_b}{T_b} \right) \pm \left(\frac{N_s}{T_s^2} + \frac{N_b}{T_b^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \times 100}{2.22 \times E \times V \times K}$$

ここで a : 海水中のジルコニウム-95 + ニオブ-95 濃度 (pCi/l)

Ns: 試料の全計数値

Ts: 試料の測定時間 (分)

Nb: バックグラウンド計数値

Tb: バックグラウンドの測定時間 (分)

E : ジルコニウム-95 + ニオブ-95 の計数効率 (%)

V : 供試量 (l)

K : 減衰補正係数²⁾

2.6.1. 計数効率 (E%) の求め方

ジルコニウム-95 + ニオブ-95 標準溶液³⁾の一定量 (約1000 dpm)⁴⁾ ランタン溶液 (10 mg La³⁺/ml) 10ml およびジルコニウム溶液 (5 µg Zr⁴⁺/ml) 1ml をビーカーにとり, 水を加えて200ml に希釈したのち, アンモニア水 (1+1) の小過剰⁵⁾を加え加熱して水酸化ランタンを沈殿させ放冷後, 遠心分離して上澄み液を捨てる。沈殿の中にアンモニア水 (1+74) 100ml を加えて, かきまぜ再び遠心分離した後, 上澄み液は捨てる。以下2.3 分析操作(4), (5), (6), 2.4 測定試料の調製(1), (2), (3)にしたがって測定試料を調製し, 測定を行い, 標準線源の計数率 (cpm) を求め計数効率 (E%) を計算する。

この実験は数個について行ない平均値を採用する。

2) ジルコニウム-95 の半減期は65日であるから減衰に対する補正をする必要がある。減衰補正係数(K)は, 放射性核種減衰表 (付録3) から求めてもよい。

3) 工業技術院電子技術総合研究所において検定されたものが日本アイソトープ協会 (東京都文京区本駒込2-28-45) を通じて頒布されている。

4) 標準溶液が濃い場合には, 使用直前に塩酸 (1+3) で約1000 dpm に希釈して用いる。

5) 1) を参照

2.7 分析結果記録例

第2.1表に記録例を示す。

第2.1表 海水中の放射性ジルコニウム+ニオブ分析結果記録例

計 数 装 置	
計 数 効 率	
バックグラウンド 計 数 率	

担 当 者

試 料 番 号	採 取 年月日	採取量 (l)	採 取 地 点	採 取 深度(l)	測 定 年 月 日	供試量 (l)	採取時における $^{95}\text{Zr}+^{95}\text{Nb}$ (pCi/l)	備 考

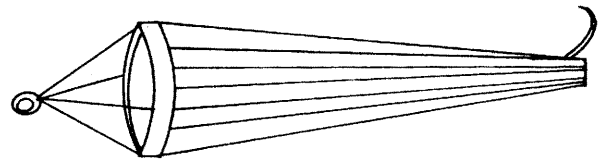
第 3 章 海 産 生 物

海産生物（灰化試料）を塩酸（5 + 1）に溶解し，MIBK, TBP-トルエン溶液（5 v/v %）で順次抽出を行い分離したジルコニウム-95 + ニオブ-95 をマウントし β 測定を行う。この方法により 2π ガスフロー低バックグラウンドGM計数装置（計数効率50%，バックグラウンド計数率1.6 cpm）を使用し1時間測定を行った場合1pCiのジルコニウム-95 + ニオブ-95 を $\pm 20\%$ の誤差で測定できる。この方法の化学的収率は，95%以上であるから，収率に対する補正の必要はない。しかし大量のウランあるいは放射性アンチモンがあればプラスの誤差を与えるおそれがある。この方法の所要時間は，マウント終了まで約6時間である。

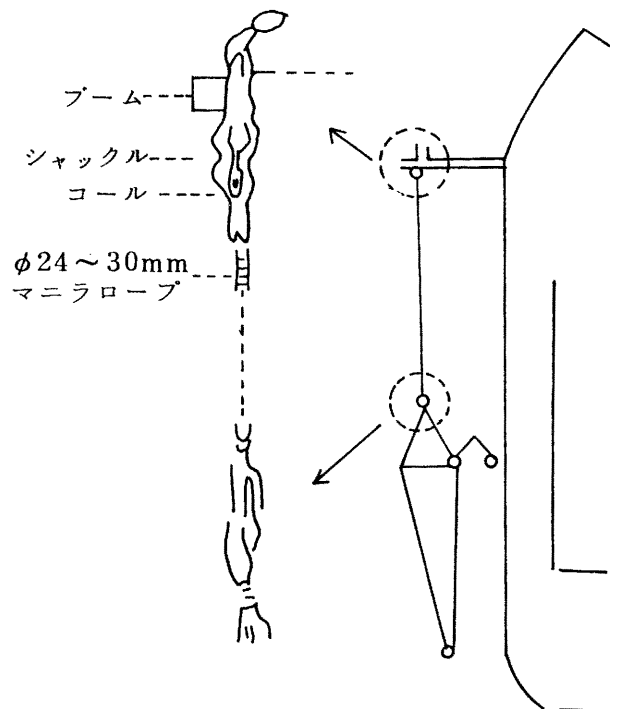
3.1 試料採取法^{1), 2)}

3.1.1. ブランクトン

試料採取には口径1.3 m，網の測長4.5 m網地パイレン120メッシュの大型ブランクトンネットを用いる。このネットの基本的構造は，第3.1図のとおりである。このネットを原則としては船側で曳網するが，採集の能率化をはかるために船尾曳網を併用することもある。曳網は船首部側方に1.5～2 mのブームを張り出し，その先端から第3.2図のように24～30 mmの太さのクレモナローブなどを用いて船側の網のとり入れに便利な位置に網口をセットし，網口が全部海面下に沈むように船速を調整して行なう。場合によっては網口のリングに1.5 kg程度の重



