

^{90}Sr 分析用魚骨標準物質の開発

三浦勉*・薬袋佳孝**

1. 緒言

2011 年 3 月の東日本大震災に伴い発生した東京電力福島第一原子力発電所事故（1F 事故）により大量の放射性物質が放出された。1F 事故における放射性核種の放出は大気拡散と、放射性核種を含んだ汚染水の海洋への直接流出があった。表 1 に環境省放射線による健康影響等に関する統一的な基礎資料（平成 30 年度版）¹ で公開されている Chernobyl 原子力発電所事故と 1F 事故によって放出された放射性核種の推定放出量を示す。1F 事故により、Chernobyl 原子力発電所事故に匹敵する放射性核種の放出があった。このため 1F 事故発生時より、放出された放射性核種の分布の把握、食品の安全確保等の目的のために多種類かつ大量の環境試料・食品試料の放射能測定が実施されていた。我々は、JST 研究成果展開事業【先端計測分析技術・機器開発プログラム】放射線計測領域の支援を受けた「放射能環境標準物質の開発（代表：薬袋佳孝武蔵大学教授）」により放射能分析の信頼性の向上に有効な複数の放射能分析用環境標準物質（土壌、玄米粒、牛肉フレーク、大豆粉末、しいたけ粉末、魚肉粉末、魚骨灰）を開発した。ここでは、標準物質の開発・供給の強い社会的要請があった海産魚を原料とした ^{90}Sr 分析用標準物質の原料選定、原料採取、標準物質の調製、開発した ^{90}Sr 分析法、値付けのための共同実験について詳細に報告する。

* 国立研究開発法人産業技術総合研究所物質計測標準研究部門・上級主任研究員

** 武蔵大学人文学部

表1 Chernobyl 原子力発電所事故と 1F 事故の放射性核種の推定放出量の比較¹

核種	半減期	沸点 ℃	融点 ℃	環境への放出量 PBq (10^{15} Bq)		1F /Chernobyl
				Chernobyl	1F	
^{133}Xe	5 日	-108	-112	6500	11000	1.7
^{131}I	8 日	184	114	～ 1760	160	0.09
^{134}Cs	2 年	678	28	～ 47	18	0.38
^{137}Cs	30 年			～ 85	15	0.18
^{90}Sr	29 年	1380	769	～ 10	0.14	0.01
^{238}Pu	88 年	3235	640	1.5×10^{-2}	1.9×10^{-5}	0.0012
^{239}Pu	24100 年			1.3×10^{-2}	3.2×10^{-6}	0.00024
^{240}Pu	6540 年			1.8×10^{-2}	3.2×10^{-6}	0.00018

2. 標準物質の開発方針

表1に示したように、1F事故で放出された半減期1年以上の半減期を持つ主要な放射性核種は、 ^{134}Cs （半減期：2.065年）と ^{137}Cs （半減期：30.07年）であったため標準物質の開発は、 ^{134}Cs と ^{137}Cs （放射性セシウム）を測定する γ 線スペクトロメトリの精度管理用標準物質の開発を先行して進めた。測定対象の放射性セシウムを試料に添加せずに、採取した試料をそのまま混合・均質化し、候補標準物質とした。試料は標準物質開発の国際規格²に記載された共同実験方式により、放射性セシウム（ ^{134}Cs 、 ^{137}Cs ）及び ^{40}K 放射能濃度（Bq kg⁻¹）の認証値を決定した。放射性セシウム分析用として土壌、玄米、牛肉、大豆、しいたけの4種8品目の認証標準物質³⁻¹¹を開発した。これらの標準物質は（公社）日本分析化学会から頒布されている。

3. 海産物を原料とした ^{90}Sr 分析用標準物質の開発

放射性セシウム分析用標準物質に加え、日本人の食習慣上重要な海産物及び ^{90}Sr 分析用標準物質に対する強い要望があった。 ^{90}Sr は β 線放出核種であり、 γ 線放出核種の ^{134}Cs 、 ^{137}Cs と比較して分析測定が困難な放射性核種である。Srはアルカリ土類金属でありCaと同族元素であるため、生体内に取り込まれると、骨等に移行し、体内滞留時間はアルカリ元素のCsと比較して長く、内部被ばく

の要因となる。また Sr の沸点は 1380 °C を示し、Cs の沸点 678 °C より高い。この沸点の違いに起因し、測定値から推定された 1F 事故における大気への放出拡散量は ¹³⁷Cs の千分の 1 程度と評価されている。このため、1F 事故における ⁹⁰Sr の主要な流出経路は、海洋への汚染水の直接流出と考えられている¹²。

欧州での ⁹⁰Sr 分析用標準物質開発の先行事例により、Chernobyl 原子力発電所事故の影響を受けたビルベリーを原料として標準物質 IRMM-426¹³ が開発されている。IRMM-426 の ⁹⁰Sr と ¹³⁷Cs の認証値はそれぞれ、(153 ± 29) Bq kg⁻¹、(780 ± 70) Bq kg⁻¹ であり、さらに均質性の観点から IRMM-426 は 1 回の ⁹⁰Sr 分析に 50 g を使用することが推奨されている。このため、IRMM-426 を ⁹⁰Sr 分析の精度管理用試料として使用すると、⁹⁰Sr 分析時に定常的に 7.7 Bq の ⁹⁰Sr を扱うことになり、分析試料間の相互汚染の危険性がある。Chernobyl 原子力発電所事故と比較して ⁹⁰Sr/¹³⁷Cs 比が低い福島第一原子力発電所事故関連試料の状況から、⁹⁰Sr 精度管理用標準物質は、数 Bq kg⁻¹ から 20 Bq kg⁻¹ 程度の ⁹⁰Sr 放射能濃度を示すことが望ましい。仮に ⁹⁰Sr/¹³⁷Cs 比 1/1000 程度の陸域土壌を原料とした場合、⁹⁰Sr 放射能濃度が 20 Bq kg⁻¹ のとき、¹³⁷Cs 放射能濃度は 20000 Bq kg⁻¹ に達し精度管理資料として適切ではない。そこで、東日本地区で採取された 1F 事故に影響された海水魚を原料とした ⁹⁰Sr 分析用標準物質を開発した。採取した海水魚を肉部と骨部に分割し、肉部から放射性セシウム分析用候補標準物質を、骨部からは放射性セシウム及び ⁹⁰Sr 分析用候補標準物質を作成した。

