

TN841-72-29
<技術レポート>

本資料は 年 月 日付で登録区分、
変更する。
2001. 6. - 6

[技術情報室]

環境試料分析法(Ⅰ)

Manual of Standard Procedures for Environmental Radionuclides (I)

1972年8月

動力炉・核燃料開発事業団
東 海 事 業 所

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

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

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

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

(1972.8)



環境試料分析法(I)

実施責任者	佐藤 均*	
報告者	長沢 規矩夫*	大峰 守*
	坪 憲*	大和愛司*
	今熊義一*	上田和隆*
	山田 一夫*	沖田正俊*
	江尻英夫*	今哲郎*
	宮原顕治**	所要一**
	河野信昭**	高荷智***

期間 1965年4月1日～1972年3月31日

目的 環境管理を行なうために必要な管理分析法を化学的手法により標準化し確立することを目的として開発した。

要旨 この報告では、おもに環境管理上重要な海洋環境試料を中心としたストロンチウムやセシウム等のF.P.元素およびプルトニウム等の核燃料元素について、化学的手法により定量する分析法を確立することを目的に検討した。その結果、海水、海底土および海産物等について各種F.P.元素を共沈法、溶媒抽出法およびイオン交換法で精製した後、低バックグラウンド放射能測定装置、低バックグラウンドアルファ線スペクトル解析器および原子吸光分析計により定量する方法を確立した。

本方法は従来の化学分析法に比較して繁雑な操作が少なく簡単で迅速に分析できる。

* 技術部分析課

** 現在プルトニウム燃料部品質管理課

*** 現在大洗工学センターナトリウム技術部ナトリウム技術開発室

目 次

1. 海水中の ⁹⁰ Sr の分析法	1
2. 海底土中の ⁹⁰ Sr の分析法	4
3. 海水中の ⁹⁵ Zr + ⁹⁵ Nbの分析法	9
4. 海底土中の ⁹⁵ Zr + ⁹⁵ Nbの分析法	13
5. 海産物中の ⁹⁵ Zr + ⁹⁵ Nbの分析法	17
6. 魚網中の ⁹⁵ Zr + ⁹⁵ Nbの分析法	21
7. 海水中の放射性ルテニウムの分析法	25
8. 海底土中の放射性ルテニウムの分析法	32
9. 海産物灰中の放射性ルテニウムの分析法	36
10. 海水中の放射性セシウムの分析法	39
11. 海底土中の放射性セシウムの分析法	43
12. 海産物中の放射性セシウムの分析法	47
13. 海水中の放射性セリウムの分析法	50
14. 海底土中の放射性セリウムの分析法	56
15. 海産物灰中の放射性セリウムの分析法	60
16. 海水中の ²³⁸ , ²³⁹ Pu の分析法	64
17. 海底土, 海砂および土壤中の ²³⁸ , ²³⁹ Pu の分析法	70
18. 海産物中の ²³⁸ , ²³⁹ Pu の分析法	73
19. 海水中の塩素の分析法	77
20. 灰試料中のカリウムの分析法	86
21. 海水および河川水中のウランの分析法	90
22. 雨水中のウランの分析法	94
23. 土壤および海砂中のウランの分析法	97
24. 海草中のウランの分析法	100

1. 海水中の⁹⁰Srの分析法

1-1 要旨

海水試料を適当量採取し硝酸酸性にしてFe³⁺, La³⁺, Y³⁺の担体を加え、水酸化物の沈殿を作りスカベンジする。この溶液を5日～2週間保存して⁹⁰Srから⁹⁰Yを生成させた後Y担体を加えてミルキングし(C₂O₄)₃Y₂·9H₂Oの形で放射能を測定し、各種の補正を行なって⁹⁰Srの分析値を求める。

1-2 適用範囲および精度

本法は海水に0.1 pCi以上の⁹⁰Srを含有するものに適用できる。

1-3 試薬および装置

試薬

- 1) 硝酸
- 2) 塩酸(1+1), (1+11)
- 3) アンモニア水
- 4) アンモニア水(1+100)
- 5) Fe担体溶液(10mg Fe/ml): 結晶塩化第2鉄FeCl₃·6H₂O 12.1gを水で溶解して正確に250mlにする。
- 6) La担体溶液(10mg La/ml): 塩化ランタンLaCl₃·7H₂O 5.35gを水で溶解して正確に200mlにする。
- 7) Y担体溶液(10mg Y/ml): 塩化イットリウムYC₁₃·6H₂O 3.447gをHCl(1+11)に溶解して正確に100mlにする。なおこの塩化イットリウムは無放射能の試薬(例Merck製)を用いる。
- 8) シュウ酸
- 9) ブロムチモルブルー指示薬1%溶液(微アルカリ性にする)

装置

- 1) 低バックグラウンド放射能測定装置(Aloka LBC-3)
- 2) pHメータ

1-4 分析操作

操 作	備 考
1) 海水試料(1~10ℓ)を採取し HNO ₃ を5~50ml加えて攪拌する。	
2) 担体溶液を試料1ℓにつき各々Fe 1ml, La 0.5ml, Y 0.5ml加え攪拌する。	
3) 砂浴上で液量が約1/3になるまで濃縮し完全に炭酸ガスを追い出す。	
4) 新しいアンモニア水を加え中和し, ろ紙(5A)でろ過し沈殿をアンモニア水(1+100)で20mlずつ3回洗浄し, 沈殿はする。	4) pH=8 アンモニア水は新品を使用し炭酸ガスの混入を防止する。
5) ろ液を砂浴上で加熱してアンモニアを追出しNHO ₃ を加えpH 1以下にし, 5日~2週間保存する。	
6) Y担体1mlを正確に加え加熱し炭酸ガスを追い出してからアンモニア水で中和する。	6) pH=8
7) 加温しながら沈殿を熟成して, ろ紙(5A)でろ過する。	7) この時刻を記録しておく。 ⁹⁰ Yの減衰開始時刻である。
8) 沈殿をアンモニア水(1+100)で5mlずつ3回洗浄し洗液はする。沈殿をHCl(1+1)2mlで溶解しろ紙を水で10mlずつ3回洗浄する。	
9) この溶液にSr担体溶液0.5mlを加え液量を約100mlとして煮沸する。	
10) アンモニア水で中和し沈殿を熟成する。	
11) 沈殿をろ紙(5A)でろ過しアンモニア水(1+100)で10mlずつ3回洗浄する。洗液はする。	
12) 沈殿をHCl(1+1)2mlで溶解し水で2mlずつ3回洗浄する。	
13) 溶液に水を加えて70~100mlにレシュウ酸1gを加えてよく攪拌しながら加温熟成する。	
14) 沈殿はろ過棒にセットしたメンブランろ紙を用いてろ過し水で5mlずつ3回洗浄する。沈殿とろ紙はステンレス皿に入れ赤外線ランプで乾燥する。	14) あらかじめメンブランろ紙および試料皿の重量を測っておく。

操作	備考
15) 乾燥後、低バックグラウンド放射能測定装置で放射能を測定する。	15) 測定終了時刻を記録する。
16) 試料皿および試料の重量を測り、Y担体の収率を求める。	
17) 1-5計算に従って ⁹⁰ Sr量を求める。	

1-5 計 算

$${}^{90}\text{Sr} (\text{pCi}/\ell) = \left[\left(\frac{N_S}{t_S} - \frac{N_B}{t_B} \right) \pm \sqrt{\frac{N_S}{t_S^2} + \frac{N_B}{t_B^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{M}$$

ここで

N_S ; 試料の計数値N_B ; バックグラウンドの計数値t_S ; 試料の計数時間(分)t_B ; バックグラウンドの計数時間(分)

E ; 測定器の計数効率(%) (= 50%)

R ; 回収率(%) = Y担体収率

W ; 試料の使用量(ℓ)

M ; Y分離後、測定終了までの時間による減衰補正(表1による)

表1 イットリウム分離から測定終了までの時間による補正係数(M)

時間 (hr)	1	2	3	4	5	6	7
補正係数 (M)	0.990	0.974	0.971	0.955	0.952	0.936	0.933

1-6 文 献

放射性ストロンチウム分析法

科学技術庁

1963年

2. 海底土中の⁹⁰Sr の分析法

2-1 要 旨

試料を硝酸で浸出し浸出液から炭酸塩としてCaおよびSrを集めクロム酸バリウムの沈殿を作ることによってトリウム系列の元素を除去したのち、Y³⁺, La³⁺, Fe³⁺を加えてスカベンジし5日～2週間保存する。この溶液にY担体を加え⁹⁰Yをミルкиングして、(C₂O₄)₃Y₂·9H₂Oの形でβ線計測を行ない、各種の補正を行なって⁹⁰Srを定量する。

2-2 適用範囲および精度

本法は環境試料の海底土および海岸砂の分析に適用する。定量範囲は⁹⁰Sr 2 pCi/Kg以上でこの場合分析精度は±20%以内である。

2-3 試薬および装置

試 薬

- 1) Sr 担体溶液 (0.1g Sr/ml) : 硝酸ストロンチウム Sr(NO₃)₂ 12.1g を水に溶解して 500 ml にする。
- 2) Ba 担体溶液 (10mg Ba/ml) : 結晶塩化バリウム BaCl₂ · 2H₂O 17.8g を HCl (1+11) に溶解して 1l にする。
- 3) Y 担体溶液 (10mg Y/ml) : 塩化イットリウム YCl₃ · 6H₂O 3.447g を HCl (1+11) に溶解して正確に 100 ml にする。なおこの塩化イットリウムは無放射能の試薬である。(例 Merck)
- 4) La 担体溶液 (10mg La/ml) : 塩化ランタン LaCl₃ · 7H₂O 5.35g を水で溶解して 200 ml にする。
- 5) Fe 担体溶液 (10mg Fe/ml) : 結晶塩化第2鉄 FeCl₃ · 6H₂O 12.1g を水で溶解して 250 ml にする。
- 6) アンモニヤ水
- 7) アンモニヤ水 (1+100)
- 8) 水酸化ナトリウム
- 9) 炭酸ナトリウム
- 10) 硝 酸 (1+1)
- 11) 塩 酸
- 12) 塩 酸 (1+1), (1+11)
- 13) 6M酢酸アンモニウム溶液: 酢酸アンモニウム 16g を水で溶解して 250 ml にする。

- 14) 6 N 酢酸溶液：氷酢酸（35+65）を作る。
 - 15) 1% 炭酸アンモニウム溶液
 - 16) 0.6% 酢酸アンモニウム溶液
 - 17) 1.5 M クロム酸カリウム：クロム酸カリウム 2.8 g を水に溶解し 250 ml にする。
 - 18) 10% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液
 - 19) シュウ酸
- 装 置
- 1) 低バックグラウンド放射能測定装置 (Aloka LBO-3)
 - 2) pH メータ
 - 3) 原子吸光分析器 (パーキンエルマー 403型)

2-4 分析操作

操 作	備 考
<ol style="list-style-type: none"> 1) 110 °C 乾燥海底土試料の適当量(300~500g)をビーカ (3 l) に採取する。 2) Sr 担体 10 ml を加え、よくかきませたのち HNO₃ (1+1) 600 ml を加え砂浴上で時計皿で蓋をして 4 時間浸出する。 3) 浸出した試料をブナロートでグラスファイバろ紙を用いてろ過し水で 100 ml ずつ 3 回洗浄する。 4) 液を砂浴上で煮沸し炭酸ガスを追い出して、アンモニヤ水で中和し水酸化物の沈殿を作り、ブナロート (径 18 cm) で吸引ろ過する。 	<ol style="list-style-type: none"> 1) 採取量は正確に測定する。 2) 泡が多量に出る時は消泡剤としてオクチルアルコールを数滴加える。 4) 炭酸ガスを完全に追い出す。アンモニヤ水は新品を用いること。(アンモニア水中に炭酸ガスがあってはいけない。)

操 作	備 考
5) 沈殿を HNO_3 で溶解し再び 4) の操作をくり返す。沈殿を捨てる。	
6) ろ液を合わせ加熱してアンモニヤを追いだす。	
7) $NaOH$ 25 g と Na_2CO_3 30 g を加えよく攪拌し、炭酸塩の沈殿を作り加温して熟成しガラスフィルタ (25 G-3) でろ過する。	7) Ca の多い試料の場合は Na_2CO_3 10 g を過剰に加える。
8) 1% 炭酸アンモニウム溶液で 30 ml ずつ 3 回沈殿を洗浄しろ液、洗液をすてる。	
9) フィルタ上の沈殿を HNO_3 で溶解し、フィルタは水で 20 ml ずつ 2 回洗浄し、溶液に合せる。	9) HNO_3 を加えたとき飛散しないよう時に時計皿で蓋をする。
10) この溶液を砂浴上で塩が析出する直前まで濃縮する。	10) 余分な HNO_3 を追出す。塩が析出した場合は水を加え加温して溶解する。
11) 液量を水で 200 ml とし Ba 担体 1 ~ 2 ml と 6 M 醋酸アンモニウム溶液 2 ml を加える。	
12) アンモニヤ水と 6 N 醋酸を用いて pH 5.0 に調製する。	
13) この溶液を約 60 °C まで加温してよく攪拌しながら 1.5 M クロム酸カリウム溶液を 1 ~ 2 ml を加え沈殿ができるまでガラス棒でピーカの内壁をこすり、数時間放置する。	
14) ガラスフィルタ (25 G-4) でろ過し、0.6% 醋酸アンモニウム溶液で 10 ml ずつ 3 回洗浄する。	
15) ろ液に水を加え 500 ml にし $NaOH$ 20 g と Na_2CO_3 30 g を加え攪拌し加温しながら熟成する。	
16) 数時間放置後ガラスフィルタ (25 G-3) でろ過し 1% 炭酸アンモニウム溶液で 10 ml ずつ 3 回洗浄したのち、沈殿を別のピーカに HCl で溶かしこむ。	

操 作	備 考
17) 溶液を砂浴上で煮沸し完全に炭酸ガスを追い出し水を加え 250 ml にする。	17) 溶液がまだ黄色の時は 10% 塩酸ヒドロキシルアミンを数滴加え加熱する。
18) La, Y, Fe の各担体溶液それぞれ 1 ml を加え再び煮沸しアンモニヤ水で中和し熟成後ろ紙 (5B) でろ過し、アンモニヤ水 (1+100) で 20 ml ずつ 3 回洗浄し、沈殿をする。	18) pH = 9
19) ろ液を砂浴上で加熱しアンモニヤを追出し HNO ₃ 5 ml を加え 5 日～2 週間保存する。	
20) Y 担体溶液 1 ml を正しく加え再び炭酸ガスを追い出し、アンモニヤ水で中和して加温熟成する。	20) pH = 9
21) 沈殿をろ紙 (5A) でろ過しアンモニヤ水 (1+100) で 10 ml ずつ 3 回洗浄する。	21) この時刻を記録しておく。 ⁹⁰ Y の減衰の開始時刻である。 ろ液はメスフラスコ (250 ml) を用い定容にしさらにその 1 ml を 200 ml に正しく希釈し原子吸光分析用の試料とする。
22) 沈殿を温 HCl (1+1) 2 ml で溶解し水を加え 70～100 ml にする。	
23) シュウ酸約 1 g を加えよく攪拌しながら加温熟成する。	
24) 沈殿をろ過棒でメンプランろ紙を用いろ過し水で 10 ml ずつ 3 回洗浄し、赤外線ランプで乾燥する。	24) あらかじめメンプランろ紙および試料皿の重量を測っておく。
25) 試料を低バックグラウンド放射能測定装置で測定する。	25) バックグラウンドも測定する。 測定の終了時刻を記録する。
26) 試料皿および試料の重量を測り Y 担体の収率を求める。	
27) 備考 21)により試料を調整し原子吸光分析を行ない全 Sr 収率を求める。	27) 原子吸光の条件 波 長： 4707 Å スリット幅： 4

操 作	備 考
	光源電流：20mA 燃料ガス：空気49.5， アセチレン 32
28) 2-5計算に従って ⁸⁰ Sr量を求める。	

2-5 計 算

$$^{80}\text{Sr} (\text{pCi/Kg}) = \left(\frac{N_S}{t_S} - \frac{N_B}{t_B} \right) \pm \sqrt{\frac{N_S}{t_S^2} + \frac{N_B}{t_B^2}} \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{1}{M}$$

ここで

 N_S ; 試料の計数値 N_B ; バックグラウンドの計数値 t_S ; 試料の計数時間(分) t_B ; バックグラウンドの計数時間(分)

E ; 測定器の計数効率(%) (= 50%)

R ; 回収率(%) = (原子吸光による全Sr収率) × (Y担体収率)

W ; 試料の使用量(Kg)

M ; Y分離後測定終了までの経過時間による減衰補正(P.3表1による)

2-6 文 獻

1-6 文献参照

3. 海水中の $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$ の分析法

3-1 要旨

本法は海水中の $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$ を希釈したTBPを用い抽出一逆抽出することにより精製したのち、マンデル酸ジルコニウムとしてこれらを沈殿させ、低バックグラウンド放射能測定装置により定量する方法である。

表2 放射能量と計測精度の関係

($^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$)全量	1時間計測の精度
1 pCi	± 3.6 %
2 "	± 2.1 "
3 "	± 1.6 "
5 "	± 1.1 "
10 "	± 0.7.3 "

3-2 適用範囲および精度

本法は海水、河川水、雨水等に適用でき、試料中に含まれる($^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$)の量により、測定精度は右の表のように変化するので、必要な精度を得るために試料使用量または測定時間を増やす必要がある。

3-3 試薬および装置

試薬

- 1) 塩酸
- 2) 塩酸 (1+1), (1+11), (1+23)
- 3) TBP-トルエン溶液: TBP 20 ml をトルエン380 ml で希釈する。
- 4) マンデル酸溶液: DL マンデル酸 160 g を水で溶かし 1 l にする。
- 5) Zr 担体溶液(10mg Zr/ml): オキシ塩化ジルコニウム 35.3 g を HCl (1+23) で溶解し正しく 1 l にする。
- 6) La 担体溶液: 硝酸ランタン 31.2 g を HCl (1+23) で溶解し 1 l にする。
- 7) アンモニア水

装置

- 1) 低バックグラウンド放射能測定装置 (Aloka LBC-3)
- 2) 遠心分離器 (国産遠心機 KK H10CF)
- 3) 投込ヒータ 1.5 KW 100 V用
- 4) 電気炉: 1000 °C用
- 5) ウォータバス

3-4 分析操作

操 作	備 考
1) ポリエレンタンク(20ℓ)にHNO ₃ 200mlおよびイオン交換水200mlを入れ、これに海水を採取する。	1) 器壁へZrが吸着するのを防ぐため。
2) 1~2時間静置し、サイフォンを利用して上澄の部分をポリエレンバケツ(30ℓ)に移し、容量を測る。	2) ポリバケツにあらかじめ標線をきざんでおくと容易に容量を測定できる。
3) Zr担体2ml(20mg), La担体100ml(1g)を加えガラス棒でよく攪拌する。	
4) アンモニア水300mlを攪拌しながら加えアルカリ性にし、投込式ヒータを入れ40~50℃に加温する。	
5) 一夜放置後、上澄液を捨て沈殿の部分をポリエレン製遠心沈殿管(250ml)に移し、3000rpmで3分間遠心分離を行う。	
6) 上澄液をすて、沈殿をHCl 50mlで溶解する。これを分液ロート(250ml)に移し、TBP溶液50mlを加え振とう器により5分間振る。	
7) 1分間静置し水相と有機相が分離したならば、水相をすて、HCl(1+1)50mlを加え、3分間振とうし逆抽出する。	
8) 逆抽出を行った水相にアンモニア水を加えアルカリ性にする。	8) pH=8
9) 湯浴上で40~50℃に加温したのち遠心沈殿管に移し遠心分離する。	
10) 上澄液をすて沈殿はHCl(1+1)5mlで溶解する。	
11) 操作8)~10)を2回繰返したのち、溶解した液にマンデル酸溶液5mlを加える。	11) 遠心沈殿管は50mlのものを使用する。沈殿生成を繰返すことにより、12)のマンデル酸ジルコニウムの沈殿生成速度を早め、 ⁹⁵ Nb

操 作	備 考
	と ^{95}Zr の化学挙動を一致させる。
12) 湯浴上で 70 ~ 80 °C, 10 分間加熱したのち、生じる沈殿をろ紙(5G)によりろ過する。	
13) 沈殿をろ紙のついたまま磁製るつぼに移し電気炉内で 900 °C, 1 時間加熱する。	13) 加熱により ZrO_2 の形になる。
14) 放冷後沈殿を少量の水にとき、これをメンブランろ紙をセットしたろ過棒で吸引ろ過し、乾燥後ステンレス製測定皿に移し低バックグラウンド放射能測定装置により放射能を測定する。	14) 通常、測定時間は 1 時間。
15) 重量を測り化学収率を求め、3-5 計算に従って $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$ の量を求める。	

3-5 計 算

$$^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb} (\text{pmi}/\ell) = \left[\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22} \times f_s \times \frac{1}{D}$$

ここで

 N_s ; 試料の計数値 N_b ; バックグラウンドの計数値 t_s ; 試料の計数時間(分) t_b ; バックグラウンドの計数時間(分) E ; 測定器の計数効率(%) (= 50 %) R ; 回収率(%) = (最終の ZrO_2 正味重量 m_g) × 3.70 W ; 試料の使用料(ℓ) f_s ; 自己吸収補正係数: 次の表3より求める。 D ; 試料採取から分析完了までの期間における ^{95}Zr の減衰補正(図1から求める。 ^{95}Zr の $\tau = 65$ 日)表 3. 自己吸収補正係数(f_s)

$\text{ZrO}_2 (m_g)$	10	20	30	40	50
f_s	1.8	2.7	3.8	5.0	6.2

3-6 文 献

- (1) UKAEA, PG Report-312 Direct Gamma Spectrometry.
- (2) 山県登, 環境放射能測定法, P150 (1969) 共立全書 171
- (3) USAEC NYO-4700(HASL)E-Zr-01
- (4) B. L. Hampson; Analyst, Vol.88 P529 (1963)
- (5) M. G. Lai, H. A. Goya; A Compendium of Radiochemical Procedures for the Determination of Selected Fission Products in Sea Water, USNPL-TR-912, P24 (1965)
- (6) N. Ikeda, K. Kimura; A Rapid Method for the Radiochemical Determination of ^{95}Zr - ^{95}Nb in Sea Water, RADIOISOTOPES Vol 18 P22 (1969)
- (7) 日本分析化学会編, 分析化学便覧, P305 (1961) 丸善
- (8) 原安協報告-16 P102 (1968)
- (9) G. H. Morrison, H. Freiser. (田中元治・金森悟訳) 溶媒抽出分析法 P116 (1958) 丸善
- (10) 原安協報告-22 P83 (1969)
- (11) F. Hagiya, K. Kimura and T. Ishimori; JAERI-1178, P15

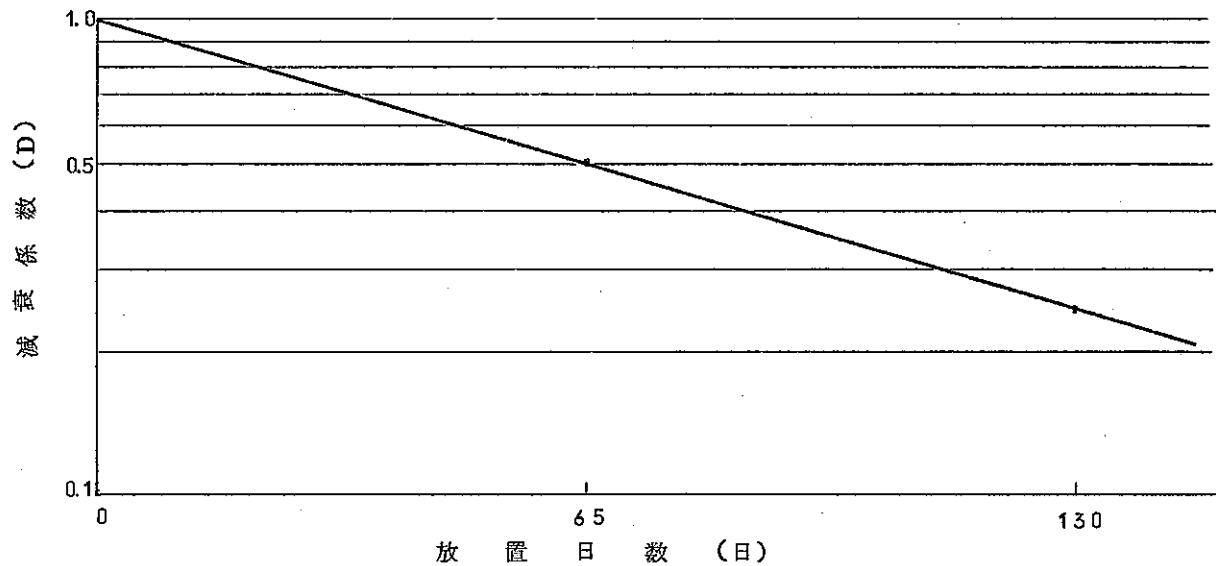


図1 減衰補正図

4. 海底土中の $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$ の分析法

4-1 要 旨

本法は海底土中の $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$ を希釈したTBPを用い抽出一逆抽出することにより精製したのち、マンデル酸ジルコニウムとしてこれらを沈殿させ低バックグラウンド放射能測定装置により定量する方法である。

4-2 適用範囲および精度

本法は海底土、土砂等に適用でき、試料中に含まれる($^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$)の量により、測定精度は表2のように変化するので、必要な精度を得るために試料使用量または測定時間を増やす必要がある。

4-3 試薬および装置

試 薬

- 1) 塩 酸
- 2) 塩 酸(1+1), (1+11), (1+23)
- 3) フッ酸(1+3)
- 4) TBP-トルエン溶液: TBP 20 mlをトルエン380 mlで希釈する。
- 5) マンデル酸溶液: DLマンデル酸160gを水で溶かし1 lにする。
- 6) Zr 担体溶液(10 mg Zr/ml): オキシ塩化ジルコニウム35.5gをHCl(1+23)で溶解し正しく1 lにする。
- 7) La 担体溶液: 硝酸ランタン31.2gをHNO₃(1+13)で溶解し1 lにする。
- 8) アンモニア水
- 9) エチルエーテル

装 置

- 1) 低バックグラウンド放射能測定装置(Aloka LBC-3)
- 2) 遠心分離器(国産遠心機KK H10CF)
- 3) 投込ヒータ: 1.5 KW 100 V用
- 4) 電気炉: 1000 °C用
- 5) ウオータバス