第3.1図 マルチネットFP型構造図



第3.2図 マルチネット水平曳網の方法

錘を取り付ける。船速はできるだけ一定（1.0～1.5ノット）とする。クラゲなどの大型プランクトン及びゴミなどの漂流物が多い場合には網口に漁網で作った“クラゲよけ”をはってそれらの混

1) 海での生物試料採取は，地元漁業組合の諒解をとるなどして十分注意して行なう。

2) 採取量については付録2の海産生物灰分%を参照してきめるが，およそ1kg程度必要である。

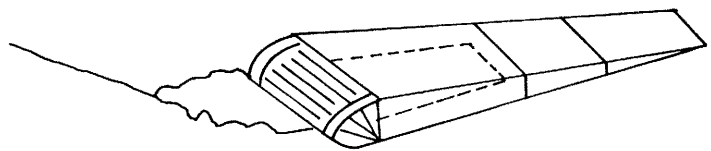
入を避ける。このネットは大型であるうえに網目が細かいので、プランクトンの網地への付着状況によっては揚網に非常な労力を要する。したがって曳網時間の調節には特に留意しなければならないが、通常は20分くらいが限度である。プランクトンは網の内側一面に付着するので、海水ポンプを使って外側から洗いながらプランクトンを網尻に集める。あらかじめ水を入れたバケツの中にネットの尾部のヒモをほどいて試料を破損しないように洗い出し、クラゲやゴミを除き、こし網などを用いて保存ビンに移す。水切りをしたプランクトンにそれと等重量のエチルアルコールを加えて密栓、振とうして保存する。一回の曳網で採集される量は、時期および場所によって著しく異なるから曳網をくり返して必要量を集める。プランクトンの灰分量は、湿重量の1~5%程度であるが10%前後に達することもある。採取地点番号、採取位置（緯度、経度）、試料番号、採取年月日・時刻、船名、採取者氏名、水深、水温その他の観測事項、採取方法（器具の種類、曳網方法など）および採取量を記録する。

3.1.2 底生生物（ベントス）

浅海では潜水などで採取するが、それができない場合には、ビームトロール（第3.3図）または小型底曳網などを用いる。それらの大きさや網目の大きさなどは船の大きさ、装備、対照生物の大きさ、分布密度及び海底などに応じて選定する。

船からワイヤーまたはロープを、採集器具が海底をかく程度の長さ（水深の3倍程度）に延ばして曳網する。

曳網時間は海底地形および底質などを考慮して着底後20~30分程度とし、これをくりかえして必要量を集める。ビームトロールの基本的構造



3.3図 ビームトロール

は一对の半円形のそりの前後を木製または鉄パイプなどの二本の棒（ビーム）で支え、クレモナ、ナイロン、サランなどの網地を袋状にして取り付けただけのものである。網口巾は船の大きさ、ワイヤーの強さなどによって決まるが、通常1~6mである。網口高さは網口巾の $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ 、網目は通常3~10cm程度である。大型のものでは曳航時の網なりを正しく保つために前部から後方に向けて2~3段に網目を大から小に変えてある。この外各種のドレッジおよびクラブも用いることができるが、これらの器具では退避移動力が強い動物および大型の生物はほとんど採取できない。採取試料は凍結して保存するのが望ましいが、プランクトン試料に準じてアルコールを用いて保存する場合もある。

甲殻類，貝類，肉質部の灰分類は湿重量の2～3％程度であるが，シャコ，小エビ類などを殻ごと灰化した場合の灰分量は4～5％程度である。その他ナマコ類の灰分量は5％前後，ヒトデ，ウニ及び海綿類では10％から20％を超えるものもある。

3.1.3 遊泳生物（ネクトン）

対象生物種及び漁場の条件に応じて適当な漁具を用いる。採取試料は底生生物に準じて保存する。

魚類，イカ類，肉質部の灰分量は湿重量の2％前後であるが，魚体を丸ごと灰化した場合の灰分量は3～5％とみてよい。

3.1.4 附着生物（イガイ，フジツボ，ホヤなど）

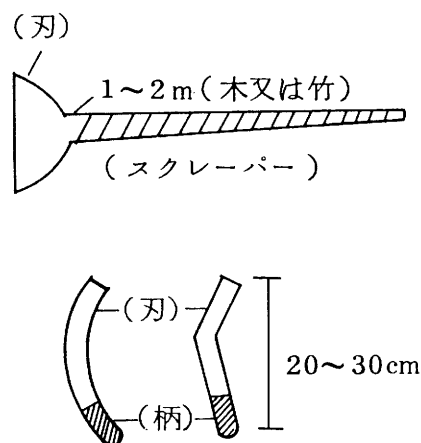
採取にはスクレイパー，磯タガネなど（3.4図）のかきとり用具と，たも，かごなどを準備しこれらの容器で受けながらかき落す。この時死殻が混入しないように注意する。肉質部はプランクトンに準じ，殻は淡水で洗い乾燥して保存する。