3. 1. 1 魚種選定のための予備分析

⁹⁰Sr 分析用標準物質の原料魚種を選定するため、複数種の魚類を採取し、⁹⁰Sr 及び ¹³⁴Cs、¹³⁷Cs を測定する予備分析を実施した。魚の採取及び予備分析は KANSO テクノスに委託した。Sr は骨部に移行するので、骨部、肉部などの部位別の ⁹⁰Sr 分析を実施した。⁹⁰Sr 分析結果を表 2 に示す。

表 2 海産魚中の ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 予備分析結果

魚種	部位	核種	放射能濃度			$^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$
			生試料 Bq/kg (生)	乾燥試料 Bq/kg (乾)	灰化試料 Bq/kg (灰)	
ドチザメ	骨部	^{137}Cs	91	350	1300	0.016
		^{90}Sr	1.5	5.7	21	
	頭尾部	^{137}Cs	31	130	730	0.021
		^{90}Sr	0.63	2.7	15	
	肉部	^{137}Cs	95	400	5000	0.003
		^{90}Sr	0.2	1.0	13	
スズキ	骨部 + 頭	^{137}Cs	46	190	500	0.002
	尾部	^{90}Sr	0.089	0.37	0.97	
	肉部	^{137}Cs	109	580	7800	-
		^{90}Sr	<0.023	<0.11	<1.5	
メバル	骨部 + 頭	^{137}Cs	76	240	870	0.004
	尾部	^{90}Sr	0.28	0.89	3.2	
	肉部	^{137}Cs	190	920	15000	-
		^{90}Sr	<0.018	<0.088	<1.4	
マダラ	骨部 + 頭	^{137}Cs	6.6	30	110	0.005
	尾部	^{90}Sr	0.031	0.14	0.53	
	肉部	^{137}Cs	5.2	27	370	-
		^{90}Sr	<0.018	<0.094	<1.3	
コモンカスベ	骨部	^{137}Cs	71	220	540	0.028
		^{90}Sr	2.0	6.1	15	
	肉部	^{137}Cs	70	280		-

骨部灰化試料中 ^{90}Sr 放射能濃度は、硬骨魚のマダラ、スズキ、メバルより軟骨魚のドチザメ、コモンカスベのほうが高いことが分かった。また、骨部灰化試料中の $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ 比はコモンカスベが 0.028 を示し、最も高い $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ 比を示しており、 ^{137}Cs 放射能濃度も 1000 Bq kg^{-1} 程度に抑えられる可能性がある。以上の結果から、 ^{90}Sr 分析用標準物質の原料魚種として軟骨魚のコモンカスベを選定した。

3. 1. 2 試料採取と解体

一般的に「底もの」といわれるヒラメと比較してコモナカスベは生息範囲が狭いこと、また比較的浅い海域（概ね 50 m 以浅）に生息していることが知られている。2011 年 4 月に流出した高濃度汚染水の拡散状況からコモナカスベ採取位置を決定した。2014 年 6 月に東日本太平洋沿岸で約 511 kg のコモナカスベを用船した漁船による「餌料板びき漁（エビ類を対象とした底引き漁）」で採取した。採取したコモナカスベを解体し、頭部・尾部・内臓を廃棄した。残分を、蒸し器を用いて水蒸気で加熱し直ちに葉さじ用いて肉部（魚肉）と骨部（魚骨）に手作業で分割した。解体・分割処理により魚肉 164 kg、魚骨 78 kg が得られた。

3. 1. 3 魚骨候補標準物質の作成

魚骨を 105 °C で加熱し、重量変化が 0.5 % 以下になるまで乾燥した。魚骨をさらに 500 °C で 48 時間加熱し灰化した。灰化した魚骨を確認したところ、未粉碎の状態で 63 μm 未満の粒子があったため、粉碎をせずに電磁振動式篩分け器で分級した。なお、500 μm 以上の粒子はフードミルで粉碎した。粉碎、分級により得られた 63 μm から 500 μm の範囲の魚骨灰化物を V 型混合器で混合均質化した。最終的に 6.9 kg の灰化魚骨粉末が得られた。灰化魚骨粉末を U8 容器 2 本、100 mL 容器 7 本、10 g 瓶 1 本の組み合わせの繰り返しで各容器に充填し、番号を付した。U8 容器に充填した灰化魚骨粉末は 97 g であった。

3. 1. 4 滅菌

瓶詰した魚骨候補標準物質に ⁶⁰Co の γ 線を 20 kGy 照射し、滅菌した。

3. 2 均質性評価

γ 線放出核種放射性核種の均質性は 10 本以上の試料を測定して得られた結果のばらつきから評価した。複数の試料を測定したときの測定値の標準偏差 $s_{b+\gamma}$ は、瓶間差に基づく均質性標準偏差 s_{bb} 、併行標準偏差（測定の繰り返し標準偏差） s_r の二乗和で表すことができる。なお、ここでは γ 線スペクトロメトリーで得られ

る計数統計を s_r と同等であるとした。

$$s_{b+r}^2 = s_{bb}^2 + s_r^2$$

瓶間差に基づく均質性標準偏差 s_{bb} は以下の式から求めることができる。

$$s_{bb} = \sqrt{s_{b+r}^2 - s_r^2}$$

得られた s_{bb} を、均質性に基づく標準不確かさとした。

3. 2. 1 魚骨候補標準物質の ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{40}K 放射能濃度の均質性評価

充填した U8 容器から 10 本をランダムに抽出し、Ge 半導体検出器 (ORTEC GEM20190) による γ 線スペクトロメトリーで ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{40}K を各本 1 回ずつ測定した。測定結果から均質性を評価した。結果を表 3 に示す。

