

JAERI-M

5097

アイソトープ希釈法による食塩電解槽内水銀量  
測定技術

1973年1月

アイソトープ事業部

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

アイソトープ希釈法による食塩電解槽内水銀量測定技術

日本原子力研究所アイソトープ事業部

( 1 9 7 2 年 1 2 月 2 8 日受理 )

日本原子力研究所、アイソトープ事業部では、ソーダ工業界のいくつかの企業に対して、アイソトープ希釈法による食塩電解槽内水銀量の測定についての技術指導を行なつてきた。この間、この測定に必要、十分な作業について詳細に検討し、方法の最適化に努めてきた。その結果、マニュアル化した方法は、各電解槽内水銀量測定のためそれぞれ正確に調製した放射性水銀( $^{197}\text{Hg}$ )試料と、それを定量的に希釈した比較試料を一諸に供給する方式によつている。これによつて現場における測定作業はいちじるしく簡単になり、したがつて放射線安全性は格段に向上するとともに、測定方法などについて改善を加えているので、精度は標準偏差1%以下になるようになることができた。

この技術は、本島健次アイソトープ事業部長の提案によつて、部内の各部門が緊密に協力、分担して開発したものであり、はじめは望月勉製造部長(現高崎研究所所長)が、ついで榎本茂正利用開発室長がとりまとめの労をとつた。各分担はつきのごとくである。

測定技術の研究：(利用開発室)

榎本 茂正、坂東 昭次、川上 泰、今橋 強、妹尾 宗明、立川 登、  
上滝 健二\*

放射性水銀の調製：(製造部)

天野 恕、伊藤 太郎、山本 浩靖、山林 尚道、小野間克行、本石 章司、  
鈴木 恒平、源河 次雄、竹内 紀男、小林 勝利

法規関係その他：(事業課)

山上 保、山本 武夫

\* 外来研究員(千代田保安用品㈱)

Isotope Dilution Method for the Determination of  
Mercury in an Industrial Electrolytic Cell

Radioisotope Center, JAERI

( Received December 28, 1972 )

The Radioisotope Center, of JAERI, has engaged for several years in the guidance of determination of the mercury content in an electrolytic cell, by the isotope dilution method, in a few companies in the soda industry. In the course on this technical service, the works concerned in the determination close by the cells were investigated in order to establish a simplified, thus with more safety, procedure with an increased accuracy.

In the procedure thus developed, which is described in the present report, one feature is the supply by JAERI of the radioactive mercury, i.e.  $^{197}\text{Hg}$ , accurately prepared, which is used along with the diluted standard sample. The desired purpose indicated could be nearly attained, with the standard deviation in determination less than 1 %.

## 目 次

1. まえがき	1
2. 測定方式	2
3. 放射性水銀の調製	6
4. 投入および試料採取	11
5. 放射能測定	16
6. あとがき	21
参考文献	21
付録：作業マニュアル	23

## Contents

- 1. Introduction
- 2. Measuring method
- 3. Preparation of radioactive mercury
- 4. Injection and sampling work
- 5. Radioactivity measurement
- 6. Conclusion
- References
- Appendix : Recommended manual

## 1. まえがき

食塩電解工業は化学工業の重要な基幹産業の一つであり、わが国における生産高はアメリカについて世界第2位で、きわめて活発である。わが国では、高純度、高濃度の水酸化ナトリウムが得られ、大型施設をつくり易く、また運転管理が容易であるなどの利点をもつ、水銀陰極電解法（水銀法）がおもに実施されており、隔膜法はわずかしか行なわれていない実情である。水銀法では、電解槽の型式あるいは大小など多種多様であるが、いずれも多量の水銀を使用しており、操業上だけではなく経済性、安全性の面からも電解槽内の水銀は常に厳密な計量管理が必要とされている。とくに最近は環境汚染の問題が重視されており、水銀の損失の実態は常に適確に把握されている必要があり、そのためにも電解槽内の水銀量の迅速、正確な測定はきわめて重要な問題となつてきている。

従来、電解槽内の水銀量の測定は、その全量を電解槽から抜き出し、秤量する方法がとられてきている。そのためには、少なくともその電解槽の操業を停止する必要があり、数100kgから数トンにおよぶ多量の、しかも毒性のある水銀を、複雑な構造の電解槽内から定量的に抜き出して秤量することはきわめて困難な作業であり、ほとんど行なわれていないのが実情のようである。

1958年、米国の Campbell<sup>1)</sup>は、<sup>203</sup>Hg（半減期：46.9日）を用いるアイソトープ希釈法による定量法を提案した。この方法は放射性水銀の一定量を電解槽内に投入し、槽内の水銀中に均一に拡散させた後、槽内の水銀の一部を採取し、放射能を計測して、投入した放射性水銀に対する希釈率を求め、その逆数から全水銀量を定量するものである。アイソトープ希釈法として原理的には普通の手法であるが、電解槽の運転を停止することなく、操業中、迅速、容易に全水銀量を定量することができる等の利点がある。

その後、1966年Cowleyら<sup>3)</sup>によつてこの方法は改善され、寿命の比較的長い<sup>203</sup>Hg（半減期46.9日）のかわりに、寿命の短い<sup>197</sup>Hg（半減期：6.5時間）を用いて放射線安全を高め、あるいは精度を向上させるための検討がなされ、ようやくこの技術の実用化の見とおしを得るに至つた。

その頃、わが国においても、平山ら<sup>4)</sup>あるいは畠山ら<sup>5)</sup>の技術報告が発表され、この技術への強い関心が示された。その後、水銀の計量管理が重視されてくるに従つて、この方法に対する関心と需要が急速に高まつてきている。

日本原子力研究所、アイソトープ事業部、利用開発室においては、国内のいくつかの企業からの要請に応じて、昭和45年度よりアイソトープ希釈法による電解槽内水銀量の調査についての技術指導あるいは受託測定を実施してきた。<sup>9) 11)</sup> この間、この調査に必要、十分な作業を1つのシステムとして確立することを目標とし、調査の実施ごとに技術的改善を加えてきた結果、測定精度の向上、安全性の確保、あるいは操作の簡素化においてほぼ満足できる方式を確立することができた。

この方式を1つの提案としてとりまとめ、これによる企業への寄与を期待するとともに、今後これに関する批判、意見を得て、さらに方法の改善をはかり、より完全なものにしてゆきたい。

## 2. 測 定 方 式

### 2.1 測定誤差の目標

食塩電解槽には、水平型あるいは直立型などがあつてその種類は様々であるが、図1に示すような水平型傾斜槽式のものが多く用いられている。電解槽に供給された食塩水は電気分解され、陽極に塩素、陰極（金属水銀を使用）にナトリウムアマルガムとして生成される。ナトリウムアマルガムは解コウ槽に送られ、解コウされて水銀にとり、水銀ポンプによって再び電解槽に循環される。

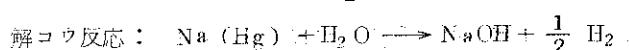
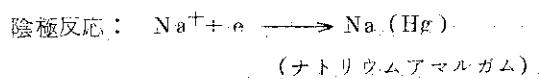
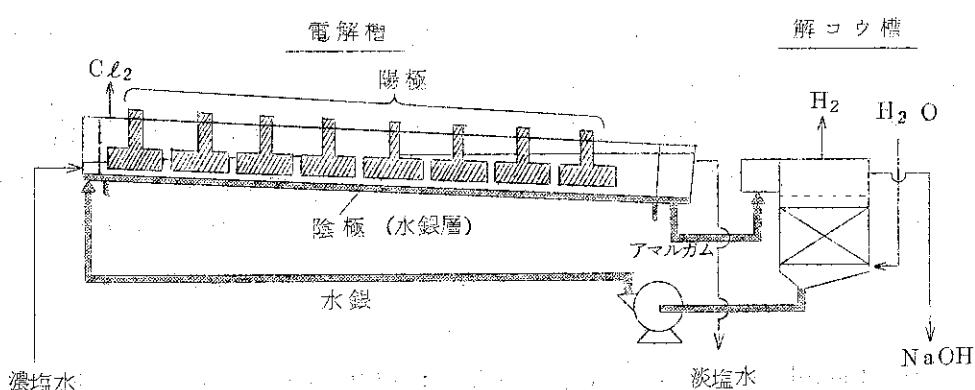


図1. 水銀法電解槽の説明図

アイソトープ希釈法による電解槽内水銀測定法は、既知量の放射性水銀を未知量の電解槽内水銀に添加し、均一に拡散、混合を行なつたのち、その放射能濃度の変化より未知の水銀量を求める方法である。

電解槽に投入する放射性水銀の重量を  $m_0$ 、放射能濃度を  $a_0$ 、電解槽内の未知水銀量を  $M$ 、放射性水銀投入後均一に拡散された後の電解槽内水銀の放射能濃度を  $a$  とすれば、投入前後には次の関係式がなり立つ。

	重量	放射能濃度
電解槽内水銀	$M$	0
投入放射性水銀	$m_0$	$a_0$
投入後電解槽内水銀	$M+m_0$	$a$

とすれば

$$m_0 \cdot a_0 = (M + m_0) a$$

すなわち

$$M = m_0 \left( \frac{a_0}{a} - 1 \right) \quad (1)$$

ここで  $a_0/a$  はそれぞれの水銀試料を測定した放射能計数の比  $C_0/C$  における誤差である。放射能計数の比  $C_0/C$  を求める場合、計数の計数落しによる誤差が生ずるのをさけるためには計数落しの生じない計数になるまで  $a_0$  を定量的に希釈する必要がある。

$r$  を希釈率、  $a_r$  を希釈後の放射能濃度とすると、  $a_0 = a_r r$  となり、実際に電解槽内水銀量を求める計算式は式(1)を書きあらため、

$$\begin{aligned} M &= m_0 \left( \frac{a_r}{a} r - 1 \right) \\ &= m_0 \left( \frac{c_r}{c} r - 1 \right) \\ &\approx m_0 \frac{c_r}{c} r \quad : m_0 \ll M \text{ の場合} \end{aligned} \quad (2)$$

となる。

電解槽内水銀量( $M$ )の標準偏差 ( $\sigma_M$  %) は誤差の伝波の法則により次式で表わされる。

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_M}{M} \times 100 (\%) &= \left( 1 + \frac{m_0}{M} \right) \left[ \left( \frac{\sigma_{m_0}}{m_0} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_r}{r} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_{c_r}}{c_r} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_c}{c} \right)^2 \right]^{1/2} \times 100 \% \end{aligned} \quad (3)$$

実際の電解槽内の陰極水銀量( $M$ )の桁は  $10^5 \sim 10^6$  g であり、これに応じて使用する投入放射性水銀量 ( $m_0$ ) を  $10 \sim 10^2$  g にすれば、  $m_0/M < 0.01\%$  とすることは容易である。

また各誤差の要因については、

$\sigma_{m_0}$  :  $10 \sim 100$  g を精秤して、  $\sigma_{m_0}/m_0 < 0.1\%$  とする。

$\sigma_{c_r}, \sigma_c$  :  $40,000$  カウント以上計数することにより、  $\sigma_{c_r}/c_r, \sigma_c/c < 0.5\%$  とする。

$r$  :  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  に希釈する (すなわち  $r = 10^4 \sim 10^5$ ) が、この場合、精秤により、

$\sigma_r/r < 0.1\%$  とする。

これらの数値を式(3)に代入すると

$$\frac{\sigma_M}{M} \times 100 < 0.8 (\%)$$

となるので、これが水銀量測定の精度についての目安となる。したがつて標準偏差  $\sigma_M$  として  $1\%$  以下を目指とし、これに放射線安全取扱いの考慮を加えて全体の方式を検討した。

## 2.2 方式の設計

全体の方式は、放射性水銀の調製、供給と、これを用いて電解槽内水銀量の測定を行なう作業の2つに大別できる。その作業現場は前者はアイソトープ製造業者（たとえば製造部）であり、後者はこの測定を実施する電解工場である。

製造部において必要量の放射性水銀 ( $^{197}\text{Hg}$  を主とし、  $^{203}\text{Hg}$  の量をできるだけ少なくした

ものを調製し、電解槽の数だけ投入用水銀を分取し、これを正確に秤量して供給する方式とした。また同時に槽内で希釈されるのとおよそ同じ割合となるように正確に希釈した比較用水銀試料を調製して、これを同時に供給する。このようにすることにより測定現場では投入用放射性水銀の電解槽内への投入、一定時間後の測定試料の採取からびに、それの放射能の比較試料との相対的測定だけを行なえばよく、操作はきわめて簡素化、安全化される。(図2参照)

電解槽より水銀試料採取のさいの問題としては、ナトリウムアマルガム、バター状水銀などの挙動およびそれを測定試料として採取したときの測定結果への影響などがあり、これらについて検討し、試料採取時刻、採取上の注意事項を明らかにした。

また、誤差の要因のうちで最も重要で、しかも本質的に生ずる放射線測定のさいの統計的誤差は、採取試料、比較試料いずれについてもその標準偏差が±0.5%以下になるよう十分を計数をするようにした。

