

TN 843-73-06

〈技術メモ〉

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. -6

[技術情報室]

環境試料中の放射性ジル コニウム，ニオブの分析

Determination of ^{95}Zr - ^{95}Nb in Environmental Samples

1973年5月

動力炉・核燃料開発事業団

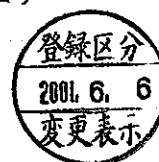
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001



環境試料中の放射性ジルコニウム、ニオブの分析

実施責任者 渡 辺 昌 介 * (核燃料部)

西 谷 隆 夫 * (核燃料部)

報 告 者 河 野 信 昭 (*プルトニウム)
(燃料部品質管理課)

官 原 顕 治 (#)

期 間 1970年9月15日 ~ 1971年5月30日

目 的 環境試料(海水, 海底土, 魚網, 海産生物, 雨水)中の放射性ジルコニウム,
ニオブの分析方法を確立する。

要 旨

各種環境試料中の ^{95}Zr - ^{95}Nb の分析方法について検討を行ない比較的多量の試料を用いて簡易迅速に定量する方法を確立した。この分析方法を用いて各種試料の実分析を実施し結果を得た。

海水, 海底土, 魚網の分析方法は, まず前処理として水酸化共沈分離(海水), ばい焼→塩酸・フッ酸浸出→鉄除去(海底土), ばい焼→燃焼→海底土と同様に処理(魚網)などの前処理を試料により適宜行なった後, 塩酸溶液からTBP抽出, 希塩酸による逆抽, マンデル酸を加えてマンデル酸塩として沈殿させ, ろ過乾燥し低バックグラウンドβ線放射能測定装置により測定する。雨水試料は, 担体共存中で水酸化物として共沈させ, この沈殿をろ過塩酸で溶解後NaI検出器を付けた多重波高分析装置で測定する。

本法の分離操作を行なえば, 試料中に共存する Fe , ^{125}Sb , $^{\text{nat}}\text{U}$, を完全に除去し, さらに ^{106}Ru , ^{144}Ce , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{152}Eu なども妨害しないことを確認した。全操作を通じて ^{95}Zr - ^{95}Nb の収率は海水, 海底土については50~80%, 魚網, 海産生物, 雨水では75~95%であった。また, 本文の附録として, これまでの検討結果をもとに標準作業法(案)をまとめてみた。

目 次

1. 緒 言	1
2. 実 験	2
2.1 試薬および機器	2
2.1.1 試 薬	2
2.1.2 機 器	2
2.2 模擬試料の調製	3
2.2.1 海水模擬試料の調製	3
2.2.2 海底土模擬試料の調製	3
2.2.3 魚網模擬試料の調製	4
2.2.4 海産生物模擬試料の調製	5
2.3 "迅速法"の検討および結果	5
2.4 マンデル酸沈殿法の検討	8
2.4.1 マンデル酸ジルコニウムの生成条件	8
2.4.2 マンデル酸沈殿による他の放射性核種の分離	10
2.4.3 マンデル酸沈殿法によるFP中の ^{95}Zr - ^{95}Nb の分離結果および考察	11
2.5 海水中の ^{95}Zr - ^{95}Nb の分析	13
2.5.1 分析操作	13
2.5.2 TBP相から ^{95}Zr - ^{95}Nb の逆抽出	13
2.5.3 処理操作の段階における ^{95}Zr - ^{95}Nb の損失	14
2.5.4 ^{95}Zr - ^{95}Nb の計数効率の決定	14
2.5.5 海水の分析結果および考察	16
2.6 海底土中の ^{95}Zr - ^{95}Nb の分析	17
2.6.1 分析操作	17
2.6.2 酸による海底土からの ^{95}Zr - ^{95}Nb の浸出	17
2.6.3 鉄の除去	19
2.6.4 各操作段階における ^{95}Zr - ^{95}Nb の損失	19
2.6.5 海底土の分析結果および考察	20
2.7 魚網中の ^{95}Zr - ^{95}Nb の分析	21
2.7.1 分析操作	21

2.7.2	洗浄による ⁹⁵ Zr- ⁹⁵ Nbの脱離	21
2.7.3	灰化および酸浸出法の検討	22
2.7.4	分析操作の各段階における ⁹⁵ Zr- ⁹⁵ Nbの損失	24
2.7.5	考 察	24
2.8	海産生物中の ⁹⁵ Zr- ⁹⁵ Nbの分析	25
2.8.1	分析操作	25
2.8.2	灰化の検討	25
2.8.3	酸浸出についての検討	25
2.8.4	TBP抽出時におけるフッ酸の影響	25
2.8.5	分析操作の各段階における ⁹⁵ Zr- ⁹⁵ Nbの損失 についての検討	26
2.8.6	分析結果および考察	26
2.9	雨水中の ⁹⁵ Zr- ⁹⁵ Nbの分析	27
2.9.1	分析操作	27
2.9.2	分析結果	27
3.	む す び	29
4.	謝 辞	29
	参考文献	30
付録1.	環境試料(海水, 海底土, 魚網, 海産生物)中の放射性ジルコニウム - ニオブの分析方法(放射化学分析法)	31
付録2.	環境試料(雨水)中の放射性ジルコニウム-ニオブの分析方法 (放射化学分析法)	41

1. 緒 言

原子力施設より放出される放射性廃液中の放射性物質には、 ^{95}Zr - ^{95}Nb (ジルコニウム・95-ニオブ・95) のしめる割合は大きく、特に当事業所における再処理工場建設にあたり、海水、海底土、魚網、海産物など環境試料中の ^{95}Zr - ^{95}Nb の分析方法を確立し、事業所周辺のバックグラウンドを測定しておくことが必要となった。放射性廃液中の ^{95}Zr - ^{95}Nb は ^{235}U などの核分裂により生成するため生成率は高いが、半減期は65日で比較的短い。このため環境中に存在する量は、特に廃液に汚染されない限り低含有率であると考えられ、分析方法を開発するにあたっては比較的少量の試料を処理可能とする方法でなくてはならない。さらに定常分析法とするためには操作手順が簡易で迅速な方法が必要で、これらの点を考慮して検討を行った。

従来環境試料中の ^{95}Zr - ^{95}Nb の分析方法としては①直接 γ 線スペクトロメトリ¹⁾、②陰イオン交換分離法²⁾、③)³⁾、③フッ化ランタンスクベンジおよび六フッ化ジルコニウムバリウムを骨子とした分離法⁴⁾、⁵⁾、④TBP抽出分離法⁶⁾などの報告がある。

①の方法は ^{95}Zr - ^{95}Nb の濃度が相当高い場合に適用可能であり、②および③の方法は操作手順が煩雑であるばかりでなく多量の試料を処理することができない。④の方法は、「海水中の ^{95}Zr - ^{95}Nb の迅速放射化学分析法」(以下「迅速法」と略す)で、海水試料について迅速に処理できる方法である。

以上の報文から、筆者の目的とする分析方法には、④法が最も可能性があると判断し、まず迅速法について追試した。

その結果、操作手順は全般的に簡便で迅速なものであったが、Fe、 ^{125}Sb 、 $^{\text{nat}}\text{U}$ などの化学分離が不十分であり、さらに測定する試料はTBP相10mlを乾固するなどの手順を改良する必要があると見られた。

この点を改良するため、TBP相から ^{95}Zr - ^{95}Nb を希塩酸に逆抽出し、水溶液相にマンデル酸を加えマンデル酸塩沈殿⁷⁾により沈殿させ分離する方法を追加検討した。マンデル酸沈殿操作を加えることにより、操作手順が1段階増加するが、Fe、 ^{125}Sb 、 $^{\text{nat}}\text{U}$ の分離および試料マウントの技術的解消することが可能となり、さらにこの改良により、海水のみならず、適当な前処理法を加えることにより海底土、魚網、海産物などについても適用できることを確認した。

2. 実 験

2.1 試薬および機器

2.1.1 試 薬

- 1) TBP-トルエン混液 (5%) ; TBP 20 ml とトルエン 380 ml を混合した。いずれの試薬とも試薬特級を用いた。
- 2) マンデル酸溶液 (16%) ; D,L-マンデル酸 (試薬特級) 160 g を水で溶解し 1 l とした。
- 3) ジルコニウム担体溶液 (Zr 10 mg/ml) ; 試薬特級, オキソ塩化ジルコニウム 35.3 g を硝酸 (1N) で溶解し, 硝酸 (1N) を加え 1 l に希釈する。
- 4) 鉄担体溶液 (Fe 50 mg/ml) ; 硝酸第二鉄 360 g を硝酸 (0.5N) に溶解し, 硝酸 (0.5N) を加えて 1 l に希釈する。
- 5) ランタン担体溶液 (10 mg/ml) ; 硝酸ランタン 3.12 g を硝酸 (1N) で溶解し, 硝酸 (1N) で 1 l とした。
- 6) ^{95}Zr - ^{95}Nb 標準溶液 ; 英国 Radio Chemical Center 製, Cat, No, ZCS-I, 標準 ^{95}Zr - ^{95}Nb 溶液, 保証表示値 $\pm 3\%$, 放射能標準試料として使用。原液はシュウ酸塩であり, これを硝酸 (1N) で希釈し使用した。
- 7) その他の試薬 ; 特に指定のない限り試薬特級またはそれに準ずるもの, 水は脱塩水を使用した。

2.1.2 機 器

- 1) 低バックグラウンド β 線放射能測定装置 ; 日本無線医理学研究所製, LBC-3型ガスフロー型低バックグラウンド検出器に TDC-2型計数装置に接続し次の条件で測定した。

高電圧	;	1500 V
使用ガス	;	Qガス (He 98%, イソブタン 2%), 流量は毎秒 1~2泡
バックグラウンド	;	33 cph
計数効率	;	49 %
- 2) γ 線波高分析装置 ; 日立製作所製, 多重波高分析装置 RAH-403 型に NaI (1.5×1.5 ϕ in) のウエル型を使用した。
- 3) Ge-Li 半導体検出器 ; ND-2200型, Ge 有効容量 40 cc, 1024 Channel, 分解能 3.0 KeV (Co-60)
- 4) 振動ミル ; 横山工業 KK 製 T-100型, 試料粉碎部分の材質はタングステンカーバイト製, 直径 140 mm/m, 深さ 48 mm/m

- 5) 遠心分離器；国産遠心器KK製，H10CF型，遠心管の材質は硬質ポリエチレンで，寸法は 58ϕ m/m，容量250mℓのもの
- 6) 投込式電熱器；入光電機製作所製，100V，15Aの投込み式ヒータ

2.2 模擬試料の調製

分析方法の検討するためにはまず模擬試料が必要となるが，実際の環境試料中には ^{95}Zr - ^{95}Nb は含有率も低くその目的を達することが不可能である。このため，次に述べる方法により，海水，海底土，魚網，および海産生物試料に ^{95}Zr - ^{95}Nb をスパイクし合成して使用した。次に各模擬試料の調製方法について述べる。

2.2.1 海水模擬試料の調製

平磯海岸で20ℓポリエチレン製タンクに採取した海水を一夜静置した後，その上澄液の部分を分取して，これに表1に示す量の ^{95}Zr - ^{95}Nb またはF.P.を加えよく混合して模擬試料とした。

表1 海水模擬試料

試料番号	海水	^{95}Zr - ^{95}Nb	F P	HC 1
S ₁	20ℓ	2150 dpm	0	200mℓ
S ₂	20ℓ	0	85,800 cpm	

試料番号は ^{95}Zr - ^{95}Nb を加えたものをS₁，FPを加えたものをS₂とした。

なお使用したF.P.は日本原子力研究所再処理特研における使用済燃料再処理工程の1AW（共除染工程廃液，以下単に「1AW」と記す）水溶液である。

1AWを波高分析し核種を測定したところ， ^{144}Ce ， ^{106}Ru ， ^{125}Sb ， ^{137}Cs ， ^{95}Zr - ^{95}Nb などが共存していることが判った。

2.2.2 海底土模擬試料の調製

模擬試料調製に供した海底土は動燃沖合3Kmで採取した比較的粒子の細かい海底土，動燃海岸の粒子の大きい砂，および久慈川河口の有機物を多く含む泥土をそれぞれ風乾試料100gづつ3点を採取した。この海底土の試料番号をS₃，S₄，S₅とした。これらの海底土を過渡平衡になっている ^{95}Zr - ^{95}Nb を加えたpH8.0~8.2の海水150mℓに浸たし，時々攪拌を行ない1ヶ月間放置した後模擬試料として使用した。

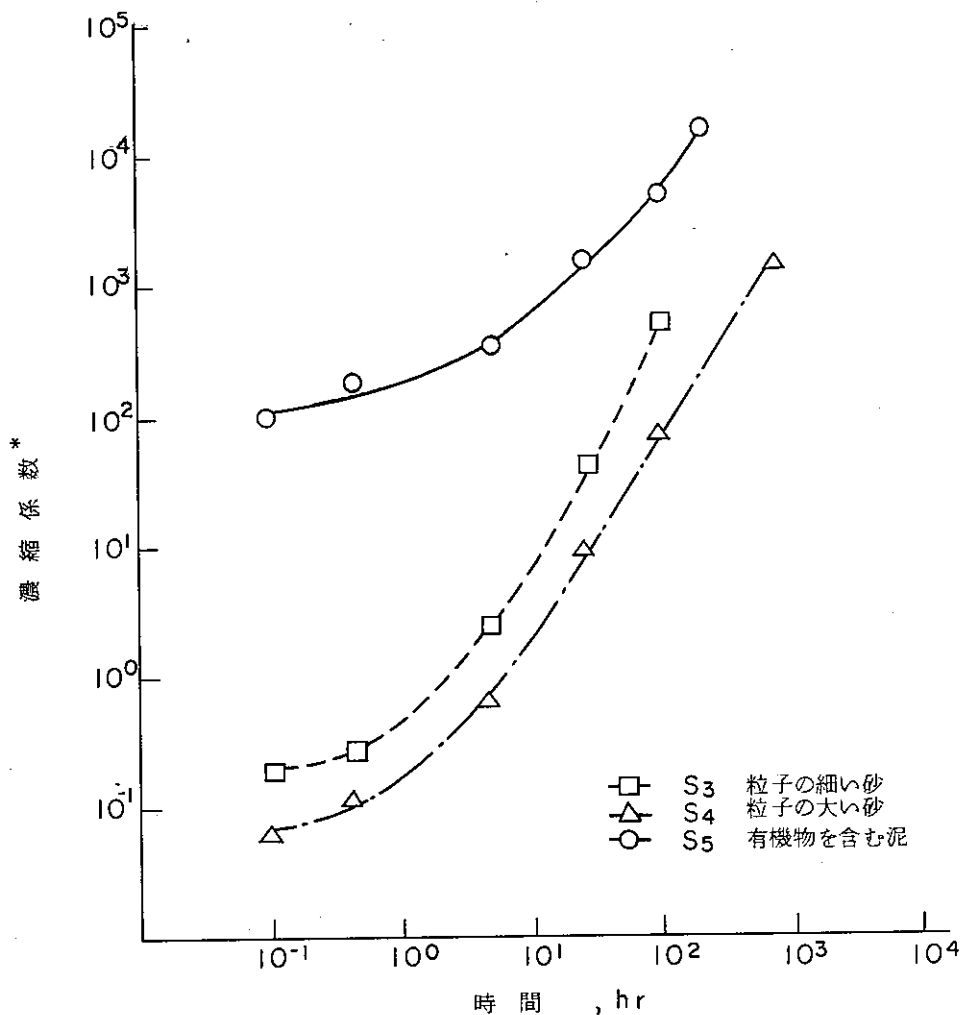


図1 海水中における⁹⁵Zr-⁹⁵Nbの土砂への吸着

* 濃縮係数=土砂1g中の⁹⁵Zr-⁹⁵Nb / 海水1ml中の⁹⁵Zr-⁹⁵Nb

この放置時間と平行して、上澄液の一部を分取し、⁹⁵Zr-⁹⁵Nbのγ線を測定し、吸着の経時変化を観察した。

その結果を図1に示す。従軸の濃縮係数とは土砂1g中の⁹⁵Zr-⁹⁵Nb / 海水1ml中の⁹⁵Zr-⁹⁵Nbで示してある。100時間を経過すると、⁹⁵Zr-⁹⁵Nbの相当量は海底土に吸着されることが判る。吸着の度合は、早い順に有機物を含む泥(S₅)、粒子の細かい砂(S₃)、粒子の大きい砂の順となり、有機物の量および粒子の大きさにより左右されるようである。