表 3 γ 線スペクトロメトリーによる魚骨候補標準物質の
 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{40}K 放射能濃度の均質性評価

	s_{b+r}	s_r	s_{bb}
^{134}Cs Bq kg^{-1}	2.07 %	0.96 %	1.84 %
^{137}Cs Bq kg^{-1}	1.53 %	0.57 %	1.42 %
^{40}K Bq kg^{-1}	1.77 %	1.60 %	0.75 %

^{134}Cs 、 ^{137}Cs 放射能濃度の s_{bb} はそれぞれ 1.84 %、1.42 %であった。両者を比較して値の大きい 1.84 %を ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 放射能濃度の均質性に基づく標準不確かさとした。 ^{40}K については、 s_{bb} として得られた 0.75 %を均質性に基づく標準不確かさとした。

3. 2. 2 魚骨候補標準物質の ^{90}Sr 放射能濃度の均質性評価

^{90}Sr 測定には多大な労力と試料量を要する。作成した魚骨候補標準物質の調製量に限界があるので、 ^{90}Sr 放射能濃度の均質性評価は、 ^{90}Sr 測定を行わずに化学分析法で測定する安定 Sr 濃度のばらつき及び表 3 に示した ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 放射能濃度の s_{bb} 値から推定することにした。化学分析法による安定 Sr 測定時には、魚骨

試料の主成分である Ca 濃度も同時に測定した。魚骨試料中の Sr・Ca 分析の概要は以下のとおりである。10 瓶から、瓶ごとに魚骨試料 0.5g を 2 回分取した。それぞれを硝酸、過塩素酸で分解し、最終的に希硝酸酸性の試料溶液とした。試料溶液中の Sr・Ca を、Y (10 mg kg⁻¹) を内標準として誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-OES) で測定した。Sr 濃度、Ca 濃度のばらつきからそれぞれの均質性を評価した。評価結果を表 4 に示す。

表 4 化学分析による魚骨候補標準物質の Sr、Ca 濃度の均質性評価

	s_{b+rr}	s_r	s_{bb}	測定値の平均 (g kg ⁻¹)
Sr	1.29 %	1.20 %	0.48 %	2.473
Ca	1.81 %	1.76 %	0.42 %	323.54

魚骨候補標準物質中の安定 Sr 濃度の s_{bb} として 0.48 % が得られた。一方、¹³⁴Cs、¹³⁷Cs 放射能濃度の s_{bb} は 1.84 %、1.42 % であった。双方とも ⁹⁰Sr 放射能濃度のばらつきと明確な関連性があるとは言えない。が、不均質性の過小評価を避けるために、¹³⁴Cs 放射能濃度の s_{bb} である 1.84 % を ⁹⁰Sr 放射能濃度の均質性に基づく不確かさに用いた。安定 Sr と ⁹⁰Sr では起源が異なるため同一挙動を示さないと考えられるが、発生起源が同じと考えられる ⁹⁰Sr と ¹³⁴Cs、¹³⁷Cs は均質性が相関することが期待できる。したがって、ここでは ¹³⁴Cs、¹³⁷Cs で得られた最も大きい値、1.84 % を ⁹⁰Sr 放射能濃度の均質性標準不確かさとした。

4. 新規 ⁹⁰Sr 分析法の開発

魚骨候補標準物質中の ⁹⁰Sr 放射能濃度の値付けは共同分析法で実施する。共同分析法の場合、可能であれば複数の Sr 分離法、⁹⁰Sr 測定法が用いられることが望ましい。日本国内の多くの分析機関では原子力規制庁放射能測定法シリーズ「放射性ストロンチウム分析法」¹⁴に基づいて、⁹⁰Sr を測定している。そのため、値付けを目的とした共同分析法における ⁹⁰Sr 分析法の多様性を確保することを考え、上記の「放射性ストロンチウム分析法」と比較してより簡易に ⁹⁰Sr を分離

測定する手法を開発¹⁵した。魚骨候補標準物質中の⁹⁰Sr放射能濃度は5 Bq/kg から15 Bq/kgと予測されたので、供試料は10 g以上が想定できる。よって開発する⁹⁰Sr分析法は、10 gの魚骨に含まれる主成分のCa、Mg、P、天然放射性同位体(⁴⁰K、²¹⁰Bi、²¹⁰Pb、²²⁶Ra、U、Thなど)、人工放射性同位体(¹³⁴Cs、¹³⁷Csなど)の妨害成分からSrを効率的に分離できる能力が必要である。近年、⁹⁰Sr分析法にSrに親和性を示す化合物を担持させたeichrom Industries Sr resin(以下、eichrom Sr resin)、3M Empore Strontium RAD disk、IBC Advanced Technologies AnaLig Sr-01 resin(以下、AnaLig Sr-01 resin)などの固相抽出材が開発され市販されている。なお、3M Empore Strontium RAD diskの分離材にはIBC Advanced Technologies AnaLig Sr-01 resinが使用されているため、実質的にSr分離用固相抽出材は2種類である。ここでは、Srの適切な分離条件を探索するためにeichrom Sr resinとAnaLig Sr-01 resinにおける26種類の金属イオン(Li(I)、Be(II)、Mg(II)、K(I)、Ca(II)、V(V)、Cr(VI)、Mn(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、Zn(II)、Ga(III)、Rb(II)、Sr(II)、Y(III)、Ag(I)、Cd(II)、In(III)、Cs(I)、Ba(II)、Tl(I)、Pb(II)、Bi(III)、U(VI))の分配係数を測定した。得られた分配係数の値からeichrom Sr resinとAnaLig Sr-01 resinを選択し、新規かつ簡易な⁹⁰Sr分析法を設計した。

4. 1 eichrom Sr resin と AnaLig Sr-01 resin における分配係数の測定

2種類のresinの重量分配係数(Dw)は、0.2 gのresinに既知量の金属イオンを負荷し、常温でバッチ平衡法によって測定した。

$$D_w = \frac{\text{adsorbed ions}(\text{mmol})/\text{dry resin}(\text{g})}{\text{ions in solution}(\text{mmol})/\text{solution volume}(\text{mL})}$$

