



JAEA-Research

2026-001

DOI:10.11484/jaea-research-2026-001

内部被ばく線量評価のためのバイオアッセイ分析法の開発  
—2021年度—  
(共同研究)

Development of a Bioassay Method for Internal Radiation Dose Assessment

FY 2021

(Joint Research)

永岡 美佳 前原 勇志 大野 雅子 二瓶 英和  
平尾 萌 藤田 博喜

Mika NAGAOKA, Yushi MAEHARA, Masako OHNO, Hidekazu NIHEI  
Moe HIRAO and Hiroki FUJITA

核燃料サイクル工学研究所  
放射線管理部

Radiation Protection Department  
Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories

March 2026

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。本レポートはクリエイティブ・コモンズ表示 4.0 国際 ライセンスの下に提供されています。本レポートの成果（データを含む）に著作権が発生しない場合でも、同ライセンスと同様の条件で利用してください。（<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>）  
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ウェブサイト（<https://www.jaea.go.jp>）より発信されています。本レポートに関しては下記までお問合せください。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究開発推進部 科学技術情報課  
〒 319-1112 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地 49  
E-mail: [ird-support@jaea.go.jp](mailto:ird-support@jaea.go.jp)

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.en>).

Even if the results of this report (including data) are not copyrighted, they must be used under the same terms and conditions as CC-BY.

For inquiries regarding this report, please contact Library, Institutional Repository and INIS Section, Research and Development Promotion Department, Japan Atomic Energy Agency.

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1112, Japan

E-mail: [ird-support@jaea.go.jp](mailto:ird-support@jaea.go.jp)

内部被ばく線量評価のためのバイオアッセイ分析法の開発

- 2021 年度 -

(共同研究)

日本原子力研究開発機構 核燃料サイクル工学研究所 放射線管理部

永岡 美佳<sup>+1</sup>、前原 勇志<sup>+2</sup>、大野 雅子<sup>\*1</sup>、二瓶 英和<sup>\*1</sup>、平尾 萌、藤田 博喜

(2026 年 1 月 13 日受理)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 核燃料サイクル工学研究所 放射線管理部では、2021 年度に東京電力ホールディングス株式会社とバイオアッセイ分析法の開発に係る共同研究を行った。本報告書では、尿試料を対象とした $\alpha$ 線核種及び純 $\beta$ 線核種の系統分析法に関する検討結果を取りまとめた。具体的には、固相抽出樹脂を複数利用した系統分析法の核種分離性能及び放射能測定用試料作製方法についてトレーサー試験による検証を行い、さらに、 $\alpha$ 線核種分析における不確かさ及び検出限界放射能の算出方法について整理を行った。

---

本研究は日本原子力研究開発機構と東京電力ホールディングス株式会社との共同研究に基づいて実施したものである。

核燃料サイクル工学研究所：〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

+1 福島廃炉安全工学研究所 安全管理部

+2 人形峠環境技術センター

\*1 東京電力ホールディングス株式会社

Development of a Bioassay Method for Internal Radiation Dose Assessment  
FY 2021  
(Joint Research)

Mika NAGAOKA<sup>+1</sup>, Yushi MAEHARA<sup>+2</sup>, Masako OHNO<sup>\*1</sup>, Hidekazu NIHEI<sup>\*1</sup>, Moe HIRAO  
and Hiroki FUJITA

Radiation Protection Department, Nuclear Fuel Cycle Engineering Laboratories,  
Japan Atomic Energy Agency  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 13, 2026)

In fiscal year 2021, Japan Atomic Energy Agency conducted a joint research with Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc. to develop a bioassay method. This report presents the results of studies on a systematic analysis method for  $\alpha$ -ray and pure  $\beta$ -ray nuclides in urine samples. Specifically, experiments with tracer-containing samples were conducted to verify the nuclide separation performance of the systematic analysis method utilizing multiple solid-phase extraction resins and the sample preparation method for radioactivity measurement. Furthermore, calculation methods for uncertainty and detection limit of radioactivity in  $\alpha$ -ray nuclide analysis were summarized.

Keyword : Bioassay, Systematic Analysis,  $\alpha$ -ray Nuclide, Pure  $\beta$ -ray Nuclide, Urine

---

This work was performed in Japan Atomic Energy Agency as joint research with Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc.

+1 Safety Administration Department, Fukushima Research and Engineering Institute

+2 Ningyo-toge Environmental Engineering Center

\*1 Tokyo Electric Power Company Holdings, Incorporated

## 目次

1. 緒言 .....	1
2. 概要 .....	2
3. 核種分離性能確認.....	4
3.1 はじめに .....	4
3.2 検討方法及び結果 .....	5
3.2.1 分析手順.....	5
3.2.2 分析結果.....	8
3.2.3 分析フローの改良に係る検討.....	8
3.2.4 分析時間.....	32
3.3 まとめ .....	33
3.4 今後の検討課題 .....	33
4. $\alpha$ 線計測試料作製法（共沈法）検討.....	34
4.1 はじめに .....	34
4.2 検討方法及び結果 .....	36
4.2.1 pH 領域（指示薬）の検討.....	36
4.2.2 Ce 担体の添加量の検討.....	38
4.2.3 過酸化水素水の添加量の検討.....	40
4.2.4 沈殿生成後の放置時間の検討.....	41
4.2.5 電着法と共沈法の比較.....	42
4.2.6 その他の検討.....	44
4.3 まとめ .....	45
4.4 今後の検討課題 .....	45
5. 判定しきい値、検出限界放射能の算出.....	46
5.1 はじめに .....	46
5.2 放射能濃度と合成不確かさの式 .....	46
5.3 不確かさの評価 .....	49
5.4 まとめ .....	62
6. 結言 .....	63
参考文献 .....	64
付録	
付録-1 「3. 核種分離性能確認」の分析手順.....	66
付録-2 「4. $\alpha$ 線計測試料作製法（共沈法）検討」の分析手順.....	77
付録-3 電着板とろ紙（ステンレス皿に張り付けた場合）の幾何効率の比較.....	81
付録-4 検出限界放射能について .....	96

CONTENTS

1. Introduction .....	1
2. Outline .....	2
3. Confirmation of nuclide separation performance .....	4
3.1. Introduction .....	4
3.2. Examination methods and results .....	5
3.2.1. Analysis procedure .....	5
3.2.2. Analysis results .....	8
3.2.3. Study on improvements to the analysis flow .....	8
3.2.4. Analysis time .....	32
3.3. Summary .....	33
3.4. Issues to be considered going forward .....	33
4. Examine on preparation of alpha-ray measurement samples by coprecipitation method ..	34
4.1. Introduction .....	34
4.2. Examination methods and results .....	36
4.2.1. Investigation of pH range (Indicator) .....	36
4.2.2. Investigation of the added amount of Ce carrier .....	38
4.2.3. Investigation of the added amount of hydrogen peroxide .....	40
4.2.4. Investigation of the standing time after precipitate formation .....	41
4.2.5. Comparison of electrodeposition and coprecipitation methods .....	42
4.2.6. Other considerations .....	44
4.3. Summary .....	45
4.4. Issues to be considered going forward .....	45
5. Calculation of judgment threshold and detection limit radioactivity .....	46
5.1. Introduction .....	46
5.2. Radioactivity concentration and combined standard uncertainty expression .....	46
5.3. Uncertainty assessment .....	49
5.4. Summary .....	62
6. Conclusion .....	63
References .....	64
<b>Appendix</b>	
Appendix-1 Analysis procedure for “3. Confirmation of nuclide separation performance” ..	66
Appendix-2 Analysis procedure for “4. Examine on preparation of alpha-ray measurement samples by coprecipitation method” .....	77
Appendix-3 Comparison of geometric efficiency between electrodeposited plates and filter paper (when applied to stainless steel plates) .....	81
Appendix-4 Regarding the detection limit radioactivity .....	96

図リスト

3. 核種分離性能確認

図 3.1	代表的な確認対象核種の実効線量への寄与率の比較	4
図 3.2	本検討に用いた分析フロー	6
図 3.3	Pu 溶出液の処理方法	6
図 3.4	核種毎の回収率（模擬尿）	8
図 3.5	分析フローの改良に係る検討内容	9
図 3.6	使用した遠心ボトル（左：500 mL、右：750 mL）	9
図 3.7	核種分離時の Sr 回収率への影響確認のための分析フロー	10
図 3.8	核種分離時の Sr 回収率への影響検討	11
図 3.9	模擬尿の共沈処理後の沈殿物中の成分が Sr 分離時に与える影響確認の実験方法	12
図 3.10	模擬尿の沈殿物中の成分が核種分離時の Sr 回収率に与える影響 (N=2 の平均値)	13
図 3.11	核種分離時の U 回収率への影響確認のための実験フロー	14
図 3.12	Ca 添加量と U 回収率との関係（核種分離時）	14
図 3.13	模擬尿の共沈処理後の沈殿物中の成分が U 分離時に与える影響確認の実験方法	15
図 3.14	模擬尿の沈殿物中の成分が核種分離時の U 回収率に与える影響 (N=2 の平均値)	15
図 3.15	リン酸、Ca 量と U 回収率との関係	16
図 3.16	他の溶出液への Sr のクロスコンタミネーション確認実験の概略	17
図 3.17	U 溶出液への Am のクロスコンタミネーション確認実験の概略	17
図 3.18	Am への共沈法の適応実験の概略	18
図 3.19	模擬尿分析の共沈試料と電着試料のスペクトル比較（同一検出器の比較）	19
図 3.20	模擬尿分析の共沈試料と電着試料のスペクトル比較	20
図 3.21	共沈試料と電着試料の U スペクトル比較	21
図 3.22	共沈試料と電着試料の Pu スペクトル比較	22
図 3.23	分析フローの改良内容（①～③を改良）	23
図 3.24	分析フローの改良後の回収率	23
図 3.25	分析フローの更なる改良内容（④、⑤を追加）	24
図 3.26	分析フローの更なる改良後の回収率	25
図 3.27	液体シンチレーションカウンタを用いた Sr-90 計測の手順の比較	26
図 3.28	Y-90 計測の Ch 設定	26
図 3.29	Y-90 計測時の溶液種類の影響	27
図 3.30	Y-90 計測時の検量線調整後の経過時間の影響	27
図 3.31	Y-90 計測時の溶液量の影響	28
図 3.32	Y-90 計測方法の概要	28
図 3.33	実尿を用いた総合検証の分析フロー	29
図 3.34	実尿を用いた総合検討の Am 回収率	29
図 3.35	実尿を用いた総合検討の Pu 回収率	30
図 3.36	実尿を用いた総合検討の U 回収率	31

図 3.37	実尿を用いた総合検討の Sr 回収率.....	31
4. $\alpha$ 線計測試料作製法（共沈法）検討		
図 4.1	電着法の概略.....	34
図 4.2	共沈法における分析作業機材とスペース.....	35
図 4.3	共沈法の検討の概略.....	36
図 4.4	分析方法.....	37
図 4.5	液性毎の分析回収率.....	37
図 4.6	異なる液性での各指示薬の色.....	38
図 4.7	Ce 担体量毎の分析回収率.....	39
図 4.8	Ce 担体量 50、70 $\mu\text{g}$ のスペクトル.....	39
図 4.9	電着法及び共沈法（Ce 担体量 50 $\mu\text{g}$ ）のスペクトル.....	40
図 4.10	過酸化水素水添加量毎の分析回収率.....	41
図 4.11	Ce の酸化状態IV価（左）とIII価（右）.....	41
図 4.12	沈殿生成後の放置時間毎の分析回収率.....	42
図 4.13	風乾後のメンブレンフィルター（左）と赤外線ランプを用いて乾燥したメンブレン フィルター（右）.....	44
5. 判定しきい値、検出限界放射能の算出		
図 5.1	$\alpha$ 線核種分析の流れと関連する物理量.....	46
図 5.2	$\alpha$ 線核種放射能濃度不確かさの特性要因図.....	48
図 5.3	標準溶液の希釈手順と不確かさの特性要因図.....	54
図 5.4	試料を 80,000 秒測定した場合の BG 計数の確率分布 （BG 240,000 秒測定（5 カウント））.....	59
図 5.5	試料を 80,000 秒測定した場合の BG 計数の確率分布 （BG 240,000 秒測定（0 カウント））.....	59

## 表リスト

## 2. 概要

表 2.1	研究実施分担	3
表 2.2	研究担当者（2021 年度時点の所属及び役職等）	3

## 3. 核種分離性能確認

表 3.1	前処理（共沈処理）時における Sr 回収率	10
表 3.2	模擬尿の成分	11
表 3.3	共沈処理後の沈殿物中の成分が核種分離時に与える影響についての比較表	13
表 3.4	模擬尿分析の Am 共沈試料の回収率	18
表 3.5	共沈試料と電着試料の半値幅比較（Am）（同一検出器の比較）	19
表 3.6	共沈試料作製時の条件と Am 回収率	19
表 3.7	共沈試料を用いた検討における Am-241 の定量性	20
表 3.8	共沈試料と電着試料の半値幅比較（U）（同一検出器の比較）	21
表 3.9	Pu 共沈試料作製時の回収率（Blank 実験）	22
表 3.10	共沈試料と電着試料の半値幅比較（Pu）（同一検出器の比較）	22
表 3.11	Y-90 チェレンコフ計測からの算出した放射エネルギーの Bias	28
表 3.12	実尿を用いた総合検討の Am-241 計測結果の Bias	30
表 3.13	実尿を用いた総合検討の Sr-90（Y-90）計測結果の Bias	32
表 3.14	分析時間の概要	32

4.  $\alpha$ 線計測試料作製法（共沈法）検討

表 4.1	電着法と共沈法の比較	35
表 4.2	液性毎の分析回収率	37
表 4.3	BTB 溶液による分析回収率	38
表 4.4	Ce 担体量毎の分析回収率	39
表 4.5	電着法及び共沈法（Ce 担体量 50 $\mu$ g）のエネルギー分解能の比較	40
表 4.6	過酸化水素水添加量毎の分析回収率	41
表 4.7	沈殿生成後の放置時間毎の分析回収率	42
表 4.8	$\alpha$ 線計測試料の作製時間（電着法と共沈法の比較）	43
表 4.9	電着法及び共沈法（放置時間:0 分）の分析回収率	43
表 4.10	ろ過に係る所要時間	44

5. 判定しきい値、検出限界放射能の算出

表 5.1	定式化に用いた記号とその意味.....	47
表 5.2	$\alpha$ 線核種の放出比.....	50
表 5.3	放射能濃度の合成不確かさの計算結果.....	56
表 5.4	試料を 80,000 秒測定した場合に、偽陽性確率が $\alpha = 0.05$ 以下となるよう定めた判定しきい値グロス計数 $n_g^*$ とそれに対応する偽陽性確率 $P(B_0 > n_g^*   B_1)$ (BG 240,000 秒測定( $B_1$ カウント)) .....	60

## 1. 緒言

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（以下「JAEA」という。）核燃料サイクル工学研究所及び東京電力ホールディングス株式会社（以下「TEPCO」という。）が2021年度に実施した共同研究「内部被ばく線量評価のためのバイオアッセイ分析法の開発」における検討結果を取りまとめたものである。

バイオアッセイとは、生体試料（通常、尿や便などの排泄物）を分析測定することによって、体内に取り込まれた放射エネルギー（摂取量）を評価するという内部被ばく線量の測定評価のための方法の1つであるが、以下にその背景を述べるように、JAEA及びTEPCOの双方において従来の分析法に代わる新しい分析法の確立が必要とされている。

JAEAでは、2017年の大洗研究開発センター（現大洗原子力工学研究所）燃料研究棟内部被ばく事故のように内部取り込みを発生させた場合には、作業員の内部被ばく線量を迅速に評価しなければならない。従来JAEAで用いていた陰イオン、アルコールイオン交換法を用いた手法では、プルトニウム（Pu）、アメリシウム（Am）等のアクチノイドの分析には約10日間の期間を要しており、迅速な分析法の確立が必要である。

TEPCOでは、福島第一原子力発電所（以下「1F」という。）における燃料デブリの取り出しや関連作業において、 $\alpha$ 線放出核種や純 $\beta$ 線放出核種の濃度が高い環境下における作業が増えることからバイオアッセイを実施可能な環境整備が必要であり、その他分析と並行実施することからJAEAと同様に分析方法の迅速化を必要としている。

## 2. 概要

本共同研究では、尿試料を対象とした核燃料物質等を取り扱う施設における吸入による内部被ばくを想定し、 $\alpha$ 線核種として、ウラン (U) 同位体、Pu 同位体、Am-241、純 $\beta$ 線核種としてストロンチウム (Sr) -90 を対象とした系統分析法の確立を目指し、以下の 3 項目について検討を行った。

### (1) 核種分離性能確認

従来のアクチノイドの分析では、陰イオン交換法及びアルコールイオン交換法等の煩雑な分析工程により、約 10 日間を要していた。また、Sr-90 の分析では、陽イオン交換樹脂又はシュウ酸塩法等により、単離までに約 4 日間を要する。さらに、採取された尿が少ない場合には、それぞれの核種分析を別々に実施できないため、1 件の試料から系統分離によってそれぞれの核種の分析を行う必要があり、分析に要する日数はさらに長い期間を要する。

そこで、近年、迅速核種分離に用いられる固相抽出樹脂を複数利用した系統分析法をバイオアッセイ分析に適用させることで、分析時間と供試量の節約を図った。本検討では、分析時間等の検証並びに核種分離性能の確認を目的に、対象核種を含まないブランク試料（水、合成尿、実尿等）にトレーサーとして既知量のアクチノイド核種及び安定 Sr を添加した試料について、上記の系統分析法を適用し、得られた核種分離後の溶出液から計測試料（電着板、沈殿、液体シンチレーションカウンタ測定用バイアル）を作製し、回収率（化学分析において目的とする核種がどの程度分離回収できたかを示す指標）の平均値とばらつきを求めた。詳細は第 3 章「核種分離性能確認」に記す。

### (2) $\alpha$ 線計測試料作製法（共沈法）検討

従来 $\alpha$ 線計測試料の作製は電着法により行われてきたが、過塩素酸のような危険物を扱うこと、比較的時間を要することから、分析作業者の安全性の確保と迅速化を目指すことを目的に、電着法に替わる $\alpha$ 線計測試料作製方法として、水酸化セリウム共沈法（以下「共沈法」という。）を検討した。本検討では、各核種の溶出液を模擬した試料（希硝酸及び希塩酸）に既知量のトレーサーを添加し、共沈法で計測試料を作製、計測し、回収率、エネルギー分解能、試料作製時間を電着法による回収率等と比較した。詳細は第 4 章「 $\alpha$ 線計測試料作製法（共沈法）検討」に記す。

### (3) 判定しきい値、検出限界放射能の算出

$\alpha$ 線核種分析における不確かさの検証のため、バックグラウンド (BG) 条件と不確かさ評価から判定しきい値 (Decision Threshold=DT) と検出限界放射能 (Detection Limit = DL) の算出方法について整理した。詳細は第 5 章「判定しきい値、検出限界放射能の算出」に記す。

本共同研究における TEPCO と JAEA の研究実施分担を表 2.1、研究担当者（2021 年度時点の所属及び役職等）を表 2.2 に示す。

表 2.1 研究実施分担

項目	TEPCO	JAEA
(1) 核種分離性能確認	◎	—
(2) $\alpha$ 線計測試料作製法（共沈法）検討	—	◎
(3) 判定しきい値、検出限界放射能の算出	—	◎

◎：主担当

表 2.2 研究担当者（2021年度時点の所属及び役職等）

氏名	所属部署及び役職等	本研究における役割
大野 雅子	TEPCO 原子力安全・統括部 原子力保健安全 センター 主任	(1) 核種分離性能確認
藤田 博喜	JAEA 核燃料サイクル工学研究所 放射線管理部 環境監視課 研究副主幹	(2) $\alpha$ 線計測試料作製法（共沈法）検討 (3) 判定しきい値、検出限界放射能の算出
永岡 美佳	JAEA 核燃料サイクル工学研究所 放射線管理部 環境監視課 主査（環境分析TL）	(2) $\alpha$ 線計測試料作製法（共沈法）検討 (3) 判定しきい値、検出限界放射能の算出
二瓶 英和	JAEA 核燃料サイクル工学研究所 放射線管理部 環境監視課 第1種外来研究員 （TEPCOからの派遣）	(2) $\alpha$ 線計測試料作製法（共沈法）検討 (3) 判定しきい値、検出限界放射能の算出
前原 勇志	JAEA 核燃料サイクル工学研究所 放射線管理部 環境監視課 職員	(2) $\alpha$ 線計測試料作製法（共沈法）検討

### 3. 核種分離性能確認

#### 3.1 はじめに

1F では、作業環境の多様さに伴い、緊急被ばく時に計測対象となる核種の限定が困難である。そのため、緊急被ばく時には複合核種の迅速系統分析法の確立が望まれている。また、将来的には定常時においても、バイオアッセイ法による内部被ばく管理が必要となる状況が想定され、その対象者数の多さからも 1F に特有の分析手法の確立が重要となる。

1F 特有の分析手法確立のためには、まずは「対象核種の選定」と「目標検出下限値の設定」が必要である。しかしながら、1F では作業環境が多様であり、かつ安定していないため、代表的な核種比率の把握が困難な状況である。そこで共同研究開始にあたり、以下のようにバイオアッセイ対象核種を選定した。

1F において確認対象核種<sup>1)</sup>として選定されている 48 核種を基に、吸入摂取を想定した場合の実効線量への寄与率を計算した。ここで、確認対象核種とは、排水管理の評価対象核種を選定するにあたり、安全側に仮定を行うため、炉心インベントリ等から被ばく評価上有意な核種として、主要核種を含み選定されたものをいう。実効線量は、炉停止 10 年後の ORIGEN2 コード<sup>2)</sup>の放射能比率に、保守的な吸入摂取実効線量係数を適用することで算出した。計算式を以下に示す。実効線量への寄与率の比較を図 3.1 に示す。

$$E_j(50) = M_j \times e_j(50) \quad (\text{式 1})$$

$$\text{寄与率} = E(50) / \sum E(50) \quad (\text{式 2})$$

$E_j(50)$  : 核種  $j$  の実効線量 (Sv)

$e_j(50)$  : 核種  $j$  の実効線量係数 (Sv/Bq)

$M_j$  : 核種  $j$  の放射能 (Bq)

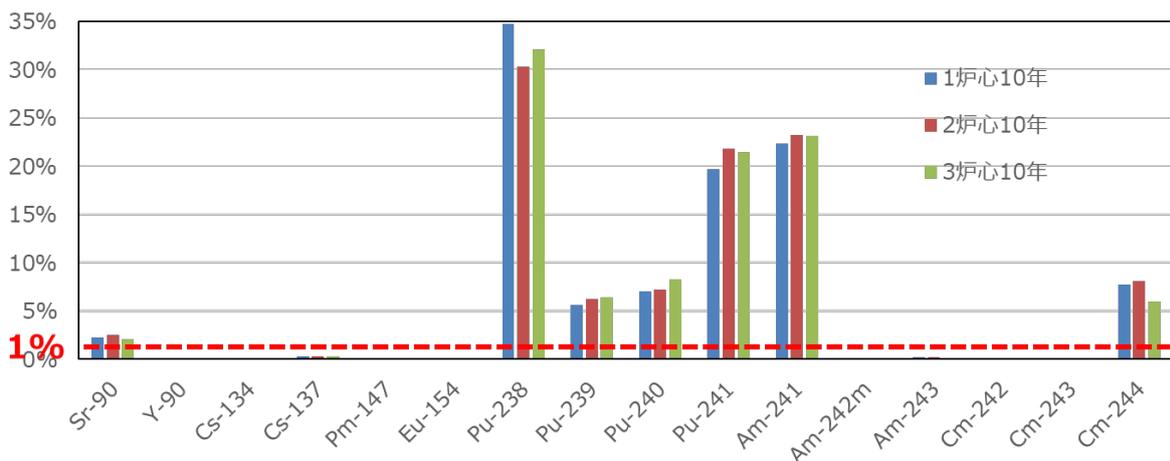


図 3.1 代表的な確認対象核種の実効線量への寄与率の比較

この結果から、実効線量に 1%以上寄与する核種として、Sr-90、Pu-238、239、240、241、Am-241、Cm-244 が選定される。また、U-235、238 については、実効線量への寄与率は極めて小さい

(48 核種の 0.001%程度) もの、燃料デブリ中の重量比が大きいことを考慮すると対象核種に追加すべきと考えられる。以上から、Sr-90、U-235, 238、Pu-238, 239, 240, 241、Am-241、Cm-244 をバイオアッセイ対象核種として選定した。なお、Cs-137 については、1F においては事故後のスクリーニング核種として計測対象とされているが、実効線量への寄与率は極めて小さく(48 核種の 0.3%未満)、また $\gamma$ 線核種であることから本共同研究におけるバイオアッセイ対象核種には加えなかった。今後の検討結果により、対象核種が新たに判明する、あるいは対象ではないものの、計測を妨害する核種に関する情報が入手された場合は、随時追加を検討していく。

本検討では、選定したこれら複数の対象核種を含むバイオアッセイ試料に対する迅速な系統分析手法を開発することを目的として、2015～2017 年度に国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 放射線医学研究所と JAEA が行った労災疾病臨床研究事業費補助金研究「多様な被ばく状況に適用可能な迅速線量評価手法の開発」<sup>3,4)</sup> で検討されたアクチノイドの系統分析法(固相抽出樹脂を複数利用する Pu、Am、U 分析法)に、Sr の分析工程を追加した手法<sup>5)</sup> を基本フローとし、さらに妨害核種のクロスコンタミネーション防止のための工程等を新たに加えた分析フロー(詳細は後述)について、トレーサー試験により核種分離性能等を確認した。

## 3.2 検討方法及び結果

### 3.2.1 分析手順

本検討で使用した分析フロー(固相抽出樹脂を複数利用する Pu、Am、U、Sr の系統分析フロー)を図 3.2 に示す。まず、対象核種を含まない Blank 試料(模擬尿(ANSI/HPS N13.30<sup>6)</sup>を参考に作製)又は実尿) 500 mL にトレーサーとして既知量のアクチノイド核種、安定 Sr 等を添加し、硝酸と過酸化水素で湿式灰化した。次に、溶解後分析対象核種を水酸化鉄共沈及びリン酸塩共沈によって沈殿させ、ろ過してマトリックスの大部分から分離した。さらに、沈殿を溶解し Pu の価数調整を行った後、連結した固相抽出樹脂(TEVA レジン、DGA レジン、Sr レジン)によって核種分離を行った。その後、それぞれのレジンから対象核種を溶離し、得られた溶出液から計数試料(電着試料又は共沈試料)を作製し、回収率の平均値とばらつきを求めた。図 3.3 には、溶出液の処理方法の代表例として Pu 溶出液の処理方法を写真とともに示す。詳細な分析手順は、付録-1 に示す。

なお、1F のような多種の核種が混在し得るバイオアッセイ試料の分析においては予期せぬ核種がクロスコンタミネーションすることにより、計測値が影響を受けるなどの妨害が想定される。 $\alpha$  スペクトロメトリのように核種がエネルギーで判別できる場合は、クロスコンタミネーションを認識し易いが、Sr-90 のように $\beta$ 線計測の場合はその認識自体が困難である。本分析フローで使用する Sr レジンは、Pu4 価、ネプツニウム(Np) 4 価の他にも鉛(Pb) 2 価が高い分配係数で吸着することから、バイオアッセイ分析に適用させた場合、これら核種のクロスコンタミネーションによる影響が懸念される。そのため、本分析フローでは、Sr 溶出前にシュウ酸溶液を用いて Pb を除去する工程を新たに追加することとした。さらに、Sr 回収率の算出のための安定 Sr 計測には、低分子の計測に適した誘導結合プラズマ発光分光分析装置(以下「ICP-AES」という。)を用いることとした。

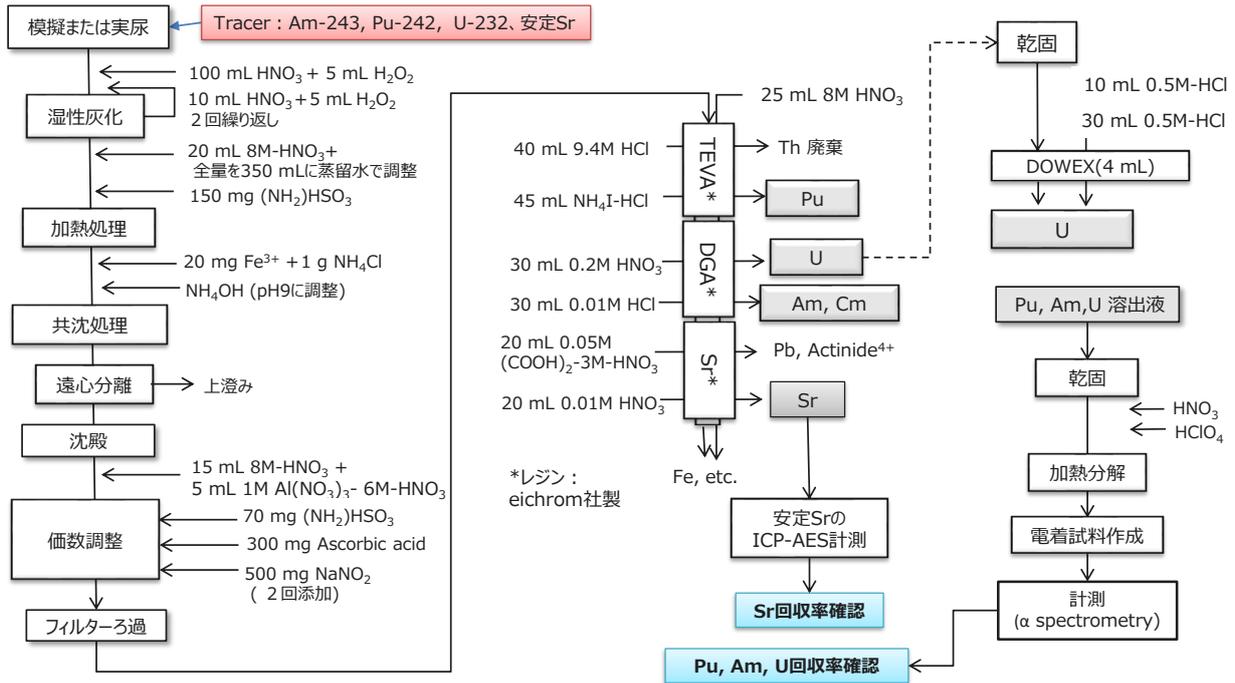


図 3.2 本検討に用いた分析フロー



図 3.3 Pu 溶出液の処理方法

$\alpha$  核種の回収率は、以下の式で算出した。

$$r = \left( \frac{\frac{S_2}{t_s} - \frac{B_2}{t_b}}{\frac{\varepsilon}{100} \times K} \right) \times 100$$

- r : 分析回収率(%)
- $S_2$  : トレーサー核種のグロス計数 (counts)
- $t_s$  : 試料計数時間 (sec)
- $B_2$  : トレーサー核種の BG 計数 (counts)
- $t_b$  : BG 計数時間 (sec)
- $\varepsilon$  : 計数効率(%)
- K : トレーサー添加放射能 (Bq)

$\alpha$  核種放射能濃度は、以下の式で算出した。

$$C = \frac{S_1/t_s - B_1/t_b}{S_2/t_s - B_2/t_b} \frac{K}{W}$$

$$\sigma_C = C \sqrt{\frac{S_1 t_b^2 + B_1 t_s^2}{(S_1 t_b - B_1 t_s)^2} + \frac{S_2 t_b^2 + B_2 t_s^2}{(S_2 t_b - B_2 t_s)^2} + \left(\frac{\sigma_K}{K}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_W}{W}\right)^2}$$

$$C_{DL} = \frac{9 + 3 \sqrt{9 + 4 \left(\frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2}\right) B_1}}{2r\varepsilon W t_s}$$

- C : 放射能濃度 (Bq/g)
- $S_1$  : 対象核種のグロス計数 (counts)
- $B_1$  : 対象核種の BG 計数 (counts)
- $S_2$  : トレーサー核種のグロス計数 (counts)
- $B_2$  : トレーサー核種の BG 計数 (counts)
- $t_s$  : 試料計数時間 (sec)
- $t_b$  : BG 計数時間 (sec)
- K : トレーサー添加放射能 (Bq)
- W : 供試料量 (g)
- $\sigma_C$  : 放射能濃度不確かさ
- $\sigma_K$  : トレーサー添加放射能不確かさ
- $\sigma_W$  : 供試料量不確かさ
- r : 分析回収率 (%)
- $\varepsilon$  : 計数効率 (%)
- $C_{DL}$  : 3 $\sigma$  法による検出限界放射能濃度 (Bq/g)

また、Sr-90 回収率は、以下の式で算出した。ただし、実尿試料中の安定 Sr 量の加算については、スパイクした安定 Sr 量に対して、実尿試料に含まれる安定 Sr の量が無視できないと判断した場合等、必要に応じて実施している。

$$\text{Sr-90 回収率} = \frac{\text{全安定 Sr 回収量(mg)}}{\text{スパイクした安定 Sr 量(mg)} + \text{実尿試料中の安定 Sr 量(mg)}} \times 100$$

### 3.2.2 分析結果

図 3.2 の分析フローに従って、対象核種の回収率の確認を行った結果を図 3.4 に示す。回収率の不確かさは、トレーサー濃度、ピペット精度、測定器の計数効率、計測におけるカウント数のそれぞれの標準不確かさを合成して  $2\sigma$  で表記した。核種毎の回収率の結果について、回収率の基準は 70%を目安として評価すると、Am においては最も低い結果が 73%であり、他も 80%を超え良好であった。なお、Am 回収率に対する不確かさは、Am-243 の濃度を Cm-244 濃度から補正したことにより他の対象核種に比べて大きくなったと考える。一方、Pu、U、Sr においては、それぞれ平均値が 63.0%、69.6%、45.2%であり分析フローの改良が必要であると考えられた。

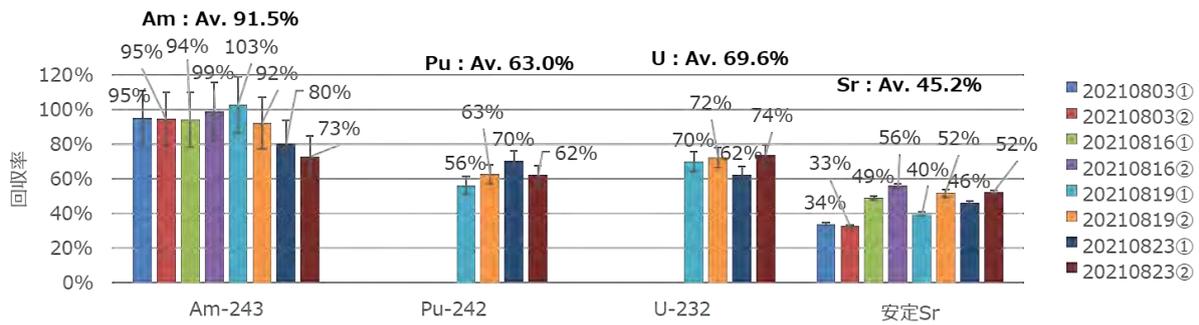


図 3.4 核種毎の回収率 (模擬尿)

### 3.2.3 分析フローの改良に係る検討

3.2.2 の結果を踏まえ、分析フローの改良を行うため、以下の 6 項目について検討を行った。

- (1) 回収率低下の原因究明
- (2) 他核種へのクロスコンタミネーション確認
- (3) 共沈法の適用
- (4) 分析フローの改良
- (5) Sr-90 計測方法の確立 (イットリウム (Y) -90 チェレンコフ計測)
- (6) 実尿を用いた総合検証

それぞれの検討項目についての手順及び結果等の詳細は後段にて順に述べるが、具体的な流れとして、まず、Pu、U、Sr における回収率が低い原因について調査するとともにレジンによる核種分離過程におけるクロスコンタミネーションの有無を確認した。次に、「4.  $\alpha$ 線計測試料作製

法（共沈法）検討」において検討した共沈法の分析フローへの取り込みを行い、回収率低下の原因調査結果から得られた改善策と組み合わせることで分析フローを改良した。さらに、Y-90のチェレンコフ光計測によるSr-90計測方法を分析フローへ取り込み、最終的に改良した分析フローについて実尿を用いた総合検証を実施して核種分離性能等を確認した。図3.5に分析フローの改良に係る検討内容の全体像を示す。なお、遠心ボトルは、当初750 mLのボトルを用いていたが、先が尖っており上澄みの除去が容易な500 mLのボトルに変更した（図3.6）。

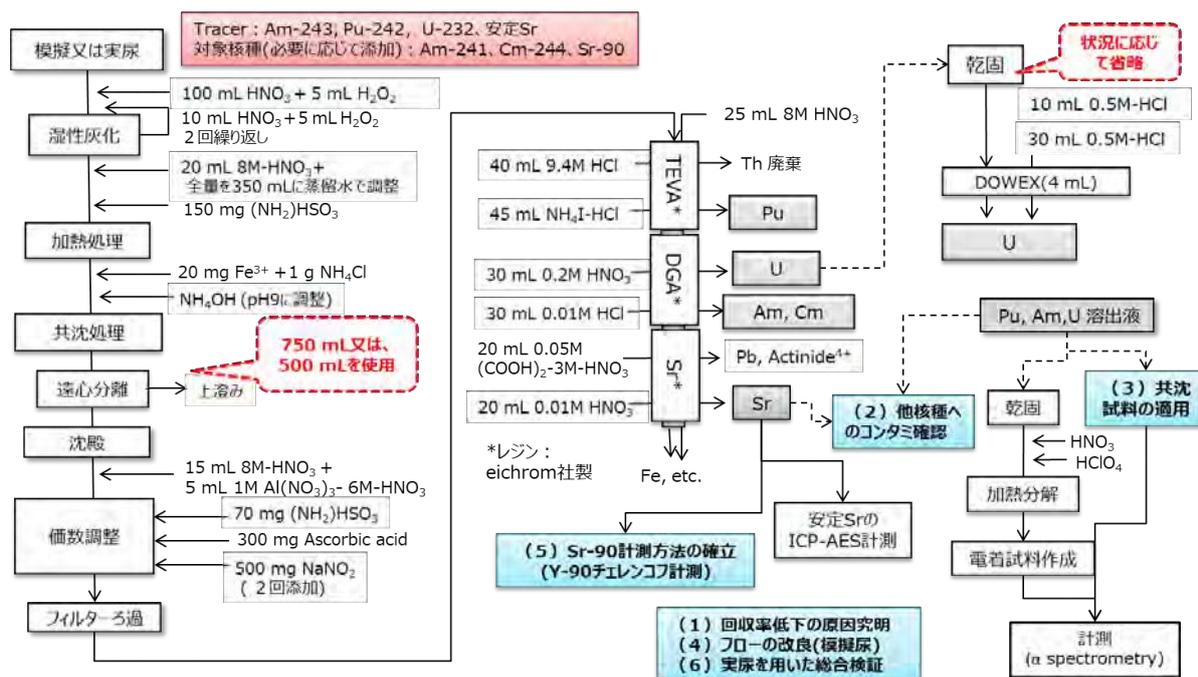


図 3.5 分析フローの改良に係る検討内容



図 3.6 使用した遠心ボトル (左 : 500 mL、右 : 750 mL)

(1) 回収率低下の原因究明

1) Sr に関する検討

3.2.2 で回収率が低かった分析工程及び原因については、以下が考えられ、それぞれ検討した。

(a) 前処理（共沈処理）時（湿性灰化～共沈処理）

Sr は水酸化鉄では共沈せず、尿中のリン酸などの成分で共沈することから、共沈処理時に

共沈剤としてのリン酸などが不足したため Sr 共沈作用が不十分であったことが考えられた。そこで、湿性灰化から共沈処理までの回収率について、図 3.5 の分析フローの共沈処理で得られた沈殿中の安定 Sr 回収率を算出した。その結果を表 3.1 に示す。

共沈処理時までの Sr 回収率は 80%程度であった。つまり、模擬尿における実験では前処理時のロスが 20%程度であることが判明した。また、Sr は水酸化鉄では共沈せず、尿中のリン酸などの成分で共沈することを考慮すると、実尿中の成分変動の影響により、さらに回収率が悪くなる場合も予想され、詳細については今後の検討課題とした。

表 3.1 前処理（共沈処理）時における Sr 回収率

実験No.	回収率	
	%	2σ
20210928①-1 Sr	83.8	±1.8
20210928①-2 Sr	80.0	±1.9

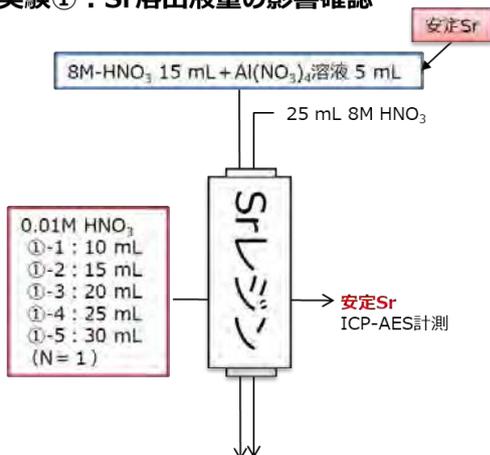
(b) 核種分離時

シュウ酸溶液中に流出したこと、750 mL 遠心ボトルの性能が悪く上澄みが多く残り、本来除去できる妨害物質が残ったことで Sr レジンの分離性能が悪くなったこと、あるいは、模擬尿中の共沈物が分離性能を妨害したことなどが考えられた。そこで、それぞれについて検討した。

(b-1) シュウ酸溶液の影響

核種分離時の溶出液量とシュウ酸溶液の影響を確認するために、図 3.7 に示す Blank 実験を行った。

実験①：Sr溶出液量の影響確認



実験②：シュウ酸溶液中のSr溶出率とその後のSr溶出率の確認

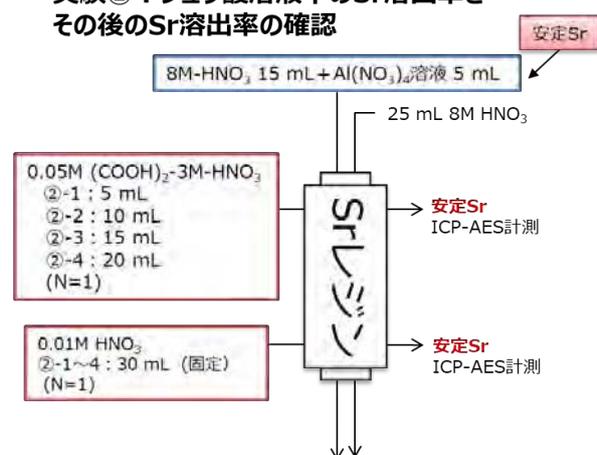


図 3.7 核種分離時の Sr 回収率への影響確認のための分析フロー

得られた結果を図 3.8 に示す。実験①では、Sr 溶出液量は、10 mL で 90%以上となり、それ以上増やしても変化がなく 10 mL で十分であると考えられた。実験②では、シュウ酸溶

液 20 mL 中に 9.8% の Sr が流出した。このことから、シュウ酸溶液を使用しないことで、回収率の低下を防ぐことができると考えられた。

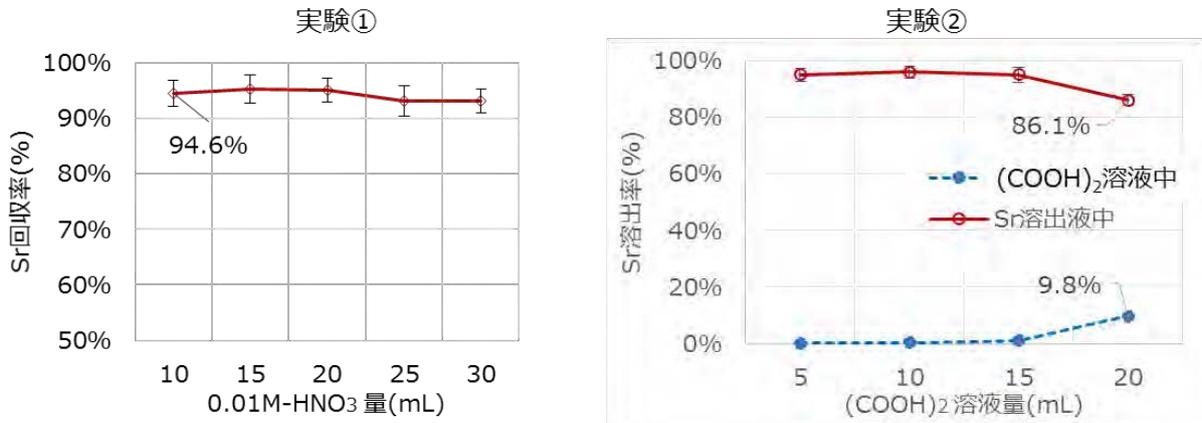


図 3.8 核種分離時の Sr 回収率への影響検討

(b-2) 妨害物質の影響

核種分離に影響を与える成分としては、カルシウム (Ca) の他にも以下の①～④が挙げられ、それらの影響について確認を行った。

- ① 湿性灰化で除去されなかった有機物
- ② 多原子陰イオン (リン酸など)
- ③ アルカリ土類金属 (Ca など)
- ④ その他無機陽イオン (ナトリウム (Na) など)