イガイ，カキ等の肉質部の灰分含量は湿重量の2～3％程度，フジツボ類，ホヤ類では4％前後とみてよい。

3.1.5 海 藻

有用海藻の場合は地域によって採取時期が定められている場合が多いので，地域の漁協などに採取を依頼して購入する。水面下に生えている未利用海藻などはクマデあるいは第3.5図のような採取用具を用いるか，水中に入ってむしり取る。海藻類には他の生物が付着している場合があるので，これらを出来るだけ取り除き，淡水で洗い乾燥して保存する。

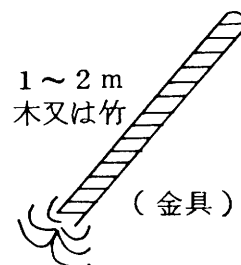
海藻類の灰分含量は種類，時期によって異なるが，湿重量のおよそ1～4％の範囲内にある。



第3.4図 磯タガネおよびアワビおとし

3.2 分析試料調製法

- (1) 生試料は蒸留水で手早く洗い，ろ紙で水を切り，必要ならば細切りしたのち上皿天秤で重さをはかり，110℃で十分乾燥する。
- (2) 乾燥した試料は膨化を考えて，なるべく大型の磁器蒸発ザラに入れ，温度を上げ過ぎぬように注意しながら，可燃性のガスがほとんど出なくなるまでガスバー



第3.5図 海藻の採取用具

ナーで炭化する。

(3) 炭化物は電気炉に移し500℃を越えないように灰化する。

(4) 得られた灰の重量を測定し、乳鉢で粉碎する。

3.3 試薬および装置，器具

担体溶液	ジルコニウム溶液 ($5\mu\text{g Zr}^{4+}/\text{ml}$) ランタン溶液 ($10\text{mg La}^{3+}/\text{ml}$) 鉄溶液 ($1\text{mg Fe}^{3+}/\text{ml}$)
酸	塩 酸 (5 + 1), (11 + 13), (1 + 23) フッ化水素酸 (40%)
アルカリ	アンモニア水 (1 + 1), (1 + 74)
塩 類	塩酸ヒドロキシルアミン
そ の 他	TBP-トルエン溶液 (5 v/v%) エチルアルコール MIBK (メチルイソブチルケトン)
装 置	2πガスフロー低バックグラウンドGM計数装置 遠心分離器，乾燥器，電気炉
器具類	磁器蒸発ザラ，白金ザラ，乳鉢，ビーカー，分液漏斗，分離型フィルター，遠心分離管 等

3.4 分析操作

- (1) 灰化試料1gをビーカーに正確にはかりとり，塩酸(5 + 1)10mlおよびジルコニウム溶液($5\mu\text{g Zr}^{4+}/\text{ml}$)1mlを加え加熱溶解する。
- (2) ケイ酸，炭素などの不溶性残渣があるときは，ろ過または遠心分離し，ろ液または上澄み液を別の200mlのビーカーに移す。残渣を白金ざらに移し，灰化後フッ化水素1ml，塩酸(5 + 1)10mlを加え蒸発乾固する。蒸発残留物を塩酸(5 + 1)1mlに溶解し，再び蒸発乾固する。残留物を塩酸(5 + 1)5mlに溶解し，この溶液を前のろ液または上澄み液に合せる。
- (3) 上記の溶液をビーカーに移し，水100mlを加え希釈した後，ランタン溶液($10\text{mg La}^{3+}/\text{ml}$)6mlを加え，次にアンモニア水(1 + 1)の小過剰³⁾を加えて加熱し，水酸化物の沈殿を生成させる。放冷後，遠心分離して，上澄み液を元のビーカーに移す。

3) リトマス試験紙の青変，あるいはアンモニア臭で知ることができる。

- (4) 上澄み液をかきまぜながらランタン溶液 ($10\text{mgLa}^{3+}/\text{ml}$) 4ml を徐々に加えた後、加熱して水酸化物の沈殿を生成させる。⁴⁾ 放冷後(3)の沈殿の付着した遠心分離管を用いて遠心分離する。上澄み液は捨て、分離管中の沈殿にアンモニア水 ($1+7.4$) $20\sim 30\text{ml}$ を加えてかきまぜ再び遠心分離した後上澄み液は捨てる。
- (5) 沈殿を塩酸 ($11+1.3$) 10ml に溶解しさらに塩酸 ($11+1.3$) 10ml を使って 100ml の分液漏斗に移す。MIBK 20ml を加え1分間振りまぜ静置後、水層(下層)を他のビーカーに移しMIBK層は捨てる。
- (6) (5)の水層を元の分液漏斗にもどし、あらたにMIBK 20ml を加え(5)と同様に操作する。
- (7) 水層にアンモニア水 ($1+1$)の小過剰を加え、加熱して水酸化ランタンを沈殿させ遠心分離して上澄み液を捨てる。分離管中の沈殿にアンモニア水 ($1+7.4$) $10\sim 20\text{ml}$ を加えて、かきまぜ再び遠心分離した後上澄み液は捨てる。
- (8) 沈殿を塩酸 ($5+1$) 20ml に溶解し、少量($\sim 100\text{mg}$)の塩酸ヒドロキシルアミンを加え溶かし 100ml の分液漏斗に移し、TBP-トルエン溶液 ($5\text{v}/\text{v}\%$) 20ml を加え3分間振りまぜジルコニウム-95+ニオブ-95を抽出する。水層(下層)は(分離して)捨てる。
- (9) 有機層を塩酸 ($5+1$) 20ml で洗浄し水層は分離して捨てる。
- (10) 有機層を残した分液漏斗に塩酸 ($1+2.3$) 20ml を加え、3分間振りまぜてジルコニウム-95+ニオブ-95を水層に逆抽出する。水層をビーカーに取り、有機層は捨てる。以下2.4 測定試料の調製法にしたがってジルコニウム-95+ニオブ-95をマウントする。