樹脂に負荷した金属イオン(Li(I)、Be(II)、Mg(II)、K(I)、Ca(II)、V(V)、Cr(VI)、Mn(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、Zn(II)、Ga(III)、Rb(II)、Sr(II)、Y(III)、Ag(I)、Cd(II)、In(III)、Cs(I)、Ba(II)、Tl(I)、Pb(II)、Bi(III)、U(VI))の質量分率は0.2 mg kg⁻¹、溶液の容量は25 mL、樹脂と溶液の平衡時間は6時間とした。残念ながら、X線蛍光測定法の半定量分析により、AnaLig

Sr-01 樹脂には 200 mg kg^{-1} の Ca と 20 mg kg^{-1} の Fe が含まれていたため、AnaLig Sr-01 樹脂中の Ca と Fe の Dw 値を決定できなかった。

4. 2 eichrom Sr resin と AnaLig Sr-01 resin における分配係数の測定結果

硝酸溶液中の eichrom Sr resin で測定した Dw 値を図 1 に示す。Dw 値を硝酸濃度に対してプロットした。26 種類の金属イオンの Dw 値を測定したが、硝酸溶液中の eichrom Sr resin に強く保持されたのは Sr(II) と Pb(II) のみであった。他の金属イオンは eichrom Sr resin に弱く吸着しただけであった。eichrom Sr resin はアクリル樹脂に 4, 4'(5') di-t-butylcyclohexane-18-crown-6 を担持した樹脂である。4, 4'(5') di-t-butylcyclohexane-18-crown-6 は Pb(II) イオンに対して強い親和性を持つため、Pb(II) は硝酸溶液中で eichrom Sr resin に強く保持される。硝酸溶液中での eichrom Sr resin 上の Sr(II) の Dw 値は、硝酸モル濃度の上昇とともに増加した。硝酸溶液における Sr と Pb の異なる吸着挙動を利用することで、eichrom Sr resin を用いて Sr と Pb を容易に分離できる。また試料溶液を硝酸酸性とし、eichrom Sr resin に負荷することで Pb 以外の妨害成分も容易に除去できることが確認できた。

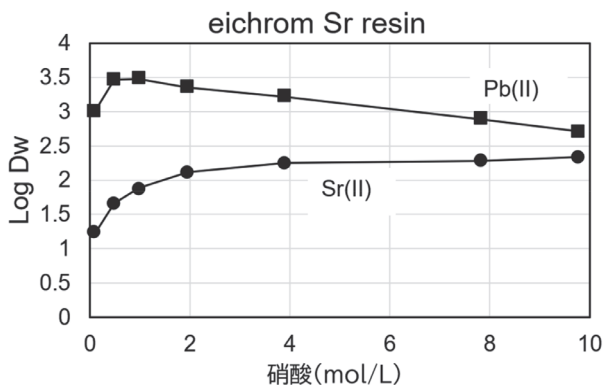


図 1 硝酸溶液中での eichrom Sr resin における Sr(II) と Pb(II) の保持挙動

硝酸溶液中の AnaLig Sr-01resin の Dw 測定値を図2に示す。Dw 値は硝酸濃度に対してプロットした。図2に示すように、硝酸溶液中の AnaLig Sr-01 resin には Sr(II) と Pb(II) だけでなく、K(I)、Rb(I)、Ba(II)、および Tl(I) も強く保持されていた。硝酸溶液中の AnaLig Sr01 resin には、Ba(II) が強く保持されているが、アルカリ土類元素である天然放射性核種 Ra(II) の方が Ba(II) よりも強く吸着すると予想できる。

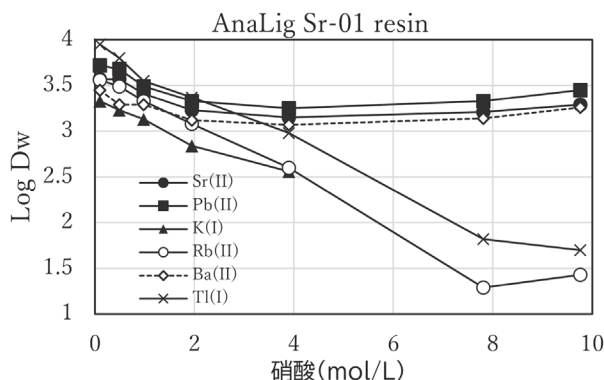


図2 硝酸溶液中での AnaLig Sr-01 resin における Sr(II) と Pb(II) の保持挙動

Sr 選択性を示す eichrom Sr resin と AnaLig Sr-01resin における 26 金属イオンの Dw 値を測定した結果、eichrom Sr resin が硝酸溶液中で Sr と Pb のみ保持するのに対して、AnaLig Sr-01 resin は Sr(II) と Pb(II) だけでなく、K(I)、Rb(I)、Ba(II)、および Tl(I) も強く保持した。このため、AnaLig Sr-01 resin はこれらの金属イオンの捕集用途には合致している。しかし AnaLig Sr-01 resin は ^{90}Sr 測定の妨害成分も Sr(II) と同様な保持挙動を示すため、Sr 分離を目的とした場合には適していないと判断した。対照的に、eichrom Sr resin は、硝酸濃度を調整することで Sr の分離と精製に応用できる。よってここでは、 ^{90}Sr 測定用の Sr 分離精製用に eichrom Sr resin を用いた。