さらに現場作業中の誤りを遅滞なく発見しうる方式として、作業能率の点から許容できると判断した範囲内で、一般に複数の試料を採取する、いわゆるダブルチェックシステムとした。

以上の作業の方法は、これをいわゆるマニュアル化し、そこでは、国内関係法規にもとづく安全管理上の諸作業を整理し、明確にした。作業マニュアルは付録に示した。

## 測定及び準備室 電解槽現場

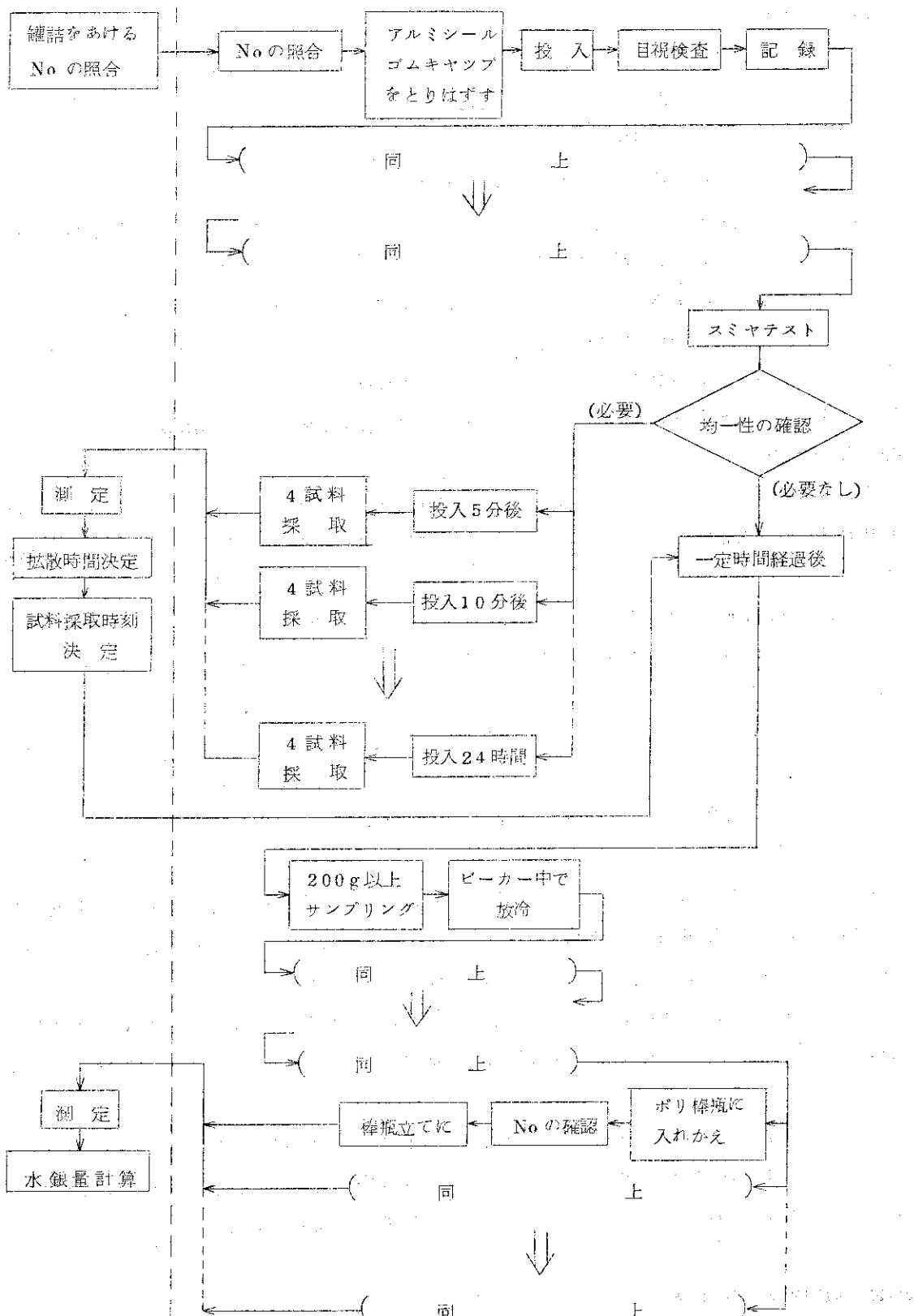


図2. 現場測定作業のフロー・シート

### 3. 放射性水銀の調製

#### 3.1 調製方法

全体の作業のフローシートを図3に示した。

$^{197}\text{Hg}$  の製造法は熱中性子による核反応  $^{196}\text{Hg} (\text{n}, \gamma) ^{197}\text{Hg}$  によつている。使用するターゲットは酸化第2水銀 ( $\text{Hg O}$ ) で、あらかじめ放射化分析によつて純度検定をおこなつた特級試薬を使用する。照射は J R R - 2 の時間照射孔での 6.5 時間照射 ( $\text{nvt} = \sim 10^{18}$ ) を標準とする。照射にあたつては、水銀が原子炉構造体であるアルミニウムの耐食性をはなはだしく損うことを配慮して、厳重な封入が要求される。<sup>12), 13)</sup>

照射すみ試料は、7N一硝酸に溶解したのち、1N一硝酸酸性溶液とし、一部をとつて放射能強度を測定する。ついで溶液の必要量を所要量の金属水銀 ( $\sim 100\text{g} \times \text{電解槽数}$ ) 上に移し入れて攪拌し、同位体交換反応を行なわせ、 $^{197}\text{Hg}$ 標識金属水銀とする。水溶液は除き、水洗したのち水は分離する。標識した金属水銀はよく乾燥したのち約 100 g ずつを分取して正確に秤量し投入用試料とする。

比較測定用試料の調製は、投入用試料の約 0.2 g を正確に秤り取り、あらかじめ精秤した約 1.0 g の非放射性水銀によつて希釈し、さらに同様の希釈をくりかえし、正確な希釈倍率を付ける。

適当な希釈率  $r$  の決定には計数落し、統計的誤差などを考慮に入れなければならない。現在のところ比較試料の希釈率は推定できる電解槽内の水銀量と投入する水銀量に応じて調整しているが、シンチレーション測定装置の計数落しが無視できる計数率領域（約 100,000 カウント／分以下）では、計数率と放射能濃度（希釈率に反比例する）とが理論的にも、実験的にも比例するので、比較試料の放射能濃度が高い方が計数時間を短縮することができ能率的である。比較試料は出荷用 2 個のほか、保存用 1 個を準備し、保存用は製造部に調査終了時まで不測の問題に備えて保存しておく。

作業はすべて重量法を採用し、実用感度 0.1 mg の直示天秤（一級基準分銅により検定）による  $\pm 0.1\%$  以内の秤量精度を維持している。なお秤量の際の不測の誤りを避けるために、秤量は必ず 2 回行なう。また投入用水銀の量にも検討を加えた。

投入用放射性水銀試料、比較用標準試料の放射能測定には、あらかじめ X - r 同時計数法で絶対測定<sup>14)</sup>を行なつた標準試料で較正されたウェル型電離箱をもちい、その精度は  $\pm 1.0\%$  以下である。

以上の作業は原研、東海研究所内のラジオアイソトープ製造棟における、鉛セル施設内において、遠隔操作方式で行なう。この作業はセル内操作の難易、装置大型化による機械的安全性、取扱時線量率、作業の確実性および単純化などを考慮して順次改良をはかつてきている。

#### 3.2 放射性水銀の仕様

投入用放射性水銀のおもな仕様は次に示すとおりである。

化学形 :  $\text{Hg}$  (金属水銀)

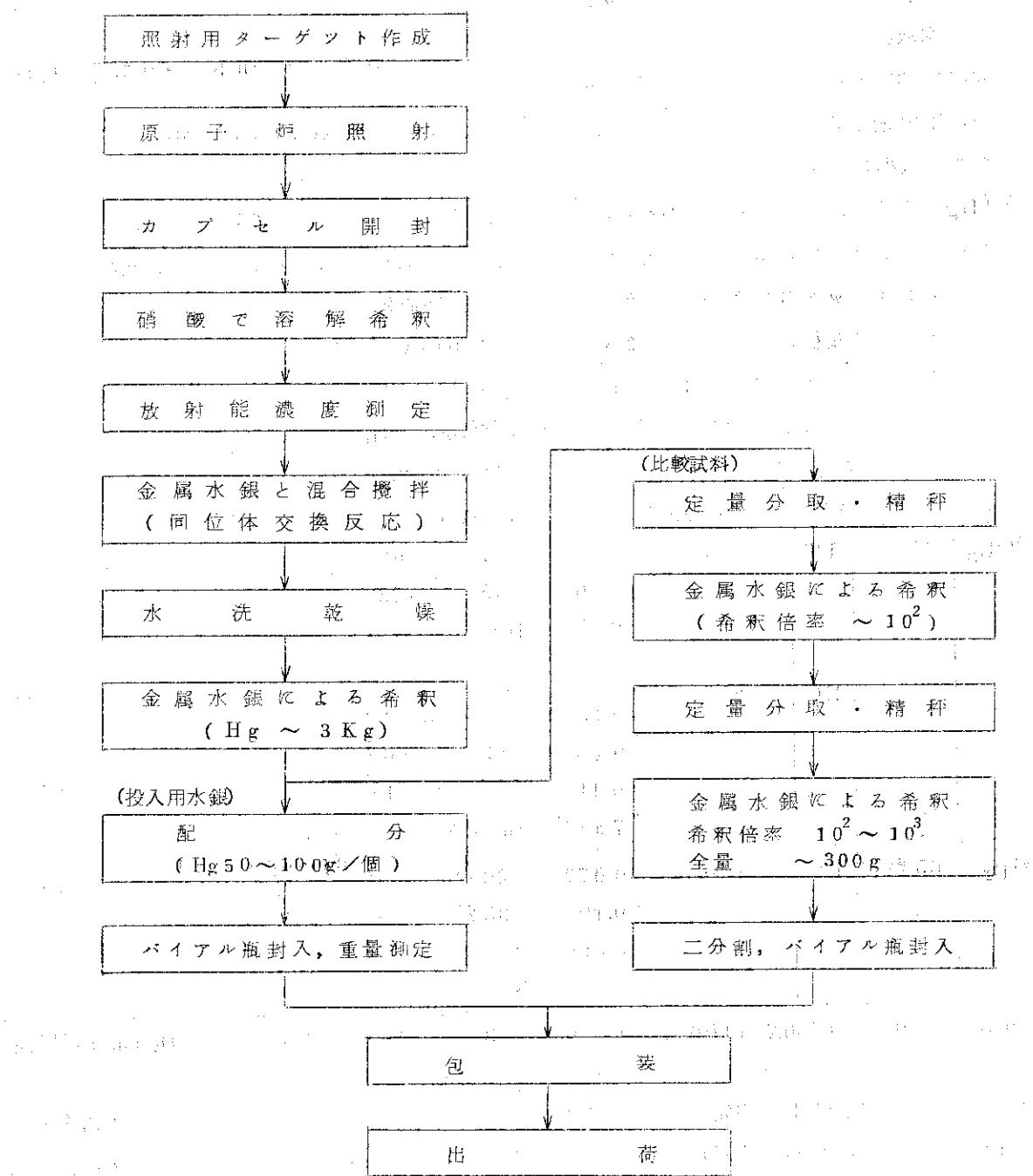


図3. 製造部における放射性水銀の調製作業のフロー・シート

<sup>197</sup>Hg 放射能 : 8 mCi / 50 ~ 100 g Hg (出荷時)

金属水銀純度 : 試薬特級相当

放射化学的純度 : 99 %以上 (<sup>197m</sup>Hg, <sup>203</sup>Hg を含む)

なお、電解槽中の水銀量に応じて、投入時の放射能強度が 2 mCi / ton 水銀となるよう、投入用水銀の放射能量を決めるなどと検討中である。

<sup>197</sup>Hg 試料には <sup>197m</sup>Hg, <sup>203</sup>Hg が共存するのは核反応上やむをえない。たとえば原子炉照射 (16 時間) 終了後、32 時間経過した金属水銀を  $\text{HNO}_3$  (2.5 mL) に溶解した場合について、ウエル型 3"  $\phi \times 3"$  NaIシンチレーション計数装置によつて  $\gamma$  線スペクトルを観測すると図 4 のとおり 3 核種の存在が確認できる。なお 360 keV 以上の  $\gamma$  線ピークは認められたい。この 3 核種 (放射線データを表 1 に示した) の存在比によつて実効半減期も微妙に変化する。