2.2.3 魚網模擬試料の調製

魚網としてよく使用されているナイロン系、ビニロン系、ポリエチレン系の原糸について模擬試料を調製した。

浸漬液は⁹⁵Zr-⁹⁵Nb 5×10⁴ dpm/mlを含むpH8.0~8.2の海水800mlを使用し、200gの原糸を浸漬した。

その結果、表2に示すように、吸着係数（繊維1g中の放射能/浸漬液1mℓ中の放射能で示した）はナイロン（S₆）8.4、エチロン（S₇）32、クレモナ（S₈）9.5で最もエチロン糸の吸着が大きかった。

表2 魚網模擬試料

* 浸漬液；pH8.0~8.2、⁹⁵Zr-⁹⁵Nb 50000dpm/mℓ

** 浸漬30日後の繊維1g中の放射能/浸漬液1mℓ中の放射能

試料番号	繊維名	製造会社名	織度番手	繊維採取量	* 浸漬液量	** 吸着係数
S ₆	ナイロン	東レ	T-300	200g	800mℓ	8.4 ₀
S ₇	エチロン	クレハ	600d/1F	200g	800mℓ	32.2
S ₈	クレモナ	倉レ	1500D/125F	200g	800mℓ	9.4 ₈

2.2.4 海産生物模擬試料の調製

魚類としてはしらす、海藻類としてはアラメを用いて模擬試料を調製した。

しらすは、風乾し、110℃電気乾燥器中で乾燥し振動ミルを用いて粉末にする。この100gを⁹⁵Zr-⁹⁵Nbを含む溶液と練り混ぜ、赤外線ランプ下で乾燥させ、さらに磁製乳鉢中で碎き模擬試料とした。

アラメは生のももの1kgを⁹⁵Zr-⁹⁵NbをスパイクしたpH8.0~8.2の海水1ℓに浸漬し、1週間後⁹⁵Zr-⁹⁵Nbを含まない海水で十分に洗浄した後、赤外線ランプ下で乾燥し、さらに磁製乳鉢で粉碎し模擬試料とした。

2.3 "迅速法"の検討および結果

迅速法は海水中の放射性ジルコニウム-ニオブを定量するものでその要旨は次の通りである。

海水を採取し、直ちに硝酸酸性とする。硝酸ランタンを担体として加えアンモニア水によりアルカリ性にする。

遠心分離により得られた沈殿を塩酸で溶解しTBP-トルエンでジルコニウム-ニオブを抽出する。抽出液を蒸発乾固しβ線測定を行い放射性ジルコニウム-ニオブを定量する。

この迅速法の手順に従って、海水に⁹⁵Zr-⁹⁵Nbをスパイクした模擬試料（S₂）を用いて操作して、各ステップにおけるF.P.の挙動を測定した。この測定方法は各溶液をNaI検出器を接続した多重波高分析器でγ線スペクトルを測定した。その結果を図2に示した。a線は海水にスパイクしたF.P.のスペクトル線で、⁹⁵Zr-⁹⁵Nb、¹³⁷Cs、¹⁰⁶Ru、¹²⁵Sb、¹⁴⁴Ceのピ

ークが観察された。b線はアルカリ共沈時の上澄溶液のスペクトル線で ^{137}Cs 、 ^{144}Ce のピークがありこの段階で除染できるものと思われ、さらに ^{95}Zr - ^{95}Nb のピークが見られないことは

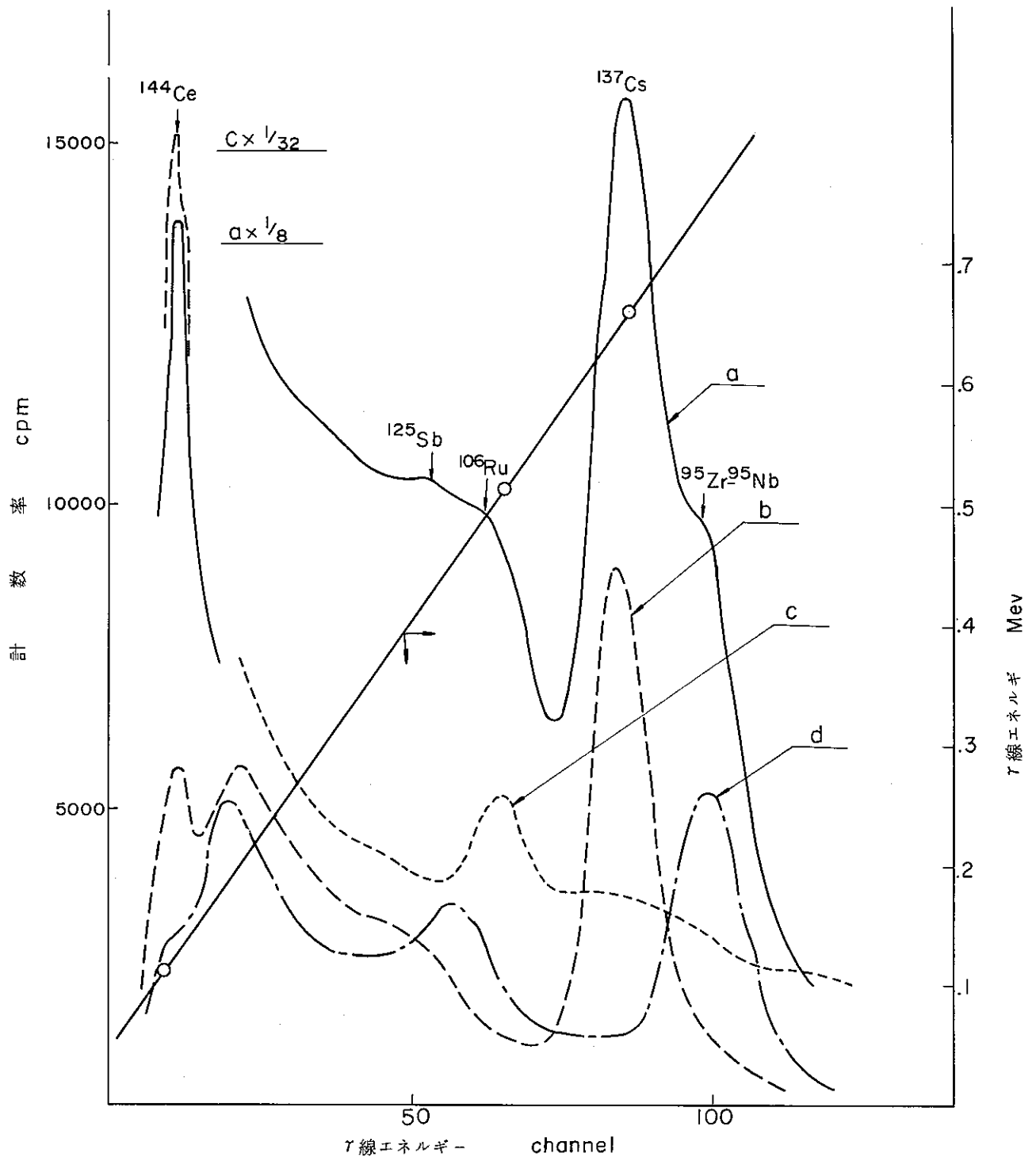


図2 迅速法における各フラクションのγ線スペクトル

- a : FP溶液 b : アルカリ共沈時の上澄溶液 c : TBP抽出による水相
 d : TBP抽出による有機相

^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{106}Ru , ^{125}Sb が酸化物に移っていることを示す。c線はTBP抽出時の水相部のスペクトル線で ^{106}Ru , ^{144}Ce のピークがあり、この2つの核種は水相に残留する。d線はTBP抽出時の有機相のスペクトルで、最終的に試料皿にマウントする溶液である。このためこのスペクトルには ^{95}Zr - ^{95}Nb 以外の核種が検出されないことが必要であるが、測定結果では ^{125}Sb も抽出されることが判明し、この迅速法では ^{125}Sb が妨害することが判った。

また $^{\text{nat}}\text{U}$ を加えた海水試料について同様に操作した場合、 $^{\text{nat}}\text{U}$ はZr-Nbと挙動が一致し分離が不可能で、 $^{\text{nat}}\text{U}$ の娘核種である ^{234}Th , ^{234}Pa が生成し、この核種はともに β 放射体で測定時妨害することが判明した。

Feもこの操作で同じ化学挙動をとり、鉄の含有量の多い試料では、試料皿に鉄が析出し測定時に ^{95}Zr - ^{95}Nb の β 線を吸収し低値を与える原因となるばかりでなく、もし ^{59}Fe , ^{52}Fe が混入する試料では当然妨害することになる。

また平磯海岸において採取した海水を迅速法により分析を行なった。その分析は表3に示す結果を得たが、表3のNo.1に示す測定試料皿の β 線エネルギーおよび半減期を追跡測定したところ、 ^{95}Zr - ^{95}Nb と比較し β 線エネルギーは大きく、半減期はかなり長い結果を得た。これは試料皿に ^{95}Zr - ^{95}Nb 以外の核種も共存されていることがわかった。

以上の検討結果から迅速法をそのまま環境試料の分析法として適用すると ^{125}Sb , $^{\text{nat}}\text{U}$, Feなど妨害し問題を生じるので、妨害元素の除去操作が必要となり、このため以下で述べるマンデル酸沈殿法を加え検討することとした。

表3 「迅速法」による分析結果

試料番号	試料名	試料採取量	計数率	自己吸収補正係数	定量結果
No. 1	平磯海水	20.ℓ	50.0 cpm	2.90	7.2 pci/ℓ
2	"	"	60.1	2.15	6.4
3	"	"	40.1	2.95	5.8
4	"	"	29.3	2.85	4.2
5	"	"	33.9	2.70	4.5
6	"	"	53.4	1.80	4.7
7	水道水	"	16.2	2.75	2.2
8	"	"	12.3	2.70	1.6
9	イオン交換水	"	1.4	3.15	0.21
10	"	"	0.7	7.53	0.26
11	"	2.0	10.2	2.35	1.2
12	"	"	2.6	3.10	0.39
13	"	"	6.1	2.25	0.67
14	"	"	3.6	3.00	0.53

2.4 マンデル酸沈殿法の検討

迅速法で妨害となる ^{125}Sb , Fe , U をジルコニウム-ニオブと分離除去する方法の選定にあたって、迅速法に組合せることが容易な方法であることが好ましく、可能性あるいくつかの方法について検討したところ、 Sb は酸性溶液中で亜鉛あるいはアルミニウムの粉末を添加し発生する水素により SbH_3 として気化除去することができ、 Fe はエーテルで抽出することにより容易に除去でき、特にエチルエーテルを用いると Sb の除去も同時に行いうる事が予備検討の結果判った。

U については、鉍石中の Zr の分離法として古くから知られているマンデル酸沈殿法によって除去され、 U のみならず娘核種である Th Pa , をはじめ、 Sb , Fe , Ru , Ce , Cs , なども除去できることが判明したので以下にマンデル酸沈殿法について検討した結果を記す。

2.4.1 マンデル酸ジルコニウムの生成条件の検討

マンデル酸ジルコニウムの生成時において、沈殿の生成条件の変化により ^{95}Zr - ^{95}Nb の収率に影響を与えるものと考えられる。このため生成条件を検討しておく必要があり、(1) Zr 担体の添加量、(2) マンデル酸の濃度、(3) 試料溶液の量、(5) 酸濃度、(6) La , Fe イオンの濃度について検討した。

なお、海水模擬試料 S_1 , 2ℓ にランタン担体 10 ml を加え、さらにアンモニアアルカリ性にする事により得られた水酸化物の沈殿を使用し各種検討の試料とした。

その結果、図 3、図 4 および表 4 に示すように Zr 担体 5 mg 以上、マンデル酸 5 ml 以上、マンデル酸添加前の溶液の量 5 ml 以下、熟成温度 75 ~ 85 °C の場合熟成時間 5 分間以上、マンデル酸添加前の塩酸濃度 1 ~ 6 N の範囲において ^{95}Zr - ^{95}Nb の収率は 97 % 以上であり、 La の添加は収率に影響しなかったが、 Fe が 25 mg 以上存在するとわづかづつ収率を低下する。

表 4 マンデル酸沈殿時における La および Fe の影響

RunNo	La added	Fe added	^{95}Zr - ^{95}Nb 収率
1	100 ml	0 mg	98.9 %
2	500	0	98.8
3	100	10	99.0
4	100	25	97.9
5	100	50	93.8
6	100	100	90.7

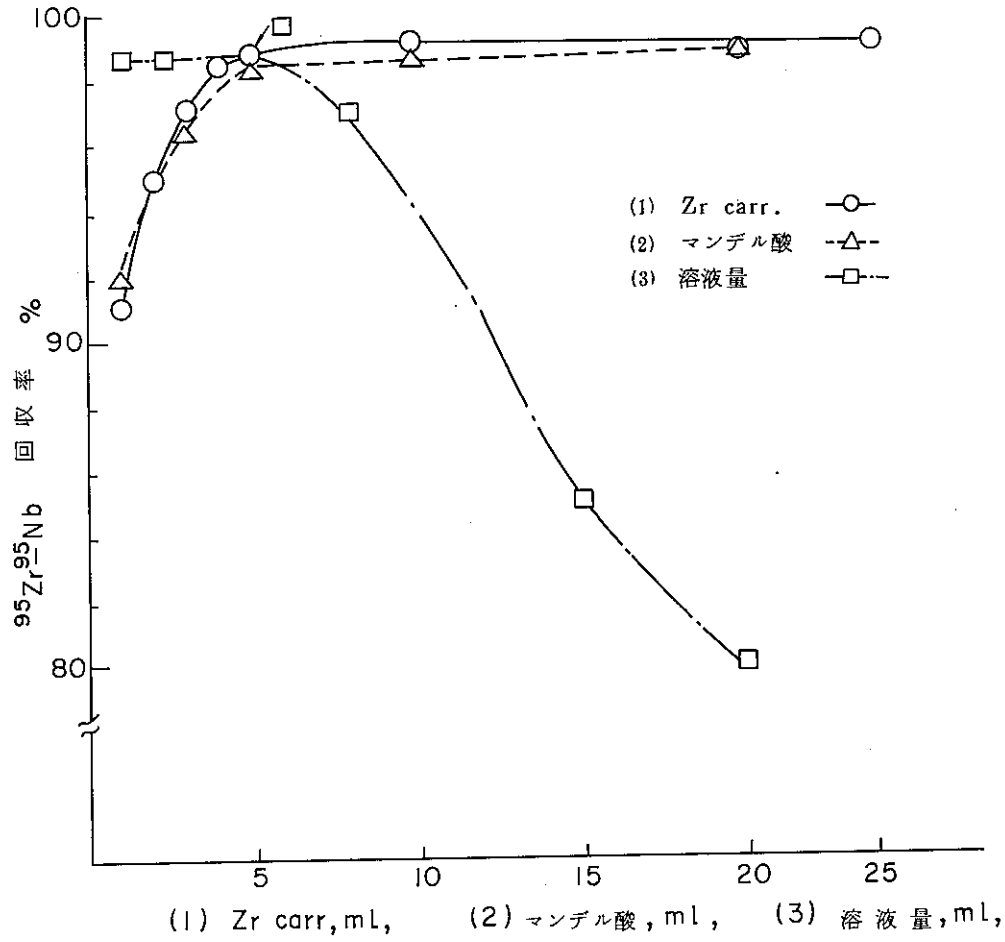


図3 マンデル酸沈殿の生成条件

- (1) マンデル酸 5 ml, 溶液の量 5 ml, 熟成 80°C 20分
- (2) Zr carr. 5 mg, 溶液の量 5 ml, 熟成 80°C 20分
- (3) マンデル酸 5 ml, Zr carr. 5 mg, 熟成 80°C 20分