3.5 測定

2.5 測定にしたがう。

3.6 計算

海産生物中のジルコニウム-95+ニオブ-95の濃度 (pCi/g 生)を次式にしたがって計算する。

$$a = \frac{\left[\left(\frac{N_s}{T_s} - \frac{N_b}{T_b} \right) \pm \left(\frac{N_s}{T_s^2} + \frac{N_b}{T_b^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \times 100}{2.22 \times E \times K} \times \frac{1}{W} \times \frac{F}{100}$$

ここで a : 海産生物中のジルコニウム-95+ニオブ-95濃度 (pCi/g 生)

N_s : 試料の全計数値

4) もし沈殿の生成物が不十分の場合には、少量のアンモニア水を加える。

Ts : 試料の測定時間 (分)

Nb : バックグラウンド計数値

Tb : バックグラウンドの測定時間 (分)

E : ジルコニウム-95 + ニオブ-95 の計数効率 (%) ⁵⁾

W : 供試量 (灰分重量 g)

K : 減衰補正係数 ⁶⁾

F : 灰分パーセント

3.7 分析結果記録例

第 3.1 表に記録例を示す。

表 3.1 表 海産生物中の放射性ジルコニウム+ニオブ分析結果記録例

計 数 装 置	
計 数 効 率	
バックグラウンド計数率	

担当者

試 料 番 号	採 取 年月日	試 料 名	採取地点	生 体 中 (灰分 %)	測 定 年 月 日	供 試 量 (灰分量 g)	採取時における ⁹⁵ Zr + ⁹⁵ Nb (pCi / g 生)	備 考

5) 2.6.1 計数効率の求め方にしたがう。

6) ジルコニウム-95 の半減期は、65 日であるから減衰に対する補正をする必要がある。減衰補正係数(k)は放射性核種減衰表 (付録 3) から求めてもよい。

第4章 海 底 堆 積 物

海底堆積物および海砂試料を過酸化水素水で分解し蒸発乾固後，塩酸（5 + 1）に溶解しMIBK TBP=トルエン溶液（5 v/v %）で順次抽出を行ない分離する。分離したジルコニウム-95 + ニオブ-95 をマウントし β 測定を行なう。

この方法により， 2π ガスフロー低バックグラウンドGM計数装置（計数効率50%，バックグラウンド計数率1.6 cpm）を使用し，1時間測定を行なった場合1 pCi のジルコニウム-95 + ニオブ-95 を $\pm 20\%$ の誤差で測定できる。この方法の化学的収率は95%以上であるから収率に対する補正の必要はない。しかし大量のウランあるいは放射性アンチモンがあればプラスの誤差を与えるおそれがある。この方法の所要時間はマウント終了まで約7時間である。