4-4 分析操作

操 作	備 考
1) 110°C 乾燥海底土 100g を磁製皿に秤取し Zr 担体溶液 2ml を 50ml の水で希釈して加える。	
2) 砂浴上で乾燥し、電気炉内で 600°C, 1 時間 加熱する。	
3) 放冷後、ポリエチレンビーカ(500ml)に移し HCl(1+1) 300ml を加え、沸騰状態の湯浴上 で 5 分間加熱する。	
4) HF(1+3) 50ml を徐々に添加し、ときどき攪 拌しながら 15 分間加熱する。	4) HF を 50ml 以上加えないこと。
5) 上澄の部分をポリエチレン製遠心沈殿管(250ml) に移す。残査は水で 200ml ずつ 2 回洗浄を行 い、洗浄液は上澄液と合わせる。	
6) 3000 rpm で 5 分間遠心分離し上澄液をガラ スピーカ(1ℓ)に移す。	6) 遠心沈殿管内に結晶性物質が生じ ことがあるがこれは捨ててかまわ ない。
7) H ₂ O ₂ を 1ml 添加し攪拌したのち、砂浴上で約 50ml になるまで蒸発する。放冷後 HCl(1+1) 100ml を加え分液ロート(500ml)に移す。	7) H ₂ O ₂ は Fe ³⁺ が有機物などで Fe ²⁺ になることがあるので完全 に Fe ³⁺ にするために使用する。
8) エチルエーテル 150ml を加え 1 分間はげしく 振とうする。	8) 水道水で冷却しながら振とうする ことが好ましい。
9) エーテル相を捨て、さらに新しくエーテル 150ml を加えて 1 分間振とうする。エーテル相 は捨てる。	
10) 水相をガラスピーカに移し、湯浴上で溶け込ん でいるエーテルを蒸発し、次いで砂浴上で容量が 約 30ml になるまで蒸発濃縮する。	
11) HCl 100ml を加え、これを分液ロート (500ml) に移す。	11) このとき塩化物の結晶が析出す るが ⁹⁵ Zr + ⁹⁵ Nb は溶液中に安定 に存在している。
12) TBP 溶液 100ml を加え、5 分間振とうする。	

操 作	備 考
13) 静置し二層に分離したら、下層の水相はすて、 HCl(1+1) 50mlを加え3分間振とうし逆抽出する。	
14) 逆抽出を行なった水相にアンモニア水を加えアルカリ性にする。	14) pH = 8
15) 湯浴上で40~50°Cに加温したのち、遠心沈殿管に移し遠心分離する。	
16) 上澄液をすて沈殿はHCl(1+1) 5mlで溶解する。	
17) 14)~16)操作を2回繰返したのち、溶解した液にマンデル酸溶液5mlを加える。	17) 遠心沈殿管は50mlのものを使用する。沈殿生成を繰越すことにより、18)のマンデル酸ジルコニウムの沈殿生成速度を早め, ⁹⁵ Nbと ⁹⁵ Zrの化学挙動を一致させる。
18) 湤浴上で70~80°C, 10分間加熱したのち、生ずる沈殿をろ紙(5G)によりろ過する。	
19) 沈殿をろ紙のついたまま磁製るつぼに移し、電気炉内で900°C, 1時間加熱する。	19) 加熱により、ZrO ₂ の形になる。
20) 放冷後沈殿を少量の水にとき、これをメンブランろ紙をセットしたろ過棒で吸引ろ過し、乾燥後ステンレス製測定皿に移し低バックグラウンド放射能測定装置により放射能を測定する。	20) 通常、測定時間は1時間
21) 重量を秤り化学収率を求め、4-5計算に従って ⁹⁵ Zr + ⁹⁵ Nbの量を求める。	

4-5 計 算

$$^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb} (\text{pCi/Kg}) = \left[\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_B}{t_B} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_B}{t_B^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{f_s}{D}$$

ここで

N_s ; 試料の計数値

N_B ; バックグラウンドの計数値

t_s ; 試料の計数時間(分)

t_B ; バックグラウンドの計数時間(分)

E ; 測定器の計数効率(%) (= 50%)

R ; 回収率(%) = (最終の ZrO_2 正味重量 mg) \times 3.70

W ; 試料の使用量(Kg)

f_s ; 自己吸収補正係数 : P. 11 表 3 より求める。

D ; 試料採取から分析完了までの期間における ^{95}Zr の減衰補正(P. 12 図 1 から求める)

4-6 文 献

3-6 文献参照

5. 海産物中の⁹⁵Zr+⁹⁵Nbの分析法

5-1 要旨

本法は海産物中の⁹⁵Zr+⁹⁵Nbを希釈したTBPを用い抽出一逆抽出することにより精製したのち、マンデル酸ジルコニウムとしてこれらを沈殿させ低バックグラウンド放射能測定装置により定量する方法である。

5-2 適用範囲および精度

本法は海産物、農産物に適用でき、試料中に含まれる(⁹⁵Zr+⁹⁵Nb)の量により、測定精度は表2のように変化するので、必要な精度を得るためにには試料使用量または測定時間を増やす必要がある。

5-3 試薬および装置

試薬

- 1) 塩酸
- 2) 塩酸(1+1), (1+11), (1+23)
- 3) フッ酸(1+3)
- 4) 過塩素酸
- 5) 硝酸—シュウ酸混液；シュウ酸1.8gをHNO₃(1+13)でとかし1ℓにする。
- 6) TBP—トルエン溶液；TBP 20mlをトルエン380mlで希釈する。
- 7) マンデル酸溶液；DLマンデル酸160gを水で溶かし1ℓにする。
- 8) Zr担体溶液(10mgZr/ml)；オキシ塩化ジルコニウム35.3gをHCl(1+23)で溶解し1ℓにする。
- 9) La担体溶液；硝酸ランタン31.2gをHNO₃(1+13)で溶解し1ℓにする。
- 10) アンモニア水

装置

- 1) 低バックグラウンド放射能測定装置(Aloka LBC-3)
- 2) 遠心分離器(国産遠心機KK H10CF)
- 3) 投込ヒータ；1.5 KW 100V用
- 4) 電気炉；1000°C用
- 5) ウォータバス
- 6) 振動ミル

5-4 分析操作

操 作	備 考
1) 海産生物約 500 g を正確に秤取し風乾させたのち 110°C で十分乾燥する。	
2) 放冷後重量を正確に秤る。	
3) 振動ミルにより粉碎する。	
4) 磁製皿に移し, Zr 担体 2 ml (20 mg) を 50 ml の水で希釈して加えよく攪拌する。	
5) 砂浴上で乾燥したのち電気炉に移し 700°C, 2 時間加熱する。	
6) 放冷後 HNO ₃ -ショウ酸混液 300 ml で溶かし出しこニカルビーカ (1 l) に移す。	
7) 砂浴上で 10 分間沸騰状態に保ったのち, HClO ₄ 100 ml を加え白煙が生じ溶液が透明になるまで加熱をつづける。	7) 黒色の炭素質がなくなれば加熱を止める。このとき Zr はリン酸ジルコニウム, Nb はニオブ酸となりそれぞれ沈殿する。
8) 80°C 以下まで放冷し, HCl (1+23) 500 ml を添加して砂浴上で 50~60°C に加温する。	
9) あたたかいうちにボリエチレン製遠心沈殿管 (250 ml) に移し遠心分離する。	
10) 上澄液を捨て, 沈殿に HF (1+3) 2 ml, HCl (1+1) 3 ml を加え沸騰状態の湯浴上で 10 分間加熱する。	10) 沈殿に結晶性物質が残っている場合には, 適当量の HCl (1+23) を加え, 操作 8) 9) を繰返す。
11) ガラスピーカ (200 ml) に移し HCl (1+1) 30 ml を加え, 砂浴上で 20 ml になるまで加熱する。	
12) 放冷後分液ロート (300 ml) に移し HCl 40 ml, TBP-トルエン溶液 50 ml を加え 5 分間振とうする。	
13) 水相は捨て, HCl (1+11) 50 ml を加え 3 分間振とうし逆抽出する。	
14) 水相をガラスピーカ (200 ml) に移す。	14) TBP 相は捨てる。

操 作	備 考
15) 逆抽出を行った水相にアンモニア水を加えアルカリ性にする。	15) pH=8
16) 湯浴上で40～50°Cに加温したのち遠心沈殿管に移し遠心分離する。	
17) 上澄液をすて沈殿はHCl(1+1)5mlで溶解する。	
18) 操作15)～17)を2回繰返したのち、溶解した液にマンデル酸溶液5mlを加える。	18) 遠心沈殿管は50mlのものを使用する。沈殿生成を繰返すことにより、19)のマンデル酸ジルコニウムの沈殿生成速度を早め ⁹⁵ Nbと ⁹⁵ Zrの化学挙動を一致させる。
19) 湯浴上で70～80°C、10分間加熱したのち、生じる沈殿をろ紙(50)によりろ過する。	
20) 沈殿をろ紙のついたまま磁製るつぼに移し、電気炉内で900°C、1時間加熱する。	20) 加熱により、ZrO ₂ の形になる。
21) 放冷後沈殿を少量の水にとき、これをメンブランろ紙をセットしたろ過棒で吸引ろ過し乾燥後ステンレス製測定皿に移し低バックグラウンド放射能測定装置により放射能を測定する。	21) 通常、測定時間は1時間
22) 重量を秤り化学収率を求め、5-5計算に従つて ⁹⁵ Zr+ ⁹⁵ Nbの量を求める。	

5-5 計 算

$${}^{95}\text{Zr} + {}^{95}\text{Nb} (\text{pCi/kg}) = \left[\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_B}{t_B} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_B}{t_B^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22} \times f_s \times \frac{1}{D}$$

ここで

 N_s ; 試料の計数値 N_B ; バックグラウンドの計数値 t_s ; 試料の計数時間(分) t_B ; バックグラウンドの計数時間(分)

E ; 測定器の計数効率(%) (= 50%)

R ; 回収率(%) = (最終のZrO₂正味重量mg) × 3.70

W ; 試料の使用量 (Kg)

f_s ; 自己吸収補正係数 : P. 11表3より求める。

D ; 試料採取から分析完了までの期間における⁹⁵Zr の減衰補正 (P. 12 図 1 より求める)

5 - 6 文 献

3 - 6 文献参照

6. 魚網中の $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$ の分析法

6-1 要 旨

本法は魚網中の $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$ を希釈したTBPを用い抽出一逆抽出することにより精製したのち、マルデン酸ジルコニウムとしてこれらを沈殿させ低バックグラウンド放射能測定装置により定量する方法である。

6-2 適用範囲および精度

本法は一般の魚網、糸等に適用でき、試料中に含まれる($^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$)の量により、測定精度は表2のように変化するので必要な精度を得るために試料使用量または測定時間を増やす必要がある。

6-3 試薬および装置

試 薬

- 1) 塩 酸
- 2) 塩酸(1+1), (1+11), (1+23)
- 3) フッ酸(1+3)
- 4) TBP-トルエン溶液:TBP 20mlをトルエン380mlで希釈する。
- 5) マルデン酸溶液:D L マルデル酸16.0gを水で溶かし1lにする。
- 6) Zr 担体溶液(10mgZr/ml):オキシ塩化ジルコニウム3.53gをHCl (1+23)で溶解し正しく1lにする。
- 7) La 担体溶液:硝酸ランタン3.1.2gをHNO₃ (1+13)で溶解し1lにする。
- 8) アンモニア水
- 9) エチルエーテル

装 置

- 1) 低バックグラウンド放射能測定装置(Aloka LBC-3)
- 2) 遠心分離器(国産遠心機KK H100F)
- 3) 投込ヒータ: 1.5 KW 100V用
- 4) 電気炉: 1000°C用
- 5) ウータバス

6-4 分析操作

操作	備考
<p>1) 魚網100gを磁製皿に採取しZr担体2ml(20mg)を加え、110°Cで1時間乾燥する。</p> <p>2) 磁製皿のまま、電熱器の上にのせ徐々に加熱し燃焼させる。</p> <p>3) 燃焼したのち電気炉に移し、700°Cで1時間加熱する。</p> <p>4) 放冷後HCl(1+1)50mlで溶解しポリエチレンピーカ(200ml)に移す。</p> <p>5) HF(1+3)5mlを添加し沸騰状態の湯浴上で20分間加熱する。</p> <p>6) ポリエチレン製遠心沈殿管に移し、3000rpmで5分間遠心分離する。</p> <p>7) 上澄液をガラスピーカに移し、これにH₂O₂0.5mlを加え攪拌したのち砂浴上で20mlになるまで蒸発する。</p> <p>8) 放冷後HCl(1+1)50mlを加え、分液ロート(300ml)に移す。</p> <p>9) エチルエーテル50mlを加え、はげしく1分間振とうする。</p> <p>10) 水相(下層)を新しい分液ロート(300ml)に移し、これに新しいエチルエーテル50mlを加え、1分間はげしく振とうする。</p> <p>11) 水相をガラスピーカに移し、湯浴上で溶け込んでいるエーテルを追出す。</p> <p>12) 砂浴上に移し約10mlになるまで蒸発する。</p> <p>13) 放冷後、HCl30mlを加え、分液ロート(100ml)に移す。</p> <p>14) TBP溶液40mlを加え、5分間振とうする。</p>	<p>2) 耐火構造のフード内で行うこと。激しく燃焼するので注意すること。</p> <p>7) 残査は捨てる。</p> <p>10) エチルエーテル相は捨てる。</p>

操 作	備 考
15) 水相(下層)は捨て、HCl(1+1) 40mlを加え3分間振とうし逆抽出する。	
16) 水相をピーカに移す。	
17) 逆抽出を行なった水相にアンモニア水を加え、アルカリ性にする。	17) pH=8
18) 湯浴上で40~50℃に加温したのち、遠心沈殿管に移し遠心分離する。	
19) 上澄液をすて沈殿はHCl(1+1) 5mlで溶解する。	
20) 操作9), 10)を2回繰返したのち、溶解した液にマルデル酸溶液5mlを加える。	20) 遠心沈殿管は50mlのものを使用する。沈殿生成を繰返すことにより、マルデル酸ジルコニウムの沈殿生成速度を早め, ^{95}Nb と ^{95}Zr の化学挙動を一致させる。
21) 湯浴上で70~80℃、10分間加熱したのち、生じる沈殿をろ紙(50)によりろ過する。	
22) 沈殿をろ紙のついたまま微製るつぼに移し、電気炉内で900℃、1時間加熱する。	22) 加熱により、 ZrO_2 の形になる。
23) 放冷後沈殿を少量の水にとき、これをメンブランろ紙をセットしたろ過棒で吸引ろ過し、乾燥後ステンレス製測定皿に移し低バックグラウンド放射能測定装置により放射能を測定する。	23) 通常、測定時間は1時間
24) 重量を秤り、化学収率を求め、6-5計算に従って $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$ の量を求める。	

6-5 計 算

$$^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb} (\text{pCi/g}) = \left[\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{222} \times f_s \times \frac{1}{D}$$

ここで

 N_s ; 試料の計数値 N_b ; バックグラウンドの計数値

t_s ; 試料の計数時間(分)

t_B ; バックグラウンドの計数時間(分)

E ; 測定器の計数効率(%) (= 50%)

R ; 回収率(%) = (最終の ZrO_2 正味重量 mg) \times 3.70

W ; 試料の使用量(g)

f_s ; 自己吸収補正係数: P. 11 表 3 より求める。

D ; 試料採取から分析完了までの期間における ^{95}Zr の減衰補正(P. 12 図1より求める)

6-6 文 献

3-6 文献参照

7. 海水中の放射性ルテニウムの分析法

7-1 要 旨

本法は海水中の放射性ルテニウムを担体とともに水酸化マグネシウムと共に沈させ、沈殿物を蒸留してルテニウムを分離したのち、アルコールによりルテニウムを沈殿させ、計測して定量する方法である。

7-2 適用範囲および精度

本法は海水・河川水等環境試料中に 0.05 pCi/l 以上の ^{106}Ru を含有するものに適用できる。この場合試料 20 ml を用い、1時間計測したときの誤差は 20% 以内である。

7-3 試薬および装置

試 薬

- 1) Ru 担体溶液 (10 mg Ru/ml)：特級金属ルテニウム 1 g を次亜塩素酸ナトリウムで完全に溶解し、 100 ml に希釈する。
- 2) 水酸化ナトリウム溶液 : 60% , 30%
- 3) 次亜塩素酸ナトリウム (10% 溶液)
- 4) 塩 酸
- 5) 過マンガン酸カリウム
- 6) 亜硫酸水素ナトリウム
- 7) 硫 酸 ($3+2$), ($1+2$)
- 8) メチルアルコール
- 9) 過ヨウ素酸カリウム-水酸化カリウム溶液：過ヨウ素酸カリウム 25 g と水酸化カリウム 50 g を水で溶解し、 500 ml にする。

装 置

- 1) 低バックグラウンド放射能測定装置 (Aloka LBC-3)
- 2) 比色計
- 3) pH メータ
- 4) 遠心分離器； 250 ml 用遠心沈殿管 4 本掛け
- 5) スライダック； $100 \text{ V } 10 \text{ A}$
- 6) マントルヒーター； $100 \text{ V } 500 \text{ W}$ 丸底用
- 7) エアーポンプ；流量 200 ml/min 程度のもの
- 8) 流量計； $20 \sim 200 \text{ ml/min}$ の範囲で可変のもの

9) 蒸留フラスコ ; 200 ml, 200 °C 温度計付き(図3参照)

7-4 分析操作

操 作	備 考
1) 試料水 20 l を採取後直ちに HCl 200 ml を加える。	1) ^{106}Ru が器壁に吸着するのを防ぐため。
2) 試料を大型ほうろうタンクに移し, Ru 担体溶液を正しく 1 ml 加えよく攪拌する。	
3) NaOH (60%) 溶液を加え, pH 9.0 ± 0.1 に調整したのち, NaOH (30%) 溶液 20 ml を加えながらよく攪拌する。	3) pH メータを用いて調整する。
4) NaClO (10%) 溶液 20 ml を加え, 攪拌後 20 分間放置する。	
5) NaHSO ₃ 4 g を加えよく攪拌したのち, 投込ヒータを用いて 70 °C まで加温後, 放置して沈殿を沈降させる。	
6) サイフォンで上澄を抜き, スラリを遠心分離して沈殿を集め。	
7) 集めた沈殿物を H ₂ SO ₄ (1+1) 10 ml で溶解し, 蒸留フラスコに移し, 遠心沈殿管は H ₂ SO ₄ (1+2) 10 ml で洗浄し, 洗液も蒸留フラスコに入れる。	6) 遠心沈殿管 (25.0 ml) を用い, 3000 rpm で 5 分間遠心分離する。
8) 蒸留装置を図3のように組み立てる。	7) 蒸留液は硫酸濃度 10 N 程度が良い。
9) NaOH (30%) 溶液 30 ml を遠心沈殿管 (50 ml) に取り, ドライアイス-アルコール浴で -5 °C ~ 5 °C に冷却して吸収液とする。	9) 吸収液を蒸留中常に -5 °C ~ 5 °C に保つようにドライアイスの小塊を加える。
10) 吸収液を冷却したのち, KMnO ₄ 5 g を蒸留フラスコに徐々に加える。	10) 一挙に加えると吹きこぼれることがある。
11) 50~70 ml/min の割合で蒸留フラスコに空気を送る。	
12) スライダックにより, マントルヒーターに加電し蒸留フラスコ内の液温を 110 °C 位に保つように電圧を調節する。	

操 作	考 備
13) 110°Cで30分間蒸留したのち、電圧を0Vにしてさらに5分間蒸留する。	
14) 蒸留後、ガス導出管を吸収液より引き上げ先端を水で洗浄する。	
15) 吸収液をメスフラスコ(50ml)に移し、遠心沈殿管を水で洗浄し洗液もメスフラスコに加えて水で50mlにする。	
16) この溶液から5mlを正確に分取し別のメスフラスコ(50ml)に入れ、KIO ₄ -KOH溶液5mlを加えて水で50mlにする。	16) 水である程度希釈したのち、KIO ₄ -KOH溶液を加える。
17) 水を対照として波長400mμで比色し化学収率を求める。	17) Ru担体溶液1mlを50mlに希釈した希釈液から5mlを別のメスフラスコ(50ml)にとり、KIO ₄ -KOH溶液5mlを加え水で50mlに希釈した溶液を比色し、これを化学収率100%として計算により試料の化学収率を求める。
18) 操作16)の残りの溶液をビーカ(100ml)に移し、メスフラスコを水で洗浄して洗液もビーカに加える。	18) アルコールが多量に残っているとメンプランろ紙が溶けてしまう。
19) メチルアルコール2~3mlを加え砂浴上で加熱してルテニウムの沈殿を熟成させ、さらに加熱して煮沸しアルコールを蒸発させる。	19) 孔径は3μまたは1.2μを用いる。
20) 放冷後、メンプランろ紙を用いて吸引ろ過する。	
21) 沈殿を水で10mlずつ5回洗浄する。	
22) 沈殿をろ紙ごとデシゲータ内に入れ完全に乾燥させる。	22) 吸収板は37.5mg/cm ² のアルミニウム板を用いる。
23) 乾燥後、沈殿をろ紙ごと放射能測定皿に移しアルミニウム吸収板をのせ低バックグラウンド放射能測定装置で放射能を測定し、放射性ルテニウムの量を7-5計算に従がって算出する。	23) 吸収板は37.5mg/cm ² のアルミニウム板を用いる。

7-5 計 算

$$^{106}\text{Ru}(\text{pCi}/\ell) = \left[\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{K}{2.22} \times \frac{1}{D}$$

ここで

 N_s : 試料の計数値 N_b : バックグラウンドの計数値 t_s : 試料の計数時間(分) t_b : バックグラウンドの計数時間(分)

E : 測定器の計数効率(%) (= 50%)

R : 回収率(%) = 操作 17 の備考参照

W : 試料の使用量(ℓ)

K : 吸収板による外部吸収補正(= 1.12)

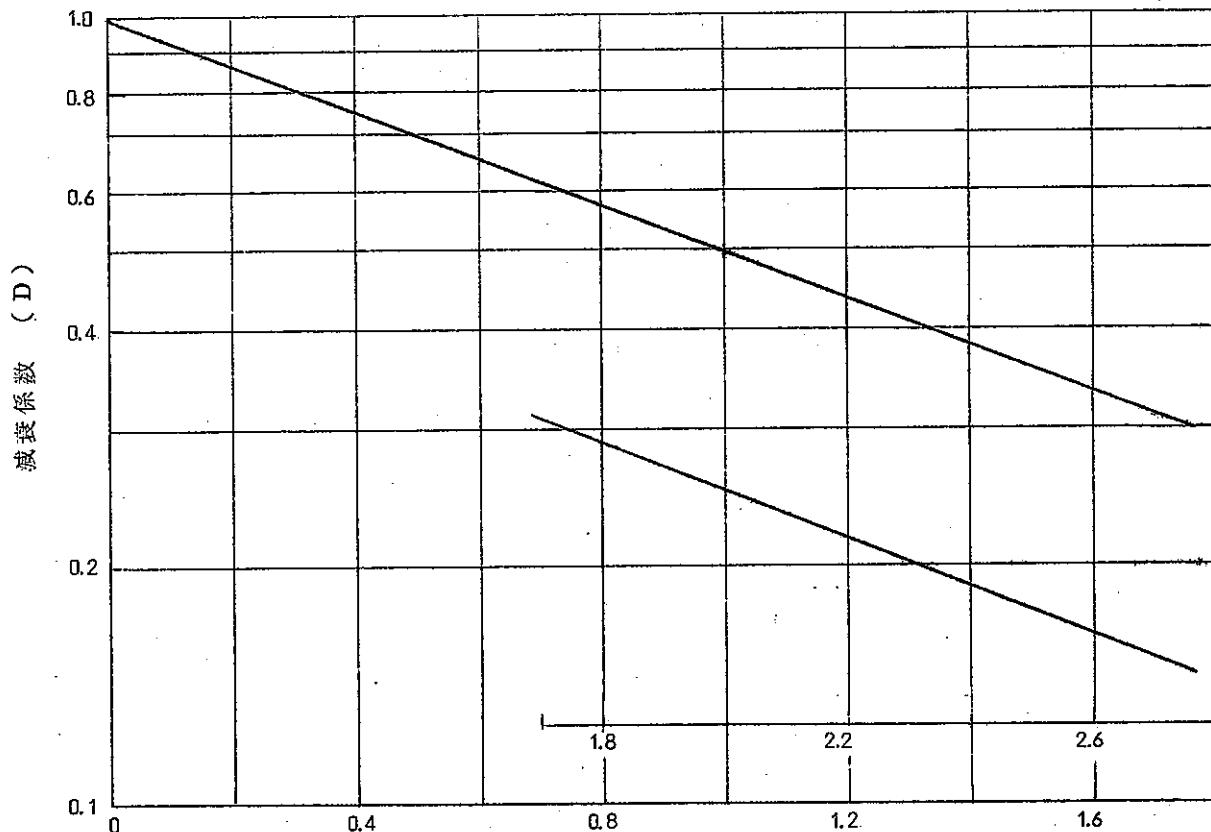
D : 試料採取から分析完了までの期間における ^{106}Ru の減衰補正, (図-2より読みとる。 ^{106}Ru の $t = 367$ 日)半減期(t)に対する放置日数(T)の割合(T/t)