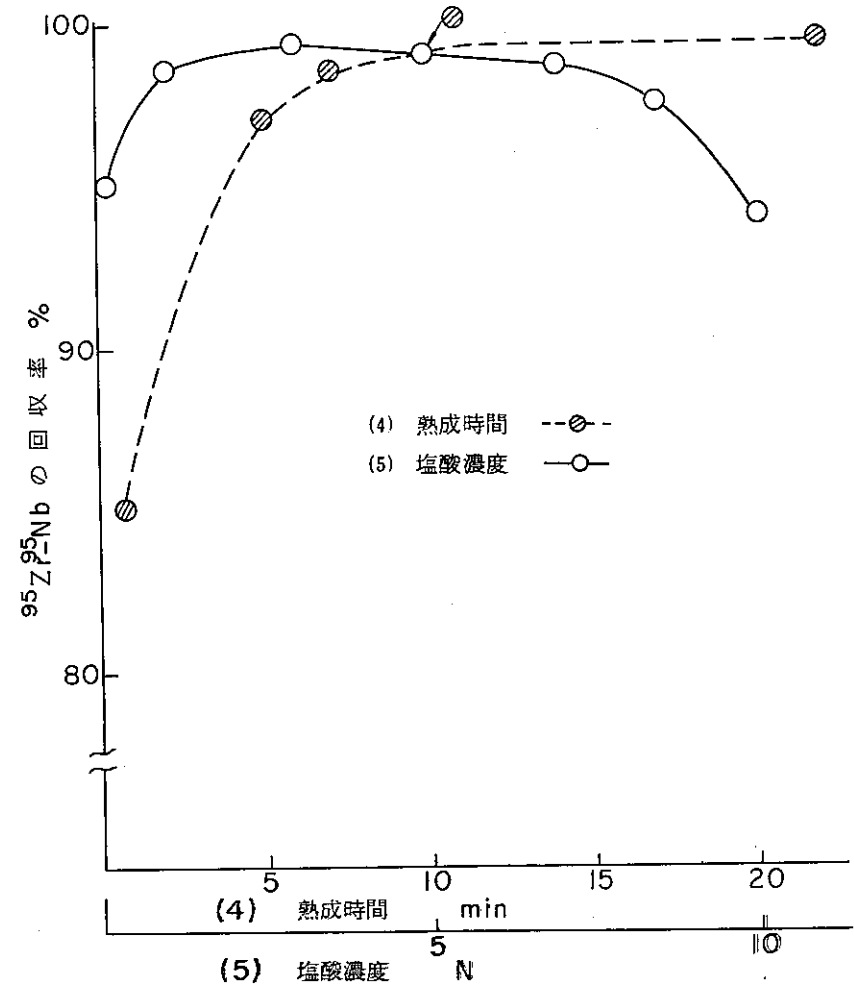


図4 マンデル酸沈殿の生成条件

- Zr 担体 5 mg
- マンデル酸 5 ml
- 添加前の溶液量 5 ml
- 熟成の温度 80°C

2.4.2 マンデル酸沈殿による他の放射性核種の分離

海水中に比較的多く存在すると思われる放射性核種である¹⁰⁶Ru, ⁹⁰Sr, ⁹⁰Y, ¹⁴⁴Ce, ¹³⁷Cs, ¹²⁵Sb, natU, ¹⁵²Euおよび¹³¹Iについてマンデル酸沈殿時の収率(沈殿中の放射能×100/沈殿前の溶液中の放射能)を求める実験を行った。平磯海岸で採取した海水2ℓに硝酸を加え硝酸々性とし、さらにLa担体溶液2mℓとそれぞれの放射性核種を既知量添加する。次にアンモニア水を加え、放射性核種をランタンと共沈させ、その沈殿を塩酸(3N)に溶解し溶液とし、さらにマンデル酸を加えマンデル酸ジルコニウムの沈殿を作った。沈殿は温水20mℓで2回洗浄後、β線またはγ線測定を行なった。

この結果は表5に示す通り、マンデル酸塩に含まれる放射性核種は微量で環境試料に含まれる程度では問題とならない位に除染されている。

さらにマンデル酸塩共沈時の塩酸濃度について検討した。使用した核種はnatU, ¹⁴⁴Ce, ¹⁰⁶Ruで塩酸濃度を変化させ、マンデル酸沈殿を作り計測したものである。その結果を図5に示す通り、塩酸濃度が3N以上では十分な除染効果を得ることができた。¹⁰⁶Ru, ⁹⁰Sr-⁹⁰Y, ¹⁴⁴Ce, ¹³⁷Cs, ¹²⁵Sb, ¹⁵²Euの放射性核種は塩酸濃度3N以上の溶液からマンデル酸塩の沈殿を行なうことにより、マンデル酸塩に含まれる放射能は0.5%以下となり、natUの場合には塩酸濃度により分離状態が変化するが、4N以上で2%以下にすることが可能であった。

表5 マンデル酸沈殿による各種R Iの分離

核種	放射能採取量	マンデル酸沈殿中の放射能	収率
¹⁰⁶ Ru	2200 cpm	{ 1.7 cpm 5.5	0.08% 0.25
⁹⁰ Sr - ⁹⁰ Y	1290	{ 6.2 3.0	0.48 0.23
¹⁴⁴ Ce	3100	{ 11.5 9.3	0.37 0.30
¹³⁷ Cs	1540	{ 0.5 <0.2	0.03 <0.01
¹²⁵ Sb	420	{ 1.4 1.7	0.3 0.4
¹⁵² Eu	4800	{ 8.6 12.5	0.18 0.26
¹³¹ I	1200	{ 38.5 33.0	3.2 2.8
natU	780	{ 31.2 14.0	4.0 1.8

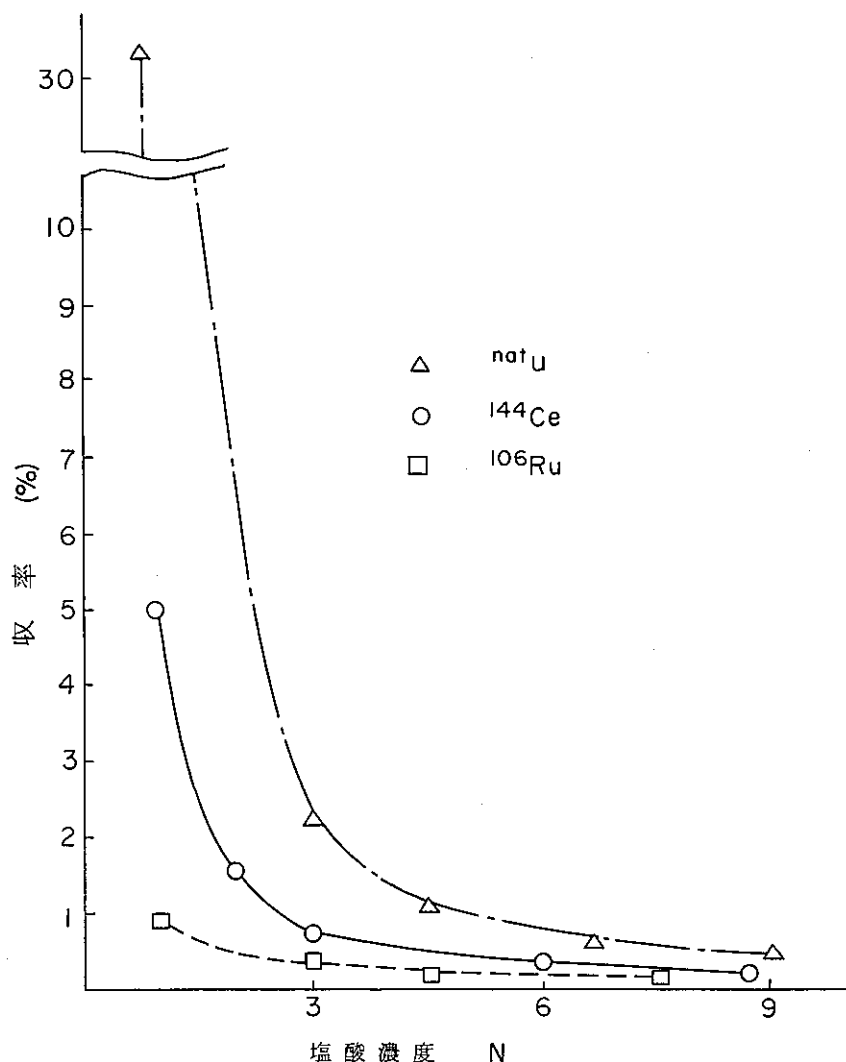


図5 塩酸濃度の影響

マンデル酸添加前の溶液量 4~7 ml

マンデル酸 5 ml

Zr 担体 10 mg

熟成 80°C, 10分

2.4.3 マンデル酸塩沈殿法によるF, P, 中の⁹⁵Zr-⁹⁵Nbの分離結果および考察

海水 2ℓにF, P, の一定量, Zr 担体溶液 2 ml, La 担体液 10 mlを加え, アンモニアアルカリ性とし沈殿を作り, 遠心分離する。この沈殿を塩酸で溶解し塩酸濃度を3~6 Nとし, マンデル酸溶液 5 mlで沈殿を作った。

次に別の海水に⁹⁵Zr-⁹⁵Nbを加えたものを同様に操作し, それぞれの沈殿の放射能をγ線およびβ線計測により⁹⁵Zr-⁹⁵Nbを測定した。その測定結果を表6に示す。表6に見られるようにFP中の⁹⁵Zr-⁹⁵Nbは9.65~10.25%回収された。またβ線の測定値とγ線の測定値との間には差異は認められなかった。

以上の結果より考察すると、マンデル酸塩沈殿法によって迅速法では分離不可能であった Fe, ^{125}Sb , $^{\text{nat}}\text{U}$ の分離が可能となるばかりでなく, ^{106}Ru , $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$, ^{144}Ce , ^{187}Os , ^{152}Eu も十分に分離することが可能であった。 ^{131}I のマンデル酸塩での収率は 3% であったが、アルカリ共沈によりその 90% 以上の除去が可能であるため問題にならない。 $^{\text{nat}}\text{U}$ の収率は 2% 以下であり、マンデル酸塩の沈殿に混入するのは、半減期を測定し確認したところ ^{234}Th であることがわかった。また迅速法においては ^{234}Th が分離され、 ^{238}U が分離できなかったが、迅速法とマンデル酸塩沈殿法の操作を組み合わせることにより、 $^{\text{nat}}\text{U}$ は十分に分離除去されることがわかった。

表 6 FP 中の $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ の分析結果試料番号 1~4 は β 線測定 試料番号 5~7 は γ 線測定

試料番号	核種の種類	採取量	回収量	$^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ の分析結果	
				(b)-(a)	((b)-(a))/c
1	FP	85800 cpm	1320. ^(a) cpm		
2	{ FP $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$	85800 2150 ^(c)	3395. ^(b)	2075. cpm	96.5%
3	{ FP $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$	85800 2150	3450	2130.	99.0
4	{ FP $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$	42900 2150	2780	2130.	98.8
5	FP	729500	17500 ^(a)		
6	{ FP $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$	729500 29800 ^(c)	46800 ^(b)	29300	98.8
7	{ FP $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$	729500 29800	48100	30600	102.5

2.5 海水中の ^{95}Zr - ^{95}Nb の分析

2.5.1 分析操作

海水に硝酸、ジルコニウム担体、ランタン担体およびアンモニア水を加えアルカリ性にする。生じる沈殿を塩酸に溶解し、TBPにより ^{95}Zr - ^{95}Nb を抽出する。塩酸(1N)で ^{95}Zr - ^{95}Nb を水相に逆抽出し、塩酸濃度を最適濃度に調節したのちマンデル酸を加え、マンデル酸ジルコニウムの沈殿を生成させる。ろ紙(50)を付けたろ過棒にてろ過し、空気乾燥器で 110°C 、1時間乾燥後低バックグラウンドガスフロー放射能測定装置により β 線を測定する。なお特に低レベル試料の場合には β 線の自己吸収を小さくするため、沈殿を磁製ルウボに移し、電気炉中で 900°C 、1時間焙焼し、二酸化ジルコニウムとしたのち β 線を計測する。

2.5.2 TBP相から ^{95}Zr - ^{95}Nb の逆抽出

海水模擬試料 S_1 、2ℓを用い、TBPにより ^{95}Zr - ^{95}Nb を抽出したものを、塩酸濃度を0.1~6Nを用いて逆抽出しTBP相中の ^{95}Zr - ^{95}Nb の逆抽出条件を検討した。

その結果は表7に示すが、表中の分配係数とは、水相中の放射能濃度/有機相中の放射能濃度で示してある。

表7に見られるように、分配係数から考察すれば水相塩酸濃度が3N以下では ^{95}Zr - ^{95}Nb はTBP相から容易に逆抽出することができた。

表7 TBP相から ^{95}Zr - ^{95}Nb の逆抽出

振とう時間；3分間，静置時間；5分間

塩酸濃度	水相中の ^{95}Zr - ^{95}Nb	有機相中の ^{95}Zr - ^{95}Nb	分配係数 ②/①
0.1 N	2000 dpm/ml ②	1.5 dpm/ml ①	1330
0.5	2170	<1.0	>2000
1.0	1980	<1.0	>2000
2.0	2050	3.2	640
3.0	2140	8.0	270
4.0	2120	62.	34
6.0	2090	720.	2.9

2.5.3 処理操作段階における ^{95}Zr - ^{95}Nb の損失

海水模擬試料 S_1 , 2~20 ℓ を用いて分析操作を行って, 各操作の段階別に ^{95}Zr - ^{95}Nb の損失を求める実験を行った。表8の結果に見られるように試料採取量の増加により ^{95}Zr - ^{95}Nb が損失する傾向にある。この実験とは別の試料を用いガラスろ過器(4G)でろ過したもので実験すると ^{95}Zr - ^{95}Nb の損失を少なくすることができた。この原因としては海水試料中の浮遊物の影響であると考えられる。また, マンデル酸沈殿時において損失する放射能は, Ge-Li半導体検出器により測定した結果を図6に示す。上澄液中に残留する核種は, ほぼ ^{95}Nb で, 沈殿生成前に ^{95}Zr - ^{95}Nb をアンモニア水により水酸化物の沈殿としてから酸で溶解する操作を繰返すことによりマンデル酸沈殿の生成速度を早め, かつ ^{95}Nb の損失を減少することができた。