表 1. 放射性水銀 (<sup>197m</sup>Hg, <sup>197</sup>Hg, <sup>203</sup>Hg) の放射線データ

	半減期	壊変型 粒子エネルギー (MeV)	$\gamma$ 線 エネルギー (MeV)	内部転換 IC	Rhm 値 $R(\text{mCi} \cdot \text{hr})$	製造核反応
<sup>197m</sup> Hg	24 時間	IT	~97% 0.133 (31%) 0.164 (45%) 0.071 Hg X-線	66% 92.5%		<sup>196</sup> Hg (n, $\gamma$ ) <sup>197m</sup> Hg
		EC	~3% 0.13 0.28 0.41 7.4 s <sup>197m</sup> Au をへて	$\alpha \sim 10$ = 0.3 ~ 1.5		IT
<sup>197</sup> Hg	65 時間	EC	100% 0.077 (20%) 0.19 (~0.5%) 0.069 Au X-線	80% ~ 0.5%		<sup>197</sup> Hg
<sup>203</sup> Hg	46.9 日	$\beta^-$	0.21 (100%) 0.279 (83%)	17% 1.3		<sup>202</sup> Hg (n, $\gamma$ ) <sup>203</sup> Hg

投入用放射性水銀は 1 つの電解槽ごとに 1 つのバイアル瓶に封入し、これにアルミ口金シールを行なつたうえ、鉛容器 (鉛厚さ 5 mm), 防震材とともに罐詰にする。これをある数量ごと仕様書とともに段ボール箱に梱包して作業現場へ発送する。表 2 は放射性水銀製品に添付される仕様書を例示したものである。

輸送はトラック便で陸上輸送するか、遠隔地の場合、空輸 - 陸上輸送である。輸送上の安全のため現在のところバイアル瓶を使用しているが、現場の作業性の向上から改善の余地があると考え、検討中である。

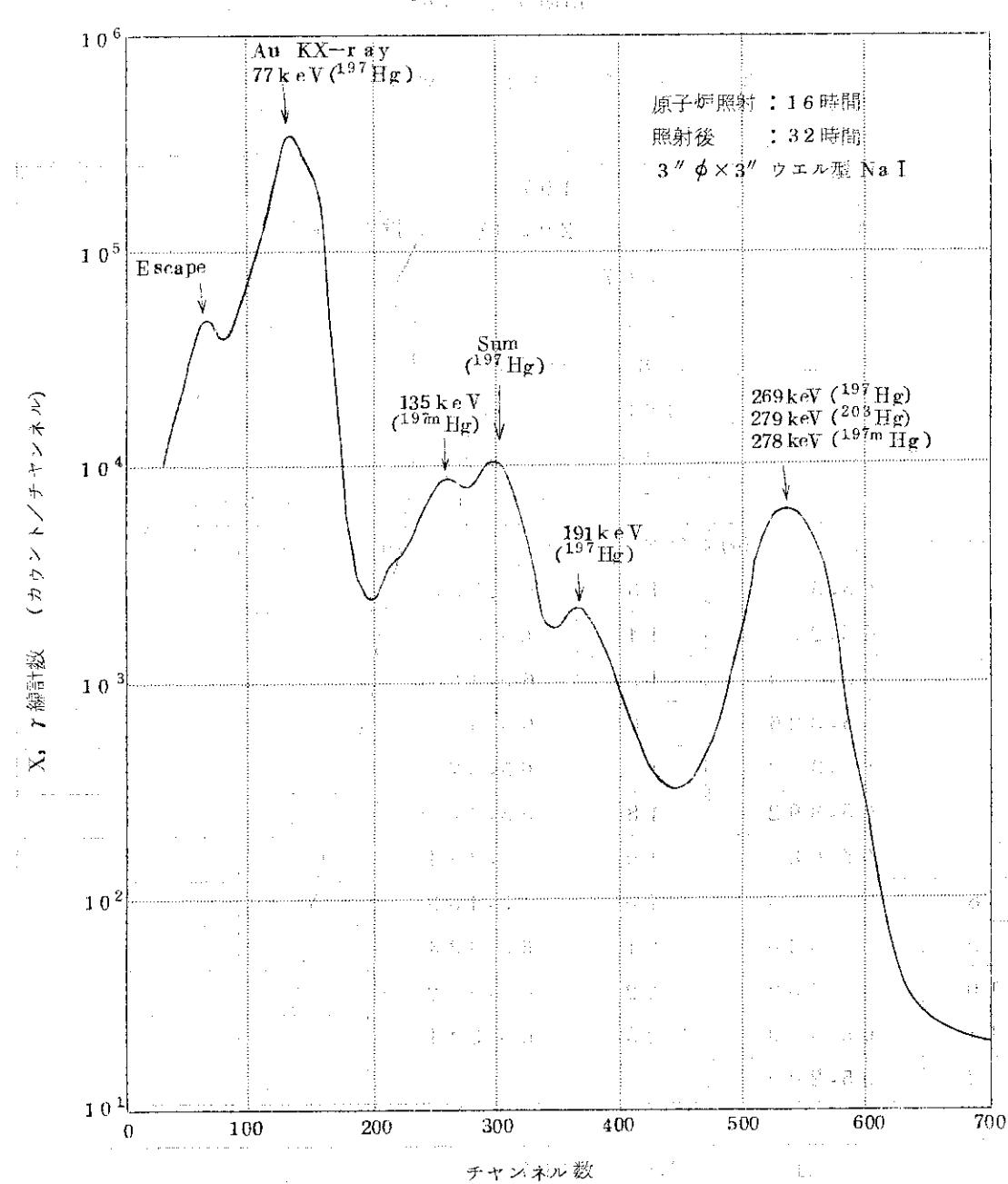


図4 放射性水銀試料 ( $^{197}\text{Hg}$ ,  $^{197m}\text{Hg}$ ,  $^{203}\text{Hg}$ ) の X,  $\gamma$  線スペクトルの例

表2. 放射性水銀の仕様書（製造部）の例

項 目	Hg - 197				
製 造 番 号	b - 202 (A) [投入用製品]				
受 注 番 号	2387				
製 品 簡 数	23個				
平 均 放 射 能	$\sim 8$ mCi				
全 重 量	1505.051 g				
全 出 荷 量	$\sim 1.8 \times 10^2$ mCi				
測 定 日 時	47年11月16日 9:30時				
容器番号	重 量 (g)	容器番号	重 量 (g)	容器番号	重 量 (g)
1	65.552	13	65.336		
2	65.271	14	65.576		
3	65.519	15	65.424		
4	65.326	16	65.517		
5	65.352	17	65.370		
6	65.392	18	65.377		
7	65.687	19	65.354		
8	65.495	20	65.463		
9	65.630	21	65.334		
10	65.432	22	65.552		
11	65.549	23	65.341		
12	65.202				

項 目	Hg - 197	
製 造 番 号	b - 202 (B) [比較試料]	
受 注 番 号	2387	
製 品 簡 数	2個	
容 器 番 号	重 量 (g)	希 粒 倍 率
24	$\sim 150$	$1.799 \times 10^4$
25	$\sim 150$	$1.799 \times 10^4$

## 4. 投入および試料採取

### 4.1 放射性水銀投入作業

電解槽への放射性水銀投入のさいの注意事項としては、バイアル瓶中の水銀( $m_0$ )を完全に槽内へ投入すること、および投入のさいの $\gamma$ 線被曝をできるだけ小さくし、また放射能汚染のないようにすることである。

投入のさいにバイアル瓶中の水銀の一部でも損失すると、水銀量測定結果に誤差を生ずることはいうまでもない。損失原因には、投入のさいに100%槽内に入らずわずかな量でも外にこぼれる場合、バイアル瓶内壁あるいはゴムキャップに付着して残留する場合などがある。前者は投入口を作業のしやすい場所に選んだり、コールドラン等で投入作業に習熟しておくなら特に問題にならない。また後者に関してはかりに肉眼で確認しうる量以下の水銀が残留することがあつても十分な精度が確保できる。たとえば直径1mmの球状の水銀(重量約7mg)は肉眼で容易に確認することができるし、万一これを見落したとしても投入水銀量( $m_0$ )を10g以上にするならば、その誤差は0.1%以下である。

放射性水銀の電解槽内への投入にあたつては、作業者はまずゴム手袋をはめ、ニッパを用いてバイアル瓶の蓋部のアルミ口金シールを切り、ゴムキャップをとりはずした上、内部の水銀を電解槽内に投入する。この間の作業者の漏洩 $\gamma$ 線による被ばくは全作業の中で最大と考えられる。

製造部出荷時、8mCi/65g Hgの水銀試料のバイアル瓶の表面線量率は測定の結果約70mR/h、距離30cmにおいて1.3mR/hである。電解槽への投入作業は約1日程度経過しているから減衰してはいるが、この線量率をとつて投入作業者のそれぞれ指先(右手)および身体に対する推定被曝線量率とすれば安全である。これまで、フィルム・バッヂ、およびフィルム・リングによる実測結果は、ほぼこれと合致している。すなわち、約20槽の作業(40分程度の作業)で、指先(右手)で20~30mRem、身体で10mRem以下である。現在のところ、バイアル瓶を長いピンセットなどで取扱うようなことは、むしろ放射性水銀をこぼし失敗する危険があるため、避けている。

### 4.2 試料採取上の注意

測定試料として電解槽より水銀を採取する場合、できる限り槽内水銀を代表する試料を採取する必要がある。電解槽内で水銀は循環しながら水銀 $\rightarrow$ ナトリウムアマルガムの過程をくり返し、さらに僅かではあるがバター状水銀を形成するものもあり、試料採取のさいには若干の注意を必要とする。

測定試料中に含まれるナトリウムアマルガムの放射能測定によぼす影響を調べるために、操業中の電解槽のTOPおよびENDにおける水銀試料を採取し、この2つの試料および比較試料調製の際に希釈用として使用したのと同じ水銀、合わせて3試料を精粹しこれらに各々精粹された約1gの放射性水銀を加え均一に混合させたのち、おののおの放射能を計数した結果を表3に示した。ナトリウムアマルガムによる影響はこの場合無視できる範囲にある。しかし、ナ

トリウムアマルガムは水と接すると水素ガスを発生し、強いアルカリ性を呈するなど、測定機器の維持管理、安全上からも、短時間に測定を終了する場合のほかは、解コウしておくことが望ましい。

表3. ナトリウムアマルガムについての測定結果

試料種類	比較調製試料	TOP試料	END試料
希釈倍率	2164.48	162.02	146.84
希釈相対比(%)	(100)	98.5	89.3
放射能計数 count/12min	205.885	208,321	229.678
希釈倍率補正	205.885	205.196	205.102
比較調製試料 との相対比(%)	100	99.67	99.62

\* B.G. 差し引き、減衰補正を行なつたもの。

一方、バター状水銀の挙動はきわめて流動的で、操業上の諸条件によつても変化するが、その量は全水銀量の数%以下であるとされている。放射性水銀が十分均一に拡散したと思われる電解槽の一部を開槽して異なつた4つの場所から採取したバター状水銀および通常水銀のおのおの試料についての計数の例は表4のとおりである。両者の計数値は統計的誤差の範囲内で一致している。

表4. 水銀バターへの放射性水銀の拡散の均一性

採取試料*	Net count	バター／水銀比(%)
バター-1	77.545	99.47
バター-2	77.955	100.00
バター-3	77.467	99.37
バター-4	76.876	98.62
通常水銀	77.955	(100.00)

\* 放射性水銀投入後、20時間。

しかしバター状水銀に対しては、投入した放射性水銀の拡散速度はからずしも大きくはない、槽内部に固着しているもの、および浮遊しているもの、いずれのバター状水銀についても、拡散時間はおそい。(表5)したがつて、とくにバター状水銀存在量の大きい場合は拡散に十分時間をとり、試料採取のさいバター状水銀を避ける必要がある。

以上の結果から放射性水銀投入後、十分な時間(平均的電解槽では24時間で十分である。)をとればバター状水銀の測定に与える影響は無視できる。しかしながら放射性水銀投入時から試料採取までの時間を短かくする必要があり、またバター状水銀の存在量の大きい場合には、測定用試料を採取するとき、バター状水銀の混入を極力避ける必要がある。

表5. 水銀バターへの放射性水銀の拡散の時間的変化

試料採取時刻、電解槽	試 料	放射能計数* count/12min	バター／水銀比 (%)**
投入後 20 分	水 銀	108762	(100)
電解槽 A	E N D バター	2922	2.7
	水 銀	105180	(100)
	T O P バター	111270	105.8
投入後 5 時間	E N D バター	2342	2.2
	水 銀	85077	(100)
	T O P バター	84223	99.0
投入後 21 時間	E N D バター	34799	40.9
	水 銀	77901	(100)
	T O P バター	76246	97.9
投入後 33 時間	E N D バター	72667	93.3
	水 銀	57534	(100)
	T O P バター	57180	99.4
	E N D バター	57263	97.8

\* パックグランド差し引き、減衰補正を行なつたもの。

\*\* 計数の統計誤差： $\pm 0.6\%$ 。

#### 4.3 均一拡散の確認

均一拡散を確認するため放射性水銀投入後、適当な時間間隔をおいて電解槽より水銀を採取し、その放射能測定を行なつて、拡散状況を観測してゆく。この測定は、電解槽の型式、操業条件などの異なるごとに行なうべきである。