図 2 減衰補正図

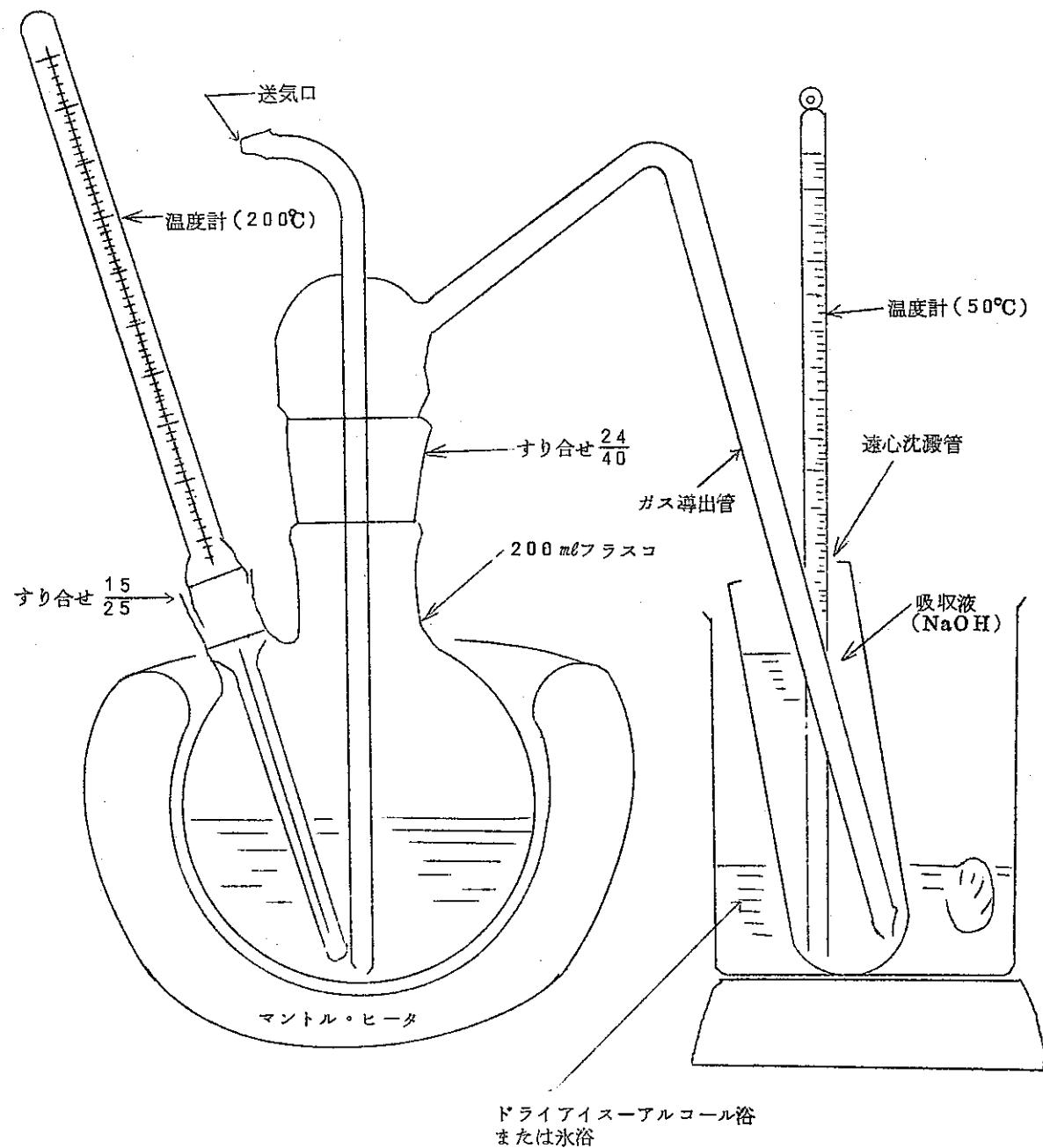


図 3 蒸留装置

— 30 —

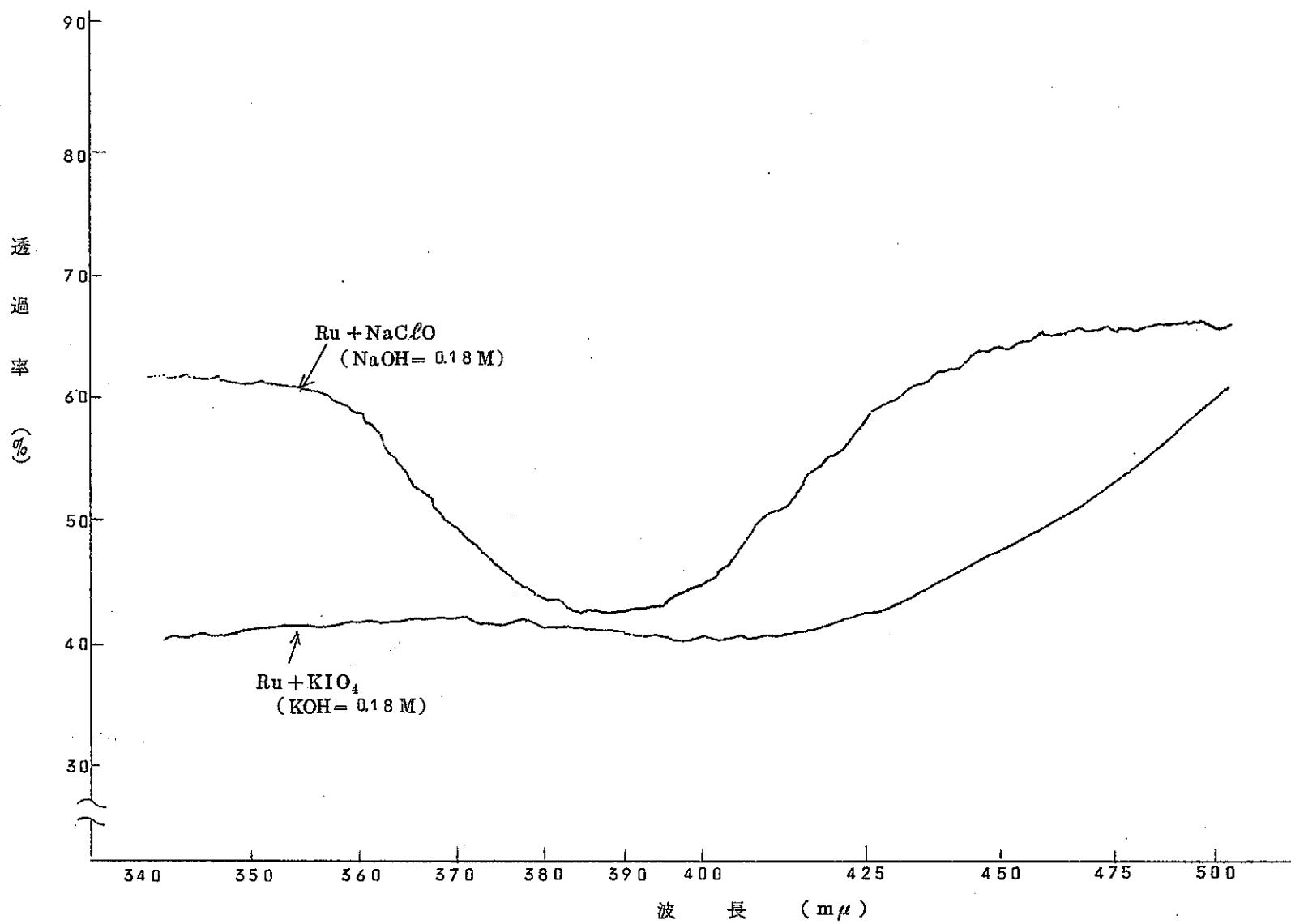


図 4 吸収スペクトル

7-6 解説と文献

この方法は次の文献(1)～(3)を参考に検討して開発したものであるが、他の揮発性元素(Tc, Os等)も混入する可能性があるので冷却期間の短い使用済燃料の分析には用いられない。また¹⁰⁸Ruを大量に含む試料の場合にはその補正を行なう必要があるが影響は数%である。外部吸収の補正法は文献(9)を参照されたい。

文 献

- (1) USAEC, NYO-4700 (HASL) E-Ru-01~04
- (2) NAS-NS-3029, (ORNL)
- (3) 神原富尚 分析化学5, 222~224 (1956)
ibid 6, 278~280 (1957)
- (4) 小山睦夫 日化誌 82(9), 1182~1186 (1961)
- (5) 岩島渡利 化学と工業 17(7), 702 (1964) (総説)
- (6) 岩島他 Radioisotopes 16(2), 55 (1967) (総説)
- (7) G. A. Stoner Anal. Chem., 27(7), 1186~1187 (1955)
- (8) 西谷他 海放特化学分科会分析法マニュアル(原安協)
"海砂中の放射性ルテニウムの分析法"
- (9) 三宅泰雄編 "放射化学ハンドブック" p615 (1966) 朝倉書店

8. 海底土中の放射性ルテニウムの分析法

8-1 要 旨

本法は海底土中の放射性ルテニウムを硝酸で浸出し、蒸留してルテニウムを単離したのち沈殿させ、 β 計測を行ない定量する方法である。

8-2 適用範囲および精度

本法は海底土中に 2 pCi 以上の ^{106}Ru を含有するものに適用できる。試料 100 g を用い 1時間計測したときの誤差は約 12% である。

8-3 試薬および装置

試 薬

- 1) Ru 担体溶液 ($10 \text{ mg Ru}/\text{ml}$) ; 特級金属ルテニウム 1 g を次亜塩素酸ナトリウムで溶解し 100 ml にする。
- 2) 硝 酸
- 3) 水酸化ナトリウム溶液 ; 2.4%
- 4) 過マンガン酸カリウム
- 5) メチルアルコール
- 6) 過ヨウ素酸カリウム一水酸化カリウム溶液 ; 過ヨウ素酸カリウム 2.5 g と水酸化カリウム 5.0 g を水で溶解し、 500 ml にする。

装 置

- 1) 低バックグラウンド放射能測定装置 (Aloka LBC-3)
- 2) 比色計
- 3) スライダック ; $100V 10A$
- 4) マントルヒータ ; $100V 500W$
- 5) エアーポンプ ; 最大流量 $200 \text{ ml}/\text{min}$ 程度
- 6) 流量計 ; $20 \sim 200 \text{ ml}$ の範囲で可変のもの
- 7) 蒸留フラスコ ; 200 ml , 200°C 温度計付き (P.29 図3 参照)

8-4 分析操作

操作	備考
1) 海底土 100 g をコニカルビーカ (1ℓ) にとり Ru 担体 1 ml を正確に加える。	
2) HNO ₃ を海底土 10 g 当り 30 ml の割合で加え, 時計皿で蓋をして、砂浴上で 30 分間煮沸する。	
3) 溶液を熱いうちにグラスウールフィルタでろ別 し、蒸留フラスコに移す。残査は水で 50 ml づつ 2 回洗浄し、洗液もフラスコに移す。	3) 必要に応じて、浴液を蒸発濃縮し 容量を減らす。
4) 蒸留フラスコを組み立てる。	4) P. 29 図 3 参照
5) NaOH (24%) 溶液 30 ml を遠心沈殿管 (50 ml) にとり、ドライアイス-アルコール浴で -5 ℃ ～5 ℃ に冷却しこれを吸収液とする。	5) ドライアイス-アルコール浴はビ ーカ (250 ml) を用い、アルコール 100 ml にドライアイス 2～3 g を 加え、温度を調節する。
6) KMnO ₄ 3 g を蒸留フラスコに加える。	6) 有機物が多量に含まれていると げしく発泡するので少量ずつ加える。
7) 50 ml/min の割合で蒸留フラスコに空気を送り 同時にマントルヒータにスライダックで 100 V 加電する。	7) 送気量は流量計のコックで調整す る。
8) 蒸留フラスコの液温が 100 ℃ をこえたら電圧 を約 40 V に下げ、液温が 110 ℃ 位で一定にな るように電圧を調整する。	
9) 約 30 分間蒸留し電圧を 0 に下げ、さらに 5 分 間蒸留する。	9) 蒸留中吸収液の液温をドライアイ スとアルコールで -5 ℃ ～5 ℃ にす る。
10) 蒸留後ガス導出管を吸収液より引き上げ先端を 水で洗浄する。	
11) 吸収液をメスフラスコ (50 ml) に移し遠心沈 殿管を洗浄し、洗液をメスフラスコに加え水で正 しく 50 ml にする。	
12) 先の溶液から 5 ml を正しくとり、別のメスフラ	12) メスフラスコにあらかじめ水約

操 作	備 考
スコ(50ml)に入れKIO ₄ -KOH 溶液5mlを加えて水で正しく50mlにする。	10mlを加えておく。
13) 水を対照液とし波長400mμ, スリット巾0.1mmで比色する。	13) Ru担体溶液1mlを正しく50mlに希釈しビペットで5mlをとり、これにKIO ₄ -KOH溶液5mlを加え水で正しく50mlに希釈した溶液を比色し、これを化学収率100%として計算により試料の化学収率を求める。
14) 操作11)の残りの溶液をピーカ(100ml)に移し、メスフラスコを水で洗浄し洗液もピーカに加える。	
15) メチルアルコール2~3mlを加え時計皿で蓋をし、砂浴上でルテニウムの沈殿を熟成する。	
16) 熟成後蓋をとり煮沸し、アルコールを揮発させる。	
17) 放冷後メンプランろ紙を用いて吸引ろ過する。	16) メンプランろ紙はアルコールに溶ける。
18) 沈殿を水で10mlずつ5回洗浄する。	17) 孔径1.2μまたは3.0μのものを用いる。
19) 沈殿をろ紙ごと放射能測定皿に移しデシケータに入れ完全に乾燥させたのち吸収板をのせ、放射能を測定する。	19) 吸収板は37.5mg/cm ² のアルミニウム板を用いる。
20) 8-5計算に従って ¹⁰⁶ Ru濃度を算出する。	

8-5 計 算

$$^{106}\text{Ru} (\text{pCi/Kg}) = \left[\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{K}{2.22} \times \frac{1}{D}$$

ここで

Ns ; 試料の計数値

Nb ; バックグラウンドの計数値

t_s ; 試料の計数時間(分)

t_{B} ; バックグラウンドの計数時間(分)

E ; 測定器の計数効率(%) (= 50%)

R ; 回収率(%) = 操作 13) の備考参照

W ; 試料の使用量(kg)

K ; 吸収板による外部吸収補正 (= 1.12)

D ; 試料採取から分析完了までの期間における

^{106}Ru の減衰補正, (P.28 図 2 より読みとる。)

^{106}Ru の $t = 367$ 日

8-6 解説と文献

7-6 解説と文献参照

9. 海産物灰中の放射性ルテニウムの分析法

9-1 要 旨

本法は灰を硝酸に溶解し、蒸留によりルテニウムを分離したのちアルコールで沈殿させて β 線を計測し、放射性ルテニウムを定量する方法である。

9-2 適用範囲および精度

本法は灰 1 g 中 0.05 pCi 以上の 106 Ru を含有するものに適用できる。この場合灰 20 g を用い、1 時間計測したときの誤差は 20 % 以内である。

9-3 試薬および装置

試 薬

- 1) Ru 担体溶液 (10mgRu/ml) ; 特級金属ルテニウム 1 g を次亜塩素酸ナトリウムで溶解して水で 100 ml にする。
- 2) 硝 酸
- 3) 過マンガン酸カリウム
- 4) メチルアルコール
- 5) 過ヨウ素酸カリウム - 水酸化カリウム溶液; 過ヨウ素酸カリウム 25 g と水酸化カリウム 50 g を水で溶解して 500 ml にする。
- 6) 水酸化ナトリウム溶液; 30 %

装 置

- 1) 低バックグラウンド放射能測定装置 (Aloka LBO-3)
- 2) 比色計
- 3) スライダック; 100 V 10 A
- 4) マントルヒーター; 100 V 500 W
- 5) エアーポンプ; 流量 200 ml/min
- 6) 流量計; 20~200 ml/min の範囲の調整ができること。
- 7) 蒸留フラスコ; 200 ml, 200 °C 温度計付き (P.29 図 3 参照)

9-4 分析操作

操作	備考
1) 灰 10 ~ 20 g を正確に秤りビーカ(300 ml)に入れ, Ru 担体 1 mlを加えて良くかきませる。	1) 灰は 450 °C 以下で焼いたもので、灰 1 g が何 g の生重量に相当するかを知っておく必要がある。
2) HNO ₃ 50 mlを徐々に加え時計皿で蓋をして砂浴上で NO ₂ ガスが出なくなるまで加熱して有機物を分解する。	
3) 冷却後蒸留フラスコに移し, 蒸留装置を組み立てる。	3) P. 29 図 3 参照
4) NaOH (30%) 溶液 30 ml を遠心沈殿管(50 ml)に取り, ドライアイス-アルコール浴で -5 °C ~ 5 °C に冷却して吸収液とする。	4) 吸収液を蒸留中常に -5 °C ~ 5 °C に保つようにドライアイスの小塊を加える
5) 吸収液を冷却後 KMnO ₄ 5 g を蒸留フラスコに徐々に加える。	5) 一挙に加えると吹きこぼれことがある。
6) 50~70 ml/min の割合で蒸留フラスコに空気を送る。	
7) スライダックにより, マントルヒータに加電し蒸留フラスコ内の液温を 110 °C 位に保つように電圧を調節する。	
8) 110 °C で 30 分間蒸留したのち, 電圧を 0 にしてさらに 5 分間蒸留する。	
9) 蒸留後, ガス導出管を吸収液より引き上げ先端を水で洗浄する。	
10) 吸収液をメスフラスコ (50 ml) に移し遠心沈殿管を水で洗浄し洗液もメスフラスコに加えて水で 50 ml にする。	
11) 5 mlを正確に取り別のメスフラスコ (50 ml) に入れ KIO ₄ -KOH 溶液 5 mlを加えて水で 50 ml にする。	11) 水である程度希釈したのち, KIO ₄ -KOH 溶液を加える。
12) 水を対照として波長 400 mμ で比色し化学収率を求める。	12) Ru 担体溶液 1 ml を 50 ml に希釈した希釈液から 5 ml を別のメスフラ

操 作	備 考
	スコ(50ml)にとり、KIO ₄ -KOH溶液5mlを加えて水で50mlにした溶液を比色し、これを100%として計算により試料の化学収率を求める。
13) 操作10)の残りの溶液をビーカ(100ml)に移し メスフラスコを水で洗浄して洗液もビーカに加える。	
14) メチルアルコール2~3mlを加え砂浴上で加熱してルテニウムの沈殿を熟成し、さらに加熱して煮沸しアルコールを蒸発させる。	14) アルコールが多量に残っているとメンプランろ紙が溶けてしまう。
15) 放冷後、メンプランろ紙を用いて吸引ろ過する。	15) 孔径は3μまたは1.2μを用いる。
16) 沈殿を水で10mlずつ5回洗浄する。	
17) 沈殿をろ紙ごとデシケータ内に放置して完全に乾燥させる。	
18) 乾燥後、沈殿をろ紙ごと放射能測定皿に移しアルミニウム吸収板をのせ低バックグラウンド放射能測定装置で放射能を測定し放射性ルテニウムの量を9-5計算に従って算出する。	18) 吸収板は37.5mg/cm ² のアルミニウム板を用いる。

9-5 計 算

$$^{106}\text{Ru} (\text{pCi/g-ash}) = \left[\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{K}{2.22} \times \frac{1}{D}$$

ここで

 N_s ; 試料の計数値 N_b ; バックグラウンドの計数値 t_s ; 試料の計数時間(分) t_b ; バックグラウンドの計数時間(分)

E ; 測定器の計数効率(%) (= 50%)

R ; 回収率(%) (操作12)の備考を参照)

W ; 試料の使用量(g)

K ; 吸収板による外部吸収補正(= 1.12)

D ; 試料採取から分析完了までの期間における¹⁰⁶Ruの減衰補正, P28図2より読みとる。¹⁰⁶Ruのt = 367日

9-6 解説と文献

7-6 解説と文献参照

10. 海水中の放射性セシウムの分析法

10-1 要 旨

海水中の放射性セシウムをフェロシアン化ニッケルで共沈し、この沈殿のフェロシアン化合物を分解し、リンモリブデン酸で分離し、塩化白金酸セシウムとして低バックグラウンド放射能測定装置で β 線を測定する。この値に化学収率、厚み補正を行なって放射性セシウムの量を求める。

10-2 適用範囲および精度

試料中に0.05 pCi/l以上の放射性セシウムを含む海水または河川水に適用できる。この場合、試料20lを用い、1時間計測したときの誤差は20%以内である。また、放射性セシウムは ^{134}Cs と ^{137}Cs を含んでいる。

10-3 試薬および装置

試 薬

- 1) 塩 酸 (1+11)
- 2) 硝 酸
- 3) " (1+50)
- 4) 硫 酸
- 5) 水酸化ナトリウム溶液: 20%, 4%, 0.5%
- 6) Cs 担体溶液 (10mg Cs/ml): CsCl 3.17g を水に溶解して正しく250mlにする。
- 7) フェロシアン化カリウム溶液: 5%
- 8) Ni 担体溶液 (10mg Ni/ml): 特級NiSO₄·7H₂O 12.0g を水に溶解して250mlにする。
- 9) Fe 担体溶液 (10mg Fe/ml): 特級FeCl₃·6H₂O 4.84g をHCl (1+11) 50mlで溶解し、水で100mlに希釈する。
- 10) リン酸二水素アンモニウム溶液: NH₄H₂PO₄ 3.71g を水に溶かして100mlにする。
- 11) モリブデン酸アンモニウム溶液: 10%
- 12) 塩化白金酸溶液: 10%

装 置

- 1) 低バックグランド放射能測定装置 (Aloka LBO-3)
- 2) スターラ (5l~10l用)
- 3) 遠心分離器

10-4 分析操作

操 作	備 考
<p>1) 海水 5 ℥ ないし 10 ℥ を大型のビーカに取る。</p> <p>2) C_s 担体溶液 2 ml を加えてよく攪拌する。</p> <p>3) NaOH (20%) 溶液を加えて pH 6~8 に調整する。</p> <p>4) フェロシアン化カリウム (5%) 溶液を 1 ml/ℓ の割合で加え攪拌する。</p> <p>5) Ni 担体溶液を 3 ml/ℓ の割合で加え攪拌する。</p> <p>6) Fe 担体溶液を 2 ml/ℓ の割合で加え、スタートで 1 時間攪拌し 1 夜放置する。</p> <p>7) 1 夜放置後、上澄液をすて残った液は遠心分離して沈殿を分離する。</p> <p>8) 沈殿を遠心沈殿管に入れたまま湯浴上で乾燥する。</p> <p>9) 放冷後、沈殿をビーカに移し H₂SO₄ 20 ml を加えて砂浴上で加熱し フェロシアン化物を分解する。</p> <p>10) 液量が 5 ml 位まで蒸発したら放冷して H₂SO₄ 10 ml, HNO₃ 10 ml を加えて乾固寸前まで加熱する。</p> <p>11) 放冷後内容物をビーカ (1 ℥) に移し水で 500~1000 ml に希釈して溶解する。</p> <p>12) NaOH (20%) 溶液を加え pH 9~10 にして水酸化物の沈殿を作り加熱して沈殿を熟成する。</p> <p>13) ろ紙 (5 A) でろ過する。沈殿を NaOH (0.5%) 溶液で 20 ml ずつ 3 回洗浄し洗液はろ液と合わせる。</p> <p>14) ろ液に HNO₃ を加えて pH 0.5 にする。</p>	<p>3) アンモニアイオンが存在する場合はセシウムの吸着 (共沈) が妨害される。</p> <p>14) pH メータを用いる。</p>

操 作	備 考
15) モリブデン酸アンモニウム(10%)溶液 50 ml, リン酸二水素アンモニウム溶液1 mlを 加えガラス棒で激しく攪拌してリンモリブデン 酸アンモニウムの黄色沈殿を生成させる。	15) ガラス棒でピーカの内壁をこすると沈殿が出来やすい。
16) 室温で数時間または1夜放置後, ろ紙(5G) を用いてろ過する。HNO ₃ (1+50)で30 ml ずつ5回洗浄する。	
17) この沈殿をろ紙を開いて水で元のピーカに洗 い流し, ろ紙に残った沈殿はNaOH(4%)溶 液3~5 mlで溶解し水50 mlで洗浄する。	17) NaOH溶液をあたためると溶け やすい。 溶解液が濁っている場合は, ろ紙 (5A)でろ過する。
18) この溶液を砂浴上で加熱濃縮し約50 mlにし てピーカ(100 ml)に移す。	
19) HCl(1+11)またはNaOH(4%)溶 液でpH 8~9に調製する。	
20) 塩化白金酸(10%)溶液1 mlを加え激しく 攪拌して塩化白金酸セシウムの沈殿を生成させ る。	20) ガラス棒でピーカの内壁をこすると沈殿が生成しやすい。
21) 数時間放置後, 既知重量のろ紙でろ過棒を使 って吸引ろ過する。水で10 mlずつ5回洗浄す る。	21) ろ紙(5G)又はメンプランろ紙 (3 μ)を使う。
22) 沈殿を赤外線ランプで乾燥してデシケータ内 に数時間放置後, 重量と放射能を測定し, 10-5計算に従って放射性セシウムの量を求 める。	22) 沈殿はOs ₂ PtCl ₆ で分子量は 673.62である。Os担体溶液2 ml はこの沈殿50.68 mgに相当するか ら沈殿重量(mg)を50.68で割り 百分率を求め, これを計算式のRと する。

10-5 計 算

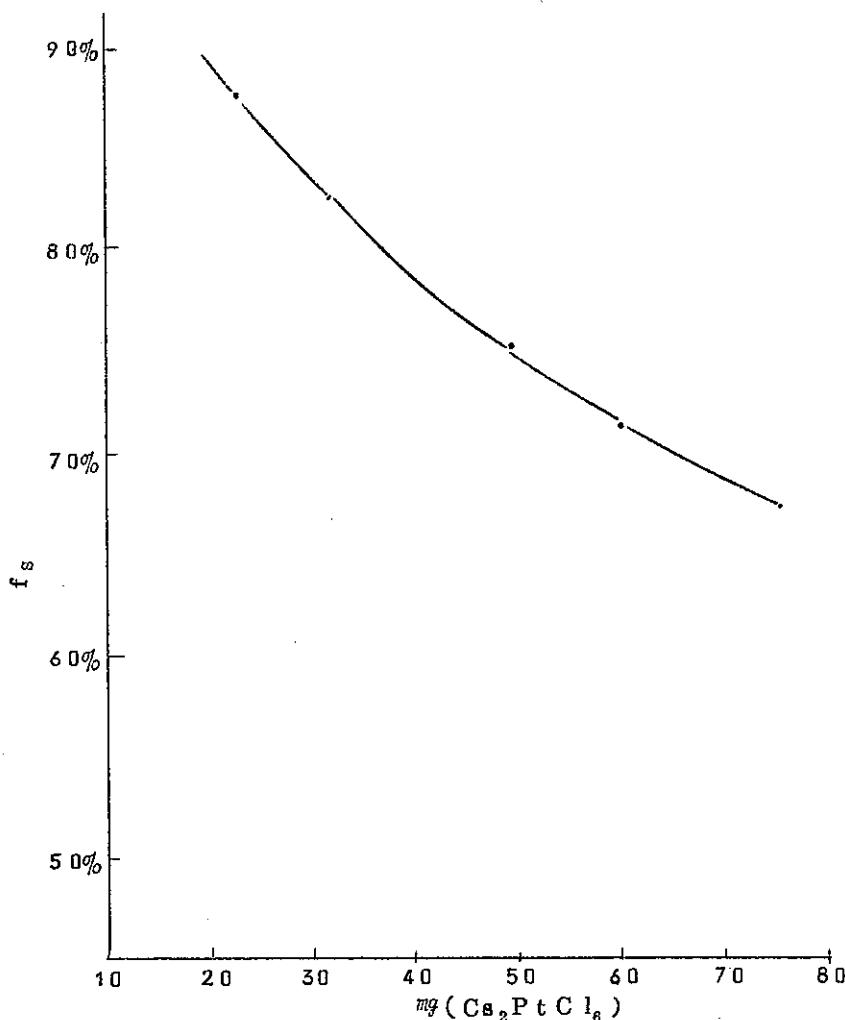
$$Cs^*(\text{ pCi}/\ell) = \left[\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{100}{f_s}$$