表8 海水の分析操作における ^{95}Zr - ^{95}Nb の損失

試料採取量	Zr-Nb の損失			
	La共沈	TBP抽出	逆抽出	マンデル酸沈殿
2 ℓ	<0.1 %	1.4 %	2.0 %	2.1 %
5 ℓ	<0.2	1.1	1.2	2.8
10 ℓ	0.3	3.2	1.7	4.8
20 ℓ	0.7	6.2	1.4	7.3

2.5.4 ^{95}Zr - ^{95}Nb 計数効率の決定

^{95}Zr - ^{95}Nb 標準溶液を硝酸(1N)で一定容に希釈, 正確に2mlを測定瓶に分取し, γ 線波高分析器により測定し, 計算から γ 線波高分析器による ^{95}Zr - ^{95}Nb の計数効率を求めた。つぎに陰イオン交換樹脂分離²⁾により分離直後の ^{95}Zr , ^{95}Nb および1年以上を経過し過渡平衡とみなされる ^{95}Zr - ^{95}Nb の溶液を用意し, γ 線波高分析器で各々正確な濃度($\mu\text{Ci}/\text{ml}$)を測定した後, 各々50 $\mu\ell$ づつ放射能用試料皿(ステンレス製)に分取, 乾燥し, 電熱器でさらに強熱したのち, 低バックグランド β 線測定器により測定し, 低バックグランド測定器における, ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{95}Zr - ^{95}Nb の計数効率を求めた。

その結果 ^{95}Zr については49.7% ^{95}Nb については48.0% ^{95}Zr - ^{95}Nb は49.2%であった。

さらにマンデル酸沈殿量の差異における自己吸収を検討するため次の実験を行った。

^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{95}Zr - ^{95}Nb , の0.5mlづつを核種別に10個に分取し, 塩酸(3N)4ml, Zr担体溶液5, 7, ……25mgを添加後, マンデル酸により沈殿を生成, ろ過, 乾燥後,

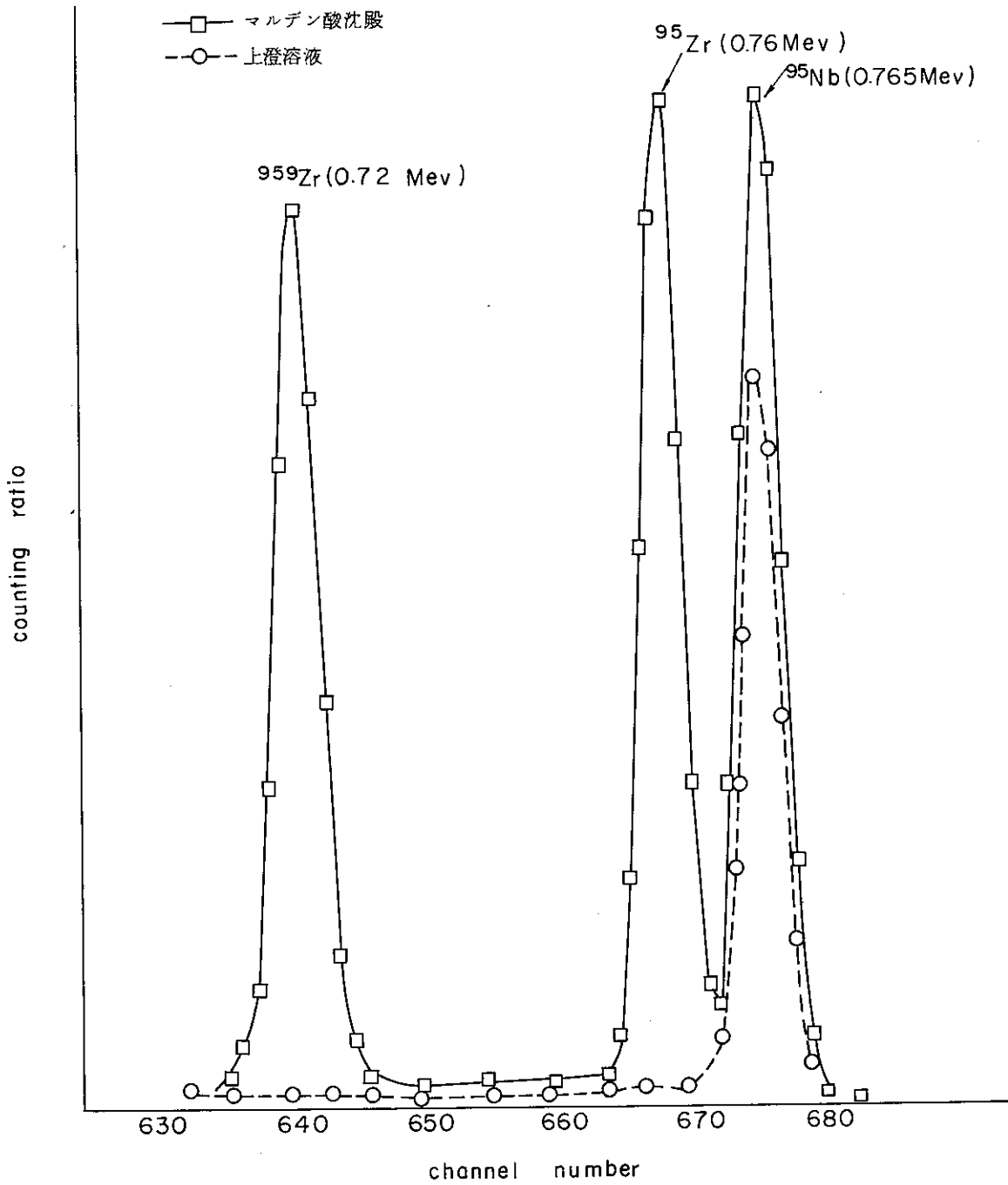


図6 マンデル酸沈殿および上澄液の Ge-Li-γスペクトル

低バックグラウンド測定器により測定し、自己吸収率を求め図7に示した。次に各々の沈殿を900℃、1時間加熱後同様に低バックグラウンド測定器により測定し、自己吸収の少ない範囲における自己吸収率を求め図7の曲線上に黒ぬりでプロットした。

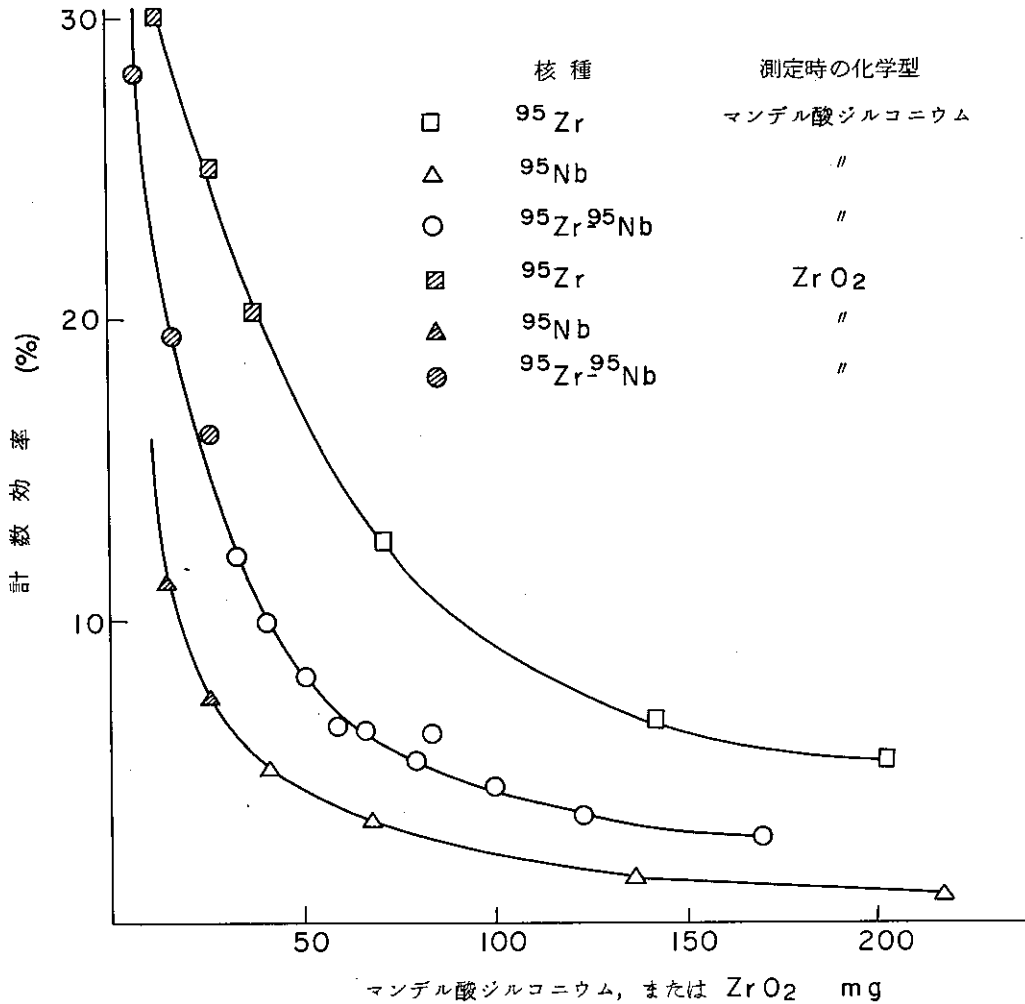


図7 ⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb, ⁹⁵Zr-⁹⁵Nbの自己吸収

2.5.5 海水の分析結果および考察

原研沖5 Km, および平磯海岸で採水した海水を分析した結果を表9に示す。海水中の⁹⁵Zr-⁹⁵Nbは0.05 pci/l以下では低バックグラウンド測定器のバックグラウンド値に近いものであった。化学収率は浮遊物の少ない沖合水では80%程度、浮遊物の多い沿岸水では70%以下であった。表9における沿岸水の結果は浮遊物に吸着している⁹⁵Zr-⁹⁵Nbをも同時に分析したものである。浮遊物中の⁹⁵Zr-⁹⁵Nbと海水に溶けている⁹⁵Zr-⁹⁵Nbを別々に分析する必要がある場合には、予めガラスろ過器またはミルポアフィルタにより分離し、浮遊物については後述する海底土中の⁹⁵Zr-⁹⁵Nbの分析法(2.6)に基づいて行うことが好ましい。

表9 海水の分析結果

$$f \text{ (pci/ℓ)} = \frac{e(b-c) \times 100}{a \times d \times 2.22}$$

試料名	採取日	採取量 ^a	計数值 ^b	自然計数值 ^c	化学収率 ^d	自己吸収を含む計数効率の補正係数 ^e	⁹⁵ Zr- ⁹⁵ Nb結果 ^f
原研沖5Km	45年10月	20ℓ	0.67 cpm	0.57 cpm	77.2 %	4.5 ₃	0.01 ₃ ± 0.01 ₃ pci/ℓ
//	//	20	0.63	0.57	80.5	4.7 ₀	0.00 ₈ ± 0.01 ₉
平磯海水	46年2月	20	0.72	0.55	58.7	4.2 ₄	0.02 ₃ ± 0.02 ₄
//	//	22	0.78	0.55	62.0	4.3 ₀	0.03 ₃ ± 0.02 ₂

2.6 海底土中の⁹⁵Zr-⁹⁵Nbの分析

2.6.1 分析操作

海底土にZr担体溶液を加え、電気炉中で600°C、1時間加熱する。放冷後ポリエチレンビーカーに移し、塩酸およびフッ酸により⁹⁵Zr-⁹⁵Nbを浸出する。浸出液を遠心分離し、残渣を除去したのち過酸化水素水を加え、砂浴上で加熱する。放冷後、等容量のエチルエーテルで鉄を抽出したのち、水相を湯浴上で加温して水相に溶解しているエーテルを除去し、さらに砂浴上で加熱濃縮する。3倍容の塩酸を加えたのち、TBPにより⁹⁵Zr-⁹⁵Nbを抽出する。水相は捨てる。TBP相に塩酸(1N)を加え⁹⁵Zr-⁹⁵Nbを逆抽出する。逆抽出液にアンモニア水を加え水酸化物を沈殿させ、沈殿を遠心分離により分離する。以下、海水試料の操作(2.5.1)に従って操作する。

2.6.2 酸による海底土からの⁹⁵Zr-⁹⁵Nbの浸出

海底土の場合、まず必要となるのが海底土から酸により⁹⁵Zr-⁹⁵Nbを浸出することで、浸出液として塩酸、硝酸、過塩素酸-硫酸、フッ酸-硫酸、王水、硫酸-フッ酸、塩酸-フッ酸を用いて次の浸出実験を行った。

模擬試料S₃を1gづつにZr担体1mℓおよび表10に示す各種浸出液を加え、電熱器上で5分間煮沸状態に保った。放冷後、遠心分離し上澄液と海底土を分離する。海底土に水5mℓを加え洗浄、分離をしこの操作を3回反復したのち、土砂に吸着している⁹⁵Zr-⁹⁵Nbの放射能を計測して浸出率を求めた。なお、表10・RunNo 6の浸出操作は池田、木村ら⁸⁾の方法であり、比較検討のため加えた。

この結果、Run7~11の塩酸-フッ酸系による浸出が効果的で、その量はフッ酸使用量0.5mℓが最適で、それ以上の使用は浸出率を幾分低下する傾向にあった。

表 10 各種浸出液による土砂中の⁹⁵Zr-⁹⁵Nbの浸出土砂 ; 模擬試料 S₃ 1.0 g

加熱 ; 沸とう状態 5分間

RunNo	浸 出 液	⁹⁵ Zr- ⁹⁵ Nb 浸出率 %
1	6N-HCl 5ml	44.1
2	7N-HNO ₃ 5ml	33.2
3	HClO ₄ 5ml - H ₂ SO ₄ 3滴	71.9
4	HF 5ml + H ₂ SO ₄ 3滴	93.9
5	王水 5ml	62.3
6	2N-H ₂ SO ₄ 1ml - H ₂ O 3ml - HF 1ml	96.4 95.5
7	6N-HCl 5ml - HF 0.1ml	94.5
8	" - " 0.3ml	99.5 ₀
9	" - " 0.5ml	99.9 ₁ 99.8 ₅
10	" - " 1.0ml	99.0 ₀ 99.4 ₇
11	" - " 3.0ml	95.3

さらに環境試料では種々の試料組成であるため前処理操作が異なる。このため模擬試料 S₃ の赤外線乾燥、電気炉中で 350°C 1 時間加熱および 900°C 1 時間焙焼したもの各々 1 g を採取し、先の浸出実験で得た最適条件である塩酸 (6N) 5ml - フッ酸 0.5ml により浸出を行った。また模擬試料 S₄、S₅、についても同様に浸出実験を行った。これらの結果は表 11 に示すように、加熱の条件や土砂の形状に関係なくいずれの場合にも 98% 以上の良好な浸出率が得られた。

表 11 形状および、乾燥条件の異なる土砂から⁹⁵Zr-⁹⁵Nbの浸出

浸出液 ; 6N-HCl 5ml - HF 0.5ml

試料名	乾燥条件	浸出率 %
模擬試料 S ₃	赤外線ランプ	99.9
"	350°C, 1 h. r.	98.2
"	900°C, 1 h. r.	99.5
模擬試料 S ₄	赤外線ランプ	99.9
模擬試料 S ₅	赤外線ランプ	98.0