4. 3 開発した ⁹⁰Sr 分析法

開発した ⁹⁰Sr 分析法の概要を図3と以下に示した。試料約 10 g を精秤し硝酸、過酸化水素水で分解した。試料溶液を孔径 0.45μm のメンブランフィルターでろ過した。試料溶液に水酸化ナトリウムを加え pH を 4 付近に調節しりん酸カルシウムを沈殿させ、K 及び Cs と分離した。ろ過したりん酸カルシウムを硝酸で溶解し、8 mol L⁻¹ 硝酸溶液とした。試料溶液を 3 分割し、3 本の eichrom Sr Resin カラム（充填容量 8 mL）に負荷し、Sr を Ca、Pb、Ba(Ra) 等から分離した。Sr フラクシオンを 2 週間以上放置し、⁹⁰Y を成長させた。Y 担体 5mg を加え、アンモニア水により水酸化イットリウムを沈殿させ、No.5A ろ紙でろ過した。ろ紙上の Y(OH)₃ を HCl で溶解し、200 mL ビーカーに回収した。最終的に Y フラクシオンを 5 mL の 0.5M HCl に溶解し、ポリエチレン製バイアルに移した。Ultima Gold LLT 14 mL と混合した後、HIDEX 300 SL で ⁹⁰Y (β max: 2.28 MeV, T_{1/2}: 64 h) を測定した。試料中の安定元素濃度を基準に ICP-OES Optima 4300DV の測定値から、Sr、Y の回収率を求めた。

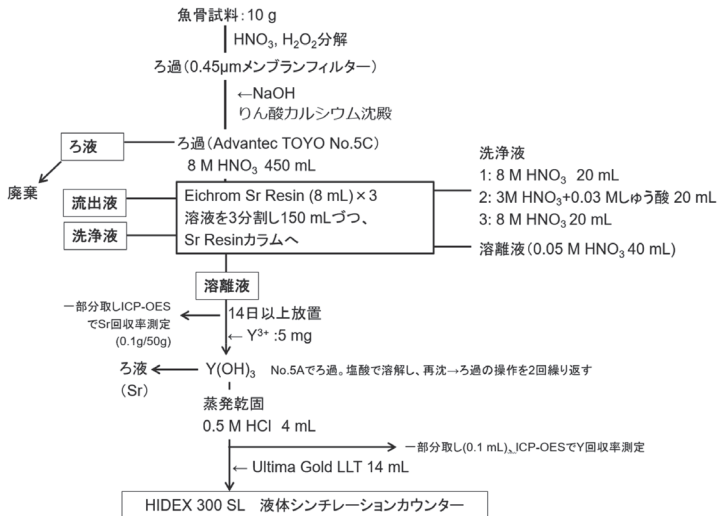


図3 開発した ⁹⁰Sr 分析法

4. 4 開発した ^{90}Sr 分析法の妥当性検証

^{90}Sr 測定 の 妥 当 性 を 検 証 す る た め に、IAEA-156 Radionuclides in clover と NIST SRM 1400 bone ash 中 の ^{90}Sr を 測 定 し た。IAEA-156 は り ん 濃 度 が 低 い た め、eichrom Sr Resin カラム による 分離 の 前 段 で 炭 酸 塩 沈 殿 を 生 成 し、K、Cs と 分離 し た。IAEA-156、NIST SRM 1400 の 測 定 結 果 を 表 5 に 示 す。 ^{90}Sr 放 射 能 濃 度 の 基 準 日 は、IAEA-156 が 1986 年 8 月 1 日、NIST SRM 1400 が 2015 年 2 月 26 日 である。

表 5 認証標準物質中の ^{90}Sr 測定による ^{90}Sr 分析法の妥当性検証

Sample	供試料 /g	Sr 回収率 /%	^{90}Sr Bq/kg	拡張不確かさ Bq/kg
NIST SRM 1400				
Bone Ash	10.89	72.1	39.6	3.8
IAEA-156				
Clover	13.30	99.5	11.7	3.4
Certified value			14.8	
Confidence interval			13.4 Bq/kg - 16.3 Bq/kg	

表5に示したIAEA-156測定値は拡張不確かさの範囲内で認証値と一致しており、本測定における系統的なバイアスがないことが確認できた。拡張不確かさが10%から30%と大きい³⁾、計数統計に基づく不確かさが支配的である。不確かさが大きい結果であるが本法による ^{90}Sr 測定値は良好であり、分析法としての妥当性の検証に成功したと判断した。この妥当性検証結果を基に、調製した魚骨候補標準物質中の ^{90}Sr 値付けのための共同分析に本法で参加した。

5. 共同実験

魚骨候補標準物質の ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{40}K 放射能濃度の値付けを目的とした共同実験 (Ge 半導体検出器を用いた γ 線スペクトロメトリー)、 ^{90}Sr 放射能濃度の値付けを目的とした放射化学分析に基づく共同実験を実施した。参加試験所の γ 線スペクトロメトリーの測定能力は放射能分析用認証標準物質開発に用いた共同実験

で実証済みである。

5. 1 共同実験 (γ 線スペクトロメトリー)

Ge 半導体検出器を用いた γ 線スペクトロメトリーによる共同実験を 9 試験所の参加を得て実施した。各試験所の測定能力は実証済みである。参加試験所には魚骨候補標準物質を充填した U8 容器 1 本を配付した。各試験所には十分な計数統計を得るために 1 日以上以上の測定を要請した。 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{40}K 結果分布図をそれぞれ図 4 から図 6 に示す。併せて全報告値を集計した結果を表 6 に示す。