ここで

 N_s ; 試料の計数値 N_b ; バックグラウンドの計数値 t_s ; 試料の計数時間 (分) t_b ; バックグラウンドの計数時間 (分)

E ; 測定器の計数効率 (%) (= 50%)

R ; 回収率 (%) (操作 22) の備考を参照

W ; 試料の使用量 (ℓ) f_s ; 厚み補正係数 (自己吸収) (図 5 より求める。)図 5 厚み補正係数 (f_s)

10-6 文 献

セシウム 137 分析法

科学技術庁 1963 年

11. 海底土中の放射性セシウムの分析法

11-1 要 旨

海底土を乾燥し塩酸で浸出を行ない、浸出液を水酸化ナトリウムで中和して水酸化物を除いたのち、リンモリブデン酸アンモニウムで分離し、塩化白金酸セシウムとして低バックグラウンド放射能測定装置で β 線を測定する。この値に化学収率、厚み補正を行って放射性セシウムの量を求める。

11-2 適用範囲および精度

試料中 2 pCi 以上の放射性セシウムを含む海底土または海岸砂に適用できる。この場合、1時間計測したときの誤差は 20% 以下である。また放射性セシウムは ^{134}Cs と ^{137}Cs を含んでいる。

11-3 試薬および装置

試 薬

- 1) 塩酸 (1+1), (1+11)
- 2) 硝 酸
- 3) 硝酸 (1+50)
- 4) 水酸化ナトリウム溶液：飽和，4%，0.5%
- 5) アンモニア水
- 6) " (1+1), (1+100)
- 7) Cs 担体溶液 (10 mg Cs/ml) : CsCl 3.17 g を水に溶解し、正しく 250 ml にする。
- 8) リン酸 2 水素アンモニウム溶液 : $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 3.71 g を水に溶解し 100 ml にする。
- 9) モリブデン酸アンモニウム溶液 (10%)
- 10) 塩化白金酸溶液 (10%)

装 置

- 1) 低バックグラウンド放射能測定装置 (Aloka LBC-3)

11-4 分析操作

操 作	備 考
1) 試料を 110°C で乾燥する。	1) 110°C, 3~5 時間
2) 乾燥試料を良く混せて 100~200 g を正確に採取する。	
3) 分液ロート (1 l) に入れ Cs 担体溶液 2 ml を加える。	3) 分液ロートは試料 100 g の時 500 ml を、また 200 g の時は 1 l を使用する。
4) HCl (1+1) 500 ml を加えて振とう機で 30 分間振とうする。20 分間放置後、ブフナーロートを使ってろ紙 (5 A) で上澄液をろ過する。	4) HCl (1+1) は試料 100 g につき 250 ml 使用する。
5) 分液ロート内の砂に HCl (1+1) 500 ml を加え 4)と同じ操作を行い、4)のろ液と合せる。	
6) さらに水 500 ml を加えて同じ操作を行いろ液は 4) 5) のろ液と合せる。	
7) ろ液は 100~150 ml になるまで蒸発濃縮する。	
8) 水 1 l を加え NaOH 鮎和溶液で中和し 水酸物の沈殿を作り、加熱熟成する。	8) pH = 9~10
9) ブフナーロートを使いろ紙 (5 A) でろ過する。	
10) 沈殿をビーカ (2 l) に移して HCl で溶解し、水で液量を約 1 l にして再び NaOH 鮎和溶液で中和し熟成後ろ過する。NaOH (0.5%) 溶液で 200 ml ずつ 2 回洗浄し、ろ液と洗液を合わせる。沈殿はする。	
11) この溶液にアンモニア水 20 ml を加え攪拌する。このとき沈殿が生じればろ紙 (5 A) でろ過し沈殿はアンモニア水 (1+100) で 30 ml ずつ 2 回洗浄する。洗液はろ液に合わせる。	
12) このろ液に HNO ₃ を加えて酸性にする。	12) pH 0.5 以下にする。
13) 50~60°C で加熱してモリブデン酸アンモニウム (10%) 溶液 70~80 ml を加え激しく攪拌	13) 沈殿が生成しない場合はリン酸二水素アンモニウム溶液 1~2 ml を加える。

操 作	備 考
拌しながら内壁をガラス棒でこすって沈殿を作る。	
14) 室温で数時間または一夜放置後ろ紙(50)でろ過し、 HNO_3 (1+50)で30mlずつ3回洗浄する。	
15) ろ紙上の沈殿をアンモニア水(1+1)で溶解しビーカ(500ml)に受ける。水で洗浄し洗液も合せる。	
16) この溶液を水で300mlに希釈して HNO_3 20mlを加えて再び沈殿を作る。数時間または一夜放置後ろ紙(50)でろ過し HNO_3 (1+50)で30mlずつ3回洗浄する。	16) 沈殿を生じない場合はモリブデン酸アンモニウム溶液1mlを加える。
17) この沈殿をろ紙をひらいて水でビーカ(500ml)に洗い流し、残りの沈殿はNaOH(4%)溶液で溶解し水50mlで洗浄する。	17) 液が濁っている場合はろ紙(5A)でろ過する。
18) この溶液を砂浴上で約50mlになるまで加熱濃縮しビーカ(100)mlに移す。	
19) HCl(1+11)とNaOH(4%)溶液を用いてpH8~9に調整し、塩化白金酸(10%)溶液1mlを攪拌しながら加え、内壁をガラス棒でこすって沈殿を生成させる。	
20) 数時間放置後、既知重量のろ紙でろ過棒を用いて吸引ろ過し、沈殿を水で20mlずつ3回洗浄する。	20) ろ紙(50)またはメンブランろ紙(3μ)を使う。
21) 沈殿を赤外線ランプで乾燥しデシケータ内に数時間放置後、放射能および重量を測り、11-5計算に従がって放射性セシウムの量を求める。	21) 沈殿はCs ₂ PtCl ₆ で分子量は673.62である。Cs担体溶液2mlは、この沈殿50.68mgに相当するから沈殿重量(mg)を50.68で割り百分率を求めこれを計算式のRとする。

11-5 計 算

$$Cs^*(\text{ pCi/Kg }) = \left[\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_B}{t_B} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_B}{t_B^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{100}{f_s}$$

ここで

Ns ; 試料の計数値

Nb ; バックグラウンドの計数値

ts ; 試料の計数時間(分)

tb ; バックグラウンドの計数時間(分)

E ; 測定器の計数効率(%) (= 50%)

R ; 回収率(%) (操作21) の備考を参照)

W ; 試料の使用量(Kg)

fs ; 厚み補正係数(自己吸収)(P. 42 図5より求める。)

11-6 文 献

10-6 文献参照

12. 海産物中の放射性セシウムの分析法

12-1 要 旨

海産物試料を400～450°Cで灰化後塩酸で浸出し、リンモリブデン酸アンモニウムで沈殿させ塩化白金酸セシウムとして低バックグラウンド放射能測定装置で β 線測定する。この値に化学収率および厚み補正を行ない放射性セシウムの量を求める。

12-2 適用範囲および精度

試料中に1 pCi 以上の放射性セシウムを含む海産物試料に適用できる。この場合の誤差は15%以下である。

また、放射性セシウムは ^{134}Cs と ^{137}Cs を含んでいる。

12-3 試薬および装置

試 薬

- 1) Cs 担体溶液 (10 mg Cs/ml) : CsCl 1.267 g を水で溶解して正確に100 ml にする。
- 2) リン酸二水素アンモニウム溶液 ; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 3.71 g を水に溶解して100 ml にする。
- 3) モリブデン酸アンモニウム溶液 (10%)
- 4) 水酸化ナトリウム溶液 : 24%, 4%
- 5) アンモニア水 (1+1)
- 6) 塩酸 (1+1), (1+11)

装 置

- 1) 低バックグラウンド放射能測定装置 (Alloka LBO-3)

12-4 分析操作

操 作	備 考
1) 採取した試料の水をきって重量をはかる。	1) 生重量とする。
2) 110°Cで乾燥したのち、Cs 担体溶液 2 ml を加え電気炉で450～500°Cで完全に灰化し重量を測る。	2) 灰重量とする。

操 作	備 考
3) 灰 20 g をビーカ (1 ℥) にとり HCl (1+1) を加え時計皿で蓋をして 30 分間しやぶつ溶解する。	3) HCl (1+1) は灰 10 g につき 100 ml 加える。
4) 溶液をグラスファイバーろ紙でろ過し、水で 30 ml ずつ 3 回洗浄する。	
5) ろ液を砂浴上で 70 ~ 100 ml になるまで濃縮する。	
6) 水を加えて約 1 ℥ にし、50 ~ 60 °C に加温してモリブデン酸アンモニウム (10%) 溶液 100 ml を加え激しく攪拌しながら内壁をガラス棒でこすって沈殿を作る。	6) 沈殿が生成しない場合はリン酸二水素アンモニウム 1 ~ 2 ml を加える。
7) 室温で数時間または一夜放置後、ろ紙 (5 C) でろ過する。HNO ₃ (1+50) で 30 ml ずつ 3 回洗浄する。	
8) ろ紙上の沈殿をアンモニア水 (1+1) で溶解しビーカ (500 ml) に受ける。水で洗浄し、洗液も合せる。	
9) この溶液を水で 300 ml に希釈して HNO ₃ 20 ml を加えて再び沈殿を作る。数時間または一夜放置後、ろ紙 (5 C) でろ過し HNO ₃ (1+50) で 30 ml ずつ 3 回洗浄する。	9) 沈殿を生じない場合はモリブデン酸アンモニウム溶液 1 ml を加える。
10) この沈殿をろ紙をひらいて水でビーカ (500 ml) 洗い流し、残りの沈殿は NaOH (4%) 溶液で溶解し水 50 ml で洗浄する。	10) 溶液が濁っている場合はろ紙 (5 A) でろ過する。
11) この溶液を砂浴上で約 50 ml になるまで加熱濃縮しビーカ (100 ml) に移す。	
12) HCl (1+11) と NaOH (4%) 溶液で pH 8 ~ 9 に調整し、塩化白金酸 (10%) 溶液 1 ml を攪拌しながら加え、内壁をガラス棒でこすって沈殿を生成させる。	

操 作	備 考
13) 数時間放置後、既知重量のろ紙でろ過棒を用いて吸引ろ過し、沈殿を水で 20 ml ずつ 3 回洗浄する。	13) ろ紙 (50) またはメンブランろ紙 (3 μ) を使う。
14) 沈殿を赤外線ランプで乾燥しデシケータ内に数時間放置後、放射能および重量を測り 12-5 計算に従って、放射性セシウムの量を求める。	14) 沈殿は Cs_2PtCl_6 で分子量は 673.62 である。 Cs 担体溶液 2 ml はこの沈殿 50.68 mg に相当するから沈殿重量 (mg) を 50.68 で割り、百分率を求め、これを計算式の R とする。

12-5 計 算

$$\text{Cs}^*(\text{pCi/Kg生}) = \left[\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{100}{f_s}$$

ここで

 N_s ; 試料の計数値 N_b ; バックグラウンドの計数値 t_s ; 試料の計数時間 (分) t_b ; バックグラウンドの計数時間 (分)

E ; 測定器の計数効率 (%) (= 50 %)

R ; 回収率 (%) (操作 14) の備考を参照)

W ; 試料の使用量 (Kg)

f_s ; 厚み補正係数 (自己吸収) (P. 42 図 5 より求める。)

12-6 文 献

10-6 文献参照

13. 海水中の放射性セリウムの分析法

13-1 要 旨

本法は海水から La, Ceにより放射性セリウムを共沈捕集したのち、フッ化物沈殿を生成して大部分の他元素を除き、硝酸溶液とし抽出一逆抽出を行ないさらに塩酸溶液に交換して陰イオン交換カラムに通し残存する他元素を完全に除き、ヨウ素酸セリウムとして最終的に回収し、その放射能を低バックグラウンド放射能測定装置で測定し定量する方法である。

13-2 適用範囲および精度

海水 50 ℥を用いた場合、0.05 pCi/ℓの濃度の¹⁴⁴Ce を定量できる。この場合1時間計測したときの誤差は約25%である。

13-3 試薬および装置

試 薬

- 1) Ce 担体溶液 (10 mg Ce/ml) ; 超高純度酸化セリウム (例 Specpure, 英国 J. Mathewy Co.) 1.23 g を硝酸と過酸化水素により溶解し、砂浴上で2回以上乾固したのち、硝酸 (1+1) と少量の過酸化水素で溶解し、水で正しく100 mlにする。
- 2) La 担体溶液 (10 mg La/ml) ; 特級酸化ランタン 1.17 g を硝酸で溶解し水で100 mlにする。
- 3) Fe 担体溶液 (50 mg Fe/ml) ; 特級塩化第二鉄 (FeCl₂ · 6 H₂O) 242 g を塩酸50 mlと水で溶解し、1 ℥にする。
- 4) 硝酸, (2+1), (1+100)
- 5) 塩酸
- 6) フッ化水素酸
- 7) 過酸化水素
- 8) 臭素酸ナトリウム溶液；特級臭素酸ナトリウム 150 g を水で溶解し1 ℥にする。
- 9) ヨウ素酸溶液；特級ヨウ素酸 25 g を水で溶解し500 mlにする。
- 10) TBP : 使用直前に等量の硝酸 (2+1) で10分間振とうする。
- 11) アンモニア水, (1+1), (1+100)
- 12) 陰イオン交換樹脂とカラム；樹脂は Dowex 1×8 またはダイヤイオン SA-100 の100~200 mesh のものを水に一夜浸漬したのち、径8 mmのガラスカラムに5 mlをつめ、水20 mlで洗浄後、使用直前に塩酸で20 mlずつ2回洗浄する。
- 13) ホウ酸飽和溶液

装 置

- 1) 低バックグラウンド放射能測定装置 (Aloka LBC-3)
- 2) 遠心分離器 ; 250 ml用遠心沈殿管 4コ掛け。

13-4 分析操作

操 作	備 考
<p>1) 海水 40 lを採取し、ただちに HCl 2.00 mlを加える。</p> <p>2) 大型ほうろうタンクに移し、攪拌しながら Ce 担体溶液 1.0 ml, La 担体溶液 3 ml, Fe 担体溶液 5 mlを加える。</p> <p>3) アンモニア水を加え、pH 9 にし、1時間放置する。</p> <p>4) 再び Fe 担体溶液 3 mlを加えよく攪拌し、アンモニア水で pH 9 にする。</p> <p>5) 放置して沈殿を完全に凝集させ、上澄をサイフォンで抜きとり、沈殿はポリエチレン製遠心沈殿管 (250 ml) を用いて遠心分離する。</p> <p>6) 沈殿をアンモニア水 (1+100) で洗浄したのち、HCl 40 mlを加え溶解し、完全に溶けたら HF 40 mlを加える。</p> <p>7) ポリエチレン棒で攪拌し湯浴上で10分間熱成したのち、遠心分離し、上澄はする。</p> <p>8) 沈殿に HNO_3 20 mlと H_3BO_3 飽和溶液 10 mlを加え、加温し溶解する。</p> <p>9) 溶液を分液ロート (100 ml) に移し、遠心沈殿管を HNO_3 5 mlおよび $NaBrO_3$ 溶液 3 mlで洗い分液ロートに合わせる。</p> <p>10) あらかじめ等量の HNO_3 (2+1) で10分間振とうした TBP 30 mlを分液ロートに入れ、5分間振とうし、Ceを抽出する。水相が無色である。</p>	<p>2) Ce^{3+} 10 mg, La^{3+} 30 mg, Fe^{3+} 250 mgを加える。</p> <p>4) Fe^{3+} は全量で 400 mgとなる。</p> <p>5) 一夜放置するとよい。</p> <p>6) 希土類の他、トリウム、バリウム等が沈殿する。</p> <p>7) ^{95}Kr はこの上澄に含まれている。</p> <p>8) 沈殿が分解しないときはさらに HNO_3 と H_3BO_3 飽和溶液をこの割合で加える。</p> <p>10) 抽出される Ce は4価で、橙黄色である。抽出後も水相がこの色のときは、HNO_3 5 mlを加え、さらに 5</p>

操 作	備 考
ることを確めたのち捨てる。	分間抽出する。
11) 有機相に HNO_3 (2+1) 20 ml と $NaBrO_3$ 溶液 2 ml を加え、ふりませて洗浄する。洗浄は 2 回行ない、洗液は捨てる。	11) 不溶性の沈殿が生じた場合には有機相を別の分液ロートに移した方がよい。
12) 有機相に HNO_3 (2+1) 20 ml と H_2O_2 2 ml を加え 2 分間振とうし、Ce を逆抽出する。逆抽出は 3 回行ない、逆抽出液はビーカ (200 ml) に集める。	12) 水相は無色であるが有機相はやや黄色が残る。これは TBP が分解されるためである。
13) 逆抽出液を砂浴上で乾固し、 HNO_3 10 ml, H_2O_2 2 ml を加えて再び乾固し、カーボン等が残っていないことを確かめる。	
14) 砂浴からおろし、温かいうちに H_2O_2 3 滴と HCl 10 ml を加え完全に溶解する。	
15) あらかじめ HCl で洗浄した陰イオン交換カラムに溶液をとおし、流れ出る溶液を別のビーカ (200 ml) に集める。 H_2O_2 1 滴を含む HCl 20 ml で 2 回に分けて洗浄し、洗液もビーカに受ける。	15) 妨害イオンはほとんど吸着されてしまう。 イオン交換の操作はドラフト内で行なう。
16) 流出液は砂浴上で乾固し、操作 13) と同様に HNO_3 , H_2O_2 を加え乾固をくりかえす。	
17) 残査に H_2O_2 3 滴と HNO_3 5 ml を加え完全に溶解したのち、 HIO_3 溶液 20 ml, $NaBrO_3$ 溶液 5 ml を順次加え、黄色の $Ce(I O_3)_4$ の沈殿を生成させる。	17) 溶けないときは H_2O_2 を加え煮沸する。煮沸後 HIO_3 溶液を加える。
18) 砂浴上でかるく振りませながら沸騰させ、沈殿を十分に熟成させたのち放冷する。	18) 沈殿の熟成を十分に行なわないとろ過されにくくい。
19) あらかじめ秤量したろ紙 (50) またはメンブランろ紙 (3μ) を内径 16 mm のろ過棒にセットし吸引ろ過する。	
20) 沈殿を少量の HIO_3 溶液および $NaBrO_3$ 溶液を含む HNO_3 (1+100) で 5 ml ずつ 3 回洗浄し、	

操 作	備 考
さらに水 10 ml で洗浄する。	
21) ステンレス製放射能測定皿にろ紙ごと移し、デシケータ中で乾燥する。完全に乾燥したのち秤量しろ紙の重量を差しひいて沈殿の重量を求める。	
22) 銅吸収板をのせ、放射能を測定し、13-5計算にて従がって放射性セリウムの量を求める。	22) 純銅板（厚さ 0.1 mm）を直径 24.6 mm に打ち抜いたもの。

13-5 計 算

$$Ce^*(\mu Ci/\ell) = \left[\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_B}{t_B} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_B}{t_B^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1.431}{2.22} \times \frac{1}{D}$$

ここで

 N_s ; 試料の計数値 N_B ; バックグラウンドの計数値 t_s ; 試料の計数時間（分） t_B ; バックグラウンドの計数時間（分）

E ; 測定器の計数効率（%）（= 50%）

R ; 回収率（%）（= ヨウ素酸セリウム沈殿の正味重量 mg × 1.668）

W ; 試料の使用量（ℓ）

1.431 ; 銅板による ^{144}Pr の β 線の吸収補正D ; 試料採取から分析完了までの期間における ^{144}Ce の減衰補正（図 6 から求める。 ^{144}Ce の $\tau = 285$ 日）

13-6 解説と文献

この方法は従来の MIBK による抽出法または TBP による Ce (III) の抽出法を簡素化し改良したものである。Ce (IV) の抽出については文献(1), (2) に示されている。

Ce (IV), 臭素酸ナトリウム, および硝酸はいずれも強酸化剤であるから使用済の TBP は水洗したのち, 有機廃液溜に入れる。水洗をおこなうと自然発火等不慮の事故の原因となるので注意を要す。

文 献

- (1) J. C. Warf, J. Am. Chem. Soc., 71 3257~8 (1949)
- (2) 大和他 日本原子力学会47年年会(東海大学)
要旨集第Ⅱ分冊I-7 (P. 109)
- (3) PG—Report 205(W)* Analytical Method for Reactor Fuel Processing
and Effluent Treatment Plant Solutions.
- (4) 木村他, 分析化学 6 719~723 (1957)
- (5) 塩崎・背戸, 原安協・化学分析会分析法マニュアル
* 海水中の放射性セリウム, ルテニウムの系統分析法。(1968)
- (6) 重松他, 分析化学 20 575~581 (1971)

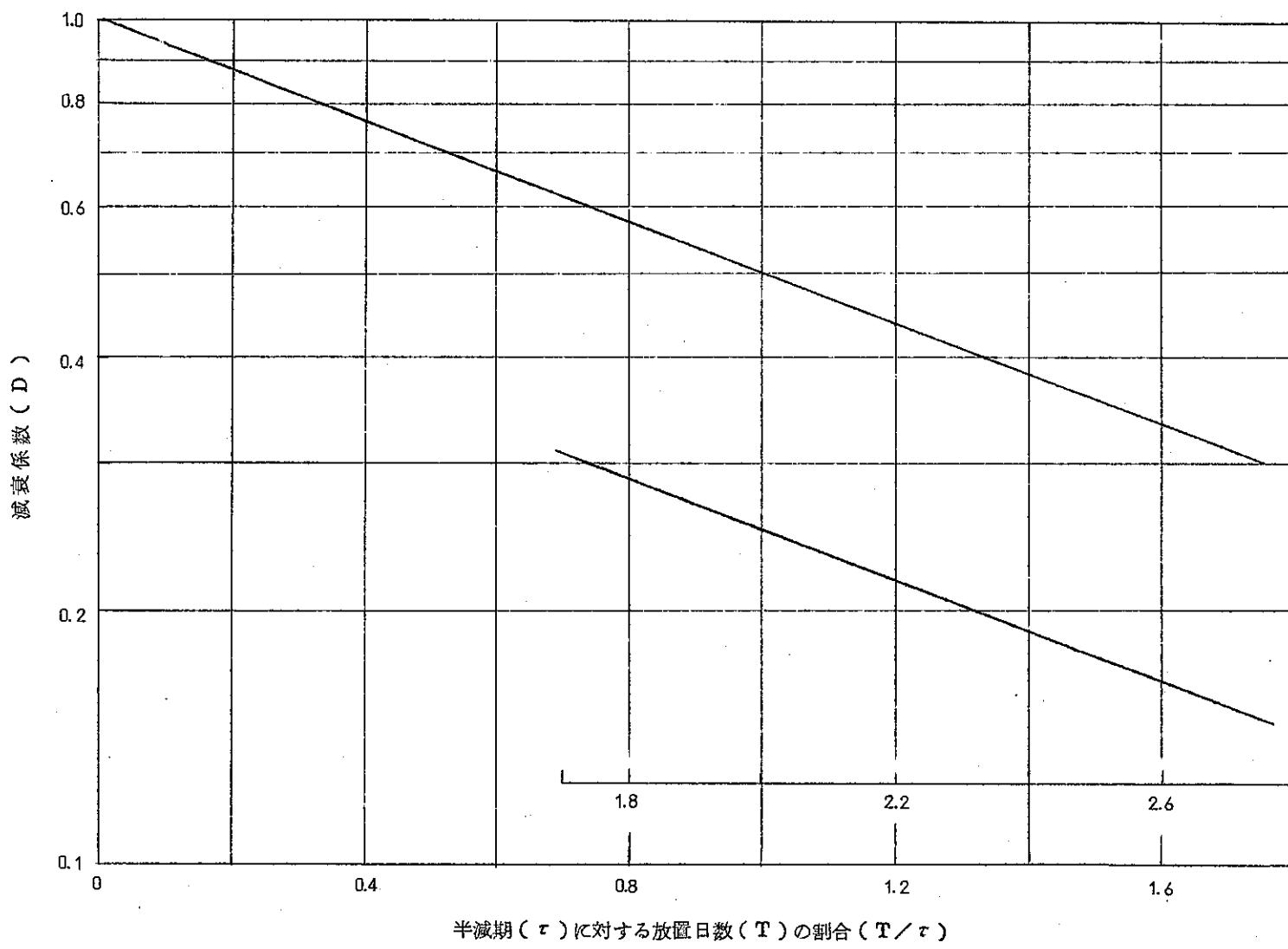


図 6 減衰補正図

14. 海底土中の放射性セリウムの分析法

14-1 要 旨

本法は土砂から La, Ce担体とともに放射性セリウムを硝酸で煮沸浸出したのち、フッ化物沈殿を生成して大部分の他元素を除き、硝酸溶液とし抽出一逆抽出を行ないさらに塩酸溶液に変換して陰イオン交換カラムに通し残存する他元素を完全に除き、ヨウ素酸セリウムとして最終的に回収し、その放射能を低バックグラウンド放射能測定装置で測定し定量する方法である。

14-2 適用範囲および精度

土砂 100 g を用いた場合、 10 pCi/Kg の濃度の ^{144}Ce を定量できる。この場合 1 時間計測したときの誤差は約 20 % である。

14-3 試薬および装置

試 薬

- 1) Ce 担体溶液 (10 mg Ce/ml) ; 超高純度酸化セリウム(例 Specpure, 英国 J. Mathewy Co.) 1.23 g を硝酸と過酸化水素により溶解し、砂浴上で 2 回以上乾固したのち、硝酸 (1+1) と少量の過酸化水素で溶解し、水で正しく 100 ml にする。
- 2) La 担体溶液 (10 mg La/ml) ; 特級酸化ランタン 1.17 g を硝酸で溶解し水で 100 ml にする。
- 3) ホウ酸飽和溶液
- 4) 硝酸, (2+1), (1+100)
- 5) 塩酸
- 6) フッ化水素酸
- 7) 過酸化水素
- 8) 臭素酸ナトリウム溶液 ; 特級臭素酸ナトリウム 15.0 g を水で溶解し 1 l にする。
- 9) ヨウ素酸溶液 ; 特級ヨウ素酸 2.5 g を水で溶解し 500 ml にする。
- 10) TRP ; 使用直前に等量の硝酸 (2+1) で 10 分間振とうする。
- 11) アンモニア水, (1+1), (1+100)
- 12) 陰イオン交換樹脂とカラム ; 樹脂は Dowex 1×8 またはダイヤイオン SA-100 の 100~200 mesh のものを水に一夜浸漬したのち、径 8 mm のガラスカラムに 5 ml をつめ水 20 ml で洗浄後、使用直前に塩酸で 20 ml ずつ 2 回洗浄する。