2.6.3 鉄の除去

海底土は酸浸出すると、海底土中の鉄、アルミ、ケイ素など多くの金属元素が溶解し、このうち鉄は前述(2.4.1参照)のようにマンデル酸沈殿操作時において25mg以上共存すると妨害するばかりでなく、TBP抽出、逆抽出操作でも ^{95}Zr - ^{95}Nb と同じ化学挙動をとるのでTBP抽出前にあらかじめ分離しておく必要がある。鉄分離操作は溶媒抽出が簡便で、溶液の組成は次のTBP操作が塩酸系のため塩酸系で鉄を抽出する方法を検討した。すなわち①塩酸(6N)溶液から鉄をエチルエーテルに抽出する方法 ②塩酸(6.5N)溶液でMIBKに抽出する方法 ③塩酸(6.5N)溶液で酢酸エチルに抽出する方法 ④塩酸(7.8N)でイソプロピルエーテルに抽出する方法について検討した。その結果、①以外の方法は鉄の抽出については問題なかったが、鉄と ^{95}Zr - ^{95}Nb が同時に抽出され、②と③法は20~30%、④法は数%が抽出される結果を得たので適切な方法とはいえない。①法は④法と比較し鉄の抽出率が劣る⁹⁾といわれているが、抽出前に過酸化水素水を添加し、鉄を3価の状態に抽出操作を行えば十分な抽出率が得られるとともに、 ^{95}Zr - ^{95}Nb はほとんど抽出されなかったので①法を採用することにした。

2.6.4 各操作段階における ^{95}Zr - ^{95}Nb の損失

海底土模擬試料 S_3 、 S_4 、 S_5 を各50gを採取し、これをよく混合し、これから20gずつ6個別々のピーカ(ポリエチレン製、容量200ml)に分取し、それぞれにRIを加えない模擬試料 S_3 と同等品を加え、全重量を50、100、300gとし、この試料を操作し各段階における ^{95}Zr - ^{95}Nb の損失を r 測定により計測し求めた。結果は表12に示した。また、操作途上におけるZrとNbの挙動差を検討するために模擬試料 S_3 に相当するRIを含まない海底土に陰イオン交換樹脂で分離した ^{95}Nb を吸着させ、同様に分析操作を行ない、RI収率(^{95}Nb 収率)と化学収率(Zr収率)を求め、結果を表13に示した。

表12 海底土分析の各段階における ^{95}Zr - ^{95}Nb の損失

採取量g	^{95}Zr - ^{95}Nb 損失%				
	酸浸出	エーテル抽出	TBP抽出	逆抽出	マンデル酸沈殿
50	1.8	<0.5	1.9	1.8	1.0
50	4.1	0.8	2.3	1.3	1.2.6
100	6.0	1.3	2.2	1.6	1.1.2
100	5.5	1.4	3.6	2.0	1.4.3
300	8.2	2.4	3.2	1.4	1.2.5
300	7.0	2.0	3.4	1.9	1.3.8

表13 海底土分析におけるZrとNbの化学挙動の差

 ^{95}Nb 添加量 ; 4200 cpm

土砂g	^{95}Nb 収率% [Ⓐ]	Zr担体収率% [Ⓑ]	Ⓐ/Ⓑ
1	84.0	87.0	0.96
10	64.5	87.3	0.74
25	68.0	81.0	0.84
50	66.2	76.0	0.87
100	69.2	80.5	0.86

処理する試料量が増加すると酸浸出操作およびエチルエーテル抽出時の損失がやや大きくなり、他の操作においても海水の場合と比較して大きく、全体を通して収率は処理量300gでは50~70%であった。また、化学収率とRI収率に差異が認められたが、この原因としてはマンデル酸沈殿時に ^{90}Zr の損失はほとんどないが ^{95}Nb が損失するために起る。

化学収率とRI収率の差により分析結果に誤差をおよぼすことは当然であるが、 ^{95}Nb のβ線エネルギーが、 ^{90}Zr のそれと比較して小さいために緩和され、化学収率とRI収率が10%の隔りがある場合、計数値に与える誤差は4%以下であり、實際上特に障害にならない。

2.6.5 海底土の分析結果および考察

動燃大洗沖、動燃東海沖、久慈浜河口および新潟海岸の海底土を用いて分析を行った。分析の結果を表14に示した。

東海村近辺の ^{95}Zr - ^{95}Nb の値に比較して新潟海岸の土砂は相当に高いことがわかった。この場合、 ^{95}Zr - ^{95}Nb の同定は半減期の測定により行ない、表14の実験No.15とNo.17についてはγ線波高分析装置で3時間測定した結果 ^{95}Zr - ^{95}Nb のスペクトルであることを確認した。

通常海底土試料には数百ppmのジルコニウムが存在しているといわれているが、本分析方法において安定同位体ジルコニウム量の考慮が欠けている。このため、化学収率にプラスの誤差を与えるので多量の海底土を処理する場合やジルコニウム含有率の高い試料にあつてはこの点を考慮しなければならない。試みにZr担体を加えない模擬試料350gを本分析操作に準じて操作したところ、マンデル酸ジルコニウムとして得られるジルコニウムは1~5mgであった。

表 14 海底土の分析結果

試料No	採取場所	採取日	採取量	分析値
1	動燃大洗 5 Km 沖	45. 12. 10	1 0 0 g	0.027 ± 0.007 pci/g
2	"	"	1 0 0	0.016 ± 0.005
3	"	"	1 0 0	0.045 ± 0.009
4	動燃大洗 0.5 Km 沖	45. 12. 10	1 0 0	0.050 ± 0.009
5	"	"	1 0 0	0.019 ± 0.006
6	"	"	1 0 0	0.036 ± 0.008
7	"	"	1 0 0	0.027 ± 0.007
8	動燃東海 st1	46. 2. 2	2 5 0	0.085 ± 0.008
9	"	"	2 5 0	0.059 ± 0.006
10	動燃東海 st2	"	2 5 0	0.057 ± 0.006
11	"	"	2 5 0	0.057 ± 0.006
12	動燃東海 st3	"	2 5 0	0.054 ± 0.005
13	動燃東海 st4	"	2 5 0	0.030 ± 0.004
14	久慈浜河口の泥	45. 10. 20	5 0	0.044 ± 0.015
15	新潟海岸 乾燥砂	45. 8.	2 0 7	0.24 ± 0.03
16	"	"	2 7 6	0.16 ± 0.02
17	新潟海岸 湿り砂	"	2 3 3	0.068 ± 0.018
18	"	"	2 3 8	0.058 ± 0.015

2.7 魚網中の⁹⁵Zr-⁹⁵Nbの分析

2.7.1 分析操作

魚網を磁製皿に採取し、Zr担体を加え耐火性フード内で注意深く徐々に燃焼させる。燃焼のち電気炉内で700℃、1時間加熱し灰化する。放冷後塩酸(1+1)およびフッ酸(1+3)の適量で溶解する。遠心分離し残渣を分離除去後、本文2.6.1海底土の分析操作と同様にエチルエーテル抽出、TBP抽出を順次続ける。

2.7.2 洗浄による⁹⁵Zr-⁹⁵Nbの脱離

魚網模倣試料S₆、S₇を各々1.0gをとり、東海村沖5Km地点で採水した海水8mlで7回洗浄を行ない、各洗浄液をγ計測して脱離した⁹⁵Zr-⁹⁵Nb量を求め、図8に示した。洗浄後、繊維中に吸着している⁹⁵Zr-⁹⁵NbはS₆で45%、S₇で80%であった。

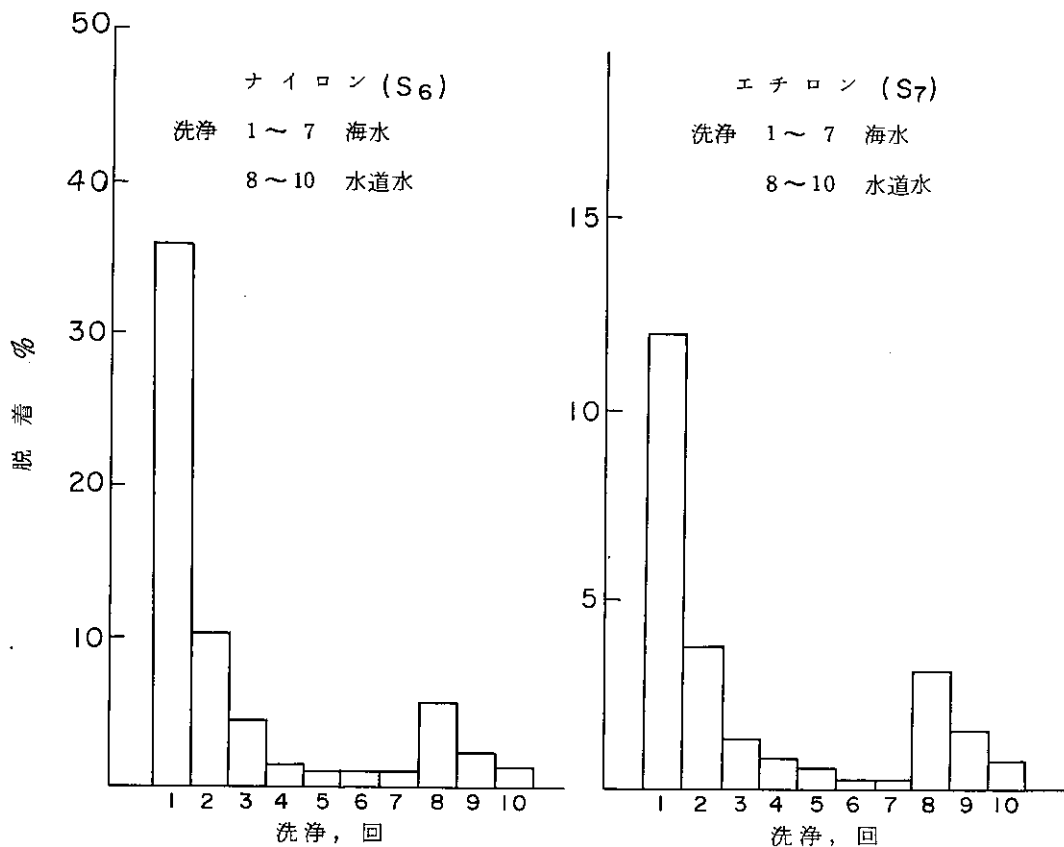


図8 洗淨による ^{95}Zr - ^{95}Nb の脱離

洗淨前後の繊維に吸着している $^{95}\text{Nb}/^{95}\text{Zr}$ 比をGe-Li半導体検出器 γ 線スペクトル装置で測定した。

洗淨前繊維に吸着している $^{95}\text{Nb}/^{95}\text{Zr}$ 比(過渡平衡にある ^{95}Zr - ^{95}Nb 中の ^{95}Nb の崩壊数/ ^{95}Zr の崩壊数を1として表わしたもの)は S_6 が1.62, S_7 が1.07であり,洗淨後繊維に吸着し残留した $^{95}\text{Nb}/^{95}\text{Zr}$ 比は S_6 が0.99, S_7 は1.10であった。これは洗淨過程で S_6 は ^{95}Nb の方が ^{95}Zr より多く脱離し, S_7 では ^{95}Zr と ^{95}Nb の脱離はほぼ同じ程度であることを意味する。

また,水道水で同様に洗淨を行った場合,洗淨後繊維に吸着している ^{95}Zr - ^{95}Nb は S_6 で35%, S_7 で78%であり,海水による洗淨に比較してかなり脱離され,特に S_6 では著しい差が認められた。

3.7.3 灰化および酸浸出法の検討

魚網模倣試料 S_6 , S_7 , S_8 を燃焼させた後,電気炉で 550°C ,1時間加熱すればほぼ完全に灰化する。その後,塩酸-フッ酸で溶解すると微粒子の炭素が残り,この炭素に ^{95}Zr - ^{95}Nb が10%程度吸着されることがわかった。このため完全に灰化するため電気炉中で 700°C 1時間

加熱灰化し、このものを塩酸-フッ酸により残渣を溶解したところ ^{95}Zr - ^{95}Nb は十分に溶解した。ただし、フッ酸(1+3)は塩酸(1+1)の1/3容以上使用すると、魚網に浸みこんでいる海水中のマグネシウムによりフッ化マグネシウムの沈殿を生じ、この時 ^{95}Zr が共沈するので通常は1/10容のものを使用することとした。

また、土砂やタールで汚れているポリエチレン系魚網に ^{95}Zr - ^{95}Nb を吸着したものを試料とし、700°C、1時間加熱した後、塩酸-フッ酸で溶解すれば ^{95}Zr - ^{95}Nb は99%以上浸出された。

魚網模倣試料 S_6 、 S_7 、 S_8 を直接酸により ^{95}Zr - ^{95}Nb を脱離した結果、表15に示すように塩酸(0.3N)・フッ酸(0.15N)により、いづれの繊維でも93%以上浸出されることがわかった。また塩酸では繊維が溶解し適当な脱離液ではなかった。

表15 魚網から ^{95}Zr - ^{95}Nb の脱着

繊維 ; 2g, 脱着液 ; 30ml, 加熱 ; 85°C, 15分,

試料番号	脱 離 液		脱離率%	備 考
	HCl.N	HF.N		
S_6	6.0	—	—	繊維が溶解 繊維が一部溶解
	2.0	—	—	
	—	0.03	95.3	
	—	0.10	92.7	
	—	0.67	87.8	
	—	3.3	90.8	
	0.3	0.15	93.7	
	0.3	0.15	96.9	
S_7	6.0	—	—	繊維が溶解
	—	0.01	99.2	
	—	0.03	99.3	
	—	0.10	95.8	
	—	0.20	98.2	
	—	0.30	97.4	
	0.1	0.15	97.2	
	0.3	0.15	98.3	
	0.8	0.15	96.8	
	1.6	0.15	99.0	
S_8	6.0	—	98.4	
	6.0	3.0	99.8	
	—	3.00	99.0	
	0.3	1.5	93.0	
	0.3	1.5	97.0	

2.7.4 分析操作の各段階における $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ の損失

魚網模倣試料 S_6 、 S_7 、 S_8 各々100gずつを採取し、本分析操作に従って操作し、各段階における $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ の損失、および化学収率、RI収率を求め表16に示した。RI収率および化学収率はよく一致した値を得た。

表16 処理の各段階における $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ の損失

SNo	採取量g	$^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ の損失 %					RI収率%	化学収率%
		酸浸出	エーテル抽出	TBP抽出	逆抽出	マンデル酸沈殿		
S_6	100	2.92	3.2	2.0	2.2	3.5	75.0	74.2
S_7	100	2.40	1.5	2.8	1.3	2.9	78.5	78.3
S_8	100	2.00	1.7	1.8	1.7	3.4	80.5	82.0

2.7.5 考 察

魚網中の $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ は主に漁業従事者の外部被曝としてその存在量が問題となる。外部被曝の問題から考慮すると、外部被曝のためには相当多量の $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ の含有することが考えられ、分析のためにはあまり多量の試料を処理する必要はないと思われ、ここでは魚網試料100gまでを処理する方法を検討するにとどめた。

処理操作で最もやっかいなものは試料の燃焼ないし灰化であり、特にナイロン、ポリエチレン系のものは激しく燃焼するため、多量の試料を処理するときは十分注意しなければならない。試料を迅速に処理したい場合は燃焼、灰化の操作を省略し、直接塩酸(0.3N)-フッ酸(0.15N)で脱離することにより操作を簡略化することができる。しかし、分析結果は、正確さについてやや欠ける。