表 3.2 に模擬尿 1 L 中の組成と含有量を示し、①～④の成分への分類分けを行った。

表 3.2 模擬尿の成分 (試薬の詳細については付録-1 を参照)

1 L 当たりの含有量	①有機物	②多原子陰イオン	③アルカリ土類金属	④その他無機陽イオン
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : 16 g	○			
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O : 1.1 g	○			
C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> : 0.63 g	○			
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> : 0.54 g	○			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> : 0.48 g	○			
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> 【85%-92%】: 0.1 mL	○			
コラーゲン タイプ I 豚真皮 (ペプシン可溶化) 3 mg/mL : 10 mL	○			
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (無水) : 0.02 g	○	○		
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (無水) : 2.73 g		○		○
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 4.31 g		○		○
MgSO <sub>4</sub> (無水) : 0.46 g		○	○	
CaCl <sub>2</sub> : 0.63 g			○	
KCl : 3.43 g				○
NaCl : 2.32 g				○
NH <sub>4</sub> Cl : 1.06 g				
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (無水) : 0.071 g				○

模擬尿中の成分を全て調査対象とすると煩雑なため、一部は対象を絞り、また以下のように実験方法を単純化した。

- ① 湿性灰化で除去されなかった有機物：湿性灰化の回数を一律で3回とした。(なお、実尿の場合は成分変動と湿性灰化の回数の影響を受けることが予想される。)
- ② 多原子陰イオン：硫酸、リン酸、シュウ酸がある。シュウ酸は湿性灰化で分解除去されることから対象外とした。リン酸については Sr 共沈回収率にも影響を与えることから、今回はリン酸のみに着目することとした。
- ③ アルカリ土類金属：Ca と Mg があるが、模擬尿中の含有率が多い Ca のみに着目することとした。
- ④ その他無機陽イオン：共沈処理で多くが除去されるが、一部は沈殿とともに残存するため、その影響については Blank 試料との比較を行うこととした。

図 3.9 と表 3.3 に本実験方法の概要を示す。なお、共沈処理時の回収率の影響を除外するために、共沈処理後の沈殿物に対象核種を添加した。表 3.3 中の、有機物、 $\text{Fe}^{3+}$ 、リン酸、Ca、その他無機陽イオン（例えば  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  など）の○は、表 3.2 の試薬等の添加あり、×は添加無し、数字の記載は基本組成（表 3.2 「1 L 当たりの含有量」）から変更した場合の値を記載した。模擬尿の組成と試薬の添加量については、付録-1 を参照のこと。

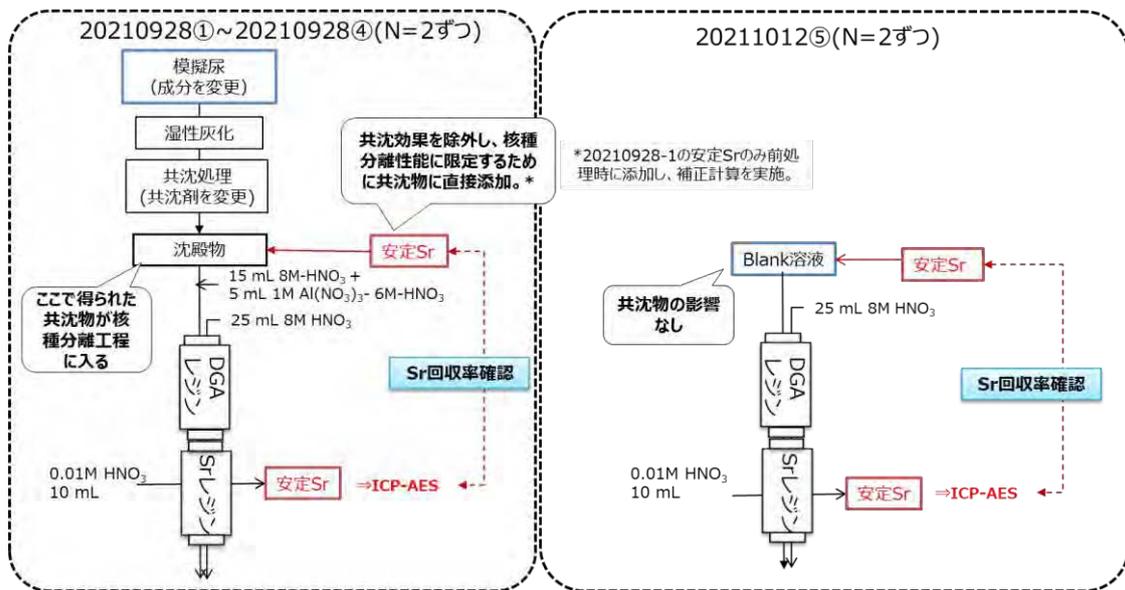


図 3.9 模擬尿の共沈処理後の沈殿物中の成分が Sr 分離時に与える影響確認の実験方法 (一部の記載を省略)

表 3.3 共沈処理後の沈殿物中の成分が核種分離時に与える影響についての比較表

実験No.*	有機物	Fe <sup>3+</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ca	その他無機陽イオン	共沈法	確認できる影響**
20210928①	○	○	1.11 g	0.11 g	○	Fe(OH) <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	通常操作における基本組成の結果
20210928②	×	○	1.11 g	0.11 g	○	Fe(OH) <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	有機物の影響
20210928③	×	×	1.11+0.18 g	0.11+0.12 g	○	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (増加)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 及びCa量の影響
20210928④	×	×	0.18 g	0.12 g	○	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (減少)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 及びCa量の影響
20211012⑤	×	×	×	×	×	共沈なし (核種分離操作から開始)	妨害物質がない結果 (最大の回収率)

\*すべてN= 2で実施。

\*\*対象核種は共沈後の沈殿に添加したため、共沈効果は除外できる。

図 3.10 に Sr 回収率の結果を示す。その結果、全て高い回収率であったことから、尿中の成分は核種分離時に Sr 回収率に大きな影響を与えないことが示唆された。Ca に関しては Sr と挙動が似ているため影響があると予測したが、反して回収率に影響はなかった。しかし、実尿の成分含有量の振れ幅については本検討よりも大きい可能性もあるため、今後の実尿を用いた検討の中でさらにデータ収集を行っていく必要がある。

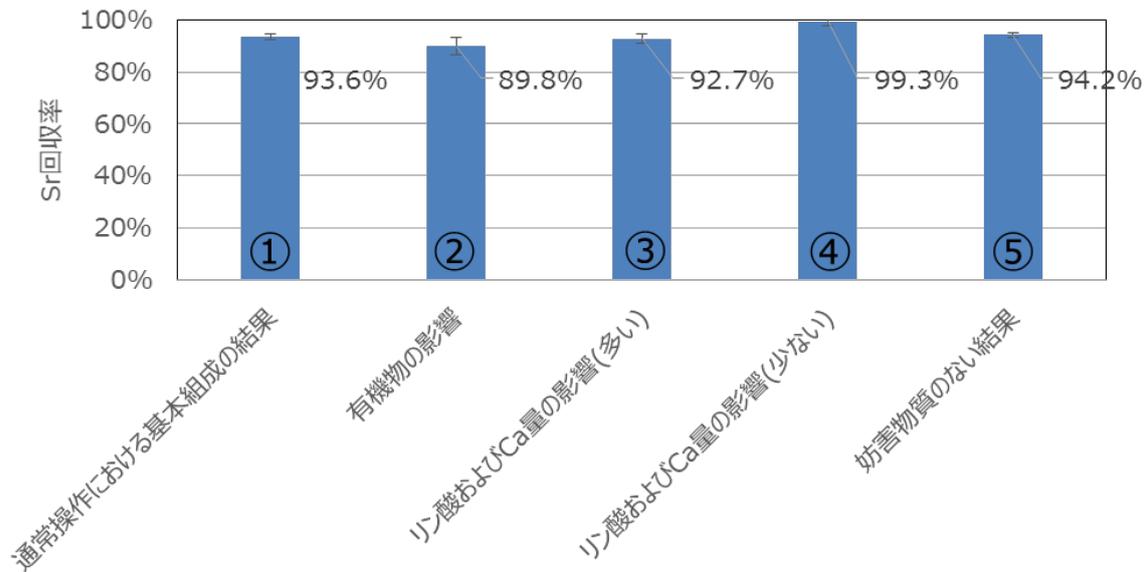


図 3.10 模擬尿の沈殿物中の成分が核種分離時の Sr 回収率に与える影響 (N=2 の平均値)

## 2) U に関する検討

3.2.2 で回収率が低かった分析工程及び原因については、以下が考えられ、それぞれ検討した。

### (a) 核種分離時

750 mL 遠心ボトルの性能が悪く上澄みが多く残り、本来除去できる妨害物質が残ったことでレジンの分離性能が悪くなったこと、あるいは、模擬尿中の共沈物が分離性能を妨害したことなどが考えられた。そこで、以下の実験を行った。

#### (a-1) Ca の影響

DGA レジンをを用いた核種分離における Ca の影響について図 3.11 に従い Blank 実験を行った。

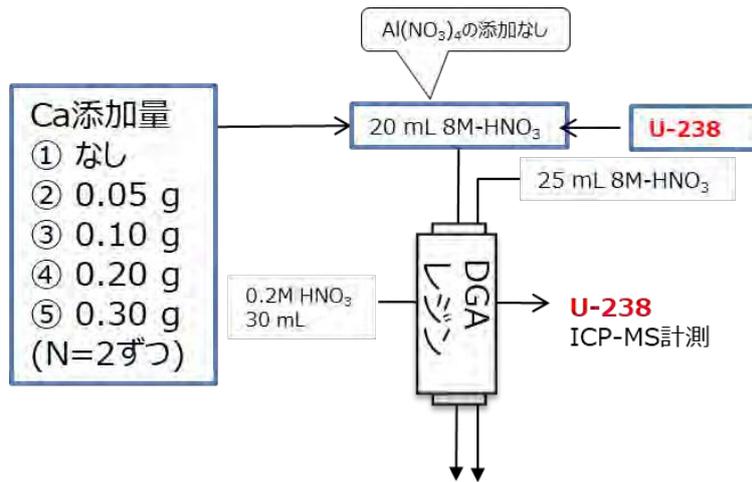


図 3.11 核種分離時の U 回収率への影響確認のための実験フロー

その結果を図 3.12 に示す。Ca 添加量と U 回収率に高い相関が得られ、Ca 添加量が 0.3 g の場合、核種分離時に 30%程度の回収率低下が生じることが判明した。このことから、U を対象核種とする場合は共沈剤の選択が重要となり、リン酸共沈法で用いる Ca キャリアの添加は極力抑えることが良いと判明した。また、模擬尿の Ca 量は 0.11 g であるが、実尿の含有量の変動により回収率が変わることが予想されたため、今後の調査対象とした。

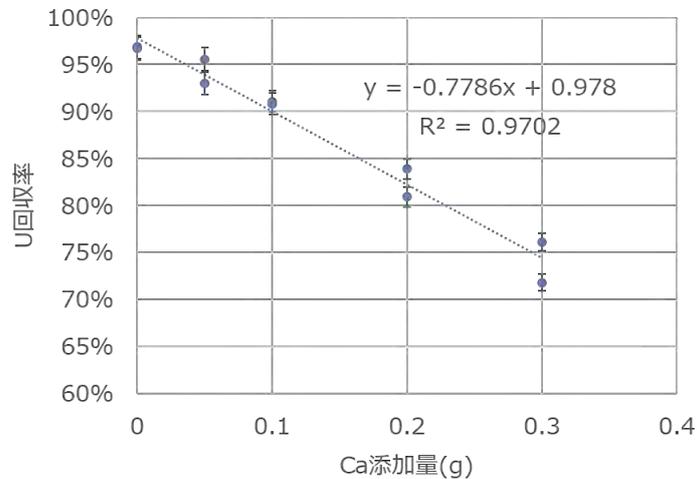


図 3.12 Ca 添加量と U 回収率との関係 (核種分離時)

(a-2) 妨害物質の影響

U の核種分離に影響を与える成分としては、Ca の他にも有機物、多原子陰イオン、アルカリ土類金属、無機陽イオンが挙げられ、「1) Sr に関する検討」と同様な方法で、それらの影響について確認を行った (図 3.13、表 3.3)。

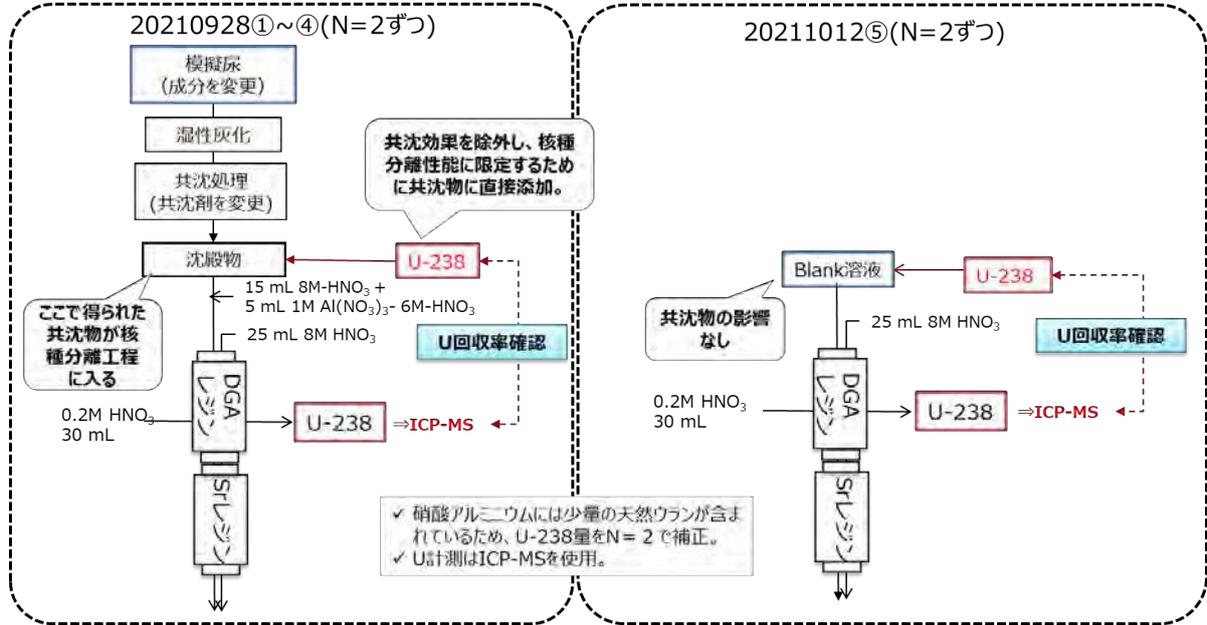


図 3.13 模擬尿の共沈処理後の沈殿物中の成分が U 分離時に与える影響確認の実験方法 (一部の記載を省略)

図 3.14 に U 回収率の結果を示す。尿中成分の影響を明らかに受け、リン酸と Ca 量増加の影響で核種分離時に最大 50% 程度のロスがあった。また、図 3.15 にリン酸量あるいは Ca 量と U 回収率の関係を示し、Ca については図 3.12 の結果を合わせて記載した。Ca 量と U 回収率との相関が高く、模擬尿実験においては Ca 以外の成分の影響を受けることが分かった。リン酸量については、Ca 量を同時に増やしたため、明確なことは分からなかったが、影響する可能性が考えられた。

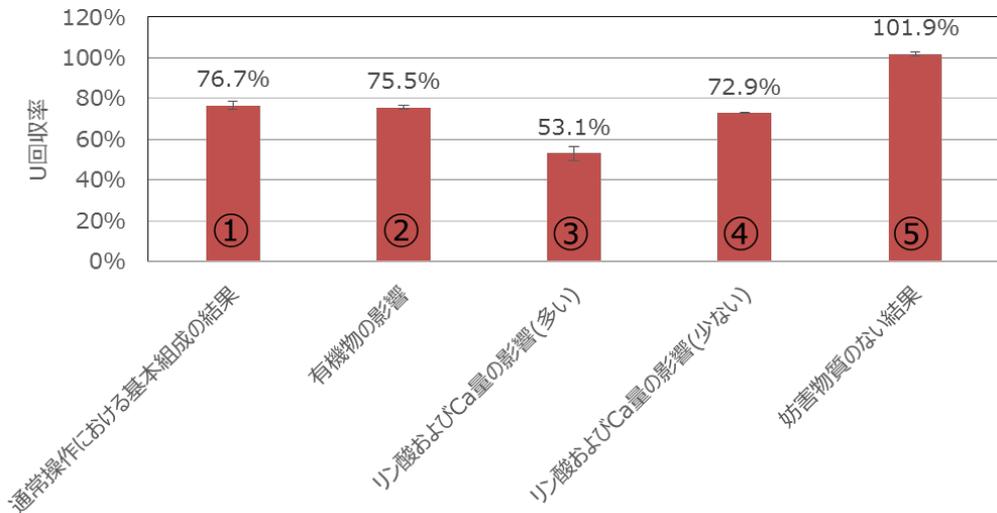


図 3.14 模擬尿の沈殿物中の成分が核種分離時の U 回収率に与える影響 (N=2 の平均値)

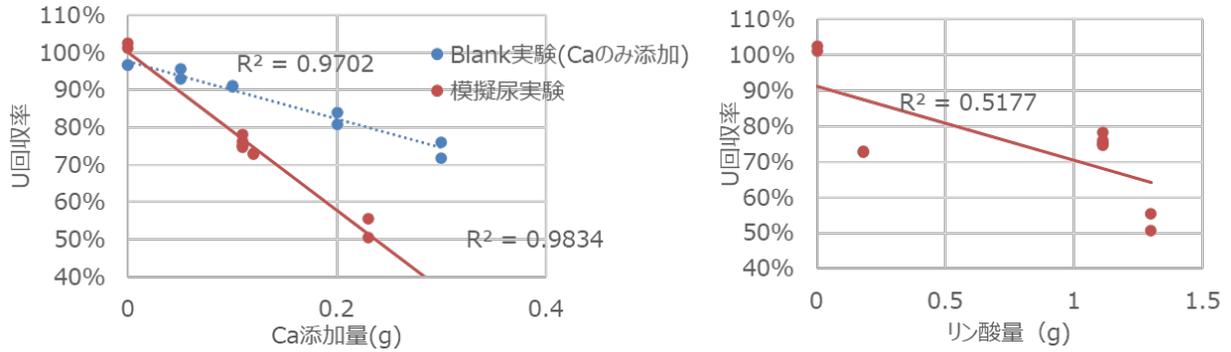


図 3.15 リン酸、Ca 量と U 回収率との関係 (右図は、リン酸 0.18 g に対して Ca 0.12 g、リン酸 1.11 g に対して Ca 0.11 g、リン酸 1.29 g に対して Ca 0.23 g)

### 3) Pu に関する検討

3.2.2 で回収率が低かった分析工程及び原因については、以下が考えられ、それぞれ検討した。

#### (a) 溶出液の処理方法の影響

溶出液の処理において、加熱が不十分であったため、電着性能に影響を与えたことが考えられた。(詳細な処理方法は図 3.3 を参照。ヨウ化アンモニウム処理にかなり時間を要するが、筆者の過去の経験上では、処理が不十分な状態で電着試料を作製すると回収率が低くなった。)

### (2) 他核種へのクロスコンタミネーション確認

#### 1) Sr クロスコンタミネーション

Pu-241 分析において、Sr-90 がクロスコンタミネーションすると  $\beta$  線計測に影響が生じてしまう。また、Sr 分析においては、安定 Sr を一定量添加するため、 $\alpha$  線計測試料に安定 Sr が混入し結晶を生成することで計測に影響を与える可能性がある。そこで、図 3.16 に示す実験により他の溶出液へのクロスコンタミネーションの確認を行った。その結果、U、Am、Pu のいずれの溶出液においても、Sr は検出されなかった。

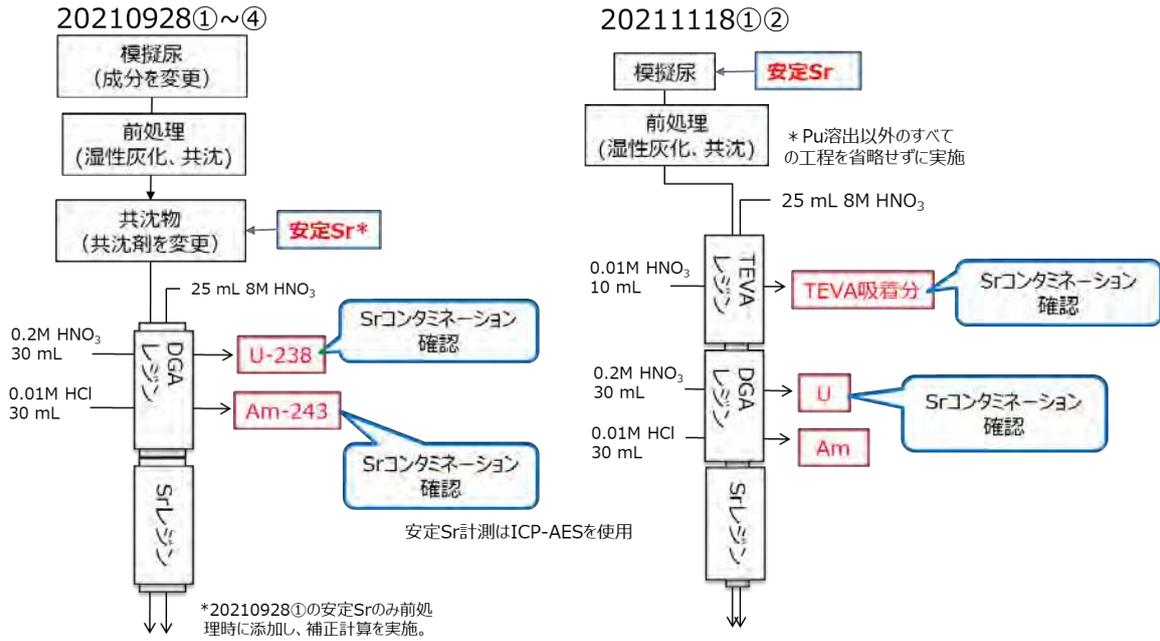


図 3.16 他の溶出液への Sr のクロスコンタミネーション確認実験の概略 (一部の記載を省略)

## 2) Am クロスコンタミネーション

Am のトレーサーである Am-243 は、U のトレーサーである U-232 とエネルギーが重なるため、 $\alpha$  スペクトル上では判別ができない。そこで、図 3.17 のように Am-243 のみ添加を行い、U 溶出液へのクロスコンタミネーションの確認を行った。その結果、U 溶出液に Am は検出されなかった。

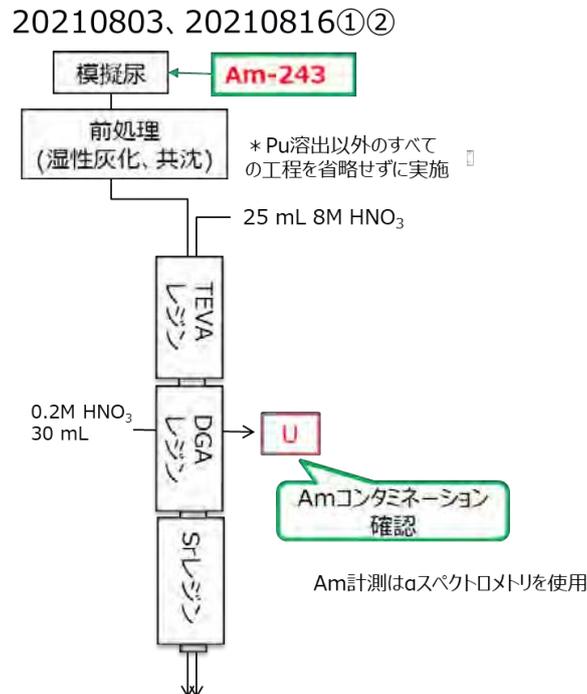


図 3.17 U 溶出液への Am のクロスコンタミネーション確認実験の概略 (一部の記載を省略)

(3) 共沈法の適用

緊急被ばく時で迅速な情報が必要な場合は、計測試料作製工程の時間短縮が望まれる。そこで、「4.  $\alpha$ 線計測試料作製法（共沈法）検討」で検討した共沈法の適用を Am、U、Pu について検討した。

1) Am への適用

Am の計測試料の作製を共沈法で実施した。図 3.18 に実験方法の概略を示す。（前処理などの実験条件は、付録-1 を参照。N=2）

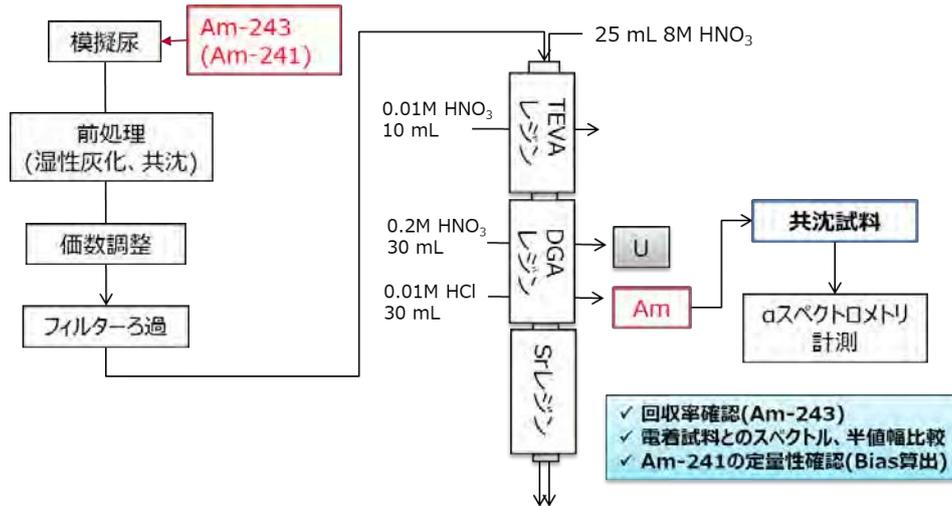


図 3.18 Am への共沈法の適応実験の概略

Am 回収率を表 3.4 に示す。回収率は 80%以上であり良好であった。

表 3.4 模擬尿分析の Am 共沈試料の回収率

実験No.	回収率	
	%	2 $\sigma$
20211118①Am	82.0%	±8.2%
20211118②Am	84.5%	±8.4%

次に、共沈試料と電着試料とのスペクトル比較を図 3.19 に、半値幅の比較を表 3.5 に示す。（電着試料は実験 No.20210823 の模擬尿結果。検出器は①、②がそれぞれ同一。過酸化水素添加量は 0.5 mL。）スペクトルの比較においては、ピークが低エネルギー側にシフトし、半値幅が大きくなった。（詳細な考察については、「4.  $\alpha$ 線計測試料作製法（共沈法）検討」を参照のこと。）

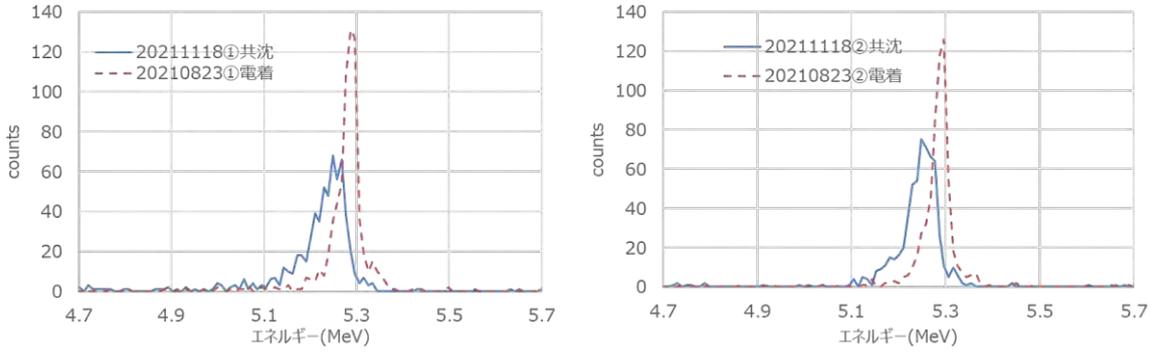


図 3.19 模擬尿分析の共沈試料と電着試料のスペクトル比較（同一検出器の比較）

表 3.5 共沈試料と電着試料の半値幅比較（Am）（同一検出器の比較）

共沈試料			電着試料		
実験No.	半値幅(ch)	平均(ch)	実験No.	半値幅(ch)	平均(ch)
20211118①Am-243	7.54	7.10	20210823①Am-243	3.46	3.44
20211118②Am-243	6.66		20210823②Am-243	3.41	

Am スペクトルがブロードになった場合の懸念事項としては、トレーサーである Am-243 と計測対象である Am-241 のエネルギーが近いこと重なり合い定量性に問題が出ることである。そこで、模擬尿に Am-243 及び Am-241 を同時に添加して共沈試料を作製した。さらに、図 3.18 の実験フローにおいて共沈試料作製条件による変化を確認した。条件は、過酸化水素水添加量を「4. α線計測試料作製法（共沈法）検討」に記載の 0.5 mL から 0.1 mL に削減して比較した。

Am 回収率（表 3.6）は④の過酸化水素水を減らした結果が悪かった。原因は、④の Am 溶出液中に過酸化水素水を消費する成分が多かったためではないかと考察した。したがって、過酸化水素水添加量は 0.5 mL を基準として、実尿実験では尿中成分の変動幅を考慮した条件が必要であることが分かった。

表 3.6 共沈試料作製時の条件と Am 回収率\*

実験No.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 添加量 (mL)	Am-243回収率	
		%	2σ
20211206①Am	0.5	89.6	±7.7
20211206②Am	0.1	85.7	±7.5
20211213③Am	0.5	87.9	±7.6
20211213④Am	0.1	34.4	±4.1

\*詳細な条件は付録-1 を参照。

模擬尿に Am-243 及び Am-241 を同時に添加した試料におけるスペクトル比較 (図 3.20) では、共沈試料では Am-243 と Am-241 とのスペクトルの重なり部分が若干大きくなったように見えた。本検討は模擬尿を用いて実施したが、実尿を用いた場合にも同様な結果が得られた。

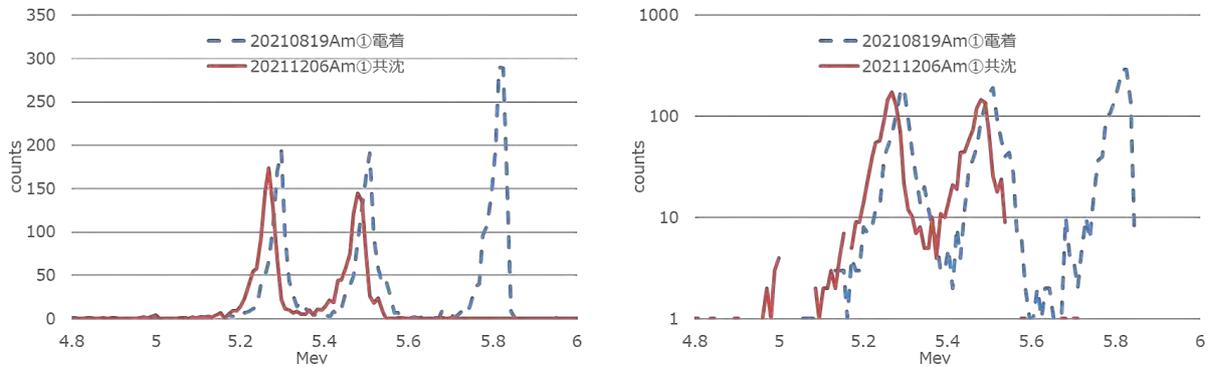


図 3.20 模擬尿分析の共沈試料と電着試料のスペクトル比較

(左図の縦軸はリニア、右図はログ。電着線源は Cm-244 も添加、同一検出器の比較)

次に、対象核種である Am-241 の定量性を確認するために、トレーサーである Am-243 の回収率から補正した放射エネルギーと、実際に添加した対象核種の放射エネルギーとの Bias を (式 3) に従って算出した。

$$\text{Bias} = \frac{\{(\text{対象核種の実添加量}) - (\text{トレーサー回収率で補正した対象核種の放射エネルギー})\}}{\text{対象核種の実添加量}} \quad (\text{式 3})$$

結果を表 3.7 に示す。Am 回収率が低かった④の結果も含めて全て Bias は良好であり定量性は問題なかった。(国際相互比較試験 PROCORAD<sup>8)</sup> では、 $-25\% < \text{bias}\% < 50\%$  (ANSI N13-30 2011, ISO 28218 and NF ISO 12790-1 criteria) : satisfactory result とある。)

表 3.7 共沈試料を用いた検討における Am-241 の定量性

実験No.	トレーサー回収率		実添加量		Am-243から算出した放射エネルギー		Am-243から算出した放射エネルギーのBias
	Am-243	2σ	Bq	2σ	Bq	2σ	
20211206①Am-243	89.6%	±7.7%	4.85E-02	±9.79 E-4	-	-	-
20211206①Am-241	-	-	4.53E-02	±9.71 E-4	4.28E-02	±5.26 E-3	5.4%
20211206②Am-243	85.7%	±7.5%	4.85E-02	±9.79 E-4	-	-	-
20211206②Am-241	-	-	4.53E-02	±9.71 E-4	4.12E-02	±5.15 E-3	9.0%
20211213③Am-243	87.9%	±7.6%	4.85E-02	±9.79 E-4	-	-	-
20211213③Am-241	-	-	4.53E-02	±9.71 E-4	4.86E-02	±5.87 E-3	-7.3%
20211213④Am-243	34.4%	±4.1%	4.85E-02	±9.79 E-4	-	-	-
20211213④Am-241	-	-	4.53E-02	±9.71 E-4	4.34E-02	±7.41 E-3	4.2%

2) U への適用

U は「4.  $\alpha$  線計測試料作製法（共沈法）検討」で未実施であったため、U 溶出液を乾固後、Am 溶出液と同じ液性に調整し、Am の条件で共沈線源を作製し、電着線源のスペクトル比較を行った（図 3.21、表 3.8）。（過酸化水素水は 0.5 mL を添加。実験フローは図 3.18 を参照のこと。検出器は③と①、④と②がそれぞれ同一。）（回収率については後述する。）

Am と同様にピークが低エネルギー側にシフトし、半値幅が大きくなった。U の計測対象である U-238 は 4.15~4.20 MeV のエネルギー範囲を持ち、ピークとして確認できれば定量は可能であるが、U-235 は 4.22~4.60 MeV とエネルギー範囲が広くピークとして確認が困難であるため、エネルギーシフトした場合の解析が難しくなってしまうことが予想された。また、低エネルギー側の範囲の BG が高くなる傾向（例えば 4~5 MeV の総カウント数が上昇）が確認される場合があり、U のように低エネルギー側に検出される核種に対しては対策が必要であると考えられた。

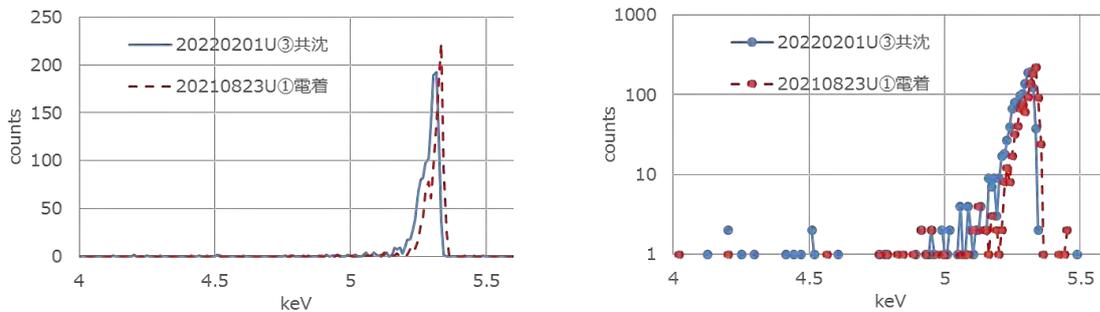


図 3.21 共沈試料と電着試料の U スペクトル比較

（左図の縦軸はリニア、右図はログ。同一検出器の比較。共沈試料は実尿、電着試料は模擬尿）

表 3.8 共沈試料と電着試料の半値幅比較（U）（同一検出器の比較）

共沈試料			電着試料		
実験No.	半値幅(ch)	平均(ch)	実験No.	半値幅(ch)	平均(ch)
20220201③U	5.41	4.81	20210823①U	3.44	3.56
20220201④U	4.20		20210823②U	3.67	

### 3) Pu への適用

Pu の溶出液は橙色であるため、Am のように指示薬を用いた pH 調整が難しい。(詳細は「4.  $\alpha$  線計測試料作製法 (共沈法) 検討」を参照) そこで、U と同様に Pu 溶液を乾固し、Am 溶出液の液性に調整後、共沈試料を作製する Blank 実験を実施した。(既知量の Pu トレーサーをヨウ化アンモニウム-塩酸溶液に添加したものを Pu 溶出液とした。)

回収率の結果を表 3.9 に、スペクトル例を図 3.22、半値幅の比較を表 3.10 に示す。(検出器は①～④がそれぞれ同一。) Blank 試料であるのにも関わらず、回収率は 70～80%程度であった。また、低エネルギー側にピークがシフトし、半値幅の平均値が大きくなった。これは、Pu 溶出液の処理が試料によっては不十分であったことが考えられた。また、現在使用している Pu 溶出液 (ヨウ化アンモニウム) は溶出液の乾固が必須となることから、今後、Pu 溶出液の変更なども検討していく。

表 3.9 Pu 共沈試料作製時の回収率 (Blank 実験)

実験No.	回収率	
	%	2 $\sigma$
20220204①Pu	73.4	$\pm 5.9$
20220204②Pu	77.2	$\pm 6.1$
20220204③Pu	73.9	$\pm 5.9$
20220204④Pu	82.7	$\pm 6.5$

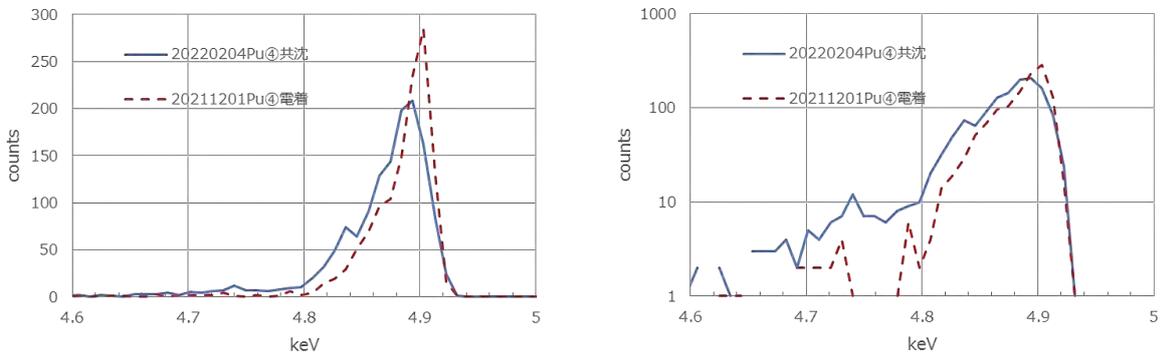


図 3.22 共沈試料と電着試料の Pu スペクトル比較

(左図の縦軸はリニア、右図はログ。同一検出器の比較。共沈試料は実尿、電着試料は模擬尿)

表 3.10 共沈試料と電着試料の半値幅比較 (Pu) (同一検出器の比較)

共沈試料			電着試料		
実験No.	半値幅(ch)	平均(ch)	実験No.	半値幅(ch)	平均(ch)
20220204①Pu	4.94	5.55	20220201①Pu	3.60	3.56
20220204②Pu	5.59		20220201②Pu	3.88	
20220204③Pu	6.36		20220201③Pu	3.70	
20220204④Pu	5.32		20220201④Pu	3.06	

(4) 分析フローの改良

1) 分析フローの改良結果

(1)~(3)の検討結果を反映し、図 3.23 のように改良した分析を実施した。共沈処理時における遠心ボトルは 500 mL を用いた。Sr レジンの洗浄においては、シュウ酸溶液を用いず、0.01 M 硝酸溶液のみとし、液量も 10 mL とした。また、Am においては共沈法を用いた。

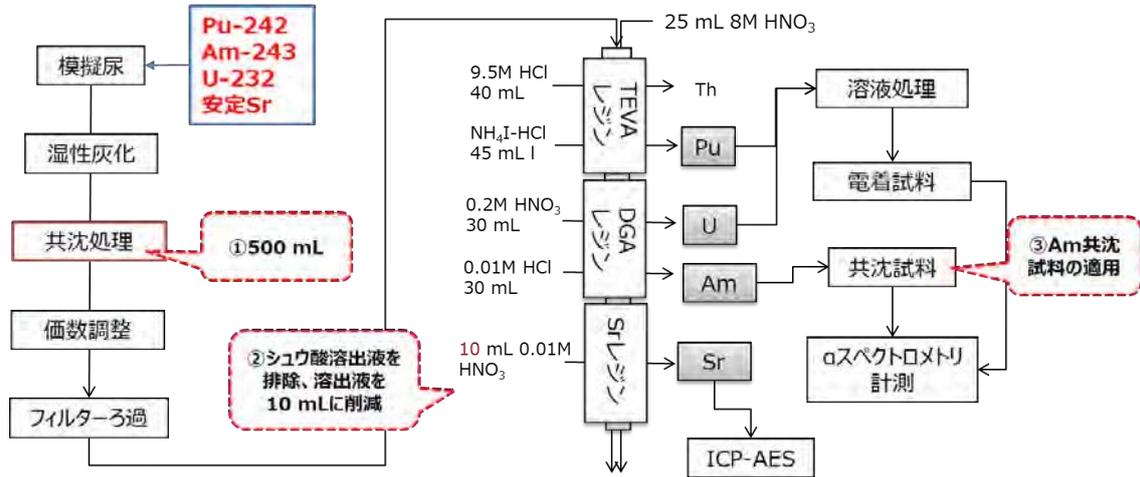


図 3.23 分析フローの改良内容 (①~③を改良)

図 3.24 に結果を示す。なお、20211206②④Am は共沈試料作製時の過酸化水素水添加量が異なる (0.1 mL) ため平均値に入れていない。改良前の結果 (図 3.4) と比較した結果、Am の回収率は、平均値が 86.0%であり、変わらず安定して高回収率を担保できた。Pu の回収率は、平均値が 71.0%と少し改善されたものの、58.9%~84.4%とばらつきが大きかった。原因としては、(3) 3) で述べたように Pu 溶出液処理が試料によっては不十分であったことが考えられた。U の回収率は、平均値が 71.9%、62.0%~78.1%とばらつきも大きく、あまり改善は見られなかった。Sr の回収率は、平均値が 82.5%であり、変動幅が大きかったもののかなり改善された。