装 置

- 1) 低バックグラウンド放射能測定装置 ; (Aloka LBC-3)

2) 遠心分離器; 250 ml用遠心沈殿管4コ掛け。

14-4 分析操作

操作	備考
1) 試料100gをコニカルビーカ(1ℓ)に採取し、Ce担体溶液1ml、La担体溶液3mlを加えよくかきませる。	1) 試料はあらかじめ110℃で乾燥し、湿重量も秤量しておく。
2) HNO ₃ 300mlを注意して加え、砂浴上で30分間煮沸する。	2) 発泡が激しいときはn-オクチルアルコールを2~3滴加える。
3) ブナーロートにグラスファイバろ紙をつけ、煮沸した試料を吸引ろ過し、砂は水で50mlずつ3回洗浄する。	3) 洗浄は洗液の色がなくなるまで行なう。
4) ろ液を大型ビーカに移し、アンモニア水(1+1)を加えpH9以上で水酸化物を沈殿させる。	
5) 放置し、沈殿を完全に凝集させ上澄をサイフォンで抜きとり、沈殿はポリエチレン製遠心沈殿管(250ml)を用いて遠心分離する。	5) できれば1夜放置した方がよい。吸引ろ過して沈殿を集めてもよい。このときはグラスファイバろ紙(5A)を重ねて用いる。
6) 沈殿をアンモニア水(1+100)で洗浄したのち、HCl 40mlを加え溶解し、完全に溶けたらHF 40mlを加える。	6) 希土類の他、トリウム、バリウム等が沈殿する。
7) ポリエチレン棒で攪拌し、湯浴上で10分間熟成したのち遠心分離し、上澄はする。	7) ⁹⁵ Zrはこの上澄に含まれている。
8) 沈殿にHNO ₃ 20mlとH ₂ BO ₃ 飽和溶液10mlを加え、加温し溶解する。	8) 沈殿が分解しないときはさらにHNO ₃ とH ₂ BO ₃ 溶液をこの割合で加える。
9) 溶液を分液ロート(100ml)に移し、遠心沈殿管をHNO ₃ 5mlおよびNaBrO ₃ 溶液3mlで洗い分液ロートに合わせる。	
10) あらかじめ等量のHNO ₃ (2+1)で10分間振とうしたTBP 30mlを分液ロートに入れ、5分間振りし、Ceを抽出する。水相が無色である。	10) 抽出されるCeは4価で、橙黄色である。抽出後も水相がこの色のときは、HNO ₃ 5mlを加えさらに5分

操 作	備 考
ることを確めたのち捨てる。	間抽出する。
11) 有機相に HNO_3 (2+1) 20 ml と $NaBrO_3$ 溶液 2 ml を加え、ふりませて洗浄する。洗浄は 2 回行ない洗液は捨てる。	11) 不溶性の沈殿が生じた場合には有機相を別の分液ロートに移した方がよい。
12) 有機相に HNO_3 (2+1) 20 ml と H_2O_2 2 ml を加え 2 分間振とうし、Ce を逆抽出する。逆抽出は 3 回おこない、逆抽出液はビーカ (200 ml) に集める。	12) 水相は無色であるが有機相はやゝ黄色が残る。これは TBP が分解されるためである。
13) 逆抽出液を砂浴上で乾固し、 HNO_3 10 ml, H_2O_2 2 ml を加えて再び乾固し、カーボン等が残っていないことを確認する。	
14) 砂浴からおろし、温かいうちに H_2O_2 3滴と HCl 10 ml を加え完全に溶解する。	
15) あらかじめ HCl で洗浄した陰イオン交換カラム溶液をとおし、流れ出る溶液を別のビーカ (200 ml) に集める。 H_2O_2 1滴を含む HCl 20 ml で 2回に分けて洗浄し、洗液もビーカに受ける。	15) 妨害イオンはほとんど吸着されてしまう。 イオン交換の操作はドラフト内で行なう。
16) 流出液は砂浴上で乾固し、操作 13) と同様に HNO_3 , H_2O_2 を加え乾固をくりかえす。	
17) 残査に H_2O_2 3滴と HNO_3 5 ml を加え完全に溶解したのち、 HIO_3 溶液 20 ml, $NaBrO_3$ 溶液 5 ml を順次加え、黄色の $Ce(IIO_3)_4$ の沈殿を生成させる。	17) 溶けないときは H_2O_2 を加え煮沸する。煮沸後 HIO_3 溶液を加える。
18) 砂浴上でかるく振りませながら沸騰させ、沈殿を十分に熟成させたのち放冷する。	18) 沈殿の熟成を十分に行なわないところ過されにくい。
19) あらかじめ秤量したろ紙 (5 C) またはメンブランろ紙 (3μ) を内径 16 mm のろ過棒にセットし吸引ろ過する。	
20) 沈殿を少量の HIO_3 溶液および $NaBrO_3$ 溶液を含む HNO_3 (1+100) で 5 ml づつ 3 回洗浄し、	

操 作	備 考
さらに水 10 ml で洗浄する。	
21) ステンレス製放射能測定皿にろ紙ごと移し、デシケータ中で乾燥する。完全に乾燥したのち秤量しろ紙の重量を差しひいて沈殿の重量を求める。	
22) 銅吸収板をのせ、放射能を測定し、14-5計算に従って放射性セリウムの量を求める。	22) 純銅板(厚さ 0.1 mm)を直径 24.6 mm に打ち抜いたもの。

14-5 計 算

$$Ce^*(\mu Ci/Kg) = \left[\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1.431}{2.22} \times \frac{1}{D}$$

ここで

N_s ; 試料の計数値N_b ; バックグラウンドの計数値t_s ; 試料の計数時間(分)t_b ; バックグラウンドの計数時間(分)

E ; 測定器の計数効率(%) (= 50%)

R ; 回収率(%) = (ヨウ素酸セリウム沈殿の正味重量 mg) × 1.668

W ; 試料の試用量(Kg)

1.431 ; 銅板による¹⁴⁴Pr のβ線の吸収補正D ; 試料採取から分析完了までの期間における¹⁴⁴Ce の減衰補正(P. 55 図 6 から求める。
¹⁴⁴Ce のτ = 285 日)

14-6 解説と文献

13-6 解説と文献参照

15. 海産物灰中の放射性セリウムの分析法

15-1 要 旨

本法は海産物を灰化したのち Ce, La担体とともに放射性セリウムを酸浸出し、シュウ酸沈殿を生成させて大部分の他元素、特にリン酸塩を除いたのち、TBP抽出一逆抽出および陰イオン交換により残存する他イオンを完全に除き、最終的にヨウ素酸セリウムとして回収しその放射能を低バックグラウンド放射能測定装置で測定し、定量する方法である。

15-2 適用 範囲および精度

灰20gを用いた場合、0.05 pCi/g-ashの濃度の¹⁴⁴Ceを定量できる。この場合1時間計測したときの誤差は約20%である。

15-3 試薬および装置

試 薬

- 1) Ce 担体溶液 (10mgCe/ml) ; 超高純度酸化セリウム (例 Specpure, 英国 J. Mathewy Co) 1.23gを硝酸と過酸化水素により溶解し、砂浴上で2回以上乾固したのち、硝酸(1+1)と少量の過酸化水素により溶解し、水で正しく100mlにする。
- 2) La 担体溶液 (10mgLa/ml) ; 特級酸化ランタン 1.17gを硝酸で溶解し水で100mlにする。
- 3) 硝 酸, (2+1), (1+100)
- 4) 塩 酸
- 5) 過酸化水素
- 6) 臭素酸ナトリウム溶液; 特級臭素酸ナトリウム 150gを水で溶解し1lにする。
- 7) ヨウ素酸溶液; 特級ヨウ素酸 25gを水で溶解し500mlとする。
- 8) TBP; 使用直前に等量の硝酸(2+1)で10分間振とうする。
- 9) 水酸化ナトリウム溶液; 10%, 5%
- 10) アンモニア水, (1+1), (1+100)
- 11) 陰イオン交換樹脂とカラム; 樹脂は Dowex 1×8 またはダイヤイオン SA-100 の 100~200 mesh のものを水に一夜浸漬したのち、径8mmのガラスカラムに5mlをつめ、水20mlで洗浄後使用直前に塩酸で20mlずつ2回洗浄する。
- 12) シュウ酸

装 置

- 1) 低バックグラウンド放射能測定装置; (Aloka LBO-3)

2) 電気炉；自動制御式 1000°C用

15—4 分析操作

操作	備考
1) 灰 20g をコニカルビーカ (500 ml) に秤り、Ce 担体溶液 1 ml, La 担体溶液 3 ml を加えよくかきませる。	1) ^{106}Ru 蒸留残査を用いる場合は蒸発濃縮したのち操作 3) 以下を行なう。
2) HNO_3 100 ml を注意して加え、泡が消えてから H_2O_2 5 ml を加え煮沸する。再び H_2O_2 5 ml を加え煮沸する。	2) 発泡の激しいときは n-オクチルアルコール 1 滴を加える。
3) 放冷後、グラスフアイバロ紙を用いて吸引ろ過し、残査は水洗後する。	
4) ろ液をコニカルビーカ (1 l) に移し NaOH (10%) 溶液を用いて pH 約 7 にしたのち、溶液 100 ml につき 1 ml の HNO_3 を加え微酸性にする。	3) 操作 4) ~ 9) は試料に ^{106}Ru 蒸留残査を用いた場合に行なう。灰の場合濃縮後、操作 10) へ飛ぶ。
5) シュウ酸 10 g を加えよくかきませてシュウ酸塩を沈殿させ、加温熟成したのち、放冷する。	
6) 沈殿が沈降したら、上澄をすて、メンブランろ紙 (3 μ, 直径 47 mm) で吸引ろ過し、水で沈殿を洗浄したのち、ろ紙とともに小型磁製ルツボに入れ、乾燥させる。	5) 十分に熟成させる必要がある。1夜放置してもよい。
7) 電気炉を 700 °C に予熱しておき、これにルツボを入れ 1~2 時間焼く。	
8) 焼成した沈殿をビーカ (200 ml) に移し、ルツボは HNO_3 で 5 ml ずつ 2 回洗い洗液はビーカに入れる。 HNO_3 10 ml をビーカに加え沈殿を溶かす。	
9) H_2O_2 5 ml を加え煮沸する。液が透明になるまでくりかえす。	9) 乾固したときは HNO_3 , H_2O_2 を加え溶かす。
10) 分液ロート (100 ml) に移し、ビーカは NaBrO_3 溶液 5 ml ですすぎ分液ロートに合わせる。	

操 作	備 考
11) あらかじめ等量の HNO_3 (2+1) で 10 分間振とうした TBP 30 ml を分液ロートに入れ、5 分間振とうし、Ce を抽出する。水相が無色であることを確めたのち捨てる。	11) 抽出される Ce は 4 価で、橙黄色である。抽出後も水相がこの色のときは、 HNO_3 5 ml を加え、さらに 5 分間抽出する。
12) 有機相に HNO_3 (2+1) 20 ml と $NaBrO_3$ 溶液 2 ml を加え、ふりませて洗浄する。洗浄は 2 回行ない洗液は捨てる。	12) 不溶性の沈殿が生じた場合には有機相を別の分液ロートに移した方がよい。
13) 有機相に HNO_3 (2+1) 20 ml と H_2O_2 2 ml を加え 2 分間振とうし、Ce を逆抽出する。逆抽出は 3 回おこない逆抽出液はビーカ (200 ml) に集める。	13) 水相は無色であるが有機相はやや黄色が残る。これは TBP が分解されるためである。
14) 逆抽出液を砂浴上で乾固し、 HNO_3 10 ml, H_2O_2 2 ml を加えて再び乾固し、カーボンが残っていないことを確認する。	
15) 砂浴からおろし、温かいうちに H_2O_2 3 滴と HCl 10 ml を加え完全に溶解する。	
16) あらかじめ HCl で洗浄した陰イオン交換カラムに溶液をとおし、流れ出る溶液を別のビーカ (200 ml) に集める。 H_2O_2 1 滴を含む HCl 20 ml で 2 回に分けて洗浄し、洗液もビーカに受ける。	16) 妨害イオンはほとんど吸着されてしまう。 イオン交換の操作はドラフト内で行なう。
17) 流出液は砂浴上で乾固し、操作 14) と同様に HNO_3 , H_2O_2 を加え乾固をくりかえす。	
18) 残査に H_2O_2 3 滴と HNO_3 5 ml を加え完全に溶解したのち、 HIO_3 溶液 20 ml, $NaBrO_3$ 溶液 5 ml を順次加え、黄色の Ce(IO_3) ₄ の沈殿を生成させる。	18) 溶けないときは H_2O_2 を加え煮沸する。煮沸後 HIO_3 溶液を加える。
19) 砂浴上でかるく振りませながら沸騰させ、沈殿を十分に熟成させたのち放冷する。	19) 沈殿の熟成を十分に行なわないところ過されにくい。
20) あらかじめ秤量したろ紙 (50) またはメンブランろ紙 (3 μ) を内径 16 ml のろ過棒にセットし吸引ろ過する。	

操作	備考
21) 沈殿を少量の HIO_3 溶液および $NaBrO_3$ 溶液を含む HNO_3 (1+100) で 5 mlずつ 3 回洗浄し、さらに水 10 mlで洗浄する。	
22) ステンレス製放射能測定皿にろ紙ごと移し、デシケータ中で乾燥する。完全に乾燥したのち秤量しろ紙の重量を差しひいて沈殿の重量を求める。	
23) 銅吸収板をのせ、放射能を測定し 15-5 計算にて従って放射性セリウムの量を求める。	23) 純銅板(厚さ 0.1 mm)を直径 24.6 mm に打ち抜いたもの。

15-5 計 算

$$Ce^*(\mu Ci/g-ash) = \left[\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1.431}{2.22} \times \frac{1}{D}$$

ここで

 N_s ; 試料の計数値 N_b ; バックグラウンドの計数値 t_s ; 試料の計数時間(分) t_b ; バックグラウンドの計数時間(分) E ; 測定器の計数効率(%) (= 50%) R ; 回収率(%) = (ヨウ素酸セリウム 沈殿の正味重量 mg) \times 1.668 W ; 試料の使用料(g)1.431 ; 銅板による ^{144}Pr の β 線の吸収補正 D ; 試料採取から分析完了までの期間における ^{144}Ce の減衰補正(P. 55 図6 から求める。 ^{144}Ce の $\tau = 285$ 日)

15-6 解説と文献

13-6 解説と文献参照

16. 海水中の $^{238},^{239}\text{Pu}$ の分析法

16-1 要 旨

海水中のプルトニウムを水酸化第二鉄と共に沈させ捕集する。沈殿を硝酸に溶解し陰イオン交換分離を行ったのちステンレス板上に電着する。シリコン半導体検出器を接続した α 線波高分析器によって定量する。

16-2 適用範囲および精度

本法はプルトニウムの量が 10^{-4} pCi/l 以上の海水試料に適用する。この場合、海水 200 l を用い、15時間計測したときの誤差は約 30% である。

16-3 試薬および装置

試 薬

- 1) ^{238}Pu 溶液 : 10 dpm/ml (正確に 0.1 ml を電着し当該検出器で測定し cpm を求めておく。)
- 2) 硝酸 ($1+1$), ($3+2$)
- 3) 塩 酸
- 4) 硫酸 ($1+1$)
- 5) アンモニア水
- 6) アンモニア水 ; ($1+1$), ($1+10$), ($1+100$)
- 7) 過酸化水素
- 8) Fe 担体溶液 (50 mg Fe / ml) : 硝酸第二鉄 26.2 g を水に溶解し正確に 1 l とする。
- 9) フェノールフタレイン溶液 ; 5%
- 10) ヨウ化水素一塩酸混合溶液 ($\text{HI} : 0.1\text{M}$, $\text{HCl} : 8\text{M}$)
ヨウ化水素酸 (57%) 13.6 ml と塩酸 70.8 ml を混合し水で正確に 1 l にする。
- 11) 陰イオン交換樹脂 (Ⓐ)または(Ⓑ)
 - (Ⓐ) ダイヤイオン SA #100 (100~200 メッシュ)
 - (Ⓑ) Dowex 1×2 (100~200 メッシュ)

装 置

- 1) イオン交換用カラム (図 7)
- 2) 塩化ビニルタンク ; 200 l
- 3) 電着セル (図 8)

- 4) 電着板；厚さ 1 mm, 直径 13 mm のステンレス (SUS-32) 製
- 5) 電着装置
- 6) シリコン半導体検出器 (ORTEC A-025-300-300)
- 7) 検出器用真空容器
- 8) 波高分析器 (I) または (II)
 - (I) TMC 製 400 チャンネル
 - (II) 東芝製 USC-1 4096 チャンネル

16-4 分析操作

操 作	備 考
<ol style="list-style-type: none"> 1) 海水 200 ℓ を塩化ビニルタンクに採取し, HNO₃ 500 ml をかきまぜながら加える。 2) Fe 担体溶液 40 ml をかきまぜながら加えたのち ²³⁶Pu 溶液を正確に 0.1 ml かきまぜながら加える。 3) フェノールフタレイン溶液 2 ml を加え充分かきまぜたのちアンモニア水を海水が赤色を呈するまで加え, 1 時間放置する。 4) 操作 2), 3) をさらに 2 回くりかえす。 5) 沈殿が沈降するまで放置 (1 夜) する。 6) 上澄液を捨て沈殿を残液と共にビーカ (5 ℓ) に移し, 加温し放置する。 7) 上澄液を出来るだけ捨て沈殿を残液と共にビーカ (2 ℓ) に移し, 数時間放置する。 8) 上澄液を捨て, 定性ろ紙 (M2) でろ過する。 9) アンモニア水 (1+100) 100 ml で洗浄し, 温 HNO₃ (1+1) 300 ml で溶解する。 10) 溶液がシロップ状になるまで濃縮後, HNO₃ (3+2) 200 ml で加温溶解する。 11) 冷却後, 紗紙 (5A) でろ過し HNO₃ (3+2) 10 ml でろ紙を洗浄する。 	<ol style="list-style-type: none"> 2) ²³⁶Pu 溶液は 0.1 ml のマイクロビペットか 0.1 ml のエッペンドルフビペットで加えること。 6) 沈殿を移し替える際, タンクおよびビーカはアンモニア水 (1+100) で洗浄する。 10) 蒸発しすぎて溶けない場合は H₂O₂ 1 ml を加え温める。

操 作	備 考
12) この溶液をあらかじめ調整してあるイオン交換カラムに流速 2.0 ml/min 以下で流す。	12) イオン交換カラムの調整は解説に示した。
13) HNO_3 (3+2) 100 ml, HCl 200 ml で順次カラムを洗浄する。	13) 洗浄は 1 回 30 ml ずつくりかえす。
14) $\text{HI}-\text{HCl}$ 混合液 30 ml を通しプルトニウムを溶離する。流出液を石英ピーカ (50 ml) に受ける。	14) 石英ピーカを用いるのはピーカからの不純物の混入を妨ぐためである。
15) 蒸発乾固する。	15) 強く乾固しないこと。また乾固物に色がついた場合は HNO_3 1 ml と HClO_4 2 滴を加え乾固するとよい。
16) HNO_3 2 ml で器壁を洗い H_2SO_4 (1+1) 1 ml を加え白煙が生じるまで濃縮する。	
17) これに水 10 ml を加え、アンモニア水で pH を 2.0 ± 0.1 に調整する。	17) この時アンモニア水は (1+1), (1+10), (1+100) を用いる。
18) 電着セルに移し、電流 300 mA で 4 ~ 5 時間電着する。	18) 電着セルを図 8 に示す。
19) 電着セルを取りはずし水で数回洗浄後、ステンレス板を取りはずし、電熱器上で 10 分間焼付ける。	19) 電着装置よりセルを取りはずし溶液を捨て水で洗浄するまでの操作は素早く行うこと。また、電着面には触れぬこと。
20) あらかじめ調整してある波高分析器でシリコン半導体検出器を用い真空中で電着されたプルトニウムを測定する。測定時間は 15 時間以上行なう。	20) 波高分析器は ^{236}Pu , ^{238}Pu , ^{239}Pu の標準試料で調整しプルトニウムの測定範囲を決めておく。またバックグラウンドもあらかじめ 15 時間以上測定しておく。
21) 標準プルトニウム線源と同じチャネル範囲の計数 (N_s) を読みとり計算する。データの読み出しは、TMCについては、IBM タイプライタ、USC-1については組込のプリンタで行う。 16-5 計算に従って ^{238}Pu , ^{239}Pu の量を求める。	21) TMC, USC-1 のマニュアル参照。

16-5 計 算

$$P_u^*(pCi/\ell) = \left[\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_B}{t_B} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_B}{t_B^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22}$$

ここで

N_s ; 試料の計数値N_B ; バック値グランド計数値t_s ; 試料計数時間(分)t_B ; バックグランドの計数時間(分)R ; ²³⁸Puの回収率(%)

E ; 測定器の計数効率(%)

W ; 試料の使用量(ℓ)

16-6 解説と文献

〔陰イオン交換カラムの調整法〕

樹脂を必要量だけ採り水に浸しかきませたのち数分間放置する。浮遊している樹脂を捨て
10mlを図-7のカラムにつめる。水100ml, HNO₃(3+2) 100mlを通しておく。

文 献

- (1) 井上義和, 阪上正信; Journal of Radiation Research 11-2, 98~106 (1970)
- (2) Norton Y.Chu; Anal. Chem., 43(8), 449 (1971)。
- (3) 長沢, 坂; 原燃公社東海事業所資料, M.9 極微量プルトニウムの分析法の研究
(昭和42年6月5日)

〔波高分析器の測定条件〕

- (1) TMC 400 チャンネル波高分析器

電源: 100 V

MAIN AMP: GAIN 4

PRE AMP: GAIN ×8

POST AMP: BIAS 1.6 V

GAIN 4

DETECTOR: BIAS 2.0

- (2) USC-1 4096 チャンネル波高分析器

電源: 100 V

BIASED AMP: COARSE GAIN 2.0

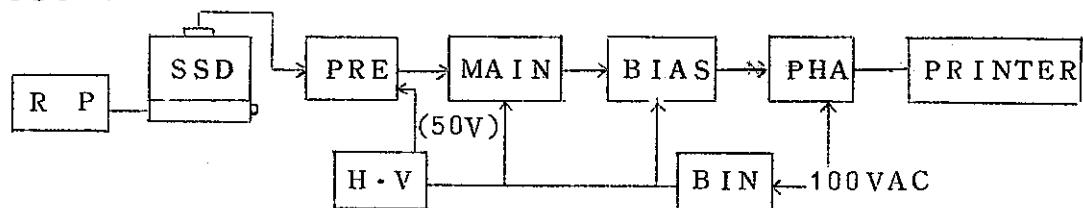
: FINE GAIN 1.2

: BIAS LEVEL 5.0 V

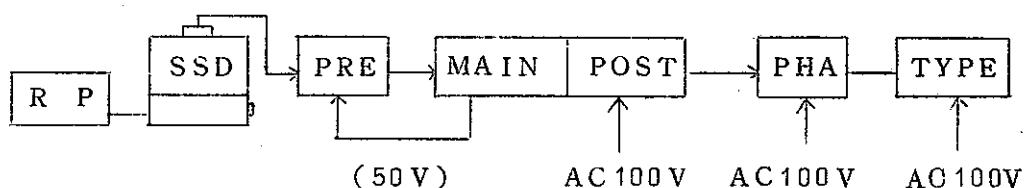
MAIN AMP: COARSE GAIN $\times 8$
: FINE GAIN $\times 0.700$

〔測定器結線図〕

USC-1



TMC



R.P.: 真空ポンプ

PRE: PRE AMP

MAIN: MAIN AMP

SSD: 検出器および真空容器

H.V.: 検出器用高圧電源

POST: POST AMP

BIN: 低圧電源付筐体

〔プルトニウムの同位体〕

プルトニウムには16の同位体があり、このうち ^{236}Pu , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{242}Pu が主要な α 放射体である。これらの測定スペクトルは大略右図のようになる。