魚網中に吸着する ^{95}Zr と ^{95}Nb の割合はこの実験にみる限りにおいて、各々の繊維により差異がみられ、 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ が吸着した繊維を海水で洗浄することによって脱離する ^{95}Zr と ^{95}Nb の割合にも差が認められた。しかし、海水で8回洗浄した後繊維中に吸着している $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ の割合は、最初の浸漬液の ^{95}Zr と ^{95}Nb の割合にほぼ一致している。

本法は ^{95}Zr と ^{95}Nb が一応過渡平衡になっている試料を対象にしているが、前述のように魚網中の ^{95}Zr と ^{95}Nb の存在比が幾分異っていることも考えられ、このような場合には ^{95}Zr と ^{95}Nb の β 線エネルギーの違いによって、多小誤差を生ずることになる。

各分析操作の段階における $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ の損失は、土砂の場合に比較して見ると、特にマンデル酸沈殿時の損失が少なく、その上化学収率とRI収率はほぼ一致していることが認められた。

なお、魚網については適当な試料が入手できなかったので実分析の結果を得るに至らなかった。

2.8 海産生物中の ^{95}Zr - ^{95}Nb の分析

2.8.1 分析方法

海産生物試料をはかりとり、風乾させた後、空気乾燥器(110°C)内で十分に乾燥する。振動ミルで十分に粉碎し磁製皿(直径14cm)に移し、Zr担体を加え電気炉で700°C、2時間加熱し灰化する。放冷後、硝酸(1N)・シュウ酸(0.02N)で浸出し、コニカルピーカ(容量500ml)に溶かし出す。砂浴上で10分間煮沸し、過塩素酸を加え白煙が発生し溶液が透明になるまで加熱を続ける。放冷後、塩酸(0.5N)で結晶性白色沈殿を溶解し遠心分離を行う。得られた非結晶性沈殿(リン酸ジルコニウム、ニオブ酸)をポリエチレンピーカに移しフッ酸-塩酸により溶解する。ガラスピーカ(容量100ml)に移し煮沸状態まで加熱しフッ酸を追出したのち、3倍容の塩酸を加える。等容のTBPで抽出操作を行い、以下本文2.5.1海水中の分析方法に準じて操作を行なう。

2.8.2 灰化の検討

海産生物模擬試料 S_9 、 S_{10} 、それぞれ50gを磁製皿に採取し、Zr担体2mlを加えた後、電気炉に入れ空気を通じながら550°C、2時間加熱した。 S_9 はかなり多くの炭素質が残り、 S_{10} も少量の炭素質が残った。同様に700°C、2時間加熱すると、 S_9 は熔融するが炭素質は少量残り、 S_{10} も微量の炭素質が残った。

2.8.3 酸浸出についての検討

模擬試料 S_9 、 S_{10} の550°Cおよび700°Cで灰化した灰10gずつを取り、海放特¹⁰⁾に準じて塩酸(1+1)で加熱溶解したところ、不溶性残渣として炭素質が残り、これを γ 計測したところ、10~35%の ^{95}Zr - ^{95}Nb がこの炭素質に附着していることがわかった。別の灰0.5gずつを用いて、塩酸-過塩素酸で処理したところ、炭素質は分解し、Zrはリン酸塩となり、Nbはニオブ酸となって沈殿し、この沈殿を γ 計測したところ、沈殿中に ^{95}Zr - ^{95}Nb の95%が見出された。さらに別法として灰を硝酸-シュウ酸で溶解した後、過塩素酸で炭素を分解し同時にZr、Nbを酸化し、それぞれ、リン酸塩、ニオブ酸として沈殿することにより98%以上沈殿していることが γ 計測により確認した。

2.8.4 TBP抽出時におけるフッ酸の影響

灰化試料を湿式処理した溶液中に生成したリン酸塩、ニオブ酸塩をフッ酸で溶解後、TBPに抽出する際、フッ酸が存在すると ^{95}Zr - ^{95}Nb の抽出率が低下するといわれる¹¹⁾。 ^{95}Zr - ^{95}Nb を含む塩酸(10N)溶液10mlにフッ酸(1+3)0.05~1.0mlを加えよく攪拌し、TBP10mlで抽出した。この結果、フッ酸(1+3)0.2ml以上を添加することにより ^{95}Zr - ^{95}Nb の抽

出率が低下する。また同様にフッ酸を添加した試料をガラスビーカーに移し、5分間煮沸後TBP抽出した場合にはフッ酸が除去され、ほぼ満足する抽出率を得た。その結果を表17に示す。

表17 TBP抽出時のHFの影響

HF (1:3)	抽出 係数 %	備 考
0.05 ml	98.7	
0.3	89.0	
2.0	67.4	
1	99.0	抽出前カラスビー
3	98.7	力を用い沸騰し
5	98.5	HFを除いた。

2.8.5 分析操作の各段階における ^{95}Zr - ^{95}Nb の損失についての検討

本法により海産物模擬試料 S_9 、 S_{10} を処理した場合の各段階における損失について実験した結果を表18に示した。海藻、魚類いずれの場合においても損失量も少なく、RI収率と化学収率もよく一致した良好な結果を得た。

表18 処理操作の各段階における ^{95}Zr - ^{95}Nb の損失

SN _o	採取量 g	^{95}Zr - ^{95}Nb の損失 %				RI収率%	化学収率%
		酸浸出	TBP抽出	逆 抽	マンデル酸沈殿		
S_9	50	0.8 ₀	0.8 ₅	0.4 ₀	1.8 ₀	90.5	90.3
S_9	100	1.7 ₇	0.7 ₂	1.2 ₁	1.5 ₂	87.3	85.9
S_{10}	10	0.4 ₃	1.6 ₃	0.6 ₃	0.9 ₂	92.5	91.8
S_{10}	30	1.7 ₀	0.3 ₈	0.8 ₂	0.7 ₄	91.5	90.7
S_{10}	50	1.1 ₇	0.3 ₁	0.0 ₆	0.3 ₉	91.3	91.3
S_{10}	100	3.0 ₆	1.0 ₅	0.9 ₄	0.3 ₅	90.0	91.9

2.8.6 分析結果および考察

本分析法を用いて、平磯海岸で採取したヒジキおよび大洗海岸で採取したシラスについて実分析を行ないその結果を表19に示した。ヒジキは0.24~0.36 pci/gで、しらすは試料量として50gを処理したが定量限界以下であった。このしらす試料は採取後1年以上を経過して

いるものであったため ^{95}Zr - ^{95}Nb は減衰し、特に低値を示したものと思われる。海産生物の分析結果は海水、海底土と比較してかなり高い回収率を得た。

表 19 海産生物の分析結果

* しらすは採取後1年以上経過したものであり、定量限界以下であった。

試料名	採取日	採取地	採取量(110°C乾燥)g	分析結果 pci/g
ヒジキ	46.3.12	平磯海岸	5.0	$0.24_8 \pm 0.024$
"	"	"	5.0	$0.36_0 \pm 0.019$
しらす	45.1	大洗	5.0	— *
"	"	"	5.0	— *

2.9 雨水中の ^{95}Zr - ^{95}Nb の分析

2.9.1 分析操作

雨水試料20ℓに硝酸200mlを加え、よく攪拌した後Zr担体溶液2ml、第2鉄担体溶液(50mg/ml)10mlを加え、アンモニア水を滴加しアルカリ性にする。投込式ヒータにより40~50°Cに加温したのち沈殿を熟成するため一夜放置する。上澄液を捨てて、遠心分離により水酸化物沈殿を分離する。沈殿に塩酸5mlを加え、砂浴上で加温し溶解させ、さらに溶液量を10ml以下に濃縮する。放冷後、ポリエチレン製放射能測定びん(容量10ml)に移し、 γ 線スペクトルメトリーにより測定する。

2.9.2 分析結果

東海事業所内で採取した雨水試料を分析した結果を表19に示した。雨水中の ^{95}Zr - ^{95}Nb の存在量は200pci/ℓ程度で、海水や海産物等と比較し相当高い。このため、雨水試料については他の核種との分離操作を行わず、直接 γ 線スペクトロメトリーにより測定した。

また、本分析法の水酸化物沈殿と上澄液についての γ 線スペクトルを図9に示した。沈殿中には ^{95}Zr - ^{95}Nb の他に ^{106}Ru 、(^{125}Sb)、 ^{144}Ce のスペクトルが認められ、上澄液中には ^{137}Cs が存在し、 ^{95}Zr - ^{95}Nb のピークは認められなかった。このことから、ほとんどの ^{95}Zr - ^{95}Nb は沈殿に移っていると解釈できる。

表 20 雨水分析結果

採取日	採取地および採取法	採取量ℓ	分析結果pci/ℓ
4 6.5.24	動燃東海, A棟屋上	20	228
4 6.6. 2	においてビニルシートで採取	20	170
4 6.5.24	B棟屋上よりドレンを通して流れおちたものを	55	190
4 6.5.24	ポリエチ袋に採取	55	156

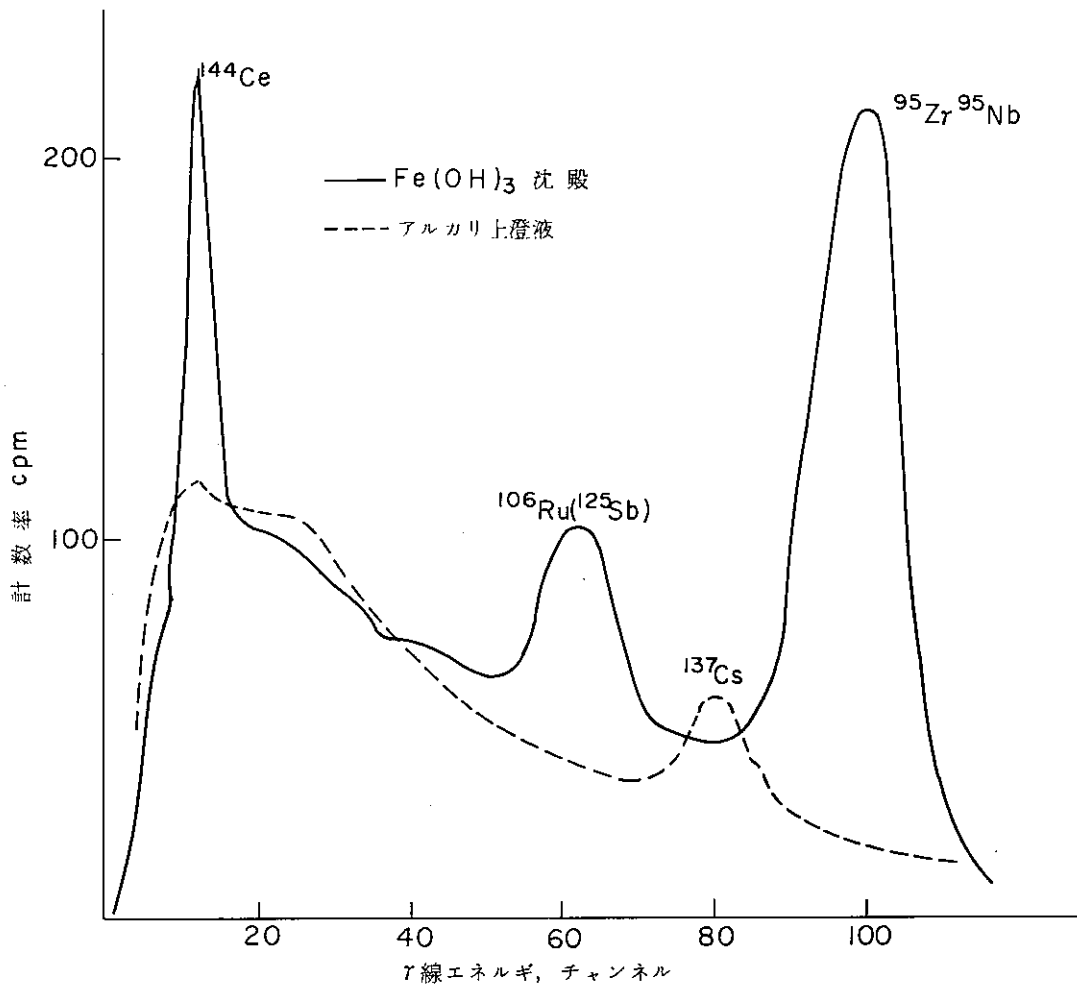


図 9 雨水の γ 線スペクトル

3. む す び

本法はTBP抽出、マンデル酸沈殿法を組合せ、前処理を一部変えることにより、海水、海底土、魚網、海産生物の各種の環境試料に適用することができる。従来のTBP抽出によってはFe, ^{125}Sb , ^{235}U を十分に分離できない点を改善し、さらに ^{106}Ru , ^{144}Ce , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{152}Eu など再処理施設より放出されると考えられる核種についても十分に分離できる。分離効率のよい本法は環境のモニタリングおよびバックグラウンドの測定に十分応用できる。

海水については水酸化物共沈、海底土については灼熱後、塩酸-フッ酸浸出、魚網については硝酸-シュウ酸浸出、海産生物については灰化後過塩素酸処理し、各試料中の ^{95}Zr - ^{95}Nb を溶液化する。続いてTBP抽出-マンデル酸沈殿分離- β 線計測を行ない定量する。

このうち、海産生物試料は灰化後過塩素酸処理により炭素質の除去と ^{95}Zr - ^{95}Nb の酸化を同時に行ない、 ^{95}Zr - ^{95}Nb を収率よく回収できると共に、操作手順の簡略化を計ることができた。

またTBPの逆抽出条件とし塩酸0.1~3Nで容易に逆抽することが判った。

本法により動燃近辺の環境試料を分析した結果、海水については0.05 pci/l以下、海底土では0.01~0.1 pci/g, 110°Cで乾燥したヒジキでは0.2~0.5 pci/g, 雨水では150~250 pci/lであったが、魚網および魚類について適当な試料が入手できなかったので分析例はない。

なお、本分析法は ^{95}Zr と ^{95}Nb の分離は行っておらず、試料中の ^{95}Zr - ^{95}Nb は過渡平衡になっているとの推定のもとに検討してきたが、今後は必要に応じて ^{95}Zr と ^{95}Nb の分離方法を検討して行く必要がある。

4. 謝 辞

本分析法の検討にあたり青山学院工学部放射化学研究室木村幹教授(当時東京教育大学理学部)には御指導と有益な助言をいただき厚く感謝の意を表します。

試料の測定についてはGe-Li半導体検出器での測定を大洗事業所 α - γ ケープの中山研究員に、分光分析法による不純物測定をウラン濃縮部佐藤均課長代理(当時分析第2係長)、プルトニウム燃料部鈴木猛職員(当時分析課第2係)、岡本正文職員にそれぞれしていただき深く感謝する次第です。

最後に分析課第3係長沢規矩夫係長をはじめ大和愛司、坪 憲、大内与志郎、今熊義一、沖田正俊、上田和隆、入之内重徳の諸氏には検討段階での数々の指導と環境試料の採取に協力いただきありがとうございました。