現在稼動している電解槽内の水銀は大部分数分以内で一循環している。1試料採取するのに約1分間要するとし、たとえば4つの試料を採取すればおよそ電解槽内の水銀が一循環された状態にたり、4つの試料はかなり分散した水銀部分を採取したことになる。したがつて拡散していないにもかかわらず、この4つの試料についての計数値が偶然一致する確率は非常に小さい。すなわち、4つの試料を採取し測定すれば、拡散状態を十分判断することができる。

同仕様の電解槽では、任意の一槽を選び適当な時間間隔をおいて4つずつの試料を採取し、それらの計数値のバラツキ( $\sigma$ )が統計誤差 ( $1/\sqrt{\text{計数値}} \times 100\%$ )程度になるに要する時間を、電解槽内で放射性水銀が均一に拡散されるに必要な時間をみさせばよい。(図5) 実際には電解槽内のバター状水銀などの影響のため、拡散時間は多少短かめに見積られる傾向がある。またバター状水銀の存在量などは同一形式であつてもかなりの相異があると考えねばならない。

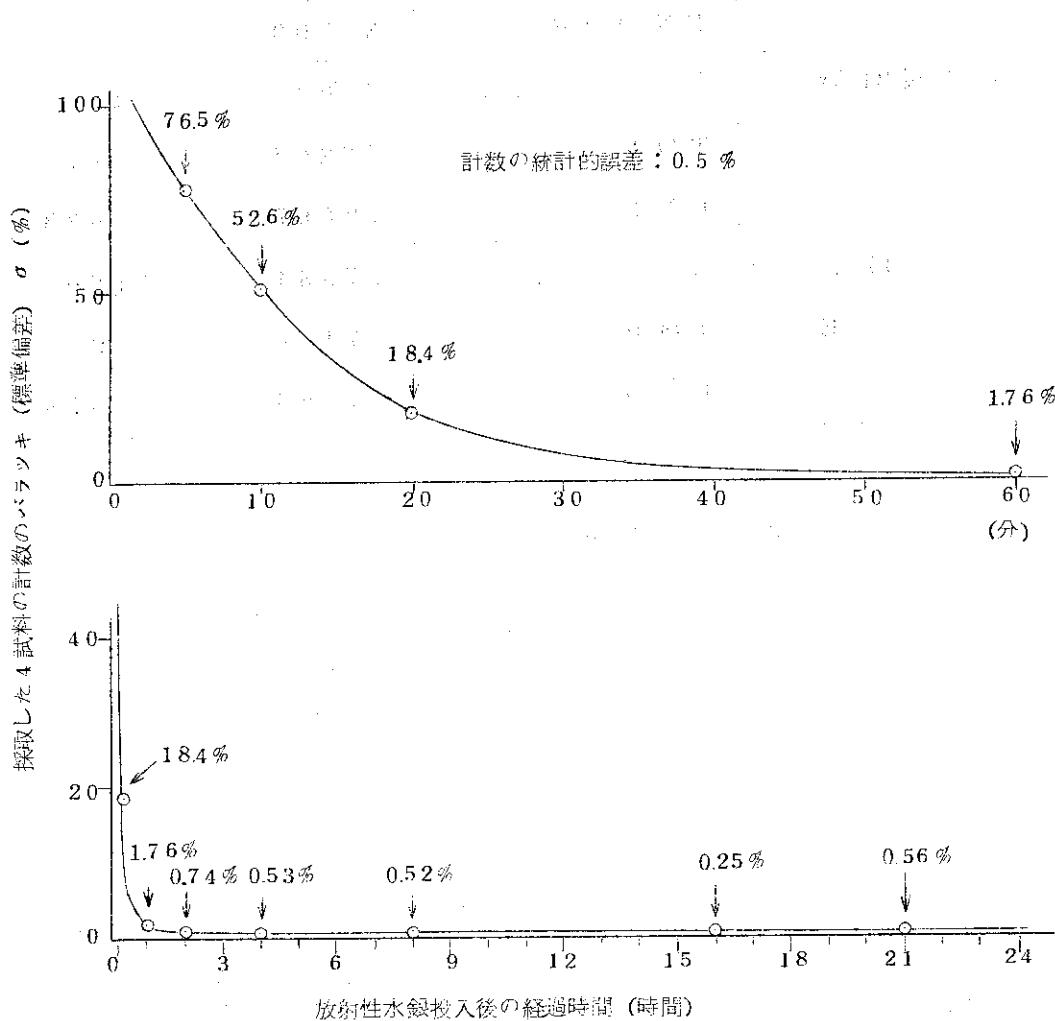


図5. 電解槽内における投入放射性水銀の拡散特性測定例

以上のようなことを考慮に入れて、一つの電解槽で行なつて均一に拡散したと考えられる時間の約10倍の時間をおいたのち測定試料の採取を行なうのがよい。実際には第1日目に投入ならびに拡散測定実験を行ない、約24時間後の第2日目に試料採取ならびに計測を行なうことにした。

## 5. 放射能測定

### 5.1 測定装置および条件

ウェル型Na I (Tl)シンチレーション計数装置を使用し図6に示したような測定の幾何学的条件で、放射性水銀試料の量と計数率との間の関係を測定すると、計数率は試料量の増加に対して飽和するという現象がある。これは試料から放出される放射線の自己吸収によるもので、この現象には、水銀の密度が大きく、<sup>197</sup>Hgから放出されるγ線が低エネルギーであることが大きく影響している。

この現象を利用すれば、正確な試料の計量を行わずに、計数率が飽和する量以上にすることにより、試料の放射能濃度の比較測定が可能である。すなわち、使用する放射能測定装置について計数率の飽和する放射性水銀試料量を確認しておく、飽和量以上のほぼ一定量の入る容器（ガラス製などの棒瓶）を用意しておくと試料を計量する必要がなくなる。

計数率が飽和する量は、使用するNa Iシンチレータの大きさや試料測定容器の直径等による。 $2'' \phi \times 2''$ のウェル型Na I (Tl)シンチレーターと16 mm $\phi$ の試験管を測定容器として用いた場合の試料量と計数率との関係は図6のとおりで約100 g以上で飽和する。したがつてこの場合試料採取のさい、少々余裕をみて150～200 gを採取する。

一方、放射能測定装置の調整、あるいは安定性の確認にはチエッキング線源を用いる。<sup>197</sup>Hgは表1に示したとおりAu-X線や77, 191, 268 keVのγ線を放出する。計数にはAu K $\alpha$  X線(68.8 keV), K $\beta$  X線(78.0 keV)および77 keVのγ線が大きく寄与するため、チエッキング線源としては、γ線エネルギーがそれらと近く、寿命の長い<sup>241</sup>Am線源( $\sim \mu\text{Ci}$ )を使用するのがよい。<sup>241</sup>Amの半減期は458年で、おもなγ線のエネルギーは59.5 keVである。

ある一定時間ごとに<sup>241</sup>Am線源を用いて測定し、その計数が統計的変動内に安定していることを確認して、使用している測定装置の動作状態をチェックする。

市販の試験管は同じ仕様で表示されていても、直徑、肉厚などが多少異なっている。そのため同じ試料を測定しても試験管によつて計数値が異つてくるのが普通である。

測定の能率を上げるためにいくつかの試験管のなかから計数効率の一致する3本を選び出し、そのうち1本に比較試料を入れておく、他の2本を採取試料用として、測定試料を順次入れ換えて測定するといい。

電解槽内水銀量測定のさいの全体の誤差（標準偏差）を1%以下におさえるためには、0.1%以下の誤差で計数値が一致する試験管を選び出しておく必要がある。そのためには、まず試験管の直徑を測つて、いちじるしく異なるものは除いたうえ実際に放射性水銀を試験管に入れて放射線計数( $10^6$ カウント以上計数によつて0.1%以下の誤差)で調べる。また、メーカーに特注して計数効率の等しい試験管を数本作つてもらうのも良いであろう。

同じ計数効率の試験管を選び出すことはかならずしも容易ではなく、非常な労力と高い比放射能をもつた水銀が必要であるが、その余裕がない場合には、測定用試験管を1本にし、試料を入れ換えて測定してもよい。

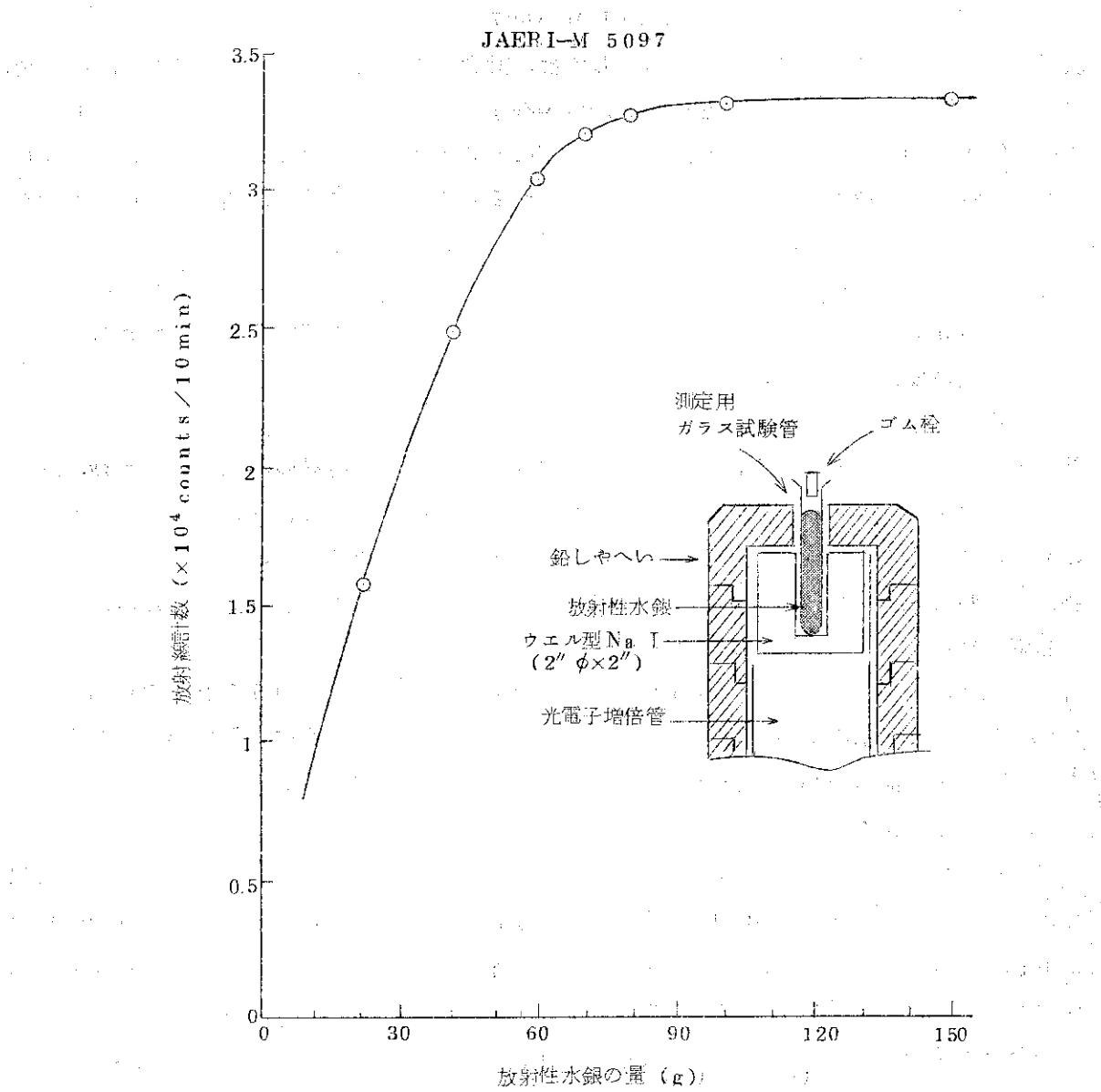


図 6. ウエル型 Na I シンチレーション計数装置による放射性水銀の測定

## 5.2 採取水銀の放射能測定

投入した放射性水銀を拡散するために十分な時間をおくならば、電解槽内の水銀放射能濃度は均一となつてるので、1つの電解槽から1つの試料をとれば信頼性の高い測定を行ないうるはずである。しかし試料の取扱い上の間違いを避けるため、2つ以上の試料を採取する。

20～30槽程度の測定の場合には、投入する放射性水銀量を2 mCi/トン、拡散時間24時間、1試料あたりの測定時間を10分とすると、時間の配分上、試料数は、1電解槽あたり2～3個が実際上適当である。

2個以上の試料の測定結果が放射能計数の統計的変動の範囲内で一致していればよく、それが一致しない時には、試料の再測定、再採取を行なう。不一致の原因としては、拡散の不均一性、採取試料へのバター質の混入、測定中のノイズの侵入、測定時の幾何学的条件の不一致などが考えられる。