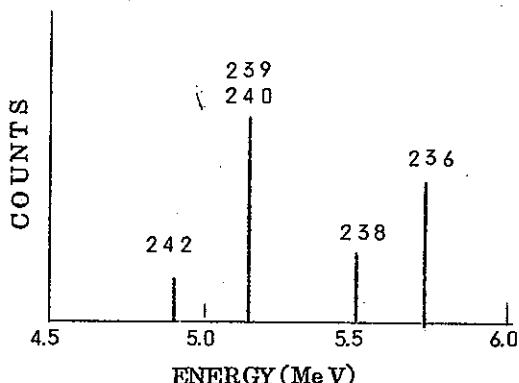
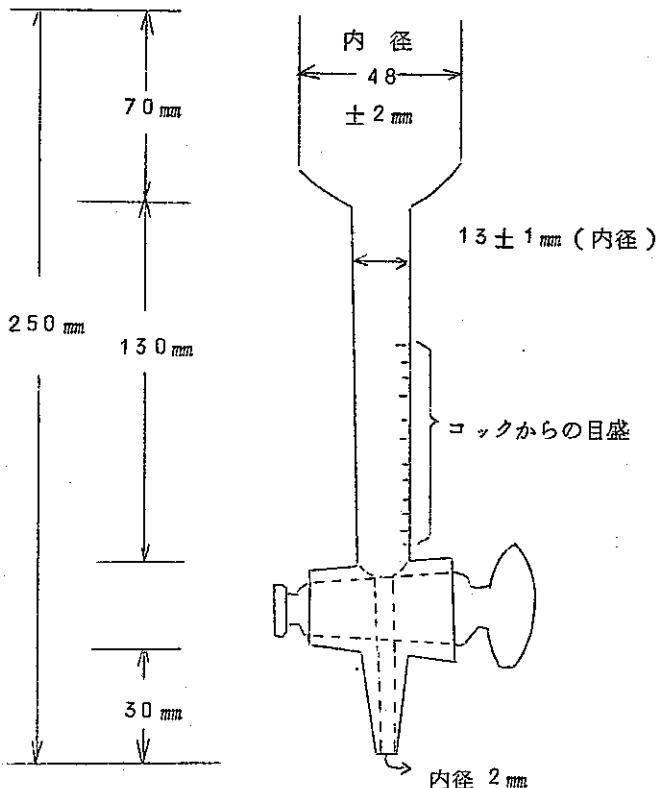
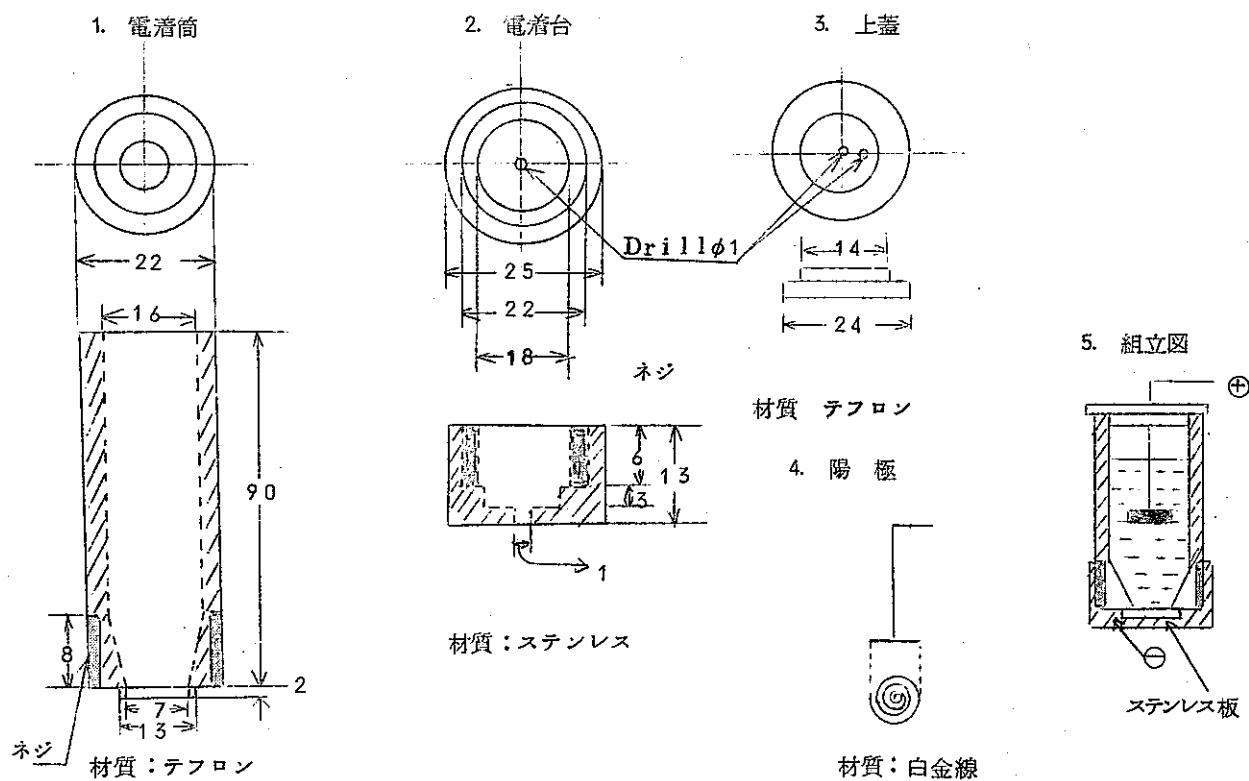


図 7 イオン交換用カラム



材質 バイレックスガラス

図 8 電着セル(単位:mm)



17. 海底土, 海砂および土壤中の $^{238}, ^{239}$ Puの分析法

17-1 要旨

試料中のプルトニウムを硝酸で加温浸出し, 陰イオン交換法により精製したのち, ステンレス板上に電着する。この α 線をシリコン半導体検出器を接続した波高分析器で定量する。

17-2 適用範囲および精度

本法はプルトニウムの量が 0.05 pCi / 50 g 以上を含む土壤, 海砂, 海底土試料に適用する。この場合, 試料 50 g を用い 15 時間計測したときの誤差は約 20 % である。

17-3 試薬および装置

試薬

- 1) 238 Pu溶液 : 10 dpm / ml (正確に 1 ml を電着し当該検出器で測定し cpm を求めておく。)
- 2) 硝酸, (1+1), (3+2)
- 3) 塩酸
- 4) 硫酸
- 5) アンモニア水
- 6) アンモニア水, (1+1), (1+10), (1+100)
- 7) 過酸化水素
- 8) 過塩素酸
- 9) ヨウ化水素 - 塩酸混合溶液 (HI : 0.1M, HCl : 8M) ヨウ化水素酸 (57%) 13.6 ml
と塩酸 70.8 ml を混合し水で正確に 1 l にする。
- 10) 陰イオン交換樹脂 (イ)または(ロ)
 - (イ)ダイヤイオン SA # 100 (100~200 メッシュ)
 - (ロ)Dowex 1 × 2 (100~200 メッシュ)

装置

- 1) イオン交換用カラム (P.69 図 7)
- 2) 電着セル (P.69 図 8)
- 3) 電着板 : 厚さ 1 mm, 直径 13 mm のステンレス (SUS32) 製
- 4) 電着装置
- 5) シリコン半導体検出器 (ORTEC A-025-300-300)
- 6) 検出器用真空容器
- 7) 波高分析器 (イ)または(ロ)

- (1) TMC 製 400 チャンネル
 (2) 東芝製 USC-1 4096 チャンネル

17-4 分析操作

操 作	備 考
<p>1) 採取した試料を 110°C で 2 時間乾燥後、正確に 50 g をコニカルビーカ (500 ml) に採り、 ^{236}Pu 溶液を正確に 1 ml 加え十分に混合する。</p> <p>2) オクチルアルコールを 1 滴加え、HNO_3 (1+1) 300 ml を加える。</p> <p>3) 30 分間煮沸したのち、冷えないうちにろ紙 (5C) でろ過する。砂を水で 3 回以上洗浄しビーカ (500 ml) に受ける。</p> <p>4) ろ液がシロップ状になるまで濃縮後、HNO_3 (3+2) 300 ml で加温溶解する。</p> <p>5) 冷却後、ろ紙 (5A) でろ過し HNO_3 (3+2) 10 ml で洗浄する。</p> <p>6) この溶液をあらかじめ調整してある陰イオン交換樹脂カラムに流速 2.0 ml/min 以下で流す。</p> <p>7) HNO_3 (3+2) で 30 ml ずつ 3 回、HCl で 30 ml ずつ 7 回順次カラムを洗浄する。</p> <p>8) $\text{HI}-\text{HCl}$ 混合溶液 40 ml を通しブルトニウムを溶離する。流出液を石英ビーカ (50 ml) にうける。</p> <p>9) 蒸発乾固する。</p> <p>10) HNO_3 2 ml で器壁を洗い、HClO_4 2 滴を加え乾固する。</p> <p>11) HNO_3 2 ml, H_2SO_4 (1+1) 1 ml を加え、硫酸白煙が生じるまで濃縮する。</p> <p>12) 水 10 ml を静かに加え、アンモニア水で pH を 2.0 ± 0.1 に調整する。</p>	<p>2) オクチルアルコールは消泡剤である。</p> <p>3) 海砂をろ過する時はろ紙 (5A) でよいが粘土質のものはろ紙 (5C) を用いること。</p> <p>4) 蒸発しすぎて溶けない場合は H_2O_2 1~2 ml を加え温める。</p> <p>5) 溶解しても不透明なものはろ紙 (5B) でろ過する。</p> <p>6) イオン交換カラムの調整は解説(1)に示す。(P 67)</p> <p>8) ガラスビーカは不純物の混入があるので用いない。</p> <p>9) 強く乾固しないこと。</p> <p>10) 乾固物が黄色になった場合、HClO_4 2 滴と HNO_3 1 ml を加え蒸発乾固するとよい。</p> <p>12) この時アンモニア水は (1+1), (1+10), (1+100) を用いるとよい。</p>

操 作	備 考
13) 組立ててある電着セルに移し、電流 300mAで 4~5時間電着する。	13) 電着セルを図 8 に示す。 (P 69)
14) 電着セルを取りはずし水で数回洗浄後、ステン レス板を取りはずし電熱器上で 10 分間焼付ける。	14) 電着装置よりセルを取りはずし水 で洗浄するまでの操作は素早く行うこと。 また電着面には触れぬこと。
15) あらかじめ調整してある波高分析器で、シリコ ン半導付検出器を用い真空中で電着されたプルト ニウムを測定する。測定時間は 15 時間以上行う。	15) 波高分析器は ^{236}Pu , ^{238}Pu , ^{239}Pu の標準試料で調整しプルトニウム の測定範囲を決めておく。
16) 17-5 計算に従って ^{238}Pu , ^{239}Pu の量を求 める。	バックグラウンドもあらかじめ 15 時 間以上測定しておく。

17-5 計 算

$$\text{Pu}^*(\text{pCi/kg}) = \left[\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22}$$

ここで

 N_s ; 試料の計数値 N_b ; バックグラウンドの計数値 t_s ; 試料の計数時間 (分) t_b ; バックグラウンドの計数時間 (分)

E ; 測定器の計数効率 (%)

R ; ^{238}Pu の回収率 (%)

W ; 試料の使用量 (kg)

17-6 解説と文献

16-6 解説と文献参照

18. 海産物中の $^{238},^{239}$ Puの分析法

18-1 要旨

試料を灰化後、硝酸で溶解し、陰イオン交換分離を行い、ステンレス板上に電着し、シリコン半導体検出器を接続した α 線波高分析器で定量する。

18-2 適用範囲および精度

本法はプルトニウムの量が0.05 pCi/50g以上の乾操試料に適用する。この場合、試料50gを用い、15時間計測したときの誤差は約20%である。

18-3 試薬および装置

試薬

- 1) 236 Pu溶液；10 dpm/ml（正確に0.5mlを電着し当該検出器で測定し cpmを求めておく。）
- 2) 硝酸；(3+2), (1+1), (1+10)
- 3) 塩酸
- 4) 硫酸(1+1)
- 5) 過塩素酸
- 6) アンモニア水
- 7) アンモニア水；(1+1), (1+10), (1+100)
- 8) ヨウ化水素酸一塩酸混合溶液(HI:0.1M, HCl:8M)
ヨウ化水素酸(57%)13.6mlと塩酸70.8mlを混合し水で正確に1lにする。
- 9) 陰イオン交換樹脂(イ)または(ロ)
 - (イ) ダイヤイオンSA #100(100~200メッシュ)
 - (ロ) Dowex 1×2(100×200メッシュ)

装置

- 1) イオン交換用カラム(P.69図7)
- 2) 電着セル(P.69図8)
- 3) 電着板(厚さ1mm, 直径13mmのステンレス(SUS32)製)
- 4) 電着装置
- 5) 乾燥器(バーフェクトオーブン)
- 6) シリコン半導体検出器(ORTEC A-025-300-300)
- 7) 検出器用真空容器
- 8) 波高分析器(イ)または(ロ)

- (1) TMC製 400 チャンネル
 (2) 東芝 USC-1 4096 チャンネル
 9) 粉碎機
 10) 電気炉; 1000°C用

18-4 分析操作

操 作	備 考
<p>1) 採取した試料の生重量 (W_w) を測定したのち風乾する。</p> <p>2) パーフェクトオーブンを使用し 110°C で 5 時間乾燥し重量を測定する。(W_D)</p> <p>3) 粉碎機を用い試料を粉碎する。</p> <p>4) 粉末試料 50 g を磁製皿に秤り採り 200°C の電気炉に入れる。</p> <p>5) 煙が出なくなるまで 200°C 附近で炭化し, 550°C で 2~3 時間灰化したのち, ^{236}Pu 溶液を正確に 0.5 ml 加え十分に攪拌する。</p> <p>6) HNO_3 (1+10) 約 50 ml で試料を浸し砂浴上で蒸発乾固する。</p> <p>7) 再び電気炉内に入れ 200°C で 10~20 分間灰化し, 550°C で 2~3 時間灰化する。</p> <p>8) HNO_3 (1+1) 50 ml で煮沸溶解し蒸発乾固する。</p> <p>9) HNO_3 (3+2) 100 ml で加温溶解する。</p> <p>10) 冷却後, ろ紙 (5 A) でろ過し残査およびろ紙を HNO_3 (3+2) 10 ml で洗浄する。</p> <p>11) この溶液をあらかじめ調整してあるイオン交換カラムに流速 2.0 ml/min 以下で流す。</p> <p>12) HNO_3 (3+2) で 30 ml ずつ 3 回, HCl で 30 ml ずつ 7 回順次カラムを洗浄する。</p>	<p>1) 生重量の測定値 (W_w) を記録しておく。</p> <p>2) 乾燥重量 (W_D) を記録しておく。</p> <p>4) メトラ上皿天秤使用</p> <p>7) 完全に灰化しない時は HNO_3 (1+1) 約 50 ml で浸し HClO_4 1 ml を加え 6), 7) の操作を繰返す。</p> <p>8) 強く乾固しないこと。</p> <p>9) 時計皿で蓋をして溶解する。</p> <p>11) イオン交換カラムの調整は解説(1)に示した。(P.67)</p>

操 作	備 考
13) HI-HCl 混合溶液 30 ml を通しプルトニウムを溶離する。流出液を石英ピーカ (50 ml) に受ける。	13) 石英ピーカを用いるのはピーカから不純物の混入を防ぐためである。
14) 蒸発乾固する。	14) 強く乾固しないこと。また乾固物に色がついた場合は HNO ₃ 1 ml と HClO ₄ 2 滴を加え乾固するとよい。
15) HNO ₃ 2 ml で器壁を洗い H ₂ SO ₄ (1+1) 1 ml を加え白煙が生じるまで濃縮する。	
16) 水 10 ml を静かに加え pH が 2.0 ± 0.1 になるようアンモニア水で調整する。	16) この時アンモニア水は (1+1) (1+10), (1+100) を用いる。
17) 電着セルに移し、電流 300 mA で 4 ~ 5 時間電着する。	17) 電着セルは P. 69 図 8 に示す。
18) 電着セルを取りはずし水で数回洗浄後、ステンレス板を取りはずし、電熱器上で 10 分間焼付ける。	18) 電着装置よりセルを取りはずし溶液を捨て水で洗浄するまでの操作は素早く行うこと。また、電着面には触れぬこと。
19) あらかじめ調整してある波高分析器でシリコン半導体検出器を用い真空中で電着されたプルトニウムを測定する。測定時間は 15 時間以上行う。	19) 波高分析器は ²³⁶ Pu, ²³⁸ Pu, ²³⁹ Pu の標準試料で調整しプルトニウムの測定範囲を決めておく。またバックグラウンドもあらかじめ 1.5 時間以上測定しておく。
20) 標準プルトニウム線源と同じチャンネル範囲の計数を読みとり 18-5 計算に従って ²³⁸ Pu, ²³⁹ Pu の量を求める。	20) TMC, USC-1 のマニュアル参照

18-5 計 算

$$\text{Pu}^*(\text{pCi/g一生}) = \left[\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \pm \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \right] \times \frac{100}{E} \times \frac{100}{R} \times \frac{1}{W} \times \frac{1}{2.22} \times \frac{W_D}{W_W}$$

ここで

N_s ; 試料の計数値

N_B ; バックグラウンドの計数値

t_s ; 試料の計数時間(分)

t_B ; バックグラウンドの計数時間(分)

E ; 測定器の計数効率(%)

R ; ^{236}Pu の回収率(%)

W ; 乾操試料の使用量(kg)

W_D/W_w ; 試料の乾燥による重量変化の補正係数

18-6 解説と文献

16-6 解説と文献参照

19. 海水中の塩素の分析法

19-1 要旨

試料をあらかじめ標定した AgNO_3 溶液で滴定し AgNO_3 溶液の使用量から Cl の量を求める。

指示薬としてウラニンデンプン溶液を用いる。

19-2 適用範囲および精度

本法は海水中の塩素の定量に用いる。

適用範囲は 1 g/l 以上である。

19-3 試薬および装置

1) 硝酸銀溶液

AgNO_3 37.06 g を蒸留水 1 l に溶解し標準海水を用いて標定する。

2) ウラニン・デンプン指示薬

可溶性デンプンの高級品 1.5 g を少量の蒸留水でよくねり、これを沸騰している蒸留水 90 ml 中にかきまぜながら除々に加えて冷却する。一方ウラニン 0.1 g を 100 ml の蒸留水に溶かして 0.1% の水溶液をつくりその 1.0 ml を上記デンプン液の中に溶かす。腐敗を避けるために、使用するガラス器具をあらかじめ熱気殺菌しておくとよい。褐色の細口共栓瓶に保存する。

※ウラニン

$\text{Fluorecein sodium} = \text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{Na}_2 = 376.28$

フルオレセインナトリウム

3) 標準海水

デンマークの標準海水または日本標準海水を用いる。

装 置

1) ピュレット : 50 ml 用褐色ガラス製

19-4 分析操作

操 作	備 考
<p>1) 標準海水 15 ml を 200 ml 三角フラスコに採る。</p> <p>2) ウラニンデンブン溶液 2.0 ml を加え水で約 100 ml とする。</p> <p>3) AgNO_3 溶液で滴定する。滴定量 (ml) を 2 で割って A (プロミル) とする。</p> <p>4) 試水をろ紙 (5A) でろ過し、その 15 ml を三角フラスコに採りウラニンデンブン溶液 2.0 ml を加え水で約 100 ml とし AgNO_3 溶液で滴定する。滴定量 (ml) を 2 で割って a (プロミル) とする。</p> <p>5) 19-5 計算に従って C_1 の量を求める。</p>	<p>3) 白濁の沈殿が淡いピンク色を呈しピンク色が消えなくなったところで終点としビュレットの目盛を読む。ビュレット目盛の 2 目盛 (2.0 ml) が 1 プロミルとなるよう硝酸銀溶液を調整してあるのでビュレットの読取値 (2.0 ml を 1 プロミルと読む) がそのまま塩素量を表す。</p>

19-5 計 算

いま標準海水の記載塩素量を N (プロミル) としこの標準海水を測定した時に得たビュレットの読取り値 (プロミル) を A とし $N - A = \alpha$ を求める。

α は硝酸銀水溶液の正しい濃度を計算するのに用いる補正值である。

表4 (海洋観測常用表の第15表(附表)により A , α に対応する補正值 k を求め試水の滴定値(a)に加えれば求める塩素量 (C_1) に至る。

例

標準海水の記載塩素量 $N = 19,386$

標準海水の滴定値 $A = 19,340$

$\alpha = +0.046$

試水の滴定値 $a = 18,890$

表による補正值 $k = +0.05$

求める塩素量 $C_1 = 18,940$

19-6 文献と附表

- (1) 日本気象協会 “海洋観測指針”(気象庁編)(1970)
(2) 同 “海洋観測常用表”(海洋観測指針附録)(1970)

表4. 塩素定量要表 (α を与えて k を算出する表)

$\alpha = -0.150$		$\alpha = -0.145$		$\alpha = -0.140$		$\alpha = -0.135$		$\alpha = -0.130$		$k =$	$\alpha = -0.125$		$\alpha = -0.120$		$\alpha = -0.115$		$\alpha = -0.110$		$\alpha = -0.105$				
A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	k =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =		
23.14		23.03		23.17					-0.28	23.10		23.24										-0.25	
22.90		22.78		22.92		23.06		23.20	-0.27	22.85		22.99		23.13								-0.24	
22.65		22.54		22.68		22.82		22.96	-0.26	22.60		22.74		22.88		23.03		23.18		22.91		-0.23	
22.40		22.29		22.43		22.57		22.71	-0.25	22.34		22.48		22.62		22.77		22.91		22.65		-0.22	
22.15		22.04		22.18		22.32		22.46	-0.24	22.08		22.23		22.37		22.51		22.65		22.39		-0.21	
21.90		21.78		21.92		22.06		22.20	-0.23	21.81		21.96		22.10		22.25		22.44		22.13		-0.20	
21.64		21.51		21.65		21.79		21.94	-0.22	21.54		21.69		21.83		21.98		22.16		21.86		-0.19	
21.37		21.24		21.38		21.52		21.67	-0.21	21.27		21.42		21.56		21.71		21.86		21.72		-0.18	
21.10		20.97		21.11		21.25		21.40	-0.20	20.99		21.14		21.29		21.44		21.59		21.50		-0.17	
20.83		20.69		20.84		20.98		21.13	-0.19	20.71		20.86		21.00		21.15		21.30		21.01		-0.16	
20.55		20.41		20.55		20.69		20.84	-0.18	20.41		20.56		20.71		20.86		21.01		20.72		-0.15	
20.27		20.12		20.27		20.41		20.56	-0.17	20.12		20.27		20.42		20.57		20.72		20.42		-0.14	
19.97		19.82		19.97		20.12		20.27	-0.16	19.81		19.96		20.11		20.27		20.42		20.27		-0.13	
19.68		19.52		19.67		19.82		19.97	-0.15	19.50		19.66		19.81		19.97		20.12		20.12		-0.12	
19.38		19.21		19.36		19.51		19.66	-0.14	19.18		19.34		19.49		19.65		19.80		19.80		-0.11	
19.06		18.89		19.04		19.19		19.35	-0.13	18.85		19.01		19.16		19.32		19.48		19.46		-0.10	
18.74		18.57		18.72		18.87		19.03	-0.12	18.52		18.68		18.84		19.00		19.16		19.16		-0.09	
18.42		18.23		18.39		18.54		18.70	-0.11	18.17		18.33		18.49		18.65		18.81		18.81		-0.08	
18.08		17.88		18.04		18.20		18.36	-0.10	17.81		17.97		18.13		18.30		18.46		18.46		-0.07	
17.73		17.53		17.69		17.85		18.01	-0.09	17.44		17.61		17.77		17.94		18.10		18.10		-0.06	
17.38		17.17		17.33		17.49		17.65	-0.08	17.05		17.22		17.39		17.56		17.73		17.73		-0.05	
17.01		16.78		16.95		17.11		17.28	-0.07	16.65		16.82		16.99		17.16		17.33		17.33		-0.04	
16.62		16.39		16.56		16.72		16.89	-0.06	16.23		16.40		16.57		16.75		16.92		16.92		-0.03	
16.23		15.97		16.14		16.31		16.48	-0.05	15.79		15.97		16.15		16.33		16.51		16.51		-0.02	
15.81		15.55		15.72		15.89		16.06	-0.04	15.33		15.51		15.69		15.88		16.06		16.06		-0.01	
15.38		15.09		15.27		15.44		15.62	-0.03	14.84		15.03		15.21		15.40		15.59		15.59		0.00	
14.92		14.61		14.79		14.97		15.15	-0.02	0.26	14.33	0.25	14.52	0.25	14.71	0.24	14.91	0.24	15.10	+0.01			
14.43		14.10		14.29		14.47		14.65	-0.01	0.79	13.78	0.78	13.98	0.77	14.18	0.76	14.38	0.75	14.58	+0.02			
13.92		13.38	0.28	13.57	0.27	13.76	0.27	13.95	0.26	14.14	0.00	1.38	13.18	1.36	13.39	1.34	13.60	1.32	13.81	1.30	14.02	+0.03	
0.28	12.78	12.48	12.98	0.83	13.18	0.82	13.38	0.80	13.58	+0.01	2.04	12.50	2.00	12.72	1.96	12.95	1.93	13.17	1.90	13.40	+0.04		
0.85	12.10	11.34	2.20	11.58	2.16	11.81	2.12	12.04	2.08	12.27	+0.03	2.80	11.70	2.74	11.95	2.68	12.20	2.62	12.45	2.57	12.70	+0.04	
1.51	10.43	9.19	3.07	10.69	3.00	10.95	2.93	11.20	2.86	11.45	+0.04	3.73	10.77	3.62	11.06	3.53	11.34	3.44	11.62	3.37	11.89	+0.05	
2.25	9.35	9.19	4.20	9.53	4.07	9.87	3.95	10.18	3.83	10.48	+0.05	4.99	9.49	4.79	9.87	4.62	10.22	4.48	10.56	4.36	10.88	+0.06	
3.15	4.35	4.20	5.94	7.97	5.57	8.54	5.26	9.05	5.26	+0.06	9.49	4.99	9.87	4.79	6.73	8.11	6.15	8.86	5.79	9.43	+0.07		
4.35	9.19	4.35	9.53	4.20	5.94	7.97	5.57	8.54	5.26	9.05	+0.07					8.11	6.73	8.86	6.15	9.43	5.79	+0.08	