文 献

- (1) Direct gamma Spectrometry, U.K.A.E.A., PG Report 312
- (2) 山泉登, 環境放射能測定法, P 150
- (3) NYO-4700 USAEC E-Zr-01
- (4) B.L.Hampson ; Analyst, Vol 88 P529 (1963)
- (5) M.G.Lai, H.A.Goya ; A Compendium of Radio chemical Procedures for the Determination of Selected Fission products in Sea Water, USNPL-TR-912, P24 (1965)
- (6) N.Ikeda, K.Kimura ; A Rapid Method for the Radiochemical Determination of ^{95}Zr - ^{95}Nb in Sea Water, RADIOISOTOPES Vol 18 P22 (1969)
- (7) 日本分析化学会, 分析化学便覧 P305
- (8) 原安協報告-16 P102 (1968)
- (9) G.H. Morrison, H. Freiser, (田中元治・金森 悟 訳)
溶媒抽出分析法 P116
- (10) 原安協報告-22 P83 (1969)
- (11) F.Hagiya, K.Kimura and T.Ishimori ; The Disintegration of Niobium-97m and 97g, JAERI 1178 P15

付 録

分 析 標 準 作 業 法

環境試料中の放射性ジルコ
ニウム-ニオブの分析方法
(放射化学分析法)

付録 1

環境試料（海水，海底土，魚網，海産生物） 中の放射性ジルコニウム-ニオブの分析方法

（化学分離 - β 線計測法）

1. 要 旨

適用する試料により次の前処理を行なう。海水試料の場合は、ジルコニウムおよびランタンの担体を加え、水酸化物として共沈分離する。海底土試料の場合は、ジルコニウム担体を加え、乾燥、焙焼後、塩酸、フッ化水素酸で浸出、浸出液に過酸化水素で鉄を酸化、塩酸溶液からエチルエーテルを用いて鉄を抽出分離し不純物を除去する。魚網試料の場合は、ジルコニウム担体を加え、燃焼、焙焼した残渣を塩酸、フッ化水素酸を用いて浸出し、過酸化水素で鉄を酸化し、海底土と同様に操作する。海産生物の場合は、風乾、乾燥、粉碎し、ジルコニウム担体を加え、乾燥、焙焼し、硝酸-シュウ酸で浸出する。過塩素酸を加え、残留する有機物を白煙処理した残渣を塩酸で処理し、この残渣をフッ化水素酸-塩酸を加え、加温溶解する。

前処理を行った沈 および溶液は塩酸を加え塩酸溶液としTBP-トルエンに抽出し、さらに希塩酸で逆抽出する。アンモニア水を加えて沈殿させ、水酸化物として分離後、塩酸に溶解し、塩酸溶液からマンデル酸を加えてマンデル酸-ジルコニウムの沈殿を生成させる。この沈殿をろ過、焙焼後 β 線を低バックグラウンド放射能測定装置を用いて測定し、ジルコニウム・95-ニオブ・95の含有率を求める。

2. 適用範囲

本法は海水、海底土、魚網、海産生物中の放射性ジルコニウム (^{95}Zr)、ニオブ (^{95}Nb) の含量を定量する場合に適用する。

3. 試薬・機器

- 1) 硝酸
- 2) 硝酸 (1+13)
- 3) 塩酸
- 4) 塩酸 (1+1), (1+11), (1+23)
- 5) フッ化水素酸 (1+3)
- 6) 過塩素酸

- 7) 過酸化水素水 (30%)
- 8) 硝酸 (1+13) - シュウ酸 (0.1%)
- 9) アンモニア水
- 10) エチルエーテル
- 11) TBP-トルエン (5%) ; TBP 5容とトリエン95容を混合する。
- 12) マンデル酸溶液 (16%) ; D, L-マンデル酸 (特級試薬) 160g を水で溶解し 1 ℓ とする。
- 13) ジルコニウム担体溶液 (Zr 10^{mg}/ml) ; オキシ塩化ジルコニウム, $ZrO_2Cl_2 \cdot 7H_2O$ 35.3g を硝酸 (1+13) で溶解し, 硝酸 (1+13) を加えて全容を 1 ℓ とする。この溶液 1 ml 中にはジルコニウム 10^{mg} を含有する。
- 14) ランタン担体溶液 (La 10^{mg}/ml) ; 硝酸ランタン, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 31.2g を硝酸 (1+13) で溶解し, 硝酸 (1+13) を加え, 全容を 1 ℓ とした。
- 15) 低バックグランドβ線放射能測定装置 ; 日本無線医理学研究所製, LBC-3型または同等の性能を有する装置, この装置は英国 Radio Chemical Center 製, Cat No ZC S-1, 標準放射性物質, ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb 溶液を用いて計数効率を求めておく。
- 16) 振動ミル ; 横山工業KK製, T100型, 直径 140 m/m, 深さ 48 m/m のものまたは同等の性能を有するもの。
- 17) 電気炉 ; 電熱加熱方式, 自動温度調節が可能なもの。
- 18) 遠心分離器 ; 国産遠心器KK製, H10CF型または同等の性能を有するもの
- 19) ろ過ばう ; 15^φ_{mm} × 70 m/m
- 20) 投込式電熱器 ; 八光電気製作所製, 100V, 15A
- 21) 放射能測定皿 ; SUS-27製, 直径 25 m/m, 高さ 5 m/m, 厚さ 0.3 m/m

4. 操 作

作 業 手 順	備 考
<p><u>1.1 海水試料の前処理法</u></p> <p>(1) ポリエチレンタンク(容量20ℓ)に硝酸200ml, 水200mlを入れ, これに海水20ℓを採取する。</p> <p>(2) 1~2時間静置し, サイフォンを利用して上澄の部分, ポリエチレンバケツ(容量30ℓ)に移し, 標線まで試料を入れる。</p> <p>(3) ジルコニウム担体溶液(10mg/ml)2ml, ランタン担体溶液(10mg/ml)100mlを加え, ガラス棒を用いて十分に攪拌する。</p> <p>(4) アンモニア水300mlを攪拌しながら加え, 溶液をアルカリ性にしたのち, 投込式ヒータを入れ40~50℃になるまで加温する。その後, 一夜放置する。</p> <p>(5) 上澄液をすて, 沈殿をポリエチレン製遠沈管(容量250ml)に移し, 遠心機を用いて毎分3000回転の速度で3分間遠沈させ, 沈殿を分離する。</p> <p>(6) 駒込ピペットを用いて上澄液をすてた後, 沈殿に塩酸50mlを加え溶解する。溶解液を分液漏斗(容量250ml)に移し, TBP-トルエン(5%)50mlを加え, 5分間振とうする。</p> <p>(7) 1分間静置し, 水相と有機層が分離後, 水相をすてる。</p> <p>(8) 塩酸(1+1)50mlを加え, 3分間振とうする。</p> <p>(9) 水相をビーカ(容量200ml)に移し, 以下本文操作(54)以下に従って操作する。</p>	<p>(2) ポリエチレンバケツは, あらかじめ20ℓの位置に標線をきざんでおくこと容易に操作できる。</p> <p>(3) ジルコニウム担体溶液はホールピペットを用いて正しく加える。</p> <p>(4) ジルコニウム-ニオブは沈殿する。</p> <p>(6) Zr-Nbは有機相に抽出される。</p> <p>(8) Zr-Nbは水相に逆抽する。</p>
<p><u>1.2 海底土試料の前処理方法</u></p> <p>(10) 海底土試料100gを磁製蒸発皿(直径140mm)にはかりとり, ジルコニウム担体溶液(10mg/ml)2mlに水50mlを加えた溶液を加える。</p> <p>(11) 砂浴上で注意深く加熱しながら乾燥し, 電気炉内で600℃, 1時間焙焼する。</p> <p>(12) 放冷後, ポリエチレン製ビーカ(容量500ml)に移し, 塩酸(1+1)300mlを加え, 沸とうしている湯浴上で5分間加温する。</p> <p>(13) フッ化水素酸(1+3)50mlを滴下しながら加え, ときどき攪拌しながら15分間加熱を続ける。</p> <p>(14) 上澄液の部分, ポリエチレン製遠沈管(容量250ml)に移す。残渣は水200mlで2回洗浄し, 洗浄液は上澄液と合せる。</p> <p>(15) 遠心分離器を用い, 毎分3000回転の速さで5分間遠心分離する。上澄液はビーカ(容量1ℓ)に移す。</p>	<p>(10) ジルコニウム担体溶液はホールピペットを用いて正しく加える。</p> <p>(13) フッ化水素酸(1+3)は50ml以上加えないこと。</p> <p>(14) Zr-Nbは上澄液に抽出される。</p> <p>(15) 遠沈管内に結晶性物質を生ずることがあるが, これはすててもよい。</p>

(16) 過酸化水素水(30%) 1 mlを加え、攪拌した後、砂浴上で加熱濃縮して液量を約50 mlとする。

(17) 放冷後、塩酸(1+1)約100 mlを加え、分液漏斗(容量500 ml)に移す。

(18) エチルエーテル150 mlを加え、1分間はげしく振とうする。有機層はすてる。

(19) 操作(18)を反復する。

(20) 水相をビーカー(容量200 ml)に移し、湯浴上で加温し溶け込んでいるエーテルを蒸発し、続いて砂浴上で加温して蒸発濃縮し、液量を約30 mlとする。

(21) 塩酸100 mlを加え、溶液を分液漏斗(容量500 ml)に移す。

(22) TBP-トルエン(5%)100 mlを加え、5分間振とうする。

(23) 水相をすて、塩酸(1+1)100 mlを加え3分間振とうする。

(24) 水相をビーカー(容量200 ml)に移し、以下本文操作(54)以下に従って操作する。

1.3 魚網試料の前処理方法

(25) 魚網試料100 gを磁製皿(直径140 mm)にはかりとり、ジルコニウム担体溶液(10 mg/ml) 2 mlを加え、空気乾燥器内で110℃、1時間乾燥する。

(26) 磁製皿を電熱器上で徐々に加熱し燃焼させる。

(27) 電気炉に移し、700℃、1時間加熱焙焼する。

(28) 放冷後、塩酸(1+1)50 mlを加え残渣を溶解し、ポリエチレンビーカー(容量200 ml)に移す。

(29) フッ化水素酸(1+3)5 mlを加え、煮沸している湯浴上で20分間加熱する。

(30) ポリエチレン製遠沈管(容量250 ml)に移し、遠心器を用いて毎分3000回転の速さで5分間遠心分離する。

(31) 上澄液をビーカー(容量200 ml)に移し、これに過酸化水素水0.5 mlを加え、攪拌したのち砂浴上で加熱蒸発し、液量を20 mlにする。

(32) 放冷後、塩酸(1+1)50 mlを加え、分液漏斗(容量300 ml)に移す。

(16) 過酸化水素水の添加は、鉄(III)が有機物などで鉄(II)に還元されることがあるため、完全に鉄(III)に酸化する。

(18) 試料中に含まれる多量の鉄を除去する。
振とう中はエーテルが気化しやすく、栓を飛散することがあるので、ときどき栓を開き、分液漏斗内のガスを抜くとよい。また水道水で冷却しながら振とうすることが望ましい。火気には特に注意すること。

(21) 塩化物の結晶が析出するが、Zr-Nbは溶液中に存在する。

(22) Zr-Nbは有機層に抽出される。

(23) Zr-Nbは水相に逆抽出される。

(26) 激しく燃焼するのでフード中で操作する。

(31) 残渣はすてる。

- (33) エチルエーテル 50 ml を加え 1 分間振とうする。エーテル相はすてる。
- (34) 水相を別の分液漏斗 (容量 300 ml) に移し、エチルエーテル 50 ml を加え、1 分間振とうする。
- (35) 水相をガラスビーカー (容量 100 ml) に移し、湯浴上で加温し溶け込んでいるエーテルを追い出す。
- (36) 砂浴上に移し、約 10 ml になるまで蒸発する。
- (37) 放冷後、塩酸 30 ml を加え、分液漏斗 (容量 100 ml) に移す。
- (38) TBP-トルエン (5%) 40 ml を加え、5 分間振とうする。水相はすてる。
- (39) 塩酸 (1+11) 40 ml を加え、3 分間振とうする。
- (40) 水相をビーカー (容量 100 ml) に移し、以下本文操作 (54) 以下に従って操作する。

1.4 海産生物試料の前処理方法

- (41) 海産生物試料 500 g をはかりとり風乾したのち空気乾燥器 (110℃) で十分乾燥する。
- (42) 放冷後、全量をはかる。振動ミルを用いて十分に粉碎する。
- (43) 粉末を磁製皿 (直径 140 mm) に移し、ジルコニウム担体溶液 (10 mg/ml) 2 ml をホールピペットで採取し、水 50 ml で希釈した担体溶液を加えよく攪拌する。
- (44) 砂浴上で乾燥したのち電気炉中で 700℃, 2 時間焙焼する。
- (45) 放冷後、硝酸 (1+13)-シュウ酸 (0.1%) 300 ml で浸出し、浸出液をコニカルビーカー (容量 1 l) に移す。
- (46) 砂浴上で 10 分間煮沸し、次いで過塩素酸 100 ml を加え、白煙を発生し溶液が透明になるまで加熱をつづける。
- (47) 放冷し溶液の液温を 80℃ 以下とする。塩酸 (1+23) 500 ml を加え、砂浴上で 50~60℃ に加温する。
- (48) 温かいうちに遠沈管 (ポリエチレン製, 容量 250 ml) に移し、遠沈器を用いて遠心分離する。
- (49) 上澄液をすて、沈殿にフッ化水素酸 (1+3) 2 ml, 塩酸 (1+1) 3 ml を加え、煮沸している湯浴上で 10 分間加温する。
- (50) ビーカー (容量 100 ml) に移し、塩酸 (1+1) 30 ml を加え、砂浴上で加熱濃縮し、液量を約 20 ml とする。
- (51) 放冷後、分液漏斗 (容量 300 ml) に移し、塩酸 40 ml, TBP-トルエン (5%) 50 ml を加えて 5 分間振とうする。
- (52) 静置後、水相はすてる。塩酸 (1+11) 50 ml を加え 3 分間振とうする。
- (53) 水相をビーカー (容量 100 ml) に移し、以下本文操作 (54) 以下に従って操作する。

(45) Zr-Nb は浸出液に浸出される。

(46) 黒色の炭素質がなくなれば加熱を止める。このとき Zr はリン酸ジルコニウム, Nb はニオブ酸となり沈殿する。

(49) 沈殿に結晶性物質が残っているときは、適当量の塩酸 (1+23) を加え、操作手順 (47)~(48) を繰り返す。

(53) 有機相はすてる。

2. マンデル酸沈殿操作法

(54) TBP逆抽出操作を行った水相にアンモニア水を加え、アルカリ性にする。

(55) 湯浴上で40～50℃に加温した後、遠沈管(容量250ml)に移し、遠心分離器を用いて遠心分離する。

(56) 駒込ピペットを用いて上澄液をすてる。沈殿は塩酸(1+1)5mlを加え溶解する。

(57) (54), (55)および(56)の操作を2回繰返す。

(58) マンデル酸溶液(16%)5mlを加え、湯浴上で70～80℃, 10分間加熱した後、生成した沈殿をろ紙(5種C, 直径20m/m)を用いたろ過棒によりろ過する。

(59) ろ紙に着いた沈殿を、ろ紙と共に磁製ルツボ(容量10ml)に移し、電気炉中で900℃, 1時間灼熱する。

(60) 放冷後、あらかじめ重量のはかってある放射能測定皿(ステンレス製, 直径25m/m, 高さ5m/m)に移し、全重量を測定する。以下、本文操作(67)以下に従って操作する。

3. 化学回収率測定方法

(61) 本操作に使用したジルコニウム担体溶液(10mg/ml)2mlをホールピペットを用いて、ビーカー(容量200ml)にはかりとる。水を加えて全量を100mlとする。