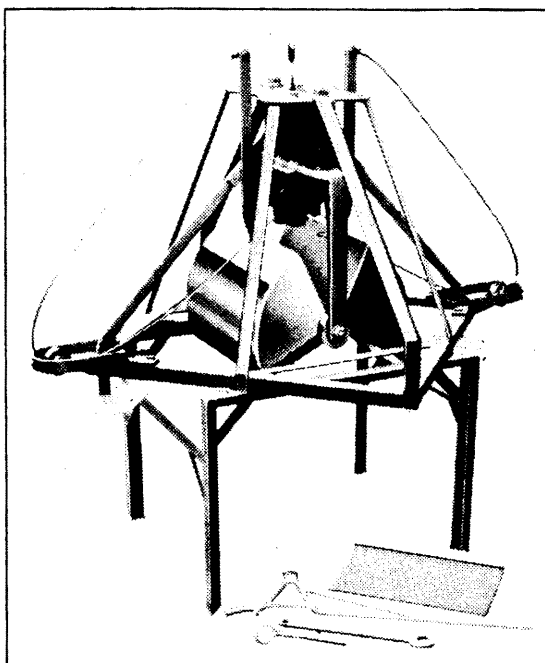
4.1 試料採取法

試料の採取には採取場所の状況に応じて種々のタイプの採泥器が用いられているが，ここではグラブ式およびドレッジ式採泥器を用いる場合について述べる。

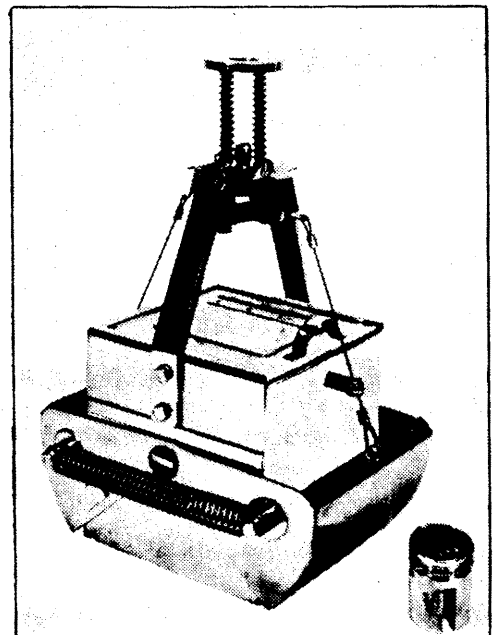
4.1.1 採取用具および使用法

A スミスマッキンタイヤ採泥器（グラブ式）¹⁾

- 1) 第4.1図のような構造をもつ，この他比較的少ない量を採取するときはエクマンバージ型採泥器（第4.2図）などが用いられる。



第4.1図 スミスマッキンタイヤ採泥器



第4.2図 エクマンバージ型採泥器

使用深度：0～約1,000 m

特徴：一定面積の泥が採取でき深さも約10 cmまで自由にえらべる。

レキなどの多い泥には不向きであり，捲き上げ機が必要である。

使用法：採泥器をワイヤーの先端にとりつけ，毎秒約1 mの速さで捲き上げ機からワイヤーをくり出す。着底近くなるとワイヤーを引っぱり着底していないかどうかを確かめながらゆっくりと降ろす。数百m 以上の場合はワイヤーの先端に約10 kgのおもりをつけその先にロープを約20 cmつけその先端に採泥器をとりつける。着底が確かめられると直ちに捲き上げを開始する。採取された海底土は表面から一定の深さまで移殖ゴテなどを用いてとり，フタ付ポリエチレン容器（3～5 l）に入れ，必要ならばエチルアルコールを加えて保存する。試料番号，位置，採取年月日，水深，採取した泥の厚さ泥の種類，特徴，採泥機の種類を記録する。

B カンナ式採泥器（ドレッジ式）

使用深度：0～50 m

特徴：ごく表面の泥を広い面積にわたって採取することができる。面積の計算はできるがあまり正確でない。

使用法：水深の3～5 倍の長さのロープを採泥器にとりつけ採泥器を着底させ，ロープをのばしながら船を移動させる。ロープをのばしきると船をアンカーで固定し，ロープを手で毎秒0.5 m 程度の速さでたぐり寄せる。採泥器を船上に引き上げたのち，取出し口から泥をフタ付ポリエチレン容器（3～5 l）に入れ，必要ならばエチルアルコールを加え保存する。試料番号，位置，採取年月日，水深，採取した泥の厚さ，泥の種類，特徴，採泥器の種類を記録する。

4.2 分析試料調製法

採取された試料は静置して，できるだけ上澄み液をとり除き（アスピレーターあるいはブフナー漏斗を用いて水を除く）重さを秤る。ステンレススチール板またはプラスチック板上に試料をあけ，石礫，貝殻などを除くとともに，できるだけ試料をかき混ぜる。ついで試料を正方形または矩形状に平にして井字形に9 等分し，各区画より一定量を集める。集めた試料は重さを秤り，105℃で乾燥し，放冷後重さを秤る。乾燥試料は鉄製乳鉢または適当な粉碎機（ロールミル，ボールミル）を用いて粉碎し，149 μmのフルイを通し，混合して分析試料として容器に入れ，密閉し保存する。

4.3 試薬および装置，器具

担体溶液 ジルコニウム溶液（5 μg Zr⁴⁺/ml）
 ランタン溶液（10 mg La³⁺/ml）

	鉄溶液 ($1\text{mg Fe}^{3+}/\text{ml}$)
酸	塩酸 (5 + 1) , (1 1 + 1 3) , (1 + 2 3)
アルカリ	アンモニア水 (1 + 1) , (1 + 7 4)
塩 類	塩酸ヒドロキシルアミン
	T B P - トルエン溶液 (5 v / v %)
そ の 他	過酸化水素水 (3 0 %)
	エチルアルコール (9 9.5 v / v %)
	メチルイソブチルケトン (M I B K)
装 置	2 π ガスフロー低バックグラウンド G M 計数装置
	遠心分離器
器 具 類	ビーカー , 分液漏斗 , 分離型フィルター
	遠心分離管 , フルイ (149 μm) 等

4.4 分析操作

- (1) 乾燥細土 (149 μm のフルイを通したもの) 1 g をトールビーカーにはかりとり過酸化水素水 (3 0 %) 2 0 ~ 2 5 ml を少量ずつ激しい反応が終るまで加える。
- (2) 砂ザラ上で加熱し過剰の過酸化水素を追いだしたのち蒸発乾固する。
- (3) 塩酸 (5 + 1) 5 0 ml およびジルコニウム溶液 ($5\text{ }\mu\text{g Zr}^{4+}/\text{ml}$) 1 ml を加え 2 0 分程度加温後 , ガラスフィルター (1 G - 4) を用いて吸引ろ過する。洗浄は塩酸 (5 + 1) 約 3 0 ml を用いて吸引ろ過する。洗浄は塩酸 (5 + 1) 約 3 0 ml を用い , 鉄 (黄色) の着色が認められなくなるまで行なり。残留物は捨てる。
- (4) 水 1 0 0 ml を加えて希釈したのち , ランタン溶液 ($1 0\text{mg La}^{3+}/\text{ml}$) 6 ml を加えアンモニア水 (1 + 1) の小過剰²⁾を加え , 加熱して水酸化物の沈殿を生成させ放冷後遠心分離する。上澄み液は元のビーカーに移す。
- (5) 上澄み液をかきまぜながらランタン溶液 ($1 0\text{mg La}^{3+}/\text{ml}$) 4 ml を徐々に加え , 加熱して水酸化物の沈殿を生成させる。放冷後(4)の沈殿の付着した遠心分離管を用いて遠心分離する。上澄み液は捨て , 分離管中の沈殿にアンモニア水 (1 + 7 4) 2 0 ~ 3 0 ml を加え , かきまぜ再び遠心分離して上澄み液を捨てる。
- (6) 沈殿を塩酸 (1 1 + 1 3) 3 0 ml に溶解し , さらに塩酸 (1 1 + 1 3) 1 0 ml を使って 1 0 0 ml の分液漏斗に移す。M I B K 2 0 ml を加え 1 分間振りまぜ静置後 , 水層 (下層) を他のビーカー