$\alpha = -0.100$		$\alpha = -0.095$		$\alpha = -0.090$		$\alpha = -0.085$		$\alpha = -0.080$				$\alpha = -0.075$		$\alpha = -0.070$		$\alpha = -0.065$		$\alpha = -0.060$		$\alpha = -0.055$								
A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	k =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =		
23.06		23.21		22.95		23.10		23.25	-0.22	23.29		23.03		23.18		22.76		22.91		23.06		23.21		23.09		-0.20		
22.80				22.69		22.84		22.99	-0.21	22.49		22.64		22.79		22.20		22.35		22.50		22.66		22.82		-0.19		
22.54				22.43		22.58		22.73	-0.20	22.20		22.44		22.22		21.91		22.08		21.96		22.12		22.27		-0.18		
22.28				22.16		22.31		22.46	-0.19	21.65		21.81		21.96		21.35		21.51		21.66		21.82		21.98		-0.17		
22.01				21.89		22.04		22.19	-0.18	21.05		21.21		21.37		20.76		20.92		21.08		21.24		21.40		-0.16		
21.74				21.60		21.75		21.90	-0.17	20.44		20.60		20.76		20.12		20.28		20.44		20.60		20.77		-0.15		
21.45				21.31		21.46		21.61	-0.16	19.79		19.96		20.12		19.45		19.62		19.78		19.95		20.11		-0.14		
21.16				21.03		21.19		21.34	-0.15	19.11		19.28		19.44		18.75		18.92		19.09		19.26		19.43		-0.13		
20.88				20.73		20.89		21.04	-0.14	18.36		18.54		18.71		17.97		18.15		18.33		18.51		18.69		-0.12		
20.58				20.43		20.59		20.74	-0.13	17.59		17.77		17.95		17.18		17.36		17.54		17.72		17.90		-0.11		
20.28				20.12		20.28		20.44	-0.12	16.73		16.92		17.10		16.22		16.47	0.22	16.66	0.22	16.85	0.21	17.04	0.00	-0.10		
19.96				19.80		19.96		20.12	-0.11	15.78	0.69	15.98	0.68	16.18	0.67	15.23	1.19	15.49	1.17	15.69	1.16	15.90	1.14	16.10	1.13	+0.09		
19.64				19.48		19.64		19.80	-0.10	14.72	1.74	14.93	1.71	15.15	1.69	14.56	2.33	14.33	2.29	14.56	2.25	14.78	2.22	15.00	2.18	-0.08		
19.32				19.13		19.30		19.46	-0.09	13.42	2.99	13.66	2.93	13.90	2.88	12.90	3.74	12.64	3.66	12.90	3.59	13.16	3.52	13.42	3.45	13.68	3.40	-0.07
18.97				18.79		18.96		19.12	-0.08	12.42	2.99	12.64	2.93	12.90	2.88	12.32	4.67	11.56	4.54	12.00	4.43	12.32	4.33	12.62	4.24	12.90	4.14	-0.06
18.63				18.43		18.60		18.77	-0.07	11.42	2.99	11.64	2.93	11.90	2.88	11.32	5.96	10.38	5.72	10.80	5.54	11.19	5.36	11.55	5.20	11.90	5.06	-0.05
18.27				18.07		18.24		18.41	-0.06	10.42	2.99	10.64	2.93	10.90	2.88	10.32	6.38	10.96	6.64	11.32	6.43	11.70	6.22	12.00	6.00	-0.04		
17.90				17.67		17.84		18.01	-0.05	9.42	2.99	9.64	2.93	9.90	2.88	9.32	5.38	10.38	5.72	10.80	5.54	11.19	5.36	11.55	5.20	11.90	5.06	-0.03
17.50				17.27		17.45		17.62	-0.04	8.42	2.99	8.64	2.93	8.90	2.88	8.32	4.67	11.56	4.54	12.00	4.43	12.32	4.33	12.62	4.24	12.90	4.14	-0.02
17.10				16.87		17.05		17.23	-0.03	7.42	2.99	7.64	2.93	7.90	2.88	7.32	4.67	11.56	4.54	12.00	4.43	12.32	4.33	12.62	4.24	12.90	4.14	-0.01
16.69				16.43		16.62		16.80	-0.02	6.42	2.99	6.64	2.93	6.90	2.88	6.32	4.67	11.56	4.54	12.00	4.43	12.32	4.33	12.62	4.24	12.90	4.14	0.00
16.25				15.97		16.16		16.35	-0.01	5.42	2.99	5.64	2.93	5.90	2.88	5.32	4.67	11.56	4.54	12.00	4.43	12.32	4.33	12.62	4.24	12.90	4.14	+0.01
15.78				15.53		15.72		15.91	0.00	4.42	2.99	4.64	2.93	4.90	2.88	4.32	4.67	11.56	4.54	12.00	4.43	12.32	4.33	12.62	4.24	12.90	4.14	+0.02
0.24	15.30	0.23	15.49	0.23	15.69	0.23	15.88	0.22	16.08	0.00	1.19	15.28	1.17	15.49	1.16	15.69	1.14	15.90	1.13	16.10	1.12	16.30	1.11	16.50	1.10	+0.02		
0.74	14.78	0.73	14.98	0.72	15.18	0.71	15.38	0.70	15.58	+0.01	1.74	14.72	1.71	14.93	1.69	15.15	1.66	15.36	1.64	15.57	1.63	15.77	1.62	+0.03				
1.28	14.23	1.26	14.44	1.25	14.65	1.23	14.86	1.21	15.07	+0.02	2.33	14.11	2.29	14.33	2.25	14.56	2.22	14.78	2.18	15.00	2.17	15.22	2.16	+0.04				
1.87	13.62	1.85	13.84	1.82	14.06	1.80	14.28	1.77	14.50	+0.03	2.99	13.42	2.93	13.66	2.88	13.90	2.83	14.14	2.78	14.38	2.73	14.62	2.72	+0.05				
2.53	12.94	2.49	13.18	2.45	13.42	2.41	13.65	2.37	13.88	+0.04	3.74	12.64	3.66	12.90	3.59	13.16	3.52	13.42	3.45	13.68	3.40	13.94	3.39	+0.06				
3.30	12.16	3.23	12.42	3.17	12.67	3.11	12.92	3.05	13.17	+0.05	4.67	11.56	4.54	12.00	4.43	12.32	4.33	12.62	4.24	12.90	4.14	13.18	4.13	+0.07				
4.24	11.20	4.13	11.51	4.02	11.81	3.92	12.09	3.83	12.37	+0.06	5.96	10.38	5.72	10.80	5.54	11.19	5.36	11.55	5.20	11.90	5.06	12.30	5.05	+0.08				
5.53	9.88	5.33	10.28	5.13	10.67	4.96	11.03	4.81	11.36	+0.07	10.38	5.96	10.80	5.72	7.61	9.09	7.61	9.94	6.98	10.50	6.59	10.90	6.49	+0.09				
9.88	5.53	10.28	5.33	7.40	8.35	6.63	9.30	6.26	9.91	+0.08	8.35	7.40	9.30	6.63	9.91	6.26	9.09	7.61	9.94	6.98	10.50	6.59	10.90	6.49	+0.10			

$\alpha = -0.050$	$\alpha = -0.045$	$\alpha = -0.040$	$\alpha = -0.035$	$\alpha = -0.030$	
A =	A =	A =	A =	A =	k =
23.25					-0.17
22.98	23.13				
22.70	22.85	23.01	23.16		-0.16
22.43	22.58	22.74	22.90	23.06	-0.15
22.14	22.30	22.46	22.62	22.78	-0.14
21.85	22.01	22.17	22.33	22.49	-0.13
21.56	21.72	21.88	22.04	22.20	-0.12
21.25	21.41	21.57	21.73	21.90	-0.11
20.94	21.10	21.26	21.43	21.60	-0.10
20.62	20.78	20.95	21.11	21.28	-0.09
20.28	20.45	20.62	20.79	20.96	-0.08
19.95	20.12	20.29	20.46	20.63	-0.07
19.60	19.77	19.95	20.12	20.30	-0.06
19.24	19.41	19.59	19.77	19.95	-0.05
18.87	19.05	19.23	19.41	19.59	-0.04
18.49	18.67	18.85	19.03	19.22	-0.03
18.09	18.27	18.46	18.64	18.83	-0.02
17.67	17.86	18.05	18.24	18.43	-0.01
0.21	17.24	0.21	17.43	0.20	17.62
0.65	16.78	0.64	16.98	0.63	17.18
1.11	16.31	1.10	16.51	1.08	16.72
1.61	15.78	1.59	16.00	1.57	16.21
2.15	15.22	2.12	15.45	2.09	15.67
2.74	14.62	2.70	14.86	2.66	15.09
3.39	13.94	3.33	14.19	3.27	14.44
4.15	13.17	4.07	13.44	3.99	13.71
5.06	12.24	4.93	12.57	4.81	12.88
6.29	10.98	6.06	11.42	5.86	11.81
10.98	6.29	11.42	6.06	7.66	9.97

$\alpha = -0.025$	$\alpha = -0.020$	$\alpha = -0.015$	$\alpha = -0.010$	$\alpha = -0.005$	
A =	A =	A =	A =	A =	k =
23.22					-0.14
22.94					-0.13
22.65	23.10	23.26			-0.12
22.36	22.81	22.97	23.14		-0.11
22.06	22.52	22.68	22.85	23.01	-0.10
21.76	22.22	22.39	22.56	22.72	-0.09
21.44	21.92	22.09	22.26	22.42	-0.08
21.13	21.61	21.78	21.95	22.12	-0.07
20.80	21.30	21.47	21.64	21.81	-0.06
20.47	20.97	21.14	21.32	21.49	-0.05
20.12	20.65	20.82	21.00	21.17	-0.04
19.77	19.95	20.13	20.31	20.49	-0.03
19.40	19.58	19.76	19.95	20.13	-0.02
19.01	19.20	19.38	19.57	19.75	-0.01
18.62	18.81	19.00	19.19	19.38	0.00
0.20	18.20	0.19	18.39	0.19	18.99
0.61	17.78	0.60	17.98	0.60	+0.01
1.04	17.34	1.03	17.54	1.02	+0.02
3.11	15.18	3.06	15.42	3.01	+0.03
3.76	14.51	3.69	14.77	3.63	+0.04
4.49	13.76	4.40	14.04	4.31	+0.05
5.38	12.87	5.25	13.19	5.13	+0.06
6.57	11.66	6.35	12.08	6.15	+0.07
11.66	6.57	8.28	10.11	7.68	+0.08
	10.11	8.28	10.89	7.68	+0.09
					+0.10
					+0.11
					+0.12

$\alpha=0.000$		$\alpha=0.005$		$\alpha=0.010$		$\alpha=0.015$		$\alpha=0.020$		$k=$	$\alpha=0.025$		$\alpha=0.030$		$\alpha=0.035$		$\alpha=0.040$		$\alpha=0.045$			
A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	k =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	k =	
23.18		23.05		23.22						-0.11	23.16		23.02		23.20						-0.03	
22.89		22.76		22.93		23.10		23.27		-0.16	22.84		22.72		22.90		23.08		23.26		-0.07	
22.59		22.46		22.64		22.81		22.98		-0.09	22.54		22.41		22.59		22.78		22.96		-0.03	
22.29		22.15		22.33		22.50		22.67		-0.03	22.23		22.08		22.26		22.44		22.62		-0.05	
21.98		21.83		22.01		22.18		22.36		-0.07	21.90		21.75		21.93		22.11		22.29		-0.04	
21.66		21.52		21.70		21.87		22.05		-0.03	21.57		21.42		21.60		21.79		21.97		-0.03	
21.35		21.19		21.37		21.54		21.72		-0.05	21.23		21.07		21.25		21.44		21.63		-0.02	
21.01		20.85		21.03		21.21		21.39		-0.04	20.88		20.71		20.90		21.09		21.28		-0.01	
20.67		20.49		20.68		20.86		21.05		-0.03	20.52		20.34		20.53		20.72		20.91		0.00	
20.31		20.13		20.32		20.50		20.69		-0.02	0.18	20.15	0.17	20.34	0.17	20.53	0.17	20.72	0.17	20.91	+0.01	
19.94		19.76		19.95		20.14		20.33		-0.01	0.55	19.76	0.54	19.95	0.54	20.15	0.53	20.35	0.53	20.55	+0.02	
19.57		19.17	0.18	19.36	0.18	19.56	0.18	19.76	0.18	19.95	0.00	0.94	19.34	0.93	19.55	0.92	19.75	0.91	19.95	0.90	20.15	+0.03
0.18	18.77	0.57	18.97	0.57	19.16	0.56	19.36	0.55	19.56	+0.01	1.34	18.93	1.32	19.13	1.31	19.34	1.29	19.55	1.28	19.76	+0.04	
0.58	18.34	0.98	18.54	0.97	18.74	0.96	18.94	0.95	19.14	+0.02	1.76	18.48	1.74	18.69	1.72	18.91	1.70	19.12	1.68	19.33	+0.05	
0.99	17.89	1.40	18.10	1.39	18.30	1.37	18.51	1.36	18.72	+0.03	2.22	18.01	2.19	18.23	2.17	18.45	2.14	18.67	2.12	18.89	+0.06	
1.42	17.41	1.85	17.63	1.83	17.84	1.81	18.06	1.78	18.27	+0.04	2.70	17.51	2.66	17.74	2.63	17.96	2.59	18.19	2.56	18.41	+0.07	
1.88	16.91	2.33	17.13	2.30	17.35	2.27	17.57	2.24	17.79	+0.05	3.20	16.99	3.15	17.22	3.11	17.46	3.07	17.69	3.03	17.92	+0.08	
2.36	16.37	2.84	16.60	2.80	16.83	2.77	17.05	2.73	17.28	+0.06	3.77	16.41	3.71	16.66	3.65	16.91	3.60	17.15	3.55	17.40	+0.09	
2.88	15.78	3.40	16.03	3.35	16.27	3.30	16.51	3.25	16.75	+0.07	4.38	15.78	4.31	16.04	4.24	16.30	4.17	16.56	4.10	16.82	+0.10	
3.45	15.13	4.01	15.39	3.95	15.65	3.89	15.91	3.83	16.16	+0.08	5.07	15.07	4.98	15.35	4.89	15.63	4.80	15.91	4.72	16.19	+0.11	
4.08	14.40	4.70	14.68	4.62	14.96	4.54	15.24	4.46	15.51	+0.09	5.84	14.25	5.72	14.57	5.61	14.89	5.50	15.19	5.40	15.49	+0.12	
4.79	13.52	5.51	13.85	5.39	14.17	5.27	14.48	5.17	14.78	+0.10	6.88	13.21	6.68	13.61	6.50	13.99	6.43	14.34	6.19	14.68	+0.13	
5.64	12.39	6.53	12.81	6.34	13.20	6.15	13.57	5.98	13.92	+0.11	8.45	11.60	8.02	12.26	7.69	12.79	7.41	13.24	7.18	13.66	+0.14	
6.74	10.29	8.12	11.18	7.69	11.83	7.38	12.35	7.11	12.79	+0.12	11.60	8.45	12.26	8.02	12.79	7.69	9.34	11.29	8.71	12.11	+0.15	
8.82	8.82	11.18	8.12	11.83	7.69	12.35	7.38	9.16	10.71	+0.13							11.29	9.34	12.11	8.71	+0.16	
10.29										+0.14												

$\alpha=0.050$		$\alpha=0.055$		$\alpha=0.060$		$\alpha=0.065$		$\alpha=0.070$				$\alpha=0.075$		$\alpha=0.080$		$\alpha=0.085$		$\alpha=0.090$		$\alpha=0.095$		
A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	b =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	b =
23.15		23.33								-0.05	23.08		23.26									-0.02
22.80		22.98		23.16				23.02		-0.04	22.76		22.95		23.14							-0.01
22.49		22.66		22.84				22.71		-0.03	22.42		22.61		22.80		23.00		23.19			0.00
22.16		22.34		22.53				22.71		-0.02	0.16	22.07	0.16	22.26	0.16	22.45	0.16	22.64	0.15	22.83	+0.01	
21.82		22.00		22.19				22.38		-0.01	0.50	21.73	0.49	21.93	0.49	22.13	0.48	22.32	0.48	22.52	+0.02	
21.47		21.66		21.85				22.04		-0.00	0.85	21.36	0.84	21.56	0.83	21.76	0.82	21.97	0.81	22.17	+0.03	
0.17	21.11	0.17	21.30	0.16	21.49	0.16	21.68	0.16	21.88	0.00	1.21	20.99	1.20	21.20	1.19	21.41	1.18	21.62	1.17	21.82	+0.03	
0.52	20.74	0.52	20.94	0.51	21.14	0.51	21.34	0.50	21.53	+0.01	1.59	20.59	1.57	20.80	1.55	21.01	1.54	21.21	1.52	21.42	+0.04	
0.89	20.35	0.88	20.55	0.87	20.75	0.86	20.95	0.86	21.16	+0.02	1.98	20.18	1.96	20.39	1.94	20.60	1.92	20.81	1.90	21.03	+0.05	
1.26	19.96	1.25	20.17	1.24	20.38	1.23	20.59	1.22	20.79	+0.03	2.38	19.76	2.36	19.98	2.33	20.20	2.31	20.42	2.29	20.64	+0.06	
1.67	19.54	1.65	19.75	1.64	19.96	1.62	20.17	1.60	20.38	+0.04	2.82	19.30	2.79	19.52	2.76	19.75	2.73	19.97	2.70	20.20	+0.07	
2.09	19.10	2.07	19.32	2.04	19.53	2.02	19.75	2.00	19.96	+0.05	3.28	18.83	3.24	19.06	3.20	19.29	3.16	19.52	3.12	19.75	+0.08	
2.53	18.64	2.50	18.87	2.47	19.09	2.44	19.32	2.41	19.54	+0.06	3.77	18.31	3.72	18.55	3.67	18.79	3.63	19.03	3.58	19.27	+0.09	
2.99	18.15	2.95	18.38	2.91	18.61	2.88	18.84	2.85	19.07	+0.07	4.30	17.77	4.24	18.02	4.18	18.27	4.12	18.52	4.06	18.77	+0.10	
3.50	17.64	3.45	17.88	3.40	18.12	3.36	18.36	3.32	18.59	+0.08	4.87	17.19	4.79	17.46	4.72	17.73	4.65	17.99	4.58	18.25	+0.11	
4.04	17.07	3.98	17.32	3.93	17.57	3.87	17.82	3.82	18.06	+0.09	5.50	16.53	5.40	16.82	5.31	17.11	5.23	17.39	5.15	17.66	+0.12	
4.64	16.46	4.57	16.73	4.50	16.99	4.43	17.25	4.36	17.51	+0.10	6.23	15.80	6.10	16.11	5.98	16.42	5.87	16.72	5.77	17.01	+0.13	
5.30	15.78	5.21	16.07	5.12	16.35	5.03	16.63	4.95	16.91	+0.11	7.07	14.93	6.90	15.28	6.75	15.63	6.61	15.97	6.48	16.30	+0.14	
6.06	15.01	5.94	15.33	5.82	15.64	5.71	15.94	5.60	16.24	+0.12	8.17	13.80	7.95	14.25	7.70	14.67	7.49	15.07	7.30	15.45	+0.15	
6.99	14.06	6.82	14.44	6.66	14.79	6.51	15.13	6.37	15.47	+0.13	10.34	11.58	9.48	12.63	9.00	13.30	8.66	13.90	8.37	14.37	+0.16	
8.28	12.75	7.98	13.28	7.71	13.73	7.47	14.15	7.26	14.55	+0.14	11.58	10.34	12.63	9.48	13.30	9.00	13.90	8.66	10.09	12.61	+0.17	
12.75	8.28	13.28	7.98	9.44	11.95	8.88	12.69	8.88	13.30	8.48									12.61	10.09	+0.18	
				11.95	9.44	12.69	8.88	13.30	8.48	+0.16												

$\alpha=0.100$		$\alpha=0.105$		$\alpha=0.110$		$\alpha=0.115$		$\alpha=0.120$				$\alpha=0.125$		$\alpha=0.130$		$\alpha=0.135$		$\alpha=0.140$		$\alpha=0.145$		
A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	k =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	A =	k =		
0.15	23.03	0.15	23.22	0.15		0.15		0.15		+0.01	0.14	0.14	0.14		0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	+0.01		
0.48	22.71	0.47	22.91	0.47	23.10	0.46	23.30	0.46		+0.02	0.45	0.45	0.45		0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	+0.02		
0.81	22.37	0.80	22.57	0.79	22.78	0.79	22.98	0.78	23.18	+0.03	0.77	0.76	0.76		0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	+0.03		
1.16	22.02	1.14	22.22	1.13	22.42	1.12	22.62	1.11	22.82	+0.04	1.10	23.02	1.09	23.22	1.08	1.07	1.07	1.06	1.06	+0.04		
1.51	21.63	1.49	21.84	1.48	22.04	1.46	22.25	1.45	22.45	+0.04	1.43	22.65	1.42	22.86	1.41	23.06	1.40	23.26	1.39	1.39	+0.05	
1.88	21.24	1.86	21.45	1.84	21.66	1.82	21.87	1.81	22.08	+0.05	1.80	22.29	1.78	22.50	1.77	22.71	1.74	22.92	1.72	23.13	+0.05	
2.26	20.85	2.24	21.07	2.22	21.28	2.19	21.50	2.17	21.71	+0.06	2.15	21.92	2.13	22.13	2.11	22.34	2.09	22.55	2.07	22.76	+0.06	
2.67	20.42	2.64	20.64	2.61	20.86	2.58	21.08	2.55	21.30	+0.07	2.53	21.52	2.50	21.74	2.47	21.96	2.45	22.17	2.43	22.39	+0.07	
3.09	19.98	3.05	20.21	3.02	20.43	2.98	20.66	2.95	20.88	+0.08	2.92	21.11	2.89	21.33	2.86	21.56	2.83	21.78	2.80	22.00	+0.08	
3.54	19.51	3.49	19.75	3.45	19.98	3.41	20.22	3.37	20.45	+0.09	3.34	20.68	3.30	20.91	3.27	21.14	3.23	21.36	3.19	21.59	+0.09	
4.01	19.02	3.96	19.26	3.91	19.50	3.86	19.74	3.81	19.98	+0.10	3.76	20.22	3.72	20.46	3.68	20.70	3.64	20.93	3.60	21.17	+0.10	
4.52	18.50	4.46	18.75	4.40	19.00	4.34	19.25	4.29	19.50	+0.11	4.23	19.75	4.18	19.99	4.13	20.24	4.08	20.48	4.03	20.72	+0.11	
5.07	17.93	5.00	18.20	4.93	18.47	4.86	18.73	4.80	18.99	+0.12	4.73	19.25	4.67	19.50	4.60	19.75	4.54	20.00	4.48	20.26	+0.12	
5.67	17.29	5.58	17.57	5.50	17.85	5.42	18.13	5.34	18.41	+0.13	5.26	18.69	5.18	18.96	5.11	19.23	5.04	19.49	4.97	19.76	+0.13	
6.35	16.61	6.23	16.92	6.12	17.22	6.02	17.52	5.92	17.81	+0.14	5.83	18.10	5.74	18.39	5.65	18.67	5.57	18.95	5.49	19.22	+0.14	
7.13	15.80	6.98	16.14	6.84	16.47	6.70	16.80	6.58	17.12	+0.15	6.46	17.44	6.35	17.75	6.25	18.05	6.15	18.35	6.05	18.64	+0.15	
8.11	14.81	7.88	15.23	7.69	15.63	7.50	16.02	7.33	16.37	+0.16	7.18	16.71	7.04	17.05	6.91	17.38	6.79	17.70	6.67	18.01	+0.17	
9.51	13.39	9.09	14.01	8.77	14.53	8.50	15.00	8.27	15.43	+0.17	8.05	15.84	7.86	16.22	7.68	16.60	7.52	16.95	7.37	17.29	+0.18	
13.39	9.51	14.01	9.09	10.74	12.51	9.98	13.49	9.52	14.15	+0.18	9.16	14.70	8.87	15.19	8.62	15.64	8.39	16.06	8.18	16.46	+0.19	
				12.51	10.74	13.49	9.98	14.15	9.52	+0.19	11.56	12.24	10.46	13.61	9.91	14.32	9.53	14.90	9.53	10.82	13.76	+0.20
											12.24	11.56	13.61	10.46	14.32	9.91	14.90	9.53	10.82	13.76	10.82	+0.21

20. 灰試料中のカリウム分析法 (原子吸光分析法)

20-1 要 旨

試料を硝酸および過塩素酸で湿式酸化後原子吸光分析法により定量する。すなわち溶液をアセチレン-空気炎に送りカリウム蒸気とする。カリウム蒸気に波長7665Aのカリウム共鳴スペクトル線を通過させ、その吸光度を測定して定量する。

20-2 適用範囲および精度

この分析方法は焼却炉灰試料中のカリウムの分析方法として適用する。

適用範囲；検出限界 ($1\mu g$) ~ $10\mu g$

分析精度； $1\mu g/ml$ の場合 5%以内

20-3 試薬および装置

試 薬

1) 硝 酸

2) 過塩素酸：70%

3) カリウム標準溶液 ($10\mu gK/ml$) : J I S 特級塩化カリウム (KC1) を 130°C で 5 時間乾燥後、正確に $1.907g$ を水に溶解して、正しく $1l$ にする。この溶液 $1ml$ はカリウム $1mg$ を含有する。使用のつど原液 $10ml$ をホールピペットで取り、水で希釈して正しく $1l$ にする。

装 置

1) 原子吸光装置：バーキンエルマー社製原子吸光装置 403型、発光管にカリウム用発光管を使用し、共鳴スペクトル線 7665Aを使用する。アセチレン-空気炎を使用する。

20-4 分析操作

操 作	備 考
1) コニカルビーカ ($300ml$) に試料 $0.5g$ 程度を正しく採秤する。	1) 試料中のカリウム含有が高く予想される時は $0.5g$ 以下でもよい。
2) HNO_3 $17ml$, HClO_4 $3ml$ を加え、静かに振りませる。時計皿でふたをしたのち砂浴上で加熱する。	2) プランク試験についても以下同様に行う。

操 作	備 考
<p>3) 試料が分解したら、時計皿を取る。さらに溶液量が 2 ml 程度になるまで加熱濃縮する。</p> <p>4) 室温まで冷却後、水 10 ml を加え、再び煮沸する。</p> <p>5) 冷却後、ろ紙 (5 A, 9 cm) を用いてろ過する。少量の水でビーカおよびろ紙を洗浄する。ろ液および洗浄液はメスフラスコ (50 ml) に集める。</p> <p>6) 水を正しく標線まで加え十分に振りませる。</p> <p>7) 試料およびプランク試験試料についてアセチレン-空気炎でカリウム蒸気として、これにカリウム輝線スペクトル波長 7665 Å を通過させ、その原子吸光度を測定し、20-5 計算に従ってカリウムの量を求める。</p>	<p>7) 原子吸光装置 403 型マニュアル 参照</p>

20-5 計 算

$$K(\mu g/g) = \frac{(A_s - A_{sB}) \times f}{S}$$

ここで

K ; カリウム含量 ($\mu g/g$)

As ; 試料の吸光度の読み

AsB ; プランク試験試料の吸光度の読み

f ; 検量線のカリウム含量と吸光度の比 ($\mu g/A_s$)

S ; 試料採取量 (g)

〔検量線の作り方〕

カリウム標準溶液 ($10 \mu g K/ml$) 0, 1, 2, 4, 5 ml をそれぞれ別のメスフラスコ (50 ml) に正しく採取し、水を加えて正しく希釈する。この溶液を用いて吸光度を測定しカリウム量と吸光度の関係をプロットして検量線とする。

20-6 解説と文献

文 献

- (1) Perkin Elmer社; Standard Manual
- (2) 分析化学便覧; P 261~265(1961), 丸善

検量線の一例を図9に、標準添加外挿法による試験例を図10に示す。

原子吸光装置の測定条件の一例を以下に記す。

装 置;	Perkin Elmer 403型
波 長;	7665 Å Range-VIS
	Wavelength—383
ス リ ッ ト;	slit—4 (1mm, 13Å)
光 源;	30mA
燃 料;	Acetilen Flow 3.2
空 気	Flow 61.5
フ イ ル タ	Filter—IU