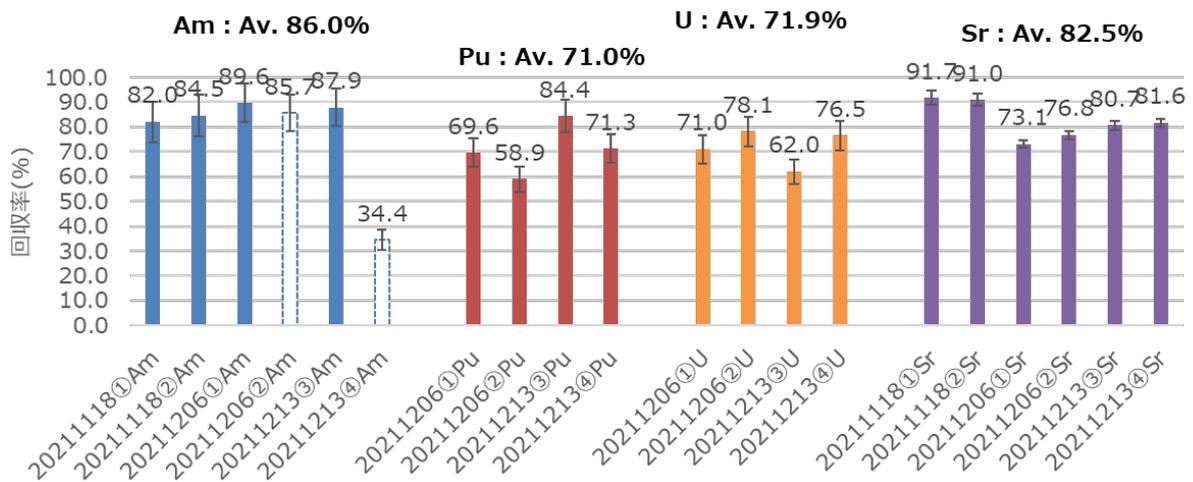


図 3.24 分析フローの改良後の回収率

## 2) 分析フローの更なる改良

次に、(4) 1) の結果を踏まえて、更なる改良を試みた。改良は以下の 2 点とした。図 3.25 に実験の概要を示す。

- ・価数調整時における硝酸アルミニウム添加量の増加

U の回収率にリン酸量が影響する可能性があったため、核種分離時に試料中のリン酸の悪影響を防ぐ効果がある、硝酸アルミニウム添加量を 2 倍に増加し回収率を確認した。

- ・TEVA レジン洗浄量（トリウム (Th) 溶出用）の減量

洗浄液（Th 溶出液）については、TEVA の分配係数<sup>9)</sup>から 40 mL は過剰であると考えられたため、20 mL に減量した（20 mL でも過剰であると思われたが、Th-228 が混入すると検出器の汚染が発生するため安全側の量とした。）。

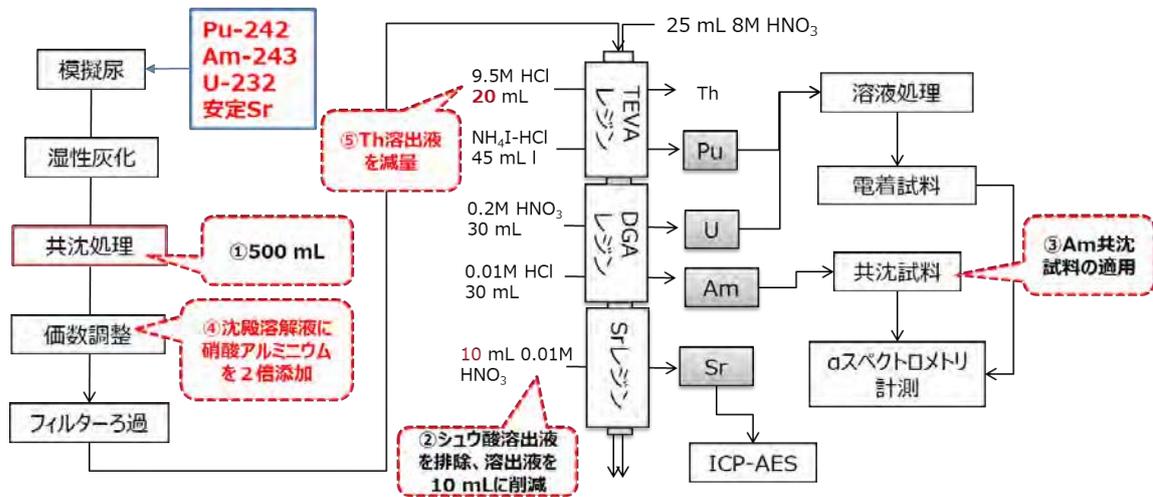


図 3.25 分析フローの更なる改良内容（④、⑤を追加）

図 3.26 に結果を示す。改良後の結果（図 3.24）と比較した結果、Am の回収率は、平均値が 90.7%であり、引き続き安定して高回収率を得ることができた。Pu の回収率は、平均値が 71.7%、60.8%~84.7%とばらつきもあり、改良後の結果とほぼ変わらなかった。一方で、Th 溶出液を減らしても Th-228 が検出されなかったため、今後は溶出液を 20 mL に変更することとした。U の回収率は、平均値が 77.1%、75.0%~80.5%とばらつきも小さくなり、硝酸アルミニウム添加量の増加による改善があったと考えられた。今後は、実尿の多様性を考慮し、引き続き検討課題としたい。Sr の回収率は、平均値が 76.7%であり、改良後の変動幅内であることから、ほぼ変わらない結果であった。

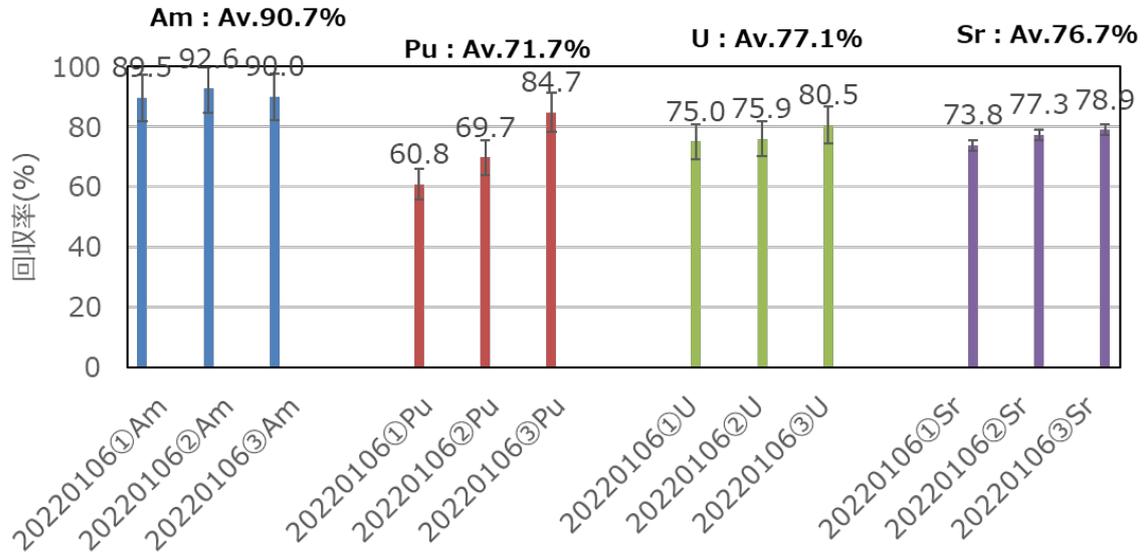


図 3.26 分析フローの更なる改良後の回収率

#### (5) Sr-90 計測方法の確立 (Y-90 チェレンコフ計測)

Sr-90 の計測装置及び方法については、一般的に以下が挙げられる。

- ① ガスフローカウンタ：Sr-90 の単離後に放射平衡を待ち、Y-90 をミルキングしてβ線を計測し、回収率は炭酸塩重量から算出する。これは、文科省マニュアルにある従来からの方法<sup>10</sup>であるが、単離までの処理に手間がかかり、時間を要することが欠点である。
- ② 液体シンチレーションカウンタ (シンチレータ)：単離した Sr-90 にシンチレータを入れ、Sr-90 を液体シンチレーションカウンタで計測し、回収率は安定 Sr の計測などから計算する。これは、単離までの処理に若干手間がかかるが、比較的迅速な方法である。
- ③ β線スペクトロメータ (ピコベータ)：炭酸 Sr 試料を作製後、ピコベータで Sr-90 を直接計測し、回収率は試料の炭酸塩重量から算出する。迅速で簡易な方法である。
- ④ 液体シンチレーションカウンタ (チェレンコフ)：Sr-90 の単離後に放射平衡を待ち、液体シンチレーションカウンタで Y-90 をチェレンコフ計測し、回収率は安定 Sr の ICP-AES 計測から計算する。放射平衡を待つ必要があるのが欠点である。

本研究では、液体シンチレーションカウンタを用いた測定を想定していることから、②、④の計測までの手順を図 3.27 に示す。このうち、簡易かつ迅速な操作による計測試料作製方法として、④の方法を検討した (計測完了までの時間短縮のための②の方法の確立は、今後の継続課題とした)。

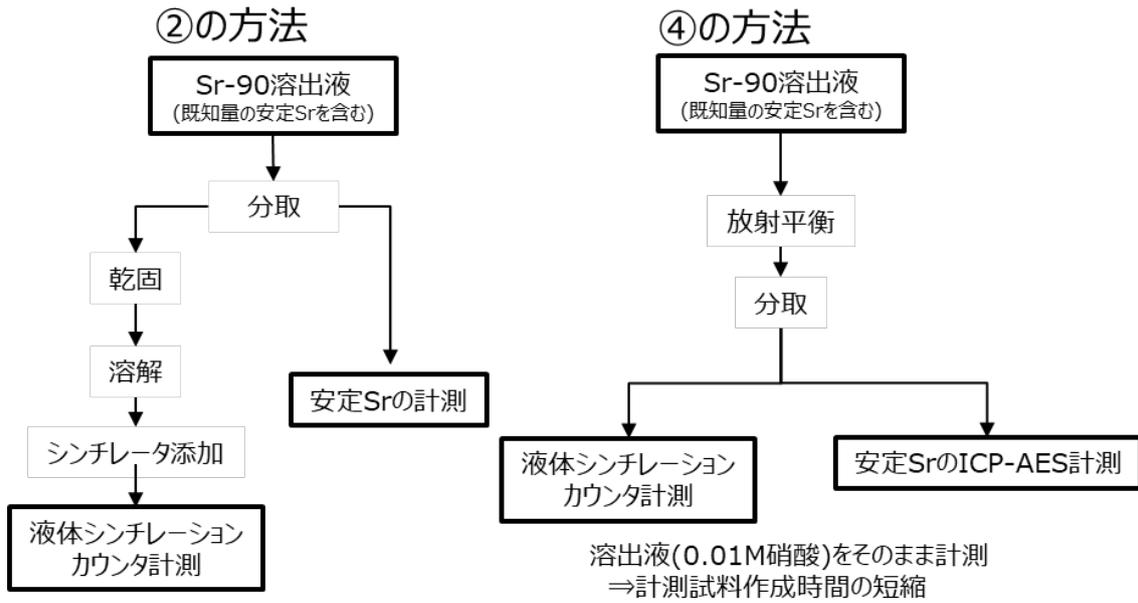


図 3.27 液体シンチレーションカウンタを用いた Sr-90 計測の手順の比較

チェレンコフ計測を行うために、以下について検討した。

- ・ Ch 設定
- ・ 溶液種類による影響 (Sr-90 標準溶液が 0.01M 塩酸溶液であり、検量線用線源に塩酸が一部混入するため、乾固処理の必要性を確認。)
- ・ 検量線線源調整後の経過時間の影響 (一定時間放置することの必要性の確認。)
- ・ 溶液量による影響 (カウント数の補正方法の確立。)

### 1) Ch 設定

放射平衡にある既知量の Sr-90 の濃度を変えて 0.01M 硝酸で 20 mL に希釈し、液体シンチレーションカウンタで 100 分間計測した。図 3.28 に得られたスペクトルを示す。その結果、Y-90 計測のための Ch は、0~60 の設定とすることとした。

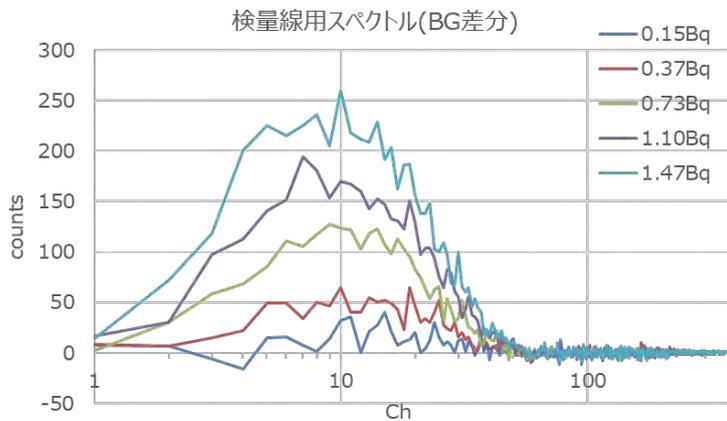


図 3.28 Y-90 計測の Ch 設定

## 2) 溶液種類の影響

Sr-90 標準溶液由来の 0.01M 塩酸の混入による影響を確認した。放射平衡にある既知量の Sr-90 の濃度を変えて 0.01M 硝酸と 0.01M 塩酸でそれぞれ 20 mL に希釈し、液体シンチレーションカウンタで 100 分間計測した。図 3.29 に Y-90 濃度とカウント数の関係を示す。その結果、大きな差はないことから、検量線作製時における 0.01M 硝酸への微量の標準溶液由来の 0.01M 塩酸の混入は、影響はなく乾固処理は不要と判断した。

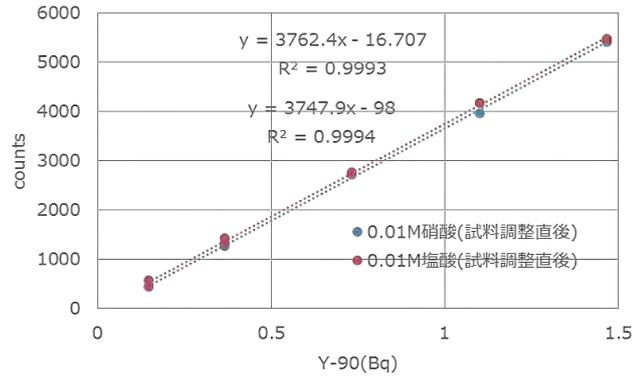


図 3.29 Y-90 計測時の溶液種類の影響

## 3) 検量線線源調整後の経過時間の影響

一定量の Sr-90 を 0.01M 硝酸で 20 mL に希釈、液体シンチレーションカウンタで 100 分間計測し、検量線線源調整直後からの経過時間による変化を確認した。図 3.30 に Y-90 濃度とカウント数の関係を示す。大きな差はなく、経過時間の影響はないと判断した。

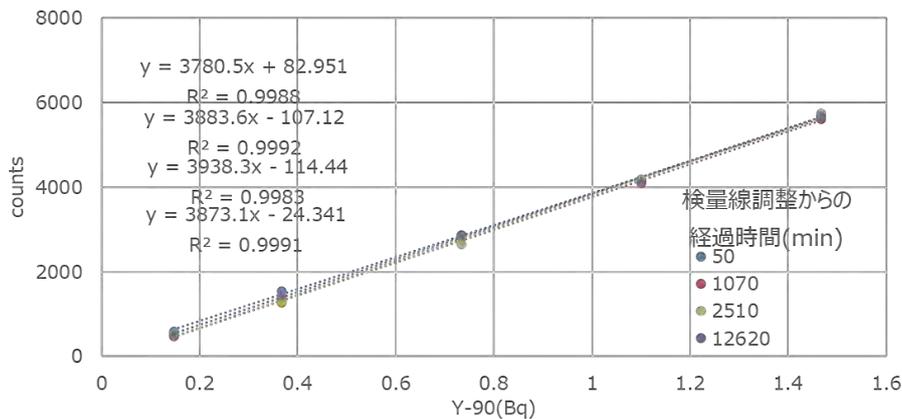


図 3.30 Y-90 計測時の検量線調整後の経過時間の影響

## 4) 溶液量による影響

実際の試料の計測においては、正確に 20 mL をバイアルに入れることが困難であるため、溶液量で補正する必要がある。そこで、一定量の Sr-90 を 0.01M 硝酸で 15~22 mL に希釈し、液体シンチレーションカウンタで 100 分間計測した。検量線は 20 mL で調整することから、20 mL でのカウント数を各溶液量でのカウント数で割った値と溶液量との関係について図 3.31 に示

す。その結果、溶液量が増えるとカウント数は減少した。本結果から、バイアルに入った液量を重量で管理し、以下の（式 4）で溶液量の補正を行うこととした（0.01M 硝酸溶液であるため、比重を 1 とした）。

$$(1 \text{ カウント当たりの補正量}) = -0.0225 \times (\text{溶液 mL}) + 1.447 \quad (\text{式 4})$$

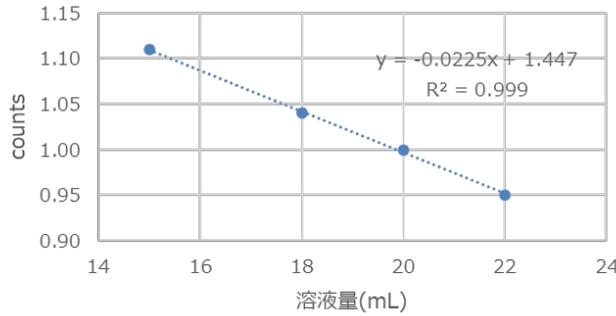


図 3.31 Y-90 計測時の溶液量の影響

(溶液量とカウント数の関係、20 mL 溶液に対する 1 カウント当たりの差)

1)~4)で検討した結果を踏まえて、(4)の図 3.25 の分析フローで Sr-90 を一定量添加し、図 3.32 に示す手順により、試料中の Y-90 計測を実施した。Y-90 から算出した結果での Bias を表 3.11 に示す。その結果は非常に良好であった。

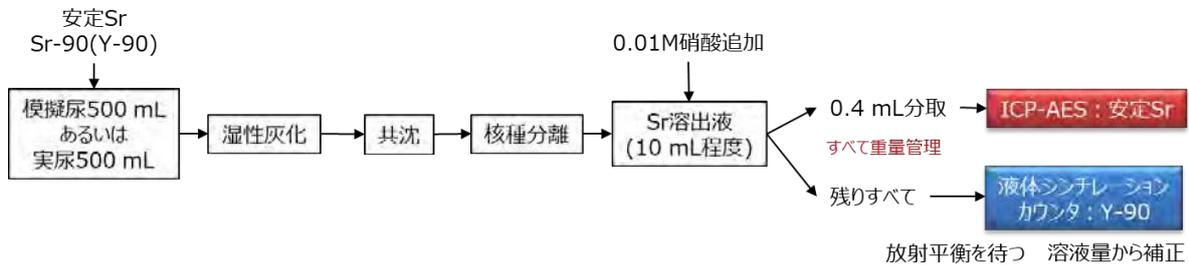


図 3.32 Y-90 計測方法の概要

表 3.11 Y-90 チェレンコフ計測からの算出した放射エネルギーの Bias

実験No.	安定Sr回収率		安定Srから算出したY-90放射エネルギー理論値		実計測値		Bias
	%	2σ	Bq	2σ	Bq	2σ	
20220106①	73.8	±2.3	1.05E+00	±1.84 E-2	1.02E+00	±3.37 E-2	-3%
20220106②	77.3	±2.3	1.10E+00	±1.77 E-2	1.07E+00	±3.47 E-2	-3%
20220106③	78.9	±2.1	1.12E+00	±1.66 E-2	1.07E+00	±3.46 E-2	-5%

(6) 実尿を用いた総合検証 (Pu、Am、U、Sr 回収率の確認)

(1) ~ (5) までの検討結果を反映し、実尿を用いた総合検証を実施した。また、U についても共沈法を用いた。実験の詳細フローを図 3.33 に示す。

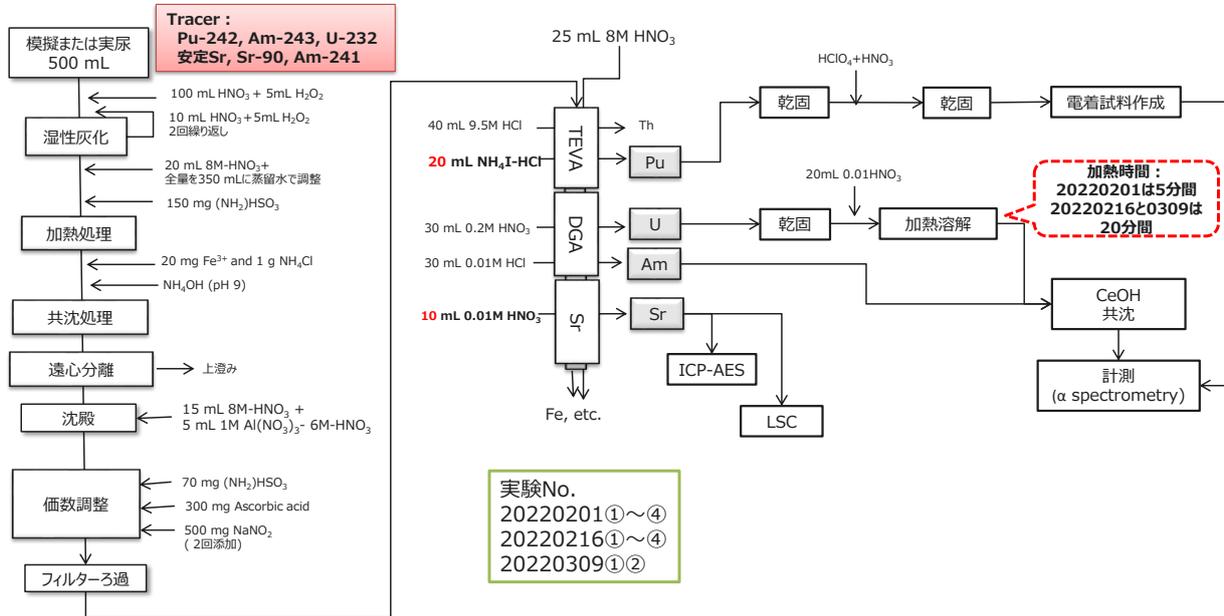


図 3.33 実尿を用いた総合検証の分析フロー

1) Am の結果

図 3.34 に Am 回収率、表 3.12 に Am-241 計測結果の Bias を示す。Am は、安定して約 90%以上の高回収率であった。また、Bias は全体的に良好であったが、回収率が 100%を超えた試料では、10%を超えて、Am-243 と Am-241 とのスペクトル重なりによる ROI 設定の影響等が考えられた。

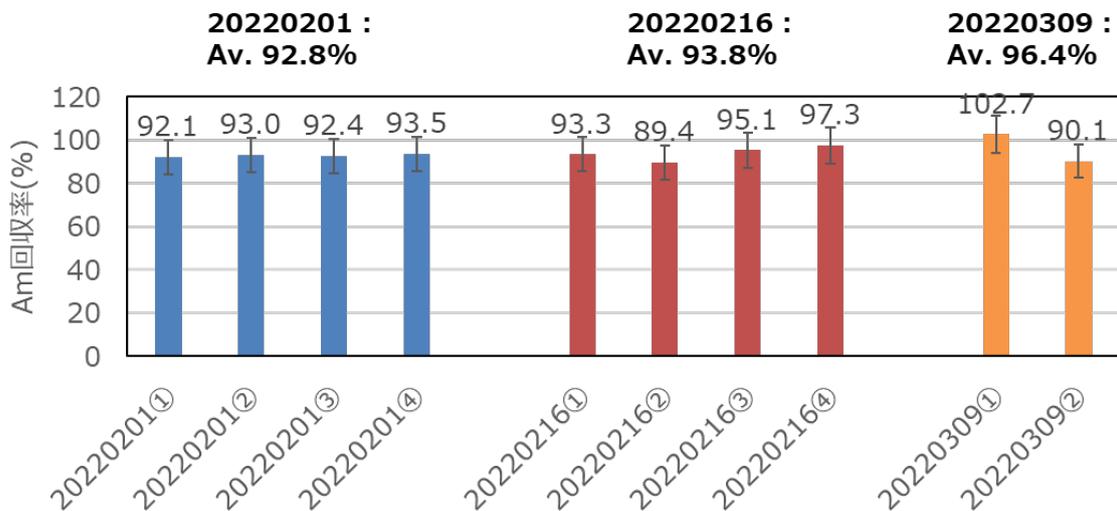


図 3.34 実尿を用いた総合検討の Am 回収率

表 3.12 実尿を用いた総合検討の Am-241 計測結果の Bias

実験No.	回収率		実添加量		Am-243から算出した放射能量		Am-243から算出した放射能量のBias
	%	2σ	Bq	2σ	Bq	2σ	
20220201①Am-243	92.1	±7.9	4.85E-02	±9.79 E-4	-	-	-
20220201①Am-241	-	-	4.53E-02	±9.71 E-4	4.52E-02	±5.46 E-3	0.3%
20220201②Am-243	93.0	±8.0	4.85E-02	±9.79 E-4	-	-	-
20220201②Am-241	-	-	4.53E-02	±9.71 E-4	4.47E-02	±5.40 E-3	1.2%
20220201③Am-243	92.4	±7.9	4.85E-02	±9.79 E-4	-	-	-
20220201③Am-241	-	-	4.53E-02	±9.71 E-4	4.55E-02	±5.48 E-3	-0.5%
20220201④Am-243	93.5	±8.0	4.85E-02	±9.79 E-4	-	-	-
20220201④Am-241	-	-	4.53E-02	±9.71 E-4	4.14E-02	±5.05 E-3	8.7%
20220216①Am-243	93.3	±8.0	4.85E-02	±9.79 E-4	-	-	-
20220216①Am-241	-	-	4.53E-02	±9.71 E-4	4.53E-02	±5.45 E-3	-0.1%
20220216②Am-243	89.4	±7.7	4.85E-02	±9.79 E-4	-	-	-
20220216②Am-241	-	-	4.53E-02	±9.71 E-4	4.12E-02	±5.10 E-3	9.0%
20220216③Am-243	95.1	±8.1	4.85E-02	±9.79 E-4	-	-	-
20220216③Am-241	-	-	4.53E-02	±9.71 E-4	4.30E-02	±5.18 E-3	5.0%
20220216④Am-243	97.3	±8.2	4.85E-02	±9.79 E-4	-	-	-
20220216④Am-241	-	-	4.53E-02	±9.71 E-4	4.25E-02	±5.10 E-3	6.2%
20220309①Am-243	102.7	±8.5	4.85E-02	±9.79 E-4	-	-	-
20220309①Am-241	-	-	4.53E-02	±9.71 E-4	3.99E-02	±4.76 E-3	11.9%
20220309②Am-243	90.1	±7.8	4.85E-02	±9.79 E-4	-	-	-
20220309②Am-241	-	-	4.53E-02	±9.71 E-4	4.82E-02	±5.80 E-3	-6.4%

2) Pu 結果

Pu 回収率を図 3.35 に示す。一部の試料において回収率が 58.1%と低く、平均値を下げる結果となったことから、(1) 3) (a) で考察したように Pu 溶出液の処理方法に原因があるのではないかと考えられた。Pu 溶出液の再選定も含めて、今後の課題としたい。

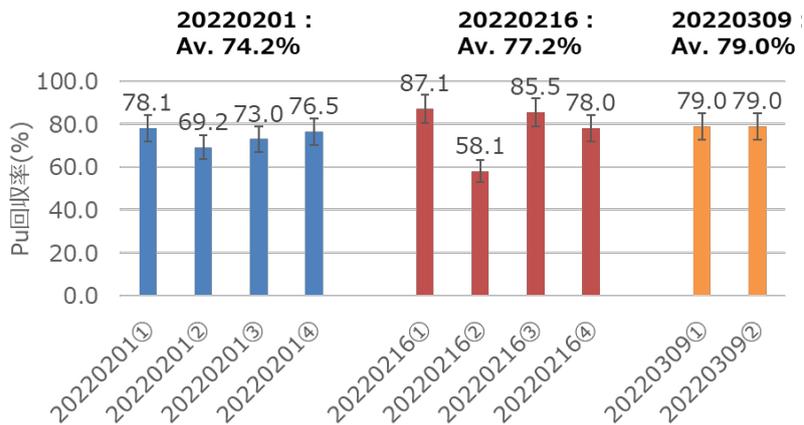


図 3.35 実尿を用いた総合検討の Pu 回収率

### 3) U 結果

U 回収率を図 3.36 に示す。実験 No.20220201 は回収率が悪かったが、共沈試料作製時の U 溶出液の再溶解の時間を 5 分間から 20 分間にする事で改善された。

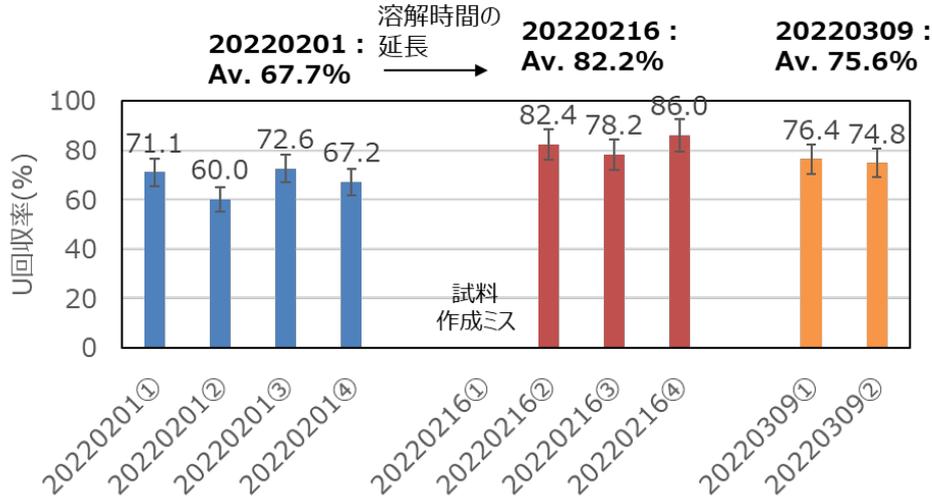


図 3.36 実尿を用いた総合検討の U 回収率

### 4) Sr 結果

Sr 回収率を図 3.37 に示す。実尿の結果は模擬尿の結果（図 3.26）よりも回収率が低く、また 50.7%~82.9%と変動幅が大きく、改善が必要であった。この理由は（1）1）で考察したように、実尿中の成分変動により、共沈作用が不十分である可能性があったと考えられた。（核種分離時の影響についても否定できない。）

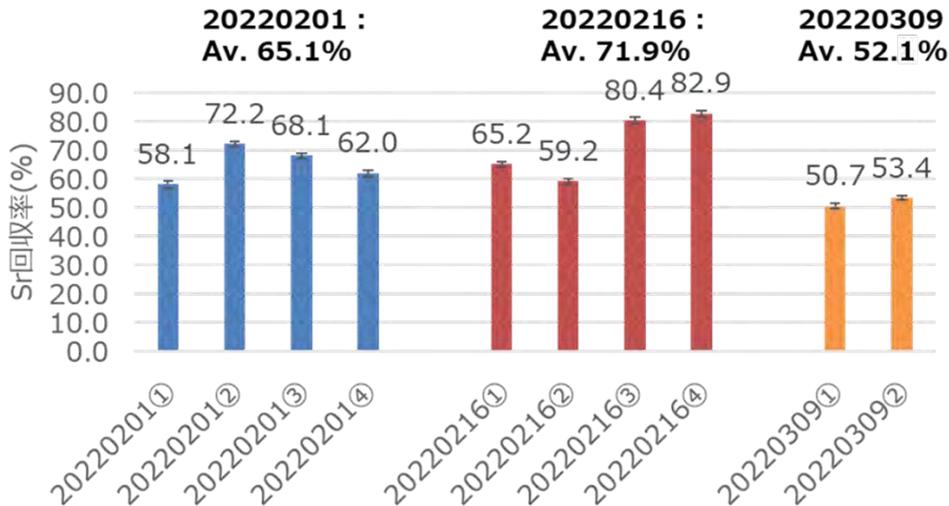


図 3.37 実尿を用いた総合検討の Sr 回収率

また、表 3.13 に安定 Sr から算出した Sr-90 (Y-90) の放射エネルギーの Bias を示す。なお、実尿中には安定 Sr が含まれている。実験 No.20220201 (安定 Sr を 2 mg 添加) では試料中に含まれる安定 Sr の補正は行わなかったが、予想よりも影響が大きいことが判明したため、実験 No.20220216 (安定 Sr の添加量を 2 mg 添加) については補正を行った。さらに、試料中の安

定 Sr の影響を小さくするため、実験 No.20220309 では試料に添加する安定 Sr を 5 mg に増やした。なお、安定 Sr を 5 mg 添加した試料においては、試料中に含まれる安定 Sr の補正は行っていない。結果、試料中の安定 Sr の補正を行う、あるいは安定 Sr 添加量を 5 mg にすることで、Bias が改善された。

表 3.13 実尿を用いた総合検討の Sr-90 (Y-90) 計測結果の Bias

	サンプル名	回収率		安定Srから算出したY-90放射エネルギー理論値		実計測値		Bias
		%	2σ	Bq	2σ	Bq	2σ	
試料中の安定Sr補正なし 安定Sr 2 mg添加	20220201①	58.1	±1.2	8.27E-01	±2.33 E-2	7.77E-01	±2.96 E-2	-6%
	20220201②	72.2	±0.9	1.03E+00	±1.61 E-2	9.61E-01	±3.26 E-2	-6%
	20220201③	68.1	±0.9	9.68E-01	±1.66 E-2	9.09E-01	±3.17 E-2	-6%
	20220201④	62.0	±1.2	8.82E-01	±2.22 E-2	7.74E-01	±2.96 E-2	-12%
試料中の安定Sr補正あり 安定Sr 2mg添加	20220216①	65.2	±0.9	9.27E-01	±1.75 E-2	8.87E-01	±1.58 E-2	-4%
	20220216②	59.2	±0.8	8.43E-01	±1.69 E-2	8.15E-01	±1.52 E-2	-3%
	20220216③	80.4	±1.1	1.14E+00	±1.66 E-2	1.12E+00	±1.76 E-2	-3%
	20220216④	82.9	±1.1	1.18E+00	±1.62 E-2	1.16E+00	±1.79 E-2	-2%
試料中の安定Sr補正なし* 安定Sr 5 mg添加	20220309①	50.7	±0.9	7.24E-01	±1.36 E-2	7.23E-01	±1.42 E-2	0%
	20220309②	53.4	±0.7	8.00E-01	±1.18 E-2	7.64E-01	±1.48 E-2	-5%

\*ICP-AESの検量線幅を下回ったため。

### 3.2.4 分析時間

表 3.14 に 3.2.3 (6) で実施した際の核種毎における各工程の分析時間を示す。Am の分析では、共沈法の適用により、従来の電着法よりも大幅に短縮された。また、U 分析は、U 溶出液の乾固処理のため、Am よりも計測試料の作製に時間を要した。Pu 分析は、Pu 溶出液の乾固処理時間の他にも、溶出液の処理操作が複雑であったため、さらに時間を要した。Sr 分析は、計測試料の作製までの時間が短縮できた。一方で、放射平衡を待つ必要がある。

表 3.14 分析時間の概要

工程	Am	U	Pu	Sr(チレンコフ)
湿性灰化	5~8時間			
共沈操作~沈殿溶解	1~2時間			
核種分離	3時間			
計測試料作成	30分	2時間	4時間	30分
計測試料作成までの合計	10~14時間	11~15時間	13~16時間	10~14時間
計測時間	1日	1日	1日	15日(放射平衡と検量線計測を含む)

### 3.3 まとめ

本検討をとおして得られた成果を以下にまとめる。

- ・ クロスコンタミネーション確認：Sr の他溶出液、Am の U 溶出液へのクロスコンタミネーションがないことが確認された（3.2.3 (2) 参照）。
- ・ Sr 溶出液量の最適化：Sr レジンの洗浄において、シュウ酸溶液を用いず、0.01 M 硝酸溶液のみとし、液量も全量 40 mL から 10 mL に減量した（3.2.3 (1) 1) (b) (b-1) 参照）。
- ・ Am への共沈法の適用：Am の計測試料の作製において電着に代わり共沈法を用いることで、操作の単純化と時間短縮が可能となった（3.2.3 (3) 1) 及び 3.2.3 (6) 1) 参照）。
- ・ U への共沈法の適用：U の計測試料の作製において電着に代わり共沈法を用いることで、操作の単純化と時間短縮が可能となった（3.2.3 (3) 2) 及び 3.2.3 (6) 3) 参照）。
- ・ Th 溶出液の最適化：TEVA レジンの洗浄において、Th 溶出液を 40 mL から 20 mL に減量した（3.2.3 (4) 2) 参照）。
- ・ Sr-90 計測方法の確立：Y-90 チェレンコフ計測により、簡易な操作での計測が可能となった（3.2.3 (5) 参照）。

### 3.4 今後の検討課題

本検討をとおして課題として浮上した内容は以下であった（未実施のため今後に取り越した内容も含む）。

- ・ クロスコンタミネーション確認：U 及び Pu の他の溶出液へのクロスコンタミネーション。
- ・ Am 共沈試料測定時のスペクトル解析方法：Am-243 と Am-241 のピーク重なり状況、ROI の設定方法の検討。
- ・ Sr 計測の妨害核種に関する検討：シュウ酸溶液に代わる溶液の検討。
- ・ Sr 回収率の改善：実尿中の成分などの影響が共沈処理時と核種分離時に与える影響。
- ・ U の核種分離時の回収率に影響を与える成分の追加調査（Ca 以外の影響について）。
- ・ U 回収率の改善：硝酸アルミニウム添加量増加による効果の確認。
- ・ U 共沈試料作製方法の完成（溶出液の乾固を行わずに実施）。
- ・ U 共沈試料の U-235 解析方法（検出エネルギーシフトの影響）。
- ・ Pu 共沈試料作製方法の完成：Pu 溶出液の再選定を実施。

#### 4. $\alpha$ 線計測試料作製法（共沈法）検討

##### 4.1 はじめに

従来 $\alpha$ 線計測試料作製方法としては、電着法を用いている。図 4.1 に電着法の概略を示す。

しかし、過塩素酸のような危険物を取り扱うこと、高価な電着装置が必要であること及び比較的時間を要することが欠点である。そのため、電着法に替わり、Kurosaki らが報告している共沈法<sup>1)</sup>による計測試料の作製を検討した。表 4.1 に電着法と共沈法の費用、所要時間、使用する試薬及び作業スペースの比較について示す。また、共沈法に必要な作業機材とスペースを図 4.2 に示す。共沈法は、電着法に比べて分析に使用する物品が安価であること、所要時間が短いこと、試薬については、強い酸化力を持つ過塩素酸や硫酸を使用しないこと及び省スペースであることなど、利点が多い。さらに、共沈法では、電着法で必要となる、直前の分離カラムからの溶出液の蒸発乾固、有機物分解を行う必要がなく、その分も時間は短縮される。また、セリウム (Ce) 以外にもランタンを担体として用いたフッ化ランタン共沈法、ネオジウムを担体としたフッ化ネオジウム共沈法<sup>2)</sup>などもあるが、毒性の強いフッ化水素酸を用いる必要がある。Ce を用いた水酸化物による共沈は、そのような危険な試薬の使用もなく、安全性が高い。

そこで本研究では、安全性が高く、迅速に分析が可能な共沈法の運用を目指し、適した計測試料の作製方法を検討した。

2021 年度は、Am 及び Cm を対象核種として、次の 4 つの検討項目について、既知量のトレーサーを添加し、分析回収率、エネルギー分解能等を検証し、適した計測試料作製方法を確立させた。さらに確立した共沈法と電着法を比較し、妥当性を評価した。

- ① pH 領域（指示薬）の検討
- ② Ce 担体の添加量の検討
- ③ 過酸化水素水の添加量の検討
- ④ 沈殿生成後の放置時間の検討

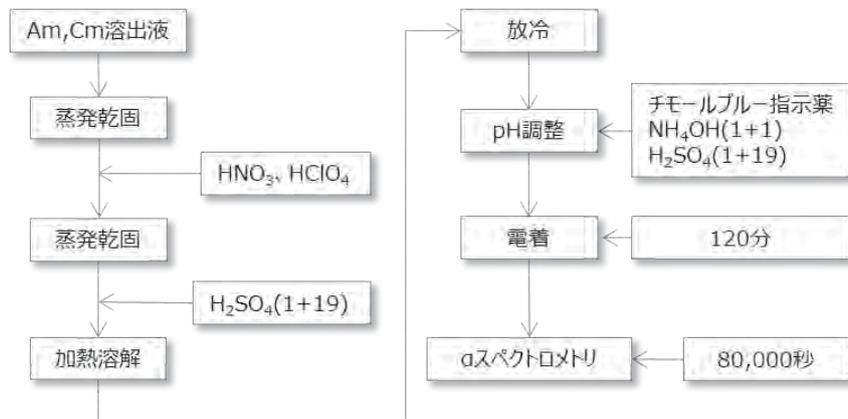


図 4.1 電着法の概略

表 4.1 電着法と共沈法の比較

比較項目	電着法	共沈法
費用	× 約100万円 【内訳】 電着装置、電着セル、白金電極、電着板 など	○ 約30万円 【内訳】 アスピレーター、バキュームボックス、フィルターファンネル、Resolve フィルター、電着板 など
所要時間	× 約170分 ※電着時間(120分)、溶出液の蒸発乾固(30分)、 有機物分解 (20分)	◎ 15分
使用試薬	× HNO <sub>3</sub> 、H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ※1、NH <sub>4</sub> OH、HClO <sub>4</sub> ※2 ※1 強酸、※2 強酸化剤、第1類危険物	○ Ce担体溶液、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 、NH <sub>4</sub> OH、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O
作業スペース	× 分析フード1台分、電着装置	◎ 分析フード1台分



図 4.2 共沈法における分析作業機材とスペース

## 4.2 検討方法及び結果

「3. 核種分離性能確認」において Am 及び Cm の精製に用いる溶出液 (0.01M 塩酸 : ブランク試料) 30 mL に既知量のトレーサー (Am-241、Am-243 及び Cm-244)、Ce 担体 (0.1  $\mu$ g/mL) 及び過酸化水素水を添加し、(1+100) アンモニア水で液性調整して沈殿を生成した。なお、Kurosaki らは、(1+1) アンモニア水で液性調整していたが<sup>11)</sup>、本検討において液性調整のしやすさを考慮して (1+100) アンモニア水を用いた。沈殿生成後、Resolve フィルターを用いて溶液をろ過し、80%エタノールで洗浄し、1 インチのステンレス板に糊付けした。試料の風乾後、Si 半導体検出器 (SEIKO EG&G 製 ALPHA-ENSEMBLE、計数効率  $\geq 25\%$ ) を用いて 80,000 秒測定をした。図 4.3 に概略を示す。

上記手順の内、沈殿生成の pH 領域、Ce 担体添加量、過酸化水素水添加量及び沈殿生成後の放置時間を変化させ、各核種の分析回収率、エネルギー分解能を確認した。分析回収率の計算方法は、3.2.1 と同様に実施した。

上記の検討結果を評価し、Am 及び Cm に適した共沈法の分析条件を確立させ、さらに、電着法と比較し、共沈法の妥当性を確認した。これらの詳細な手順については、付録-2 に記載する。なお、本報告に示す分析回収率の不確かさは、2~3 回の検討分析結果のばらつきを示している。