2), 3) リトマス試験紙の青変 , あるいはアンモニア臭で知ることができる。

ーに移しM I B K層は捨てる。

(7) (6)の水層を元の分液漏斗にもどし、あらたにM I B K 2 0mlを加え(6)と同様に操作する。

(8) 水層にアンモニア水(1+1)の小過剰³⁾を加え、加熱して水酸化ランタンを沈殿させ、遠心分離して上澄み液を捨てる。分離管中の沈殿にアンモニア水(1+74)10~20mlを加えかきまぜ、再び遠心分離して捨てる。

(9) 沈殿を塩酸(5+1)20mlに溶解し、少量(~100mg)の塩酸ヒドロキシルアミンを加え、3分間振りまぜジルコニウム-95+ニオブ-95を抽出する。水層(下層)は分離して捨てる。

(10) 有機層を塩酸(5+1)20mlで洗浄し水層は分離して捨てる。

(11) 有機層に塩酸(1+23)20mlを加え3分間振りまぜジルコニウム-95およびニオブ-95を水層に逆抽出する。水層をビーカーにとる。有機層は捨てる。以下2.4測定試料の調製法にしたがってジルコニウム-95+ニオブ-95をマウントする。

4.5 測定

2.5測定にしたがう。

4.6 計算

海底堆積物中のジルコニウム-95+ニオブ-95の濃度(pCi/g)を次式にしたがって計算する。

$$a = \frac{\left[\left(\frac{N_s}{T_s} - \frac{N_b}{T_b} \right) \pm \left(\frac{N_s}{T_s^2} + \frac{N_b}{T_b^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \times 100}{2.22 \times E \times K}$$

ここで a : 海底堆積物中のジルコニウム-95+ニオブ-95濃度(pCi/g)

Ns : 試料の全計数値

Ts : 試料の測定時間(分)

Nb : バックグラウンド計数値

Tb : バックグラウンドの測定時間(分)

E : ジルコニウム-95+ニオブ-95の計数効率(%)⁴⁾

K : 減衰補正係数⁵⁾

4) 2.6計算、計数効率の求め方にしたがう。

5) ジルコニウム-95の半減期は65日であるから減衰に対する補正をする必要がある。減衰補正係数(K)は、放射性核種減衰表(付録3)から求めてもよい。

4.7 分析結果記録例

第 4.1 表に記録例を示す。

第 4.1 表 海底堆積物中の放射性ジルコニウム+ニオブ分析結果記録例

計 数 装 置	
計 数 効 率	
バックグラウンド計数率	

担当者 _____

試 料 番 号	採 取 年月日	採 取 地 点	採 取 深度(m)	測 定 年月日	供 試 量 乾 土 (g)	採取量における $^{95}\text{Zr}+^{95}\text{Nb}$ (pCi/g 乾土)	備 考

付録1 必要な試薬

本マニュアルに記載された方法にしたがって分析をおこなう場合に必要な試薬とその作り方を示す。

本文中の重量ならびに容量の数字は、単に処方割合を示すものである。したがって調製にあたっては、必要量に応じて適当に増倍あるいは減縮する。特に指示しないかぎり、試薬の重量をはかるには上皿天秤で、容量はメスシリンダーで十分である。

なお、各試薬の化学名の次のカッコ内の数字は、その試薬の濃度を示す。

1. 固体試薬

塩酸ヒドロキシルアミン

2. 担体溶液

ジルコニウム溶液 ($5 \mu\text{g Zr}^{4+}/\text{ml}$) : 市販のオキシ塩化ジルコニウム (特級, 8 水塩) 17.7 mg をとり、塩酸 (1 + 3) 30 ml に溶解し 50 ml メスフラスコに移して塩酸 (1 + 3) で定容にする。この溶液 1 ml あたりジルコニウム 0.1 mg を含む。使用直前に 5 ml を 100 ml メスフラスコにとり塩酸 (1 + 3) で定容に希釈する。

ランタン溶液 ($10 \text{mg La}^{3+}/\text{ml}$) : 硝酸ランタン (特級, 6 水塩) 7.8 g をとり硝酸 (1 + 140) に溶解し全容をメスフラスコで 250 ml にする。

鉄溶液 ($1 \text{mg Fe}^{3+}/\text{ml}$) : 硫酸を入れたデシケーター中で乾燥させた結晶塩化第二鉄 (特級, 6 水塩) 1.2 g をとり塩酸 (1 + 11) に溶解し全容をメスフラスコで 250 ml にする。

3. 酸

塩酸 (J I S 特級, 36%, 比重 1.18)