図 9. 検量線

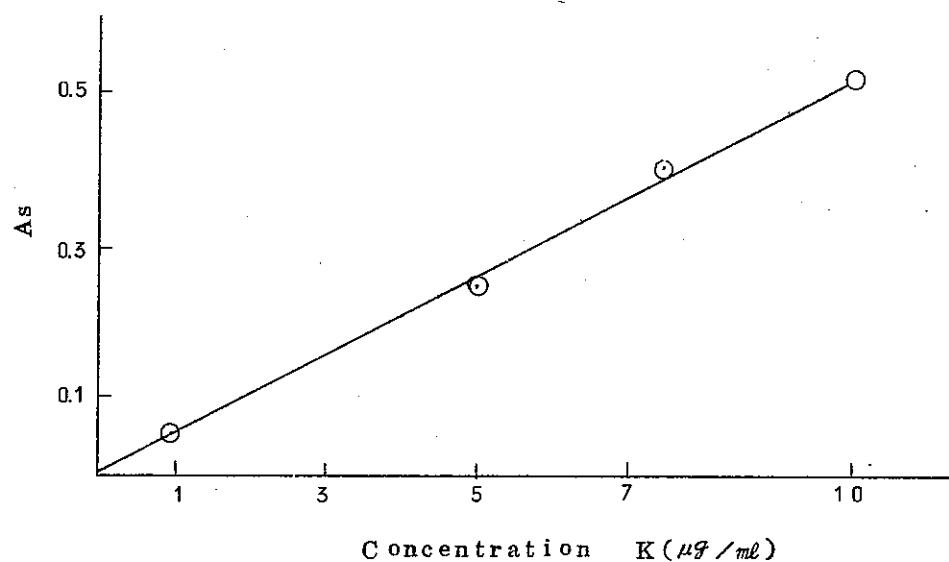
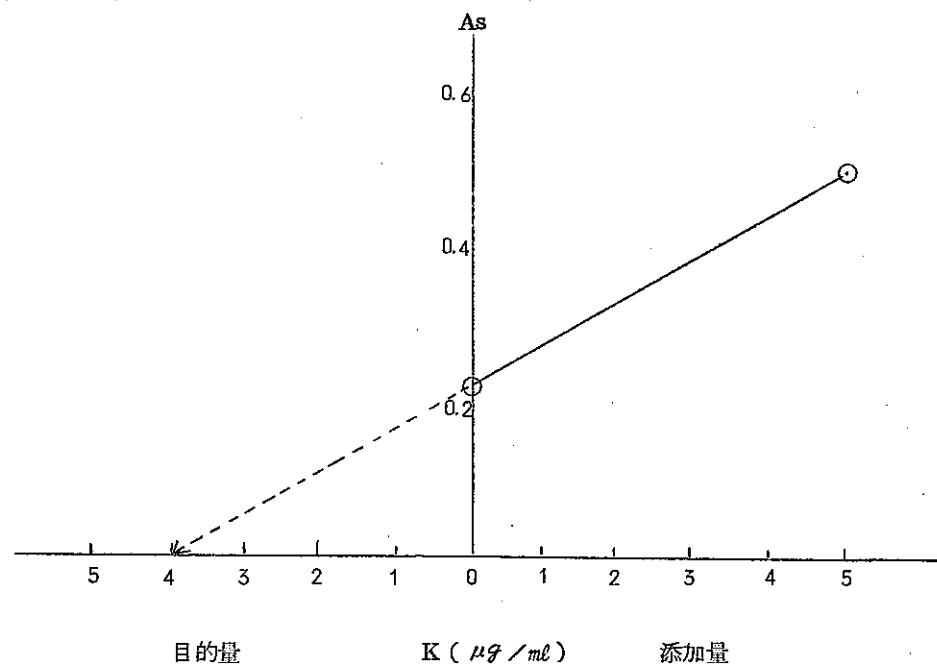


図 10. 標準添加外挿法



21 海水および河川水中のウランの分析法

21-1 要旨

試料水に硝酸を加え電熱器により沸騰させ、塩化第二鉄 (FeCl_3) を加え、アンモニア水で中和し、沈殿を作る。その後酢酸エチルでウランを抽出し、酢酸エチルを白金ザラ中で燃焼除去したのち、炭酸カリウム・炭酸ナトリウム・フッ化ナトリウム混合融剤を加え、バーナで融解して得たケーキについて、螢光強度を測定してウランを定量する。

21-2 適用範囲および精度

本法は $0.01 \mu\text{g}$ 以上のウランを含む試料に適用する。

21-3 試薬および装置

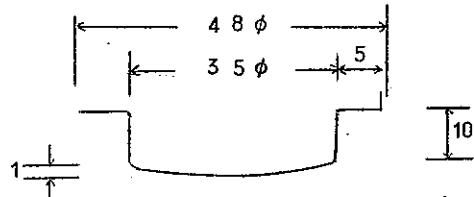
試薬

- 1) 硝酸
- 2) 硝酸 (1+1), (1+6), (1+13), (1+27)
- 3) Fe 担体溶液 ($5 \text{ mg Fe} / \text{ml}$) : 特級塩化第二鉄 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 12.1%を塩酸 (1+1) 50 mlに溶解し水で500 mlにする。
- 4) アンモニア水 (1+1)
- 5) 硝酸アンモニウム : 1%
- 6) 過塩素酸
- 7) 硝酸アルミニウム
- 8) 酢酸エチム
- 9) メチルオレンジ : 1%
- 10) フラックス (炭酸カリウム・炭酸ナトリウム・フッ化ナトリウム混合融剤) : 炭酸カリウム 4.5.5 g, 炭酸ナトリウム 4.5.5 g およびフッ化ナトリウム 9.0 g を磁製乳バチで混合し、白金皿(容量 200 ml)に移し、電気炉で 660 °C に加熱して融解する。完全に融解したのち炉から取り出してデシケータ中で室温まで放冷後磁製乳バチで碎き、すりつぶす。
- 11) ウラン標準溶液
八三酸化ウラン(NBS 製 U_3O_8 117.92 g)をビーカ (200 ml)にはかりとり、硝酸 (1+1) 30 mlを加え、加熱して溶解する。溶液をメスフラスコ (1 l)に移し入れ、水で正しく 1 l に希釈して原液とする。この原液から 10 ml をホールピペットで採取して、メスフラスコ (100 ml) に移し、硝酸 (1+1) 2 mlを加え、水で正しく 100 ml にする。

この溶液1 mlはウラン100 μg を含有する。

装 置

- 1) 白金皿(図11)
- 2) 融光光度計(Aloka FMT-3)
- 3) 電気炉: 1000 °C用
- 4) 鉄板: 約30 cm × 30 cm × 1 cm
- 5) エアーガス発生装置と専用バーナ
- 6) 冷水浴器



単位: %
材質: 5%ロジウム・白金合金

図11 白金皿

21-4 分析操作

操 作	備 考
1) 試料水1 lをピーカ(3 l)にかかりとる。	2) CO_2 ガスを追い出す。
2) HNO_3 10 mlを加え10~20分間電熱器により沸とうさせる。	3) メチルオレンジ2~3滴加え赤色が黄変するまで。
3) Fe 担体溶液2 mlを加え、よくかき混ぜ、アンモニア水(1+1)を加え中和する。	5) 溶液のあたたかいうちにろ過する。
4) 20分間砂浴上で加熱熟成する。	9) 強く乾固しない。
5) 沈殿を沈降させ、ろ紙(5 A, 15 cm)でろ過する。	11) あらかじめ、分液ロートに
6) 沈殿を NH_4NO_3 (1%)溶液で洗浄する。	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 9.5 gを加えておく。
7) 沈殿は温 HNO_3 (1+6)で溶かし、ピーカ(100 ml)に受ける。	塩析効果の他にリン酸根、硫酸根、フッ素イオンなどをマスクするため
8) ピーカ(3 l)中に残った沈殿も HNO_3 (1+6)で溶かし、ピーカ(100 ml)に移す。	に加える。
9) HClO_4 2 mlを加え、蒸発乾固する。	
10) HNO_3 (1+27) 10 mlをホールピペットで正確に加え、塩類を溶かす。	
11) これより、ホールピペットで5.0 mlを正確にとり、分液ロート(50 ml)に移し入れ、これに $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 9.5 gを加え、赤外線ランプで加熱して塩類を溶かす。	
12) 放冷後、酢酸エチル10 mlをホールピペットで	

操 作	備 考
加え 2 分間ふりませ 10 分間静置する。	
13) 水相を捨て、有機相を乾燥ろ紙 (5 B · 5 cm) を用いて乾燥した小型共栓試験管 (10 ml) にろ過する。	
14) これより 2 ml をホールピペットで白金皿に採取する。	
15) 水 3 滴を加える。	15) 水は燃焼中ウランを逆抽出し中央部に集めるために加える。
16) 冷水浴上に白金皿を移し、底部を冷却する。	
17) 酢酸エチルに点火し、燃焼させる。	
18) 14) ~ 17) の操作をさらに 2 回繰り返す。	18) 酢酸エチルは全部で 6 ml 燃焼される。
19) 白金皿を砂浴上で徐々に蒸発乾固する。	19) 砂浴上に石綿板をしき、その上で乾固する。
20) バーナで白金皿を暗赤熱する。	
21) 放冷後、白金皿にフラックス 2.5 g を加え、バーナで正確に 1 分間強熱してフラックスを融解する。	21) 融解温度は、いつも一定温度でおこなう。
22) 白金皿を水平な鉄板上で冷却する。	
23) デシケータ中で 30 分間保存する。	
24) 試料ケーキのウラン含量に応じて適当な標準ウランケーキを運び螢光測定装置のケーキ固定装置にセットする。	
25) 標準ウランケーキで 100 合せをしたのち、試料ケーキの螢光強度を測定し、ウランの量を 21-5 計算に従って求める。	

(注) 標準ケーキの作り方

- 1) ウラン 0.01 μg , 0.1 μg , 1.0 μg , 10.0 μg をそれぞれ 3 サンプルづつビーカ (50 ml) にとり乾固する。
- 2) これに HNO_3 (1+13) 2.0 ml をホールピペットで正確に加える。

3) これより、1.0 mlをホールピペットで白金皿にとり乾固し、操作19)以下の操作を行って標準ケーキを作る。

21-5 計 算

$$U (\mu\text{g}/\ell) = \frac{\text{測定値} (\mu\text{g})}{\text{試料採取量} (\ell) \times \text{分取量}}$$

例

試料 No.	試料量 (ℓ)	分取量	標準ケーキ	螢光度(%)	測定値 (μg)	分析値 (μg/ℓ)
I-200	1	(5/10) × (6/10)	1.0 μg	16	1.6	5.3
I-201	1	"	1. μg	92	0.92	3.06

21-6 文 献

- (1) F.S. Giimaldi, H. Levine., U.S. Geol. Survey Bull., No 1006, p-43, (1954)
- (2) J.A.S. Adams, W.J. Maeck., Anal. Chem., 26, 1635 (1954)
- (3) 大橋収司, 鉱業誌., 77, 862 (1961)
- (4) 阪上正信, 市川倫夫., 分析化学, 10, 645 (1961)

22 雨水中のウランの分析法

22-1 要 旨

試料水に硝酸および過塩素酸を加え、蒸発乾固し残渣を硝酸で溶解し、白金皿に移し入れ、蒸発乾固する。炭酸カリウム・炭酸ナトリウム・フッ化ナトリウム混合融剤を加え、バーナで融解し、作成したケーキについて、螢光強度を測定してウランを定量する。

22-2 適用範囲および精度

本法は $0.01 \mu\text{g}$ 以上のウランを含有する試料に適用する。

22-3 試薬および装置

試 薬

- 1) 硝酸
- 2) 硝酸 (1+1), (1+13), (1+100)
- 3) 過塩素酸
- 4) フラックス、(炭酸カリウム・炭酸ナトリウム・フッ化ナトリウム混合融剤)：
炭酸カリウム 4.5.5 g, 炭酸ナトリウム 4.5.5 g およびフッ化ナトリウム 9.0 g を磁製乳バチで混合し、白金皿 (200 ml) に移し、電気炉で 660°C に加熱して融解する。完全に融解したのち炉から取り出してデシケータ中で室温まで放冷後、磁製乳バチで碎き、すりつぶす。
- 5) ウラン標準溶液

八三酸化ウラン (NBS 製 U_3O_8 , 16.9%) 1.1792 g をピーカ (200 ml) にはかりとり、硝酸 (1+1) 30 ml を加え、加熱して溶解する。溶液をメスフラスコ (1 l) に移し入れ、水で正しく 1 l に希釈して原液とする。この原液から 10 ml をホールピペットで採取して、メスフラスコ (100 ml) に移し、硝酸 (1+1) を 2 ml 加え、水で正しく 100 ml にする。この溶液 1 ml はウラン $100 \mu\text{g}$ を含有する。

装 置

- 1) 白金皿 (P.91 図-11)
- 2) 螢光光度計 (Aloka, FMT-3)
- 3) 電気炉 : 1000°C 用
- 4) 鉄板 (約 30 cm × 30 cm × 1 cm 厚)
- 5) エアーガス発生装置と専用バーナ
- 6) 冷水浴器

2 2-4 分析操作

操 作	備 考
<p>1) 試料水 200 ml をビーカ (500 ml) にはかりとる。</p> <p>2) HNO_3 (1+1) 2 ml, HClO_4 1 ml を加え蒸発乾固する。</p> <p>3) HNO_3 (1+13) をホールビペットで 2 ml 加え、塩類を溶解する。</p> <p>4) 溶液から 1.0 ml を正しくとり、白金皿に移し入れ、皿を水平に保持して蒸発乾固する。</p> <p>5) バーナ上で白金皿を加熱し脱水する。</p> <p>6) フラックス 2.5 g を白金皿に加え、バーナで正確に 1 分間強熱する。</p> <p>7) 白金皿を水平な鉄板上で冷却する。</p> <p>8) デシケータ中で 30 分間保存する。</p> <p>9) 試料ケーキのウラン含量に応じて適当な標準ウランケーキを選び螢光測定装置にセットする。</p> <p>10) 標準ウランケーキで 100 合せをしたのち、試料ケーキの螢光強度を測定し、22-5 計算に従ってウランの量を求める。</p>	<p>2) 強く焼付けないこと。</p> <p>3) 不溶性残査があるときは水 20 ml を加え加温後、ろ紙 (5B) でろ過し、ろ紙は HNO_3 (1+100) で十分洗浄する。ろ液はビーカに受け蒸発乾固したのち HNO_3 (1+13) 2.0 ml で溶解する。</p> <p>5) 皿の底部が暗赤色になるまで加熱する。</p> <p>6) 融解温度はいつも一定温度でおこう。</p> <p>9) 標準ケーキは P. 92 の(注)標準ケーキの作り方参照</p>

2 2-5 計 算

$$U (\mu\text{g}/\ell) = \frac{\text{測定値} (\mu\text{g})}{\text{試料採取量} (\ell) \times \text{分取量}}$$

例

試料 No.	試料量 (ml)	分取量	標準ケーキ	螢光度 (%)	測定値 (μg)	分析値 ($\mu g/\ell$)
I-100	200	1/2	0.01 μg	10	0.0010	0.01
I-101	200	1/2	0.01 μg	15	0.0015	0.02

2.2-6 文 献

2.1-6 文献参照

23. 土壌および海砂中のウランの分析法

23-1 要旨

試料を電気炉で焼いたのち、硝酸で浸出し、酢酸エチルでウランを抽出する。酢酸エチルを白金皿中で燃焼除去したのち、フラックス（炭酸ナトリウム・炭酸カリウム・フッ化ナトリウム混合融剤）を加え、エアーガス発生装置で融解して得たケーキについて蛍光強度を測定してウランを定量する。

23-2 適用範囲および精度

本法は $0.01 \mu\text{g}$ 以上のウランを含有する試料に適用する。

23-3 試薬および装置

試薬

- 1) 硝酸
- 2) 硝酸 (1+1), (1+6), (1+13)
- 3) 水酸化ナトリウム溶液 : 10%
- 4) 硝酸アルミニウム
- 5) 酢酸エチル
- 6) フラックス（炭酸カリウム・炭酸ナトリウム・フッ化ナトリウム混合融剤）：

炭酸カリウム 4.55 g , 炭酸ナトリウム 4.55 g およびフッ化ナトリウム 9.0 g を磁製乳バチで混合し、白金皿 (200 ml) に移し、電気炉で 660°C に加熱して融解する。完全に融解したのち炉から取り出してデシケータ中で室温まで放冷後磁製乳バチで碎き、すりつぶす。

7) ウラン標準溶液

八三酸化ウラン (NBS 製 $\text{U}_3\text{O}_8/16.90$) 1.1792 g をピーカ (200 ml) にかかりとり、硝酸 (1+1) 30 ml を加え、加熱して溶解する。溶液をメスフラスコ (1 l) に移し入れ、水で正しく 1 l に希釈して原液とする。この原液から 10 ml をホールビベットで採取してメスフラスコ (100 ml) に移し、硝酸 (1+1) 2 ml を加え、水で正しく 100 ml とする。この溶液 1 ml はウラン $100 \mu\text{g}$ を含有する。

装置

- 1) 白金皿：P.91 図 11
- 2) 蛍光光度計 (Aloka FMT - 3)
- 3) 電気炉： 1000°C 用

4) 鉄板：約 $30\text{ cm} \times 30\text{ cm} \times 1\text{ cm}$

5) エアーガス発生装置と専用バーナ

6) 冷水浴器

23-4 分析操作

操 作	備 考
1) 試料 20 g を磁製ルツボ(50 ml)にとり、電気炉中で 550°C で1時間焼く。	1) 有機物等を酸化分解する。
2) 試料を放冷後コニカルビーカ(500 ml)に入れ、 $\text{HNO}_3(1+1)100\text{ ml}$ を加えかきまぜながら30分間加熱しウランを浸出する。	
3) 冷却後、ろ紙($5\text{ A}, 15\text{ cm}$)をもちいろ過し、残査は $\text{HNO}_3(1+6)$ で洗い洗液は合わせる。	
4) 溶液は蒸発濃縮し液量を約 50 ml とする。	
5) $\text{NaOH}(10\%)$ 溶液を不变の沈殿が微かに生じるまで加えたのち $\text{HNO}_35\text{ ml}$ を加え沈殿をとかし酸性とする。	5) 発熱反応の為注意しておこう
6) 溶液をメスフラスコ(100 ml)に移し入れ標線まで水でうすめる。	
7) これよりホールピペットで 5.0 ml を正確にとり、分液ロート(50 ml)に移し入れ、これに $\text{Al}(\text{NO}_3)_39.5\text{ g}$ を加え、赤外線ランプで加熱して塩類を溶かす。	7) あらかじめ分液ロートに $\text{Al}(\text{NO}_3)_39.5\text{ g}$ を加えておく。
8) 放冷後、酢酸エチル 10 ml をホールピペットで加え2分間ふりませ10分間静置する。	
9) 水相を捨て、有機相を乾燥ろ紙($5\text{ B}, 5\text{ cm}$)を用いて乾燥した小型共栓試験管(10 ml)にろ過する。	
10) これより 2 ml をホールピペットで白金皿に採取する。	
11) 水3滴を加える。	11) 水は燃焼中ウランを逆抽出し中央部に集めるために加える。

操 作	備 考
12) 冷水浴上に白金皿を移す。	
13) 酢酸エチルに点火し、燃焼させる。	
14) 10)～13)の操作をさらに2回繰り返す。	14) 酢酸エチルは全部で6 ml燃焼させる。
15) 白金皿を砂浴上で徐々に蒸発乾固する。	15) 砂浴上に石綿板をしきその上で乾固する。
16) バーナで白金皿を暗赤熱する。	
17) 放冷後、白金皿にフラックス2.5 gを加え、バーナで正確に1分間強熱してフラックスを融解する。	17) 融解温度はいつも一定温度でおこなう。
18) 白金皿を水平な鉄板上で冷却する。	
19) デシケータ中で30分間保存する。	
20) 試料ケーキのウラン含量に応じて適当な標準ウランケーキを選び、螢光測定装置のケーキ固定装置にセットする。	20) 標準ケーキはP.92の(注)標準ケーキの作り方参照
21) 標準ウランケーキで100合せをしたのち試料ケーキの螢光強度を測定し、23-5計算に従ってウランの量を求める。	

23-5 計 算

$$U (\mu\text{g/g}) = \frac{\text{測定値} (\mu\text{g})}{\text{試料重量} (\text{g}) \times \text{分取量}}$$

例

試料番号	試料重量(g)	分 取 量	標準ケーキ	螢光度(%)	測定値(\mu\text{g})	分析値(\mu\text{g/g})
I-7	20.5320	(5/100) × (6/10)	0.1 \mu\text{g}	68	0.068	0.11
I-8	18.8864	"	"	24	0.024	0.04
I-9	23.003	"	"	76	0.076	0.11
I-10	20.011	"	1.0 \mu\text{g}	14	0.14	0.23
I-11	20.142	"	10.0 \mu\text{g}	96	9.60	15.88

23-6 文 献

21-6 文献参照

24. 海草中のウランの分析法

24-1 要 旨

試料を硝酸で湿式酸化し完全に灰化させたのち硝酸に溶解し酢酸エチルでウランを抽出する。酢酸エチルを白金皿中で燃焼除去したのち、炭酸カリウム・炭酸ナトリウム・フッ化ナトリウム混合融剤を加え、バーナで融解して得たケーキについて、螢光強度を測定してウランを定量する。

24-2 適用範囲および精度

本法は $0.01 \mu\text{g}$ 以上のウランを含有する試料に適用する。

24-3 試薬および装置

試 薬

- 1) 硝酸 ($1+1$), ($1+6$), ($1+27$)
- 2) Fe 担体溶液 ($5 \text{ mg Fe}/\text{ml}$) : 特級塩化第二鉄 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 12.1 g を塩酸 ($1+1$) 50 ml に溶解し水で 500 ml にする。
- 3) アンモニア水 ($1+1$)
- 4) 硝酸アンモニウム溶液: 1%
- 5) 酢酸エチル
- 6) フラックス(炭酸カリウム・炭酸ナトリウム・フッ化ナトリウム混合融剤) : 炭酸カリウム 4.55 g , 炭酸ナトリウム 4.55 g およびフッ化ナトリウム 9.0 g を磁製乳バチで混合し、白金皿 (200 ml) に移し、電気炉で 660°C に加熱して融解する。完全に融解したのち炉から取り出して、デシケータ中で室温まで放冷後、磁製乳バチで碎き、すりつぶす。
- 7) ウラン標準溶液

八三酸化ウラン (NBS 製 $\text{U}_3\text{O}_8 16.90$) 1.1792 g をピーカ (200 ml) にはかりとり、硝酸 ($1+1$) 30 ml を加え、加熱して溶解する。溶液をメスフラスコ (1ℓ) に移し入れ、水で正しく 1ℓ に希釈して原液とする。この原液 10 ml をホールピペットで採取して、メスフラスコ (100 ml) に移し、硝酸 ($1+1$) 2 ml を加え、水で正しく 100 ml とする。この溶液 1 ml はウラン $100 \mu\text{g}$ を含有する。

装 置

- 1) 白金皿
- 2) 螢光光度計 (Aloka : FMT-3)

- 3) 電気炉：1000°C用
- 4) 鉄板：約30cm×30cm×1cm
- 5) エアーガス発生装置と専用バーナ
- 6) 冷水浴器
- 7) 熱風乾燥器（パーフェクト・オープン）

24-4 分析操作

操 作	備 考
1) 試料をパーフェクト・オープンに入れ110°Cで乾燥する。	1) 数時間（試料によって異なる）
2) 試料を約20g正確に秤り、磁製ルツボ(200ml)に入れる。	
3) 電気炉に入れ、200°Cで10分間やいたのち、550°Cで2時間～3時間焼く。	3) 煙が出なくなるまで200°Cでやく。
4) 放冷後、試料がおおうていどにHNO ₃ (1+27)を加え、試料をサンドバス上で乾固させる。	
5) 3), 4)の操作をくりかえし、完全に灰化する。	
6) 灰化した試料をコニカルビーカ(500ml)に移し入れ、磁製ルツボにのこっている試料は、HNO ₃ (1+1)と水をもちいてコニカルビーカに合わせる。	6) HNO ₃ (1+1)の全量は100mlにする。
7) 砂浴上で試料を30分間加熱する。	7) ウラン等を浸出する。
8) 放冷後、試料をろ紙(5B, 15cm)をもちい、ビーカ(1ℓ)にろ過する。	
9) ロ紙上の沈殿をHNO ₃ (1+6)により洗浄し、洗液はビーカ(1ℓ)に合わせる。	9) 液量を約500mlにする。
10) 電熱器上で10～20分間沸騰させる。	10) CO ₂ ガスを追い出す。
11) Fe担体溶液2mlを加え、アンモニア水(1+1)で中和する。	11) このときのpHは6～8である。
12) 砂浴上で20分間加熱熟成したのち暖いうちにろ紙(5A 15cm)でろ過する。	
13) 沈殿とビーカの洗浄は、温NH ₄ NO ₃ (1%)溶液	

操 作	備 考
で行ない洗液はする。	
14) ろ紙上の沈殿とビーカに付着した沈殿を温HNO ₃ (1+6)でとかしビーカ(200ml)に受ける。	
15) 溶液は砂浴上で乾固し放冷後 HNO ₃ (1+27)10mlをホールピペットにより正確に加え溶解する。	
16) この溶液からホールピペットにより5mlを正確に採取し、分液ロート(50ml)に入れ、これに Al(NO ₃) ₃ 9.5gを加え、赤外線ランプで加熱して塩類を溶かす。	
17) 放冷後、酢酸エチル10mlをホールピペットで加え2分間ふりませ10分間静置する。	
18) 水相を捨て、有機相を乾燥ろ紙(5B, 5cm)を用いて乾燥した小型共栓試験管(10ml)へろ過する。	
19) これより2mlをホールピペットで白金皿に採取する。	
20) 水3滴を加える。	20) 水は燃焼中ウランを逆抽出し中央部に集めるために加える。
21) 冷水浴上に白金皿を移す。	
22) 酢酸エチルに点火し熱焼させる。	
23) 19)~22)の操作をさらに2回繰り返す。	23) 酢酸エチルは全部で6ml燃焼させる。
24) 白金皿を砂浴上で徐々に蒸発乾固する。	24) 砂浴上に石綿板をしきその上で乾固する。
25) バーナで白金皿を暗赤熱する。	
26) 放冷後、白金皿にフラックス2.5gを加えバーナで正確に1分間強熱してフラックスを融解する。	26) 融解温度はいつも一定温度でおこなう。
27) 白金皿を水平な鉄板上で冷却する。	
28) デシケータ中で30分間保存する。	
29) 試料ケーキのウラン含量に応じて適当な標準ウ	

操 作	備 考
ランケーキを選び蛍光測定装置のケーキ固定装置にセットする。	
30) 標準ウランケーキで100合せをしたのち試料ケーキの蛍光強度を測定し、24-5計算に従つてウランの量を求める。	30) 標準ウランケーキはP.92 の国標準ウランケーキの作り方参照

24-5 計 算

$$U (\mu g/g) = \frac{\text{測定値} (\mu g)}{\text{試料重量} (g) \times \text{分取量}}$$

24-6 文 献

21-6 文献参照