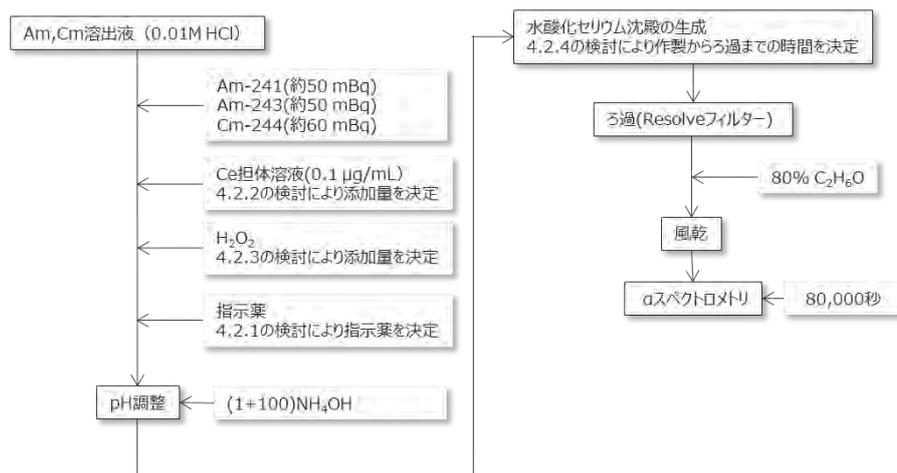


図 4.3 共沈法の検討の概略

### 4.2.1 pH 領域 (指示薬) の検討

Am 及び Cm の共沈法に適した指示薬を決定するために、まず、適した pH 領域を確認した。pH メータ (TOADKK 製 HM-41X) を用いて、(1+100) アンモニア水で液性を pH3、4、5、6、7、8、9、10 に調整し、その後共沈法により計測試料を作製した。本検討では、Ce 担体量は 50  $\mu$ g、過酸化水素水は 0.5 mL を添加し、放置時間は 0 分 (沈殿生成直後にろ過を実施) とした。計測試料を  $\alpha$  スペクトロメトリにて計測し、各核種 (Am-241、Am-243 及び Cm-244) の分析回収率を求めた (N=2)。図 4.4 に分析方法を示す。

本検討における分析回収率の結果を表 4.2 及び図 4.5 に示す。なお、pH3 については、各核種の分析回収率が 0%であったため記載していない。pH6~9 の領域で各核種とも 90%以上の分析回収率が得られた。

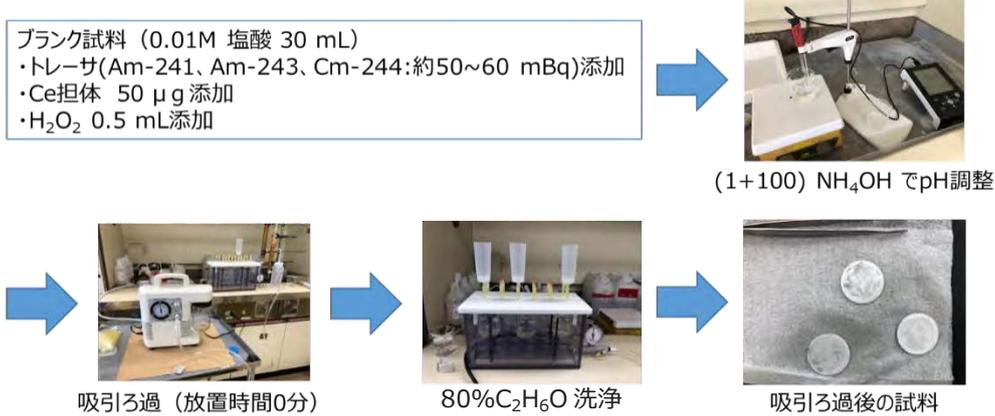


図 4.4 分析方法

表 4.2 液性毎の分析回収率

核種/pH	pH4		pH5		pH6		pH7		pH8		pH9		pH10	
	%	σ	%	σ	%	σ	%	σ	%	σ	%	σ	%	σ
Am-243	24.1	±0.4	94.6	±3.7	101.9	±4.4	106.9	±0.5	106.9	±6.7	101.8	±8.0	79.7	±0.3
Am-241	20.7	±2.2	88.7	±1.9	95.4	±3.6	100.9	±1.2	100.9	±9.1	96.0	±5.9	75.8	±1.1
Cm-244	17.7	±0.5	77.0	±6.2	90.3	±2.1	94.7	±2.2	94.7	±6.2	95.6	±7.2	75.5	±0.3

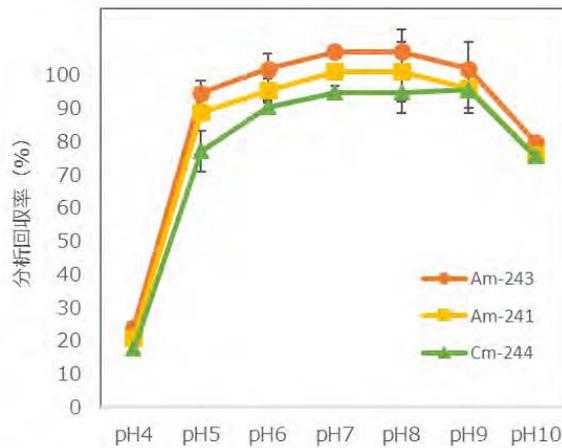


図 4.5 液性毎の分析回収率

pH6~9 の領域であれば安定した回収率が得られたことから、その領域 (中性付近) で変色する指示薬を検証した。中性で変化する指示薬としては、メチルレッド (変色域 4.4~6.2)、ブロモチモールブルー (以下「BTB」という。) 溶液 (変色域 6.0~7.8)、チモールブルー (変色域 8.0~9.6) 等がある。このうち、メチルレッドは酸性よりのため除外し、BTB 溶液及びチモールブルー溶液について色の変化を確認した。その結果、BTB 溶液は、pH7 付近の中性で緑色から青色へと色の変化が確認され、一方、チモールブルーは、pH9 付近のアルカリ性で黄色から灰色へと色の変化が確認された (図 4.6)。Kurosaki らは、チモールブルー溶液を Am 及び Cm の共沈法に用いていたが<sup>11)</sup>、本検討における分析回収率は、pH6~9 で横ばいとなり、pH10 には低下していることから、pH9 付近のアルカリ性で調整するよりも、安定している pH7 付近の中性で調整した方がよいと判断し、BTB 溶液を指示薬として用いることとした。

そこで、再度、ブランク試料に BTB 溶液を添加して検討を行った。表 4.3 に BTB 溶液で液性調

整した分析回収率を示す (N=2)。その結果、各核種とも 90%以上の分析回収率が得られたことから、Am 及び Cm の共沈時の指示薬は、BTB 溶液に決定した。また添加量は 0.5 mL とした。

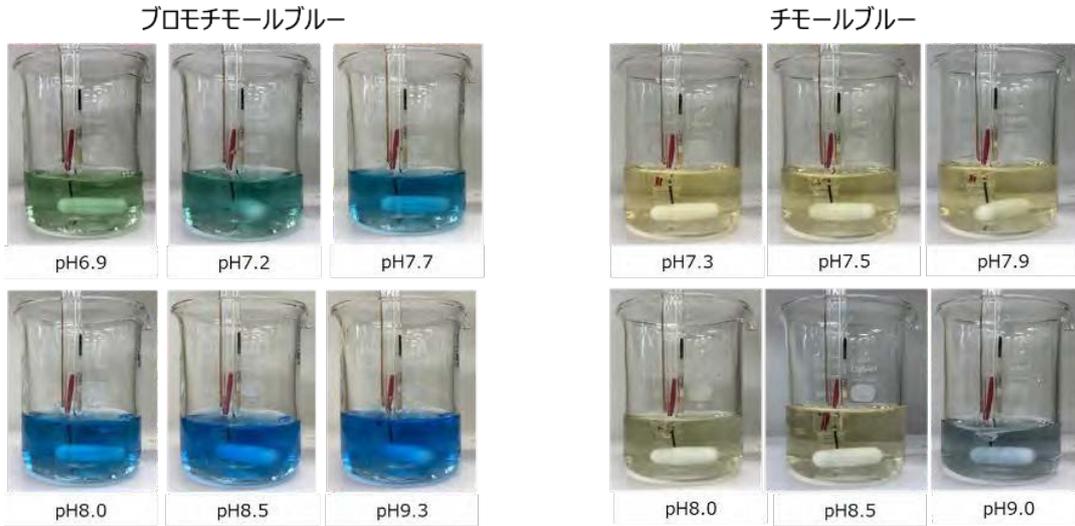


図 4.6 異なる液性での各指示薬の色

表 4.3 BTB 溶液による分析回収率

核種	分析回収率	
	%	$\sigma$
Am-243	95.9	$\pm 4.6$
Am-241	97.5	$\pm 3.2$
Cm-244	94.6	$\pm 1.3$

#### 4.2.2 Ce 担体の添加量の検討

対象核種を確実に共沈させるため、ある程度の担体量が必要と考えられるが、沈殿量が多いと、自己吸収により  $\alpha$  線スペクトルにテーリングがみられ、計測が困難となる。また、Am-241 (5.49 MeV) 及び Am-243 (5.28 MeV) はエネルギーが近く、ピークが重なる恐れがある。そこで、Am 及び Cm 分析における適した Ce 担体量を確認した。

Ce 担体の添加量を 10、30、50、70、90、150、200  $\mu\text{g}$  と変化させて、各核種の分析回収率及びエネルギー分解能を求めた (N=3)。なお、指示薬は 4.2.1 で決定した BTB 溶液を用い、過酸化水素水の添加量は 0.5 mL、放置時間は 0 分 (沈殿生成直後) とした。

Ce 担体量毎の分析回収率の結果を表 4.4 及び図 4.7 に示す。各核種の回収率は、Ce 担体量 10  $\mu\text{g}$  では約 88%であったが、徐々に上昇し、50、70  $\mu\text{g}$  で約 100%となり、その後 90  $\mu\text{g}$  では僅かな減少が確認された。これは Kurosaki らの報告<sup>11)</sup>と同様の結果であった。この結果から、Am 及び Cm の共沈時における Ce 担体量は 50、70  $\mu\text{g}$  が適していると考えられた。次に、それぞれのスペクトルからエネルギー分解能を確認したところ、70  $\mu\text{g}$  については、50  $\mu\text{g}$  に比べて分解能が悪く、各核種のピークに重なりが若干みられた (図 4.8)。そのため、Ce 担体量はピーク

の重なりがない 50  $\mu\text{g}$  が適していると考えられた。

Ce 担体量 50  $\mu\text{g}$  における共沈法及び従来の電着法で測定した際のスペクトルを図 4.9 に、それぞれのエネルギー分解能を表 4.5 に示す。スペクトル及びエネルギー分解能にあまり差異はみられなかったため、核種同定には影響を及ぼさないと考えられた。

以上のことから、各核種の分析回収率が高いこと及びエネルギー分解能が良いことから Am 及び Cm における共沈時の Ce 担体量は、Kurosaki の報告<sup>11)</sup>と同様の 50  $\mu\text{g}$  に決定した。

表 4.4 Ce 担体量毎の分析回収率

核種/Ce担体量	10 $\mu\text{g}$		30 $\mu\text{g}$		50 $\mu\text{g}$		70 $\mu\text{g}$		90 $\mu\text{g}$		150 $\mu\text{g}$		200 $\mu\text{g}$	
	%	$\sigma$	%	$\sigma$	%	$\sigma$								
Am-243	87.1	$\pm 6.1$	98.7	$\pm 0.7$	101.2	$\pm 0.3$	101.5	$\pm 1.0$	97.5	$\pm 1.2$	99.0	$\pm 5.9$	100.3	$\pm 6.2$
Am-241	88.5	$\pm 9.9$	96.8	$\pm 3.5$	97.4	$\pm 0.5$	98.8	$\pm 1.1$	94.1	$\pm 6.1$	97.0	$\pm 2.5$	90.8	$\pm 6.4$
Cm-244	87.8	$\pm 5.6$	94.7	$\pm 2.6$	97.1	$\pm 1.0$	99.5	$\pm 0.6$	93.9	$\pm 4.5$	90.9	$\pm 6.2$	92.0	$\pm 3.4$

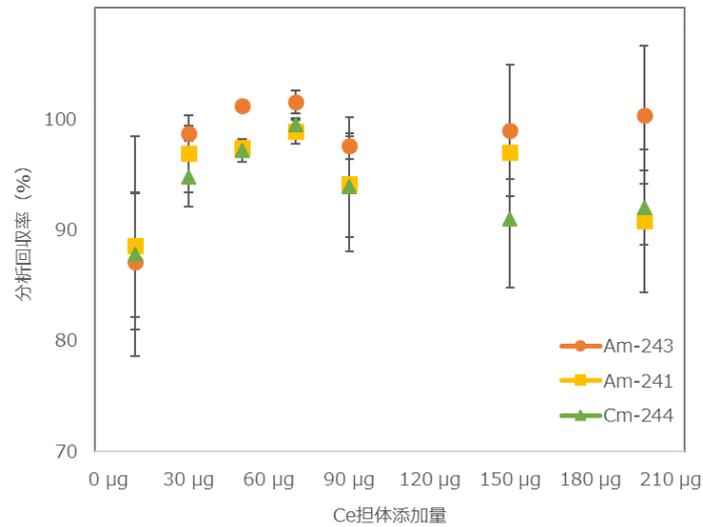


図 4.7 Ce 担体量毎の分析回収率

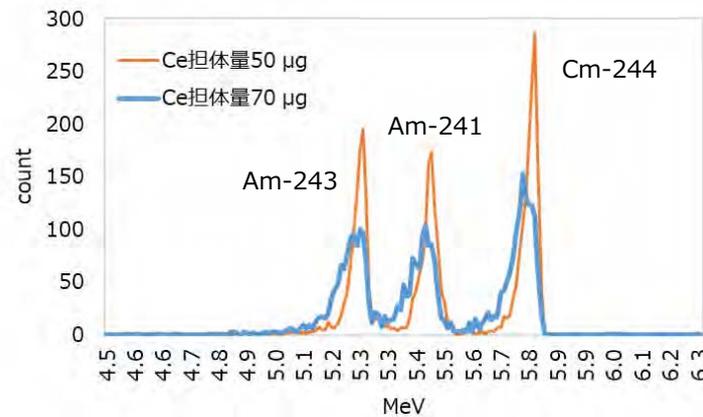


図 4.8 Ce 担体量 50、70  $\mu\text{g}$  のスペクトル

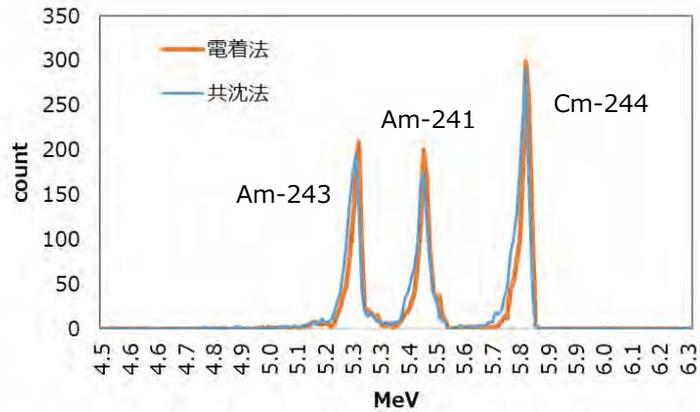


図 4.9 電着法及び共沈法 (Ce 担体量 50  $\mu$ g) のスペクトル

表 4.5 電着法及び共沈法 (Ce 担体量 50  $\mu$ g) のエネルギー分解能の比較

核種	エネルギー分解能 (MeV)	
	電着法	共沈法
Am-243	3.03	3.08
Am-241	3.04	3.09
Cm-244	3.03	3.09

#### 4.2.3 過酸化水素水の添加量の検討

Kurosaki らは、共沈時に過酸化水素水を添加しない場合、ウラン及びネプツニウムの回収率が 5%と低く、0.2 mL 添加したところ、回収率は約 90%に向上したと報告している<sup>11)</sup>。そこで、本分析手法における適した過酸化水素水添加量を確認した。

共沈時における過酸化水素水の添加量を 0、0.1、0.3、0.5、0.7、1 mL と変化させて、各核種の分析回収率を求めた (N=3)。なお、指示薬は 4.2.1 で決定した BTB 溶液を用い、Ce 担体量は、4.2.2 で決定した 50  $\mu$ g を添加し、放置時間は 0 分 (沈殿生成直後) とした。過酸化水素水添加量毎の分析回収率の結果を表 4.6 及び図 4.10 に示す。なお、0 mL (過酸化水素水添加なし) については、各核種の分析回収率が 0%であったため記載していない。0.3 mL 添加時に回収率の減少がみられたが、その他の添加量では、回収率の違いはあまり確認できなかった。しかし、「3. 核種分離性能確認」において、実尿を用いて分析をした結果、過酸化水素水添加量 0.1 mL では、分析回収率が低いものがあった。これは、実尿に含まれる有機物が分析回収率の低下に影響していることが考えられた。

以上のことから、本研究における Am 及び Cm 共沈時の過酸化水素水添加量は、0.5 mL が妥当と考え、決定した。

なお、過酸化水素水の添加により、Ce の酸化状態はIV価に調整され、その際の水酸化セリウム沈殿は黄色 (図 4.11) となる。

一方で、酸化状態がIII価の場合、沈殿は白色となるため、過酸化水素水を添加してIV価に調整して共沈させた方が、沈殿の付着状況を確認することができる。

表 4.6 過酸化水素水添加量毎の分析回収率

核種/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 量	0.1 mL		0.3 mL		0.5 mL		0.7 mL		1 mL	
	%	σ	%	σ	%	σ	%	σ	%	σ
Am-243	97.1	±4.1	94.1	±6.3	100.5	±3.2	99.0	±2.9	99.2	±5.0
Am-241	102.2	±2.8	93.1	±10.0	95.7	±3.4	98.2	±3.9	92.7	±4.5
Cm-244	92.6	±4.9	86.5	±7.1	93.3	±1.1	92.2	±2.0	92.2	±4.2

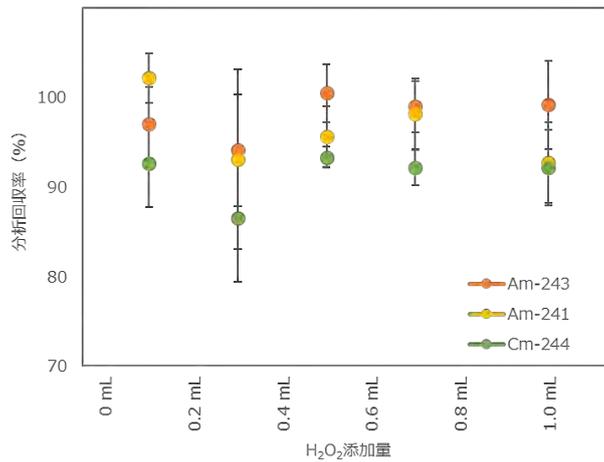


図 4.10 過酸化水素水添加量毎の分析回収率



図 4.11 Ce の酸化状態IV価 (左) とIII価 (右)

#### 4.2.4 沈殿生成後の放置時間の検討

Am 及び Cm の共沈法において、沈殿生成後、適した静置時間を確認した。液性調整から溶液を放置する時間を 0 (沈殿生成直後)、15、30、60 分と変化させて分析回収率を求めた (N=3)。なお、放置は常温とし、指示薬は 4.2.1 で決定した BTB 溶液を用い、Ce 担体量は、4.2.2 で決定した 50 μg、過酸化水素水量は、4.2.3 で決定した 0.5 mL を添加することとした。液性調整後の放置時間毎の分析回収率を表 4.7 及び図 4.12 に示す。0 分～60 分の放置時間では、分析回収率は、影響しないことが分かった。Kurosaki らは、氷浴による放置ではあったが、時間によらず回収率は一定と報告しており<sup>1)</sup>、今回と同様な結果であった。

以上のことから、分析の迅速化のため、液性調整を行い十分攪拌後すぐに溶液をろ過することに決定した。

表 4.7 沈殿生成後の放置時間毎の分析回収率

核種/放置時間	0分		15分		30分		60分	
	%	$\sigma$	%	$\sigma$	%	$\sigma$	%	$\sigma$
Am-243	95.0	$\pm 3.7$	92.6	$\pm 5.6$	93.5	$\pm 4.2$	92.9	$\pm 5.8$
Am-241	93.4	$\pm 2.5$	94.4	$\pm 4.8$	96.0	$\pm 5.7$	94.4	$\pm 1.4$
Cm-244	93.8	$\pm 5.3$	94.4	$\pm 3.1$	96.7	$\pm 3.2$	89.7	$\pm 5.0$

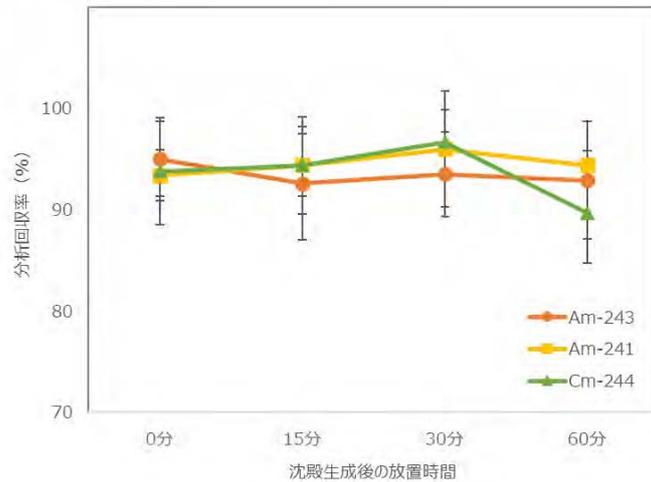


図 4.12 沈殿生成後の放置時間毎の分析回収率

#### 4.2.5 電着法と共沈法の比較

従来の電着法と 4.2.1~4.2.4 で決定した分析条件（指示薬：BTB 溶液、Ce 担体添加量：50  $\mu\text{g}$ 、過酸化水素水添加量：0.5 mL、放置時間：0 分（沈殿生成直後））による Am 及び Cm 共沈法において、 $\alpha$  線計測試料の作製時間、分析回収率、エネルギー分解能を比較した。

表 4.8 にそれぞれの方法における  $\alpha$  線計測試料の作製時間を示す。その結果、電着法では約 170 分を要するが、共沈法では、約 15 分と 1/10 程度の時間に短縮された。なお、共沈法において、試料を複数件処理した場合にも、バキュームボックスで同時にろ過が可能であり、大きく所要時間が増加することはない。

表 4.8 α線計測試料の作製時間（電着法と共沈法の比較）

電着法		共沈法	
工程	所要時間	工程	所要時間
Am,Cm溶出液 (0.01M HCl) を蒸発乾固	30分	Am,Cm溶出液 (0.01M HCl) にCe担体, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> を添加	—
蒸発乾固 (HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub> )	10分	pH調整 (BTB溶液, (1+1)NH <sub>4</sub> OH)	—
加熱溶解 ((1+19) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	10分	吸引ろ過	5分
pH調整 チモールブルー指示薬、 (1+1) NH <sub>4</sub> OH, (1+19) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	試料の風乾	10分
電着	120分	—	—
合計	約170分	合計	約15分

次に、分析回収率の比較結果を表 4.9 に示す。その結果、分析回収率は、電着法 (N=2)、共沈法 (表 4.7 放置時間 0 分と同値) いずれも約 90%以上で同程度あった。

表 4.9 電着法及び共沈法（放置時間:0 分）の分析回収率

核種	電着法		共沈法	
	%	σ	%	σ
Am-243	94.6	±3.5	95.0	±3.7
Am-241	92.5	±4.0	93.4	±2.5
Cm-244	95.7	±3.6	93.8	±5.3

さらに、エネルギー分解能については、既に述べた図 4.9 及び表 4.5 で分かるように、電着法、共沈法いずれのスペクトル及びエネルギー分解能にあまり差異はなかった。

以上のことから、本研究による共沈法は、電着法に比べてより迅速で、また同程度の精度を持つ計測試料を得ることができ、手法として妥当であることが確認できた。

#### 4.2.6 その他の検討

ろ過に用いるフィルター、フィルターの乾燥方法、測定試料の形状等についても検討した。それらの検討結果について述べる。

##### (1) 溶液のろ過に用いるフィルターの検討

ろ過時に用いるフィルターとして、Eichrom 社製の Resolve フィルター（孔径  $0.1 \mu\text{m}$ 、直径  $25\text{mm}$ ）又はメンブレンフィルター（孔径  $0.45 \mu\text{m}$ 、直径  $25\text{mm}$ ）を候補とした。Resolve フィルターは、Eichrom 社が  $\alpha$  スペクトロメトリ測定に推奨しており、ポリプロピレン製で、その性能も保証されている。しかし、Resolve フィルターは、高価（50 枚入り約 2 万円）であることから、比較的安価（100 枚入り約 1.2 万円）であるメンブレンフィルターが使用できないか検討した。

ろ過に係る所要時間について検討を行った結果を表 4.10 に示す。Resolve フィルターはろ過時間が早く、また、80%エタノールを用いることで、風乾時間も非常に短かった。一方でメンブレンフィルターは、Resolve フィルターに比べてろ過及び風乾に時間を要した。迅速性を考慮すると、Resolve フィルターの方が共沈法には適していると考えられた。

表 4.10 ろ過に係る所要時間

比較項目	Resolveフィルター	メンブレンフィルター
ろ過時間	◎	×
	5分	60分
風乾時間	◎	×
	1分	10分

##### (2) フィルターの乾燥方法の検討

(1) において、メンブレンフィルターの風乾に時間を要したことから、赤外線ランプを用いて乾燥時間の短縮を試みた。図 4.13 に風乾及び赤外線ランプを用いて乾燥させたメンブレンフィルターの様子を示す。赤外線ランプを用いて乾燥したフィルターは、シワが入り、電着板への貼り付けが困難な状態であった。

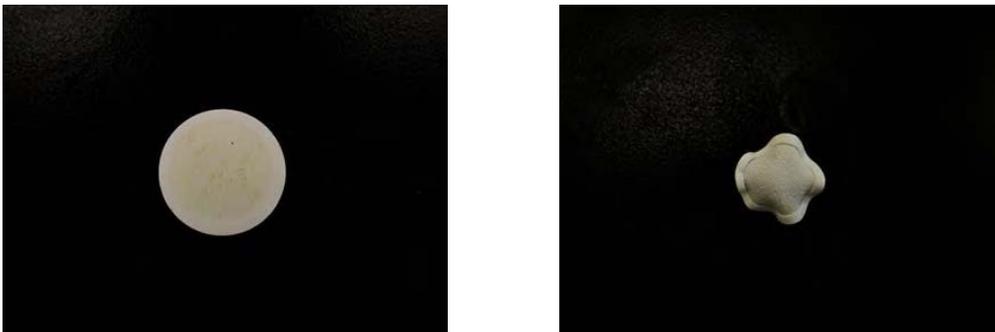


図 4.13 風乾後のメンブレンフィルター（左）と赤外線ランプを用いて乾燥したメンブレンフィルター（右）

### (3) 電着板とろ紙(ステンレス皿に張り付けた場合)の幾何効率の比較

共沈法で作製したろ紙については、電着板への貼付け又はステンレス皿に入れて測定することを想定していた。電着板への張り付けの場合は、幾何学的形状は大きく異ならないが、ステンレス皿に入れた場合は、検出器からの距離等が異なる。

通常、分析対象核種とトレーサー核種は同じ幾何学的条件にあるため、放射能の算出に計数効率は不要であり、電着板とろ紙の幾何学的形状の違いがもたらす計数効率への影響の検討は不要であるが、トレーサーを添加せず回収率を経験値で設定する場合には計数効率が必要となる。また、回収率の算出や目標検出限界放射能の検討、機器管理等にはどの程度幾何効率が異なるのか知っておく必要がある。そのため、電着板とろ紙(ステンレス皿に貼付け)、線源(EM-1462)における幾何効率の差を比較し評価した。

その結果、ろ紙は EM-1462 より幾何効率は 1.02 倍高かったが、寸法計測の不確かさを考慮すると一致したと考えられた。また、電着板は EM-1462 よりも 1.07 倍高かった。検出器(SEIKO EG&G 製 ALPHA-ENSEMBLE、K-01~08)を用いた場合の EM-1462 実測値よりも計算値は小さく、検出面と線源面の距離の測定不確かさが示唆されたが、距離をパラメータとして計算しても結論に変わりはなかった。なお、これらの結果によらず、トレーサーを添加する場合にはトレーサー計数が計数効率と回収率を自動的に補正してくれるため、電着板とろ紙、EM-1462 の幾何効率の違いを気にする必要はない。詳細を付録-3 に示す。

## 4.3 まとめ

2021 年度は、Am 及び Cm を対象核種として、次の 4 つの項目について、共沈法を用いた計測試料の作製方法を検討した。その結果、以下の分析条件が適していると判断した。

- ・ pH 領域 (指示薬) : BTB 溶液
- ・ Ce 担体の添加量 : 50  $\mu$ g
- ・ 過酸化水素水の添加量 : 0.5 mL
- ・ 沈殿生成後の放置時間 : 0 分 (沈殿生成直後)

確立した共沈法と従来の電着法を比較し、分析回収率、エネルギー分解能等を検証した結果、妥当であることが確認できた。共沈法を用いることで、処理時間は、従来の電着法に比べて 1/10 程度の約 15 分で可能となった。

## 4.4 今後の検討課題

今後、Pu 及び U を対象として、Am 及び Cm と同様に共沈法を行うための適した分析条件を検証し、手法を確立させる。なお、Pu 溶出液はヨウ化アンモニウム・塩酸溶液を想定しており、橙色であることから指示薬を用いた液性調整が難しいと考えられ、乾固等の処理方法、異なる溶出液を用いた検討も行う。最終的には、実尿試料に適用して、検証を行う。

## 5. 判定しきい値、検出限界放射能の算出

### 5.1 はじめに

$\alpha$ 線核種分析における、不確かさ並びに ISO11929<sup>13)</sup>に基づく判定しきい値 (Decision Threshold=DT) 及び検出限界放射能 (Detection Limit = DL) の算出について整理を行った。不確かさは GUM<sup>14)</sup>に規定された量であり、分析値の正確さの指標である。国際比較試験で報告する等、近年では重要性を増している。判定しきい値と検出限界放射能は著者によって様々な定義があり、同じ言葉でも意味が異なる。ISO11929<sup>13)</sup>は国際規格であり、そこに規定された判定しきい値及び検出限界値は、国際的に意味が統一された有用な量と考えられる。

$\alpha$ 線核種分析で特徴的な点としては、トレーサーの添加と計数が小さいことが挙げられる。 $\alpha$ 線核種分析の不確かさ並びに判定しきい値等の先行例は IAEA-TECDOC-1401<sup>15)</sup>と IAEA Determination and interpretation of characteristic limits for radioactivity measurements<sup>16)</sup> (以下「AQ48」という。)がある。本報告書では、これらを参考にして算出した。一方で、分析したバイオアッセイの試料には Pu 等が含まれないため、不確かさを評価できない。そこで、環境試料のデータを用いて評価を行った。

### 5.2 放射能濃度と合成不確かさの式

$\alpha$ 線核種分析のうちトレーサーを添加する場合の物理量は図 5.1 のとおりである。

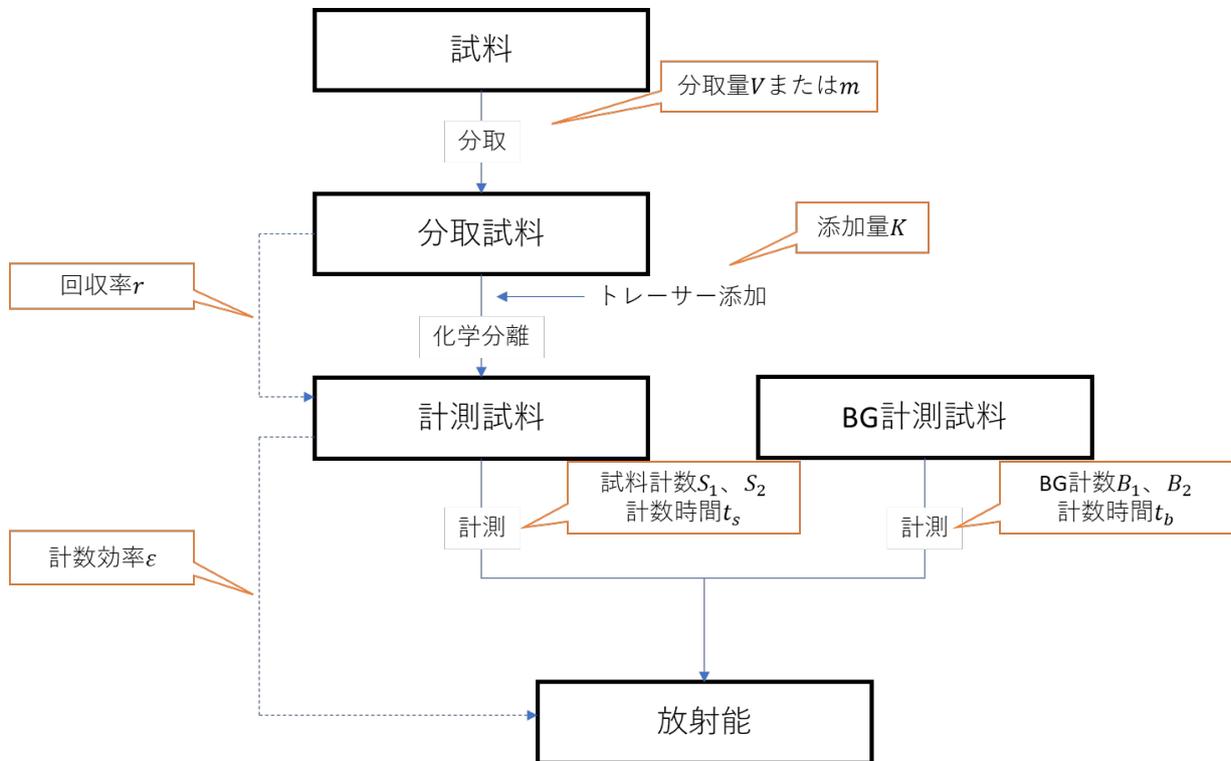


図 5.1  $\alpha$ 線核種分析の流れと関連する物理量

放射能濃度とその不確かさを表す式は以下のとおりである。

$$C = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \cdot \frac{S_1/t_s - B_1/t_b}{S_2/t_s - B_2/t_b} \cdot \frac{K}{V}$$

$$u_C(C) = C \sqrt{\frac{S_1 t_b^2 + B_1 t_s^2}{(S_1 t_b - B_1 t_s)^2} + \frac{S_2 t_b^2 + B_2 t_s^2}{(S_2 t_b - B_2 t_s)^2} + u_{rel}^2(K) + u_{rel}^2(V) + u_{rel}^2(\gamma_1) + u_{rel}^2(\gamma_2)}$$

ここで変数の記号と意味は表 5.1 のとおりである。α線核種の半減期は十分に長いので半減期補正は無視した。Cm-242のような短半減期核種を定量する場合はその補正が必要となる。以後、変数*x*の不確かさを*u(x)*、相対不確かさを*u<sub>rel</sub>(x) = u(x)/x*と表す。

表 5.1 定式化に用いた記号とその意味

記号	意味
<i>C</i>	試料の放射能濃度
<i>u<sub>C</sub>(C)</i>	試料の放射能濃度の合成不確かさ
<i>S<sub>1</sub></i>	対象核種のグロス計数
<i>B<sub>1</sub></i>	対象核種の BG 計数
<i>S<sub>2</sub></i>	トレーサー核種のグロス計数
<i>B<sub>2</sub></i>	トレーサー核種の BG 計数
<i>t<sub>s</sub></i>	試料測定時間
<i>t<sub>b</sub></i>	BG 測定時間
<i>γ<sub>1</sub></i>	対象核種の α 線放出比 (放出された α 線のうち ROI 範囲内に入る割合の影響を含む)
<i>γ<sub>2</sub></i>	トレーサー核種の α 線放出比 (放出された α 線のうち ROI 範囲内に入る割合の影響を含む)
<i>K</i>	トレーサー添加放射能
<i>V</i>	供試量 (体積)、重量の場合は <i>m</i> とする
<i>r</i>	回収率
<i>ε</i>	計数効率
<i>n<sub>1</sub></i>	対象核種の正味計数率
<i>w</i>	正味計数率から放射能濃度への換算定数

ここで ISO 11929<sup>13)</sup>に合わせて正味計数率*n<sub>1</sub>*と換算定数*w*の形に変数を書き換えておく。

$$C = w n_1$$

$$n_1 \equiv S_1/t_s - B_1/t_b$$

$$w \equiv \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \cdot \frac{1}{S_2/t_s - B_2/t_b} \cdot \frac{K}{V}$$

すると合成不確かさは以下のように書ける。

$$u_C(C) = C \sqrt{u_{rel}^2(n_1) + u_{rel}^2(w)}$$

$$u_{rel}^2(n_1) = \frac{S_1 t_b^2 + B_1 t_s^2}{(S_1 t_b - B_1 t_s)^2}$$

$$u_{rel}^2(w) = \frac{S_2 t_b^2 + B_2 t_s^2}{(S_2 t_b - B_2 t_s)^2} + u_{rel}^2(K) + u_{rel}^2(V) + u_{rel}^2(\gamma_1) + u_{rel}^2(\gamma_2)$$

これらの不確かさ要因を特性要因図にまとめると図 5.2 になる。ただし、一部複雑な部分は各項目で説明することとし、ここでは省略した。

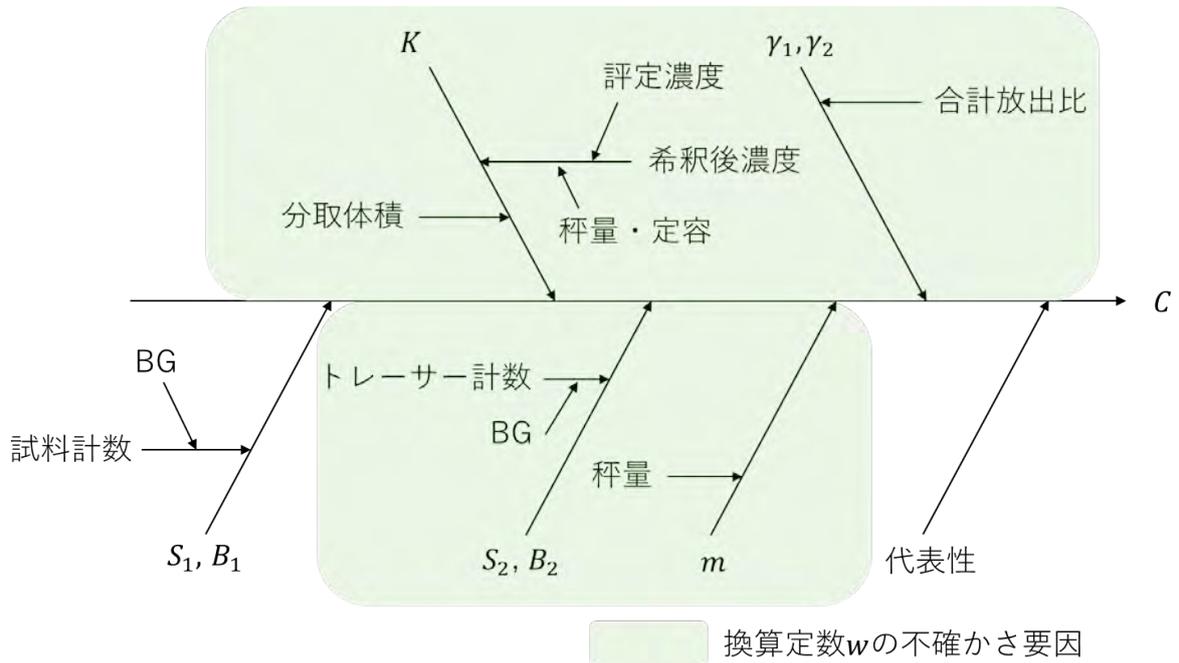


図 5.2 α線核種放射能濃度不確かさの特性要因図

### 5.3 不確かさの評価

#### (1) 回収率と計数効率の不確かさ

トレーサーを添加する場合、回収率は次のように表される。

$$r = \frac{S_2/t_s - B_2/t_b}{\gamma_2 K \varepsilon}$$

放射能濃度の計算において回収率と計数効率は常に積 $r\varepsilon$ の形で現れる。積 $r\varepsilon$ は

$$r\varepsilon = \frac{S_2/t_s - B_2/t_b}{\gamma_2 K}$$

となり、右辺の因子の不確かさを推定することで考慮されるため、検討は不要である。回収率の不確かさは以下のようになる。

$$u_{rel}^2(r) = \frac{S_2 t_b^2 + B_2 t_s^2}{(S_2 t_b - B_2 t_s)^2} + u_{rel}^2(K) + u_{rel}^2(\gamma_2) + u_{rel}^2(\varepsilon)$$

#### (2) 放出比の不確かさ

文献から放出比の不確かさを推定する。照射済み燃料中に含まれる可能性のある $\alpha$ 線核種の放出比は2021年7月26日時点のENSDF<sup>17)</sup>では表5.2のようになる。参考のために含有量の少ないAm-242mとCm-243も含めた。Am-242mはトレーサーであるAm-243とピークが重なるため、 $\alpha$ スペクトロメトリによる正確な定量は難しく、Cm-242と放射平衡を仮定するのが現実的と考えられる。また、Cm-243はCm-244とピークが重なるが、 $\gamma$ 線核種なのでGe半導体検出器で定量可能であることから、この2核種は除いて議論する。表5.2には、 $\alpha$ 線核種の放出比について整理した。その際、放出比0.1%以下の $\alpha$ 線は除いた。これは、トレーサーの放射能が0.5%程度の不確かさをもつため、不確かさの範囲内で無視できるからである。

ある核種から放出される可能性のある複数の $\alpha$ 線のエネルギーは互いに接近している場合があり、ピークのテーリングや $\alpha$ スペクトロメトリの分解能(～20 keV)の関係で個別のピークに分解できない場合がある。このような場合には接近したピーク全体を含めて関心領域(Region of Interest = ROI)を設定し計数を求める。例えばPu-238は、5456.3 keV (28.98%)と5499.03 keV (70.91%)の2つの分解できない接近したピーク、及びそれらから比較的離れた5357.7 keV (0.105%)のピークがある。核燃料サイクル工学研究所放射線管理部環境監視課(以下「環境監視課」という。)では、ROIを設定する際に、高エネルギー側はピークが十分含まれるように+50 keV程度、低エネルギー側はテーリングが十分含まれるように-150 keV程度を目安に設定を行っている。そのため、Pu-238のROIについては、高エネルギー側は5499.03 keVのピークに対し+50 keV程度、低エネルギー側は5456.3 keVのテーリングが十分含まれるように-150 keV程度を目安に設定し、結果として5300～5550 keV程度を目安に設定する。

この場合、放出比は最低でも5456.3 keVと5499.03 keVの和99.89%になる。ROIを上記のように設定すると5357.7 keVピークも大部分が含まれ、放出比は99.9%以上とみなして差し支えないと考えられる。この放出比の不確かさは単純に放出比の自乗和をとると、

$$u(\gamma) = \sqrt{0.005^2 + 0.10^2 + 0.10^2} = 0.14\%$$

となるが、この計算が適用できるかは自明ではない。Pu-238の5456.3 keVと5499.03 keVのよ

うに接近したピークの合計放出率を $\alpha$ 線スペクトルの解析（deconvolution あるいは unfolding）によって個別の放出率に分割する場合、個別の放出率の不確かさの間には負の相関が存在する可能性がある。合計放出率は2つのピークの合計面積から決定できるので、不確かさが小さい。一方で、個別ピークの放出率はスペクトルの形状を仮定して、合計面積を個別ピーク的面積に分割して求めるため、比較的大きな不確かさをもつ。片方のピークが真の面積より大きく評価された場合、合計面積は一定なので、もう片方のピークは真の面積より同じ大きさだけ小さく評価される他ない。逆の場合も同様である。結局、2つのピークの不確かさは互いに逆方向に同じ大きさで真の面積からずれることとなり、負の相関をもつ。表に示した多くの核種で、主となる2ピークに同じ大きさの不確かさがついている場合が多いのはこのような事情があると考えられる。

2つのピークの放出率を合計すると、負の相関をもつ不確かさ同士が打ち消しあって、2つのピークの不確かさを自乗和で足し合わせた場合よりもずっと不確かさは小さくなるはずである。したがって、Pu-238の放出率の不確かさは自乗和で計算した0.14%よりも小さいだろうと予想される。しかし、文献中にはこのような不確かさの相関に関する情報は記載されないことが多いので評価のしようがなく、不確かさとしては自乗和で評価するよりほかにない。

表5.2に示した $\alpha$ 線を全て含むようにROIを設定することで全ての核種の合計放出率は100%とみなすことができる。結果として、合計放出率を100%、放出率の不確かさは単純な自乗和による評価とする。ENSDF Format Manual<sup>17)</sup>によればこれらの不確かさは標準不確かさなので、正規分布を仮定しこのまま計算に用いる。