放射能計数Cr およびCに属する誤差としては、計数値の統計的変動のほかに放射能の減衰、バックグラウンド、<sup>203</sup>Hgの残留（2回目以降の場合）の問題がある。統計的誤差は、 $1/\sqrt{(\text{計数値})} \times 100\%$ であり、これを0.5%以下にするため計数値が40.000カウント以上になる様に測定時間を選ぶ。しかし測定時間を長くすることはとくに試料の個数が多いときは全体の時間を非常に長くすることになり、あらかじめ十分を検討を必要とする。

たとえば1試料の測定を10分間以内に限定すると、40.000カウントを超すために必要な計数率は4,000カウント/分となり、ここから放射性水銀の“有効期限”が算出される。2mCi/トン程度の投入量の場合、投入予定日（製造部出荷後1日）から4日後くらいまでがこの範囲に入る。

計数率があまり大きくなると、計数落しの問題がでてくる。測定器の不感時間をτ秒、計数率をnカウント/秒とすれば計数落しの確率Pは $n\tau \times 100\%$ である。シンチレーション計数管のτの値は通常1μsec程度であるので、 $P < 0.1\%$ にするためには、 $n < 1000$ カウント/秒、すなわち60.000カウント/分以下であれば計数落しの補正を行う必要はない。比較試料の希釈率を決定するには、これを考慮する必要がある。

放射性水銀には<sup>197</sup>Hg（半減期6.5時間）と<sup>203</sup>Hg（半減期46.9日）の2つの核種が含まれているので、その放射能減衰はやや複雑になる。水銀量測定の場合は、測定が2～3日間に限られるので放射能減衰曲線はほぼ直線とみなしうる。この勾配から実効的な半減期を求めることができる。（図7）

この様にして求めた半減期は85時間程度（65時間照射で製造した放射性水銀）で1時間程度以内までの補正には $1 - 0.00014t$ （t：分）を使うことができ、したがつて10分間の減衰は0.14%程度となる。この減衰補正を省くための1つの方法として、2つの試料を電解槽から採取して比較試料の前後で測定し、その平均値を使って水銀量を算出する方法をとるとよい。この場合補正を行なわないため生ずる誤差は十分無視しうるし、また比較測定の前後に時間差が生じたとしても、それが数分以内であれば生ずる誤差は0.1%以下で無視しうる。この手段は全測定操作をチェックする点でも有意義である。

バックグラウンドに対する計数については、測定全体の統計的誤差が最小になるようにする。いまバックグラウンドの計数率をn<sub>b</sub>、測定時間をt<sub>b</sub>、バックグラウンドを含んだ試料の計数率をn、測定時間をtとすれば、そのときの統計誤差は、

$$\pm \sqrt{n/t + n_b/t_b} \quad (4)$$

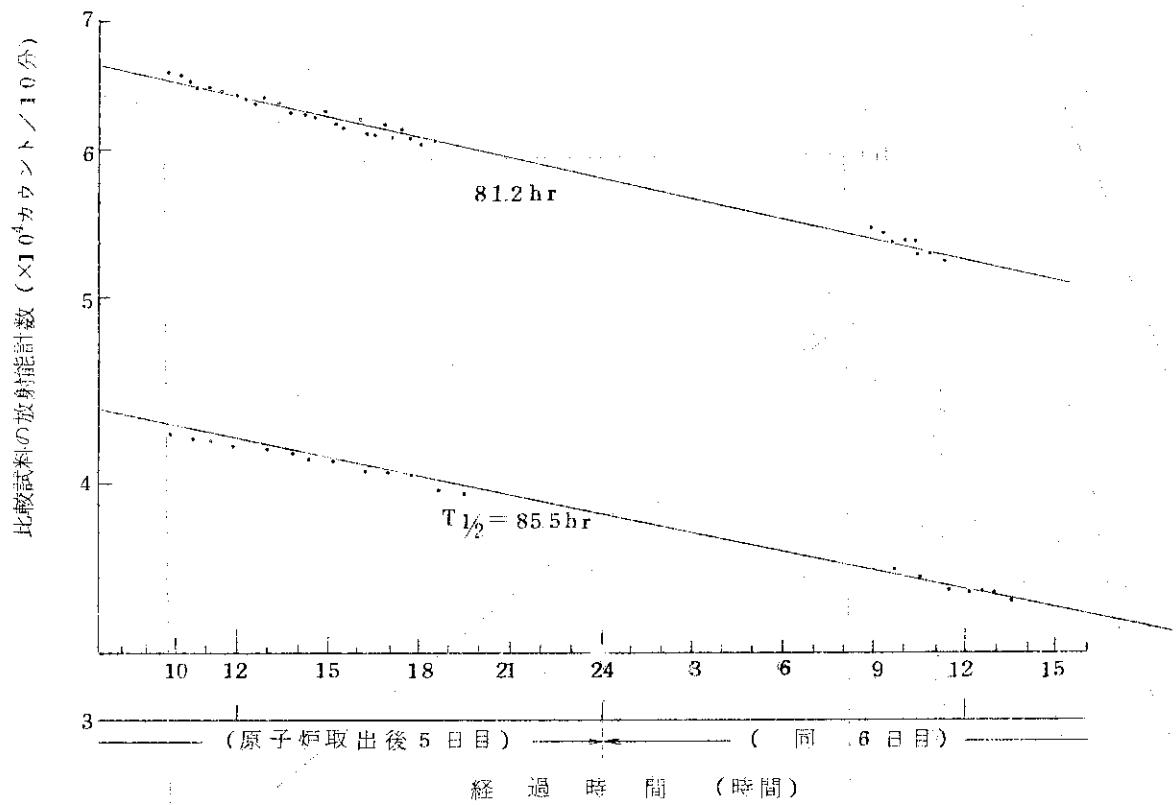
となる。

測定試料個数Nに対してバックグラウンドを1回測定するとすれば測定に要する合計時間は、 $N \cdot t + t_b$ であり、これを一定にして統計的誤差の式(4)を最小にする条件は

$$\frac{t_b}{t} = \sqrt{\frac{N \cdot n_b}{n}} \quad (5)$$

である。

t, n, n<sub>b</sub> のおよその値を、t=10分, n=4000, (カウント/分) n<sub>b</sub>=500 (カウント/分) とし、N=2とした場合、t<sub>b</sub>=5分, N=40の場合t<sub>b</sub>=22.4分となる。すなわち個々にバックグラウンドを測定する場合は試料測定時間10分に対して約5分、1日1回バックグラウンドの測定を行う場合は25分程度のバックグラウンドの測定を行なえばよい。

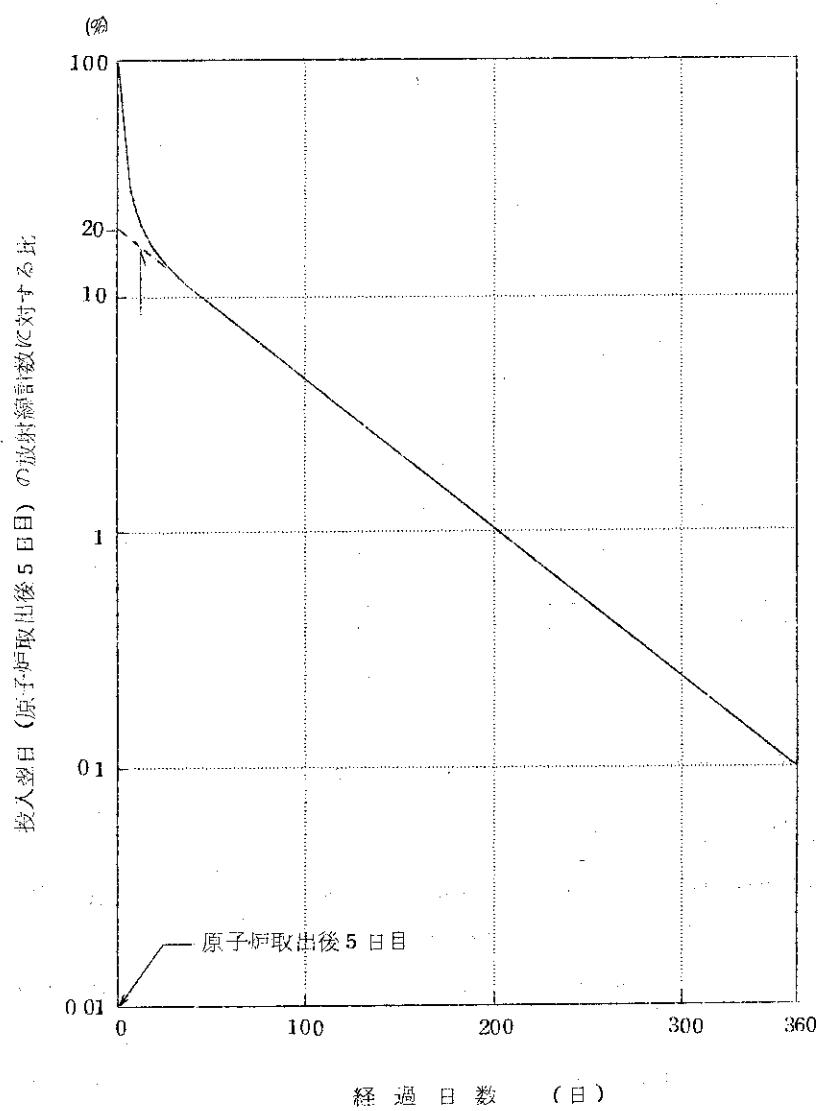
図 7. 放射性水銀 ( $^{197}\text{Hg}$ ,  $^{203}\text{Hg}$ ) の放射能減衰特性

### 5.3 $^{203}\text{Hg}$ の残留

$^{197}\text{Hg}$  製造のさい、若干の  $^{203}\text{Hg}$  が製造される。この  $^{203}\text{Hg}$  は  $^{197}\text{Hg}$  に比べ寿命が長いので、時間の経過とともに計数に占める割り合いが次第に大きくなつてくる。放射性水銀を投入した電解槽で再度アイソトープ希釈法による水銀量調査を行うさいは、この  $^{203}\text{Hg}$  の残留分を考慮しなければならない。

投入後の経過日数と  $^{203}\text{Hg}$  減衰の割合を図 8 に示した。通常、投入翌日（製造出荷後 2 日）の測定での計数値のうち 80 % は  $^{197}\text{Hg}$  からの放射線、20 % は  $^{203}\text{Hg}$  からの放射線によるものである。（これは放射性水銀調製のさいの照射時間、照射後経過時間等により変る。）

1 年に 1 度水銀量測定を行い、毎回同量づつ投入し、同じ測定条件で測定する場合には、一年後に残留している  $^{203}\text{Hg}$  は、投入水銀の全放射能の 0.1 % 以下となり、その影響は無視できる。また前回の投入から 9 ヶ月後の場合には、前回の各槽の計数比 (Cr/C) が  $\pm 1.0\%$  以内で一致していれば、1 槽分だけの測定でバックグラウンドを代表させてもかまわない (0.06% 以下)。

図 8. 放射性水銀 ( $^{197}\text{Hg}$ ,  $^{203}\text{Hg}$ ) の放射能減衰

## 6. あとがき

食塩電解槽内水銀量の測定のためアイソトープ希釈法についての関心と需要は、最近、急速に高まつてきている。アイソトープ事業部においては、この技術が、一層有効に活用されるための測定方式について研究した結果、電解槽1槽ごとの投入用放射性水銀と、これを定量的に希釈した比較試料とをいわゆるセットにした製品を供給し、これを使用して測定現場作業を合理化して、ほぼ、満足する方式を完成した。

この技術開発の結果は、利用者への便を考えて、現場作業の部分をいわゆるマニュアル化し、付録に示した。これは作業の項目をその順序に従つて詳細に記載したものであつて、これには、数回にわたる実施経験の結果が反映されている。

今後さらに検討を要する問題もいくつかあり、現在検討中のものには、たとえば放射性水銀（製品）の容器、電解槽よりの試料水銀採取器、あるいは放射能測定用試験管などがある。

## 謝　　辞

この技術開発に関して、御支援をいただいた山崎文男先生（原研理事）、および前利用開発室長としてこの研究の契機をつくり、その後も貴重な御意見をいただいた小林昌敏氏（ラジオアイソトープ研修所次長）に感謝の意を表します。

## 参考文献

## A. 水銀陰極電解法原理に関するもの：

電気化学協会編：電気化学便覧，P. 740～771（昭和39年12月）丸善株式会社

## B. アイソトープ希釈法による水銀量測定に関するもの：

- (1) Campbell, J.C. : APPITA, 12, 51 (1958)
- (2) Loverdo, A : Supplement to bulletin d' information.  
Association technique de l'energie nucléaire, 49, 4～6 (1964)
- (3) Cowley, W.E., Lott, B., Brown, S. : Inventory of the quantity of mercury in an industrial chlorine cell using a radioactive mercury tracer. The Chemical Engineer, CE 345～349 (Dec 1966)
- (4) 西村邦夫, 大柴 孝, 平山 達 : RIによるソーダ電解槽の研究—<sup>197</sup>Hgによる水銀Inventory法の研究, 第8回日本アイソトープ会議報文集, 285～287 (1967)  
日本原子力産業会議
- (5) 畑山武文, 吉岡諱一 : RI 希釈法による操業中電解槽内の水銀量の測定, ソーダと塩素, 19 (1), 1～8 (1968)
- (6) McCabe, W.J. : Isotope dilution for weighing mercury in electrolytic chlorine cells. New Zealand J. Sci., 11, 270～275 (June 1968)
- (7) Balla, B., Kalman, L. : Alkali chloride electrolysis studies by tracer techniques, Kem. Kozlem, 32, 173～178 (1969) (ORNL-Tr-2487)