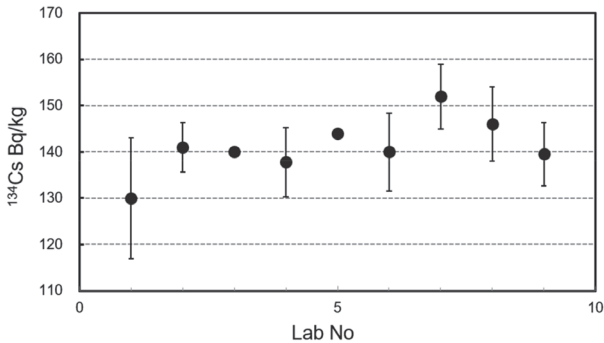


図 4 魚骨候補標準物質中の ^{134}Cs 放射能濃度報告値の分布

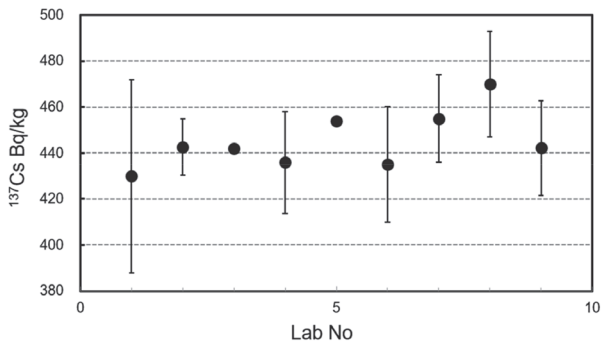
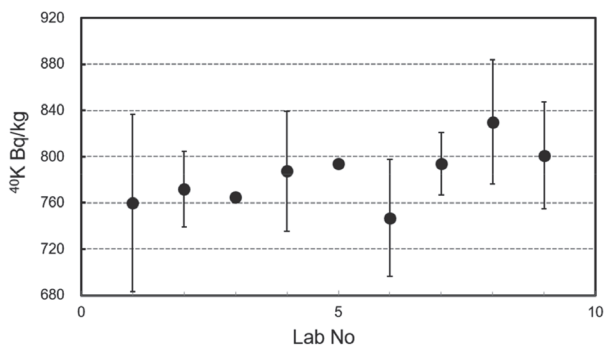


図 5 魚骨候補標準物質中の ^{137}Cs 放射能濃度報告値の分布

図 6 魚骨候補標準物質中の ^{40}K 放射能濃度報告値の分布表 6 魚骨候補標準物質中の ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{40}K 放射能濃度測定共同実験結果

	^{134}Cs	^{137}Cs	^{40}K
データ数, p	9	9	9
平均値 (Bq kg^{-1})	141	445	783
室間標準偏差 :SD (Bq kg^{-1})	6.04	12.42	25.20
相対室間標準偏差 :RSD (%)	4.28	2.79	3.22
$\text{RSD}/\sqrt{p}$	1.43	0.93	1.07
<i>Median</i> (Bq kg^{-1})*	140	442	787
<i>nIQR</i> (Bq kg^{-1})**	3.34	13.42	21.68

* : 中央値

** : 正規四分位数範囲

表 6 には各参加機関の報告値のデータ数、平均値、報告値間のばらつきを示す室間標準偏差、*Median* (中央値)、*nIQR* (正規四分位数範囲) 等を示した。また ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{40}K 報告値 (x) の平均値 ($\bar{X}$) からの分布を示す評価指標 z スコア¹⁶ を以下の式から計算した。計算式中の σ は標準偏差である。

$$z = \frac{x - \bar{X}}{\sigma}$$

求めた z スコアは以下のように評価される¹⁵。

・ $|z| \leq 2.0$: “満足” なパフォーマンスを示す。

・ $2.0 < |z| < 3.0$: “ 疑わしい ” パフォーマンスを示し、警告シグナルを出す。

・ $|z| \geq 3.0$: “ 不満足 ” なパフォーマンスを示し、処置シグナルを出す。

値付けのための共同実験で $|z| \geq 3.0$ を示す報告値があった場合はその値は棄却し、認証値算出を行うことが望ましい。表 6 に示した ¹³⁴Cs、¹³⁷Cs、⁴⁰K 報告値から計算した z スコアには $|z| \geq 3.0$ を示す値がなかったため、全ての報告値を特性値算出に用いた。¹³⁴Cs、¹³⁷Cs、⁴⁰K 放射能濃度の特性値は平均値を採用した。¹³⁴Cs、¹³⁷Cs、⁴⁰K 放射能濃度の不確かさは共同実験の標準不確かさ、参加試験所が用いた Ge 半導体検出器の検出効率校正の標準不確かさの二乗平均、自己吸収補正の標準不確かさ、均質性に基づく不確かさを合成して算出した。拡張不確かさを算出する包含係数(*k*) は 2 を用いた。表 7 に魚骨標準物質の不確かさの要因表を示す。

表 7 ¹³⁴Cs、¹³⁷Cs、⁴⁰K 放射能濃度不確かさの要因

不確かさの要因	¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs	⁴⁰ K
共同実験	1.43 %	0.93 %	1.07 %
検出効率校正	2.27 %	2.25 %	2.19 %
自己吸収補正	1.00 %	1.00 %	1.00 %
均質性	1.84 %	1.84 %	0.75 %
合成標準不確かさ	3.40 %	3.21 %	2.74 %
拡張不確かさ (<i>k</i> =2)	6.80 %	6.42 %	5.47 %
拡張不確かさ (<i>k</i> =2)	10 Bq kg ⁻¹	29 Bq kg ⁻¹	43 Bq kg ⁻¹

5. 2 共同実験 (⁹⁰Sr 放射化学分析)

魚骨候補標準物質中の ⁹⁰Sr 放射能濃度の値付けを目的とした共同実験を実施した。⁹⁰Sr 測定に併せて安定 Ca 濃度、安定 Sr 濃度も測定した。国内 14 試験所に 100 mL ガラス瓶入りの試料を配付し、各試験所 2 回以上の ⁹⁰Sr 分析を行うことを要請した。

参加試験所が用いた放射化学分析法の概要を表 8 に示す。表 8 中のイオン交換法 (Lab No 1, 7, 8, 12, 13, 14)、しゅう酸塩法 (Lab No 2, 15)、発煙硝酸法 (Lab

No 6)、HDEHP 溶媒抽出法 (Lab No.11) は文部科学省放射能測定法マニュアル^{14, 17)}に記載された手法である。Lab No.16 は、4 章で開発した⁹⁰Sr 分析法を応用した結果である。多くの試験所がイオン交換法による分離を行っており、Sr 回収率も安定していた。測定装置は低バックグラウンドガスフローカウンターを用いた試験所が最も多かった。