取扱い方法が異なる核種としてPu-239とPu-240がある。この二つの核種は $\alpha$ 線スペクトルが重なっており分離できないため合計放射能を求めるのが通例である。このときPu-239とPu-240の放出比は等しいと仮定しないと実測した計数から合計放射能を導くことができない。Pu-239とPu-240の放出比は不確かさの範囲内で100%とし、その不確かさには大きい方の0.21%を採用する。

表 5.2  $\alpha$ 線核種の放出比（放出比 0.1% 以下は寄与が小さく無視した）<sup>17)</sup> (1/4)

核種	エネルギー (keV)	放出比 (%)	不確かさ (%)	合計放出比 (%)
U-232	5139.0	0.30	0.02	100.00±0.33
	5263.36	31.55	0.23	
	5320.12	68.15	0.23	
U-234	4603.5	0.20	0.01	100.00±0.18
	4722.4	28.42	0.09	
	4774.6	71.38	0.16	
U-235	4153	0.297	0.018	100.907±0.40
	4215.8	6.01	0.16	
	4219	0.9	記載なし	
	4266.2	0.22	0.03	

表 5.2  $\alpha$  線核種の放出比 (放出比 0.1% 以下は寄与が小さく無視した)<sup>17)</sup> (2/4)

核種	エネルギー (keV)	放出比 (%)	不確かさ (%)	合計放出比 (%)
	4282.9	0.11	0.04	
	4322.9	3.52	0.19	
	4364.3	18.92	0.14	
	4395.4	57.73	0.24	
	4414.9	3.09	0.06	
	4438.5	0.24	0.03	
	4502.5	1.28	0.04	
	4556.1	3.82	0.06	
	4597.4	4.77	0.07	
U-236	4332	0.15	0.02	99.85±0.57
	4445	25.9	0.40	
	4494	73.8	0.40	
U-238	4151	20.9	0.27	99.9±0.38
	4198	79.0	0.27	
Np-237	4578.6	0.369	0.023	< 99.981±0.44
	4599.1	0.371	0.009	
	4640.0	6.43	0.03	
	4659.1	< 0.57		
	4665.0	3.478	0.024	
	4698.2	0.535	0.010	
	4708.3	0.24	0.04	
	4712.3	0.484	0.013	
	4766.5	9.3	0.3	
	4771.4	23.2	0.3	
	4788.0	47.64	0.06	
	4803.5	2.014	0.017	
	4816.8	2.430	0.017	
	4866.4	0.53	0.04	
4872.7	2.39	0.04		
Pu-236	5613.7	0.23	記載なし	100.13±0.42
	5720.87	30.8	0.3	
	5767.53	69.1	0.3	
Pu-238	5357.7	0.105	0.005	99.995±0.14
	5456.3	28.98	0.10	

表 5.2  $\alpha$  線核種の放出比（放出比 0.1% 以下は寄与が小さく無視した）<sup>17)</sup> (3/4)

核種	エネルギー (keV)	放出比 (%)	不確かさ (%)	合計放出比 (%)
	5499.03	70.91	0.10	
Pu-239	5105.5	11.94	0.07	99.82±0.21
	5144.3	17.11	0.14	
	5156.59	70.77	0.14	
Pu-240	5123.68	27.1	0.1	99.9±0.14
	5168.17	72.8	0.1	
Pu-242	4858.2	23.4	0.6	99.9±0.85
	4902.3	76.5	0.6	
Am-241	5388	1.66	0.02	100.155±0.58
	5442.80	13.1	0.3	
	5485.56	84.8	0.5	
	5511.5	0.225	0.005	
	5544.5	0.37	0.03	
Am-242m	5068	0.25	0.07	
	5091.8	0.21	0.07	
	5143.0	5.6	0.2	
	5207.06	89.0	0.7	
	5272.85	1.1	0.1	
	5314.83	0.6	0.1	
	5331.85	0.15	0.10	
	5367.61	1.1	0.2	
	5410.03	1.0	0.2	
	5458.58	0.14	記載なし	
Am-243	5181	1.383	0.007	100.015±0.071
	5233.3	11.46	0.05	
	5275.3	86.74	0.05	
	5321	0.192	0.003	
	5349.4	0.240	0.003	
Cm-242	6069.43	25.92	0.06	100.00±0.092
	6112.72	74.08	0.07	
Cm-243	5639	0.14	記載なし	
	5682	0.2	記載なし	
	5686	1.6	記載なし	
	5742.1	11.5	0.5	

表 5.2 α線核種の放出比（放出比 0.1% 以下は寄与が小さく無視した）<sup>17)</sup> (4/4)

核種	エネルギー (keV)	放出比 (%)	不確かさ (%)	合計放出比 (%)
	5785.2	73.2	2.3	
	5876	0.7	記載なし	
	5907	0.1	記載なし	
	5991.8	5.7	0.2	
	6010	1.1	記載なし	
	6058	4.7	0.3	
	6066.2	1.5	0.2	
Cm-244	5762.64	23.1	0.1	100.0±0.14
	5804.77	76.9	0.1	

(3) 計数の不確かさ

ISO 11929<sup>13)</sup>では計数の推定値は観測された計数が 1 以上の場合は Jaynes の事前分布を用いて観測値そのもの、観測された計数が 0 の場合は Jeffreys の事前分布を用いて 1 とされている。したがって、計数の推定値と不確かさは、

$$\tilde{n} = \begin{cases} n & n \geq 1 \\ 1 & n = 0 \end{cases}$$

$$u(\tilde{n}) = \begin{cases} \sqrt{\tilde{n}} & n \geq 1 \\ 1 & n = 0 \end{cases}$$

である。不確かさの伝播則から各計数が 1 以上の場合は、

$$u_{rel}^2(n_1) = \frac{S_1 t_b^2 + B_1 t_s^2}{(S_1 t_b - B_1 t_s)^2}$$

$$u_{rel}^2\left(\frac{1}{S_2/t_s - B_2/t_b}\right) = \frac{S_2 t_b^2 + B_2 t_s^2}{(S_2 t_b - B_2 t_s)^2}$$

である。観測値が 0 の計数がある場合はそれを 1 で置き換えればよい。

計数の推定値の分布は ISO 11929<sup>13)</sup>のとおり、観測された計数が 1 以上の場合は、

$$p(\tilde{n}|n) = \frac{\tilde{n}^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\tilde{n}}$$

観測された計数が 0 の場合は、

$$p(\tilde{n}|n) = \frac{\tilde{n}^n}{n!} e^{-\tilde{n}}$$

である。

IAEA の TECDOC-1401<sup>15)</sup>では BG は数回のブランク分析を行って平均値を求め、不確かさはその平均値の標準偏差を用いている。しばしば上記のように計数の統計から求めた BG よりも大きくなることがあるとされている。

(4) 供試量の不確かさ

供試量を体積で測定する場合は、500 mL 程度の大きな体積であればメスシリンダーを使用すると思われる。JIS クラス A に適合した 500 mL メスシリンダーの許容誤差は 0.5% である。メスシリンダーは全て受け用 (To Contain = TC) として製造されており、目盛り線はメスシリンダー内の溶液量を表す。メスシリンダーからビーカー等に移した溶液量を表す出し用 (To Deliver = TD) ではない。移した溶液量の不確かさの推定にはメスシリンダーに純水を取り、移した重量を測定する必要があるがデータはない。

供試量を重量で測定する場合は、分取前の容器の重量と分取後の容器の重量との差をとる。重量の正確な測定方法はメーカーガイドや校正規格類に記載されており、特に Euramet の CG18v4<sup>18)</sup> の Appendix H1 に最大 220 g、最小 0.1 mg の分析天秤の不確かさ評価が記載されている。100 g 等の比較的大きな重量の場合、浮力、対流、偏置等の様々な要因が寄与し、相対不確かさは 10 万分の 1 (0.1%) 程度である。一方で 10 mg 等の比較的小さな重量の場合、デジタル表示の丸めや繰り返し性が寄与し、不確かさは天秤の最小桁と同程度である。感度調整や校正が正しくなされた分析天秤では、正味重量の不確かさはこのどちらか大きい方と考えられる。

供試量は数十 g 以上であるから、重量で測定する場合にはその相対不確かさは十分小さく無視できる。

(5) トレーサー添加放射能の不確かさ

トレーサーは購入した標準溶液を希釈した溶液からマイクロピペットによって分取して添加する。本研究で用いた Pu-242 トレーサー溶液の希釈の手順例及び不確かさの特性要因図を図 5.3 に示す。

トレーサー溶液希釈方法

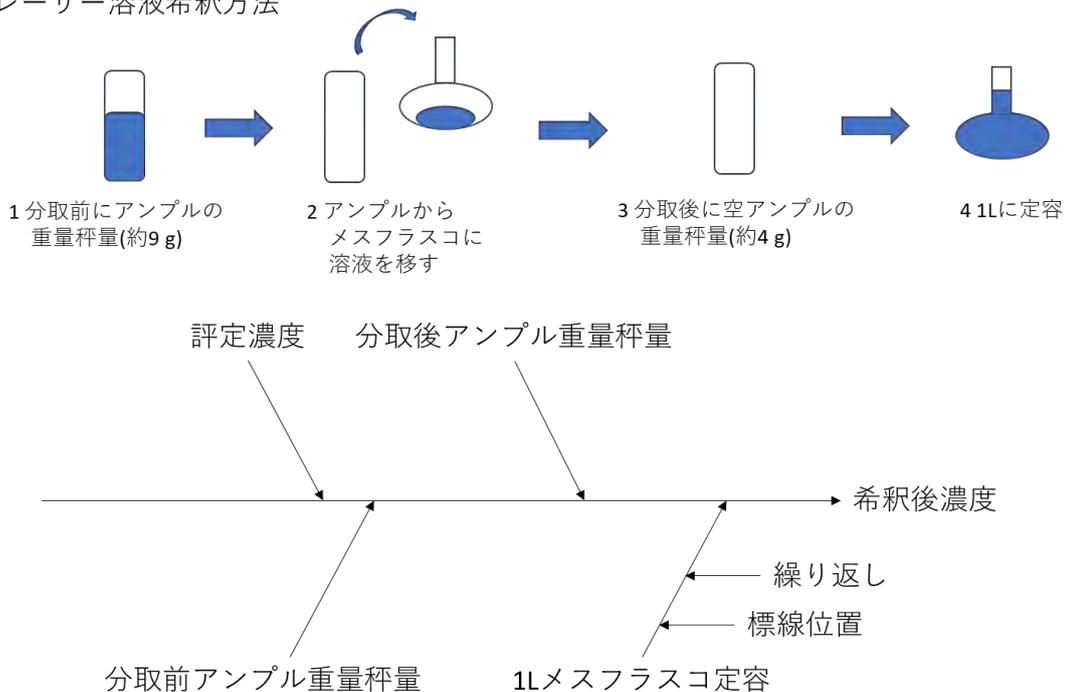


図 5.3 標準溶液の希釈手順と不確かさの特性要因図

トレーサー標準溶液の検定書によれば、放射能濃度には 0.36% の不確かさがある。

トレーサー標準溶液（希釈記録）によればアンプルと溶液の合計重量は約 9 g、空になったアンプルの重量は約 4 g であるから、溶液の重量は約 5 g である。(4) 供試量の不確かさに記載したとおり、5 g の秤量に対する天秤の不確かさは 0.36% (25 mg) よりは十分小さい。したがって、秤量の不確かさは無視できる。

1 L メスフラスコによる定容の不確かさは、標線合わせに関する繰り返し不確かさ、標線位置の校正不確かさ、温度変化による膨張のための不確かさがある。標線合わせに関する繰り返し不確かさは純水をメスアップして重量を測定する方法（タイプ A）で評価できると考えられるがデータはない。標線位置の校正不確かさは国内では JIS 規格に基づき生産されているので JIS クラス A の製品であれば 1 L に対して許容誤差 0.4 mL (0.04%) であり無視できる（タイプ B）。JIS 規格では 20°C において校正されており、使用温度における膨張の影響が考えられるが、温度による膨張は固体であるガラスよりも液体である溶液の膨張の方が大きい。例えばパイレックスガラスの体膨張率は 10 ppm/K 程度であるが、水の体膨張率は 210 ppm/K である。通常は空調により室温の変化は抑えられており、温度の不確かさが 5 K あったときの水の体積の不確かさは

$$2.1 \times 10^{-4} \times 5 = 1.05 \times 10^{-3} = 0.1\%$$

である。したがって、温度による不確かさは標準線源の不確かさに比べて無視できる。

結果として、トレーサー溶液の希釈後濃度の不確かさは標準溶液の不確かさに等しい。

マイクロピペットの不確かさは分取体積の偏りと偶然のばらつきがある。ばらつきはピペット検定によって推定することができる。例えば 0.5 mL のマイクロピペットのばらつきは検定記録によれば 0.1% である。偏りを実験的に求めるためには 500 mg の重量を 3 mg 以下の不確かさで秤量しなくてはならないが、使用する天秤の不確かさを考えるとあまり正確に求めることはできない。検定によって異常がないので JIS K 0970 の最大許容誤差（0.5 mL に対しばらつき 0.0015 mL、偏り 0.004 mL）をもつ矩形分布を仮定してピペット分取体積の不確かさは、

$$\sqrt{\left(\frac{0.0015}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0.004}{\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0.0015}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0.004}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.00247 \text{ mL}$$

とした。相対標準不確かさは、

$$\frac{0.00247}{0.5} \times 100 = 0.49\%$$

である。

結果としてトレーサー添加放射能の不確かさは Pu-242 の場合、

$$u_{rel}^2(K) = 0.0049^2 + 0.0036^2 = 3.70 \times 10^{-5}$$

$$u_{rel}(K) = \sqrt{3.70 \times 10^{-5}} = 0.00608 = 0.61\%$$

である。

## (6) サンプルの代表性の不確かさ

ここでいう代表性は分析に供した試料が持ち込まれた試料をどのくらい代表しているかを表すものである。持ち込まれた試料が採取された領域を代表しているかを表すものではない。全量を

使用すれば代表性の検討は必要ない。

GUM を分析化学に適用するガイド EURACHEM/CITAC CG4<sup>19)</sup>の 6 章の記載によれば試料からのサンプリングに伴う不確かさも評価される必要がある。7 章には定量の方法が記載されており、ISO 5725 に従った共同試験データを ISO 21748 に従って分析する方法等がある。しかし、これらが利用できない場合には、7.15 節に記載のあるように判断に基づく不確かさを考慮することになると思われる。

例えば、一つの海底土試料をよく攪拌し繰り返し分析した経験があれば、他の海底土試料を 1 度だけ分析したときにサンプリングによる代表性の不確かさを検討できると考えられる。

(7) 放射能濃度の合成不確かさ

以上を総合し、不確かさの伝播則で合成不確かさを計算する。一例として Pu-239+Pu-240 の分析に Pu-242 トレーサーを 0.5 mL マイクロピペットで加えたとする。加わった放射能は  $0.1447 \times 0.5 = 0.07235$  Bq である。供試量は天秤で秤量したとする。試料測定時間は 80,000 秒、BG 測定時間は 240,000 秒とする。70%回収でき計数効率が 25%とすれば、トレーサー計数は  $0.07235 \times 0.7 \times 0.25 \times 80,000 = 1,000$  カウント前後が想定される。BG はともに 5 カウントを想定する。ここまでの条件で換算定数の不確かさが求まる。

$$\begin{aligned}
 u_{rel}^2(w) &= \frac{S_2 t_b^2 + B_2 t_s^2}{(S_2 t_b - B_2 t_s)^2} + u_{rel}^2(K) + u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(\gamma_1) + u_{rel}^2(\gamma_2) \\
 &= \frac{1000 \times 240000^2 + 5 \times 80000^2}{(1000 \times 240000 - 5 \times 80000)^2} + 0.00608^2 + 0^2 + \left(\frac{0.21}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.85}{99.9}\right)^2 \\
 &= 0.00100 + 0.0000370 + 0 + 0.00000441 + 0.0000724 = 0.00111 \\
 u_{rel}(w) &= \sqrt{0.00111} = 0.0333 = 3.33\%
 \end{aligned}$$

換算定数の不確かさの大部分はトレーサー計数の不確かさ 3.16%から生じている。

$$\frac{u_c(C)}{C} = \sqrt{\frac{S_1 t_b^2 + B_1 t_s^2}{(S_1 t_b - B_1 t_s)^2} + u_{rel}^2(w)}$$

Pu-239+240 計数は試料に依存するので、いくつかのパターンを想定する。放射能濃度が大きい海底土の場合の計数は概ね 500 カウント以下である。葉菜や魚類等ではもっと小さいので 100 カウント、50 カウント、15 カウントの場合を想定して各項を計算する。結果を表 5.3 に示す。

表 5.3 放射能濃度の合成不確かさの計算結果

$S_1$	$u_{rel}^2(n_1)$	$u_{rel}^2(w)$	$\left(\frac{u_c(C)}{C}\right)^2$	$\frac{u_c(C)}{C}$
500	0.00202	0.00111	0.00313	0.0559
100	0.0104	0.00111	0.0115	0.107
50	0.0216	0.00111	0.0227	0.151
15	0.0875	0.00111	0.0886	0.298

500 カウントの場合を除いて、試料計数の不確かさが支配的であり換算定数の不確かさは考慮してもしなくても同じである。GUM 7.2.2<sup>14)</sup>では合成された不確かさの3分の1以下の大きさの不確かさ要因は無視してよいとされている。換算定数の相対不確かさは3.33%だから相対合成不確かさが10%以上となる場合にはこれを無視してもよい。

(8) 判定しきい値と検出限界値

ISO 11929<sup>13)</sup>とそれを放射能分析に適用したAQ48<sup>16)</sup>には判定しきい値(DT、C\*とする)と検出限界値(DL、C#とする)の算出方法が記載されている。

まず計数が十分大きい場合の式を、次いで計数が小さい場合の式を説明する。

計数が大きい場合(AQ48<sup>16)</sup>では100カウント以上としている)、計数の期待値は観測された計数に等しいとし、計数の期待値の不確かさは観測された計数の平方根とする。分布は正規分布を仮定する。導出は省略するが偽陽性の確率5%、偽陰性の確率5%として求めた式は以下のようになる。

$$C^* = \frac{1.645w}{t_s} \sqrt{\left(\frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2}\right) B_1}$$

$$C^\# = \frac{w}{t_s} \cdot \frac{2.706 + 3.29 \sqrt{\left(\frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2}\right) B_1}}{1 - 2.706u_{rel}^2(w)}$$

この式に現れる全ての変数は評価済みであるから、代入すればこれらの値が求まる。

次に計数が小さい場合(AQ48<sup>16)</sup>では100カウント未満)を説明する。αスペクトロメトリは非常にBGが小さいため、数万秒測定してもBGが数カウントしかないという状況が普通である。AQ48<sup>16)</sup>はそのような場合にはベイズ統計を利用して計数の期待値を求めることを推奨している。ISO 11929<sup>13)</sup>は計数が0カウントのときJeffreysの事前分布を用いて1カウントとしていた。IAEAのAQ48<sup>16)</sup>は全ての場合にこれを用い、100カウント以上の計数があれば1を加えても加えなくても変わらないとしている。

AQ48<sup>16)</sup>は計数の期待値の求め方だけでなく判定しきい値の求め方にもベイズ統計を用いている。測定中に計数率が一定ならば計数の統計はポアソン分布に従う。計数が大きい場合にはポアソン分布は正規分布で近似できるため、正規分布を仮定した値(上記の式でいう1.645、2.706、3.29)を用いて偽陽性確率と偽陰性確率を計算している。AQ48<sup>16)</sup>ではこれをより精緻化し低計数の場合には正規分布とはみなせないことを考慮した判定しきい値の求め方を記載している。

まず、事前にBGを測定時間 $t_b$ で測定し計数 $B_1$ を得たとする。Jeffreysの事前分布(AQ48<sup>16)</sup>では一様な事前分布と表現)を用いると、このBG計数の期待値 $\tilde{B}_1$ の事後分布は、

$$p(\tilde{B}_1|B_1) = \frac{\tilde{B}_1^{B_1-1}}{(B_1-1)!} e^{-\tilde{B}_1}$$

である。その後試料を測定時間 $t_s$ で測定した時のBG計数の期待値 $\tilde{B}_0$ は時間でスケールリングして、

$$\tilde{B}_0 = \frac{t_s}{t_b} \tilde{B}_1 = w_b \tilde{B}_1$$

である。AQ48<sup>16)</sup>の記載と合わせるために換算定数を $w_b$ とした。期待値が判明している場合に、実際に発生する計数 $B_0$ （これは試料由来の計数と合わさってグロス計数となるため実際に観測することはできない）の確率分布 $p(B_0|\tilde{B}_0)$ はポアソン分布である。

$$p(B_0|\tilde{B}_0) = \frac{\tilde{B}_0^{B_0}}{B_0!} e^{-\tilde{B}_0}$$

したがって事前に BG を測定時間 $t_b$ で測定し計数 $B_1$ を得て、かつ試料を測定時間 $t_s$ で測定した時 BG 計数 $B_0$ が発生する確率分布 $p(B_0|B_1)$ は、あらゆる $\tilde{B}_1$ に関して確率の積を足し合わせて、

$$p(B_0|B_1) = \int_0^\infty p(B_0|\tilde{B}_0 = w_b \tilde{B}_1) p(\tilde{B}_1|B_1) d\tilde{B}_1 = \binom{B_0 + B_1}{B_0} \frac{w_b^{B_0}}{(1 + w_b)^{B_0 + B_1 + 1}}$$

となる。ただし、

$$\binom{B_0 + B_1}{B_0} = \frac{(B_0 + B_1)!}{B_0! B_1!}$$

は二項係数である。証明は省略するが、この分布の期待値と分散が次の式になることは数値的に簡単に確かめられる。

$$\langle B_0 \rangle = w_b (B_1 + 1)$$

$$\langle B_0^2 \rangle - \langle B_0 \rangle^2 = (w_b + w_b^2) (B_1 + 1)$$

つまり試料測定 of BG 計数の期待値は、BG 測定 of 観測値に 1 を加え測定時間でスケーリングしたものである。分散は期待値と等しくはなく、スケーリング因子の分だけわずかに大きい。二つの例を挙げる。BG を 240,000 秒測定して 5 カウントを得て、その後試料を 80,000 秒測定した場合の BG 計数の確率分布は、

$$w_b = \frac{t_s}{t_b} = \frac{1}{3}$$

$$p(B_0|B_1 = 5) = \binom{B_0 + 5}{B_0} \frac{\left(\frac{1}{3}\right)^{B_0}}{\left(\frac{4}{3}\right)^{B_0 + 6}} = \frac{243}{10} \cdot \frac{(B_0 + 5)(B_0 + 4)(B_0 + 3)(B_0 + 2)(B_0 + 1)}{4^{B_0 + 7}}$$

である。分子は $B_0$ の 5 次で増大するが、分母は $B_0$ の指数関数であるから確率は $B_0$ の増大とともに急速に 0 になる。別の例はしばしば起こるもので、BG を 240,000 秒測定して 0 カウントの場合である。

$$p(B_0|B_1 = 0) = \binom{B_0}{B_0} \frac{\left(\frac{1}{3}\right)^{B_0}}{\left(\frac{4}{3}\right)^{B_0 + 1}} = \frac{3}{4^{B_0 + 1}}$$

これらのグラフを図 5.4 及び図 5.5 に示す。

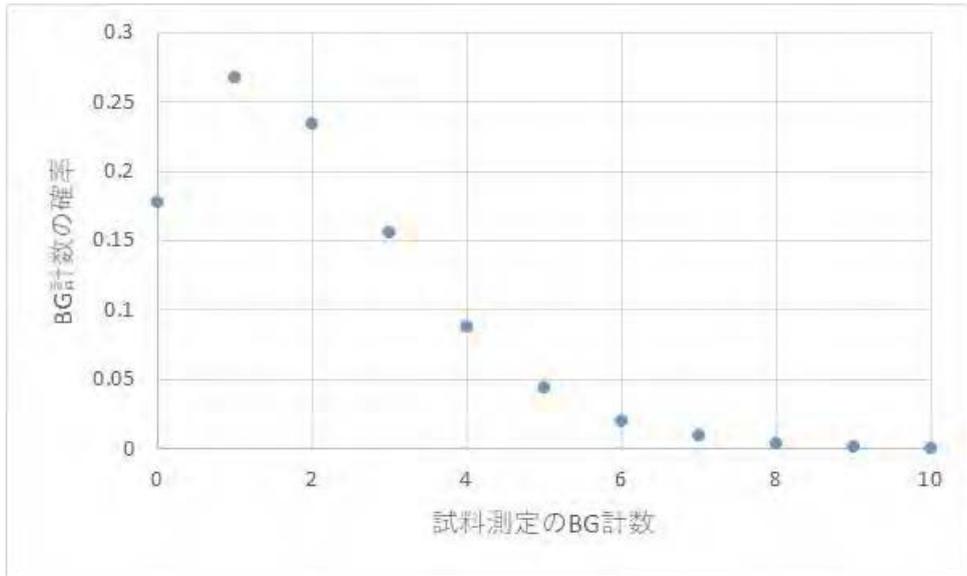


図 5.4 試料を 80,000 秒測定した場合の BG 計数の確率分布  
(BG 240,000 秒測定 (5 カウント))

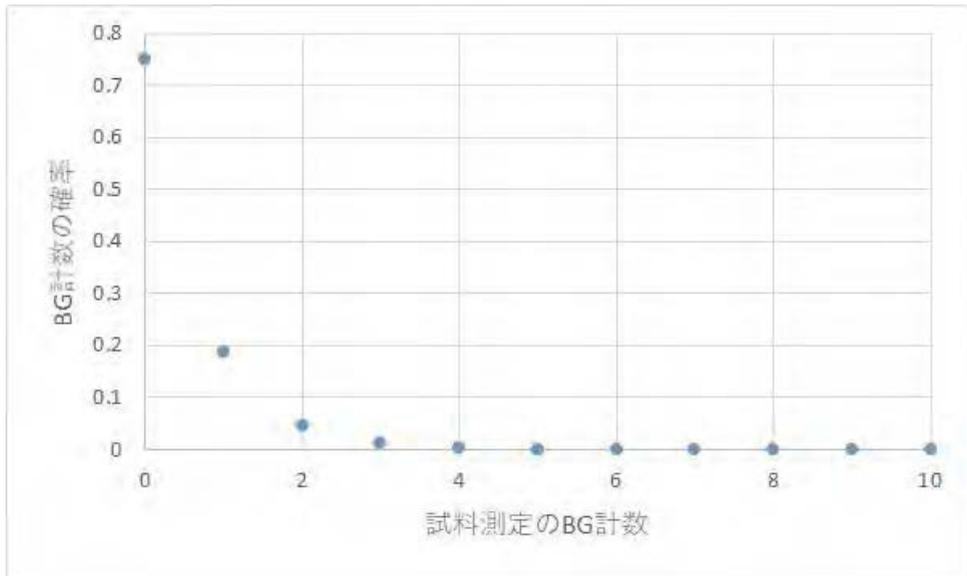


図 5.5 試料を 80,000 秒測定した場合の BG 計数の確率分布  
(BG 240,000 秒測定 (0 カウント))

AQ48<sup>16)</sup>は判定しきい値をgross計数 $n_g^*$ で表している。判定しきい値 $n_g^*$ は放射能が含まれない試料を分析したときに $n_g^*$ を超えるgross計数が得られる累積確率（偽陽性確率）が $\alpha$ 以下になるよう定められる。放射能が含まれないということはgross計数=BG 計数である。 $n_g^*$ を超えるgross計数が得られる累積確率 $P(B_0 > n_g^* | B_1)$ は確率分布の和をとって、

$$P(B_0 > n_g^* | B_1) = \sum_{B_0=n_g^*+1}^{\infty} p(B_0 | B_1)$$

であるから、これが $\alpha$ 以下になればよい。

$$\sum_{B_0=n_g^*+1}^{\infty} p(B_0|B_1) < \alpha$$

例として BG を 240,000 秒測定して $B_1$ カウントを得て、その後試料を 80,000 秒測定した場合に、偽陽性確率が $\alpha = 0.05$ 以下となるよう定めた $n_g^*$ を表 5.4 に示す。表 5.4 では BG を 240,000 秒測定した際に 20 カウントまでの場合を示した。

表 5.4 試料を 80,000 秒測定した場合に、偽陽性確率が $\alpha = 0.05$ 以下となるよう定めた判定しきい値グロス計数 $n_g^*$ とそれに対応する偽陽性確率 $P(B_0 > n_g^* | B_1)$  (BG 240,000 秒測定 ( $B_1$ カウント))

$B_1$	$n_g^*$	$P(B_0 > n_g^*   B_1)$	$\langle B_0 \rangle$	$n_g^* - \langle B_0 \rangle$	$n_{3\sigma}$
0	1	0.0156	0.333	0.667	9
1	2	0.0156	0.667	1.333	9.76
2	2	0.0376	1	1	10.5
3	3	0.0273	1.333	1.667	11.2
4	3	0.0489	1.667	1.333	11.9
5	4	0.0343	2	2	12.5
6	5	0.0243	2.333	2.667	13.2
7	5	0.0383	2.667	2.333	13.8
8	6	0.0271	3	3	14.4
9	6	0.0402	3.333	2.667	15
10	7	0.0287	3.667	3.333	15.6
11	7	0.0409	4	3	16.2
12	8	0.0295	4.333	3.667	16.8
13	8	0.0408	4.667	3.333	17.3
14	9	0.0297	5	4	17.9
15	9	0.0401	5.333	3.667	18.5
16	10	0.0294	5.667	4.333	19.0
17	10	0.0390	6	4	19.6
18	11	0.0289	6.333	4.667	20.1
19	11	0.0378	6.667	4.333	20.6
20	11	0.0484	7	4	21.2

全体的に BG 計数 $B_1$ が上昇するにつれて $n_g^*$ も上昇している。いくつかの点については BG 計数 $B_1$ が上昇しているにも関わらず $n_g^*$ は同じになっているものがある。例えば $B_1 = 3$ と $B_1 = 4$ は同じ $n_g^* = 3$ となっている。これは $n_g^*$ が整数となるよう定めているからである。計数が大きい場合には本来整数であるはずの計数を連続値として近似しており、偽陽性の確率が $\alpha = 0.05$ と一致するよ

うに $n_g^*$ を選ぶことができた。しかし、整数に限定した場合には偽陽性の確率が $\alpha = 0.05$ と一致するように $n_g^*$ を選ぶことはできない。表 5.4 には偽陽性の確率 $P(B_0 > n_g^* | B_1)$ を合わせて示した。全て $\alpha = 0.05$ 以下であるが、値は異なっている。 $B_1 = 3$ と $B_1 = 4$ は同じ $n_g^* = 3$ であるが偽陽性確率は、

$$P(B_0 > n_g^* | B_1 = 3) = 0.0273$$

$$P(B_0 > n_g^* | B_1 = 4) = 0.0489$$

であり、 $B_1 = 4$ の方が偽陽性が起きやすい。これは BG 計数が高いにも関わらず同じ計数に判定しきい値を設ければ偽陽性が起こりやすいという自然な帰結である。

比較のためによく用いられる  $3\sigma$  法で計算した検出限界グロス計数を表 5.4 に示す。

$$n_{3\sigma} = w_b B_1 + \frac{9 + 3\sqrt{9 + 4(w_b + w_b^2)B_1}}{2}$$

BG 計数が小さい場合には $n_{3\sigma}$ と $n_g^*$ は大きく異なっており、BG 計数が大きい場合には $n_{3\sigma}$ は $n_g^*$ の約 2 倍となっている。この原因は両者の包含係数の違い以外に、 $n_g^*$ が BG 計数の分布のみから定められているのに対し、 $n_{3\sigma}$ は正味計数の分布から定められていることにある。 $3\sigma$  法の場合、正確に BG が 0 であっても試料由来計数が最低 9 カウントなければ計数不確かさの 3 倍を超えないため検出と見なされない。正確に BG が 0 ということは試料由来計数が存在しない限り計数は生じないはずで、1 カウントでも存在すればそれは検出を意味するはずだが、自身の計数不確かさのせいで不検出とされる。 $n_g^*$ ではこのようなことは起こらない。

放射能濃度としての判定しきい値を求めるためには、グロス計数 $n_g^*$ ではなく正味計数にする必要がある。AQ48<sup>16)</sup>にはこの具体的な方法の記述はない。一つの方法として考えられるのは BG 計数の期待値 $\langle B_0 \rangle = w_b(B_1 + 1)$ を差し引くことであり、表 5.4 の第 5 列( $n_g^* - \langle B_0 \rangle$ )はこうして求めた値である。いくつかの点では BG 計数が上昇しているにも関わらず判定しきい正味計数が減少しているものがある。これは先に述べたとおり、 $\alpha = 0.05$ 以下の範囲で偽陽性確率が高くなることを許容しているからである。結局、判定しきい値は、

$$C^* = \frac{w}{t_s} (n_g^* - \langle B_0 \rangle)$$

となる。

検出限界値に関して AQ48<sup>16)</sup>は計数が大きい場合と同様に求めてよいとしている。不確かさの伝播則から、

$$\begin{aligned}
 u_C(C) &= \sqrt{w^2 u^2(n_1) + n_1^2 u^2(w)} = \sqrt{w^2 \left( u^2 \left( \frac{\tilde{S}_1}{t_s} \right) + u^2 \left( \frac{\tilde{B}_1}{t_b} \right) \right) + C^2 u_{rel}^2(w)} \\
 &= \sqrt{w^2 \left( \frac{S_1 + 1}{t_s^2} + \frac{B_1 + 1}{t_b^2} \right) + C^2 u_{rel}^2(w)} \\
 &= \sqrt{w^2 \left( \frac{C}{t_s w} + \frac{B_1 + 1}{t_s t_b} + \frac{B_1 + 1}{t_b^2} \right) + C^2 u_{rel}^2(w)} \\
 &= \sqrt{\frac{wC}{t_s} + \left( \frac{w}{t_s} \right)^2 \left( \frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2} \right) (B_1 + 1) + C^2 u_{rel}^2(w)}
 \end{aligned}$$

である。ただし、計数が小さいとして計数の期待値は観測値に 1 を加えた。

$$\begin{aligned}
 C &= w n_1 \\
 n_1 &= \frac{S_1 + 1}{t_s} - \frac{B_1 + 1}{t_b}
 \end{aligned}$$

検出限界値は判定しきい値から次の関係で定まる。

$$C^\# = C^* + k_{1-\beta} u_C(C^\#) = C^* + k_{1-\beta} \sqrt{\frac{wC^\#}{t_s} + \left( \frac{w}{t_s} \right)^2 \left( \frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2} \right) (B_1 + 1) + C^{\#2} u_{rel}^2(w)}$$

判定しきい値は $n_g^*$ から求めたものを用いる。 $k_{1-\beta}$ は偽陰性の確率を定める定数（典型的には 5% で 1.645）である。両辺を自乗して整理すると、

$$\left( 1 - k_{1-\beta}^2 u_{rel}^2(w) \right) C^{\#2} - \left( 2C^* + k_{1-\beta}^2 \frac{w}{t_s} \right) C^\# + C^{*2} - k_{1-\beta}^2 \left( \frac{w}{t_s} \right)^2 \left( \frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2} \right) (B_1 + 1) = 0$$

を得る。この二次方程式は解の公式で解くことができる。

なお、付録4には、放射能測定法シリーズ No.12「プルトニウム分析法」昭和 54 年版<sup>20)</sup>の検出限界（Alpha Port の検出限界という）、3 倍法、 $3\sigma$  法、ISO 11929<sup>13)</sup>による国際標準としての DT と DL についてまとめ、比較等を行った。

## 5.4 まとめ

本研究では、バイオアッセイ試料の代わりに環境試料を用いて、 $\alpha$ 線核種分析における分析手順、物理量をもとにした不確かさの要因を整理し、それに基づいて不確かさを評価した。その結果、Pu-239+240 放射能濃度の大きく、500 カウント程度の計数値が得られる場合を除き、試料計数の不確かさが支配的であることが分かった。

また、BG 条件と不確かさ評価から ISO 11929<sup>13)</sup>と、AQ48<sup>16)</sup>に基づき、判定しきい値及び検出限界放射能の算出方法について、整理を行った。今回整理した内容を基に、今後、実尿試料の分析データを用いた評価を行っていく。

## 6. 結言

本共同研究では、核燃料物質等を取り扱う施設における吸入による内部被ばくを想定し、尿試料を対象とした $\alpha$ 線核種（アクチノイド：U 同位体、Pu 同位体、Am-241）及び純 $\beta$ 線核種（Sr-90）の系統分析法の確立を目指して検討した。

系統分析法の核種分離性能の確認では、固相抽出樹脂を複数利用した分析手法の最適化を図るとともに、Y-90 チェレンコフ計測を用いた Sr-90 計測方法の確立、Am 及び U における共沈法の適用可能性が示された。これらの検討した分析法により、従来のアクチノイドの分析には、約 10 日間を要していたが約 3 日間に、また、Sr-90 の分析は、単離までに約 4 日間を要していたが、約 2 日間に短縮することができた。

また、共沈法の検討では、Am 及び Cm を対象とした分析条件を決定した。決定した条件を用いることで、電着法に比べて 1/10 程度の時間（約 15 分）で分析が可能となった。

さらに、バイオアッセイ試料の代わりに環境試料を用いて $\alpha$ 線核種分析における分析手順、物理量をもとにした不確かさの要因を整理するとともに、BG 条件と不確かさ評価から判定しきい値及び検出限界放射能の算出方法について、整理を行った。

これらの 2021 年度の研究成果で得られた結果を基に、系統分析法における回収率改善のための分析手法の検討、Pu 及び U を対象とした共沈法の分析手順の確立、実尿試料の分析データを用いた不確かさ、判定しきい値、検出限界放射能の算出等を引き続き検討していく。

## 参考文献

- 1) 東京電力ホールディングス株式会社,「福島第一原子力発電所 特定原子力施設に係る実施計画」第3編 (保安に係る補足説明),  
[https://www.tepco.co.jp/decommission/information/implementation/pdf/3\\_2\\_1.pdf](https://www.tepco.co.jp/decommission/information/implementation/pdf/3_2_1.pdf), (令和7年11月10日参照).
- 2) 西原 健司, 岩元 大樹, 須山 賢也,「福島第一原子力発電所の燃料組成評価」, JAEA-Data/code 2012-018, 2012, 190p.
- 3) 栗原 治, 多様な被ばく状況に適用可能な迅速線量評価手法の開発に関する研究 平成27年度～29年度 総括研究報告書, 労災疾病臨床研究事業費補助金, 2018.
- 4) 大野 雅子, アクチノイド核種を対象とした鉄共沈法によるバイオアッセイ法の迅速化, 日本保健物理学会第51回研究発表会, 2018.
- 5) 大野 雅子, アクチノイド核種およびストロンチウムを対象としたバイオアッセイ法の迅速化に関する基礎検討, 第20回「環境放射能」研究会, 2019.
- 6) Health Physics Society, Performance Criteria for Radiobioassay. ANSI/HPS N13.30-2011, 2013.
- 7) Eichrom Technologies, LLC, Sr Resin Cartridge, <https://www.eichrom.com/products/sr-resin/>, (令和7年11月10日参照).
- 8) PROCORAD, <https://www.procorad.org>, (令和7年11月10日参照).
- 9) Eichrom Technologies, LLC, TEVA® Resin, <https://www.eichrom.com/products/teva-resin/>, (令和7年11月10日参照).
- 10) 原子力規制庁監視情報課, 放射能測定法シリーズ No.2「放射性ストロンチウム分析法」, 2003.
- 11) Hiromu Kurosaki, Rebecca J. Mueller,, Susan B. Lambert,, Govind R. Rao,, Alternate method of source preparation for alpha spectrometry: no electrodeposition, no hydrofluoric acid, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 311,pp. 323-329, 2017.
- 12) 文部科学省, 放射能測定法シリーズ No.30「環境試料中アメリカシウム 241、キュリウム迅速分析法」, 2004.,
- 13) ISO 11929-1:2019, Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the coverage interval) for measurements of ionizing radiation— Fundamentals and application, Part1:Elementary applications, 2019.
- 14) Joint Committee for Guides in Metrology, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, JCGM 100:2008, 2008.
- 15) International Atomic Energy Agency, Quantifying Uncertainty in Nuclear Analytical Measurements, IAEA-TECDOC-1401, 2004.
- 16) International Atomic Energy Agency, Determination and Interpretation of Characteristic Limits for Radioactivity Measurements, IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 48, 2017.
- 17) National Nuclear Data Center, Evaluated Nuclear Structure Data File,

<https://www.nndc.bnl.gov/ensdf/>, (accessed 2025-03-03).

- 18) EURAMET, Guidelines on the Calibration of Non-Automatic Weighing Instruments, EURAMET Calibration Guide No. 18 Version 4.0, 2015.
- 19) S.L.R.Ellison and A. Williams, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, EURACHEM/CITAC Guide CG4, 2012.
- 20) 文部科学省, 放射能測定法シリーズ No.12 「プルトニウム分析法」, 1979.