## 6. あとがき

食塩電解槽内水銀量の測定のためアイソトープ希釈法についての関心と需要は、最近、急速に高まつてきている。アイソトープ事業部においては、この技術が、一層有効に活用されるための測定方式について研究した結果、電解槽1槽ごとの投入用放射性水銀と、これを定量的に希釈した比較試料とをいわゆるセットにした製品を供給し、これを使用して測定現場作業を合理化して、ほぼ、満足する方式を完成した。

この技術開発の結果は、利用者への便を考へて、現場作業の部分をいわゆるマニュアル化し、付録に示した。これは作業の項目をその順序に従つて詳細に記載したものであつて、これには、数回にわたる実施経験の結果が反映されている。

今後さらに検討を要する問題もいくつかあり、現在検討中のものには、たとえば放射性水銀(製品)の容器、電解槽よりの試料水銀採取器、あるいは放射能測定用試験管などがある。

## 謝 辞

この技術開発に関して、御支援をいただいた山崎文男先生(原研理事)、および前利用開発室長としてこの研究の契機をつくり、その後も貴重な御意見をいただいた小林昌敏氏(ラジオアイソトープ研修所次長)に感謝の意を表します。

## 参考文献

## A. 水銀陰極電解法原理に関するもの：

電気化学協会編：電気化学便覧、P. 740～771（昭和39年12月）丸善株式会社

## B. アイソトープ希釈法による水銀量測定に関するもの：

- (1) Campbell, J.C. : APPITA, 12, 51 (1958)
- (2) Loverdo, A. ; Supplement to bulletin d' information.  
Association technique de l' energie nucléaire, 49, 4～6 (1964)
- (3) Cowley, W.E., Lott, B., Brown, S. : Inventory of the quantity of mercury in an industrial chlorine cell using a radioactive mercury tracer, The Chemical Engineer, CE 345～349 (Dec 1966)
- (4) 西村邦夫, 大柴 孝, 平山 達 : RIによるソーダ電解槽の研究—<sup>197</sup>Hgによる水銀Inventory法の研究, 第8回日本アイソトープ会議報文集, 285～287 (1967)  
日本原子力産業会議
- (5) 畑山武文, 吉岡諱一 : RI 希釈法による操業中電解槽内の水銀量の測定, ソーダと塩素, 19 (1), 1～8 (1968)
- (6) McCabe, W.J. : Isotope dilution for weighing mercury in electrolytic chlorine cells, New Zealand J. Sci., 11, 270～275 (June 1968)
- (7) Balla, B., Kalman, L. : Alkali chloride electrolysis studies by tracer techniques, Kem. Kozlem. 32, 173～178 (1969) (ORNL-Tr-2487)

- (8) Ruiz, H.G., Rocca, H.C., Agudo, E.G.: Mercury balance in electrolytic cells with radioactive tracers (in Spanish) PRNC-135, 375~382 (1969)
- (9) 森下 弘 :  $^{197}\text{Hg}$ による水銀法電解槽内の水銀量の測定, 原子力工業, 17(11), 76~80 (1971)
- (10) Matusek, M., Judl, E.: Accurate determination of the amount of mercury in an electrolyzer by radiometric dilution analysis (in Czech.), Chem. Prum., 21(12) 607~609 (Dec. 1971)
- (11) 本島健次 : RI 希釈法による食塩電解槽内水銀計量, 原子力工業, 19(2), 39~44 (1973)
- C. 放射性水銀の調製に関するもの
- (12) 山林尚道, 小野間克行, 本石章司, 鈴木義雄 : Hg-197, 203 の製造(I)照射技術の開発, JAERI-memo (公開) 3939 (1970)
- (13) 山林尚道, 小野間克行, 本石章司 : Hg-197, 203 の製造(II)製造技術の開発, JAERI-memo (公開) 4220 (1970)
- (14) 竹内紀男, 石川 勇 : Hg-197 の絶対測定, 第 18 回応用物理学関係連合学術講演会 31a-M-1 (1971)
- D. アイソトープ取扱法, 放射能測定
- 日本アイソトープ協会編 : アイソトープ便覧, 1006 頁 (昭和 45 年 10 月)
- 丸善株式会社
- 日本アイソトープ協会編 : ラジオアイソトープ, 講義と実習, 750 頁 (昭和 41 年 8 月)
- 丸善株式会社

## 付録：作業マニュアル

### 1. 作業前の準備（表1参照）

#### 1.1 放射能測定室の準備

- (1) 作業中、放射能測定室として使用する部屋を決める。そのさい電源電圧の変動、ノイズの少ないと、適温で湿度が低いこと、さらに電解槽との往復にさいして障害のない場所を選ぶ。電解槽に近すぎるとその磁場により放射能測定が影響されるので注意する。その他、<sup>注1)</sup> 障害防止法に定められた必要事項をみたすこと。
- (2) 床面、実験机、その他の上にビニールシートを張り、マスキングテープで固定する。
- (3) 放射能測定機器（一式）を設置する。装置の調整にはチェック用線源を用いる。ノイズのモニターとして測定プローブからの出力を計数率計に入れ、さらに記録計に接続しておくとよい。
- (4) 適当な場所に実験机を置き、測定用試験管立て、測定用試験管（2本）、比較測定用水銀試料（測定用試験管1本に入れ、ゴム栓をしたもの）、バット、ビーカーを配置する。
- (5) 測定室の一隅（あるいは場合によつては別の場所）に、未使用の放射性水銀あるいは使用測定済みの水銀試料を整理、保管できる場所を設ける。
- (6) 測定室内の数ヶ所について使用前のスミア・テスト<sup>注2)</sup>を行つ。（表4参照）

#### 注1) 障害防止法

放射性物質を使用する場合、使用者は「放射性同位元素等による放射線障害の防止に関する法律」（障害防止法と略称）の適用を受ける。この障害防止法では、放射性物質の使用などについて、科学技術庁長官の使用の許可申請または届出の規制がされており、科学技術庁原子力局、放射線安全課所管である。

アイソトープ希釈法で使用される放射性水銀試料は、密封されていない放射性物質として取扱われ、防止法第3条の使用の許可の対象となる。したがつて新たに放射性水銀試料を使用する場合は、事前に次の手続きが必要である。

##### (1) 科学技術庁長官に使用の許可申請をし、許可を得る

- (1) 必要書類（同施行規則第2条）
  - 放射性同位元素・使用許可申請書（別紙様式イ）

##### (2) 添付書類

- イ) 法人登記簿抄本（法人の場合）
- ロ) 予定使用開始時期と予定使用期間を記した書面
- ハ) 事業所内外の平面図
- ニ) 使用施設、貯蔵施設を中心とした間取り、出入口、管理区域、標識を付ける場所、縮尺方位を示した平面図
- ホ) 排風口昇
- ヘ) 排水、排気設備の能力説明書

##### (2) 第1種放射線取扱主任者を選任し、科学技術庁長官に届出

##### (3) 放射線障害予防規定を作成し、科学技術庁長官に届出

なお、日本アイソトープ協会編：「放射性同位元素等による放射線障害の防止に関する法令集」が刊行されている。

#### 注2) スミアテスト

放射能表面汚染測定法の1つで、表面約100cm<sup>2</sup>を沪紙（スミアーチップ）でふきとり、沪紙についた放射能を測定する方法である。

表面汚染は汚染される材質の表面の物理的性質や、放射性汚染物質と表面物質との化学反応などでたとえ同量の放射性物質で汚染しても“表面に固着してしまうもの”と“とれやすいもの”との割合がちがう。表面汚染でとくに問題となるのは“とれやすいもの”であつて、それは移動して汚染区域を拡げ、空気汚染や人体の汚染の原因となり、体内に摂取される。わが国での表面汚染の基準は科学技術庁告示にあり、非汚染区域での最大許容密度は $\mu$ 、 $\gamma$ 放射性核種については $10^{-4} \mu\text{Ci}/\text{cm}^2$ である。

## 1.2 電解槽附近の準備

- (1) 放射線一時管理区域<sup>注3)</sup>を設定し、必要個所にロープを張り、放射能標識をかける。
- (2) 各電解槽の放射性水銀投入口および測定用水銀の採取口を決定する。
- (3) 水銀採取口近くにビーカー2個をおく。ビーカーには、あらかじめ電解槽No.を記入しておく。
- (4) 電解槽の投入口、採取口付近数ヶ所のスミア・テストを行う。(表4参照)

## 1.3 保安用具の装着

- (1) ポケット線量計、フィルムバッヂ等の個人被曝測定器<sup>注4)</sup>をつける。ポケット線量計については、使用前の指示値、フィルムバッヂについては、バッヂNo.と氏名を確認し用紙に記録する。
- (2) 電解槽附近で作業する者は、ヘルメット、マスク、安全眼鏡、手袋をつける。
- (3) 放射性水銀の投入作業者は上のほかに、フィルムリング、ゴム手袋をつける。

## 1.4 作業手順の確認

- (1) 投入用水銀試料の仕様書記載のNo.とそれを投入する電解槽のNo.を確認する。
- (2) 測定用試料採取時刻は拡散時間の測定結果をみて、決める。アイソトープ希釈法を初めて実施する場合は、電解槽型式ごとに投入した放射性水銀で拡散時間の測定を行なう必要がある。
- (3) 全電解槽への水銀投入時刻をあらかじめ予定しておく。1つの電解槽あたりの投入作業は2分程度とみておくといい。
- (4) アイソトープ希釈法をはじめて実施する場合には模擬実験用水銀試料(非放射性)を用いて、罐詰の開封、鉛容器よりの取出し、バイアル瓶の開封、水銀の電解槽への投入にわたる一連の模擬実験(コールドラン)<sup>注5)</sup>を予定に入れておく。
- (5) 全体の作業の流れを作業者全員に周知徹底させる。
- ① 放射性水銀投入電解槽No.と時刻
  - ② 拡散時間の測定を行う場合:電解槽No.と測定試料採取時刻
  - ③ 全電解槽についての測定用試料採取予定時刻
  - ④ 現場作業のさいの時刻の確認方法について、あらかじめ決めておくこと。
  - ⑤ 投入、記録、試料採取、測定、安全管理等の各作業担当者を決めておく。

## 注3) 放射線一時管理区域

放射線管理区域の定義としては(1)外部放射線、(2)空気中又は水中の放射性同位元素の量、(3)放射性同位元素によって汚染される物の表面の放射性同位元素の密度が科学技術庁長官の定める値を超えるおそれのある場所となつてゐる。一時使用の場合もこの基準は同様であるが、短かい期間に限定される。通常、これ等の区域はロープ、柵等によつて区切り、規定された放射能標識をかける。

## 注4) 個人被曝測定器

作業にあたつて各個人の放射線被曝量を測定する器材であつて、それにはフィルムバッジ、ポケット線量計、ガラス線量計あるいは熱ルミネッセンス線量計などがある。また作業によつてフィルムリング(指輪状)、リストバッジなどを用いいる。

## 注5) コールドラン

放射性物質を実際に取り扱う放射線作業(ホットラン)に先立つて、安全取扱の検討、作業者の練習のため、非放射性試料を用いて行なう模擬実験をコールドランとよぶ。放射線事故防止のため、実施する必要がある。

## 2. 投入および試料採取

### 2.1 投入作業

- (1) 投入用放射性水銀試料の罐詰<sup>注6)</sup>を開き、鉛容器に入れたまま電解槽の投入口近くまで運ぶ。
- (2) 電解槽 No. と投入用水銀試料 No. を照合し確認する。
- (3) 投入用水銀試料のバイアル瓶を鉛容器より取り出し、パットの中でニッパーを用いて、アルミ口金シールをとりはずし、さらにゴムキャップを注意深く開封する。
- (4) ゴムキャップに水銀が付着していないことを目で確認する。もし付着しているときは、軽くたたいて、もとのバイアル瓶に戻す。
- (5) 水銀試料を投入口から電解槽の中へ静かに入れる。
- (6) バイアル瓶に水銀粒子が残つていないことを目で確認する。もし残つているときは、水で洗い出し電解槽に入れる。
- (7) 記録用紙に電解槽 No.、投入水銀試料 No.、投入時刻等に記入する。(表2 参照)
- (8) 以上の投入作業を全電解槽について順次行なう。
- (9) 電解槽の投入口付近数個所のスミアテストを行なう。