(62) アンモニア水を滴加し、アルカリ性とし、水酸化ジルコニウムの沈殿を生成させる。砂浴上で加熱して40～50℃とし、10分間保持する。

(63) 生成した沈殿をろ紙(5種C, 直径20m/m)を用いたろ過棒によりろ過する。

(64) ろ紙に付着した沈殿を、ろ紙と共に磁製ルツボ(容量10ml)に移し、電気炉中で900℃, 1時間灼熱する。

(65) 放冷後、沈殿重量を測定する。

(66) 次式に従って化学収率を計算する。

$$D(\%) = W_s / W_{Zr}$$

ただし、

W_s : 本文操作(66)で測定した ZrO_2 の重量(g)

W_{Zr} : 本文操作(65)で測定した ZrO_2 の重量(g)

4. 放射能の測定

(67) 低バックグランド測定装置により β 線の測定を1時間行なう。

(68) 低バックグランド測定装置のバックグランドを測定する。

5. $^{95}Zr - ^{95}Nb$ 含量の計算

(69) 次式により $^{95}Zr - ^{95}Nb$ の含有率を計算する。

(61) 担体溶液の調製に使用したオキソ塩化ジルコニウムの純度が99%以上の場合は操作(61)～を省略できる。省略する場合は理論値から原液中のジルコニウム濃度を計算する。

(64) 灼熱した沈殿は ZrO_2 となっている。

(67) $^{95}Zr - ^{95}Nb$ の含量の多い試料は測定時間を短縮することができる。

$$^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb} (\text{pci}/\ell \text{ または } g) = \frac{(A-B) \times E \times 10^4}{2.22 \times C \times D \times F}$$

ただし、

- A ; β 線測定値 (cpm)
- B ; バックグラウンド測定値 (cpm)
- C ; 試料採取量 (ℓ) または (g)
- D ; 化学収率 (%)
- E ; β 線自己吸収に対する補正係数・・・本文5, 解説(2)を参照のこと。
- F ; 測定器の計数効率 (%)

5. 解 説

(1) 本法は、河野，宮原；動力炉・核燃料開発事業団東海事業所技術メモ N843-73-06 (1973) にもとずき作成した。

(2) 低バックグラウンドガスフロ測定装置を使用した場合の、 β 線自己吸収に対する補正係数は図10 自己吸収に対する補正係数表にもとずき、本文4.操作(9)の計算式を補正する。

(3) 環境試料 (海水, 海底土, 魚網, 海産生物) 中の $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ の分析方法のフローシートを図11に示した。

(河野信昭)

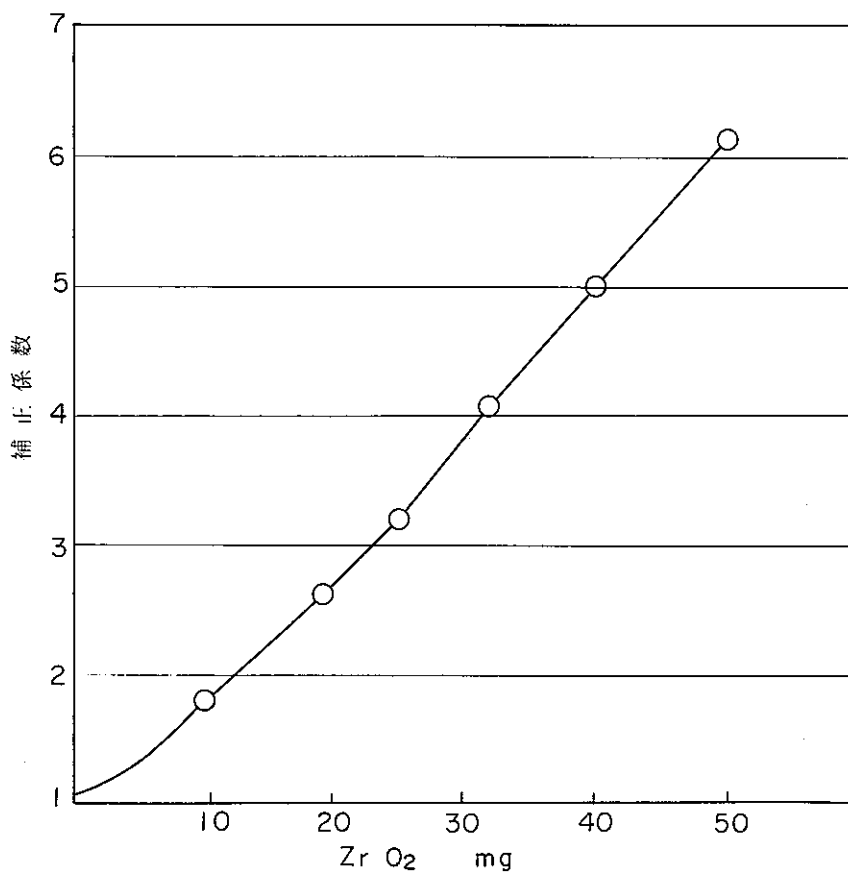


図10
自己吸収に対する
補正係数

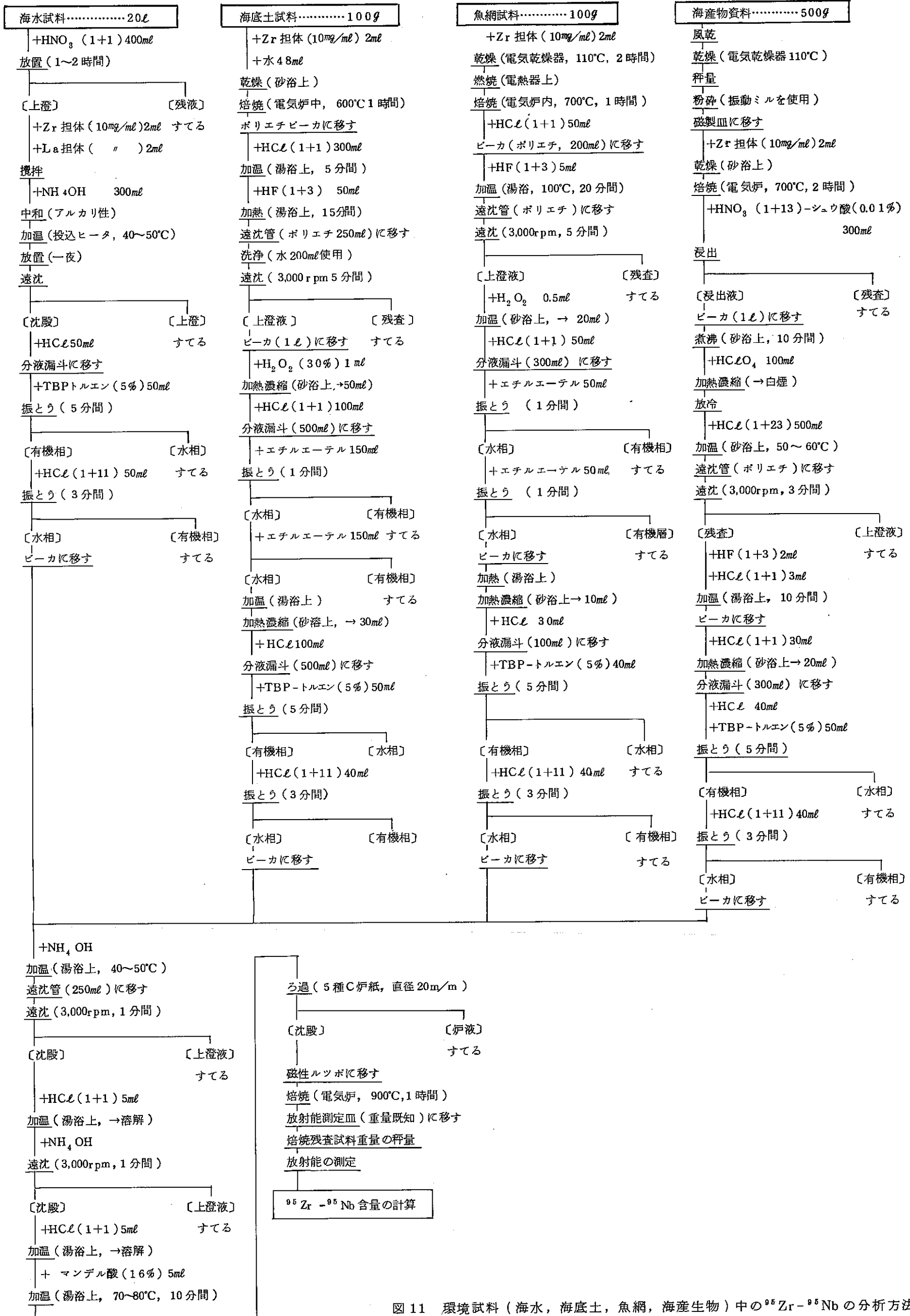


図 11 環境試料 (海水, 海底土, 魚網, 海産生物) 中の ^{95}Zr - ^{95}Nb の分析方法

雨水試料中の放射性ジルコニウム-ニオブの分析方法

(水酸化共沈分離 - γ 線計測法)

1. 要 旨

試料にジルコニウム、鉄を加え、アンモニア水を加え水酸化物として共沈させ分離する。沈殿を塩酸で溶解後、730~770 Kevの γ 線をNaI検出器により測定し、ジルコニウム・95-ニオブ・95の含有率を求める。

2. 適用範囲

本法は雨水試料中の放射性ジルコニウム (^{95}Zr)、ニオブ (^{95}Nb) の含量を定量する場合に適用する。

3. 試薬・機器

(1) 硝 酸

(2) 塩 酸

(3) アンモニア水

(4) ジルコニウム担体溶液 ($\text{Zr } 10\text{mg/ml}$) : 試薬特級, オキシ塩化ジルコニウム 35.3 g を硝酸 (1+13) で溶解したのち, 硝酸 (1+13) を加え全量を 1 l とする。この溶液 1 ml にはジルコニウムとして 10 mg を含有する。

(5) 鉄担体溶液 ($\text{Fe } 10\text{mg/ml}$) : 試薬特級, 硝酸第二鉄 360 g を硝酸 (1+27) に溶解した後, 硝酸 (1+27) を加え全量を 1 l とする。この溶液 1 ml 中には鉄として 10 mg を含有する。

(6) 多重波高分析装置; 日立製作所製, 多重波高分析装置 RAH-403 型または同等性能を有するもの, 検出器は NaI ($1.5 \times 1.5 \phi$ in) のウエル型のもの。使用に先だち英国 Radio Chemical Center 社製, Na ZCS・1, 標準 ^{95}Zr - ^{95}Nb 溶液を用いて計数効率を求めておく。

(7) 遠心分離器; 国産遠心器 KK 製, H10CF 型または同等性能を有する分離器を使用する。

(8) 投込式電熱器; 入光電機製作所製, 100V, 15A または同等の性能を有するもの。

4. 操 作

作 業 手 順	備 考
<p>(1) ポリエチレン製バケツ(容量20ℓ)に雨水試料10ℓをはかりとり、硝酸100mlを加え攪拌する。</p> <p>(2) ジルコニウム担体溶液(10mg/ml)2ml, 鉄担体溶液(10mg/ml)20mlを加え、十分に攪拌する。アンモニア水を加え溶液をアルカリ性にする。</p> <p>(3) 投込式ヒータを投入40~50℃に加温し、一夜放置する。</p> <p>(4) 上澄液をサイフォンによりすて、沈殿を遠沈管(容量250ml)に移し、遠心分離器を用いて毎分3000回転の速度で3分間遠沈する。</p> <p>(5) 駒込ビベットを用いて上澄液をすて、沈殿に塩酸5mlを加え溶解する。砂浴上で加熱濃縮して液量を10ml以下にする。</p> <p>(6) 放射能測定用棒状瓶(ポリエチレン製、容量10ml)に移し、NaI検出器の付いた多重波高分析装置により、γ線スペクトルを測定する。</p> <p>(7) 次式に従って試料中の⁹⁵Zr-⁹⁵Nb含有率を測定する。</p> ${}^{95}\text{Zr}-{}^{95}\text{Nb}(\text{pci}/\ell) = \frac{(A-B) \times 10^2}{2.22 \times C \times D}$ <p>ただし、</p> <p>A: ⁹⁵Zr-⁹⁵Nbフラクションの計数率(cpm)</p> <p>B: ⁹⁵Zr-⁹⁵Nbフラクション部分のバックグラウンド計数率(cpm)</p> <p>C: 試料採取量(ℓ)</p> <p>D: 計数効率(%), 本文5.解説(2)を参照</p>	<p>(2) アンモニア水の添加により、Zrは沈殿する。</p>

5. 解 説

(1) 本法は、河野、宮原；動力炉・核燃料開発事業団東海事業所技術メモN843-73-06(1973)にもとずき作成した。

(2) 本法の場合、放射能測定試料の液量により計数効率が異なる。このため、本文4.操作(7)計算式の計数効率は図12γ線波高分析装置における計数効率表により換算する必要がある。装置が異なる場合は補正曲線を新たに作成する必要がある。

(河野信昭)

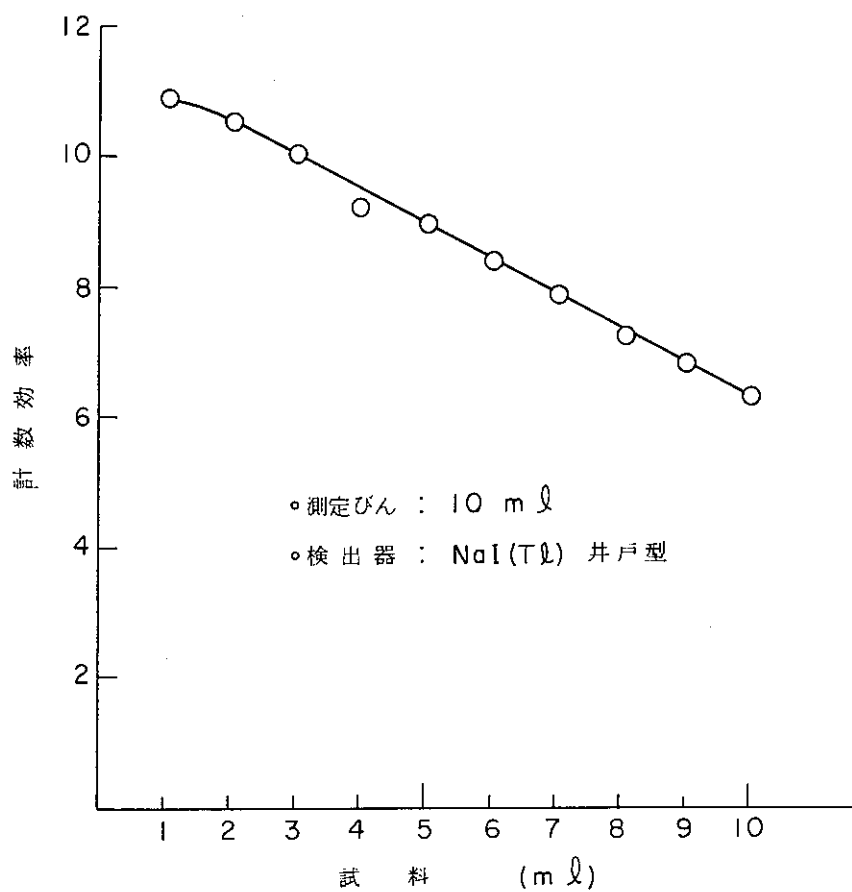


図12 γ 線波高分析装置における計数効率