## 「3. 核種分離性能確認」の分析手順

## 1. 手順の概要

参考文献<sup>1,2)</sup>を参考に、分析手順を検討した。具体的には、対象核種を含まない Blank 試料(模擬尿又は実尿)に既知量のアクチノイド核種、安定 Sr 等を添加し、硝酸と過酸化水素で湿式灰化した。溶解後、分析対象核種を水酸化鉄共沈及びリン酸塩共沈によって沈殿させ、ろ過してマトリックスの大部分から分離した。沈殿を溶解し Pu の価数調整を行った後、連結した TEVA レジン、DGA レジン、Sr レジンによって核種分離を行った。それぞれのレジンから対象核種を溶離し、得られた溶出液から計数試料(電着試料又は共沈試料)を作製し、回収率の平均値とばらつきを求めた。

## 2. 試薬及び装置・器具

## 2.1 分析試薬

- (1) 純水：純水製造装置から取水する
- (2) Pu-242 標準溶液：約 150 mBq/mL
- (3) U-232 標準溶液：約 150 mBq/mL
- (4) Am-243 標準溶液：0.5 mL(約 50 mBq)
- (5) Am-241 溶液：0.25 mL(約 50 mBq)
- (6) Cm-244 溶液
- (7) Np-237 標準溶液：約 100mBq/mL
- (8) Sr-90 標準液：約 0.74 Bq/mL
- (9) Sr 担体溶液：1 mg/mL (約 0.8 M 硝酸酸性)の ICP 標準溶液
- (10) Sr 検量線溶液(回収率用)
- (11) Sr 検量線溶液(尿含有量用)
- (12) ICP-MS-QC2-1(ICP-MS 検量線標準液)
- (13) Fe 担体溶液
- (14) Ce 担体溶液
- (15) 高純度硝酸：TAMAPURE-AA-10 硝酸
- (16) 濃硝酸：比重約 1.38、重量濃度約 60%、モル濃度約 13.5 mol/L、試薬特級
- (17) 8 M 硝酸
- (18) 0.2 M 硝酸
- (19) 0.01 M 硝酸
- (20) 1 M 硝酸アルミニウム-6 M 硝酸溶液
- (21) 濃塩酸：比重約 1.18、重量濃度約 35%、モル濃度約 11.6 mol/L、試薬特級
- (22) 9.4 M 塩酸
- (23) 8 M 塩酸
- (24) 0.5 M 塩酸
- (25) 0.1 M ヨウ化アンモニウム-8 M 塩酸溶液

- (26) 0.01 M 塩酸
- (27) 濃硫酸：比重約 1.84、重量濃度約 95%、モル濃度約 18 mol/L、試薬特級
- (28) (1+19)硫酸
- (29) 過塩素酸：比重約 1.67、重量濃度約 65%、試薬特級
- (30) 過酸化水素水：比重約 1.11、重量濃度約 30%、試薬特級
- (31) アンモニア水：比重約 0.90、重量濃度約 28%、モル濃度約 14.8 mol/L、試薬特級
- (32) (1+1)アンモニア水
- (33) (1+100)アンモニア水
- (34) 塩化鉄(III)六水和物：試薬特級
- (35) 硝酸アルミニウム九水和物：試薬特級
- (36) 亜硝酸ナトリウム：試薬特級
- (37) アスコルビン酸：試薬特級
- (38) スルファミン酸(アミド硫酸)：試薬特級
- (39) 塩化アンモニウム：試薬特級
- (40) ヨウ化アンモニウム：試薬特級
- (41) 塩化ヒドロキシアンモニウム：試薬特級
- (42) チモールブルー指示薬
- (43) ブロモチモールブルー指示薬
- (44) 液体シンチレータ：Perkin Elmer 社、Ultima Gold AB
- (45) TEVA レジン：2 mL カートリッジタイプ
- (46) DGA レジン：DGA-Normal レジン、2 mL カートリッジタイプ
- (47) Sr レジン：2 mL カートリッジタイプ
- (48) 陰イオン交換樹脂：Biorad 社、AG 1X4 レジン(50~100 mesh)、Cl 型

## 2.2 模擬尿試薬 (ANSI HPS N13.30<sup>3)</sup> を参考に作製、全て特級試薬)

- (1) 尿素
- (2) 硫酸ナトリウム
- (3) 塩化カリウム
- (4) リン酸二水素ナトリウム (無水)
- (5) 塩化ナトリウム
- (6) クレアチニン
- (7) 塩化アンモニウム
- (8) 馬尿酸
- (9) 塩化カルシウム
- (10) クエン酸
- (11) D(+)-グルコース
- (12) 硫酸マグネシウム (無水)
- (13) メタケイ酸ナトリウム (無水)

- (14) シュウ酸（無水）
- (15) 乳酸
- (16) コラーゲン タイプ I 豚真皮

**2.3 共沈試薬**（全て特級試薬）

- (1) 塩化セリウム（Ⅲ）七水和物
- (2) 80%エタノール
- (3) 指示薬（プロモチモールブルーなど）

**2.4 装置・器具**

- (1) イオン交換用カラム
- (2) 電着セル
- (3) 電着板：直径 1 インチ、厚さ 1 mm の SUS 板
- (4) 電着装置
- (5) Si 半導体検出器（ $\alpha$  スペクトロメトリ）
- (6) 液体シンチレーションカウンタ
- (7) 誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）
- (8) 誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）
- (9) 電熱器
- (10) 加熱機能付きスターラー
- (11) ホットプレート
- (12) サンドバス
- (13) 遠心分離機
- (14) Eichrom レジン用真空吸引システム
- (15) 真空ポンプ：吸引ろ過用及び Si 半導体検出器用
- (16) 精密天秤
- (17) ステンレス皿
- (18) 低カリガラスバイアル

**3. 分析操作**

**3.1 模擬尿あるいは実尿を用いた検討**

操作	備考
<p>&lt;模擬尿調整&gt;</p> <p>(1) Milli-Q 966.1 mL に以下の試薬を添加し、溶解させる。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 尿素：16 g</li> <li>・ 硫酸ナトリウム：4.31 g</li> </ul>	

操作	備考
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 塩化カリウム : 3.43 g</li> <li>▪ リン酸二水素ナトリウム(無水) : 2.73 g</li> <li>▪ 塩化ナトリウム : 2.32 g</li> <li>▪ クレアチニン : 1.1 g</li> <li>▪ 塩化アンモニウム : 1.06 g</li> <li>▪ 馬尿酸 : 0.63 g</li> <li>▪ 塩化カルシウム : 0.63 g</li> <li>▪ クエン酸 : 0.54 g</li> <li>▪ D(+)-グルコース : 0.48 g</li> <li>▪ 硫酸マグネシウム(無水) : 0.46 g</li> <li>▪ メタけい酸ナトリウム(無水) : 0.071 g</li> <li>▪ シュウ酸(無水) : 0.02 g</li> <li>▪ 乳酸【85%-92%】 : 0.1 mL</li> <li>▪ コラーゲン タイプ I 豚真皮(ペプシン可溶化) 3mg/mL : 10 mL</li> </ul> <p>&lt;アクチノイド核種分離操作&gt;</p> <p>(2) 模擬尿あるいは実尿約 500 mL を 1 L ビーカーに分取する。</p> <p>(3) Pu-242、U-232、Am-243 (Am-241、Cm-244) の各標準溶液 0.5 mL (Cm-244 は 0.2 mL)、Sr-90 の標準溶液 2.0 mL 及び Sr 担体溶液 5 mL を正確に加える。</p> <p>(4) 濃硝酸 100 mL を少しずつ加える。次いで過酸化水素水 5 mL を加え攪拌する。</p> <p>(5) ホットプレートに載せ、250°C程度で 100 mL 程度になるまで加熱する。</p> <p>(6) 時計皿を付け、ホットプレートで加熱する。</p> <p>(7) 液体がほぼなくなり、褐色の煙が少なくなったら加熱停止しホットプレート上で放冷する。</p> <p>(8) 時計皿を洗うようにして濃硝酸 10 mL を加え</p>	<p>乳酸は 920 g/L として計算</p> <p>(3) U-232 標準溶液には Th-228 とその娘核種が含まれるため、Th を除去した U-232 を用いることも可能。また Am-243 標準溶液には Np-239 が含まれる。</p> <p>(4) 初めは多量の有機物が含まれるので、激しく反応しないことを確認しながら加える。</p> <p>(6) 塩が析出し始めたら突沸の可能性があるため温度を下げ、突沸に注意する。乾固前に褐色の煙が出る。</p> <p>(7) 放冷せず次のステップに進むと熱衝撃でガラスが割れる可能性がある。また急冷しても割れるのでホットプレート上で放冷する。放冷の目安は手袋で触れる程度。</p> <p>(8) 時計皿に突沸物が付着している場</p>

操作	備考
<p>る。過酸化水素水 5 mL を加える。</p> <p>(9) 時計皿でフタをして乾固直前まで加熱する。</p> <p>(10) 褐色の煙が少なくなったら加熱停止しホットプレート上で放冷する。</p> <p>(11) (8)~(10)をもう一度繰り返す。</p> <p>(12) 時計皿と壁面を洗うようにして 8 M 硝酸 20 mL を加える。時計皿を付け、ホットプレートで加熱し塩を溶解させる。</p> <p>(13) Milli-Q で約 350 mL にメスアップし、スルファミン酸 150 mg を加え、ガラス棒で攪拌する。</p> <p>(14) ガラス棒をビーカーに入れたまま時計皿を付けホットプレートで加熱する。数分間沸騰させる。</p> <p>(15) ホットプレートから下ろし、少し放冷し、塩化アンモニウム 1 g を加え、ガラス棒で攪拌して溶解させたのち、Fe 担体溶液 0.4 mL を加え、ガラス棒で攪拌する。</p> <p>(16) pH 試験紙で pH=9 になるまでガラス棒で攪拌しながらアンモニア水を加える。</p> <p>(17) ガラス棒をビーカーに入れたまま 15 分間加熱攪拌し沈殿熟成し、ホットプレートから下ろし約 1 時間放冷する。</p> <p>(18) 500 mL 遠心ボトルに溶液と沈殿を移す。ボトルの洗浄は 3000 rpm で 15 分間遠心分離する。上澄みを捨てる。</p> <p>(19) 遠心ボトルに 8 M 硝酸 5 mL を加えて振り混ぜ沈殿を溶解する。溶液を 100 mL ビーカーに移す。</p> <p>(20) 遠心ボトルに 1 M 硝酸アルミニウム-6 M 硝酸溶液 5 mL を加え振り混ぜ、溶液を(19)の 100 mL ビーカーに移す。</p>	<p>合、手の汚染に注意する。</p> <p>(10) 放冷せず次のステップに進むと熱衝撃でガラスが割れる可能性がある。また急冷しても割れるのでホットプレート上で放冷する。放冷の目安は手袋で触れる程度。</p> <p>(12) 完全に冷める前に残渣の溶解を行う。</p> <p>(15) 熱いまま塩化アンモニウムを加えると突沸する。塩化アンモニウムはアンモニア水と pH 緩衝溶液を作る。</p> <p>(16) 当量点付近では pH 変化が大きいので一度に入れるアンモニア水の添加量を調整する。中和熱が生じるので沸騰に注意する。水酸化鉄と同時にリン酸塩も沈殿する。</p> <p>(18) 温度が高いと沈殿が浮遊し回収率が低下する。遠心分離する際は軸を挟んで反対側に同等の重さのボトルを設置しバランスをとる。上澄みが着色している場合は回収率が低下する。</p> <p>(19) アルミニウムはリン酸と選択的に錯形成しレジジンによるアクチノイド回収率を向上させる。</p> <p>(20) 回収率に影響するので、できるだけ溶液をビーカーに移す。</p>

操作	備考
(21) 遠心ボトルに 8 M 硝酸 5 mL を加えて振り混ぜボトル壁面についた溶液を(19)の 100 mL ビーカーに回収する。この操作を 2 回行う。	
(22) 100 mL ビーカーに攪拌子をいれ、時計皿を付けて加熱機能付きスターラーで約 40°C 加熱攪拌する。	(22) スルファミン酸は硝酸中に生じる亜硝酸を除去する。
(23) スターラーからビーカーを下ろし、スルファミン酸 70 mg を加え、時計皿を付けて加熱機能付きスターラーで約 40°C で 3 分間加熱攪拌する。	(23) スルファミン酸は溶けにくいので、溶けるまで攪拌する。
(24) スターラーからビーカーを下ろし、時計皿を少しずらし、隙間からアスコルビン酸 300 mg を加え、時計皿を付けて加熱機能付きスターラーで約 40°C で 3 分間加熱攪拌する。	(24) アスコルビン酸は $Fe^{3+}$ を $Fe^{2+}$ に還元する。若干発泡するため、時計皿を付けて外に飛び散らないようにする。
(25) スターラーからビーカーを下ろし、時計皿を少しずらし、隙間から亜硝酸ナトリウム 500 mg を加え 80°C で 30 分加熱攪拌する。	(25) 亜硝酸ナトリウムを添加すると茶色い煙が生じるので吸入しないように注意する。亜硝酸ナトリウムは Pu を +4 価に酸化する。
(26) スターラーからビーカーを下ろし、時計皿を少しずらし、隙間から亜硝酸ナトリウム 500 mg を加え 80°C で 10 分加熱攪拌する。	(26) $Fe^{2+}$ は Pu を +3 価に還元するため、亜硝酸ナトリウムを残した状態で、できるだけ速やかに Fe イオンを除去する。
(27) 時計皿を付けたまま冷水でビーカーを冷却する。	
(28) 20 mL シリンジを用いて 8M 硝酸 20 mL をロードし、レジンをコンディショニングする。	
(29) メンブレンフィルターを入れたフィルターファンネルを真空吸引システムに設置する。ファンネル下に 50 mL バイアルを設置する。	(29) フィルター直径は 25 mm、孔径は 0.45 $\mu m$ とする。ファンネル付属のフィルターは、予めメンブレンフィルターと交換しておく。エタノール洗浄したフィルターを用いると、エタノールが硝酸に混入すると危険なため、洗浄不要のフィルターを使用すること。
(30) 100 mL ビーカーの溶液をろ過する。フィルターファンネルと残渣を少量の 8 M 硝酸で洗浄し、ろ液と洗液は合わせる。フィルターと沈殿は廃棄する。	
(31) レジンカートリッジを上から TEVA レジン、DGA レジン、Sr レジンの順に連結し真空吸引システムに設置する。レジン下に 100 mL ポリカップを設置する。	

操作	備考
<p>(32) 20 mL シリンジを用いて(30)のろ液をレジんにロードする。</p>	
<p>(33) 100 mL ビーカーと 20 mL シリンジの内側を洗うように 8 M 硝酸 5 mL をロードする。通過液は廃棄する。これを 4 回繰り返し、計 25 mL で洗浄するようにする。</p>	<p>(33) 洗浄液をシリンジに追加する際は、シリンジ内に液が無くなったタイミングにし、できるだけ対象核種が洗い流されるようにする。流速は 1.5 mL/min とする。Pu と Th は TEVA レジんに、U と Am と Cm は DGA レジんに、Sr は Sr レジんに吸着する。</p>
<p>(34) 連結されたレジンカートリッジを分離し、それぞれ真空吸引システムに設置する。それぞれのレジン下に新しい 50 mL バイアルを設置する。</p>	
<p><b>【TEVA レジンの処理】</b></p>	
<p>(35) TEVA レジン下に 50 mL カートリッジ容器を設置し、50 mL シリンジを用いて 9.4 M 塩酸 20 mL をロードする。通過液は廃棄する。TEVA レジン下に新しい 50 mL バイアルを設置する。</p>	<p>(35) Th を流出させる。Th が Pu フラクシオンに混入すると、検出器が汚染されてしまう。</p>
<p>(36) Pu 溶出液をロードする。通過液を回収し <u>Pu</u> フラクシオンとする。</p>	<p>(36) Pu 溶出液は「Pu 溶出液検討」でのもを用いる。</p>
<p><b>【DGA レジンの処理】</b></p>	
<p>(37) DGA レジン下に 50 mL バイアルを設置し、50 mL シリンジを用いて 0.2 M 硝酸 30 mL をロードする。通過液を回収し <u>U 溶出液</u> とする。DGA レジン下に新しい 50 mL バイアルを設置する。</p>	
<p>(38) DGA レジン下に新しい 50 mL バイアルを設置し、新しい 50 mL シリンジを用いて 0.01 M 塩酸 30 mL をロードする。通過液を回収し <u>Am</u> フラクシオンとする。</p>	<p>*必要に応じて、ポロニウム (Po) 除去処理は省略する。</p>
<p><b>【U 溶出液の Po 除去処理】</b></p>	
<p>(39) イオン交換用カラムに陰イオン交換樹脂を高さ 4 cm 充填する。0.5 M 塩酸を 30 mL ロードしコンディショニングする。</p>	<p>(39) 模擬尿には天然 Po は入っていない。</p>
<p>(40) <u>U 溶出液</u> を 100 mL ビーカーに移す。バイアル内壁は 0.2 M 硝酸で洗い洗液を合わせる。蒸発乾固し、0.5 M 塩酸 10 mL を加えて時計</p>	<p>(40) 塩酸の沸点が低いいため、温める程度にする。</p>

操作	備考
<p>皿を付け、加熱・再溶解する。</p> <p>(41) (40)の溶液を陰イオン交換樹脂にロードする。通過液を 50 mL バイアルに回収する。</p> <p>(42) ビーカーとカラムを洗うようにして陰イオン交換樹脂に 0.5 M 塩酸 30 mL をロードする。通過液は(41)の通過液と合わせ、<u>U フラクション</u>とする。</p> <p><b>【Sr レジンの処理】</b></p> <p>(43) Sr レジン下に 50 mL ファンネルを設置し、新しい 20 mL シリンジを用いて 0.01 M 硝酸 10 mL をロードする。通過液は回収し <u>Sr フラクション</u>とする。通過が終了した時刻を Y-90 スカベンジ時刻として記録する。</p> <p>&lt;電着操作&gt;</p> <p>(44) Pu フラクションを 100 mL ビーカーに移す。バイアル内壁はそれぞれの溶離液と同濃度の塩酸で洗い洗液もビーカーに合わせる。</p> <p>(45) (44)を蒸発乾固し、溶液と残った結晶を揮発させる。ある程度結晶が減ったところで放冷し、時計皿をつけ、ビーカーとの隙間から濃硝酸 2.5 mL を添加後再び加熱し、還流によりビーカー壁面の結晶がビーカー底に落ちた時点で時計皿を外し、蒸発乾固する。</p> <p>(46) 蒸発乾固し、濃硝酸 5 mL と過塩素酸 3 滴を加える。</p> <p>(47) 時計皿をして加熱し白い煙が出なくなるまで加熱する。</p> <p>(48) 時計皿を外して蒸発乾固する。</p> <p>(49) (1+19)硫酸 10 mL に加熱溶解し、チモールブルー指示薬 2 滴を加える。</p> <p>(50) わずかに黄色を呈するまで(1+1)アンモニア水を滴下する。</p>	<p>(41) 急ぐ場合、吸引チャンバーで低圧で核種分離することも可能。</p> <p>(43) 安定 Sr 計測のために、一部分取するため、重量管理を行う。</p> <p>(46) 過塩素酸は必ず硝酸混在下で加熱し、単体では加熱しないこと。Pu 溶出液にヨウ化アンモニウムを使用した場合は、過塩素酸を添加前に濃硝酸 2.5 mL だけを添加して加熱乾固する操作を追加する。</p> <p>(47) 過塩素酸を完全に除去する。</p>

操作	備考
<p>(51) わずかにピンク色を呈するまで(1+19)硫酸を滴下する。</p> <p>(52) 電着セルに溶液を移す。ビーカーを蒸留水で洗い洗液もセルに加える。</p> <p>(53) 1 A で 2 時間電着する。</p> <p>(54) (1+1)アンモニア水 1 mL を電着セル内に加え 1 分間通電する。</p> <p>(55) 通電を停止しセル内の溶液は廃棄する。電着板を Milli-Q で軽く洗う。</p> <p>(56) 電熱器の出力を弱にして電着板を加熱し水分を蒸発させる。出力を強にして 5 分間焼き付ける。</p> <p>&lt; <math>\alpha</math> 線計測 &gt;</p> <p>(57) Si 半導体検出器の BG 計測結果の確認をし、BG が十分低いことを確認する。</p> <p>(58) 電着板を測定する。(計測時間 80,000 秒)</p> <p>&lt; Sr 計測試料作製 : Sr-90 計測の場合 &gt;</p> <p>(59) Sr フラクションを 50 mL ビーカーに移し濃硝酸 10 mL と過酸化水素水 1 mL を加えて蒸発乾固する。</p> <p>(60) 0.01 M 硝酸 5 mL を加え時計皿を付け加熱溶解する。</p> <p>(61) 空の 20 mL 低カリガラスバイアルの重量を測定する。</p> <p>(62) (60)の溶液をガラスバイアルに移す。</p> <p>(63) 50 mL ビーカー内を 0.01 M 硝酸 2 mL で洗い、正味重量が 6 g になるようガラスバイアルに加える。ガラスバイアルの重量を記録する。</p> <p>(64) ガラスバイアルから 0.1 mL を回収率測定用に 50 mL メスフラスコに分取する。ガラスバイアルの重量を記録する。</p> <p>(65) 回収率測定用溶液 0.1 mL を 0.01 M 硝酸で 50 mL に希釈する。(64)の分取後のガラスバイアル</p>	<p>(52) セルは事前に水張りして漏えい検査する。</p> <p>(53) ジュール加熱で熱くなるので注意する。</p> <p>(54) 酸性下で通電停止するとアクチノイドが再溶解するため、必ず中和してから停止すること。</p> <p>* 計測対象は、必要に応じて選択する。</p> <p>(63) 後の手順における Sr-90 計測で、tSIE が校正範囲に入るよう約 6 mL にする。0.16 M 以下の濃度の硝酸の密度は 1.00 g/mL であるから約 6 g は約 6 mL となる。</p> <p>(64) 約 0.1 g 減少する。</p> <p>(65) 回収率 70%の場合、安定 Sr 濃度は約 175 ppm である。</p>

操作	備考
<p>ルに液体シンチレータ 9 mL を加え攪拌する。</p> <p><b>&lt;Sr 計測試料作製：Y-90 計測の場合&gt;</b></p> <p>(66) Sr フラクシオンから安定 Sr 濃度測定用に一部分取り、残りをガラスバイアルに移し替える。この時、全体量が分かるように重量管理を行う。</p> <p><b>&lt;液体シンチレーションカウンタ&gt;</b></p> <p>(67) 一定時間静置したガラスバイアルを液体シンチレーションカウンタで測定する</p> <p><b>&lt;ICP-AES 計測&gt;</b></p> <p>(68) ICP-AES で安定 Sr 濃度を測定する。</p> <p><b>&lt;Am コンタミネーション確認&gt;</b></p> <p>(69) Am トレーサーのみを用いて、(1)~(58)を実施する。</p> <p>(70) U フラクシオンに Am のコンタミネーションがないことを確認する。</p> <p><b>&lt;Sr コンタミネーション確認&gt;</b></p> <p>(71) Sr キャリアのみを用いて(1)~(36)を実施する。</p> <p>(72) Pu フラクシオンの ICP-AES 計測試料を作製し、Sr のコンタミネーションが無いか確認する。</p>	<p>*計測対象は、必要に応じて選択する。</p> <p>(67) それぞれの溶液に応じた BG を調製し測定する。</p> <p>(69) Sr レジンは不要。Am-243 と U-232 のエネルギーが重なるため、トレーサーありなしでの確認を行う。</p> <p>(71)TEVA レジンのみで実施。</p> <p>*その他 Np 計測を実施する場合、各フラクションの Np コンタミネーション確認も実施する。</p>

### 3.2 共沈法の適用

操作	備考
<p>(1) 「3.1 模擬尿あるいは実尿を用いた検討」の操作を Sr 以外の部分について(1)~(42)まで実施する。</p> <p><b>&lt;共沈試料の作製&gt;</b></p> <p>(2) Pu、U、Am の各フラクションに Ce 担体溶液 0.5 mL、過酸化水素水 0.2 mL、指示薬を加え、バイアルを振り攪拌する。</p> <p>(3) 目標の色を呈するまで(1+1)アンモニア水を滴下する。</p> <p>(4) Resolve フィルター又はメンブランフィルターをフィルターファンネル又はろ過器に取り付け 80%エタノールで洗浄する。</p>	<p>(2) 詳細は「4. α線計測試料作製法(共沈法) 検討」を参照し、必要に応じて変更のこと。</p>

操作	備考
<p>(5) (3)の溶液をろ過する。沈殿を 80%エタノールで洗浄する。</p> <p>(6) 沈殿を風乾する。</p> <p>(7) 直径 1 インチのステンレス板(薄型)に Resolve フィルターを装着する。</p> <p>&lt;計測&gt;</p> <p>(8) Si 半導体検出器の BG 計測結果の確認をし、BG が十分低いことを確認する。</p> <p>(9) ステンレス皿(薄型)電着板を測定する (計測時間 80,000 秒)。</p>	

### 3.3 実尿を用いた総合検証

操作	備考
<p>&lt;核種分離操作&gt;</p> <p>(1) 実尿約 500 mL を 1 L ビーカーに分取する。</p> <p>(2) 「3.1 模擬尿あるいは実尿を用いた検討」の操作を実施する。</p> <p>&lt;計測試料作製と計測&gt;</p> <p>(3) 「3.1 模擬尿あるいは実尿を用いた検討」の操作を実施する。</p>	<p>(1) バイオハザード対策を実施すること。</p> <p>* 計測試料の作製方法は、電着と共沈法を実施する。</p>

### 4. 参考文献

- 1) 栗原 治, 多様な被ばく状況に適用可能な迅速線量評価手法の開発に関する研究 平成 27 年度～29 年度 総括研究報告書, 労災疾病臨床研究事業費補助金, 2018.
- 2) 大野 雅子, アクチニド核種およびストロンチウムを対象としたバイオアッセイ法の迅速化に関する基礎検討, 第 20 回「環境放射能」研究会, 2019.
- 3) Health Physics Society, Performance Criteria for Radiobioassay. ANSI/HPS N13.30-2011, 2013.

「4.  $\alpha$ 線計測試料作製法（共沈法）検討」の分析手順**1. 手順の概要**

従来の電着法に変わる $\alpha$ 線計測試料作製方法として、Kurosakiらが報告をしている微量の水酸化セリウムを用いた共沈法の適用を検証した。水酸化セリウム共沈法において、pH領域(指示薬の種類)、担体添加量、過酸化水素水の添加量、沈殿生成後の放置時間等を検討した。

**2. 試薬及び装置・器具****2.1 分析試薬**

- (1) 純水
- (2) Am-243 標準溶液：0.5 mL(約 40 mBq)
- (3) Am-241 標準溶液：0.5 mL(約 40 mBq)
- (4) Cm-244 標準溶液：0.2 mL(約 60 mBq)
- (5) Ce 担体溶液：1 mg/mL(0.8M 硝酸酸性)の ICP 標準溶液を 0.2M 硝酸で 10 倍に希釈し、0.1 mg/mL(約 0.3M 硝酸酸性)とする。
- (6) 硝酸：比重 1.4、重量濃度約 65%、モル濃度約 14 mol/L、試薬特級
- (7) 塩酸：比重 1.18、重量濃度約 35.0%、モル濃度約 11 mol/L、試薬特級
- (8) アンモニア水：比重 0.9、重量濃度約 28.0%、モル濃度約 14 mol/L
- (9) 8M硝酸：純水 450 mL に硝酸 550 mL を少しずつ加える。
- (10) 過酸化水素水
- (11) チモールブルー指示薬：チモールブルー100 mg をエタノール 100 mL に溶解する。
- (12) プロモチモールブルー溶液
- (13) 80%エタノール
- (14) 0.01M 塩酸(Am 溶離液)：塩酸 8.8 mL を純水で 1 L とする。

**2.2 装置・器具**

- (1) Si 半導体検出器( $\alpha$  スペクトロメトリ)
- (2) 電着装置
- (3) 電着セル
- (4) Eichrom レジン用真空吸引システム
- (5) 真空ポンプ：吸引ろ過用及び Si 半導体検出器用
- (6) サンドバス
- (7) 上皿天秤
- (8) pH 計
- (9) フィルターファンネル
- (10) ろ過器
- (11) 電着板：1 インチ、厚さ 1 mm の SUS 版
- (12) 電熱器

- (13) エッペンドルフ
- (14) Resolve フィルター
- (15) サーベイメータ

### 3. 分析手順

#### 3.1 pH 領域(指示薬)の検討の手順

操作	備考
<p>(1) Am 溶離液 (0.01M 塩酸 : 30 mL) に Am-241、Am-243 及び Cm-244 の各トレーサーを 50～100 mBq となるように加える。</p> <p>(2) Ce 担体 50 <math>\mu</math>g、過酸化水素水 0.5 mL を加え、各溶離液に応じて希塩酸、希硝酸及び (1+100) アンモニア水で pH を 3、4、5、6、7、8、9、10 に調整する。</p> <p>(3) Resolve フィルターをフィルターファンネルに取り付け、80%エタノールで洗浄する。</p> <p>(4) pH 調整後すぐ、溶液をろ過する。沈殿を 80%エタノールで洗浄する。</p> <p>(5) 沈殿を風乾する。</p> <p>(6) 直径 1 インチの電着板に Resolve フィルターを糊付けする。</p> <p>(7) Si 半導体検出器の健全性を確認する。</p> <p>(8) 試料を 80,000 秒測定する。</p> <p>(9) 核種毎の回収率を比較して、適した pH を選定し、それに合う指示薬を決定する。</p> <p>(10) 決定した指示薬を用いて、(1)からの手順を実施し、回収率を確認する。</p>	

### 3.2 Ce 担体の添加量の検討の手順

操作	備考
<p>(1) Am 溶離液 (0.01M 塩酸 : 30 mL) に Am-241、Am-243 及び Cm-244 の各トレーサーを 50～100 mBq となるように加える。</p> <p>(2) Ce 担体溶液を 10、30、50、70、90、150、200 (<math>\mu</math>g)、過酸化水素水 0.5 mL、指示薬は、3.1 の結果を受けて決定した指示薬を 2 滴加える。</p> <p>(3) Resolve フィルターをフィルターファンネルに取り付け、80%エタノールで洗浄する。</p> <p>(4) pH 調整後すぐ、溶液をろ過する。沈殿を 80%エタノールで洗浄する。</p> <p>(5) 沈殿を風乾する。</p> <p>(6) 直径 1 インチの電着板に Resolve フィルターを糊付けする。</p> <p>(7) Si 半導体検出器の健全性を確認する。</p> <p>(8) 試料を 80,000 秒測定する。</p> <p>(9) 核種毎の回収率を比較して、適したセリウム担体量を決定する。</p>	

### 3.3 過酸化水素水の添加量の検討の手順

操作	備考
<p>(1) Am 溶離液 (0.01M 塩酸 : 30 mL) に Am-241、Am-243 及び Cm-244 の各トレーサーを 50～100 mBq となるように正確に加える。</p> <p>(2) Ce 担体溶液は、3.2 の結果を受けて決定した量、過酸化水素水は 0、0.1、0.3、0.5、0.7、1.0 (mL)、指示薬は、3.1 の結果を受けて決定した指示薬を 2 滴加える。</p> <p>(3) Resolve フィルターもしくはメンブレンフィルターをフィルターファンネルに取り付け、80%エタノールで洗浄する。</p> <p>(4) pH 調整後すぐ、溶液をろ過する。沈殿を 80%エタノールで洗浄する。</p> <p>(5) 沈殿を風乾する。</p> <p>(6) 直径 1 インチの電着板に Resolve フィルターを糊付けする。</p>	

<p>(7) Si 半導体検出器の健全性を確認する。</p> <p>(8) 試料を 80,000 秒測定する。</p> <p>(9) 核種毎の回収率を比較して、適した過酸化水素の添加量を決定する。</p>	
--	--

### 3.4 沈殿生成後の放置時間の検討の手順

操作	備考
<p>(1) Am 溶離液 (0.01M 塩酸 : 30 mL) に Am-241、Am-243 及び Cm-244 の各トレーサーを 50～100 mBq となるように正確に加える。</p> <p>(2) Ce 担体溶液は、3.2、過酸化水素水は、3.3 の結果を受けて決定した量、指示薬は 3.1 の結果を受けて決定した指示薬を 2 滴加える。</p> <p>(3) 沈殿生成後、0 (pH 調整後すぐ)、15、30、45、60 分間のおりに放置する。</p> <p>(4) Resolve フィルターもしくはメンブレンフィルターをフィルターファンネル等に取り付け、80%エタノールで洗浄する。</p> <p>(5) (3)の溶液をろ過する。沈殿を 80%エタノールで洗浄する。</p> <p>(6) 沈殿を風乾もしくは赤外線ランプで乾燥する。</p> <p>(7) 直径 1 インチのステンレス皿(薄型)又は電着板に Resolve フィルターもしくはメンブレンフィルターを糊付けする。</p> <p>(8) Si 半導体検出器の健全性を確認する。</p> <p>(9) 試料を 80,000 秒測定する。</p> <p>(10) 核種毎の回収率を比較して、沈殿生成後の放置時間を決定する。</p>	

### 参考文献

1) Hiromu Kurosaki, Rebecca J. Mueller,, Susan B. Lambert,, Govind R. Rao,, Alternate method of source preparation for alpha spectrometry: no electrodeposition, no hydrofluoric acid, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 311, pp.323-329, 2017.

## 電着板とろ紙（ステンレス皿に張り付けた場合）の幾何効率の比較

## 1. はじめに

本研究における $\alpha$ スペクトロメトリで測定する試料状態としては、電着板に電着する場合と沈殿をろ紙に捕集する場合がある。いずれにしても定量対象核種とトレーサー核種は同じ幾何学的条件にあるため、放射能の算出に計数効率は不要であり、電着板とろ紙の幾何学的形状の違いがもたらす計数効率への影響の検討は不要である。また放射能が不検出となった場合にも、検出限界放射能の算出に用いる正味計数率から放射能への換算定数の中で計数効率と回収率が必ず積の形で現れ、計数効率が打ち消しあうため、やはり幾何学的形状の違いがもたらす計数効率への影響の検討は不要である。これらの計算式を参考に示した。

計数効率は、トレーサーを添加せず回収率を経験値で設定する場合には必須である。また、回収率を算出する必要がある場合や目標検出限界放射能を検討する場合、あるいは機器管理等のために必要となる。

$\alpha$ スペクトロメトリの効率校正に用いる線源(EM-1462)は電着板と同寸法の金属板上に Am-241 を固定したものである。線源面の直径 22.5 mm が電着面の直径 20 mm より大きいものの、厚さはともに 1 mm とほぼ電着板と同条件になっている。ろ紙に捕集した場合の線源面の直径は約 20 mm、厚さはステンレス皿も含めて約 0.6 mm と電着板とは幾何学的形状が異なるため、EM-1462 により求めた計数効率をろ紙に適用することが妥当か評価する必要がある。

$\alpha$ 線は重粒子でありほとんど後方散乱せず、計数効率は幾何効率で近似できることが知られている<sup>1)</sup>。本検討では EM-1462、電着板、ろ紙の 3 つの形状について幾何効率の数値計算を行い、電着板とろ紙の効率を比較した。

## 2. 計算モデル

検出器は SEIKO EG&G 製 Alpha Ensemble (Si 検出器は BU-17-450-100-S) を用いた。電着板は協和科学製 KNSD ELS 型(直径 24.5 mm、厚さ 1 mm)、ろ紙は Eichrom 製 Resolve Filter (孔径 0.1  $\mu\text{m}$ 、直径 25 mm) を用いた。電着板は直接、ろ紙は日立製作所製 25 mm ステンレス皿(SAR-321)に入れて Alpha Ensemble の試料プレート上に置くことを想定した。各部の寸法を測定し、平均値と標準偏差を求めて数値計算の入力パラメータとした。

計算モデルは図 1 のとおりである。検出器の検出面と試料の線源面はともに円形(それぞれ半径  $R_d$ 、 $R_s$ )であり面は互いに平行とした。検出面と線源面の面間距離(線源面から検出面までの垂直高さ)を  $h$ 、検出面の中心と線源面の中心のずれ(偏心)を  $d$  とした。対称性から偏心は  $x$  軸方向のみに起こるとしても一般性を失わない。線源面の中心を原点とし、線源面の中に極座標  $(r_s, \varphi_s, 0)$  で表される動点をとると、幾何効率  $\varepsilon_g$  は次の積分で表される。

$$\varepsilon_g(R_d, R_s, h, d) = \frac{1}{\pi R_s^2} \int_0^{R_s} r_s dr_s \int_0^{2\pi} d\varphi_s \varepsilon_{gp}(r_s, \varphi_s; R_d, h, d)$$

ここで  $\varepsilon_{gp}$  は動点(点線源)に対する検出器の幾何効率である。

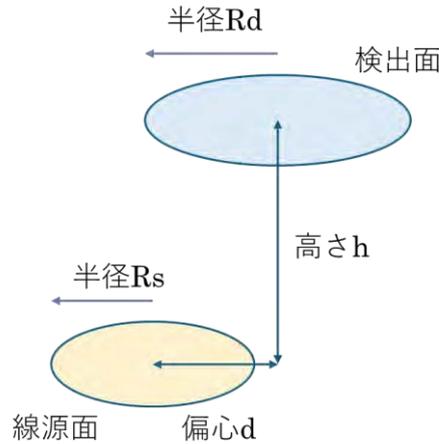


図 1 計算モデル

$\epsilon_{gp}$  の表式は以下のように導いた。検出面と線源面を同一平面上に投影したとき、動点が検出面を表す円内に含まれるかどうかによって  $\epsilon_{gp}$  を表す式は異なる。対称性から  $\epsilon_{gp}$  は動点  $(r_s, \varphi_s, 0)$  と検出面の中心  $(d, 0, h)$  の距離のみの関数であり、動点は  $x$  軸上  $(r, 0, 0)$  にあり、かつ  $r \leq d$  として導出しても一般性を失わない。後に積分する際、動点と検出面の中心の投影距離  $d - r$  を  $\sqrt{(r_s \cos \varphi_s - d)^2 + (r_s \sin \varphi_s)^2}$  で置き換えればよい。

投影した検出面を表す円内に含まれる場合(図 2)

$$d - r \leq R_d$$

である。動点から望んだ検出器の立体角は動点を中心とした極座標で表すことができ、

$$\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\theta_{max}} \sin \theta d\theta = 2 \int_0^{\pi} d\varphi (1 - \cos \theta_{max})$$

である。方位角の範囲は全範囲であるが、極角の最大値  $\theta_{max}$  は方位角に依存しており幾何学的考察から、

$$\cos \theta_{max} = \frac{h}{\sqrt{h^2 + \rho^2}}$$

$$\rho^2 = R_d^2 + (d - r)^2 \cos 2\varphi - 2(d - r) \cos \varphi \sqrt{R_d^2 - (d - r)^2 \sin^2 \varphi}$$

である。動点から望んだ検出器の立体角を全立体角で除することにより  $\epsilon_{gp}$  が求まる。

$$\epsilon_{gp}(r; R_d, h, d) = \frac{\Omega}{4\pi} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} d\varphi \left( 1 - \frac{h}{\sqrt{h^2 + \rho^2}} \right)$$

一般にこの積分は解析的に実行することはできない。動点と検出面の中心の間の水平距離  $d - r = 0$  の場合(動点が検出面中心の真下にある場合)には解析的に実行できて、

$$\epsilon_{gp} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{h}{\sqrt{h^2 + R_d^2}} \right)$$

を与える。この式は検出器の大きさが無視できるほど遠方では  $(R_d \ll h)$ 、

$$\varepsilon_{gp} \sim \frac{1}{4} \frac{R_d^2}{h^2}$$

となり、距離の自乗に反比例する逆自乗則が確認できる。

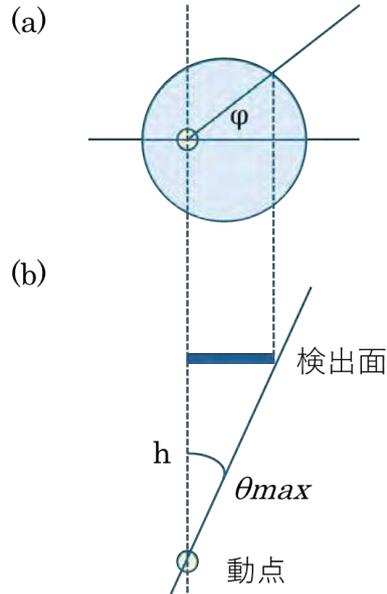


図 2 同一平面に投影したとき動点が検出面の円内に入る場合 (a)投影図。積分の方位角に制限はない。(b)断面図。方位角によって検出器を見込む極角に制限が生じる。

一方で、検出面の円内に動点が含まれない場合(図 3)は、

$$d - r > R_d$$

である。この場合には方位角も制限される。同一平面に投影した動点から検出面の円に接線を引いたとき方位角が最大値であり、

$$\sin \varphi_{max} = \frac{R_d}{d - r}$$

となる。極角の最小値と最大値は方位角に依存している。動点からある方位角に引いた直線が円と交叉する 2 点の座標は、直線と円の方程式を連立することで得られる。

$$y = \tan \varphi (x - r)$$

$$(x - d)^2 + y^2 = R_d^2$$

この方程式を  $x - r$  について整理すると次のようになる。

$$(x - d)^2 + \tan^2 \varphi (x - r)^2 = R_d^2$$

$$(1 + \tan^2 \varphi)(x - r)^2 - 2(d - r)(x - r) + (r - d)^2 - R_d^2 = 0$$

この解は、

$$x_{\pm} - r = (d - r) \cos^2 \varphi \pm \sqrt{R_d^2 \cos^2 \varphi - (d - r)^2 \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi}$$

である。投影した動点からこの 2 点までの距離は、

$$s_{\pm} = \sqrt{(x_{\pm} - r)^2 + y_{\pm}^2} = \sqrt{(x_{\pm} - r)^2 + \tan^2 \varphi (x_{\pm} - r)^2} = \frac{|x_{\pm} - r|}{|\cos \varphi|}$$

である。極角の最小値と最大値は幾何学的考察から、

$$\cos \theta_{min} = \frac{h}{\sqrt{h^2 + s_-^2}} = \frac{h}{\sqrt{h^2 + (x_- - r)^2 / \cos^2 \varphi}}$$

$$\cos \theta_{max} = \frac{h}{\sqrt{h^2 + s_+^2}} = \frac{h}{\sqrt{h^2 + (x_+ - r)^2 / \cos^2 \varphi}}$$

で表される。結局、 $\varepsilon_{gp}$ は次の積分で表される。

$$\varepsilon_{gp}(r; R_d, h, d) = \frac{1}{4\pi} \int_{-\varphi_{max}}^{\varphi_{max}} d\varphi \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} \sin \theta d\theta$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\varphi_{max}} d\varphi \left( \frac{h}{\sqrt{h^2 + (x_- - r)^2 / \cos^2 \varphi}} - \frac{h}{\sqrt{h^2 + (x_+ - r)^2 / \cos^2 \varphi}} \right)$$

やはりこの積分も解析的に実行することはできない。

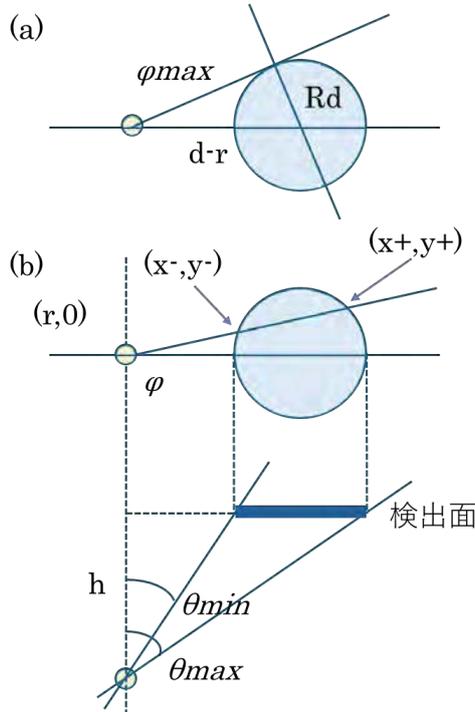


図 3 同一平面に投影したとき動点が検出面の円内に入らない場合 (a)投影図。積分の方位角に制限が生じる。(b)断面図。方位角によって検出器を見込む極角に制限が生じる。

幾何効率 $\varepsilon_g$ は $r_s$ 、 $\varphi_s$ 、 $\varphi$ についての3重積分となるが、解析的に実行できないため、シンプソン法を用いて数値積分した。

寸法測定の不確かさに由来する幾何効率の不確かさはJCGMのGUM<sup>2)</sup>に基づき評価した。入力パラメータによる微分は

$$\frac{\partial \varepsilon_g}{\partial R_d} u(R_d) = \varepsilon_g \left( R_d + \frac{u(R_d)}{2}, R_s, h, d \right) - \varepsilon_g \left( R_d - \frac{u(R_d)}{2}, R_s, h, d \right)$$

等である。パラメータ間に相関はないものとし、幾何効率の不確かさは

$$u^2(\varepsilon_g) = \left\{ \frac{\partial \varepsilon_g}{\partial R_d} u(R_d) \right\}^2 + \left\{ \frac{\partial \varepsilon_g}{\partial R_s} u(R_s) \right\}^2 + \left\{ \frac{\partial \varepsilon_g}{\partial h} u(h) \right\}^2 + \left\{ \frac{\partial \varepsilon_g}{\partial d} u(d) \right\}^2$$

とした。

ここで偏心 $d$ については測定する度に試料プレートの遊びの範囲内で試料の置き方が変わるこ  
とから次のように評価した。試料プレートには試料を置くために 0.3 mm 深さ、直径約 26 mm の  
円形の溝がついている。試料の直径と溝の直径の差の半分が偏心に寄与する。また、電着面やろ  
過面は電着板やろ紙の中心から偏心する可能性があり、電着面の偏心の実測値からこれを評価し  
た。これらの合計が可能な最大の偏心 $d_{max}$ である。

実際の偏心は 0 から最大値までの間でランダムに発生するものと仮定した。軸対象だから偏心  
が $d \sim d + \Delta d$ の間の値をとる確率は、その円環の面積に比例する。したがって確率密度 $\rho(d)$ は、

$$\rho(d)\Delta d = \frac{2\pi d\Delta d}{\pi d_{max}^2} = \frac{2d}{d_{max}^2}\Delta d$$

である。平均値と不確かさは、

$$\int_0^{d_{max}} d\rho(d)dd = \frac{2}{3}d_{max}$$

$$\int_0^{d_{max}} d^2\rho(d)dd = \frac{1}{2}d_{max}^2$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{2}d_{max}^2 - \frac{4}{9}d_{max}^2 = \frac{1}{18}d_{max}^2$$

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} = \frac{1}{3\sqrt{2}}d_{max}$$

である。

### 3. 結果

積分の収束はシンプソン法の区分点数を 2~1024 の範囲で変化させて確認した。EM-1462 の  
ジオメトリーにおいて、線源面の半径方向及び方位角方向の区分点数を 100 以上とすれば有効数  
字 4 桁で収束していることを確認した(図 4,5)。検出面の方位角方向の区分点数も 100 以上で収束  
していた(図 6)。したがって以下の計算では計算に要する時間を考慮し、線源面の半径方向及び方  
位角方向の区分点数を 100、検出面の方位角方向の区分点数を 1000 として計算した。