塩酸 (5 + 1) : 塩酸 5 容に水 1 容を加え、よく混合する。

塩酸 (11 + 13) : 塩酸 11 容に水 13 容を加え、よく混合する。

塩酸 (1 + 23) : 塩酸 1 容に水 23 容を加え、よく混合する。

フッ化水素酸 (40%)

4. アルカリ溶液

アンモニア水 : J I S 特級 28% (NH_3) 比重 0.90

アンモニア水 (1 + 1) : アンモニア水 1 容に水 1 容を加え、よく混合する。

アンモニア水 (1 + 74) : アンモニア水 1 容に水 74 容を加え、よく混合する。

5. 溶媒

TBP-トルエン溶液 ($5 \text{ v/v}\%$) : リン酸トリブチル 5 ml をとり、トルエンで希釈して 100 ml にする。使用に際して塩酸 (5 + 1) と振りまぜて飽和させる。

6. その他

エチルアルコール

MIBK (メチルイソブチルケトン) : 使用に際して塩酸 (11 + 13) と振りまぜて飽和させる。

過酸化水素水 : J I S 特級 30%

付録 2 主な海産生物の灰分(%)

品 名	灰 分 (%)	品 名	灰 分 (%)
あ じ (生)	1.2	あ み (生)	2.8
い わ し (〃)	1.2	い か (〃)	1.2
か た く ち い わ し (〃)	2.6	く る ま え び (〃)	1.4
か れ い 類 (〃)	1.2	さ く ら え び (〃)	7.9
し ら う お (〃)	1.3	た こ (〃)	1.6
は ぜ (〃)	1.7	な ま こ (〃)	4.3
ま ぐ ろ (〃)	1.2	あ お さ (風乾)	13.7
あ さ り (〃)	1.2	あ お の り (〃)	6.6
あ わ び (〃)	2.0	こ ん ぶ (〃)	22.0
か き (〃)	1.7	ひ じ き (〃)	34.0
さ ざ え (〃)	1.4	わ か め (〃)	18.4

科学技術庁資源調査会編：日本食品標準成分表（1975）

付録3 放射性物質減衰表

半減期Tなる物質の時間t後における減衰の割合N／Noを示す。

	00	.01	.02	.03	.04	.05	.06	.07	.08	.09
t/T 0.0		0.993	0.986	0.979	0.973	0.966	0.959	0.953	0.946	0.940
0.1	.933	.927	.920	.914	.908	.901	.895	.889	.883	.876
0.2	.871	.865	.859	.853	.847	.841	.835	.829	.824	.818
0.3	.812	.807	.801	.796	.790	.785	.779	.774	.768	.763
0.4	.758	.753	.747	.742	.737	.732	.727	.722	.717	.712
0.5	.707	.702	.697	.693	.688	.683	.678	.674	.669	.664
0.6	.660	.655	.651	.646	.642	.637	.633	.629	.624	.620
0.7	.616	.611	.607	.603	.599	.595	.591	.586	.582	.578
0.8	.574	.570	.567	.563	.559	.555	.551	.547	.543	.540
0.9	.536	.532	.529	.525	.521	.518	.514	.511	.507	.504
1.0	.500	.497	.493	.490	.486	.483	.480	.476	.473	.470
1.1	.467	.463	.460	.457	.454	.451	.448	.444	.441	.438
1.2	.435	.432	.429	.426	.423	.421	.418	.415	.412	.409
1.3	.406	.403	.401	.398	.395	.392	.390	.387	.384	.382
1.4	.379	.376	.374	.371	.369	.366	.364	.361	.359	.356
1.5	.354	.351	.349	.346	.344	.342	.339	.337	.335	.332
1.6	.330	.328	.325	.323	.321	.319	.316	.314	.312	.310
1.7	.308	.306	.304	.301	.299	.297	.295	.293	.291	.289
1.8	.287	.285	.283	.281	.279	.277	.276	.274	.272	.270
1.9	.268	.266	.264	.263	.261	.259	.257	.255	.254	.252
2.0	.250	.248	.247	.245	.243	.241	.240	.238	.237	.235
2.1	.233	.232	.230	.229	.227	.225	.224	.222	.221	.219
2.2	.217	.216	.215	.213	.212	.210	.209	.207	.206	.205
2.3	.203	.202	.200	.199	.198	.196	.195	.193	.192	.191
2.4	.190	.183	.187	.186	.184	.183	.182	.181	.179	.178
2.5	.177	.176	.174	.173	.172	.171	.170	.168	.167	.166
2.6	.165	.164	.163	.162	.160	.159	.158	.157	.156	.155
2.7	.154	.153	.152	.151	.150	.149	.148	.147	.146	.145
2.8	.144	.143	.142	.141	.140	.139	.138	.137	.136	.135
2.9	.134	.133	.132	.131	.130	.129	.129	.128	.127	.126
3.0	.125	.124	.123	.122	.122	.121	.120	.119	.118	.117
3.1	.117	.116	.115	.114	.113	.113	.112	.111	.110	.110
3.2	.109	.108	.107	.107	.106	.105	.104	.104	.103	.102
3.3	.102	.101	.100	.099	.099	.098	.097	.097	.096	.095
3.4	.095	.094	.093	.092	.092	.091	.091	.090	.090	.089
3.5	.088	.088	.087	.087	.086	.085	.085	.084	.084	.083
3.6	.083	.082	.081	.081	.080	.080	.079	.079	.078	.078
3.7	.077	.076	.076	.075	.075	.074	.074	.073	.073	.072
3.8	.072	.071	.071	.070	.070	.069	.069	.068	.068	.068
3.9	.067	.067	.066	.066	.065	.065	.062	.064	.063	.063
4.0	.063	.062	.062	.061	.061	.060	.060	.060	.059	.059
4.1	.058	.058	.058	.057	.057	.056	.056	.056	.055	.055
4.2	.054	.054	.054	.053	.053	.053	.052	.052	.052	.051
4.3	.051	.050	.050	.050	.049	.049	.049	.048	.048	.048
4.4	.047	.047	.047	.046	.046	.046	.045	.045	.045	.045
4.5	.044	.044	.044	.043	.043	.043	.042	.042	.042	.042
4.6	.041	.041	.041	.040	.040	.040	.040	.039	.039	.039
4.7	.039	.038	.038	.038	.037	.037	.037	.037	.036	.036
4.8	.036	.036	.035	.035	.035	.035	.034	.034	.034	.034
4.9	.034	.033	.033	.033	.033	.032	.032	.032	.032	.031
5.0	.031	.031	.031	.031	.030	.030	.030	.030	.030	.029
5.1	.029	.029	.029	.029	.028	.028	.028	.028	.028	.027
5.2	.027	.027	.027	.027	.026	.026	.026	.026	.026	.026
5.3	.025	.025	.025	.025	.025	.025	.024	.024	.024	.024
5.4	.024	.024	.023	.023	.023	.023	.023	.023	.022	.022
5.5	.022	.022	.022	.022	.022	.021	.021	.021	.021	.021
5.6	.021	.021	.020	.020	.020	.020	.020	.020	.020	.019
5.7	.019	.019	.019	.019	.019	.019	.018	.018	.018	.018
5.8	.018	.018	.018	.018	.017	.017	.017	.017	.017	.017
5.9	.017	.017	.017	.016	.016	.016	.016	.016	.016	.016
6.0	.016	.016	.015	.015	.015	.015	.015	.015	.015	.015
6.1	.015	.015	.014	.014	.014	.014	.014	.014	.014	.014
6.2	.014	.014	.013	.013	.013	.013	.013	.013	.013	.013
6.3	.013	.013	.013	.012	.012	.012	.012	.012	.012	.012
6.4	.012	.012	.012	.012	.012	.011	.011	.011	.011	.011
6.5	.011	.011	.011	.011	.011	.011	.011	.011	.010	.010
6.6	.010	.010	.010	.010	.010	.010	.			