### 2.2 測定用試料の採取

- (1) 投入後一定時間を経たのち(拡散時間測定用試料の場合はあらかじめ決めておいた時刻)，測定用試料を採取する。
- (2) 水銀採取用具を使用し採取口より 200 g 以上の水銀を独立に 2 回採取し、これにあらかじめ準備しておいたビーカーに入れる。No. を確認する。
- (3) ビーカーに採取した水銀は安定した場所に置き、放冷させる。
- (4) (2) および(3)の採取作業を全電解槽について順次行なう。
- (5) (3)の水銀をパットの中でビーカーよりそれぞれ対応する No. のつけたポリエチレン製棒瓶にうつし棒瓶立てにおく。
- (6) 棒瓶の No. と電解槽 No. の照合、確認する。
- (7) (5) および(6)の作業を採取した水銀について順次行なう。
- (8) 数個所のスミアテストを行なう。

### 2.3 均一拡散の確認(表3 参照)

- (1) アイソトープ希釈法を初めて実施する電解槽型式の場合、その他必要と認めた場合には試料採取時刻を決めるため、拡散時間の測定を行なう。(すでに拡散時間の測定が行なつてある場合にはとくにその測定をくり返す必要はない。)
- (2) 拡散時間の測定では、水銀投入後適当な時間間隔(たとえば、5, 10, 20 分, 1, 2, 4, 8, 16 および 24 時間後)で各時刻ごとに 4 つの測定試料の採取を行なう。

#### 注6) 放射性水銀試料の罐詰

放射性物質は輸送にさいして放射性物質車輌運搬規則が適用される。このため小量の液体状の放射性物質の輸送は、ガラス瓶に密封したうえ、鉛容器に入れ、吸収材とともに罐詰として、外部への漏れを防止する。これに使用する罐切りは放射性汚染のおそれがあるので一般の食品罐詰に使用するものとは厳重に区別して、専用のものを用意する。

### 3. 放射能測定

#### 3.1 採取水銀試料の放射能測定

- (1) 放射能測定用機器について自然計数(バックグラウンド)の測定を行なう。

このさいの試料としては、以前にアイソトープ希釈法による水銀定量を実施した電解槽を対象とする場合には、その電解槽からあらかじめ採取しておいた水銀試料を、その他の場合には普通の水銀を測定用試験管に入れて用いる。自然計数の測定には時間をかけて、十分な精度を得る必要があるので、あらかじめ測定しておくようする。(本文5.2参照)

- (2) パットの中で、測定用試料水銀を棒瓶よりビーカーに入れる。

- (3) 沢紙をビーカー中の水銀に浸して、水分をとりのぞく。

- (4) ビーカーから注意しながら、測定用試験管にうつし、ゴム栓をする。

- (5) 水銀の入った測定用試験管を測定位置における測定を行なう。計数時間は、計数が40,000カウント以上になるように選ぶ。

- (6) (5)の測定時刻および測定結果(カウント/□分)を記録用紙に記入する。(表2参照)

- (7) 測定の終った水銀試料は、パットの中でもとの棒瓶にもどす。

- (8) つぎに比較測定用水銀試料(これは別の測定用試験管にあらかじめ封入してある)について(5)～(6)の作業を行なう。

- (9) 比較測定用水銀試料についての計数値を片対数方眼紙上にプロットしてゆき、測定が正常に行なわれていることを確認する。

- (10) もう一つの測定用試料水銀についても(2)～(7)の作業を行なう。

- (11) 同じ電解槽から採取した試料についての測定結果が異常に相違する時には、(2)～(10)の作業をくり返してみるか、あるいは測定用試料の採取をやりなおす。

- (12) (2)～(10)の作業を全電解槽の測定用試料について順次行なう。

- (13) 採取した測定用試料は棒瓶に入れたまま、全体の作業終了時まで保存しておく。

#### 3.2 拡散時間の測定データの取扱い(表3参照)

- (1) 計数値からバックグラウンド計数率を差し引き、正味の計数率を求める。

- (2) 同一時刻に採取した4つの測定試料について正味計数値の平均値( $\bar{c}$ )を求める。

- (3) 4つの測定資料のおののおのの正味計数値の平均値よりの偏差( $\delta_i$ )を計算する。

- (4) 偏差を標準偏差( $\sigma_t$ )の式、 $\sigma_t = \sqrt{\sum \delta_i^2 / 4 - 1}$ 、に代入して標準偏差を計算する。

- (5) 普通目盛方眼紙の横軸に放射性水銀試料投入後の経過時間をとり、縦軸に標準偏差をとつて変化を調べる。

- (6) 標準偏差が、放射能計数のさいの統計誤差( $1 / \sqrt{c} \times 100$ %)程度にかつた時、均一に拡散した状態と考え、投入後のそれまでの時間を拡散時間とする。

- (7) 拡散時間以後の測定データを用いて、その電解槽の水銀量を求めることができる。

#### 3.3 電解槽水銀量の測定データの取扱い(表2参照)

- (1) 計数値から、バックグラウンドを差し引き正味の計数値( $c_1$ および $c_2$ :それぞれ比較測定用水銀試料の前後)を求める。

- (2) 2つの正味の計数値( $c_1$ および $c_2$ )の平均値( $\bar{c}$ )を求める。

- (3) 電解槽水銀量を求める式:

$$M = m_0 \frac{c_r}{\bar{c}} r$$

に各数値を代入して、Mを計算する。

- (4)  $c_1, c_2$ の平均値  $\bar{c}$  よりの偏差 ( $\delta_c\%$ ) を求め、それが、放射能計数のさいの統計的誤差にもとづくものと同程度であることを確認する。

#### 4. 作業終了時の措置

##### 4.1 電解槽付近

- (1) 水銀採取口付近に置いてあるバット、ビーカーなどをかたずける。
- (2) 放射性廃棄物<sup>注7)</sup>は可燃性および不燃性に分けて、それぞれの容器に収納する。
- (3) 放射能汚染のないことを確認したのち、放射線一時管理区域を解除する。ロープ、放射能標識をとりはずす。

##### 4.2 放射能測定室

- (1) 採取した水銀試料は電解槽にもどしてもよい。
- (2) 測定室内の数ヶ所についてスミアーテストを行ない、結果を記録する。(表4参照)
- (3) 放射性廃棄物は可燃性と不燃性に分けて、それぞれの容器に収納する。
- (4) 放射能測定用機器、その他の機材を片付ける。

##### 4.3 安全管理関係

- (1) フィルムパッチ、フィルムリングを集めめる。
- (2) ポケット線量計による被曝線量を調べて結果を記録する。(表4参照)

---

##### 注7) 放射性廃棄物

作業に使用したウエス(布きれ)、空瓶などで放射性物質による汚染の量が障害防止法により規定された値を超えるもの。 $^{197}\text{Hg}$ の場合、 $1 \mu\text{Ci}$ 以上のもの、表面の放射能汚染については $10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{cm}^2$ 以上のものとなる。放射性廃棄物は、これを専門業者が集荷したりえ処理、処分することになつている。このときの便宜のため可燃性物質と不燃性物質に分けておくようとする。

表 1. 使用する機材

分類	品名	数量	仕様	用途
水銀	投入用水銀 (写真1, 2)	1ケノ槽	197 Hg (いくらかの203Hgを含む) 水銀重量 (~100g) 精秤 総放射能濃度 mCi/100g バイアル瓶入り鉛容器(厚さ5mm)に入れ罐詰にしてある。	
	比較測定用水銀	1ケ/放射能測定装置	投入用水銀から分取し定量希釈したもの	
	模擬実験用水銀	1ケ	非放射性水銀 投入用水銀試料と全く同じ包装をしたもの	開封、投入の練習用
放射能測定機器	プローブ (写真3)	1~2台	ウエル型NaIシンチレーシヨンプローブ 2"φ×2"	放射能の検出
	鉛スタンド (写真3)	1~2台	上記プローブ用	プローブの保持・BGの減少
	スケーラー (写真3)	1~2台	高圧電源、タイマーを含む	放射能計数に使用
	計数率計	1台	普通目盛	プローブに接続、ノイズのモニターとして使用
	記録計	1台	計数率計の出力に合うもの	ノイズの記録装置として使用
	チェック用線源	1		ウエルプローブ用、測定器動作状態のチェック
	硬質ガラス試験管	3本/放射能測定装置	3本の測定時の幾何学的条件が0.1%以内で一致するもの	試料測定用容器として使用、うち1本は比較測定試料用
	バット	1~2コ	4ツ切程度	測定試料調整作業用
	ビーカー	2~4コ	50cc程度	測定試料調整作業用
	沪紙		定性用	測定用水銀の脱水用
放射性水銀の投入および測定試料の採取に必要な器具	罐切り	1~2	一般家庭用	RJ罐詰の開封
	水銀採取用具		1回で150g程度採取できるもの	測定用試料の採取
	ビーカー	2コ/槽	硬質ガラス 100cc程度	試料の調整

分類	品名	数量	仕様	用途
	バット	1~2コ	4寸切程度、磁化されない もの (プラスチック、SUS)	投入・採取作業での汚染防止用
	ポリエチレン棒状瓶 同上用棒瓶立て	2本/樽	16φ×8.6m/m 蓋付き 試験管立ての小形のもの	採取試料の整理 採取試料の整理
	ストップウォッチ			投入時刻・拡散時間測定
	ニッパー			バイアル瓶の開封
	ピンセット			バイアル瓶の開封
事務用品	記録用紙			測定データーの記録処理
	普通目盛方眼紙			拡散データーの記録処理
	片対数目盛方眼紙			比較試料測定結果の記録
放射線防護用器材	サーベイメーター (写真4)	1~2台	GM式またはIC式	汚染検出、被曝量測定
	フィルムバッヂ (写真5)	1人/1コ		被曝量測定
	ポケット線量計 (写真5)	1人/1コ		被曝量測定
	ヘルメット	1人/1コ		
	マスク	1人/1コ		Hg, Cd <sub>2</sub> ガス除去用
	安全眼鏡	1人/1コ		NaOH 液よりの防護
	ビニールシート		~0.1 m/m厚	汚染防止用
	ロープ			管理区域表示
	放射能標識			管理区域表示
	放射性廃棄物容器 (写真6)		紙製・不燃用・可燃用	廃棄物の処理
	ポリエチレン袋			廃棄物包装用
	マスキングテープ			ビニールシート貼付用
	布手袋 (写真7)			汚染防止用
	ゴム手袋 (写真7)			汚染防止用
	スマアーチツブ (写真8)		紙 製	汚染防止用

表 2. 電解槽内の水銀量測定記録

放射能測定装置 : <input type="text"/>		比較測定試料No. <input type="text"/>				
自然計数(B.G.): <input type="checkbox"/> <input type="text"/> min		同上希秩率 r : <input type="text"/> $\times 10^6$				
年月日 : <input type="text"/>		測定者 : <input type="text"/>				
測定試料 (電解槽No.)	測定時刻	count <input type="text"/> min.	net count <input type="text"/> min.	$M = m_0 \frac{Cr}{C} r$	備 考	
B.G.		/				
-1			$C_1 =$	$M =$	$\bar{c} = \frac{C_1 + C_2}{2}$	
比較測定試料			$C_r =$			
-2			$C_2 =$			$\delta_c = \frac{ C_1 - \bar{c} }{\bar{c}} \times 100$ (%)
投入時刻 : 投入試料No. <input type="text"/>		平均値( $\bar{c}$ )				
採取時刻 : 投入量 $m_0 =$ <input type="text"/> gr		偏差(%)				
B.G.		/				
-1			$C_1 =$	$M =$		
比較測定試料			$C_r =$			
-2			$C_2 =$			
投入時刻 : 投入試料No. <input type="text"/>		平均値( $\bar{c}$ )				
採取時刻 : 投入量 $m_0 =$ <input type="text"/> gr		偏差(%)				
B.G.		/				
-1			$C_1 =$	$M =$		
比較測定試料			$C_r =$			
-2			$C_2 =$			
投入時刻 : 投入試料No. <input type="text"/>		平均値( $\bar{c}$ )				
採取時刻 : 投入量 $m_0 =$ <input type="text"/> gr		偏差(%)				
B.G.		/				
-1			$C_1 =$	$M =$		
比較測定試料			$C_r =$			
-2			$C_2 =$			
投入時刻 : 投入試料No. <input type="text"/>		平均値( $\bar{c}$ )				
採取時刻 : 投入量 $m_0 =$ <input type="text"/> gr		偏差(%)				

表3. 電解槽内の水銀拡散時間の測定記録

電解槽 No. [ ]	放射性測定装置 : [ ]	比較測定試料 No. [ ]
投入試料 No. [ ]	自然計数(BG) : [ ] / min.	同上希釈率 $r = [ ] \times 10^6$
投入量 $m_0 = [ ]$ gr.	電解槽水銀B.G. : [ ] / min.	年月日 : [ ] 測定者 : [ ]
投入時刻 : [ ]		