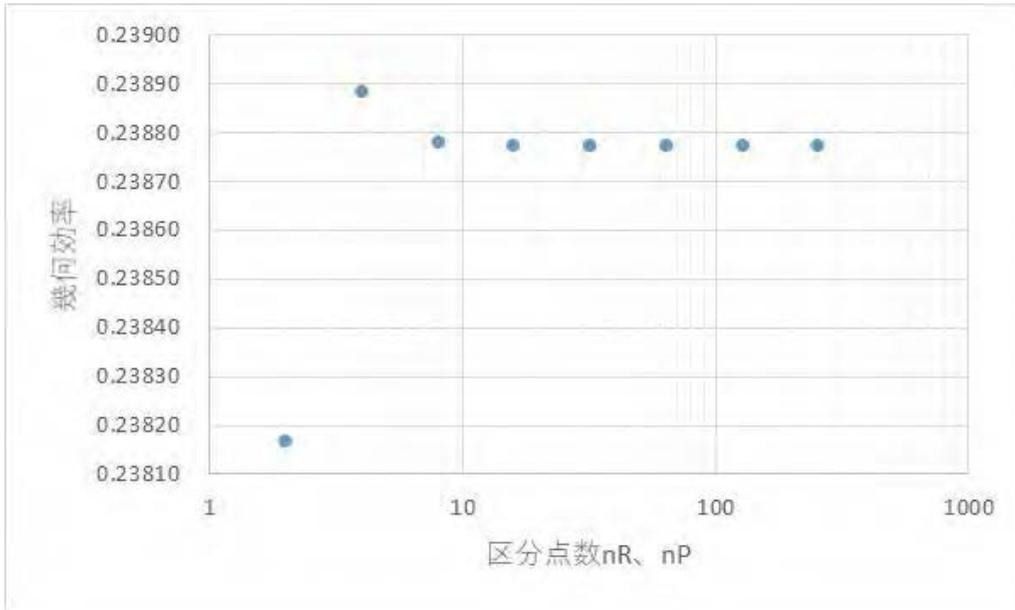


図 4 線源面の区分点数による収束確認(偏心がない場合)。線源面の半径方向区分点数 $n_R$ 、方位角方向区分点数 $n_P$ を 100 以上とすることで、有効数字 4 桁で収束した。 $R_s = 11.25 \text{ mm}, R_d = 11.96 \text{ mm}, h = 5.24 \text{ mm}, d = 0 \text{ mm}, n_p = 1000$ 。

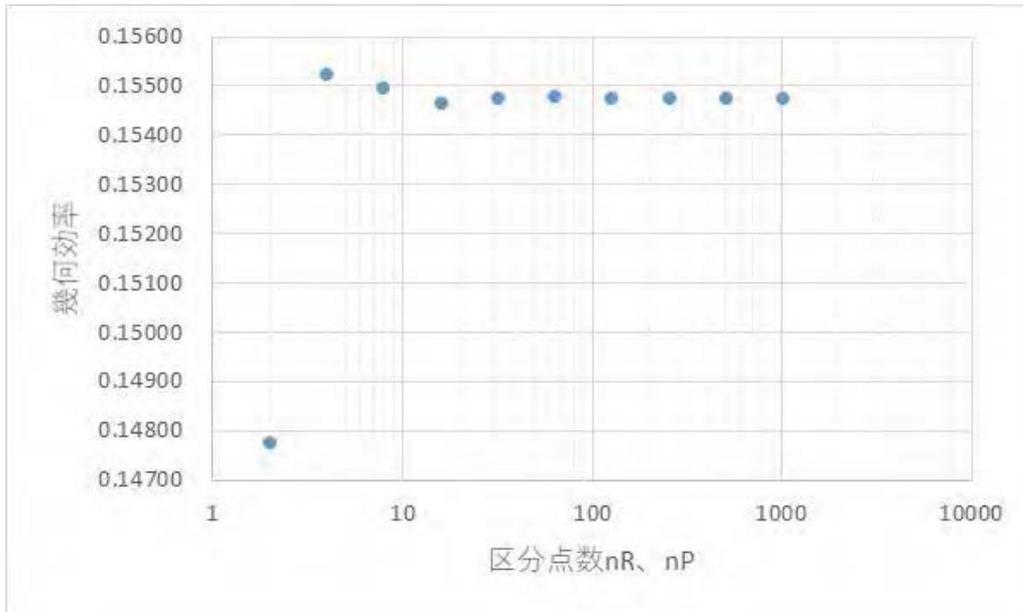


図 5 線源面の区分点数による収束確認(偏心がある場合)。線源面の半径方向区分点数 $n_R$ 、方位角方向区分点数 $n_P$ を 100 以上とすることで有効数字 4 桁で収束した。 $R_s = 11.25 \text{ mm}, R_d = 11.87 \text{ mm}, h = 5.24 \text{ mm}, d = 10 \text{ mm}, n_p = 1000$ 。

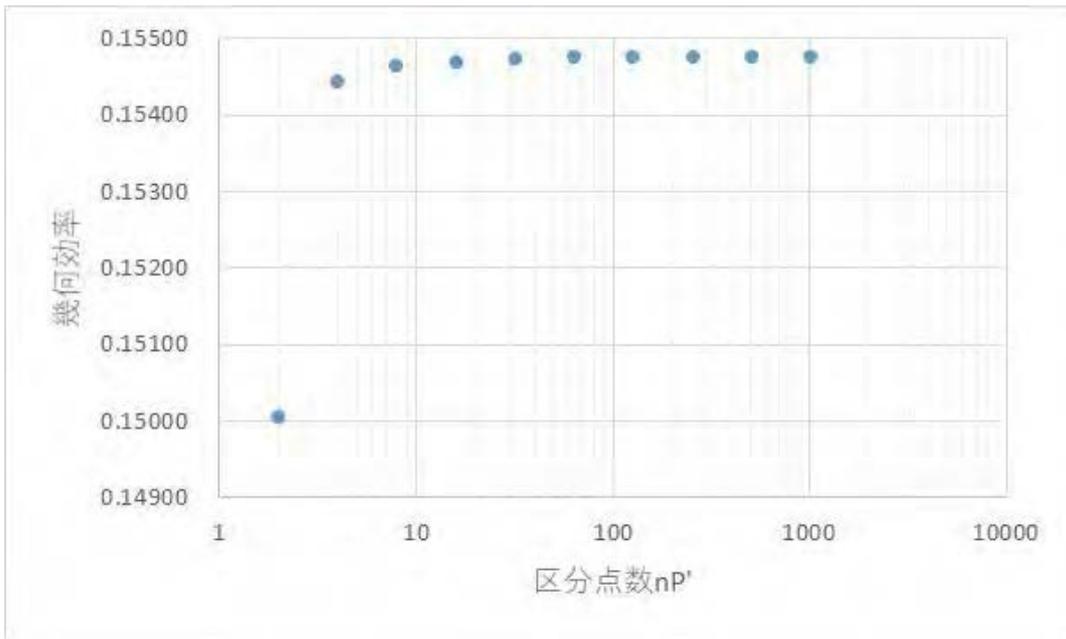


図 6 検出面の区分点数による収束確認。検出面の半径方向区分点数 $n_P'$ を 100 以上とすることで有効数字 4 桁で収束した。 $R_s = 11.25 \text{ mm}$ ,  $R_d = 11.96 \text{ mm}$ ,  $h = 5.24 \text{ mm}$ ,  $d = 10 \text{ mm}$ ,  $n_R = 100$ ,  $n_P = 100$ 。

計算の正確さを 2 つの方法で確認した。線源面の直径を検出面の直径より非常に小さくすることで線源は点線源とみなすことができる。点線源が検出面軸上にある場合(偏心がない場合)には、点線源からの幾何効率は厳密解を得ることができ、以下の式になる。

$$\varepsilon_{gp} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{h}{\sqrt{h^2 + R_d^2}} \right)$$

この厳密解と計算結果を比較した(図 7)。検出面の直径は実測値である 23.74 mm、線源面の直径を 0.2 mm とし、線源面からの検出面の高さを 0.125~256 mm までの範囲で変化させたとき、有効数字 4 桁以上で一致した。

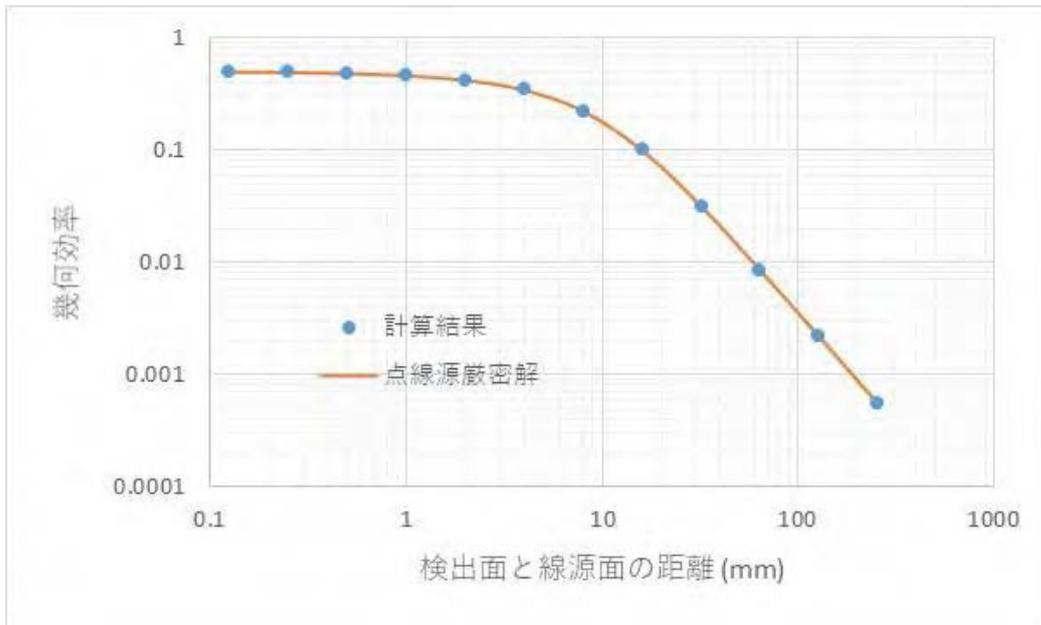


図 7 点線源効率の高さ依存性計算結果。有効数字 4 桁で一致した。 $R_s = 0.1 \text{ mm}, R_d = 11.96 \text{ mm}, d = 0 \text{ mm}, n_R = 100, n_p = 100, n_{p'} = 1000$ 。

また、点線源が軸上になく偏心している場合の確認は次のように行った。点線源が十分に離れている場合には検出器の形状に関わりなく幾何効率を計算することができる(図 8)。点線源と検出面の中心を結ぶ線分の方向に検出面の面積を射影し、点線源と検出面の距離を半径とする球面の表面積で除することで以下の式になる。

$$\varepsilon_{gp} \sim \frac{\pi R_d^2}{4\pi(h^2 + d^2)} \times \frac{h}{\sqrt{h^2 + d^2}} = \frac{R_d^2 h}{4(h^2 + d^2)^{3/2}}$$

線源面からの検出面の高さを 1,000 mm に固定し、偏心を 0~1,024 mm の範囲で変化させたとき、有効数字 4 桁で一致した(図 9)。

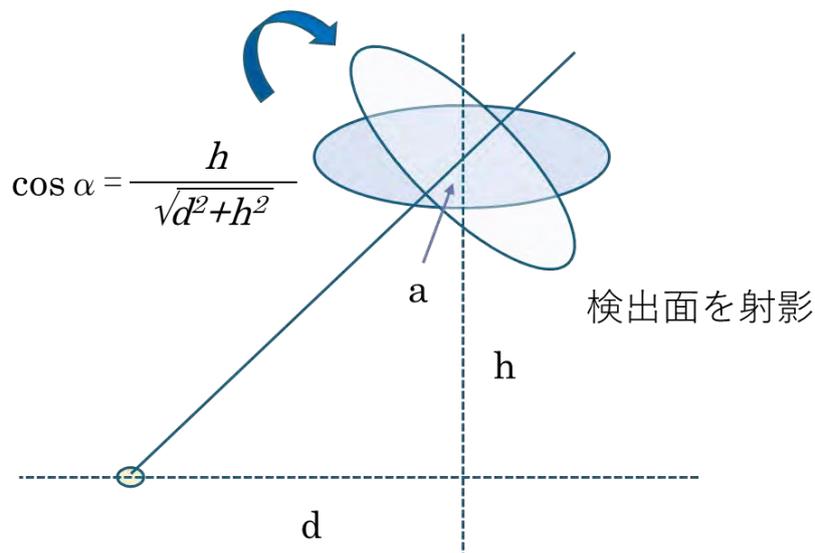


図 8 検出面の大きさが無視できるほど遠方にある場合。線源と検出面の中心を結ぶ方向に面積を射影し、球の表面積で割ることで幾何効率が得られる。

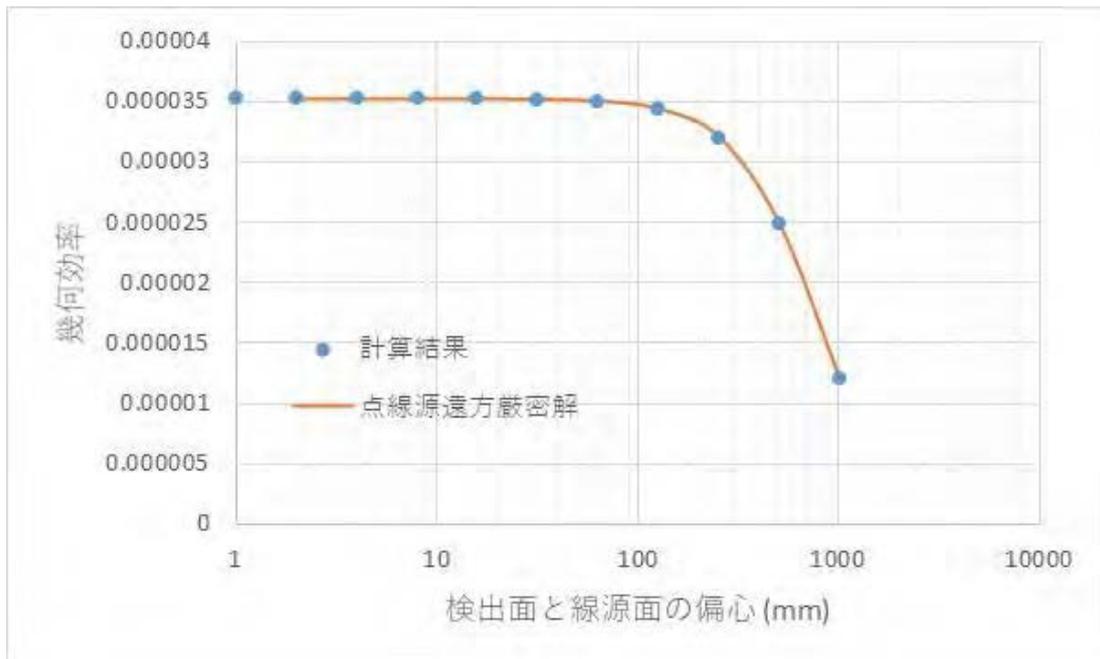


図 9 点線源効率の偏心依存性計算結果。有効数字 4 桁で一致した。 $R_s = 0.05$  mm,  $R_d = 11.87$  mm,  $h = 1000$  mm,  $n_R = 100$ ,  $n_P = 100$ ,  $n_{P'} = 1000$ 。

線源に対する計算結果を表 1 に示す。計数効率の不確かさの大部分は線源面と検出面との距離  $h$  の不確かさに由来している。線源面と検出面の距離は、Ensemble のチェンバーが小さいため計測器を直接導入することができず、部分的な計測を組み合わせで行った。そのため評価されていない不確かさがある可能性がある。

表 1 各線源の幾何効率計算結果

線源	幾何効率	幾何効率不確かさ
EM-1462	0.231	0.005
電着板	0.246	0.005
ろ紙	0.235	0.005
EM-1462 実測平均値	0.261	0.007

電着板の幾何効率  $0.246 \pm 0.005$  は EM-1462 の幾何効率  $0.231 \pm 0.005$  より大きかった。EM-1462 と電着板の差の大部分は線源面の直径の違いに由来する。線源から見た検出器の幾何効率は、線源面の各点から見た幾何効率の面積平均である。線源面の各点から見た幾何効率は検出面の中心から離れるほど小さくなる。EM-1462 は電着板よりも線源面直径が大きいため、線源面外周部に電着板よりも幾何効率が小さい部分がある。外周部ほど面素片が大きくなるため平均に対して大きく寄与し、EM-1462 の幾何効率は電着板よりも小さくなると思われる。

ろ紙の幾何効率  $0.235 \pm 0.005$  は EM-1462 の幾何効率  $0.231 \pm 0.005$  とほぼ同じだった。ろ紙とステンレス皿の合計厚さは EM-1462 の厚さより薄いため、線源面が検出面から離れ幾何効率が小さくなることが予想されたが、ろ紙の線源面の直径が EM-1462 の線源面の直径より小さいために幾何効率が上昇し、この影響を打ち消していると考えられる。

EM-1462 を用いて実測した Ensemble K-01~08 の計数効率を表 2 に示す。8 台の計数効率は  $0.256 \sim 0.269$  の間で変化していた。計数は約 10000 カウントのため計数不確かさが 1% ある。また線源の証書から表面放出率には 2.5% の不確かさがある。したがってこの計数効率には

$$\sqrt{1^2 + 2.5^2} = 2.7$$

の不確かさがある。計数効率の平均値 0.261 に適用すると  $0.261 \pm 0.007$  である。EM-1462 の計算値は  $0.231 \pm 0.005$  であるから、判明している不確かさを加味しても実測値より小さい。考えられる原因は 2 点ある。1 点は線源面からの検出面の高さに判明していない不確かさがある場合である。実際に試料プレートと検出器の間に電着板を挟んでみると 4 枚は入るが 5 枚目で詰まることから、高さは 4~6 mm であることは疑いがない。高さを 4~6 mm のパラメータとして計算したところ、高さが 4.4 mm であれば EM-1462 に対して 0.262 が得られた。2 点目は EM-1462 の線源面の直径が呼び値(Nominal Value)であり、実際の線源面の直径とは異なる場合である。直径が小さいほど効率は高くなるため、実際の直径は小さい可能性がある。

表 2 Alpha Ensemble の計数効率の実測値

検出器	計数効率
K-01	0.256
K-02	0.261
K-03	0.258
K-04	0.269
K-05	0.258
K-06	0.264
K-07	0.262
K-08	0.263

検出面の高さに大きな不確かさがあると仮定して、高さをパラメータとして 4~6 mm で変化させ、EM-1462 と電着板、ろ紙の効率の比を計算した(図 10)。EM-1462 の線源面と検出面の高さが 4.0 mm と仮定すると寸法の実測値から、電着板は 3.9 mm、ろ紙は 4.4 mm である。このように EM-1462 を基準とし電着板は-0.1 mm、ろ紙は+0.4 mm したときの幾何効率の比をとった(図 11)。EM-1462 と電着板、EM-1462 とろ紙、電着板とろ紙、いずれの効率の比も検出面の高さにほとんど依存しなかった。検出面の高さの不確かさによらず電着板の効率は EM-1462 の効率の 1.07 倍高いことが分かった。同様にろ紙の効率は EM-1462 の 1.02 倍高かった。電着板はろ紙の 1.05 倍高かった。

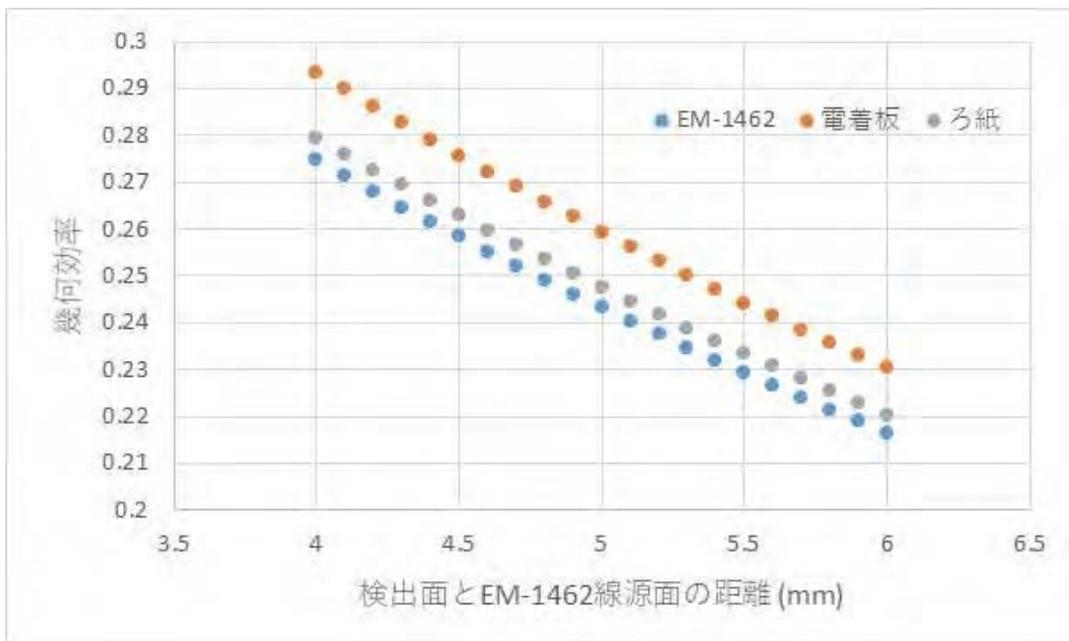


図 10 線源面からの検出面の高さをパラメータとした各線源の幾何効率。EM-1462 の高さに対して電着板は-0.1 mm、ろ紙は+0.4 mm となる。すなわち、横軸上 4.0 mm の電着板の点は 3.9 mm、ろ紙の点は 4.4 mm の幾何効率をプロットしている。

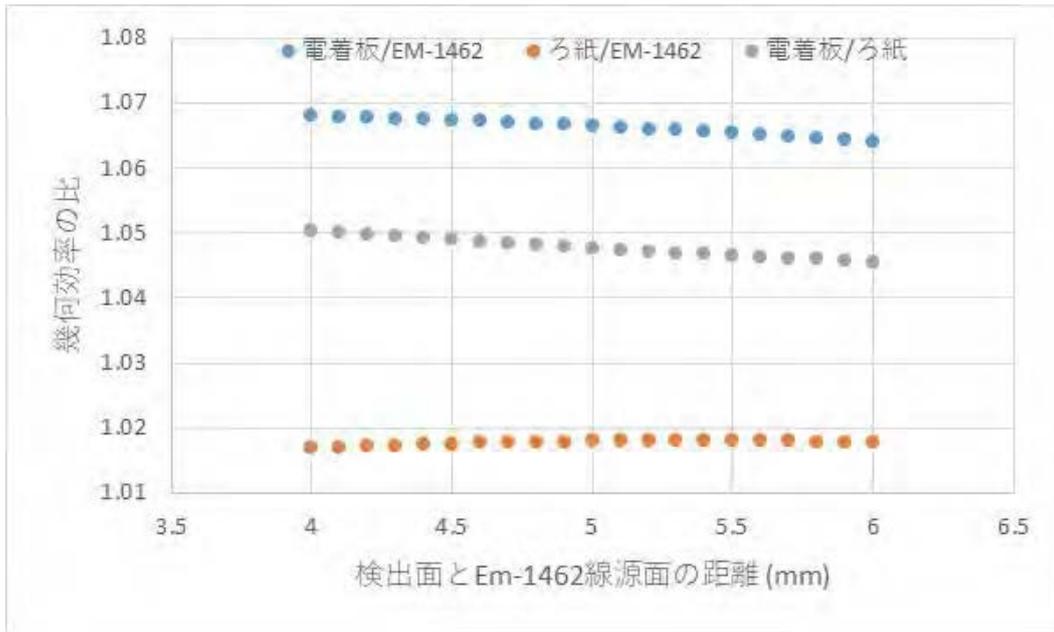


図 11 線源面からの検出面の高さをパラメータとした各線源の幾何効率比。EM-1462 の高さに対して電着板は-0.1 mm、ろ紙は+0.4 mm となる。すなわち、横軸上 4.0 mm の電着板の点は 3.9 mm、ろ紙の点は 4.4 mm の幾何効率比をプロットしている。

電着板やろ紙の効率は EM-1462 より若干高いので、EM-1462 の効率を用いて回収率を評価すると回収率が実際よりも高く評価される。品質管理等で基準値を設けていない限り、この差は問題にならない。

#### 4. まとめ

電着板、ろ紙、EM-1462 の幾何効率を数値計算した。ろ紙は EM-1462 より 1.02 倍高かったが、寸法計測の不確かさを考慮すると一致したと考えられる。電着板は EM-1462 よりも 1.07 倍高かった。検出器 K-01~08 の EM-1462 実測値よりも計算値は小さく、検出面と線源面の距離の測定不確かさが示唆されたが、距離をパラメータとして計算しても結論に変わりはなかった。

これらの結果によらず、トレーサーを添加する場合にはトレーサー計数が計数効率と回収率を自動的に補正してくれるため、電着板とろ紙、EM-1462 の幾何効率の違いを気にする必要はない。

## 5. 参考

加えた Pu-242 の放射能を  $K$ 、対象 Pu 核種の放射能を  $A$  とする。対象 Pu 核種の  $\alpha$  線エネルギー領域について、試料計数時間  $t_s$  でグロス計数が  $S_1$ 、BG 計数時間  $t_b$  で BG 計数が  $B_1$  であったとすると、正味計数率は、

$$S_1/t_s - B_1/t_b$$

である。回収率を  $r$ 、計数効率を  $\varepsilon$ 、当該  $\alpha$  線の放出比を  $\gamma$  とすると、放射能  $A$  は、

$$A = \frac{S_1/t_s - B_1/t_b}{r\varepsilon\gamma}$$

である。

ところで、Pu-242 の  $\alpha$  線エネルギー領域について、試料計数時間  $t_s$  でグロス計数が  $S_2$ 、BG 計数時間  $t_b$  で BG 計数が  $B_2$  であったとすると、Pu-242 の正味計数率は、

$$S_2/t_s - B_2/t_b$$

である。 $\alpha$  線の計数効率はエネルギーに依存しないから、電着板上の Pu-242 放射能は、

$$\frac{S_2/t_s - B_2/t_b}{\varepsilon}$$

である。ただし、Pu-242 の放出する 4.858 MeV(23.5%)と 4.902 MeV(76.5%)はエネルギーが近く分離できないため、二つのピークを含む広さに ROI を設定し放出比を 1 としている。加えた放射能と電着板上の放射能の比が Pu の回収率は、

$$r = \frac{S_2/t_s - B_2/t_b}{\varepsilon K}$$

である。代入すると、

$$A = \frac{S_1/t_s - B_1/t_b}{r\varepsilon\gamma} = \frac{S_1/t_s - B_1/t_b}{\varepsilon\gamma} \frac{\varepsilon K}{S_2/t_s - B_2/t_b} = \frac{1}{\gamma} \frac{S_1/t_s - B_1/t_b}{S_2/t_s - B_2/t_b} K$$

が得られる。したがって、対象 Pu 核種の放射能は計数効率と回収率がなくとも、対象 Pu 核種領域と Pu-242 領域の正味計数率比で決定できる。

検出限界濃度を Cooper 法で決定する場合には、対象 Pu 核種のエネルギー領域の正味計数率がその誤差の  $k$  倍を超えていれば検出となる。正味計数率を、

$$n_1 = \frac{S_1}{t_s} - \frac{B_1}{t_b}$$

とすると、その誤差は計数による微分が

$$\frac{\partial n_1}{\partial S_1} = \frac{1}{t_s}$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial B_1} = -\frac{1}{t_b}$$

であるから、

$$\sigma_{n_1} = \sqrt{\left(\frac{1}{t_s}\right)^2 S_1 + \left(\frac{1}{t_b}\right)^2 B_1} = \sqrt{\frac{1}{t_s} \left(n_1 + \frac{B_1}{t_b}\right) + \left(\frac{1}{t_b}\right)^2 B_1}$$

となる。Cooper の条件は、

$$n_1 = k\sigma_{n_1} = k \sqrt{\frac{1}{t_s} \left(n_1 + \frac{B_1}{t_b}\right) + \left(\frac{1}{t_b}\right)^2 B_1}$$

となり、両辺を自乗して $n_1$ について整理すると、

$$n_1^2 - \frac{k^2}{t_s} n_1 - k^2 \left(\frac{1}{t_s t_b} + \frac{1}{t_b^2}\right) B_1 = 0$$

である。解の公式から、

$$n_1 = \frac{\frac{k^2}{t_s} \pm \sqrt{\frac{k^4}{t_s^2} + 4k^2 \left(\frac{1}{t_s t_b} + \frac{1}{t_b^2}\right) B_1}}{2} = \frac{k^2 \pm k \sqrt{k^2 + 4 \left(\frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2}\right) B_1}}{2t_s}$$

となるが複号で負をとると $n_1 < 0$ になってしまうので複号は正をとる。よって検出限界計数率は、

$$n_{1,DL} = \frac{k^2 + k \sqrt{k^2 + 4 \left(\frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2}\right) B_1}}{2t_s}$$

であり、回収率、計数効率で除することで検出限界放射能を得る。

$$A_{DL} = \frac{n_{1,DL}}{r\varepsilon} = \frac{k^2 + k \sqrt{k^2 + 4 \left(\frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2}\right) B_1}}{2\gamma r\varepsilon t_s}$$

分母に計数効率が現れるが回収率との積になっており、

$$r\varepsilon = \frac{S_2/t_s - B_2/t_b}{\varepsilon K} \times \varepsilon = \frac{S_2/t_s - B_2/t_b}{K}$$

となり計数効率が消去されることから、

$$A_{DL} = \frac{k^2 + k \sqrt{k^2 + 4 \left(\frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2}\right) B_1}}{2\gamma(S_2/t_s - B_2/t_b)t_s} K$$

となり、計数効率がなくとも検出限界放射能を決定できる。ISO 11929<sup>3)</sup> のような他の方式の検出限界放射能でも計数効率が回収率との積になって現れる点は同様であるから、やはり計数効率は不要である。

## 6. 参考文献

- 1) 日本分析センター, 環境放射能分析研修事業「プルトニウム・アメリシウム逐次分析法解説」
- 2) Joint Committee for Guides in Metrology, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, JCGM 100:2008, 2008.
- 3) ISO 11929-1:2019, Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the coverage interval) for measurements of ionizing radiation—Fundamentals and application, Part1:Elementary applications, 2019.

## 検出限界放射能について

## 1. 背景

放射能分析において検出限界放射能はその試験所の技量、設備、環境又は顧客との契約条件等によって決まる検出可能な最低の放射能（濃度）を表すものである。検出限界放射能に相当する様々な概念が多数の著者によって提案されてきた。Currie はこれらの概念を総括し、同じ検出限界を示す概念が定義によって 3 桁も異なることを指摘した<sup>1)</sup>。また、検出かどうかを判定するしきい値（判定しきい値）、十分な信頼度で検出できると期待される値（検出限界値）、定量値が信頼できると期待される値（定量限界値）の 3 つを提案した。

その後、ISO は電離放射線計測における特性限界値（Characteristic Limit）を定めるものとして ISO 11929 を定めた<sup>2)</sup>。ISO 11929 では Currie の 3 つの値のうち判定しきい値（以下「DT<sub>(ISO)</sub>」という。）、検出限界値（以下「DL<sub>(ISO)</sub>」という。）を定めている。ISO 11929 は JCGM が定め ISO/IEC 規格として取り入れられた不確かさ評価ガイド GUM<sup>3)</sup>及びベイズ統計に基づいており、ベイズ統計に特徴的な包含区間(Coverage Interval)も定めている。IAEA も GUM と ISO 11929 の実務者向け応用ガイドとして文書を発行している<sup>4)</sup>。近年では IAEA が主催する技能試験(IAEA Proficiency Test)でも DT<sub>(ISO)</sub> や DL<sub>(ISO)</sub>、不確かさの報告を求められるようになってきている。

ANSI は DT<sub>(ISO)</sub>、DL<sub>(ISO)</sub>に対応するものとして、Decision Level (DL) と Minimum Detectable Activity (MDA) という用語を用いているが定義は同じである<sup>5)</sup>。IAEA の用語集でもこれらに対応する用語として Minimum Significant Activity (MSA) と Minimum Detectable Activity (MDA) がある<sup>6)</sup>。本文では、国際規格である ISO の用語に統一する。

一方で、国内の放射線計測の現場では Cooper の提唱した 3 $\sigma$ 法<sup>1)</sup>による検出限界値が広く用いられている<sup>7)</sup>。この手法は放射能がその標準偏差の 3 倍を超える最低の放射能を検出限界放射能とするものである。また、放射能測定法シリーズ 12「プルトニウム分析法」昭和 54 年版では、3 $\sigma$ 法とは別の検出限界値を定めており<sup>8)</sup>、環境監視課が $\alpha$ 線核種分析に用いている Seiko EG&G 製 Alpha Port ソフトウェアはこの式に基づいている。環境監視課を始め、JAEA の一部では、こちらの検出限界放射能を用いている（3 $\sigma$ 法と同様に標準偏差を 3 倍した値としており、区別するため「3 倍法」という）。これらの検出限界放射能は検出かどうかを判定するしきい値であるから、DT<sub>(ISO)</sub> に対応する量である。

本文では、これら様々な検出限界放射能をまとめ比較することを目的とした。Pu-238 の放射能濃度の決定を例として議論する。

なお、近年では ICP-MS を用いて長寿命放射性核種の放射能を定量できるようになってきている。ICP-MS による検出限界値は JIS K 0133「高周波プラズマ質量分析通則」に定められており、装置検出下限、方法検出下限、定量下限がある<sup>9)</sup>。装置検出下限は検量線用ブランクの信号の標準偏差の 3 倍、方法検出下限は操作ブランクの信号の標準偏差の 3 倍、定量下限は操作ブランク

<sup>1)</sup> 3 $\sigma$ 法は Cooper 以前から研究所等で採用されているようであり、必ずしも Cooper によるものではない。

を差し引いた正味信号の標準偏差の 14.1 倍である。本文では放射線計測による検出限界のみに止め、JIS 規格との比較は行わない。

## 2. 定式化

以下の式の導出を参考に示した。Pu-238 の放射能、放射能濃度及びそれらの標準偏差を求める式は以下のとおりである。

$$A = \frac{S_1/t_s - B_1/t_b}{S_2/t_s - B_2/t_b} K$$

$$C = \frac{S_1/t_s - B_1/t_b}{S_2/t_s - B_2/t_b} \frac{K}{W}$$

$$\sigma_A = A \sqrt{\frac{S_1 t_b^2 + B_1 t_s^2}{(S_1 t_b - B_1 t_s)^2} + \frac{S_2 t_b^2 + B_2 t_s^2}{(S_2 t_b - B_2 t_s)^2} + \left(\frac{\sigma_K}{K}\right)^2}$$

$$\sigma_C = C \sqrt{\frac{S_1 t_b^2 + B_1 t_s^2}{(S_1 t_b - B_1 t_s)^2} + \frac{S_2 t_b^2 + B_2 t_s^2}{(S_2 t_b - B_2 t_s)^2} + \left(\frac{\sigma_K}{K}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_W}{W}\right)^2}$$

環境監視課では放射能濃度の標準偏差に供試量の項を加えておらず、 $\sigma_C$ の表式の根号中最後の項は 0 としている。本報告では、検出限界放射能に議論を限定して記載する。放射能濃度の議論をする場合は、放射能を供試量で除し、不確かさに供試量の不確かさを加えればよい。回収率や計数効率といった換算定数は何度も現れるが議論にほとんど関わらないため、放射能と正味計数率の関係を ISO や IAEA に倣って、

$$A = \frac{S_1/t_s - B_1/t_b}{S_2/t_s - B_2/t_b} K \equiv w n_1$$

$$w \equiv \frac{1}{r\varepsilon} = \frac{K}{S_2/t_s - B_2/t_b}$$

$$n_1 = S_1/t_s - B_1/t_b$$

と略記する。また、 $\sigma_x$ や $u(x)$ は量 $x$ の標準偏差や不確かさを表すものとする。

$$u_{rel}(x) = \frac{u(x)}{x}$$

は相対不確かさ (relative uncertainty) である。

3 倍法の検出限界放射能 $A_{DL,3}$ は、

$$A_{DL,3} = 3A \sqrt{\frac{S_1 t_b^2 + B_1 t_s^2}{(S_1 t_b - B_1 t_s)^2} + \frac{S_2 t_b^2 + B_2 t_s^2}{(S_2 t_b - B_2 t_s)^2} + \left(\frac{\sigma_K}{K}\right)^2}$$

となる。導出に示したとおり、 $\sigma_A$ は $A$ に対する誤差の伝播則から導かれる。 $\sigma_A$ の根号中第 1 項は試料に含まれる Pu-238 の計数不確かさに由来するものである。第 2 項と第 3 項は、 $A$ の表式に $S_2$ 、 $B_2$ 及び $K$ が含まれるため生じているが、これらは元々 Pu-238 の回収率を添加した Pu-242 の放射

能と正味計数率で表し代入したことから生じたものである。つまり、第 2 項と第 3 項は Pu 回収率の不確かさに由来するものである。この検出限界放射能は次のように表せる。

$$A_{DL,3} = 3A \sqrt{\frac{S_1 t_b^2 + B_1 t_s^2}{(S_1 t_b - B_1 t_s)^2} + u_{rel}^2(w)}$$

$$u_{rel}^2(w) = \frac{S_2 t_b^2 + B_2 t_s^2}{(S_2 t_b - B_2 t_s)^2} + \left(\frac{\sigma_K}{K}\right)^2$$

放射能測定法シリーズ 12「プルトニウム分析法」昭和 54 年版の検出限界放射能を求める式<sup>8)</sup> (Alpha Port の検出限界という) は、以下のとおりである<sup>2)</sup>。

$$A_{DL,AP} = \frac{0.037 \times 2.25}{\frac{Y}{100} \times f} \left( \frac{3}{T} + 2 \sqrt{\frac{N_a}{T}} \right)$$

3σ 法による検出限界放射能は以下のとおりである。

$$A_{DL,C} = w \frac{9 + 3 \sqrt{9 + 4 \left( \frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2} \right) B_1}}{2t_s}$$

Alpha Port と 3σ 法による検出限界放射能は BG 計数 $B_1 = 0$ のとき一致することを示すことができる。

DT<sub>(ISO)</sub> (\*をつけて示す)と DL<sub>(ISO)</sub> (#をつけて示す)は、

$$A_{ISO}^* = \frac{1.645w}{t_s} \sqrt{\left( \frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2} \right) B_1}$$

$$A_{ISO}^\# = \frac{w}{t_s} \frac{2.706 + 3.29 \sqrt{\left( \frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2} \right) B_1}}{1 - 2.706 u_{rel}^2(w)}$$

である。ただし、偽陽性の確率と偽陰性の確率はともに 5% (包含係数 $k = 1.645$ ) とした。DL<sub>(ISO)</sub> は放射能の定量結果が換算定数の不確かさに依存してばらつくことを考慮して決定されることから、分母に換算定数の不確かさを含む。

3 倍法では検出限界の中に試料計数 $S_1$ を含むため試料に含まれる放射能が高いほど検出限界が高くなり、逆に試料に含まれる放射能が低いほど検出限界が低くなる。特にグロス計数 $S_1 = 0$ かつ BG 計数 $B_1 = 0$ となった場合、 $A = 0$ となるため $A_{DL,3} = 0$ となり、計算上どんな低い放射能でも検出できることになってしまう。また、検出限界の中に換算定数の不確かさ $u_{rel}(w)$ を含む。Alpha Port と 3σ の検出限界は試料計数 $S_1$ を含まないため、試料の放射能レベルに依存せず、グロス計数 $S_1 = 0$ かつ BG 計数 $B_1 = 0$ となった場合でも 0 とはならない。DT<sub>(ISO)</sub> は $B_1 = 0$ のとき $A_{ISO}^* = 0$ となるように見えるが、ベイズ統計の議論によって $B_1 = 0$ のときは $B_1 = 1$ として評価することになるので<sup>2)</sup>、やはり $B_1 = 0$ のとき $A_{ISO}^* = 0$ とはならない。また、換算定数の不確かさ $u_{rel}(w)$ を含む

<sup>2)</sup> 変数の表記が他と異なるが Alpha Port マニュアルのまま示した。

ず、得られた計数が統計的に BG と区別し得るかだけが基準となっている。

### 3. Alpha Port の検出限界の解釈

導出に示したとおり、Alpha Port の検出限界は次の条件で導かれている可能性が高い。

- 1). 試料と BG の合計測定時間を  $T$  とすること
- 2). 試料と BG の測定時間の配分は任意の割合ではなく、正味計数率の標準偏差を最小とするよう定めること

Alpha Port は  $T$  を試料測定時間と解釈しており、1) の条件を満たさない。出典とされている放射能測定法シリーズ 12 「プルトニウム分析法」昭和 54 年版<sup>8)</sup>でも根拠は示されておらず、試料測定時間か合計測定時間か判断できない。また、環境監視課では試料を 80,000 秒、BG を 240,000 秒とする手順を定めており、2) の条件を満たさない。

ただし、Alpha Port と  $3\sigma$  法の検出限界は BG 計数  $B_1 = 0$  のとき一致するから、この時に限り Alpha Port の出力を  $3\sigma$  法の検出限界を計算するための手段として用いることはできる。

### 4. 3 倍法と $3\sigma$ 法の比較

3 倍法の検出限界放射能  $A_{DL,3}$  と  $3\sigma$  法の検出限界放射能  $A_{DL,C}$  を、環境監視課における環境試料分析結果に対して比較した。供試量中放射能  $A$  に対して  $A_{DL,3}$  と  $A_{DL,C}$  をプロットした図を図 1 に示す。データは検出、不検出に関わらず利用したが、正味計数が負となるデータは除いた。

図 1 に示すとおり、供試量中放射能によって  $A_{DL,3}$  は大きく変化し、 $A_{DL,C}$  はほぼ一定であった。 $A_{DL,C}$  がばらつくのは検出器毎に BG 計数  $B_1$  が異なることや換算定数がトレーサー計数のばらつきの影響を受けるためである。環境監視課の手順、機器と  $t_s = 80,000$  秒、 $t_b = 240,000$  秒の条件で  $3\sigma$  法の検出限界の平均値は 0.60 mBq であった。 $A = 0.67$  mBq 以下（主として魚類と大気浮遊塵）では  $A_{DL,3} < A_{DL,C}$  であり、 $A = 0.67$  mBq 以上（褐藻類、貝類、表土、畑土、海底土）では  $A_{DL,3} > A_{DL,C}$  であった。

3 倍法と  $3\sigma$  法で検出、不検出の判断が異なるデータはなく、どちらでも検出かどちらでも不検出であった。したがって、検出限界放射能は異なるものの、検出かどうかの判断では二つの手法は概ね同等であったと考えられる。