$\frac{N}{N_0} = \left(\frac{1}{2}\right)^{t/T}$:たとえば ^{131}I (半減期192時間) の検定後152時間経過したとすれば $\frac{t}{T} = 152/192 = 0.79$.したがって
 検定時における ^{131}I の量の0.578倍(57.8%)となる。

文部科学省放射能測定法シリーズ

1. 全ベータ放射能測定法	昭和 51 年 9 月 (2 訂)
2. 放射性ストロンチウム分析法	昭和 58 年 12 月 (3 訂)
3. 放射性セシウム分析法	昭和 51 年 9 月 (1 訂)
4. 放射性ヨウ素分析法	平成 8 年 3 月 (2 訂)
5. 放射性コバルト分析法	平成 2 年 2 月 (1 訂)
6. NaI (Tl) シンチレーションスペクトロメータ機器分析法	昭和 49 年 1 月
7. ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー	平成 4 年 8 月 (3 訂)
8. 放射性ジルコニウム分析法	昭和 51 年 9 月
9. トリチウム分析法	平成 8 年 3 月 (1 訂)
10. 放射性ルテニウム分析法	平成 8 年 3 月 (1 訂)
11. 放射性セリウム分析法	昭和 52 年 10 月
12. プルトニウム分析法	平成 2 年 11 月 (1 訂)
13. ゲルマニウム半導体検出器等を用いる機器分析のための試料の前処理法	昭和 57 年 7 月
14. ウラン分析法	平成 8 年 3 月 (1 訂)
15. 緊急時における放射性ヨウ素測定法	昭和 52 年 10 月
16. 環境試料採取法	昭和 58 年 12 月
17. 連続モニタによる環境 γ 線測定法	平成 8 年 3 月 (1 訂)
18. 熱ルミネセンス線量計を用いた環境 γ 線量測定法	平成 2 年 2 月 (1 訂)
19. ラジウム分析法	平成 2 年 2 月
20. 空間 γ 線スペクトル測定法	平成 2 年 2 月
21. アメリシウム分析法	平成 2 年 11 月
22. プルトニウム・アメリシウム逐次分析法	平成 2 年 11 月
23. 液体シンチレーションカウンタによる放射性核種分析法	平成 8 年 3 月 (1 訂)
24. 緊急時におけるガンマ線スペクトロメトリーのための試料前処理法	平成 4 年 8 月
25. 放射性炭素分析法	平成 5 年 9 月

放射性ジルコニウム分析法

昭和 51 年 9 月 1 日 第 1 刷 発行
平成 7 年 3 月 31 日 第 5 刷 発行

発 行 所

財 団 法 人 日 本 分 析 セ ン タ ー

〒263-0002 千葉県千葉市稲毛区山王町 295-3
電 話 (0 4 3) 4 2 3 - 5 3 2 5 (代 表)
(0 4 3) 4 2 4 - 8 6 6 3 (直 通)
F A X (0 4 3) 4 2 3 - 4 0 7 1