測定試料 (投入後の時間)	測定時刻	count [ ] min	net count [ ] min	標準偏差 $\sigma_t (\%)$	備考
-1			$C_1 =$		
-2			$C_2 =$		
比較測定試料			$C_r =$		
-3			$C_3 =$		
-4			$C_4 =$		
$\frac{C_1 + C_2 + C_3 + C_4}{4} = \text{平均値 } \bar{c}$					$\sigma_t = \sqrt{\frac{\sum \delta_i^2}{4-1}}$ $\delta_i = \frac{ C_i - \bar{c} }{\bar{c}} \times 100$ (%)
-1					
-2					
比較測定試料					
-3					
-4					
平均値					
-1					
-2					
比較測定試料					
-3					
-4					
平均値					
-1					
-2					
比較測定試料					
-3					
-4					
平均値					
-1					
-2					
比較測定試料					
-3					
-4					
平均値					

表4. 放射線管理記録  
(非密封線源用)

記録者

事業所名		作業場所	
作業年月日		取扱線源	核種：量： mCi

検査時期	検査項目	検査場所	検査結果	基準値	判定
作業開始前	表面汚染検査 (スミヤ法)	試料投入口付近床	(c pm)×10(%)= (d pm)	200	適否
		試料採取口付近床	(c pm)×10(%)= (d pm)	d pm/100 cm <sup>2</sup>	適否
	空間線量率	試料投入口付近	mR/h	0.2	適否
		試料採取口付近	mR/h	mR/h	適否
作業中	試料表面線量率	試料表面(A)：	mR/h		
		試料個数(B)：	ヶ		
		一試料当たり作業時間(C)：	分	1000	
		手指被曝線量=(A)×(B)×(C)/60 :	mr em	mr em	適否
空気中塵埃濃度	空気中塵埃濃度	試料投入口および 試料採取口付近	サンプラ流量率(A) : l/min サンプリング時間(B) : hr	最大許容濃度 ( <sup>197</sup> Hgのとき) $\mu\text{Ci}/\text{cc}$ )	
		サンプリング用紙計数率(C) : [Hgのみ] 濃度=(C)×20×(2)/(A)×(B)×1.3×10 <sup>11</sup> :	cpm	$1 \times 10^{-6} \mu\text{Ci}/\text{cc}$	適否
		管理区域内サーベイ	最大値 :	mR/h	目安値 2 mR/h
		試料投入口付近床	(c pm)×10(%)= (d pm)		適否
作業終了後	表面汚染検査 (スミヤ法)	試料採取口付近床	(c pm)×10(%)= (d pm)	200	適否
		管理区域出入口付近床	(c pm)×10(%)= (d pm)	d pm/100 cm <sup>2</sup>	適否
	空間線量率	試料計測室床	(c pm)×10(%)= (d pm)		適否
		管理区域内サーベイ	最大値 :	mR/h	0.2 mR/h
内 部 被 曝	内 部 被 曝	使用マスク	フィルタ 計数率(A) : cpm 吸収罐 作業時間(B) : hr	最大許容濃度 ( $\mu\text{Ci}/\text{cc}$ )	
		[ダストのみ]	吸入量(C)=(A)×50(%)×(1/100)/2.22×10 <sup>6</sup> :	$\mu\text{Ci}$	<sup>197</sup> Hgのとき
			平均濃度=(C)/(B)×12.5×10 <sup>6</sup> :	$\mu\text{Ci}/\text{cc}$	$1 \times 10^{-6} \mu\text{Ci}/\text{cc}$ 適否
		判定否の場合の処置記入 :			

c pmは正味計数率を使用のこと。サンプリング用紙、マスク・フィルタは持帰つて放管に提出のこと。

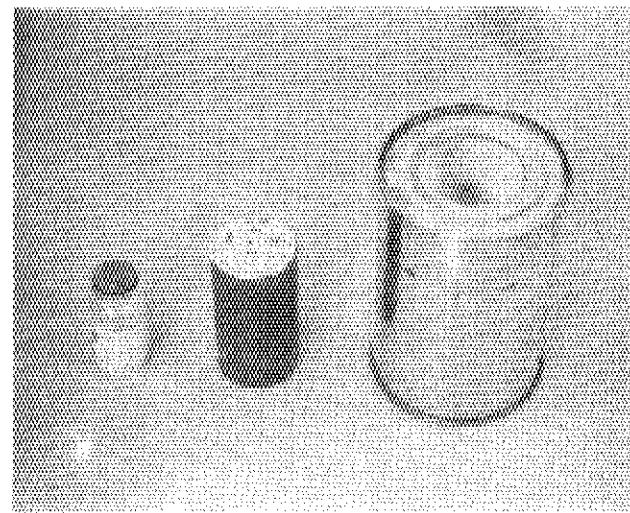


写真 1. 放射性水銀試料罐詰  
左よりバイアル瓶，鉛容器，罐詰

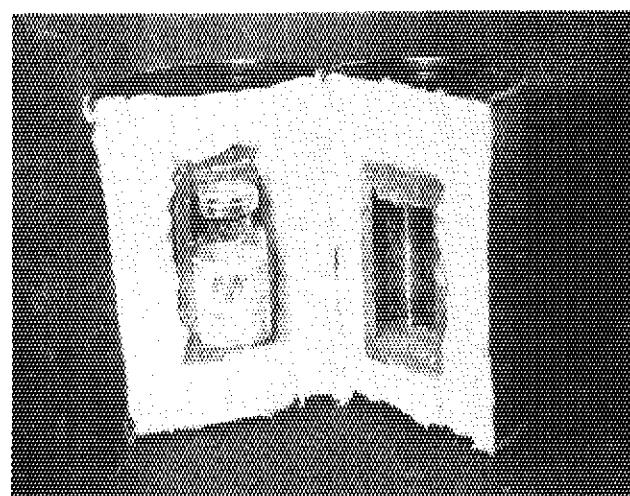


写真 2. 放射性水銀試料罐詰断面

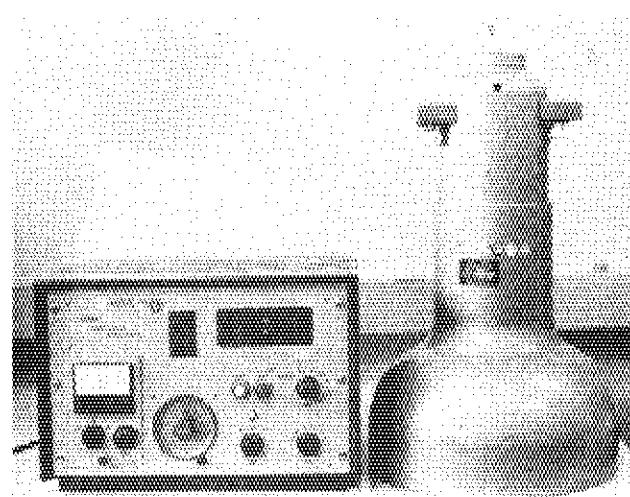


写真 3. 放射能測定機器  
左より，スケーラー，ウエル型シンチ  
レーションプローブおよび鉛しやへい

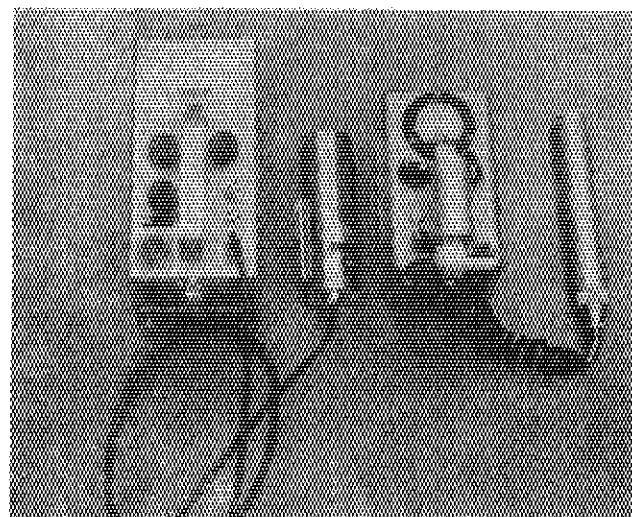


写真4. サーベイメーター

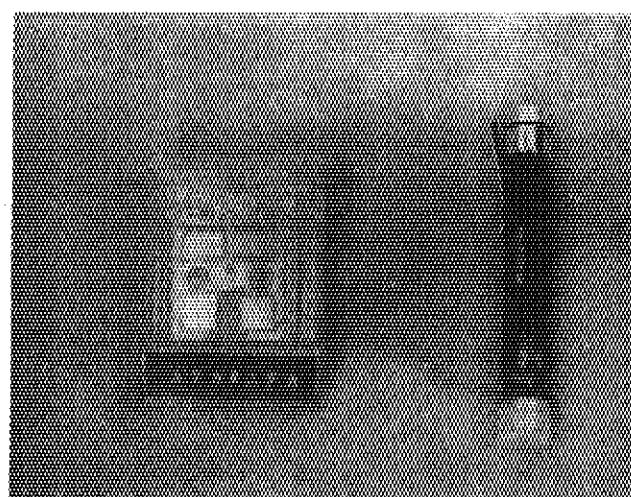


写真5. 個人被曝測定器

左より, フィルムバッチ, ポケット線量計

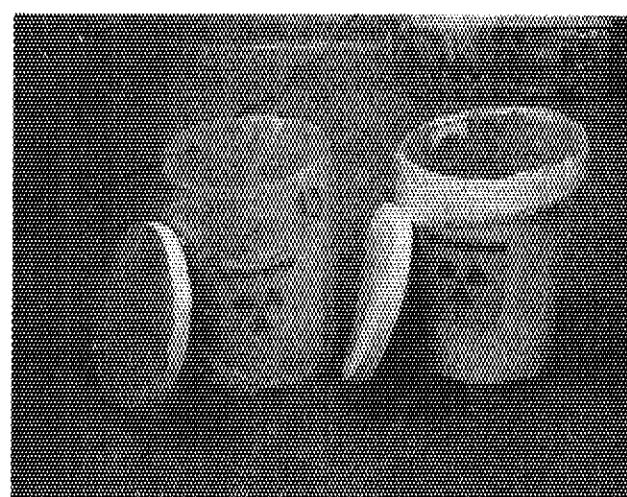


写真6. 放射性廃棄物容器

左より, 可燃性廃棄物容器(赤色),  
不燃性廃棄物容器(白色)

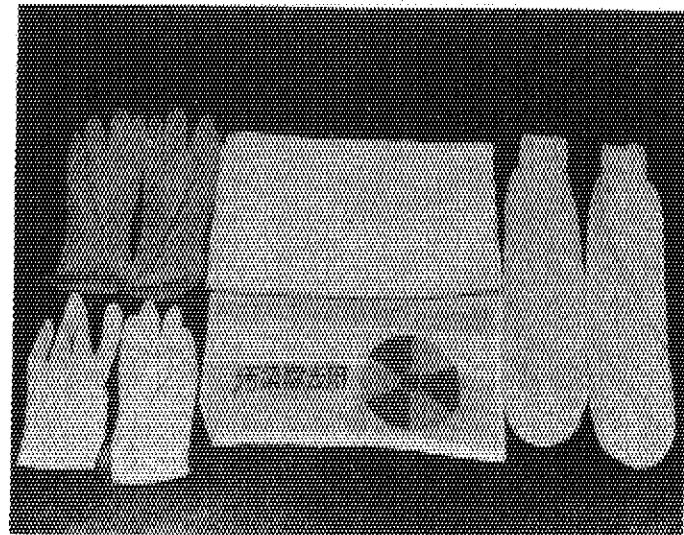


写真 7. 放射線防護用資材

左より左上, ゴム手袋, 左下, 綿手袋,  
タオル, 竹足

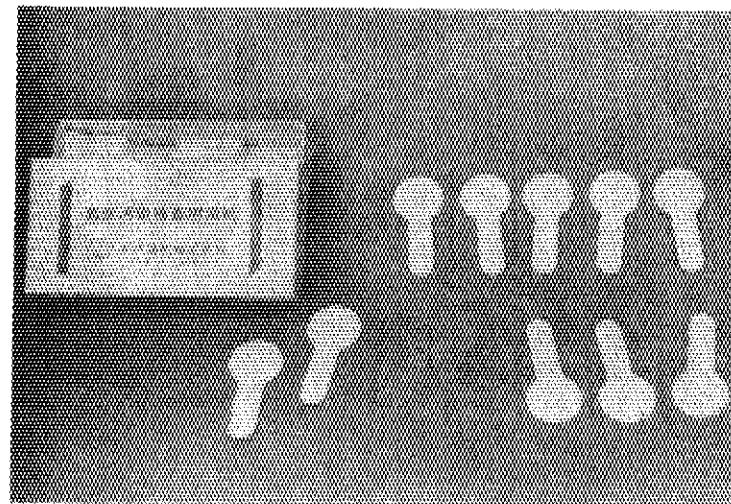


写真 8. 放射能表面汚染検査に用いるスマアチップ