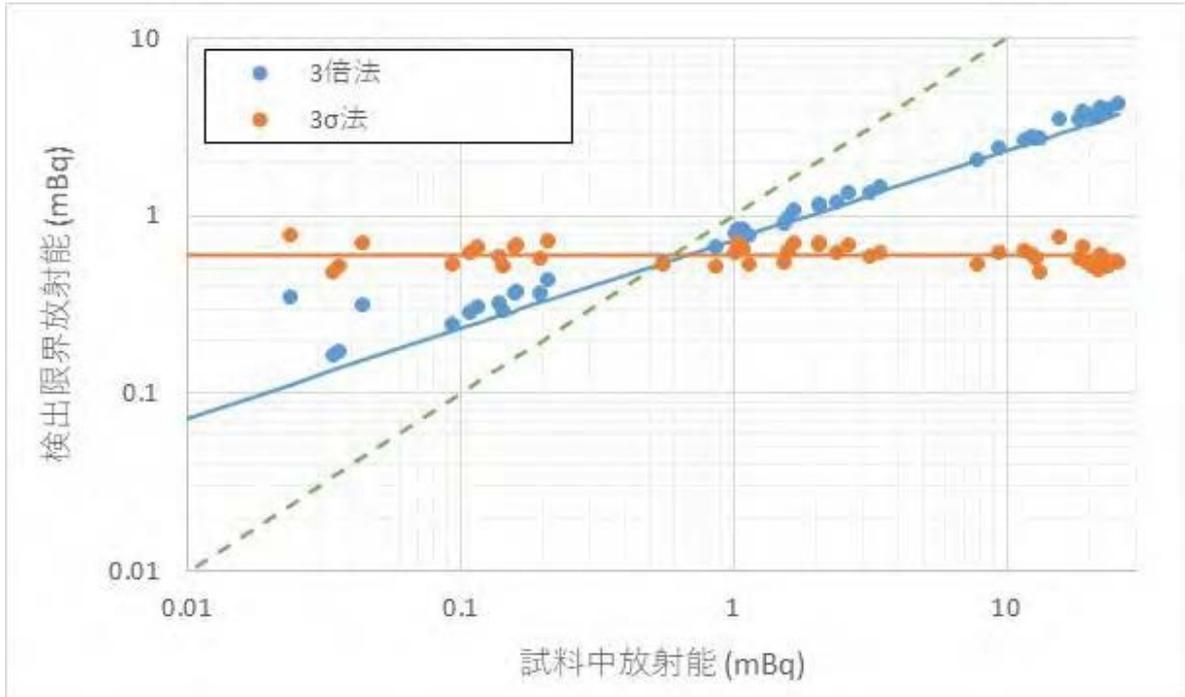


図1 実試料に対して計算した3倍法と3σ法の検出限界放射能の比較  
 緑点線は試料中放射能を表す傾き1の直線。緑点線がそれぞれの検出限界の線より上にあるとき  
 検出と判断される。青線とオレンジ線の交点は0.67 mBqである。

3倍法と3σ法はともに $A > 3\sigma_A$ であれば検出と判断するというものである。異なるのは検出限界放射能の指定方法である。放射線計数の標準偏差は計数の平方根に比例するからBG計数より試料計数がある程度大きければ、

$$\sigma_A \propto \sqrt{A}$$

といえる。したがって、放射能 $A$ が $A$ の一次で増大するのに対し（図1中緑点線）、標準偏差 $\sigma_A$ は $A$ の平方根で増大する（図1中青線）。放射能 $A$ が小さいうちは $A$ の一次より平方根の方が大きいので $A < 3\sigma_A$ となる。ある放射能で $A = 3\sigma_A$ となり（図中の緑線と青線の交点）、それ以上大きくなると常に $A > 3\sigma_A$ となる。3倍法は常に $3\sigma_A$ を検出限界放射能とするものであり、放射能の平方根で検出限界が大きくなる。3σ法は $A = 3\sigma_A$ となるような放射能 $A$ を検出限界放射能とするものであり、これは一つに定まるため放射能 $A$ によらない（図1中オレンジ線）。3倍法と3σ法で判断が検出かどうかの判断が異なることはほとんどないが、3倍法では3σ法にない換算定数の不確かさが含まれているため、極稀に判断が異なることがある（図1中の3本線で囲まれる三角形内に落ちる試料を分析した場合。換算定数の不確かさがなければ3本線は1点で交差し、三角形はなくなるので判断が異なることはない）。

## 5. 国際標準の DT (ISO) と DL (ISO)

国際標準としての DT (ISO) と DL (ISO) は ISO 11929 に定義されている。DT (ISO) は検出か不検出かの判断を行うためのしきい値であり、DT (ISO) より大きい放射能は検出である。DL (ISO) は検出か不検出かの判断を行うための値ではなく、他部署や顧客に対して検出を約束できるレベルを示すものである。

DT (ISO) は BG 計数のばらつきから定める。まったく放射能を含まない試料を分析したときでも BG 計数のばらつきの影響で計数は変動し、見かけ上放射能が含まれているかのような高い計数が得られることがある。BG 計数の統計的変動を考慮して 95%の信頼水準で有意と判断されるレベルを DT (ISO) とする。つまり BG のばらつきによって DT (ISO) より高い計数が得られる確率が 5%以下となるように DT (ISO) を定める。逆に言えば放射能が含まれないにも関わらず誤って検出としてしまう偽陽性が 5%の確率であり得る。

DL (ISO) は BG 計数、試料由来計数、換算定数のばらつきから定める。DT (ISO) より高い放射能の試料を分析したとき、ばらつきの関係で必ずしも DT (ISO) を上回るとは限らない。例えば DT (ISO) = 1.0 Bq の手法があったとし、実際に 1.0 Bq の試料を繰り返し分析すると、半数は DT (ISO) より低く、半数は DT (ISO) より高い値にばらつく。すると DT (ISO) より高い放射能が含まれているにも関わらず半数は不検出とされてしまう。つまり偽陰性の確率が 50%ある。

偽陰性の確率があまりに高い手法は適用することにリスクが伴う。例えば規制値が 4 Bq ならば、5 Bq の放射能をもった試料は規制値以上であるから間違いなく検出したいはずである。そこに偽陰性の確率が 30~40%もあったのでは、偶然のばらつきの結果、法令違反を犯してしまうリスクがある。

確率的に 100%はありえないが、BG 計数、試料由来計数、換算定数の統計的変動を考慮しても 95%以上の確率で DT (ISO) を上回り検出されるであろう放射能レベルを DL (ISO) と定める。逆にいえば放射能が含まれるにも関わらず誤って不検出としてしまう偽陰性が 5%の確率であり得る。DL (ISO) は実際の分析値と比較する量ではなく、分析前の計画段階で適切な手法を選ぶためや顧客へ検出限界を保証するために使用する量である。分析値が DL (ISO) より高かった、低かったという議論は誤用である。

### 6. 3倍法、3σ法とDT(ISO)とDL(ISO)の比較

3倍法、3σ法とDT(ISO)、DL(ISO)を比較するため、実際の分析で得た表1のパラメータを用いて各検出限界値を計算した(表2)。換算定数の不確かさは不確かさ評価をする必要があるため本文では5%と仮定した。

$$w = \frac{K}{S_2/t_s - B_2/t_b} = \frac{0.07235}{1402/80000 - 4/240000} = 4.132$$

$$n_1 = S_1/t_s - B_1/t_b = 254/80000 - 1/240000 = 0.003171$$

$$A = wn_1 = 4.132 \times 0.003171 = 13.10 \text{ mBq}$$

$$A_{DL,3} = 3A \sqrt{\frac{S_1 t_b^2 + B_1 t_s^2}{(S_1 t_b - B_1 t_s)^2} + u_{rel}^2(w)}$$

$$= 3 \times 0.003171 \sqrt{\frac{254 \times 240000^2 + 1 \times 80000^2}{(254 \times 240000 - 1 \times 80000)^2} + 0.05^2}$$

$$= 0.7640 \text{ mBq}$$

$$A_{DL,C} = w \frac{9 + 3 \sqrt{9 + 4 \left( \frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2} \right) B_1}}{2t_s} = 4.132 \times \frac{9 + 3 \sqrt{9 + 4 \left( \frac{1}{3} + \frac{1}{9} \right) \times 1}}{2 \times 80000} = 0.4868 \text{ mBq}$$

$$A_{ISO}^* = \frac{1.645w}{t_s} \sqrt{\left( \frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2} \right) B_1} = \frac{1.645 \times 4.132}{80000} \sqrt{\left( \frac{1}{3} + \frac{1}{9} \right) \times 1} = 0.05664 \text{ mBq}$$

$$A_{ISO}^\# = \frac{w}{t_s} \frac{2.706 + 3.29 \sqrt{\left( \frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2} \right) B_1}}{1 - 2.706 u_{rel}^2(w)} = \frac{4.132}{80000} \frac{2.706 + 3.29 \sqrt{\left( \frac{1}{3} + \frac{1}{9} \right) \times 1}}{1 - 2.706 \times 0.05^2} = 0.2548 \text{ mBq}$$

表1 分析で得たパラメータ例

パラメータ	意味	値	単位
検出器		K-01	
$S_1$	Pu-239+240 計数	254	
$B_1$	Pu-239+240BG 計数	1	
$S_2$	Pu-242 計数	1402	
$B_2$	Pu-242BG 計数	4	
$t_s$	試料測定時間	80000	s
$t_b$	BG 測定時間	240000	s
$K$	Pu-242 添加量	0.07235	Bq
$u_{rel}(w)$	換算定数不確かさ(仮定)	0.05	
$\varepsilon$	計数効率	25.1	%

表 2 検出限界値の比較

手法	検出限界値
3 倍法	0.7640 mBq
3 $\sigma$ 法	0.4868 mBq
DT <sub>(ISO)</sub>	0.05664 mBq
DL <sub>(ISO)</sub>	0.2548 mBq

3 倍法は放射能 $A = 13.10$  mBq相当の試料由来計数不確かさを 3 倍しているために最も大きな値となる。3 $\sigma$  法は放射能 $A = 0.4868$  mBq相当の試料由来計数不確かさを 3 倍しているため、3 倍法よりは小さくなる。DT<sub>(ISO)</sub>は BG 計数の不確かさしか含まないために最も値が小さい。DT<sub>(ISO)</sub>を用いると、これまでよりも非常に小さなしきい値となり、従来検出としてこなかった試料も検出になる可能性がある。

DL<sub>(ISO)</sub>は分析値と比較する量ではないため、3 倍法や 3 $\sigma$  法と比較するのは正しくないが、数値の上では 3 倍法や 3 $\sigma$  法よりも小さな値となっている。DL<sub>(ISO)</sub> = 0.2548 mBq とは 0.2548 mBq の試料を分析すれば 95%の確率で DT<sub>(ISO)</sub> = 0.05664 mBq を上回ると予想されるという意味である。

ISO の方法では DT<sub>(ISO)</sub> と DL<sub>(ISO)</sub> の 2 回に分けて包含係数 1.645 を使用するので、DL<sub>(ISO)</sub> の包含係数は全体として 3.29 となり、包含係数 3 を使用する 3 $\sigma$  法より小さくなることに疑問をもつかもしいない。これは定性的には次のように考えられる。計数不確かさは BG 計数による誤差と試料由来計数による誤差の二つの成分からなる。3 $\sigma$  法では BG 計数不確かさと試料由来計数不確かさを合成して 3 倍した計数が検出限界計数になる。すなわち、試料由来計数不確かさは 3 倍されている。しかし、DT<sub>(ISO)</sub> の評価は BG 計数不確かさの 1.645 倍で行う。次に BG 計数不確かさと試料由来計数不確かさを合成して、その 1.645 倍を DT<sub>(ISO)</sub> に加えて DL<sub>(ISO)</sub> 評価を行う。すなわち DL<sub>(ISO)</sub> 評価では BG 計数不確かさは 3.29 倍されるが試料由来計数不確かさは 1.645 倍しかされない。このために DL<sub>(ISO)</sub> は 3 $\sigma$  法の検出限界値より小さな値になる。

7. 参考

以下に本文でも用いた数式の導出を示す。表 3 に定式化に用いた記号とその意味を示す。

表 3 定式化に用いた記号とその意味

記号	意味	単位
$A$	供試量中の放射能	Bq
$\sigma_A$	供試量中の放射能標準偏差	Bq
$C$	試料の放射能濃度	Bq/kg
$\sigma_C$	試料の放射能濃度標準偏差	Bq/kg
$S_1$	Pu-239+240 グロス計数	counts
$B_1$	Pu-239+240BG 計数	counts
$S_2$	Pu-242 グロス計数	counts
$B_2$	Pu-242BG 計数	counts
$t_s$	試料測定時間	s
$t_b$	BG 測定時間	s
$K$	Pu-242 添加放射能	Bq
$\sigma_K$	Pu-242 添加放射能標準偏差	Bq/kg
$W$	供試量	kg
$\sigma_W$	供試量標準偏差	kg
$A_{DL,AP}$	検出限界放射能(Alpha Port 用)	Bq
$C_{DL,AP}$	検出限界放射能濃度(Alpha Port 用)	Bq/kg
$T$	試料測定時間を 1 時間単位(h)で入力(Alpha Port 用)	h
$Y$	Pu 回収率を%単位で入力(Alpha Port 用)	%
$f$	計数効率を%単位で入力(Alpha Port 用)	%
$N_a$	BG 計数率を 1 時間当たりの計数(cph)で入力(Alpha Port 用)	cph
$r$	Pu 回収率を無次元で入力	-
$\varepsilon$	計数効率を無次元で入力	-

(1) 放射能濃度計算式の導出

加えた Pu-242 の放射能を $K$ 、対象 Pu 核種の放射能を $A$ とする。対象 Pu 核種の  $\alpha$  線エネルギー領域について、試料計数時間 $t_s$ でグロス計数が $S_1$ 、BG 計数時間 $t_b$ で BG 計数が $B_1$ であったとすると、正味計数率は、

$$S_1/t_s - B_1/t_b$$

である。回収率を $r$ 、計数効率を $\varepsilon$ 、当該  $\alpha$  線の放出比を $\gamma$ とすると、放射能 $A$ は、

$$A = \frac{S_1/t_s - B_1/t_b}{r\varepsilon\gamma}$$

である。

ところで、Pu-242 の  $\alpha$  線エネルギー領域について、試料計数時間  $t_s$  でグロス計数が  $S_2$ 、BG 計数時間  $t_b$  で BG 計数が  $B_2$  であったとすると、Pu-242 の正味計数率は、

$$S_2/t_s - B_2/t_b$$

である。 $\alpha$  線の計数効率はエネルギーに依存しないから、電着板上の Pu-242 放射能は、

$$\frac{S_2/t_s - B_2/t_b}{\varepsilon}$$

である。ただし、Pu-242 の放出する 4.858 MeV (23.5 %) と 4.902 MeV (76.5 %) はエネルギーが近く分離できないため、二つのピークを含む広さに ROI を設定し放出比を 1 としている。加えた放射能と電着板上の放射能の比が Pu の回収率

$$r = \frac{S_2/t_s - B_2/t_b}{\varepsilon K}$$

である。代入すると

$$A = \frac{S_1/t_s - B_1/t_b}{r\varepsilon\gamma} = \frac{S_1/t_s - B_1/t_b}{\varepsilon\gamma} \frac{\varepsilon K}{S_2/t_s - B_2/t_b} = \frac{1}{\gamma} \frac{S_1/t_s - B_1/t_b}{S_2/t_s - B_2/t_b} K$$

が得られる。したがって、対象 Pu 核種の放射能は計数効率と回収率がなくとも、対象 Pu 核種領域と Pu-242 領域の正味計数率比で決定できる。

Pu-238 は 5.456 MeV (29.0 %) と 5.499 MeV (70.9 %) にピークを生じるが、Pu-242 と同様、二つのピークを含む広さに ROI を設定し、合計放出比  $\gamma$  を 1 とする。Pu-239 は 5.106 MeV (11.9%)、5.144 MeV (17.1 %)、5.157 MeV (70.7 %) に、Pu-240 は 5.124 MeV (27.1 %) と 5.168 MeV (72.8 %) にピークを生じる。これら五つのピークは分離できないことから、全て含む広さに ROI を設定し、合計放出比  $\gamma$  を 1 として<sup>3</sup>、合計放射能 Pu-239+240 を求める。供試量  $W$  で除することにより放射能濃度  $C$  が求まる。

$$C = \frac{S_1/t_s - B_1/t_b}{S_2/t_s - B_2/t_b} \frac{K}{W}$$

放射能濃度の誤差は誤差の伝播式で計算できる。計測時間は非常に正確に決定できるから誤差はないと仮定すると伝播式は、

$$\sigma_C^2 = \left(\frac{\partial C}{\partial S_1}\right)^2 \sigma_{S_1}^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial B_1}\right)^2 \sigma_{B_1}^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial S_2}\right)^2 \sigma_{S_2}^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial B_2}\right)^2 \sigma_{B_2}^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial K}\right)^2 \sigma_K^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial W}\right)^2 \sigma_W^2$$

である。それぞれの偏微分を計算する。

$$\frac{\partial C}{\partial S_1} = \frac{1}{t_s} \frac{1}{\frac{S_2}{t_s} - \frac{B_2}{t_b}} \times K = \frac{1}{t_s} \times \frac{1}{\frac{S_1}{t_s} - \frac{B_1}{t_b}} \times \frac{\frac{S_1}{t_s} - \frac{B_1}{t_b}}{\frac{S_2}{t_s} - \frac{B_2}{t_b}} \times K = \frac{1}{t_s} \times \frac{1}{\frac{S_1}{t_s} - \frac{B_1}{t_b}} \times C$$

$$\frac{\partial C}{\partial B_1} = -\frac{1}{t_b} \times \frac{1}{\frac{S_1}{t_s} - \frac{B_1}{t_b}} \times C$$

<sup>3</sup> Pu-239 と Pu-240 の放出比を合計して  $\gamma = 2$  としてはならない。 $\gamma = 2$  とすると、算出結果は Pu-239 と Pu-240 の平均放射能になってしまう。

$$\frac{\partial C}{\partial S_2} = -\frac{1}{t_s} \frac{\frac{S_1 - B_1}{t_s - t_b}}{\left(\frac{S_2 - B_2}{t_s - t_b}\right)^2} \times K = -\frac{1}{t_s} \times \frac{1}{\frac{S_2 - B_2}{t_s - t_b}} \times \frac{\frac{S_1 - B_1}{t_s - t_b}}{\frac{S_2 - B_2}{t_s - t_b}} \times K = -\frac{1}{t_s} \times \frac{1}{\frac{S_2 - B_2}{t_s - t_b}} \times C$$

$$\frac{\partial C}{\partial B_2} = \frac{1}{t_b} \times \frac{1}{\frac{S_2 - B_2}{t_s - t_b}} \times C$$

$$\frac{\partial C}{\partial K} = \frac{\frac{S_1 - B_1}{t_s - t_b}}{\frac{S_2 - B_2}{t_s - t_b}} = \frac{C}{K}$$

$$\frac{\partial C}{\partial W} = -\frac{\frac{S_1 - B_1}{t_s - t_b}}{\frac{S_2 - B_2}{t_s - t_b}} \frac{K}{W^2} = -\frac{C}{W}$$

計数の誤差はその平方根であるから、

$$\begin{aligned}\sigma_{S_1}^2 &= S_1 \\ \sigma_{B_1}^2 &= B_1 \\ \sigma_{S_2}^2 &= S_2 \\ \sigma_{B_2}^2 &= B_2\end{aligned}$$

である。以上を代入して整理すると次の式を得る。

$$\sigma_C^2 = C^2 \times \left\{ \frac{1}{\left(\frac{S_1 - B_1}{t_s - t_b}\right)^2} \frac{S_1}{t_s^2} + \frac{1}{\left(\frac{S_1 - B_1}{t_s - t_b}\right)^2} \frac{B_1}{t_b^2} + \frac{1}{\left(\frac{S_2 - B_2}{t_s - t_b}\right)^2} \frac{S_2}{t_s^2} + \frac{1}{\left(\frac{S_2 - B_2}{t_s - t_b}\right)^2} \frac{B_2}{t_b^2} + \left(\frac{\sigma_K}{K}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_W}{W}\right)^2 \right\}$$

$$\sigma_C = C \sqrt{\frac{S_1 t_b^2 + B_1 t_s^2}{(S_1 t_b - B_1 t_s)^2} + \frac{S_2 t_b^2 + B_2 t_s^2}{(S_2 t_b - B_2 t_s)^2} + \left(\frac{\sigma_K}{K}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_W}{W}\right)^2}$$

供試量の誤差が小さい場合には根号の中の最後の項を無視して、

$$\sigma_C = C \sqrt{\frac{S_1 t_b^2 + B_1 t_s^2}{(S_1 t_b - B_1 t_s)^2} + \frac{S_2 t_b^2 + B_2 t_s^2}{(S_2 t_b - B_2 t_s)^2} + \left(\frac{\sigma_K}{K}\right)^2}$$

とすることができる。

以下にとある環境試料をもとにした計算例を示す。パラメータは表1のとおりである。

回収率は、

$$r = \frac{S_2/t_s - B_2/t_b}{\varepsilon K} = \frac{1402/80000 - 4/240000}{0.251 \times 0.07235} = 0.964$$

となる。一方、Alpha Port の分析結果は0.961 である。これは効率の有効数字による違いである。

Alpha Port に登録してある 25.1893 %を用いると

$$r = \frac{1402/80000 - 4/240000}{0.251893 \times 0.07235} = 0.9607$$

となり一致する。

$$A_{DL,3} \sim 3A \sqrt{\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2}} = 3A \sqrt{\frac{1}{r\epsilon A t_s} + \frac{1}{r\epsilon K t_s}} = \frac{3}{\sqrt{r\epsilon t_s}} \sqrt{A + \frac{A^2}{K}}$$

本例の場合、 $A \leq 25$  mBq、 $K = 75$  mBqであるから根号中の第2項は第1項に比べて大きくない。

放射能濃度は、

$$C = \frac{S_1/t_s - B_1/t_b}{S_2/t_s - B_2/t_b} \frac{K}{W} = \frac{254/80000 - 1/240000}{1402/80000 - 4/240000} \frac{0.07235}{0.05} = 0.262 \text{ Bq/kg}$$

となる。一方、Alpha Port の分析結果は 0.262 Bq/kg であり一致する。

放射能濃度の誤差は、

$$\sigma_c = C \sqrt{\frac{S_1 t_b^2 + B_1 t_s^2}{(S_1 t_b - B_1 t_s)^2} + \frac{S_2 t_b^2 + B_2 t_s^2}{(S_2 t_b - B_2 t_s)^2} + \left(\frac{\sigma_K}{K}\right)^2}$$

$$= 0.262 \times \sqrt{3.949 \times 10^{-3} + 7.149 \times 10^{-4} + 1.296 \times 10^{-5}} = 0.018 \text{ Bq/kg}$$

となる。一方、Alpha Port の分析結果は 0.018 Bq/kg であり一致する。なお、誤差の主要項は Pu-239+240 領域の計数誤差であり、次いで Pu-242 領域の計数誤差である。添加放射能の誤差は無視できるほど小さい。

表4 パラメータ例

パラメータ	意味	値	単位
検出器		K-01	
$S_1$	Pu-239+240 計数	254	
$B_1$	Pu-239+240BG 計数	1	
$S_2$	Pu-242 計数	1402	
$B_2$	Pu-242BG 計数	4	
$t_s$	試料測定時間	80000	s
$t_b$	BG 測定時間	240000	s
$K$	Pu-242 添加量	0.07235	Bq
$\sigma_K$	Pu-242 添加量誤差 (証書から)	0.00026045	Bq
$W$	供試量	0.05	kg
$\epsilon$	計数効率	25.1	%

(2) 検出限界

検出限界濃度を  $3\sigma$  法で決定する場合には、対象 Pu 核種のエネルギー領域の正味計数率とその誤差の  $k$  倍を超えていれば検出となる。正味計数率を、

$$n_1 = \frac{S_1}{t_s} - \frac{B_1}{t_b}$$

とすると、その誤差は計数による微分が、

$$\frac{\partial n_1}{\partial S_1} = \frac{1}{t_s}$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial B_1} = -\frac{1}{t_b}$$

であるから、

$$\sigma_{n_1} = \sqrt{\left(\frac{1}{t_s}\right)^2 S_1 + \left(\frac{1}{t_b}\right)^2 B_1} = \sqrt{\frac{1}{t_s} \left(n_1 + \frac{B_1}{t_b}\right) + \left(\frac{1}{t_b}\right)^2 B_1}$$

となる。  $3\sigma$  の条件は、

$$n_1 = k\sigma_{n_1} = k \sqrt{\frac{1}{t_s} \left(n_1 + \frac{B_1}{t_b}\right) + \left(\frac{1}{t_b}\right)^2 B_1}$$

となり、両辺を自乗して  $n_1$  について整理すると、

$$n_1^2 - \frac{k^2}{t_s} n_1 - k^2 \left(\frac{1}{t_s t_b} + \frac{1}{t_b^2}\right) B_1 = 0$$

である。解の公式から、

$$n_1 = \frac{\frac{k^2}{t_s} \pm \sqrt{\frac{k^4}{t_s^2} + 4k^2 \left(\frac{1}{t_s t_b} + \frac{1}{t_b^2}\right) B_1}}{2} = \frac{k^2 \pm k \sqrt{k^2 + 4 \left(\frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2}\right) B_1}}{2t_s}$$

となるが複号で負をとると  $n_1 < 0$  になってしまうため複号は正をとる。よって検出限界計数率は、

$$n_{1,DL} = \frac{k^2 + k \sqrt{k^2 + 4 \left(\frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2}\right) B_1}}{2t_s}$$

であり、回収率、計数効率で除することで検出限界放射能を、さらに供試量で除することで検出限界濃度を得る。

$$A_{DL} = \frac{n_{1,DL}}{r\epsilon} = \frac{k^2 + k \sqrt{k^2 + 4 \left(\frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2}\right) B_1}}{2r\epsilon t_s} \tag{1}$$

$$C_{DL} = \frac{A_{DL}}{W} = \frac{k^2 + k \sqrt{k^2 + 4 \left(\frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2}\right) B_1}}{2r\epsilon W t_s}$$

ソフトウェア「Alpha Port」の検出限界算出方法は、放射能測定法シリーズ「プルトニウム分析法」昭和54年度版<sup>8)</sup>に基づき、標準偏差の3倍を基準として次の式で計算されている。

$$A_{DL} = \frac{2.25}{\frac{Y}{100} \times f} \left( \frac{3}{T} + 2 \sqrt{\frac{N_a}{T}} \right)$$

ただし、 $A_{DL}$ は検出限界放射能(pCi)、 $Y$ は化学回収率(%)、 $f$ は計数効率(%)、 $T$ は測定時間(h)、 $N_a$ はBG計数率(cph)である。「プルトニウム分析法」昭和54年度版にはこの式の導出方法や出典は示されておらず、この式によっておおよその検出限界を推定するとされている。両辺で単位が統一されていないため、秒を基準とするよう放射能はBq、化学回収率と計数効率は無次元、測定時間はs、BG計数率はcpsに直すと、

$$A_{DL} = 0.037 \times \frac{2.25}{Y \times 100f} \left( \frac{3}{\frac{T}{3600}} + 2 \sqrt{\frac{3600 \times N_a}{T}} \right) = \frac{2.997}{Yf} \left( \frac{3}{T} + 2 \sqrt{\frac{N_a}{T}} \right)$$

となる。因子2.997は元になった因子2.25の丸め誤差を考慮すると3を意味すると考えられるから、

$$A_{DL} = \frac{3}{Yf} \left( \frac{3}{T} + 2 \sqrt{\frac{N_a}{T}} \right) \quad (2)$$

であろう。(2)式は南<sup>10)</sup>の文献中(6)式で $K=3$ とした場合と同一である。南<sup>10)</sup>によれば、この式はD. E. Wattらの書籍<sup>11)</sup>に解説されており、試料測定時間 $t_s$ とBG測定時間 $t_b$ の合計時間 $T = t_s + t_b$ が与えられた場合に正味計数率の標準偏差を最小とするよう $t_s$ と $t_b$ の配分を決定し、このときの標準偏差の3倍を検出限界正味計数率とする方法である。この記述に従い(2)式の導出を行った。

変数の文字は3 $\sigma$ 法の導出と同じとした。計数を大文字、計数率を小文字で表すこととし、Pu-239+240領域のグロス計数率を $s_1$ 、BG計数率を $b_1$ とすると、

$$s_1 = \frac{S_1}{t_s}$$

$$b_1 = \frac{B_1}{t_b}$$

である。それぞれの標準偏差は、

$$\sigma_{s1} = \frac{\sqrt{S_1}}{t_s} = \sqrt{\frac{s_1}{t_s}}$$

$$\sigma_{b1} = \frac{\sqrt{B_1}}{t_b} = \sqrt{\frac{b_1}{t_b}}$$

である。正味計数率 $n_1$ とその標準偏差は、

$$n_1 = s_1 - b_1$$

$$\sigma_{n1} = \sqrt{\frac{s_1}{t_s} + \frac{b_1}{t_b}} = \sqrt{\frac{s_1}{t_s} + \frac{b_1}{T - t_s}}$$

である。合計測定時間 $T$ を一定とし、試料測定時間 $t_s$ を変化させた場合に標準偏差 $\sigma_{n1}$ が最小となる $t_s$ を見つけない。根号の中が最小となればよいから微分して0とおく。

$$\frac{d}{dt_s} \left( \frac{s_1}{t_s} + \frac{b_1}{T - t_s} \right) = -\frac{s_1}{t_s^2} + \frac{b_1}{(T - t_s)^2} = 0$$

整理すると、

$$(s_1 - b_1)t_s^2 - 2s_1Tt_s + s_1T^2 = 0$$

となり、解の公式から、

$$t_s = \frac{s_1 \pm \sqrt{s_1 b_1}}{s_1 - b_1} T = \frac{n_1 + b_1 \pm \sqrt{(n_1 + b_1)b_1}}{n_1} T$$

$$t_b = T - t_s = \frac{\mp \sqrt{s_1 b_1} - b_1}{s_1 - b_1} T = \frac{\mp \sqrt{(n_1 + b_1)b_1} - b_1}{n_1} T$$

となる（複号同順）。 $t_s \leq T$ でなければならないが、 $t_s$ の表式で複号に正を選ぶと $t_s > T$ となるため複号には負を選ぶ。したがって、正味計数率の標準偏差を最小化する測定時間は、

$$t_s = \frac{n_1 + b_1 - \sqrt{(n_1 + b_1)b_1}}{n_1} T$$

$$t_b = \frac{\sqrt{(n_1 + b_1)b_1} - b_1}{n_1} T$$

である。なお、

$$t_b = \frac{\sqrt{s_1 b_1} - b_1}{s_1 - b_1} T = \frac{\sqrt{s_1 b_1} - b_1}{s_1 - b_1} \times \frac{\sqrt{s_1 b_1} + b_1}{\sqrt{s_1 b_1} + b_1} T = \frac{s_1 b_1 - b_1^2}{(s_1 - b_1)(\sqrt{s_1 b_1} + b_1)} T = \frac{T}{1 + \sqrt{s_1/b_1}}$$

と変形すると、南<sup>10)</sup>の文献中(5)式に一致する。また、正味計数率がBG計数率に対して小さい場合( $n_1 \ll b_1$ )にはテイラー展開

$$\sqrt{1 + n_1/b_1} = 1 + \frac{n_1}{2b_1} - \frac{n_1^2}{4b_1^2} + \dots$$

を用いて、

$$t_s \sim \frac{n_1 + b_1 - b_1 \left( 1 + \frac{n_1}{2b_1} - \frac{n_1^2}{4b_1^2} \right)}{n_1} T = \left( \frac{1}{2} + \frac{n_1}{4b_1} \right) T \xrightarrow{n_1/b_1 \rightarrow 0} \frac{T}{2}$$

$$t_b \sim \left( \frac{1}{2} - \frac{n_1}{4b_1} \right) T \xrightarrow{n_1/b_1 \rightarrow 0} \frac{T}{2}$$

を示すことができる。すなわち、検出限界が問題になるような低計数率試料に対して、合計測定時間が制限されている場合には試料とBGを半分ずつ測定するのが最適である。

さて、正味計数率はその標準偏差の $k$ 倍を超えたときに検出とすると、検出限界計数率を定める条件は、

$$n_1 = k\sigma_{n1} = k \sqrt{\frac{s_1}{t_s} + \frac{b_1}{t_b}} = k \sqrt{\frac{n_1 + b_1}{t_s} + \frac{b_1}{t_b}}$$

である。両辺を自乗して $t_s t_b$ を乗じ分母を払う。

$$t_s t_b n_1^2 = k^2 \{(n_1 + b_1)t_b + b_1 t_s\}$$

$$t_s t_b n_1^2 = k^2 \{n_1 t_b + b_1(t_s + t_b)\}$$

最適化した $t_s$ と $t_b$ の表式を代入し、 $T = t_s + t_b$ を用いる。

$$(n_1 + b_1 - \sqrt{(n_1 + b_1)b_1})(\sqrt{(n_1 + b_1)b_1} - b_1)T^2 = k^2 \{(\sqrt{(n_1 + b_1)b_1} - b_1)T + b_1 T\}$$

$$\{(n_1 + 2b_1)\sqrt{(n_1 + b_1)b_1} - 2(n_1 + b_1)b_1\}T^2 = k^2 \sqrt{(n_1 + b_1)b_1}T$$

$$(n_1 + 2b_1 - 2\sqrt{(n_1 + b_1)b_1})T = k^2$$

根号を含む項と含まない項を両辺に分けて自乗する。

$$n_1 + 2b_1 - \frac{k^2}{T} = 2\sqrt{(n_1 + b_1)b_1}$$

$$\left(n_1 + 2b_1 - \frac{k^2}{T}\right)^2 = 4(n_1 + b_1)b_1$$

整理すると次式を得る。

$$n_1^2 - 2\frac{k^2}{T}n_1 - \frac{k^2}{T}\left(4b_1 - \frac{k^2}{T}\right) = 0$$

解の公式から、

$$n_1 = \frac{k^2}{T} \pm 2k \sqrt{\frac{b_1}{T}}$$

である。複号はどちらをとってもよいように思えるが、負を選ぶと BG 計数率が高い場合( $b_1 T > k^2/4$ )に正味計数率が負になってしまうから<sup>4</sup>、複号は正を選ぶ。したがって、

$$n_{1,DL} = \frac{k^2}{T} + 2k \sqrt{\frac{b_1}{T}}$$

となり、回収率と計数効率で除すれば検出限界放射能となる。

$$A_{DL} = \frac{k}{r\varepsilon} \left( \frac{k}{T} + 2\sqrt{\frac{b_1}{T}} \right)$$

これは文字の違いを除いて(2)式と同一である。

<sup>4</sup> 左辺は BG 計数 $B_1$ であるから、 $B_1 \leq 3^2/4 = 2.25$ カウント以下でなければ負となる。これは $\alpha$ 線スペクトロメータの非常に低いバックグラウンドでも常には達成できない。

南<sup>10)</sup>は(2)式と3σ法の(1)式は次の仮定が成立すれば等しいことを述べている。

- 1). 3σ法の(1)式の根号中 $k^2$ の項が $B_1$ の項に比べて無視できること

$$k^2 \ll 4 \left( \frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2} \right) B_1$$

- 2). 試料測定時間とBG測定時間が等しいこと

$$t_s = t_b = T/2$$

しかし、条件1)はα線スペクトロメータの非常に低いBG計数率では成立しない。例として、試料測定時間 $t_s = 80,000$ 秒、BG測定時間 $t_b = 240,000$ 秒、許容限界BG計数 $B_1 = 20$ カウントで両辺を計算すると、

$$k^2 = 9$$

$$4 \left( \frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2} \right) B_1 = 4 \times \left( \frac{1}{3} + \frac{1}{9} \right) \times 20 = 35.4$$

となりわずかに低い程度である。実際のBG計数は許容限界BG計数より十分低いから、ほとんどの場合条件1)の両辺は同程度の大きさをもつ。また条件2)は成立するとは限らないことは明らかである。したがって、一般に(2)式と3σ法の(1)式は一致しない。

南<sup>10)</sup>の文献中(6)式では測定時間 $T$ は試料とBGの合計測定時間であり試料測定時間ではない。「プルトニウム分析法」昭和54年度版第2章の2.1~2.4節<sup>9)</sup>では試料測定時間 $t$ とBG測定時間 $t_b$ が区別されているが、2.5節「検出限界」では $T$ は単に測定時間となってしまう試料かBGか合計かは明記されていない。現行の「プルトニウム分析法」平成2年度版<sup>12)</sup>では検出限界放射能を与える式は削除されている。

実際の分析データで計算すると、Alpha Portは $T$ を試料測定時間 $t_s$ と見なして計算していることが分かる。例えば表1の数値を用いると、Pu-239+240の検出限界放射能は、

$$A_{DL} = \frac{2.25}{\frac{96.0755}{100} \times 25.1893} \left( \frac{3}{\frac{80000}{3600}} + 2 \sqrt{\frac{1}{\frac{80000}{3600} \times \frac{240000}{3600}}} \right) \times 0.037 = 6.4314 \times 10^{-4} \text{ Bq}$$

である。Alpha Portの分析結果は $6.43156 \times 10^{-4}$  Bqであるからほぼ一致している。(2)式に基づくとわずかに高い値が得られる。

$$A_{DL} = \frac{3}{0.960755 \times 0.251893} \left( \frac{3}{80000} + 2 \sqrt{\frac{1}{80000 \times 240000}} \right) = 6.43787 \times 10^{-4} \text{ Bq}$$

これは因子2.997をわずかに高い3で置き換えたためである。南<sup>11)</sup>のように試料とBGの合計測定時間とみなすと $T = 320000$ 秒となるから

$$A_{DL} = \frac{2.25}{\frac{96.0755}{100} \times 25.1893} \left( \frac{3}{\frac{320000}{3600}} + 2 \sqrt{\frac{1}{\frac{320000}{3600} \times \frac{240000}{3600}}} \right) \times 0.037 = 2.05472 \times 10^{-4} \text{ Bq}$$

となってAlpha Portの分析結果より低くなる。なお、3σ法の検出限界放射能は、

$$A_{DL,c} = \frac{3^2 + 3\sqrt{3^2 + 4 \times \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{9}\right) \times 1}}{2 \times 0.960755 \times 0.251893 \times 80000} = 4.86784 \times 10^{-4} \text{ Bq}$$

である。

Alpha Port のように(2)式で  $T = t_s$  と見なすと、BG 計数が 0 の場合に  $3\sigma$  法の(1)式と一致することは  $B_1 = 0$  を代入することで容易に確かめられる。回収率と計数効率の文字を統一の上、 $N_a = B_1/t_b$  を用いると(2)式は、

$$A_{DL} = \frac{3}{r\varepsilon} \left( \frac{3}{t_s} + 2\sqrt{\frac{B_1}{t_s t_b}} \right) \xrightarrow{B_1=0} \frac{9}{r\varepsilon t_s}$$

となり、一方で  $3\sigma$  法の(1)式は、

$$A_{DL} = \frac{3^2 + 3\sqrt{3^2 + 4\left(\frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2}\right)B_1}}{2r\varepsilon t_s} \xrightarrow{B_1=0} \frac{9}{r\varepsilon t_s}$$

である。したがって BG 計数が 0 の場合に Alpha Port の分析結果を用いて検出限界を推定すると、 $3\sigma$  法で推定したことと同じになる。

DT (ISO) と DL (ISO) は放射能の不確かさの式から導く。放射能と正味計数率の関係を、

$$A = wn_1$$

とする。ただし、 $w$  は定数であり、

$$w = \frac{1}{r\varepsilon} = \frac{K}{S_2/t_s - B_2/t_b}$$

である。Pu 核種の放出比は 1 であり、減衰補正は長寿命のため無視した。放射能の不確かさは不確かさの伝播式から、

$$\begin{aligned} u_{rel}^2(A) &= u_{rel}^2(n_1) + u_{rel}^2(w) \\ u^2(A) &= w^2 u^2(n_1) + A^2 u_{rel}^2(w) \end{aligned}$$

となる。正味計数率の不確かさは計数不確かさの伝播式から、

$$u^2(n_1) = \frac{S_1}{t_s^2} + \frac{B_1}{t_b^2} = \frac{1}{t_s} \left( n_1 + \frac{B_1}{t_b} \right) + \frac{B_1}{t_b^2} = \frac{A}{wt_s} + \left( \frac{1}{t_s t_b} + \frac{1}{t_b^2} \right) B_1$$

であり、換算定数の不確かさは、

$$u_{rel}^2(w) = \frac{S_2 t_b^2 + B_2 t_s^2}{(S_2 t_b - B_2 t_s)^2} + \left( \frac{\sigma_K}{K} \right)^2$$

である。したがって放射能の不確かさは、

$$u(A) = \sqrt{\frac{wA}{t_s} + w^2 \left( \frac{1}{t_s t_b} + \frac{1}{t_b^2} \right) B_1 + A^2 \left\{ \frac{S_2 t_b^2 + B_2 t_s^2}{(S_2 t_b - B_2 t_s)^2} + \left( \frac{\sigma_K}{K} \right)^2 \right\}}$$

である。

DT<sub>(ISO)</sub> の決定はブランク ( $A = 0$ ) の場合の不確かさを用いる。包含係数を  $k_{1-\alpha}$  とすると、

$$DT = A_{ISO}^* = k_{1-\alpha} u(A = 0) = k_{1-\alpha} \frac{w}{t_s} \sqrt{\left(\frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2}\right) B_1}$$

となる。また、DL<sub>(ISO)</sub> は放射能濃度が DL<sub>(ISO)</sub> に等しい場合 ( $A = A_{ISO}^\#$ ) の不確かさの  $k_{1-\beta}$  倍だけ DT<sub>(ISO)</sub> より大きいから、

$$DL = A_{ISO}^\# = A_{ISO}^* + k_{1-\beta} u(A = A_{ISO}^\#) = A_{ISO}^* + k_{1-\beta} \sqrt{\frac{wA_{ISO}^\#}{t_s} + w^2 \left(\frac{1}{t_s t_b} + \frac{1}{t_b^2}\right) B_1 + A_{ISO}^{\#2} u_{rel}^2(w)}$$

となる。この式は両辺に DL( $A_{ISO}^\#$ ) を含むため解けていない。DT<sub>(ISO)</sub> を移項してから両辺を自乗すると、

$$(A_{ISO}^\# - A_{ISO}^*)^2 = k_{1-\beta}^2 \left\{ \frac{wA_{ISO}^\#}{t_s} + w^2 \left(\frac{1}{t_s t_b} + \frac{1}{t_b^2}\right) B_1 + A_{ISO}^{\#2} u_{rel}^2(w) \right\}$$

となり、整理すると以下の方程式を得る。

$$(1 - k_{1-\beta}^2 u_{rel}^2(w)) A_{ISO}^{\#2} - \left(2A_{ISO}^* + \frac{k_{1-\beta}^2 w}{t_s}\right) A_{ISO}^\# + A_{ISO}^{*2} - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} A_{ISO}^{*2} = 0$$

一般解は解の公式で得られる。特に  $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = k$  のときは方程式の 0 次の項が 0 となり、

$$(1 - k^2 u_{rel}^2(w)) A_{ISO}^\# - \left(2A_{ISO}^* + \frac{k^2 w}{t_s}\right) = 0$$

$$A_{ISO}^\# = \frac{2A_{ISO}^* + k^2 \frac{w}{t_s}}{1 - k^2 u_{rel}^2(w)} = \frac{w}{t_s} \frac{k^2 + 2k \sqrt{\left(\frac{t_s}{t_b} + \frac{t_s^2}{t_b^2}\right) B_1}}{1 - k^2 u_{rel}^2(w)}$$

と簡単になる。偽陽性の確率も偽陰性の確率も 5% ならば  $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = 1.645$  である。

## 8. 参考文献

- 1) L. A. Currie, Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry, *Analytical Chemistry*, 40, 586-593, 1968.
- 2) ISO 11929-1:2019, Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the coverage interval) for measurements of ionizing radiation—Fundamentals and application, Part1:Elementary applications, 2019.
- 3) Joint Committee for Guides in Metrology, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, JCGM 100:2008, 2008.
- 4) International Atomic Energy Agency, Determination and Interpretation of Characteristic Limits for Radioactivity Measurements, IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 48, 2017.
- 5) American National Standards Institute, Inc., Performance criteria for radiobioassay, American National Standard, ANSI/HPS N13.30-2011 (R2017), 2017.
- 6) International Atomic Energy Agency, IAEA Safety Glossary, Terminology used in Nuclear Safety and Radiation Protection 2018 Edition, 2019.
- 7) J. A. Cooper, Factors determining the ultimate detection sensitivity of Ge(Li) gamma-ray spectrometers, *Nuclear Instruments and Methods*, 82, pp.273-277, 1970.
- 8) 文部科学省, 放射能測定法シリーズ No.12 「プルトニウム分析法」, 1979.
- 9) Japanese Industrial Standards Committee, JIS K 0133「高周波プラズマ質量分析通則」, 2007.
- 10) 南 賢太郎, 検出限界計数率に関する二つの公式について, *保健物理*, 17, pp. 79-80, 1982.
- 11) D. E. Watt, D. Ramsden, 田中重男, 坂本浩, 高木任三郎, 微弱放射能測定技術, コロナ社, 1968.
- 12) 文部科学省, 放射能測定法シリーズ No.12 「プルトニウム分析法」, 1990.

This is a blank page.