表 8 共同分析参加試験所の⁹⁰Sr 放射化学分析法の概要

Lab No.	⁹⁰ Sr 分離法	供試料	Sr 回収率(%)	測定器	測定時間(秒)
1-1	イオン交換法	20 g×2	92, 94	LBC4301, LB420	6000
1-2				LB-7/Cherenkov	16800
2	しゅう酸塩法	35 g×2	85.5, 88.8	LB4200	30000
3	イオン交換法	10 g×2	99.06, 98.04	LBC4302B	3600
5	イオン交換法	15 g×2	87.3, 87.6	LBC4212	3600
6	発煙硝酸法	15 g×2	93.4, 96.6	Tennelec LB5100	6000
7	イオン交換法	5 g×2	64.7, 72.2	LBC471Q	3600
8	イオン交換法	22.1 g×2	92.5, 92.5	ガスフローカウンター	3600
10	Eichrom Sr-resin	10.3 g, 9.7 g	102.2, 94.3	LBC4211B	3600
11-1	HDEHP 溶媒抽出法	6.5 g, 5.0 g	89.6, 86.4	LB-III/Cherenkov	21600
11-2	Empore Sr Rad disk 固相抽出法	6.6 g, 6.5 g	33.3, 35.4	LB-III/Cherenkov	21600
12	イオン交換法	21 g×2	94.6, 95.9	LBC471Q	6000
13	イオン交換法	37.6 g, 36.9 g	73.6, 91.6	LBC472Q	6000
14	イオン交換法	15 g×2	85.5, 99.1	LBC4202B	3600
15	しゅう酸塩法	30 g×2	32.4, 43.7	LBC4302B	3600
16	Eichrom Sr-resin	10 g×3	57, 55, 61	HIDEX 300SL	10800

図 7 に各参加試験所報告値の分布を示す。図中のバーは各試験所から報告された拡張不確かさである。相対的な拡張不確かさの範囲は大きいものの拡張不確かさの範囲を考慮すれば、全報告値が一致していることが確認できた。低バックグラウンドガスフローカウンターで測定した試験所の拡張不確かさが小さく、測定系の低バックグラウンド化が有利であることを示している。また、放射能測定法マニュアルにも基づいた試験所の報告値は良く一致しており、分析法の信頼性が高いこ

とを反映している。

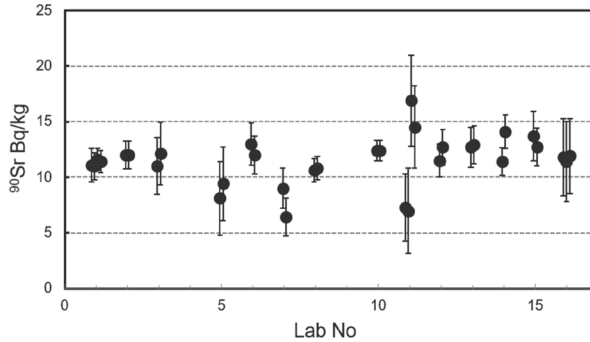


図7 魚骨候補標準物質中の ^{90}Sr 放射能濃度報告値の分布

全報告値を集計した結果を表9に示す。 γ 線スペクトロメトリーによる ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{40}K と同様に集計した報告値から z スコアを計算した。 ^{90}Sr 共同分析でも $|z| \geq 3.0$ を示す値がなかったため、全ての報告値を特性値算出に用いた。 ^{90}Sr 放射能濃度の特性値は平均値を採用した。

表9 ^{90}Sr 放射能濃度、Sr、Ca 濃度測定共同実験結果

	^{90}Sr Bq kg $^{-1}$	Sr g kg $^{-1}$	Ca g g $^{-1}$
データ数, p	16	12	11
平均値 (Bq kg $^{-1}$)	11.5	2.417	0.3054
室間標準偏差: SD (Bq kg $^{-1}$)	2.14	0.202	0.0132
相対室間標準偏差: RSD (%)	18.6	8.4	4.3
$\text{RSD}/\sqrt{p}$	4.65	2.41	1.31
Median (Bq kg $^{-1}$)	11.9	2.438	0.3115
$nIQR$ (Bq kg $^{-1}$)	1.30	0.163	0.00839

^{90}Sr 放射能濃度の不確かさを算出し、表10に示した。拡張不確かさを算出する包含係数(k)は2を用いた。

表 10 ^{90}Sr 放射能濃度不確かさの要因

不確かさの要因	合成標準不確かさ (%)
共同実験	4.65
検出効率校正	1.65
均質性	1.84
合成標準不確かさ	5.27
拡張不確かさ ($k=2$)	10.53
	Bq kg^{-1}
拡張不確かさ ($k=2$)	1.2

5. 3 認証値

魚骨標準物質の認証値を表 11 に、魚骨標準物質の参考値を表 12 に示す。表 11 の認証値に付随する $\pm$ 以降の数値は拡張不確かさ（包含係数 $k=2$ ）である。表 12 の参考値に付随する $\pm$ 以降の数値は共同実験に参加した試験所の測定値の平均値を基準とした標準偏差である。

表 11 魚骨標準物質の認証値

	認証値 (Bq kg^{-1})
^{90}Sr	11.5 ± 1.2
^{134}Cs	141 ± 10
^{137}Cs	445 ± 29
^{40}K	783 ± 43

表 12 魚骨標準物質の参考値

	参考値 (g kg^{-1})
Sr	2.42 ± 0.20
Ca	305 ± 13

ここで開発した魚骨標準物質は（公社）日本分析化学会から JSAC0784 及び JSAC0785¹⁸ として頒布されている。

6. 結言

国内の分析機関からのニーズが高い ⁴⁰K、¹³⁴Cs、¹³⁷Cs、⁹⁰Sr 分析用標準物質を、海水魚コモンカスベを原料として調製し、均質性を評価したうえで放射性核種 ⁴⁰K、¹³⁴Cs、¹³⁷Cs、⁹⁰Sr のそれぞれの放射能濃度を国内試験所が参加した共同実験法で値付けし、開発した。共同実験法は標準物質の値付けだけでなく、その時点での参加試験所の技術レベルを把握することができる。この観点からみると、共同実験に参加した国内試験所の ⁹⁰Sr 分析の技術レベルが高いことが明らかである。

謝辞：

認証値・参考値を決定した共同分析に参加いただいた以下の試験所の協力に深く感謝します。

東京都市大学理工学部、東京都市大学原子力研究所、明治大学理工学部、京都大学原子炉実験所、東京大学アイソープ総合センター、茨城大学広域水圏環境科学教育研究センター、金沢大学理工学研究域物質化学系、福島県原子力センター、気象研究所、国立医薬品食品衛生研究所、高エネルギー加速器研究機構、放射線医学総合研究所、産業技術総合研究所、農業環境技術研究所、中央水産研究所、日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター、日本原子力研究開発機構バックエンド研究開発部門、日本アイソトープ協会、日本分析センター、日本食品分析センター、九州環境管理協会、環境科学技術研究所、エヌエス環境、環境総合テクノス、日本ハム中央研究所、化研

本開発は JST 研究成果展開事業先端計測分析技術・機器開発プログラム放射線計測領域「放射能環境標準物質の開発」の支援を受けました。

参考文献

- 1 放射線による健康影響等に関する統一的な基礎資料（平成 30 年度版）第 2 章
- 2 2 原子力災害, <https://www.env.go.jp/chemi/rhm/h30kisoshiryo/h30kiso-02-02-05.html>

- 2 JIS Q 0035:2008 (ISO Guide 35:2006) : 標準物質 - 認証のための一般的及び統計的な原則、日本規格協会、2008.
- 3 放射能分析用土壌認証標準物質開発成果報告書, <http://www.jsac.or.jp/srm/RDJSAC0471.pdf>.
- 4 放射能分析用玄米認証標準物質 (粒状) 開発成果報告書, <http://www.jsac.or.jp/srm/RDJSAC0731.pdf>.
- 5 放射能分析用牛肉認証標準物質 (フレーク状、高濃度) 開発成果報告書, <http://www.jsac.or.jp/srm/RDJSAC0751.pdf>.
- 6 放射能分析用大豆認証標準物質 (粉末状、高濃度) 開発成果報告書, <http://www.jsac.or.jp/srm/RDJSAC0764.pdf>.
- 7 放射能分析用しいたけ認証標準物質 (粉末状、高濃度) 開発成果報告書, <http://www.jsac.or.jp/srm/RDJSAC0774.pdf>.
- 8 Y. Minai, T. Miura, C. Yonezawa, H. Iwamoto, M. Shibukawa, Y. Takagai, M. Furukawa, F. Arakawa, Y. Okada, K. Kakita, I. Kojima, S. Hirai, Certified reference material of agricultural products and foods bearing radioactivity from the Fukushima nuclear accident, J Radioanal Nucl Chem., 307 (2016) 2421-2426.
- 9 T. Miura, Y. Minai, C. Yonezawa, K. Kakita, I. Kojima, Y. Okada, Y. Uematsu, A. Okada, S. Hira, Preparation and certification of certified reference materials of fish meat and ashed bone for determination of ^{90}Sr and radiocesium after Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant, J Radioanal Nucl Chem., 318 (2018) 347-352
- 10 三浦勉, 平井昭司, 薬袋佳孝, 米沢伸四郎, 植松慶生, 渋谷雅美, 山田崇裕, 柿田和俊, 小島勇夫, 前山健司, 岡田佳子, 荒川史博, 真田哲也, 高貝慶隆, 岡田章, 岩本浩, 放射能環境標準物質の開発, Proceedings of the 16th Workshop on Environmental Radioactivity, 2015-4, pp.132-139, 2015/11
- 11 三浦勉, 薬袋佳孝, 米沢伸四郎, 岡田佳子, 植松慶生, 岡田章, 小島勇夫, 大澤隆夫, 柿田和俊, 平井昭司, 食品環境放射能標準物質の開発と普及の

- 10 年そしてこれから, Proceedings of the 23rd Workshop on Environmental Radioactivity, 2022-2, pp.114 -119, 2022/12
- 12 町田昌彦, 岩田亜矢子, 山田進, 乙坂重嘉, 小林卓也, 船坂英之, 森田貴巳, 福島第一原発港湾から流出した ⁹⁰Sr (⁸⁹Sr) 量の経時変化の推定 原発事故から 2022 年 3 月までの流出量変化の分析と福島沿岸および沖合への環境影響評価, 日本原子力学会和文論文誌, 22 (2023) 119-139
- 13 U. Wätjen, Y. Spasova, M. Vasile, Z. Szántó, H. Emteborg, O. Voitsekhovich, T. Altitzoglou, L. Ferreux, G. Kis-Benedek, J. La Rosa, A. Luca, P. Oropesa, L. Szücs, H. Wershofen, Ü. Yücel, The certification of the activity concentration of the radionuclides ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr and ⁴⁰K in wild berries: IRMM-426, <https://crm.jrc.ec.europa.eu/p/40455/40460/By-material-matrix/Plant-materials/IRMM-426-WILD-BERRIES-radionuclide-activity-concentration/IRMM-426>
- 14 放射性ストロンチウム分析法, <http://www.kankyo-hoshano.go.jp/series/lib/No2.pdf>.
- 15 T. Miura, Y. Minai, Radiometric analysis of ⁹⁰Sr in fish bone ash samples by liquid scintillation counting after separation by extraction chromatographic resin, J Radioanal Nucl Chem., 313 (2017) 343-351
- 16 JIS Z 8405:2008 (ISO 13528:2005) : 試験所間比較による技能試験のための統計的方法、日本規格協会、2008.
- 17 液体シンチレーションカウンターによる放射性核種分析法, <http://www.kankyo-hoshano.go.jp/series/lib/No23.pdf>.
- 18 放射能分析用魚類認証標準物質（粉末状、灰状）開発成果報告書, <http://www.jsac.or.jp/srm/RDJSAC0781.pdf>.

